

調味料で味付けした魚の丸焦による Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の生成

館野 つや子

(平成9年10月2日受理)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Produced by Burnt black of soak Fish

Tsuyako TATENO

(Received on October 2, 1997)

1. 緒言

今までに野菜類^{1)~3)}及び魚類^{4), 5)}の加熱方法, 加熱温度と時間等の差による Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (以下PAHと略す)の生成状況について報告を行ってきた。

普通に食べられる程度に加熱した野菜類^{1)~3)}及び魚類^{4), 5)}と加熱しない生の野菜類及び魚類のPAHの検出量を比較すると, 大きな差はみられなかった。

一般にPAHの中で発がん性があるとされている benzo (a) pyrene は700°C前後から生成されると言われている。

そこで, 今回は, 魚を丸焦にした際のPAH生成を試みた。

B, S, Arubertら⁶⁾は肉と魚の垂直丸焼と水平丸焼についてのPAHの分析を行っているが, 味付けした魚の丸焦についての報告はほとんど見られない。

日本人が魚を食べる際, 調味料で味付けしたものをしていることが多い。

そこで, 照り焼用及び味噌漬用として一般に用いられている, 脂質含有量⁷⁾の多い魚としてブリを, 脂質含有量の少ない魚としてカジキマグロを用い, 照り焼用及び味噌漬用に味付けした魚と, 対照として調味料で味付けしない魚を試料とした。

加熱方法として, 網, 鉄板及びオープンを用い, 丸焦に加熱した際の加熱方法の違い, 魚の脂質含有量の違い及び味付け調味料の違いがPAHの生成に与える影響を試みた。

2. 実験方法

1) 試料

調味料に漬けて味付け⁸⁾(照り焼及び味噌漬焼)して食する魚の中で, ブリ⁷⁾(脂質含有量12.5~13.1g)及びカジキマグロ⁷⁾(脂質含有量3.0g)の切身を試料とした。試料の魚は1切れ100~150gを用いた。

試料はいずれも平成6年2月~8年2月都内で市販していたものである。

分析用試料は, 照り焼用, 味噌漬焼用および調味料なしの, ブリ及びカジキマグロそれぞれ網焼, 鉄板焼及びオープン焼の合計18試料である。

2) 試薬

前報^{4), 9)}に従った。

3) 装置及び器具

液体抽出器^{10), 11)}その他はいずれも前報^{4), 9)}に従った。

4) 調味料及び調味料の調整

○ 調味料: 味噌(米みそ), しょう油(こいくちしょう油), 砂糖(上白糖), 日本酒(清酒)及びみりん(本みりん)は平成6年2月~8年2月都内で市販していたものである。

○ 調味料の調製

照り焼用調味料⁸⁾: しょう油215g, 砂糖70g, 日本酒120ml, みりん215ml及び水60mlを混ぜたもの。

味噌漬け用の調味料⁸⁾: 味噌300g, 砂糖30g, 日本酒50ml及びみりん50mlを混ぜたもの。

5) 試料の漬けこみ

魚の切り身に調味料の調製液の味がしみ込む3日間漬けたものを試料とした。

6) 試料の加熱処理と乾燥

各試料の魚は、調味料に漬けた魚と、対照として調味料に漬けない魚について、それぞれ、網焼(ガス)、鉄板焼(ガス)及びオープン焼(電気)により丸焦状態に加熱し以下前報^{4), 9)}に従った。

7) 試料の魚の抽出、カラムクロマトグラフィー及び測定。

○ 試料の魚

試料の魚のソックスレー抽出→液々抽出→カラムクロマトグラフィー及び測定は前報^{4), 9)}に従った。

2. 結果及び考察

1) 網焼による丸焦のブリ及びカジキマグロの試料:

調味料に漬けた試料と対照として調味料に漬けない試料でのPAH検出量を表1に示した。

網焼6試料中5試料以上から検出したPAHは、benz-(a)anthracene(0.10~30.80ppb), benzo(a)pyrene (ND~21.48ppb)及びphenanthrene (ND~147.13ppb)であった。

また、PAH検出量が50ppb以上のものは、ブリの照り焼で5,12-dihydronaphthacene 160.34ppb, phenanthrene 147.13ppb, 9,10-dimethylbenz(a)anthracene 77.65ppb及びカジキマグロ照り焼の coronene 139.68ppbであった。

総PAH検出量で比較すると、照り焼のブリ及びカジ

表1. 魚の網焼丸焦による Polycyclic Aromatic Hydrocarbonsの検出量

(ppb)

PAH	ブリ			カジキマグロ		
	調味料に漬けないもの	調味料に漬けたもの		調味料に漬けないもの	調味料に漬けたもの	
		照り焼	味噌漬		照り焼	味噌漬
Carcinogenic						
Benz(a)anthracene	6.23	30.89	0.10	0.11	2.25	0.15
Benzo(a)pyrene	8.07	18.90	N D*	0.01	21.48	0.05
Dibenz(a, k)anthracene	0.65	4.54	0.14	0.05	N D	N D
3-Methylcholanthrene	0.32	2.23	N D	N D	0.94	N D
Benzo(e)pyrene	0.91	21.22	7.44	0.21	N D	N D
Not Carcinogenic						
Pyrene	13.26	8.21	N D	N D	12.17	N D
Fluoranthene	10.79	50.27	N D	0.24	3.40	0.95
Anthrathene	1.32	6.84	N D	0.59	0.79	0.15
Phenanthrene	18.13	147.13	12.06	12.02	N D	4.99
Coronene	5.66	13.65	N D	0.51	139.68	N D
Fluorene	2.65	N D	N D	N D	N D	N D
2,3-Benzofluorene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
1-Methylphenanthrene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
Perylene	2.01	7.49	N D	0.30	0.60	N D
Dibenz(a, c)anthracene	N D	N D	0.04	N D	N D	N D
9, 10-Dimethylbenz(a)-anthracene	31.76	77.65	N D	0.87	N D	N D
9-Methylanthracene	0.19	1.07	N D	N D	N D	N D
5,12-Dihydronaphthacene	1.24	160.34	N D	N D	N D	N D
Benzo(k)fluoranthene	N D	N D	N D	0.22	N D	0.18
Acenaphthene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
1,12-Benzoperylene	N D	1.62	N D	N D	N D	N D
総PAH	103.19	552.05	19.78	15.13	181.31	6.47

* ND: Not detected < 0.01 ppb

表2. 魚の鉄板焼丸焦による Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の検出量 (ppb)

P A H	ブ リ			カジキマグロ		
	調味料に漬 けないもの	調味料に漬けたもの		調味料に漬 けないもの	調味料に漬けたもの	
		照り焼	味噌漬		照り焼	味噌漬
Carcinogenic						
Benz(<i>a</i>)anthracene	0.42	N D*	0.24	0.01	N D	N D
Benzo(<i>a</i>)pyrene	N D	N D	N D	0.09	0.01	N D
Dibenz(<i>a, h</i>)anthracene	N D	N D	0.06	0.06	N D	N D
3-Methylcholanthrene	0.09	N D	N D	N D	N D	N D
Benzo(<i>e</i>)pyrene	0.29	N D	N D	N D	N D	N D
Not Carcinogenic						
Pyrene	129.20	1.43	2.28	0.77	N D	N D
Fluoranthene	N D	0.90	N D	0.52	N D	N D
Anthracene	N D	0.24	0.23	0.12	0.05	0.22
Phenanthrene	7.41	4.30	N D	2.82	N D	2.55
Coronene	3.92	0.28	N D	0.22	0.40	N D
Fluorene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
2,3-Benzofluorene	N D	N D	2.60	N D	N D	N D
1-Methylphenanthrene	N D	0.59	N D	N D	N D	1.62
Perylene	0.04	0.01	N D	0.10	N D	0.03
Dibenz(<i>a, c</i>)anthracene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
9,10-Dimethylbenz(<i>a</i>)- anthracene	8.07	N D	N D	0.86	N D	N D
9-Methylanthracene	N D	N D	N D	0.12	N D	N D
5,12-Dihydronaphthacene	0.98	N D	N D	N D	N D	N D
Benzo(<i>k</i>)fluoranthene	0.03	N D	N D	N D	0.01	0.01
Acenaphthene	1.79	0.11	N D	0.17	N D	N D
1,12-Benzoperylene	N D	0.06	N D	N D	0.36	N D
総 P H A	152.24	7.92	5.41	5.76	0.83	4.43

*ND: Not detected<0.01ppb

キマグロは対照として調味料に漬けないで加熱した試料の総PAH検出量15.13~103.90ppbより調味料に漬けて加熱した試料の総PAH検出量181.31~552.05ppbの方が高い検出量であった。

網焼の味噌漬のブリ及びカジキマグロで、総PAH検出量は6.47~19.78ppbで、調味料に漬けないで加熱した場合より低い検出量であった。

2) 鉄板焼による丸焦のブリ及びカジキマグロの試料:

調味料に漬けた試料と、対照として調味料に漬けない試料のPAH検出量を表2に示した。

鉄板焼6試料中5試料以上から検出したPAHは、anthracene (ND~0.24ppb)であった。

また、PAH検出量が50ppb以上のものは、対照として調味料(照り焼用)に漬けないで加熱したブリの

pyrene 129.20ppbであった。

総PAH検出量で比較すると、ブリ及びカジキマグロとも対照としての調味料(照り焼用及び味噌漬用)に漬けないで加熱した試料の方が、総PAH検出量5.76~152.24ppbで調味料に漬けて加熱した試料総PAH検出量0.83~7.92ppbより高い検出量であった。

3) オープン焼による丸焦のブリ及びカジキマグロの試料:

調味料に漬けた試料と対照として調味料に漬けない試料でのPAH検出量を表3に示した。

オープン焼6試料中5試料以上から検出したPAHは、fluoranthene (ND~1.83ppb) 及び anthracene (ND~3.86ppb)であった。

表3. 魚のオープン焼丸焦による Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の検出量 (ppb)

PAH	ブリ			カジキマグロ		
	調味料に漬けないもの	調味料に漬けたもの		調味料に漬けないもの	調味料に漬けたもの	
		照り焼	味噌漬		照り焼	味噌漬
Carcinogenic						
Benz(a)anthracene	0.41	N D*	N D	N D	N D	0.02
Benzo(a)pyrene	0.24	0.03	0.11	0.03	0.03	N D
Dibenz(a, h)anthracene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
3-Methylcholanthrene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
Benzo(e)pyrene	1.17	N D	N D	0.05	N D	N D
Not Carcinogenic						
Pyrene	23.13	N D	1.14	1.88	N D	0.08
Fluoranthene	1.83	N D	0.98	0.11	0.07	0.76
Anthracene	0.61	3.86	0.10	0.03	N D	0.05
Phenanthrene	17.29	N D	N D	2.79	N D	N D
Coronene	N D	N D	N D	0.22	N D	N D
Fluorene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
2,3-Benzofluorene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
1-Methylphenanthrene	0.08	N D	N D	N D	N D	N D
Perylene	0.08	N D	0.02	0.03	N D	0.01
Dibenz(a, c)anthracene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
9,10-Dimethylbenz(a)-anthracene	8.58	N D	N D	0.28	N D	N D
9-Methylanthracene	0.07	N D	N D	N D	N D	N D
5,12-Dihydronaphthacene	N D	N D	N D	0.45	N D	0.25
Benzo(k)fluoranthene	N D	N D	N D	N D	N D	N D
Acenaphthene	0.07	N D	N D	N D	N D	N D
1,12-Benzoperylene	N D	N D	N D	0.36	N D	N D
総 PAH	53.56	3.89	2.35	6.23	0.10	1.17

* ND: Not detected < 0.01ppb

また、検出量が50ppb以上のものはなく、対照としての調味料（照り焼用）に漬けないブリの pyrene 23.13 ppbが高い検出量であった。

総PAH検出量で比較すると、ブリ及びカジキマグロとも対照としての調味料に漬けないで加熱した試料の方が総PAH検出量6.23~53.50ppbで、調味料に漬けて加熱した試料総PAH検出量0.10~3.89ppbより高い検出量であった。

4) 魚の脂質含有量の差による総PAH検出量を表1、表2及び表3で比較すると、脂質含有量の多いブリ9試料は、総PAH検出量2.35~552.05ppbの範囲で、この中50ppb以上検出したものは5試料である。また、脂質含有量の少ないカジキマグロ9試料は、総PAH検出量

0.01~181.31ppbの範囲で、網焼（照り焼）の181.31 ppb以外の8試料はすべて10ppb以下の検出量であった。

5) 魚試料中のPAH検出率を表4に示した。

18試料中17試料以上検出したPAHはなかった。しかし、同じ条件（調味料及び加熱方法）でのブリ及びカジキマグロを食べられる程度に加熱した試料¹¹⁾では、benzo(a) pyrene, anthracene 及び phenanthrene が90%以上の検出率であった。

また、今回の18試料中9~16試料の範囲に検出したPAHは、benz(a) anthracene, benzo(a) pyrene, pyrene, coronene, fluoranthene, anthracene, phenanthrene 及び perylene の8種類であった。

表4. 魚を丸焦に加熱した際の Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の検出率

検出率(>0.01ppb/総試料数)		P	A	H
17/18				
9~16/18	Benz(<i>a</i>)anthracene, Benzo(<i>a</i>)pyrene, Perylene,	Pyrene, Fluoranthene, Anthracene,		Phenanthrene Coronene
2~8/18	Dibenz(<i>a, h</i>)anthracene, 3-Methylcholanthrene, Benzo(<i>e</i>)pyrene, 1-Methylphenanthrene, 1, 12-Benzoperylene		9-Methylanthracene 5,12-Dihydronaphthacene Benzo(<i>k</i>)fluoranthene 9, 10-Dimethylbenz(<i>a</i>)anthracene Acenaphthene	
0~1/18	Fluorene, 2,3-Benzofluorene	Dibenz(<i>a, c</i>)anthracene		

むすび

文 献

1. 今回の実験において、網焼丸焦では、他の焼き方（鉄板焼き及びオープン焼き）に比べて、調味料処理の場合PAH生成量（測定PAH21種類中13種類以上）の増加が著しかった。これは食べられる程度に網焼¹¹⁾した場合及び生試料¹¹⁾に比べても著しい増加であった。

すなわち、網焼きでは高熱が直接試料に接触するためではないかと推察される。

2. 一方鉄板焼及びオープン焼において、調味料処理しない方がPAH生成量が、高く検出された。

この理由は、調味料の被膜がPAHの生成を抑えたものかも知れないが不明である。

また、使用した各種調味料中のPAH含有量¹¹⁾については、すでに分析を行っている。

- 1) 館野つや子, 南雲葉子, 末永泉二: 食衛誌, **31**, 271 (1990)
- 2) 館野つや子, 末永泉二: 食衛誌, **35**, 206 (1994)
- 3) Tsuyako, T., Yoko, N.: Bulletin, Tokyo Kasei University. **31**, 27 (1991)
- 4) 館野つや子: 東京家政大学紀要, **26**, 85 (1986)
- 5) 館野つや子: 東京家政大学紀要, **28**, 103 (1988)
- 6) B. salnt-Aruber, et al: J. Food composition and Analysis, **5**, 257 (1992)
- 7) 科学技術庁資源調査会編: “日本食品成分表” 山口 勉夫監修 p.64~83 (1996). 医歯薬出版.
- 8) 群羊社編: “味つけ百科” p.13~18 (1988), 緒方出版.
- 9) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解” p.323 (1995), 金原出版.
- 10) 館野つや子: 東京家政大学紀要, **24**, 115 (1984)
- 11) 館野つや子: 食衛誌投稿中