

焙乾モデル試験による鰹節のPAH付着量低減条件の検討

鈴木進二^{*1}・山梨佑季^{*2}・後藤慶一^{*2}

鰹節に付着するPAHを低減させる製造条件を検討するため、成形肉を用いた焙乾モデル試験を行い、原料脂肪量、焙乾前の魚肉乾燥、及びくん煙材の低温加熱で得たくん煙による焙乾の影響について検討した。

その結果、少脂肉よりも多脂肉にPAHは多く付着し、さらに、多脂肉では焙乾前乾燥により付着量が増加する傾向があった。また低温くん煙で多脂肉を焙乾したところ、高温くん煙よりもPAH付着量が有意に少なかった。

以上の結果から、できるだけ脂肪量の少ない原料魚を用いた上で、低温くん煙で焙乾することにより、従来よりもPAH付着量を大幅に低減した鰹節を製造できる可能性があると考えられた。

キーワード：多環芳香族炭化水素(PAH)、鰹節、くん煙、魚肉、焙乾、脂肪量、水分、くん煙材の低温加熱

鰹節は静岡県の主要な水産加工品であり、生産量は6,793トン(2015年)で全国第2位である^{*1}。鰹節は和食の味のベースとして重要な素材であり、近年の和食ブームにより世界中で需要が増加している^{*1}。鰹節の伝統的製法では、薪を燃焼させて得られる熱と煙で魚肉を乾燥させながらくん煙を付ける「焙乾」が行われる。しかし、くん煙には、発がん性物質である多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, 以下PAH)が極微量含まれる¹⁾。PAHは有機物の燃焼により生成され、木材では木組織の主要構成成分であるリグニンの熱分解により生成されたフェノール類などの芳香族化合物が、約400~600°CでPAHに再合成される¹⁾。伝統的製法でつくられる鰹節では、焙乾を通常15回程度繰り返す²⁾ためPAH付着量は増加するものの、だしやトッピング素材として使用するため、PAH摂取量としてはごくわずかであり安全性に関する問題はほとんどないと考えられている¹⁾。しかし、一般的なくん煙製品を対象に設定されている^{*2}EUのPAH基準値(表1)を超えてしまうため、鰹節をEUへ輸出することができない。EUは、世界で最も厳しく食品中のPAHを規制しており、EUのPAH基準値に適合する製造技術を開発できれば、鰹節の海外輸出を促進させることができると考えられる。

ヨーロッパでは古くからPAH関連研究が行われ、発煙

温度が425°C未満であればPAHは発生しないことが明らかにされ¹⁾、425°C未満で発煙させたくん煙によるPAHの低減技術開発が行われてきた。その結果、スモークサーモン等のくん煙付け期間の短いくん煙製品については、PAHを低減した生産技術が実用化されている。しかし、鰹節のように長期間のくん煙付けと乾燥が必要なくん煙製品は存在せず、そのPAHの低減技術研究も行われていない。

一方国内では、近年、市販されている鰹節のPAHに関する実態調査が行われ、結果を受けて鰹節のPAH低減に関するガイドライン¹⁾が発行された。しかし、その内容は海外の知見の引用にとどまり、実際の鰹節製造工程に適用した場合のPAH低減効果は確認されていない。

そこで本研究では、加熱成形肉を用いた焙乾モデル試験により、鰹節に付着するPAHを低減させる製造条件の基礎的な検討を行った。

表1 EUにおけるくん煙製品のPAH基準値

物質	基準値(μg/kg)
BaP(ベンゾ[a]ピレン)	5
PAH4*	30

*下記4物質の合計
 ベンゾ[a]アントラセン, クリセン, ベンゾ[b]フルオランテン, ベンゾ[a]ピレン

2018年3月1日受理

静岡県水産技術研究所(本所)業績第1167号

^{*1}静岡県水産技術研究所開発加工科

^{*2}東海大学海洋学部

^{*1}農林水産省HP: <http://www.maff.go.jp/index.html>

^{*2}食品安全委員会HP: <https://www.fsc.go.jp/>

材料及び方法

1 加熱成形肉の調製

原料魚のカツオ*Katsuwonus pelamis*には、脂の少ない原料として南方カツオ(スキンレスロイン)、脂の多い原料として東沖カツオ(ラウンド)を用いた。南方カツオについては常温で送風解凍した。東沖カツオについては止水中で一晩解凍後に三枚に卸し、脂肪が多い表層部と少ない芯部に分けて採肉した。それぞれの原料の部位別に高速真空カッターで減圧脱気(-0.95bar)しながらホモジナイズした。ホモジナイズした肉(ミンチ肉)を空気が入らないようにビニール袋に詰め、加熱成形肉を調製するまで-40℃で凍結保存し、一部をソックスレー法により脂肪量を分析した。

試験区として魚肉脂肪量に差を付けた「少脂肉」と「多脂肉」を設定した。少脂肉は南方カツオのみ用いてミンチ肉を調製し、脂肪量は0.4%だった。多脂肉は、鈴木³⁾が行ったエキス抽出用カツオ加工品の上限脂肪量を参考に4.0%に設定し、ミンチ肉の脂肪量分析値を基に東沖カツオの表層部と芯部を調製した。調製したミンチ肉の一般成分を表2に示した。

表2 調製したミンチ肉の一般成分(g/100g)

	少脂肉		多脂肉	
水分	72.6	± 0.4	70.2	± 0.1
粗脂肪	0.41	± 0.1	3.7	± 0.1
粗タンパク	25.7	± 0.4	24.5	± 0.1
灰分	1.3	± 0.1	1.2	± 0.0

(平均値±標準偏差, n=3)

これらのミンチ肉を、内寸が10cmの樹脂製の立方体容器に充填し、通電加熱により中心温度約90℃まで均一に加熱後、8等分に切り分け5cm角の加熱成形肉(成形肉)を調製した。

2 焙乾モデル試験

焙乾前の肉の乾燥処理がPAH付着量に与える影響を検討するため、焙乾前に乾燥する「先乾燥区」と、対照として焙乾後に乾燥する「後乾燥区」を設定し、以下の試験1と試験2を行った。いずれの乾燥区も、電気乾燥機により85℃で8時間の乾燥を行った(表3,4)。

試験1 高温くん煙による試験

試験には少脂肉及び多脂肉を使用し、脂肪量試験区別に2回に分けて、焙乾については以下のとおりに行った。

小型のスモークハウス庫内に、50cm角のステンレス製の網を10cm間隔で4段設置した。網の上に先乾燥区と後

表3 試験区一覧

	くん煙材 加熱温度	魚肉脂肪量	焙乾前乾燥	サンプル数	
				8hr焙乾	32hr焙乾
試験1	高温 (450℃)	少脂	先乾燥	8	8
		(0.4%)	後乾燥(対照)	8	8
	多脂	先乾燥	8	8	
		(4%)	後乾燥(対照)	8	8
試験2	低温 (350℃)	多脂	先乾燥	8	8
		(4%)	後乾燥(対照)	8	8

表4 焙乾モデル試験条件

	試験1	試験2
スモークハウス寸法 (cm, W×D×H)	外寸: 54×56×100 内寸: 51×51×100	同左
くん煙材	スモークウッド(コナラ) 進誠産業株式会社	スモークチップ(コナラ) 進誠産業株式会社
供給頻度	4時間毎(2本/日)	30分×16回/日
総使用量	1,760g (220g/本×2本/日×4日)	4,800g (75g/回×16回×4日)
庫内温度(平均)	79.6℃	82.4℃

乾燥区の成形肉を交互に配置した。スモークハウス庫内底部に設置した家庭用ホットプレートを加温し、庫内温度を85℃前後に維持しながら、スモークウッドに着火して発煙させた高温くん煙により、1日当たり8時間を4日、合計32時間焙乾を行った。焙乾中は、1時間ごとに網を一段ずつ上の段に移動させ、最上段の網は最下段に移した。また試験期間中の夜間及び休日には、成形肉を容器に入れて密封後、5℃冷蔵庫にて保存し、肉中の水分を均一にさせる「あん蒸」を行った。焙乾8時間及び32時間後に各試験区8個ずつサンプリングし、PAH分析に供するまで-40℃で凍結保存した。

試験2 低温くん煙による試験

試験には多脂肉を使用した。試験1で使用したスモークハウスを用い、50cm角のステンレス製の網を10cm間隔で2段設置した。網の上に先乾燥区と後乾燥区の成形肉を交互に配置した。スモークハウス庫内底部の正面突き当たりの内壁に立てかけて設置した庫内加温用のホットプレートで庫内温度を85℃前後に維持し、低温くん煙を用い、試験1と同様に1日あたり8時間を4日、合計32時間焙乾を行った。

低温くん煙は庫内底部にスモークチップ加熱用のホット

プレートを設置し、加熱面の中心温度を実測し360℃に設定した後、20cm×25cmのアルミホイルを敷き、その上にスモークチップ(以下、チップ)75gを平らに敷いて加熱し、発煙させた。チップの過熱を防ぐとともに庫内のくん煙を攪拌するため、加熱開始から約10分後に送風機により庫外の空気をチップに向けて5分間送気した。その後、炭化したチップを除去し、残ったチップを平らにならし、再度発煙させた。3回繰り返す、合計30分間発煙後、チップを入れ替えた。

一連の発煙作業を1日で16回(8時間発煙)、4日間で64回(32時間発煙)行った。焙乾中の網の段の移動、夜間及び休日のあん蒸、サンプリングについては試験1と同様に行った。

3 PAH分析

玉川ら⁴⁾の方法に準じてPAH分析を行った。フローを図1に示した。

粉碎サンプル(25g)

100mL エタノール
1g 硫化ナトリウム 50%KOH溶液(17.5mL)
加熱還流(80℃2hr)
n-ヘキサンで3回抽出(75mL×2回、50mL×1回)

n-ヘキサン層

水で洗浄(25mL×2回)
無水硫酸ナトリウムで脱水
5mL程度まで減圧濃縮

Sep-Pak Plus Silicaカートリッジ

n-ヘキサンで溶出(25mL)
1mL程度まで減圧濃縮
窒素気流でn-ヘキサンを乾固
アセトニトリル1mLに溶解

HPLC-FLD分析

図1 PAH分析フロー

(1) 抽出

焙乾後の加熱成形肉を電動かつお節削り機により切削した後、電動ミルにより粉碎した。

300mL容褐色三角フラスコに粉碎サンプル25gを精秤し、エタノール(純度99.5%以上、特級)100mLを加え、さらに1gの硫化ナトリウムを溶解した50%(w/v)水酸化カリウム17.5mLを加え、軽く振とうした。褐色三角フラスコに冷却管を取り付け、ウォーターバスで80℃2時間、加熱還流を行った。

室温まで放冷後、ヘキサン(純度96%以上、特級)75mLで2回、50mLで1回、振とう抽出を行い、ヘキサン層を分液漏斗に移した。次いで、ヘキサン層中の水溶性成分を除去するため蒸留水を加え、分液漏斗を穏やかに振とうし、静置分離後、下層(水層)を捨てる操作を、ヘキサン層が透明になるまで繰り返した。ヘキサン層の濁りが取れず水溶性成分の分離が不十分な場合には、飽和食塩水を加えて塩析させた。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、なす型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターにより2~3mLまで減圧濃縮した。Sep-Pak Plus SilicaカートリッジWAT020520(Waters社)を用いて精製後、なす型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターにより0.5~1mLまで減圧濃縮し、乾固させないように注意しながら窒素を緩やかに吹き付けてヘキサンを留去した。アセトニトリル250 μ Lでなす型フラスコを4回洗い回収し、全量を分析用試料とした。

(2) 分析

高速液体クロマトグラフ-蛍光検出法(HPLC-FLD)により行った。PAH分析条件を表5に示した。PAHのうち、EUで規制対象となっている4物質(ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン)を分析した。分析値を常法により無水物重量に換算後、4物質の総量(以下、PAH4)を求め、試験区間の平均値の差の検定(t検定)を行った。

表5 HPLC-FLDによるPAH分析条件

分析装置	日立製HPLCシステム	
カラム	和光純薬工業株式会社 Wakopak Wakosil- PAHs 4.6mm×250mm	
カラム温度	30℃	
移動相	アセトニトリル：水=85：15	
流速	1.5mL/min	
注入量	10 μ L	
分析波長	励起(nm)	蛍光(nm)
	ベンゾ[a]アントラセン	275 432
	クリセン	265 381
	ベンゾ[b]フルオランテン	290 430
	ベンゾ[a]ピレン	384 406

結果

1 焙乾後の魚肉水分

焙乾後の魚肉水分を表6に示した。試験1, 試験2のいずれも, 焙乾8時間後では後乾燥区よりも先乾燥区の方が少なく, 少脂肉では約17%, 多脂肉では約12%少なかった。32時間後には試験区間の差は小さくなり, いずれの試験区の水分も約20%まで低下した。

表6 焙乾後の成形魚肉水分(%)(n=8)

	くん煙材 加熱温度	魚肉脂肪量	焙乾前乾燥	焙乾時間	
				8hr	32hr
試験1	高温 (450°C)	少脂 (0.4%)	先乾燥	31.7 ± 1.2	19.9 ± 1.3
			後乾燥(対照)	49.3 ± 1.0	19.5 ± 0.9
		多脂 (4%)	先乾燥	33.2 ± 0.6	20.3 ± 0.6
			後乾燥(対照)	45.7 ± 1.0	20.3 ± 0.8
試験2	低温 (350°C)	多脂 (4%)	先乾燥	33.4 ± 0.7	21.5 ± 0.9
			後乾燥(対照)	45.6 ± 0.6	21.4 ± 2.2

2 PAH4付着量

(1) 試験1 高温くん煙による試験

PAH4付着量(以下, 付着量)を図2に示した。いずれの条件でも, 少脂肉より多脂肉の方が付着量は有意に多く, 特に焙乾32時間後では少脂肉の3倍以上だった。また8~32時間後にかけて, 魚肉脂肪量に関わらず付着量は増加した。少脂肉では2倍未満の増加にとどまったが, 多脂肉では先乾燥区で3.6倍, 後乾燥区では4.7倍の増加となり, 多脂肉の方が増加しやすい傾向だった。

次に焙乾前乾燥の影響を検討するため, 脂肪区ごとに整理した(図3)。少脂肉では, 焙乾前乾燥による付着量の差は見られなかった。一方多脂肉では, 焙乾8時間後では先乾燥区の付着量が有意に多く, 32時間後でも先乾燥区の方が多い傾向だった。

(2) 試験2 低温くん煙による試験

結果を図4に示した。いずれの条件でも付着量は1 μg/kg以下で, 焙乾32時間後でも付着量の増加はほとんど見られなかった。またいずれの時点でも, 試験1で多脂肉を高温くん煙で焙乾した場合(図3下段)と同様に, 先乾燥区の方が付着量が多い傾向があったものの, 有意な差ではなかった。

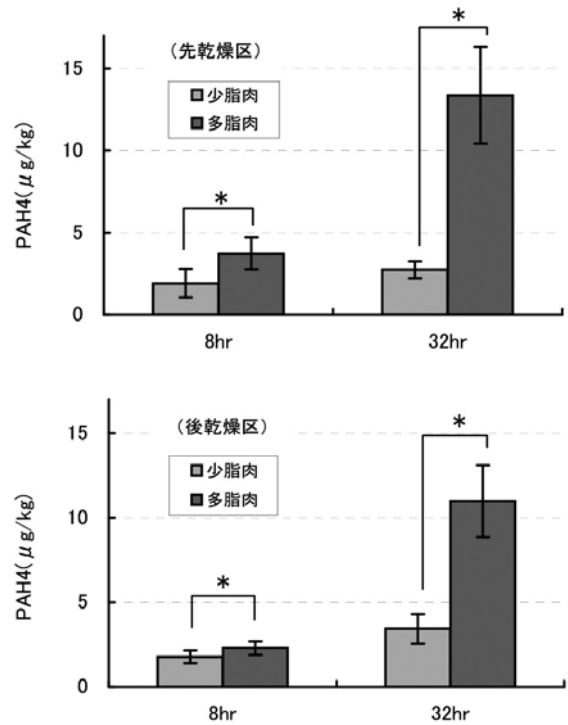


図2 高温くん煙によるPAH4付着量(乾燥区別)(n=8)
(平均値±標準偏差)

* 有意差あり(Student's *t*-test, *p*<0.05)

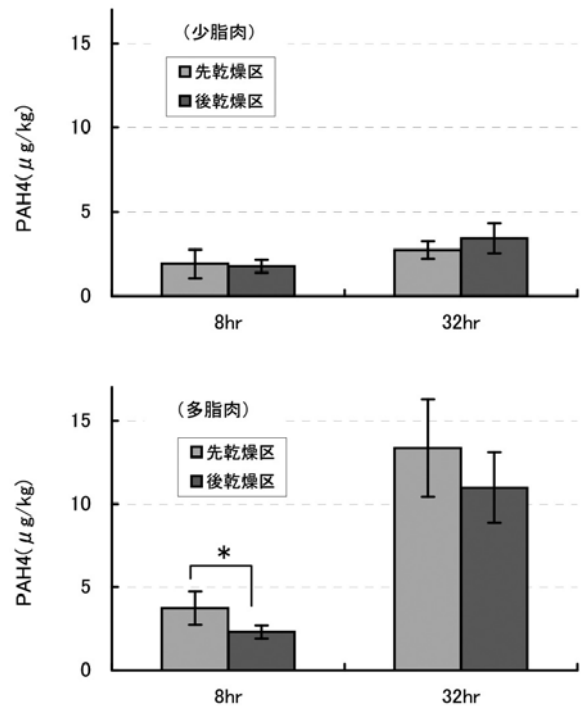


図3 高温くん煙によるPAH4付着量(脂肪量別)(n=8)
(平均値±標準偏差)

* 有意差あり(Student's *t*-test, *p*<0.05)

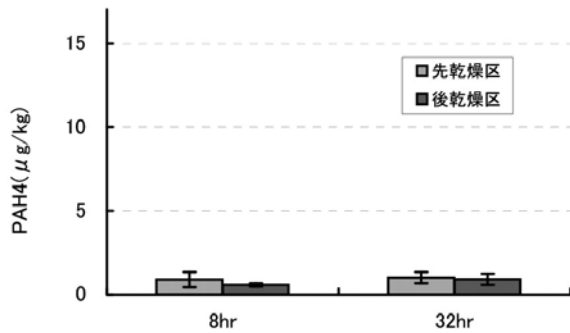


図4 多脂肉に対する低温くん煙によるPAH4付着量(n=8)
(平均値±標準偏差)

考 察

魚肉脂肪量及び焙乾前乾燥の影響

魚肉脂肪量と付着量の関係を検討した結果、少脂肉よりも多脂肉の方が、いずれの条件でも付着量が多かった(図2)。PAHは脂溶性成分であることが知られており¹⁾、今回の試験では形状と寸法を統一した成形魚肉を用いたことから、付着量の差には魚肉脂肪量が影響したものと考えられた。鰹節を含む節類の原料は、焙乾工程の長期化や、歩留り・品質の低下の原因となるため、脂肪量の少ない原料魚が用いられる^{2, 3)}。PAH4付着量を減らす観点からも、出来るだけ脂肪量の少ない原料を利用することが必要と考えられた。

次に焙乾前乾燥の影響を検討した結果、少脂肉では付着量の差は見られなかった(図3上段)。しかし多脂肉では、いずれの時点でも先乾燥区の方が、付着量が多い傾向があった(図3下段及び図4)。これは焙乾前の乾燥により魚肉の表面水分が蒸発し、脂肪がより多く露出した多脂肉の方が、PAH4が付着しやすくなったためと推察された。

くん煙成分の付着は、製品表面の電気的性質や粘着性によって、くん煙中の一部成分が吸着され、これが毛細管現象によって浸出する水分中に溶解し、水の移動に逆行して組織内に拡散するものと考えられている⁵⁾。くん煙食品の香りに最も重要な役割を果たすといわれるフェノール性成分⁵⁾は、鈴木・本杉⁶⁾が行った鰹節の焙乾試験(積算焙乾時間32時間)の結果では、焙乾初期に多く付着し、後半にはほとんど付着しないことが明らかになっている。今回の結果は、フェノール性成分が水溶性であるのに対し、PAHは脂溶性という性質の違いが反映された結果であると考えられた。以上のことから、魚肉へのPAH4の付着機構には、魚肉脂肪量と魚肉表面の乾燥状態が密接に関係していると考えられた。

低温くん煙によるくん煙付けの影響

試験1(多脂肉：図3下段)と試験2(図4)の結果を整理し、図5に示した。いずれの条件でも、高温くん煙よりも低温くん煙の方が付着量は有意に少なく、焙乾8時間後で約1/4、32時間後で1/10以下だった。これはくん煙材の加熱温度を下げたことによりPAH生成が抑制された結果、付着量を低減できたものと考えられた。このことから、短時間のくん煙付けで製造されるくん製食品だけではなく、長時間のくん煙付けと乾燥を行う鰹節のPAH低減にも、低温くん煙を用いたくん煙付け処理は極めて有効であると考えられた。

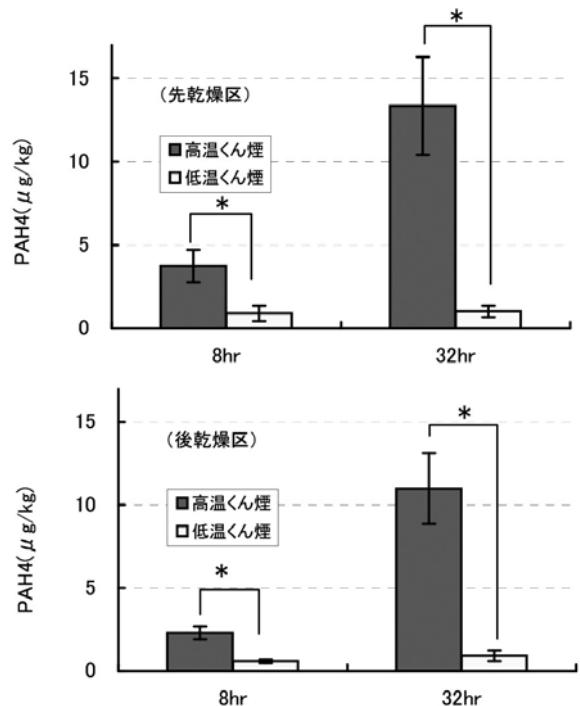


図5 多脂肉に対するくん煙の違いとPAH4付着量(n=8)
(平均値±標準偏差)

* 有意差あり(Student's *t*-test, $p < 0.05$)

まとめ

本研究の結果より、できるだけ脂肪量の少ない原料魚を用いた上で、低温くん煙で焙乾することにより、従来よりもPAH4付着量を大幅に低減した鰹節を製造できる可能性があると考えられた。

今後はモデル試験ではなく、出来るだけ脂肪量の少ないカツオを節状に卸した原料を用い、低温くん煙により実際の鰹節製造条件と同様に焙乾して試作した鰹節のPAH4付着量を確認する。また、通常のかん煙は木材が不完全燃焼の状態が発生するが、低温くん煙は炭化の過程で発生した熱分解ガスが主成分と考えられ、従来のくん煙とは香りが異なることが予想される。このため、鰹節の品質として、旨味だけでなく香りも評価しながら、EU

のPAH基準値に適合可能な鰹節製造条件の確立を目指していく。

文 献

- 1) 鰹節安全委員会(2013)：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)－安全性の向上のために－. 18pp.
- 2) 和田 俊(1999)：かつお節－その伝統からEPA・DHAまで－, 幸書房, 東京, 108pp.
- 3) 鈴木進二(2006)：本県かつお節製造業の競争力強化のための製造工程の効率化技術開発, 平成26年度静岡県水産技術研究所事業報告, 91～92.
- 4) 玉川勝美・大金由夫・加藤由美・三島靖子・関敏彦・角田行(1986)：Sep-Pakシリカカートリッジによる日常食品中の多環芳香族炭化水素の簡易分析法. 衛生化学, **32**(6), 475～477.
- 5) 太田静行・高坂和久・グユエン-ヴァン-チュエン(1997)：スモーク食品, 恒星社厚生閣, 東京, 233pp.
- 6) 鈴木敏博・本杉正義(1996)：かつお節香气成分ならびに付着フェノール類による抗酸化力の焙乾工程中の変化. 日本食品科学工学会誌, **43**(1), 29～35.

Investigation of the effects of manufacturing conditions of “Katsuobushi” to reduce Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) adhesion by model test involving roasting of fish meat molded into cube shape

Shinji Suzuki, Yuki Yamanashi, and Keiichi Goto

Abstract In order to investigate the effects of manufacturing conditions of “Katsuobushi” to reduce PAH adhesion, we considered that model test simplified with fish meat was effective, conducted a model test involving roasting of fish meat molded into cube shape. The effects of fat content of meat, drying of meat before roasting, and roasting of meat by smoke produced from wood burning at low temperature on the adhesion of PAH to molded meat were examined.

We found that PAH adhered more to high-fat meat than to low-fat meat; furthermore, in high-fat meat, PAH adhesion amount tended to increase when meat was dried before roasting. When high-fat meat was roasted by smoke produced from wood burning at low temperature, the amount of PAH adhesion was significantly less than when smoking was done under high temperature.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon(PAH), Katsuobushi, smoke, fish meat, meat drying and smoking process, fat content, moisture, smoke generated by burning wood at low temperature