

めん類中の過酸化水素残存量について

(第2報) ゆでめんにおける過酸化水素の吸収と分解

北原 増雄・山沢 和子

緒 言

めん類特にゆでめんは水分が多く、表面積も広く、微生物の発育に適した腐敗しやすい食品である。したがってこれを保存するためには製造に際し微生物による汚染防止と、殺菌ならびに低温保存が必要となる。殺菌料としては主として過酸化水素が使われているが、食品中に残留する過酸化水素が著しく多い場合には中毒を¹⁾起こす危険がある。そのため昭和44年2月厚生省告示により使用基準が設けられ、同年8月より適用されている。すなわち過酸化水素としての残存量がうどん、かまぼこおよびちくわには²⁾100ppm以下、その他の食品には30ppm以下と規定された。³⁾棚田らはゆでめんに対する過酸化水素の殺菌効果を検討した結果、現状においてこのものの使用はゆでめんの保存性向上に対してほとんど欠かせないものであると指摘している。著者らは⁴⁾はさきにめん類中に残留する過酸化水素の保存に伴う経時的变化を調べ、さらに市販めん類中の過酸化水素残存量を調査して報告した。

今回はゆでめんに適量の過酸化水素を吸収させるための基礎実験とゆでめん中に残留する過酸化水素の調理時における分解について検討し、また市販ゆでめん中の過酸化水素残存量を1か年間にわたって調査したので、それらの結果を報告する。

実 験 の 部

I. 供試材料

過酸化水素の吸収と分解の実験に用いたゆでめんは各務原市那加雄飛ヶ丘武蔵野支店にて昭

和51年3月より5月までの期間に製造した過酸化水素無使用のもので、市販ゆでめん中の過酸化水素残存量の調査試料は昭和50年1月より12月にわたって岐阜市と各務原市内の百貨店およびスーパーマーケットのうち4店より購入したものである。

II. 実験方法および結果

1. 過酸化水素の定量

⁴⁾前報のごとくカタラーゼ処理を併用するヨウ素滴定法にしたがい、^{5~7)}その操作を少し変えた簡易法で実施した。

2. ゆでめんの過酸化水素吸収

ゆでめんの過酸化水素処理は一般に30~35%過酸化水素液の500~1,000倍希釈液にごく短時間常温で浸漬する方法がとられている。

本実験でもこの濃度を目安とし、過酸化水素濃度を350ppmと700ppmに調整した浸漬液を用意し、その300mlに対し50gのゆでめんをよくかくはんしながら5~60秒間浸漬した後とり出して分析に供した。浸漬温度は12℃と20℃について実施した。その結果は図1と2に示すようにゆでめんの過酸化水素吸収量は浸漬液の過酸化水素濃度と浸漬液温度の高いほど、また浸漬時間は長いほど多くなる。特に浸漬時間では初期の5~10秒間に吸収が急激である。ゆでめんの過酸化水素残存量は100ppm以下と規定されているから、本実験に用いた試料については350~700ppmの浸漬濃度の場合、浸漬時間は10秒以内で十分といえる。

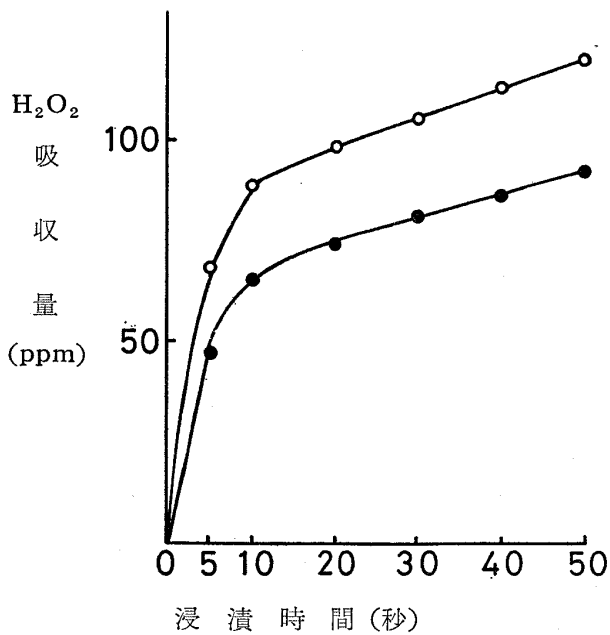


図1. 浸漬時間と吸収量 (浸漬温度12°C)
 ○—○ 浸漬液のH₂O₂濃度 700ppm
 ●—● " " 350ppm

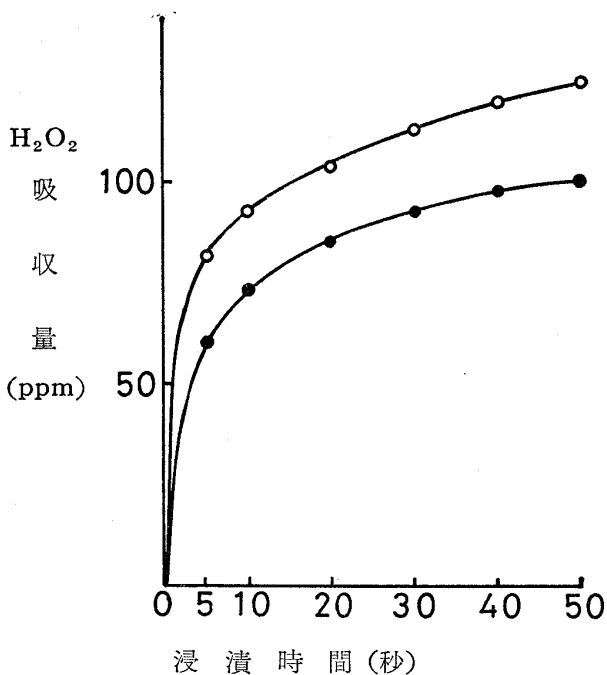


図2. 浸漬時間と吸収量 (浸漬温度20°C)
 ○—○ 浸漬液のH₂O₂濃度 700ppm
 ●—● " " 350ppm

3. 調理によるゆでめん中の過酸化水素の減少

ゆでめんを調理する場合、普通にはもり、かけおよび煮込みうどんが多いと思われる。もり、かけうどんではゆでめんをさっと熱湯にく

ぐらせ(ゆで直し)、後水を切り冷却またはそのまま具をのせ調味液とともに食用とする。煮込みうどんではゆでめんを調味液中で煮沸し、調味液とともに食用とする。したがってゆでめん中の過酸化水素は、もり、かけうどんの場合ではゆで直し時にゆで液への溶出により、煮込みうどんの場合では主として調味液による分解により減少するものと考えられる。そこでゆで直し時の過酸化水素の溶出と調味液による過酸化水素の分解について検討した。

1) ゆで直しによる過酸化水素の溶出

(1) 試料ゆでめんの調製 過酸化水素無処理のゆでめん1袋分(240g)を700ppmの過酸化水素液1ℓ中にかくはんしながら50秒間浸漬した後、とり出して試料とした。この試料の20g中過酸化水素は2.40mg含まれていた。

(2) ゆで液量による過酸化水素の溶出 沸騰水80~160mlを入れた300ml容ビーカーを沸騰水中に浸し、これに過酸化水素処理をしたゆでめん20gを加え、ゆるやかにかくはんしながら1分間加熱後、ゆで液を分離し、ゆでめんとゆで液中の過酸化水素量を測定した。その結果は表1に示すようにゆで液への溶出量は40.8~44.2%、ゆでめん中の残存量は54.2~45.0%となり、ゆで液量の多いほど溶出量は多く、残存量は少なくなるが、この範囲のゆで液量ではその差は著しくない。

表1 ゆで液量によるH₂O₂の溶出

ゆで液量 (ml)	ゆで液への溶出量		ゆでめん中の残存量	
	溶出量 (mg)	溶出率 (%)	残存量 (mg)	残存率 (%)
80	0.98	40.8	1.30	54.2
100	1.03	42.9	1.24	53.3
120	1.05	43.8	1.12	46.7
140	1.05	43.8	1.11	46.3
160	1.06	44.2	1.08	45.0

(3) ゆで時間による過酸化水素の溶出 ゆで液量はすべて100mlとし、過酸化水素処理をしたゆでめん20gずつを(2)と同様の方法で1~10分間加熱して、ゆで時間による過酸化水素の溶出量を調べた。その結果は図3に示すように

初めの1分間で41%，5分間で62.5%となりその後分解のため僅かながら減少した。

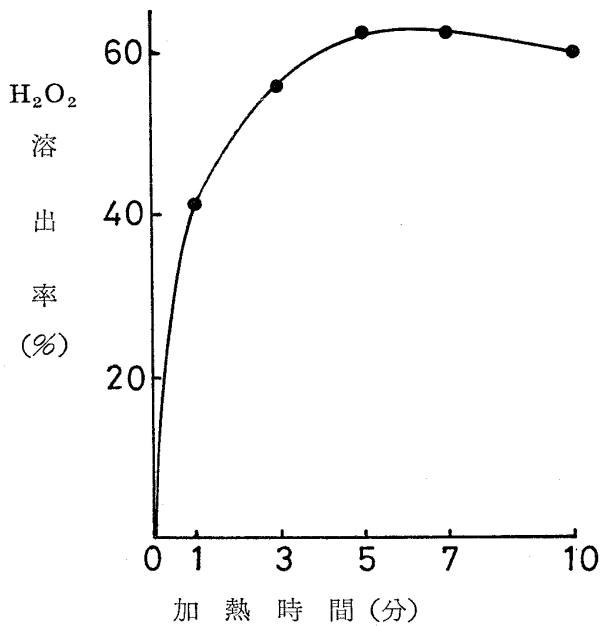


図3. ゆで時間と過酸化水素の溶出

2) 調味料による過酸化水素の分解

調味液中でゆでめんを加熱する場合、ゆでめん中の過酸化水素がどの程度分解されるかを調べるための予備実験として調味料による過酸化水素の分解度を次のようにして調べた。

1食分のゆでめんを200g，調味液を200mlとし，この調味液は調味料として食塩4g，みそ40g，しょう油25mlのいずれかを含む3種類とし，さらに各液にシヨ糖2g，みりん4mlおよびグルタミン酸ナトリウム0.1gを加えるものとした。実験に当っては各調味料の1/20食分相当量を別々に試験管にとり，これに1ml中0.7mgの過酸化水素を含むよう調整した希釈過酸化水素液1.5mlを加え，加水して10mlとした

ものを3分間と10分間煮沸した後急冷し，残留する過酸化水素を定量して調味料による分解度を求めた。その結果は表2に示すようにしょう油およびみその分解効果が著しく大きかった。

表2 調味料による H₂O₂ の分解

調味料	調味料の使用量	H ₂ O ₂ の分解度 (%)	
		3分煮沸	10分煮沸
水 (対照)	—	0.9	1.0
しょう油	1.3ml	100	100
みそ	2.0g	90.2	100
食塩	0.2g	0.9	2.9
シヨ糖	0.1g	0.9	1.0
グルタミン酸ナトリウム	5.0mg	0.9	1.6
みりん	0.2ml	2.3	3.6

3) アミノ酸による過酸化水素の分解

前実験にて調味料のうちしょう油とみそが過酸化水素分解力の大きいことを知り得た。これはしょう油およびみそ中のアミノ酸による反応と推定されるので，このことを確かめるため次の実験を行った。実験に当っては各アミノ酸5mgを別々に試験管にとり，1ml中0.7mgの過酸化水素を含むよう調整した希釈過酸化水素液1.5mlを加え，加水して10mlとしたものを3分間煮沸した後急冷し，残留する過酸化水素を定量した。またアミノ酸を加えないものについても同様の操作を行い，その値を基にして各アミノ酸による分解度を求めた。その結果は表3に示すようにシステインが最も分解力強く，つづいてシスチン，メチオニンの順となった。これら3種のアミノ酸は他のアミノ酸に比べて著しく高い分解度を示すがいずれも含硫アミノ酸である。

表3 アミノ酸による H₂O₂ の分解

アミノ酸	分解度 (%)	アミノ酸	分解度 (%)	アミノ酸	分解度 (%)
Glycine	0	L-Lysine-HCl	2.5	DL-Tryptophan	3.1
DL-Alanine	4.1	L-Arginine-HCl	4.1	L-Cystine	30.6
DL-Valine	1.9	L-Histidine-HCl·H ₂ O	1.6	L-Cysteine-HCl	63.6
L-Leucine	2.2	DL-Serine	0.6	DL-Methionine	17.8
L-Isoleucine	0.9	DL-Threonine	2.5	L-Proline	0.9
L-Glutamic acid	2.5	L-Phenylalanine	0	Hydroxy-L-proline	2.2
L-Aspartic acid	1.3	L-Tyrosine	0		

註 L-Cystine は難溶性のため水100mlと加温溶解した。

4) しょう油およびみそによるゆでめん中の過酸化水素の分解

(1) 試料ゆでめんの調製 35%過酸化水素液を水で希釈して 350ppm, 700ppm および 1,400ppm に調整した液 1l を用意し, これに過酸化水素無処理のゆでめん 1袋分 (約240g) を入れ, かくはんしながら50秒間浸漬した後とり出して試料とした。得られた試料ゆでめんの200g中に過酸化水素はそれぞれ9.43mg, 21.94mg および45.95mg含まれていた。

(2) 測定操作および結果 しょう油は 25ml,

みそは40gを水に加えて各々 200ml とし, 加熱沸騰したところへ 試料ゆでめん 200g を入れて 3分間煮沸後, 液とゆでめんを分離し冷後各々について残留する過酸化水素を定量して分解度を求めた。その結果は表4に示すように, しょう油では51.88~62.7%, みそでは40.45~51.3%の分解率となり, 過酸化水素含量の少ないものほど高い分解率を示した。以上のことからこのような煮込みうどんの調理法では当初含まれていた過酸化水素のおよそ50%が分解されるものといえる。

表4 しょう油およびみそによるゆでめん中の H₂O₂ の分解

煮沸前のゆでめん中の H ₂ O ₂ 量 (mg/200g)		9.43		21.94		45.59	
煮沸後の H ₂ O ₂ 量 (mg)		しょう油	みそ	しょう油	みそ	しょう油	みそ
	ゆでめん	2.94	3.94	8.94	11.66	20.57	24.68
	ゆで汁	0.58	0.65	0.50	0.86	1.37	2.47
	合計	3.52	4.59	9.44	12.52	21.94	27.15
分解量	分解量(mg)	5.91	4.84	12.50	9.42	23.65	18.44
	分解率(%)	62.70	51.30	56.52	42.94	51.88	40.45

4. 市販ゆでめん中の過酸化水素残存量

調査試料は岐阜市と各務原市内の百貨店およびスーパーマーケットのうち4店を選び, 昭和50年1月より12月までの1か年間にわたり毎月1回購入したものである。過酸化水素の測定方法は前報⁴⁾と同様であって, 得られた結果は表5のとおりである。どの試料にも合成殺菌料または過酸化水素使用と表示されており, 測定した

48点中過酸化水素が検出されないものは3点だけであった。購入した店についてみるとA, B およびCのものは1年を通じておよそ似た値を示し, またすべて許容量であった。Dのものは1月より8月にわたり著しいばらつきがあり, 中には100ppmの基準量をはるかに超えるものもあったが9月以降は基準量以内に改善されていた。

表5 市販ゆでめん中の H₂O₂ 残存量

分 析 月 日	1/27	2/17	3/18	4/22	5/13	6/7	7/15	8/11	9/16	10/13	11/11	12/15	
購 入 月 日	1/26	2/16	3/17	4/21	5/12	6/16	7/14	8/10	9/15	10/12	11/10	12/14	
(購入店)													
A	製 造 月 日	1/25	2/15	3/16	4/20	5/11	6/14	7/13	8/8	9/13	10/11	11/8	12/14
	硫酸バナジウム反応	±	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+
	硫酸チタン反応	+	-	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+
	H ₂ O ₂ 量 (ppm)	9.0	6.9	6.4	24.9	8.6	12.9	12.9	27.0	1.3	10.6	15.9	20.1
B	製 造 月 日	1/25	2/14	3/15	4/19	5/9	6/13	7/12	8/8	9/13	10/11	11/5	12/13
	硫酸バナジウム反応	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	±
	硫酸チタン反応	+	+	-	+	+	+	+	+	+	-	-	±
	H ₂ O ₂ 量 (ppm)	15.0	12.9	7.7	10.3	12.9	17.1	17.1	13.7	12.4	1.3	1.3	9.0
C	製 造 月 日	1/26	2/16	3/17	4/20	5/11	6/15	7/13	8/9	9/14	10/11	11/9	12/12
	硫酸バナジウム反応	+	+	+	-	-	±	-	-	-	-	-	-
	硫酸チタン反応	+	+	+	-	-	±	-	-	-	-	-	-
	H ₂ O ₂ 量 (ppm)	21.4	30.0	14.6	3.0	0	4.3	0	4.3	0.9	1.7	2.6	6.0
D	製 造 月 日	1/25	2/14	3/14	4/19	5/10	6/15	7/12	8/8	9/13	10/11	11/8	12/13
	硫酸バナジウム反応	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	±
	硫酸チタン反応	±	±	±	±	±	±	±	±	-	-	-	+
	H ₂ O ₂ 量 (ppm)	81.8	162.8	90.8	52.3	95.6	419.7	60.0	512.1	0	1.7	1.7	9.9

考 察

1. ゆでめんの過酸化水素吸収

ゆでめんの過酸化水素吸収量は浸漬液の過酸化水素濃度と浸漬温度の高いほど、また浸漬時間は長いほど多くなる。そのうち浸漬時間については初期の5~10秒間に急激な吸収が行われることから、適量の過酸化水素を吸収させるには短時間の浸漬で十分である。小川⁸⁾らはゆでめんはきわめて多孔質で浸漬液とゆでめん相互間の液の出入が容易なために過酸化水素は表面吸着のみでなく内部までよく浸透する事実を認めており、棚田⁹⁾らは過酸化水素は主として過酸化水素含有浸漬液とゆでめんの包含水との交換によってゆでめんの内部まで浸透していくものと判断している。これらのことから過酸化水素の吸収が短時間に行われることが理解される。

2. 調理によるゆでめん中の過酸化水素の減

少

川崎¹⁰⁾らはゆでめん中に残存する過酸化水素は共存するゆでめん成分との関連において調理時の加熱あるいはそしゃくによってもかなり安定であることを確かめ、過酸化水素を含むゆでめんを食用に供した場合当然生体内に入るものとしている。ゆでめんを調理する場合、通常もり、かけおよび煮込みうどんとして食べることが多い。ゆでめん中の過酸化水素はもり、かけうどんの場合ではゆで直し時にゆで液への溶出により、煮込みうどんの場合では主として調味液による分解により減少するものと考えられる。今回の実験によればゆで直しによる過酸化水素の溶出量はゆで液量の多いほど、またゆで時間の長いほど多くなるが、ゆで時間1~3分の場合溶出量はおよそ41~55%の範囲であった。煮込みうどんの場合のように調味液中でゆでめんを加熱する場合、ゆでめん中の過酸化水

素がどの程度分解されるかを調べるための予備実験として、調味料による過酸化水素の分解度を調べたところ、しょう油とみそに著しく大きな分解効果¹¹⁾を認めた。さきに松井らはしょう油やみそに含まれるアミノ酸によって過酸化水素が分解されるものと推定しているが、いかなるアミノ酸によるかについては触れていない。著者らはこれを確かめるために各種アミノ酸による過酸化水素の分解力を調べた結果システイン、シスチンおよびメチオニンが他のアミノ酸に比べて著しく高い分解力を持つことを確かめ得た。これらはそれぞれ -SH, -S-S-および -SCH₃基を有する含硫アミノ酸であって、これらの基が過酸化水素と反応しやすい¹²⁻¹³⁾ためと思われる。

つぎに異なる濃度の過酸化水素を含むゆでめんをしょう油とみその調味液中で3分間煮沸して過酸化水素の分解度を調べたところ、しょう油では51.88~62.7%, みそでは40.45~51.3%となり、過酸化水素含量の少ないものほど高い分解率を示した。以上のことからこのような煮込みうどんの調理法では当初含まれていた過酸化水素のおよそ50%が分解されるものといえる。これらの結果は棚田らの報告¹⁴⁾とほぼ一致した。

3. 市販ゆでめん中の過酸化水素残存量

市販ゆでめん中の過酸化水素残存量に関する報告^{3) 8) 10) 15-18)}は多い。過酸化水素残存量に関する厚生省告示以前のゆでめんにはしばしば高濃度の過酸化水素が検出されていたが、告示以後のもの⁴⁾の含量は告示以前に比べておおむね減少している。しかし著者らがさきに報告したと同じように基準量を上回るものも報告されている。今回^{3) 16) 18)}1か年間にわたって4店より購入したゆでめんにつき調査したところ、3店のものはすべて許容量であったが、残り1店のものは購入月により著しいばらつきがあり、中には基準量を上回るものもあった。

要 約

ゆでめんに適量の過酸化水素を吸収させるための実験とゆでめん中に残存する過酸化水素の

調理時における減少について検討し、さらに市販ゆでめん中の過酸化水素残存量を調査して次の結果を得た。

1. ゆでめんの過酸化水素吸収量は浸漬液の過酸化水素濃度、浸漬時間およびゆでめんの形質により影響を受けるが、一般に行われる浸漬液の過酸化水素濃度にて適量の過酸化水素を吸収させるには10秒以内の浸漬にて十分である。

2. ゆでめん中の過酸化水素のゆで直しによる溶出量は、ゆで液量の多いほど、またゆで時間の長いほど多くなるが、ゆで時間1~3分の場合溶出量はおよそ41~55%の範囲であった。

しょう油やみそを用いる煮込みうどんの調理法では当初ゆでめんに含まれていた過酸化水素のおよそ50%が分解される。しょう油やみそに過酸化水素分解効果があるのはこれらに含まれるアミノ酸によるものであって、特に含硫アミノ酸であるシステイン、シスチンおよびメチオニンに著しい分解効果のあることを確かめた。

3. 市販ゆでめんの過酸化水素残存量は調査した4店のうち3店のものは1か年間にわたってすべて許容量であったが、残り1店のものは購入月により著しいばらつきがあり、中には基準量を上回るものもあった。

本研究を行うにあたり、実験設備その他にご援助いただきました本学理事長神谷一三先生ならびに学長神谷みゑ子先生に対し深く謝意を表します。

文 献

- 1) 河端俊治：新食品衛生学，同文書院，p. 150 (1971).
- 2) 食品衛生法施行規則の一部改正：昭和44年2月1日厚生省告示第29号 (1969).
- 3) 棚田益夫，内田晴彦，井出知佐子，玉置幸美，沢久美子：食衛誌，14, 437 (1973).
- 4) 北原増雄，山沢和子：東海女子短期大学紀要第5号，p. 38 (1975).
- 5) 昭和44年度日本薬学会提案：衛生化学，15, 105 (1969).
- 6) 日本薬学会：衛生試験法注解，金原出版，p. 192 (1973).
- 7) 厚生省環境衛生局：衛生検査指針I，日本食品

- 衛生協会, p. 402 (1973).
- 8) 小川玄吾, 室橋正男: 食衛誌, 8, 66 (1967).
 - 9) 棚田益夫, 内田晴彦, 和田時子: 食衛誌, 12, 376 (1971).
 - 10) 川崎近太郎, 近藤雅臣, 永納秀男, 永山富雄: 食衛誌, 9, 241 (1968).
 - 11) 松井久夫, 山田正一: 農化, 15, 826 (1939).
 - 12) 石井信一監訳: 蛋白質の化学修飾法, 廣川書店 p. 14, p. 178 (1973).
 - 13) 赤堀四郎ら: タンパク質の化学 I, アミノ酸・ペプチド, 共立出版, p. 119 (1969).
 - 14) 棚田益夫, 内田晴彦, 井出知佐子, 玉置幸美: 食衛誌, 14, 565 (1973).
 - 15) 後藤たへ, 松木弘子, 佐藤節子: 宮城学院女子大学生生活科学研究所報告第4号, p. 44 (1970).
 - 16) 谷 由美子, 青木みか: 名古屋女子大学紀要第18号, p. 41 (1972).
 - 17) 蓀 花雄, 木村加奈子: 聖徳学園短期大学紀要第6号, p. 47 (1973).
 - 18) 吉岡陽子, 星加美保: 四国女子大学研究紀要第17集, p. 55 (1975).