

自家製ハツ橋に用いたシナモン中のクマリン量の加熱温度による影響

海保 りえ、眞木 俊夫

Influence of Heating Temperature on Coumarin Content in Cinnamon used for Homemade Yatsushashi

Rie KAIHO, and Toshio MAKI

The influence of heating temperature on the amount of coumarin in cinnamon used for baked homemade Yatsushashi was investigated. Cinnamon powder containing 100 μ g of coumarin was added to homemade Yatsushashi. Each sample was extracted with ethyl acetate, and the coumarin content was analyzed by gaschromatography and gaschromatography/mass spectrometry. The calculated average coumarin content was $94 \pm 5.6\%$ in raw samples, $96 \pm 9.6\%$ at 170°C , $98 \pm 10.1\%$ at 180°C , $96 \pm 9.3\%$ at 190°C , and $91 \pm 6.6\%$ at 200°C . It was found that the coumarin content of baked homemade Yatsushashi and commercially produced Yatsushashi hardly changed after heating. The amount of coumarin in cinnamon was suggested to use less concentration than TDI value.

Keywords: Cinnamon, coumarin, baked homemade Yatsushashi

緒 言

ハツ橋は日本人にとって人気の高い菓子である。統計調査によると、京都の菓子類を購入する人は京都観光客の96%にのぼるが、そのうちハツ橋は全体の45.6%（生ハツ橋24.5%、焼ハツ橋21.1%）を占めている¹⁾。ハツ橋は上新粉、砂糖、ケイヒなどを混ぜ合わせ生地を薄く焼き上げた堅焼き煎餅で、琴の形になるように形付けたものである。生地を焼かないものを生ハツ橋として販売されている。現在では生ハツ橋に桂皮油が使用されているメーカーもあるが、大部分はシナモンパウダーが使用されている。

シナモンは世界最古のスパイスのひとつとして知られ、現在では食品・生薬・サプリメントなど、幅広く利用されている。シナモンのスパイスとして使用には数千年の歴史がある。

シナモンは原植物からセイロンとカシアの2種類に分けられる。我が国に輸入されるシナモンは、スリランカを中心とした地域で栽培されているセイロンケ

(*Cinnamomum zeylanicum* Nees)、中国から東インドにかけて栽培されているケイヒ (*C. cassia* Blume)、日本

南部から中国南部・ラオス・カンボジア・ベトナムなど東南アジアにかけて栽培されているケイヒ (*C. lourei* ri Nees)、インドネシア・スマトラなどで栽培されているケイヒ (*C. burmanii* Blume) である²⁾。これらの品種は、パウダーのほかにスティック・チップ・ホールもあるが、流通しているシナモンは大部分がパウダー状である。しかしながら、大部分の製品は使用したシナモンがセイロンかカシアかを区別した記載がないので消費者にとって判別しにくい。

スパイスや香料として使用されるシナモンのうちセイロンは果物の香りが、カシアはニッキの香りが強い。その香りの一成分であるクマリンは、カシアの方がセイロンより多く含む³⁾。シナモンにはII型糖尿病などで血糖値を下げる効果⁴⁾があると言われているものの、一度に多量に摂取すると健康影響が見られ、特に感受性が高い人では、比較的少量で肝障害が生じると言われている⁵⁾。ドイツ連邦リスクアセスメント研究所 (BfR: Bundesinstitut für isikobeertung) ではシナモンサプリメントは食品としてではなく、有効性を評価した上で医薬品として規制すべきであるとの見解を示した⁶⁾。このことが

らドイツではクマリンの一日耐容摂取量 (TDI) は成人で 0.1mg/kg/日と使用制限を設けた。

菓子類やサプリメントには香り付けとしてシナモンが多く使われているが、通常の菓子類では多量に摂取することは考えにくい。我が国ではクマリンは食品添加物としての使用が禁止されている。未だ中毒の発生はしていないものの、2003年にサプリメント「メリロート」中のクマリンが原因と疑われる肝機能障害の事例が2件、厚生労働省に報告があり、摂取量等に関して注意喚起がなされた。

これまで菓子類中のクマリン量の実態調査に関する報告はされているが、加熱工程を経たときのクマリン量の変量を検討した調査は見当たらない。そこで生と焼きの双方の商品があるハツ橋に注目し、ハツ橋を作製し加熱温度別によるクマリン量の増減を化学分析により調査した。あわせて市販焼ハツ橋、シナモン中のクマリン含有量の市場実態調査を行い、食品衛生学的な考察を行った。

実験方法

1. 試料

1) 市販シナモンおよび市販焼ハツ橋類

スーパー、デパートおよびインターネットで販売されていた輸入シナモンパウダー12社、14品目を購入した。輸入国はスリランカ産 (セイロン)、ベトナム産、インドネシア産、中国産、エジプト産、マレーシア産およびインド産 (いずれもカシア)、ネパール産 (分類不明)、ドイツ産 (セイロンとカシアの混合物) である。また市販焼ハツ橋は5銘柄、5品目を購入した。これらの購入日は2008年11月～2009年11月である。

3) 自家製ハツ橋の作製

生および焼ハツ橋に用いられる材料は、料理サイト⁶⁾に従った。上新粉5g、砂糖2g、水3.5gにクマリン5.5mg/gを含有するベトナム産カシア0.2gを添加し、十分に練り合わせた。この試料はクマリン量103μg/gであった。次に300Wに設定した電子レンジで30秒加熱・成形し、これを生試料とした。その後7cmの楕円形に伸ばし、各5枚の生地を作成した。1枚は生試料として残りの4枚は、重しをして170、180、190、200℃の4段階の加熱温度に設定したオーブンでそれぞれ15分間加熱を行い、自家製焼ハツ橋とした。

2. 試薬

標準品：クマリン (和光純薬製、試薬特級) を用いた。

標準溶液：クマリン100mgを酢酸エチル100mlに溶解

したものを標準原液 (1000μg/mL) とし、酢酸エチルで希釈したものを標準溶液とした。その他の試薬、溶媒は市販の特級品を用いた。

クマリンの化学名は 2H-1-Benzopyran-2-one、示性式は $C_9H_6O_2$ 、分子量は146.15、常温では無色の結晶または薄片状の固体である。クマリンの構造式を Figure 1 に示した。

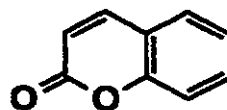


Figure 1. Structure of coumarin

3. 装置および測定条件

1) ガスクロマトグラフィー (GC)⁷⁾

GC: GC-14B (Shimadzu 製)、カラム充填剤: 3% OV-17、カラムサイズ: 3.2φ×1.5m、カラム温度: 180℃、検出器温度: 220℃、注入口温度: 220℃、キャリアーガス: N_2 、30ml/min、感度: 10^2 、注入量: 5μL

2) ガスクロマトグラフィー・質量分析計 (GC/MS)

GC/MS: 17A/QP5050A (Shimadzu 製)、カラム充填剤: DB-5 (0.25 × 30m)、カラム温度: 180℃、注入口温度: 220℃、検出器温度: 220℃、キャリアーガス: He、インターフェース: 240℃、電圧: 70eV、注入量: 1μL

3) オープン付電子レンジ: SANYO EMO-FR200

4. 試験溶液の調製

シナモンパウダーはそのまま、自家製及び市販ともに生ハツ橋はハサミで細切りにし、焼ハツ橋は乳鉢・乳棒で粉碎して試料とした。

1) シナモンパウダー: 試料 0.5g を正確に 100mL 容分液

ロートに秤取し、蒸留水 1mL と酢酸エチル 20mL を加え 5 分間振とう後、水層と酢酸エチル層に分離し、酢酸エチル層を得、これを 2 回繰り返す、全酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過した。そのろ液を減圧濃縮し正確に 3mL としたものを GC 用試験溶液とした。

2) 生ハツ橋: 試料 2g を正確に 200mL 容ビーカーに秤取し、100mL の蒸留水で完全にふやけるまで放置する。

300mL 容分液ロートに入れ替え、酢酸エチル 50mL を加え 5 分間振とう後、水層と酢酸エチル層に分離し、これを 2 回繰り返す、全酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過した。そのろ液を減圧濃縮後正確に 3mL としたものを GC 用試験溶液とした。

3) 焼ハツ橋: 試料 2g を正確に 300mL 容分液ロートに採取し、蒸留水 100mL と酢酸エチル 50mL を加え 5 分間振と

う後、水層と酢酸エチル層に分離し、これを2回繰り返して、全酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過した。そのろ液を減圧濃縮後正確に3mLとしたものをGC用試験溶液とした。なお、分離が良好でない場合、塩化ナトリウムを適量加えて抽出を行った。

実験結果

(1) クマリンの検出限界および回収率

Figure 2 に10ppmのクマリン標準溶液のGCクロマトグラムを示した。妨害ピークもなく、良好なクロマトが得られた。検出限界は1.5ppmであった。また各試料による回収試験を行い、3回の繰り返しによる平均値は92%が得られた。このGCクロマトグラムをGC/MSで測定を行った。Figure 5 にGC/MSスペクトルを示した。クマリン標準品および試料とも m/z 146 が得られ、クマリンの分子イオンピークであった。次いでカルボニル基の非共有電子対の1個が失われ、イオン開裂を起こし m/z 118 となり、さらに開裂し m/z 90 が得られた。このマススペクトルからクマリンであることが確認された。

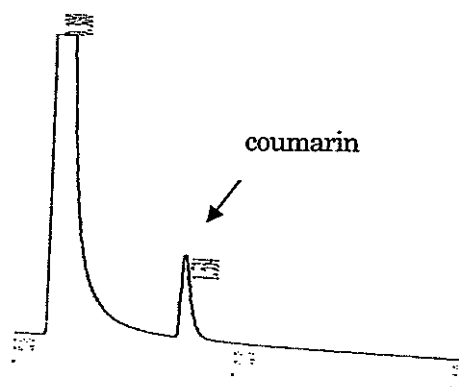


Figure 2. Gaschromatogram of 10ppm of coumarin standard

Operating conditions column: 3% OV-17 (1.5m)
Column temp.: 180°C, Injection temp.: 220°C,
Detection temp.: 220°C, Carrier gas: N₂ 30mL/min.

(2) 市販シナモン中のクマリン含有量

各市販シナモン中のクマリン含有量について調査を行った。Figure 3 にシナモンのGCクロマトグラムを示した。分析の結果、スリランカ産のクマリン量は1.5 μ g/g以下であった。ベトナム産は5.3~6.7mg/gと高濃度のクマリンが検出され、次いでエジプト産が4.1mg/g、インド産が2.6mg/g、インドネシア産が1.3~1.5mg/g、マレーシア産が1.0mg/g、中国産が0.99mg/gであった。ドイツ産は1.4mg/g、ネパール産は0.2mg/gと低濃度で

あった。

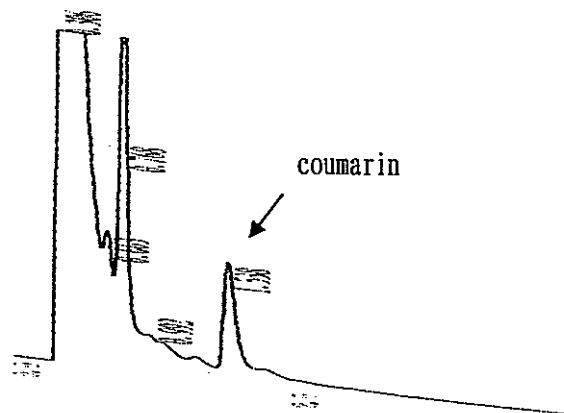


Figure 3. Gaschromatogram of coumarin in commercially cinnamon

Operating conditions were the same as described in Figure 2.

(3) 市販焼ハツ橋のクマリン含有量

市販焼ハツ橋中のクマリン含有量の調査を行った。その結果、M社は84 μ g/g、1枚の重さが5.1gであったので0.43mgと最も高い含有量であった。次いでN社が70 μ g/g、5.1gで0.36mg、P社は62 μ g/g、3.9gで0.24mg、O社が47 μ g/g、5.1gで0.24mg、Q社は22 μ g/g、4.5gで0.10mgと最も低い量であった。

(4) 自家製焼ハツ橋の加熱によるクマリン量の変動

Figure 4 に自家製焼ハツ橋のGCクロマトグラムを示した。また加熱温度別の自家製焼ハツ橋中のクマリン量をTable 1に示した。その含有量はそれぞれ平均で生は94 \pm 5.6 μ g/g、170°Cは98 \pm 9.5 μ g/g、180°Cは98 \pm 10.1 μ g/g、190°Cは96 \pm 9.3 μ g/g、200°Cは91 \pm 6.6 μ g/g、加熱したときの平均値は、95 μ g/gであった。

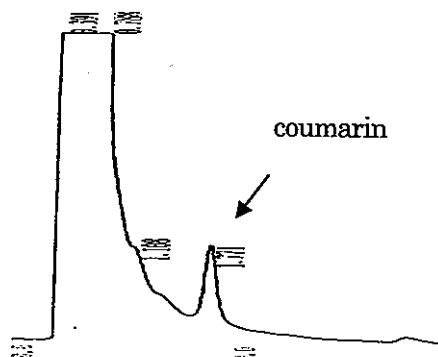


Figure 4. Gaschromatogram of coumarin in baked Homemade Yatsuhashi

Operating conditions were the same as described in Figure 2

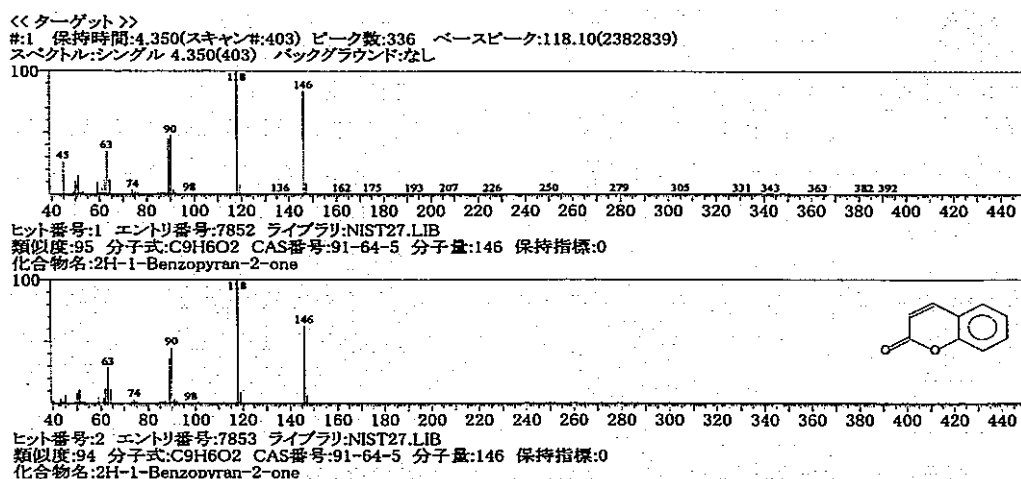


Figure 5. GC/MS spectrum of coumarin, upper: standard, down: extracted sample

Table 1. Coumarin contents in baked homemade Yatsuhashi

No	None heat	Heating temperature(15min.) ($\mu\text{g/g}$)			
		170°C	180°C	190°C	200°C
1	94	86	77	89	87
2	94	103	110	87	92
3	100	74†	104	108	102
4	85	95	98	100	90
5	88	99	87	82	82
6	102	99	96	109	80
7	88	98	92	97	95
8	98	99	105	98	96
9	97	108	106	103	93
10	94	94	102	88	90
Mean	94	96	98	96	91
SD	5.6	9.5	10.1	9.3	6.6

† Sminoff の破棄検定により、170°C 3回目の 74 $\mu\text{g/g}$ は5%の危険率において有意差があったので平均値に含めていない。

10回繰り返し実験によるそれぞれの平均値をt検定および Sminoff の破棄検定による統計処理を行ったところ、有意差のないことが分かった。

考察

和菓子として日本人に親しまれているハツ橋は、生と焼いた商品双方とも完成品として販売され、多数の人に好まれている。その理由の一つに独特の香りを放つシナモン中のクマリン等によるものである。市販シナモン中のクマリン量は、セイロンは検出限界 (1.5 $\mu\text{g/g}$) 以下、カシアは 0.99mg/g~6.7mg/g とセイロンとはかなりの差

が見られた。岩崎らも同様にセイロン中のクマリン量は平均 14 $\mu\text{g/g}$ と低く、ベトナム産のカシアは平均 5.4mg/g と高い値が検出されたと報告⁵⁾ し、今回の調査結果と酷似していることが分かった。セイロンとカシアのクマリン含有量に大差が見られたのは、樹木の違いが関係していると思われる。

平成 18 年「国民健康・栄養調査報告」の食品群別栄養素等摂取量によると、「香辛料・その他」の 1 日当たりの摂取量は 0.3g³⁾ であることから、全てカシアで摂取したと仮定した場合、先の分析値のうちクマリン量の最

も多いカシアで約2mg/日、クマリン量が最も少ないカシアで約0.3mg/日を摂取したことになる。これらの値と成人の体重50kgで換算したときのTDI値5mgと比較してもこれを超えることはなかった。しかしながら、シナモンによってはクマリン量が多量に含むので可能な限り低濃度であることが望まれた。

一方、クマリンは常温で比較的安定な物質であるが、菓子類に添加されたときの加熱によるクマリンの挙動を明らかにすることは、健康影響を鑑みると重要なことと思われる。そこでクマリン量5.5mg/gを含むベトナム産カシアを添加し、自家製ハツ橋の加熱温度別による調査を行った。今回、ベトナム産カシアを用いたのは、最も高い含有量のM社の焼ハツ橋に近似するものの変量を観察するのに適するレベルであると考えたからである。原材料を混合したときは103μg/gであったが、電子レンジで30秒間加熱・成形した生試料は、94μg/gとやや減少傾向が見られたものの誤差範囲内であると思われた。またオープンによる加熱温度を上昇させても焦げたり、異臭が発生したりすることはなく、外観も市販品と殆ど変わらなかった。従って化学分析には全く影響を及ぼすことはなかった。170℃から10℃間隔で200℃まで加熱温度を上昇させたところ91~98μg/gの範囲内で94μg/gと比較しても増減は見られなかった。揮発や分解することなく残留することが分かった。このことから市販焼ハツ橋中のクマリン量を鑑みても減量していないと推定された。シナモン由来のクマリン量は焼ハツ橋から体内に取り込まれていると思われる。この平均95μg/gを衛生学的に評価してみると、自家製焼ハツ橋1枚の重さを5gとすると体重50kgの成人が一度に11枚以上を喫食するとTDI値(0.1mg/kg/日)を超えることが判明した。また今回調査した市販焼ハツ橋中、最も高い含有量のM社は、1枚が0.43mg含有することから12枚喫食するとTDI値を超え、最も低いQ社では1枚当たり0.10mgで50枚程度喫食しないと超えなかった。先の香辛料0.3gとは異なり、この種の菓子類をより好む人は、喫食量が多いと予想されるので容易にADI値を超えることになり十分注意する必要がある。ドイツではTDI値を超えるシナモンクッキーが見つかったことから、シナモン中のクマリン含有量を食品1kgあたり2mg以下と設定し、過量摂取にならないよう講じた。

2008年、東京都健康安全センター広域監視部の調査⁹⁾に「全日本スパイス協会」では、スパイスの使用量には問題ないと考えるが、製品中のクマリンの消費者への情報

提供などを検討すると述べている。

シナモンのうちカシアは比較的高濃度にクマリンを含有していた。加熱を行ってもクマリンは安定で殆ど減量することはなかった。焼ハツ橋の喫食量には注意が必要と思われる。ドイツのように比較的高濃度のクマリンが避けられるような摂取基準などを講じる必要性が示唆された。

要約

自家製ハツ橋を作製し、シナモン中のクマリンの加熱による変量および参考として市販焼ハツ橋も同時に調査した。クマリン量はGC、GC/MSで分析を行った。生ハツ橋中のクマリン量は94μg/g、170℃~200℃の加熱において91~98μg/gであった。クマリンは加熱によっても変量しないことから、TDI値を超えないよう可能な限り低濃度のクマリンを含有するシナモンを用いる必要性を指摘した。

参考文献

- 1) 平成18年京都市観光調査年表
http://raku.city.kyoto.jp/kanko_top/image/kanko_chosal8.pdf
- 2) 香りの百科, 朝倉邦造, p225-226, 日本香料協会、平成1年10月5日
- 3) 岩崎由美子 田端節子 飯田憲司ら、シナモン含有食品のクマリン分析法及び実態調査, 東京都健康安全研究センター研究年報 59, 143-148 (2008)
- 4) 健康食品・中毒百科, 内藤 裕史, p232-235, 丸善株式会社、平成19年1月30日
- 5) BfR Consumers, who eat a lot of cinnamon, currently have an overly high exposure to coumarin, Health Assessment No. 043/2006, p1-13, 16 June 2006
http://www.bfr.bund.de/cm/245/consumers_who_eat_a_lot_of_cinnamon_currently_have_an_overly_high_exposure_to_coumarin.pdf
- 6) 「電子レンジで和菓子を作ろう★銘菓ハツ橋★」
<http://cookpad.com/recipe/263145#tsukurepo>
- 7) 石原利克 大野順子 森山繁隆, クマリンの検出について, 名古屋市衛生研究所報 19, 53-58 (1972).
- 8) 国民健康・栄養の現状 平成18年度厚生労働省国民健康・栄養調査報告より, 安斎正郷, p108-109, 健康栄養情報協会、平成21年6月30日
- 9) シナモン含有食品中のクマリンの実態調査, 東京都健康安全研究センター広域監視部 平成19年度先行

調查，食品機動監視第 5 班