

食品中のニトロソアミンの研究 (第三報)

—にしん漬中のジメチルニトロソアミンの前
駆物質の研究—

Studies on Nitrosoamines in Foods(Part 3) —Studies on the Precursors of Dimethyl Nitrosoamine in “Nishinzuke”

白石由美子 大森 茂 小林 義明
鈴木 俊一 師尾 寿子 藤森 裕悟
中島 純夫 川越 章善 富所 謙吉

Yumiko Shiroishi, Shigeru Omori, Yoshiaki Kobayashi,
Shunichi Suzuki, Hisako Moroo, Yugo Fujimori,
Sumio Nakajima, Fumiyoshi Kawagoe and
Kenkichi Tomidokoro

I 緒 言

食品中のジメチルニトロソアミン(以下DMN)についてわれわれはGCによる分析法¹⁾、市販食品中の実態調査等を実施しているが、今回は北海道特有の食品であるにしん漬(自家製)について、DMNの前駆物質(亜硝酸根、二級アミン)の経時変化を追いながらDMNの調査を行った。

最近は漬物を漬けない家庭も増えてきたが、かつては北海道の冬の食卓をにぎわしたにしん漬は、大根、キャベツを主とした野菜とにしんを入れた発酵食品である。それ故、硝酸イオンの多い大根、キャベツと二級アミンの多いにしんを長期間発酵させることによって硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元され、発がん物質であるDMNの生成が行われるのではないかと考えた。

最終的にDMNの測定は既報¹⁾の試験法では不可能であったが、前駆物質の変化等について、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1 にしん漬加工³⁾

(1) 材料

大 根	10kg
キャベツ	10kg
みがきにしん	1kg
こうじ	660 g
塩	700 g

(2) 製法

- 1) 大根10kgを皮をむいて屋上で4日間乾燥
- 2) 上記生乾し大根とキャベツ10kgを乱切りし塩化ナトリウム250 gで一夜荒漬けして液3.3ℓ(PH 5.5)をすてる。
- 3) みがきにしん1kgを米のとぎ汁代りにぬかを入れた水溶液に一晚浸し油をぬく。
- 4) ①上記材料の4/5量を残った塩化ナトリウム、こうじの4/5量と交互につみ重ね、おもしろをのせて4℃の冷蔵庫に保存。これを漬物④とする。

③残りの1/5量を1/5量の塩化ナト

リウム，こうじと交互に別の容器に同じく漬け，亜硝酸ナトリウム 5 g（硝酸根の大半が亜硝酸根に還元された場合を想定して亜硝酸根として 1000 ppm 前後）を添加して同じく冷蔵庫保存。これを漬物③とする。

2 水分

常温乾燥法による

3 PH

PHメーターによる

4 亜硝酸根

水酸化亜鉛法による⁴⁾

5. 硝酸根

カドミウムカラム還元後，水酸化亜鉛法⁵⁾による

6. ジメチルアミン

改良銅-ジチオカルバメート法⁶⁾による

7 ジメチルニトロソアミン

ニトロソアミンの研究第一報¹⁾による

III 実験結果及び考察

全体の結果を表1にまとめた。

表1 ニシン漬中のDMN前駆物質の経日変化

漬物	成分	漬	漬込	漬込	漬込日	2日後	5日後	9日後	16日後	26日後	
			4日前	1日前							
A	水分	大根	93.5%	88.0	88.9	83.8	83.5	84.4	80.3	81.8	
		キャベツ	—	90.0%	88.0	83.2	80.3	82.9	80.2	79.4	
		みがきにしん	—	15.2%	62.3	57.1	58.6	56.7	60.9	—	
	PH	液	—	—	5.50	—	4.35	4.38	4.27	4.30	
	NO ₂	みがきにしん	—	nd	—	—	—	—	—	—	—
		大根	—	—	nd	14 ppm	3.1	2.0	2.0	0.6	
		キャベツ	—	—	nd	14 ppm	6.6	1.9	1.5	0.8	
	NO ₃	液	—	—	0.5 ppm	—	36	6.6	1.4	0.4	
		大根	—	—	2743 ppm	1154	1140	774	912	858	
		キャベツ	—	—	427 ppm	522	561	642	836	833	
(CH ₃) ₂ NH	液	—	—	251 ppm	—	746	775	858	868		
	みがきにしん	—	254 ppm	45	16	12	12	nd	3		
B	水分	大根				84.5%	81.8	84.0	83.0	83.7	
		キャベツ	漬				79.6%	80.4	82.7	83.3	83.9
	PH	液	物						6.00	5.78	
	NO ₂	大根	A	同上	同上	209 ppm	1398	808	713	535	
		キャベツ	に			1995 ppm	962	762	501	505	
		液	同				1180	894	819	577	
	NO ₃	大根	じ			1480 ppm	1436	1301	1432	1196	
		キャベツ				489 ppm	837	1016	1380	1187	
		液				1174 ppm	1232	1380	1302		

1. 水分

図1のように漬物中では浸透作用によると思われるが、材料の水分量はニシンを除いて漬物中で一定となった。

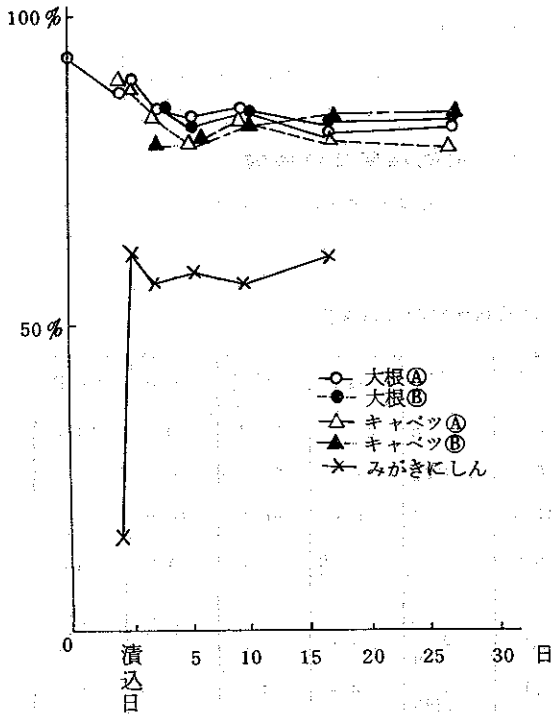


図1 材料別水分の経日変化

2. PH

図2のごとく漬物④では普通の発酵の液性の過程をたどり4.3前後で一定となったが、漬物⑤では添加した亜硝酸ナトリウムの量が多い為に液性が下らなかつた。

殺菌力の強い亜硝酸ナトリウムの為に発酵に関与する微生物が殺され発酵が行われなかつたと推測される

3. 亜硝酸根

原料からは検出されなかつたが、漬物④では漬込直後に液、大根・キャベツとも最高となり、徐々に消失して行って漬物の食べ頃の時期には微量となった。

硝酸根からの還元は液中で行われるので、最初

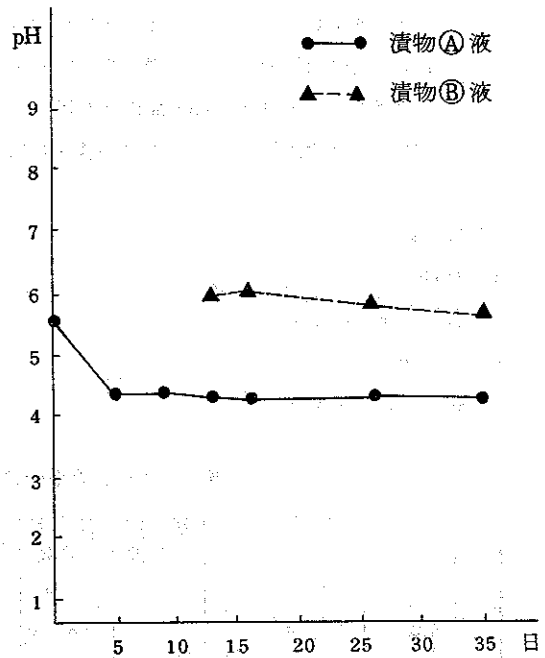


図2 漬物液のPHの経日変化

亜硝酸根は液中に最も多いが、日数がたつと、大根、キャベツに液がしみ込む為か、液中、固形物中の濃度は同量となりながら減少する。

漬物⑤においては添加した亜硝酸量が大量なので、漬込直後はキャベツの方に浸透しやすいのかかなり量が異なつたが数日後には液中、固形物中とも同程度量となつて減少していった。(図3)

4. 硝酸イオン

漬込時に数千ppmの大根と数百ppmのキャベツが漬物中で10日後位から液、固形物ともに一定となった。その後も一定量を保ち、発酵途中からは亜硝酸根への還元は行われていない。

これは漬込時に一部の硝酸根を亜硝酸根に還元した微生物が発酵のための液性の変化で死滅したせいと思われる。(図4)

5. ジメチルアミン

原料の乾燥みがきにしんについては250ppmものジメチルアミンが検出されたが、一晩ぬか液に

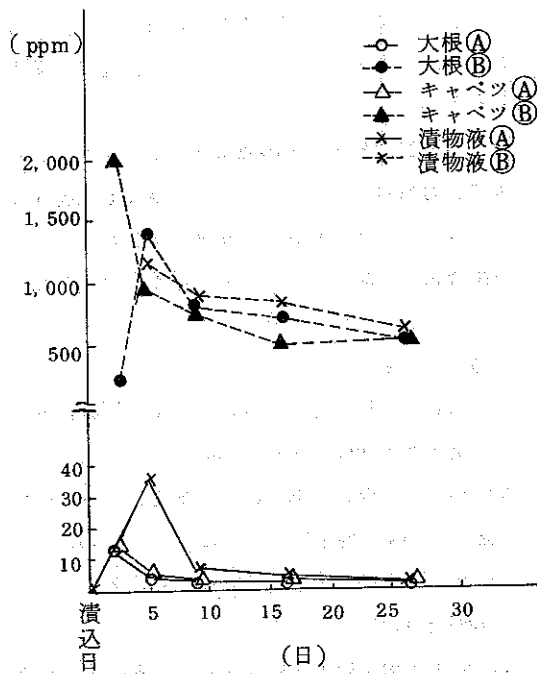


図3 亜硝酸の経日変化

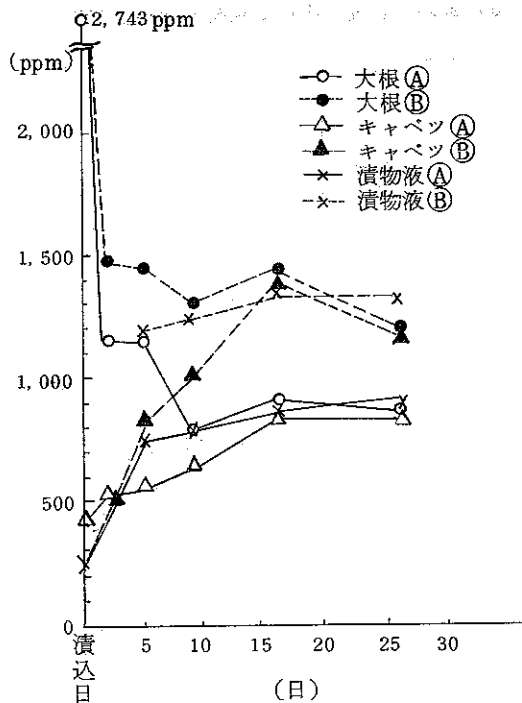


図4 硝酸の経日変化

浸した後、水溶性なのでぬか液にとけ出し、それに水分含量が増えたせいもあって1/5量弱となった。

これを漬込む事により図5のごとく減少した。

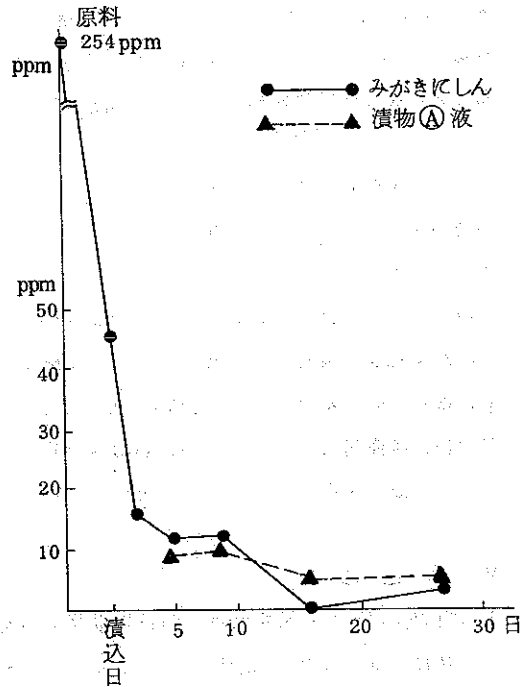


図5 ジメチルアミンの経日変化

6 ジメチルニトロソアミン

漬込んで途中経過をみる為の2週間後、熟成時期(食べ頃)の35日後に原料みがきにしん、漬物(A)、漬物(A)液、漬物(B)、漬物(B)液、漬物(A)にDMN1 μg (アセトン溶液)添加のもの、漬物(A)液にDMN1 μg添加のもの7件について試験を行った。

しかし既報¹⁾の二本のカラムにおいてはガスクロマトグラム上に妨害ピークが多く定量不能であった。

これは発酵食品であるので揮発性の物質が多い為の妨害と思われたが、標準液を添加したものが特にガスクロマトグラムに妨害ピークが多かった。

これらについて検討を行ったところ、前報では抽出溶媒であるジクロロメタン溶液で添加した為

問題はおきなかったのだが、真の回収率を求めるには水溶性の溶媒を用いるべきであるという事で変えたアセトンが混入していると妨害ピークがひどく、エタノールではガスクロマトグラムはきれいだであるが、ともにニトラミンへの酸化を妨げる事が判明した。その為、エタノールで高濃度の標準液を作製し、水で段階希釈をしたものを添加することによって添加溶液についての問題は解決した。

しかし発酵食品中の妨害物を除く為、カラムその他のクリーンアップ法は検討中であるがまだ解決していない。

以上、ニシン漬のDMNの測定は出来なかったが、前駆物質の変化から二級アミン、亜硝酸根ともに漬込み時が最高となり、漬物の熟成した一ヶ月以後には微量となっている為、DMNのきわめて生成し難い条件になっていると推測される。

IV ま と め

- 1 自家製のにしん漬を漬け、漬込み期間中の水分、PH、亜硝酸根、硝酸根、ジメチルアミン等DMNの前駆物質の経日変化の調査をした。
- 2 亜硝酸根、ジメチルアミンとも漬込時に最高で以後減少し熟成時期には微量となった。従って

DMNの生成は極めてむずかしいと推測される。

3 にしん漬中のDMNの測定は従来の方法では妨害ピークが多く不可能であり、検討を要すると思われる。

4 DMNの添加標準溶媒はアセトン、エタノールではDMNからニトラミンへの酸化を妨害する為、エタノールで高濃度の標準液を作製し、水で段階希釈して添加すると良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 白石, 大森, 鈴木, 師尾, 五本, 川越, 富所
札幌市衛生研究所年報 3, 93 (1975)
- 2) 白石, 志摩, 大森, 鈴木, 師尾, 五本, 川越
富所: 札幌市衛生研究所年報 4, 83 (1976)
- 3) 北海道新聞: 北の食卓, つけもの編
1977年10月
- 4) 厚生省環境衛生局食品化学課: 食品添加物分
析法 2 集 p 1
- 5) 同上 p 8
- 6) 河端, 石橋, 中村: 食衛誌, 14, 31
(1973)