



Title	食品中に残存する過酸化水素の効果とその殺菌機構
Author(s)	永納, 秀男
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30013">https://hdl.handle.net/11094/30013</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	なが 永	の 納	ひで 秀	お 男
学位の種類	薬	学	博	士
学位記番号	第	2017	号	
学位授与の日付	昭和45年3月30日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	食品中に残存する過酸化水素の効果とその殺菌機構			
論文審査委員	(主査) 教授 川崎近太郎			
	(副査) 教授 上原喜八郎 教授 青沼 繁 教授 岩田平太郎			

### 論 文 内 容 の 要 旨

過酸化水素(以下  $H_2O_2$  とする)は分解して水および酸素となり、その発生機の酸素は強い酸化力を有し、それにより漂白、殺菌作用を示すことが知られており、分解後は有害残留物が残らないとされていた。しかし、わが国では、 $H_2O_2$  の食品への添加は偽和であるとして戦前および食品衛生法施行後も禁止されてきたが、食品に添加された  $H_2O_2$  は速やかに分解し、残存しないとの観点から、また、過酸化ベンゾイルその他の過酸化物が、小麦粉の改良剤として使用許可されたのに関連して、1952年に食品添加物としてその使用が許可されるに至った。しかし、 $H_2O_2$  処理したねり製品、めん製品に  $H_2O_2$  の残存することが問題となり、とくに過量使用されたとき生体におよぼす影響から残存  $H_2O_2$  量を規制すべきことが論議され、1969年2月に  $H_2O_2$  処理食品中の残存量の基準が設定されるに至った。

$H_2O_2$  は漂白作用以外に強力な殺菌作用を示し、残存  $H_2O_2$  による静菌力が期待でき、食品保存性の向上に有用であり、残存による保存性を考慮において残存量基準を決定する必要があると考えられる。 $H_2O_2$  が食品に添加されたとき比較的安定に残存することは過酸化物の連続摂取を意味し、動物にたいする毒性とくに慢性毒性が検討されねばならない。一方、リン酸塩との共存で安定化された微量の  $H_2O_2$  が食品の細菌汚染にたいして確実な殺菌効果を発揮するならば、上水の残留塩素のように食品の安全性を保障する指標ともなる。このように  $H_2O_2$  の残存には二様の食品衛生上の意義が考えられるので、安定化された  $H_2O_2$  (リン酸塩付加物)の毒性およびその殺菌効果について検討を行なった。とくに殺菌効果にかんしては、残存基準量について考察する必要より、大腸菌、腸炎ビブリオおよび枯草菌芽胞を用いて、 $H_2O_2$  の有効殺菌濃度を追究した。

それに関連して、 $H_2O_2$  の菌体におよぼす影響、とくに  $H_2O_2$  処理を行なった菌体の酵素系お

よび芽胞壁の化学構造の変化を研究し、その殺菌機構を明らかにするための実験を行なった。以下実験成績にもとづき  $H_2O_2$  の殺菌効果ならびに殺菌機構に関する知見を述べる。

### I 食品中に残存する過酸化水素

食品中に残存する  $H_2O_2$  に関連して、 $H_2O_2$ ・リン酸塩付加物について、その安定性、毒性および殺菌効果などについて検討し、つぎの成績を得た。

#### a) 食品中に残存する過酸化水素の安定性

市販わり製品、めん製品中に  $H_2O_2$  の残存しているものが実在しており、 $H_2O_2$  の食品への残存性が明らかとなった。食品に添加あるいは残存する  $H_2O_2$  はアスコルビン酸のような還元剤には不安定であったが、熱およびそしゃくにたいしてかなり安定であることが明らかとなった。

#### b) 過酸化水素の毒性試験

シロネズミの発育におよぼす  $H_2O_2$  の影響を、21日間および3カ月間にわたる連続胃腔内直接投与による成長試験で検討し、体重 100g 当り 6 mg の  $H_2O_2$  連続投与では発育遅延を認めしたが、 $H_2O_2$  付加飼料の連続投与においては、同濃度の  $H_2O_2$  量においても対照群に比べ認めるべき変化がなかった。

### II 食品中に残存する過酸化水素の殺菌効果

$H_2O_2$  の殺菌効果については、大腸菌、腸炎ビブリオおよび枯草菌芽胞を用いつぎの実験を行ない以下の成績を得た。

$H_2O_2$ ・リン酸塩付加物は、ブドウ球菌、大腸菌および腸炎ビブリオにたいして、 $H_2O_2$  と同様の殺菌効果を示し、食品中の残存  $H_2O_2$  も菌にたいし、増殖抑制効果を示した。食品中の残存  $H_2O_2$  濃度と殺菌効果の関係は、 $10^8$  Cells/g 程度の大腸菌、腸炎ビブリオおよび枯草菌の付着にたいしても、100 ppm 前後の残存濃度で菌の増殖抑制効果を示し、食品保存性の向上が期待し得る。このことから、厚生省が定めた 100 ppm の  $H_2O_2$  残存基準量は食品保存効果より見て、一応妥当であると考えられた。

$H_2O_2$  の殺菌効果は  $H_2O_2$  濃度のみでなく、菌体量にも関係があり、 $H_2O_2$  mg/mg Cell N の比により殺菌効果を示すことができる。この比が、大腸菌では30~50以上であり、腸炎ビブリオでは7~10以上で明らかな殺菌効果が認められた。

### III 過酸化水素の殺菌効果と菌体内酵素にたいする影響

$H_2O_2$  処理した細菌の酵素系活性と殺菌効果との関連を観察し以下の成績を得た。

$H_2O_2$  処理大腸菌のブドウ糖酸化活性および各種の酵素活性は、その感受性に差異があるが、いずれも  $H_2O_2$  により影響を受けた。その阻害度は処理菌の  $H_2O_2$  量と菌体量の比に関連があった。また、 $H_2O_2$  処理菌体の残存生菌数とに関連して酵素活性の低下が観察された。 $H_2O_2$  処理大腸菌、腸炎ビブリオの残存生菌数ならびにブドウ糖酸化活性は、両種の菌において差があった。しかし、菌の無細胞抽出液の粗酵素を  $H_2O_2$  処理し、Aldolase 活性を測定すると菌の種類には関係なく、阻害され活性低下は酵素量と  $H_2O_2$  量の比にしたがった。このことより、 $H_2O_2$  の菌

種による感受性の相違は細胞表面構造の性質に由来することが明らかにされた。

#### IV 過酸化水素の芽胞におよぼす影響

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理による芽胞への影響とくに芽胞壁の化学構造の変化を検討しつぎの知見をえた。

枯草菌芽胞は 400 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg Spore N の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量で、80°C、30分熱処理で完全に死滅した。この処理により多量の DPA を菌体外に流出し、芽胞殻のアルカリ可溶性分画、Paracrystal 分画に量的変化があり、芽胞殻成分としてシステイン酸が検出されるなど、その内層成分に大きな変化が認められた。これらのことより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が芽胞の外部構造に影響を与え、透過機構に損傷をおこさせ、それが殺菌効果に関連することを証明した。

#### 結 論

- (1) 食品中に残存する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は、比較的安定な状態で残存するが、動物にたいする毒性は極めて弱く殺菌力の持続により食品の保存性の向上が期待でき、厚生省の基準である 100ppm の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は食中毒菌の増殖抑制という点から考えて有効な濃度である。
- (2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の殺菌効果は、菌体量（窒素量で示す）に関連し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mg/mg Cell N の比で菌の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> にたいする感受性が示される。
- (3) 菌体内の諸酵素系に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が影響を与えるが、菌種による殺菌効果の差は細胞内への H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の透過機構とも関連しているが、菌体から抽出された粗酵素の Aldolase 活性の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 阻害について大腸菌と腸炎ビブリオとの間に差が認められなかった。
- (4) 枯草菌芽胞にたいし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の芽胞殻への影響を検討し、芽胞の透過機構損傷が芽胞の殺菌につながる点を明らかにした。

以上より、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の殺菌機構の解明に新しい知見が得られたものとする。

#### 論文の審査結果の要旨

食品中に残存する過酸化水素は磷酸塩その他の存在で安定化されるが、菌体量に応じ過酸化水素の残存が殺菌または静菌効果を示し、大腸菌・腸菌炎・ビブリオ・枯草菌に対する殺菌機構については、ブドウ糖酸化能および各種酵素活性への影響と菌膜および芽胞の透過性との関連を明らかにした。

よって、本論文は薬学博士の学位を授与するに価値あるものと認める。