

2) 本実態調査の信頼性

我が国においては香料会社が製造・使用・販売しているものだけではなく、食品会社が独自に購入し使用している天然香料もある。しかしながら今回の実態調査は国内で使用されている基原物質の種類を把握することが目的であることから、日本香料工業会所属の会員会社を調査対象とすることで十分に目的を達成できると考え実施した。具体的には日本香料工業会所属の全ての会員会社(147社)に調査を依頼し、108社から回答を得た。回答会社108社のうち基原物質を使用していると報告回答した会社数は75社、使用が報告された基原物質の延べ数は6,092であった。未回答39社のうち11社は食品香料の製造も販売もしていないことが後に確認されたことから、2007年度統計(日本香料工業会調査)の製造・販売量を基にした本実態調査の報告率は99%という非常に高い有効回答を得たことが分かった。このように高い報告率が得られたことから、本調査結果は国内における天然香料基原物質の使用実態を十分に反映していると言える。

C-4 生産量統計を基にした食品添加物の摂取量の推定

本年度は第9回調査の初年度にあたり、平成19年度を調査対象に全国538箇所の会社・事業所に調査票を発送した。回収率は341(回収率63.4%)で、前回調査で、「該当なし」と確認された送付先を調査対象から除外したにもかかわらず、第8回におけ

る初年度回収(発送1,079、回収743、回収率68.8%)よりも低い回収率であった。

回収された調査票をもとにデータをコンピュータ入力し集計を行い下記の集計票を作成した。

集計1 用途別 名称と全出荷量、純食品向け出荷量、輸出量調べ

集計2 食添番号順 製造会社数、全出荷量、純食品向け出荷量、輸出量調べ

集計3 食品添加物名別 食添以外の用途調べ

また、回収した調査票の内容を前回までの調査結果と比較し、あるいは、出版物等の情報を参考にして、再度調査すべき対象、内容を確認すべき項目の抽出を行い、次年度の調査に資することとした。

調査票の回収成績は上記の通りであるが、送付先対象を絞ったにもかかわらず、初回収率で前回は下回った。OEM、事業形態の変更、添加物製造の海外移転などで情報の把握が十分にできていないことも考えられ、調査対象把握の精度を上げ、来年度実施する予定の追調査により、最終的には90%近い回収率を維持することを目指したい。

また、第8回調査まで回答があり、かつ、今回未回答の企業・事業所が散見されること、また、回答があったものについても、生産量が記入されていて、純食品向け出荷量ナシとしているものがあり、判断によっては集計結果に影響する可能性がある。この点についても追調査による正確な内容把握の必要がある。

輸入加工食品からの食品添加物摂取量については、推定にいたる方法の検討を進めたが、次年度いくつかの指定添加物での調査から始めて、順次指定添加物全体を対象としてゆく。

D. 結論

増粘安定剤中の残留溶媒分析法については、カラギナン タイプ I、カラギナン タイプ II 及びキサンタンガムを試料とした場合、HS-GC 法では蒸留-GC 法と同様な結果を得ることができなかった。これは、これらの増粘安定剤が以前検討したカロブリンガム、ジェランガム及びグアーガムと比べ粘度が比較的高く、加温しても粘度が低くなりにくいとため、溶媒が遊離しにくいことが原因であると考えられた。

香料化合物の自主規格作成では、使用会社へのアンケートにより得られた最新の流通実態データを基に規格の検討を行い、本年度は新たに 658 の品目に自主規格を策定した。昨年度までの 712 品目及び公定書収載の 93 品目を合わせると 1,463 品目に規格が策定され、流通実態を反映したのとしては世界最大の香料化合物の規格集となった。

天然香料基原物質の使用実態調査に関わる調査では、昨年度の厚生労働科学研究において作成した「天然香料基原物質データベース」をもとに調査回答票を電子ファイル化し、インターネット経由で日本香料工業会所属の全会員へ配布して天然香料基原物質使用実態調査を行った。その結果、「天

然香料基原物質リスト」に掲載されている基原物質で、本調査で使用が報告されたものの延べ数は、6,092 であった。また、「天然香料基原物質リスト」に掲載されていないとして報告された基原物質の延べ数は 21 であった。本研究においては、調査対象とした日本香料工業会会員会社 147 社の中で食品香料を製造販売または販売している 136 社のうち 108 社から有効回答を得た。製造・販売量を基にした本実態調査の報告率は 99% と非常に高いことから、本調査結果は国内における天然香料基原物質の使用実態を十分に反映していると言える。

生産量統計を基にした指定添加物の摂取量の推定では、第 9 回調査の初年度として、基礎的な情報を得た。今後は前回調査までと同様に、次年度(平成 21 年度)追加調査、及び次々年度(平成 22 年度)査定ならびに摂取量推定へと段階的にまとめていく。

E. 研究発表

学会発表

1. 吉川 宏, 馬野克己: 我が国で使用している食品香料化合物の生産使用量・摂取量に関わる調査研究(その 1). 日本食品化学学会第 14 回学術大会 (2008.5).
2. 吉川 宏, 馬野克己: 我が国で使用している食品香料化合物の生産使用量・摂取量に関わる調査研究(その 2). 日本食品化学学会第 14 回学術大会 (2008.5).

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

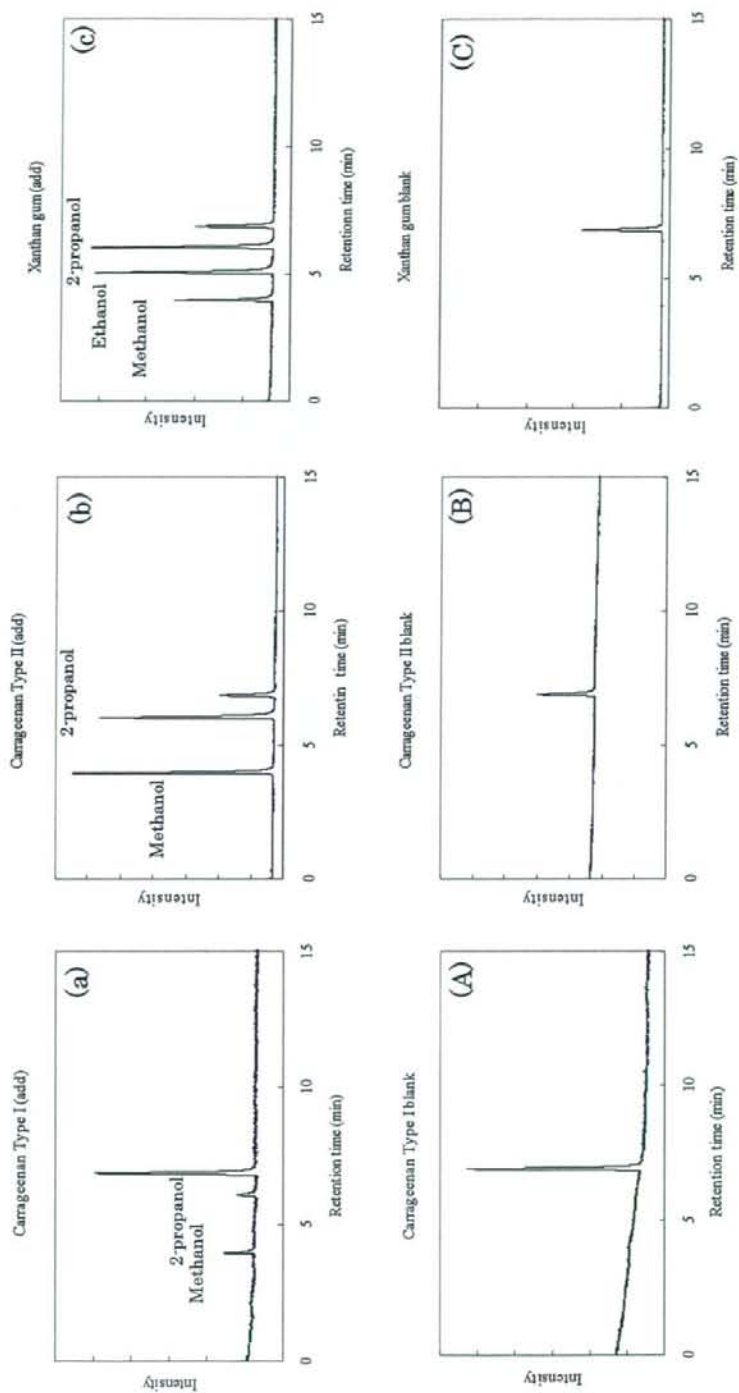


Fig. 1 GC-FID Chromatogram of residual solvent in spiked (a) carrageenan TypeI, (b) carrageenan TypeII, and (c) xanthan gum, (A) carrageenan TypeI, (B) carrageenan TypeII, and (C) xanthan gum after distillation.

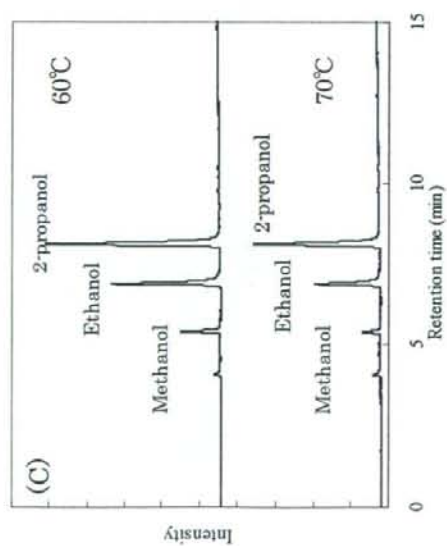
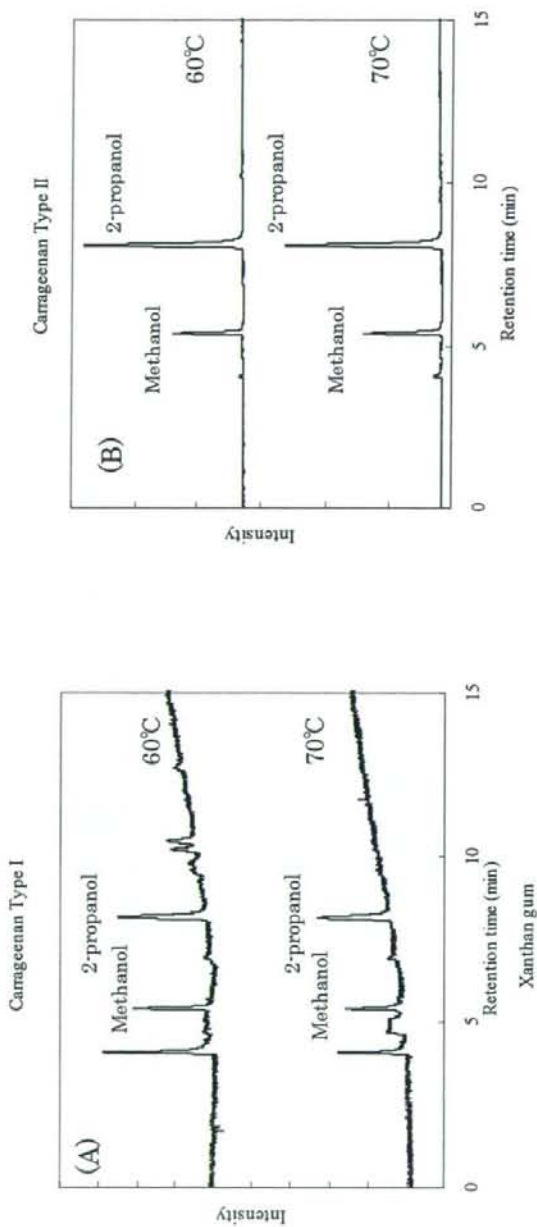


Fig.2 HS-GC Chromatogram of residual solvent in spiked xanthan gum keeping overnight at room temperature. HS oven temperature: 60°C or 70°C, equilibration time: 40 min.

Table 1 Comparison of the quantitative values obtained by distillation -GC and HS-GC methods.

Sample	Content (%)			
	HS-GC FID		70°C, 40min	Distill-GC FID
	60°C, 40min			
Carrageenan Type I (add)	Methanol	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.01
	2-propanol	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.00
Carrageenan Type II (add)	Methanol	0.69 ± 0.06	0.52 ± 0.05	0.97 ± 0.14
	2-propanol	0.58 ± 0.03	0.47 ± 0.02	0.69 ± 0.04
Xanthan gum (add)	Methanol	0.19 ± 0.01	0.21 ± 0.04	0.31 ± 0.02
	Ethanol	0.34 ± 0.01	0.39 ± 0.05	0.54 ± 0.01
	2-propanol	0.35 ± 0.02	0.41 ± 0.03	0.47 ± 0.00

Each value is mean ± S.D. of 3 trials

厚生労働科学研究費補助金（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20年度分担研究報告書

食品添加物の規格向上のための赤外吸収スペクトルに関する調査研究

研究分担者 北村陽二 国立大学法人岡山大学大学院医歯薬学総合研究科助教

研究要旨

簡便で確実な確認試験法である赤外（IR）スペクトル法は、諸外国でも食品添加物の確認試験に汎用されている。そこで、混合物が食品添加物として指定された場合の IR スペクトル法の有効性を検討することを目的とし、まず、混合物の IR スペクトルを測定法を含め検討した。その結果、混合物でも、混合比率がある程度一定であれば、参照 IR スペクトル法による確認が有効であることを明らかにした。さらに、規格基準となりうる標準的な IR スペクトルを得ることができた。

A. 研究目的

赤外（Infrared；以下 IR と略する）スペクトル法は、その簡便性と確実性から、有機・無機化合物を問わず、確認試験に有用で、世界的にも各種化合物の確認に広く活用されている。しかも、近年、IR 測定用の機器が一段と進歩し、波数再現性のよいフーリエ変換型（FT）分光器なども安価に市販され、4000-600 あるいは 4000-400 cm^{-1} の領域の IR スペクトルを簡単に得られるようになってきている。一方、IR スペクトル法は、ほとんど試薬を必要としないため、有機溶媒などを多用する化学的な確認試験法に比べ、有機廃液の焼却処理に伴う二酸化炭素の排出が少なく、二酸化炭素の削減に寄与すると考えられる。このような状況のもとで、IR スペクトル法が各種品目の確認試験に多用されるのは当然のことである。一方、IR スペクトル法は、一般に単品に適用されることが多いが、食品添加物には、混合物が

指定される場合もある。そこで、本研究では、国内規格の向上に資する基礎的情報を得るため、混合物が食品添加物として指定された場合の IR スペクトル法の有効性を検討することを目的とし、混合物の IR スペクトルについて、測定法を含め検討することにした。まず、対象とする試料について、国際的な動向を把握するため、諸外国の確認試験に IR が用いられるか否かを調査し、さらに参照 IR が使用されている場合について、その参照 IR を調査・検討した。次いで、それらの試料について、IR スペクトルを測定法を含め検討を行い、IR スペクトル法の有効性について検討するとともに、規格基準となる IR スペクトルの確立を試みた。

B. 研究方法

2,3-, 2,5-, および、2,6-ジメチルピラジンは国立医薬品食品衛生研究所より、各種

香料混合物は、香料工業協会から提供していただいたものを試料として用いた。さらに、測定法などの妥当性と問題点の有無などを検討するため、各製品についてペースト法（ヌジョール、Nujol 法）あるいは液膜法で IR を測定した。

また、本研究では、いずれの測定法の場合でも、対照に KBr セル板 1 枚を用い、分解能は 4 cm^{-1} （32 回繰り返し）で測定を行った。なお、使用した赤外分光光度計（FT-IR 装置）は、JASCO FT/IR-4100（日本分光社製）である。

（倫理面への配慮）

本研究は、倫理面にかかわる事項はない。

C. 研究結果

1. ジメチルピラジン異性体に関する検討

ジメチルピラジンには 2, 3-, 2, 5-および 2, 6- の三種類の構造異性体が存在する。ここでは、各異性体の単体について規格を設定する場合の、他の異性体の混入限度について検討すると共に、これらの異性体を、混合比率を変えて混合したものを、混合物のモデルとし、それらの IR スペクトルを比較検討し、混合物の確認における IR スペクトル法の有効性について検討した。

1-1. ジメチルピラジン異性体の国際規格調査

まず、各ジメチルピラジン異性体の国際的な規格を、15th Ed. Food Chemical Codex（以下 FCC と略する）や Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives（以下 JECFA と略する）について調査した。その結果、含量規格に関しては、2, 3-ジメチルピラジンでは FCC, JECFA とともに異性体の合

計が 95%以上、2, 5-ジメチルピラジンについては、FCC, JECFA では異性体の合計がそれぞれ 99%, 98%以上、2, 6-ジメチルピラジンについては、FCC, JECFA とともに異性体の合計が 98%以上と規定されていた。さらに、FCC や JECFA および National Institute of Standards and Technology（以下 NIST と略する）の Chemistry WebBook について参照 IR スペクトルを調査したところ、図 1 に示した JECFA の 2, 5-ジメチルピラジンの IR スペクトルに代表されるように、測定時に混入した水分と思われる非常に強いピークが認められる。試料のピーク強度が適切でないなど、いずれの IR スペクトルでも、標準スペクトルとしては不適切と考えられる箇所があった。そこで、ジメチルピラジン異性体について、まず、標準となる単体の IR スペクトルを得ることから始め、次いで、混合比率を変えた場合の IR スペクトルを、測定法を含めて検討することにした。

1-2. ジメチルピラジン異性体の IR スペクトル測定

2, 3-ジメチルピラジンおよび 2, 5-ジメチルピラジン単体について、液膜法により IR スペクトルを測定したところ、それぞれ図 2 と 3 に示すような、単体の標準となるスペクトルを再現性よく得ることができた。

また、2, 3-ジメチルピラジンのスペクトル（図 2）を見てみると、2, 5-ジメチルピラジンの混入に由来すると思われるピーク（ショルダー）が観察された（1490, 1040 cm^{-1} 付近、図 2 では矢印で指示）。これを、混入した異性体の検出限界に近いと考え、この 2,3-ジメチルピラジン単体でのスペクトルに含まれる異性体の割合を求めるとした。

そこで、2,3-ジメチルピラジン:2,5-ジメチルピラジン=90:10, 95:5で混合した試料を調製してIRスペクトルを測定したところ、同様の位置に、2,5-ジメチルピラジン由来の明確なピークが観測された(図4, 図5)。

次に、定量的にピーク高さを求めるために、縦軸を吸光度(Abs)に変換し、ベースライン法でピーク高さを求めた(図6~8)。2,3-ジメチルピラジン由来のピーク(A;太矢印)と、2,5-ジメチルピラジン由来のピーク(B;細矢印)のピーク高さ比(B/A)を縦軸に取り、横軸に2,3-ジメチルピラジンを100としたときの2,5-ジメチルピラジンの混合比を取り、それぞれの混合試料における値をプロットし、検量線を作成した(図9)。この検量線を用い、2,3-ジメチルピラジン単体のAbs変換スペクトルでのピーク高さ比から、2,3-ジメチルピラジン単体に含まれる2,5-ジメチルピラジンの割合を求めると、約0.64%となった。この結果から、検出限界は少なくとも1%弱であると判断した。一方で、通常、IRスペクトルを比較する際には、主な吸収帯を比較し、ショルダー程度では異なるスペクトルとは判断しない場合があることなどから、混合した異性体が明確なピークとして観測され、単体のスペクトルと異なるスペクトルとみなせる限界は、異性体の混入が3%程度と判断した。実際に、2,3-ジメチルピラジン:2,5-ジメチルピラジン=99:1, 97:3で混合した試料を測定したところ、前者(図10)ではショルダー程度のピークしか観測されなかったのに対し、後者(図11)では、明確なピークとして観測され、2,3-ジメチルピラジン単体のIRスペクトルとは一致しな

かった。この結果から、単体について規格を設定する場合は、異性体の混入は、3%程度以内と見積もるのが妥当であると考えた。逆に、異性体の混合比率が3%以上のとき、単体のスペクトルと異なるスペクトルが得られると判断した。さらに、混合比率が3%の場合と5%の場合のスペクトルを比較しても、異なるスペクトルであるとは断定できないが、3%と10%の場合のスペクトルを比較すると、2,5-ジメチルピラジン由来のピークの大きさが明確に異なっていた。この結果は、混合比率が大きく異なると、異なるスペクトルとなるが、混合比率がある程度一定であれば、同一のスペクトルになることを示している。

さらに、他の異性体の組合せの混合物に関しても検討を加えた。ここでの検討では、前述の検討結果に従い、10%混合したものと、3%混合したもののIRスペクトルを測定することにした。

まず、2,6-ジメチルピラジン単独でIRスペクトルを測定した。2,6-ジメチルピラジンは融点が35~40℃であり、室温では固体であるため、Nujol法で測定し、単体の標準となるスペクトルを得た(図12)。また、他の液状の異性体に添加すると、溶解することから、液体での2,6-ジメチルピラジンのIRの測定も行った(図13)。すなわち、試料を加温して溶解させ、同様に加温しておいたKBrセルを用いて液膜法で測定した。測定操作を素早く行えば、測定終了後も液状であることを確認した。その結果、固体と液体では800~1000 cm⁻¹におけるスペクトルに差がみられたため、2,6-ジメチルピラジンの混入を判断する際には、800~1000 cm⁻¹以外のピークを用いることとした。そ

ここで、2,3-ジメチルピラジン:2,6-ジメチルピラジン=90:10, 97:3 で混合した試料を測定したところ、前者(図14)では745 cm^{-1} 付近に2,6-ジメチルピラジン由来の明確なピークが観測されたが、後者(図15)では、同位置に小さなピークしか観測されず、混合比率が大きく異なると、異なるスペクトルとなることが確認された。同様に、2,5-ジメチルピラジン:2,6-ジメチルピラジン=90:10, 97:3 で混合した試料においても、2,6-ジメチルピラジン由来のピークが1535 cm^{-1} 付近に観測されたが、そのピークの大きさは混合比率によって大きく異なっていた(図16, 17)。一方、2,5-ジメチルピラジン:2,3-ジメチルピラジン=90:10, 97:3 で混合した試料においても、前者(図18)では2,3-ジメチルピラジン由来の明確なピークが、後者(図19)では、小さなピークやショルダーのみが観測され、異なるスペクトルとなった。

次に、2,6-ジメチルピラジンに他の異性体を加えた場合のIRスペクトルを検討した。前述の通り、2,6-ジメチルピラジンは常温で固体であるため、加温して液状にし、他の異性体を加えて混和した後にIR測定を行った。なお、他の異性体の割合が10%の場合、常温に戻しても液状であったため、液膜法で測定し、他の異性体の割合が3%以下の場合では、空冷して固化した後、Nujol法で測定した。2,6-ジメチルピラジン:2,3-ジメチルピラジン=90:10, 97:3 で混合した試料を測定したところ、混合比率によって2,3-ジメチルピラジン由来のピークの大きさが異なっていた(図20, 21)。さらに、2,6-ジメチルピラジン:2,5-ジメチルピラジン=90:10, 97:3 で混合した試料を

測定した場合でも、混合比率によって、2,5-ジメチルピラジン由来のピークの大きさは明らかに異なっており、混合比率によって異なるスペクトルとなった(図22, 23)。また、これらのいずれの場合も、スペクトルの再現性を確認できた。

これらの結果から、いずれの組み合わせにおいても、混合比率が3%以上のときに、単体と異なるスペクトルを示し、さらに、混合比率が10%になると、3%の場合とも異なるスペクトルになることがわかった。従って、いずれの異性体においても、ジメチルピラジン単体について規格を設定する場合は、他の異性体の混入は、3%程度以内とするのが妥当であると考えた。すなわち、異性体の合計の含量95%が担保されている場合の、同定可能なIRスペクトルを与える主成分の含量は92%、また、異性体の合計の含量98%が担保されている場合では、95%を規格として設定すべきであると推奨する。一方で、ここで得られた結果は、いずれの異性体においても、混合比率が大きく異なると、異なるスペクトルとなるが、混合比率がある程度一定であれば、再現性良く同一のスペクトルになることを示しており、言い換えると、混合比率がある程度一定であれば、参照IRスペクトル法による確認が有効であることを示している。

2. 各種香料混合物に関する検討

食品添加物(香料などを含む)として指定されるものの中には、製造原料や副生成物などを含む混合物として指定されるものもある。そこで、ここでは、各種香料混合物について、規格基準の設定に資する標準となるIRスペクトルを得ることを目的として、IRスペクトル法について、測定方法

を含めて検討することにした。測定試料は、全て日本香料工業協会から提供された試料を用いた。

2-1. 各種香料混合物の IR 測定

1) acetaldehyde ethyl isoamyl acetal

本試料を別途 GC 分析した結果によれば、試料中の acetaldehyde ethyl isoamyl acetal の純度は、97.4%であり、不純物として、acetaldehyde isoamyl isopropyl acetal, isoamyl alcohol, acetaldehyde diisoamyl acetal を含んでいる。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スペーサーとして 2 枚のアルミ箔を用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 24 に示す。図 24 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークが認められた。なお、 3500 cm^{-1} 付近に弱いピークが観測されるが、倍音結合音の可能性もあり、さらに、水分によるものか、不純物である isoamyl alcohol の OH 基に由来するものかは、isoamyl alcohol の単品を入手できなかったため、判断できなかった。しかし、前述のジメチルピラジン異性体での検討結果より、混入の割合がある程度一定であれば、同一の IR スペクトルを得られることから、図 24 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

2) phenyl acetaldehyde propylene glycol acetal

本試料には、cis と trans 異性体が存在している。本試料を別途 GC 分析した結果か

ら、試料中の cis 体、trans 体の割合は、それぞれ 56.8%、40.8%であり、cis と trans 合算の純度は 97.6%であることがわかっている。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スペーサーとして 2 枚のアルミ箔を用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 25 に示す。異性体の単品が入手できなかったため、異性体のピーク特性は明らかに出来なかったが、図 25 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加え、ベンゼン環に由来するピークを確認できた。従って、官能基を確認する確認試験には、図 25 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

3) 2,2,5-trimethyl-4-hexenal dimethyl acetal

本試料を別途 GC 分析した結果から、試料中の 2,2,5-trimethyl-4-hexenal dimethyl acetal の純度は 99.2%であることがわかっている。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スペーサーとして 2 枚のアルミ箔を用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 26 に示す。図 26 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加えて、炭素-炭素二重結合に由来すると思われるピークが認められた。本試料は非常

に高純度であることから、図 26 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

4) acetaldehyde benzyl hexyl acetal

本試料を別途 GC 分析した結果から、試料中の acetaldehyde benzyl hexyl acetal の純度は、57.5% であり、不純物として、acetaldehyde dihexyl acetal (19.3%)、acetaldehyde dibenzyl acetal (20.1%) を含んでいることがわかっている。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スぺーサーとして 2 枚のアルミ箔を用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 27 に示す。図 27 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加え、ベンゼン環および、mono 置換ベンゼンに由来するピークが認められた。従って、官能基を確認する確認試験には、図 27 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

5) hexanal benzyl hexyl acetal

本試料を別途 GC 分析した結果から、試料中の hexanal benzyl hexyl acetal の純度は 53.8% であり、不純物として hexanal dihexyl acetal (26.3%)、hexanal dibenzyl acetal (17.4%) を含んでいることがわかっている。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スぺーサーとして 2 枚のアルミ箔を用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることが

わかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 28 に示す。図 28 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加え、ベンゼン環および、mono 置換ベンゼンに由来するピークが認められた。従って、官能基を確認する確認試験には、図 28 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

6) hexanal benzyl isoamyl acetal

本試料を別途 GC 分析した結果から、試料中の hexanal benzyl isoamyl acetal の純度は 60.9% であり、不純物として hexanal diisoamyl acetal (24.6%)、hexanal dibenzyl acetal (7.9%) を含んでいることがわかっている。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で、スぺーサーとしてアルミ箔を 1 枚用いて測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 29 に示す。図 29 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加え、ベンゼン環および、mono 置換ベンゼンに由来するピークが認められた。従って、官能基を確認する確認試験には、図 29 に示す IR スペクトルは、規格基準の参考になりうる、標準 IR スペクトルとして有用である。

7) 2-butenal diethyl acetal

本試料には、cis と trans 異性体が存在している。本試料を別途 GC 分析した結果によれば、試料中の cis 体と trans 体の割合は、それぞれ 8.3%、88.2% であり、cis と trans

合算の純度は 96.5%である。この試料について、測定法を含めて IR スペクトルについて検討した。その結果、液膜法で測定した場合に、再現性良く、規定を満たす IR スペクトルを得られることがわかった。この、確立した条件で得られたスペクトルに関して、特性吸収帯の帰属も試みた。その結果を、図 30 に示す。図 30 に示すように、メチレン鎖に由来するピークや、エーテル結合に由来するピークに加え、炭素-炭素二重結合に由来すると思われるピークが認められた。さらに、 999 cm^{-1} のピークが *trans*- π_{CH} に由来すると思われ、一方、 689 cm^{-1} のピークが *cis*- π_{CH} に由来するピークの可能性があるが、*cis* 体の単体のスペクトルと比較できなかったため、明確にすることはできなかった。しかし、確認試験としては、図 30 に示す IR スペクトルは、標準 IR スペクトルとして有用である。

D. 考察

IR スペクトル法は、その簡便性、確実性から、確認試験として世界的に用いられている。一方、IR スペクトル法は、一般に単品に適用されることが多いが、食品添加物には、混合物が指定される場合もある。そこで、本研究では、国内規格の向上に資する基礎的情報を得るため、混合物が食品添加物として指定された場合の IR スペクトル法の有効性を検討することを目的とし、混合物の IR スペクトルについて、測定法を含め検討することにした。

まず、混合物でも、参照 IR スペクトル法による確認が有効であるか否かを検討した。2,3-, 2,5-, および、2,6-ジメチルピラジンの 3 種の構造異性体について、比率を変え

て混合し、IR スペクトルを測定して比較検討した。その結果、混合比率が大きく異なると、スペクトルに差が生じ、また、混合比率がほぼ一定であれば、再現性良く同一の IR スペクトルを得られたことから、混合物についても、参照 IR スペクトル法による確認が有効である。また、単体として規定する場合は、他の異性体の混入限度は 3%程度以内とするのが妥当であると提言することができた。さらに、香料混合物について、測定法および、規格基準となりうる標準 IR スペクトルを確立し、得られた IR スペクトルについて、特性吸収帯の帰属も行うことができた。

今後、混合物が食品添加物として指定される可能性が考えられる。しかし、混合物の場合でも、再現性の良い測定法と、標準 IR スペクトルあるいは本研究で得られた特性吸収帯を用いれば、IR スペクトル法は、確認試験として有効に活用できるといえる。

E. 結論

国内規格の向上に資する基礎的情報を得るため、混合物が食品添加物として指定された場合の IR スペクトル法の有効性を検討することを目的とし、混合物の IR スペクトルについて、測定法を含め検討した。その結果、検討した混合物について、再現性の良い測定法と IR スペクトルを確立することができた。ここで得られた IR スペクトルは、標準的な参照 IR スペクトルとして利用できると考えられる。したがって、混合物の場合でも、IR スペクトル法による確認試験が有効である。また、国内規格を設定するにあたっては、諸外国の規格基準を参考にしつつも、独自に検討を行い、再現性

のある IR 測定法を確立し、より確実に優れた参照 IR を規格として設定することで、食の安全性に寄与すべきであると結論した。

F. 研究発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録

なし

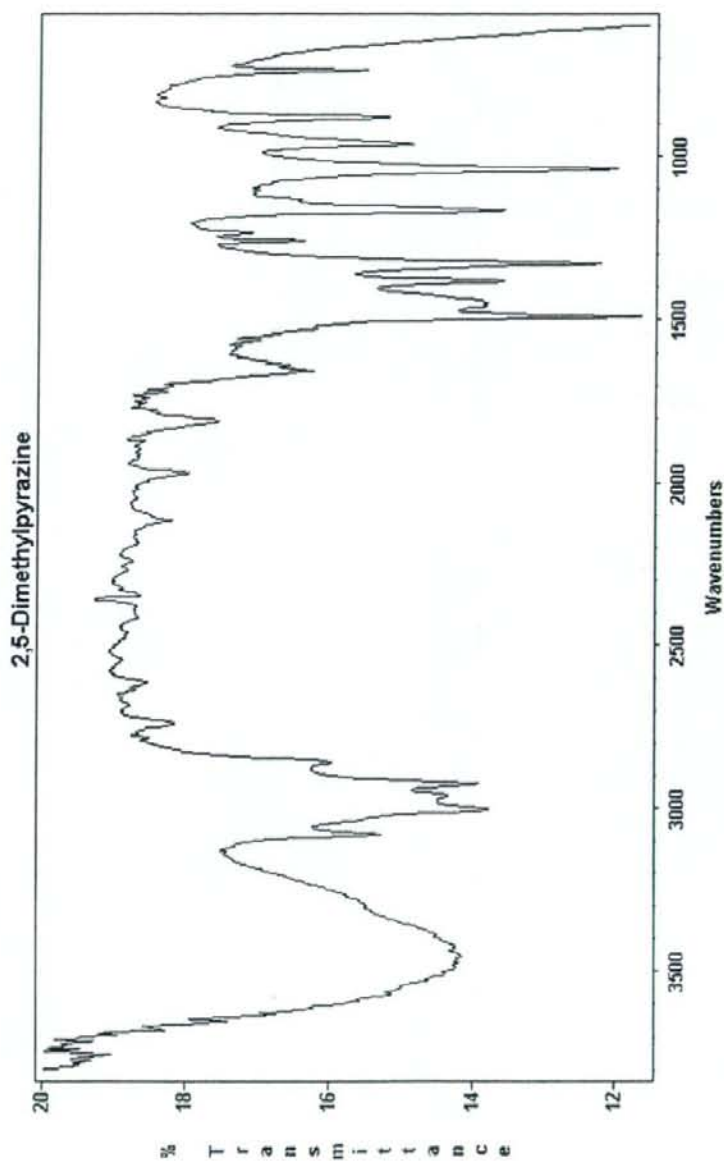
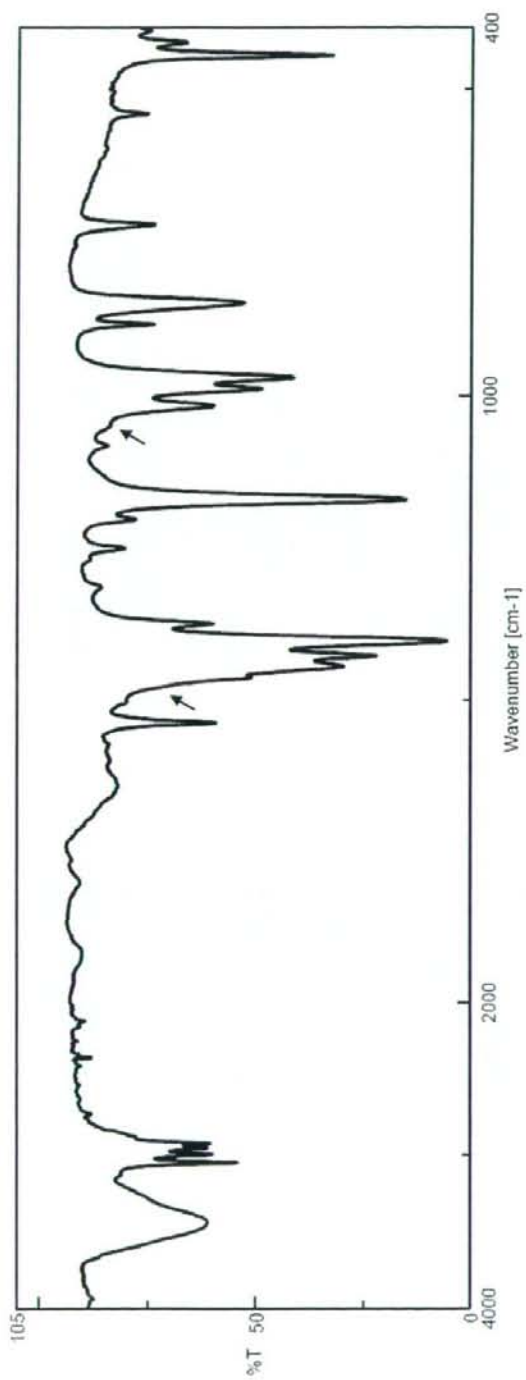


図1. 2,5-ジメチルピラジン(JECFA)



↑ ; 2,5-ジメチルピラジン由来と思われるピーク

図2. 2,3-ジメチルピラジン

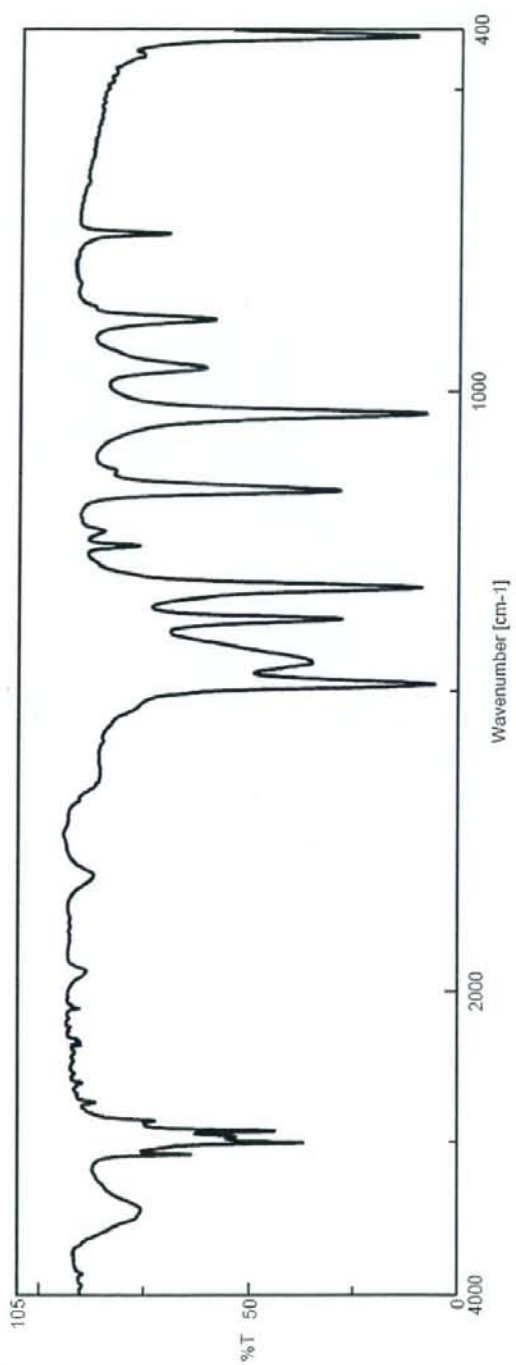
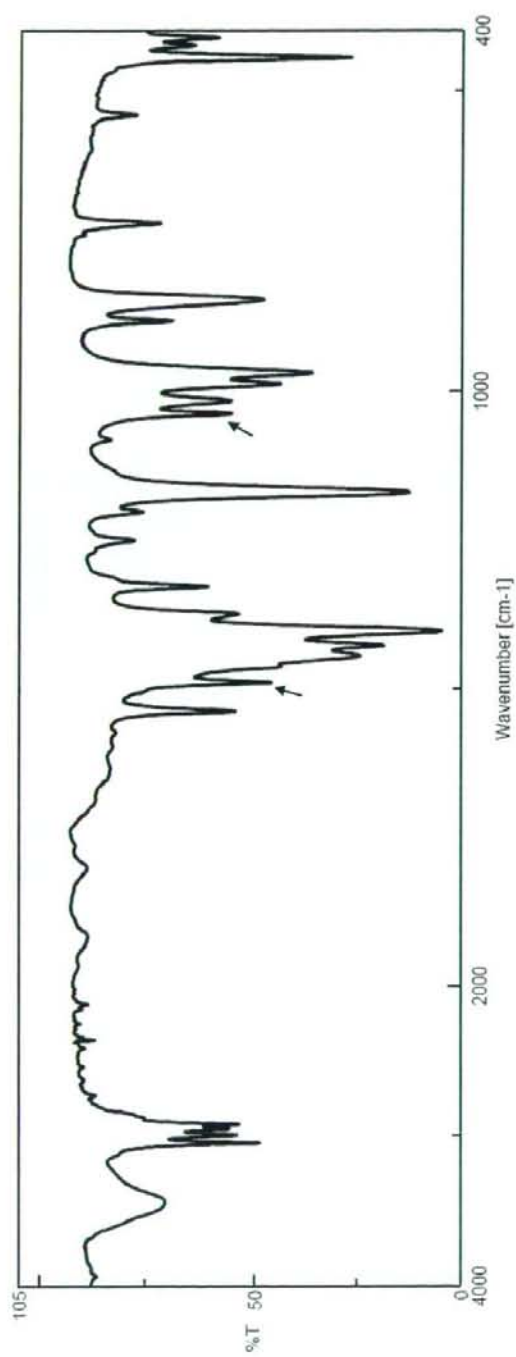
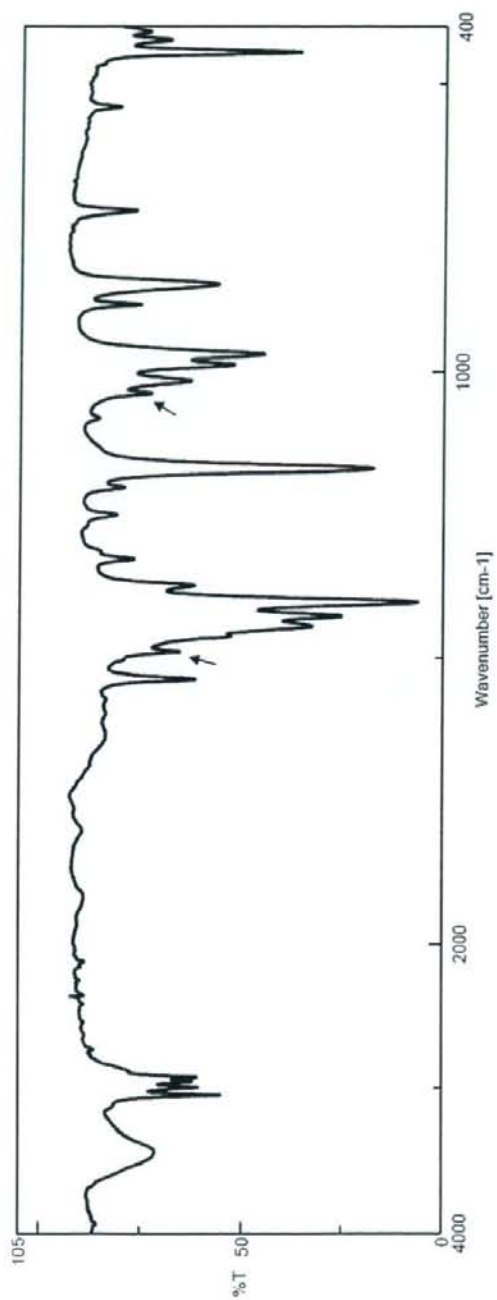


図3. 2, 5-ジメチルピラジン



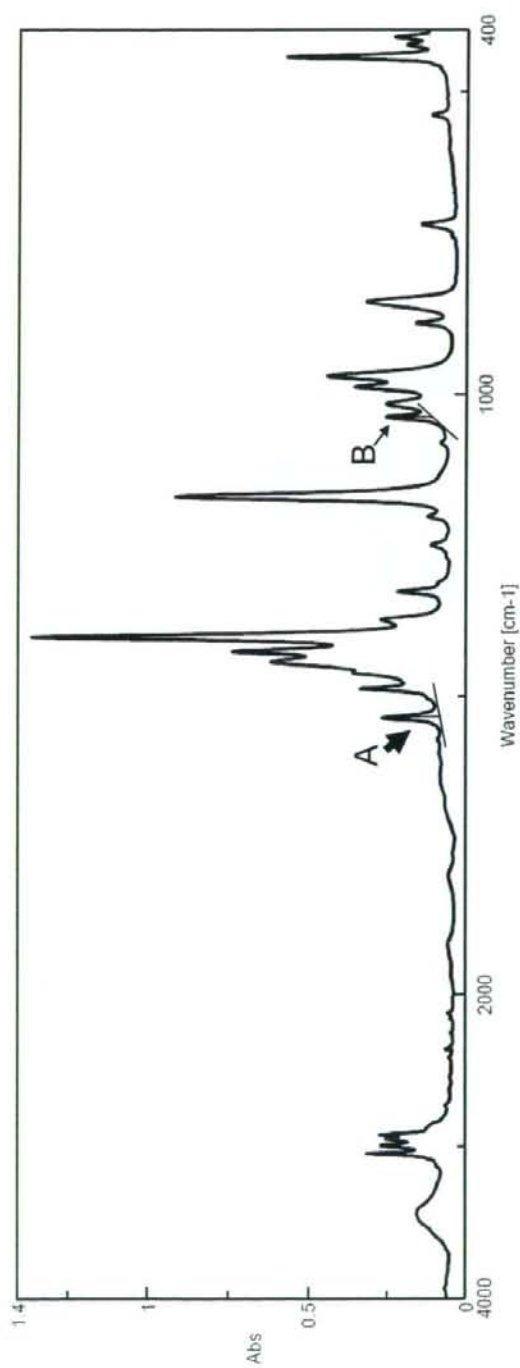
↑ : 2,5-ジメチルピラジン由来のピーク

図4. 2, 3-ジメチルピラジン : 2, 5-ジメチルピラジン = 90 : 10



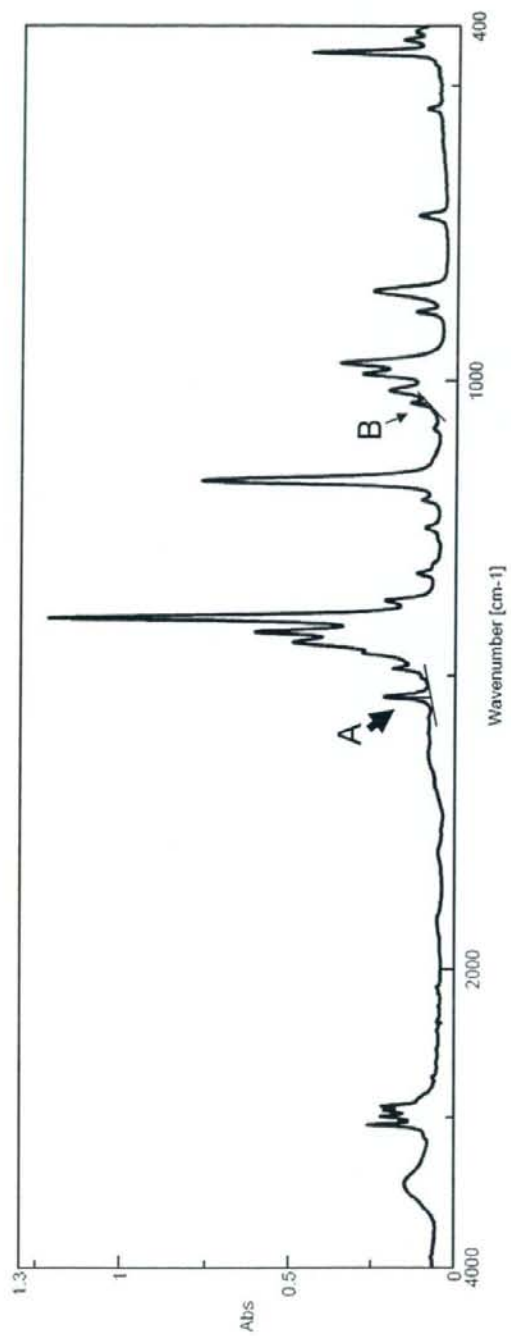
↑: 2,5-ジメチルピラジン由来のピーク

図5. 2, 3-ジメチルピラジン:2, 5-ジメチルピラジン=95:5



ピーク高さ比 $\frac{B}{A} = 0.9$
 (ベースライン法)

図6. 2, 3-ジメチルピラジン: 2, 5-ジメチルピラジン=90:10 (縦軸Abs)



ピーク高さ比 $\frac{B}{A} = 0.35$
 (ベースライン法)

図7. 2, 3-ジメチルピラジン: 2, 5-ジメチルピラジン=95:5 (縦軸Abs)