

食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの含有実態調査の結果 について（平成 24、25 年度）【詳細版】

平成 26 年 12 月 17 日
農林水産省消費・安全局

1. 調査の背景

消費者の方々に安全な食品を安定的に供給するため、農林水産省は、国内で流通する食品に含まれている有害化学物質の濃度を調査し、食品中の有害化学物質が消費者の健康に悪影響を与える可能性がある場合には低減対策などの措置を策定し普及しています。

3-MCPD 脂肪酸エステルとグリシドール脂肪酸エステルは、どちらも油脂の脱臭精製工程で意図しないにもかかわらず油脂から生成する化学物質であり、分析技術の進歩により、近年、存在が明らかになった物質です。現時点で国際的なリスク評価は定まっておらず、我が国や欧米各国において、摂取量や分析法等に関する調査・研究が行われています。

農林水産省は、3-MCPD 脂肪酸エステルについて、「農林水産省が優先的にリスク管理を行うべき有害化学物質のリスト」及び「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」（平成 22 年 12 月 22 日公表）の中で、「リスク管理を継続する必要があるかを決定するため毒性や含有の可能性等の関連情報を収集する必要がある化学物質」とし、平成 23～27 年度の期間内にサーベイランス（問題の程度や実態を知るための調査）を実施しています。

また、グリシドール脂肪酸エステルについては、近年、食用植物油脂にグリシドール脂肪酸エステルが含まれているとの報告があったこと、3-MCPD 脂肪酸エステルと同時に測定できる分析法が確立されており、一緒に分析する方が効率的であること等から、優先的にリスク管理を行うべき有害化学物質のリストに加えるべきか検討する必要があり、あわせて調査を行いました。

2. 調査の目的

国内で流通している食用植物油脂、油脂の含有率が高い他の食品等中の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの含有実態を把握し、リスク管理措置の必要性を検討するための基礎データを得ることを目的としました。

3. 調査方法

(1) 調査対象物質

- 3-MCPD 脂肪酸エステル (総量¹)
- グリシドール脂肪酸エステル (総量)
- 5種類のグリシドール脂肪酸エステル² (パルミチン酸グリシジル、ステアリン酸グリシジル、オレイン酸グリシジル、リノール酸グリシジル及びリノレン酸グリシジル)

(2) 調査対象食品及び調査点数

ア 食用植物油脂

平成 24～25 年度に、表 1-1 に示した 13 種類の食用植物油脂、計 119 点を調査しました。

¹ 食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステル、グリシドール脂肪酸エステルには結合している脂肪酸の違いによりいくつかの種類があります。ドイツが開発した分析法(間接分析法)を用いて、結合している脂肪酸の種類を区別せず、遊離した 3-MCPD 又は遊離したグリシドール濃度を測定しました。分析法の詳細は、(4)を参照して下さい。

² 公益社団法人日本油化学会と米国油化学会が開発した分析法(直接分析法)で、結合している脂肪酸ごとのエステル体の濃度を測定しました。分析法の詳細は、(4)を参照して下さい。

表 1-1 調査した食用植物油脂の種類及び調査点数

食用植物油脂の種類	調査点数		
	平成 24 年度	平成 25 年度	合計
アブラヤシ油 ³	1	4	5
あまに油	1	0	1
オリーブ油	5	5	10
エキストラバージンオリーブ油 ⁴	1	4	5
ピュアオリーブ油	4	1	5
ココヤシ油 ⁵	0	3	3
ごま油	5	25	30
未精製油 ⁶	4	16	20
精製油	1	9	10
こめ油	5	19	24
サフラワー油（紅花油）	4	0	4
大豆油	3	0	3
とうもろこし油	3	9	12
なたね油	5	3	8
未精製油	1	3	4
精製油	4	0	4
ひまわり油	4	3	7
未精製油	1	3	4
精製油	3	0	3
ぶどう種子油 ⁷	1	3	4
その他 ⁸	8	0	8

イ 油脂の含有率の高い他の食品等

アの食用植物油脂以外で油脂の含有率が高い食品等 6 品目、計 51 点を調査しました（表 1-2 参照）。

³ 食用植物油脂品質表示基準（平成 23 年 9 月 30 日消費者庁告示第 10 号）で定められたパーム油。

⁴ 製品名に、エキストラバージンオリーブ油である旨の表示があるもの以外は、ピュアオリーブ油に分類しました。

⁵ コブラから採取した油であって、食用に適するよう処理したもの。

⁶ 製品名や製造方法で「熱をかけない、搾りたて」等、未精製油であることを謳っているもので、酸価が 0.2 以上のもの及びそれと同じ商品名の製品を未精製油とみなしました。

⁷ 食用植物油脂品質表示基準で定められたぶどう油。

⁸ その他の油脂には、日本農林規格が定める食用調合油（食用植物油脂に属する油脂（香味食用油を除く。）のうちいずれか 2 以上の油を調合したものをいう。）及び特定保健用食品の油が含まれます。

表 1-2 調査した食品及び調査点数

食品名	調査点数
バター	5
マーガリン	15
ショートニング	3
ラード	3
魚油を主成分とする食品 ⁹	4
調製粉乳等	21
乳児用調製粉乳	8
フォローアップミルク	6
特殊用途育児用粉乳	7

(3) 試料採取方法

ア 食用植物油脂

市販品を、小売店又はインターネット販売サイト等を通じて、平成 24 年度は平成 24 年 10 月 26 日～12 月 21 日の期間に、平成 25 年度は平成 25 年 10 月 5 日～平成 26 年 2 月 14 日の期間に、製品が重複しないように購入しました（一部ロットの異なる同一製品を含みます）。ただし、アブラヤシ油及びココヤシ油については、一般社団法人日本植物油協会を通じて入手しました。

イ 油脂の含有率が高い他の食品等

市販品を小売店又はインターネット販売サイト等を通じて平成 25 年 11 月 27 日～平成 26 年 2 月 24 日の期間に、製品が重複しないように購入しました。

(4) 分析方法及び分析種

ア 油脂の抽出

食用植物油脂は試料全体を、魚油を主成分とする食品は、カプセルの内容物を、直接以下のイ及びウの分析に供しました。

バター、マーガリン、ショートニング、ラード、調製粉乳等は、以下の方法により試料ごとに油脂含有率を測定し、抽出した油脂分を以下のイ及びウの分析に供しました。

① バター

「乳及び乳製品の成分規格等に関する省令（昭和 26 年厚生省令第 52 号）」で定められたバター中の乳脂肪分の定量法

② マーガリン、ショートニング及びラード

「マーガリン類の日本農林規格（昭和 60 年 6 月 22 日農林水産省告示第 932

⁹ 精製魚油を主成分とするソフトカプセルタイプの食品（いわゆる健康食品）で、精製魚油以外の油脂や食品を混合していないものを調査対象としました。

号)」で定められた油脂含有率の測定方法

③ 調製粉乳等

「栄養表示基準における栄養成分等の分析方法等について（平成 11 年 4 月 26 日付け衛新発第 13 号厚生省生活衛生局食品保健課新開発食品保健対策室長通知）」で定められた脂質分析法のうちレーゼゴットリーブ法

イ 3-MCPD 脂肪酸エステルの分析

① 分析法

3-MCPD 脂肪酸エステルの総量（遊離した 3-MCPD 濃度）を測定する分析法（間接分析法）である DGF Standard Methods Section C-Fats C-VI 18 (10) ^[参照 1] により、*assay B* の測定値から遊離した 3-MCPD 濃度を算出しました。ただし、同法 7.4.1 の誘導体化までは 5 倍量で操作を行いました。ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）の測定条件は表 2-1 のとおりです。

表2-1 GC/MSの測定条件

	平成24年度	平成25年度
機種	7890A/5975C (Agilent Technologies Inc.)	
カラム	DB-17 MS (Agilent Technologies Inc.) φ 0.25 mm×30 m、膜厚 0.25 μm	DB-5 MS (Agilent Technologies Inc.) φ 0.25 mm×30 m、膜厚 0.25 μm
温度	試料注入口：320°C カラム：85°C (0.5 min)→(6°C /min)→150°C(5 min)→12°C /min→180°C→(25°C/min)→280°C (7 min)	試料注入口：320°C カラム：60°C (1 min)→(6°C /min)→190°C→(20°C /min)→280°C (2 min)
注入方法	スプリットレス	
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	
イオン化法	EI	
設定質量数 (m/z)	3-MCPD誘導体：196, 198 3-MCPD-d ₅ 誘導体：201, 203	3-MCPD誘導体：147, 196 3-MCPD-d ₅ 誘導体：150, 201

② 分析対象

3-MCPD 脂肪酸エステルの総量（遊離した 3-MCPD 濃度）

③ 分析法の性能

分析機関で求めた検出限界、定量限界、標準添加回収率及び測定の不確かさが、分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示されている値を満たしていることを確認しました。詳細は別添のとおりです。

ウ グリシドール脂肪酸エステルの分析

グリシドール脂肪酸エステルの分析法には、グリシドール脂肪酸エステルの総量（遊離したグリシドール濃度）を測定する分析法（間接分析法）と、エステル結合をしている脂肪酸の種類ごとに分子種を分離し、個別成分ごとに測定する分析法（直接分析法）があります。今回の調査では、同一試料中のグリシドール脂肪酸エステル濃度を2種類の分析法で測定し、分析値を比較しました。

(ア) 間接分析法

① 分析法

DGF Standard Methods Section C—Fats C-VI 18 (10)^[参照 1]により、*assay A* と *assay B* の測定値の差に変換係数を乗じて遊離したグリシドール濃度を算出しました。ただし、7.4.1 の誘導体化までは、5 倍量で操作を行いました。ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC/MS）の測定条件は表 2-1 のとおりです。

② 分析対象

グリシドールの総量（遊離したグリシドール濃度）

③ 分析法の性能

分析機関が求めた検出限界、定量限界、標準添加回収率及び測定の不確かさが、分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示されている値を満たしていることを確認しました。詳細は別添のとおりです。

(イ) 直接分析法

① 分析法

公益社団法人日本油化学会が米国油化学会と合同で室間共同試験を行った分析法である、Joint AOCS/JOCS Official Method Cd28-10^[参照 2]を用いました。ただし、PROCEDURE 3 においては、計 6 mL のヘキサン-酢酸エチルを用いて溶出操作を行いました。液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS）の測定条件は表 2-2 のとおりです。

表2-2 LC/MSの測定条件

機種	1100 シリーズ LC/MSD SL (Agilent Technologies Inc.)
カラム	CAPCELL PAK C18 UG120 (資生堂株式会社) 粒径5 μm, 内径4.6 mm×150 mm
移動相	グラジェント条件 A:メタノール：水 (92:8) B:イソプロピルアルコール 0 min →18 min 100 % A, 18.1 min→25 min 100 % B, 25.1 min→35 min 100 % A
温度	40°C

流速	1 mL/min
イオン化法	APCI 正イオンモード
設定質量数 (m/z)	313.5(C16:0-GE), 335.4(C18:3-GE), 337.4(C18:2-GE), 339.4(C18:1-GE), 341.5(C18:0-GE)
ネブライザーガス	窒素 (35 psi)
コロナ電流	8.0 mA
フラグメンター電 圧	150 V
乾燥ガス	窒素 (10 L/min, 350 °C)
乾燥ガス温度	500 °C
キャピラリー電圧	3000 V

② 分析種

- パルミチン酸グリシジル (グリシドールパルミチン酸エステル) (以下、C16:0-GE)
- リノレン酸グリシジル(グリシドールリノレン酸エステル) (以下、C18:3-GE)
- リノール酸グリシジル(グリシドールリノール酸エステル) (以下、C18:2-GE)
- オレイン酸グリシジル(グリシドールオレイン酸エステル) (以下、C18:1-GE)
- ステアリン酸グリシジル (グリシドールステアリン酸エステル) (以下、C18:0-GE)

※ さらに、上記 5 種類の分析種ごとの濃度をそれぞれグリシドールに換算した濃度を合計したものを直接分析法におけるグリシドール脂肪酸エステル濃度 (グリシドールに換算した濃度) としました。

③ 分析法の性能

分析機関が求めた検出限界、定量限界、検量線の直線性、標準添加回収率及び測定の不確かさが、分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示された値を満たしていることを確認しました。詳細は別添のとおりです。

4. 調査結果及び解析

実態調査の結果について、(1)～(3)に示しました。なお、平均値については以下に示す3つの方法で計算しました。

平均値の推定方法

調査した試料が全て定量限界以上の場合は、実測値を用いて平均値を計算。

定量限界未満の試料がある場合は、以下の三つの方法で平均値を推定。

- ① UB：検出限界未満の濃度を検出限界とし、検出限界以上かつ定量限界未満の濃度を定量限界として算出。
- ② LB：定量限界未満の濃度をゼロとして算出。
- ③ MB：検出限界未満の濃度を検出限界の1/2として算出し、検出限界以上かつ定量限界未満の濃度を定量限界の1/2として算出。

また、中央値は50%を超える試料が定量された場合にのみ記載しました。

(1) 間接分析法による3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した3-MCPD）濃度の調査結果

ア 食用植物油脂

間接分析法による、食用植物油脂中の3-MCPD 脂肪酸エステル(遊離した3-MCPD)濃度を表3-1に、ヒストグラムを図1に示しました。

調査試料119点のうち、46点(39%)が定量限界以上の濃度でした。これらの濃度は、これまで海外で報告されている濃度(0.2–14.7 mg/kg)^{10, [参照3]}よりやや低い傾向にありました。

表3-1 食用植物油脂中の3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した3-MCPD）濃度の概要

(単位：mg/kg)

食用植物油脂の種類	試料 点数	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値			中央値
					LB	MB	UB	
食用植物油脂	119	73	<0.3	5.3	0.4	0.5	0.5	-
アブラヤシ油	5	0	2.8	3.8	3.3	3.3	3.3	3.3
あまに油	1	1	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
オリーブ油	10	7	<0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	-
エキストラバージンオリーブ油	5	5	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
ピュアオリーブ油	5	2	<0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	-
ココヤシ油	3	3	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
ごま油	30	29	<0.3	0.3	0	0.1	0.2	-
未精製油	20	20	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
精製油	10	9	<0.3	0.3	0	0.1	0.2	-

¹⁰ Weißhaar. R.Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimate. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 0113, 304-308. (間接分析法による分析値。)

食用植物油の種類	試料 点数	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値			中央値
					LB	MB	UB	
こめ油	24	0	0.3	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
サフラワー油（紅花油）	4	3	<0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	-
大豆油	3	3	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
とうもろこし油	12	8	<0.3	0.9	0.2	0.2	0.3	-
なたね油	8	8	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
未精製油	4	4	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
精製油	4	4	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
ひまわり油	7	7	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
未精製油	4	4	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
精製油	3	3	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
ぶどう種子油	4	0	0.8	5.3	2.6	2.6	2.6	2.3
その他	8	4	<0.3	1.5	0.4	0.4	0.5	-

平成 24 年度：検出限界= 0.2 mg/kg、定量限界= 0.3 mg/kg

平成 25 年度：検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.08 mg/kg

表 3-1 は、平成 24 年度の検出限界、定量限界を用いて集計しました。

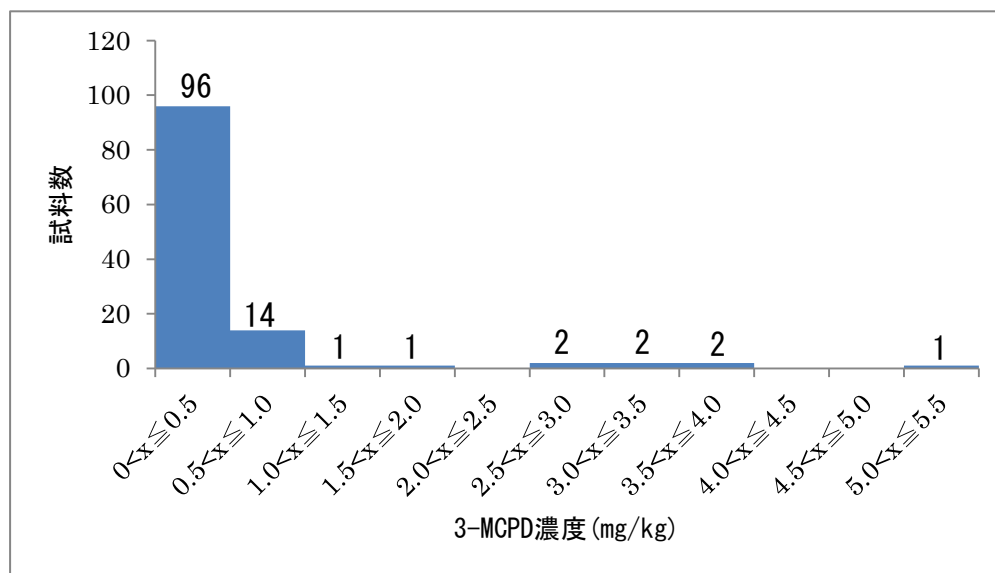


図 1 3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した 3-MCPD）濃度のヒストグラム

イ 油脂の含有率が高い他の食品等

油脂の含有率が高い他の食品等に含まれる 3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した 3-MCPD）濃度の調査結果を表 3-2（油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて算出した食品中の濃度）、表 3-3（食品から抽出した油脂中の濃度）に示しました。以下、食品から抽出した油脂中の 3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した 3-MCPD）濃度について記載しました。

油脂の含有率が高い他の食品等については、調査試料 51 点のうち、46 点（90%）が定量限界以上の濃度でした。バターについては、全ての調査試料が定量限界未満の濃度でした。マーガリン、ショートニング、魚油を主成分とする食品、調製粉乳等については、これまで海外で報告されている濃度（マーガリンから抽出した油脂中の濃度：0.4–4.5 mg/kg^{10, [参照 3]}、ショートニング：8.6 mg/kg（95 パーセントイル値）^{11, [参照 4]}、魚油を主成分とする食品：0.7–13 mg/kg^{12, [参照 5]}、調製粉乳等から抽出した油脂中の濃度：0.6–3.0 mg/kg^{10, [参照 3]}）よりやや低い傾向にありました。ラードについては、これまで海外で報告されている濃度（<0.1–0.3 mg/kg）^{10, [参照 3]}よりわずかに高い傾向にありました。

表 3-2 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれる 3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した 3-MCPD）濃度の概要
（単位：mg/kg 食品中の濃度*）

食品名	試料 点数	最小値	最大値	平均値			中央値
				LB	MB	UB	
バター	5	<0.07	<0.07	0	0.02	0.03	-
マーガリン	15	0.27	1.0	0.59	0.59	0.59	0.61
ショートニング	3	1.0	5.0	2.7	2.7	2.7	2.0
ラード	3	0.38	0.44	0.41	0.41	0.41	0.40
魚油を主成分とする食品	4	1.9	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2
調製粉乳等	21	0.06	0.59	0.24	0.24	0.24	0.22
乳児用調製粉乳	8	0.10	0.59	0.29	0.29	0.29	0.29
フォローアップ° ミルク	6	0.12	0.27	0.19	0.19	0.19	0.19
特殊用途育児用粉乳	7	0.06	0.36	0.24	0.24	0.24	0.23

*油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて、食品中の濃度を算出しました。

¹¹ Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA journal* 2013, 11(9), 3381

¹² Kuhlmann, J., Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, 113, 335-344.（間接分析法による分析値。）

表 3-3 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれる 3-MCPD 脂肪酸エステル（遊離した 3-MCPD）濃度の概要（単位：mg/kg 油脂当たりの濃度）

食品名	試料 点数	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値			中央値
					LB	MB	UB	
バター	5	5	<0.08	<0.08	0	0.02	0.04	-
マーガリン	15	0	0.32	1.2	0.71	0.71	0.71	0.74
ショートニング	3	0	1.0	5.0	2.7	2.7	2.7	2.0
ラード	3	0	0.38	0.44	0.41	0.41	0.41	0.40
魚油を主成分とする食 品	4	0	1.9	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2
調製粉乳等	21	0	0.28	2.2	1.1	1.1	1.1	1.1
乳児用調製粉乳	8	0	0.39	2.2	1.0	1.0	1.0	1.0
フォローアップ [®] ミルク	6	0	0.53	1.4	0.98	0.98	0.98	0.98
特殊用途育児用粉乳	7	0	0.28	1.8	1.2	1.2	1.2	1.3

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.08 mg/kg

（２）間接分析法による総グリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度の調査結果

ア 食用植物油脂

間接分析法による、食用植物油脂中の総グリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度を表 4-1 に、ヒストグラムを図 2 に示しました。

調査試料 119 点のうち、62 点（52%）が定量限界以上の濃度でした。これらの濃度は、これまで海外で報告されている濃度（<定量限界-10.5 mg/kg¹³、^[参照 6]）よりやや低い傾向にありました。

¹³ MacMahon S. *et al.*, Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in United States. *Food Addit. Contam. A.* 2013, 30:12, 2081-2092.（直接分析法による分析値。定量限界の記載なし。）

表 4-1 食用植物油脂中のグリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度の概要
(単位:mg/kg)

食用植物油脂の種類	試料点数	定量限界未満の点数	最小値	最大値	平均値			中央値
					LB	MB	UB	
食用植物油脂	119	57	<0.3	6.8	0.9	0.9	1.0	0.3
アブラヤシ油	5	0	0.8	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2
あまに油	1	1	<0.3	<0.3	0	0	0.1	-
オリーブ油	10	8	<0.3	1.6	0.2	0.2	0.3	-
エキストラバージンオリーブ油	5	5	<0.3	<0.3	0	0	0.1	-
ピュアオリーブ油	5	3	<0.3	1.6	0.4	0.4	0.4	-
ココヤシ油	3	3	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
ごま油	30	28	<0.3	1.1	0.1	0.2	0.3	-
未精製油	20	19	<0.3	0.9	0	0.2	0.3	-
精製油	10	9	<0.3	1.1	0.1	0.2	0.3	-
こめ油	24	0	1.0	6.8	2.9	2.9	2.9	2.3
サフラワー油（紅花油）	4	3	<0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	-
大豆油	3	3	<0.3	<0.3	0	0.1	0.2	-
とうもろこし油	12	1	<0.3	1.6	1.0	1.0	1.0	1.1
なたね油	8	6	<0.3	0.6	0.1	0.2	0.2	-
未精製油	4	4	<0.3	<0.3	0	0	0.1	-
精製油	4	2	<0.3	0.6	0.2	0.3	0.3	-
ひまわり油	7	4	<0.3	0.3	0.1	0.2	0.2	-
未精製油	4	4	<0.3	<0.3	0	0.1	0.1	-
精製油	3	0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ぶどう種子油	4	0	0.5	2.1	1.2	1.2	1.2	1.2
その他	8	0	0.3	3.9	1.1	1.1	1.1	0.7

平成 24 年度：検出限界= 0.08 mg/kg、定量限界= 0.3 mg/kg

平成 25 年度：検出限界= 0.03 mg/kg、定量限界= 0.06 mg/kg

表 4-1 は、平成 24 年度の検出限界、定量限界を用いて集計しました。

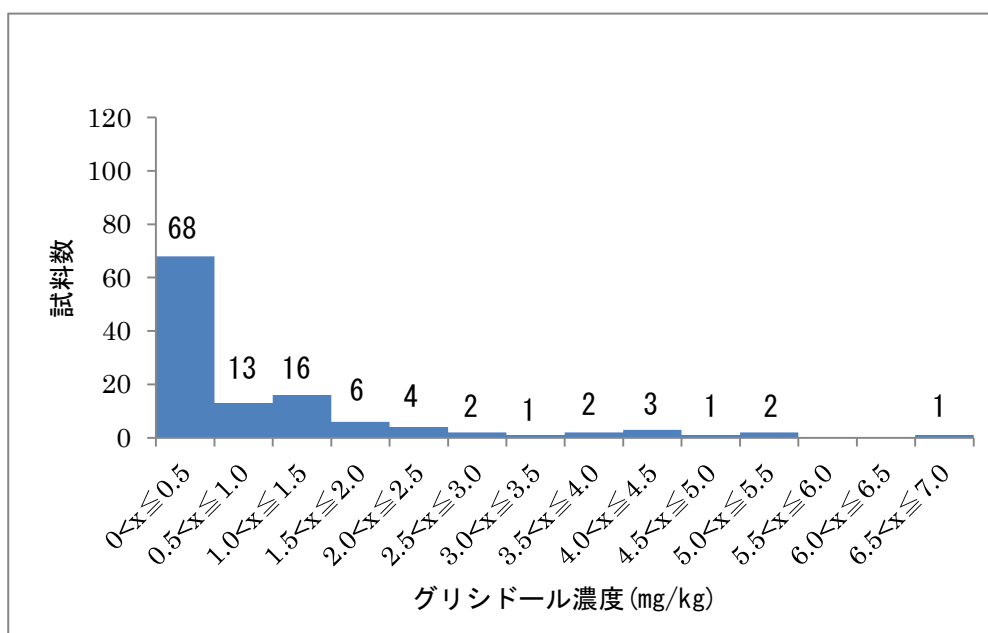


図2 グリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度のヒストグラム

イ 油脂の含有率が高い他の食品等

間接分析法による、油脂の含有率が高い他の食品等中のグリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度の調査結果を表 4-2（油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて算出した食品中の濃度）、表 4-3（食品から抽出した油脂中の濃度）に示しました。以下、食品から抽出した油脂中のグリシドール脂肪酸エステル（遊離したグリシドール）濃度について記載しました。

油脂の含有率が高い他の食品等については、調査試料 51 点のうち 44 点（86%）が定量限界以上の濃度でした。バターについては、全ての調査試料が定量限界未満の濃度でした。マーガリン、ショートニング、魚油を主成分とする食品、調製粉乳等については、これまで海外で報告されている濃度（マーガリンから抽出した油脂中の濃度： $<0.15\text{--}5.0\text{ mg/kg}$ ^{14, [参照 7]}、ショートニング： $0.1\text{--}4.2\text{ mg/kg}$ ^{15, [参照 8]}、魚油を主成分とする食品： $<0.1\text{--}1.2\text{ mg/kg}$ ^{12, [参照 5]}、調製粉乳等から抽出した油脂中の濃度： $<0.1\text{--}2.6\text{ mg/kg}$ ^{10, [参照 3]}）よりやや低い傾向にありました。

¹⁴ Crews C., Fatty acid esters of chloropropanols and glycidol in foods – analysis and exposure. International Association for Food Protection European Symposium on Food Safety, 2012 May 21-23, Warsaw. <http://www.foodprotection.org/downloads/meetings/program-activities/programs/colin-crews-fatty-acid-esters-of-chloropopanols-and-glycidol-in-foods-analysis-and-exposure.pdf>

¹⁵ Haines T. *et al.*, Direct Determination of MCPD Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters in Vegetable Oils by LC-TOFMS. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, 88, 1-14.（直接分析法による分析値。）

表 4-2 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれるグリシドール脂肪酸エステル
(遊離したグリシドール)濃度の概要 (単位: mg/kg 食品中の濃度 *)

食品名	試料 点数	最小値	最大値	平均値			中央値
				LB	MB	UB	
バター	5	<0.05	<0.05	0	0.01	0.02	-
マーガリン	15	0.12	0.91	0.50	0.50	0.50	0.44
ショートニング	3	0.7	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0
ラード	3	<0.06	0.07	0.04	0.05	0.06	0.06
魚油を主成分とする食品	4	0.12	0.34	0.23	0.23	0.23	0.22
調製粉乳等	21	<0.02	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04
乳児用調製粉乳	8	<0.02	0.07	0.04	0.04	0.05	0.05
フォローアップ [®] ミルク	6	0.02	0.07	0.04	0.04	0.04	0.03
特殊用途育児用粉乳	7	0.02	0.11	0.04	0.04	0.04	0.03

*油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて、食品中の濃度を算出しました。

表 4-3 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれるグリシドール脂肪酸エステル
(遊離したグリシドール)濃度の概要 (単位: mg/kg 油脂当たりの濃度)

食品名	試料 点数	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値			中央値
					LB	MB	UB	
バター	5	5	<0.06	<0.06	0	0.02	0.03	-
マーガリン	15	0	0.14	1.1	0.60	0.60	0.60	0.52
ショートニング	3	0	0.7	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0
ラード	3	1	<0.06	0.07	0.04	0.05	0.06	0.06
魚油を主成分とする食品	4	0	0.12	0.34	0.23	0.23	0.23	0.22
調製粉乳等	21	1	<0.06	0.53	0.19	0.19	0.19	0.18
乳児用調製粉乳	8	1	<0.06	0.27	0.16	0.16	0.16	0.18
フォローアップ [®] ミルク	6	0	0.08	0.40	0.20	0.20	0.20	0.18
特殊用途育児用粉乳	7	0	0.11	0.53	0.21	0.21	0.21	0.18

検出限界= 0.03 mg/kg、定量限界= 0.06 mg/kg

(3) 直接分析法によるグリシドール脂肪酸エステル濃度の調査結果

ア 食用植物油脂

直接分析法による、食用植物油脂中の結合脂肪酸ごとのグリシドール脂肪酸エステル濃度及びそれらの合計値（グリシドールに換算した濃度）を表 5-1 に示しました。

調査試料 119 点のうち、C16:0-GE については 53 点（45%）が、C18:3-GE については 19 点（16%）が、C18:2-GE については 83 点（70%）が、C18:1-GE については 86 点（72%）が、C18:0-GE については 35 点（29%）が定量限界以上の濃度でした。食用植物油脂中の 5 種類のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値（グリシドールに換算した濃度）は、これまで海外で報告されている範囲（<定量限界-10.5 mg/kg）^{13,[参照 6]}に入っており、かつ、やや濃度が低い傾向にありました。

イ 油脂の含有率が高い他の食品等

直接分析法による、油脂の含有率が高い他の食品等中の結合脂肪酸ごとのグリシドール脂肪酸エステル濃度及びそれらの合計値（グリシドールに換算した濃度）を表 5-2（油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて算出した食品中の濃度）、表 5-3（食品から抽出した油脂中の濃度）に示しました。以下、食品から抽出した油脂中のグリシドール脂肪酸エステル濃度について記載しました。

バターでは、5 種類のグリシドール脂肪酸エステルが全ての調査試料で定量限界未満の濃度でした。マーガリン、ショートニング、ラード、魚油を主成分とする食品、調製粉乳等では、5 種類のグリシドール脂肪酸エステルのうち濃度の高いエステル体の種類は、食品によって異なっていました。マーガリン、ショートニング、魚油を主成分とする食品、調製粉乳等中の 5 種類のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値（グリシドールに換算した濃度）は、これまで海外で報告されている濃度（マーガリンから抽出した油脂中の濃度: <0.15-5.0 mg/kg^{14,[参照 7]}、ショートニング: 0.1-4.2 mg/kg^{15,[参照 8]}、魚油を主成分とする食品: <0.1-1.2 mg/kg^{12,[参照 5]}、調製粉乳等から抽出した油脂中の濃度: <0.1-2.6 mg/kg^{10,[参照 3]}）よりやや低い傾向にありました。

表 5-1 食用植物油中の結合脂肪酸ごとのグリシドール脂肪酸エステル濃度の概要

(単位 : mg/kg)

食用植物油の種類	試料 点数	C16:0-GE					C18:3-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値
食用植物油	119	66	<0.10	3.5	0.41	-	100	<0.10	0.67	0.09	-
アブラヤシ油	5	0	0.61	2.3	1.1	0.71	5	<0.10	<0.10	0.04	-
あまに油	1	1	<0.10	<0.10	0.04	-	1	<0.10	<0.10	0.04	-
オリーブ油	10	9	<0.10	0.47	0.10	-	10	<0.10	<0.10	0.05	-
エキストラバージンオリーブ油	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	5	<0.10	<0.10	0.04	-
ピュアオリーブ油	5	4	<0.10	0.47	0.15	-	5	<0.10	<0.10	0.05	-
ココヤシ油	3	2	<0.10	0.22	0.12	-	3	<0.10	<0.10	0.04	-
ごま油	30	28	<0.10	0.22	0.08	-	30	<0.10	<0.10	0.04	-
未精製油	20	19	<0.10	0.22	0.08	-	20	<0.10	<0.10	0.04	-
精製油	10	9	<0.10	0.20	0.08	-	10	<0.10	<0.10	0.04	-
こめ油	24	0	0.34	3.5	1.3	1.1	7	<0.10	0.35	0.18	0.14
サフラワー油 (紅花油)	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	4	<0.10	<0.10	0.04	-
大豆油	3	3	<0.10	<0.10	0.08	-	3	<0.10	<0.10	0.10	-
とうもろこし油	12	1	<0.10	0.72	0.34	0.34	12	<0.10	<0.10	0.08	-
なたね油	8	8	<0.10	<0.10	0.05	-	8	<0.10	<0.10	0.06	-
未精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	4	<0.10	<0.10	0.04	-
精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.06	-	4	<0.10	<0.10	0.07	-
ひまわり油	7	7	<0.10	<0.10	0.07	-	7	<0.10	<0.10	0.05	-
未精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.06	-	4	<0.10	<0.10	0.06	-
精製油	3	3	<0.10	<0.10	0.08	-	3	<0.10	<0.10	0.04	-

食用植物油脂の種類	試料 点数	C16:0-GE					C18:3-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値
ぶどう種子油	4	0	0.10	0.51	0.30	0.28	4	<0.10	<0.10	0.04	-
その他	8	3	<0.10	0.89	0.34	0.20	6	<0.10	0.67	0.20	-

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

(単位 : mg/kg)

食用植物油脂の種類	試料 点数	C18:2-GE					C18:1-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値(UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値(UB)	中央値
食用植物油脂	119	36	<0.10	11	1.5	0.31	33	<0.10	14	1.8	0.39
アブラヤシ油	5	0	0.34	1.2	0.67	0.65	0	1.2	4.4	2.3	2.3
あまに油	1	1	<0.10	<0.10	0.04	-	1	<0.10	<0.10	0.04	-
オリーブ油	10	8	<0.10	0.77	0.13	-	5	<0.10	4.9	0.69	-
エキストラバージンオリーブ油	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	5	<0.10	<0.10	0.05	-
ピュアオリーブ油	5	3	<0.10	0.77	0.22	-	0	0.12	4.9	1.3	0.52
ココヤシ油	3	3	<0.10	<0.10	0.06	-	1	<0.10	0.36	0.19	0.12
ごま油	30	14	<0.10	1.9	0.24	0.10	16	<0.10	1.9	0.22	-
未精製油	20	11	<0.10	1.8	0.19	-	13	<0.10	1.4	0.16	-
精製油	10	3	<0.10	1.9	0.36	0.21	3	<0.10	1.9	0.35	0.19
こめ油	24	0	1.5	11	5.1	4.1	0	1.8	14	6.1	4.7
サフラワー油 (紅花油)	4	2	<0.10	0.17	0.13	-	0	0.28	0.76	0.50	0.47
大豆油	3	0	0.23	0.45	0.33	0.31	2	<0.10	0.10	0.10	-
とうもろこし油	12	1	<0.10	3.7	1.9	1.9	1	<0.10	2.0	1.1	1.1
なたね油	8	4	<0.10	0.36	0.13	-	4	<0.10	1.4	0.36	-

食用植物油脂の種類	試料 点数	C18:2-GE					C18:1-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値(UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値(UB)	中央値
未精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	4	<0.10	<0.10	0.06	-
精製油	4	0	0.13	0.36	0.22	0.19	0	0.31	1.4	0.67	0.47
ひまわり油	7	3	<0.10	0.66	0.24	0.12	3	<0.10	0.99	0.30	0.19
未精製油	4	3	<0.10	0.24	0.09	-	3	<0.10	0.58	0.17	-
精製油	3	0	0.12	0.66	0.44	0.54	0	0.19	0.99	0.46	0.21
ぶどう種子油	4	0	0.67	6.5	3.4	3.3	0	0.39	1.7	0.99	0.93
その他	8	0	0.35	3.1	1.0	0.75	0	0.27	5.5	1.9	1.1

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

(単位：mg/kg)

食用植物油脂の種類	試料 点数	C18:0-GE					5種類のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値 (グリシドールに換算した濃度)			
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	最小値 (UB)*	最大値 (UB)*	平均値 (LB)	平均値 (UB)
食用植物油脂	119	84	<0.10	0.52	0.11	-	0.04	6.6	0.83	0.87
アブラヤシ油	5	2	<0.10	0.33	0.16	0.10	0.53	1.9	0.93	0.94
あまに油	1	1	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.04	0	0.04
オリーブ油	10	9	<0.10	0.20	0.06	-	0.04	1.4	0.18	0.22
エキストラバージンオリーブ油	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.06	0	0.05
ピュアオリーブ油	5	4	<0.10	0.20	0.08	-	0.06	1.4	0.36	0.40
ココヤシ油	3	2	<0.10	0.10	0.06	-	0.06	0.18	0.06	0.11
ごま油	30	28	<0.10	0.35	0.06	-	0.04	0.96	0.09	0.14
未精製油	20	19	<0.10	0.19	0.05	-	0.04	0.79	0.06	0.11
精製油	10	9	<0.10	0.35	0.09	-	0.07	0.96	0.16	0.20

食用植物油脂の種類	試料 点数	C18:0-GE					5種類のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値 (グリシドールに換算した濃度)			
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	最小値 (UB)*	最大値 (UB)*	平均値 (LB)	平均値 (UB)
こめ油	24	4	<0.10	0.52	0.23	0.18	0.86	6.6	2.8	2.9
サフラワー油（紅花油）	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	0.11	0.23	0.13	0.16
大豆油	3	3	<0.10	<0.10	0.04	-	0.13	0.18	0.08	0.14
とうもろこし油	12	10	<0.10	0.12	0.09	-	0.07	1.5	0.73	0.77
なたね油	8	8	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.45	0.10	0.14
未精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.06	0	0.05
精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	0.12	0.45	0.19	0.23
ひまわり油	7	7	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.27	0.11	0.15
未精製油	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.23	0.04	0.09
精製油	3	3	<0.10	<0.10	0.04	-	0.20	0.27	0.20	0.24
ぶどう種子油	4	1	<0.10	0.37	0.22	0.20	0.29	2.0	1.1	1.1
その他	8	5	<0.10	0.18	0.10	-	0.19	2.2	0.76	0.78

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

*検出限界未満の濃度を検出限界、検出限界以上かつ定量限界未満の濃度を定量限界として、最小値（UB）及び最大値（UB）を算出しました。

表 5-2 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれるグリシドール脂肪酸エステル濃度
 (グリシドールに換算した濃度) (単位：mg/kg 食品中の濃度*)

食品名	試料 点数	5種のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値 (グリシドールに換算した濃度)			
		最小値 (UB)**	最大値 (UB)**	平均値 (LB)	平均値 (UB)
バター	5	0.04	0.04	0	0.04
マーガリン	15	0.12	0.91	0.41	0.42
ショートニング	3	0.52	1.1	0.71	0.73
ラード	3	0.07	0.09	0.01	0.08
魚油を主成分とする食品	4	0.04	0.12	0.02	0.07
調製粉乳等	21	0.01	0.08	0.02	0.03
乳児用調製粉乳	8	0.03	0.07	0.03	0.04
フォローアップ ^o ミルク	6	0.01	0.05	0.02	0.03
特殊用途育児用粉乳	7	0.02	0.08	0.02	0.03

*油脂中の濃度に各試料の油脂含有率を乗じて、食品中の濃度を算出しました。

**検出限界未満の濃度を検出限界、検出限界以上かつ定量限界未満の濃度を定量限界として、最小値(UB)及び最大値(UB)を算出しました。

表 5-3 油脂の含有率が高い他の食品等に含まれる結合脂肪酸ごとのグリシドール脂肪酸エステル濃度の概要

(単位：mg/kg 油脂当たりの濃度)

食品名	試料 点数	C16:0-GE					C18:3-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値
バター	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	5	<0.10	<0.10	0.04	-
マーガリン	15	1	<0.10	1.3	0.55	0.45	15	<0.10	<0.10	0.04	-
ショートニング	3	0	0.59	1.0	0.79	0.76	3	<0.10	<0.10	0.06	-
ラード	3	3	<0.10	<0.10	0.06	-	3	<0.10	<0.10	0.04	-
魚油を主成分とする食品	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	4	<0.10	<0.10	0.04	-
調製粉乳等	21	10	<0.10	0.32	0.12	0.10	21	<0.10	<0.10	0.04	-
乳児用調製粉乳	8	2	<0.10	0.20	0.13	0.10	8	<0.10	<0.10	0.04	-
フォローアップ [®] ミルク	6	3	<0.10	0.21	0.12	-	6	<0.10	<0.10	0.04	-
特殊用途育児用粉乳	7	5	<0.10	0.32	0.12	-	7	<0.10	<0.10	0.04	-

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

(単位：mg/kg 油脂当たりの濃度)

食品名	試料 点数	C18:2-GE					C18:1-GE				
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値
バター	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	5	<0.10	<0.10	0.04	-
マーガリン	15	2	<0.10	0.79	0.39	0.33	0	0.29	2.7	1.1	0.88
ショートニング	3	0	0.35	0.78	0.51	0.39	0	1.2	2.6	1.7	1.2
ラード	3	3	<0.10	<0.10	0.04	-	1	<0.10	0.11	0.10	0.10
魚油を主成分とする食品	4	4	<0.10	<0.10	0.07	-	3	<0.10	0.34	0.11	-
調製粉乳等	21	11	<0.10	0.27	0.12	-	1	<0.10	1.0	0.32	0.26
乳児用調製粉乳	8	3	<0.10	0.18	0.13	0.11	0	0.14	0.62	0.33	0.26
フォローアップ [®] ミルク	6	4	<0.10	0.16	0.11	-	1	<0.10	0.68	0.30	0.26
特殊用途育児用粉乳	7	4	<0.10	0.27	0.13	-	0	0.15	1.0	0.32	0.22

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

(単位：mg/kg 油脂当たりの濃度)

食品名	試料 点数	C18:0-GE					5種類のグリシドール脂肪酸エステル濃度の合計値 (グリシドールに換算した濃度)*			
		定量限界 未満の点数	最小値	最大値	平均値 (UB)	中央値	最小値 (UB)	最大値 (UB)	平均値 (LB)	平均値 (UB)
バター	5	5	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.04	0	0.04
マーガリン	15	0	0.11	0.80	0.23	0.21	0.15	1.1	0.49	0.51
ショートニング	3	0	0.16	0.32	0.26	0.29	0.52	1.1	0.71	0.73
ラード	3	3	<0.10	<0.10	0.10	-	0.07	0.09	0.01	0.08
魚油を主成分とする食品	4	4	<0.10	<0.10	0.04	-	0.04	0.12	0.02	0.07
調製粉乳等	21	21	<0.10	<0.10	0.07	-	0.07	0.39	0.11	0.15
乳児用調製粉乳	8	8	<0.10	<0.10	0.09	-	0.11	0.25	0.12	0.16
フォローアップ ^o ミルク	6	6	<0.10	<0.10	0.06	-	0.07	0.26	0.09	0.14
特殊用途育児用粉乳	7	7	<0.10	<0.10	0.07	-	0.10	0.39	0.10	0.15

検出限界= 0.04 mg/kg、定量限界= 0.10 mg/kg

*検出限界未満の濃度を検出限界、検出限界以上かつ定量限界未満の濃度を定量限界として、最小値 (UB) 及び最大値 (UB) を算出しました。

6. 今後の対応

(1) リスク評価への貢献

今後、3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルについて国際的なリスク評価が予定されています。本実態調査の結果が活用されるよう、国際機関（FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA: The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives））にデータを提出します。

(2) リスク管理に必要な情報収集・調査

農林水産省は、現在不足する以下の知見について積極的に国内外の情報を収集します。

- 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルが、体内でどの程度加水分解され、どの程度吸収されるかに関する知見
- 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルのリスク推定を行うために用いることが適切な毒性指標値
- 加工食品に含まれる食用植物油脂、バター、マーガリン及びショートニング等の消費量に関するデータ
- 加工食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの分析法の確立
- 調製粉乳について、油脂の抽出法の改良等による分析法の向上（添加回収率の改善）
- 食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの含有実態に関するデータ（調理工程における濃度の増減に関するデータを含む）
- 食事由来の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステルの摂取量を推定するための調査（トータルダイエツトスタディ）
- 加工食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステル及びグリシドール脂肪酸エステル濃度の低減技術に関する国内外の情報^(注)

^(注) 一般に、意図しないにもかかわらず食品に含まれる健康に悪影響を与える可能性のある物質については、食品の生産から消費までの過程において適切な対策を行い、その濃度を実行可能な範囲で低減していくことが重要であり、国際的にもこの考え方が合意されています。対策を行う場合は、食品に求められる味や香りなどの品質を損なったり、有害微生物や他の有害化学物質が増えて食品全体としての安全性が低下したりしないよう注意する必要があります。したがって、対策を検討し導入していくには長い期間を要することから、早い段階から低減対策についての情報収集・検討を進めておくことが重要です。

分析法の妥当性確認の結果

(1) 間接分析法

ア 検出限界及び定量限界

試料（オリーブ油）に、予想される定量限界相当量（*assay A* ではオレイン酸グリシジル、*assay B* では 3-MCPD-d₅ ジパルミタート）を添加し、7 回繰り返し分析をしたときの測定値の標準偏差から次式により算出しました。

計算式 検出限界=2×t(n-1, 0.05)×標準偏差

定量限界=10×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

表 9 検出限界及び定量限界の算出結果 (単位:mg/kg)

実施年度	<i>assay A</i> (遊離したグリシドール濃度)		<i>assay B</i> (遊離した 3-MCPD 濃度)	
	検出限界	定量限界	検出限界	定量限界
平成 24 年度	0.08	0.3	0.2	0.3
平成 25 年度	0.03	0.06	0.04	0.08

イ 標準添加回収率

試料（オリーブ油、バター、マーガリン及び調製粉乳）に、表 10-1 から表 10-4 に示した 2 濃度に相当する量（*assay A* ではオレイン酸グリシジル、*assay B* では 3-MCPD-d₅ ジパルミタート）を添加して、それぞれの濃度で 3 回分析し、それぞれの濃度における回収率及び相対標準偏差（RSD_r）を算出しました。結果を表 10-1～表 10-4 に示しました。オリーブ油、バター及びマーガリンでは、回収率が分析法の性能規準に関する国際的なガイドライン^{[参照 9], [参照 10]}に示されている値を概ね満たしていることを確認しました。調製粉乳では、回収率が若干低い結果となりました。

なお、本文中の表 3-1～表 4-3 の測定結果は回収率による補正をしていません。

表 10-1 オリーブ油の標準添加回収試験の結果

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	<i>assay A</i> (遊離したグリシドール濃度)			<i>assay B</i> (遊離した 3-MCPD 濃度)		
		回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
平成 24 年度	0.5	94 - 102	97	4.3	85 - 95	89	6.0
	4.0	92 - 96	95	2.4	92 - 95	93	2.0
平成 25 年度	0.1	104 - 109	106	2.5	104 - 110	107	2.4
	2.0	101 - 106	103	2.8	95 - 104	101	4.7

表 10-2 バターの標準添加回収試験の結果

添加濃度 (mg/kg)	assay A (遊離したグリシドール濃度)			assay B (遊離した 3-MCPD 濃度)		
	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
0.1	96 – 103	100	3.2	112 – 133	120	9.1
2.0	97 – 101	99	2.0	100 – 102	101	1.0

表 10-3 マーガリンの標準添加回収試験の結果

添加濃度 (mg/kg)	assay A (遊離したグリシドール濃度)			assay B (遊離した 3-MCPD 濃度)		
	回収率の範囲 (%)	平均回 収率(%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回 収率(%)	RSD _r %
0.5	100 – 109	105	4.6	79 – 84	81	2.7
2.0	92 – 98	95	2.9	103 – 120	109	8.8

表 10-4 調製粉乳の標準添加回収試験の結果

assay A (遊離したグリシドール濃度)				assay B (遊離した 3-MCPD 濃度)			
添加 濃度 (mg/kg)	回収率の範囲 (%)	平均 回収率 (%)	RSD _r %	添加 濃度 (mg/kg)	回収率の範囲 (%)	平均 回収率 (%)	RSD _r %
0.5	78 – 92	87	9.0	0.5	66 – 75	70	6.3
1.8	85 – 98	92	7.3	2.8	89 – 90	90	0.5

ウ 測定の不確かさ

試料（オリーブ油）に、表 11 に示した 2 濃度に相当する量（assay A ではオレイン酸グリシジル、assay B では 3-MCPD-d₅ジパルミタート）を添加して、それぞれ 7 回の繰り返し試験を異なる 3 日間で実施し、一元配置分散分析により室内再現精度（RSD_i%）を算出しました。その結果、室内再現精度（RSD_i%）は、分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示されている値^{[参照 9]、[参照 10]}を満たしていることを確認しました。

表 11 繰り返し試験から算出した室内再現精度（RSD_i%）

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	assay A	assay B
		(遊離したグリシドール濃度)	(遊離した 3-MCPD 濃度)
平成 24 年度	0.5	4.6	9.4
	4.0	2.9	2.6
平成 25 年度	0.1	3.5	6.4
	2.0	8.4	6.0

(2) 直接分析法

ア 検出限界及び定量限界

試料（オリーブ油）に、予想される定量限界相当の濃度（0.1 mg/kg）相当のグリシドール脂肪酸エステル（C16:0-GE, C18:3-GE, C18:2-GE, C18:1-GE, C18:0-GE）を添加し、7回繰り返し分析をしたときの測定値の標準偏差から次式により算出しました。

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

$$\text{定量限界} = 10 \times \text{標準偏差}$$

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

この結果、検出限界は 0.04 mg/kg、定量限界は 0.10 mg/kg に設定しました。

イ 標準添加回収率

試料（オリーブ油、バター、マーガリン及び調製粉乳）に、表 12-1 から表 12-4 に示した 2 濃度に相当するグリシドール脂肪酸エステル（C16:0-GE, C18:3-GE, C18:2-GE, C18:1-GE, C18:0-GE）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及び相対標準偏差（ RSD_r ）を算出しました。結果を表 12-1 ～表 12-4 に示しました。オリーブ油及びバターでは、回収率が分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示されている値^{[参照 9], [参照 10]}を概ね満たしていることを確認しました。マーガリン及び調製粉乳では、回収率が若干低い結果となりました。なお、本文中の表 5-1 及び表 5-3 の測定結果は回収率による補正をしていません。

表 12-1 オリーブ油の標準添加回収試験の結果

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	C16:0-GE			C18:3-GE		
		回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD_r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD_r %
平成 24 年度	0.1	100 - 106	103	2.8	89 - 97	93	4.3
	2.5	104 - 105	105	0.55	100 - 102	101	0.85
平成 25 年度	0.1	102 - 119	108	9.1	96 - 109	101	7.0
	2.5	92 - 97	95	2.7	87 - 92	90	2.9

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	C18:2-GE			C18:1-GE		
		回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD_r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD_r %
平成 24 年度	0.1	92 - 98	95	3.6	96 - 101	98	2.4
	2.5	101 - 103	102	0.99	105 - 105	105	0.27
平成 25 年度	0.1	102 - 106	104	2.2	108 - 117	113	4.4
	2.5	90 - 94	92	2.5	90 - 96	94	3.0

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	C18:0-GE		
		回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
平成 24 年度	0.1	99 - 108	104	4.1
	2.5	99 - 103	101	2.0
平成 25 年度	0.1	105 - 108	107	1.9
	2.5	92 - 97	95	2.9

表 12-2 バターの標準添加回収試験の結果

添加濃度 (mg/kg)	C16:0-GE			C18:3-GE		
	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
0.1	93 - 97	96	2.7	84 - 95	90	6.3
2.0	90 - 105	99	7.9	78 - 86	83	5.6

添加濃度 (mg/kg)	C18:2-GE			C18:1-GE		
	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
0.1	90 - 96	93	3.1	98 - 102	101	2.2
2.0	90 - 101	96	6.0	91 - 110	103	10.0

添加濃度 (mg/kg)	C18:0-GE		
	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
0.1	99 - 107	103	3.8
2.0	88 - 100	96	6.7

表 12-3 マーガリンの標準添加回収試験の結果

添加濃度 (mg/kg)	C16:0-GE			C18:3-GE		
	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
0.5	82 - 86	85	2.6	79 - 84	82	3.6
2.0	77 - 99	89	12.9	76 - 83	78	5.7

添加濃度 (mg/kg)	C18:2-GE			C18:1-GE		
	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %	回収率の範囲 (%)	平均回収率 (%)	RSD _r %
0.5	66 - 72	70	4.3	71 - 81	76	6.1
2.0	77 - 86	82	5.5	75 - 94	86	11.4

添加濃度 (mg/kg)	C18:0-GE		
	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
0.5	85 - 90	88	2.9
2.0	79 - 101	90	12.5

表 12-4 調製粉乳の標準添加回収試験の結果

添加濃度 (mg/kg)	C16:0-GE			C18:3-GE		
	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
0.1	80 - 97	90	10.3	66 - 85	76	12.5
1.8	76 - 92	84	9.6	73 - 83	77	6.6

添加濃度 (mg/kg)	C18:2-GE			C18:1-GE		
	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
0.1	107 - 130	119	9.8	98 - 123	111	11.1
1.8	78 - 85	82	4.8	74 - 89	83	9.1

添加濃度 (mg/kg)	C18:0-GE		
	回収率の範囲(%)	平均回収率(%)	RSD _r %
0.1	94 - 100	98	3.1
1.8	76 - 92	85	9.7

ウ 測定の不確かさ

試料（オリーブ油）に、表 13 に示した 2 濃度に相当するグリシドール脂肪酸エステル（C16:0-GE, C18:3-GE, C18:2-GE, C18:1-GE, C18:0-GE）を添加して、それぞれ 7 回の繰り返し試験を異なる 3 日間で実施し、一元配置分散分析により室内再現精度（RSD_i%）を算出しました。室内再現精度（RSD_i%）は、分析法の性能規準に関する国際的なガイドラインに示されている値^{[参照 9], [参照 10]}を満たしていることを確認しました。

表 13 繰り返し試験から算出した室内再現精度 (RSD_i%)

実施年度	添加濃度 (mg/kg)	C16:0-GE	C18:3-GE	C18:2-GE	C18:1-GE	C18:0-GE
平成 24 年度	0.1	9.1	10.4	10.8	11.1	9.3
	2.5	6.8	6.6	6.5	6.4	8.2
平成 25 年度	0.1	8.4	6.7	6.8	6.1	7.9
	2.5	4.6	4.9	4.6	5.1	4.7

<参照文献等>

- ¹ Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., DGF Standard Methods Section C—Fats C-VI 18 (10), 2011.
- ² AOCS, Joint AOCS/JOCS Official Method Cd28-10 Glycidyl fatty acid esters in edible oils, 2012.
http://search.aocs.org/methods/search_methods_view_method.cfm?method=CD28_10.pdf
- ³ Weißhaar. R. Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimate. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, *113*,304-308.
- ⁴ Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. *EFSA Journal* 2013, *11*(9), 3381.
- ⁵ Kuhlmann. J., Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011, *113*, 335-344.
- ⁶ MacMahon S. *et al.*, Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in United States. *Food Addit. Contam. A.* 2013, *30*:12, 2081-2092.
- ⁷ Crews C., Fatty acid esters of chloropropanols and glycidol in foods – analysis and exposure. International Association for Food Protection European Symposium on Food Safety, 2012 May 21-23, Warsaw. <http://www.foodprotection.org/downloads/meetings/program-activities/programs/colin-crews-fat-ty-acid-esters-of-chloropropanols-and-glycidol-in-foods-analysis-and-exposure.pdf>
- ⁸ Haines T. *et al.*, Direct Determination of MCPD Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters in Vegetable Oils by LC-TOFMS. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, *88*, 1-14.
- ⁹ Codex Alimentarius Commission, General Criteria for the Section of Single-laboratory Validated Methods of Analysis. 22nd CODEX PROCEDURAL MANUAL, p68-p70.
ftp://ftp.fao.org/codex/Publications/ProcManuals/Manual_22e.pdf
- ¹⁰ AOAC International, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 2012. http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf