

表 2-11 油脂の酸価

揚げ油	油脂の加熱時間 (h)	酸価
あられ (こめ油)	未加熱	0.04±0.00
	0.5	0.07±0.00
	3	0.20±0.00
	6	0.36±0.00
フライドポテト (パーム油)	未加熱	0.05±0.00
	0.5	0.07±0.00
	3	0.13±0.00
	6	0.25±0.00
コロッケ (パーム油)	未加熱	0.05±0.00
	0.5	0.08±0.00
	3	0.15±0.00
	6	0.27±0.00
魚フライ (パーム油)	未加熱	0.06±0.00
	0.5	0.10±0.00
	3	0.16±0.00
	6	0.27±0.00
チキンカツ (パーム油)	未加熱	0.05±0.00
	0.5	0.07±0.00
	3	0.14±0.00
	6	0.24±0.00

*調理試験3回×測定3回＝測定9回の平均値±標準偏差

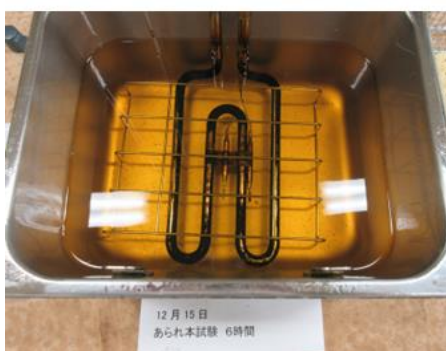
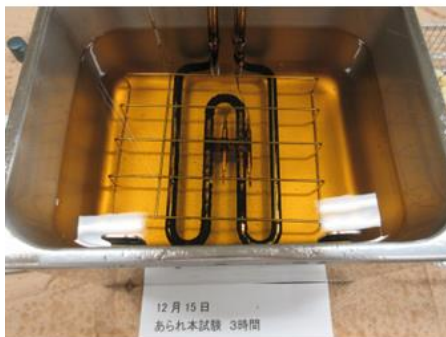
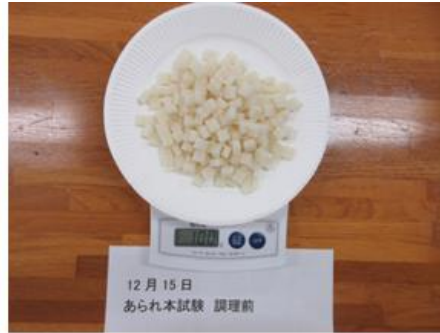
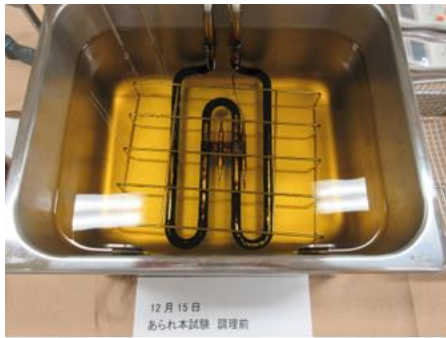


写真2-11 あられの揚げ油（パーム油） 写真2-12 パーム油で揚げたあられ
（上から、未加熱、加熱30分後、加熱3時間後、加熱6時間後）

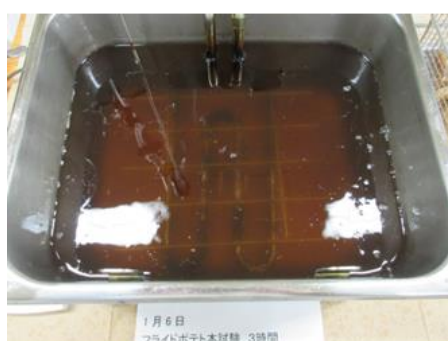
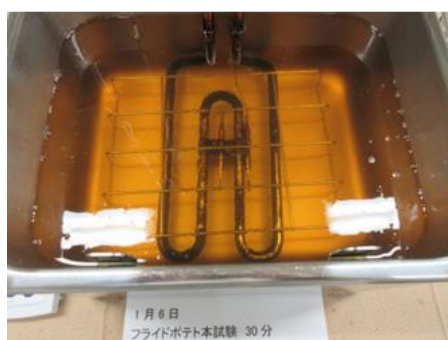


写真2-13 フライドポテトの揚げ油
(こめ油)

写真2-14 こめ油で揚げたフライドポテト

(上から、未加熱、加熱 30 分後、加熱 3 時間後、加熱 6 時間後)

表 2-12 あられおよびフライドポテト調理の揚げ油中の 3-MCPDE、2-MCPDE、GE 濃度

揚げ油	揚げ油の加熱時間 (h)	3-MCPDE濃度 (3-MCPD当量) (mg/kg)*	2-MCPDE濃度 (2-MCPD当量) (mg/kg)*	GE濃度 (グリシドール当量) (mg/kg)*
あられを揚げた パーム油	未加熱	2.801±0.141	1.715±0.017	0.205±0.007
	0.5	2.697±0.116	1.669±0.023	0.224±0.016
	3	2.216±0.026	1.471±0.041	0.239±0.007
	6	1.940±0.064	1.307±0.018	0.259±0.007
フライドポテト を揚げたこめ油	未加熱	0.315±0.007	0.183±0.005	0.428±0.007
	0.5	0.313±0.004	0.174±0.010	0.424±0.004
	3	0.295±0.007	0.173±0.007	0.427±0.006
	6	0.276±0.022	0.175±0.002	0.424±0.011

*調理試験3回×測定3回＝測定9回の平均値±標準偏差

表 2-13 あられとフライドポテト中の 3-MCPDE、2-MCPDE、GE 濃度

フライ食品	揚げ油の加熱時間 (h)	3-MCPDE濃度 (3-MCPD当量) (mg/kg)*	2-MCPDE濃度 (2-MCPD当量) (mg/kg)*	GE濃度 (グリシドール当量) (mg/kg)*
パーム油で揚げたあられ	0.5	1.033±0.035 (2.556±0.089)	0.668±0.010 (1.652±0.023)	0.088±0.002 (0.218±0.004)
	3	0.891±0.097 (2.089±0.128)	0.627±0.049 (1.472±0.049)	0.096±0.009 (0.225±0.011)
	6	0.678±0.076 (1.702±0.219)	0.494±0.007 (1.240±0.038)	0.096±0.006 (0.241±0.015)
こめ油で揚げた フライドポテト	0.5	0.010±0.001 (0.309±0.021)	0.007±0.000 (0.209±0.006)	0.012±0.000 (0.383±0.017)
	3	0.010±0.001 (0.294±0.019)	0.007±0.000 (0.214±0.009)	0.013±0.002 (0.383±0.026)
	6	0.009±0.001 (0.282±0.011)	0.007±0.001 (0.207±0.006)	0.012±0.002 (0.373±0.010)

*調理試験3回×測定3回＝測定9回の平均値±標準偏差

()内の数値はフライ食品中の脂質当たりの濃度

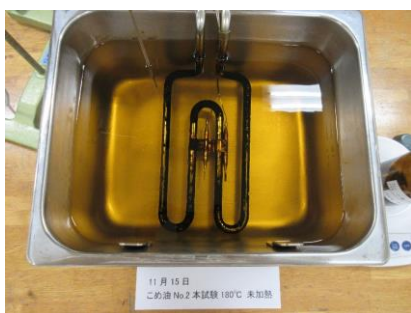


写真2-15 こめ油A 180℃

写真2-16 こめ油A 200℃

(上から、未加熱、加熱30分後、加熱3時間後、加熱6時間後)



写真2-17 こめ油B 180℃

写真2-18 こめ油B 200℃

(上から、未加熱、加熱30分後、加熱3時間後、加熱6時間後)



写真 2-19 こめ油 C 180℃

写真 2-20 こめ油 C 200℃

(上から、未加熱、加熱30分後、加熱3時間後、加熱6時間後)



写真 2-21 こめ油 D 180℃

写真 2-22 こめ油 D 200℃

(上から、未加熱、加熱 30 分後、加熱 3 時間後、加熱 6 時間後)

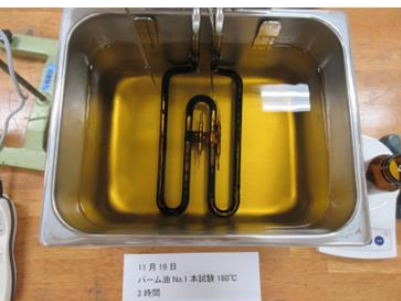


写真 2-23 パーム油 A 180℃ 写真 2-24 パーム油 A 200℃
 (上から、未加熱、加熱 30 分後、加熱 3 時間後、加熱 6 時間後)

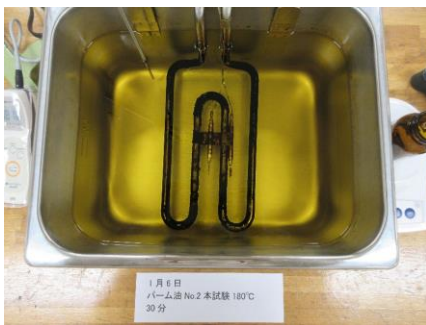


写真 2-25 パーム油 B 180℃ 写真 2-26 パーム油 B 200℃
 (上から、未加熱、加熱 30 分後、加熱 3 時間後、加熱 6 時間後)

表2-14 こめ油とパーム油の脂肪酸組成

分析項目		こめ油				パーム油	
	識別番号	A	B	C	D	A	B
	商品名	食用こめ油	食用こめ油	食用こめ油	食用こめ油	食用パーム油 2021年8月2日 製造	食用パーム油 2021年11月22 日製造
脂肪酸組成 (%)	8 : 0	—	—	—	—	0.1	—
	10 : 0	—	—	—	—	0.1	—
	12 : 0	—	—	—	—	1.5	0.3
	14 : 0	0.4	0.3	0.3	0.3	1.4	1.0
	16 : 0	17.8	16.1	15.7	17.7	41.9	43.0
	16 : 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	17 : 0	—	—	—	—	0.1	0.1
	18 : 0	2.0	2.0	2.0	1.8	5.1	4.7
	18 : 1	42.6	43.7	44.3	42.3	39.0	40.4
	18 : 2	33.5	34.6	34.4	34.2	9.7	9.4
	18 : 3	1.4	1.1	1.2	1.6	0.3	0.3
	20 : 0	0.8	0.8	0.7	0.7	0.4	0.4
	20 : 1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.2	0.2
	22 : 0	0.3	0.2	0.2	0.2	—	—
	24 : 0	0.4	0.4	0.4	0.4	—	—

表2-15 加熱したこめ油とパーム油中の3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度

油脂	揚げ油の 加熱時間 (h)	3-MCPDE濃度 (3-MCPD当量) (mg/kg) *		2-MCPDE濃度 (2-MCPD当量) (mg/kg) *		GE濃度 (グリシドール当量) (mg/kg) *	
		180℃	200℃	180℃	200℃	180℃	200℃
こめ油A	未加熱	1.01	1.01	0.53	0.55	2.31	2.32
	0.5	1.00	1.02	0.53	0.54	2.25	2.30
	3	1.02	1.05	0.53	0.53	2.10	2.16
	6	1.02	1.06	0.52	0.53	2.02	2.14
こめ油B	未加熱	0.56	0.55	0.31	0.31	0.56	0.57
	0.5	0.57	0.56	0.31	0.32	0.56	0.59
	3	0.56	0.59	0.30	0.29	0.55	0.69
	6	0.56	0.60	0.30	0.30	0.54	0.79
こめ油C	未加熱	0.59	0.59	0.32	0.32	1.10	1.08
	0.5	0.58	0.58	0.31	0.32	1.07	1.08
	3	0.57	0.59	0.31	0.32	1.01	1.10
	6	0.56	0.59	0.32	0.31	0.98	1.12
こめ油D	未加熱	0.38	0.38	0.21	0.20	2.45	2.47
	0.5	0.38	0.37	0.20	0.21	2.43	2.42
	3	0.37	0.36	0.20	0.19	2.31	2.23
	6	0.36	0.35	0.19	0.19	2.10	2.01
パーム油A	未加熱	4.15	4.22	2.30	2.33	0.20	0.22
	0.5	4.16	4.09	2.29	2.29	0.21	0.22
	3	3.89	3.74	2.21	2.13	0.21	0.25
	6	3.49	3.46	2.07	1.92	0.22	0.30
パーム油B	未加熱	2.90	3.01	1.77	1.75	0.39	0.40
	0.5	2.86	2.92	1.73	1.70	0.40	0.41
	3	2.74	2.66	1.63	1.54	0.39	0.50
	6	2.63	2.55	1.52	1.35	0.38	0.57

*得られた試料中の濃度（同一試料を2回分析した結果の平均値）

表2-16 加熱したこめ油とパーム油中のMAG、DAG濃度

	揚げ油の加熱時間 (h)	MAG濃度 (g/100g) *		DAG濃度 (g/100g) *	
		180℃	200℃	180℃	200℃
こめ油A	未加熱	< 0.1	< 0.1	7.3	7.3
	0.5	< 0.1	< 0.1	7.4	7.5
	3	< 0.1	< 0.1	7.6	7.5
	6	< 0.1	< 0.1	8.0	7.8
こめ油B	未加熱	< 0.1	< 0.1	8.2	8.2
	0.5	< 0.1	< 0.1	8.0	8.1
	3	< 0.1	< 0.1	8.1	8.1
	6	< 0.1	< 0.1	8.3	8.3
こめ油C	未加熱	< 0.1	< 0.1	7.1	7.1
	0.5	< 0.1	< 0.1	7.2	7.2
	3	< 0.1	< 0.1	7.2	7.3
	6	< 0.1	< 0.1	7.4	7.6
こめ油D	未加熱	< 0.1	< 0.1	7.2	7.2
	0.5	< 0.1	< 0.1	7.4	8.1
	3	< 0.1	< 0.1	7.8	8.5
	6	< 0.1	< 0.1	8.4	9.6
パーム油A	未加熱	< 0.1	< 0.1	8.1	8.1
	0.5	< 0.1	< 0.1	7.7	8.0
	3	< 0.1	< 0.1	8.0	8.4
	6	< 0.1	< 0.1	8.7	9.4
パーム油B	未加熱	< 0.1	< 0.1	7.0	7.0
	0.5	< 0.1	< 0.1	6.8	7.2
	3	< 0.1	< 0.1	7.3	7.7
	6	< 0.1	< 0.1	8.4	9.1

*得られた試料中の濃度（同一試料を2回分析した結果の平均値）



写真2-27 チャーハンの調理試験
(左:材料、右:調理後)

表2-17 チャーハン中の3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度

チャーハン	加熱調理	3-MCPDE濃度 (3-MCPD当量) (mg/kg) *				2-MCPDE濃度 (2-MCPD当量) (mg/kg) *				GE濃度 (グリシドール当量) (mg/kg) *			
		1回目	2回目	3回目	平均	1回目	2回目	3回目	平均	1回目	2回目	3回目	平均
食品中の濃度	未調理	0.061	0.057	0.051	0.056	0.029	0.028	0.029	0.029	0.110	0.113	0.105	0.110
	調理後	0.059	0.068	0.064	0.064	0.032	0.033	0.032	0.032	0.116	0.120	0.117	0.118
脂質当たりの濃度	未調理	0.784	0.761	0.663	0.736	0.371	0.379	0.385	0.378	1.423	1.507	1.378	1.436
	調理後	0.726	0.812	0.777	0.772	0.394	0.394	0.391	0.393	1.421	1.423	1.428	1.424

*得られた試料中の濃度（同一試料を2回分析した結果の平均値）

3) 小課題名：加工油脂の製造条件が3-MCPDE及びGE生成に及ぼす影響の評価並びに加工油脂を原料とする加工食品における3-MCPDE及びGE分析

(ア) 研究目標

加工油脂として加工食品の原材料としても利用されるマーガリン類の製造条件や成分が3-MCPDE、2-MCPDE及びGEの生成に及ぼす影響についての基礎データを得る。またマーガリンを用いて製造される焼き菓子の加熱調理における3-MCPDE、2-MCPDE及びGEの挙動を明らかにする。

(イ) 研究内容

マーガリンの製造工程で、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEが生成される可能性のある工程として、加熱殺菌処理がある。そこで、パーム油を主原料とし、油脂組成の異なる各種マーガリンの加熱殺菌前後の3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度を分析する。また、無塩および有塩マーガリンを加熱調理したときの3-MCPDE、2-MCPDE及びGEの濃度を分析し、加熱調理の影響を解析した。さらに、マーガリンを用いて焼き菓子を製造したときの3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度について、1) で妥当性を確認した分析法で定量し、製造過程における加熱調理の影響を解析した。

1. マーガリンの加熱殺菌

マーガリンの製造工程において、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEの生成が想定しうる工程（加熱殺菌工程）の前の中間製品を採取し、最終製品とともに3-MCPDE及びGEの濃度を測定した。

試料として、マーガリンA（2021年7月2日同日サンプリング、2バッチ分）、マーガリンB（サンプリング日：2021年10月28日、11月1日、11月8日、12月24日）、マーガリンC（サンプリング日：2022年2月8日）を用いた。いずれも、0.1%の食塩を含む。

2. クッキーの焼成試験

写真3-1に示すように、薄力粉600 g、粉糖200 g、マーガリン（マーガリンA）250 g、卵黄30 g、食塩10 g、炭酸アンモニウム（富士フィルム和光純薬）2.5 g、炭酸水素ナトリウム（富士フィルム和光純薬）1.5 g、水道水60 gをミキサーで混合したのち、めん棒で25 cm×25 cm、厚さ4 mmに伸ばし、12等分（5 cm×4 cm）した。

作成したこのクッキー生地を天板に並べ、200℃に設定したオーブンで12分又は15分焼成した。焼成中は天板にリボン型熱電対温度センサーを取り付け、1分ごとに温度を測定した。なお、バットの温度は7分で180℃に達し、その後180℃～200℃で推移した。クッキー生地及び焼成後のクッキーについて、水分量を乾燥重量法、脂質量をソックスレー抽出法、3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度を酵素法の改良法で測定した。

3. マーガリンの焼成試験

3-1. 無塩・有塩マーガリンの作製

精製パーム油 249 g を 500 mL ステンレス製ビーカーに採取した後、60℃に加熱しながら、レシチン（東京化成工業）0.3 g を溶解させた。水 50.4 g と食塩 0.3 g（無塩マーガリンの場合は食塩の重量分は水に置き換えた）を 60℃で 1 分攪拌しながら乳化させ、そのまま 3 分攪拌した。ただちに氷冷し、5 分後に金属製の葉さじでペ

ースト状になるまで攪拌して、品温が 10℃になったら終了とした（写真 3-2）。冷蔵庫で 1 晩放置した後、焼成試験に用いた。なお、無塩と有塩マーガリンの材料は食塩を除き、同一のロットを用いた。

3-2. マーガリンの焼成

クッキー焼成試験で用いたマーガリンA、もしくはパーム油をベースにして自作した無塩又は有塩マーガリン31.0 gをステンレス製角バット（173 mm×135 mm）に量り取り、ゴムへらと金属へらを用いて厚さ1 mm以下に均一に伸ばした後、クッキーの焼成試験と同じように、200℃に設定したオーブンで12分又は15分焼成した。焼成中はバットにリボン型熱電対温度センサーを取り付け、1分ごとに温度を測定した。なお、バットの温度は7分で180℃に達し、その後180℃～200℃で推移した。加熱前後のマーガリンについて、水分量及び脂質量を日本農林規格（マーガリン類）において水分及び油脂含有率を求めるのに定められた測定方法、3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度をAOCS Official Method Cd 30-15 にて脂質を抽出後、酵素法で測定した。

（ウ）研究結果

1. マーガリンの加熱殺菌

マーガリンの製造における加熱殺菌工程では、加熱前のマーガリン中の3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度は、それぞれ2.14～2.55 mg/kg, 1.08～1.38 mg/kg, 0.28～0.37 mg/kgで、過去に報告^{1,2)}されているマーガリンやショートニング中の濃度とほぼ同程度か低かった。加熱殺菌後のマーガリンでも同様の数値となり、マーガリンのロットの違いに関係なく、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEは増加しなかった。

2. クッキーの焼成試験

また、上記のマーガリンを用いて、焼き菓子としてクッキーを製造した。クッキーを200℃に設定したオーブンで12分又は15分焼成したところ、写真3-1から分かるように、15分の焼成ではクッキーは焦げすぎで食用には耐えられなかった。クッキー中の脂質当たりの3-MCPDE、2-MCPDE、GE濃度は、未加熱、12分焼成後、15分焼成後のいずれの場合においても、それぞれ、2.35～2.36 mg/kg, 1.22～1.23 mg/kg, 0.39～0.40 mg/kgであり、焼成による変化は見られなかった。よって、今回の調理条件では、クッキー中の3-MCPDE、2-MCPDE及びGE濃度は焼成により増加しないことが確認された。

3. マーガリンの焼成試験

マーガリンを単独で、200℃に設定したオーブンでクッキーと同じように12分又は15分焼成したところ、写真3-3から分かるように、12分の焼成でマーガリンは既に黒く焦げており、食用に耐えられない状態であったため、この操作は加熱調理としては過酷な条件であることが分かった。

200℃以上の高温下でマーガリンを単独で15分以上加熱する特殊な条件においては、未加熱の状態と比較して、マーガリン中の脂質当たりの3-MCPDE濃度が2.12 mg/kgから5.49 mg/kgに増加した。

さらに無塩マーガリンと有塩マーガリンを作成し、上記と同じように焼成した（写真3-4と3-5）。両マーガリンとも12分の焼成により透明な褐色になった。

無塩マーガリンを200℃で焼成した場合、未加熱の状態と比較して、脂質当たりの3-MCPDEと2-MCPDE濃度は、それぞれ3.70 mg/kgから3.26 mg/kg、1.91 mg/kgから1.91 mg/kgとなり、増加しなかったが、脂質当たりのGE濃度が0.12 mg/kgから0.14 mg/kgと微増した。

一方、有塩マーガリンを焼成した場合、脂質当たりの3-MCPDE濃度が3.6 mg/kgから4.3 mg/kgと増加することを認めた。また2-MCPDE及びGE濃度も、それぞれ脂質当たり1.90 mg/kgと0.13 mg/kgから、1.99 mg/kgと0.15 mg/kgと微増した。

(エ) 研究成果の活用における留意点

食塩を0.1%含む有塩マーガリンであっても、汎用的なマーガリンの製造工程では、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEは増加しないことから、マーガリン製造における加熱殺菌工程は問題ないと考えられた。また、汎用的な加熱調理条件で、マーガリンを用いて焼き菓子（生地に食塩を含むクッキー）を製造する場合、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEは増加しないと考えられた。

(オ) 研究目標の達成に当たっての問題点

マーガリンの製造工程では、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEは増加しないことを確認できた。また、マーガリンを用いて、焼き菓子などの加工食品を製造する場合、汎用的な加熱調理条件では、3-MCPDE、2-MCPDE及びGEは増加しないことを確認できた。

一方、一般的な加熱調理方法及び条件ではないが、マーガリンを単独で200℃の高温にて加熱した場合には、有塩マーガリンで3-MCPDEの増加が見られたが、このような特殊な加熱調理は実際には実施されないもので、本結果は市販されている加工食品には当てはまらないことに留意が必要である。

<引用文献>

- 1) Impact of added phytosteryl/phytostanyl fatty acid esters on chemical parameters of margarines upon heating and pan-frying. M. Raczyk, A. Bonte, B. Matthiis, M. Rudzinska. *Eur. J. Lipid Sci.*, 120, 1700281 (2018) .
- 2) Effects of shortening and baking temperature on quality, MCPD ester and glycidyl ester content of conventional baked cake. Kok Ming Goh, Yu Hua Wong, Faridah Abas, Oi Ming Lai, Ling Zhi Cheong, Yong Wang, Yonghua Wang, Chin Ping Tan. *Food Sci. Technol.*, 116, 108553 (2019).



写真 3-1 クッキーの焼成

(左上:材料、左中:焼成前 左下 12 分、右上:焼成前、右下 15 分)



写真 3-2 自作無塩マーガリン (左) と有塩マーガリン (右)

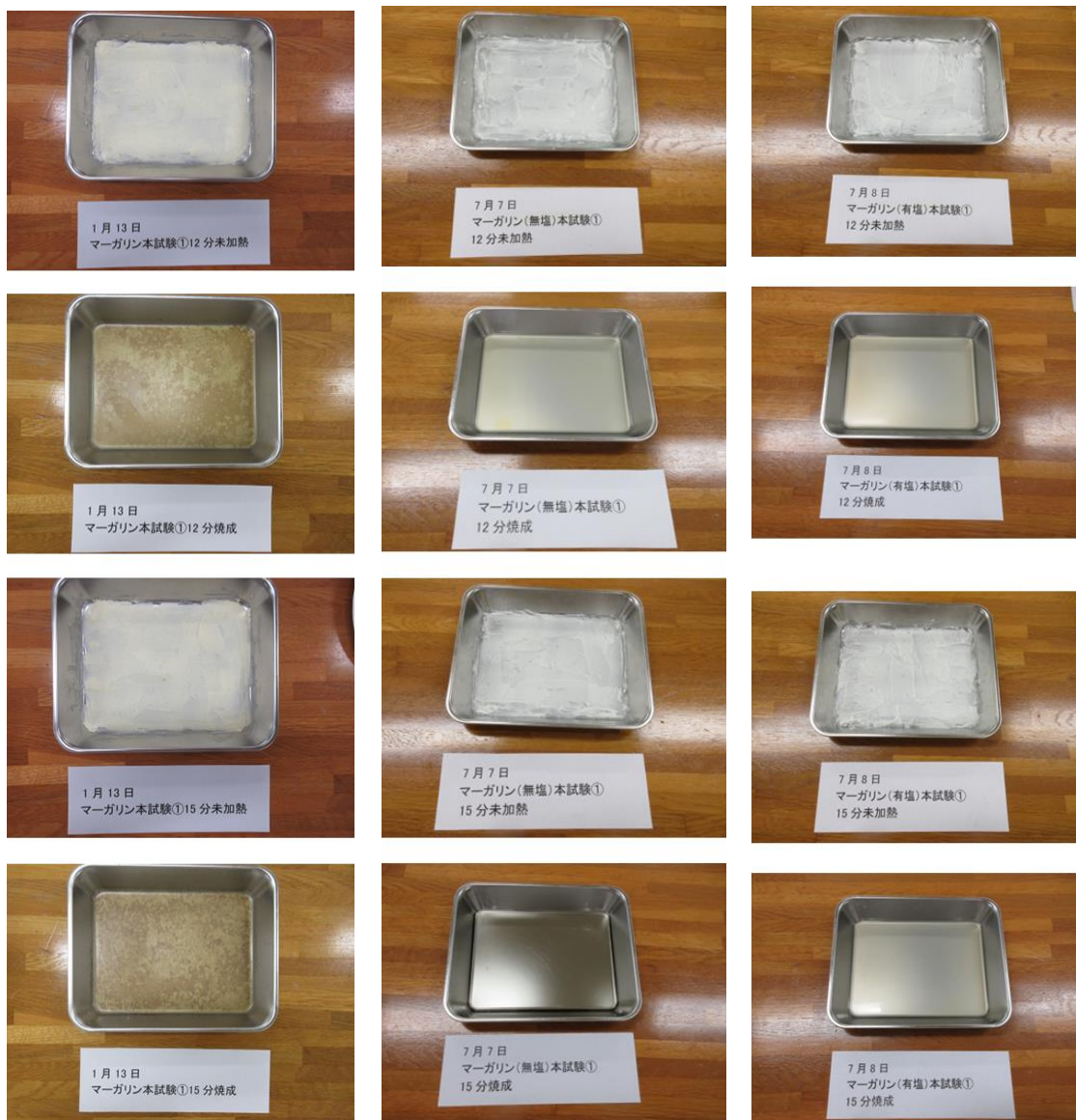


写真 3-3

マーガリン製品の焼成

(上から未加熱、12分焼成、未加熱、15分焼成)

写真 3-4

自作無塩マーガリンの焼成

写真 3-5

自作有塩マーガリンの焼成

4 研究成果の発表

別添のとおり。

5 研究期間中に生じた問題、今後の課題等

実施した加工食品の製造は、スーパーやコンビニエンスストアの総菜や家庭での加熱調理に近い手法やスケールであり、食品製造事業者による加工食品の製造とは異なる点が問題点として挙げられたので、今後は、実際の食品製造事業者の製造現場で製造された加工食品と原材料(食用精製油脂)中の3-MCPDE及びGE濃度を分析し、本結果が食品製造事業者による加工食品の製造にも当てはまることを検証することが望ましいと考えられる。