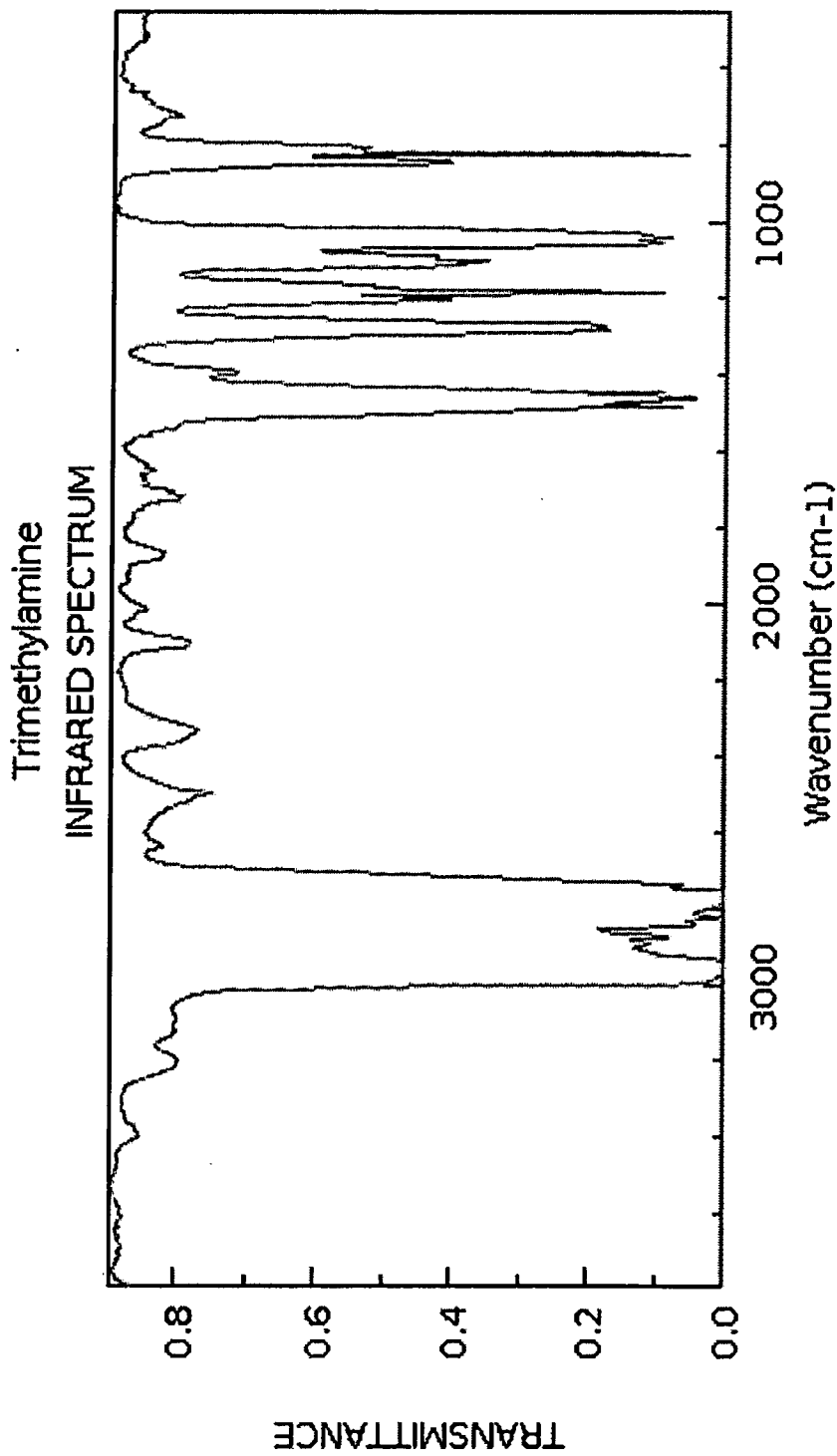


## H. 知的財産権の出願・登録

なし



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

図1 トリメチルアミンのIRスペクトル (NIST Chemistry WebBookより)

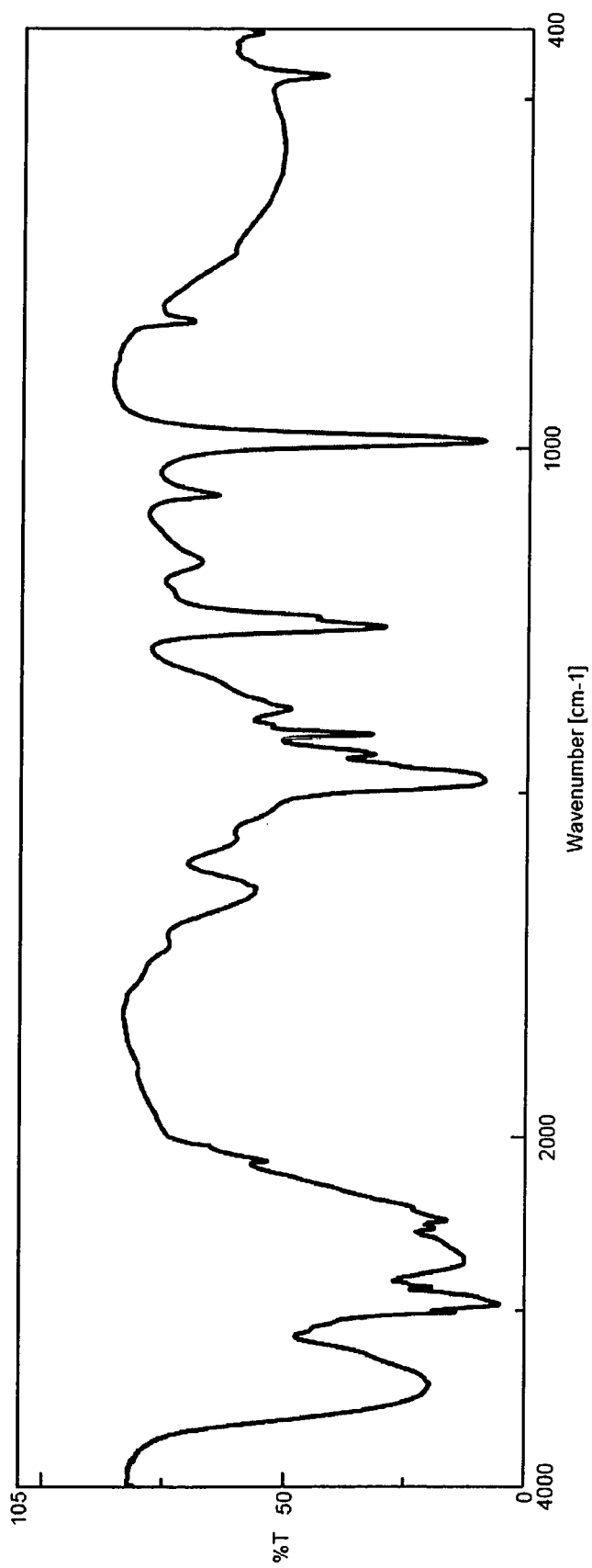


図2 トリメチルアミン塩酸塩のIRスペクトル (ペースト法)

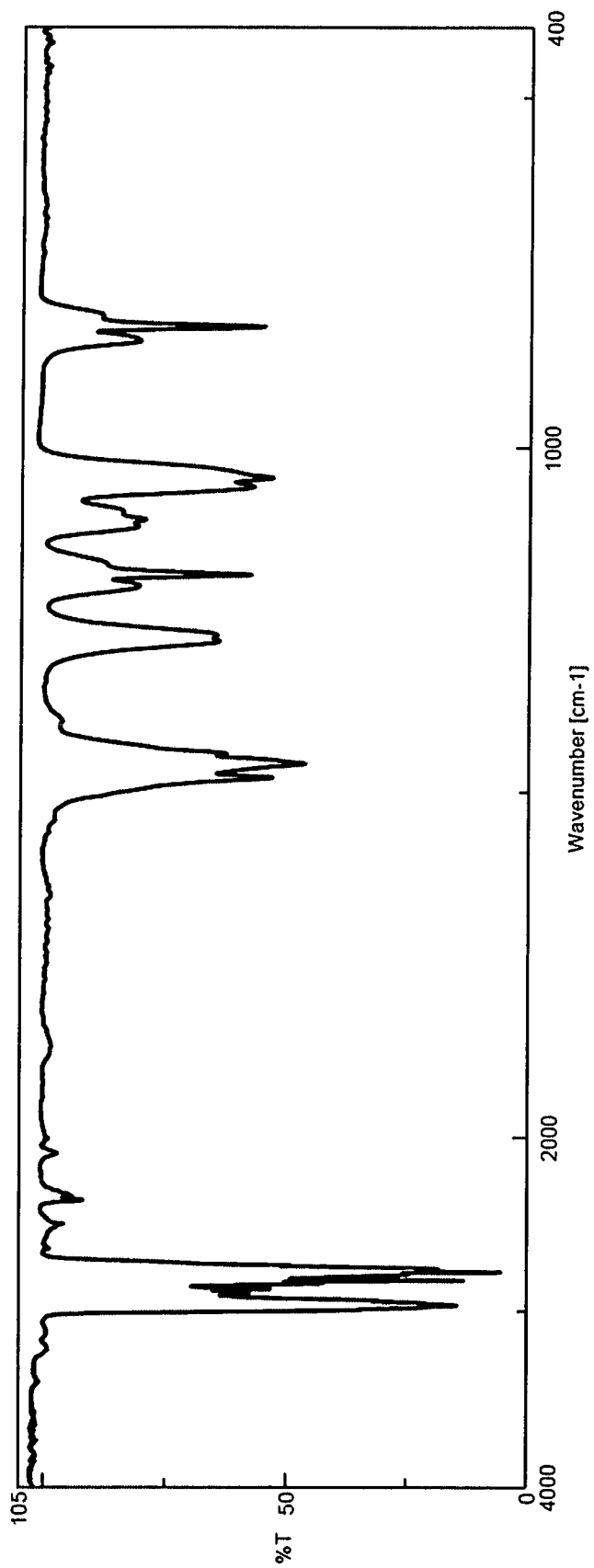


図3 トリメチルアミン (気体) のIRスペクトル (ガスセル使用)

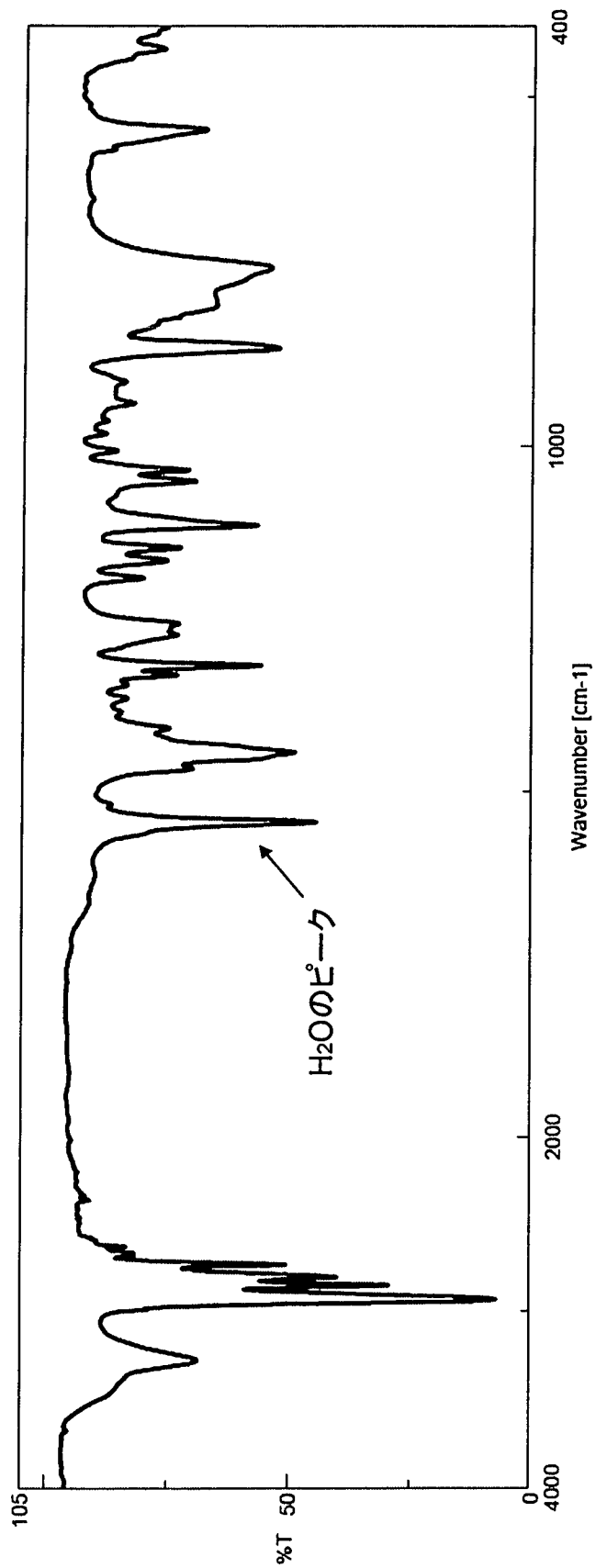


図4 ピペリジン (含湿) のIRスペクトル

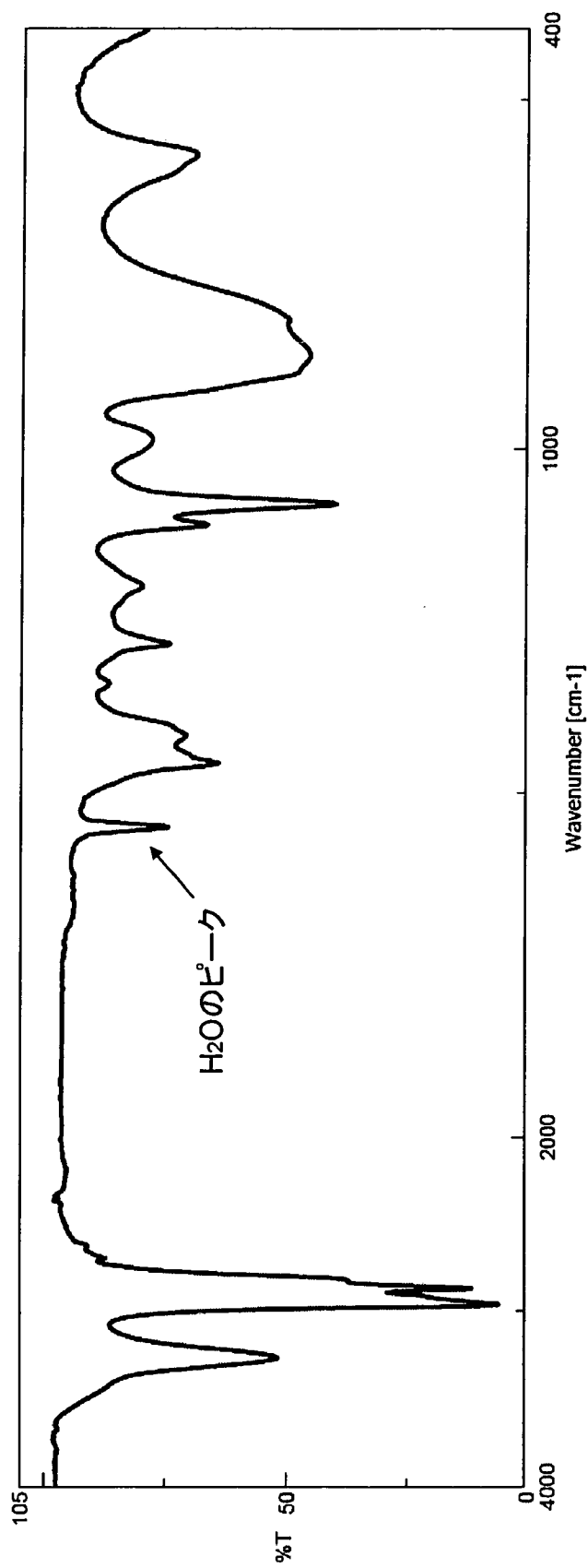


図5 ピロリジン (含湿) のIRスペクトル

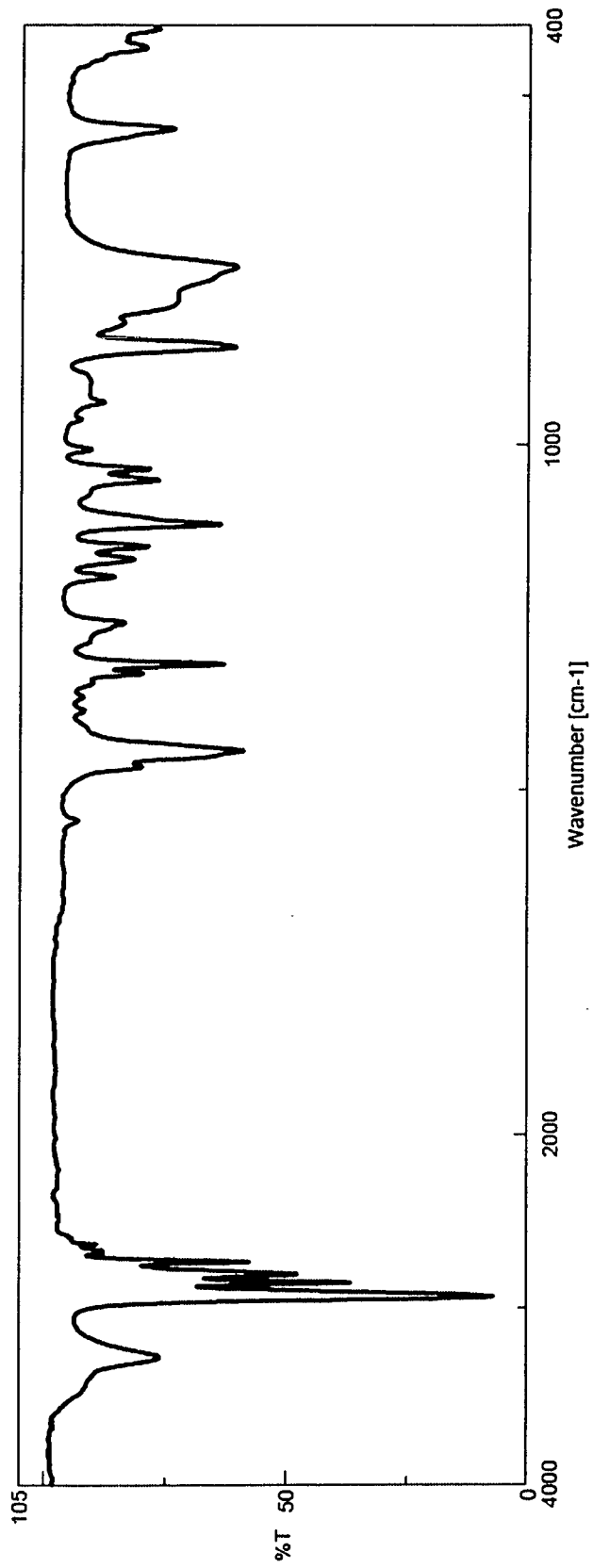


図 6 ピペリジンのIRスペクトル

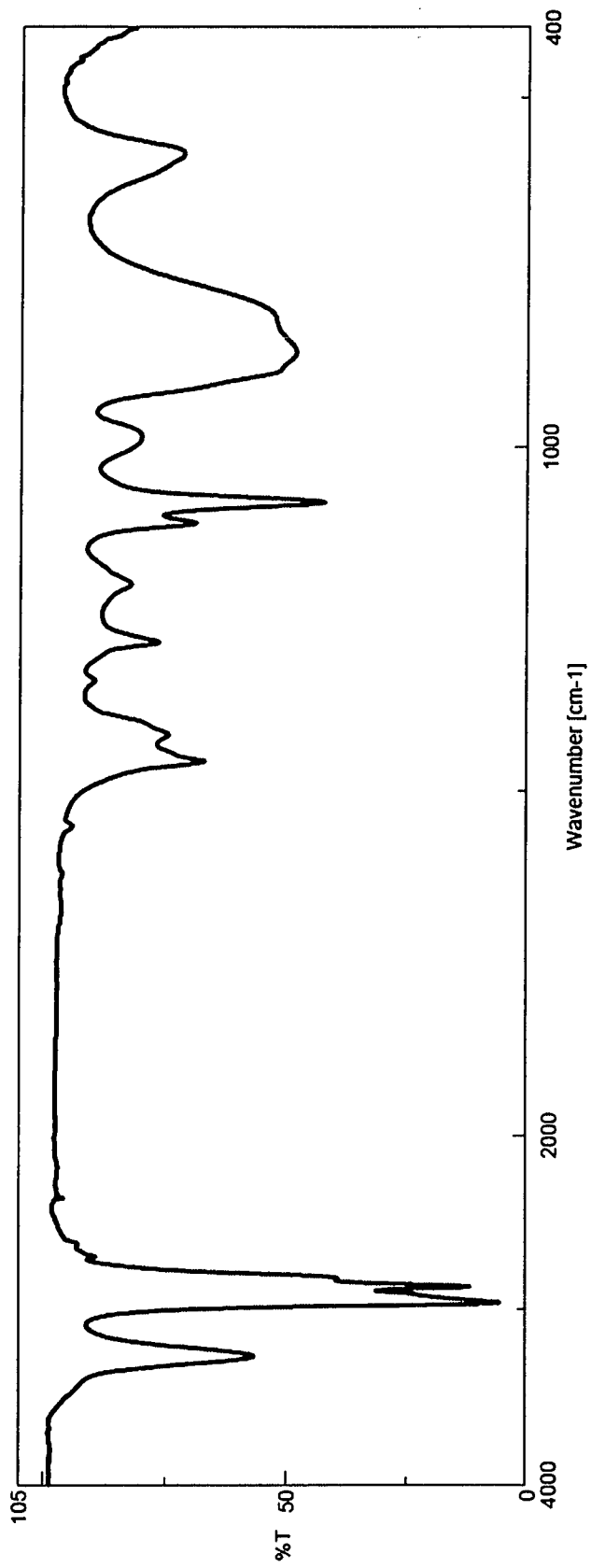


図7 ピロリジンのIRスペクトル



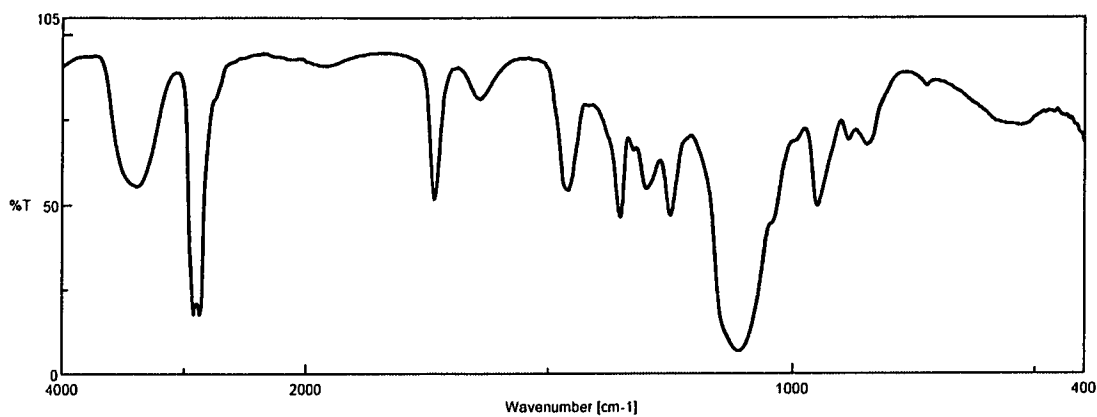


図 8 A社ポリソルベート-20のIRスペクトル

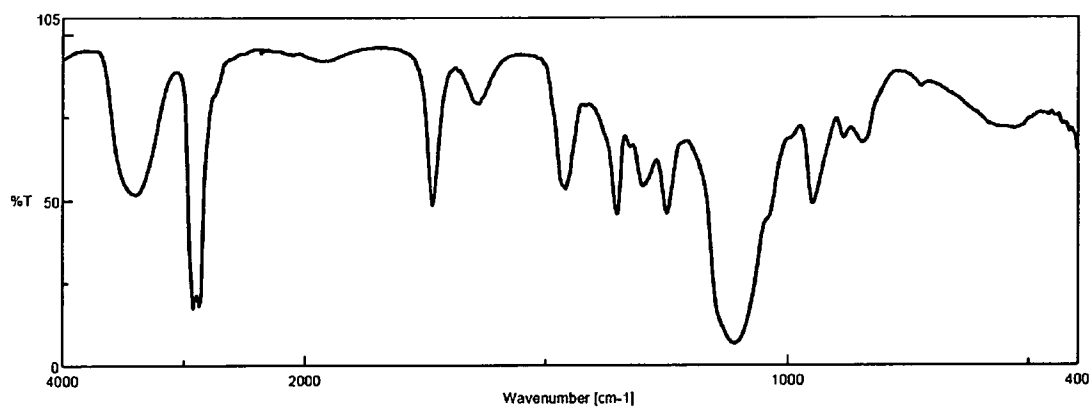


図 9 B社ポリソルベート-20のIRスペクトル

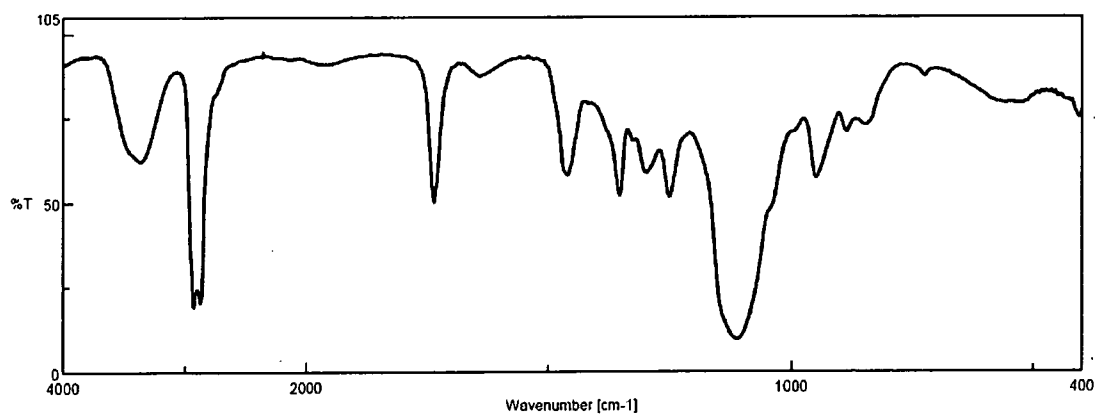


図 10 C社ポリソルベート-20のIRスペクトル

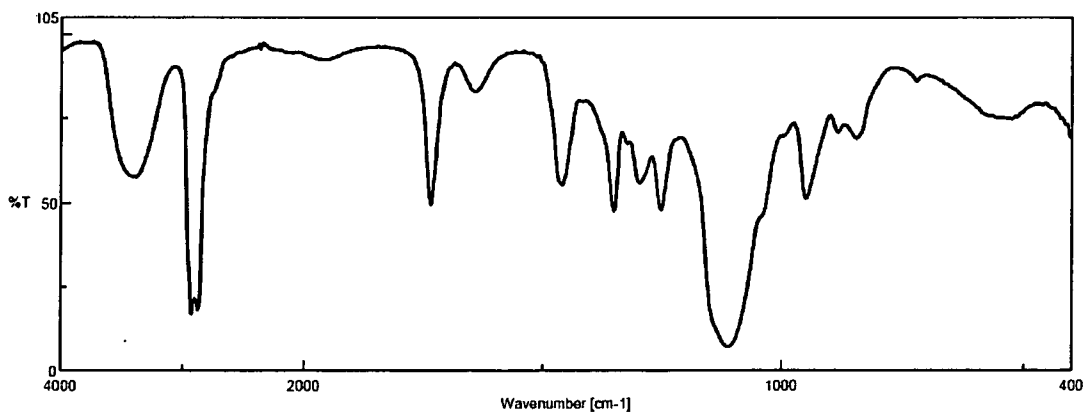


図 11 D社ポリソルベート-20のIRスペクトル

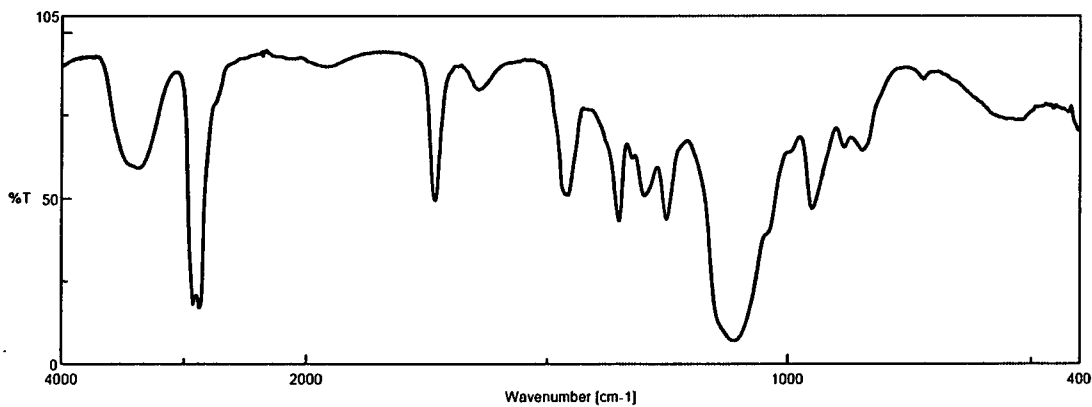


図 12 E社ポリソルベート-20のIRスペクトル

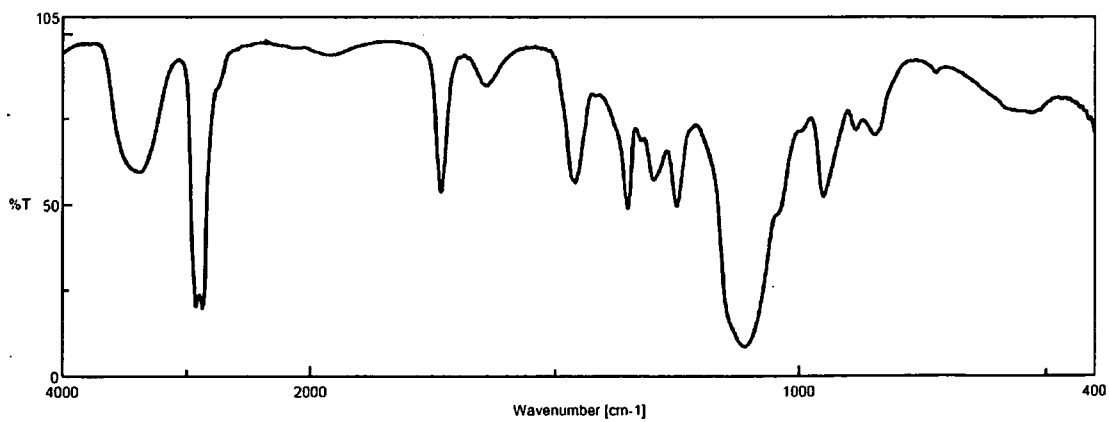


図 13 Wako社ポリソルベート-20のIRスペクトル

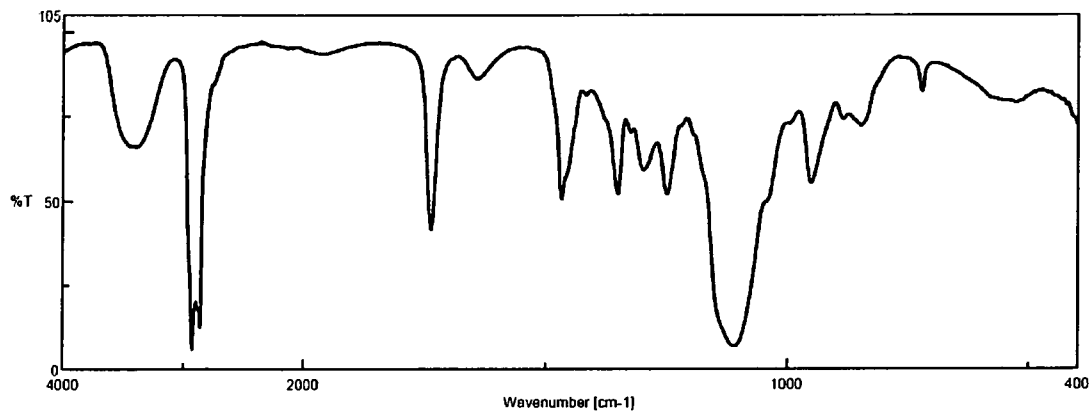


図 14 A社ポリソルベート-60のIRスペクトル

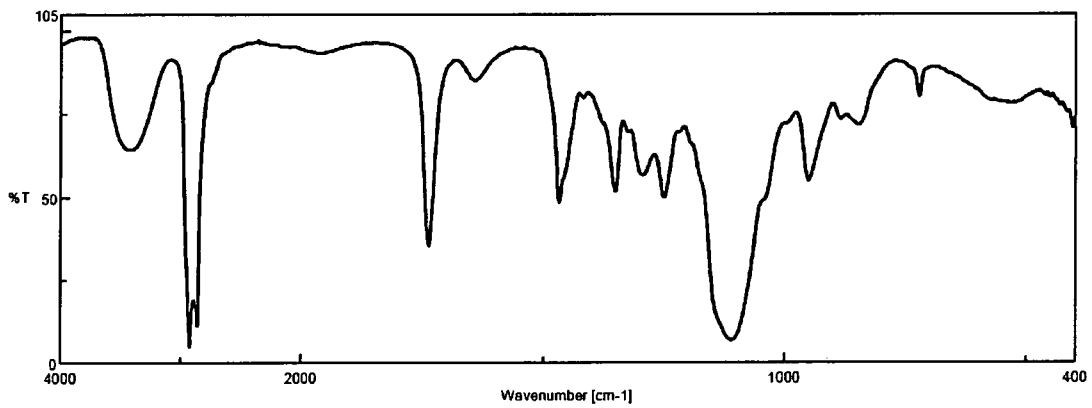


図 15 B社ポリソルベート-60のIRスペクトル

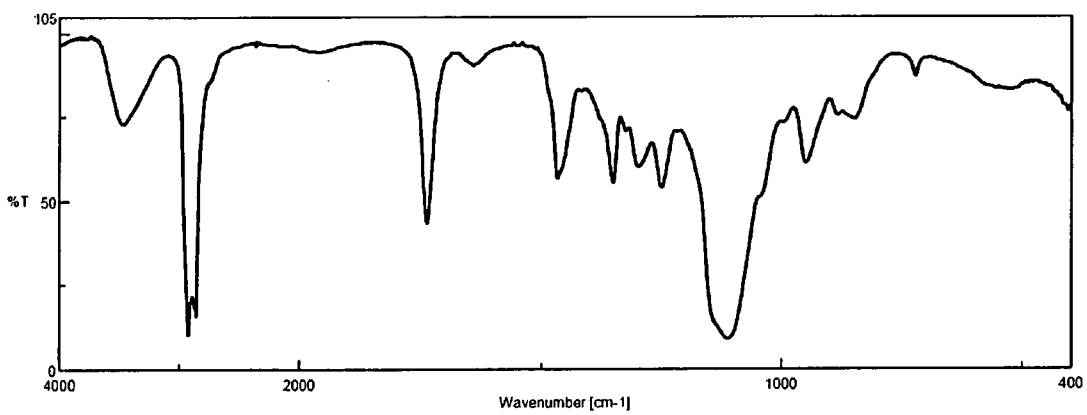


図 16 C社ポリソルベート-60のIRスペクトル

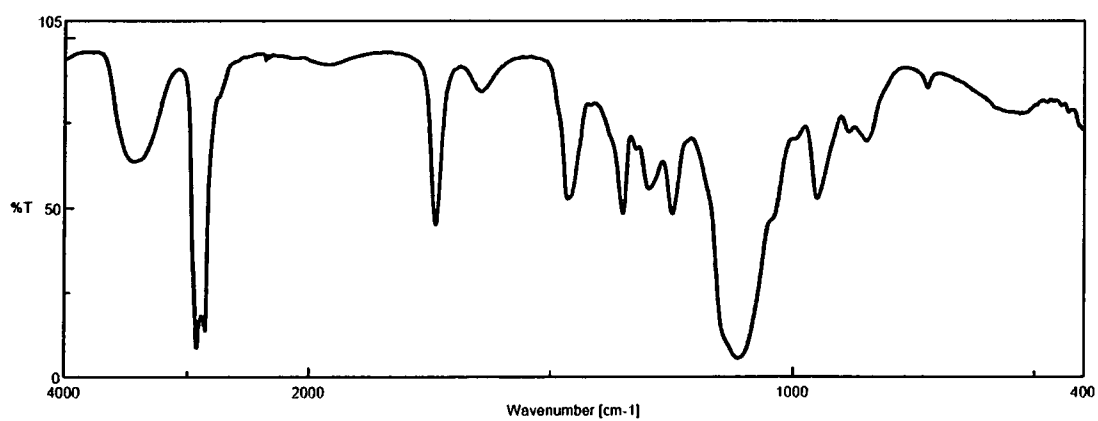


図 17 D社ポリソルベート-60のIRスペクトル

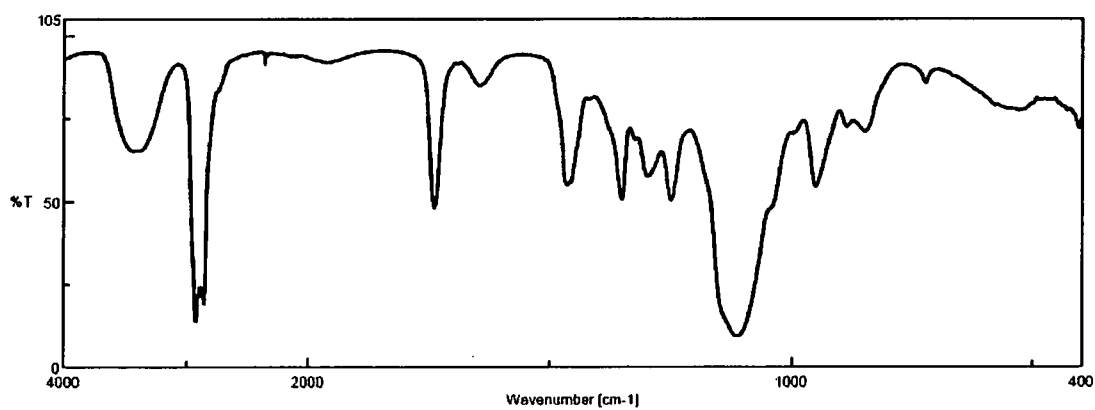


図 18 E社ポリソルベート-60のIRスペクトル

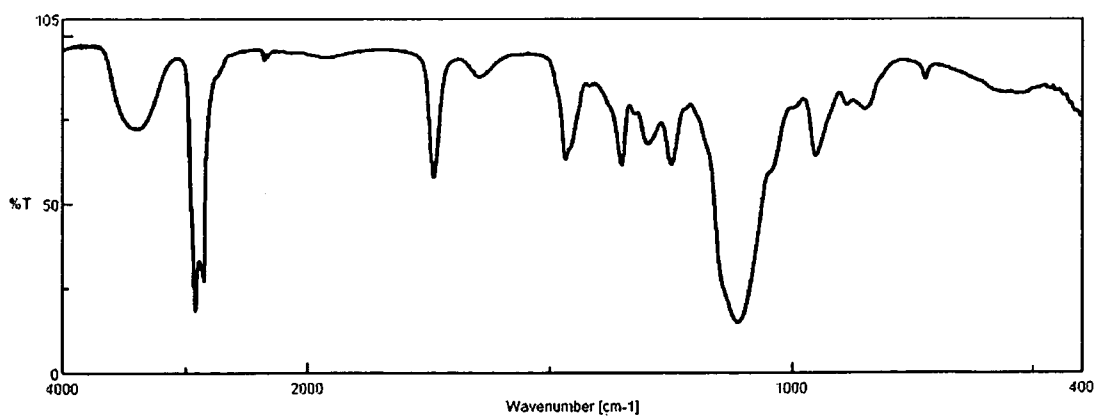


図 19 Wako社ポリソルベート-60のIRスペクトル

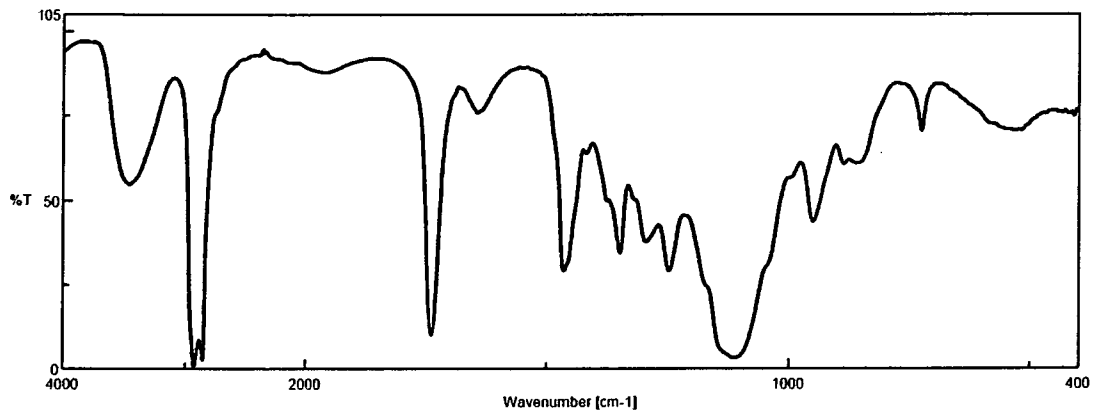


図 20 ポリソルベート-65 (液膜法) のIRスペクトル

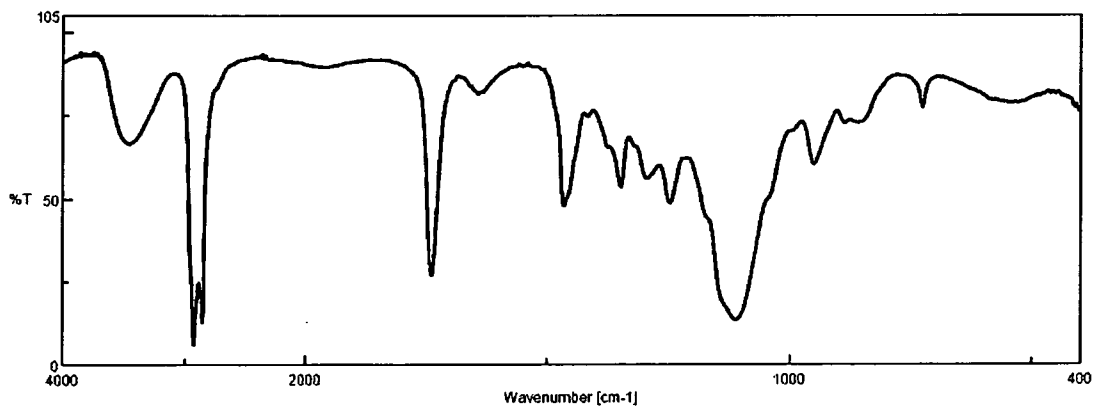


図 21 ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

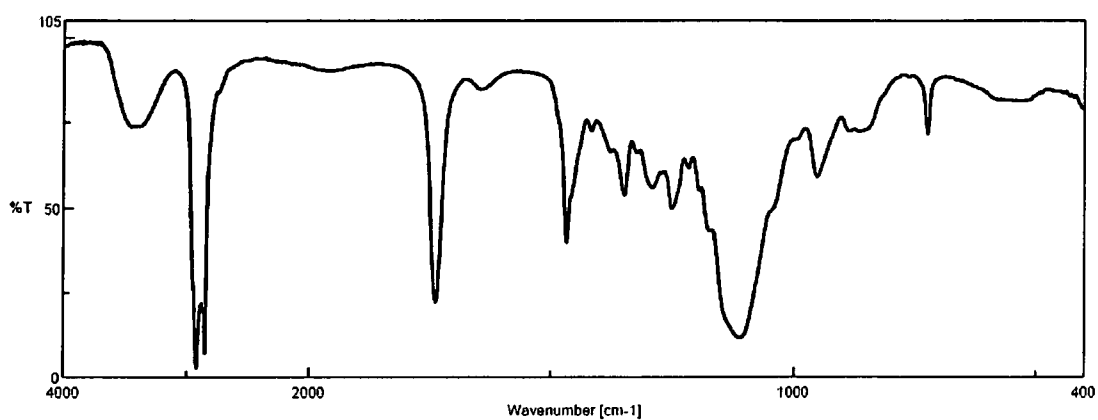


図 22 A社ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

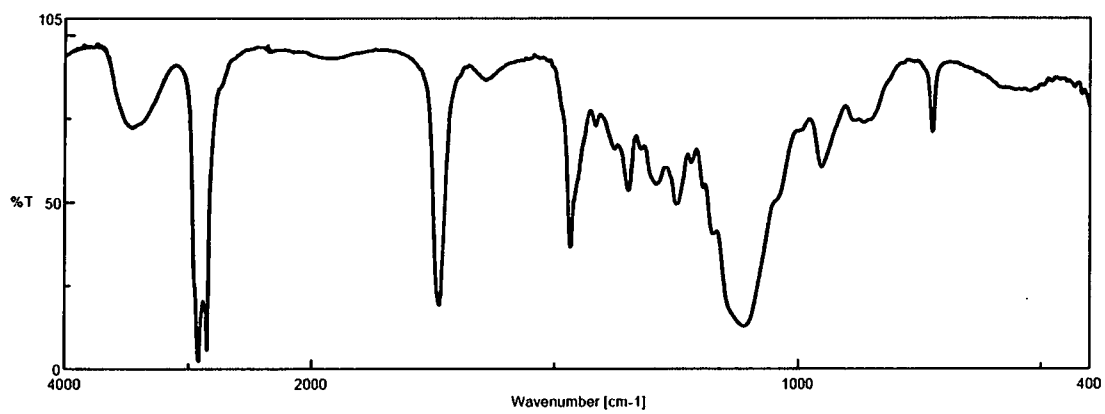


図 23 B社ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

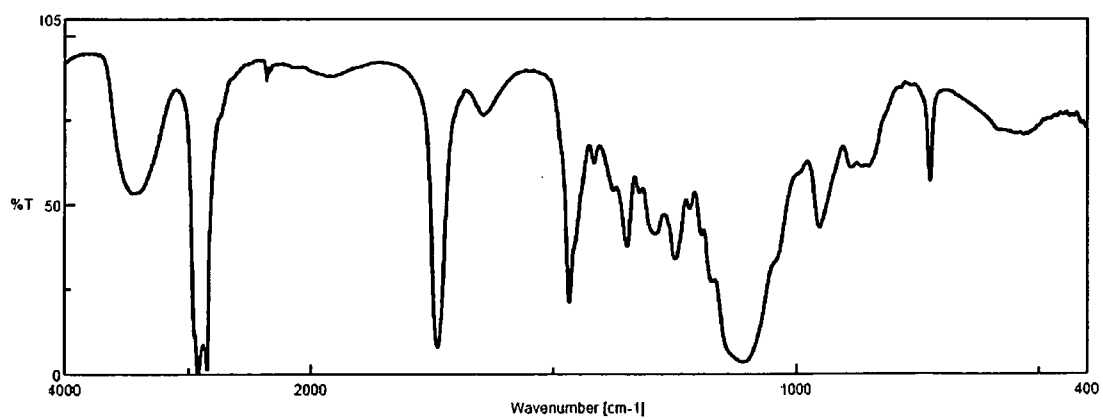


図 24 D社ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

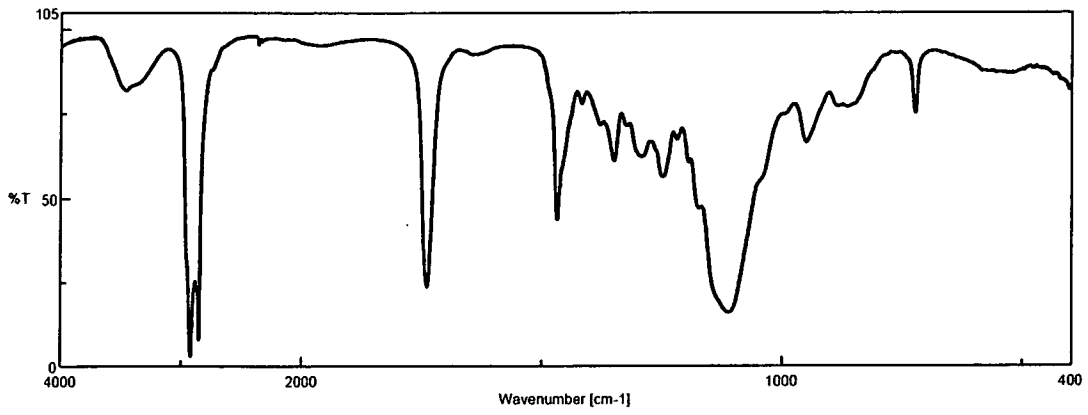


図 25 E社ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

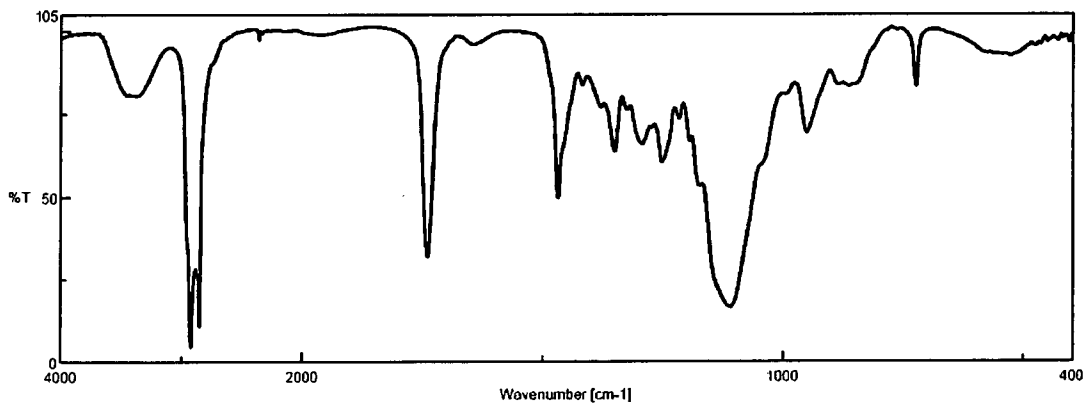


図 26 Wako社ポリソルベート-65 (薄膜法) のIRスペクトル

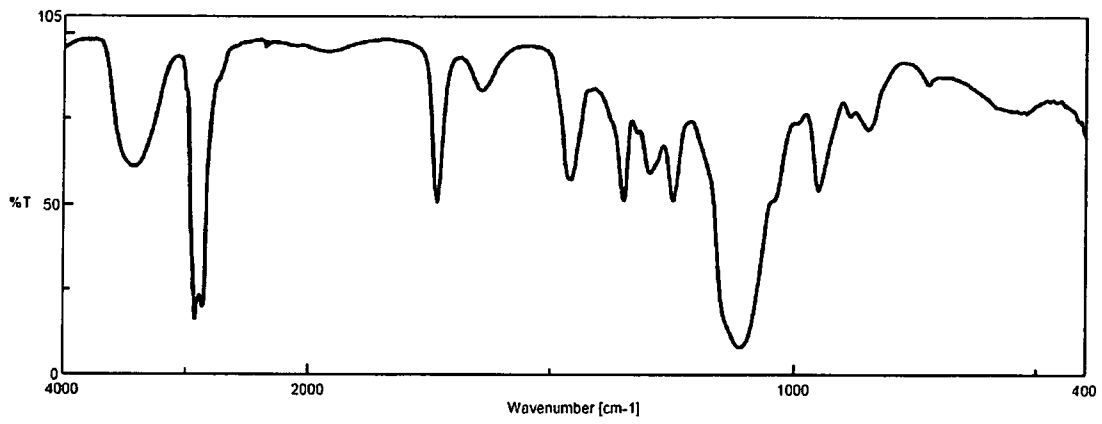


図 27 A社ポリソルベート-80のIRスペクトル

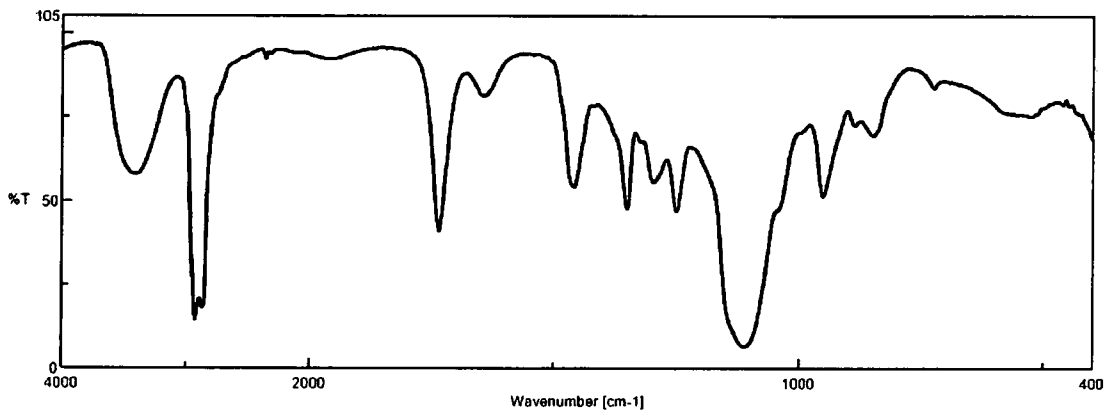


図 28 B社ポリソルベート-80のIRスペクトル

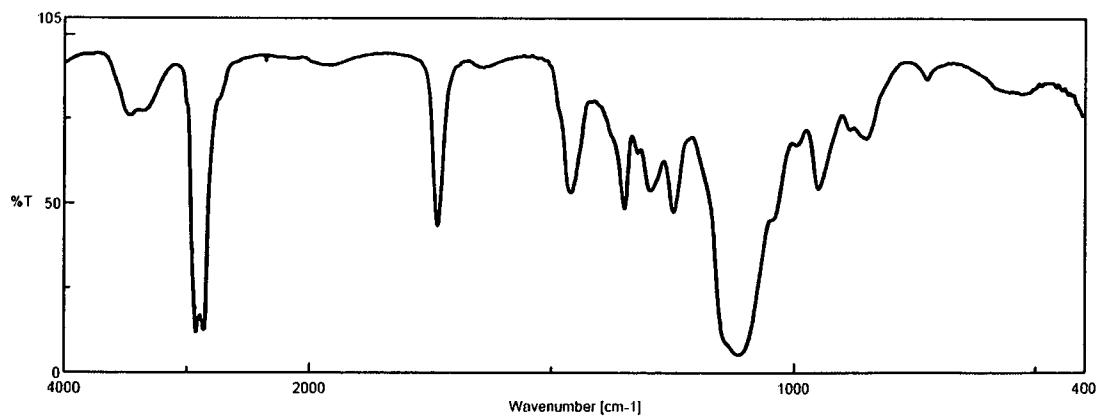


図 29 C社ポリソルベート-80のIRスペクトル



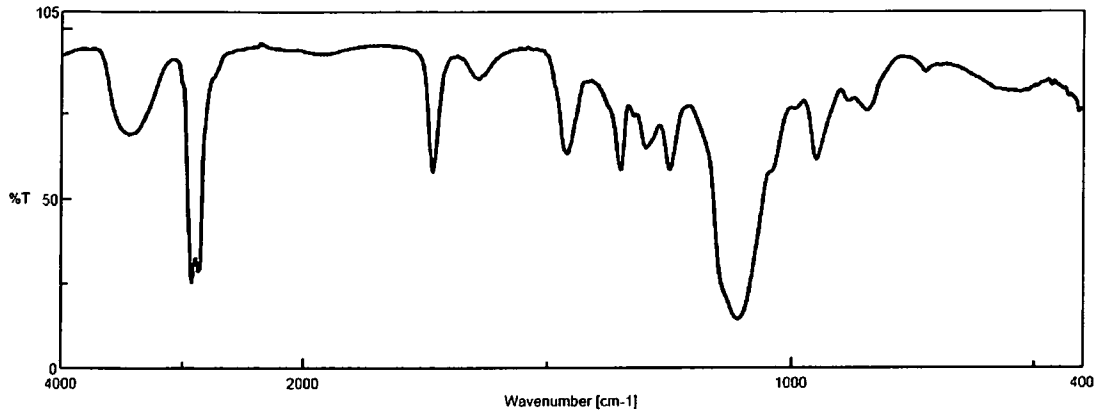


図 30 D社ポリソルベート-80のIRスペクトル

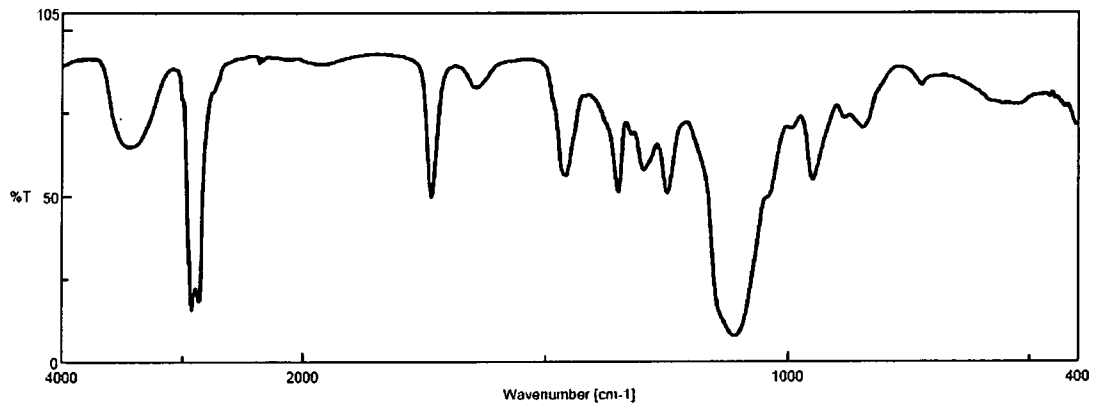


図 31 E社ポリソルベート-80のIRスペクトル

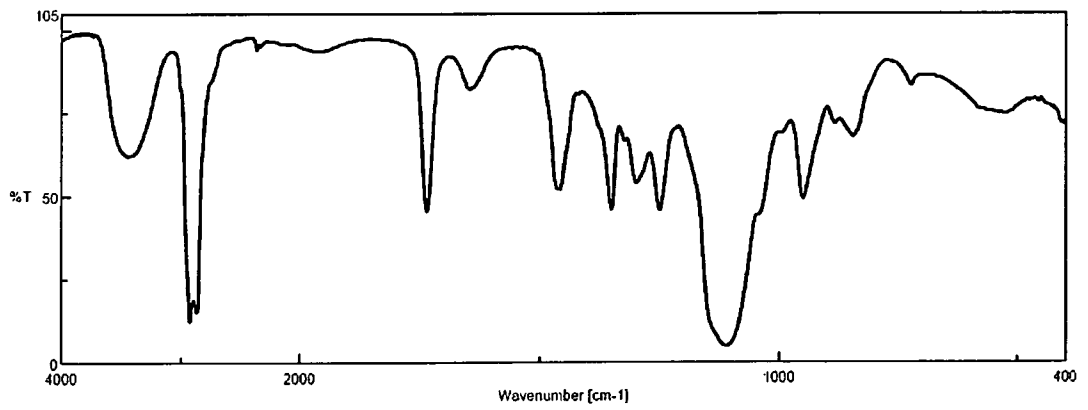


図 32 Wako社ポリソルベート-80のIRスペクトル

厚生科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）  
国際的動向を踏まえた食品添加物の規格、基準の向上に関する調査研究  
平成 19 年度分担研究報告書

食品添加物と食品成分等の複合作用による副生成物の解明

分担研究者 久保田浩樹 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部主任研究官

研究要旨

カット野菜を亜塩素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムにより殺菌処理したときに生成する消毒副生成物の生成挙動を明らかとするため、ヘッドスペース-GC/M S法を用いて 23 種の揮発性化合物の分析を行った。

カット野菜を次亜塩素酸ナトリウムにより殺菌処理したとき、クロロホルムが生成し、次亜塩素酸ナトリウムの初期濃度や殺菌時間に応じて変化し生成量が増加したが、亜塩素酸ナトリウムによる殺菌処理では、いずれの揮発性化合物の生成も認められなかった。

また、近年、殺菌効果を高めることを目的として殺菌料に酸を添加して使用する事例もあるため、殺菌料にクエン酸を混和し、揮発性化合物の生成物量の変化を調べたところ、次亜塩素酸ナトリウムにクエン酸を混和したとき、クロロホルムが経時的に増加したが、亜塩素酸ナトリウム・クエン酸混合液では揮発性化合物は生成せず、次亜塩素酸

A. 研究目的

亜塩素酸ナトリウム及び次亜塩素酸ナトリウムは、殺菌料として広く利用されている食品添加物であり、食品衛生における微生物学的危害防止ため重要な役割を果たしている。

これら殺菌料には使用基準が設定されており、次亜塩素酸ナトリウムはごまに使用してはならず、亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸ナトリウム液は、かずのこの調味加工品（干しかずのこ及び冷凍かずのこを除く。）、かんきつ類果皮（菓子製造に用いるものに限る。）、さくらんぼ、生食

用野菜類、卵類（卵殻の部分に限る。）、ふき、ぶどう及びもも以外の食品に使用してならず、使用量は、亜塩素酸ナトリウムとして、かずのこの調味加工品、生食用野菜類及び卵類にあっては浸漬液 1kg につき 0.50g 以下となっている。また、最終食品の完成前に分解し、又は除去することが義務づけられている。

次亜塩素酸ナトリウムは古くから水道の消毒薬としても利用されてきたが、1972 年に Rook らが河川水からクロロホルムを検出し<sup>2)</sup>、また、河川水の塩素処理によってクロロホルムを始めとした様々

なトリハロメタン(THM)が生成されることが明らかとしている<sup>3)</sup>。その後も、塩素処理により生成する消毒副生成物について広く研究が行われ、これまでにハロアセトニトリルや、抱水クロラール、ハロ酢酸などの様々な塩素系化合物の生成が確認されている。

このため、各国では消毒副生成物による健康影響について評価を行い、飲料水の水質基準値が設けられている。WHOの飲料水ガイドライン第3版<sup>4)</sup>では、クロロホルムが0.2 mg/l、ブロモジクロロメタン(BDCM)が0.06 mg/l、ジブロモクロロメタン(DBCM)が0.1 mg/l、ブロモホルム(BF)が0.1 mg/lに設定されている。米国EPAでは総THMの最大許容濃度(MCL)が年間平均として0.08 mg/lであり<sup>5)</sup>、また、EUでは、総THMとして0.1 mg/lに設定している<sup>6)</sup>。

現在、わが国では水道水の水質基準において、THM類は総THMとして0.1mg/l、クロロホルムが0.06 mg/l、BDCMが0.03 mg/l、DBCMが0.1 mg/l、BFが0.09mg/l以下など50項目の水質基準が設けられている<sup>7)</sup>。また、清涼飲料水中の消毒副生成物に関しても、規格基準策定に向けた検討が行われている。

これまでに食品の次亜塩素酸ナトリウム処理に伴うTHM生成挙動の解明に関しては、日高らによるキャベツやモヤシ中のクロロホルムの生成<sup>8-10)</sup>や、Reschらによる牛乳製造プラントにおける次亜塩素酸洗浄によるクロロホルム生成挙動の解

明などの報告があるが<sup>11-13)</sup>、亜塩素酸ナトリウムについては、今枝ら<sup>14)</sup>が豆腐製造工程におけるTHM生成に関する報告を除いて食品との相互作用に関する研究事例はほとんど見かけられない。

近年、食品添加物の殺菌料の使用状況にも変化がみられ、2002年に新規指定食品添加物として食塩水又は塩酸を電解することにより得られる次亜塩素酸水(いわゆる電解水)が新たに指定され<sup>15)</sup>、2004年には次亜塩素酸ナトリウムに酸を混和して使用することが認められている<sup>16)</sup>。2005年には亜塩素酸ナトリウムの使用基準に、かずのこの調味加工品が追加された。また、次亜塩素酸水については、製法の多様化にとまない、成分規格の改正が検討されるなど使用環境が日々変化しつつあり、殺菌料からの消毒副生成物の挙動解明には現況に合わせた調査が必要となる。

これまで平成16～18年度厚生労働科学研究において、「食品添加物の食品中の共存物質との相互作用により生ずる分解生成物の解明」として、次亜塩素酸ナトリウム殺菌処理により生成する消毒副生成物について調査を行い、THMなどの塩素系有機化合物の生成挙動について調査を行ってきた。本年は、カット野菜を亜塩素酸ナトリウムにより殺菌処理したときのTHMの生成能について、次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌処理と比較しながら検討を行った。

## B. 研究方法

2) 試薬 揮発性有機化合物標準原液及び内部標準原液として関東化学社製の水質試験用揮発性有機化合物混合標準液 II 及びフルオロベンゼン標準原液, 4-ブロモフルオロベンゼン標準原液を用いた. 希釈溶媒には和光純薬工業社製のトリハロメタン用メタノールを用い, 塩化ナトリウムは和光純薬工業社製の水質試験用を用いた. 次亜塩素酸ナトリウム及びクエン酸には和光純薬工業社製又は関東化学社製の食品添加物用を用いた. 亜塩素酸ナトリウムは和光純薬工業製を用いた. 測定用精製水には, 妨害成分が含まれていないことをあらかじめ確認した, EDS ポリッシャーを通過させた超純水を用いた. その他の試薬は特級を用いた. 次亜塩素酸ナトリウム及び亜塩素酸ナトリウムは食品添加物公定書第 8 版に従いあらかじめヨウ素滴定法<sup>19)</sup>で定量し, この希釈液を次亜塩素酸ナトリウム液として用いた.

3) 器具及び装置 ヘッドスペースバイアル(20 ml)及びテフロンライナー付シリコンセプタム, アルミクリップキャップは, パーキンエルマー社製を用いた. オートヘッドスペースサンプラーはパーキンエルマー社製の TurboMatrix HS40 を, GC/MS は島津製作所製の GCMS-QP2010 を用いた. 全てのガラス器具は 100°C で 3 時間加熱後, 放冷して用いた.

4) ヘッドスペース GC/MS 測定条件  
ヘッドスペース条件 バイアルオープン温度: 60°C, ニードル温度: 140°C, トラン

スファアライン温度: 150°C, バイアル加熱時間: 30 min, バイアル加圧時間: 0.5 min (15 psi)

GC/MS 条件 カラム: AQUATIC-2 60m × 0.25mm I.D. 膜厚 1.4µm, カラム温度: 40°C(5min)→(4°C/min)→120°C→(8°C/min)→200°C(5min), 注入口温度: 200°C, インターフェース温度: 200°C, イオン化法: EI, イオン化電圧: 70eV

#### 5) 殺菌処理方法

試料 2 g を 50 ml のスクリュウキャップバイアルに採り, 有効塩素濃度として 100 µg/ml となるように調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液, あるいは, 亜塩素酸ナトリウムとして 500 µg/ml となるように調製した亜塩素酸ナトリウム溶液 20 ml を加え, 直ちに密栓し, 室温で 10 分間放置し殺菌処理を行った. 殺菌処理後, チオ硫酸ナトリウム(5→10) 200µl 及び 1 mol/L 硫酸 500µl を加えて反応を止め, よく攪拌した後, 試料を採取した.

#### 6) GC/MS 用試験液の調製

試料をヘッドスペースバイアルに採り, 塩化ナトリウム 3 g 及び測定用精製水 8 ml を加え, 次いでマイクロシリンジを使用して内部標準液を 2 µl 注入し, 直ちにテフロンシート付きセプタムをのせ, アルミキャップで密封し, GC/MS 用試験液とした.

#### 7) 検量線用標準液の調製

フルオロベンゼン標準原液及び 4-ブロモフルオロベンゼン標準原液 1 ml をそれぞれ正確に少量のメタノールを入れたメ