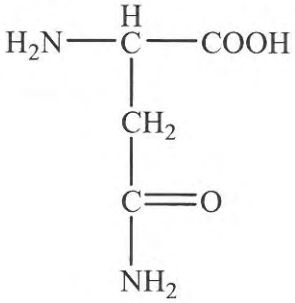
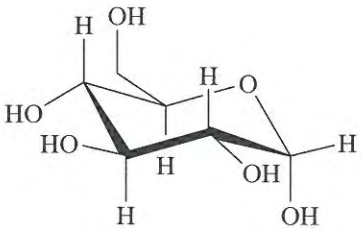
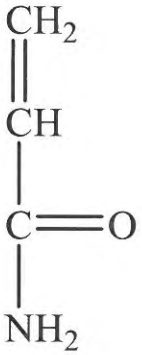
食品を科学するーリスクアナリシス（分析）連続講座ー（平成26年7月31日）



誰もが食べてる化学物質
～食品の加工貯蔵中の化学変化と安全性～







内閣府 食品安全委員会
Food Safety Commission of Japan

委員　村田　容常

本日の内容

- 化学物質とは
- 生物から食物へ（加工貯蔵と物質変化）
- 脂質の酸化
- メイラード反応（糖とアミノ酸の反応）

背景と目的

認知されるリスク（主観）と実際のリスク（客観）に違いがある

→ この差を埋めたい

- ゼロリスクはない。
- リスクには量、確率が重要

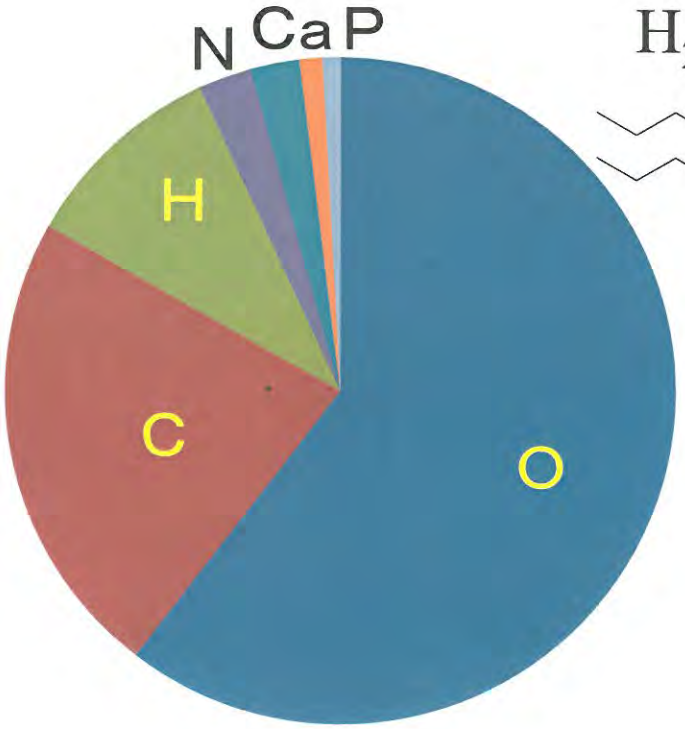
化学物質という言葉という言葉に惑わされないでほしい。

天然物でも人工合成物でも、リスクはある。

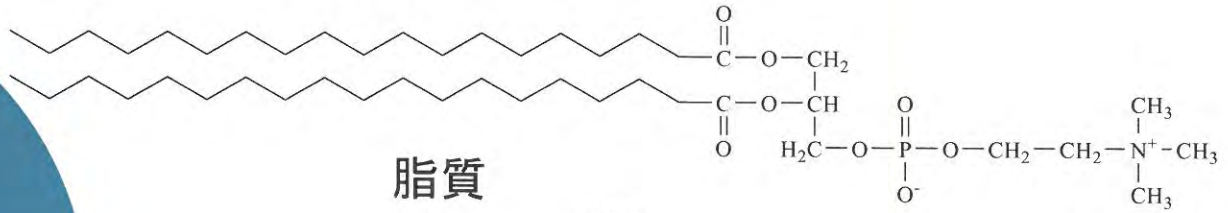
食品の加工貯蔵中に物質は変化している。

化学物質とは

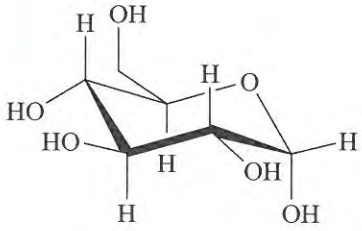
- 物質を化学的性質を有するものとして見たときのよび方
- 生物は化学物質から成り立っている
- 構成元素C，O，H，N, P, Ca、など



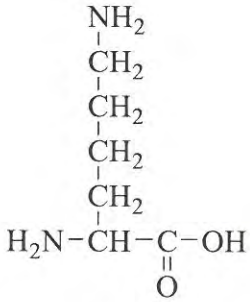
H_2O　　NaCl



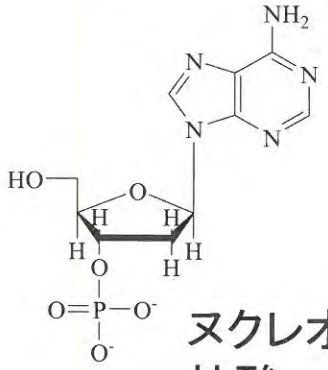
脂質



糖



アミノ酸
タンパク質



ヌクレオチド
核酸

化学物質の分類

- 無機化合物と有機化合物
- 生合成と化学合成

Organic：有機：生物
Inorganic

（無機化合物）

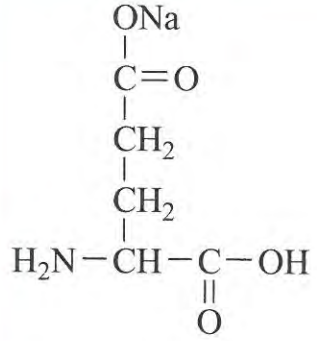
$NaCl$
塩化ナトリウム
（食塩）

$MgCl_2$
塩化マグネシウム
（にがり）

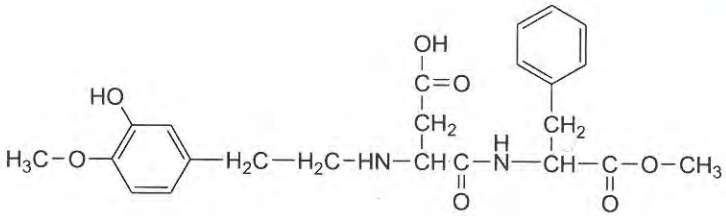
CO_2
二酸化炭素
（炭酸ガス）

$HgCl_2$
塩化第2水銀
（昇汞）

（有機化合物【生物が作ったもの→人間も作る】）

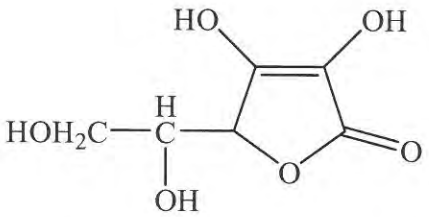


グルタミン酸ナトリウム



アドバンテーム

CH_3Hg^+
メチル水銀



アスコルビン酸（ビタミンC）

食物の原料は生物

生物に含まれる物質は、食物になる過程で**量的質的**に変化する

植物 → 収穫、貯蔵、加工・調理 → 植物性食品

例　大豆 → 豆乳 → 豆腐 → 高野豆腐　*タンパク質の変性*

小麦 → 小麦粒 → 小麦粉 → パン　*デンプンの糊化*
チアミン、ミネラルの減少

動物 → 捕獲、と畜・解体、加工・調理 → 動物性食品

例　牛 → 枝肉 → 部分肉 → 精肉 → ステーキ　*熟成、加熱香気*

牛 → 牛乳 → フレッシュチーズ　*タンパク質の分解、発酵*

フレッシュチーズ → 熟成チーズ　*発酵、熟成*

熟成チーズ → プロセスチーズ　*加工（保存性の向上）*

食品の加工貯蔵と物質変化

- 成分の減少　ビタミンやミネラルの減少
  （栄養）
- 成分の性質変化
  デンプンの糊化、タンパク質の変性
  （栄養、嗜好性）

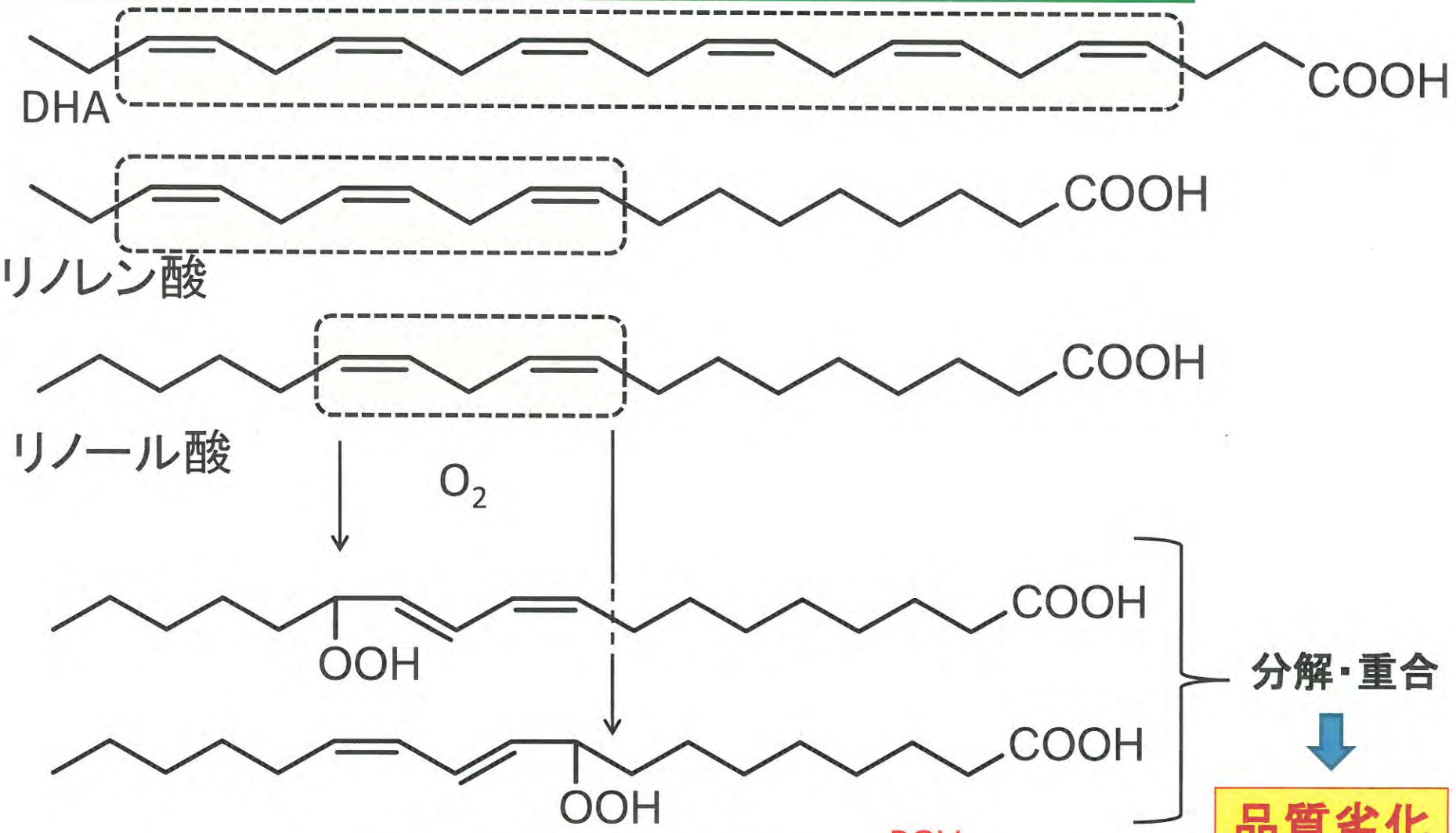
- 新たな成分の形成　成分間反応
  酸化：不飽和脂肪酸と酸素（安全性、品質）
  メイラード反応：アミノ酸と糖
  （嗜好性、品質、安全性）

脂質(油脂)の酸化

酸化されにくいあぶら・・・脂・・・飽和脂肪酸
酸化されやすいあぶら・・・油・・・不飽和脂肪酸

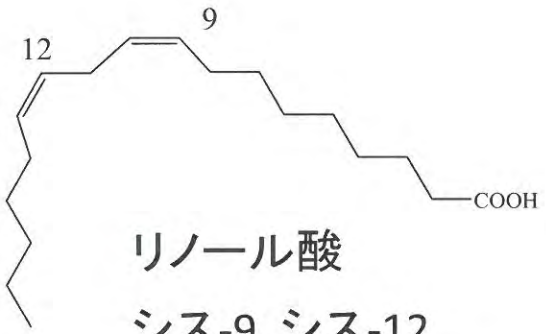
油脂	融点(℃)	主要脂肪酸	二重結合数
牛脂	40-56	オレイン酸46% パルミチン酸26% ステアリン酸16%	1 0 0
バター	25-36	オレイン酸32% パルミチン酸22% ミリスチンン酸12%	1 0 0
ダイズ油	-8～-7	リノール酸54% オレイン酸24% パルミチン酸11%	2 1 0
イワシ油		パルミチン酸20% DHA 12% EPA 11%	0 6 5

酸化されやすい油の化学構造



硬化油におけるトランス脂肪酸の生成

二重結合を減らすと酸化安定性が増す
二重結合を減らすと融点が上がる（硬化）



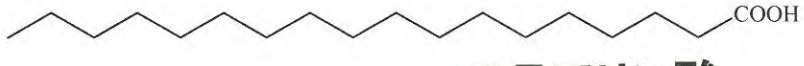
リノール酸

シス-9, シス-12

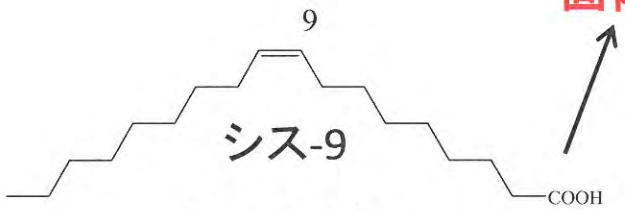
液体

$+H_2$

高温（ca. 120℃）
高圧（50-50psi）
触媒(Niなど)



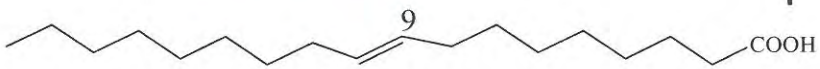
ステアリン酸
m.p. 69.6℃
固体



シス-9

オレイン酸
m.p. 13.4℃

$+H_2$



トランス-9

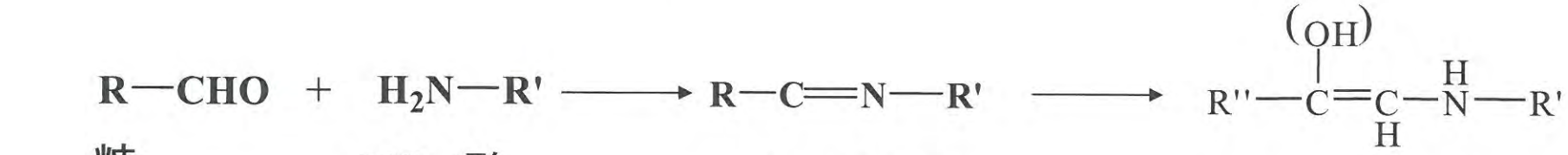
エライジン酸
m.p. 46.5℃
固体

m.p. 融点 （固体が液体になる温度）

メイラード反応とは

メイラード(アミノカルボニル)反応のアウトライン

Louis Camille Maillard (仏) 1878-1936



糖
（カルボニル化合物）

アミノ酸
（アミノ化合物）

シッフ塩基

アマドリ化合物

↓ 分解、重合、縮合

種々のカルボニル化合物

↓ 分解、重合、縮合

高分子化合物	低分子化合物
茶色（メラノイジン）	**香気成分** **低分子色素** **変異原性物質**

メイラード反応の意義

食品

品質　褐変（茶色）
　　加熱香気　(Strecker分解)　→ 嗜好性 ↑
栄養　栄養成分　Lys（リシン）の減少
安全性　抗酸化性の付与、抗変異原性物質の形成
　　変異原性物質（HAA, アクリルアミド）の形成
　　TAGE（Toxic AGE）の形成

生体

生体内メイラード反応
　→ 糖尿病、動脈硬化、老化

メイラード反応とは

・反応基質

アミノ基：アミノ酸、ペプチドのN末端
ペプチド、タンパク質のLys(リシン), Argなどの側鎖
核酸、ビタミン

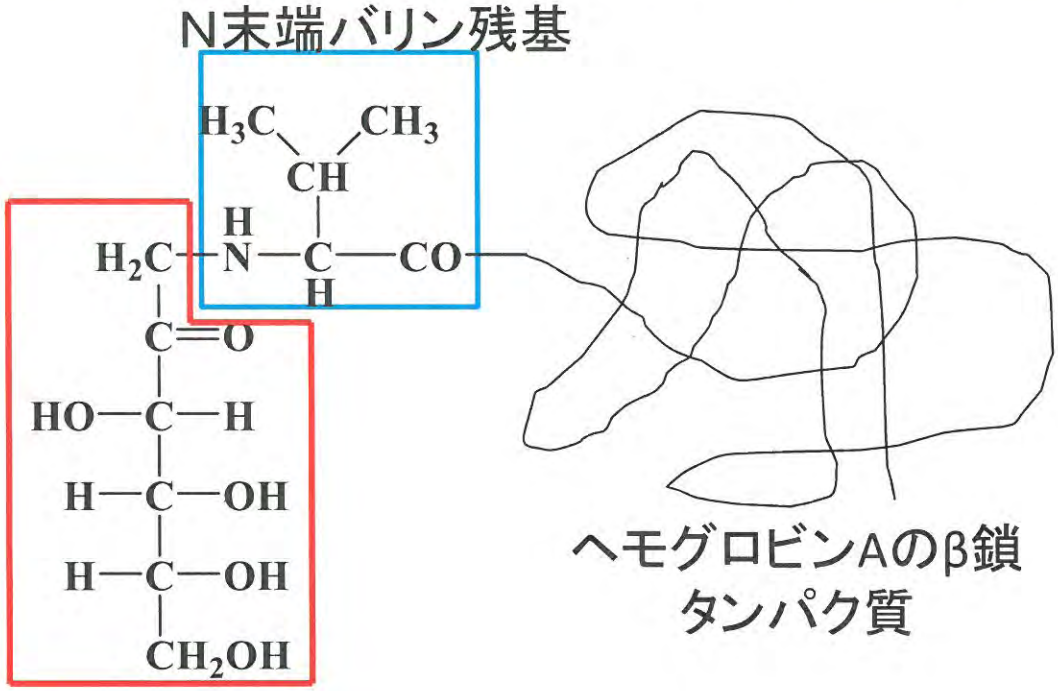
カルボニル基：糖、糖分解産物、アスコルビン酸分解産物
脂質の酸化分解物

・反応条件

加熱調理法：boil（茹でる), roast（オーブンで蒸し焼き）
grill/barbecue（鉄板焼き、網焼き,あぶり焼き)
broil（あぶり焼き）
pan-fry（フライパンで炒める）, deep-fry（油で揚げる）
食品の温度、水分含量
基質濃度
水分活性　pH　酸素

ヘモグロビンA1c(HbA1c)とは

人間の体内でもメイラード反応は起こっている



ヘモグロビンのN末端アミノ酸のアマドリ化合物

ヘモグロビンAのβ鎖タンパク質

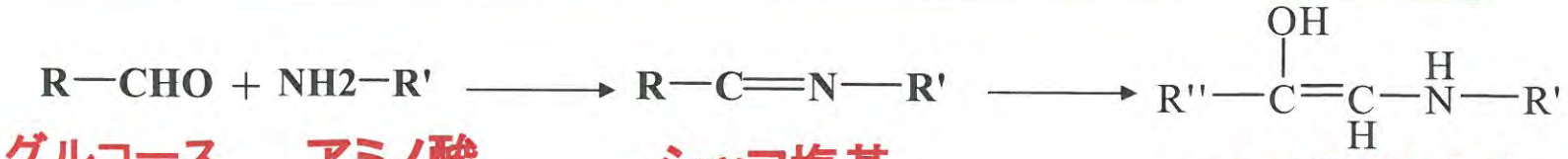
人間ドックで測られる糖尿病の指標

ヘモグロビンとグルコースのメイラード反応生成物（アマドリ化合物）

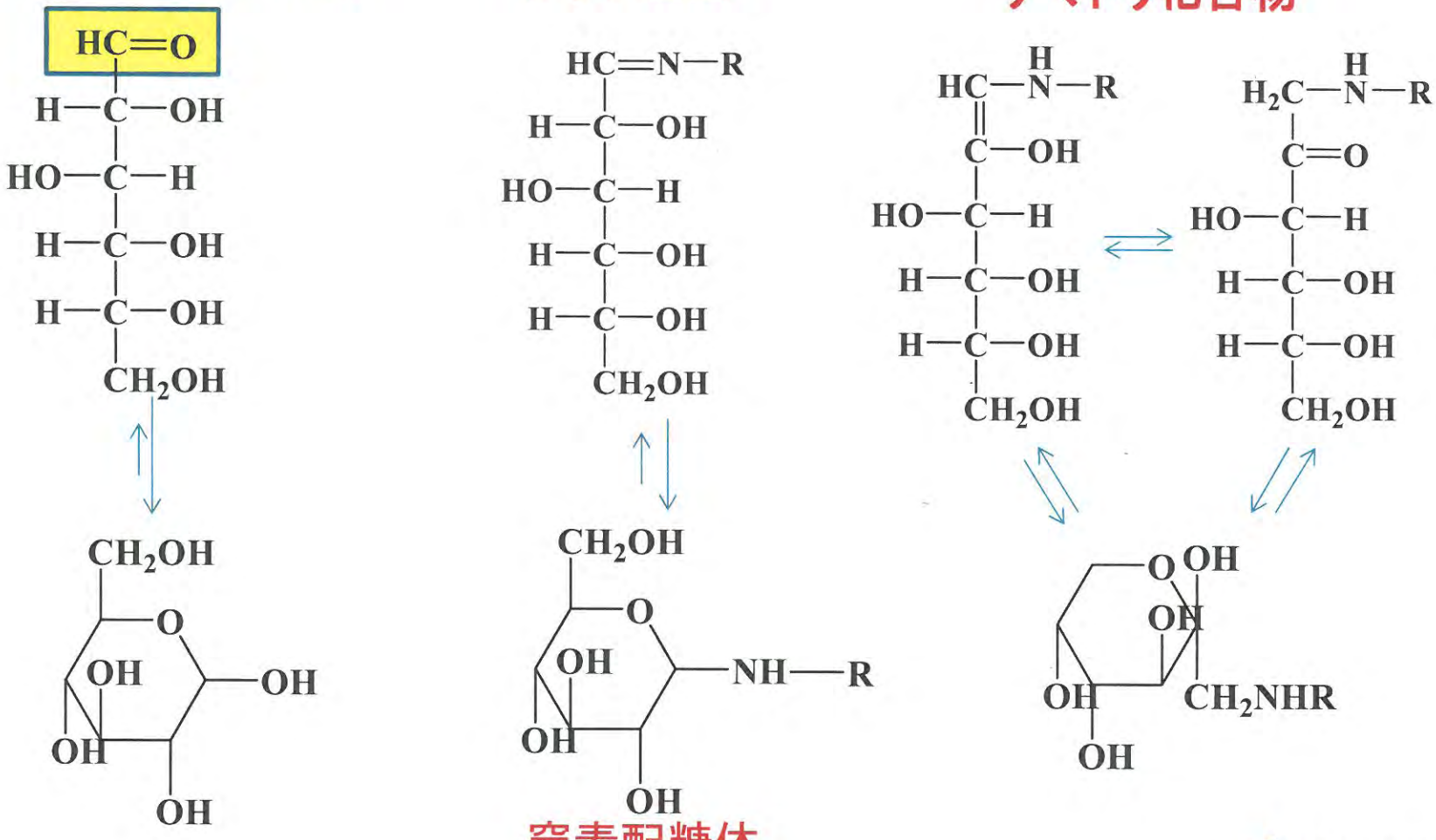
血糖値が高いと値が大きくなる

赤血球の寿命(120日)の間消滅しないので、過去1～3ケ月間の血糖値を反映する

食品中のメイラード反応（初期反応）



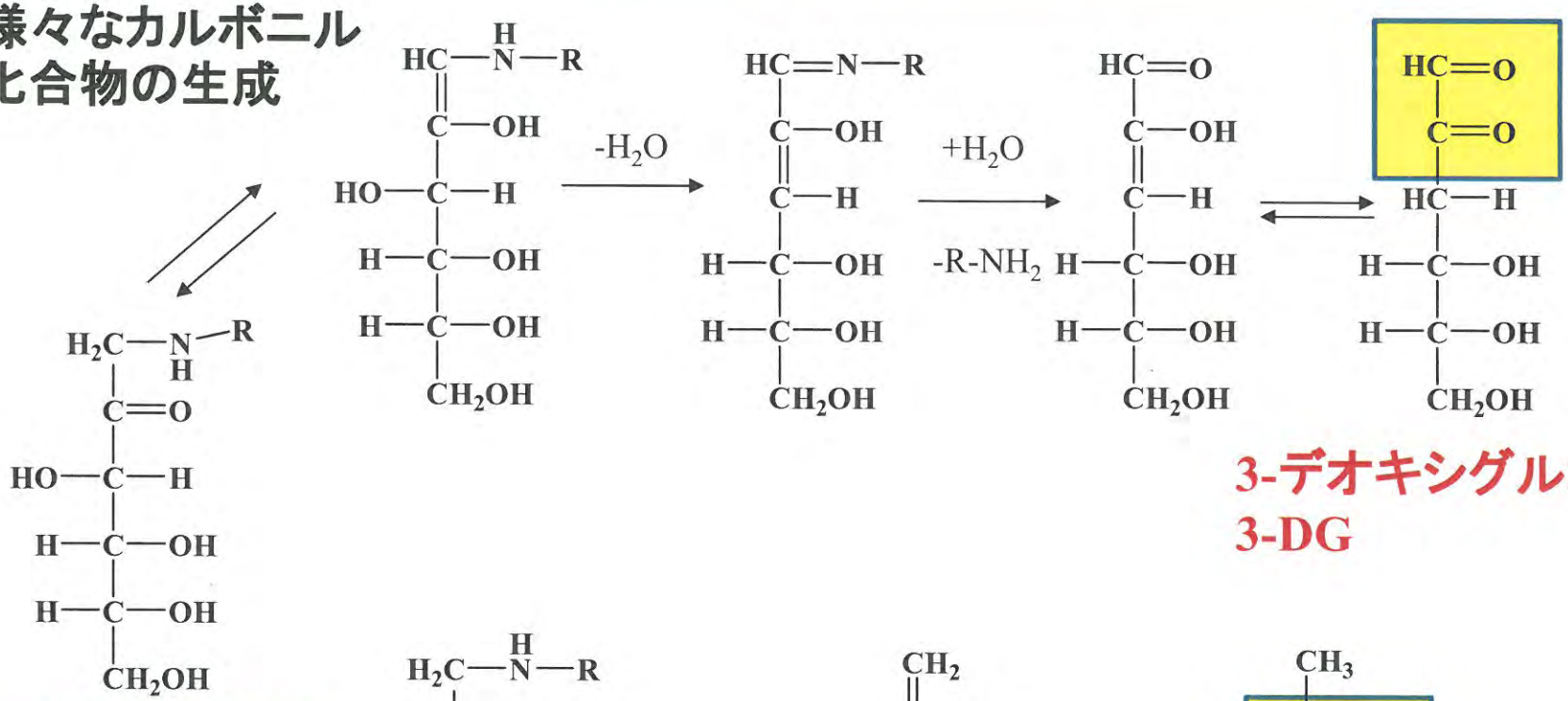
グルコース　アミノ酸　　シッフ塩基　　アマドリ化合物



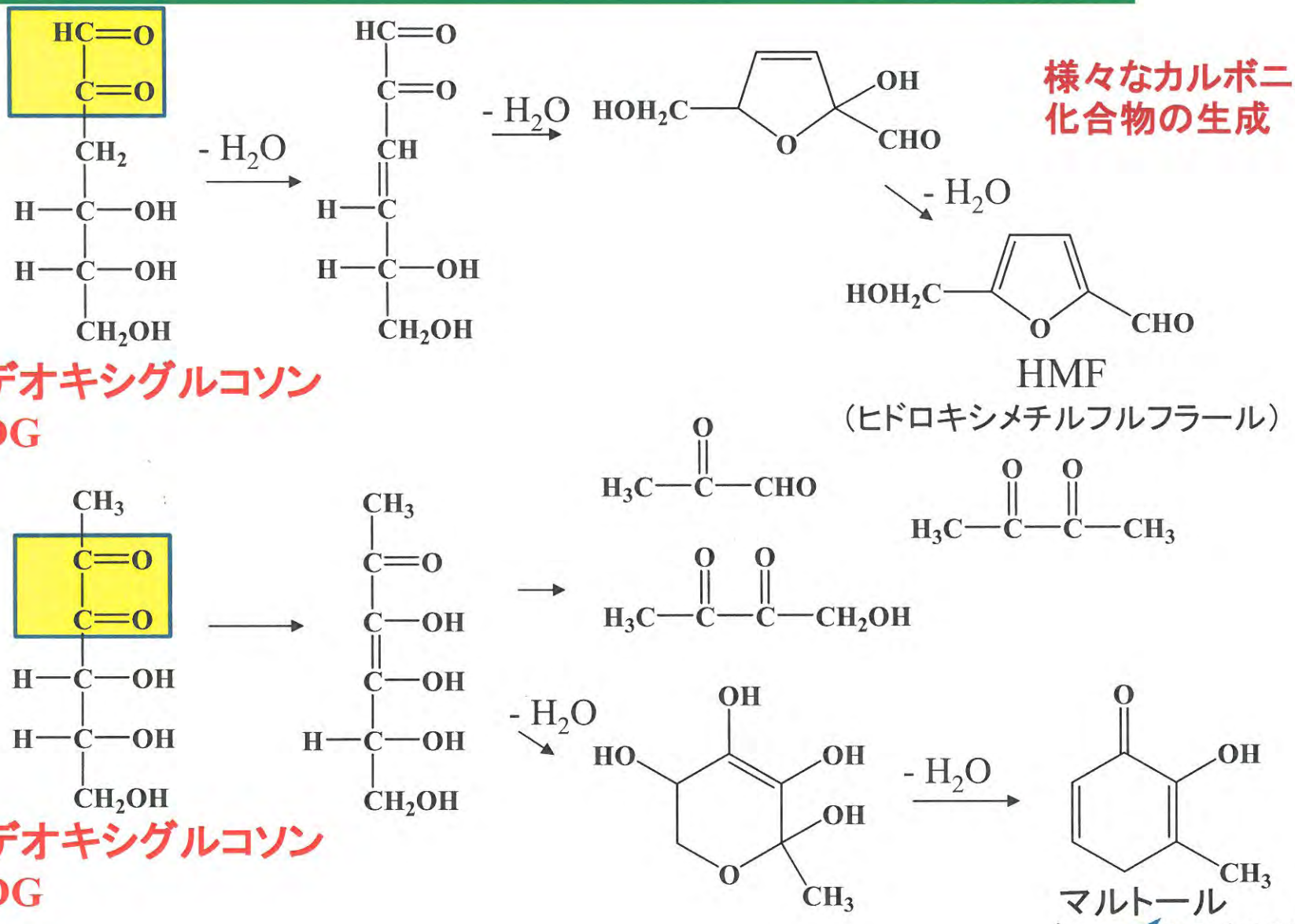
窒素配糖体

食品中のメイラード反応（中期反応）

様々なカルボニル
化合物の生成



食品中のメイラード反応（中期反応2）



食品中のメイラード反応（後期反応　香り）

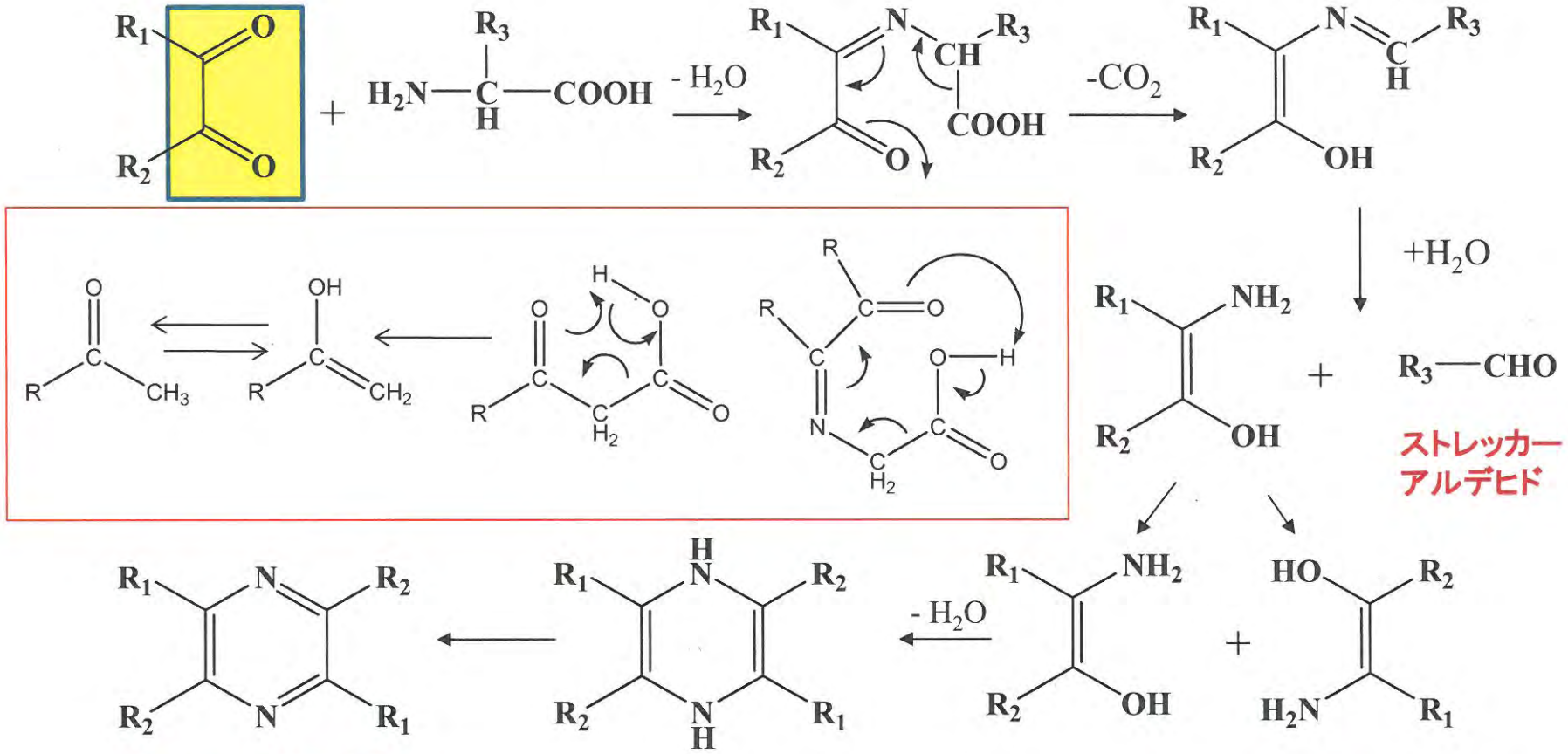
種々のカルボニル化合物

アミノ酸

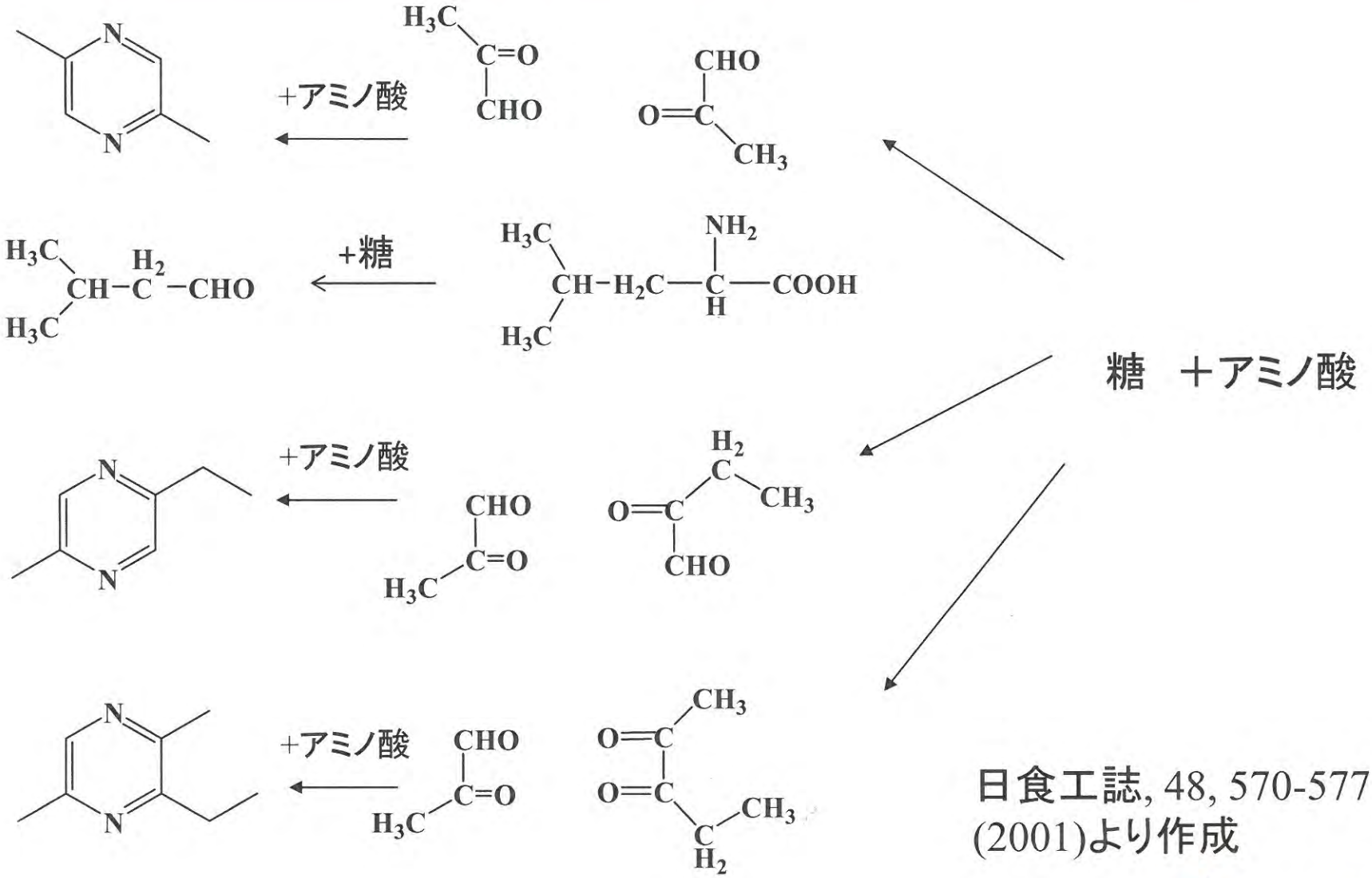
ストレッカー分解

香気成分

焼いた香ばしさ



香気成分の例（かつお節）



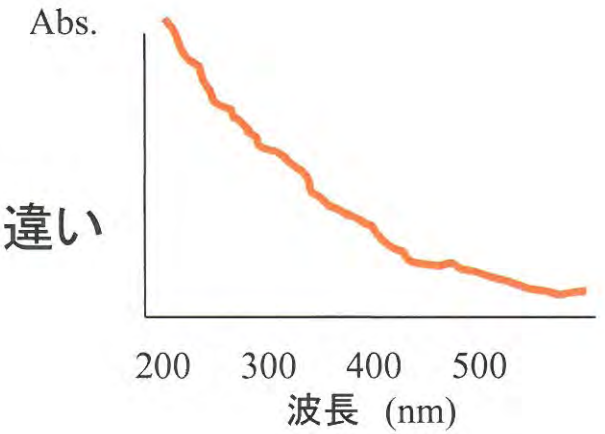
日食工誌, 48, 570-577 (2001)より作成

食品中のメイラード反応（後期反応　色）

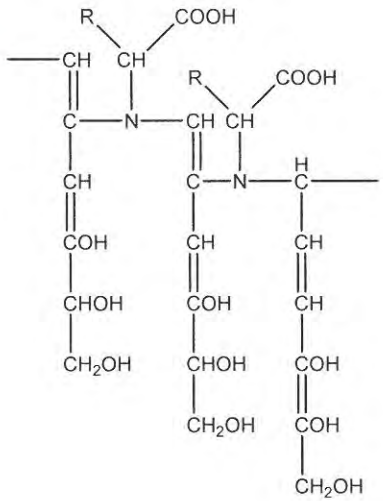
種々のカルボニル化合物
アミノ酸 ⟶ **茶色（メラノイジン）**

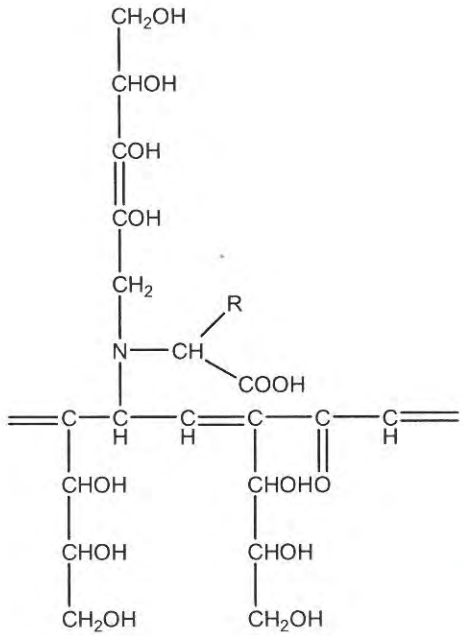
メイラード反応により生じる含窒素高分子褐変物質
水溶性両性、酸性物質

不均一
繰り返しの基本骨格不明
} タンパク質や糖質との違い



抗酸化性
食物繊維的

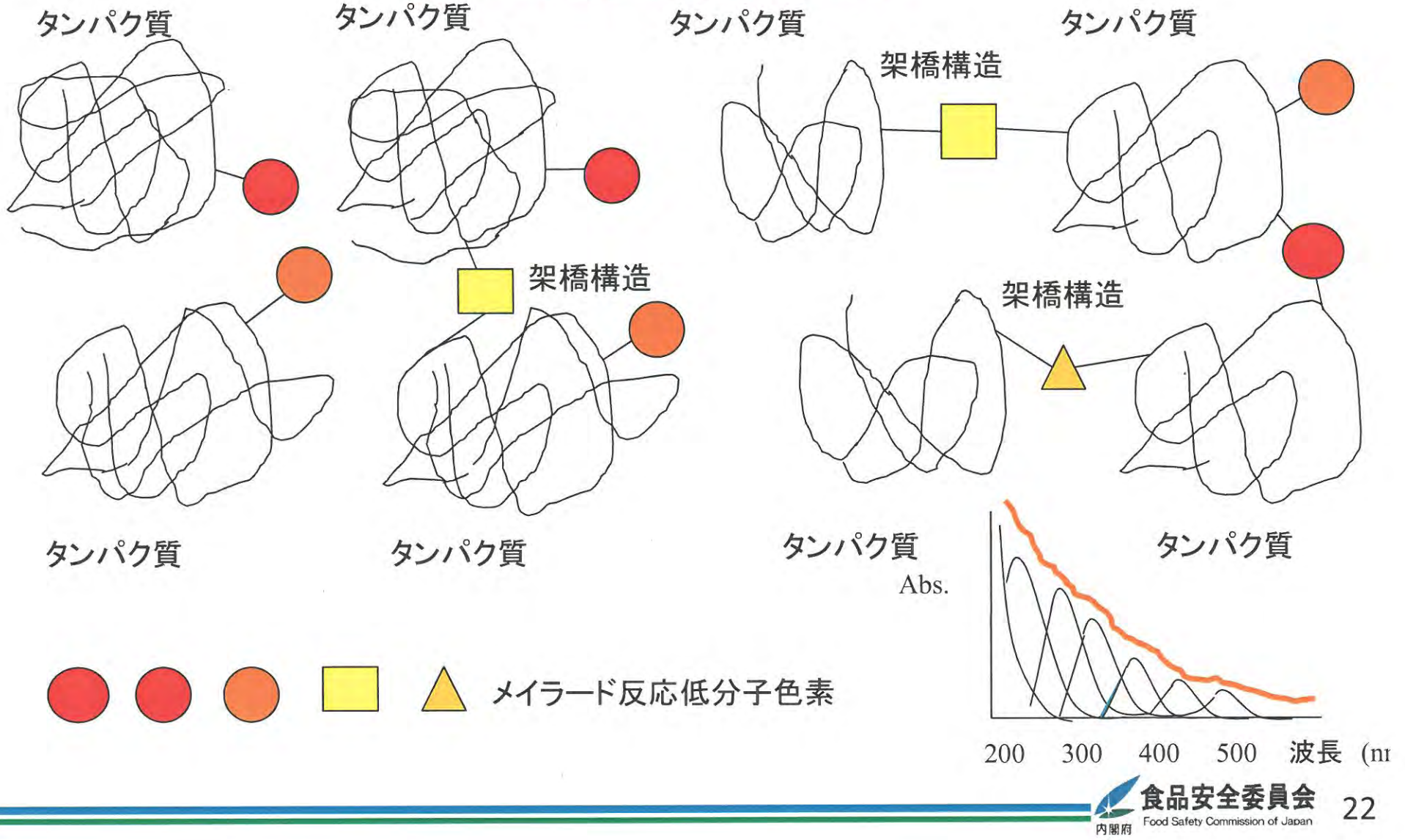




メラノイジン構造のイメージ1

メラノイジンのイメージ

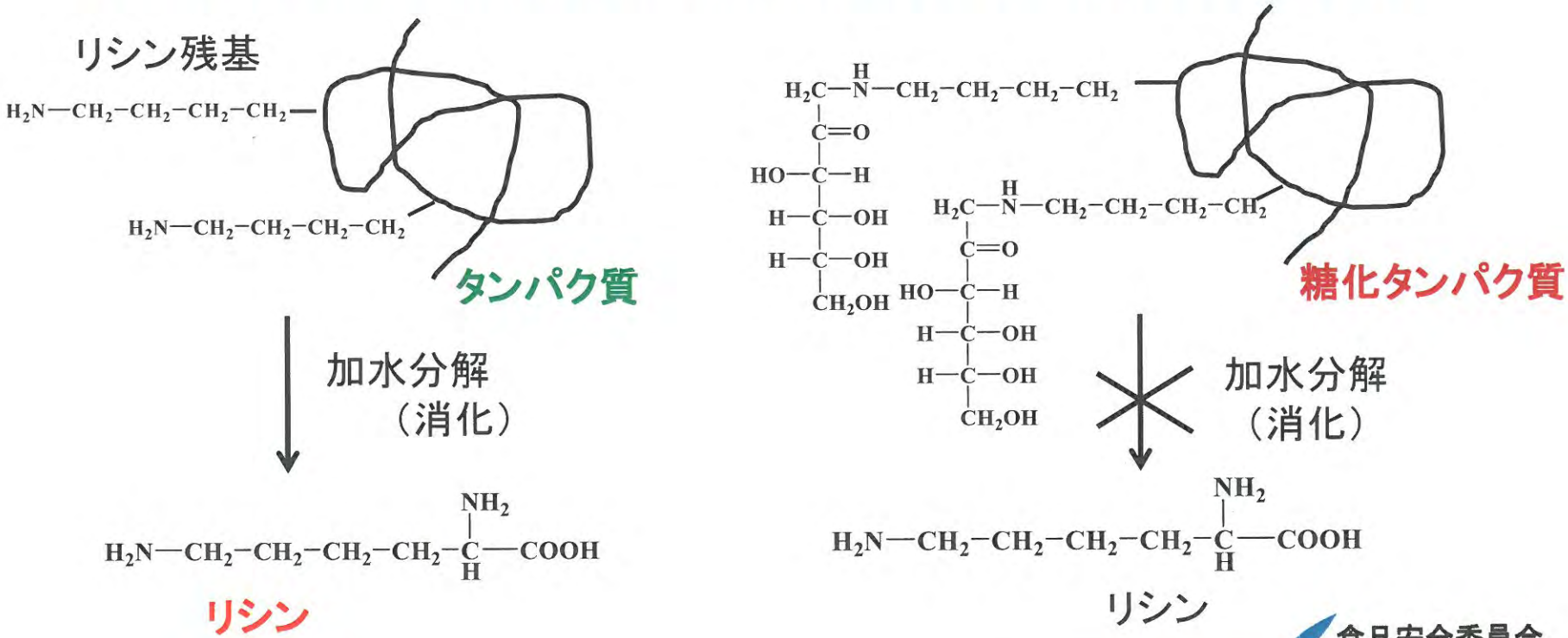
種々の低分子色素が寄与



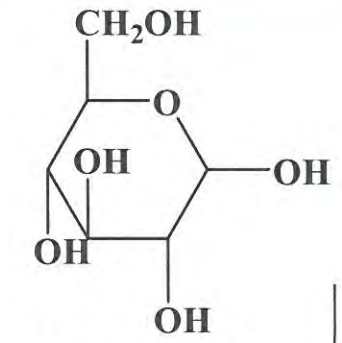
メイラード反応と安全性

Lys(リシン)の減少

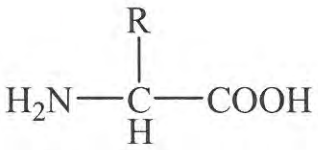
リシンは必須アミノ酸
リシンはアミノカルボニル反応を起こしやすい
過度の加熱はリシンの減少をもたらす。
→　過度の加熱は栄養学的に問題が生じる



ヘテロサイクリックアロマティックアミン（HAA）類の生成

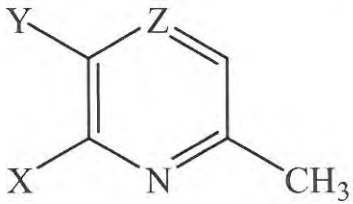


グルコース

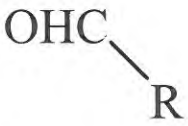


アミノ酸

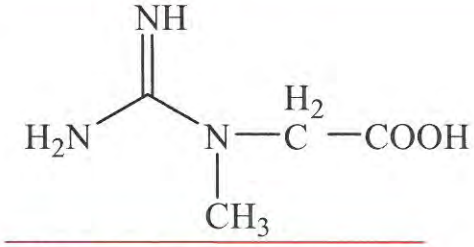
メイラード反応
（Strecker分解）



ピリジン
ピラジン



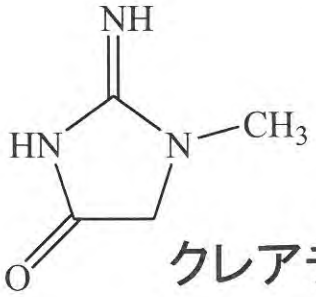
アルデヒド



クレアチン

筋肉に存在する
クレアチンリン酸は筋収縮
の際のエネルギー

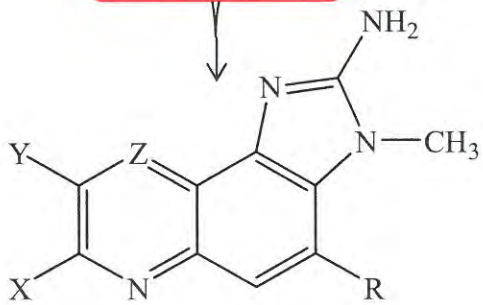
- H_2O



クレアチニン

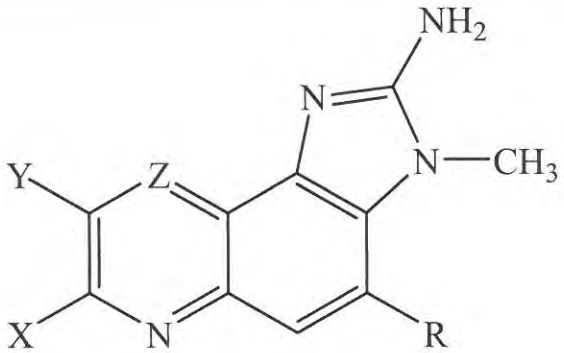
ホスホクレアチンの分
解産物
肉エキス中に存在

高温



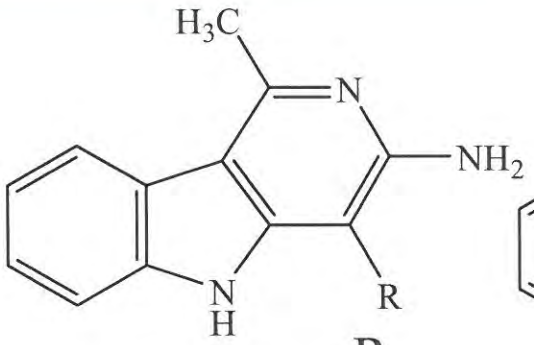
HAA類の生成

ヘテロサイクリックアロマティックアミン（HAA）類



	X	Y	Z	R
IQ	H	H	CH	H
MeIQ	H	H	CH	Me
MeIQx	H	Me	N	H
7,8-DiMeIQx	H	Me	N	H
4,8-DiMeIQx	H	Me	N	H

IQ, 2-amino-3-methyl-imidazo(4,5-*f*)-quinoline
MeIQx, 2-amino-3,4-dimethyl-imidazo(4,5-*f*)-quinolxaine



	R
Trp-P-1	Me
Trp-P-2	H

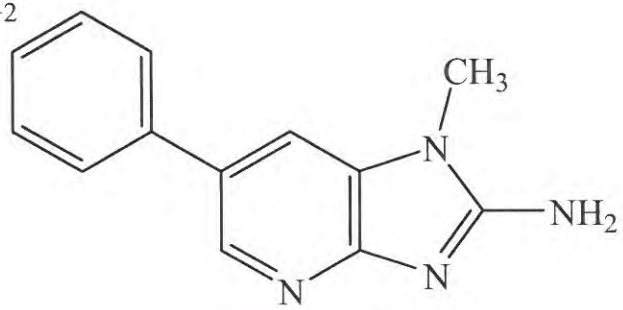
Ames試験陽性

↓

ヒトカルシノーゲンの可能性

IQ (2A), MeIQ, MeIQx, PhIP, AαC, MeAαC
Trp-P-1, Trp-P-2, Glu-P1 (2B)

Group 2A, probably carcinogenic to humans
Group 2B, possibly carcinogenic to humans



PhIP

2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo(4,5-*b*)-pyridine

Mol. Nutr. Food Res., 50, 1150-1170 (2006)より引用

安全性を考慮する際は量を考えることが必要

MOE (Margin of Exposure): 暴露マージン、暴露幅

・NOAEL（無毒性量）やBMDL（毒性発現頻度に対する信頼上限曲線における信頼下限値）と摂取量（暴露量）との比で算出される

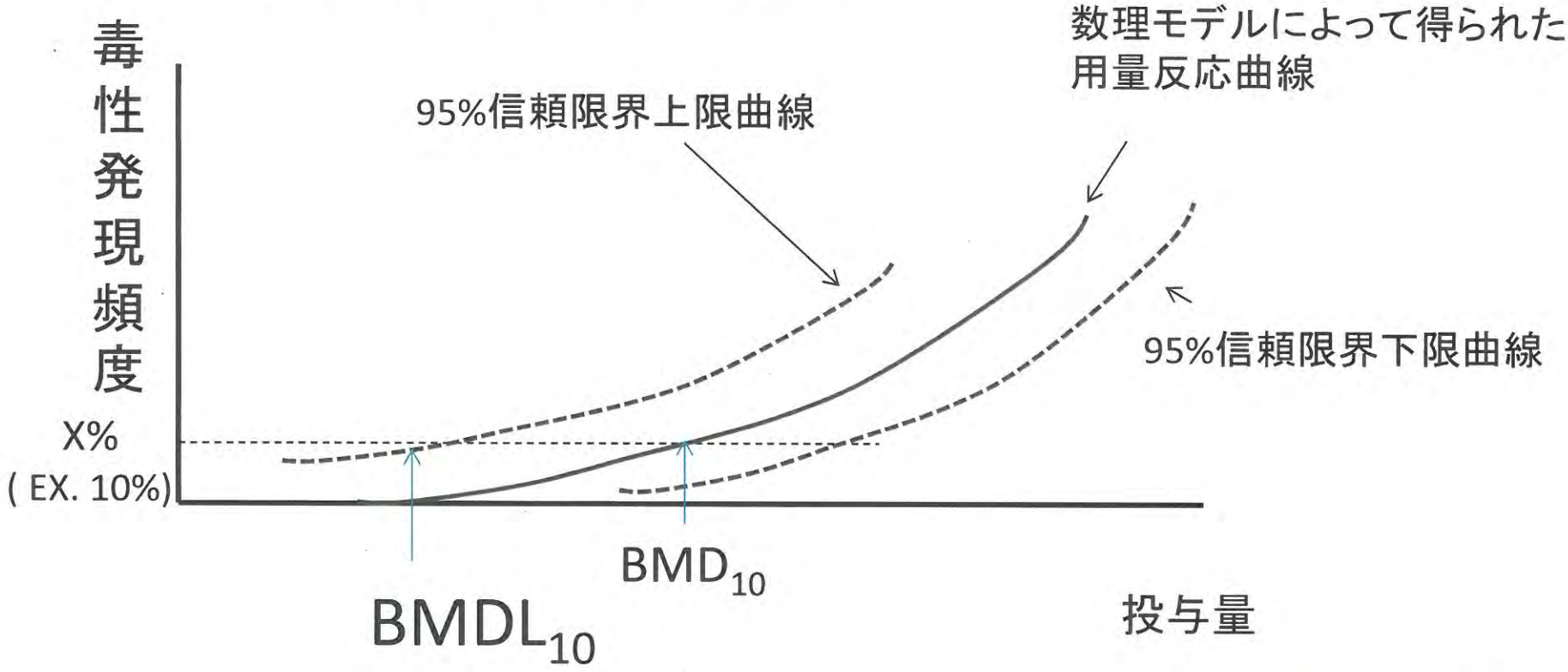
算出方法：NOAEL /摂取量 or BMDL/摂取量

・値が大きいほどリスクが低い

（参考）EFSA（欧州食品安全機関）では、主に汚染物質分野でMOEアプローチが用いられている。EFSAの科学委員会では、食品や飼料中に微量に存在する遺伝毒性発がん物質についてMOEアプローチが適用できるとしており、動物実験のBMDL10を用いて、全般的な不確実性を考慮した上でのMOE 10，000以上は公衆衛生上の観点からは懸念が低いであろうとしている。

BMDLとは

Bench Mark Dose Lower Confidence Limit
毒性発現頻度 に対する95%信頼上限曲線における用量の信頼下限値



HAA(PhIP)の摂取量見積もりとMOE

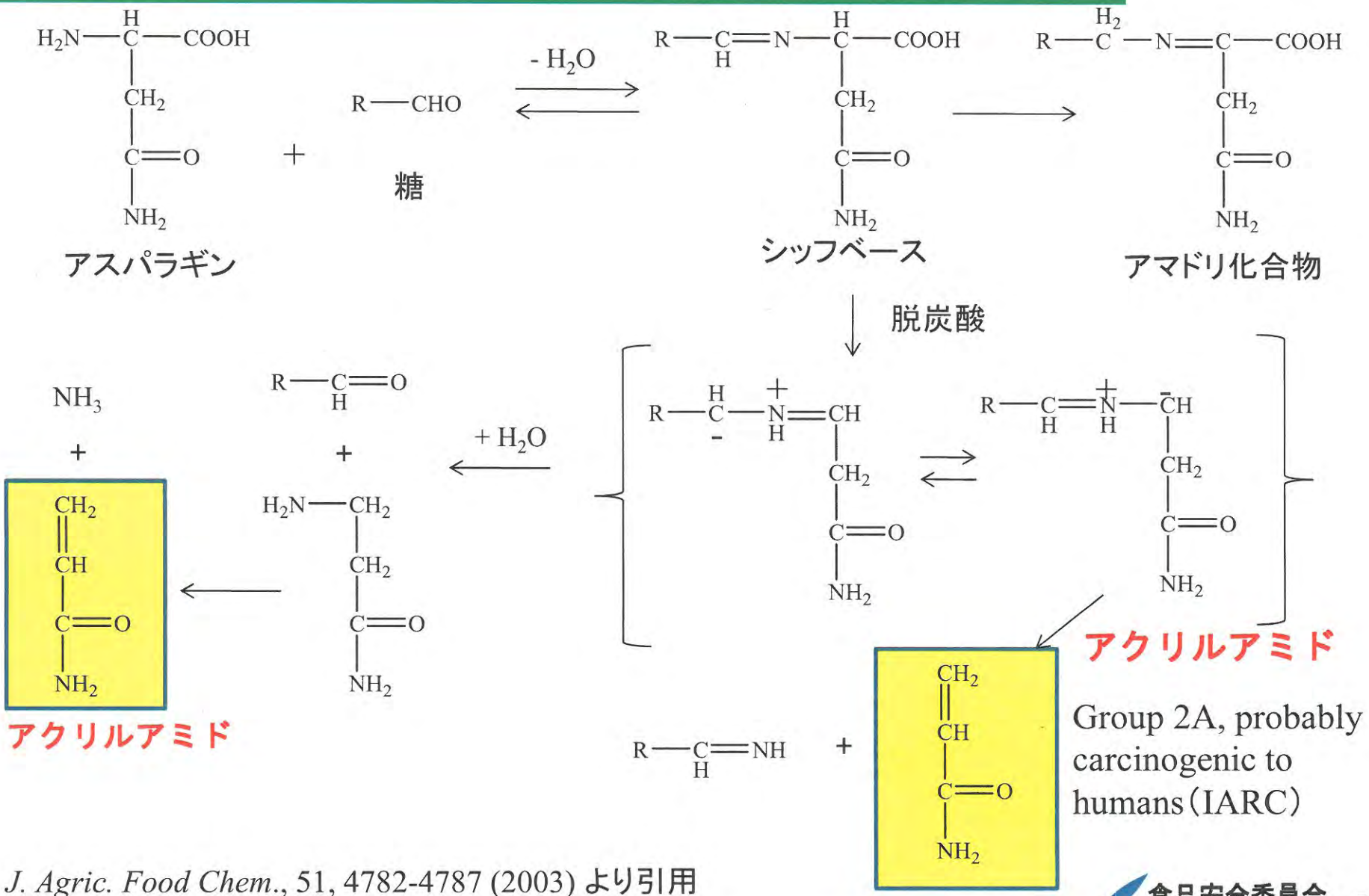
	BMDL10 (mg/kg /day)	MOE（暴露マージン） 摂取量見積もり (ng/kg bw/day) 平均	高レベル摂取
		6	20
前立腺がん	0.48	80,000	20,000
乳房がん	0.74	120,000	40,000
結腸がん	2.71	450,000	150,000

Food Chem. Toxicol., **48**, S98-S105 (2010)より引用

BMDL10, 毒性発現頻度 (10%) に対する95%信頼上限曲線における用量の信頼下限値

MOE (margin of exposure) , BMDL／摂取量

アクリルアミドの生成過程



Group 2A, probably carcinogenic to humans（IARC）

J. Agric. Food Chem., 51, 4782-4787 (2003) より引用

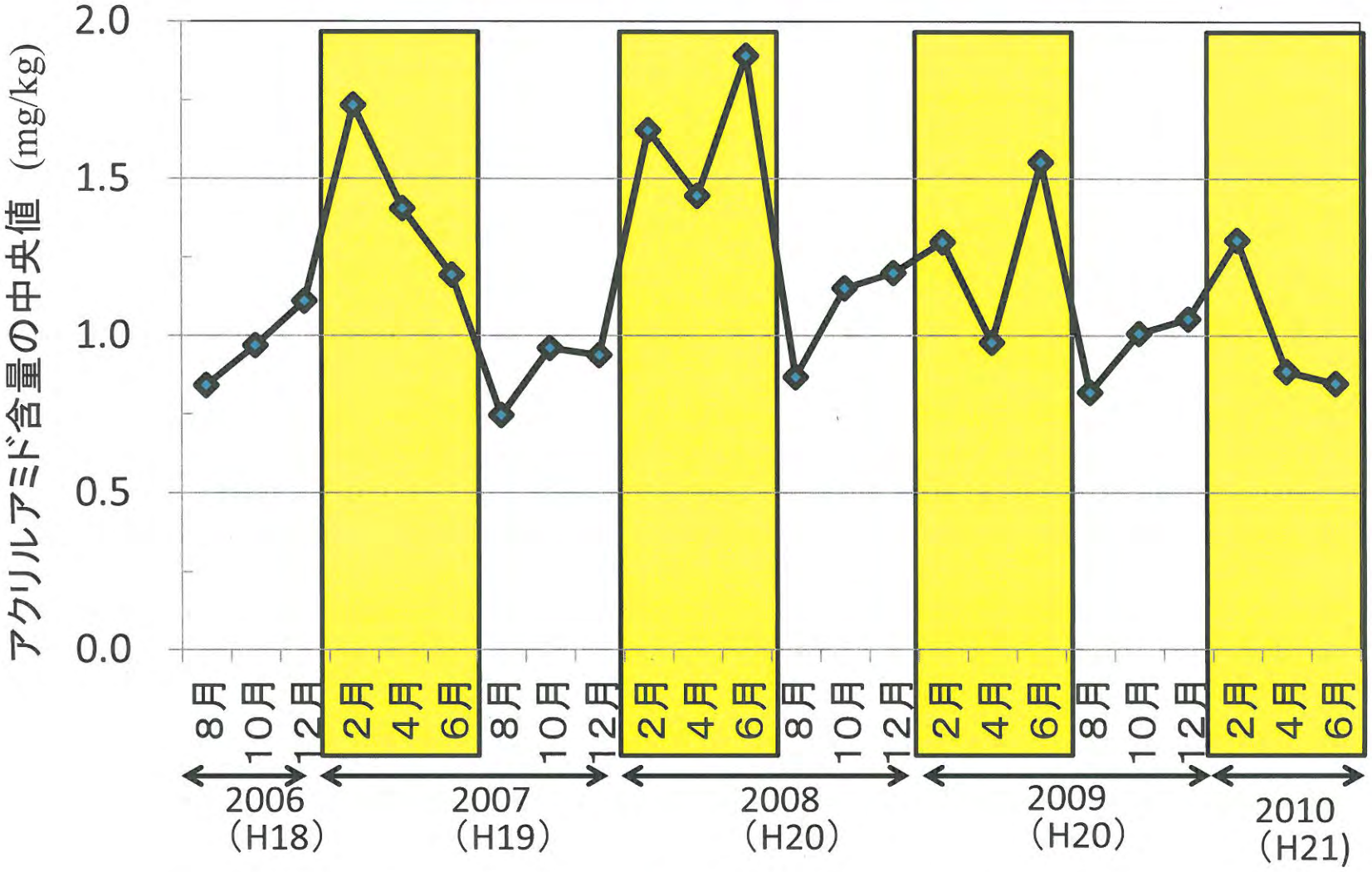
平成16-18年度の加工食品中のアクリルアミド含量

（mg/kg）

加工食品	点数	最小値	最大値	中央値
ポテトスナック	30	0.03	4.7	0.94
コーンスナック	30	<0.02	0.32	0.15
米菓	30	0.03	0.5	0.08
麦茶	30	0.15	0.51	0.32
ほうじ茶	30	0.19	1.1	0.32
インスタント麺	30	<0.02	0.08	0.03
食パン・耳	15	<0.02		
食パン・中心部	5	<0.02		
ロールパン	10	<0.02		
ビスケット類	30	0.022	0.46	0.16
フライドポテト	30	0.12	0.91	0.38
アイスコーヒ	30	0.0043	0.020	0.0089
缶コーヒー	30	0.0051	0.014	0.0089
乳幼児用ビスケット	30	0.022	0.80	0.15

（農林水産省）

日本におけるポテトチップス中アクリルアミド含量の年次変化



Food Addit. Contam. Part A, **29**, 1212-1218 (2012)より改編

アクリルアミドの毒性

発がん性評価(IARCC):グループ2A(ヒトに対しておそらく発がん性がある)

	NOEL or $BMDL_{10}$ (mg/kg/day)	暴露量	MOE (暴露マージン)
神経影響	0．2	(一般群) 0．001 mg/kg/day ≦ (高摂取群) 0．004 mg/kg/day	200～50
生殖・発生毒性	2．0		2,000～500
発がん(ラット)	0．31		310～78
発がん(マウス)	0．18		180～45

(JECFA 2005, 2011)

NOEL, no observed effect level

BMDL, benchmark dose lower confidence limit

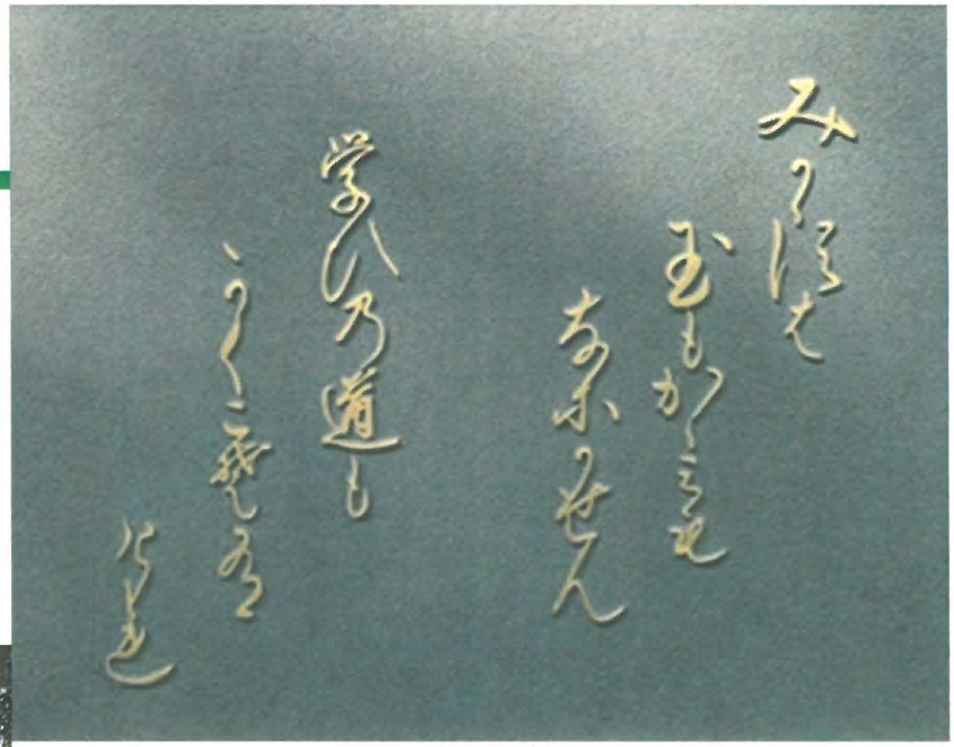
毒性発現頻度 に対する95%信頼上限曲線における用量の信頼下限値

MOE (margin of exposure) , NOEL or $BMDL_{10}$／摂取量

まとめ

- 化学物質には天然のものも人工のものもある
- 食品加工・調理や貯蔵中に形成される化合物もある
- 食品加工・調理や貯蔵中におこる化学反応としてはデンプンの糊化、タンパク質の変性、脂質の酸化やメイラード反応などがある。
- 不飽和脂肪酸は酸化されやすい
- メイラード反応は食品の品質、嗜好性に重要であるが、安全性にも影響している。
- それらの反応についてはその得失を考えるとともに安全性はそれぞれに定量的に評価する必要がある

ご清聴





ありがとう
ございました