

りんご, ごぼう, にんじん, じゃがいも, さつまいも, たまねぎ, アスパラガス, かぼちゃ, キャベツ, なす, ピーマン, しいたけ及びもやしのスライス約5 gをアルミシャーレになるべく重ならないようにのせ, 220°Cのオーブンで5分間加熱した.

#### 8.3.2. 生鮮農産物の電子レンジによる前処理後のオーブンによる加熱

じゃがいも, アスパラガス及びもやしのスライス約10 gをとりラップで密閉し, 電子レンジで150W, 52(じゃがいも), 53(アスパラガス)及び60(もやし)秒間加熱した. この試料及び未処理の試料約5 gをそれぞれアルミシャーレにとり, 220°Cのオーブンで5分間加熱した.

#### 8.3.3. 生鮮農産物の茹でた後のオーブンによる加熱

じゃがいも, アスパラガス及びもやしのスライス約20 gをとり沸騰水中に入れ30秒間茹で, 網にとり水気を切った. この試料及び未処理の試料約5 gをそれぞれアルミシャーレにとり, 220°Cのオーブンで5分間加熱した.

#### 8.4. 食パンの加熱条件

予め6分間加熱したオーブンレンジ(トースターモード)で食パンを3, 5及び10分間加熱した.

### 9. 遊離アスパラギン含有量の測定

市販の生鮮野菜, 穀類, 茶など30試料について遊離アスパラギンをスルホサリチル酸溶液で抽出し, アミノ酸自動分析計で定量した. 試験部位は五訂日本食品標準成分表によった.

試験法: 検体約1～4 gを精密に量りとり, 10 w/v%スルホサリチル酸溶液25 mLを加え, 20分間振とう後, 3 mol/L水酸化ナトリウム溶液でpH2.2になるように調製し, クエン酸ナトリウム緩衝液(pH2.2)で50または100 mLに定容した. これをろ過したものまたは必要に応じクエン酸ナトリウム緩衝液(pH2.2)で希釈したものを試験溶液とした. 試験溶液をアミノ酸自動分析計に注入し, 得られたピーク高さから遊離アスパラギンを定量した.

アミノ酸自動分析計操作条件: 機種, L-8800

型高速アミノ酸自動分析計((株)日立製作所), カラム, 日立カスタムイオン交換樹脂, 4.6 mm i.d. × 60 mm, 移動相, L-8500 緩衝液(PF)(和光純薬工業(株)), 反応液, ニンヒドリン試液(和光純薬工業(株))

### C. 結果及び考察

#### 1. モデル実験

AAは遊離のアスパラギンがグルコースなどの還元糖と加熱されることにより反応して生成することが報告されている<sup>16)～19)</sup>ことから, 8.1の実験を行った.

その結果を図5及び表5, 6に示した. 溶性デンプン群は220°C, 10分間の加熱条件では燃え始めるため実験は行わなかった.

デンプン又は溶性デンプンにグルコースを添加し, アスパラギンを添加しない場合は, これらを加熱してもAAは生成しなかった(< 9 ng/g).

アスパラギンを添加したデンプン及び溶性デンプンでは, 加熱温度を変化させたとき, AA生成量は, 180°C付近を頂点として増減した(図5A, B). また, 温度一定(180°C)で加熱時間を変化させたとき, 5又は10分を頂点として増減した(図5C,D). 但し, グルコース無添加のデンプンでは20分まで生成量が徐々に増加した.

デンプンにアスパラギンとグルコースを添加した場合はグルコース無添加に比べて, AA生成の頂点は, 低温側に, また短時間側にあつた.

デンプンと溶性デンプンを比較すると, グルコースの有無にかかわらずデンプンの方がAA生成の頂点が高温側, 長時間側にあつた. 溶性デンプンに比べてデンプンでAA生成が遅い理由として, デンプンでは構成糖質の分子量が大きく, アミロースとアミロペクチンから成るより複雑な三次元構造をしており, 全体の70%以上を占めるアミロペクチンが構造上丈夫なために加熱により糖質から還元糖が遊離していくのが遅くなるためと考えられる.

さらに, 生成したAAの最大量は, アスパラギン添加デンプンにグルコースを添加すると2, 3倍多くなるが, 溶性デンプンではグルコースを

添加しても生成量に大きな差はみられなかつた。これは、溶性デンプンでは加熱によってデンプン自身から還元糖が速やかに供給されるため、デンプンの場合に比べてグルコース添加の影響が少ないためと考えられる。

これらの結果から、AA生成にはアスパラギンが必須であること、及びアスパラギンからのAA生成が最大に達する温度、速度及び生成量は、遊離還元糖の含量以外に、デンプンのような高分子糖質の分子量及び構造にも影響されることが示唆された。

加熱による色調の変化は、溶性デンプン群は140°C-10分、180°C-5分から変色し始めるが、デンプン群は180°C-10分から変色し始め、色は溶性デンプンのものより薄かった。色調の変化とAA生成の関連は明らかではないが、溶性デンプンでは加熱による反応が速く起きることを示している。

AA生成量が加熱温度、時間に従って増加した後、減少していく現象は、原料化合物からの生成、分解、副反応及び他の化合物との反応などの要因が関連しているものと考えられる。すなわち、加熱温度が高くなれば分解や副反応が優勢を占め、加熱時間が長くなれば原料化合物の減少によりAAの生成が抑制され、分解や他の化合物との反応が優勢になるために減少するものと考えられる。

## 2. 農産物粉体及び成型チップ等の加熱によるAAの生成

加熱試験に用いた各粉体、それらのチップ及びアーモンド、ごまの未加熱試料からはAAはほとんど検出されなかった(< 30 ng/g)。

粉体を180°Cで時間を使って加熱した場合(図6及び表7)、マッシュポテトでは約5分を頂点としてAAの生成量が増減した。他の粉体試料では、20分まで経時的にAAが増加したが、マッシュポテトに比べて生成量は少なかった。未加熱の各粉体試料中からAAはほとんど検出されなかった(表3参照、< 30 ng/g)。

マッシュポテトのAA生成量の変化は、モデル実験のアスパラギンとグルコースを含む溶性デンプンのパターンに類似しており(図5、D参

照)，他の粉体はアスパラギンを含むがグルコースを含まないデンプンのパターンに類似している(図5、C参照)。

チップに成型したマッシュポテトを温度を変えて加熱した場合(図7及び表8、9)、180°Cを頂点にAAの生成量が増減した。マッシュポテトチップにアルミホイルで蓋をして加熱したものでは、生成量は頂点に達せずAAは徐々に増加し続けた。加熱後の表面温度は蓋をしなかったものは、ほぼ設定温度に達していたのに対し、蓋をした場合は180°C、20分加熱したもので除き設定温度に達していなかったことから、実際の加熱温度が低かったためと考えられる。

一方、小麦粉及びコーンミールのチップでは加熱温度が高くなるにつれてAA生成量が増加し、上新粉及び白玉粉からはほとんどAAが生成しなかった。

また、加熱温度一定(180°C)で時間を変化させた時は10分を頂点として上昇及び減少する傾向が見られた。

各農産物について粉体とチップにおけるAA生成を比較すると、マッシュポテトでは、粉体に比べてチップで反応の頂点に達する時間が遅くなるものの、最大生成量と増減の仕方に大きな違いは認められなかった(図6のA、図7のC)。しかし、他の農産物の粉体とチップでは明らかにAA生成の傾向が異なり、粉体では経時的増加を示したのに対し、チップでは増加のあと減少し、生成量が粉体の場合より少なかった。

モデル実験の結果と併せて考えると、チップを作製したとき小麦粉は練ることによりグルテンと糖質が分離して質的変化が起きたため、コーンミール、上新粉及び白玉粉ではチップを作製する際に、粘りを出すために電子レンジで短時間加熱したため、試料中のデンプン粒が糊化(水分子と結合し三次元構造がほどける)し、分子構造が変化して還元糖に分解しやすくなつたために、AAの生成及びその分解が粉体より速く起こったものと考えられる。一方、マッシュポテトではチップ成型に電子レンジ加熱を行わず、また、原料粉体が製造時に加熱加工されたものであったことから、糊化等の影響を受け

ず、チップ化によって粉体より熱の伝わりが遅くなることを反映した結果になったと推察された。

アーモンドは180°Cで加熱したとき、10分を頂点にAAが増減し、温度を変えて10分間加熱したときは、180°Cを頂点に増減した。

ごまは180°Cで加熱したとき、時間とともにAA生成量が減少し上昇が認められなかつた。未加熱のごまからはAAが検出されなかつたことから、ごまにおけるAA生成の頂点が本実験条件より短いためであると考えられる。なお、加熱後実際に食用となりうる状態のものは180°C、5分間加熱のものであつた。

### 3. 生鮮農産物の加熱によるAAの生成

#### 3. 1. オーブン加熱による生鮮野菜からのAA生成

多くの粉体食品では180°C、5~10分間の加熱でAA生成量が最大になつたが、生鮮野菜では水分が多いためこの条件では加熱不足でAA生成量が少なかつた。そこで220°C、5分間の加熱条件で実験を行つた。

図8及び表10に結果を示した。加熱したじゃがいも、アスパラガス、かぼちゃ、なす及びもやしで高いAAの生成がみられた。未加熱の生鮮農産物からAAは検出されなかつた(表3参照、< 9 ng/g)。

#### 3. 2. 電子レンジ前処理のAA生成に及ぼす影響

電子レンジで前処理した後、オーブンで加熱したものは前処理なしにオーブンで加熱したものと比較してじゃがいもで2.7倍、アスパラガスで1.8倍、もやしで1.4倍高いAA濃度を示した(図9及び表11)。これは電子レンジで加熱したことにより、細胞が破壊され水分が分離したため、オーブン加熱による温度上昇が前処理なしのものより速かつたことなどが原因ではないかと考えられる。

今回の実験で前処理せずにオーブンで加熱した試料のAAは前述の3. 1の結果より全体に低い値を示した。これは個体差によると考えられる。なお、各試料とも生(表3参照)及び電子レンジでの前処理だけのものからAAは検出

されなかつた(< 9 ng/g)。

#### 3. 3. 茄での前処理のAA生成に及ぼす影響

茄でた後にオーブンで加熱したときのAA濃度は前処理なしにオーブンで加熱したものと比較してアスパラガス(1/5倍)及びもやし(1/8倍)では低い値を示した(図10及び表12)。じゃがいもではやや高い値(1.6倍)を示したが、電子レンジによる前処理をしたもの(2.7倍)よりも上昇率は低かつた。これは、茄でることによりAA生成に必要なアスパラギンやグルコースなどが湯に溶け出すためと考えられる。

本条件で茄でたときアスパラガス及びもやしに比べ、じゃがいもはかなり芯が残りあまり茄で上がっていなかつたことから、じゃがいもについても茄で時間を長くすればAA生成が抑えられる可能性がある。

すなわちいずれも適度な時間茄でた後に加熱調理することによりAAの生成を抑制することができることが示唆された。

今回の実験で前処理せずにオーブンで加熱した試料のAA生成量は、前述の3. 1とほぼ同レベルであった。また、各試料とも生(表3参照)及び茄でただけのものからAAは検出されなかつた(< 9 ng/g)。

### 4. 食パンの加熱によるAAの生成

結果を表13に示した。食パンをトーストしてもAAはほとんど生成しなかつた。加熱時間3~5分のときが通常食べるときの焼き上がりの状態で、10分ではやや焼きすぎの状態であった。

### 5. 食品中のアスパラギン含有量

本研究の加熱実験で用いた食品と同種の食品についてアスパラギン含有量を測定した結果及びそれらの文献値<sup>20)</sup>を表14に示した。3.1 生鮮野菜の加熱においてAA濃度が高かつたもやし、じゃがいも、アスパラガス、かぼちゃでは他の野菜等に比べてアスパラギン含有量が多いことが分かつた。上記の野菜と同程度にアスパラギン含有量が多かつたごぼうではAA濃度は低かつた。アスパラギン含有量は農作物の品種、保存条件などで変動するためご

ぼうでは、アスパラギン含有量の個体差、または細切後水洗いしたためにアスパラギンまたは還元糖が減少したことが AA 濃度が低かった原因として考えられる。

#### D. まとめ

各種食材からのAA生成に及ぼす調理加工条件の影響を検討した結果、以下のことが判明した。

1) モデル実験から、遊離のアスパラギンとデンプンが存在すれば遊離の還元糖が無くても加熱によりAAが生成し、遊離の還元糖やデンプンの分子量等がAAの生成速度及び量に影響した。また、加熱時間及び温度により生成量が増減した。

2) マッシュポテトの粉及びチップを加熱すると短時間でAAが生成し、その後減少した。マッシュポテト以外の粉体では、加熱時間を変えると経時的にAA生成量が増加したが、生成量はマッシュポテトの数十分の一以下であった。また、小麦粉及びコーンミールのチップと生アーモンド及び洗いごまからもAAが生成したが、上新粉及び白玉粉のチップからはほとんど生成しなかった。

3) 加熱した生鮮農産物のうち、もやし、じやがいも、かぼちゃ、アスパラガス及びなすから比較的高濃度のAAが検出された。なす以外のこれらの野菜にはアスパラギン含有量が高かった。

4) 野菜を電子レンジで前処理後、オーブンで加熱した場合、AA生成量は前処理せずに加熱した場合より高かった。一方、アスパラガスともやしでは茹でた後にオーブンで加熱した場合は、前処理しない場合より低い値を示した。

6) 食パンを通常食べる程度にトーストしてもAAはほとんど生成しなかった。

以上の結果から、AA生成には食品原料中の遊離アスパラギンの量以外に遊離還元糖の量、構成デンプンの分子量分布や糊化などの条件、及び加熱条件が関与することが示された。

また、加熱温度を低くし、短時間とすること又

は、茹でた後に加熱することによりAAの生成を抑制できることが示された。

#### おわりに

本研究及び他の研究成果から、AA含有量が高い食品、AA生成機構等が明らかになりつつある。食品中AAの人の健康への影響についてはまだ不明の点が多いが、食品の製造方法、特に食材の選択、加熱前の前処理などによりAA生成の前駆体を減らし、加熱温度と加熱時間の工夫によりAA生成を抑える努力が必要であろう。さらに、家庭における調理においても、食材の過度な加熱は避けることが賢明であろう。

#### 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) Nemoto, S., Takatsuki, S., Sasaki, K., Maitani, T., Determination of Acrylamide in Foods by GC/MS Using <sup>13</sup>C-labeled Acrylamide as an Internal Standard. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **43**, 371-376(2002).
- 2) Takatsuki, S., Nemoto, S., Sasaki, K., Maitani, T., Determination of Acrylamide in Processed Foods by LC/MS Using Column Switching. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **44**, in press(2003).

##### 2. 学会発表

- 1) 佐々木久美子、高附 巧、根本 了、米谷民雄:食品中のアクリルアミド、日本薬学会第123年会(長崎、2003年3月)

#### 知的財産権の出願登録状況

無し

#### 参考文献

- 1) <http://www.slv.se/engdefault.asp>
- 2) Hashimoto, A., Improved method for the determination of acrylamide monomer in water by means of gas-liquid chromatography with an electroncapture detector, *Analyst*, **101**, 932-938(1976).
- 3) Nakamura, H., Determination of trace

- acrylamide in water and sludge. Suido Kyokai Zasshi(Journal of Japan water works association), **514**, 37-41(1977).
- 4) Takata, K., Okamoto, T., A method for determination of acrylamide in environmental samples by gas chromatography using bromination-dehydrobromonation. Kankyo Kagaku(Journal of Environmental Chemistry), **1**, 559-565(1991).
  - 5) Bologna, L. S., Andrawes, F. F., Barvenik, F. W., Lentz, R. D., Sojka, R. E., Analysis of residual acrylamide in field crops. J. Chromatogr. Sci., **37**, 240-244(1999).
  - 6) Arikawa, A., Shiga, M., Determination of trace acrylamide in the crops by gas chromatography. Bunseki Kagaku, **29**, T33-T38 (1980).
  - 7) Castle, L., Campos, M.-J., Gilbert, J., Determination of acrylamide monomer in hydroponically grown tomato fruits by capillary gas chromatography - mass spectrometry. J. Sci. Food Agric., **54**, 549-555(1991)
  - 8) Castle, L., Determination of acrylamide monomer in mushrooms grown on polyacrylamide gel. J. Agric. Food Chem., **41**, 1261-1263(1993)
  - 9) Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S., Tornqvist, M., Acrylamide: a cooking carcinogen? Chem. Res. Toxicol. **13**, 517-522(2000).
  - 10) Ozawa, H., Ibe, A., Tabata, S., Miyakawa, H., Sadamasu, Y., Yasuda, K., Determination of acrylamide monomer in unhulled rice by high performance liquid chromatography. Tokyo Eiken Nenpo(Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.), **49**, 84-87(1998).
  - 11) Cutié, S.S., Kallos, G.J., Determination of acrylamide in sugar by thermospray liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **58**, 2425-2428(1986).
  - 12) Rosén, J., Hellenäs, K.-E., Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Analyst, **127**, 880-882(2002).
  - 13) Tareke, E., Rydberg, P., Karlsson, P., Eriksson, S., Törnqvist, M., Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. J. Agric. Food Chem., **50**, 4998-5006 (2002).
  - 14) “日本分析化学会第51回年会”井上浩一, 吉村吉博, 中澤裕之, LC/MSを用いたアクリロアミドの高感度分析法, p. 157 (2002年9月).
  - 15) 日本水道協会“上水試験方法2001年版”2001, p. 533-537.
  - 16) Mottram, D. S., Wedzicha, B. L., Dodson, A. T., Acrylamide is formed in the Maillard reaction. Nature, **419**, 448-449(2002).
  - 17) Stadler, R.H., Blank, I., Varga, N., Robert, F., Hau, J., Guy, P. A., Robert, M. C., Riediker, S., Acrylamide from Maillard reaction products. Nature, **419**, 449-450(2002).
  - 18) Beccalski, A., Lau, B. P.-Y., Lewis, D., Acrylmide in Foods: Occurrence, Sources, and Modeling, J. Agric. Food Chem., **51**, 802-808(2003).
  - 19) Yaylayan, V. A., Wnorowski, A., Locas, C. P., Why Asparagine Needs Carbohydrates to Generate Acrylamide, J. Agric. Food Chem., **51**, 1753-1757(2003).
  - 20) M. E. Doyle, Reported Free Asparagine Levels in Foods, <http://www.wisc.edu/fri/briefs/asparagine1102.pdf>

表 1. 添加回収実験の結果 (GC/MS法)

添加食品	主原料	n	添加量 (ng/g)	検出量(ng/g) ( RSD,%)	回収率( %) ( RSD,%)
ポテトチップス	じゃがいも	4	0	694 (1.4)	
			100	791 (0.5)	96.9 (4.0)
			1000	1701 (0.4)	100.7 (0.8)
コーンスナック	とうもろこし	3	0	341 (1.2)	
			500	866 (0.7)	105.1 (1.1)
プレツツエル	こむぎ	3	0	51 (8.3)	
			500	548 (2.4)	99.3 (2.6)
ほうじ茶	ちゃ	3	0	520 (2.1)	
			500	1041 (1.1)	104.3 (2.1)

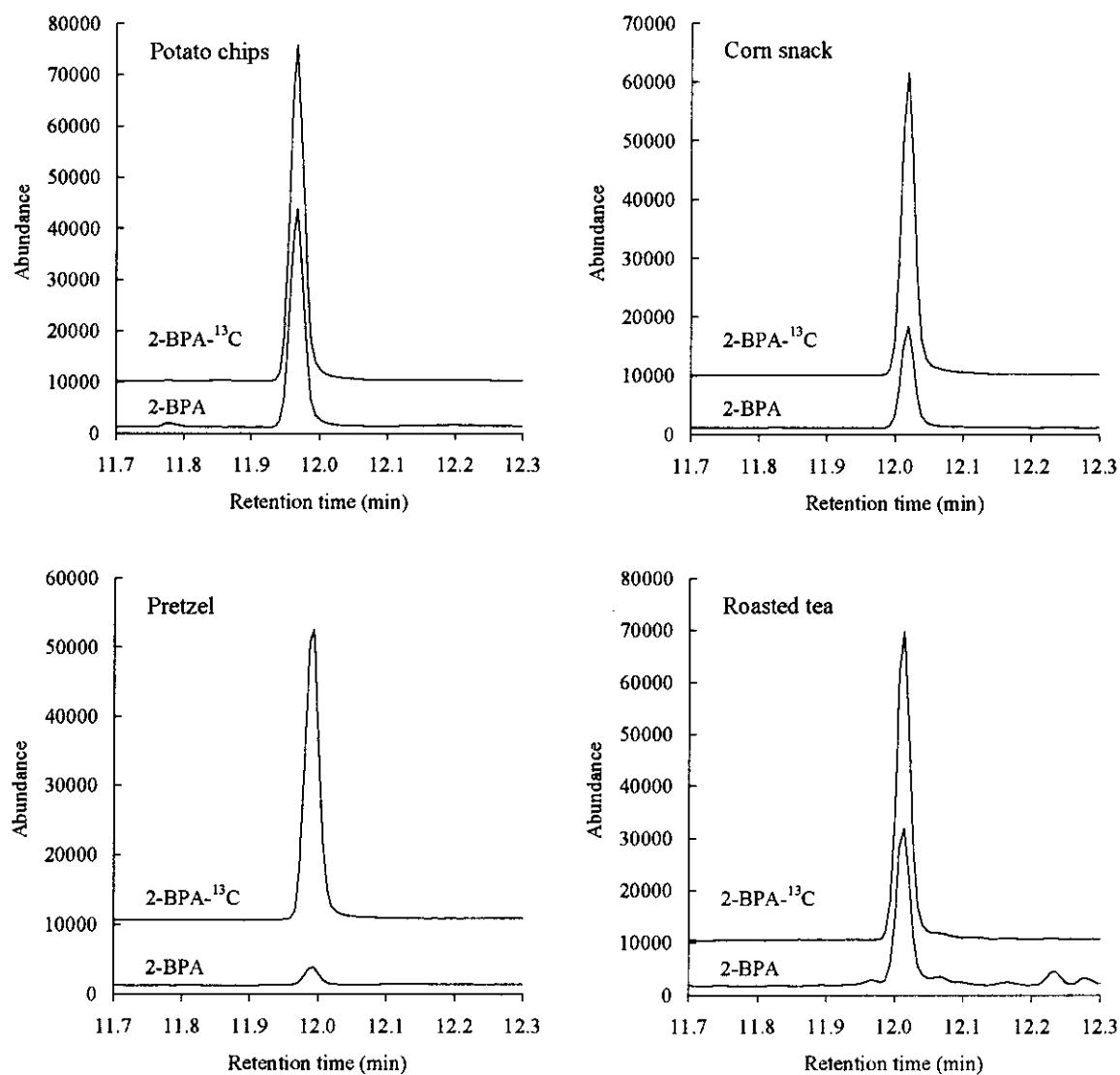


図 1 添加回収実験における無添加抽出液中の2-BPA( $m/z$  149) 及び2-BPA- $^{13}\text{C}$  ( $m/z$  150) のGC/MS(SIM)クロマトグラム

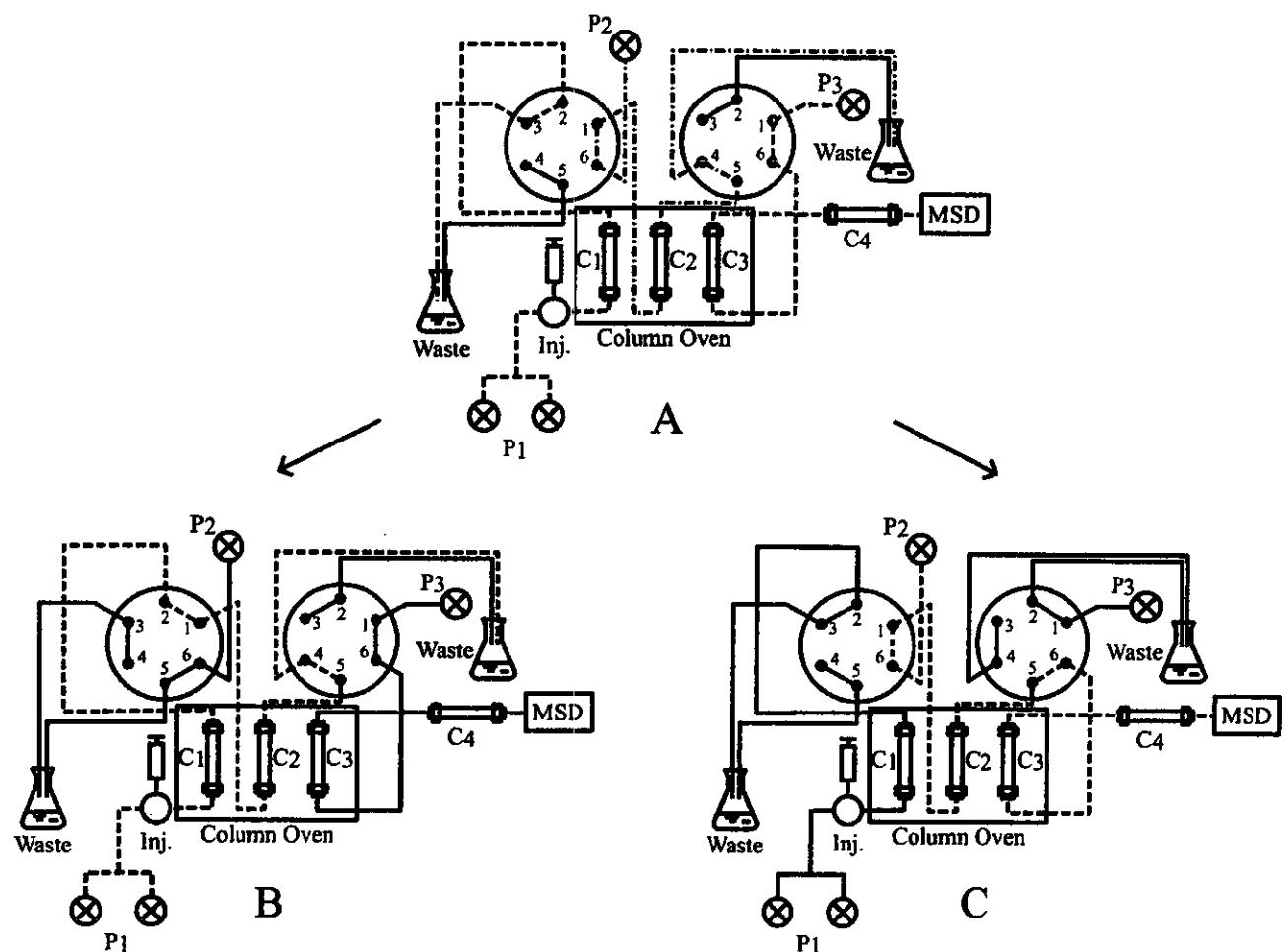


図2. カラムスイッチ LC/MS の構造

Inj.: インジェクター; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>: 送液ポンプ; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>: カラム; MSD: 質量分析器  
 移動相の経路: A, 通常の状態; B, カラム 1 からカラム 2 へ試料を導入(1.75~2.05min);  
 C, カラム 2 からカラム 3 へ試料を導入(4.66~5.15min).

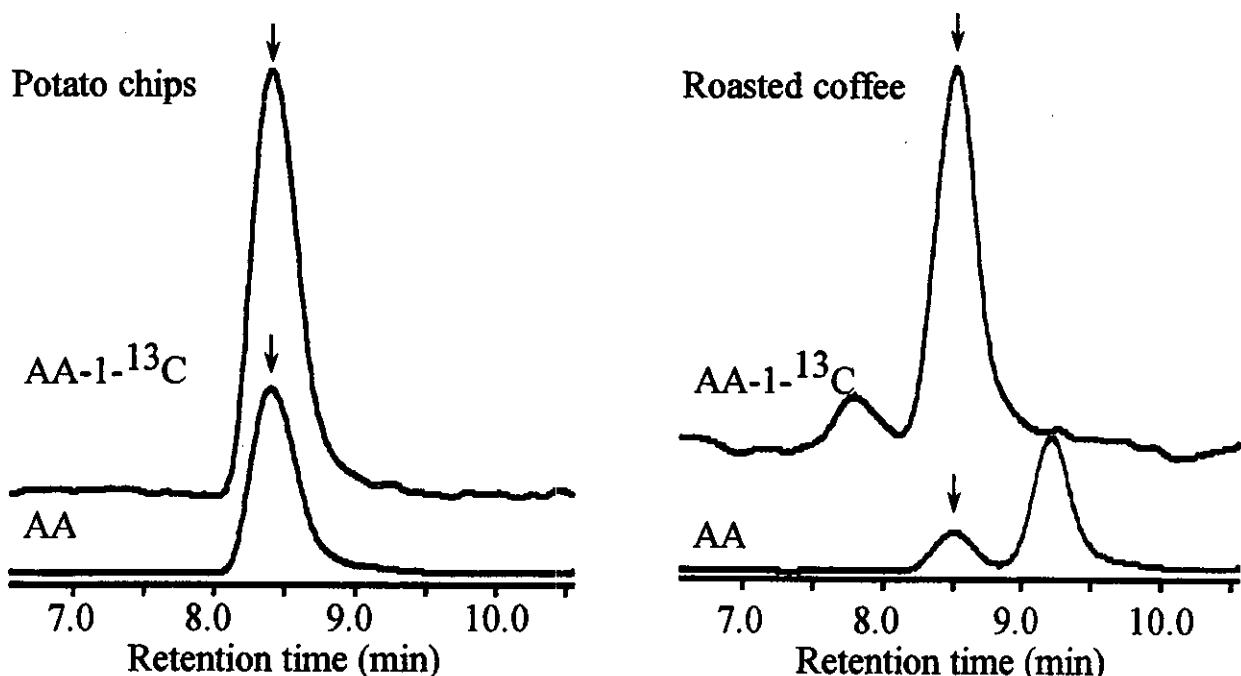


図3. 食品中のアクリルアミド(AA,  $m/z$  72)及び内部標準品(AA-1- $^{13}\text{C}$ ,  $m/z$  73)のLC/MS(SIR)クロマトグラム.

表2. 添加回収実験の結果 (LC/MS 法)

添加食品	主原料	n	添加量 (ng/g)	検出量 (ng/g, 平均 ± SD)	回収率 (%, 平均 ± SD)
ポテトチップス	じゃがいも	3	0	1008 ± 1.6	
			500	1507 ± 1.3	99.8 ± 0.3
コーンスナック	とうもろこし	3	0	535 ± 13	
			500	1033 ± 3.2	99.5 ± 0.6
プレツツエル	こむぎ	3	0	50 ± 0.4	
			500	549 ± 8.0	99.9 ± 1.6
ほうじ茶	ちゃ	3	0	567 ± 3.5	
			500	1072 ± 6.5	101.0 ± 1.3

表3. 固形食品中のアクリルアミド分析結果

食 品	主要原材料	検出値 (ng/g)		
	保存性食品			
ポテトチップ	じゃがいも	3544 (3340)	2175	1542 (1392)
成型ポテトチップ	じゃがいも	1385 (1282)	<u>1008</u>	875 (790)
ポテトスナック	じゃがいも	57 (62)	35 (36)	
乾燥マッシュポテト	じゃがいも	nd (nd)	nd	
ポーロ	じゃがいも	tr (tr)		
さつまいもスナック	さつまいも	112		
芋ケンピ	さつまいも	336		
コーンスナック	とうもろこし	<u>535</u>	387 (341)	238 (200)
シリアル	とうもろこし	122	113	117 (102)
プレツツエル	こむぎ	56 (53)	50	48 (51)
ビスケット, クッキー	こむぎ	302	247	124
クラッカー	こむぎ	302	227	53
かりんとう	こむぎ	1895	374 (393)	84
ドーナツ	こむぎ	tr (nd)		
カステラ, バームクーヘン	こむぎ	nd	nd	
麦焦がし	おおむぎ	236		
せんべい	米	tr (tr)		
揚げもち	もち米	36	tr (tr)	
豆スナック	エンドウ豆	101		
豆スナック	こむぎ, 枝豆	83		
きな粉	だいず	118	31 (tr)	
生ごま	ごま	nd		
煎りごま	ごま	197 (195)	160	136
ピーナッツ	落花生	92	57	
フライビーンズ	そら豆	120		
生アーモンド	アーモンド	nd		

アーモンド	アーモンド	324				
ピスタチオ	ピスタチオ	34				
カシューナッツ	カシューナッツ	tr				
ウォールナッツ	クルミ	nd				
りんごチップス	りんご	nd				
バナナチップス	バナナ	65				
野菜チップ	いんげん	45				
野菜チップ	かぼちゃ	55				
野菜チップ	にんじん	tr				
野菜チップ	じゃがいも	tr				
パン粉	こむぎ	35	tr			
即席麺	こむぎ	163 (148)	70	57	tr (nd)	tr
薄力小麦粉	こむぎ	tr				
コーンミール	とうもろこし	tr				
上新粉	米	tr				
白玉粉	もち米	tr				
カレールー	香辛料	116				
カレー粉	香辛料	423				
緑茶	茶	tr	nd			
ほうじ茶	茶	567	538 (520)	519		
紅茶	茶	tr	nd			
ウーロン茶	茶	142	97	tr		nd
ブーアル茶	茶	nd				
麦茶	おおむぎ	270	256 (270)			
コーヒー豆(粉)	コーヒー豆	231	153	151 (169)		
インスタントコーヒー	コーヒー豆	nd	nd			
ココア(粉)	カカオ豆	141	104			
スキムミルク	牛乳	tr				
非保存性食品						
フライドポテト	じゃがいも	784	693	565	512	
大学いも	さつまいも	34				
パン(フランスパン, 食パン, 食パンミニ, バターロール)	こむぎ	tr	tr	tr (nd)		nd
ゆでそば	そば	nd				
ゆでうどん	こむぎ	nd				
ごはん	米	nd				
とうふ	だいいず	nd				
とうふ製品(焼きとうふ, がんもどき, 油揚げ)	だいizu	nd	nd	nd		
出汁巻きたまご	たまご	tr				
オムレツ	たまご	nd				
春巻き	こむぎ	tr				
春巻き(皮)	こむぎ	30				
メンチカツ	こむぎ, 肉	tr	nd			
鶏唐揚げ	鶏肉, こむぎ	36	tr			
サバ塩焼き	サバ	nd				

天ぷらコロモ(いか, カボチャ)	こむぎ	tr (tr)	nd (nd)			
フライコロモ(コロッケ, メンチ, メンチ, いか, アジ)	こむぎ	53 (38)	32	tr	tr (nd)	nd
魚フライ	アジ, こむぎ	nd				
ちくわ	魚	nd	nd			
さつま揚げ	魚	nd	nd			
果実	りんご	nd				
生鮮野菜 (ごぼう, にんじん, ジャガイモ(3), さつまいも, たまねぎ, アスパラガス(3), キヤベツ, かぼちゃ, なす, ピーマン, しいたけ, もやし(緑豆, 3))		nd nd nd nd nd nd	nd nd nd nd nd nd	nd nd nd nd nd nd	nd nd nd nd nd nd	nd nd nd nd nd nd

( ): GC/MS で測定した値 x(下線): 添加回収試験に使用した食品のコントロール値と同じ値(表2参照),

x(太字, イタリック): 違う日に測定した異なるロットの同じ製品 nd: 不検出 (<9 ng/g). tr: 痕跡値 (9 ≤ tr < 30 ng/g)

表4. 液状食品中のアクリルアミド分析結果

食 品	主要原材料	検出値 (ng/g)	
しょうゆ	だいず, こむぎ	11	10
リンゴジュース	リンゴ	nd	
オレンジジュース	オレンジ, みかん	nd	
コーラ	糖類, カラメル色素	nd	
コーヒー飲料	コーヒー	16	13
牛乳	生乳	nd	
ビール	麦芽, ホップ	nd	nd

nd: 不検出 (<3 ng/g)

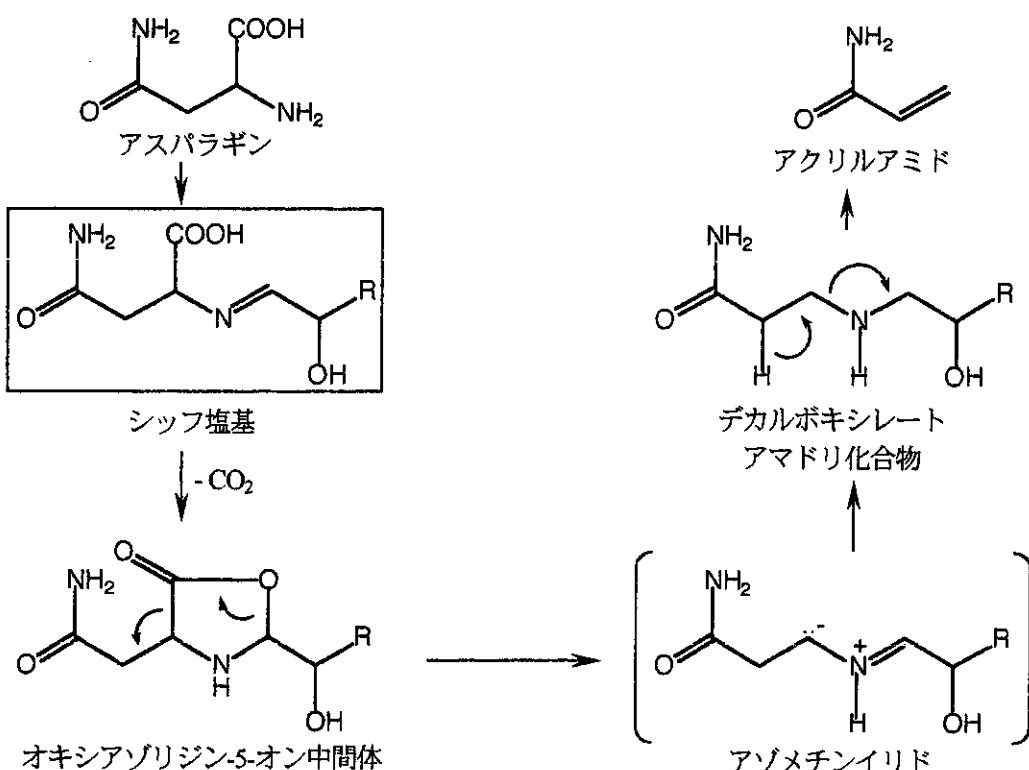


図4. アクリルアミドの生成機構<sup>18)</sup>

R = H, [CH(OH)]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>(OH); n = 0~3

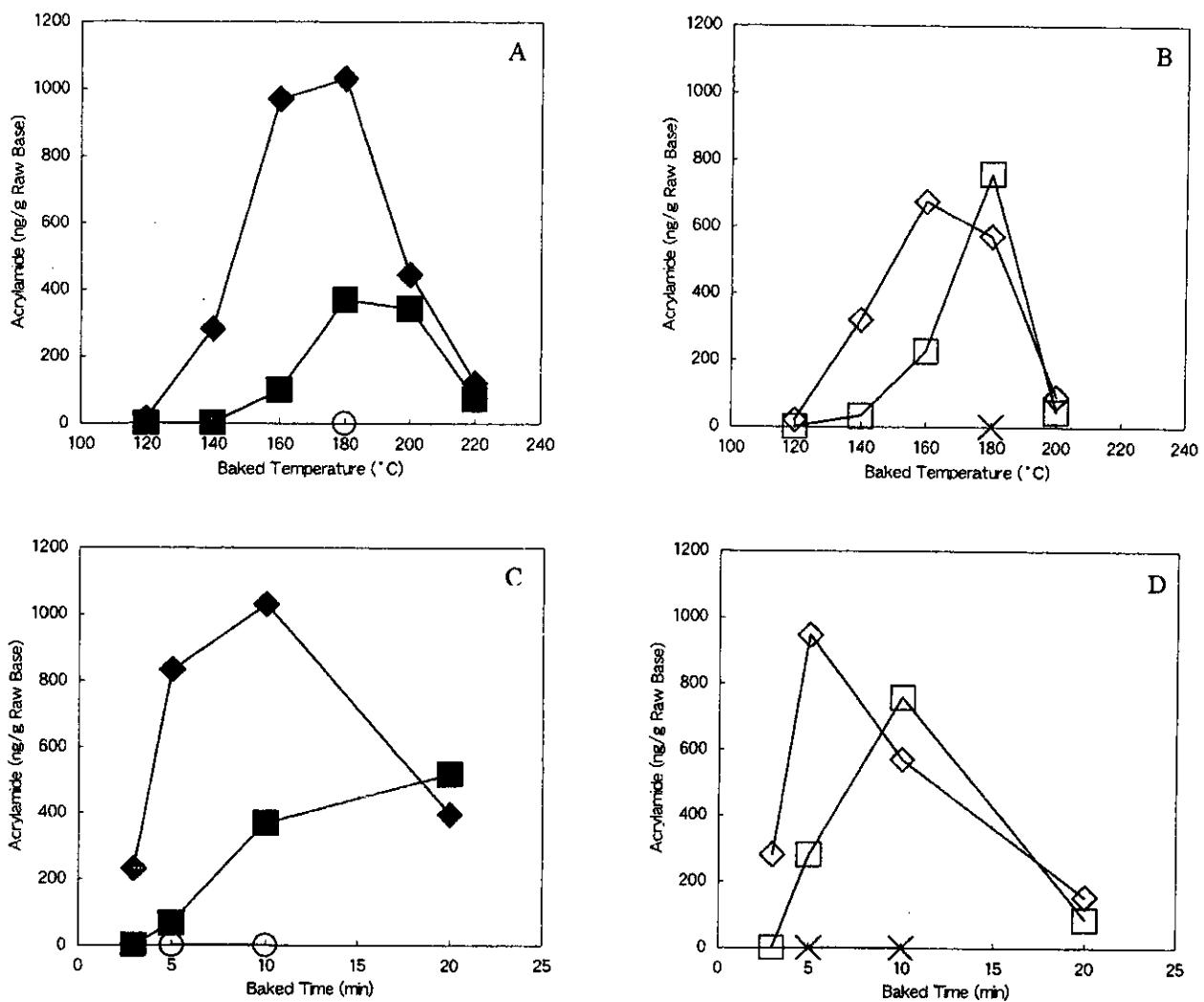


図5. 加熱によるじゃがいもデンプンからのアクリルアミドの生成

A, B : 加熱時間 10min, C, D : 加熱温度 180°C,  
 ● PS+Glu+Asn, ■ PS+Asn, ○ PS+Glu, ◇ SS+Glu+Asn, □ SS+Asn, × SS+Glu  
 PS : デンプン, Glu : D-glucose, Asn : L-asparagine, SS : 溶性デンプン

表5. じゃがいもデンプンからのアクリルアミドの生成に対する加熱温度の影響(n=1)

	検出値 (ng/g*)					
	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C	220°C
PS+Glu+Asn	tr	283	970	1030	446	122
PS+Asn	nd	nd	100	370	344	74
PS+Glu				nd		
SS+Glu+Asn	tr	320	676	570	91	
SS+Asn	nd	32	228	758	45	
SS+Glu				nd		

\* : 加熱前試料重量換算, nd < 9 ng/g: 不検出, 9 ≤ tr < 32 ng/g: 痕跡値  
 加熱時間 : 10 min.

表6. じゃがいもデンプンからのアクリルアミドの生成に対する加熱時間の影響(n=1)

	検出値 (ng/g*)			
	3 min	5 min	10 min	20 min
PS+Glu+Asn	231	833	1030	395
PS+Asn	nd	67	370	518
PS+Glu		nd	nd	
SS+Glu+Asn	282	947	570	155
SS+Asn	nd	282	758	86
SS+Glu		nd	nd	

\* : 加熱前試料重量換算, nd < 9 ng/g: 不検出,  
 加熱温度 : 180°C.

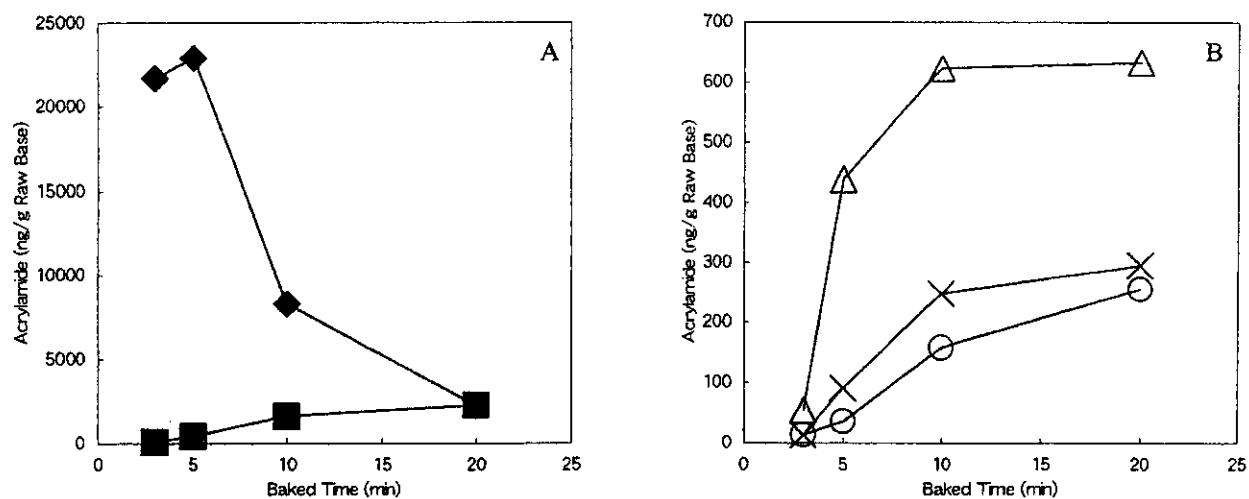


図6. 農産物粉体試料の加熱によるアクリルアミドの生成

◆ マッシュポテト, ■ 小麦粉, ▲ コーンミール, × 上新粉(米), ○ 白玉粉(もち米)

A, B: 加熱温度 180°C

表7. 農産物粉体試料からのアクリルアミドの生成に対する加熱時間の影響(n=1)

	検出値 (ng/g*)			
	3 min	5 min	10 min	20 min
マッシュポテト	21697	22901	8285	2215
小麦粉	57	400	1606	2243
コーンミール	54	438	622	633
上新粉(米)	tr	91	248	296
白玉粉(もち米)	tr	35	158	256

\* : 加熱前試料重量換算, 9 ≤ tr < 26 ng/g: 痕跡値, 加熱温度: 180°C

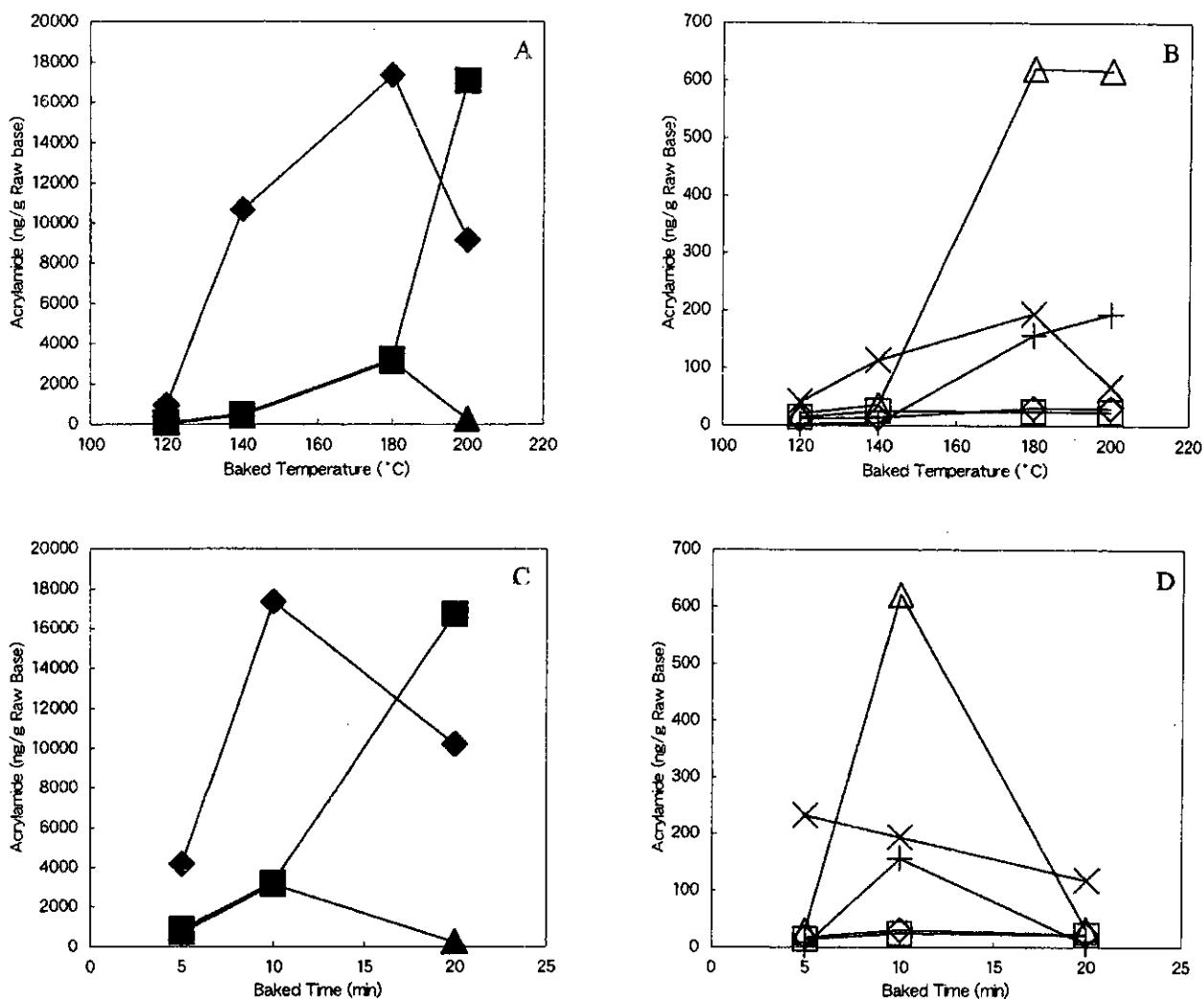


図7. 加熱による農産物粉体試料のチップ、ゴマ及びアーモンドからのアクリルアミドの生成

◆ マッシュポテト、■ マッシュポテト(蓋)、▲ アーモンド、  
× ゴマ、+ 小麦粉、△ コーンミール、◊ 上新粉(米)、□ 白玉粉(もち米)  
A, B: 加熱時間 10min, C, D: 加熱温度 180°C

表8. 農産物粉体試料のチップ、ゴマ及びアーモンドからのアクリルアミドの生成に対する加熱温度の影響(n=1)

	検出値 (ng/g*)			
	120 °C	140 °C	180 °C	200 °C
マッシュポテトチップ	941	10667	17334	9138
マッシュポテトチップ(蓋)	74	490	3227	17077
アーモンド	tr	417	3145	236
ゴマ	41	114	194	67
小麦粉チップ	nd	nd	157	193
コーンミールチップ	tr	35	621	617
上新粉チップ(米)	tr	tr	30	tr
白玉粉チップ(もち米)	tr	tr	tr	tr

\*: 加熱前試料重量換算, nd < 8 ng/g: 不検出,  
8 ≤ tr < 28(24-31) ng/g: 痕跡値, 加熱時間: 10 min.

表9. 農産物粉体試料のチップ、ゴマ及びアーモンドからのアクリルアミドの生成に対する加熱時間の影響(n=1)

	検出値 (ng/g*)		
	5 min	10 min	20 min
マッシュポテトチップ	4169	17334	10224
マッシュポテトチップ(蓋)	874	3227	16740
アーモンド	708	3145	250
ゴマ	233	194	118
小麦粉チップ	nd	157	nd
コーンミールチップ	29	621	31
上新粉チップ(米)	tr	30	tr
白玉粉チップ(もち米)	tr	tr	tr

\*: 加熱前試料重量換算, nd < 8 ng/g: 不検出,  
8 ≤ tr < 28(24-30) ng/g: 痕跡値, 加熱温度: 180°C.

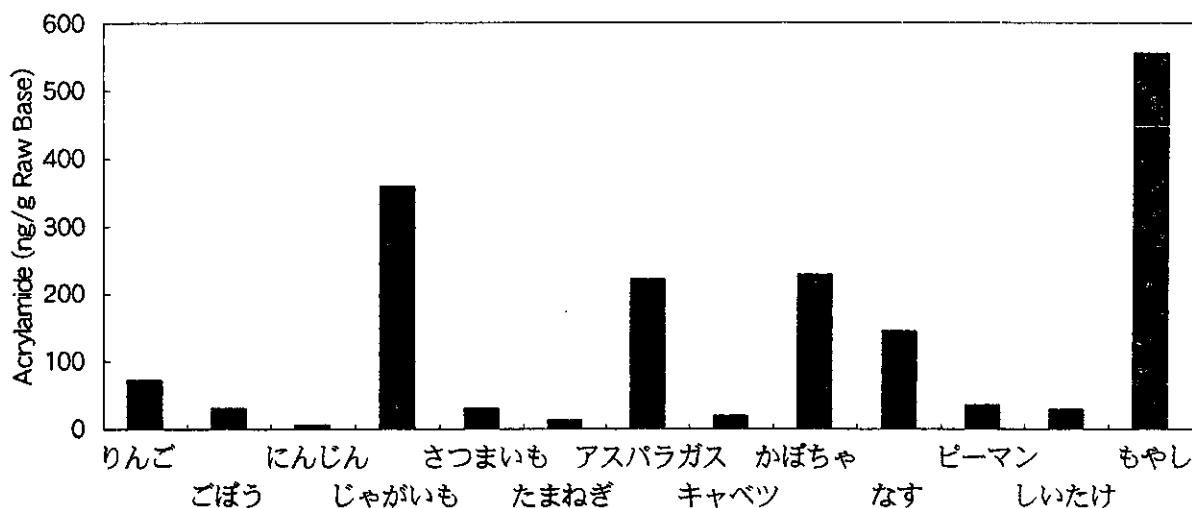


図 8. 加熱による生鮮農産物からのアクリルアミドの生成

加熱温度: 220°C, 加熱時間: 5分

表 10. 加熱による生鮮農産物からのアクリルアミドの生成(n=1)

	りんご	ごぼう	にんじん	じゃがいも	さつまいも	たまねぎ	アスパラガス	キャベツ	かぼちゃ	なす	ピーマン	しいたけ	もやし (緑豆)
検出値 (g/g*)	72	29	nd	359	30	tr	221	tr	228	144	35	tr	555

\*: 加熱前試料重量換算, nd<9 ng/g 不検出, 9≤tr<30 ng/g 痕跡値

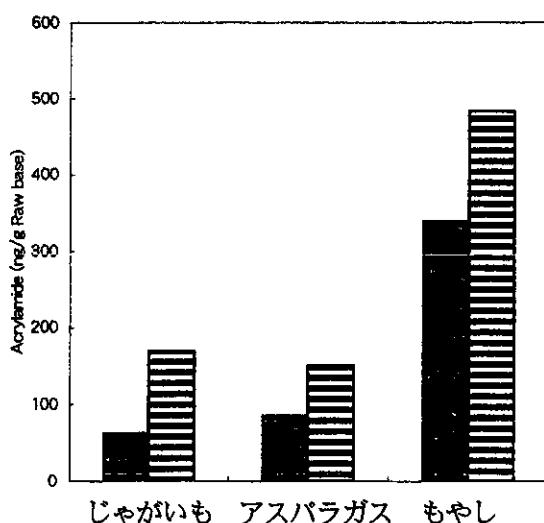


図 9. 生鮮農産物の加熱によるアクリルアミドの生成に対する電子レンジによる前処理の影響

■: オープンで加熱 (220°C, 5分), □: 電子レンジで前処理 (150W, じゃがいも 52秒, アスパラガス 53秒, もやし 60秒)後 オープンで加熱(220°C, 5分).

表 11. 生鮮農産物の加熱によるアクリルアミドの生成に対する電子レンジによる前処理の影響(n=1)

	検出値 (ng/g\$)	電子レンジで前処理 <sup>#</sup>
オーブンのみ*		
じゃがいも	62	169
アスパラガス	85	150
もやし(緑豆)	339	483

\$: 加熱前試料重量換算, \*: オープンで加熱 (220°C, 5分), #: 電子レンジで前処理 (150W, じゃがいも 52秒, アスパラガス 53秒, もやし 60秒)後 オープンで加熱(220°C, 5分).

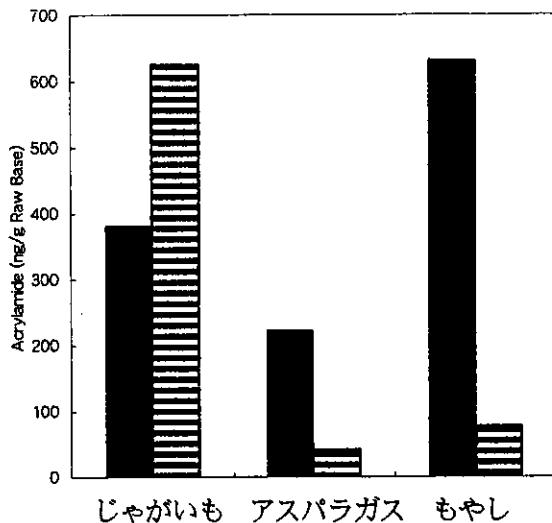


図 10. 生鮮農産物の加熱によるアクリルアミドの生成に対する前処理(茹でる)の影響  
■: オープンで加熱 (220°C, 5 分), ▨: 茹でる前処理 (沸騰水、30 秒)後、オープンで加熱(220°C, 5 分).

表 12. 生鮮農産物の加熱によるアクリルアミドの生成に対する前処理(茹でる)の影響(n=1)

	検出値 (ng/g <sup>§</sup> )	
	オープンのみ*	茹でる前処理#
じゃがいも	380	624
アスパラガス	223	41
もやし(緑豆)	631	77

§: 加熱前試料重量換算, \*: オープンで加熱 (220°C, 5 分), #: 茹でる前処理 (沸騰水、30 秒)後、オープンで加熱(220°C, 5 分).

表 13. 加熱による食パンからのアクリルアミドの生成(n=1)

検出量 (ng/g <sup>#</sup> )	加熱時間			
	未加熱	3 min	5 min	10 min
tr*	tr	tr	tr	28

#: 加熱前試料重量換算, \*:  $9 \leq tr < 30$  ng/g

表14. 食品のアスパラギン含有量

食品	アスパラギン(mg/g)										
	実測値		文献値1)							平均値	
じゃがいも	2.77	2.39	0.47	1.14	2.07	7.27	9.30	2.06	1.38	9.31	3.59
			8.23	1.80	5.31	0.47	0.61	2.92			
さつまいも	0.17	0.17	0.28	2.28						0.73	
ごぼう	3.70									3.70	
人参	0.10		0.00							0.05	
玉ねぎ	0.36		0.29	0.48						0.38	
ブロッコリ			0.58	0.16	1.33					0.69	
アスパラガス	1.34	2.27	0.20	2.14	3.40	0.26	0.92	1.84	4.02	1.82	
かぼちゃ	0.40	1.27								0.84	
トマト			0.17							0.17	
なす	0.19	0.44								0.32	
ピーマン	0.33									0.33	
キャベツ	0.54									0.54	
もやし	4.59	7.06	4.59							5.41	
生しいたけ	0.28									0.28	
りんご	0.09		0.22	0.72						0.34	
ぶどう			0.15	0.37						0.26	
バナナ			0.11							0.11	
オレンジ			0.42	0.12						0.27	
いちご			0.80	1.60	0.50	0.30	1.40	2.10	0.09	0.19	
キーウイ			0.23							0.23	
もも			2.60	0.75	0.28					1.21	
アプリコット			2.40	6.90						4.65	
米			0.01	0.01						0.01	
上新粉	0.03									0.03	
白玉粉	0.00									0.00	
小麦粉(薄力)	0.07									0.07	
小麦			0.20	0.50	2.15	0.03	0.07			0.59	
ライ麦			0.09	1.34						0.72	
とうもろこし			0.27	0.49						0.38	
コーンミール	0.07									0.07	
乾燥大豆	0.07									0.07	
くるみ			0.00	0.01						0.01	
アーモンド	1.94									1.94	
生ごま	0.28	0.46								0.37	
煎茶	0.12	0.18								0.15	

1) M. E. Doyle, Reported Free Asparagine Levels in Foods, <http://www.wisc.edu/fri/briefs/asparagine1102.pdf>

## II. 分担研究報告書

### 2. リスクコミュニケーションに関する研究

分担研究者 井上 達

# 厚生労働科学研究費補助金(厚生労働科学特別研究事業)

## 分担研究報告書

### リスクコミュニケーションに関する研究

#### 分担研究者

井 上 達 国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター長

研究要旨 アクリルアミド(AA)のリスクコミュニケーションの方途について検討を行つた。このものに想定される生体障害については、その曝露の日常性に鑑みて、曝露の完全回避には困難があり、従つて、①実効的な安全域の面からの沈着な理解と、②がん抑制効果の期待される食品の研究と相俟つての食生活そのものの改善への注意喚起の二面から考えることが重要である。これらの点についての、一般社会の認知、理解が必要であり、この面から、リスクコミュニケーションの方途を具体化する方向で提言をおこなう。

#### A. 研究目的

平成 14 年度 4 月末に、スウェーデンの研究者が、ポテトチップス等の加工食品中に「ヒトでおそらく発がん性あり」と分類されているアクリルアミド(AA)が含まれているとの発表を行つた。この問題に対応すべく、本特別研究が実施された。本研究課題「リスクコミュニケーションに関する研究」の目的は、この研究班で得られる成果を検討し、それらの内容に応じた社会への還元の方途を検討するものである。AA については現在世界的に注目を集めている問題であり、本邦でも食品の安全という観点からその全容を明らかにすることは重要かつ喫緊な課題と認識している。各国研究者が自国における加

工食品中のアクリルアミド濃度の測定を試みており、我が国においてもこのものを測定し、国民に対して情報提供することは、リスクコミュニケーションの第一歩として重要な意味があると認識されている。もとより、リスク(危害確率)は、危害情報の毒性学的性質の同定、そのものの用量作用関係の性質に関する評価、ならびに暴露量の評価に基づいて求められる。一般論としてのリスクマネジメントは、その危害確率にもとづいてこれが不当に高くならないように社会に対して必要な対策を行うことであるが、その対策は、その対象によって様々に異なる。今般問題になつた AA がいかなる対象として理解されるべきかは、以上のような実験情報に

基づいて得られる危害確率に負っており、その結果にもとづいた的確な方策を求めることが本研究の目的である。

#### B. 研究方法

本特別研究は、①わが国に於ける加工食品中のAA含有量の実態調査を行うとともに、調理加工条件がAA生成に及ぼす影響についての検討、②AA生成機序に関する文献調査、及び、リスク評価のためにAAの③一般毒性、及び、④変異原性に関する文献調査が企画されている。本分担研究では、それらの結果を統合して得られる情報をもとに、対応したリスクマネジメントの方策などを導き出し、必要なリスクコミュニケーションの展望を明らかにすることを研究の手法とする。

#### C., D 結果と考察

他の分担研究者の研究成果を総合すると、調査の結果からは、AAはアスパラギンと還元糖が関与する高温でのメイラード反応により高率で生成することが明らかになっている。毒性発現の面からは、毒性発現は、親化合物そのものと、CYP2E1によるグリシダミドによって惹起され、皮膚・眼粘膜の刺激性、末梢神経の変性を伴う神経毒性の他、精巢毒性が指摘されている。また遺伝毒性試験で無閾値性の発がん性リスクが認められ、これに対応して齧歯類を用いた発がん性試験で 1~2mg/kg 体重/日程度の投

与量で腫瘍発生の増加が観察されている。

以上により、AAは加熱調理により生成することが推察され、不作為的に必然的なリスクと考えられた。そこで、このもののリスク管理としては、発がんリスクの強さからみたリスクの周知、商品におけるリスクの適減化の方策の検討と共に、食生活の改善面からの 対応などが考えられた。

#### E. 結論

このものに想定される生体障害については、その曝露の日常性に鑑みて、曝露の完全回避には困難があり、従って、①実効的な安全域の面からの沈着な理解と、②がん抑制効果の期待される食品の研究と相俟っての食生活そのものの改善への注意喚起の二面から考えることが重要である。

#### F. 健康危害情報

以上の通りであり、加筆すべきことはない。AAの生体影響に関するリスクコミュニケーションについては、研究の位置づけと成果を、積極的にホームページなどを中心にして、社会に発信してゆくことが必要である。

#### G. 研究発表

I. 論文発表  
なし

## 2. 学会発表

Inoue T. Key Note Lecture: Risk management in drug and food safety; Future prospect of toxicology and risk management. International Joint Conference of risk-management for preventive medicine. Nat'l Inst Infect Disease, Shinjuku, Tokyo, March 28, 2003.