

加熱調理した野菜類・いも類中のアクリルアミド含有量

Acrylamide Content in Vegetables Home-cooked by Heating

石原克之 ^{*§}	奈良一寛 [*]	米澤弥矢子 [*]	星野文子 [*]	有馬正巳 ^{**}	古賀秀徳 [*]
Katsuyuki Ishihara	Kazuhiro Nara	Miyako Yonezawa	Ayako Hoshino	Masami Arima	Hidenori Koga

加熱調理した野菜類・いも類中のアクリルアミド含有量

Acrylamide Content in Vegetables Home-cooked by Heating

石原克之*[§] 奈良一寛* 米澤弥矢子* 星野文子* 有馬正巳** 古賀秀徳*

Katsuyuki Ishihara

Kazuhiro Nara

Miyako Yonezawa

Ayako Hoshino

Masami Arima

Hidehori Koga

The presence of acrylamide (AAm) was evaluated in vegetables cooked at home by heating. The AAm content was highest in bean sprouts and second highest in garlic. A close correlation was apparent between the asparagine (Asn) content and the post-heating AAm content in the vegetables tested ($R^2=0.66$). It was also found that the AAm content could vary greatly depending on the heating conditions, even when the Asn content was low. The results suggest that acrylamide formation can be suppressed by avoiding excessive heating when cooking vegetables at home.

キーワード：アクリルアミド Acrylamide；野菜 Vegetable；調理 Cooking；還元糖 Reducing Sugar；アミノ酸 Amino Acid；メイラード反応 Maillard Reaction

緒言

アクリルアミド (AAm) とは、分子量が 71.08、融点 84.5℃、沸点 87~125℃ の無臭結晶の物質である¹⁾。AAm は光や熱に不安定で重合してポリアクリルアミドというポリマーを形成する。ポリアクリルアミドは、凝集剤、土壤改良剤、繊維の改質及び樹脂加工、紙力増強剤、接着剤、塗料、石油回収剤など幅広く使用されており、AAm はその原料として使用されている。日本では劇物指定されている化学物質であり、国際がん研究機関 (IARC) による分類では 2A (人に対しておそらく発がん性がある) に分類されている。

その AAm が高温で加工した炭水化物を多く含む食品から検出されたと 2002 年 4 月にスウェーデンの研究者により発表された^{2,3)}。その後、AAm の生成は主として還元糖とアスパラギンのメイラード反応が関与していることが明らかとされ⁴⁻⁷⁾、種々の加熱加工食品中の AAm 含量が調査されてきた^{8,9)}。日本でも様々な加工食品中の AAm 含量が調査され、パン、コーヒー、フライドポテト、ポテトチップス、ビスケット、チョコレート、麦茶など様々な加工食品中に含まれていることが明らかとなった¹⁰⁻¹²⁾。しかしながら、市販加工食品同様に食材に加熱加工を施す家庭での調理食品についての検討はあまりなされていない。そこで、本研究では家庭での調理食品に着目し、還元糖とアスパラギンを含む食材で加熱加工に適した野菜類・いも

類を中心として AAm 含量を調査することを目的とした。

実験方法

1. 材料

実験に使用した食材は、2007 年の 6 月~7 月に栃木県内のスーパーマーケットで市販されていたものを購入した。また、購入した日に加熱調理を行った。

2. 加熱方法

卓上 IH 調理器 (National, KZ-PH 1) にテフロン加工されたフライパン (φ26 cm) をのせ、出力を「強」にして加熱を開始した。フライパンの表面温度を静止表面用の熱電対センサー (MC-307 III) にて測定し、200℃ に達した時点で、油脂を使用せずに前処理した各食材を 100 g 投入して調理した。各食材についてそれぞれ 3 回調理を繰り返して行った。調理後は直ちに冷凍庫 (-20℃) に入れ、分析するまで冷凍庫で保存した。

3. 食材の前処理と加熱時間

野菜炒め用としてピーマン、たまねぎ、もやし、アスパラガス、キャベツ、にんじん、なすを、焼肉の添え野菜用としてさつまいも、かぼちゃ、じゃがいもを、にんにくチップ用としてにんにくを、バターソテー用としてほうれんそうを選び、各種料理本の標準的なレシピの加熱時間に設定し、各食材ごとに最適可食状態になるように設定した。以下に各食材の前処理法と加熱時間を示す。

① ピーマン

種を取り除き、約 1 cm の幅で細切りしたものを攪拌加熱 (約 2 回/sec) しながら、7 分間調理した。

② さつまいも

表面の泥を水道水で洗い流し、皮のついたまま約 5 mm の厚さに輪切りにして 30 秒に 1 回裏返ししながら両面を加熱し、15 分間調理した。

* カルビー株式会社 R&D グループ
(Calbee Foods Co., Ltd. R&D Group)

** 日本スナック・シリアルフーズ協会
(Japan Snack Cereal Foods Association)

§ 連絡先 カルビー株式会社 R&D グループ R&DDE センター
基礎研究チーム
〒321-3231 栃木県宇都宮市清原工業園地 23-6
R&DDE センター 実験研究棟
TEL 028(670)0766 FAX 028(670)0767

③ かぼちゃ

綿と種を取り除き、皮のついたまま約5 mmの厚さにスライスして30秒に1回裏返ししながら両面を加熱し、6分間調理した。

④ たまねぎ

皮をむき、可食部を薄く半月切りにしたものを攪拌加熱（約2回/sec）しながら、4分間調理した。

⑤ ジャがいも

皮をむき、約5 mmの厚さにスライスして30秒に1回裏返ししながら両面を加熱し、10分間調理した。

⑥ もやし

水洗いせずそのまま攪拌加熱（約2回/sec）しながら、4分間調理した。

⑦ アスパラガス

約3 cmの長さに斜め切りにして攪拌加熱（約2回/sec）しながら、5分間調理した。

⑧ キャベツ

芯を取り除き、約3~4 cm角にカットして攪拌加熱（約2回/sec）しながら、7分間調理した。

⑨ にんにく

皮を剥き、2~3 mm程度にスライスし攪拌加熱（約2回/sec）しながら、6分間焦げ目がつくまで調理した。

⑩ ほうれんそう

茎は約3 cm程度に短冊切りに葉は約3~4 cm角にカットして攪拌加熱（約2回/sec）しながら、7分間調理した。

⑪ なす

ヘタを取り除き、3 mm程度に輪切りにして攪拌加熱（約2回/sec）しながら、5分間調理した。

⑫ にんじん

ピーラーで皮を剥き、葉の部分を取り除いて2~3 mm程度に輪切りにして攪拌加熱（約2回/sec）しながら、8分間調理した。

4. 分析方法

① 糖

ファイバーミキサー（MX-X 47, 松下電工株式会社製）で粉碎した試料20 gを200 mLビーカーに秤量し、40%エタノール100 mLを加えて1分間ホモジナイズ（T 25, IKA社製）した。その後5 A濾紙で濾過した。さらにその濾液を濾過（DISMIC-25 cs, Advantec社製）し、HPLC分析に供した。分析条件は、
カラム：Zorbax Carbohydrate Analysis, 4.6 mmID×150 mm (5 μm)

移動相：75/25=アセトニトリル/水

流速：1.4 mL/min

カラムオープン温度：30℃

検出器：HP 1100 RID

サンプル量：10 μLとした。

②遊離アミノ酸

アミノ酸分析は既報¹³⁾に従い測定を行った。

③水分含量

電気炉（WFO-700, EYELA社製）で105℃、5時間乾燥させ、その重量変化から水分含量を求めた。

④ AAm

サンプルをファイバーミキサーで粉碎後、既報¹⁴⁾に従い臭素化誘導体化後にGC/MSにて測定を行った。

結果と考察

1. 加熱調理前の遊離糖・アミノ酸含量

遊離還元糖・アミノ酸を含み、消費量が多く、加熱調理に適した野菜類・いも類としてピーマン、さつまいも、かぼちゃ、たまねぎ、ジャがいも、もやし、アスパラガス、キャベツ、にんにく、ほうれんそう、なす、そしてにんじんを選定した。表1に加熱調理前の野菜類・いも類中の遊離糖と遊離アミノ酸含量を示した。全ての野菜類・いも類

表1. 加熱調理前の遊離糖・アミノ酸含量

	糖量 (g/100 g D. W.)				アミノ酸量 (g/100 g D. W.)	
	Fru	Glc	Suc	Total	Asn	Total
ピーマン	13.9±0.1	20.0±0.3	1.0±0.0	34.9±0.3	0.41±0.00	2.90±0.49
さつまいも	0.3±0.1	0.4±0.1	12.4±1.9	13.1±1.9	0.03±0.00	0.39±0.05
かぼちゃ	2.2±0.7	2.7±0.9	13.0±0.4	17.9±1.1	0.05±0.01	0.92±0.05
たまねぎ	29.3±1.4	34.5±1.3	10.9±0.9	74.7±2.0	0.27±0.05	3.53±0.29
ジャがいも	0.6±0.2	0.9±0.2	1.5±0.2	3.0±0.3	0.95±0.04	4.04±0.22
もやし	19.8±0.7	15.9±0.7	5.6±0.5	41.2±1.7	7.20±0.30	19.52±0.89
アスパラガス	16.1±1.5	10.7±1.1	<0.1	26.7±2.5	4.72±0.01	10.60±0.70
キャベツ	24.1±0.4	29.0±0.6	0.6±0.1	53.7±1.0	0.19±0.02	2.80±0.37
にんにく	0.2±0.1	0.1±0.0	0.9±0.2	1.2±0.3	0.29±0.05	4.12±0.47
ほうれんそう	<0.1	0.2±0.3	<0.1	0.2±0.3	0.39±0.01	2.23±0.08
なす	17.1±0.9	19.9±0.9	2.2±0.1	39.2±1.7	0.27±0.19	1.86±0.56
にんじん	12.8±1.2	14.6±1.8	32.3±2.9	59.7±0.0	0.08±0.03	0.89±0.25

D. W.=Dry Weight

分析値は平均±標準偏差 (n=3)

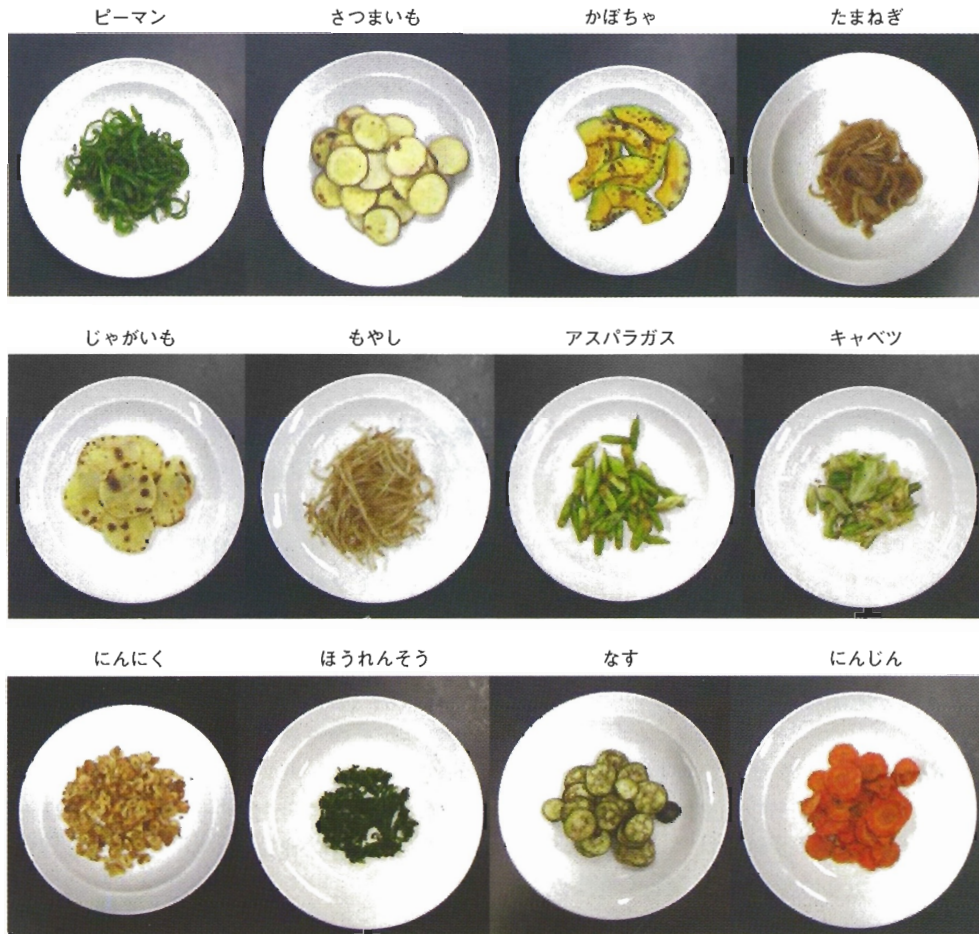


図1. 加熱調理後の野菜類・いも類の状態

でグルコース (Glc) およびフルクトース (Fru) といった還元糖とアスパラギン (Asn) が含まれていることが分かった。しかし、今回の糖分析において、還元糖であるガラクトース、キシロース、アラビノース、マルトース、ラクトース、ラムノース、非還元糖であるトレハロースも同時に測定したが、すべて検出限界以下 (0.1 g/100 g D. W.) であった。よってこれらの野菜類・いも類に含まれる還元糖は Glc と Fru であることが分かった。還元糖の含有量はたまねぎで 63.8 g/100 g D. W. と最も多く、次いでキャベツ (53.1 g/100 g D. W.), なす (37.0 g/100 g D. W.), もやし (35.6 g/100 g D. W.), ピーマン (33.9 g/100 g D. W.), にんじん (27.4 g/100 g D. W.) の順で多かった。Asn 含量はもやしで 7.20 g/100 g D. W. と最も多く、次いでアスパラガス (4.72 g/100 g D. W.), じゃがいも (0.95 g/100 g D. W.) の順で多かった。ほうれんそうは還元糖含量が少なく、Asn 含量が多くなっていたが、その他の全ての野菜類・いも類では Asn 含量よりも還元糖含量の方が多かった。

2. 加熱調理後の AAm 含量

加熱調理後の野菜類・いも類の状態を図1に示した。加熱調理後、加熱が足りずに生の状態や、極端に加熱して焦

げた状態ではないことが確認できた。そして加熱調理後の AAm 含量を図2に示した。その結果、もやしにおいて 2,210 ppb と今回行った加熱調理の中で最も AAm 含量が高かった。次いで、にんにくが 2,090 ppb, アスパラガスが 1,790 ppb, じゃがいもが 620 ppb, ピーマンが 440 ppb, ほうれんそうが 260 ppb, たまねぎが 210 ppb,

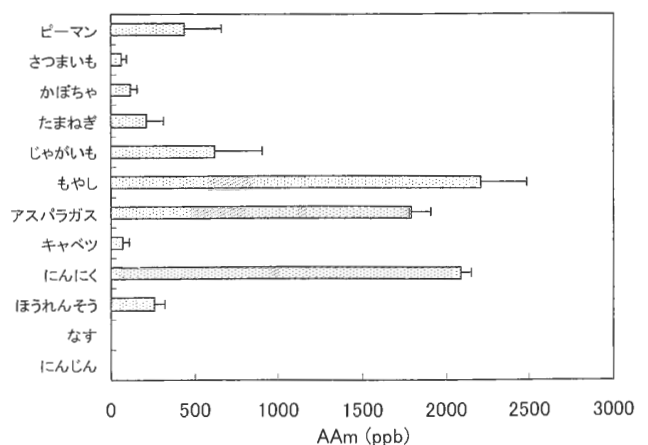


図2. 加熱調理後の AAm 含量
分析値は平均±標準偏差 (n=3)

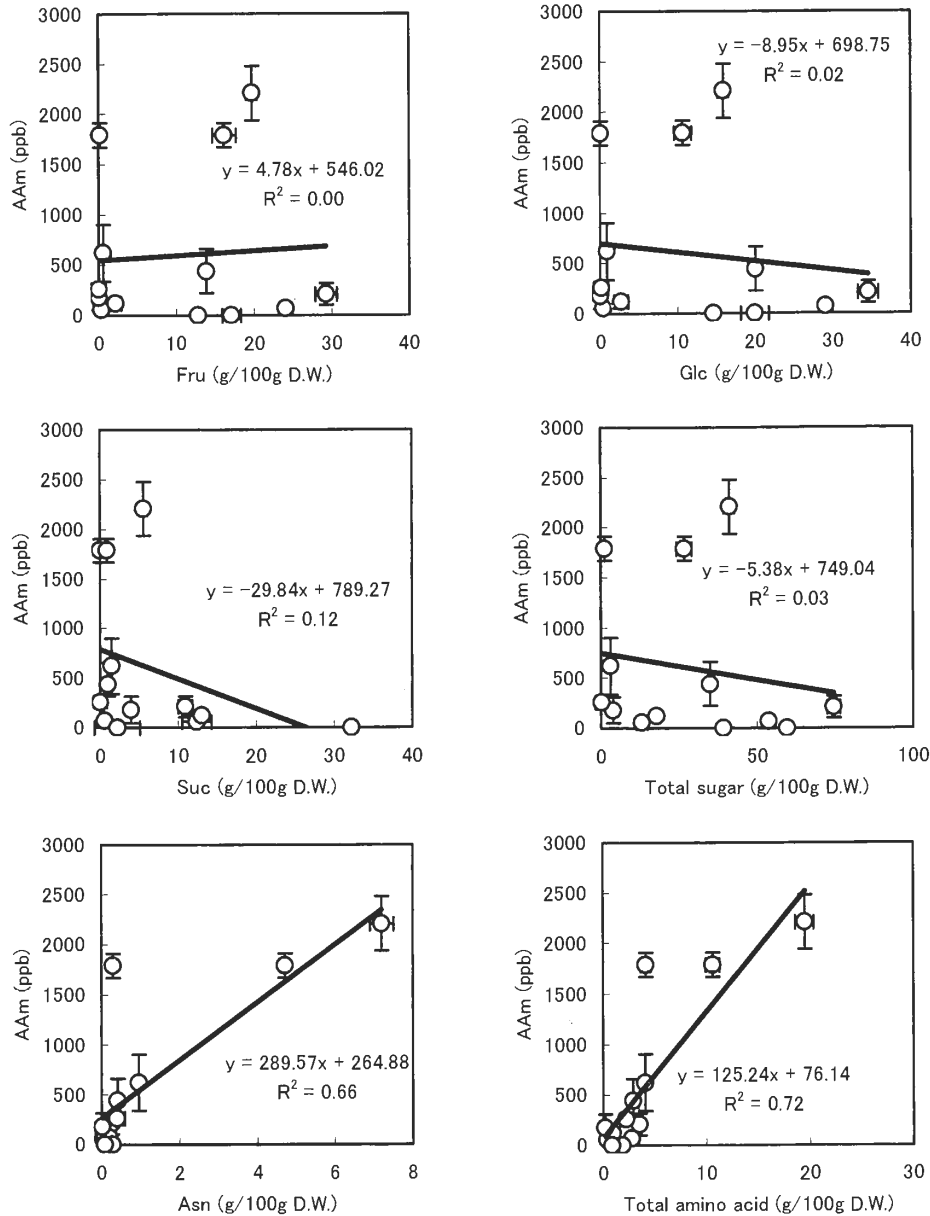


図3. 野菜類・いも類中の遊離糖・アミノ酸含量とAAm含量との相関

D. W.=Dry Weight

分析値は平均±標準偏差 (n=3)

かぼちゃが120 ppb, キャベツが70 ppb, さつまいもが60 ppb, そして, なすとにんじんが検出限界以下(10 ppb以下)であった。ここでデータには示していないが, 加熱調理前の野菜類・いも類中のAAm含量は全て検出限界以下(10 ppb以下)であったことから, なすとにんじんを除く全ての野菜類・いも類の加熱調理によってAAmが生成することが分かった。また, もやし, にんにく, アスパラガスの加熱調理によって1,500 ppbを超えるAAmが生成した。農林水産省による加工食品中のAAm含有実態調査によると, 各食品群のAAmの中央値として, ポテトスナックで940 ppb, フライドポテトで380 ppb, ビスケット類で160 ppb, 麦茶(煎り麦)で320 ppb, ほうじ茶(茶

葉)で320 ppbという値が報告されている¹⁰⁻¹²⁾ ことから, 今回得られたAAm含量というのは, 今まで調べられてきた加工食品中のAAm含量と比較しても決して低い値ではなかった。

そこで野菜類・いも類中の遊離糖・アミノ酸含量と加熱調理後のAAm含量との相関を調べた(図3)。その結果, 還元糖のFruとGlc, 非還元糖のスクロース(Suc), 全糖量の全てでAAm含量との相関は見られなかった。しかし, AsnとAAm含量では正の相関が得られた($R^2=0.66$)。また全遊離アミノ酸含量とAAm含量でも正の相関が得られた($R^2=0.72$)。ほうれんそうを除く全ての野菜類・いも類において還元糖含量がAsn含量よりも多いことから,

表2. 加熱前後の水分含有率

	加熱前の水分(%)	加熱後の水分(%)
ピーマン	94.0±0.9	88.2±0.9
さつまいも	63.5±2.4	26.9±9.7
かぼちゃ	72.1±1.5	56.9±2.5
たまねぎ	91.2±0.4	86.0±0.7
じゃがいも	82.2±0.5	65.0±1.5
もやし	96.4±0.0	94.7±0.2
アスパラガス	94.9±0.2	92.9±0.1
キャベツ	93.9±0.2	86.4±0.8
にんにく	68.2±0.9	4.1±0.9
ほうれんそう	95.9±0.1	74.1±0.9
なす	94.4±0.3	89.5±1.3
にんじん	89.2±0.4	71.3±0.3

分析値は平均±標準偏差 (n=3)

量的に少ない Asn 含量が AAm 生成の律速になっていることが考えられた。また, Asn 含量が低いにも関わらず AAm 含量が高かったにんにくのデータを除くと, Asn 含量と AAm 含量との相関係数 $R^2=0.96$, 全遊離アミノ酸含量と AAm 含量との相関係数 $R^2=0.91$ であり, より強い正の相関が得られた。にんにくは焦げ目がつくまで加熱したので, 加熱後の水分含有率(表2)は4.1%と他の野菜類・いも類と比較して最も低い値であった。このことから, Asn 含量が低い野菜であっても加熱が強いと高濃度に AAm が生成することが示唆された。

3. もやし加熱調理による水分と AAm 含量変化

もやしの加熱調理による水分と AAm 含量変化を調査するために, 加熱時間を変えて検討を行った。もやしは加熱1分で AAm の生成が認められた(図4)。加熱調理時間の経過に伴い, 褐変度が増加し, 水分が減少し, そして AAm の生成量が増加することが分かった。加熱調理は食中毒の防止や旨味成分の濃縮といった重要な役割を持つ加工法であるが, 必要以上の過度な加熱は避けた方が望ましい事が示唆された。

ここで, もやしを4分間加熱した場合の AAm 値において, 図2と図4・図5で大きな差が見られた。それぞれの実験に使用したもやしは製造日が同じものを使用した, 図2と図4・図5の実験に使用したもやしの製造日は異なるものであった。製造日が異なることで, もやしの根や芽の混入率の違い, 太さや長さといったサイズの違い, 遊離還元糖・Asn 含量や水分の違いがあったことが考えられた。

4. もやし原料豆の種類の違いによる AAm 生成量

もやし原料豆の種類の違いによる AAm 生成量を比較するために, 緑豆もやし, ブラックマッペ, 小大豆もやし, 緑豆もやし(根切り)の3つの原料豆4種類について加熱調理(4分間)を行った(図5)。その結果, 緑豆もやしで最も AAm 生成量が高く, 次いでブラックマッペ, 小大豆であった。小大豆もやしで AAm 生成量が低いのは, 豆の

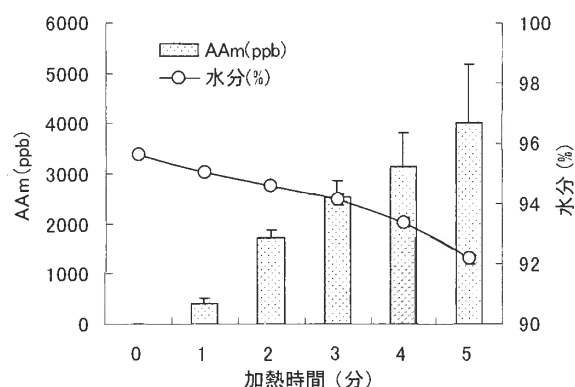
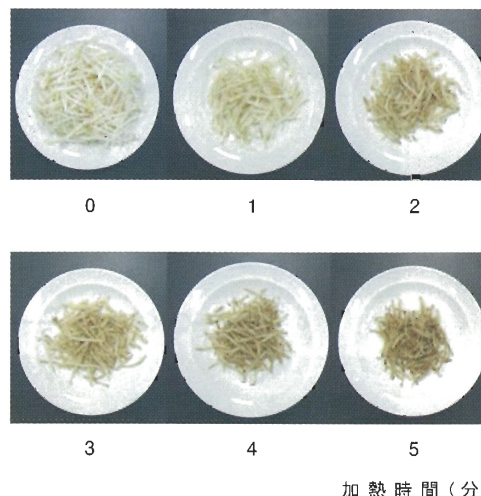


図4. もやし加熱調理による水分と AAm 含量変化
分析値は平均±標準偏差 (n=6)

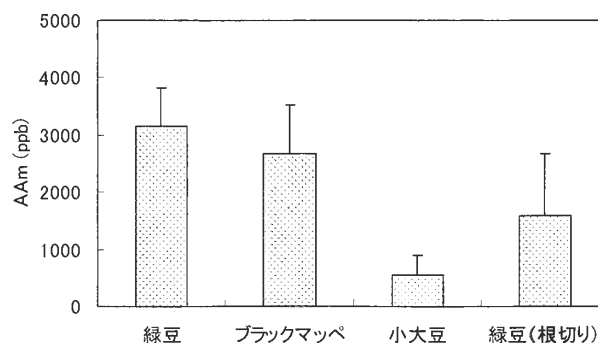


図5. もやし原料豆の種類の違いによる AAm 生成量
※全てのサンプル 100 g を 4 分間加熱
分析値は平均±標準偏差 (n=6)

部分が他の部分よりも硬く, 加熱されにくいことによるものと考えられた。また, 同じ緑豆もやしであっても, 根切りもやしでは, AAm 生成量が低いことが分かった。そこで, 図表には示していないが加熱後のもやしを芽と根と茎とに分けて AAm の分析をしたところ, 芽は茎の2.3倍, 根は茎の3.5倍の AAm を含有していることが分かった。これは, もやしの根や芽は茎と比較して細く水分が低いために, 十分に加熱されて AAm 生成量が高くなったと考え

られた。このように同じもやしでも原料豆の種類による違いや部位による違いなどが、加熱後の AAm 含量に影響を及ぼすことが分かった。

要 約

高温で加工した炭水化物を多く含む食品から AAm が検出されたと 2002 年 4 月にスウェーデンの研究者により発表されてから、種々の加熱加工食品中の AAm 含量が調査されてきた。しかしながら、加工食品同様に食材に加熱加工を施す家庭での調理食品についての検討はあまりなされていない。そこで、家庭での調理食品に着目して調査を行った。その結果、種々の野菜類・いも類を加熱調理することによって AAm が生成した。今回検討したサンプルの中では、もやしを加熱調理したときに 2,210 ppb と最も高い AAm が生成した。次いで、にんにくでは 2,090 ppb であった。そして AAm 含量と野菜類・いも類中のアスパラギン (Asn) とに強い相関 ($R^2=0.66$) が見られた。しかし、Asn 含量が低くても加熱が強いと AAm 含量が高くなる可能性があることが分かった。このことから、家庭での調理においても過度な加熱調理を避けることで AAm 生成が抑制されることが示唆された。

文 献

- 1) Susan Budavari, (2001), *The Merck Index*, pp. 24
- 2) Tareke, E., (2000). Acrylamide: a cooking carcinogen? *Chem. Res. Toxicol.*, **13**, pp. 517-522
- 3) Tareke, E., (2002), Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, pp. 4998-5006
- 4) Mottram, D. S., (2002), Acrylamide is formed in the

- Maillard reaction. *Nature*, **419**, pp. 448-449
- 5) Stadler, R. H., (2002), Acrylamide from Maillard reaction products. *Nature*, **419**, pp. 449-450
 - 6) Ishihara, K., (2005), Formation of acrylamide in a processed food model system, and examination of inhibitory conditions. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **46**, pp. 33-39
 - 7) Ishihara, K., (2006), Examination of Conditions Inhibiting the Formation of Acrylamide in the Model System of Fried Potato. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, pp. 1616-1621
 - 8) 吉田充, 小野裕嗣, 亀山真由美, 忠田吉宏, 箭田浩士, 小林秀誉, 石坂真澄 (2002), 日本で市販されている加工食品中のアクリルアミドの分析, *日本食品科学工学会誌*, **49**, pp. 822-825
 - 9) Ono, H., (2003), Analysis of acrylamide by LC-MS/MS and GC-MS in processed Japanese foods. *Food Addit. Contam.*, **20**, pp. 215-220
 - 10) 農林水産省, 平成 16 年度含有実態調査結果 http://www.maff.go.jp/syohi_anzen/acrylamide/syosai/03/h16.html
 - 11) 農林水産省, 平成 17 年度含有実態調査結果 http://www.maff.go.jp/syohi_anzen/acrylamide/syosai/03/h17.html
 - 12) 農林水産省, 平成 18 年度含有実態調査含有実態調査 http://www.maff.go.jp/www/press/2007/20070618press_4.html
 - 13) Ohara-Takada, A., (2005), Change in content of sugars and free amino acids in potato tubers under short-term storage at low temperature and the effect on acrylamide level after frying. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **69**, pp. 1232-1238
 - 14) Nemoto, S., (2002), Determination of acrylamide in foods by GC/MS using ^{13}C -labeled acrylamide as an internal standard. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **43**, pp. 371-376

(平成 20 年 1 月 9 日受付, 平成 20 年 10 月 22 日受理)

和文抄録

炭水化物を多く含む食品を高温で加工された食品中からアクリルアミド (AAm) が検出されたと 2002 年 4 月にスウェーデンの研究者により発表された。その後、種々の加熱加工食品中に存在していることが明らかとなった。しかしながら、加工食品同様に食材に加熱加工を施す家庭での調理食品についての検討はあまりなされていない。そこで、家庭での調理食品に着目して調査を行った。種々の加熱調理食材に AAm が認められ、含有量の高かったのは、もやし、次いでにんにくであった。また、食材中のアスパラギン (Asn) 含量と加熱後の AAm 含量との間に強い相関 ($R^2=0.66$) が見られた。しかし、Asn 含量が低くても加熱が強いと AAm 含量が高くなる可能性があることが分かった。このことから、家庭での調理においても過度な加熱調理を避けることでアクリルアミド生成が抑制されることが示唆された。