

魚節に含まれている多環芳香族炭化水素のだしへの浸出

○漆山哲生、吉野麻美、山田友紀子
農林水産省 消費・安全局

【目的】 かつおぶしなどの魚節は、製造時に焙乾工程において繰り返し燻され、発がん物質であるbenzo[*a*]pyrene (BaP)などの多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を比較的高い濃度で含んでいる。PAHsは一般的に水溶性が低いいため、魚節の主要な用途である“だし”にはほとんど浸出しないと考えられている。ただし、BaP以外のPAHsについて調査した報告は少ない。そこで、魚節に由来するPAHs摂取による健康リスクを予測するため、魚節のPAHsがだしにどの程度浸出するのか試験した。

【方法】 種類の異なる魚節製品15点 (削りぶし12点、G粉 (荒節表面の削り粉) 3点) を入手し、各製品について次の方法によりだしを浸出した。

粉碎した魚節5 g を三角フラスコに量りとり、そこに水245 g を加え、冷却管を付して加熱し、時々振り混ぜながら沸騰を20 分間続けた。加熱終了後、沸騰が収まったら内容物をろ紙を用いてろ過し、冷却して、だし浸出液 (ろ液) 及びだし殻 (残さ) を得た。

魚節、浸出液、だし殻について、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) がモニタリングを行うべきと勧告した13種を含む下記の15種のPAHsをGC-HRMSで測定し、濃度及び魚節製品からだしへの浸出率を算出した。

【結果】 試験に供した削りぶし中のBaP濃度は4.4-39 µg/kgであった。これらから調製した浸出液のBaP濃度は、一部にLOQ (0.013 µg/kg) 未満の痕跡 (0.005-0.009 µg/kg) が認められたが、ほとんどがLOD (0.005 µg/kg) 未満であった。浸出液中のBaP濃度がLOD未満のものはLOD値、LOD以上LOQ未満のものは実測値を用いて浸出率を試算したところ、最大で5%であった。一方、だし殻試料中のBaP濃度は1.6-15 µg/kgであり、だし殻への残留率は52-140%であった。BaP以外のPAHsでは、BaA、BcFL、CHRが浸出液にLOQ以上の濃度 (最大0.046 µg/kg) で検出されたが、それ以外のPAHsはほぼすべてLOD (0.005-0.01 µg/kg) 未満の濃度であった。

また、G粉中のBaP濃度は99-140 µg/kgと通常の削りぶしと比較して著しく高かったが、この場合でも浸出液の濃度は最大で0.035 µg/kgであり、浸出率は1%以下であった。

【考察】 だし由来のBaP摂取量は、G粉の試験データを用いて多く見積もっても、1 ng/kg 体重/日未満と推定される。この値とJECFAが算出した動物の発がん性に関するBMDLからMargin of Exposureを算出すると100000を上回る。従って、だし中のPAHsに由来する健康リスクは無視できると考えられる。

測定対象PAHs: benzo[*a*]anthracene (BaA), benzo[*c*]fluorene (BcFL), benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*j*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*ghi*]perylene, benzo[*a*]pyrene, chrysene (CHR), dibenz[*a,h*]anthracene, dibenzo[*a,e*]pyrene, dibenzo[*a,h*]pyrene, dibenzo[*a,i*]pyrene, dibenzo[*a,l*]pyrene, indeno[*1,2,3-cd*]pyrene, 5-methylchrysene

魚節に含まれている多環芳香族炭化水素のだしへの浸出

○漆山哲生、吉野麻美、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

- かつおぶしなどの魚節
製造工程で、繰り返し燻煙、乾燥(焙乾)
→Benzo[a]pyreneなどの多環芳香族炭化水素類(PAHs)を比較的高い濃度で含有
- PAHsは一般的には水溶性が低いため、魚節の主要な用途である“だし”には浸出しないと推測
- 魚節に含まれるBaPやその他の食品安全の観点から重要なPAHsの“だし”への浸出を詳細に調査研究した報告は少ない

2

調査研究の目的

- 多種類の魚節の削りぶしに含まれる主要なPAHsの各分子種が、“だし”にどの程度浸出するかを検証すること
- 魚節から“だし”に浸出するPAHsの濃度を把握し、“だし”の摂取によるPAHsの経口暴露の健康リスクを推定すること



3

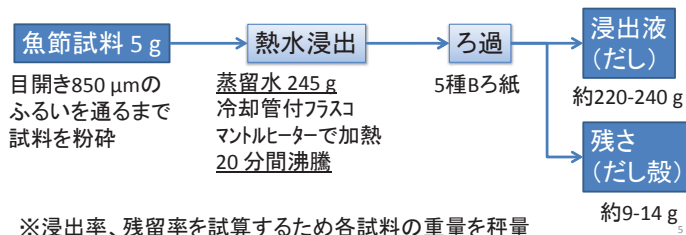
調査の方法①(調査試料)

- 5種類の魚節製品各3点、計15点
 - かつおぶしの厚削り
 - かつおぶしの薄削り
 - かつお枯れぶしの厚削り
 - かつお枯れぶしの薄削り
 - かつおぶし(荒節)表面の削り粉
(業界では“G粉”と称される魚節製品)
- 削りぶしは小売店舗で市販品を購入、G粉は関係業界を通じて入手

4

調査の方法②(浸出試験)

- 削りぶしの日本農林規格で定められた、エキス分の測定方法を参考に試験条件を設定
- 粉碎した魚節試料を沸騰水中で浸出後、ろ過し、浸出液(だし)を調製、同時に浸出残さ(だし殻)を得た



5

調査の方法③(PAHsの測定)

- 魚節、浸出液(だし)、残さ(だし殻)について、JECFAが食品中のモニタリング対象とすべきと勧告した13種(下表*印)を含む、15種のPAHsをGC-HRMSで測定

名称	略称	分子式	名称	略称	分子式
benz[a]anthracene*	BaA	C ₁₈ H ₁₂	dibenz[a,h]anthracene*	DBaA	C ₂₂ H ₁₄
benzo[c]fluorine	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
chrysene*	CHR	C ₁₈ H ₁₂			

6

削りぶし中のPAHs濃度(μg/kg)

PAHs	N	LOD	LOQ	N < LOQ	Min.	Max.	Mean	Median
BaA	12	0.1	0.3	0	34	140	83	87
BcFL	12	0.1	0.3	0	29	75	48	42
BbFA	12	0.06	0.17	0	8.6	46	24	26
BkFA	12	0.07	0.19	0	2.6	17	9.8	11
BjFA	12	0.06	0.17	0	5.5	34	18	21
BghiP	12	0.09	0.23	0	2.2	16	8.6	8.4
BaP	12	0.08	0.2	0	4.4	39	19	20
CHR	12	0.09	0.24	0	55	230	130	160
DBahA	12	0.08	0.22	0	0.52	3.4	1.9	2.1
DBaeP	12	0.09	0.24	1	<0.24	1.3	0.70	0.76
DBahP	12	0.1	0.3	11	<0.1	0.3	0.2	-
DBaiP	12	0.1	0.3	4	<0.3	0.9	0.5	0.5
DBalP	12	0.07	0.18	0	0.72	4.0	2.2	2.2
IP	12	0.07	0.19	0	2.9	18	9.6	9.8
MCH	12	0.07	0.18	0	0.97	8.4	4.5	4.2

平均値は、LOD未滿をLOD値、LOD以上LOQ未滿をLOQ値として算出

7

削りぶし浸出液中のPAHs濃度(μg/kg)

PAHs	N	LOD	LOQ	N < LOQ	Min.	Max.	Mean	Median
BaA	12	0.005	0.012	6	<0.005	0.026	0.013	-
BcFL	12	0.01	0.02	6	<0.01	0.02	0.018	-
BbFA	12	0.01	0.03	12	<0.01	<0.03	0.01	-
BkFA	12	0.007	0.018	12	<0.007	<0.007	0.007	-
BjFA	12	0.01	0.03	12	<0.01	<0.01	0.01	-
BghiP	12	0.008	0.021	12	<0.008	<0.021	0.009	-
BaP	12	0.005	0.013	12	<0.005	<0.013	0.007	-
CHR	12	0.007	0.017	7	<0.017	0.046	0.021	-
DBahA	12	0.007	0.018	12	<0.007	<0.007	0.007	-
DBaeP	12	0.007	0.017	12	<0.007	<0.007	0.007	-
DBahP	12	0.008	0.020	12	<0.008	<0.008	0.008	-
DBaiP	12	0.006	0.014	12	<0.006	<0.006	0.006	-
DBalP	12	0.006	0.016	12	<0.006	<0.006	0.006	-
IP	12	0.006	0.017	12	<0.006	<0.006	0.006	-
MCH	12	0.005	0.013	12	<0.005	<0.005	0.005	-

平均値は、LOD未滿をLOD値、LOD以上LOQ未滿をLOQ値として算出

8

削りぶし中PAHsのだしへの浸出率の試算

浸出率の計算方法

$$\text{浸出率(\%)} = \frac{\text{浸出液のPAH濃度}(\mu\text{g/kg}) \times \text{浸出液重量(kg)}}{\text{削りぶしのPAH濃度}(\mu\text{g/kg}) \times \text{削りぶし重量(kg)}} \times 100$$

- 15種のPAHsのうち、浸出液にLOQ以上の濃度で浸出が認められたBaA、BcFL、CHRの3種とBaPの浸出率を各試料ごとに算出
- PAHs濃度がLOD未滿の場合はLOD値、LOD以上LOQ未滿の場合は実測値を用いて計算
- 浸出液は、容器、器具への付着等により全量回収できなかったため、浸出率は過小評価

9

削りぶし中PAHsのだしへの浸出率(%)

低 ————— 魚節試料のBaP濃度 ————— 高

PAHs	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	Mean
BaA	0.67	0.82	0.58	0.71	0.89	0.68	0.45	0.64	0.50	0.43	0.58	0.84	0.72
BcFL	1.6	1.6	1.3	1.1	2.0	2.4	1.4	1.1	1.8	0.82	1.2	1.3	1.6
BaP	5.1	4.1	2.9	1.5	1.2	1.2	1.1	1.1	0.88	0.85	0.82	1.0	1.6
CHR	0.58	0.55	0.61	1.0	0.77	0.82	0.37	0.67	0.49	0.42	0.43	0.90	0.74

- 各PAHsの“だし”への浸出率は、魚節中の濃度にかかわらず、ほとんどの場合1%以下 (BaPの場合に最大で5.1%)
- 削りぶし中のこれらのPAHsは、熱水浸出でごくわずかが“だし”に浸出するが、その大部分は“だし殻”に残留すると考察

10

削りぶし浸出残さ中のPAHs濃度(μg/kg)

PAHs	N	LOD	LOQ	N < LOQ	Min.	Max.	Mean	Median
BaA	12	0.1	0.3	0	14	59	38	43
BcFL	12	0.1	0.3	0	9.6	32	21	20
BbFA	12	0.06	0.17	0	3.7	19	11	12
BkFA	12	0.07	0.19	0	1.2	7.3	4.4	4.6
BjFA	12	0.06	0.17	0	2.4	14	8.2	8.7
BghiP	12	0.09	0.23	0	1.3	6.2	3.6	2.9
BaP	12	0.08	0.2	0	1.6	15	8.0	7.2
CHR	12	0.09	0.24	0	22	87	55	61
DBahA	12	0.08	0.22	0	0.24	1.5	0.81	0.93
DBaeP	12	0.09	0.24	5	<0.24	0.58	0.33	0.29
DBahP	12	0.1	0.3	11	<0.1	0.4	0.2	-
DBaiP	12	0.1	0.3	7	<0.1	0.4	0.3	-
DBalP	12	0.07	0.18	0	0.33	1.8	0.87	0.81
IP	12	0.07	0.19	0	1.2	5.7	3.6	3.6
MCH	12	0.07	0.18	0	0.44	2.7	1.4	1.3

平均値は、LOD未滿をLOD値、LOD以上LOQ未滿をLOQ値として算出

11

削りぶし中PAHsのだし殻への残留率の試算

残留率の計算方法

$$\text{残留率(\%)} = \frac{\text{浸出残さのPAH濃度}(\mu\text{g/kg}) \times \text{浸出残さ重量(kg)}}{\text{削りぶしのPAH濃度}(\mu\text{g/kg}) \times \text{削りぶし重量(kg)}} \times 100$$

- 15種のPAHsのうち、すべての試料で浸出残さにLOQ以上の濃度の残留が認められた、BaA、BcFL、BbFA、BkFA、BjFA、BghiP、BaP、CHR、DBahA、DBalP、IP、MCHの12種の残留率を各試料ごとに算出
- 残さは、容器、器具等への付着により全量回収できなかったため、残留率は過小評価

12

削りぶし中PAHsのだし殻への残留率(%)

低 魚節試料のBaP濃度 高

PAHs	魚節試料のBaP濃度												Mean
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	
BaA	70	140	93	79	86	97	86	87	93	84	81	75	90
BcFL	56	120	87	75	79	77	97	75	95	93	65	82	86
BbFA	73	100	88	67	85	77	88	78	89	93	72	86	84
BkFA	78	120	90	67	81	96	71	69	90	93	86	81	86
BjFA	74	100	93	72	89	80	78	76	83	100	74	86	86
BghiP	100	75	98	87	66	82	89	53	97	92	55	68	82
BaP	62	140	82	52	68	63	89	71	86	87	71	80	82
CHR	68	110	82	71	80	74	76	66	84	90	72	78	80
DBahA	78	55	92	78	98	73	74	88	90	73	73	92	76
DBalP	78	65	72	85	83	82	72	84	25	66	85	94	76
IP	70	54	78	88	75	83	73	71	75	67	68	66	75
MCH	50	230	93	41	54	87	24	81	36	60	51	67	72

• 平均で魚節中PAHsの7~9割以上が“だし殻”に残留¹³

G粉由来の各試料のPAHs濃度(μg/kg)

PAHs	G粉(N=3)			浸出液(だし)			残さ(だし殻)		
	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
BaA	520	660	610	0.12	0.15	0.14	200	260	227
BcFL	250	280	260	0.09	0.13	0.11	92	100	96
BbFA	140	190	160	<0.03	0.04	0.037	51	54	53
BkFA	47	70	57	<0.007	<0.018	0.014	17	24	20
BjFA	97	140	120	<0.01	<0.03	0.023	36	45	41
BghiP	25	47	40	<0.008	<0.021	0.017	9.4	15	13
BaP	99	140	120	<0.013	0.035	0.025	39	43	41
CHR	780	1100	930	0.21	0.28	0.24	250	340	300
DBahA	7.5	14	11	<0.007	<0.007	0.007	2.2	2.6	2.4
DBaeP	3.5	5.4	4.6	<0.007	<0.007	0.007	1.2	2.2	1.8
DBahP	0.4	0.9	0.6	<0.008	<0.008	0.008	<0.3	0.4	0.3
DBaiP	2.2	4.0	3.2	<0.006	<0.006	0.006	0.8	1.5	1.2
DBalP	9.5	17	14	<0.006	<0.006	0.006	3.0	5.6	4.4
IP	32	68	50	<0.006	<0.017	0.013	12	18	16
MCH	28	37	33	<0.005	<0.013	0.010	7.5	10	8.9

G粉中PAHsの浸出率及び残留率 (N=3)

PAHs	だしへの浸出率(%)			だし殻への残留率(%)		
	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
BaA	0.81	1.3	1.0	88	110	95
BcFL	1.6	2.1	1.9	89	99	95
BbFA	0.32	1.2	0.82	75	100	86
BkFA	-	-	-	84	98	93
BjFA	-	-	-	85	100	91
BghiP	-	-	-	76	100	87
BaP	0.40	1.3	0.86	81	110	90
CHR	1.0	1.3	1.2	74	100	83
DBahA	-	-	-	37	83	59
DBaeP	-	-	-	92	110	100
DBahP	-	-	-	88	130	110
DBaiP	-	-	-	89	98	93
DBalP	-	-	-	78	89	84
IP	-	-	-	70	100	85
MCH	-	-	-	58	96	71

浸出試験結果のまとめ

- 浸出液中のPAHs濃度はほとんどがLOQ未満
【削りぶし】最大濃度はCHRの0.046 μg/kg
BaPはすべてLOQ(0.013 μg/kg)未満
- 【G粉】最大濃度はCHRの0.28 μg/kg
BaPは最大で0.035 μg/kg
削りぶしより浸出液濃度は高い傾向
- 浸出液へのPAHs浸出率はいずれの魚節試料でも概ね1%以下であり最大で5%程度、一方で残さへのPAHs残留率は少なくとも7~9割以上と試算

魚節中のPAHsは、熱水にほとんど浸出しない

だし由来のPAHs経口暴露の推定

- 第64回JECFAは、遺伝毒性発がん性があるPAHsの暴露及び健康影響のマーカースとして、BaPを採用
- そこで、worst caseを仮定してBaP暴露量を算出
- だしの摂取量: 多くても1 kg/日と仮定
- 本調査のだし中の最大BaP濃度: 0.035 μg/kg (G粉浸出液)
- 体重: 50 kgと仮定

BaP経口暴露量: 0.7 ng/kg体重/日
(0.0007 μg/kg体重/日)

だしの摂取によるPAHsの健康リスク

- 第64回JECFA(2005)の毒性評価
BaPのBMDL₁₀: 100 μg/kg体重/日と設定
(PAHs混合物経口投与におけるマウスの腫瘍形成)
- Margin of Exposure(MOE)を算出
MOE=BMDL/暴露量=100/0.0007=140000
- 魚節の“だし”に由来するBaPの経口暴露を過大に推定してもMOEは >100000

魚節を熱水浸出した“だし”に含まれるPAHsの経口暴露に由来する健康リスクは、無視できるほど小さいと考察