水産ねり製品中の過酸化水素定量法 ならびに市販品の過酸化水素残存量^{*1}

(昭和 43 年 1 月 29 日受理)

梅 本 滋^{*2} 榎原和子^{*3} 天野慶之^{*2}

A Modified Method for Hydrogen Peroxide Determination and Its Residual Content in Commercial Fish Jelly Products ("Kamaboko" and Related Kinds)

Shigeru UMEMOTO^{*2}, Kazuko ENOKIBARA^{*3} and Keishi AMANO^{*2}

(^{*2} Tokai Regional Fisheries Research Laboratory: Kachidoki, Chuo-ku, Tokyo;

^{*3} Women's Junior College of Nutrition: Komagome, Toshima-ku, Tokyo)

Bleaching treatment of fish jelly products with hydrogen peroxide (H_2O_2) has been widely practiced after heat processing of these products. And, in addition, excessive uses of H_2O_2 by the industry frequently draws the attention of public health authorities and consequently raises an urgent need for survey of residual amounts of H_2O_2 in the products to control whether the treatments are adequately performed in the commercial preparations.

A modification of H_2O_2 determination method was firstly proposed in this paper, since a simple iodometry using sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$) titration is apt to give some erroneous results in these particular products to which potassium hypobromide ($KBrO_3$) may have been added as a jelly texture improver.

Repeated experiments indicated that an use of catalase preparation to the aqueous extract of "Kamaboko" products before iodometric titration was found feasible to eliminate the effect of $KBrO_3$, where the titers of $Na_2S_2O_3$ represented only the concentration of hypobromide. Therefore, the difference in the titers between nontreated extract and catalase-treated one can be used as the basis of true H_2O_2 determination.

Most samples of "Kamaboko" and "Chikuwa" (baked bamboo-shaped products) purchased from Tokyo Central Fish Wholesale Market showed a small or negligible quantity of H_2O_2 , except the samples manufactured in particular regions which contained considerable amounts of the chemical. "Hanpen" and "Naruto-maki" products examined revealed comparatively higher content of H_2O_2 and taste panels noted some off-flavour possibly due to the use of H_2O_2 .

A sharp decrease of residual H_2O_2 was observed in the experimentally prepared "Kamaboko" during a storage period of several days after the bleaching treatment. The disappearance rate of H_2O_2 slackened thereafter for about ten days, when certain amounts of H_2O_2 still remained in the "Kamaboko". And, higher residual content was noticed when either high H_2O_2 concentration or long time dipping in the bleaching solution was employed.

It was concluded from these examinations that a large amount of residual H_2O_2 in commercial fish jelly products should be attributed to the over-use of H_2O_2 and a reduced cocentration of H_2O_2 or shortened time of immersion in the bleaching solution was suggested.

(Received January 29, 1968)

^{*1} 東海区水産研究所業績 B485号

^{*2} 東海区水産研究所: 東京都中央区かちどき5丁目5番1号

^{*3} 女子栄養大学: 東京都豊島区駒込

過酸化水素 (H_2O_2) は食品衛生法でその使用を認められてはいるが、市販水産ねり製品のなかには H_2O_2 による刺激性の味や臭の著しく強いものが往々にして見受けられる。最近食品衛生監視の強化に伴い、過度の H_2O_2 処理が指摘されるに至り、これがにわかに解決をせまられ、ねり製品業界の緊急課題となった。

ねり製品中の H_2O_2 に関しては、梅本¹⁾がチクワについて報告したほかはきわめて少なく、最近著者らとほぼ同時に菅野²⁾、川崎³⁾がこれを取りあげている程度である。ねり製品中の H_2O_2 の定量法がまだ十分に確立されていないので、著者らはこれについて検討を加え、暫定的に実施可能な定量法の設定を行ない、とくにチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) による滴定の際、定量に影響する臭素酸カリウム (KBrO_3) の妨害をとり除く方法を提案すると同時に、市販品の H_2O_2 残存量の測定を行なったので、それらについて報告する。

試料および実験方法

1. 試料 かまぼこ、ちくわ、はんぺんおよびなると巻市販品、合計約 100 点を昭和 42 年夏に東京築地で入手した。なお、同一製品の重複はさけて試料の選択は適宜に行なった。分析は試料入手当日から 3 日までの間に行ない、この間試料は冷蔵庫 (約 2°) に保存した。定量法の検討や H_2O_2 残存量の経日変化の検討のため実験用試料は必要に応じて冷凍すり身を用いて調製した。

2. H_2O_2 の定性 呈色反応試薬としてはつぎの 2 種類を用い、試料断面に試薬を数滴おとして H_2O_2 の検出を試みた。(i) 7.5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を滴下させたのち、10% H_2SO_4 を滴下、呈色は黄かっ色～緑灰色⁴⁾。(ii) 0.4% FeCl_3 と 0.8% $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の等量混液を滴下、呈色は緑色⁵⁾。

3. 官能検査 H_2O_2 による刺激性の味または臭の有無、色調 (白さの程度)、旨味および足の強さの諸項目について検査し、その程度を +, - の記号で表現した。

4. H_2O_2 の定量 ねり製品の水抽出液を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定するヨウ素滴定法によって H_2O_2 を定量した。なお、後述の理由から $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定値のうち、カタラーゼで分解をうける分に相当する $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消費量を H_2O_2 によるものとみなし、この値を H_2O_2 含量算出の基礎とした。

実験結果および考察

1. ねり製品を試料とする H_2O_2 定量法の検討

1.1. ヨウ素滴定における KBrO_3 の妨害

本報告では前述のように H_2O_2 の定量にヨウ素滴定法を用いている。 KBrO_3 はねり製品の足の補強剤として知られ⁶⁾、添加物としても許可されているので、ねり製品に KBrO_3 が使用されている機会も少なくない。一方、 KBrO_3 はヨウ素滴定時に KI から I_2 を遊離し、これが $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を消費することが考えられる⁷⁾。事実、 KBrO_3 を添加したかまぼこをつくり、このかまぼこの水抽出液

Table 1. Iodometric Titration using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ on "Kamaboko" added KBrO_3

Amount of KBrO_3 added to "Kamaboko" (%)	Titers (ml) of 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ per 1 g of "Kamaboko"
0.00	0.00
0.03	0.35
0.15	2.76
0.30	7.30

についてヨウ素滴定を行なったところ、Table 1 に示すように $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費がみられた。

KBrO_3 の使用許可量である 0.03% の添加でもわずかではあるが $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を消費している。したがって、ヨウ素滴定での $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定値をそのまま H_2O_2 に換算するときには、 KBrO_3 のために実際の H_2O_2 含量に比べ過大な値を与える懸念がある。

1.2. カタラーゼ処理の検討 前述の KBrO_3 による誤差を除くため、カタラーゼ処理による H_2O_2 定量法の検討を試みた。これは、試料抽出液の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定値から、カタラーゼ処理によって試料抽出液中の H_2O_2 を分解し去ったあとでの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定値を差引いて得られる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消費量が H_2O_2 だけによるものとの考えに基づいている。

カタラーゼ処理の条件について予備実験を行ない、かまぼこ抽出液 10 ml に対しカタラーゼ 0.1% 液 0.1~0.5 ml を加え、ときどきゆるくかくはんして室温で約 5 分間反応させるときには H_2O_2 が分解されることを知った。反応液の pH 調節の考慮は払わなかったが、かまぼこ抽出液の pH は 6~7 を示す場合が多かった。なお、用いたカタラーゼ (長瀬産業株式会社) は灰白色粉末で、その 0.1% 液 0.1 ml は上記条件で約 2.2 mg の H_2O_2 を分解する能力をもっていた。

H_2O_2 液またはかまぼこ抽出液に KBrO_3 を添加した溶液を試料に用いて、上述の考えに基づくカタラーゼ処理をしたヨウ素滴定法による H_2O_2 の定量を試みた。その結果は Table 2 にみられるように、対照とした KBrO_3 無添加試料の H_2O_2 値には及ばないが、その約 95~97% に相当する値が H_2O_2 値として測定されていることが知られた。

KBrO_3 を添加してつくったかまぼこの小塊 (約 30 g) を 3% H_2O_2 液に 2 分間浸漬した試料について H_2O_2 の定量を試み、Table 3 の結果を得た。 KBrO_3 添加かまぼこは H_2O_2 処理をうけても、その抽出液はカタラーゼ処理後でもなお $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を消費していることが知られる。後述の市販ねり製品について分析した場合の結果では、約 1/3 の製品でカタラーゼ処理後でも $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の消費が認められ、その消費量は試料ねり製品 1 g 当り 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 0~1 ml の値を示す場合が多かった。なお、0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 1 ml を H_2O_2 含量に

Table 2. Determination of H_2O_2 in the Solution Containing KBrO_3 by the Modified Iodometric Method Applying Catalase Pretreatment

Composition of sample solution	Titers of 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ml)			H_2O_2 (mg)	Recovery (%)
	Without catalase treatment (A)	After catalase treatment (B)	Difference (A) - (B)		
H_2O_2	6.76	—	—	1.17	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KBrO}_3$	7.83	1.25	6.58	1.14	97
H_2O_2	6.75	—	—	1.16	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KBrO}_3$	7.66	1.26	6.40	1.10	95
"Kamaboko" extract	8.60	—	—	1.49	
"Kamaboko" extract + KBrO_3	9.87	1.45	8.42	1.45	97

Table 3. An Example of the Determination of H_2O_2 in "Kamaboko", to which KBrO_3 was added, using the Modified Iodometric Method

Amount of KBrO_3 added to "Kamaboko" (%)	Titers (ml) of 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ per 1 g of "Kamaboko"		H_2O_2 (%)
	Without catalase treatment	After catalase treatment	
0.03	9.09	0.17	0.142
0.15	13.60	2.41	0.176
0.30	15.96	6.39	0.157

換算するときときには0.017%に相当する。

1.3. 水産ねり製品の H_2O_2 定量法 上述の検討の結果に基づき、市販ねり製品には KBrO_3 を含んでいる可能性を考慮に入れ、以下の実験ではつぎの方法によって H_2O_2 を定量した。

ねり製品細切試料 10 g をとり、これに約 30 ml の水を加え、ときどきゆるくかくはんしながら20分間抽出する操作を3回くりかえす*。毎回のろ液を合わせ、100 ml に定容して抽出液試料を調製する。この抽出液 10 ml について 0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いてヨウ素滴定する（この滴定値を A とする）。同時に、抽出液 10 ml に 0.1% カタラーゼ 0.5 ml を加え、ときどきゆるくかくはんして室温で10分間反応させたものについても同様にヨウ素滴定する (B)。カタラーゼ処理の確認のため、抽出液 10 ml に 0.1% カタラーゼ 2 ml を加えたものについても同様にヨウ素滴定する (B')。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 滴定値のうち、カタラーゼ処理で分解をうけた分に相当する $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 消費量 (A - B) を求め、この値を H_2O_2 算出の基礎に用いる。なお、B, B' の両値を比較し、 $B \approx B'$

* 5, 6 回のくりかえし抽出で得られる H_2O_2 量の合計はほぼ一定値に達した。3回抽出による H_2O_2 の収量は約94~99%であった。多数の試料を取扱う都合上、著者らは抽出を3回にとどめた。

であることによって試料抽出液中の H_2O_2 がカタラーゼによって完全に分解されていることが確認できる。後述の市販品分析での著者らの結果は $B \approx B'$ であった。ただし、カタラーゼ液は調製後1週間以内（冷蔵庫中保存）のものである。

2. 市販水産ねり製品の H_2O_2 残存量

Fig. 1. H_2O_2 contents of commercial "Kamaboko" correlated with irritating taste of H_2O_2 detected organoleptically

Notes: x...absence of irritating taste
○...slightly irritating taste
◐...moderate irritating taste
●...very irritating taste

These symbols are also used in Fig. 2, 3 and 4

Fig. 2. H_2O_2 contents of commercial "Chikuwa" correlated with the irritating taste of H_2O_2 detected by organoleptically

Table 4. Qualitative and Quantitative Examination of H_2O_2 in Commercial "Kamaboko"

Sample No.	Qualitative analysis		H_2O_2 (%)	Organoleptic test				Source of samples	
	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$		H_2O_2 taste	Flavour	Colour (whiteness)	Elasticity		
K-4	+	+	0.098	+	-	±	-	Iwaki,	A
5	-	+	0.038	-	+	+	+	"	B
6	-	±	0.015	-	+	+	+	"	C
7	+	+	0.124	+	-	+	±	"	D
8	±	+	0.042	+	-	+	-	"	E
9	-	-	0.000	-	-	±	±	"	F
10	+	+	0.097	±	-	+	±	"	G
11	+	+	0.194	+	±	+	±	Natori,	A
12	+	+	0.030	- ~ ±	±	+	±	Iwaki,	H
13	±	+	0.015	-	+	+	+	"	I
14	±	±	0.000	- ~ ±	+	+	+	"	H
15	+	-	0.015	- ~ ±	±	+	-	"	J
16	+	-	0.002	-	±	+	-	"	K
17	+	±	0.000	-	-	+	-	"	L
18	+	+	0.079	+	-	+	+	"	G
19	-	±	0.004	+	±	+	+	Tokyo,	A
20	-	±	0.001	± ~ +	+	+	+	Odawara,	A
21	-	±	0.000	- ~ ±	+	+	+	"	B
22	-	-	0.000	-	+	+	+	Yaizu,	A
23	-	±	0.000	-	+	-	+	"	B
24	-	-	0.005	-	-	+	+	"	C
25	-	-	0.004	-	+	+	+	"	D
26	±	-	0.015	-	+	+	+	"	E
27	-	-	0.000	-	+	+	+	"	F
28	-	-	0.000	-	+	+	+	"	G
29	-	-	0.000	-	+	±	+	Shiogama,	A
30	-	±	0.000	+	+	+	+	"	B
31	+	-	0.000	-	-	±	+	"	C
32	±	-	0.000	-	+	+	+	"	D
33	+	+	0.000	-	+	+	+	"	E

+ positively detected, - negatively detected

市販かまぼこ、ちくわ、はんぺんおよびなると巻について、 H_2O_2 の定性、定量分析および官能検査を行ない、Table 4~7 に示す結果を得た。結果の全般的な把握を

Fig. 3. H_2O_2 contents of commercial "Hanpen" correlated with the irritating taste of H_2O_2 detected organoleptically

助けるため、 H_2O_2 残存量と H_2O_2 による刺激性の味と

Fig. 4. H_2O_2 contents of commercial "Naruto-maki" correlated with the irritating taste of H_2O_2 detected organoleptically

Table 5. Qualitative and Quantitative Examination of H_2O_2 in Commercial "Chikuwa"

Sample No.	Qualitative analysis		H_2O_2 (%)	Organoleptic test				Source of samples
	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$		H_2O_2 taste	Flavour	Colour (whiteness)	Elasticity	
C-1	+	+	0.000	—	±	+	—	Ishinomaki, A
2	++	±	0.186	+	+	++	+	Kurashiki, A
3	±	—	0.000	—	+	±	+	Toyohashi, A
4	+++	±	0.360	+	—	++	—	Kurashiki, B
5	±	—	0.003	—	+	—	—	Aomori, A
6	±	—	0.000	—	±	—	—	Ishinomaki, B
7	—	—	0.000	—	++	+	+	Nagoya, A
8	±	—	0.004	—	+	—	+	Wakkanai, A
9	±	—	0.021	± ~ +	—	+++	—	Choshi, A
10	—	—	0.012	± ~ +	—	++	—	Shiogama, A
11	+	—	0.000	—	+	+	+	Wakkanai, B
12	+	++	0.019	++	—	++	+	Aomori, B
13	±	±	0.000	—	+	+	+	" C
14	±	+	0.000	—	±	+++	+	Hokkaido, A
15	±	—	0.002	± ~ +	—	+	—	Ishinomaki, C
16	±	—	0.000	— ~ ±	—	++	—	" D
17	—	—	0.003	—	—	±	+	" E
18	—	+	0.000	—	+	±	++	Kawagoe, A
19	+++	+++	0.307	+ ~ ++	—	+++	—	Kurashiki, B
20	+	±	0.000	—	+	++	+	Aomori, D
21	±	—	0.001	—	+	++	±	Nagoya, B
22	—	—	0.002	—	+	+	+	" "
23	—	—	0.000	—	+	±	+	Aomori, E
24	+	+	0.059	±	—	+	±	Ishinomaki, F
25	—	—	0.000	—	±	++	+	Shiogama, B
26	+++	++	0.101	± ~ +	—	±	±	Aomori, F
27	—	—	0.000	—	+	±	±	Shiogama, C
28	—	—	0.000	—	+	±	++	Tokyo, A
29	—	—	0.000	— ~ ±	— ~ ±	+++	+	" "
30	—	—	0.000	— ~ ±	—	++	+	" B

+ positively detected, — negatively detected

臭の項目を含めて図示した (Fig. 1~4). 各図では横軸に試料番号を、縦軸に H_2O_2 含量をとり、 H_2O_2 の刺激性の味・臭の強さの程度を記号によって併記した。これら Table 4~7 および Fig. 1~4 から、市販ねり製品には H_2O_2 の残存しているものがかかなりあることが知られる。今回分析した市販品のうち、 H_2O_2 の残存の認められた製品の割合は、かまぼこで6割弱、ちくわで5割弱、はんぺんで8割強、なると巻で9割強であった。かまぼこちくわでは H_2O_2 含量は 0.05% 以下のものが多いが、例外的に異常な高含量を示す製品が数点みられた。はんぺんでは H_2O_2 含量が 0~0.1% で、かまぼこやちくわに比べ高値であった。なると巻の H_2O_2 含量は全般

的にさらに高く、調査した製品の半数近くが 0.1% をこえる高値を示していた。

高値の H_2O_2 残存を示す製品は特定の産地に集中してみられる感じをうけた。 H_2O_2 の刺激性の味・臭を咽喉部に感じた製品では高い H_2O_2 含量を示した場合が多く、これらではねり製品としての旨味はあまり感じられなかった。また、 H_2O_2 含量の低い製品でも H_2O_2 によると思われる異臭味を口に残すものがあった。ねり製品の断面の色調は、かまぼこちくわでは表層部が白くなっているのが観察されることが多く、はんぺんとなると巻では表層部・内部とも白いのが観察され、この傾向は H_2O_2 含量との間に関連がみられる。 H_2O_2 含量と製品の

Table 6. Qualitative and Quantitative Examination of H_2O_2 in Commercial "Hanpen"

Sample No.	Qualitative analysis		H_2O_2 (%)	Organoleptic test			Source of samples	
	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$		H_2O_2 taste	Flavour	Colour (whiteness)		
H-1	—	—	0.027	—	?	卅	Choshi,	A
2	±	—	0.060	±	—	卅	"	B
3	±	—	0.010	±	—	+	"	C
4	+	—	0.006	± ~ +	—	±	"	D
5	—	—	0.025	± ~ +	—	卅	"	E
6	±	—	0.032	±	—	卅	"	A
7	—	—	0.000	±	—	+	"	F
8	—	?	0.006	±	—	卅	"	G
9	+	?	0.050	+	—	卅	"	H
10	+	?	0.033	— ~ ±	—	卅	"	"
11	±	?	0.000	— ~ ±	—	+	"	F
12	+	?	0.097	+	—	卅	"	A
13	+	?	0.046	+	—	卅	Tokyo,	A
14	±	?	0.010	±	—	+	Choshi,	A
15	—	+	0.042	— ~ ±	—	卅	"	I
16	—	—	0.000	— ~ ±	—	卅	Tokyo,	B
17	—	—	0.023	—	—	卅	Choshi,	J
18	—	—	0.005	— ~ ±	—	卅	"	C
19	—	—	0.002	—	—	卅	Tokyo,	C
20	—	+	0.013	—	—	卅	"	D
21	—	卅	0.013	—	—	卅	"	D

+ positively detected, — negatively detected

足との関連は明らかではなかったが、 H_2O_2 が 0.1% 以上の高値を示す製品では質が脆弱で、ねり製品特有の弾力に乏しいものが見受けられた。 $K_2Cr_2O_7$ または $K_3Fe(CN)_6$ による H_2O_2 の定性反応は H_2O_2 の低含量のものに対してはあまり鋭敏ではなく、呈色反応は往々にして不鮮明なときがあった。なお、別のかまぼこ試料について、 $Ti(SO_4)_2$ による呈色反応⁸⁾を試みたが、この試薬は前記2種の試薬に比べ反応が比較的鋭敏で、 H_2O_2 含量が 0.005% 以上のときには黄色の呈色が認められ、 H_2O_2 の刺激性の味・臭の官能検査結果と比較的によく符合した。

3. H_2O_2 残存量の経日変化

H_2O_2 は有機物と共存する条件下では不安定で分解を受けやすいとされている。しかし、実際には市販ねり製品には H_2O_2 の残存が認められた。めん類では常温で約3か月近くの期間 H_2O_2 が製品内に残存しているとの小川ら⁹⁾の報告がみられる。そこで、 H_2O_2 処理によってかまぼこ内にしみこんだ H_2O_2 量の経日変化についてつぎのような検討を行なった。スケソウ冷凍すり身でかまぼこをつくり、蒸煮を終わったところで1.5~6% H_2O_2 液に10秒~2分間かまぼこを浸漬する処理をしたのち、冷

蔵庫 (2°) に、および一部試料については 22~24° に保存しておき、数日ごとに H_2O_2 を定量し、 H_2O_2 残存量の変化を追った。得られた結果は Fig. 5, 6 に示すように、 H_2O_2 処理でかまぼこ中に H_2O_2 がしみこみ、3~

Fig. 5. Changes of residual H_2O_2 in "Kamaboko" during storage in refrigerator
Bleaching treatment: Dipped in 1.5 and H_2O_2 solution 6% for 10~60 seconds

Table 7. Qualitative and Quantitative Examination of H_2O_2 in commercial "Naruto-maki"

Sample No.	Qualitative analysis		H_2O_2 (%)	Organoleptic test				Source of Samples
	$K_2Cr_2O_7$	$K_3Fe(CN)_6$		H_2O_2 taste	Flavour	Colour (whiteness)	Elasticity	
N-1	±	+	0.000	+	±	†	±	Yaizu, A
2	±	±	0.020	—	—	+	—	" "
3	+	+	0.070	—	—	†	±	" B
4	+	+	0.102	± ~ +	—	+	—	" C
5	†	‡	0.235	— ~ +	—	+	—	" D
6	†	†	0.175	±	—	+	—	" E
7	+	†	0.064	+	+	+	+	" D
8	±	+	0.028	±	—	†	+	" F
9	+	±	0.060	†	—	‡	—	" C
10	+	†	0.055	†	—	+	±	" G
11	‡	†	0.100	‡	—	‡	—	" H
12	+	†	0.073	± ~ +	—	+	+	" E
13	†	†	0.117	+ ~ †	—	+	—	" D
14	+	‡	0.053	+	—	†	—	" I
15	‡	‡	0.199	†	—	†	±	" J
16	†	‡	0.180	+	—	†	—	" K
17	‡	‡	0.224	+	—	†	±	" L
18	+ ~ †	‡	0.076	± ~ +	—	‡	±	" B
19	+	‡	0.041	± ~ +	—	†	±	" L
20	—	‡	0.031	—	—	‡	±	" M
21	—	+	0.012	— ~ ±	—	‡	—	" N
22	†	†	0.100	— ~ ±	—	†	—	Tokyo, A

+ positively detected, — negatively detected

Fig. 6. Changes of residual H_2O_2 in "Kamaboko" during storage in refrigerator and at room temperatureNotes: —○—○— Dipped in 6% H_2O_2 solution for 30 to 120 seconds—×—×— Dipped in 3% H_2O_2 solution for 30 and 60 seconds

The symbol ~△~ shows storage at room temperature (22° to 24°C)

7日間保存する間に H_2O_2 含量は処理1日後の1/2~1/4にと激減はするが、それ以降の減少はゆるやかとなり、10~14日保存でも一部の H_2O_2 はかまぼこ中で分解されずに残留していた (Fig. 5, 6). 浸漬処理液の H_2O_2 濃度の高いほど、また浸漬時間の長いほど試料かまぼこ中の H_2O_2 残存量は高い値を示す傾向がみられた。市販かまぼこの H_2O_2 残存量の経日変化をみた一例では、試料入手当日に 0.195% の H_2O_2 含量を示したものが、冷蔵庫保存3日目でも 0.149%, 4日目でも 0.148%の値を保っていた。

今回の市販品の分析は試料入手当日から3日目までの間に行なっているのので、製品が H_2O_2 処理をうけてから分析当日までにはそれ以上の日数を経過していると考ええてよい。Table 4~7 にみられる H_2O_2 含量の異常に高い製品では H_2O_2 処理がかなり過度であったものと推定されよう。

同一条件の H_2O_2 処理をうけたにしても、 H_2O_2 残存量は製品の種類によって大きく異なる。たとえば Fig. 7 に示すように、はんぺんおよびなると巻はかまぼこやちくわに比べ著しい高値の H_2O_2 残存量を示している。この

Fig. 7. Residual H_2O_2 contents in "Kamaboko", "Chikuwa", "Hanpen" and "Naruto-maki", dipped in 3% H_2O_2 solution for 1 minute
K: "Kamaboko", C: "Chikuwa",
H: "Hanpen", N: "Naruto-maki"

傾向は市販品の傾向 (Table 4~7) とよく似ている。この理由としては、 H_2O_2 液にふれるねり製品の表面積の大小、質の粗密、たとえばはんぺんは多孔性、焼かまぼこ、焼ちくわの表面の膜は強固などの条件の差が H_2O_2 の浸透量に、ひいては残存量に大きくひびいてくるなどの諸点が考えられよう。

ねり製品内に滲透した H_2O_2 の一部は、分解がおそく、相当な期間安定に保たれている。この理由としては、市販 H_2O_2 原液には安定剤が加えられている、リン酸塩は H_2O_2 の安定作用をもっている¹⁰⁾、リン酸塩は H_2O_2 と安定な付加化合物をつくる¹¹⁾¹²⁾、ねり製品には足の増強剤としてリン酸塩が加えられている場合が多い、タンパク質やデンプンも H_2O_2 の安定作用をもっている¹⁰⁾ などの諸点が一応考えられよう。

要 約

1. ねり製品の足の補強剤として添加配合されている $KBrO_3$ はヨウ素滴定による H_2O_2 の定量に際してわずかではあるが $Na_2S_2O_3$ を消費した。この $KBrO_3$ の妨

害を除いたカタラーゼ処理を併用するヨウ素滴定法による H_2O_2 定量法を提案した。

2. 市販のかまぼこ、ちくわ、はんぺんおよびなると巻に残存する H_2O_2 について定性・定量分析、および官能検査を行なった結果、 H_2O_2 の残存している製品が多数みられた。はんぺん、なると巻では比較的高濃度に H_2O_2 が残存しているものが多数みられ、かまぼこ、ちくわでは H_2O_2 含量が比較的に低くかったが、異常な高値を示す製品が幾点かみられた。

3. H_2O_2 液に浸漬する処理で製品内に浸透した H_2O_2 は保存中に減少はするが、10~14日後でも H_2O_2 の一部は分解されずに製品中に残留した。

ご教示をいただいた神奈川県衛生研究所化学部長菅野三郎博士、分析にご協力いただいた伊藤一枝氏、柴信氏、試料の入手にご配慮をいただいた全蒲研究所、東京市場衛生検査所に厚く謝意を表する。

本報文の要旨は昭和42年度日本水産学会秋季大会 (昭和42年11月、東大阪市) において発表。

文 献

- 1) 梅本 滋: 東北水研報, 5, 103 (1955).
- 2) 菅野三郎, 和田 裕, 中岡正吉: 食衛誌, 9, 50 (1968).
- 3) 川崎近太郎, 近藤雅臣, 永山富雄: 日本食品衛生学会第14回学術講演会講演, 昭和42年11月, 岡山市 (1967).
- 4) 日本分析化学会編: "分析化学便覧" p. 253 (1961) 丸善.
- 5) F. Feigl: "Spot Tests in Inorganic Analysis" p. 534 (1958) Elsevier.
- 6) 岡田 稔, 中山正夫: 日水産, 27, 203 (1961).
- 7) 石橋雅義: "定量分析実験法" p. 437 (1965) 富山房.
- 8) F. Feigl: "Spot Tests in Inorganic Analysis" p. 195 (1958) Elsevier.
- 9) 小川玄吾, 室橋正男: 食衛誌, 8, 66 (1967).
- 10) 重野隼太: "無機化学全書" (柴田雄次監修) II-1-1 (酸素族) p. 239 (1950) 丸善.
- 11) 井上哲男, 原田基夫: 食衛誌, 8, 261 (1967).
- 12) 藤森富一, 梶谷晴男: New Food Industry 9 (7), 10 (1967).