

# 市販加工食品中の過酸化水素含有量について

宮本 文夫, 佐伯 政信

## Contents of Hydrogen peroxide in Commercially Processed Foods

Fumio MIYAMOTO and Masanobu SAEKI

### Summary

Contents of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) in 35 kinds (134 samples) of commercially processed foods were determined by the author's modified method and the Tsuji's method using oxygen electrode.

$H_2O_2$  was detected in 4 kinds of solid foods below  $36.2 \mu g/g$ , and that was not detected in other 14 kinds of solid foods.  $H_2O_2$  contents obtained from the solid foods by this investigation were mostly lower than those by other investigations using Toyota's method.  $H_2O_2$  was detected in 13 kinds of liquid foods below  $30.8 \mu g/ml$ , and that was not detected in other 4 kinds of liquid foods. Drinks of coffee, black tea and oolong tea were found to contain  $H_2O_2$  at above  $10 \mu g/ml$ . It seemed that the detected  $H_2O_2$  in the 3 liquid foods was produced from their raw materials, because  $H_2O_2$  was detected in the infusions of raw materials and was increasing along the standing time in the room.

### I はじめに

過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) は食品添加物として認められているが、現在その使用基準は「最終食品の完成前に分解または除去しなければならない」と定められている<sup>1)</sup>。

一方、 $H_2O_2$ は自然界に広く存在する成分であり、食品中においても脂質<sup>2,3)</sup>、アスコルビン酸<sup>4)</sup>、コーヒー酸<sup>5)</sup>からの自動酸化による生成、及び乳酸菌<sup>6)</sup>の代謝による生成等が報告されている。

食品から $H_2O_2$ が検出された場合、その $H_2O_2$ が自然に含有されていたものか、添加されたものかを判断するには食品別に自然由来の $H_2O_2$ 含有量をあらかじめ知っておく必要がある。

現在、その分析は豊田ら<sup>2,7)</sup>の酸素電極法(以下、豊田法と略す)及び辻ら<sup>8)</sup>、菊地<sup>9)</sup>らの液体食品のための酸素電極法(以下、辻法、菊地法と略す)により行われ、 $H_2O_2$ の含有実態が報告されている<sup>9-14)</sup>。

著者らは、豊田法が $H_2O_2$ 分解酵素を含む食品では $H_2O_2$ の回収が不能で、添加された $H_2O_2$ を性格に測定できないことから、 $H_2O_2$ 分解酵素の影響をうけない方法に改良した<sup>15)</sup>。更に、 $H_2O_2$ 分解酵素を含まない種々の固体食品についてこの改良法(以下、改良法と略す)と豊田法を比較した結果、両方法で測定値が大きく異なった<sup>16)</sup>。

以上のことから、これまでの実態調査の測定結果を一部見直すことが必要と考え、今回、固体食品には著者ら

の改良法、液体食品には辻法を用い、 $H_2O_2$ が使用または混入される<sup>17)</sup>可能性の大きい食品等について $H_2O_2$ 含有量の実態調査を行ったのでそれらの結果を報告する。

### II 実験方法

#### 1. 試料

$H_2O_2$ の添加表示のない市販食品35種類(魚介加工品9種、穀類加工品3種、乳製品8種、果実加工品4種、野菜加工品1種、嗜好飲料8種、調味料2種)134検体を千葉県内の小売店で購入し用いた。

また、コーヒー、紅茶及びウーロン茶の浸出液は市販品の各粉末1gに熱湯100mlを加えて浸出し、10分間室温で放置後ろ過して調製した。

#### 2. 試薬及び試液

$H_2O_2$ 標準溶液:三菱化学製 $H_2O_2$ 水(30%)を用い、豊田法に従って標準原液( $1 mg H_2O_2/ml$ )を調製し、用時リン酸緩衝液で希釈して用いた。

リン酸緩衝液、抽出溶剤I及びII、カタラーゼ溶液:前報<sup>16)</sup>に従って調製した。

カタラーゼ以外の試薬は試薬特級品を用いた。また、 $H_2O_2$ の抽出及び測定に使用する水及び各試液は使用前に1時間以上窒素ガスを通気して用いた。

#### 3. 装置

酸素電極装置:オリエンタル電気(株)製 Oritector

## Model III

4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>測定方法

固体食品は前報<sup>16)</sup>の改良法に従い、液体食品は辻法<sup>8)</sup>に従って測定した。

## III 結果及び考察

1. 固体食品中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は旧来、殺菌及び漂白の目的でゆでめん、魚肉ねり製品、しらす干し、かずのこ及び丸干しいわし等の食品によく使用されていた<sup>15,18)</sup>ことから、今回はこれらの食品を中心に調査を行った。コーヒー粉末、紅茶粉末及びウーロン茶粉末は液体食品の項で後述するように市販のコーヒー飲料、紅茶飲料及びウーロン茶飲料で高いH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>値を示すものがあったため、その原因追求のために調査した。

固体食品18種類の測定結果をTable 1に示した。14種類の食品が不検出で、ヨーグルト、コーヒー粉末、紅茶粉末及びウーロン茶粉末の4種の食品から36.2 μg/g以下のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された。

ヨーグルトについては乳酸菌から生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が、コーヒー粉末についてはコーヒー酸<sup>5)</sup>から生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出されたものと推測される。

紅茶粉末及びウーロン茶粉末については、コーヒー酸

と化学的性質の類似しているポリフェノール化合物のカテキン類が含有されていることから、カテキン類の関与が考えられるが、これについては今後検討していく予定である。

今回得られた固体食品のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の自然含有量は、これまでの豊田法を用いた調査結果<sup>2,10-14)</sup>に比べ不検出の食品が多く、またH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出されていても、これまでの測定値に比べ低値であった。

これは調査検体による差異でなく、測定方法による差異<sup>16)</sup>であることを確認するため、全検体について豊田法による測定も同時に行い両方法の測定値を比較した。その結果、ほとんどの検体で改良法は豊田法より低い値を示し、今回の調査結果とこれまでの調査結果の差異は測定方法の違いによることが確認された。

なお、改良法の測定値は試料の測定値からカタラーゼ処理した試料の測定値（前処理操作中に生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量）を差し引いて求めるが、コーヒー粉末、紅茶粉末及びウーロン茶粉末ではカタラーゼ処理試料の測定値が100 μg/gを越えるものが多く、再現性の点から微量のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の正確な測定は困難であった。これら3種の食品中の微量のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を正確に測定するには、前処理操作中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成をできるだけ抑え、カタラーゼ処理試料の測定値を低くすることが必要であるが、これについては今後の検討課題としたい。

Table 1. Contents of Hydrogen Peroxide in Solid Foods

Sample	No.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μg/g)	
		Range	Ave.
Yogurt	3	0.15-2.4	1.0
Processed cheese	3	N.D.	N.D.
Natural cheese	3	N.D.	N.D.
Japanese noodle	3	N.D.	N.D.
Backwheat noodle	3	N.D.	N.D.
Chinese noodle	3	N.D.	N.D.
Chikuwa	3	N.D.	N.D.
Kamaboko	3	N.D.	N.D.
Hanpen	2	N.D.	N.D.
Boile-dried larval fish	5	N.D.	N.D.
Boiled-dried sardine	5	N.D.	N.D.
Semi-dried mackerel	3	N.D.	N.D.
Semi-dried horse mackerel	3	N.D.	N.D.
Semi-dried sardine	26	N.D.	N.D.
Herring roe	3	N.D.	N.D.
Coffee powder	3	N.D.-22.6	7.6
Black tea powder	2	N.D.-36.2	18.1
Oolong tea powder	2	N.D.- 1.4	0.7

N.D.: not detected (below 0.1 μg/g)

2. 液体食品中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量

液体食品を対象とする酸素電極法には辻法及び菊地法がある。辻法の方が前処理操作中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成をより抑え、正確に液体食品中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を測定できる方法と考えられることから、辻法を用いることとした。

液体食品にはこれまでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が使用された例はないが、液体食品に使用される紙容器やプラスチック容器はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による殺菌<sup>19)</sup>が一般的に行われており、殺菌由来のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が食品へ混入した事例<sup>17)</sup>もあることから、今回は主に紙容器及びプラスチック容器を用いている液体食品につい

て調査を行った。

液体食品17種類の測定結果をTable 2に示した。4種類の食品が不検出で、その他の13種の食品から30.8 μg/ml以下のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された食品の中でコーヒー飲料、ウーロン茶飲料及び紅茶飲料は10 μg/ml以上の高い値のものが見られた。これまでの市販品の調査結果<sup>9,13,14)</sup>では、この3種の食品の検出値は最高でも7.2 μg/mlで、これに比べ今回の検出値はかなり高かった。

Table 2. Contents of Hydrogen Peroxide in Liquid Foods

Sample	No.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μg/ml)	
		Range	Ave.
Milk, ordinary	5	0.02-0.04	0.03
coffee flavored	4	0.11-2.96	1.30
fruit flavored	3	0.10-0.23	0.15
strawberry flavored	4	0.06-0.43	0.24
Lactic acid bacteria beverage	6	N.D.-1.67	0.42
Fruit drink, orange	3	N.D.-0.05	0.02
apple	2	0.02-0.14	0.08
peach	1	N.D.	N.D.
pineapple	1	N.D.	N.D.
Tomato juice	2	N.D.	N.D.
Coffee drink	7	0.11-30.8	11.8
Black tea drink	6	0.03-11.3	2.8
Oolong tea drink	7	0.10-17.7	4.7
Sports drink	2	N.D.	N.D.
Cola drink	1	0.06	0.06
Soy sauce	1	0.11	0.11
Worcester sauce	1	0.26	0.26

N.D. : not detected (below 0.02 μg/ml)

高値を示した検体については容器殺菌に由来するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混入も考えられたが、同じような紙容器やプラスチック容器を使用している牛乳、フルーツ乳飲料、ストロベリー乳飲料、オレンジ果汁飲料及びりんご果汁飲料ではこのような高い値は見当たらないこと、及び容器に充填前の製造工程途中のコーヒー液から25 μg/mlの高い値のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された例<sup>13)</sup>があること等から混入の可能性は少ないものと考えられた。

高値を示した3種の食品はTable 1で示したように原料食品からいずれもH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出されていることから、原料中の食品成分から生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出されたものと推測された。このことを確認するためコーヒー、紅茶及

びウーロン茶の浸出液についてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を測定した。

その結果、Table 3に示したようにいずれの浸出液からも0.36-3.53 μg/mlのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された。また、これらの浸出液を実験室内(室温20°C, ケイ光灯下)で放置したところ、Table 4に示したようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量が増加<sup>9)</sup>し、放置中にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>がより生成されることが確認された。

以上の結果及び食品の製造工程や保存中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量のバラツキ等を考慮すれば、Table 2で検出された値は自然に生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と判断され、いずれも自然含量と考えられた。

Tablee 3. Contents of Hydrogen Peroxide in Infusions of Cofee, Black Tea and Oolong Tea

Sample	No.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μg/ml)	
		Range	Ave.
Coffee	4	1.32-3.53	2.13
Black ter	3	0.36-0.95	0.62
Oolong tea	3	0.38-0.75	0.51

Table 4. Effects of Standing Time on Contents of Hydogen Peroxide in Infusions of Cofee, Black Tea and Oolong Tea

Sample	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (μg/ml)	
	Standing time(hour)	
	0	2
Coffee	3.04	5.09
Black tea	0.31	0.88
Oolong tea	0.71	0.90

#### IV まとめ

市販加工食品35種類134検体について、固体食品には著者らの改良法、液体食品には辻法を用いてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含有量の実態調査を行った。

固体食品18種類中14種類はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が不検出で、4種類から36.2μg/g以下のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された。これらの測定値はこれまでの豊田法を用いた調査結果に比べ低い値であった。

液体食品17種類中4種類はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が不検出で、13種類から30.8μg/ml以下のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された。10μg/ml以上の高い値のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出された食品はコーヒー飲料、紅茶飲料及びウーロン茶飲料であった。これらは原料及びその浸出液からH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が検出されていること、及び浸出液中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は放置中に生成増加することから、原料中の食品成分から自然生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が測定されたものと考えられた。

#### 謝辞

本調査にあたり、御協力をいただいた県衛生指導課の関係各位に深謝いたします。

#### 文献

1) 厚生省告示第24号(昭和55年2月20日)

- 2) 豊田正武(1982): 過酸化水素微量分析法(酸素電極法)について, 食品衛生研究, 32, No.1, 9-20.
- 3) Coxon, D.T., Rigby, N.M., Chan, H.W.S., Lund, B.M. and George, S.M. (1987): The occurrence of hydrogen peroxide in edible oils; Chemical and microbiological consequences, J.Sci. food Agric., 40, 367-379.
- 4) 林 建樹(1986): アスコルビン酸の化学と食品への利用, 日食工誌, 33, 456-462.
- 5) Hanhan, A.F., Dunn, B.P. and Stich, H.F. (1983): Clastogenic activity of caffeic acid and its relationship to hydrogen peroxide generated during autooxidation, Mutation Res., 116, 333-339.
- 6) Collins, E.B. and Aramaki, K. (1980): Production of hydrogen peroxide by Lactobacillus acidophilus, J. Daily Sci., 63, 353-357.
- 7) 厚生省生活衛生局監修(1989): 食品衛生検査指針・食品中の食品添加物分析法, 日本食品衛生協会(東京), pp.6-71.
- 8) 辻 澄子, 石田浩平, 中村優美子, 外海泰秀, 江川 宏, 伊藤蒼志男(1987): アスコルビン酸を含有する清涼飲料水中の過酸化水素の分析法及びその測定値について, 食衛誌, 28, 445-452.
- 9) 菊地洋子, 斉藤和夫, 中里光男, 藤沼賢司, 二島太郎(1987): 清涼飲料水中の過酸化水素について, 東京衛研年報, 38, 203-208.
- 10) 河村典久, 斉藤 勲, 大島晴美, 宇野圭一(1983): 酸素電解法によるしらすばし中の残留過酸化水素の測定について, 愛知衛研報, 32, 17-22.
- 11) 田辺 穰, 杉山 茂, 杉江 功, 久野清明(1988): 酸素電極法によるしらす干し中の過酸化水素の測定, 食品衛生研究, 38, No.2, 75-79.
- 12) 蟻井緑郎, 沢田節男, 田原 功(1985): しらす干し中の過酸化水素について, 徳保環年報, 3, 43-44.
- 13) 大沢テイ子, 井上康子, 三島靖子, 関 敏彦, 角田 行, 三浦謙一, 寺島 亨, 末永恒夫, 鈴木克男(1989): 食品中の過酸化水素について, 仙台市衛生試験所報, 18, 237-241.
- 14) 辻 澄子, 中村優美子, 外海泰秀, 柴田 正, 内堀伸健, 川田 誠, 小林建夫, 鈴木 宏, 室井順子, 鈴木由紀子, 兼田 登, 鈴木英樹, 宮本文夫, 伊藤蒼志男(1990): 農産物, 畜産物, 水産物及びそれらの加工食品中の過酸化水素の含有量, 日食工誌,

- 37, 111-123.
- 15) 宮本文夫, 佐伯政信 (1986): 丸干しいわし中の過酸化水素の定量における妨害とその除去, 食衛誌, 27, 362-368.
- 16) 宮本文夫, 佐伯政信 (1990): 酸素電極による食品中の残存過酸化水素定量法の改良, 衛生化学, 36, 390-398.
- 17) 真木俊夫, 観 公子, 長山敏廣, 飯田真美, 川合由華, 二島太一郎 (1988): 化学物質及び自然毒による食中毒事件例 (第5報), 東京衛研年報, 39, 126-129.
- 18) 厚生省環境衛生局食品化学課 (1980): 過酸化水素と食品 (文献総括試料), pp. 6-45.
- 19) 牧野輝男 (1989): 無菌充填食品の衛生管理, 食品衛生研究, 39, No. 7-19.