シイタケに含有する亜硫酸反応陽性物質について

(昭和 45 年 4 月 17 日受理)

木 村 庄 治* 寺 田 志 保 子*

Studies on a Substance which is Positive to the Sulfur Dioxide Reaction in *Cortinellus Shiitake*

Shoji KIMURA and Shihoko TERADA

(Shizuoka Public Health Laboratory: Takajomachi 3-chome, Shizuoka)

Sulfur dioxide in dried *Cortinellus Shiitake* was detected by the method of starch potassium iodate paper and malachite green's reactions. But sulfur dioxide was not detected in natural *Cortinellus Shiitake*. The amount of sulfur dioxide determined by Monnier-Williams's method was 0.01~0.13 g/kg in dried *Cortinellus Shiitake*.

When dried *Cortinellus Shiitake* was wetted in water, the amount of sulfur dioxide increased during four hours. After wetting six hours later, sulfur dioxide level became constant. The amount was not influenced by drying method, drying time, nor by the place of production and the kind of *Cortinellus Shiitake*. When lenthionine was added to dried *Cortinellus Shiitake*, increase of the amount of sulfur dioxide was not observed. In view of these facts, it was supposed that, when dried *Cortinellus Shiitake* was wetted in water and was boiled with 25% phosphoric acid, sulfur compounds of *Cortinellus Shiitake* are decomposed to produce a substance which is positive to the sulfur dioxide reaction.

(Received April 17, 1970)

ま え が き

食品に残存する亜硫酸の量は一般食品では 0.03 g/kg まで許可されているが、生鮮野菜では使用が禁止されている。しかし試験法によってはネギ、ダイコン、カラシなどはかなり大きな盲検値を示すことが報告されており¹⁾、定量法としては (1) Monnier-Williams 法、(2) ヨウ素適定法、(3) 比色法²⁾等の方法があるが Monnier-Williams 法が食品に対する妨害反応が少なく、適用範囲が広いために良く応用されている。

昨年、シイタケの乾燥に重油を使用する場合があります、イオウ含量の高い重油を使った際に亜硫酸の残存量が懸念されるので、市販シイタケについて一斉検査を行なった結果、乾燥シイタケで 0.05 g/kg 前後の亜硫酸反応陽性物質 (ただし Monnier-Williams 法) が含有されていることが判明した。この亜硫酸反応陽性物質の成因を追

求するためにシイタケの乾燥方法、菌種等について検討したのでその結果を報告する。

実 験 方 法

シイタケは生シイタケ、乾シイタケともに昭和44年5月から11月にかけて静岡県内で栽培されたものを用い、試料は水洗せずに根の部分のみを除き、かさと茎をミキサーで細切して使用した。

定性試験は衛生試験法³⁾の亜鉛還元法、ヨウ素酸カリウムデンプン紙法、Monnier-Williams 法を利用したヨウ素酸カリウムデンプン紙法 (以下 M. W.-ヨウ素酸カリウムデンプン紙法とする) およびマラカイトグリーン⁴⁾の反応を行ない、また硫酸根の反応は塩化バリウム⁵⁾の反応を利用した。定量試験は衛生試験法 Monnier-Williams 法に従い、試料 10 g (生の場合 50 g) を取り、500 ml の丸底フラスコに入れ、リン酸酸性で窒素ガスを通じながら1時間還流冷却器をつけて煮沸した。

静岡県衛生研究所 静岡市鷹匠町3丁目

発生するガスを3%過酸化水素水に吸着させ、生じた硫酸を0.02N水酸化ナトリウム溶液で滴定した(指示薬BPB)。その他の定量法であるヨウ素滴定法は黒かった色の沈殿が析出し、パラロザニリン法は吸収液が白濁して比色不能となり、いずれも妨害反応が著しく好ましい結果は得られなかった。

実験結果および考察

1. 定性試験

乾燥シイタケ2gを1時間水浸したものにつき衛生試験法の亜鉛末還元法により、亜硫酸の定性試験を行なった結果陽性であった。つぎに乾燥シイタケ10gにつき(同様に水浸したもの)衛生試験法のヨウ素酸カリウムデンプン紙法にしたがって定性試験を行なったが陰性であった。しかし定量(Monnier-Williams法)の際に過酸化水素に酸化されてアルカリを消費する酸性物質があるのでこれを追求するために、Monnier-Williams法にしたがい、3%過酸化水素水に吸収させた検液についてバリウムによる硫酸根の反応を試みた結果、陽性であるから何らかのイオウ化合物が過酸化水素によって酸化されて硫酸を生じることが推定された。同様に試薬についての盲検は陰性であった。つぎに揮発性イオウ化合物を確認するためにMonnier-Williams法により蒸留して

発生するガスをマラカイトグリーン溶液10ml(1mg→400ml)に吸収させたところ約10分間で脱色した。つぎに同様に蒸留して発生するガスにヨウ素酸カリウムデンプン紙を反応させた結果陽性であった(以下M.W.-ヨウ素酸カリウムデンプン紙とする)。これらのことからシイタケに含まれるイオウ化合物がリン酸酸性で加熱することにより亜硫酸を発生することが推定された。生シイタケでは、衛生試験法のヨウ素酸カリウムデンプン紙の反応およびM.W.-ヨウ素酸カリウムデンプン紙の反応は陰性であった。

2. 乾燥方法の比較

乾燥方法の異なった乾燥シイタケにつき、定性、定量を行なったところTable1のような結果が得られた。これより間接熱風乾燥および天日乾燥より、直火重油使用乾燥の方が亜硫酸反応陽性物質がやや多く検出されて乾燥方法や燃料にもかなり影響されているがしかし天日乾燥のシイタケにも同様に検出されることが判明した。

つぎに乾燥機の燃料による同物質の発生率を比較するために北川式亜硫酸検知紙を用いて乾燥機の中と出口の亜硫酸値を定量した結果をTable2に示す。

3. 乾燥シイタケの産地および菌種の比較

乾燥シイタケの産地および菌種の相違による亜硫酸反

Table 1. Relations between Drying method and Sulfur Dioxide Contents in *C. S.**

Drying method	Qualitative test		Quantitative test (MW*)		
	A*	B*	SO ₂ g/kg		
			Ave.	Max.	Min.
Indirect hot air drying	(-)	(+)	0.035	0.070	0.019
Indirect hot air drying	(-)	(+)	0.046	0.066	0.026
Solar drying	(-)	(+)	0.039	0.046	0.033
Direct hot air drying	(-)	(+)	0.066	0.070	0.023
Direct hot air drying	(-)	(+)	0.079	0.082	0.059

C. S.: *Cortinellus Shiitake*

A: Starch-Potassium iodate paper method (Standard methods of Analysis of Hygienic Chemists)

B: Starch-potassium iodate paper method (for the distillate by Monnier Williams' method)

MW: Monnier Williams' method

Table 2. Effect of Sorts of Dryer and Fuel on Sulfur Dioxide Contents

Type of dryer	Fuel	Interior of dryer (ppm)	Exit of dryer (ppm)
Indirect hot air drying	Heavy oil A	0.05	0.05
Direct hot air drying	Heavy oil B	0.90	>1.0
Direct hot air drying	Kerosene	0.06	0.15

SO₂ concentration in air: 0.015 ppm

Table 3. Sulfur Dioxide Contents of Several Species of Dried C. S.
Produced at Different Places.

Place of production	Species	Drying method	SO ₂ g/kg Ave
Amagi Yugashima	Mori	Indirect hot air drying (Kerosine*)	0.100
Nakaizu	Meiji	Solar drying	0.039
"	Mori	Direct hot air drying (Kerosine)	0.130
"	"	"	0.019
"	"	"	0.047
Tenryū	"	"	0.063
"	"	Indirect hot air drying (Heavy oil)	0.075
"	"	Indirect hot air drying (Wood)	0.019
"	"	Solar drying	0.010
Nishiizu	"	Indirect hot air drying (Heavy oil)	0.047
Kamo	"	Direct hot air drying (Kerosene)	0.030
Nishiizu	Meiji	"	0.047
"	Mori	"	0.080
"	"	Indirect hot air drying (Wood)	0.070

Kerosene: Fuel

Table 4. Effect of Drying Time and Temperature on Sulfur Dioxide Contents

Place of Production	Species	Raw C. S		Dried C. S.	
		A	B	40°C 12 hr.	40°C 12 hr. + 60°C 3 hr.
	Mori	(-)	(-)	0.015	0.020
Kiyosawa	Meiji 1605	(-)	(-)	0.051	0.050
Nakakawane	Mori 510	(-)	(-)	0.051	0.053
"	Mori 121	(-)	(-)	0.055	0.056
Nakaizu	Gifu shinkō wase	(-)	(-)	0.054	0.058

Electric dryer was used for dryness of samples

応陽性物質値を比較するために14種のシイタケについて検討した結果を Table 3 に示す。その結果、シイタケの産地および菌種による相違はあまり見られなかった。

4. 乾燥時間と温度による比較

産地および菌種にはあまり変化が認められないが定量値がバラツクために生シイタケおよび乾燥時間と温度の異なるシイタケについて検討した結果を Table 4 に示す (ただし乾燥シイタケは細切後3時間水浸のものを使用した)。この結果から生シイタケには亜硫酸反応陽性物質が検出されず乾燥することによって亜硫酸反応陽性物質が生成することが判明した。乾燥時間および温度にはあまり変化がなかった。

5. 水浸時間と亜硫酸反応陽性物質の関係

乾燥シイタケの場合に検体採取後の水浸時間を一定にすることにより定量値が一定の値を示すことから水浸時間の相違による定量値を検討した結果、Fig. 1 のような結果を示した。

このことから乾燥シイタケをサンプリング直後に定性すると亜硫酸反応陽性物質は検出されず、水浸すると、1～4時間位までは増加し、約6時間以後は安定した値

Fig. 1. Effect of immersion time on sulfur dioxide contents

を示すことが判明した。

つぎに24時間水浸したものについてかさと茎を比較したところ茎の方がやや多めに検出された。

調理の条件を検討する目的で乾燥シイタケを水洗して細切し、2時間水浸後、1時間煮沸したものについては該物質はほとんど検出されなかった。

6. 香気性物質との関係

乾燥シイタケを水浸後定量することにより亜硫酸反応陽性物質が生成されることから香料との関係を検討するために、シイタケの香気成分である lenthionine⁵⁾* 3 mg について定量したが亜硫酸は検出されず、M.W.-ヨウ素酸カリウムデンプン紙の反応、硫酸根の反応も陰性であった。ただし亜鉛未還元法の反応は陽性であった。酵素との影響を考慮して乾燥シイタケ 10 g に lenthionine 5 mg を添加し、24 時間水浸したものについては該物質の増加は見られず、本物質は lenthionine には無関係のことが推定された。lenthionine の前駆物質についてはまだ検討中である。

7. ホルムアルデヒドとの関係

ホルマリンはシイタケの場合、生では 20~50 ppm 乾燥シイタケでは 200~300 ppm 含まれておりこの影響を考慮してホルマリンについて亜鉛未還元法、衛生試験法ヨウ素酸カリウムデンプン紙の反応を行なったがいずれも陰性であった。

総 括

1) 生シイタケ中には亜硫酸反応陽性物質は含まれず、乾燥シイタケを Monnier-Williams 法で定量した場合には 0.05 g/kg 前後検出された。

2) 亜硫酸反応陽性物質の定量値は乾燥シイタケを水浸することにより 1~4 時間位まで増加し、6 時間以後で一定値を示すことが判明した。

3) 該物質の量は、乾燥方法、時間、産地、菌種にはあまり関係ないが重油直火バーナーを使用する場合はやや増加した。

香料の lenthionine は原因物質には直接の関係はないようである。

4) 以上のことから乾燥シイタケを水浸後、リン酸酸性で加熱するという条件により、シイタケに含有するイオウ化合物が分解されて亜硫酸反応陽性物質が生成されるものと推定される。原因物質については追求中である。

終りに本実験にあたりご指導いただいた静岡県衛生研究所長野口政輝博士、静岡大学助教授伊奈和夫博士、試料のご配慮をいただいた静岡県農産園芸課宮毛哲弥技師、同井上 俊技師、lenthionine の標準品を分与いただいた武田薬品工業(株)名古屋支店浅井氏に深謝の意を表します。

文 献

- 1)2) 加藤三郎: 食品衛生研究 17, 1011 (1968).
- 3)4) 日本薬学会編: 衛生試験法注解 p 203 (1965).
- 5) 和田和三: 食品と添加物(武田) No. 3, 32 (1967).