

フグの子糠漬け

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/37741

フグの子糠漬け

Eiji ITAGAKI

板垣英治

はじめに

石川県では猛毒のフグの卵巣を糠漬けや粕漬けにした「珍味中の珍味」が生産・販売されています。「フグの子糠漬け」は近年、テレビや雑誌などで広く紹介されてご存じの方も多いいと思います。この「フグの子糠漬け」の生産は石川県白山市美川の7戸の生産者によって行われています。美川町(旧石川郡美川町)は、霊峰白山より流れ出る手取川(幹川流路72km)の日本海へ注ぐ河口の東側に位置する町です。古くは「本吉村」と呼ばれ、北前船により北海道と西日本の町々との間の交易で栄えた所であり、歴史的な建物があります。また、廃藩置県後の明治5年2月に「金沢縣」を「石川縣」として、県庁をここに設置しました。しかし、翌年の6年1月16日には、再び金沢市広坂の旧藩の営修局の跡に移りました。これは明治初期の石川県の中央部に美川町があったこと、また北前船で栄えていたことなどと関係があるようです。現在は水産物の加工を中心としています。また、この近くには石川県の鮭ふ化場があり、手取川を遡る鮭を捕獲して、採卵・ふ化・養殖・放流事業を行っています。美川町での水産品の加工は北前船の運んできたニシン、昆布の加工から始まり、現在ではフグ、ニシン、イワシの糠漬け、粕漬けが多く生産されています。

「フグの子糠漬け」の生産

さて、「フグの子糠漬け」の生産で最も注目されるのはフグ毒の除毒操作です。5~6月に日本海沿岸沖で獲れたゴマフグ(写真1)の卵巣を材料としていますが、この卵巣には $10^2 \sim 10^3$ MU/g (1 MU (マウスユニット) = 体重20グラムのマウス1匹を投与30分後

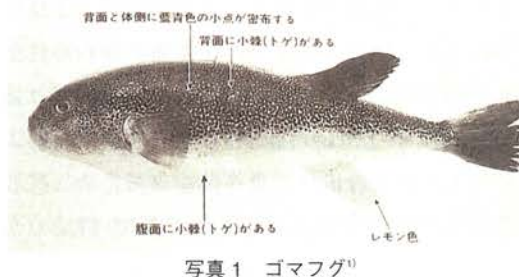
写真1 ゴマフグ¹⁾

写真2 塩漬けにしたゴマフグの卵巣。タンクの溶液の表面に浮かぶ白色のものは脂質と見られる。

に死亡させる毒量)のフグ毒(図1、フグ毒 Tetrodotoxin の分子構造)(以下、TTX と略す)が含まれています。魚を解体して卵巣を取り出して、1,000リットルタンクに大量の塩を使用して漬け込みます。約30%と言



板垣英治 金沢大学名誉教授

〔経歴〕名古屋大学理学部化学科卒、大阪大学大学院理学研究科博士課程修了。金沢大学理学部化学科教授(生物化学)。(専門)酵素化学。(趣味)加賀藩の科学技術史調査・研究、園芸。(連絡先) 921-8173 金沢市円光寺3-15-16
E-mail: qq4r5589@celery.ocn.ne.jp

われていますが、塩の飽和状態と表現した方がよいでしょう。この塩のために、卵巣内の水分は外部に吸い出されて、堅くなった状態になります(写真2)。この塩蔵を1~1.5年間行います。樽の表面には高濃度の塩を含む赤褐色の溶液とそれに浮く白褐色の物質(おそらく脂質)が見られます。塩蔵後、卵巣を水洗いして表面の塩分を除き、これを1斗樽に糠、米こうじ、唐辛子を用いて漬け込みます。これには木蓋をして石の重しを置き、漬け込んだ表面が直接空気に触れないようにして発酵・保存をします。随時、イワシの魚醤(イシルと呼んでいます)を木蓋の縁から注ぎ込みます。糠と米こうじの発酵とイシルにより漬け込まれた卵巣に独特の風味が加えられていきます。およそ半年から1年経た糠漬け卵巣を、検査のために採取して、石川県予防医学協会によりマウスでTTXの含量検査が行われています(写真3)。石川県の要項では基準値(総毒量)10 MU 以下ですが、生産者はこれよりも低い値のものを出荷基準としているとのことです。この糠漬けした卵巣を酒粕にさらに1ヵ月ほど漬け込んだものが「フグの子粕漬け」です。その味はまるやかで口当たりがよいものです。



写真3 糠漬けにしたフグの卵巣

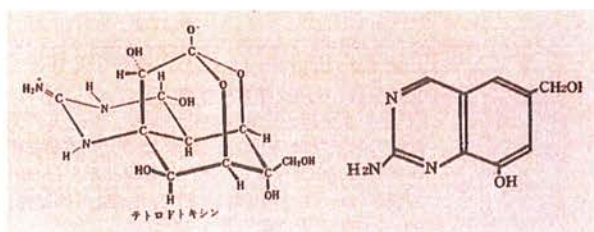


図1 TTXと2-amino-6-hydroxymethyl-8-hydroxyquinazolineの構造式

フグ毒の除毒は本当に乳酸発酵細菌によって行われているのか?

ところでこのTTXはなぜこのような操作で取り除かれるのでしょうか? これまでに乳酸菌や酵母による発酵によりTTXは分解されるのだとする説があります²⁾。しかし、塩蔵及び糠漬け過程での卵巣内のTTX量の変化を調査研究した結果(図2)によると、飽和食塩状態での塩蔵の期間(7ヵ月)に生卵巣の毒量の約20%に低下します。この塩蔵条件下では通常の細菌(好塩性細菌を含め)は活動できません。これは後に記しますが、フグの卵細胞中の脂質が塩析効果により分離して、水分とともに卵の外に析出した結果、このような事柄が起こったものと考えられます。これは1個のタンクの総毒量の変化からも支持されます。糠漬けの過程でもTTX量の低下が見られ、原料の約30分の1までになり、卵巣は食べることが許されるようになります。これも先の塩析効果の続きと解釈されます。

このことは細菌の調査研究の結果からも支持されます。フグ卵巣の糠漬けから200種余の細菌を分離して、そのTTX分解能を調べたところ、これらには分解作用は確認できなかったこと、またTTXを含んだ細菌培地に糠漬けの一部を接種しても毒量に変化がないことから、糠漬け中の発酵細菌によって卵巣中のTTXが分解したものではないと結論されています⁴⁾。

フグ毒の化学

フグ毒の研究の歴史は古く、明治42年(1909)に田原良純によって卵巣より毒成分の単離が行われ、約

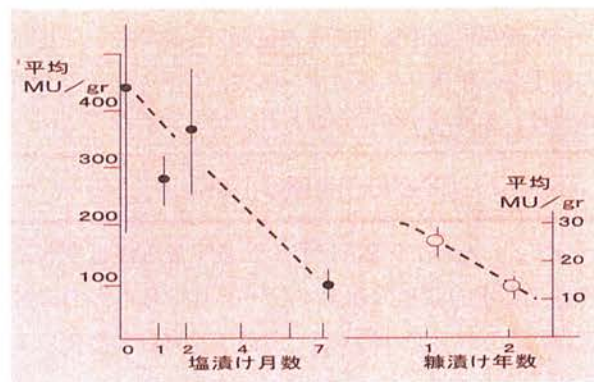


図2 フグ卵巣のTTX量の塩蔵による変化。小沢のデータをもとに図を作成した³⁾。

0.2%の純度のものが部分精製され、テトロドトキシンの名が付けられました。その後1950年に横尾晃によりトラフグの卵巣から、初めてTTXが単離結晶化されました。TTXの化学構造の研究が津田恭介ら(東大・薬学部)、平田義正ら(名大・理学部)、及びR. B. ウッドワードら(ハーバード大)によって行われ、同一の化学構造式(図1)が1964年秋に京都での国際天然物化学会議で発表されました。その後、1972年には後藤俊夫、岸義人ら(名大・農学部)によってTTXの完全合成が行われています。さらに、磯部稔ら(名大院・生命農学研究科)により立体異性体((-)-TTX)の合成も行われました。TTXは特異な環状化学構造を持ち、その性質は各種有機溶媒に不溶であり、また水には中性で不溶、弱酸性で可溶です。弱酸性では2位のグアニジル基、10位水酸基のイオン化により溶解します。しかし、強酸性あるいはアルカリ性では分解します。例えば1.5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液中で80度に加熱することにより、2-アミノ-6-ヒドロキシメチル-8-ヒドロキシキナゾリン(C₉塩基とも呼ばれる)(図1)に分解されます。この化合物は370nmの紫外線を照射すると、495nmの黄橙色域の蛍光を發します。この性質を利用して、TTXは高速液体クロマトグラフィーにより分離して、蛍光法で検出を行うことにより、微量定量分析を行うことができます。また、簡単にはシリカゲル薄層板でのクロマトグラフィーによって分析できます⁹⁾。TTXの化学的性質の研究や検出法の開発により、その生物学的研究も大いに進歩しました。

筆者が平田研究室の隣の研究室に大学院生として在籍していた当時、ドラム缶に入った大量のトラフグの卵巣を平田先生の御奥様が切り刻む作業を目にしました。これを出発物質としてTTXの抽出・精製が行われたのです。

フグはなぜ肝臓、卵巣に多量のTTXを持っているのか

一般にはフグが何らかの意味(目的)でTTXを持っているのだろうと考える人が多くいます。しかし、この考えはTTX様物質がフグ以外の生物にも多く発見されたことにより疑問視されました。フグ毒を生産する生物は海中に生息する多種類の細菌であり、その代

表は鞭毛細菌**ビブリオ・アルギノリティクス**、**ビブリオ・アンギラム**などです。これは代表的な海洋細菌のグループに属するものであることは注目に値します。ことばを替えれば、海洋のどこにでもいる細菌なのです。TTX生産菌を微細な生物(プランクトン類)が食べ、次いで貝類やカニ、エビ、ヒトデなどが食べ、最終的にフグが食餌していたのです。まさに食物連鎖によって、フグの体内にTTXが蓄積されたのです⁶⁾。TTXはこれらの生物にとっては全くの異物であり、そのためにフグが摂取したものは解毒・排泄のために肝臓に運ばれていたのです。ところが、フグの肝臓には約57%、卵巣には約11%の脂質が含まれています。水に溶けない性質のTTXは肝臓で組織内の脂質に混ざり込んで多量に蓄積されているのです。フグと同じような食餌をしている魚類は多くあります。また、フグの種類によっては、例えばサバフグ、カワフグなど、無毒のものもあります。一方、クサフグ、コモンフグなどは大量のTTXが肝臓に含まれています。これらの違いはいろいろな要因によるのですが、一つの可能性は肝臓細胞に存在する薬物代謝酵素のTTXに対する解毒能の違いによるのではないかと推定されます。また、卵巣の卵黄には多量の脂質が含まれていますが、これは肝臓で生産された脂質が血流により運ばれたものです。例えば、ニワトリでは飼料に合成色素を添加しますと、卵黄がその色素によって染色されることが知られています。これは色素が肝臓にまず異物として取り込まれ、排泄されずに脂質に溶解して、脂質とともに卵巣へ運ばれて卵黄に取り込まれていることを示しています。また、ハタハタでは、その卵が緑色や赤色など様々であることが知られ、その原因はこの魚の飼料の色素によって決まることが、水産総合研究センターと富山県水産試験場の研究により明らかにされています⁷⁾。これと同じ現象がフグで起きているのです。フグの食用に供される筋肉は白身で低脂質であり、TTX含量は中毒を起こすほどのものではないのです。フグは高級魚であること、漁獲高の減少などから、養殖技術が開発され各地の湾で養殖フグが生産されています。このいけすで飼育された養殖フグには、TTXが認められないことが、新たな話題となりました。これはTTXに汚染された貝やカニなどを養殖餌

料にしていなためです。

このような視点から TTX を見ると、フグは我々に環境問題を問いかけているように見えます。化学物質による環境汚染は、それを摂取した微生物により濃縮が始まり、食物連鎖で魚類に、さらに人へと受け継がれることはよく知られたことです。これと全く同じ事柄が TTX で起きていたのです。TTX が強い毒性を持っていたために、人への伝播は防がれたのです。

フグ毒の薬理作用⁹⁾

TTX は生物毒としては青酸カリよりも強いものであり、人（体重 50 kg）は約 2 mg で死亡すると言われています。TTX は神経毒であり、その中毒症状は麻痺で、唇、舌先、指先などのしびれ、さらに頭痛、腹痛、腕痛などとなり、歩行困難と進み、呼吸困難、血圧低下等を起こし、ついには心臓が静止して死に至るそうです。このような症状は、神経や骨格筋の細胞膜に存在する Na-チャンネルに TTX が結合してその Na-輸送能を阻害するために起きています。この Na-チャンネルは神経細胞の場合、その細胞から長く伸びる軸索の表面膜にあり、軸索の内部は外部に比べ K^+ イオンの濃度が高く、 Na^+ イオンの濃度が低い状態を保っています。一方、外部ではこの逆の濃度関係にあります。

神経細胞が興奮すると、この Na-チャンネルが瞬間的に開き、大量の Na^+ イオンが外部から軸索内に流れ込み、軸索膜に正の電気信号が発生して（膜電位）、

これが順に隣へ伝えられていくことにより、長い軸索での情報の伝達が行われています。TTX はこの Na-チャンネルを構成している膜タンパク質の外側に、グアニジル基で結合すると考えられています。その結果、神経情報の伝達を阻害して、上記の症状を引き起こすのです。骨格筋細胞の場合も、同様に細胞膜の Na-チャンネルに作用して、筋繊維を構成する細胞の働きを抑え、麻痺させてしまうのです。この TTX の作用を利用して、神経細胞での情報伝達の機構や、Na-チャンネルを構成する膜タンパク質の働きが研究されています。

以上、珍珠「フグの子糠漬け」を紹介しながら、TTX についての生物、化学、薬理学の視点から簡単に考察を行いました。

なお、石川県での「フグの子糠漬け」など関連製品の情報は、白山市のホームページなどを検索すると得られます。

謝辞 有益な話をお聞かせ、また写真撮影をお許しいただいた荒木敏明氏に深謝いたします。

- 1) 厚生省生活衛生局編、日本近海産フグ類の鑑別と毒性、中央法規出版、p 9 (1994)。
- 2) 小泉武夫、発酵食品礼賛、文春新書、p 145 (1999)。
- 3) 小沢千恵子、化学と生物、25、222 (1987)。
- 4) 藤井建夫、伝統食品・食文化 in 金沢、幸書房、p 1 (1996)。
- 5) 橋本周久編、フグ毒研究の最近の進歩、恒星社、p 9 (1988)。
- 6) 野口玉雄、フグはなぜ毒をもつのか、海洋生物の不思議、日本放送出版協会 (1996)。
- 7) NHK ニュース web、平成 17 年 4 月 4 日。

©2005 The Chemical Society of Japan

