HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	麻痺性貝毒に対するpH，加熱の影響：毒化ホタテガイのボイル加工，缶詰加工に関連して
Author(s)	浅川，学；高木，光造
Citation	北海道大學水産學部研究彙報，34(3)，260-263
Issue Date	1983-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23831
Type	departmental bulletin paper
File Information	34(3)_P260-263.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北大水産彙報
34(3), 260–263, 1983.

麻痺性貝毒に対するpH, 加熱の影響～毒化ホタテガイのボイル加工, 缶詰加工に関連して～

浅川　学*・高木光造*

The Effects of pH and Heating on PSP, Relating to Boiling or Canning Process of Toxic Scallops

Manabu ASAKAWA* and Mitsuzo TAKAGI*

Abstract

The effects of pH and heating on PSP were examined. The solution of 0.1 N-HCl extract (=140 MU/ml) from *Protogonyaulax tamarensis* which contain GTX_{1-3}, neoSTX and STX was used as PSP standard solution. The extract was diluted twenty times by Kolthoff's buffer (pH 6.0, pH 7.0, pH 8.0) which is near the pH range of boiled and canned products of scallops. And 10 ml portions of the diluted extract were heated at 70°C, 90°C, 110°C for 10 min, 30 min respectively. At the same time the effect of protein was examined in the dilution which contain 0.05% egg albumin.

The results were as follows. About 40–50% of toxicity of the dilution was decomposed in the pH range 6–8, whereas it was not heated. Degradation of PSP was thought to be accelerated by an interaction between pH and heating. Finally 87% of the toxicity of PSP was decomposed under the condition (pH 8, 110°C, 30 min). But in the case of the dilution, which had egg albumin added to it for protein, degradation of PSP by pH and heating was depressed. Protein was thought to have protective effects on PSP against pH and heating. These effects were thought to appear stronger in the acidic side than the alkaline side.

緒　言

近年 Paralytic Shellfish Poison (以下 PSP と略記する) による貝類の毒化が全国的に広がり，その毒化状況のいかんによっては毒化貝を喫食したヒトを死に至らしめることもあり，食品衛生上極めて由々しい問題となっている。また，特に北海道噴火湾は養殖ホタテガイの日本一の産地であり，1978年以来の PSP による貝類の毒化は利益の大きい生鮮貝の出荷を規制し，同地域の水産業に多大の経済的損失を与えた。噴火湾における貝類の毒化は毎年恒常的に続いており，1981年7月，8月に同湾沿岸の砂原，掛澗，大船で採捕したホタテガイの中腸腺の毒性値は，平均 150–360 MU/g と高い値を示した[1]。

現在，毒化ホタテガイの有効利用法としてはボイル加工及び缶詰加工などが考えられている。しかしながら，このような加工向の原料に関しても一定の規制値（中腸腺の毒性値がボイル加工の場合は 50 MU/g 以下，缶詰加工の場合は 150 MU/g 以下）が設けられており，さらに最終製品の毒性値が

* 北海道大学水産学部食品化学第二講座
(*Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

4 MU/g 未満であることが確認されたのち出荷が許可されている。野口ら[2),3)]は PSP により毒化したホタテガイの缶詰製造中及び貯蔵中の毒性値の変化を調べ，PSP の大部分が加熱殺菌工程中に分解することを報告し，毒化ホタテガイの有効利用法として缶詰加工を提案している。また著者ら[1)]のグループは前述の砂原，掛澗，大船で採捕した毒化ホタテガイを用いたボイル加工試験により，中腸腺の毒性値が規制値の 3 倍の平均 150 MU/g のもの（可食部で平均 18 MU/g）であってもボイル加工によりむき身（中腸腺除去）の毒性値は ND (2 MU/g 以下) となることを証明し，ボイル加工向原料貝の国の規制基準の 150 MU/g への引き上げが可能であることを報告した。

以上のように，毒化ホタテガイを実際に用いたボイル加工及び缶詰加工による PSP の分解・除去に関する報告は見られるが，PSP 自体の pH 及び加熱による影響を調べた報告例は見当らない。そこで今回，著者らは噴火湾産の有毒プランクトン *Protogonyaulax tamarensis* より抽出した PSP をボイル加工の際の煮熟水，あるいは缶詰内容物の pH（野口ら[3)]によれば pH 5.89–6.72）近くの pH で加熱処理し，PSP に対する pH 及び加熱の影響を調べると共に，タンパク質（卵アルブミンを用いた）存在下での影響についても調べ，毒化ホタテガイのボイル加工及び缶詰加工などの有効利用に資するための基礎実験を行なった。

試　　料

PSP 標準液として *P. tamarensis* 培養藻体の 0.1N 塩酸抽出液（その毒力は 140 MU/ml）を用いた。なお，*P. tamarensis* の培養条件は前報[4)]に従った。

方　　法

上記の毒液を Kolthoff のリン酸一カリウム／ホウ砂緩衝液 (pH 6.0，pH 7.0，pH 8.0)[5)]で 20 倍に希釈し，このうち 10 ml をそれぞれ 70°C (10 分・30 分)，90°C (10 分・30 分)，110°C (10 分・30 分) で加熱し毒性値の変化を調べた。また，卵アルブミン添加のサンプルは各 pH の緩衝液で 20 倍に希釈

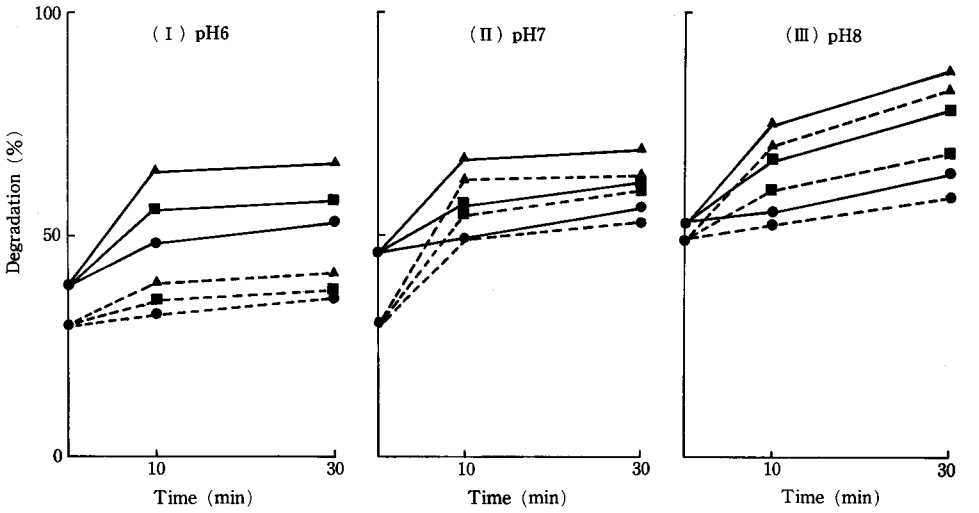

Fig. 1. Effects of pH and heating on PSP. Symbols in the figure are; 70°C (●), 90°C (■) and 110°C (▲). (—): PSP solution, (---): PSP solution containing 0.05% egg albumin

した毒液中に卵アルブミンが0.05% 含まれるように調整し同じ条件で加熱した。なお，比較対照のため，卵アルブミン添加及び無添加のサンプルとも加熱前の毒性値を測定した。毒性値の測定は，麻痺性貝毒検査法（厚生省環境衛生局乳肉衛生課)[6] 及び A.O.A.C. 法[7] に準拠して行なった。

結　　果

Fig. 1 から PSP は pH 変化に敏感であることがわかる。非加熱であっても pH を変化させるだけで pH 6.0 の場合 40%，pH 7.0 の場合 47%，pH 8.0 の場合 53% がそれぞれ分解されている。また，加熱の影響については PSP の分解は加熱時間 10 分までは急速に進み，それ以後に緩慢となった。この傾向は pH 6.0 の酸性域で顕著に認められる。しかして，pH 条件と加熱条件の相乗効果，すなわち条件を低 pH よりも高 pH に，また低温よりも高温に設定することにより，PSP の分解はより進み，今回の実験では最終的に pH 8.0，110°C，30 分間の加熱で PSP は 87% まで分解された。またタンパク質として卵アルブミンを添加した場合と添加しない場合で PSP の分解率を比較してみると，Fig. 1 より加熱，非加熱の場合とも卵アルブミン添加のサンプルは PSP の分解が抑制されていることが認められ，PSP に対するタンパク質の保護作用の存在が示唆された。このような保護作用は，アルカリ性域よりも酸性域でより強く現われていた。

考　　察

今回の実験で PSP は pH 変化に予想以上に敏感であることが実証され，pH 6.0，pH 7.0 の非加熱において PSP は，卵アルブミン無添加の場合 40%，47%（卵アルブミン添加の場合 30%，31%）が分解されている。従って通常 pH 6.7 付近とされるホタテガイ鮮肉中で PSP が，それ自体に比べて安定に保持されているのはタンパク質の共存によるものと推定される。このようなタンパク質の保護作用は加熱の場合も酸性域で顕著に認められたことから，毒化ホタテガイを用いてのボイル加工試験での PSP の除去率と PSP のみの加熱実験による分解率との差が説明できるのではなかろうか。

すなわち，著者ら[1] が毒化ホタテガイを用いて行なったボイル加工試験（煮熟温度 90-92°C，煮熟時間 5 分，水晒し 15 分）では，むき身（中腸腺除去）の PSP の除去率は 44.8-48.6% であったが，今回の実験における PSP の分解率は，通常のボイル加工の条件に近い pH 6-7，90°C，10 分間の加熱で約 57% であった。

非加熱の場合の各 pH における PSP の分解率は，53%（pH 8.0）＞47%（pH 7.0）＞40%（pH 6.0）であり，pH 7.0 の前後で約 40-53% の PSP が分解されていることは，pH に対する PSP の安定性がアルカリ性域においては勿論のこと，pH 6.0 の微酸性域から pH 7.0 の中性域においても不安定であることを意味している。実際のボイル加工や缶詰加工の過程では pH は 6-7 付近になっており，このような pH 条件が加熱効果を高めているものと思われる。ところで，毒化ホタテガイの有効利用法を検討する目的で野口ら[2),3)] は，我が国で通常用いられている缶詰製造法（原貝→一次加熱→水晒→二次加熱→水晒→加熱殺菌）にならって毒化ホタテガイを用いた缶詰を製造しその毒性を調べている。この場合，一次加熱は I）煮沸水中で 3 分間加熱，II）煮沸水中で 15-20 分間加熱，の二通りの条件で，また二次加熱は 70°C，20 分間という条件で加熱を行なっているが，それによると生詰の場合，加熱殺菌で毒性の 85% 以上が，また一次加熱処理後あるいは二次加熱処理後，加熱殺菌すると毒性の 90 数%が消失するとしている。一方，Medcof ら[8)]は，さまざまな調理法・加工法による PSP の除去について調べている。缶詰加工の場合，たとえば毒化した soft-shell clam を缶詰にすると毒性の 90% 以上が消失するが，そのうちの 70-90% は，アメリカ・カナダで行なわれている予備加熱工程，すなわち大気圧下での 212°F (100°C に相当する)，20 分間の steaming 処理で消失することを報告している。著者らの今回の実験では 110°C，30 分間加熱した場合，pH 6.0，pH 7.0 でそれぞれ全毒性の

67%, 70% が分解している。缶詰の場合は加熱以外に加圧という条件が加わるので，大気圧下でのPSP の分解率より高くなることは容易に考えられる。このようなことから，毒化ホタテガイのボイル加工あるいは缶詰加工において，PSP は加熱処理で効果的に分解されるものと思われ，ボイル加工及び缶詰加工などの加工手段は，通常，生鮮貝として利用し得ない毒化ホタテガイを食品衛生上，安全な食品にする有効な手段であると考えられる。

引 用 文 献

1) 相馬すが・村山花子・浅川 学・高木光造 (1983). ホタテガイのボイル加工による毒の除去-II. 函館短期大学研究報告 **19**, 19-11.
2) 野口玉雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山絹江・橋本周久・竹内俊郎・妹尾芳郎・三島 進 (1980). PSP により毒化したホタテガイの缶詰製造中における毒性値の変化. 日水誌 **46**, 1273-1277.
3) 野口玉雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山絹江・橋本周久・竹内俊郎・妹尾芳郎・三島 進 (1980). PSP により著しく毒化したホタテガイの缶詰製造および貯蔵中における毒性値の変化. 同誌 **46**, 1339-1344.
4) 浅川 学・高木光造 (1983). 噴火湾における有毒プランクトン (*Protogonyaulax tamarensis*) の麻痺性貝毒成分の同定. 北大水産彙報 **34**, 35-41.
5) 日本化学会 (1958). 実験化学講座 24. 生物化学 II. 551p. 丸善, 東京
6) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課 (1980). 通牒, 麻痺性貝毒検査法. 食品衛生研究 **30**, 767-773.
7) Horwitz, W. (1980). Paralytic Shellfish Poison, biological method (32)-official final action. p. 298–299. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 13th ed. A.O.A.C., Washington, D.C.
8) Parakash, M., Medcof, J.C. and Tennant, A.D. (1971). Paralytic shellfish poisoning in eastern Canada. *Fish. Res. Board Can.* **117**, 1–87.