

水産缶詰製造における廃液の利用に関する研究—I

貝類の成分の煮熟による変化

長田 博光, 前淵 絹子

Studies on Utilization of Waste Water in Fisheries Canning Processes—I

Changes in Components of Shellfishes during Precooking of Canning Process

Hiromitsu Osada and Kinuko Maebuchi

In order to utilize waste water in fisheries canning processes as food, we first investigated the rate of components removed to their broth from raw shellfishes and the changes of chemical properties of fat in raw shellfishes by precooking in the canning process.

It was found that the broth of baby clams contained a great amount of protein. On the other hand the broth of top shells contained only a small amount of it. Generally, about 20 percent of protein, about 40 percent of glycogen and the great amount of free amino acids in raw shellfishes are removed to their broth by precooking.

Taurine was contained especially in a great amount and essential amino acids were contained in considerable amounts in their broth.

Fat in raw oysters and baby clams is not removed to their broth by precooking and the changes of their chemical properties by precooking were very little.

水産缶詰製造の際、産出する廃液はかなり多量である。この廃液中には蛋白質、アミノ酸、ミネラル、ビタミンなど食品上有用な成分¹⁾が多く含まれている。

この廃液は多くの場合、直接廃水処理槽へ導入し、処理された後排出されている。このように廃液を直接廃水処理槽へ導入する前にその中の有用成分をある程度回収し、それを食品として再利用することは食品工業上有益であるばかりでなく、廃水処理上からも有益であるといえる。

そこで、著者らはこの廃液を食品として利用するために、その成分ならびに脱塩、脱臭方法について調べた。

本報では、貝類缶詰の製造工程中の煮熟によって貝類の成分がどれぐらい煮汁へ移行するか、また、煮熟によってそれらの油脂の化学的性質がどのように変化するかについて調べたので以下にその結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

実験材料は6～8月に採取された市販の生アサリ、カキ、アワビ、ハマグリおよびサザエを用いた。

2. 煮熟液の調製

煮熟液は生貝を100°Cで10分間煮熟し、貝を除き、煮汁をガーゼでろ過して調製した。

3. 分析方法

1) 蛋白質の定量

蛋白質は Kjeldahal 法によって定量した。

2) グリコーゲンの定量²⁾

試料をホモジナイズし、そのホモジネートを25 g 秤取し、2% KOH溶液50ml 加え、攪拌しながら2時間加熱溶解したのち、冷水を加えて約200mlにする。それに95%エタノール200ml 加えて、1夜放置して、グリコーゲンを沈澱せ、吸込ろ過して、沈澱をろ別する。

沈澱は66%エタノールで2回洗浄する。次いで、沈澱を50mlの温湯に溶解し、これに95%エタノールを同量加えて、再び沈澱させ、同様に66%エタノールで洗浄する。このようにして得られた白色の沈澱を温湯に溶解して一定量としたのち、塩酸(1:3 v/v)溶液15ml 加え、沸騰水浴中で3時間加熱加水分解し、Nelsonの銅法³⁾によってグルコース量を測定し、その値に0.9を乗じてグリコーゲン量を算出した。

3) 油脂の化学的性質⁴⁾

油脂の化学的性質は、試料をホモジナイズし、そのホモジネートを500g秤取し、無水硫酸ナトリウム200g加え、n-ヘキサンで3回抽出したのち、n-ヘキサンを留去し、得られた油脂について、そのヨウ素価、ケン化価、過化物酸価および酸価を常法に従って測定した。

4) アミノ酸の定量⁵⁾

全アミノ酸ならびに遊離アミノ酸の定量は図1に示した方法によって行なった。すなわち、全アミノ酸は試料をホモジナイズし、そのホモジネート2gを試験管に秤取し、6N HCl 20ml 加え、封管したのち、100°Cで48時間加熱加水分解する。次いで、その加水分解物をろ過し、ろ液を一定量にしたのち、日立034型液体クロマトグラフィーで測定した。

遊離アミノ酸は、ホモジネート100gに80%エタノール300ml 加え、100°Cで20分間加熱したのち、ろ過する。残渣は同様に3回繰返し抽出する。抽出液を合わせて60°Cで減圧濃縮する。その濃縮液に80%になるようにエタノールを加え、エタノール不溶物をろ別する。ろ液に2%ピクリン酸溶液をやや過剰に加え、よく攪拌したのち、遠心分離する。上澄液はDowex 1×8(Cl⁻型)カラムにかけ、0.02N HClで溶出し、過剰のピクリン酸を除去する。溶出液は濃縮して、一定量としたのち、液体クロマトグラフィーで測定した。

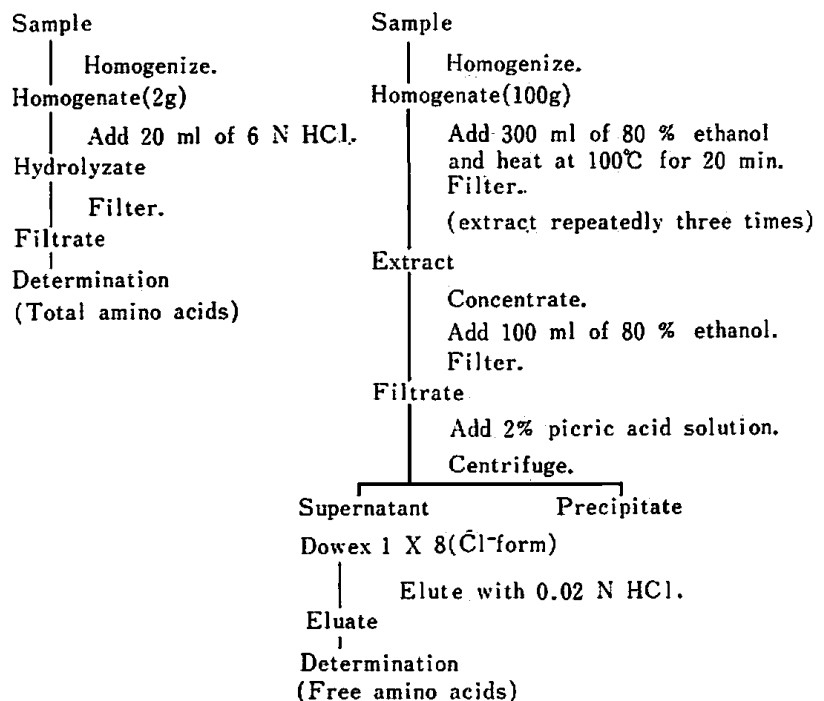


Fig. 1 Procedure for determining amino acids in shellfishes.

トリプトファンはP-ジメチルアミノベンズアルデヒド法⁹⁾によって定量した。

結果と考察

1. 生貝および煮汁中の蛋白質含量

生貝および煮汁中の蛋白質含量は表1に示したように、生貝の蛋白質量はアワビが最も多く、カキが最も少ない。一方、煮汁中の蛋白質量はアサリが最も多く、アワビが最も少ない。生貝の蛋白質量に対する煮汁中のその割合をみると、カキでは23.4%、アサリでは56.0%、ハマグリでは29.3%、アワビでは4.2%、サザエでは11.9%である。このようにアワビ、サザエのような筋肉の堅い貝は煮熟しても蛋白質の溶出はあまりないが、カキ、アサリのような筋肉の軟らかい貝では煮熟するとかなりの蛋白質が溶出する。

蛋白質の溶出量は貝の種類だけでなく、貝の鮮度によってもかなり異なるが、一般に貝を煮熟すると約20%が煮汁中へ溶出すると考えられる。

2. 生貝および煮汁中のグリコーゲン量

生貝および煮汁中のグリコーゲン量は表2に示したように、生貝のグリコーゲン量はカキが最も多く、サザエが最も少ない。一方、煮汁中のグリコーゲン量は生と同様にカキが最も多く、アサリ、サザエが最も少ない。この煮汁中のグリコーゲン量は生貝のそれに対して、カキ、アワビが46~48%、サザエ

が42%、アサリ、ハマグリが26~28%である。このように生貝を煮熟すると、そのグリコーゲンのかなりの量が煮汁へ移行することが明らかである。

3. 生貝の油脂の化学的性質

生貝のうち比較的油脂の多いカキおよびアサリについて、その油脂の化学的性質を調べたが、その結果は表3に示したように、カキ体油のヨウ素価、ケン化価はアサリ体油のそれらよりも高く、過酸化物価、酸価は低い。

このことよりカキ体油は不飽和脂肪酸がアサリ体油よりも多

く、また、カキ体油はグリセリンと脂肪酸とに比較的分離しにくいことが明らかである。一方、遊離脂肪酸はアサリ体油のほうがカキ体油よりも多いと考えられる。

カキ体油はサンマ体油の化学的性質⁷⁾とかなり類似しているが、これは餌料として摂取しているプランクトンの油脂に起因するものと考えられる。

4. 生貝の全アミノ酸組成

Table 1 Content of protein in raw shellfishes and their broth (%)

	Protein		Broth
	Raw meat	Broth	Raw meat (ratio)
Oyster	8.4	1.96	23.4
Baby clam	10.6	5.94	56.0
Clam	10.0	2.93	29.3
Abalone	23.5	0.98	4.2
Top shell	20.0	2.39	11.9

Table 2 Content of glycogen in raw shellfishes and their broth (%)

	Glycogen		Broth
	Raw meat	Broth	Raw meat (ratio)
Oyster	8.10	3.74	46.1
Baby clam	4.95	1.26	25.5
Clam	5.49	1.53	27.9
Abalone	3.99	1.90	47.6
Top shell	2.97	1.26	42.4

生貝の全アミノ酸組成のクロマトグラムは図2に示したように、生アサリのそれをもって代表したが、いずれの貝もアサリのそれとほぼ同様であり、全部で18種のアミノ酸が検出された。これら生貝にはシスチンがきわめて少ないことが明らかである。

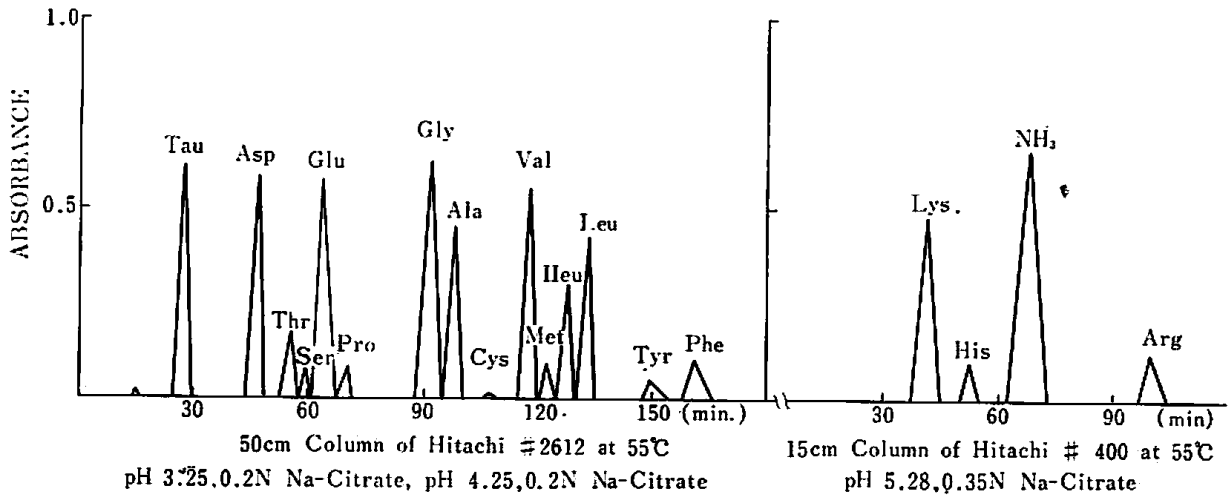


Fig. 2 Chromatogram of amino acids in raw baby clams

5. 生貝の全アミノ酸含量

生貝の全アミノ酸含量は表4に示したように、全アミノ酸ではサザエが最も多く、ついでアワビが多く、ハマグリが最も少ない。このようにアワビ、サザエにアミノ酸が多いのは、これらの貝は内臓を除去しており、筋肉のみの含量であるためと考えられる。

個々のアミノ酸では、カキにはグルタミン酸が最も多く、ついでグリシン、アスパラギン酸が多く含まれている。アサリにはグルタミン酸が最も多く、ついでリジン、タウリンが多く含まれている。ハマグリにはグルタミン酸が最も多く、ついでアラニン、アスパラギン酸、タウリンが多い。アワビ、サザエにはグルタミン酸が最も多く、ついでアスパラギン酸、グリシン、タウリンが多く含まれている。

このように生貝にはいずれもグルタミン酸が最も多く含まれているが、これが貝の呈味の主成分の一つとして作用しているのではないかと考えられる。

一般に貝類には、必須アミノ酸がかなり含まれており、なかでもリジン、ロイシンが特に多い。

しかし、トリプトファンは少なく、いずれの貝も1mg程度にすぎない。また、シスチンは他のアミノ酸に比べて非常に少なく、アサリ、ハマグリには検出されたが、他の貝では検出さ

Table 3 Chemical properties of fat in raw and cooked meats of shellfishes

		Chemical property			
		Iodine value	Saponification value	Peroxide value	Acid value
Oyster	Fat in raw meat	195	181	10	10
	Fat in Cooked meat	183	168	17	17
Baby clam	Fat in raw meat	107	159	17	20
	Fat in cooked meat	96	138	27	33

れなかった。これはもともと含有量が少なかったのか、あるいは加熱中に酸化されてシステイン酸に変化したためのいずれかであろう。

Table 4 Contents of amino acids in raw shellfishes
(mg% in wet matter)

	Sample				
	Oyster	Baby clam	Clam	Abalone	Top shell
Aspartic acid	388	699	703	1052	1136
Threonine	107	150	185	252	383
Serine	65	82	98	187	282
Glutamic acid	810	1283	1216	1663	2049
Proline	242	326	288	679	614
Glycine	226	651	472	993	1061
Alanine	244	578	705	524	860
Cystine	-	24	4	-	-
Valine	201	457	428	480	629
Methionine	65	172	114	167	269
iso-Leucine	195	308	332	387	564
Leucine	286	531	520	638	947
Tyrosine	57	109	103	106	175
Phenylalanine	140	322	289	319	457
Lysine	431	826	523	556	894
Histidine	122	137	120	111	217
Arginine	285	299	405	886	1176
Tryptophane	1.4	1.3	1.1	1	1.4
Taurine	311	826	697	1193	1471
Total amino acids	9176.4	7781.3	7203.1	10194	13385.4

6. 生貝の遊離アミノ酸含量

生貝の遊離アミノ酸含量は表5に示したように、全アミノ酸と同様にサザエが最も多く、アサリが最も少なかった。この遊離アミノ酸含量は全アミノ酸含量に対してかなり少なく、カキは約9%、アサリは15%、ハマグリは13%、アワビ、サザエは11%であった。

個々のアミノ酸で最も多いのはいずれの貝もタウリンである。その他のアミノ酸で多いのは、カキではアラニン、プロリン、グルタミン酸、アサリではグリシン、アラニン、グルタミン酸、ハマグリではアラニン、グルタミン酸、アワビではアルギニン、アラニン、グルタミン酸、また、サザエではアルギニン、グリシン、アラニンである。

遊離アミノ酸のうちどの貝にも共通して多いのはアラニンであるが、これはグルタミン酸と共に貝の呈味あるいは風味に特に関与しているのではないかと考えられる。なお、必須アミノ酸はいずれも少なく、3~30mg%程度であった。

7. 貝類の煮汁中の遊離アミノ酸含量

貝類の煮汁中の遊離アミノ酸含量は表6に示したように、煮汁へは全アミノ酸の3~16%が移行している。また、生貝の遊離アミノ酸に対しては、カキは164%、アサリは147%、ハマグリは104%、アワビは29%、サザエは94%であった。個々のアミノ酸では、タウリンが最も多く、ついでグリシン、アラニン、グルタミン酸が多く含まれていた。これらの量はアワビ、サザエを除いて他は

Table 5 Contents of free amino acids in raw shellfishes
(mg% in wet matter)

	Sample				
	Oyster	Baby clam	Clam	Abalone	Top shell
Aspartic acid	29	11	11	2	3
Threonine	30	12	18	21	10
Serine	20	3	5	19	6
Glutamic acid	85	87	79	57	35
Proline	86	6	8	24	0
Glycine	63	136	69	45	84
Alanine	87	117	331	61	80
Cystine	5	3	4	-	-
Valine	19	9	22	10	6
Methionine	10	6	12	3	5
iso-Leucine	14	10	21	7	7
Leucine	11	6	13	4	4
Tyrosine	7	8	14	11	5
Phenylalanine	10	6	11	7	3
Lysine	18	9	16	11	5
Histidine	17	3	6	7	4
Arginine	29	32	39	153	116
Tryptophane	-	-	-	-	-
Taurine	350	354	271	693	1054
Total amino acids	890	818	950	1135	1427

いずれも生の遊離アミノ酸含量よりも多い。それは煮熟中に蛋白質またはペプチドの一部が切れてモノアミノ酸が遊離し、それが煮汁へ移行したために多くなったものと考えられる。

なお、必須アミノ酸はカキ以外の煮汁中には非常に少なく、特にトリプトファンはほとんど含まれていない。それゆえ、これらを食品として利用する場合、必須アミノ酸を若干添加する必要がある。

生貝のアミノ酸の煮汁への移行量は貝の鮮度あるいは貝の採取時期によってかなり差があると考えられるが、一般に煮熟すると生貝の遊離アミノ酸の大部分は煮汁へ移行することが明らかである。

このように貝類の煮汁には蛋白質をはじめ、アミノ酸、炭水化物が多く含まれており、ここでは分析しなかったが、これらのほかにビタミン類、ミネラルも多く含まれていると考えられるので、これらの煮汁はかなり栄養価の高いものであるといえる。これを排出することなく、濃縮した後、脱塩、脱臭などの処理を施すことにより食品として十分利用できると思われる。

要 約

貝類缶詰製造時に産出する廃液を食品として利用するために、まず製造工程中の煮熟中に生貝類の成分がどれくらい煮汁へ移行するか、また、煮熟によって、それらの油脂の化学的性質がどのように変化するかを調べた。

煮汁中の蛋白質量はアサリが最も多く、アワビが最も少ない。平均すると生貝の蛋白質の約20%が煮汁へ移行する。

Table 6 Contents of free amino acids in broth of shellfishes
(mg% in wet matter)

	Sample				
	Oyster	Baby clam	Clam	Abalone	Top shell
Aspartic acid	36	62	22	2	58
Threonine	14	18	8	4	20
Serine	6	10	6	4	14
Glutamic acid	114	134	122	14	146
Proline	-	-	-	2	-
Glycine	202	178	64	10	170
Alanine	122	116	242	14	154
Cystine	6	0	0	-	0
Valine	22	10	8	2	6
Methionine	16	8	4	2	10
iso-Leucine	10	4	4	0	6
Leucine	22	10	8	2	10
Tyrosine	14	6	4	2	8
Phenylalanine	18	6	2	2	4
Lysine	46	16	10	4	6
Histidine	4	2	2	2	4
Arginine	60	64	32	40	82
Tryptophane	-	-	-	-	-
Taurine	750	546	452	220	648
Total amino acids	1462	1190	990	326	1346

グリコーゲン量はカキが最も多く、アサリ、サザエが最も少ない。平均すると生貝のグリコーゲンの約40%が煮汁へ移行する。

遊離アミノ酸はかなり多く含まれているが、その大部分は煮熟すると煮汁へ移行する。煮汁中のアミノ酸は、特にタウリンが多く、また、必須アミノ酸も少し含まれている。

カキ、アサリの油脂は煮熟しても煮汁へはほとんど移行しない。それらの油脂の煮熟による化学的性質の変化はわずかである。

文 献

- 1) 桜井芳人・齊藤道雄・東秀雄：食糧工業，恒星社厚生閣，東京，1967，P.562.
- 2) 谷川英一：水産食品製造化学実験書，北大水産学部食品化学教室，函館，1958，P.134.
- 3) Nelson, N. J.,: *J. Biol. Chem.*, 153. 357 (1944).
- 4) 京都大学農学部農芸化学教室編：農芸化学実験書，第二巻，産業図書，東京，1957，P.709.
- 5) 波多野博行：アミノ産自動分析法，化学同人，京都，1964，P.78.
- 6) Spies, J. R. and Chambers, D. C.,: *Anal. Chem.*, 21 1249 (1949).
- 7) 土屋靖彦：水産化学，恒星社厚生閣，東京，1962，P.50.