ゆでめんにおける過酸化水素の吸収と分解について^{*1}

(昭和 46 年 5 月 27 日受理)

棚田 益夫^{*2} 内田 晴彦^{*2} 和田 時子^{*2}

Absorption and Decomposition of Hydrogen Peroxide in Japanese Noodle

Masuo TANADA, Haruhiko UCHIDA, and Tokiko WADA

(Central Research Center, Nippon Noodle Patent Management Co. 3-13-10
Higashinakano, Nakano-ku, Tokyo)

Hydrogen peroxide (H_2O_2) has been used for noodle for the purpose of sterilizing in Japan. It was necessary to obtain more particular data on the absorption and decomposition of H_2O_2 in noodle, since some commercial noodles containing more than 100 ppm of H_2O_2 were found [The maximum amount of residual H_2O_2 permitted by the Food Sanitation Law is 100 ppm in Japanese noodle (Udon)]. H_2O_2 was absorbed into noodle by the exchange of soaking solution for water in noodle.

The rule of the absorption of H_2O_2 in noodle was shown as following equation.

$$y = \frac{x}{700} (1.5t + 110) \quad \text{Noodle} \begin{cases} \text{Cutter; No. 12} \\ \text{Boiling time; 25 minutes} \end{cases}$$

y : H_2O_2 absorbed in noodle (ppm)
 x : Concentration of H_2O_2 in soaking solution (ppm)
 t : Temperature of soaking solution ($^{\circ}\text{C}$)
 Soaking time; 40 seconds

In this paper, the factors and some materials, reacting to reduce H_2O_2 in noodle, were also investigated.

(Received May 27, 1971)

まえがき

ゆでめんなどについて過酸化水素(以下 H_2O_2 と略す)残存量が食品衛生法により規制されて以来, 許容量以上の H_2O_2 を含む市販ゆでめんが見受けられる。従来ゆでめんにおける H_2O_2 の吸収, 残存などの問題について種々研究されてきたが, 製めん工程に直接役立つ資料は少なく, 2, 3 の疑問点もある。ゆでめんにおける H_2O_2 の吸収量は主として浸漬液の H_2O_2 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。これらの各項目の H_2O_2 の吸収量との相関について研究した。またゆでめんにおける H_2O_2 の分解要因としては加熱殺菌工程, 貯蔵温度およびめん質などが考えられる。これらの各条件での H_2O_2 残存経時変化について実験を行なった。 H_2O_2 および加熱殺菌などの処理で無菌状態になった, いわゆる完全包装ゆでめんの場合は, H_2O_2 の残存の必

要はなく, その残存量はなるべく少ない方が衛生的に好ましいことから, H_2O_2 分解物質についても検索したので以下報告する。

実験方法

1. 実験材料

小麦粉(日清製粉 K.K. 白竜印)重量に対し食塩(普通精製塩)2%, および水道水 32% 添加, 角カッター No. 12 で常法製めんし, ゆで時間 25 分後水道水で洗浄し, 試料温度 $15 \sim 20^{\circ}$ のものを用いた。ゆでめんの太さと H_2O_2 の吸収量との関係についての実験には角カッター No. 8, No. 10, No. 12 および No. 20 を用いた。ゆで時間はほぼ同一水分含量のゆでめんを得るため, それぞれ 45 分, 35 分, 25 分, および 7 分とした。カッター No. 8, No. 10, No. 12, および No. 20 の切刃幅はそれぞれ 3.75 mm, 3.00 mm, 2.50 mm, および 1.50 mm である。

2. H_2O_2 の定量

前報¹⁾の方法によった。

*1 めん類に関する研究(第2報)

*2 全日本製麺特許管理株式会社 中央研究所: 東京都中野区東中野 3-13-10

Fig. 1. Effect of concentration of H_2O_2 in soaking solution on absorption of H_2O_2 in noodle (Soaking solution temperature: $21^\circ C$)

Fig. 2. Effect of soaking time on absorption of H_2O_2 in noodle
Soaking solution temperature: $21^\circ C$

×—× 700 ppm of H_2O_2 in soaking solution
○—○ 350 ppm of H_2O_2 in soaking solution

実験結果および考察

1. ゆでめんの H_2O_2 吸収

1) 浸漬液の H_2O_2 濃度

浸漬液の H_2O_2 濃度を 0~700 ppm の範囲で変え、浸漬液 1 L に対し 150 g のゆでめんをよくかく拌しながら、 21° 、40秒間浸漬した。結果は Fig. 1 に示したようにゆでめんの H_2O_2 吸収量は浸漬液の H_2O_2 濃度によく比例した。

2) 浸漬時間

H_2O_2 濃度 350 および 700 ppm の浸漬液に 0~48 時間、1) の実験と同様に浸漬したゆでめんの H_2O_2 吸収量を経時測定した。その結果を Fig. 2 に示す。ゆでめんの H_2O_2 吸収は最初の数秒間が急激で、以後 48 時間まで徐々に H_2O_2 を吸収した。

3) 浸漬液温度

H_2O_2 濃度 90, 350 および 700 ppm の浸漬液について液温を $7\sim 50^\circ$ の範囲で、1) の実験と同様に 40 秒間浸漬処理したゆでめんの H_2O_2 吸収量を測定した。その結果

Fig. 3. Effect of temperature on absorption of H_2O_2 in noodle
Soaking time: 40 seconds

Fig. 4. Effect of size of noodle on absorption of H_2O_2 in noodle

Soaking time: 40 seconds

Cutter number	Width of edge (mm)
8	3.75
10	3.00
12	2.50
20	1.50

は Fig. 3 に示したようにゆでめんの H_2O_2 吸収量は液温の上昇に伴い直線的に増加した。

4) ゆでめんの太さ

角カッター No. 8~No. 20 を用いて調製したゆでめん(水分含量74~76%)を H_2O_2 濃度 700 ppm の浸漬液に 1) の実験と同様に40秒間浸漬した。その結果は Fig. 4 に示したようにゆでめんが細くなるにしたがい H_2O_2 の吸収量は増加した。理論的には H_2O_2 の吸収量は浸漬の初期には、ゆでめんの一定体積あたりの表面積の大きさに比例するものと考えられるが、この実験でもほぼ比例す

るとされる結果を示した。なおカッターナンバーと生めんの一定体積あたりの表面積の大きさは比例する。

5) ゆでめんの H_2O_2 吸収機構

ゆでめんの吸収機構は浸透と表面吸着であると考えられている²⁾が、以下にあげた理由から H_2O_2 は主として H_2O_2 含有浸漬液とゆでめんの包含水との交換により吸収され、この H_2O_2 は拡散によってゆでめんの内部まで浸透していくものと判断された。

i) 前報¹⁾の試験でゆでめんに対する H_2O_2 添加回収試験の結果、水またはメタノールでの1回の抽出でほぼ回収でき、ゆでめんの H_2O_2 吸着能はほとんど認められなかった。

ii) ゆでめんを長時間 H_2O_2 含有浸漬液に浸漬した場合、ゆでめんの H_2O_2 吸収量はゆでめん包含水(48時間浸漬後の試料の水分含量, 84.5%)が浸漬液とすべて交換したと考えられる量に近くなった (Fig. 2)。

iii) 室橋²⁾らは食塩によるモデル実験で、ゆでめんの水洗による食塩の溶出度について測定しているが、その結果ゆでめんはきわめて多孔質であって浸漬液とゆでめん相互間の液の出入は容易であるとしている。

iv) ゆでめんを H_2O_2 濃度 700 ppm の浸漬液に40秒間浸漬した場合、140 ppm の H_2O_2 を吸収することから (Fig. 2)、ゆでめん重量の20%程度の浸漬液がゆでめんに取り込まれている計算になる。しかしこのときのゆでめんの水分増加量はきわめてわずかであった (Fig. 5)。この結果は前記 i) ~ iii) とは相反し、見かけ上ゆでめんには H_2O_2 の選択吸着能があるようにも思われるが、この考えが成立するならばゆでめんの表層部分に多量の H_2O_2 を吸着しなければならない。しかしゆでめんにはそのような特異的な吸着能は認められないので、ゆでめんの H_2O_2 吸収機構は H_2O_2 含有浸漬液とゆでめんの包含水との交換であると考えるのが妥当であろう。

6) ゆでめんに対する H_2O_2 の吸収実験式

Fig. 3 に示したように浸漬液温7~50°のいずれの温度区においても、ゆでめんの H_2O_2 吸収量は浸漬液の H_2O_2 濃度に比例していることから、この実験範囲ではゆでめんに対する H_2O_2 吸収量の浸漬液温度における関数と浸漬液の H_2O_2 濃度における関数とはそれぞれ独立である。したがってゆでめんへの H_2O_2 吸収量は次式のように液温と液濃度との関数の積で表わせる。

$$y = \frac{x}{700} (1.5t + 110)$$

ただし y : ゆでめんの H_2O_2 吸収量 ppm

x : 浸漬液 H_2O_2 濃度 ppm

$90 \leq x \leq 700$

t : 浸漬液温度 $7^\circ \leq t \leq 50^\circ$

浸漬時間: 40秒

浸漬比: ゆでめん 150 g/浸漬液 1 L

ゆでめんの水分含量: 75% ± 1%

Fig. 5. Effect of soaking time on water contained in noodle
Soaking solution temperature; 18°C

H₂O₂ 吸収量は浸漬時間の増減、ゆでめんの水分含量および形質などにより影響を受けるが、個々の条件を設定すれば各定数は異なるが、上記と同様の実験式が得られる。この実験式を用いることによりゆでめんの H₂O₂ 吸収量の正確な計量管理が期待できよう。

2. ゆでめんにおける H₂O₂ の分解

1) 各貯蔵温度における H₂O₂ の分解

濃度70, 140および700 ppm の H₂O₂ 含有ゆでめんをそれぞれ調製し、各 20 g ずつポリプロピレン袋 (0.07 mm 厚) に包装後、-20°, 3°, 室温 (約20°) および37° の各温度で約2週間貯蔵した場合の H₂O₂ 残存量を経日測定した。その結果貯蔵温度は高いほど、当初濃度が低いほど H₂O₂ 減少率は高く室橋ら²⁾の結果と同一傾向を

示した。結果を Table 1 に示す。貯蔵1日後の H₂O₂ 濃度減少量は当初の含有 H₂O₂ 濃度に関係なく、-20°区: 10 ppm, 3°区: 30~40 ppm, 室温区: 60 ppm, 37°区: 70~100 ppm とほぼ一定の値を示した。吸収 H₂O₂ の濃度が 70~80 ppm 以下の場合には上記数値よりやや低い分解値を示した。

2) 蒸熱による H₂O₂ の分解

H₂O₂ 処理ゆでめんを蒸熱した場合、H₂O₂ は急激に分解されることが知られている。1) と同様に調製した H₂O₂ 処理ゆでめんを 20 g ずつ包装し、100°, 0~50分の範囲で蒸熱し急冷後 H₂O₂ を測定した。その結果は Fig. 6 に示したように蒸熱20分ではほぼ50%の H₂O₂ が分解された。また100°, 20分間蒸熱したゆでめんを3°,

Table 1. Reduction of H₂O₂ in Noodle during Storage at Various Temperatures (ppm)

Storage period (day)	0	1	2	3	5	8	9	10	14
Storage temp.									
-20°C	75.7	65.6	53.7	50.2	40.6	33.5	30.0		
3°C	75.7	47.0	35.8	27.7	12.2	4.63	3.00	0.66	trace
Room temp. (20°C)	75.7	21.4	6.36	0.66	trace				
37°C	75.7	8.7	0.67	trace					
-20°C	157	147	123	123	122	97.8	104	93.5	
3°C	157	126	99.1	94.5	74.7	50.9	46.0	40.4	31.1
Room temp. (20°C)	157	95.7	65.6	55.2					
37°C	157	66.3	56.6	48.2	31.7	26.0	12.6	13.5	6.28
3°C	718	685	654	625	583	587			
37°C	718	648	597	564	543	484

Fig. 6. Decomposition of H_2O_2 in noodle by steaming at 100°C

20 g of noodle containing 155 ppm or 74 ppm of H_2O_2 was packed in polypropylene plastics sheet (thickness; 0.07 mm)

室温および 37° で貯蔵した場合の H_2O_2 残存経時変化について未蒸熱のゆでめんの場合と比較した。その結果は Fig. 7 に示したように、蒸熱後各温度で貯蔵されたゆでめんの H_2O_2 分解速度はいずれも未蒸熱ゆでめんの H_2O_2 分解速度に比べて遅く、貯蔵 2～3 日後では前者と後者との H_2O_2 残存量はほぼ等しくなった。すなわち一定日数後では蒸熱の有無が H_2O_2 残存量に影響を及ぼさないことがわかった。

このことは蒸熱後も残存する H_2O_2 は分解しにくく、また H_2O_2 を再吸収させたゆでめんはを分解しにくいこ

Fig. 7. Reduction of H_2O_2 in steamed noodle stored at various temperatures

20 g of noodle containing 154 ppm of H_2O_2 was packed in polypropylene plastics sheet (thickness; 0.07 mm).

After heating for 20 minutes, the residual H_2O_2 in noodle was 80 ppm.

とを示唆している。これを確認するためにつぎの実験を行なった。すなわち、ゆでめんを H_2O_2 濃度 3,000 ppm の浸漬液に 40 秒間浸漬し、 3° 、24 時間放置後ゆでめんを H_2O_2 が検出されなくなるまで水洗した。このゆでめんを再び H_2O_2 濃度 700 ppm の浸漬液に 40 秒間浸漬した後、 37° で貯蔵した場合の H_2O_2 分解速度は、同様の処理を行なった H_2O_2 前処理をしていない対照のゆでめんの H_2O_2 分解速度に比べ著しく小さかった (Fig. 8)。Table 1 に示したようにゆでめん中の H_2O_2 は吸収当初の濃度に関係なく、貯蔵 1 日後までにはほぼ一定量が分解

Table 2. Influence of pH on Both Absorption and Stability of H_2O_2 in Noodle

pH of noodle*	H_2O_2 absorbed (ppm)	Residual amount of H_2O_2 after 24 hrs. storage, at 37°C (ppm)
5.0	136	44.0
5.7	130	41.7
6.4	139	49.8

* pH of noodle was controlled with *dl*-malic acid

Fig. 8. Reduction of H_2O_2 in noodle retreated with H_2O_2 after pretreatment (Stored at $37^\circ C$)

Pretreatment; Noodle was soaked in H_2O_2 solution of 3,000 ppm for 40 seconds. After storage for 24 hours at $3^\circ C$, the noodle was washed with water, until H_2O_2 was not detected.

Control; Noodle was soaked in water for 40 seconds. Other treatment was the same as "Pretreatment"

され、以後分解速度は低下していくことから、ゆでめん中の H_2O_2 分解物質には一定量の反応性に富むものと反応しがたいものと推定された。この推定に従えば蒸熱により反応しやすい H_2O_2 分解物質が急激に H_2O_2 と反応し、反応しにくいものが残存するため、蒸熱後残存した H_2O_2 の分解しがたい理由がうなずける。また H_2O_2 を再吸収させたゆでめんが H_2O_2 を分解しにくい理由も同様に考えられる。ゆでめん中の H_2O_2 分解物質についてはさらに検討する予定である。

3) H_2O_2 分解に及ぼす液性の影響

小麦粉重量に対し dl -リンゴ酸を $0 \sim 0.2\%$ 加えて、以下常法通りゆでめんを製造し、 H_2O_2 濃度 700 ppm の浸漬液に40秒間浸漬した。これを 37° で24時間貯蔵した場合の H_2O_2 分解量について測定した。ゆでめんの pH は試料と同量の水を加えてホモジナイズ後、日立堀場 M-5 型 pH メーターで測定した。結果は Table 2 に示したようにゆでめんの pH による H_2O_2 の吸収量および分解量に有意差は認められなかった。

4) H_2O_2 分解剤

最近 H_2O_2 分解剤として鉄塩、亜硫酸塩およびアスコルビン酸がゆでめん中使用される場合があるので、これらの物質の H_2O_2 分解効果について検討した。

i) アスコルビン酸

川崎ら³⁾ はアスコルビン酸と H_2O_2 とは定量的に反応すると述べているが、われわれが行なったつぎの実験では、これと異なった結果が得られた。L-アスコルビン酸と H_2O_2 との混液に 10% ヨウ化カリウム溶液および 10% 硫酸を各 10 ml 加え、 $0.02 N$ チオ硫酸ナトリウム溶液で H_2O_2 を定量した場合、L-アスコルビン酸は H_2O_2 と定量的に反応したかのごとくであるが (Table 3)、この混液について $2, 6$ ジクロロフェノールインドフェノールで L-アスコルビン酸を測定した場合には、水溶液中または 2% メタリン酸溶液中でほとんどのアスコルビ

Table 3. Determination of H_2O_2 in the Presence of L-Ascorbic Acid

0.02 M H_2O_2 used (ml)	0.02 M L-Ascorbic acid *1 added (ml)	Titrant (0.02 N $Na_2S_2O_3$ *2 ml)
10	0	23.96
10	5	14.08
10	10	4.03

Factor *1 1.016 *2 1.031

Table 4. Determination of L-Ascorbic Acid in the Presence of H_2O_2

0.4 mM L-Ascorbic acid used (ml)	0.2 mM H_2O_2 added (ml)	Titrant (Indophenol ml)
3	0	7.30
3	3	7.30
3	0	6.10
3	3	6.10

In a 2% solution of meta phosphoric acid
In aqueous solution

ン酸は残存していた (Table 4). この混液に大過剰の H_2O_2 を加えても L-アスコルビン酸は酸化されなかった. Levy⁴⁾ はオレンジジュース, パセリなどのアスコルビン酸をインドフェノール法で定量する際, 亜硫酸塩の阻害を除去する目的で H_2O_2 を用いており, H_2O_2 はアスコルビン酸にほとんど影響を与えず, 微量の銅または鉄イオンを加えても H_2O_2 はアスコルビン酸を徐々に酸化するのみであると述べている. また平岡⁵⁾ は亜硫酸塩共存下でのアスコルビン酸の定量法について検討しており, 亜硫酸塩の影響を除去する目的で H_2O_2 を使用するが, H_2O_2 の過剰はアスコルビン酸の定量に無害であると述べている. これらから L-アスコルビン酸と H_2O_2 との反応はこの条件下では直接には行なわれず, ヨウ化カリウムのような物質が共存する場合, まずヨウ化カリウムが H_2O_2 により酸化されてヨウ素を遊離し, これが L-アスコルビン酸を酸化したものと判断された.

ii) 鉄イオン

田代⁶⁾ は H_2O_2 処理ゆでめに 0.001 M~0.01 M の塩化第一鉄溶液または塩化第二鉄溶液をゆでめん 1 食あたり 0.05~0.1 ml 添加後, 蒸熱すればほとんどの H_2O_2 は分解するとしている. われわれが追試した結果はつぎのとおりであった. 0.5 mM の塩化第一鉄溶液または塩化第二鉄溶液 1 ml を 50 g の H_2O_2 処理ゆでめん (H_2O_2 含有約 1200 ppm) に均一に添加し, これを蒸熱 (100°, 40分) 後 37° で貯蔵した場合, Table 5 に示したように 7 日後も H_2O_2 は 90% 弱残存した. べつに 0.3% H_2O_2 溶液に対し, 塩化第一鉄または塩化第二鉄を最終濃度で 0~10^{-2.8}M になるように加え, これを沸とう水中で 30 分加熱し, H_2O_2 の分解度について測定した結果, Fig. 9 に示したように塩化鉄の濃度が少なくとも 10^{-3.8}M 以上でなければ H_2O_2 の分解は促進されなかった. したがってゆでめんの残存 H_2O_2 を有効に分解させるためには

Table 5. Residual H_2O_2 in Noodle Treated with Ferrous Chloride or Ferric Chloride (ppm)

Residual H_2O_2 Fe salts ^{*1}	Just after steaming ^{*2}	Stored for 7 days at 37°C
None	1,000	867
$FeCl_2$	1,050	880
$FeCl_3$	1,000	881

^{*1} 1 ml of 0.05 mM $FeCl_2$ or $FeCl_3$ was added to 50 g of noodle containing 1,200 ppm of H_2O_2

^{*2} Steaming; 100°C, 40 minutes

多量の鉄塩添加を必要とし, ゆでめんの風味への悪影響も懸念される.

iii) 亜硫酸塩

0.02 M H_2O_2 溶液 6 ml に対して 0.02 M 亜硫酸水素ナトリウム溶液を 0~5 ml 添加し, これに 10% 硫酸および 10% ヨウ化カリウム溶液各 10 ml を加え, チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する方法で未反応の H_2O_2 を定量した. H_2O_2 と亜硫酸水素ナトリウムとの混液を硫酸酸性にした際, 亜硫酸ガスの発生のないことからこの反応はヨウ化カリウムを加える前に終了したと考えられる. Fig. 10 に示したように H_2O_2 と亜硫酸水素ナトリウムとは定量的に反応した. すなわち食品衛生法に許可された食品 1 kg あたりの亜硫酸塩の最大残存量 (二酸化イオウとして 0.03 g) は H_2O_2 を 0.016 g 分解することになる. ゆでめんに対し二酸化イオウとして 30 ppm 含有するように添加された亜硫酸塩はゆでめん中の H_2O_2 濃度を 16 ppm 低下させるのみであり, またこの量の亜硫酸塩の使用はゆでめんの風味に悪影響を及ぼした. これらから亜硫酸塩を H_2O_2 分解剤としてゆでめんを用いるのは適当ではない. そのほか H_2O_2 分解剤としてカタ

Fig. 9. Effect of Fe salts on decomposition of H_2O_2

Concentration of H_2O_2 ; 0.289% pH 4.0 (adjusted with dl-malic acid) Heated at 100°C, 30 minutes

Fig. 10. Reaction of sodium bisulfide with H_2O_2

ラーゼが考えられるが、コストおよび技術上の問題があり実用的ではない。

要 約

1) ゆでめんを H_2O_2 溶液に浸漬する際、一定条件下でゆでめんの H_2O_2 吸収量は浸漬液温度および浸漬液 H_2O_2 濃度との関数となり、ゆでめんの H_2O_2 吸収量は正確に把握できた。

2) ゆでめんの H_2O_2 吸収機構はゆでめんの包含水と浸漬液との交換であると判断された。

3) 貯蔵されたゆでめんの H_2O_2 分解量は一定の法則にはほぼ従っていた。

4) 蒸熱後も残存したゆでめんの H_2O_2 は分解し難

く、貯蔵2～3日後では未蒸熱ゆでめんの H_2O_2 残存量に相当する量となった。

5) ゆでめんの pH (5.0～6.4) は H_2O_2 分解に影響を与えなかった。

6) H_2O_2 分解剤について検討した。

i) L-アスコルビン酸は H_2O_2 と直接反応を起こさなかった。

ii) 鉄塩はめん質に悪影響が懸念される程度の濃度で、 H_2O_2 の分解促進が認められた。

iii) 亜硫酸塩は H_2O_2 と定量的に反応するが、ゆでめんの風味を害するなど適当ではなかった。

終りに本研究にあたり、ご助言とご校閲を賜りました国立栄養研究所応用食品部 岩尾裕之博士に深謝します。

文 献

- 1) 棚田益夫, 内田晴彦, 和田時子: 食衛誌, **12**, 413 (1971).
- 2) 小川玄吾, 室橋正男: 同上, **8**, 66 (1967).
- 3) 川崎近太郎, 近藤雅臣, 永納秀男, 永山富雄: 同上, **9**, 241 (1968).
- 4) L. F. Levy: Biochem. J. **37**, 713 (1943).
- 5) 平岡栄一: ビタミン **8**, 137 (1954).
- 6) 日本特許出願公告: 昭45～16769.