Cured meat の肉色に関する研究

IV NO_2 の形成と製品の色調について

橋本吉雄・安井勉

(北海道大学農学部畜産学科)

Researches on the colour of cured meats

IV Nitrite formation through the curing process and its effect on the colour of meat products.

YOSHIO HASHIMOTO and TSUTOMU YASUI

(Faculty of Agriculture, University of Hokkaido)

I 緒 論

curing 中に硝酸塩が硝酸還元バクテリアの作用により亜硝酸塩となり^{1), 5), 7), 8), 9)}, これが含Fe色素と結合して colour fixation を行う事は既に幾多の例証によつても明らかである^{3), 4), 10)}. 亜硝酸塩がその存在により短時間内に colour fixation を行い, 製品を鮮紅色に保つ事は, 前報によつても判明する。

この事実は新鮮なる肉はpH6以下^{3), 4), 5)}である所から亜硝酸塩は直ちに NO_2 の形となり, NO を遊離して¹¹⁾, nitricoxide myoglobin の結合を行うと考えられる。本報に於ては NO_3 よりの NO_2 発生を追跡し, それに伴う製品の発色を捕捉し, 且又かくして生じた製品の色調を当初より亜硝酸塩を使用して得た製品の色調との関連につき検討を加えた結果を報告する。

II 試験方法

新鮮な豚及び牛の脱 Fibrin した血液に KNO_3 を0.1~0.3%の範囲で添加し NO_2 の発生及び NO_3 の減少を

第 1 図

第 2 図

追求し, 更に綿羊肉及び犢肉を使用して KNO_3 0.2%と NaCl 0.27%で curing を行い, 経過日数と共に増加する NO_2 量を測定した。又この煙を使用して常法により sausage を製造しその製品の色調を PULFRICH photometer 球面反射装置を用い NO_2 発生量測定と平行して測定した。

(1) 亜硝酸根の定量法^{12), 13)} サルファニル酸 0.5g を 15%醋酸液150ccに溶解し, α -ナフチルアミン0.1g を20ccの蒸留水で煮沸し浮上する紫色の部分を除く後本液に

第1表 血液に NO_3^- を添加した際の NO_3^- , NO_2^- の消長

Samp NO.	日数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	備 考
I	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$	0	0.0172	0.0366	0.1319	0.7100	—	1.8250			牛血液(脱フィブリン) 0.2% KNO_3 添加 pH 7.2
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$	—	—	—	—	—	—	—			
II	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$	0	0.0166	0.0166	—	0.1042	—	1.1655			同上血液 0.2% KNO_3 添加 pH 5.6
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$	—	9.7390	8.1896	6.8615	6.6402	—	—			
III	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$	0	0	0	trace	trace	0.0233	0.0809	0.1830	0.4816	同上血液 0.24% KNO_3 添加 pH 7.0
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$	8.8536	8.8536	8.8323	7.7469	7.5256	6.8615	—	6.6402	5.3082	
IV	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$				0	—	0.3667				豚血液(脱フィブリン) 0.1% KNO_3 添加
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$				1.8814	—	1.5184				
V	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$				0	—	0.2838				同上血液 0.2% KNO_3 添加
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$				7.1828	—	6.8615				
VI	$\text{NO}_2\text{mg}/10\text{cc}$				0.1667	—	0.5544				同上血液 0.3% KNO_3 添加
	$\text{NO}_3\text{mg}/10\text{cc}$				13.2804	—	11.2833				

第2表 肉を NaCl と KNO_3 で Curing した際の NO_2^- の消長 (4°C)mg/g

日数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sample No.									
I	trace	0.00288	0.00431	0.00281	0.00684	0.00684	—	0.01461	0.02324
II	—	0.00212	0.00453	trace	0.00724	0.00724	—	0.01098	—
III	0.00254	0.00462	0.00158	0.00408	0.00543	0.00543	—	—	—

第3表 KNO_3 curing の日数に従つての製品の反射率(%)

filter No. 及び波長	k_1 (630)	k_2 (650)	k_3 (563)	k_4 (536)	k_5 (510)	k_6 (480)	k_7 (460)
日数							
1	37	41	24.5	21	24	24	20
3	42	50	23.5	22.5	24.5	23	22
4	45.5	52	23	22	25.5	24.5	21
6	44	51	23	23	24	24	23
8	46	54	22.5	22.5	24	24	21

第4表 製品の色調に及ぶ NO_3^- , NO_2^- の作用 (反射率%)

	k_1 (630)	k_2 (650)	k_3 (563)	k_4 (536)	k_5 (510)	k_6 (480)	k_7 (460)	備 考
ロハ	52	61	24	24	27	27	23.5	NaNO_2 単用
イム	47.5	56	21	21	24.5	24.5	22.5	KNO_3 "
ン区	45	53.5	19	18.5	22	21.5	20.5	$\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$
ソー	46	54	22.5	24	24	24	21	KNO_3
ジセ区	55	46	19.5	20	22.5	22.5	21	$\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$

15%醋酸液を添加, この2液を発色剤とする。

亜硝酸銀0.22gを秤量し少量の蒸留水に溶解し塩化ナトリウムを適量添加, 塩化銀の沈澱を作る。1lとし充分振盪して放置し沈澱が完全に出来上つた後上澄液5ccを採り, 1lとしこれを標準液とする。本液, 1cc中に NaNO_2 として0.0005mgを含有する。この標準液を5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50各ccを夫々ネツスラー比色管に入れ蒸留水で50ccとし前記の2試薬を各1ccづつ加へ発色せしめ40分後 PULFRICH photometer により吸光度sを求めて標準曲線を作成した。これを第1図に示す。(比色時の温度は 15°C に於て行つた。)

(2) 硝酸根の定量法⁽¹²⁾⁽¹³⁾ フェノール5gを採り冷却しながら濃硫酸30ccに溶かし更に発煙硫酸15ccを追加しウォーターバス上で 100°C 2時間加熱しフェノールディ

スルフオン酸発色試薬を作成する。

別に1/12N 苛性カリ溶液を作製する。

硝石(KNO_3) 0.7218gを秤量し水を加へ1lとし, よく振盪し, この25ccを採り石英皿中に入れウォーターバス(沸騰)上で蒸発乾固せしめ上記試薬1ccをもつて湿し少量の蒸留水を加えてよく溶解させ, 数回洗滌を繰返して1lとし, これをもつて標準液とする。本液1cc中に0.018045mgの KNO_3 を含有する。

標準液をネツスラー比色管に5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50ccの順

で分注し夫々50ccに蒸留水で稀釈, これに1/12N 苛性カリ液を最高色を発するまで滴下し, PULFRICH photometer で吸光度sを求めて, 標準曲線を作成した。これは第2図に示す。

(3) 試料調製法 肉の curing の際はこれを挽肉として curing した。この中2~3gを採取し100ccの蒸留水でよく滲出(約60分)し, これを別に述べる除蛋白を行つて汚液25ccをネツスラー管に入れ50ccまで蒸留水で稀釈(1)の方法で発色せしめ, 標準曲線を用いて定量する。

血液使用の場合は10ccを採り, 除蛋白後汚液を100ccとし, 50ccを石英皿に注加し(2)の方法で定量を行う。又別に10~15ccをネツスラー管に注加し(1)の方法で亜硝酸根の定量を行う。

(4) 除蛋白法⁶⁾ 肉の場合は滲出後、血液の場合は適当量の蒸溜水を加えた後、沸騰水中でよく攪拌しながら凝固せしめ略々同量のアルミナクリームを加へ、滲過して除蛋白及び除色を行つた。

(5) pH の調整及び測定 市販の乳酸（試薬用）を使用して血液 pH の調整を行い、測定は島津製迅速 pH 測定器により行つた。

第 3 図

III 試験結果

血液に KNO_3 を添加し約 5°C に保つた際の NO_3^- 及び NO_2^- の消長は第1表の通りである。次に挽肉を NaCl 及び KNO_3 で curing し経過日数に従つて NO_2^- の発生を測定した結果は第2表に示す。而して上記実験の Sample No. III をとつて NO_2^- 測定と同時に製品の色調を追求したものを代表として第3表に示す。又硝酸塩単用、亜硝酸塩単用、硝酸塩、亜硝酸塩併用の各 curing を行つて製造した製品の色調を反射光線を測定して比較すると第4表の如くなる。

IV 考 察

第1表及び第2表より硝酸塩は時間の経過につれて、分解し NO_2^- を生じて来る事は明らかであり、従来の諸説を裏付けるものである。而してそれと同時に第3表より反射率曲線を求めて第3図を導き、これにより判断す

(6) 製品の色調の比較 sausage の色調の測定は第III報の方法による。

その他硝酸塩単用、硝酸塩、亜硝酸塩併用で夫々 curing した sausage 及び硝酸塩単用、亜硝酸塩単用、硝酸塩、亜硝酸塩併用で夫々 curing した loin ham を製造し、既述の方法でその色調を測定しその性質を比較検討した。

第 4 図

ると、第III報に於て示された製品の所謂 fixed colour は4日目に出現して来る。即ち第2表と併せ考察すると NO_2^- が或程度生成した後に急激に colour fixation が完成されるものと考へられる。

更にかくの如くして生じた色調は最初より亜硝酸塩を使用し、或は硝酸塩、亜硝酸塩を併用して curing を行つた製品の色調と差があるかどうか、即ち異質のものであるかどうかを第4表 loin ham の部より第4図を作成し検討すると、反射率曲線は同一傾向を示し、色調は同一性質のものである事が明らかになつた。

V 要 約

本報に於て我々は curing 中に硝酸塩が亜硝酸塩を発生し、これが製品の色調に及ぶ影響、及び硝酸塩単用、亜硝酸塩単用、両者併用の夫々の curing のによつて生ずる製品の色調について試験した結果、curing 期間中 NO_3^- より NO_2^- は漸次発生し、且その一定量の生成により

colour fixation が完成する事が観察された。

更に curing に際し硝酸塩のみを使用しても亜硝酸塩のみを使用しても、その結果生ずる製品の色調は光学的に同性質のものである事を明らかにした。

(1954. 6. 28受付)

文 献

- 1 ALLEN (1913): Commercial Organic Analysis, III.
- 2 JONES, O., and JONES, T. W. (1937): Canning practice and control.
- 3 JENSEN, L. B. (1945): Microbiology of meats.
- 4 ZIEGLER. (1948): The meat we eat.
- 5 MOULTON, C. R. (1929): Meat through microscope.
- 6 MARSHALL, J. and WELKER, W. H., (1913): J. Am. Chem Soc., 35, 820.
- 7 宮路憲二 (1934): 応用微生物学.
- 8 小川政彦 (1932): 細菌学概論.
- 9 住江金三 (1931): 農業細菌学.
- 10 神中茂次 (1937): 科学と工業., 12., 10., 29.
- 11 亀高・樫本 (1950): 無機化学.
- 12 松野・吉松 (1933): 実験化学講座 9c, 実用比色分析 2.
- 13 東京大学農学部農芸化学教室(1948): 農芸化学分析書, 上巻

Résumé

We have examined the nitrite formation from nitrate through curing process and its effect on the colour of meat products. We have also observed the colour of cured products, using nitrite only, nitrate only and both of them at the same time respectively.

Results of these experiments have shown that

through the curing period at the normal curing temperature, nitrite formation from nitrate takes place gradually; and when it reaches a certain amount, colour fixation of cured meats is accomplished. The identity of colour of products which are cured with nitrate and nitrite respectively is also shown in the figures.