

加工食品中のシリコーン樹脂の残留実態調査

小嶋慎太郎・小寺信

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Remaining Fact-finding of the Silicone Resin in Processed Foods

Shintaro KOJIMA and Makoto KOTERA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

消泡剤として使用される食品添加物であるシリコーン樹脂について、FTIRを用いて加工食品中の残留実態を調査した。豆腐などの食品65検体中15検体からシリコーン樹脂を検出し、その濃度は0.006～0.032g/kgであった。添加回収試験を行ったところ、回収率は50～100%であった。

Key Words : 煮沸 boiling, シリコーン樹脂 silicone resin, 消泡剤 antifoaming agent, フーリエ変換赤外分光法 FTIR, 加工食品 processed food

はじめに

豆腐、ジャムや砂糖など、製造過程において煮沸が行われる食品には、その煮沸の際に起こる泡立ちを抑えるために消泡剤であるシリコーン樹脂が添加されることがある。また発酵食品においても発酵工程等での発泡を抑えるために、同様に添加される場合がある¹⁾。

その使用基準については、食品、添加物等の規格基準により消泡の目的に限り食品1kgに対しシリコーン樹脂として0.050gまでの使用が認められている²⁾。しかしながら、その使用が加工助剤やキャリアオーバーにあたる場合は表示が免除される¹⁾ため、表示を見るだけではシリコーン樹脂の使用の有無を知ることができない。

今回、一般的な製造過程において煮沸や発酵が行われるとされる加工食品について、フーリエ変換赤外分光法(以下FTIRとする)を用いてシリコーン樹脂の残存量を測定したので、その結果を報告する。

実験方法

1. 試料

豆腐、ジャム、ゼリーなど加工食品65検体

2. 試薬等

シリコーン樹脂標準品：信越化学工業社製食品添加物

グレードのものを用いた。

標準原液：シリコーン樹脂をn-ヘキサンで希釈し、10,000μg/mLとなるよう調整した。

活性炭：和光純薬社製クロマトグラフ用

アルミナ：メルク社製中性アルミナArt.1077

セライト：Celite社製セライトNo.545

活性炭混合カラム：活性炭、アルミナ、セライトを各7g、5g、1gを混合し、内径20mm、長さ150mmのガラスカラム管にジエチルエーテルで湿式充填したものを用いた。

その他試薬：市販の特級品を用いた。

測定フィルム：Thermo社製ST-IRカード 0020-030(ポリエチレン製)

3. 装置および測定条件

フーリエ変換赤外分光光度計：パーキンエルマー社製 System2000

測定条件：分解能4cm⁻¹，TGS検出器，積算3回

4. 試料の調製方法

試料の調製については日高ら³⁾の方法に従った。すなわち、試料50gに飽和塩化ナトリウム溶液50mL及びジエチルエーテル50mLを加えて10分間振とうし、1,500rpmで10分間遠心分離後エーテル層を分取した。残さにジエチルエーテル40mLを加え同様の操作を繰り返し行った。エーテル層を合わせ、減圧濃縮した後、ジエチルエーテルで

表1 加工食品中のシリコーン樹脂の測定結果

食品	結果 (g/kg)		食品	結果 (g/kg)	
	(-):<0.010	(-):<0.005		(-):<0.010	(-):<0.005
あん	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
杏仁豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
杏仁豆腐	(-)	0.009	豆腐	(-)	(-)
枝豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
おから	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
くず	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
黒ごま豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ごま豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ごま豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ごま豆腐	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ジャム	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ジャム	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ジャム	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ジャム	(-)	(-)	豆腐	(-)	(-)
ジャム	(-)	0.008	豆腐	(-)	(-)
白ごま豆腐	(-)	0.006	豆腐	(-)	0.009
ゼリー	(-)	(-)	豆腐	0.010	0.010
ゼリー	(-)	(-)	ピーナッツ豆腐	(-)	0.006
ゼリー	(-)	0.009	フラワーペースト	(-)	(-)
ゼリー	0.029	0.029	プリン	(-)	(-)
たまご豆腐	(-)	(-)	プリン	(-)	(-)
たまご豆腐	(-)	(-)	ブルーベリープリン	0.014	0.014
たまご豆腐	(-)	(-)	マンゴープリン	(-)	(-)
たまご豆腐	(-)	(-)	水羊羹	(-)	0.009
たまご豆腐	(-)	0.007	羊羹	(-)	(-)
たまご豆腐	0.012	0.012	ワイン	(-)	(-)
たまご豆腐	0.022	0.022	ワイン	(-)	(-)
たまご豆腐	0.028	0.028	ワイン	(-)	(-)
たまご豆腐	0.032	0.032	ワイン	(-)	(-)
茶碗蒸し	(-)	(-)	ワイン	(-)	(-)
豆腐	(-)	(-)	ワイン	(-)	(-)
豆腐	(-)	(-)	ワイン	(-)	(-)
豆腐	(-)	(-)			

全量を2mLとし、活性炭混合カラムに負荷した。ジエチルエーテル50mLで溶出し、溶出液を減圧濃縮、乾固した後n-ヘキサン2mLに溶解したものを試験溶液とした。試験溶液100μLを測定フィルムにスポットしてフーリエ変換赤外分光光度計にセットし、2,000～370cm⁻¹の赤外吸収スペクトルを測定した。

実験結果および考察

1. シリコーン樹脂を使用していない食品の調製と添加回収試験

シリコーン樹脂を使用していない豆腐を調製し、それにシリコーン樹脂を試料換算で0.050g/kg添加した。それぞれについてシリコーン樹脂の測定を行い、添加回収試験を行った。回収率は55%であり、図1のようなクロマトグラムを得た。

シリコーン樹脂は、2,960cm⁻¹,1,260cm⁻¹,1,124～1,010cm⁻¹及び800cm⁻¹のそれぞれの付近に吸収帯があり⁴⁾、中でも1,260cm⁻¹はSi-CH₃の結合による強い吸収帯である⁵⁾。添

加しなかった試料では1,260cm⁻¹にピークが認められなかったため、今回は1,260cm⁻¹における吸収を見ることでシリコーン樹脂の濃度を求めることとした。

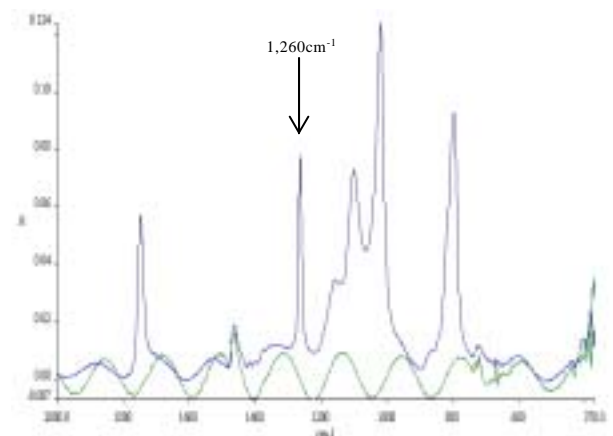


図1 豆腐及びシリコーン樹脂を添加した豆腐のFTIRスペクトル

豆腐（緑）

シリコーン樹脂を添加した豆腐（青）

2. 加工食品中のシリコン樹脂濃度

福岡市内にて入手した加工食品についてシリコン樹脂の測定を行った結果を表1に示す。現在食品等の収去検査で用いている報告下限値である0.010g/kgを下限値としたところ、65検体中7検体から下限を超えるシリコン樹脂を検出した。しかしながら、シリコン樹脂と思われるピークを検出しながらもその濃度が0.010g/kg未満であったために結果が(-)となった検体が8検体あった。そのため下限値をその半分である0.005g/kgとして再度検査結果を見たところ、65検体中15検体から下限を超えるシリコン樹脂を検出し、その濃度は0.006~0.032g/kgであった。

測定した食品の中でも、豆腐については製造工程中の大豆汁を煮沸する際に添加され、その後おからにシリコン樹脂が移行した形で分離されるため、豆腐から検出されたシリコン樹脂は使用した量よりも少ない³⁾。一方、ジャムなど製造工程中に除去されるものがない食品については、使用した量をそのまま測定したものと考えられる。

発酵食品であるワインについては7検体のいずれからも下限を超えるシリコン樹脂は検出されなかった。

測定を行った65検体中、表示にシリコン樹脂の記載があったものは一つもなかったが、煮沸が行われるとされる加工食品の一部には使用されていることが判明した。

第7版食品添加物公定書解説書によると、10ppm程度の添加でじゅうぶん消泡の目的が得られるとされており、具体的には清涼飲料水で2~3ppm、ブドウ酒の製造で0.1ppmと示されている⁴⁾。しかしながら、今回卵豆腐から最高で0.032g/kgのシリコン樹脂を検出しており、必要以上の添加が考えられることから、今後同様の検査結果が出てくるようであれば食品衛生監視員との協力により製造工程における調査、指導が必要であると思われる。

3. 添加回収試験

数種類の加工食品を用いて添加回収試験を行った。試料50gに対し添加量は全て3,000 μ gとして試験を行った。いずれの検体も検体由来の妨害はなく、回収率は50~100%であった(表2)。

試料の調製段階において、試料溶液等を別の器具へ移し替える際はシリコン樹脂がガラス器具に吸着するためジエチルエーテルやn-ヘキサンなどによる洗い込みが必要である。

今回の回収率のばらつきは、使用した器具の洗い込み不足によるシリコン樹脂の回収不足が原因であると考えられた。

今後は、使用器具を吸着しない材質へと変更したり、洗いこみの回数や時間を変えることによる回収率の違いを検討したりすることでより正確な検査法を検討していく予定である。

表2 添加回収試験結果

添加した食品	添加量 (μ g)	回収量 (μ g)	回収率 (%)
豆腐	3000	1507	50
たまご豆腐	3000	1918	64
ピーナッツ豆腐	3000	2808	94
たまご豆腐	3000	2978	99
ジャム	3000	2988	100

文 献

- 1)食品添加物表示問題連絡会,日本食品添加物協会共編:
“2002年版-新食品添加物表示の実務-” p.46~56(2001)日本食品添加物協会
- 2)厚生省告示第370号:食品,添加物等の規格基準,昭和34年12月28日
- 3)日高千恵,村井勇一,藤本喬:食衛誌.38,319~322(1997)
- 4)第7版食品添加物公定書解説書,D-799~804,廣川書店,1999
- 5) R.M.SILVERSTEIN et al.:SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS FOURTH EDITION,1983:荒木峻,他:有機化合物のスペクトルによる同定法第4版,130~131,東京科学同人,1983