

あたらしい 水産技術

No. 664

鯉節の PAH 低減化技術

令和元年度

— 静岡県経済産業部 —

要 旨

1 技術、情報の内容及び特徴

PAH は主に木材に含まれるリグニンから燃焼により生成する化学成分です。これらには発がん性のリスクがあり、EU では特に毒性が強いとされる 4 物質 (PAH4) について、食品中における濃度が規制されています。そのため、この規制が鰹節の輸出における大きなハードルになっています。そこで、鰹節に含まれる PAH を低減する方策として、以下の 3 つの視点で技術開発を行いました。

(1) くん煙中の PAH 濃度を減らす

- ・PAH 発生の少ない 375℃ で発煙したくん煙で製造した鰹節は、通常品 (450℃ 発煙) の 1/10 以下にすることができました。
- ・くん煙材として入手が容易なチップを使用して、連続的に低温発煙を行える装置を試作しました。

(2) 鰹節に付着する PAH を減らす

- ・脂の多い原料 (平均脂肪量 4%) で作った鰹節は、脂の少ない原料 (平均脂肪量 0.4%) の 3～4 倍も PAH4 含有量が高くなりました。
- ・焙乾回数を通常よりも減らし、煙に曝される時間を短くすることで、鰹節に付着する PAH 量を減らすことができました。
- ・焙乾前の節にあらかじめ寒天被膜を施し焙乾終了後に熱水で洗浄することで、被膜と共に効率良く PAH を除去することができ、PAH4 付着量を 1/3 に低減することができました。

(3) 鰹節に付着した PAH を除去する

- ・鰹節の PAH は表層ほど高い濃度を示すことから、全体重量の 10% 分を表面から削ることにより荒節全体の PAH 含量を 47% 低減することができます。(焼津鰹節水産加工業協同組合：平成 27 年度消費・安全対策交付金事業報告書)
- ・焙乾後の鰹節を湯通し洗浄し、表面の付着物を除去することで荒節全体の PAH 含量を 27% 低減することができました。

2 技術、情報の適用効果

これらの PAH 低減策を併用して実施することにより、鰹節の PAH 含有量を減らすことができます。

3 適用範囲

工場の状況により PAH 含有量は大きく変動するため、それぞれの工場に合わせた対策が必要です。また、スモークサーモン等の燻製品の PAH 含有量低減策としても応用が可能です。

4 普及上の留意点

製品の PAH 含有量は、くん煙だけで無く工場内の施設・器具の汚れからの汚染により上昇します。そのため、施設・器具の定期的な洗浄等、汚染防止のための作業が必須です。

目 次

はじめに	1
1 技術開発の背景	1
(1) PAH の発生原因とその毒性	1
(2) 食品中に含まれる PAH	2
(3) 各国の PAH 規制	3
2 鰹節中に含まれる PAH	3
(1) 鰹節の製造工程	3
(2) 鰹節の PAH 含有量	4
3 鰹節中の PAH の低減方法	4
(1) くん煙中の PAH 濃度を低減する	4
(2) 鰹節への PAH 付着量を低減する	5
(3) 鰹節に付着した PAH を除去する	6
(4) 鰹節安全委員会の PAH 低減ガイドライン	7
おわりに	7
引用文献	8

はじめに

今日、日本食は世界中に広がりを見せ、2006年に約2.4万軒であった海外の日本料理店は、2018年には約11.8万軒と5倍近くに増加しています。そして今や海外での日本食レストランは中華、イタリアンと並んで3強の一角と称せられる人気を博すようになりました。その一方で、本来の日本食とは似て非なる人気にあやかっただけの料理店も増えていることから、正しい日本食（和食）を世に伝えるため、関係者の努力もあって2013年12月、日本の和食文化が世界遺産（ユネスコ無形文化遺産）に登録されました。そしてこの機会をとらえ、正しい日本食を世界に向けPRしようという機運が盛り上がりました。そのための絶好の舞台がミラノ万博（2015）でした。万博では本物の和食を世界各国の人々に実際に提供することで、日本と日本の食文化をPRできると思われましたが、問題が一つありました。それは和食のベースであり、欠かすことのできない鰹節がEUのPAH規制でミラノに持ち込めないという事態です。当時、ミラノ万博で使用する鰹節は規制強化前の旧基準で認めるという緩和措置があったにもかかわらず、日本国内で通常に製造した鰹節はその基準をクリアできませんでした。しかし、本県鰹節業界では世界的なPAH規制の流れに対する危惧を持っていたことから、鰹節の低PAH化技術開発を以前から密かに進めていました。その取組が功を奏し、唯一焼津市内の業者だけがミラノ万博に鰹節を持ち込むことができ、無事に和食のPRを行なうことができました。その成果もあって、新たな食材としての「鰹節」が欧米のシェフ達からも注目されるようになり、日本の本物の鰹節が求められています。一方、EUのPAH規制はさらに強化（後述）され鰹節の輸出における大きなハードルになっています。

1 技術開発の背景

（1）PAHの発生原因とその毒性

ア PAHの種類¹⁾

PAHは多環芳香族炭化水素類（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons）の略称で、主に石油や油脂、木材等を燃焼した際に生成する化学成分です。多環芳香族というのは、物質の構造式の中に複数の芳香環を持つ物質のことで、数多くの物質が知られています。例えば、タバコの煙中からは200以上のPAHを同定したという報告もあります。PAHのうち最も有名な化学物質はナフタレンです。衣類の防虫剤として用いられるナフタレンは芳香環を2つ持つ物質です。芳香族とあるとおりのPAHの中には芳香を持つ物質が数多くあります。

イ PAHの発生原因¹⁾

PAHの発生原因は主に、石油や油脂、木材等の燃焼であると言われています。例えば山火事等の大規模な火災があると大気中のPAH濃度が上昇することが分っています。木材に含まれるリグニンが燃焼による高熱で分解、重合してPAHが生成すると言われています。また、直火で調理するバーベキュー（BBQ）では、食肉から滴り落ちた油脂が燃焼することでPAHが発生することが分っています。

ウ PAHの毒性

PAHの多くの物質には発がん性のリスクがあります。IARC^{*}による発がん性分類（表1）では分類1が1種類（ベンゾ[a]ピレン：BaP）、分類2Aが3種類、分類2Bが11種類となっています。また、主要PAH類33種類中13種類が遺伝毒性発がん物質（細胞の

遺伝子の突然変異、損傷を引き起こし、悪性腫瘍を誘発する物質）となっています。

表 1 IARC による発がん性分類

分類	評価内容
1	人に対して発がん性がある
2 A	人に対して おそらく 発がん性がある
2 B	人に対して発がん性を示す 可能性 がある
3	人に対する発がん性について分類できない
4	人に対して おそらく 発がん性がない

※IARC 国際がん研究所：WHO に属する機関で、発がんの原因特定等を任務としている

PAH に人が被曝するリスクとしては、大きく環境由来のものと食品由来の2つが考えられています。大気中の PAH 量は世界的にモニタリングされており、職業的に高濃度の燃焼煙や燃焼粉塵（すす）に長時間曝される等の特殊な環境以外でのリスクは少ないと考えられています。例外は受動喫煙による発がんリスクで、この発がん原因物質も PAH です。一方、食品については、くん煙を行なう食品や直火による調理品で高濃度の PAH が検出されており、人が摂取する PAH のほとんどが食品由来と言われています。そのため、国でもレギュラトリーサイエンス計画の中で、今後、食品中の含量規制が必要な物資の一つとして取り上げられており、「食品の安全性に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画」及び毎年次計画により定期的な調査が行われています。

(2) 食品に含まれる PAH

ア 調理における PAH の発生とその予防²⁾

植物や動物等、食品原料に由来する PAH は少なく、その多くは前述の通り加熱処理によって生成します。このうち、調理における PAH 生成については国のレギュラトリーサイエンス研究により詳細に調べられています。当研究では、鉄板焼きやオープン等直接炎の当たらない加熱では PAH がほとんど生成しないものの、網焼きやバーベキュー (BBQ) 等の直火加熱では、特に脂の多い食材で高い PAH 生成が見られたと報告されています。これらに使用される木炭の燃焼による PAH の発生は木材の 1/25～1/1000 と非常に少ないことから、この結果は食材から滴り落ちる油脂等の燃焼による生成と考えられています。実際に、食材を上方から加熱するグリルでは PAH 生成が少なく、報告書では、直火調理の場合、食材の真下に炭火を置かない、頻繁に食材をひっくり返して食材表面の油脂が燃えないようにする等により PAH の生成を抑制できると結論づけています。

イ 日本人が食品から摂取する PAH

農林水産省消費安全局の調査³⁾によると、日本人が食品から摂取する PAH の約 8 割が調味料由来であると報告されています。これは調味料の中に“だし”として鰹節・さば節等の PAH の多いくん煙加工品の粉末が多く使われているためと考えられます。このことから、国は鰹節類の PAH 低減化が重要であると認識しています。

(3) 各国の PAH 規制

ア アジア諸国の PAH 規制

アジア諸国のうち韓国、中国、台湾では発がん性が認められ、最も毒性の強いベンゾ[a]ピレン (BaP) が規制対象となっており、その規制値はいずれも 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ です。なお、台湾では現在規制強化が検討されており、BaP 規制値を 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ に引き上げた上、EU 同様に PAH4 (BaA : ベンゾ[a]アントラセン、CHR : クリセン、BbF : ベンゾ[b]フルオランテン、BaP : ベンゾ[a]ピレンの 4 種) 総量についても規制する案が出ています。

イ EU の PAH 規制

EU では BaP 単体の濃度と PAH4 総量の濃度が規制されており、BaP が 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、PAH4 が 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となっています。PAH4 については最初、スモークサーモン等の魚肉燻製品と同等として規制値が 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となっていました。鰹節の特殊性を鑑みるべきとの日本政府の働きかけで、現在はハム・ソーセージ等の食肉加工品と同じ 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ となっています。

2 鰹節中に含まれる PAH

(1) 鰹節の製造工程

鰹節の製造工程フローを図 1 に示しました。鰹節の原料は主に海外巻き網により南洋で漁獲される脂の少ない冷凍カツオです。これを一晩解凍したものを解体 (生切り) して、5 枚に下ろし背側の雄節 2 本と腹側に雌節 2 本に切り分けます。魚体の小さいカツオは 3 枚におろし、亀節と呼ばれる半身のフィレーにします。切り分けた魚肉 (節またはフィレー) を沸騰水中で 90~110 分煮た (煮熟) 後、水槽中で小骨及び表皮の一部 (鱗のある前半身) を除去します (水骨抜き)。本枯れ節にするものは形が重要なため、カツオ肉のすり身で形状を整えて (修繕) から、薪を燃やした煙と熱で、燻しと乾燥を行います。この

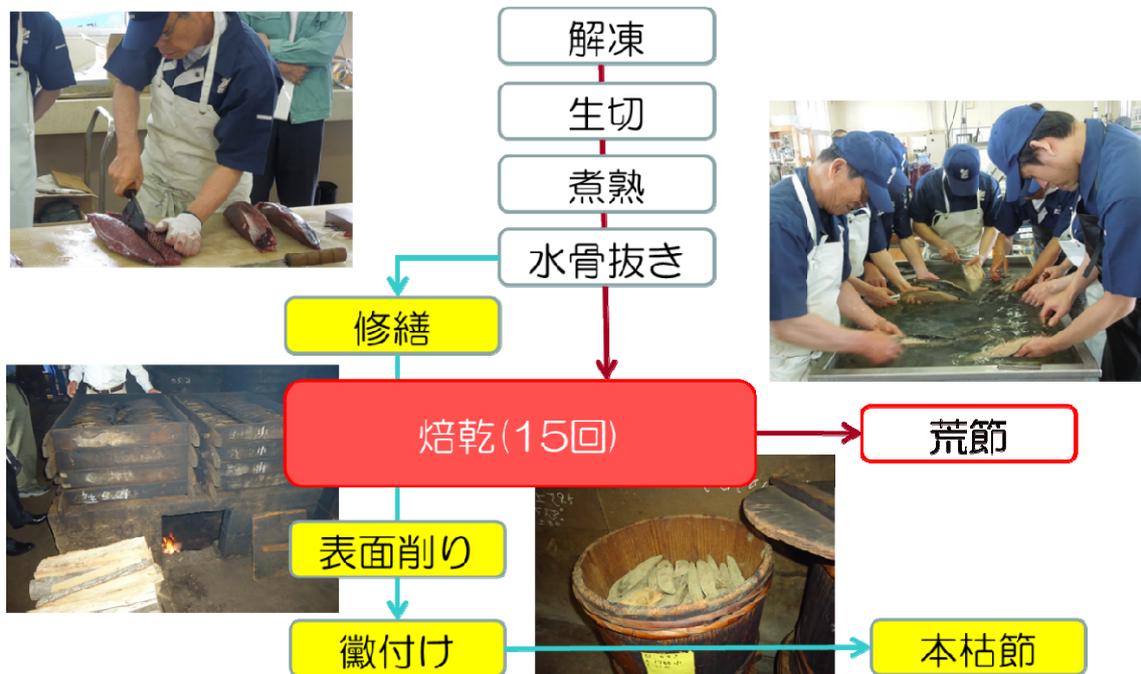


図 1 鰹節の製造工程

工程を焙乾と呼び、鰹節の風味を付ける重要な工程です。この焙乾は約1ヶ月弱の時間を掛けて、おおよそ15回程度繰り返す、堅く縮まった鰹節（荒節）になります。この荒節の表面を削り、表面に黴付けしたものが本枯れ節です。このように鰹節は焙乾という、煙に曝される工程が長時間に及ぶことから食品の中でも特にPAH含有量が高いとされています。特に近年ではPAHが多く付着している表面を削り取ってしまう本枯れ節は全体の数%に過ぎず、表面がそのままの荒節の段階で殆どが消費されています。

(2) 鰹節のPAH含有量

国（農林水産省）では前述の「食品の安全性に関する有害化学物質のサーベイランス・モニタリング中期計画」及び毎年次計画により、食品中のPAH含有量を定期的に調査し、その結果を公表（農林水産省「有害化学物質含有実態調査結果データ集」（平成27～28年度））しています。その結果では、市販されている鰹節（削節）中のPAH4含有量は平均値で514 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であり、EU規制値30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の実に17倍となっています。

3 鰹節中のPAHの低減方法

鰹節に含まれるPAHを低減する方法としては、大きく分けて(1)くん煙中のPAH濃度を減らす、(2)鰹節に付着するPAHを減らす、(3)鰹節に付着したPAHを除去する、の3つがあります。これら3つの方策についてそれぞれ次に紹介します。

(1) くん煙中のPAH濃度を低減する。

前述のとおりPAHは木材等の有機物を燃焼することで発生します。従って、燃焼時のPAH発生を抑えることができれば、鰹節に付着するPAH含有量を大きく減らすことができます。これまでの研究で、概ね300 $^{\circ}\text{C}$ 以上で加熱した場合に煙が発生しますが、特に炎が発生する燃焼発煙（概ね430 $^{\circ}\text{C}$ 以上）でPAHが多く生成され、それ以下の無炎発煙ではPAHがあまり生成しないことが知られています¹⁾。従って、くん煙中のPAH濃度を低減するには、通常よりも低い温度帯の400 $^{\circ}\text{C}$ 以下で発煙すること（低温発煙）が効果的です。

ア 低温発煙によるPAHの低減効果

低温発煙によるPAHの低減効果を確認するため、温度を変えて加熱（350～450 $^{\circ}\text{C}$ ）した木材（コナラ）の発煙

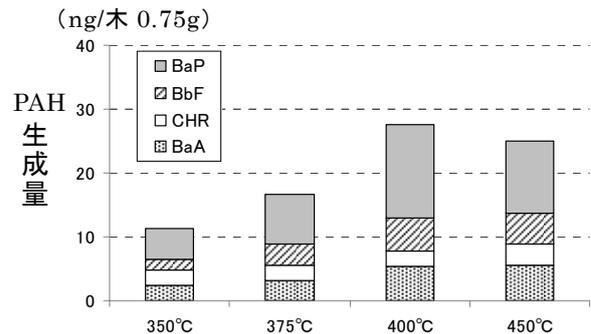


図2 発煙温度とくん煙のPAH4組成(コナラ)

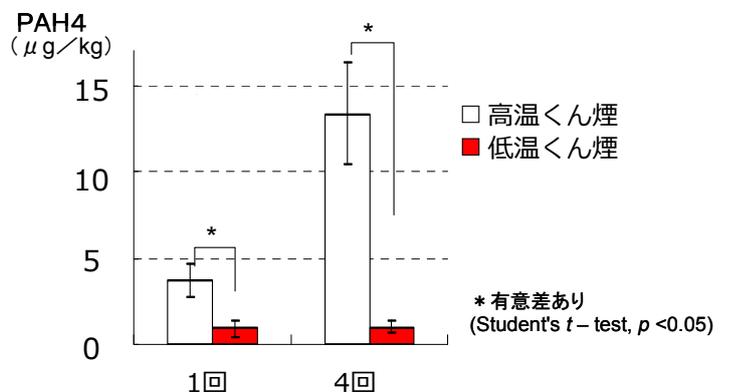


図3 発煙温度の違いとPAH4付着量

量とくん煙中の PAH4 濃度を調べました。その結果、発煙量は温度が低くなるほど減少しましたが、350℃の発煙でも 450℃の 8 割以上のくん煙量が得られることが分かりました。PAH4 濃度は 400℃付近が最も高くなりました（図 2）。また、その組成を見ると最も毒性（発がん性）の高い BaP 濃度が 400℃では 375℃の 2 倍近くになっており、発煙量を確保しつつ PAH 濃度を低減するためには 375℃を越えないように制御された発煙が必要であることが分かりました。

次に、この低温発煙のくん煙により製造した鰹節の PAH4 含有量を調べました。付着条件が同じになるように、均一化したカツオミンチ肉から 5 cm 角の正方体ブロックを調製し、高温発煙（450℃）と低温発煙（360℃）により得られたくん煙で 1 回当たり 8 時間ずつ、4 回くん煙付けをしたサンプルを試作しました。その結果、低温発煙で製造したものの PAH 含有量は高温発煙（通常発煙）のものに比べ 1/10 以下と大きく低減することができました（図 3）。

イ 低温発煙装置の開発

くん煙材として入手が容易なチップを使用して、連続的に低温発煙を行える装置を試作しました（写真 1）。この装置では、一定温度を維持するため、電熱プレートで温度制御を行いながら、360℃前後で発煙を行うことができます。チップは下面からプレートで加熱すると共に、上面から放熱させることで温度を維持します。そのため、チップに厚みがあると放熱が十分に行われず、部分的に燃焼が始まって 450℃以上になってしまいます。そこで、本装置ではプレート上に供給したチップを薄く広げる機構を備えています。また、チップを薄く広げるため、一回のチップ供給量は少なく済みますが、低温発煙ではチップが炭化した時点で発煙がなくなるため、10 分程度でチップ交換が必要になります。このチップ交換を自動で行う機構（チップの供給ホッパー及び排出装置）を備えることで連続的に発煙することが可能となりました。



写真 1 開発した発煙装置

なお、本発煙装置を使った試験を検討の際には、研究所までご相談下さい。

ウ くん煙中の PAH 濃度を物理的に低減する。

PAH の多くは気体としてではなく、くん煙中の微粒子（粉塵）に付着していることが知られています¹⁾。そこで、この微粒子をフィルター等で除去することで、くん煙中の PAH 濃度を低減することができます。しかし実際には、くん煙中のタール等の付着により微粒子を除去するフィルターが短期間で詰まってしまうこと、微粒子の除去機構が新たな PAH 汚染源になってしまう等の問題があり、実用的な除去装置はまだ開発されていません。

(2) 鰹節への PAH の付着を低減する

ア 原料カツオの脂肪量で PAH 付着量が大きく変わる

PAH は脂溶性物質のため、乾燥時に脂が表面に浮き出る脂肪量の多いカツオでは、脂肪量の少ないカツオに比べ多く付着します。脂肪量を 0.4% (少脂：鰹節適正脂肪量) と 4% (多脂：エキス原料向け鰹節の上限脂肪量) に調製した魚肉ミンチ肉を使ったモデル試験では、4 回の焙乾 (通算 32 時間) で多脂区は少脂区の 3~4 倍高いという結果が出ています。従って、脂肪量の多い原料はできるだけ避けた方が良いでしょう。

イ 鰹節が煙に曝される時間を短くする

鰹節製造時の焙乾時間と PAH 付着量の間には強い相関関係があり、鰹節が煙に曝されている時間に比例して PAH 付着量は増加します。そのため、焙乾時間を従来よりも短くする (焙乾回数を減らす) ことで鰹節へ PAH 付着量を減らすことができます⁴⁾。この場合、減らした回数の焙乾は煙を使わない普通の熱乾燥に置換えます。

ウ 焙乾に替る乾燥処理のタイミング

前述の焙乾を熱乾燥に置換える場合、乾燥処理のタイミングにより PAH 付着量が変わる可能性について検討しました。その結果、脂肪量の多い原料の場合では、先に乾燥した方の PAH 付着量がやや高くなりました (図 4)。これは、前項アで述べたように、先に乾燥することでカツオ表面に脂が浮き出て、脂溶性の PAH が効率良く付着してしまうことが原因として考えられます。一方、脂肪量の少ない原料では焙乾工程の前に乾燥した場合と後に乾燥した場合に差は見られませんでしたので、乾燥のタイミングを気にする必要はないでしょう。

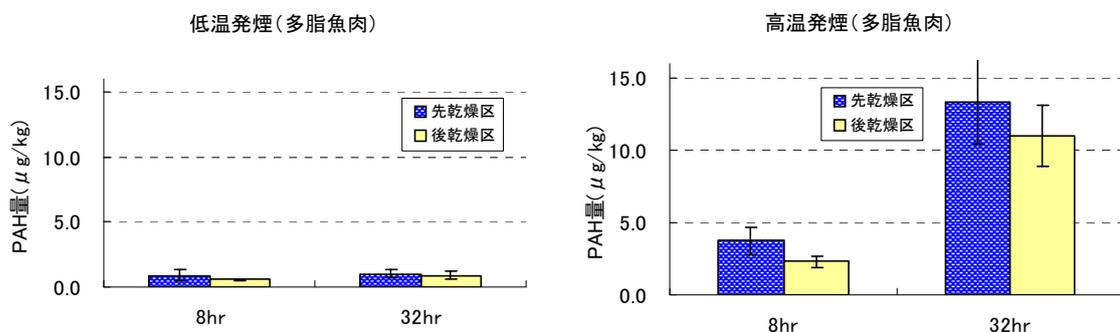


図 4 低温発煙 (左) 及び高温発煙 (右) における乾燥のタイミングと PAH 付着量

エ 被膜による PAH の付着低減効果

これまで述べてきたとおり、PAH は主にくん煙中の細かい粉塵が鰹節表面に付着することが汚染原因です³⁾。そこで、焙乾後に鰹節表面をブラシ等で 20 分研磨し付着物を落とすことで PAH (BaP) を 4 割程度低減できることが報告されています⁵⁾。また、前項アで述べたとおり表面を削り取ることでもある程度除去することができます。しかし、20 分も研磨することは効率が悪く、表面を削り取ることは歩留まりが悪いので、より効率的な方法を考案しました。それは焙乾前のカツオの節にあらかじめ、寒天被膜を施し、焙乾終了後に熱水で洗浄することで、寒天被膜とともに PAH を溶出除去する方法です (図 5)。寒天被膜で鰹節表面を覆うことで、くん煙中の細粉塵が直接鰹節表面に付着することを防ぎ、熱水に溶ける寒天の性質を利用することで、短時間で効率良く表面に付着した PAH を除去することがで

きました。実験では寒天 1.5% 溶液を塗布して被膜を付けた鰹節の洗浄後の PAH4 含有量は、被膜を付けない鰹節の 33% で PAH4 付着量を 1/3 に低減することができました。(図 7)

なお、本技術は特許出願中ですので、利用については研究所までご相談下さい。

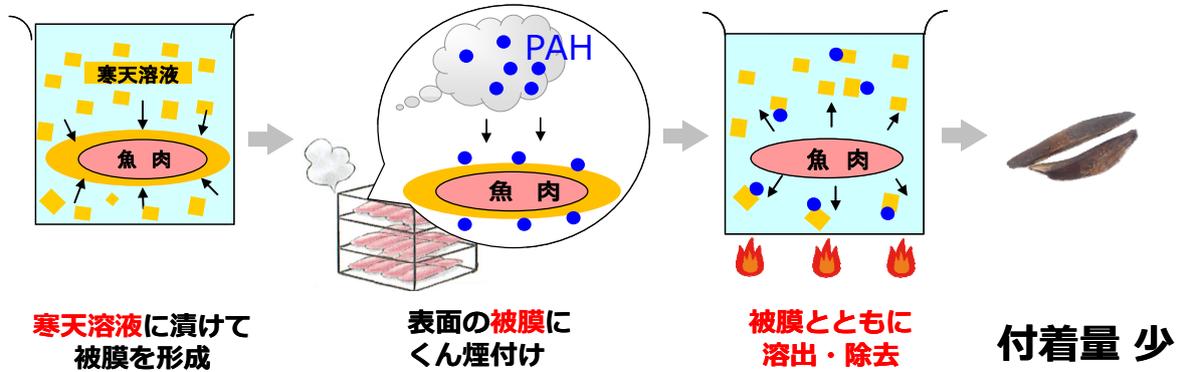


図 5 寒天被膜を使って魚に付着する PAH を低減する方法

(3) 鰹節に付着した PAH を除去する

ア 表面削りによる PAH の除去低減効果

PAH は主に鰹節の表面に付着、内部に浸透していくと考えられ、表層ほど高い濃度を示すことから、鰹節の表面を削り取ることで PAH を低減することができます。図 6 は鰹荒節の表面削り前後の PAH 残存割合（表面を削り取った後の PAH 含量/表面削りを行う前の PAH 含量）を示したものです。表面削りの割合が高いほど表面削り後の PAH 含量は低くなりました。表面を 10% 削ることにより荒節全体の PAH 含量は 47% 低減され、表面を 50% 削った場合では表面削りを行う前の 1/10 程度まで PAH 含量を低減することができました。

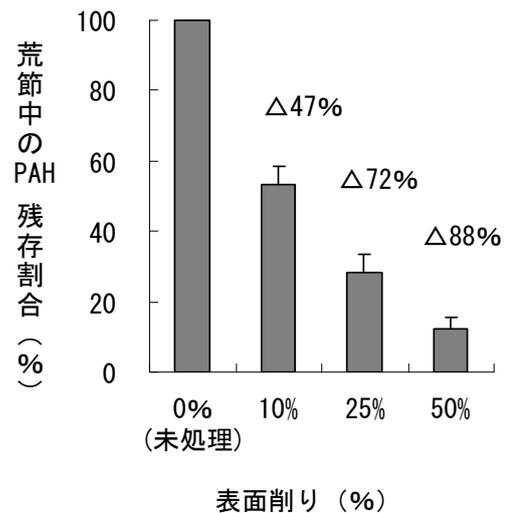


図 6 荒節表面削り後の PAH 残存割合

イ 熱水洗浄による PAH の除去効果

前述の、寒天被膜を使った洗浄法は非常に効率的な方法ですが、単純に焙乾後に熱水で洗浄するだけでも何もしない荒節に比べ 27% の PAH 除去効果がありました (図 7)。

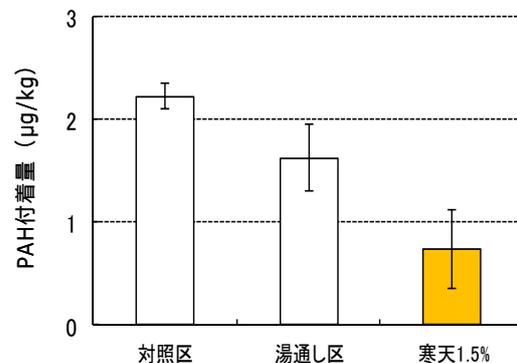


図 7 くん煙前の寒天被膜処理とくん煙後の熱水洗浄の効果

(4) 鰹節安全委員会の PAH 低減ガイドライン⁵⁾

ここに挙げた以外にも、一般社団法人日本鰹節協会及び一般社団法人全国削節工業協会が組織する鰹節安全委員会が、鰹節・削節生産者向けに PAH 低減ガイドラインを定めていますので、こちらも参考にして下さい。

おわりに

FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) では PAH の発がんリスクの目安として体重 1 kg 当たりの 1 日の PAH 摂取量を 100 μ g/kg としています。これは、体重 50kg の人の場合、毎日、5000 μ g の PAH を一生涯、摂取し続けると発がんリスクが 10% 増加すると言うものです。カツオけずり節の PAH4 濃度は農林水産省が定期的に行っているモニタリング調査で約 500 μ g/kg となっています。従って、体重 50kg の人は毎日鰹節を 10kg! 食べ続けると 10% がんにかかり易くなるのです。鰹節 10kg はイメージし難いので、家庭で良く使う削節ミニパックに換算すると、毎日 4000 パックを食べ続けるという、非常識な数値であることが分るでしょう。このように、PAH は毒性が高いものの、食品からの摂取量が非常に少ないことから、国際機関でも、ヒトの健康への懸念は低いと結論づけられています。

一方、EU の鰹節に対する PAH 規制値は PAH4 で 30 μ g/kg、EU で多く消費されるハムやソーセージ等の食肉加工品の規制値と同じ値です。これは、鰹節がハム・ソーセージと同様に (同量) 食べることを前提とした規制値になります。しかしドイツ人のハム・ソーセージの年間消費量 59.7kg に対し、日本人の鰹節の年間消費量は 30 g (総務省家計調査年報からの推定値) しかなく、1/200 に過ぎません。従って、日本の鰹節の PAH 濃度が EU 規制値を大きく超えていても通常の食べ方をしている限り、全く問題ありません。

また、鰹節を大量に使う「だし」についても、PAH が脂溶性であるため、20 分間の沸騰抽出で溶出した PAH 含有量は削り節中の 0.8~5% であったと報告されています⁶⁾。

このように現状の日本人の摂取量からみれば、鰹節の PAH 含有量は十分に安全と言える範囲内と考えられます。ただ、それでも EU に鰹節を輸出する場合には、EU の規制値をクリアする必要があることから、今回の PAH 低減技術を開発しました。

参考文献

- 1) WHO, 1998 年. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria, No.202, 883pp
- 2) 和田 俊ら 日本食品油脂検査協会研究グループ, 2016 年. 平成 27 年度レギュラトリーサイエンス新技術開発事業研究実績報告書「高温加熱により生成する多環芳香族炭化水素類 (PAH) を低減した調理法の開発」. 農林水産省, 112pp.
- 3) 箭田浩士ら (農林水産省消費安全局), 2006 年. 食品中のフラン及び PAH 類の実態調査, 第 92 回日本食品衛生学会学術講演会
- 4) FAO/WHO, 2009 年, 燻煙及び直接乾燥工程における食品の多環芳香族炭化水素 (PAH) 汚染の低減に関する実施規範 CAC/RCP 68-2009
- 5) 鰹節安全委員会・(一社)日本鰹節協会・(一社)全国削節工業協会, 2019 年, 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(PAH)の低減ガイドライン(第2版)

- 6) 漆山哲生 他(農林水産省消費安全局), 2014年.魚節に含まれている多環芳香族炭化水素のだしへの浸出,第107回 日本食品衛生学会 学術講演会

用語解説

- 1) **焙乾** 鰹節製造において、薪を燃やした熱と煙でくん煙しながら乾燥を行う工程
- 2) **芳香環** 炭素原子が6つ環状に連なり6角形を形作っている、構造式上の形。代表的な化学物質の名称からベンゼン環ともいう。芳香を持つ物質に多く見られる構造から芳香環という。

水産技術研究所開発加工科 科長 高木 毅
水産技術研究所開発加工科 上席研究員 鈴木進二
(現 経済産業部水産局水産資源課)