

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

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

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2009-06-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 笹岡, 歩 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/810

修士学位論文
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

平成 20 年度
(2009 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
笹岡 歩

目次

第1章 序論	1
1.1 スモーキングの目的	1
1.2 ヨーロッパでの食肉加工の歴史	1
1.3 日本での食肉加工の歴史	2
1.4 ロースハムの製造工程	2
1.5 燻煙食肉製品の特徴と既存の研究	3
1.6 本研究の背景と目的	6
1.7 本論文の構成	7
第2章 ロースハムの製造工程	8
2.1 整形	8
2.2 塩せき	9
2.3 塩抜き	10
2.4 ケーシング	11
2.5 第一乾燥・第二乾燥	12
2.6 乾燥スモーク・加湿スモーク	13
2.7 蒸煮殺菌	14
第3章 塩せきによる物性値の変化	15
3.1 標準的な塩せき	15
3.1.1 試料及び実験方法	15
3.1.2 測定項目及び測定方法	15
3.1.3 結果及び考察	17
3.2 インジェクションの有無による違い	23
3.2.1 試料及び実験方法	23
3.2.2 測定項目及び測定方法	23
3.2.3 結果及び考察	24
3.3 ピックル液濃度の違いによる影響	27
3.3.1 試料及び実験方法	27
3.3.2 測定項目及び測定方法	28
3.3.3 結果及び考察	28
第4章 製造工程全体を通じた物性値の変化	31
4.1 標準的な製造工程	31
4.1.1 試料及び実験方法	31

4.1.2	測定項目及び測定方法	31
4.1.3	結果及び考察	32
4.2	温度シミュレーション	37
4.2.1	製造工程におけるモデル化	37
4.2.2	熱伝導方程式の基礎式	38
4.2.3	基礎式の無次元化	39
4.2.3.1	無次元化	39
4.2.3.2	無次元化した式の差分化	40
4.2.4	シミュレーションの結果及び考察	41
4.2.4.1	理論値と実測値の比較	41
4.2.4.2	熱伝達係数の算出と検証	42
第5章	燻煙成分の吸着・浸透メカニズム	44
5.1	試料の調製及び測定方法	45
5.1.1	試料溶液の調製	45
5.1.2	測定法	45
5.2	フェノール性成分の検出	46
5.2.1	試料溶液の調整，測定方法	46
5.2.2	結果及び考察	46
5.3	ロースハム中のフェノール性成分の分布	47
5.3.1	試料溶液の調整，測定方法	47
5.3.2	結果及び考察	47
5.4	ケーシングにおける燻煙成分の拡散係数の算出	48
5.4.1	試料及び実験方法	48
5.4.2	拡散方程式の基礎式	49
5.4.3	基礎式の無次元化	49
5.4.3.1	無次元化	49
5.4.3.2	無次元化した式の差分化	50
5.4.4	結果及び考察	51
5.5	ロースハムにおける燻煙成分の拡散係数の算出	52
5.5.1	試料及び実験方法	52
5.5.2	測定項目及び測定方法	52
5.5.3	結果及び考察	53
5.5.4	拡散方程式の基礎式	55
5.5.5	基礎式の無次元化	55
5.5.5.1	無次元化	55
5.5.5.2	無次元化した式の差分化	56
5.5.6	算出結果及び考察	58

第 6 章 総括	62
参考文献	63
謝辞	66
Appendix	67

第1章 序論

1.1 スモークキングの目的

スモークキング＝燻煙の目的は本来、食品に対し保存性を与えることが目的であった。人類にとって欠くことの出来ない蛋白質の補給源としての食肉の歴史は古く、原始時代よりさかのぼってその変遷を見ることが出来る。その食肉の保存、備蓄こそが最も重要であり、そのために塩漬け乾燥、燻煙の3つの手段が導かれたと考えられている。

しかし近年、保存性中心の燻煙の目的は科学技術の進歩に伴い反比例的に薄らぎ、変わって食欲をそそるスモーク臭、スモーク色、つや等の目的が中心に進化した。これは、優れた性能をもつ冷蔵庫が一般家庭に常備されるようになり、食品それ自体に強力な保存性が与えられなくてもかなりの長期間の低温冷蔵が可能になったためである。

もちろん、燻煙による保存性と嗜好性の目的が並行的に与えられれば一番いいのであるが、実際には大変難しいことであり、保存性を与えるためには強い乾燥と高い塩濃度及び濃い燻煙を必要とするため、出来上がった製品は乾いた、すなわち硬く、しかも塩味が強く、苦味を伴うスモークフレーバーを持つものとなり、官能的触感としては必ずしもよい状態であるとは言えない。両者はだいたいにおいて相反する方向であるために、最終的にはそのいずれを主体とするかという点で解決しなければならないのが現状である。

1.2 ヨーロッパでの食肉加工の歴史

食肉が食事の中心であるヨーロッパでは何千年も前から食肉の加工品がつくられていたと言われている。紀元前8世紀頃のギリシャではすでに塩漬けや燻煙された食肉の加工品が食べられており、ローマ時代にはハムが軍隊遠征時の携帯食糧として使われていたと言われている¹⁾。ヨーロッパの中でも、素朴な製法でつくられていた食肉加工品から多様な品種をあみだし品質を高めていったのは、ハムやソーセージの本場であるドイツである。

土地がやせているうえに気候が厳しく農耕には向かないドイツでは、豚が作物の獲れない冬をしのぐ大切な食糧であった。ゆえに、秋までに太らせた豚を頭の先から脚の先、血の一滴まで無駄にしないため、また保存のため、さまざまな工夫が凝らされてきた²⁾。

1.3 日本での食肉加工の歴史

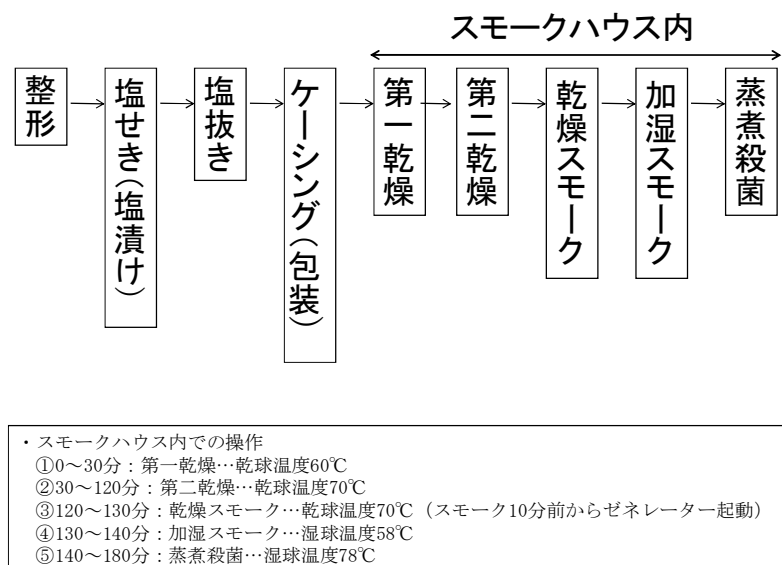
日本では仏教の普及とともに肉食がタブーであった時代が続いたために、明治5年（1872）に長崎市大浦の片岡伊右衛門がアメリカ人のペンスニにより製法を伝授されて作ったのが初めとされている。しかし、一般にハムやベーコンが生産されたのは明治7年（1874）にイギリス人のウィリアムカーチスによって作られたと言われており、これが斉藤満平らに伝授、製造されたのが現在の鎌倉ハムである²⁾。

現在日本ではドイツ式製法が導入されているが、これは第一次大戦後、ドイツ人の捕虜によって伝授され、日本的に改良されたものである。

このように日本での食肉加工の歴史はヨーロッパ（特にドイツ）には遠く及ばず、製造技術や科学的な研究において遅れているのが現状である。

1.4 ロースハムの製造工程

以下にロースハムの基本的な製造工程と、各工程での方法・目的を簡潔に示す。



・整形…筋肉を傷つけないように筋肉の塊ごとの分けていく。ロース肉の場合、ロースはハムとして、バラ肉の部位はベーコンとして使用される。

・塩せき…食塩，香辛料，発色剤（硝酸塩，亜硝酸塩），砂糖などを混ぜ合わせたピクル液に一定期間漬け込む。これにより，塩味，保水性，発色，抗菌，フレーバーなど，ハム独自の特徴を持たすことが出来る。また，ハムとはこの塩せき工程をした豚肉のことを指す。

- ・塩抜き…流水で塩抜きをすることで肉の表層部分についている過剰な塩分を抽出し、ロースハムの塩味の均一化を調節する。
- ・ケーシング…ケーシングと呼ばれる包装素材に肉を充填し、糸巻きをして形を整えていく。これにより、肉の身割れや脂肪の分離などを防ぐ。
- ・第一乾燥…スモークハウス内の設定乾球温度を 60℃として 30 分乾燥させる。ハムの中心温度を 20～40℃に長時間保つことが重要とされており、緩やかな表面乾燥と肉色の固定を行う。
- ・第二乾燥…スモークハウス内の設定乾球温度を 70℃として 90 分乾燥させる。ハムの中心温度を 45～50℃まで上げることで Aw 値を下げて保存性を高め、スモークの付き易い表面乾燥条件にすることが目的である。
- ・乾燥スモーク…スモークハウス内の設定乾球温度を 70℃として 10 分間スモークする。スモーク工程は本来、保存性を高めるためのものだったが、近年では燻煙の香り付け、スモークカラー、つや等を与えるという嗜好性の向上が主な目的である。その中でも、乾燥スモークは製品冷却時の退色防止のために行われる。
- ・加湿スモーク…スモークハウス内の設定湿球温度を 58℃として 10 分間スモークする。短時間でスモークカラーを付けることが目的である。
- ・蒸煮殺菌…スモークハウス内の設定湿球温度を 78℃として 40 分間殺菌する。製品の中心温度を 65～68℃まで上げるのが一般的である。しかし、実際の製造現場では殺菌不足による食中毒を防ぐため、中心温度を 71～72℃まで上げることもある。

上に記したものはあくまでも工業的に生産されている基本的な工程であり、加熱温度や時間などは製品によって大きく異なる。

1.5 燻煙食肉製品の特徴と既往の研究

食肉加工産業の発展にともない、製造技術の確立・大量生産が可能となった現在、日本でも多くの企業から様々な種類のハムが商品として売られている。しかし、ヨーロッパと比べると歴史が浅く、ハムの消費量や技術面でまだまだ差が開いているのが現状である。ヨーロッパと

比べて湿度が高く、気候が大きく違う日本ではヨーロッパの製造技術をそのまま適用させることは難しく、日本独自の製造技術を今以上に発展させていく必要があると考えられる。

これを踏まえ、本研究室では、ロースハムの製造工程を科学的に解析し、最適な条件を定量化することを検討することを始めた。

ロースハムの特徴の一つとして、食欲を促進させるハム断面の綺麗なピンク色が挙げられる。このピンク色は塩せき工程での塩せき液に含まれている発色剤（硝酸塩、亜硝酸塩）によるものである。肉に硝酸塩を添加して塩せきを行う場合、肉及びピクル液中に存在する硝酸還元細菌により少しずつ分解され亜硝酸塩になる。しかし、多くの場合行われている短期（1～2日）、中期（1～2週間）での塩せきにおいて、硝酸塩による発色効果はほとんど期待できないとの報告もあり³⁾、亜硝酸塩のみを発色剤として用いる塩せき剤も多く存在する。

食肉の赤い色は主としてミオグロビン（以下、Mb）であり、その色調と強さは食肉中の Mb 量と特性に左右される⁴⁾。これが加熱・酸化することによりメトミオグロビンとなり、褐色に変色・退色する。しかし、塩せきすると亜硝酸塩が分解してニトロソ基（NO）を生じ、これが Mb についてニトロソミオグロビン（以下、NO-Mb）となる。これは化学的に安定で酸化し難い、また鮮赤色（cured meat color）でよい肉色である。さらにこの NO-Mb がハム内の酵素や乾燥、燻煙、殺菌工程の加熱などによって変性しニトロソヘモクロモゲンとなり、ハムの綺麗なピンク色であると言われている⁵⁾。また、この反応による発色率及び亜硝酸塩の分解率は加熱温度（50～80℃間）の上昇に伴い促進し、さらに、各温度での保持時間が大きく影響するとされている⁶⁾。このことから、乾燥工程においてはロースハムの温度をゆっくりと上昇させる必要があると考えられる。

また、もう一つの特徴として燻製食品特有の独特な風味が挙げられる。このフレーバーは、①燻煙成分が燻製食品に吸着、浸透する。②燻煙成分と食品成分が反応して複合体が生成する。③燻煙工程中に食品の成分変化が起こる。以上の3つの要素によって起こるとされており、この中でも①、②は燻煙成分が重要な役割を果たしている。

燻煙中には様々な化学成分が存在しているが、燻煙物質として実際に大きな影響を与えているのは、フェノール類、カルボニル化合物、有機酸、アルコール類、炭化水素とされている。その中でもフェノール類には抗酸化性、防腐力があり、カルボニル化合物と共に製品に最も燻煙の本質的な香りやフレーバーを与えるとされている⁵⁾。これらのフレーバーの生成過程について、HINRICHSSEN ら⁷⁾によると、自動酸化過程及び微生物による二次代謝物生成過程の2相に区別できると言われている。さらに、製造工程中に起こる肉中のプロテアーゼによる筋肉タンパク質の分解と、リパーゼによる脂肪組織の分解がフレーバー及び味の熟成に重要⁸⁾ともされており、これらの微生物及び酵素を上手く制御することでより上質なフレーバーを持つ製品を製造できると考えられる。

燻煙食肉製品中の化学成分については、化学分析技術の発展により現在までに同定、確認された燻煙成分の種類は200種類以上とされている⁵⁾。欧米では燻煙食肉製品としてソーセージ

やウインナーを試料とした研究が多く、燻煙成分の同定には GC-MS が用いられている。Diana ら⁹⁾ は市販の乾燥発酵ソーセージである chorizo de Pamplona を、CHEVANCE ら¹⁰⁾ はフランクフルトソーセージを試料として燻煙成分の同定を行っているが、主要な揮発成分だけでなく、その他多くの成分についても共通するものが多い。このことから、燻煙食肉製品それぞれの特徴的な燻煙臭は、材料となる食肉そのものの成分よりも燻煙材料であるチップに含まれる成分や香辛料によるものが大きいと考えられる。また、POLIGNE ら¹¹⁾ も、燻煙食肉製品中に検知した揮発性成分の多くはスモーク工程から誘導されると述べている。つまり、スモークを発生させるウッドチップの種類を替えることにより、好みのスモークフレーバーを持った製品を製造することが可能だと言える。しかし、燻煙成分それぞれについての詳しい生成機構、食品成分との相互作用についてはほとんど解明されていないのが現状である。

スモークを発生させるための燻煙材料には、樹脂の含有量が少なく、香りが良く、防腐性成分の発生量が多いものが良いとされる。そのため、主に広葉樹の中でも堅木のチップを用いられる。その中でも、具体的にはサクラ、ナラ、クルミ、リンゴ等を用いることが多い。樹脂含有量が多いものはすすが出やすいために製品が黒ずむうえ、香りもあまり好ましくないとされる。また、日本で比較的良く見かけるスギ、マツ、ヒノキ等の軟木についても、樹脂含有量が多いために普通は用いられない。

木材は主として、酢酸・アセトン・フェノール等及びセルロースタールを含むセルロース (50%)、酢酸・蟻酸・フルフラール等を含むヘミセルロース (15~20%)、メタノール・アルデヒド等を含むリグニン (20~30%) から成り、これらを統合すると 95%以上となるために木材の主要 3 成分と言われる¹²⁾。木の種類によりこれらの成分の含有量が違うため、それぞれの食品に適した木材を選ぶ必要があると言える。

木材は加熱されることで水分が蒸発し、150℃くらいから分解が始まる。200℃ごろより分解は激しくなるが、これは木材中のヘミセルロースとリグニンの一部が分解するためで、酢酸、メタノール、蟻酸、木ガス等が発生する。さらに、270℃に到達するころにはセルロースが激しく分解し、350℃ではリグニンの残部が炭化して紫色の煙を発する。主要 3 成分の中でも、ヘミセルロースは酢酸、蟻酸、フルフラール等を生成し、全体として刺激臭を持つのが特徴である。一方、セルロースは酢酸、アセトン、フェノール等を生成し、リグニンはメタノールや各種芳香性アルデヒド類を含んでいるため、良好な芳ばしい燻煙臭を生成させる。そのため、製品に良質な燻煙臭と適当な着色を与えるためには、リグニンとセルロースを同時に分解する温度領域にする必要があり、発煙温度は 350℃以下にならないようにすることが良いとされている¹³⁾。

これらの燻煙成分のロースハムへの浸透に関する諸因子として、燻煙時間、燻煙温度、燻煙材料の違いなどのほか、乾燥工程におけるハム表面の乾燥状態が挙げられる。燻煙中の一部成分がハム表面に吸着され、これが毛細現象によって浸出する水中に溶解込み、水の移動に逆行して拡散していくと考えられている。しかし、燻煙成分の付着および浸透の様相については十分知られていないのが現状である。

乾燥工程において、加熱・乾燥が進むことでハム表面においてタンパク質の熱凝固により弾力性のあるうすい膜が作られる。それと同時に製品の表面は多孔質となり、燻煙成分が内部まで浸透しやすい状態になる。しかし、乾燥工程の際にハムの表面が乾燥しすぎていると、表面が硬くなりすぎてしまうために吸着しにくく、製品は薄い色となる。一方、乾燥不足により製品の表面に水分が過剰の状態では、燻煙しても着煙状態が不均一で縞模様を生じる。そのために、燻煙工程で必要以上に時間がかかり、結果として製品の皮が硬くなってしまうと言われている¹⁴⁾。しかし現在、燻煙成分が吸着しやすい表面の乾燥条件は定量化されておらず、経験的なものに頼っている状態である。

1.6 本研究の背景と目的

現在日本ではハムやソーセージ、ベーコンなどの燻製品の製造工程において、温度や時間の管理などは経験的に導かれたものから成り立っている。ヨーロッパ（特にドイツ）においても技術は確立しているが、それらの科学的な検証はされていないのが現状である。そこで、今までの経験的に導かれた数値を学術的、科学的に裏づけをすることは、より効率的に美味しい製品を製造するに当たって不可欠であると考えられる。

本研究室では、日本でのスモーク技術のパイオニアである花木工業株式会社と共同し、主にロースハムの工業的製法の科学的定量化を目的として、最適な製造工程の解析を行う。

「どうすれば美味しいスモークフレーバーをつけることができるのか。」ということ、温度、物性、化学反応の観点から解析する。その際、実際に使用されているスモークハウスを製造している方々の指導のもと、研究者の立場だけでなく製造者として、製品の製造効率なども考慮しながら解析していく。

ハムの製造工場で行われている製造工程における「この温度、時間、風速で乾燥、燻煙させたらハムに均一なスモークフレーバーが付着する。」というポイントには必ず科学的根拠があると考え、科学的に解析・定量化する。

製造工場での問題点として、スモーク工程で発生する煙の処理、装置の洗浄などが挙げられている。製造工程を科学的に解析することにより「同じ燻煙条件でも、よりスモークの付着しやすいハム表面の乾燥条件。」もしくは「同じハム表面の乾燥条件でも、よりスモークの付着しやすい燻煙条件。」を定量化することができれば、燻煙工程で発生する煙を抑えることができる。そしてこれは消煙・洗浄時にかかる時間やコストを削減するため、製造による自然環境に与える影響を軽減し、製品の品質を落とすことなく低価格化につながると考えている。

本研究では製造工程の中でもスモーク工程に着目し、燻煙成分の吸着・浸透メカニズムの解析を目的とする。工場レベルで使用されているスモークハウスをスケールダウンした超小型スモークハウスを花木工業株式会社から提供していただき、実際にロースハムを製造することで実験を行う。

同条件でスモーク工程が行われる場合、燻煙成分の吸着・浸透にはロースハムの含水率が大

きく影響すると考えている。そこで、前工程である乾燥工程の条件を変えることで、燻煙成分の吸着量にどのような影響を与えるかを調べ、含水率と吸着量の関係について考察する。さらに、ロースハムにおける燻煙成分の拡散係数を算出することで吸着・浸透メカニズムを解析する。また、製造工程全体を通した物性値の変化についても言及する。

1.7 本論文の構成

本論文は以下の 6 章より構成される。

第 1 章では、本研究の背景と目的、及び関連する既往の研究を示した。

第 2 章では、今回用いた製造方法に関して、製造工程全体を通して説明した。

第 3 章では、塩せき工程に関して言及した。その際、塩せき条件を変えて実験を行い、ロースハムの物性、化学反応について測定、考察することで、塩せき行程におけるロースハムへの影響について検討した。

第 4 章では、製造工程全体を通したロースハムの物性値への影響について考察した。また、理論計算による実測値の予測が可能かどうかを検討した。

第 5 章では、ケーシング及びロースハムにおける燻煙成分の吸着・拡散について考察した。また、理論計算により拡散係数を算出し、メカニズムの科学的な解析を行った。

第 6 章は、本研究の要約、及び本研究により得られた結果、今後の展望を示し、それを総括したものである。

さらに、巻末に Appendix として実験に用いた超小型スモークハウスの概要を示した。

第2章 ロースハムの製造工程

今回の実験で行ったロースハムの製造工程について、標準とされる方法を示す。

2.1 整形

豚ロース肉（約 1000g, 高さ 約 60mm, 横幅 約 130mm, 長さ 約 150mm, (図 2-1)) の表層には厚い脂肪が付いている。脂肪部は赤身部の組織とは大きく異なるため、塩せき工程でのピクル液の浸透や乾燥工程等での加熱による温度上昇等において、赤身部とは異なる変化が起こると考えられる。そのため、豚ロース肉全体から脂肪部を丁寧に取り除いた (図 2-2)。

この操作により、豚ロース肉の重量は約 1000g から約 520g 前後（高さ 約 40mm, 横幅 約 90mm, 長さ 約 150mm）に減少した。



図 2-1. 豚ロース肉



図 2-2. 脂肪除去後

2.2 塩せき

ロースハム独自の特徴を持たせるため、設定温度 4℃の冷蔵庫内で 10.8wt%ピクル液（塩漬製剤を蒸留水に溶解させた溶液）1000g の中に整形後の豚ロース肉を 1 週間浸漬させた。浸漬させる際には 2L プラスチックタッパー（高さ 約 80mm, 横 約 130mm, 長さ 約 200mm）を用い、1 日ごとに上下をひっくり返した。

このとき、豚ロース肉全体へピクル液を早く浸透・拡散させるため、浸漬前に予め肉重量の約 15%の 10.8wt%ピクル液を豚ロース肉に直接注入した。注入量が約 15%の理由としては、肉重量の 10～20%が適正と言われているためであり¹⁵⁾、豚ロース肉に対し 9 点に分けて均等に注入した。また、注入には 50ml テルモシリンジ（テルモ株式会社製）及びテルモ注射針(Φ1.20×38mm, テルモ株式会社製)を用いた。

使用した塩漬製剤（食肉製品用塩漬剤製剤 ダイイチ MIX ハム#10（株式会社第一化成製））の成分表を表 2-1 として示す。

表 2-1. 塩漬製剤の成分表

ポリリン酸ナトリウム	5.00%,	L-グルタミン酸ナトリウム	2.80%
L-アスコルビン酸ナトリウム	2.80%,	ピロリン酸四ナトリウム	1.70%
ピロリン酸二水素二ナトリウム	1.70%,	亜硝酸ナトリウム	0.55%
シクロデキストリン	0.55%,	香辛料抽出物	0.01%
アラビアガム	微量		
食品素材（食塩，ぶどう糖，砂糖，水あめ）		84.89%	
※食塩は全体の約 56%			

2.3 塩抜き

塩せき後のロースハム表層部分についている過剰な塩分を抽出し、塩味の均一化を調節するために塩抜きを行った。

8.5L プラスチックタッパー（高さ 約 115mm，横 約 230mm，長さ 約 330mm）に蒸留水 5L を注ぎ，スターラーチップ（Φ14.5mm，長さ 50mm）と MAG-MIXER（ヤマト株式会社製）を用いて強制対流を起こした水中に，キッチンペーパーで丁寧に水気を拭き取った塩せき後のロースハムを 30min 浸漬させた（図 2-3）。その後，蒸留水を新しく入れ替え同様の方法でロースハムを 30min 浸漬させることで，合計 1h の塩抜きを行った。このとき，4.5℃に設定したプログラム低温恒温器 IN600（ヤマト科学株式会社製）内で予め蒸留水を冷却し，塩抜き自体も恒温器内で行うことによりロースハムの温度上昇を防いだ。

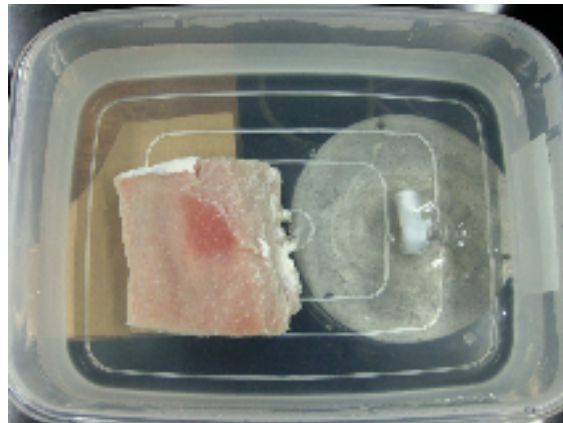


図 2-3. 塩抜き

2.4 ケーシング

スモークハウス内での乾燥・加熱時における肉の身割れや脂肪の分離等を防ぐため、ファイブラスケーシング（フタムラ化学株式会社製（図 2-4））に塩抜き後のロースハムを充填した（図 2-5）。このとき、事前にファイブラスケーシングを 30min 以上ぬるま湯に湯漬けし、充填には JET HORN（JET NET CORP 製（図 2-6））及び TIPPER TIE（A DOVER COMPANY 製（図 2-7））を用いることで、ケーシングと肉の間に隙間が生じないように注意した。

ファイブラスケーシングは一般的に植物性繊維を主原料としており、水分、燻煙成分の透過性が良く、強度も高いためにロースハムやボンレスハム等の比較的大きい製品に用いられる。その他にもケーシングには様々な種類が存在し、製品や用途により使用される種類が異なる。また、現在では科学技術の進歩により、雰囲気条件の違いによってケーシングを透過する成分を制限することのできる SMO ケーシング（選択透過性フィルム）と呼ばれる高機能性ケーシングも開発されており、注目されている¹⁶⁾ ¹⁷⁾。



図 2-4. ファイブラスケーシング



図 2-5. ケーシング後

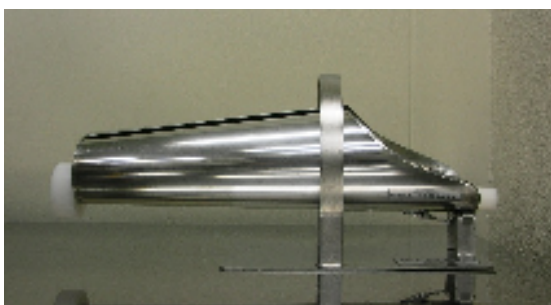


図 2-6. JET HORN

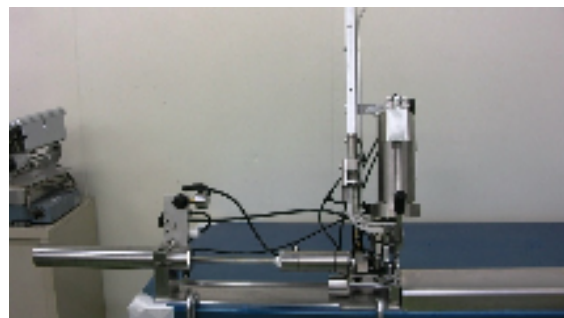


図 2-7. TIPPER TIE

2.5 第一乾燥・第二乾燥

超小型スモークハウス（庫内サイズ：750×650×700mm，花木工業株式会社製（図 2-8））にケーシング後のロースハムを吊り下げ（図 2-9），加熱・乾燥を行った．それぞれの乾燥工程で条件を変えることにより（表 2-2），第一乾燥ではハムの肉色の固定を，第二乾燥ではハム表面の乾燥を主な目的としている．



図 2-8. 超小型スモークハウス



図 2-9. ロースハムの吊り下げ

表 2-2. 第一・第二乾燥の条件

工程	設定温度	乾燥時間
第一乾燥	乾球温度 60℃	30min
第二乾燥	乾球温度 70℃	90min

2.6 乾燥スモーク・加湿スモーク

燻煙食肉製品の特徴である燻煙の香り付け，スモークカラー，つや等を与えるという嗜好性の向上を主な目的として行う．乾燥スモーク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．それぞれの条件を表 2-3 に示す．

燻煙材としてスモークウッド・サクラ（進誠産業株式会社製（図 2-10））40g を用い，スモークハウスのゼネレーター内に設置して使用する（図 2-11）．その際，庫内に燻煙を送り込むためのバルブを閉じた状態で，スモーク工程の 10min 前からゼネレーターのスイッチを ON にしてウッドを加熱，燻煙を発生させる．その後，スイッチを ON にしたままの状態バルブを開放し，庫内に燻煙を送り込んでスモークを行った．また，加湿スモーク時にボイラーから吹き出る水蒸気の圧力は約 0.1MPa となるよう調節した．



図 2-10. スモークウッド・サクラ

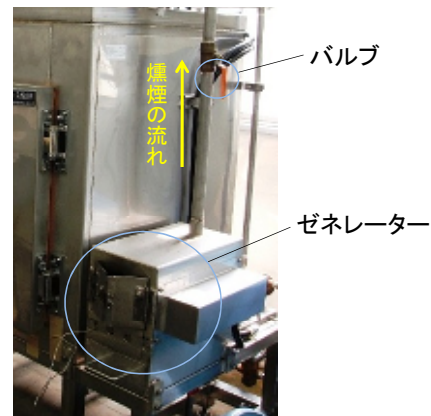


図 2-11. ゼネレーターとバルブ位置

表 2-3. 乾燥・加湿スモークの条件

工程	設定温度	燻煙時間
乾燥スモーク	乾球温度 70℃	10min
加湿スモーク	湿球温度 58℃	10min

2.7 蒸煮殺菌

スモーク工程後，湿球温度を 78℃に設定して 40min 殺菌する．このとき，製品の中心温度を 65～68℃まで上げるのが一般的とされる．これは，食品衛生法によりロースハム等の加熱食肉製品における殺菌基準は「その中心部の温度が 63℃30 分以上の殺菌」と定められている¹⁸⁾ ためである．

この加熱殺菌によって主にサルモネラ菌とぶどう球菌死滅する¹⁹⁾ が，リステリア菌を死滅させるためには製品の中心温度 65℃，F₇₀ 値 40min の殺菌が必要との報告もある²⁰⁾．このため，実際の製造現場では殺菌不足による食中毒を防ぐために中心温度を 71～72℃まで上げることもある．

一方，70℃の湯で煮ることにより殺菌する方法もあるが，湯を 70℃一定に調整するのが難しいこと，殺菌中に肉エキスが湯中に染み出してしまうことが原因で現在はあまり行われていない．



図 2-12. ロースハムの完成品

以上，標準とされるロースハムの製造工程を示した．本研究ではこの方法を基に実験を行っているが，実際の製造現場では様々な条件において製造されており，その方法は多岐にわたると言える．

第3章 塩せきによる物性値の変化

塩せきはロースハムの製造工程の中でも重要な工程の一つであり，これによりハム特有の風味付け，保存性の向上，発色作用等，様々な変化が起こる．また，塩せきをすることにより食肉はハムと呼ばれる．

そこで，この工程によるロースハムの各評価項目を調べることにした．

3.1 標準的な塩せき

3.1.1 試料及び実験方法

2.2 に記した方法で塩せきを行った．このとき，赤身部と脂肪部でのピクル液の浸透の違いを調べるため，整形時に脂肪部を切り取らず（図 2-1）に塩せきした．また，浸漬に使用するピクル液の量は豚肉重量の 50%とし，塩せき期間は 4 日間，1 週間，2 週間とした．

- ・ 試料サイズ

重量：約 1000 [g]

高さ×横幅×長さ：約 60×120×160 [mm]

※それぞれの試料の平均的なサイズだが，試料間での大きな差は無かった．

- ・ ピクル液条件

濃度：10.8 [wt%]

浸漬用：約 500 [g]

インジェクション用：約 150 [g]

※浸漬及びインジェクションに用いたピクル液の量は，それぞれ豚肉重量の 50%，15%である．

3.1.2 測定項目及び測定方法

〔1〕 試料重量変化率

塩せき終了後，キッチンペーパーで丁寧に水気を拭き取り，電子天秤を用いて重量を測定した．その値と塩せき前（生豚ロース肉）の重量を基に算出した．

〔2〕 含水率

塩せき終了後のロースハム表面（0mm）、表面から 10mm、20mm、中心の計 4 点（図 3-1）の含水率を測定した。各位置から約 2g ずつ切り取り、アルミホイルで作った容器の中に入れた。そのときの試料重量と 100℃に設定した恒温槽（Constant Temperature Oven DN600（ヤマト科学株式会社製））内で 24h 乾燥させた後の試料重量とを比較する重量乾燥法を用いることにより、各位置での水分含率（湿潤基準）を算出した。そのとき使用した計算式を以下に示す。

$$W = \frac{M_0 - M_{dry}}{M_0} \times 100$$

W：含水率〔wet%〕 M₀：初期重量〔g〕 M_{dry}：乾燥後試料重量〔g〕

〔3〕 水分活性（Aw）値

塩せき終了後のロースハム表面（0mm）、表面から 10mm、20mm、中心及び脂肪部の計 5 点（図 3-1）の Aw 値を測定した。各位置での試料を細切りにし、試料容器容量の 3 分の 2 以上になるように入れ（約 8g）、設定温度 25℃の水分活性測定器（Lab Master-aw（novasina 製））を用いて測定した。

〔4〕 色彩

塩せき終了後のロースハム表面（0mm）、表面から 10mm、20mm、中心及び脂肪部の計 5 点（図 3-1）の Aw 値を測定した。ハンディ型簡易分光色差計 NF333（日本電色製）を用い、各位置での L*a*b*色度座標を測定した。その後、a*・b*値を基に C*値を算出した。そのとき使用した計算式を以下に示す。

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

〔5〕 pH

1 週間塩せき後のロースハム中心及びピクル液の pH を測定した。測定には pH meter D-21（HORIBA 製）及び ISFET pH 電極 0030-10D（HORIBA 製）を用いた。

〔6〕 Na 濃度

1 週間塩せき後のピクル液の Na 濃度〔wt%〕を測定した。測定には塩分濃度計 SWC-501SA（株式会社三商製）を用いた。

また、サンプルとして塩せきをしてない豚ロース肉及びピクル液についても同様に測定を行った。

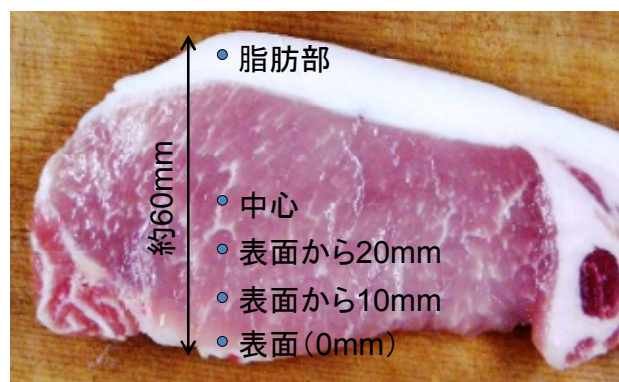


図 3-1. 測定位置

3.1.3 結果及び考察

〔1〕 試料重量変化率

各塩せき期間終了後における試料重量変化率を表 3-1 として示す.

表 3-1. 試料重量変化率

塩せき期間	4 日	1 週間	2 週間
重量変化率 [%]	13.94	15.52	16.38

塩せき期間が長くなるに従って重量変化率も大きくなった. これは浸漬をすることにより, ピックル液が豚肉表面から内部にかけて浸透するためである.

しかし, 4 日間の塩せきにおいて, 塩せき前に豚肉重量 15%のインジェクションを行っているにもかかわらず, 重量変化率は 15%を下回る結果となってしまった. これはインジェクション及び浸漬によって豚肉に食塩が浸透し, 食塩の作用により肉組織からの脱水及び塩溶性タンパク質の溶出が起ること, 豚肉表面から内部にかけての水分移動とは逆方向の現象が起こるからであると考えられる. また, 塩せき期間の違いによる重量変化率に大きな差が表れなかったことも, これが原因として挙げられる.

〔2〕 含水率, Aw 値

各塩せき期間終了後における各位置での含水率及び Aw 値を図 3-1 として示す。

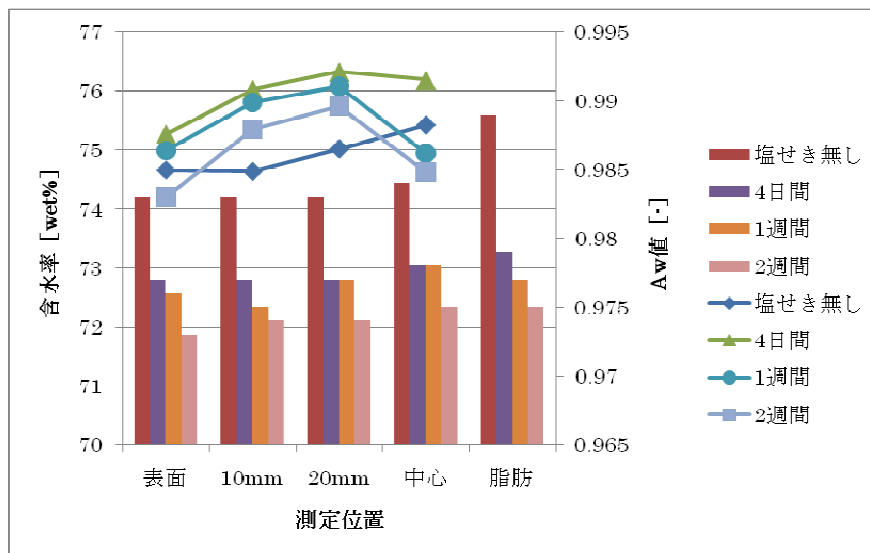


図 3-1. 含水率, Aw 値

折れ線グラフは縦左軸の含水率を、棒グラフは縦右軸の Aw 値を表す。

塩せきをすることにより全体的に各位置での含水率が上がっている。これは、インジェクションによって豚肉内部に水分が注入されたこと、浸漬により豚肉表面から内部方向への水分移動が起こったことが原因だと言える。しかし、表面から 20mm の位置では内部に進むに従って含水率が大きくなっているのに対し、中心では含水率が下がっている。このことから、浸漬による内部方向への水分移動が起こるものの、中心部までの移動はほとんど起きておらず、また、それと同時にピクル液に含まれる食塩により脱水作用が起きているため、表面に近い位置での含水率が下がっていると考えられる。塩せき期間が長くなるに従い、全体的な含水率の低下が起こる結果となった原因についても、食塩による脱水作用が挙げられる。

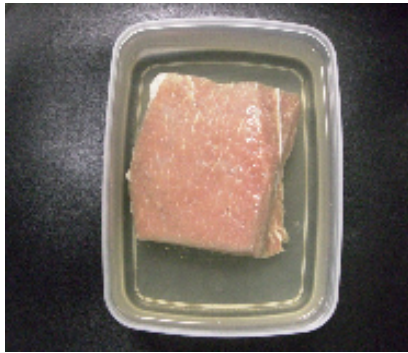
Aw 値は塩せきによる食塩の浸透によって値が下がる。塩せき期間が長くなるに従い、全体的な Aw 値も下がっていることから、豚肉表面から内部にかけて食塩の浸透が起きていることが分かる。一方、各位置における Aw 値の差はあまり見られなかった。これはインジェクションによって内部にピクル液を注入することで、内部の Aw 値が下がったことが原因だと言える。COMAPOSADA ら²¹⁾によると、豚肉表面の Aw 値が高い場合、温度上昇による含水率の低下は大きく、Aw 値が低い場合は含水率の低下は小さいとされる。安全面を考慮した場合、塩せきにより Aw 値を下げることは有効であるが、これは次の乾燥工程における乾燥時間の増加につながる。これは製造コストの増加につながるため、安全性を考慮しつつ、バランスのよい豚肉表面の Aw 値にする必要があると考えられる。

表面と脂肪部の Aw 値を比較すると、どちらも豚肉表面の位置にも関わらず Aw 値に差が見られた。特に脂肪部は赤身部のどの位置よりも値が高い結果となった。これは、豚肉

組織の違いにより食塩の浸透・拡散速度に差があること、赤身部と脂肪部では含水率に差があることが原因であると考えられる。

塩せきを行うことで、ピクル液に含まれる食塩、ポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムの効果により、筋繊維の膨潤化とミオシン、アクトミオシンの溶解、それに続くアクチンとミオシンの解離が起こる。このように筋原繊維外へ抽出されたタンパク質により塩せき肉は高い粘性を帯びる（図 3-2）と共に、解離したタンパク質の極性アミノ基が水分子を引き付けることで豚肉の保水性・結着性が増す。また、次の乾燥・スモーク・殺菌工程で加熱されることにより、タンパク分子の構造変化を伴った三次元の網目構造が作られることで良質な加熱ゲルを形成し、その網目空間に毛管圧に由来される水が固定されて保水性・結着性はさらに高くなる²²⁾とされている。また、このような脱水、タンパク質の溶出による筋繊維の構造変化に関して、A 帯のミオシンフィラメント（図 3-3）が多く残るものほど上質なロースハムであり²³⁾、塩せきにより溶出されるミオシン/アクトミオシン比によって、結着性の善し悪しが決定される²⁴⁾とされている。

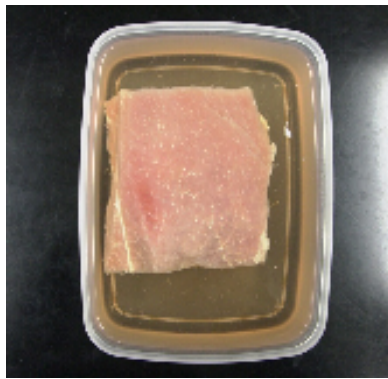
・ 1 日目



・ 2 日目



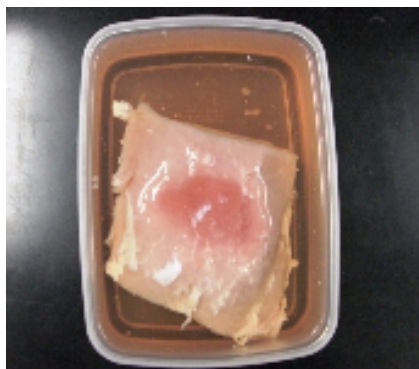
・ 3 日目



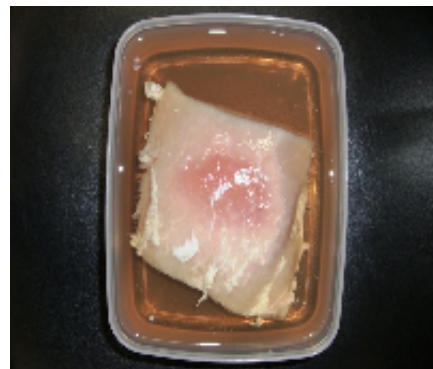
・ 4 日目



・ 5 日目



・ 6 日目



・ 7 日目

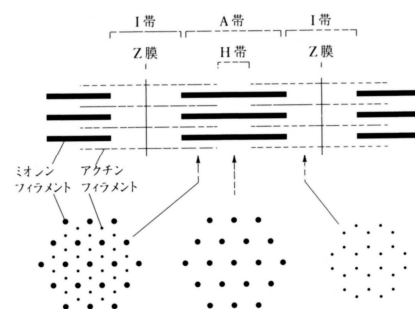


図 3-2. 塩せきによる変化（脂肪除去肉） 図 3-3. 筋繊維内フィラメントの配列図 ²²⁾

〔3〕 色彩

各塩せき期間終了後における各位置での L^* 及び C^* 値を図 3-4 として、試料断面を図 3-5 として示す。このとき L^* 値は明度を表し、値が高いほどその色が明るいことを示す。また、 C^* 値は彩度を表し、値が高いほどその色が鮮やかなことを示す。

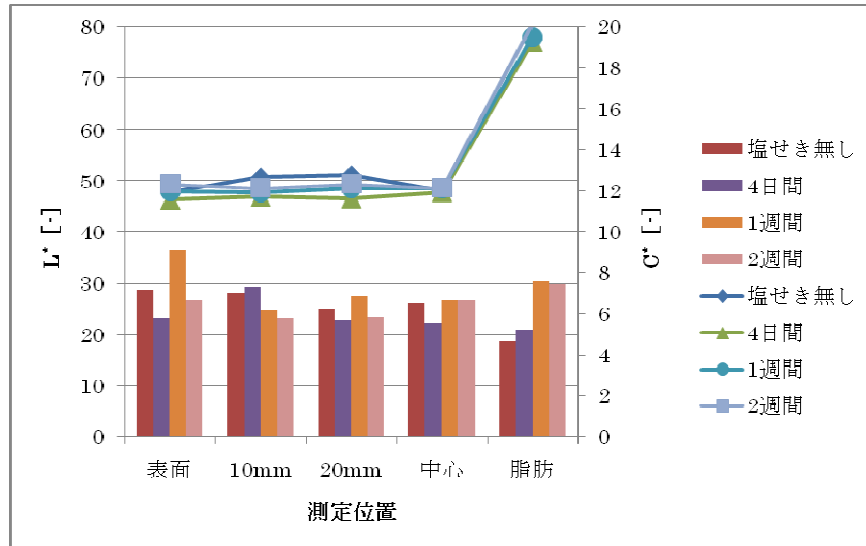


図 3-4. L^* 及び C^* 値

折れ線グラフは縦左軸の L^* 値を、棒グラフは縦右軸の C^* 値を表す。

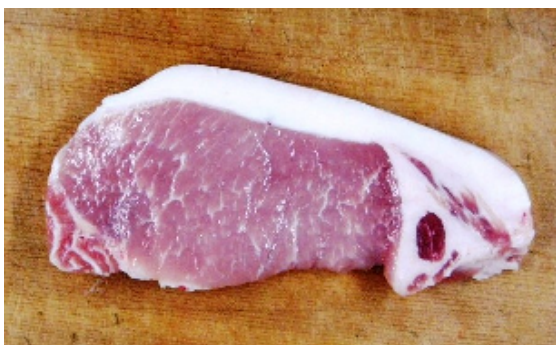
1.5 で述べたように、塩せきをすることで肉は鮮赤色 (cured meat color) に発色する。図 3-5 において塩せき無しの豚肉と比較すると、塩せきをすることにより全体的に赤色が強くなったように見える。図 3-4 を見ると、塩せきを行った豚肉の L^* 値が若干下がっており、明度の低下によって赤色が強いように見えると考えられる。

しかし、塩せき後と塩せき前においてあまり大きな差がないために、発色が行われていないように感じられる。死後、新鮮肉の断面は還元型ミオグロビン (RMb) によるやや暗い紫赤色であるが、表面が酸素に触れることにより酸素が結合し、誘導体 MbO₂ を生じて鮮赤色に変化する。これはブルーミングと呼ばれ、図 3-5 における塩せき無しの豚肉断面の色はこの状態であると言える。しかし、この MbO₂ は長時間後には徐々に自動酸化が起これ、肉色は褐色のメトミオグロビン (MetMb) へと変化する²⁾。仮に今回の塩せきにより発色が行われていないとすると、塩せき無しの豚肉の L^* 及び C^* 値と、塩せき後の値に差が生じるはずである。つまり、それぞれの値に大きな差が無いことから、塩せきによる発色は行われていると言える。

一方で、塩せき期間による色彩の大きな差は見られなかった。発色剤として用いられる亜硝酸塩は豚肉中を塩化ナトリウムよりも緩慢に拡散し、塩化ナトリウムによる組織中の変化による物理的要因と、組織成分と亜硝酸塩との反応による化学的要因が大きく影響する²⁵⁾ とされるが、インジェクションにより豚肉内部に直接注入することで内部からも浸透・拡散したこと、塩漬製剤に含まれるアスコルビン酸ナトリウムにより亜硝酸塩の発色

作用が促進された²⁶⁾ことから、比較的短い4日間の塩せきでも発色が完了したと考えられる。また、KOL/OZYN-KRAJEWSKAD²⁷⁾によると、発色に関して、塩せき温度及び整形から塩せきまでの経過時間は影響を及ぼさず、使用した塩漬製剤の種類及び濃度が大きく影響するとされる。今回の実験では同じ種類、濃度のピクル液を使用しており、これも一つの要因として挙げられる。

・塩せき無し（生豚ロース肉）



・4日間塩せき（インジェクション有り）



・1週間塩せき（インジェクション有り）



・2週間（インジェクション有り）



図 3-5. 各塩せき期間終了後の断面図（インジェクション有り）

[4] pH, Na 濃度

塩せき無し及び1週間塩せき後の pH, Na 濃度を表 3-2 に示す.

表 3-2. pH, Na 濃度

測定位置	塩せき無し		1 週間	
	pH(°C)	Na 濃度[wt%]	pH(°C)	Na 濃度[wt%]
ロースハム中心	5.81(12.0)	-	6.46(18.6)	-
ピクル液	7.13(7.8)	6.18	6.62(7.6)	5.10

豚肉の死後直後の pH は 6.5 付近とされているが, 死後解糖が起こることにより pH は低下し, 低下した最低の pH (最終 pH) は 5.4~5.5 と言われている²⁾. また, このとき豚肉の保水性は最も低い状態とされ, これより pH は上昇・低下のどちらに変化しても保水性は増加する²⁸⁾. 塩せきをすることによりロースハムの pH は上昇するが, これはピクル液に含まれるリン酸塩の効果によるものであり, これとともに保水性・結着性も増加する. その一方で, 塩せきによってピクル液の pH は低下した.

ピクル液の Na 濃度に関しては, 塩せきをすることにより低下した. 1 週間の塩せきによって約 1%低下しているが, これはピクル液から豚ロース肉に浸透・拡散したためである.

3.2 インジェクションの有無による違い

塩せきを行う際, インジェクションによって直接豚ロース肉内にピクル液を注入することにより塩せき期間を短くすることができる. そこで, インジェクションによる豚ロース肉への影響を調べることにした.

3.2.1 試料及び実験方法

試料, 実験方法ともに 3.1.1 と同条件で実験を行った. このとき比較対象として, インジェクション行っていない豚ロース肉を用意し, 同条件で塩せきを行った.

3.2.2 測定項目及び測定方法

試料重量変化率, 含水率, Aw 値, 色彩に関して物性値の測定を行った. 測定方法は 3.1.2 と同じである.

3.2.3 結果及び考察

〔1〕 試料重量変化

各塩せき条件及び期間終了後における試料重量変化率を表 3-3 として示す.

表 3-3. 試料重量変化率

インジェクションの有無	4 日間 [%]	1 週間 [%]	2 週間 [%]
有り	13.94	15.52	16.38
無し	5.18	10.02	12.97

塩せき期間が長くなるにつれ重量変化率は大きくなる. インジェクション有無で比較すると, インジェクション無しの方が大きく変化する結果となった. これは, インジェクションを行っていないために, ピックル液による豚ロース肉表面から内部にかけての水分移動が起こりやすくなったためだと言える. また, 豚ロース肉内部の塩分濃度も低いため, インジェクション有りと比べて脱水があまり起こっていないためと考えられる.

しかし, インジェクション無しにおいても, 1 週間~2 週間にかけて重量はあまり増加していない. これは, 徐々に食塩が浸透・拡散したことにより脱水作用が起こったためだと考えている.

〔2〕 含水率

各塩せき条件及び期間終了後における含水率を図 3-6 として示す.

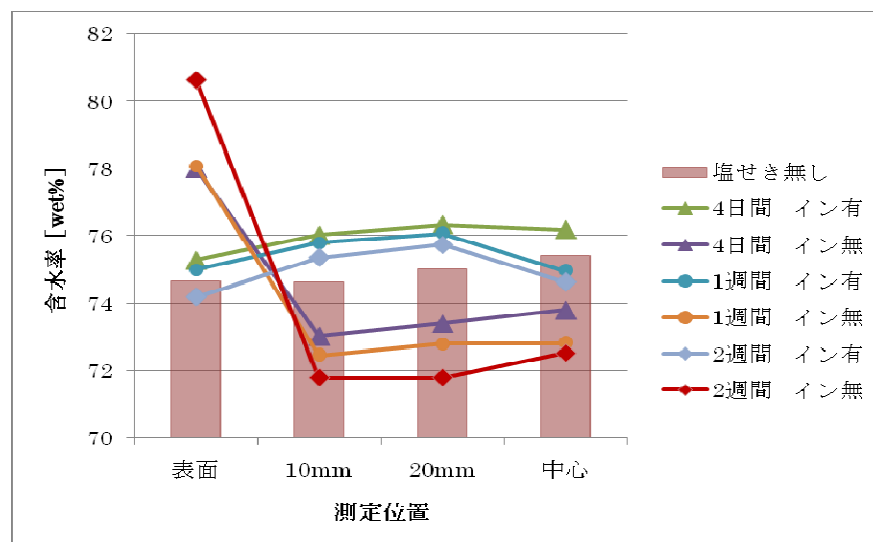


図 3-6. 含水率

棒グラフは塩せきを行っていない豚ロース肉の含水率を示す。

インジェクション無しについて、塩せき無しのものとは比べて塩せき期間に関係なく含水率が下がっている。これは、食塩の作用により豚ロース肉内部から脱水が起こったからだと言える。また、塩せき期間が長い条件ほど含水率が下がっていることについても、食塩の浸透・拡散が進んだことにより脱水作用も大きくなったからであると考えられる。しかし、表面部においては塩せき期間が長いほど含水率が高くなった。これは表 3-3 に示したように、インジェクション無しにおいてはピクル液による豚ロース肉表面から内部にかけての水分移動が起こりやすいためだと言える。しかし、表面部以外で含水率は低いことから、拡散速度は非常に遅い、もしくは表面部以外に水分は浸透しないと考えられる。

[3] A_w 値

各塩せき条件及び期間終了後における A_w 値を図 3-7 として示す。

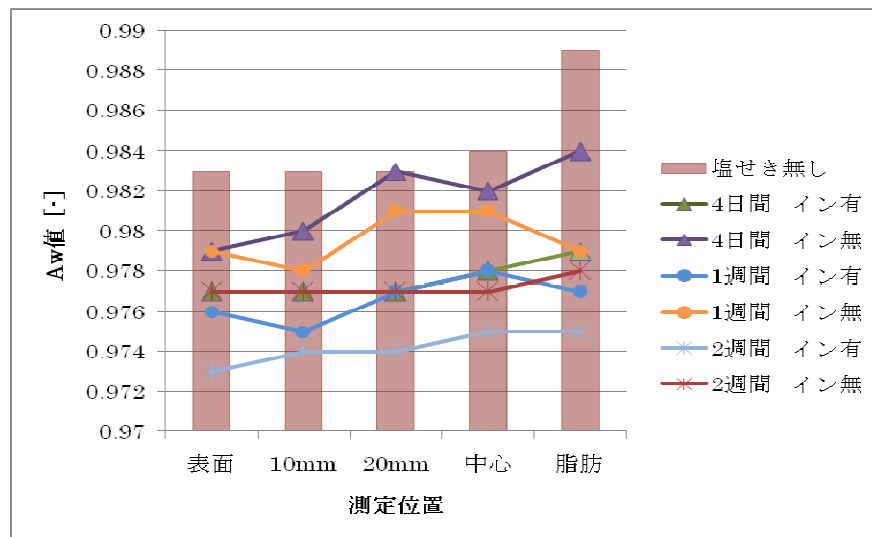


図 3-7. A_w 値

棒グラフは塩せきを行っていない豚ロース肉の A_w 値を示す。

塩せき期間が同じ場合、インジェクション有りの方が A_w 値が低くなった。これはインジェクションによって、ピクル液中の食塩が豚ロース肉中に早く拡散するからである。さらに、浸漬により豚ロース肉表面からも食塩が浸透・拡散するため、表面部における A_w 値は中心部と比較して低い値となっている。

インジェクション有り・4日間の条件とインジェクション無し・2週間の条件において A_w 値はほぼ同じ値となった。また、安藤ら²⁹⁾によると、インジェクションを行わない場合における塩せき期間中の豚ロース肉中の塩分濃度分布は、表面から中心にかけて低くなり、濃度がほぼ一定になるためには20日間以上の塩せきが必要とされており、VESTERGAARDら³⁰⁾は、43hの浸漬をした場合でも豚肉表面から20mmの位置における塩分濃度は浸漬液の食塩濃度の4分の1以下であり、それより内部に食塩はほとんど浸

透していないと述べている。これらのことからインジェクションによる影響は非常に大きく、これによって塩せき期間を大幅に短縮できると言える。

〔3〕 色彩

各塩せき条件及び期間終了後における L^* 及び C^* 値をそれぞれ図 3-8, 図 3-9 として、試料断面を図 3-10 として示す。

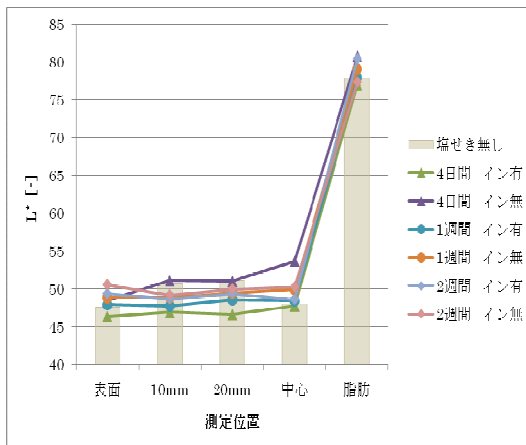


図 3-8. L^* 値

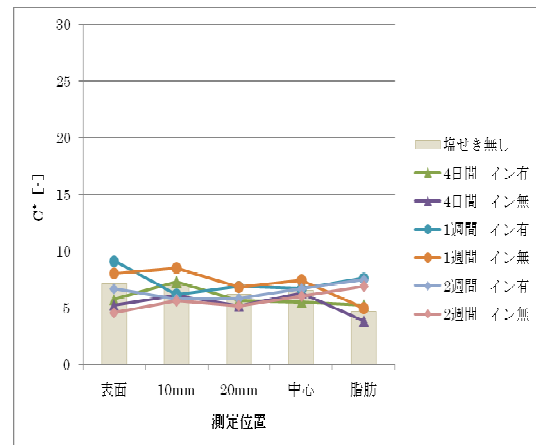


図 3-9. C^* 値

図 3-8 より、4 日間塩せきした試料の L^* 値は塩せき無しの試料と近い値を示し、図 3-10 の断面図を見ると、外側と比べて中心付近の色が若干白っぽく感じられる。これはピクル液に含まれる亜硝酸が中心部まで十分浸透していないために、発色が不十分だからではないかと考えられる。

しかし、それぞれの条件における L^* 、 C^* 値ともにはばらつきがあること、また、そのばらつきに大きな差がないことから、インジェクションによる色彩への影響はあまりないと言える。

・ 塩せき無し（生豚ロース肉）



・ 4 日間塩せき（インジェクション無し）



- ・1週間塩せき（インジェクション無し） ・2週間塩せき（インジェクション無し）

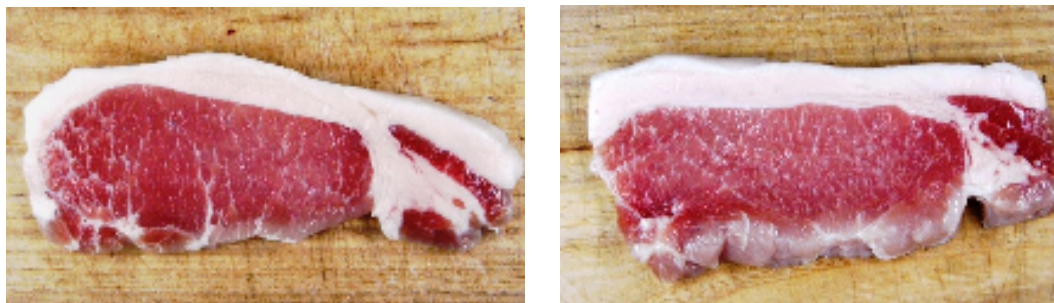


図 3-10. 各塩せき期間終了後の断面図（インジェクション無し）

以上より，インジェクションは主に含水率， A_w に影響があると言える．直接ピクル液を豚ロース肉内に注入することによる含水率の上昇，保水性・結着性の向上は製品完成後のジューシーな肉質を生み，歩留まりの増加，塩せき期間の短縮によるコストの低下も期待できる．

また，実際に製造現場ではインジェクション後にマッサージング処理が行われる場合もあり，これにより塩せき期間は1～2日間に短縮される（速成法）．しかし，安藤らによると速成法によるロースハムの硬さは，マッサージング処理を行っていないロースハムの60～70%程度であり³¹⁾，風味（ハム特有のフレーバー・熟成された旨味）に関しても塩せき期間の長い方が良い²⁹⁾とされているため，肉特有の歯ごたえ，風味の点で劣ると言える．また，市販の比較的低価で販売されているロースハム（特にスライス）には，歩留まりの増加を目的として肉重量の100%量のピクル液をインジェクションした製品もあり，必ずしも嗜好性向上のためだけにインジェクションが行われてはいないのが現状である．

3.3 ピクル液濃度の違いによる影響

本研究では10.8wt%ピクル液を用いているが，これは使用した塩漬製剤（食肉製品用塩漬剤製剤 ダイイチ MIX ハム#10(株式会社第一化成製)）の使用書に記されている濃度である．ピクル液濃度が塩せき後のロースハムに影響するか検討した．

3.3.1 試料及び実験方法

試料，実験方法ともに3.1.1と同条件で実験を行った．このとき，ピクル液濃度を変更した比較対象として，21.6wt%ピクル液を用いて同様に塩せきを行った．また，それぞれのピクル液濃度による塩せき期間は1週間とし，両条件共にインジェクションを行っている．

3.3.2 測定項目及び測定方法

試料重量変化率，含水率，Aw 値，色彩に関して物性値の測定を行った．測定方法は 3.1.2 と同じである．

3.3.3 結果及び考察

[1] 試料重量変化

各ピクル液濃度における試料重量変化率を表 3-4 として示す．

表 3-4. 試料重量変化率	
ピクル液濃度 [wt%]	1 週間
10.8	15.52
21.6	13.74

両条件とも浸漬前に豚肉重量の 15%量のピクル液をインジェクションしている．重量変化率を比べると，ピクル液濃度が高い方の値が小さい結果となった．これは，豚ロース肉内の食塩濃度が高いために，10.6wt%のものと比べて脱水作用の影響が大きくなったためと考えられる．

[2] 含水率，Aw 値

各ピクル液濃度における含水率，Aw 値を図 3-11 として示す．

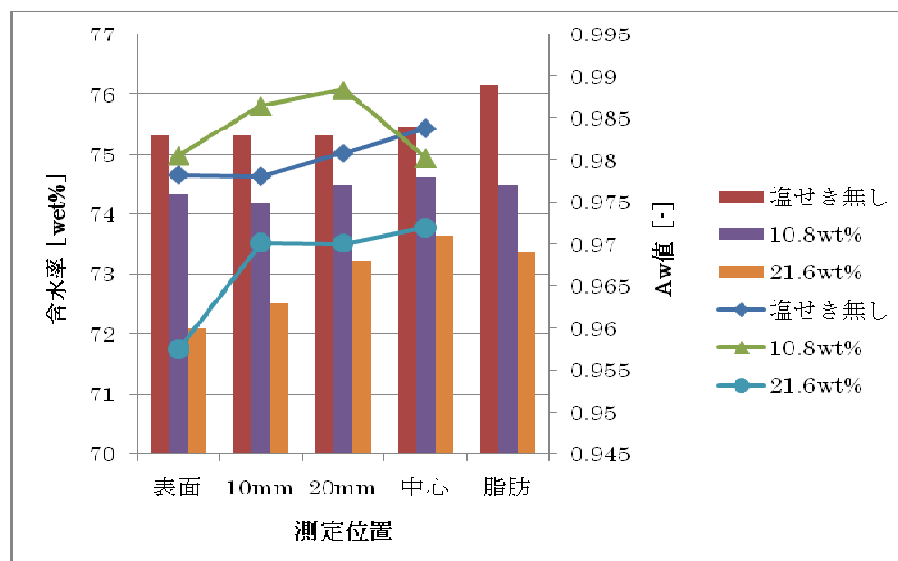


図 3-11. 含水率，Aw 値

折れ線グラフは縦左軸の含水率を，棒グラフは縦右軸の Aw 値を表す．

21.6wt%において含水率は大きく下がっている。これは重量変化率が小さくなっていた原因と同じく、豚ロース肉中の食塩濃度が高くなったことにより脱水作用が大きく働いたためだと言える。また、表面部において、10.8wt%における含水率は塩せき無しの値と大きな差が無いのに対し、21.6wt%においては大きく値が下がっている。塩せき中、ピクル液中の食塩により豚ロース肉表面においてタンパク変性が起こり、それによる組織の崩壊が起こるとされるが³²⁾、21.6wt%のピクル液に浸漬させることによる表面組織の崩壊が激しく、表面から内部方向への水分移動が起こりにくい状態になったのではないかと考えられる。

含水率と同様に A_w 値も全体的に下がっており、これについても豚ロース肉中の食塩濃度が高くなったことが原因として挙げられる。Graiver ら³³⁾によると、豚肉組織における食塩の拡散係数は、浸漬させる溶液の食塩濃度が高くなるに伴って高い値となるとされており、21.6wt%においては食塩が比較的全体に早く拡散したためにこのような結果になったと考えられる。

以上より、安全性を考慮した場合、 A_w 値の低下を目的としてピクル液濃度を高くすることは有効であると言えるが、現代では保存技術が進歩していること、さらに近年の健康志向による製品の減塩化が注目されていることから、実際の製造には適さないと考えられる。

[3] 色彩

各ピクル液濃度における色彩を図 3-12、試料断面を図 3-13 として示す。

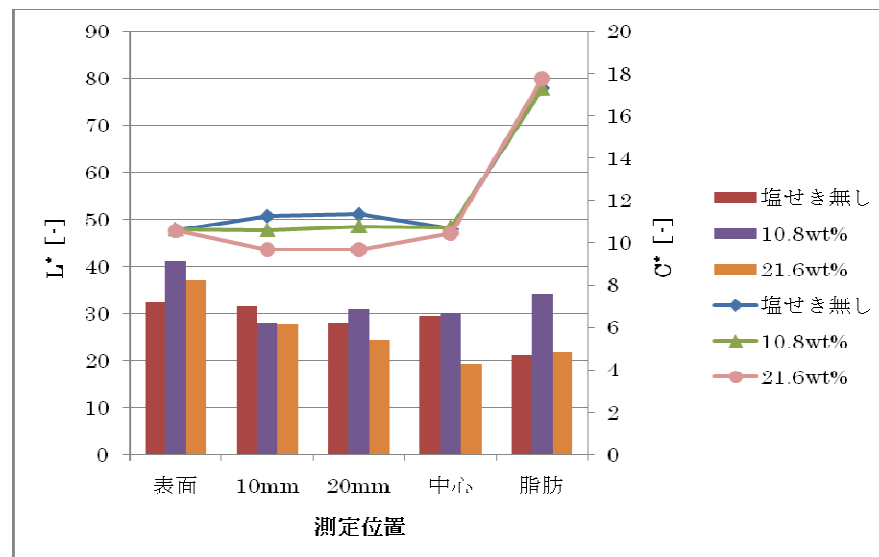


図 3-12. 色彩

21.6wt%において、表面から 10mm, 20mm での L^* 値が下がっている。また、図 3-13 を見ると 21.6wt%では全体的に色彩が暗く、赤色が濃く感じられる。前述に記したように、発色に関しては発色剤の種類・濃度が影響する²⁷⁾とされており、塩せき濃度が高いため

に同じ塩せき期間においても発色の進行程度が異なつたと考えられる。

しかし L^* , C^* 値ともに各条件において大きな差がないことから、濃度の違いによる発色の差はあまりないと考えられる。

・ 10.8wt%ピクル液 1週間塩せき



・ 21.6wt%ピクル液 1週間塩せき



図 3-13. 試料断面図（左右ともにインジェクション有り）

以上、塩せき工程における豚肉の物性値の変化について述べた。塩せきを行うことにより、ピクル液中の食塩の脱水作用により含水率、 A_w 値は減少する。一方、亜硝酸塩の発色作用により L^* 値が下がり、赤色が強く感じられた。

塩せき工程において、浸漬前にインジェクションによりピクル液を内部に注入する効果は大きく、歩留まり良くするだけでなく塩せき期間を短縮させると言えた。また、ピクル液濃度を 2 倍にすることで A_w 値をより下げることができたが、食塩による脱水作用が激しいために重量損失が大きいこと、豚肉中の食塩濃度が高いと考えられることより、実際の製造においては不適と言える結果となった。

第4章 製造工程全体を通した物性値の変化

前章では塩せき工程を行うことによる物性値の変化について調べた。本章では、塩せき工程後の乾燥・スモーク・殺菌工程を通したロースハムの物性値の変化について調べた。また、実測値を基に理論計算を行い、実測値を予測可能かどうか検証した。

4.1. 標準的な製造工程

4.1.1 試料及び実験方法

第2章に記した方法でロースハムの製造を行った。

4.1.2 測定項目及び測定方法

〔1〕 試料温度、庫内温度及び湿度履歴

スモークハウス内での工程（乾燥・スモーク・殺菌）においてロースハムの中心部と表面部の温度を測定した。このとき、中心部はシース型 K 型熱電対（ $\Phi 1.2\text{mm}$ ）を、表面部はシート型 T 型熱電対（シート表面 $7\text{mm} \times 7\text{mm}$ ）を用いた。

また、スモークハウス庫内の中心部に T 型熱電対及び湿度計（HMP45ASPF (VAISALA 製)）を設置し、製造工程中における庫内の温度及び相対湿度を測定した。

〔2〕 試料重量変化

ケーシング・乾燥・殺菌工程それぞれの終了後、電子天秤を用いて重量を測定した。このとき、表面に水気が多い場合は測定前にキッチンペーパーで丁寧に拭き取った。その値と塩せき前（生豚ロース肉）の重量を基に算出した。

〔3〕 含水率

3.1.2 と同様の方法で測定を行った。このとき、測定位置はロースハム表面（0～2.5mm）、表面 2.5～10mm（以下 10mm）、20mm、30mm、中心の計 5 点とした（図 4-1）。

〔4〕 水分活性（ A_w ）値

3.1.2 と同様の方法で測定を行った。このとき、測定位置は含水率と同位置とした。

[5] 色彩

3.1.2 と同様の方法で測定を行った。このとき、測定位置はロースハム側面、表面から10mm, 20mm, 30mm, 中心の計5点とした(図4-1)。

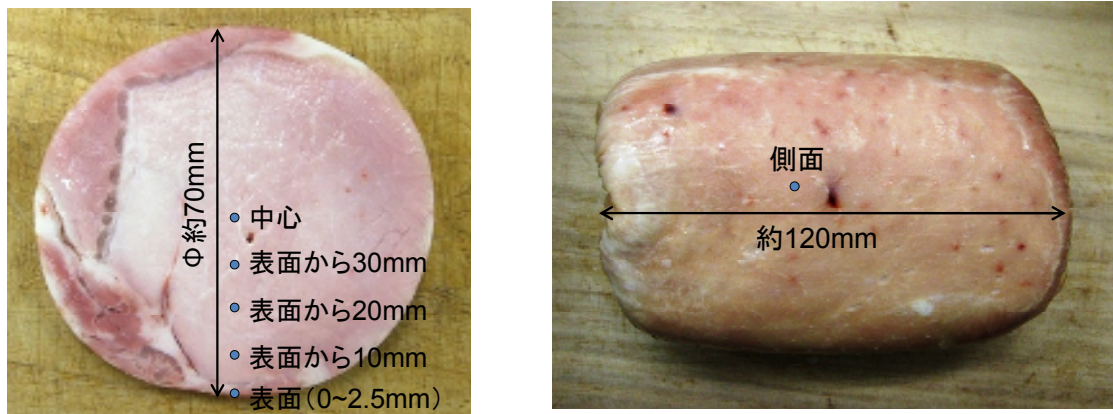


図 4-1. 測定位置 (左：断面，右：全体)

4.1.3 結果及び考察

[1] 試料温度，庫内温度及び湿度履歴

製造工程中，それぞれの温度及び湿度履歴を図4-2として示す。

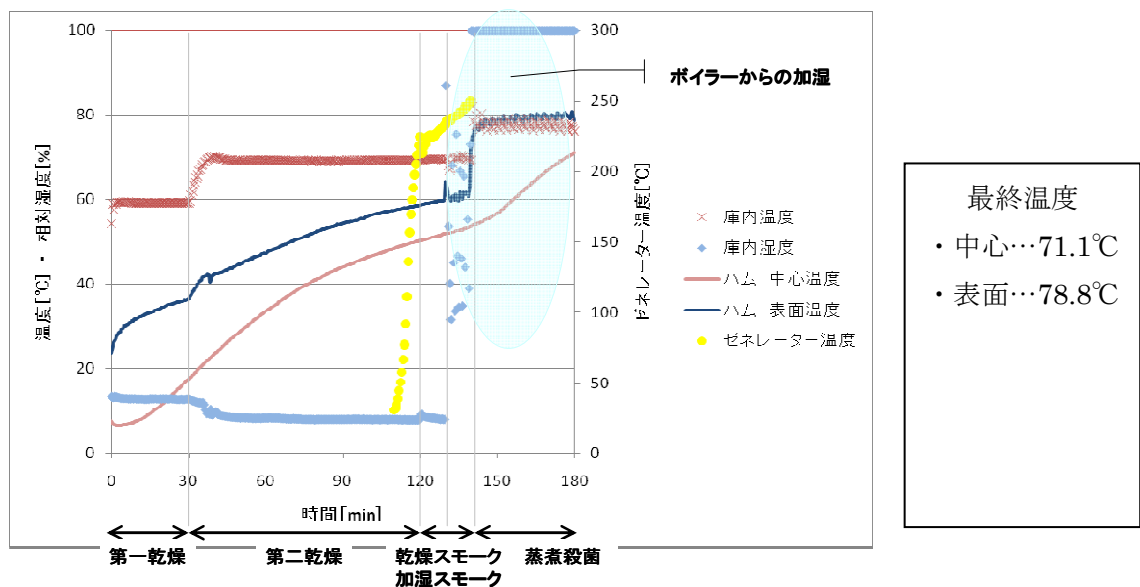


図 4-2. 温度及び湿度履歴

乾燥工程中，ロースハムの温度は中心，表面ともに緩やかに上昇する。筋原線維タンパク質の変性は40～50℃で開始し，筋節が収縮。さらに約60℃で繊維状に凝縮する³⁴⁾とされており，表面では経過時間33min頃，中心では75min頃に40℃に到達するため，タンパク変性が開始されていると言える。また，乾燥工程終了時(120min)において表面

温度は 60℃付近まで達しており，筋節が凝縮した状態と考えられる（図 4-3）.

130min からは加湿スモーク工程が行われ，庫内にボイラーからの水蒸気が入れられることにより庫内湿度は上昇する（図 4-2 の水色枠内）. さらに 140min からの蒸煮殺菌工程においては庫内湿度が 100%となる. これに伴い庫内温度，ロースハム表面温度は一気に 78℃まで上昇し，中心温度も大きな上昇を見せる. また，最終的なロースハムの中心温度は約 71℃まで上昇し，食品衛生法による殺菌基準（中心部の温度が 63℃30 分以上の殺菌）を満たしていると言える.



図 4-3. 第二乾燥終了時（左：断面，右：全体）

〔2〕 試料重量変化
各工程終了時

工程	生				乾燥後	殺菌後（完成）
重量変化率 [%]	0	10.14	10.14	10.14	9.18	11.71
直径×長さ [mm]	-	-	-	約 75×120	約 70×120	約 70×120

生豚ロース肉に肉重量 15%量のピクル液をインジェクション後，1 週間塩せきを行うことにより重量は約 19%増える. これは塩せき中にロースハム表面から内部方向への水分移動が起こるためだと言える.

第一・第二乾燥を行うことにより重量は約 10%減少したが，これは加熱による水分蒸発が主な原因だと考えられる. また，前述に記したように，タンパク変性による筋節の収縮・凝縮が起こることで，ロースハムの直径も約 5mm 小さくなった.

蒸煮殺菌後，完成したロースハムの重量は乾燥後と比較して約 2%増えた. 図 4-1 に示したように，殺菌中の庫内湿度はボイラーから送り込まれる水蒸気によって 100%となる. そのため，殺菌中にロースハムからの水分蒸発は起こらず，一方で庫内の水蒸気がロースハム表面から内部に吸収されたことにより重量が増加したと考えられる.

[3] 含水率, Aw 値

各工程終了時での含水率, Aw 値を図 4-4 に示す.

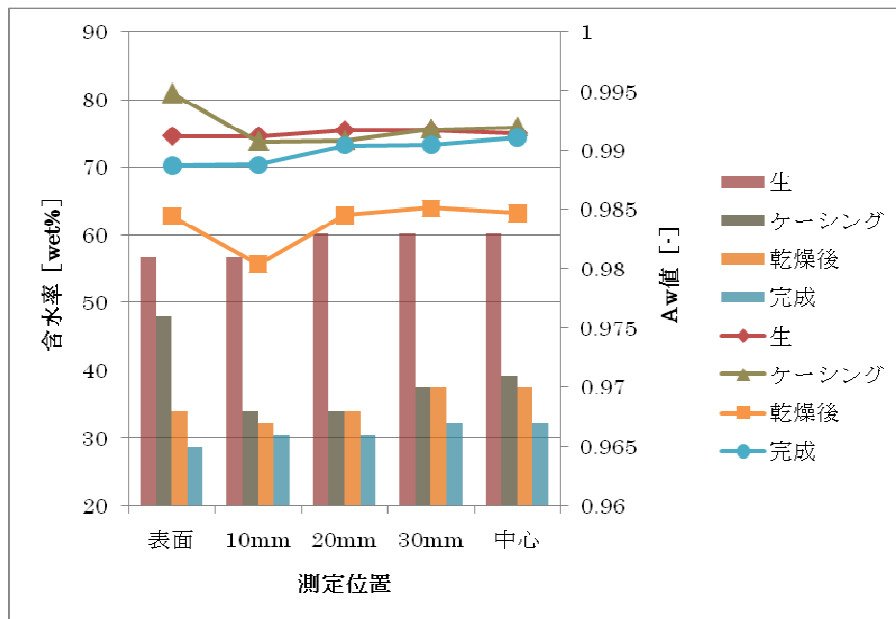


図 4-4. 含水率, Aw 値

折れ線グラフは縦左軸の含水率を示し, 赤, 灰, 橙, 青の順で製造工程の進行を表す. 棒グラフは縦右軸の Aw 値を示し, 含水率と同様に赤, 灰, 橙, 青の順で製造工程の進行を表している.

含水率は塩せき・ケーシング後 (灰) において, 表面以外の位置で生 (赤) の状態から若干低下している. これは, ピックル液中の食塩による脱水作用が原因だと言える. 一方, 表面においてはピックル液からの水分移動により大きく上昇した.

次の乾燥工程を行うことにより (橙), 含水率は全体的に低下する. これは, 表 4-1 に示した乾燥終了時における重量減少と関係している. 特に表面, 10mm の位置における含水率の低下は大きく, この原因は表面と中心での温度上昇に差が生じたためと考えられる. さらに, 温度上昇の違いによるタンパク変性の進行程度の差も理由として挙げられる. このような乾燥終了時における表面での含水率の低下が, 次のスモーク工程における燻煙成分の吸着に関係していると考えられる.

その後, 蒸煮殺菌を行うことで (青) 含水率は全体的に上昇する. これは前述に記したように, 庫内の水蒸気により, ロースハム表面から内部方向への水分移動が起きたためだと言える. しかし, 表面部における含水率の上昇は他の位置と比べて小さい. これは, 前の乾燥工程において表面部での水分蒸発が多く, さらにタンパク変性が進行したことによって表面が硬化したことが原因と考えられる. ロースハムの特徴の一つとして, 噛みごたえがあるジューシーな食感が挙げられるが, この表面の硬化が嗜好性のある食感につながると言える.

Aw 値は各工程の進行とともに全体的に低下する. 特に塩せき・ケーシング後 (灰) で

の低下が大きく、含水率の低下と同様にピクル液中の食塩による影響が大きいと考えられる。表面部ではピクル液からの水分移動が起こることにより、ケーシング後（灰）において大きな A_w 値の低下は見られなかったが、次の乾燥・殺菌工程（橙・青）を通して加熱されることにより大きく低下する。

含水率は蒸煮殺菌（青）を行うことにより上昇したが、一方で A_w 値は低下した。ODAKE ら³⁵⁾によると、加熱によるタンパク変性を主とした豚肉組織の変化により食塩は拡散しやすくなるとされている。乾燥・殺菌工程（橙・青）によって加熱されたことによりロースハム内により均一に食塩が拡散することで、塩せきだけでは変化しなかったハム中の自由水が結合水に変化したことが原因として考えられる。

〔4〕 色彩

各工程終了時での L^* 、 C^* 値を図 4-5、試料断面を図 4-6 に示す。

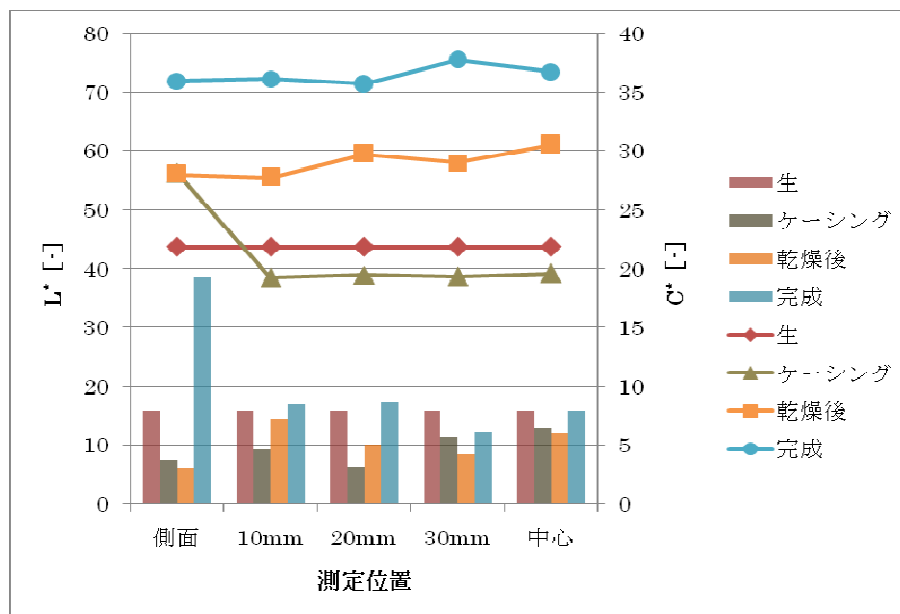


図 4-5. L^* 、 C^* 値

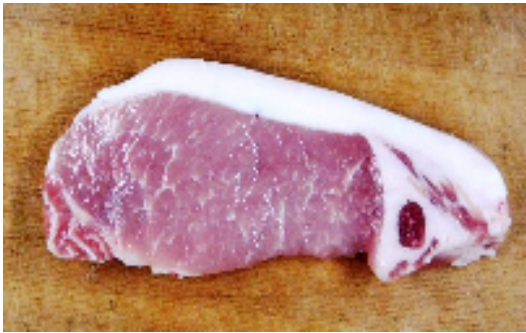
折れ線グラフは縦左軸の L^* 値を示し、赤、灰、橙、青の順で製造工程の進行を表す。棒グラフは縦右軸の C^* 値を示し、 L^* 値と同様に赤、灰、橙、青の順で製造工程の進行を表している。

L^* 値は塩せき（灰）を行うことにより一旦低下し、明度が下がることにより赤色が強く感じられる。側面において大きく値は上昇しているが、塩抜きをすることで側面が白っぽくなるためである。その後、乾燥・殺菌工程（橙・青）を行うことにより値は上昇する。これは、発色剤である亜硝酸塩によって生じた鮮赤色（cured meat color）を表すニトロソミオグロビンが、加熱によってハム特有のきれいなピンク色を表すニトロソヘモクロモージェンに変性したためだと言える。

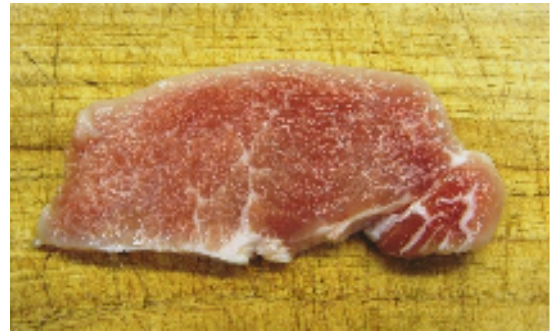
一方、 C^* 値は加熱によるニトロソミオグロビンの変性が進むに従い値が上昇する傾向が

見られたが、側面以外の位置で大きな値の変化は見られなかった。しかし、側面においては殺菌工程（青）を行うことにより値が大きく上昇している。これは加熱によるタンパク変性によってロースハム表面による硬化による変色、スモーク工程における表面部への燻煙成分の吸着により、スモーク色が付いたこと（図 4-1）等が原因として考えられる。

・ 生



・ 塩抜き後



・ 乾燥後



・ 完成（殺菌後）



図 4-6. それぞれ工程における試料断面

4.2 温度シミュレーション

図 4-2 に示した温度履歴を基に、計算モデルによって乾燥・スモーク・殺菌工程における温度シミュレーションを行った。

4.2.1 製造工程におけるモデル化

シミュレーションにおいて使用したモデルを図 4-7 として示す。

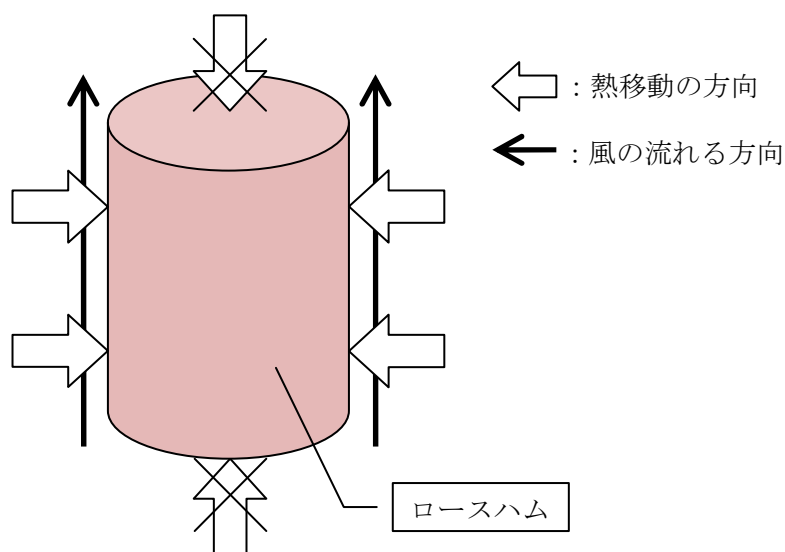


図 4-7. 温度シミュレーションのモデル

試料であるロースハムを無限円柱と見なして温度シミュレーションを行った。まず、熱の移動が起こり、熱伝導方程式が適用される。このとき、試料が受ける熱移動の方向は試料を無限円柱としており、側面からの伝熱量は縦方向からの伝熱量より非常に大きいと考えられる。そのため、側面からの熱の移動のみとした。

スモークハウス庫内上部にはエア吹き出し口が付いており（図 4-8）、それぞれの箇所における風速は表 4-2 に示す通りである。このとき、吹き出し口から送り込まれる風は図 4-9 のように流れるとされるため、風の方法は試料側面と平行に流れるものとしてシミュレーションを行っている。また、表 4-2 は吹き出し口におけるの風速であるが、これに対して試料側面と平行方向に流れる風速を風速計（熱線式風速計 405-V1（株式会社テスト一製））を用いて実際に測定したところ、平均約 1.8m/s であった。

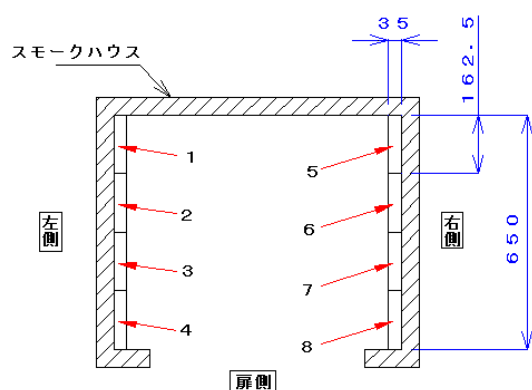


図 4-8. エア吹き出し口の位置（8 点）

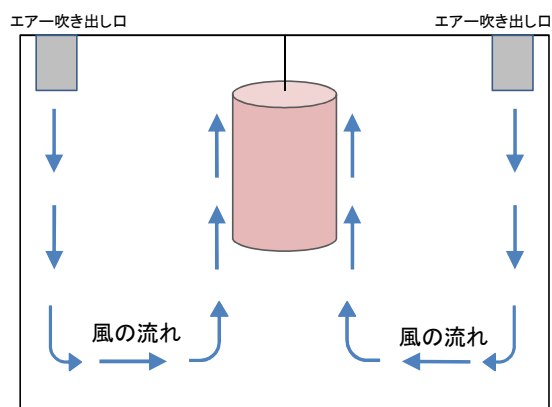


図 4-9. スモークハウス庫内の風の流れ

表 4-2. 庫内風速

測定箇所	最大風速 [m/s]	最小風速 [m/s]
①	6.5	2.0
②	10.0	2.5
③	16.0	6.5
④	14.0	5.0
⑤	4.5	1.8
⑥	8.0	1.5
⑦	11.0	5.0
⑧	13.0	5.0

4.2.2 熱伝導方程式の基礎式

無限円柱モデルでの熱伝導方程式の基礎式は、フーリエの熱伝導方程式より以下の式で示される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} \quad (1)$$

また、初期条件及び境界条件を以下に示した。

・初期条件

$t=0, 0 \leq r \leq R, T=T_i$ i : 位置, j : 時間

・境界条件

①中心 ($r=0$) のとき

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

②表面 ($r=R$) のとき

$$-k \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = h(T_a - T) \quad (3)$$

4.2.3 基礎式の無次元化

4.2.3.1 無次元化

今回は無次元での温度シミュレーションのため、4.2.2での基礎式の無次元化を行った。
熱伝導方程式の基礎式の無次元化を以下に示す。

(1) 式より

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \times \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial \theta} \quad (4)$$

このとき、 $u = \frac{T_{ar} - T}{T_{ar} - T_0}$, $x = \frac{r}{R}$, $\theta = \frac{\alpha t}{R^2}$ である。

また、初期条件及び境界条件の無次元化を以下に示した。

・初期条件

$$\theta = 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad u = u_i$$

・境界条件

①中心 ($x=0$) のとき

(2) 式より

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

②表面 ($x=1$) のとき

製造工程中、工程によりスモークハウスの設定温度を変更するので、雰囲気温度 (T_a) が変化する系とする。

(3) 式より

$$\frac{\lambda}{hL} \frac{\partial u}{\partial x} = m \frac{\partial u}{\partial x} = -(u - u_a) \quad (6)$$

このとき、 $u_a = \frac{T_{ar} - T_a}{T_{ar} - T_0}$, $m = \frac{1}{Num}$, $Num = \frac{hR}{k}$ である。

4.2.3.2 無次元化した式の差分化

4.2.3.1 で無次元化した基礎式を実際に Excel によって計算できるように差分化した．差分化した式を以下に示す．

・ $i=2\sim N$ （中心及び表面以外）のとき i : 位置 j : 時間

(4) 式より

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + \frac{\Delta\theta}{(\Delta x^2)}(u_{i+1,j} + u_{i-1,j} - 2u_{i,j}) + \frac{1}{x} \frac{\Delta\theta}{2(\Delta x)}(u_{i-1,j} - u_{i+1,j}) \quad (7)$$

・ 境界条件

① 中心 ($i=N+1$) のとき

(5) 式より

$$u_{N+1,j+1} = u_{N+1,j} + 2 \frac{\Delta\theta}{\Delta x^2}(2u_{N,j} - 2u_{N+1,j}) \quad (8)$$

② 表面 ($i=1$) のとき

(6) 式より

$$u_{1,j+1} = (u_2 + \frac{\Delta x}{m} u_a) / (1 + \frac{\Delta x}{m}) \quad (9)$$

(7), (8), (9) 式から無次元における温度履歴の理論値を Excel で計算し，その無次元温度を摂氏温度に換算して実測値と比較した．このとき，試料の熱伝達係数 h が分かっていないため，まず，(6) 式に示した m の値を当てはめることで試料中心の温度履歴の実測値と理論値を近似させた．次に，その近似させたときの m の値を用いて試料表面での実測値と理論値を比較し，妥当であれば m の値から熱伝達係数を算出することにした．

また，試料の初期温度は一定とし，中心から表面までの温度の差は無いものとして計算した．さらに，試料表面のケーシングによる熱伝達係数への影響も無いものとした．

使用した物性値は以下の通りである．

α : 熱拡散率 (1.302×10^{-7} [m^2/s]³⁶⁾ k : 熱伝導率 (0.495 [$\text{J}/\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s}$]³⁶⁾)
 h : 熱伝達係数 [$\text{J}/\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{s}$] R : 試料の半径 (0.035 [m]) T : 温度 [$^{\circ}\text{C}$]
 T_0 : 初期温度 (6.8 [$^{\circ}\text{C}$]) T_{ar} : 一定雰囲気温度 (78 [$^{\circ}\text{C}$]) t : 時間 [s]
 r : 半径からの距離 [m] T_a : 雰囲気温度 [$^{\circ}\text{C}$] u : 無次元温度
 x : 無次元距離 θ : 無次元時間 u_a : 無次元雰囲気温度

4.2.4 シミュレーションの結果及び考察

4.2.4.1 理論値と実測値の比較

製造工程中における、ロースハム中心及び表面での温度履歴の理論値と実測値を図 4-10 として示す。

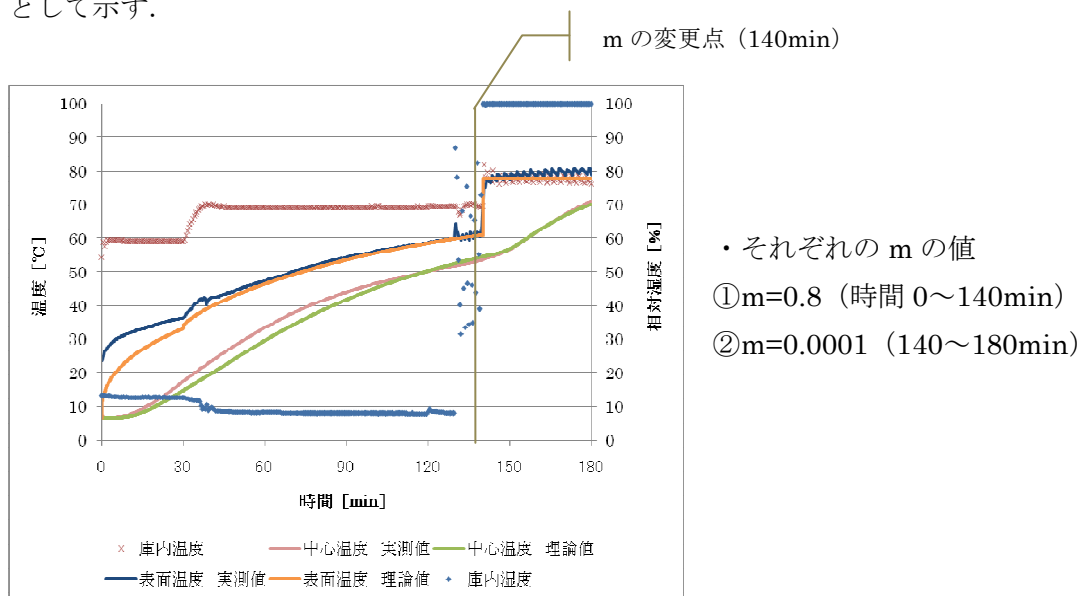


図 4-10. 理論値と実測値の比較

乾燥初期において中心温度はほとんど上昇しないが、約 10min 経過したところから徐々に上昇した。これは表面から順に熱移動が起るためであり、理論値においても同様に表現されている。

140min からの蒸煮殺菌工程において、加湿による庫内湿度及び温度の急激な上昇により、中心温度も大きく上昇する。これは庫内雰囲気条件の変化に伴い熱伝達係数も変化したことが原因として考えられる。水蒸気を熱源とする場合、凝縮伝熱が起るために熱伝達係数は大きく、 $m=0$ とみなして良いとされる。しかし、 $m=0$ では理論計算が行えないため、② $m=0.0001$ として温度履歴の理論計算を行った。これにより理論値と実測値を近似させることができ、中心温度において全体を通して理論値と実測値をほぼ近似させることができた。

次に、前述した m の値を用いて表面温度における温度履歴の比較を行った。中心温度は近似させることができたが、表面温度においては約 30min 経過まで実測値と理論値に差が生じている。これは塩抜き後、ケーシング工程において表面温度が上昇したことが原因として挙げられる。つまり、計算上では中心から表面までの初期温度に差は無いものとしたが、実測値の初期表面温度が 23.7°C まで上昇していたために表面温度において両値に差が生じたと言える。また、50min において中心温度の実測値が理論値と比べて約 5°C 高いことについてもこれが原因と考えられる。しかし、全体を通して温度上昇の傾向や値はほぼ近い値を示しているために、 m の値は妥当と考えられる。

4.2.4.2 熱伝達係数の算出と検証

① $m=0.8$ における熱伝達係数を表 4-2 として示す. このとき, 算出に用いた計算式を以下に示す.

(6) 式より

$$m = \frac{k}{hR}$$

使用した物性値は以下の通りである.

k : 熱伝導率 (0.495 [J/m·K·s]³⁶⁾ h : 熱伝達係数 [J/m²·K·s]

R : 試料の半径 (0.035 [m])

表 4-2. 熱伝達係数

m	熱伝達係数 [J/m ² ·K·s]
0.8	17.68

m の値について, 4.2.4.1 の結果より妥当性があると考えられるが, あくまで実験的な検証によるものである. そこで, 図 4.8 に示したロースハム側面を平行に流れる風速を測定し, その値から熱伝達係数 h' を算出, $m=0.8$ から導いた h と比較検討することにより科学的な検証を行った. 使用した計算式を以下に示す.

$$(Nu) = 0.26(Re)^{0.6}(Pr)^{0.3} \quad (10)$$

このとき, $Nu = \frac{h \cdot L}{k}$, $Re = \frac{Lv\rho}{\mu}$, $Pr = \frac{Cp \cdot \mu}{k}$ であり, 使用した物性値は以下の通りとする.

k : 熱伝導率 (24.54×10^{-3} [J/m·K·s]) Cp : 比熱 (1.006 [kJ/kg·K])

ρ : 密度 (1.2754 [kg/m³]) μ : 粘度 (17.10×10^{-6} [kg/m·s])

h : 熱伝達係数 [J/m²·K·s] L : 試料の直径 (0.07 [m]) v : 風速 [m/s]

スモークハウス庫内はエアーク吹き出し口から送られる風による空気の強制対流が生じていると考えられる. そのため, Nu , Re , Pr を求めるために必要な物性値は空気の物性値となる. 前述に記したように, スモークハウス運転中における試料側面と平行方向の風速を測定したところ, 平均約 1.8 [m/s] であった. これを (10) 式に代入した結果, $h'=19.83$ [J/m²·K·s] となり, 表 4-2 に示した $h=17.68$ [J/m²·K·s] より若干高い値となった. しかし, 測定中の風速にはムラがあり常に一定ではなかったこと, h と h' の差が大きな値ではないことから, ① $m=0.8$ における熱伝達係数 $h=17.68$ [J/m²·K·s] は妥当な値だと考えら

れる。

140～180min において、ボイラーからの水蒸気により前述したように凝縮伝熱が起こるが、これはロースハム表面の水が滴状に凝縮する滴状凝縮伝熱と考えられる。このとき、常に個体表面に蒸気が接触するために熱伝達係数は大きく、その値は $35 \sim 100 [\text{kJ}/\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}]$ 程度とされている。この値から m を算出した結果、 $0.00040 < m < 0.00014$ となり、図 4-10 に示した② $m=0.0001$ と共に十分小さい値と言える。このことから、理論計算に用いた② $m=0.0001$ についても妥当な値だと考えられる。

これらのことから、ロースハムを無限円柱とすることで製造工程中の温度分布のシミュレーションが可能だと言える。さらに、このシミュレーションに水分分布、タンパク変性、表面の乾燥等のシミュレーションプログラムを組み込むことで、より現実に近いシミュレーションが可能と考えられる。

以上、製造工程全体を通した物性値への影響について述べた。製造工程の進行に伴う加熱により、重量、含水率、 A_w 値は低下したが、発色が進んで L^* 値は上昇し、ハム特有の綺麗なピンク色となった。特に表面において含水率、 A_w 値の低下が大きく、これは中心と表面における温度上昇の差、それに伴うタンパク変性の進行程度の差が原因として挙げられた。

次に、乾燥・スモーク・蒸煮殺菌におけるロースハムの温度シミュレーションを行った。ロースハムを無限円柱みなし、フーリエの熱伝導方程式を用いて温度履歴の実測値と理論値の比較検討をしたところ、熱伝達係数を調整することにより実測値と理論値の近似できた。また、これにより算出した熱伝達係数は科学的に妥当な値であったことから、ロースハムを無限円柱とすることで製造工程中の温度分布のシミュレーションが可能であると言えた。

第5章 燻煙成分の吸着・浸透メカニズム

ロースハム等、燻煙食肉製品の特徴の一つとして、嗜好性の良いスモークフレーバーが挙げられる。第1章で述べたように、本来スモーク工程は保存性を高めるためのものであったが、近年では保存技術の発達によって、燻煙の香り付け、スモークカラー、つや等を与えるという嗜好性の向上が主な目的である。また、食肉の加熱調理に伴う脂質過酸化の進行は再加熱時の異臭や風味劣化につながる³⁷⁾が、豚肉をスモークすることにより脂肪組織の酸化安定性を高められる³⁸⁾とされており、このことからスモーク工程は嗜好性の向上に大きな影響を与え得ると言える。

しかし、スモーク工程中における燻煙成分のロースハムへの吸着・浸透の様相については十分知られていない。浸透に関する諸因子として、燻煙時間、燻煙温度、燻煙材料の違い等の他、乾燥工程におけるハム表面の乾燥状態が挙げられるが、科学的に解明されていないのが現状である。

燻煙食肉製品中の主な燻煙成分として、フェノール類、カルボニル化合物、酸が挙げられる。L.J.BRATZLERら³⁹⁾によると、製品中の分布の違いについてカルボニル化合物、酸が全体的に均等に存在するのに対し、フェノール類は外側から内側になるに従い含有量が少なくなり、官能検査についても外側から内側になるにつれてスモークフレーバーを感じにくくなるとされている。このことから、フェノール性成分を指標とすることにより、ロースハム中の燻煙成分の浸透程度を定量化することができると言える。

ロースハム中のフェノール性成分の同定、定量法に関する研究は日本でも佐藤ら⁴⁰⁾ ⁴¹⁾によって行われており、GC-MSを用いることで定量化が可能とされる。一方、鈴木ら⁴²⁾はGC-MSを用いた燻煙食肉製品中のフェノール性成分の定量化は、試料溶液の調整法の操作が煩雑な上に回収率も良くないとし、簡潔な測定法としてHPLCを用いたフェノール性成分の中でもグアヤコール、2,6-ジメトキシフェノール及び4-メチルグアヤコールの定量を行っている。一方、Wassweman⁴³⁾はこれら3つのフェノール性成分それぞれについて官能検査を行うことで閾値を調べており、これらの成分それぞれがスモークフレーバーを連想させる成分と考えられる。

以上より、本章ではロースハム中における燻煙成分の浸透程度の指標として、フェノール性成分の中でもグアヤコール、2,6-ジメトキシフェノール及び4-メチルグアヤコールを用いることとした。浸透に関する諸因子の中でも特にハム表面の乾燥状態に着目し、ケーシング及びロースハムにおける燻煙成分の吸着・拡散について考察した。また、理論計算により拡散係数を算出し、メカニズムの科学的な解析を行った。

5.1 試料の調製及び測定方法

試料の調製及び測定方法を以下に示す.

5.1.1 試料溶液の調製

鈴木ら³⁹⁾の文献を基に試料の調製を行った. 試料の調製法を以下に示す.

- ① 試料を細かく切り, 少量の 60v/v%エタノールと共に 30ml ガラスホモジナイザーでホモジナイズした.
- ② ①と 60v/v%エタノール 40ml を 100ml ビーカーに入れ, スターラーチップ (Φ8mm, 長さ 30mm) と MAGNESTIR (SIBATA 製) を用いて 15min 攪拌・抽出を行った. このとき, 25℃に設定したプログラム低温恒温器 IN600 (ヤマト科学株式会社製) 内で行った.
- ③ 抽出後, 50ml メスフラスコ内に口過し, 60v/v%エタノール用いて 50ml に定容した.
- ④ ③の溶液を 0.45μl シリンジフィルター (whatman 製) でさらに口過し, 試料溶液とした.

5.1.2 測定方法

液体クロマトグラフ質量分析計 (機器 : L-6000 Pump (株式会社日立製作所製), 検出器 : L-4200 UV-VIS Detector (株式会社日立製作所製)) の測定条件を表 5-1 として示す.

表 5-1. HPLC の測定条件

Section	Condition
カラム	ODS-H-1151(4.6Φ×150mm)
カラム温度	55℃
移動相	メタノール : 蒸留水(pH1.94 [*]) / 15 : 85(v/v)
流量	1.0ml/min
測定波長	268nm
インジェクション量	3μl

^{*}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 6600μl).

5.2 フェノール性成分の検出

第2章に記した標準的な方法により製造したロースハムから、上記に述べたフェノール性成分（グアヤコール、2,6-ジメトキシフェノール、4-メチルグアヤコール）を検出可能か検討した。

5.2.1 試料溶液の調整，測定方法

図4-1に示した表面部（表面0～2.5mm）2gを試料とし、5.1.1と同様の方法で試料溶液の調整を行った。HPLCの測定条件は5.1.2と同条件だが、このときのインジェクション量は20 μ lとした。

5.2.2 結果及び考察

ロースハム表面から検出した波形と、標準溶液として1.32mg%(w/v)2,6-ジメトキシフェノール溶液から検出した波形を重ね合わせたグラフを図5-1として示す。また、標準物質として2,6-ジメトキシフェノール（東京化成工業株式会社製）を用いて作成した検量線を図5-2として示す。

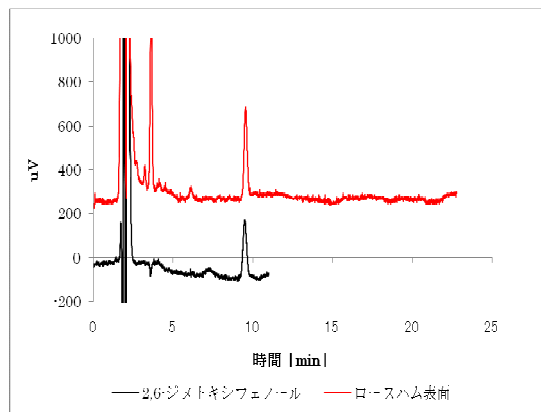


図5-1. ロースハム表面の同定

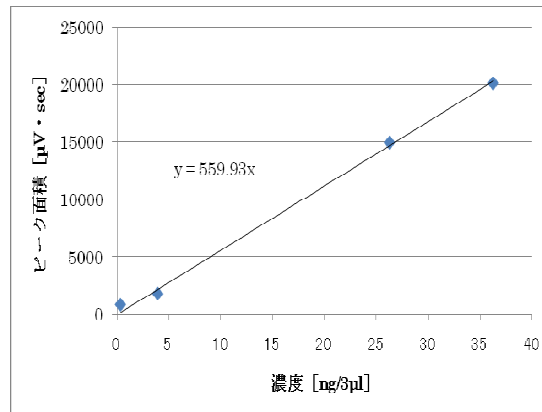


図5-2. 2,6-ジメトキシフェノールの検量線

図5-1より、ロースハム表面におけるフェノール性成分として約10minの位置で1つのピークを確認することができた。また、標準物質と比較したところ、検出時間が同じことから2,6-ジメトキシフェノールと同定できた。

この結果から、ロースハム中に含まれる燻煙成分の中でも2,6-ジメトキシフェノールを浸透程度の指標とし、図5-2に示した検量線を用いて定量化を行うこととする。

5.3 ロースハム中のフェノール性成分の分布

標準的な方法で製造したロースハム中に存在する 2,6-ジメトキシフェノールの分布を調べた。

5.3.1 試料溶液の調整，測定方法

図 4-1 に示した表面から中心までの計 5 点，それぞれ 2g ずつを試料とし，5.1.1 と同じ方法で試料溶液の調整を行った。また，HPLC の測定条件は 5.1.2 と同条件とした。

5.3.2 結果及び考察

各測定位置における 2,6-ジメトキシフェノールの含有量を図 5-3 として示す。

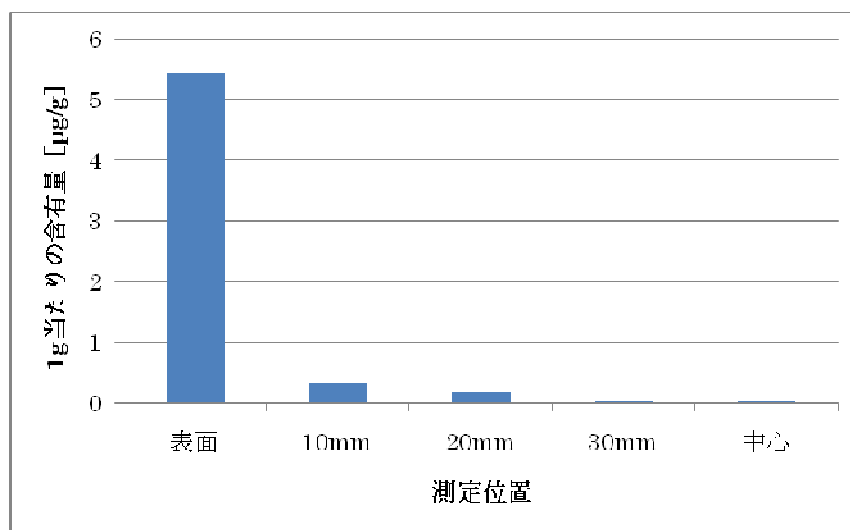


図 5-3. 各位置における 2,6-ジメトキシフェノールの含有量

ロースハム中に含まれる 2,6-ジメトキシフェノールは表面に最も多く存在し，内部に進むに従い一気に少なくなる。また，表面から 20mm の位置より内部ではほとんど存在しない結果となった。L.J.BRATZLER ら³⁹⁾によると，ポロナソーセージ中のフェノール性成分の分布について，その 90%以上が表面から 10mm までに存在するとしている。さらに，Tucker⁴⁴⁾ 及び Kurko ら⁴⁵⁾ は 24h スモークしたハム及びソーセージ中のフェノール性成分を測定した結果，表面から 0.5 インチ下層においては表面部の 4 分の 1 以下の含有量と述べていることから，この結果は妥当だと言える。また，表面部に存在する割合が非常に大きいことより，表面部に存在するフェノール性成分の含有量を指標とすることで，ロースハム中に存在する燻煙成分量を比較できると考えられる。

5.4 ケーシングにおける燻煙成分の拡散係数の算出

スモーク工程において、燻煙成分はケーシングに吸着した後、浸透・拡散することによってロースハム表面から内部へと浸透していく。そのため、燻煙成分の吸着量を数学的に定量化する際、ケーシングを境界条件として考慮する必要があると言える。そこで、ケーシングにおける燻煙成分の拡散係数の算出を行った。

5.4.1 試料及び実験方法

予め湯漬けしたファイブラスケーシング（120×120mm）を4枚重ねた状態でシリコンボード（150×150mm）に貼り付け（図 5-4）、湿球温度 58℃に設定したスモークハウス内で加湿スモークを行った。このとき、2.6 と同様に加湿スモークを行う 10min 前からゼネレーターのスイッチを ON にしてウッドを加熱、燻煙を発生させる。その後、スイッチを ON にしたままの状態バルブを開放し、庫内に燻煙を送り込んでスモークを行った。また、ウッドは 40g とした。

本実験では、スモーク工程中にケーシングの水分が蒸発し、重ねた4枚のケーシングそれぞれの間に空隙が生じないようにするため、乾燥スモークは行わず加湿スモークのみとした。また、加湿スモークの時間は 10, 20, 30min の 3 条件である。スモーク時間終了後すぐに庫内から取り出してケーシングを1枚ずつ剥がし、ケーシングそれぞれについて 5.1 に記した方法により 2,6-ジメトキシフェノールの定量を行った。さらに、定量した結果を基に、ケーシングにおける燻煙成分の拡散係数の算出を行った。

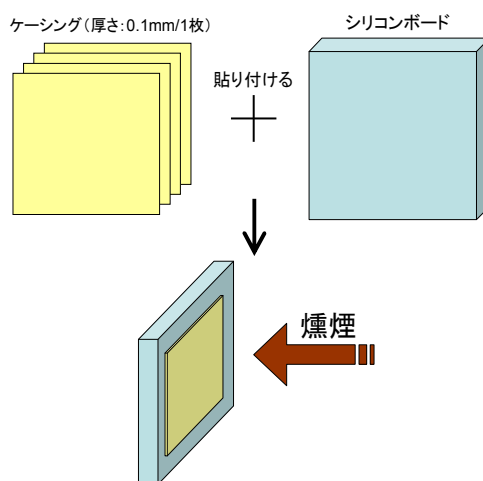


図 5-4. 実験方法

5.4.2 拡散方程式の基礎式

実験系を一方向からの無限平板モデルとして考えた．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で示される．

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (11)$$

また，初期条件及び境界条件を以下に示した．

・初期条件

$$t=0, 0 \leq r \leq R, C=C_i \quad i: \text{位置}, j: \text{時間}$$

・境界条件

①中心 ($r=0$) のとき

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

②表面 ($r=R$) のとき

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = h_m (C_{\max} - C) \quad (13)$$

5.4.3 基礎式の無次元化

5.4.3.1 無次元化

5.4.2 での基礎式の無次元化を行った．拡散方程式の基礎式の無次元化を以下に示す．

(11) 式より

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (14)$$

このとき， $c = \frac{C_{\max} - C}{C_{\max} - C_0}$ ， $x = \frac{r}{R}$ ， $\theta = \frac{Dt}{R^2}$ である．

また，初期条件及び境界条件の無次元化を以下に示した．

・初期条件

$$\theta=0, 0 \leq x \leq 1, c=c_i$$

・境界条件

①中心 ($x=0$) のとき

(12) 式より

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (15)$$

②表面 ($x=1$) のとき

(13) 式より

$$\frac{\partial c}{\partial x} = Num \cdot c \quad (16)$$

このとき, $Num = \frac{h_m R}{D}$ である.

5.4.3.2 無次元化した式の差分化

5.4.3.1 で無次元化した基礎式を実際に Excel によって計算できるように差分化した. 差分化した式を以下に示す.

・ $i=2 \sim N$ (中心及び表面以外) のとき i : 位置 j : 時間

(14) 式より

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \frac{\Delta\theta}{(\Delta x^2)} (c_{i+1,j} + c_{i-1,j} - 2c_{i,j}) \quad (17)$$

・ 境界条件

① 中心 ($i=N+1$) のとき

(15) 式より

$$c_{N+1,j+1} = c_{N+1,j} + \frac{\Delta\theta}{\Delta x^2} (2c_{N,j} - 2c_{N+1,j}) \quad (18)$$

② 表面 ($i=1$) のとき

(16) 式より

$$c_{1,j+1} = \frac{D}{D + \Delta x \cdot h_m \cdot R} c_{2,j+1} \quad (19)$$

(17), (18), (19) 式から無次元における含有量の理論値を Excel で計算し, その無次元濃度を 1g 当たりの含有量に換算して実測値と比較した. このとき, 拡散係数 D , 物質移動係数 h_m ともに分かっていないため, 当てはめることで含有量の実測値と理論値を近似させた.

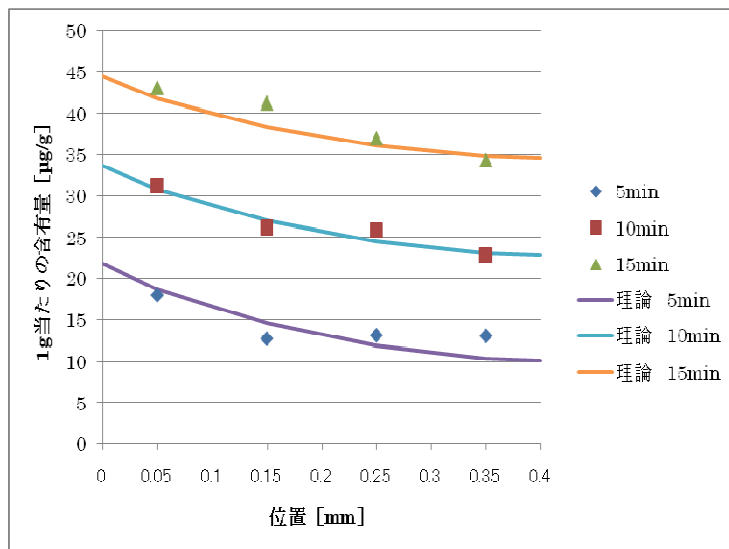
また, 試料の初期濃度は一定とし, 中心から表面までの濃度差は無いものとして計算した. 使用した物性値は以下の通りである.

R : ケーシング全体の厚さ (0.0004 [m]) D : ケーシングにおける拡散係数 [m^2/s]
 h_m : 物質移動係数 [m/s] C : 濃度 [$\mu g/g$] C_0 : 初期濃度 (0 [$\mu g/g$])
 t : 時間 [s] r : 位置 [m] c : 無次元濃度 x : 無次元距離 θ : 無次元時間
 C_{max} : ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度* [$\mu g/g$]

* C_{max} は 4h スモークを行ったケーシング 1g 当たりの含有量とした (153.35 [$\mu g/g$]).

5.4.4 結果及び考察

各位置における含有率の実測値及び理論値を図 5-5 に示す。



このときの

- ・ 拡散係数 D
 $3.0 \times 10^{-10} \text{ [m}^2/\text{s]}$
- ・ 物質移動係数 h_m
 $1.29 \times 10^{-7} \text{ [m/s]}$

図 5-5. 含有量の実測値と理論値

マーカーがそれぞれのスモーク時間における実測値，線グラフが理論値を表す。また，横軸左の 0mm の位置は表面を表し，0.4mm はシリコンボードに接した面を表す。

実測値は表面から内部に進むにつれて含有量は下がっている。これはスモーク工程において燻煙成分が表面に吸着，その後内部方向へ浸透していくからであり，拡散係数と物質の吸着係数を当てはめることにより理論値を近似させることができた。

本実験では加湿スモークを行うことで常にケーシングに水分が含まれた状態であるため，実験系は液相における気体の拡散と考えられる。液相における気体の拡散係数は常温常圧でおおむね $10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$ とされており⁴⁶⁾，算出した拡散係数 D の値はケーシングが抵抗となっていることを考慮すると妥当な値であると言える。

5.5 ロースハムにおける燻煙成分の拡散係数の算出

5.4 において、ケーシングにおけるフェノール性成分の含有量の実測値と理論値を近似させることにより、燻煙成分の拡散係数を算出した。本項では、同様の方法によりロースハムにおける燻煙成分の拡散係数を算出する。

浸透に関する諸因子の中でも特にハム表面の乾燥状態に着目して実験を行う。スモーク工程の前工程である第二乾燥工程において乾燥時間を変えることにより、ロースハムの含水率が異なった条件でスモークをすることができる。そのときの各乾燥条件におけるロースハム中のフェノール性成分の含有量から拡散係数を算出、数式化することで燻煙成分の吸着・浸透メカニズムの解析を行った。

5.5.1 試料及び実験方法

第2章に記した標準的な方法により第一乾燥工程まで行った後、第二乾燥工程における乾燥時間を0, 30, 90, 150minの4条件としてそれぞれ乾燥を行った。その後、それぞれの第二乾燥条件についてスモーク工程を行った後、スモークハウス内から取り出して2,6-ジメトキシフェノールの定量を行った。このとき、スモーク時間は各乾燥条件について10, 20, 30minの3条件とし、それぞれの時間において乾燥スモーク、加湿スモークを半分ずつ行った。

5.5.2 測定項目及び測定方法

〔1〕フェノール性成分

スモーク終了後の2,6-ジメトキシフェノールの含有量を5.1に記した方法により定量した。このときの測定位置に関して、第二乾燥時間0minの条件においてはロースハム表面(0~2.5mm)、表面2.5~5mm(以下5mm)、10mm、20mmの計4点とし、第二乾燥時間30, 90, 150minにおいてはロースハム表面(0~2.5mm)、表面2.5~10mm(以下10mm)、20mm、30mm、中心の計5点とした(図4-1)。また、それぞれ2gずつを各位置から採取し試料とした。

〔2〕試料及び庫内温度

乾燥工程中の試料及び庫内温度を4.1.2と同様の方法で測定した。このとき、試料測定位置は中心、表面の計2点とした。

〔3〕含水率

第二乾燥終了後の含水率を3.1.2と同様の方法で測定した。このとき、測定位置はロースハム表面(0~2.5mm)、表面2.5~10mm(以下10mm)、20mm、30mm、中心の計5点とした(図4-1)。

〔4〕 水分活性 (Aw) 値

第二乾燥終了後の Aw 値を 3.1.2 と同様の方法で測定した。このとき、含水率と同位置とした。

5.5.3 結果及び考察

各乾燥工程中の温度履歴を図 5-6、各乾燥条件におけるスモーク時間 20min 終了時での 2,6-ジメトキシフェノールの含有量を図 5-7、各乾燥時間終了時における含水率及び Aw 値を図 5-8、各乾燥条件におけるスモーク終了時のハム全体を図 5-9 として示す。

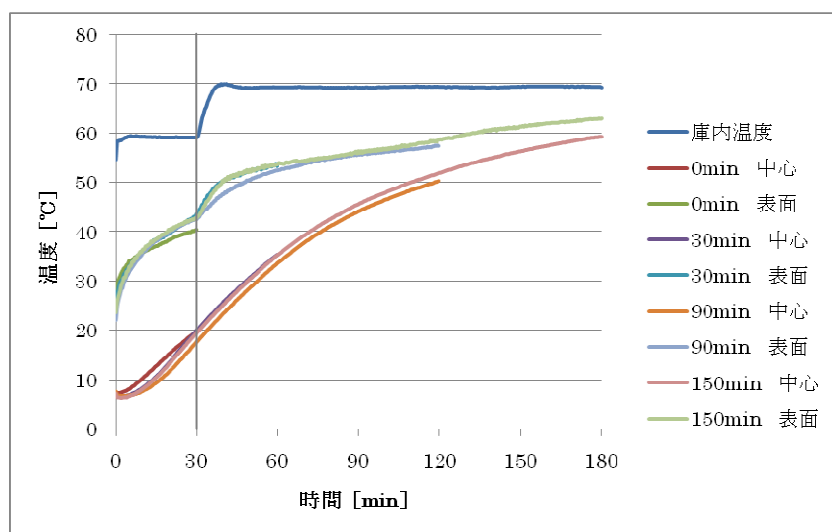


図 5-6. 温度履歴

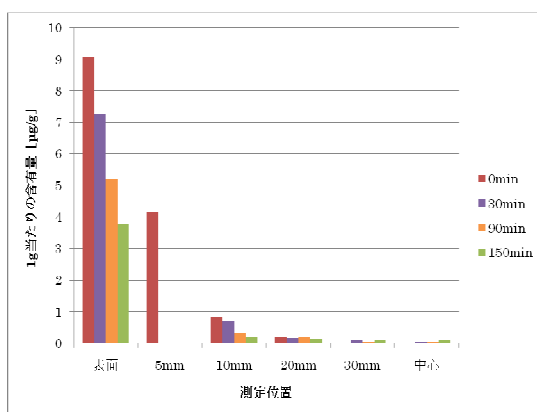


図 5-7. 各第二乾燥条件における含有量

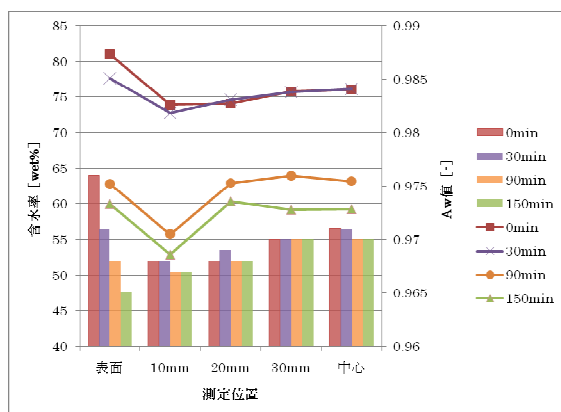
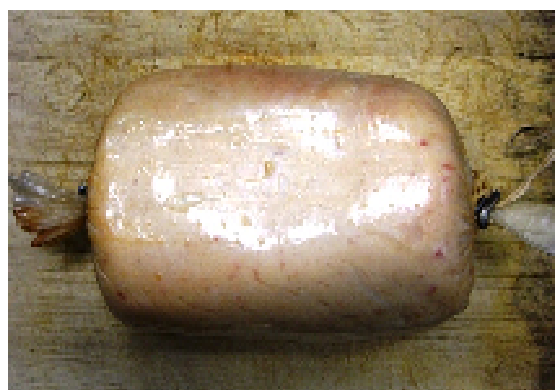


図 5-8. 含水率, Aw 値



・ 第二乾燥時間 0min

・ 第二乾燥時間 90min



・ 第二乾燥時間 30min

・ 第二乾燥時間 150min

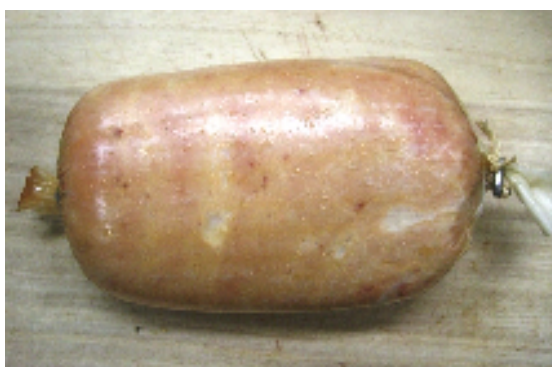


図 5-9. スモーク終了時

図 5-6 において、30min 経過後（灰色線以降）が第二乾燥工程である。

図 5-8 において、折れ線グラフは縦左軸の含水率を、棒グラフは縦右軸の A_w 値を示す。また、第二乾燥時間 0, 30, 90, 150min についてそれぞれ赤、紫、橙、緑で色分けし、それは図 5-7 についても同様に示した。

各乾燥条件において、庫内設定温度はすべて同じために試料温度履歴は中心、表面ともに各条件でほぼ同じ軌跡をたどる。

図 5-8 において、乾燥時間が長くなるにつれて試料温度が上昇するために含水率は低くなる。特に表面及び 10mm の位置での低下が大きい。これは前述に記したように、表面と中心における温度差、それに伴うタンパク変性の進行程度の差が原因として挙げられる。

図 5-7 において、乾燥時間が長くなるにつれて全体的な 2,6-ジメトキシフェノールの含有量は少なくなり、特に表面において含有量に大きな差が見られた。この結果と図 5-8 に示した表面における含水率より、含水率が高いほどフェノール性成分の含有量が多くなると言える。このことから、スモーク工程においてフェノール性成分はロースハム表面の水分に吸着し、その後内部に浸透・拡散すると考えられる。また図 5-9 より、表面の含有量が多いほど茶褐色が強くなり、表面の色に関しては燻煙成分だけでなくロースハム自体の色も影響すると考えられるため、表面の茶褐色が強いほど燻煙成分の吸着量が必ずしも多いとは限らないと言える。

一方、10mm より内部では乾燥時間による差が非常に小さくなった。これはフェノール性成分の浸透速度が遅いためであり、表面では含水率によって含有量に差が生じるものの、内部においては含水率の差による影響は少ないと考えられる。

以上より、乾燥時間を短くし、表面の含水率を高くすることでフェノール性成分の吸着量を多くすることができた。しかし図 5-8 より、含水率が高いほど A_w 値も高くなるため、安全性の面で問題が起こる可能性がある。また、含水率が高く、タンパク変性の進行があまり行われていないことから、噛みごたえ等の食感について嗜好性の悪い製品となる可能性があると考えられる。

5.5.4 拡散方程式の基礎式

実験系を 4.2 と同様に無限円柱モデルとして考えた。このとき、試料が受ける燻煙成分の移動方向は試料を無限円柱としたため、縦方向からの移動は受けず側面からの移動のみとした。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で示される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right\} \quad (20)$$

また、初期条件及び境界条件を以下に示した。

・初期条件

$$t=0, 0 \leq r \leq R, C=C_i \quad i: \text{位置}, j: \text{時間}$$

・境界条件

①中心 ($r=0$) のとき

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (21)$$

②表面 ($r=R$) のとき

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = U(C_{\max} - C) \quad (22)$$

5.5.5 基礎式の無次元化

5.5.5.1 無次元化

5.5.4 での基礎式の無次元化を行った。拡散方程式の基礎式の無次元化を以下に示す。

(20) 式より

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \times \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial \theta} \quad (23)$$

このとき、 $c = \frac{C_{\max} - C}{C_{\max} - C_0}$, $x = \frac{r}{R}$, $\theta = \frac{Dt}{R^2}$ である。

また、初期条件及び境界条件の無次元化を以下に示した.

・初期条件

$$\theta = 0, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad c = c_i$$

・境界条件

①中心 ($x=0$) のとき

(12) 式より

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (24)$$

②表面 ($x=1$) のとき

(13) 式より

$$\frac{\partial c}{\partial x} = Num \cdot c \quad (25)$$

このとき, $Num = \frac{UR}{D}$ である.

5.5.5.2 無次元化した式の差分化

5.4.3.1 で無次元化した基礎式を実際に Excel によって計算できるように差分化した. 差分化した式を以下に示す.

・ $i=2 \sim N$ (中心及び表面以外) のとき i : 位置 j : 時間

(23) 式より

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \frac{\Delta \theta}{(\Delta x^2)} (c_{i+1,j} + c_{i-1,j} - 2c_{i,j}) + \frac{1}{x} \frac{\Delta \theta}{2(\Delta x)} (c_{i-1,j} - c_{i+1,j}) \quad (26)$$

・境界条件

①中心 ($i=N+1$) のとき

(24) 式より

$$c_{N+1,j+1} = c_{N+1,j} + \frac{\Delta \theta}{\Delta x^2} (2c_{N,j} - 2c_{N+1,j}) \quad (27)$$

②表面 ($i=1$) のとき

(25) 式より

$$c_{1,j+1} = \frac{D}{D + \Delta x \cdot U \cdot R} c_{2,j+1} \quad (28)$$

5.4 と同様の方法により, (26), (27), (28) 式を用いて拡散係数 D , 統括物質移動係数 U を算出した. 計算に用いたモデルを図 5-10 として示す.

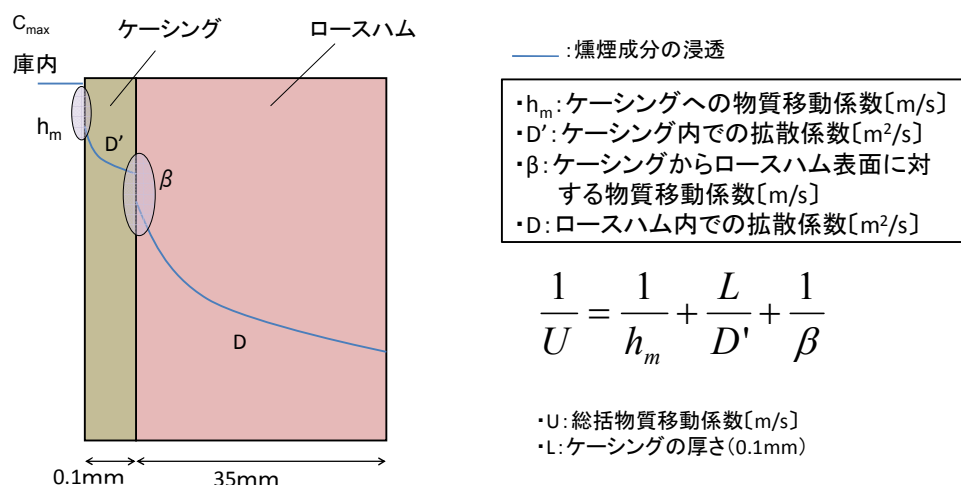


図 5-10. 計算モデル

スモーク工程中、燻煙成分はケースングに吸着、内部を浸透・拡散した後、ケースングからロースハム表面に移行すると考えられる。このとき、ケースングにおいては図 5-9 に示したように h_m 、 D' 、 β の 3 種類の係数が関係すると考えられるため、これらを総括して総括物質移動係数 U として表した。

まず、乾燥時間が短く、フェノール性成分の含有量の多い第二乾燥 0min の条件について拡散係数 D_0 、総括物質移動係数 U_0 を算出した。図 5-7 に示したように、フェノール性成分の含有量はどの乾燥条件においても表面が最も多く、10mm 以降はほとんど検出されなかった。このことから、拡散速度は各乾燥条件すべてにおいて遅いと考えられるため、拡散係数 D_0 は他の乾燥条件においても変わらない値とした。また、ケースングの厚さは 0.1mm と非常に薄く、図 5-5 より、それぞれのケースングにおける濃度勾配が小さいことから、総括移動係数 U_0 についても各乾燥条件で変わらない値として考えることとした。

一方、各乾燥条件の違いはロースハム表面のケースングにおける含水率に大きく影響し、各乾燥条件における $C_{\max}$ の違いに関係すると考えられる。そこで、ケースングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度である $C_{\max}$ を変化させることにより、他の乾燥条件におけるフェノール性成分の含有量の実測値と理論値の近似を行った。

D : ロースハム内での拡散係数 [m²/s] D' : ケースング内での拡散係数 [m²/s]

U : 総括物質移動係数 [m/s] h_m : ケースングへの物質吸着係数 [m/s]

β : ケースングからロースハムに対する物質移動係数 [m/s]

c : 無次元濃度 x : 無次元距離 θ : 無次元時間 C_0 : 初期濃度 (0 [μg/g])

C : 濃度 [μg/g] t : 時間 [s] r : 位置 [m]

$C_{\max}$: ケースングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度※ [μg/g]

※ $C_{\max}$ は 4h スモークを行ったケースング 1g 当たりの含有量とした (153.35 [μg/g])。

5.5.6 算出結果及び考察

各乾燥条件における 2,6-ジメトキシフェノール含有量の理論値と実測値を図 5-11, そのときの試料断面及び全体図を図 5-12, 各乾燥工程終了時における表面の含水率, 平衡吸着量 $C_{\max}$, 拡散係数 D_0 及び総括物質移動係数 U_0 を表 5-1 として示す.

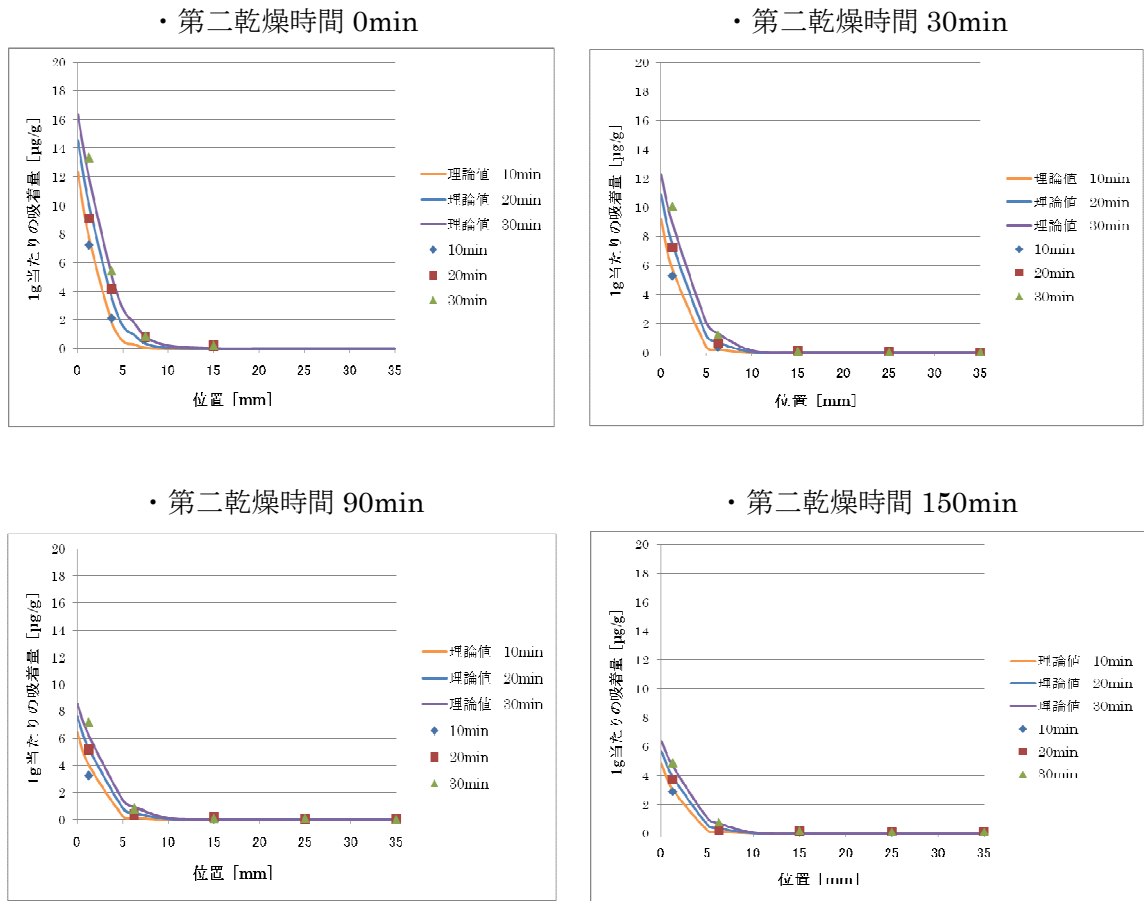


図 5-11. 含有量の理論値と実測値

表 5-1. 各条件における表面含水率及び $C_{\max}$

第二乾燥時間	0min	30min	90min	150min
表面含水率 [wet%]	81.05	77.65	62.82	59.97
平衡吸着量 $C_{\max}$ [$\mu\text{g/g}$]	153.35	115	80	60
拡散係数 D_0 [m^2/s]		4.00×10^{-9}		
総括物質移動係数 U_0 [m/s]		1.04×10^{-7}		

・第二乾燥時間 0min 断面



・第二乾燥時間 0min 全体



・第二乾燥時間 30min 断面



・第二乾燥時間 30min 全体



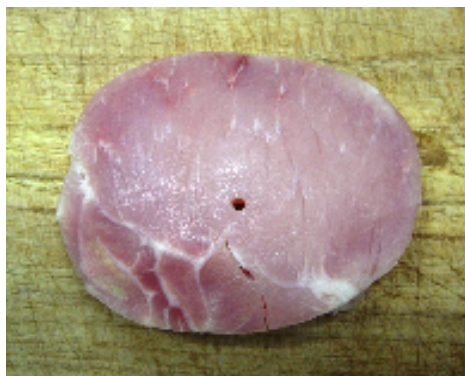
・第二乾燥時間 90min 断面



・第二乾燥時間 90min 全体



・第二乾燥時間 150min 断面



・第二乾燥時間 150min 全体

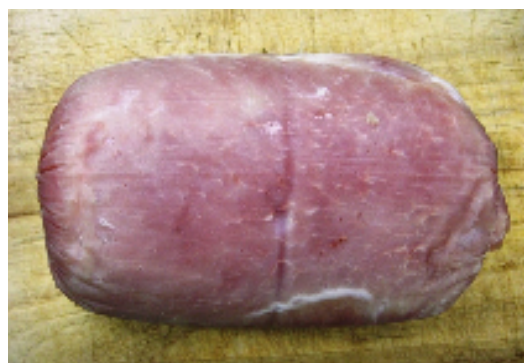


図 5-12. 試料断面及び全体図

図 5-11 より，第二乾燥 0min の条件について拡散係数 D_0 及び総括物質移動係数 U_0 を調節することにより，含有量の実測値と理論値の近似を行った．その結果得られた D_0 及び U_0 と図 5-5 に示したケーシングにおける拡散係数 D (3.0×10^{-10} [m^2/s]) 及び物質移動係数 h_m (1.29×10^{-7} [m/s]) を比較したところ， $D_0 > D$ より，ロースハム中におけるフェノール性成分の浸透・拡散はケーシング中におけるそれより速いと言える．一方， $h_m > U_0$ となったが， U_0 は図 5-10 に示したように h_m を含めた総括物質移動係数であるため，この値は妥当と考えられる．

次に，0min の条件において算出した拡散係数 D_0 及び総括物質移動係数 U_0 を基に，平衡吸着量の仮想的な濃度 $C_{\max}$ を調節することで他の条件においても実測値と理論値の近似を行った．図 5-11，表 5-1 より，スモーク時間が同じ場合，乾燥時間が長く表面含水率の多い条件ほどフェノール性成分の含有量は多く，乾燥条件が同じ場合はスモーク時間が長い条件ほど含有量は多くなったが，すべての条件において $C_{\max}$ を調節することで実測値と理論値を近似できた．

乾燥工程において，ロースハムは図 5-6 に示した温度履歴を描き，温度上昇に伴う水分蒸発，タンパク変性によって徐々に全体が凝固し，また，発色が進むことによってロースハム特有の綺麗なピンク色となる（図 5-12）．特に表面における乾燥・硬化は激しく，図 5-12 を見ると乾燥時間が長くなるにつれて側面部の水分が減っていく様子が分かる．さらに，ケーシングにおいても，ロースハム表面の乾燥・硬化に伴い乾燥していく．しかし，ケーシング自体の含水率を測定することは難しいため，ロースハム表面の含水率を指標として考えている．

実測値と理論値の近似において， D 及び U は変わらず， $C_{\max}$ のみを変化させることで近似が可能という結果から，フェノール性成分のロースハムへの吸着・浸透にはケーシングの含水率，つまりロースハム表面の含水率が最も重要と言える．一方，図 5-12 より，乾燥時間が長くなるにつれて断面においても水分が減っている様子が分かるが，どの条件においても表面以外でフェノール性成分があまり検出されないことから，その拡散速度は低く，含水率による影響はほとんど無いと考えられる．

以上のことから，スモーク工程中における燻煙成分の中でもフェノール性成分は，まずケーシングの水分に吸着し，その後ロースハム表面に移行，内部に浸透・拡散すると考えられる．一方，内部への浸透・拡散速度は遅く，ロースハム表面への吸着量が全体のフェノール性成分含有量に大きく影響すると言える．しかし，乾燥が不十分の場合，ケーシング及びロースハム表面における水分分布にムラが生じ，これがフェノール性成分の吸着量のムラにつながる可能性がある．また，水分が多い表面状態は A_w 値が高く，タンパク変性の進行が遅いことから，安全性や噛みごたえ等の嗜好性の面で問題が残るとも考えられる．これらのことから，フェノール性成分の吸着，安全性，嗜好性等すべてにおいてバランスの良い乾燥状態にすることが重要と言える．

以上，スモーク工程中における燻煙成分の吸着・浸透メカニズムについて述べた．燻煙成

分の中でもフェノール性成分（2,6-ジメトキシフェノール）を指標とし、HPLC を用いてロースハム中のフェノール性成分の含有率を調べたところ、表面以外の位置ではほとんど検出されない結果となった。

次に、フィックの拡散方程式を用いて乾燥条件の違いによるフェノール性成分の実測値と理論値の比較検討を行ったところ、ロースハム表面の含水率（ケーシングの含水率）はケーシングにおける平衡吸着濃度に影響すると言えた。一方、拡散速度は遅く、ロースハム中の含水率の違いによる影響はないと言えた。これらの結果より、燻煙成分中のフェノール性成分は、まずケーシングの水分に吸着し、その後ロースハム表面に移行、内部に浸透・拡散すると考えられる。

第6章 総括

塩せき工程を行うことにより、ピクル液中の食塩の脱水作用により含水率， A_w 値は減少する．一方，亜硝酸塩の発色作用により L^* 値が下がり，赤色が強く感じられた．また，インジェクションによる効果は大きく，ピクル液を直接豚肉に注入することで製品の歩留まりを良くするとともに，塩せき期間を短縮させると言えた．

次の乾燥，スモーク，蒸煮工程により，塩せき工程終了後のロースハムは加熱される．製造工程の進行に伴う加熱により，重量，含水率， A_w 値は低下したが，発色が進んで L^* 値は上昇し，ハム特有の綺麗なピンク色となった．含水率， A_w 値については特に表面での低下が大きく，これは中心と表面における温度上昇の差，それに伴うタンパク変性の進行程度の差が原因として挙げられる．また，ロースハムを無限円柱みなし，フーリエの熱伝導方程式を用いて温度履歴の実測値と理論値の比較検討を行ったところ，熱伝達係数を調整することにより実測値と理論値の近似できた．このことから，ロースハムを無限円柱とすることで製造工程中の温度分布のシミュレーションが可能だと言えた．

最後に，ロースハムの含水率の変化による燻煙成分（2,6-ジメトキシフェノール）の含有量への影響について科学的に検証することにより，スモーク工程中における燻煙成分の吸着・浸透メカニズムの解析を行った．フェノール性成分の含有量はロースハム表面が最も多く，表面から内部にかけて少なり，また，ロースハム表面の含水率が多いほど多く吸着する結果となった．しかし，どの条件においても表面から内部 10mm の位置までにその 90%以上が存在しており，浸透速度は低いと言えた．

この結果を基に，温度シミュレーションと同じくロースハムを無限円柱とみなし，フィックの拡散方程式を用いてフェノール性成分の含有量の実測値と理論値の比較検討を行った．このとき，拡散係数及び総括物質移動係数を調節することにより燻煙成分含有量の実測値と理論値を近似できた．一方，乾燥条件の変化に伴う実測値に対する理論値の近似は，ケーシングにおける平衡吸着量の仮想的な濃度の調節のみで行うことができた．このことから，燻煙成分はケーシングの水分に吸着し，その後ロースハム表面に移行，内部に浸透していくと言える．しかし，内部への浸透速度は遅く，表面における吸着量が重要と考えられる．その一方で，乾燥が不十分で水分が多い表面状態は A_w 値が高く，タンパク変性の進行が遅いことから，安全性や噛みごたえ等の嗜好性の面で問題が残ると示唆された．

本実験では温度及び燻煙成分についてのシミュレーションを行っているが，このシミュレーションに水分分布，タンパク変性，表面の乾燥等のシミュレーションプログラムを組み込むことで，より現実に近いシミュレーションが可能と言える．さらに，全工程においてシミュレーションが可能となることで，科学的な裏付けによる最適な製造条件を導くことができると考えている．

参考文献

- 1) 食品加工の歴史, <http://kodawari.lin.go.jp/process/kiso01.html>
- 2) 森田重廣, 「食肉・肉製品の科学」, 学窓社
- 3) 木村正弘, 「多様化する食品加工における硝酸塩, 亜硝酸塩の適用使用」, *New Food Industry*, 30(4), 1988
- 4) 坂田亮一, 「食肉・食肉製品の安全性と美味しさの追求ー食肉・食肉製品の色についてー」, *関東畜産学会報*, 56(2), 88-92, 2006
- 5) 太田静行, 高坂和久, グウエン・ヴァン・チュエン, 「スモーク食品」, 恒星社厚生閣
- 6) 岡山高秀, 藤井幹雄, 山之上稔, 「加熱塩漬肉の発色率, 亜硝酸塩の分解率および筋しょうタンパク質の変性率に及ぼす加熱温度の影響」, 食肉に関する助成研究調査成果報告書, 7, 332-336, 1989
- 7) HINRICHSSEN L L, PEDERSEN S B, 「Relationship among Flavor, Volatile Compounds, Chemical Changes, and Microflora in Italian-Type Dry-Cured Ham during Processing」, *J Agric Food Chem*, 43(11), 2932-2940, 1995
- 8) TOLDRA F, FLORES M, 「The Role of Muscle Proteases and Lipases in Flavor Development During the Processing of Dry-Cured Ham」, *Crit Rev Food Sci Nutr*, 38 (4), 331-352, 1998
- 9) Diana Ansorena, Olga Gimeno, Iciar Astiasaran*, Jose Bello, 「Analysis of volatile compounds by GC - MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona」, *Food Research International*, 34(1), 2001
- 10) CHEVANCE F F V, FARMER L J, 「Identification of Major Volatile Odor Compounds in Frankfurters」, *J Agric Food Chem*, 47(12), 5151-5160, 1999
- 11) POLIGNE I, COLLIGNAN A, TRYSTRAM G, 「Effects of Salting, Drying, Cooking, and Smoking Operations on Volatile Compound Formation and Color Patterns in Pork」, *Journal of Food Science*, 67(8), 2976-2986, 2002
- 12) 花木工業株式会社, 「研究会試料 燻煙技術について」
- 13) 海内栄一, 「スモークハウスの合理化とスモーク方法および洗浄について」
- 14) 肉の常識, <http://www.agr.okayama-u.ac.jp/amqs/josiki/>
- 15) 高坂和久, 「ハム, ソーセージ製造の基本工程」, *食品と科学*, 春期増刊号, 41-46, 1981
- 16) 里見弘治, 西野甫, 「機能性包材 食品包装における選択透過性フィルムの使用」, *包装技術*, 27(7), 848-857, 1989
- 17) 日本食品分析センター, 「選択透過性フィルム (スモークブルフィルム)」, *日本食品分析センター 飲料食品用機能性素材有効利用技術シリーズ*, 1, 26, 1992
- 18) 鈴木邦夫, 「手軽に誰でもできるロースハムのつくり方」, *養豚の友*, 312, 12-17, 1995

- 19) MUELLER W-D, 「Heat treatment and smoking of Kochwurst and cooked cured products」, *Fleischwirtschaft*, 69(12), 1830-1835, 1989
- 20) CARLIER V, AUGUSTIN J C, ROZIER J, 「Destruction of *Listeria monocytogenes* during a Ham Cooking Process」, *J Food Prot*, 59(6), 592-595, 1996
- 21) COMAPOSADA J, GOU P, ARNAU J, 「The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms」, *Meat Science*, 55, 291-295, 2000
- 22) 鈴木敦士, 渡辺終五, 中川弘毅, 「タンパク質の科学」, 1998, 朝倉書店
- 23) 牧田登之, 「加工豚肉の微細構造 (1)ベーコンとロースハム」, 月刊養豚情報, 30(6), 57-59, 2002
- 24) 安井勉, 鮫島邦彦, *New Food Industry*, 27(5), 76, 1985
- 25) FOX J B JR, 「Diffusion of chloride, nitrite, and nitrate in beef and pork」, *J Food Sci*, 45(6), 1740-1744, 1980
- 26) 坂田亮一, 森田英利, 乗松毅, 塩見利紀, 「食肉製品の発色に及ぼす加温処理とエリソルビン酸塩の効果」, *日豚会誌*, 37(2), 2000
- 27) KOL/OZYN-KRAJEWSKA D, WASILEWSKI St, BARTKOWICZ L, 「Einfluss der Poekelbedingungen auf den Umroetungsgrad mechanisch entbeinten Fleisches」, *Fleischwirtschaft*, 63(7), 1128-1129,1192, 1983
- 28) Hamm R, *Adv. Food Res*, 10, 355, 1960
- 29) 安藤四郎, 中井博康, 池田敏雄, 「塩せき液の食塩濃度と塩せき日数の差異がロースハムの品質におよぼす影響」, 畜産試験場研究報告, 41, 67-74, 1983
- 30) VESTERGAARD Christian, ADLER-NISSEN Jens, ANDERSEN Bertel Lohmann, 「Sodium diffusion in cured pork determined by ^{22}Na radiology」, *Meat Science*, 76(2), 258-265, 2007
- 31) 安藤四郎, 中井博康, 池田敏雄, 小堤恭平, 矢野信礼, 川村和彦, 市橋敏, 田村久子, 「塩づけ方法の差異がロースハムの品質に及ぼす影響」, 畜産試験場研究報告, 43, 113-120, 1985
- 32) A.PINOTTI, N.GRAIVER, A.CALIFANO, N.ZARITZKY, 「Diffusion of Nitrite and Nitrate Salts in Pork Tissue in the Presence of Sodium Chloride」, *Food Engineering and Physical Properties*, 67(6), 2165-2171, 2002
- 33) N.Graiver, A.pinotti, A.Califano, N.Zaritzky, 「Diffusion of sodium chloride in pork tissue」, *Journal of Food Engineering*, 77, 910-918, 2006
- 34) 畑江敬子, 香西みどり, 「調理学」, 東京化学同人, 2003
- 35) ODAKE S, 「Effective Diffusion Coefficient of Sodium Chloride in Pork during Seasoning and Cooking Process」, *ITE Lett Batter New Technol Med*, 2(6), 836-839, 2001
- 36) 宮原晃義, 木幡聡美, 森地敏樹, 「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*, 48(4), 261-264, 1998
- 37) Satoshi KAWAHARA, Junya NAKAMURA, Michio MUGURUMA, 「Utilization of super-heated steam cooking for manufacturing of meatproducts」

- 38) GUILLEN M D, CABO N, 「Study of the effects of smoke flavourings on the oxidative stability of the lipids of pork adipose tissue by means of Fourier transform infrared spectroscopy」, MEAT SCIENCE, 66(3), 647-657, 2004
- 39) L.J.BRATZLER, MILDRED E. SPOONER, J. B. WEATHERSPOON and JEANNETTE A. MAXEY, 「Smoke Flavor as Related to Phenol, Carbonyl and Acid Content of Bologna」, JORNSL OF FOOD SCIENCE, 34, 1969
- 40) 佐藤宗衛, 尾本かおる, 印出進, 白井正澄, 「くん煙肉中のフェノー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, 24, 59-67, 1983
- 41) 佐藤宗衛, 白井正澄, 「くん煙肉の分析法に関する検討（第 2 報）ーフェノール性成分の定量性に関する検討ー」, 関税中央分析所報, 25, 87-93, 1985
- 42) 鈴木敏博, 本杉正義, 「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, 37(7), 536-539, 1990
- 43) A.E.Wasserman, J.Food Sci, 31, 1005, 1966
- 44) I.W.Tucker, F.Ass, Off. Agr chem, 25, 779, 1942
- 45) V.Kurko, Mayasn, ibid, 30, 17, 1959
- 46) 社団法人化学工学会, 「改定六版 化学工学便覧」, 丸善株式会社

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 2007 年 4 月より 2009 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 酒井昇教授、福岡美香准教授に厚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 代表取締役 海内栄一氏
- ・花木工業株式会社 加工機械部 取締役部長 海内洋氏
- ・花木工業株式会社 加工機械部 課長代理 曾川正典氏

の 3 名に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、ここでお名前を挙げるができなかった方へお詫びすると共に、私を支えて下さった皆様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。

Appendix

Ap1. スモークハウス図面	68
----------------	----

