

GC-MSによる食品添加物の分析

緋田 敬士*, 隅野 隆永*, 山崎 幸彦*

Analysis of Food Additives by GC-MS

Takashi AKEDA*, Takanaga SUMINO*, Yukihiko YAMAZAKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-0882 Japan

Food products containing a food additive that is not permitted by the Food Sanitation Law are sometimes declared as products for feed use in an attempt to import it at a lower tariff rate than the actual product, so customs offices must analyze food additives. In this study, multiple food additives were analyzed simultaneously by GC-MS. The results showed that analysis by GC-MS is capable of identifying such substances extracted by acetonitrile-hexane or acetonitrile-hexane-hydrochloric acid as 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, butylated hydroxyanisole (BHA), dibutylhydroxytoluene (BHT), methyl p-hydroxybenzonate, sorbic acid and dehydroacetic acid.

1. 緒 言

わが国における関税分類で実行関税率表第 23.09 項に分類される「飼料用に供する種類の調製品」とは、人間の食料として使用することができないものと規定されている。わが国においては、食料品の関税率が比較的高いことから、食用に供される物品に食品衛生法で食品への添加が禁止されている食品添加物を添加（不可食処理）することで「人間の食料として使用することができない」ものとしてペットフードが食品よりも低い関税率で輸入申告されることがある。このような物品については不可食処理の有無を確認することが関税分類上必要となる。

しかしながら、現在飼料に使用されている食品添加物は多数存在し、かつ食品添加物ごとに分析法も異なっているため、分析そのものが煩雑な状況になっている¹⁾。

足立ら²⁾は、食品添加物の分析を高速液体クロマトグラフィー及びキャピラリーカラム泳動を用いて行っているが、今回は飼料への添加事例のある食品添加物（6種）について、アセトニトリル-ヘキサンを用いた抽出³⁾を行い、GC-MS を利用した分析を検討した。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

2. 1. 1 輸入品

乾燥鳥ささみ（硫酸亜鉛添加のもの）（試料①）

乾燥鳥ささみ（デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム添加のもの）（試料②）

2. 1. 2 標準食品添加物

デヒドロ酢酸（以下 DHA と略記する）

ソルビン酸（以下 SoA と略記する）

2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（以下 BHT と略記する）

p-ヒドロキシ安息香酸メチル（以下 PHB-M と略記する）（以上和光純薬製）

3(2)-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール（以下 BHA と略記する）（関東化学製）

6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン（エトキシキン）（以下 EQ と略記する）（東京化成製）

2. 1. 3 抽出溶媒（すべて和光純薬製）

アセトニトリル（高速液体クロマトグラフ用）

ヘキサン（試薬特級）

クロロホルム（試薬特級）

塩酸（試薬特級、濃度 35%～37%）

2. 1. 4 脱水剤

無水硫酸ナトリウム（試薬特級、純度 99%以上、和光純薬製）

2. 2 分析装置及び条件

装置 : 6890N(GC)/5975(MS) (Agilent 社製)

使用カラム : DB5-MS (Agilent 社製)

キャリアーガス : ヘリウム

温度条件 : 50°C (4min) – (10°C/min) → 300°C (10min)

インターフェース温度 : 300°C

注入口温度 : 300°C

スプリット比 : 50 : 1

イオン化法 : 電子イオン化法 (EI)

2. 3 実験

2. 3. 1 試料溶液の調製 (条件(1))

試料約 5g をミキサーで細かく粉碎し、アセトニトリル 25ml、アセトニトリル飽和ヘキサンを加え、5 分間超音波振動させる。その後遠心分離 (3000rps, 5min) し、有機溶媒を分液漏斗にとる。アセトニトリル層をとり、硫酸ナトリウムで脱水した後に減圧乾燥させ、クロロホルムを 5ml 加えて測定溶液とする。

2. 3. 2 試料溶液の調製 (条件(2))

2. 3. 1 では塩の状態であるデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウムが検出できなかったため、2. 3. 1 で行った方法で、超音波振動を行う前に塩酸を 2ml 加えて調製溶液を作った。

2. 3. 3 試料①へ食品添加物を添加して分析

6 種類の食品添加物をクロロホルムに溶解させ、試料①に添加し、乾燥させたものを条件(1)と条件(2)により試料溶液を調製し、GC-MS による分析を行った。食品添加物の添加量は Table 1 に示す。

Table 1 Quantity of Food Additive added to Sample ①

| Food Additives | quantity (mg/g) |
|----------------|-----------------|
| EQ | 0.03 |
| BHA | 0.04 |
| BHT | 0.04 |
| PHB-M | 0.04 |
| SoA | 0.4 |
| DHA | 0.1 |

2. 3. 4 試料②の分析

試料②を条件(1)と条件(2)により試料溶液を調製し、GC-MS による分析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 試料①の添加回収実験

2. 3. 3 のトータルイオンクロマトグラムを Fig.1 と Fig.2 に示す。塩酸の有無を問わず、すべての食品添加物のピークが見られる。 (Table 2)

Table 2 Retention times of Food Additives by GC-MS

| Food Additives | Retention time (min) |
|----------------|----------------------|
| SoA | 8.7 |
| DHA | 11.2 |
| PHB-M | 11.8 |
| BHA | 12.0 |
| BHT | 12.1 |
| EQ | 13.5 |

3. 2 試料②の分析

2. 3. 4 の分析した結果を Fig.3 と Fig.4 に示す。塩酸を加えた方法では DHA と SoA のピークが見られるが、塩酸を加えていないと 2 つのピークが見られない。このことから DHA と SoA は酸性にして遊離しないと抽出できないことがわかる。

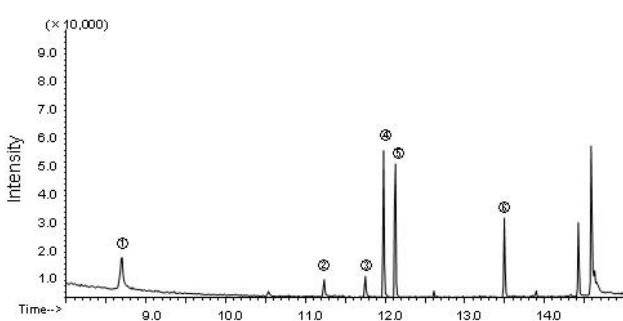
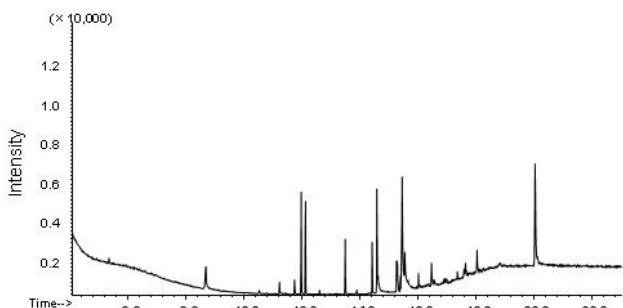


Fig.1 TIC of sample ① under condition (1)
①:SoA; ②:DHA; ③:PHB-M; ④:BHA; ⑤:BHT; ⑥:EQ

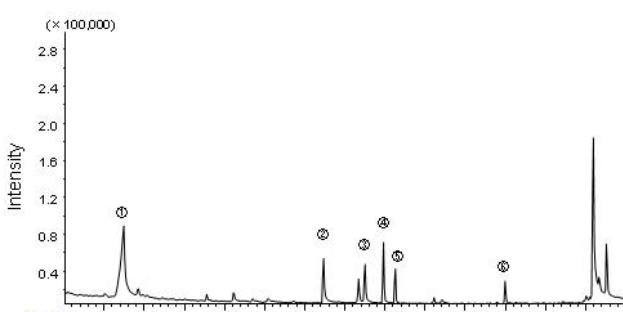
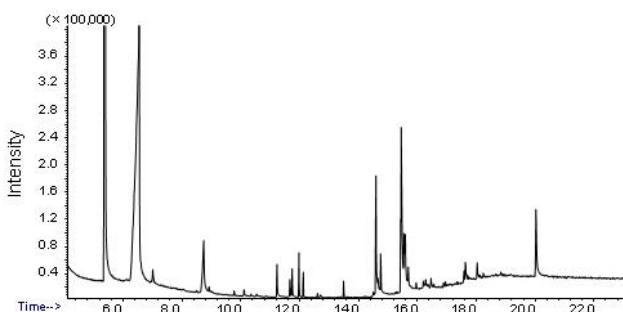


Fig.2 TIC of sample ① under condition (2)
①:SoA; ②:DHA; ③:PHB-M; ④:BHA; ⑤:BHT; ⑥:EQ

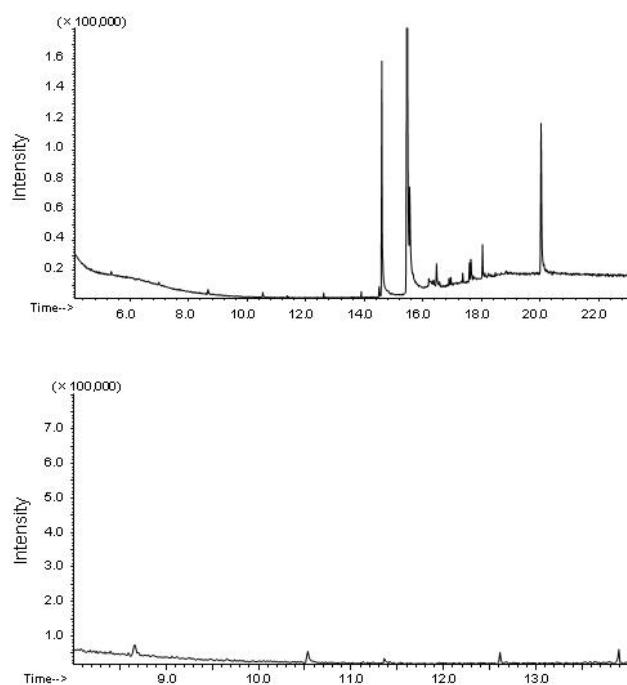


Fig.3 TIC of sample ② under condition (1)

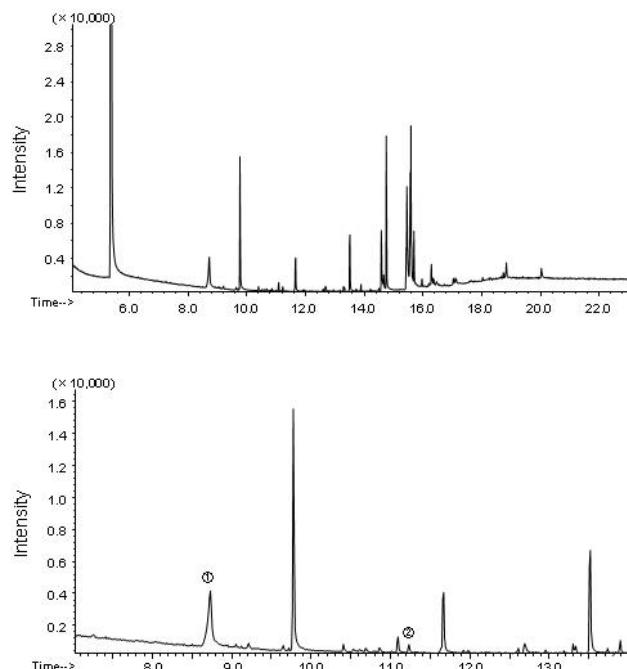


Fig.4 TIC of sample ② under condition (2)

①:SoA; ②:DHA

4. 要 約

GC-MS を用いて、飼料中の食品添加物の分析を行った。

今回検討した抽出条件で、標準品の添加回収試験では溶媒中の塩酸の有無にかかわらず、EQ、BHA、BHT、PHB-M、SoA、DHA が検出された。

また、実際の輸入品では塩酸により酸性にしないと、デヒドロ酢酸ナトリウムとソルビン酸カリウムが検出できなかつたが、EQ、BHA、BHT、PHB-M についてはどちらの条件であつても分析が可能であった。

税関業務での応用について、食品添加剤を添加したことをもつて飼料として輸入申告されたものについて今回の実験法で食品添加物が検出されれば申告は認でよいが、今回の実験法で食品添加物が検出されない場合、これをもつて直ちに申告税番を否認できず、公定法で検出されないことを確認する必要がある。

文 献

- 1) 足立宏、井上純、廣瀬達也、氏原覚：関税分析所報、45, 33 (2005).
- 2) 厚生省環境衛生局食品化学課編：“食品中の食品添加物分析法” (1982), (講談社)
- 3) 厚生労働省：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験方法について、食安発第 0124001 号, 2005 年 1 月 24 日付