SHIMADZU APPLICATION NEWS
島津アプリケーションニュース
LAAN-A-MS035
●GC/MS
GASCHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY
No.M252

# 食品添加物の分析
## ー酸化防止剤の分析ー
Analysis of Food Antioxidants

## ■ はじめに
Introduction

食品の酸化防止剤は食品成分の代わりに自身が酸化されて，食品成分の酸化を防ぐ役割を果します。食品の酸化防止剤として広く使用されていた，BHT（ジブチルヒドロキシトルエン），BHA（ブチルヒドロキシアニソール）は発がん性の疑いなどから，ほとんど使用されなくなり，近年ではビタミンC，ビタミンEが広く使用されています。食品添加物には日本国内では使用が認められておらず，海外では使用が認められている成分も多く，例えば酸化防止剤であるTBHQ（t-ブチルヒドロキノン）は日本での使用は認めていませんが，海外では使用可能な国が多いことから，輸入食品等には含まれる可能性があります。

本アプリケーションニュースでは酸化防止剤BHA，BHT，TBHQをバター試料に添加して簡易的な前処理により抽出を行い，ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）にて分析した結果をご紹介します。今回の分析ではバックフラッシュオプションを用いて実試料中の高沸点成分を検出器に導入させずに分析を行いました。

## ■ 結果と考察
Result and Discussion

### 標準試料分析

BHA，BHT，TBHQをアセトンにて10 mg/Lに調製した溶液を，Table 1に示した分析条件で分析した結果のクロマトグラムをFig. 1に示しました。最上段にTICクロマトグラム，二段目以下に成分毎の特徴的な*m/z*によるマスクロマトグラムと成分ピークのマススペクトルを示しました。各成分ピークを良好に検出することができました。

### 実試料添加回収分析

実試料への添加回収分析として市販バターの分析を行いました。バター試料100 mgをアセトン1 mLに溶解後，遠心分離（1000 rpm，5分）により析出物を沈殿させ，上澄み液を採取して分析しました。添加回収試験ではBHA，BHT，TBHQをバター試料に対して5 mg/kgとなるように添加しました（試料前処理後溶液のBHA，BHT，TBHQ濃度は0.5 mg/L）。

結果のクロマトグラムをFig. 2に示しました。Fig. 1と同様，最上段にTICクロマトグラム，二段目以下に成分毎の特徴的な*m/z*によるマスクロマトグラムと成分ピークのマススペクトルを示しました。実試料においても特徴的な*m/z*によるマスクロマトグラムで目的成分を選択的にピーク検出することができました。またマススペクトルも標準溶液と同様のマススペクトルを得ることができました。分析は3回行い定量値の再現性を求めました。再現性結果とn=3での平均定量値による回収率をTable 2に示しました。実試料において，良好な再現性と回収率を得ることができました。

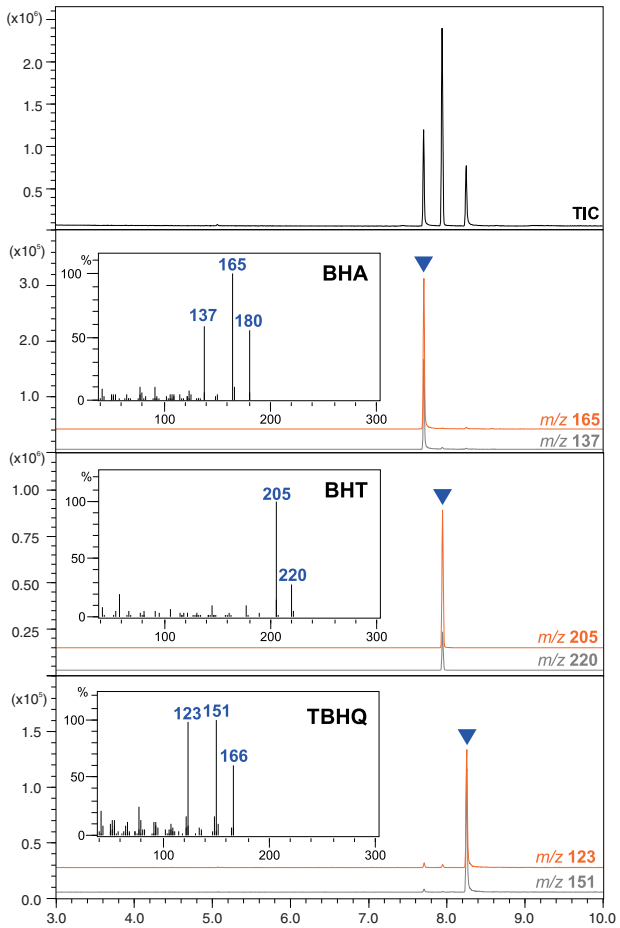


Fig. 1　BHA,BHT,TBHQ測定クロマトグラム（10 mg/L）
Chromatograms of BHA,BHT,TBHQ (10 mg/L)

Table 1　分析条件
Analytical Conditions

| | |
|---|---|
| Model | : GCMS-QP2010 Plus |
| -GC- | |
| Column | : Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm I.D.df=0.25 μm) |
| Column Temp. | : 60 ˚C-15 ˚C/min-280 ˚C (20 min) |
| Carrier Gas | : He (45 cm/sec,174.3 kPa) |
| Carrier Gas Mode | : Constant Pressure Mode |
| Inj Temp. | : 250 ˚C |
| Injection Method | : Split Injection |
| Split Ratio | : 5:1 |
| Injection Volume | : 1 μL |
| -MS- | |
| I.F. Temp. | : 260 ˚C |
| I.S. Temp. | : 230 ˚C |
| Ionization | : EI |
| Scan Range | : *m/z* 40-300 |
| Scan Interval | : 0.3 sec |

Table 2　バター試料分析結果
Result of Butter Sample Analysis

| | 定量値(mg/kg) | | | | RSD (%) | 平均回収率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 平均 | | |
| BHT | 6.4 | 6.2 | 5.8 | 6.1 | 4.7 | 123 |
| BHA | 4.7 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 1.3 | 93 |
| TBHQ | 5.9 | 5.9 | 5.3 | 5.7 | 6.4 | 114 |

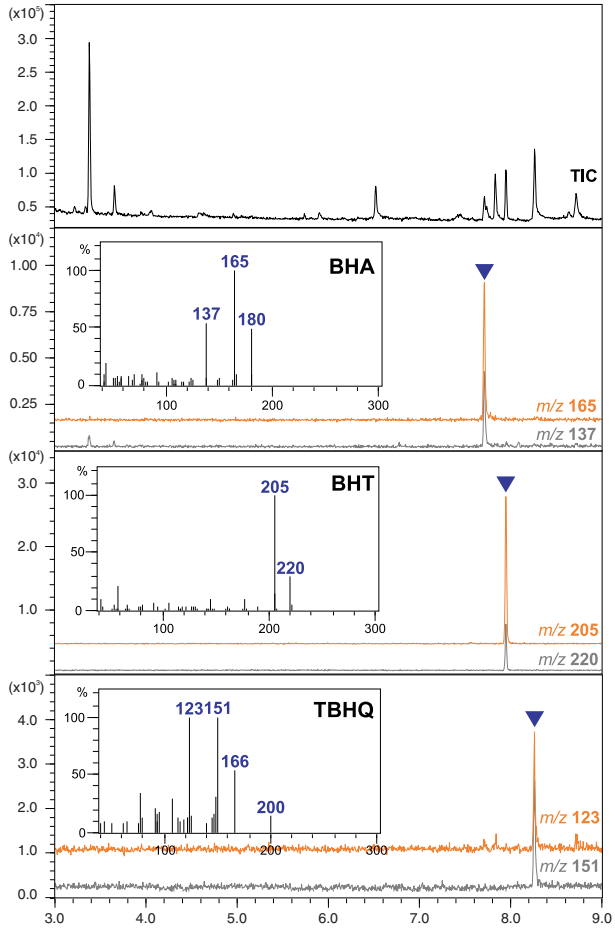


Fig. 2　バター試料測定 クロマトグラム(5 mg/L)
Chromatograms of Butter Sample

## バックフラッシュ

本検討では簡易的な試料前処理で実試料分析を行ったため，多くの高沸点成分がGC/MSに導入されます。バックフラッシュは，キャリアガスをカラム内で逆流させることにより，高沸点成分をカラム気化室側から排出させます。高沸点成分が検出器に導入されないことで，メンテナンス頻度が下がるなどのメリットが考えられます。また，高沸点成分はカラム通過に時間を要するため，カラムからの追い出しが不充分な状態で分析を終了してしまい，高沸点成分がカラムに残留する可能性があります。高沸点成分のカラムへの残留は感度低下や再現性不良などの問題を引き起こす可能性があり，バックフラッシュによるカラム気化室側からの排出は，高沸点成分を効率よくカラムから追い出すことができ，カラムの長寿命化も期待できます。バックフラッシュの設定は目的成分の溶出後（今回の分析ではBHA,BHT,TBHQの溶出が終了した9分で設定），分岐部圧力を20 kPaから200 kPaに昇圧し，同時にカラム圧力を20 kPaに減圧するプログラムを設定して測定しました。このプログラムはバックフラッシュ設定ソフトウェアにより容易に自動設定させることができます。

バックフラッシュを行った場合と行っていない場合でのバター試料でのTICクロマトグラムの比較をFig. 3に示しました。Fig. 3拡大クロマトグラムにはBHA,BHT,TBHQが溶出するまでのクロマトグラムを示しました。バックフラッシュあり，バックフラッシュなしで同様のクロマトグラムが得られました。バックフラッシュを行った場合，設定時間の 9 分後に検出されたピークはありませんでした。バックフラッシュを行うことで，高沸点成分を検出器に導入させず，カラムから効率よく排出させることができます。

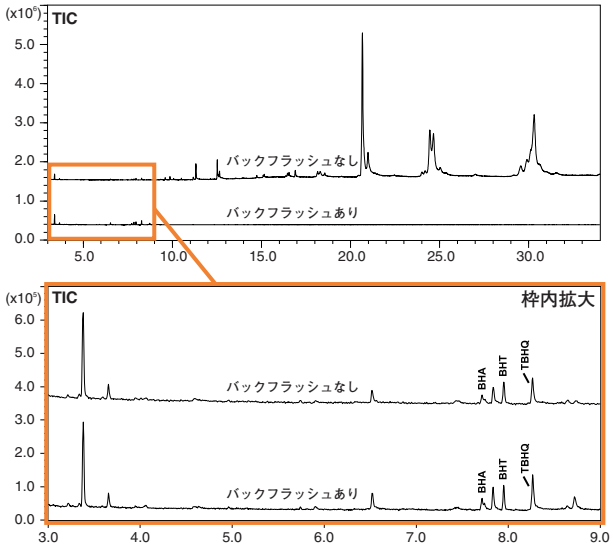


Fig. 3　バター試料測定 におけるバックフラッシュ比較
Comparison of Backflash in Butter Sample Analysis

初 版 発 行：2009年10月

島津製作所 分析計測事業部 応用技術部

島津分析コールセンター
● 0120-131691（携帯電話不可）
● 携帯電話専用番号（075）813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており,予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Webの閲覧だけでなく,いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-10901-590-IK
2009.10