衛生化学
EISEI KAGAKU
29(4) 188-191 (1983)

かまぼこ中における臭素酸イオン及び臭素イオンの挙動

及川紀久雄,^a 斎藤浩子,^a 藤井正美^b
新潟薬科大学,^a 神戸学院大学薬学部^b

Behavior of Bromate and Bromide in Kamaboko-Steamed

KIKUO OIKAWA,^a HIROKO SAITOH^a and MASAMI FUJII^b
Niigata College of Pharmacy,^a 5829 Kamishinei-cho, Niigata 950-21,
Japan and Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe-Gakuin
University, Ikawadani-cho, Nishi-ku, Kobe 673, Japan

(Received November 9, 1982)

Ion chromatography was found to be very useful for analyzing bromide and bromate ions in food. We studied the behavior of bromate and bromide ions in kamaboko-steamed by ion chromatography.

It was found that the residual rate of bromate in kamaboko-steamed was approximately 36% at the added level of 1,000 $\mu\text{g/g}$, but it decreased markedly when the added levels went down. At levels of less than 50 $\mu\text{g/g}$, bromate ions were not detected.

Keywords — ion chromatography; potassium bromate; bromide; kamaboko-steamed; combustion flask method

1. 緒 言

臭素酸カリウム (KBrO_3) は、食パン製造中において、小麦粉改良剤として添加が許可されており、¹⁾ 魚肉ねり製品の製造中においても、弾力増強剤、すなわち、網状構造強化剤として使われている。特にちくわ、笹かまぼこ、揚げかまぼこに使用されることが多い。しかし KBrO_3 は、昭和 51 年に変異原性テストにおいて、陽性の知見が得られており、²⁾ また、ラットに対する動物発癌性も明らかになった。³⁾

従って、 KBrO_3 が添加された魚肉ねり製品中における、 BrO_3^- の残存状況を知ることは、食品添加物の安全性の評価において、極めて重要である。

著者らは、食パン中の BrO_3^- 及び Br^- が、イオンクロマトグラフィー (IC) により、簡便で、かつ、迅速に定量分析できることを見出し、⁴⁾ また、その残存状況についても報告した。⁵⁾

本研究においては、この手法を応用し、かまぼこ中の BrO_3^- 及び Br^- の残存性確認調査を行い、魚肉ねり製品に添加された BrO_3^- の挙動をは握ることができたので報告する。

2. 実 験

2-1. 装置 イオンクロマトグラフは Dionex 社製 Model 14, データ処理装置は Parkin Elmer 社製 $\Sigma 10$, 超音波洗浄装置はシャープ社製 UTA-152 型 (150 W, 28 kHz), 遠心分離機は久保田社製 KR-700 型, 真空凍結乾燥機は R. F. S. 社製 200 型, 燃焼フラスコは浜田理科社製 I-A 型を使用した。

2-2. 試薬 無水ホウ酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムは、メルク社製超高純度品を、 KBrO_3 及び水酸化ナトリウムは、メルク社製特級品を使用した。抱水ヒドラジンは半井化学薬品社製高純度品、酸素ガスはカネコ商会製日本薬局方酸素を用いた。銀コーティング樹脂は、陽イオン交換樹脂 Dowex 50WX 8-10 をカラムに充てんし、10%硝酸銀溶液を流し、樹脂に銀を付着させた。その後、精製水で過剰の銀を洗い流すことにより精製した。その他の試薬は、すべて市販 JIS 特級試薬をそのまま使用した。

2-3. 実験用かまぼこの製造方法

1) KBrO_3 添加濃度 — 実験用かまぼこには、 KBrO_3 量として以下に示す濃度になるように、10段階

の濃度を添加した。

0, 25, 50, 60, 75, 100, 250, 500, 750, 1,000 各 $\mu\text{g/g}$.

2) 配合及び製造工程——Fig. 1 に示した配合及び製造工程に従った。又、製造工程は市販のかまぼこのリテーナ方式の工程に準じた。

Fig. 1. Manufacturing Process of Kamaboko-steamed

2-4. 試料液調製操作

1) 試料の作成——Fig. 1 に示した手順によりかまぼこを製造した。次にかまぼこ製造中に $\text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KBr} + 3(\text{O})\uparrow$ の熱分解がもっとも少ないと考えられるかまぼこの中央部（中心より長さ 35 mm, 半径 10 mm の円筒形の部分）を切りとり、秤量後、48時間真空凍結乾燥を行った後、乳鉢で粉末化したものをかまぼこ試料とした。

2) BrO_3^- 及び Br^- 測定用試料液の調製——2-4, 1) で作成した試料 5 g を秤取し、精製水 75 ml を加え、ホモジナイズしたのち、超遠心分離 (9,220 g) を10分間行った。上澄液をとり、残留物には精製水 75 ml を加え、同様に操作した。更に精製水 50 ml を加え、同様に操作し、全上澄液を合わせ、この上澄液を適宜希釈し、これを測定用試料液とした。

なお、 BrO_3^- 測定用試料液は、分析の妨害となる Cl^- を除去するため、銀コーティング樹脂約 1 g と上澄液約 30 ml をビーカーに入れ、超音波洗浄器中で攪拌したのち、メンブランフィルター TM-2 (0.45 μm) を用いる過をし、ろ液を測定用試料液とした。

この操作における Br^- と BrO_3^- の回収率をみるため、かまぼこ 1 g に Br^- 5 μg を添加、また、 BrO_3^- は 2 μg を添加して3回の回収率実験を行ったところ、 Br^- は各々 92.5%, 97.4%, 98.1% であり、 BrO_3^- では各々 86.7%, 90.1%, 87.8% であった。

3) 総 Br 測定用試料液の調製——総 Br 測定用試料液は、燃焼フラスコ法により調製した。⁶⁾ この時の添加回収率はかまぼこ 1 g に Br^- 2 μg を添加して各々 96.5%, 93.0%, 92.2% であった。

2-5. IC 測定条件 BrO_3^- , Br^- , 及び総 Br の IC による測定条件を Table I に示した。なお、定量方法は、標準添加法により行った。

TABLE I. Conditions of IC

Separator column	3 × 1,000 mm Dionex, low capacity anion exchange resin	
Suppressor column	6 × 250 mm Dowex, high capacity cation exchange resin	
Flow rate	117 ml/h	
Detection	Conductivity	
Eluent	BrO_3^-	3.5 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{(a)}$
	Br^-	2 mM Na_2CO_3 /5 mM NaOH
	Total Br	2 mM Na_2CO_3
Sample volume	BrO_3^-	300 μl
	Br^-	100 μl
	Total Br	100 μl

a) The eluent was prepared using boiled deionized water.⁴⁾

3. 結果および考察

3-1. かまぼこ中の KBrO_3 残存量と Br^- 量

10段階の量の KBrO_3 を添加したかまぼこについて、それぞれ3つずつのかまぼこを製造し、 KBrO_3 の残存量の平均値と Br^- の平均値を Fig. 2 に示した。

KBrO_3 1,000 $\mu\text{g/g}$ の添加かまぼこにおいては 35.9 %, 750 $\mu\text{g/g}$ では 32.8 % の KBrO_3 の残存率を示したが添加量が少なくなるに従い、残存率も急激な低下をみ

Fig. 2. Behavior of KBrO_3 and Br^- in Kamaboko-steamed

—○—: Br^-
—●—: KBrO_3

せている。添加量 250 $\mu\text{g/g}$ のときは 16.2 %, 100 $\mu\text{g/g}$ では 5.6 % であるが、75 $\mu\text{g/g}$ では痕跡—1.5 $\mu\text{g/g}$ (2 %), 60 $\mu\text{g/g}$ では検出限界 (0.5 $\mu\text{g/g}$) 以下又は痕跡であり、50 $\mu\text{g/g}$ 以下では、いずれも KBrO_3 は検出限界以下であった。

また Fig. 2 より、 KBrO_3 添加量が減少するに従って、 Br^- の割合が大きくなっていることがわかる。このことから、 KBrO_3 の添加量が低濃度領域になるに従い、 $\text{KBrO}_3 \rightarrow \text{KBr} + 3(\text{O}) \uparrow$ に分解する比率が大きくなることが推定されるであろう。

3-2. KBrO_3 添加かまぼこ中の BrO_3^- , Br^- および総 Br の定量結果

Table II に、 KBrO_3 添加かまぼこの $n=3$ における BrO_3^- , Br^- および総 Br の定量結果を示した。

KBrO_3 の添加濃度が低濃度になるに従って定量値の変動及び再現性にややバラツキがみられる。このことは、2-4 の 2) の項で述べたように、回収率については比較的よい結果が得られていることから、分析操作における要因よりはむしろ、かまぼこ製造時における原材料調製の不均一性および、加熱における温度条件の不均一による影響と推察される。しかし、Fig. 2 で見られるような、 KBrO_3 添加濃度に対する残存 KBrO_3 および検出 Br^- の減少カーブにより、低濃度領域における BrO_3^- の挙動を評価することは可能であると考ええる。

また、 KBrO_3 添加量と総 Br 量との比較において、250 $\mu\text{g/g}$ の KBrO_3 添加濃度の場合を除けば、0—1,000 $\mu\text{g/g}$ のいずれの KBrO_3 添加濃度段階においても、総 Br 量が KBrO_3 添加量から求めた Br 量より 22—45 $\mu\text{g/g}$ の範囲で高い値を示している。この Br 値はかまぼこ中のブランク値と考えることができるであろう。ちなみに

TABLE II. Analytical Results of BrO_3^- , Br^- and Total Br in Kamaboko-steamed

Added level of KBrO_3		BrO_3^- and Br^- in extract of kamaboko-steamed		Total Br in kamaboko-steamed
KBrO_3	As Br^-	BrO_3^- (As Br^-)	Br^-	
0	0	ND	12.3 ± 3.9	31.8 ± 1.8
25	12.0	ND	22.3 ± 3.2	40.3 ± 4.5
50	23.9	ND	28.7 ± 4.8	45.9 ± 7.0
60	28.7	ND ~ Tr	30.3 ± 7.7	50.8 ± 3.7
75	35.9	Tr ~ 0.7	52.4 ± 2.9	68.9 ± 2.3
100	47.8	2.7 ± 1.6	71.9 ± 0.1	92.6 ± 2.1
250	119.6	19.4 ± 5.1	148.2 ± 2.7	185.0 ± 3.2
500	239.2	49.7 ± 2.7	192.0 ± 6.3	268.0 ± 24.9
700	358.8	113.0 ± 15.3	235.6 ± 3.9	390.0 ± 2.3
1000	478.4	170.8 ± 4.7	301.2 ± 0.2	500.0 ± 0.4

ND: Nondetect, $<0.5 \mu\text{g/g}$.

Tr: Trace.

KBrO₃ 無添加のかまぼこから得られた総 Br 量の平均値は 31.8 μg/g であった。

4. 結 語

かまぼこ製造中に添加された KBrO₃ の残存状態を明らかにすることができた。すなわち、KBrO₃ 1,000 μg/g の添加量では 36 % 程度の残存であり、500 μg/g の添加量では 21 % 程度残存するが、添加量の減少と共に残存率は小さくなり、100 μg/g の添加量では 5.6 % となり、75 μg/g の添加量では痕跡から 1.5 μg/g (2 %) となり、さらに 60 μg/g の添加量では検出限界 (0.5 μg/g) 以下

かわずかに痕跡を認められる程度であり、50 μg/g 以下の添加においては、いずれも検出限界以下であった。

このことは、KBrO₃ 添加濃度が低くなるに従って KBrO₃ → KBr + 3(O)↑ への分解率は高くなり、ほとんどは Br⁻ に分解されたものと思われた。

謝辞 本研究を行うにあたり、かまぼこ製造に御指導をいただくと共に、有益なる御意見を賜りました一正蒲鉾株式会社の鈴木正義、中村好和両氏に厚く感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) 石館守三監修, 第4版食品添加物公定書一解説書, 廣川書店, 東京, 1979, pp. B-443—B-446.
- 2) 河内 卓, 昭和51年度厚生省がん研究助成金による研究報告集, 国立がんセンター, 1976, p. 744—755.
- 3) Y. Kurokawa, Y. Hayashi, A. Maekawa, M. Takahashi, T. Kokubo, *Gann*, **73**, 335 (1982).
- 4) K. Oikawa, H. Saito, S. Sakazume, M. Fujii, 分析化学, **31**, E251 (1982).
- 5) K. Oikawa, H. Saito, S. Sakazume, M. Fujii, *Chemosphere*, **11**, 953 (1982).
- 6) H. Saito, K. Oikawa, 分析化学, **31**, E375 (1982).