

かつお節の3, 4-ベンズピレンについて

白石慶子・白鳥つや子・原田幸子

3, 4-Benzopyrene in Dried Bonitos

Yoshiko Shiraishi, Tsuyako Shirotori and Sachiko Harada

〔内容抄録〕 かつお節の製造工程には焙乾、くん製の終わった荒節と荒節をさらに節削りした裸節の段階がある。筆者らはさきに、市販のかつお節中には他の食品に比べて3, 4-ベンズピレンの含有量が多いことを報告した。

今回さらに、かつお節の製造工程にしたがって、3, 4-ベンズピレンの量はどのように変化するか、かつお節の外表面部分と内部ではどの様に差異があるかについて分析検討を行った。その結果外表面部分は平均63.67ppbで、内部は平均9.30ppbであり約6.8倍と外表面部の方が高いことを認めた。又、かつお節製造工程における、荒節と裸節では大差は認められなかった。

I ま え が き

かつお節は、わが国特有の製造技術によって生まれた調味用食品で、古くからわれわれの日常食品として親しまれているものである。われわれは先に、わが国が他の諸国に比べ胃がんの発生率が高いという事実にもとずき、わが国食品中の発がん性多核芳香族炭化水素3, 4-ベンズピレン(3, 4-BPと略す)の含有量の実態を把握する目的で種々の食品約100種、約200検体について分析を行ない、その結果についてはすでに報告を行なった。^{1)~5)} これら実験の結果から、日常食品中、かつお節には他の食品に比べて可成り多量の3, 4-BPが検出されること、生鮮の「かつお」からは3, 4-BPを検出しないという事実を認めた。

多核芳香族炭化水素は、有機物の高温加熱分解時に生成するということはすでに多くの事実により証明されていることであるが、かつお節の3, 4-BP含有量が多いという事実は、かつお節製造工程中における「焙乾」という段階で産生されるものと考えられる。かつお節の製造は具体的には、煮熟したかつおをセイロにならべ、炉の上に積重ねて堅木を下部の炉で燃やし20回位積替え、20~30日焙乾する。大量の場合は、棚式方法を用い100°C前後で1~1.5時間行い、ついで放冷をくり返し、内部の水分を除去し、くん製されたものが荒節となる。荒節の表面の凝固物を取り除き、表面を滑かにする削りを終ったものが裸節で、裸節にカビ付を行ない、かつお節が出来上る。

われわれは、某製造組合より荒節および裸節を提供されたので、完成したかつお節に比べ、製造工程中のものにおける3, 4-BPの含量の実態、およびくん製効果による3, 4-BPの分布状態がかつお節の外部と中心部でどのように異なるかを検討することができたので報告する。

II 実 験 の 部

II-1 試 薬

1) 溶媒：n-ヘキサン， エーテル， ジメチルスルホキシド (D.M.S.O)， メタノール， 石油エー

テル等の溶媒はいずれも特級品を分留管をつけて蒸留し、初留部分を充分のぞいたのち、一定沸点の留分を使用するか、または無けい光溶媒のドータイトルミナゾール（和光製）をそのまま使用した。

- 2) 硫酸ナトリウム：（無水）特級品
- 3) 塩化ナトリウム：特級品
- 4) 3,4-ベンズピレン標準液：ベンゼン，メタノールを用いて再結晶を行なった3,4-BP 1.0mgを正確に秤り，n-ヘキサンにとかし100mlとする。標準液1ml=10.0μg 3,4-BP
- 5) 1%含水，および7%含水アルミナ：前報¹⁾に準じて調製したアルミナに水を加え1%および7%含水アルミナを調製し使用した。
- 6) キーゼルゲル：特級品を105°C 1時間乾燥器中で乾燥させ使用した。
- 7) 水酸化カリウム：特級品
- 8) 20%塩酸：特級品
- 9) リン酸（85%以上）：特級品

II-2 装置，器具

- 1) ソクスレー抽出器
- 2) けい光分光光度計：日立MPF-4型けい光分光光度計
- 3) 紫外線灯：マナスライト365nm
- 4) ロータリーエバポレーター
- 5) カラムクロマト装置：1%含水アルミナおよびシリカゲルカラム用，1×40cmのカラム管で外套管に水を通せるものを使用した。7%含水アルミナカラム用，2×30~40cmのカラム管を使用した。

II-3 試料

焼津かつお節水産加工業協同組合から提供された荒節，裸節および完成品を使用した。

II-4 操作

1) 試料のとり方

荒節，裸節のそれぞれ外側より1cmぐらいまでの所をかつお節けずり器でけずり，それぞれ25gを外側部分の試料とした。次に同じ荒節，裸節をたてに半分にわり，その中心より1cmの所までをかつお節けずり器でけずり，その25gをそれぞれのかつお節の内側の試料とした。

2) 3,4-ベンズピレンの定量

かつお節の3,4-ベンズピレンの定量法については従来から白石ら^{1~5)}の報告した方法に準じて行なった。術式については図1に示す通りである。

最終測定用a)，b)，c)フラクションのうち，3,4-BPはb)フラクションに溶出するが，アルミナ，溶出液等の含水度，その他の差異により溶出フラクションが移動する可能性を考え一応a) b)およびc)フラクション全部について，励起波長383nmにおいて390~470までのけい光スペクトルカーブをとり，3,4-BP標準液のそれと比べて一致した場合（図2），さらにけい光波長403nmにおいて，270~390までの励起スペクトルカーブをとり，3,4-BP標準液のそれと比べて一致した場合（図3），あらためて励起波長383nmにおける400，403，406nmのけい光を測定する。また同時に3,4-BP標準液をn-ヘキサンでうすめて調製した100ppb液を同じ条件下で測定し，ベースライン法により，次式からIを求め，標準液の値に対する比例計算で検液中の濃度を求めた。

かつお節の 3, 4-ベンズピレンについて

$$I = I_{403} - (I_{400} + I_{406}) / 2$$

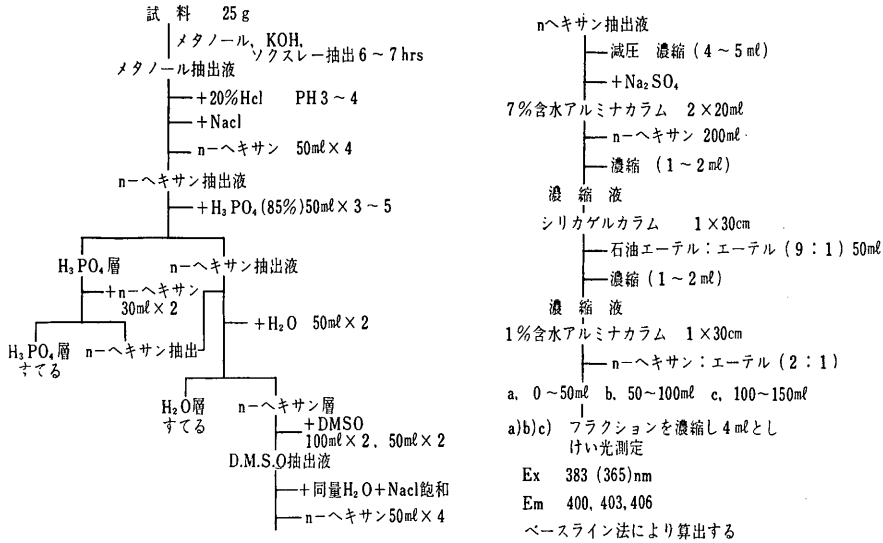


図1 かつお節の 3, 4-ベンズピレン分析法

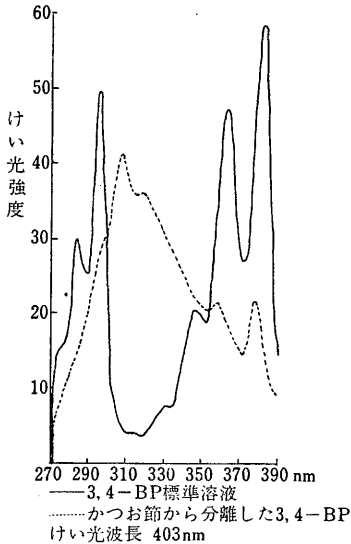


図2 かつお節から分離した 3,4-BP の けい光スペクトル

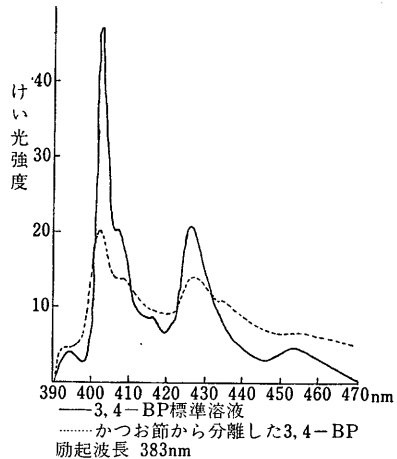


図3 かつお節から分離した 3,4-BP の 励起スペクトル

III 実験結果および考察

上記の方法によりえられた各試料中の 3, 4-BP の含量は表 1 に示す通りである。

表 1 に示す通り、荒節および裸節を外側と中心部にわけて分析したところ、節荒、裸節ともに、外側からえられた 3, 4-BP 量はそれぞれ対応する中心部の それに比べて圧倒的に多いことがわかる。すなわち、異なる試料間の 3, 4-BP の絶対量は試料により差が多く、まちまちの値を示

すが、同じ試料の対応する外側と中心部ではその検出量を比べ表すと、荒節は平均6.9:1、裸節は平均6.8:1となっている。これらの結果から、培乾操作により外側部の高温加熱、くん煙中の3,4-BPの浸透吸着など、3,4-BPの産性、蓄積の種々の条件が外側の方に多いことが数値上からも判明する。ちなみに、市販かつお節を購入し、普通家庭で行なうように削ってえた試料について分析した値を表2に示した。

表1 かつお節の各製造過程と部位による3,4-ベンズピレンの含有量の変動

	試料 No	使用重量 (g)	測定部位	
			外側部 *1 (ppb)	中心部 *2 (ppb)
荒節	1	40	88.60	15.38
	2	25	15.60	4.98
平均			70.10	10.18
裸節	1	75	43.40	5.29
	2	25	26.00	7.12
	3	75	108.77	13.71
平均			59.38	8.71

*1 裸, 荒節の外側を1cmの厚さにけずったもの

*2 裸, 荒節をたて割とし中心部を1cmの厚さにけずったもの

表2 市販かつお節の3,4-ベンズピレン含有量

	分析用試料		3,4-BP 含有量 (ppb)
	No	重量(g)	
ほんかつお節	1	100	27.2
	2	70	29.8
さば節	1	120	8.73
	2	100	7.04
うるめ節	1	91	2.99
そうだかつお節	1	98	6.48

表2に示す通り、市販かつお節中の3,4-BP量は最高29.8ppb、最低2.99ppbであり、平均は13.71ppbであるが、荒節、裸節の合両者の外側部のそれは最高108.77ppb、最低26.00ppb、平均63.67ppb、中心部のそれは最高15.38ppb、最低4.98ppb、平均9.30ppbであった。

分析試料数が少ないうらみはあるが、外側部に含有される3,4-BP量は内部に比べかなり多いという事実は認められよう。また荒節と裸節では、この分析値からどちらが多いということは認められない。

食品中の3,4-BPの摂取ということは食品衛生上の問題であるが、かつお節が最も繁用される条件は熱湯抽出による、いわゆるだしをとるということであろう。そこでわれわれは市販かつお節一定量を取りこれに標準の3,4-BPを20ppbの濃度に添加したものについて、熱湯抽出を行なったところ、3,4-BPの検出量は添加量の1.7%であった。⁶⁾ この実験事実からすれば、かつお節が他の食品に比べて3,4-BP量が多いとしても、実際に摂取する絶対量は3,4-BP含有量の2~3%に減少することになる。

引用文献

- 1) 白石よし子, 白鳥つや子, 坂上米次: 食衛誌, 13, 41 (1972)
- 2) 白石よし子, 白鳥つや子, 坂上米次: 食衛誌, 14, 173 (1973)
- 3) 白石よし子, 白鳥つや子, 高島英伍: 食衛誌, 15, 18 (1974)
- 4) 白石よし子, 白鳥つや子, 高島英伍: 食衛誌, 16, 178 (1975)
- 5) 白石よし子, 白鳥つや子, 高島英伍: 食衛誌, 16, 187 (1975)
- 6) 白石よし子, 白鳥つや子, 未発表