

食品の加工・調理中に生成する クロロプロパノールのリスクとその低減

(社) 日本技術士会 登録 食品産業関連技術懇話会
技術士 農学博士 石田 賢吾



食品の調理や加工工程によって生成し、健康に悪影響を与えると懸念される化学物質として、ベンゾピレンなどの多環芳香族炭化水素、アクリルアミド、クロロプロパノール、トランス脂肪酸、フラン、ニトロソ化合物及び過酸化脂質などが知られている¹⁾。ここでは、リスク評価・リスク管理と低減対策が進行しているクロロプロパノール類に着目する。

クロロプロパノール類（以下CPと記す）は、1970年代に、植物たん白加水分解物（以下HVPと記す）を製造する時に副生することが報告され¹⁾、広範囲な実態調査と低減法の確立及び安全性の評価、基準値の設定などが行われた。これらの経緯について述べる。

1. 各種の食品から検出されたCPとは

CPは、アルコールの一種であるプロパノールに塩素が結合した物質の総称で、食品に含有されている主なCPは3-クロロプロパン-1,2-ジオール(3-MCPD)と1,3-ジクロロ-2-プロパノール(1,3-DCP)の2種類である。これらの広

範な分析調査によって、HVP利用食品をはじめチーズやパンなどの乳製品や穀物加工食品、肉や魚の加工食品からも検出された²⁾。その後、3-MCPDが脂肪酸とエステル結合した、3-MCPD脂肪酸エステルも検出されている³⁾。

2. 食品に含まれるCPの量

2004年に農林水産省が行った日本の醤油類における3-MCPD及び1,3-DCPの含量は表1に示す通りであった²⁾。本醸造方式の醤油は「アミノ酸液」や「酵素分解調味液」、「発酵分解調味液」を使用しないもの、混合醸造方式は、これらを醤油諸味に対して80%（全窒素基準）以下添加し、概ね1ヶ年以上発酵・熟成させたもので、混合方式は、これらを80%以下混合したものである⁴⁾。

2004年と2005年に農林水産省が行ったアミノ酸液についてのCPの分析結果を表2に示す²⁾。表で自製アミノ酸液とは、自社で醤油添加用に製造したものである。1,3-DCPは、3-MCPDに伴って生成するが、その生成量は少ない。

表1 醤油の3-MCPD及び1,3-DCPの含量（定量限界：0.004mg/kg）

醤油の種類	分析対象物	分析点数 (検出数)	最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)	平均値 (mg/kg)
本醸造方式	3-MCPD	104 (11)	<0.004	0.008	0.003
混合醸造・ 又は混合方式	3-MCPD	120 (119)	0.004	7.8	0.21
	1,3-DCP	40 (7)	<0.004	0.022	0.003

表2 アミノ酸液の3-MCPDと1,3-DCPの分析値 (mg/kg)

アミノ酸液種類	分析対象	調査点数	最小値	中央値	最大値	平均値
販売用アミノ酸液	3-MCPD	148	0.004	0.049	0.14	0.047
自製アミノ酸液	3-MCPD	9	0.10	2.7	44	8.4
自製アミノ酸液	3-MCPD	40	0.019	3.6	33	6.1
	1,3-DCP	40	<0.004	<0.004	0.070	0.005

表3 3-MCPDのEUの食品に含まれる含量

分類	食品	分析点数 (検出数)	最小値 (mg/kg)	最大値 (mg/kg)
一般的にアミノ酸液が使用される食品	即席麺 (スープ除く)	157 (52)	0.11	300
	即席麺スープ	185 (143)	0.01	5.3
	スープ	87 (47)	0.002	0.20
	醤油、醤油製品	3368(1169)	0.001	1779
一般的にアミノ酸液が使用されない食品	チーズ	123 (12)	0.02	0.1
	パン、ロールパン	975 (533)	0.001	0.57
	クラッカー	169 (115)	0.01	0.26
	焼いた穀類加工品	59 (40)	0.011	0.11
	ドーナツ、スコーン、マフィン	98 (44)	0.01	0.11
	ケーキ、クッキー、パイ	107 (33)	0.003	0.21
	ビスケット	460 (196)	0.01	0.28
	生肉	106 (19)	0.006	1.9
	加工肉	130 (47)	0.003	0.10
	畜肉燻製	34 (30)	0.009	0.13
	サラミ	27 (16)	0.011	29
	挽肉	176 (72)	0.003	1.8
	栄養補助食品、ベビーフード	33 (14)	0.01	0.41
	コーヒー、茶類	58 (27)	0.01	0.38
	ビール、麦芽飲料	104 (8)	0.003	0.02
	調理食品	134 (57)	0.004	0.11

世界 (EU) における3-MCPDの実態調査の結果が、2006年のCodex委員会の食品添加物・汚染物質部会の討議資料に掲載されている。その結果の一部を表3に示す²⁾。これによると、一般的にアミノ酸液が使用される即席麺スープや醤油、醤油製品には、含量の高いものがみられる。同時に、一般的にアミノ酸液を含まない食品からも、含有量は低い検出されている。

3. CPの推定摂取量と健康影響評価

3-MCPDのマーケットバスケット方式によるトータルダイエツトスタディによる、推定一日摂取量は、日本では、0.040～0.094 μg/kg体重/日 (平均)²⁾、JECFA (FAO/WHO合同食品添加物専門家会議) では、0.02～0.7 μg/kg体重/日 (平均) の数値が出されている²⁾。

JECFAによる3-MCPDの健康影響評価では、腎臓への悪影響 (腎臓尿細管の過形成) があ

表4 CP類の推定一日摂取量

国名等	3-MCPD (μg/kg体重/日)	1,3-DCP (μg/kg体重/日)
日本 (農林水産省2008)	0.04 - 0.094 (平均)	0.023 - 0.031 (平均)
J E C F A (2006)	0.02 - 0.7 (平均)	0.051 (平均) ,0.136 (高摂取)

表5 CP類の健康への影響 (JECFA 2006)

種類	耐容摂取量	摂取量の割合	BMDL ₁₀	MOE
3-MCPD	2 μg/kg 体重 / 日	1 ~ 35% (JECFA)		
1,3-DCP	遺伝毒性		3.3mg/kg 体重 / 日	65,000 ~ 24,000

注) MOE (Margin of exposure) = BMDL₁₀ / 推定一日摂取量、JECFAの推定量採用

るが、発がん性 (悪性腫瘍形成の有意な増加) は認められていない。そして、腎への影響を指標とした3-MCPDの暫定最大一日耐容量を、2 μg/kg/体重/日に設定した。そして、一般の人々における食品からの3-MCPDの摂取量は、0.02 ~ 0.7 μg/kg/体重/日であり、各国の一般の推定暴露量は暫定最大一日耐容量の1 ~ 35% であるとした^{2)、3)}。

一方、1,3-DCPは、ラットによる評価では、肝毒性、腎毒性に加えて、複数の臓器において発がん性 (悪性腫瘍形成の有意な増加) が認められ、遺伝毒性試験でも陽性と判断された。JECFAでは、1,3-DCPの発がん (がん動物試験) の用量反応モデルから各器官における腫瘍対照群と比較して10%増加するベンチマーク用量信頼下限値 (BMDL₁₀) を計算し、その

中で最も小さい値である3.3mg/kg体重/日を用いて推定摂取量から暴露マージン (MOE) を算出している。高摂取群における推定摂取量 (0.136 μg/kg/体重/日) を基に計算した暴露マージンでも24,000と十分大きいことから、ヒトの健康への懸念は低いと結論付けている。また、国際癌研究機関では、ヒトにおける発がん性の評価は実施されていない^{2)、3)}。

これらの推定摂取量を表4に健康への影響の概略をまとめて表5に示す^{2)、3)}。

4. CPの食品における基準値

Codex委員会では、2008年HVPを含む液体調味料の基準値を、3-MCPDについて最大値を0.4mg/kgとし、その他の諸国では、表6に示す公的又は自主的な基準値が設定されている²⁾。

表6 諸外国のクロロプロパノール類に基準値 (mg/kg)

	3-MCPDの基準値			1,3-DCPの基準値	
	酸-HVP	しょうゆ	その他	酸-HVP	しょうゆ
オーストラリア及び ニュージーランド		0.2 (40%乾物 ベース)	0.2 (40%乾物 ベース)		0.005 (40% 乾物ベース)
カナダ (暫定基準)		1.0	1.0		
EU	0.02	0.02			
アメリカ (業界自主基準)	1 (乾物ベース)		1 (液体ベース)	0.05	
タイ			1		
台湾		0.4			

「日本では、基準値は設定されていないが、農林水産省が、HVPを製造する場合には、後述の3-MCPD低減のためのコーデックスの実施規範に準じて製造するよう指導している。」

5. CPの生成経路

CPが食品中で生成する原因は表7のように

3通りが考えられている。第1が、たん白質の塩酸による加水分解の工程において原料の脂質と塩素との反応による生成、第2番目が、食品の高温調理中に、食塩と食材に含まれる脂質との反応による生成、3番目は、耐水性の容器・包装の原料に用いられことがあるエピクロロヒドリンの加水分解によって生成し食品に移行す

表7 クロロプロパノール類の生成経路

No.	分類	内容の説明
1	たん白の塩酸分解	植物原料に含まれる油脂と塩酸が高温下で反応して生成する
2	油脂を含む食品と食塩の加熱	食品に含まれる脂質と塩化ナトリウムが、加熱工程で反応し生成、低水分下ではグリセリン、高水分下ではリン脂質と反応する
	高温処理油脂による食品加工	精製植物油、水素添加植物油を用いた食品の製造（フライ等）の工程で3-MCPDのエステル体が生成し、エステル体がリパーゼにより分解されて、3-MCPDが生成する
3	包装資材からの移行	耐水性の容器包装等（ソーセージ用ケーシングなど）の原料であるエピクロロヒドリンが加水分解されて、3-MCPDが生成する

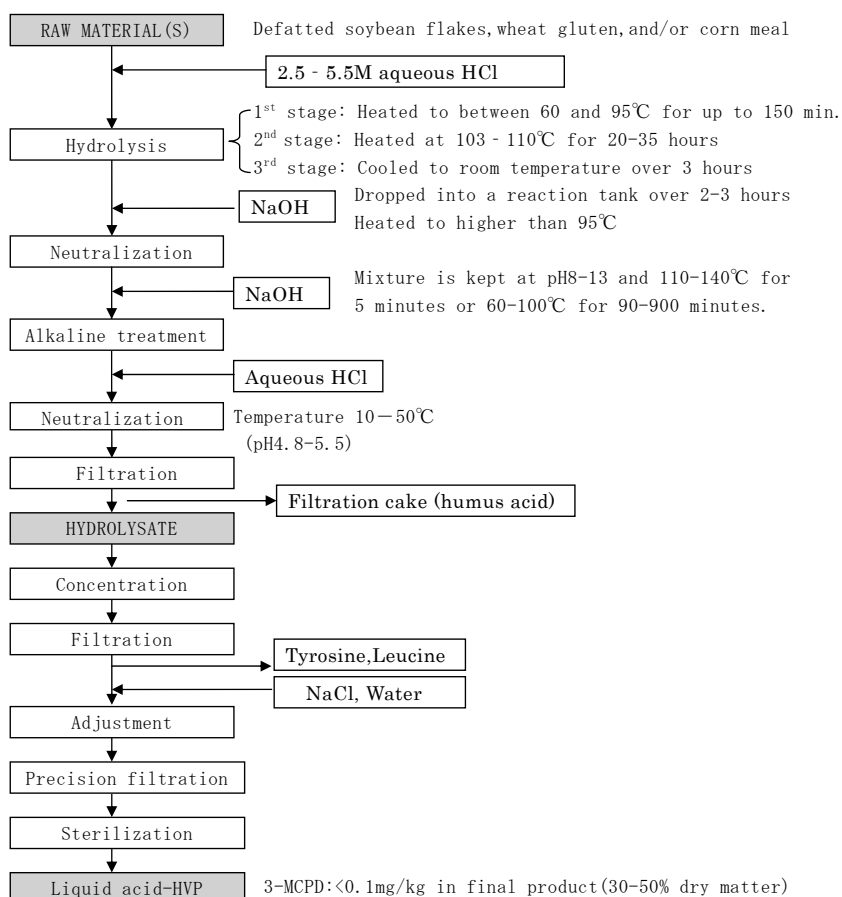


図1 酸-HVPの商業的製造工程（3-MCPD低減法）

るとされている。また、精製植物油、水素添加植物油を使用した食品の製造工程で3-MCPDのエステルが生成し、これがリパーゼによって加水分解されて生成することも報告されている²⁾。

6. 日本アミノ酸液工業会によるクロロプロパノール類の低減への取り組み

アミノ酸液は、脱脂大豆などのたん白質を塩酸で加水分解して製造するもので、日本では、100年以上の歴史を有し、広く食品に利用されている。CP問題が発生すると、いち早く低減製造法の検討を行い、工業的低減法を確立している³⁾。これは、分解工程の精密な管理により、CPの生成量を極力少なくすると共に、アルカリ処理によって生成したCPを分解する方法である。この方法によれば、条件によって異なるが3-MCPDの生成量が従来法の1/100～1/1000に低減することができる。その他の酸分解調味料の製造においても本低減法が採用されている。

このアルカリ処理による低減法は、2008年7月のCodex第31回総会で、「酸・HVP製造工程におけるCP類の低減に関する行動規範」として採択されている。これは、Codex規格のCAC/RCP64-2008に図1のように示されている⁵⁾。

7. HVPに関連する調味料の業界の動向

先述のように、アルカリ処理法の導入によるCPの低減法が確立されたアミノ酸液、HVPは、呈味性の強さにも特徴があり、加工食品に広く利用されている。これらに加えて、CPをもともと含まない酵母エキスは、各種の新製品が開発されており、欧米をはじめ日本でも使用量が増大してきている。その他、魚醤、酵素分解調味料や発酵分解調味料も開発され利用されている。これらの調味料の概要について表8にまとめた^{4, 6)}。

また、日本のJAS規格⁷⁾食品の調味料としてHVPや酵母エキスが使用されている。乾燥スープとマヨネーズを含むドレッシングのJAS規格における食品添加物以外の調味料としては、現在、たん白加水分解物（HVPなど）が認められている。風味調味料においては、たんぱく加水分解物に加えて酵母エキスが認められている。これらの調味料は、食品にうま味、コク味を中心においしさを付与し食品の嗜好性を向上する優れた効果を発揮する。また、酵母エキスは、表8に示したように内外の開発動向から判断して、今後とも用途が拡大するものと予想される。このような酵母エキスのJAS規格食品の調味料としての指定が望ましいと考える。

表8 HVPに関連する調味料の概要（生産量はt/2009年（国内））

調味料名	生産量	風味の特徴	利用・開発動向
HVP	19,000	うま味、塩味、こく味	こく味型開発、各種食品に広く使用
HAP	8,500	うま味、塩味、甘味	水産系食品に利用、甘味が特徴
アミノ酸液	85,000	うま味、塩味、こく味	液体として古くから各種食品に広く使用
酵母エキス (世界)	15,300	こく味、うま味、香気付与	高核酸系、高グルタミン酸系、香気訴求型製品開発、使用量増加傾向
	147,000		
酵素分解型		うま味やや弱い、こく味	CP類を含まない、低塩調味料
発酵分解型		こく味、うま味、甘味	醤油用として開発、一般食品にも使用
魚醤油	4,000	うま味、塩味、こく味	東南アジア、日本古来型、麴利用の3タイプ

注) HAP：(動物たん白加水分解物)

おわりに

分析法や安全性の評価法の進展により、一般の食品や調理・加工によって、ヒトの健康に悪影響を及ぼすと予想される物質が新しく明らかにされる場合がある。この中には、長い人間の歴史で食べ続けてきた食品も例外ではない。一つ一つ丁寧にリスク分析を行うとともに必要なものについては、低減法の開発を行うことが重要である。同時に、リスク評価の結果を正確に公表し、消費者の理解度を高めることと、食品には、ゼロリスクはないことを理解しておくことも重要であろう。

引用文献

- 1) 食品加工時に生成する化学物質、食品の化学物質危害防止ハンドブック、安井明美、後藤哲久、湯川剛一郎編：((株)サイエンスフォーラム) p31(2009).
- 2) 農林水産省HP>消費・安全>食品中のクロロプロパノールに関する情報.
- 3) 食品安全委員会HP>食品中のクロロプロパノール類.
- 4) 日本醤油協会・全国醤油工業協同組合連合会・(財)日本醤油技術センター：しょうゆの表示等に関する業界申し合わせ(平成18年5月30日制定、19年3月19日改正).
- 5) コーデックス食品規格リスト(CAC/RCP 64-2008).
- 6) 食品化学新聞2010.4.22・29合併号.
- 7) 農林水産省HP>食品情報とJAS規格>調味料>ドレッシング・乾燥スープ・風味調味料、しょうゆ.