九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

粉砕脱水法による魚肉からのCO-PCBsの除去

大嶋，雄治
九州大学大学院農学研究院生物機能科学部門

堀，就英
福岡県保険環境研究所

井上，英
株式会社堀場製作所

橋本，伸哉
静岡県立大学環境科学科学研究所

他

https://doi.org/10.15017/9849

出版情報：九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 63 (1), pp.41-45, 2008-02-28. 九州大学大学院農学研究院
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

九大農学芸誌（Sci. Bull. Fac. Agr., Kyushu Univ.）
第63巻　第1号　41-45　（2008）

粉砕脱水法による魚肉からのCo-PCBsの除去

大嶋雄治*・堀　就英[1]・井上　英[2]・橋本伸哉[3]
仲山　慶[4]・島崎洋平・甲斐徳久[3]・本城凡夫
九州大学大学院農学研究院生物機能科学部門海洋生命化学講座水産生物環境学研究室
（2007年11月8日受付，2007年11月30日受理）

Removals of coplanar PCBs from fish meat by under water pulverization and centrifugation

Yuji Oshima*, Tsuguhide Hori[1], Suguru Inoue[2], Shinya Hashimoto[3]
Kei Nakayma[4], Yohei Shimasaki, Norihisa Kai[5], and Tsuneo Honjo
Laboratory of Marine Environmental Science, Division of Marine Biological Chemistry,
Department of Bioscience and Biotechnology, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

はじめに

今日，日本の淡水域および沿岸海域の魚類から，さらに養殖魚からも相当濃度のコプラナーPCBs（Co-PCBs）が検出されている．水産庁の発表によると，平成17年度における国内魚類のダイオキシン類の平均濃度は0.92pg-TEQ/gに達しており，その内Co-PCBsは0.65pg-TEQ/gと約7割を占めている（水産庁，2006）．魚類におけるCo-PCBsの汚染が続いており，魚類の摂取による人間への健康影響が懸念されている（Jacobs *et al.*, 2002）．

日本人の1日当りのダイオキシン類摂取量は1.22pg-TEQ/kg BW/dayとされているが，その内1.09pg-TEQ/kg BW/dayが魚介類経由であり（水産庁，2006），Co-PCBsがその大部分を占めていると推定される．この値は我が国の耐容摂取量（4 pg-TEQ/kg BW/day）を下回ってはいるが，Co-PCBsの高暴露集団における児童の知能の低下等（Schantz *et al.*, 2003）を考慮していない．世界保健機構（World Health Organization, 2002）は，Co-PCBsが人間の知能に影響を与える可能性があるとしている．よって魚類を多食すれば，Co-PCBsは妊婦や新生児にとってリスクが起こる懸念があり，水産物に依存度の高い我が国では重要な問題である．さらに，Hites *et al.*（2004）は養殖サケと天然サケを比較してダイオキシンおよびCo-PCBsの濃度が高く，その原因が魚油および魚肉を原料とする養殖飼料にあると考察している．日本でも養殖飼料の原料となる魚粉からCo-PCBsを含むダイオキシン類が平均0.47pg-TEQ/g（最低0.05～最高1.1）が，特に魚油から平均15pg-TEQ/g（最低9.2～最高22）検出されており（独立行政法人肥飼料検査所，2005），魚を原料とする養殖飼料は養殖魚

[1]福岡県保健環境研究所
[2]株式会社堀場製作所
[3]静岡県立大学環境科学科学研究所
[4]愛媛大学沿岸環境科学研究センター
[5]水産大学校食品科学科
[1]Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences
[2]HORIBA, Ltd.
[3]Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University
[4]Institute for Environmental Science, University of Shizuok
[5]Department of Food Chemistry and Technology, National Fisheries University
*Corresponding author（E-mail: yoshima@agr.kyushu-u.ac.jp）

におけるダイオキシンおよびCo-PCBs蓄積の一因と考えられる．

一般にダイオキシンやCo-PCBsなどの有害物質は高い脂溶性を持つため，生体内で脂質成分と結合していると考えられる（門上，1999）．他方，生体内の脂質を除去すれば，同時にこれら有害物質も除去されると予想される．また，水産加工食品に含まれるEPAやDHAなどの不飽和脂肪酸はその生理機能が注目されている．しかし，容易に酸化して不快臭発生の主要因となるので，貯蔵性を要求される水産加工食品では脂質含量を低減させるための試みがおこなわれてきた（Shimizu *et al.*, 1992; Suzuki *et al.*, 1978; 石川宣次ら，1981）．なかでも魚肉を筋線維レベルまで粉砕した後，遠心力を利用して魚肉を回収する微細化・連続遠心分離法（以下粉砕脱水法；野中ら，1989）は，タンパク質と脂質を連続的に効率良く分離できる技術である．

従来の魚肉洗浄方法の場合，魚肉すり身の脂質含量は原料魚肉の脂質含量に対応して2～7％の範囲で変動するのに対し，粉砕脱水法で製造した場合には安定的に1％前後の低脂質含量を維持することができる（野中ら，1989）．そこで本研究では，粉砕脱水法を用いて脂質含量の低いすり身を製造し，そのCo-PCBsを測定し，Co-PCBsの削減効果を調べるとともに従来法によるすり身との差異を検討した．

材 料 と 方 法

供試魚

東京湾産のスズキ（*Lateolabrax japonicus*），3尾（平均体重1.6kg）の落とし身（筋肉）より脱水肉（通常のすり身）と粉砕脱水肉を製造し，それぞれCo-PCBsの分析に供した．

試薬

Co-PCBs分析に用いた無水硫酸ナトリウムはPCB分析用（関東化学製），硝酸銀/シリカゲルは和光純薬工業製，有機溶媒類は全てダイオキシン分析用を用いた．その他の試薬は試薬特級品を用いた．

脱水肉および粉砕脱水肉の製造

脱水肉および粉砕脱水肉の製造は野中ら（1989）の方法に従って実施した．使用した水溶液はすべて冷却し，全操作を10℃以下で行った．最初に落とし身を目皿5 mmのチョッパーでミンチとし，150gを1Lビーカーに入れ，750mLの50mM塩化ナトリウム水溶液を加え，5分間穏やかにスターラーで撹はんし，ナイロンクロスで濾過した．この洗浄肉の水をよく切った後，再び750mLの50mM塩化ナトリウム水溶液を加えた．この操作を合計3回おこなった後，プレス式脱水器で40分間脱水を行い，脱水肉を製造した．

次に，この脱水肉のミンチ150gを850mLの50mM塩化ナトリウム水溶液に分散し，連続粉砕装置マスコロイダー（増幸産業社製，model MKCA6-3）で処理（クリアランス，30 μm；回転数，2,000rpm）した後，さらに1Lの50mM塩化ナトリウム水溶液で装置内を洗浄して粉砕肉を得た．この粉砕肉を懸濁した液1.5Lを連続コレクタ式ロータ（コクサン社製，PN型）に入れ，20,000×gで20分間遠心分離して粉砕脱水肉を製造した．試料の水分含量は105℃恒量乾燥法によって，脂質含量はCo-PCBs分析時に測定した．

Co-PCBsの測定

試料からのCo-PCBsの抽出は高速溶媒抽出機（Dionex社製，ASE-300）を用いて行った．試料の精製は厚生労働省の方法（厚生省生活衛生局，1999）に準じた．すなわち試料20gからCo-PCBsをヘキサンで抽出し，抽出液を1N水酸化カリウム－エタノール溶液でアルカリ分解，続いて濃硫酸で有機物の分解を行った．次に，この分解液を10％（w/w）硝酸銀/シリカゲルカラムでクリーンアップ，活性炭/無水硫酸ナトリウムカラムで精製後，濃縮を経て高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）にてCo-PCBs濃度の測定を行った．GC/MSはHewlett Packard社製HP5890型（GC）にFinnigan MAT社製Finnigan MAT95（MS）を装備したものを使用した．測定物質は2,3,3’,4,4’- penta chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.105），2,3,4,4’,5- penta chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.114），2,3’,4,4’,5- penta chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.118），2’,3,4,4’,5-penta chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.123），2,3,3’,4,4’,5- hexa chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.156），2,3,3’,4,4’,5’- hexa chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.157），2,3’,4,4’,5,5’- hexa chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.167），2,3,3’,4,4’,5,5’- hepta chlorobiphenyl（PCB IUPAC No.189）とした．

結 果 と 考 察

Table 1にスズキの落とし身，脱水肉および粉砕脱水肉におけるCo-PCBs濃度を，またTable 2にダイオキシン毒性等量に換算した値を示す．粉砕脱水肉の

Table 1. スズキから製造した落とし身，粉砕脱水肉および脱水肉における Co-PCBs 濃度（pg/g-wet）

	IUPAC	落とし身（pg/g）	粉砕脱水肉（pg/g）	脱水肉（pg/g）
2,3,3',4,4'-PenCB	105	787±100	84±21	421±129
2,3,4,4',5-PenCB	114	78±15	5±1	27±10
2,3',4,4',5-PenCB	118	3519±380	285±80	1451±524
2',3,4,4',5-PenCB	123	57±8	4±1	21±11
2,3,3',4,4',5-HexCB	156	194±17	17±6	113±37
2,3,3',4,4',5'-HexCB	157	67±11	4±1	42±19
2,3',4,4',5,5'-HexCB	167	138±19	8±2	75±35
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	13±2	1	7±6
合計		4854	408	2157

Table 2. スズキから製造した落とし身，粉砕脱水肉および脱水肉における Co-PCBs 濃度（Pg-TEQ/g wet）

	IUPAC	TEF	落とし身 (Pg-TEQ/g)	粉砕脱水肉 (Pg-TEQ/g)	脱水肉 (Pg-TEQ/g)	粉砕脱水肉の落とし身に対する濃度(%)	脱水肉の落とし身に対する濃度(%)
2,3,3',4,4'-PenCB	105	0.0001	0.0787±0.0100	0.0084±0.0021	0.0421±0.0129	11	53
2,3,4,4',5-PenCB	114	0.0005	0.0391±0.0075	0.0023±0.0005	0.0135±0.0050	6	35
2,3',4,4',5-PenCB	118	0.0001	0.3519±0.0380	0.0285±0.0080	0.1451±0.0524	8	41
2',3,4,4',5-PenCB	123	0.0001	0.0057±0.0008	0.0004±0.0001	0.0021±0.0011	6	37
2,3,3',4,4',5-HexCB	156	0.0005	0.0972±0.0086	0.0087±0.0032	0.0567±0.0186	9	58
2,3,3',4,4',5'-HexCB	157	0.0005	0.0335±0.0057	0.0022±0.0005	0.0208±0.0094	7	62
2,3',4,4',5,5'-HexCB	167	0.00001	0.0014±0.0002	0.0001	0.0008±0.0003	6	55
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	0.0001	0.0013±0.0002	0.0001	0.0007±0.0006	12	58
合計			0.609	0.051	0.282	8	46

各 Co-PCBs 濃度は大幅に減少し，落とし身中の各 Co-PCBs 濃度の 6 －12%（毒性等量比較）であった．落とし身中の PCB114，123，167は 6 %と最も低く，PCB157，118，156，105の順に減少の割合は低下し，最も減少が少ない PCB189でも12%であった．これに対して，脱水肉中の各 Co-PCBs 濃度は落とし身に対して35－62%に留まった．

スズキの落とし身，脱水肉および粉砕脱水肉における脂質の割合を Fig.1 に示す．粉砕脱水肉の脂質含量は0.07%と低く，脱水肉は0.6%であり，落とし身は1.4%であった．粉砕脱水肉の脂質含量は落とし身の約1/20と低いが脱水肉は約1/2であり，粉砕脱水処理により脂質が大幅に減少したことが明らかとなった．また，水分はいずれの処理区でも70%前後と変化がなかった．

本研究では，魚肉タンパク質から脂質を効率的に除去することによって Co-PCBs 含量の低いすり身が製造できることを確認できた．これまで，加熱調理による水産食品中の有害化学物質の減少が報告されているが（Wilson *et al.*, 1998），すり身の製造で有害化学物質の除去を検討した研究は本報が最初である．

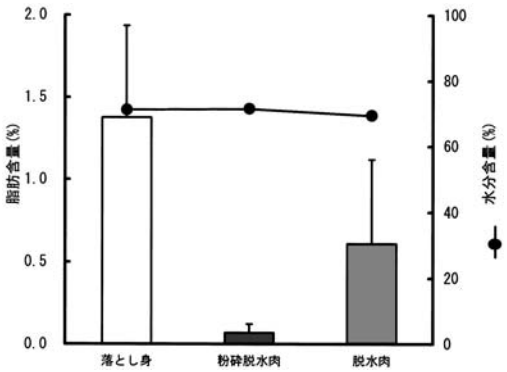

Fig. 1. スズキの落とし身，粉砕脱水肉および脱水肉における脂肪含量および水分含量

本粉砕脱水法により，魚肉中の Co-PCBs が落とし身の1/20にまで除去されたが，その原因は脱脂の除去によるものと考えられる．脂溶性が極めて高い Co-PCBs 類は魚肉中で主として脂質に蓄積されている（Hansen *et al.*, 1999）．本方法により粉砕脱水肉中

の脂質含量は落とし身と比べて1/20と大幅に低下した．よって，本方法により Co-PCBs は脂質とともに効率良く除去されたと考えられる．

平成17年度における日本人の１日あたりの魚介類からの Co-PCBs を含むダイオキシン類の摂取量は人の体重１kg あたり1.09pg-TEQ/kg BW/day（水産庁，2006）であるが，粉砕脱水肉を摂取するとダイオキシン類摂取量が削減されると予想される．また，養殖用飼料の原料として用いられている魚粉中の Co-PCBs 濃度は0.47pg-TEQ/g と報告されているが（独立行政法人肥飼料検査所，2005），粉砕脱水法によって加工した餌料を養殖に用いれば，養殖魚のダイオキシン類の濃度を低減することが期待される．

魚肉のすり身はかまぼこなどの伝統的な練り製品だけでなく，調理冷凍食品などさまざまな加工食品に活用されており，日本人の魚肉タンパク質供給源として重要な加工食品素材である．本研究は，原料魚由来の Co-PCBs を大きく低減させたすり身の製造が可能であることを示している．粉砕脱水肉では栄養学的に重要な脂質が大幅に除去されるが，脂質の除去は魚臭を低減させるための重要な操作でもある（小泉千秋ら，1979）．一般にすり身の加工工程では魚肉の洗浄による栄養成分の喪失が問題であるが，粉砕脱水肉の製造工程では，水溶性タンパク質やタウリンなどの栄養分の流出がかなり抑制されることが報告されている（大泉　徹ら，1990）．したがって本研究の成果も踏まえて考えると，粉砕脱水肉は食品としての安全性を高めた高栄養食品加工素材であるといえる．今後は，粉砕脱水肉を用いた食品や水産用養殖餌の開発などへの応用を検討する必要があろう．

一方，Co-PCBs の回収の問題があるが，Co-PCBs は含む脂質は廃液中で浮上油として存在し，また加温して遠心分離処理をおこなうと容易に回収することができるので，これら有害化学物質を拡散させることなく処理する工程を構築することが可能である．ただし，これらの脂質中には濃縮された Co-PCBs などとともに高度不飽和脂肪酸など有用な成分が含まれている（手島新一，1992）．よって，今後脂質から Co-PCBs を分離する技術開発を進めることによって，水産資源のさらなる有効利用にも貢献できると思われる．

謝　　辞

本研究は農林水産省農林水産技術会議の研究補助金「農林水産業における内分泌かく乱物質の動態解明と作用機構に関する総合研究」によった．

要　　約

スズキの落とし身（筋肉）から従来法で脱水肉（通常のすり身）を，さらに微細化・連続遠心分離（粉砕脱水法）により粉砕脱水肉（脂肪含量の低いすり身）を製造し，そのコプラナー PCBs（Co-PCBs）濃度を測定した．その結果，粉砕脱水肉の Co-PCBs 濃度は落とし身の約1/20－1/10に減少した．しかし，脱水肉の Co-PCBs 濃度は落とし身と比較して約1/2であった．よって，粉砕脱水法により魚肉の脂質を効率的に除去することによって Co-PCBs 含量の低い食品加工素材を製造できることが明らかになった．

文　　献

Jacobs M., J. Ferrario and C. Byrne 2002 Invesgation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzo-*p*-furans and selected coplanar biphenyls in Scottish farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Chemosphere* **47**: 183-191

Hansen B. G., A. B. Paya-Perez, M. Rahman, and B. R. Larsen 1999 QSARs for K_{OW} and K_{OC} of PCB congeners: A critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere,* **39**: 2209-2228

Hites R. A., J. A. Foran, D. O. Carpenter, M. C. Hamilton, B. A. Knuth and S. J. Schwager 2004 Global Assessment of Organic Contaminants in Farmed Salmon. *Science* **303**: 226-229

Schantz S. L., J. Widholm and D. C. Rice 2003 Effects of PCB exposure on neuropsychological function in children [Review]. *Environ. Health Perspect.* **111**: 357-376

Shimizu Y, H. Toyohara and T. C. Lanier 1992 Surimi production from fatty and dark-fleshed fish species. *In "Surimi Technology"* ed. By T. C. Lanier and C. M. Lee, Marcel Dekker Inc Pod Published, New York, pp.181-207

Suzuki T, K. Kanna, E. Okazaki and N. Morita 1978 Manufacture of meat-textured fish protein concentrate from sardine. *Nippon Suisan Gakkaishi,* **44**: 1275-1281

Wilson, N. D., N. M. Shear, D. J. Paustenbach and P. S. Price 1998 The effect of cooking practices on the concentration of DDT and PCB compounds in the edible tissue of fish. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* **8**: 423-440

World Health Organization, International Programme on Chemical Safety 2002 *Global Assessment of The State-Of-The-Science of Endocriine Disruptors* edited by: Damstra T.,

S. Barlow, A. Bergman, R. Kavlock and G. V. D. Kraak, Chapter 3, pp.3
石川宣次　1981　イワシ，サバの肉から冷凍すり身をつくる．冷凍，**56**：841-848
大泉　徹，川崎賢一，本江　薫，野中道夫，平田史生，佐伯宏樹，中村　誠　1990　マイワシを原料とした高栄養魚肉食品素材中の栄養成分．日水誌，**56**：1619-1626
門上希和夫　1999　内分泌撹乱作用が疑われる化学物質の環境中の濃度・挙動と生態系への影響．「環境ホルモン汚染対策」エヌ・ティー・エス，東京，32-54頁
小泉千秋，C. T. Kieu-Thu，野中順三九　1979　マイワシ普通肉の加熱臭気について．日水誌，**45**：1307-1312
厚生省生活衛生局　1999　食品中のダイオキシン類およびコプラナー PCBs の測定方法暫定ガイドライン（http://www.nihs.go.jp/mhlw/shokuhin/dioxin-gl.pdf）
水産庁　2006　平成17年度魚介類中のダイオキシン類の実態調査について，平成18年10月27日，http://www.maff.go.jp/www/press/2006/20061027press_2b.pdf
手島新一　1992　魚介類の脂質とその代謝，「水産生物化学」（山口勝巳編）東京大学出版，東京，34-55頁
独立行政法人肥飼料検査所　2005　平成16年度飼料原料中のダイオキシン類実態調査結果，http://www.famic.go.jp/ffis/feed/obj/16DXN-1.pdf
野中道夫，平田史生，佐伯宏樹，笹本泰彦　1989　マイワシを原料とした高栄養魚肉食品素材の製造．日水誌，**55**：1575-1581

Summary

Low lipid ground fish meats (LFM) were prepared from seabass under water pulverization and centrifugation (UWPC). The concentration of coplanar PCBs (Co-PCBs) in the LFM decreased to 1/20-1/10 of those in the normal fish miced meats, while only 1/2 of Co-PCBs were reduced in the normal minced meats. The decrease of Co-PCBs from fish meats was due to the reduction of lipid from original meat. These results suggest that the application of the UWPC in seafood would contribute to reduction of Co-PCBs.