

食品中の総臭素について

西岡 千鶴・三好 益美・毛利 孝明・黒田 弘之

Determination of total bromide in foods

Chizuru NISHIOKA, Masumi MIYOSHI, Takaaki MORI and Hiroyuki KURODA

I 緒 言

食品中に混入し得る臭素化合物は、天然由来の他に臭化メチル、臭化エチル等で燻蒸され農産物に残留するもの、小麦粉改良剤として用いられたものなどが考えられる。臭素の残留基準は44種に20~180ppmの範囲で設定されているがこれは食品に混入した臭素による慢性中毒発生の防止が目的である。

臭素化合物の試験法は、食品衛生法による方法、試料を灰化し、臭素イオンを酸性下、酸化し生じた臭素とシクロペンタノンの反応生成体をE. C. D.を用いたガスクロマトグラフで分析する方法¹⁾²⁾などが報告されている。

今回、輸入米及び、香川県における日常食品中の汚染物質摂取量調査試料における総臭素を求めたのでここに報告する。

II 分析方法

1. 試 料

1994年4月~7月、香川県内に輸入されたタイ産米、中国産米、アメリカ産米、オーストラリア産米計17検体、及び1986年、1990年、1994年度の凍結保存した日常食品の汚染物質摂取量(Total Diet Study)調査試料の1~13群を分析用試料とした。

2. 試 薬

臭素イオン標準品：臭化カリウム(特級)148.9mgを精秤し、水に溶かし100mlとしたもの(本液1mlは臭素イオンとして1000 μ gを含む)を用時希釈して用いた。

水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)：多摩化学25%，3-ペンタノン，スルファミン酸，水酸化ナトリウム：和光純薬工業(株)製特級，過マンガン酸カリウム，硫酸：和光純薬工業(株)製，有害金属測定用 n-ヘキサン，無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製 残留農薬分析用，モノエタノールアミンアルカリ溶液：厚生省通知の方法³⁾にしたがって用時調製

3. 装置及び測定条件

機 種：島津製作所 GC-14 B型

検出器：E. C. D.

カラム：5% DEGS + 1% H₃PO₄

(Chromosorb WAWDMCS) 2 m

温 度：カラム130°，検出器250°，注入口170°

キャリアーガス：N₂100kpa

4. 方 法

試料の灰化は厚生省通知の方法³⁾に準じ行った。粉碎した試料0.5~1gをニッケル製のつぼに秤取し、無水炭酸ナトリウム0.2gを加え混和し、さらにモノエタノールアミンアルカリ溶液5mlを加え30分放置する。ホットプレート上で蒸発乾固し、550°の電気炉で12時間灰化する。灰化物は0.05N水酸化ナトリウム30mlを用いて加温して溶解し、水で50mlとし試料溶液とした。

試料溶液を臭素濃度に応じて1~10ml共栓試験管にとり、水で10mlとし10%スルファミン酸0.5mlを添加し、さらにシクロペンタノン0.05ml，0.1M過マンガン酸カリウム溶液0.5ml，及び10N硫酸1mlを加えて5分間放置し生成した臭素誘導体をn-ヘキサン抽出し、抽出液を脱水後、ECD-GCで分析した。

III 結果及び考察

平成6年4月~7月にかけて香川県で流通している輸入米について残留農薬等の検査を実施したがこの中の残留臭素について、そして、日常食品中の汚染物質摂取量調査試料を用い香川県における臭素の一日摂取量を求めた。これらの結果は表1，4に示した。

1. 輸入米について

輸入米を分析するに際し、三橋らの方法²⁾，水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用い灰化したところ、添加回収率が表2に示したように極めて低く、この分解方法は穀物には不適であったため、灰化は厚生省通知の方法³⁾に準じて実施した。この方法では平均回収率83.4%が得られた。図1に標準と輸入米中の臭素と

表1 輸入米中の臭素検査結果

産地名 採取年月	タイ産米	中国産米	アメリカ産米	オーストラリア 産米
1994年 4月	ND	ND		
	ND	ND		
	ND			
	ND	1.1	1.3	
5月			1.6	
			1.4	
6月	ND	1.3	1.1	
		ND	1.5	
7月				2.8
				2.6
範囲 検出率	ND 0/5	1.1~1.3 2/5	1.1~1.6 5/5	2.6~2.8 2/2

表2 輸入米中の臭素添加回収率

	灰化の方法	添加量	回収率
輸入米	TMAH	10 μg/g	5.2(4)
〃	厚生省通知の方法	〃	83.4(4)

(n = 4)

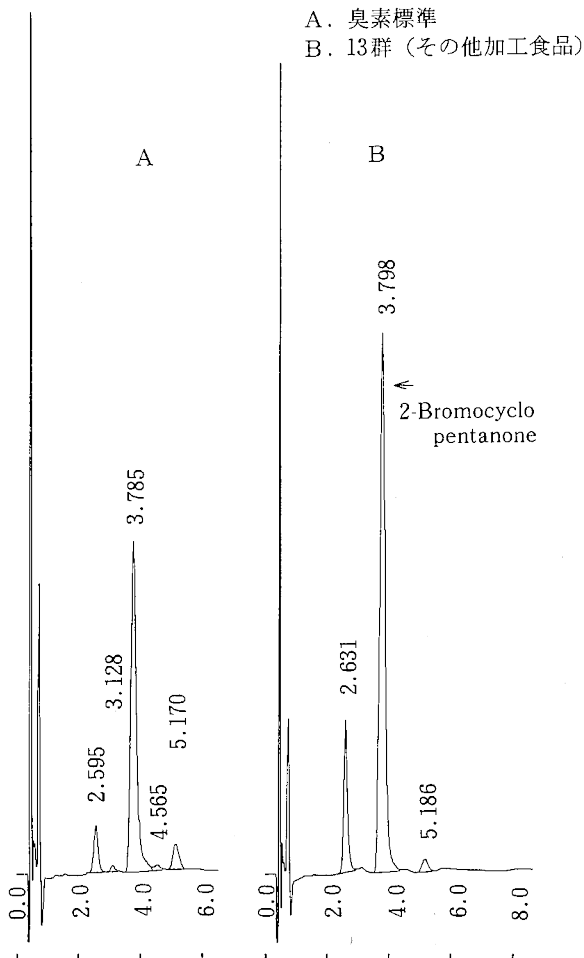


図1 反応生成物のクロマトグラム

のクロマトグラムを示した。

表1に示すようにタイ産米については臭素は検出されなかった。中国産米については5検体中2検体から1.1, 1.2ppm, アメリカ産米は5検体すべてから1.1~1.6ppm, 平均1.38ppm, オーストラリア産米も2.6, 2.8ppm検出された。米の臭素残留基準は50ppmであり, 検出された値は極めて低く, 食品衛生上問題ないと言える。表3に厚生省検疫所で行った臭素の検査結果を示したが, アメリカ, オーストラリア産米からはすべて臭素を検出しており本県で検査した輸入米中の臭素は厚生省における検査と同じ結果を示した。

表3 厚生省における臭素の検査結果

国名	検査済船数	検査結果(検出件数)
タイ	91	1~14.95ppm (81)
中国	101	1~14ppm (98)
アメリカ	25	1~5.92ppm (25)
オーストラリア	5	2~11.35ppm (5)

(H6年5月末都道府県に送付されたものの集計)

2. 日常食品中の臭素摂取量について

日常食品中の汚染物質調査は国民栄養調査の四国地方の食品群別摂取量に基づいてマーケットバスケット方式で約90種類の食品を購入し, 1~14群に分け調製した試料について調査するものである。今回は凍結保存していた1987年, 1990年, 1994年度の1~13群(14群は水道水のため除いた)について臭素の含量を調査した。表4にこれらの群の分別を示しているが, いずれの食品群においても添加回収率の低い群もあるが, ほぼ妨害なく総臭素の定量は可能であった。

臭素は表4に示したようにすべての食品群から検出された。摂取量の多い群は9群調味嗜好品, 5群豆, 豆加工品, 10群魚介類であった。天然由来の臭素は海水を原料とする食塩中に多いと思われるが, やはり塩分の多い食品群5, 9群が臭素が高い傾向がみられた。

臭素のADIは1.0mg/kg/dayであり50kgの成人の場合, 50mg/dayとなるが, 得られた一日摂取量は9~12mgでありADIの1/5程度であった。ECDガスクロマトグラフィーによる食品中の総臭素の分析は松田等⁴⁾も実施しており, 大阪で調製された日常食品中の汚染物質調査試料(1986, 1987年)での総臭素の摂取量も本県と同様8~12mgが得られている。

表4 日常食品中の臭素一日摂取量

群	年度	1987	1992	1994	平均回収率 (10 μ g / g 添加)
	1群 米, 米加工品		801	445	799
2群 麦, いも, その加工品		1,660	136	803	91.8
3群 砂糖, 菓子類		180	98	69	82.3
4群 油脂類		8.6	14	61	88.3
5群 豆, 豆加工品		1,105	783	1,104	75.4
6群 果実		480	161	216	86.2
7群 緑黄色野菜		226	269	331	104.5
8群 その他の野菜		865	286	802	92.9
9群 調味嗜好品		2,262	6,436	2,884	88.3
10群 魚介類, 及びその加工品		1,873	1,298	1,091	106.5
11群 肉・卵類		1,571	1,078	208	92.2
12群 乳類		3.5	276	404	80.7
13群 その他の食品		63	101	408	71.9
総摂取量		11,097	11,381	9,182	(n = 3)
				(μ g)	(%)

V 結 論

平成6年4～7月にかけて香川県で流通している輸入米17検体中の臭素, 及び冷凍保存している日常食品中の汚染物質摂取量調査試料について臭素の分析を行った。

1. 輸入米中の臭素はタイ産米からは検出されず, 中国産米はND～1.2ppm, アメリカ産米からは1.1～1.6ppm, オーストラリア産米は2.6～2.8ppmであり, 残留基準と比べて極めて低い値であった。

2. 日常食品中の臭素の一日摂取量は9～12mgでありADIの約1/5の値であり食品衛生上問題はなかった。

文 献

- 1) 三橋隆夫, 足立一彦, 金田吉男: 食衛誌. 28, 130 - 135 (1987)
- 2) 三橋隆夫, 松下純雄: 第66回食品衛生学会学術講演会要旨集 (1993)
- 3) 厚生省環境衛生局食品衛生食品化学課長連名通知, 環食第121号, 環食化第30号 (昭和59年6月16日)
- 4) 松田りえ子, 佐々木久美子, 齊藤行生: 衛生試験所報告. 112, 108 ~ 111 (1994)