

調味料中の3-MCPD含有実態調査の結果について（平成21年度）

農林水産省 消費・安全局

1. 調査の背景と経緯

農林水産省では「食品安全に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画」*1に基づいて、クロロプロパノール類について、リスク管理措置の必要性やその方法等を検討するため、加工食品中の含有実態調査を実施している。

クロロプロパノール類は、意図しないにも関わらず、しょうゆ等の原材料として用いられるアミノ酸液の製造過程において副産物として生成されるため、アミノ酸液を含むしょうゆ等の加工食品に含有されることが知られている。このため、アミノ酸液及びしょうゆにおけるクロロプロパノール類の含有実態について、平成16年度から平成18年度まで調査を実施してきた。

これまでの実態調査において

- ① 本醸造方式のしょうゆにはクロロプロパノール類が検出されないこと
- ② 加工食品の原材料用としての製品販売を目的に、大規模に製造されているアミノ酸液（以下「販売用アミノ酸液」という。）は、アルカリ処理などクロロプロパノール低減のための対策が既に講じられており、それらを用いた混合醸造方式又は混合方式のしょうゆでは、クロロプロパノール類の含有濃度が低い傾向にあること
- ③ しょうゆ製造事業者がしょうゆ等の原材料用に自ら調製したアミノ酸液（以下「自製アミノ酸液」という。）及びこれらのアミノ酸液を用いた混合醸造方式又は混合方式しょうゆ（以下「自製アミノ酸液使用しょうゆ」という）の一部に、クロロプロパノール類の含有濃度が高いものがあること
- ④ 自製アミノ酸液しょうゆのうち、クロロプロパノール類の含有濃度が高い一部のものだけを毎日とり続けた場合には、健康への悪影響の発生が懸念されることから、自製アミノ酸液及び自製アミノ酸液使用しょうゆの低減が必要であること
- ⑤ 自製アミノ酸液であっても、アルカリ処理を実施したものでは、アルカリ処理を実施しないものと比較してクロロプロパノール類の含有濃度が極めて低いこと

が確認された。

これらの結果を受けて、農林水産省は、食品の安全性を向上させるため、平成20年6月に「食品中（アミノ酸液及びアミノ酸液を含むしょうゆ）のクロロプロパノール類の低減対策の徹底について（消費・安全局長、総合食料局長通知）」により関係業界に対して指導を行った。

2. 調査の目的

食品事業者がクロロプロパノール類の低減対策として製造工程を改善した結果、アミ

*1 食品の安全性に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画

http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/survei/middle_chem.html

ノ酸液及びしょうゆ中の濃度が低下しているかどうかを確認し、現行のリスク管理措置の有効性を検証するとともに、健康への影響等を推定し、リスク管理措置の見直しの必要性を検討する。

3. 調査及び解析の方法

(1) 調査対象及び試料点数

平成 18 年度の調査時点で自製アミノ酸液を調製し、混合醸造方式又は混合方式でしょうゆを製造していたしょうゆ製造事業者 (34 事業者) を対象に、平成 21 年 12 月に全国醤油工業協同組合連合会を通じてアミノ酸液及びしょうゆ (混合醸造方式又は混合方式) の提供を依頼し、合計でアミノ酸液 48 点、しょうゆ 55 点が試料として提供された。

また、当該事業者に対して、同組合を通じてクロロプロパノール類低減のための対策の実施状況等について、アンケート調査を実施した。

(2) 分析項目

3-クロロプロパン-1,2-ジオール (3-MCPD) *2

(3) 3-MCPDの分析方法

ア) 試験溶液の調製

分析試料 4 g を 20 ml 試験管に採取し、3-MCPD-*d*₅ を 0.8 µg 添加した後、液量が 20 ml となるように水を加えて定容した。10 ml を分取し、多孔性ケイソウ土カラム (Extrelut® NT20) に負荷し、約 30 分間放置した後、酢酸エチル 150 ml で 3-MCPD を溶出させた。溶出液を減圧濃縮し、酢酸エチルで 2 ml に定容した。この 1 ml を分取し、2 w/v% フェニルホウ酸の酢酸エチル溶液 0.1 ml を加え、室温で 5 分間静置し誘導体化を行った。誘導体化後の液を減圧濃縮後、乾固させシリカベース順相カートリッジカラム (InertSep® FL-PR) にヘキサン 10 ml を用いて負荷し、流下液は捨て、エタノール及び酢酸エチル (20:80) の混合液 30 ml を用いて 3-MCPD のフェニルホウ酸誘導体化物を溶出させた。溶出液を減圧濃縮後、乾固させ、酢酸エチル 1 ml に溶解し試験溶液とした。

イ) 定量操作

試験溶液 1 µl をガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) に注入し、検量線から試料中の 3-MCPD 濃度を算出した。GC/MS 操作条件は以下のとおり。

機 種 : 6890N/5973B InertXL [Agilent Technologies Inc.]

カ ラ ム : DB-5 MS +DG [Agilent Technologies Inc.]

φ 0.25 mm × 30 m、膜厚 0.25 µm

*2 クロロプロパノール類のうち、意図しないにも関わらず、アミノ酸液の製造工程で生成する最も代表的なクロロプロパノール

注入方法：スプリットレス

温 度：試料注入口 240 °C

カラム 70 °C (1 min 保持) → 15 °C/min 昇温 → 280 °C

ガス流量：ヘリウム(キャリアーガス) 1 ml/min

イオン源温度：230 °C

イオン化電圧：70 eV

イオン化法：EI

設定質量数(m/z)：3-MCPD 誘導体化物 196 (定量イオン)、147 (確認イオン)
3-MCPD-*d*₅ 誘導体化物 150

ウ) 分析法の出典

食品衛生学雑誌 Vol. 36, No. 3, 360-364 (1995)

エ) 分析法の妥当性確認

アミノ酸液及びアミノ酸液を含むしょうゆ中の 3-MCPD の分析法は、検量線の直線性、添加回収率による精度及び真度、測定の不確かさ、併行精度、検出限界、定量限界が妥当かどうかを確認した上で採用した。

オ) 分析機関

(財) 日本食品分析センター^{*3}

(4) 定量限界及び検出限界

定量限界^{*4} 及び検出限界^{*5} は、予想される定量限界相当の濃度を含有している試料を、それぞれ 7 回繰り返し分析したときの測定値の標準偏差から次式により算出した。

計算式 検出限界 = $2 \times t(n-1, 0.05) \times$ 標準偏差

定量限界 = $10 \times$ 標準偏差

$t(n-1, 0.05)$: 自由度 $n-1$ のときの危険率 5% (片側) の t -分布表の値 ($t=1.945$)

この結果、検出限界は 0.002 mg/kg、定量限界は 0.004 mg/kg に設定した。

(5) 添加回収率

3-MCPD が検出されないしょうゆ試料に、低濃度と高濃度の 2 つの濃度になるよう 3-MCPD を添加して、それぞれの濃度で各 3 回分析し、それぞれの濃度における回収率の平均値を求めた。平均添加回収率は 0.004 mg/kg 相当量の添加で 104%、0.04 mg/kg 相当量の添加で 103 % と許容できる値であることを確認した。

*3 適切な精度管理を実施し、分析の信頼性を客観的に保証できる体制が整っていることを要件に、一般競争入札により選定

*4 定量限界：適切な正確さをもって定量できる測定対象成分の最低量または最低濃度。

*5 検出限界：試料に含まれる測定対象成分の検出可能な最低量または最低濃度。

(6) 測定の不確かさ

2つの異なる濃度のアミノ酸液試料を用いて、それぞれ7回の繰り返し試験を異なる3日間で実施し、一元配置の分散分析により室内再現精度を算出した。室内再現精度は、0.05 mg/kg 相当濃度で 6.6%、1.6 mg/kg 相当濃度で 1.5%となり、これを測定の不確かさとした。

(7) 分析結果の解析

得られた分析値を基に、GEMS/Food(Global Environment Monitoring System - Food Contamination Monitoring and Assessment Programme)*⁶ が示している方法に従い、アミノ酸液及びしょうゆのそれぞれの 3-MCPD 濃度の平均値を算出した。

また、日本人の平均的なしょうゆ消費量を用いて、我が国におけるしょうゆからの平均的な 3-MCPD 摂取量を試算し、国際的な専門機関が設定した耐容摂取量との比較を行った。さらに、これらの結果を、前回(平成 18 年度)の調査結果と比較した。

4. 調査及び解析の結果

(1) 3-MCPD含有濃度

平成 21 年度におけるアミノ酸液及び混合醸造方式又は混合方式のしょうゆ中の 3-MCPD 含有濃度の測定結果の統計値を、同様に調査した平成 18 年度の調査結果*⁷(既報)とともに表 1 に示した。

平成 21 年度の調査結果を平成 18 年度の調査結果と比較すると、調査対象となった事業者のアミノ酸液では、中央値が 2.2 mg/kg から 0.14 mg/kg へと 10 分の 1 以下の水準まで大きく低下し、最大値や平均値も 5 分の 1 程度に低下した。原料に使用されているアミノ酸液の濃度が低下したことに伴い、しょうゆの 3-MCPD 濃度の中央値も 0.83 mg/kg から 0.069 mg/kg へと 10 分の 1 以下の水準まで大きく低下し、最大値、平均値も約 5 分の 1 程度に低下した。

表1. 調査対象アミノ酸液及びしょうゆの3-MCPD含有濃度の概要 (単位 mg/kg)

| 食品 | 調査年 | 調査点数 | 定量限界未満の点数 | 最小値 | 中央値 | 最大値 | 平均値 |
|----------------------|-----|------|-----------|-------|-------|-----|------|
| アミノ酸液 | H21 | 48 | 0 | 0.017 | 0.14 | 10 | 1.3 |
| | H18 | 81 | 0 | 0.009 | 2.2 | 57 | 6.6 |
| しょうゆ (混合醸造又は混合方式) | H21 | 55 | 0 | 0.009 | 0.069 | 4.6 | 0.49 |
| | H18 | 54 | 0 | 0.010 | 0.83 | 20 | 2.2 |

また、平成 21 年度におけるアミノ酸液及びしょうゆの 3-MCPD 含有濃度の相対度数分布図を、平成 18 年度の結果とともに、それぞれ図 1、図 2 に示した。度数分布

*6 GEMS/Food : 食品中の汚染物質濃度や傾向、そのヒトの暴露への寄与、ヒトの健康や貿易における重要性等について、各国政府やコーデックス委員会、一般市民等への情報提供を行ってきた国際的プログラム。WHO によって運営されている。平均値は、GEMS/Food の "Instructions for Electronic Submission of Data on Chemical Contaminants in Food and the Diet" の付録 4 "Evaluation of Low Level Contamination of Foods" に示されている方法に従い算出した。

*7 調味料中のクロロプロパノール類含有実態調査の結果について (平成 18 年度) (平成 20 年 6 月 26 日公表)

図からは、アミノ酸液、しょうゆのいずれも、3-MCPD 濃度が 2.0 mg/kg 以上の高濃度試料の割合が大きく減少し、0.40 mg/kg 以下の低濃度試料の割合が約 60%まで増加したことが確認された。

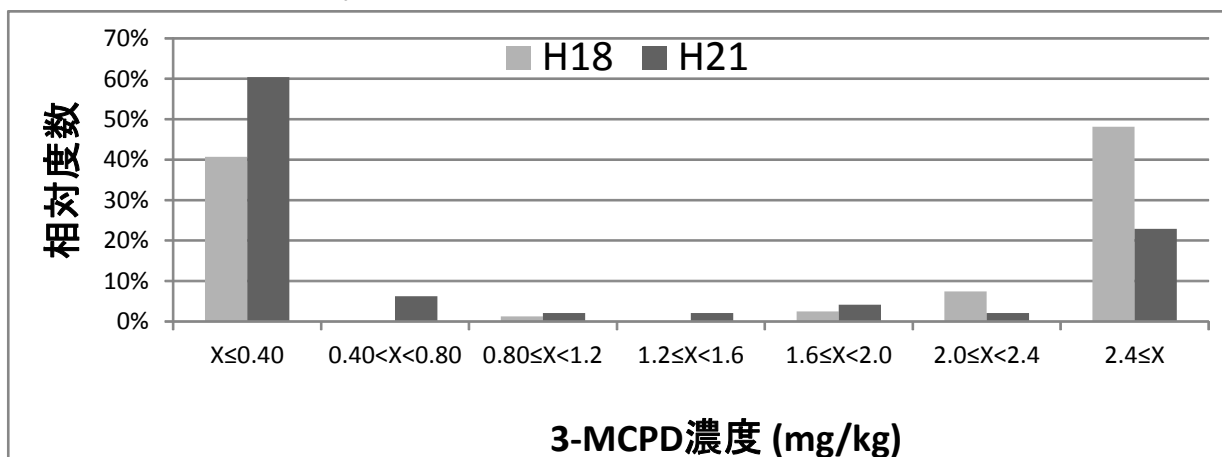


図1. アミノ酸液の3-MCPD濃度の頻度分布図（平成18年度、平成21年度）

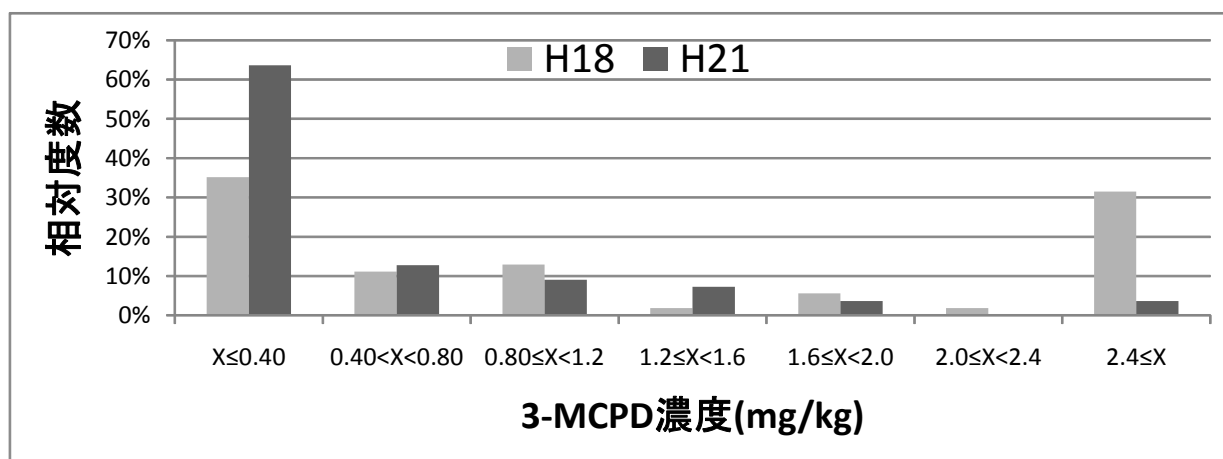


図2. しょうゆ（混合醸造方式、混合方式）の3-MCPD濃度の頻度分布図（平成18年度、平成21年度）

(2) しょうゆからの3-MCPD摂取量の推定

本調査から得られた混合醸造方式又は混合方式のしょうゆの 3-MCPD 濃度と、日本人の平均的な1日のしょうゆ消費量 17.5 g（平成19年国民健康・栄養調査）を用いて 3-MCPD の摂取量を推定した。3-MCPD 濃度が最大値（4.6 mg/kg）のしょうゆだけを摂取し続けるというワーストシナリオを想定し、3-MCPD 摂取量は最大で 1.5 μg/kg 体重/日と試算した。この摂取量は FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会（JECFA）^{*8} が設定した耐容摂取量である 2 μg/kg 体重/日の 75%に相当する。また、3-MCPD 濃度が中央値（0.069 mg/kg）のしょうゆを摂取し続ける場合を想定すると、

*8 FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会は、2002年、2006年に3-MCPDのリスク評価を実施し、動物試験において長期毒性として腎臓への影響が認められるとして、耐容摂取量を 2 μg/kg 体重/日とした。

3-MCPD 摂取量は 0.022 µg/kg 体重/日となり耐容摂取量の約 1% に相当する。

平成 18 年度の調査では、今回の調査よりも 3-MCPD が高濃度の試料が数点確認されたため、仮にそのようなしょうゆだけを摂取し続ける場合を想定し、3-MCPD 摂取量を試算すると、しょうゆに由来する 3-MCPD の摂取量が耐容摂取量を超える可能性があった。しかし、今回の調査では、3-MCPD 濃度の最大値が大幅に低くなったことから、平均的なしょうゆ消費量では JECFA が設定した耐容摂取量を超える可能性は低いと推察される。

上記の試算により、しょうゆに含まれる 3-MCPD によって健康に悪影響が生じる可能性は平成 18 年度の調査時点よりも小さいと推察され、3-MCPD 濃度の中央値を用いた摂取量の試算では耐容摂取量よりも十分に小さいことから、特定の濃度の高い製品だけを毎日食べ続けなければ健康への悪影響は無視できるほど小さいと言える。しかし、ワーストシナリオを想定した試算では耐容摂取量の 75% と今もなおやや高い水準にあることから、3-MCPD 濃度が高いものについてはさらなる低減が望ましい。

(3) 事業者へのアンケート調査について

アンケート調査の回答結果から、クロロプロパノール類の低減のために事業者が行っている取組として主に以下の事項が確認された。

- ・自製アミノ酸液の酸加水分解工程の改善によるクロロプロパノール類の生成抑制
- ・自製アミノ酸液の調製工程にアルカリ処理工程を導入することによるクロロプロパノール類の低減
- ・自製アミノ酸液の全量又は一部を販売用アミノ酸液への切り替え
- ・自製アミノ酸液と販売用アミノ酸液を混合して使用

これらの事業者の取組が、今回のアミノ酸液及びしょうゆの 3-MCPD 濃度の低減に繋がったと考えられ、製造工程や原材料の見直しによってクロロプロパノール類の低減が十分に達成可能であることが示された。

一方で、製造工程の改善や原材料の変更は、最終製品（しょうゆ）の風味に影響を及ぼし、製造コストを増加させる等の解決すべき課題もあることから、一部の事業者では未だ対策を検討中の段階にあることもわかった。こうした事業者からは、低減対策を数年内に実施する予定との回答が得られている。このことを踏まえれば、さらなるクロロプロパノール類の濃度の引き下げも可能と推察される。

5. 今後の対応

今回の調査で、アルカリ処理の導入等の製造方法の改善による対策が、クロロプロパノール類の低減に有効であることが改めて示された。現時点の試算では 3-MCPD 濃度が特に高いしょうゆだけを摂取したとしても日本人の 3-MCPD 摂取量は耐容摂取量を下回ることが確認されたが、今も耐容摂取量の 75% と今もなおやや高い水準であることが確認された。

一方で、製造方法の改善によって、非意図的な食品のクロロプロパノール類の汚染をすべての事業者ができる範囲で低減していく努力を続けることが、食品の安全性を向上させる上では重要となる。今回の調査で 3-MCPD 濃度が高かったアミノ酸液及びしょうゆについては、製造方法の改善による低減の余地を検討し、安全性向上のための対策を徹底していくことが望まれる。

そのため、農林水産省では、引き続き関係団体、事業者と連携して対策を進めるとともに、事業者による取組の実施状況を含め、我が国の実態を正確に把握していく観点から、一定期間後に再度クロロプロパノール類の含有実態を調査することとする。

また、特定の食品や製品に偏った食生活を送ることは、クロロプロパノール類の例に限らず健康上のリスクを高める要因の1つとなり得る。そこで、様々な食品をバランスよくとることが、健康的な食生活を送るための基本であり、重要であることについても消費者に情報提供を行っていく。