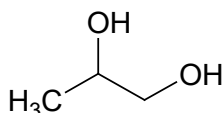


製造用剤等

プロピレングリコール

Propylene Glycol



$C_3H_8O_2$: 76.09

1. 分析法の概要

食品中のプロピレングリコールは、メタノールで抽出し、ガスクロマトグラフィーにより定量する。(2023年改正)

2. 分析法 (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

試料を粉砕又は細切した後、その約 5 g を精密に量り、メタノールを加えて正確に 50mL とし、よく振り混ぜる。時々振り混ぜながら 2 時間放置した後、上清を 5 A のろ紙でろ過し、得られたろ液を、抽出液とする¹⁾。抽出液 2 mL を正確にとり、メタノールを加えて正確に 10mL とし、試験溶液とする。

(3) 検量線用標準溶液の調製²⁾

プロピレングリコール約 0.5 g を精密に量り、メタノールに溶かして正確に 100mL とする。その 4 mL を正確にとり、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 200 μ g/mL)。標準溶液 0.5、1、2、3、4 mL 及び 5 mL を正確にとり、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 10~100 μ g/mL)。

(4) 測定法^{文献¹⁾}

① 測定条件³⁾

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ポリエチレングリコールを 0.25 μ m の厚さで被覆したもの

カラム温度：60℃（2分）、60→200℃（15℃/分、昇温）、200℃（4分）

注入口温度：220℃

検出器温度：250℃

キャリアーガス及び流量：ヘリウム、1 mL/分

注入方式：スプリットレス⁴⁾

注入量：1 µL

② 検量線⁵⁾

検量線用標準溶液をガスクロマトグラフに注入し、ピーク高さ又はピーク面積から検量線を作成する。

③ 定量^{6~10)}

試験溶液をガス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のプロピレングリコール濃度（µg/mL）を求め、次式¹¹⁾によって試料中のプロピレングリコール含量（%）を計算する。

$$\text{プロピレングリコール含量 (\%)} = \frac{C}{W \times 40}$$

C：試験溶液中のプロピレングリコール濃度（µg/mL）

W：試料の採取量（g）

④ 定量限界 0.05%

(5) 水分含量¹²⁾

試料約5 gを精密に量り、ハサミで約60個程度に分割する。これをあらかじめ質量（W₁）を精密に量った秤量皿に入れ、試料を均一に広げ、この総質量（W₂）を精密に量る。次に温度を130℃に上昇させておいた乾燥機の中に、すばやく秤量皿を入れる。その際ふたははずし、皿の下に置く。乾燥機の温度を130℃に保ち、3時間乾燥する。秤量皿を取り出し、ただちにふたをし、デシケーター（シリカゲル）中で室温まで放冷した後、質量（W₃）を精密に量る。試料の水分含量は次式によって算出する。

$$\text{試料の水分含量 (\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

めん類においてはプロピレングリコール含量を次式によって水分含量30%の場合に換算し、使用基準値と比較する。

$$\text{プロピレングリコール換算含量 (\%)} = \frac{70 \times a}{100 - b}$$

a : 試料中のプロピレングリコール実測値 (%)

b : 試料の水分含量 (%)

試薬・試液等

1. プロピレングリコール：純度 98%以上の市販品を用いる。
2. メタノール：[特級]
3. 秤量皿：アルミニウム製、上径 55mm、下径 50mm、深さ 25mm 等

[注]

- 1) チューインガムで妨害ピークがある場合^{文献 1)}、細切した試料約 5 g を精密に量り、メタノール (1→2) を加えて正確に 50mL としよく振り混ぜる。時々振り混ぜながら 2 時間放置した後、上清を 5 A のろ紙でろ過し、ろ液 10mL を減圧濃縮し、窒素ガスを吹き付けて水分を除く。残留物に少量のメタノールを加えて超音波処理で溶解し、更にメタノールを加えて約 9 mL とし、遠心 (10 分間、3000 回転/分) した後、上清にメタノールを加えて正確に 10mL とし、チューインガム抽出液とする。この抽出液 2 mL を正確にとり、メタノールを加えて正確に 10mL とし、チューインガム試験溶液とする。これをガスクロマトグラフィーで測定することにより妨害ピークが減少する。あるいは、「参考 プロピレングリコール確認分析法」に示す操作法を参照し、試験溶液をガスクロマトグラフィー質量分析の選択イオンモニタリング (SIM) により測定しても定量が可能である。
- 2) 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、変更してもよい。
- 3) 測定条件は例示である^{文献 1)}。また、分析の際は、プロピレングリコール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。
- 4) スプリットレス注入法でピークが割れてしまう様な場合は、適切な条件のスプリット注入法とする。
- 5) 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。
- 6) 内部標準法により定量する場合は^{文献 1)}、(2) で得られる抽出液 2 mL に内部標準溶液 (トリメチレングリコール 0.100 g を量り、メタノールに溶かして 100mL としたもの) 0.5mL を正確に量って加え、メタノールを加えて正確に 10mL としたものを試験溶液とする。この場合、プロピレングリコール標準溶液 0.5、1、2、3、4 及び 5 mL を正確に量り、内部標準溶液 0.5mL ずつを正確に量って加え、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。(4) と同様の測定法により得られる内標準物質トリメチレングリコールに対するプロピレングリコールのピーク高さ比又はピーク面積比をそれぞれ確認し、試験溶液でのピーク高さ比又はピーク面積比と検量線用標準溶液におけるこれら値から得られる関係線とから、試験溶液中のプロピレングリコール濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

を求める。この場合は、あらかじめ試験溶液のみを測定し、内部標準物質のピーク位置に妨害が無いことを確認する。

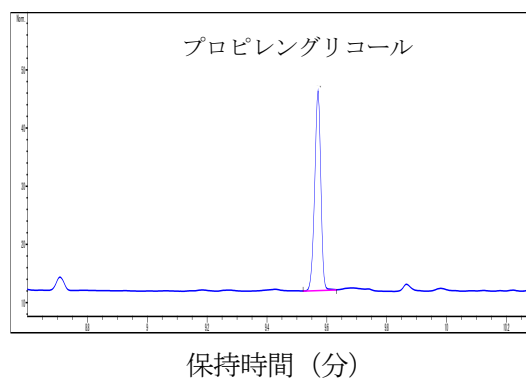
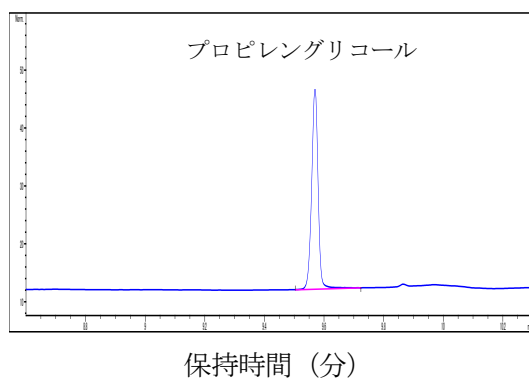
7) 試験溶液中の濃度が高く、検量線の濃度範囲を逸脱する場合は、試験溶液をメタノールで適宜希釈して定量をやり直し、計算式に希釈倍率を乗じて含量を求める。

8) 本法では、操作の煩雑さ軽減のため、試料体積を含めて定容し、その定容量を含量計算で乗じている。そのため、固体試料等では抽出液量に乗じた値より数%~10%程度高い定量値となる場合があり、添加回収率が100%を越えて高い場合には、この点が要因の一つとして考えられる。

9) プロピレングリコール標準溶液 (10 μ g/mL) 及びプロピレングリコール0.05%添加中華めんから得られた試験溶液のクロマトグラムを注図1に示す。

(a) プロピレングリコール標準溶液

(b) 中華めん (プロピレングリコール0.05%添加)



<測定条件>

カラム：内径 0.25mm、長さ 30mのフューズドシリカ管の内面にポリエチレングリコールを0.25 μ mの厚さで被覆したもの。

カラム温度：60 $^{\circ}$ C (2分)、60 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (15 $^{\circ}$ C/分、昇温)、200 $^{\circ}$ C (4分)

検出器：水素炎イオン化検出器

注入口温度：220 $^{\circ}$ C

検出器温度：250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス及び流量：ヘリウム、1 mL/分

注入方式：スプリットレス

注入量：1 μ L

注図1 食品中のプロピレングリコールのGC-FIDによる分析例

10) 本法によるプロピレングリコールの添加回収試験の結果を注表1に示す。

注表1 プロピレングリコールの各種食品での添加回収率

試料	添加量(%)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
中華めん	0.05	95	2.2
	2.0	100	2.2
ギョウザの皮	0.05	93	1.5
	1.2	101	1.3
いかくん製品	0.05	97	2.0
	2.0	98	1.4

11) 式の説明：

$$\text{プロピレングリコール含量 (\%)} = \frac{(C (\mu\text{g}/\text{mL}) \times 50 (\text{mL}))}{W (\text{g})} \times \frac{10 (\text{mL})}{2 (\text{mL})} \times \frac{1}{10000}$$

12) 生めん並びにギョウザ等の皮類に関するプロピレングリコールの使用基準値は、製品中の水分含量が30%以上として設定されたものであり、これらの製品は流通中、水分含量が減少する場合、また、半生めんと称される水分含量20%前後のものも存在するので、水分含量30%未満の製品を対象とする場合には使用基準は水分含量30%として適用する。水分含量の測定は、試料の水分含量30%として適用するためである。

[文献]

- 1) 岸 弘子ら：神奈川県衛生研究所研究報告、**37**、35 (2007)

参考

プロピレングリコール確認分析法

1. 分析法の概要

食品中のプロピレングリコールは、ガスクロマトグラフィー質量分析により確認を行う。
(2023年設定)

2. 分析法（ガスクロマトグラフィー質量分析）

（1）検体の採取と試料の調製

（2）試験溶液の調製

上記（1）、（2）については、プロピレングリコール分析法の（1）、（2）を準用する。

（3）標準溶液の調製

プロピレングリコール分析法（3）検量線用標準溶液の調製を準用し、定性に適した濃度の標準溶液を調製する。

（4）測定法^{文献1)}

①測定条件¹⁾

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）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ポリエチレングリコールを
0.25 μ m の厚さで被覆したもの

カラム温度：60°C（2分）、60→200°C（15°C/分、昇温）、200°C（4分）

注入口温度：220°C

イオン源温度：250°C

キャリアーガス及び流量：ヘリウム、1 mL/分

注入方式：スプリットレス

イオン化法モード（電圧）：EI（70eV）

検出法：スキャン（ m/z 10~200）又は選択イオンモニタリング（SIM）

主なイオン： m/z 29、45、61

注入量：1 μ L

②定性

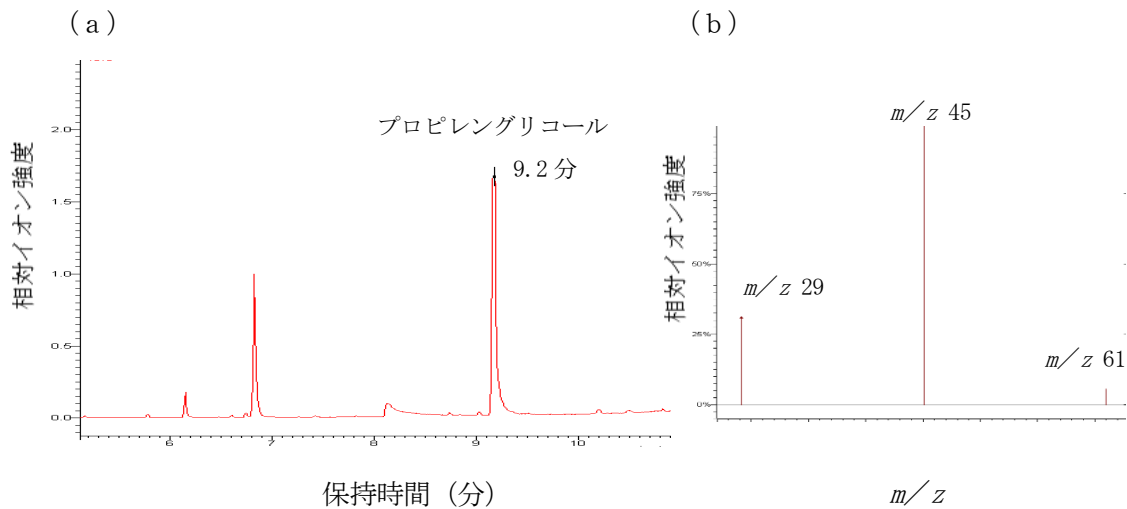
試験溶液及び標準溶液をGC-MSに注入し、試験溶液のクロマトグラム上で、標準溶液で検出されたピークと同じ保持時間にピークが検出されること、このピークのスキャン検出で得られるマススペクトル上の主要ピークの強度比が標準溶液のピークと一致することを確認する。

試薬・試液等

1. プロピレングリコール分析法の試薬・試液等を準用する。

[注]

- 1) 標準溶液の強度が最大となるように予め最適化を行う。分析の際は、プロピレングリコール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。



<測定条件>

カラム：内径 0.25mm、長さ 30m のフューズドシリカ管の内面にポリエチレングリコールを 0.25 μ m の厚さで被覆したもの

カラム温度：60 $^{\circ}$ C (2分)、60 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (15 $^{\circ}$ C/分、昇温)、200 $^{\circ}$ C (4分)

注入口温度：220 $^{\circ}$ C、イオン源温度：250 $^{\circ}$ C、注入方式：スプリットレス

キャリアーガス及び流量：ヘリウム、1 mL/分

イオン化モード (電圧)：E I (70eV)、注入量：1 μ L

検出法：スキャン (m/z 10~200) 又は選択イオン検出 (S I M)

主なイオン： m/z 29、45、61

注図1 中華めん (プロピレングリコール 0.05% 添加) の S I M クロマトグラム (a) 及び選択イオン検出 (S I M) におけるイオン強度 (b)

[文献]

- 1) 岸 弘子ら：神奈川県衛生研究所研究報告、37、35 (2007)