

論文内容の要旨 Abstract of Dissertation

氏名Name 小林 篤

アクリルアミドは、発がん性が懸念されている有機化合物であり、炭水化物を多く含む食品を主として120°C以上の高温で加熱することで生成する。食品中のアクリルアミドの主要な生成経路は、原材料に含まれているアミノ酸の一種であるアスパラギンと還元糖を前駆物質としたメイラード反応であると考えられている。

2002年にスウェーデン政府が、食品中でアクリルアミドが生成することを発表して以降、世界各国で食品に含まれるアクリルアミドに関する含有実態調査が実施され、アクリルアミドの低減と生成抑制に有効な食品加工法の開発が世界的に大きな課題となっている。アクリルアミドに関する国内外での動向として、国際食品規格の策定を行うコーデックス委員会は、2009年に「食品中のアクリルアミド低減のための実施規範」を採択した。また、農林水産省は、2003～2016年の間で食品中のアクリルアミド濃度の含有実態調査を行い、2013年に食品関連事業者向けに「食品中のアクリルアミド低減対策の指針」を公表した。

日本の伝統食品である米菓について、高温で焼成する製造工程においてアクリルアミドが生成する可能性があることから、そのリスク評価と低減対策を図るために本研究を開始した。市販米菓のアクリルアミド含有量を網羅的に調査した結果、1000 μ g/kg以上の比較的高いアクリルアミドが検出されるものがあった。これらの米菓は、副原料として黒糖類を使用しており、黒糖類にはアクリルアミドの前駆物質であるアスパラギンが多く含まれることを明らかにした。

求核官能基を持つシステインおよびリジンは、アクリルアミドとの反応によって付加体を形成し、アクリルアミドを低減することが可能であると同時に、アスパラギンとの競合反応によって、アクリルアミドの生成を抑制することも期待できる。また、高圧処理は、数十から数百 MPa の静水圧を利用する食品加工技術であり、圧力によって化学反応の反応速度を制御することが可能である。そこで、本研究では、アミノ酸添加と高圧処理によって食品中のアクリルアミドの生成抑制を検討した。

第2章では、アクリルアミド及びその前駆物質あるアスパラギンと還元糖を多く含む非遠心分離糖 (Non-centrifugal cane sugar, NCS) をモデル食品に用いて、システインおよびリジンを添加して加熱することで、アクリルアミドの生成抑制を試みた。NCS では、一般的にアクリルアミドが生成するとされている 120°C よりも低い温度でもアクリルアミドが増加した。一方、システインの添加と酸性域へ pH 調整することが、アクリルアミドの生成抑制に有効であることを明らかにし、システインの添加によって pH6-9 の範囲でアクリルアミドの生成量を 70% 抑制することができた。

第3章では、等モル濃度のアスパラギンとグルコースの混合水溶液を用いて、圧力下でのアクリルアミド、メラノイジン生成量を測定した。400MPa 以下の圧力下で 120°C の加熱をした時、酸性又は塩基性のいずれでも、アクリルアミドの生成は有意に抑制された。酸性溶液では、アクリルアミドと同様にメラノイジンの生成も抑制されたことから、グルコ

ースとアスパラギンの縮合反応が圧力によって抑制され、加圧に伴う pH の低下に起因する溶液成分の解離平衡の変化によるものと推察された。一方、アルカリ性溶液では、アクリルアミドの生成は有意に抑制されたが、メラノイジンの生成に明白な影響は見られなかったことから、グルコースとアスパラギンの縮合反応ではなく、シッフ塩基形成後のアクリルアミド生成反応の抑制、あるいは生成したアクリルアミドの分解・重合反応が圧力によって促進されたことが主な要因と考えられる。以上より、高圧処理が、アクリルアミドの生成抑制に有効であることを明らかにした。

第4章では、アスパラギンとグルコースの混合水溶液 (pH9.0) 及び NCS 水溶液を用い、100 MPa 以下の比較的低い圧力を保持することで、アクリルアミドの生成抑制効果を検討した。アスパラギンとグルコースの混合水溶液における各因子間の相関分析から、反応時間が長くなるにつれて、メラノイジンの生成促進とアクリルアミドの生成抑制に対する圧力効果が顕著になった。複数の素反応から成るメイラード反応の反応速度に対する圧力効果について、活性化体積を算出した結果、メラノイジンが負の値、アクリルアミドが正の値を示したことから、圧力はメラノイジン生成を促進し、アクリルアミド生成は抑制することが示された。また、NCS 水溶液中で、圧力はアクリルアミド生成を促進したが、システインの共存下ではアクリルアミドの生成抑制効果を示した。

以上の結果を総括して、本研究では、国内外で重要な課題となっている食品中のアクリルアミドについて、アミノ酸添加と高圧処理による生成抑制の効果を明らかにし、アクリルアミドの生成を抑制する新たな手法を開拓した。