

食品の危害要因分析

－特に化学的危険要因の分析法の現状－

Analysis of Food Hazard Materials

－ Recent Trends of Analysis Methods for Chemical Hazard Materials －

白兼 孝雄

Shirokane Yoshio

食品の危害要因（生物的，化学的および物理的）のうち，食品および食品原材料への化学的危険要因の事例は多岐にわたっている。近年の化学的危険要因の分析技術，主に機器分析法，酵素免疫測定法（ELISA）および酵素的測定法の発達が目覚しく，精度や感度もさらに向上している。これらの分析法を駆使して，食品への化学的危険の防止および低減に向けての対策が強く望まれている。

Chemical hazard materials to foods and food raw materials span a wide range among food hazard materials (biological, chemical and physical). The analytical techniques of chemical materials have recently made remarkable progress in mainly instrumental analysis methods, enzyme-linked immunosorbent assays (ELISA) and enzymatic measurement methods, and the precision and sensitivity have been improved in addition. Prevention and reduction of chemical hazards to foods are strongly desired using the analysis methods mentioned above.

キーワード：食品の危険要因，化学的危険要因，機器分析法，酵素免疫測定法，酵素的測定法

1 はじめに

厚生労働省は，将来的なHACCP（Hazard Analysis and Critical Control Point，危害分析重要管理点）の義務化を見据えた施策を進めている¹⁾。ちなみにHACCPでは，食品の安全性に関する危険要因のみを取り扱い，品質要因は取り扱わない。

危険要因分析を正しく実施するためには，まず危険要因の特性を正しく理解しておくことが重要である²⁾。

食品の危険要因（図1）は，全ての使用原材料と製造工程に関連する3種類の危険要因（生物的，化学的および物理的）に大別される³⁾。さらに，社会的および個別的危険要因についても留意

する必要がある。

本稿では，化学的危険要因に論点を絞り，危険要因の特定につながる様々な分析法について食品業界の現状を概説し，分析法の妥当性，実用性および課題を考察する。

なお，食品の危険要因のうち生物的危険要因の検査法については，拙著⁴⁾を参照されたい。

2 化学的危険要因の概要

化学的危険要因（表1）は，原材料への危険要因物質と食品への危険要因物質に大別される⁵⁾。

前者には，自然毒や環境汚染物質，そしてアレルギー原因物質（表示が義務付けられている特定原材料7品目など）や農薬などがある。一方，後者には，加工・調理時に由来する化合物（最近話

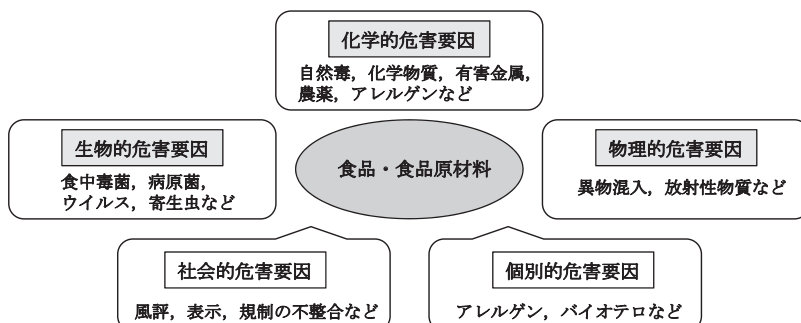


図1 食品の危険要因³⁾

表1 化学的有害要因の概要⁵⁾

化学的有害要因の分類	有害要因物質の代表例	
原材料への有害要因物質	自然毒	カビ毒, 魚貝毒, 植物毒など
	環境汚染物質	有害金属, ダイオキシン類, 残留性有機汚染物質など
	アレルギー原因物質	えび, かに, 卵, 乳, 小麦, そば, 落花生など
	生産時使用物質	農薬, 殺虫剤・除草剤, 動物用医薬品など
食品への有害要因物質	加工・調理時由来物質	アクリルアミド, トランス脂肪酸, 食品添加物など
	容器由来内分秘攪乱物質	ビスフェノールA, フタル酸エステル類など
	保存中の変化(腐敗, 酸化)	ヒスタミン, 過酸化脂質, ニトロソ化合物など

表2 食品の有害要因の基本的な分析法

1. 機器分析法 (Instrumental Analysis Method)
1-1. 液体クロマトグラフィー (LC)
液体クロマトグラフ-質量分析法 (LC-MS, LC-MS/MS)
1-2. ガスクロマトグラフィー (GC)
ガスクロマトグラフ-質量分析法 (GC-MS, GC-MS/MS)
2. 酵素免疫測定法 (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay, ELISA)
3. 酵素的測定法 (Enzymatic Measurement Method)
4. ポリメラーゼ連鎖反応法 (Polymerase Chain Reaction Method, PCR 法)
5. 培養法 (Cultivation Method)

題のアクリルアミド, トランス脂肪酸など) や食品の不適切な保存状態により生成されるヒスタミン, 過酸化脂質などがある。

これらの化学的有害を及ぼす物質は, 低分子化合物からアレルギー原因物質である高分子タンパク質, 化学構造が類似した同族体・異性体, そして世界中で約1000種類ともいわれる農薬類など, 実に多種多様で, しかも一般的に微量である。

3 化学的有害要因の分析法の現状

3.1 食品の有害要因の基本的な分析法

食品の有害要因の分析には, 表2に示す多様な手法が用いられている。化学的有害要因の分析法としては, 主に機器分析法, 酵素免疫測定法 (ELISA) および酵素的測定法が挙げられる。なおポリメラーゼ連鎖反応法 (PCR法) および培養法は, 主に生物学的有害要因の分析に使用される。

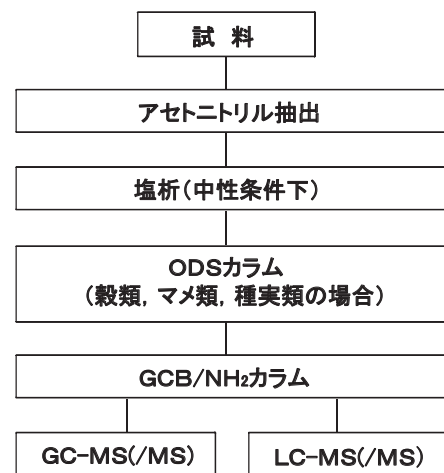
近年は機器分析法と同様に, ELISAおよび酵素的測定法などの簡便で迅速な優れた分析法が次々と開発されており, 有害要因分析の検査業務などに携わる関係者には有用な手法として受け入れられている。

食品企業における食品 (および食品原材料) の有害要因分析に主に使われる3種類の分析法について, 導入の現状を以下に紹介する。

3.2 機器分析法

機器分析法では, 主にLC (LC-MS, LC-MS/MS) およびGC (GC-MS, GC-MS/MS) など多くの分析法と機器が実用化され, 化合物の特定, 定量, 精製などに広く利用されている。

一例として, 残留農薬 (農産物) の一斉分析フローを図2に示す³⁾。

図2 残留農薬 (農産物) の一斉分析フロー³⁾

(手順) ①抽出: 試料からアセトニトリルを用いて農薬を抽出する。②精製: リン酸緩衝液により中性条件下で塩析を行う (液液分配)。分離したアセトニトリル層を濃縮し, ODS (Octa Decyl Silyl) カラムで脂質などを除去, GCB/NH₂ (Graphitized Carbon Black/Aminopropyl) カラムにより色素成分や脂肪酸などを除去する (固相抽出)。③測定: GC-MS (/MS) やLC-MS (/MS) で測定する。

食品中に残留する農薬等へのポジティブリスト

制度（2006年5月施行）で、約800種類の農薬等に残留基準が設定されており、基準値が設定されていない農薬等については一律基準として0.01 ppmが設定されている。

都道府県の研究所では、LC-MS（/MS）などによる農産物中の残留農薬一斉分析法について、妥当性評価ガイドラインに従って評価が行われている⁶⁾。民間の検査センターでは、生鮮食品及び簡易な加工を施した食品を対象として、残留農薬（100～600項目）の一斉分析を受託している。

3.3 酵素免疫測定法（ELISA）

ELISAは、測定原理の違いにより、競合法と非競合法（サンドイッチ法）に大別される⁷⁾。

一例として、カビ毒（総アフラトキシン；B1, B2, G1, G2の総和）の測定法の原理（直接競合ELISA）を図3に示す⁸⁾。

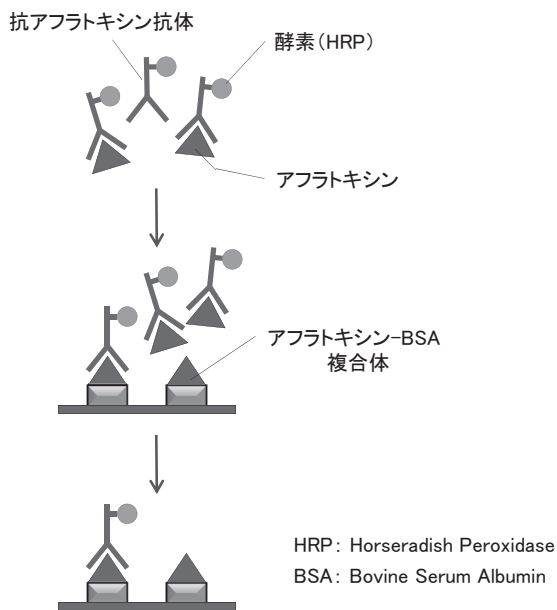


図3 総アフラトキシン測定法の原理⁸⁾

（手順）①酵素（HRP）標識した抗アフラトキシン抗体と試料中のアフラトキシンを反応させる。②プレート上に固相化されたアフラトキシン-BSA複合体に未反応の抗体を結合させる。③洗浄操作によりプレートに結合していない抗体を除去した後、発色基質を加える。④プレート上に結合した抗体の酵素により基質の発色を定量する。⑤同時に作成した標準溶液の検量線からアフラトキシン濃度を算出する。

本法により、総アフラトキシン（規制値

10 µg/kg）の迅速、正確かつ高感度な測定が可能であり、公定法（高速液体クロマトグラフィー〔HPLC法〕）との相関性も高く、スクリーニング法として有用である。

3.4 酵素的測定法

本法の利点は、温和な条件で酵素の触媒特性（基質選択性）により簡便迅速で精度の高い測定ができることである。

一例として、アレルギー様食中毒の原因物質であるヒスタミンの測定法の原理を図4に示す⁹⁾。

（手順）①1-Methoxy PMS（電子受容体）の存在下、ヒスタミンにヒスタミンデヒドロゲナーゼを作用させる。②電子の授受によってテトラゾリウム塩（WST-8）からホルマザン色素が生成される。③このホルマザン色素を測定し、ヒスタミン濃度を算出する。

本法は、従来法（HPLC法, AOAC〔Association of Official Analytical Chemists〕法および酵素免疫測定法〔EIA〕）と比較して、簡易で迅速な測定法である。

日本では、水産食品に対するヒスタミンの法的な規制はなく、食品を輸出する際には欧米などの規制値を遵守する必要がある。

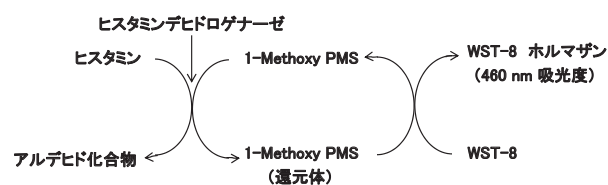


図4 ヒスタミン測定法の原理⁹⁾

4 おわりに

「食品の安全と安心」について、山形県（食品安全衛生課）ホームページ¹⁰⁾では、安全と安心は似たものと受け取られがちのようであるが、本来はすいぶん違うものであるとして、この安全と安心についての紹介がある。その一部を以下に抜粋する。

① 安全とはどんなこと？

食品の安全とは、…科学的、客観的に分析、評価して得られるものです。…食品について100%の安全はありません。

② 安心とはどんなこと？

安心とは、心に不安が少ないか、ない状態といえ…ます。…安心は心理的、主観的な問題で、ある状態を安心と感じるかどうかは個人差があります。

これらのことから、食品企業や消費者が、安全は科学、安心は感覚ということ再認識できる。

食品の安全を確立するためには、図1に示した食品の危害要因（生物的、化学的および物理的）の特性を踏まえて、合理的な検査と管理基準を設定することが有効なリスクマネジメントを行う上で重要である。

一方、食品の安心を確保するためには、社会的や個別的な危害要因の低減、すなわち風評やクレームへの対応、食品表示法や品質に関する法規制の遵守などを徹底することである。

本稿の主題である化学的危険要因の分析、評価では、表2に示した分析法のそれぞれの特長を把握して、自らの事業所で行う自主検査と、第三者機関への外部委託検査の仕分けを考えるべきである。

自主検査では、現場の組織やシステムに合わせて、妥当性が確認された分析法の中から、精度管理ができる分析法を選択する必要がある。

機器分析法では、短時間に、簡単に、微量化合物の特定と定量が可能になっているが、分析コストの上昇が大きな課題になっている。ELISAおよび酵素的測定法では、簡便で迅速な優れた分析法が次々と開発されているため、食品の種類や用途に合わせて最新の分析法を取捨選択することが大切である。

食品企業では、商品設計から生産、流通の各段階において、リスク管理を行っているとはいえ、食品への危害を完璧には予防できない。しかし、適切な分析法を駆使して、食品への化学的危険の効率的な防止および低減が強く望まれている^{5, 6, 8, 9)}。

なお、一般的な食品の危険要因分析法や関連する分析技術については、文献^{3, 7, 11-13)}を参照されたい。

<引用文献>

- 1) 梅田浩史：HACCP義務化を見据えた施策の展開，月刊HACCP，2016-2，pp.96-103，2016
- 2) 西川研次郎：HACCPの義務化への対応，JAS情報，50（8），pp.1-4，2015
- 3) 後藤哲久ほか監修：食品危害要因－その実態と検出法－，テクノシステム，2014
- 4) 白兼孝雄：（安全・安心シリーズ）食品企業における微生物及び清浄度の簡易迅速検査法の導入の状況，技術士，26（4），pp.16-19，2014
- 5) 佐々木正興：食品危害物質と機器分析，JAS情報，46（2），pp.11-18，2011
- 6) 上野英二ほか：LC-MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価，食品衛生学雑誌，55（6），pp.290-296，2014
- 7) 小林典裕ほか編集：免疫測定法－基礎から先端まで，講談社，2014
- 8) 北條江里：カビ毒検出用ELISA「MycoJudge トータルアフラトキシン」の開発，ジャパンフードサイエンス，2011-4，pp.55-59，2011
- 9) 佐藤常雄ほか：Rhizobium属由来新規ヒスタミンデヒドロゲナーゼを用いた食品中のヒスタミン簡易測定法の開発，醤油の研究と技術，39（5），pp.243-250，2013
- 10) 山形県（食品安全衛生課）ホームページ：食品の安全と安心とは？
<http://www.pref.yamagata.jp/ou/kankyo-energy/020071/40/40-01.html>

<参考文献>

- 11) 小宮山眞監修：酵素利用技術体系－基礎・解析から改変・高機能化・産業利用まで，エヌ・ティー・エス，2010
- 12) 五十君静信ほか監修：微生物の簡易迅速検査法，テクノシステム，2013
- 13) 佐々木正興：食品安全のための微量化学物質分析ガイド，幸書房，2016

白兼 孝雄（しろかね よしお）
技術士（生物工学部門）

白兼技術士事務所 代表
博士（工学）
e-mail：shiny4@y4.dion.ne.jp

