ノート

ヘッドスペース GC による食品香料製剤中の残留溶剤の分析

(平成8年9月28日受理)

植松 洋子* 貞升 友紀* 平田 恵子*
広門 雅子* 安田 和男* 鈴木 助治*

Analysis of Residual Solvents in Flavor Preparations by
Head-Space Gas Chromatography

Yoko UEMATSU, Yuki SADAMASU, Keiko HIRATA, Masako HIROKADO,
Kazuo YASUDA and Sukeji SUZUKI

(The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health:
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan)

Residual levels of 12 solvents in 96 flavor preparations were analyzed by head-space gas chromatography and compared with those in 86 natural flavors. Methanol in 22, acetone in 8 and isopropanol in 8 samples exceeded the limits for spice oleolesin set by the FDA.

Acetone and hexane levels in flavor preparations were lower than those in natural flavors. These 2 solvents were suggested to be residues of the extracting solvents.

Methanol, isopropanol and ethyl acetate levels in flavor preparations were higher than those in natural flavors. These 3 solvents might represent artificial flavoring substances, condensed volatiles of raw materials or impurities of ethanol used as a diluent, as well as residues of the extracting solvents.

(Received September 28, 1996)

Key words: ヘッドスペースガスクロマトグラフィー head-space gas chromatography; 食品香料製剤 flavor preparation; 残留溶剤 residual solvent; メタノール methanol; アセトン acetone; 酢酸エチル ethyl acetate; イソプロパノール isopropanol; 酢酸メチル methyl acetate; メチルエチルケトン methyl ethyl ketone; ヘキサン hexane

緒 言

食品に使用される香料の製法の一つに果実やスパイスなどを有機溶剤で抽出する方法がある。この抽出物は、オレオレジンと呼ばれているが、我が国では、抽出に使用できる有機溶剤の種類や残留限度について、特に規定がなく、また使用実態も明らかでない。著者らは、先にこれらオレオレジンやオレンジ、レモン、スパイスオイルなどの天然香料素材（素材）について、標準添加ヘッドスペース GC により残留溶剤を分析し、報告した¹⁾。今回、素材の混合、合成香料添加及び水、エタノール、プロピレングリコールなどを用いた希釈によって製造される食品用香料製剤（製剤）について、FDA²⁾や EC

(EU)^{3), 4)} で使用基準や残留基準が定められているメタノール、アセトンなど 12 種類の溶剤の含有量を明らかにしたので、その結果を報告する。

実験方法

1. 試 料

Table 1 に示したオレンジ、レモンなどのかんきつ系香料 23 検体、ソフトフルーツ系 36 検体、バニラ、コーヒーなどビーンズ系 13 検体、乳製品系 8 検体など、計 96 検体の市販香料製剤を用いた。

2. 試 薬

いずれも市販の試薬特級品を用いた。

3. 装置及び器具

前報¹⁾に従った。

* 東京都衛生研究所：〒169 東京都新宿区百人町 3-24-1

Table 1. List of Samples Analyzed (Total 96 Samples)

Citrus (23)	Orange (9), Lemon (5), Grapefruit (5), Lime (4)
Soft fruits (36)	Apple (6), Banana (4), Strawberry (4), Grape (4), Peach (3), Cherry (2), Pineapple (2), Plum (2), Pear (2), Melon (1), Raspberry (1), Apricot (1), Blueberry (1), Muscat (1), Pineapple orange (1), Fruit (1)
Beans (13)	Vanilla (6), Coffee (3), Cocoa (1), Chocolate (1), Fenugreec (1), Red bean (1)
Dairy products (8)	Yoghurt (2), Butter (2), Milk (2), Cream (1), Condensed milk (1)
Beverages (6)	Soda (2), Cola (2), Curacao (1), Sake (1)
Vegetables (3)	Corn (1), Tomato (1), Potato (1)
Spices (3)	Black pepper (1), Garlic (1), Curry (1)
Meats (2)	Beaf (1), Chicken (1)
Mints (2)	Peppermint (1), Coolmint® (1)

(): Numbers of samples

Table 2. List of Solvents Analyzed

Solvent	Solvent residue limits in spice oreolesin set by the FDA ²⁾ (ppm)	Solvent residue limits set by EC ^{3), 4)} or conditions of use
Methanol	50	in compliance with GMP ^{a), b)}
Acetone	30	in compliance with GMP ^{a)}
Isopropanol	50	in compliance with GMP ^{a), b)}
Hexane	25	1 mg/kg in food ^{c)}
Dichloromethane	30 singly or in combination	(1 mg/kg in food) ^{c), d)}
1,2-Dichloroethane		
Trichloroethylene		
Ethyl acetate		in compliance with GMP ^{a)}
Diethyl ether		2 mg/kg in food ^{c)}
Methyl acetate		1 mg/kg in food ^{c)}
Methyl ethyl ketone		1 mg/kg in food ^{c)}
Cyclohexane		(1 mg/kg in food) ^{c), d)}

^{a)}: Extraction solvents to be used in compliance with good manufacturing practice for all uses^{b)}: Added to the table on Dec. 1991^{c)}: Maximum residue limits in foodstuff due to the use of extraction solvents in the preparation of flavorings from natural flavoring materials^{d)}: Deleted from the table on Dec. 1991

4. GC 及び GC/MS 条件

前報^{1), 5)}に従い、以下の条件を用いた。

1) GC 条件 カラム: Poraplot Q 0.32 mm i.d.×10 m, 膜厚 10 µm, Chrompack 社製, カラムオープン温度: 110°C (3min)→(5°C/min)→150°C→(20°C/min)→240°C (5 min); 注入口温度: 180°C, 検出器温度: 250°C, キャリヤーガス: He, 注入方法: スプリット注入, スプリット比: 15:1, カラムヘッド圧: 50 kPa

2) GC/MS (EI) 条件 カラムヘッド圧: 12 kPa, インターフェース温度: 250°C, イオン源温度: 108°C, その他の条件は GC と同じである。

5. 標準溶液の調製

Table 2 に示した 12 種類の溶剤について前報^{1), 5)}に従い、エタノールを用いて調製した。

6. 分析方法

前報¹⁾に準じた。ただし、目的物質の濃度が約 1,000 ppm を超える場合は、試料をエタノール又は水を用いて希釈したものをバイアル瓶に 1 mL ひょう取した。また、約 10,000 ppm を超えるものについては、試料をエタノール又は水を用いて希釈した後、直接ガスクロマトラフに注入し、バックドカラム⁵⁾を用いて定量した。

結果及び考察

今回分析の対象とした 12 種類の有機溶剤について、

Fig. 1. Gas chromatograms of coffee flavor

A: standard solution was added, B: ethanol was added

Peak 1: methanol, (2): ethanol, 3: acetone, 4: dichloromethane, 5: isopropanol, 6: methyl acetate, 7: diethyl ether, 8: methyl ethyl ketone, 9: ethyl acetate, 10: 1,2-dichloroethane, 11: *n*-hexane, 12: trichloroethylene

GC conditions, column: Poraplot Q, 0.32 mm i.d.×10 m; column oven temperature: 110°C (3 min)→(5°C/min)→150°C→(20°C/min)→240°C (5 min)

FDA がスパイスオレオレジンについて設定している残留限度²⁾ 及び、1991 年 12 月付けの EU の食品抽出溶剤改訂指令案に基づく、各溶剤の使用条件又は残留限度値^{3), 4)} を Table 2 に示した。

1. 各溶剤の分析条件の検討

前法¹⁾ で報告した 9 種類の溶剤に、EU で香料の抽出溶剤として使用が認められている酢酸メチル及びメチルエチルケトン、また現在は認められていないが以前は抽出溶剤としての使用が認められており、素材から検出された¹⁾ シクロヘキサンを加えた計 12 種類の溶剤 (Table 2) について前法¹⁾ の GC 条件でクロマトグラム上分離できるかどうか検討した。その結果、シクロヘキサンがト

Fig. 2. Gas chromatogram of apple flavor

Peak (1): ethanol, 2: isopropanol, 3: methyl ethyl ketone, 4: ethyl acetate, 5: cyclohexane

GC, conditions: same as described in the legend of Fig. 1

リクロロエチレンと分離できなかったがその他の成分については相互分離も良く、良好なクロマトグラムが得られた。コーヒーフレーバーにシクロヘキサンを除く 11 種類の有機溶剤を添加した場合のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。なお、シクロヘキサンについては、カラムの長さや昇温条件を変えてもトリクロロエチレンと分離することができなかったため、ピークがこの位置に出現するものについては GC/MS によりピークの同定を行った後、相当する標準物質を用いて定量を行った。

2. 市販品の調査結果

製剤の結果を Table 3 に示した。アセトンはかんきつ、ソフトフルーツ系から、イソプロパノールはかんきつ、ソフトフルーツ及び乳製品系から、またメタノール及び酢酸エチルはかんきつ、ソフトフルーツ及びビーンズ系から数多く検出された。その他、酢酸メチル、メチルエチルケトン及びシクロヘキサンについても 50 ppm 以上検出された検体があった。メタノールでは 1,000 ppm 以上検出された検体が 1 検体みられた。また、イソプロパノールについて 1 検体、酢酸エチルについて 8

Table 3. Residual Solvent Levels in Flavor Preparations

Sample	Number of samples	Number of samples whose solvent levels exceeded the solvent residue limits set by the FDA ^{a), 2)}						Number of samples whose solvent levels exceeded 50 ppm ^{b)}			
		Acetone	Methanol	Isopropanol	Ethyl acetate	Methyl acetate	Methyl ethyl ketone	Cyclohexane			
Citrus	23	1 (30) ^{c)}	3 (95~350)	1 (420)	0	0	0	0			
Soft fruit	36	4 (40~130)	10 (55~3500)	4 (87~76,000)	28 (110~250,000)	0	2 (270~1,500)	1 (67)			
Beans	13	1 (51)	4 (51~710)	0	4 (73~1,600)	0	0	0			
Dairy products	8	0	2 (80~620)	2 (67~240)	1 (130)	0	0	0			
Beverages	6	0	2 (290)	0	1 (55)	0	0	0			
Vegetables	3	0	1 (75)	1 (630)	2 (210~390)	1 (78)	0	0			
Spices	3	1 (31)	0	0	0	0	0	0			
Meats	2	0	0	0	1 (110)	0	0	0			
Mints	2	1 (39)	0	0	0	0	0	0			
Total	96	8	22	8	37	1	2	1			

^{a)}: The levels of hexane, dichloromethane, dichloroethane and trichloroethylene in flavor preparations were lower than the solvent residue limits set by the FDA.

^{b)}: The levels of diethyl ether were lower than 50 ppm.

^{c)}: () concentration of solvent, ppm

Table 4. Residual Solvent Levels in Flavor Preparations and Natural Flavors

Solvents	Flavor preparations (96 samples)			Natural flavors (86 samples)		
	Number of samples whose solvent levels exceeded the solvent residue limits in spice oreolesin set by the FDA	Detected level (ppm)	Number of samples whose solvent levels exceeded the solvent residue limits in	Detected level (ppm)	Number of samples whose solvent levels exceeded the solvent residue limits in	Detected level (ppm)
Acetone	8	30~130		30	34~260	
Hexane	0			4	44~230	
Methanol	22	51~3,500		6	52~110	
Isopropanol	8	67~76,000		0		
Ethyl acetate	37 ^{a)}	55~250,000		3 ^{a)}	54~640	

^{a)}: Number of samples whose solvent levels exceeded 50 ppm

Fig. 3. Comparison of residual solvent levels in flavor preparations and in natural flavors
ND, acetone: less than 10 ppm; methanol: less than 20 ppm

検体から 10,000 ppm を超えて検出された。ヘキサン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン及びトリクロロエチレンについては、いずれの検体についても FDA がスパイスオレオレジンについて設定した残留限度以下、ジエチルエーテルについては 50 ppm 以下であった。イソプロパノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル及びシクロヘキサンの 4 種類の溶剤が検出されたアップルフレーバーのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。

3. 製剤中及び素材中の溶剤濃度の比較

検出数の多かった溶剤について、製剤及び素材中の濃度を比較したものを Table 4 に示した。アセトンの濃度が FDA の設定した残留限度を超えた検体は、製剤においては 96 検体中 8 検体であり、その割合は 10% 以下であった。しかし、素材においては 86 検体中 30 検体で、その割合は約 35% であり、製剤に比較して高かった。この傾向は、ヘキサンについても同様で、製剤ではすべての検体について限度以下であったが、素材では、限度を超えたものがみられた。一方、メタノール、イソプロパノール及び酢酸エチルについては、アセトンやヘキサンと反対に製剤から多く検出された。

それぞれの傾向を示した代表的な例であるアセトンとメタノールについて、FDA の限度以下の濃度のものも含めて、製剤中と素材中の濃度分布を Fig. 3 に示した。アセトンは、多くの製剤中から FDA の限度以下の低濃度検出されているが、これは主として素材中に残留した抽出溶剤の濃度が希釈により低くなったためと考えられる。しかし、素材に比較して希釈により残留抽出溶剤の

濃度が薄くなっていると考えられる製剤から、より多く検出されたメタノールについては抽出溶剤の残留以外の由来があると推測される。そこで、検出された溶剤成分の抽出溶剤の残留以外の由来について考察を行った。

4. 検出された溶剤類の由来についての考察

今回検出された溶剤の中には、抽出溶剤として使用される以外に香料成分としての使用が認められていたり^{6), 7)} 食品の揮発性成分として存在するものもある^{8), 9)}。そこで検出された溶剤の種類ごとにその由来について考察した。それぞれの溶剤が検出された製剤の種類及び FDA^{2), 6)} や EU^{3), 4)} における法規制について Table 5 に示した。

(1) メタノール

メタノールは、多くの食品の揮発性成分として存在する^{8), 9)}。今回メタノールが検出された製剤の原料と考えられる食品のうち、レモン⁸⁾、グレープフルーツ⁸⁾、ライム⁸⁾、リンゴ^{8), 10)}、ストロベリー^{8), 11)}、プラム⁸⁾、ラズベリー^{8), 12)}、コーヒー^{8), 13)}、ココア^{8), 14)} 及びトマト⁸⁾ については揮発性成分として存在するとの報告がある。また、かんきつ類から、6~106 ppm、果実飲料から 6~90 ppm のメタノールが検出されている¹⁵⁾。これらのことから、かんきつ類やその他の果実類の揮発性成分が濃縮された香料中に高濃度のメタノールが含まれていることも考えられる。

メタノールは、希釈剤として用いられるエタノール中の不純物として含有されており、それが製剤中に残留していることも考えられた。専売アルコール規格¹⁶⁾ によ

Table 5. List of Flavor Preparations Solvents Were Detected, and Regulations about These Solvents

Solvent	Flavoring substance	Extracting solvent		Flavor preparations solvents were detected
	FDA ⁶⁾	FDA ²⁾	EC (EU) ^{3), 4)}	
Acetone	×	○	○	Orange, Apple, Banana, Peach, Fruit, Cola, Black pepper, Coolmint®
Hexane	×	○	○	—
Methanol	×	○	○	Lemon, Grapefruit, Lime, Apple, Strawberry, Peach, Cherry, Plum, Pear, Raspberry, Vanilla, Coffee, Cocoa, Yoghurt, Milk, Cola, Tomato
Isopropanol	○	○	○	Orange, Apple, Banana, Strawberry, Yoghurt, Milk, Potato
Ethyl acetate	○	×	○	Apple, Banana, Strawberry, Grape, Peach, Cherry, Plum, Pear, Melon, Raspberry, Apricot, Blueberry, Pineapple, Vanilla, Coffee, Red bean, Yoghurt, Cola, Tomato, Potato, Beef
Methyl acetate	○	×	○	Potato
Methyl ethyl ketone	○	×	○	Apple
Cyclohexane	×	×	×	Apple

○: Permitted to use, ×: Prohibited from use

ると、一級 95% エタノール中のメタノールの残留限度は 1,000 ppm となっている。そこで、実際に製造所で香料の希釈剤として使用されていた 95% エタノールを入手してメタノールを分析したところ、29 ppm 検出された。また、別の製造所においてエタノールで希釈する前の製品と希釈した製品を入手し、両者の残留溶剂量を分析した結果、Table 6 に示すように、メタノールは希釈前の製品 (A) からは検出されていないにもかかわらず、希釈後の製品 (B) からは 18 ppm 検出されていることから、(B) のメタノールは希釈剤由来と考えられる。一方、同じ製品について、アセトンは希釈前のものからは 74 ppm 検出されたのに対して、希釈後のものからは検出されていない。また、酢酸エチルは 125 ppm に対して 7.7 ppm であり、これらアセトンと酢酸エチルは抽出に使用された溶剤が製品中に残留したのか、あるいは天然の香料成分として含まれていたものが希釈によって減少したのと考えられる。

希釈剤として用いられるエタノール中から検出されたメタノール濃度は、FDA の残留限度値 50 ppm のほぼ 2 分の 1 であり、無視できない量である。しかし、今回の調査で検出されたメタノール濃度はこれよりはるかに高かった。

(2) アセトン

アセトンの検出された製剤の原料食品のうち、りん

Table 6. Residual Solvent Levels in Flavor Preparations

Solvents	Solvent levels (ppm)	
	Sample (A) Undiluted flavor	Sample (B) Diluted flavor
Methanol	ND ^{a)}	18
Acetone	74	ND ^{b)}
Ethyl acetate	125	7.7

a): Less than 50 ppm

b): Less than 30 ppm

ご^{8), 10), 17)} については揮発性成分中に存在するとの報告があり、検出されたアセトンの中にはこれらの揮発性成分由来のものも含まれる可能性がある。しかし、アセトンが多く検出された¹⁾ オレンジ、レモンオイルの原料である食品の揮発性成分としての報告は見あたらず^{8), 9)}、これらについては抽出溶剤の残留に由来するものが多いと考えられる。

(3) ヘキサン

ヘキサンは製剤からは検出されていないが、いろいろな種類の素材から検出されている¹⁾。食品の揮発性成分としての報告は少ない^{8), 9)} ことから抽出溶剤として使用したものが残留したと推察される。

(4) シクロヘキサン

シクロヘキサンは、アップルフレーバーから検出されたりんごの揮発性成分としての報告は見あたらない^{8), 9)}。シクロヘキサンについては過去に EC で抽出溶剤としての使用が認められていた^{3), 4)} 上、シクロヘキサンの検出された製剤の製造業者は抽出に使用していたことを認めており抽出溶剤の残留と考えられる。

(5) イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸メチル及びメチルエチルケトン

これらの溶剤は、アメリカでは香料成分としての使用が認められている⁶⁾。また、酢酸エチルは我が国でも食品添加物として指定された香料である⁷⁾。そのため、これらの溶剤は香料成分として添加された可能性が高い。イソプロパノール、酢酸メチル及びメチルエチルケトンについては、我が国では香料成分の多くがエステル類及びケトン類などの類別名として認められており、物質名としては明記されていない⁷⁾ ことから、香料成分として使用されているかどうかは不明である。酢酸エチル¹⁸⁾ はチューインガムに 1,400 ppm、ゼリーに 200 ppm、アイスクリームに 100 ppm、イソプロパノール¹⁹⁾ は、非アルコール飲料に対して 25 ppm、キャンデーに対して 10~75 ppm、酢酸メチル²⁰⁾ は、非アルコール飲料やアイスクリームに 30 ppm、メチルエチルケトン²¹⁾ はアイスクリームに 270 ppm、キャンデーに 100 ppm それぞれ使用される。これらの溶剤が検出された製剤の原料食品の揮発性成分として、イソプロパノールについてはりんご^{8), 10), 17), 22)} 及びバナナ⁸⁾、酢酸エチルについてはりんご^{8), 10), 17), 22)~25)}、バナナ^{8), 26)}、ストロベリー^{8), 11), 27)~29)}、ぶどう^{8), 30)}、プラム⁸⁾、梨^{8), 31)}、メロン⁸⁾、ラズベリー^{8), 12)}、アプリコット⁸⁾、パイナップル^{8), 32)}、コーヒー⁸⁾、ヨーグルト⁸⁾、トマト⁸⁾、ポテト⁸⁾ 及びビーフ⁸⁾、メチルエチルケトンについてはりんご^{8), 10)} についてそれぞれ報告があった。このため、検出されたイソプロパノール、酢酸エチル、酢酸メチル及びメチルエチルケトンの中には添加された香料成分及び原料由来の天然の揮発性成分も含まれると考える。なお、イソプロパノールが 76,000 ppm 検出された製剤の製造業者はコニャックを蒸留したコニャックオイルを原料として用いているためであると回答している。

今回検出された溶剤については抽出溶剤の残留以外に様々な由来が考えられる。今後残留限度値を設定する場合には、香料成分としての使用量、希釈剤中の残留量、食品の揮発性成分としての存在量などを考慮する必要があると考える。

ま と め

食品香料製剤中の残留溶剤を分析し、素材中の結果と比較した。アセトン及びヘキサンは素材から多く検出され、これに対してメタノール、イソプロパノール及び酢酸エチルなどは製剤から多く検出された。前者は主とし

て香料の抽出に使用した溶剤の残留と考えられるが、後者については香料成分として添加されたもの、原料食品中の揮発性成分が濃縮されたもの、希釈剤中に含有される不純物が移行したものなどに由来するものも多いと考える。そのため、今後我が国において食品香料中の残留溶剤について限度値などを設定する場合は、溶剤の由来について考慮する必要があると考える。

なお、本研究の一部は日本食品衛生学会第 68 回学術講演会 (1994 年 10 月、千葉) で発表した。

謝 辞

試料の収集にご協力いただきました東京都食品機動監視班の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 植松洋子, 嶋岡友紀, 平田恵子, 広門雅子, 風間成孔: 食衛誌. **35**, 645~651 (1994).
- 2) Code of Federal Regulations, Title 21, (Parts 170 to 199), p. 115~117 (1994).
- 3) Official Journal of European Communities, No. L, Jun. **24**, 157 (1988).
- 4) *ibid.*, No. C, Jan. 17, 11 (1992).
- 5) 植松洋子, 広門雅子, 平田恵子, 中島和雄, 風間成孔: 食衛誌. **34**, 232~238 (1993).
- 6) Code of Federal Regulations, Title 21, (Parts 170 to 199), p. 48~55 (1994).
- 7) 食品衛生法 別表 2.
- 8) Maarse, H., Vissdhe, C. A., Willemsens, L. C., Nijssen, L. M.: Volatile Compounds in Foods, Qualitative and Quantitative Data (CD-ROM 版), TNO Nutrition and Food Research (1994).
- 9) Furia, T. E., Bellanca, N.: "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients" p. 654~757 (1970) Chemical Rubber Co.
- 10) *ibid.*, p. 654.
- 11) *ibid.*, p. 669.
- 12) *ibid.*, p. 667.
- 13) *ibid.*, p. 724.
- 14) *ibid.*, p. 722.
- 15) 一色賢司: 食衛誌. **26**, 39~45 (1985).
- 16) 通産省基礎産業局長通知: "専売アルコールの規格及び試験法について" 昭和 59 年 9 月 6 日, 59 基ア第 208 号, (1984).
- 17) Mattheis, J. P., Fellman, J. K., Chen, P. M., Patterson, M. E.: J. Agric. Food Chem. **39**, 1,902~1,906 (1991).
- 18) Furia, T. E., Bellanca, N.: "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients" p. 373 (1970) Chemical Rubber Co.
- 19) *ibid.*, p. 470.
- 20) *ibid.*, p. 499.
- 21) *ibid.*, p. 303.
- 22) 宮崎智子: Food and Food Ingredient Journal, **155**, p. 76~80 (1993).
- 23) Willaert, G. A., Dirinck, P. J., Pooter, H. L. DeP.,

- Schamp, N. N.: J. Agric. Food Chem. **31**, 809~813 (1983).
- 24) 垣内典夫, 森口早苗, 市村信友, 加藤 豊, 馬場良明: 日食工誌. **34**(2), 115~122 (1987).
- 25) 垣内典夫, 森口早苗, 福田博之, 市村信友, 加藤 豊, 馬場良明: J. Japan Soc. Hort. Sci. **55**(3), 280~289 (1986).
- 26) Furia, T. E., Bellanca, N.: "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients" p. 657 (1970) Chemical Rubber Co.
- 27) Schen, J. A., Montgomery, M. W., Libbey, L. M.: J. Food Sci. **45**, 41~46 (1980).
- 28) Dirinck, P. J., Pooter, H. L. De, Willaert, G. A., Schamp, N. M.: J. Agric. Food Chem. **29**, 316~321 (1981)
- 29) Shamaila, M., Baumann, T. E., Eaton, G. W., Powrie, W. D., Skura, B. J.: J. Food Sci. **57**(3), 696~699 (1992).
- 30) Furia, T. E., Bellanca, N.: "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients" p. 659 (1970) Chemical Rubber Co.
- 31) *ibid.*, p. 662.
- 32) *ibid.*, p. 664.