

魚肉中水銀のシステインによる除去について*¹

太田 冬雄*²・西元 諄一*³・御木 英昌*³
武林 哲夫*⁴

Reduction of Mercury with Cystein in Comminuted Fish Muscle*¹

Fuyuo OHTA*², Jun-ichi NISHIMOTO*³, Hidemasa MIKI*³
and Tetsuo TAKEBAYASHI*⁴

Abstract

A study was made to determine the effectiveness of cystein and side problems in reducing the mercury content of comminuted muscle of fish from Kagoshima Bay. (1) About 50% of the mercury content in raw muscle could be removed by extrating with 0.5% cystein solution (pH 5.0). About 70% of the mercury pre-cooked fish muscle could be removed by extracting with the solution (pH 1.4). However, loss of protein due to dissolving in the extract was appreciably large when raw muscle was treated with the cystein solution of low pH value. Thus the mercury in muscle may be reduced advantageously in case of cooked state of muscle. (2) Change due to ultrafiltering the extract in the concentration of protein and mercury in the extract proved the mercury to be without bonding with protein. (3) About 50-70% of protein in the extract was recovered by means of shifting pH value or adding hexametaphosphate. Only small amounts of mercury in the extract were distributed in the removed protein.

周知のように、一定濃度以上の水銀を含む魚類は食用不可として販売規制され、事実上廃棄されている。しかし、資源利用の立場からすると当然その除去軽減を図ることが望まれる。事実、既に、研究例は多くないが、魚肉またはFPCを対象に脱水銀処理が試みられ、それぞれかなりの成果を上げている^{1)~4)}。よって本実験では、これらの結果を参考に処理法としてシステインを用いる方法を選び、前報⁵⁾で示した鹿児島湾内産魚類中水銀を高濃度に含む魚類筋肉に適用してその脱水銀効果を検討、併せてこの処理に伴う二・三の問題点を調べた。

*¹ 水産食品中の水銀-Ⅱ (Mercury in Marine Foods -II).

*² 現在、鹿児島市坂元町2277-21 (Present address, 2277-21 Sakamoto-Cho, Kagoshima, 892 Japan).

*³ 鹿児島大学水産学部食糧保蔵学研究室 (Lab. of Food Preservation Science, Faculty of Fisheries, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan).

*⁴ 現在、株式会社マルモ (Present address, MARUMO Co. Ltd., 2-1-4, Taniyama-Koo, Kagoshima, 890 Japan).

試料と方法

試料魚 前報⁵⁾で述べた如く、1978～1979年に鹿児島湾内で底延縄の試験操業によって漁獲された魚種中、水銀を高濃度含んでいた次の2種を試料魚として用いた。マアナゴ、*Conger myriaster* (Conger eel); オオメハタ、*Malakichthys griseus* (Croupers)。なお、一部試験には規制外魚種中、比較的に高い濃度に水銀を含むカツオ、*Katsuwonus pelamis* (Skipjack)の市販魚を用いた。

バッチ抽出脱水銀処理 試料魚普通肉の細切肉、またはその加熱処理肉(沸騰水中に浸漬)の各20gに、10倍容量の冷却した0.5%システイン-HCl・H₂O(関東化学製、特級)溶液を加え混和し、pH値を1NのHClまたはNaOHで所定値に調整、やや強く機械的に攪拌(5℃、15分間)、遠心分離(1,000×G、15分間、0℃)した後、沈殿物に4倍量の冷蒸留水を加えて攪拌洗浄し、遠心分離した。この洗浄操作をさらに2回繰返して得られた沈殿物を処理肉とした。なお、冷蒸留水のみで同様に処理したものを対照肉とした。

処理液の限外ろ過 分子篩膜(Amicon社製、ダイアクロンXM300、またはPM30)をセットした限外ろ過器(Amicon社製)に処理液をかけ、0.8 kg/cm²、0℃で得られるろ液を集めた。

抽出液中のタンパク質の回収 かまぼこ原料肉の水晒液中のタンパク質回収を目的とした著者らの試験結果(別に報告予定)に基づき、pH移動法およびヘキサメタリン酸ナトリウム添加法を適用した。すなわち、pH移動法では抽出液のpH値をNaOHで9.0とした後、HClで7.0に戻し、沈殿するタンパク質を集め、またリン酸塩法では、pH4.0でヘキサメタリン酸ナトリウム塩の添加によって沈殿するタンパク質を集めた。

結果および考察

バッチ抽出による脱水銀効果 試料魚3種の普通肉にシステイン処理を施した場合の結果をTable 1に示した。どの魚種の場合も脱水銀されたが除去率は処理条件で異なり(25～72.5%)、加熱肉をpH1.4のシステイン液でブレンドした場合に最高であった。生肉ではシステイン液のpH値が3.6～3.8の場合の除去率が、5.0の場合よりもいく分高かったが、前者による処理ではいずれも肉質が膨潤しゲル状となった。これはタンパク質の性状に変化を生じた事を示すばかりでなく、処理によるタンパク質の溶出損失(後述)にも関連している筈であり、これらの点を考慮すればpH5.0の場合の除去率(約50%)が一応の比較対象となり、加熱肉の場合よりもかなり低い事になる。しかし、SPINELLIら⁹⁾の結果からするとpH5.0以上、少なくとも中性付近までの脱水率はむしろ上昇する可能性がある。

抽出処理に伴うタンパク質の損失 システイン液による抽出処理とその後の水洗処理は、当然肉質中の水溶性タンパク質を溶出させる筈であり、この溶出はタンパク質の損失となる。しかもこの点を調べた研究例は見当らない。よって、この点を処理肉および処理液について調べ、結果をそれぞれTable 2、Table 3に示した。これらによると、抽出処理によりタンパク質の溶出損失があり、その程度は、生肉が抽出対象とされた場合に、また処理液pH値

Table 1. Mercury removed from fish muscle by extraction treatment.

Species	Sample muscle	Treatment		Mercury content (total Hg, ppm)		Mercury recovered %	
				Wet basis ^a	Dry basis		
Conger eel(A)	Minced	None ^b	pH 6.5		0.900	3.60	—
		Cystein ^c	pH 3.7	S ^d	0.059	2.70	25.0
		Cystein ^c	pH 3.6	B ^e	0.024	1.70	52.8
	Minced, cooked	None ^b	pH 7.1		0.970	4.00	—
		Cystein ^c	pH 2.9	B ^e	0.073	1.50	62.5
		Cystein ^c	pH 1.4	B ^e	0.052	1.50	72.5
Skipjack	Minced	None ^b	pH 6.1		0.140	0.53	—
		Cystein ^c	pH 3.8	S ^d	0.016	0.29	45.3
		Cystein ^c	pH 3.8	B ^e	0.007	0.24	54.7
	Minced, cooked	None ^b	pH 5.8		0.170	0.57	—
		Cystein ^c	pH 2.8	B ^e	0.011	0.16	71.9
		Cystein ^c	pH 1.4	B ^e	0.011	0.15	73.9
Conger eel(B)	Minced	None ^b	pH —		0.560	4.07	—
		Cystein ^c	pH 5.0	S ^d	0.190	2.04	50.0
		Cystein ^c	pH 3.7	S ^d	0.070	1.75	57.0
	Minced, cooked	None ^b	pH —		0.770	4.20	—
		Cystein ^c	pH 5.0	S ^d	0.210	1.39	67.0
		Cystein ^c	pH 2.9	S ^d	0.097	1.18	72.0
Croupers	Minced	None ^b	pH —		1.40	8.75	—
		Cystein ^c	pH 5.0		0.90	4.33	50.6
	Minced, cooked	None ^b	pH —		1.30	8.35	—
		Cystein ^c	pH 5.0		0.39	2.72	67.5

^a: Not corrected for change in moisture content of sample ^b: Original muscle
^c: 0.5% cystein-HCl · H₂O ^d: Stirred ^e: Blended

Table 2. Loss of protein in reducing mercury in muscle of conger eel.

Sample muscle	Treatment	Content in treated muscle			Loss of protein %
		Moisture %	Protein		
			Wet basis mg/g	Dry basis mg/g	
Minced	None ^a	75.0	167.0	668.0	0
	Cystein ^b	98.6	9.4	587.0	12.1
Minced, cooked	None ^a	75.8	164.0	677.7	0
	Cystein ^b	93.4	41.7	631.8	6.8

^a: Original muscle ^b: 0.5% cystein · HCl · H₂O

Table 3. Loss of protein due to extraction treatment, and concentration of mercury in ultrafiltrate of extract.

Sample muscle	Treatment	Mercury recovered %	Loss of protein due to extraction %	Extract protein mg/ml	Concentration in		
					Hg ppm	Ultrafiltrate protein mg/ml	Hg ppm
	None ^a	—	0				
	Cystein ^b pH 5.0	50.0	8.0	0.5	0.024	0	0.023
	Cystein ^b pH 3.7	57.0	38.0	2.3	0.057	0	0.040
Minced	None ^a	—	0				
	Cystein ^b pH 2.7	54.0	35.0				
	Distilled water	pH 2.7	29.0	39.0	3.7	0.023	0
Minced, cooked	None ^a	—	0				
	Cystein ^b pH 5.0	67.0	6.0	0.5	0.041	0.05	0.039
	Cystein ^b pH 2.9	72.0	7.0	4.0	0.034	0.05	0.026

^a: Original muscle ^b: 0.5% cystein. HCl · H₂O

の低い場合に大きく、約40%に達する場合もあった。この相違は、言うまでもなく加熱による水溶性タンパク質の凝固、または低 pH によるタンパクの酸溶解による。従ってこの点からも脱水銀処理は、加熱肉を対象とするのが有利と思われる。

抽出処理液中水銀の溶存状態 システイン液抽出処理による脱水銀効果は、肉質中タンパク質に結合している水銀がシステインとの反応によって可溶化するためと考えられている。従って、抽出処理液中の水銀は、タンパク質の共存にも拘らず遊離形で存在していると思われる。よって、この点を確認するためシステイン抽出液中の水銀およびタンパク質が、抽出液の限外ろ過によってどのように移行するかを調べ、対照（水）抽出液の場合に比較した。その結果を示したのが Table 3 で、システイン処理液、対照液の場合共にタンパク質はほとんど全くろ液中に存在せず、ろ過膜を通して移行しなかったが、水銀はシステイン処理液ではろ液中にほとんど移行したのに対し、対照処理液では極く僅かが移行したに過ぎなかった。これらの事は、システイン処理液中の水銀が遊離形で溶存していることを示す。

処理液中のタンパク質の回収と水銀の動態 前述の実験で魚肉中の水銀の過半から大部分はシステインによる抽出法で除去されるが、同時に水溶性タンパク質が溶出され損失となることを示した。ゆえに、タンパク質損失の大きい処理液に対しては当然その回収が図られるべきであるが、同時に回収タンパク質中の水銀が問題になる。しかし、前の実験で示したシステイン処理液中の水銀の状態からすると、回収タンパク質への移行濃縮は考え難い。そこで、ここではこの溶出タンパク質の回収処理を行ない、併せてこれに伴う水銀の動きを確かめた。マアナゴとオオメハタ筋肉からの処理液についての結果が Table 4 である。タンパク

Table 4. Mercury in protein recovered from the extract by the methods of pH shift and hexa-meta-phosphate addition.

Recovery method	Extract					Recovery of protein %	Distribution of Hg, after treating, %/total	
	Kind		Conc. of		recovered protein		soluble fraction	
	muscle species	treating solution	protein mg/ml	Hg μ g/ml				
pH shift	Conger eel	raw	Cystein	5.5	0.056	75	4.6	84.6
		raw	Distilled water	15.8	0.092	51	56.5	39.1
Hexa-meta-phosphate addition	Conger eel	raw	Cystein	5.5	0.056	96	15.7	76.4
		raw	Distilled Water	15.8	0.092	81	95.6	0
	Crouper	raw	Cystein	2.7	0.150	52	6.6	103.3
		cooked	Cystein	1.5	0.244	67	3.3	78.7

質の回収率は対象液の種類で異なるが、2例の約50%以外は約70%以上で、試験した回収処理がシステイン処理液にも有効であると言える。一方、問題の水銀の分布は回収タンパク質の母体処理液の種類でいちじるしく相違し、水処理液からのタンパク質には処理液中水銀の半量ないし大部分が含まれていたのに対し、システイン処理液からのタンパク質には極く一部を留めるに過ぎなかった。これは前記実験結果 (Table 3) に示したように、処理中水銀の存在形態が水処理液とシステイン処理液中で異なることに関係する。従って、ここで応用した回収方法による限り回収タンパク質中の水銀はとくに問題にするまでもないと思われる。

要 約

鹿児島湾内で漁獲された高濃度の水銀を含む魚種筋肉を対象に、0.5%システイン液抽出法による水銀除去の効果とこの処理に伴う二、三の問題点を調べた。

1) 細切生肉を pH 5.07 システイン液でブレンドすることにより肉中水銀の約50%が、また加熱細切肉を pH 1.4 の抽出液で処理することにより水銀の約70%が除去された。しかし、脱水銀処理液中に溶出するタンパク質の損失は、生肉が低 pH 液で処理された場合かなり大きかった。ゆえに、脱水銀処理は加熱肉を対象とするのが有利と思われる。

2) システイン処理液中タンパク質および水銀の限外ろ過による動態から、処理液中水銀が遊離形で存在することが推定された。

3) 脱水銀処理液中のタンパク質の50~70%が、pH 移動法またはヘキサメタリン酸塩添加法によって回収された。また、システイン処理液からの回収タンパク質はほとんど水銀を含まなかった。

参 考 文 献

- 1) L. W. REGIER: *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **29**, 1777-1779 (1972).
- 2) J. SPINELLI, M. STEINBURG and A. LEHMAN: *J. Agric. Food Chem.* **21**, 264-268 (1973).
- 3) S. YANNAI, R. SALTZMAN: *J. Sci. Fd. Agric.*, **24**, 157-160 (1973).
- 4) T. SUZUKI and T. MIYOSHI: *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **39**, 917 (1973).
- 5) 太田冬雄・西元諄一・御木英昌・本田英雄: 鹿大水産紀要, **31**, 267-272 (1982).