水産缶詰製造における廃液の利用に関する研究ーⅣ

カツオ缶詰製造廃液の成分と金属の除去について

長田 博光

Studies on Utilization of Waste Water from Fisheries Canning Process—IV On the Component in the Broth of Bonito and the Elimination of Metals.

Hiromitsu Osada

In order to utilize the broth in bonito canning process as food, the component of the broth was investigated and the elimination of the harmful metals for human body as zinc, copper and arsenic in the broth was carried out by dialysis using viscose tubing, PVA hollow fiber dialyzer and electro dialysis and by adding calcium phytate, and the chemical forms of metals in the broth were investigated by ion exchange resins.

It was found that the broth of bonito contained a considerable amount of protein and free amino acid, as well as a considerable amount of harmful metals for human body as zinc and arsenic.

When the calcium phytate was added at the rate of 5% in the partial hydrolyzate of the broth, zinc, copper, lead and cadmium except arsenic were considerably eliminated, and when the partial hydrolzate of the broth was dialysed with PVA hollow fiber dielyzer for 9 hours, all the metals in it were considerably eliminated and at the same time, the portein and free amino acid in the broth were remarkably eliminated.

The chemical forms of metals in the broth of bonito differed in each metal, i, e, copper was an acidic form and cadmium was a neutral form and arsenic was mainly an acidic form, and 54% of zinc was an acidic form and 26% of its was a neutral form and 20% of its was a basic form.

カツオが缶詰原料として用いられる量は年間4~5万トンである。その原料から製造工程中の蒸煮時に排出される煮汁は約11,300トンと推定される。その煮汁の大部分は利用されることなく排出されているが、その中にはたん白質、遊離アミノ酸、ミネラル等食品として有用な成分がかなり含まれていると考えられる。その煮汁をそのまま排出することなく、食品として利用することは食品工業上、また排出処理上有益なことと考えられる。

本報では、その煮汁を食品として利用することを研究するために、一般成分、金属ならびに遊離アミノ酸含量について調べ、次いでヒ素、亜鉛、鉛、カドミウムおよび銅等の食品衛生上有害な金属の除去法ならびにそれらの化学的形態について調べたので、以下にその結果を報告する.

実 験 方 法

1. 試 料

北緯35°、東経 150°~155°、東カロリン島附近で漁獲された目回り 3.2kg のカツオを 103°C で蒸煮し、蒸煮開始後30分経過した後集められた煮汁をろ過し、濃縮して Brix 37° に調整した液を試料とした。

2. 分析方法

2-1) 一般成分

一般成分は常法により定量した.

2-2) 金属

銅、鉛、亜鉛およびカドミウムは、ポーラログラフィー¹⁾により、鉄は 0一フェナンスロリンによる比色法²⁾により、ヒ素はジエチルジチオカルバミン酸一銀比色法³⁾により定量した。

2-3) 構成アミノ酸

構成アミノ酸の定量⁴⁾ は、試料 2gを 6N塩酸で 120°C, 48時間加水分解し、中和濃縮後 pH2.0 の緩衝液に溶解し、日立液体クロマトグラフ 034型を用いて行った。

2-4) 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の定量は、 試料 10g を pH 2.0 の緩衝液に溶解し、同液で 100 m ℓ にした後、ろ過し、ろ液を日立液体クロマトグラフ 034型を用いて行った。

2-5) ヴィスキング・チューブによる透析処理50

直経 21.4 mm. 長さ 70 cm のヴィスキング・チューブに試料 100 g を水 $100 \text{ m}\ell$ とともに注入し、静水中で $30 \sim 180 \text{ 分間透析した}$. なお、この間30 分でとに水を新しくした.

また、試料を4N塩酸で 100°C, 2時間加熱して部分加水分解し、この部分加水分解液を中和したのち、濃縮し、同様に透析処理した、透析終了後、濃縮、一定量にしてそれぞれの分析を行った。

2-6) フィチン酸カルシウム添加処理()

フィチン酸カルシウムを 1N 塩酸に溶解し、試料に $1\sim20\%$ の割合でその溶液を添加し、 2 時間 攪拌後、中和し、ろ過した、また試料を 4N 塩酸で部分加水分解後、中和し、ろ過した、それぞれ、濃縮したのち一定量とし、分析した。

2-7) PVA ホロウ・ファイバー・ダイアライザー処理⁷⁾

試料を100g取り、水で約500mℓに希釈したのち、 クラレ製の PVA ホロウ・ファイバー・ダイアラ イザー・KL-1-100型を用いて1-9時間透析 した。また、試料を部分加水分解し、同様に透析 処理した、透析終了後、濃縮し、一定量として分 析した。

2-8) 電気透析処理

試料100gを水で希釈し、三田村理研製580-6型電気透析器を用い、100Vで1-9時間透析した。また、試料を同様に部分加水分解し、透析処理した、透析終了後、濃縮し、一定量として分析した。

2-9) 金属の化学的存在形態

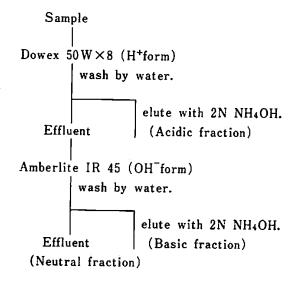


Fig. 1 Procedure for fractionating broth of bonito.

カツオ煮汁中で金属がどのような化学的形態で存在しているかを調べるために図1に示したように試料 100g を水で希釈し、Dowex $50W\times 8$ (H^+ 型、 4×30 cm)のカラムにかけ、水でカラムを十分洗浄し、流出液は Amberlite IR—45 (OH^- 型、 4×30 cm)のカラムにかけ、水で洗浄し、流出液を濃縮して中性区とした。両イオン交換樹脂は 2N アンモニア水で溶出し、溶出液を濃縮し、アンモニアを除去し、それぞれ酸性区、塩基性区とし、各区分に含まれている金属量を測定した。

結果と考察

1. 一般成分ならびに金属含量

カツオ缶詰製造廃液煮汁の一般成分ならびに金属含量は表1に示したように、たん白質が28%と

かなり多く含まれていた。脂肪 と炭水化物は少なく、両者とも 1%以下である、灰分は約 6.5 %含まれていた。

2. アミノ酸組成

カツオ煮汁のアミノ酸組成は 表2に示したように、構成アミノ酸としてはグルタミン酸・ガリンシン、ヒスチジンが非常に 多く、ついでプロリン、アラニン、アルギニンが多く含まれている。ロイシン、バリン等もかな り多く含まれていた。

遊離アミノ酸としては、ヒス チジンが最も多く、ついでタウ リン、リジンが多く含まれてい

Table 1 Contents of proximate composition and metals in broth (Brix 37°) of bonito.

| Proximate composition | Content (劣) | Metal | Content (ppm) | |
|-----------------------|----------------|-------|---------------|--|
| Moisture | 63.70 | Cu | 1.92 | |
| Crude fat | 0.77 | Pb | 0.67 | |
| Crude protein | 28.30 | Cd | 1.56 | |
| Carbohydrate | 0.76 | Zn | 54.60 | |
| Crude ash | 6.47 | Fe | 134.00 | |
| | | As | 4.10 | |

Table 2 Contents of constituent and free amino acids in broth (Brix 37°) of bonito.

| | 7 or bonnes. | |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Constituent amino acids (mg %) | Free amino* acids (mg %) |
| Taurine | 741 | 543 |
| Aspartic acid | 958 | 44 |
| Threonine | 346 | 44 |
| Serine | 269 | 49 |
| Glutamic acid | 2,194 | 104 |
| Proline | 1,612 | 39 |
| Glycine | 3,152 | 65 |
| Alanine | 1,408 | 128 |
| Cystine | _ | 7 |
| Valine | 422 | 53 |
| Methionine | 215 | 51 |
| iso-Leucine | 294 | 42 |
| Laucine | 598 | 89 |
| Tyrosine | 362 | 56 |
| Phenylalanine | 290 | 51 |
| Lysine | 818 | 304 |
| Histidine | 3,414 | 1,974 |
| NH_3 | 440 | 85 |
| Arginine | 1,010 | 52 |
| Total | 18,543 | .3,780 |

^{*}Hydrolysis was carried out with 6N HCl at 120°C for 48 hours.

た.遊離アミノ酸は構成アミノ酸に対20%であり、必能アミノ酸がトリプトファン酸がトリプトファンなかも大なり見地でいるので発音として、大変に変更に変更に変更しなが非常に多いの生成である。 タミンの生成する恐れがある。

ヴィスキングチューブ透析 による金属、たん白質および遊離アミノ酸の消長

カツオ煮汁のヴィスキングチ ューブ透析による金属、たん白 質および遊離アミノ酸の消長は 表3~6に示したように、煮汁 をそのまま透析した場合,金属 は3時間透析してもヒ素が僅か に除去される以外、いずれもほ とんど 除去 され なかった。 こ の場合, たん白質、遊離アミノ 酸は透析時間が増加するに従っ て減少率が高くなり、3時間の 透析ではたん白質は66.1%に、 全遊離アミノ酸は40.2%に減少 した. 中でも中酸性アミノ酸の 減少が著しく、23.6%に減少し た. このように遊離のアミノ酸 やたん白質の一部が減少してい るにもかかわらず、いずれの金 属もほとんど除去されなかった ので、これらの金属は遊離の状 態で存在しておらず、大部分は 高分子のたん白質やペプチドと 結合していると考えられる.

煮汁を部分加水分解したのち 透析した場合、銅、鉛、カドミ ウムは2時間の透析でほぼ完全 に除去されるが,亜鉛は約29%, ヒ素は約50%除去されたにすぎ

Table 3 Changes in contents of metals in broth (Brix 37°) of bonito by dialysis. (%)

| | | Dialysis time (minutes) | | | | |
|----|-----|-------------------------|------|------|------|--|
| | 0 | 30 | 60 | 120 | 180 | |
| Cu | 100 | 100 | 100 | 98.4 | 100 | |
| РЬ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| Cd | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| Zn | 100 | 94.7 | 89.2 | 100 | 99.5 | |
| As | 100 | 100 | 100 | 100 | 78.0 | |

Dialysis was carried out with viscose tubing of 21.4mm in diameter.

Table 4 Changes in contents of protein and free amino acids in broth (Brix 37°) of bonito by dialysis. (%)

| Dialucia | | | | |
|-------------------------|---|---|--|--|
| Dialysis time (minutes) | | | | |
| 30 | 60 | 120 | 180 | |
| 89.4 | 83.0 | 73.1 | 66.1 | |
| (25.30) | (23.50) | (20.70) | (18.70) | |
| 78.0 | 59.5 | 47.4 | 40.2 | |
| (2.95) | (2.25) | (1.79) | (1.52) | |
| 79.6 | 55.5 | 36.5 | 23.4 | |
| 77.3 | 61.6 | 53.3 | 49.6 | |
| 77.8 | 63.5 | 46.0 | 36.5 | |
| | 30 89.4 (25.30) 78.0 (2.95) 79.6 77.3 | 30 60 89.4 83.0 (25.30) (23.50) 78.0 59.5 (2.95) (2.25) 79.6 55.5 77.3 61.6 | 30 60 120 89.4 83.0 73.1 (25.30) (23.50) (20.70) 78.0 59.5 47.4 (2.95) (2.25) (1.79) 79.6 55.5 36.5 77.3 61.6 53.3 | |

Dialysis was carried out with viscose tubing of 21.4mm in diameter.

Table 5 Changes in contents of metals in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by dialysis (%)

| | | Dialysis | time (n | inutes) | |
|----|-----|----------|---------|---------|------|
| | 0 | 30 | 60 | 120 | 180 |
| Cu | 100 | 95.0 | 81.8 | 0 | 0 |
| РЬ | 100 | 97.0 | 92.5 | 0 | 0 |
| Cd | 100 | 97.4 | 74.4 | 0 | 0 |
| Zn | 100 | 77.8 | 71.4 | 71.4 | 55.9 |
| As | 100 | 100 | 100 | 51.2 | 53.7 |

Hydrolysis was carried out with 4N HCl at 100°C for two hours.

Table 6 Changes in contents of protein and free amino acids in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by dialysis.

| | | Dialysis | time (m | inutes) | |
|-----------------------|---------|----------|---------|---------|--------|
| | 0 | 30 | 60 | 120 | 180 |
| Crude protein | 100 | 40.6 | 32.5 | 20.5 | 12.7 |
| | (28.30) | (11.50) | (9.20) | (5.80) | (3.60) |
| Free amino acids | 100 | 44.7 | 36.4 | 22.7 | 12.3 |
| | (19.36) | (8.65) | (7.05) | (4.39) | (2.38) |
| Neutral amino acids | 100 | 43.6 | 35.8 | 20.8 | 11.2 |
| Basic amino acids | 100 | 56.4 | 37.4 | 26.0 | 14.2 |
| Essential amino acids | 100 | 44.3 | 36.9 | 24.9 | 15.7 |

Dialysis was carried out with viscose tubing of 21.4mm in diameter.

なかった。3時間の透析では前者は約44%と少し除去率は増加するが、後者はほとんど変らなかった。この場合、たん白質、遊離アミノ酸の減少は著しく、3時間の透析で、たん白質は12.7%に、遊離アミノ酸は13.3%に減少した。

このように多量のたん白質、アミノ酸が減少しているにもかかわらず亜鉛、ヒ素が50%以上も残存することから、両金属は高分子のたん白質とかなり堅い結合状態で存在していると考えられる。 これに反して、銅、鉛、カドミウムは主として低分子のペプチドと結合していると推定される。

4. フィチン酸カルシウム添加処理による金属、たん白質および遊離アミノ酸の消長

カツオ煮汁にフィチン酸カルシウムを添加処理した場合の金属,たん白質および遊離アミノ酸の消長は表7~10に示したように、カツオ煮汁をそのままの状態でフィチン酸カルシウムを添加処理

Table 7 Changes in contents of metals in broth (Brix 37°) of bonito by the addition of calcium phytate. (%)

| | | Added calcium phytate (%) | | | | | | |
|----|-----|---------------------------|------|------|------|------|--|--|
| | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 | | |
| Cu | 100 | 88.0 | 100 | 95.3 | 100 | 100 | | |
| Pb | 100 | 82.1 | 80.6 | 65.7 | 46.3 | 41.8 | | |
| Cd | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| Zn | 100 | 31.7 | 25.8 | 6.7 | 0 | 0 | | |
| As | 100 | 63.4 | 79.5 | 77.8 | 77.8 | 100 | | |

n=3

Table 8 Changes in contents of protein and free amino acids in broth (Brix 37°) of bonito by the addition of calcium phytate. (%)

| | Added calcium phytate (%) | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| _ | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 |
| Crude protein | 100 | 97.2 | 92.2 | 94.0 | 93.6 | 91.2 |
| | (28.30) | (27.50) | (26.10) | (26.60) | (26.50) | (25.80) |
| Free amino acids | 100 | 94.4 | 91.5 | 89.9 | 93.7 | 89.2 |
| | (3.78) | (3.57) | (3.46) | (3.40) | (3.54) | (3,37) |
| Neutral amino acids | 100 | 94.4 | 91.5 | 89.9 | 93.7 | 89.2 |
| Basic amino acids | 100 | 94.2 | 94.6 | 86.8 | 96.7 | 89.7 |
| Essential amino acids | 100 | 101.6 | 101.6 | 103.2 | 103.2 | 96.8 |

Table 9 Changes in contents of metals in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by the addition of calcium phytate. (%)

| | | Added calcium phytate (%) | | | | | |
|----|-----|---------------------------|------|------|------|------|--|
| · | 0 | 1 1 | 3 | 5 | 10 | 20 | |
| Сu | 100 | 84.4 | 76.6 | 62.5 | 73.4 | 37.5 | |
| РЬ | 100 | 37.3 | 43.3 | 43.3 | 23.9 | 32.8 | |
| Cd | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Zn | 100 | 48.0 | 50.5 | 0 | 0 | 0 | |
| As | 100 | 100 | 95.6 | 97.8 | 91.5 | 89.5 | |

| | Added calcium phytate (%) | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 |
| Crude protein | 100 | 98.9 | 100 | 100 | 97.2 | 89.8 |
| | (28.30) | (28.00) | (28.30) | (28.30) | (27.50) | (25.40) |
| Free amino acids | 100 | 93.0 | 89.4 | 89.4 | 100.3 | 97.6 |
| | (19.36) | (18.00) | (17.30) | (17.30) | (19.42) | (18.90) |
| Neutral amino acids | 100 | 95.9 | 88.4 | 90.0 | 105.4 | 102.2 |
| Basic amino acids | 100 | 87.6 | 91.6 | 87.2 | 90.2 | 88.2 |
| Essential amino acids | 100 | 94.8 | 80.0 | 95.1 | 96.0 | 73.5 |

Table 10 Changes in contents of protein and free amino acids in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by the addition of calcium phytate. (%)

した場合、銅はいずれの場合も除去されないが、鉛は10%の添加で 100%除去され、亜鉛は添加量の増加に伴って除去率は増加し、10%の添加で 100%除去された、ヒ素は1%の添加で37%されたが、その添加量が増加するにつれて除去率は減少し、20%の添加では全く除去されなかった。

カツオ煮汁を部分加水分解したのち、フィチン酸カルシウム添加処理した場合、ヒ素を除いて他の金属はかなり除去された。ヒ素がこのようにほとんど除去されないのは、ヒ素がたん白質と堅く結合しているためか、あるいはフィチン酸との親和力が弱いためと考えられる。なお、この場合のたん白質、遊離アミノ酸の残存率は20%の添加で前者は90%、後者は97.6%であった。

5. PVAホロウ・ファイバー・ダイアライザー処理による金属、たん白質および遊離アミノ酸の 消長

カツオ煮汁を PVA ホロウ・ファイバー・ダイアライザーで透析した場合の金属、たん白質および遊離アミノ酸の消長は表11~14に示したように、カツオ煮汁をそのままの状態で透析するとヒ素がかなり除去され、4時間の透析で68%除去された。しかし、他の金属の除去率はあまり良くなかった。この場合のたん白質、遊離アミノ酸の残存率はかなり低く、4時間の透析で前者は76%、後者は46%であった。遊離アミノ酸のうち中酸性アミノ酸が特に除去されやすい傾向を示した。

カツオ煮汁を部分加水分解したのち、 PVA ホロウ・ファイバー・ダイアライザーで 透析 すると、4時間の透析で銅、カドミウムは完全に除去され、鉛は69%、亜鉛は50%、ヒ素は59%除去された。この場合のたん白質および遊離アミノ酸の残存率はそれぞれ26%、12.5%と非常に少なかった。

このように、透析法によってカツオ煮汁中の金属を除去する場合、ヴィスキング・チューブによ

Dialysis time (hours) 2 0 3 9 1 4 Cu 100 100 100 70.3 65.6 64.1 Pb 76.6 70.3 100 92.2 62.8 37.5 Cd 100 100 100 100 100 88.8 Zπ 100 100 98.3 100 90.5 100 Аs 100 72.7 56.1 42.4 31.8 31.8

Table 11 Changes in contents of matals in broth (Brix 37°) of bonito by PVA hollow fiber dialyzer. (%)

(KL-1-100-A)

| Table 12 | Changes in contents of protein aud free amino acids in broth | (Brix 37°) of |
|----------|--|---------------|
| | bonito by PVA hollow fiber dialyzer. | (%) |

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Crude protein | 100 (28.30) | 91.4 (25.87) | 85.4 (24.17) | 80.0 (22.64) | 76.2 (21.56) | 65.7 (18.59) |
| Free amino acids | 100 (3.78) | 84.6 (3.20) | 68.7 (2.60) | 53.5 (2.02) | 46.0 (1.74) | 18.4 (0.70) |
| Neutral amino acids | 100 | 79.8 | 63.1 | 46.1 | 40.5 | 13.0 |
| Basic amino acids | 100 | 87.7 | 72.5 | 58.5 | 49.7 | 22.1 |
| Essential amino acids | 100 | 93.6 | 77.1 | 64.7 | 57.1 | 27.8 |

(KL-1-100-A)

Table 13 Changes in contents of metals in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by PVA hollow fiber dialyzer. (%)

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|----|-----------------------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Cu | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| Pb | 100 | 88.4 | 41.0 | 31.4 | 31.4 | Ō |
| Cd | 100 | 78.6 | 57.1 | 46.5 | 0 | 0 |
| Zn | 100 | 79.6 | 66.1 | 50.2 | 50.5 | 23.7 |
| As | 100 | 72.6 | 67.1 | 43.8 | 41.1 | 1.4 |

(KL-1-100-A)

Table 14 Changes in contents of protein and free amino acids in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by PVA hollow fiber dialyzer. (%)

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Crude protein | 100 (28.30) | 86.0 | 68.3 (19.33) | 55.6 (15.73) | 47.3 (13.39) | 26.3 (7.44) |
| Free amino acids | 100 (19.36) | 85.2 (16.49) | 63.9 (12.37) | 51.0 (9.87) | 43.4 (8.40) | 12.5 (2.42) |
| Neutral amino acids | 100 | 82.4 | 60.1 | 46.8 | 40.3 | 11.0 |
| Basic amino acids | 100 | 91.0 | 71.9 | 59.6 | 49.7 | 15.5 |
| Essential amino acids | 100 | 84.7 | 69.9 | 58.8 | 48.9 | 13.7 |

(KL-1-100-A)

るよりも PVA ホロウ・ファイバー・ダイアライザーを用いるほうが効果的である。長時間透析するほどそれらの除去率は高くなるが、同時にたん白質、遊離アミノ酸の除去率も高くなり、栄養価が減少するので、透析時間は4時間が限度であろう。

6. 電気透析による金属、たん白質および遊離アミノ酸の消長

電気透析によるカツオ煮汁の金属、たん白質および遊離アミノ酸の消長は表15~18に示したように、煮汁をそのままの状態で電気透析すると、4時間の透析では鉛、ヒ素が僅かに除去されるのみ

Table 15 Changes in contents of metals in broth (Brix 37°) of bonito by electrodialysis-

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|----|-----------------------|-----|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Cu | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Pb | 100 | 100 | 80.5 | 73.2 | 80.5 | 100 |
| Çd | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 81.3 |
| Zn | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 27.4 |
| As | 100 | 100 | 100 | 100 | 85.5 | 72.6 |

Table 16 Changes in contents of protein and free amino acids in broth (Brix 37°) of bonito by electrodialysis. (%)

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Crude protein | 100 | 98.1 | 98.1 | 98.1 | 95.6 | 86.9 |
| • | (28.30) | (27.76) | (27.76) | (27.76) | (27.05) | (24.59) |
| Free amino acids | 100 | 98.1 | 99.6 | 99.2 | 95.4 | 92.3 |
| | (3.78) | (3,71) | (3.76) | (3.75) | (3.61) | (3.49) |
| Neutral amino acids | 100 | 98.2 | 100 | 98.1 | 91.9 | 92.2 |
| Basic amino acids | 100 | 97.9 | 99.1 | 99.9 | 96.8 | 95.9 |
| Essential amino acids | 100 | 100 | 100 | 100 | 94.3 | 100 |

Table 17 Changes in contents of metals in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by electrodiaysis. (%)

| | | Dialysis time (hours) | | | | | |
|----|-----|-----------------------|------|------|------|------|--|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 | |
| Cu | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| Pb | 100 | 100 | 100 | 80.8 | 85.4 | 100 | |
| Cd | 100 | 100 | 100 | 85.6 | 100 | 100 | |
| Zn | 100 | 100 | 92.5 | 92.5 | 100 | 100 | |
| As | 100 | 100 | 93.2 | 91.8 | 89.2 | 75.3 | |

Table 18 Changes in contents of protein and free amino acids in partial hydrolyzate of broth (Brix 37°) of bonito by electrodialysis. (%)

| | Dialysis time (hours) | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 9 |
| Crude protein | 100 | 98.4 | 90.5 | 87.3 | 87.3 | 83.8 |
| | (28.30) | (27.85) | (25.61) | (24.71) | (24.71) | (23.72) |
| Free amino acids | 100 | 97.3 | 95.7 | 91.1 | 88.2 | 80.6 |
| rree amino acids | (19.36) | (18.84) | (18.53) | (17.74) | (17.08) | (15.60) |
| Neutral amino acids | 100 | 97.3 | 94.5 | 90.4 | 89.1 | 81.0 |
| Basic amino acids | 100 | 97.3 | 97.6 | 92.1 | 86.8 | 80.0 |
| Essential amino acids | 100 | 93.8 | 86.8 | 84.3 | 85.1 | 81.1 |

Table 19 Chemical forms of metals in broth (Brix 37°) of bonito.

| | | _ | (ppm) |
|----|----------------|-----------------|---------------|
| | Acidic form | Neutral form | Basic form |
| Cu | 1.92 | 0 | 0 |
| РЪ | _ | _ | i – |
| Cd | 0 | 1.56 | 0 |
| Zn | 15.20 | 11.40 | 31.00 |
| As | 13.10 | 0.50 | 0 |

で、他の金属はほとんど除去されなかった。9時間透析すると銅、亜鉛がかなり除去されたが、その理由としては、これらの金属が高分子のたん白質と結合した状態で存在しているため、透析中に透析膜にそのたん白質が吸着され、その中の金属が測定されないためと考えられる。カドミウム、ヒ素は僅かに除去されたにもかかわらず、9時間透析では全く除去されなかった。その原因は実験誤差によるものと考えられ

る。この場合のたん白質、遊離アミノ酸の残存率は高く、4時間透析の場合、両者とも95.5%、9時間透析では、たん白質は約87%、遊離アミノ酸は92%であった。

カツオ煮汁を部分加水分解したのち電気透析すると、9時間の透析でヒ素が約25%除去された以外、他の金属は全く除去されなかった。この場合のたん白質、遊離アミノ酸の減少は少なく、前者は約16%、後者は19%であった。このようにたん白質、遊離アミノ酸の減少が少ないため、金属の減少も少ないのではないかと考えられるが、これらの金属は正負いずれにも荷電していないと推測される。

7. 金属の存在形態

カツオ煮汁に含まれている金属の化学的存在形態は表19に示したように、銅は全て酸性型として、カドミウムは中性型として含まれている。 亜鉛は約54%が塩基性型、26%が酸性型、残りの20%が中性型として含まれている。 ヒ素は主として酸性型で、僅かに中性型が存在する。鉛はいずれの区分にも検出されなかった。 その理由として次のことが考えられる。 すなわち、鉛はたん白質と結合していて、樹脂に吸着されないで、樹脂上に残ったためか、あるいは少量であるために測定できなかったかのいずれかであろう。このように金属によってそれぞれ化学的存在形態が異なるので、これらの除去が困難なのであろう。

要 約

- 1) カツオ缶詰製造廃液 (煮汁) にはたん白質、遊離アミノ酸がかなり多く含まれており、必須アミノ酸も多いので栄養価は高いが、亜鉛、ヒ素等の有害金属もかなり含まれている。
- 2) カツオ煮汁中の亜鉛、ヒ素等の有害金属を除去するために、ヴィスキング・チューブ透析、フィチン酸カルシウム添加処理、 PVA ホロウ・ファイバー・ダイアライザー透析および電気透析を行い検討したが、試料をそのままの状態で処理すると、これらの金属の除去は困難である。
- 3) たん白質、遊離アミノ酸の減少が少なくて、ヒ素を除く亜鉛、銅、鉛、カドミウムを除去するためには、煮汁を部分加水分解したのちフィチン酸カルシウムを5%の割合で添加し、2時間拌潰したのち、フィチン酸カルシウムを除去するとかなり除去できる。
- 4) ヒ素を含む鍋、亜鉛等の金属を除去するためには、煮汁を部分加水分解したのち PVA ホロウ・フィバー・ダイアライザーで 9 時間透析 するとかなり除去できる。 しかし、 この場合たん白質、遊離アミノ酸の減少が著しくなる。
- 5) カツオ煮汁に含まれている金属の化学的形態は、銅は酸性型、カドミウムは中性型、亜鉛は約54%が塩基性型、26%が酸性型、20%が中性型であり、ヒ素の大部分が酸性型で、僅かに中性型

が存在する.

文 献

- 1) 石橋雅義・藤永太一郎: ポーラログラフ分析法, 丸善, 東京, 1956, p.280.
- 2) Sandell, E.B.: "Calorimetric Determination of Traces of Metals" 3rd, N.Y. USA. 1959, p.449.
- 3) Evans, R.J. and Bandemer, S.L.: Anal. Chem., 26, 595 (1954).
- 4) 波多野博行:アミノ酸自動分析法,化学同人,1964, p.63.
- 5) Brody, J.: "Fishery By-Products Technology" AVI, Newfoundland, 1965, p.12.
- 6) 木村午郎, 稻葉弥之助:油化学, 12, 69 (1963).
- 7) 楠戸修・浜本義人・髙橋享:クラレ中央研究所研究報告,496号,1 (1976).