過酸化水素処理した 4 種の食品の乾燥工程および保存中の残留過酸化水素の挙動について

宮本文夫、中西希代子、橋本博之、本郷　猛、林　千恵子、石井俊靖

Behavior of Residual Hydrogen Peroxide during Drying Process and Storage of 4 Foods Treated with Hydrogen Peroxide

Fumio MIYAMOTO, Kiyoko NAKANISHI, Hiroyuki HASHIMOTO, Takeshi HONGO, Chieko HAYASHI and Toshiyasu ISHII

要旨
かずのこ、しらす干し、ちくわ、ゆでうどんの 4 種の食品について実験的に過酸化水素処理を行い、乾燥した後、室温および冷蔵で保存し、残存過酸化水素の変化を著者らが開発した改良酸素電極法で調べた。その結果、各食品の過酸化水素処理直後の残存過酸化水素量は 1.99～27.7 μg/g、乾燥 6 時間後の残存過酸化水素量は 0.23～5.49 μg/g で、保存 96 時間後には残存過酸化水素量は室温および冷蔵共に全ての食品において不検出（0.1 μg/g 以下）となり、乾燥工程および保存中の微量の残存過酸化水素の挙動を正確に把握することができた。

キーワード：残存過酸化水素、過酸化水素処理、食品、かずのこ、しらす干し、ちくわ、ゆでうどん、乾燥工程、保存、改良酸素電極法

Keywords: residual hydrogen peroxide, treatment with hydrogen peroxide, food, herring roe, boiled and dried larval fish, rolled fish paste, boiled noodle, drying process, storage, modified oxygen electrode method

はじめに

過酸化水素（H_2O_2）は食品添加物として現在使用が認められており、使用基準は昭和 55 年より“最終食品の完成前に分解または除去しなければならない”と定められ [1]ている。それ故、H_2O_2 の使用による残存 H_2O_2 は検出されてはならないこととなっている。H_2O_2 の使用基準違反は、国内においてはうどん、かずのこ、湯引きハモ、はんぺん、しらす干し等から 12～3400 μg/g の H_2O_2 が検出された例 [2－11]、および容器殺菌に使用した H_2O_2 が清涼飲料水に 14000 μg/g 混入し、違反となった事例 [12]がある。また、輸入食品においても乾燥フカヒレ、サメ軟骨、サメエキス等のサメ加工品やゼラチン、ナタデココシロップ漬け、タコスライス、冷凍切り身イカ、コンドロイチン硫酸等から 0.1～2400 μg/g の H_2O_2 が検出され違反となった例 [13, 14]があり、違反食品を検知するために、食品中の残存 H_2O_2 の検査は現在でも必要とされている。

食品中の残存 H_2O_2 の検査には、食品衛生検査指針に収載の酸素電極法 [15]（以下、検査指針法とする）が繁用されているが、数多くの食品で天然由来の H_2O_2 が検出されている [16]。検査指針法ではかずのこで不検出～0.7 μg/g、しらす干しで不検出～4.5 μg/g、ちくわで 0.1～1.0 μg/g およびゆでうどんで 0.1～2.2 μg/g のバックグラウンド値 [16]が検出されており、H_2O_2 が使用された場合の微量の残存 H_2O_2 の挙動については、バックグラウンド値の影響を受けるため把握することができず、これらの食品から微量の H_2O_2 が検出された場合には違反か否かの判断は極めて難しい。

上記の問題点を改善するため、著者らは検査指針法を改良し、改良酸素電極法（以下、改良法とする）を報告 [17)－19]してきた。改良法では前述の 4 種の食品の H_2O_2 バックグラウンド値はいずれも不検出 [18)－20]であることから、改良法を用いることにより、この 4 種の食品中の H_2O_2 使用による残存 H_2O_2 の測定が可能と考えられた。

今回、この 4 種の食品について実験的に H_2O_2 処理を行い、乾燥した後、室温および冷蔵で保存し、残存 H_2O_2 の変化を改良法で調べたところ、若干の知見が得られたので、その結果を報告する。

実験方法

１．食品試料

千葉市内で購入した 4 種の市販食品（かずのこ、しらす干し、ちくわ、ゆでうどん）を用い、以下の H_2O_2 処理方法、乾燥方法、保存方法で食品試料を調製した。

１）H_2O_2 処理方法

各食品 100 g に 20～300 μg/mL の H_2O_2 溶液 400 mL を加えて浸漬し、室温（20℃）で 20 時間処理した。使用した H_2O_2 溶液の濃度はかずのこが 40 μg/mL、しらす干しが 100 μg/mL 及び 300 μg/mL、ちくわが 80 μg/mL、ゆでうどんが 20 μg/mL である。

２）乾燥方法

H_2O_2 溶液から各食品を取り出し、実験室内で換気しながら、室温（20℃）にてステンレス製の金網上で 6 時間放置して乾燥した。

３）保存方法

乾燥した各食品をビニール袋に詰め、室温（20℃）及び冷蔵（5℃）で 96 時間まで保存した。

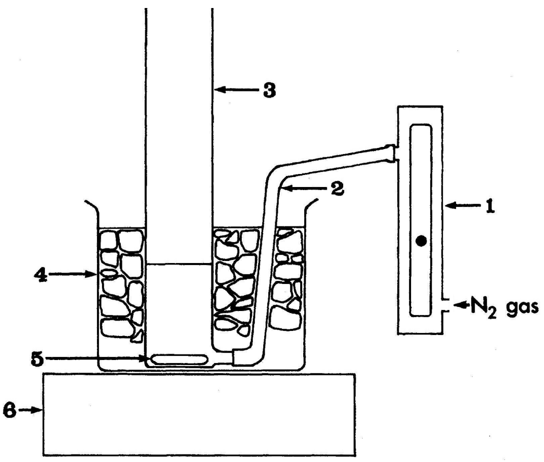

Fig. 1. Extraction apparatus for hydrogen peroxide
1, flow meter; 2, silicone tubing, 5mm id; 3, amber test tube, 25mm id ×180 mm; 4, ice-water bath; 5, magnetic stirring bar, 6 mm id ×20 mm; 6, magnetic stirrer.

２．試薬および試液

H_2O_2標準溶液：30%H_2O_2水（和光純薬工業（株）製試薬特級品）を用い、検査指針法に従い 1.0 mg/mL の標準原液を調製し、この原液を水で2倍に希釈したリン酸緩衝液で用時希釈して用いた。

リン酸緩衝液（0.4 mol/L, pH7.0）：リン酸一カリウム 54.4 g を水に溶解し、全量を 1 L としたものおよびリン酸二ナトリウム（12 水塩）143.2 g を水に溶解し、全量を 1 L としたものを約 3:5 の割合で混合し、pHを 7.0 に調整した。この混液 1 L に臭素酸カリウム 10 g を溶解して使用した。

硫酸溶液：硫酸 49 g 及び臭素酸カリウム 10 g を水に溶解し、全量を 1 L としたものを用いた。

水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム 80 g を水に溶解し、全量を 1 L としたものを用いた。

シリコン樹脂：オリエンタル電気（株）製消泡用を用いた。

カタラーゼ溶液：カタラーゼ（Sigma Chemical 社製、牛肝臓製、1600 units/mg) 80 mg を用時水 20 mL に溶解して用いた。

シリコン樹脂およびカタラーゼを除く試薬はいずれも和光純薬工業（株）、関東化学（株）製の試薬を用いた。水、硫酸溶液、水酸化ナトリウム溶液およびリン酸緩衝液は使用前に窒素ガスを 400 mL/分の速度で 30 分以上通じて用いた。

３．装置

酸素電極装置：オリエンタル電気（株）製 Oritector Model Ⅲ

H_2O_2抽出装置：改良法[19]の装置（Fig.1)を用いた。

マグネチックスターラー：東洋科学産業（株）製 Model B-2

４．H_2O_2定量方法

改良法[19]に準じてH_2O_2を定量した。すなわち、試料から調製した試験溶液 a のH_2O_2量（a 値）とカタラーゼ処理試料から調製した試験溶液 b のH_2O_2量（b 値）を求め、a 値から b 値を差し引いて試料中のH_2O_2含有量を算出した。

１）試験溶液 a の調製方法

食品試料を 2 mm 以下に細切し、2.0 g を分取してH_2O_2抽出装置の試験管内に入れ、硫酸溶液 4 mL、水 4 mL 及びシリコン樹脂 1 滴を加えて、400 mL/分の速度で窒素ガスを通じながら氷水中で 10 分間撹拌子により撹拌した。これに水酸化ナトリウム溶液 2 mL 及びリン酸緩衝液 8 mL を加え、続けて 30 秒間撹拌した。ピペットで抽出液 2 mL 以上を取り、これを試験溶液 a とした。

２）試験溶液 b の調製方法

食品試料を 2 mm 以下に細切し、2.0 g を分取してH_2O_2抽出装置の試験管内に入れ、水 3.8 mL を加え、カタラーゼ溶液 0.2 mL 及びシリコン樹脂 1 滴を加え、400 mL/分の速度で窒素ガスを通じながら氷水中で 10 分間撹拌子により撹拌した。更にこれに硫酸溶液 4 mL を加え、続けて 10 分間撹拌した後、水酸化ナトリウム溶液 2 mL 及びリン酸緩衝液 8 mL を加え、続けて 30 秒間撹拌した。ピペットで抽出液 2 mL 以上を取り、これを試験溶液 b とした。

３）試験溶液中のH_2O_2の定量

検査指針法に従って酸素電極装置を用いて試験溶液 a 及び b のH_2O_2濃度を求めた。

なお、各試料のH_2O_2の定量は 2 併行で行い、定量値はその平均値で示した。

結果及び考察

１．乾燥工程中の残存H_2O_2量の変化

H_2O_2処理した各食品について乾燥工程における残存H_2O_2量を測定した結果を Table 1 に示した。浸漬H_2O_2液から取り出した直後にはかずのこで 6.59μg/g、しらす干し 1（100 μg/mL 溶液処理）で 3.36μg/g、しらす干し 2（300 μg/mL 溶液処理）で 27.7 μg/g、ちくわで 1.99 μg/g、ゆでうどんで 3.98 μg/g のH_2O_2が残存していた。乾燥 6 時間後にはかずのこで 5.49 μg/g、しらす干し 1 で 0.23 μg/g、しらす干し 2 で 4.86 μg/g、ちくわで 0.45 μg/g、ゆでうどんで 1.75 μg/g のH_2O_2が残存していた。かずのこ中の 6 時間後の残存H_2O_2量は浸漬H_2O_2液から取り出した直後の 83%で、乾燥工程中の減少量は少なかった。これに対してかずのこ以外の 3 食品中の 6 時間後の残存H_2O_2量は浸漬H_2O_2液から取り出した直後の 6.9～44%で、乾燥工程中に半分以上が減少した。しかしながら、乾燥工程ではいずれの食品においてもH_2O_2は残存しており、完全な分解または除去には至らなかった。

Table 1. Changes in Residual Hydrogen Peroxide Contents in 4 Foods during Drying Process

Sample	Residual hydrogen peroxide (μg/g)						
	Drying[b] time (hour)						
	0	1	2	3	4	5	6
Herring roe [a]	6.59	6.69	6.39	6.34	5.14	5.86	5.49
Boiled and dried larval fish 1 [a]	3.36	2.02	1.31	0.84	0.46	0.34	0.23
Boiled and dried larval fish 2 [a]	27.7	20.7	15.5	13.3	12.1	7.94	4.86
Rolled fish paste [a]	1.99	1.87	1.25	0.81	0.59	0.53	0.45
Boiled noodle [a]	3.98	2.98	2.51	2.30	1.78	1.95	1.75

Average of 2 trials.

[a] Herring roe, boiled and dried larval fish 1, boiled and dried larval fish 2, rolled fish paste, boiled noodle were soaked in 40 μg/mL, 100 μg/mL, 300 μg/mL, 80 μg/mL, 20 μg/mL hydrogen peroxide solution, respectively, for 20hours in the room at 20℃.

[b] Drying in the room at 20℃.

Table 2. Changes in Residual Hydrogen Peroxide Contents in 4 Foods during Storage in the Room at 20℃ and in the Refrigerator at 5℃

Sample	Temperature of storage (℃)	Residual hydrogen peroxide（μg/g）				
		Storage time (hour)				
		0	24	48	72	96
Herring roe [a]	20	5.49	0.75	0.39	ND	
	5	5.49	1.55	1.17	ND	
Boiled and dried larval fish 1 [a]	20	0.23	ND			
	5	0.23	ND			
Boiled and dried larval fish 2 [a]	20	4.86	0.17	ND		
	5	4.86	0.49	0.25	0.19	ND
Rolled fish paste [a]	20	0.45	ND			
	5	0.45	ND			
Boiled noodle [a]	20	1.75	0.49	ND		
	5	1.75	0.82	0.25	0.10	ND

Average of 2 trials.　　ND: not detected (below detection limit of 0.1 μ g/g).

[a] Herring roe, boiled and dried larval fish 1, boiled and dried larval fish 2, rolled fish paste, boiled noodle: see table 1.

２．室温保存および冷蔵保存における残存 H_2O_2 量の変化

室温保存および冷蔵保存における残存 H_2O_2 量の変化を Table 2 に示した。室温保存ではしらす干し 1 およびちくわが 24 時間後に、しらす干し 2 及びゆでうどんが 48 時間後に、かずのこが 72 時間後に残存 H_2O_2 は不検出（0.1 μg/g 以下）となった。冷蔵保存ではしらす干し 1 およびちくわが 24 時間後に、かずのこが 72 時間後に、しらす干し 2 およびゆでうどんが 96 時間後に残存 H_2O_2 は不検出（0.1 μg/g 以下）となった。室温保存に比べ冷蔵保存の方が H_2O_2 が長時間残存する傾向が認められたが、いずれの食品においても、乾燥工程で残存した H_2O_2 は保存中に徐々に分解し、最終的には残存 H_2O_2 は完全に分解し消失することが確認された。

以上の結果から、改良法を用いることにより、H_2O_2 処理した 4 種食品中の残存 H_2O_2 の乾燥工程および保存における挙動を正確に把握することができた。このことから、著者らの改良法を用いることにより上記の 4 種の食品以外の食品についても、バックグラウンド値が不検出であれば、H_2O_2 処理による残存 H_2O_2 を正確に測定することができるものと考えられ、今後の違反食品の判定に有効に役立てることができるものと思われる。加えて、残存 H_2O_2 が検出された食品については室温または冷蔵で保存して H_2O_2 の挙動を調べ、保存中の減少を確認するこ

とにより、H_2O_2 の使用の裏付けとすることもできるものと思われる。

まとめ

かずのこ、しらす干し、ちくわ、ゆでうどんの 4 種の食品について実験室的に H_2O_2 処理を行い、乾燥した後、室温および冷蔵で保存し、残存 H_2O_2 の変化を著者らの改良法で調べた。その結果、乾燥工程および保存中の微量の残存 H_2O_2 の挙動を正確に把握することができた。

文　献

1) 厚生省告示第 24 号，昭和 55 年 2 月 20 日
2) 田村　行弘，二島太一郎：食品の化学検査における食品衛生法違反事例（第 1 報），東京都立衛生研究所研究年報，40，141-148 (1989)
3) 吉田　正晴，住本　健夫，吉田　綾子，堀　伸二郎，植松　宏章，中島　隆：ポリフェノール測定器 PA-20 による食品中の過酸化水素の定量，日本食品化学学会誌，10(1)，34-39 (2003)
4) 神奈川県衛生研究所編：神奈川県衛生研究所年報　平成 3 年度，41 号，70 (1992)
5) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 4 年度，32 号，30 (1993)
6) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 8 年度，36 号，25 (1997)
7) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 12 年度，40 号，32 (2001)
8) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 13 年度，41 号，32 (2002)
9) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 14 年度，42 号，35 (2003)
10) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 19 年度，47 号，34 (2008)
11) 横浜市衛生研究所編：横浜市衛生研究所年報　平成 21 年度，49 号，31 (2010)
12) 真木　俊夫，観　公子，永山　敏廣，飯田　真美，川合　由華，二島太一郎：化学物質及び自然毒による食中毒事件例（第 5 報）—昭和 62 年度—，東京都立衛生研究所研究年報，39，126-129 (1988)
13) 鶴見　和彦：過酸化水素が残留したしらす干しについて，食品衛生学雑誌，40，391-392 (1999)
14) 渡辺　芳則：輸入食品の食品添加物とその違反例，Foods & Food Ingredients Journal of Japan, 214(3), 280-292 (2009)
15) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針－食品添加物－，86-94 (2003)
16) 辻　澄子，中村優美子，外海　泰秀，柴田　正，内堀　伸健，川田　誠，他：農産物，畜産物，水産物及びそれらの加工品中の過酸化水素の含有量，日本食品工業学会誌，37，111-123 (1990)
17) 宮本　文夫，佐伯　政信：丸干いわし中の過酸化水素の定量における妨害物質とその妨害の除去について，食品衛生学雑誌，27，362-368 (1986)
18) 宮本　文夫，佐伯　政信：酸素電極による食品中の残存過酸化水素定量法の改良，衛生化学，36，390-398 (1990)
19) Miyamoto, F., Saeki, M., and Yoshizawa, T.: Improved protocol for an oxygen electrode method for determining hydrogen peroxide in foods., J. AOAC Int., 80, 681-687 (1997).
20) 宮本　文夫，佐伯　政信：市販加工食品中の過酸化水素含有量について，千葉県衛生研究所研究報告，14，6-10 (1990)