

食品の製造調理工程における硝酸塩及び亜硝酸塩の変化

宮本 文夫 佐伯 政信

Changes of Nitrate and Nitrite Content During Manufacturing and Cooking Process of Foods

Fumio MIYAMOTO and Masanobu SAEKI

I 緒言

硝酸塩及び亜硝酸塩は食肉製品の発色剤として用いられており、また食品によっては常在成分でもあることはよく知られている。ニトロソ化合物との関連から近年食品中の含有量実態が注目され、調査が行なわれてきた^{1~3)}。

著者らも先に県産野菜中の硝酸塩及び亜硝酸塩の含有量調査を行い、その結果を報告したが⁴⁾、今回さらに畜肉、魚肉加工品及び野菜加工品の製造工程や調理工程における変化につい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. 試料の調整

1) 豚ロース肉のブロックを用いて、2ヶ所の食肉加工工場場でロースハムの製造を行い、それぞれの工程（塩漬、くん煙、煮沸）から一部を採取し、ホモジナイズしたものを試料とした。

2) あじ、さば、いかの内臓を取り出し、開いた後10.8%の食塩水に漬け、温風乾燥（25℃）及び天日乾燥

の2方法で干物を製造した。それぞれの工程（塩水漬け、4時間乾燥後、20時間乾燥後）から一部を採取し、ホモジナイズしたものを試料とした。

3) キャベツ、ナスを縦に4等分し、これに食塩を4%となるよう加えて漬け込み、1日毎に一部を採取し、ホモジナイズして試料とした。また、別にキャベツ、ナスを煮る（5分間）、焼く、油でいためる（5分間）、揚げる（5分間）などの調理を行った直後のもの及びそれらを常温（20℃）で保存したものを試料とした。

2. 定量方法

1) 亜硝酸塩

試料10gを採取し、原田⁵⁾の方法に準じ定量した。

2) 硝酸塩

試料10gを採取し、著者らの改良2,6-キシレノール比色法に⁶⁾より定量した。

III 結果及び考察

1. ロースハム製造工程での硝酸塩、亜硝酸塩の変化
2 工場においてロースハムの製造を3試行で行った。結果をTable 1 に示した。硝酸塩及び亜硝酸塩は塩漬

Table 1. Changes of Nitrate and Nitrite in Loin Ham During Manufacturing Process

Manufactory	Sample	Raw		Curing		Smoke		Boil	
		NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃
A	1	N.D.	N.D.	13.8	33.8	9.2	19.2	7.2	9.6
	2	N.D.	N.D.	18.4	31.8	9.3	17.2	7.2	15.2
	3	N.D.	N.D.	17.1	29.0	13.1	22.9	7.3	8.5
B	1	N.D.	N.D.	144.3	161.3	77.4	83.3	63.0	102.5
	2	N.D.	N.D.	81.3	54.9	70.2	60.2	55.1	65.6
	3	N.D.	N.D.	99.7	127.6	95.8	115.2	93.2	115.2

N.D.: Non detect

(ppm)

工程で発色剤として添加されており、塩漬以降の工程で検出された。亜硝酸塩はいつれの試料もくん煙、煮沸工程で減少する傾向が見られた。食肉中の亜硝酸塩は加

熱により減少する¹⁾ことが知られており、この場合もく
ん煙煮沸工程での加熱が原因であると考えられる。硝酸
塩は1工場では減少傾向が見られたが、他の工場では減
少傾向はなかった。

2. 魚介類の干物製造工程での硝酸塩、亜硝酸塩の変
化

3種の魚介類について温風及び天日乾燥で干物を製造
した時の硝酸塩、亜硝酸塩の変化をTable 2に示した。
乾燥の操作で硝酸塩、亜硝酸塩濃度がみかけ上増加する
可能性が考えられるので、元の重量での濃度となるよう

補正した値も参考に記した。

硝酸塩はいづれの試料も塩水漬けで減少していること
から塩水中の硝酸塩含量を調べたところ、試料を漬けた
後では含有量が増加しており、その増加量は試料の減少
量と近かった。また、乾燥工程では温風、天日ともに硝
酸塩、亜硝酸塩は増加していたが、補正值で示したよう
にここでの増加は見かけ上のものであり、硝酸塩や亜硝
酸塩が生成されたわけではない。従って、干物の製造工
程では塩水漬けで硝酸塩が一部塩水へ移行する他は大き
な変化はないものと考えられる。

Table 2. Changes of Nitrate and Nitrite in Dried Fish
During Manufacturing Process

Sample	Raw		Pickling		Dry (4hour)		Dry (20hour)	
	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃
Horse mackerel ^{a)}	0.2	3.5	0.2 (0.2)	3.0 (3.3)	0.3 (0.3)	2.9 (2.7)	0.3 (0.2)	3.9 (3.4)
Squid ^{a)}	0.2	4.5	0.2 (0.2)	3.0 (3.1)	0.5 (0.4)	4.5 (3.5)	1.1 (0.3)	8.2 (2.2)
Mackerel ^{a)}	0.2	3.5	0.2 (0.2)	2.2 (2.3)	0.3 (0.3)	2.8 (2.7)	0.3 (0.2)	6.0 (4.8)
Horse mackerel ^{b)}	0.2	5.6	0.2 (0.2)	4.5 (4.7)	0.2 (0.2)	3.6 (3.1)	0.3 (0.2)	6.4 (3.7)
Squid ^{b)}	0.3	12.2	0.3 (0.3)	6.3 (6.3)	0.5 (0.3)	11.1 (7.0)	1.7 (0.4)	15.4 (3.6)
Mackerel ^{b)}	0.2	5.0	0.2 (0.2)	3.5 (3.6)	0.2 (0.2)	4.6 (4.2)	0.2 (0.2)	4.0 (3.1)

a) Dried by heavy oil indirectly

b) Dried by sunlight

() : Value was corrected by original weight

(ppm)

3. 野菜塩漬けにおける硝酸塩、亜硝酸塩の変化

キャベツ及びナスの塩漬け加工中の硝酸塩、亜硝酸塩
の変化をTable 3に示す。測定は固形物と汁について行っ
た。ナスでは固形及び汁中の硝酸塩が4日後に減少し始
め、それに伴い亜硝酸塩が増加した。キャベツでは固形
中の硝酸塩が減少し、汁中の硝酸塩が増加する傾向が見
られたが亜硝酸塩の生成は2~3日後に一時的に僅かに
見られたのみでナスのような多量の生成は見られなかつ
た。日向⁸⁾はナスの塩漬けで、2~3日後に亜硝酸塩

が10ppm程度生成し、その後減少したと報告している。
また、畑⁹⁾はキャベツの塩漬けで5日後に亜硝酸塩が
100ppm以上生成し、その後減少したと報告している。著
者の実験ではナスで200ppm、キャベツで10ppmの亜硝
酸塩が生成し上記の結果とは異なっているが、硝酸塩から
亜硝酸の生成には硝酸還元菌が関与する³⁾ことから、硝
酸還元菌の量的相違あるいは増殖の違いが原因と考えら
れる。

Table 3. Changes of Nitrate and Nitrite in Vegetables During Pickling Process

Sample	Storage of pickles (day)											
	Raw		1		2		3		4		5	
	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃
Eggplant (Brine)	0.7 N.D.	204 N.D.	4.3 4.3	218 183	3.3 3.8	231 198	6.6 7.5	244 178	103 201	78 25	137 107	34 22
Cabbage (Brine)	N.D. N.D.	593 N.D.	N.D. N.D.	708 17	10.5 8.5	700 190	1.0 2.6	483 248	N.D. 0.7	370 248	0.7 N.D.	412 656

(ppm)

4. 野菜の調理工程での硝酸塩、亜硝酸塩の変化及び保存中の変化

ナス、キャベツを煮沸した直後及び保存中の変化をTable 4に示す。固形物及び煮汁について測定を行った。

煮沸でかなりの硝酸塩が煮汁中に移行した。また、保存によって硝酸塩は減少し、それに伴い亜硝酸塩が増加し、その後亜硝酸塩も経目的に減少した。なお亜硝酸塩の減少に伴い試料に腐敗臭が感じられた。以上の結果は畑¹⁰⁾の調理したハウレンソウにおける変化とほぼ同様であった。

ナス、キャベツについて油でいためる、揚げる、焼くなどの調理及び調理後の保存における硝酸塩、亜硝酸塩

の変化をTable 5に示した。調理での変化は焼いたナスから微量の亜硝酸が検出され、硝酸塩が増加していたが、これは水分揮散による見かけ上の増加と考えられる。他は生と同等の値で変化は見られなかった。保存での変化はいためたもので3~4日後に硝酸塩の減少が見られた他は変化は見られなかった。いためたものでは硝酸塩の減少に伴い当然生成されるべき亜硝酸塩が検出されなかったがこれは亜硝酸が生成後直ちに何らかの食品成分と反応し消滅したためと考えられる。油脂中の不飽和脂肪酸は亜硝酸と反応し、亜硝酸を消費¹¹⁾することから、本実験でも同様な現象が起ったものと推測される。

Table 4. Changes of Nitrate and Nitrite in Vegetables During Boiling in Water and Storage after Boiling

Sample	Raw		Boiling		Storage (day)									
					1		2		3		4		5	
	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃
Eggplant (Cooking water)	N.D.	461	N.D.	113	0.9	56.3	48.5	28.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	N.D.	N.D.	N.D.	52.4	N.D.	46.2	N.D.	41.2	36.5	N.D.	41.0	N.D.	38.6	N.D.
Cabbage (Cooking water)	N.D.	593	N.D.	394	N.D.	691	0.9	390	209	189	161	96	13.5	N.D.
	N.D.	N.D.	N.D.	87	N.D.	73.7	25.4	44.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(ppm)

Table 5 Changes of Nitrate and Nitrite in Vegetables During Cooking and Storage after Cooking

Cooking method	Sample	Raw		Cooking		Storage (day)									
						1		2		3		4		5	
		NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃	NO ₂	NO ₃
Saute	Eggplant	N.D.	553	N.D.	665	N.D.	120	0.6	390	11.2	N.D.	2.0	N.D.	N.D.	N.D.
	Cabbage	N.D.	593	N.D.	1285	N.D.	682	N.D.	1107	2.3	815	9.2	206	N.D.	N.D.
Fry	Eggplant	N.D.	126	N.D.	55	N.D.	73	N.D.	77	N.D.	42	N.D.	146	N.D.	75
	Cabbage	N.D.	266	N.D.	195	N.D.	342	N.D.	212	N.D.	143	N.D.	283	N.D.	155
Roast	Eggplant	N.D.	168	3.0	606	2.3	334	1.3	434	1.3	394	N.D.	527	N.D.	439
	Cabbage	N.D.	562	N.D.	575	N.D.	181	N.D.	846	N.D.	195	N.D.	279	N.D.	368

(ppm)

IV 結論

畜肉魚肉加工品及び野菜加工品の製造調理工程での硝酸塩、亜硝酸塩の変化を調査した。

1) ロースハムの製造工程では添加された亜硝酸塩がくん煙、煮沸工程で減少傾向を示した。硝酸塩は減少する場合としない場合の両方のケースが見られた。

2) 干物の製造工程では塩水漬けで魚介類中の硝酸塩が塩水に一部移行した他は大きな変化はなかった。

3) 野菜の塩漬けではナスの固形及び汁中の硝酸塩が

減少し、亜硝酸塩が増加したが、キャベツでは硝酸塩が固形物から汁へ移行しただけで亜硝酸塩の生成はごく僅かであった。

4) 野菜の調理工程では煮沸で煮汁に硝酸塩が移行したが、焼く、油でいためる、揚げるなどの工程ではほとんど変化はなかった。保存での変化は煮沸した野菜の固形物及び汁で硝酸塩の減少と亜硝酸塩の増加、いためた野菜で硝酸塩の減少が見られた。

本研究を行うにあたり試料採取に御協力いただいた衛生指導課食品化学係職員各位に深謝いたします。

V 文献

- 1) 宮崎昭 (1977) : 食品中の硝酸塩の諸問題, 食品衛生研究, 27 : 645~658
- 2) 細貝祐太郎 (1979) : 野菜中の有害成分, 食の科学, 46 : 78~86
- 3) 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, 11 : 47~57
- 4) 宮本文夫, 永田知子, 佐伯政信, 吉岡春美 (1979) : 食品中の硝酸根, 亜硝酸根について (第1報) 野菜類, 第17回千葉県公衆衛生学会要旨 : P.58
- 5) 原田基夫 (1976) : 肉製品中の亜硝酸, 硝酸イオンの定量, 食品衛生研究, 26 : 1020~1034
- 6) 宮本文夫, 永田知子, 佐伯政信 (1982) : 2,6-キシレノール比色法による食品中の硝酸イオンの定量, 千葉衛研報告, 6 : 16~20
- 7) 森一雄, 山本泰男, 赤羽義章, 大藪未知 (1972) : 塩漬肉中の硝酸根, 亜硝酸根の消長, 日水誌, 38 : 1383~1390
- 8) 日向やよい, 堺敬一 (1974) : 食品中のニトロソアミンに関する研究, 漬物中の硝酸根, 亜硝酸根の消長, 宮城衛研年報, 49 : 78~90
- 9) 畑明美, 緒方邦安 (1979) : 野菜漬け物の硝酸, 亜硝酸塩含量について, 食品工誌, 26 : 6~12
- 10) 畑明美, 緒方邦安 (1969) : ほうれん草の硝酸, 亜硝酸塩の含有量ならびに貯蔵加工による変化, 栄養と食糧, 22 : 644~648
- 11) 菊川清見, 加藤哲太, 呉地伝夫 (1978) : 亜硝酸と油性食品の相互作用, 第36回日本食品衛生学会要旨 : P.28