包装麺に関する研究(第1報)

過酸化水素の簡易定量法と麺に対する吸着機構について

(昭和41年11月19日受理)

小川玄吾* 室橋正男*

Studies on Packaged Noodle (I) Studies on the Simple Determination of Hydrogen Peroxide and Its Absorption in Japanese Noodle

Gengo OGAWA and Masao MUROHASHI

(Nisshin Flour Milling Co., Central Research Laboratory:
177-3 Tsurugaoka, Irumagun, Saitama-ken)

Hydrogen peroxide (H_2O_2) has been used for Japanese noodle for the purpose of bleaching, but in the case of packaged noodle, soaking in H_2O_2 solution and heating were expected considerable sterilizing effects, too.

Repeating the soakness of noodle, the concentration of the H_2O_2 solution was reduced. Therefore, it was necessary to keep the constant concentration of H_2O_2 in the solution. A new type of the test paper by which H_2O_2 concentration was checked, was developed. The white color of the paper in which $Ti(SO_4)_2$ permeated, was changed yellow to orange according to the H_2O_2 concentration, when it was soaked in H_2O_2 solution. The effect of other substances against colorization was not observed.

The consumption of H_2O_2 by the treatment of soaking Japanese noodle in the period of process, consisted of one third of decomposition and the rest which was absorbed in noodle. Absorbed H_2O_2 to noodle was almost easily extracted with water, washing several times. Absorbed quantity of H_2O_2 was varied by the length of soaking period, H_2O_2 concentration, ratio of amounts of noodles and H_2O_2 solution and so on.

H_2O_2 was observed not only the surface absorption but also inner parts of noodle. Permeable velocity of H_2O_2 into noodle and the decomposed quantity of H_2O_2 in heating process were to do with the sterilization of it.

From the commercial products, just after the production, H_2O_2 was determined 300-500 ppm (in the case of Japanese noodle), and 50-150 ppm (spaghetti). This H_2O_2 decreased gradually, and almost vanished for one to three monthes under the ordinal storage conditions.

(Received November 9, 1966)

まえがき

最近ゆで麺を包装したものが市場に出回っている。この「包装麺」と呼ばれるものには漂白剤として過酸化水素 (H_2O_2) が用いられているが、これは加熱処理との併用で強力な殺菌効果をもたらす、包装麺の貯蔵性がよいのもそれに負うところが大きい。われわれはこの H_2O_2 処理に着目し、製造上および食品衛生上の観点から、

* 日清製粉(株)中央研究所:埼玉県入間郡大井村鶴ヶ岡字外177の3

H_2O_2 の簡易定量法の検討と麺に対する H_2O_2 の吸着状態について検討した。

I. 過酸化水素の簡易定量法

包装麺の H_2O_2 処理は市販 H_2O_2 (30~35%) の100~300倍希釈溶液 (0.3~0.1%) にゆで麺を30秒前後浸漬するのが一般的である。一度使用した液を重ねて使用すると H_2O_2 濃度は薄くなるがこのような液は殺菌効果に影響してくる。そこで H_2O_2 を補充するのであるが、この場合濃くしすぎると麺に吸着する H_2O_2 が増し、嗜好

上、食品衛生上の問題が生じてくる。

H_2O_2 の分析は、従来過マンガン酸カリウム滴定法、硫化鉛試験紙などによる方法が用いられてきたが、現場における試験としては簡便でないなど、種々の問題がある。われわれは H_2O_2 の定性定量法を種々検討した結果、チタンイオンの検出方法としても知られている硫酸チタンと H_2O_2 の呈色反応¹⁾ にヒントを得、つぎの実験を行なった。なお呈色の安定性、硫酸チタン試験紙の調製方法についても検討を加えた。

1. 実験方法

種々の濃度の硫酸チタン溶液に東洋ロ紙 No. 50 を浸漬したのち自然乾燥し、それに 35% H_2O_2 液の 100, 200, 300, 400, 600 倍希釈溶液をスポットし、発色した黄色帯をデントメーターにより測定した。

2. 実験結果

デントメーターによる測定結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 およびその他の実験から判明したことを列挙するとつぎのごとくである。

- 1) 1~10% 硫酸チタン溶液を用いた場合、 H_2O_2 濃度

Fig. 1. The degree of yellow color which occurs between H_2O_2 and $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

のインデックスとして呈色をみることができ、これは肉眼でも判定可能である。

- 2) 0.5% 硫酸チタン溶液の場合、 H_2O_2 の濃度を変えても呈色の度合は変わらず、 H_2O_2 の定量には不適である。

- 3) 10% 硫酸チタン溶液の場合、 H_2O_2 濃度の違いはわかるが、硫酸チタンの吸湿性がロ紙にも現われ、測定中に透過度の増していることがわかる。試験紙そのものもろくなり実用品としては不適である。

- 4) 呈色はきわめてじん速に現われ、かつきわめて安定で 0.5% 硫酸チタン溶液の場合 24 時間、1% の場合 2 日、5~10% の場合 5~7 日程度は退色しない(ただしロ紙が湿っている場合とかわいている場合では発色度合が多少異なる)。

- 5) 包装麵製造工程中における H_2O_2 水には、麵からの可溶物すなわちデンプン、タンパク質、食塩など、また麵の小片が混入しているがこれらは量的に非常に少ないこともあって硫酸チタンと H_2O_2 の呈色反応には全く影響を及ぼさない。

- 6) 試験紙の調製はきわめて簡単で、市販硫酸チタン溶液(46% 前後)を適当に希釈した水溶液にロ紙を 10~30 秒浸漬し、乾燥すればよい。5% 以下の硫酸チタン溶液の場合、ロ紙は 2, 3 時間自然乾燥を行なえば十分である。加熱などによる乾燥は、5% 硫酸チタン溶液で処理したロ紙の場合、かっ変したり、もろくなることなどが好ましくない。

- 7) 5% 硫酸チタン溶液で調製した試験紙は 1~2 か月の保蔵で、その呈色度合に変化をきたすことはないが、多少もろくなる。

3. 考察

硫酸チタンと H_2O_2 の呈色反応は Schönn²⁾ により報告されているもので、反応は

で示される。この反応にはフッ素イオン、酢酸および硝酸の各塩、各種塩化物、臭化物および着色物質により感度の低下がみられ、クロム酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩も H_2O_2 で呈色するので共存は好ましくないという¹⁾。しかしながら包装麵製造工程中における H_2O_2 水には前述のごとくほとんど呈色阻害はみられなかった。

以上の結果から 5~7% 硫酸チタン溶液で処理した試験紙を用いて H_2O_2 を簡易に定量しうることがわかった。

II. 麵に対する H_2O_2 の吸着機構

H_2O_2 水に麵が浸漬されると、 H_2O_2 の一部はゆで麵中の還元性物質などにより分解し、一部は残存するが、これは表面吸着と浸透によるものと考えられる。製造工程中で蒸気加熱による分解度合、製造後の経時的な H_2O_2

の消長は包装麺の殺菌静菌効果と関連して検討するためわれわれはゆで麺をいろいろ処理し、 H_2O_2 を定量することにより H_2O_2 の麺に対する吸着状態を観察した。

1. 実験試料

ゆで麺は日清製粉(株)川越工場製小麦粉を用い、食塩2%, 加水30%, カッター No. 12, ゆで時間10分のものを用いた。なお必要に応じて包装麺工場提供の試料, 市販品を用いた。

2. H_2O_2 の定量

H_2O_2 の定量は過マンガン酸カリウム滴定法が最も正確であるが、有機物が混入してくると終末点が不明りょうとなり、また対照が必要である。このような場合は、ヨウ化カリウム溶液を加え H_2O_2 で遊離してくるヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する方法が便利なので、本報告ではもっぱらこの方法を用いた。

3. 実験結果および考察

3-1. ゆで麺を H_2O_2 浸漬した場合の H_2O_2 の状態

まず最初に H_2O_2 の100倍希釈溶液 200 ml にゆで麺 100 g を30秒間浸漬し、残液および麺中の H_2O_2 の定量を行なった。

麺中 H_2O_2 の定量は試料をホモジナイズしたのち上澄液の H_2O_2 を測定し、算定すればよいと考えていたが、実際には麺に対する H_2O_2 の吸着があり水で繰返し抽出を行なう必要がある。

Fig. 2. H_2O_2 extracted with water (20 ml/10g)

1. after homogenized with water (20ml/10g)
2. hot water (")
3. water (40 ml/10 g)
4. water (20 ml/10 g)

Fig. 2 に示すごとく倍量の水でホモジナイズする場合は4回の繰返し抽出でほぼ全量抽出でき、攪拌棒でときどきかきまわす2, 3分の冷水繰返し抽出も7, 8回行なえば全量の7, 8割は抽出可能である。また抽出量を増加させるために温水を用いるとか、水量をふやしてもよい。

ゆで麺を浸漬した液の H_2O_2 定量結果より、ゆで麺処

理により消失する H_2O_2 の1/3が反応により分解し、2/3が麺に吸着されることがわかった。吸着量はゆで麺に対し 850 ppm である。

3-2. 浸漬時間を変えた場合の H_2O_2 吸着量

ゆで麺の H_2O_2 浸漬時間を5秒から20時間までかえ麺に対し倍量の冷水繰返し抽出を行なった結果が Fig. 3 である。これより5秒で250 ppm, 30秒~2時間で900~1000 ppm, 20時間で1500 ppm 程度が抽出される。30秒と2時間浸漬での吸着量はほぼ同等である。このことは H_2O_2 の麺中への浸透がきわめて早いことを意味する。

Fig. 3. Extracted H_2O_2 from the noodle soaked in H_2O_2 soln. for various period

3-3. H_2O_2 の濃度をかえた場合

麺に対する H_2O_2 水は倍量、浸漬時間30秒で H_2O_2 濃度をかえた場合の結果を Table 1 に示す。これより消費される H_2O_2 の約半量が水洗繰返し抽出により遊離すること、濃度差により吸着量に差を生じることが推察される。

Table 1. H_2O_2 in Noodle Treated with H_2O_2

Concentration of H_2O_2 (%)	Reduced H_2O_2 in the soln. (ppm)	H_2O_2 in noodle (ppm)
0.35	2350	835
0.18	1160	500
0.12	920	385

3-4. H_2O_2 水に対するゆで麺の処理量をかえた場合
35% H_2O_2 100倍希釈液 100 ml にゆで麺 (20 g, 50 g, 100 g) を30秒浸漬した場合の結果を Table 2 に示す。この表からわかるようにゆで麺の処理量が少ないほど吸着量は多くなる。

3-5. 蒸煮処理による H_2O_2 の消長

包装麺製造工程中の蒸気による加熱処理での H_2O_2 の

Table 2. H_2O_2 Stained on Various Amounts of Noodle

Noodle (g/100 ml)	Reduced H_2O_2 from the soln. (ppm)	H_2O_2 in the noodle (ppm)
20	2900	850
50	1680	790
100	1300	675

分解状況を検討したのが Fig. 4 である。 H_2O_2 は蒸気による加熱処理に対してもかなり安定であることが示される。袋に入れた場合より直接蒸気加熱の方が多少ロスが多いのは、後者の場合単なる熱分解のみならず、麵表面からの H_2O_2 水の逸散があるためと思われる。

Fig. 4. Reduction of H_2O_2 from noodle

1. soaked
2. packaged and heated for 5 min
3. packaged and heated for 10 min
4. heated for 5 min
5. heated for 10 min

3-6. H_2O_2 の麵内部への浸透の確認

これまでの実験結果より、ゆで麵を H_2O_2 水に浸漬すると、かなり大量の H_2O_2 が麵に吸着して残ることがわかった。つぎにこの吸着された H_2O_2 は水洗繰返しのような簡単な操作でほとんど抽出されることから一見表面吸着のごとくも考えられるが、浸漬時間を増すと吸着量のふえることなどから、 H_2O_2 は麵の内部まで浸透していることが考えられる。これを確かめるべく2つの実験を行なった。

a. 食塩によるモデル実験

食塩を10%程度添加して作った麵を5分および10分約10倍量の水でゆで、10倍の水で水洗した麵の食塩含量を AgNO_3 法で定量した結果は2.3%, 1.4%であった。Fig. 5 は水洗繰返しにより食塩を抽出加算したものである。おのおのの麵の水分含量は73.5%, 79.0%であるので抽出食塩量は乾物量で2.5%, 1.7%となる。多少の実験誤差を加味すれば、麵中食塩は水洗により全量溶出することがわかる。

つぎに5%食塩水 100 ml にゆで麵 50g を5秒、2

Fig. 5. NaCl obtained by washing with water (20 ml/10 g)

時間、20時間浸漬し、食塩溶液から麵に吸着した全食塩量をホモジナイズまたは水洗したものにつき定量したところ、Table 3のごとくなり、溶液から消費された食塩全量がゆで麵に吸着し、その全量が水洗繰返し抽出により出てくることがわかった。また浸漬時間が長いと吸着量が増加する。

Table 3. NaCl in Noodle at Various Soaking Time

Soaked time	Reduced NaCl in the soln.	NaCl extracted after homogenized	NaCl obtained by washing with water
5 sec	0.42 g	0.45 g	0.46 g
2 hr	1.19	1.76	1.80
20 "	2.19	2.49	2.55

この実験より、食塩からみれば、ゆで麵はきわめて多孔性で、麵へのまたは麵からの食塩の出入は容易である。 H_2O_2 についても同様のことが類推される。

b. 硫酸チタンによる確認

直接証明として、 H_2O_2 水浸漬後、カミソリで切断しその断面を硫酸チタン溶液に浸漬することにより、 H_2O_2 のゆで麵内部への浸透状況を観察した。

これによると H_2O_2 水浸漬2分で約半分まで、5分処理では完全に内部まで H_2O_2 が浸透していることが判明した。なお上の実験において5秒程度 H_2O_2 水に浸漬して外に出した麵の2分後、5分後の状態も全く同様であった。

通常 H_2O_2 の浸透は麵線中心部の α 化されない部分のある場合、そこまでは達しないが、製造工程の蒸気加熱処理のところで浸透速度は促進され、蒸気加熱後30~60秒で完全に内部まで均一分散化しているように思われた。

3-7. 包装麵製造規模における H_2O_2 の消費状況

これまでの実験はごく少量のゆで麵をごく少量の H_2O_2 水で処理したものであるが、実際の包装麵工場における H_2O_2 処理工程では200~300gのゆで麵がバスケットのなかに5~10列に並び、麵量の10~50倍程度

の H_2O_2 の水槽中を移動するのである。おのおのの麺が H_2O_2 溶液に接する時間は30秒程度であろう。

ゆで麺と H_2O_2 水の比率を実際のものに近く、すなわち 1 : 10 にして H_2O_2 の濃度低下状況を調べたデータを Fig. 6 に示す。なお Fig. 6 は、食塩 3 %, 加水 31 %, カッター No. 12, ゆで時間 20 分で歩留り 360 % のゆで麺の場合であるが、ゆで時間 10 分歩留り 280 % のものもほぼ同様の図形となった。

Fig. 6. Reduction of H_2O_2 caused repetition of noodle soaking treatment

計算により、35 % H_2O_2 の 200 倍希釈溶液に維持するために補われなければならない H_2O_2 量を示したのが Table 4 である。麺処理による H_2O_2 の消費はほぼ直線的であるから、 H_2O_2 水の全量と、単位時間当りの麺処理量がわかればある程度の H_2O_2 補充自動滴下管理は可能であろうと思われる。

Table 4. Dropping of H_2O_2 for keep the concentration of H_2O_2 in the soaking solution (ml/L)

Treated No.	35% H_2O_2	0.7% H_2O_2
1	0.17	8.5
2	0.30	15.0
3	0.47	23.5
4	0.60	30.0
5	0.73	36.5
6	0.87	43.5
7	0.97	48.5
8	1.07	53.5
9	1.20	60.0
10	1.33	66.5
11	1.43	71.5
12	1.53	76.5
13	1.67	83.5
14	1.77	88.5
15	1.87	93.5

厳密には H_2O_2 の消費は直線的ではなく、濃度が薄くなるにしたがって消費量が少なくなる傾向にある。しかしながら Freundlich の吸着式 ($a = \alpha \cdot c^{1/n}$) には該当しない。これは濃度範囲が狭いこと、吸着が単なる表面だけでないこと、また一部消化されるなどかなり複雑なメカニズムのためと思われる。

H_2O_2 の濃度をかえた場合、処理温度をかえた場合について一例を示す。

Fig. 7. Reduction of H_2O_2 in the soaking solution at various concentration of H_2O_2

Fig. 8. Reduction of H_2O_2 in noodle soaked at various temp.

いずれの場合も、この程度の濃度範囲、温度範囲では処理回数による濃度低下の傾向に著しい差異はなく、温度の場合 30° になるとわずかに H_2O_2 消費量が増加しているさまがうかがわれる。これは温度が上昇するにしたがって、 H_2O_2 の反応および吸着速度が増加すること起因すると思われる。

3-8. 包装麺中 H_2O_2 残存量の経時的変化

H_2O_2 は温度の高いほど分解は促進されるが、その度合は純品で 30° で年に 1 %, 100° で 1 日に 2 % 程度であって、むしろ分解されにくい。温度の他に微量のカチオンの存在、塵埃、pH の違い、catalase の存在などで分解が促進されるということが知られている。包装麺の場合かなり長い期間 H_2O_2 が残存しており、これが嗜好上または食品衛生上問題になるのではなかろうかと一部の

Table 5. Reduction of H_2O_2 in Packaged Noodle Stored at 30°C (ppm)

Storage period (day)	1	13	28	36	70
H_2O_2 concn. (%)					
3.5	6500	6000	6500	6000	5070
1.2	3000	3600	1110	630	870
0.5	1400	1400	650	340	460
0.35	950	700	420	141	240

Table 6. Reduction of H_2O_2 in Packaged Noodle at 30°C (ppm)

Storage period (day)	3	10	32	38	72
H_2O_2 concn. (%)					
0.35	900	500	500~480	270~260	195~185
0.18	550	330	315~300	125	60~50
0.12	360	240	180~125	70~62	13~8
0.09	200~180	145	55~48	23	1~0.5
0.07	170~145	85	48~45	9	0

人により懸念されている。本項ではどの程度の H_2O_2 が残存しているかというデータを示す。

< H_2O_2 濃度をかえた場合>

H_2O_2 の定量は水洗繰返し抽出法であるが、抽出時間をやや長くしたので、ほとんど全量の H_2O_2 が抽出できた。したがって表の値は残存量とみなしてよい。

Table 5 の供試料は、 H_2O_2 水処理後袋詰したもの、 H_2O_2 量は経時的に徐々に減少していくが2か月後もかなり残存している。Table 6 の試料は H_2O_2 浸漬後袋詰し、さらに2~6分の蒸気加熱処理を施したものである。蒸気加熱時間の差はほとんどなく Table 6 には2分および6分の値を示してあるが、Table 5 と同様の傾向である。しかしながら濃度の薄い方が完全に消失するまでの期間は短くなる。

<市販品の場合>

まず日清製粉関連工場の供試料について示す。

Table 7. Reduce of H_2O_2 in Packaged Noodle (ppm)

Storage period (day)	5	12	20	22	40
Samples					
Japanese Noodle	330	165	75	90	0
Spaghetti	70	60	28	0	0

この工場ではすべて150倍希釈程度の H_2O_2 水浸漬を行なっていることが予想されるが、うどんとスパゲッティの場合明らかに H_2O_2 吸着量に差がある。これは H_2O_2 の吸着量がとくに麵線内部の α 化されない部分のあるなしでかなり異なるためで、加熱併用の殺菌機構が H_2O_2 吸着量に大きく関与することから、すべて同濃度

の H_2O_2 水処理をする現在の包装麵製造方法には問題がある。

Table 8. Content of H_2O_2 in Commercial Packaged Noodles

Sample		H_2O_2 (ppm)	Moisture (%)
Japanese noodle	1	306~222	75.6
"	2	330~128	75.0
"	3	140~98	73.2
"	4	80~76	70.4
"	5	138~100	75.4
"	6	308~110	61.5
"	7	37	64.2
Spaghetti	8	5~3	64.2
"	9	292~4	65.6
"	10	14~5	60.6
"	11	3~1	64.5

つぎに Table 8 は大阪市場にて購入した一般市販品の例である。製造から購入までの日数が不明であるが、一般にうどんは多く、スパゲッティは少なく、多いものは300ppm前後の H_2O_2 を含んでいる。

<貯蔵温度をかえた場合>

供試料は5月13日製造、日清製粉関連工場のスパゲッティで H_2O_2 濃度は150倍希釈液という。温度の低いほど安定で、 H_2O_2 を早くなくす意味では高温貯蔵の方がよい。

市販包装麵については以上のごとくであるが変敗した麵においては H_2O_2 の残存は認められない。これは変敗

Table 9. Reduction of H_2O_2 in Packaged Noodle at Various Temp. (ppm)

Storage period (day)	1	10	18	27	33
Storage temp. (°C)					
5	110	58	32	25	28
20	110	38	22	4	6
30	110	13	3	0	0

微生物による catalase, hydrogen peroxidase などの生成に起因すると思われる。

結 論

包装麺製造工程中に用いられる H_2O_2 の簡易定量法としてチタン硫酸試験紙を考案し、実用化の可能性を見いだした。

H_2O_2 水浸漬による H_2O_2 の消費は 1/3 が分解し, 2/3

が麺への吸着で, これは表面吸着のみでなく, 内部まで浸透しているが, 水洗の繰返しによりそのほとんどが抽出される。

製造直後の市販品の場合, 残存 H_2O_2 量はうどんの場合 300~500 ppm, スパゲッティの場合 50~150 ppm である。この残存 H_2O_2 は常温貯蔵で 1~3 か月間中に徐々に分解消失する。

最後にこの発表に許可を下された日清製粉株式会社に深謝致します。

文 献

- 1) F. Feigl: "Spot tests in inorganic analysis" p. 195 (1958), Elsevier.
- 2) J. L. Schön: Z. Anal. Chem. **73**, 57 (1928).
- 3) 高木誠司: "定量分析の実験と計算" p. 362 (昭和36), 共立出版。