

イワシフィレーおよび残滓からの直接紡糸

ウオン, マリオ ペレス
九州大学農学部食糧化学教室

張, 鴻民

篠原, 和毅

関本, 敬介
九州大学農学部食糧化学教室

他

<https://doi.org/10.15017/23307>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 43 (1/2), pp.47-53, 1989-01. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：

イワシフィレーおよび残滓 からの直接紡糸

マリオ ペレス ウオン・張 鴻民・篠原和毅
関本 敬介・野中美智子・早川 功・大村浩久

九州大学農学部食糧化学教室
(1988年8月23日 受理)

Direct Spinning from Sardine Fillet and Wastes

MARIO PEREZ WON, HUNG-MIN CHANG, KAZUKI SHINOHARA,
KEISUKE SEKIMOTO, MICHIKO NONAKA, ISAO HAYAKAWA
and HIROHISA OMURA

Laboratory of Food Chemistry, Faculty of Agriculture,
Kyushu University 46-04, Fukuoka 812

緒 言

食品の加工素材として大豆をはじめ種々の分離タンパク質に高い関心が払われている。このタンパク質は組織化しテクスチャーを付与して利用するため、粉末状、粒状、ペースト状、繊維状などの形態に調製されている。とくに畜肉様の食感が好まれる傾向から繊維状製品ならびにそのためタンパク質の紡糸が注目される。

食品タンパク質の紡糸は通常アルカリに溶かしてドープを調製し、これを細かい孔を通して酸性溶液中に押し出し糸状に凝固させる。この場合ドープの性質が極めて重要であり、その調製はデリケートである。一般にドープの曳糸性を可紡性の指標としてとらえ、ドープの見掛け粘度から紡糸性が追究されてきた。最も広く行われた大豆タンパク質の紡糸においては、Kelley and Pressey (1966) は極めて限られたドープの組成、すなわちタンパク質 13.5%、アルカリ 0.95% を中心とする狭い範囲の条件が紡糸に最適であるとしている。また早川ら (1975) は大豆タンパク質のほかカゼインおよび酵母タンパク質についても紡糸特性とドープのタンパク質およびアルカリ組成との関係を詳細に解明した。さらに大豆タンパク質の曳糸性は可紡性の必要条件ではあるが必要十分条件ではないことを指摘、紡糸を緩和現象の発現としてとらえて、レオロジー測定からドープの力学的性質を検討した。また、

これとあわせて試作装置による紡糸試験を行ない、これらの基礎研究に基づいて大豆タンパク質の紡糸機構を追究した(早川 1983)。それによるとドープはタンパク質濃度が 15% 以上の高濃度型と 14% までの低濃度型とに分類され、その各々に pH 11.2 以上の高アルカリ型とそれ以下の低アルカリ型とがあることを明らかにし、それぞれの最適紡糸条件を設定した。とくに大豆タンパク質濃度 20~25%、NaOH 1.1~1.8% の範囲で調製されたドープは良好な可紡性を示し、保水性およびテクスチャーの両面ですぐれていた。しかしリジンアラニン生成防止などの観点からは低タンパク質濃度の適用が望まれたが、それにともなつて紡糸性も劣ってくる。この場合、タンパク質濃度 14%、NaOH 0.1% で調製温度を 50°C から 15°C に低下すれば有効であった。タンパク質濃度がさらに低く 11~10% になると低温処理でも可紡性は示さなかつたがカラギーナンやアルギン酸など粘質多糖を加えてドープを補強することにより紡糸することができた。これらのことは、かなり広汎なドープの組成において大豆タンパク質の紡糸が可能であることを示している。

一方動物タンパク質では、高橋 (1973) がリノール酸、リノレン酸など特定の脂肪酸およびその誘導体が筋肉タンパク質の曳糸性発現に顕著な効果のあることを認め、各種筋肉タンパク質や内臓タンパク質、さらには魚肉などからの繊維化を検討している。また最近イワシなど多様性魚介類の有効利用を目的に繊維状標

品に関心が払われている。田中ら (1983) はイワシの内臓や頭などの残滓からタンパク質をまず抽出分離し、これから調製したドープを紡糸に用いた。一方中山ら (1985) は全魚体のエマルジョンにアルギン酸ナトリウム、カゼイン、NaClなどを適宜添加したのち酸処理または熱処理によって線状凝固物を製造している。しかしこれらは注射器を用いた小規模の試験にとどまっている。われわれもイワシ肉 (ペレスら 1988) やオキアミ (Changら 1987 a-e) などについて、ゲルの形成をさけるためタンパク質を3.5%程度の低濃度に限定し、上述の大豆タンパク質での条件に基いてアルギン酸ナトリウムを補足して調製したドープから、しかも試作装置を用いて比較的規模を大きくして紡糸を行なった。この場合もタンパク質を一旦沈澱させて分離し、これからドープを調製したが、操作の規模を大きくする場合、タンパク質を分離することなく、抽出液から直接ドープを調製することが可能であれば効率もよく実用上好ましいと思われる。さきにイワシタンパク質濃縮物FPCを調製する場合 (ペレスら 1984) 筋肉タンパク質の80~90%が0.16% (0.04 N) NaOHで抽出されることを観察した。またCDスペクトルの測定からイワシタンパク質とカラギーナンとが反応することを推定、これに基いてカラギーナンがタンパク質の回収を高めることを認めた。われわれは食品素材としてイワシなど多獲性魚介類の利用効率を高めるために鶏卵乳化法ならびに紡糸法の開発を行ってきた。これには筋肉タンパク質を主とするフィレーを用いたが、それに伴って頭部や内臓など多量の残滓を生じ、その処理の問題も生じてくる。従ってこれらの残滓からもタンパク質を回収できれば利用率の向上にあわせてこれらの処理にも何等かの貢献をすと思われる。そこで調製工程の短縮をも同時にはかるため、イワシのフィレーならびに残滓からのタンパク質抽出液を用い直接紡糸を試験した。

実験材料および方法

1. 試料

市場より購入した新鮮なイワシを素早く手開きしてフィレーを調製し筋肉試料とした。一方除去した残滓も集めて試料とした。両者はともに水洗後プラスチック袋に入れて使用するまで冷凍庫に保存した。

2. 紡糸

イワシフィレーおよび残滓からタンパク質を0.16% NaOHで磨砕抽出、2,000 r.p.mで10分間遠心分離後上澄液を100メッシュのプラスチックフィルターを付

けた濾布で濾過、得られた抽出液を所定の条件にしてドープを調製した。これを前報 (ペレスら 1988) に従い、試作装置を用いて凝固液中に押し出し糸状標品を調製した。

紡糸法は常法により、タンパク質の繊維形成能および延伸率に基き次の5段階に評価した。

- A. 糸状標品を形成、35 m/分以上の速度でリールに連続して巻き取り可能
- B. 糸状標品を形成、35 m/分以下の速度でリールに連続して巻き取り可能
- C. 糸状標品を形成するが弱いためリールへの巻き取りは困難
- D. ノズルから糸状に押出されるが凝固液に分散溶解して回収不能
- E. タンパク質の解膠が不十分でゲル状となり、ノズルからの押し出し困難

3. 成分分析

前報 (大村ら 1987) に従い測定した。

4. 物理的特性の測定

前報 (ペレスら 1988) に従い測定した。

結果および考察

1. フィレーからのドープの調製

ドープは十分な流動性と紡糸のためのタンパク質濃度を持つアルカリ溶液でなければならない。そのためタンパク質含量と、タンパク質に対するアルカリの比率がとくに重要な因子となる。われわれは (ペレスら 1988) 分離したタンパク質からドープを調製して紡糸する場合、タンパク質濃度3.5%、適当量のアルギン酸ナトリウムを添加し、かつタンパク質とアルカリとの比を10:1~20:1とした。田中ら (1983) も残滓タンパク質をNaCl抽出液からpH5で沈澱させて分離し、これを用いて濃度5.5%、タンパク質:NaOH比30:1でドープを調製している。

タンパク質抽出液から直接ドープを調製する場合にもほぼこの程度の条件が望ましいと思われる。そのためまずイワシフィレーを用いてタンパク質の抽出を試みた。すなわち試料1kgあたり2lないし5l 0.16% NaOHを用い Waring ブレンダーで磨砕し抽出液を調製した。そのタンパク質含量および流動性を Table 1 に示す。

試料の5倍量のNaOH溶液を用いた場合、タンパク質含量約1.6%、粘度の比較的到低い抽出液が得られたが、3倍量では粘度が高くタンパク質含量が約2.5%であった。しかし、さらに高濃度のタンパク質抽

出液を得るため2倍量のNaOH溶液を用いたところゲル状となつて遠沈除去できないため引き続いで紡糸には不適切であつた。

そこで3ないし5倍量の0.16% NaOH溶液で調製した抽出液に ϵ -カラギーナンを加えてドープとし、紡糸試験を行つた。

Table 2 から明らかなように、抽出液そのものはもちろん、0.34%程度まで少量のカラギーナンを加えても、凝固液中に糸状には押し出されるが直ちに溶解して回収できなかつた(評価“D”)。しかしカラギーナンの添加量を増加すると、1%程度で5倍量NaOH溶液を用いた低濃度のタンパク抽出液でも、リールでの巻き取りはできないが糸状標品を形成した(評価“C”)。カラギーナンの添加量を1.5%に高めると糸状標品は強くなり、リールに巻き取つて回収することも可能となつた(評価“B”)。これに対して3倍量のNaOH抽出液では1%以上のカラギーナンを加えることにより、ドープのタンパク質濃度は分離タンパク質から調製したものの濃度よりも低く、得られた標品は外観的にも劣つてはいるが、一応良好なものであつて“A”と評価された。

タンパク質の紡糸においては上述のようにドープの特性、とくにタンパク質およびアルカリの濃度が重視される。本研究においてはドープの調製に直接NaOH抽出液を用いた。そのため3倍量の0.16% NaOH溶液で抽出したが、タンパク質の濃度は0.25%であつて必ずしも十分ではなく、しかも分離タンパク質から調製するようにこれ以上高濃度のものは得られない。そこでこの抽出液に ϵ -カラギーナンを添加し、さらに種々のpHに調整して紡糸性を試験した。

Table 3 に示すように、抽出液にカラギーナンを添加したドープはpH 11.5~12.5のものが糸状標品を形成し(標品“A”~“C”)、とくにpH 12のものが最も適していた(評価“A”)。さらにアルカリを増加したpH 13では押し出されたドープは凝固液中に溶解して回収されず、またpH 10以下ではドープに不溶物を生じ遠沈除去されないためノズルから凝固液中に押し出すことはできなかつた。

これとともに標品の引張り強さおよび弾性も求めた。凝固液中に溶解した“D”はもちろん、“C”標品もノズルより糸状に押し出されるが短糸状で凝固液中に分散し測定に用いられなかつたので、リールで回収された“A”および“B”標品の値のみを求めた。両物性値とも“B”において“A”よりも高かつたが、“A”においてはカラギーナンの含量の高いものが大きかつた。

Table 1. Extraction of sardine fillet.

Ratio of 0.16% NaOH to fillet (l/kg)	Protein content (%)	Property of extract
5 : 1	1.6	low viscosity
3 : 1	2.5	high viscosity
2 : 1	—	gel formation

Sardine fillet held in a refrigerator was homogenized in a Waring blender with 0.16% NaOH solution and centrifuged at 2000rpm for 10 min. The supernatant was filtered through a filter cloth with 100 mesh plastic filter and used as “extract”.

Table 2. Spinnability of dope prepared directly from fillet extract with ϵ -carrageenan.

ϵ -Carrageenan in dope (%)	0.16% NaOH/sardine fillet	
	5 : 1	3 : 1
0	D	D
0.17	D	D
0.34	D	D
1.0	C	A
1.5	B	A

The extracts were prepared as in Table 1 with 5 or 3 volumes 0.16% NaOH to the fillet. Dope was prepared by adding ϵ -carrageenan into the extract and the spinnability was examined.

Table 3. Effect of pH on spinnability of dope prepared directly from sardine fillet.

pH	ϵ -Carrageenan (%)	Spinnability	Tensile strength (g/cm ²)	Elasticity (g/cm ²)
11.5	0	D	—	—
	1.0	C	—	—
	1.5	B	3,000	33
12.0	0	D	—	—
	1.0	A	1,250	26
	1.5	A	2,530	29
12.5	0	D	—	—
	1.0	C	—	—
	1.5	C	—	—
13.0	0	D	—	—
	1.0	D	—	—
	1.5	D	—	—

Tensile strength of spun fiber with “C” and “D” could not be estimated.

Dope was prepared from the extract (0.16% NaOH : fillet 3 : 1) as in Table 2.

2. 残滓からのドーブの調製

次にフィレーの場合にならない残滓から同じく0.16% NaOH 溶液でタンパク質を抽出、ほぼ同程度の濃度のものが得られたので、これに ι -カラギーナンを添加してドーブを調製し紡糸を行なった。タンパク質を一旦分離してドーブを調製した前報 (ペレスら 1988) ではタンパク質とアルギン酸ナトリウムとの相対的割合を示した。そこで比較のためにタンパク質とカラギーナンの量比を 2:1 ないし 4:1 で試験した。

Table 4 から明らかのように、カラギーナンの量がタンパク質の 1/3 では“C”, 1/2 では“A”と評価される紡糸性が認められたが、それ以下では糸状標品は得られなかった。この場合、紡糸可能のカラギーナン濃度は 0.83%, 後者では 1.25% 程度に相当し、フィレーの場合とほぼ同様であった。

しかし pH の条件は異なった (Table 5)。すなわち pH 9~11 のドーブは糸状標品を形成したが pH 12 以上では不十分であった。残滓抽出液の成分がフィレー抽出液のものと異なり、あるいはアルカリによるタンパク質やカラギーナンの分解が進み、両者の反応が十分でなくなり回収効率が低下するためであることなども推定される。

またドーブの紡糸性は pH 9~10 におけるより pH 11 において低いにも拘らず、糸状標品の引張り強さおよび弾性は大きかった。このように両物性は“B”標品において“A”標品のものよりも高いことは筋肉を主とするフィレー抽出液あるいは分離タンパク質 (ペレスら 1988) からの場合と同様であった。

3. 糸状標品のアミノ酸組成

フィレーおよび残滓のアルカリ抽出液に ι -カラギーナンを加えて直接ドーブを調製し、これを紡糸した標品のアミノ酸組成を Table 6 に示す。

イワシタンパク質の栄養価は高く評価されているが、

イワシの完全利用のために開発を試みている鶏卵乳化物 (大村ら 1987) や紡糸標品 (ペレスら 1988) においても含流アミノ酸が多少不足気味であるほかは FAO/WHO パターンを充し良好なものであることを確めた。Table 6 から明らかのように、アルカリ抽出液から直接調製したドーブの紡糸標品もほぼ同様のアミノ酸組成を示した。しかし素材の条件によつて若干の変動は免れないが、フィレー抽出液からの直接紡糸標品はタンパク質分離を経て調製したものよりも、Leu のほか Phe, Glu がやや多く Lys, Met, Asp, Ser は少なかった。また残滓からの直接標品はフィレーからのものにくらべて Met, Phe, Tyr, Pro が多く、Lys, Glu, Val, Asp, Gly, Ser などはやや少なく、従つて Met は FAO/WHO パターンを充すが Val が不足する傾向を示した。

4. 糸状標品の色

一般に加工食品では色も重視される。イワシの場合も同様であつて、例えばイワシカマボコは色が大きな欠点の 1 つとなつている。紡糸に於てもフィレーからの標品 (Fig. 1) は淡褐色を呈し、残滓からのものは (Fig. 2) さらに色が濃く好ましいものとはいえない。乾燥すれば (Fig. 3) さらに暗色となる。これらはオキアミ (Fig. 4) にくらべて劣つており今後の大きな課題となる。

以上イワシのフィレーならびに残滓のアルカリ抽出液から直接ドーブを調製しても紡糸することができた。しかもこの場合アルギン酸ナトリウムの代りに ι -カラギーナンを用いても差し支えなかつた。しかし抽出に用いるアルカリの量は素材の 3 倍程度に制限されるためドーブ中のタンパク質濃度も低く、必ずしも紡糸に最適とはいえなかつた。これとともにドーブの適正 pH も一旦分離したタンパク質から調製したものより

Table 4. Spinnability of dope prepared directly from sardine wastes.

Ratio of protein to ι -carrageenan	Spinnability
2 : 1 (1.25%)	A
3 : 1 (0.83%)	C
4 : 1 (0.63%)	D
1 : 0 (0%)	D

() indicates content of ι -carrageenan in the dope. Dope was prepared from the extract of sardine wastes (0.16% NaOH : wastes 3 : 1) as in Table 2.

Table 5. Effect of pH on spinnability of dope prepared directly from sardine wastes.

pH	Spinnability	Tensile strength (g/cm ²)	Elasticity (g/cm ²)
9	A	2,200	13.0
10	A	3,700	16.5
11	B	8,500	25.5
12	D	—	—
12.5	D	—	—

Dope was prepared as in Table 4 with protein/carrageenan ratio 2 : 1.

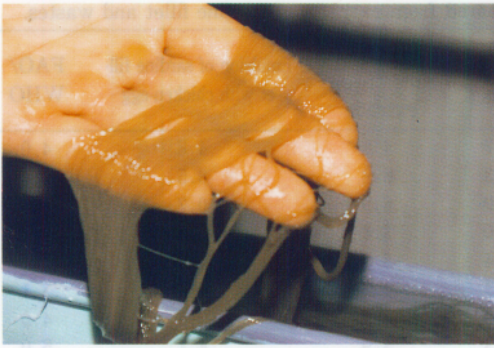


Fig. 1. Spun fiber from sardine fillet.



Fig. 2. Spun fiber from sardine wastes.

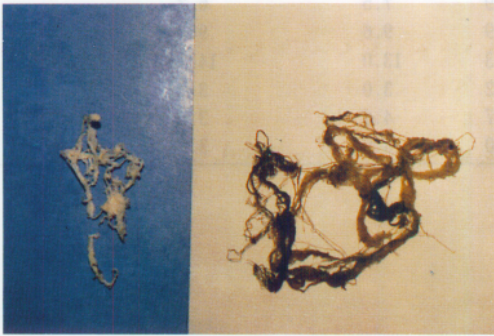


Fig. 3. Dried spun fibers from sardine fillet and wastes. Left : fillet, Right : wastes.



Fig. 4. Spun fiber from antarctic krill.

も狭い範囲に限定された。

タンパク質分離を経てドープを調製する場合、強力にホモゲナイズして均一なドープとすることが極めて重要であることをしばしば経験し、そのためとくに Polytron PT45 ホモゲナイザー (Kinematica Switzerland) が有効であった。抽出液の場合にもこのような強力な攪拌処理が必要であると思われるが、これについてはさらに検討を要する。

いずれにしても抽出液からドープを直接調製することは紡糸工程を短縮できる。しかも残滓をも利用できるため、魚介類の利用効率を高め、あわせて残滓処理の簡略化にもつながる可能性が考えられる。しかし現状では常法通りまずタンパク質を分離し、これから最適の条件を備えたドープを調製して紡糸を行なうことが確実な手法であると思われる。

総 括

イワシのフィレーおよび残滓からタンパク質をアル

カリ溶液で抽出し、これから直接ドープを調製してその紡糸性を試験した。その結果次のような諸条件で紡糸できた。

- (1) タンパク質の抽出には3倍量の0.16% NaOH溶液を用いた。
- (2) アルギン酸ナトリウムの代りに ϵ -カラギーナンを用いることも可能であった。この場合添加量は抽出液に1~1.5%、あるいはタンパク質の1/2~1/3が最低必要であった。
- (3) ドープのpHはフィレーからの抽出液では12を中心として11.5~12.5、残滓からの場合9~11程度で紡糸性は“A”ないし“C”の糸状標品を形成した。
- (4) 紡糸製品の引張り強さおよび弾性は紡糸性

Table 6. Amino acid composition of spun fibers prepared from extracts of sardine fillet and wastes.

Amino acid	Sardine fillet			Sardine wastes		Emulsion of sardine fillet with chicken-egg	FAO/WHO
	Protein isolate*	Fiber from protein isolate**	Fiber from extract	Extract	Fiber from extract		
Ile	5.5	5.0	4.7	4.7	4.8	4.8	4.0
Leu	9.5	7.9	9.1	8.3	8.8	8.5	7.0
Lys	10.4	12.1	10.4	9.9	8.9	10.7	5.5
Met	2.8	3.0	2.1	3.0	3.4	2.7	3.5
Phe	3.4	3.2	4.1	4.4	5.5	4.1	3.1
Tyr	3.2	3.0	3.5	3.4	4.2	4.4	3.1
Thr	4.1	4.9	5.3	4.9	5.1	5.0	4.0
Val	4.4	5.1	5.2	5.3	3.9	4.7	5.0
His	2.3	2.7	2.6	4.7	2.9	3.1	
Ala	5.8	6.4	6.0	6.7	6.0	4.9	
Arg	5.5	5.0	7.3	6.9	7.5	6.3	
Asp	10.3	11.6	10.9	9.9	9.6	9.3	
Glu	16.0	15.6	16.7	13.3	13.0	14.9	
Gly	4.1	4.4	4.6	4.2	3.0	3.7	
Pro	4.0	3.0	3.8	4.7	4.6	3.3	
Ser	4.6	5.7	4.6	4.0	3.9	3.9	

Try was not estimated.

*Omura *et al.* 1988.

**Nonaka *et al.* 1988.

“B”のものが“A”のものよりもむしろ大きい傾向が見られた。

(5) 製品はフィラーおよび残滓により多少の相異はあるが、いずれもすぐれたアミノ酸組成を示した。しかし色は褐色を呈し、後者に於て濃厚であつた。

文 献

- Chang, H. M., I. Hayakawa, K. Shinohara, H. Omura, M. Hoshi, Y. Sasamoto and M. Nonaka 1987-a Studies on the spinnability of antarctic krill muscle protein treated with alkali. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**: 190-196
- Chang, H. M., I. Hayakawa, K. Shinohara, H. Omura, M. Hoshi, Y. Sasamoto and M. Nonaka 1987-b. The spinnability of antarctic krill muscle proteins and the behavior of spinning dope. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**: 197-202
- Chang, H. M., I. Hayakawa, K. Shinohara, H. Omura, M. Hoshi, Y. Sasamoto and M. Nonaka 1987-c. The effect of dope composition on the spinnability of antarctic krill protein. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**: 259-264
- Chang, H. M., I. Hayakawa, H. Omura, M. Hoshi, Y. Sasamoto and M. Nonaka 1987-d. Effect of hydrophilic materials on the prevention of expressible drip of spun fibers. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, **31**: 373-381
- Chang, H. M., I. Hayakawa, K. Shinohara, H. Omura, M. Hoshi, Y. Sasamoto and M. Nonaka. 1987-e Studies on the mechanisms of fiber formation from antarctic krill protein. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**: 529-534
- 早川 功, 1983 ドープのレオロジー特性とその繊維化. *New Food Industry* **25**: 63-79
- 早川 功・川崎聖司・野村男次 1975 単細胞タンパク質 (SCP) の紡糸特性とその動的粘弾性について. *農化誌* **49**: 641-646
- Kelley, J. J. and R. Pressey, 1966. Studies with soybean protein and fiber formation. *Cereal Chem.*, **43**: 195-206
- 中山照雄・水野 修・丹羽栄二 1985 マイワシ線状凝固物の製造. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **1675-1679**
- 大村浩久・マリオ ペレス ウオン・篠原和毅・大畑健一・野中美智子・片山 寂・石松成子 1987 イワシの鶏卵乳化处理. *日食工誌*, **34**: 742-747
- Perez, M. W. 1984 Improvement on the utilization of high yield catch fish as food material. 九州大学学位論文 (農博甲, 第 347 号)
- Perez, M. W.・篠原和毅・関本敬介・野中美智子・早川功・大村浩久 1988 イワシ肉タンパク質の紡糸. *日食工誌*, **35**: 491-496
- 高橋秀臣 1973 動物蛋白質の繊維化—曳糸性改良をめぐつて—*New Food Industry*, **15**(7): 57-62

Tanaka, M., K. Suzuki and T. Taguchi 1983
Recovery of proteins as a spun product from

sardine viscera and heads. *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 49 : 1701-1705

Summary

For spinning of sardine meat, the dope should be prepared from protein isolate and Na-alginate to have **limited** properties of **pH**, protein content and **protein/Na-alginate** ratio. In place of protein isolate, the dope was prepared directly from extract of sardine fillet or wastes and its spinnability was investigated.

(1) About 3 volumes of 0.16% **NaOH** solution was useful for extraction of sardine protein.

(2) ι -**Carrageenan** was also able to replace Na-alginate. In this case, at least, **carrageenan** should be added to 1~1.5% of extract of 1/2~1/3 of protein content.

(3) Suitable **pH** range of the dope for spinning was 11.5-12.5 for sardine fillet extract or 9~11 for wastes extract.

(4) Tensile strength and elasticity of the fiber evaluated as "B" were higher than those of the fiber with "A".

(5) While some differences were observed for the spun fibers of sardine fillet and wastes, both were brown and showed a pretty good amino acid composition.