

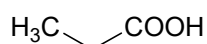
保存料

プロピオン酸及びその塩類

Propionic Acid and Its Salts

プロピオン酸

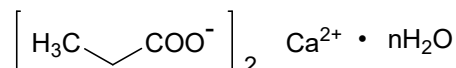
Propionic Acid



$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: 74.08

プロピオン酸カルシウム

Calcium Propionate

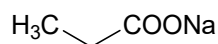


n = 1 または 0

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_4$: 186.22

プロピオン酸ナトリウム

Sodium Propionate



$\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_2$: 96.06

1. 分析法の概要

食品中のプロピオン酸及びその塩類は、水蒸気蒸留法により抽出した後、強陰イオン交換固相抽出カラムで精製し、液体クロマトグラフィーによりプロピオン酸として定量する。必要があれば、分子量比を乗じてそれぞれのプロピオン酸塩の量として求める。食品中には、天然のプロピオン酸が分布している場合もある。したがって、検体中にこれらの食品を素材として含有する場合には、定量値は素材由来のプロピオン酸と添加されたものとの合計値である。

プロピオン酸を特定する必要がある場合には、参考として示す分析法を用いることができる。
(2010年改正、2019年改正)

2. 分析法（液体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

① 水蒸気蒸留

試料を細切又はすりつぶした後、その約 30 g を精密に量り、500～1000mL の丸底フラスコに入れる。これに水 200mL、塩化ナトリウム 80 g、10w/v%リン酸 10mL¹⁾及びシリコーン樹脂 1 滴を加える。あらかじめ 0.2mol/L トリス・塩酸緩衝液 (pH8.5)²⁾20mL を入

れた受器に冷却器の先端を浸し、毎分約 10mL の留出速度で水蒸気蒸留を行う。留液が 280～290mL になったとき蒸留をやめ、水を加えて正確に 300mL とする。

② 精製

強陰イオン交換固相抽出カラム³⁾に、①で得られた留液 20mL を負荷し、流出液は捨てる。次いで水 10mL を注入し、洗液は捨てる。次いで 5w/v %塩化ナトリウム含有 0.01mol/L 塩酸 5mL を注入し、溶出液に水を加えて全量を 10mL とする。これをメンブランフィルター (0.45 μ m、水系) でろ過し、試験溶液とする⁴⁾。

(3) 検量線用標準溶液の調製⁵⁾

プロピオン酸ナトリウム⁶⁾ 0.130 g を量り、水を加えて溶かして正確に 100mL とし、標準原液とする (濃度 プロピオン酸として 1.00mg/mL)。標準原液 10mL を正確にとり、水を加えて正確に 100mL とし、標準溶液とする (濃度 プロピオン酸として 100 μ g/mL)。標準溶液 2、5、10mL 及び標準原液 2、5mL をそれぞれ正確にとり、それぞれに水を加えて正確に 10mL とし、検量線用標準溶液とする (濃度 プロピオン酸として 20～500 μ g/mL)⁷⁾。

(4) 測定法

① 測定条件⁸⁾

紫外可視吸光度検出器付液体クロマトグラフを用い、次の条件によって測定する。

カラム充填剤⁹⁾ : オクタデシルシリル化シリカゲル (粒径 5 μ m)

カラム管 : 内径 4.6mm、長さ 150～250mm

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C

移動相 : 水/アセトニトリル混液 (94 : 6) をリン酸で pH2.5 に調整したもの。

流速 : 0.8～1.2mL/分

測定波長 : 210nm

注入量 : 10 μ L

② 検量線¹⁰⁾

検量線用標準溶液をそれぞれ液体クロマトグラフに注入し、ピーク面積から検量線を作成する。

③ 定量¹¹⁾

試験溶液を液体クロマトグラフに注入し、得られたピーク面積と検量線から試験溶液中のプロピオン酸濃度 (μ g/mL) を求め、次式¹²⁾によって試料中のプロピオン酸含量 (g/kg) を計算する。

$$\text{プロピオン酸含量 (g/kg)} = \frac{C \times 3}{W \times 20}$$

C : 試験溶液中のプロピオン酸濃度 (μ g/mL)

W：試料の採取量（g）

プロピオン酸カルシウム含量（g/kg）＝プロピオン酸含量（g/kg）×1.257

プロピオン酸ナトリウム含量（g/kg）＝プロピオン酸含量（g/kg）×1.297

④ 定量限界 プロピオン酸として0.1 g/kg

試薬・試液等

1. プロピオン酸ナトリウム：市販品を用いる⁶⁾。
2. 塩化ナトリウム：[特級] 又は [日局]
3. リン酸：[特級]
4. 10w/v%リン酸：リン酸 11.8 g を量り、水を加えて 100mL とする。
5. シリコーン樹脂：(消泡用) [食添]
6. トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン：2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール [特級]
7. 塩酸：[特級]
8. 0.2mol/L トリス・塩酸緩衝液（pH8.5）：トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン 24.2 g を量り、水 500mL に溶解し、2mol/L 塩酸で pH8.5 に調整後、水を加えて 1000mL とする。
9. 強陰イオン交換固相抽出カラム：四級アンモニウム塩結合ポリスチレン固相抽出カラム（600mg）³⁾。使用前にメタノール 10mL 及び水 10mL でコンディショニングする。
10. 5w/v%塩化ナトリウム含有 0.01mol/L 塩酸：塩化ナトリウム 5 g を量り、0.01mol/L 塩酸を加えて 100mL とする。
11. アセトニトリル：[高速液体クロマトグラフィー用]

[注]

- 1) pH は 2～3 となる。
- 2) 固相抽出カラムに負荷するとき溶液の塩基性を保ちプロピオン酸の吸着を良くする。
- 3) 固相抽出カラムを使用する場合はあらかじめ回収試験を実施する。
- 4) 安息香酸、ソルビン酸あるいはデヒドロ酢酸等が共存する場合、液体クロマトグラフィーにおいて、これらの溶出に長時間を要する。これらを除くするには、以下の操作を行う文献¹⁾。

強陰イオン交換固相抽出カラムに留液 20mL を負荷し、流出液は捨てる。次いで水 10mL を注入し、洗液は捨てる。強陰イオン交換固相抽出カラムの下に逆相固相抽出カラム（オクタデシルシリル化シリカゲル固相抽出カラム）を接続する。これに 5w/v%塩化ナトリウム含有 0.01mol/L 塩酸 5mL、次いで水/アセトニトリル混液（9：1）を注入し、溶出液の全量を 10mL としたものを試験溶液とする。

- 5) 直線性が確認できれば、適宜、検量線用標準溶液の数を調整してもよい。

参考

プロピオン酸確認分析法

1. 分析法の概要

食品中のプロピオン酸は、ガスクロマトグラフィー質量分析により確認を行う¹⁾。(2010 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

一般試料採取法を準用する。

(2) 試験溶液の調製

プロピオン酸及びその塩類分析法の(2)試験溶液の調製 ①水蒸気蒸留を準用する。留液 5 mL にリン酸を 1 滴加え酸性にした後、酢酸エチル 5 mL を加え 1 分間振とうする。静置し 2 層が十分に分離した後、酢酸エチル層を分取し試験溶液とする²⁾。

(3) 標準溶液の調製

プロピオン酸及びその塩類分析法の(3)検量線用標準溶液の調製を準用することにより調製した検量線用標準溶液の 5 mL を(2)試験溶液の調製の項の留液と同様に操作し、標準溶液とする。

(4) 測定法

① 測定条件³⁾

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：100 $^{\circ}$ C (2分)、100 \rightarrow 230 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分、昇温)、230 $^{\circ}$ C (3分)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

イオン源温度：250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：ヘリウム

注入方式：スプリットレス

イオン化モード (電圧)：E I (70eV)

検出法：スキャン (m/z 40~250)

主なイオン： m/z 74、45、57

注入量：1 μ L

② 定性⁴⁾

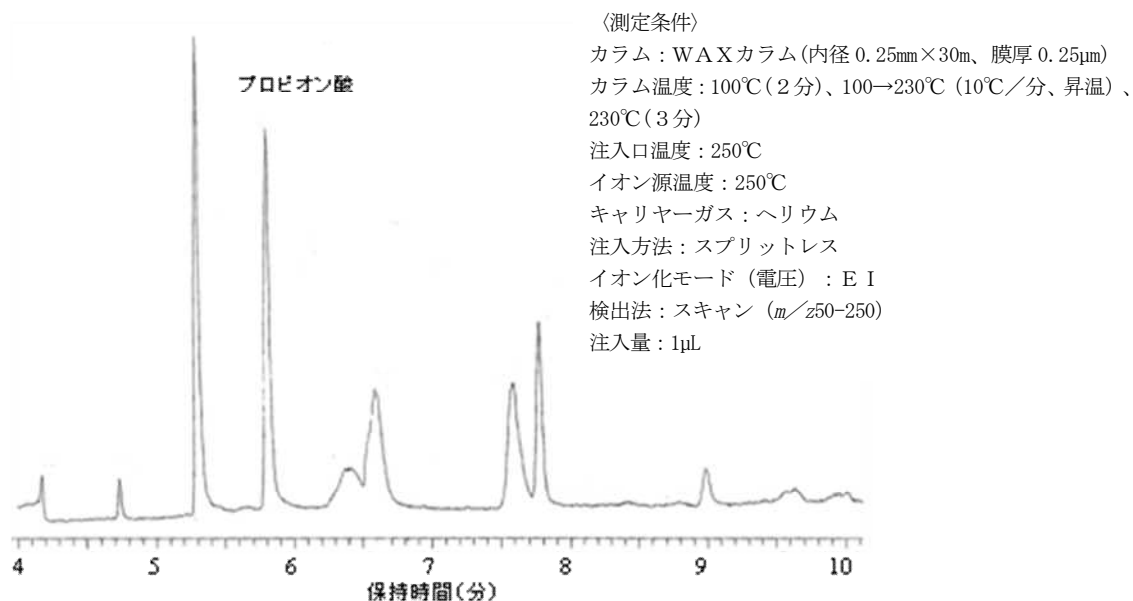
試験溶液をGC-MSに注入し、クロマトグラム上に検出されたピークの保持時間が標準溶液と一致するか、あるいは、マススペクトル上の主要ピークの強度比が標準溶液と一致することを確認する。

試薬・試液等

1. プロピオン酸分析法の試薬・試液等を準用する。
2. 酢酸エチル：[特級]

[注]

- 1) 本法はプロピオン酸の確認分析法であり、定量分析は目的としない。
- 2) 妨害ピークが認められる場合は、弱陽イオン交換固相抽出カラムに留液 10mL を注入し、最初の溶出液 5 mL を捨てた後、溶出液を採取する。これを留液の代わりに用い、以後の操作を行う。固相抽出カラムはあらかじめ水 5mL でコンディショニングしておく。
- 3) その他の測定条件は各測定機器に従い、プロピオン酸標準溶液の強度が最大となるようにあらかじめ最適化を行う。
- 4) 本法によるトータルイオンクロマトグラムの一例を注図 1 に示す。マススペクトルによる確認が困難な場合、SIMモードにより測定を行い、マスクロマトグラム上に検出されたピークが標準溶液と一致することを確認する。



注図 1 カステラ (プロピオン酸 100µg/g 添加) のクロマトグラム (TIC)