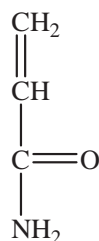
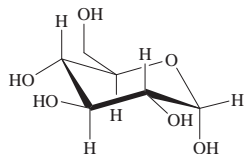
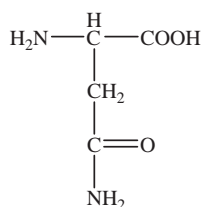




## 誰もが食べてる化学物質 ～食品の加工貯蔵中の化学変化と安全性～



## 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）
- 脂質の酸化ならびにトランス脂肪酸
- メイラード反応（糖とアミノ酸の反応）とアクリルアミド

# 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

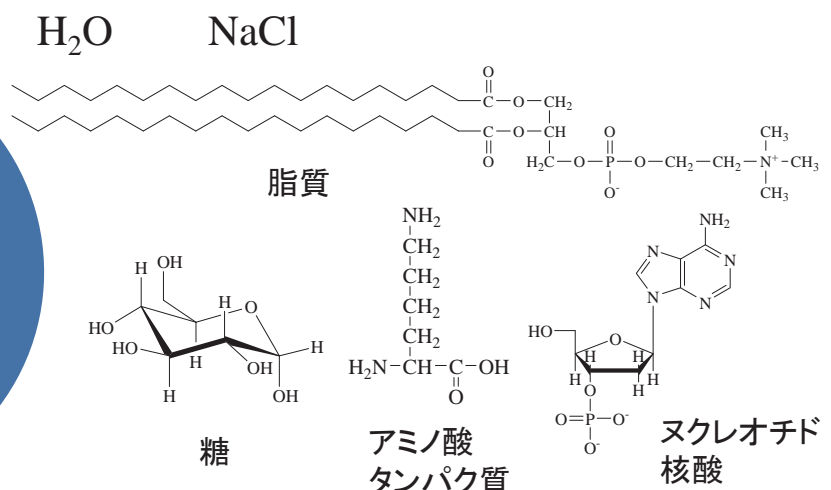
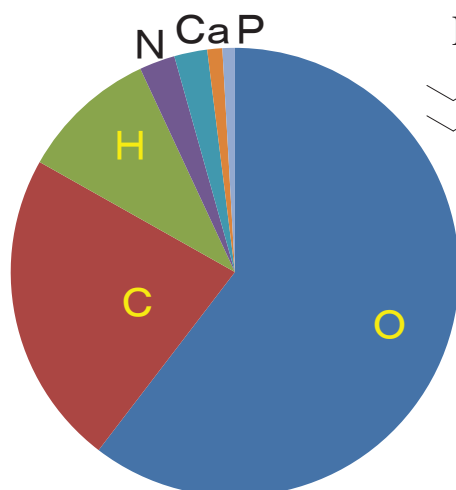
化学物質という言葉という言葉に惑わされないでほしい。

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



# 化学物質の分類

・無機化合物と有機化合物

Organic : 有機 : 生物

・生合成と化学合成

Inorganic

(無機化合物)

(有機化合物【生物が作ったもの→人間も作る】)

NaCl  
塩化ナトリウム  
(食塩)

Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>  
ヒドロキシアパタイト

CO<sub>2</sub>  
二酸化炭素  
(炭酸ガス)

HgCl<sub>2</sub>  
塩化第2水銀  
(昇汞)

ONa  
|  
C=O  
|  
CH<sub>2</sub>  
|  
CH<sub>2</sub>  
|  
H<sub>2</sub>N-CH-C-OH  
||  
O

グルタミン酸ナトリウム

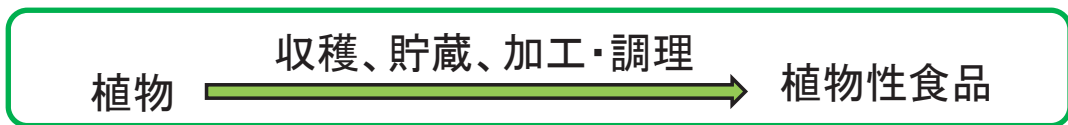
CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>  
メチル水銀

アドバンテーム

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



例 大豆  $\rightarrow$  豆乳  $\rightarrow$  豆腐  $\rightarrow$  高野豆腐 *タンパク質の変性*  
小麦  $\rightarrow$  小麦粒  $\rightarrow$  小麦粉  $\rightarrow$  パン *デンプンの糊化  
チアミン、ミネラルの減少*

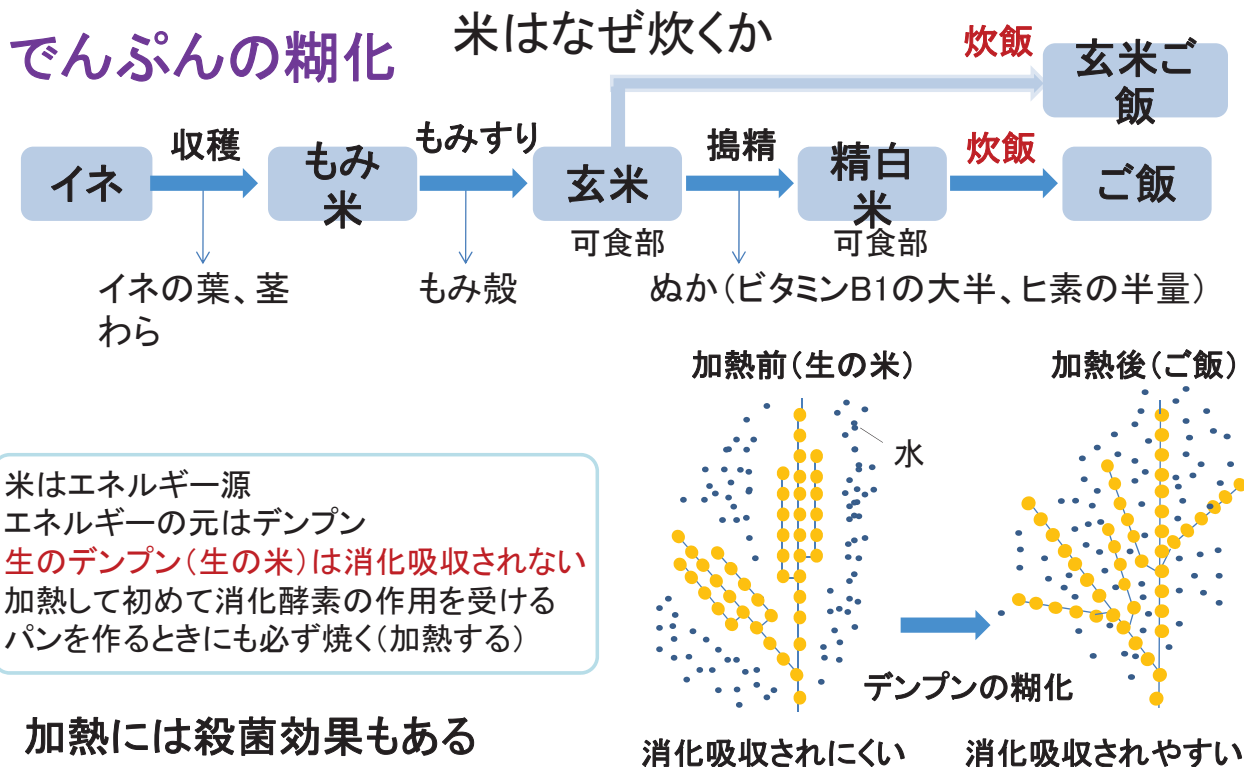


例 牛  $\rightarrow$  枝肉  $\rightarrow$  部分肉  $\rightarrow$  精肉  $\rightarrow$  ステーキ *熟成・加熱香気*  
 $\downarrow$   
牛乳  $\rightarrow$  フレッシュチーズ *タンパク質の分解・発酵*  
 $\downarrow$   
熟成チーズ *発酵・熟成*  
 $\downarrow$   
プロセスチーズ *加工(保存性の向上)*

# 食品の加工貯蔵と物質変化

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

## 加工貯蔵中の物質変化 (1) イネからご飯へ



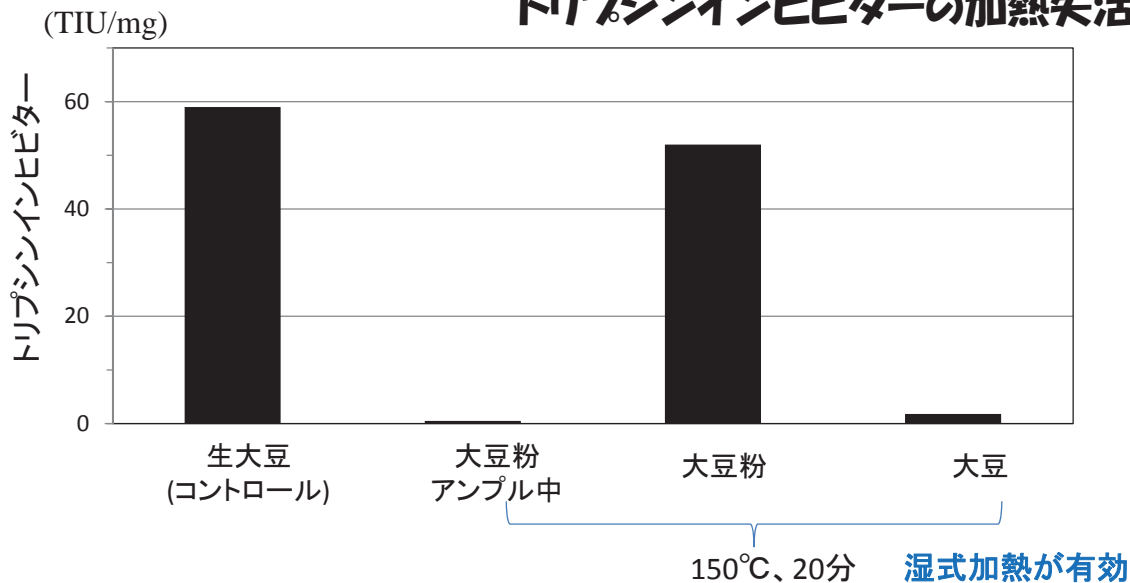
米はエネルギー源  
エネルギーの元はデンプン  
生のデンプン(生の米)は消化吸収されない  
加熱して初めて消化酵素の作用を受ける  
パンを作るときにも必ず焼く(加熱する)

加熱には殺菌効果もある

# 加工貯蔵中の物質変化 (2) 豆類の加熱

## たんぱく質の変性

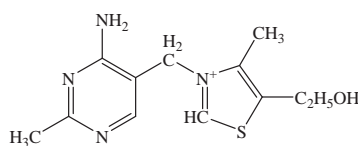
ダイズ中のトリプシンインヒビターは  
消化吸収阻害をもたらす  
トリプシンインヒビターの加熱失活



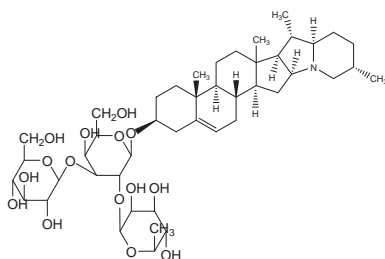
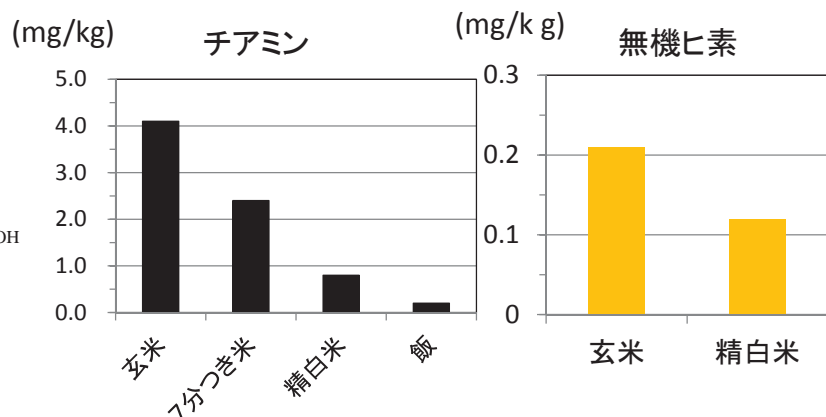
盛永宏太郎、日食工誌、49,182-187 (2002) を改変

# 加工貯蔵中の物質変化 (3)

## 含量の変化



チアミン  
(ビタミンB1)



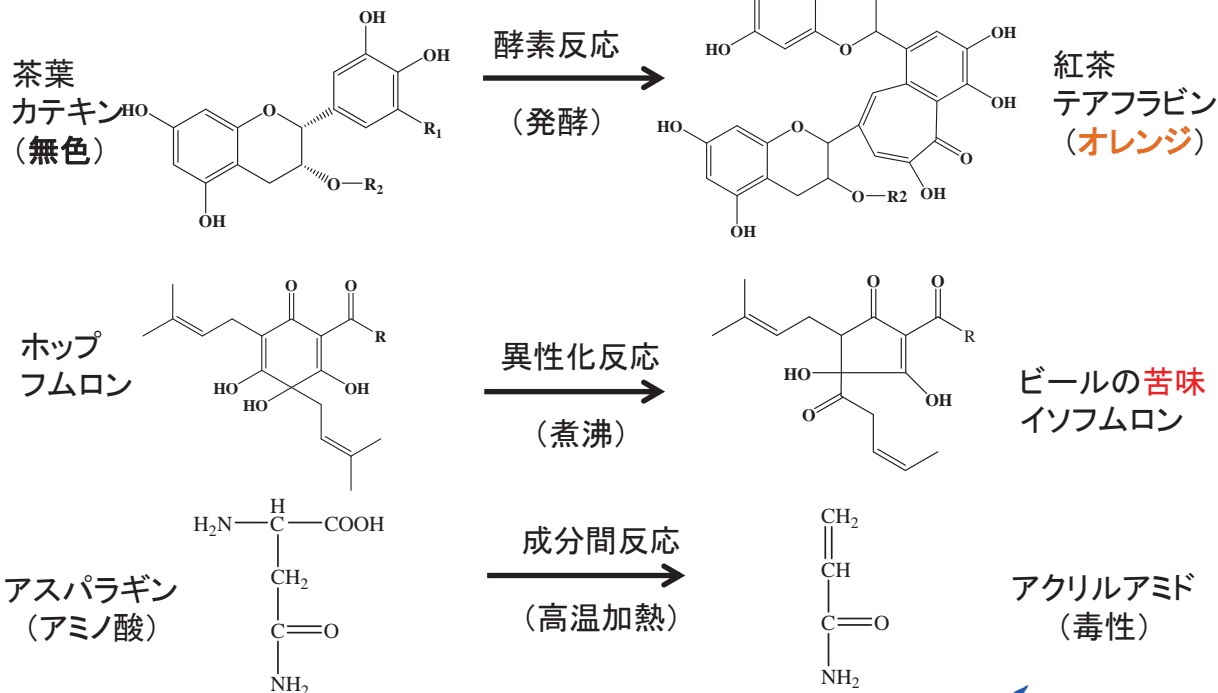
α-ソラニン  
(グルコアルカロイド)

ジャガイモの部位	グルコアルカロイド(mg/kg)
皮むきイモ	52
皮	1250
芽	6200
葉	8800

(J. Agric. Food Chem., 28, 578-579 (1980)より改変)

# 加工貯蔵中の物質変化（4）

## 新たな成分の形成

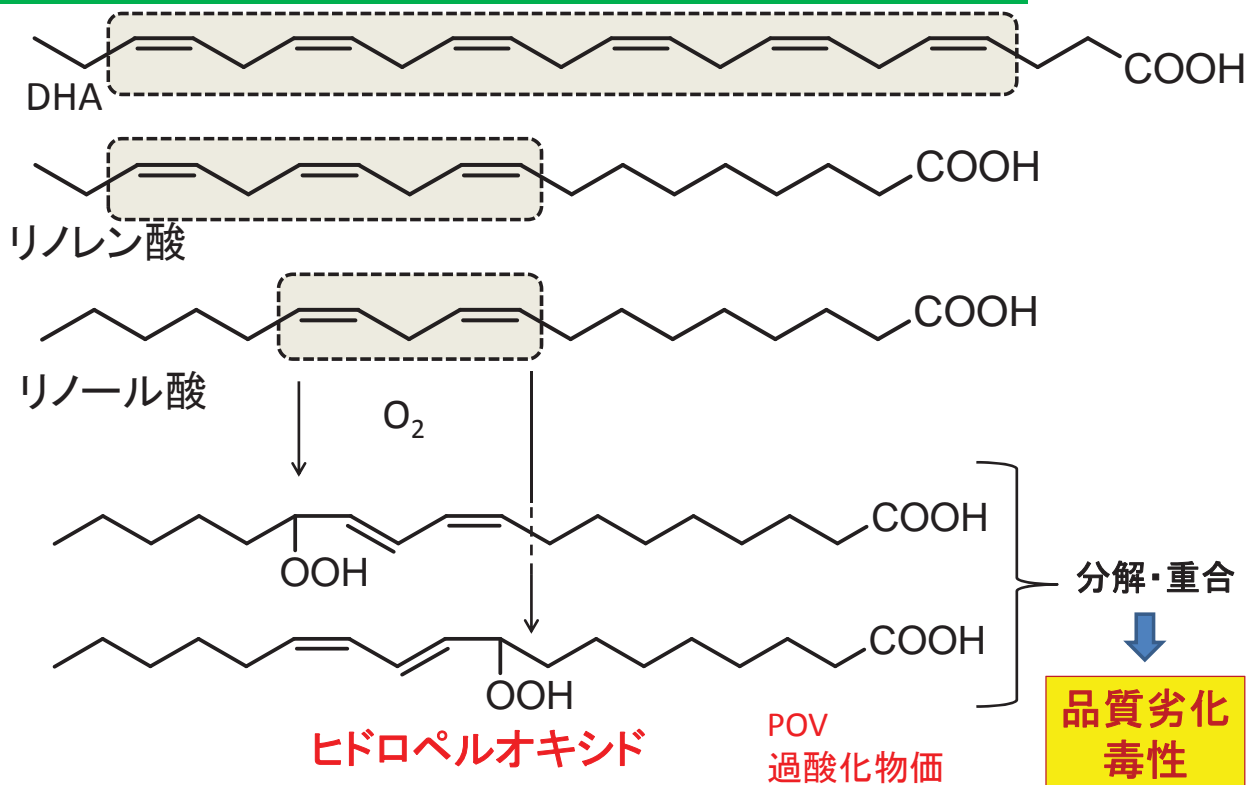


## 脂質(油脂)の酸化

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

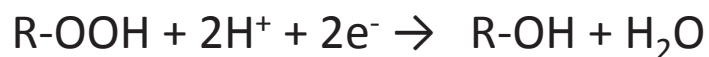
油脂	融点(°C)	主要脂肪酸	二重結合数
牛脂	40-56	オレイン酸46% パルミチン酸26% ステアリン酸16%	1 0 0
バター	25-36	オレイン酸32% パルミチン酸22% ミリスチン酸12%	1 0 0
ダイズ油	-8~-7	リノール酸54% オレイン酸24% パルミチン酸11%	2 1 0
イワシ油		パルミチン酸20% DHA 12% EPA 11%	0 6 5

# 酸化されやすい油の化学構造



## ちょっと頭の体操

### 「POVが30を越えないこと」の意味



30 m当量/kg油脂

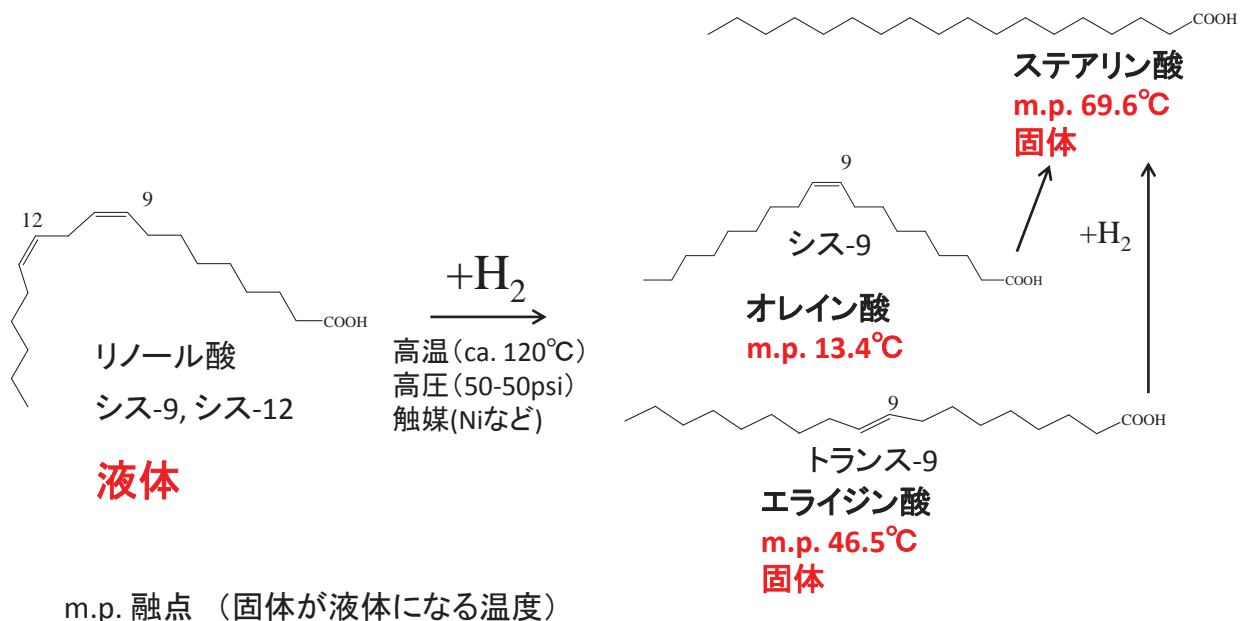
→ 15 ミリモルのヒドロペルオキシド/kg油脂

ここで仮にヒドロペルオキシドをリノール酸ヒドロペルオキシドと考えると、その分子量は312なので

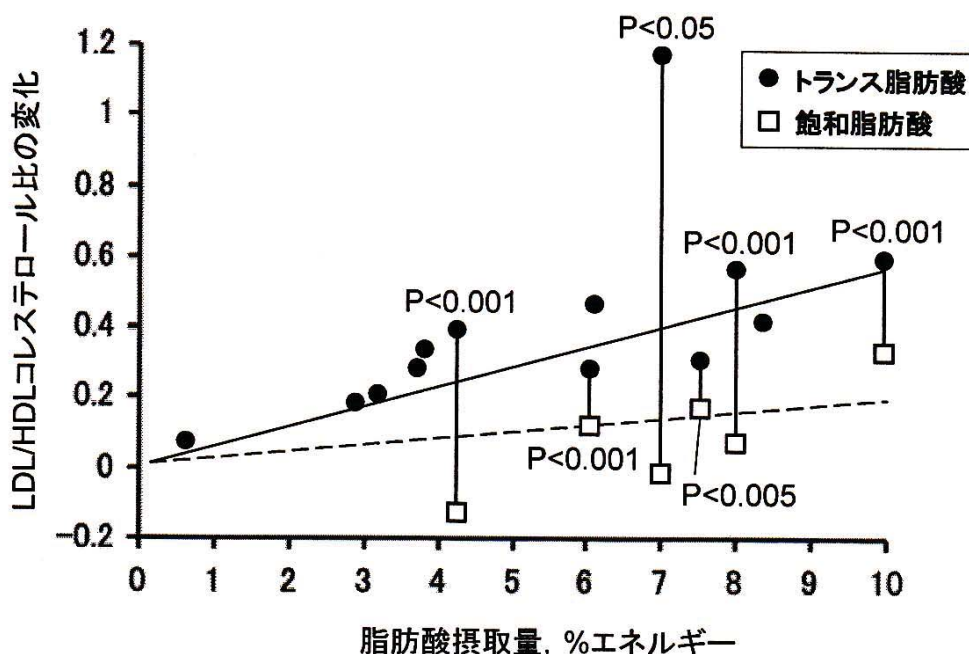
→  $312 \times 15 = 4680 \div 4.7\text{g/kg油脂}$

# 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上がる(硬化)



# 脂肪酸摂取量とLDL/HDL-コレステロール比の変化



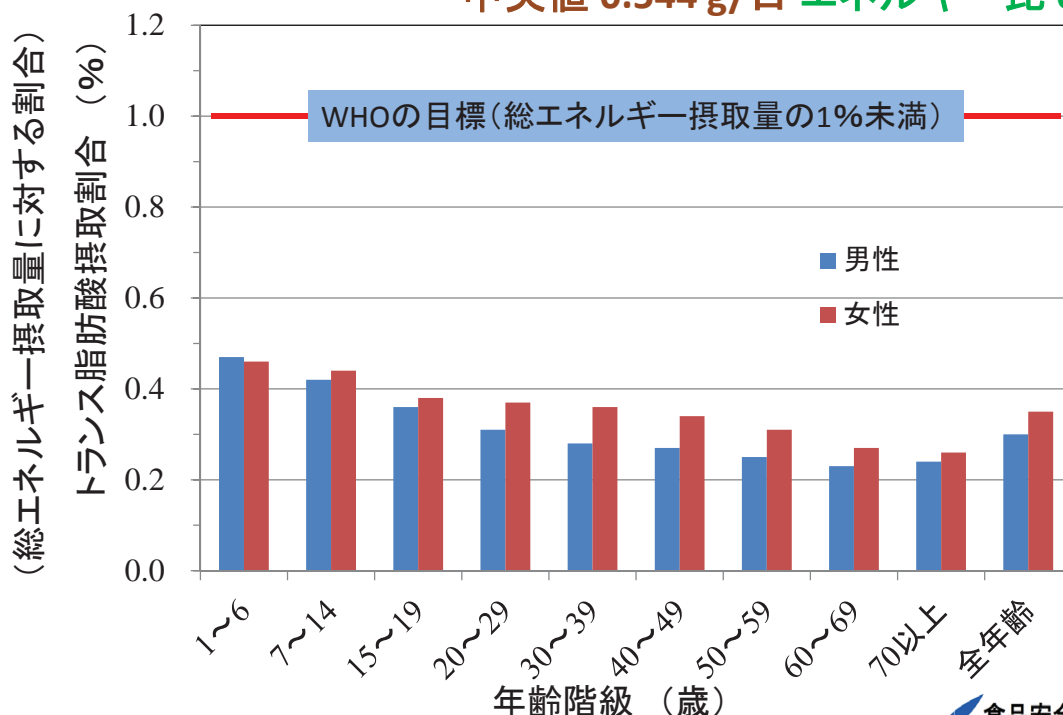
Ascherioら、New Eng. J. Med., 340, 1994-1998 (1999)



# 日本人のトランス脂肪酸摂取量の推定結果

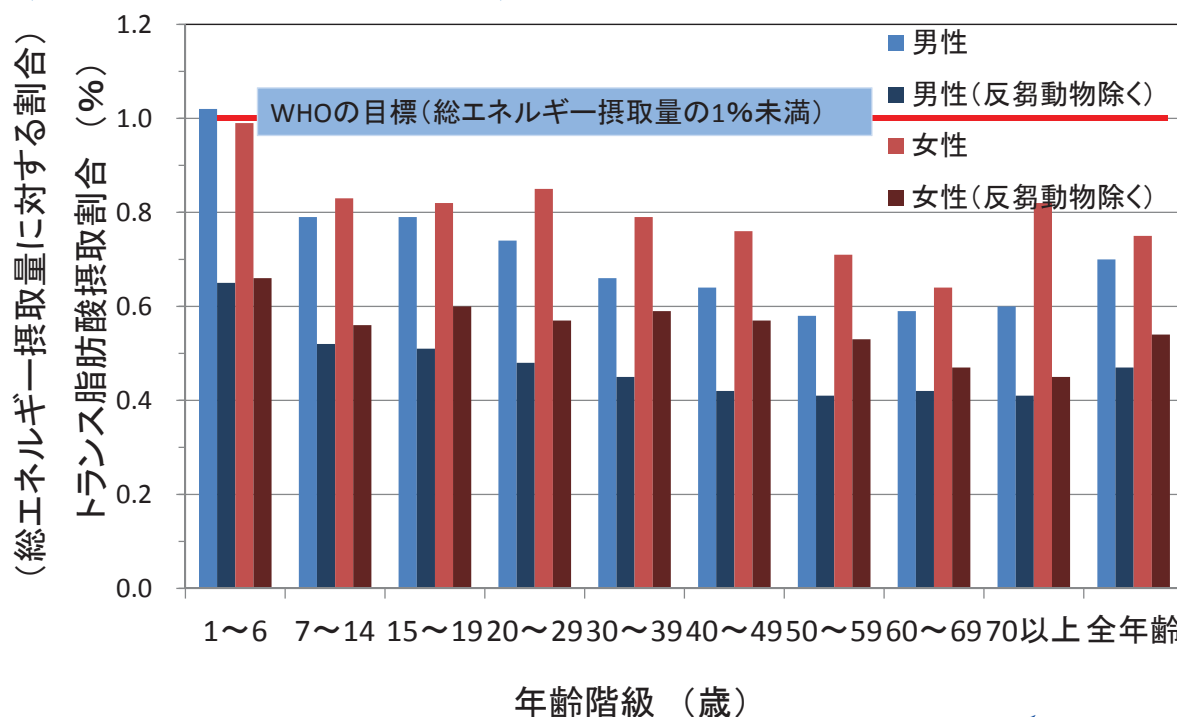
(平均値)

平均値 0.666 g/日 エネルギー比 0.31%  
中央値 0.544 g/日 エネルギー比 0.27%



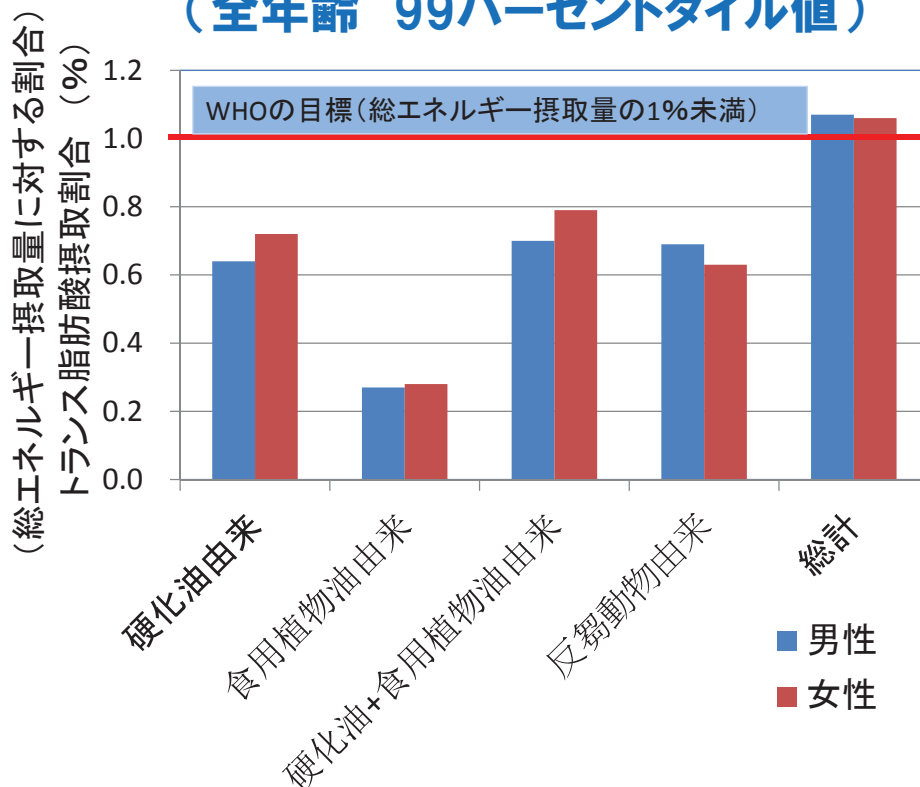
# 日本人のトランス脂肪酸摂取量の推定結果

(95パーセントタイル値)



# 日本人のトランス脂肪酸摂取量の推定結果

(全年齢 99パーセントタイル値)



**99パーセント  
タイル値**  
エネルギー  
3638 kcal  
脂質エネルギー  
48.1%

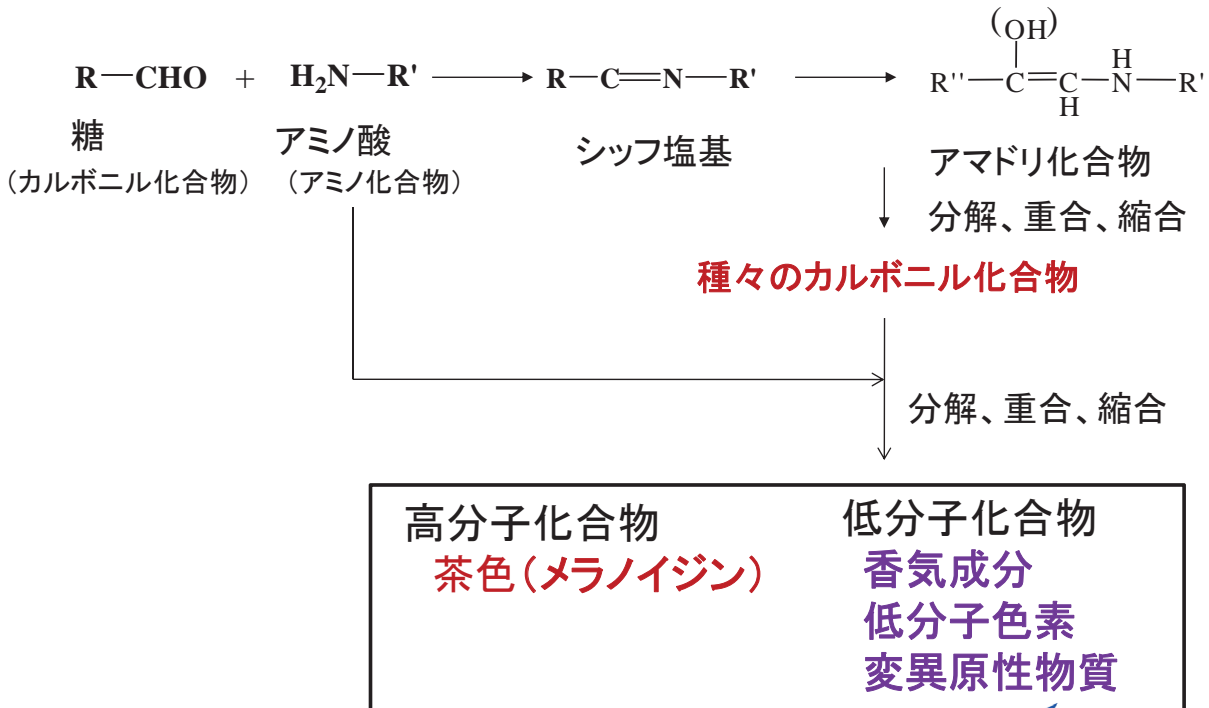
**中央値**  
エネルギー  
1851 kcal  
脂質エネルギー  
25.3%

## 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



## メイラード反応の意義

### 食品

ビールの琥珀色  
醤油の茶色  
パンの焼き色、香り  
焼き肉の香り

- 品質 褐変(茶色) } 嗜好性 ↑
- 加熱香気 (Strecker分解)
- 栄養 栄養成分(Lys(必須アミノ酸))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

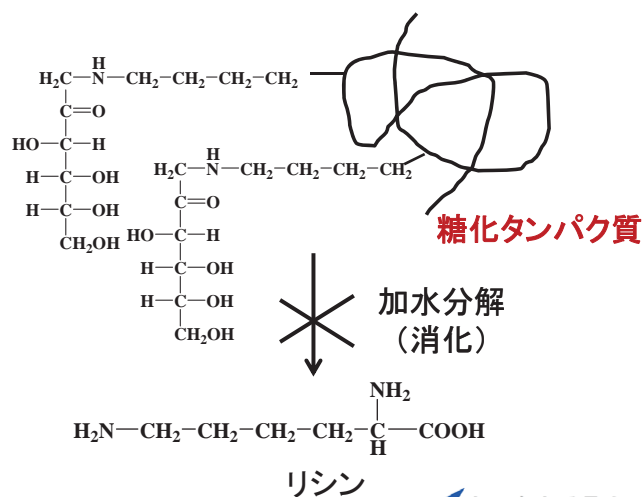
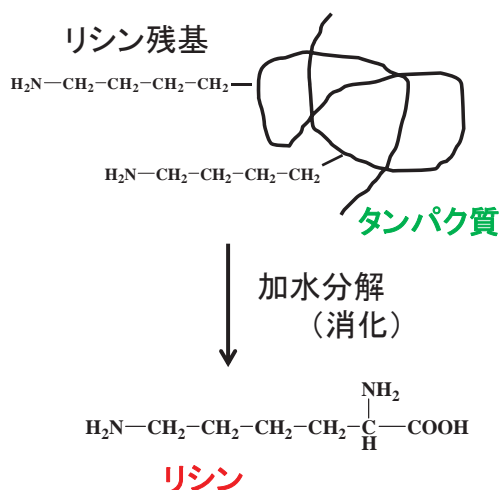
### 生体

生体内メイラード反応  
→ 糖尿病(HbA1c)、動脈硬化、老化

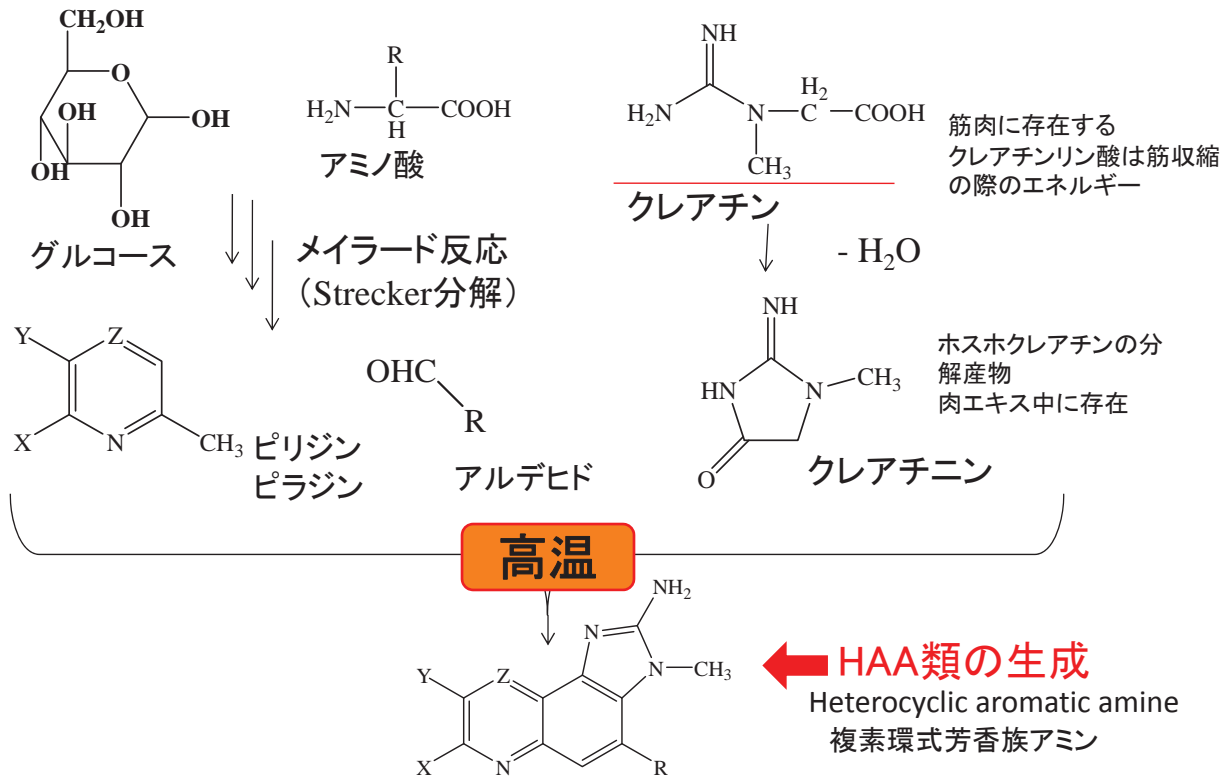
# メイラード反応と安全性

## リシンの減少

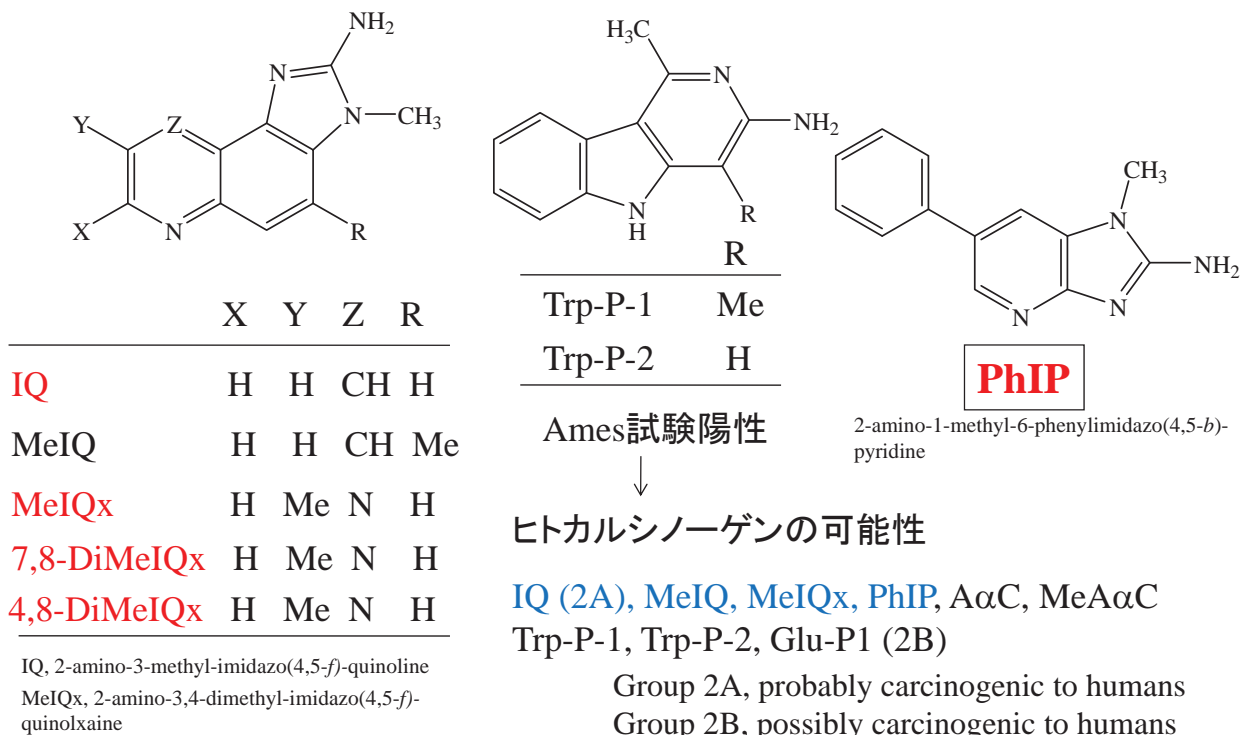
リシンは必須アミノ酸  
リシンはアミノカルボニル反応を起こしやすい  
過度の加熱はリシンの減少をもたらす。  
→ 過度の加熱は栄養学的に問題が生じる



# 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 (ヘテロサイクリックアロマティックアミン) 類



# 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

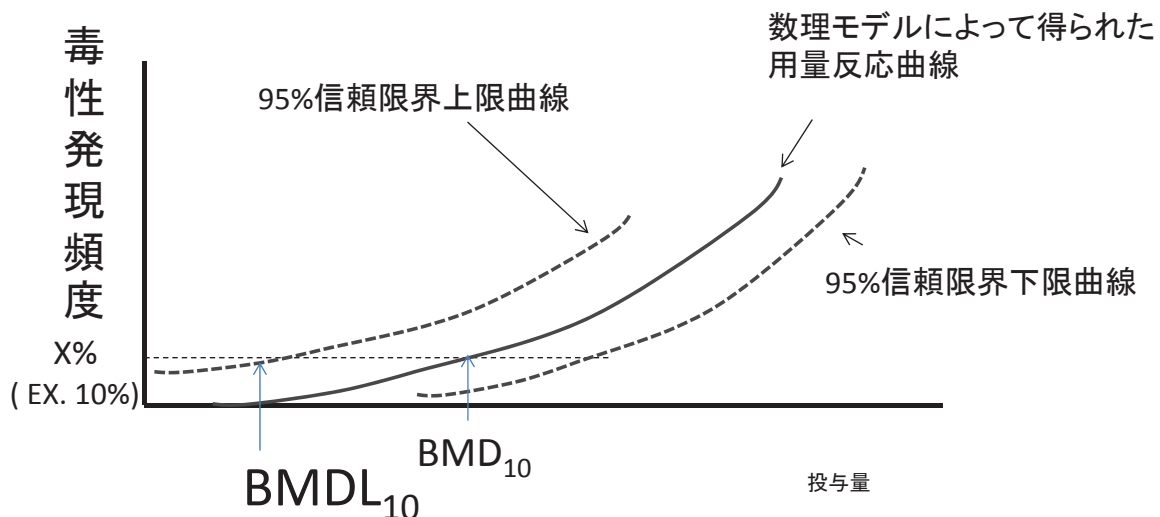
・NOAEL(無毒性量)やBMDL(毒性発現頻度に対する信頼上限曲線における信頼下限値)と摂取量(暴露量)との比で算出される

**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
- EFSA(欧州食品安全機関)は、この概念を遺伝毒性発がん物質のリスク評価指標に利用することを提案
- 10,000以上の値であれば健康への懸念が低く、リスク管理の優先度が低い

## 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



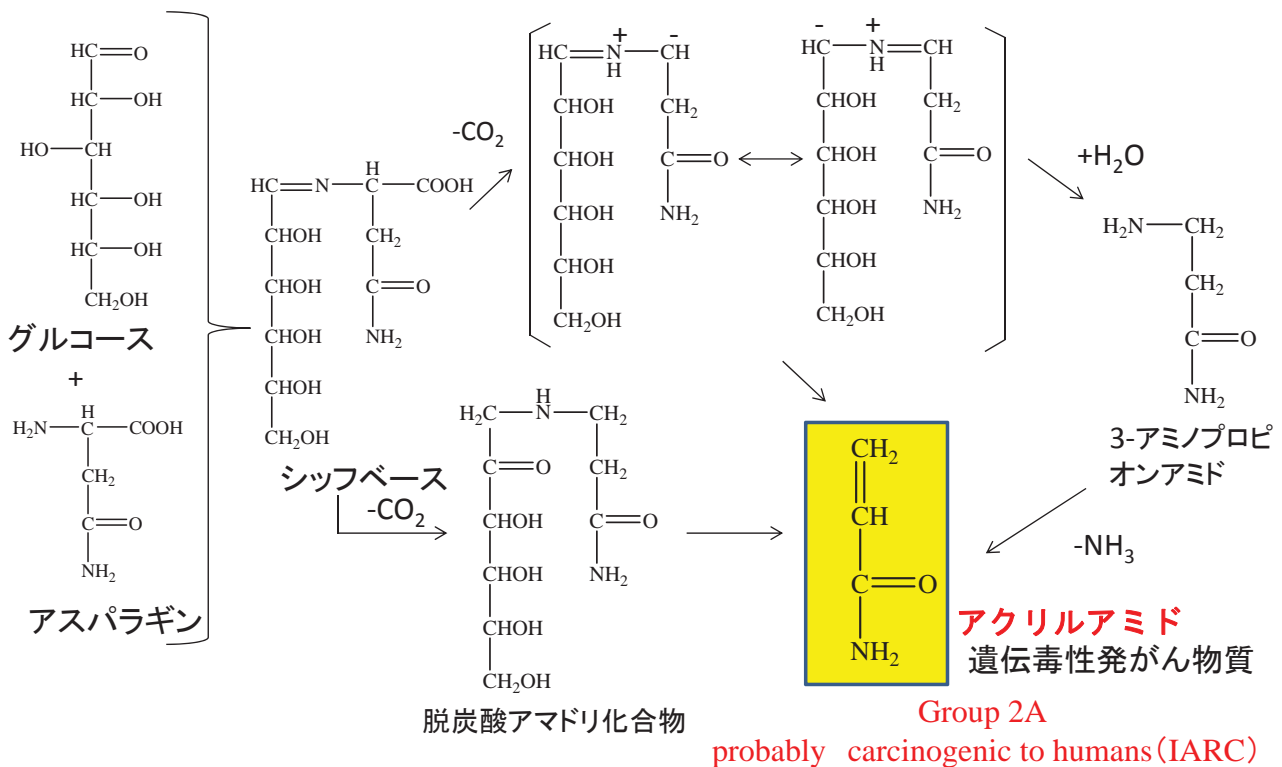
# HAA(PhIP)の摂取量見積もりとMOE

	BMDL <sub>10</sub> (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	150,000	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

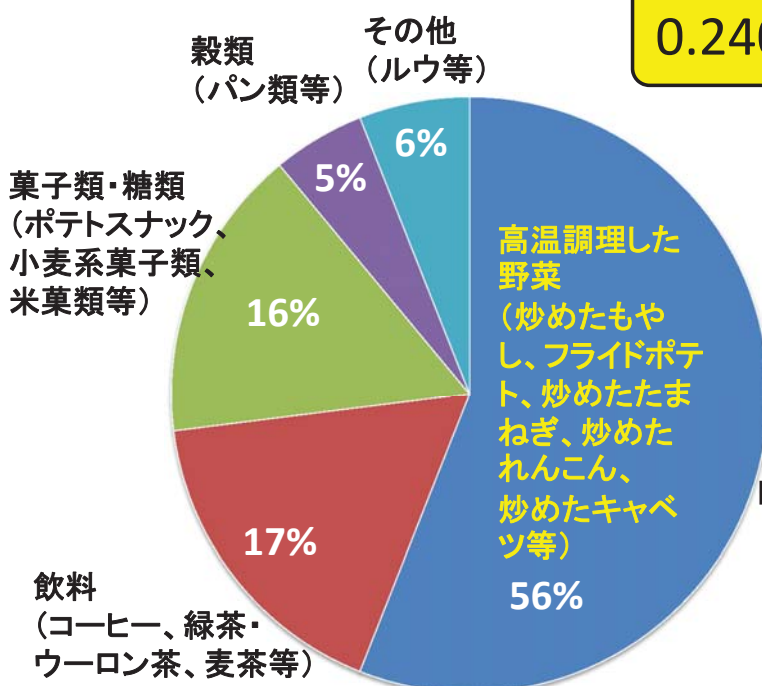


# 食品中のアクリルアミド含量（2004～2010年度）

食品	試料点数	アクリルアミド濃度 (mg/kg)	食品	試料点数	アクリルアミド濃度 (mg/kg)
ポテトスナック	541	1.1	缶コーヒー	30	0.0094
コーンスナック	30	0.14	乳児用ビスケット類	80	0.21
米菓	30	0.13	乳児用ウエハース	20	0.17
麦茶用大麦(煎り麦)	18	0.32	米みそ	30	0.008
ほうじ茶(茶葉)	18	0.45	こいくち醤油	30	0.003
即席中華麺	30	0.03	カレールー	80	0.11
食パン耳	15	0.02	シチュウルー	10	0.021
食パン(中心部)	5	0.02	含みつ糖	50	0.46
ロールパン	10	0.02	コーヒー豆	121	0.162
ビスケット類	30	0.18	あられ・おかき	48	0.166
フライドポテト	180	0.41	乾燥果実	30	0.047

平均値、農林水産省2012年より

## 日本人のアクリルアミドの推定摂取量と摂取食品群



0.240 μg/kg 体重/日

推定摂取量  

$$= \sum (\text{推定食品摂取量} \times \text{推定濃度})$$

H24年国民健康・栄養調査データ  
 農林水産省・厚生労働省等の食品中のアクリルアミド濃度報告値(H26年11月に公表された野菜の新たなデータを含む)の平均値



## アクリルアミド推定摂取量の海外との比較

国・地域	推定平均摂取量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日)
日本(2015年)	0.240
香港(2013年)	0.21
EU(2015年)	0.4~1.9
カナダ(2012年)	0.157~0.609
オーストラリア・ニュージーランド(2014年)	1~4
国際機関(JECFA)(2011年)	1

日本人におけるアクリルアミド摂取量は、海外と比較して同程度又は低い値。

## アクリルアミドのMOE（発がん影響）

影響指標と BMDL <sub>10</sub> 値 ( $\text{mg}/\text{kg}$ 体重/日)	推定摂取量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日)	MOE	
ハーダー腺腫/腺がん 雄マウス BMDL <sub>10</sub> : 0.17	モンテカルロシミュレーションによる推定	0.154 (中央値)	1,104
		0.261 (95パーセンタイル値)	651
		0.166 (平均値)	1024
	点推定	0.240	708
乳腺線維腺腫 雌ラット BMDL <sub>10</sub> : 0.30	モンテカルロシミュレーションによる推定	0.154 (中央値)	1,948
		0.261 (95パーセンタイル値)	1,149
		0.166 (平均値)	1,807
	点推定	0.240	1,250

MOE = 推定摂取量 / BMDL<sub>10</sub>

Cf. 非発がん影響は十分マージンあり

## アクリルアミドのリスク評価

- 非発がん影響：極めてリスクは低い。
- 発がん影響

ヒトにおける健康影響は明確ではないが、動物実験の結果及び日本人の推定摂取量に基づき、公衆衛生上の観点から懸念がないとは言えないと判断

- ALARA (as low as reasonably achievable) の原則に則り、合理的に達成可能な範囲で、できる限りアクリルアミド摂取量の低減に努める必要あり

## アクリルアミドの低減法

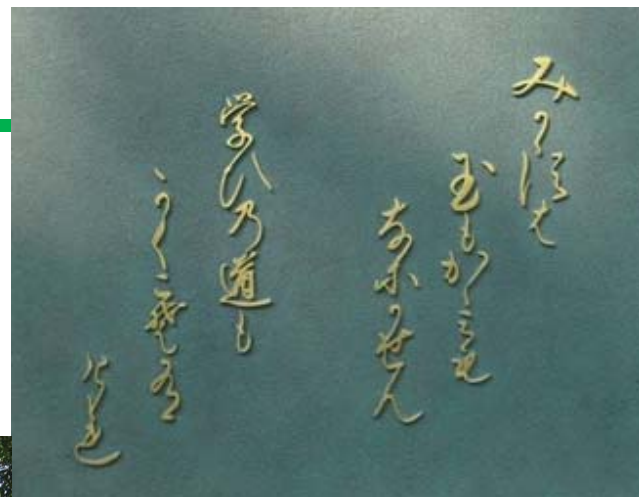
- 基質(アルパラギンと糖)を減少
  - 貯蔵法(温度)
  - アスパラギナーゼ
  - 洗浄(ブランチング)
- 加工調理の条件のコントロール
  - 温度 過度の加熱は避ける
  - pH
  - 共存物質

食品の品質・嗜好性との  
折り合い

## 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

## ご静聴



ありがとう  
ございました