

## 包装麺類中の有機酸の含有量について

毛利 孝明・西岡 千鶴・石川 英樹・黒田 弘之  
松岡 正信\*・菊地 茂\*

### I はじめに

さめきうどんは讃岐の名物として全国に知れわたっており、生産量も多い。うどんの殺菌料、漂白剤として過酸化水素が使用されてきたが、昭和55年、過酸化水素に発癌性があることが確認され、製造工程での使用は認められたが最終食品の完成段階で残存してはならないとの使用制限が設けられ、実質的全面禁止となった。その後過酸化水素にかわって各種有機酸が使用されるようになったため、本県における使用の実態を把握する目的で、昭和55年から3年間にわたって調査を行ったのでその結果について報告する。

### II 実験方法

#### 1 材 料

県内産包装うどん、そば、中華そばを食品衛生監視員が8月に収去したものを試料とした。

#### 2 試 薬

有機酸（酢酸、乳酸、シュウ酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、クエン酸）：和光純薬特級  
グルコン酸：和光純薬50%溶液

陽イオン交換樹脂：アンバーライトCG-120  
(100~200mesh) H型を $\phi$ 1cm  
 $\times$ 5cmにつめる。

陰イオン交換樹脂：Dowex 1 $\times$ 4 (100~200 mesh)  
20gを $\phi$ 1.5 cmのカラムにつめる

N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド  
(BSA) : ガスクロ工業

ピリジン：ガスクロ工業(シリル化用)

ブタノール：和光純薬特級

#### 3 装 置

ホモゲナイザー：日本精機製作所 HED II型  
ガスクロマトグラフ：島津GC-4 CM型

#### 4 分析方法

主として厚生省環境衛生局食品化学課編「食品中の

食品添加物分析法<sup>1)</sup>の方法による。

#### 1) 酢 酸

試料50gを蒸留フラスコに採り、塩化ナトリウム20g、酒石酸溶液(3→25)5ml、シリコン樹脂2滴、水50mlを加えて水蒸気蒸留を行う。留液約200mlをとり水を加えて正確に200mlとする。この液40mlをナス型フラスコにとり0.1N水酸化ナトリウム溶液2.5mlを加えて減圧乾固する。残留物に水1mlを加え、この液を陽イオン交換樹脂カラムに注入し、10mlのナスフラスコに流出させる。水2~3mlでフラスコを数回洗い、全流出液を合わせて正確に10mlとし、以下の条件でガスクロマトグラフを行った。

#### 測定条件

カラム：Chromosorb101, 1m, カラム温度140℃,  
窒素流量60ml/min

カラム：PorapakQS, 1m, カラム温度180℃, 窒素  
流量60ml/min

#### 2) 酢酸以外の有機酸

試料40gに水80mlおよびシリコン樹脂3滴を加えて5分間ホモゲナイズし、共栓メスシリンダーに洗い込み200mlとした後、3,000rpmで遠心分離を行い、上澄液を濾過して試験溶液とした。

試験溶液50mlを0.1N NaOH溶液で中和した後、陰イオン交換樹脂カラムに負荷し、水100mlで洗浄する。

塩酸(2N)：アセトン(1:1)混液50mlで有機酸を50mlのメスフラスコ中に溶出させ水で定容とする。

この液25mlをナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターで減圧乾固し、残留物をメタノール2.0mlに溶かし、その1.0mlをネジ付試験管(10ml)に分取し、それぞれメタノールを減圧留去する。ネジ付試験管にピリジン0.5ml, BSA 0.5mlを加え密栓して125℃, 10分間加熱し、TMS化を行い試料液とする。ナス型フラスコにはn-ブタノール2ml, 硫酸2ml, 無水硫酸ナトリウム2gを加えた後、冷却管をつけ130℃で30分還流し、ブチルエステル化<sup>2)</sup>を行う。放冷後、水5mlを加え、n-ヘキサン5mlで3回抽出し、20mlにメスアップした後、試料液とし以下の条件でガスクロマトグラフを行い、

\*香川県薬務食品課

その時のクロマトグラムの1例を図1～3に示す。

測定条件

(1) シュウ酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, 酒石酸  
クエン酸 (TMS体)

カラム: 2%OV-210, 2m, カラム温度: 80℃→180℃ (4℃/min)

窒素流量: 40ml/min

(2) 乳酸 (TMS体)

カラム: 2%OV-17, 2m, カラム温度: 60℃

窒素流量: 40ml/min

(3) グルコン酸 (TMS体)

カラム: 2%OV-17, 2m, カラム温度: 150℃

窒素流量: 60ml/min

(4) 乳酸, シュウ酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸,  
酒石酸, クエン酸 (ブチルエステル)

カラム: Thermon-1000 + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (5+0.5%), 1m

カラム温度: 80℃→220℃ (6℃/min)

窒素流量: 60ml/min

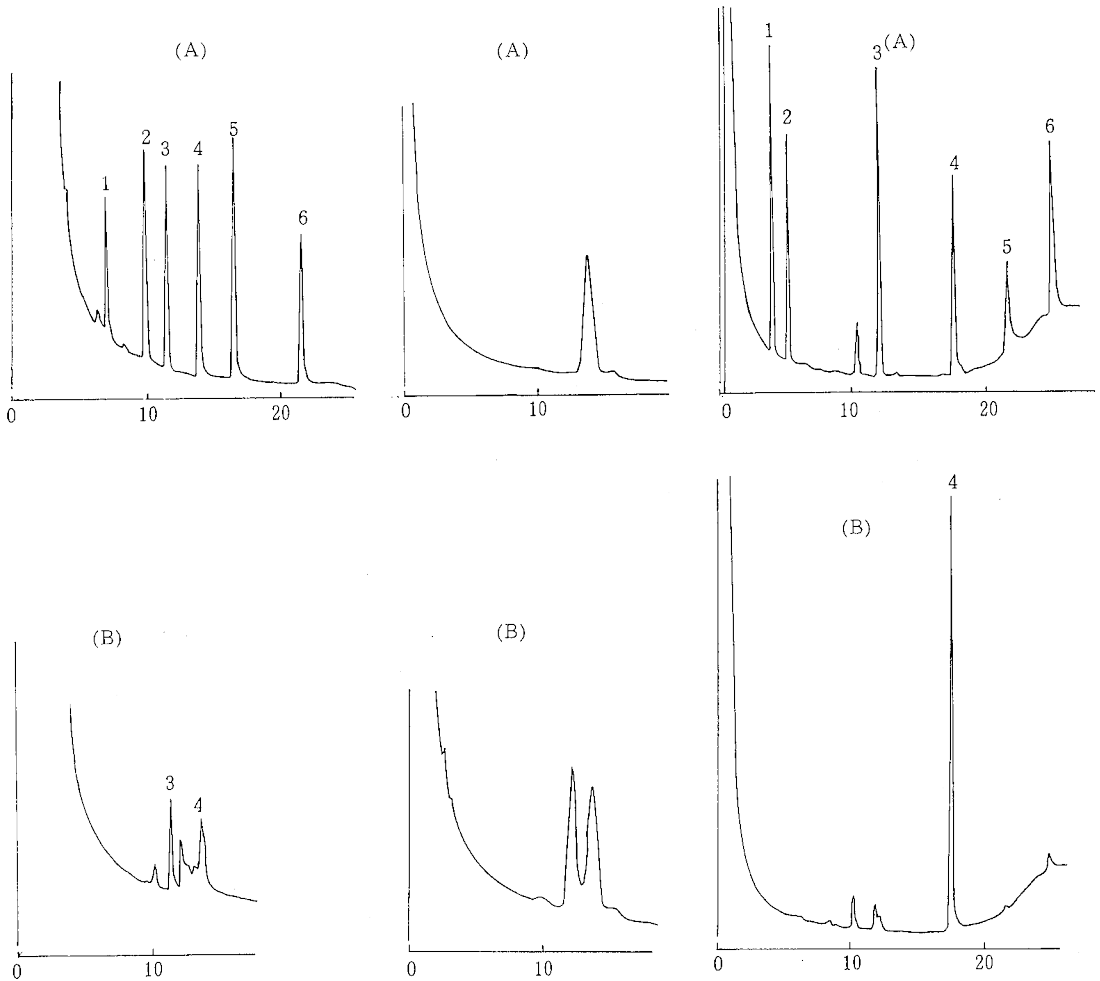


図1 有機酸 (TMS体)  
測定条件 (1)

- (A)標準 (0.3 μg)  
(B)うどん  
1. シュウ酸  
2. コハク酸  
3. フマル酸  
4. リンゴ酸  
5. 酒石酸  
6. クエン酸

図2 グルコン酸 (TMS体)  
測定条件 (3)

- (A)標準 (1 μg)  
(B)うどん

図3 有機酸 (ブチルエステル)  
測定条件 (4)

- (A)標準 (0.625 μg)  
(B)うどん  
1. 乳酸  
2. グリコール酸  
3. フマル酸  
4. リンゴ酸  
5. 酒石酸  
6. クエン酸

### Ⅲ 結果及び考察

包装うどんが最も腐敗しやすい昭和55～57年の8月に製造された包装麺について調査した結果を表1、表2、表3に示した。

酢酸は20検体中8検体の40%に25～660mg/kgの濃度で検出された。乳酸は28検体中10検体の35%に38～860mg/kgの濃度で含まれていた。フマル酸は28検体中7検

体から検出され、8～150mg/kgの濃度であったが、このうち添加したと考えられるのは4検体であった。リンゴ酸は使用頻度が最も高く28検体中26検体の93%に検出され、濃度は27～550mg/kgであった。グルコン酸は20検体のうち12検体の60%に52～3,600mg/kgの濃度で検出され、使用濃度は最も高かった。グリコール酸、シュウ酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸は検出されないか、検出されても微量であり、天然に存在するものと考えら

表1 めん類の有機酸含有量(昭和55年度) (単位 mg/kg)

No.	Sample	乳酸	グリコール酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸	PH
1	ゆでうどん	N D	N D	N D	190	N D	N D	5.0
2	"	860	N D	N D	120	N D	N D	4.4
3	"	210	N D	N D	N D	N D	N D	4.4
4	"	660	N D	N D	N D	N D	N D	4.2
5	"	230	N D	N D	170	N D	N D	4.6
6	"	N D	N D	N D	550	N D	N D	-
7	"	N D	N D	N D	230	N D	N D	-
8	生うどん	N D	N D	N D	110	N D	N D	-

表2 めん類の有機酸含有量(昭和56年度) (単位 mg/kg)

No.	Sample	酢酸	乳酸	シュウ酸	コハク酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸	グルコン酸	PH
1	ゆでうどん	N D	N D	N D	N D	120	90	N D	N D	N D	5.1
2	"	100	N D	N D	N D	76	38	N D	N D	52	4.1
3	"	N D	N D	N D	N D	150	58	N D	N D	N D	4.5
4	"	N D	N D	N D	N D	N D	30	N D	N D	900	4.1
5	"	N D	N D	N D	N D	N D	27	N D	N D	680	4.4
6	"	290	130	N D	6	15	170	N D	N D	130	5.0
7	"	N D	N D	N D	N D	N D	60	N D	N D	810	4.2
8	"	120	80	N D	N D	8	77	N D	15	N D	4.7
9	"	N D	430	N D	6	25	290	N D	N D	N D	4.3

80

表3 めん類の有機酸含有量(昭和57年度) (単位 mg/kg)

No.	Sample	酢酸	乳酸	シュウ酸	コハク酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸	グリコン酸	PH
1	そば	660	N D	N D	N D	N D	310	N D	N D	1,200	4.8
2	ゆでうどん	110	120	N D	N D	N D	300	N D	N D	500	4.2
3	"	N D	N D	N D	N D	N D	190	N D	N D	750	4.0
4	"	N D	N D	N D	N D	N D	170	N D	N D	600	4.4
5	"	N D	N D	N D	N D	N D	260	N D	N D	850	4.2
6	"	N D	N D	N D	N D	N D	210	N D	N D	3,600	3.6
7	"	N D	N D	N D	N D	N D	220	N D	N D	750	4.0
8	"	105	N D	N D	N D	N D	270	N D	N D	N D	4.0
9	中華そば	25	N D	N D	N D	110	170	N D	N D	N D	9.9
10	ゆでうどん	N D	38	N D	N D	N D	150	N D	N D	N D	4.7
11	"	140	400	N D	N D	N D	220	N D	N D	N D	4.5

〈備考〉PHの測定は検体40gを蒸留水200mlにしPHメーターで測定した。

れた。これらの結果より包装麺の過酸化水素、PG（ポリエチレングリコール）といった食品添加物規制後は有機酸の使用により保存効果を高めていることが判明した。又、この有機酸の使用は表3より麺のpHを酸性にする（但しNo.9の中華そばは除く）ことより微生物の増殖を抑制するものと思われる。このことは少量で保存効果の高かった殺菌性の過酸化水素の使用制限によって複数の有機酸の高濃度使用（有機酸は使用基準無し）という新しい問題が生じているように思える。

#### Ⅳ 結 論

過酸化水素の使用制限後の包装麺に含まれる食品添加物の実態を調査したところ、次のようなことが判明した。

麺類の有機酸含量は酢酸25～660mg/kg、乳酸38～860mg/kg、フマル酸8～150mg/kg、リンゴ酸27～550mg/kg、グルコン酸52～3,600mg/kgであり、使用頻度の最も多いものはリンゴ酸であり、以下グルコン酸、酢酸、乳酸、フマル酸の順であった。

#### Ⅴ 文 献

- 1) 厚生省環境衛生局食品化学課：食品中の添加物分析法（講談社）（1982）
- 2) 山田市二、田村太郎、吉川誠次、鈴木重治：揮発性および不揮発性有機酸のガスクロマトグラフィーによる同時定量のためブチルエステル化、分析化学、22、1334～1341、（1973）