

ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発（第6報）

－製品とシステムの評価－

袁嶋 裕典, 鎌田 樹志, 佐々木雄真, 内山 智幸
 松嶋景一郎, 尾谷 賢, 浅野 孝幸, 三津橋浩行
 河野 慎一*, 岩下 敦子*, 秋葉 隆**, 小松 友治**
 百島 敦**, 明井 孝**, 打田 悦**, 藤江 裕司***

Development of Systems for Utilization of Waste Products from Scallop Processing(Part VI)

-Evaluation of Product and Systems-

Hironori MINOSHIMA, Tatsuyuki KAMADA, Takema SASAKI, Tomoyuki UCHIYAMA
 Keiichiro MATSUSHIMA, Masaru OTANI, Takayuki ASANO, Hiroyuki MITSUHASHI
 Shinichi KONO*, Atsuko IWASHITA*, Takashi AKIBA**, Yuji KOMATSU**
 Atsushi HYAKUSHIMA**, Takashi MYOI**, Etsu UCHIDA**, Yuji UJIE***

抄 録

ホタテガイ副産物を飼肥料用原料として再資源化するシステムの確立に関する研究を行った。本報告では、試作したホタテミール及び原料であるホタテウロの保存安定性に関する研究を行った。その結果、両者とも保存による脂質の酸化劣化が認められた。保存形態としては、ホタテミールの場合、開放及び光を避けビニール製の袋に保存する方法が、また、原料ホタテウロに関しては、製品用途の選定により希硫酸中に浸漬保存する方法が、コスト面から優位であると考えられた。

一方、これまでの実験結果をもとに資源化工程におけるコスト試算を行いシステムを評価した。その結果、処理量 20t/日とした場合、ホタテミールの製造原価は93円/kgと高価なものとなった。このおもな要因は処理量の少なさに伴う固定費増にあり、地域合同による処理量の増加もしくは魚粉製造との併用が対策として考えられた。

1. はじめに

ホタテガイは北海道水産業の基幹を成している。一方、ホタテガイ加工場から多量に排出される副産物－ホタテウロ－中には重金属を含有することから、その処理に苦慮している現状にある。そこで、本研究はこのホタテガイ副産物の再資源化技術を確立し、ホタテガイ加工業の健全な発展に寄与することを目的としている。既報²⁾において、重金属除去¹⁾後のホタテガイ副産物を飼肥料用原料として再資源化するためのプロセスと、試作したホタテミールを成分等の面から従来の魚粉の規格をもとに評価し、再資源化の可能性を示した。

* 北海道立食品加工研究先センター

** 北興化工機株式会社

*** 中山技術コンサルタント株式会社

本報告では、さらに、ホタテミールを色及び保存安定性の面から評価した。ここでは、同時に原料であるホタテガイ副産物の保存安定性についても検討した。また、これまでの研究結果をもとに重金属除去後からホタテミールを製造するまでのコスト試算を行い、開発したシステムの評価を行った。

2. ホタテミールの色

従来品である魚粉の場合、製品の色に対する明確な規格はないが、油焼けを呈した色（褐色）は嫌われ製品ランクが落ち緑色系の製品が好まれている。そこで、本年度試作したホタテミールについて色の評価を行った。この際、色の測定は色彩色差計 CR-200(ミノルタカメラ(株)製)で行い、L*a*b*表色系で評価した。ここで、L*は明度を a*は赤色系を、b*は緑色系をそれぞれ表す。

試作した数十ロットのホタテミールに対する測色結果を図

1に示した。図1から、製品の色ブレ範囲が大きく、明度L*値は42～64、a*値は0.5～6、b*値は5～16の範囲にあった。ここで、油焼け色はb*値で評価でき6以下ではとくに油焼けが激しく、好ましくは10以上であった。一方、これらの色ブレの要因は原料にも由来し、とくに原料中に暗緑色の中腸腺が多い場合明度が低下する。原料であるホタテウロは季節（中腸腺、卵の大小等）及び加工場の処理形態（卵を残す等の加工の仕方）により大きく変動するため、その調整は困難であり製品の混合方法によるしかないものと考えられる。

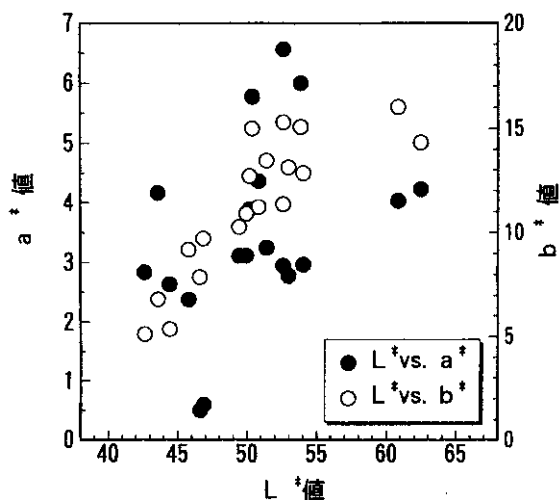


図1 製品の色ブレ

3. 製品及び原料の保存試験

3.1 目的

製品は保存中に残存する脂肪分の酸化、蛋白質の腐敗・変性等、様々な劣化を生じることが想像される。この状況は製品固有のものであり、本事業で試作されたホタテミールに対し、新たに保存安定性について確認する必要がある。そこで、各種保存条件におけるホタテミールの安定性について試験を行った。

また、同時に原料に対する保存試験も並行して行った。これは、加工場から排出されるホタテウロの量の季節変動が激しいことから、これを年間で平均化し処理を行うことを想定して行った。従って、保存時間は、約半年とし、保存方法は冷凍保存を主体とし希硫酸に浸出する方法も合わせて行った。

3.2 実験方法

(1) 製品の保存試験

試作設備^{1,2)}で試作されたホタテミールを用い、速やかに試験に供した。この際、乾燥時に酸化防止剤としてエトキシキン 300ppm を添加した。これを表1に示す各種の保存環境に置き、約5ヶ月間その品質を評価した。ここで、ビニール

袋にはチャック付きポリエチレン製袋、ユニパック（（株）生産日本社製）を、真空パックにはポリ塩化ビニリデン等から成るキューパック（旭化成（株）製）を使用した。

表1 製品の保存方法

No.	環境温度	包装形態	光の有無
①	室温	開放	—
②	室温	真空パック	—
③	室温	ビニール袋	光（窓際）
④	室温	ビニール袋	暗所
⑤	4℃	ビニール袋	暗所

測定項目は脂肪分及び蛋白質に対する品質の劣化を判断するため以下の項目とした。

- ①粗脂肪分、②過酸化価 (POV)、③エトキシキン含量
- ④粗蛋白質量 (CP)、⑤揮発性塩基性窒素 (VB-N)
- ⑥ペプシン消化率

これらの測定方法は既報²⁾の通りであるが、③項に関しては以下の様に測定した。

＜酸化防止剤（エトキシキン）含有量の測定方法＞

試料10gを精秤し200mlの褐色共栓三角フラスコに入れ、メタノール100mlを加え15分間かき混ぜて抽出する。ガラス濾過器 (G1) を用いて250mlの褐色メスフラスコに濾過し、容器及びガラス濾過器をメタノールで洗浄し、稜線までメタノールを加えて振り混ぜる。メンブランフィルタ（孔径0.5μm以下）を用いて濾過して試料溶液とする。この試料溶液を高速液体クロマトグラフィーに注入しクロマトグラムを得る。事前に作成した検量線からエトキシキン量を算出する。

高速液体クロマトグラフ

装置:SC-8020(TOSOH社製)

検出器:蛍光検出器(励起波長370nm, 蛍光波長415nm)

カラム:TSKgel ODS-80TS(4.6mmIDt×25cm, 30℃)

溶離液:アセトニトリル:水=9:1

流速:0.5ml/min

注入量:10μl

(2) 原料の保存試験

平成10年8月に長万部町より入手したホタテガイのウロを用い、以下に示す3種類の保存状態に置いた。

A. ウロをビニール袋に入れ、発砲スチロール製の箱に詰め-25℃の冷蔵庫内で保存した

B. ウロをそのまま発砲スチロール製の箱に詰め-25℃の冷蔵庫内で保存した

C. 6kgのウロを1vol%の希硫酸10lに浸漬し室温で保

存した

これを約5ヶ月間継続し、その間以下に示す測定を行い品質評価を行った。

- ①水分率, ②粗脂肪分, ③過酸化価, ④粗蛋白質量
- ⑤揮発性塩基性窒素, ⑥ペプシン消化率, ⑦水溶性蛋白質量
- ⑧ pH

これらの測定方法は既報²⁾の通りであり、⑦項については以下の方法で測定した。

<水溶性蛋白質量の測定方法>

Bradford法に準じて行った。試料をホモジナイズし1gを精秤後、蒸留水5mlを加え懸濁し遠心分離(3,000rpm, 5min)後、上澄みを得る。さらに沈殿物の洗浄、遠心分離を2回繰り返す。得られた上澄みを25mlにメスアップし、遠心分離(15,000rpm, 15min)を行う。上澄み60μlとBradford試薬3mlをセルに入れ良く混ぜた後、波長595nmにおける吸光度を測定する。あらかじめ作成した検量線により水溶性蛋白質濃度を算出する。

3.3 実験結果及び考察

(1) ホタテミールの保存安定性

ホタテミールの各種保存状態による粗脂肪分の変化を図2に、過酸化価の変化を図3に、エトキシキン含量の変化を図4にそれぞれ示した。図2から、粗脂肪分は保存状態によらず約14DB%と変化はなかった。また、図3から保存状態による過酸化価の経日変化は室温開放、室温光、室温暗、室温包装、冷蔵、真空パックの順に高いものであった。これは図4のエトキシキン含量の変化からも裏付けられた。すなわち、図4より真空パック及び冷蔵保存では4ヶ月後においても酸化防止剤は約26ppm残存しているが、その他は12ppm以下であり、開放及び光のあつた状態では7ppm以下にまで低下して。一方、図3から真空パックにおいても約20日後には飼料の規格値であるPOV=30を越え、酸化劣化を受け易い物質であることが伺えた。この様に、保存状態としては真空パックが最も好ましいものであるが、開放状態

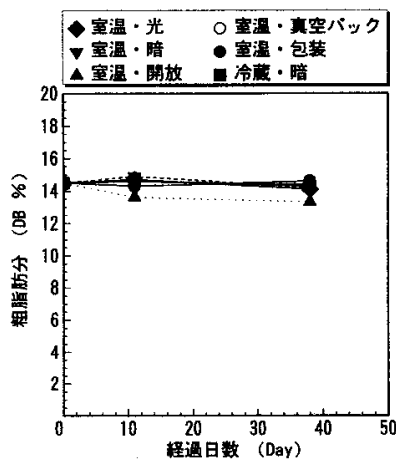


図2 製品の保存状態による粗脂肪分変化

及び光を避けることにより、ビニール製の袋等に密閉して室温下で保存する程度で大きな差異はないものと思われる。

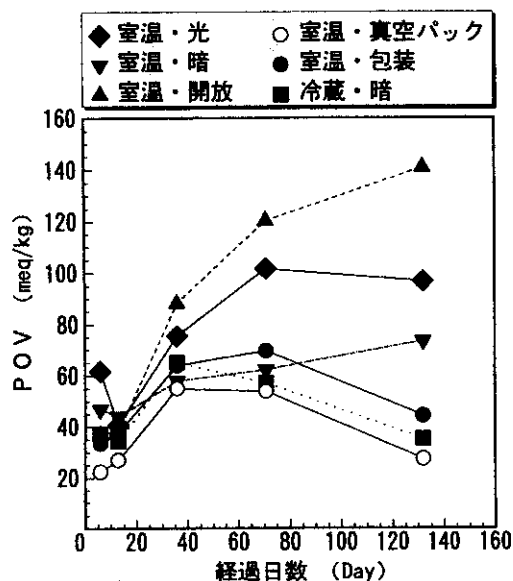


図3 製品の保存状態によるPOV変化

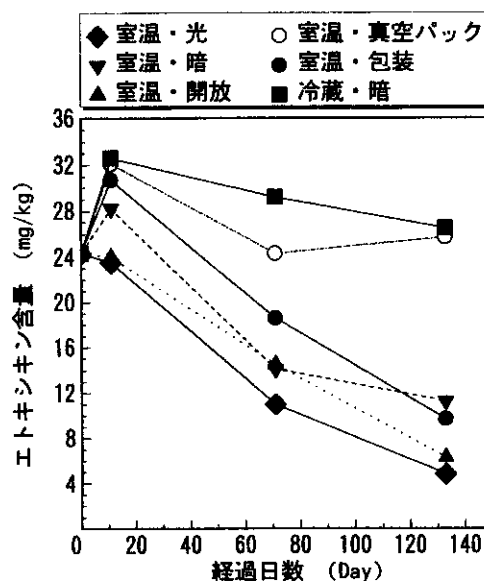


図4 製品の保存状態によるエトキシキン含量の変化

また、ホタテミールの保存状態による粗蛋白質量の変化を図5に、揮発性塩基性窒素の変化を図6に、ペプシン消化率の変化を図7にそれぞれ示した。図5から、保存状態による粗蛋白質量に変化はなく、初期値約57%から大きく減少することはなかった。ここで、脱カドミウム前の原料中の粗蛋白質量CP=65%以上に対し、図5におけるその初期値が低い。この要因は脱カドミウムに使用した希硫酸を消石灰で中和した際に生成する硫酸カルシウムが、ホタテミール中に約1割残存することによるものである。

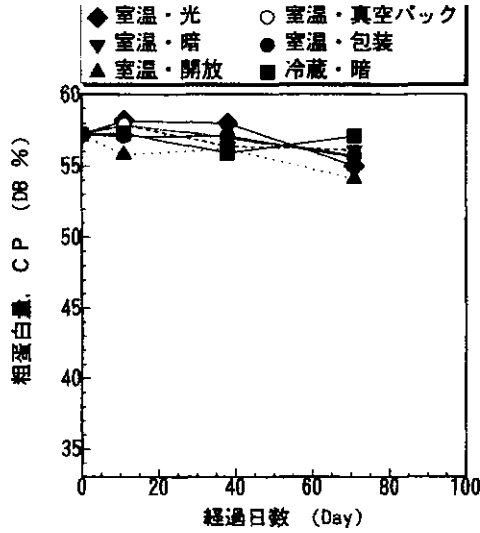


図5 製品の保存状態によるCP変化

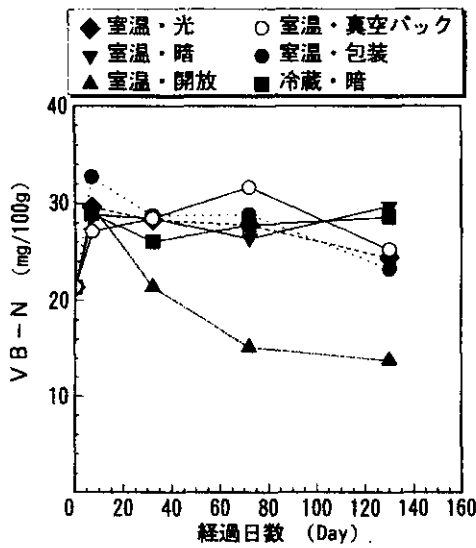


図6 製品の保存状態によるVB-N変化

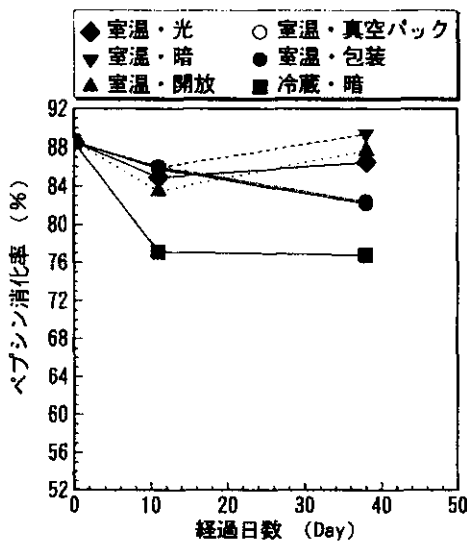


図7 製品の保存状態によるペプシン消化率の変化

また、図6に示した揮発性塩基性窒素の保存状態による経日変化は小さく、概ねVB-N=40を下廻った。室温・開放状態のみ低い値であるが、これは大気中へのNH₃の揮散により低下しているものと考えられる。ペプシン消化率の変化は図7より、保存により若干低下する傾向が見られるが、80%以上を有し保存状態による差も見られない。なお、図7において、冷蔵状態のみ低いペプシン消化率を示したが、この要因は明らかではない。

以上から、ホタテミールの保存による蛋白質の劣化は少ないものの脂肪分の酸化劣化が大きいことが認められた。これを防止するためには、真空パック及び冷蔵保存が望ましいものであるが、過酸化価を30以下とすることは困難であり、保存形態としては、コスト面から光を避けビニール袋等で保存する方法を採用すべきであると考えられる。

(2) 原料ウロの保存安定性

原料ウロの保存状態による水分率の変化を図8に示した。図8から、保存状態による水分率の変化は見られなかった。また、粗脂肪分の変化を図9に、過酸化価の変化を図10に示した。図9から、粗脂肪分は希硫酸浸漬のみ増加傾向を示した。これは、希硫酸による水溶性蛋白質の増加による相対的なものであると考えられる。また、図10から過酸化価の変化は、80日以前では保存状態による変化は見られないが、約140日を経過した時点では希硫酸浸漬、冷凍・開放、冷凍・包装の順に高い値を示した。一方、保存状態によらず保存10日ですでにPOV=30を越えた。

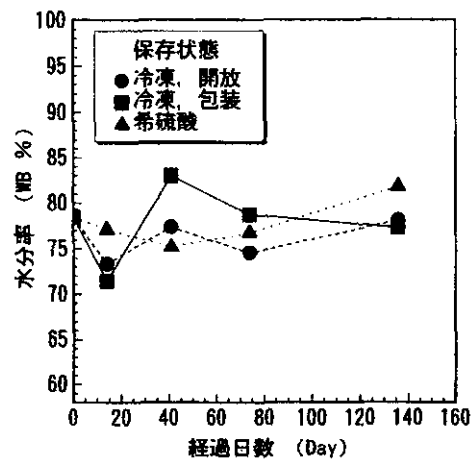


図8 原料の保存状態による水分率の変化

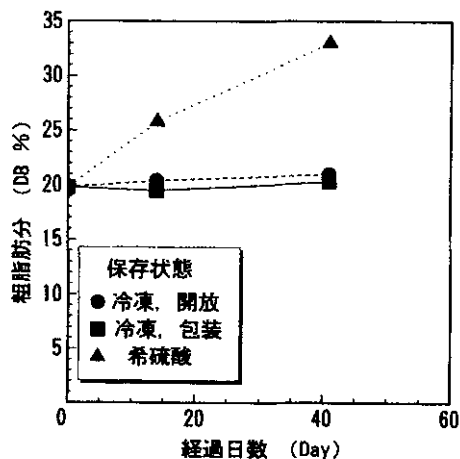


図9 原料の保存状態による粗脂肪分の変化

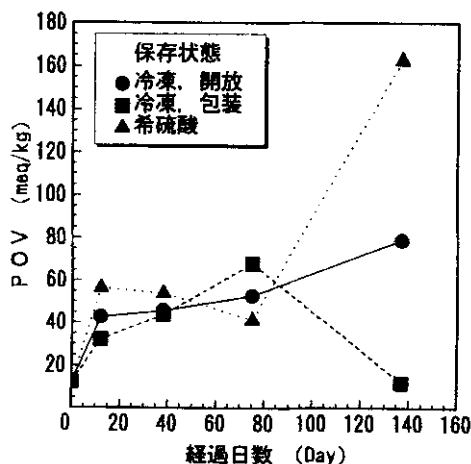


図10 原料の保存状態による過酸化価の変化

粗蛋白質量の変化を図11に、揮発性塩基性窒素の変化を図12に、ペプシン消化率の変化を図13に、水溶性蛋白質量の図14にそれぞれ示した。図11から、粗蛋白質量は保存状態によらず変化はないものと判断される。また、図12から揮発性塩基性窒素は、冷凍・開放、冷凍・包装、希硫酸浸漬の順に高かった。希硫酸浸漬は最も低い値を示したが、これはNH₃が硫酸に固定されることによるものと考えられる。また、開放状態では冷凍下でも蛋白質の腐敗が進行することから、包装状態が好ましいものと言える。ペプシン消化率は図13から保存状態によらず80を大きく越え問題はない。さらに、図14から水溶性蛋白質量は、いずれの保存状態においても保存日数の増加に伴い増加傾向を示した。この傾向は冷凍・開放及び希硫酸浸漬において大きく、冷凍・包装が最も低い値を示した。希硫酸中(室温)では原料中の蛋白質が加水分解し低分子化したことによるものと考えられるが、冷凍・開放状態では低温のため蛋白質の加水分解は考え難く蛋白質の変性によるものと推定される。また、図14には希硫酸浸漬時の希硫酸中の水溶性蛋白質量(mg/ml)の変化を併記したが経過日数の増加に伴い増大しており、実際には希硫

酸浸漬による水溶性蛋白質量の増加は図14のデータ以上に大きな値であることが推定された。この希硫酸液を脱カドミウム工程でリサイクル使用する場合の実験が必要となる。一方、希硫酸で保存中の液のpHの変化を図15に示したが、80日を経過してもpH < 1.5であった。

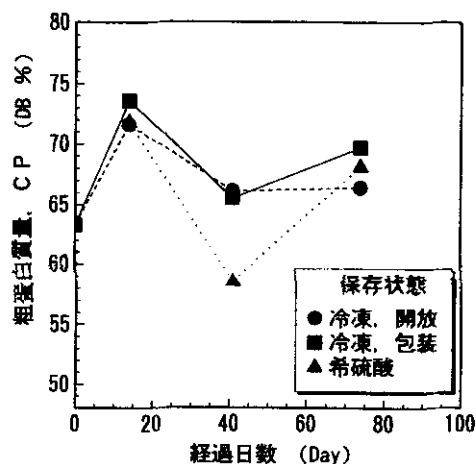


図11 原料の保存状態による粗蛋白質量の変化

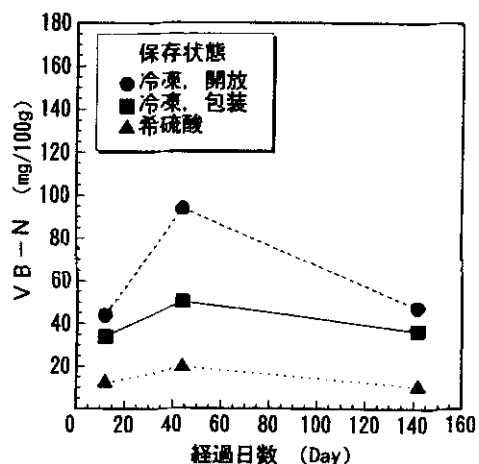


図12 原料の保存状態によるVB-Nの変化

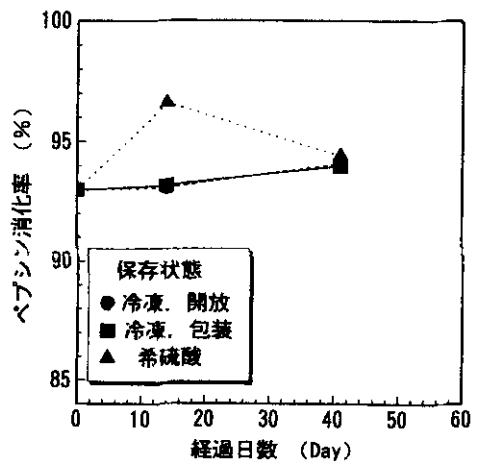


図13 原料の保存状態によるペプシン消化率の変化

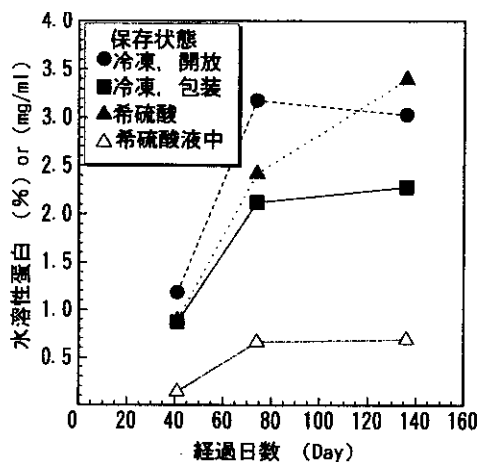


図14 原料の保存状態による水溶性蛋白質の変化

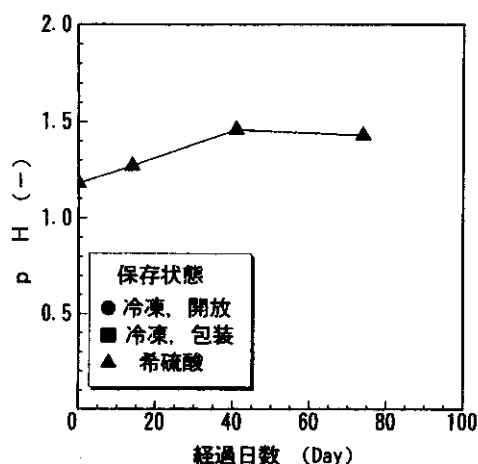


図15 希硫酸保存による液pHの変化

以上から、原料の保存形態としては冷凍・包装が最も望ましいものであるが、本法でも保存10日でPOV=30を越え飼料、飼料用としては課題を残した。一方、希硫酸浸漬法による脂肪分及び蛋白質の劣化は今回の実験では最も顕著ではあったが、コスト面で非常に優位な方法であり、製品の用途を肥料用等とすることにより、有効な保存方法であると考えられる。

3. システムの評価

3.1 コスト試算にあたって

これまでの研究結果をもとに、重金属を除去されたホタテガイ副産物を飼肥料等用原料のホタテミールとして資源化するためのコスト試算を行った。この際、従来の魚粉製造コストが指標となるが、魚粉製造工場では1日約千トンの原料の処理を行い、このスケールメリットにより経済性が成立している。また、魚粉製造工場では魚粉とほぼ同量の魚油が副製され、これが工業用のマーガリン用等として有用であることから大きな回収源となっている。

今回のホタテガイのウロの資源化にあたっては、地区における共同事業により1日数百トン以上の処理が望ましい。また、ホタテガイ副産物の場合は油の回収量も魚油に比較し少なく経済性を圧迫するものとなる。この様に、経済性からは

既報²⁾における魚粉工場への搬入が最も望ましいものであるが、近年、魚粉工場が閉鎖が相次ぎ近隣に魚粉工場がない場合が多い。従って、ここでは重金属除去後のホタテガイ副産物を単独で処理する場合の資源化工程に対するコスト試算を行った。

3.2 コスト試算

(1) 試算のベース及び仮定

コスト試算にあたってのベースを原料となるホタテガイ副産物で20ton/日とし、水分率等を表2の様に示した。また、脱脂工程として、脱脂が完全ではないものの、設備費が安価なスクリープレス法と設備費が高価となるが、脱脂率が高いエクストルーダ法²⁾の2つのケースについて試算を行った。

また、試算にあたっての仮定を以下の様に示した。

仮定

- ① ロスは無視する
- ② 工場稼働条件 24h/D, 25D/M, 150D/Y
- ③ おもな工程は以下とする

Case-1 スクリープレス脱脂法

原料 → クッカー → スクリープレス
 → 乾燥 → 冷却 → 粉碎
 → 篩分け → 袋詰め → 製品

表2 コスト試算の数量ベース

		① ウロ原料	② 脱Cd後	製品			
				スクリープレス法 Case1		エクストルーダ法 Case2	
				③ ミール	④ オイル	③ ミール	④ オイル
総量	ton/日	20	25	5.3	0.2	4.9	0.6
	ton/年	3,000	3,750	795	30	735	90
水分率	WB %	75	80	10	0	10	0
粗脂肪分	DB %	25	25	20	100	10	100

表3 ホタテウロ資源化工程コスト試算表

	数量		内容	Case-1 スクリュープレス法				Case-2 エクストルーダ法					
	数量	単位		金額		金額		金額		金額			
				千円	千円/年	千円	千円/年	千円	千円/年	千円	千円/年		
			円/kg	%	円/kg	%	円/kg	%	円/kg	%			
<A. 装置設備費>													
(1) 土木・建築	1	式		72,000	-	-	-	72,000	-	-	-	-	-
(2) ミール製造設備	1	式		199,000	-	-	-	352,000	-	-	-	-	-
(3) ボイラー設備	1	式		42,000	-	-	-	42,000	-	-	-	-	-
(4) 電気設備	1	式		37,000	-	-	-	37,000	-	-	-	-	-
(5) 水処理設備	1	式		10,000	-	-	-	10,000	-	-	-	-	-
合計				360,000	-	-	-	513,000	-	-	-	-	-
<B. 減価償却費>													
① 土木・建築設備			20	-	3,240	4	4.4	-	3,240	4	3.7	-	3.7
② その他製造設備			10	-	25,920	33	34.9	-	39,690	54	44.9	-	44.9
小計				-	29,160	37	39.3	-	42,930	58	48.6	-	48.6
<C. 変動費>													
① 人件費	3	名		-	9,000	11	12.1	-	9,000	12	10.2	-	10.2
② 電力費	354240	kWh/Y		-	7,787	10	10.5	-	7,787	11	8.8	-	8.8
③ 燃料費	96	kg/h		-	11,750	14	14.5	-	11,750	12	9.8	-	9.8
	8 or 25	kg/h		-	(1,016)	-	-	-	(3,060)	-	-	-	-
④ 用水費	4.2	m ³ /h		-	3,024	4	4.1	-	3,024	4	3.4	-	3.4
⑤ 消耗費	300	mg/kg		-	477	1	0.6	-	441	1	0.5	-	0.5
	10	¥/kg		-	7,950	10	10.7	-	7,350	10	8.3	-	8.3
⑥ 修繕費	-	-		-	6,110	8	8.2	-	9,170	12	10.4	-	10.4
小計				-	45,083	57	60.7	-	45,463	62	51.4	-	51.4
(B+C)合計				-	74,243	93	100	-	88,393	120	100	-	100
<D. ミール販売金額>	795	ton/Y	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	735	ton/Y	50	-	31,800	40	-	-	36,750	50	-	-	-

Case-2 エクストルーダ脱脂法

原料 → エクストルーダ → 乾燥
→ 冷却 → 粉碎 → 篩分け
→ 袋詰め → 製品

- ④ 装置の処理能力は本事業で得られた実験値を用いる
- ⑤ 酸化防止剤はエトキシキンとし、乾燥時に固形分に対し300ppm添加する
- ⑥ 回収ホタテオイルは現時点では工場用燃料として利用する
- ⑦ 臭気処理は燃焼法とする
- ⑧ ホタテミール製品価格はスクリュープレス法で4万円/kg、エクストルーダ法で5万円/kgとする

以上の仮定をおいて行ったコスト試算の結果を表3に示した。表3から、ホタテミールの製造原価はスクリュープレス法で93円/kg、エクストルーダ法で120円/kgと、販売価格に対し高価なものとなった。仮に、原価償却費を除き販売単価と変動費のみの製造原価の差額を計算すると、スクリュープレス法では17円/kg高となる。これを原料換算とすると、約4.5/kg-原料となり、変動費のみで考慮する場合はこの金額をホタテ加工メーカーに負担を強いることとなる。

この様に従来の魚粉工場に比較し高価となった要因には以下が考えられる。

- ① 処理量が小さく固定費が割高となること
- ② 原料の水分率が高いため燃料費が高くなること
- ③ ミールの価格が魚粉価格7~8万円/kgに比較し安価であること
- ④ オイルの量が少ないとともに魚油価格7~8万円に比較し安価であること

なお、人件費及び水処理設備は併設される脱カドミウム工程との調整が可能である

ここで、今後、経済性を改善する対策としては、

- ① 地域の合同によりホタテウロの処理量アップまたは魚粉製造との併用とする
- ② ホタテミールの飼料等への高付加価値化による販売価格のアップ
- ③ 希硫酸浸漬法等による原料保存で工場の稼働率を上げる等の検討が必要である。

4.まとめ

既報に続き、ホタテガイ副産物を飼肥料用原料として再資源化するリサイクルシステムの確立に関する研究を行った。本報告では、まず、試作したホタテミールの製品化にあたり、その保存安定性の検討を行った。その結果、保存による蛋白質の劣化は少ないものの、脂質の酸化が進行することを認めた。保存形態としては真空パックもしくは冷蔵が好ましいも

のであったが、過酸化物質の増大を完全に防止することができず、コスト面から光を避けビニール製の袋に保存する方法が有利であると考えられた。また、原料ホタテウロの保存試験の結果、製品同様、保存に伴い脂質の酸化が進行することが認められた。この際、希硫酸液に浸漬する方法は蛋白質及び脂質の劣化を伴うものの著しい腐敗は進行せず、冷凍に比較し安価な保存方法であることから、肥料用原料としての適用が期待された。

また、これまでの実験結果をもとに、資源化工程のコスト試算を行った。その結果、ホタテミールの販売想定価格40円/kgに対し、処理量20t/日とした場合、製造原価は93円/kgと高価なものとなった。このおもな要因は処理量の少なさに伴う固定費のアップにあり、地域合同による処理量の増加もしくは魚粉製造との併用が対策として考えられた。

参考文献

- 1) 作田ら、北海道立工業試験場報告、No.297、1-8(1998)
- 2) 藁嶋ら、北海道立工業試験場報告、No.297、118(1998)