

## 식품 중 프로필렌글리콜의 분석법 개발

김희연<sup>1,\*</sup> · 홍기형<sup>2</sup> · 최장덕<sup>3</sup> · 박성관<sup>2</sup> · 정시섭<sup>4</sup> · 최우정<sup>5</sup> · 이신호<sup>6</sup> · 문동철<sup>7</sup>

<sup>1</sup>경인지방식품의약품안전청 시험분석팀, <sup>2</sup>식품의약품안전청 식품첨가물팀, <sup>3</sup>식품의약품안전청 연구기획조정팀,  
<sup>4</sup>(주)랩프런티어, <sup>5</sup>식품의약품안전청 식품오염물질팀, <sup>6</sup>대구가톨릭대학교 식품·외식산업학부,  
<sup>7</sup>충북대학교 약학대학

## Development of Analytical Method for Propylene Glycol in Foods

Hee-Yun Kim<sup>1,\*</sup>, Ki-Hyoung Hong<sup>2</sup>, Jang-Duck Choi<sup>3</sup>, Sung-Kwan Park<sup>2</sup>,  
Si-Sub Jung<sup>4</sup>, Woo-Jeong Choi<sup>5</sup>, Shin-Ho Lee<sup>6</sup>, and Dong-Chul Moon<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Testing and Analysis Team, Gyeongin Regional Korea Food and Drug Administration

<sup>2</sup>Food Additives Team, KFDA

<sup>3</sup>Research Planning and Management Team, KFDA

<sup>4</sup>Labfrontier Co., Ltd.

<sup>5</sup>Food Contaminants Team, KFDA

<sup>6</sup>Faculty of Food Industrials Technology, Catholic University of Daegu

<sup>7</sup>College of Pharmacy, Chungbuk National University

Standardized method based on extraction, filtration, and gas chromatography (GC) was developed for propylene glycol analysis to set hygienic norm of safety measure for foods under governmental control. Various columns were tested for propylene glycol analysis by GC with flame ionization detector. Known amount of propylene glycol was spiked into wheat flour dough and analyzed by developed method. Results showed 101.60% recovery rate for propylene glycol with HP-5 column. Reproducibility test of standards recorded 0.30 for standard variation and 0.42% for relative variation. Using analytical method established, contents of propylene glycol in more than hundred different foods were monitored. Propylene glycol was detected in most foods, indicating propylene glycol is not only commonly added during food preparation, but also is contained naturally in food.

**Key words:** propylene glycol, foods

### 서 론

프로필렌글리콜은 무색투명하고 냄새가 없으며 흡습성의 액체로 점성이 있어 외관은 글리세린과 비슷하다. 물, 알코올과 잘 혼화되고 클로로포름, 아세톤 등의 유기용매와 잘 혼화하는 성질을 가지고 있다. 또 독성도 아주 약해 식품첨가물로 많이 사용되는 추세이다(1,3,4). 미국에서는 식품과 접촉하는 셀로판에는 더 이상 에틸렌글리콜을 가소제로 쓸 수 없도록 규제하였고, 프로필렌글리콜을 그 대체품으로 사용하도록 법으로 제정되었다. 이와 같은 특징으로 인하여 합성수지인 폴리에스터 등의 가소제, 방적용 윤활제나 세정제 등의 계면활성제, 자동차나 항공기의 부동액 냉각제, 콜크, 셀로판, 잉크, 화장품원료 등의 유화안정제, 의약품, 연호 등의 조습제, 식품, 애완동물사

료, 담배 등의 보습제, 식품, 담배 등의 향료, 식품용 인쇄 용제, 화장품의 첨가제, 식품의 향료, 색소의 용제, 보존제, 습윤제, 장치 세정제 등의 여러 분야에 사용되는 추세이다(1-5).

프로필렌글리콜에 대해 세계 각국에서는 이 화합물에 대하여 기준치를 규정하고 있으며, 국제식품규제위원회(CODEX), 미국, 일본 등에서도 식품 첨가물 기준 규격을 개정하여 이들 화합물의 사용을 규제하고 있다. 특히 인간생식 위험평가센터(National Toxicology Program Center for the Evaluation of Risk to Human Reproduction, CERHR)의 보고서에 따르면, 일반인은 구강섭취, 피부접촉, 흡입에 의해 프로필렌글리콜에 노출되며, 미국 내 식품 섭취에 의한 프로필렌글리콜의 하루 평균 섭취량은 2400 mg 수준인 것으로 보고되었다. 또한 이 화합물의 인간과 동물에 대한 일반독성은 큰 차이가 없으며, 매우 많은 양(LD<sub>50</sub> 값이 15 g/kg 이상)에서만 발생한다고 조사되었다(5). 국내에서는 프로필렌글리콜의 사용이 유화제, 안정제 등으로 식품의 제조공정에서 사용량이 점차 증가함에도 불구하고 확립된 분석방법이 없는 실정이다(6-10).

본 연구의 목표는 국내·외적으로 문제가 되고 있는 프로필렌글리콜에 대하여 표준화된 분석법을 개발하여 식품의 안전

\*Corresponding author: Hee Yun Kim, Testing and Analysis Team, Gyeongin Regional KFDA, 120 Juan-Dong, Incheon 402-835, Republic of Korea  
Tel: 82-32-450-3361  
Fax: 82-32-442-4622  
E-mail: pmheekim@kfda.go.kr

성을 확보하기 위한 위생상 규격을 설정하는 정부차원의 관리 대책에 기초 자료로 활용하기 위함이다. 따라서 개발하는 분석 방법은 보다 일반화된 분석기기를 이용하여 간단하고 편리한 절차에 따라 많은 식품 관련 분석자들이 용이하게 사용할 수 있는 방법이어야 한다는데 중점을 두었다.

**재료 및 방법**

**실험재료**

본 연구의 조사대상 물질인 프로필렌글리콜은 Sigma사(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. 표준용액의 조제는 프로필렌글리콜 0.10 g을 정확하게 칭량한 다음 Burdick & Jackson/HPLC 등급인 acetone에 용해시켰다. 이 표준용액을 다시 acetone으로 적절히 희석하여 일정한 농도가 되도록 표준용액을 만들어 사용하였다. 분석방법 검증을 위한 회수율 확인시험용 및 대상 선정 시료를 서울, 경기도 수원 지역의 백화점 및 마트 등에서 구입하였다.

**프로필렌글리콜 시료전처리**

시료 10 g을 정밀히 칭량하여 100 mL 플라스크에 넣고, 아세톤을 약 80 mL이 되도록 첨가하여 30분간 초음파 추출 후 아세톤을 추가로 첨가하여 100 mL로 정용하였다. 이 액을 무수 황산나트륨에 통과시켜 탈수하고 membrane filter(지용성, 0.45 µm, Whatman Co. Brentford, UK)로 여과한 뒤 시험용액으로 사용하였다.

**분석기기**

GC는 FID가 장착된 Agilent사(Palo Alto, CA, USA)의 6890 시스템을 사용하였으며, 분석용 column은 HP-5(30 m, 0.32 mm i.d., 1.0 µm film thickness, J & W Scientific, Folsom, CA, USA)를 선택하였다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 240°C와 250°C로 설정하였으며, 이동상으로는 helium(1.0 mL/min)을 사용하였다. 시료는 1 µL를 주입하였으며 GC-FID의 경우 split ratio 10:1의 조건으로 분석하였다. 50°C에서 시료를 주입하고 2분간 유지한 후 5°C/분의 비율로 100°C까지 온도를 상승시킨 후 40°C/분의 비율로 230°C까지 온도를 상승시켰다.

**결과 및 고찰**

**프로필렌글리콜 분석을 위한 표준화된 분석법 확립**

본 연구에서 프로필렌글리콜을 특성을 고려하고 조작이 간편하며 일반적으로 유용하게 사용되는 GC/FID로 적합하고 효율적인 분석방법을 확립하고자 표준용액 100 ppm을 DB-WAXETR column(30 m, 0.32 mm i.d., 1.0 µm film thickness, J & W Scientific, Folsom, CA, USA) 및 HP-5 column으로 비교분석한 결과 HP-5 column의 경우 DB-WAXETR column에 비해

**Table 1. Column comparison experiment result for propylene glycol analysis**

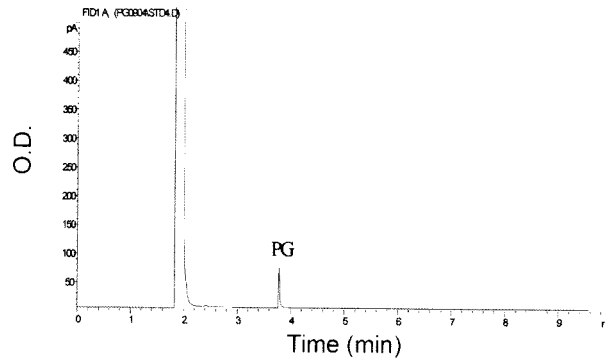
Column	Area			Ave. (Area)
	1st	2nd	3rd	
HP-5 capillary column (30 m×0.32 mm i.d., 1.0 µm df)	71.79	70.22	72.31	71.44
DB-WAXETR capillary column (30 m×0.32 mm i.d., 1.0 µm df)	5.41	6.0	16.2	75.90

훨씬 감도가 좋은 것을 확인 할 수 있었다(Table 1). 이러한 HP-5 column을 이용하여 GC/FID로 프로필렌글리콜의 표준품을 분석하여 피크위치를 확인할 수 있었다(Fig. 1). 또한 프로필렌글리콜의 표준용액 100 ppm을 3번 반복하여 GC/FID로 분석한 결과 표준편차는 0.30, 상대표준편차는 0.42%를 나타냈으며 검량선을 통해 상대계수(R<sup>2</sup>)가 0.9996임을 확인하였다(Fig. 2).

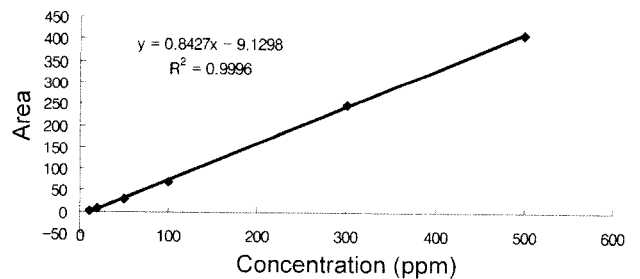
밀가루 반죽에 프로필렌글리콜 표준용액을 첨가하여 충분히 흡수시킨 후 아세톤으로 초음파추출을 하여 프로필렌글리콜의 최종 농도가 100 ppm이 되도록 하였다. 3번 반복 실험한 결과 평균 104.65 ppm의 농도값을 나타냈으며 101.60%의 회수율을 보였다. 또한 프로필렌글리콜 표준물질을 첨가하여 회수율 실험을 한 결과 방해물질들이 없는 것으로 확인되었다(Fig. 3).

**선정 대상식품에서의 프로필렌글리콜 함유량 조사**

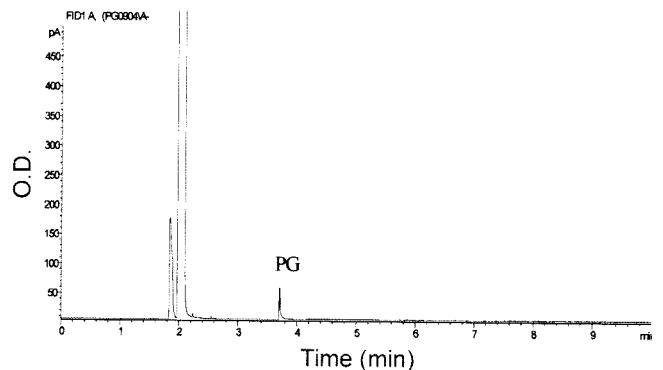
프로필렌글리콜을 분석하기 위한 GC 조건 및 전처리 방법을 확립한 후, 이 방법을 토대로 다양한 시료들을 분석하여, 분석법의 적용가능 여부를 파악하고자 하였다. 다양한 식품중의



**Fig. 1. Chromatogram of propylene glycol.**



**Fig. 2. Calibration curve of propylene glycol.**



**Fig. 3. Chromatogram of spiked propylene glycol in wheat flour.**

**Table 2. The contents of propylene glycol in foods**

Commodity	Sample	Propylene glycol (ppm)	Commodity	Sample	Propylene glycol (ppm)	
Cereals	Dumpling skin	ND <sup>1)</sup>	Health supplemental foods	Royal jelly health food	ND	
	Rice cake(Jeolpyon)	1175.73		Snapping turtle powder health food	176.41	
	Rice cake(Jeolpyon)	2217.44		Dried yeast health food	185.68	
	Red bean bread	183.42		Spirullina health food	181.68	
	Sesame red bean bread	283.92		Glucosamine health food	145.16	
	Whole red bean bread	194.63 (bread) ND (precipitate)		Chitosan health food	ND	
	Choco chip 1	161.42		Seasoned products	Soy sauce 1	154.65
	Choco chip 2	109.99			Soy sauce 2	214.95
	Candy	ND			Soybean paste 1	ND
	Chocolate 1	147.71			Soybean paste 2	215.18
Chocolate 2	ND	Kochujang 1	153.96			
Gum	118.01	Kochujang 2	216.84			
Strawberry jam 1	ND	Chinese soy bean paste	ND			
Strawberry jam 2	ND	Chongkukjang	245.45			
Saccharide	Starch syrup	132.47	Seasoned soybean paste		145.80	
	Dextrin	129.20	Vinegar		ND	
	Oligosaccharide	ND	JJolmyeon sauce	148.99		
Ice cream	Ice cream 1(vanilla flavor)	ND	Ketchup 1	ND		
	Ice cream 2(vanilla flavor)	1652.14	Ketchup 2	ND		
	Ice cream 3(chocolate flavor)	152.13	Curry(powder)	197.01		
	Ice cream 4(butter flavor)	152.73	Black pepper powder	124.31		
	Ice cream 5(vanilla flavor)	152.41	Dressing	ND		
Daily products	Milk 1(strawberry flavor)	261.08	Seasoned products	141.32		
	Milk 2	183.75	Ginseng products	Ginseng tea(granular type)	133.71	
	Milk 3(chocolate flavor)	179.45		Red ginseng powder	134.43	
	Yogurt (strawberry)	515.13		Red ginseng tea(granular type)	135.49	
	Butter	ND		Red ginseng beverage	ND	
	Cheese	ND	Kimchi, salted foods	Chinese cabbage Kimchi	158.87	
	Sliced cheese 1	142.49		Green onion Kimchi	143.80	
	Sliced cheese 2	ND		Cucumber Kimchi	151.68	
Powdered milk1	28.37	Soused roe of Alaska pollack		156.49		
Meat products	Frank sausage	153.21		Salted and fermented intestine of Alaska pollack	150.86	
	Ham 1	ND		Salted and fermented squid	ND	
	Ham 2	118.37		Picked pepper	153.12	
Fishery products	Processed fish product 1	ND		Hot chilli pepper	ND	
	Processed fish product 2	153.55	Cucumber pickle	ND		
Soybean curd and Jellies	Soybean curd 1	ND	Hard-boiled seaweed-kalp	148.45		
	Soybean curd 2	ND	Alcoholic beverages	Raw rice wine	239.09	
	Acorn jelly 1	152.93		Liquors	249.78	
	Acorn jelly 2	144.65		Sake	ND	
Acorn jelly 3	214.08	Beer 1		ND		
Edible oils	Corn oil	ND		Beer 2	201.94	
	Instant noodles	ND		Fruit wine	155.00	
	Buckwheat vermicelli	ND		Soju	ND	
	Frozen noodles	ND		Dried meat or fish products	Dried filefish	145.10
Spaghetti	ND	Squid	162.61			
Tea	Green tea 1(tea bag)	156.60	Dried and seasoned beef 1		154.54	
	Green tea 2(tea bag)	217.08	Dried and seasoned beef 2		ND	
	Solomon's Seal tea(tea bag)	213.93	Other foods	Mixed nuts	ND	
	Mugwort tea(tea bag)	144.66		Banana chips	ND	
	Citron tea1	29.83		Laver	ND	
	Coffee(tea bag)	141.48		Cheese stick	ND	
Beverages	Beverage 1(carrot)	146.00		Honey	134.89	
	Beverage 2(mango)	180.01		Mayonnaise	155.34	
	Beverage 3(mango)	538.91	Meat stock of Buckwheat vermicell	ND		
	Soybean milk	131.56	Popcorn(microwave range)	133.76		
	Yogurt	158.03				
Nutrient supplement foods	Infant formula	ND				
	Patient formula	ND				
	Follow up formula	219.22				
	Saengshik	ND				

<sup>1)</sup>ND: Not detected.

프로필렌글리콜의 함유량을 조사하기 위하여, 식품공전의 대부분 류 별로 최소한 한 가지 품목 이상을 선정하여 총 117개 품목의 프로필렌글리콜의 함유량을 조사하였다. 프로필렌글리콜의 경우 물, 알코올과 잘 혼합되고 독성이 약하며 식품첨가물로 쓸 경우 유화안정제, 보습제, 습윤제, 향료 등의 역할을 하여 건과류가공품, 아이스크림류, 주류, 유제품 등에 다양하게 쓰이고 있다. 따라서, 프로필렌글리콜이 함유되어 있을 것이라고 예상되는 품목은 제조사 별로 다수의 시료를 선정하여 실험하였다. 모든 시료는 각 3번 반복 실험하여 평균값을 구하였으며 시료 20개 분석 후 표준물질의 면적을 확인하여 데이터의 신뢰도를 높이고, 공 시료를 사용하여 오염도 확인 및 바탕 선을 안정화 시키고자 하였다.

시료 모니터링 결과 대부분의 시료에서 프로필렌글리콜이 검출되었다. 시리얼 제품 중에서는 주로 빵이나 케이크에서 프로필렌글리콜 함량이 높게 나타났으며, 딸기잼에서는 검출되지 않았다. 한편 아이스크림류 제품에서는 조사된 제품들 중 가장 높은 수치인 1,652 ppm까지 검출되었으며, 이는 아이스크림에 유화안정제로서 첨가한 것으로 사료된다. 또한 면류 제품에서는 예상한 것과는 달리 프로필렌글리콜이 검출되지 않았으며, 다류에 있어서는 조사된 4개의 제품 전체에서 129-217 ppm 수준의 양이 검출되었다. 하지만 이것이 다류 자체에 프로필렌글리콜을 첨가 한 것인지, 아니면 티백에서 묻어나오는 것인지는 확인하지 못했다. 또한 음료에서도 조사된 5개의 제품 전체에서 131-538 ppm 수준의 양이 검출되었다.

식품첨가물공전에서 프로필렌글리콜 및 이를 함유하는 제제의 사용기준은 만두 및 만두피에서는 1.2% 이하, 건과류가공품에서는 5% 이하, 아이스크림류에서는 2.5% 이하, 기타식품에서는 2%이며(11) 117개 품목을 모니터링한 것 중 이를 초과하는 제품은 발견되지 않았다. 하지만 거의 대부분의 시료에서 프로필렌글리콜이 검출되는 것으로 보아, 앞으로도 식품에 프로필렌글리콜을 첨가물로서 사용하는 추세가 계속 지속될 것이라고 생각된다(Table 2).

## 요 약

본 연구는 프로필렌글리콜을 분석하기 위한 시료 전처리방법 및 GC조건을 확립한 후, 이 방법을 토대로 다양한 시료들을 분석하여, 분석법의 적용가능 여부를 파악하고자 하였다. 이를 위해 전처리방법, 컬럼 및 GC조건을 달리하여 실험하였고, HP-5 capillary column을 사용하여 프로필렌글리콜 표준용액을 3회 반복하여 GC/FID로 분석한 결과, 표준편차는 0.30, 상대표준편차는 0.42%를 나타냈으며 검량선을 통해 상관계수( $R^2$ )가 0.9996임을 확인하였다. 또한 밀가루 반죽에 표준시료를 첨가 후 회수율을 측정된 결과, 101.60%의 회수율을 보였다. 이상의

조건으로 117개 식품에 대한 프로필렌글리콜 함유량을 조사한 결과, 대부분의 시료에서 프로필렌글리콜이 검출되었다. 프로필렌글리콜의 경우 물, 알코올과 잘 혼합되고 독성이 약하며 식품첨가물로 사용할 경우 유화안정제, 보습제, 습윤제, 향료 등의 역할을 하여 건과류가공품, 아이스크림류, 주류, 유제품 등에 다양하게 쓰이고 있기 때문에, 대부분의 시료에서 프로필렌글리콜이 검출되는 것으로 생각되며, 앞으로도 식품에 프로필렌글리콜을 첨가물로서 사용하는 추세가 계속 지속될 것이라고 판단된다.

## 문 헌

1. Veiga-Santos P, Oliveira LM, Cereda MP, Alves AJ, Scamparini ARP. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids* 19: 341-349 (2005)
2. Staples CA, Davis JW. An examination of the physical properties, fate, ecotoxicity and potential environmental risks for a series of propylene glycol ethers. *Chemosphere* 49: 61-73 (2002)
3. Sanchez VE, Bartholomai GB, Pilosof AMR. Rheological properties of food gums as related to their water binding capacity and to soy protein interaction. *Lebensm.-Wiss.-u.-Technol.* 28: 380-385 (1995)
4. Mohamed SB, Stainsby G. Ability of various proteins to form thermostable gels with propylene glycol alginate. *Food Chem.* 13: 241-255 (1984)
5. Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. NTP-CERHR Expert Panel report on the reproductive and developmental toxicity of propylene glycol. *Reprod. Toxicol.* 18: 533-579 (2004)
6. Godin CS, Pollard DL. Gas chromatography determination of propylene glycol dinitrate in rodent skin. *J. Anal. Toxicol.* 16: 356-358 (1992)
7. Houze P. Simultaneous determination of ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butylene glycol and 2,3-butylene glycol in human serum and urine by wide-bore column gas chromatography. *J. Chromatogr.: Biomed. Appl.* 619: 251-257 (1993)
8. Ferrala NF, Ghanayem BI, Nomeir A. Determination of 1-methoxy-2-propanol and its metabolite 1,2-propanediol in rat and mouse plasma by gas chromatography. *J. Chromatogr. B.* 660: 291-296 (1994)
9. Tomkins BA, Manning DL, Griest WH, Jones AR. Selective detector of 1,2-propylene glycol dinitrate, 1-propylene glycol mononitrate, and 2-propylene glycol mononitrate using gas chromatography/thermal energy analyzer or liquid chromatography/electrochemical detection. *Anal. Chim. Acta* 169: 69-78 (1985)
10. Nardillo RCCM, Arancibia EL, Delfino MR. Solution and adsorption thermodynamics in propylene glycol by gas chromatography: A comparative study with other polyhydroxylated solvents. *J. Chromatogr. A.* 259: 413-422 (1983)
11. KFDA. Korean Food Additives Code. Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (2004)

(2005년 4월 15일 접수; 2005년 11월 8일 채택)