

魚肉中のワックスエステルについて

2. ワックスエステルの定量法

深澤 喜延 清水 源治 赤池美知恵
河野 智美 笠井 和平

昭和44年のパラムツ(*Ruvettus pretiosus*)につづいて56年1月、厚生省は同じクロタチカマス科に属するアブラソコムツ(*Lepidocybium flavobrunneum*)を、食品衛生法第4条第2号に違反する食品に該当するとして、その販売を禁止した。これらの深海性の魚は、筋肉脂質の大部分がワックスエステル(WE)で占められ、多食することにより特異な下痢症状を呈することが禁止の理由である。

58年1月、甲府中央卸売市場内に貯蔵されていた大量のアブラソコムツが発見され、刑事事件にまで発展した。また、それ以前にも同魚が加工業者に渡り、切り身などに加工されていたことが判明した。厚生省環境衛生局乳肉衛生課長通知¹⁾の参考資料によれば、パラムツ、アブラソコムツはいずれも魚体の外観的特徴から識別することが示されている。しかしながら、流通段階ではそれらの特徴は消去されており、魚種を特定することはできない。

そこでわれわれは、食品衛生上の見地から、両魚種の食品衛生法違反理由である筋肉中のWEを標的として、他の魚種との相違点を検討した。そのために、従来から行なわれている筋肉中の脂質含量、不けん化物量を測定するとともに、新たに検討した定量法によってWE含量を測定した。

試験方法

1. 試薬

- (1) ケイ酸①: Mallinckrodt®, 100 mesh
- (2) ケイ酸②: IATROBEADS®, 100 μm

その他の試薬は、市販の試薬特級品をそのまま用いた。

2. 分析方法

- (1) 脂質含量の測定: 蓮池らがオレンジメスケに適用した方法³⁾で測定した。
- (2) 不けん化物の測定: 衛生試験法注解の方法⁴⁾に準じて測定した。
- (3) WE含量の測定: 容積50mlの共せん付遠沈管に約4gのケイ酸①を入れ、120°で4時間活性化し、デシケ

ーター中で十分に室温にもどしてから、冷時魚肉からエーテルを用いて抽出した粗脂質約0.3gを正確に負荷した。ヘキサン30mlを加えて激しく混和し、暫時静置して沈殿管内壁のケイ酸を洗い落としたのち遠心分離(3,000rpm, 5分間)してヘキサンを除いた。ヘキサン・ベンゼン(85:15)混液(以下「混液」と略す)30mlを加え、激しく振り混ぜて静置し、以下、ヘキサンの場合と同様に処理して混液を重量既知の蒸留フラスコに移した。さらに、混液30mlづつを用いて5回、同様に抽出し、混液を順次減圧下ロータリーエバポレーターを用いて濃縮(40°以下)した。100~102°で30分間乾燥し、室温まで放冷してから重量を測定し、WE含量を求めた。なお、ひょう量の終ったWEについて、前報の方法³⁾によりシリカゲル薄層クロマトグラフィーで、他の成分(炭化水素、トリグリセリドなど)が存在しないことを確認した。

結果と考察

1. ケイ酸について

ケイ酸①を40g用い、内径20mmのカラム管に充てんしてクロマトグラフィーを行なったが、溶出速度が極端におそく、約3 literの溶媒と10数時間を要した。ケイ酸②では改善がみられ、溶媒量は600mlに、溶出時間は3時間に短縮した。カラムクロマトグラフ法でWEを分離するには、ケイ酸②を用いることが不可欠であった。

一方、試験方法2の(3)で示した測定法(以下「バッチ法」という)では、ケイ酸②は粒子が大きくなり、遠心分離操作後でも溶媒を傾斜ろ過することができなかつた。この方法の場合にはケイ酸①が最適であり、遠心分離によってケイ酸は完全に沈殿し、溶媒との分離が容易であった。

2. バッチ法によるWEの抽出について

本法によるWEの抽出状況を図1に示した。負荷した粗脂質中のWEは1回の抽出操作で約30%づつ混液層に移行することが明らかとなった。混液30mlづつ6回の抽出では、WEの90%が混液に移行し、粗脂質中のWE含量としては80~83%の値を与えることが確認された。

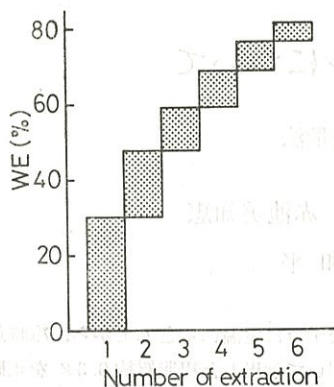


図1 バッチ法によるWEの抽出状況

3. バッチ法とカラム法の比較

同一粗脂質を用いたバッチ法とカラム法の繰り返し試験の結果を表1に示した。バッチ法は従来の標準法であるカラム法にくらべて、WE含量で3.0%低い値が得られ、変動率が若干劣っていた。しかし、バッチ法は10試料を約2時間で処理することができ、魚肉脂質性状の概要を迅速に知ることができた。

表1 バッチ法とカラム法の比較

	バッチ法	カラム法
ケイ酸	4 g (100mesh)	10 g (100 μ)
負荷粗脂質量	0.3 g	0.4 g
試行数	6	6
WE検出値	83.7%	86.7%
変動率	1.5%	0.8%

4. バッチ法の魚肉抽出粗脂質への適用

アブラソコムツとバラムツについては、既に筋肉中の脂質量と脂質中のWE含量が報告⁶⁻⁹⁾されている。それらによれば脂質はアブラソコムツが18.5~20.8%、バラムツが13.8~23.1%であり、WEは前者が89.4%、後者が89.3~91.5%である。また、林らはアブラソコムツとアブラボウズの脂質量を各々18.0~22.3%、14.0~33.0%と報告¹⁰⁾している。

今回の一連の事件で収去された魚肉ならびにその加工品の抽出粗脂質に本法を適用した結果を表2に示した。表2には、WE含量のほかに筋肉中の脂質量、粗脂質の不けん化物量をあわせて示した。

魚体各部分の7試料の脂質量と、粗脂質中のWE含量は文献値とよく一致した。生切り身等の10試料の数値もアブラソコムツ、バラムツと近い値を示していた。また、みりん漬8試料、みそ漬5試料は両魚種を原料とした可能性を示唆する結果となった。

表2 魚肉筋肉脂質の各種性状

試料名	試料数	脂質量 (%)	粗脂質中の含量 (%)	粗脂質中の不けん化物量 (%)
アブラソコムツ	7	17.3~21.0	83.5~88.0	45.2
生切り身等	10	17.4~27.8	73.6~91.6	40.4~45.6
みりん漬	8	14.5~21.8	74.5~82.1	37.1~44.4
味噌漬	5	13.4~18.9	68.0~78.1	37.9~44.1
{アブラボウズかす漬	6	9.5~23.6	<1.0	—
{アブラボウズ味噌漬	4	13.3~21.3	<1.0	—
まぐろ粕漬	3	0.5~6.0	<1.0	—
まぐろ味噌漬	3	0.1~0.6	<1.0	—
オキメダイ	1	19.3	6.1	23.3
クエ	1	2.1	2.0	1.2
まぐろトロ	1	1.3	1.6	1.4

一方、アブラボウズのかす漬、みそ漬と表示のあつた10試料はWEを検出しなかつた。また、まぐろの粕漬、味噌漬各3試料は脂質量も低く、WEも検出しなかつた。

ま と め

前報の簡易確認法で「疑わしき」を認めた試料はいずれもWE含量が本法で60%を越え、かつ不けん化物量も高い結果が得られた。

バッチ法は、粗脂質中のWE含量を迅速に測定でき、魚肉脂質性状の概要を容易に把握することができる。

文 献

- 1) 昭和45年9月4日、環乳第83号
- 2) 昭和56年1月10日、環乳第1号
- 3) 蓮池秋一ら：奈良衛研年報 15, 70~76 (1981)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 184~185, 金原出版 (1980)
- 5) 深澤喜延ら：山梨衛公研年報 26, 14 (1982)
- 6) 松本太郎, 曾根 博, 新谷 助：油脂化学協会誌 4, 131~133 (1955)
- 7) Nevenzel, J. C., Rodegker, W., Mead, J. F.: Biochemistry 4, 1589~1565 (1965)
- 8) 衣巻豊輔ら：東海水産研報 91, 73~91 (1977)
- 9) Mori, M., et. al.: Jap. Soc. Sci. Fish. 32, 137~145 (1966)
- 10) 林 弘道, 前沢 久, 川又秀一：長野県衛公研報告 3, 11~15 (1981)