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) 食品添加物の安全性確保に資する研究 令和2年度分担研究報告書

マーケットバスケット方式による低揮発性香料の摂取量調査の検討

研究分担者 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

我が国の流通食品における香料摂取量の実態を明らかにするため、マーケットバスケット (MB) 方式による低揮発性香料の一日摂取量調査について検討を行った。低揮発性アルデヒド系香料を対象に MB 混合試料に含まれる各種香料の含有量を QuEChERS 法により抽出・精製後、GC/MS を用いて分析し、20 歳以上の喫食量をもとに推定一日摂取量を算出した。

MB 方式によるアルデヒド系香料の一日摂取量はバニリンが最も高く 3.66 mg/人/日であった。その他の香料はエチルバニリン 0.23 mg/人/日、フルフラール 0.07 mg/人/日、ヘキサナール 0.16 mg/人/日、ベンズアルデヒド 0.09 mg/人/日、5-メチルフルフラール 0.07 mg/人/日であった。FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会(JECFA)において一日摂取許容量(ADI)が定められている香料について、一人当たりの ADI (mg/人/H) に対する一人当たりの一日摂取量 $(mg/\Lambda/H)$ の割合(対 ADI 比)を求めたところ、バニリンが 0.63%で最も高くなった。その他の香料の対 ADI 比はエチルバニリン 0.13%、フルフラール 0.23%、ヘキサナール 0.03%であり、いずれの香料も ADI に比べて推定摂取量は十分に低いことが示された。

研究協力者

寺見祥子 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

食品添加物の安全性評価において一 日摂取許容量(以下 ADI、mg/kg 体重 /日)が設定された化合物については、 当該食品添加物の一日摂取量が ADI 以 下であれば健康への影響はないとみな される。そのため、日常の食事を介して 摂取される食品添加物の一日摂取量を 推定し、ADIが設定されているものに ついてはその範囲内にあるかを確認す ることは、食の安全性を確保する上で 重要なことである。我が国では食品添加物の摂取量を把握するため、市販食 品を7つの食品群に分けて混合し、こ の混合試料中に含まれる食品添加物を 定量し、その結果に国民の平均的な各 食品群の食品喫食量を乗じて摂取量を 求める、マーケットバスケット (MB) 方式による一日摂取量調査が実施されている ¹⁻³⁾。また、同時に厚生労働科学研究において、食品添加物の生産量統計を基にした食品添加物摂取量の推定が行われている ⁴⁾。

香料については、他の食品添加物と 異なり、種々の香料を微量ずつ混和し た香料製剤として食品に使用されてお り、香料ごとの摂取量を正確に予測す ることが難しいことから、国際的に 様々な摂取量推計法により検討が進め られている。FAO/WHO合同食品添加 物専門家委員会(JECFA)では、 Maximized Survey- Derived Intake (MSDI) 法や Single Portion Exposure Technique (SPET) 法を採用 しており、欧州食品安全機関(EFSA) では、MSDI 法や Added Portions Exposure Technique (APET) 法を採 用し、香料の評価が行われている。我が 国では、食品安全委員会においてMSDI 法により摂取量を推定し、香料の安全 性評価が行われている。

MSDI 法は、ある地域で 1 年間に使用された香料は、その地域の 10%の人口が均等に消費したと仮定し、香料の年間生産量を人口の 10%及び補正係数で割ることによる推計される。SPET法は、ある香料を含む食品を 1 品のみ毎日 1 食分食べると考えて想定される摂取量の推計法であり、コーデックス食品添加物一般基準 (GSFA)の食品分類を参考に JECFA が設定した食品分類のうち、ある香料を添加される可能性があるすべての食品分類を特定し、

その各食品分類への香料の標準添加率 をその食品分類の portion size (単一 食品の標準的な 1食分の喫食量) に掛 け合わせ、その中で最も高い値を摂取 量とする推計法である。APET 法は、 SPET 法と同様に食品分類毎の食品喫 食量と香料の添加率を用いるが、元の 食品に含まれる香料の含有量も添加率 に加えており、また、飲料とその他の食 品の摂取量の最大値を合計する方法で ある。これらの摂取量推計法は、香料の 生産段階における使用量又は添加率と 食品の喫食量から求める推計法であり、 食品製造段階で使用される使用量を用 いて想定される最大摂取量を推計する 手法として有効な手法であるが、実際 に流通している食品中の香料の含有量 から平均的な一日摂取量を推計した報 告は見当たらない。このため、我々はダ イナミックヘッドスペース-GC/MS を 用いて食品中の香料の含有量を分析し、 一日摂取量の推計を試みてきた。この 分析法は、高揮発性香料の分析調査に は有効な調査法であるが、芳香族化合 物等の低揮発性香料の食品中からの分 析は難しく、分析法が必要になった。

近年、分析技術発展に伴い、農薬の分析等において分散型固相抽出法の1種であるQuEChERS法をGC/MSと組み合わせることで、食品に含まれる化合物を迅速・簡便かつ効果的に分析する方法が開発され、各種食品からの分析に応用されている。この分析法は、食品に含まれる低揮発性香料の分析にも有効と考えられる。そこで、流通する食品中からの香料の摂取量を明らかとす

るため、昨年度は QuEChERS-GC/MS 分析法を用いて MB 方式における低 揮発性エステル系香料の一日摂取量推 計を調査した。本年度は、同様の方法に より低揮発性アルデヒド系香料の一日 摂取量推計を検討した。

本調査研究では低揮発性アルデヒド系香料に着目し調査を行った。QuEChERS法により試料調製した後、GC/MSを用いてMB混合試料中の香料含量の分析を行い、20歳以上の食品の喫食量から各種香料の一日摂取量の推計を行った。また、MB方式による香料の摂取量調査手法について、従来の香料の使用量及び摂取量に基づいた一日摂取量調査結果と比較し、MB方式の有用性及び問題点について検証を行った。

B. 研究方法

1) 調査食品

平成 22 年度 受託事業(厚生労働省 医薬食品局食品安全部基準審査課) 食 品摂取頻度・摂取量調査の特別集計業 務報告書 5)(平成 23 年 1 月 28 日) (独立行政法人 国立健康・栄養研究

(独立行政法人 国立健康・宋養研究所)の調査結果に基づいて作成した加工食品群別年齢階級別の食品喫食量リストに従い、7食品群 189食品に集約した。ただし、一日喫食量が多く、食品添加物の使用頻度の高い食品については、一つの食品に対し原則として異なる企業の 2~3 製品を購入することとし、実際には 286 製品を購入した。

2) MB 方式調査用加工食品群試料 (MB 試料)

分類した食品を、食品喫食量リストに従い、 $1\sim7$ 群毎に分類し、20 歳以上の一日喫食量をもとに採取し、1 群はそのまま、 $2\sim7$ 群は等量の水を加え、それぞれ均質磨砕した。これを MB 方式調査用加工食品群試料 (MB 試料)として本研究に用いた。この試料はポリエチレン容器に分注し、-20 $^{\circ}$ 以下の冷凍庫にて冷凍状態で保存した。分析前に室温状態にて解凍し、実験に使用した。

3) 試薬

シンナムアルデヒド、バニリン、5・メチルフルフラールは富士フイルム和 光純薬の特級試薬、ヘキサナールは一 級試薬、ペリルアルデヒドは局方生薬 試験用(定量用・薄層クロマトグラフィー用)を用いた。ベンズアルデヒドは関 東化学のJIS試薬特級を用いた。フルフラールはACROSの試薬を用いた。エチルバニリンは東京化成の試薬を用いた。 バニリン・ d_3 (メトキシ・ d_3)、フルフラール・3,4,5・ d_5 、ベンズアルデヒド・2,3,4,5,6・ d_5 、ヘキサナール・ d_{12} はCDN Isotopeの試薬を用いた。その他の試薬 は試薬特級を用いた。

4) 香料混合標準原液の調製

エチルバニリン、バニリン、フルフラール、5・メチルフルフラール、ヘキサナール、ベンズアルデヒド、各 1.0 g を少量のアセトニトリルを入れた別々のメスフラスコ 100 mL に採取し、アセトニトリルを加えて全量を 100 mL とし、香料標準原液とした(濃度 10 mg/mL)。ペリルアルデヒドは 50 mg を少量のメタノールを入れたメスフラスコ 5 mL

に採取し、メタノールを加えて全量を 5 mL とし、ペリルアルデヒド標準原液とした。各香料標準原液 1 mL を少量のメタノールを入れたメスフラスコ 100 mL に採取し、メタノールを入れて全量 100 mL とし、香料混合標準原液 I とした(濃度 100 μ g/mL)。香料混合標準原液 I とした(濃度 100 μ g/mL)。香料混合標準原液 I か に採取し、メタノールを入れて全量 100 mL に採取し、メタノールを入れて全量 100 mL に採取し、メタノールを入れて全量 100 mL に採取し、メタノールを入れて全量 100 mL に採取し、香料混合標準原液 100 mL とした(濃度 100 mL とした(濃度 100 mL に標準原液は冷凍庫に保管し、その他の香料標準原液 100 mL は冷蔵庫にて保管した。

5) 内部標準原液の調製

フルフラール-3,4,5- d_5 、ベンズアルデヒド-2,3,4,5,6- d_5 、ヘキサナール- d_{12} を少量のメタノールを入れたメスフラスコ 50 mL に採取し、メタノールを加えて全量を 50 mL とした (濃度 1 mg/mL)。バニリン- d_3 (メトキシ- d_3)を少量のメタノールを入れた別々のメスフラスコ 10 mL に採取し、メタノールを加えて全量を 10 mL とした (濃度 1 mg/mL)。これらの溶液各 2 mL を少量のアセトニトリルを入れたメスフラスコ 20 mL に採取し、アセトニトリルを入れたメスフラスコ 20 mL に採取し、アセトニトリルを入れて全量 20 mL とし、内部標準原液とした(濃度 100 μ g/mL)。内部標準原液は冷蔵庫にて保管した。

6) 検量線標準溶液の調製

6本の少量のメタノールを入れた 10 mL のメスフラスコに、内部標準原液 1 mL ずつを正確に採り、香料混合標準原液 II 0、0.25、0.5、1、2.5 又は 5 mL を正確に加え、メタノールを加えて正

確に 10 mL とし検量線用標準液とした。 検量線用標準液は冷蔵庫にて保管し、 用時その一部を GC/MS 用バイアルに 採取し分析に使用した。

7) 器具及び装置

器具:試料調製キットとして AOAC 2007.01 に準拠した Q-sep QuEChERS 抽 出 塩 キ ッ ト Q150 及 び Q-sep QuEChERS 精製キット Q251 (島津ジーエルシー) を用いた。

装置: GC/MS は島津製作所製の GCMS- QP2020NX を用いた。

8) GC/MS 測定条件

GC/MS 側条件 カラム: InertCap Pure-WAX(30 m × 0.25 mm I.D. 膜 厚 0.25 µm)、カラム温度:40℃ (5 min) →5°C/min→250°C、注入□温度:240°C、 インターフェース温度:250℃、イオン 源温度:200℃、イオン化法:EI、イオ ン化電圧: 70 eV、測定モード: SIM、 測定質量数:エチルバニリン m/z 137、 シンナムアルデヒド m/z 131、バニリ ンm/z151、フルフラールm/z96、ヘ キサナール m/z82、ペリルアルデヒド m/z 107、ベンズアルデヒド m/z 106、 5-メチルフルフラール m/z110、バニリ ン- d_3 (メトキシ- d_3) m/z 154、フルフラ ール-3,4,5-d₅ m/z 99、ヘキサナール-d₁₂ m/z80、ベンズアルデヒド-2,3,4,5,6-d₅ $m/z 111_{\circ}$

9) 試験溶液の調製

QuEChERS 法 (AOAC 2007.01) 6 を用い、以下の方法により試料調製を行った。MB $1\sim5,7$ 群試料は約 5.0 g、MB 6 群試料は約 1.0 g ε 50 mL 遠心チューブに採り、水 5 mL、内部標準原

液 $100 \, \mu L$ 及び 1% 酢酸アセトニトリル溶液 $10 \, \text{mL}$ を添加し、よく撹拌した。無水硫酸ナトリウム $6 \, \text{g}$ 、無水酢酸ナトリウム $1.5 \, \text{g}$ を加え、直ちにキャップで密封後、 $1 \, \beta$ 間振とうした後、遠心($1 \, \beta$ 間、 $1,500 \times \text{g}$)した。この上清の一部を硫酸マグネシウム $150 \, \text{mg}$ 、 $PSA 50 \, \text{mg}$ 、 $C18 \, \pi$ 填剤 $50 \, \text{mg}$ を含んだ $2 \, \text{mL}$ 遠心チューブに採取 し、タッチミキサーで $30 \, \phi$ 間撹拌した後、遠心($1 \, \beta$ 間、 $1,500 \, \text{回転}/\beta$)した。上清をGC/MS バイアルに採取し試験溶液とした。

(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. 研究結果及び考察

1) 分析条件の検討

国内において使用量が多い8種の低揮発性アルデヒド系香料を対象に、GC/MSを用いた分析法の検討を行った

検討対象とした香料化合物を表1に 示した。各香料を混合した検量線標準 溶液をGC/MSにより分析した時のクロマトグラムを図1、スキャンモードにおける各香料のマススペクトルを図2に示した。カラムとしてInertCap Pure-WAXを用いGC/MSで分析したところ、ヘキサナール、フルフラール、ベンズアルデヒド、5・メチルフルフラール、ベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、エチルバニリン、バニリンがこの順序で45分までに溶出した。

ヘキサナールとヘキサナール・d₁₂は

分離して検出されたが、バニリン、フルフラール及びベンズアルデヒドは、それぞれ内部標準物質として同時に添加したバニリン $-d_3$ (メトキシ $-d_3$)、フルフラール-3,4,5 $-d_5$ 、ベンズアルデヒド-2,3,4,5,6 $-d_5$ とそれぞれ分離せずに検出された。しかしながら、測定質量数を選択することで、それぞれ別々のピークとして検出され分別することができた。

各化合物について検量線の直線性を確認したところ $0.05\sim1.0~\mu g/mL$ の範囲で概ね良い直線性($R^2=0.999$ 以上)を示した。食品分析の経験に基づく検量線の最小濃度による定量限界は、試料中の含量換算で1群 $0.1~\mu g/g、<math>2\sim5.7$ 群 $0.2~\mu g/g、6$ 群 $1.0~\mu g/g$ であった。

MB 6 群試料に対して検量線標準原 液を無添加あるいは試料中に 1.0 μg/g となるように添加して調製した試験溶 液のクロマトグラフを図3に示した。 検量線標準溶液を添加した MB 6 群試 料の試験溶液では、各香料の保持時間 にピークが検出された。これらのピー クはスキャンモードによるマススペク トル解析により、図2に示した各香料 のマススペクトルと一致することが確 認できた。また、無添加試料の試験溶液 において、バニリンの保持時間に大き なピークが検出された。定性解析ソフ トウェア GC-Analyzer を用いて解析し たところ、バニリンと推定された。さら に検量線標準液のバニリンのマススペ クトルとも一致したことから、このピ ークバニリンと同定された。本試験法 を用いることで、対象香料を選択的に 検出できるとともに、GC-Analyzer を 併用することで簡便に食品中の微量の 香料を定性解析できるようになった。

2) 添加回収試験

MB 試料 5 g に 1.0 μg/g となるように標準液を添加し、添加回収試験を実施した(表 2)。なお、予備検討において、MB6 群試料については、無添加試料から検量線測定範囲を超える濃度のバニリン検出されたため、試料採取量を 1.0 g に変更し、試料中に 5.0 μg/g となるように検量線標準液を添加し添加回収率を求めた。

3群いも類・豆類・種実類、4群魚介類・肉類・卵類、5群油脂類・乳類、6群砂糖類・菓子類、7群果実類・野菜類・海藻類に添加したエチルバニリンにおいて、回収率が70%以下となり、3群いも類・豆類・種実類に添加したバニリンの回収率が120%をやや上回った。これらはマトリクスの影響によると考えられるが、今回は参考数値として各をおいるが、今回は参考数値とした各を料の回収率は70.1~117.9%の概ね良好な回収率が得られた。そこで、本試験法を用いてMB試料に含まれる各種香料化合物の含有量の調査を行った。

3) MB 方式による一日摂取量の推計

MB 方式によるアルデヒド系香料の含有量を表3に示した。また、表4に20歳以上の喫食量に基づくMB方式の推定一日摂取量を示した。今回 MB方式により調査した香料のうち、最も一日摂取量が多かったのはバニリン3.66mg/人/日であり、エチルバニリン0.23mg/人/日、フルフラール0.07mg/人/日、ベンズア

ルデヒドは $0.09 \, \text{mg}/\text{人}/\text{日}$ 、5-メチルフルフラール $0.07 \, \text{mg}/\text{人}/\text{日であった}$ 。ペリルアルデヒドの摂取量は $0 \, \text{mg}/\text{人}/\text{日であった}$ 。

バニリンは全ての食品群に含まれており、主に6群の加工食品に多く含まれていた。バニリンは、5群のアイスクリームや6群のケーキ類によく使用されるが、ブランデーやウィスキーなどの洋酒や焙煎珈琲 7、果汁飲料 8 などにも天然由来の成分として含まれており、今回算定された MB 方式による推定一日摂取量は天然由来の食品成分と添加香料の合計量と考えられた。

フルフラールは、3 群、4 群、7 群、5・メチルフルフラールは 1 群の食品から検出された。フルフラールは糖の分解生成物として知られており、また、焙煎珈琲や種実類、果実類、ローストビーフなど様々な食品に含まれている っ。このため、食品成分由来及び添加香料の合計量と考えられた。

ベンズアルデヒドは3群、6群、7群の食品から検出された。ベンズアルデヒドは、果実類・野菜類、種実加工食品など様々な食品に含まれており、複数の食品群から検出されたと考えられる。

ペリルアルデヒドは、トレースレベルであるが 7 群 MB 試料から検出された。ペリルアルデヒドはシソの精油成分として知られている 9。7 群果実類・野菜類・海藻類には梅干しが含まれており、ペリルアルデヒドが検出されたと考えられる。ただし、MB 方式では分類に含まれる様々な加工食品を混和するため、ペリルアルデヒドの定量限界

である $0.2\,\mu\text{g/g}$ 未満まで希釈されたと 推察された。

平成29年度厚生労働科学研究におけ る香料化合物の使用量に基づいた MSDI法による摂取量の推定10)では、バ ニリン38.5 mg/人/日、エチルバニリン 8.92 mg/人/日、ヘキサナール0.98 mg/ 人/日、ベンズアルデヒド1.42 mg/人/日、 シンナムアルデヒド0.98 mg/人/日、ペ リルアルデヒドは、L-ペリルアルデヒ ド及びペリルアルデヒドの合計量とし て0.75 mg/人/日、フルフラール0.54 mg/人/日、5-メチルフルフラール0.33mg/人/日と推計されており、今回の調 査結果は、使用量による摂取量推定よ り低い結果となった。MSDI法は、香料 の年間生産量を人口の10%及び補正係 数(報告率)で割ることにより算出する 推計法であり、生産・流通や食品廃棄に よるロス分も含まれるため摂取量が多 く推計される傾向がある。このため、 MB方式による一日摂取量の方が低く なったと考えられる。

4) 一日摂取量の ADI との比較

JECFA で ADI が定められている食品添加物について、一人当たりの ADI (mg/人/日) に対する一人当たりの一日摂取量 (mg/人/日) の割合 (対 ADI 比) を求めた。JECFA の ADI は体重 1 kg 当たりの値 (mg/ kg 体重/日) で示されるため、成人の平均体重 58.6 kg を乗じて成人一人当たり (mg/人/日) に換算し算出した (表 5)。なお、シンナムアルデヒド、ヘキサナール、ペリルアル

デヒド及び 5 - メチルフルフラールに 関しては、JECFA において 「acceptable a 」と評価しているため算 定から除外した。

ADI が設定されているエチルバニリン (0-3 mg/kg 体重/H)、バニリン (0-10 mg/kg 体重/H)、フルフラール (0-0.5 mg/kg 体重/H)、ベンズアルデヒド (0-5 mg/kg 体重/H) について対 ADI 比を求めたところ、バニリンが 0.63% で最も高く、その他の香料は、エチルバニリン 0.13%、フルフラール 0.23%、ベンズアルデヒド 0.03%であった。このため、今回調査した香料化合物は、何れも対 ADI 比 0.63%以下であり、いずれの香料も摂取量は十分に低いことが示された。

D. 結論

流通食品における香料の摂取量の実態を明らかにするため、MB 方式による香料の一日摂取量調査について検討を行った。低揮発性アルデヒド系香料について、QuEChERS 法により抽出・精製後、GC/MS を用いて分析したところ、一部の食品群においてエチルバニリンの回収率が 70%以下となったが、その他のアルデヒド系香料については概ね良い分析精度が得られ、アルデヒド系香料の摂取量調査に本試験法は有用と考えられた

MB 方式によるアルデヒド系香料の 一日摂取量は、バニリンが最も高く 3.66 mg/人/日であった。その他の香料

a acceptable:現在の使用を認める

はエチルバニリン $0.23 \, \mathrm{mg/}$ 人/日、フルフラール $0.07 \, \mathrm{mg/}$ 人/日、ヘキサナール $0.16 \, \mathrm{mg/}$ 人/日、ベンズアルデヒドは $0.09 \, \mathrm{mg/}$ 人/日、5-メチルフルフラール $0.07 \, \mathrm{mg/}$ 人/日であった。また、対 ADI 比は、バニリンが 0.63%で最も高く、その他の香料は、エチルバニリン 0.13%、フルフラール 0.23%、ベンズアルデヒド 0.03%であった。 MB 方式により推定されるアルデヒド系香料の摂取量の ADI に対する割合は最大でも 0.63%であり、ADI に比べ十分に低く、現状において、安全性上の特段の問題 はないと考えられた。

MB 方式による一日摂取量推計では、 流通する食品を食品喫食量リストに基 づき購入し、分析する必要があるため、 分析調査可能な香料の種類や数に制約 があり、現在流通する様々な香料をま とめて調査するのは難しい。しかしな がら、今回調査したバニリンなど天然 由来の食品成分にも含まれる香料化合 物については、天然由来の食品成分と 添加香料の合計量としての一日摂取量 調査結果が得られ、従来の摂取量推計 法にはない新しい知見を得ることがで きた。このため、従来の香料の一日摂取 量評価手法を補完する役割を果し、今 後の食品衛生の向上することが期待さ れる。

E. 研究発表

なし

F. 知的財産権の出願・登録状況 なし

G. 参考論文

- 1) 四方田千佳子:マーケットバスケット方式による甘味料及び保存料等の摂取量調査, JAFAN, 24(6), 299-310 (2005)
- 2) 河﨑裕美他:食品化学学会誌, 18, 150-162 (2011)
- 3) 久保田浩樹他: 食品化学学会誌, 24, 94-104 (2017)
- 4) 令和元年度厚生労働科学研究報告 書「食品添加物の安全性確保に資す る研究」
- 5) 西信雄:独立行政法人 国立健康・栄養研究摂取頻度・摂取量調査の特別集計業務報告書(2012)
- 6) AOAC Official 2007.01 Method.: Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate (2013)
- 7) Stofberg J, Grundschober F: Perf. Flav., 12, 27-56 (1987)
- 8) Kevin L. et al, J. Agric. Food Chem., 48, 2882-2886 (2000)
- 9) "第9版食品添加物公定書解説書", 川西徹, 穐山浩, 河村洋子, 佐藤恭 子監修, 東京, 廣川書店, p.D-2075-D-2078 (2019)
- 10) 平成 29 年度厚生労働科学研究報 告書「食品添加物の安全性確保のた めの研究」

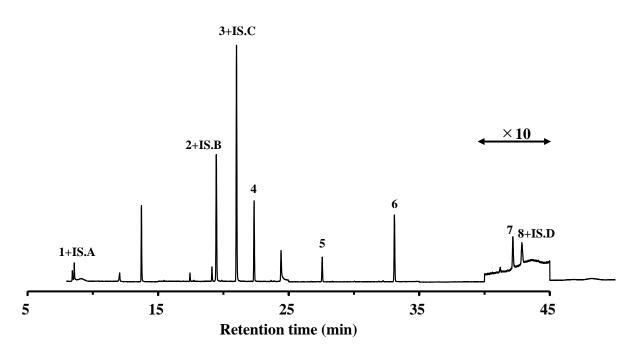
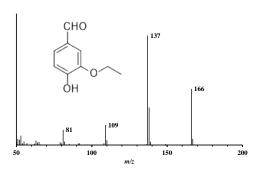


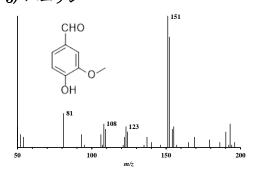
図1. 検量線標準溶液 (1 μg/mL) の GC/MS クロマトグラム

1: ヘキサナール, 2: フルフラール, 3: ベンズアルデヒド, 4: 5-メチルフルフラール, 5: ペリルアルデヒド, 6: シンナムアルデヒド, 7: エチルバニリン, 8: バニリン, IS A: ヘキサナール- d_{12} , IS B: フルフラール-3,4,5- d_5 , IS C: ベンズアルデヒド-2.3.4.5- d_5 , IS D: バニリン- d_3 (メトキシ- d_3)

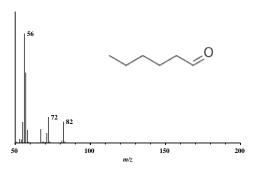
1) エチルバニリン



3) バニリン



5) ヘキサナール



7) ベンズアルデヒド

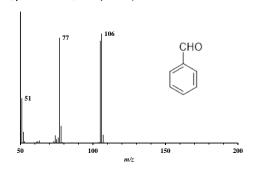
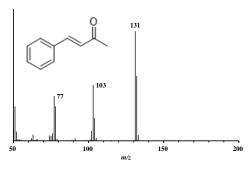
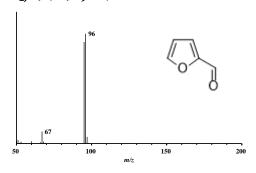


図2. 測定対象香料のマススペクトル

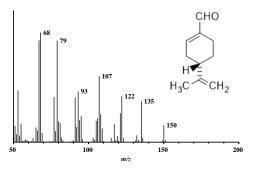
2) シンナムアルデヒド



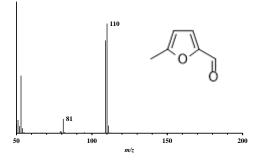
4) フルフラール



6) ペリルアルデヒド



8) 5-メチルフルフラール



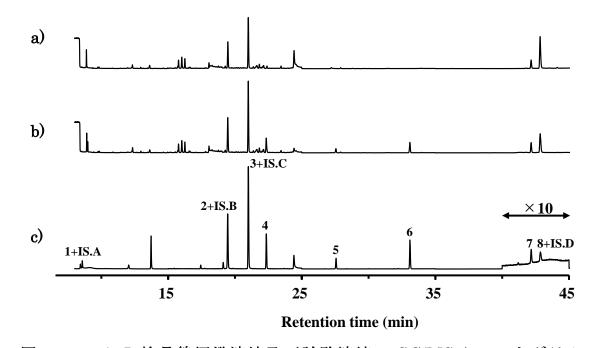


図3. $1 \mu g/mL$ 検量線標準溶液及び試験溶液の GC/MS クロマトグラム a) MB 6 群試料無添加試験溶液、b) MB 6 群試料 $1 \mu g/g$ 添加試験溶液、c) $1 \mu g/mL$ 検量線標準溶液 1: ヘキサナール,2: フルフラール,3: ベンズアルデヒド,4: 5-メチルフルフラール,5: ペリルアルデヒド,6: シンナムアルデヒド,7: エチルバニリン,8: バニリン,IS A: ヘキサナール・ d_{12} ,IS B: フルフラール・3,4,5- d_5 ,IS C: ベンズアルデヒド・2.3.4.5.6- d_5 ,IS D: バニリン・ d_3 (メトキシ・ d_3)

表1. 検討対象候補としたアルデヒド系香料

| # | 品目名 | CAS No | 類 | 構造式 | JECFA評価 ADI (mg/kg体重) | |
|---|-------------|------------|-------------------|--|--------------------------|--|
| 1 | エチルバニリン | 121-32-4 | 個別指定品目 | HO OHO | 0-3 mg/kg体重 | |
| 2 | シンナムアルデヒド | 14371-10-9 | 個別指定品目 | | acceptable | |
| 3 | バニリン | 121-33-5 | 個別指定品目 | СНО | 0·10 mg/kg体重 | |
| 4 | フルフラール | 98-01-1 | フルフラール及び その誘導体 | | 0-0.5 mg/kg体重 | |
| 5 | ヘキサナール | 66-25-1 | 脂肪族高級 アルデヒド類 | \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ | acceptable | |
| 6 | ペリルアルデヒド | 2111-75-3 | 脂肪族高級 アルデヒド類 | CHO H-3 CCH2 | acceptable | |
| 7 | ベンズアルデヒド | 100-52-7 | 個別指定品目 | СНО | 0-5 mg/kg体重 | |
| 8 | 5-メチルフルフラール | 620-02-0 | フルフラール及び その誘導体 | | acceptable | |

表2. MB 試料からのアルデヒド系香料の添加回収試験

| | 化合物名 | 回収率 (%) | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------|--------------------|------|------------|-----|-------------------|-----|-----------|-----------|------------|-----|-------------|-----|--------------|-----|
| | | 1群 | | 2群 | | 3群 | - | 4 | 群 | 5群 | | 6群 | - | 7群 | |
| No. | | 調味嗜好 | | 穀類 | | いも類・ <u>種実</u> | | 魚介類· 卵 | ・肉類・ 類 | 油脂類・ | 乳類 | 砂糖類・ | 菓子類 | 果実類・ 類・海藻 | |
| | | mean ^{*1} | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD | mean | SD |
| 1 x | チルバニリン | 71.9 ± | 3.6 | 70.1 ± | 2.2 | 61.4 ± | 1.7 | 66.2 | ± 2.0 | 61.3 ± | 1.8 | 62.3 ± | 1.8 | 58.6 ± | 1.3 |
| 2 \triangleright | ンナムアルデヒド | 84.3 ± | 4.0 | 84.7 ± | 2.0 | 86.9 ± | 4.5 | 78.1 | ± 2.0 | 88.8 ± | 3.0 | 89.1 ± | 3.0 | 92.6 ± | 3.0 |
| 3 バ | ニリン | $105.4 \pm$ | 6.0 | 113.9 ± | 5.1 | 121.9 ± | 3.3 | 96.3 | ± 4.0 | 116.5 ± | 9.0 | $117.9 \pm$ | 7.3 | $103.7 \pm$ | 2.7 |
| 4 フ | ルフラール | 92.3 ± | 4.1 | 94.1 ± | 2.3 | $90.8 \pm$ | 2.1 | 91.3 | ± 3.1 | 92.4 ± | 1.9 | $90.1 \pm$ | 0.6 | $91.9 \pm$ | 1.0 |
| 5 ^ | キサナール | 88.9 ± | 13.0 | $97.1 \pm$ | 6.7 | 83.9 ± | 8.1 | 71.0 | ± 6.0 | 81.6 ± | 3.3 | 72.4 ± | 3.6 | 91.8 ± | 1.2 |
| 6 ~ | リルアルデヒド | $100.3 \pm$ | 3.7 | 102.5 ± | 2.5 | $99.8 \pm$ | 4.8 | 98.1 | ± 2.7 | $98.0 \pm$ | 1.6 | $99.8 \pm$ | 2.4 | 102.4 ± | 2.5 |
| 7 ベ | ンズアルデヒド | 94.5 ± | 4.4 | $96.3 \pm$ | 2.4 | $94.2 \pm$ | 2.1 | 94.1 | ± 3.3 | $93.3 \pm$ | 1.8 | $91.5 \pm$ | 0.6 | 93.3 ± | 1.2 |
| 8 5- | メチルフルフラール | $95.3 \pm$ | 3.5 | 97.1 ± | 2.0 | 96.9 ± | 2.9 | 95.6 | ± 3.7 | $96.0 \pm$ | 1.3 | 94.5 ± | 2.2 | 94.5 ± | 2.7 |

^{*1} The analyses were replicated five times

表3. MB 試料中のアルデヒド系香料含有量

8 5-メチルフルフラール

| | | 食品群 | | | | | | | | |
|------------------------------------|----------|------------------|----------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|--|--|
| No. | 化合物名 | 1群 調味嗜好 飲料 | 2群 穀類 | 3群 いも類・ 豆類・ | 4群 魚介類・ 肉類・ | 5群 油脂類・ 乳類 | 6群 砂糖類・ 菓子類 | 7群 果実類・ 野菜類・ | | |
| 1 工 | チルバニリン | 0.11 | 0.41 | ND | ND | 0.37 | 2.64 | ND | | |
| 2 $\stackrel{.}{\triangleright}$ | ンナムアルデヒド | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | | |
| 3 バ | ニリン | 0.47 | 1.50 | 3.69 | 0.27 | 5.88 | 76.38 | 0.89 | | |
| 4 フ | ルフラール | ND | ND | 0.38 | 0.28 | ND | ND | 0.27 | | |
| 5 ^ | キサナール | ND | 0.75 | 0.31 | 0.23 | 0.28 | ND | ND | | |
| $6 \sim$ | リルアルデヒド | ND | ND | ND | ND | ND | ND | tr(0.1) | | |
| 7 ベ | ンズアルデヒド | ND | ND | 0.31 | ND | ND | 1.57 | 0.30 | | |

ND

ND

ND

ND:定量限界(1群 0.1 μg/g, 2-5,7群 0.2μg/g, 6群 1.0 μg/g)未満

0.10

ND

(n=3)

ND

ND

単位:μg/g

20 歳以上

表4. MB 方式によるアルデヒド系香料の推定一日摂取量

20 歳以上 単位: mg/人/日

| | | | | | 食品群 | | | | W. 44 ft 1 |
|-----|------------|------------------|----------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------|
| No. | 化合物名 | 1群 調味嗜好 飲料 | 2群 穀類 | 3群 いも類・ 豆類・ | 4群 魚介類・ 肉類・ | 5群 油脂類・ 乳類 | 6群 砂糖類・ 菓子類 | 7群 果実類・ 野菜類・ | 総摂取量 |
| 1 エ | ニチルバニリン | 0.08 | 0.05 | 0 | 0 | 0.02 | 0.08 | 0 | 0.23 |
| 2 シ | /ンナムアルデヒド | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 バ | ベニリン | 0.33 | 0.18 | 0.47 | 0.01 | 0.36 | 2.28 | 0.02 | 3.66 |
| 4 7 | フルフラール | 0 | 0 | 0.05 | 0.01 | 0 | 0 | 0.01 | 0.07 |
| 5 ^ | トキサナール | 0 | 0.09 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 0 | 0 | 0.16 |
| 6 ^ | ペリルアルデヒド | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 ^ | ベンズアルデヒド | 0 | 0 | 0.04 | 0 | 0 | 0.05 | 0.01 | 0.09 |
| 8 5 | -メチルフルフラール | 0.07 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.07 |

^{*1} 測定の結果、含量が定量限界未満の場合は0とした。

表5. マーケットバスケット方式による推定一日摂取量と一日摂取許容量 (ADI)の比較

| No. | 化合物名 | 一日摂取量 (mg/人/日) | ADI (mg/kg 体重/日) | 一人当たりの 一日摂取許容量*1 (mg/人/日) | 対 ADI 比*2 (%) |
|-----|-------------|-------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------|
| 1 | エチルバニリン | 0.23 | 0-3 | 175.8 | 0.13 |
| 2 | シンナムアルデヒド | 0 | acceptable | | |
| 3 | バニリン | 3.66 | 0-10 | 586 | 0.63 |
| 4 | フルフラール | 0.07 | $0 \text{-} 0.5^{*3}$ | 29.3 | 0.23 |
| 5 | ヘキサナール | 0.16 | acceptable | | |
| 6 | ペリルアルデヒド | 0 | acceptable | | |
| 7 | ベンズアルデヒド | 0.09 | 0-5 | 293 | 0.03 |
| 8 | 5-メチルフルフラール | 0.07 | acceptable | | |

^{*1:}ADI の上限×58.6 (20 歳以上の平均体重, kg)

^{*2:}対 ADI 比(%) = 一人当たりの推定一日摂取量(mg/人/日)/一人当たりの一日摂取許容量(mg/人/日)×100 JECFAの ADI は、体重 1 kg 当たりの値(mg/kg 体重/日)で示されているため、成人の平均体重を 58.6 kg とし、成人一人当たり(mg/人/日)に換算し、算出した.

^{*3:}フルフラール及びその誘導体のグループ ADI として