イワシ肉タンパク質の紡糸

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

Spinning of Sardine Meat Protein

Mario PEREZ Won*, Kazuki SHINOHARA*, Keisuke SEKIMOTO*, Michiko NONAKA*,
Isao HAYAKAWA* and Hirohisa OMURA*

**Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku,
Fukuoka-shi, Fukuoka 812*

Spun protein fiber from sardine meat protein was prepared by extruding the alkaline dope into acidic coagulating solution. Relationship between the composition of the dope and its spinability was examined to establish the procedure. Protein content in the dope was limited to 3.5% and ratio of protein to NaOH should be 10:1~20:1. In addition, Na-alginate was indispensable and protein: Na-alginate ratio was 3:1~5:1 for obtaining the fiber with good spinability, elasticity, tensile strength and protein recovery. While the coagulating solution was desired to be acidic, the spinability as well as several properties of the fiber such as diameter, strength, elasticity and protein content varied with pH. The fiber showed a pretty good amino acid composition with a little less in sulfur-containing amino acids.
(Received Jul. 13, 1987)

近年多くの海域における漁業の制約に対応するため多
穫性魚介類の食糧資源としての利用率向上が重視されて
いる。イワシなどはその代表的なものであって、優れた
特性を備えている反面種々の欠点も指摘される¹⁾。従っ
てそれらの問題を解決し、とくに貯蔵性や嗜好性を高め
ることは大きな課題である。われわれはその一つとして
イワシ肉の鶏卵乳化について先に報告した²⁾。しかしタ
ンパク食品は畜肉様の食感が好まれる傾向にあり、これ
にそった新規の開発が望まれる。この好例は大豆などの
植物タンパク質であって、粉末状、ペースト状、粒状お
よび繊維状のもの³⁾が調製され、食品加工に利用されて
いる。魚介類についても同様なことが考えられる。

これらのうち興味深いのは繊維状製品であって畜肉様組
織化食品への再構築素材などとして注目される。KELLY
ら⁴⁾、早川ら⁵⁾⁶⁾、堂迫ら⁷⁾⁸⁾は大豆タンパク質をはじめ
カゼイン、酵母タンパク質などの紡糸について詳細に検
討している。動物タンパク質では、高橋⁹⁾は筋肉や内臓

のタンパク質、さらに魚肉などの曳糸性を試験し、また、
LAWRIE¹⁰⁾は血漿タンパク質の繊維化を報告しているが
十分な利用にまでは至っていない。最近イワシについて
もエマルジョンからゲル状繊維を作るための基礎条件が
検討されており、田中ら¹¹⁾は内臓や頭からタンパク質
を抽出分離し、これをアルカリに溶かしたドープを凝固
液中に押し出して紡糸を行なっている。これに対して中
山ら¹²⁾はタンパク質を溶解して糸状に再構築すること
なく、全魚体のエマルジョンにアルギン酸ナトリウム、
カゼインナトリウムおよび NaCl 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調製している。
しかしこれらも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^{13)~17)} さきに早川ら⁵⁾⁶⁾ が植物タン
パク質の紡糸のために試作した装置を用い、比較的に規
模を大きくしてオキアミの紡糸を行ない、その条件なら
びに機構を追究した。この結果は他の動物素材にも適用
されると思われるが、これに先立って¹⁸⁾ 特にわが国沿

* 九州大学農学部食糧化学工学科 (〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

岸漁業における主要な多産性魚であるイワシについてもその紡糸法を検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 試料

新鮮なイワシを直ちに手開きして内臓、頭、尾、中骨などを取り除きフィレーとし、使用するまで -30°C に冷凍保存した。このフィレーを適宜小さく切断して 0.16% NaOH と混合、ホモゲナイザーで 3 000 rpm 5 分間処理したのち、さらに 1 時間低温でゆっくり攪拌を続けてタンパク質を抽出した。懸濁液を 100 メッシュのプラスチックフィルターを付けた濾布でこし、1.0 N HCl を用いて濾液の pH を 5 に調整し、2 000 rpm で 5 分間遠心分離してタンパク質を分離した。

2. 紡糸試験

分離タンパク質、アルギン酸ナトリウムおよび NaOH を種々の割合に混合し、Polytron PT-45 (Kinematica Switzerland) ホモゲナイザーで 10 000 rpm 2 分間処理してドーブを調製した。このドーブについて、早川らにより試作、改良された横型湿式紡糸装置 (ホッパー：容量 250 mL、温度調節付；ノズル：69 孔、直径 0.25 mm、D/L 1；凝固浴槽：長さ 2 m、容量 10 l；巻取りリール：速度 10~100 m/分、調節可能 (回転速度読み取り装置付) を用いて紡糸試験を行った⁵⁾⁶⁾。

紡糸性はタンパク質の繊維形成能および延伸率を評価の対象とし相対的に次の 5 段階とした。

- A：糸状を形成、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：糸状を形成するが、リールへの巻き取り困難。
- D：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。
- E：ドーブがノズルから出るとき凝固液中に分散して糸状を形成しない。

3. 一般成分およびアミノ酸組成

前報⁷⁾に従い測定した。

4. 繊維直径

糸の引張り切断面を顕微鏡で観察測定した。

5. 引張り強度および弾性

ストレンゲージで応力を感知し、ストレンメーターで増幅して記録するように改造したフードレオメーターで測定した。

結果および考察

1. ドーブの組成

食品タンパク質の紡糸においてはドーブの調製、特にタンパク質やアルカリの濃度などその組成が極めてデリケートであり、それぞれの素材に適した条件が求められなければならない。そのためイワシについてもまずこの要件を確立した。

(1) タンパク質の濃度

早川ら⁵⁾はカゼイン、大豆タンパク質および酵母タンパク質の紡糸性とドーブの組成との関係について詳細に検討し、これらのタンパク質の解膠に要する NaOH の量に応じて、かなりの濃度範囲にわたり紡糸可能であることを示したが、この場合何れにしても 16% 以上としている。さらに早川⁶⁾は大豆タンパク質について、紡糸に適した低濃度のドーブの調製法を確立し、とくに 10% 前後でもアルギン酸やカラギーナンなどの多糖を加えることにより紡糸に成功している。しかし 8% 以下になると多糖を加えても紡糸は不可能であった。

イワシの分離タンパクも 8% ではアルカリによりゲルを形成するため紡糸を行なうことはできなかった。そこでタンパク質の濃度を 7~3.5% とし、これと NaOH との重量比 (P-NaOH 比) 10:1~20:1 でドーブを調

Table 1 Effect of protein content of dope

Protein content (%)	Protein : NaOH (weight ratio)		
	10 : 1	15 : 1	20 : 1
7	+++	+++	+++
6	+++	+++	+++
5	+++	+++	+++
4	++-	++-	++-
3.5	+-	+-	+-

+++ : strong gel +- : weak gel
+- : high viscous solution.

Sardine fillet was minced with 0.16% NaOH solution in a homogenizer at 3 000 rpm for 5 min and agitated further gently for 1 hr with cooling. After the homogenate was filtered through a plastic filter with 100 mesh, pH of the filtrate was adjusted to 5 by adding 1 N HCl solution and the protein isolate was obtained by centrifugation. Dope was prepared by homogenizing the mixture of the protein isolate and NaOH solution at 10 000 rpm for 2 min.

製した。その結果、Table 1 に示すように、5% 以上の分離タンパク濃度では何れの P-NaOH 比でも強いゲル、4% でも弱いゲルを生じて操作しにくく、使用した紡糸装置ではホッパーからの押し出しは不可能であった。これに対して 3.5% では高い粘度の溶液を生じたので以後の試験にはこの濃度を限界として用いた。

(2) アルギン酸ナトリウムおよび NaOH の所要量

早川⁶⁾ は大豆タンパク質の場合、10% 前後の低濃度ドープでは紡糸はできなかったが、多糖を加えて補強すると紡糸可能となることを認めた。イワシタンパク質ではさらに低い濃度でドープを調製するので、紡糸のためには同様に多糖などによりドープを強化することが必要であると考えられた。事実、イワシ分離タンパクのみでは P-NaOH 比 10:1~20:1 のドープからは外見上糸状を呈する製品を作ることはできたが非常に糸が弱く、しかも徐々に凝固液に溶けていった。一方、NaOH を加えない場合 (P-NaOH 比 1:0) には均一なドープとならず単なる混合物であってノズルから凝固液中に押し出すことは容易ではなかった。

PEREZ¹⁵⁾ はイワシ肉からタンパク濃縮物を調製する

Table 2 Effect of dope composition on spinability

Protein : Na-alginate (weight ratio)	Protein : NaOH (weight ratio)			
	10 : 1	15 : 1	20 : 1	1 : 0
3 : 1	A	A	A	E
4 : 1	B	A	A	E
5 : 1	B	A	A	E
6 : 1	C	C	C	E
1 : 0	D	D	D	E

(Protein in dope 3.5%)

Dope was prepared from the sardine protein isolate by homogenizing with Na-alginate and NaOH solution at 10 000 rpm for 2 min and extruded into a coagulating solution to produce a fiber. The spinability of the dope was classified as follows :

- A : Fiber could be taken up at velocity of more than 35 m/min.
- B : Fiber could be taken up at a velocity of less than 35 m/min.
- C : Fiber could be formed but unable to be taken.
- D : Gel was formed and dope could not be pressed out from spinnerette.
- E : Fiber could not be formed and dope diffused into the coagulating solution.

場合とくにアルギン酸ナトリウムがタンパク質の回収率向上に有効であり、あわせてイワシタンパク質と反応することも示唆した。そこで分離タンパクにアルギン酸ナトリウムおよび NaOH を種々の割合に加えて調製したドープを強酸性凝固液中に押し出して紡糸性を試験した。Table 2 に明らかなように、分離タンパクに対するアルギン酸ナトリウムの割合 (P-A 比) 3:1~5:1, P-NaOH 比 10:1~20:1 のドープからは糸状製品が形成されリールに巻きとることができた。しかし NaOH の割合によって紡糸性は異なり、P-A 比 3:1 では P-NaOH 比 10:1~20:1, P-A 比 4:1 および 5:1 では P-NaOH 比 15:1 ならびに 20:1 で “A”, 10:1 では若干弱く “B” と評価された。アルギン酸ナトリウムをさらに少なくしても (P-A 比 6:1), どの P-NaOH 比においても糸状の製品は得られたが、その強

Fig. 1 Effect of protein : Na-alginate ratio of the dope on elasticity and tensile strength of the spun-fiber

Fig. 2 Effect of protein : Na-alginate ratio of the dope on the protein content of the spun-fiber

Table 3 Effect of pH of coagulating solution on some properties of spun fibers

pH	spinability	diameter of fiber, mm	tensile strength (g/cm ²) × 10 ³	elasticity g/cm ²	protein content, %
1	A	0.21	4.6	11.9	6.0
2	A	0.20	6.5	25.6	9.4
2.5	B	—	8.0	31.9	—
3	C	—	4.0	17.5	—
3.5	C	—	—	16.2	9.5
4	C	0.19	4.0	16.2	12.0
5	C	0.17	2.5	10.0	11.9
8	C	0.08	0.1	0.6	11.2

Dope : protein 3.5%;
 protein : Na-alginate 3 : 1;
 protein : NaOH 20 : 1

Spinability of the dope without Na-alginate (Protein : NaOH 20 : 1) was D at pHs of the coagulating solution between 1 and 8.

Table 4 General composition of protein isolate and spun fiber

composition	protein isolate (%)	spun fiber with "A" (%)
Protein	3.5	6.0
Lipid	1.5	1.0
Ash	0.26	0.46
Water	94.1	89.0

さおよび弾性は著しく弱く (Fig. 1) リールに巻きとることは困難であった。また製品のタンパク質含量も P-A 比 3 : 1 ~ 5 : 1 ではほぼ 6% と同等であったが 6 : 1 になると低下した (Fig. 2)。なおこの場合 P-NaOH 比によっても顕著な差はないが 20 : 1 において 10 : 1 の場合よりも多少多い傾向が見られた。従ってアルギン酸ナトリウムは少なくともタンパクの 1/3 ないし 1/5 加えることが適切である。

2. 凝固液の pH

紡糸には通常酸性の凝固液が用いられるが、この場合その pH が影響すると推定される。そこで最適条件、すなわち分離タンパク 3.5%, P-NaOH 比 20 : 1, P-A 比 3 : 1 で調製したドーブを用い、HCl で種々の pH に調節した凝固液について紡糸試験を行ない製品の性質を求めた (Table 3)。

紡糸性は凝固液が酸性であるほど良好であり、pH 1 および 2 で "A", pH 2.5 で "B" であるが、pH 3 以上では "C" であってリールによる回収は困難であった。

糸の大きさは pH 1 で 0.21 mm, pH 5 までは漸減し pH 8 では著しく細かった。糸の強さおよび弾性も変動し、紡糸性 "B" であるにもかかわらず pH 2.5 で最高値を示し、pH 1 および pH 3 ないし 4 ではかなり低かった。また製品のタンパク質含量も影響され、pH 1 で約 5%, pH 2 ~ 3.5 で約 9.5%, pH 4 および 5 で約 12% の範囲にあった。このようにイワシ分離タンパクの紡糸にはドーブの組成だけでなく凝固液の pH もかなり影響するので、目的とする製品の性質に応じて適宜選択することも可能である。しかし操作の便宜性、とくに多量処理する場合一般に強酸性の凝固液を用いることが望ましい。

3. 紡糸製品の組成

こうして求められた標準条件でのドーブ (分離タンパク 3.5%, P-A 比 3 : 1, P-NaOH 比 20 : 1) から得られた紡糸性 "A" 製品の一般成分およびアミノ酸組成を Table 4 ならびに 5 に示す。素材の分離タンパクはもちろん紡糸製品そのものも水分が多く 90% 前後にも達して固形分の含量は極めて低いが、紡糸によりタンパク質および灰分の割合は多少増加し脂質含量は低下する傾向が見られた。一方、アミノ酸組成は含硫アミノ酸が不足気味であるほかは FAO/WHO タンパクを充し良好なものであった。

要 約

イワシ肉からタンパク質を分離し試作装置を用いて紡糸試験を行ない次の成果を得た。

(1) ドーブのタンパク質濃度は約 3.5% が限度であっ

Table 5 Amino acid composition of sardine protein isolate and spun fiber

Amino acid	Sardine protein isolate (%)	Spun fiber (%)	FAO/WHO (mg/g protein)
Isoleucine	5.5	5.0	40
Leucine	9.5	7.9	70
Lysine	10.4	12.1	55
Methionine + Cystine	2.8	3.0	35
Phenylalanine	3.4	3.2	30.5
Tyrosine	3.2	3.0	30.5
Threonine	4.1	4.9	40
Valine	4.4	5.1	50
Histidine	2.3	2.7	
Arginine	5.5	5.0	
Alanine	5.8	6.4	
Aspartic acid	10.3	11.6	
Glutamic acid	16.0	15.6	
Glycine	4.1	4.4	
Proline	4.0	3.0	
Serine	4.6	5.7	

Tryptophan was not estimated.

て、それ以上になるとゲルを形成して操作が困難であった。

(2) ドープにはアルギン酸ナトリウムの添加が必要であり、タンパク質に対する割合は3:1~5:1で良好であった。一方タンパク質:NaOH比は10:1~20:1ですぐれた可紡性を示した。

(3) 凝固液は酸性が望ましいが、紡糸性のほか、糸の大きさ、強さ、弾性、タンパク質含量など製品の特性も凝固液のpHによりかなり変動した。

(4) 紡糸製品は含硫アミノ酸が多少不足気味であるほかは良好なアミノ酸組成を示した。

本研究の一部は昭和58年度日本食品工業学会西日本支部大会(1983年12月3日、下関)において報告した。

文 献

- 1) 藤井 豊: 日食工誌, 31, 131 (1984).
- 2) 大村浩久・マリオ ベレス ウォン・篠原和毅・大畑健一・野中美智子・片山 寂・石松成子: 日食工誌, 34, 742 (1987).
- 3) 農林水産省監修: 日本農林規格 農林水産省告示第838号 (1976).
- 4) KELLY, J.J. and PRESSEY, R.: *Cereal Chem.*, 43, 195 (1966).

- 5) 早川 功・川崎聖司・野村男次: 農化誌, 49, 641 (1975).
- 6) 早川 功: *New Food Industry*, 25(4) 63 (1983).
- 7) 堂迫俊一・井筒 雅・木村利昭・阿彦健吉・川村貞夫・本多芳彦・福島正義・種谷真一・十河幸夫: 日食工誌, 33, 647 (1986).
- 8) 阿彦健吉・堂迫俊一・本多芳彦・井筒 雅・川村貞夫・種谷真一・十河幸夫: 日食工誌, 33, 764 (1986).
- 9) 高橋秀臣: *New Food Industry*, 15(7), 57 (1973).
- 10) LAWRIE, R.A.: *J. Food Technol.*, 9, 171 (1974).
- 11) TANAKA, M., SUZUKI, K. and TAGUCHI, T.: *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, 49, 1701 (1983).
- 12) 中山照雄・水野 修・丹羽栄二: 日水誌, 51, 1675 (1985).
- 13) CHANG, H.M., HAYAKAWA, I., SHINOHARA, K., OMURA, H., HOSHI, M., SASAMOTO, Y. and NONAKA, M.: 日食工誌, 34, 190 (1987).
- 14) CHANG, H.M., HAYAKAWA, I., SHINOHARA, K., OMURA, H., HOSHI, M., SASAMOTO, Y. and NONAKA, M.: 日食工誌, 34, 197 (1987).
- 15) CHANG, H.M., HAYAKAWA, I., SHINOHARA, K., OMURA, H., HOSHI, M., SASAMOTO, Y. and NONAKA, M.: 日食工誌, 34, 259 (1987).

-
- 16) CHANG, H.M., HAYAKAWA, I., SHINOHARA, K., OMURA, H., HOSHI, M., SASAMOTO, Y. and NONAKA, M.: 日食工誌, **34**, 529 (1987).
- 17) CHANG, H.M., HAYAKAWA, I., OMURA H., HOSHI, M., SASAMOTO, Y. and NONAKA, M.: *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.*, **31**, 337 (1987).
- 18) マリオ ペレス ウォン・関本敬介・早川 功・大村浩久: 日本食品工業会西日本支部第 2 回大会要旨 p. 2 (1983).
- 19) PEREZ, M.W.: 九州大学学位論文 (農博甲, 第 347 号, 1984).
- (昭和 62 年 7 月 13 日受理)
-