

すり身製造における魚肉水晒し液からのタンパク質の回収 とその利用

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	仁木,弘 加藤,恒夫 出家,栄記 五十嵐,清一郎
発行元	日本水産學會
巻/号	51巻6号
掲載ページ	p. 959-964
発行年月	1985年6月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



すり身製造における魚肉水晒し液からのタンパク質の 回収とその利用

仁木 弘・加藤恒夫・出家栄記・五十嵐清一郎

(1984年11月5日受理)

Recovery of Protein from Effluent of Fish Meat in Producing Surimi and Utilization of Recovered Protein

Hiroshi NIKI,* Tsuneo KATO,* Eiki DEYA,* and Seiichiro IGARASHI*

When fish meat is washed in the production of surimi, about 30 or 45% of protein in fish meat is removed from the fish meat to the effluent. The removed protein is an edible protein in the fish meat. On the other hand, the removed protein is a big problem for the water treatment process. This study was done to recover the protein from effluent and to use it as food stuff.

The protein was not recovered from the total effluent but the effluent of the first washing of fish meat in this study. An important condition for the addition of the recovered protein to the surimi was for the whiteness. Therefore, a method to get a good whiteness and a high yield of the recovered protein was tried.

NaOH was added to the effluent of first washing of the fish meat, the protein in the effluent was dissolved at pH 10, an insoluble protein which contains black proteins was removed from effluent by centrifugation, pH of effluent was adjusted at 5 by adding HCl, the effluent was heated at 80°C and the coagulated protein was separated from effluent.

The yield of the recovered protein was about 20% of surimi products. Even if the recovered protein was added to surimi in the proportion of 10%, there was no problem in the kamaboko quality of mixed surimi.

我国におけるすり身の生産量は年間約30万tに達し、その内、約10万t以上は陸上のすり身工場で製造されている。すり身を製造する際、カマボコの「足」の強さと色の白さを高めるために、魚肉を水晒しするが、この水晒し工程で、大量のタンパク質が廃液中に流出する。この流出タンパク質は、本来、魚肉の可食部分であり、しかも、その流出量は魚肉の全タンパク質量の30~45%にのぼる。

一方、この流出タンパク質は陸上すり身工場の排水処理にとって大きな負担となっており、¹⁾ この魚肉水晒し廃液からタンパク質を回収する試みがなされ、電解凝集法、^{1,2)} pH移動法、³⁾ 加熱凝集法⁴⁾などの種々の方法が研究されている。

前報⁵⁻¹⁴⁾において、噴霧乾燥法による鮮肉活性魚肉粉末 Active Fish Protein Powder (AFPP) の製造方法および特性などについて述べた。このAFPPを製造するための原料はすり身である。即ち、魚体から採肉し、その落身を約4倍量の水で4回水晒しを行ったすり身が

AFPPの原料魚肉として用いられる。¹⁾

一方、前報¹⁴⁾で、ペルー・ヘイクからAFPPを製造する際に、ペルー・ヘイクの魚肉中に含まれる粘液胞子虫由来と考えられるプロテアーゼを除くために、魚肉を水洗後、塩溶解-稀釈沈殿という処理を行って精製すり身を調製した。その際、魚肉の水晒し工程で、流出する水溶性タンパク質を加熱凝固法により回収し、それを精製すり身に加えたところ、10%程度の添加ではAFPPの品質に影響しないことが示された。¹⁴⁾

そこで、この魚肉水晒し廃液からのタンパク質回収法を広く、陸上すり身工場に適用することにより、水産タンパク質資源の有効利用と新タンパク質素材の開発を図るため、本研究を行った。

実験方法

供試廃液原料 北海道小樽市K社の陸上すり身工場
でスケトウダラ *Theragra chalcogramma* を原料として
冷凍すり身を製造する工程から、魚肉水晒し廃液を採取

* 雪印乳業(株)札幌研究所 (Sapporo Research Laboratory, Snow Brand Milk Products Co., 6-1 Naebo, Higashi, Sapporo 065, Japan).

し、タンパク質回収の原料に供した。

分析および測定 窒素の定量はマイクロケルダール法により行った。また、10% 三塩素酢酸可溶性の窒素を非タンパク態窒素とした。タンパク質の定量はビウレット法によった。

廃液の BOD および COD の測定は JIS K 0102-1971 法により行った。

魚肉水晒し廃液からのタンパク回収は、廃液に 10% NaOH および 10% HCl を添加して、その pH を 10→5 に変化させ、80°C で 1 分間加熱してタンパク質を凝固させ、それを 3000×g で 10 分間遠心分離して、タンパク質を回収した。

タンパク回収率 (%) は、(廃液中の全タンパク質量) - (遠心分離上澄中のタンパク質量) / (廃液中の全タンパク質量) × 100 より求めた。

一方、廃液中のタンパク質の溶解度は、廃液の pH を、同様に、1~12 に調整後、3000×g で 10 分間遠心分離し、(遠心分離上澄中のタンパク質量) / (廃液中の全タンパク質量) × 100 より求めた。

廃液中のタンパク質のゲルろ過は、廃液を 10% NaOH で pH を 10 に調整した後、ろ過し、それを Sephadex G-100 カラム (φ3 cm×90 cm) にサンプリングし、20 mm phosphate buffer (pH 10) で溶出した。各フラクションはビウレット法によりタンパク質を定量した。

回収タンパク質およびカマボコの白色度は日本電色工業製の測色色差計を用い、ハンター白度により比較した。

カマボコの調製はスケソウダラ陸上 2 級冷凍すり身に、水分が 80% になるように脱水した回収タンパク質を一定量加え、15 分間空ざりした後、食塩 2.6% を加え 15 分間、さらに、澱粉 7% を加えて 15 分間らいかいし、型詰め後、90°C で 30 分間加熱した。

カマボコの品質は岡田式ゼリー強度計によるゼリー強度 (g) と折曲げテスト (AA, A, B, C, D) から判定した。

結果と考察

水晒し工程で流出するタンパク量と排水処理の負荷 Fig. 1 はスケソウダラすり身の製造工程の概略と各工程にける歩留り (出来高重量%) を示したものである。

原料魚は調理機によって、頭、尾、内臓が除かれてドンスになり、次に、採肉機で肉質部分 (落身) がとられ、この落身を数回水晒しした後、脱水してすり身が作られる。

原料魚に対するすり身の歩留りは 25% であり、魚肉の水晒し工程で落身の約 45% (主に水溶性タンパク質) が廃液中に流出する。この魚肉の水晒しにより流出するタンパク質は、魚肉タンパク質資源の有効利用並びに排水処理の両面で非常に大きな問題であるといえる。

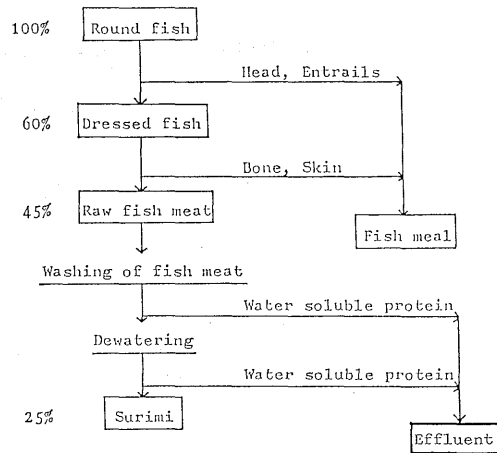


Fig. 1. Process and yield in producing surimi.

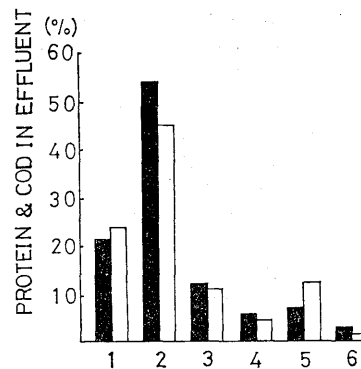


Fig. 2. Ratio of protein and COD in each effluent of surimi processing.

Protein in effluent (%) = (The amount of protein in each effluent) / (The amount of protein in the total effluent of surimi processing) × 100.

COD in effluent (%) = (The amount of COD in each effluent) / (The amount of COD in the total effluent of surimi processing) × 100.

■: Total nitrogen, □: COD,

- 1: Effluent of round fish washing,
- 2: Effluent of 1st fish meat washing,
- 3: Effluent of 2nd fish meat washing,
- 4: Effluent of 3rd fish meat washing,
- 5: Effluent of 4th fish meat washing,
- 6: Effluent of dewatering machine.

一方、Fig. 2 はすり身製造工程で排出される全排水に占める各工程の全窒素および COD の割合を示したものである。

全排水中の窒素量の約 55%、COD の約 45% が第 1 回水晒し時に排出され、すり身製造における排水処理の負荷は第 1 回水晒し廃液が最も大きい。

上記のように、すり身製造におけるタンパク質流出の大部分は第1回水晒し時に集中している。しかも、魚肉の水晒し時に流出するタンパク質は、本来、魚肉の可食部分である。そこで、すり身製造の全排水からタンパク質を回収するのではなく、第1回水晒し廃液からのみ可食性のタンパク質を回収することが工業的に最も有利であると考えられた。

スケトウダラすり身製造の第1回水晒し廃液の組成を Table 1 に示した。また、その廃液から本研究の方法(後述)によりタンパク質を回収した時の廃液の BOD と COD の変化を Table 2 に示した。

流出タンパク質の回収により、第1回水晒し廃液の処理負荷は約 1/3 に軽減されるが、全排水に対する処理負荷の低下率は $0.55 \times 2/3 \div 37$ (%) である。

タンパク質回収の条件 すり身製造の魚肉水晒し廃液から食品素材として利用できるタンパク質を回収するためには、次の条件を満足させる必要がある。i) タンパク

Table 1. Composition of effluent of 1st fish meat washing

Total solid	2.98%
Crude protein	2.54%
Nitrogen of protein	55.9%
Nitrogen of non-protein	44.1%
Fat	0.24%

Table 2. Change in BOD and COD of effluent by recovering protein

	BOD (ppm)	COD (ppm)
Effluent of 1st fish meat washing	12,000	3,200
Same effluent after recovering protein	4,300	1,100

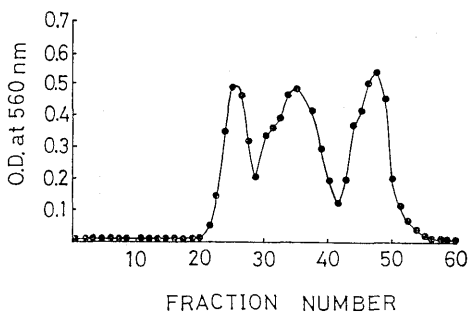


Fig. 3. Gel filtration pattern of water soluble protein in effluent.

Effluent of 1st fish meat washing was dissolved at pH 10 and gel-filtrated by Sephadex G-100.

凝集剤を用いない, ii) 回収したタンパク質の色が白い, iii) 回収したタンパク質の性質が保存中に変化しない, iv) 回収したタンパク質の微生物的品質が良好であり, v) 回収コストが安価である, という 5 つの条件をあげることができる。

以上の条件を満たすために、魚肉水晒し廃液からタンパク質を回収する基本的な方法として、加熱によるタンパク凝固法を採用した。

また、回収タンパク質の用途として、最も可能性の大きいすり身への混合を考えた場合、白色度の高い回収タンパク質を得ることが重要な条件である。

スケトウダラすり身を製造する工程の第1回水晒し廃液中に含まれるタンパク質を Sephadex G-100 を用いてゲルろ過したところ、Fig. 3 に示すようなタンパクの溶出パターンが得られた。すなわち、水晒し廃液中のタンパク質は、pH 10 で不溶性のタンパク質と pH 10 で可溶性のタンパク質に大別し、さらに、pH 10 で可溶性のタンパク質はゲルろ過で 3 群に分けられた。pH 10 で不溶性のタンパク質は暗黒色を呈しており、一方、pH 10 で可溶性のタンパク質の高分子側のピークのものほど褐色の着色度が強く、低分子画分のものほど白色度が高かった。

Fig. 4 は第1回水晒し廃液中のタンパク質の各 pH における溶解度を示したものである。通常、水晒し廃液の pH は 7 付近にあり、全タンパク質量の約 60% が溶解している。一方、pH 10 においても、約 15% のタンパク質は不溶性の状態にある。

廃液中のタンパク質は種々の混合物であるが、Fig. 4 から明らかなように、その平均的な等電点は、おおよそ、pH 5 付近にあることがわかる。

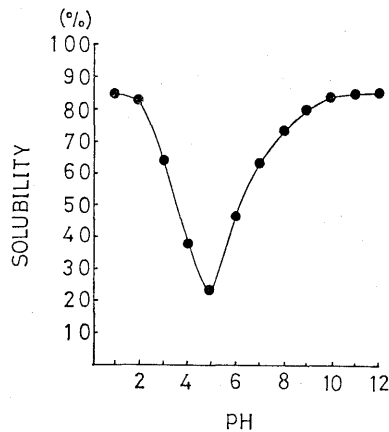


Fig. 4. Solubility of protein in effluent at various pH.

Effluent of 1st fish meat washing was dissolved at various pH and the solubility of protein in it was measured.

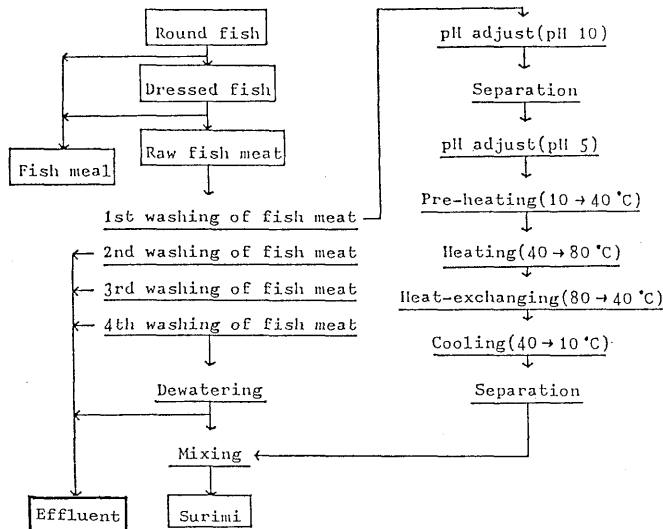


Fig. 5. Process of recovering protein from effluent of fish meat washing.

第1回水晒し廃液を pH 5 に調整した後、遠心分離し、その上澄液を Sephadex G-100 でゲルろ過すると、Fig. 3 に示したゲルろ過パターン最後に溶出してくる低分子タンパク画分のピークのみが得られた。これを 80°C で 1 分間加熱した後、遠心分離して凝固タンパク質を回収すると、白色度の高いタンパク質（ハンター白度 70）を得ることができた。しかし、そのタンパク回収率は 17% 程度と著しく低かった。

一方、水晒し廃液を pH 10 に溶解し、不溶性の黒色タンパク質を除いた後、pH を 5 に再調整して、80°C 1 分間の加熱を行った所、回収されたタンパク質のハンター白度は 54 に低下したが、そのタンパク回収率は約 83% という高い値が得られた。

また、回収タンパク質のすり身への混合を考える場合、そのハンター白度が 50 以上であるならば、添加の条件を満足させることができると考えられた。

そこで、本研究は、魚肉水晒し廃液からタンパク質を回収する技術の実用化をめざすという観点から、歩留の向上およびすり身への添加可能なレベルの白色度を有することを目標として、廃液中の不溶性黒色タンパク質のみを除去し、他を一括して回収することにした。

以上の結果から、すり身製造の魚肉水晒し廃液からタンパク質を回収する方法として、第1回水晒し廃液の pH を 10 に調整し、回収すべきタンパク質を一度溶解した後、遠心分離して黒色の不溶性タンパク質を除き、次いで、その pH を 5 に再調整してから 80°C に加熱し、凝固したタンパク質を遠心分離により回収する方法を採用した。

タンパク質の回収工程 現行のスケトウダラすり身製造工程（陸上工場）を基本とし、その第1回水晒し廃液

からタンパク質を回収して、それを再びすり身へ還元する工程を Fig. 5 に示した。本実験では、毎時 200 kg の廃液を処理できるテストプラントを用いて、第1回水晒し廃液からタンパク質の回収を行った。

第1回水晒し廃液（10°C）に NaOH を添加して pH を 10 とし、連続遠心分離機（3000×g）により不溶解物を除き、次に、HCl を添加して pH を 5 に調整した後、プレート型熱交換機で 40°C まで予熱し、次いで、加熱機で 80°C まで加熱した。

加熱機は φ30 cm×200 cm の円筒型をしており、下から上へ向って移動する廃液中へ、数ヶ所のノズルから蒸気を直接吹き込み、加熱した。加熱温度と保持時間は蒸気圧と廃液の流速で制御した。また、蒸気は廃液中へ直接注入されるため、熱利用率は 100% であった。

80°C に加熱された廃液は、次いで、先のプレート型熱交換機を用いて、未加熱廃液（10°C）との熱交換により 40°C まで予冷し、さらに、冷媒により 10°C まで冷却した。冷却された廃液は連続遠心分離機（3000×g）により、凝固タンパク質を分離し、回収されたタンパク質はすり身へ添加混合した。なお、本実験で得られた回収タンパク質の水分は平均 80% である。

回収タンパク質の生産量 魚肉水晒し廃液からタンパク質を回収する場合、廃液中のタンパク質濃度が回収タンパク質の生産量およびコストに影響する。

第1回水晒し廃液からタンパク質を回収する場合、魚肉（落身）に対する晒し水量が少ないほど、高濃度の晒し廃液が得られる。そこで、水晒しに使用する水量を落身重量の 1~3 倍とした時に、落身からのタンパク流出率と水晒し廃液のタンパク質濃度を測定したものが Fig. 6 である。

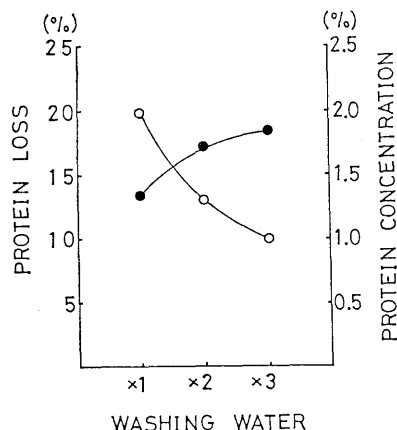


Fig. 6. Protein loss of raw fish meat and protein concentration of effluent by various amount of washing water.

1st washing of fish meat was washed by 1-3 times of water against raw fish meat. Protein loss of raw fish meat (●), protein concentration of effluent (○).

Table 3. Composition of recovered protein

Total solid	20.2%
Crude protein	16.7%
Nitrogen of protein	82.8%
Nitrogen of non-protein	17.2%
Fat	2.8%
Moisture	80.0%

当然のことながら、晒し水量が増すほど、落身からのタンパク流出率は増加し、廃液中のタンパク質濃度は低下した。一方、製造されるすり身の品質（主に白色度）を考慮すると、第1回水晒しの使用水量は落身の3倍以上必要であるといわれている。

そこで、第1回水晒しの使用水量を落身の3倍量とした場合、すり身生産量 30 t/日の工場で、落身使用量 54 t/日、第1回水晒し廃液のタンパク質濃度 1%、タンパク回収率 83% とすると、回収タンパク質の生産量は $54 \times 3 \times 0.01 \times 0.83 = 1.3$ t/日（乾物重量）となる。回収タンパク質の水分を 80% とすると、6.5 t/日となり、第1回水晒し廃液から回収されるタンパク質の量はすり身生産量の約 21.7% に達することになる。

回収タンパク質の利用 Table 3 はスケトウダラすり身製造における第1回水晒し廃液 (Table 1) から、本研究の方法により回収されたタンパク質凝固物の組成を示したものである。回収タンパク質の水分がすり身と同じ 80% 前後であることから、その用途としては、各種ねり製品へのタンパク増量剤として使用することが、当面の利用方法として、適当であると考えられる。

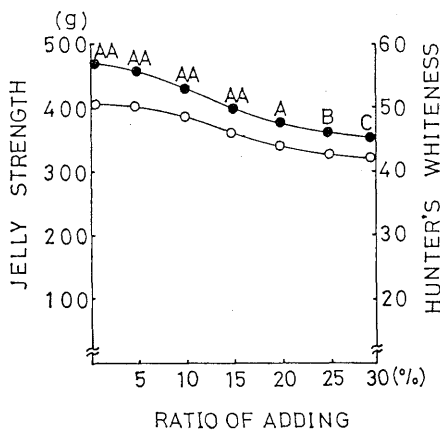


Fig. 7. Jelly strength, bending test and Hunter's whiteness of kamaboko made from surimi added protein recovered.

●: Jelly strength, ○: Hunter's whiteness.

そこで、回収タンパク質をすり身へ添加し、回収タンパク質の添加量とカマボコ品質の関係を調べ、結果を Fig. 7 に記した。

10% 程度の添加では、カマボコのゼリー強度および折曲げテスト、さらに、白色度に対してほとんど影響を与えないことが示された。この結果から、魚肉水晒し廃液より回収したタンパク質をすり身に 10% 混合することによって、その品質を大きく損わずに、陸上すり身の生産量を 10% 増加させることができると考えられる。

一方、回収タンパク質の生産量はすり身生産量の約 20% であることから、すり身への還元を行った残り 10% の有効利用の方法を考える必要がある。また、回収タンパク質の生産量を低下させ、その代り、その白色度をより一層高めることも有効な方法である。

さらに、回収タンパク質の冷凍貯蔵中の変化などについても検討を加えたが、後報で述べたい。

文 献

- 1) 長谷川 浩・渡辺尚彦・高井陸雄: 日水誌, **48**, 65-68 (1982).
- 2) 渡辺尚彦・高井陸雄・関川明伸・長谷川 浩: 日水誌, **48**, 869-872 (1982).
- 3) 西岡不二男・志水 寛: 日水誌, **49**, 795-800 (1983).
- 4) 大島 浩・川島孝省: 北水誌月報, **26**, 24-33 (1969).
- 5) 仁木 弘・出家栄記・加藤恒夫・五十嵐清一郎: 日水誌, **48**, 999-1004 (1982).
- 6) 仁木 弘・五十嵐清一郎: 日水誌, **48**, 1133-1137 (1982).
- 7) 仁木 弘・和田恒雄・五十嵐清一郎: 日水誌, **49**, 85-89 (1983).
- 8) 仁木 弘・加藤恒夫・出家栄記・五十嵐清一郎:

- 日水誌, 49, 91-96 (1983).
- 9) 仁木 弘・加藤恒夫・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 681-687 (1984).
- 10) 仁木 弘・加藤恒夫・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 689-694 (1984).
- 11) 仁木 弘・土肥 達・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 1545-1550 (1984).
- 12) 仁木 弘・土肥 達・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 1909-1916 (1984).
- 13) 仁木 弘・出家榮記・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 1917-1924 (1984).
- 14) 仁木 弘・加藤恒夫・五十嵐清一郎: 日水誌,
50, 2043-2047 (1984).