



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	麻ひ性貝毒成分の加圧加熱処理による組成変化について：毒化ホタテガイの缶詰加工に関連して
Author(s)	浅川, 学; ASAKAWA, Manabu; 飯田, 優 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 37(3), 252-256
Issue Date	1986-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23927
Type	departmental bulletin paper
File Information	37(3)_P252-256.pdf



麻ひ性貝毒成分の加圧加熱処理による組成変化について
～毒化ホタテガイの缶詰加工に関連して～

浅川 学*・飯田 優*・大石 圭一*

Studies on PSP (Paralytic Shellfish Poison) Compositions
When Heated under Pressure as Related to the
Canning Process of Toxic Scallops

Manabu ASAKAWA*, Atsushi IIDA* and Keiichi OISHI*

Abstract

The composition of PSP (Paralytic Shellfish Poison) was examined after being heated under pressure.

The gonyautoxin (GTX₁₋₃) and saxitoxin (neo STX, STX) groups, which were derived from toxic scallops *Patinopecten yessoensis* in Funka Bay, Hokkaido, were used in this study. The scallops were extracted with acidic ethanol and the extract, which was defatted with chloroform, was chromatographed on Bio-Gel P-2. A portion of crude PSP solution thus obtained was heated under pressure (121°C for 15 min). The heated PSP solution was successively chromatographed on Sep-Pak C-18 and Amberlite CG-50 II to isolate the GTX and STX groups. The compositions of both groups were analyzed by fluorodensitometry.

The compositions of heated PSP solutions, aforementioned, were as follows: the GTX group consisted of GTX₁ (16%), GTX₂ (55%) and GTX₃ (29%); the STX group consisted of neoSTX (12%) and STX (88%).

The compositions of unheated PSP solutions were as follows: the GTX group consisted of GTX₁ (6%), GTX₂ (57%) and GTX₃ (37%); the STX group consisted of neoSTX (6%) and STX (94%).

Compared with that of the standard canning procedures, the heating condition used in this experiment was considered to be milder. Judging from the results as mentioned above, it is assumed that conversions, such as GTX₁ → GTX₂, GTX₃ → STX or GTX₁ → neoSTX → STX occur during the canning process, along with detoxification.

緒 言

近年麻ひ性貝毒 (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到らしめることもあり, 食品衛生上極めて由々しい問題である。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 年以來の 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, 現在, 毒化ホタテガイの有効利用法として野口ら^{1,2)} により缶詰加工, また高木ら³⁾ によりポイル加

* 北海道大学水産学部食品化学第 2 講座
(Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, 041, Japan)

工などが提案されている。また、Parakash ら⁴⁾は、さまざまな調理・加工法による PSP の分解・除去について調べており、缶詰加工により PSP により毒化した soft-shell clam の毒性の 90% 以上が分解・消失するとし、缶詰加工の有用性を報告している。

以上のように、上述のような加工処理により、特に缶詰加工によるホタテガイの麻ひ性貝毒の大部分は分解消失するが、なお毒性の一部分は残存する。しかしながら、このような加熱処理後の残存 PSP の成分組成について言及している報告は見られない。そこで今回著者らは、噴火湾産ホタテガイより抽出・精製した PSP を用いて PSP 成分に対する加熱の影響について調べ、毒化ホタテガイの缶詰加工およびボイル加工などの有効利用に資するための基礎実験を行った。

試料と方法

I. 試料

1985 年 8 月北海道噴火湾沿岸の砂原町で採捕したホタテガイ *Patinopecten yessoensis* (中腸腺の毒性: 169 MU/g) を使用した。

II. 試験液の調製

上記ホタテガイの剥き身を 80% エタノール (pH 2.0) 抽出法⁵⁾を用いて抽出し、得られた抽出液をクロロホルムで脱脂した後、活性炭処理した。次いで、脱着液を減圧濃縮後、Bio-GelP-2 カラム ($\phi 5 \times 30$ cm) に付し 1,000 ml の蒸留水でカラムを洗浄後、2,000 ml の 0.15 N 酢酸で有毒成分を溶出させた。このようにして得られた PSP 溶液からそれぞれ 800 MU を取り、一方を非加熱試料、もう一方を加熱試料 (120°C, 15 分オートクレーブ処理) とした。

III. 精製

1. セップパック C18 カートリッジ処理

上記試験液を減圧濃縮後、10 ml のシリンジに取り付けた Sep-pak C18 カートリッジ (メタノールで湿潤させ、蒸留水で置換したもの: 日本ウォーターズリミテッド) に通した。この操作により試験液中の不純物がカートリッジに吸着され、有毒成分は、100% 近く回収される。

2. カラムクロマトグラフィー

1. により得られる有毒画分を減圧濃縮後、Amberlite CG-50 II (H⁺ 型) カラム ($\phi 1 \times 90$ cm) に吸着させ、200 ml の蒸留水でカラムを洗浄後、0.1 N 酢酸 300 ml および 0.5 N 酢酸 300 ml により GTX 群と STX 群とに分画した⁶⁾。

IV. 毒力の測定

A.O.A.C. 法⁷⁾ および麻ひ性貝毒検査法 (厚生省環境衛生局乳肉衛生課)⁸⁾ に従い、加熱試料および非加熱試料より得られる GTX 画分および STX 画分の毒性を調べた。

V. 分析法

1. 電気泳動

III-2. により得られる GTX 画分および STX 画分を減圧濃縮し、毒力を 1 MU/ μ l 以上に調整後、その 1 μ l をセルロースアセテート膜に塗布し、既報⁹⁾と同様の条件で電気泳動を行った。

2. 蛍光スキャナーによる成分組成の分析

上記電気泳動法により分離・蛍光化した有毒成分の泳動パターンを分光蛍光光度計に連動させたスキャナーを用いて分析した。なお、使用した装置および分析条件は、既報⁹⁾に準じた。

結 果 と 考 察

実験に供した毒化ホタテガイより精製した PSP 成分の電気泳動パターンを Fig. 1 に、また、その組成を蛍光スキャナーを用いて分析した結果を Table 1 に示す。

加熱、非加熱両試料液からは、PSP 成分として GTX1-3, neoSTX, STX が共通して検出されているが、その組成を定量的に分析したところ、Table 1 に示されるように明瞭な相違が認められた。すなわち、非加熱試料において、0.1 N 酢酸で溶出される GTX 群の組成は GTX1 (16%), GTX2 (55%), GTX3 (29%) であり、0.5 N 酢酸で溶出される STX 群の組成は、neoSTX (12%), STX (88%) であった。なお、電気泳動により 0.5 N 酢酸溶出区から $R_m=0.26$ として検出される成分は

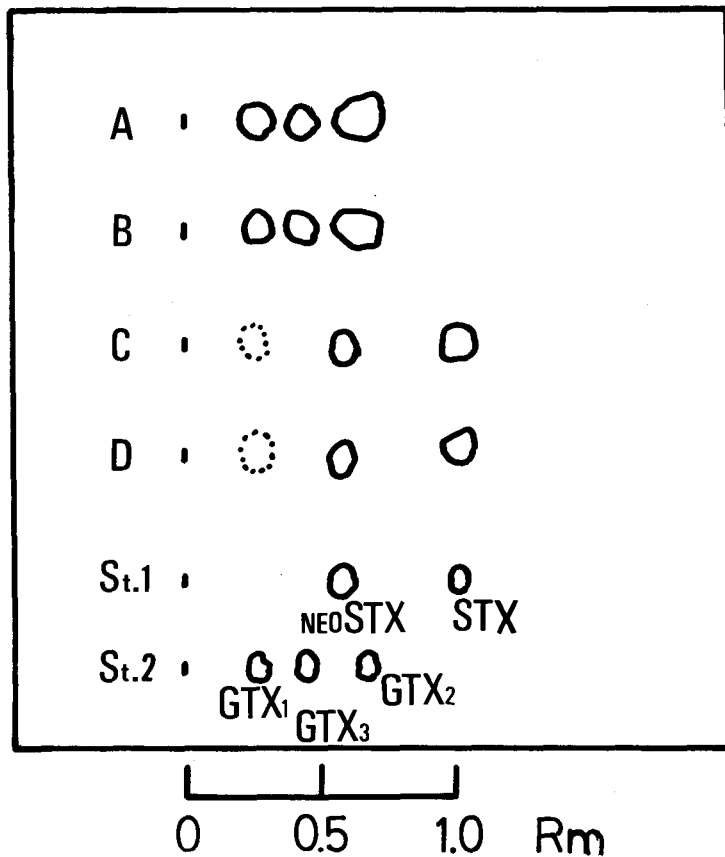


Fig. 1. Electrophoretic patterns of the toxins isolated from heated and unheated PSP Solution.

- A: GTX group isolated from unheated PSP solution.
- B: GTX group isolated from PSP solution heated at 121°C for 15 min with autoclave.
- C: STX group isolated from unheated PSP solution.
- D: STX group isolated from PSP solution heated at 121°C for 15 min with autoclave.

Table 1. Fluorodensitometry of PSP components.

(I)

Sample	GTX 1	GTX 2	GTX 3
A	16%	55%	29%
B	6%	57%	37%

A: GTX group isolated from unheated PSP solution.

B: GTX group isolated from PSP solution heated at 121°C for 15 min with autoclave.

(II)

Sample	neoSTX	STX
A	12%	88%
B	6%	94%

A: STX group isolated from unheated PSP solution.

B: STX group isolated from PSP solution heated at 121 for 15 min with autoclave.

1% H₂O₂ との加熱反応により、黄色の蛍光体として検出され、既知の PSP 標品と明確に区別された。

また、加熱試料において、0.1 N 酢酸で溶出される GTX 群の組成は GTX1 (6%), GTX2 (57%), GTX3 (37%) となり、また STX 群は neoSTX (6%), STX (94%) となり、GTX 群において GTX1 の減少に伴い、GTX2, GTX3 の増加が認められる。また、STX 群においては neoSTX の減少に伴い STX の増加が認められる。

野口ら^{1,2)} は、PSP により毒化したホタテガイの中腸腺を用いて缶詰製造中および貯蔵中の毒性の変化を調べ、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、同氏ら⁹⁾ は、その後、90 日間室温貯蔵した缶詰製品から PSP の分離・精製を行っているが、その PSP 組成は、試料に用いたホタテガイ中腸腺の PSP 成分は GTX1 が過半であったにもかかわらず、STX が大部分で、GTX 群は、GTX2, GTX3 などが微量成分として検出されたと報告している。

既報¹⁰⁾ において、著者らは、*P. tamarensis* より抽出した PSP を用いて加熱・非加熱の場合の pH=6.0, 7.0, 8.0 における PSP の分解率を調べた。その際、PSP はアルカリ性域においては無論のこと、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報告するとともに缶詰加工やボイル加工による PSP 毒化貝の減毒が pH および加熱条件の相乗効果により、より効果的に行われていると推定した。また、清水ら¹¹⁾ は、通常酸性下で安定とされる PSP であってもゴニオトキシン群などの C-11 位に硫酸エステルを有する毒成分は、中性付近でも加熱すると不安定であり、硫酸エステルが容易にソルボリシスを起こし分解する傾向があると報告している。

今回の実験における加熱条件は、わが国で一般に採用されている貝類缶詰製造法における加熱処理 (1 次加熱: 熱水煮熟→水晒→2 次加熱: 熱水煮熟→水晒→加熱殺菌) に比べると緩和な条件であり、本来は、毒成分その物の分解とともに GTX1 → GTX2, GTX3 → STX, あるいは、GTX1 → neoSTX → STX のような PSP 成分の変換過程も考えられる。

今回実験に使用した試料からは、GTX5, GTX8, GTX8 エピマー等の低毒性の PSP 成分は検出

されなかった。これらの成分は、温和な条件によりカルバモイル基に結合している SO_3^- が脱離し、GTX5 (280 MU/mg) は、STX (5,500 MU/mg) に、GTX8 (300~600 MU/mg) は GTX3 (5,600 MU/mg) に、GTX8 エピマー (30~40 MU/mg) は、GTX2 (4,200 MU/mg) にそれぞれ変換し、その毒性は、それぞれおよそ 10 倍近く増加することが知られている。これら低毒性成分は、通常微量成分として存在するがこれら成分についても慎重に検討する必要があると思われる。

また、食品加工などの場合、その前処理法、加熱法などにより最終生成物中の PSP の総量、組成などは著しく変わってくるものと推定される。

引用文献

- 1) 野口玉雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山綱江・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. 日本誌, **46**, 1273-1277.
- 2) 野口玉雄・上田要一・尾上義夫・河野迪子・小山綱江・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.
- 3) 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**, 19-21.
- 4) Parakash, M., Medcof, J.C. and Tennant, A.D. (1971). Paralytic shellfish poisoning in eastern Canada. *Fish. Res. Board Can.* **117**, 1-87.
- 5) 浅川 学・高木光造 (1984). 北海道噴火湾産のムラサキガイに含まれる麻ひ性貝毒について. 衛生化学, **30**, 19-22.
- 6) 浅川 学・高木光造 (1984). 北海道噴火湾産の有毒プランクトン *Protogonyaulax tamarensis* からの gonyautoxin-8 およびそのエピマー検出. 衛生化学, **30**, 328-331.
- 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 Chemists*, 13th ed., A.O.A.C., Washington, D.C.
- 8) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課 (1980). 通牒, 麻ひ性貝毒検査法. 食品衛生研究, **30**, 767-773.
- 9) 上村俊一・野口玉雄・斎藤俊郎・丸山純一・橋本周久 (1982). 昭和 57 年度日本水産学会春季大会講演要旨集, p. 263.
- 10) 浅川 学・高木光造 (1983). 麻ひ性貝毒に対する pH, 加熱の影響. 北大水産研究彙報, **34**, 260-263.
- 11) 清水 譲 (1980). 赤潮毒. 化学と生物, **18**, 792-799.