

発色剤無添加食肉製品中の亜硝酸根及び ニトロソヘム色素について

宮本 文夫¹⁾, 宮本美紀子²⁾, 鈴木 博³⁾, 佐伯 政信¹⁾

On Nitrite and Nitroso-Haem Pigment in Color Fixative-Free Meat Products

Fumio MIYAMOTO¹⁾, Mikiko MIYIMOTO²⁾, Hiroshi SUZUKI³⁾
and Masanobu SAEKI¹⁾

Summary

The actual state of nitrite and nitroso-haem pigment in color fixative-free meat products was investigated. Eighteen of commercial color fixative-free meat products were analyzed. Nitroso-haem pigment was detected in the range of 8.7~29.0ppm in 6 samples containing 0.7~4.3ppm nitrite, and was not found in other 12 samples containing below 0.6ppm nitrite.

Therefore, the changes of nitrite and nitroso-haem pigment contents in color fixative-free wiener sausages during manufacturing process were examined in 3 manufactories. In a manufactory, nitrite content was increased greatly and nitroso-haem pigment was found in a wiener sausage after drying and smoking processes. In this manufactory, the wiener sausage was manufactured by use of a smoking room where the concentration of nitrogen oxides was very high. Next, the effect of exposure to nitrogen oxides on the nitrite and nitroso-haem pigment contents in color fixative-free wiener sausage was examined. As concentration of nitrogen oxides for the exposure was increased, nitrite and nitroso-haem pigment contents in the wiener sausage were increased.

From these results, it seemed that nitrite above 0.7ppm and nitroso-haem pigment in commercial color fixative-free meat products were formed by the nitrogen oxides in drying and smoking processes.

I はじめに

亜硝酸塩は発色剤として食肉製品に広く使用されている¹⁾。しかし、最近亜硝酸そのものの毒性に加え発癌物質のニトロソアミン類との関連性が指摘される等の問題が生じてきており、また消費者の無添加食品を求める要望もあって発色剤無添加をうたった製品が市販されるようになってきた。

著者らは市販の発色剤無添加食肉製品について亜硝酸塩の添加や混入の有無を判定するために亜硝酸根及び発色色素であるニトロソヘム色素²⁾の含有量を調べた。その結果、一部の試料から亜硝酸根及びニトロソヘム色素の両方が検出された。そこで、その由来を明らかにするために原材料及び製造工程について調査したところ、製造工程中の乾燥及び燻煙工程での生成が示唆された。更に乾燥及び燻煙工程中での亜硝酸根及びニトロソヘム色素の生成原因物質と推定される窒素酸化物の食肉製品への暴露実験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

- 1) 千葉県衛生研究所
 - 2) 船橋保健所
 - 3) 松戸保健所
- (1993年11月20日受理)

1) 市販の発色剤無添加食肉製品

千葉県内の小売店で購入した発色剤無添加食肉製品18検体を試料とした。

2) 食肉製品の原材料

千葉県内の小売店及び食肉製品製造工場で豚、牛、馬、羊及び鶏の生肉36検体、及びその他の原材料29検体を入手し、試料とした。

3) 5種の原料肉で調製した発色剤無添加ハム及び亜硝酸塩添加ハム

食肉製品製造工場で豚、牛、馬、羊及び鶏肉のブロック各300gの各々に塩化ナトリウムを2%となるように添加し、ハムの一般的な製造方法に準じて発色剤無添加ハムを調製し、試料とした。また、同様に5種の原料肉の各々に亜硝酸ナトリウムを0.01%、塩化ナトリウムを2%となるように添加し、亜硝酸塩添加ハムを調製し、試料とした。

4) 製造工程中の発色剤無添加ウィンナーソーセージ

食肉製品製造工場でFig. 1の発色剤無添加ウィンナーソーセージの製造工程中の中間製品を採取し、試料とした。

5) 燻煙材の燃焼残存物

食肉製品製造工場で燃焼した燻煙材の残存物を採取し、試料とした。

6) 窒素酸化物暴露ウィンナーソーセージ

充填工程の発色剤無添加ウィンナーソーセージを電熱乾燥機で60℃、30分間乾燥した後、Fig. 2の窒素酸化物暴露装置の三角フラスコ内に入れ、フラスコ内を55~65℃に保ちながら窒素酸化

物を20~60分間暴露させた。次いで70~85℃の蒸し器で1時間蒸煮した後、流水で5分間冷却し、冷蔵庫で一晩保存したものを試料とした。

なお、窒素酸化物は丸底フラスコ中で0~10mgの亜硝酸ナトリウムに10%硫酸溶液を添加して発生³⁾させ、400ml/分の速度で空気通気により三角フラスコ内に送入循環させた。

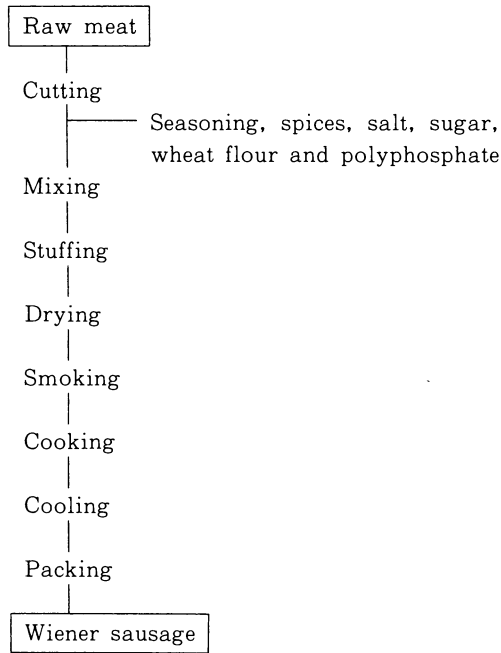


Fig. 1 Manufacturing Process of Color Fixative-Free Wiener Sausage

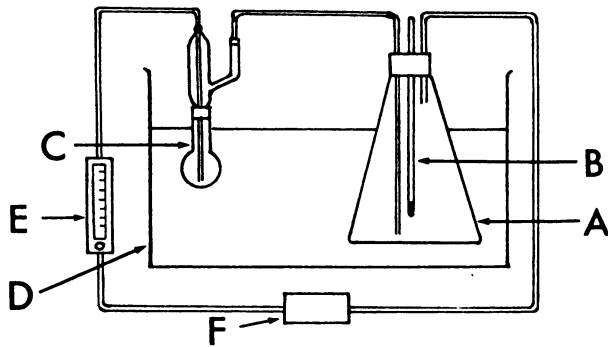


Fig. 2. Apparatus for Exposure to Nitrogen Oxides

- A : erlenmeyer flask (1.2ℓ)
- B : thermometer
- C : round bottom flask (100ml)
- D : water bath (90℃)
- E : flow meter
- F : air pump

2. 分析方法

1) 亜硝酸根

食品中の添加物分析法⁴⁾及び食品中の食品添加物分析法⁵⁾に準じた。

2) ニトロソヘム色素

Hornsey⁶⁾の方法に準じた。すなわち、細切試料10gにアセトン-水(40:3)混液40mlを加えて2分間ホモジナイズした後、ろ紙(No.5A)でろ過した。残渣を少量のアセトン-水混液で洗

い、ろ過してろ液を先のろ液と合わせ50mlとした。得られたろ液について直ちにアセトン-水混液をブランクとして400~700nmの吸収スペクトルを測定し、ニトロソヘム色素の極大吸収波長(476, 535及び563nm)により存在を確認し、540nmの吸光度に係数の290を乗じて試料中の含有量(ppm)を算出した。

なお、抽出液が白濁して測定が困難な時は、少量の無水硫酸ナトリウムを添加して透明な溶液として測定を行った。また、試料中の妨害成分によりニトロソヘム色素が明確に確認できない場合は、抽出液に濃塩酸を1ml加え、2時間放置後吸収スペクトルを測定し、ニトロソヘム色素に由来する塩酸ヘマチンの極大吸収波長(512及び640nm)によりニトロソヘム色素の存在を確認した。

3) 窒素酸化物

衛生試験法・注解⁷⁾のザルツマン法に準じた。なお、試料空気採取は0.2ℓ/minの流量で10~20分間行った。

III 結果及び考察

1. 亜硝酸塩の添加や混入の判定法

食肉製品中の発色剤の検査では、一般的に残存亜硝酸根の量が測定されることから、その値で亜硝酸塩の添加や混入の判定も行われていることが多い。しかしながら、亜硝酸根は2~5ppm程度原料肉に自然に含有されていると厚生省通達⁸⁾で報告されており、無添加製品から数ppmの亜硝酸根が検出されることがある。一方、発色剤添加製品中の亜硝酸根については、最近著者等が調査した結果では、172検体中44検体が5ppm以下と添加製品でも低い値の場合がかなりある。従って亜硝酸根の測定値のみでは亜硝酸塩の添加や混入を判定することは極めて難しいものと考えられる。

河端ら⁹⁾はたらこにおける亜硝酸塩使用の判定に亜硝酸と血色素により生成する発色色素であるニトロソヘム色素の吸収スペクトルを用いている。このニトロソヘム色素が各種食肉製品における亜硝酸塩の添加や混入の判定に有用であるか否かを確認するために、5種の原料肉で調製した発色剤無添加ハム及び亜硝酸塩添加ハム中のニトロソヘム色素を測定した。その結果、発色剤無添加ハムはいずれの原料肉においてもニトロソヘム色素は不検出であった。また、亜硝酸塩添加ハムはいずれの原料肉においてもニトロソヘム色素が検出され、その含有量は22.9~209ppmであった。これらの結果から、ニトロソヘム色素は食肉製品における亜硝酸塩添加や混入の判定に有用と考えられた。そこで、発色剤無添加食肉製品における亜硝酸塩の添加や混入の判定は亜硝酸根とニトロソヘム色素の両方の測定値により行うこととした。

2. 市販発色剤無添加食肉製品中の亜硝酸根及びニトロソヘム色素含有量

市販の発色剤無添加食肉製品中の亜硝酸根及びニトロソヘム色素の測定結果をTable 1に示した。亜硝酸根の含有量は不検出~4.3ppm、ニトロソヘム色素の含有量は不検出~29.0ppmの範囲であった。ニトロソヘム色素が検出された6検体は亜硝酸根も同時に検出された。それらの亜硝酸根量は0.7~4.3ppmで、ニトロソヘム色素が不検出であった検体の亜硝酸根量の0.6ppm以下に比べ高かった。この結果から、両者が検出された6検体は原材料や製造工程での亜硝酸塩添加または混入の可能性が考えられ

た。

なお、ニトロソヘム色素の検出された検体はその多くが環状に発色しており、いわゆるスモークリング¹⁰⁾を形成していた。

Table 1. Determination of Nitrite and Nitroso-Haem Pigment in Commercial Color Fixative-Free Meat Products

Brand	Sample	Nitrite (ppm)	Nitroso-haem pigment(ppm)
A	Pork wiener sausage	ND	ND
B	Wiener sausage	0.5	ND
C	Wiener sausage	4.3	26.1
D	Pork wiener sausage	0.2	ND
E	Chicken wiener sausage	0.6	ND
	Wiener sausage	4.1	29.0
	Wiener sausage	3.3	8.7
	Wiener sausage	0.7	8.8
F	Pork wiener sausage	ND	ND
	Frankfurter sausage	0.3	ND
	Wiener sausage	0.8	15.7
	Pork wiener sausage	ND	ND
	Pork frankfurter sausage	ND	ND
	Pork sausage	ND	ND
G	Loin roll ham	1.0	10.4
	Boneless ham	ND	ND
	Pork frankfurter sausage	ND	ND
	Boneless ham	ND	ND

ND: not detected (nitrite<0.2ppm, nitroso-haem pigment<5ppm)

3. 食肉製品の原材料中の亜硝酸根含有量

食肉製品の原材料中に自然由来の亜硝酸根が多量に含有されている場合、製品中での残存亜硝酸根の増加及びニトロソヘム色素の生成原因となりうるため原材料について亜硝酸根を測定した。その結果、生肉の亜硝酸根含有量は豚肉12検体が不検出～0.5ppm、牛肉9検体が不検出～0.8ppm、鶏肉6検体が不検出～0.8ppm、羊肉6検体が不検出～0.3ppmで、馬肉3検体は不検出であった。生肉から検出された亜硝酸根は0.8ppm以下で原田¹¹⁾の結果と類似しており、厚生省通達⁹⁾の2～5ppmのような高値は見い出されなかった。また、生肉以外の原材料の亜硝酸根含有量は、充填に用いる羊腸3検体が0.2～0.5ppmであった他は全て不検出であった。

矢野ら¹²⁾は蒸煮工程前に亜硝酸根量が1ppmであったソーセージでは蒸煮工程後にニトロソヘム色素の発色が認められず、蒸煮工程前に亜硝酸根量が3ppm以上であったソーセージに発色が認められたことを報告している。食肉製品の原材料に由来する亜硝酸根量はいずれも0.8ppm以下であることから、市販発色剤無添加食肉製品から検出されたニトロソヘム色素及び同時に検出された0.7～4.3ppmの残存亜硝酸根は原材料以外の物に由来するものと考えられた。

4. 発色剤無添加ウィンナーソーセージの製造工程中の亜硝酸根及びニトロソヘム色素の変化

A, B及びC社で製造している発色剤無添加ウィンナーソーセージの製造工程中の亜硝酸根及びニトロソヘム色素の変化を調べ、その結果をTable 2に示した。A及びB社ではいずれの工程に

においてもニトロソヘム色素は全く検出されず、また亜硝酸根は燻煙及び蒸煮後に僅かな増加が認められたのみであった。これに対し、C社では燻煙後にニトロソヘム色素が検出され、亜硝酸根も充填後の0.2ppmから燻煙後の11.4ppmに大きく増加していた。3社における乾燥及び燻煙方法を調査したところ、A及びB社の工場では強制循環式¹³⁾の装置を用い、燻煙室で温風送風により乾燥した後、燻煙機で発生させた煙を導入して燻煙を行っていた。C社の工場では直火式¹³⁾の装置を用い、燻煙室で直接薪を燃焼させて乾燥した後、燻煙材を同じ場所で燃焼させて燻煙を行っていた。

上記の調査結果から、乾燥及び燻煙工程で食肉製品中に亜硝酸根が混入し、ニトロソヘム色素が生成される可能性があることが判明し、その亜硝酸根の混入は乾燥及び燻煙方法と関係があるものと考えられた。

Table 2. Changes of Nitrite and Nitroso-Haem Pigment Contents in Color Fixative-Free Wiener Sausages during the Manufacturing Process

Manufactory	Step of Process*	Nitrite (ppm)	Nitroso-haem pigment (ppm)
A	Cutting	0.6	ND
	Stuffing	0.6	ND
	Smoking	1.1	ND
	Packing	1.2	ND
B	Cutting	0.2	ND
	Stuffing	0.2	ND
	Smoking	0.2	ND
	Packing	0.6	ND
C	Cutting	0.3	ND
	Stuffing	0.2	ND
	Smoking	11.4	24.7
	Packing	6.8	26.1

Average of two trials

ND: not detected (nitroso-haem pigment<5ppm)

* Samples were taken in each process shown in Fig.1.

5. 燻煙室中の窒素酸化物及び燻煙材の燃焼残存物中の亜硝酸根食品における乾燥や燻煙工程での亜硝酸根の混入は乾燥ミル¹⁴⁾や煮干し¹⁵⁾の例が知られており、食肉製品¹⁶⁻¹⁸⁾でも同様な事例が報告されている。その原因は燃焼ガス中の一酸化窒素及び二酸化窒素が食品に吸着して亜硝酸根となるためと推定されている。そこで、A, B, 及びC社の各工場の燻煙室における乾燥及び燻煙工程中の一酸化窒素及び二酸化窒素含有量、ならびに燻煙材の燃焼残存物中の亜硝酸根を測定し、結果をTable 3に示した。一酸化窒素及び二酸化窒素含有量はC社の工場がA及びB社の工場に比べ有意に高く、また燻煙材の燃焼残存物中の亜硝酸根もC社のみから検出された。このことから、C社の工場での乾燥及び燻煙工程における亜硝酸根の混入は燃焼ガス中の窒素酸化物が原因と推測された。

6. 窒素酸化物の暴露による発色剤無添加ウィンナーソーセージ中の亜硝酸根及びニトロソヘム色素の生成

窒素酸化物により食肉製品中で亜硝酸根及びニトロソヘム色素が生成することを実証するため、充填工程の発色剤無添加ウィンナーソーセージに窒素酸化物を暴露させ、蒸煮、冷却した後、亜

Table 3. Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide Contents in Smoking Room and Nitrite Content in Carbonized Smoke Wood

Manufactory	Process	Smoking room		Carbonized smoke wood
		Nitric oxide(ppm)	Nitrogen dioxide(ppm)	Nitrite (ppm)
A	Drying	ND	ND	
	Smoking	0.83	0.2	ND
B	Drying	ND	ND	
	Smoking	1.27	0.18	ND
C	Drying	9.91	3.99	
	Smoking	5.88	2.50	10.8

Average of 2~4 trials

ND: not detected (nitric oxide<0.1ppm, nitrogen dioxide<0.1ppm, nitrite<0.2ppm)

硝酸根及びニトロソヘム色素を測定した。その結果、Table 4 に示したように窒素酸化物の暴露量の増加に伴いソーセージ中の亜硝酸根量及びニトロソヘム色素量も共に増加する傾向を示し、これらが窒素酸化物により生成されることが確認された。暴露時間は20~60分で検討したが、暴露時間と亜硝酸根及びニトロソヘム色素の生成量に大きな差はなく、窒素酸化物はかなり速やかにソーセージに吸着されるものと推測される。

なお、ソーセージ中の発色は条件4~6では環状のスマー

ングを形成していた。条件7~9では窒素酸化物の量が多いためか全体が一様に発色していた。スマークリングの生成は燻煙中での細菌の不均一な繁殖により硝酸塩から亜硝酸塩への変化が食肉製品の外周部で起こるためとされている¹⁰⁾が、上記の結果から窒素酸化物の吸着の際にも生成することが明らかとなった。ニトロソヘム色素が検出された市販の発色剤無添加食肉製品の多くがスマークリングを形成していたことはこれらが窒素酸化物の暴露によるものであることを裏づけていると思われる。

Table 4. Effect of Exposure to Nitrogen Oxides on the Nitrite and Nitroso-Haem Pigment Contents in Color Fixative-Free Wiener Sausage

Condition No	Condition of exposure to nitrogen oxides			Wiener sausage	
	Nitric* oxide (ppm)	Nitrogen* dioxide (ppm)	Time of exposure (min)	Nitrite (ppm)	Nitroso-haem pigment (ppm)
1	0	0	60	0.4	ND
2	1.6	1.7	60	0.8	ND
3	12.3	22.3	60	1.1	ND
4	82.1	125	20	2.6	9.2
5	82.1	125	40	3.0	10.2
6	82.1	125	60	2.5	10.7
7	55.2	85.7	20	17.9	16.1
8	55.2	85.7	40	19.3	16.1
9	55.2	85.7	60	18.1	15.7

Average of two trials

ND: not detected (nitroso-haem pigment<5ppm)

* Concentration of nitrogen oxides in the erlenmeyer flask in Fig. 2

IV まとめ

食肉製品における亜硝酸塩添加や混入の判定に発色色素であるニトロソヘム色素が有用か否かを検討し、有用性が認められた。そこで、市販の発色剤無添加製品について亜硝酸塩の添加や混入の有無を判定するために亜硝酸根及びニトロソヘム色素の含有量を調べた。その結果、一部の試料から亜硝酸根とニトロソヘム色素の両方が検出され、それらの亜硝酸根の測定値が高かったことから、亜硝酸塩添加または混入の可能性が考えられた。そこで、更にその由来を明らかにするために食肉製品の原材料及び製造工

程について調査した結果、乾燥及び燻煙工程で亜硝酸根が混入増加し、ニトロソヘム色素が生成される可能性があることが判明し、燃焼ガス中の窒素酸化物がその原因と推定された。窒素酸化物により食肉製品中で亜硝酸根及びニトロソヘム色素が生成することを実証するため、発色剤無添加ウィンナーソーセージへの窒素酸化物の暴露実験を行ったところ、ソーセージに窒素酸化物が吸着し亜硝酸根及びニトロソヘム色素が生成することが確認された。

文 献

- 1) 石館守三, 谷村顕雄監修: 第五版食品添加物公定書解説書,

- D 7-D10, 広川書店, 東京, 1987.
- 2) 橋本吉雄, 木塚静雄, 安藤則秀, 藤巻正生: 食肉・肉製品ハンドブック, 325-329, 朝倉書店, 東京, 1970.
 - 3) 高木誠司: 定性分析化学中巻・イオン反応編, 288, 南江堂, 東京, 1972.
 - 4) 厚生省環境衛生局食品化学課 (1977): 食品中の添加物分析法・第二集, 食品衛生研究, 27(1), 37-39.
 - 5) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針・食品中の食品添加物分析法, 122-124, 日本食品衛生協会, 東京, 1989.
 - 6) Hornsey, H.C. (1956): The colour of cooked cured pork, J. Sci. Food Agric., 7, 534-540.
 - 7) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解, 1378-1381, 金原出版, 東京, 1990.
 - 8) 厚生省通達, 衛環発第13号 (昭和31年3月31日).
 - 9) 河端俊治, 今田五十樹 (1976): 亜硝酸塩使用たらの識別法, 食品衛生研究, 26(2), 9-20.
 - 10) 橋本吉雄, 木塚静雄, 安藤則秀, 藤巻正生: 食肉・肉製品ハンドブック, 361-363, 朝倉書店, 東京, 1970.
 - 11) 原田基夫 (1980): 食品中における亜硝酸塩・硝酸塩, 変異原と毒性, 第11集, 47-57.
 - 12) 矢野幸夫, 石井 徹, 釜土敏雄 (1952): ポークソーセージの製造工程における硝酸塩類と亜硝酸塩類の消長について, 農業技術研究所報告, G 6, 111-115.
 - 13) 木内一夫 (1989): 食肉製品加工機械とその衛生管理について, 食品衛生研究, 39(6), 55-65.
 - 14) Manning, P.B., Coulter, S.T. and Janness, R. (1968): Determination of nitrate and nitrite in milk and dry milk products, J. Dairy Sci., 51, 1725-1730.
 - 15) 原田基夫, 中村洋子, 谷村顕雄 (1972): 食品中のニトロソアミンに関する研究 (第9報) 食品中の亜硝酸塩の分布, 食衛誌, 13, 36-40.
 - 16) 笠間保一, 松下 弘, 鈴木啓子, 青木 洋, 阿部毅正, 長田幸郎 (1983) 焼豚の亜硝酸根について, 昭和58年度全国食品衛生監視員研修会研究発表抄録, 91-93.
 - 17) 福原 誠, 青木孝光, 木内良春, 鶴岡重子 (1990): 食肉製品中の亜硝酸根について, 平成2年度全国食品衛生監視員研修会研究発表抄録, 213-214.
 - 18) 村上淳子, 小林英一 (1989): 発色剤無添加ウィンナーの亜硝酸濃度について, 青森県衛生研究所報, 26, 76-78.