

ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第6報）

－ホタテガイ副産物の乾燥試験－

本田 重司, 岡 喜秋, 石山 栄三
鎌田 樹志, 佐々木雄真, 北口 敏弘

Processing And Utilizing Technology of Scallop Wastes (Part VI) － Drying Treatment of Scallop Wastes －

Shigeshi HONDA, Yoshiaki OKA, Eizo ISHIYAMA
Tatsuyuki KAMADA, Takema SASAKI, Toshihiro KITAGUTI

抄 録

一回の処理量が100～150kg（原料）の回分式熱風伝導攪拌型乾燥機を用いてホタテガイ副産物のうち脱カドミウム処理した中腸腺（ウロ）の乾燥試験を行なった。

その結果、初期水分74%の「ウロ」100kgを1.7%まで乾燥した場合の熱効率は32%であった。

また、「ウロ」中の脂質の過酸化物価は凍結乾燥品で66～400（meq/kg）を示し、冷暗所に保存した場合、その変化は小さいが、常温（20℃）で光をあてて保存すると、初期には上昇し、その後は減少する傾向を示す。

また、加熱処理すると80℃程度から分解が進んで1時間以内で急激な減少を示した。

「ウロ」を飼餌料として有効利用する場合は脱脂を完全に行なうか、また原料、製品を保存する場合は抗酸化について十分な注意が必要である。

1. はじめに

北海道の主要水産物であるホタテの水揚げは年間30～35万tで、その加工工程から排出される残滓も急増している。

これら残滓の処理として現在は埋立が行なわれているが埋立地の確保も限界に達している。

また、保存中の臭気の発生など環境保全に対しても大きな問題になっておりその処理方法、利用技術の開発が要望されている。

ホタテ加工工場から排出される廃棄物のうち中腸腺（以下「ウロ」）には有害重金属のカドミウムが含まれているためその処理を難しくしている。

一方、これらを飼餌料、食品素材として有効利用する場合、また焼却して減量化を図る場合にも生残滓は70～80%の高水分を含むため、保存性を良くする、あるいは自然性をもたせるためにある程度の乾燥操作が必要であり乾燥工程がひとつの重要な要素技術である。

今回、北海道各試験研究機関の連携プロジェクト推進事業として行なわれている「ホタテガイ副産物の処理・利用技術

に関する研究開発」の一環として昨年の熱風直火型乾燥装置による試験¹⁾に引き続き、本年度は熱風間接加熱型乾燥装置による乾燥試験を行なった。

また、有効利用する場合、「ウロ」には高度不飽和脂肪酸を構成成分とする脂質が含まれており^{2,3)}、酸化による製品の劣化、乾燥など加熱処理による変性等が予想される。そこで「ウロ」中の油脂の過酸化物価についても試験を行なったのでその概要について報告する。

2. 試験方法

2.1 乾燥試験

2.1.1 試料

伊達漁業協同組合の敷地内（噴火湾）にて硫酸処理により脱カドミウムした「ウロ」⁴⁾を-20℃で凍結保存し、それを解凍して用いた。

2.1.2 使用乾燥機

一回の処理量が100～150kgの回分式熱風伝導攪拌型乾燥

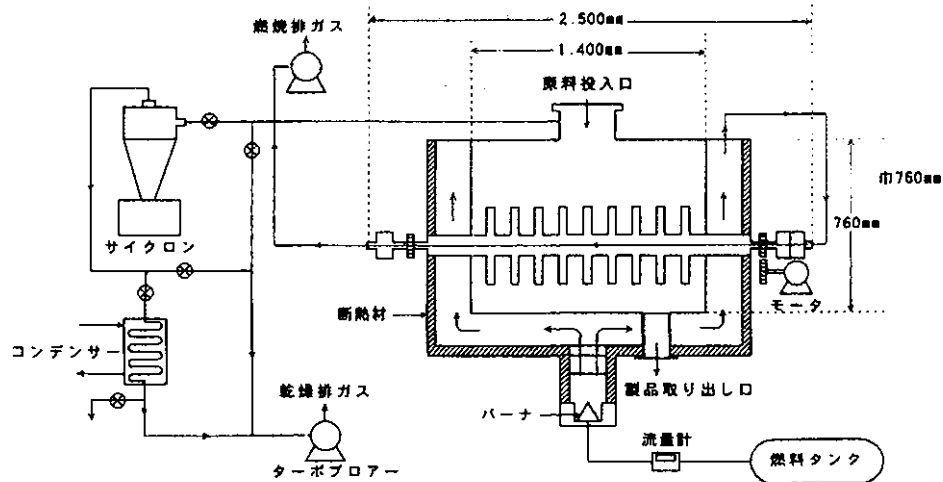


図1 試験装置系統図

機（千歳市，日新機工製作）を用いた。

その装置フローを図1に示した。

本乾燥機の概要は，オープンが二重になっており燃焼排ガス（燃料は灯油）が外側の煙道を通り，金属材料を介して伝導伝熱でウロに熱を与え，ついでオープン内に設置された二本の攪拌羽根の軸を通りブローアで外部に排出される。

一方，オープン内の水蒸気はサイクロンおよびコンデンサー（凝縮機）を経て吸引ブローアで系外に排出される。また，高温による有機物の変性を極力おさえるため，入口燃焼排ガスの温度を乾燥過程にあわせて制御（設定値手動のON-OFF制御）する機構になっている。

2.1.3 方法

上記試料（塊状）をオープンに入れ乾燥を行ない，各時間毎にサンプリングを行ない電子式水分計で水分を計測した。また，その時の燃料使用量を積算流量計で，消費電力を積算電力計で，各点の温度変化を熱電対で計測した。

水分蒸発量，燃料使用量から，次式で乾燥熱効率（ η ）を算出し評価した。

$$\eta = \frac{600 \times \text{蒸発水分量 (kg)}}{8250 \times \text{燃料使用量 (l)}} \times 100$$

また，排ガス組成は燃焼排ガスについてはCO（一酸化炭素），CO₂（二酸化炭素），乾燥排ガスについてはNH₃（アンモニア），H₂S（硫化水素）をガス検知管で測定した。

2.2 過酸化物価

油脂や油脂を含む食品は長期間保存すると変敗が起き種々の臭気を発したり，栄養的に劣り，その程度がひどいと毒性を呈する。この毒性の正体は種々の過酸化物であると云われ

ている⁵⁾。

また，油脂の不飽和の程度が大きい程，早く変敗することも知られている。一方油脂の酸化の初期段階における酸化の程度を示すひとつの尺度として過酸化物価がある。「ウロ」中には高度不飽和脂肪酸を構成成分とする脂質が含まれており^{2,3)}，保存状態また乾燥などの加熱処理における変敗が予想される。従って凍結乾燥品を基準に保存状態，加熱による過酸化物価（以下POV）の変化について検討を行なった。

2.2.1 試料

噴火湾産ホタテ加工残滓のうち，加熱処理（ボイル）した「ウロ」を-20℃で保存し，その凍結乾燥品を用いた。また，比較的新しい「ウロ」の電解による脱カドミ処理前後の凍結乾燥品も用いた。

2.2.2 過酸化物価の測定^{5,6,7,8)}

食品中の油脂のPOVを測定するときは試料から油脂を変質させずに分離することが重要である。特に油脂抽出液から溶剤を溜出，除去するときは低温で行なうことが望ましい。従って本試験では食品の「即席めん」などに適用されている厚生省法⁸⁾による測定法を用いた。

凍結乾燥した「ウロ」を高速剪断ミルで粉碎，均質化後5～10gを採取し試料が浸る程度に石油エーテルを加え，時々振り混ぜながら2時間放置した後，濾紙を用いて濾過し，濾液を分液漏斗に移す。それに水を加え振り混ぜてよく洗い，水層を捨ててエーテル層を分取する。

次いで，エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後，水温35℃の水浴上で減圧下でエーテルを完全に除去し，残留物を試料とする。

その試料0.3～1.0gを精秤して，200ml共栓付三角フラスコにとり，氷酢酸—四塩化炭素（3：2）混液25mlに溶解す

る、それにヨウ化カリウム(KI)の飽和水溶液 0.5ml を加え、栓をして 2 分間静かに振り混ぜた後 50ml の蒸留水を加え、デンプン溶液を指示薬として N/100 チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。ブランク試験を並行して行ない、次式により POV を算出した。

$$\text{過酸化値 (POV)} = \frac{(A - a) \times F}{B} \times 10 \text{ [meq/kg]}$$

- A:0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液量 (ml)
- F:0.01N チオ硫酸ナトリウム溶液の力価 (-)
- B:試料採取量 (g)
- a:空試験のチオ硫酸ナトリウム溶液量 (ml)

3. 結果と考察

3.1 乾燥試験

乾燥機に解凍した「ウロ」を秤量して入れ、乾燥時間と蒸発水分量、燃料消費量、消費電力量、乾燥熱効率の関係を測定した。

その結果を表 1 に示した。

表 1 脱カドミウム・ウロの乾燥試験結果 (回分式伝導攪拌型乾燥機)

試料	投入量 (kg)	乾燥時間 (min)	水分率 (%)	蒸発水分量 (kg)	燃料消費量 (l)	消費電力 (kWh)	乾燥効率 (%)
No. 1	100.95	0	73.94	0	0	0	
		150	62.01	31.70	8.36	8.1	27.58
		210	41.80	55.10	11.22	11.9	36.10
		300	19.32	68.26	14.90	17.8	33.32
		360	1.68	74.19	17.88	21.6	31.59
No. 2	55.75	0	58.54	0	0	0	
		90	58.76	12.31	4.80	4.3	18.27
		180	23.83	32.87	8.64	10.4	27.67
		210	7.64	36.87	9.84	11.8	27.21
		240	3.91	37.56	10.60	13.5	25.77

No.1 は初期水分 73.9% (湿基準) の「ウロ」101kg を入れ、入口燃焼ガス温度を 350~400℃ に設定し、4時間30分後に 330~350℃ に下げた場合の結果である。6 時間で、水分 1.69%迄乾燥した。その時の灯油使用量は 17.11, また乾燥熱効率は、乾燥初期は装置および「ウロ」の余熱に熱が使われるため小さいが、水分蒸発が進行する中間では大きくなり、乾燥終期では熱は品温上昇のために使われるため小さくなり、全体で 32%となった。

No.2 は初期水分 68.6% の「ウロ」56kg の場合であるが、試料が少なく、乾燥機の伝熱加熱面が有効に使われていないため、全体の熱効率は 25.8%と小さくなった。

一方、燃焼排ガス成分の CO₂, CO, および乾燥排ガスの臭気成分として NH₃, H₂S を測定した。

その結果を表 2 に示した。

試験 No.1 の中間でアンモニアが 10ppm 検知されたが、凍

試験	燃焼排ガス (%)		乾燥排ガス (ppm)	
	CO ₂	CO	NH ₃	H ₂ S
No. 1	3.2	0	10	0
No. 2	3.0	0	0	0

表 2 排ガス測定結果

結保存した試料で鮮度が比較的良好だったため、全体として気になる臭気はなかった。

乾燥排ガスの処理を考えた場合、間接加熱型乾燥は直火型に比べ排ガス量が少なく、処理が容易になると云う利点がある。

また、本乾燥機はオープン内に二連の攪拌羽根が設置されており、ギアで連結されてそれぞれ逆方向に回転する機構になっている。試料水分が 60%前後まで攪拌羽根、伝熱面への付着が見られたが、乾燥経過とともに粉砕が行なわれ、羽根への付着もなくなった。そして乾燥製品は粉末状となった。特に塊状の「ウロ」のような内部水分の移動が律速になる乾燥操作において攪拌と粉砕が同時に行なわれることは大きな利点である。

3.2 過酸化値

乾燥「ウロ」の保存状態、および加熱処理による油脂の POV の変化について検討した。

「ウロ」の凍結乾燥品を粉砕し、透明ポリエチレン袋に入れ、窒素で空気を置換して 5℃ の冷暗所に保存し、10 日後、その一部を取り出し、それを二つに分け、一つは透明ポリエチレン袋、もう一つはアルミでラミネートされた不透明袋に入れ、空気を抜き密閉状態で常温 (20℃) の室内に放置し、それぞれの POV の経日変化を測定した。

その結果を図 2 に示した。

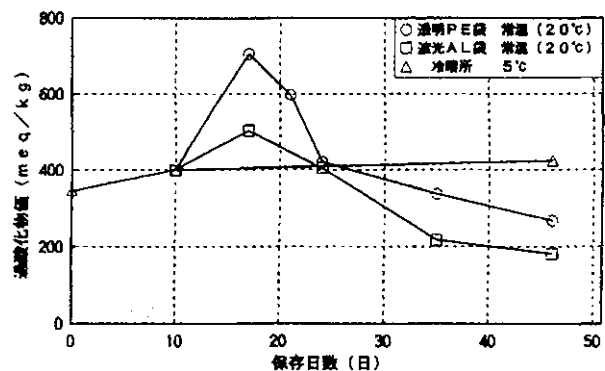


図 2 保存状態による過酸化値の変化

試験に使った試料は、熱処理 (ボイル)、長期間の凍結保存 (-20℃), 解凍, 再凍結, 凍結乾燥等の処理履歴をもった「ウロ」で、スタート時の POV は 350 (meq/kg) と高い値を示

した。

これを基準に保存状態と POV の関係を見てみると 5℃の冷暗所(冷蔵庫)に保存した場合 POV は増加の傾向を示すが、その変化は小さい。しかし、透明ポリエチレン袋に入れ室温に放置すると、密閉状態であっても急激な増加を示し、7日後には 700 (meq/kg) と最高値を示し、その後は減少傾向を示す、そして 46 日後には 260 (meq/kg) とスタート時よりも小さい値になった。また、遮光された袋で保存した場合も、透明袋と同じ傾向を示すが 7 日後の最高値が 500 (meq/kg) と透明袋に比べ低い値を示した。

次に、POV が 350~400 (meq/kg) の試料をシャーレに入れ 50, 80, 100℃の電気定温乾燥器で加熱処理を行ない、各時間毎に取り出して POV を測定し、経時変化を求めた。その結果を図 3 に示した。

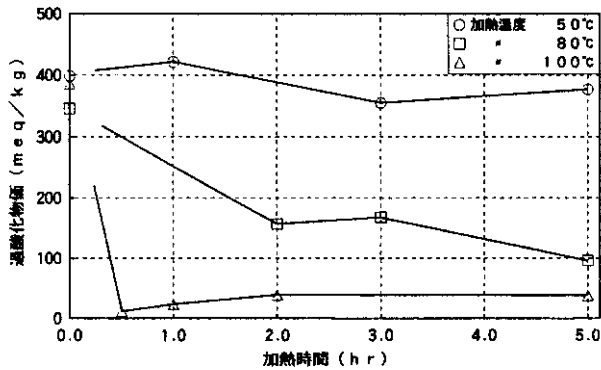


図3 加熱温度による過酸化値の変化

50℃では5時間程度の加熱時間では POV の変化は小さいが、80℃、100℃と温度が高くなると短時間で急激な低下を示す。例えば 100℃では30分~1時間で 30 (meq/kg) 程度に低下する。

一方、比較的保存期間の短い別の「ウロ」を用い、電解による脱カドミウム処理前後の POV を測定した。その結果、処理前の「ウロ」の油脂の POV は 66 (meq/kg)、処理後の POV は 90 (meq/kg) であった。

POV は油脂の自動酸化において、生成と分解が絶えず起っており、あまり安定なものではない。また、構成脂肪酸の種類によっても安定度は異なり蓄積と分解は非常に複雑である。

毒性については POV が減少する時期に二次酸化生成物のため強くなることも云われており^{5,9)}、POV のみをもって変敗の尺度とすることは出来ないと思われる。

4. まとめ

一回の処理量が 100 ~ 150kg (原料) の回分式熱風伝導攪拌型乾燥機を用いて脱カドミ「ウロ」の乾燥試験を行なった。

その結果

初期水分 74% の「ウロ」100kg を 1.7% まで乾燥した場合の熱効率 は 32% であった。さらに、装置の大型化、連続化、蒸気熱源とする、過乾燥を行なわない等を考慮すると効率はもっと高くなると考えられる。

「ウロ」中の脂質の過酸化値は凍結乾燥品で 66~400 (meq/kg) を示し、保有状態で大きく変る。

冷暗所に保存した場合、その変化は小さいが、常温(20℃)で遮光せずに保存すると、一週間程度までは上昇し、その後は減少傾向を示す。

また、加熱処理すると 80℃程度から分解が進んで 1 時間以内で急激な減少を示した。「ウロ」を飼餌料として有効利用する場合は脱脂を完全に行なうか、また原料、製品を保存する場合は空気、光、温度など抗酸化について十分な注意が必要であると思われる。

本試験において、乾燥機の使用および場所を提供していただいた(株)日新機工に対して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 北海道立工業試験場, 平成 5 年度 共同研究報告書「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」p 39, (1994)
- 2) 北海道立函館水産試験場, 平成 3 年度 共同研究報告書「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」p44, (1992)
- 3) 北海道立函館水産試験場, 平成 4 年度 共同研究報告書「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」P41, (1993)
- 4) 作田庸一他; 北海道立工業試験場報告 No.293,p2, (1994)
- 5) 日本食品工業会編; 「食品分析法」p551 ~ 562, 光琳 (1984)
- 6) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之編; 「食品分析ハンドブック」p124, 建帛社 (1991)
- 7) 大藪大洋, 太田静行; 油化学 No.18,p699, (1969)
- 8) 厚生省環境衛生局監修; 食品衛生検査指針 I (日本食品衛生協会) p684,382, (1978)
- 9) 萩野珍吉編; 新水産学全集 14 「魚類の栄養と飼料」p 182, 恒星社厚生閣 (1987)