立塩用食塩水の簡易回収法

榎本則行・泉外喜雄・富安行雄

(1959年12月17日受理)

A SIMPLE METHOD OF REGENERATING THE SALINE SOLUTION USED IN BRINE SALTING

Noriyuki ENOMOTO, Tokio IZUMI and Yukio TOMIYASU*

A saline solution once used in brine salting is usually considered to be out of use, because the bacteria and the soluble matters from fish body are liable to bring about such a bad effects on the fish brined in the used solution that degrade the quality of the product. However, as a saline solution once used still contains a large quantity of salt, it is uneconomical to abandon the solution after using it only one time. In this point of view, the authors have devised a simple method of regenerating the used saline solution. This method and the results are outlined as follows:

1) After adding N/5 HCl at the rate of 0.9~1.0 cc. to 10 cc. of the used saline solution, the mixture is boiled for 30 min. and then added with 2% Japanese acid clay. The filtrate obtained in this way is available again for salting after adjustment of its salt concentration.

2) For convenience' sake, the filtrate is generally made saturated with common salt, from which saline solutions of desirable concentrations for reuse can be readily prepared by dilution.

3) The ratio of N/5 HCl to be added is constant irrespective of the concentration of used saline solution.

4) The result of application of regenerated saline solutions to salting test indicates that there is hardly any difference in quality between the products brined in the regenerated saline solution and those in the new saline solution. Dissolution of tasteful matters such as amino acid from fish body into the saline solution can be depressed.

現在一般に行われている塩蔵法には立塩法と撒塩法とがあり、この両者を併用する方法も行われているが、それぞれ一長一短は免れない。立塩法は食塩液が一樣の濃度を保つので、食塩の滲透がほぼ均一で食味、外觀、歩留りも良好、食塩濃度も任意に調節し得る等の長所を有するが、用塩量が大きく大型容器を要する欠点もある。立塩法では使用食塩水を塩蔵の度に更新する場合と同一の食塩水を反覆使用する場合がある。同一食塩水を反覆使用すれば使用食塩量の節約と同時に蛋白質その他の溶出成分を飽和状態に達せしめ、爾後これら成分の溶出を減少させ香味を良好にする場合もあるが、逆に不快臭が抜けない欠点がある。また老化食塩水には腐敗細菌も相当に存在し、これが蛋白質を分解し NH_3 、その他の分解生成物を生じて悪臭を発し、つぎの塩蔵の際に魚体に附着して不良品を作ることが多い。したがって立塩法では常に新しい食塩水を用いることが推奨されている¹⁾。

しかし一度使用した食塩水はなお多量の食塩を含有し、これをそのまま廃棄することは大きな損失で、これが活用については当然考慮すべきである。立塩用老化食塩水の再使用を企てるに当つては、溶出成分を完全に除去できれば理想的であるが、主体となる溶出蛋白質を完全に除去し、さらにでき得れば VBN (揮発性塩基窒素)、アミノ酸等の除去が望ましい。この際問題になるのは老化食塩水中の腐敗細菌で、塩蔵中の魚体におよぼす悪影響を最小限に止どめねばならない。したがって本研究は溶出蛋白質の除去、細菌数の減

* 九州大学農学部水産化学教室 (Lab. Fish. Chem. Fac. Agr. Kyushu Univ., Fukuoka, Japan).

少に重点を置いてなされた。

実験方法

- 1) 原料魚としては市販のマイワシを用い、3% 食塩水で魚体表面を洗滌後、開腹せず、全魚体のまま立塩漬を行つた。食塩は市販の粗製塩を使用し、所要濃度に調製後濾過した。
- 2) 定量法
 - a) NaCl: N/10 AgNO₃ を以て滴定した値をそのまま NaCl に換算した。
 - b) 蛋白態窒素: 食塩水 100cc に 20% trichloroacetic acid 10cc を加えた際に生ずる沈澱を KJEL-DAHL 法で測定した。
 - c) アミノ態窒素 (NH₂-N): 除蛋白後の濾液に 10% K₂CO₃ および 15% K₂(COO)₂ を加えて 45°C で 90 分間通気後、VAN SLYKE 法で測定した。
 - d) 揮発性塩基窒素 (VBN): CONWAY の微量拡散分析法によつた。
 - e) pH: ガラス電極 pH メーター (日立製 EHM-1) を用いた。
 - f) 細菌数: Bouillon 寒天および 10% 食塩含有 Bouillon 寒天培地にそれぞれ希釈法により培養したもの 48 時間後の colony 数を計測した。

実験結果および考察

I. 食塩水可溶蛋白質の等電域

食塩水可溶蛋白質の除去に当つては、pH を等電点に調節することが最も簡便であると考え簡易な滴定曲線による等電域測定法²⁾を実施した。すなわち N/50 HCl 5cc に使用食塩水 5cc, 10cc, 15cc をそれぞれ

Fig. 1. Isoelectric zone of the protein dissolved into the brine from sardine.

1. N/50 HCl 5cc+Brine 5cc
2. N/50 HCl 5cc+Brine 10cc
3. N/50 HCl 5cc+Brine 15cc

れ加え、この各混合液に N/50 NaOH を 0.5cc ずつ加えてその都度混合液の pH を測定した。N/50 NaOH の添加量と pH の変化との滴定曲線を描き、2~3 曲線の交点を求めてその等電域とする方法である。

鰯 (350g, VBN 11.4mg%) を約 20% の食塩水 700cc に室温 (13~22°C) で 24 時間浸漬後、食塩水について上記の方法で等電域を求めた。結果を Fig. 1 に示した。

これによると等電域は pH 6.38~6.40 にある。しかし使用後の食塩水の pH は 6.35 でほとんど一致していた。しかも食塩水は幾分濁つてはいるが沈澱は生じていないし、pH を 6.40 に調整しても変化はなかつた。この液の食塩濃度は 17.5g/100cc であつたから、このような高濃度の塩溶液中では、前記のごとき方法で求めた等電域は溶解蛋白質の最大沈澱を生ぜしめる pH を示していないことが分る。しかし pH を適当に調整すれば多量の蛋白沈澱を生ぜしめることが可能ながつたので、色々な食塩濃度において溶解蛋白質が最大不溶解性を示す pH を求めることが必要となつた。

II. 食塩水可溶蛋白質の除去

溶出蛋白質の最大不溶解性を示す pH は食塩濃度によつて変化すると考えられるので、約 5%, 10%, 15%, 20%, 26% の食塩水を用い、前回と同様の塩漬を行つた。一例として 20%, 26% 食塩水中の溶出成分の測定値を Table 1 に示した。蛋白質以外にもかなりの溶出成分が認められる。

塩漬後の食塩水 10cc に対し、N/5 HCl を添加した際の添加量と析出蛋白質の変化は Fig. 2 のごとくである。蛋白質の析出量は光電光度計を用いて $-\log T$ で表わした。すなわち $-\log T$ の大なるほど析出

Table 1. Some characteristics of the brines used at different concentrations in fish salting.

Hour of dips	Brine							Fish (Sardine)	
	NaCl g/100cc	Volume cc	pH	Protein-N mg%	VBN* mg%	NH ₂ -N mg%	Bacterial count /cc	Weight g	VBN mg%
0	21.9	780	7.34	0	0	0		390	11.8
20	17.1	794	6.32	13.1	3.43	16.7	$8.6 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^6$	380	16.1
0	28.9	590	7.22	0	0	0		295	11.8
20	25.5	610	6.12	11.6	2.37	15.9	$8.6 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4$	281	15.6

Fish : brine = 1 : 2 (in weight) * VBN : volatile basic nitrogen.

量は大となる。

図において $-\log T$ が最大値を示す点の pH は、食塩濃度の高い方から順次 3.36, 3.75, 3.91, 4.06, 4.42 であつて、食塩濃度が高いほど pH は低くなっている。しかし N/5 HCl 添加量の点から見ると pH に関係なく、すべて 10cc 当り N/5 HCl 0.9~1.0cc 添加のところが最大不溶解性を示している。すなわち使用食塩水の除蛋白を考える場合、pH は考慮せずに常に食塩水 10cc 当り N/5 HCl を 0.9~1.0cc 加えればよいことが分り非常に簡便である。

III. 除蛋白食塩水に対する吸着剤の効果

鰯 (VBN 18.6mg%) を 22 時間立塩漬した食塩水に N/5 HCl を所要量添加、30 分放置後一部を濾過した。濾液は完全に透明であるが微黄色を帯びており、これは血液に由来した色と思われる。脱色および

Table 1 に示されたとき VBN, NH₂-N 等の除去を目的として Celite, 酸性白土, 活性炭を加えてその効果を見た。結果を Table 2 に示した。

Table 2. Effect of adsorbent addition on some characteristics of a brine previously treated with N/5 HCl.

	Sample L*					Sample H*				
	NaCl g/100cc	VBN mg%	NH ₂ -N mg%	Protein	Bacterial count /cc	NaCl g/100cc	VBN mg%	NH ₂ -N mg%	Protein	Bacterial count /cc
Not added (Control)	16.1	4.33	20.4	±	5×10^3	24.6	2.49	19.3	±	
Celite 2%	15.6	4.15	18.8	±	3×10^3	24.4	2.49	19.3	±	
Celite 1% + Active carbone 1%	15.5	3.19	12.5	—	1.4×10^3	24.3	1.93	13.0	—	
Japanese acid clay 2%	15.5	3.29	17.5	—	3×10^3	24.3	2.28	17.3	—	
Japanese acid clay 1% + Active carbone 1%	15.5	2.94	14.8	—	2×10^3	24.3	1.81	12.5	—	

* Initial salt concentrations of sample L and H were about 20 and 26%, respectively.

§ Proteinous residue was tested with 20% trichloroacetic acid. VBN of the salted sardine was 18.6mg. %.

Fig. 2. Effect of salt concentration on precipitation of protein caused by adding N/5 HCl to 10cc. brine.

Concentration of NaCl (g/100cc)

(1) 4.8; (2) 9.6; (3) 13.3; (4) 18.7; (5) 27.9.

無添加および Celite 添加のものは微黄色に着色し 20% trichloroacetic acid の添加により蛋白沈澱がかすかに認められたが、他の 3 者は完全に無色透明であり、蛋白沈澱も認められなかった。VBN, $\text{NH}_2\text{-N}$ の吸着は活性炭使用によりかなり効果的であつたが、価格の点を考慮すれば酸性白土のみで充分と思われたので以後は酸性白土添加のみで行うことにした。VBN, $\text{NH}_2\text{-N}$ は後述のごとく、その存在がむしろ魚体からの溶出を抑制する傾向が見られるので強いて除去する必要はないと考えられる。

細菌数については、回収処理前に $10^4 \sim 10^6/\text{cc}$ 位存在していたのでやや減少しているのが認められるが、これはさらに減少せしめることが望ましい。高圧殺菌処理を行うことは実際的には困難であるが、煮沸処理でも菌数の減少は充分に期待し得よう。

IV. 塩蔵温度が異なった場合の食塩水の回収試験

本実験を行った時期は 2 月から 3 月にかけてで室温は 15°C 前後であつた。夏期高温の場合は溶出成分量、細菌数等も変化し、冬期の実験例がそのまま適用し得るかどうか疑問である。そこで約 20% の食塩水を用い、室温および 30°C の孵化器中で塩蔵を行った。測定結果は Table 3 に示した。

Table 3. Some characteristics of the brines used at different temperatures.

Condition	Hour of dips	Brine							Fish (Sardine)	
		NaCl g/100 cc	Volume cc	pH	Protein-N mg%	VBN mg%	$\text{NH}_2\text{-N}$ mg%	Bacterial count /cc	Weight g	VBN mg%
Room temperature (14~19°C)	0	20.4	810	7.30	0	0	0	4.8×10^2	810	10.9
	20	13.9	855	6.20	42.9	6.3	32.3	5.8×10^4 $\sim 2.6 \times 10^5$	784	15.7
30°C	0	20.4	870	7.30	0	0	0	4.8×10^2	865	10.9
	20	12.6	955	5.80	34.6	14.8	96.9	8.6×10^3 $\sim 1.2 \times 10^4$	802	36.4

Fish : brine = 1 : 1 (in weight)

塩蔵温度が異なる 2 種の食塩水に対し、それぞれ 10 cc 当り 1.0 cc の割合で N/5 HCl を添加後、細菌数の減少を目的として 100°C で 30 分間加熱した。凝固蛋白質は大部分液の上層に浮上する。これに酸性白土を 2% 添加して濾過した。濾液は室温塩蔵のものは完全に無色透明であるが、 30°C 塩蔵のものはやや黄味を帯び微かにカラメル様の臭気があつた。しかしこの色は活性炭の添加により完全に除去できる。回収濾液中の溶解成分は Table 4 のごとくである。

Table 4. Some characteristics of the regenerated saline solution.*

	NaCl g/100 cc	pH	Protein-N mg%	VBN mg%	$\text{NH}_2\text{-N}$ mg%	Bacterial count /cc
Room temperature	13.7	3.59	0	6.2	32.1	1.3×10^2
30°C	12.2	3.35	3.8	14.2	94.7	8.0×10^3

* 100 cc. brines in Table 3 were each treated with 10 cc. N/5 HCl and boiled for 30 min., they were then added with 2% Japanese acid clay and filtered. This filtrate was used as the regenerated saline solution.

溶出蛋白質の除去は加熱操作によつて影響を受けず、むしろ濾過が容易になるように思われた。VBN, $\text{NH}_2\text{-N}$ の減少は Table 2 とは異なり、ほとんど認められなかったが、これは加熱操作のためかどうかは不明である。細菌数は急激に減少し新しい食塩水とほとんど差がないようになった。

V. 回収食塩水による塩蔵試験

上記の処理を施した室温および 30°C の回収食塩水に食塩を添加して一旦飽和溶液とした。実地で使用の場合回収食塩水の食塩含量を測定し、所要の濃度に調節することは面倒であるが、一旦飽和溶液としてかり

稀釈すれば簡単に任意濃度の食塩水を作り得ると考えたからである。

室温および 30°C での回収飽和食塩水からそれぞれ約 20% の食塩水を調製 (それぞれ A, B とす), 別に新しく約 20% の食塩水 (C とす) を作り, この 3 者による室温 (12~19°C) 塩蔵試験を行つたのが Table 5 である。

Table 5. Brine salting test of sardine with the regenerated saline solution.

	Hour of dips	Fish (Sardine)		Brine						
		Weight g	VBN mg%	NaCl g/100cc	Volume cc	pH	Protein-N mg%	VBN mg%	NH ₂ -N mg%	Bacterial count /cc
A	0	605	11.9	20.6	580	4.40	0	3.6	17.6	$3.9 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^5$
	20	570	17.9	14.0	620	5.79	25.4	6.4	45.5	
B	0	750	11.9	21.1	750	3.70	0	9.9	54.9	$6.3 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5$
	20	697	16.4	14.7	820	5.24	20.2	12.6	67.4	
C	0	730	11.9	20.4	730	7.40	0	0	0	$1.9 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$
	20	670	17.2	14.7	780	6.23	26.2	5.6	33.5	

A was regenerated from brine once used at room temperature.

B was regenerated from brine once used at 30°C.

C was a newly prepared brine.

A and B were first saturated with common salt and then diluted with water to a concentration of about 20% for brine salting test.

Fish : brine = 1 : 1 (in weight)

20 時間塩蔵後の魚体は, 外観上 A と C はほとんど差がなく強いていえば C の方がやや腹部の光沢が良いように思われた。これに反し B は腹部の銀白色がにぶく一著劣っていたが, 水洗後 1 日間乾燥したものでは 3 者の識別が困難であつた。乾燥品の試食においても, 試食者は A, B, C 3 者の区別をつけ得なかつた。

使用後の食塩水は, A, C はともに溶出した血液の色を帯びているがかなりきれいであつたのに対し, B は呈色は同様であつたが濁りが激しく微粒子の懸濁が著しかつた。魚体への食塩滲透量, 溶出蛋白量は A, B, C の間に大差はないが, むしろ B において溶出蛋白量が減少していた。VBN, NH₂-N の溶出量は新しい食塩水よりも回収食塩水の方が少い値を示したが, これは回収食塩水中に存在する諸成分によつて魚体からの溶出が抑えられたものと考えられ, 魚体呈味成分の損失が少なくなることを意味して有利である。B において NH₂-N の溶出量が特に少ないのはこのことを裏付けるものといえよう。

これら食塩水をさらに回収処理した場合の測定値を参考までに Table 6 に示した。いずれも無色透明で充分使用に耐える。また本実験における B は腐敗臭が激しく, 魚体は腹が破れて腐敗初期の状態を示していた。このような悪条件の食塩水でも回収処理を

Table 6. Some characteristics of the second regenerated saline solution.

	NaCl g/100cc	pH	Protein-N mg%	VBN mg%	NH ₂ -N mg%	Bacterial count /cc
D	13.9	3.75	0	6.2	42.7	$1.3 \sim 4.7 \times 10^1$
E	14.6	3.72	0	12.4	60.8	$2.1 \sim 7.1 \times 10^1$
F	14.6	3.70	0	5.2	28.1	$2.5 \sim 3.8 \times 10^1$

D, E and F are the regenerated brines of A, B and C respectively in Table 5.

施せば使用し得ることを実験的には示し得たが, 産業的にはかなりの危険が伴うものと考えられる。

本法で注意せねばならないのは, 回収食塩水の pH が低いということである。塩酸または硫酸で pH を 3.5~4.0 に調節して塩蔵すると, 従来方法よりも著しく貯蔵期間を長くすることが専売公社の特

許³⁾となつているが、本法は pH の点で偶然これに符合している。pH を下げることは製品の品質、食味、外観などには全然影響がなかつた。静岡県地方では鰯の開き立塩漬に使用した食塩水を加熱して再使用しているそうである⁴⁾が、pH を調節せずに単に加熱するのみでは熱水可溶蛋白質がかなり汙液に移り溶出蛋白質の完全除去は不可能であつた。pH が低いことは塩蔵中の細菌の増殖を抑制するのではないかと期待したが、普通食塩水と比べて大差はなかつた。

A, B, C 3 種の食塩水による塩蔵鰯は室温に約 1 カ月放置してその間の变化を外観的に観察したが、色調、黴の発生具合、乾燥速度、油焼等にはほとんど全く差異を認め得なかつた。

要 約

- 1) 立塩用食塩水の簡易回収法を考案した。要点はつぎのごとくである。
立塩々蔵に使用した食塩水 10 cc に対し 0.9~1.0 cc の割合で N/5 HCl を加えて 30 分間煮沸後、酸性白土を 2% 加えて汙過すればよい。
- 2) 汙液はさらに食塩を加えて飽和液とし、これから稀釈すれば所要濃度に調製することは容易である。
- 3) N/5 HCl の添加量は塩蔵に使用した食塩水濃度に関係なく常に上記の割合でよい。
- 4) 回収食塩水での塩蔵試験は新しい食塩水と大差がなかつた。むしろアミノ酸のごとき呈味成分の溶出は回収食塩水の方が少なかつた。

終りに本研究に有益な御意見を頂いた当教室豊水助教授に謝意を表する。

文 献

- 1) 森高次郎・橋本芳郎：“水産利用学”，朝倉書店，東京，(1952)，pp. 175.
- 2) 吉村寿人：“pH の理論と測定法”，丸善，東京，(1952)，pp. 95.
- 3) 専売長官：特許 No. 174580 (1947)；森・橋本：“水産利用学”から引用.
- 4) 静岡県水産試験場下田雄四郎氏談.