市販食品中のプロピレングリコールの含有量

(昭和 57 年 12 月 23 日受理)

山田利治* 長田幸郎*
中岡正吉* 伊藤和敏*

Contents of Propylene Glycol in Commercial Foods

Toshiharu YAMADA, Yukio OSADA, Tadayoshi NAKAOKA
and Kazutoshi ITO(Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory: 52-2, Nakao-cho, Asahi-ku,
Yokohama, Japan)**Key words:** プロピレングリコール propylene glycol; ガスクロマトグラフィー gas chromatography; 食品添加物 food additive

プロピレングリコール (以下 PG と略記) は昭和29年に食品添加物として指定され、主に着色料、着香料などの食品添加物溶剤として使用されてきた。近年、その湿潤保水性及び静菌作用が期待され、生めん、ぎょうざの皮などに使用されるようになった。本来、添加物は必要最小限に使用されるべきものであるが、PG は使用制限がなかったために数%にも達するほどに添加されるようになった。このような背景のもとに昭和56年6月に PG の使用基準が新たに設定され、生めん 2% 以下、ぎょうざ等の皮類 1.2% 以下、いかのくん製 2% 以下、その他の食品 0.6% 以下と定められた¹⁾。

食品中の PG の分析法には厚生省の方法²⁾、衛生試験法³⁾ が一般に用いられており、梶原ら⁴⁾ の報告もある。著者らはこれらの分析法をふまえ、できるだけ簡略化し、迅速に精度よく定量することによって日常の検査業務の能率向上を目的に若干の検討を行い、使用基準設定以後の市販食品について実態調査を行ったので報告する。

実験の部

1. 装置

- 1) ガスクロマトグラフ (GC) (株) 島津製作所製 GC-5A 型水素炎イオン化検出器付
- 2) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) (株) 島津製作所製 LKB-9000
- 3) 超高速ホモジナイザー Biotrona 社製 (Swiss) バイオトロン BT 10S 型

2. 試薬

- 1) PG 標準溶液 PG (和光純薬工業(株)製、特級)

100 mg を正確にはかり、メタノールを加えて 100 ml とする。

- 2) 内部標準溶液 トリメチレングリコール (TMG) (和光純薬工業(株)製、特級) 100 mg にメタノールを加えて 100 ml とする。

- 3) メタノール (和光純薬工業(株)製、特級)

3. 試料

めん類、皮類、いかのくん製品、かまぼこ、菓子類などの市販食品11種 280 検体を対象とした。

4. 実験方法

PG の定量方法はおおむね衛生試験法³⁾に準拠したが、若干改良を加えてつぎのようにした。すなわち、試料を細切し均質にした後、その 5~10 g をとり、メタノール 30~40 ml を加えて超高速ホモジナイザーでホモジナイズし、メタノールで全量を 100 ml とする。室温に約 1 時間放置後、上澄液をそのまま試験溶液とする。必要があればろ紙 (東洋濾紙 No. 5A) でろ過し、ろ液を試験溶液とする。

試験溶液 1~5 ml をとり、内部標準溶液 5 ml を加え、メタノールで正確に 10 ml とする。この 5 μ l を GC に注入し、あらかじめ作成した検量線より PG の含有量を測定する。

5. GC-MS による同定

試験溶液を下記の条件のもとで GC-MS に注入し、確認を行った。

カラム: 5% PEG-1000 Flusin T 30~60 mesh (3 mm ϕ $\times$ 1 m), カラム温度: 120°, 注入口温度: 140°, セパレーター温度: 230°, イオン源温度: 250°, 加速電圧: 3.5 kV, イオン化電圧: 70 eV, イオン化電流: 60 μ A,

* 神奈川県衛生研究所: 横浜市旭区中尾町 52-2

Fig. 1. Gas chromatogram of propylene glycol (a) and trimethylene glycol (internal standard) (b)

Conditions: 5% PEG-1000 on Flusin T (30/60 mesh), i. d. 3 mm $\times$ 1 m glass column, oven temp. 120°C, injection temp. 180°C, N₂ flow rate 70 ml/min, sense 10² M Ω $\times$ 0.08 V

He 40 ml/min

結果及び考察

1. GC の測定条件

PG 測定のための GC 用充てん剤は種々使用されている^{2)~4)}が、今回我々は 5% PEG-1000 Flusin T (30~60 mesh), クロモソルブ 101 について比較検討したところ、検量線の直線性の点で 5% PEG-1000 の方がすぐれていた。また、共存物質との分離の点でも良い結果を示したので以後この充てん剤を使用した。なお、分析時間、内部標準物質との分離等を考慮して Fig. 1 のようなクロマトグラムを得た。この時の PG 濃度は 300 μ g/ml, 内部標準 TMG 濃度は 500 μ g/ml である。

2. 抽出溶媒の検討

PG 添加の生中華そばを調製し、抽出溶媒の検討を行った。小麦粉 250 g に PG 4 g を添加し、食塩、粉末かんすい、水を加えて生中華そば 338.7 g (PG 含有量 1.18%) を調製して、メタノール、50% メタノール、水の 3 種類の溶媒で抽出を行い、その定量値を Table 1 に比較した。

各溶媒とも良好な結果が得られ、抽出率に差はなかった。しかし、50% メタノール、並びに水はホモジナイズしたとき、泡立ちや乳化を生じ、室温に 4~5 時間放置しなければ透明な上澄液が得られなかった。また、試料によっては遠心分離やろ過などを行っても十分透明な上澄液を得られないものもあり、後処理に時間を要した。一方、メタノールの場合は室温で 1 時間程度放置すれば透明な上澄液が得られ、そのまま試験溶液としてただちに使用可能であり、操作行程の短縮ができた。

Table 1. Recovery of Propylene Glycol Compared when Extracted with the Following Three Solvents

No.	Propylene glycol (%)		
	Methyl alcohol	50% Methyl alcohol	Water
1	1.17	1.24	1.17
2	1.18	1.20	1.18
3	1.18	1.18	1.18
4	1.17	1.16	1.20
5	1.23	1.17	1.16
Average	1.19	1.19	1.18
Recovery	101	101	100

theoretical value: 1.18%

Table 2. Recovery of Propylene Glycol Added to Sample

Sample	Weight (g)	Propylene glycol		
		Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
Chinese noodle	10	50	50.5	101
		100	102.2	102
Japanese noodle	10	50	49.5	99
		100	103.3	103
Gyoza covering	10	50	50.0	100
		100	103.3	103
Smoked squid	10	50	50.1	100
		100	101.1	101
Fish-paste product	10	10	9.8	98
		50	50.9	102

3. 検量線

PG 標準溶液を 0.25~5 ml とり、それぞれに内部標準溶液 (TMG) 5 ml を加え、メタノールで 10 ml とした。これらの溶液 5 μ l を GC に注入し、ピーク高き法により検量線を作成したところ原点を通る良好な直線性が得られた。

4. 回収率

細切した生中華そば、生うどん、ぎょうざの皮、いかのくん製の各々 10 g に PG 50 mg, 100 mg を添加、かまぼこには 10 mg, 50 mg を添加し、混和後室温に 2 時間放置して以下実験の部 4. 実験方法の項に従って操作し回収率を求めた。結果は Table 2 に示したように 98~103% と満足すべき値が得られた。

5. 妨害物質の検討

今回実施した食品については PG 並びに内部標準物質 (TMG) の GC のピークに妨害となる物質は全く認められなかった。いかのくん製品から共通の保持時間 (Rt) 2.5 分の小ピークが見られたが、PG のピークに影響はなかった。また、エチレングリコール、グリセリン

Table 3. Concentration of Propylene Glycol in Commercial Samples

Sample	Number of samples	Concentration range*								
		≤0.6	≤0.8	≤1.0	≤1.2	≤1.4	≤1.6	≤1.8	≤2.0	>2.0 (%)
Noodles, Chuka	110	21	6	11	9	10	7	3	5	3
Udon	30	6		3			3			
Soba	24	3	1	2	3	3	3	1	1	
Covering, Gyoza	35	7	5	4		2	1		1	3
Wantan	21	4	3	1		1		1	1	
Shumai	10	2	2							1
Harumaki	3	1								
Smoked squid	30			2	1					
Fish-paste product	5	1								
Confectionery	5	1								
Ice-cream	7	1								

* detection limit 0.01%

の共存する場合を考慮して分離を行ったところ、エチレングリコールは Rt 6.4 分、グリセリンは Rt 153 分の位置にピークが生じ、PG (Rt 5.4 分) とは分離されることが確認された。

6. 市販食品の PG 含有量

使用基準が設定された以後の市販食品について調査した結果を Table 3 に示した。

生めん類中で PG の検出率が最も高かったものはそばの 71%, 次いで中華そばの 68%, うどんの 40% であった。また、その検出量は 0.02~2.9% とかなり幅のあるものであった。使用基準値の 2% を越えるものは 3 検体あり、全て中華そばで 2.1~2.9% 検出された。

皮類中で検出率の高かったのはぎょうざで 66%, 次いでわんたんの 52%, しゅうまいの 50% であった。検出量も 0.09~3.0% であり検出率、検出量ともにめん類と大差はなかった。しかし、皮類の使用基準値は 1.2% であり、これを越えたものがぎょうざ 7 検体 (1.27~3.0%), わんたん 3 検体 (1.35~1.90%), しゅうまい 1 検体 (2.28%) の計 11 検体あった。これは試験した全皮類の 15.9% にあたり、めん類の 1.8% を大きく上回るものであった。このように皮類に違反が多く見られたことは基準が設定された後、日の浅い時期に入手した検体がほとんどであったために、各メーカーが食品別の基準値を十分に把握していなかったためと思われる。あるメーカーなどは生中華めん、皮類など 4 種類を製造していたが、製品すべてに基準値を越える PG を使用していた。

いかのくん製品は検出率の少ない食品であり 30 検体中わずか 3 検体から 0.85~1.15% 検出されただけであった。これはいかのくん製品の包装形態が通常、真空あるいは密閉包装であることが多いため、湿潤保水の目的がめん類や皮類に比べて少ないためと考えられる。また、

保存料のソルビン酸がほとんどの製品に使用されていたが、特に PG との関連性はないと思われる。

その他、菓子類、アイスクリーム類、かまぼこ類など 17 検体について調査したところ、菓子類ではチョコレートから 0.01% 検出されたが、クッキー、ビスケットなどからは検出されなかった。アイスクリーム類からは 1 検体から 0.03%, かまぼこ類からはかに足風かまぼこ 1 検体から 0.1% 検出された。これらの食品はすべて基準値の 0.6% 内で非常に少ない使用量であった。これらには着色料あるいは着香料の表示があったことなどから各種添加物の溶剤として使用されたものと考えられる。

以上の結果、各種食品には PG の含有量にかなりの差異が認められたが、これはメーカーの製造方法あるいは使用目的の違いなどの要因によるものと考えられる。また、基準値を越える食品が全検体の 5% あり、食品によっては基準値の 2.5 倍もの PG が添加されていたことなどから、各メーカーの周知徹底が望まれる。

なお、これら PG の確認には実験の部 5. GC-MS の項により行った。

要 約

市販のめん類、皮類及び菓子類など 11 種、280 検体を試料とし、それらに使用されている PG の含有量を GC、確認を GC-MS を用いて測定した。その結果は PG がそば、ぎょうざの皮などから高率で検出され、含有量にはかなりの差異が見られることなど、その使用実態を把握することができた。

終りに臨み、GC-MS の分析に御便宜を頂きました当県公害センター杉山英俊氏に深謝いたします。また、資料調査等に御協力頂きました県食品衛生課並びに関係各位にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 丹治敏英：食品衛生研究 31, 623~629 (1981)。

-
- 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指針（その 2）” p. 218～222 (1981) 厚生省.
 - 3) 日本薬学会第 101 年会：公衆衛生協議会資料 p. 18～19 (1981) 熊本市.
 - 4) 梶原直子，川井英雄，細貝祐太郎：日食工誌. 28, 471～475 (1981).