食品中のニトロソアミンに関する研究 (第7報)

食品の加工および熱処理による第2級アミンの増加について

(昭和46年7月21日受理)

伊藤 誉志男* 作田 広子*
高田 広美* 谷村 顕雄*

Studies on Nitrosamines in Foods (VII) Increment of Secondary Amines in Foods by Cooking or Processing

Yoshio ITO, Hiroko SAKUTA, Hiromi TAKADA,
and Akio TANIMURA

(National Institute of Hygienic Sciences: 18-1, Kamiyoga
1-chome, Setagaya-ku, Tokyo)

In the previous paper, it is reported that roasting of fishes or meats make increment of secondary amines contents in the foods. The authors studied on the relation of roasting time and the amounts of secondary amines produced, and also on the precursors of secondary amines. By roasting the mackerel, cuttle fish, and plaice, their secondary amine contents increased to reach maximum after 20 minutes, and then decreased gradually.

Trimethylamine oxide was proved as one of the precursors of secondary amines though its conversion ratio was only 1.54% in our experiment.

(Received July 21, 1971)

I. ま え が き

著者らは前報^{1),2)}で各種食品中の第2級アミンの分布およびその含量について測定し、魚類および肉類は焼くことにより第2級アミン量が増加することを報告した。本報では、焼き時間と第2級アミン増加量について検討し、焼くことによって第2級アミンを生成するその前駆物質についても検討を行なった。つぎに加工の際の第2級アミンの変動として、まず、にぼしについて乾燥条件と第2級アミン量の関係、すじこについて亜硝酸塩を添加した際の第2級アミン量の増減について調べた。また保存日数と第2級アミン量との関係について、ウィンナーソーセージを用い25°で実験を行ない、腐敗と第2級アミン量との関係について検討した。

II. 実験方法

1. 第2級アミンの定量法

前報^{3),4)}の方法にしたがった。

2. 各種食品からの第2級アミンの抽出法および同定

法

前報⁵⁾の Fig. 1 の第2法を用いた。

3. 食品を焼く操作

正確に50gをはかり、開封状態で焼くときには、アルミホイルで舟形を作り、その中に試料を入れ、焼汁がもれないようにする。密閉状態で焼くときには、アルミホイルで3重に試料を包装し、電気ロースターで一定時間焼いたのち、焼汁も含め全量を使用した。開封状態のものはそのまま抽出操作を行ない、密閉状態のものは5°以下に冷却したのち、抽出操作を行なった。

4. 第2級アミンの前駆物質の検討および第2級アミンを焼くことによる影響について

トリメチルアミン (TMA), トリメチルアミンオキサイド (TMAO), コリン, ベタイン, ジメチルアミン (DMA) のおおのの10mg/mlの水溶液に東洋濾紙 No. 50 (20×20 cm) を16重 (5×5 cm) に折りたたんで、10分間浸し、過量の水分を除いたのち、ろ紙に吸着された水分量を正確に秤り、その値から各アミンのろ紙に含有されている量を計算する。つぎにそれらのろ紙をアルミホイルで3重に包み、密閉状態にしたのちロースター

* 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

Fig. 1. Relationship between formation of secondary amines and cooking time

で一定時間焼いた後、十分冷却し、冷所でアルミホイルを開き、ロ紙を1 cm 角に切り、0.1 N-HCl 40 ml で2時間ふり混ぜながら抽出、ろ過する。ろ液に水を加えて全量を50 ml とし、第2級アミン量を測定した。なお、TMAO からの DMA の生成実験では、Dyer 法により測定した。

III. 実験結果および考察

1. 新鮮魚の焼き時間と第2級アミンの増加率の関係
前報¹⁾で焼く操作により、第2級アミン増加率の比較の高いサバ、イカ、カレイを選び、焼き時間と第2級アミンの増加率を調べた。なお、この実験では、試料を開封状態で焼いている。Fig. 1 に示す通り、3者とも第2級アミン量は、20分で最高になり、以後漸次減少した。いずれも焼き時間10~20分で可食の状態となるが、40分では焦げすぎて、可食の状態ではなかった。また、3者の第2級アミンとしては、いずれの焼き時間の試料でも DMA のみが検出された。

2. 新鮮魚を開封状態で焼いたときと、密閉状態で焼いたときの第2級アミン増加量の比較

DMA の沸点は7°であるため、生成された DMA が焼いているあいだに揮散するおそれもある。そこで、開

封および密閉状態で焼き、両者に含まれる第2級アミン量を比較した。焼き時間は、Fig. 1 で最高値を示した20分とした。

Table 1 に示す通り、開封状態の方が密閉状態より、サバでは1.45倍、イカでは1.18倍、カレイでは1.83倍多くなっている。この結果から、魚類を焼くことによる第2級アミンの生成には開封状態のほうがより促進的であるらしい。なお、試料の焼いた後の重量は、開封状態では約35%、密閉状態では3~4%の減少が認められたが、第2級アミン量 $\mu\text{mole/sample (g)}$ は、焼く前の1 g あたりの量であるので、開封状態での第2級アミンの増加は、焼くことによる重量の減少によるものではない。

3. 新鮮魚などを焼くことによる第2級アミン増加の原因

魚を焼くことによる第2級アミン増加率は、畜肉などに比べはるかに多い。また、戸沢⁶⁾は魚肉に γ 線照射すると、TMA および DMA が生成され、これらの前駆物質が、TMAO、ベタインおよびコリンであることを報告している。

そこで、魚類成分である TMA, TMAO を実験方法(4)にしたがって焼き、DMA 生成率を調べたところ、Fig. 2 に示す通り、TMA からはまったく DMA が生成されない。TMAO では、加熱時間が10分から20分まで漸次増加し、20分から30分にかけて急速に増加し、30分で最高値を示し、以後、急速に減少している。しかし、DMA 生成率のもっとも高かった30分でも、その生成率は、TMAO のわずか1.54%である。

しかし、宮原⁷⁾は各種魚類の TMAO 量を定量しており、これによるとマダイ、するめ、イワシ、ヒラサバでは、それぞれ 2,600, 2,200, 1,920, 1,500 ppm の TMAO を含有している。したがって TMAO は、魚類を焼くことによって生成する第2級アミンの前駆物質の

Table 1. Secondary Amines in Roasted Fishes under Opened and Closed Conditions

Sample	Secondary amines $\mu\text{mole/sample (g)}$		
	Raw	Roasted (20 min)	
		Opened	Closed
Mackerel	0.03	0.65(34.5%)	0.45(3.0%)
Cuttlefish	0.02	0.70(36.4%)	0.59(4.2%)
Plaice	0.06	0.22(35.9%)	0.12(4.2%)

(): Loss of weight by roasting

Fig. 2. Dimethylamine produced from trimethylamine and trimethylamine oxide by roasting

Fig. 3. Decrease of dimethylamine by roasting

Table 2. Secondary Amines in Dried Small Sardines Prepared under Various Conditions

Sample No.	Drying condition	Secondary amines μ mole/sample (g)
1	Natural	2.58 (116.1)
2	Natural	2.60 (117.0)
3	Propane	4.08 (183.6)
4	Propane	3.71 (170.0)
5	Heavy Oil	3.90 (175.5)

(average of 5 samples)

(): Calculated as dimethylamine (ppm)

一つと考えられる。コリン、ベタインについても同様の実験を行なったが、DMA の生成はまったく認められなかった。

4. 魚類などを長時間焼くことによる第2級アミン減少の理由

Fig. 1 に示した通り、サバ、イカ、カレイでは焼き時間が、20分以上になると第2級アミンは漸次減少しており、Fig. 2 の TMAO も30分以上では、急激に減少し

Table 3. Secondary Amines in Salmon Roe with or without Sodium Nitrite

Sample No.	Sodium nitrite	Secondary amine μ mole/sample (g)
1	Not added	0.08 (3.6)
2	Not added	0.07 (3.2)
3	added	0.02 (0.9)
4	added	0.02 (0.9)

(average of 5 samples)

(): Calculated as dimethylamine (ppm)

ている。これらの原因を明らかにするため、DMA を実験方法 (4) にしたがってろ紙につけて焼き、焼き時間と DMA 減少量との関係を調べた。

その結果、Fig. 3 に示す通り、加熱時間の増加にとともに、DMA は減少した。したがって魚類でも焼くことによって DMA が生成されるが、加熱を続けることにより生成された DMA の一部は、漸次分解または揮散するのであろう。

5. 種々の乾燥条件により製造したにぼしの第2級アミン量

検体数が少ないが、Table 2 に示した通り、天気干しのにぼしの第2級アミン量は、重油あるいはプロパン乾燥したものに比べ少ない傾向にある。

6. すじこに亜硝酸塩を添加したときの第2級アミン量の変化

Table 3 に示す通り、亜硝酸塩を添加したものの方が、第2級アミン量は少なく、無添加のものの約 1/4 である。亜硝酸塩添加および無添加の検体についてニトロソアミンを分析中である。

7. ウィンナーソーセージの腐敗と第2級アミン量の関係

市販ウィンナーソーセージ6製品を 25° に放置したと

**Table 4. Secondary Amines in Sausage
Stored at 25°C**

Sample No.	Secondary amines μ mole/sample (g)		
	days		
	0	2	4
1	0.106	0.106	0.107
2	0.007	0.011	0.013
3	0.014	0.011	0.015
4	0.014	0.015	0.013
5	0.108	0.105	0.119
6	0.074	0.083	0.087
average	0.054	0.055	0.059

(average of 3 samples)

ころ、2日後に腐敗が認められはじめ、4日後には完全に腐敗状態になった。そこでこれらの試料中の第2級アミン量を測定したところ、Table 4に示したとおり、いずれの検体でも第2級アミン量の著明な増減は、認められなかった。

徳永⁸⁾は、ハマチ、サバでは、貯蔵日数の経過にともない、DMAが増加すると報告している。魚類に比べ、畜肉では、焼いたときでも第2級アミン量があまり増加しないことから、ウィンナーソーセージには、第2級アミン生成のための前駆物質が魚類に比べ少ないので、徳永の報告とは異なった結果が得られたのではないかと考えられる。

IV. 結 論

1. サバ、イカ、カレイをロースターで焼くことによる第2級アミンの増加率は、20分で最高になり、以後、漸次減少した。

2. 魚類を焼くことによって第2級アミン量が増加する原因物質の一つとして、TMAOが関係していることがわかった。

3. 天気干しのにぼしでは、プロパン、重油乾燥製品よりも第2級アミン含量は、若干少ない。

4. すじこ中の第2級アミン量は、亜硝酸塩無添加のものが添加したものの約4倍であった。

5. ウィンナーソーセージでは、魚類と異なり、腐敗度が進んでも、第2級アミン量の増加は認められなかった。

終りに終始ご指導、ご鞭撻をいただいた前国立衛生試験所長石館守三先生、国立衛生試験所長川城 巖先生に厚く御礼申し上げる。

なお本研究の一部は、昭和46年度厚生省ガン研究助成金および昭和46年度国立衛生試験所特別研究費によって行なった。

文 献

- 1) 河村太郎, 堺 敬一, 宮沢文雄, 和田 裕, 伊藤 誉志男, 谷村顕雄: 食衛誌, **12**, 192 (1971).
- 2) 河村太郎, 堺 敬一, 宮沢文雄, 和田 裕, 伊藤 誉志男, 谷村顕雄: 同上, **12**, 394(1971).
- 3) 伊藤 誉志男, 谷村顕雄: 同上, **12**, 177 (1971).
- 4) 伊藤 誉志男, 作田広子, 高田広美, 谷村顕雄: 同上, **12**, 399 (1971).
- 5) 伊藤 誉志男, 作田広子, 横田重俊, 鮎川郁子, 谷村顕雄: 同上, **12**, 185 (1971).
- 6) 戸沢晴巳: 原子力平和利用研究成果報告書: **10**, 477 (1970).
- 7) 宮原昭二郎: 日化, **81**, 1162 (1960).
- 8) 徳永俊夫: 防腐剤研究会にて講演 (1969).