

短報

チューインガム中の品質保持剤、 プロピレングリコールの分析

岸 弘子、関戸晴子

Analysis of Wetting Agent, Propylene Glycol in chewing gum

Hiroko KISHI and Haruko SEKIDO

はじめに

品質保持剤であるプロピレングリコール(PG)は、生めん、いかくん製品に2.0%以下、ギョウザ、シュウマイ、ワンタンおよび春巻きの皮に1.2%以下、その他の食品に0.60%以下と使用基準が定められている。また、チューインガム軟化剤として0.60%以下の基準もある。

従来はパックドカラムのGC法¹⁾が食品中のPGの分析法として用いられてきたが、分析装置の進歩により、キャピラリーカラムを用いたGCおよびGC/MSによる方法²⁻⁴⁾に変化している。さらに、パックドGC装置の減少もあり、分析法の変更が必要となった。キャピラリーGCに移行するために検討を行っている過程で、メタノール抽出による試料液の調製法²⁻⁴⁾では、一部のチューインガムで妨害成分によりPGの測定が困難なことが判明した。そこで、改良法を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。

方法

1. 試料

神奈川県内で購入したチューインガムを用いた。

2. 試薬

標準品のプロピレングリコール(PG)は和光純薬工業(株)製の食品添加物用、その他の試薬は和光純薬工業(株)製の試薬特級を用いた。

PG500mgにメタノールを加えて100mlとし、標準原液(5mg/ml)とした。標準原液4mlにメタノールを加えて100mlとし、標準液(200 μ g/ml)とした。

3. 装置および測定条件

(1)GC測定条件

装置：Agilent 6890

カラム：SUPELLOWAX10 0.25mm i.d.×30m, 膜厚0.25 μ m

カラム温度：60℃(2分)–(15℃/分)–200℃

注入口温度：220℃

検出器温度：250℃

カラム流量：He 1ml/min

注入量：1 μ l(スプリットレス)

検出器：FID

(2)GC/MS測定条件

装置：Agilent 6890/5973N MSD

カラム：SUPELLOWAX 0.25mm i.d.×30m, 膜厚0.25 μ m

カラム温度：60℃(2分)–(15℃/分)–200℃

注入口温度：220℃

トランスファーライン温度：250℃

注入量：1 μ l(スプリットレス)

カラム流量：He 1ml/min

イオン化法：EI

SIM：m/z 29, 45, 61

SCAN：m/z 10~200

4. 試料液の調製

メタノール抽出:細切した試料5gを採り、メタノールを加えて50mlとし、時々振り混ぜながら2時間放置した。これを5Aのろ紙でろ過し、ろ液を試料液とした。

希釈メタノール抽出:細切した試料5gを採り、メタノール(1→2)を加えて50mlとし、時々振り混ぜながら2時間放置した。これを5Aのろ紙でろ過し、ろ液10mlを採り、減圧濃縮後、窒素ガスを吹き付けて水分を除いた。残留物に少量のメタノールを加えて超音波洗浄機で溶解し、洗液と合わせて10mlとし、遠心分離(3,000rpm, 10min)して上清を試料液とした。

5. 検量線の作成

標準液0.5, 1, 2, 3, 4, 5mlにメタノールを加えて10mlとした。1 μ lをFID-GCに注入し、ピーク面積から絶対検量線法で10~100 μ g/mlの検量線を作成した。

6. FID-GCによる定量

試料液0.5~2mlにメタノールを加えて10mlとし、測定液とした。測定液1 μ lをFID-GCに注入し、検量線を用いて定量した。

7. GC/MSによる測定

測定液1 μ lをGC/MSに注入し、ピークの保持時間およびマススペクトルを確認し、SIMで定量を行った。

結果および考察

1. 検量線の検討

絶対検量線法とトリメチレングリコール(TG)を用いた内部標準法を比較した。10~100 μg/mlとともに相関係数0.9990以上で、良好な直線性を示した。

生めん、ギョウザの皮等では問題ないが、その他の食品ではクロマトグラム上に多数のピークが検出された。マロンケーキでは、内部標準のTGの保持時間付近にピークが検出されたが、GC/MS測定によりTGではないことが確認された。多様な加工食品ではこのような妨害の可能性も多い。そこで、食品由来成分の影響を受けにくく、相関係数も良好な絶対検量線法で定量を行うこととした。

2. 試料液調整法の検討

一部のチューインガムでは、メタノール抽出液をFID-GCで測定すると、PGと保持時間の近い妨害ピークが観察された。PGが含まれない試料でもPGと誤認する恐

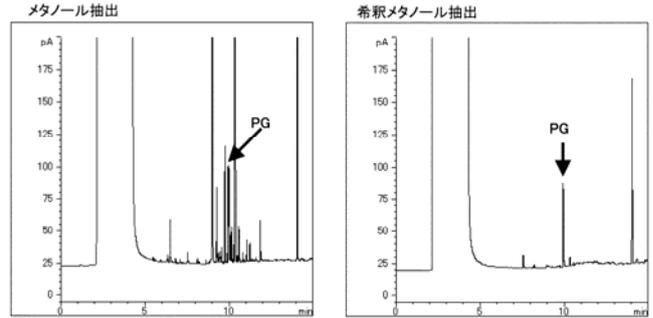


図1 チューインガムの抽出溶媒による差 (FID-GC)
(チューインガムA 0.1%添加)

れがあり、PGが含まれる場合は分離不十分なピークとなり、正確な面積値が得られなかった。

GCの昇温速度を調整したが、妨害ピークとPGのピークの十分な分離はできなかった。また、カートリッジカラムによる精製を試みたが、C18,PSA,カーボンでは妨害成分の除去はできなかった。そこで、抽出される妨害

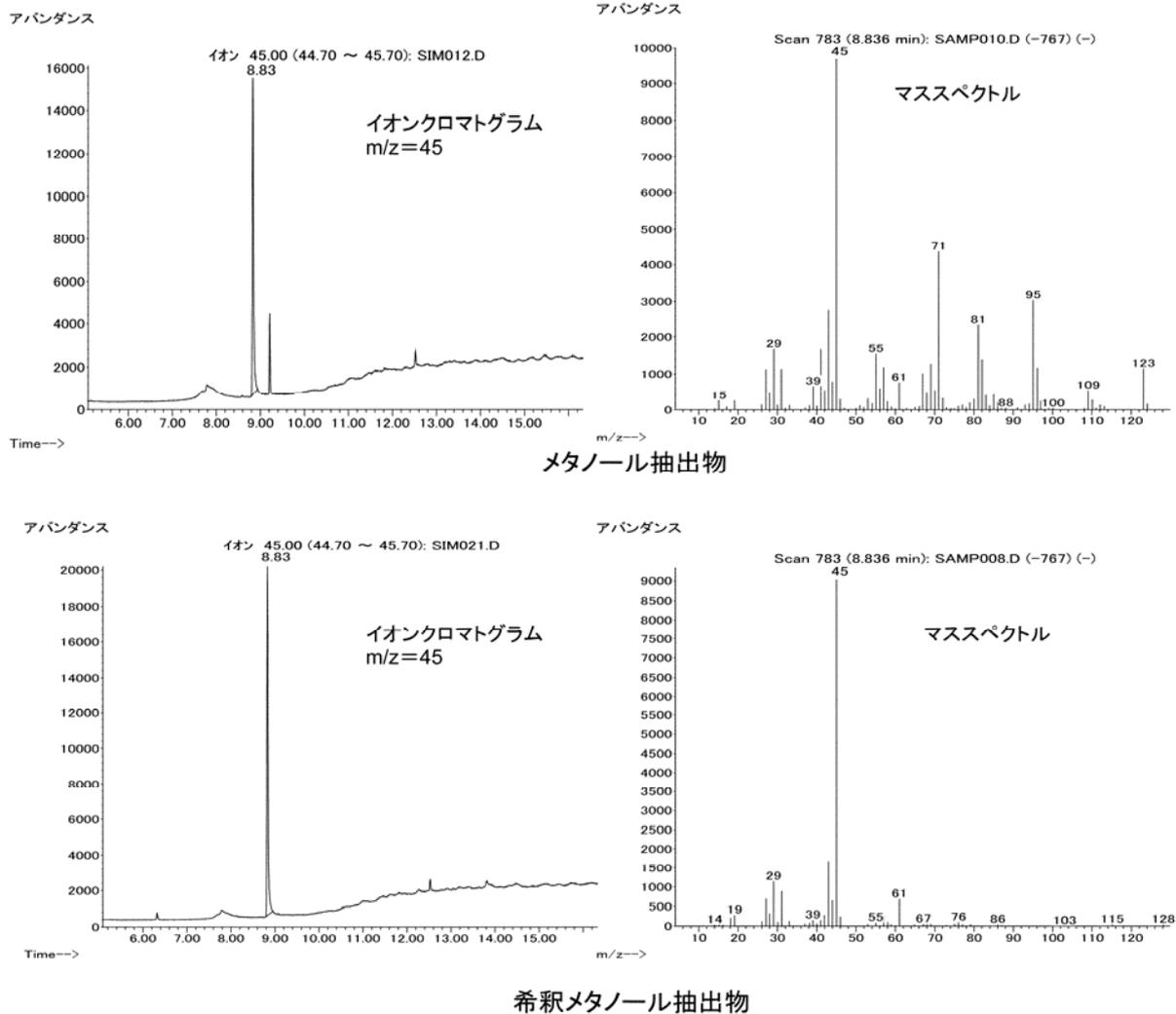


図2 チューインガムの抽出溶媒による差 (GC/MS)
(チューインガムA 0.1%添加)

成分を減らすために、希釈メタノールで抽出を行った。これをFID-GCで測定したところ、妨害ピークが消えており、PGの定量が可能となった(図1)。さらに、PGを含有するチューインガムで抽出溶媒による差を検討したところ、希釈メタノール抽出でPG以外のピークが減少し、PGの抽出量は差がなかった。

3. GC/MSによる測定

メタノール抽出物、希釈メタノール抽出の両方で、マススペクトルによる確認とSIM測定による定量は可能であったが、希釈メタノール抽出ではPG以外のピークが減少し、マススペクトルも標準液とより良く一致した(図2)。GC/MS測定にも希釈メタノール抽出が有効であることが確認された。

4. 添加回収試験

PGの含まれないチューインガムを用いて添加回収試験を実施した。添加量は使用基準を考慮し、0.1%と0.5%とし、メタノール抽出と希釈メタノール抽出を行った。

添加回収の結果を表1に示した。FID-GC、GC/MS共に希釈メタノール抽出により回収率が改善された。本法による定量限界は0.05%であった。

表1 チューインガムの添加回収結果

抽出溶媒	定量法	添加量(%)	回収率(%)	RSD(%)
メタノール	FID-GC	0.1	120.6	2.3
		0.5	118.8	8.3
希釈メタノール	FID-GC	0.1	98.5	2.9
		0.5	101.7	5.1
メタノール	GC/MS	0.1	113.2	2.1
		0.5	114.3	3.5
希釈メタノール	GC/MS	0.1	100.0	4.4
		0.5	103.9	4.7

n=5

チューインガムを分析する場合は、まず、メタノール抽出でFID-GC測定を行い、妨害ピークのある場合は、希釈メタノール抽出を行ってFID-GCで定量する。GC/MS測定は、マトリックスによりイオン化が影響される場合があるため、確認法として行うこととした。

5. 市販チューインガムの分析

チューインガム12検体の分析を行い、定量結果を表2に示した。3検体からPGが検出された。試料A、Bは希釈メタノール抽出で定量値が低下した。

なお、試料Iはガムベースを用いたチューインガムではなく食べられるチューイングキャンディで、他の試料

表2 チューインガムの定量結果 (%)

チューインガム	FID-GC		GC/MS	
	メタノール	希釈メタノール	メタノール	希釈メタノール
A	0	0	0	0
B	0.24	0.15	0.19	0.17
C	0.25	0.20	0.22	0.21
D	0	0	0	0
E	0	0	0	0
F	0	0	0	0
G	0	0	0	0
H	0	0	0	0
I*	0.07	0.10	0.07	0.10
J	0	0	0	0
K	0	0	0	0
L	0	0	0	0

*:チューイングキャンディ

と異なり希釈メタノールで高い値が得られた。原材料に水あめ、砂糖等の水溶性の物が多く、メタノールでは抽出が不完全となったと考えられる。

メタノール抽出物のFID-GCでは、妨害が多い試料があったが、希釈メタノール抽出を行うと、妨害の影響を受けずに測定が可能となった。FID-GCとGC/MSは、ほぼ同様の結果が得られた。

まとめ

チューインガム中のPGの分析法として、キャピラリーカラムを用いたFID-GCによる定量およびGC/MSによる確認法を検討した。試料を希釈メタノールで抽出することにより、食品由来の妨害成分の影響を受けずに測定でき、日業検査に有効な方法であった。

(平成19年7月20日受理)

文献

- 1) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 食品添加物編 2003, pp519-524, 日本食品衛生協会, 東京 (2003)
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2005, pp312-314, 金原出版, 東京 (2005)
- 3) 森谷昌幸, 関根百合子, 今西龍馬, 戸羽智子, 米田真知子, 小野寺みゆきほか：食品添加物一日摂取量調査—加工食品中の品質保持剤(プロピレングリコール)について—, 仙台市衛生研究所報, **34**, 78-83 (2004)
- 4) 大橋正孝, 米田正樹, 素輪善典：食品中のプロピレングリコールの分析, 奈良県保健環境研究センター年報, **39**, 79-80 (2004)