

沖縄県で製造・販売された菓子からのプロピオン酸の検出事例

仲間幸俊・古謝あゆ子

A Case of Illegal Food Additive Detection, Propionic Acid in Confections Marketed in Okinawa

Yukitoshi NAKAMA and Ayuko KOJA

要旨：沖縄県内で販売されていた和菓子の表示に保存料としてプロピオン酸の記載があることを発見した。和菓子にプロピオン酸の適用がなかったため、規格基準違反として管轄保健所に通報した。管轄保健所の調査の結果、県内で菓子の製造を行っている 2 業者についてプロピオン酸の使用実態が明らかになった。管轄保健所は 2 業者からプロピオン酸を使用したとみられる和菓子 5 検体、洋菓子 2 検体を収去し、当所にプロピオン酸の分析を依頼した。当所では水蒸気蒸留法を用いて前処理を行い、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器を用いて定量した。プロピオン酸の適用がない和菓子からプロピオン酸が検出され、プロピオン酸を添加してよい洋菓子については基準値の範囲内であった。

Abstract: We have found that there is a description of propionic acid as a preservative in label of the confections had been sold in Okinawa Prefecture. Because there was no application of propionic acid in confections, it was reported to the health center as standards violation. The investigations of the health center, showed actual use of propionic acid of the two confectionary companies in the prefecture. The health center took 5 samples of Japanese confection and 2 samples of roll cake from two pastry, and request to analysis propionic acid from these samples. It was qualified and quantified by gas chromatography flame ionization detector. We detected propionic acid from 3samples of Japanese confections, and quantified it from roll cake. Propionic acid in roll cake was in the range of the reference value in law.

Key words:菓子, Confections, プロピオン酸, Propionic acid, 保存料, preservative, 沖縄県, Okinawa prefecture

I はじめに

プロピオン酸は食品衛生法における食品添加物としてチーズおよびパン、洋菓子に使用が認められている¹⁾。

2014 年 11 月 10 日、当所の職員が県内小売店で販売されている和菓子の表示にプロピオン酸の記載があることに気づき、食品衛生法違反の疑いがあるとして、管轄保健所へ通報した。管轄保健所の調査により、複数の和菓子にプロピオン酸が添加されていることが確認された。また 1 業者については、洋菓子についても正確な添加量がわからず、使用基準違反の可能性があることが確認された。保健所が収去した収去検体が当所に搬入されたため、プロピオン酸の定量試験を行なった。

II 方法

1. 検体

(1) 収去検体

管轄保健所により収去された和菓子および洋菓子 7 検体について検査を実施した。検体について表 1 にまとめた。検体 3 のドラヤキと検体 4 のモカロールについては、賞味期限が違う製品であったため、ロット違いとして、それぞれ検査を行った。

表 1. 検体番号と検体の情報。

番号	検体名	品名	数量	製造業者
1	かるかん (A)	和菓子	2個	A業者
2	かるかん (B)	和菓子	2個	A業者
3-1	ドラヤキ	和菓子	1個	A業者
3-2	ドラヤキ	和菓子	1個	A業者
4-1	モカロール	洋菓子	5個	A業者
4-2	モカロール	洋菓子	1個	A業者
5	まんじゅう	和菓子	1パック	B業者

(2) 添加回収用検体

原材料表示にプロピオン酸がない洋菓子と、和菓子を県内の小売店で購入し、添加回収試験用の試料とした。これらの検体について表 2 に示す。洋菓子については、賞味期限が違う同じ商品を購入した。

2. 検査項目

搬入された検体 1 - 5 について、プロピオン酸の定量試験を行った。

3. 検査方法

当所の標準作業書に従い検査を行った。

(1) 試薬

標準品として和光純薬 (株) 社製特級プロピオン酸を用いた。リン酸溶液は関東化学社製特級リン酸を約 10 mL に純水 90 mL を加えて調製した。また、水酸化ナトリウム水溶液は和光純薬社製特級水酸化ナトリウム 1 g

を 100 mL の純水に溶解して調製した。さらに、ギ酸水溶液は関東化学社製 HPLC 用ギ酸 1.0 mL を、メスフラスコを用いて純水で希釈し、正確に 50 mL としたものを用いた。陽イオン交換樹脂はダウ・エックス社製 Dowex 50W ×8 をあらかじめ 10% 塩酸 2 mL で酸性化し、水 1 mL で 2 回洗浄したものをを用いた。その他の試薬はすべて特級を用いた。

(2) 前処理

前処理のフローチャートを図 1 に示した。試料約 30 g を正確に量りとり、塩化ナトリウム 50 g、水 150 mL、リン酸溶液 10 mL、シリコンオイル 2 - 3 滴を順に加えた。宮本理研工業社製水蒸気蒸留装置 STC-4D 型を用いて水蒸気蒸留し、10 mL/min の速度で留液を 280 - 290 mL 回収した。留液を回収するメスシリンダーに水酸化ナトリウム水溶液 20 mL をあらかじめ加えておき、導入管の先端を液に浸した。回収した留液を水で正確に 300 mL とした。留液 5.0 mL をコンディショニングしたカラムに通し流出液を回収した。さらに蒸留水 1 mL を 3 回加え流出液を回収した。この時、流出液をギ酸水溶液 1.0 mL、2 mg/mL クロトン酸水溶液 1.0 mL をあらかじめ量り取った 10 mL の目盛り付小試験管に受けた。回収した流出液を水で正確に 10 mL とし試験液とした。なお、ギ酸はクロマトグラムのピーク形状安定化のため²⁾、クロトン酸は内部標準物質として添加した。

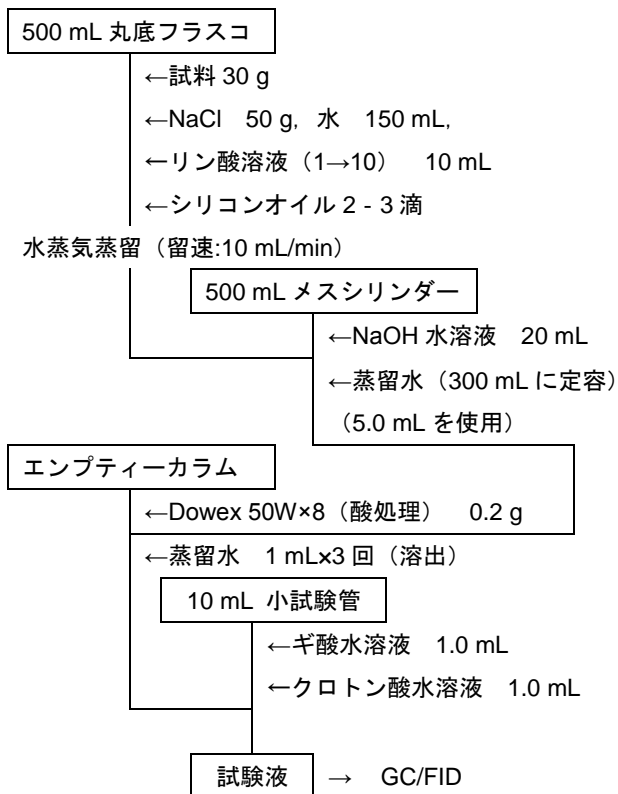


図 1. プロピオン酸分析の前処理.

(3) 測定

測定は水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FID) を用いて行った。装置および測定条件を表 3 に示した。

表 2. プロピオン酸の分析条件.

装置	Agilent 7890A
カラム	DB-FFAP (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
昇温条件	100°C (4 min 保持), 100-240°C (10°C /min), 240°C (10 min 保持)
キャリアガス	ヘリウム 140 kpa
注入温度	250°C
注入量, 方式	1.0 μL パルスドスプリットレス
検出器	FID 250°C

III 結果と考察

1. リテンションタイムの確認

ギ酸、クロトン酸を添加した 100 μg/g のプロピオン酸標準液の測定を行い、リテンションタイムの確認を行った。クロマトグラムを図 1 に示す。プロピオン酸は約 6.5 min、クロトン酸は約 9.9 min にピークが見られた。

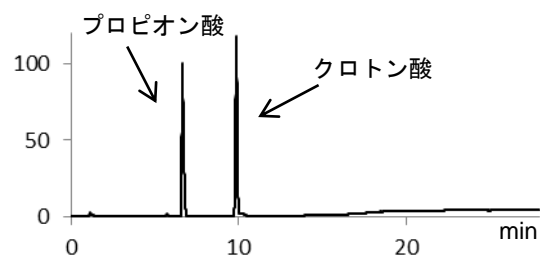


図 2. プロピオン酸 100 μg/g 標準液の GC-FID クロマトグラム.

2. 添加回収実験

添加回収サンプルを用いて、プロピオン酸を 1.333 g/kg になるように添加し添加回収試験を行った。添加回収サンプルの試験液について得られたクロマトグラムを図 3 に示した。洋菓子 6 についてはロットの違う 2 つの検体について合計 5 回試験を行い、和菓子について 1 回試験を行った。和菓子からの回収率は 96.9% と良好な値を示した。洋菓子からの回収率は 94.9% から 99.5%, CV 値 2.0% と良好な値を示した。

表 3. 添加回収試験の測定結果. (g/kg)

番号	結果	回収率	CV 値
6	1.31 (5 回の平均)	98.3%	2.0%
7	1.29	96.9%	-

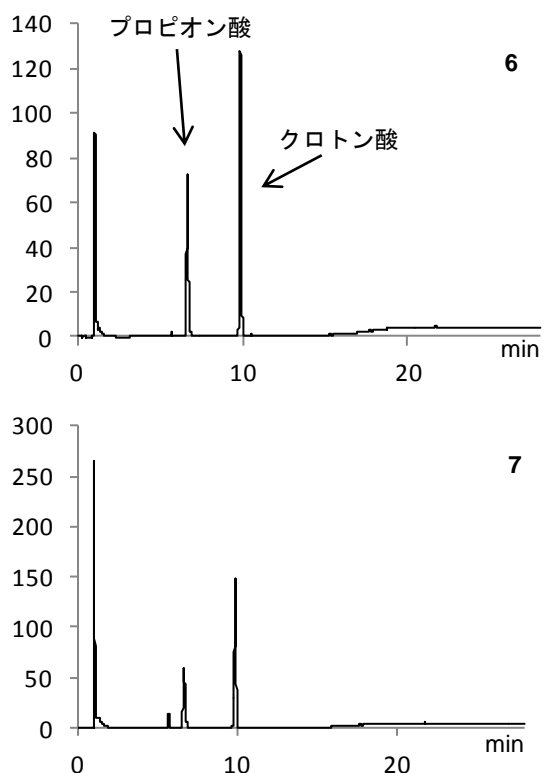


図 3. 洋菓子と和菓子の添加回収試験の GC-FID クロマトグラム. (6:洋菓子, 7:和菓子)

3. 収去検体の分析

(1) 和菓子の検査結果

検体 1 および 2, 3-1, 3-2, 5 のクロマトグラムを図 4 に示した. また, 和菓子の定量値を表 4 にまとめた. 検体 1 のかるかん (A) からはプロピオン酸は検出されず, 検体 2 のかるかん (B) からは検出された. 同様に, 検体 3-1 のドラヤキからは検出され, 検体 3-2 のドラヤキからはプロピオン酸が検出されなかった. A 業者の製品は, 同製品であってもロットによって, プロピオン酸が添加されていたり, 添加されていないことがあることがわかった. また, B 業者のまんじゅうのクロマトグラムには, プロピオン酸およびクロトン酸以外のピークが見られた.

表4. 和菓子の定量結果.

(N.D.は定量下限値0.50 g/kg未満)			(g/kg)
番号	検体名	定量値	業者
1	かるかん (A)	N.D.	A業者
2	かるかん (B)	2.36	A業者
3-1	ドラヤキ	0.96	A業者
3-2	ドラヤキ	N.D.	A業者
5	まんじゅう	1.03	B業者

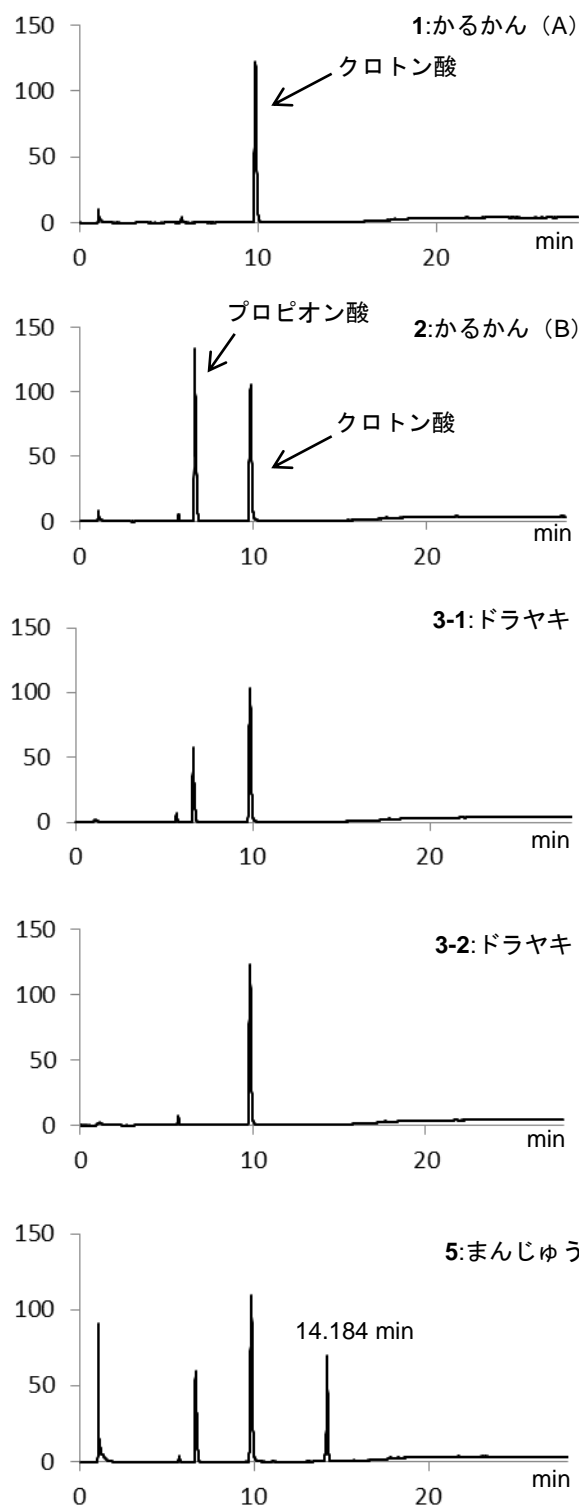


図 4. 和菓子の試験液の GC-FID クロマトグラム.

(2) 不明ピークとソルビン酸との比較

検体 5 のまんじゅうのクロマトグラムには, プロピオン酸およびクロトン酸以外に保持時間 14.184 min にピークが見られた. 前処理法から, プロピオン酸以外の酸性保存料の存在が考えられたため, 10 μg/g ソルビン酸水溶液と保持時間の比較を行った. ソルビン酸水溶液のクロ

マトグラムを図 5 に示した。

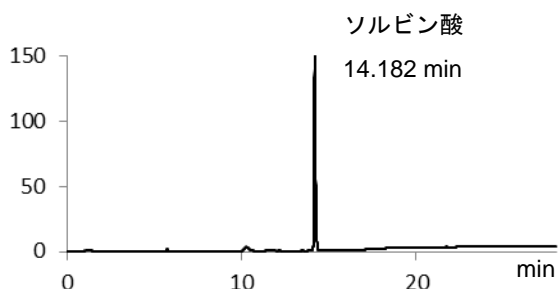


図 5. ソルビン酸水溶液の GC-FID クロマトグラム

保持時間が検体 5 で 14.184 min, ソルビン酸水溶液で 14.182 min とほぼ一致した。以上の結果から, 検体 5 にはソルビン酸が含まれている可能性が高いと考えられる。しかし, 今回用いたガスクロマトグラフの条件では, 炭素数の同じ有機酸がクロマトグラム上のピークが重なり, 妨害になることが知られている²⁾。さらに分析に用いた水素炎イオン化検出器では, 測定対象物質の構造に関する情報を得ることができない。そのため検体 5 のまんじゅうにソルビン酸と構造に近い, 1-ヘキサン酸等の物質が原料由来で含まれていた場合, これらを区別することはできない。以上の理由から, ソルビン酸の定性分析結果については信頼性が確保されていない。

(3) 洋菓子の試験結果

検体 4-1, 4-2 のモカロールについてプロピオン酸の定量試験を行った。検体 4-1 については 4 回試験を行ったが, 検体 4-2 については十分な検体量が確保できなかったため, 1 回試験を行った。クロマトグラムを図 6 に示した。検体 4-1 および 4-2 ともにプロピオン酸が検出されたが, 基準値を下回った。定量結果を表 5 に示した。検

体 4-1 について 4 回測定 of 精度は CV 値 2.0% となり, 良好な値を示した。

表 5. モカロール (検体 4-1, 4-2) の測定結果. (g/kg)

番号	結果	CV 値	基準値
4-1	1.68 (4 回の平均)	2.0%	2.5
4-2	1.45	-	2.5

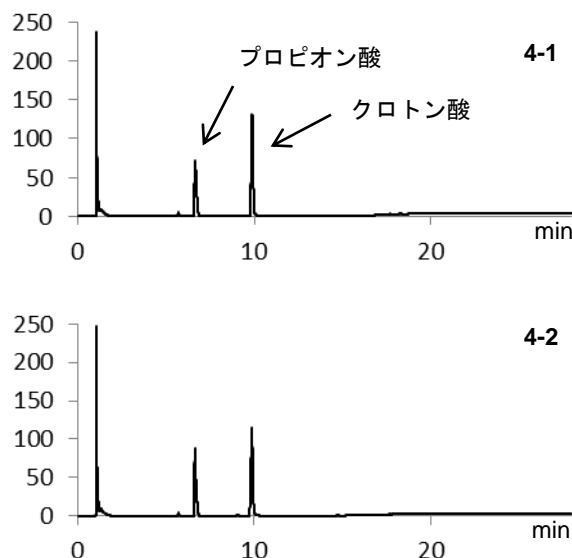


図 6. 検体 4-1, 4-2 の GC-FID クロマトグラム.

IV 参考文献

- 1) 食品衛生法施行規則別表第一, 昭和二十三年七月十三日厚生省令第二十三号, 最終改正: 平成二七年七月二九日厚生労働省令第一二六号
- 2) 食品衛生検査指針 添加物編 (2003) : 26-30.