TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

畜肉燻製品製造における燻煙成分の拡散挙動

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-11-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 鈴木, 明希子 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/1035

修士論文

畜肉燻製品製造における燻煙成分の拡散挙動

平成 24 年度
(2013 年 3 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
食機能保全科学専攻

鈴木明希子

目次

第 1 章 序論 4
1.1. 研究の背景 4
1.2. 燻製品とは 5
1.2.1. 燻製の目的 5
1.2.2. 燻製品の種類 5
1.3. ロースハムの特徴 6
1.4. 燻煙の特徴 7
1.4.1. 燻煙とは 7
1.4.2. 燻煙の発生原理（温度・原料・発生方法） 8
1.5. 燻製品と燻煙に関する研究 9
1.6. 本論文の構成 11
1.7. 本章引用文献 12
第 2 章 畜肉燻製品製造工程 15
2.1. はじめに 15
2.2. ロースハム製造 15
2.2.1. ロースハム製造全体の流れと製造機器について 15
2.2.2. 整形 18
2.2.3. 塩漬 19
2.2.4. 塩抜き 20
2.2.5. 包装（充填） 21
2.2.6. 第一乾燥・第二乾燥 22
2.2.7. 乾燥スモーク・加湿スモーク 23
2.2.8. 蒸煮殺菌 24
2.3. 温度測定 25
2.4. 本章引用文献 26
第 3 章 畜肉燻製品中の燻煙成分量および色彩値 27
3.1. はじめに 27
3.2. ロースハム中の燻煙成分の検出 27

3.2.1. 試料作製 27
3.2.2. 燻煙成分抽出液の調製 28
3.2.3. HPLC 法による燻煙成分の定量 30
3.2.4. 結果および考察 31
3.3. ロースハム表面における色彩値 37
3.3.1. 色彩とは 37
3.3.2. 色彩測定 38
3.3.3. 結果および考察 39
3.4. 3 章のまとめ 44
3.5. 本章引用文献 44
第 4 章 畜肉燻製品製造における燻煙の定量化 46
4.1. はじめに 46
4.2. 燻煙工程中でのスモークウッド燃焼量の変化 46
4.2.1. 試料調製と測定方法 46
4.2.2. 実験方法 ―スモークウッド投入量における燃焼量割合― 47
4.2.3. 結果および考察 47
4.3. スモークウッド燃焼量変化における燻煙の測定Ⅰ 50
4.3.1. 試料調製と測定方法 50
4.3.2. 結果および考察 51
4.4. スモークウッド燃焼量変化における燻煙の測定Ⅱ 55
4.4.1. 試料調製および測定方法 55
4.4.2. 結果および考察 56
4.5. 4 章のまとめ 58
4.6. 本章引用文献 59
第 5 章 畜肉燻製品製造における物質移動解析 60
5.1. はじめに 60
5.2. ロースハム製造中の物質移動シミュレーション 60
5.2.1. 製造工程における計算モデル 60
5.2.2. 拡散方程式の基礎式 63
5.2.3. 結果および考察 64

5.3. ロースハム保存中の燻煙成分の物質移動シミュレーション 70
5.3.1. 試料調製 70
5.3.2. 保存中のロースハムにおける計算モデル 70
5.3.3. 結果および考察 71
5.4. 5 章のまとめ 73
5.5. 本章引用文献 74
第 6 章 総括 75

第1章 序論

1.1. 研究の背景

燻製品は,「燻製」という特徴的加工法を用いた食品のひとつである．燻製とは，木材などを燃焼させた際に発生する煙を食品に当て，煙を付着させることで，煙の香りや成分を食品に添加する過程を言う．この加工により，食品の味・香り・色は変化し，スモーク風味・スモークカラーなどと呼ばれることが多い．古来は食品の保存性を高めるための加工であったが，近年では，嗜好品としての意味合いが強くなっている[1)]．

この燻製品の煙の香りや成分は，煙に大きく依存し，食品内部の成分量や成分分布が，燻製品の嗜好としての付加価値を決定づけているとされている[1) 2)]．そのため，製造工程における燻製品内部での成分量の変化や成分移動などの現象を理論的に把握することは，燻製品の品質向上や新製造法の開発において大変意義深いと考えた．

本研究では，燻製品の中でも，世界各国で食され国内でも消費が伸びてきている，ロースハム・ソーセージ・生ハムなどの畜肉燻製品に着目し，畜肉燻製品製造における燻製過程に生じる現象についての予測計算を行う．燻製過程では食品の表面への吸着及び内部に向かって成分移動が起こり，それに伴い食品への煙の添加が起こる．しかし，燻製品の製造工程は，経験的に導かれた条件が多く，科学的に分析されているものは少ない．特に，燻製品の特徴である「燻製」に関しての研究は，国外では燻煙中の多環芳香炭化水素の人体への影響が懸念されていることから，煙の成分分析や製品の成分量測定など行われている．しかし，日本においては，かつお節に関しての研究がほとんどであり，その大半は 10 年以上前の研究である．

このように，日本において畜肉燻製品に関しての研究例は少なく，加えて，燻製品と煙の関係を工学的に研究した例はなく，現在，製造現場において，両者の関係を理論的に結びつけることは難しい．そこで，この関係を理解し，制御することができれば，各々の嗜好に合わせた燻製品を製造することが可能となり，より科学的に燻製品を製造することが可能となるのではないかと考えた．

そこで本研究は，煙の風味の嗜好品的価値が高く，燻製による風味の変化が顕著である，ロースハムを用いて，燻製品製造における燻製工程内の，煙と製品間の成分移動について実験的に調べることとする．これを基に，畜肉燻製品製造過程に生じる各現象を考慮した，物質移動の理論的検討，及び製造工程全体の予測計算を行い，より科学的な燻製品の製造を行う．

1.2.　燻製品とは

1.2.1.　燻製の目的

燻製とは，木材などを燃焼させた際に発生する煙を食品に当て，煙を付着させることで，煙の香りや成分を食品に添加する過程を言う．この加工により，食品の味・香り・色は変化し，スモーク風味・スモークカラーなどと呼ばれることが多い．古来は食品の保存性を高めるための加工であったが，近年では，嗜好品としての意味合いが強くなっている[3)]．

現在でも，燻煙成分による微生物の生成抑制，殺菌効果がいわれている[4)]．これは燻煙中のホルムアルデヒド，フェノール性化合物及び酸類などが抗菌性に寄与するといわれているが，そのメカニズムなどの詳しい研究は少ない[2)]．

一方の，味，香り，つまり風味に関しての需要が高まっている．奥山ら[5)]は，ウインナーの香気成分に対し，燻煙を行うことで香りに関して官能性が増し，とくに香辛料と燻煙が合わさることでより強い官能性が生まれることを示している．また燻煙の中の成分の違いによる官能評価が行われた例もある．BRATZLER ら[6)]は，30 人の信頼出来るパネルにより官能検査を行い，煙の各成分とパネルスコアとの相関性を確かめた結果，フェノール類 0.81，カルボニル化合物 0.37，酸類 0.32 の相関係数が得られ，この結果から特にフェノール性成分が香りには重要であると結論づけている．また，色彩に関しては，スモークカラー（cured meat color）と呼ばれる，赤みがかった褐色が表面に付く[2)]．この色は，燻煙中に含まれるカルボニル化合物によるアミノ・カルボニル反応という意見もあるが，反応機構は今だ明らかにされていない[1)]．

そのような特異的な性質を持つ燻製の歴史は古く，ヨーロッパで盛んに行われ，その技術は紀元前までさかのぼる．当時は，生肉を保存する手法がなく，肉の保存のために燻製法が用いられた．塩漬け肉にし，その肉に燻煙をかけてハムとしていたとされている．一方，魚の燻製は漁業が発展した 12 世紀ころだと言われている．日本においては，燻製品の代表例としての鰹節が挙げられるが，現在から 400 年前程に技術が完成している．そのため，日本の燻製品の製造年月は国外と比較すると浅く，特にハムやソーセージなどの畜肉燻製品は戦後の洋食化と共に定着されたものであり，その技術と経験はまだ発展段階である[1)]．

1.2.2.　燻製品の種類

燻製品として加工出来る原料として，肉類，水産物，卵・乳製品，野菜など，ほとんどの物を加工することが出来る．例として，肉類ではロースハム，ソーセージ，生ハム，魚類ではニシン，ホタテ，いか燻，カツオ節，卵・乳製品では，燻たまご，燻製チーズ，野菜ではいぶりがっこが挙げられる[1) 7)]．そのため，使用する材料や目的に応じ，製造方法が異なる．

燻製方法を大別すると，煙を使用するか否かの 2 通りである[1) 2)]．使用しない場合は液体燻製法と呼ばれ，食品に木酢液を添加することで，その風味や色を出す手法である．これは，いかの燻製などに良く使用される．一方，煙を使用する燻製方法は，加工温度の違いにより冷燻法，温燻法，熱燻法の 3 通りに分けられる．ここではそれぞれの燻製法について Table.1 にまとめたものを載せた[1) 2)]．

Table.1　Smoked method[1) 2)]

	燻煙時間	燻煙時間	特徴	主な製品
冷燻法	15~30℃	1~3 week	保存性が高い 風味は多少おちる	水産物(ニシン，サケ)
温燻法	50~80℃	2~12 hour	ハムなど一般的に用いられる 四季を通じて製造し易い	肉類(ハム，ソーセージ)
熱燻法	120~140℃	2~4 hour	ジューシーさ高い 保存性が低い	肉類(ハム，ソーセージ)

1.3.　ロースハムの特徴

ロースハムは豚肉加工品の一つである．使用する部位により，骨付きハム（regular ham），骨を除き肉片を巻いて作る巻きハム（boneless ham），ロイン部を使用するロースハム（loin ham）がある[8)]．これらは一つの肉塊から作るが，肉片を集めて作るラックスハム（lucks ham）も存在する．一般的にロースハムは大きいため，1 本としては贈答用やレストランなどの業務用として販売されることが多く，家庭用としては，通例はスライスパックの形状で流通される[3)]．食肉製品は，食品衛生法，JAS 法，公正競争規約により，表示次項が規定され，製造方法に応じた製品区分となる．それら 3 つの表示義務の元となる，日本農林規格[9)]（2004.07.14 公布）によると，ロースハムとは,『豚のロース肉を整形し，塩漬し，ケーシング等で包装した後，くん煙し，及び湯煮し，若しくは，蒸煮した物又はくん煙しないで，湯煮し，若しくは蒸煮したもの.』とされている．

ロースハムとして完成するまでに，畜肉内では様々な変化があり，これが，ロースハムの特徴として挙げられる．主な変化を取り上げると，色彩，味，香気である．ここではそれぞれの畜肉への変化を示した．

味では，生肉を塩，香辛料，保存材が入った水につける，塩漬工程がある（詳細は 2 章 2.2.3 にて）．この工程により，製品に適度の味を付与し，食肉の保水性を高め，肉表面へのミオシン

の滲出を促して加熱された肉製品の結着性を高め，食した際の歯ごたえに繋がるとされている[3)]．これにより，ハムの持つ独特の味や歯ごたえが生まれる．加えて，燻煙による味も考慮出来るが，香気成分であるため，次に述べる．

香気は，燻煙工程によるものである．煙を食品にあてることで，その中に含まれる成分を吸着し，香りが付く．燻煙の香気にとって最も重要な成分はフェノール類であるとされている[2) 3)]．それに加えてフラン類やラクトン類も補助的に香気に寄与していると考えられている．アルコール類やカルボニル化合物も燻煙工程により，畜肉中に浸透するが，同時に蒸散するため残留量が少ない．燻煙の成分は，単体よりも複合されることでより良い官能性を生み出すとされている[3)]．この燻煙の成分は，風味と表され，味と香りの両者に関連づけられる．

色彩は，ハム内部では，塩漬工程の際に使用した成分の化学反応により変化する．塩漬の際に使用した，保存材である亜硝酸ナトリウムが肉中の乳酸により亜硝酸となり，さらに酸性の媒質で分解し，ニトロソ基を生じる．このニトロソ基が，肉の赤い色の主な要因であるミオグロビンと結合し，ニトロソミオグロビンとなる．この物質は化学的に安定で酸化されにくく，ロースハムを鮮赤色に保たせる効果がある[10)]．また，ロースハム表面は燻煙により，燻製特有の褐色をおびたスモークカラーと光沢を与えられる[3) 11)]．スモークカラーに関しては 1 章の 1.2.1 に示した．光沢は煙中に含まれているアルデヒドとフェノールが反応し，一種の樹脂膜を形成するためと，煙中のグリースが膜状に表面を包むためである[11)]．

1.4.　燻煙の特徴

1.4.1.　燻煙とは

一般的に煙とは，不完全燃焼で生じた微粒子の事を示す．炭化が進んだ高分子や煤の混合したもので構成される固体の煙粒子と，炭化水素高分子の酸化で生じた水蒸気，それに溶け込んだアルデヒド，タールなどの凝縮体から構成される液体の煙粒子の混合物であり，可燃物の種類，燃焼条件（温度，酸素濃度，気流の有無）によって異なるとされている[12)]．また，木質系材料の煙粒子の粒径は 0.1~0.2 μ m であるとされている[12)]．このため燻煙は，広い意味合いでは「エアロゾル(Aerosol)」という，気体中に固体や液体の微細子が浮遊した系を総称するもので示される[13)]．エアロゾルのうち，固体の微粒子が浮遊したものに，粉じん(Dust)，ヒューム，煙(Smoke)があり，微粒子の成因から区分される．煙と呼ばれるものは、主として有機化合物が燃焼して生じる分解生成物の微粒子で，たばこの煙のように，煙と呼ばれる中には，固体だけでなく液体の微粒子を含むことが多いとされている[13)]．また，燻煙には，多くの成分が含まれているとされ，MAGA[14)] によると，その種類は確認できるだけで 400 種以上あるとされ，酸 48，アルコール 22，カルボニル化合物 131，エステル 22，フラン 46，ラクトン 16，フェノー

ル 75，その他の化合物 50 種類が知られている．しかし，木材から発生する生成機構はほとんど分かっていない [2)]．

燻煙工程では，これら煙の微粒子が燻製品の表面に付き，燻煙粒子中の成分が吸着され，毛細管現象によって侵出する水中に溶け込み，水の移動に逆行して拡散してゆくものと考えられている [15)]．煙の成分が食品に十分浸透するためには，製品が乾燥しすぎず，表面が湿りすぎていない状態が最も良いとされ [1)]，煙成分を製品の表面にできるだけ多量に吸着させる必要があるとされている [2)]．過剰に乾燥している状態では，煙の成分である微粒子が，食品表面に含まれている水分に溶け込む量が少なくなってしまう．一方表面が湿りすぎている状態では，表面にスモークによる色むらができやすいとされている．しかし，実際に燻煙成分の付着および浸透の様相やそれによる食品の変化については十分知られていない．

1.4.2. 燻煙の発生原理（温度・原料・発生方法）

燻煙の材料としては木材が挙げられる．煙発生に使用される木材は広葉樹の堅木が好まれる．針葉樹では樹脂が多く，不快な臭いや煤が着きやすくなるため良くないとされている [2)]．広葉樹ではその国で入手しやすい木を用いることが多く，ドイツではリンゴ，ビートなど，ヨーロッパやカナダではヒッコリーが用いられ，日本では，サクラ，ブナが一般的である [1)]．木材は，古来はおが屑などであったが，近年はスモークウッド，スモークチップ（Fig.1-1,1-2 参照 [16)]）と呼ばれる燻製専用の燻煙材が市販されている．図には本研究でも用いている進誠産業の品を引用して載せた．これらの特徴として，原料が安定していること，乾湿状態が一定していること，異物混入が無いことがある．一定の煙を発生させるのが難しかったが，これにより，質の良い安定した煙を一定供給できるようになった [1)]．

Fig.1-1 Smoke wood*

Fig.1-2 Smoke chips*

* Fig.1-1,1-2　進誠産業 [16)] より引用

発煙方法としては，木材を加熱することで得る．木材などの燻煙材を加熱し，熱分解によって得られる成分が燻煙成分である．煙の発煙温度としては，一般的に 420℃以下の温度で発生させた煙を，ダクトを通してスモークハウス内に導く．この発煙温度は，有害物質である 3.4-ベンツピレン等の多環式炭化水素類を生成させないために奨励されている [3)]．古来は煙を直接食品にあてる，直火式であったが，近年，安全性から，発煙装置（Smoke generator）と燻煙室（Smoke room）を分離した装置が増えている [2)]．また，農林水産省 [17)]によると，国際食品規格等を作成している Codex が，2009 年総会において「燻製及び直接乾燥による食品の PAH 汚染を低減するための実施規範」を採択し，燻製魚の規格案において，多環式炭化水素類生成が最小に行われるべきとされ，直接燻煙ではなく間接燻煙にすることが，汚染防止・リスク低減方法に示している．このように，発煙温度．発煙方法は，そこから発生する物質が人体への影響が懸念されることから，発煙方法は規定の範囲内で行われることが多い．

この発生する煙は,発煙温度の他に,燃焼させる発煙材の量により変化させることができる．このため，発煙材の量を調製し，いかにして長時間，一定の煙を発生させるかということは，燻製作りの一連の作業の中で難しい箇所であった [1)]．しかし，1976 年に開発されたスモークウッドにより，発煙は簡便になった．進誠産業 [16)] によると，スモークチップは家庭内での燻製には使用しやすいとして，長い時間煙を出すにはチップを何回も継ぎ足さなければならず不便であるとしている [16)]．反面，熟練者による発煙の場合，その時の製品や湿度や温度により，燃焼量を微調整することができるとされている [18)]．一方，スモークウッドに関しては，一度点火させれば，線香のように最後まで燃焼し煙を発生するため，発煙を一定で行うことができるとされている．また，半分に折る，２本繋ぐなど，長さを変化させることにより時間が，2 本同時に点火するなど，点火本数により煙の量を調節することが可能となる．この燃焼量の性質は，研究においても使用され，鈴木ら [19)] は，スモークウッド燃焼量により燻煙濃度が制御できるとして，温度，湿度，煙濃度とかつお節品質の関係を検証する際，煙濃度の制御を，木材粉末を固形形成した燻材，つまりスモークウッドを煙発生源として使用し，調製している．

1.5.　燻製品と燻煙に関する研究

燻煙と燻製品には 4 つの要因が重要であるとされている．煙を発生する温度，燻煙室内の温度，燻煙室内の煙の密度，燻製される食品の水分，の以上 4 点である [2)]．そのため，燻煙と燻製品の関係を検証した例は多く，主に，この 4 点のどれかに着目し，条件に加えて研究が行われている．

燻製品中の燻煙成分の分析例は多くある．特に，日本においては，かつお節の香気に関して，

古川ら[20]はアルコ-ル類 11 成分(18.2%),ケトン類 13 成分(16.5%),含窒素化合物 21 成分(12.8%),フラン類 11 成分(6.1%),炭化水素類 21 成分(5.9%),フェノ-ル類 7 成分(2.9%),アルデヒド類 4 成分(1.2%),含硫黄化合物 1 成分(0.3%),その他 7 成分(9.0%)の計 97 成分を同定した．また細川ら[21]も同様に炭化水素類,アルデヒド類およびエーテル類を同定している．これらの成分は，燻煙中に含まれている物質であることから，燻煙工程により燻煙中に含まれる物質が食品内へ浸透していることが伺える．

燻煙と燻製品を関連づけた研究例は，燻製品単体の研究例より少ないが存在する．しかし，それらの多くは，燻煙に含まれる芳香族縮合炭化水素（PAH）の人体への影響を懸念しての研究が多い．GOMEZ-E ら[22]（2011）により低温燻煙イワシ及びシイラについて，フェノール類及び芳香族縮合炭化水素などの成分分析が行われ，燻煙処理の大小により成分量が増減することが明らかとなった．また，POEHLMANN M ら[23]（2012）により燻煙濃度と換気速度を変化させた，ソーセージ中のフェノール物質及び多環芳香炭化水素の含量測定は，燻煙濃度が濃く速度が速いほど，含量が増加したとされている．燻煙時間に対しても，POLIGN I.ら[24]はフランスの伝統的な豚肉燻製品のブーカネについて，燻煙時間が増えるごとに食品中の全フェノール量は増加し，その関係性は直線関係であることを示している．一方，日本においては，鈴木ら[25]（1997）により，かつお節の燻煙濃度を変化させ，燻煙時間の長短により，燻煙成分量が増減することが示され，また，かつお節の場合 60 時間の燻煙時間によりわずかに成分量の平衡値を持つとされている．石川ら[26] (1974)は，かつお節の焙乾工程の効率化に関しての研究において，燻煙濃度の濃さによりフェノール性成分量が増加することを示している．このように，燻煙と燻製品を関連づけた研究は多く,その多くは,燻煙時間や燻煙濃度を増減させることで，製品中の燻煙成分含量についての増減を示唆する例が多い．また，日本での研究はかつお節に関しての研究がほとんどであり，その大半は 10 年以上前の研究である．国内外合わせて，既存の研究としては，食品中の成分量分析や，燻煙工程を変化させた際の燻製品の成分量の差異の検証など，燻製品を検証した例がほとんどである．

一方で，燻製品の製造工程において，熱移動計算モデル化されている例は，近年多く見られる．SEBASTIAN P.ら[27]は豚肉の乾燥及び燻煙に関して，スモークハウスをモデルに組み込んだ，熱伝導，物質（脂，水）移動の計算を行い，実測値の再現を可能にした．また，RINALDI M.[28]らは,ボローニャソーセージの調理過程中の熱伝導と水の物質移動の数学モデルを構築し,重量損失の予測ツールを構築させ，実測値とはわずかな差しか見られなかったとしている．また，日本でも，宮原ら[29]がロースハム製造工程における熱伝導解析を行い，各製造工程の温

度変化を示し，ロースハムの水分蒸発による潜熱を考慮していなかったため，実測より 2~6℃低くなっているがおおむね一致した結果を得ている．これら計算モデルであるが，3 者とも熱伝導は Fourier の法則，物質移動は Fick の法則を用いている．このように，燻製品の温度や，水，脂に関しては，その工程中における変化を追い，製品の環境因子も考慮した研究がなされている．

上記によるこれまでの報告から，燻製品と燻煙の関係について，両者の成分を測定して検証した例はなく，解析された例もない．しかし，燻製品と燻煙の関係については，これまでに述べたように，相関性がある可能性が高い．加えて，燻煙の発生はスモークウッドにより一定量の発生を行えるようになったが，燻煙と燻製品の関係が明らかになっていないため，その量を知る指標が無い．

また，燻製品内での熱伝導，水や脂の物質移動はこれまでに検証されており，サンプルは畜肉燻製品ではあるが，異なる食品だとしても，熱伝導では Fourier の法則，物質移動には Fick の法則を用いて検証されている．またこの時の実測値と予測値は比較的良好に一致していることから，畜肉燻製品の計算モデルは，サンプルの構造に依存せず，単純な Fourier の法則，Fick の法則で適用できると考えられる．

しかし，これまでに挙げたように，燻製品製造工程の解析に関して，熱伝導や脂や水の物質移動の解析は行われてきているが，燻製品の特徴である，燻煙成分の物質移動解析がなされている例はないため，燻製品製造において十分な解析が成されているとは言い切れない．

よって，本研究では，上記の既往の研究を参考に，畜肉燻製品製造における燻煙成分の拡散挙動について予測計算を行う．また，実際に燻煙中の燻煙成分量の分析を行い，実際のロースハム中の成分分布と比較を行うことで，畜肉燻製品製造工程の解析において，有効な予測手法になりえるかの否かの検証を行う．

1.6.　本論文の構成

第 1 章では，本研究を行う背景と目的を明示した．まず，燻製を行う意義，及び燻製の種類について述べ，その中でも試料として用いるロースハムの特徴を述べた．また，燻製を行うにあたり重用な因子である，燻煙について，その性質から発生方法までを説明した．さらに，燻製品と燻煙に関する既往の研究を示した. ここでは, 燻製品と燻煙を関連づけた研究が少なく，特に畜肉燻製品の研究が日本では少ないことを取り上げ，一方で，近年，燻製品の工学的研究が行われていることを示し，日本において畜肉燻製品と燻煙を関連づけた，工学的研究を行う意義について述べた．

第 2 章では，ロースハムの製造工程について述べた．本研究では，実際に生肉の状態からロースハムまでを作製した．そのため，各工程におけるロースハムへの影響と意味を述べた．

第 3 章では，ロースハムについて検証した．検証項目として，2 点行った．燻煙と燻製品の関係性を得るために，ロースハム中の燻煙成分を，嗜好品としての意味合いも兼ねて，ロースハム表面の色彩を測定した．燻煙成分は高速液体クロマトグラフィー（以下，HPLC）を用いて，燻製品香気の主な成分のひとつである 2.6-ジメトキシフェノールを指標物質として，ロースハムを半径方向 5 点に分けて測定した．また，表面の色彩は簡易型分光色差計（NF333 測定径 8mm 日本電色工業㈱製）を用いて，試料表面の色彩値（L*,a*,b*）を測定した．

第 4 章では，燻煙中に含まれる燻煙成分濃度を測定した．ロースハムと同様に 2.6-ジメトキシフェノールを指標物質とした．煙を直接 HPLC で測定不可なため，水へ煙を溶解させ，その濃度を測定した．そのため，まず，水へ燻煙成分が溶解するか，燻煙濃度に比例して燻煙成分量が変化しているかの確認を行った．確認後，水への溶解量と煙中の成分量は比例であると仮定し，次に，溶液中の 2.6-ジメトキシフェノール濃度を測定することで，燻煙濃度に応じた煙中の指標物質濃度を測定した．

第 5 章では，畜肉燻製品製造工程終了後の畜肉燻製品についてシミュレーションを行った．4 章で得られた燻煙中の指標物質濃度を用いて，Fick の法則に基づいた拡散方程式に環境濃度として組み込んだ．これにより，燻煙濃度を考慮したシミュレーションを行うことが可能となった．結果，得られた計算値は，3 章で測定したロースハムの燻煙成分分布と一致し，また，燻煙濃度の違いを反映した．これにより，燻煙濃度を反映した，製造工程終了後の畜肉燻製品の燻煙成分分布量について予測することが可能となった．

第 6 章では，本研究の研究結果を総括したものを示した．

1.7.　本章引用文献

1) 今井克宏，(1991),「燻製 料理と技法」，柴田書店，pp7-21
2) 太田静行，高坂和久，グュエン・ヴァン・チュエン，(1997),「スモーク食品」，恒星社厚生閣
3) 伊藤肇躬，(2007),「肉製品製造学」，光琳，pp647-710
4) 高坂和久, (1988), スモ-ク食品 肉のくん製品, 食の科学，No.129 Page.36-42
5) 奥山孝子，三明清隆，杉山雅昭 ，石川基樹，橋本清二，林收一,(2008),ウインナーの香気成分に関する研究 第 2 報-原料とスモ-クに由来する香気成分-, 日本農芸化学会大会講演要旨集, Vol.2008 pp.139
6) L. J. BRATZLER, M. E. SPOONER, J. B. WEATHERSPOON, J. A. MAXEY, (1969) Smoke

Flavor as Related to Phenol, Carbonyl and Acid Content of Bologna,Journal of Food Science, Vol. 34, No.2, pp 146–148

7) 食品成分データベース ・ 文部科学省 HP http://fooddb.jp/selectFood/sel_top.pl (2011.01.19)
8) 伊藤 啓二, 今村 経明, (1975),「食品製造学 -フードサイエンス・シリーズ〈4〉」, 共立出版, pp77~79
9) 農林水産省　日本農林規格　HP　http://www.maff.go.jp/j/kokuji_tuti/kokuji/k0001001.html (2011.01.19)
10) 東京都福祉保健局　http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp　(2013.01.19)
11) 平野正男,鏡晃, (1993-1998)「ミートジャーナル-肉の常識-」, 食肉通信社
12) WEB PARK　東京大学情報基盤センター　野口貴文「煙」　HP park.itc.u-tokyo.ac.jp/noguchi/class_info/2012/fire（2012.08.06 閲覧）
13) KOBELCO 溶接用語解説　HP　http://www.gijutsugaido.jp　(2013.01.21)
14) MAGA J. A.,(1987)The flavor chemistry of wood smoke, Food Rev Int, Vol.3 No.1 pp.139-183
15) 木塚静雄編, (1966)「食肉・肉製品ハンドブック」, 朝倉書店, pp363
16) 進誠産業　HP　http://www.sinsei-s.co.jp/index.htm（2013.01.21）
17) 農林水産省, (2012)「食品安全に関するリスクプロファイルシート(検討会用)」, pp1-7
18) 成美堂出版, (1995)「おいしい燻製づくり-手づくりの味わい 33 種-」, 成美堂出版 pp156-157
19) 鈴木敏博, 本杉正義, 寺尾仁秀, (1997), かつお節ほう乾工程の解析とその連続化, 日本食品工学会誌, Vol.44, No.4, pp278-284
20) 古川瑞樹, 中原一晃, 馬野克己, (2004), 鰹節及びそのだし汁の香気成分, 香料･テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, Vol.48 pp.16-18
21) 細川誠, 榊原英公, 矢島泉, 林和夫, (1990), かつお節の風味に関する研究 (第 1 報) かつお節の背,腹および血合肉部の香気成分,日本食品工業学会誌 ,Vol.37 No.10 Page.814-818
22) GOMEZ-ESTACA.J.,GOMEZ-GUILLEN.M.,MONTERO.P.,SOPELANA.P.,GUILLEN.M., (2011), Oxidative stability, volatile components and polycyclic aromatic hydrocarbons of cold-smoked sardine and dolphinfish, LWT Food Sci Technol, Vol.44, No.6, pp1517-1524
23) POEHLMANN M., HITZEL A., SCHWAEGELE F., SPEER K., JIRA W., MRI, Federal Res Inst. Of Nutrition and Food, Analysis Div., Technical Univ. of Dresden, Food Chemistry Dep., Dresden, (2012), Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke, Meat Sci, Vol.90, No.1, pp176-184
24) Poligne´, I., Collignan, A., & Trystram, G. (2001). Characterization of traditional processing of pork meat into boucane´. Meat Science,59(4), pp377–389
25) 鈴木敏博, 本杉正義, 寺尾仁秀, (1997), かつお節ほう乾工程の解析とその連続化, 日本食品工学会誌, Vol.44, No.4, pp278-284
26) 石川正人, 本杉正義, 土肥慎吾, (1974), かつお節類の焙乾工程の改善に関する研究（第一報）, 日本食品工学会誌, Vol.21, No.11, pp533-537
27) SEBASTIAN P., BRUNEAU D., COLLIGNAN A., RIVIER, M. (2005) Drying and smoking of

meat: heat and mass transfer modeling and experimental analysis, J of Food Engineering, Vol.70, pp227–243

28) RINALDI M., CHIAVARO E., GOZZI E., MASSINI R., (2011) Simulation and experimental validation of simultaneous heat and mass transfer for cooking process of Mortadella Bologna PGI, J Food Sci Technol, Vol.46 No.3, pp.586-593

29) 宮原晃義, 木幡聡美, 森地敏樹, (1998), 有限要素法によるロースハムの製造工程における熱解析, 日本食品科学工学会誌, Vol.45, No.4, pp261-264

第2章 畜肉燻製品製造工程

2.1. はじめに

2 章では，本実験で行うロースハム製造工程について述べていく．

一般的なロースハム製造にはいくつかの工程がある．製品によっては，工程の順番が異なる製造方法や，省略されている工程があるなど様々な製造方法がある．本実験においては，スモークハウスを提供して頂いた花木工業株式会社から提案された，一般的製造に基づいてロースハムを製造した．各工程における詳細な方法を以下に示した．

2.2. ロースハム製造

2.2.1. ロースハム製造全体の流れと製造機器について

ロースハム製造における全体の流れの概略を Fig.2-1 に示した．ロースハム製造は，整形，塩漬，塩抜き，包装，第一乾燥，第二乾燥，乾燥スモーク，加湿スモーク，蒸煮殺菌の工程順序で行った．第一乾燥から蒸煮殺菌までは，スモークハウス庫内で行った．また，塩漬に 1 週間，塩抜きに 1 時間を要し，乾燥（第一，第二）に 120 分間，スモーク（乾燥，加湿）に 40 分間，蒸煮殺菌に 40 分間を要した．スモークハウス庫内で行ったそれぞれの工程における，時間と設定温度を Table2-1 に示す．スモークハウスについては後で述べる．

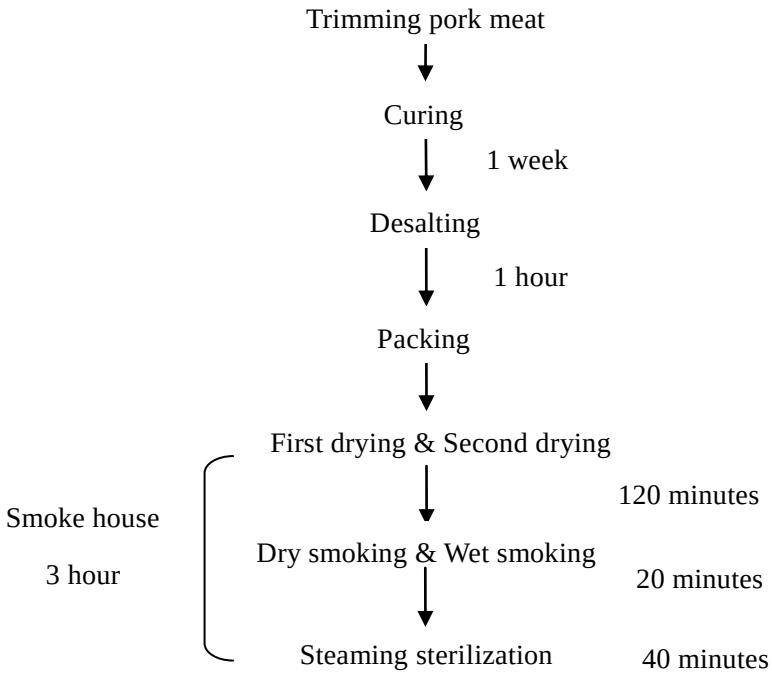


Fig.2-1 Flow of manufacturing process for ham

Table2-1 Setup condition of manufacturing process for ham in smoke house

Setup condition	First drying	Second drying	Dry smoking	Wet smoking	Steaming sterilization
Dry-bulb temperature [℃]	60	70	70	70	70
Wet-bulb temperature [℃]	―	―	―	58	78
Time[min]	30	90	10	10	40

ロースハム製造の際に使用する機器である，スモークハウスの概要について述べる．一般的に，産業的に畜肉燻製品を製造するにはスモークハウスを使用する．本実験では，研究用小型スモークハウス（花木工業㈱製）を用いた．Fig.2-2 に使用したスモークハウスの全体写真を載せた．スモークハウス庫内（以下，庫内と呼ぶ）中央へ畜肉を吊るし，ロースハムを製造する．スモークハウスの庫内サイズは，高さ 750mm，横幅 650mm，奥行き 700mm である．庫内サイズは黄色で示した箇所のサイズを示した．スモークハウスは，乾球温度と湿球温度，2 種の温度によるプログラム温度管理が行われ，温度制御が可能である．また，庫内では上部に付いているエアー吹き出し口から下部への空気の流れがあり．庫内温度と燻煙濃度の均一化が計られている．空気は場所によって流速が異なるが，ロースハム表面における空気の流れは表面と平行に，平均風速 1.8[m/s]にて流れている．その様子をスモークハウスの概要図と共に Fig.2-3 に示した．空気は，ゼネレーター下部から空気が供給されて煙が発生し，管を通り，庫内へエアー吹き出し口から強制通風により，庫内に空気が循環し，ダクトを通って排気されるという一連の流れがある．また，製造中に使用する蒸気は SAMSON BOILER Sindi60（SAMSON 製）（換算蒸発量：60kg/h）により蒸気を発生させ，加湿スモーク，蒸煮殺菌工程にて使用している．

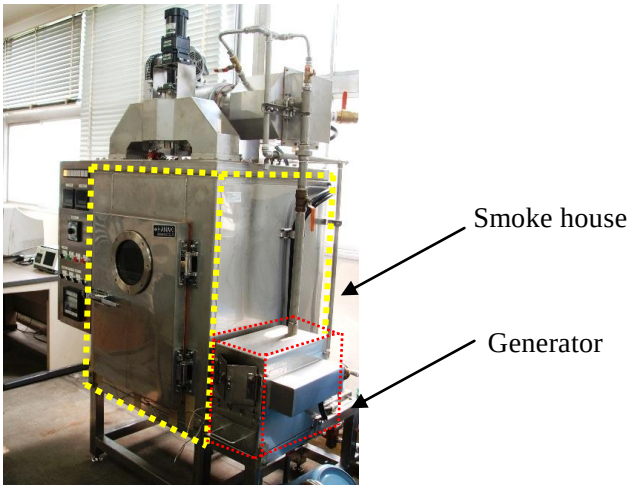


Fig.2-2 Smoke house for ham

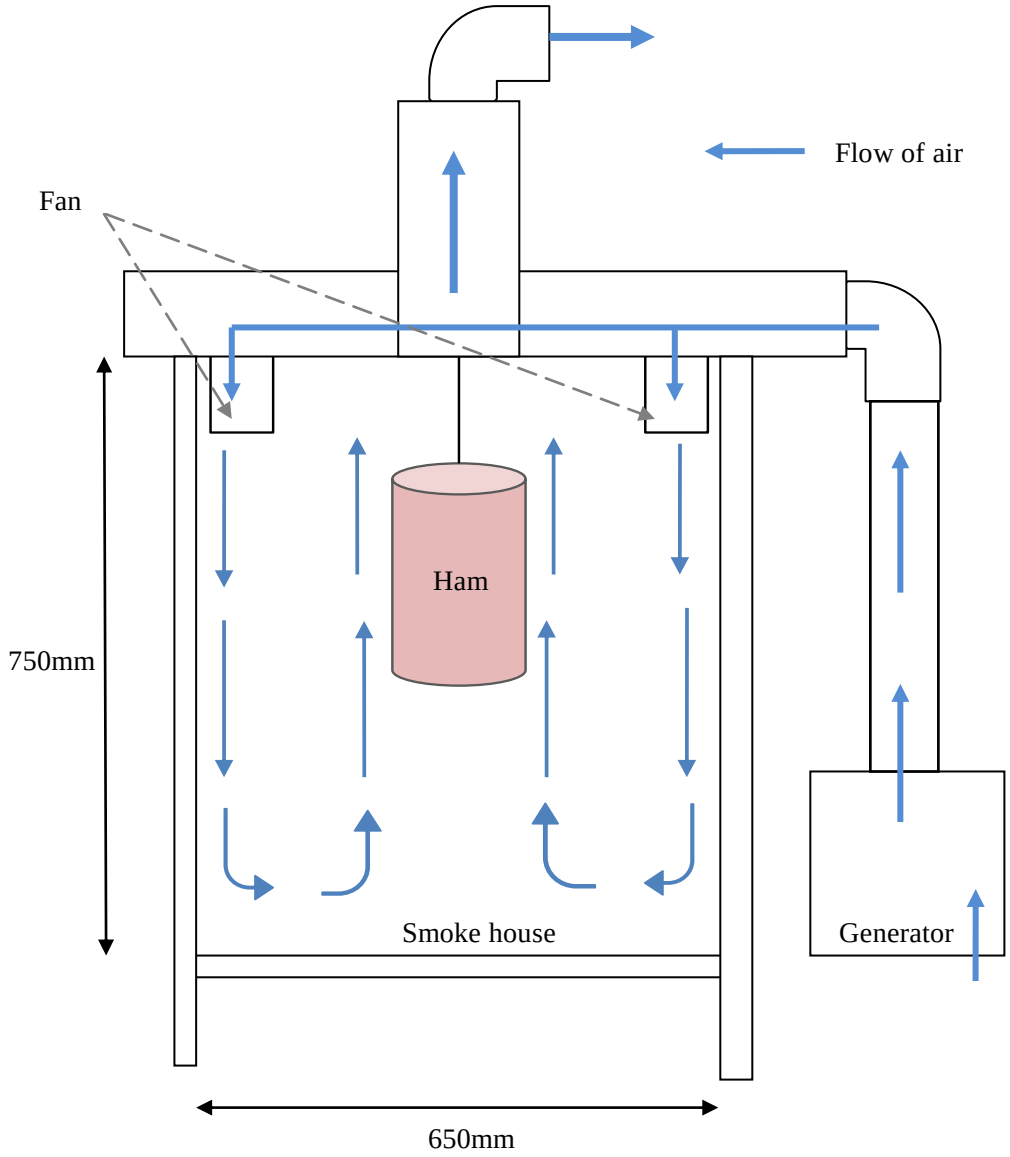


Fig.2-3 Smoke house schematic diagram and flow of air

2.2.2. 整形

ロースハム製造において，「整形」は，肉の不要な部分の除去および形を整える目的で行われている [1)-3)].

本実験では，豚ロース約 1000g（length 150mm×width 130mm×height 60mm）を用いてロースハムを製造する．豚ロース肉は Fig.2-4 のように表層に分厚い脂肪が付いている．この形のまま製造する業者も存在するが非常に少ない．脂肪部は筋肉部と組織的に大きく異なる．脂肪部が存在するとハム内部が不均一となり，製造において不均一な完成品となるおそれが高いため，ほとんどが取り除かれる．本実験においても，製造工程中に異なる変化が起きると考え，全体から脂肪部を取り除き整形した．整形により，豚ロースの重量は約半分の 500g 前後となる．整形後の写真を Fig.2-5 で示す．

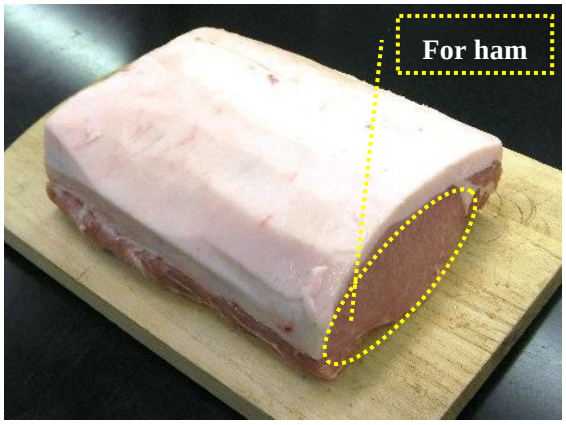


Fig.2-4 Pork meat (before)

Fig.2-5 Pork meat (after)

2.2.3. 塩漬

ロースハムでは，塩だけでなく，発色剤（硝酸塩，亜硝酸塩），砂糖，香辛料などのスパイスと共に漬けこむ工程を「塩漬」という．これら，塩と香辛料などが合わさった，ロースハム塩漬用の物を，「ピックル粉」という．このピックル粉を水に溶かして溶液（以下，ピックル液と呼ぶ）にして，その中に肉を入れることで，塩漬が行われる．また，この時，「インジェクション」と呼ばれる作業がある．これは，ロースハム内部までピックル液を均一に浸透させるために，直接豚肉内にピックル液を注入する作業である．これにより，ハム独自の特徴である，塩味，保水性，発色，抗菌，フレーバーなどが生まれる [1)-3)]．

本実験においても，インジェクションを行ったロース肉をピックル液に入れ，塩漬を行う．ピックル液作製には，ピックル粉（食肉製品用塩漬製剤　ダイイチ MIX ハム＃10 ㈱第一化成製）を使用した．なお，ピックル粉には食塩，ぶどう糖，ポリリン酸ナトリウム，亜硝酸ナトリウム，L-グルタミン酸ナトリウム，L-アスコルビン酸ナトリウム，香辛料抽出物などが含まれている．この成分割合は企業によってことなり，それが味の決め手となる．1500ml 容器に 108g のピックル粉を入れ，水を加えて 1000g（ピックル粉が 10.8%の重量比）となるように，調製し，ピックル液とした．

インジェクションの際には，ピックル液約 200g をインジェクト用として別に調製し，ロース肉の重量に対して約 15%の量を円柱の周囲 8 か所に分けて注入した．注入には，50ml テルモシリンジ（テルモ㈱製）とテルモ注射針（φ1.20×38mm，テルモ㈱製）を用いて，インジェクションを行った．

ピックル液中に整形したロース肉を入れ，ロース肉にインジェクションを行った．その後，冷蔵庫（約 4℃）で 1 週間漬けこんだ．塩漬の際には 2L タッパー（80mm×130mm×200mm）を容器として用いた．以上の作業により，肉内部にまで成分を浸透させた．

2.2.4. 塩抜き

塩漬後のロースハム表層部の過剰な塩分を取り除き，均一化するために，水の中に漬け入れる工程が「塩抜き」である．本実験においても，塩抜きを行った．塩抜き用の水として，8.5L プラスチックタッパー（115mm×230mm×330mm）に蒸留水 5L を注いだものを用意した．この中に，塩漬後のロース肉の表面を拭き取り，タッパー中に入れた．これに，スターラーチップ（φ14.5mm×50mm）と MAG-MIXER（ヤマト㈱製）を用いて 30min 撹拌した．塩抜きの様子を Fig.2-6 に示した．その後，蒸留水を新しく入れ替え，同様の方法で塩抜きを行い，計 120min の塩抜きを行った．この時，4℃に設定したプログラム低温恒温器 IN600（ヤマト科学㈱製）の中で塩抜き工程を行い，塩抜き用の水も冷却しておき，ロース肉の温度上昇を防ぎながら行った．

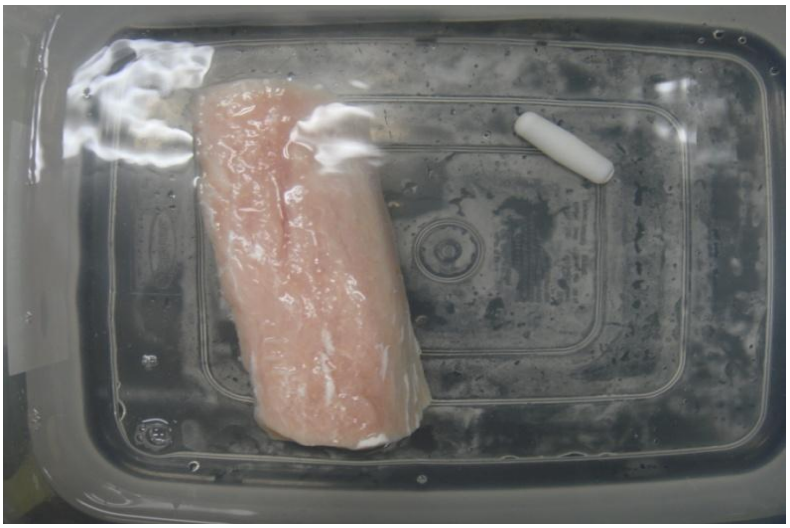


Fig.2-6 Desalting pork meat

2.2.5. 包装（充填）

加熱工程時における肉の身割れや脂肪の分離を防ぐため，ケーシングへの充填や，タコ糸にて縛る工程を「包装」という．

本実験においては，ロースハム表面が均一になる，ケーシングによる包装を採用した．また，包装後に燻煙工程を行うため，煙透過性のあるファイブラスケーシング（フタムラ化学㈱製）（以下，ケーシング）に，塩抜き後のロースハムを充填した．ファイブラスケーシング，ケーシング包装後のロースハムを Fig.2-7，Fig.2-8 に示した．

包装方法として，JET HORN（JET NET CORP 製（Fig.2-9））を用いて，ケーシングと肉の間に隙間が生じないように注意してケーシングの中に充填し，TIPPER TIE(A DOVER COMPANY 製（Fig.2-10)）を用いてケーシングの両端を結索した．この時，ケーシングは乾燥した状態で保管されているため，ケーシングを 30min 以上ぬるま湯に湯漬けし（ソーキングとよばれる），水を十分に吸わせて伸縮性を補完させて使用した．

ロースハム包装の場合，目的に応じ，透過性のケーシングと非透過性のケーシングが使い分けられている．今回用いたファイブラスケーシングは，マニラ麻から抄造された麻原紙に木材パルプからつくられたビスコースを含浸させ，さらに柔軟剤を付着して製造される [4]．このケーシングは，透過性があり且つ強度に優れているため，一般的に畜肉燻製品製造の際，よく用いられている [3]．

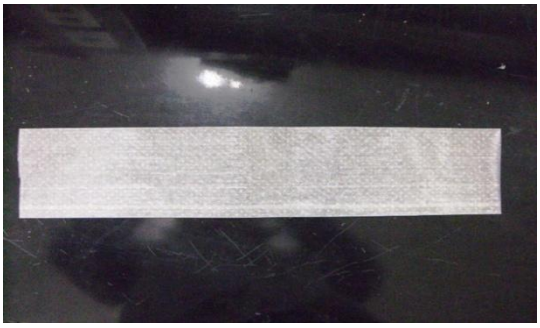


Fig.2-7 Fibrous casing

Fig.2-8 Ham after casing

Fig.2-9 JET HORN

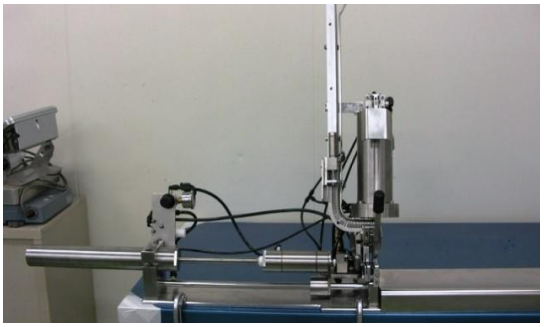


Fig.2-10 TIPPER TIE

2.2.6. 第一乾燥・第二乾燥

第一乾燥・第二乾燥工程から，スモークハウス庫内で加工を行った．

ハムとしての物性変化を目的として，「乾燥」を行う工程である．この時，第一乾燥では，ハムの肉色の固定，第二乾燥ではハム表面の乾燥を主な目的としている．そのため設定温度が異なる．また，この工程は燻煙物質を肉の表面によく付着させるために，肉の表面を乾燥させるという目的もある [2)]．

乾燥方法として，50～60℃の熱風を送風して乾燥させることが一般的である [3)]．この乾燥は原料肉表面を乾燥するとともに，原料肉の表面や内部の温度も上昇させる．この温度上昇は次の燻煙工程の燻煙効果を高めるものであるとされている [3)]．

本研究では，研究用小型スモークハウスに，ケーシング後のロースハムを庫内中央にタコ糸で吊り下げ，第一乾燥・第二乾燥を行った．乾燥状態のロースハムを Fig.2-11 に示し，各乾燥の条件を Table.2-2 に示した．

Fig.2-11 Ham in smoke house under drying

Table2-2 Setup condition of drying process for ham

Setup condition	First drying	Second drying
Dry-bulb temperature [℃]	60	70
Wet-bulb temperature [℃]	－	－
Time [min]	30	90

2.2.7. 乾燥スモーク・加湿スモーク

「スモーク」は，食品に燻製品の特徴である，燻煙の風味・香り・色などの嗜好性を付与するため，燻煙を付着させる工程である．乾燥スモークとは，庫内に煙のみを充満させる工程であり，加湿スモークとは，煙と蒸気を充満させる工程である．乾燥スモークでは，製品冷却時の退色防止として，加湿スモークは短時間でスモークカラーを付けることが主な目的とされる[2)-3)]．スモークの時間は製品の大きさにもよるが，乾燥スモークは 20 分，加湿スモークは 10 分程でスモーク臭が付着すると言われている[3)]．

煙を発生させるためには，燻煙材が必要である．本研究では，スモークウッド・サクラ（進誠産業㈱製（Fig.1-1 参照））を 40g 用いて，スモークハウスのゼネレーター内に入れて燃焼させた．その時の庫内の様子を Fig.2-13 に示した．この 40g のスモークウッド量は花木工業株式会社から，燻煙時間中に全量燃え尽きる量として，試案された量である．また，燻煙工程における各条件を Table2-3 に示した．燻煙材の燃焼方法として，庫内へ煙を送り込むバルブを閉めた状態で，スモーク工程 10 分前にゼネレーターに入れて，電源を入れ予備加熱を行った．その後，スモーク工程開始時間にバルブを開けることで，庫内に燻煙を送りこみ，スモーク工程初期から煙が充満するようにして，スモークを行った．なお，ゼネレーターの温度が 400℃程になるようにあらかじめプログラム温度制御により設定されており，その温度は変更不可能となっている．また，加湿スモーク時にボイラーから出る水蒸気の圧力は約 0.1MPa となるように調節されている．

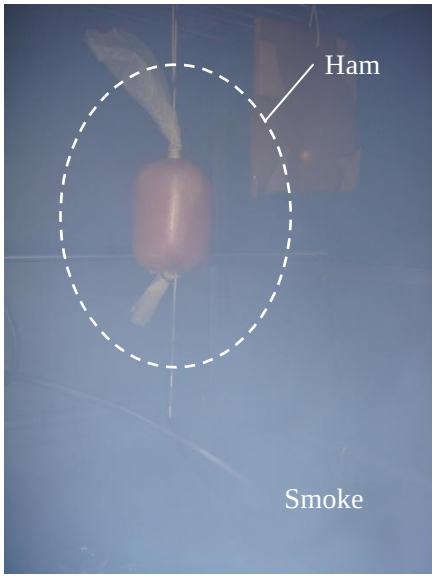


Fig.2-12 Ham in smoke house under smoking

Table2-3 Setup condition of smoking process for ham

Setup condition	Dry smoking	Wet smoking
Dry-bulb temperature [℃]	70	70
Wet-bulb temperature [℃]	－	58
Time[min]	10	10

2.2.8. 蒸煮殺菌

殺菌のために，加熱する工程である．一般的には湯煮か蒸煮の方法があるが，本研究においては，一連の工程をスモークハウス内で行うために，後者の方法を用いた．現在のロースハムの作り方として蒸煮殺菌が良く用いられる．スチームの温度は約 80℃が設定されることが多い．この温度により，ロースハムの内部温度が 63～65℃くらいまで緩やかに上昇するため，筋肉タンパク質が緩やかに熱変性し，保水力を保ったままで固化される [2) 3)]．この時，製品の中心温度を 63℃30 分以上，又は同等以上の殺菌効果を有する加熱を行うとされ，この蒸煮殺菌工程により，ロースハムの加熱殺菌基準を満たすことになる [3) 5)]．蒸煮殺菌までの製造工程終了後の，完成したハムを Fig.2-13 に示す．また，本研究で行った蒸煮殺菌の条件は Table.2-4 に示す．

Fig.2-13 Ham of completed all process

Table2-4 Setup condition of steaming sterilization process for ham

Setup condition	Steaming sterilization
Dry-bulb temperature [℃]	70
Wet-bulb temperature [℃]	78
Time[min]	40

以上，本研究においてロースハムを製造する場合は，2.2.2~2.2.8 の各製造工程を経てハムを製造した．

2.3. 温度測定

ロースハムはスモークハウス内でプログラム温度制御により加熱される．そのため，ロースハム自体の温度変化について測定し，製造工程中の温度変化について検証した．

測定時間は乾燥，スモーク，蒸煮殺菌の 3 工程の計 180 間について経時的に測定した．測定箇所は，ロースハムの中心部と表面部の温度，スモークハウス庫内温度，ゼネレーター内温度の計 4 点を測定した．この時，ハム中心部はシース型 T 型熱電対（φ3.2ｍｍ），庫内温度，ゼネレーター温度はシース型Ｋ型熱電対（φ1.2ｍｍ），表面部はシート型Ｔ型熱電対（シート表面 7mm×7mm）を使用し，Thermodac-F FLASH DATA LOGGER MODEL 5030A（江藤電気製）により，製造工程中の温度履歴を測定した．測定例を Fig.2-14 に示した．

ロースハム製造工程において，Fig.2-14 に示したように，スモークハウス庫内の雰囲気温度は，プログラム温度制御により，設定温度帯に近づくように制御されていることが分かる．また，加湿スモーク，蒸煮殺菌工程に関しては，蒸気を庫内に送るため，温度管理が難しく，温度が上がりすぎると加熱をやめ，温度が下がると加熱を始めるという温度コントロールを行うため，グラフ上では直線的には示されていない．また，ロースハム中心および表面に関しては，緩やかに温度上昇することが分かる．特に，中心に関しては，蒸煮殺菌工程前までは 60℃以下を保っている．これは，タンパク質の変性温度帯を超えない温度帯に設定されていると考えられる．安井ら [6]は pH6.0，60~70℃加熱の時にゲル強度が最も強くなると示している．つまり，60~70℃の付近にタンパク質変性温度帯があるとされている．ロースハム中心温度は，この変性温度帯と考えられる 60℃を，蒸気を入れるまで超えないため，第一乾燥，第二乾燥，乾燥スモークの工程では，過加熱による過剰なタンパク質凝固を防いでいると考えられる．

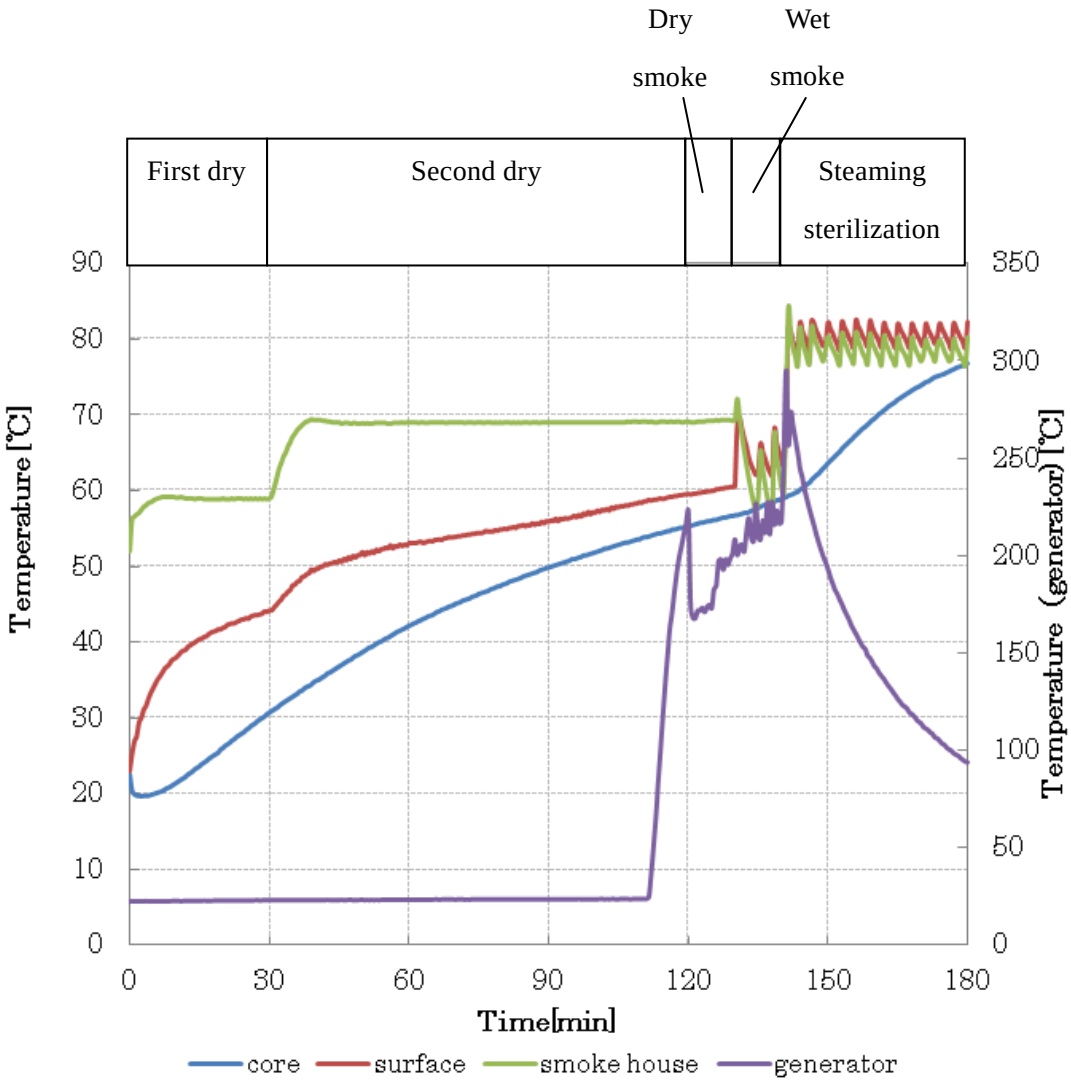


Fig.2-14 Temperature history of pork meat and smoke house during thermal processing

2.4.　本章引用文献

1)　今井克宏，(1991)，「燻製 料理と技法」，柴田書店，pp7-21.

2)　太田静行，高坂和久，グュエン・ヴァン・チュエン，(1997)，「スモーク食品」，恒星社厚生閣，pp176-184

3)　伊藤肇躬，(2007)，「肉製品製造学」，光琳，pp647-712

4)　フタムラ化学株式会社　HP　http://www.futamura.co.jp/fibrous_casing/　（2013.01.29）

5)　農林水産省　日本農林規格　HP　http://www.maff.go.jp/j/kokuji_tuti/kokuji/k0001001.html (2011.01.19)

6)　安井勉，石下真人，鮫島邦彦，(1981)，筋肉から食肉への変換-V 食肉加工特性の決定因子，化学と生物，Vol. 19 No. 5 pp337-344

第3章 畜肉燻製品中の燻煙成分量および色彩値

3.1. はじめに

ロースハムは燻煙工程により，味，香り，色が変化し，嗜好性が付加される．その中で，味と香りは伝達経路も異なる感覚であるが，両者の相互関係は密であり，明確には区別し難いこともあるとされている [1)]．そのため，味・香りを燻煙成分量，色を表面色彩値に関連するとして，それぞれ測定することとした．

第 1 章で述べた通り，庫内燻煙濃度によりロースハムへの燻煙成分吸着量は変化することが分かっている．また，この燻煙成分量がロースハムの嗜好性に影響することが分かっている．そのため，スモークハウス庫内の燻煙成分濃度が，ロースハムの燻煙吸着量の違いの要因となっていると考えられる．本章では、高速液体クロマトグラフィー（以下，HPLC）測定によって，製造終了後におけるロースハム内の燻煙成分量を測定し，燻煙濃度の異なるロースハムの燻煙成分分布から，ロースハム内部の物質移動の挙動について検討する．また，ロースハム表面の色彩値を簡易型分光色差計を用いて測定し，色彩値（L*,a*,b*）を得た．

本章は，ロースハム内の燻煙成分分布，ハム表面の色彩など，ロースハムに生じる現象を検証することで，燻煙成分濃度が物質移動に与える影響を考える上で根底となるものである．

3.2. ロースハム中の燻煙成分の検出

MAGA ら [2)] は燻煙中の成分を分析した結果，煙自体には 400 種もの成分が含まれていることを確認している．そのため，全ての成分の挙動を把握することは困難であり、その中の 1 成分を燻煙の指標成分として取り扱うこととした．太田ら [3)]によると，ロースハム中の燻煙の浸透程度の指標としては燻煙諸成分のうち，成分分布が検出されるホルムアルデヒド，カルボニル類，酸類，フェノールなどが用いやすいとされている．

フェノール性成分の分析は，一般的にガスクロマトグラフィーにより行われている [4) 6)]．この場合, 抽出方法は佐藤ら [7) 8)] のように水蒸気蒸留後溶媒溶出する方法が用いられる. しかし，鈴木ら [9)] よると，この試料調製方法は煩雑であり，回収率が悪いとされている．そのため，本研究においては，鈴木ら [9)] が行った，かつお節中の 2.6-ジメトキシフェノールを燻煙成分の指標物質とした分析方法を採用することとし，HPLC を用いて測定を行った．

3.2.1. 試料作製

試料としてまずロースハムを 2 章に沿った方法で作製した．豚ロース約 1000g を用意し，表面の脂肪を取り除き整形した．整形後約 600g になった肉に対し，ピックル粉 10.8wt%のピック

ル液 1000g に入れ, 1 週間塩析した. なお、塩析する前に同濃度のピックル液を試料重量の 15%インジェクトした．塩析終了後，塩抜きを 1 時間行い，ファイブラスケーシングにロース肉を充填した．これを，スモークハウス内中央に吊るし，第一乾燥（設定温度 60℃）30 分，第二乾燥（設定温度 70℃）90 分, 乾燥スモーク（設定温度 70℃）10 分, 加湿スモーク（設定温度 58℃）10 分，蒸煮殺菌（設定温度 78℃）40 分に設定し，ロースハムを製造した．

燻煙時間，及び燻煙濃度を変化させたロースハムを作製し，試料として燻煙成分の測定を行うこととした．燻煙時間は，通常の 20 分に加え，10 分，40 分の 3 通りで作製した．燻煙濃度は，1 章で述べたようにスモークウッド燃焼量を変化させることで濃度を変化させることができるため, スモークウッド投入量を変化させて燻煙濃度を変えた. 投入量は通常の 40g に加え, 20g，80g に調製した．スモークウッドは，重量ごとに切り分け，湿気を取るためガラス製デシケーターの中で 1 日保存した．これらの燻煙工程条件を Table3-1 に示した．なお，各燻煙条件をグラフで示す際には, 表のグラフ用名称を用い, 文章中で述べる際には簡易表示名を用いた.

Table 3-1 Smoking conditions of manufacturing process of ham

Simple display name	Inject smoke wood weight [g]	Smoke time [min]	Temperature [℃]	
			Dry-bulb	Wet-bulb
40g 10min	40	10	70	58
20g 20min	20	20		
40g 20min*	40	20		
80g 20min	80	20		
40+40g 40min**	80	40		

＊：花木工業株式会社から提案された燻煙条件

＊＊：初期から 80g スモークウッドを投入でなく，20 分ごとに 40g のスモークウッドを投入した．40g 20 分の設定と同様の燻煙濃度を保ち，時間のみが長い条件とした.

3.2.2. 燻煙成分抽出液の調製

製造したロースハムを試料として，燻煙成分の半径方向分布について検討した．ロースハムをφ70mm×120mm の円柱とし，高さ方向に 3 分割した中心部を取りだし，同心円上に中心から 10.0，20.0，30.0，32.5，35.0mm（表面）の 5 つの部位を切り出し，各場所における燻煙成分の濃度を測定した．試料の採取場所を Fig.3-1 に示した．また，グラフに示す際には，測定位置として，採取幅の中央の値を示すこととし，表示方法を Table3-2 に示した.

燻煙成分抽出方法の流れを Fig.3-2 に示した．この方法は，鈴木ら [9] の方法に従ったもので

ある.

試料 2.00g に対し，60v/v%エタノールを 40ml 用意した．そこから少量エタノールを試料に加え，氷水で冷やしながらホモジナイズした後，残りの 60v/v%エタノールを加えた．マグネティックスターラー（MAGNESTIR， SHIBATA 製）に載せた 100ml ビーカー中でスターラーチップを用いて 15 分間攪拌し, 燻煙成分を抽出した. 抽出後, 50ml メスフラスコ内に濾過し, 60v/v%エタノールを加えて 50ml に定容した．定容後，0.45μl シリンジフィルター（WHATMAN 製）でさらに濾過したものを試料溶液とし，HPLC 分析に供した.

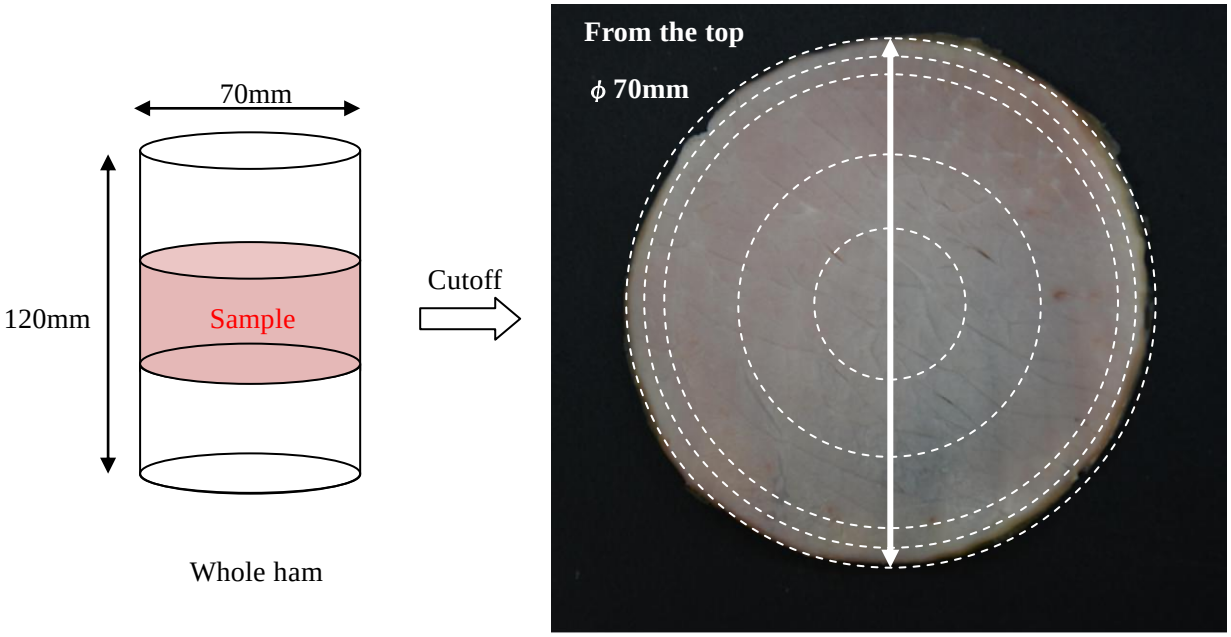


Fig.3-1 Cutoff place from ham sample

Table3-2 Cutoff place and Average point of measurement from ham sample

Cutoff place [mm]	Average point of measurement [mm]
Core~10.0mm	5.0
10.0mm ~20.0mm	15.0
20.0mm ~30.0mm	25.0
30.0mm ~32.5mm	31.3
32.5mm ~35.0mm	33.8

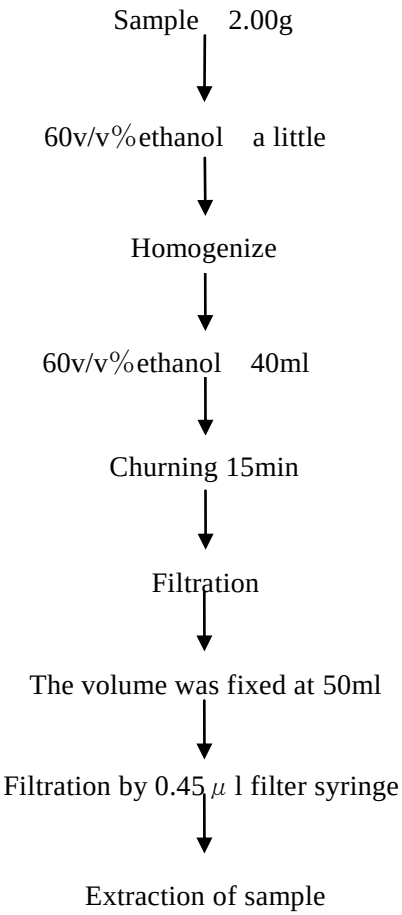


Fig.3-2 Method for making the extraction liquid from ham sample

3.2.3. HPLC 法による燻煙成分の定量

HPLC 分析は，鈴木ら [9] と同条件で測定した．3.2.2 に記述した方法で調製した，検液 20μl を 55℃に設定したカラム（資生堂製，CAPCELL PAK C18）に注入し，L-6000Pump（日立製作所製）を用いて，メタノール：蒸留水= 50：50 (v/v) (pH1.48（リン酸を加え調製)）の移動相で流速 0.5ml/min で分離溶出させた．検出は，L-4200UV-VIS Detector（日立製作所製）を用いて，測定波長 268nm において，燻煙成分の指標物質である 2.6-ジメトキシフェノールを検出した．測定条件を Table3-3 にまとめて記載した．

測定する燻煙成分に関して，標準物質として 2.6-ジメトキシフェノール（東京化成工業製）を用いて検量線を作成した．

Table 3-3 Measurement condition for HPLC

Section	Condition
Column	CAPCELL PAK C18 (4.6 ϕ ×150mm)
Column temperature	55℃
Mobile phase	Methanol：Distilled water = 50：50(v/v) (pH1.48※)
Flow	0.5ml/min
Measurement wavelength	268nm
The amount of injections	20μl

＊蒸留水に高速液体クロマトグラフ用リン酸（和光純薬工業株式会社製）を加えた.

（蒸留水 1000ml に対し，リン酸 6600 μ l.）

3.2.4. 結果および考察

標準物質として使用する，2.6-ジメトキシフェノールの HPLC 波形とロースハムの抽出液から検出された HPLC 波形を Fig.3-3 に示した．このとき，約 9 分の位置で 1 つのピークが検出された．また，3～4 分にかけてのピークは，標準物質においては，溶媒のエタノールである．溶媒であるエタノールはカラム内を通過し易く, また, それに溶け込んだ成分も同時に通過する．そのため，初期段階でロースハムの抽出液から検出されたピークは，夾雑物によるピークであると考えられる．

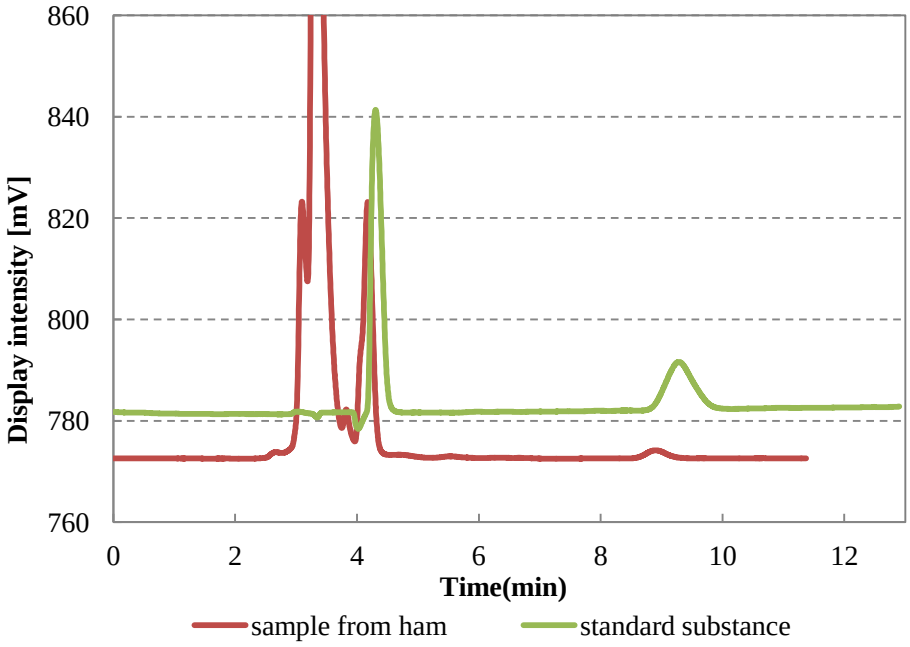


Fig.3-3 Waveform about extraction of ham sample and standard solution

また，HPLC 測定条件下における，2.6-ジメトキシフェノールの検量線を Fig.3-4 に示した．Fig.3-4 に示したように，標準物質濃度を x ，波形の面積を y として，y ＝11909 x（R^2＝1.00）の相関式を得ることが出来た．この式を HPLC 測定を行う際の検量線として使用した．

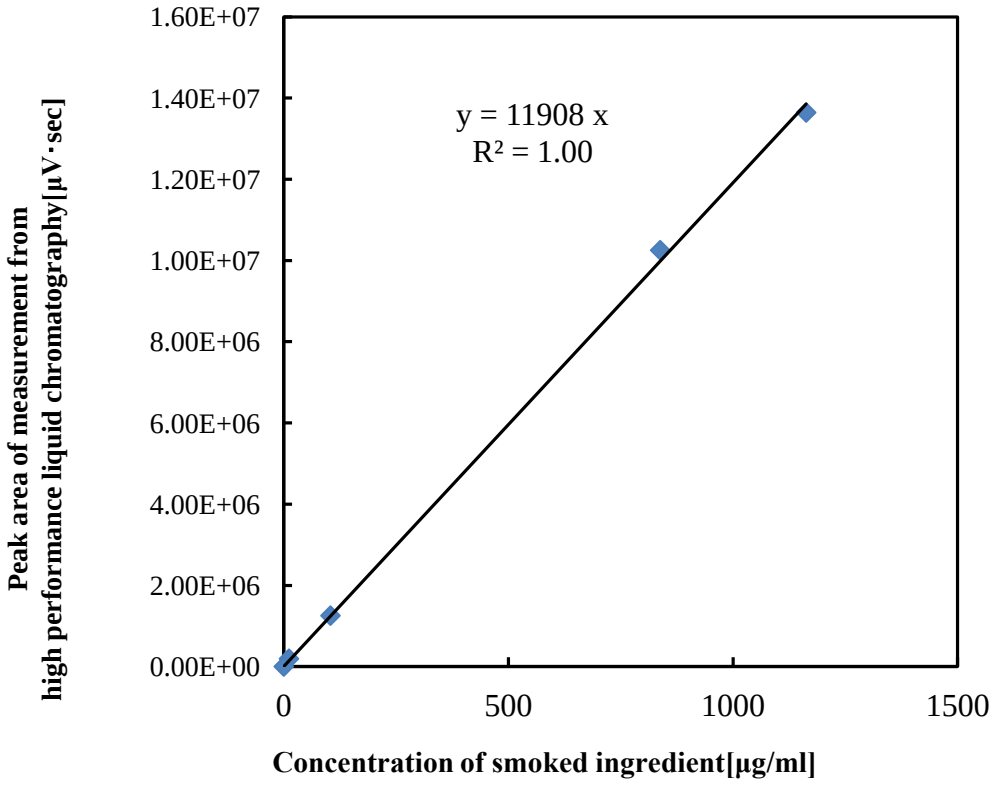


Fig.3-4 Waveform about extraction of ham sample and standard solution

スモークウッド燃焼量・燻煙時間を変化させたロースハム中の燻煙成分量，燻煙成分分布を Fig.3-5 に示した．なお，HPLC 分析は 3 回繰り返し行った（n=3）．Table3-1，Table3-2 で述べたように，グラフでは便宜上，作製したロースハムをスモークウッド投入量で識別した．また，ロースハム中の燻煙成分量は採取幅の平均値を測定位置として示した．Fig.3-5 より，製造工程終了直後のロースハムについて，燻煙濃度および燻煙時間を変化させた際の，全ての条件に関して，ロースハム内部の燻煙成分分布は表面に著しく多く含まれ，内部までの拡散は少ないことが分かった．またこの時，各ロースハムにおいて，全燻煙成分量の約 75%が表層部（35.0mm~32.5mm）に存在し，表層部から 10mm 下層（35.0mm~30.0mm）までに約 85%が含まれていることが分かった．

L. J. Bratzle ら [10] によると，ソーセージ中のフェノール性成分の分布について 90%以上が表面から 10mm までに存在するとしている．また，Tucker，Kurko ら [3] は 24 時間燻煙を行ったハム及びソーセージにおいて，表面より 25.4mm 下層と表層部を比較し，表層部の肉の中に下層

部の 4.3 倍のフェノールが検出されたとしている．そのため，今回得られた表面に多く成分が存在し，内部への拡散はほとんどないという分布は妥当であると考えた．

また，成分量，特に表層部での成分量はスモークウッド投入量によって変化するという傾向も得られた．各製造条件のロースハムを比較すると，40g＋40g40min，80g20min の条件で製造したロースハムの燻煙成分量が多く，20g20min，40g10min の条件で製造したロースハムはともに，成分量が少ないことが分かる．つまり，燻煙濃度を濃く，燻煙時間を長くすることにより，ロースハム表面への吸着量が増加することが分かる．特に，ロースハム表層部（35.0mm~32.5mm）の違いは顕著である．このことから，燻煙濃度および燻煙時間は，燻煙成分の表面の吸着量に関係があると推測出来る．このことは，燻煙成分の吸着の要因として，ロースハム表面部の水分含量，燻煙時間，燻煙温度，燻煙濃度がいわれている[3)]ことからも妥当な結果であると考えられる．

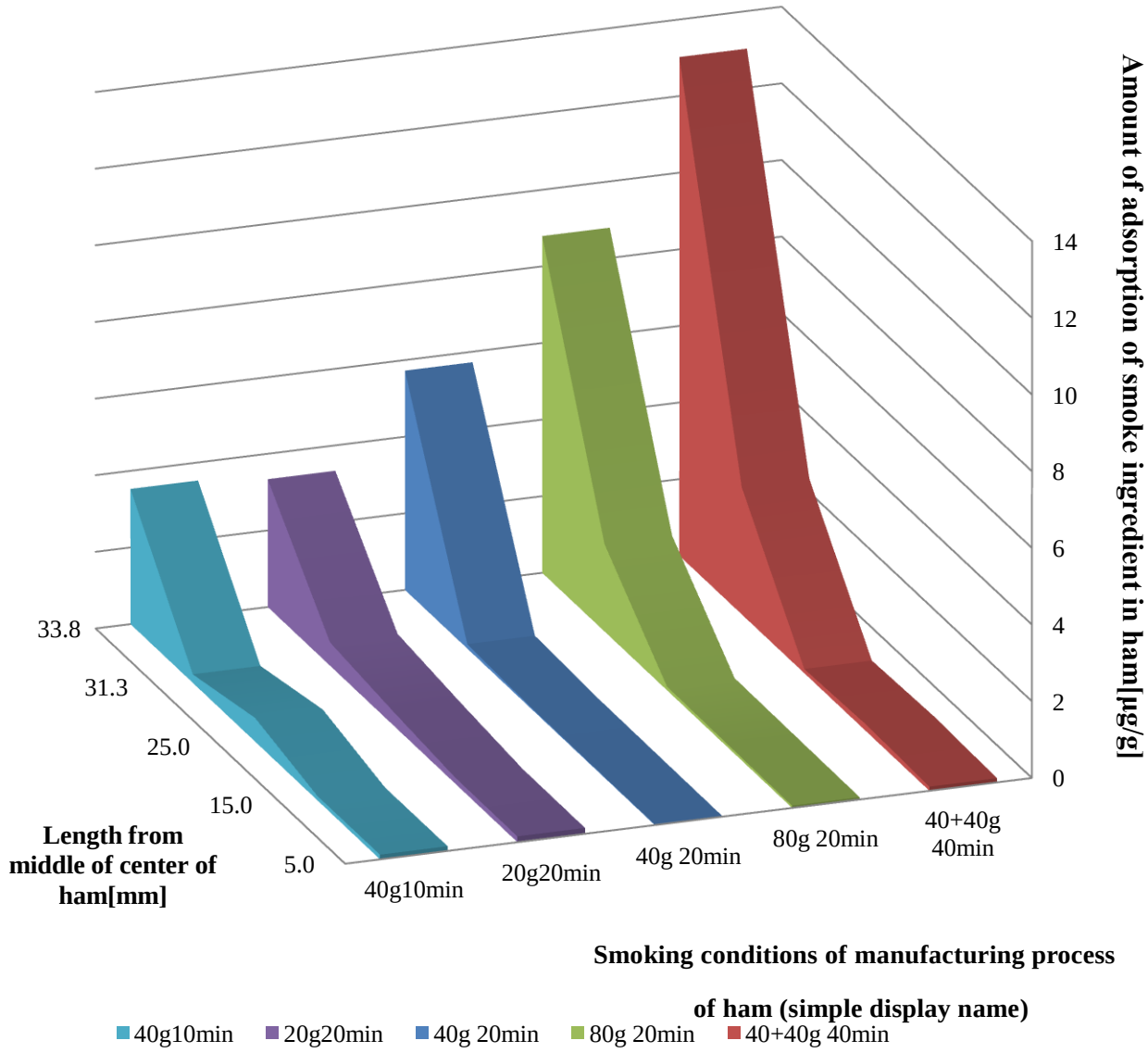


Fig.3-5 Smoked ingredient concentration in pork meat about change smoke wood weight and time

今回の実験系に関しては，燻煙時間を変化させた場合において表面の乾燥度合いが異なる可能性が高い．斉藤ら [11] によると，肉の燻煙時間を変更させた場合の水分減少量は，時間を倍にすると 1.3~1.4 倍の減少量となるとされている．つまり，ロースハム内部の水分量に違いがあることで，同じ燻煙濃度でもロースハムの表面の水分量によって燻煙成分の吸着量が増減している可能性がある．よって，今回の 5 条件による実験において，燻煙時間におけるロースハム中の成分量の違いは，ロースハムの水分量による影響か，燻煙濃度による影響か，どちらの要因によるかの見極めは難しい．また，燻煙時間 10 分間の場合，スモークウッドが燃焼途中で測定が終了してしまうため，スモークウッド投入量を目安として燻煙濃度について考察することは難しいと考えられる．

本研究では，環境条件の違いによる燻製品への影響を検証することを目的としている．そこで，ロースハムの表面の乾燥度合いが変わらず，スモークウッド投入量が全量燃焼していると考えられる，同燻煙時間における燻煙濃度変化時のロースハムへの成分挙動について検証した．燻煙濃度とロースハムの燻煙成分量の関係を検証するため，同時間の燻煙条件（20g20min，40g20min，80g20min）に焦点を当て，各条件における製造したロースハムを 3 個体に増やし検証した．HPLC 分析は各ロースハムに対して 3 回行った(n=3×3)．測定結果を Fig.3-6 に示した．

Fig.3-6 は，横軸にロースハムを円柱とした時の，円形の中心を 0.0mm，表面を 35.0mm として，燻煙成分量を示している．結果，燻煙濃度を濃くする，つまりスモークウッド投入量を増加させることにより，ロースハム内部の燻煙成分，特にロースハム表面部分の吸着量は増加していることが分かった．燻煙時間は同じ 20 分間のため，ハム表面の乾燥度合いは同等である．そのため，燻煙濃度によりロースハム表面の吸着量が変化することが伺えた．また，特にロースハム表面に関してこの傾向は顕著に表れた．そのため，燻煙濃度とロースハム表面の燻煙成分濃度が相関性を持つことが考えられる．燻煙濃度とロースハム内の燻煙成分量の関係を検証するためには，庫内の燻煙濃度の定量測定を行う必要があるため，この項目について次章で検証した．

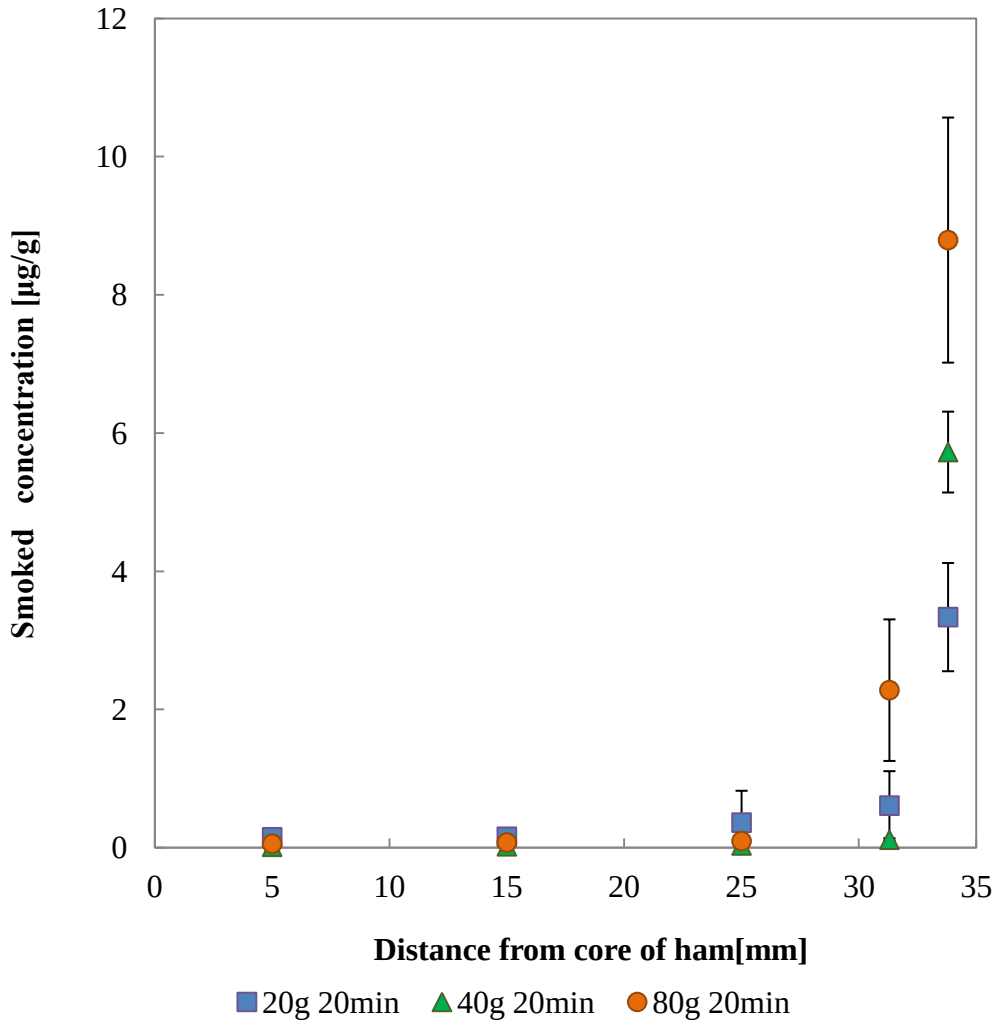


Fig.3-6 Smoked ingredient concentration in pork meat about change smoke wood weight setup 20min

3.3. ロースハム表面における色彩値

燻煙工程により,燻煙成分の浸透による風味の変化に加え,ロースハム表面の色彩も変化し,色彩はロースハムの嗜好性に影響している．よって，工程中の燻煙濃度や燻煙時間を変化することで影響が最も表れると考えられる，ロースハム表面部の色彩がどのように変化するのか検証した.

3.3.1. 色彩とは

色彩は食品にとって，重要な嗜好性の一つである．実際に食品の色彩と嗜好性に関しての研究例は多く，その種類は肉，魚，野菜，果物，茶などの飲料など，多岐にわたる．その色彩の評価は主に CIE（国際照明委員会）や ISO（国際標準化機構）が定めた L*a*b*表色系で表わされることが多い [12)]．これは L*a*b*色空間として，Fig.3-7 のような図で示され，L*=lightness, a*=redness, b*=yellowness を示している [13) 14)]．L*の値が大きいほど白く，a*の値が大きいほど赤く，b*が大きいほど黄色い．実際に，畜肉の色彩を測定した例を挙げると，宮原ら [15)] は豚肉の解凍方法の違いによるロースハムの評価として,色彩変化を L*a*b*表色系で示して比較している．また，FERNANDEZ-L. J.ら [14)] は塩化ナトリウムなどの添加物を加えた際の豚肉への影響を， L*a*b*表色系の色彩変化により評価している．そのため，本研究においても，ロースハムの色彩の変化および燻煙の違いによる色彩への影響を L*a*b*表色系で示し,比較することとした.

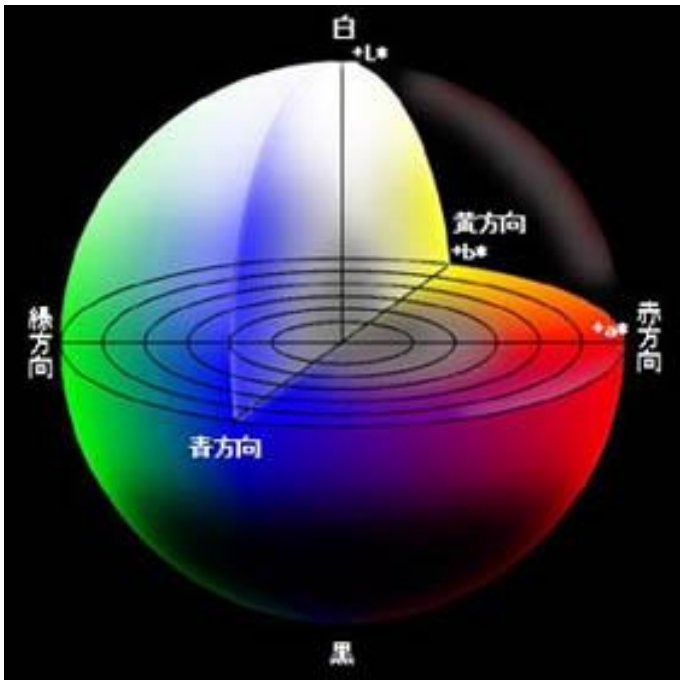


Fig.3-7 Key map of L*a*b* color space[13)]

3.3.2. 色彩測定

色彩測定には，畜肉燻製品で表面の色測定に使われている，CIE の定めた L*a*b*測定法で測定した．そのため，表面の色彩は簡易型分光色差計（NF333 測定径 8mm 日本電色工業㈱製）を用いて，試料表面の色彩値 L*,a*,b*を測定した．

測定試料は，燻煙条件の異なるロースハムおよび未加工ロース肉（生）を用いた．ロースハム製造方法は 2 章に示した通りに製造し，燻煙工程に関して，燻煙濃度，燻煙時間を変化させた. なお, この製造したロースハムの条件は 3.2 章で行った燻煙工程条件と同様の条件であり，同じ試料である．この時，包装工程によるケーシングが周りに付いているため，これを取り除いた後，測定した．また，3.2 章で得られた燻煙成分量の違いを参考に，燻煙成分量が少ない順序で 2~6 までの番号を振り分け，1 に未加工ロース肉（生）を示した．振り分けの表示は Table3-4 に示した．グラフ上ではこの番号で示す.

測定箇所は，製造終了後のロースハムをφ70mm×120mm の円柱とした際に，高さ方向に 3 分割した際の中心部を用いて，円柱の周囲を 6 分割し，各ブロックの中心付近に対して測定した．測定箇所は Fig.3-8 に詳細を示した．測定した 6 ヶ所の値の平均を，各燻煙条件における表面色彩値とした. また, この測定では, ハム表面における色ムラがある可能性を把握できない. そこで別途，色彩測定箇所を増やすことで，色彩値のヒストグラムを示した．スモークウッド投入量 40g 燻煙時間 20 分間のロースハムを製造し，ロースハムをφ70mm×120mm の円柱と見立てた際に，高さ方向に 3 分割，さらに同心円状に 4 分割，各ブロックの中心付近に対して 4 点，計 48 ヶ所に加え，円柱の上下に関しても 4 点測定し，計 56 ヶ所を測定した．測定箇所は Fig.3-9 に詳細を示した．L*は L*の最大値，最小値である 0~100 を 15 区間に分けて，区間ごとの数よりヒストグラムを作製した．同様に a*,b*の最大値，最小値である-60~60 の間を 15 区間に分けたが，この区間では，a*＝-60＝緑，b*＝-60＝青も区間に含まれ色ムラを表すことができないため，今回得られた値に近い 0~21 の間を 15 区間に分け，ヒストグラムを作製した．

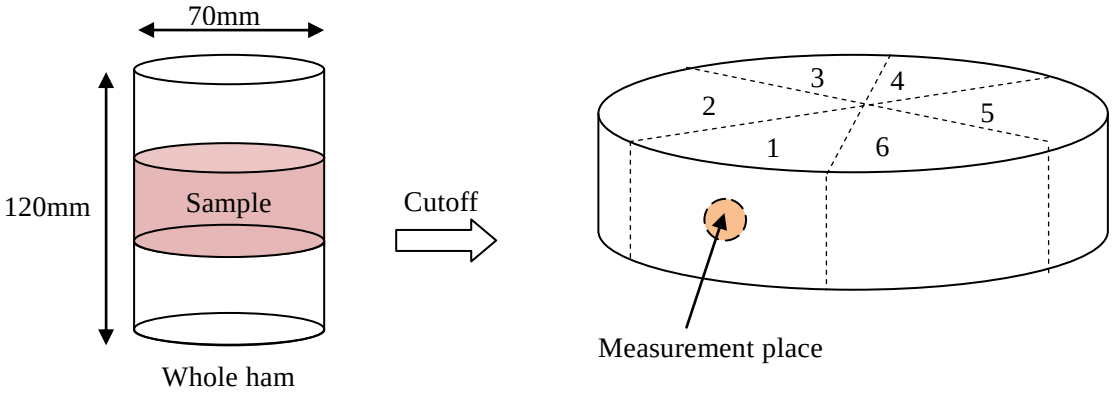


Fig.3-8 Cutoff place from ham sample for measuring color

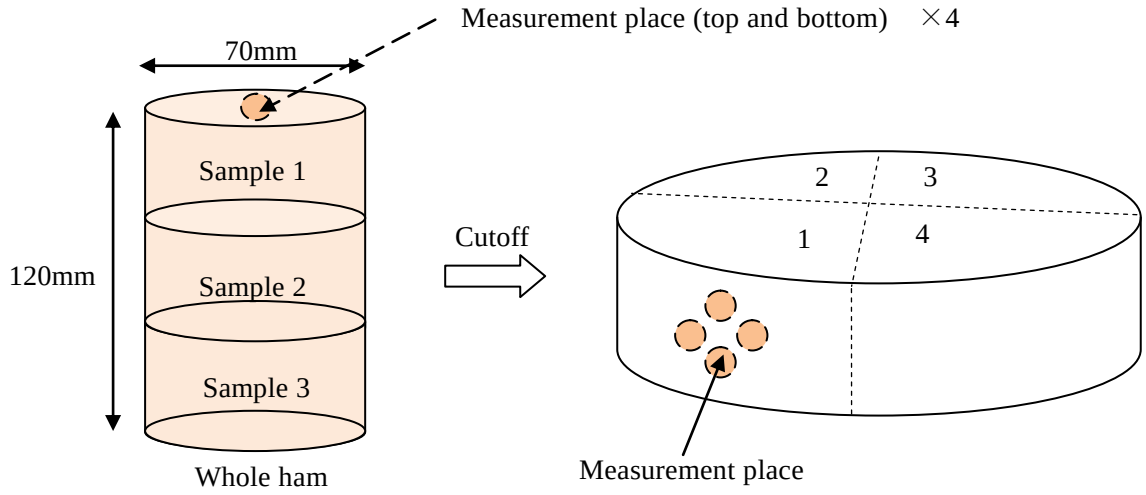


Fig.3-9 Cutoff place from ham sample for measuring histogram color

3.3.3. 結果および考察

まず，燻煙濃度および時間を変化させた際の，ロースハム表面部の色彩値 L*,a*,b*をそれぞれ，Fig3-10~3-12 に示した．また，FERNANDEZ-L. J.ら [14] は C*（彩度）を豚肉の評価に使用していることから，C*についても計算し Fig3-13 に示した．計算は以下の式に基づき，測定した a*,b*から算出した．

$$C* = \sqrt{(a*)^2 + (b*)^2}$$

Fig3-10~3-13 より，全体的に，生肉の状態と比較して，ロースハムの表面の燻煙成分含有量が高い程，L*,a*,b*,C*が高い値を示すという結果が得られた．これは，燻煙成分が表面に多く含まれる状態ほど，燻製品の色合いを作り出すとされるタールやフェノール類も同様に多く表面に吸着するため [16]，濃いスモークカラー（赤褐色）がついたと考えられる．つまり，ロースハム中の燻煙成分量と表面の色彩の間には関係があると考えられる．POLIGNE ら [17] は，豚肉燻製品に対しての製造工程が，肉製品の特性に及ぼす影響を調査し，生肉の状態から製品を比較した際，表面部の L*値の減少は，筋肉中の色素が加熱により水分損失と変性が起こったためとした上で，さらに，脂部分に関して，燻煙成分のフェノール類や液体による L*値の減少も示唆している．また，Perez ら [18] は，lomo embuchado というソーセージの一種の燻製品が塩漬からどのように色彩が変化するかを調べ，a*値は，初期の加熱により，ミオグロビンが暗赤色のメトミオグロビンに変化するため減少し，b*値は，初期の加熱により，オキシヘモグロビンの量が減少するため増加するとしている．

それぞれ値を検証すると，ロースハムの表面部の燻煙成分含有量が多い程，C*,b*値は増加し

ている．つまり，色彩は鮮やかになり，黄色っぽく変化することが分かる．一方，L*,a*に関しても，ロースハム表面部の燻煙成分含有量が多い程，表面の色彩は黒っぽくなり，赤みが増す傾向がみられる．しかし，L*,a*は，C*,b*ほど相関性がなく，特に 40g＋40g 40min の結果に関しては，表面部の燻煙成分含有量の多さに関連づけられない．この原因として，40g＋40g 40min の製造方法によると考えられる．この方法は 40g 20min と同様の燻煙濃度で燻煙時間を長くしたという状態を想定している．そのため，燻煙濃度自体は 40g 20min と同様であるとすると，L*,a*値の結果は丁度，40g 20min とほぼ同じ値である．つまり，L*,a*値はロースハム表面の成分量でなく，庫内の燻煙成分濃度に依存すると考えられる．加えて，ロースハムの状態の違いも考えられる．今回製造した条件においては，燻煙時間が異なる条件も含めている．そのため燻煙時間の長短により，ロースハム表面の水分含量に違いがあることが考えられる．3.2 で述べたように，斎藤ら [11]は燻煙時間によりロースハムの水分含量が減ることを示している．また，ロースハムの表面が湿っている方が燻煙成分が多く付着するが，表面の湿度が高いと色つきが悪くなるとされている [19]．つまり，1 章でも述べた生成した樹脂膜や，煙中のグリースが膜状に表面を包む作用が低下したことで，内部の燻煙濃度は変化しなくとも，L*,a*値は低下したと考えられる．そのため L*,a*値は，庫内の燻煙成分濃度に加えて，ハム表面の水分含量の違いによる影響も含んだ色彩結果となっていることが伺える．また，40g 10min と 20g 20min に関しても，40g 10min は投入したスモークウッド量の半分は燃え残っており，実際に燃焼したスモークウッド量は 20g ほどである．つまり 20g 10min という条件に近い．そこで 20g 20min と比較すると，C*,b*値はわずかに差があるが，L*,a*値はほぼ同じ値である．ここで，燻煙濃度について前述の通りに考えると 20g 10min は 20g 20min の 0.5 倍であるが，燻煙時間が 2 倍である．そのため燻煙濃度が小さくても燻煙時間を多くすることにより L*,a*値が大きくなり，40g 10min と 20g 20min は L*,a*値はほぼ同じ値を示したと考えられる．

以上より，L*,a*値は，燻煙条件の燻煙濃度，燻煙時間が増加することで値が大きくなり，C*,b*値はロースハム表面の燻煙成分量が多いほど大きくなると両者をそれぞれ関連づけることができた．しかし，その相関性および，発色の生成機構については今後の検討課題である．

次にロースハム表面の色ムラを検証するため，未加工前の豚肉（生）と製造後のロースハム表面のヒストグラムを L*,a*,b*それぞれ，Fig3-14~3-16 に示した．この結果より，全体の傾向として，生の豚肉は L*,a*,b*全てにおいてヒストグラム上に鋭いピークを持つ，つまり，色ムラが少ないことが分かる．一方，製造後のロースハムは L*,a*,b*全てにおいてピークの高さは生の状態に比べ減少し，色ムラが出来ていることが分かる．特に a*値に関しては，ピークが無くなっている．つまり，赤色に関して色ムラが顕著に表れている．肉眼でも，表面において脂

がある箇所は白く，肉の箇所は赤く見え，赤色に関して色ムラが感じられた．生肉の状態は全体的に肉が白っぽい色をしていたため，脂と肉の色彩差を感じることは無かったが，製造工程終了後は，肉の色彩が褐赤色になったため，脂部との色彩差が顕著に表れたと考えられる．よって，今回測定した a*に関しては，燻煙条件による違いは検証できないことが示唆された．色ムラに関して，1.3 章で述べた塩漬によるニトロソミオグロビンによる影響と考えたが，1 週間の塩漬により均一に成分は肉中に浸透し，発色度合いは全て同じであると考えられる．そのため，燻煙成分の付着に関係があると考えられる．斎藤 [20] によると，煙中には水溶性成分と脂溶性成分が含まれ，脂溶性成分の一つのタールは，物を褐色にする要因であるとしている．燻煙工程前に乾燥工程があったため，水分量は均一であると考えると，ロースハム中の脂分の不均一が考えられる．実際，整形工程で脂肪を取り除く際，ロース肉の背側と腹側では脂の付きが異なっていた．つまり，豚肉の内部脂分の不均一さが，今回の色ムラに繋がったのではないかと考えた．しかし，ロースハム内部の脂分量の測定などは行っていないため，さらに検討が必要である．

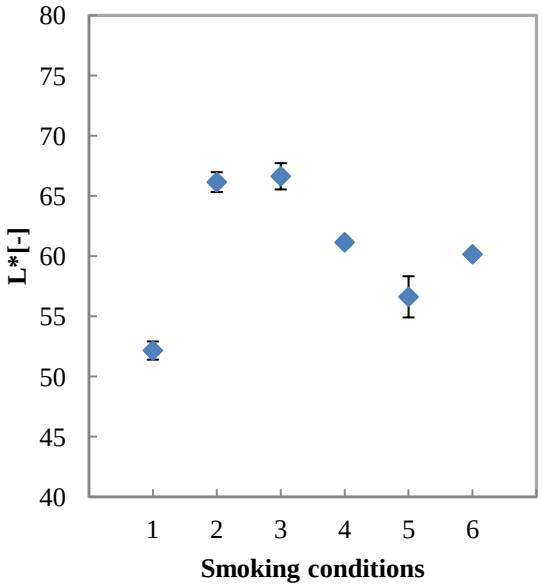


Fig.3-10 Color value of L* about ham

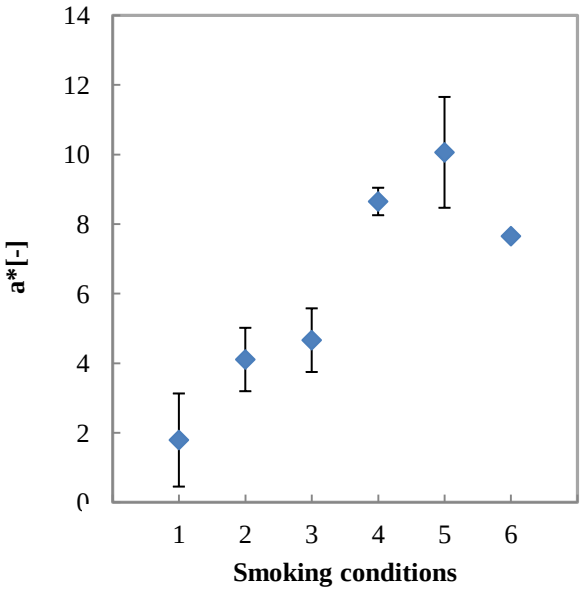


Fig.3-11 Color value of a* about ham

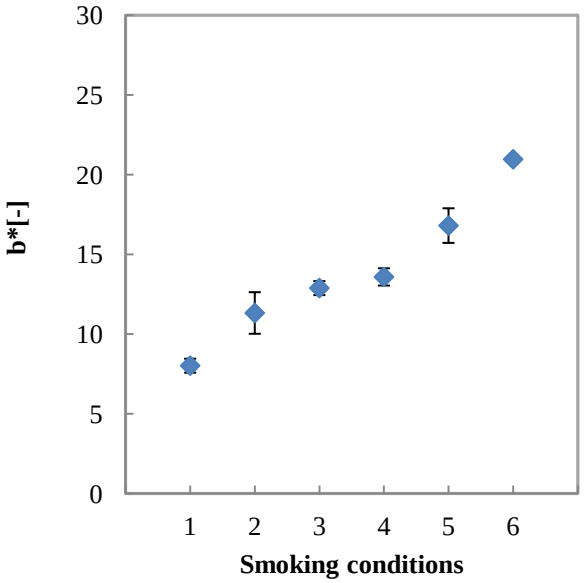


Fig.3-12 Color value of b* about ham

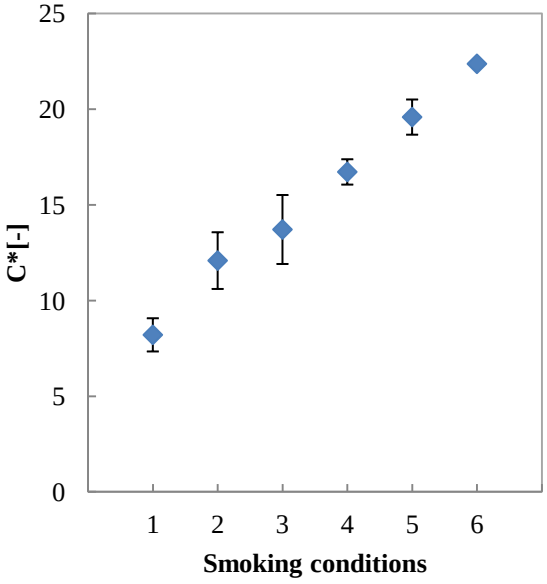


Fig.3-13 Color value of C* about ham

Table3-4 Name of smoke condition for graph

Graph name	1	2	3	4	5	6
Smoke condition	Uncooked meat	40g 10min	20g 20min	40g 20min	80g 20min	40+40g 40min

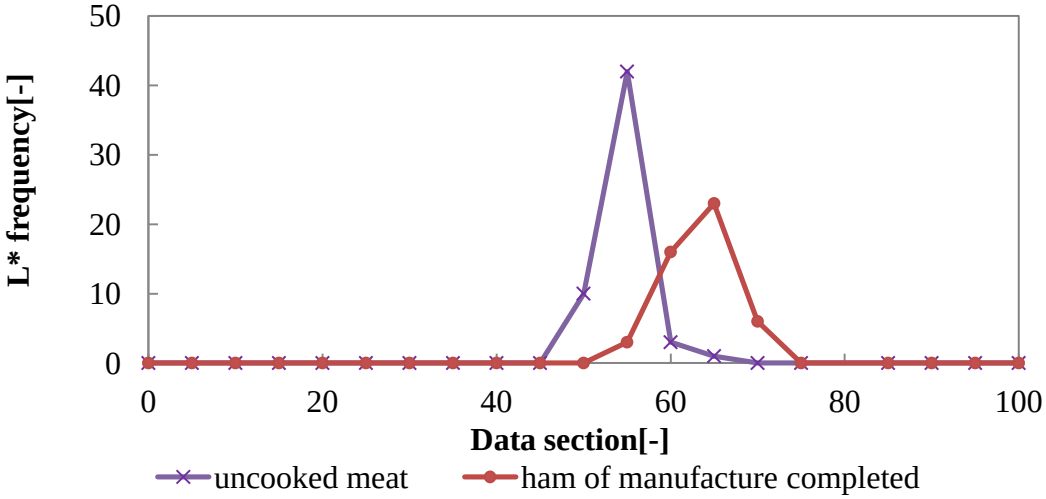


Fig.3-14 Color value histogram of L* about ham

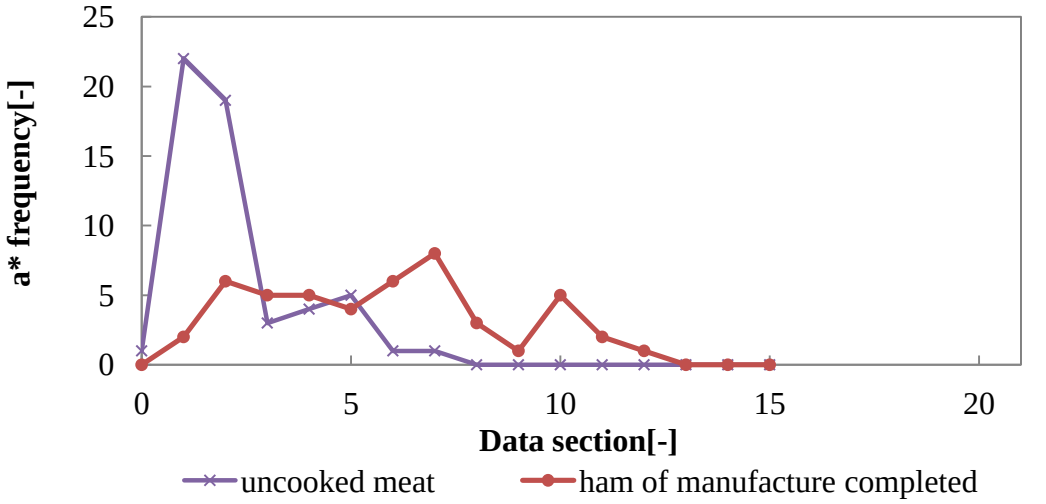


Fig.3-15 Color value histogram of a* about ham

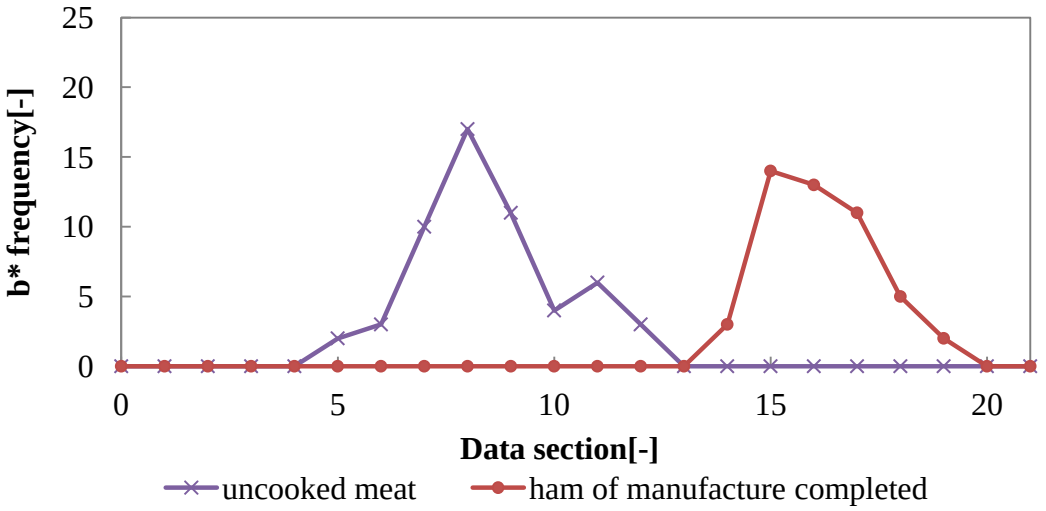


Fig.3-16 Color value histogram of b* about ham

3.4. 3 章のまとめ

本章では，ロースハムの燻製品としての特徴である，風味および色彩について，燻煙濃度の違いにより，どの様な傾向が得られるか検証した．そのため，風味をロースハム中の燻煙成分分布量，色彩をロースハム表面色彩値として，それぞれ測定をおこなった．

まず，燻煙成分分布量を測定した．ロースハム内部の物質移動の挙動を得るため，燻煙濃度の異なるロースハムを製造し，HPLC 法によって，製造終了後におけるロースハム内の燻煙成分量を測定した．今回，鈴木[2)]らの実験方法を参考に行ったが，対象試料が異なる場合でも，HPLC 法により，食品内部の燻煙成分を検出することが可能であった．燻煙時間，燻煙濃度を変化させて製造したロースハムの燻煙成分吸着量分布において，全ての結果で，表面部に多くが吸着し，内部までの拡散がほとんど見られないという現象を確認することができた．また，燻煙時間が長く，燻煙濃度が濃い程，燻煙成分の吸着量が多くなることが分かった．文献においてこの現象は述べられているが，実際に，今回数値として比較することで，より具体的に検証し，現象を確認することができた．また，同燻煙時間で比較した場合，燻煙濃度とロースハム中の燻煙成分量から相関性が伺えた．　次に，表面の色彩値を測定した．前述と同様の燻煙条件により製造したロースハムの表面を，簡易型分光色差計を用いて L*,a*,b*，および C*を測定，算出し，各燻煙条件で比較した．結果，表面の色彩値に関して，燻煙時間を変化させた条件においては，表面部分の水分含量の減少の影響も考えられるが，L*,a*値は燻煙条件の燻煙濃度，燻煙時間が増加することで値が大きくなり，C*,b*値はロースハム表面の燻煙成分量が多いほど大きくなると関連づけることができた．色ムラに関しては，生の状態よりもロースハムとして製造終了後の方が，色ムラが大きくなっている．この原因として，ロースハム中の脂溶性成分の不均一さが影響すると考えたが，この機構については検討が必要である．

全体として，燻煙時間が長い程，燻煙濃度が濃いほど，ロースハム表面における燻煙成分吸着量は多く，色彩も L*,a*,b*,C*が大きくなり，よりスモークカラーが付いた状態であるという傾向が得られた．以上より，ロースハム内の燻煙成分分布，ハム表面の色彩など，ロースハムに生じる現象を検証した上で，次章において，ロースハムに違いを与えた要因である燻煙濃度について考察していく．

3.5. 本章引用文献

1) 伏木亨，(2009) 食における味とにおいの接点，うま味研究会公開シンポジウム，Vol.1 pp9.
2) MAGA J. A.,(1987)The flavor chemistry of wood smoke, Food Rev Int, Vol.3 No.1 pp.139-183
3) 太田静行，高坂和久，グュエン・ヴァン・チュエン，(1997),「スモーク食品」，恒星社厚生閣，pp82~115

4) GOMEZ-ESTACA.J.,GOMEZ-GUILLEN.M.,MONTERO.P.,SOPELANA.P.,GUILLEN.M., (2011), Oxidative stability, volatile components and polycyclic aromatic hydrocarbons of cold-smoked sardine and dolphinfish, LWT Food Sci Technol, Vol.44, No.6, pp1517-1524
5) POEHLMANN M., HITZEL A., SCHWAEGELE F., SPEER K., JIRA W., MRI, Federal Res Inst. Of Nutrition and Food, Analysis Div., Technical Univ. of Dresden, Food Chemistry Dep., Dresden, (2012), Contents of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in Frankfurter-type sausages depending on smoking conditions using glow smoke, Meat Sci, Vol.90, No.1, pp176-184
6) Polignе´, I., Collignan, A., & Trystram, G. (2001). Characterization of traditional processing of pork meat into boucane´. Meat Science,59(4), pp377–389
7) 佐藤宗衛，尾本かおる，印出進，白井正澄，(1983)，くん煙肉中のフェノ-ル性成分の同定と定量法に関する基礎的検討，関税中央分析所報，No.24 pp.59-67
8) 佐藤宗衛，白井正澄，(1985)，くん煙肉の分析法に関する検討 II フェノ-ル性成分の定量性に関する検討，関税中央分析所報，No.25 pp.87-93
9) 鈴木敏博, 本杉正義, (1990) 高速液体クロマトグラフィーによるかつお節 2.6-ジメトキシフェノール，グアヤコール及び 4-メチルグアヤコールの定量，日本食品工業学会誌，Vol.37, No.7，p536~539.
10) BRATZLER L. J., SPOONER M. E., WEATHERSPOON J. B., MAXEY J. A., (1969) Smoke Flavor as Related to Phenol, Carbonyl and Acid Content of Bologna,Journal of Food Science, Vol. 34, No.2, pp 146–148
11) 佐々木林治郎，斎藤道雄，（1934）「畜産製造学」目黒書店
12) 日本電色工業株式会社　HP　https://www.nippondenshoku.co.jp　(2013.01.22)
13) 日本色研事業株式会社　HP　http://www.sikiken.co.jp/colors/colors11.html　（2013.01.22）
14) FERNANDEZ-L.J., SAYAS-B.E., PEREZ-A.J.A.,ARANDA-C.V., (2004), Effect of Sodium Chloride, Sodium Tripolyphosphate and pH on Color Properties of Pork Meat, Color Res Appl, Vol.29 No.1 pp67-74
15) 宮原晃義，赤尾真，櫻井英敏，金山喜一，村上直哉，(2011)凍結豚ロ-ス肉の塩漬解凍により製造したロ-スハムの品質と製品歩留りの検討，日本食品科学工学会誌，Vol.58 No.2 pp62-66
16) 伊藤肇躬，(2007)，「肉製品製造学」，光琳，pp647-710
17) POLIGNE I, COLLIGNAN A , TRYSTRAM G (2002)Effects of Salting, Drying, Cooking, and Smoking Operations on Volatile Compound Formation and Color Patterns in Pork.,J Food Sci, Vol.67 No.8 pp.2976-2986
18) PEREZ A. J., SANCHEZ R.E., FERNANDEZ L. J., ASUNCION G. M, RUIZ P. C., ROSMINI M, PAGAN M. M, LOPEZ-S.F, ARANDA C. V., (1997), Chemical and color characteristics of “lomo embuchado” during salting seasoning.,J Muscle Foods Vol.8 No.4 pp395-411.
19) 今井克宏，(1991)，「燻製 料理と技法」，柴田書店，pp20
20) 斎藤直人，(2000)，木酢液・木タールの土壌被覆材への利用，林産試験場だより，pp5-8

第4章 畜肉燻製品製造における燻煙の定量化

4.1. はじめに

4 章では，畜肉燻製品製造工程中において，庫内の燻煙についての検証をおこなう．燻煙工程中の庫内の燻煙の状態を知り，燻煙内の成分の定量化を行うことで，庫内からロースハム内部への燻煙成分の浸透の過程を数値的に知ることが出来る．以上，4 章の実験内容は，畜肉燻製品における燻煙成分の拡散挙動のシミュレーションに組み込むための基盤となる，燻煙工程における環境要因としての，燻煙濃度の実測値を得る実験である．

4.2. 燻煙工程中でのスモークウッド燃焼量の変化

まず，燻煙濃度に影響するスモークウッドの燃焼について検証する．
スモークウッド燃焼量の燻煙工程 20 分における経時的変化を知り，また，投入量に対する燃焼量の割合を知ることで，燻煙工程中の煙の変化を考察した．

作製したロースハムを表記する場合，比較し易くするため 3 章では『40g ハム』など，スモークウッド投入量を明記することで，燻煙濃度の違いを示していた．しかし実際に，燻煙成分の吸着量に影響する値は，“スモークウッド燃焼量”である．そこで，毎回燃焼量がわずかに変化するウッドに対して，投入量に対する燃焼割合を求める実験を行った．

4.2.1. 試料調製と測定方法

燻煙工程 20 分間中のスモークウッド燃焼量の変化を測定した. 実験に使用したスモークウッド投入量は約 20g，40g，80g の 3 条件である．スモークウッドを重量ごとに切り分け，湿気を取るためガラス製デシケーターの中で 1 日保存した．また，燃焼後のウッドを冷やすために 500ml ビーカーに水 500g を計り取り，冷却用水とした．燻煙工程前に燃焼前のスモークウッドの重量を測定し，ゼネレーターに入れた（温度設定は 2 章燻煙工程参照）．10 分の予備加熱を除く，燻煙工程 0 分から 20 分まで 5 分刻みにおけるスモークウッド燃焼量を測定した．設定燻煙時間終了後，直ちに，ゼネレーター内からウッドを取り出し，水に入れて冷ました後，ビーカーごと重量を測定し，増加重量分を燃焼後スモークウッド重量とし，燃焼前後のスモークウッド重量差をスモークウッド燃焼量とした．

4.2.2. 実験方法　ースモークウッド投入量における燃焼量割合—

スモークウッド投入量に対する燃焼量を測定する．4.2.1 と同様の方法で，スモークウッド燃焼量を測定した．本実験は燻煙終了時の燃焼割合の検証であるため，10 分の予備加熱，20 分の燻煙工程の計 30 分間の燃焼を行い，測定を行った．これより得られた値より，スモークウッド投入量における燃焼割合を算出した．算出式を以下に示す．（n=4）

$$X = water + beaker + inject\ smoke\ wood[g]$$

$$\mathrm{Y} = water + beaker + rest\ smoke\ wood[g]$$

$$Combustion\ smoke\ wood\ weight[g] = X - Y$$

$$Smoke\ wood\ combustion\ comparatively[g] = \frac{combustion\ smoke\ wood}{inject\ smoke\ wood} \times setup\ smoke\ wood$$

4.2.3. 結果および考察

燻煙工程 20 分間における，スモークウッド投入量約 20g，40g，80g の燃焼量変化を Fig.4-1 に示した．全ての投入量において，燻煙開始 5 分に燃焼量が多い様に見えるが，2 章の Fig.★の温度履歴からも分かるように，ゼネレーター内の温度は予備加熱開始 5 分以降には 100℃を越えていることから，実際には予備加熱 10 分の間にも燃焼していることが予想される．そのため，初期 5 分間の燃焼量が多くなっていると考えられる．初期 5 分間の燃焼量を除くと，一定の燃焼速度で燃焼していき，20g は 10 分，40g は 15 分頃に投入量のほぼ全量が燃焼していることが分かる．しかし，全量燃焼と考えられる時間以降も，スモークハウスの排煙筒から煙が出ていることを目視確認できている．そのため，燻煙工程中のスモークハウス内は，燻煙の濃度の多少の変動はあるものの，常に煙が充満している環境であると考えた．ROSTAMI A.ら[1)]によると，たばこのくん煙状態のモデルについて，気相および固相の熱移動，気相燃焼物の生成とその濃度，固体密度による通気率の変化を想定し，計算した結果，くん煙が定速で進行することを示している．また，本実験で使用するスモークウッドを取り扱う進誠産業[2)]によると，スモークウッドは木材の雑物を除いたものを超微粉化し，固定化したもので，燻煙量は一定になるように調製されているとしている．

本研究は, ロースハム中への燻煙成分吸着量をシミュレーションすることを目的としている．今回の結果より，ロースハムの環境因子である煙について，実際には時間帯ごとの煙濃度につ

いて多少の変動があると考えられる．そこで，煙の燃焼について実際に起こっている現象を見極めることも行った上で，本研究においては，シミュレーションを行うために，スモークウッド燃焼量は一定の燃焼速度であり，また，燻煙は一定の割合で排気されているため，庫内の燻煙濃度は一定であるとして計算を行うことにした．

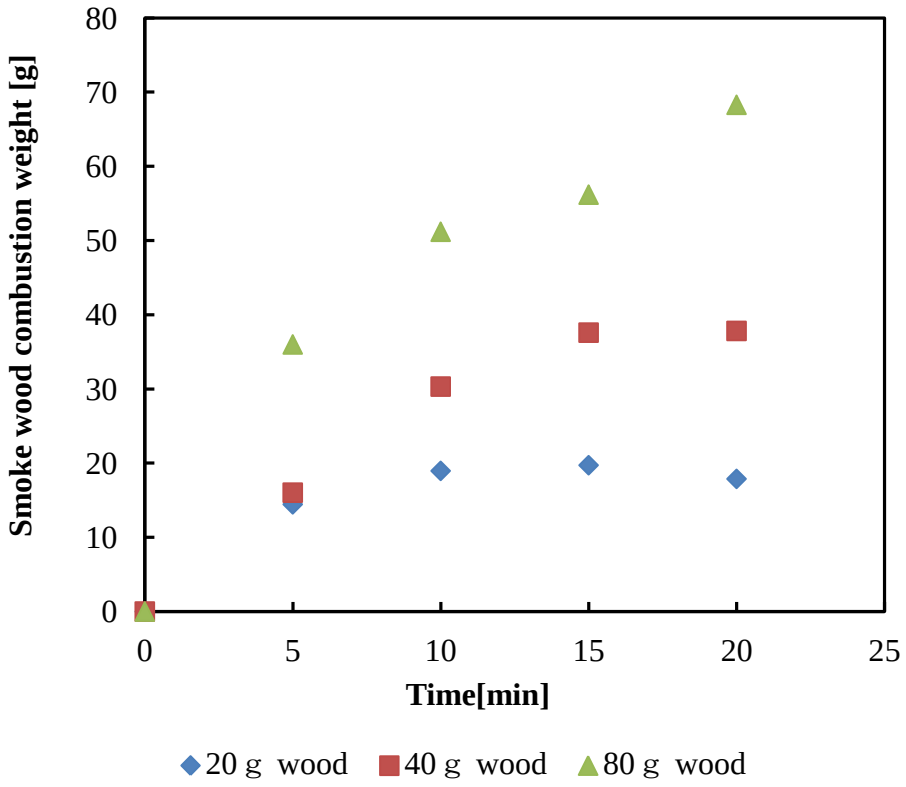


Fig.4-1 The amount transition of smoked wood combustion for every lapsed time

これを踏まえ，燻煙工程 20 分終了後の，スモークウッド投入量に対する燃焼割合を Fig.4-2 に示した．グラフよりウッド投入量 20g・40g・80g において，燃焼割合 95±4.0%・92±1.8%・85±5.7%という結果が得られた．これにより，『40g ハム』という表記において，スモークウッド約 36.8g を燃焼させて，燻煙工程を行ったロースハムであるという燻煙の目安を得ることが出来た．

本実験で使用している，研究用小型スモークハウスでの，推奨スモークウッド投入量は 40g である．花木工業㈱の方によると，これは丁度，本研究におけるスモークハウスに対して，燻煙工程終了時間に，完全に燃えつきる量とされている．そのため，投入量 80 g の場合，燃焼量が 85%と少なくなってしまっていると考えられる．

投入量によって燃焼割合が異なる理由として，スモークウッドの使い方が挙げられる．スモークウッドは熱源への置き方により，燻煙量，燻煙時間の調製が可能であると言われている

（Fig.4-3 参照）[3)]． Fig.4-3 のように，熱源接触面積により燃焼量が変化するため，今回の 80g 投入の際のように，投入量全てが燃え尽きることがなかったと考えられる．

以上より，スモークウッド燃焼は時間帯により異なる量であるため，庫内の煙濃度は時間帯により異なる可能性がある．また，スモークウッド投入量に対して燃焼量は必ずしも全て燃焼するわけでなく，一定割合の燃焼量であることも分かった．

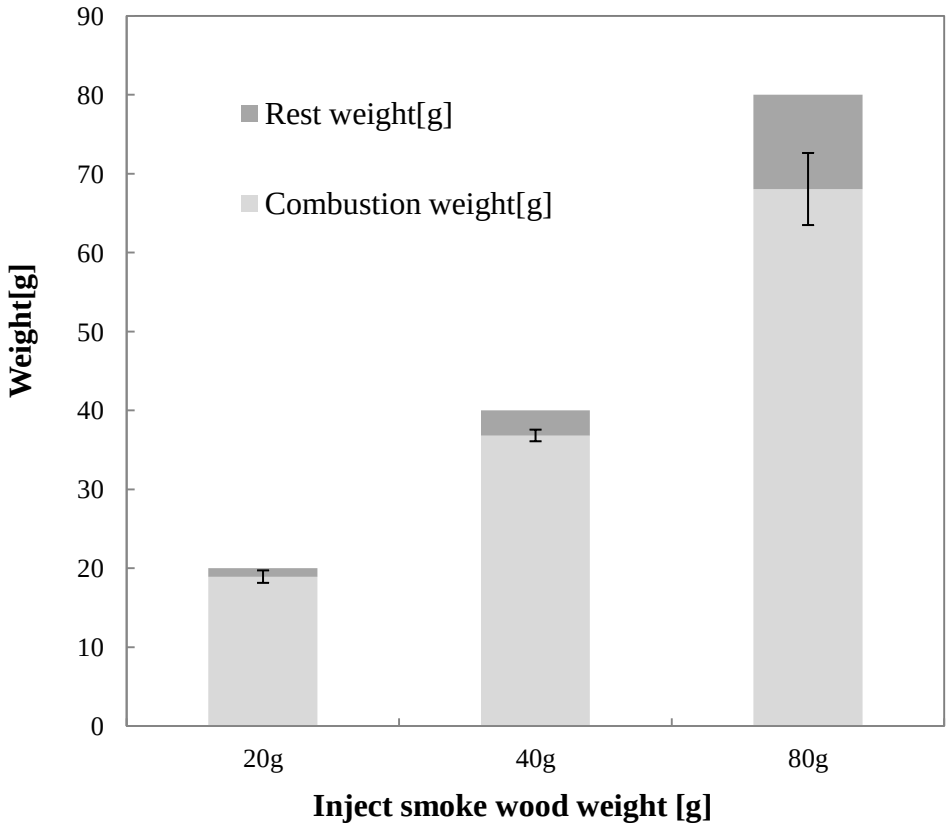


Fig.4-2 The amount rate of combustion to inject smoke wood

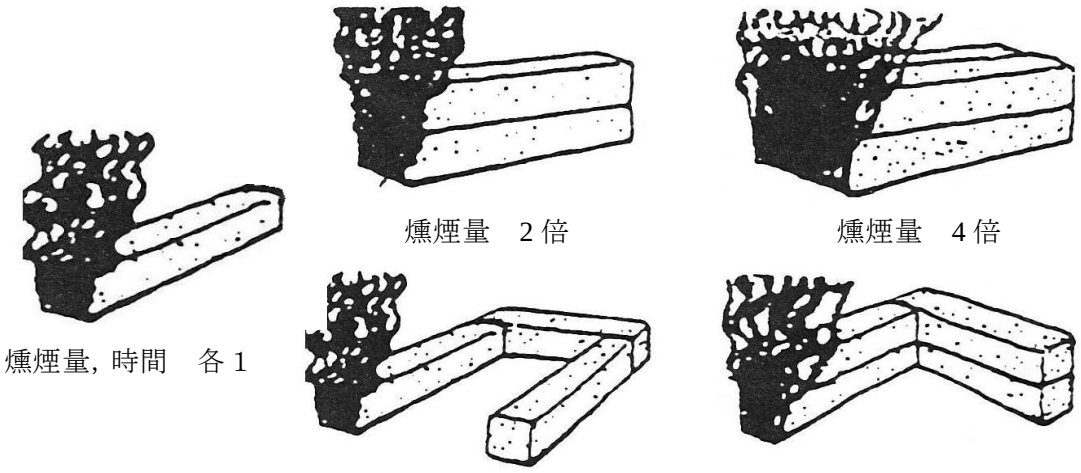


Fig.4-3 Usage of smoke wood[3)]

4.3. スモークウッド燃焼量変化における燻煙の測定 I

スモークウッド燃焼量を増減させると，燻煙濃度も増減すると言われている．燻煙濃度を増減させた際，それに付随して燻煙中のフェノール性成分量も増減するかの確認を行った．そのため，煙中の燻煙成分量の測定方法を検証した．燻煙成分は，水へも溶解し，溶液は紫外域に最大吸収波長を有すること[4)]が示されており，さらに佐藤ら[5)]によりフェノール性成分と吸光度は相関があることが示されている．また，APICELLA ら[6)]は可視紫外分光法により煤のスペクトルから多環芳香族を解析していることから，煙中の芳香族構造を持つ成分について可視紫外分光法による解析が可能であることが分かる．ここで，水へフェノール性成分を溶解させ，可視紫外分光法により吸光度を測定することで，フェノール性成分が水へ吸収されることの確認，および，燻煙濃度に応じて煙中のフェノール性成分が増減するか確認を行った．

実験にあたり, スモーク工程には, 乾燥スモークと加湿スモークがある. しかし, Bundesanstalt fuer Fleischforschung[7)] によると，燻煙法の差異は，煙のフェノール類の組成は異なるものの，ソーセージに付く成分に影響しないことが示唆されている．そのため，乾燥・加湿スモークの違いによる水溶液中への燻煙成分の溶解量の違いはあまりないと考え，本実験においては，水への溶解という点を考慮し，すべて乾燥スモークにより実験を行った．

4.3.1. 試料調製と測定方法

スモークウッド燃焼量を変化させ，燻煙成分を溶解させた溶液を作製した．スモークウッド燃焼量の測定方法は 4.2 と同様に行った．スモークハウス庫内中央に，50ml の蒸留水を入れた

50ml ビーカーを設置し，ロースハムと同様の 10 分の予備加熱と 20 分の燻煙工程を行い，燻煙成分を溶解させた．燻煙工程終了後，ビーカーを取り出し，分光光度計(SHIMAZU UV-240，島津製作所製)を用いて，吸収極大波長において測定した．なお，吸収極大波長は，溶液に対して測定波長範囲 200～600nm における吸収極大波長を用いた．

また，吸光度測定の際，Lambert-Beer の法則により，吸光度と濃度は直線関係となるとされているが，濃度が高いと直線関係でなくなるという現象が起きる[8)]．そのため，法則が適用できる範囲を確認するため，煙を溶解させた溶液の，2，3，4，5，6，7，8，9，10，12，15，20 倍希釈した溶液を作製し，それぞれ吸光度を測定した．初期溶液仮濃度を 10 とし，希釈した溶液の濃度比を設定し，吸光度と希釈した溶液の濃度比が直線関係を持つ範囲を検証し，その範囲内で測定を行った．

スモークウッド燃焼量測定方法は，4.2.1 と同様の方法で測定を行った．本実験においては使用スモークウッド量を，投入量約 30，60，100g に変化させ，スモークウッド燃焼量と吸光度，つまり燻煙濃度との関係性を導き出した．

4.3.2. 結果および考察

まず，スモークハウス内に置いた燻煙成分を溶解させた水の測定波長範囲 200～600nm における吸収スペクトルの結果を Fig.4-4 に示す．今回の結果より，吸収極大波長は 275nm 付近で得られた．この値は，フェノールの吸収極大波長である 270nm 付近であり[9)]，また，石川ら[4)]が考案した,庫内の燻煙量測定の際の,燻煙を水へ溶解させた溶液の測定に使用した波長 265nm の値にも近い．フェノールの吸収極大波長とわずかに異なる理由として，官能基が共役系に影響を与え，吸収ピークシフトが起こったと考えられる．実際に，フェノールと p-ニトロフェノールの吸収ピークは 270nm から 310nm にシフトしていることが示されている[10)]．そのため，フェノール性成分が多く含まれる燻煙を溶解させた際に，吸収ピークがシフトしたと考えられる．このシフトは 400nm 以上の可視域まではシフトしないとされていることからも，今回の波長は妥当であると考えた．

以上のことから，測定波長 275nm で測定した際の溶液の吸光度は，燻煙濃度を反映した値を示し，水へ溶けた燻煙成分の中のフェノール性成分の吸光度を測定していると考えられる．そのため，フェノール性成分が水へ吸収されることの確認を行うことができた．よって，今後，庫内の燻煙濃度を測定する際に，水への燻煙の溶解を行った際は，測定波長 275nm を用い，フェノール性成分を測定することとした．

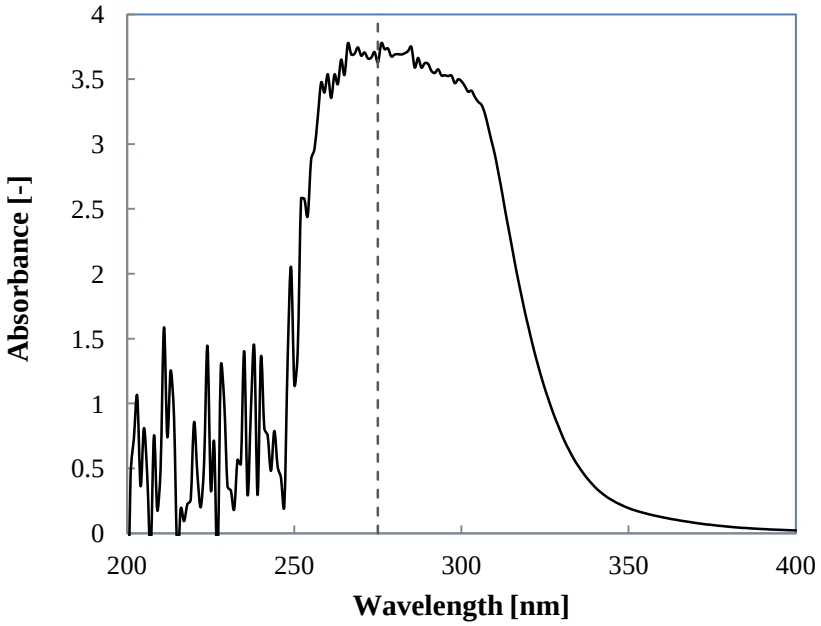


Fig.4-5 Ultraviolet absorption spectrum of sample

次に，Lambert-Beer の法則を使用出来る範囲を確認するため，スモークハウスから取り出した溶液の仮濃度を 10 とした時の，2，3，4，5，6，7，8，9，10，12，15，20 倍希釈した溶液の仮濃度比と吸光度の関係を Fig.4-6 に示した．Fig.4-6 より，仮濃度比が大きいほど吸光度が大きいことがわかる．その関係は，吸光度が小さい付近は，直線関係を持つようにみえる．しかし，吸光度 2.5 以上の付近になると直線関係でないため，吸光度 2.5 以下について吸光度と仮濃度が直線関係を持つか，Fig.4-7 に再度示し検証した．Fig.4-7 より，吸光度と仮濃度に直線関係があることがわかる．その時，R^2＝0.99 であったため，本実験において，吸光度が濃度比と吸直線関係をもつ範囲は，吸光度 2.5 以下であることが分かった．また，その直線は原点を通る直線となった. よって, 今回得られた直線は Lambert-Beer の法則に従うものとなったため, 本研究における, 燻煙成分の吸光度測定範囲は, 吸光度 2.5 以下とし, 測定範囲外の値の場合, 適宜，溶液を希釈し測定して値を得ることとした.

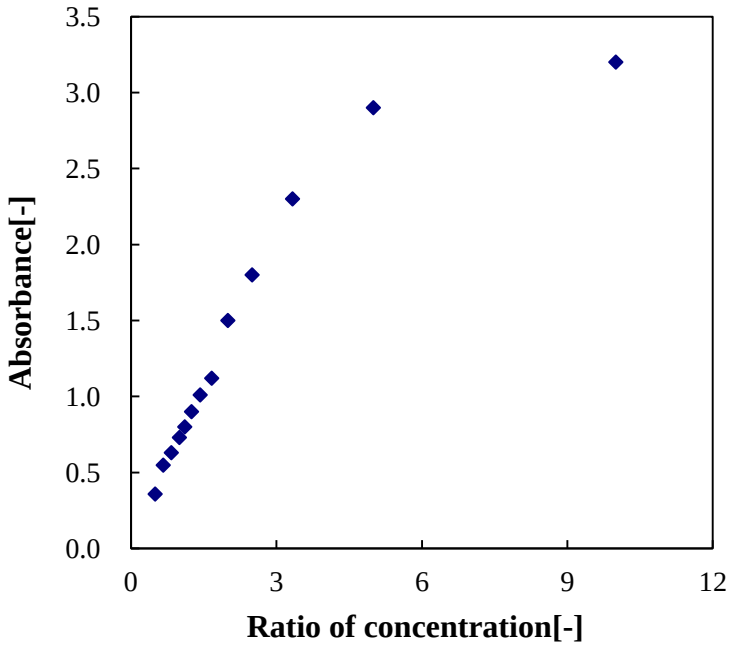


Fig.4-6 Verification of absorbance measurement limits

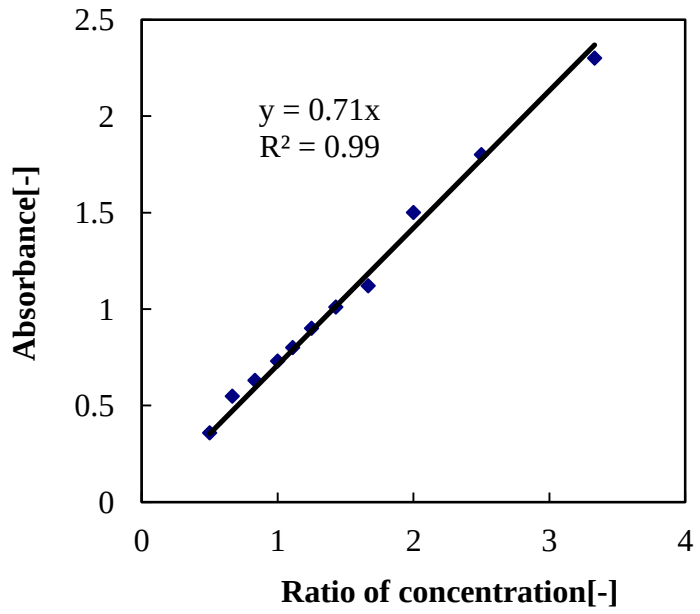


Fig.4-7 Verification of absorbance measurement limits (Measurement range)

決定した吸収極大波長と吸光度測定範囲を用いて，燻煙工程時間 20 分間における，スモークハウス内に置いた，フェノール性成分を溶解させた水の吸光度とスモークウッド燃焼量の結果を Fig.4-8 に示した．Fig.4-8 より，スモークウッド燃焼量が増加するに従い吸光度は大きくなることがわかる．つまり，燻煙濃度が増加することに関連して，溶液中のフェノール性成分量が増加していると考えられる．ここで， 1 章で述べた，スモークウッド燃焼量により，燻煙濃度が変化するという現象と一致しているため今回の結果は妥当であると考えられる．加えて，石川ら[4] 佐藤ら[5] の定説を組み合わせると燻煙濃度と煙を溶解させた水中のフェノール性成分量が相関性を持つことが言えるため，グラフより得られた，スモークウッド燃焼量と煙中の燻煙成分量が相関性を持つという結果も，妥当性を確認出来たといえる．またその相関性，スモークウッド燃焼量 W とスモークハウス内に置いた水が示す吸光度 A との関係は, 直線関係が得られたことから，次の一次関数式である Eq.(1)で近似し，較正曲線として採用した．以上より，フェノール性成分が水へ吸収されることの確認，および，燻煙濃度に応じて煙中のフェノール性成分が増減するか確認を行った．なお，20 分間燻煙を水に溶解させて測定するため，得られた結果は

$$A[-] = 0.135 \times W[g] \quad (R^2 = 0.996) \qquad (1)$$

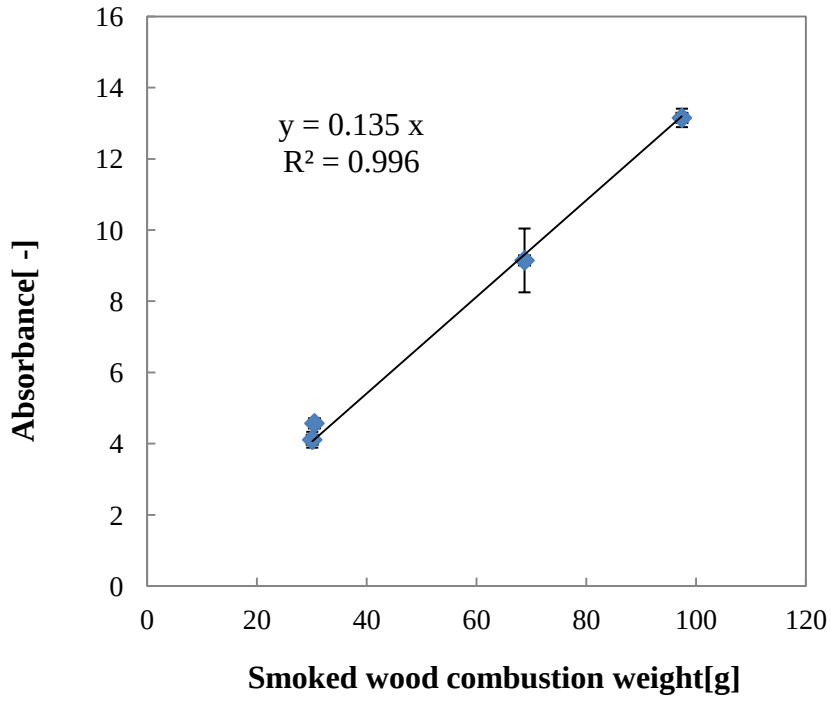


Fig.4-8 Relationship between absorbance of dissolved smoked ingredient and smoked wood combustion weight

4.4. スモークウッド燃焼量変化における燻煙の測定Ⅱ

4.3 ではスモークハウス内の煙の濃度について，庫内に入れた水へフェノール性成分を溶解させ，吸光度を測定することにより，煙濃度と吸光度の相関性を得ることが出来た．しかし，燻煙成分量のシミュレーションに組み込むには，庫内の燻煙濃度は定量的な値が必要となる．そこで，吸光度は試料の希釈によって異なるため，定量測定が必要である．

そこで，佐藤ら[5)]による，吸光度とフェノール性成分量は相関性があるという報告から，溶液中の燻煙成分であるフェノール性成分量を定量測定することで，4.3 で示した吸光度を燻煙成分量へ変換する較正曲線を作成し，スモークウッド燃焼量とスモークハウス内の煙中の燻煙成分濃度量の関係性を検証することにした．白土[11)]によると，くん液中の揮発性香気成分に 2.6-ジメトキシフェノール量が 6.55%含まれているという報告がある．そのため，燻煙中の全フェノール性成分量における 2.6-ジメトキシフェノール量割合は一定であると考えた.（文章が長い）それにより，ロースハム中の燻煙成分量の測定の際に使用した 2.6-ジメトキシフェノールを燻煙成分の指標物質として，煙を溶解させた水溶液から測定した．これにより，吸光度と 2.6-ジメトキシフェノール量の関係を明らかにし，4.3 で得られた式と合わせることで，スモークウッド燃焼量から，庫内の燻煙成分濃度へ変換できる式を求め，シミュレーションに組み込む値を得ることとした.

4.4.1. 試料調製および測定方法

吸光度を燻煙成分量へ変換する較正曲線を作成するため，煙を溶解させた溶液中の，燻煙成分の一つであるフェノール性成分量を定量測定した．3 章で述べた，ロースハム中の燻煙成分の指標成分である 2.6-ジメトキシフェノールを同様に指標として,溶液中の燻煙成分量を HPLC 測定法で測定することにした.

よって，3 章において，ロースハム中の燻煙成分を測定した条件と同様に，HPLC 測定法により，指標物質 2.6-ジメトキシフェノールについて定量分析した．測定条件は Table4-1 に示した．なお，試料調製として，煙を溶解させた溶液に対して，ロースハム同様のエタノール抽出は行わず，溶液について 0.45μl シリンジフィルター（WHATMAN 製）で濾過して不純物を除いた溶液を，試料として測定に使用した．同時に，同じ試料を用いて，4.3 と同様の方法を用いて溶液中の吸光度測定をおこなった．(n=4)

測定条件は，スモークウッド投入量を変化させることで，その時の溶液中の燻煙成分量と吸光度から測定点を得た．これにより得られた結果より，スモークハウス内の煙に含まれる燻煙成分がロースハム中に拡散していくまでの過程を追うことが可能になると考えた.

Table 4-1　Measurement condition for HPLC

Section	Condition
Column	CAPCELL PAK C18(4.6Φ×150mm)
Column temperature	55℃
Mobile phase	Distilled water (pH1.78*)：Methanol＝50：50
Flow	0.5ml/min
Measurement wavelength	268nm
The amount of injections	20μl

＊蒸留水に高速液体クロマトグラフ用リン酸（和光純薬工業株式会社製）を加えｐH を酸性側に調製した.（蒸留水 1000ml に対し，リン酸 600μl）

4.4.2. 結果および考察

燻煙工程時間 20 分間における, スモークハウス内に置いた燻煙成分を溶解させた水の吸光度と燻煙成分の 2.6-ジメトキシフェノール量を測定した結果を Fig.4-9 に示した.

Fig.4-9 より，燻煙成分量が増加するに従い吸光度は大きくなることがわかる．これは，溶液中の 2.6-ジメトキシフェノール量の増加，つまり，スモークハウス内の煙中の 2.6-ジメトキシフェノール量が増加していると考えられる．よって，吸光度と煙中の燻煙成分量との相関を確認することが出来たといえる．また，スモークハウス内に置いた水が示す吸光度 *A* と水中の燻煙成分量（2.6-ジメトキシフェノール量）*SC* の関係は，直線関係が得られたことから，次の一次関数式である Eq.(2)で近似し，較正曲線として採用した.

$$SC[-] = 1.737 \times A[g] \quad (R^2 = 0.995) \qquad (2)$$

ここで，4.3 で得た，スモークウッド燃焼量 *W* とスモークハウス内に置いた水が示す吸光度 *A* との関係式である Eq.(1)と Eq.(2)を合わせることで, スモークハウス内に置いた水溶液中の燻煙成分量 *SC* とスモークウッド燃焼量 *W* の関係式は，直線式 Eq.(3)で示すことができた．得られた直線式と，両者の実測値を Fig.4-10 に示した．実測から得られたグラフの直線関係は，一次関数式である Eq.(4)で示せた.

$$SC[\mu g/ml] = 0.235 \times W[g] \qquad (3)$$

$$SC[\mu g/ml] = 0.243 \times W[g] \quad (R^2 = 0.9644) \qquad (4)$$

この結果より，Eq.(1)，Eq.(2)の式から得た Eq.(3)は，実測値から得られた Eq.(4)とほぼ一致していることがグラフから分かった．この時，Eq.(3)は文献の内容に沿って実験を行っている．そのため，この式は現象を示すのに妥当であると考えられる．この Eq.(3)と同様の傾向を Eq.(4)は持つことから，実測値から得られた直線式は妥当であると考えた．よって今回想定した，庫内の燻煙濃度と指標物質濃度，つまりスモークウッド燃焼量と溶液中の指標物質 2.6-ジメトキシフェノール量は相関があり，その関係は直線関係で示されることが分かった．また，これにより，スモークハウス内の指標物質濃度はスモークウッド燃焼量を測定することで，一次関数式である Eq.(4)を用いて定量的に示すことが可能になった．

以上より，スモークハウス庫内の指標物質濃度を定量的に示すことで，次章で，燻煙濃度を変化させた際のロースハムへの燻煙成分拡散挙動のシミュレーションに組み込み，妥当性を検証する．

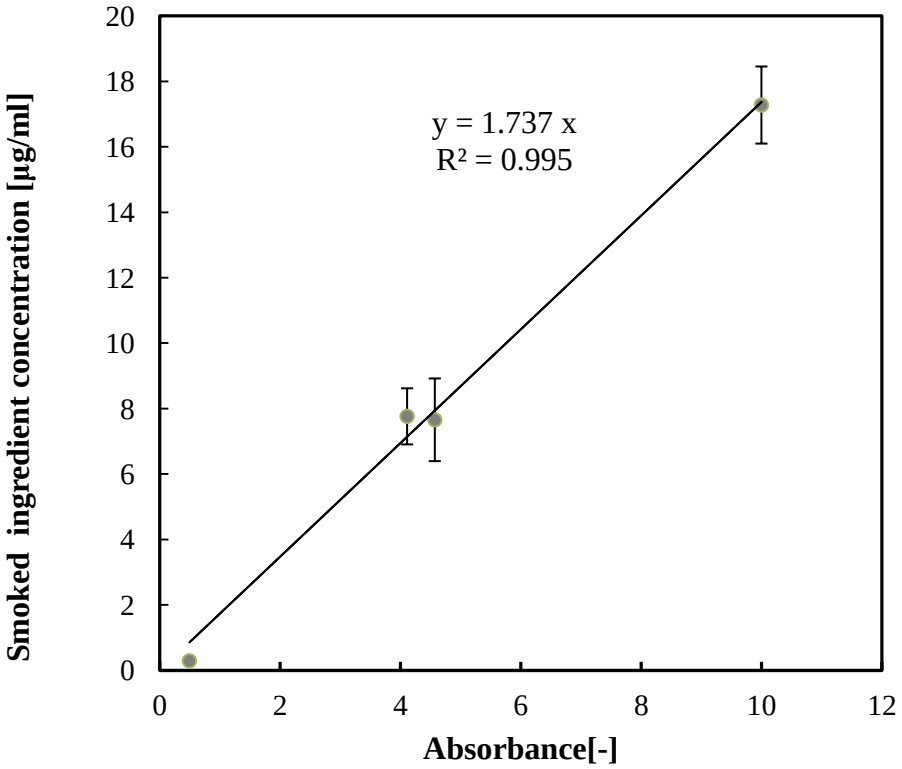


Fig.4-9　Relationship between absorbance of dissolved smoked ingredient and smoked ingredient concentration

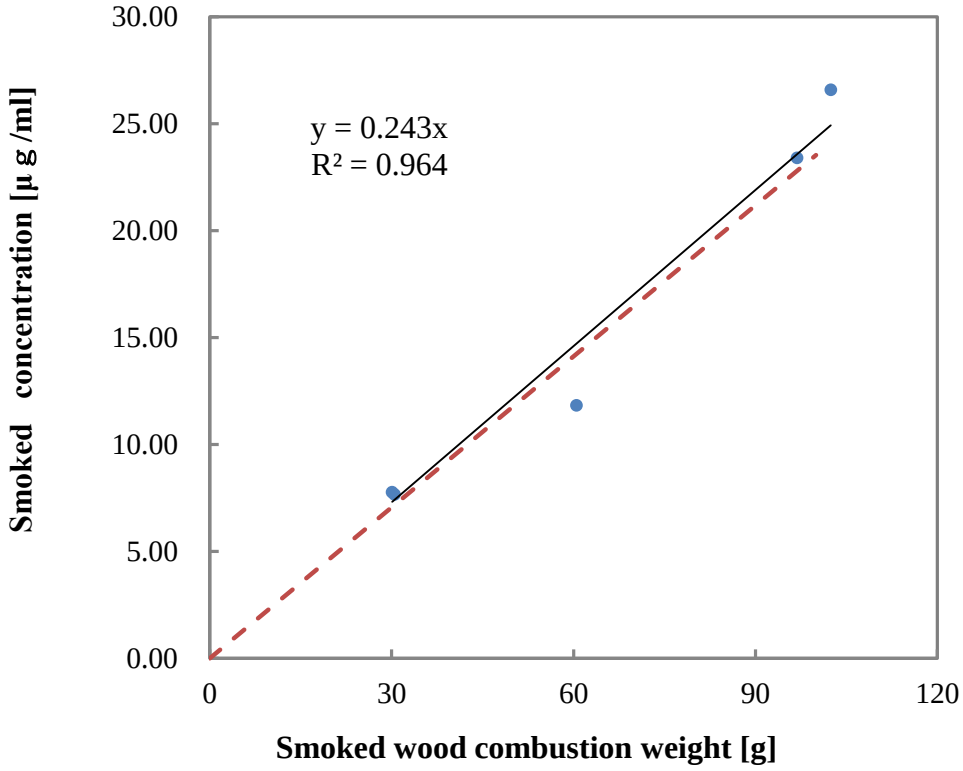


Fig.4-10　Relationship between smoked wood combustion weight and smoked ingredient concentration

4.5.　4 章のまとめ

4 章では，製造工程の燻煙工程において重要な因子である燻煙に対し，燻煙濃度を変化させた際の燻煙中の成分量の測定を行った．その際，まず，燻煙を溶解させた溶液中のフェノール性成分について，分光光度計を用いて吸光度測定を行った．この時，スモークウッド燃焼量を変化させることにより，燻煙濃度を変化させた．結果，溶液の吸収極大波長は 275nm であり，フェノールの吸収極大波長が 270nm であることから，本実験によりフェノール性成分の測定が行えていることが示唆された．また，溶液中のフェノール性成分が示す吸光度とスモークウッド燃焼量には相関性があり，その関係は一次関数で示すことができた．これにより，燻煙濃度と溶液中のフェノール性成分量には相関性があるということが示せた．次に，溶液中の燻煙成分濃度を測定し，吸光度から濃度への変換式を得た．測定は第 3 章のロースハム中の燻煙成分抽出方法･条件は同様に, 指標物質 2.6-ジメトキシフェノールとして HPLC を用いて測定した．結果，吸光度と指標物質濃度には相関性があり，その関係一次関数で示すことができた．そのため，先に得られた式と合わせることで，スモークウッド燃焼量と溶液中の指標物質濃度の直線式を得ることができた．またその式は実測値に良好に一致したため妥当であると判断した．これより，スモークウッド燃焼量を測定することにより，庫内の燻煙濃度を表すことができる

式が得られ，この値が畜肉燻製品製造の燻煙工程において，庫内の燻煙成分濃度という，煙からロースハムへの成分移動を検証するために必要な因子を知ることができた.

4.6. 本章引用文献

1) ROSTAMI A, HAJALIGOL M, MURTHY J, (2003), Modeling of a smoldering cigarette, Vol.66 No.1,2 Page.281-301
2) 進誠産業　HP　http://www.sinsei-s.co.jp/　(2012.01.17)
3) 今井克宏，(1991),「燻製 料理と技法」，柴田書店
4) 太田静行，高坂和久，グュエン・ヴァン・チュエン，(1997),「スモーク食品」，恒星社厚生閣，pp84-86
5) 佐藤宗衛，白井正澄，(1985)，くん煙肉の分析法に関する検討 II フェノ-ル性成分の定量性に関する検討，関税中央分析所報，No.25 pp 87-93
6) APICELLA B, BARBELLA R, TREGROSSI A, CIAJOLO A，(2004), Aromatic structures of carbonaceous materials and soot inferred by spectroscopic analysis，Carbon, Vol.42, No.8, pp1583-1589
7) TO ´ TH L (Bundesanstalt fuer Fleischforschung), (1982), UEbergang von Phenolen aus Raeucherrauch in Fleischwaren (くん煙室の煙から肉製品へのフェノール類の移行), Fleischwirtschaft Vol.62, No.11, pp1398-1402,1450
8) 長島弘三，富田功，(1998),「分析化学」裳華房，pp267-279
9) 一般社団法人　日本電気計測器工業会 HP　http://tech.jemima.or.jp/40309.html　(2012.12.12)
10) 株式会社島津製作所　HP　http://www.an.shimadzu.co.jp/uv/support/lib/uvtalk/uvtalk2/apl.htm (2012.12.12)
11) 白土英樹，(1993)，畜産製品の品質因子としての香気ならびに異臭に関する研究，J. Agric. Food Chem，Vol.41, pp647-65

第5章 畜肉燻製品製造における物質移動解析

5.1. はじめに

5 章では，畜肉燻製品製造における燻煙成分の物質移動解析について検討を行う．そのために，第 3 章および第 4 章にて，解析の際に必要な，ロースハム中の成分量，スモークハウス庫内の成分量について検証し，計算に組み込むための燻煙成分値を得た．

そこで本章では，第 3 章および第 4 章の結果を用いて，スモークハウス庫内の燻煙濃度を考慮した，ロースハム内の燻煙成分拡散挙動について予測計算を行い，実際に生じている拡散分布や量と一致しているかを検証した．第 1 章でも述べたように，燻製品の予測計算は主に，熱移動は Fourier の法則，脂および水の物質移動は Fick の法則に基づき計算されているが，燻製品に特徴的である，燻煙成分についての予測計算はなされていない[1) - 3)]．そのため，燻煙からロースハムまで燻煙成分が移動するという，計算モデルを考案することから行う必要がある．ここで，ロースハム中への成分移動において，第 3 章にて，ロースハム表面付近に対し，燻煙濃度と燻煙成分含有量は関係があると想定されるため，第 4 章で得られた庫内燻煙濃度は，ロースハム表面における燻煙成分最大吸着量と結び付くと考え，計算に組み込むことにした．この燻煙成分の固体中の拡散挙動を，脂および水と同様に Fick の法則を用いて解明することにより，解析値がロースハムの燻煙成分分布を再現可能か検証した．

5.2. ロースハム製造中の物質移動シミュレーション

本章では，ロースハム製造中の物質移動シミュレーションに必要な，計算モデル，基礎式，燻煙濃度の 3 点について定義した．これらを用いて計算値を取得し，3 章で測定したロースハム中の燻煙成分の実測値との比較を行った．

5.2.1. 製造工程における計算モデル

計算結果の妥当性を検証するため，ロースハムを製造し，まず実測値を得た．ロースハムは 2 章で述べた方法を用いて作製した(n=3)．この時，燻煙濃度を変化させるため，スモークウッド燃焼量を変化させ，4 章で得られた式 Eq.(4)を用いて，燻煙中の指標物質濃度を示した．スモークウッド投入量は 20g，40g，80g を用いた．このロースハムをもちいて，3 章と同様の方法を用いて抽出および HPLC による成分量測定を行った(n=3×3)．（方法は 3 章を参照）

この実際の製造を基に，ロースハムのモデルを検証した．製造したロースハムの内部は脂，水，タンパク質が混在する．しかし，先に述べた既存の研究[1) - 3)]より，ロースハムを均一系とみなして計算した場合でも計算結果が一致している．そのため，本研究においてもロースハム

を均一系モデルとして構築し，予測計算を行うこととした．ロースハムの形状は，2 章で述べた製造後のロースハムのサイズが約φ70mm×120mm に統一されているため, このサイズを用いた円柱モデルを採用した．モデルを Fig.5-1 に示した．なお，実際のロースハムの周囲には，ファイブラスケーシングに覆われている. しかし, ケーシングの厚みが 0.1mm と薄いため, また, ロースハムに関しての拡散挙動を追うために，本研究においてはφ70mm として計算した．

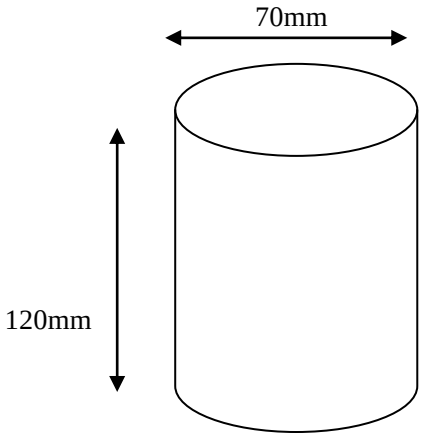
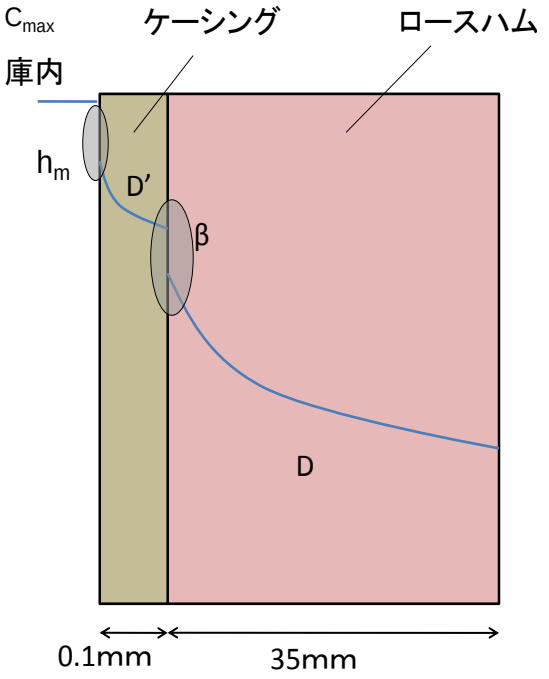


Fig.5-1 Ham model for calculation

燻煙から燻製品への成分の移動を考える際，燻製品の表面状態が重要になる．本研究で製造したロースハムは燻煙工程の前に包装工程があり，ファイブラスケーシングにロースハムを詰めている．そのため実際には，庫内の煙→ケーシング→ロースハムという順序で，燻煙成分は移動すると考えられる．つまり，成分のケーシングへの吸着，内部での拡散，ケーシングからロースハムへの成分移動という，物質移動を経て，ロースハム表面に燻煙成分が到達すると考えられる．そこで，ロースハム表面に対して，ケーシングも含めたモデルを Fig.5-2 に示した．

ケーシングは Fig.5-2 に示したように h_m（ケーシングへの物質移動係），D’（ケーシング内での拡散係数），β（ケーシングからロースハム表面に対する物質移動係数）の 3 種類の係数により示すことができると考えた．そのため，これらを総括して式 Eq.(5)で示す総括物質移動係数 U[m/s]として表すことにした．この時，L はケーシングの厚さ(0.1mm)を示す．

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_m} + \frac{L}{D'} + \frac{1}{\beta} \qquad (5)$$



—— :燻煙成分の浸透

・h_m:ケーシングへの物質移動係数〔m/s〕
・D':ケーシング内での拡散係数〔m^2/s〕
・β:ケーシングからロースハム表面に対する物質移動係数〔m/s〕
・D:ロースハム内での拡散係数〔m^2/s〕

$$\frac{1}{U}=\frac{1}{h_m}+\frac{L}{D'}+\frac{1}{\beta}$$

・U:総括物質移動係数〔m/s〕
・L:ケーシングの厚さ(0.1mm)

Fig.5-2 Prediction calculation model of surface of ham and Overall mass transfer coefficient

ここで，各パラメーターに関して考察した．笹岡[4]は，ケーシングへの物質移動係数 h_m およびケーシング内での拡散係数 D'を実験より算出し，$h_m=1.29\times10^{-7}$ [m/s], $D'=3.0\times10^{-10}$[m^2/s] という値を得ている．そのため，本実験においてもこの値を使用することとした．また，40g のスモークウッドを燃焼させた際の，ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度である Cmax を 4 時間燻煙工程を行うことで測定し，153.53[μg/g]という値を得ているため，この値を使用した．

この時，ケーシングからロースハム表面に対する物質移動係数 β に関して，フィッティングパラメーターとして燻煙条件が 40g20min の実測値 5 点において，実測値との誤差が最少になるように値を決定した．これにより総括移動物質係数 U は，$U=1.03\times10^{-9}$ [m^2/s]という値を得た．

また，ロースハム内の拡散係数 D に対して，ロースハムに対する 2.6-ジメトキシフェノールの拡散係数の文献は無い．そこで，似た性質を持つ物質の拡散係数を参考にして拡散係数を得た．SANCHES S.A.[5)6)]らは，ジフェニルブタジエンの豚肉への拡散係数を求め，5℃下で $D=1.7\times10^{-7}$[cm^2/s]，25℃下で $D=2.4\times10^{-7}$[cm^2/s]の値を得ている．これらの値からアレニウスの関係が成り立つとして，燻煙工程と蒸煮殺菌中の平均温度 65℃下の拡散係数 $D=1.47\times10^{-6}$[m^2/s]を概算した．この時，芳香族炭化水素の一種であるジフェニルブタジエンの分子量は 206. 28

と [7]，本研究における燻煙指標物質である，2.6-ジメトキシフェノールの分子量 154.16 に近い値であり，また，芳香族炭化水素という点においても同様の傾向を示すと考えられる．

一方，スモークハウス庫内の燻煙濃度は，ケーシング表面の吸着量に大きく影響すると考えられる．そこで，ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度である Cmax を燻煙濃度と比例関係として関連付けることにより，燻煙濃度条件変更下におけるロースハムのフェノール性成分の含有量の理論値を得た．

5.2.2. 拡散方程式の基礎式

フィックの法則に基づく拡散方程式を用いて，燻煙工程中における燻煙成分の拡散解析を行った．モデルは，ロースハムに即してφ70mm×120mm の円柱モデルを用いた．燻煙成分の移動方向は，ロースハム周囲に均一の濃度の燻煙が存在すると仮定し，ロースハム表面全体からの移動とした．そのときの基礎式は，フィックの拡散方程式より以下の式 Eq.(6)で示される．　また，初期条件及び境界条件 Eq.(7) Eq.(8)を以下に示した．

$$\frac{\partial C}{\partial t}=\frac{1}{r}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(Dr\frac{\partial C}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(Dr\frac{\partial C}{\partial z}\right)\right\} \qquad .(6)$$

・初期条件

t=0，0≦r≦R，$C=C_0=0$

・境界条件

①中心（r=0）のとき

$$\frac{\partial C}{\partial r}=0 \qquad (7)$$

②表面（r=R）のとき

$$-D\frac{\partial C}{\partial x}=U\left(C_{\max}-C\right) \qquad (8)$$

基礎式 Eq.(6)を無次元化した式を有限要素法により解いて、ロースハム中の燻煙成分分布を得た．使用した記号説明を以下に示す．

Nomenclature

D：ロースハム内での拡散係数［m^2/s］（$D=1.47\times10^{-6}$）

U：総括物質移動係数［m^2/s］（$U=1.03\times10^{-9}$）

D’：ケーシング内での拡散係数［m^2/s］（$D'=3.0\times10^{-10}$）

h_m：ケーシングへの物質吸着係数［m/s］（$hm=1.29\times10^{-7}$）

β：ケーシングからロースハムに対する物質移動係数［m/s］（$\beta=1.03\times10^{-9}$）

C_0：初期濃度［μ g/g］　($C_0=0$)

C：濃度［μ g/g］

r：位置［m］　(r =3.5)

L：ケーシングの厚み［m］　(L = 0.1)

C_{max}：ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度［μ g/g］

5.2.3. 結果および考察

各燻煙濃度条件における燻煙成分濃度，及び，ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度 Cmax，拡散方程式に代入したパラメーターについて Table5-1 に示した．また，Table5-1 の値を用いて，燻煙濃度 17.53 [μ g/ml]における，ロースハム内部の燻煙成分分布について，ロースハムの断面位置を Fig.5-2 に，ロースハム断面の全体図を Fig.5-3 に示した．加えて，Fig.5-3 において，中心部の半径部，つまり点線で囲った箇所において，今回設定した全燻煙条件のロースハム中の 2.6-ジメトキシフェノール成分分布および含有量の理論値と実測値を比較した結果を Fig.5-4 に，表面部に関して拡大した結果を Fig.5-5 に，各燻煙条件における理論値と実測値を比較した結果を Fig.5-6~ Fig.5-8 に示した．なお，横軸の 0mm はロースハムの中心を示し，35mm は表面を示す．また，凡例に示した“cal”とは今回得た計算値であり，表示のないものは実測値である．また“4.72 [μ g/ml]”とはスモークウッドを 20g 投入したロースハムの値であることを示している．

Table5-1 Smoke concentration of smoke and calculation parameter for diffusion equation

Smoke concentration of smoke [μg/ml]		4.72	9.19	17.53
Inject smoke wood weight [g]		20.00	40.00	80.00
Combustion smoke wood weight [g]		19.42	37.82	72.14
The amount of balanced adsorption	Cmax[μg/g]	78.83	153.53	292. 85
Overall mass transfer coefficient	U[m^2/s]	1.03*10^-9	1.03*10^-9	1.03*10^-9

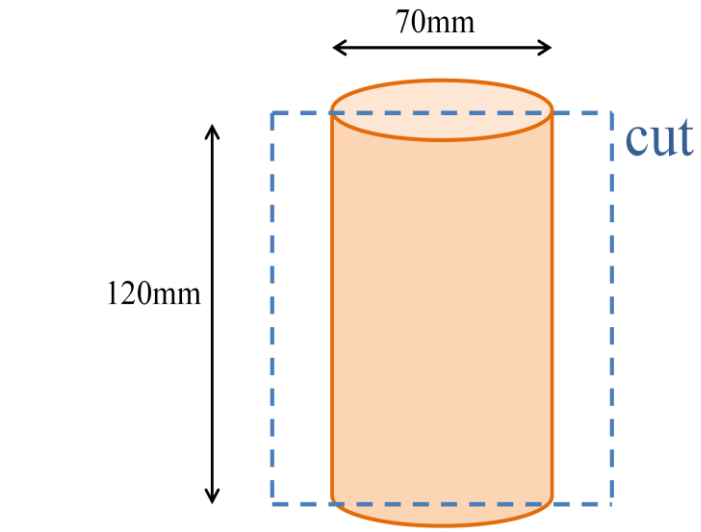


Fig.5-2 Sectional position of ham for calculation

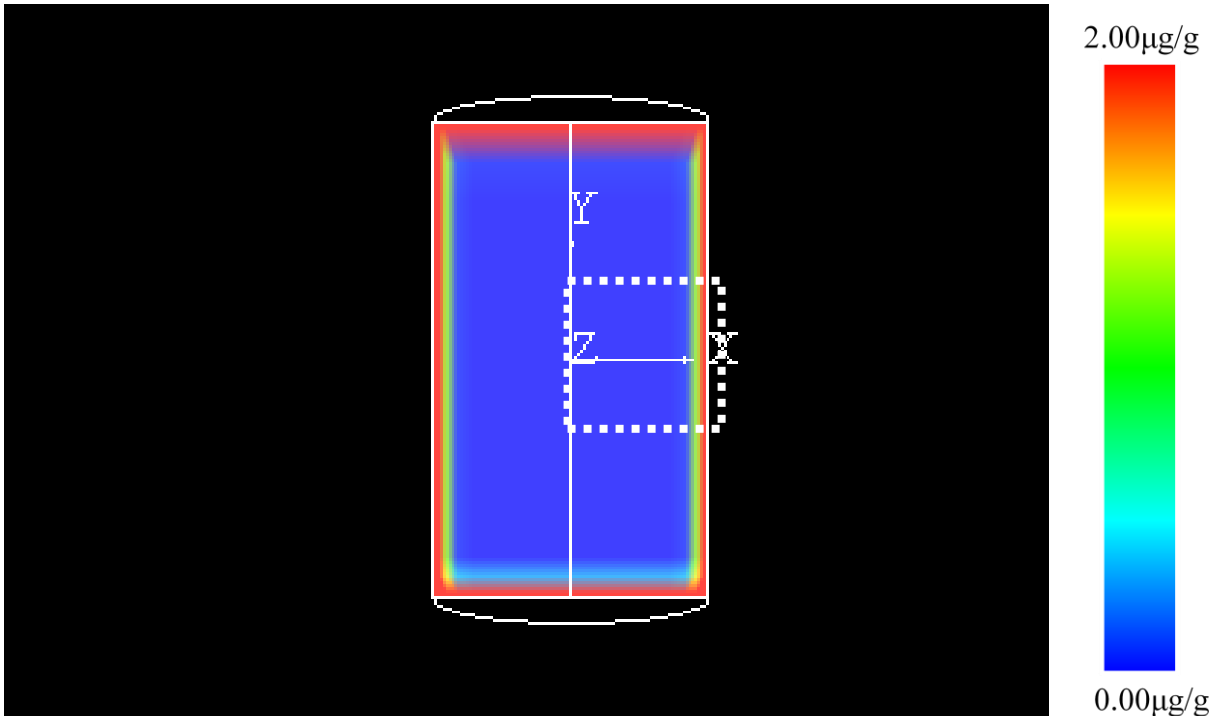


Fig.5-3 Smoked concentration of haul ham (smoke concentration of smoke = 17.53 [μ g/g])

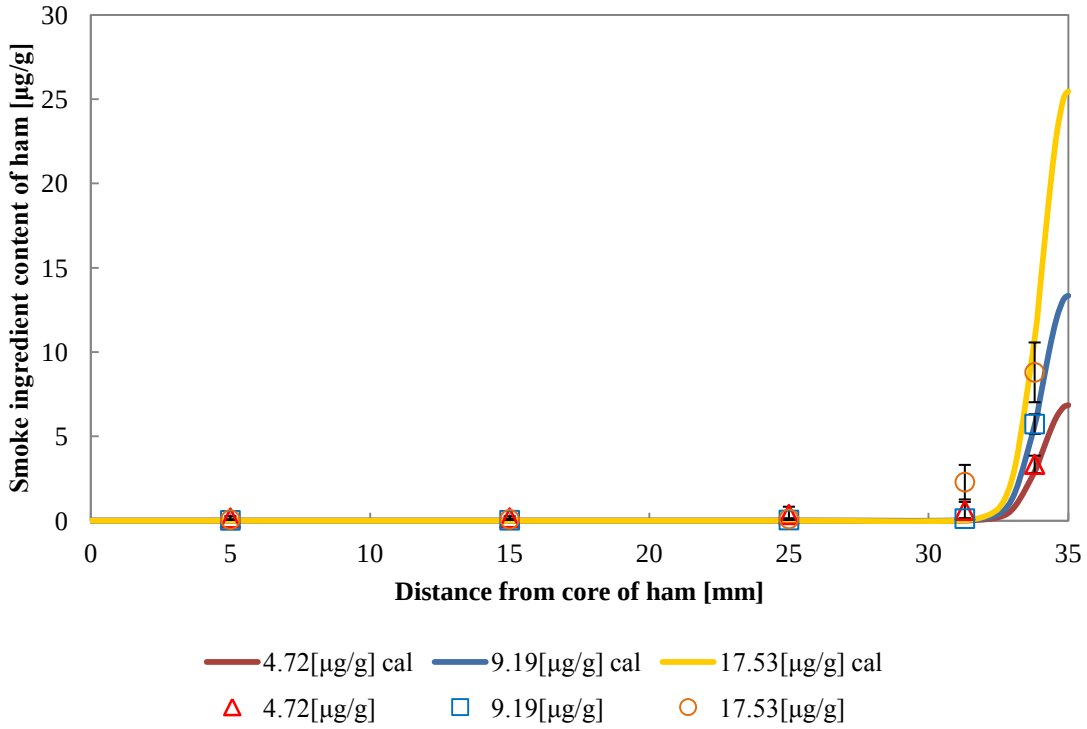


Fig.5-4 Smoked concentration of ham changing smoke concentration of smoke (n=9)

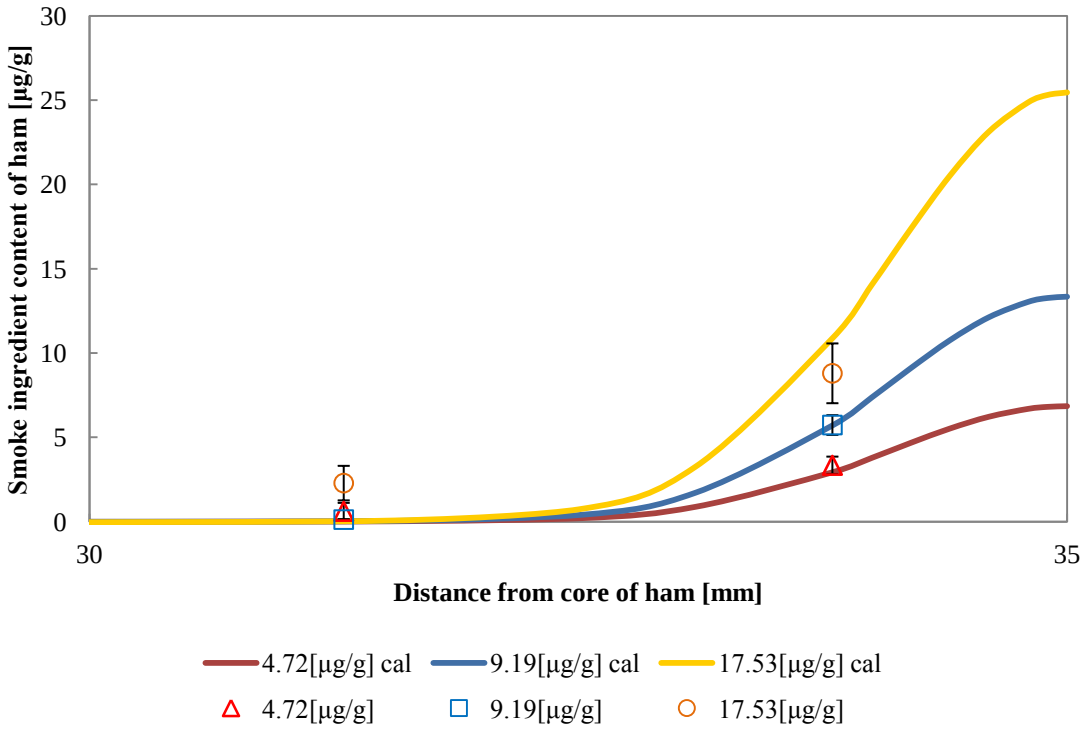


Fig.5-5 Smoked concentration of ham focus surface of ham (n=9)

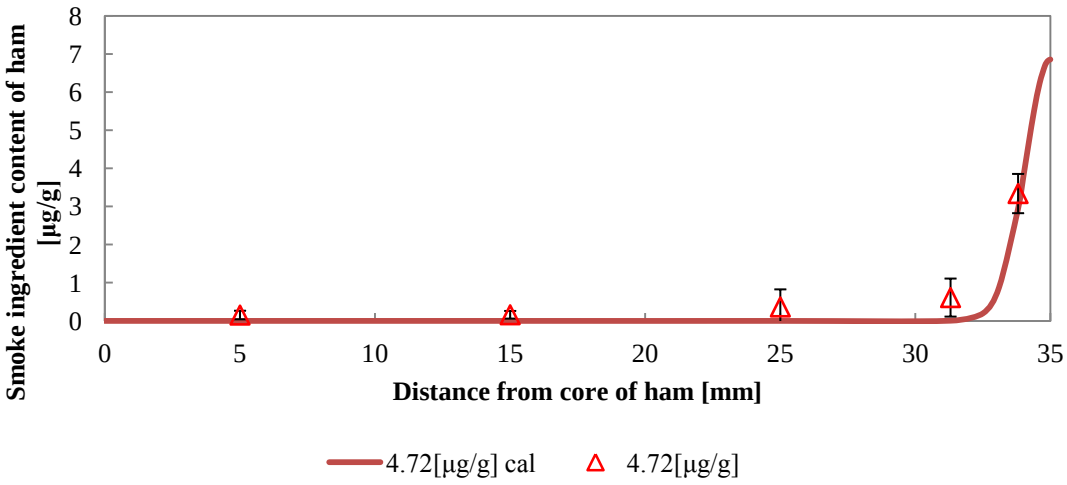


Fig.5-6 Smoked concentration of ham (smoke concentration of smoke 4.72 [μg/ml]) (n=9)

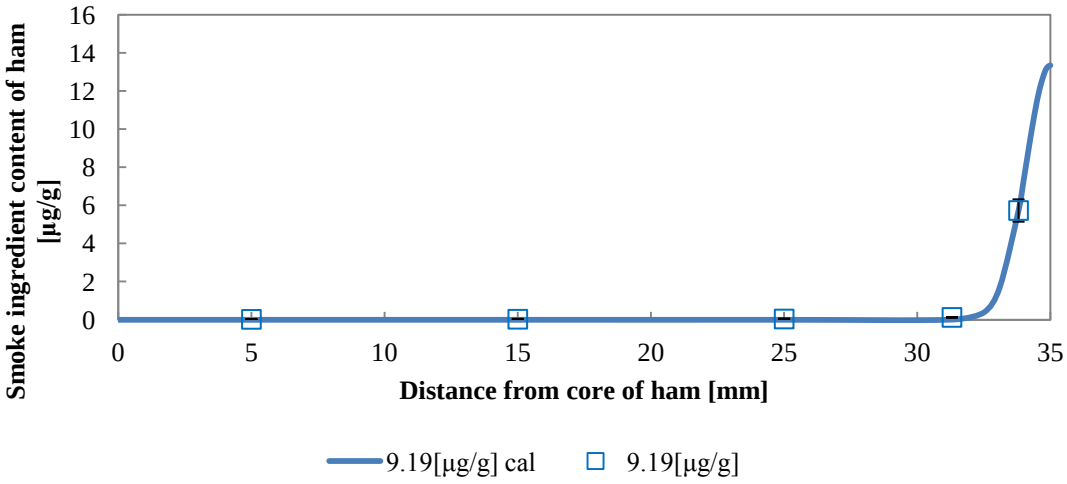


Fig.5-7 Smoked concentration of ham (smoke concentration of smoke 9.19 [μg/ml]) (n=9)

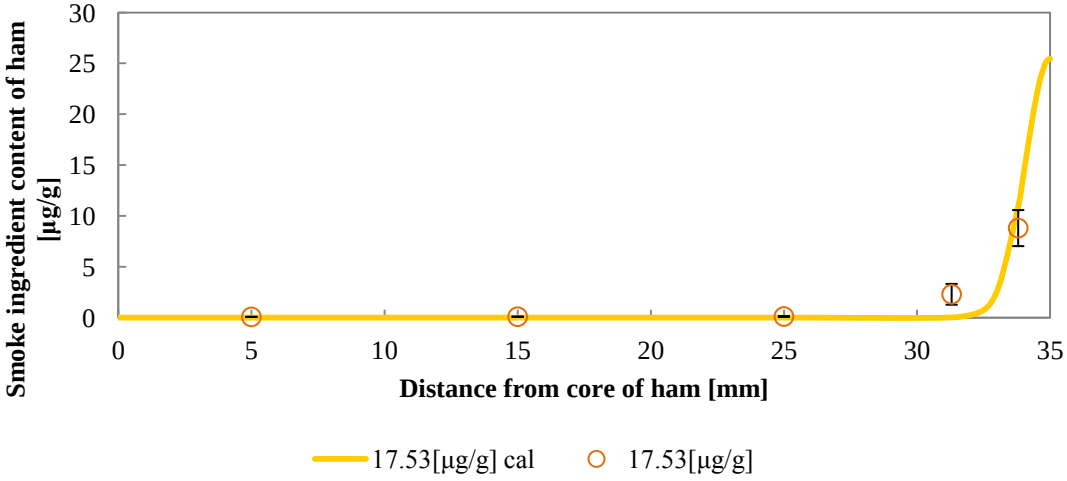


Fig.5-8 Smoked concentration of ham (smoke concentration of smoke 17.53 [μg/ml]) (n=9)

まず，Table5-1 の各計算パラメーターについて考察した．Table5-1 に載せた燻煙中の燻煙成分濃度の値は 4 章で求めた Eq.(4)より，スモークウッド燃焼量を基に算出して得た．なお，表におけるスモークウッド投入量は投入量目安の値を，スモークウッド燃焼量は今回の実験におけるスモークウッド燃焼量の平均値を示した．

各燻煙濃度において，拡散係数 D 及び総括移動物質係数 U に関しては，変化しないとして，同じ値を用いた．一方，ケーシングへの平衡吸着量 Cmax については，Langmuir の吸着等温式から，スモークハウス庫内の温度が一定の場合において，燻煙濃度とケーシングの燻煙成分吸着量は比例的に増加すると考えた．よって，煙中の燻煙成分濃度と比例的に計算できるものとして，燻煙成分濃度 9.19 [μ g/ml] を指標として各燻煙成分濃度より計算して値を得た．

ここで，各成分について検証していく．

拡散係数 D に対して，本実験において，実測の燻煙成分分布が表面に 90%以上存在し，燻煙成分の拡散はほとんどおこらない点を考慮すると，今回の値は妥当であると判断した．

ケーシングへの平衡吸着量 Cmax についても，スモークウッド投入量 40g の値のみ実測値に沿うように設定した．今回設定した Cmax の値は Table5-1 の煙中の燻煙成分濃度と比較し，約約 10 倍と，煙中の成分量よりも多く吸着している．つまり，ケーシングへの最大平衡吸着量の方が，庫内の燻煙成分量よりも高くなっている．この原因として，4 章で示した，煙中の燻煙成分濃度と水へ溶解する燻煙成分濃度を，比例関係と仮定したことが挙げられる．つまり，実際に煙中に含まれる成分量よりも少ない量が水へ溶解しているため，ケーシングの吸着量の方が大きくなったと考えられる．太田[8)]によると燻煙材から生成した燻煙成分が食品に付着する量は数パーセント以下であると報告されている．このことから，実際の煙中の燻煙成分量は，今回設定した Cmax よりもかなり大きい値と想定される．

総括移動物質係数 U であるが，今回の計算上でケーシングからロースハム表面に対する物質移動係数 β に関してのみフィッティングパラメーターを用いて今回の計算を行い，$\beta = 1.03 \times 10^{-9}$[m/s]の値を得た．そのため，D’，hm，$\beta$ の 3 項目に関して考察した．この時，ケーシングの厚みが 0.1mm であるため，hm は総括移動物質係数にあまり影響がないことが考えられる．また，D’と β を比較した際，β が総括移動物質係数に大きく影響することが分かる．つまり，煙中の燻煙成分がロースハム内へ拡散していく際には，ケーシングからロースハム表面への物質移動係数が律束段階となっていることが分かった．この結果は SANCHES S.A.[5)] らの考察と同様の結果となったため，妥当であると考えられる．また，この β の値には，ロースハム内の拡散係数 D に関して，他の成分の拡散係数を使用したことによる補正も含まていると示唆される．

次に，今回行ったシミュレーションの妥当性について検証した．今回，基礎式 Eq.(6)を無次元化して，有限要素法でロースハム中の燻煙成分分布を得た．計算に使用した値は Table5-1 の値を用いた．異なる燻煙濃度に対応させた Cmax を用いることで，燻煙成分濃度を考慮した計算シミュレーションとして燻煙成分分布及び含有量を得た．

Fig.5-3 より，製造直後のロースハムの燻煙成分は内部までは浸透せず，表面付近に燻煙成分が存在することが分かる．このため，今回実測値と計算値を比較する際に，点線箇所の中心部を用いた際，上下からの拡散がないため，表面に吸着した燻煙成分のみの拡散挙動であることが分かる．特に Fig.5-4 より，表面部分に着目した結果，燻煙濃度を反映させることにより，ロースハム表面の燻煙成分吸着量の違いを表すことが出来た．ここで，各燻煙濃度に関してそれぞれ見ていく．

Fig.5-5 より，ロースハム全体の燻煙成分分布は，表面部に 90%以上が存在し，中心付近にはほとんど拡散していかないという結果が得られた．これは 3 章で示した文献で述べられている傾向とも一致し，実測のロースハムの燻煙成分分布とも同様の傾向を示した．また，各燻煙濃度における，ロースハム中の燻煙成分量を見ていくと，表面での吸着量が燻煙濃度の増加によって変化するという，実測値とほぼ同様の傾向を示している．

各燻煙濃度について見ていくと，Fig.5-6 より，パラメーター設定の指標にした燻煙成分濃度 9.19 [μg/ml] における，ロースハム中の燻煙成分含有量はほぼ完全に一致した．また，燻煙成分濃度 4.72 [μg/ml]，17.53 [μg/ml] に関しても Fig.5-5，Fig.5-7 より，燻煙濃度によって Cmax の値を変更したことで，計算値と実測値が良好に一致した．わずかに，燻煙成分濃度 4.72 [μg/ml] に関しては中心から 25.0mm，33.8mm の箇所で，燻煙成分濃度 17.53 [μg/ml] に関しては中心から 31.3mm の箇所で，それぞれ計算値よりも実測値の方が大きい値である．この原因として，実測では，点での測定ではなく，周囲の平均値を測定しているためと考えられる．例を挙げると，中心から 25.0mm の実測点に関して，表面部 30mm~20mm の 10mm 幅の箇所の試料を用い，2.00g を採取して抽出液を作製する．そのため，抽出液作製に使用した 2.00g 中に表面部に近い箇所が多く含まれると，全体的に燻煙成分量が多くなってしまったと考えられる．また，畜肉を均一系とみなして計算を行ったが，実際のロースハムは脂や水の分布は不均一であると考えられるため，試料状態による想定範囲内の誤差であると考えた．

よって，今回設定した計算式，モデル，パラメーターにより，実測値を再現可能となった．また，設定したパラメーターは，燻煙中の燻煙成分濃度，つまりそれと比例関係として設定したケーシングへの燻煙成分平衡吸着量の Cmax のみを変化させ，その他のパラメーターに関しては変化させていない．そのため，ロースハムへの燻煙成分吸着に対して，燻煙中の燻煙成分

濃度が比例的に影響することが分かった.

以上により，燻煙濃度を変更させた場合のロースハム中の燻煙成分量および成分分布に関して，実際に測定した燻煙濃度を Fick の法則に基づく拡散方程式に反映させることで，畜肉燻製品製造工程終了直後のロースハム中の燻煙成分の拡散挙動として，燻煙成分量および成分分布を再現することが可能となった.

5.3. ロースハム保存中の燻煙成分の物質移動シミュレーション

これまで，ロースハム内の燻煙成分分布に関して，製造直後の分布を調べてきた．しかし，食品産業においては，製造直後の変化はもちろん，製品として出荷するまでの拡散挙動も知る必要がある．実際の製品は，流通するまでには日数があり，燻煙成分が内部で拡散していくと考えられる.

そこで，冷蔵保存中の拡散挙動の変化も追うことで，より，製品の状態を想定する基盤が得られると考え，保存後のロースハム中の燻煙成分分布量を測定した．また，5.2 で使用した計算モデル，及びパラメーターを用いて，保存後，ロースハム内部の燻煙成分分布が平衡になる状態を再現し，計算上における拡散挙動との比較も行った.

5.3.1. 試料調製

ロースハムを製造し，保存後のロースハムから燻煙成分分布量を測定した．保存期間は，製造直後，1 日保存，7 日保存の 3 日程を設定した．ロースハム製造方法は 2 章で行った方法と同様に行った．今回は製造条件を 3 日程全て同じになるように，3 個のロースハムを同時に製造した．製造したロースハムを保存期間終了後，燻煙成分を中心から 5 点に分けて測定した．測定方法は 3 章と同様におこなった．なお，今回の製造条件は，スモークウッドを約 40g 投入した.

保存方法は，表面の乾燥防止，及び外部への燻煙成分の流出防止のため，製造直後アルミ製パウチを用いて真空包装を行い，4℃のプログラム恒温器の中で保存を行った.

5.3.2. 保存中のロースハムにおける計算モデル

ロースハム中での燻煙成分分布が平衡になる状態について，計算より求めた． Fick の法則に基づく，拡散方程式を用いて計算を行った．使用した計算モデル，及びパラメーターは 5 章と同様に行った．ロースハム内の拡散係数は，本来は温度依存性を考慮する必要がある．しかし，今回は，ロースハム中での燻煙成分分布が平衡状態となった際，内部の平衡量の目安を知る目的であるため，温度依存性を持たせずに，同様の値を用いて，平衡状態を求めた.

加えて，保存中の拡散傾向を示すために，製造直後から 1 日ごとに 7 日間保存したロースハムの燻煙成分分布を図として示した．なお，この時の拡散係数は，燻煙工程中の拡散係数の値を使用しているため，実際よりも拡散の進行速度は早い．

5.3.3. 結果および考察

ロースハム保存中における燻煙成分量の分布の実測値を Fig.5-8 に示した．なお，予測計算から得られた，製造直後の燻煙成分量，および保存後の燻煙成分平衡量も同時に示した．また，計算上における，製造直後から 1 日ごとに 7 日間保存したロースハム中の燻煙成分分布の変化を Fig.5-9 に示した．

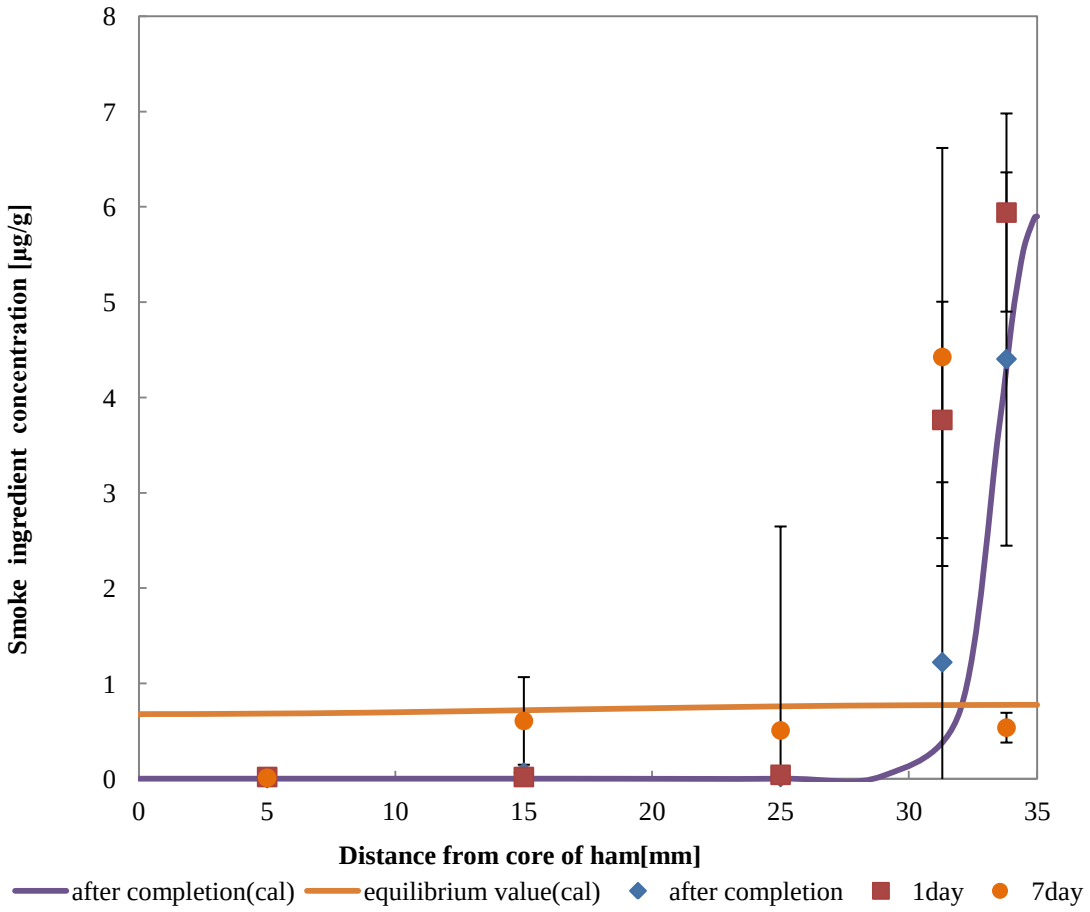


Fig.5-8 Smoke ingredient in pork meat about temporality change

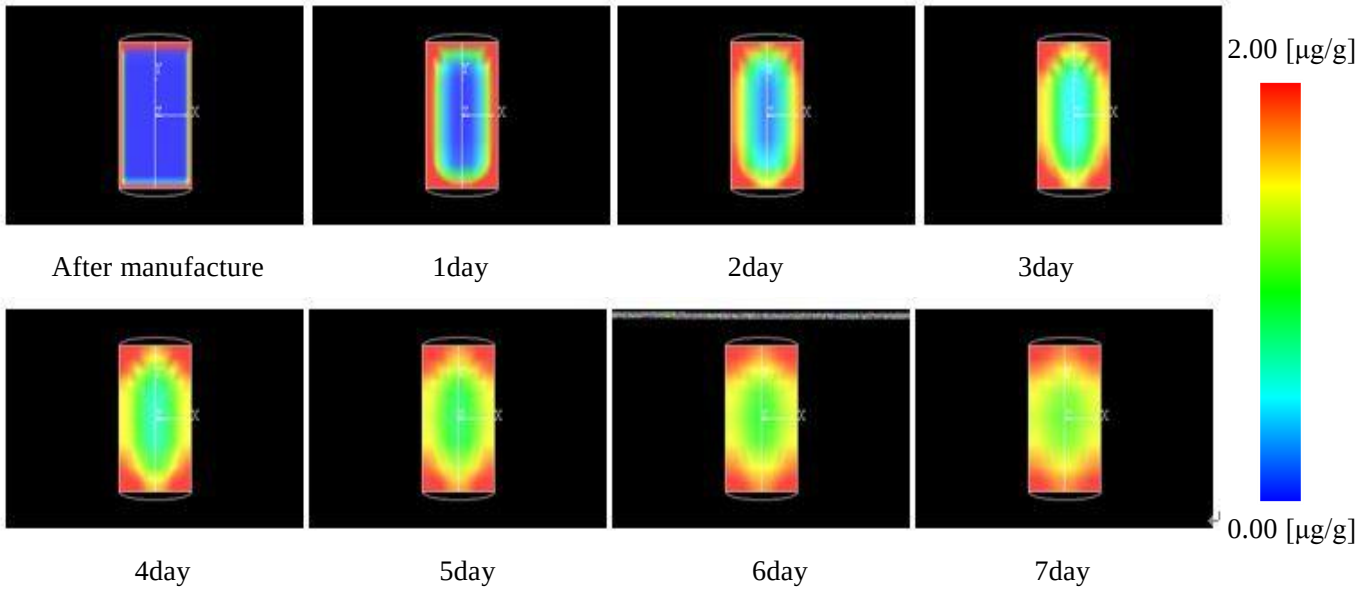


Fig.5-9 Mass transfer of smoked ingredient in pork meat about temporality change

まず，計算による，ロースハム保存中の燻煙成分拡散挙動の目安について考察した．Fig.5-9 より，ロースハム保存中に，燻煙成分は内部まで浸透すると考えられる．今回の計算では 7 日で内部までの拡散が進行し，ロースハム全体の成分濃度が平衡になってきていることが分かる．計算上の都合により，拡散係数は温度依存性を考慮していないため，実際には計算上の日数よりも多く日を要すると考えられる．しかし，計算上ではあるが，ロースハム内部までの燻煙成分の拡散挙動が得られた．そのため，ロースハム内部の燻煙成分分布が平衡状態に近づくという現象を確認することができた．これにより，製品として流通される場合，ロースハム中の燻煙成分分布量は内部までの燻煙成分拡散により，計算で得られた保存中のロースハムの燻煙成分分布量のいずれかの状態であると考えられる．

次に実測について考察した．Fig.5-8 より，実測においても，保存することにより，製造直後と比較してロースハム内部まで燻煙成分が浸透していることが分かる．ここで，保存日数ごと検証していく．

1 日保存したロースハムは，全体的に製造直後よりも，燻煙成分量が多いことが分かる．特に，表面（35.0~32.5mm）においては製造直後の約 1.5 倍，32.5～30.0mm においては，約 3 倍の量，燻煙成分が吸着，浸透している．この要因として，ケーシング内部に存在している燻煙成分の移動が挙げられる．つまり，燻煙をかけていない状態でも，ケーシング内部に存在する燻煙成分により，ハムの成分量は増加することが考えられる．

7 日保存したロースハムは, 中心まで燻煙成分が浸透していることがよく見て取れる. 特に, 製造直後，および 1 日保存と比較した際，15.0mm~25.0mm 付近まで燻煙成分が入っていることから，保存期間中に燻煙成分は拡散されることが実証された．また，この時の燻煙成分量は，予測計算によりロースハム内部の平衡量とした値に近い値を示している．このため，ロースハム内部は燻煙成分量は平衡状態に近づくことも分かった．場所ごとにみると，表面部は燻煙成分が平衡量付近にあるが, 表面から 4mm 程内部は燻煙成分量が高くなっていることが分かる．これは，保存 1 日と同様に，表面の燻煙成分が内部へ移動したことに加え，保存中に生じたドリップに燻煙成分が流出していたことが原因であると考えられる．ドリップの原因として，今回保存の際，真空包装するために使用した真空包装機器の製造メーカー，遠藤商事㈱の製品説明書によると，水分を含む物を包装する場合，真空工程中にその物の水分が沸騰したり，水分が流出したりすることがあるとされている．また，ロースハム表面の色彩はスモークカラーが落ち，白っぽくなっており，収縮による表面のしわも出来ていた．このことから保存中にドリップと共に，ロースハム表面付近の燻煙成分が出てしまったことが，表面付近の燻煙成分減少の原因と考えた.

太田ら [9] は，燻製を行った牛肉において，保存期間中におけるフェノールの分解による，含量の低下を示唆している．そのため，今回得られた保存期間中における全フェノール量についての妥当性は低いと考えられる．しかし，本実験により，保存期間中にロースハム内部まで燻煙成分が拡散する可能性を示せたこと，加えて，内部の燻煙成分量は平衡に近づくと予測することができた．しかし，燻煙成分は，燻製品内部でのフェノールの分解，揮発性成分の揮発，ドリップによる脱離など，明らかになっておらず，測定が困難な箇所が多いため，今後の課題とした．また，実際の製品の保存方法について，その方法は企業によって異なる．今回は温度一定下において真空包装という手法を用いたが，この保存方法についても検証が必要である.

以上により，ロースハム内の燻煙成分の減少の要因を解明することは出来なかったが，製品として出荷するまでの拡散挙動として，内部へ燻煙成分は浸透していき，その値は平衡値へ近づくという現象を，食品産業に対して示すことができた.

5.4.　5 章のまとめ

畜肉燻製品製造における燻煙成分の物質移動解析について検証した．煙中の燻煙成分がロースハム中まで拡散していく挙動に対して，Fick の法則に基づく，拡散方程式により算出した．パラメーターは一つの実測に沿うように決めた値を用いた．この時，燻煙濃度を変化させた条件に対し，燻煙成分濃度のパラメーターのみ変化させ，その他のパラメーターは変化させずに

同様の値を用いた．

これをもとに，畜肉燻製品製造における燻煙成分の物質移動解析について，実測値と計算値を比較した．燻煙成分分布に関しては，中心への拡散はほとんどなく，表面付近に燻煙成分が存在するという傾向が一致した．また，各燻煙濃度における燻煙成分量に関しても良好に一致した．

また，保存中における燻煙成分の拡散挙動についても検証した．これにより，ロースハム中の燻煙成分は保存中に内部まで浸透することが分かった．また，その値は，計算上における成分平衡値に近づくと予測することができた．

本研究において，燻煙濃度に関わるパラメーターのみを変化させることで，計算値は実測値を再現出来た．これにより，燻煙濃度を測定することにより，製造工程終了直後のロースハム中の燻煙成分量を予測することが可能となった．今後は，保存期間におけるロースハム中の燻煙成分拡散挙動について考察していくことで，より，食品産業における燻製品製造後の食品状態を予測することが可能になると考える．

5.5.　本章引用文献

1) SEBASTIAN P., BRUNEAU D., COLLIGNAN A., RIVIER, M. (2005) Drying and smoking of meat: heat and mass transfer modeling and experimental analysis, J of Food Engineering, Vol.70, pp227–243
2) RINALDI M., CHIAVARO E., GOZZI E., MASSINI R., (2011) Simulation and experimental validation of simultaneous heat and mass transfer for cooking process of Mortadella Bologna PGI, J Food Sci Technol, Vol.46 No.3, pp.586-593
3) 宮原晃義，木幡聡美，森地敏樹，(1998)，有限要素法によるロースハムの製造工程における熱解析，日本食品科学工学会誌，Vol.45，No.4，pp261-264
4) 笹岡歩，(2008)，ロースハム製造工程中の燻煙工程における熱と物質移動に関する研究，東京海洋大学修士学位論文 平成 20 年度 食機能保全科学 第 686 号
5) SANCHES S.A., PASEIRO L.P., CRUZ F.J.M., (2007), Study of the diffusion coefficients of diphenylbutadiene and triclosan into and within meat, Eur Food Res Technol, Vol.230, No.6 pp.957-964
6) SANCHES S. A., CRUZ J.M., SENDON G. R., PASEIRO LOSADA P., FRANZ R., (2007),Kinetic migration studies from packaging films into meat products, Meat Sci ,Vol.77 No.2 pp.238-245
7) Chemical Book HP http://www.chemicalbook.com　（2013.01.22）
8) 今井克宏，(1991)，「燻製 料理と技法」，柴田書店，pp20
9) 太田静行，高坂和久，グュエン・ヴァン・チュエン，(1997)，「スモーク食品」，恒星社厚生閣，pp84-86

第6章 総括

本研究では，燻煙濃度変化時における，煙中から畜肉燻製品内部への燻煙成分移動に適用するための拡散方程式の構築を目的とした．そのために，ロースハム製造工程中の燻煙工程に生じる燻煙中の成分濃度及び燻製品内部への成分移動の状態を検証し，畜肉燻製品製造における，燻煙成分の移動の支配要因を明らかにした．

第 1 章では，本研究を行う背景と目的を明示した．既往の研究により，畜肉燻製品内の水や脂の成分移動は Fick の拡散法則に基づいて予測計算が行えることがわかっている．しかし，燻製品の特徴である，燻煙成分の挙動について予測計算された例はない．そのため，燻煙成分が煙中から燻製品へ，吸着，拡散されていく挙動について，水や脂と同様に Fick の拡散法則に基づいて予測計算が行えると考えた．よって，燻煙と燻製品中の成分量を測定することで，燻煙濃度を考慮した成分移動方程式を構築するために，第 2 章以降，畜肉燻製品製造工程中に生じる現象を確認した．

第 2 章では，ロースハムの製造工程について述べた．本研究では，一般的ロースハム製造方法を用いて，生肉の状態からロースハムになるまでを実際に製造した．そのため，各工程におけるロースハムへの影響と意味を述べた．また，ロースハムとスモークハウス庫内の温度を測定し，中心や表面の温度変化から，タンパク質の変性温度帯について考察した．

第 3 章では，ロースハムについて検証した．燻煙条件を変化させて製造した場合，製造工程終了後のロースハムにはどのような違いが生じているかを検証した．検証項目は 2 項目である．1 つ目として，燻煙と燻製品の関係性を得るために，燻煙条件を変化させた場合のロースハム中の燻煙成分分布量を測定した．燻煙成分は HPLC 法を用いて，燻製品香気の主な成分のひとつである 2.6-ジメトキシフェノールを指標物質として，ロースハムを半径方向 5 点に分け，分布量を測定した．結果として，全ての燻煙条件で，表面部に多くが吸着し，内部までの拡散がほとんど見られないという現象を確認することができた．また，燻煙時間が長く，燻煙濃度が濃い程，燻煙成分の吸着量が多くなることが分かった． 2 つ目として，嗜好品としてのロースハムの特性を得るため，ロースハム表面の色彩の 2 項目について検証した．表面の色彩は簡易型分光色差計を用いて，試料表面の色彩値 L*,a*,b*，および C*を測定し，各燻煙条件で比較した．結果，表面の色彩値 L*,a*は燻煙条件の燻煙濃度，燻煙時間が増加することで値が大きくなり，C*,b*はロースハム表面の燻煙成分量が多いほど大きくなると両者をそれぞれ関連づけることができた．色ムラに関しては，生の状態よりもロースハムとして製造終了後の方が，色ムラが大きくなっている現象を確認することができた．燻煙時間を変化させた条件においては，

表面部分の水分含量の減少の影響による，ロースハムの物性の違いによる，燻煙成分吸着量の違いが考えられる．また，同燻煙時間で比較した場合，燻煙濃度とロースハム中の燻煙成分量から相関性が伺えた．そのため，第 4 章にて燻煙条件を燻煙濃度変化に絞り，燻煙に含まれる成分量について検証した．

第 4 章では，第 3 章にて，燻煙濃度とロースハム中への燻煙成分吸着量に相関性が伺える結果が得られたため，燻煙中に含まれる燻煙成分を測定した．既往の研究より，フェノール性成分が水へ溶解し，フェノールは 275nm 付近に最大吸収波長を持つことが示されている．そのため，煙を水へ煙を溶解させ，吸光度を測定した結果，フェノール性成分が水へ溶解し，燻煙濃度に比例関係でありことを確認することができた．そのため，水へ溶けたフェノール性成分の中に，第 3 章で述べた指標物質が溶解しているかの確認を行い，煙中の 2.6-ジメトキシフェノール濃度と水中の 2.6-ジメトキシフェノール濃度は比例関係として測定した．結果，燻煙濃度と水中の 2.6-ジメトキシフェノール濃度の相関性を示す式（R^2=0.96）を取得することができた．これで得られた水中の 2.6-ジメトキシフェノール濃度を，燻煙中の成分濃度として，ロースハム中の燻煙成分分布量の予測計算に組み込んだ．

第 5 章では，ロースハム製造工程終了後の畜肉中の燻煙成分分布量についてシミュレーションを行った．第 4 章で得られた，燻煙中の成分濃度をロースハムの環境濃度として，Fick の法則に基づいた拡散方程式に組み込んだ．これにより，燻煙濃度を考慮したシミュレーションを行うことが可能となった．結果，得られた計算値は，第 3 章で測定したロースハムの燻煙成分分布の傾向である，ロースハム表面部に燻煙成分の多くが吸着し，内部までの拡散がほとんど見られないという現象を確認することができた．また，予測計算にパラメーターとして燻煙成分濃度のみを反映し，その他のパラメーターは燻煙条件により変化させないことで，燻煙濃度の違いによる，燻煙成分吸着量を反映した．これにより，燻煙濃度を反映した，製造工程終了直後の畜肉燻製品の燻煙成分分布量について予測することが可能となった．

以上述べたとおり，各種実験によって，畜肉燻製品製造の燻煙工程時に生じる，色彩値，燻煙成分濃度，ロースハム中の燻煙成分量分布などの現象を把握し，成分移動の支配要因を理解したことで，燻煙濃度を変化させた際の実測と同様の挙動を示す，燻煙成分挙動解析結果が得られた．これを用いることによって，畜肉燻製品製造過程に生じる各現象を考慮した，物質移動の理論的検討，及び製造工程全体の予測計算を行うことで，より科学的な燻製品の製造を行うことが可能であり，食品産業への製造工程の効率化に貢献できると考えられる．

謝辞

本研究は，東京海洋大学 食品品質設計学講座 食品熱操作工学研究室において 2011 年 4 月より 2013 年 3 月にわたり行ったものです. その間，常に甚大なるご協力と親切な指導を賜りました，東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科の酒井昇教授，福岡美香准教授に厚く御礼申し上げます．また，研究過程において様々なご指導，ご助言を頂きました東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科の渡邊学准教授に深く御礼申し上げます.

本研究の遂行に当たっては，花木工業株式会社様に機械や試料のご提供，研究へのご助言など大きなご支援を頂戴いたしました．深く感謝申し上げます.

最後に，私を支えて下さった研究室の皆さまに改めて感謝の意を表し，今後とも相変わりませぬ御指導，御鞭撻の程，お願い申し上げます.