

燃焼によって食品中に生成される亜硝酸根について

長律子¹・香月隆延²

Nitrite Formation in Food by Combustion

Ritsuko CHO and Takanobu KATSUKI

Summary

Nitrite was detected from meat product (sumibiyaki). Nitrite wasn't added to the meat product. In order to clear the origin of nitrite, we studied nitrite formation by combustion. Filter paper was roasted in some conditions (different heat sources, water content, and roasted time). The following results were obtained.

1. NO₂ was evolved from N₂ in air by combustion over a free flame, it resolved into water in food, and nitrite or nitrate was formed.
2. At first, nitrite was formed, after a while it was oxidated to nitrate.

Key Words : 亜硝酸根 nitrite, 硝酸根 nitrate, 食肉製品 meat product, 燃焼 combustion, 生成 formation

I はじめに

平成 10 年 1 月, 他自治体より福岡市内の製造所で製造された真空パックの食肉製品「地鶏の炭火焼き」から 0.003g/kg の亜硝酸根が検出されたが, 当該製品には亜硝酸塩使用の表示がないため指導してほしい旨通知を受けた。製造所を管轄する本市中央保健所が調査した結果, 当該製品の製造工程は, 原料鶏肉を塩と調味料で調味し, 炭火で焼くというものであり, 亜硝酸塩は使用していなかった。本研究所で検査した結果, 他自治体と同様に製品から亜硝酸根が検出されたが, 原料肉, 塩, 調味料からは検出されなかった。

ところで, 燃焼に伴って一酸化窒素(NO)が発生し, NO は酸化されて二酸化窒素(NO₂)になり, NO₂ は水に溶けて亜硝酸根を生成することが一般的に知られている。今回の事例はこれと同様な現象が肉を焼く工程において起こっているのではないかと考えた。そこでまず, 実際に肉を焼いてその肉から亜硝酸根が検出されるかどうかを確認し, ろ紙を用いて燃焼時の亜硝酸根生成のモデル実験を行った。

II 実験方法

1. 試料

- ・原料および製品:平成 10 年 2 月, 製造所より収去した原料鶏肉 (ムネおよびモモ), 塩 (沖縄県産荒塩), 調味料 (グルタミン酸ナトリウム), 製品 (「地鶏の炭火焼き」)
- ・確認実験の肉:平成 9 年 5 月から 7 月に福岡市内で入手し, 冷凍保存していた牛肉, 豚肉, 鶏肉

2. 試薬

- ・亜硝酸根標準原液:和光純薬工業(株)製の亜硝酸ナトリウム 246.43mg を正確に量り, 精製水で 50ml とした。この溶液を 10ml とり精製水で 100ml とした (亜硝酸性窒素として 100ppm)。
- ・硝酸根標準原液:和光純薬工業(株)製の硝酸カリウム 361.07mg を正確に量り, 精製水で 50ml とした。この溶液を 10ml とり精製水で 100ml とした (硝酸性窒素として 100ppm)。
- ・亜硝酸根/硝酸根混合標準液:亜硝酸根標準原液を 1ml, 硝酸根標準原液を 4ml とり, 精製水で 100ml とした (亜硝酸性窒素として 1ppm, 硝酸性窒素として 4ppm の混合溶液)。この混合溶液を適宜精製水で希釈して用

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課
2. 福岡市中央区衛生課

いた。

・ろ紙：ADVANTEC 東洋(株)製，No.5A，φ 150mm Lot No.71221166 を精製水中に一夜放置後よく水洗して用いた。

・その他試薬：和光純薬工業(株)製特級品を用いた。

3. 装置

- ・オートアナライザー：ブラン・ルーベ(株)製，AutoAnalyzer® II
- ・電熱器：National 製，電気クッキングヒーター NK-C1290
- ・ガスコンロ：Paloma 製，GAS TABLE，都市ガス 13A (天然ガス) 用
- ・デジタル温度計：カスタム(株)製，DIGITAL THERMOMETER CT-1310，PROBE SENSOR LK-1200

4. 試験方法

1) 亜硝酸根，硝酸根濃度の測定

検査法は食品中の食品添加物分析法²⁾によった。原料の塩，調味料については精製水で希釈したものをそのまま試験溶液とした。測定にはオートアナライザーを用いた。

2) 肉を用いた確認実験

牛肉，豚肉，鶏肉をそれぞれ電熱器，ガスコンロ，炭火の3種類を熱源として火点から 20cm 高い金網上で 20 分間あぶり，それぞれの肉の亜硝酸根濃度を測定した。

3) ろ紙を用いた亜硝酸根生成のモデル実験

①熱源の違いによる亜硝酸根，硝酸根の生成量の比較
各熱源上に，金網をのせた 20cm の高さの三脚を置き，金網の上で乾燥しないように精製水で水分を補給しながらろ紙を 5 分間あぶった後，そのろ紙を細切し 200ml 共栓シリンダーにとり精製水で正確に 200ml とし，上澄み液の亜硝酸根濃度を測定した。ろ紙を細切し精製水で 200ml とし，これを対照とした。熱源としては電熱器，ガスコンロ，炭火の3種類を用いた。また，燃焼時の各熱源の火点温度をデジタル温度計で測定した。

②水分が亜硝酸根生成に及ぼす影響の検討

風乾し水分を除去したろ紙を，水分を補給せずに炭火で 5 分間あぶり同様に操作し，湿潤したろ紙をあぶった場合に検出された亜硝酸根濃度との比較を行った。

③火であぶった時間と亜硝酸根，硝酸根生成量の関係

炭火であぶる時間を 1 分，5 分，10 分，20 分と 4 段階に変えて同様に操作し，あぶった時間と検出される亜硝酸根，硝酸根濃度との関係を調べた。

III 結果と考察

1. 原料および製品の亜硝酸根，硝酸根濃度について

製造所より収去した原料および製品の亜硝酸根，硝酸根濃度の測定結果を Table 1 に示す。原料肉，塩，調味料からは亜硝酸根，硝酸根とも検出されなかったが，製品からは 0.004g/kg の亜硝酸根，硝酸根が検出された。この結果より，製品から検出された亜硝酸根は原料由来するのではないと考えた。

Table 1. Nitrite and Nitrate Concentration in Ingredients and Product

	Nitrite (g/kg)	Nitrate (g/kg)
Chicken (chest)	nd*	nd
Chicken (thigh)	nd	nd
Salt	nd	nd
Seasoning	nd	nd
Product	0.0040	0.0040

*nd : Not detected

Nitrite ; <0.0005g/kg, Nitrate ; <0.0030g/kg

2. 肉を用いた確認実験について

電熱器，ガスコンロ，炭火の3種類の熱源を用いてあぶった，牛肉，豚肉，鶏肉の亜硝酸根濃度を Table 2 に示す。肉の種類によらず，ガスコンロと炭火であぶった場合に亜硝酸根が検出され，電熱器であぶったものからは検出されなかった。豚肉が他の肉に比較して検出濃度が高かったのは，他の肉がかたまり肉を用いたのに対し，豚肉は薄いスライス肉を用いたため，表面積が他の肉よりも広くなり，その分だけ生成された亜硝酸根量が多くなったと推測された。

Table 2. Nitrite Concentration in Meat Roasted with Three Different Heat Sources

Heat Source	Nitrite (g/kg)		
	Beef	Pork	Chicken
Control	nd*	nd	nd
Electricity	nd	nd	nd
Natural gas	0.0007	0.0021	0.0010
Charcoal	0.0007	0.0016	0.0010

*nd : Not detected Nitrite;<0.0005g/kg

3. ろ紙を用いた亜硝酸根生成のモデル実験について

①熱源の違いによる亜硝酸根, 硝酸根の生成量の比較
 電熱器, ガスコンロ, 炭火の各熱源であぶったろ紙から検出された亜硝酸根, 硝酸根濃度(ろ紙の単位面積あたりの量で示した)と各熱源の火点温度の測定結果を Table 3 に示す。電熱器であぶったろ紙からは亜硝酸根, 硝酸根とも検出されなかったが, ガスコンロであぶったろ紙からは硝酸根が検出され, 炭火であぶったろ紙からは亜硝酸根が検出された。この結果から, 炎を伴う燃焼によって亜硝酸根あるいは硝酸根が生成するという状況が明らかになった。なお, ガスコンロで硝酸根のみが検出されたのは, ガスコンロは炭火と違い燃焼の際の酸素供給が十分であったために亜硝酸から硝酸への酸化が進んだことによると考えられた。

Table 3. Nitrite and Nitrate Concentration in Filter paper Roasted with Three Different Heat Sources and Each Heat Source Combustion Temperature

Heat Source	Nitrite ($\mu\text{ g/cm}^2$)	Nitrate ($\mu\text{ g/cm}^2$)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Control	nd*	nd	-
Electricity	nd	nd	385
Natural gas	nd	0.34	770
Charcoal	0.28	nd	440

*nd : Not detected

Nitrite ; $<0.04 \mu\text{ g/cm}^2$, Nitrate ; $<0.20 \mu\text{ g/cm}^2$

②水分が亜硝酸根, 硝酸根生成に及ぼす影響

水分補給をせずに炭火であぶった乾燥ろ紙からは $0.04 \mu\text{ g/cm}^2$ の亜硝酸根が検出されたが, 湿潤したろ紙を炭火であぶった場合に検出された濃度 ($0.28 \mu\text{ g/cm}^2$) と比較すると一オーダー低かったことから, 亜硝酸根生成における水分の必要性がわかり, 燃焼によって発生した NO_2 がろ紙に含まれていた水に溶けて亜硝酸根を生成する機構が示唆された。

③あぶった時間と亜硝酸根, 硝酸根の生成量の関係

炭火でろ紙をあぶった時間と検出された亜硝酸根, 硝酸根濃度との関係を Fig. 1 に示す。検出された亜硝酸根と硝酸根の総量は, あぶった時間が5分間までは増加し

たが, その後は増加しなかった。あぶった時間が短ければ亜硝酸根の占める割合が多く, 時間が長くなるにつれて亜硝酸根の割合が減り, 硝酸根が増加した。この結果より, まず亜硝酸根が生成され, 次第に硝酸根へ酸化されていくことがわかった。

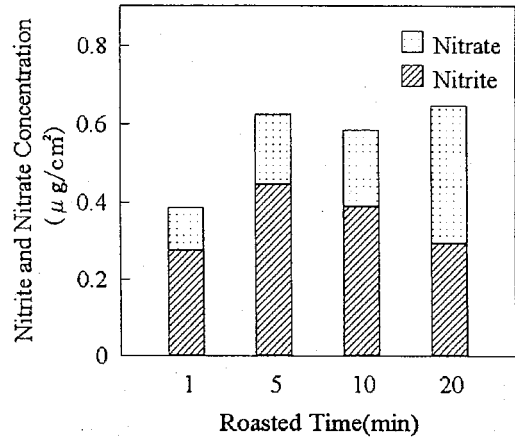


Fig. 1. Relation between nitrite and nitrate concentration and roasted time

IV ま と め

今回行ったろ紙を用いたモデル実験や肉を用いた確認実験により, 肉を焼く工程において亜硝酸根が生成されることが明確になり, 製造段階に直火による加熱工程がある食品の場合, 亜硝酸塩を添加していなくても製品から亜硝酸根として検出されることがわかった。行政サイドはこのことに留意し, 表示の指導の際には注意を要する。一方, 製造者サイドでは, 直火で焼く工程がある食品に亜硝酸塩を使用する場合は, 添加量以上に亜硝酸根が残留する可能性があることを考慮した上で使用量を定める必要があることがわかった。

文 献

- 1) 通産省環境立地局監修: 四訂・公害防止の技術と法規[大気編], 1995
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編: 食品中の食品添加物分析法, 122 ~ 130, 1989