



Title	磷酸清澄法およびイオン交換法の併用によるイカ燻製調味廃糖液の再生利用
Author(s)	元広, 輝重; MOTOHIRO, Terushige
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 20(1), 36-41
Issue Date	1969-05
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/23378">https://hdl.handle.net/2115/23378</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	20(1)_P36-41.pdf



磷酸清澄法およびイオン交換法の併用による  
イカ燻製調味廃糖液の再生利用

元 広 輝 重\*

Reproduction of Sugar Syrup from Waste for  
Smoked Squid Product

Terushige MOTOHIRO

Abstract

Seasoning for the preparing of smoked squid product yields waste which contains sugar, salt, water soluble proteins, extractives, and other ingredients. A study was carried out to recover pure sugar syrup for second utilization to the squid product. The result obtained is summarized as follows:

- 1) The water soluble proteins in the waste coagulate by adding phosphoric acid and calcium hydroxide. The proper concentrations of the acid and the alkaline are 0.03~0.04% and 0.40%, respectively.
- 2) A filter can properly remove the coagulated proteins in the waste.
- 3) Ion exchange resins such as Amberlite IR-120 and IRA-401 are effective to remove particular squid flavor and malodor in the waste.
- 4) Sugar content of the syrup decreases by repeating the reproduction procedure. If the syrup of which sugar content lower than 10% is used for seasoning, insufficient dehydration of the squid may result into a poor quality of the product.

イカ燻製製造に際して、第一調味により砂糖と食塩がイカ肉質中に滲透して味付けが行なわれるが、これと同時に砂糖と食塩の滲透量に相当してイカ肉は脱水される。その結果、イカ肉質は堅く緊り、製品の保存性が与えられる。この調味においては使用される砂糖と食塩の過剰分がイカ肉質から浸出する水分に溶解し、第一調味後の糖液として得られる。これらの糖液は、ほとんどすべて廃棄されているが、この量はイカ燻製品の最高生産量を示した昭和38~39年頃では函館市内のイカ燻製工場よりのものを合計すれば、砂糖固形量として1日平均3トン程度と推算される。

ここで、廃糖液に夾雑する不純物を除去し、回収される糖液を再びイカ燻製調味液またはその他に利用する方法を研究し、磷酸清澄法ならびにイオン交換樹脂処理の併用により目的を達成することを知らしたので以下得られた結果を報告する。

実 験 の 部

1. 廃糖液とその性状

実験材料は函館市内のイカ燻製工場でイカ燻製製造工程において第一調味後に得られる廃糖液を使用した。この廃糖液は截割、煮熟後のイカに対し蔗糖 15.0% (w/w)、食塩 5.0% (w/w)、グルタミン

\* 北海道大学水産学部食品製造学講座  
(Laboratory of Marine Food Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

ン酸ソーダ 0.5% (w/w), 重合リン酸塩 0.2% (w/w) を添加し、一夜放置後得られた。

いま、廃糖液の性状をみれば Table 1 のようであって、第一調味で用いられる各種調味料のほかに原料イカ肉質より溶出する窒素分がかなりの量で含有されることがわかる。さらに廃糖液にはイカの特臭および呈味があり、したがって糖液としての再生にはこれらの臭気および呈味成分の除去が必要である。

Table 1. Properties of seasoning waste

Items	Results
Color	Cloudy and yellowish.
Taste	Sweet, acid and squid flavor.
Odor	Characteristic odor of squid.
pH	5.4
Sugar content	32.0%
Salt content	4.5%
N-content	6.3%

## 2. 実験方法

### (1) リン酸清澄法の検討

廃糖液 10 l をガーゼで濾過し、廃糖液中に浮遊する肉片を除き試料に供した。この試料に加えるリン酸および水酸化カルシウムの適正量を検討するため、試料を 200ml 容ビーカーに 100ml あて注加し、これに 0.01~0.05% (v/v) のリン酸および 0.10~0.80% (w/v) の水酸化カルシウムを加え、攪拌した後静置し、生ずるリン酸カルシウムの沈降をまって、傾斜により沈澱を東洋濾紙 No. 5C により濾過し、濾液について pH および窒素量を定量した。

pH はガラス電極により、また窒素量は濾液 10ml について micro-Kjeldahl 法により分解、以下常法により定量した。

### (2) 濾過法の検討

リン酸清澄法により得られる廃糖液中の沈澱の濾過法を検討するため、ガーゼで浮遊する肉質を濾別した廃糖液 1 l を用いリン酸 0.3ml, 水酸化カルシウム 4.0g を加えて約 3 時間放置後、砂濾過法、布濾過法、フィルター濾過法の効果を比較した。

砂濾過法では海砂を充分洗滌し、直径 0.5~0.55mm のものを得るため篩分けした後、これを直径 7.5cm の容器に約 10cm の厚さで詰め使用した。

布濾過法には目の粗い木綿布をもって約 2 l 容の袋を作り使用した。

フィルター濾過法では日本オルガノ製 PF フィルターを使用した。なお、この場合フィルターを内蔵する容器の外周を減圧に保持するよう濾過装置を作製し使用した。

上記の各濾過法により得られる濾液については pH, 糖度、および窒素量を定量し、また濾過に要する時間を測定した。pH はガラス電極により、糖度は糖度計により、また窒素量は試料 10ml を用い蒸溜法により定量した。

### (3) イオン交換樹脂による処理法

蔗糖液中に溶存するエキス分および塩分除去のため、直径 7.5cm×高さ 40cm の容器に Amberlite IR-120, 500ml を充填し、また別と同容量の Amberlite IRA-401 のイオン交換樹脂柱を作製し、これらに前項 (2) の実験で得られた濾液 5 l を 100ml/min の割合で通過させ、溶出液について色調、臭気を五官検査により検査すると共に糖度、塩分、窒素量、pH を測定した。

pH, 糖度および窒素量は前項で述べたと同様に行ない、塩分は溶出液 100ml を採取し、A. O. A. C 法<sup>7)</sup>により定量した。

## (4) 回収糖液の使用限界の検討

廃糖液 15 l を前項 (1)~(3) までの方法により処理し、得られた回収糖液 10 l をプラスチック製容器に入れ、これに常法により截割、煮熟したイカ肉(胴部のみ) 5kg を浸漬し、10°C、12時間放置して第一調味を行ない、イカ肉は以下常法にしたがって燻製イカ製品とし、糖液は再び上記方法により再生した。この操作を3回繰返し、糖液については再生を行なった都度、糖度、窒素量、塩分量、pH を測定し、またそれぞれの再生糖液で第一調味した後製品とした燻製イカは水分量、揮発性塩基窒素量 (V. B. -N)、揮発酸量を定量し、臭気、色調を観察し、次いで、50g をポリエチレン袋に包装した後 30°C に1週間放置して同様項目につき測定した。

V. B. -N は試料 1g を採取し、10倍浸出液を用い Conway 拡散吸収法により、揮発酸は試料 10g を採取し、蒸留法により定量した。また、その他の項目については前項記載と同様操作により定量した。

## 結 果 お よ び 考 察

## 1. 廃糖液中の懸濁物の凝集沈澱

製糖過程におけるフロックの生因については過去多くの研究があり、てん菜糖ではサポニン<sup>2)3)</sup>、甘蔗グラニュー糖では蠟および澱粉<sup>4)</sup> が原因物質として関与することが明らかにされている。一方、このフロックの除去に関しては石灰を添加して炭酸ガスを飽充する方法<sup>5)</sup>、磷酸を加える方法<sup>6)</sup> などの凝集沈澱法が考案されている。

凝集沈澱の対象は懸濁液中の微小粒子、主としてコロイド粒子であるから、上記のような製糖工業における植物成分ばかりでなく、動物性蛋白溶液についても適用可能であろう。

イカ燻製製造での第一調味工程では添加される砂糖および食塩によりイカ肉の脱水と同時に水溶性蛋白の溶出が認められ<sup>6)</sup>、結果として得られる廃糖液は蛋白粒子よりなるコロイド溶液とみなされる。したがって、廃糖液より蛋白除去に凝集沈澱法の適用は可能と考えられ、本実験では磷酸と水酸化カ

Table 2. Change in pH value of syrup with different amounts of phosphoric acid and calcium hydroxide

Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)						
	0.10	0.14	0.18	0.20	0.40	0.60	0.80
0.01	5.4	5.8	6.4	7.8	8.4	9.4	9.6
0.02	5.6	5.8	6.0	6.6	7.8	8.6	9.4
0.03	4.2	5.8	6.2	6.4	6.8	7.8	8.4
0.04	3.6	4.2	5.4	5.8	6.6	7.4	8.3
0.05	2.8	3.4	4.0	5.2	6.0	7.2	7.6

Table 3. Change in N-content of syrup with different amounts of phosphoric acid and calcium hydroxide

Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%)			
	0.14	0.20	0.40	0.60
0.01	5.4	5.0	2.9	2.2
0.02	4.8	4.2	2.9	2.6
0.03	4.8	4.1	2.8	2.3
0.04	4.6	5.2	2.9	2.2
0.05	4.6	4.0	3.0	1.8

ルシウムの添加を検討することとした。これは本法が実施面、経済面、および食品衛生面からみて最も適切と判断されたからにはかならない。

廃糖液の除蛋白のため磷酸と水酸化カルシウムを添加する場合、それらが最終的に製品々質におよぼす影響を考慮して添加量を決定しなければならないが、pH および窒素量を指標として適正添加量を検討した結果は Table 2 および Table 3 に示す。

Table 2 より明らかに磷酸添加量が増加すれば pH は低下し、水酸化カルシウム添加量の増加にともない pH の上昇が認められる。また、Table 3 をみるに磷酸と水酸化カルシウム量の増加により窒素量の減少が認められる。しかし、水酸化カルシウム量を 0.40% 以上、磷酸を 0.04% 以上添加しても得られる濾液中の窒素量は顕著な減少を示さない。これ 濾紙中に蛋白以外の窒素化合物が存在するためと解される。

イカ燻製においては製品の保存性および風味の点<sup>7)</sup> から適切な pH 域は 6.6~7.0 とされ、また除蛋白の効果の観点からみれば上記の結果から廃糖液に対する磷酸濃度は 0.03~0.04%、水酸化カルシウム濃度は 0.04% を限度とするのが適当といえる。

## 2. 磷酸清澄後の濾過法の検討

磷酸カルシウムにより凝集される廃糖液中の蛋白分は次いで濾過して除去されるが、この場合、沈澱が濾液に混入しないこと、および変敗防止の点から迅速に処理されることが必要である。

濾過法としては砂濾過法、布濾過法、フィルター濾過法などが考慮され、これらの濾過法につき検討した結果は Table 4 のようである。

Table 4. Properties of syrup after filtration with different filtering methods

Methods of filtration	pH	Sugar content (%)	Color	T-N (%)	Time required to treat 1 L of syrup
Syrup after clarification	6.8	32	Turbid	6.0	—
Sand	6.8	32	Turbid	4.5	5 min.
Cloth	6.8	32	Clear	2.8	6 hr.
Filter	6.8	32	Clear	2.6	30 min.

Table 4 をみるに、濾液に沈澱が移行すればそれ以後の工程で使用するイオン交換樹脂の能率低下の原因となる。このことから砂濾過法は濾過時間を短縮させる反面満足な方法とはいえない。布濾過法は除蛋白の目的を達成できるものの、長時間を要し、夏期においては糖液酸敗の原因となり、したがってこの方法も充分とはいえない。フィルター濾過法は上記二種の濾過法に比し、所要時間および除蛋白効果についてみれば良好と考えられるが、この方法は吸引装置を必要とし、しかも装置の管理に煩雑さがある。これらの結果から、今後改良されるべき点はあるとしても一応本実験ではフィルター濾過法が効果的といえよう。

## 3. 凝集沈澱後、濾過による除蛋白液のイオン交換処理

磷酸清澄を行ない次いで濾過によって除蛋白される濾液は帯黄色透明となるが、イカ特有の呈味および臭気は失われていない。これらの呈味および臭気成分は各種アミノ酸、塩基、酸類よりなり<sup>7)8)</sup>、糖液の回収にあたって微生物の栄養源となり変敗原因となるばかりでなく、製品に異味異臭を与えて品質面にも悪影響がある。そのため、濾過後の糖液から呈味および臭気成分の除去が望ましく、この目的によってイオン交換法を検討することとした。本実験ではアミノ酸、有機塩基および揮発酸などの分離に適当<sup>9)</sup>と思われる Amberlite IR-120 および IRA-401 を使用した。これらイオン交換樹脂により処理した糖液の性状は Table 5 のようである。

Table 5. Properties of syrup after treated with ion exchange resins

Items	Syrup after clarification	Cation resin	Anion resin	Both anion and cation resins
Color	Turbid	Clear, yellowish	Clear, yellowish	Clear, colorless
Taste	Squid taste	Sweet	Sweet	Sweet
Odor	Acid, squid odor	Slight squid odor	None	None
pH	6.8	6.4	7.2	7.0
Sugar content (%)	32.0	30.0	30.0	28.0
Salt content (%)	4.5	3.2	2.0	2.0
Nitrogen content (%)	6.0	1.2	1.2	0.8

Table 5 によれば、イオン交換後の糖液は甘味のある無臭溶液として得られイカ特有の臭気および呈味は全く認められない。また、塩分および窒素量も処理前に比し著しく減少する。糖度は処理前に比し処理後においてはやや減少するが、これはイオン交換処理過程において樹脂より分離溶出される水分が影響したためと解される。

#### 4. 回収糖液の使用限界

回収糖液をイカ燻製の第一調味のため再用する場合、製品々質に与える影響を考慮しなければならない。これはイカ燻製々造に対して使用する砂糖はただ調味料としての役割のみでなく、同時に砂糖のイカ肉質への滲透にともなう脱水、すなわち肉緊りを目的としているため、かりに糖液使用によりイカ肉質の脱水が不十分となれば製品々質低下の原因となると考えられるからである。ここで、製品にできる程度の水分量をもつイカが得られる回収糖液の使用限界を検討した結果は Table 6 に示す。

Table 6. Limit to use recovered syrup for preparing smoked squid product

Items	pH	Sugar content (%)	Salt content (%)	Water content of squid (%)	Smoked squid after preparing			Smoked squid after leaving for 1 week		
					Water content (%)	V.B.-N (mg%)	pH	Water content (%)	V.B.-N (mg%)	pH
Seasoning waste	5.4	32.0	4.5	—	—	—	—	—	—	—
Recovered syrup	7.0	32.0	2.0	—	—	—	—	—	—	—
After 1st soaking	5.8	22.0	5.4	63.5	45.5	21.4	6.6	45.0	22.6	6.6
Recovered syrup	7.0	20.0	2.4	—	—	—	—	—	—	—
After 2nd soaking	6.4	16.0	5.8	60.3	48.7	22.6	6.6	46.0	30.3	6.4
Recovered syrup	6.8	13.0	2.8	—	—	—	—	—	—	—
After 3rd soaking	6.6	10.0	6.2	72.5	60.5	22.6	6.6	58.5	45.4	5.8
Recovered syrup	7.2	6.0	3.3	—	—	—	—	—	—	—

Table 6 によれば回収糖液に煮熟後のイカを浸漬し、第一調味を行なうと糖液中の糖分がイカ肉質中に浸透し、同時にイカ肉の脱水により糖液の糖度は減少する。さらにこの糖液を再生して同様に第一調味液として使用すれば糖液の糖度は前回よりも減少する。その結果、糖液中の糖度が 10% 以下となればイカ肉質よりの脱水は不十分となり良好な製品が得られなくなる。このことから、回収糖液の再用にあたって糖液の糖度は 10% 以上に保持する必要があるといえよう。

以上の諸実験より燻製イカ製造に際し、第一調味後の廃糖液は燻酸清澄法ならびにイオン交換法の併用により回収され、再度第一調味の目的をもって使用し得ることを確認したが、本法の実施にあた

ってはイオン交換樹脂の効果，夏期高温時における廃糖液の保存および処理法などについてさらに詳細な検討が望まれる。

### 要 約

イカ燻製製造工程の第一調味段階で得られる廃糖液の再生利用につき研究した結果を要約すれば次のようである。

(1) 廃糖液中の水溶性蛋白は磷酸清澄法により凝集沈澱される。この場合，磷酸濃度は 0.03～0.04% 以下，水酸化カルシウム濃度は 0.40% 以下が適当である。

(2) 除蛋白のための濾過にはフィルター濾過が適当である。

(3) 除蛋白後の糖液を Amberlite IR-120 および IRA-401 により処理し，イカの呈味および臭気を除去できる。

(4) 回収された糖液により第一調味を反復すれば糖液中の精度は減少し，糖度が 10% 以下となればイカ肉よりの脱水が不十分となって良好な製品が得られない。

### 文 献

- 1) Horwitz, W. (1965). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, 957p. Washington, D. C.; Association of Official Agricultural Chemists.
- 2) Eis, F. G. (1952). *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2844.
- 3) Walker, H. G. (1953). *Agric. Food Chem.*, **1**, 450.
- 4) Stansbury, M. F. (1959). *Agric. Food Chem.*, **7**, 353.
- 5) たとえば“液体糖の製法および用途”ニュー・フード・インダストリー, **4**(4), 48, (1962).
- 6) 右田正男・松本重一郎 (1954). 日水誌 **20**, 641.
- 7) 谷川英一・長沢善雄・増田清岩 (1957). 蛋白研究班研究報告 **5**, 7.
- 8) 山西 貞・松坂任子 (1955). 日水誌 **20**, 850.
- 9) 佐竹一夫 (1953). 標準生化学実験, 625p. 東京; 文光堂.