

令和2年3月31日

安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業
研究成果報告書

課題番号：3002

燻製に使用する木材の水分含量等が
食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証

研 究 期 間：平成30年度～令和元年度（2年間）

研究総括者名：山下 由美子

試験研究機関名：鯉節研究グループ

国立研究開発法人水産研究・教育機構

公益財団法人日本食品油脂検査協会

ヤマキ株式会社

1 研究目的

多環芳香族炭化水素類（PAH）の一部は、ヒトに対して発がん性のある有害物質である。PAH は食品の燻製や直火調理の工程で発生し、特に肉や魚の燻製食品で濃度が高く、その低減が望まれている。欧州における鰹節中の最大基準値は、ベンゾ[a]ピレン単独で 5 µg/kg、ベンゾ[a]ピレンにベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンを加えた 4 種類の PAH で合計 30 µg/kg に規制されている。一方、日本において食品中の PAH 基準値は現在設定されていない。

鰹節、宗田節、鯖節などの魚節類は、ボイルした魚肉に高温の燻煙をあてて乾燥したのち冷却して水分を均一化させる「焙乾」工程を数週間繰り返し、中心部まで乾燥させることで製造される。そのため、鰹節の PAH 濃度は他の燻製食品と比べると比較的高レベルである。平成 15～22 年度農林水産省有害化学物質含有実態調査データ集において、魚節類削りぶしの試料 50 点のベンゾ[a]ピレン濃度の平均値は 29 µg/kg と報告された。また、同調査データ集（平成 23～24 年度）において、市販のかつお削りぶし 12 点のベンゾ[a]ピレン濃度の平均値は 19 µg/kg であり、同じ試料の浸出液（だし）中では平均値が 0.007 µg/kg であったことから、だしへの PAH の溶出はわずかであることが明らかにされた。

魚節類の安全性を高めるため、製造・加工業者および学識経験者による鰹節安全委員会は、コーデックス委員会が策定した燻製および直接乾燥工程における食品中の多環芳香族炭化水素（PAH）汚染の低減に関する実施規範（CXC 68-2009）を踏まえた「かつおぶし・削りぶしの製造における多環芳香族炭化水素類（PAHs）の低減ガイドライン（第 1 版）」を 2013 年に公表し、可能な範囲で PAH を低減する製造方法を提示している。本ガイドラインに沿って、PAH 濃度の増大する工程、原料魚の脂質量、荒節表面の削りの度合い、製造施設や器具洗浄などの影響が検証されてきた一方で、PAH の発生源である木材の燃焼条件の管理・制御に関する検証はこれまで実施されていない。

本研究では、木材の水分含量が PAH の発生量および鰹節への付着量に及ぼす影響を製造現場で検証し、PAH 発生量を低く抑える木材の条件を明らかにし、鰹節中 PAH 濃度を可及的に低減化するための技術を体系化する。魚節類製造業者に普及するための焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いをマニュアル化する。また、「かつおぶし・削り節の製造における PAH 類の低減ガイドライン」の拡充に資する。

2 研究内容

試験研究の実施に当たっては、実施方針、進捗状況や成果等について、消費・安全局食品安全政策課の研究課題運営チーム（以下「運営チーム」という。）と日頃から密に連絡・協議する。また、試験研究計画については、状況等により柔軟に見直しを行う。

（1）研究課題【課題主担当機関】

1）中課題 1：PAH 発生条件の文献・先行事例調査【国立研究開発法人 水産研究・教育

機構】

燻製食品製造過程において、食品中の PAH 濃度を増加させない方策を検討するため、中課題 2 以降の試験研究の開始に先立ち、木材の燃焼条件と PAH の発生、食品中の PAH 濃度に関する既存の文献、先行研究を調査する。特に、薪の燃焼に関する知見を網羅的に収集し、燻製食品における PAH を増加させない方法（仮説）とその検証方法を検討する。

2) 中課題 2 : 薪の燃焼時に発生する PAH の分析方法の確立【(公財) 日本食品油脂検査協会】

環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(以下、「環境省マニュアル」という。)等を参考に、燻煙中の PAH 量を定量的に把握するための分析方法を開発する。一般的なガス捕集装置を参考に、耐熱性の試料採取器具を作製し、木材の燃焼ガスを採取し、PAH を抽出し、定量する。確立した燻煙中の PAH の分析方法の性能を確認する。

3) 中課題 3 : 基礎実験 : 薪の水分含量等が燃焼時の PAH 発生量および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響【国立研究開発法人 水産研究・教育機構】

木材の燃焼による PAH の発生と食品への吸着の関係を明らかにするため、薪の樹種、水分、形状(薪、チップ)の条件による燃焼時の PAH 発生量の違いを把握しつつ、燻製食品モデル中 PAH 濃度への影響を検証する。また、食品中の水分、脂質含量の変動が PAH 濃度に及ぼす影響を調べる。燻製食品モデルは、形状、脂質等の成分が一定に管理された市販の魚肉加工品(蒲鉾)を用いる。その他、脂質含量の異なる複数の食材(畜産物等)について、木材の条件(水分、形状等)による燃焼時の PAH 発生量と食品への吸着の関係について、基礎的な知見を得る。燻製食品モデルおよびその他の燻製食品中の PAH 濃度の分析にあたっては、用いる分析法がコーデックス委員会の定める分析法の性能規準を満たしていることを確認する。

木材の選定については、製造現場における実態を調査し、鰹節の製造に使用される木材を中心に、一般的な燻製食品に使用される樹種を対象とする。木材の一般成分を分析し、燃焼時の PAH 発生との関係を調べる。得られたデータから、中課題 1 に於いて検討した仮説を検証する。

4) 中課題 4 : 実機検証 : 焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響【ヤマキ (株)】

燻製食品の中でも特に燻煙時間の長い鰹節に着目し、焙乾による PAH 発生の実態と鰹節中の PAH 濃度への影響を把握するため、焙乾装置内の燻煙と食品中の PAH 濃度を調査する。測定条件の最適化のために、装置内の燻煙の採取場所や採取時間等を検討する。最適化された方法を用いて国内の主要な複数箇所の産地において、製造現場の焙乾装置の燻煙および食品中の PAH 濃度を調査する。得られた結果を踏まえ、鰹節製造に使用される焙乾装

置における PAH 生成に影響を及ぼす薪の管理、燃焼条件を明らかにし、マニュアル化に必要な製造現場での管理項目を検討する。

鰹節中の PAH 濃度への影響を検証する具体的な分析・検証項目は、鰹節の製造実態等を踏まえ、運営チームと相談の上、決定する。

5) 中課題 5 : 結果解析 : 焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル化【国立研究開発法人水産研究・教育機構】

中課題 3 および 4 で得られた、薪の樹種、サイズ、水分含量、燃焼温度等が薪の燃焼時の PAH 発生量、および焙乾食品中の PAH 含量に及ぼす影響の結果を基に、焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル案を作成する。マニュアル案については、科学分析機器などを有さない小規模の事業者にも理解・実施可能な内容に落とし込む事を目標とする。

6) 中課題 6 : 現場への普及【(公財) 日本食品油脂検査協会】

農林水産省が本研究成果を燻製食品製造事業者に普及できるように報告書を作成する。中課題 5 にて作成した、焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアルを電子媒体でとりまとめ、ウェブサイト等で発信したり、「かつおぶし・削りぶしの製造における多環芳香族炭化水素の低減ガイドライン」に盛り込むことを鰹節安全委員会へ提言したりして、鰹節等の製造事業者を始め、燻製食品製造事業者に広く知見を普及できるようにする。報告書中の成果のうち有効性が実証されたものが、消費・安全局を通じて食品製造事業者に提供される。

(2) 年次計画

項目	平成30年度	令和元年度
1. 中課題1: PAH 発生条件の文献・先行事例調査	調査・レビュー (水産機構) ←→	
2. 中課題2: 薪の燃焼時に発生する PAH の分析方法の確立	分析法の確立 (食脂検) ←→	
3. 中課題3: 基礎実験: 薪の水分含量等が燃焼時の PAH 発生量および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響	計画・薪の成分分析 (水産機構) ←→ 薪の収集、燃焼試験 (ヤマキ) ←→ PAH 分析 (食脂検) ←→	
4. 中課題4: 実機検証: 焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響	計画・サンプリング (ヤマキ) ←→ 調査・サンプリング (水産機構) ←→ PAH 分析 (食脂検) ←→	
5. 中課題5: 結果解析: 焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル化		結果解析 (水産機構) ←→ マニュアル化 (ヤマキ) ←→
6. 中課題6: 現場への普及		普及 (食脂検) ←→ 配布物作成 (水産機構) ←→
所要経費 (合計)	8, 199 千円	8, 273 千円

水産機構: 国立研究開発法人水産研究・教育機構

食脂検: 公益財団法人日本食品油脂検査協会

ヤマキ: ヤマキ株式会社

(3) 実施体制

項目	担当研究機関	研究担当者		エフオー ト (%)
研究総括者	水産機構	山下 由美子		10
1. 中課題1: PAH 発生条件の文献・先行事例調査	水産機構	○	山下 由美子 鈴木 敏之	前出 5
2. 中課題2: 薪の燃焼時に発生する PAH の分析方法の確立	食脂検	○	重松 康彦 飯田 泰浩 深澤 透 多賀 郁 高木 繁行 和田 俊(平成30年4月～平成30年7月) 板橋 豊(平成30年8月～令和2年3月)	30 10 5 10 10 10 10
3. 中課題3: 基礎実験: 薪の水分含量等が燃焼時の PAH 発生量および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響	水産機構	○	山下 由美子 世古 卓也 石原 賢司 今村 伸太郎 鈴木 敏之	前出 5 5 5 前出
	食脂検		重松 康彦 飯田 泰浩 深澤 透 多賀 郁 高木 繁行 和田 俊(平成30年4月～平成30年7月) 板橋 豊(平成30年8月～令和2年3月)	前出 前出 前出 前出 前出 前出 前出
	ヤマキ (株)		稲田 明宏 藤原 佳史 中道 裕次郎	20 10 10
4. 中課題4: 実機検証: 焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響	ヤマキ (株)	○	稲田 明宏 藤原 佳史 中道 裕次郎	前出 前出 前出
	水産機構		山下 由美子 世古 卓也	前出 前出
	食脂検		重松 康彦 飯田 泰浩 深澤 透 多賀 郁 高木 繁行	前出 前出 前出 前出 前出

			和田 俊(平成30年4月～平成30年7月) 板橋 豊(平成30年8月～令和2年3月)	前出 前出
5. 中課題5：結果解析：焙乾食品中のPAH低減化のための薪の取り扱いマニュアル化	水産機構	○	山下 由美子 世古 卓也 石原 賢司 今村 伸太朗 鈴木 敏之	前出 前出 前出 前出 前出
	ヤマキ（株）		稲田 明宏	前出
6. 中課題6：現場への普及	食脂検	○	和田 俊(平成30年4月～平成30年7月) 板橋 豊(平成30年8月～令和2年3月)	前出 前出
	水産機構		山下 由美子 鈴木 敏之	前出 前出

研究担当者欄について、中課題担当者には○、小課題担当者には△を付すこと。

水産機構：国立研究開発法人水産研究・教育機構

食脂検：公益財団法人日本食品油脂検査協会

ヤマキ：ヤマキ株式会社

3 研究推進会議の開催状況

(別紙) の (1) のとおり

付表：PAH4 成分、および PAH13 成分の名称

物質名	英名	略称	PAH4	PAH13	CAS 番号
ベンゾ[<i>a</i>]ピレン	benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	○	○	50-32-8
ベンゾ[<i>a</i>]アントラセン	benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	○	○	56-55-3
ベンゾ[<i>b</i>]フルオランテン	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbFA	○	○	205-99-2
クリセン	chrysene	CHR	○	○	218-01-9
ベンゾ[<i>j</i>]フルオランテン	benzo[<i>j</i>]fluoranthene	BjFA	-	○	205-82-3
ベンゾ[<i>k</i>]フルオランテン	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkFA	-	○	207-08-9
ジベンゾ[<i>a,h</i>]アントラセン	dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DBahA	-	○	53-70-3
ジベンゾ[<i>a,e</i>]ピレン	dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	DBaeP	-	○	192-65-4
ジベンゾ[<i>a,h</i>]ピレン	dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	DBahP	-	○	189-64-0
ジベンゾ[<i>a,i</i>]ピレン	dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	DBaiP	-	○	189-55-9
ジベンゾ[<i>a,l</i>]ピレン	dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	DBalP	-	○	191-30-0
インデノ[1,2,3- <i>cd</i>]ピレン	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	IP	-	○	193-39-5
5 - メチルクリセン	5-methylchrysene	MCH	-	○	3697-24-3

文中の「PAH4」とはベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*a*]アントラセン、ベンゾ[*b*]フルオランテン、クリセン濃度の和を意味する。

4 研究成果の概要

(1) 主要な成果

ア 成果の内容

(ア) 鯉節用木材の水分含量等が燻煙および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響の検証

遺伝毒性があるとされる 13 種類の PAH (JECFA、2006) の検証のため、鯉節工場の高温の燻煙に含まれる PAH13 成分を採取し、分析する方法を開発した。

150℃の高温に耐えるガスの捕集装置を作成し、ガラスフィルターに捕集された PAH をガスクロマトグラフ質量分析で分析した。PAH13 成分の検出を試みた結果、13 成分中 7 成分は 10%未満の室内精度で分析できたが、6 成分は定量下限未満 (MCH < 0.23 ng/L、DBahA < 0.57 ng/L、DBaP < 1.99 ng/L、DBaP < 3.44 ng/L、DBaP < 6.35 ng/L、DBaP < 6.88 ng/L) であった。過去の燻煙の成分組成を調査した文献と比較すると、不検出の成分は上記の 6 成分のうち DBahA を除く 5 成分と、ほぼ同レベルだったことから、今回構築した採取・分析方法は、燻煙中の PAH 分析法として使用可能であると考えられた。これらの試験結果をまとめ、「試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類 (PAH) (ガスクロマトグラフ質量分析法) (フィルター)」(別紙 1) を作成した。

薪の条件の違いによる PAH の発生状況を調べるため、鯉節製造に使用される薪の含水率を 15%から 50%まで変化させた薪のモデル試料を作製し、燃焼装置内で 1 回につき 50 g を燃焼させ、燻煙をガラスフィルターまたは食品モデル (蒲鉾) に付着させ、PAH7 成分を分析した。燃焼試験の結果、燻煙フィルターからは木質重量あたりに換算して BaP: 0.27-2.0、PAH4: 1.19-7.49 ng/g の PAH が検出された。カシ、クヌギ、ナラで、木材の水分の増加に従い燻煙中の木質重量あたりの PAH 発生量が増加する正の相関が認められた。ただし、ナラについては、一貫性のあるデータが得られておらず、さらなる検証が必要である。カシについては薪の水分と PAH 発生量に正の相関が認められたことに加えて、薪の水分と燃焼装置内温度に負の相関が認められた。さらに燃焼焙乾装置内温度と PAH 発生量に負の相関が認められたが、多変量解析により燃焼装置内温度と PAH 発生量は疑似相関であることが示唆された。

食品を用いた試験では、カシの水分を 20%と 40%に変化させ燻煙処理した燻製食品モデル (蒲鉾) (n=2) を分析した結果、燻煙中の PAH 濃度は高水分の薪で増加したが、食品中の PAH 濃度 (乾重量 g かつ木質 g あたり) は PAH4 でそれぞれ 0.56、0.55 (カシ水分 20%) ng/g/g、0.41、0.68 (カシ水分 40%) ng/g/g と差は認められなかった。

以上の結果から、乾燥した薪を用いることで、燃焼時に発生する燻煙中の PAH が低減することが示唆された。一方で蒲鉾を用いた食品モデル試験では薪の水分に依存して食品中の PAH 濃度が上昇する結果は得られなかった。燃焼する薪の量や燃

焼時間を再検討し、薪の水分変化による燻煙中 PAH 濃度の変化が食品中の PAH 濃度に与える影響を検証する必要があると考察された。

(イ) 製造現場における検証

3つの地区の鯉節工場の協力を得て、製造実態や薪水分に関する実地調査を行った。事業者への聞き取り調査の結果、製造条件は、薪の水分、投入速度及び温度管理並びに焙乾時間、焙乾装置内の温度、空気の入入れ、セイロの配置換えなど、多面的な管理が行われていた。水分の多い薪は、夜間の燃焼時間の制御や、焙乾装置内の温度上昇の抑制を目的に使用されていた。

簡易式水分計を用いた年間を通じた薪水分調査の結果、平均水分は丸薪と割薪とでほとんど差はなかった。丸薪は割薪と比較し、年間を通じた水分の変動は小さかったが、いずれの薪も7月に水分が高い傾向にあり、梅雨の影響が考えられた。

鯉節中の PAH 分析に先立ち、食品（魚類）中の PAH13 成分の濃度を測定する分析方法の試験標準作業書（別紙2）の作成および妥当性確認（別紙3）を行った。添加回収試験は試料として生カツオを用いて、2種類の濃度（検量線中間濃度、定量下限相当）、 $n=7 \times 3$ 日間実施した結果、PAH 各成分の平均添加回収率は 71-111%、中間精度は 10%以下であり（別紙3）、コーデックス委員会が定める分析法の性能規準を満たしていた。カツオ試料は煮熟したカツオの節に一昼夜燻煙をかけたものを、一定のルールに従い 5 本採取してコンポジット試料を調製し、別紙2の方法で PAH13 成分を分析した。

一昼夜焙乾したカツオ中 ($n=7$) の PAH は、13 成分中 9 成分 (BaA、CHR、MCH、BbFA、BkFA、BjFA、BaP、IP、DBahA) が定量下限以上の濃度であり、その範囲は乾重量あたり BaP : 7.2-15.1 $\mu\text{g/kg dry}$ 、PAH4: 42.1-213 $\mu\text{g/kg dry}$ であった。水分が多い薪を使用した試験ほど、カツオ中の PAH 濃度は高くなる傾向が見られたが、有意な相関は得られなかった。

焙乾装置内の燻煙は (ア) と同じ捕集装置を用い、2 時間（実測 7.2 L、標準状態に換算すると 7.0-7.5 L）吸引し、燻煙中の粒子をフィルターに採取した。別紙1の方法で分析した燻煙 ($n=42$) 中の PAH 濃度の範囲は標準状態の体積 1 L あたり BaP: 1.11-15.4 ng、PAH4: 3.16-59.5 ng であった。なお、薪を燃焼していない時の焙乾装置内部の空气中 PAH 濃度は定量下限未満であった。また、調査した 3 地区のうち 2 地区において、燃焼開始から 3.1-8.6 時間後の燃焼途中の燻煙中の PAH 濃度は燃焼開始時のそれよりも約半分に減少していた。

薪の水分による PAH 量の変化を検証した試験において、乾燥した薪（平均水分 22.3%）が良く燃焼しているところに、湿った薪（平均水分 50.1%）を投入したところ、燻煙中の PAH4 濃度は 31%増加した。

以上の結果から、薪の水分が多いと燻煙中およびカツオ中の PAH 濃度が増加する

傾向があることが製造現場において確認された。

(ウ) 薪の水分管理法

現場検証の結果および既知の知見に基づき、魚節類製造業者のための「かつおぶし・削りぶしの PAH 低減のための薪取り扱いマニュアル（案）」（別紙 4）を作成した。

イ 成果の活用 （別紙）の（2）参照

今後、別紙 1「試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類（PAH）（ガスクロマトグラフ質量分析法）（フィルター）」および別紙 2「試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類（PAH）（ガスクロマトグラフ質量分析法）（食品）」が、行政による委託事業や食品事業者の自主的調査において参照される予定。また、別紙 4「かつおぶし・削りぶしの PAH 低減のための薪取り扱いマニュアル（案）」が、農林水産省を通じて業界団体に提供され、PAH 低減ガイドライン改訂の議論に活用される予定。

(2) 各研究課題の成果

ア 中課題 1（PAH 発生条件の文献・先行事例調査）の研究成果

(ア) 工程管理および成果目標

工程表
① 木材の燃焼条件と PAH の発生、燻製食品中の PAH の蓄積に関する既存の文献・先行研究を調査する。（平成 30 年度）
↓
② 燻煙中および燻製食品中の PAH 量を左右する要因を整理する。（平成 30 年度）
↓
③ 調査した知見を元に、燻製食品中の PAH を増加させない方法（仮説）とその検証方法を考察する。（平成 30 年度）
成果目標：木材の燃焼条件と PAH の発生、燻製食品中の PAH の蓄積に関する知見を網羅的に収集し、燻製食品中の PAH を増加させない方法（仮説）をリストにする。

(イ) 各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

検索エンジン（google scholar）において検索語「PAH smoke wood moisture food」（AND 検索）で抽出された約 17,000 件のうち、木材の燃焼条件と PAH の発生、燻製加工品中の PAH 濃度についての報告を選抜し、別紙 5 の表にまとめた。

(平成30年度および令和元年度)

【工程表②】

薪の水分と PAH の発生については、正の相関があるとする報告が複数あった一方で、相関がないとする報告もあり、他の条件も関係していることが考えられた。特に、燃焼がはげしく、酸欠状態になると PAH 発生が増加したという報告があった。ストーブにおける燃焼試験では PAH の発生係数 (Emission Factor、(PAH の重量) ÷ (燃料の炭素重量)) は燃料サイズとは無関係との報告があった。燃料に用いる樹種と PAH の発生について、高木よりハギなどの低木で PAH 発生量が格段に多いとの報告があった。藁の水分と PAH の発生について調べた報告では、水分を 0% から 30% まで変化させた場合、15% における PAH の発生が最小で、それより多くても少なくても PAH の発生係数は増加した。

(平成30年度および令和元年度)

【工程表③】

燻製食品中の PAH 濃度を低く抑える方法として、リグニンの少ない燃料を使用する、不完全燃焼させない、すす(粒子)の発生を減らす、間接燻煙の場合は燻煙を活性炭やゼオライトに通すなど浄化する、などが考えられた。

＜燻製食品中の PAH を増加させない方法(仮説)のリスト＞

- ・リグニンの少ない燃料を使用する
- ・必要な酸素を供給し不完全燃焼を避ける
- ・すすの発生を減らす
- ・燃料を乾燥させる
- ・ミスト、活性炭、ゼオライト等で燻煙を処理する

また、その検証試験の際には、木材の水分、燃料量、温度の他に、給気・排気口の大きさを考慮する必要があると考えられた。

(平成30年度および令和元年度)

(ウ) 成果目標に対する達成状況

燃料の燃焼条件、燻製食品中の PAH に関する論文 32 件の表を作成するとともに、燻製食品中の PAH を増加させない方法(仮説)を(イ)工程表③のようにリストにした。以上の点で目標を達成した。

イ 中課題2(薪の燃焼時に発生する PAH の分析方法の確立)の研究成果

(ア) 工程管理および成果目標

工程表
① 「環境省マニュアル」を参考に、焙乾装置（150℃）での使用に耐える器具を用いて燻煙から PAH を回収するための器具を作製する。（平成30年度） ↓
② 燻煙中の PAH の定量分析法のプロトコルを作成する。（平成30年および令和元年度） ↓
③ 燻煙中の PAH4 成分の濃度を測定する燻煙分析法を確立し、性能を確認する。（令和元年度）
成果目標：既存の分析方法を改良して、薪の燃焼によって生じる燻煙のサンプリング法および燻煙中の PAH 濃度を測定する燻煙分析法を確立する。

(イ) 各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

薪モデル試料：

鯉節工場から提供された薪（カシ）を1cm角×長さ10cm程度の形状とし、105℃の乾燥機で1晩乾燥したのち、加水し、アルミコーティングしたポリエチレン製チャック袋に封入し、静置して4段階の水分（約15、20、30、40%）に調製した（図2-1）。開封後、実際の水分を重量法で測定した。



図2-1 薪モデル試料の調製

燻煙捕集装置：

燻煙捕集装置（図2-2）は「環境省マニュアル」を参考に、表2-1に示した機器を組み合わせで作成した。食品工場で使用するため、破損のリスクが高いガラス製品は使用せず、耐熱温度150℃のプラスチック製フィルターホルダー（図2-2）を使用した。中課題3での薪燃焼試験用装置での基礎実験、および中課題4での鯉節の製造現場での実機検証において2-8時間の燻煙捕集試験後においても、フィルターおよびフィルターホルダーに変形などの異常は認められず、周辺温度も耐熱温度を超えない

ことが確認され、燻煙の回収試験が実施可能なことを確認した。

ただし、外気温が低い時期に実施した現地での予備試験にて、長時間の燻煙回収時に回収ホース内に結露の発生を確認した為、令和元年以降はポンプ保護のため回収系にトラップを設置した。



図 2 - 2 燻煙捕集装置

表 2 - 1 燻煙捕集装置に使用した機器

部品	機種・型式
ポンプ	: 柴田科学社「パーソナルミニポンプ PMP-001 型」(能力 10-300 mL/分)
フィルターホルダー	: サンプラテック社「PC フィルターホルダー PF-1」
ガラスフィルター	: アドバンテック社「ガラス濾紙 GA-55 47 mm(100 枚)」
シリコンチューブ	: 「ラボランシリコンチューブ 6×8 11M」
トラップ	: 「ガス洗浄瓶 250 mL(PC 製)広口タイプ」
温度ロガー	: 佐藤計量器製作所社「4ch 温度ロガー SK-L400T」
温度センサープローブ	: K 型
その他、秤、ピンセット、バーナー等	

薪燃焼試験用装置：

燃焼試験で発生する燻煙を捕集するための薪燃焼試験用装置を作成した（図 2 - 3）。一斗缶を縦に重ね、最下部でステンレスざるに入れたモデル薪を燃焼させ、最上部に燻煙捕集フィルターをセットした。カシの薪モデルを用い薪の量や吸引速度を変化させ、BaP を分析したところ、BaP の量は試験条件の変化量に比例した差は見られず、同じ燃焼条件での再現性も悪かった。そこで繰り返し試験の再現性を改善するために装置の改良を行なった。邪魔板（中仕切り）の数を増やし、一斗缶を 2 層から 3 層に増やすとともに、燃焼装置内で燻煙が渦巻き状に混合されながら上昇するよう邪魔板の形状も改良し、図 2 - 3 のような内部構造とした。以降の中課題 3 の燃焼試験は図 2 - 3 の薪燃焼試験用装置を用いて行った。

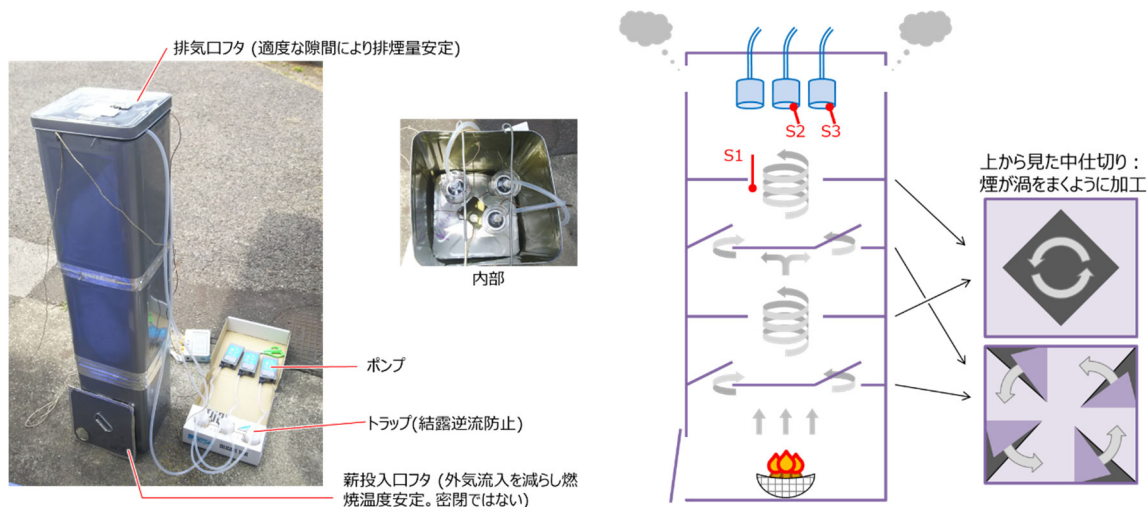


図 2 - 3 改良後の薪燃焼試験用装置の写真 (左) および内部構造図 (右)

【工程表②】

予備試験：

薪燃焼試験用装置による本試験に先立ち、予備試験を行った。コントロールとして薪を燃焼させずに 300 mL/分の条件で装置内の空気を 10 分間吸引した結果、BaP は検出されないことを確認した (5 ng/枚未満)。水分を 3.6-38.8%に調製した薪モデル試料 (カシ) 50 g を燃焼させ、燃焼開始から燃え尽きるまでの間、300 mL/分で吸引し、フィルターに捕集された BaP を分析した結果、フィルター1枚あたり 67-285 ng の BaP が検出された。ポンプの吸引速度を最大 (5000 mL/分) にした場合、267-3891 ng/枚だった。また、燃焼試験を 3 日連続して複数回行ったところ、各日の最初の試験区ではフィルターに捕集された BaP 量が少ない傾向があった。装置自体が暖められていないことが一因と考えられたため、本試験においては最初の試験前に約 50 g の薪を燃やして装置を暖める暖気運転を実施した。

(令和元年度)

PAH 分析法の検討：

燻煙中および燻製食品中の PAH13 成分 (8 ページの付表参照) の分析法を検討した。予備試験として、感度の良い液体クロマトグラフ蛍光分析法 (LC-FL 法) と PAH 種同定が容易なガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法) とを比較した。試料は市販の鰹節 (厚削り) を粉碎し、850 メッシュのふるいを通したものをを用いた。LC-FL 法による分析は、レギュラトリーサイエンス新技術開発事業 (課題番号 2601) 「高温加熱により生成する多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を低減した調理法の開発 (平成 26 年度

～平成 27 年度)」に従い実施した。GC-MS 法は別紙 2 の方法で行った。LC-FL 法は、PAH 標準品の分析においては検出感度が高く、PAH13 成分を同定できたが、鯉節では PAH 以外の蛍光を持つ夾雑物が多く、妨害ピークによるベースラインの変動が大きかった（図 2-4）。

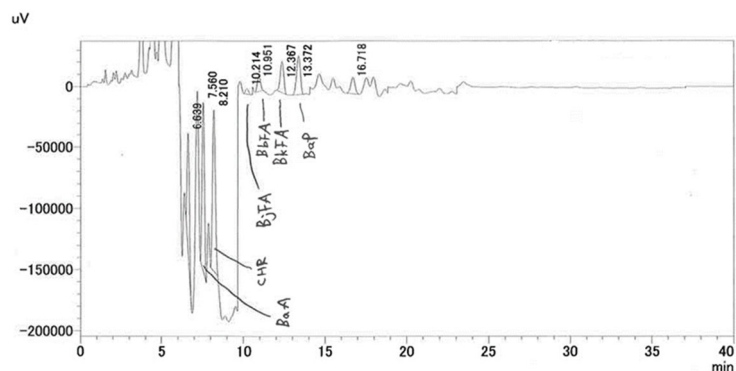


図 2-4 LC-FL法による市販の鯉節のクロマトグラム

一方で、GC-MS 法はカラムの分解能が高く、選択性および保持時間の再現性に優れ、鯉節中の PAH 分析に適していると考えられた（図 2-5）。これらの予備試験の検討により、本事業の PAH 分析は、GC-MS 法を用いることにした。

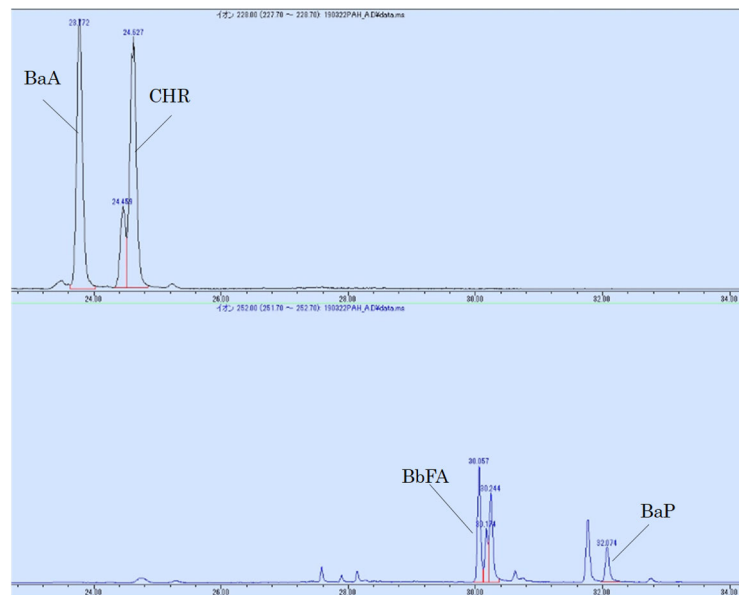


図 2-5 GC-MS 法による市販の鯉節のクロマトグラム

GC-MS法の測定条件：

装置： Agilent 6890/5973

カラム： Agilent J&W Select PAH

カラム温度： 70°C(0.7 min), 85°C/min, 180°C, 3°C/min, 230°C(7 min),

28°C/min, 280°C(10 min), 14°C/min, 350°C(10 min)

キャリアガス : Helium, constant flow 2 mL/min

導入部 : 300°C, Splitless mode, 1 min @ 50 mL/min

検出器 : EI in SIM mode, ion source 275°C, Transfer line 300°C

燻煙中の PAH の分析 :

分析方法は「環境省マニュアル」を参考に検討した。燻煙捕集フィルターは、ジクロロメタンに浸漬し、サロゲートとしてベンゾ[a]ピレン-*d*₁₂を添加、15 分間超音波抽出後、無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過する。ロータリーエバポレーターで濃縮し、窒素気流で乾固し、シリカゲルカラムで精製し、濃縮後、*n*-ヘキサンで希釈して調製した。詳細を別紙1「試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類 (PAH) (ガスクロマトグラフ質量分析法) (フィルター)」にまとめた。

(平成30年度および令和元年度)

【工程表③】

工程表②で作成した GC-MS 法の妥当性確認のため、PAH13 成分の検量線濃度範囲および相関係数を求めた (表2-2)。さらに、中間精度を測定するため、1 回の燃焼試験で同時に燻煙を捕集したフィルター3 枚を用い、各フィルターを放射状に 6 分割し、3 枚のフィルターおよび 6 分割した試料がそれぞれ均一であるとの仮定の下で、それぞれを分析する繰り返し試験 (1 日 6 点×3 日間) を実施し、併行再現精度および中間精度を求めた (表2-3)。

中間精度測定のため、カシ 50 g (水分 26.1%、木質重量 36.95 g、薪重量から水分を除いた乾燥重量を算出したものを、以降「木質重量」と称する。) を薪燃焼実験用装置内で燃焼させ、定量吸引ポンプに接続したフィルターに燻煙を吸着させた。燃え始めから燃え尽きるまで 300 mL/分で 16 分 50 秒間、総計 5000 mL を吸引した。

検量線の相関係数 (R^2) は、概ね 2.5 (一部の PAH は 12.5) から 100 ng/mL の濃度範囲で 0.990-0.999 であり、直線性があることを確認した (表2-2)。中間精度は、PAH13 成分中 7 成分 (BaP, BaA, CHR, BbFA, BkFA, BjFA, IP) において、1.8-3.5 ng/試料の濃度で 10%以下と良好であり、フィルターへの BaP 付着量は 3.34 ng/試料 (平均値) だった (表2-3)。

また、標準溶液の S/N 比から算出した分析用検液および燻煙フィルター中の PAH の検出下限、定量下限を表2-4に示した。燻煙を捕集したフィルター中の BaP の定量下限は 6 分割試料で 0.42 ng であり、フィルター1 枚あたりに換算すると 2.52 ng だった (表2-4)。

以上の結果から、フィルターに燻煙中の PAH 成分を付着させ、PAH をジクロロメタンで抽出したのち、シリカゲルカラムで精製し、ガスクロマトグラフ質量分析装置で

13 成分を測定する本分析法において、PAH13 成分中、PAH7 成分の濃度を測定する方法を確立した。

表 2－2 各 PAH の検量線濃度範囲、測定点数および相関係数

分子種	検量線濃度範囲 (ng/mL)		検量線 点数	相関係数 (R ²)
	最小	最大		
benz[a]anthracene	2.30	92.0	7	0.9995
chrysene	2.50	100.0	7	0.9991
5-methylchrysene	2.50	100.0	7	0.9978
benzo[b]fluoranthene	2.23	89.0	7	0.9970
benzo[k]fluoranthene	2.56	102.5	7	0.9941
benzo[j]fluoranthene	2.20	88.0	7	0.9986
benzo[a]pyrene	2.50	100.0	7	0.9994
indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.50	100.0	7	0.9972
dibenz[a,h]anthracene	2.50	100.0	7	0.9934
dibenzo[a,l]pyrene	5.00	100.0	6	0.9985
dibenzo[a,e]pyrene	12.50	100.0	5	0.9994
dibenzo[a,i]pyrene	12.50	100.0	5	0.9901
dibenzo[a,h]pyrene	11.88	95.0	5	0.9956

表 2－3 燻煙フィルター中 PAH の併行再現精度および中間精度

分子種	平均濃度 (ng/試料)	併行再現精度 RSDr(%)	中間精度 RSDi(%)	
benz[a]anthracene	3.46	8.77	9.92	} PAH4
chrysene	2.61	8.04	8.04	
benzo[b]fluoranthene	3.06	6.57	6.57	
benzo[a]pyrene	3.34	8.38	8.38	
benzo[k]fluoranthene	1.99	8.26	8.26	
benzo[j]fluoranthene	1.83	7.42	7.42	
indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.85	6.42	9.33	
5-methylchrysene	不検出	-	-	
dibenz[a,h]anthracene	不検出	-	-	
dibenzo[a,l]pyrene	不検出	-	-	
dibenzo[a,e]pyrene	不検出	-	-	

dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	不検出	-	-
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	不検出	-	-
benzo[<i>a</i>]pyrene - <i>d</i> ₁₂	回収率 109%	6.73	6.73

Khalili et.al. (1995) の報告によると、木材の燃焼によって生成する芳香族はナフトレン、アセナフチレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレンが主成分であり、その他に、BaA, CHR, BbFA, BaP, BkFA, BjFA, IP, DBahA およびベンゾ[*ghi*]ペリレンを合わせた合計 9 成分の微量 PAH を検出した。本研究においては Khalili らが検出した 9 成分のうち、ベンゾ[*ghi*]ペリレンは検討せず、DBahA は検出されなかったものの、その他の 7 成分が検出され、ほぼ同様の結果を示している（別紙 5 文献 9）。

表 2-4 標準溶液の S/N 比から算出した分析用検液および燻煙フィルター中の PAH の検出下限 (LOD) および定量下限 (LOQ) 値

No.	分子種	標準溶液 S/N 比から算出 ng/mL		フィルター濃度換算値 ng/枚	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	benz[<i>a</i>]anthracene	2.32	7.72	0.93	3.09
2	chrysene	2.84	9.45	1.13	3.78
3	5-methylchrysene	0.83	2.76	0.33	1.10
4	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	1.11	3.71	0.45	1.48
5	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	0.82	2.73	0.33	1.09
6	benzo[<i>j</i>]fluoranthene	1.06	3.55	0.43	1.42
7	benzo[<i>a</i>]pyrene	1.89	6.31	0.76	2.52
8	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	1.10	3.65	0.44	1.46
9	dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	2.06	6.87	0.82	2.75
10	dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	7.25	24.2	2.90	9.66
11	dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	12.5	41.7	5.00	16.7
12	dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	23.1	76.9	9.23	30.8
13	dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	25.0	83.3	10.0	33.3

(平成 30 年度および令和元年度)

(ウ) 成果目標に対する達成状況

既存の「環境省マニュアル」にある分析方法を改良し、焙乾装置内の温度（150℃）での使用に耐える器具を用いて燻煙中の PAH をフィルター上に回収する装置を作製し、薪の燃焼によって生じる燻煙のサンプリング法を確立した。付表にある PAH13 成分を対象とした分析法を検討し、7 成分（BaP, BaA, CHR, BbFA, BkFA, BjFA, IP）の分析法を確立し、目標を達成した。

ウ 中課題 3 （基礎実験：薪の水分含量等が燃焼時の PAH 発生量および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響）の研究成果

(ア) 工程管理および成果目標

工程表
① 製造現場で使用される薪の調査、試料収集、成分分析を行う。(平成30年度) ↓
② 燻煙を当てた蒲鉾をマトリックスとして、PAH 成分の分析法の性能を確認する。(平成30年度) ↓
③ 薪の樹種、水分、形状(薪、チップ)の条件を変えて蒲鉾に燻煙を当て、燻煙および食品中 PAH 濃度を分析するとともに、違いを調べる。(樹種、水分について平成30年度、形状について令和元年度) ↓
④ 燻製食品中の PAH 濃度が増加する要因を検証する。(令和元年度)
成果目標：燻製食品の主要な産地における木材の使用実態を把握する。木材の樹種、水分、形状による燃焼時の PAH 生成と燻製食品モデル中の PAH 濃度への影響を検証する。

(イ) 各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

製造現場の薪の水分調査法の検討：

燻製食品の製造現場（鯉節工場 A 地区）を取材し、主要な樹種、管理方法等を調査した。製造現場では形状の異なる2種類の薪（丸薪、割薪）が用意され、焙乾施設の種類により使い分けが行われていた。樹種は、カシ、シイ、マテバシイ、タブが主であった。過去にはマツも使われていたが現在では使用されていなかった。薪は、山から切り出したのち工場に入荷され、パレットと呼ばれる鋼鉄製のラック（幅 120 cm 奥行 100 cm 高さ 145 cm）に2列に積まれ、工場の敷地内にて屋外で風乾され、乾燥途中から建物の軒下に置き雨を防ぎ、引き続き風乾されたのち、焙乾装置の燃料として使用され

ていた。工場入荷直後および4ヶ月乾燥処理した薪について、それぞれ1パレット分（薪本数として約90-130本）の水分を、木材水分計LG6NG（SATO SHOUJI INC.）を、Mode4（0.59-0.75）にて、薪の「小口」と呼ばれる切断面に押し当てることで測定した。4ヶ月間の乾燥期間により薪水分は20-30%程度低くなっていた（表3-1）。

表3-1 鯉節工場で測定した薪の水分（%）

	入荷直後の“新しい薪” 平均値±標準偏差	4か月保管後の“古い薪” 平均値±標準偏差
丸薪	51 ± 8 (n=88)	33 ± 7 (n=99)
割薪	55 ± 6 (n=128)	26 ± 7 (n=124)

木材水分計（LG6NG）を用いて測定、単位：% （）内は測定数
工場では保管後の古い薪を製造に使用する。

鯉節工場の薪の水分調査：

鯉節の主要産地である3箇所の地区で、平成31年2月又は3月から令和2年3月までの約1年間、薪水分の測定、記録を行った。方法としては、実際の製造現場での薪の取扱いおよびパレット内のばらつきを考慮して、各製造日に使用する予定の薪のうち、おおよそ均等間隔になる位置にあつて、亀裂や凹凸のない9本の薪を用いて、薪の「小口」に木材水分計を押し当てて、水分を測定した。

調査の結果、全地区において丸薪の平均水分は29.1%（最高56.0%、最低12.8%）、割薪の平均水分は29.1%（最高55.9%、最低10.9%）で、丸薪と割薪でほとんど差はなかった（表3-2）。

また、丸薪は割薪と比べると水分の変動が小さく、明瞭な季節変動は認められなかったが、いずれの地区でも7月の丸薪、割薪の水分が高い傾向にあった（表3-3、図3-1）。

（平成30および令和元年度）

表3-2 鯉節工場3地区における薪の水分（年間調査まとめ）

地区	丸薪			割薪		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
A地区	21.3	39.4	15.4	25.4	43.3	14.4
B地区	30.2	56.0	12.8	27.7	46.3	10.9
C地区	35.5	52.6	16.7	34.1	55.9	14.8
全地区	29.1	56.0	12.8	29.1	55.9	10.9

単位：%

表 3－3 鯉節工場の薪の水分測定結果（％）（月別平均）

年/月	A地区				B地区				C地区			
	丸薪		割薪		丸薪		割薪		丸薪		割薪	
	n	平均値 ± 標準偏差	n	平均値 ± 標準偏差	n	平均値 ± 標準偏差	n	平均値 ± 標準偏差	n	平均値 ± 標準偏差	n	平均値 ± 標準偏差
2019年2月	12	25.9 ± 1.7	12	19.8 ± 2.4	—	—	—	—	—	—	—	—
2019年3月	24	22.0 ± 3.3	24	20.5 ± 3.3	23	31.7 ± 5.0	18	33.9 ± 4.5	10	29.5 ± 10.5	10	31.5 ± 7.4
2019年4月	22	20.5 ± 2.7	21	24.8 ± 2.9	29	25.8 ± 4.7	24	28.6 ± 4.6	25	32.6 ± 6.5	25	27.7 ± 7.6
2019年5月	20	20.5 ± 3.2	20	25.8 ± 4.0	23	30.7 ± 6.5	20	27.8 ± 4.4	23	33.7 ± 5.8	24	30.6 ± 5.5
2019年6月	23	21.4 ± 2.0	23	25.9 ± 3.2	28	31.1 ± 6.8	23	26.9 ± 3.2	25	33.7 ± 4.6	25	27.9 ± 8.4
2019年7月	25	23.6 ± 4.1	25	34.0 ± 4.5	28	36.7 ± 4.7	24	36.2 ± 3.6	26	39.7 ± 4.8	26	42.4 ± 6.8
2019年8月	20	20.9 ± 2.9	20	33.0 ± 4.5	24	31.5 ± 7.0	22	27.9 ± 3.2	25	35.6 ± 4.5	25	35.0 ± 7.7
2019年9月	22	22.0 ± 4.0	22	28.5 ± 6.2	27	28.8 ± 5.3	22	27.3 ± 6.7	23	37.3 ± 6.6	23	30.5 ± 8.2
2019年10月	24	20.8 ± 3.6	24	24.9 ± 5.8	26	25.4 ± 7.2	22	25.0 ± 8.7	25	36.9 ± 9.2	25	39.4 ± 9.3
2019年11月	24	19.4 ± 2.0	24	22.3 ± 4.4	28	27.6 ± 8.9	24	20.9 ± 3.1	25	31.0 ± 8.4	25	32.5 ± 8.8
2019年12月	21	19.7 ± 2.6	21	20.8 ± 2.1	29	29.8 ± 8.6	24	16.6 ± 2.0	26	37.9 ± 5.9	26	30.5 ± 9.7
2020年1月	21	19.0 ± 2.2	21	23.9 ± 2.5	23	31.0 ± 5.4	19	32.9 ± 3.8	24	34.7 ± 6.2	24	36.6 ± 8.3
2020年2月	21	21.5 ± 3.7	21	23.0 ± 2.9	26	29.9 ± 3.8	21	25.1 ± 2.9	23	38.8 ± 4.9	23	37.4 ± 7.7
2020年3月	18	22.2 ± 3.2	18	26.6 ± 4.4	20	33.8 ± 5.1	17	35.7 ± 3.7	21	37.1 ± 6.7	21	40.4 ± 5.4

工場の製造日に使用した薪 9 本の水分の平均値を当日の薪の水分として記録した。n は当該月の測定日数

調査開始日：A 地区：平成 31 年 2 月 14 日；B 地区：平成 31 年 3 月 8 日；C 地区：平成 31 年 3 月 20 日

調査終了日：令和 2 年 3 月 24 日

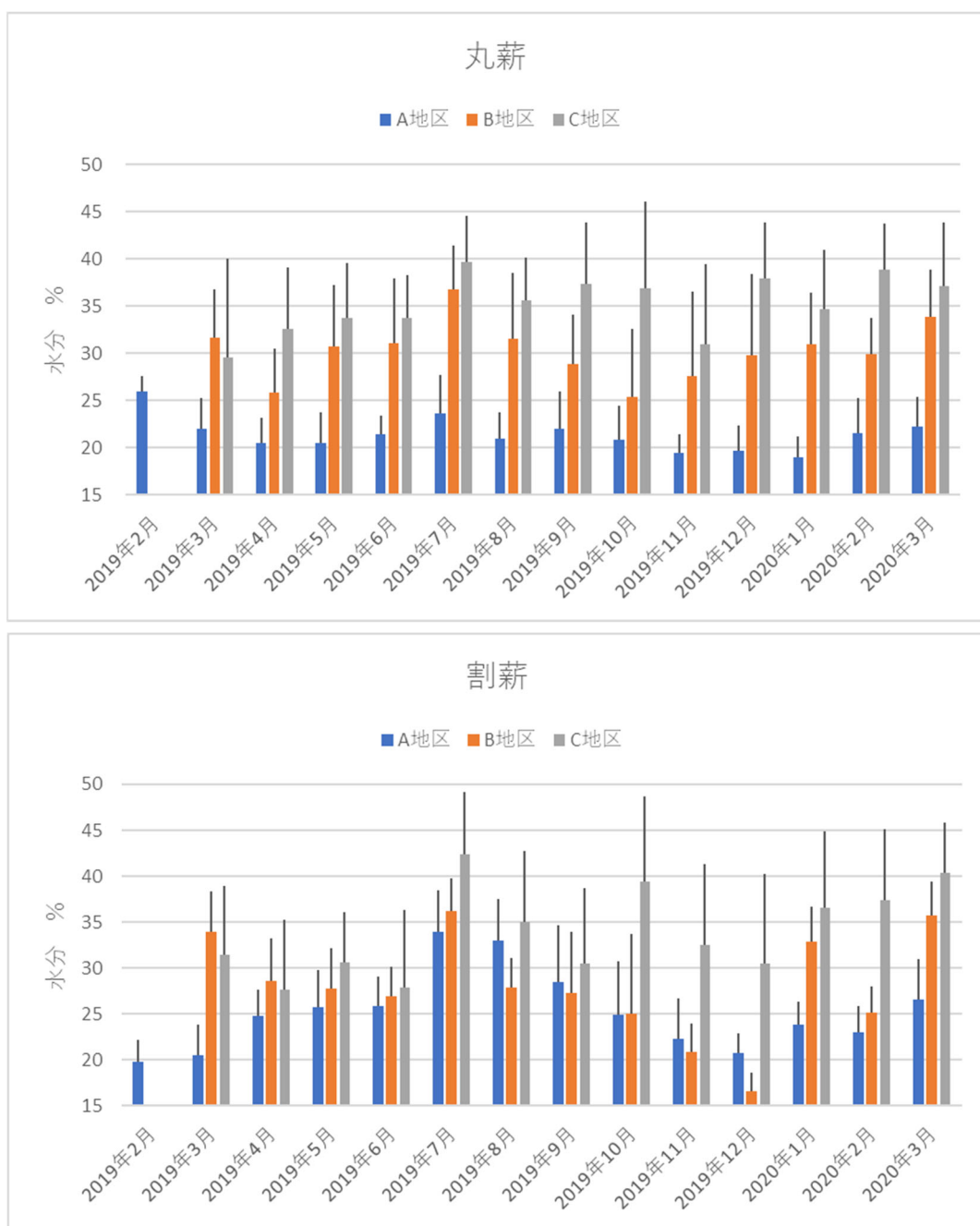


図3-1 鯉節工場の薪の水分。月別平均値および標準偏差（上：丸薪、下：割薪）
 工場の製造日に使用した薪9本の水分の平均値を当日の薪の水分として記録した。調査開始日：A地区：平成31年2月14日；B地区：平成31年3月8日；C地区：平成31年3月20日。調査終了日：令和2年3月24日。

薪の試料：

鯉節工場から提供された木材（図3-2）を成分分析および燃焼試験に用いた。平成30年度はカシ、クヌギの2樹種、令和元年度はカシ、クヌギ、ナラ、シイ、タブ、マテバシイの6樹種および市販のナラのチップ（ST-1315、新富士バーナー）

を用い、燃焼試験に供するとともに、木材の一般成分を分析した。一般成分分析は(株)東海テクノに委託した。



図 3-2 試験に使用した薪の写真

木材の一般成分分析：

燃焼試験用の薪 100 g (含水率 3.0-9.5 %) を中課題 2 の薪モデル試料と同様の要領で細切したものを、粉碎し均一化したものから 3 点 (約 2 g/点) を秤取し、含水率は JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.56、灰分は重量法、アルコール・ベンゼン可溶分は JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.63 で分析した。ホロセルロースは 100 から他の成分 (灰分、アルコール・ベンゼン可溶分、酸不溶性リグニン、酸可溶性リグニン) の総和を減じて算出した。酸不溶性リグニン、酸可溶性リグニンは酸分解のち、それぞれ重量法および吸光光度法にて分析し (図 3-3)、測定結果を示した (表 3-4)。各成分の樹種間の変動は標準偏差を平均で割った変動係数で評価した。各成分の変動係数は灰分 0.75、脂質 0.30、ホロセルロース 0.039、酸不溶性リグニン 0.11、酸可溶性リグニン 0.15 であった。

木質主成分分析フローチャート

試験法

水分：

JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.56

灰分：

木質科学実験マニュアル 1.(2).2)

アルコール・ベンゼン可溶分：

JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.63

ホロセルロース：

計算による算出

リグニン：

木質科学実験マニュアル 1.(2).8)

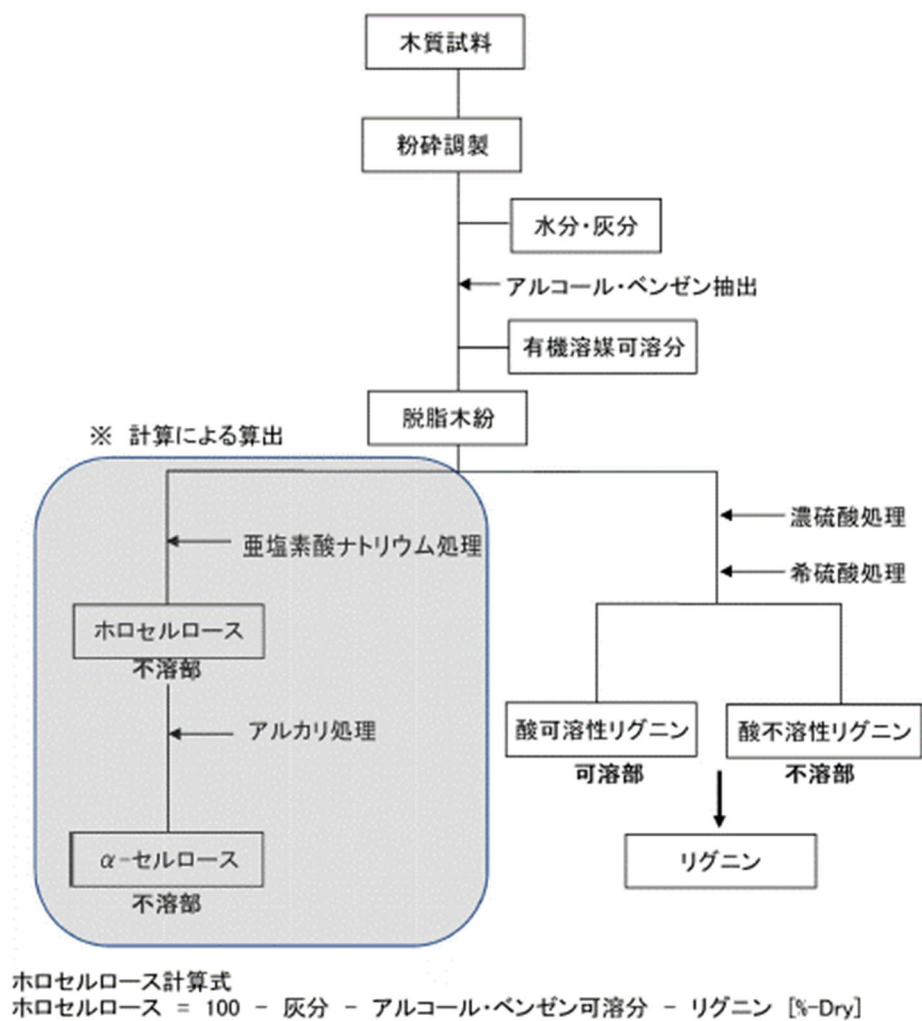


図 3 - 3 木材一般成分分析のフロー図

表 3-4 燃焼試験に用いた木材の一般成分

	灰分	脂質	ホロセルロース	酸不溶性リグニン	酸可溶性リグニン	実施年
	%-dry	%-dry	%-dry	%-dry	%-dry	
カシ	1.0	2.2	75.2	18.5	3.1	H30
クヌギ	0.7	1.3	71.8	23.3	2.9	H30
カシ	3.1	1.3	68.6	24.0	3.0	R1
シイ	0.6	1.2	71.6	23.9	2.7	R1
マテバシイ	1.0	0.8	74.1	22.2	1.9	R1
クヌギ	2.3	1.6	67.0	26.7	2.4	R1
タブ	0.7	2.2	72.4	21.7	3.0	R1
ナラ	0.8	1.9	69.0	25.4	2.9	R1
ナラ (チップ)	0.5	1.8	73.8	20.6	3.3	R1
定量下限値	0.01%-dry	0.1%-dry	0.5%-dry	0.1%-dry	0.2%-dry	

各組成値は分析を 3 回繰り返した平均値、含水率：JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.56、灰分：重量法、アルコール・ベンゼン可溶分：JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.63、酸不溶性リグニン：酸分解ー重量法 日本木材学会編 「木質科学実験マニュアル」、酸可溶性リグニン：酸分解ー吸光光度法 日本木材学会編 「木質科学実験マニュアル」、ホロセルロース (%) = 100 - (他の成分の和)、分析者：株式会社東海テクノ

(平成 30 年度および令和元年度)

燃焼前の薪中の PAH：

カシ、クヌギの 2 樹種について燃焼前の木材中の PAH を分析した。分析法はドイツの小児用玩具などに適用される GE マークの Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS)GS2014:01PAK GS-Spezifikation (ドイツ製品安全法認証、GS は Geprüfte Sicherheit の略)の規格に従い分析した。分析は(株)島津テクノリサーチに委託した。表 3-5 の PAH18 成分(定量下限値 0.2 mg/kg)を分析した結果、カシ、クヌギのいずれにおいても、全ての PAH 成分で定量下限未満であり、燃焼前の木材に高レベルの PAH の汚染は認められなかった。

表 3-5 燃焼前の木材 PAH 分析 対象物質リスト

No.	分析 対象物質 (英語)	CAS No.
01	ベンゾ[a]ピレン	Benzo[a]pyrene 50-32-8
02	ベンゾ[e]ピレン※	Benzo[e]pyrene 192-97-2
03	ベンゾ[a]アントラセン	Benzo[a]anthracene 56-55-3
04	ベンゾ[b]フルオランテン	Benzo[b]fluoranthene 205-99-2
05	ベンゾ[j]フルオランテン※	Benzo[j]fluoranthene 205-82-3
06	ベンゾ[k]フルオランテン	Benzo[k]fluoranthene 207-08-9
07	クリセン	Chrysene 218-01-9
08	ジベンゾ[a,h]アントラセン	Dibenzo[a,h]anthracene 53-70-3

09 ベンゾ[ghi]ペリレン	Benzo[ghi]perylene 191-24-2
10 インデノ[1,2,3-cd]ピレン	Indeno[1,2,3-cd]pyrene 193-39-5
11 アセナフチレン	Acenaphthylene 208-96-8
12 アセナフテン	Acenaphthene 83-32-9
13 フルオレン	Fluorene 86-73-7
14 フェナントレン	Phenanthrene 85-01-8
15 ピレン	Pyrene 129-00-0
16 アントラセン	Anthracene 120-12-7
17 フルオランテン	Fluoranthene 206-44-0
18 ナフタレン	Naphthalene 91-20-3

(平成30年度)

【工程表②】

当初計画では、蒲鉾をマトリックスとして、PAH 分析法の性能を確認する予定であったが、魚肉タンパク質と水分が主成分で脂質含量の少ない蒲鉾は、カツオ肉と成分組成が類似しており、別途、中課題4で食品中の PAH 分析方法を確立し(別紙2)生カツオをマトリックスとして PAH 分析法の妥当性が確認された(別紙3)ため、蒲鉾を用いた PAH 分析法の性能検証は省略した。

【工程表③】

薪モデル試料による燃焼試験(予備試験)：

燃焼条件を検討する予備試験を行った。中課題2工程表①の方法で7%、20%、27%に調整した薪モデル試料(カシ、クヌギ)の薪燃焼試験用装置内での燃焼状態を観察したところ、いずれの水分でも50gを完全燃焼させることができた。水分の多い薪はゆっくりと燃焼し、水分の潜熱により薪燃焼試験用装置の庫内温度も低下することから、中課題2において当初設定した燃焼終了の庫内温度60℃においても、まだ燃焼が続いていることが観察された。そこで終了温度をさらに低くし、庫内温度が50℃以下になるまで吸引を継続することとした。

(平成30年度)

薪モデル試料による燃焼試験(薪)および燻煙フィルターの調製：

薪モデル試料による燃焼試験(薪)は風の弱い、雨の降らない日を選んで屋外で行い、各試験対象の薪について同一日に2回ずつ繰り返した。工程表①で用意した試験用薪(カシ、クヌギ、ナラ、シイ、タブ)を、中課題2工程表①と同様の手法で細切し、水分を調整(カシ、クヌギ、ナラ(チップ含む)は20%、30%、40%、50%、シイ、タブは40%)したのち、薪燃焼実験用装置内で50g燃焼させ、燃え始めから燃え尽きて庫内温度が50℃以下に下がるまでの間、定量吸引ポンプに接続したフィルターを薪燃焼試験用装置の庫内上部に吊るし、300mL/分で吸引し燻

煙を通過させ、煙の粒子をフィルターに吸着させた。また、温度センサーを用いてフィルターホルダー温度、庫内雰囲気温度および外気温を1分おきに測定した。1回の燃焼につきフィルターホルダーを3個セットし、うちフィルター1枚はBaPの簡易分析、2枚はPAH13成分の分析に用いた。得られた燻煙フィルターは、分析に供するまでの間、アルミホイルに挟みポリプロピレン製チャック袋にて常温で保管した。PAH13成分の分析用の燻煙フィルター2枚は、それぞれ半分に切り、各フィルターの1/2枚を用いて別紙1の方法でPAH13成分を分析した。

フィルターあたりから木質重量あたりへのPAH量換算：

薪モデルの水分は内法で調整したため、例えば水分50%と20%の薪で比較すると、薪50gのうち、燃焼する有機物の量が約25gと約40gと異なる。このためフィルター中PAHの分析値は検出された数値のままでは化学量論的に比較できない。そこで、PAHの分析値を木質重量あたりに換算し、PAH発生量（PAH_{drywood} [ng/g]）と定義して比較した。

<木質重量あたり PAH 量換算式>

$$\text{PAH}_{\text{drywood}} = \text{PAH}_{\text{filter}} \div \text{木質重量}$$

PAH_{filter}：フィルター中のPAH量 [ng/枚]

$$\text{木質重量[g]} = 50 \times (100 - w) / 100$$

w：水分[%]

フィルターあたりから燻煙体積あたりのPAH量換算：

「環境省マニュアル」に従い、採取日の現地（または近隣気象観測所）の気圧および平均気温を用いて、吸引量を1013 hPa、20℃の標準状態の気体体積に換算し、以下の式で燻煙体積あたりのPAH量（PAH_{smoke} [ng/L]）を換算した。

<燻煙中 PAH 濃度換算式>

$$\text{PAH}_{\text{smoke}} = \text{PAH}_{\text{filter}} \div V_{20}$$

V₂₀：20℃標準状態の燻煙の体積（L）

$$V_{20} = V_{\text{real}} \times \{293 / (273 + T)\} \times P / 1013$$

V_{real}：実際のポンプでの吸引量（L）

T：ポンプ温度（℃）外気温を代入

P：気圧（hPa）

なお、PAH_{drywood}あるいはPAH_{smoke}を求めるには、発生したすべての燻煙のうちフィルターに吸着した燻煙の割合（燻煙の捕捉率）を計算式に入れる必要がある

が、ここでは、焙乾装置からの燻煙の流出は最低限にとどめていることから、すべての試験区で発生したすべての燻煙がフィルターに吸着したと考え、燻煙の捕捉率は便宜的に 1 とみなした。従って、中課題 3 の燻煙フィルターの PAH 量は、本装置の本操作に限定された相対的な数値である。標準溶液の S/N 比から算出した PAH_{drywood} の検出下限（LOD）および定量下限（LOQ）値を表 3－6 に示した。

表 3－6 標準溶液の S/N 比から算出した PAH_{drywood} および PAH_{smoke} の検出下限（LOD）および定量下限（LOQ）値

No.	分子種	木材重量あたり換算値*		燻煙換算値*	
		ng/g		ng/L	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	benz[a]anthracene	0.025	0.085	0.19	0.64
2	chrysene	0.031	0.103	0.23	0.78
3	5-methylchrysene	0.009	0.030	0.07	0.23
4	benzo[b]fluoranthene	0.012	0.040	0.09	0.31
5	benzo[k]fluoranthene	0.009	0.030	0.07	0.22
6	benzo[j]fluoranthene	0.012	0.039	0.09	0.29
7	benzo[a]pyrene	0.021	0.069	0.16	0.52
8	indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.012	0.040	0.09	0.30
9	dibenz[a,h]anthracene	0.022	0.075	0.17	0.57
10	dibenzo[a,l]pyrene	0.079	0.264	0.60	1.99
11	dibenzo[a,e]pyrene	0.137	0.456	1.03	3.44
12	dibenzo[a,i]pyrene	0.253	0.842	1.91	6.35
13	dibenzo[a,h]pyrene	0.274	0.912	2.06	6.88

木質重量 36.95 g/枚

燻煙量：4.845 L/枚

*中課題 2 工程表③で求めた、燻煙フィルター中の PAH の LOD 値および LOQ 値（表 2－4）から算出した。

（試験日：2019/7/23、試験地：伊予市）

木質重量あたり換算値 $\text{PAH}_{\text{drywood}} = \text{PAH}_{\text{filter}} / \{50 \times (100 - 26.1)\}$

燻煙換算値 $\text{PAH}_{\text{smoke}} = \text{PAH}_{\text{filter}} / 4.845$

薪燃焼試験の分析結果：

上段の燃焼試験で採取した燻煙フィルター中の PAH7 成分を分析した結果、7 成分すべてが定量可能な範囲で検出され、フィルター1枚あたり BaP: 10.0-58.4 ng、PAH4: 39.6-214.5 ng の PAH が検出された。これらの分析値から PAH_{drywood} を計算した結果を表 3-7 に示した。

表 3-7 薪モデル試料による燃焼試験—燻煙フィルターに補足された PAH 量

区	薪		最高到達温度		PAH _{drywood} (ng/g 木質)									
	樹種	水分	重量	庫内雰囲気	吸入口	BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4		BkFA	BjFA	IP
①-1	カシ	20%	50 g	196.7 °C	57.3 °C	0.50	0.38	0.32	0.40	1.59		0.18	0.18	0.21
①-2					91.5 °C	0.55	0.44	0.36	0.47	1.81		0.23	0.20	0.22
②-1		37%	50 g	129.6 °C	54.8 °C	1.24	0.93	0.63	0.83	3.64		0.33	0.36	0.36
②-2					80.2 °C	1.34	0.97	0.63	0.88	3.82		0.41	0.37	0.36
③-1		43%	50 g	127.9 °C	31.2 °C	1.83	1.41	1.02	1.53	5.79		0.70	0.61	0.69
③-2					78.9 °C	2.36	1.79	1.30	2.04	7.49		0.66	0.68	0.99
④-1		48%	50 g	95.4 °C	31.9 °C	1.38	0.97	0.65	0.94	3.94		0.31	0.33	0.33
④-2					73.3 °C	1.69	1.30	0.72	1.01	4.73		0.36	0.36	0.36
⑤-1	クヌギ	19%	50 g	151.8 °C	102.1 °C	0.86	0.54	0.51	0.70	2.62		0.32	0.28	0.32
⑤-2					96.2 °C	0.85	0.59	0.51	0.65	2.60		0.30	0.29	0.32
⑥-1		38%	50 g	145.6 °C	70.9 °C	0.97	0.63	0.56	0.71	2.86		0.33	0.29	0.33
⑥-2					92.4 °C	1.19	0.83	0.64	0.75	3.41		0.32	0.32	2.98
⑦-1		44%	50 g	120.9 °C	65.6 °C	1.08	0.71	0.54	0.62	2.95		0.32	0.28	0.29
⑦-2					78.7 °C	1.27	0.87	0.63	0.68	3.46		0.35	0.33	0.30
⑧-1		46%	50 g	136.2 °C	78.4 °C	2.20	1.42	1.21	1.48	6.31		0.69	0.67	0.58
⑧-2					85.3 °C	2.19	1.37	1.27	1.55	6.37		0.74	0.65	0.71
⑨-1	ナラ	20%	50 g	150.4 °C	90.8 °C	0.51	0.36	0.34	0.37	1.58		0.21	0.18	0.17
⑨-2					126.9 °C	0.59	0.46	0.35	0.38	1.77		0.21	0.20	0.17
⑩-1		39%	50 g	155.8 °C	61.1 °C	1.10	0.75	0.63	0.70	3.18		0.31	0.37	0.31
⑩-2					102.7 °C	0.94	0.63	0.59	0.62	2.78		0.37	0.32	0.30
⑪-1		50%	50 g	124.5 °C	109.0 °C	0.82	0.60	0.43	0.43	2.27		0.21	0.23	0.18
⑪-2					95.1 °C	0.79	0.57	0.43	0.43	2.22		0.21	0.22	0.17
⑫-1		57%	50 g	149.3 °C	62.4 °C	0.58	0.40	0.40	0.47	1.84		0.21	0.23	0.24
⑫-2					89.9 °C	0.68	0.49	0.47	0.48	2.13		0.27	0.28	0.26
⑬-1	シイ	46%	50 g	141.1 °C	78.8 °C	1.18	0.95	1.14	1.71	4.98		0.72	0.68	0.90
⑬-2					90.9 °C	1.51	1.23	1.30	1.86	5.90		0.62	0.79	0.90
⑭-1	マテバシイ	47%	50 g	160.2 °C	89.7 °C	1.00	0.66	0.62	0.81	3.08		0.31	0.38	0.36
⑭-2					83.7 °C	1.10	0.78	0.70	0.76	3.34		0.33	0.43	0.35
⑮-1	タブ	48%	50 g	109.5 °C	76.1 °C	1.25	0.83	0.95	1.24	4.27		0.60	0.57	0.60
⑮-2					77.8 °C	1.34	0.90	0.98	1.27	4.50		0.61	0.56	0.54
⑯-1	ナラ (チップ)	20%	50 g	114.8 °C	68.7 °C	0.65	0.42	0.38	0.43	1.88		0.25	0.20	0.19
⑯-2					68.4 °C	0.59	0.39	0.36	0.41	1.75		0.24	0.19	0.18
⑰-1	カシ (蒲鉾)	19%	50 g	120.9 °C	89.2 °C	0.68	0.42	0.42	0.57	2.10		0.24	0.24	0.28
⑰-2					86.4 °C	0.67	0.41	0.41	0.54	2.04		0.28	0.22	0.27
⑱-1		43%	50 g	129.7 °C	56.2 °C	1.39	1.06	0.75	0.86	4.06		0.44	0.40	0.36
⑱-2					60.1 °C	1.51	1.20	0.73	0.85	4.29		0.35	0.42	0.30
⑲-1		23%	50 g	155.8 °C	38.7 °C	0.69	0.51	0.46	0.57	2.23		0.30	0.25	0.28
⑲-2					57.2 °C	0.88	0.73	0.52	0.59	2.71		0.27	0.30	0.27
⑳-1		44%	50 g	139.6 °C	34.5 °C	1.41	0.98	0.71	0.83	3.94		0.45	0.39	0.32
⑳-2					58.6 °C	1.34	0.92	0.66	0.80	3.72		0.41	0.34	0.37
㉑-1	ナラ (8月)	16%	50 g	175.4 °C	33.5 °C	0.53	0.42	0.35	0.42	1.72		0.19	0.20	0.22
㉑-2					59.7 °C	0.60	0.43	0.40	0.45	1.88		0.04	0.21	0.20
㉒-1 / 1回目		17%	50 g	135.7 °C	77.0 °C	0.38	0.35	0.27	0.29	1.29		0.16	0.15	0.14
㉒-2 / 1回目					13.4 °C	0.37	0.31	0.24	0.27	1.19		0.16	0.13	0.16
㉓-1 / 1回目		32%	50 g	111.2 °C	67.5 °C	0.67	0.62	0.43	0.52	2.24		0.23	0.25	0.23
㉓-2 / 1回目					19.7 °C	0.71	0.67	0.51	0.54	2.43		0.27	0.28	0.24
㉔-1 / 2回目		18%	50 g	95.3 °C	50.5 °C	0.51	0.44	0.37	0.40	1.72		0.24	0.21	0.18
㉔-2 / 2回目					23.2 °C	0.59	0.52	0.38	0.43	1.93		0.21	0.22	0.18
㉕-1	ナラ (12月)	30%	50 g	80.1 °C	43.3 °C	1.11	0.95	0.70	0.80	3.56		0.34	0.39	0.33
㉕-2					25.8 °C	1.33	1.14	0.75	0.81	4.02		0.40	0.44	0.31
㉖-1		42%	50 g	168.3 °C	70.6 °C	1.13	0.94	0.79	0.97	3.84		0.53	0.44	0.40
㉖-2					24.3 °C	1.46	1.20	0.82	1.05	4.53		0.47	0.48	0.41
㉗-1		49%	50 g	93.4 °C	58.6 °C	1.05	1.01	0.57	0.63	3.26		0.36	0.30	0.25
㉗-2					23.9 °C	1.11	1.09	0.62	0.61	3.44		0.38	0.30	0.24
㉘-1		17%	50 g	147.9 °C	61.1 °C	0.70	0.64	0.40	0.46	2.20		0.27	0.21	0.21
㉘-2					26.8 °C	0.93	0.79	0.47	0.52	2.71		0.27	0.27	0.19
㉙-1	ナラ (12月)	27%	50 g	104.8 °C	62.8 °C	0.73	0.63	0.51	0.58	2.45		0.33	0.27	0.24
㉙-2					28.5 °C	0.90	0.83	0.53	0.59	2.84		0.28	0.31	0.26
㉚-1		45%	50 g	91.8 °C	65.9 °C	1.44	1.18	0.96	1.02	4.60		0.49	0.52	0.43
㉚-2					28.3 °C	1.39	1.20	1.00	1.04	4.63		0.49	0.52	0.44
㉛-1		51%	50 g	79.6 °C	52.9 °C	1.21	1.11	0.71	0.73	3.76		0.37	0.38	0.29
㉛-2					27.6 °C	1.26	1.11	0.80	0.79	3.96		0.40	0.40	0.30

区：丸数字は燃焼試験番号、枝番-1、-2 は同時に捕集した 2 枚のフィルターを示す。吸入口温度：フィルター付近の温度。㉓、㉔の燃焼試験中、風が吹いたため、再試験した。

結果を解析したところ、ナラの高水分区で PAH 発生量が比較的少なく、高水分区において PAH 発生量が高い傾向を示したほかの樹種（カシ、クヌギ）とは、薪水分と燻煙フィルター中 PAH 量との関係が異なっていた。その理由として、試験に使用したナラは水分が調製時の予想値（50%）よりも実測値（57%）が高く、薪の水分が不均一だった可能性が考えられたが、明らかとはならなかった。そこで、

水分を再調整したナラについて同様の方法で追加試験（水分 17%-51%）を行った（表 3-7-②③～③④）。

燻製食品モデルの調製および PAH の分析：

燻製食品モデルには市販の蒲鉾（八水蒲鉾株式会社、「上板蒲鉾 八水（白）」140 g）を厚さ 5 mm のスライス状に調製したものをを用い、1 回の燃焼試験につき 8 片に燻煙を同時にかけた。燻煙は中課題 2 工程表①と同様の手法で細切し水分を 20% および 40% に調整したカシ 50g を燃焼し、それぞれ燃え始めから燃え尽きるまで（9 分 30 秒（表 3-7-①⑦）、12 分 38 秒（表 3-7-①⑨）、14 分 44 秒（表 3-7-①⑩）、13 分 31 秒（表 3-7-①⑧））の間発生させた。庫内温度が 50℃以下に下がった後に燻煙フィルターと燻製食品モデルを同時に回収し、蒲鉾は分析に供するまで-20℃で、フィルターは「燃焼試験および燻煙フィルターの調製」にて前述したものと同様の方法で保存した。蒲鉾 8 片を粉碎混合したものを 1 検体とし、水分を常圧乾燥法で、PAH13 成分を別紙 2 の方法で測定した（中課題 4 工程表①）。

燻製食品モデル試験の結果および考察：

前段にて回収した燻製食品モデル（蒲鉾）の PAH13 成分の測定結果（乾燥重量あたり）を表 3-8 に示した。燻煙前のコントロール（蒲鉾）中の PAH は 13 種類すべてにおいて LOD 未満だった。燻煙後では、PAH4 の他、BkFA、BjFA、IP、MCH および DBahA が検出され、DBalP、DBaeP、DBaiP、DBahP の 4 成分は LOD 未満だった（表 3-8）。

表 3-8 薪モデル試料による燃焼試験－燻製食品モデル（蒲鉾）中の PAH 濃度

試料	プロフィール	食品の水分%	試料中PAH濃度(μg/kg 乾燥重量当たり)									
			BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4	MCH	BkFA	BjFA	IP	DBahA
蒲鉾①	カシ水分20%燃焼区	75.0	9.51	5.74	2.61	3.67	21.5	0.28	1.64	1.53	1.63	0.71
蒲鉾⑨	カシ水分20%燃焼区	75.2	10.6	6.33	2.70	3.61	23.2	0.33	1.76	1.49	1.33	0.71
蒲鉾⑩	カシ水分40%燃焼区	74.9	5.23	3.28	1.38	1.81	11.7	0.19	0.87	0.81	0.89	0.67
蒲鉾⑧	カシ水分40%燃焼区	75.3	9.44	5.16	1.92	2.57	19.1	0.29	1.23	1.10	1.10	0.68
蒲鉾②	コントロール(非燃焼)	77.6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		LOD	0.15	0.26	0.11	0.15		0.07	0.07	0.07	0.11	0.15

※DBalP(LOD=0.48)、DBaeP(LOD=0.81)、DBaiP(LOD=1.73)、DBahP(LOD=1.88)はすべての試料でLOD未満だった。

食品中の乾燥重量あたりの PAH 濃度は PAH4 で比較すると高水分薪では 11.7 および 19.1 μg/kg、低水分薪では 21.5 および 23.2 μg/kg で低水分薪のほうが高かった（表 3-8 ①⑩～①⑨）。

燻煙フィルターおよび燻製食品（蒲鉾）中の PAH4 の分析値を薪の燃焼木質重量あたりに換算したグラフを図 3-4 に示した。燻製食品モデル中の PAH4 濃度は低水分薪では 0.56（①⑦）および 0.55（①⑨）ng/木質 1g、高水分薪では 0.41（①⑩）および 0.68（①⑧）ng/木質 1g で差異は認められなかった（図 3-4-a）。高水分薪では、食品中の PAH4 濃度に反復試験間で約 1.63 倍の差があり、ばらつきが大きかった。

燻煙中の PAH4 濃度は、燃焼した木質重量あたりで比較すると、低水分薪で 2.47 (⑰) および 1.8 (⑲) ng/木質 1g、高水分薪で 4.17 (⑯) および 3.83 (⑳) ng/木質 1g と、高水分の薪のほうが低水分の薪よりも高かった (表 3-7 ⑯~⑲、図 3-4-b)。

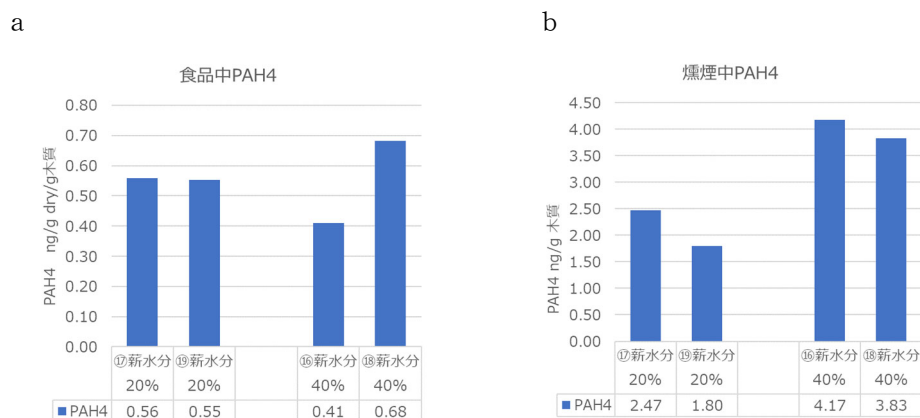


図 3-4 水分の異なるカシを燃焼させた燻煙をかけた食品 (a 蒲鉾) 中、および燻煙 (b) 中の PAH4 濃度

図 3-4 において、燻煙中の PAH4 は高水分のほうが高かった (b)。一方で、燻煙蒲鉾への PAH の付着量は木質重量あたりに換算してもばらつきの範囲内で差は認められなかった (a)。本試験の条件よりも薪の量を増やし燻煙時間を延長すれば、食品中の PAH 濃度にも薪水分の違いによる燻煙中 PAH 濃度の違いの影響が表れた可能性がある。また、有意差を確認するために分析の反復回数を増やし、統計解析する必要がある。

香りと味の官能評価については、PAH 含量の異なる燻製食品モデルを用いて行う予定だったが、研究期間内に燻製食品モデルを調製することが困難と判断し、計画を見直し、実施しなかった。

(令和元年度)

【工程表④】

薪の水分および庫内温度による検討：

燻煙フィルターの分析結果 (表 3-7) をもとに、同じ燃焼試験で得られたフィルター 2 枚の分析値は平均し一つのデータとし、薪の水分と燻煙中の PAH4 量との相関を調べた (図 3-5)。薪水分 (全樹種区別なし) と木質重量あたりの燻煙中の BaP および PAH4 濃度には、正の相関があった。

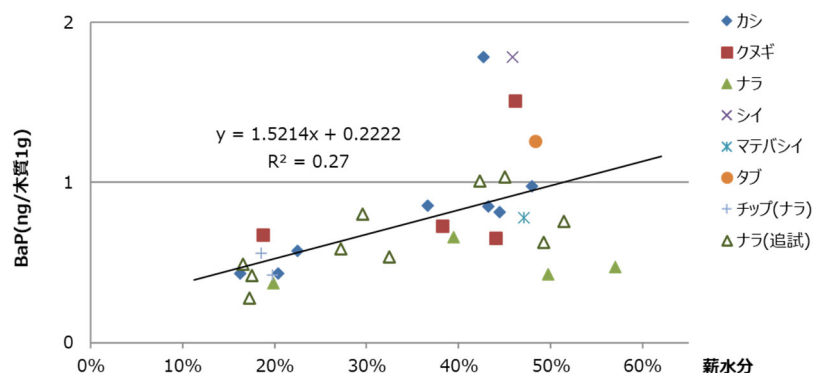


図 3-5-a モデル試験による薪水分（全樹種）と木質 1 g あたりの BaP 発生量

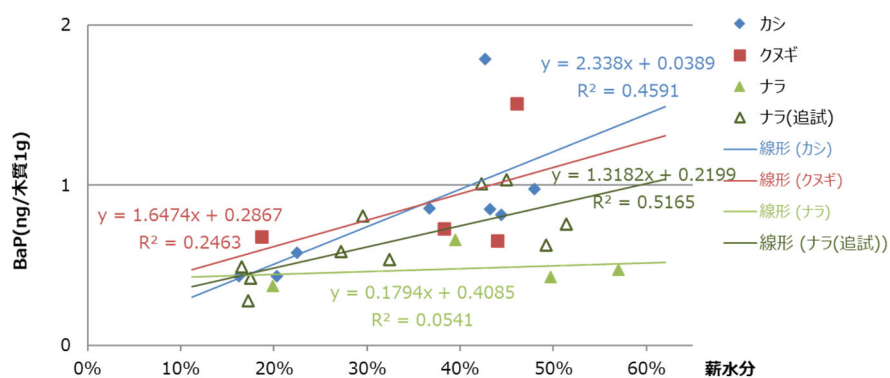


図 3-5-b モデル試験による薪水分（カシ、クヌギ、ナラ）と木質 1 g あたりの BaP 発生量

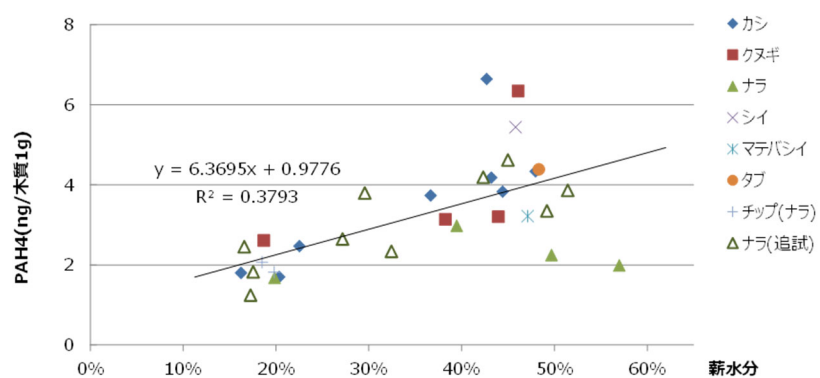


図 3-5-c モデル試験による薪水分（全樹種）と木質 1 g あたりの PAH 4 発生量

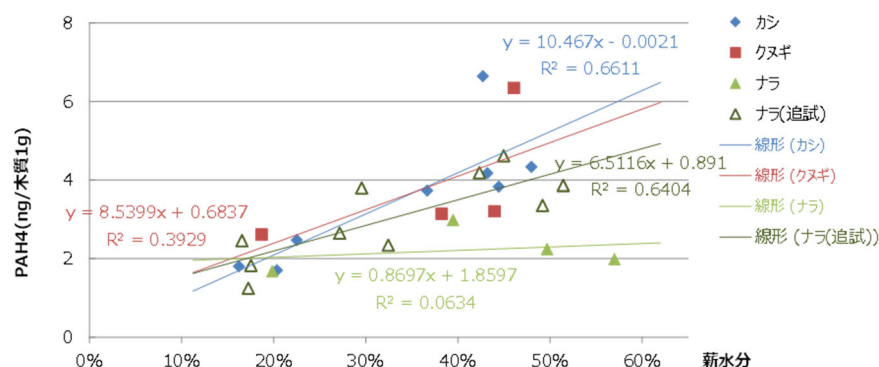


図 3-5-d モデル試験による薪水分（カシ、クヌギ、ナラ）と木質 1 g あたりの PAH4 発生量

ナラは、1 回目の試験（図 3-5、▲）では、他の樹種とは異なり水分の増加に伴う PAH 発生量の増加は認められなかった。そこで、前述のとおり水分を再調整し追試験を行った結果、カシ、クヌギと同様に水分の増加に伴い木質重量あたりの PAH 4 量が増加する正の相関が認められた（図 3-5-d、△）。

すべての燃焼試験の薪の水分、装置内温度、フィルター付近温度、薪中の一般成分濃度（セルロース、灰分、脂質、リグニン）、フィルター中の PAH4 の各成分および PAH4 成分の合計値について、各成分の相関を調べた。その結果、カシにおいては、水分が多くなるほど、庫内雰囲気の高温度は下がり（ $R^2 = 0.779$, $P=0.0037$, 図 3-5-e）、木質重量あたりの PAH 量が多くなる傾向が有意であった。

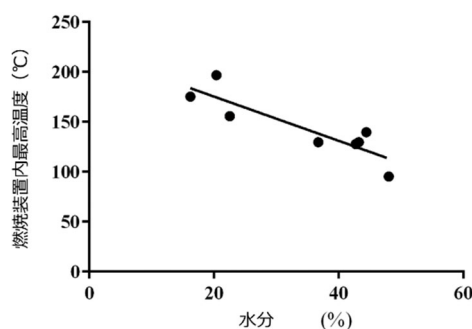


図 3-5-e カシの水分と薪燃焼試験用装置の庫内最高温度の関係（ $n=8$ ）

また、カシを燃焼したときの測定データ（表 3-7）に対し多変量の相関分析を行った。多変量の相関分析には統計解析ソフト JMP13（SAS Institute Inc., Cary, NC, USA）を用いた。解析の結果、カシの水分と PAH4 の発生量に正の相関（ $r =$

0.813, $R^2=0.661$)、カシの水分と庫内最高温度に負の相関($r=-0.883$, $R^2=0.779$)が認められた。さらに、PAH4の発生量と庫内最高温度について、偏相関を確認したところ偏相関係数が-0.098の擬似相関であり、庫内最高温度とPAH4の発生量とで関係があるとは言えないことが明らかとなった(表3-9)。したがって、燐煙の中のPAHの発生量を減らすには、少なくともカシにおいては薪の水分を減少させることが重要である。

表3-9 カシの水分、薪燃焼試験用装置内最高温度とPAH4発生量の関係

相関係数 (p 値) 偏相関係数	水分 (%)	庫内最高温度	PAH4
水分 (%)	1		
	(<0.0001)		
	-		
庫内最高温度	-0.883	1	
	(0.0037)	(<0.0001)	
	-0.714	-	
PAH4	0.813	-0.744	1
	(0.0142)	(0.0342)	(<0.0001)
	0.496	-0.098	-

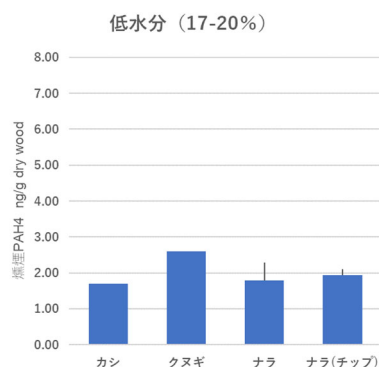
樹種の違いによる検討：

表3-7から低水分(17-20%)のカシ、クヌギ、ナラ、および高水分(40-50%)のカシ、クヌギ、ナラ、および高水分に調整したシイ、マテバシイおよびタブのPAH4を一部抜粋し、平均値の棒グラフを示した(図3-6)。カシ、クヌギ、ナラ以外は個体数や繰り返し試験数が少ないため、樹種による統計的な差異を調べることはできないが、定性的に低水分グループ(水分20%未満、図3-6-a)と高水分グループ(水分40%以上、図3-6-b)とでPAH量の差異が示唆され、同じ水分グループ内では近い値を示す傾向が認められた。今後さらに樹種毎のPAH発生量の再現性を確認し、樹種間の違いについて解明する必要がある。

形状の違いによる検討：

低水分で条件を揃えたナラのチップおよび薪モデルで燐煙中PAH4を比較した。薪モデルでは木質重量あたり 1.8 ± 0.5 ng/g 木質($n=8$)、チップでは 1.9 ± 0.2 ng/g 木質($n=4$)で形状の違いによるPAH4の発生量には、統計学的な有意差は認められなかった(図3-6-a)。

a



b

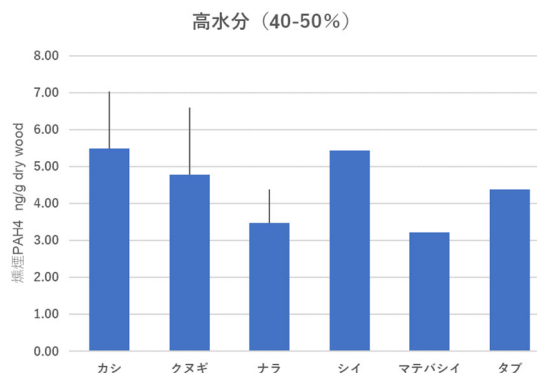


図 3-6 低水分(a)および高水分(b)の各樹種の燃焼時の燻煙中 PAH4 の木質あたり検出量。各データは平均値、エラーバーは標準偏差。エラーバーのない低水分カシおよびクヌギ、高水分シイ、マテバシイおよびタブは燃焼試験 1 回、フィルター 2 枚の分析値の平均値。

木材の形状等による食品への PAH 吸着については、樹種 (ナラ) および水分 (低水分) を揃えた条件で、形状 (薪・チップ) によって燻煙中の PAH 量に差が認められなかったことから試験を実施しなかった。

(令和元年度)

(ウ) 成果目標に対する達成状況

主要 3 産地の鯉節製造工場において、1 年間、薪の水分の実態調査を行った。その結果、丸薪の平均水分は 29.1% (12.8-56.0%)、割薪の平均水分は 29.1% (10.9-55.9%) で、丸薪と割薪で小口表面の水分測定値にほとんど差はなかった。丸薪の水分には割薪と比較して明瞭な季節変動は認められなかったが、いずれの地区でも 7 月の丸薪、割薪の水分が高い傾向にあり、梅雨の影響が考えられた。主要産地における木材の使用実態を把握するとの目標は達成した。

なお、簡易水分測定器はセンサーの接触面から 2-3 cm の深さの水分を計測することから、小口の測定では薪全体の水分を正確に把握できない点に注意が必要である。薪の水分が PAH 生成に影響する場合には、特に乾燥しにくい丸薪の全体の水分を簡易に確認する手法の開発が課題となる。

薪の水分と木質重量あたりの PAH 量の関係は、カシ、クヌギ、ナラおよび全樹種において正の相関が認められ、薪の水分含量が高いことが燻煙中の PAH を増加させる要因の一つであることが明らかとなった。薪の一般成分や PAH 量、組成において、今回比較対象とした鯉節製造用の樹種においては樹種間による顕著な違いは見られなかったが、樹種毎の試験数が少ないため、樹種による統計的な差異を

調べることはできなかった。薪の水分が多いと燻煙中の PAH 濃度が高くなったが、蒲鉾を用いた燻製食品モデル試験では、薪の水分が高いと食品中の PAH 濃度が高くなるといった関係性は見出せなかった。食品モデル試験では薪の量を増やし燻煙の時間を延長する、反復回数を増やす、などによって再現性を確保した上で検証する試験の改良が必要であると考えられた。木材の樹種、水分、形状による燃焼時の PAH 生成については基礎的なデータが得られたものの、食品モデル中の PAH 濃度への影響を検証するには至らず、目標を達成できなかった。

エ 中課題 4 （実機検証：焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響）の研究成果

（ア）工程管理および成果目標

工程表
① 乾燥の初期段階の鰹節中 PAH の分析法の性能を確認する。(令和元年度)。 ↓
② 鰹節製造現場における燻煙および鰹節のサンプリング手法を検討する。1 産地で実施する(中課題 2 関連)。(サンプリングは平成 30 年度、分析は令和元年度実施) ↓
③ ②で確定されたサンプリング手法を用いて複数の鰹節製造現場における焙乾装置の燻煙中の PAH 濃度および食品中の PAH 濃度、水分含量を調査する(中課題 2 関連)。(令和元年度) ↓
④ 結果を踏まえ、マニュアル化に必要な管理項目の絞込みを行う。(中課題 5 関連)(令和元年度)
成果目標：焙乾装置における薪の燃焼条件の評価項目を決定する。PAH 生成に影響を及ぼす薪の管理、燃焼条件を明らかにする。

（イ）各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

食品中 PAH 分析法の妥当性確認：

食品（魚類）中の PAH13 成分の濃度を測定する分析方法の試験標準作業書（別紙 2）の作成および妥当性確認（別紙 3）を行った。添加回収試験は試料として生カツオを用いて、2 種類の濃度(検量線中間濃度、定量下限相当)、n=7×3 日間実施した。試料採取量は 10 g、最終試験溶液は 0.2 mL。PAH13 の各成分の平均添加回収率は 71-111%、中間精度は 10%以下であり、コーデックス委員会が定める分析法の性能規準を満たしており、許容できる範囲であった。

なお、dibenzo[*a,e*]pyrene、dibenzo[*a,i*]pyrene、dibenzo[*a,h*]pyrene の 3 分子種については、食品中の含有量がごく低いことから、農水省と協議の上、定量下限相当のみ実施した。

常圧乾燥法による食品中の水分測定法の精度管理は魚肉ソーセージ管理試料 (JSAC PT0721-4) を用い、付与値および室間標準偏差が 65.48 ± 0.25 g/100 g (%) に対し、測定値 65.027 ± 0.033 g/100 g (n=6)、Z スコアは -1.636 から -1.919 の範囲にあった。

(平成 30 年度および令和元年度)

【工程表②】

中課題 3 と同じ A 地区の鰹節製造工場において、焙乾工程中の焙乾装置内の燻煙を捕集する方法を検討した。中課題 2 で開発した燻煙捕集装置のうち、機械部分は高温に耐えられないため、焙乾装置内にフィルターおよび温度センサーの先端をセットし、チューブや温度計の導線は焙乾装置の壁を貫通した穴を通して焙乾装置の外に出し、ポンプや温度計に接続した。予備試験において、チューブ内に水分が凝結したため、ポンプを保護するトラップをポンプの手前に接続した。フィルターの設置場所は、予備試験でせいろの上段と中段とでは捕集した燻煙中の PAH 量に違いがないことを確認し、フィルターと温度センサーを鰹節の製造中に素早く取り出すために、焙乾装置の扉のすぐ後ろ、焚口に最も近い鰹節せいろの最上段にセットした。壁の穴の大きさから燻煙を吸引するポンプは 1 回の採取で 2 台が最多で、ポンプの吸引速度 60 mL/分で 120 分間吸引し、得られたフィルター 2 枚を分析試料とした。温度センサーは 4 カ所設置し、庫内温度、2 個のフィルターホルダーの吸気口付近の温度、外気温を 1 分毎に測定した。

鰹節（以下、試料の呼称はカツオ）は消費・安全局の指示に従い、フィルターをセットしたせいろから 5 本（上段の対角線上の角から 2 本、中段の中央から 1 本、下段の対角線上の角から 2 本）の節を抜き取り、1 cm 角に包丁で切り、全量をフードプロセッサにて粉碎、均一化したものを分析用試料とした。

(平成 30 年度および令和元年度)

【工程表③】

中課題 3 と同じ 3 箇所の生産地の鰹節工場の年間生産量、薪の使用量、焙乾装置の規模等を聞き取り調査した（表 4-1）。

表 4－1 実機検証した鰹節工場の概要

地区	年間生産量 (原料魚)	年間薪購入量	薪の保管期間	検証に用いた焙乾装置（焼津式）	
				容積	セイロ総面積
A	3000 トン	1300 トン	4 か月	60.5 m ³	686 m ²
B	4500 トン	1047 トン	2-3 か月	83.6 m ³	840 m ²
C	1800 トン	360 トン	1 週間	34.1 m ³	320 m ²

操業中の実機からの試料の採取および PAH 分析：

鰹節工場の焙乾装置内に燻煙捕集装置を設置し、薪のみを燃焼させた燻煙および通常の鰹節製造中（焙乾工程中）に発生している燻煙を工程表②で確立した方法で捕集した。フィルター中の PAH は別紙 1 の方法で測定した。燻煙の吸引量の実測値は 7.2 L（60 mL/分×120 分）で、表 4－2 の係数（ V_{20}/V_{real} ）を用いて標準状態に補正した結果、吸引体積は 7.0-7.5 L となった。補正後の燻煙体積あたり PAH 量を表 4－3 に示した。

表 4－2 燻煙体積の実測値から標準状態への換算表

試験日	地区	平均気圧 hPa	平均気温 ℃	Rate of V_{20}/V_{real}
2019/7/15	A地区	1002.7	25.2	0.973
2019/7/16	A地区	1006.3	24.4	0.979
2019/7/17	A地区	1007.2	27.5	0.969
2019/7/18	A地区	1005.7	27.5	0.968
2019/9/29	A地区	1012	26	0.979
2019/9/30	A地区	1012.6	26.2	0.979
2019/10/1	B地区*	1012.8	26.7	0.977
2019/10/2	B地区*	1009.6	26.9	0.974
2019/10/3	B地区*	1007.1	26.1	0.974
2019/11/26	C地区**	1024.3	12.2	1.039
2019/11/27	C地区**	1018.9	12.8	1.031
2019/11/28	C地区**	1016.4	11	1.035

気象庁ウェブサイトより、過去の気象データを検索した。

* 現地の気圧データがなかったため、近隣の平均気圧を記載した

** 現地の気象データがなかったため、近隣の平均気圧および平均気温を記載した

$V_{20} = V_{\text{real}} \times 293/(273+t) \times P/1013$, V_{20} : 標準状態の捕集量 (L) ,
 V_{real} : 吸引量の実測値 (L)

表 4－3 鯉節工場の焙乾装置中の燻煙の採取データ、および燻煙中の PAH 濃度

	実施日	区								最高到達温度	平均温度	濃度 (ng/L) PAH _{FILTER} /V ₂₀							
No.			プロフィール		焙乾方式	薪水分	V 実測	V ₂₀	庫内雰囲気	吸入口	吸入口	BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4	BkFA	BjFA	IP
7	2019/7/16A	①焼1-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式	-	7.2 L	7.0 L	124.0 ℃	91.2 ℃	78.3 ℃	7.07	6.76	5.64	6.42	25.9	1.74	2.45	2.68
8		②焼1-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		90.7 ℃	78.8 ℃	6.95	6.53	5.46	6.54	25.5	1.64	2.31	2.62
9	2019/7/16A	③焼2-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式	-	7.2 L	7.0 L	104.1 ℃	53.1 ℃	—	3.99	4.09	6.12	6.81	21.0	2.31	2.91	3.67
10		④焼2-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		89.4 ℃	81.0 ℃	3.31	3.31	5.18	6.54	18.3	2.54	2.65	4.63
11	2019/7/16A	⑤急-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	急造庫	-	7.2 L	7.0 L	65.6 ℃	60.5 ℃	46.3 ℃	12.2	11.9	10.2	13.1	47.3	4.20	5.18	6.26
12		⑥急-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		60.4 ℃	47.0 ℃	14.0	13.5	11.7	15.4	54.5	4.18	5.85	7.39
13	2019/7/17A	①焼1-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式		7.2 L	7.0 L	103.7 ℃	85.2 ℃	72.6 ℃	5.19	4.97	6.90	6.71	23.8	3.36	3.24	3.61
14		②焼1-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		95.8 ℃	80.4 ℃	4.90	5.06	7.74	8.16	25.9	2.93	3.56	4.54
15	2019/7/17A	③焼2-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式		7.2 L	7.0 L	118.4 ℃	109.5 ℃	98.1 ℃	0.67	0.77	2.49	2.58	6.51	0.95	1.13	2.48
16		④焼2-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		111.0 ℃	98.6 ℃	0.56	0.74	2.18	2.41	5.89	0.84	1.06	2.66
17	2019/7/17A	⑤急-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	急造庫	-	7.2 L	7.0 L	67.9 ℃	63.5 ℃	54.1 ℃	7.64	7.23	6.81	8.87	30.5	2.87	3.33	4.57
18		⑥急-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		66.3 ℃	57.2 ℃	7.03	6.36	6.47	7.98	27.8	2.29	2.97	4.29
19	2019/7/18A	①焼-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式	25.4%	* 8.5 L	8.2 L	94.8 ℃	89.2 ℃	76.0 ℃	6.58	6.58	6.57	5.89	25.6	2.36	2.48	2.99
20		②焼-2	中の実機				7.4 L	7.2 L		82.5 ℃	72.1 ℃	5.17	5.06	5.37	4.87	20.5	1.66	1.99	2.54
25	2019/9/30A	③-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式		7.2 L	7.1 L	92.9 ℃	87.9 ℃	78.0 ℃	4.23	3.96	6.36	6.98	21.5	2.40	2.57	3.93
26		③-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		87.5 ℃	77.1 ℃	4.09	4.01	6.27	6.78	21.2	2.44	2.59	3.75
27	2019/9/30A	④-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式		7.2 L	7.0 L	101.2 ℃	94.8 ℃	88.1 ℃	0.92	1.04	2.54	2.45	6.95	1.00	1.03	2.06
28		④-2	中の実機				7.2 L	7.1 L		89.7 ℃	84.9 ℃	0.48	0.55	1.96	1.93	4.92	0.81	0.81	1.67
29	2019/10/1B	①-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式	22.3%	7.2 L	7.0 L	74.8 ℃	60.9 ℃	56.7 ℃	11.0	8.98	7.97	10.2	38.2	3.41	4.01	4.35
30		①-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		60.0 ℃	55.5 ℃	10.9	9.17	8.02	10.0	38.1	4.38	3.95	4.11
31	2019/10/1B	②-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式	50.1%	7.2 L	7.0 L	65.2 ℃	61.6 ℃	58.5 ℃	10.4	9.19	8.82	9.95	38.4	3.42	3.86	4.20
32		②-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		56.3 ℃	54.4 ℃	9.34	8.34	7.72	8.92	34.3	2.91	3.31	3.84
35	2019/10/2B	④-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式	22.3%	7.2 L	7.0 L	68.3 ℃	67.3 ℃	57.9 ℃	12.1	9.73	9.58	12.8	44.3	4.26	4.66	6.57
36		④-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		68.1 ℃	59.6 ℃	12.5	10.1	9.11	12.9	44.7	5.28	4.37	5.89
37	2019/10/2B	⑤-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式	50.1%	7.2 L	7.0 L	69.9 ℃	62.2 ℃	56.8 ℃	17.2	14.6	12.8	14.8	59.5	5.01	5.42	6.44
38		⑤-2	中の実機				7.2 L	7.0 L		61.7 ℃	56.7 ℃	13.1	11.9	10.3	12.5	47.8	4.46	4.78	4.95
45	2019/10/3B	⑨-1	空実機(薪 燃焼)	燃焼開始～2時間	焼津式	22.3%	7.2 L	7.0 L	72.3 ℃	67.8 ℃	61.0 ℃	11.1	8.47	7.62	10.3	37.5	3.47	3.74	4.86
46		⑨-2					7.2 L	7.0 L		68.2 ℃	61.6 ℃	11.6	9.57	7.93	10.4	39.5	3.58	3.65	4.83
47	2019/10/3B	⑩-1		途中～2時間	焼津式	50.1%	7.2 L	7.0 L	71.2 ℃	70.3 ℃	66.6 ℃	14.7	12.7	10.1	13.1	50.5	4.51	4.72	5.28
48		⑩-2					7.2 L	7.0 L		70.6 ℃	67.2 ℃	14.2	11.9	9.29	11.8	47.2	3.57	4.75	5.26
49	2019/11/26C	①-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式		7.2 L	7.5 L	90.4 ℃	82.6 ℃	72.5 ℃	2.22	2.33	4.10	4.88	13.5	1.76	2.28	3.03
50		①-2	中の実機				7.2 L	7.5 L		83.4 ℃	72.3 ℃	2.07	2.19	4.33	5.33	13.9	2.35	2.37	3.01
51	2019/11/26C	②-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式		7.2 L	7.5 L	94.4 ℃	87.6 ℃	82.2 ℃	0.51	0.64	1.16	1.19	3.50	0.54	0.56	1.36
52		②-2	中の実機				7.2 L	7.5 L		89.4 ℃	79.7 ℃	0.49	0.56	0.99	1.11	3.16	0.60	0.50	1.08
53	2019/11/26C	③-1	生産稼働	生利が入って～2時間	焼津式		7.2 L	7.5 L	73.5 ℃	74.0 ℃	71.9 ℃	2.33	2.53	3.74	3.89	12.5	1.43	1.73	2.40
54		③-2	中の実機				7.2 L	7.5 L		63.8 ℃	59.1 ℃	2.22	2.65	3.72	3.37	12.0	1.32	1.71	1.97
57	2019/11/27C	⑤-1	生産稼働	燃焼開始～2時間	焼津式		7.2 L	7.4 L	99.7 ℃	85.1 ℃	74.1 ℃	3.43	3.14	6.80	10.6	24.0	3.19	3.95	7.16
58		⑤-2	中の実機				7.2 L	7.4 L		77.3 ℃	67.4 ℃	2.82	2.59	5.05	8.08	18.5	2.46	2.93	5.78
59	2019/11/27C	⑥-1	生産稼働	生利が入って～2時間	焼津式	32.7%	7.2 L	7.4 L	68.3 ℃	71.6 ℃	64.8 ℃	2.06	2.05	2.90	3.89	10.9	1.30	1.52	2.47
60		⑥-2	中の実機				7.2 L	7.4 L		56.2 ℃	52.5 ℃	2.52	2.40	3.06	4.27	12.2	1.39	1.60	2.61
61	2019/11/27C	⑦-1	生産稼働	途中～2時間	焼津式		7.2 L	7.4 L	66.8 ℃	69.8 ℃	67.5 ℃	1.44	1.48	2.53	3.17	8.62	1.06	1.23	2.23
62		⑦-2	中の実機				7.2 L	7.4 L		61.6 ℃	57.1 ℃	1.74	1.72	2.55	3.22	9.23	1.09	1.27	2.07

No. 1～6、21～24、39～44 55、56 は薪を燃焼させていない時のコントロールなので表からは省略した

枝番-1, -2 は同時に捕集したフィルター

また、焙乾（一番火）後のカツオ試料は表4-4で示す条件で燻煙処理を行い、工程表②で確立した方法で採取し、PAH分析用試料とした。ただし、魚体の大きかったカツオ⑨は3本（上段1本、中段1本、下段1本）採取した（表4-4—⑨）。カツオ中のPAHは別紙2の方法で分析し、カツオ試料の乾重量あたりの濃度として表4-5に示した。

表4-4 焙乾（一番火）後のカツオ試料の燻煙条件

	鯉サンプルプロフィール	地区	庫内容積 m ³	薪水分(n) %	薪投入量 kg	燻煙時間 h	サンプリング数
生カツオ①	鯉節用解凍原魚 (手作業による生切り)	A	—	—	—	0	2本(1kg弱)
ボイルカツオ②	上記煮熟品	A	—	—	—	0	4本
カツオ③	一番火 (7/17朝～7/18朝)	A	60.5	28(80)	517	24	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ④	一番火の開始(7/18朝)から2時間	A	60.5	25(9)	260	2	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ⑤	一番火 (7/18朝～7/19朝)	A	60.5	25(9)	514	24	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ⑥	一番火(9/30PM～10/1朝)	A	60.5	21(50)	284	18	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ⑦	一番火 (10/2朝～10/3朝)	B	83.6	31(21)	400	24	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ⑧	一番火 (11/26夕～11/27朝)	C	34.1	39(9)	123	15	5本(上段2/中段1/下段2)
カツオ⑨	一番火 (11/27午後～11/28朝)	C	34.1	33(9)	247	19	3本(上段1/中段1/下段1)

表4-5 焙乾（一番火）後のカツオ試料のPAH濃度（乾重量あたり）

	試料濃度(μg/kg dry)														水分(%)
	BaA	CHR	MCH	BbFA	BkFA	BjFA	BaP	IP	DBahA	DBaIP	DBaeP	DBaIP	DBahP	PAH4	
生カツオ①	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	72.8
ボイルカツオ②	(0.43)	0.83	<LOD	0.47	0.23	(0.06)	<LOD	0.23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-	67.6
カツオ③	45.7	42.1	1.50	19.9	11.6	9.74	15.1	9.46	1.65	(0.92)	(0.65)	<LOD	<LOD	123	52.4
カツオ④	12.5	12.0	0.52	10.4	9.2	2.21	7.21	7.88	0.95	(0.60)	(0.60)	<LOD	<LOD	42.1	63.2
カツオ⑤	56.1	48.3	1.36	17.0	10.8	7.43	9.74	7.39	1.27	(0.70)	(0.68)	<LOD	<LOD	131	55.9
カツオ⑥	52.2	42.5	1.09	15.2	11.7	6.82	9.65	7.45	0.93	(0.53)	(0.62)	<LOD	<LOD	120	58.2
カツオ⑦	108	76.5	2.16	16.0	9.6	6.87	12.20	6.53	1.25	0.81	(0.69)	<LOD	<LOD	213	39.1
カツオ⑧	85.9	70.4	1.47	20.9	11.8	9.30	14.49	6.70	1.10	(0.64)	(0.56)	<LOD	<LOD	192	40.6
カツオ⑨	71.9	58.2	1.65	20.2	12.3	8.45	12.24	7.39	1.20	(0.70)	(0.64)	<LOD	<LOD	163	52.8

() 内はLOD< (値) < LOQ となったため、参考値。

時間帯による燻煙中のPAH濃度の推移：

燃焼開始から2時間捕集した燻煙と途中（燃焼開始から A: 3.4-4.7 時間後、B: 3.1 お

よび3.4時間後、C:3.3-8.6時間後)から捕集を開始した燻煙の燻煙中のPAH4濃度を比較すると、水分が20%台および30%台の薪を使用していた地区(A(焼津式)、C)の場合、燃焼途中の燻煙は燃焼開始時の燻煙と比べてPAH4濃度は約半分に減少した。一方で、水分が20%台の薪と50%台の薪を併用していた地区(B)の場合、燃焼開始時と燃焼途中PAH4濃度に大きな変化はなかった(表4-6)。

表4-6 燃焼開始後2時間採取と燃焼途中の2時間採取の燻煙中PAH4濃度の比較

地区	薪の水分	燃焼開始時 平均値±標準偏差(n)	燃焼途中 平均値±標準偏差(n)
A	21-28%	23.7 ± 2.3 (8)	10.6 ± 7.1 (6)
B	22%、50%混合	41.3 ± 3.6 (4)	45.0 ± 11.2 (4)
C	33-39%	15.7 ± 4.7 (6)	7.9 ± 3.8 (6)

単位：ng/L

薪の水分を変えた実機試験：

丸薪の水分が燻煙中のPAH濃度に及ぼす影響を試験的に調べるため、実機試験を試みた(B地区)。製造中の鰹節への汚染リスクを回避するため、カツオを入れない空の焙乾装置を用いた。最初に、乾いた丸薪(水分22%)231kgに点火し30分間燃焼させ、燻煙を60mL/分で2時間採取した。次に、湿った丸薪(水分50%)72kgを投入したのち、直ちに燻煙捕集を開始し、60mL/分で2時間燻煙を採取した。その結果、乾いた薪を燃やした際の燻煙中PAH4は37.5ng/L、39.5ng/Lで、これに対し、湿った丸薪を追加投入した後の燻煙中PAH4は50.5ng/L、47.2ng/Lとやや増加した。燃焼試験1回で得られたフィルター2枚のそれぞれの分析値を図4-1に示した。

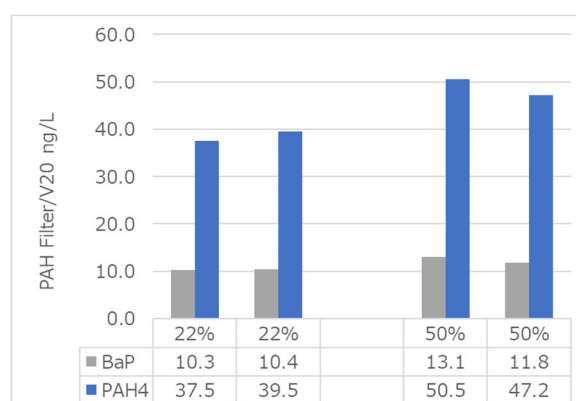


図4-1 焼津式焙乾装置による実機試験—薪の水分による燻煙中のBaPおよびPAH4量。22%：1回目試験、50%：2回目試験。1回の試験で2枚同時に2時間吸引にて採取した燻煙フィルターそれぞれの分析値から算出。

焙乾装置の庫内温度と燻煙中 PAH 濃度：

表4-3のうち、焙乾方式が焼津式であり、かつ、薪投入量が判明している、操業中の実機による測定結果（No.7、8、10、13～16、25～28、35～38、49～54、57～62）において、焙乾装置内の燻煙フィルター付近の平均温度と、燃烧木質重量あたりの PAH4 量との関係を図4-2に示した。PAH4 量は標準体積当たりの PAH4 濃度に焙乾装置の容積を乗じて装置内の PAH 量を換算し、これにサンプリング日の薪投入量と薪の水分から求めた2時間の平均燃烧木質重量で除し、燃烧木質重量あたりの PAH4 量（ng/g）とした。庫内の平均温度が60℃未満の群に PAH4 の高いデータ群と低いデータ群が認められた。このうち PAH4 の低い群は水分が30%台の薪を使用していたC地区、PAH4 の高い群は水分が20%台の薪と水分が50%台の薪を併用していたB地区であった。温度が高く PAH4 が低い群は水分が20%台の薪を使用していたA地区であった。

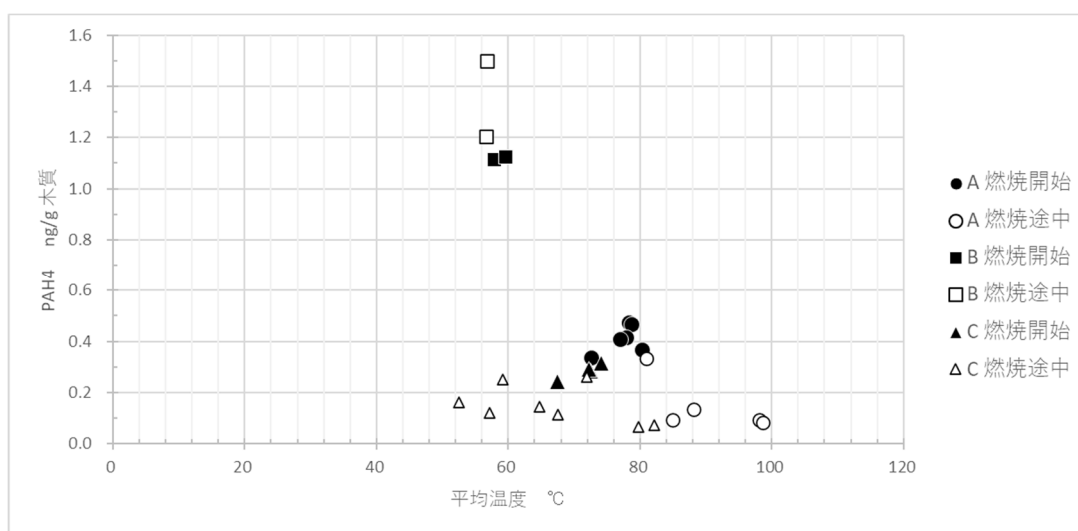


図4-2 焼津式焙乾装置の平均温度と PAH4 の関係

X 軸：フィルター吸引口付近の平均温度、Y 軸：燃烧木質重量あたりの PAH4 量。

薪を燃烧していない時の焙乾装置内の大気中 PAH（コントロール試験）：

焙乾装置内は、薪を燃烧していない時でも PAH を含む煤塵が浮遊している可能性が考えられる。そこで各地区の現場の協力を得て、休業日にコントロール試験を行った。焙乾装置内の薪を燃烧していない時の空気、および送風ファンのみ運転した時の空気を工程表②で確立したものと同一条件の下で7日間、11回、合計22検体採取し、PAH 7成分を分析した結果、約半数が検出下限未満で、検出された場合も定量下限値とほぼ同レベルだった。薪を燃烧していない時の焙乾装置内の大気中 PAH 7成分の濃度は十分低いことが確認された。

焙乾（一番火）後のカツオ中の PAH：

焙乾後のカツオからは PAH13 成分中 9 成分が定量可能な濃度で検出された（表 4－5）。カツオの水分は生肉 72.8%、焙乾前のボイル肉 67.6%、焙乾後は 39-63%だった（表 4－5）。焙乾後のカツオで検出された PAH9 成分の総和（PAH9）と PAH4 は正の相関を示した（図 4－3－a、 $R^2=0.996$ ）。また、BaP、BaA、CHR、BbF は PAH4 とそれぞれ正の相関を示した（図 4－3－b）。

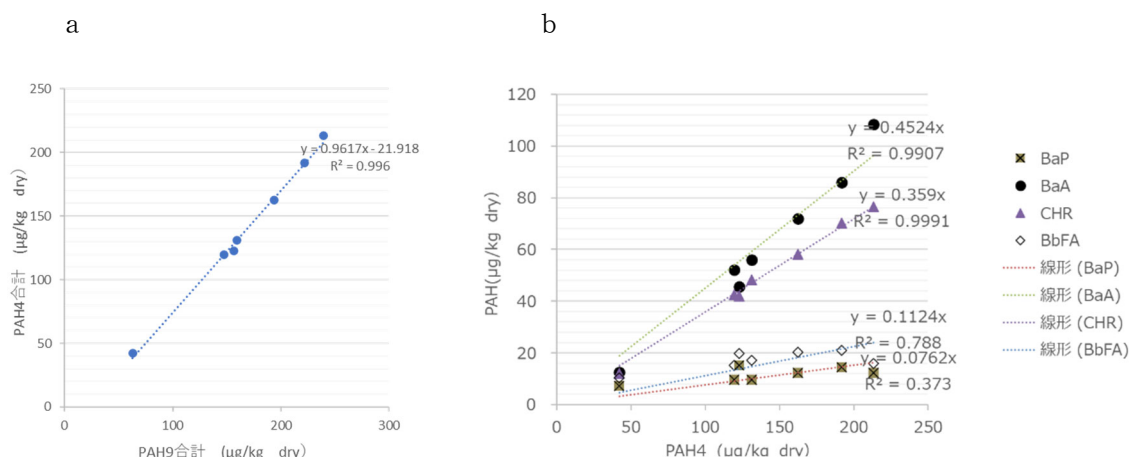


図 4－3 焙乾（一番火）後のカツオ中 PAH 蓄積の解析

焙乾（一番火）後のカツオ中の PAH4 と燻煙条件との関係を調べた結果、薪の水分が高いとカツオ中 PAH4 が増加する傾向が認められた（図 4－4－a、 $R^2=0.558$ 、 $P=0.088$ ）。また、カツオの水分が少ないほど PAH4 は高かった（図 4－4－b）。今回はこのような傾向がみられたが、検体数が少なく、3 箇所それぞれの地区においても工場ごとに製造条件が異なることから、さらに検体数を増やして調査する必要がある。

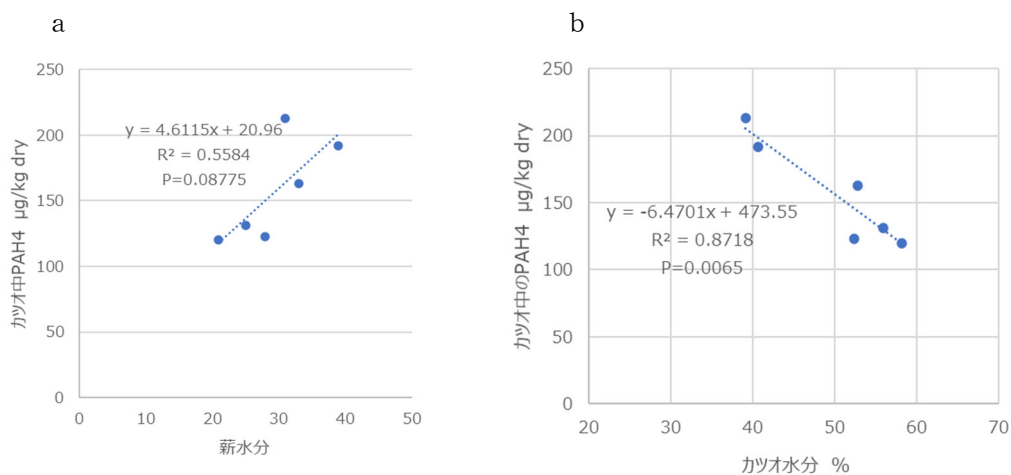


図4-4 薪の水分(a)、カツオ水分(b)と焙乾(燻煙時間15-24時間)後カツオ中 PAH 4 濃度の関係

燻煙中および焙乾後のカツオ中の PAH4 成分の組成比：

表4-7に燻煙中の PAH4 の各成分の組成比、図4-5に PAH4 成分のレーダーチャートを示した。PAH4 成分の組成は燻煙(図4-5左)と焙乾後のカツオ(図4-5右上)とで異なっていた。燻煙では PAH 4 の4種類の PAH 濃度はほぼ同じレベルであったのに対し、焙乾(一番火)後のカツオでは BaP および BbFA が少なく、BaA および CHR の割合が多く、製品のかつお削りぶし中の PAH 組成と類似していた(図4-5)。

焙乾(一番火)後のカツオと燻煙とで PAH4 の組成が異なっていた点について、機序は不明であるが、カツオが焙乾装置内の温度や風量の変化する環境で PAH を含んだ燻煙にさらされる過程で、カツオの表面で PAH 成分が吸着、溶解、蒸発などの物理的变化を経た結果と考えられる。(表4-5、図4-5、表4-7参照)。

表4-7 焼津式焙乾装置中の燻煙（左）および焙乾（一番火）後のカツオ（右上）のPAH4成分の比率

焼津式燻煙					
No.	BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4
7	27%	26%	22%	25%	100%
8	27%	26%	21%	26%	100%
9	19%	19%	29%	32%	100%
10	18%	18%	28%	36%	100%
13	22%	21%	29%	28%	100%
14	19%	20%	30%	32%	100%
15	10%	12%	38%	40%	100%
16	9%	13%	37%	41%	100%
19	26%	26%	26%	23%	100%
20	25%	25%	26%	24%	100%
25	20%	18%	30%	32%	100%
26	19%	19%	30%	32%	100%
27	13%	15%	37%	35%	100%
28	10%	11%	40%	39%	100%
29	29%	24%	21%	27%	100%
30	29%	24%	21%	26%	100%
31	27%	24%	23%	26%	100%
32	27%	24%	22%	26%	100%
35	27%	22%	22%	29%	100%
36	28%	23%	20%	29%	100%
37	29%	25%	22%	25%	100%
38	27%	25%	22%	26%	100%
45	30%	23%	20%	28%	100%
46	29%	24%	20%	26%	100%
47	29%	25%	20%	26%	100%
48	30%	25%	20%	25%	100%
49	16%	17%	30%	36%	100%
50	15%	16%	31%	38%	100%
51	15%	18%	33%	34%	100%
52	16%	18%	31%	35%	100%
53	19%	20%	30%	31%	100%
54	19%	22%	31%	28%	100%
57	14%	13%	28%	44%	100%
58	15%	14%	27%	44%	100%
59	19%	19%	27%	36%	100%
60	21%	20%	25%	35%	100%
61	17%	17%	29%	37%	100%
62	19%	19%	28%	35%	100%
平均	21%	20%	27%	31%	
標準偏差	6%	4%	6%	6%	

一番火カツオ					
カツオ試料 No.	BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4
カツオ③	37%	34%	16%	12%	100%
カツオ④	30%	28%	25%	17%	100%
カツオ⑤	43%	37%	13%	7%	100%
カツオ⑥	44%	36%	13%	8%	100%
カツオ⑦	51%	36%	8%	6%	100%
カツオ⑧	45%	37%	11%	8%	100%
カツオ⑨	44%	36%	12%	8%	100%
平均	42%	35%	14%	9%	
標準偏差	7%	3%	5%	4%	

引用：かつお削りぶしのPAH					
文献	BaA	CHR	BbFA	BaP	PAH4
農水省2012	32%	51%	9%	7%	100%
農水省2008	35%	46%	10%	8%	100%

農林水産省有害化学物質含有実態調査2008および2012より

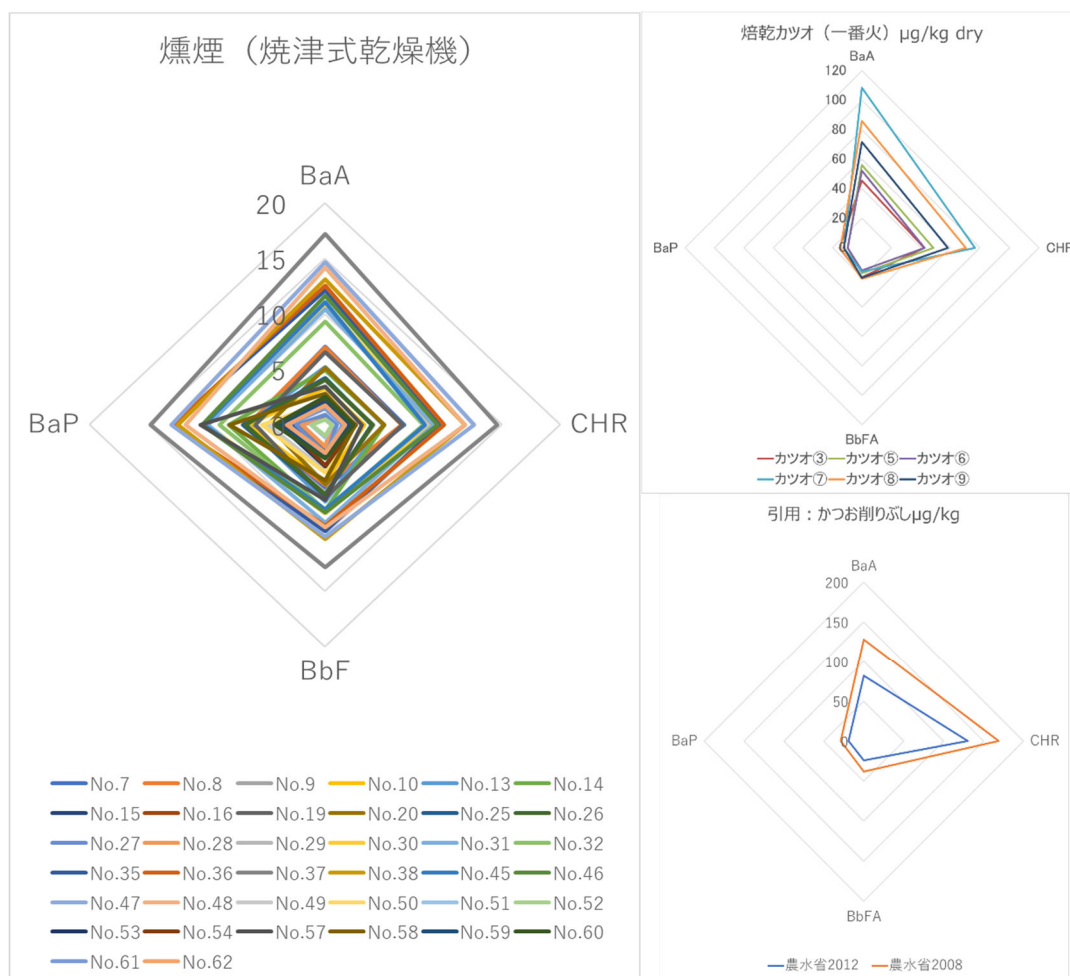


図4-5 3産地の鰹節工場における焙乾装置内の燻煙（左）および焙乾（一番火）後のカツオ（14-24時間焙乾、右上）中のPAH4成分の濃度

（燻煙は燃焼開始後の2時間、および燃焼中の2時間吸引してフィルターに集めた。燻煙中のPAH濃度の単位： ng/L （実測燻煙体積）、カツオ中のPAH濃度の単位： $\mu\text{g/kg}$ 乾重量 右下：かつお削りぶしのPAH4成分の濃度の平均値（引用：農林水産省有害化学物質含有実態調査データ集（2008, 2012））

（令和元年度）

【工程表④】

鰹節のPAHの制御に関与すると思われる知見を抽出すると、

- ①水分が多い薪を燃焼させると燻煙中のPAH濃度が増加する傾向が実機試験でみられた（図4-1）
- ②薪の水分に関して、簡易水分計による切断面（小口）の水分測定値は乾燥期間中に減少し（表3-1）、薪の購入時や使用前の目安として利用できる。ただし、小口の測定では薪内部の水分（特に丸薪）を正確に測定できないことに留意が必要である。
- ③焙乾装置内の燻煙は燃焼開始時にPAH濃度が比較的高く、燃焼途中では低くなる

ことは、A地区、C地区2か所で認められた（表4－6）

（ウ）成果目標に対する達成状況

燻製食品中の PAH 分析法および実機検証の試料採取方法を確立し、3 産地における薪の水分、焙乾装置内の燻煙中 PAH、焙乾（一番火）後のカツオの PAH 濃度を調査した。薪の燃焼条件の評価項目として、薪の水分、時間あたりの投入量、焙乾装置内の容積、庫内の最高到達温度および平均温度を調査したが、評価項目の決定には至らず、目標を達成できなかった。

PAH 生成に影響を及ぼす薪の管理項目として水分が燻煙中の PAH 濃度に影響する可能性があること、燃焼条件については一部の地区においては燃焼開始直後よりも燃焼途中の方が、PAH 濃度が低くなる可能性があることが示唆されたが、PAH 生成に影響を及ぼす薪の管理、燃焼条件を明らかにするには至らなかった。

オ 中課題5 （結果解析：焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル化）の研究成果

（ア）工程管理および成果目標

工程表
① 薪の樹種、サイズ、水分含量、燃焼温度が薪の燃焼時の PAH 発生量、および焙乾食品中の PAH 含量に及ぼす影響を明らかにする（中課題3および4関連）。（平成30年度および令和元年度）
↓
② 焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル案（テキスト、画像データ等）を作成。（令和元年度）
成果目標：焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル案を作成する。

（イ）各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

中課題3の燃焼試験の結果、薪の樹種による PAH 4 量の顕著な差は認められなかった（図3－6）。木材の形状に関しては低水分のチップと薪モデルで比較した結果、有意差は認められなかった（図3－6－a）。薪の水分が多いほど燃焼時の PAH 発生量（木質重量あたり）は多くなり、薪燃焼試験用装置内の最高温度が低くなることが明らかとなった（図3－4）。また、偏相関解析の結果、薪燃焼試験用装置内の温度と PAH 4 の発生量に負の相関があるとは言えないことが明らかとなった（表3－9）。

中課題4の実機検証では、3つの地区によって焼津式焙乾装置の規模が異なり、薪の水分や投入する量もまちまちであったことから、設備による差異を解消するため、焙乾

装置の容積あたりとするデータの前処理を行った（図 4-2）。これによって燻煙やカツオの PAH の発生や付着の解析が可能となった。また、現地調査の結果、地区によって薪の水管理方法が異なる実態が明らかとなった（表 4-1）。十分に時間をかけて薪を乾燥させる A 地区においては薪水分、燻煙 PAH データのばらつきが少なく、かつ、一番火のカツオの PAH 濃度が低い傾向が認められた。また、A 地区および C 地区は燃焼開始 2 時間の燻煙中の PAH 濃度と燃焼途中 2 時間の体積あたり燻煙中の PAH 濃度を比べると燃焼中の方が約 5 割減少していた（表 4-6）。C 地区においては薪の乾燥期間は 1 週間程度と短く、比較的水分の多い薪を使用していて、一番火後のカツオ中の PAH 濃度も高かった（表 4-1、表 4-5）。3 つの地区の薪の水分と一番火後のカツオ中 PAH 濃度の関係は、薪水分が高いとカツオ中 PAH が増加する傾向が示唆された（図 4-4-a）。また、カツオ中 PAH 濃度とカツオの水分含量との間に負の相関が認められ、水分の減少に伴い PAH が蓄積する既存の知見と同じ様相を示した（図 4-4-b）。燻煙体積を標準状態に補正し、焙乾装置の容積および木質重量あたりに換算したところ、乾いた薪では庫内平均温度が高温で PAH 発生量は少なく、湿った薪では庫内平均温度は低温で PAH 発生量は少なく、乾いた薪と湿った薪を混合して使うと庫内平均温度は低温で PAH 発生量が多くなる傾向が見いだされた。これは新しい知見ではあるが、1 日分の薪の正確な水分、投入ペースなどを考慮したものではなく、平均値から算出した考察であるため、さらに詳細に調査する必要がある。

焼津式焙乾装置の運転条件は薪の水分のほか、魚肉の量や送風速度、空気の入入れ量、排煙量、温度管理、燻煙時間など様々な条件があるが、本事業においては主に薪の水分に着目し検討を行った。PAH 低減化のための条件検討は、今後も多角的に取り組まれることが期待される。

（令和元年度）

【工程表②】

本試験の結果および「平成 23 年度地球温暖化対策と大気汚染防止に資するコベネフィット技術等の評価検討業務（（株）森のエネルギー研究所）」

（https://www.env.go.jp/air/co-benefits/conf_tech/h23_report.pdf）を参考にして、「かつおぶし・削りぶしの PAH 低減のための薪の取り扱いマニュアル（原案）」を作成した。作成にあたっては、化学分析機器を有さない小規模の事業者にも理解、実施可能な内容となるよう簡易測定器を用いる薪の水管理方法を紹介した。

（令和元年度）

（ウ）成果目標に対する達成状況

マニュアル原案を作成し、目標を達成した。

カ 中課題6（現場への普及）

(ア) 工程管理および成果目標

工程表
① 焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル案（中課題5）（令和元年度）
↓
② 模式図、イラスト等を加え、電子媒体に整える（令和元年度） （配布対象：鰹節、雑節、燻製鮭、燻製珍味等の製造事業者および、食品の加熱や乾燥に薪を使用している事業者）
↓
③ 研究成果を鰹節安全委員会等と共有し、現場への普及を進める（令和元年度）
成果目標：農林水産省が本研究成果を燻製食品製造業者に普及できるように、焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアルを電子媒体の形で報告書に添付する。

(イ) 各工程の進捗状況および成果

【工程表①】

中課題5にあるとおり、マニュアル原案を作成した。

【工程表②】

中課題5で作成したマニュアル原案に模式図やイラスト等を追加して体裁を整え、「かつおぶし・削りぶしの PAH 低減のための薪取り扱いマニュアル（案）」（別紙4）を作成した。

【工程表③】

研究実施期間中に、関係者との研究成果の共有、現場への普及はできなかった。

(ウ) 成果目標に対する達成状況

マニュアル（案）は完成したものの、新型コロナウイルスの影響により関係者との十分な検討を行うことができなかったため、さらなる改良の余地がある。担当機関による検討を終了したが、運営チームとの検討作業を残しており、マニュアル完成を100%とすると、目標の達成度は75%程度である。

5 研究成果の発表（主要な論文、取得した（申請中）の特許等を記述）

（別紙）の（3）～（8）のとおり

6 目的の達成に当たっての現時点での問題点等

- ・中課題3の蒲鉾を用いた食品モデル試験において、薪の水分を増やすと PAH の付着量

が増加するとの仮説にもとづいておこなった試験は、期待した結果が得られなかった。水分条件による差を検出するためには、付着した PAH 量が少なかったことから、燃烧する薪の量、燻煙時間や食品のサイズや形状、燻煙と食品の量のバランスなど、試験条件を検討する必要がある。

- 中課題 3 の結果は、鰹節以外の燻製食品のモデルとして活用可能と考えられるが、蒲鉾以外の食品のデータを取得できておらず、有用な結果を得ることができなかった。また、樹種の違い、形状の違いについては試験数が少なく、定性的な所見に止まった。
- 焙乾装置内の燻煙は今回 2 時間ごとで捕集を行い、燃烧開始時に PAH が高いことが明らかになったが、今後はカツオ試料の焙乾時間に合わせて 1 昼夜の連続捕集すればカツオと燻煙の条件がそろい、解析が容易になると考えられる。
- 本研究では薪水分と一番火カツオ中の PAH には関連がうかがえたが、試料数が少なく、低水分薪の使用で鰹節中の PAH が低減できるとの検証結果は得られていない。今後、さらに調査する工場数や焙乾の工程数を増やして、傾向を見る必要がある。
- 薪の水分管理の方法としては、小口の測定は簡易法としては有効と考えられるが、薪の内部の水分を測定できていない可能性がある。薪水分と PAH 生成量との定量的な考察を行うためにはさらなる追加の検証試験を行った上で、薪の取扱いマニュアルを完成させ、関係者とも十分に意見交換を実施した上で、既存の PAH 低減のガイドラインに反映させる必要がある。

＜研究総括者の自己評価＞

全体

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	A
当初の達成目標である「薪を乾燥させることによってPAHの増加を抑制しうる知見」を得、「かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための薪取り扱いマニュアル（案）」を作成した。	

1. 中課題名「PAH発生条件の文献・先行事例調査」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	B
木材の燃焼とPAH発生に関する文献リストを作成し、当初の目標を概ね達成した。	

2. 中課題名「薪の燃焼時に発生するPAHの分析方法の確立」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	A
燻煙中のPAH7成分の分析法を確立し、当初の目標を達成した。	

3. 中課題名「基礎実験：薪の水分含量等が燃焼時の PAH 発生量および食品中の PAH 濃度に及ぼす影響」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	A
中課題2で開発した燻煙の採取、分析法によって、鰹節製造に主に用いられるカシ、ナラ、について水分を16%から57%まで変動させた薪モデルを用いた燃焼試験を行った結果、水分が高いほど木質重量あたりのPAHの発生量が多くなることが明らかとなった。しかしながら、同試験中に蒲鉾に燻煙をかけた食品モデル試験は、PAH量に差異を検出することはできなかった。樹種（カシ、ナラ、クヌギ、マテバシイ、シイ、タブ）および形状（チップ）による違いは、個体数や繰り返し数が少ないため、統計的な判別はできなかったが、木質重量あたりのPAH量に大きな違いは認められなかった。違う個体の薪を用いた再現性の確認が必要であるが、以上、当初の目的を達成した。	

4. 中課題名「実機検証：焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	A
当初の達成目標である「製造現場の実態解明」について、薪の乾燥度合い、燻煙および一番火カツオのPAH濃度を調査した。薪を屋外で数カ月風乾することにより小口表面の水分値は減少した。薪の乾燥期間、焙乾装置内温度、薪の燃焼量、燻煙時間、鰹節の乾燥度、2時間単位で採取した燻煙中PAH濃度、一番火カツオ（ボイル直後に1晩燻乾させたカツオ肉）中のPAH濃度を調査した。鰹節のPAH低減化に資する薪の水分についての基礎的知見が得られ、十分に目標を達成した。	

5. 中課題名「結果解析：焙乾食品中の PAH 低減化のための薪の取り扱いマニュアル化」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	B
現状の鰹節安全委員会の低減化マニュアルに追加することを想定し、鰹節の製造に使用する薪は乾燥すると PAH が少なくなる傾向について代表例を示し、日頃使用する薪の水分に注意し、低めにすることを勧める「かつおぶし・削りぶしの PAH 低減のための薪取り扱いマニュアル(原案)」を作成した。	

6. 中課題名「現場への普及」

目標を達成したか A：達成した B：概ね達成した C：やや達成していない D：達成していない	B
「かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための薪取り扱いマニュアル(案)」について、コロナウイルスの影響等により十分な検討がされておらず、さらに検討をしていく余地があるものと思われる。	

研究推進会議の開催状況、研究成果の発表(論文、特許等)等

3002

試験研究課題名	燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証
---------	---

課題 番号	(1) 研究推 進会議 等開催 回数	(2) 行政が 活用しう る成果の 有無	(3)学術論文数		(4)口頭発表回数		(5) 出版 図書数	(6)国内特許権等数		(7)国際特許権等数		(8) 報道 件数	(9) 物品購 入の有 無
			和文	欧文	国内	国際		出願	取得	出願	取得		
3002	5	有	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	無

(1)研究推進会議等の開催実績

区分:①推進会議、②現地検討会、③その他

区分	推進会議の名称	年月日	開催場所	参加者 数	消費・安全局担当 官の出席有無	主な議題及び決定事項
①	平成30年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)推進会議(第一回)	平成30年9月13日	水産研究教育機構中央水産研究所横浜庁舎	20	有	平成30年度の具体的な研究の進め方について担当者間で協議するとともに、消費・安全局の要望のすり合わせを行った。
①	平成30年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)推進会議(第二回)	平成31年2月18日	クイーンズフォーラムF会議室(横浜市西区みなとみらい)	20	有	平成30年度成果を報告するとともに、次年度の計画について協議した。

①	令和元年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)推進会議(第一回)	令和元年7月8日	公益財団法人日本食品油脂検査協会	13	有	進行状況の確認、具体的な作業連携の進め方について担当者間で協議するとともに、消費・安全局の要望のすり合わせを行った。
①	令和元年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)推進会議(第二回)	令和元年11月29日	水産研究教育機構中央水産研究所横浜庁舎	13	有	進捗状況の報告確認と今後の計画見直し、消費・安全局の要望のすり合わせを行った。
①	令和元年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)成果報告会	令和2年1月16日	農林水産省会議室	19	有	2年間の成果の発表、講評、および今後の展開についての意見交換を行った。
②	現地検討会	平成31年1月15日～16日	協力者A社およびB社	8	無	本事業の概要説明および工場内における調査についての打ち合わせを行った。
②	現地検討会	令和元年11月26日	協力者C社	10	無	本事業の概要説明および工場内における調査についての打ち合わせを行った。
③	コンソーシアム「経節研究グループ」運営委員会(第一回)	平成30年8月31日	農林水産省会議室	6	無	実証試験に協力する業者と経節研究グループとの間で事業の成果の公開、業者名守秘の覚書を締結することについて合意した。
③	コンソーシアム「経節研究グループ」運営委員会(第二回)	令和元年5月24日	メール連絡	3	無	コンソーシアム協定書第12条に基づき、令和元年度の実施計画を確認した。

③	令和元年度安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業(燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証)中間検討会	令和元年6月14日	農林水産省会議室	6	有	平成30年度の積み残し成果を報告するとともに、水分分析法について協議した。
---	---	-----------	----------	---	---	---------------------------------------

(2) 行政が活用しうる成果

区分: ①行政がすでに活用した成果、②行政が活用する目途がたった成果

区分	成果の内容	主な利用場面	活用状況
②	試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類(PAH)(ガスクロマトグラフ 質量分析法)(フィルター)	行政が行う委託事業や食品事業者が 自主的に調査する際に参照する	
②	試験標準作業書 多環芳香族炭化水素類(PAH)(ガスクロマトグラフ 質量分析法)(食品)	行政が行う委託事業や食品事業者が 自主的に調査する際に参照する	
②	かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための薪取り 扱いマニュアル(案)	ウェブサイト等	消費・安全局へ電子ファイル(パワーポ イント版)を提出

(3) 学術論文

タイトル、著者名、学会誌名、巻、ページ、発行年月	機関名
なし	

(4) 口頭発表

タイトル、発表者名、学会等名、発表年月	機関名
なし	

(5) 出版図書

区分: ①出版著書、②雑誌、③年報、④広報誌、⑤その他

区分	著書名、(タイトル)、著者名、出版社名、発行年月	機関名
	なし	

(6) 国内特許権等

特許権等の名称	発明者	権利者 (出願人等)	特許権等の種類	番号	出願年月日	取得年月日	機関名
なし							

(7) 国際特許権等

特許権等の名称	発明者	権利者 (出願人等)	特許権等の種類	番号	出願年月日	取得年月日	機関名
なし							

(8) 報道件数

区分: ①プレスリリース、②新聞記事、③テレビ放映

区分	記事等の名称	掲載紙・放送社名	年月日	機関名	備考
	なし				

(9) 購入物品

品名	規格	員数	購入実績(円)		使用目的	備考
			単価	金額		
なし						

試験標準作業書

多環芳香族炭化水素類(PAH)(ガスクロマトグラフ質量分析法)

(フィルター)

1. 概要

本試験法はフィルターに捕集した PAH をジクロロメタンで抽出したのち、シリカゲルカラムで精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定する方法である。

・試験サンプルの種類: ガラスフィルター

・試験項目 : 多環芳香族炭化水素類(PAH)

benz[<i>a</i>]anthracene	(BaA)
benzo[<i>b</i>]fluoranthene	(BbFA)
benzo[<i>j</i>]fluoranthene	(BjFA)
benzo[<i>k</i>]fluoranthene	(BkFA)
benzo[<i>a</i>]pyrene	(BaP)
chrysene	(CHR)
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	(DBahA)
dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	(DBaeP)
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	(DBahP)
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	(DBaiP)
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	(DBalP)
indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyrene	(IP)
5-methylchrysene	(MCH)

・試験法の種類 : ガスクロマトグラフ質量分析法

・参考文献 : ・食品衛生検査指針 理化学編 2015 , P709-716
 ・有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 第 1 編, 第 3 部, 第 1～3 章,
 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 平成 31 年 3 月
 ・Fast Separation of EU and US EPA Regulated PAHs on Agilent J&W
 Select PAH GC Columns , Application Note, Agilent Technologies,
 Inc.

2. 試薬及び機器

2.1 試薬

- 1) ジクロロメタン:残留農薬試験用
- 2) 無水硫酸ナトリウム:残留農薬試験用
- 3) 窒素ガス
- 4) ヘキサン:残留農薬試験用
- 5) シリカゲルミニカラム:
固相カートリッジカラム(Waters 社: Sep-Pak Silica Plus Long Cartridge, 690 mg Sorbent per Cartridge, 55-105 μm Particle Size)
- 6) トルエン:残留農薬試験用

2.2 標準品

2.2.1 標準物質

- 1) benz[*a*]anthracene :AccuStandard
- 2) chrysene :和光純薬工業
- 3) benzo[*b*]fluoranthene:AccuStandard
- 4) benzo[*j*]fluoranthene:AccuStandard
- 5) benzo[*k*]fluoranthene:AccuStandard
- 6) benzo[*a*]pyrene :和光純薬工業
- 7) indeno[1,2,3-*cd*]pyrene :和光純薬工業
- 8) dibenz[*a,h*]anthracene :和光純薬工業
- 9) dibenzo[*a,h*]pyrene :AccuStandard
- 10) dibenzo[*a,i*]pyrene :AccuStandard
- 11) dibenzo[*a,l*]pyrene :AccuStandard
- 12) benzo[*a*]pyrene - d_{12} :和光純薬工業

2.2.2 標準溶液

- 1) 5-methylchrysene (50 $\mu\text{g/mL}$):AccuStandard
- 2) dibenzo[*a,e*]pyrene(50 $\mu\text{g/mL}$) :AccuStandard

2.3 標準溶液の調製

- 1) 各標準物質から標準溶液の調製

対象物質:

benz[*a*]anthracene, chrysene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*j*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene, benzo[*a*]pyrene, indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, dibenz[*a,h*]anthracene, dibenzo[*a,h*]pyrene, dibenzo[*a,i*]pyrene, dibenzo[*a,l*]pyrene,

各標準物質 10 mg を 20 mL メスフラスコに正確に量り、トルエンで定容する(500 $\mu\text{g/mL}$)。そこから 2 mL をホールピペットで 20 mL メスフラスコに量り取り、トルエンで定容する(50 $\mu\text{g/mL}$)。調製した各標準原液は、遮光、冷凍で保存する。

	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
各標準原液 1	–	10 mg	20 mL	500 μ g/mL
各標準原液 2	500 μ g/mL (標準原液 1)	2 mL	20 mL	50 μ g/mL

2) 内部標準溶液の調製

対象物質: benzo[a]pyrene- d_{12}

benzo[a]pyrene- d_{12} 10 mg を 20 mL メスフラスコに正確に量り、トルエンで定容する (500 μ g/mL)。これを内部標準原液とする。以下同様に、下記の表に従って内部標準溶液を調製した。

調製した内部標準原液、溶液は、遮光、冷凍で保存する。

調製溶液名	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
内部標準原液	–	10 mg	20 mL	500 μ g/mL
内部標準溶液 1	500 μ g/mL (内部標準原液)	2 mL	20 mL	50 μ g/mL
内部標準溶液 2	50 μ g/mL (内部標準溶液 1)	1 mL	20 mL	2.5 μ g/mL
内部標準溶液 3	2.5 μ g/mL (内部標準溶液 2)	2 mL	20 mL	0.25 μ g/mL
内部標準溶液 4 (添加用)	2.5 μ g/mL (内部標準溶液 2)	4 mL	20 mL	500 ng/mL

3) 検量線用混合標準溶液:

各標準原液 2、標準溶液 dibenzo[a,e]pyrene (50 μ g/mL) 及び dibenzo[a,e]pyrene (50 μ g/mL) をそれぞれ 1 mL ホールピペットで 20 mL メスフラスコに量り取り、トルエンで定容する。これを混合標準原液 1 とする。以下、下記の表の採取溶液、採取量、定容量に従い、混合標準原液 2、3 及び混合標準溶液 1～7 を調製する。混合標準原液 2 以降の定容する溶媒はヘキサンで行う。調製した各混合標準原液、溶液は、遮光、冷凍で保存する。

調製溶液名	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
混合標準原液 1	各標準原液 2	1 mL	20 mL	2.5 μ g/mL
	5-methylchrysene	1 mL		
	dibenzo[a,e]pyrene	1 mL		
混合標準原液 2	混合標準原液 1	2 mL	20 mL	0.25 μ g/mL
混合標準原液 3	混合標準原液 2	2 mL	20 mL	25 ng/mL
・検量線用混合標準溶液				
混合標準溶液 1	混合標準原液 1	1 mL	25 mL	100 ng/mL (IS: 50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 2	混合標準原液 2	6 mL	20 mL	75 ng/mL (IS: 50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	4 mL		
混合標準溶液 3	混合標準原液 2	5 mL	25 mL	50 ng/mL (IS: 50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 4	混合標準原液 2	2.5 mL	25 mL	25 ng/mL

	内部標準溶液 3	5 mL		(IS:50 ng/mL)
混合標準溶液 5	混合標準原液 2	2.5 mL	50 mL	12.5 ng/mL
	内部標準溶液 2	1 mL		(IS:50 ng/mL)
混合標準溶液 6	混合標準原液 3	5 mL	25 mL	5 ng/mL
	内部標準溶液 3	5 mL		(IS:50 ng/mL)
混合標準溶液 7	混合標準原液 3	2.5 mL	25 mL	2.5 ng/mL
	内部標準溶液 3	5 mL		(IS:50 ng/mL)

*IS: benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂ の濃度

2.4 機器及び器具

2.4.1 機器

- 1) ガスクロマトグラフ質量分析計 : 6890N(アジレント・テクノロジー株式会社)
- 2) 天秤 : 最小表示 0.0001 g AUX220(株式会社島津製作所)、AEG220(株式会社島津製作所)
- 3) ロータリーエバポレーター : Rotavapor R-210(日本ビュッヒ株式会社)
- 4) 窒素吹き付け装置 : リアクティーバップ(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)
- 5) 超音波洗浄器 : US-105(株式会社エスエヌディ)
- 8) 吸引マニホールド

2.4.2 器具

- 1) ナスフラスコ(100 mL)
- 2) ホールピペット(1 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL、4 mL、5 mL)
- 3) 駒込ピペット(5 mL、10 mL)
- 4) メスフラスコ(20 mL、25 mL、50 mL)
- 5) ロート
- 6) 濃縮管
- 7) パスツールピペット
- 8) ガラスバイアル
- 9) マイクロシリンジ(50 μ L、100 μ L)

3. 試験方法

3.1 試験操作

フィルターを半分に取り取り、試験サンプルと保管用に分ける。試験サンプルを細切し、50 mLの共栓付き遠心沈殿管に入れる。細切に使用した器具は、駒込ピペットで量り取ったジクロロメタン10 mLで50 mLの共栓付き遠心沈殿管に洗いこむ。サロゲートとして、benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂の内部標準溶液4をマイクロシリンジで20 μ L添加する。(後工程で希釈をする場合は添加量に希釈倍率を乗じた量を添加する(最終検液濃度として50 ng/mLとなるようにする))。超音波洗浄器で15分間超音波抽出後、無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過し、ろ液を100 mLのナスフラスコに受ける。ロータリーエバポレーター(水浴40℃)で約3 mLになるまで濃縮する。窒素気流で乾固した後、ヘキサン3 mLに溶解する。希釈が必要な試料の場合、濃縮液を50 mLメスフラスコに移し、フラスコ内をヘキサンで洗浄後、定容する。

シリカゲルミニカラムにリザーバーを取り付け、吸引マニホールド、アスピレーターを用いてヘキサン10 mLでコンディショニングを行う。(シリカゲルミニカラム内に空気をいれないようにする)先の濃縮液をシリカゲルミニカラムに負荷(希釈が必要な試料の場合、50 mL定容した試料から1～5 mLホールピペットで分取し負荷)し、ナスフラスコ内の残留物はヘキサン2 mLを用いて洗い、この洗液もシリカゲルカラムに負荷する。100 mLナスフラスコをセットし、負荷した試料溶液がリザーバー内に残らなくなるまで流下させる(シリカゲルミニカラム内に空気をいれないようにする)。その後、ヘキサン25 mLを加え、100 mLのナスフラスコに流下させる。この溶出液をロータリーエバポレーター(水浴40℃)で2～3 mLまで濃縮する。その後、パスツールピペットを用いて、濃縮管に移し、窒素気流で0.2 mL以下まで濃縮し、ヘキサンで0.2 mLにする。パスツールピペットで濃縮管内をピペッティング後、ガラスインサート入りガラスバイアルに移したものを試験溶液とし、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定する。

3.2 測定

「GC/MS 安全作業手順書」に基づいて、測定を実施する。

3.2.1 GC 条件

- ・カラム: Select PAH, 30 m x 0.25 mm, df=0.15
- ・試料導入量: 1 μ L
- ・カラム温度: 70℃(0.7 min), 85℃/min, 180℃, 3℃/min, 230℃(7 min), 28℃/min, 280℃(10 min), 14℃/min, 350℃(10 min)
- ・キャリアガス: Helium, constant flow 2 mL/min
- ・導入部: 300℃, Splitless mode, 1 min @ 50 mL/min
- ・検出器: EI in SIM mode, ion source 275℃, Transfer line 300℃

3.2.2 MS 条件

- イオン源温度: 230℃
- 四重極温度: 150℃
- イオン化法: 電子衝撃(EI)
- 測定方式: 選択イオンモニタリング(SIM)

分子種	モニタリングイオン (m/z)	
	定量用	確認用
benz[<i>a</i>]anthracene	228.1	226.1
chrysene	228.1	226.1
5-methylchrysene	242.1	240.1
benzo[<i>b</i>]fluoranthene	252.1	250.1
benzo[<i>j</i>]fluoranthene	252.1	250.1

benzo[<i>k</i>]-fluoranthene	252.1	250.1
benzo[<i>a</i>]pyrene	252.1	250.1
indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	276.1	274.1
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	278.1	276.1
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,e</i>]-pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	302.1	300.1
benzo[<i>a</i>]pyrene - <i>d</i> ₁₂	264.1	260.1

3.3 計算

各検量線用混合標準溶液中の benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂ (以下 BaP-*d*₁₂) の濃度及びピーク面積と各 PAH の濃度及びピーク面積より、相対濃度と相対面積を算出する。

$$\text{標準溶液相対濃度} = \frac{\text{標準溶液中の各 PAH 濃度(ng/mL)}}{\text{標準溶液中の BaP-}d_{12} \text{ 濃度(ng/mL)}}$$

$$\text{標準溶液相対面積} = \frac{\text{標準溶液中の各 PAH ピーク面積}}{\text{標準溶液中の BaP-}d_{12} \text{ ピーク面積}}$$

各検量線用混合標準溶液から得られた相対濃度と相対面積より、検量線の傾きと切片を求める。

試験溶液中の benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂ と各 PAH のピーク面積から相対面積を算出し、検量線の傾きと切片より検査溶液中の各 PAH 相対濃度を算出する。

$$\text{試験溶液相対面積} = \frac{\text{試験溶液中の各 PAH ピーク面積}}{\text{試験溶液中の BaP-}d_{12} \text{ ピーク面積}}$$

$$\text{試験溶液相対濃度} = \frac{(\text{試験溶液中の PAH 相対面積} - \text{検量線の切片})}{\text{検量線の傾き}}$$

得られた試験溶液中の各 PAH 相対濃度より、次式によって試験サンプル(ガラスフィルター)中の各 PAH 濃度(ng/枚)を計算する。

試験フィルター中 PAH 濃度 (ng/枚)

$$= \text{試験溶液相対濃度} \times \text{BaP-}d_{12} \text{ 添加量(ng)} \times 2$$

4. 検出下限(LOD)および定量下限(LOQ)

各 PAH 標準溶液の S/N 比から算出したフィルター中の LOD、LOQ

LOD:シグナル/ノイズ=3となる濃度

LOQ:シグナル/ノイズ=10 となる濃度

*フィルター1/2 枚使用、希釈無し、最終試験溶液 0.2 mL として算出

標準溶液の S/N 比から算出した分析用検液および燻煙フィルター中の PAH の検出下限および定量下限値

No.	分子種	標準溶液 S/N 比から算出		フィルター濃度換算値	
		ng/mL		ng/枚	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	benzo[<i>a</i>]anthracene	2.32	7.72	0.93	3.09
2	chrysene	2.84	9.45	1.13	3.78
3	5-methylchrysene	0.83	2.76	0.33	1.10
4	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	1.11	3.71	0.45	1.48
5	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	0.82	2.73	0.33	1.09
6	benzo[<i>j</i>]fluoranthene	1.06	3.55	0.43	1.42
7	benzo[<i>a</i>]pyrene	1.89	6.31	0.76	2.52
8	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	1.10	3.65	0.44	1.46
9	dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	2.06	6.87	0.82	2.75
10	dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	7.25	24.2	2.90	9.66
11	dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	12.5	41.7	5.00	16.7
12	dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	23.1	76.9	9.23	30.8
13	dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	25.0	83.3	10.0	33.3

試験標準作業書

多環芳香族炭化水素類(PAH)(ガスクロマトグラフ質量分析法)(食品)

1. 概要

本試験法は試料をアルカリ分解後、PAHをヘキサンで抽出したのち、シリカゲルカラムで精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定する方法である。

・試験サンプルの種類: 魚類

・試験項目 : 多環芳香族炭化水素類(PAH)

benz[<i>a</i>]anthracene	(BaA)
benzo[<i>b</i>]fluoranthene	(BbFA)
benzo[<i>j</i>]fluoranthene	(BjFA)
benzo[<i>k</i>]fluoranthene	(BkFA)
benzo[<i>a</i>]pyrene	(BaP)
chrysene	(CHR)
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	(DBahA)
dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	(DBaeP)
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	(DBahP)
dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	(DBaiP)
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	(DBalP)
indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	(IP)
5-methylchrysene	(MCH)

・試験法の種類 : ガスクロマトグラフ質量分析法

・参考文献 : ・食品衛生検査指針 理化学編 2015 , P709-716
 ・有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 第 1 編, 第 3 部, 第 1~3 章,
 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 平成 31 年 3 月
 ・Fast Separation of EU and US EPA Regulated PAHs on Agilent J&W
 Select PAH GC Columns , Application Note, Agilent Technologies,
 Inc.

2. 試薬及び機器

2.1 試薬

- 1) エタノール:残留農薬試験用
- 2) 水酸化カリウム:特級
- 3) ヘキサン:残留農薬試験用
- 4) 無水硫酸ナトリウム:残留農薬試験用
- 5) トルエン:残留農薬試験用
- 6) イオン交換水
- 7) シリカゲルミニカラム:
固相カートリッジカラム(Waters 社: Sep-Pak Silica Plus Long Cartridge, 690 mg Sorbent per Cartridge, 55-105 μm Particle Size)
- 8) 窒素ガス

2.2 標準品

2.2.1 標準物質

- 1) benz[*a*]anthracene :AccuStandard
- 2) chrysene :和光純薬工業
- 3) benzo[*b*]fluoranthene:AccuStandard
- 4) benzo[*j*]fluoranthene:AccuStandard
- 5) benzo[*k*]fluoranthene:AccuStandard
- 6) benzo[*a*]pyrene :和光純薬工業
- 7) indeno[1,2,3-*cd*]pyrene :和光純薬工業
- 8) dibenz[*a,h*]anthracene :和光純薬工業
- 9) dibenzo[*a,h*]pyrene :AccuStandard
- 10) dibenzo[*a,l*]pyrene :AccuStandard
- 11) dibenzo[*a,i*]pyrene :AccuStandard
- 12) benzo[*a*]pyrene - d_{12} :和光純薬工業

2.2.2 標準溶液

- 1) 5-methylchrysene (50 $\mu\text{g/mL}$):AccuStandard
- 2) dibenzo[*a,e*]pyrene(50 $\mu\text{g/mL}$) :AccuStandard

2.3 標準溶液の調製

1) 各標準物質から標準溶液の調製

対象物質:

benz[*a*]anthracenechrysene、benzo[*b*]fluoranthene、benzo[*j*]fluoranthene、benzo[*k*]fluoranthene、
benzo[*a*]pyrene、indeno[1,2,3-*cd*]pyrene、dibenz[*a,h*]anthracene、dibenzo[*a,h*]pyrene、
dibenzo[*a,i*]pyrene、dibenzo[*a,l*]pyrene、

各標準物質 10 mg を 20 mL メスフラスコに正確に量り、トルエンで定容する(500 μ g/mL)。そこから 2 mL をホールピペットで 20 mL メスフラスコに量り取り、トルエンで定容する(50 μ g/mL)。調製した各標準原液は、遮光、冷凍で保存する。

	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
各標準原液 1	–	10 mg	20 mL	500 μ g/mL
各標準原液 2	500 μ g/mL (標準原液 1)	2 mL	20 mL	50 μ g/mL

2) 内部標準溶液の調製

対象物質: benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂

benzo[*a*]pyrene-*d*₁₂ 10 mg を 20 mL メスフラスコに正確に量り、トルエンで定容する(500 μ g/mL)。これを内部標準原液とする。以下同様に、下記の表に従って内部標準溶液を調製した。

調製した内部標準原液、溶液は、遮光、冷凍で保存する。

調製溶液名	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
内部標準原液	–	10 mg	20 mL	500 μ g/mL
内部標準溶液 1	500 μ g/mL (内部標準原液)	2 mL	20 mL	50 μ g/mL
内部標準溶液 2	50 μ g/mL (内部標準溶液 1)	1 mL	20 mL	2.5 μ g/mL
内部標準溶液 3	2.5 μ g/mL (内部標準溶液 2)	2 mL	20 mL	0.25 μ g/mL
内部標準溶液 4 (添加用)	2.5 μ g/mL (内部標準溶液 2)	4 mL	20 mL	500 ng/mL

3) 検量線用混合標準溶液:

各標準原液 2、標準溶液 dibenzo[*a,e*]pyrene(50 μ g/mL) 及び dibenzo[*a,e*]pyrene(50 μ g/mL)をそれぞれ 1 mL ホールピペットで 20 mL メスフラスコに量り取り、トルエンで定容する。これを混合標準原液 1 とする。以下、下記の表の採取溶液、採取量、定容量に従い、混合標準原液 2、3 及び混合標準溶液 1～7 を調製する。混合標準原液 2 以降の定容する溶媒はヘキサンで行う。調製した各混合標準原液、溶液は、遮光、冷凍で保存する。

調製溶液名	採取元濃度	採取量	定容量	調製濃度
混合標準原液 1	各標準原液 2	1 mL	20 mL	2.5 μ g/mL
	5-methylchrysene	1 mL		
	dibenzo[<i>a,e</i>]pyrene	1 mL		
混合標準原液 2	混合標準原液 1	2 mL	20 mL	0.25 μ g/mL
混合標準原液 3	混合標準原液 2	2 mL	20 mL	25 ng/mL
・検量線用混合標準溶液				
混合標準溶液 1	混合標準原液 1	1 mL	25 mL	100 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 2	混合標準原液 2	6 mL	20 mL	75 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	4 mL		
混合標準溶液 3	混合標準原液 2	5 mL	25 mL	50 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 4	混合標準原液 2	2.5 mL	25 mL	25 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 5	混合標準原液 2	2.5 mL	50 mL	12.5 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 2	1 mL		
混合標準溶液 6	混合標準原液 3	5 mL	25 mL	5 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		
混合標準溶液 7	混合標準原液 3	2.5 mL	25 mL	2.5 ng/mL (IS:50 ng/mL)
	内部標準溶液 3	5 mL		

*IS: benzo[*a*]pyrene-*a*₁₂ の濃度

2.4 機器及び器具

2.4.1 機器

- 1) ガスクロマトグラフ質量分析計 : 6890N(アジレント・テクノロジー株式会社)
- 2) 天秤 : 最小表示 0.0001 g AUX220(株式会社島津製作所)、AEG220(株式会社島津製作所)
- 3) ロータリーエバポレーター : Rotavapor R-210(日本ビュッヒ株式会社)
- 4) 窒素吹き付け装置 : リアクティーバップ(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社)
- 5) ウォーターバス
- 6) 振とう機
- 7) アスピレーター
- 8) 吸引マニホールド

2.4.2 器具

- 1) ナスフラスコ(100 mL、500 mL)
- 2) 三角フラスコ(300 mL)
- 3) ホールピペット(1 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL、4 mL、5 mL)
- 4) 駒込ピペット(5 mL、10 mL)
- 5) メスフラスコ(20 mL、25 mL、50 mL)
- 6) メスシリンダー(100 mL、200 mL)
- 7) 分液ロート(500 mL)
- 8) ビーカー
- 9) 還流冷却器
- 10) ロート
- 11) 濃縮管
- 12) パスツールピペット
- 13) ガラスバイアル
- 14) マイクロシリンジ(50 μ L、100 μ L)
- 15) ガラスろ過器(1G)

3. 試験方法

3.1 試験操作

試験サンプル2～10 gを300 mLの三角フラスコに正確に量りとる。サロゲートとして、benzo[a]pyrene- d_{12} の内部標準溶液4をマイクロシリンジで20 μ L添加する。(後工程で希釈をする場合は添加量に希釈倍率を乗じた量を添加する(最終検液濃度として50 ng/mLとなるようにする))。エタノール150 mL、イオン交換水10～20 mL及び水酸化カリウム10～15 gを、それぞれメスシリンダー、駒込ピペット及び天秤で量り取り加える。ボイルストーン2個を加え、還流冷却器を付けて水浴上で2時間加熱還流する。還流中は約30分おきに軽く振り混ぜる。油滴の消失を確認し、放冷後、還流冷却器の上部から駒込ピペットでエタノール5 mLを加える。沈殿物がある場合は、アスピレーターを用いてガラスろ過器(1G)で吸引ろ過し、ろ液を500 mL分液ロートに入れる。メスシリンダーにてイオン交換水150 mL、エタノール20 mL及びヘキサン100 mLを測り、この順で、三角フラスコ内及びガラスろ過器を洗浄する。洗浄液は500 mL分液ロートに移す。分液ロートを軽く振り混ぜ、分液ロート内のガス抜きを行い、ガスが出なくなることを確認した後、振とう機を用いて5分間振り混ぜる。静置したのち、下層を別の500 mL分液ロートへ移し、ヘキサン100 mLを加え、振とう機を用いて5分間振り混ぜ、再度抽出を行う。2層に分離後、下層を別の分液ロートに移し、再度この抽出操作を行う。下層を廃棄し、ヘキサン抽出液を合わせ、イオン交換水50 mLを加え、軽く振り混ぜて水洗する。2層に分離後、下層を廃棄する。上層に再度イオン交換水50 mLを加えて水洗を行う。下層を廃棄し、上層を無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過し、ろ液を500 mLのナスフラスコに受ける。分液ロートをヘキサンで洗浄し、洗液はろ液の入ったナス型フラスコに合わせる。ロータリーエバポレーター(水浴40℃)で約3 mLになるまで濃縮する。希釈が必要な試料の場合、濃縮液を50 mLメスフラスコに移し、フラスコ内をヘキサンで洗浄後、定容する。

シリカゲルミニカラムにリザーバーを取り付け、吸引マニホールド、アスピレーターを用いてヘキサン10

mLでコンディショニングを行う。(シリカゲルミニカラム内に空気をいれないようにする)先の濃縮液をシリカゲルミニカラムに負荷(希釈が必要な試料の場合、50 mL定容した試料から1~5 mLホールピペットで分取し負荷)し、ナスフラスコ内の残留物はヘキサン2 mLを用いて洗い、この洗液もシリカゲルカラムに負荷する。100 mLナスフラスコをセットし、負荷した試料溶液がリザーバー内に残らなくなるまで流下させる(シリカゲルミニカラム内に空気をいれないようにする)。その後、ヘキサン25 mLを加え、100 mLのナスフラスコに流下させる。この溶出液をロータリーエバポレーター(水浴40℃)で2~3 mLまで濃縮する。その後、パストゥールピペットを用いて、濃縮管に移し、窒素気流で0.2 mL以下まで濃縮し、ヘキサンで0.2 mLにする。パストゥールピペットで濃縮管内をピペッティング後、ガラスインサート入りガラスバイアルに移したものを試験溶液とし、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定する。

3.2 測定

「GC/MS 安全作業手順書」に基づいて、測定を実施する。

3.2.1 GC 条件

- ・カラム: Select PAH, 30 m x 0.25 mm, df=0.15
- ・試料導入量: 1 μ L
- ・カラム温度: 70℃(0.7 min), 85℃/min, 180℃, 3℃/min, 230℃(7 min), 28℃/min, 280℃(10 min), 14℃/min, 350℃(10 min)
- ・キャリアガス: Helium, constant flow 2 mL/min
- ・導入部: 300℃, Splitless mode, 1 min @ 50 mL/min
- ・検出器: EI in SIM mode, ion source 275℃, Transfer line 300℃

3.2.2 MS 条件

イオン源温度:	230℃
四重極温度:	150℃
イオン化法:	電子衝撃(EI)
測定方式:	選択イオンモニタリング(SIM)

分子種	モニタリングイオン (m/z)	
	定量用	確認用
benz[<i>a</i>]anthracene	228.1	226.1
chrysene	228.1	226.1
5-methylchrysene	242.1	240.1
benzo[<i>b</i>]fluoranthene	252.1	250.1
benzo[<i>j</i>]fluoranthene	252.1	250.1
benzo[<i>k</i>]-fluoranthene	252.1	250.1
benzo[<i>a</i>]pyrene	252.1	250.1
indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	276.1	274.1
dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	278.1	276.1
dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,e</i>]-pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene	302.1	300.1
dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	302.1	300.1
benzo[<i>a</i>]pyrene - d_{12}	264.1	260.1

3.3 計算

各検量線用混合標準溶液中の benzo[*a*]pyren- d_{12} (以下 BaP- d_{12}) の濃度及びピーク面積と各 PAH の濃度及びピーク面積より、相対濃度と相対面積を算出する。

$$\text{標準溶液相対濃度} = \frac{\text{標準溶液中の各 PAH 濃度}(\text{ng/mL})}{\text{標準溶液中の BaP-}d_{12}\text{ 濃度}(\text{ng/mL})}$$

$$\text{標準溶液相対面積} = \frac{\text{標準溶液中の各 PAH ピーク面積}}{\text{標準溶液中の BaP-}d_{12}\text{ ピーク面積}}$$

各検量線混合標準溶液から得られた相対濃度と相対面積より、検量線の傾きと切片を求める。
試験溶液中の benzo[*a*]pyrene- d_{12} と各 PAH のピーク面積から相対面積を算出し、検量線の傾きと切片より試験溶液中の各 PAH 相対濃度を算出する。

$$\text{試験溶液相対面積} = \frac{\text{試験溶液中の各 PAH ピーク面積}}{\text{試験溶液中の BaP-}d_{12}\text{ピーク面積}}$$

$$\text{試験溶液相対濃度} = \frac{(\text{試験溶液中の PAH 相対面積} - \text{検量線の切片})}{\text{検量線の傾き}}$$

得られた試験溶液中の各 PAH 相対濃度より、次式によって試験サンプル中の各 PAH 濃度(μ g/kg)を計算する。

$$\begin{aligned} & \text{試験サンプル中 PAH 濃度 } (\mu \text{ g/kg}) \\ &= \frac{\text{試験溶液相対濃度} \times \text{BaP-}d_{12}\text{添加量(ng)}}{\text{試験サンプル採取量(g)}} \end{aligned}$$

4. 検出下限(LOD)および定量下限(LOQ)

1.各 PAH 標準溶液の S/N 比から算出した食品中の LOD、LOQ

2.生カツオ検液中各 PAH の S/N 比から算出した食品中の LOD、LOQ

LOD:シグナル/ノイズ=3となる濃度

LOQ:シグナル/ノイズ=10 となる濃度

* 試料 10 g、希釈無し、最終試験溶液 0.2 mL として算出

No.	分子種	1.各 PAH 標準溶液の S/N 比から算出		2.生カツオ検液中 各 PAH の S/N 比から算出	
		(μ g/kg wet)*		(μ g/kg wet)*	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	benz[a]anthracene	0.05	0.15	0.04	0.15
2	chrysene	0.06	0.19	0.07	0.22
3	5-methylchrysene	0.02	0.06	0.02	0.07
4	benzo[b]fluoranthene	0.02	0.07	0.03	0.10
5	benzo[k]fluoranthene	0.02	0.05	0.02	0.06
6	benzo[<i>l</i>]fluoranthene	0.02	0.07	0.02	0.08
7	benzo[a]pyrene	0.04	0.13	0.04	0.13
8	indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrene	0.02	0.07	0.03	0.08
9	dibenz[a,h]anthracene	0.04	0.14	0.04	0.14
10	dibenzo[a, <i>l</i>]pyrene	0.14	0.48	0.13	0.44
11	dibenzo[a,e]pyrene	0.25	0.83	0.22	0.72
12	dibenzo[a, <i>l</i>]pyrene	0.46	1.54	0.47	1.57

13	dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene	0.50	1.67	0.51	1.71
----	-----------------------------	------	------	------	------

各 PAH 標準溶液の S/N 比と生カツオ検液中の各 PAH の S/N 比から算出した LOD 及び LOQ に違いは見られなかったため、前者を採用した。

試験方法(食品)の妥当性試験結果

中課題 4

実機検証：焙乾装置における薪の実態把握および水分条件による食品中 PAH 濃度への影響

実施内容

PAH13 成分の添加回収率および試験併行精度を求める。

報告内容

- ① PAH13 成分の検量線範囲(最小、最大)と検量線範囲から試料濃度へ換算した範囲
- ② 検出下限 (LOD)、定量下限 (LOQ)
- ③ 添加回収試験結果

① PAH13 成分の検量線範囲(最小、最大)と検量線範囲から試料濃度へ換算した範囲

検量線の最大最小濃度から以下の条件で試料濃度に換算した

* 試料採取量：10 g、最終試験溶液：0.2 mL

No.	分子種	検量線濃度範囲 (ng/mL)		試料濃度換算範囲 (μ g/kg wet)*	
		最小	最大	最小	最大
1	benz[a]anthracene	2.30	92.0	0.05	1.84
2	chrysene	2.50	100.0	0.05	2.00
3	5-methylchrysene	2.50	100.0	0.05	2.00
4	benzo[b]fluoranthene	2.23	89.0	0.04	1.78
5	benzo[k]fluoranthene	2.56	102.5	0.05	2.05
6	benzo[j]fluoranthene	2.20	88.0	0.04	1.76
7	benzo[a]pyrene	2.50	100.0	0.05	2.00
8	indeno[1, 2, 3-cd]pyrene	2.50	100.0	0.05	2.00
9	dibenz[a, h]anthracene	2.50	100.0	0.05	2.00
10	dibenzo[a, j]pyrene	5.00	100.0	0.10	2.00
11	dibenzo[a, e]pyrene	12.50	100.0	0.25	2.00
12	dibenzo[a, i]pyrene	12.50	100.0	0.25	2.00
13	dibenzo[a, h]pyrene	11.88	95.0	0.24	1.90

② 検出下限 (LOD)、定量下限 (LOQ)

以下の 2 条件の LOD、LOQ を算出した。

1. 各 PAH 標準溶液の S/N 比から算出した食品中の LOD、LOQ
2. 生カツオ検液中各 PAH の S/N 比から算出した食品中の LOD、LOQ

LOD : シグナル/ノイズ=3 となる濃度

LOQ : シグナル/ノイズ=10 となる濃度

* 試料 10 g、希釈無し、最終試験溶液 0.2 mL として計算

No.	分子種	1. 各 PAH 標準溶液の S/N 比から算出 ($\mu\text{g/kg wet}$)*		2. 生カツオ検液中 各 PAH の S/N 比から算出 ($\mu\text{g/kg wet}$)*	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	benz[a]anthracene	0.05	0.15	0.04	0.15
2	chrysene	0.06	0.19	0.07	0.22
3	5-methylchrysene	0.02	0.06	0.02	0.07
4	benzo[b]fluoranthene	0.02	0.07	0.03	0.10
5	benzo[k]fluoranthene	0.02	0.05	0.02	0.06
6	benzo[j]fluoranthene	0.02	0.07	0.02	0.08
7	benzo[a]pyrene	0.04	0.13	0.04	0.13
8	indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.02	0.07	0.03	0.08
9	dibenz[a,h]anthracene	0.04	0.14	0.04	0.14
10	dibenzo[a,l]pyrene	0.14	0.48	0.13	0.44
11	dibenzo[a,e]pyrene	0.25	0.83	0.22	0.72
12	dibenzo[a,i]pyrene	0.46	1.54	0.47	1.57
13	dibenzo[a,h]pyrene	0.50	1.67	0.51	1.71

各 PAH 標準溶液の S/N 比と生カツオ検液中の各 PAH の S/N 比から算出した LOD 及び LOQ に違いは見られなかったため、前者を採用した。

③ 添加回収試験結果

分析法の妥当性を確認するために、定量下限相当及び検量線中間濃度の PAH13 成分を添加し、回収率及び中間精度を求めた。

実施内容

試料 生カツオ
試料採取量 10 g
最終試験溶液量 0.2 mL
添加濃度 2 濃度（定量下限相当、検量線中間濃度）
試験回数 日を変えて 3 回
併行測定回数 7 点

結果

1. 定量下限相当

No.	分子種	添加濃度	回収率(%)	併行再現精度	中間精度
		(μ g/kg wet)	平均	RSDr (%)	RSDi (%)
1	benz[<i>a</i>]anthracene	0.092	74.96	5.98	6.76
2	chrysene	0.100	98.92	5.51	9.61
3	5-methylchrysene	0.100	83.84	5.00	8.90
4	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	0.089	76.30	6.82	7.36
5	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	0.103	79.58	9.54	9.57
6	benzo[<i>j</i>]fluoranthene	0.088	84.66	6.43	9.19
7	benzo[<i>a</i>]pyrene	0.100	110.96	4.11	5.78
8	indeno[1, 2, 3- <i>cd</i>]pyrene	0.100	101.55	7.18	9.13
9	dibenz[<i>a, h</i>]anthracene	0.100	98.23	7.75	8.64
10	dibenzo[<i>a, i</i>]pyrene	0.400	108.44	3.08	6.65
11	dibenzo[<i>a, e</i>]pyrene	1.00	70.63	3.87	3.87
12	dibenzo[<i>a, i</i>]pyrene	1.00	95.66	3.08	5.03
13	dibenzo[<i>a, h</i>]pyrene	0.95	97.44	2.97	3.05

2. 検量線中間濃度

No.	分子種	添加濃度	回収率(%)	併行再現精度	中間精度
		(μ g/kg wet)	平均	RSDr (%)	RSDi (%)
1	benz[<i>a</i>]anthracene	0.92	83.00	4.34	4.80
2	chrysene	1.00	77.90	3.47	3.47
3	5-methylchrysene	1.00	90.57	3.55	3.70
4	benzo[<i>b</i>]fluoranthene	0.89	85.22	3.88	3.88
5	benzo[<i>k</i>]fluoranthene	1.03	90.93	3.52	3.52
6	benzo[<i>j</i>]fluoranthene	0.88	72.76	2.86	3.36
7	benzo[<i>a</i>]pyrene	1.00	101.77	2.86	2.86
8	indeno[1, 2, 3- <i>cd</i>]pyrene	1.00	93.22	4.41	4.41
9	dibenz[<i>a, h</i>]anthracene	1.00	96.47	3.44	3.95
10	dibenzo[<i>a, i</i>]pyrene	1.00	73.60	2.62	3.17
11	dibenzo[<i>a, e</i>]pyrene*	—	—	—	—
12	dibenzo[<i>a, i</i>]pyrene*	—	—	—	—
13	dibenzo[<i>a, h</i>]pyrene*	—	—	—	—

*:dibenzo[*a, e*]pyrene、dibenzo[*a, i*]pyrene、dibenzo[*a, h*]pyrene の3分子種については、農水省と協議の上、時間の都合上、定量下限相当のみ実施した。

以上

かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための薪取り扱いマニュアル（案）

令和2年3月

平成30-令和元年度 安全な農林水産物安定供給のための
レギュラトリーサイエンス研究委託事業

「燻製に使用する木材の水分含量等が
食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証」

国立研究開発法人 水産研究・教育機構
公益社団法人 日本食品油脂検査協会
ヤマキ 株式会社

かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための薪取り扱いマニュアル（案）

目的

本マニュアルは、かつおぶし等の魚類のぶしの製造工程で、ぶしへのPAHの付着を防ぐための1つの手段として、薪の取り扱いについて解説します。

1. 薪の水分とPAHの関係性

薪の樹種に関わらず、水分の多い薪を燃焼させると、燻煙中のPAHが多くなる傾向があります。また、ぶしへのPAH付着量も多くなる傾向があります。

逆に考えれば、水分の低い薪を使用することで、燻煙中のPAHがぶしへ付着するリスクを低減することができると考えられます。

2. 薪の取り扱い

薪の受入時や使用前に、薪の水分を確認することは、PAH低減のために有効です。伐採直後の薪の水分は60%以上ありますが、屋外に放置することで乾燥し、水分が低下します。

受入れした薪は、雨が吹き込まない場所で保管するか、カバーを掛けて濡れないようにしましょう。

また、使用前の数日間は、薪を焙乾庫付近に置くとより効果的です。

使用時に薪の水分を確認し、乾燥不十分な薪があれば、使用しないか、乾燥させてから使用することが望ましい対策です。

3. 薪の乾燥度合いの確認方法

（1）水分が多い薪の特徴

- ・薪の表面が湿っている。または濡れている。
- ・薪比重が大きい。体積当たりの重量が大きく、持った時に重く感じる。
- ・薪同士を叩いた時に、鈍く響かない音をする（例：ボコボコという音）。
- ・着火作業時に非常に着火しづらい。または燃焼中に火が消える。
- ・燃焼時に薪の断面から水分が滲み出し、薪表面で水分が沸騰している。
- ・燃焼時の熱風の温度が低く、焙乾庫内の温度が上がりづらい。
- ・燃焼時に刺激性の強い青白い煙もしくは白煙が発生する。
- ・目やのどに違和感を強く感じる様な刺激性のある燻煙が発生する。
- ・燻煙で工場内の視界が悪くなる。

（2）水分が少ない薪の特徴

- ・薪同士を叩いた時に、高く澄んだ音をする（例：カンカンという音）。
- ・薪比重が小さい。体積当たりの重量が小さく、持った時に軽く感じる。
- ・着火時に着火作業が容易である。
- ・燃焼時の熱風の温度が高く、焙乾庫内の温度が上がりやすい。
- ・燃焼時の燻煙の発生量が少ない。
- ・燻煙の刺激性が少ない。

4. 薪の水分の測定方法

薪の水分を客観的に知り、共有するために、市販の木材水分計（例：LOGICA社製 高周波木材水分計LG6NGなど）を用いて測定することができます。薪の受入れ時や使用前に、水分の迅速な確認が可能です。

木材水分計のマニュアルに従い、薪の小口面（切断面）を用いて、深さ1～3cm程度の薪水分の測定が可能です。

事業者によって薪の調達方法、保管方法、在庫量、オペレーションなどが異なるので、具体的な薪水分量の規格化など、現状では難しいと思われます。

事業者ごとに可能な範囲で薪の水分管理を行い、PAHの発生および食品への付着のリスクを低減させる事を意識しましょう。

かつおぶし・削りぶしのPAH低減のための 薪取り扱いマニュアル(案)



本マニュアルは
かつおぶし等の魚類のぶしの製造工程で
ぶしへのPAHの付着を防ぐための1つの手段として
薪の取り扱いについて解説します



目次

1. 薪の水分とPAHの関係
2. 薪の取り扱い
3. 薪の乾燥度合いの確認方法
4. 薪の水分の測定方法

令和2年3月

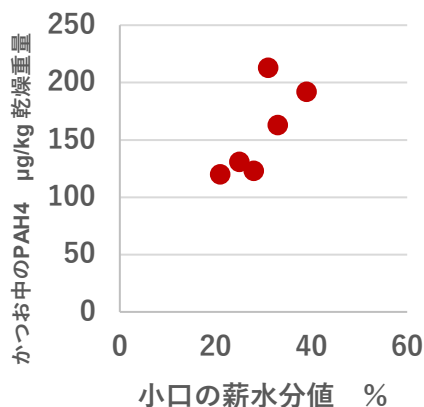
平成30-令和元年度 安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業
「燻製に使用する木材の水分含量等が食品中の多環芳香族炭化水素類濃度に及ぼす影響の検証」

国立研究開発法人水産研究・教育機構 公益社団法人日本食品油脂検査協会 ヤマキ株式会社

1 薪の水分とPAHの関係

薪の樹種に関わらず、水分の多い薪を燃焼させると、燻煙中のPAHが多くなる傾向があります。また、ふしへのPAH付着量も多くなる傾向があります。

逆に考えれば、水分の低い薪を使用することで、燻煙中のPAHがふしへ付着するリスクを低減することができると考えられます。



薪水分と一番火かつお中のPAH4濃度
(H30-R1 レギュラトリーサイエンス)

2 薪の取り扱い

薪の受入時や使用前に、薪の水分を確認することは、PAH低減のために有効です。伐採直後の薪の水分は60%以上ありますが、屋外に放置することで乾燥し、水分が低下します。

受入れた薪は、雨が吹き込まない場所で保管するか、カバーを掛けて濡れないようにしましょう。

また、使用前の数日間は、薪を焙乾庫付近に置くとより効果的です。

使用時に薪の水分を確認し、乾燥不十分な薪があれば、使用しないか、乾燥させてから使用することが望ましい対策です。



3-1 水分の多い薪の特徴

- ・薪の表面が湿っている。または濡れている。
- ・薪比重が大きい。体積当たりの重量が大きく、持った時に重く感じる。
- ・薪同士を叩いた時に、鈍く響かない音がする（例：ポコポコという音）。
- ・着火作業時に非常に着火しづらい。または燃焼中に火が消える。
- ・燃焼時に薪の断面から水分が滲み出し、小口から泡が噴き出る
- ・燃焼時に熱風の温度が低く、焙乾庫内の温度が上がりにくい。
- ・燃焼時に青白い煙もしくは白煙が発生する。
- ・燃焼時に目やのどが痛む刺激性のある燻煙が発生する。
- ・燃焼時に燻煙で工場内の視界が悪くなる。

3-2 水分の少ない薪の特徴

- ・薪同士を叩いた時に、高く澄んだ音がする（例：カンカンという音）。
- ・薪比重が小さい。体積当たりの重量が小さく、持った時に軽く感じる。
- ・着火時に着火作業が容易である。
- ・燃焼時の熱風の温度が高く、焙乾庫内の温度が上がりやすい。
- ・燃焼時の燻煙の発生量が少ない。
- ・燻煙の刺激性が少ない。

4 薪の水分の測定方法

薪の水分を客観的に知り、共有するために、市販の木材水分計（例：LOGICA社製 高周波木材水分計 LG6NGなど）を用いて測定することができます。薪の受入れ時や使用前に、水分の迅速な確認が可能です。

木材水分計のマニュアルに従い、薪の小口面（切断面）を用いて、深さ1～3cm程度の薪水分の測定が可能です。



あとがき

事業者によって薪の調達方法、保管方法、在庫量、オペレーションなどが異なるので、具体的な薪水分量の規格化など、現状では難しいと思われます。

事業者ごとに可能な範囲で薪の水分管理を行い、PAHの発生および食品への付着のリスクを低減させる事を意識しましょう。

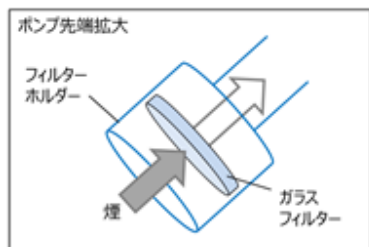
参考文献

平成23年度 地球温暖化対策と大気汚染防止に資するコベネフィット技術等の評価検討業務報告書

薪モデルによる燃焼試験－燻煙フィルターに補足されたPAH量



湿った薪を燃やすと
燻煙中のPAH量が増えた

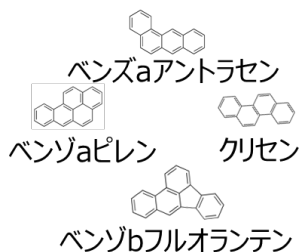
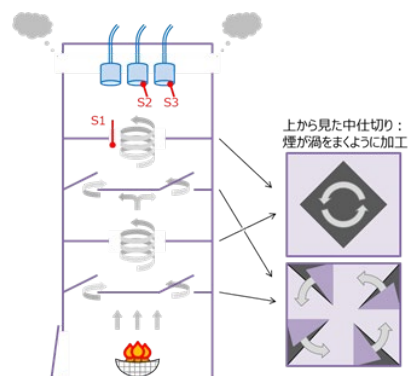


煙回収ポンプ式

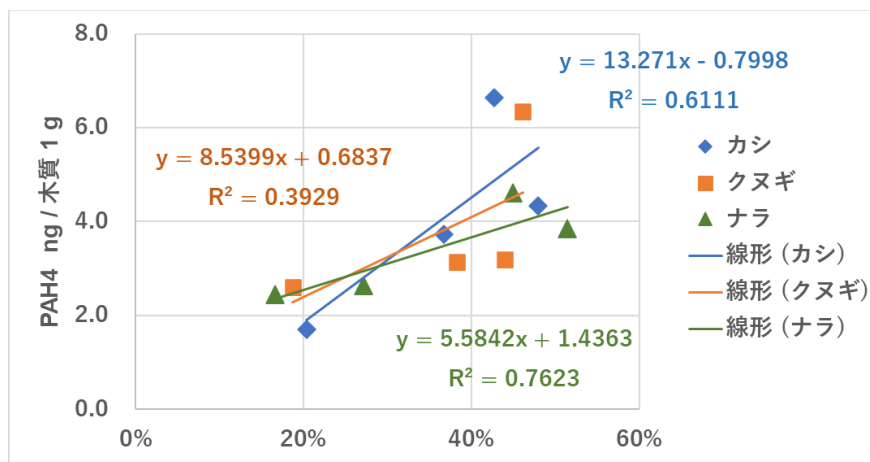
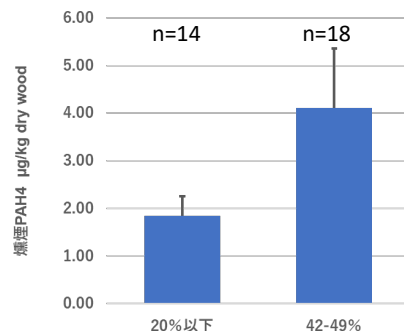


フィルターホルダー

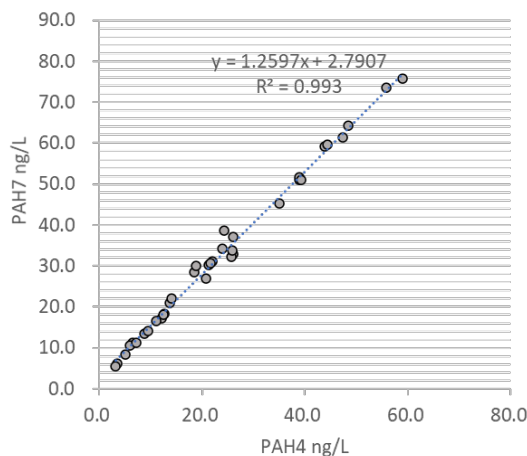
ポンプ



薪の水分と燃焼時の燻煙中PAH4



薪の水分と燻煙中のPAH4量の関係



燻煙中のPAH 4 と PAH7 との関係

PAH7:PAH13成分のうち定量可能だった7成分の和

薪の小口の水分—乾燥前と乾燥後

	乾燥前	乾燥後
丸薪（焼津式乾燥機用）	51 ± 8 (n=88)	33 ± 7 (n=99)
割薪（急造庫用）	55 ± 6 (n=128)	26 ± 7 (n=124)

木材水分計（LG6NG）を用いて測定、単位：％ （）内は測定数

工場の薪水分の年間推移



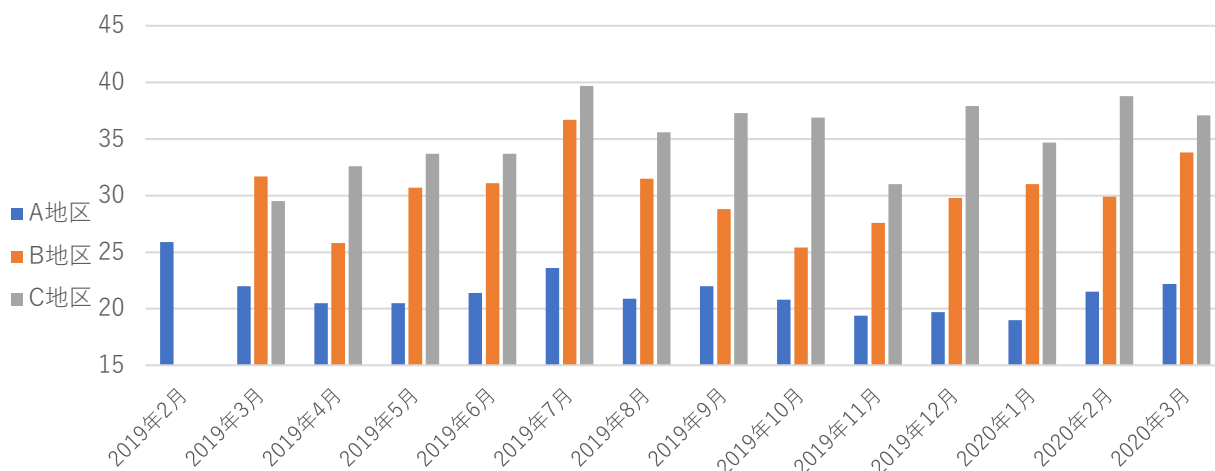
高周波木材水分計



その日に使う丸薪、割薪を各9本測定



丸薪の水分（焼津式）



割薪の水分（急造庫）

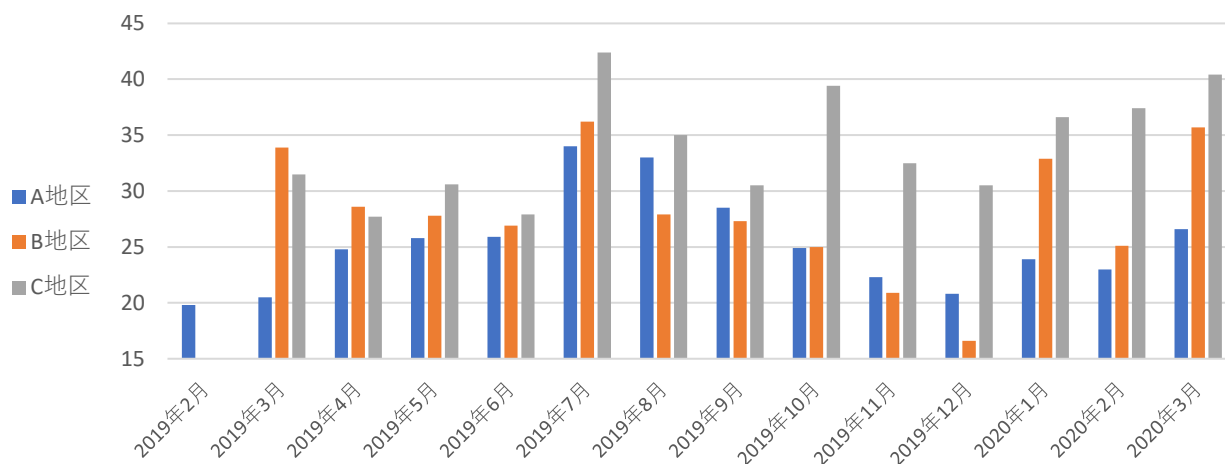


表 1. 木材の燃焼による PAH の発生量, 燻製食品中の PAH とその変動要因に関する文献調査

No.	タイトル	年	測定対象	対象の詳細	質的条件	量的条件	PAH の種類	概要やその他
1	Influence of fuel moisture, charge size, feeding rate and air ventilation conditions on the emissions of PM, OC, EC, parent PAHs, and their derivatives from residential wood combustion	2013	木材	排気	燃料充填量, 水分, 換気量および燃焼速度		PAH28 種, 酸化 PAH, ニトロ化 PAH	発生係数は燃料サイズとは無関係, 燃料水分の増加と共に増加した。排出量は, 適切な空気供給条件下での通常の燃焼で最も少なく, 一方, 急速燃焼中にストーブ内に酸素欠乏雰囲気形成された時にはより多くの汚染物質が排出された。
2	Emissions of Parent, Nitro, and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Wood Combustion in Rural China	2012	木材, 穀類残滓	排気	26 樹種, 9 種類の穀類残滓		PAH28 種	高木よりも低木(ハギ等)で比較的 PAH 発生量が多く, ガス相よりも粒子により多くの PAH が検出された。
3	Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke particles from wood and duff burning	1992	木材	触媒燃焼機			PAH14 種	薪(パイン)ストーブの上に取り付けた触媒燃焼装置によって煙中の PAH は 3.6-32%に減少。BaA は 7.4%にまで減少。
4	Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (Pinus elliotii)	2000	木材	パインの煙			PAH13 種	パインを燃焼したときの煙の成分組成
5	Polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavorings obtained from different types of wood. Effect of storage in polyethylene flasks on their concentrations	2000	木材	カシ, サクラ, ビーチ, ポプラ, つる植物			PAH35 種	ポプラの木は PAH 発生量が高い。ポリエチレン容器に保存しておくと PAH の検出量は少なくなる。
6	Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and methoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal	2002	木材	木炭の煙			PAH64 種 (PAH 置換体を含む)	木炭を燃焼したときに煙に含まれる成分の組成
7	Effects of Moisture Content and Burning Period on Concentration of Smoke Particles and Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from RubberWood Combustion	2009	木材	ゴムの煙		燃焼時間, 水分	PAH14 種	燃焼開始 15 分では水分量が多いと PAH 発生量が多くなるが, 60 分後には水分量による影響はほとんど無くなる。
8	Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas	2009	木材	ビーチ, パインの煙	硬い木, 柔らかい木		PAH20 種	粒径が 10 μ m 以下の微粒子(PM10)に 93%の燃焼由来 PAH が含まれ, 発がん性のあるものは 49%含まれている。硬い木(ビーチ)の方が発生する PAH 量が多い。
9	PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions	1995	木材, 燃料	排気	複数種の燃料排気ガス	1m ³ 当りの PAH	PAH20 種	煙突から採取, 石炭, ディーゼル, ガソリン, 木材(シカゴ市)

表 1. 木材の燃焼による PAH の発生量, 燻製食品中の PAH とその変動要因に関する文献調査

No.	タイトル	年	測定 対象	対象の 詳細	質的 条件	量的 条件	PAH の 種類	概要やその他
10	Development of a Zeolite Filter for Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Smoke and Smoked Ingredients while Retaining the Smoky Flavor	2018	燻煙, 食用油		間接燻煙, ゼオライトフ ィルター		PAH8 種	燻煙をゼオライトフ ィルター処理すること により, PAH を 90% 減 少。同時に燻煙香の成 分も減少したが, 官能 評価の違いはごくわず かだった。チップの加 熱, 実験装置と実機検 証 GC-MS
11	Levels of benzo [a] pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid smoke flavour and some smoked foods	1993	食品	肉	燻液香 料, 燻煙 食品		PAH6 種	燻液: BaP 0.1-336 µg kg ⁻¹ , 燻煙食品: 0.1-5.9µg kg ⁻¹ , LC- FLD
12	Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from different woods and their transfer during traditional smoking into chorizo sausages with collagen and tripe casings	2005	食品	肉(ソー セージ)	ケーシ ング材質, 脂肪含量		PAH8 種	ソーセージのケーシ ングに用いる素材はコ ラーゲンタイプのほう がウシ胃よりも PAH バ リア効果が高かった。 LC- FLD
13	POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN DANISH SMOKED FISH AND MEAT PRODUCTS	2006	食品	魚肉	直接, 間 接燻煙		PAH27 種	間接燻煙の方が PAH は 少なくなる。
14	Organoleptic characterization and PAH content of salmon (Salmo salar) fillets smoked according to four industrial smoking techniques	2007	食品	魚	燻製技術		PAH20 種	
15	Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood	2008	食品	豚	樹種		PAH14 種	木材の種類を変えて豚 肉をスモークし, 豚肉中 の PAH を定量すると りんごの木を用いた場合 が最も低かった
16	Polycyclic aromatic hydrocarbons in farmed rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) processed by traditional flue gas smoking and by liquid smoke flavourings	2008	食品	魚(ニジ マス)	燻液香 料, 燻煙 食品	冷燻 25°C 3 時間	PAH11 種	ニジマスは 153.87- 194.64ppb で, すでに PAH に汚染されていた。
17	Optimisation of microwave assisted extraction (MAE) for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) determination in smoked meat	2009	食品	肉	マイクロ ウェーブ での抽出		PAH13 種	マイクロエーブ抽出と 固相抽出を組み合わせ ることで PAH 分析の前 処理が可能である。
18	Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in smoke-cured fish products	2012	食品	魚(イワ シ, ニ シン)	ガーナ国 内産地毎 の PAH 含量, 暴 露評価, 季節別脂 質含量		PAH16 種	イワシ最高値 BaP 73.78µg kg ⁻¹ , 脂肪含量 と正の相関
19	Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke	2012	食品	ソーセー ジ	熱燻, 煙 量, 給気, 水分,	24 時間	PAH16 種	スモーク条件は燃焼温 度, PAH 発生に影響し た。フェノール類と PAH は相関しなかった

表 1. 木材の燃焼による PAH の発生量, 燻製食品中の PAH とその変動要因に関する文献調査

No.	タイトル	年	測定対象	対象の詳細	質的条件	量的条件	PAH の種類	概要やその他
20	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in smoked Frankfurter-type sausages depending on type of casing and fat content	2012	食品	ソーセージ	ケーシング材質, 脂肪含量, 位置	脂質 10-40%	BaP, PAH4 種	PAH4 <2.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$
21	Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke	2012	食品	ソーセージ	煙量調節 温燻	10-30 分間, 木材の水分 9.8-29.4%	PAH4, PAH8 種	PAH4 : 1.1-3.16 煙の発生温度はフェノール類の組成を変化させる。ウッドチップの水分と PAH の発生, ソーセージ中の PAH に相関はなかった。
22	Effect of smoke generation sources and smoke curing duration on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in different suites of fish(文献 7 と同一著者)	2013	食品	魚(サバ, イワシ, マグロ, クロホシムロアジ)	樹種(アカシア, サトウキビ, マングローブ), リグニン	2-8 時間	PAH16 種	PAH 発生はアカシア>マングローブ>サトウキビの順であり, リグニン量と正の相関が認められた。魚種間では脂質含量の多い魚種に多くの PAH が認められた。
23	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices	2013	食品	ソーセージ	樹種, 温燻, 冷燻		PAH4 種, PAH16 種	ブナよりもヒッコリー, ボブラが比較的 PAH が少なかった。
24	Effective reduction of PAH contamination in smoke cured fish products using charcoal filters in a modified traditional kiln(文献 4 と同一著者)	2014	食品	魚(サバ, イワシ, マグロ, クロホシムロアジ)	チャコールフィルタの有無		PAH16 種	チャコールフィルタを間に入れると PAH が減る(減少率 21-69%)
25	Effect of fuel and kiln type on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels in smoked shrimp, a Beninese food condiment	2014	食品	エビ	燃料, 窯のタイプ	BaP : 5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PAH4: 28 $\mu\text{g kg}^{-1}$	PAH4 種, BaP	アカシア>マンゴー, 木材>炭, 樽>窯, 燃料水分と煙の量は正の相関があった。
26	Elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked sausages by migration into polyethylene packaging	2016	食品	ソーセージ	時間, 真空バック保管, 包装材への吸着		PAH4 種	3 時間の保管中に包装材へ PAH が移行し, ソーセージの PAH 含量は低下した。
27	Influence of smoking in traditional and industrial conditions on colour and content of polycyclic aromatic hydrocarbons in dry fermented sausage "Petrovská klobása"	2018	食品	ソーセージ	直接/間接燻煙(冷燻), サクラ, 杏, ブナ	直接燻煙 10 日間, 間接燻煙 1 日	PAH13 種	セルビア国の伝統食品 直接 : 118.7-168.0ppb, 間接 : 30.5-61.3ppb
28	Development of a Zeolite Filter for Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Smoke and Smoked Ingredients while Retaining the Smoky Flavor	2018	食品	煙, ソース, マリネ, ラブ	ゼオライトフィルターの種類	時間, ゼオライトの大きさ	PAH8 種	燻煙香を残したまま燻煙中の PAH 濃度を 90%まで減少させるゼオライトフィルターを開発。
29	Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions	2008	燃料(藁)煙		O ₂ , NO, CO 濃度, 水分		PAH16 種	PAH の発生には酸素や一酸化炭素濃度も影響する。水分の上昇により PAH 発生量は上昇する。

表 1. 木材の燃焼による PAH の発生量, 燻製食品中の PAH とその変動要因に関する文献調査

No.	タイトル	年	測定 対象	対象の 詳細	質的 条件	量的 条件	PAH の 種類	概要やその他
30	Polycyclic aromatic hydrocarbon emission from straw burning and the influence of combustion parameters	2009	燃料(藁) 煙				PAH16 種	PAH の発生には酸素濃度も影響する。酸素濃度 40% で PAH 生成率最大。水分 30% の藁は乾燥したものよりも燃焼時の PAH 発生量が少ない。燃料の水分の上昇により PAH は減少した。
31	Emissions of PAHs from indoor crop residue burning in a typical rural stove: emission factors, size distributions, and gas – particle partitioning	2011	調理用 燃料(作物残滓) 煙		水分			燃料の水分の上昇により PAH は減少する。
32	The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning	2001	燃料 (藁), 煙		水分, 藁	水分 0-30% (5% 間隔)		わらの水分 0-30% であれば 15% が最も PAH 発生が低くなる。

(平成 30 年度および令和元年度)