

食品加工中に生成する有害化学物質 ～ヘテロサイクリックアミンからアクリルアミド～

はじめに

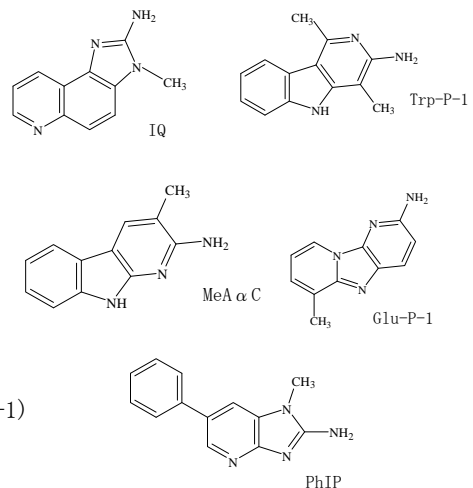
食品を製造する際の加熱加工処理により生成する有害化学物質が近年注目されています。これらは食品由来汚染物質(food-born contaminants)又はHEATOX(加熱生成する毒性物質の造語)と海外では呼称されています。食品由来汚染物質は食品中に含まれる糖類やアミノ酸等が高温で加熱加工される際の副生成物です。例えば、今世紀初めにはアクリルアミドが話題になりました。これらの物質の起源となったのは、1970年代に日本の科学者が、魚の焼け焦げ中に発見した発がん性のヘテロサイクリックアミン類(HCAs)でした。これらは、非意図的生成有害物質(想定外の有害物質)であり、生成形態からはダイオキシン類もその一つといえますが、ダイオキシンは環境からの汚染物質であるのに対し、今回ご紹介する化学物質は食品自体から生成し、食品中に存在するという点で大きく異なります。従って、一部の食品の加熱加工生成有害物質は食品中に微量存在する固有成分と言うこともできます。今回は、これらの食品製造中に非意図的に生成する有害物質の中で、現在国際的に監視が進んでいるもの、将来監視対象となる可能性のあるものをいくつかご紹介いたします。

ヘテロサイクリックアミン類(HCAs, 複素環式芳香族アミン)

魚の焼け焦げ中に見出された HCAs は、20 種類以上の化合物が確認され、国際がん研究機関(IARC)では、このうちの10種に発がん性があるとし、2-アミノ-3-メチルイミダゾ[4,5-f]キノリン(IQ)をグループ2A(ヒトに対しておそらく発がん性がある)、その他9種の物質を2B(ヒトに対して発がん性の可能性がある)に分類しています。これら10物質の名称(略称)と代表的な物質の構造式を下記に示します。これらは、一般的にIQやPhIPなどと略称されます。

HCAs は、タンパク質及びアミノ酸を多く含む食品(主として肉類と魚類)を150℃以上の温度で調理したときに生成します。食品中の含有実態については、これまで燻製食品や調理した食品など、含有が予想される食品を中心に、発がん性のある10種のHCAsのいくつかについての調査が行われてきました。それらの中で食品中におけるHCAsの存在量は、一般に0.1～数 ng/g(ppb)と極めて低濃度であると報告されています。

- 1) 2-アミノ-3-メチルイミダゾ[4,5-f]キノリン(IQ)
- 2) 2-アミノ-3,4-ジメチルイミダゾ[4,5-f]キノリン(MeIQ)
- 3) 2-アミノ-3,8-ジメチルイミダゾ[4,5-f]キノキサリン(MeIQx)
- 4) 2-アミノ-1-メチル-6-フェニルイミダゾ[4,5-b]ピリジン(PhIP)
- 5) 3-アミノ-1,4-ジメチル-5Hピリド[4,3-b]インドール(Trp-P-1)
- 6) 3-アミノ-1-メチル-5Hピリド[4,3-b]インドール(Trp-P-2)
- 7) 2-アミノ-9Hピリド[2,3-b]インドール(AαC)
- 8) 2-アミノ-3-メチル-9Hピリド[2,3-b]インドール(MeAαC)
- 9) 2-アミノ-6-メチルジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール(Glu-P-1)
- 10) 2-アミノジピリド[1,2-a:3',2'-d]イミダゾール(Glu-P-2)



アクリルアミド

アクリルアミドは2002年にスウェーデンで発見された発がん性(IARC分類:グループ2A)物質で、アミノ酸(アスパラギン等)と糖類(グルコース等)を含む食品が加熱された場合にメイラード反応により生成するといわれています。従って、含有量の多少を問わなければ、生もの以外の加熱加工食品の全てに存在します。最も含有量が高く、また発見の契機となった食品はポテトチップスで、数ppm(mg/kg)濃度で検出されました。この濃度は、有害性のある物質としてはやや高い濃度であり、Codex委員会(食品の規格を設定する国際機関)でも製造のための実施規範(Code of Practice)を策定するとともに、世界中でモニタリング(経年的実態調査)が行われ、ポテトチップス等で低減措置が検討・実施されています。一方で、数十年～数百年食べてきたものを規制する必要があるのか、といった議論もあります。

フラン

アクリルアミドと同様のメイラード反応、脂質の酸化、アスコルビン酸の分解等により生成するといわれ、IARC分類では発がん性グループ2Bです。詳細はJFRLニュースVol.2, No.81でご紹介しています。

ここでは、発がん性物質の分類として一般に引用される国際がん研究機関(IARC)の分類を挿入して記述します。アクリルアミドやフラン等は、化学合成原料として使用されてきた化学物質であったため、食品中に発見された時は、既に毒性評価は済んでいることが普通でした。一方、加熱加工によって生成する物質については、人工的に合成されて工業用等に使用される化学物質とは異なるため、安全性の評価には時間がかかるとともに、後日「実は安全であった」などというケースもしばしばあります。

表-1 国際がん研究機関(IARC)発がん性分類(2010年5月26日現在)

分類	化合物または化合物群の数	代表的な物質例
グループ1 ヒトに対し発がん性がある	107	アフラトキシン, ベンゾ[a]ピレン, タバコベンゼン
グループ2A おそらく(probably)ヒトに対し発がん性がある	58	アクリルアミド, グリシドール, IQ, カルバミン酸エチル
グループ2B ヒトに対し発がんの可能性のある(possible)	249	フラン, 鉛, オクラトキシンA
グループ3 ヒトに対する発がん性の分類ができない	512	カフェイン, トルエン, スダンI
グループ4 ヒトに対し発がん性がない	1	カプロラクタム

クロロプロパノール類

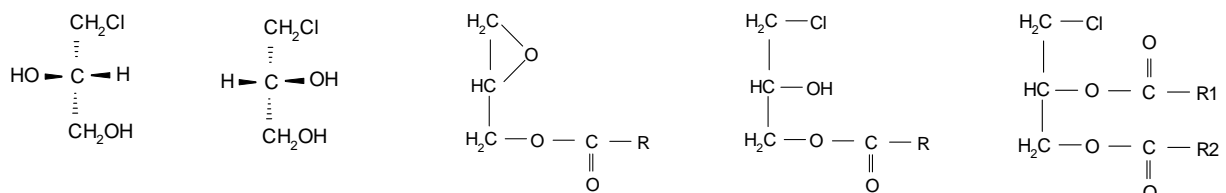
JFRLニュースVol.2, No.60で「クロロプロパンジオール」をご紹介しました。植物タンパク質(大豆, トウモロコシ, 小麦など)を塩酸で加水分解して得られたタンパク加水分解物中に、クロロプロパンジオールが高濃度で含まれるということで、発見された1980年前後から1990年代にかけて耳目を集めました。クロロプロパノール類の中で最も含有量が高かった3-クロロ-1,2-プロパンジオール(3-MCPDと略す)は、食品中の実態調査が進み、リスク評価(人の健康に影響を及ぼす確率を毒性面と曝露面から数値化すること; リスク=ハザード×曝露量)も国際機関で実施されました。ところがその後海外で、3-MCPDの二つの水酸基(-OH)に脂肪酸が結合したエステルが食用油脂や乳児用食品中に発見されました。この3-MCPD脂肪酸エステルは体内で分

解され 3-MCPD を生成することが危惧されたため、3-MCPD 脂肪酸エステルに由来する 3-MCPD についても曝露量評価に加えるべきとの議論が持ち上がりました。国際的にデータの収集が求められているところです。

さらにその後、3-MCPD 脂肪酸エステルの測定値に、3-MCPD 脂肪酸エステル以外の他の物質(油脂中に存在するグリシドール脂肪酸エステルなど)に由来する量が高い割合で測り込まれていることが分かりました(ここで用いられた分析法の対象物質は、「3-MCPD を生成する物質」と定義されたものでした。)。用いられた分析法が、3-MCPD の脂肪酸エステルを直接測定するものではなくエステル交換によって遊離させた 3-MCPD を、さらに誘導體化し、測定するものだったからです(グリシドール脂肪酸エステルも分析操作過程で 3-MCPD を生成します)。

以上のことから、食品中の 3-MCPD 脂肪酸エステルの正確な含有量を把握するために、エステル交換の操作などをせずにそのまま直接分析する方法が検討されています。

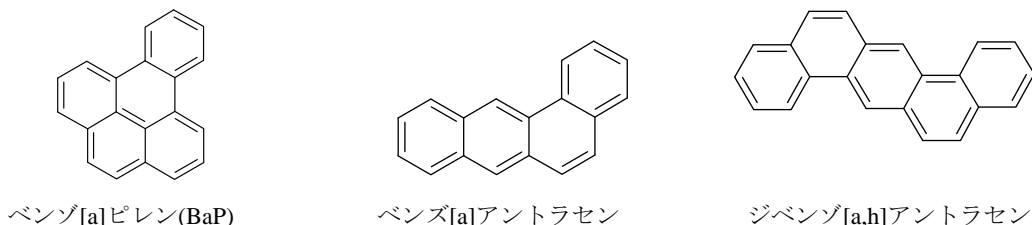
3-MCPD 以外のクロロプロパノール類(1,3-ジクロロプロパノール等)は、毒性面の危惧はあるものの食品中の含有量は低いので、現実的な健康上の問題は少ないとみなされています。



(注：3-MCPD には鏡像異性体があります。)

多環芳香族炭化水素(PAHs)

多環芳香族炭化水素はタバコの煙や車の排気ガス等のような有機化合物が燃焼したガスの中に含まれる成分で、ベンゾ[a]ピレンが代表的な物質です。ベンゾ[a]ピレンは IARC 分類グループ 1(発がん性物質)で、他の PAH 数物質はグループ 2A 又は 2B に分類されています。これら PAHs も食品中の含有量が極めて低いこと、及び検出する食品の種類が限られていることから、あまり調査は進んでいません。しかし、欧州では比較的関心が高く(オリーブ油等に規格がある)、将来的に問題とされる可能性はあります。HCAs とともにいえることは、極微量であるため分析が困難であり(分析しても検出しない。または検出するためにはかなり高価な機器を使用し分析操作が煩雑になる)、広い実態調査は行われていないのが現状です。



ベンゼン

ベンゼンは毒性のある(IARC のグループ 1)有機化合物で、清涼飲料水製造中に食品添加物又は原料中に存在する安息香酸とアスコルビン酸の反応で生成するため、食品由来汚染物質の範疇に属します。この知見が得られたときは問題になりましたが、極めて微量であり、WHO 飲料水ガイドラインの 10 ppb 以下であれば、問題は少ないだろうといわれています。

カルバミン酸エチル

JFRL ニュース Vol. 1, No. 11(1988)に速報として記載があります。この物質はアルコール(エタノール)と果実中のシアン化合物又は酵母の発酵時の尿素との反応によって生成するといわれています。清酒、ブランデーなどの発酵工程を含むアルコール飲料と一部の発酵食品に含まれます。カルバミン酸エチルは、IARC の分類で2007年にグループ2Bからグループ2Aに改訂されました。比較的高濃度でカルバミン酸エチルを含有するために注意しなければならない食品は、アルコール飲料だけ(特にチェリー、アプレコットなど中央に大きな種のある核果を原料とするブランデー)といわれています。

規制及び低減

以上述べてきたような食品の製造中に生成する有害物質については、農薬や食品添加物などの既存化学物質とは異なる規制が考えられます。一般的な手順は、リスク評価→リスク管理→リスクコミュニケーションのサイクルがとられます。つまり、リスク評価では、毒性評価(動物実験、哺乳動物細胞を用いた遺伝毒性試験、長期毒性試験など)の結果から、無毒性量(NOEL; ヒトや実験動物の健康に影響のない濃度)が算出されます。このNOELに不確かさ係数(安全係数)を掛けて暫定耐容一日摂取量(TDI)が設定されます。一方で、食品中の存在量(濃度)の実態調査結果と食品摂取量(国民栄養調査または食品の消費量)を用い、その化学物質のヒトの摂取量(曝露量)を求めます。最終的なリスク評価では、TDIと曝露量を比較します。TDI>曝露量が一般的状態で、TDI<曝露量の場合は実際に健康被害が発生している可能性があります。TDIと曝露量の差を曝露マージン(MOE)といい、この差が小さいと低減措置等の対策をとる必要が出てきます。

注;食品添加物のように意図的に食品に添加され安全性(毒性)が確認されているものについては、上記のTDIの代わりにADI(許容一日摂取量)が使用されます。また、発がん性物質(IARCグループ1)については、このような閾値(毒性を示す下限値)の設定はできないとされてきましたが、近年では、毒性の基準となる値を推定することも提案されています。

この稿に示した化学物質で、アクリルアミドやフランは、曝露マージンが比較的小さいため含有量の高い食品を高頻度で食べる人には健康リスクが高くなります。従って、各国で低減策(原料の選定、製造法の変更など)が推奨されています。一方、曝露マージンの大きいヘテロサイクリックアミンや多環芳香族炭化水素は、「直ちに健康に影響はない」というニュース等によく耳にする表現とともに、急を要しない低減対策がとられます。

日本では過去、発がん物質は即禁止、有害物質はゼロでなければならない、といった流れがありました。今後は、経済的なムダを省くためにも、上記のような現実的な対策が採用されていくと考えられます。そのためにもリスクコミュニケーション(リスクについての為政者の説明と消費者の理解)が、ますます重要になってきています。

引用文献

- Rüdiger Weißhaar and R.Perez:Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils, Eur J Lipid Sci Technol, 112, 158-165 (2010)
- The EFSA Journal:Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on a request from the European Commission on ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages , Journal number 551, p.1 (2007)

http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/Contam_ej551_ethyl_carbamate_en_rev.1,3.pdf