

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

平成 26 年度分担研究報告書

食品添加物規格試験法の向上と使用実態の把握等

研究分担者 佐藤 恭子 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部第一室長  
研究協力者 近藤 隆彦 日本香料工業会会長  
研究協力者 西島 基弘 実践女子大学名誉教授  
研究協力者 上田 要一 一般社団法人日本食品添加物協会専務理事

研究要旨 香料化合物規格の国際整合化に係わる調査研究：我が国においては国際汎用香料の規格作成等の際に JECFA 規格が参照されたが、明らかな間違い等があり JECFA 規格をそのまま採用できなかった品目があった。JECFA 規格は重要な位置づけであるにもかかわらず、その検証は十分になされてきていないと考えられることから JECFA 規格の検証が必要と考え、調査研究を行うこととした。本年度は、①昨年度の実測値調査の結果、再調査が必要となった 56 品目に対してさらなる調査を行い、JECFA 規格の妥当性を検討した。また、②昨年度、自主規格と JECFA 規格を比較検討し、違いが見られた 979 品目のうち、昨年度実測値調査未実施で、我が国での使用量が多い 199 品目に対して、実測値調査を行った。その結果、①は 8 品目の JECFA 規格は問題なく、32 品目は JECFA 規格の修正が必要、16 品目はより詳細な検討が必要と考えられた。②は 107 品目の JECFA 規格は問題なく、92 品目はさらなる調査が必要と考えられた。

我が国で使用している天然香料の使用量調査研究：天然香料は食品の着香の目的に用いられる重要な素材である。昨年度の予備的な使用量調査及び調査方法の検討を踏まえ、本年度は日本香料工業会の全会員企業（140 社）を対象に初めて天然香料の使用量調査を実施した。調査方法については、全ての基原物質を対象にして天然香料使用量の全体像を把握する方法とし、事前にその趣旨や調査記入方法等について細かく説明し、調査の正確性を図った。なお今回の調査から、平成 25 年の 1 年間に使用された天然香料基原物質は 281 品目であり、その単純合計使用数量は約 2,730t であることも明らかになった。本研究により概略ではあるが天然香料の使用量を把握することができた。欧米に先駆けた本研究により複雑な天然香料の使用量調査に着手できたことは、食品香料の安全性を考える上でその意義は大きい。

生産量統計を基にした食品添加物摂取量の推定に関わる研究：第 11 回調査として、我が国における指定添加物についてその製造・輸入事業者を対象に平成 25 年度の取扱量についてアンケート調査を行い集計化した。

## A. 研究目的

食品添加物の安全性確保には、品質を担保するための成分規格の設定や、摂取量の把握（推定）が重要であることから、以下の研究を行った。

### A-1 香料化合物規格の国際統合化に係わる調査研究

香料化合物の規格は、製品中の不純物の基準というだけでなく、製品の同一性を確認する上でも重要な要素である。日本国内で流通している食品香料化合物は、平成 18 年度の厚生労働科学研究での調査によると 2,164 品目であるが、そのほとんどは 18 項目の類または誘導体として指定されており、食品添加物としての成分規格が定められているものは 130 品目（平成 27 年 2 月）のみである。それ以外の香料化合物については、規格の実態調査と集約を行い（平成 16～21 年度厚生労働科学研究）、自主的な規格として日本香料工業会ホームページに公開されている（以下自主規格）。国際汎用香料化合物の規格設定及び第 9 版食品添加物公定書改正作業においては、JECFA 規格を参考にし、香料化合物の規格値が実測され、いくつかの JECFA 規格は香料化合物の実態を反映していないことが確認された。また、国際食品香料工業協会（IOFI）では、JECFA 規格を参照して自国の規格とする国がある点及び日本と EU からの JECFA 規格の間違いの指摘に対応するため、国際的に使用量の多い化合物を優先し、規格値及び名称、CAS 番号等の調査を開始した。それらを踏まえ、流通している香料化合物の規格値に関する実態調査を行い、JECFA 規格の検証を行うこととした。本年度は①昨年度、国際的に使用量の多い品目について実測値（I）の調査を行い、

さらなる調査が必要となった品目の追加の実測値（II）の調査、②自主規格と JECFA 規格との比較により、規格に問題を持つ可能性のある品目の中で日本での使用量が多い約 200 品目の実測値（I）の調査を行い、問題の特定を行った。

### A-2 我が国で使用している天然香料の使用量調査研究

天然香料は食品の着香の目的に用いられる重要な素材である。平成 19～21 年度の厚生労働科学研究として使用品目に関する実態調査を行い、調査年度中に我が国で使用された天然香料基原物質が 487 品目であることを報告した。この調査では定性的な結果が得られたのみであり、定量的調査の必要性もあると考えられたため、使用量調査の実施を検討することとした。本研究は、どのような基原物質の天然香料がどのくらい使用されているのかを調査することで、摂取量の把握を行うための基礎資料となると思われる。

本年度は、平成 25 年度の予備調査を踏まえた方法により、すべての基原物質について使用量調査を実施することを目的とした。

### A-3 生産量統計調査を基にした食品添加物摂取量の推定に関わる研究

指定添加物にあっては品目ごとに原則としてその許容一日摂取量（ADI）が検討評価されており、行政上各添加物の日本人 1 人 1 日実摂取量の把握が求められている。指定添加物の摂取量を推定するため、今年度は、食品添加物の生産・輸入業者にアンケート調査を行い、集計化を行った。

なお、詳細に関しては、資料（香料化合物規格の国際統合化に係わる調査研究、我が国

で使用している天然香料の使用量調査研究、生産量統計調査を基にした食品添加物摂取量の推定に関わる研究)を参照されたい。

## B. 研究方法

### B-1 香料化合物規格の国際整合化に係わる調査研究

以下の方法で規格に問題を持つ可能性のある品目を抽出し、問題点を整理した。

1) 平成 25 年度に、より詳細な検討が必要となった品目の実測値(Ⅱ)と JECFA 規格との比較

- ① 実測値(Ⅱ)の調査品目、測定項目、測定条件の設定
- ② 実測値(Ⅱ)の収集のための調査票の検討及び調査の実施
- ③ 調査結果の集計と各規格項目の比較

2) JECFA 規格と実測値(Ⅰ)の比較

- ① 昨年度行った自主規格と JECFA 規格との比較により規格に問題を持つ可能性のある品目の中で、日本で使用量の多い約 200 品目の抽出
- ② 実測値(Ⅰ)の調査の実施
- ③ 各規格項目と JECFA 規格との比較
- ④ 次年度、実測値(Ⅱ)の調査を行う必要があると思われる品目の抽出

### B-2 我が国で使用している天然香料の使用量調査研究

1) 調査の概要

- ① 調査対象会社  
日本香料工業会全会員 140 社
- ② 調査対象使用量  
平成 25 年 1~12 月の使用量
- ③ 調査対象品目

消食表第 377 号通知別添 2 記載の天然香料基原物質及び追加品目

④ 調査対象範囲

日本で飲食に供する加工食品に使用されている天然香料のみを対象とし、医薬品類、タバコ製品、口腔衛生用品(歯磨き等)、洗剤、ベトフード及び香粧品等の用途は除く。

⑤ 調査方法

作成した調査票及び入力説明書を E-mail で配信し、返信にて回答を得た。

⑥ 回答期間

平成 26 年 7 月 1 日から 10 月 31 日まで

2) 調査票の作成

① 基本回答票

平成 20 年度の天然香料基原物質使用実態調査で作成した「天然香料基原物質データベース」の物質名、参考事項にある情報に加え、以下の項目からなる回答欄を追加した。

・具体的原料名

「オレンジ」「オレンジフラワー」「カイ(貝)」「海藻」などの同系統の動植物を含んだ包括的な名称をもつ基原物質については、「参考事項」に例示した動植物名を参考に記入する欄。例えばプチグレインならレモン、ベルガモット、ポンカン、グレープフルーツ、スイートオレンジ、ライム、シトロン等の枝葉が参考事項に例示してあり、これらから選択記入することを求めた。

・基原物質毎の合計使用量

採取部位、採取方法、濃縮度等にかかわらず使用した単純合計量(kg)の記入を求めた。包括的な名称をもつ基原物質についても同様に当該基原物質全体の数量合計とした。

・コメント及び香料工業会への質問

追加情報や疑問点等の記入欄

なお、記入上の注意として、例えばごま原  
体は「ゴマ」だが、ごま油は「ドウショクブ  
ツユシ」に該当する、など同系統で他に独立  
した基原物質がある場合などは、「注意事項」  
のセルを設けて説明すると共に、基原物質名  
のセルにもそのコメントをポップアップ表  
示させるようにして回答者の注意を促した。

(例:基原物質「ゴマ」のセルにカーソルを置  
くと、【ゴマ油は「ドウショクブツユシ」と  
コメントが出るなど)

## ② 追加品目回答票

基本回答票に見あたらない品目、及びどの  
基原物質に該当するか不明な品目を使用の  
場合に、原料名、英名、学名(わかれば)、使  
用量の記載を求めた。

## 3) 入力説明書の作成

回答会社が調査票に適切に入力するため  
の説明書を作成した。

## 4) 回答の点検・精査

平成 26 年 12 月～平成 27 年 1 月

得られた回答に、疑問が認められた場合、  
当該回答会社に問い合わせを行い修正した。

## 5) 一部天然香料の集計及び考察

使用量合計が 100t を超える天然香料につ  
いて集計を実施し、各種の考察を行った。

## B-3 生産量統計調査を基にした食品添加物 摂取量の推定に関わる研究

### 1) 調査法 アンケート方式

### 2) 調査対象年度 平成25年

### 3) 調査対象 指定添加物438品目

### 4) 調査内容

調査票Ⅰ：製造及び輸入した品目名

調査票Ⅱ：(調査事項Ⅰ) 製造量及び輸  
入量、(調査事項Ⅱ) 食品向け出荷量、輸

出量及び食品以外の用途向け出荷量、総出  
荷量

### 5) 調査対象製造所 指定添加物の製造また は輸入の営業の申請を行っている業者の全 製造所

(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. 研究結果及び考察

### C-1 香料化合物規格の国際整合化に係わる 調査研究

#### 1) 実測値(Ⅱ)とJECFA規格との比較

##### (1) 実測値(Ⅱ)の調査品目の特定

昨年度、次年度より詳細な調査を行う必要  
があると思われた 110 品目に対し、再度規  
格の検討を行い、実測が必要な品目と項目の  
再確認を行った。その結果、昨年度の調査結  
果より修正点が明らかな品目は 19 品目、  
JECFA が不必要な項目を設定しているため  
に調査不要と考えられた品目は 21 品目であ  
った。また、現在 IOF で規格の検討中の品  
目、天然物から分離精製した香料化合物等で  
規格方針が定まっていないもの、指定のため  
既に検討済みのもの等、調査保留または不要  
とした品目は 18 品目であり、より詳細な検  
討が必要な品目は 52 品目であった。

なお、昨年度は固体の品目に対して規格設  
定(屈折率、比重、融点・凝固点)の判断が  
あいまいであったので、適切な規格項目がど  
うあるべきか再検討した。その結果、  
Acetanisole, 1-(p-Methoxyphenyl)-1-penten-3-one,  
Methylcyclopentenolone, l-Menthyl lactate,  
4,5-Dimethyl-3-hydroxy-2,5-dihydrofuran-  
2-one の 5 品目も、より詳細な調査を行う必  
要があると考えた。

以上のことより本年度のより詳細な調査

の対象品目数は 56 品目となった。

## (2) 実測値 (Ⅱ) の収集のための調査票の検討及び調査の実施

調査対象とする規格項目はこれまでの自主規格での設定項目である含量, 含量の範囲 (異性体含むかどうか), 定量法, 屈折率, 比重, 酸価, 融点・凝固点, (比) 旋光度とした。また, 比重等に関しては, 測定条件 20℃のものと 25℃のものがあるため, 測定条件毎の記入欄を設け誤記を防止するようにした。

## (3) 調査結果の集計と各規格項目の比較

調査対象の 56 品目中 12 品目については実測データ数が少ない等の理由により規格設定を見送り, 残りの 44 品目について, 各測定値が JECFA 規格と合致しているか, していない場合はどのような違いがあるかを規格項目毎に判断記号を付け, 整理した。

明らかな異常値が報告されている製品は外れ値として集計には用いなかった。また JECFA に規格設定が無いが規格が必要と考えられた場合 (例えばエステル類の酸価) は, 規格設定をした。

① 含量 : JECFA 規格を満たす製品が 3 つ以上あり満たさない製品が無かったもの, もしくは 8 割以上の製品が JECFA 規格を満たしているもの 40 品目, JECFA 規格を満たす製品が 2 つ以下で, かつ JECFA 規格を満たさない製品がなかったものは 2 品目, JECFA 規格修正検討依頼の製品が 1 品目であった。また, 今後さらなる検討が必要と思われるものが 1 品目あった。

② 屈折率 : JECFA 規格で設定があった 35 品目のうち, JECFA 規格を満たす製品が 3 つ以上あり満たさない製品が無かったもの, もしくは 8 割以上の製品が JECFA

規格を満たしているものは 19 品目あった。製品が 2 つ以下でも JECFA 規格を満たしており, かつ JECFA 規格を満たさない製品がなかったものはなかった。JECFA 規格修正検討依頼の製品が 13 品目で, 規格設定が不要と思われるものは 2 品目, 今後さらなる検討が必要と思われるものが 1 品目あった。

③ 比重 : 比重は基本となる測定温度が JECFA 規格では 25℃, 我が国では 20℃のため, 今年度実測値 (Ⅱ) の調査を行った大きな理由である。今年度も 20℃の測定値については暫定的に 0.003 を減じて 25℃の規格値と比較を行った (その逆も同じ)。ただし, 同一のロットまたは製品で 20℃と 25℃の測定値が得られている品目はその差を用いて当該品目の他の測定値を補正した。JECFA に規格設定があった 34 品目のうち, JECFA 規格を満たす製品が 3 つ以上あり満たさない製品が無かったもの, もしくは 8 割以上の製品が JECFA 規格を満たしているものは 15 品目あった。JECFA 規格を満たす製品が 2 つ以下だが JECFA 規格を満たさない測定値が報告されていないものはなかった。JECFA 規格修正検討依頼の製品が 17 品目で, 規格設定が不要と思われるものは 1 品目, 今後さらなる検討が必要と思われるものが 1 品目あった。

④ 酸価 : JECFA で規格設定があるもの 24 品目のうち, JECFA 規格を満たす製品が 3 つ以上あり満たさない製品が無かったもの, もしくは 8 割以上の製品が JECFA 規格を満たしているものは 11 品目であった。製品の数 が 2 つ以下でも JECFA 規格を満たしており, かつ JECFA 規格を満た

さない製品が報告されていないものは 1 品目であった。JECFA 規格修正検討依頼の製品が 1 品目で、規格設定が不要と思われるものは 8 品目、今後さらなる検討が必要と思われるものが 3 品目あった。また JECFA 規格にはないが、設定が望ましいと思われるものが 5 品目あった。

⑤ 融点・凝固点：JECFA 規格の設定されていた 11 品目のうち、JECFA 規格を満たす製品が 3 つ以上報告されており満たさない製品の報告が無かったもの、もしくは 8 割以上の製品が JECFA 規格を満たしていたものは 1 品目、JECFA 規格を満たしており、かつ JECFA 規格を満たす製品の数が 2 つ以下であったが、規格を満たさない製品の報告がなかったものはなかった。融点ではなく凝固点あるいは凝固点ではなく融点の設定が望ましいと思われるものも含め、JECFA 規格修正検討依頼の製品が 7 品目で、今後さらなる検討が必要と思われるものが 3 品目あった。

⑥ (比) 旋光度：JECFA で規格設定があるものは 2 品目であったが、JECFA 規格を満たす製品が 2 つ以下で、かつ JECFA 規格を満たさない製品がなかったものは 1 品目、今後さらなる検討が必要と思われるものが 1 品目あった。

(4) 次年度、再度より詳細な調査を行う必要があると思われる品目

本年度、実測値 (II) の回答が得られなかった、もしくは少なかった品目が 19 品目あった。これらは次年度以降に調査対象を絞らずに調査を行う。

## 2) JECFA 規格と実測値 (I) の比較

### (1) 本年度調査品目の選定

昨年度の調査で、平成 16~19 年度の厚生

労働科学研究において自主規格を作成した香料化合物のうち JECFA 規格の存在した 1,068 品目について両規格を比較検討したところ、979 品目で違いが見られ、258 品目の実測値 (I) を調査した。本年度は、残りの品目のうち使用量の多い 199 品目を JECFA 規格と比較検討し、実測値 (I) の調査品目を選定した。

### (2) 実測値 (I) の調査の実施 (試験成績表及び受け入れ検査値)

調査対象とする規格項目はこれまでの自主規格での設定項目である含量、含量の範囲 (異性体含むかどうか)、定量法、屈折率、比重、酸価、融点・凝固点、(比) 旋光度とした。また、比重等に関しては、測定条件 20℃のもの と 25℃のものがあるため、測定条件毎の記入欄を設け誤記を防止するようにした。

### (3) 各規格項目と JECFA 規格との比較

調査対象の 199 品目のすべてでデータが得られた。各測定値について、JECFA 規格と合致しているか、していない場合はどのような違いがあるかを規格項目毎に判断記号を付け、整理した。明らかな異常値が報告されている製品は外れ値として集計には用いなかった。8 割以上の測定値が JECFA 規格を満たしている場合は、その JECFA 規格項目に問題はないと判定した。また、JECFA 規格を満たす測定値が 3 つ以上報告されており、満たさない測定値が無かったものも同様に問題ないと判定した。一方、JECFA 規格を満たす測定値が 2 つ以下であり、JECFA 規格を満たさないデータも報告されていない規格項目については「暫定問題なし」とした。また JECFA に規格設定が無く、測定値がある場合は、測定値にかかわらず

JECFA 規格適合とした。

- ①含量：179 品目の JECFA 含量規格には問題はなく、3 品目は緊急にその JECFA 規格を見直す必要はないと判定された。JECFA 規格を満たす製品が 8 割未満であり、JECFA 規格を満たさない製品がある品目は 10 品目であった。報告された測定値の定量法がすべての製品で JECFA の指定する定量法と異なる等、今後さらなる検討が必要と思われるものが 7 品目あった。
- ②屈折率：JECFA 規格で設定があった 176 品目のうち、148 品目の JECFA 規格には問題はなく、1 品目は緊急にその JECFA 規格を見直す必要はないと判定された。2 割以上の製品が JECFA 規格より高いものは 7 品目、低いものは 5 品目であった。今回測定値が得られなかった、JECFA 規格より高いものと低いものが混在している等、今後検討を要するものは 2 品目であった。常温で固体のため、屈折率の設定は不要と思われるものが 4 品目、JECFA 規格を満たす製品の報告がなかったものが 1 品目、JECFA 規格に幅の無いものが 7 品目、JECFA に規格が有るが実測値がないものが 1 品目存在した。また、JECFA 規格が設定されていないものの、融点が 25℃以下であることから設定を検討したほうが良いと考えられるものが 2 品目存在した。
- ③比重：比重は基本となる測定温度が JECFA 規格では 25℃、我が国では 20℃のため、JECFA の指定する温度での測定値はほとんど得られなかった。このため、20℃の測定値については暫定的に 0.003 を減じて 25℃の規格値と比較を行った（その逆も同じ）。ただし、同一のロット

または製品で 20℃と 25℃の測定値が得られている品目はその差を用いて当該品目の他の測定値を補正した。JECFA に規格設定があった 177 品目のうち、120 品目の JECFA 規格には問題はなく、1 品目は緊急にその JECFA 規格を見直す必要はないと判定された。JECFA 規格より実測値が高いものは 17 品目、低いものは 17 品目であった。測定温度が異なる（JECFA は 15℃）ため比較できなかったものは 3 品目、今回データが得られなかった、JECFA 規格より高いものと低いものが混在している等、今後検討を要するものは 5 品目であった。また JECFA 規格が 1 点であり規格適合の判断ができなかったものが 8 品目、常温で固体のため、比重の設定は不要と思われるものが 5 品目、JECFA 規格を満たす製品の報告がなかったものが 1 品目、JECFA に規格が有るが実測値がないものが 1 品目存在した。

- ④酸価：JECFA で規格設定があるもの 113 品目のうち、JECFA 規格に問題無い品目は 91 品目、緊急にその JECFA 規格を見直す必要はないものは 2 品目であった。2 割以上の製品が JECFA 規格より高いものは 1 品目、今回測定値が得られなかったものは 19 品目であった。
- ⑤融点・凝固点：JECFA 規格の設定されていた 39 品目のうち、25℃未満の融点・凝固点規格を設定していた 10 品目は検討から除外した。残る 29 品目のうち、JECFA 規格に問題ないと判定されたものは 9 品目、緊急に見直す必要のないと判定されたものは 2 品目であった。2 割以上の製品が JECFA 規格より高いものは 1 品目であった。融点・凝固点の実測値が JECFA 規格

より低いものは4品目、今回データが得られなかった、JECFA規格と測定条件が異なる、及びその他の理由で今後検討を要するものは13品目であった。

⑥ (比) 旋光度：JECFAで規格設定があるものは2品目であったが、測定温度を含め検証に使用できるデータは得られなかった。

(4)次年度、実測値(Ⅱ)の調査を行う必要があると思われる品目の抽出

JECFA規格項目が問題なしと判定された品目は91品目であった。JECFA規格を満たす製品が2つ以下だがJECFA規格を満たさない製品の報告がなかったものは1品目であった。これらの92品目については、緊急に詳細な調査を行う必要はないと考えられる。一方、JECFA規格に適合する製品の存在が確認できなかったものが1品目あった。本品については品目名と流通品の同一性の確認を含めた総合的な検討が必要である。

### 3) 問題点の整理

実測によってJECFA規格に問題が見つかった例の中には、JECFAの規格設定の根拠に問題があるものが多数みられた。異性体混合物のGC法の場合、その多くはどのピークを合算するのか明確にされていない。また含量の定量法には化学法とGC法があるがJECFA規格と自主規格で異なるものがあつた。また例えば融点が25℃以上のものに比重、屈折率を設定しているもの、融点が25℃未満のものに融点が設定されているものが見られた。前者は過冷却での測定で測定法として問題があり、後者は屈折率、比重で代用可能で、単に物理的性質が記載されているだけでも考えられる。このような規格項目自体の妥当性に由来する不一致は、他にも酸価、

旋光度、沸点等において多数見られた。規格の幅に関しても、屈折率等通常ある程度の幅が必要な項目に対して、1点の規格が設定されているもの、著しく狭いものも存在した。屈折率、比重、旋光度の測定温度が統一されていない点も問題であった。

上記の問題については必ずしもJECFA規格が誤っているわけではないが、測定条件が統一されていない場合は、測定者の負担増となることから修正が望ましい。JECFAにおいてガイドライン作成を提案する必要があると考えられる。

今回は検討保留としたが、天然物から分離精製した香料化合物、またはそれらを原料として合成反応を行った香料化合物についても対策が必要である。これらは含量も様々であり、安全性評価に必要とされる95%までの成分が同定されていない場合もあつた。他の規格値も様々であり、組成が異なる製品を測定した可能性も考えられた。

### C-2 我が国で使用している天然香料の使用量調査研究

日本香料工業会全会員会社140社に調査を依頼し、その結果、使用無しの回答を含めて51社から有効回答を得た。回答を精査し疑問があつた点について当該回答会社に問い合わせをした上で修正を施した。この修正の結果、2,336件の回答となった。今回の調査は食品中に使用された天然香料の量を求めるものであることから、調査の回答率は会社数ではなく食品香料の製造量から推定することが妥当であると考えられる。平成25年における業界での全食品香料生産量(55,337t)に占める回答会社51社の生産量(50,609t)は91%であつたことから本調査での実際の回



答率も同程度であると判断した。このことから本調査は業界の実態を十分反映し、目的に沿った結果を得ることができたと思われる。

#### 1) 回答の精査

今回得られた 51 社からの回答を精査し、疑問点につき当該回答会社に問い合わせを行い修正した。

この結果、寄せられた回答数は 2,336 件で、使用されている基原物質は 281 品目、合計数量は約 2,730t であった。平成 22 年の合成香料化合物の合計使用量が約 1,256 t であったことを考えると、非常に大量の天然香料が我が国で流通している食品中に使用されていることがわかった。

#### 2) 調査結果の概要

前回の調査においては、消食表第 377 号通知別添 2 掲載の天然香料基原物質と新たに報告された基原物質の合計使用品目数は 487 品目であったが、今回調査では 281 品目であった。

消食表第 377 号通知別添 2 に掲載されていない基原物質については、平成 19~21 年度厚生労働科学研究でも使用実態の報告があったカブルーパとカンディアについてそれぞれ使用量が報告され、恒常的な使用のあることが明らかになった。さらにカラメル及びアルピニア マラッケンシスといった全く新たな基原物質が報告されたのは興味深い。カラメルは砂糖を煮詰めたカラメルソースから香気を得て着香目的で使用しており、またアルピニア マラッケンシスはショウガ属ハナミョウガ科のインドや東南アジアで食経験のある植物であるが、特徴香気成分としてケイ皮酸メチルがあり、この香気を利用しているものと考えられる。

3) 包括名称でリスト化された基原物質について

総称的な名称(包括名称)を有する基原物質については、具体的な品目名を把握する目的で記載を依頼した。具体的な品目名が回答された基原物質名とその品目名を表 1 に挙げる。

#### 4) 使用量の多い基原物質の集計と考察

今回の調査における全体及び基原物質毎の集計及び詳細な考察については次年度行うが、使用量が比較的多い 100t を超える基原物質について集計を行った。その結果、一般的な嗜好にあった天然香料が主に使用されていることが明らかになった。

このうちオレンジ、リンゴ、バニラ及びコーヒーについては、前年度、予備調査を行っている。今年度は全会員会社(140社)を対象にした調査であったにもかかわらず、前年と比較してオレンジとコーヒーについては著しく数量が減少していた。この理由として、オレンジは精油の輸入量が前年の 16,000t に対して 9,000t に減少したことが関係しているものと思われる。またコーヒーについては水あるいは水-アルコール抽出によって得られるいわゆるエキストラクトやチンキの扱いについて、予備調査当時は食品か香料かの判断が困難であったことが推測される。

今回は部位・形態に関係なく基原物質ごとの使用量全体のみ調査であったが、詳細な実態把握が求められる天然香料については、別途さらなる調査を行うことも必要と考えられる。

### C-3 生産量統計調査を基にした食品添加物摂取量の推定に関わる研究

#### 1) 調査回収結果

第 11 回調査の初年度にあたり、平成 25 年度を調査対象に全国 653 事業者に調査票を発送した。回収率は 73.7%で、前回の初年度の水準と同程度であった。

## 2) 調査結果

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 食品添加物用途別 品目名と全出荷量、純食品向け出荷量、輸出量調べ

集計 2 食品添加物品目名別 製造会社数、全出荷量、純食品向け出荷量、輸出量調べ

## D. 結論

香料化合物規格の国際整合化に係わる調査研究では、今年度は二つの調査を行った。一つ目は、昨年度の実測値（I）調査の追加調査であり、対象とした 56 品目のうち 8 品目は JECFA 規格で問題なし、32 品目は JECFA 規格の修正が望ましい、18 品目は再追加調査が必要となった。二つ目は、JECFA 規格に問題を持つ可能性のある品目のうち、日本で使用量の多い 199 品目の実測値（I）の調査であった。107 品目は次年度検討の上、

さらなる調査が必要と考えられたが、約 5 割にあたる 92 品目は暫定的ながら、緊急に詳細な調査を行う必要はないと考えられた。

我が国で使用している天然香料の使用量調査研究では、平成 25～27 年度の 2 年目として我が国の香料業界で使用されている全ての天然香料の使用量を把握するため昨年度実施した予備調査によって検討した調査方法を基に調査を実施した。

調査方法については、多数の天然香料基原物質の使用実態を簡便に把握する目的で基原物質毎の全体量の回答を求める方式とし、その結果 600 品目を超える基原物質について使用数量の概要を把握することができた。

生産量統計を基にした食品添加物摂取量の推定に関わる研究では、指定添加物の第 11 回調査の初年度として、基礎的な情報を得た。今後、追加調査及び査定並びに摂取量推定へと段階的にまとめていく。

## E. 研究発表

なし

## F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表1 包括名称を有する基原物質の具体的品目名

基原物質名	報告のあった具体的品目名
オレンジ	アマダイダイ, スイートオレンジ, バレンシアオレンジ, ビターオレンジ, ブラッドオレンジ, ブロンドオレンジ, ネーブツレオレンジ
オレンジフラワー	ビターオレンジ, オレンジブLOSSAM, ダイダイ
貝	ホタテ
海藻	ヒバマタ, 紅藻, ギンナン草
穀類	米
根菜	タピオカ
魚	イワシ, タラ, イリコ, ニボシ, カツオ, サメ, ムロアジ, タラコ, ツナ
シトラス	イヨカン, ハッサク, マーコット
蒸留酒	ラム, ブランデー
ソース	ウスターソース
動植物蛋白質	コーン, 大豆, 牛, 豚, 小麦
動植物油脂	ゴマ, 菜種, ヒマワリ, パーム, 大豆, 綿実, ラード, アマニ, コーン, 鶏脂, 豚脂, 牛脂
ナッツ	ピーナッツ, マカダミアナッツ
発酵酒	清酒, ワイン
プチグレイン	マンダリン, レモン, ダイダイ, シトロネ, ピターオレンジ
豆	不明
ミート	鶏肉, 豚肉, 牛肉
ユズ	ユズ, スダチ, カボス
葉菜	キャベツ, ネギ, ブロッコリー
リキュール	ベルモット

食品添加物の規格試験法向上のための赤外スペクトルに関する調査研究

研究分担者 北村 陽二 国立大学法人金沢大学学際科学実験センター准教授

研究要旨 食品添加物の規格基準の向上を目的として、食品添加物の確認試験に国際的に多用されている赤外スペクトル（IR）法について、近年普及著しいATR法の確認試験への利用の可能性を検討した。その結果、吸湿性が極めて高く、試料調製時の取り扱いの難しい化合物には、ATR法が非常に有効であることを示し、ATR法を添加物への確認試験に利用するためには、ATR法での測定条件と標準IRの確立が必要であると結論した。

#### A. 研究目的

赤外スペクトル(以下IRと略する)法は、その簡便性と確実性から、有機・無機化合物を問わず、国際的にも各種化合物の確認試験に汎用されている。また、IR測定用機器の普及が進み、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  $\text{cm}^{-1}$ の領域のIRを簡便に測定できるようになっている。さらに、IR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、有機溶媒などの廃棄量も少なく、自然環境に影響を与えない優れた確認試験法であると考えられる。このような背景のもと、IR法が各種食品添加物の確認試験にも多用され、食の安全に寄与している。一方、減衰全反射法（Attenuated Total Reflection ; ATR法）は、現在では公定書には規定されていないが、その測定の簡便さと再現性の良さから、近年急速に普及しつつある。そこで、本研究では、食品添加物等の国内規格の向上な

どを目的にして、ATR法によるIRの確認試験への利用の可能性を検討した。測定試料として塩化コリンを取り上げ、ATR法によるIR測定法を検討した。

#### B. 研究方法

測定試料の塩化コリンは、国立医薬品食品衛生研究所より提供を受けた食品添加物試料及び市販品（ナカライテスク社製EPグレード）を用いた。これらの試料について、錠剤法、ペースト法及びATR法によりIRを測定した。

本研究で測定に用いた装置は、JASCO FT/IR-4100（日本分光社製）である。液膜法、ペースト法の測定は、分解能4  $\text{cm}^{-1}$ （32回繰り返す）、測定領域4000～600  $\text{cm}^{-1}$ で行った。測定には、原則として、大きさ30～35 mm×30～35 mm、厚さ5 mmのKBr板またはNaCl板を窓板として使用した。なお、対照にはこの同じ材質の窓板を使用した。また、流動パラフィン、メルク社製の赤外用Nujolを使用した。錠剤法について

は、原則として第9版食品添加物公定書の記載に従って、KBr（またはNaCl, KCl）錠剤（直径10 mm）を作成し、測定時の対照には対応するハロゲン化アルカリのみの錠剤を使用した。なお、ハロゲン化アルカリには、日本分光社製の赤外用KBr, NaCl, KClブロックを用いた。ATR法の測定には、前述の赤外分光光度計に、ダイヤモンドブリズム一回反射ATR装置（日本分光社製）を装着した装置を用い、分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ （積算回数96回）、測定領域 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ で測定を行った。

（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. 塩化コリンに関する検討

#### 1-1 KBr, KCl, NaCl錠剤法を用いた検討

塩化コリンは、1荷のカチオン化合物と、塩化物イオンの塩化合物である。したがって、錠剤法を用いる場合は、塩交換の生じないNaCl, KClを選択すべきであるが、比較のため、KBrについても検討を行った。

まず、NaClで錠剤作製を行ったところ、吸湿により錠剤表面が一部潮解していた。その錠剤を測定しても、図1の通り、全体に透過率の低い異常スペクトルを示し、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に水分由来と思われる大きなピークが観察された。従って、NaCl錠剤法は不適であると判断した。また、KClを用いた場合でも、NaClと同様の異常スペクトルを示す結果となった（図2）。KBrを用いた場合では、錠剤表面の潮解や全体の透過率は認められなかったが、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に水分由来のピークが認められたため（図3）、KBr錠剤法も不適

切であると判断した。

#### 1-2. ペースト法を用いた検討

次に、吸湿の生じにくい、ペースト法での測定を行った。ペースト法での試料調製は、試料に流動パラフィンを加え、表面を覆った後にすり混ぜることで、吸湿を抑えるようにして行った。また、窓板として、塩化コリンのCl<sup>-</sup>と塩交換を生じないNaCl板を用い、比較のため、KBr板での検討も行った。その結果、すり混ぜに時間を掛けると、ペーストが明らかに吸湿する様相を呈し、すり混ぜ時間を短縮しすぎると、塩化コリン結晶の粒が残存し、ペースト状にならないといった問題点があった。また、すり混ぜ時間が長いもの、短いもの、得られたスペクトルを比較すると、NaCl板、KBr板いずれの場合でも、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に大きなピークが観察された（図4～7）。従って、ペースト法でも、試料調製時に吸湿が生じていると考えた。

#### 1-3. ATR法を用いた検討

そこで、試料調製をほとんど必要としないATR法での測定を行った。まず、塩化コリン結晶を粉末化するため極短時間すりつぶし、測定した結果、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは観察されなかった（図8）。このスペクトルは、図9に示すSigma-Aldrich社Spectral Viewer収載のATRスペクトルと一致した。また、塩化コリンを粉末化するすりつぶし時間を長くすると、全体にピークが大きくなり、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダー及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観察された（図10）。従って、ATR法を用いる場合でも、粉末化

するためのすりつぶし時間は短時間で行う必要があると考えられる。

また、錠剤法での異常スペクトルについて調べるため、NaCl粉末、KCl粉末、KBr粉末を加えてすり混ぜた後、ATR法で測定した結果、いずれも $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダー及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが観察された(図11~13)。さらに、KBr粉末を加えた場合のみ、 $3005\text{ cm}^{-1}$ と $3025\text{ cm}^{-1}$ の2つのピークが $3016\text{ cm}^{-1}$ の単一ピークになり、 $1412\text{ cm}^{-1}$ のピークが $1404\text{ cm}^{-1}$ にシフトするなど、他と異なるスペクトルを与えた。

## 2. オクタン酸に関する検討

オクタン酸は融点が $16.5^{\circ}\text{C}$ 、沸点が $237^{\circ}\text{C}$ であり、常温では液状(油性液体)であることから、KBr板を窓板として液膜法でIRの測定を行った。

その結果、得られたスペクトル(図14)の縦軸をAbs表示したスペクトル(図15)は、JECFAのスペクトル(図16)と一致した。さらに、オクタン酸をATR法で測定した結果、得られたスペクトル(図17)は、SIGMA ALDRICHのSpectral ViewerのATRスペクトル(図18)と一致したが、液膜法でのスペクトルとは一致しなかった。

## D. 考察

本研究では、食品添加物等の国内規格基準の向上などを目的にして、ATR法によるIRの確認試験への利用の可能性を検討した。測定試料としては、塩化コリンを取り上げ、従来の測定法と、ATR法を比較検討した。

まず、錠剤法による検討を行った。錠剤法に用いるハロゲン化アルカリとして、塩交換を生じないNaCl、KClと、比較として、

KBrを用いた検討を行った。その結果、NaCl、KClを用いた場合、錠剤表面が潮解しており、その錠剤を測定しても、全体に透過率の低い異常スペクトルを示し、スペクトルとしての体を成さなかった。また、NaCl、KCl、KBrのいずれの場合でも水由来と思われる $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に大きなピークが観察された。従って、錠剤法は不適であると判断した。

次に、一般に試料調製時の吸湿の少ないペースト法での検討を行った。ペースト法での試料調製は、試料に流動パラフィンを加え、表面を覆った後にすり混ぜることで、吸湿を抑えるようにして行ったが、結果としては $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近に水分由来と思われるピークが観察された。従って、ペースト法を用いても試料調製時に吸湿が生じていると考え、塩化コリンの測定には適さないと判断した。

そこで、試料調製をほとんど必要としないATR法の検討を行った。

まず、塩化コリン結晶を粉末化するため極短時間すりつぶし、測定した結果、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは観察されなかった。また、塩化コリンを粉末化するすりつぶし時間を長くすると、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダー及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観察された。従って、ATR法を用いる場合でも、結晶を粉末化するためのすりつぶし時間は短時間に抑える必要があると考えられる。

なお、塩交換の影響を調べるため、NaCl粉末、KCl粉末、KBr粉末を加えてすり混ぜた後、ATR法で測定した結果、いずれの場合でも、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のショルダー及び $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが、塩化コリン単独

ですりつぶした場合よりも顕著に表れた。また、KBr粉末を加えた場合のみ、3005  $\text{cm}^{-1}$ と3025  $\text{cm}^{-1}$ の2つのピークが3016  $\text{cm}^{-1}$ の単一ピークになり、1412  $\text{cm}^{-1}$ のピークが1404  $\text{cm}^{-1}$ にシフトするなど、他と異なるスペクトルを与えた。錠剤法でKBrを用いた場合にも同様の傾向が認められたことから、塩化コリンとKBrのすり混ぜを行うと、塩交換が生じていると考えられる。

従って、塩化コリンの様に吸湿性が極めて高く、ペースト法でも吸湿の生じるような取り扱いの難しい化合物には、ATR法による測定が最も適していると考えた。また、ATR法を塩化コリンの確認試験に用いる場合には、結晶を粉末化するすり混ぜ時間は可能な限り短くする必要があると考えられる。

また、オクタン酸の結果より、ATR法で測定したスペクトルは、従来法で測定したスペクトルとは一致せず、ATR法同士の比較で確認することが必要と考えられる。

以上より、食品添加物の測定法をATR法で規定する場合は、ATR補正を行わない、生スペクトルの測定結果と、ATR法による標準IRとの比較、あるいは、ATRで測定したスペクトルについての波数規定が妥当であると考えられる。

## E. 結論

食品添加物の規格基準の向上を目的として、食品添加物の確認試験に国際的に多用されている赤外スペクトル(IR)法について、近年普及しつつあるATR法の確認試験への利用の可能性を検討した。その結果、塩化コリンのような極めて吸湿性の高い化合物の場合、従来汎用されていたKBr法やペースト法では試料調製中に吸湿が生じるのに対し、ATR法は試料調製がほとんど不要のため、吸湿のない本来のスペクトルが得られることが分かった。また、ATRで測定する場合でも、結晶を粉末化するすり混ぜ時間は可能な限り短くすべきであることを示した。以上より、食品添加物の確認試験に、ATR法を積極的に取り入れていくべきであり、品目毎に測定条件を調査し、ATR法での測定条件と標準IRの確立が必要であると結論した。

## F. 研究発表

なし

## G. 的財産権の出願・登録状況

なし

## 赤外吸収スペクトル





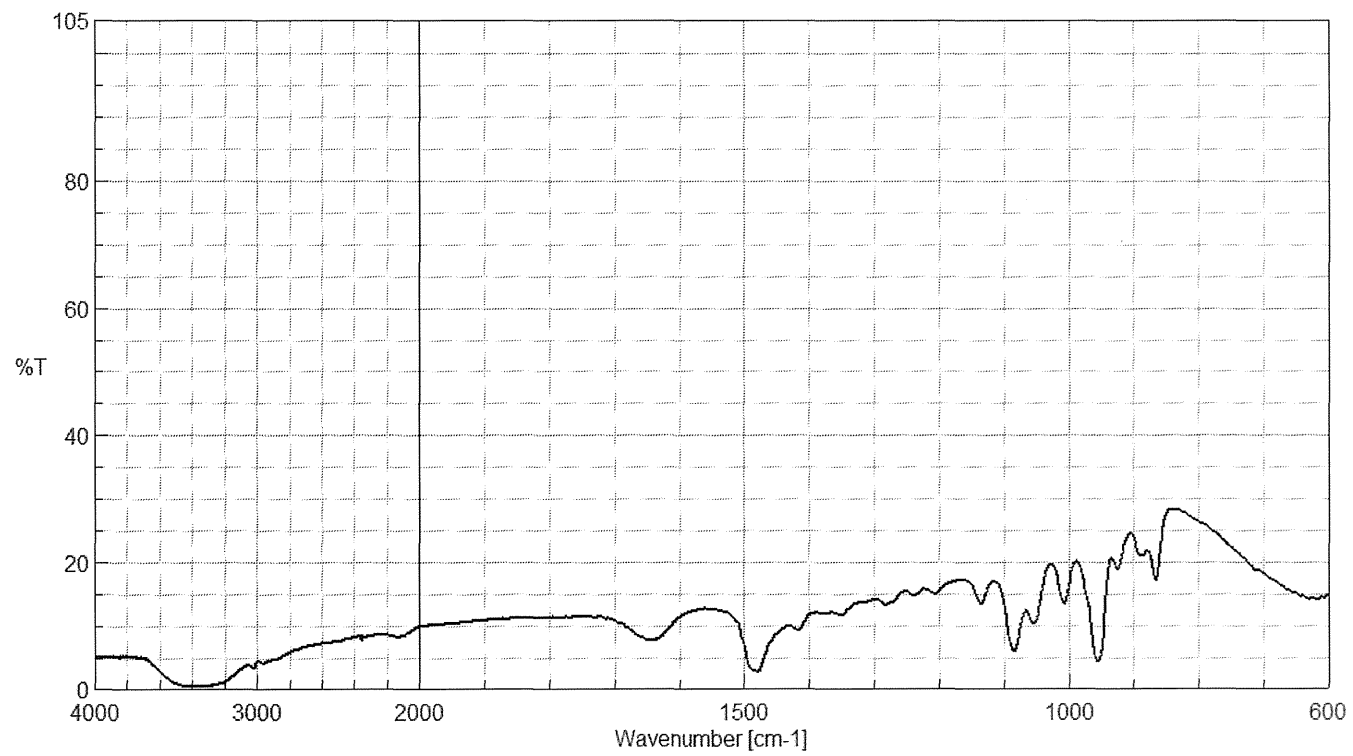


図 1. 塩化コリン (NaCl 錠剤法)

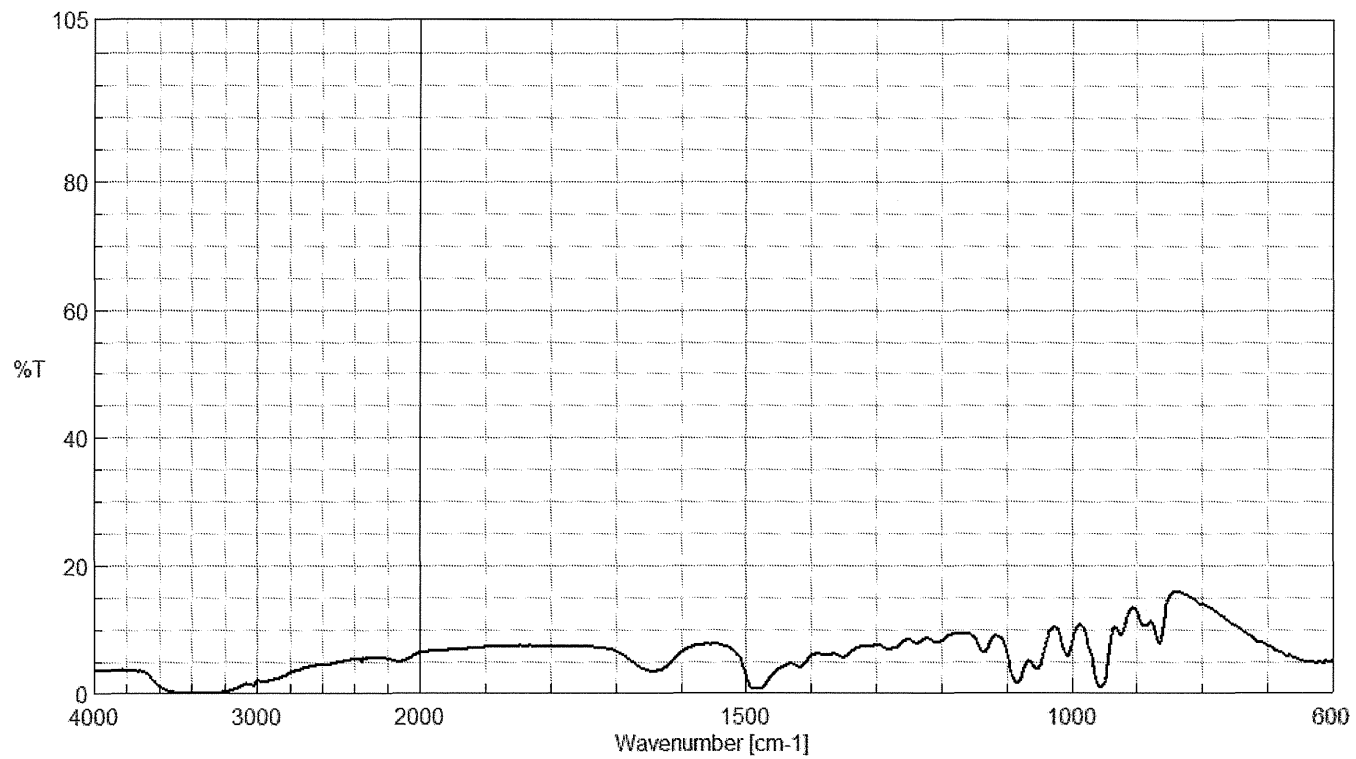


図 2. 塩化コリン (KCl 錠剤法)

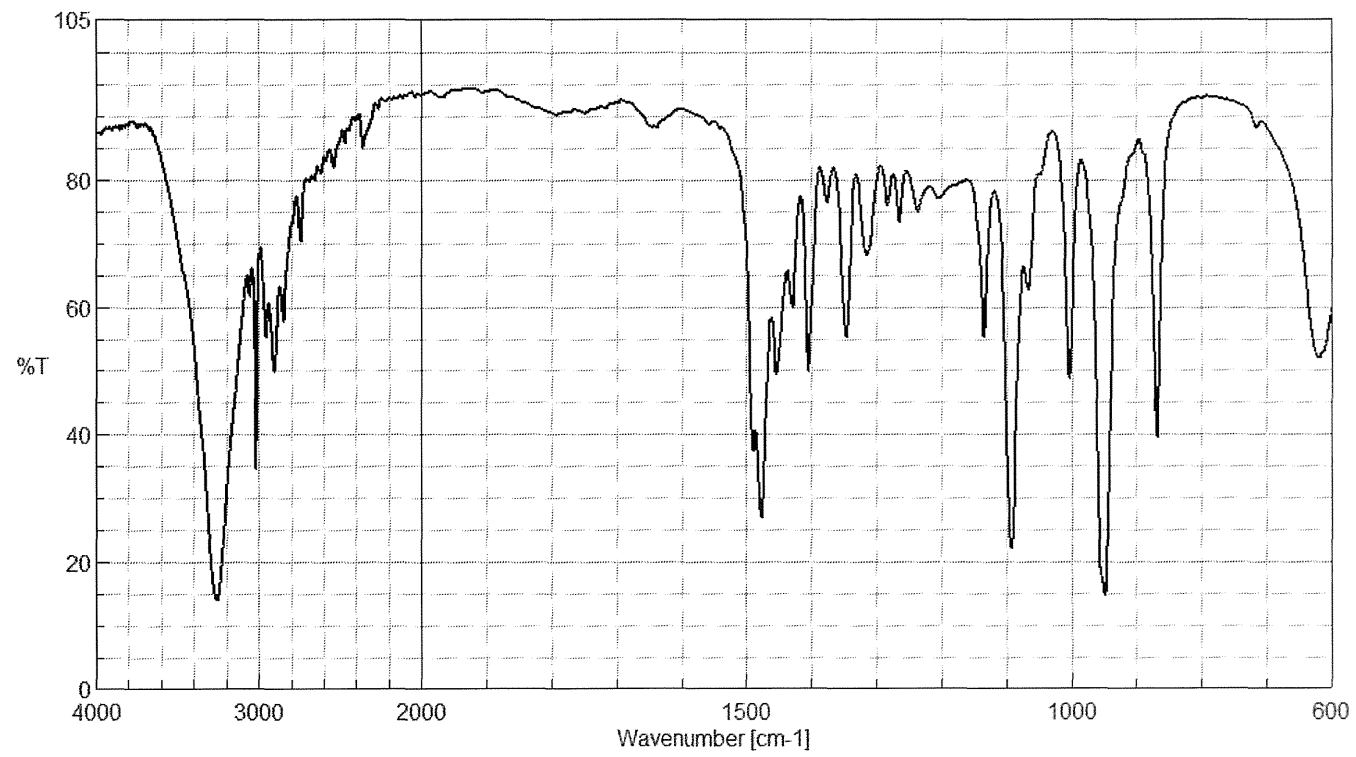


図 3. 塩化コリン (KBr 錠剤法)

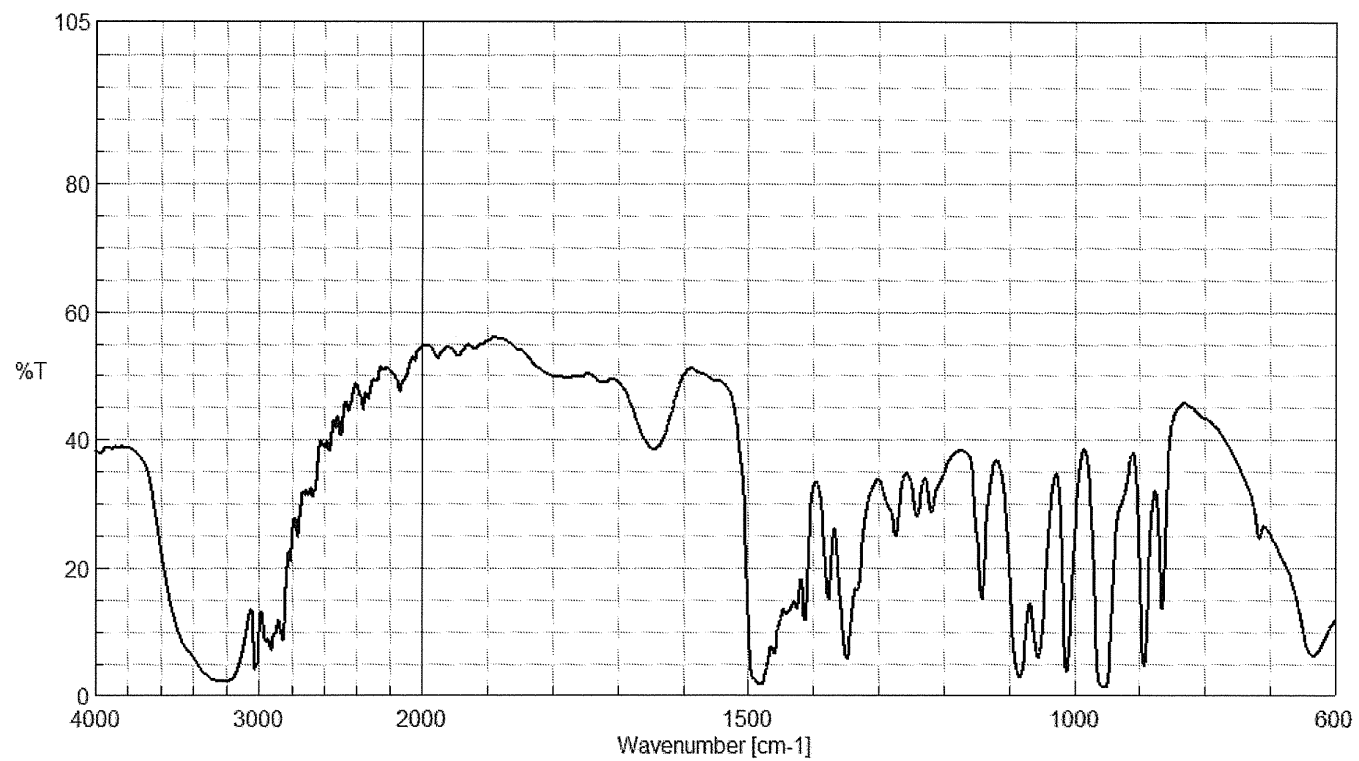


図 4. 塩化コリン (ペースト法 : NaCl 板, すり混ぜ長時間)