

# 食品中のニトロソアミンの研究(第二報)

—食品中のジメチルニトロソアミン—

Studies on Nitrosoamines in Foods

—Dimethyl Nitrosoamine in Foods

理化学課 白石由美子 志摩 貞夫  
大森 茂 鈴木 俊一  
師尾 寿子 五本 秀子  
川越 章善 富所 謙吉

## 1 緒言

食品中のニトロソアミンについては近年いろいろと注目され、それ等に関する報文も多く発表されているが、我々も第一報<sup>1)</sup>で最も発がん性の強いといわれているジメチルニトロソアミン(以下DMN)についてECD付GCによる分析法を検討して報告した。

今回は更に分析法の詳細な検討を加えるとともに市販の魚肉・食肉製品中のDMNについて実態調査を実施したので報告する。

GCによる分析の場合、DMNをトリフルオル過酢酸で酸化したジメチルニトラミン(以下DMNA)を測定するが、今回はその場合の酸化剤の量、及び酸化処理前の食品中のDMNAの有無について検討を加え、又食品中にGCにより検出したDMNAのマスフラグメントグラフィーによる定性確認を行った。

実態調査においてはDMNの前駆物質である亜硝酸も同時に測定し関連性をみた。

更に高温加熱処理によるDMNの挙動についても若干検討した。

## 2 実験方法

### 1) 装置及び測定条件

(装置)

ガスクロマトグラフ

一報の通り

ガスクロマトグラフ—マススペクトロメーター

; 島津LKB—9000

高速多種イオン検出器—ピークマツチャー

; 島津HIGH—SPEED—PM90605

(測定条件)

ガスクロマトグラフィー

一報の通り<sup>1)</sup>

マスフラグメントグラフィー

充填剤 : 25% PEG 6000

カラム温度：150℃

注入口 〃：200℃

セパレーター温度：300℃

キャリアーガス流速：He 3.0 ml/min

2) 試 薬

一報の通り<sup>1)</sup>

3) 試験溶液の調製

一報の通り<sup>1)</sup>

4) 熱 処 理

フライパンに食用油約1gを入れ、薄切りした試料を、2分間強火で熱した後、肉挽器で挽いて100gを取り、以下同様に操作した。

5) 亜硝酸根の測定

肉挽器で挽いた試料10gをとり、昇汞法で定量した。

### 3 結果と考察

1) 酸化処理前の食品中のDMNAの測定

食肉、魚肉製品6検体について試料を調製し、セライトカラムを通した後の塩化メチレン溶液を濃縮し、酸化する事なく、そのままガスクロマトグラフィーを行った。

いずれの検体についてもDMNA及び類似物質は全く検出されなかった。

2) 酸化剤（トリフルオル過酢酸の量の検討）

食肉ハム、魚肉ハム、各一種類をそれぞれ100gずつ5件を、常法に従って酸化前迄調製し、全部にDMNを1μgずつ添加し、トリフルオル過酢酸の量を0.06ml～0.8ml迄、段階的に変えて酸化し、試薬量が足りているかどうか検討した。

結果は図1のようになり、検体中でも常法として用いている0.2mlの量で十分足りていると思われる。

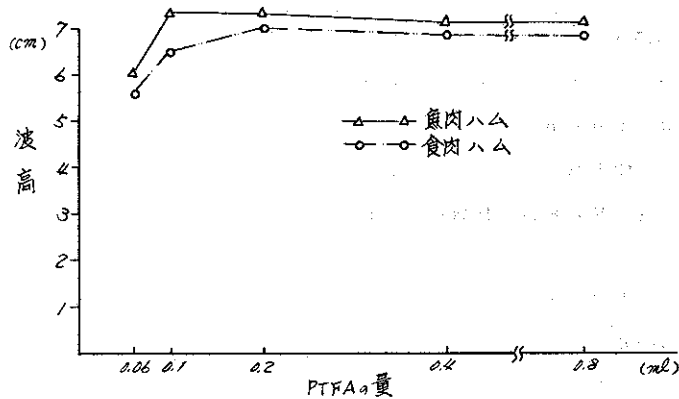


図1 トリフルオル過酢酸量の検討

### 3) マスフラグメントグラフィー (M・F) による定性

GCによりDMNAの検出された魚肉製品の検液 (19 ppb, 図2) をM・Fにより定性を行った。

標準品DMNAのマススペクトラムを図3に示すが、このMSピークのうち高感度の親イオン  $m/e$  90 及び  $m/e$  42 を本実験ではターゲットピークとし、次に標準液を検液のDMNAと同程度の濃度になるように希釈し、M・Fを行った。図4、図5に  $m/e$  90 に設定したときの標準液と検液のマスフラグメントグラムを示した。これらマスフラグメントグラムより  $m/e$  90 と  $m/e$  42 の両方において標準液と同じ  $R_t$  にほぼ同じ量のDMNAが検出され、GCで検出されたものはDMNAであることを確認した。

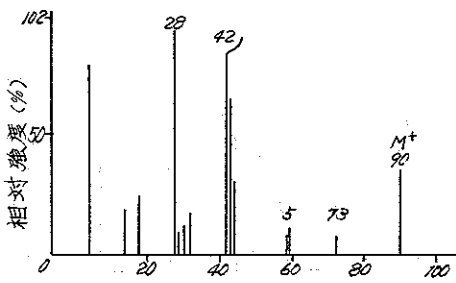


図2 魚肉製品のガスクロマトグラム

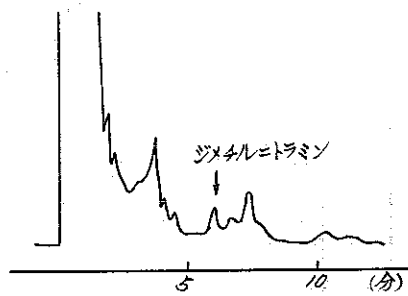


図3 ジメチルニトラミンのマススペクトラム

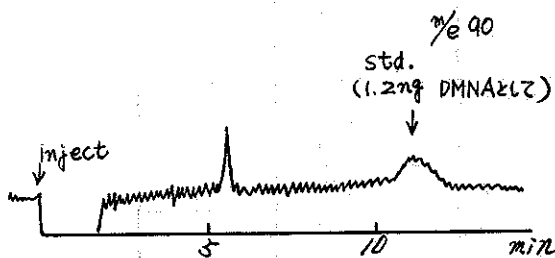


図4 ジメチルニトラミンのマスフラグメントグラム

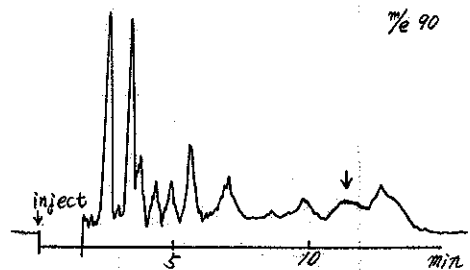


図5 魚肉製品のマスフラグメントグラム

### 4) 市販食品による実態調査

市販されている魚肉食肉製品のハム、ソーセージ等20検体についてDMNと亜硝酸根を測定した(表1)が5検体に微量のDMNを検出(0.8 ppb~2.2 ppb)した。亜硝酸根の含有量との相関関係は特にみられなかったが、いずれの検体も魚肉が原料に含まれていることからこれらに起因するものと考えられる。

しかし今回の検出量は発ガンレベル(ラットに2mg含有の飼料を与えた場合に認められた<sup>2)</sup>からみれば、はるかに低い数値である。又谷村<sup>3)</sup>、酒井等<sup>4)</sup>はハムソーセージ等にppbあるいはそ

れ以下のDMNが検出されても、ヒトの食肉製品の摂取量は1日平均10~20g程度であることから許容されて然るべきではないかと報告している。

又、DMNの前駆物質である二級アミンは魚類に多いが、加熱により飛躍的に増加するとの報告<sup>5)</sup>があり、これら製品については加熱調理して食するものが多い事から2分間熱処理し、それらについてもDMNを測定した。

しかし、未処理製品で検出された5検体については、熱処理後DMNが検出されず、検出されなかった魚肉製品1検体から、熱処理により微量のDMNが検出されたが、数値が微量のせいもあり、加熱によるDMNの増減については言及出来ず更に検討が必要である。

今後は北海道特有の食品である「にしん漬」や「いずし」中のDMNの含有量や日常摂取している食事メニューの組合せによるDMNの生成等も検討して行きたい。

表1 市販食品の実態調査

| 品名               | DMN ppb |     | 亜硝酸根 |
|------------------|---------|-----|------|
|                  | 未処理     | 熱処理 | ppm  |
| 1 魚肉ハム(スライス)     | 1.9     | nd  | 2.4  |
| 2 #              | nd      | nd  | 4.0  |
| 3 魚肉ハム           | 0.8     | —   | 3.5  |
| 4 #              | nd      | 1.8 | 6.2  |
| 5 ベーコン(スライス)     | nd      | nd  | 8.4  |
| 6 ベーコン           | nd      | nd  | 9.8  |
| 7 ロースハム          | nd      | nd  | 18.2 |
| 8 ウィンナーソーセージ     | nd      | nd  | 0.4  |
| 9 ポークソーセージ       | nd      | nd  | 8.0  |
| 10 混合ソーセージ       | 1.4     | nd  | 3.4  |
| 11 フランクフルトソーセージ  | 1.4     | nd  | 7.1  |
| 12 #             | nd      | nd  | 44.4 |
| 13 混合ソーセージ(スライス) | nd      | nd  | 4.8  |
| 14 プレスハム         | nd      | nd  | 7.5  |
| 15 ウィンナーソーセージ    | nd      | nd  | 10.0 |
| 16 ポークソーセージ      | nd      | nd  | 10.0 |
| 17 サラミソーセージ      | nd      | nd  | 4.4  |
| 18 混合ソーセージ       | nd      | nd  | 18.6 |
| 19 サラミソーセージ      | nd      | —   | 7.7  |
| 20 レバーソーセージ      | 2.2     | nd  | 13.4 |

(nd; not detected)

## 結 語

- 1) 酸化処理前の魚肉、食肉製品からはDMNAは全く検出されなかった。
- 2) 本法における酸化剤(トリフルオン過酸)の量(0.2 ml)は充分実用に供することが出来る。
- 3) M・FによりGCで検出された物質がDMNAであることが確認された。
- 4) 市販の魚肉、食肉製品20検体についてDMNと亜硝酸根の実態調査をし、5検体より微量のDMNを検出したがいずれも発ガンレベルよりもはるかに低い値であり、亜硝酸根との相関関係は見いだせなかった。
- 5) 高温熱処理した場合、DMNは未処理のときに検出された検体からはいずれも検出されず、未処理のとき未検出の1検体から微量検出された。

## 謝 辞

マスフラグメントグラフィーに御協力いただいた北海道立衛生研究所山岸喬氏に感謝致します。

## 文 献

- 1) 白石, 大森, 鈴木, 節尾, 五本, 川越, 富所; 札幌市衛研所報第三号, 93, (1976)
- 2) B. Terracini, P. N. Magee, J. M. Barnes; Br. J. Cancer 21, 559 (1967)
- 3) 谷村顕雄, 衛生化学, 22, 245 (1976)
- 4) 酒井綾子, 谷村顕雄, 食衛誌, 12, 485 (1971)
- 5) 河村, 堺, 宮沢, 和田, 伊藤, 谷村, 食衛誌, 12, 192 (1971)