

食用油脂中の 3-MCPD 脂肪酸及びグリシドール脂肪酸エステル濃度の 直接分析及び間接分析

○阪本和広¹、漆山哲生¹、浮穴学宗¹、吉野麻美¹、山崎久実子²、木船信行²、伊佐川聡²、
山田友紀子¹

1 農林水産省 消費・安全局

2 一般財団法人 日本食品分析センター

【目的】3-MCPD 脂肪酸エステル(以下「MCPDE」)及びグリシドール脂肪酸エステル(以下「GE」)は、植物油の精製工程で生成することが知られている。MCPDE及びGEは、結合する脂肪酸の種類等により体内動態や毒性が異なる可能性がある。そこで、結合している脂肪酸の種類ごとにMCPDE及びGEが測定できる直接分析法で植物油中の濃度を測定した。また、MCPDE及びGEの総量の情報を得るため間接分析法でも濃度を測定し、両者の値を比較した。

【方法】

調査試料：市販のオリーブ油、ごま油、こめ油、大豆油、とうもろこし油、なたね油、ひまわり油、紅花油 計34点

MCPDE及びGEの間接分析法：DGF Standard Methods Section Section C-Fats C-VI 18(10)。

GEの直接分析法：Joint AOCS/JOCS Official Method Cd28-10。

MCPDEの直接分析法：Yamazakiらの方法。

測定値の比較：直接法の測定値は、グリシドール又は3-MCPD相当量に換算して間接法の測定値と比較。

【結果】GE総量を直接法と間接法で測定した結果(濃度の範囲)は下表のとおり(以下、濃度の単位は mg/kg とする)。

油の種類	点数	直接分析法	間接分析法
オリーブ	5	<0.04 - 1.4	<0.3 - 1.6
ごま	5	<0.04 - 0.96	<0.3 - 1.1
こめ	5	1.3 - 4.3	1.3 - 4.5
大豆	3	0.13 - 0.18	<0.3
とうもろこし	3	0.33 - 1.0	0.5 - 1.3

なたね	5	<0.04 - 0.45	<0.3 - 0.6
ひまわり	4	<0.04 - 0.27	<0.3 - 0.3
紅花	4	0.11 - 0.23	<0.3 - 0.3

結合している脂肪酸の種類ごとのGE濃度(平均値)及びMCPDE濃度(主な分子種のみ。カッコ内は総MCPDEに占める割合)を下に示す。

GE	結合している脂肪酸ごとの濃度				
	P	S	O	L	Ln
オリーブ	0.15	0.08	1.3	0.22	0.05
ごま	0.10	0.10	0.43	0.46	0.04
こめ	1.1	0.17	4.9	4.4	0.16
大豆	0.08	0.04	0.10	0.33	0.10
とうもろこし	0.31	0.08	0.96	1.83	0.08
なたね	0.05	0.04	0.54	0.18	0.06
ひまわり	0.07	0.04	0.36	0.34	0.04
紅花	0.04	0.04	0.50	0.13	0.04
MCPDE	ML	MO	DL	DO	LO-OL
こめ	0.12 (0.10)	0.13 (0.11)	0.24 (0.12)	0.32 (0.16)	0.25 (0.12)

こめ油中のMCPDEの、モノエステルとジエステルの比率は3:7であった。また、直接法と間接法の測定値を比較したところその比率は0.7程度であった。

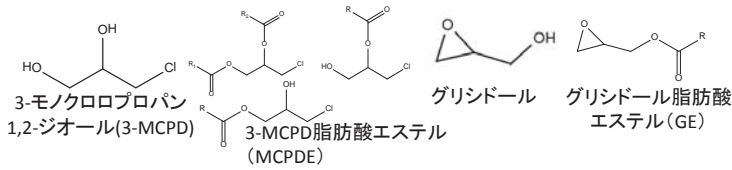
【考察】間接法はGEやMCPDEの総量を測定できるので、一般に直接法で測定するよりも高い値が期待される。しかし、間接法は定量限界が十分に低くないため、植物油に低濃度で含まれる場合は検出できない。従って低濃度を測定するためには、間接法の感度を上げる必要がある。一方、直接法は分子種ごとの濃度の情報が得られるが、標準品が入手できる分子種しか測定できないので、より広い範囲の標準品を入手・合成する必要がある。

食用油脂中の3-MCPD脂肪酸及びグリシドール脂肪酸エステル濃度の直接分析及び間接分析

○阪本和広¹、漆山哲生¹、浮穴学宗¹、吉野麻美¹、山崎久実子²、木船信行²、伊佐川聡²、山田友紀子¹

1 農林水産省 消費・安全局、2 一般財団法人 日本食品分析センター

3-MCPD脂肪酸エステル、グリシドール脂肪酸エステルの構造式



調査の背景及び目的

- MCPDE及びGEは植物油の精製工程で生成
- 結合する脂肪酸の種類等によって体内動態や毒性が異なる可能性
- そこで、脂肪酸の種類ごとに食用植物油に含まれるMCPDE及びGE濃度を直接分析法で測定
- さらに、MCPDE及びGEの総量を間接分析法で測定し、直接分析法の測定結果と比較

調査方法

調査試料: 市販のオリーブ油、ごま油、こめ油、大豆油、とうもろこし油、なたね油、ひまわり油、紅花油 計34点

GEの直接分析法: Joint AOCS/JOCS Official Method Cd28-10

(LOQ:0.10 mg/kg)

MCPDEの直接分析法: Yamazakiらの方法^{※1} (LOQ:0.03 - 0.06 mg/kg)

こめ油(1点)を測定

MCPDE及びGEの間接分析法: DGF Standard Methods Section Section C-Fats C-VI 18(10)(LOQ:0.3 mg/kg)

測定値の比較: 直接分析法の測定値は、グリシドール又は3-MCPD相当量に換算して間接分析法の測定値と比較

1) Yamazaki K. et al. Food Addit. Contam. 2013, 30, 52-68

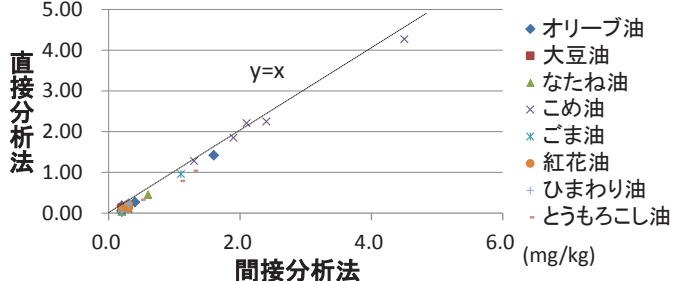
結果①: 直接分析法と間接分析法による総GEの濃度範囲

(単位: mg/kg)

油の種類	点数	直接分析法	間接分析法
オリーブ	5	<0.04 - 1.4	<0.3 - 1.6
ごま	5	<0.04 - 0.96	<0.3 - 1.1
こめ	5	1.3 - 4.3	1.3 - 4.5
大豆	3	0.13 - 0.18	<0.3
とうもろこし	3	0.33 - 1.0	0.5 - 1.3
なたね	5	<0.04 - 0.45	<0.3 - 0.6
ひまわり	4	<0.04 - 0.27	<0.3 - 0.3
紅花	4	0.11 - 0.23	<0.3 - 0.3

結果②: 直接分析法と間接分析法による総GE濃度の関係

(mg/kg)



結果③: 直接分析法による結合脂肪酸ごとの平均GE濃度

(単位: mg/kg)

油の種類	P	S	O	L	Ln
オリーブ	0.15	0.08	1.3	0.22	0.05
ごま	0.10	0.10	0.43	0.46	0.04
こめ	1.1	0.17	4.9	4.4	0.16
大豆	0.08	0.04	0.10	0.33	0.10
とうもろこし	0.31	0.08	0.96	1.83	0.08
なたね	0.05	0.04	0.54	0.18	0.06
ひまわり	0.07	0.04	0.36	0.34	0.04
紅花	0.04	0.04	0.50	0.13	0.04

P:パルミチン酸、S:ステアリン酸、O:オレイン酸、L:リノール酸、Ln:リノレン酸

結果④: 直接分析法と間接分析法によるGE濃度

(単位: mg/kg)

油の種類	間接分析法	直接分析法		直接/間接	
		LB	UB	LB	UB
こめ①	2.4	2.3	2.3	0.96	0.96
こめ②	1.9	1.9	1.9	1.00	1.00
こめ③	4.5	4.3	4.3	0.96	0.96
こめ④	2.1	2.2	2.2	1.05	1.05
こめ⑤	1.3	1.3	1.3	1.00	1.00
とうもろこし①	1.1	0.75	0.79	0.68	0.72
とうもろこし②	0.5	0.31	0.33	0.62	0.66
とうもろこし③	1.3	1.0	1.0	0.77	0.77

LB (lower bound): 測定値がLOQ未満の場合、0として計算。

UB (upper bound): 測定値がLOD以上LOQ未満の場合はLOQとし、LOD未満の場合はLODとして計算。

結果⑤: こめ油中の結合脂肪酸ごとのMCPDE濃度

(主な分子種のみ。カッコ内は総MCPDEに占める割合)

(単位: mg/kg)

モノエステル体			ジエステル体			
ML	MO	その他	DL	DO	LO-OL	その他
0.12	0.13	-	0.24	0.32	0.25	-
(0.10)	(0.11)	(0.12)	(0.12)	(0.16)	(0.12)	(0.28)

ML:1-リノール酸エステル、MO:1-オレイン酸エステル、DL:1,2-ジリノール酸エステル、DO:1,2-ジオレイン酸エステル、LO-OL:1-リノール酸2-オレイン酸エステルと1-オレイン酸2-リノール酸エステルの合計

結果⑥: MCPDEのモノエステル体及びジエステル体濃度

(カッコ内は総MCPDEに占める割合)

(単位: mg/kg)

油の種類	モノエステル体(UB)	ジエステル体(UB)
こめ	0.11 (0.33)	0.24 (0.67)

結果⑦: MCPDE濃度の直接分析法と間接分析法による比較

(単位: mg/kg)

油の種類	間接分析法	直接分析法(UB)	直接/間接
こめ	0.5	0.35	0.7

結果(まとめ)

GE

- 総GEの濃度範囲は植物油の種類で大きく異なる
 - こめ油の濃度が高い傾向
- 同種の植物油でも測定値に大きなばらつき
- 間接分析法で定量限界以下でも、直接分析法により極微量のGEの存在を確認
- 直接分析法と間接分析法の測定値は、
 - こめ油ではほぼ一致
 - とうもろこし油では直接分析法による測定値が低い

MCPDE

- こめ油1点中のMCPDEのモノエステルとジエステルの比は約3:7
- 直接分析法と間接分析法の測定値の比は0.7程度

考察

GE

- 植物油中のGEの種類は、油の種類で大きく異なる
 - 植物油の脂肪酸組成が影響している可能性
- こめ油のGE濃度は他の植物油より高かった
 - 米糠のリパーゼがGEの生成を促進する可能性
- とうもろこし油では、直接分析法の測定値が間接分析法の測定値よりも小さい傾向 ← 今回測定した5種のGE以外の分子種を含む可能性

MCPDE

- 体内動態の異なる可能性のあるモノエステルとジエステルの両方が存在
 - 直接分析法で測定することが必要となる可能性
- 直接分析法で測定した分子種以外のMCPDEが含まれている
 - より広い範囲の標準品を入手・合成する必要