



電子スモーク法による鰹節ベンゾピレンの低減

浅山 拓, 朝田 仁

ヤマキ株式会社

はじめに

日本の伝統食品である鰹節は世界一硬い食品ともいわれ、切削して「削りぶし」として料理のだしを取ったり、直接食べられたりしている。この鰹節は、昨今の世界的な和食ブームに伴って、和食の旨味・風味の基礎として海外でも利用されるケースが増加してきている。それと同時に、鰹節に含まれる有害物質についてもクローズアップされてきている。とくに、2015年にイタリアで開催されたミラノ万博に日本産の鰹節が持ち込めなかったとの報道は記憶に新しい。

この鰹節に含まれる有害物質については、食品安全委員会から出されているファクトシート「食品に含まれる多環芳香族炭化水素」[1]に詳しい内容が記載されている。このシートは、農林水産省から出された「食品安全に関するリスクプロファイルシート」[2]を基に、食品中の多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 以下 PAHs と記す) の有無、毒性、発ガン性などの事実と世界各国での規制値を示したものである。PAHs は、有機物質の不完全な燃焼又は熱分解により生成する有機化合物の一群であり、食品の中では畜肉類や魚介類の燻製品、直火で調理した畜肉類、油糧種子、穀物などがハザードに汚染される可能性があるとされている。そのため、海外においては、FAO (国際連合食糧農業機関) と WHO (世界保健機関) により設置された CODEX 委員会から「燻煙及び直接乾燥工程における食品の多環芳香族炭化水素汚染の低減に関する実施規範」[3] が出され、食品の分類ごとに規制値が定められている。

鰹節中の PAHs の含有量は、「有害化学物質含有実態調査結果データ集 (平成 23~24 年度)」[4] に記載されており、食品の中でも多いことがわかっている。そのため、(社) 日本鰹節協会と (社) 全国削節工業協会は、合同で「鰹節安全委員会」を設置し、PAHs の低減 [5]

へ向けた対策を進めている。本稿では、我々が独自に検討した PAHs 低減策を紹介する。

1. 世界における PAHs の規制の現状

まず、世界の主要国における加工水産物、魚介燻製品の PAHs 規制の現状を Table 1 に示す。EU、中国、韓国では、PAHs の暴露マーカーとして、PAHs の一種である Benzo [a] Pyrene (BaP) が、規制値として設けられている。また、EU では、BaP 単体での規制値に加えて Benz [a] Anthracene (BaA)、Benzo [b] fluoranthene (BbFA)、Chrysene (CHR) を含めた 4 種類 (PAH4) の合計値も規制値が設けられている。ただし、BaP や PAH4 の規制値が設けられているのは EU、中国、韓国だけである。また、その規制値は非常に微量に定められているが、その一方で、アメリカ、カナダ、日本などでは規制値は設けられていない。このことから、PAHs の危害に対する考え方は国によって大きく異なることがわかる。

2. 伝統的な鰹節の製法と PAHs 含有量の実態

鰹節の PAHs 含有量が多い原因を、鰹節の製法から考えた。Fig. 1 に鰹節の伝統的な製法を示す。この製法の特徴は、ハム、ソーセージ、スモークサーモンなど

Table 1 The regulation level of PAHs and BaP in food on EU, USA and Asia.

国名	BaP	PAH4	備考
EU	5.0	30.0	PAH4はBaP, BaA, BbFA, CHRの総量
アメリカ	-	-	
カナダ	-	-	オリーブポマースオイルのみ基準値あり
中国	5.0	-	
韓国	10.0	-	水産物の生肉換算としての基準値
日本	-	-	食品衛生法に基づく基準値はなし

燻製魚類、燻製水産製品のみを抜粋
単位：ppb

〒799-3194 愛媛県伊予市米湊 1698-6
Fax: 089-983-6677, E-mail: tasayama@yamaki.co.jp

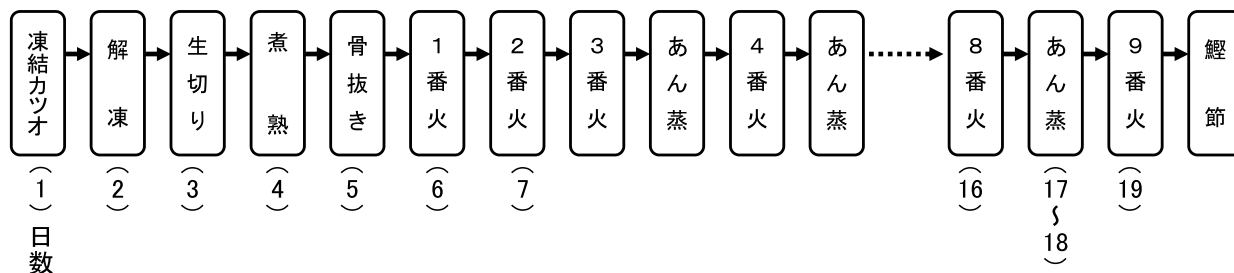


Fig. 1 The traditional manufacturing procedures of a dried bonito (Katsuobushi).

の欧州 (EU) の燻製品と異なり、燻付けと乾燥を同時に行い、水分含量を 15~20% まで低下させることである。そのため、燻付けとあん蒸を 2~3 週間もかけてくり返し行っている。このことは、長時間燻煙に曝されるとともに、水分減少による PAHs の濃縮も同時に行われているといえる。すなわち、伝統的な製法である燻付けと乾燥の工程 (燻乾工程) が鰹節の PAHs 含有量の多い原因となっていると推察した。

先の「有害化学物質含有実態調査結果データ集」[4]によると、燻煙が付着する鰹節の表面は、PAHs の含有量が 100~1,000 ppb であり、他の食品と比較しても非常に多いことがわかる。また、この鰹節を切削した削り節についても、PAHs の含有量は 4~230ppb となっている。この含有量では、Table 1 に示した各国の BaP (あるいは PAH4) の規制値をクリアできない。すなわち、鰹節は、EU、中国、韓国に輸出できないことを意味する。

3. 製法の異なる鰹節類の BaP 含有量の比較

鰹節の PAHs 含有量の多い原因が、伝統的な鰹節の製法における燻乾工程にあると推察できたことから、その解決策として「燻付け」と「乾燥」を別々の工程で行うことを考えた。すなわち、鰹の魚体を乾燥して水分含有量を減少させた後、短時間で燻付けすることで、鰹の魚体が燻煙に曝される時間を短くした。その製造方法を Fig. 2 に示す。この製造方法では、通常 12 日間以上かかる鰹節の焙乾期間 (Fig. 2 左) を約 30 時間にまで短縮でき (Fig. 2 右)、その分、燻煙に曝される時間が短くなる。加えて、今回の鰹節の試作においては、鰹の魚体サイズや脂質含有量の違いが BaP 含有量に与える影響を除外するため、鰹の頭と内臓を取った魚体をミンチ状にして一定サイズに成型した模擬鰹節を作製した。また、燻付け時間を短縮するために、ハム・ソーセージやスモークエッグの製造で利用されている電子スモーク装置を用いた。装置の外観とその原理を Fig. 3 に示す。この装置は燻煙発生装置と燻製装置で構成されている。燻煙発生装置にて、木材チップをプレートヒーター加熱して燻煙を発生させ、その燻煙をドラム型の燻製装置に送風する。燻製装置内に

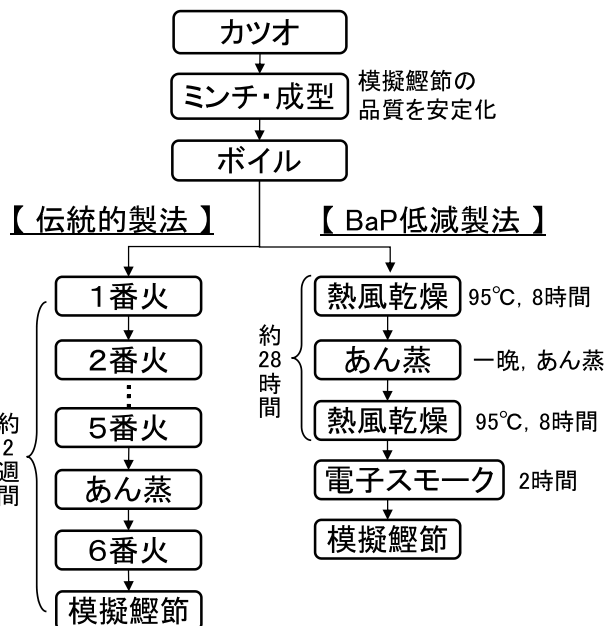


Fig. 2 The manufacturing procedures of an imitation dried bonito (Mogi-Katsuobushi).

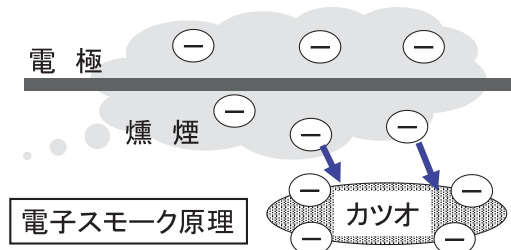
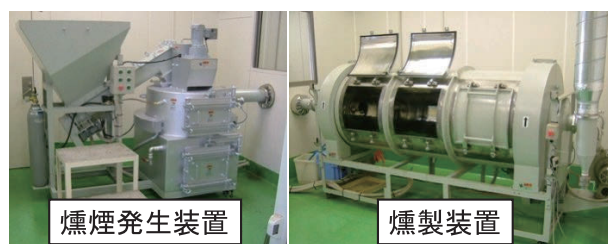


Fig. 3 The electric smokehouse and the schematic of electric smoking.

は電極線が通っており、これに通電することで荷電し、電極線に接する燻煙を帯電させる。燻煙が帯電すると、

対象物（鰹魚体）に付着しやすく、短時間で燻付けができる。この製法の詳細条件は、特許出願 2015-053700 号に記載されている。

伝統的な製法で製造した産地別の鰹節と模擬鰹節の BaP 含有量、また、電子スモーク法を用いた模擬鰹節のスモーク時間別の BaP 含有量を Table 2 に示す。この結果から、伝統的な製法で製造した鰹節と模擬鰹節は、BaP 含有量が 25~80 ppb で EU の規制値を超えているのに対し、電子スモーク法で製造した模擬鰹節は、スモーク時間に関わらず 5.0 ppb 以下で EU の規制値をクリアしていた。このことから、Fig. 2 右に示した熱風乾燥と電子スモーク法による燻付けを組み合わせた新製法が、BaP および PAHs の低減に有効であることがわかった。

以上のことから、乾燥と燻付けを分離し、電子スモーク法により燻付け時間を短縮することで BaP 値が低下できることがわかった。しかしながら、それが単に燻付け時間短縮の影響だけではなく、燻煙中に含まれる香気成分の違いが影響している可能性があると考え、鰹節、模擬鰹節の香気成分を GC-MS で分析した。

4. 鰹節および模擬鰹節の香気成分

鰹節の特有の香気成分は古くから様々に研究され [6-8]、300 種以上が同定されている。とくに鰹節製造工程での香気成分の変化は、過去の研究 [9-11] で炭化水素類、フラン類、フェノール類を中心に明らかにされている。これらの香気成分は分子構造的に環式化合物のものが多く、PAHs や BaP など多環芳香族炭化水素類であることから、この構造が電子スモーク法による BaP 低減と関連していると考えた。そこで、伝統的な製法で製造した枕崎産の鰹節（K-M）と模擬鰹節（MK-M）、電子スモーク法で 240 分間燻付けした模擬

Table 2 Content of BaP in a dried bonito (Katsuobushi) and an imitation dried bonito (Mogi-Katsuobushi).

サンプル名	サンプル内容	BaP 含有量
K-M	鰹節 枕崎産（従来製法）	54.9
K-Y	鰹節 山川産（従来製法）	35.1
MK-M	模擬鰹節 枕崎産（従来製法）	26.2
MK-Y	模擬鰹節 焼津産（従来製法）	80.8
T-0	電子スモーク 0 分	-
T-30	電子スモーク 30 分	-
T-60	電子スモーク 60 分	1.1
T-120	電子スモーク 120 分	1.4
T-240	電子スモーク 240 分	-

単位：ppb
-：not detected
定量限界値：1.0

鰹節（T-240）の香気成分を GC-MS で分析した。その結果を Table 3 に示す。

伝統的な製法で製造した鰹節および模擬鰹節に比べ、電子スモーク法を用いた模擬鰹節はフラン類の量が多く、逆に Phenol, Naphthalene, N-ethylbenzenamine などの分子構造が BaP の構造と似たような六員複素環式化合物である芳香族化合物や多環芳香族化合物の量が少なかった。この理由として、電子スモーク法は、伝統的な製法で行われている薪に火をつけて発煙させる直火発煙ではなく、プレートヒーターによる間接発煙であることが考えられる。Phenol 類やその他の芳香族化合物は 400℃付近でリグニンなどの熱分解によって最も生成し、これらの芳香族化合物が約 400~600℃で BaP などの有害な PAHs に再合成されることがわかっている。よって、PAHs を低減させるために、発煙温度を 425℃未満にすることが推奨されている [5]。実際に、本稿の電子スモーク法での試作時は、プレートヒーター

Table 3 GC-MS results of a dried bonito (Katsuobushi) and an imitation dried bonito (Mogi-Katsuobushi).

物質名	K-M	MK-M	T-240
炭化水素類			
Toluene	27.5	129.5	35.0
Naphthalene	33.2	335.4	-
Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	-	668.1	132.4
アルデヒド類			
Propanal	-	115.5	200.3
Hexanal	-	42.9	88.5
2,4-Heptadienal, (E,E)-	-	-	28.1
フェノール類			
Phenol, 2-methoxy-	28.1	25.4	33.9
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	21.2	19.3	24.1
Phenol	72.2	151.6	-
Phenol, 3-methyl-	20.4	62.0	-
Phenol, 2-methyl-	18.7	23.6	-
Phenol, 4-methyl-	11.4	42.2	-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	20.9	17.1	17.2
フラン類			
Furan, 2-methyl-	-	47.3	-
Furan, 2-ethyl-	-	539.1	453.3
Furan, 2-pentyl-	-	48.0	64.7
Furfura	-	21.2	44.1
Benzofuran	-	107.8	-
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	-	8.0	19.3
Benzofuran, 2-methyl-	-	52.8	-
窒素化合物			
N-ethylbenzenamine	6.9	21.8	-

略語は Table 2 のサンプル名に相当する。
数値はピーク面積 ($\times 10^4$) を示した。
-：not detected

の加熱温度を 360℃に設定した。以上のことより、電子スモーク法では、芳香族化合物の生成が抑制され、さらに BaP などの多環芳香族化合物の再合成も抑制されたと考えた。

5. まとめと今後の課題

鰹節の伝統的な製法である燻付けと乾燥を別々の工程で行い、また、燻付けを電子スモーク法で行うことで、鰹節中の BaP 含有量が低減することが示唆された。今回の BaP 低減製法は、鰹をミンチにしてから成型したものを使用しており、さらに燻乾方法も伝統的製法とは大きく異なるため、農林水産省の定める削りぶし品質表示基準（JAS 法）に適合する製法ではない。そのため、今後は通常の鰹節の製法と同様にカツオの切り身を使用して、今回の製法を参考に BaP 含有量の低い鰹節の製法を検討していく。その一方で、農林水産省の JAS 法が技術開発における壁となる事実を認識しておかなければならない。

引用文献

- 1) Food Safety Commission in Japan; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Included on Food, Fact Sheet, 2012.
- 2) MAFF; “Risk Profile Sheet about the Food Safety (Shokuhin Anzen ni Kansuru Risuku Purofairu Shito)”, 2015.
- 3) FAO/WHO; “Code of Practice for the Reduction of Contamination of Food with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Smoking and Drying Processes”, CAC/RCP 68-2009, 2009.
- 4) MAFF; “Yugai Kagaku Busshitsu Ganyu Jittai Chosa Kekka Deta Shu”, 2014.
- 5) Katsuobushi Safety Committee; “Guidelines for Reducing the Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Manufacturing Katsuobushi (Dried Bonito) and Kezuribushi (Shaved Dried Bonito)”, MAFF ed., Japan, 2013.
- 6) H. Sakakibara; “Smells of Marine Products (Suisanbutsu no Nioi)”, C. Koizumi ed., Kouseishakouseikaku, Tokyo, Japan, 1989, pp. 72-82.
- 7) T. Aishima, A. Nobihara; Analysis of Gas Chromatographic Profiles of “Katsuobushi” (Dried Bonito) Flavor by Pattern Similarity Analysis Method. Agric. Biol. Chem., **41**, 1841-1846 (1977).
- 8) H. Imai, T. Aishima, A. Nobuhara; Key Factors in “Katsuobushi” (Dried Bonito) Aroma Formation. Agric. Biol. Chem., **46**, 419-428 (1982).
- 9) T. Suzuki, M. Motosugi, H. terao; “Analysis of an Ordinary Process and Development of a New Continuous Smoking Process used for the Processing of Dried Bonito (Katsuobushi)” (in Japanese). Jpn. J. Food Eng., **44**, 278-284 (1997).
- 10) K. Ishiguro, H. Wakabayashi, H. Kawaguchi; “Changes in Volatile Compounds during Smoking Process and Evaluation of Major Aroma Constituents of Dried Bonito (Katsuobushi)” (in Japanese). Jpn. J. Food Eng., **48**, 570-577 (2001).
- 11) H. Kawaguchi, K. Ishiguro, H. Wakabayashi, Y. Ueda; “Study on the Generation of Pyrazines and Change in Amounts of Volatile Compounds in Smoke during Preparation of Dried Bonito” (in Japanese). Jpn. J. Food Eng., **48**, 899-905 (2001).