

# 含みつ糖（黒糖、加工黒糖、赤糖）中のアクリルアミド濃度とその貯蔵安定性の調査

○漆山哲生、吉野麻美、山田友紀子  
農林水産省 消費・安全局

【目的】アクリルアミド（以下、AA）は、神経毒性や発がん性などの健康リスクが指摘されており、国際的に食品中の濃度の低減がはかられている。農林水産省は、その含有実態調査において、市販の含みつ糖に1 mg/kgを超えるAAが含まれる場合があることを明らかにした<sup>1)</sup>。その後の追加調査で、市場に流通している含みつ糖製品のAA濃度は、製造直後の製品のものと比較して著しく低いことが判明した。AAは多くの加工食品中において安定であり、コーヒー製品など一部の食品では貯蔵中に減衰することが報告されている<sup>2)</sup>が、含みつ糖については報告がない。そこで、含みつ糖のAA含有実態を適切に評価するため貯蔵試験を行い、AA濃度の安定性を調査した。

【方法】事業者の協力を得て、原材料、製造法、製造日が明らかな含みつ糖12製品（黒糖4製品（粒、粉各2）、加工黒糖及び赤糖8製品（すべて粉））を入手した。黒糖については、それぞれ製造ロットが同じ小袋製品各30点を試料とした。加工黒糖、赤糖については、約3 kgの試料を均質化し、約100 gずつ食品用ラミネートパックに小分け後、空気を抜いて密封し、各製品30点の試料を作成した。約7ヶ月間にわたって各試料を常温、暗所で保存し、その間、加工黒糖、赤糖については約30日ごと、黒糖については最初の1ヶ月は約10日、その後は約30日ごとに各製品3点ずつを無作為に抜き取り、AA濃度をLC-MS/MSを用いて測定した。

【結果】初回測定時（製造日から7日以内）における黒糖の各製品の平均AA濃度は、2.2-4.2 mg/kgであった。また、初回測定時（製造日から50日以内）における加工黒糖、赤糖の各製品の平均AA濃度は、0.11-1.7 mg/kgであった。貯蔵試験開始後の測定では、すべての製品において平均AA濃度が指数関数的に減少し、貯蔵日数と各製品の平均AA濃度には強い負の相関( $r^2$ : 0.89-0.98)が認められた。貯蔵試験開始から約200日経過後の最終測定時には、各試料の平均AA濃度は初回測定時の11-46%に低下し、初期濃度が高かった製品ほど減衰率が大きい傾向にあった。

【考察】初回測定時は各製品のAA濃度に大きなばらつきがあり、それぞれの原材料、製造法など商品特性の違いが大きく影響していると推察された。そのような違いに関わらず、すべての製品でAA濃度が減衰したことから、常温保存では、機序は不明であるが、共通する何らかの化学反応が生じたと考えられる。AA濃度は低下したものの、AAが別の有害物質に変化した可能性もあるため、今後、機序の解明が望まれる。含みつ糖は賞味期限が長い食品であるため、製品のAA濃度の測定結果を評価する際には、貯蔵の期間や条件による影響を考慮する必要があることが示唆された。

1) 農林水産省（2012），*有害化学物質含有実態調査結果データ集（平成15～22年度）*

2) Hoenicke, K., & Gatermann, R. (2005). *J. AOAC Int.*, 88(1), 268-273.

## 含みつ糖(黒糖、加工黒糖、赤糖)中の アクリルアミド濃度と その貯蔵安定性の調査

○漆山哲生、吉野麻美、山田友紀子  
農林水産省 消費・安全局

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

1

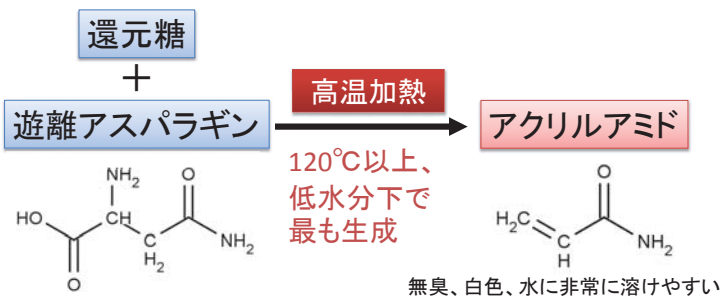
## 調査研究の背景

- 高温で加熱した食品に、ヒトに対する発がん性が疑われているアクリルアミド(AA)が、高い濃度で含まれていることを2002年に確認
- 農林水産省はAAを優先的にリスク管理を行う危害要因に選定、実態調査、低減技術開発に着手
- FAO/WHO合同食品添加物専門家会合(JECFA)が、2005年及び2010年にリスク評価を実施  
→ヒトの健康に悪影響(発がんや神経毒性)が生じる可能性を無視できないとして、食品中のAA濃度を低減するよう勧告
- Codex委員会は低減のための実施規範を策定

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

2

## アクリルアミドの生成機序



アスパラギンと還元糖によるアミノ・カルボニル反応の副産物として非意図的に生成

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

3

## 含みつ糖とアクリルアミド

- 含みつ糖(黒糖、加工黒糖、赤糖など)の原材料となるさとうきびの糖汁や原料糖、糖みつには、遊離アミノ酸、還元糖が豊富
- 製造工程で高温、長時間の加熱工程あり
- アミノ・カルボニル反応により着色や風味が形成  
→製造工程でAAが生成する可能性が高い

市販品調査で高濃度のものがあることを確認

品名	点数	アクリルアミド濃度(mg/kg)			
		最小値	最大値	平均値	中央値
含みつ糖	50	0.035	2.3	0.46	0.22

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

(農林水産省, 2012)

4

## 調査研究の目的

- 追加調査で、黒糖製造事業者から直接入手した製造直後の製品と市場に流通していた製品では、同一銘柄内でAA濃度に著しい差がある(流通品の濃度が有意に低い)ことを確認
- コーヒー製品など一部の食品における貯蔵・保管中のAA濃度の減衰が報告(Hoenicke et.al. 2005)
- 含みつ糖を含む砂糖類は、賞味期限表示が省略可能な食品であり、製造から消費まで、長期間貯蔵・保管の可能性

含みつ糖に含まれるAA濃度を適切に評価するため、貯蔵試験を行い、AAの安定性を調査

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

5

## 調査方法

- 国内の製造事業者から製造日、原料、製法等が明らかな試料を直接入手
  - 黒糖(2012年産) 粒:2製品、粉:2製品(2社)
  - 加工黒糖、赤糖(2011年産) 粉:8製品(4社)
- 貯蔵用試料の調製(次のスライド)
- 常温・暗所(20°C恒温室)で貯蔵
- 定期的に、3点ずつ無作為抜き取り
- 妥当性を確認した分析法(LC-MS/MS法)で、試料中のAA濃度を測定

**MAFF**  
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

6

## 貯蔵試験用試料の調製

### ① 黒糖



同一製造ロットの市販用小袋製品(200又は300g入り)30点を粉又は粒のまま、未開封状態で貯蔵

### ② 加工黒糖、赤糖



同一製造ロットの試料を約3kg入手



100gをラミグリップVP(防湿性、ガスバリア性に優れた包装資材)に小分けし、ヒートシールで密封したものを30点調製、貯蔵

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

7

## 貯蔵試料の抜き取り

### ① 黒糖

1回目: 試料入手日(未貯蔵)

2~5回目: 試料入手日以降、約10日間隔

6~10回目: 5回目以降、約30日間隔

### ② 加工黒糖、赤糖

1回目: 試料調製日(未貯蔵)

2~8回目: 試料調製日以降、約30日間隔

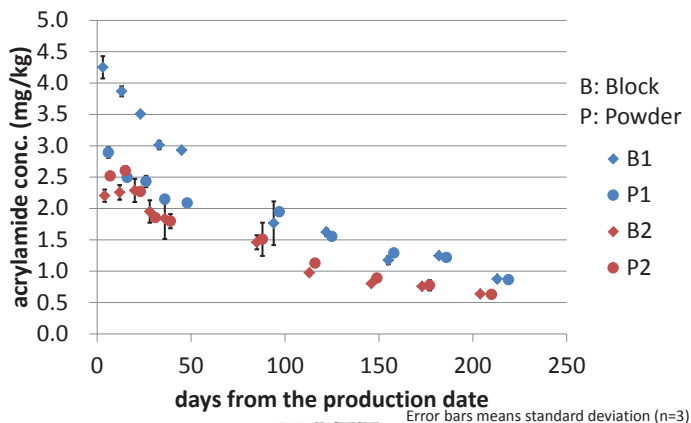
各回、貯蔵試料から3点の分析用試料を無作為に抜き取り、直ちにアクリルアミド濃度を測定

MAFF

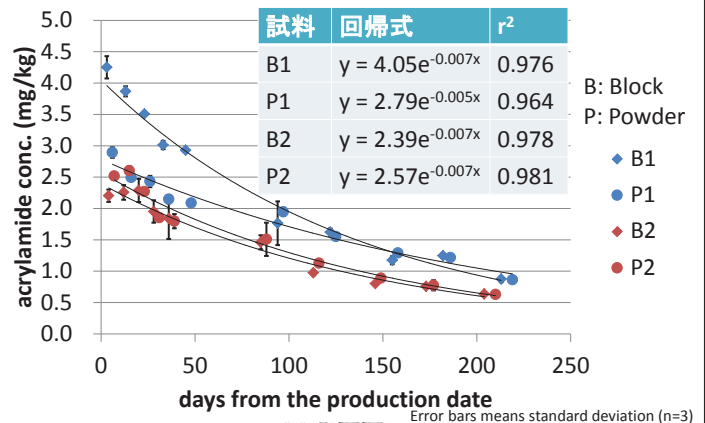
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

8

## 調査結果(黒糖)



## 調査結果(黒糖)



## 黒糖のアクリルアミド濃度及び貯蔵安定性に関する結果のまとめ

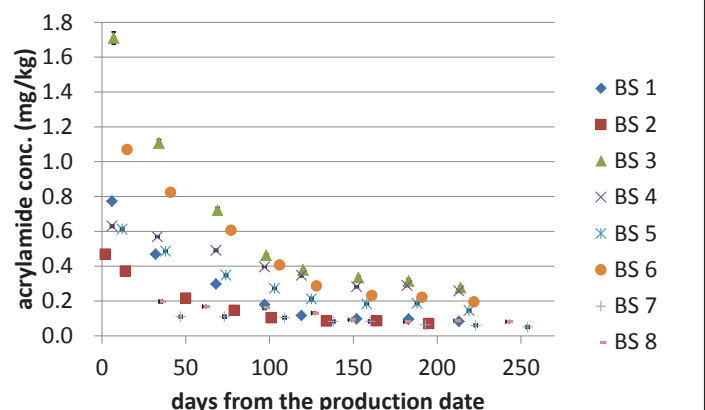
- 未貯蔵試料のAA濃度は、2.2-4.2 mg/kgと、市販品調査で確認された最大値と同等以上
- 貯蔵後、黒糖中のAA濃度は指数関数的減衰(極めて強い相関、近似曲線:  $r^2=0.96$ 以上)
- 形状(粒、粉)、初期濃度、原料の違いによらず、AAの減衰の速度はほぼ同じ傾向  
→回帰式に基づくAA濃度の半減期: 99-139日
- 貯蔵試験終了時(開始から約200日後)の試料のAA濃度は、開始時濃度の21-30%

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

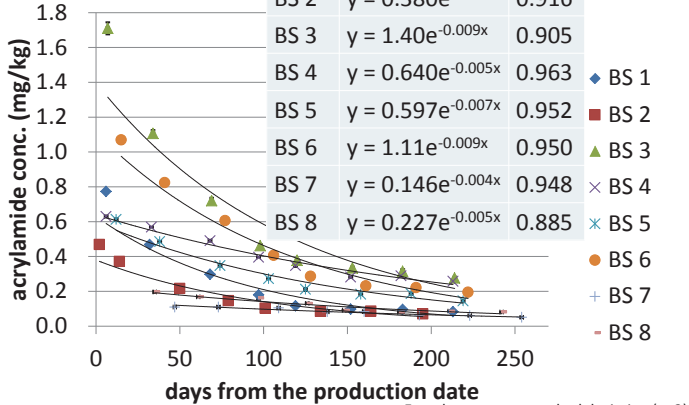
11

## 調査結果(加工黒糖、赤糖)



## 調査結果

(加工黒糖、赤糖)



MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

13

## 加工黒糖、赤糖のAA濃度及び貯蔵安定性に関する結果のまとめ

- 未貯蔵試料のAA濃度は、0.11-1.7 mg/kgと、市販品調査で確認された濃度範囲内
- 貯蔵後、すべての製品で指数関数的減衰（強い相関あり、近似曲線： $r^2=0.89$ 以上）
- 製品によりAA濃度の減衰速度が大きく異なり、原料や製法の違いが影響している可能性  
→回帰式に基づくAA濃度の半減期：63-173日
- 貯蔵試験終了時（開始から約200日後）の試料のAA濃度は、開始時濃度の11-46%

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

14

## 考察

- 常温貯蔵においてAA濃度は指数関数的減衰  
→AAを基質とする化学反応の進行を強く示唆
- 製造直後の黒糖のAA濃度と市販流通製品のAA濃度の顕著な差  
→常温での貯蔵、流通、保管が要因
- 意図的な長期貯蔵は、AAがその他の有害物質に変化しないことが立証されない限り、現時点では有効な低減技術として推奨できない
- 含みつ糖中のAAについて各種調査研究を行う際には、試料の貯蔵、流通、保管によるAA濃度の減衰の可能性を考慮する必要

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

15

## 今後の課題と期待される調査研究

- 含みつ糖製造における、アクリルアミド生成抑制技術の開発
- 含みつ糖の貯蔵中にアクリルアミドが減衰する機序及び反応生成物とその毒性の解明
- 含みつ糖を菓子類などの原材料として使用した場合の、二次加工品中のアクリルアミド濃度の貯蔵安定性の調査

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

16

## 謝辞

試料提供、実地調査、試料分析等にご協力を頂いた、以下の皆様に深く感謝申し上げます。

- 沖縄県黒砂糖協同組合、協力組合員各位
- 日本製糖協会、協力会員各位
- 日本環境(株)(現:ユーロフィン日本環境(株))

本調査は、農林水産省有害化学物質リスク管理基礎調査事業を活用し、実施しました。調査の計画、実施、結果の解析、公表にあたり、有益な助言を頂いた消費・安全局リスク管理チームに感謝申し上げます。

MAFF

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

17