ゆでめん中過酸化水素の天然物質 による分解とその効果

(めん類に関する研究 第3報)

(昭和47年5月15日受理)

棚田 益夫* 内田 晴彦* 和田 時子*

Decomposition of Hydrogen Peroxide in Japanese Noodle by Addition of Natural Materials

Masuo TANADA, Haruhiko UCHIDA and Tokiko WADA

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

The decomposition effect on hydrogen peroxide (H_2O_2) in Japanese noodle by the addition of some materials (ascorbic acid, ferrous or ferric chloride, sodium bisulfite) was studied in the previous papers. In this papers, the decomposition effect on H_2O_2 was studied on about 30 kinds of natural materials. The remarkable effect was found in foxtail millet flour, rye flour, milo flour, Japanese barnyard millet flour, pectin, and some amino acids. The element reactive with H_2O_2 was present in the protein fractions of some cereal flours.

(Received May 15, 1972)

まえがき

ゆでめんを殺菌する目的で過酸化水素(以下 H_2O_2 と略す)を用いる場合、加熱処理を併用することが多い。これらの処理で無菌状態になったいわゆる完全包装めんでは 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ので、 H_2O_2 分解物質について検索した。前報¹⁾でゆでめんの H_2O_2 分解剤として、鉄塩、アスコルビン酸および亜硫酸塩の効果を検討したが、いずれも不適當であった。本報では天然物の中ですでにゆでめん中使用されているもの、またはその可能性のあるものの H_2O_2 分解効果を比較検討した。これらの中で比較的その効果の大きい物質を小麦粉に添加し、調製したゆでめん(以下ゆでうどんと称す)の H_2O_2 分解効果を検討した。また、これらの物質の H_2O_2 との反応成分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

1) ゆでうどん

ゆでうどんは前報¹⁾と同様に調製し、角カッター No. 12 で切出したものを用いた。

2) ゆでそば

ゆでそばはそば粉(日本製粉 K.K. 1号)30%、小

麦粉(日本製粉 K.K. 紫ボタン印)70%の混合粉重量に対し水道水28%を添加し、角カッター No.20, ゆで時間3分のものを用いた。

3) H_2O_2 分解物質

供試料としてつぎのものを用いた。

小麦粉(日清製粉 K.K. 白竜印)、そば粉(日本製粉 K.K. 1号)、ライ麦粉末^{*1}、ひえ粉末^{*2}、あわ粉末^{*2}、きび粉末^{*2}、マイロ粉末^{*2}、米粉^{*2}、大麦粉^{*2}、コーンスターチ^{*1}、ワキシコーンスターチ(味の素 K.K.)、小麦デンプン^{*1}、バレイショデンプン(局方)、グルテン(日本ソーダ K.K. アポロン)、ミルクカゼイン^{*3}、大豆カゼイン^{*3}、全卵粉末(太陽化学工業 K.K. 試供品)ローカストビーンガムおよびジャム^{*1}、カラゲナン(日東海藻工業 K.K. 試供品、タカラゲン K-2 W)、ペクチン^{*3}、コンニャクイモ^{*2}、アルギン酸^{*3}、グルコース^{*3}、リジン(食品添加物)、グリシン(食品添加物)

2. H_2O_2 の定量

既報²⁾の方法に準じて行なった。

3. 粗タンパク質の定量

ケルダール法によった。

4. 各試料の H_2O_2 分解効果

^{*1} 市販品

^{*2} 市販穀粒を製粉し、100メッシュ以上とした。

^{*3} 試薬

* 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

試料 1g に水 10 ml を加え、空気冷却管をつけて沸とう水中で加熱、冷後塩酸または水酸化ナトリウムで pH を 6.4 に調節し、1M H_2O_2 溶液 2ml および水を加えて 20 ml とした。これを 37° に放置し、24 時間後の H_2O_2 残存量を測定した。

5. ゆでうどんの H_2O_2 分解

ゆでうどんを H_2O_2 濃度約 700 ppm または 1400 ppm の浸漬液に 40 秒間浸漬後、約 20 g ずつ包装し、37° の残存量を経日測定した。

6. 穀類粉末のタンパク質濃縮

村田ら³⁾の方法に準じて行なった。すなわち穀類粉末 10 g に水 60 ml を加え、加熱糊化後 pH を 4.5 に調節し、 α -アミラーゼ (*Bacillus subtilis*, 150×10^4 DUN/g, 長瀬産業 K.K. 製) の 0.15% 溶液 10 ml を添加、50° で 24 時間反応後 pH を 3.5 とし遠心分離 (3000 rpm, 10 分)、沈殿物をアセトンパウダーとした。これをタンパク質区分とする。

結果および考察

1. 加熱時間の検討

穀類粉末などの天然物にはカタラーゼを含有している⁴⁾が、通常のゆでうどん製造では十分に加熱処理を行なうので、このカタラーゼは完全に失活するものと思われる。したがってゆでうどんに添加する物質についても、カタラーゼを失活させた条件で H_2O_2 分解効果を測定する必要がある。カタラーゼの加熱による失活時間の検討を行なった。その結果 Table 1 に示したように、沸とう水中で 10 分間加熱すれば各試料の H_2O_2 分解量は安定し、カタラーゼはほぼ失活することがわかった。したがって以下の実験では加熱時間を 20 分とした。

2. 各試料の H_2O_2 分解とゆでうどんに対する添加効果

Table 2 に示したようにリジン、グリシン、ペクチン、ライ麦粉末、あわ粉末、マイロ粉末、ひえ粉末およびカゼインの H_2O_2 分解効果が比較的大きかった。したがって以後の実験ではペクチン、ライ麦粉末、あわ粉末、ひえ粉末およびカゼインをそれぞれ添加したゆでうどんの H_2O_2 分解効果について検討した。なおグリシンおよびリジンはもっとも H_2O_2 分解効果が大いだが、リジンのゆでうどんに対する添加量はアミノ酸バランスおよびコストの点でおのづから制限がある。またグリシンについても石綿ら⁵⁾は H_2O_2 との反応によりホルマリンよう物質が生成すると述べているので、これらを H_2O_2 分解物質としてめん類に使用することの適否については別に検討する予定である。上記実験については Table 3 に示したように、あわ粉末、マイロ粉末、ライ麦粉末およびひえ粉末は小麦粉重量中 1% の含有で、カゼインは 2% の含有で行なった場合、対照に比べて H_2O_2 分解量に有意差が認められた。ペクチン添加区ではまったく効果が認められなかったが、これはゆで作業中にほとんどのペクチンが溶出したことによると思われる。マイロ粉末、ライ麦粉末およびひえ粉末の添加はこれらの色素による製品の着色が著しいため、これらをそのまま用いることは不適当である。一方あわ粉末は小麦粉重量中 5% 含有でもめん質にほとんど影響を与えず、また H_2O_2 分解効果も大きいのもっとも適していることがわかった。この実験において一定の H_2O_2 処理を行なった場合、Table 3 に示したように各ゆでうどんの H_2O_2 吸収量に、ほぼ一定値を得たことから、これらの天然物による H_2O_2 定量阻害はないものと判断された。

いわゆるゆでそばは経験的に H_2O_2 分解速度が高いといわれている。そば粉の H_2O_2 分解効果はあわ粉末などに比べると小さいが、通常製品のそばはそば粉の配合が

Table 1. Influence of Boiling Time on Inactivation of Enzymes Reacting to Reduce H_2O_2 in Some Cereal Flours

(H_2O_2 decomposed mg/1 g of sample)

Cereal Flours	Boiling time (min)				
	0	3	5	10	20
Wheat	32.3	2.40	1.27	1.01	1.83
Rye	65.1	35.4	34.7	30.4	30.2
Foxtail millet	65.1	30.7	31.3	26.1	27.4
Buckwheat	65.1	10.1	11.3	7.40	7.27
Milo	65.1	19.9	19.0	15.8	16.4

(Residual H_2O_2 in aqueous solution (control) was 65.1 mg)

Each one gram of cereal flours in 10 ml of water was boiled for 0~20 minutes. The solution was filled up to 20 ml after pH adjustment (6.4) and addition of 2 ml of 1M H_2O_2 . After storage for 24 hours at 37°C, the residual H_2O_2 was determined.

H_2O_2 decomposed by each samples was calculated from the difference between the residual H_2O_2 in control solution and in sample solution.

Table 2. Decomposition of H_2O_2 by Natural Materials

Samples	H_2O_2 decomposed (mg/g)	Samples	H_2O_2 decomposed (mg/g)
Wheat flour	1.81	Corn starch	0.06
Rye flour	29.6	Waxy corn starch	0.13
Barley flour	0.90	Wheat starch	0
Japanese barnyard millet flour	10.6	Potato starch	1.69
Foxtail millet flour	25.5	Locust bean gum	1.50
Proso millet flour	5.67	Locust bean germ	0
Milo flour	15.9	Carragheen	0
Buckwheat flour	5.37	Pectin	36.6
Rice flour	1.83	Arumroot (konnyaku) powder	5.80
Dried whole egg	4.63	Alginic acid	2.00
Dried gluten	4.45	Glycine	52.5
Casein from milk	9.23	Lysine	55.8
Casein from soybean	6.16	Glucose	0

(Residual H_2O_2 in aqueous solution (control) was 65.1 mg)

One gram of sample in 10 ml of water was boiled for 20 minutes. Other conditions were same as Table 1.

30%以上であるので、ゆでそば全体として分解効果が大きくなるものと思われる。またゆでそばはゆで時間が短いためカタラーゼの一部残存による H_2O_2 分解も考えられる。ゆでそばの H_2O_2 残存経時変化を Fig. 1 に示した (H_2O_2 処理: ゆでそばを H_2O_2 濃度 700 ppm, 350 ppm, または 180 ppm の浸漬液に 40 秒間浸漬)。ゆでうどんに比べ¹⁾ H_2O_2 分解速度は著しく高かった。このことは H_2O_2 処理されたゆでそばの保存効果がゆでうどんの場合に比べて小さいといわれている一因と思われる。あわ粉末などを添加したゆでうどんの場合も、単に H_2O_2 処理を施しただけでは分解が促進され、保存効果が減少するおそれがある。したがって H_2O_2 分解促進物質を添加する場合は、 H_2O_2 処理後速かに包装し、蒸熱処理などの併用により完全殺菌を行なうことが前提条件である。つぎにあわ粉末 0~10% 含有ゆでうどんの蒸熱時における H_2O_2 分解量および24時間後の H_2O_2 残存量の蒸熱の有無による影響を、ゆでうどんに H_2O_2 を約 150 ppm または 300 ppm 吸収させた場合について検討した。それらの結果を Table 4 に示した。いずれの実験区でも 37°, 24 時間後の H_2O_2 残存量は蒸熱の有無によりほとんど差は認められなかったが、このことは前報¹⁾ で示したように各ゆでうどんの H_2O_2 分解能が一定であるためと考えられる。したがって蒸熱処理によりあわ粉末の H_2O_2 分解成分はほとんど損われないことがわかった。また小麦粉重量中あわ粉末 1~10% 含有区はあわ粉末無添加の対照区に比べて、蒸熱時の分解量にいずれも大きな差は認められなかった。 H_2O_2 を吸収させたゆでうどんで、 H_2O_2 と微生物が十分接触しないうちに H_2O_2 の分解が進むと、殺菌が満足に行なわれな

Fig. 1. Decomposition of H_2O_2 in boiled buckwheat noodle.

Twenty grams of boiled buckwheat noodle containing 56 or 112 or 213 ppm of H_2O_2 was packed in polypropylene plastics sheets, and was stored at 3°C or 37°C.

The content of H_2O_2 in boiled buckwheat noodle at the start.

- a, a': 213 ppm
- b, b': 112 ppm
- c, c': 56 ppm

Table 3. Decomposition of H_2O_2 in Japanese Noodle by Addition of Natural Materials

Natural materials added	Contents of natural materials in wheat flour (%)	Concentration of H_2O_2 in soaking solution (ppm)	Residual H_2O_2 stored at 37°C (ppm)		
			0 hr.	24 hrs.	48 hrs.
Control	—	700	152	51.6	31.2
		1400	280	171	147
Foxtail millet flour	1	700	152	45.6	18.7
		1400	280	142	103
	5	700	155	16.1	2.96
		1400	278	57.1	17.1
Milo flour	1	700	147	36.8	32.5
		1400	277	138	124
	5	700	151	23.3	3.61
		1400	279	105	45.0
Japanese barnyard millet flour	1	700	157	42.4	19.4
		1400	270	151	118
	5	700	134	12.8	2.96
		1400	275	90.6	54.8
Pectin	1	700	132	39.1	34.1
		1400	285	170	148
	5	700	144	45.6	35.8
		1400	285	181	170
Casein from milk	2	700 —	148	39.2	—
Rye flour	1	700	150	47.6	—
		1400	250	114	86.3
	5	700	150	6.10	—
		1400	258	42.0	18.9
	10	700	141	3.53	—
		1400	255	3.53	—

Each noodles was soaked in about 700 or 1400 ppm of H_2O_2 solution for 40 seconds.

いおそれがあるが、あわ粉末を添加して製造したゆでうどんの蒸熱での高温短時間処理（100°, 20分）による H_2O_2 分解量は、あわ粉末無添加の対照に比べて僅差であるので、熱処理時においてゆでうどん中の H_2O_2 と微生物との接触度合に、あわ粉末添加の有無による差異はほとんどないと考えられる。したがって前述した完全殺菌ならびにその後の残存 H_2O_2 分解促進を行なうことは十分可能である。

3. 穀類粉末の H_2O_2 分解成分

Table 2 に示したようにグルテン、カゼインなどのタンパク質と小麦デンプンなどのデンプン質とでは前者の方が H_2O_2 分解効果が大きかった。川崎⁶⁾らはグルテンなどのタンパク質は H_2O_2 安定性をわずかに増加させる

と述べているが、タンパク質の種類により分解能が異なるものと思われる。著者らは穀類粉末の H_2O_2 分解成分は主としてタンパク質ではないかと推測し、 α -アミラーゼを用いてタンパク濃縮を行ない、このタンパク質区分の H_2O_2 分解効果を α -アミラーゼ未処理の対照と比較した。Table 5 に示したように各タンパク質区分は未処理の穀類粉末の約3倍のタンパク質を含有し、 H_2O_2 も2～3倍多く分解した。このことから穀類粉末の H_2O_2 分解成分は主としてタンパク質であると推定されるが、タンパク質濃縮過程でタンパク質と同様の挙動を示す微量成分が H_2O_2 分解に関与していることも考えられるので、この件については更に検討する予定である。なおここで用いた α -アミラーゼの量は H_2O_2 分解にほとんど

Table. 4. Effect of Addition of Foxtail Millet Flour on the Decomposition of H_2O_2 in Japanese Noodle by Steaming (100°C, 20 minutes)

Content of foxtail millet flour in wheat flour (%)	H_2O_2 content just after soaking (ppm)	Residual H_2O_2 just after steaming (ppm)	Residual H_2O_2 stored for 24 hrs. at 37°C (ppm)	
			steamed	not steamed
0	142	64.4	38.9	55.3
	294	198	167	187
1	156	75.6	35.7	49.4
	311	229	150	172
5	159	69.7	11.8	13.1
	307	161	58.2	45.5
10	164	55.9	2.94	3.27
	288	167	19.3	22.3

Twenty grams of Japanese noodle containing about 150 ppm or 300 ppm of H_2O_2 was packed in polypropylene plastics sheets, and was steamed.

Table. 5. Decomposition of H_2O_2 by Various Concentrated Cereal Proteins

Samples	Contents of protein in samples (%)	H_2O_2 decomposed (mg/g)
Wheat flour	8.72	1.81
Concentrated protein from wheat flour	27.7	1.90
Rye flour	10.4	29.6
Concentrated protein from rye flour	28.6	58.5
Foxtail millet flour	8.95	27.4
Concentrated protein from foxtail millet flour	30.8	64.1
Buck wheat flour	9.66	7.27
Concentrated protein from buckwheat flour	29.2	23.2
Milo flour	6.69	15.9
Concentrated protein from milo flour	26.1	22.3

(Residual H_2O_2 in aqueous solution (control) was 65.1 mg)

Protein of cereal flour was concentrated by removing carbohydrate after hydrolized with α -amylase.

Decomposed H_2O_2 by each samples was assayed as shown in Table 2.

影響を与えないことを確認した。小麦粉およびマイロ粉末はタンパク質濃縮によって H_2O_2 分解効果はほとんど増加しなかったが、この原因については前述した各穀類粉末中の H_2O_2 分解成分の検索と併せて検討する予定である。結果および考察 2 で前述したようにライ麦粉末およびひえ粉末などのゆでうどんへの添加は着色の点で不適であるがこれらのタンパク質区分の添加はこの点を解決できるものと考えられる。

ま と め

ゆでうどんに対する H_2O_2 分解物質として、約30種の天然物について比較検討した。

1. グリシン、リジン、ペクチン、あわ粉末、マイロ粉末、ひえ粉末、ミルクカゼインなどが比較的 H_2O_2 分

解効果が高かった。

2. ゆでうどんに対してはあわ粉末、ライ麦粉末、マイロ粉末およびひえ粉末は小麦粉重量中 1% 以上の含有で、ミルクカゼインは 2% の含有で H_2O_2 分解促進効果が認められた。この中であわ粉末が H_2O_2 分解効果およびゆでうどんの性状に対する影響などから判断してもっとも優れていた。

3. 1~10% のあわ粉末を含む小麦粉より製造した H_2O_2 処理ゆでうどんを蒸熱 (100°, 20分) し、37°, 24 時間貯蔵後の H_2O_2 残存量は、未蒸熱の対照に比べやや低値を示し、蒸熱処理により H_2O_2 分解能力は損われなかった。

4. 1~10% のあわ粉末より製造した H_2O_2 処理ゆで

うどんは、あわ粉末無添加の対照に比べて、蒸熱時の H_2O_2 分解量に大きな差は認められなかった。したがってあわ粉末添加ゆでうどんに H_2O_2 および蒸熱処理を施した場合、 H_2O_2 と微生物との接触度合はその時点で、あわ粉末無添加のゆでうどんの場合と同程度であるので、完全殺菌は十分可能であり、またその後の H_2O_2 分解は著しく促進されることがわかった。

5. α -アミラーゼ処理により得た濃縮タンパク質区分の H_2O_2 分解効果を検討した結果、穀類粉末の H_2O_2 分解成分は主としてタンパク質区分にあることがわかった。

文 献

- 1) 棚田益夫, 内田晴彦, 和田時子: 食衛誌. **12**, 376 (1971).
- 2) 棚田益夫, 内田晴彦, 和田時子: 同上. **12**, 413 (1971).
- 3) 村田希久, 山本公子, 池田喜美子, 田中淑子: 栄養と食糧 **24**, 355 (1971).
- 4) 赤堀四郎監修: 酵素ハンドブック p. 161 (1966) 朝倉書店.
- 5) 石綿 肇, 渡辺優子, 谷村顕雄: 食衛誌. **12**, 512 (1971).
- 6) 川崎近太郎, 近藤雅臣, 永納秀男, 永山富雄: 同上. **9**, 241 (1968).