

魚節に含まれている多環芳香族炭化水素とその組成

○漆山哲生、大島潔、山田友紀子
農林水産省 消費・安全局

【目的】多環芳香族炭化水素類（PAHs）は100種類以上が知られており、環境汚染及び燻製・直火調理などによる生成が原因で食品を汚染する。それらの毒性は芳香環の数や異性体の種類によって異なり、代表的なPAHsであるbenzo[*a*]pyreneは、国際がん研究機関によりグループ 1（ヒトに対して発がん性がある）と分類されている。FAO/WHO合同食品添加物専門家会合（JECFA）が食品のモニタリングを行うべきと勧告したPAHsだけでも13種類あるが、その組成比は発生要因によって異なるとされている。そこで、我が国の代表的な燻製食品である魚節について、主要なPAHsの含有実態を調査し、その組成比を把握するとともに、PAHs汚染の指標となる分子種の探索を行った。

表：分析対象PAHsと定量限界（LOQ）

名称	略称	分子式	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
benz[<i>a</i>]anthracene*	BaA	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	0.17
benzo[<i>b</i>]fluorene	BbFL	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$	0.08
benzo[<i>c</i>]fluorene	BcFL	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}$	0.08
benzo[<i>b</i>]fluoranthene*	BbFA	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	0.18
benzo[<i>j</i>]fluoranthene*	BjFA	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	0.06
benzo[<i>k</i>]fluoranthene*	BkFA	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	0.14
benzo[<i>ghi</i>]perylene	BghiP	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	0.07
benzo[<i>a</i>]pyrene*	BaP	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	0.11
chrysene*	CHR	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	0.4
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene*	DBahA	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	0.17
dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene*	DBaeP	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$	0.10
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene*	DBahP	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$	0.10
dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene*	DBaiP	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$	0.16
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene*	DBalP	$\text{C}_{24}\text{H}_{14}$	0.3
indeno[<i>1,2,3-cd</i>]pyrene*	IP	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	0.20
5-methylchrysene*	MCH	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}$	0.13

(*印: JECFAがモニタリング実施を勧告したPAHs)

【方法】国内主要産地のものを含む魚節（かつお、まぐろ、さば等のふし又は枯れぶし）の削りぶし50製品を東京都内の小売店舗又は通信販売で購入し、調査試料とした。調査対象の分子種としてJECFAが勧告した13種を含む16種類を選んだ（表参照）。単一試験所で魚節中のPAHs分析について妥当性を確認したGC-MS法で、各分子種を定量した。なお、MCHは妨害ピークの存在のため、参考値とした。

【結果】BaA、BbFL、BbFA、BkFA、BghiP、BaP、CHRの7種は、すべての試料からLOQ以上の濃度で検出された。各試料中のPAHs組成は、製品、原料魚種、濃度の違いによらず非常に類似していた。16種の中ではBaA(平均値:128 $\mu\text{g}/\text{kg}$)とその構造異性体であるCHR(同:169 $\mu\text{g}/\text{kg}$)の濃度が特に高く、これにBbFA(同:31 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、BaP(同:29 $\mu\text{g}/\text{kg}$)を加えた4種の合計濃度は、16種の合計濃度の約7割に相当した。また、MCH、IPを除いた各PAHsの濃度の間には、高い正の相関が確認された。

【考察】魚節の焙乾工程では、ナラ、クヌギなど限られた樹種の薪が用いられる。魚節中のPAHsは主としてそれら薪の燃焼に由来し、製造者によらずPAHsの発生要因が同一であるため、魚節のPAHsの組成比が類似したと考えられる。魚節の場合には、十分なLOQを確保し、BaA、BbFA、BaP、CHRなどの含有割合が高いPAHsの濃度を測定すれば、主要なPAHsによる汚染の程度を推定可能と考えられる。

魚節に含まれている 多環芳香族炭化水素とその組成

○漆山哲生、大島潔、山田友紀子
農林水産省 消費・安全局

MAFF
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries

1

調査研究の背景①

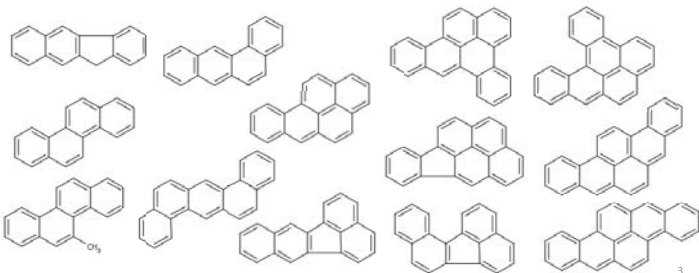
- 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は、化石燃料や有機物の燃焼によって生成
- 環境汚染や燻製・直火調理などにより、農畜水産物や食品を汚染



2

調査研究の背景②

- 100種類以上のPAHsが存在
- 毒性は、芳香環の数や異性体の種類により異なる



3

PAHsの発がん性による分類 (IARC, 2010)

Group 1 (1)	Group 3 (45)	
benzo[a]pyrene	acenaphthene	dibenzo[a,e]pyrene
	acepyrene	dibenzo[e,f]pyrene
	anthanthrene	1,2-dihydroaceanthrylene
	anthracene	1,4-dimethylphenanthrene
	11H-benz[<i>b,c</i>]aceanthrylene	fluoranthene
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	benz[<i>l</i>]aceanthrylene	fluorene
cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene	benzo[<i>b</i>]chrysene	1-methylchrysene
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	benzo[<i>g</i>]chrysene	2-methylchrysene
	benzo[<i>a</i>]fluoranthene	3-methylchrysene
	benzo[<i>ghi</i>]fluoranthene	4-methylchrysene
	benzo[<i>a</i>]fluorene	6-methylchrysene
	benzo[<i>b</i>]fluorene	2-methylfluoranthene
	benzo[<i>c</i>]fluorene	3-methylfluoranthene
	benzo[<i>ghi</i>]perylene	1-methylphenanthrene
	benzo[<i>e</i>]pyrene	naphtho[1,2- <i>b</i>]fluoranthene
	coronene	naphtho[2,1- <i>a</i>]fluoranthene
	4H-cyclopenta[<i>def</i>]chrysene	naphtho[2,3- <i>e</i>]pyrene
	5,6-cyclopenteno-1,2-benzanthracene	perylene
	dibenz[<i>a,c</i>]anthracene	phenanthrene
	dibenz[<i>a,j</i>]anthracene	picene
	dibenzo[<i>a,e</i>]fluoranthene	pyrene
	13H-dibenzo[<i>a,g</i>]fluorene	triphenylene
	dibenzo[<i>h,rst</i>]pentaphene	

4

調査研究の背景③

- 食品中のPAHsの組成比は、発生・汚染要因(化石燃料の燃焼、火山活動、原油流出、山火事、直火調理、燻製など)によって異なる
- 我が国の食品中のPAHsの汚染実態調査は、benzo[*a*]pyrene (BaP)を対象としたものが多く、BaP以外のPAHsに関する含有濃度データや食品中の組成比に関する情報は少ない
- リスク管理措置の必要性を判断するため、BaP以外のPAHsを含めた実態把握が必要

5

調査の目的

日本の代表的な燻製食品である魚節に関して

- 毒性学的な観点から主要なPAHsの含有実態を把握すること
- 含有されているPAHsの組成比を把握すること
- 主要なPAHsのうち、PAHs汚染の指標となりうる分子種を探索すること

6

調査方法

調査試料

- 市販の魚節(かつお、まぐろ、さば等のふし又は枯れぶし)の削りぶし
- 50製品を東京都内の小売店又は通信販売で購入

調査対象PAHs

- 第64回FAO/WHO合同食品添加物専門家会合(JECFA) (2005)が遺伝毒性があり、食品中のPAHsのモニタリング調査の対象とすべきと勧告した13種を含む、16の分子種(次表)を選定

7

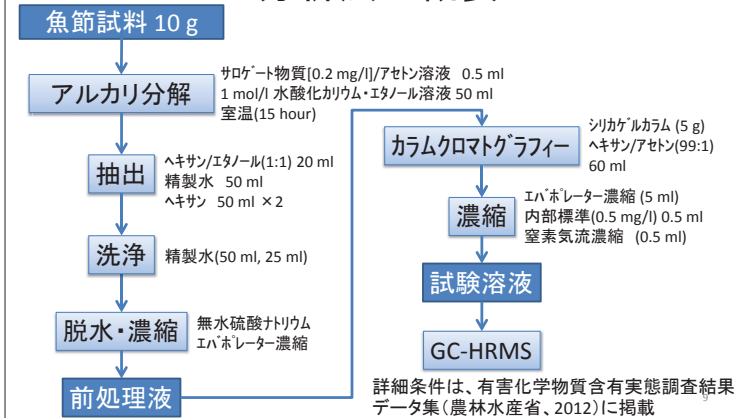
調査対象PAHs

名称	略称	分子式	名称	略称	分子式
benz[a]anthracene*	BaA	C ₁₈ H ₁₂	chrysene*	CHR	C ₁₈ H ₁₂
benzo[b]fluorene	BbFL	C ₁₇ H ₁₂	dibenzo[a,h]anthracene*	DBahA	C ₂₂ H ₁₄
benzo[c]fluorene	BcFL	C ₁₇ H ₁₂	dibenzo[a,e]pyrene*	DBaeP	C ₂₄ H ₁₄
benzo[b]fluoranthene*	BbFA	C ₂₀ H ₁₂	dibenzo[a,h]pyrene*	DBahP	C ₂₄ H ₁₄
benzo[k]fluoranthene*	BkFA	C ₂₀ H ₁₂	dibenzo[a,i]pyrene*	DBaiP	C ₂₄ H ₁₄
benzo[j]fluoranthene*	BjFA	C ₂₀ H ₁₂	dibenzo[a,l]pyrene*	DBalP	C ₂₄ H ₁₄
benzo[ghi]perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	indeno[1,2,3-cd]pyrene*	IP	C ₂₂ H ₁₂
benzo[a]pyrene*	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5-methylchrysene*	MCH	C ₁₉ H ₁₄

*印: JECFAが、食品中のモニタリングの実施を勧告したPAHs

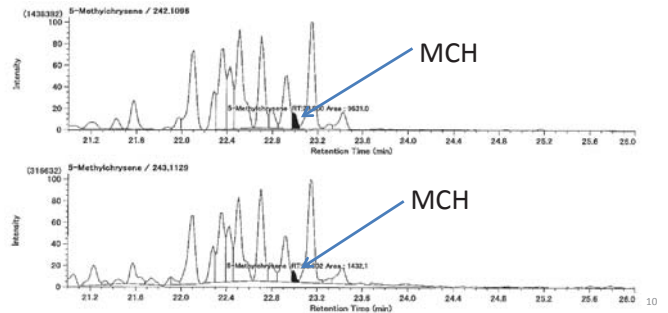
8

分析法の概要



分析法の性能評価

- 単一試験所における妥当性確認を実施
- MCHは、直前に妨害ピークがあるため参考値扱い



10

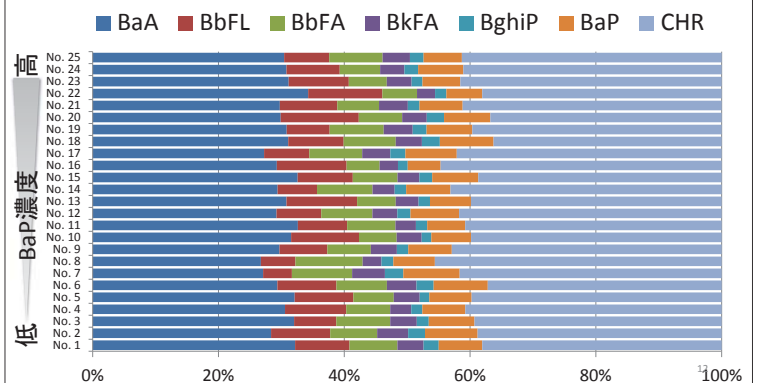
魚節中のPAHs濃度(μg/kg)の概要

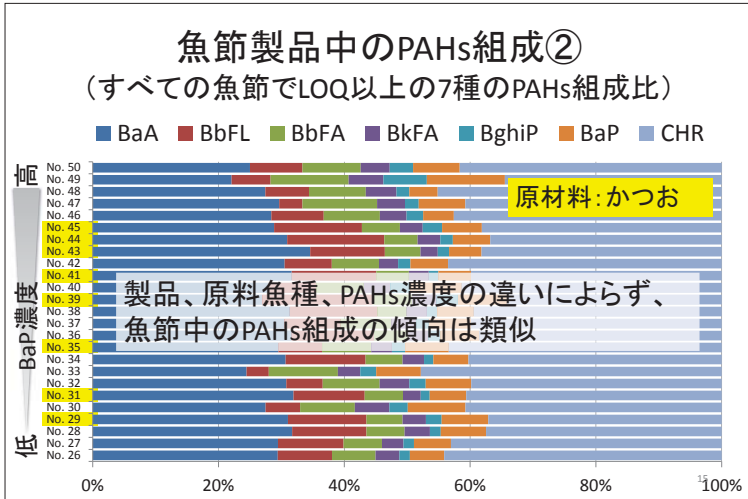
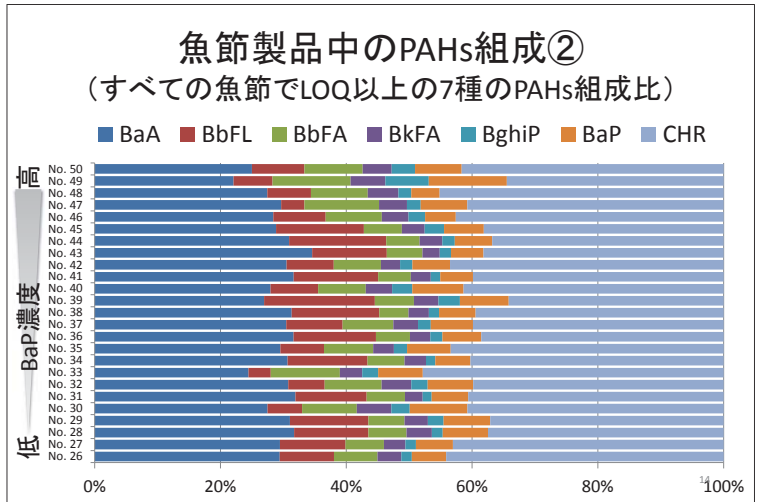
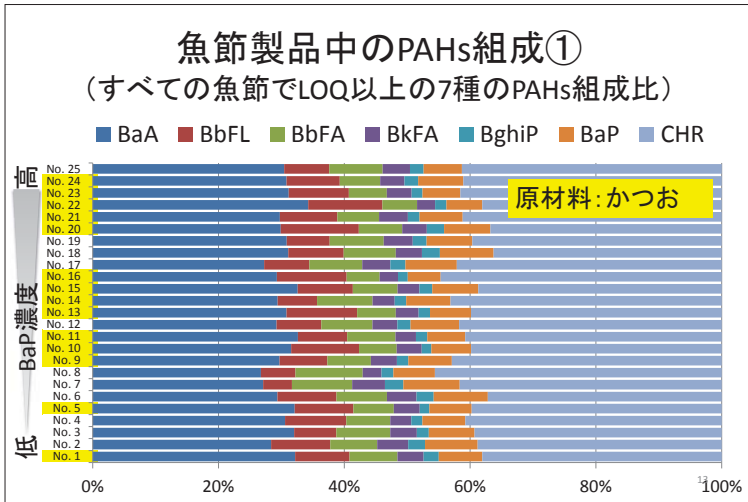
PAHs	N	LOQ	N < LOQ	Min.	Max.	Mean	Median
BaA	50	0.17	0	0.32	930	128	120
BbFL	50	0.08	0	0.09	250	38	34
BcFL	50	0.08	1	<0.08	130	22	20
BbFA	50	0.18	0	0.18	220	31	29
BkFA	50	0.06	0	0.08	120	16	15
BjFA	50	0.14	2	<0.14	160	22	22
BghiP	50	0.07	0	0.08	70	8.8	8
BaP	50	0.11	0	0.16	200	29	27
CHR	50	0.4	0	0.5	1100	169	160
DBahA	50	0.17	4	<0.17	17	2.1	1.9
DBaeP	50	0.10	3	<0.10	6.3	0.88	0.74
DBahP	50	0.10	12	<0.10	1.9	0.26	0.23
DBaiP	50	0.16	5	<0.16	5.6	0.61	0.44
DBalP	50	0.3	5	<0.3	17	2.6	2.2
IP	50	0.20	2	<0.20	33	11	12
MCH	50	0.13	8	<0.13	1.8	0.38	0.28

有害化学物質含有実態調査結果データ集(農林水産省、2012)

11

魚節製品中のPAHs組成① (すべての魚節でLOQ以上の7種のPAHs組成比)





MCHを除く15種PAHsすべてがLOQ以上であった魚節試料(n=33)中のPAHs比率(%)

PAHs	分子式	Min.	Max.	Mean	Median
BaA	C ₁₈ H ₁₂	22	30	26	27
BbFL	C ₁₇ H ₁₂	4.9	14	8.4	8.0
BcFL	C ₁₇ H ₁₂	2.7	8.0	5.0	4.7
BbFA	C ₂₀ H ₁₂	4.0	9.5	6.1	6.1
BkFA	C ₂₀ H ₁₂	2.5	4.2	3.3	3.3
BjFA	C ₂₀ H ₁₂	3.6	5.4	4.5	4.6
BghiP	C ₂₂ H ₁₂	1.3	2.8	1.8	1.6
BaP	C ₂₀ H ₁₂	4.5	7.3	5.9	6.1
CHR	C ₁₈ H ₁₂	28	41	35	35
DBahA	C ₂₂ H ₁₄	0.30	0.67	0.43	0.40
DBaeP	C ₂₄ H ₁₄	0.10	0.32	0.19	0.18
DBahP	C ₂₄ H ₁₄	0.02	0.11	0.06	0.06
DBaiP	C ₂₄ H ₁₄	0.06	0.24	0.13	0.11
DBalP	C ₂₄ H ₁₄	0.27	0.98	0.54	0.52
IP	C ₂₂ H ₁₂	1.0	4.2	2.4	2.3

魚節中のPAHs組成の結果

- MCHを除く15種PAHsのうち、4環の構造異性体であるCHR、BaAの2分子種の比率が特に高く、それぞれ平均で35%、26%(2種合計で約60%)
- 4環のBbFLの比率がその次に高く平均で8%、その異性体であるBcFLと合わせると平均13%程度
- 5環の異性体であるBbFA、BaP等の比率は、各々平均で5%前後
- 6環の異性体であるDBaeP、DBahP等の比率は、最大で1%未満
- 芳香環数が多い分子種ほど比率が小さい傾向にあり、構造異性の分子種の比率はお互いに近い値

魚節中のPAHs濃度の相関

	BaA	BbFL	BcFL	BbFA	BkFA	BjFA	BghiP	BaP	CHR	DBahA	DBaeP	DBahP	DBaiP	DBalP	IP
BaA	—	0.97	0.95	0.97	0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	0.98	0.94	0.94	0.96	0.92	0.82
BbFL	0.97	—	0.99	0.91	0.94	0.94	0.93	0.94	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.93	0.77
BcFL	0.95	0.99	—	0.88	0.92	0.92	0.91	0.92	0.94	0.92	0.94	0.94	0.93	0.92	0.79
BbFA	0.97	0.91	0.88	—	0.99	0.98	0.98	0.99	0.98	0.97	0.91	0.89	0.92	0.90	0.85
BkFA	0.99	0.94	0.92	0.99	—	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99	0.94	0.93	0.95	0.93	0.85
BjFA	0.98	0.94	0.92	0.98	0.99	—	0.99	0.99	0.98	0.99	0.94	0.94	0.95	0.93	0.83
BghiP	0.97	0.93	0.91	0.98	0.99	0.99	—	0.99	0.96	1.00	0.95	0.94	0.97	0.94	0.82
BaP	0.98	0.94	0.92	0.99	1.00	0.99	0.99	—	0.98	0.99	0.94	0.94	0.95	0.94	0.86
CHR	0.99	0.95	0.94	0.98	0.99	0.98	0.96	0.98	—	0.97	0.93	0.92	0.93	0.91	0.85
DBahA	0.98	0.95	0.92	0.97	0.99	0.99	1.00	0.99	0.97	—	0.97	0.96	0.98	0.96	0.81
DBaeP	0.94	0.95	0.94	0.91	0.94	0.94	0.95	0.94	0.93	0.97	—	0.98	0.97	0.99	0.78
DBahP	0.94	0.96	0.94	0.89	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92	0.96	0.98	—	0.98	0.96	0.74
DBaiP	0.96	0.96	0.93	0.92	0.95	0.95	0.97	0.95	0.93	0.98	0.97	0.98	—	0.95	0.73
DBalP	0.92	0.93	0.92	0.90	0.93	0.93	0.94	0.94	0.91	0.96	0.99	0.96	0.95	—	0.81
IP	0.82	0.77	0.79	0.85	0.85	0.83	0.82	0.86	0.85	0.81	0.78	0.74	0.73	0.81	—

(n=50の相関をMS Excelで算出、LOD未満はLOD値、LOD以上LOQ未満は実測値を使用)

魚節中のPAHs濃度の相関

	BaA	BbFL	BcFL	BbFA	BkFA	BjFA	BghiP	BaP	CHR	DBahA	DBaeP	DBahP	DBaiP	DBalP	IP
BaA	—	0.97	0.95	0.97	0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	0.98	0.94	0.94	0.96	0.92	0.82
BbFL	0.97	—	0.99	0.91	0.94	0.94	0.93	0.94	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.93	0.77
BcFL	0.95	0.99	—	0.88	0.92	0.92	0.91	0.92							
BbFA	0.97	0.91	0.88	—	0.99	0.98	0.98	0.99							
BkFA	0.99	0.94	0.92	0.99	—	0.99	0.99	1.00							
BjFA	0.98	0.94	0.92	0.98	0.99	—	0.99	0.99							
BghiP	0.97	0.93	0.91	0.98	0.99	0.99	—	0.99							
BaP	0.98	0.94	0.92	0.99	1.00	0.99	0.99	—	0.98	0.99	0.94	0.94	0.95	0.94	0.86
CHR	0.99	0.95	0.94	0.98	0.99	0.98	0.96	0.98	—	0.97	0.93	0.92	0.93	0.91	0.85
DBahA	0.98	0.95	0.92	0.97	0.99	0.99	1.00	0.99	0.97	—	0.97	0.96	0.98	0.96	0.81
DBaeP	0.94	0.95	0.94	0.91	0.94	0.94	0.95	0.94	0.93	0.97	—	0.98	0.97	0.99	0.78
DBahP	0.94	0.96	0.94	0.89	0.93	0.94	0.94	0.94	0.92	0.96	0.98	—	0.98	0.96	0.74
DBaiP	0.96	0.96	0.93	0.92	0.95	0.95	0.97	0.95	0.93	0.98	0.97	0.98	—	0.95	0.73
DBalP	0.92	0.93	0.92	0.90	0.93	0.93	0.94	0.94	0.91	0.96	0.99	0.96	0.95	—	0.81
IP	0.82	0.77	0.79	0.85	0.85	0.83	0.82	0.86	0.85	0.81	0.78	0.74	0.73	0.81	—

IP(及びMCH)を除き、各PAHsの濃度には高い相関(0.9以上)がある

(n=50の相関をMS Excelで算出、LOD未満はLOD値、LOD以上LOQ未満は実測値を使用)¹⁹

結果のまとめと考察①

- 魚節では、PAHs濃度に製品による差はあるものの、PAHsの組成比は製品によらず類似した傾向
- 国内の魚節の製造では、いずれの産地でもナラ、クヌギ、シイ、カシ等のいわゆる堅木(硬木)と呼ばれる限られた樹種を燻材として使用
(関係事業者へのヒアリング結果から確認)
- 魚節中のPAHsは主に燻煙由来であり、製法によらず発生要因が同じであるためと考察

20

結果のまとめと考察②

- 魚節では、食品安全の観点から重要である、主要PAHsの各濃度の相関性が極めて高い
- 十分なLOQを確保すれば、BaA、BbFA、BaP、CHRなどの検出率が高かつ濃度が比較的高い、一部のPAHsのみを測定することで、主要なPAHs全体の汚染実態の把握、監視が可能
- 数多くのPAHsを測定するより、一部のPAHsのみを測定、分析する方が簡易かつ安価であり、指標となる分子種の特정이リスク管理に有効

21