

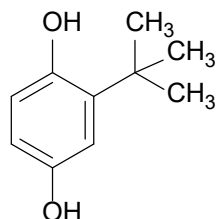
未指定添加物

tert-ブチルヒドロキノン

Tertiary Butylhydroquinone

別名：ターシャリーブチルヒドロキノン

略名：TBHQ



$C_{10}H_{14}O_2$: 166.22

1. 分析法の概要

食品中の *tert*-ブチルヒドロキノンを分析する方法である。0.01w/v%アスコルビン酸パルミチン酸エステル含有ヘキサン飽和アセトニトリルで抽出し、 -30°C 〜 -5°C に冷却し、油脂分と分離した後、液体クロマトグラフィーにより定量する。(2005年改正、2023年改正)

2. 分析法 (液体クロマトグラフィー) ¹⁾、文献1、文献2)

(1) 検体の採取と試料の調製

(2) 試験溶液の調製

上記の (1) 及び (2) については、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及び没食子酸プロピル分析法の分析法Bの (1) 及び (2) ²⁾を準用する。

(3) 検量線用標準溶液の調製 ³⁾

tert-ブチルヒドロキノン 0.100 g を量り、0.1w/v%アスコルビン酸含有メタノール ⁴⁾に溶かして正確に 100mL とし、標準原液とする (濃度 $1000\mu\text{g}/\text{mL}$)。標準原液 10mL を正確にとり、0.1w/v%アスコルビン酸含有メタノールを加えて正確に 100mL としたものを標準溶液とする (濃度 $100\mu\text{g}/\text{mL}$)。標準溶液 0.1、0.5、1、2 及び 5mL を正確にとり、0.1w/v%アスコルビン酸含有メタノールを加えてそれぞれ正確に 10mL とし、検量線用標準溶液とする (濃度 $1\sim 50\mu\text{g}/\text{mL}$)。

(4) 測定法

① 測定条件 ⁵⁾

ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及び没食子酸プロピル分析法の分析法B（4）測定法の①測定条件を準用する。ただし、蛍光検出器を用い、励起波長 280nm、蛍光波長 325nm により検出して測定する⁶⁾。

② 検量線

検量線用標準溶液を液体クロマトグラフに注入し、得られたピーク高さ又はピーク面積から検量線を作成する⁷⁾。

③ 定量^{8、9)}

試験溶液を液体クロマトグラフに注入し、得られたピーク高さ又はピーク面積と検量線によって試験溶液中の *tert*-ブチルヒドロキノンの濃度を求め、次式によって試料中の含量（g/kg）を計算する。

$$tert\text{-ブチルヒドロキノン含量 (g/kg)} = \frac{C \times 5}{W \times 1000}$$

C：試験溶液中の *tert*-ブチルヒドロキノンの濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）

W：試料の採取量（g）

④ 定量限界 0.001 g/kg

試薬・試液等

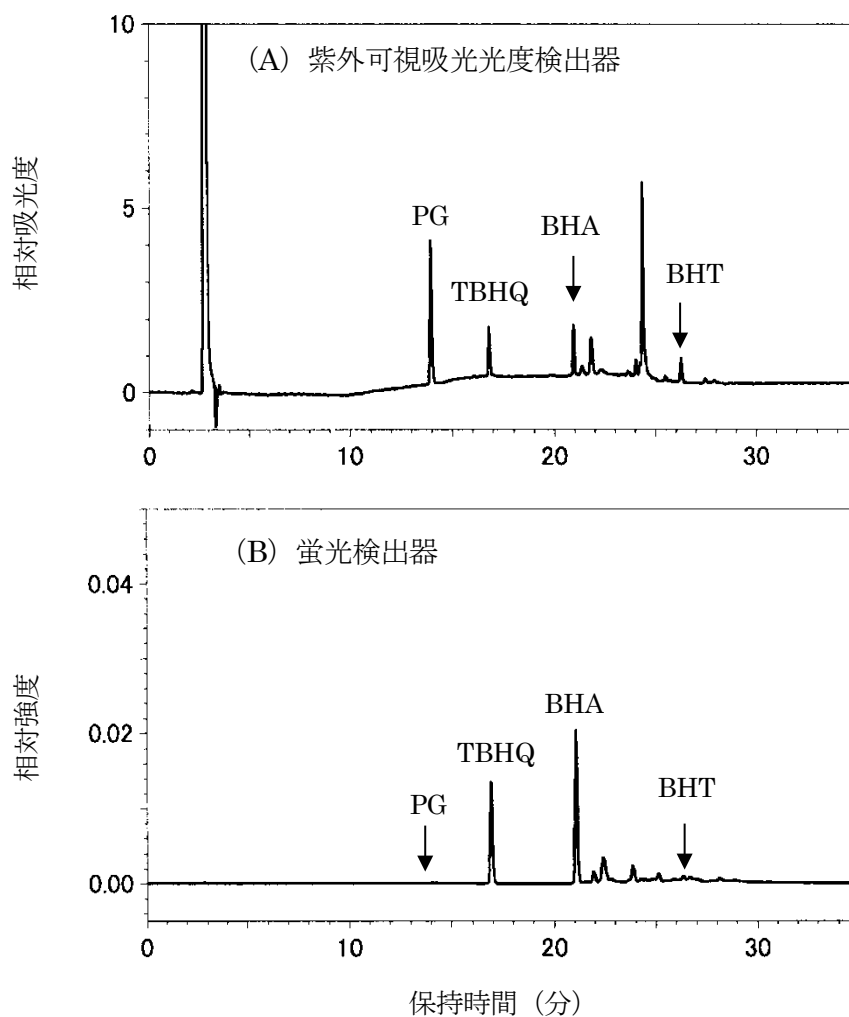
1. *tert*-ブチルヒドロキノン：市販品を用いる。
2. ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及び没食子酸プロピル分析法の試薬・試液等を準用する。

[注]

- 1) 本法はブチルヒドロキシアニソールの同時分析が可能である。また、蛍光検出器と紫外可視吸光光度検出器とを直列に接続することにより、*tert*-ブチルヒドロキノンのほかにジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール及び没食子酸プロピルの同時分析が可能である。また、*tert*-ブチルヒドロキノンを特定する必要がある場合には、参考を示す分析法を用いることができる。
- 2) 試験溶液中の *tert*-ブチルヒドロキノン等の酸化による減少を防止するため、アスコルビン酸を試験溶液の溶媒に添加している。ただし、0.1w/v%アスコルビン酸含有メタノールの代わりにメタノールを用いても十分な回収率や精度が得られる場合もある^{10)、文献³⁾}。
- 3) 検量線用標準溶液の濃度及び数は、必要があれば、直線性が確保できる範囲で、適宜、調整してもよい。
- 4) 冷蔵保管の場合、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソールをアスコルビン酸含有液では数か月保管時に減少が見られ、むしろアスコルビン酸無添加の方がより長期間安定であったが、冷凍保管の場合は、アスコルビン酸含有、非含有によらず長期

間安定であったとの報告もある^{文献3)}。

- 5) 測定条件は例示である。分析の際は、*tert*-ブチルヒドロキノンのピークが妨害ピークの影響を受けないことを確認する。
- 6) 選択性は少し低下するが、紫外可視吸光光度検出器付液体クロマトグラフでも測定可能である。測定波長は、280nmを用いる。
- 7) 必要に応じて、検量線用標準溶液の調製に用いた溶媒を分析し、溶媒由来の夾雑物のないことを確認する。
- 8) 標準溶液のクロマトグラムの一例を注図1に示す。



PG : 没食子酸プロピル、TBHQ : *tert*-ブチルヒドロキノン、
BHA : ブチルヒドロキシアニソール、BHT : ジブチルヒドロキシトルエン

注図1 標準溶液 (各 1.0µg/mL) の液体クロマトグラム

<測定条件>

カラム充填剤 : オクタデシルシリル化シリカゲル (粒径 5µm)

カラム管 : 内径 2.1mm、長さ 150mm

カラム温度：40℃

移動相：A液 アセトニトリル／メタノール混液（1：1）

B液 5 vol%酢酸溶液

グラジエントの条件

時間(分)	A (%)	B (%)
0	20	80
5	20	80
20	90	10
35	90	10

流速：0.2mL/分

検出器：(A) 紫外可視吸光光度検出器（測定波長 280nm）

(B) 蛍光検出器（励起波長：280nm、蛍光波長：325nm）

注入量：5μL

9) 本法の添加回収試験結果を注表1に示す。

注表1 *tert*-ブチルヒドロキノンの各種食品での添加回収率（n = 5）

食品	添加量 ¹¹⁾ (g/kg)	回収率 (%)	相対標準偏差 (%)
バター	0.02	92	4.7
オリーブ油	0.02	95	5.6
ポテトチップス	0.02	100	6.8
煮干し	0.02	95	5.6

10) 0.1w/v%アスコルビン酸含有メタノールの代わりにメタノールを用いた分析法Bで、0.02 g/kg¹¹⁾の濃度での *tert*-ブチルヒドロキノンの添加回収試験（2名、n = 3 × 3日）をしたところ、蛍光検出器での検出による真度は、なたね油で102%、クラッカーで89%、煮干しで79%、紫外可視吸光光度検出器での検出による真度は、なたね油で102%、クラッカーで88%であった。なお、この時の測定条件を以下に示す。

<測定条件>

カラム充填剤：オクタデシルシリル化シリカゲル（粒径5μm）、流速：1.0mL/分

カラム管：内径4.6mm、長さ250mm、カラム温度：40℃、注入量：5μL

移動相：A液 アセトニトリル／メタノール混液（1：1）

B液 5 vol%酢酸溶液

グラジエントの条件

時間(分)	A (%)	B (%)
0	40	60
20	95	5
35	95	5

検出器：(A) 紫外可視吸光光度検出器（測定波長 280nm）

(B) 蛍光検出器（励起波長：280nm、蛍光波長：325nm）

11) *tert*-ブチルヒドロキノンは、酸化還元性の分解しやすい化合物で、低濃度では容易に分解するため、低濃度の添加では良好な回収率が得られない。また、酸化した食品に添加すると良好な回収率が得られない。精度管理では、0.02 g/kg の標準添加濃度で添加回収試験を実施する。

[文献]

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2020、367（2020）、金原出版
- 2) 山田真記子ら：食衛誌、**34**、535（1993）
- 3) 見上葉子ら：食衛誌、**63**、12（2022）

参考

tert-ブチルヒドロキノン確認分析法

1. 試験法の概要

食品中の *tert*-ブチルヒドロキノン は、ガスクロマトグラフィー質量分析又はガスクロマトグラフィーにより確認を行う¹⁾。(2005年設定、2023年改正)

2. 分析法 (ガスクロマトグラフィー質量分析又はガスクロマトグラフィー)

(1) 検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

(2) 試験溶液の調製

tert-ブチルヒドロキノン分析法の(2)試験溶液の調製で調製した試験溶液2mLを正確にとり、減圧下40℃で溶媒を留去する。残留物にアセトンを正確に2mL加えてよく振り混ぜて溶解したものを試験溶液とする²⁾。

(3) 標準溶液の調製

tert-ブチルヒドロキノン分析法の(3)検量線用標準溶液の調製で調製した検量線用標準溶液各2mLを正確にとり、減圧下40℃で溶媒を留去する。各残留物にアセトンを正確にそれぞれ2mLずつ加えてよく振り混ぜて溶解し、定性に適した濃度の標準溶液を調製する²⁾。

(4) 測定法

① 測定条件³⁾

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)又は水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)を用い、次の条件によって測定する。

カラム：内径0.25mm、長さ30mのフューズドシリカ管の内面に14%シアノプロピルフェニル86%メチルポリシロキサンを0.25µmの厚さで被覆したもの。

カラム温度：60℃(2分)、60→250℃(10℃/分、昇温)、250℃(3分)

注入口温度：270℃(GC-MS)、250℃(GC-FID)

イオン源温度：280℃(GC-MS)

キャリアーガス：ヘリウム又は窒素

流量：*tert*-ブチルヒドロキノンの保持時間が約18分になるように調整する。

注入方式：スプリットレス

検出器温度：250℃(GC-FID)

イオン化モード(電圧)：EI(70eV)

検出法：GC-MS：スキャン(m/z 50~300)、

選択イオンモニタリング(SIM) (モニターイオン： m/z 166、123、151)

GC-FID：水素炎イオン化検出

注入量：1 μ L

② 定性^{4~6)}

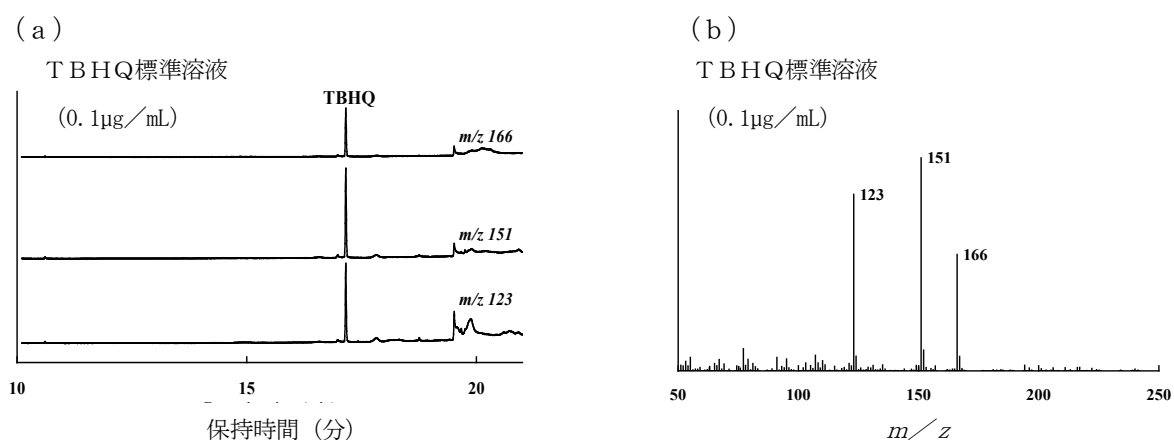
試験溶液をGC-MS又はGC-FIDに注入し、クロマトグラム上で、標準溶液で検出されたピークと同じ保持時間にピークが検出されることを確認する。また、GC-MSの場合は、このピークのスキャン検出で得られるマススペクトル上の主要ピークの強度比が標準溶液と一致することを確認する。

試薬・試液等

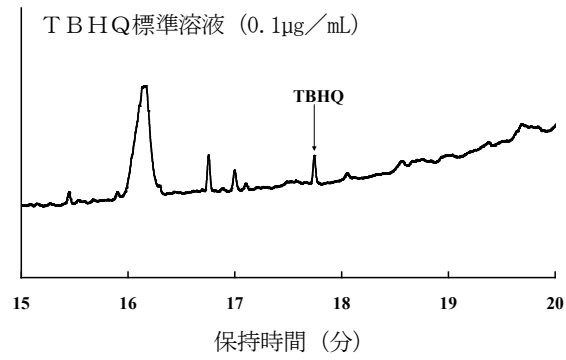
1. アセトン：[残留農薬試験用]
2. *tert*-ブチルヒドロキノン分析法の試薬・試液等を準用する。

[注]

- 1) 本法は、*tert*-ブチルヒドロキノンの確認を目的とした分析法である。
- 2) 必要があれば、メンブランフィルター (0.45 μ m、親水性ポリテトラフルオロエチレン) でろ過する。
- 3) 測定条件は例示である。その他の測定条件は各測定機器に従い、標準溶液の強度が最大となるように予め最適化を行う。
- 4) GC-MSを用いて定性確認を行う場合、食品中の夾雑成分によるマトリクス効果により確認を見誤る恐れがあるため、別途、対象試料の試験溶液に標準溶液を添加し、ピークが検出されることを確認する。
- 5) GC-FIDでは、食品中の夾雑成分の影響により確認が不明瞭となる場合がある。その場合はGC-MSにより確認を行う。
- 6) GC-MSによる分析例を注図1に、GC-FIDによる分析例を注図2に、示す。



注図1 *tert*-ブチルヒドロキノン (TBHQ) のGC-MSによるクロマトグラム (a) 及びマススペクトル (b)



注図2 *tert*-ブチルヒドロキノン (TBHQ) のGC-FIDによるクロマトグラム