

調味料の多環芳香族炭化水素の含量

舘野 つや子

(平成11年9月30日受理)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Concentration in Seasoning

Tsuyako TATENO

(Received on September 30, 1999)

1. まえがき

著者らは、食品中(野菜類¹⁾、魚介類^{2)~4)}、果実類⁵⁾油脂類⁶⁾及び牛乳⁷⁾等の Benzo(a)pyrene (以下 B(a)P と略す)及び多環芳香族炭化水素(以下 PAH と略す)の分析方法の検討及び定量を行ってきた。調味料で味付けした焼魚の PAH 含量⁸⁾について検討を行った際に使用した醤油、味噌、砂糖、日本酒及びみりんの各調味料の分析結果⁸⁾において、総 PAH 及び B(a)P は、味噌及び醤油は、砂糖、日本酒及びみりんに比べて高い検出量であった。

調味料の PAH についての報告は他にほとんど見られない。

そこで、総 PAH 及び B(a)P の検出量が高かった味噌及び醤油各10種類ずつについて再び分析を行い、その結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

1) 試料

味噌：西京白味噌、越後味噌、越中味噌、江戸甘味噌、相白味噌、御膳味噌、信州味噌、仙台味噌、田舎味噌及び八丁味噌の10種類を試料とした。

醤油：濃口醤油(2試料)、薄口醤油(2試料)、たまり醤油(2試料)、さいしこみ醤油(2試料)及びしろ醤油(2試料)の5種類10試料を試料とした。

試料は平成10年2月~11月都内で市販されていたものである。

2) 試薬

n-ヘキサン(HPLC用)及びエチルエーテル(残留

農業試験用)はいずれも和光純薬工業(株)製を用いた。その他の試薬は前報⁹⁾¹⁰⁾と同じものを用いた。

3) 装置及び器具

液体抽出器¹¹⁾、抽出管部分約4×25cm、受器容量200ml、その他はいずれも前報⁹⁾¹⁰⁾と同じものを用いた。

4) 抽出及びPAH分析

味噌：味噌50gは乾燥器中(60~70℃)で乾燥し、ソックスレー抽出以下前報⁹⁾¹⁰⁾に従った。

醤油：液体抽出器¹¹⁾を用い受器にn-ヘキサン50mlを入れ、抽出管には醤油50mlを入れ、更にn-ヘキサン50mlを加え80~85℃の湯浴で6~7時間抽出を行った。抽出器の抽出液1~2mlに濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー⁹⁾¹⁰⁾、次いで1%含水アルミナカラムクロマトグラフィー⁹⁾¹⁰⁾を行い、以下前報⁹⁾¹⁰⁾に従って分析を行った。

以上味噌及び醤油は1試料につき2回ずつ分析を行った。

3. 結果及び考察

1) 味噌のPAH分析結果を表1に示した。

各種PAHの比較的多かったものを平均値で比較すると、Pyrene 0.48ppb (ND~3.32ppb)で八丁味噌が最も高く3.32ppb、5,12-Dihydronaphthacene 0.14ppb (ND~1.51ppb)で仙台味噌が最も高く1.51ppb、9,10-Dimethylbenz(a)anthracene 0.40ppb (ND~1.92ppb)で田舎味噌が最も高く1.92ppb、Acenaphthene 0.35ppb (ND~2.22ppb)で仙台味噌が最も高く2.22ppbであった。B(a)Pは0.06ppb (0.01~0.31ppb)で仙台味噌が最も高く0.31ppbであった。

2) 醤油のPAH分析結果を表2に示した。

各種PAHを平均値で比較すると、Phenanthrene

表 1 味噌の Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の含有料

(ppb)

P A H	西京白味噌			江戸甘味噌			相白味噌			御膳味噌			信州味噌			仙台味噌			越後味噌			越中味噌			田舎味噌			入丁味噌		
	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均
Benz(a)anthracene	ND*	ND		0.02	ND	(0.01)	0.01	ND	(0.01)	0.07	ND	(0.04)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.06	0.04	(0.05)	0.06	0.06	(0.06)	0.06	ND	(0.03)
Benzo(a)pyrene	ND	0.01	(0.01)	0.05	ND	(0.03)	0.01	0.01	(0.01)	0.01	0.02	(0.02)	0.03	0.01	(0.02)	0.59	0.03	(0.31)	0.01	0.01	(0.01)	0.07	0.01	(0.04)	0.14	0.01	(0.08)	0.08	0.02	(0.05)
Dibenz(ah)anthracene	ND	ND		ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	0.13	(0.07)	0.01	ND	(0.01)
3-Methylcholanthrene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.01	(0.01)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	0.01	(0.01)	0.01	0.10	(0.06)
Benzo(e)pyrene	ND	ND		ND	ND		2.39	ND	(1.20)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.04	(0.02)	ND	ND		ND	0.22	(0.11)	ND	0.39	(0.20)
Pyrene	ND	ND		ND	ND		0.30	ND	(0.15)	ND	ND		ND	ND		1.02	1.16	(1.09)	0.05	ND	(0.03)	ND	0.45	(0.23)	ND	ND		0.11	6.53	(3.32)
Fluoranthene	0.10	0.01	(0.06)	0.27	0.30	(0.29)	0.23	0.16	(0.20)	ND	0.25	(0.13)	0.17	0.17	(0.17)	0.50	0.31	(0.41)	0.52	0.35	(0.44)	0.30	0.06	(0.18)	0.50	0.23	(0.37)	0.57	ND	(0.29)
Anthracene	ND	0.02	(0.01)	0.04	ND	(0.02)	0.05	ND	(0.03)	0.08	0.06	(0.07)	ND	ND		0.03	0.02	(0.03)	0.09	ND	(0.05)	0.08	0.04	(0.06)	0.10	0.05	(0.08)	0.07	0.04	(0.06)
Phenanthrene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.64	ND	(0.32)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.16	1.34	(0.75)	ND	ND		ND	1.95	(0.98)
Coronene	ND	ND		0.02	ND	(0.01)	ND	0.05	(0.03)	0.06	0.06	(0.06)	0.03	0.08	(0.06)	0.07	0.04	(0.06)	0.34	ND	(0.17)	0.03	ND	(0.02)	0.17	0.14	(0.16)	0.08	ND	(0.04)
Fluorene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
2,3-Benzofluorene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.03	(0.02)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
1-Methylphenanthrene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.08	(0.04)
Perylene	0.06	0.03	(0.05)	0.01	0.01	(0.01)	ND	ND		0.01	ND	(0.01)	0.01	ND	(0.01)	0.01	0.01	(0.01)	0.01	0.01	(0.01)	0.03	0.01	(0.02)	0.04	0.03	(0.04)	0.02	0.01	(0.02)
Dibenz(ac)anthracene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.04	(0.02)
9,10-Dimethylbenz(a)-anthracene	ND	ND		1.23	ND	(0.62)	0.36	ND	(0.18)	0.07	ND	(0.04)	ND	0.20	(0.01)	ND	ND		0.04	ND	(0.02)	ND	1.65	(0.83)	2.22	1.62	(1.92)	0.58	ND	(0.29)
9-Methylanthracene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.06	ND	(0.03)	ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND	
5,12-Dihydronaphthacene	ND	ND		0.67	ND	(0.34)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		3.02	ND	(1.51)	ND	0.56	(0.28)	ND	1.08	(0.54)	ND	ND		2.88	ND	(1.44)
Benzo(k)fluoranthene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.08	(0.04)	ND	ND		ND	ND		0.01	0.01	(0.01)	ND	ND		0.03	ND	(0.02)	ND	ND	
Acenaphthene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		4.32	0.11	(2.22)	ND	ND		0.31	0.05	(0.18)	1.25	ND	(0.63)	ND	1.00	(0.50)
1,12-Benzoperylene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.29	(0.15)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
総 P A H	(0.13)			(1.33)			(1.82)			(0.74)			(0.36)			(5.84)			(1.04)			(2.93)			(3.55)			(7.35)		

* ND : Not detected < 0.01 ppb

表2 醤油の Polycyclic Aromatic Hydrocarbonsの含有料

(ppb)

P A H	濃口醤油						うすくち醤油						たまり醤油						さいしこみ醤油						しろ醤油					
	(A)			(B)			(A)			(B)			(A)			(B)			(A)			(B)			(A)			(B)		
	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均
Benz(a)anthracene	ND*	ND		ND	0.06	(0.03)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Benzo(a)pyrene	0.89	0.47	(0.68)	0.03	0.10	(0.07)	ND	0.10	(0.05)	0.01	0.01	(0.01)	ND	ND		0.02	0.01	(0.02)	ND	0.01	(0.01)	0.01	ND	(0.01)	0.01	0.01	(0.01)	ND	0.01	(0.01)
Dibenz(ah)anthracene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.01	0.04	(0.03)	0.01	ND	(0.01)	0.01	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
3-Methylcholanthrene	ND	0.60	(0.03)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Benzo(e)pyrene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Pyrene	ND	ND		ND	ND		0.06	ND	(0.03)	ND	ND		0.50	ND	(0.25)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	0.03	(0.02)	0.56	ND	(0.28)
Fluoranthene	1.10	0.01	(0.56)	2.28	1.90	(2.09)	0.37	0.41	(0.39)	ND	ND		0.40	0.08	(0.24)	0.06	0.09	(0.08)	0.05	0.08	(0.07)	0.09	0.01	(0.10)	0.14	0.23	(0.19)	0.11	ND	(0.06)
Anthracene	ND	ND		0.02	0.06	(0.04)	ND	0.20	(0.10)	ND	0.01	(0.01)	ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND		0.05	0.05	(0.05)	0.01	0.01	(0.01)
Phenanthrene	1.97	ND	(0.99)	4.16	3.41	(3.79)	0.98	ND	(0.49)	ND	1.00	(0.50)	ND	ND		0.05	ND	(0.03)	ND	ND		ND	ND		ND	0.95	(0.48)	ND	ND	
Coronene	ND	0.41	(0.21)	0.03	0.01	(0.04)	ND	ND		ND	0.05	(0.03)	0.02	0.18	(0.10)	ND	ND		0.01	0.01	(0.01)	ND	0.02	(0.01)	ND	0.03	(0.02)	0.02	0.03	(0.03)
Fluorene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.98	ND	(0.49)	ND	ND	
2,3-Benzofluorene	ND	ND		0.04	ND	(0.02)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
1-Methylphenanthrene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.02	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND		ND	0.01	(0.01)
Perylene	0.60	0.71	(0.66)	ND	ND		0.90	0.47	(0.69)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Dibenz(ac)anthracene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.09	ND	(0.05)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
9,10-Dimethylbenz(a)-anthracene	ND	0.22	(0.11)	ND	ND		0.20	ND	(0.10)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		0.06	ND	(0.03)	ND	ND		ND	ND	
9-Methylanthracene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
5,12-Dihydronaphthacene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	2.28	(1.14)	3.40	ND	(1.70)	ND	1.52	(0.76)
Benzo(k)fluoranthene	ND	ND		0.01	ND	(0.01)	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
Acenaphthene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
1,12-Benzoperylene	ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND		ND	ND	
総 P A H	(3.51)			(6.09)			(1.85)			(0.58)			(0.65)			(0.15)			(0.10)			(1.29)			(2.96)			(1.16)		

* ND : Not detected < 0.01 ppb

表3 味噌及び醤油の Polycyclic Aromatic Hydrocarbons の検出率

検出率(%)	P A H	
	味噌	醤油
80～100	Benzo(a)pyrene, Fluoranthene, Anthracene, Coronene, Perylene, 9, 10-Dimethylbenz(a)anthracene	Benzo(a)pyrene, Fluoranthene, Coronene
50～80	Benzo(a)anthracene, Pyrene, 5, 12-Dihydronaphthacene	Anthracene, Phenanthrene
10～50	Dibenz(a, h)anthracene, Benz(e)pyrene, 3-Methylcholanthrene, Phenanthrene, Acenaphthene, Benzo(k)fluorancene, 2, 3-Benzofluorene, 1-Methylphenanthrene, Dibenz(a, c)anthracene, 9-Methylanthracene, 1, 12-Benzoperylene	Pyrene, Dibenz(a, h)anthracene, 9, 10-Dimethylbenz(a)anthracene, 5, 12-Dihydronaphthacene, Perylene, 1-Methylphenanthrene, Fluorene, Benz(a)anthracene, 2, 3-Benzofluorene, Benzo(k)fluoranthene, 3-Methylcholanthrene
0～10	Fluorene	Benzo(e)pyrene, 9-Methylanthracene, Dibenz(a, c)anthracene, Acenaphthene, 1, 12-Benzoperylene

0.63ppb (ND～3.79ppb) で濃口醤油が最も高く 3.79ppb, Fluoranthene 0.38ppb (ND～2.09ppb) で濃口醤油が最も高く 2.09ppb, 5, 12-Dihydronaphthacene 0.36ppb (ND～1.70ppb) でしろ醤油が最も高く 1.70ppb であった。B(a)P は 0.08ppb (ND～0.68ppb) で濃口醤油が最も高く 0.68ppb であった。

3) 味噌10試料及び醤油10試料のPAH検出率を表3に示した。

味噌10試料中8試料(80%)以上から検出したPAHは、Benzo(a)pyrene, Fluoranthene, Anthracene, Coronene, Perylene 及び 9, 10-Dimethylbenz(a)anthracene の6種類であった。

また、醤油10試料中8試料(80%)以上から検出したPHAは、Benzo(a)pyrene, Fluoranthene 及び Coronene の3種類であった。

4) 総PAH量としては、味噌では八丁味噌7.35ppbが最も高く、醤油では濃口醤油6.09ppbが最も高かった。

文 献

- 1) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. 15, 18～21 (1974)
- 2) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. 16, 178～181 (1975)
- 3) 館野つや子: 東京家政大紀要. 26, 85～89 (1986)
- 4) 館野つや子: 東京家政大紀要. 28, 103～107 (1988)
- 5) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. 16, 187～188 (1975)
- 6) 白石慶子, 白鳥つや子: 食衛誌. 18, 426～430 (1977)
- 7) 館野つや子, 影山百合子: 食衛誌. 40, 90～97 (1999)
- 8) 館野つや子: 食衛誌. 39, 159～164 (1998)
- 9) 館野つや子: 東京家政大紀要. 37, 63～65 (1997)
- 10) 館野つや子: 東京家政大紀要. 38, 117～121 (1998)
- 11) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解” p. 323 (1995) 金原出版.