次亜塩素酸ナトリウム処理野菜における残留塩素の消失とクロロホルムの生成

(平成3年11月28日受理)

日高利夫[*1] 桐ヶ谷忠司[*1] 上條昌彌[*1]
木川 寛[*1] 河村太郎[*1,*2] 河内佐十[*3]

Disappearance of Residual Chlorine and Formation of Chloroform in Vegetables Treated with Sodium Hypochlorite

Toshio HIDAKA[*1], Tadashi KIRIGAYA[*1], Masaya KAMIJO[*1], Hiroshi KIKAWA,[*1]
Taro KAWAMURA[*1,*2] and Saju KAWAUCHI[*3]

([*1]Yokohama City Institute of Health: 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama 235, Japan; [*2]Kamakura Women's University: 1420, Iwase, Kamakura 247, Japan; [*3]Hoshi University: 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo 142, Japan)

We studied the disappearance of residual chlorine and the formation and behavior of chloroform ($CHCl_3$) in vegetables treated with sodium hypochlorite (NaClO).

Soybean sprouts and cabbages were treated with NaClO solutions of various concentrations, and residual chlorine and formation of $CHCl_3$ in the samples were determined. It was found that both residual chlorine and $CHCl_3$ increased with an increase in NaClO concentration. However, $CHCl_3$ formation was less in the cabbages than in the soybean sprouts. The soybean sprouts and cabbages treated with NaClO solution were then kept in glass containers and changes which took place with the passage of time in the residual chlorine and $CHCl_3$ were studied. When stored at lower temperatures, the loss of residual chlorine was less and $CHCl_3$ increased, while chlorine remained. When the soybean sprouts were immersed in NaClO solutions and maintained at different temperatures, $CHCl_3$ formation was less when the treatment temperature was lower. For treatment of vegetables with NaClO solution, low temperature treatment is therefore preferable.

(Received November 28, 1991)

Key words: 次亜塩素酸ナトリウム sodium hypochlorite; 残留塩素 residual chlorine; クロロホルム chloroform; ヘッドスペース法 head space method; 野菜 vegetable; 低沸点有機塩素化合物 volatile chlorinated organic compounds; もやし soybean sprouts; キャベツ cabbage

まえがき

次亜塩素酸ナトリウムは魚介類加工品，野菜類の殺菌や食品製造加工に使用する装置，器具などの殺菌，消毒に使用されている[1)].

著者らは前報[2)]において，ヘッドスペース法を用いた野菜中の残留塩素及び低沸点有機塩素化合物（VCOC と略す）の同時定量法を開発し，次亜塩素酸ナトリウムで処理した野菜よりクロロホルムが生成すること，また，市販野菜66検体について分析した結果，もやしなど4検体より残留塩素及びクロロホルムを検出したことを報告した．しかし，これまで次亜塩素酸ナトリウムで処理した野菜中の残留塩素量と生成したクロロホルム量との相互関係について詳しく述べた報告は見当たらない．

そこで，もやし及びカットキャベツを用いて，次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を変えたときの残留塩素及びクロロホルム生成量について調べた．また処理温度，保存温度などの影響を調べ，食品衛生上興味ある結果を得たので報告する．

[*1] 横浜市衛生研究所：〒235 横浜市磯子区滝頭 1-2-17
[*2] 鎌倉女子大学：〒247 神奈川県鎌倉市岩瀬 1420
[*3] 星薬科大学：〒142 東京都品川区荏原 2-4-41

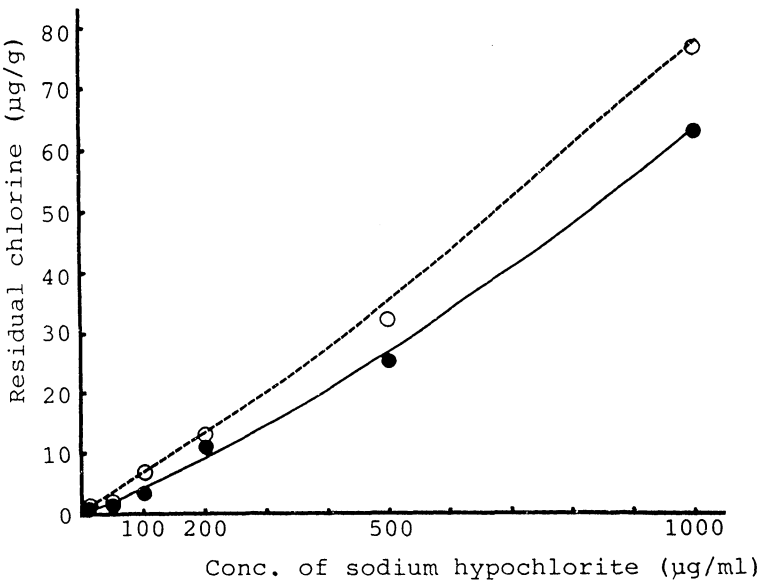

Fig. 1. Relation between concentration of sodium hypochlorite and residual amount of chlorine in vegetables
Samples (20 g) were previously soaked in 1.2 L NaClO solution for 10 min.
●——●: soybean sprouts; ○----○: chopped cabbage leaves

実験方法

1. 試　料

もやし並びにカットキャベツは次亜塩素酸ナトリウム処理を行っていない製造業者から購入し，さらに，残留塩素及びクロロホルムの検出されないことを確認して浸漬用の試料とした．

2. 試　薬

1) 精製水，シアン化カリウム溶液，リン酸塩緩衝液 (pH 7.0)，塩素標準液及び VCOC 標準液は前報[2]で報告した方法により調製した．

2) 浸漬用次亜塩素酸ナトリウム溶液（食品添加物用）はあらかじめヨウ素滴定法[3]で有効塩素濃度を測定し，これを水道水で適宜希釈して用いた．

3. 装置及び測定条件

1) ヘッドスペース用フラスコ：前報[2]で報告した 200 ml の共通摺合わせ三角フラスコ及び栓を用いた．

2) ガスクロマトグラフ (GC)：前報[2]で報告した測定条件で行った．

4. 測定方法

1) 野菜中の残留塩素及びクロロホルムの同時定量

試料の調製及び定量操作は前報[2]で報告した方法を用いた．

なお，測定値は 1 試料につき定量操作を 3 回行い，得られた値の平均値で示した．

実験結果及び考察

1. 浸漬液中の次亜塩素酸ナトリウム濃度と野菜中の残留塩素及びクロロホルム生成量

あらかじめ，次亜塩素酸ナトリウムの濃度を 20, 50, 100, 200, 500 及び 1,000 ppm に調製した浸漬液 1.2 L に，もやし及びカットキャベツ 20 g をそれぞれ 10 分間浸漬し，ただちにこの試料について定量操作を行い，残留塩素及びクロロホルム生成量を測定した．この結果は浸漬液の次亜塩素酸ナトリウム濃度が高いほど，もやし及びカットキャベツ中の残留塩素及びクロロホルム量が増加する傾向を示した．

すなわち，Fig. 1 に示したように，次亜塩素酸ナトリウムの濃度が高くなるに従い，もやし及びカットキャベツ中の残留塩素量はそれぞれ 0.46～63.1 μg/g，0.50～77.9 μg/g とほぼ直線的に増加した．

また，次亜塩素酸ナトリウムの濃度とクロロホルム生成量の関係については Fig. 2 に示したように，次亜塩素酸ナトリウムの濃度が高くなるに従い，もやし及びカットキャベツ中のクロロホルム量は 19.2～416 ng/g, 6.42～201 ng/g とそれぞれ増加した．

ただし，もやしにおけるクロロホルム量が浸漬液の次亜塩素酸ナトリウム濃度にほぼ比例して増加するのに対して，カットキャベツでの増加率は緩徐であり，かつ比例的でないことが分かった．

長谷川らは 98 種類の有機化合物の塩素処理を行い，以下のとおり報告している[4]．すなわち，有機化合物の種

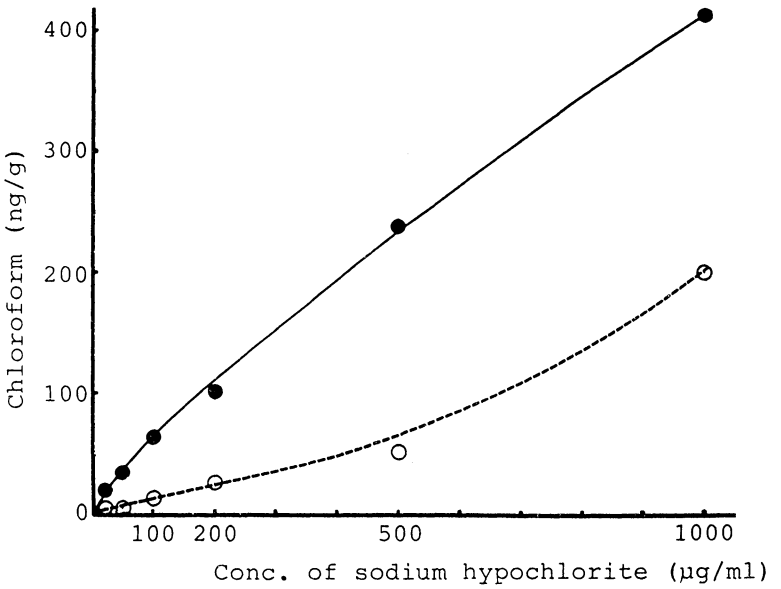

Fig. 2. Relation between concentration of sodium hypochlorite and amount of chloroform formation in vegetables

Samples (20 g) were previously soaked in 1.2 L NaClO solution for 10 min.

●——●: soybean sprouts; ○----○: chopped cabbage leaves

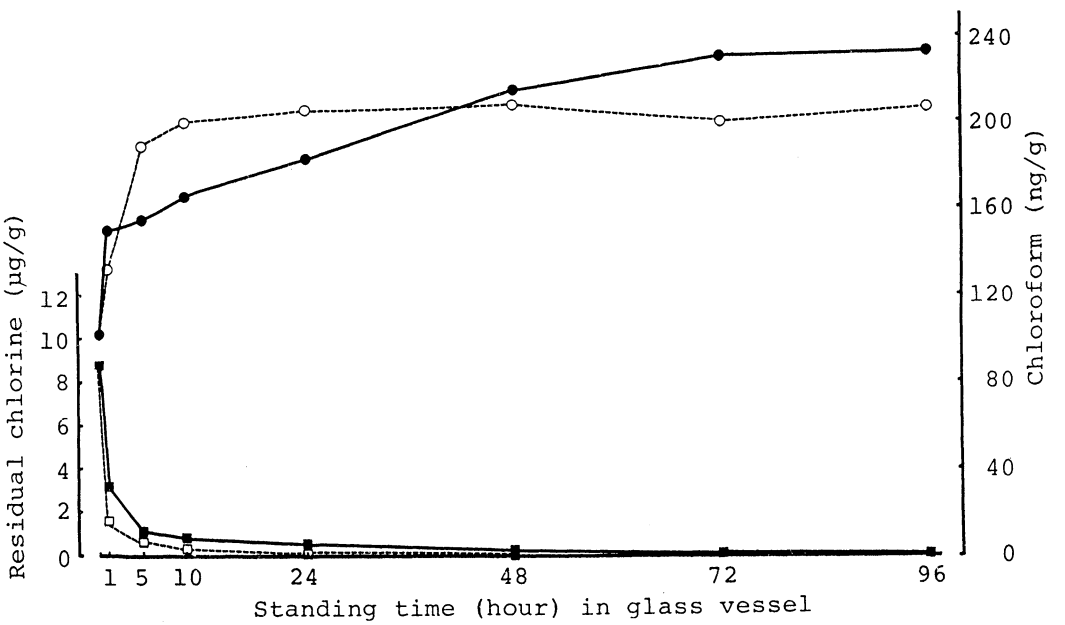

Fig. 3. Time-course of residual chlorine and chloroform formation in soybean sprouts treated with sodium hypochlorite

Samples (120 g) were previously soaked in 7.2 L NaClO 200 ppm solution for 10 min.

■——■: residual chlorine 8℃; □----□: residual chlorine 25℃

●——●: chloroform 8℃; ○----○: chloroform 25℃

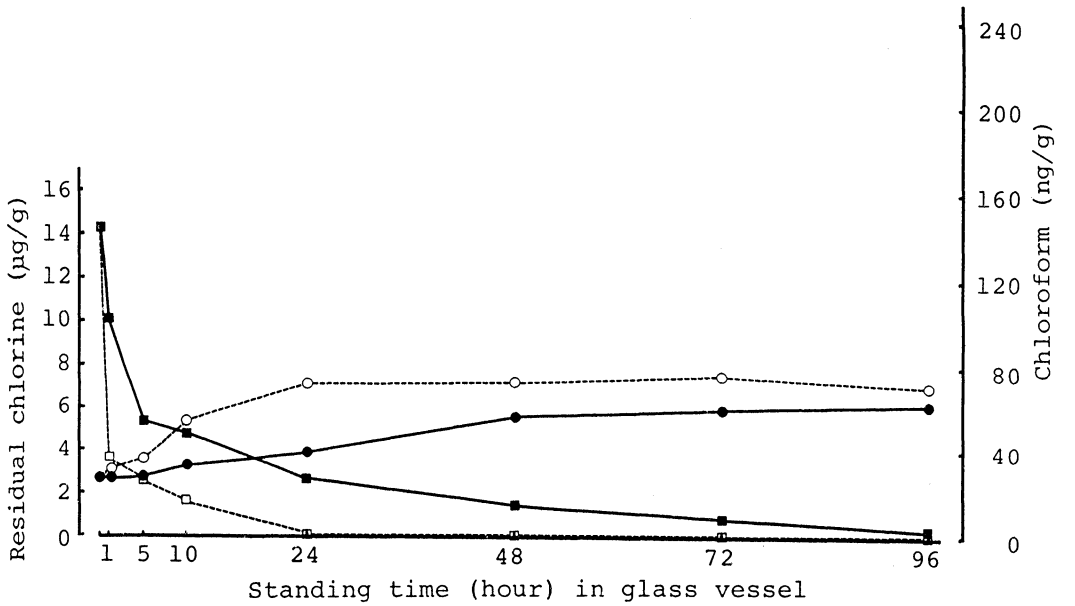

Fig. 4. Time-course of residual chlorine and chloroform formation in chopped cabbage leaves treated with sodium hypochlorite
Samples (120 g) were previously soaked in 7.2 L NaClO 200 ppm solution for 10 min.
■——■: residual chlorine 8℃; □----□: residual chlorine 25℃
●——●: chloroform 8℃; ○----○: chloroform 25℃

類によりクロロホルムの生成量が異なること，また，その生成機構は官能基におけるハロホルム反応，酸化及び塩素化反応などによると述べている．著者らの実験においても，野菜の種類の違いによりクロロホルム生成量の相違が認められたが，これも野菜成分中の官能基などの違いに起因すると推察された．なお，野菜におけるクロロホルムの生成機構については，今後詳細な検討を加える予定である．

2. 残留塩素及びクロロホルム生成量に対する保存条件の影響

野菜中に生成するクロロホルムは残留塩素量や保存温度及び保存時間によって影響されることが予想される．そこで，次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理したもやし及びカットキャベツ中の残留塩素及びクロロホルム生成量を保存温度を変えて経時的に調べた．

200 ppm の次亜塩素酸ナトリウムを含む浸漬液 7.2 L に，もやし及びカットキャベツ 120 g をそれぞれ 10 分間浸漬し，ただちに試料を 500 ml の三角フラスコに移し入れ，8°及び 25°で保存した．これらの試料について，浸漬直後から 96 時間まで測定を行った．

1) もやし中の残留塩素及びクロロホルム生成量の変化

もやし中の残留塩素及びクロロホルム生成量の測定結果を Fig. 3 に示した．残留塩素量は浸漬直後に 8.8 μg/g の値を示したが，その後 25°の保存条件では 1 時間後には激減し，48 時間後には残存が認められなかった．一方，8°の保存条件では 96 時間後にも 0.16 μg/g が検出され，25°の場合より残存率が高かった．

また，クロロホルム量は浸漬直後に速やかに生成して 102 ng/g の値を示し，25°の保存条件では 10 時間後に 200 ng/g に増加し，その後 96 時間後までほとんど変化が認められなかった．一方，8°の保存条件では塩素の残存している間はクロロホルム量は増加し，96 時間後には 233 ng/g まで増加した．

2) カットキャベツ中の残留塩素及びクロロホルム生成量の変化

次に，カットキャベツ中の残留塩素及びクロロホルム生成量の測定結果を Fig. 4 に示した．残留塩素量は浸漬直後に 14.3 μg/g の値を示し，その後 25°の保存条件では 1 時間後に 3.7 μg/g に減少し，24 時間後にはすでに残存が認められなかった．一方，8°の保存条件では 1 時間後にも 10.5 μg/g が残存し，その後徐々に減少はしたが，96 時間後においても 0.31 μg/g が検出され，もやしの場合と同様に，25°の保存条件より残存率が高かった．

また，クロロホルム量は浸漬直後に 26.6 ng/g の値を示し，25°の保存条件では 24 時間後まで増加したが，その後 96 時間後までほとんど変化が認められなかった．一方，8°の保存条件ではもやしの場合と同様に，塩素の

残存している間はクロロホルム量は増加し，96 時間後には 61.5 ng/g まで増加したが，このときの生成量はもやしの場合の 26.4% に相当する低い値であった．

梶野は浄水場原水を塩素処理した後，異なる温度で保存した結果，クロロホルム生成量は保存温度の低い方が少ないことを報告[5]している．著者らの行った野菜の保存実験においても同様の結果が得られたことから，野菜におけるクロロホルムの生成も反応温度による影響を受けたと考えられた．

以上のことより，低温保存した野菜中の残留塩素は，塩素と野菜成分との反応が抑制されたために損失が少なく，残存時間が長かったと推察された．一方，クロロホルムは残存している塩素と野菜成分との緩やかな反応により増加したが，塩素の消滅後には反応が起こらず，平衡状態になったと推察された．

次亜塩素酸ナトリウム処理は食品衛生法上野菜の殺菌を目的としていることから，塩素の残存時間の長い低温保存の重要性が示唆された．

3. 次亜塩素酸ナトリウム処理温度と野菜中の残留塩素及びクロロホルム生成量の変化

次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理した野菜中の残留塩素及びクロロホルム生成量は保存温度により影響を受けることから，野菜の処理温度を下げることにより，クロロホルムの生成を抑制できる可能性がでてきた．そこで 5°, 15° 及び 25° に調製した 200 ppm の次亜塩素酸ナトリウム溶液 7.2 L に，もやし 120 g をそれぞれ 10 分間浸漬し，ただちに試料を 500 ml の三角フラスコに移し入れて 8° で保存し，これらの試料について浸漬直後，24 時間後，72 時間後の残留塩素及びクロロホルム生成量

Table 1. Relation between Temperature for Treating with Sodium Hypochlorite and Residual Chlorine and Chloroform Formation in Soybean Sprouts

Temperature treated with NaClO[a]	Standing time at 8℃	Residual chlorine (μg/g)	Chloroform (ng/g)
5℃	1 min	6.0	77.0
15℃	1 min	8.2	76.6
25℃	1 min	6.6	116
5℃	24 hr	0.21	108
15℃	24 hr	0.39	119
25℃	24 hr	0.44	161
5℃	72 hr	0.01	127
15℃	72 hr	0.03	149
25℃	72 hr	0.10	210

[a] The experiments were carried out on condition that soybean sprouts (120 g) soaked in 7.2 L NaClO 200 ppm solution for 10 min.

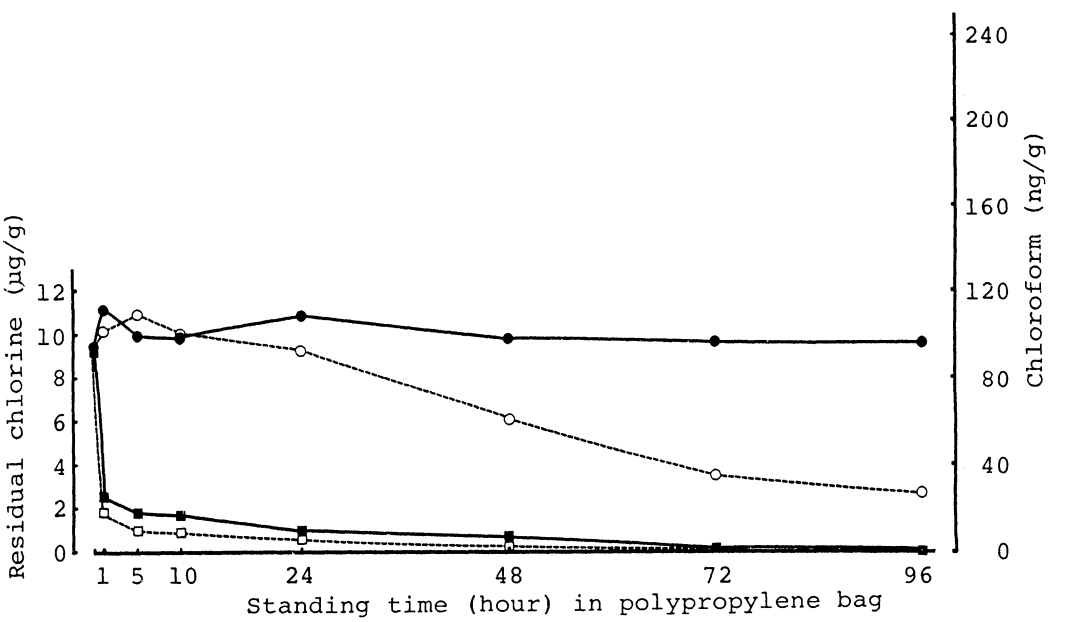

Fig. 5. Time-course of residual chlorine and chloroform formation in soybean sprouts treated with sodium hypochlorite
Samples (120 g) were previously soaked in 7.2 L NaClO 200 ppm solution for 10 min.
■——■: residual chlorine 8℃; □----□: residual chlorine 25℃
●——●: chloroform 8℃; ○----○: chloroform 25℃

を調べた．この結果はTable 1に示したように，残留塩素量は5°, 15° 及び25°のいずれの浸漬温度においても差はほとんど認められなかった．一方，クロロホルム量は浸漬温度5°及び15°の条件の方が浸漬直後，24時間後及び72時間後ともに25°の条件より少ない値であった．

これらのことより，野菜を次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理する場合，クロロホルムの生成の少ない低温処理が，食品の安全性を確保する面からも望ましいことが分かった．

4. ポリプロピレン袋で保存したもやし中の残留塩素及びクロロホルム生成量の変化

著者らは前報[2]において，市販のもやしより残留塩素及びクロロホルムを検出したことを報告したが，このもやしはポリプロピレン袋で包装されていた．そこで，次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理したもやしをポリプロピレン袋に保存して，残留塩素及びクロロホルム生成量の変化を調べた．なお，もやしの浸漬条件，保存温度及びポリプロピレン袋の容量はガラス製容器で保存した場合と同一条件で行った．この結果はFig. 5に示したように，残留塩素量は浸漬直後に9.2 μg/gの値を示し，その後の挙動は25°及び8°の保存条件ともに，ガラス製容器で保存した場合と相似していた．

一方，クロロホルム量は浸漬直後に93.3 ng/gの値を示し，25°の保存条件では10時間後までほとんど変化が認められなかったが，その後徐々に減少し，96時間後には27.2 ng/gまで減少した．このときのクロロホルム量はガラス製容器で保存した場合の13.1%に相当し，かなり低い値であった．しかし，8°の保存条件では浸漬直後からほぼ同様の値で推移し，96時間後にも95.8 ng/gの値を示し，ほとんど変化が認められなかった．このときのクロロホルム量はガラス製容器で保存した場合の41.1%に相当した．

これらのことより，ポリプロピレン袋でもやしを保存した場合，残留塩素はその影響を受けないが，クロロホルムはポリプロピレン袋を通気して，25°の保存条件では生成量より通気量が大きいために低い値になり，また，8°の保存条件では生成量と通気量がほぼ平衡状態であったために，クロロホルム量の変化が少なかったと考えられた．

製造後数十時間を経て検査を行った市販の一部のもやしより，残留塩素が3.7 μg/g，クロロホルムが215 ng/gの値で検出された[2]ことと，今回のモデル実験から得られた知見，すなわち，もやし中の残留塩素は24時間後までに激減したこと並びに生成したクロロホルムはポリプロピレン袋から通気したことを考え合わせると，保存状態にもよるであろうが，このもやしは200 ppm以上の次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理され，そのときかなりの量のクロロホルムが生成していたと推察された．

まとめ

市販野菜より残留塩素及びクロロホルムを検出したことから，もやし及びカットキャベツを用いて，次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度を変えたときの残留塩素及びクロロホルム生成量について調べた．また処理温度，保存温度などの影響について検討を行った．

1) 次亜塩素酸ナトリウム溶液の処理濃度を20～1,000 ppmに調製して調べた結果，もやし及びカットキャベツ中の残留塩素量は0.46～63.1 μg/g及び0.50～77.9 μg/gの範囲に，また，クロロホルム量は19.2～416 ng/g及び6.42～201 ng/gの範囲でそれぞれ増加した．しかし，もやしにおけるクロロホルム量が浸漬液の次亜塩素酸ナトリウム濃度にほぼ比例して増加するのに対して，カットキャベツでの増加率は緩徐であり，かつ比例的でなかった．このような野菜の種類の違いによるクロロホルム生成量の相違は野菜中の成分の違いなどに起因すると推察された．

2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理したもやし及びカットキャベツをガラス製容器に保存し，これらの残留塩素及びクロロホルム生成量を保存温度を変えて経時的に調べた結果，野菜中の残留塩素は低温保存した場合に損失が少なく，残存時間が長かった．一方，クロロホルムは塩素の残存している間は野菜中で増加したが，塩素の消滅後には変化が認められなかった．

3) 5°, 15° 及び25°に調製した次亜塩素酸ナトリウム溶液にもやしを浸漬して調べた結果，残留塩素はいずれの浸漬温度においても差はほとんど認められなかったが，クロロホルムは5°及び15°の条件が25°の条件より生成量の少ない結果が得られた．したがって，野菜を次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理する場合，クロロホルムの生成の少ない低温処理が食品の安全性を確保する面からも望ましいことが分かった．

4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理したもやしをポリプロピレン袋に保存して，ガラス製容器で保存した場合と同様に調べた結果，残留塩素はポリプロピレン袋の影響を受けなかったが，クロロホルムはポリプロピレン袋を通気して，低い値であった．

市販の一部のもやしより，残留塩素が3.7 μg/g，クロロホルムが215 ng/gの値で検出された[2]ことと，今回のモデル実験の結果を考え合わせると，このもやしは200 ppm以上の次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理され，そのときかなりの量のクロロホルムが生成していたと推察された．

文献

1) 用途別添加物使用基準："食品衛生関係法規集3" p. 6,305 (1989) 中央法規出版.
2) 日高利夫，桐ヶ谷忠司，上條昌彌，木川 寛，河村太郎：食衛誌. 32, 308～314 (1991).
3) 石館守三，谷村顕雄，監修："第5版食品添加物公定書解

説書" D-383 (1987) 廣川書店.
4) 長谷川一夫, 相沢貴子, 内藤昭治, 真柄泰基: 水質汚濁研究 **6**, 151～160 (1983).
5) 梶野勝司: 衛生化学 **28**, 16～20 (1982).