

麻痺性貝毒により毒化したカキの缶詰，乾製品及び オイスターソース製造中における毒性の変化

(平成6年7月18日受理)

宮澤啓輔*¹ 浅川 学*¹ 野口玉雄*²

Toxicity Change of Paralytic Shellfish Poison-infested Oyster during Canning, Drying and Sauce-making Processes

Keisuke MIYAZAWA*¹, Manabu ASAKAWA*¹ and Tamao NOGUCHI*²

(*¹Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University: 1-4-4, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724, Japan; *²Faculty of Agriculture, The University of Tokyo: 1-1-1, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

Paralytic shellfish poison-infested oysters (about 30 MU/g) were smoked or boiled and then canned. Dried oyster and oyster sauce were also produced.

The toxicity of canned smoked oyster decreased to under the quarantine limit (4 MU/g) or to an undetectable level (<2 MU/g). A similar result was obtained in canned boiled oyster. It seems possible to use contaminated oysters safely as canned foods.

In the production of oyster sauce, over 90% of the toxicity was destroyed during condensation (6 hrs of boiling in a water bath). As the toxicity of the starting material of oyster broth was under 5 MU/g (usually 2~4 MU/g), the oyster sauce produced also cleared the official quarantine limit successfully.

On the other hand, the dried oyster product retained a high level of residual toxicity (7 MU/g) and was still hazardous.

(Received July 18, 1994)

Key words: 麻痺性貝毒 paralytic shellfish poison; カキ oyster; 缶詰 canned food; 加工 processing; 毒性 toxicity

緒 言

1992年4月に広島湾の二枚貝が麻痺性貝毒により毒化した¹⁾。規制値(4 MU/g)以上の毒化貝のうち漁獲後、冷凍貯蔵された養殖カキは、利用されることなく、大部分は焼却処分され、多大な経済的損失を出した。麻痺性貝毒は一度、毒化が発生すると毎年あるいは隔年に毒化することが多く、広島湾でも翌1993年4月にも毒化した。水産業に与える被害が大きく、当該毒化二枚貝の有効利用の開発が必須である。すでに麻痺性貝毒により毒化した二枚貝の利用についてはカナダ産の二枚貝についてのPrakashら²⁾の研究があり、北米では約8 MU/g以下のものは一定の加熱加工処理により缶詰にすることが認められている。我が国では北海道産のホタテガイに

ついて野口らの研究^{3), 4)}の結果、指定工場において毒の局在する内臓部分を除去した後、缶詰などとして加工、利用することが許されている。しかし、カキについてはこれまで大規模な産地の毒化が起こらなかったこと、毒性の強い内臓部分の除去が容易でないこと等の理由から、あまり検討されておらず、毒化カキは利用されていない。そこで麻痺性貝毒により毒化した養殖カキの食品としての有効利用の基礎的検討を目的として、市販品と同様に加工して、各工程段階の毒性と毒組成を調べ、その減毒効果を検討した。現在カキの加工品として製造されている燻製油漬缶詰、水煮缶詰、乾燥カキ(珍珠)及び調味材料として利用されているオイスターソースを調製し、その各製造工程段階におけるカキの毒性の消長及び毒組成を調べ、これらの結果から毒化カキの利用の可能性を検討した。

*¹ 広島大学生物生産学部: 〒724 広島市鏡山1-4-4

*² 東京大学農学部: 〒113 東京都文京区弥生1-1-1

実験方法

1. 試料

試料は1992年4月に広島湾で採取され、冷凍保存されていた冷凍ツブカキで、毒性が27~33 MU/gのものをを用いた。供試するまで-30°の冷凍庫中で凍結保存した。

2. 試料食品の調製

缶詰

現在、食品工場で行われている缶詰製造法に従い、燻製油漬け缶詰と水煮缶詰を調製した。すなわち燻製油漬け缶詰では試料を解凍後、1.5倍容の沸騰水中で15分間加熱後、120°、40分間燻煙処理した。平3号缶にこの燻煙カキを60gとサラダオイル40gを充てんし、真空巻締後、イ) 121°、20分間；ロ) 114°、45分間及びハ) 115°、50分間の3条件で加熱殺菌した。水煮缶詰は解凍カキを15分間沸騰水中で煮沸後、その60gを平3号缶に40gの水とともに充てん、真空巻締後、油漬け缶詰と同様の条件で加熱殺菌を行った。製品缶詰内容物の固形部と液状部及び各工程段階のカキの毒性と毒組成を測定した。

乾燥カキ

試料のカキを沸騰水浴中で15分間煮沸後、6時間天日乾燥した。これを更に乾燥器中、45~50°で13時間乾燥した。その後、室温で覆いをして22時間あん蒸(蒸らし)した。最後に35°にて1時間仕上げ乾燥を行い、冷却して製品とした。製品の水分は市販品と同様20~25%であった。以上の各工程段階のカキの毒性を測定した。

オイスターソース

缶詰製造時、凍結カキむき身を解凍する際発生する解凍液(ドロップ)と煮沸した際の煮沸液を合わせたものを原料液としてオイスターソースを調製した。この原料液の毒性は2~3 MU/g程度と低いため、濃縮液を調製し、その総毒量の経時的変化を測定した。すなわち原料液を40°以下で液量を約2分の1に減圧濃縮し、出発試料とした。これを一定量ずつ分取し、沸騰水浴上で蒸発させ、経時的に総毒性、毒組成及び糖度(Bx)を測定した。また原料液のpHを変えてその減毒効果も検討した。

3. 毒性試験法

有毒カキの凍結及び解凍試料の毒性値とカキ食品製造工程における各段階の毒性の消長を食品衛生検査指針IIに記載の麻痺性貝毒定量法⁵⁾に従い、ddY系の雄マウス(体重18~21g)を用いて測定した。

凍結試料及び解凍、煮沸、燻煙処理の各工程段階のカキ試料はそれぞれ10個体を合わせて磨砕、抽出して毒性値を測定した。缶詰製品は1缶ずつ、固形物と液汁部(スープ)に分けて毒性値を測定した。

オイスターソースは一定時間ごとに沸騰水浴から取り

出し、その総毒量と毒組成を調べた。

4. 毒組成の分析

各試料に3倍容の80%エチルアルコール(pH 3.5)を添加し、ホモジナイズした。これを5,000 rpmで15分間、遠心分離し、上清を得た。残留物を更に2回同様に抽出し、抽出液を合わせた。これを減圧濃縮して溶媒を除去後、ジクロロメタンで脱脂した。減圧濃縮してジクロロメタンを除去後、Diaflo YM-2膜(Amicon)を用いて限外ろ過し、分子量1,000 Da以上の成分を除去した。ろ液のpHを塩酸で5.5に調整後、あらかじめ洗浄した活性炭カラム(2.5×30 cm)に通し、カラムを500 mlの蒸留水で洗浄した。吸着された有毒画分を1%酢酸-20%エタノール500 mlで溶出し、これを濃縮乾固した。このようにしてクリーンアップした毒性画分を水に溶解後、Sep-pak C₁₈カートリッジ(Waters)に通し、非吸着の有毒画分を得た。これを既報⁶⁾のHPLC法により分析し、GTX群とSTX群の毒成分を測定した。PX群の毒成分⁷⁾は精製有毒画分を0.1 N塩酸中、100°で10分加熱分解し、増加したGTX群の毒成分量から算出した⁶⁾。

本実験で用いた麻痺性貝毒の標品のうち、GTX₁₋₄はNoguchiら⁸⁾の方法に従い、大船渡湾で採取した毒化ホタテガイ(*Patinopecten yessoensis*)の中腸腺から、またneoSTXとSTXはDaigoら⁹⁾の方法により沖縄県の石垣島で採捕したウモレオウギガニ(*Zosimus aeneus*)の外骨格から精製したものを供試した。

5. HPLCの条件⁶⁾

逆相系YMC-ゲルODS-5(AM-314)カラムを用い、1 mMの1-ヘプタンスルホン酸をイオン対試薬として含む1%メタノール-0.05 Mリン酸緩衝液(pH 7.0)及び25%メタノール-0.05 Mリン酸緩衝液(pH 7.0)を溶離液として、GTX群とSTX群の毒成分をそれぞれ分離した。各毒成分をアルカリ性下、過ヨウ素酸塩で分解し、その生成物の蛍光を励起波長344 nm、測定波長388 nmで測定し、毒成分を分析した。

6. オイスターソースのアミノ酸組成

オイスターソースの製造工程中、加熱、濃縮及びpHの調節段階における品質の変化を検討するため、その遊離アミノ酸組成を調べた。一定量のオイスターソースに4倍容のエチルアルコールを添加して均一化後、80°で15分間加熱した。冷却後、3,000 rpmで15分間遠心分離して上清を得た。残留物を更に2回、80%エチルアルコールで同様に抽出した。抽出液を合わせ、エチルアルコールを減圧溜去後、ジエチルエーテルと振とうして脱脂した。これを適宜0.02 N塩酸溶液により希釈して、アミノ酸分析計(日立、835型、生体成分分析用カラム[2.6×255 mm、樹脂#2611]とリチウム緩衝液使用)により遊離アミノ酸組成を測定した。

結果及び考察

1. 缶詰製造工程中における毒性と毒組成の変化

燻製油漬け缶詰: 製造工程における毒性の変化を Table 1 に示す。材料の冷凍カキは解凍により、多量の浸出液を出したが、毒性の約 90% は保持していた。浸出液の総毒量は原料冷凍カキのその 2.5% 程度であった。次に解凍カキを 1.5 倍容の沸騰水浴中で 15 分間煮沸したところ、カキの毒性は 13.6 MU/g まで低下した。この煮沸カキを 120° で 40 分間燻煙したところ、毒性は更に減少し、この段階で規制値 (4.0 MU/g) を下回った。この燻煙カキをサラダオイルとともに平 3 号缶に充て

Table 1. Toxicity Change of Canned Smoked Oysters during Canning Process

Process	Weight (g)	Toxicity (MU/g)
1. Frozen peeled oyster	6,000	27.1
2. Thawing		
Thawed oyster	3,770	25.0
Drips	1,660	2.4
3. Boiling at 100°C for 15 min in 1.5 vols of water		
Boiled oyster	1,940	13.6
Oyster broth	5,340	2.0
4. Smoking at 110~120°C for 40 min		
Smoked oyster	1,490	3.9
5. Products ¹⁾		
	oyster	"soup" ²⁾
a) 112°C for 46 min	2.1	<1.0
	2.3	<1.0
	2.0	<1.0
	2.0	<1.0
	2.2	<1.0
b) 115°C for 50 min	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
c) 121°C for 20 min	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0
	<2.0	<1.0

¹⁾ Each 60 g of oysters was canned with 40 g of salad oil in a flat No. 3 can (100 ml), sealed *in vacuo* and processed.

²⁾ "Soup" was taken out, shaken with equal volume of 0.01 M acetic acid, and the extracts obtained were assayed.

ん、真空巻締め後、3種の加熱条件で殺菌した。115°, 50分及び 121°, 20分の条件ではカキの毒性は検出限界以下 (2 MU/g 以下) になったが、112°, 46分では 2.1~2.3 MU/g と規制値以下ではあったが毒性が検出された。なお、固形物の粗毒抽出原液の濃度は 0.5 g 固形物相当/ml であるので⁵⁾、毒性の検出限界は 2 MU/g となる。一方、液汁部 (サラダオイルを主とする) を同量の 0.01 M 酢酸で抽出して毒性を調べたが、いずれも不検出 (1 MU/g 以下) であった。

水煮缶詰: 結果を Table 2 に示す。材料の冷凍カキ (27 MU/g) を上記と同様に解凍、煮沸した結果、カキの毒性は 17.7 MU/g (66%) となった。缶詰に充てん、密封後、加熱殺菌したところ、112°, 46分の条件では多くのものは毒性不検出 (2 MU/g 以下) であったが、一部に 2.1 MU/g を示すものがあった。115°, 50分及び 121°, 20分の条件では毒性は検出されなかった。スープはすべて不検出 (1 MU/g 以下) であった。

Table 2. Toxicity Change of Boiled Oysters during Canning Process

Process step	Weight (g)	Toxicity (MU/g)
1. Frozen peeled oyster	6,000	27.1
2. Thawing		
Thawed oyster	5,610	25.0
Drip	2,160	1.5
3. Boiling at 100°C for 15 min in 1.5 vols of water		
Boiled oyster	1,990	17.7
Oyster broth	6,810	3.1
4. Products ¹⁾		
	oyster	"soup" ²⁾
a) 112°C for 46 min	2.6	<1.0
	2.4	<1.0
	2.2	<1.0
	2.9	<1.0
	3.4	<1.0
b) 115°C for 50 min	<2.0	<1.0
	3.2	<1.0
	2.1	<1.0
	2.0	<1.0
	2.1	<1.0
c) 121°C for 20 min	2.1	<1.0
	2.2	<1.0
	2.3	<1.0
	2.5	<1.0
	<2.0	<1.0

¹⁾ Each 60 g of boiled oyster was canned in a flat No. 3 can with 40 g of water, sealed *in vacuo* and processed.

²⁾ "Soup" was taken out, filtered and assayed.

Table 3. Change of Toxin Composition of Smoked Oyster during Canning Process (mol%)

	PX1, 2	GTX1	GTX2	GTX3	GTX4	STX
1. Frozen oyster	6.3	47.9	12.1	21.4	12.3	ND ²⁾
Drip	5.0	46.3	10.3	25.0	13.4	ND
2. Boiling						
Boiled oyster	5.0	42.5	13.6	35.8	3.1	ND
Broth	4.3	58.1	10.3	19.2	8.1	ND
3. Smoking						
Smoked oyster	4.5	45.5	16.2	31.8	2.0	ND
4. Products ¹⁾						
1) 112°C, 46 min	ND	55.7	11.1	28.6	4.6	ND
2) 115°C, 50 min	ND	45.4	9.5	20.4	24.7	ND
3) 121°C, 20 min	ND	ND	3.3	31.7	65.0	ND

¹⁾ Canned oyster (conditions of processing)

²⁾ Not detected (detection limit; 0.01 nmol)

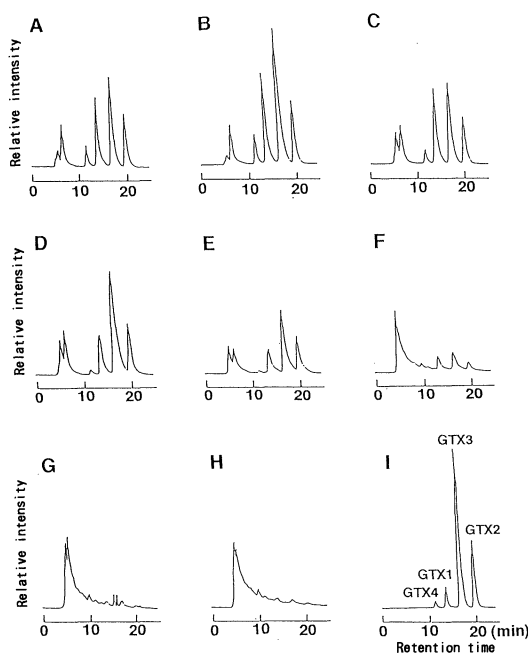


Fig. 1. HPLC chromatograms of GTX fractions of canned smoked oyster during processing procedures

A: frozen peeled oyster; B: drip; C: boiled oyster; D: boiled broth; E: smoked oyster; F: canned oyster processed at 112°C for 46 min; G: canned oyster processed at 115°C for 50 min; H: canned oyster processed at 121°C for 20 min; I: standard GTX toxins (GTX1 0.75 nmol; GTX2 0.5 nmol; GTX3 1.85 nmol; GTX4 0.25 nmol)

缶詰製造工程中の毒組成の変化: カキ燻製油漬け缶詰製造の各工程段階における試料カキの毒組成の変化をHPLC法により測定した。結果の毒組成(mol%)とクロマトグラムとをTable 3及びFig. 1に示す。原料の冷凍カキの組成はTable 3に示すようにGTX₁が主成分で約50 mol%を占め、他にGTX₂(12%), GTX₃(20%), GTX₄(12%), PX_{1,2}(6%)で、STXは検出されなかった。この組成は既報¹⁾の広島湾産カキのものとよく一致した。解凍時のドリップ、煮沸カキ、及び煮沸液の毒組成は原料カキのそれと大差なかった。Fig. 1に示すように製造工程を経るに従い、各成分のピークが減少し、保持時間約6分のPX群の成分は消失したが、加熱殺菌後の製品でもGTX群の微量なピークが検出され、マウス生物試験では検知できなくとも(Table 1)、微量の毒成分の残存が認められた。水煮缶詰でも同様の結果が得られた。

以上のように毒化カキを原料として燻製油漬け及び水煮缶詰に製造すると、最終製品においては毒性の90%以上が消失し、いずれも規制値の4 MU/gを下回った。今回の実験ではカキ缶詰製造で実際に行われている112°, 46分; 115°, 50分; 121°, 20分の3種の加熱殺菌条件で製造したが、112°, 46分の条件では、燻製油漬けと水煮缶詰の両方で規制値には達しないものの微量の毒性が残存した。他の2条件では不検出となった。品質の問題もあるが、安全性の面から115°以上の加熱殺菌条件は必要と考えられた。これら3条件下で毒性の90%以上は消失したが、これはPrakashら²⁾の貝類缶詰製造及び野口ら^{3), 4)}の毒化ホタテガイの缶詰製造中に毒性の90%以上が消失するとの報告と同様の結果であった。これらの実験結果などから合衆国とカナダでは8 MU/gに相当する毒性未満のものは缶詰原料として、また我が国でもホタテガイは、内臓を除去して、貝柱を缶詰原料として利用することが認められている。ホタテ

ガイでは内臓部が強毒であっても可食部の貝柱（閉殻筋）は無毒あるいは低毒性で、かつ強毒部位の内臓を容易に除去できること⁹⁾も根拠となっている。今回の実験でも同様に、毒化カキを原料とした缶詰の製造工程中に90%以上の毒性が分解消失した。カキの場合、可食部が貝殻以外のむき身全体であり、実際上、毒性の高い内臓部だけを除去することは不可能であるのでより高い安全率を見込む必要があるが、10 MU/g未満のものは缶詰食品原料として利用可能と考えられる。一方Nagashimaら¹⁰⁾は各種生物由来の麻痺性貝毒標品を100, 110, 120°で加熱し、その経時的減毒効果を見ていたが、120°, 120分ではほぼ完全に消失すること、100°, 120分では約半量が残存すること、またPX群を含むものではその分解による強毒性成分(GTX群)への変換により1時的な毒性の上昇を認めている。以上、毒化カキを原料として缶詰を製造する際は、原料の毒性のほか、その毒組成にも十分な注意を払う必要があると考えられる。

2. 乾燥カキ

乾燥カキの製造工程と各製造段階における毒性の変化をTable 4に示す。原料の冷凍カキ(180粒, 4,000g)の毒性は32.5 MU/gで、総毒量は134,000 MUであった。これを1.5倍容の熱水(85°)中で5分間煮沸すると重量は2,080gまで減少し、毒性も約3分の1まで大幅に低下した。この際、得られた煮沸液の毒性は3.2 MU/gで、総毒量は約20,000 MUで、かなりの毒が煮沸液に

移行した。次にこの煮沸カキを再度1.5倍容の沸騰水中で10分間煮沸したところ、毒性は更に減少した。この煮沸液の毒性は3.1 MU/gであった。その後の数段階の乾燥及びあん蒸操作によっては著しい毒性の減少はなく、乾燥段階でかえって多少の毒性の上昇が認められた。これは乾燥による毒性の濃縮によると考えられる。最終製品の水分含量は24.1%で市販のものと同等で、その毒性は7.1 MU/gであった。また毒化カキを原料とした市販品の毒性値も30~40 MU/gとかなり高い値を示した。このように現行の乾燥カキの製造法では30 MU/g程度の毒性のカキを原料にした場合、規制値以下までの減毒は困難と考えられる。

3. オイスターソース

上記の缶詰カキ及び乾燥カキの製造工程ではいずれも前処理工程中にかなり多量のカキの煮沸液が生成し、現場ではこれを原料としてオイスターソースが製造されている。また毒化カキの加熱減毒処理法としてのオイスターソースも製造されているのでその減毒効果を調べた。

缶詰製造の前処理として冷凍カキを最初に1.5倍容の熱水(85°)で加熱し、次いで沸騰水中で煮沸処理を行い、それぞれの煮沸液を得た。これら煮沸液の毒性は4 MU/g以下であった。そこでこれらを合わせ、約1/2容量まで減圧濃縮し、毒性を高くして実験に供した。得られた濃縮液(9.4 MU/g, Bx 26.8, pH 5.1)を沸騰水浴上で

Table 4. Toxicity Change of Dried Oyster during Manufacturing Process

Processing step	Weight [numbers] (g)	Toxicity (MU/g)
1. Frozen oyster	4,000 [180]	32.5
2. First boiling (85°C, 5 min)		
Boiled oyster	2,080 [180]	10.6
First extract	6,800	3.2
3. Second boiling (100°C, 10 min)		
Boiled oyster	1,420 [170]	8.2
Second extract	2,300	3.1
4. Sun drying (exposed under daylight for 4 hr)		
Sun dried oyster	962 [100]	2.4
5. Drying in oven (45°C for 16 hr)		
Dried oyster #1	513 [150]	6.4
6. Second oven drying (35°C for 1 hr)		
Dried oyster #2	450 [140]	6.4
7. Aging (with cover at room temperature for 22 hr) ¹⁾		
Aged oyster	419 [130]	7.3
8. Finishing drying (35°C for 1 hr in oven)		
Dried oyster #3	363 [120]	6.3
9. Dried oyster product (cooled to room temperature) ²⁾	328 [110]	7.1

¹⁾ The aged oyster was prepared from dried oyster #2 by aging.

²⁾ Moisture 24.1%

Table 5. Toxicity Change of Oyster Sauce during Condensation in Boiling Water

Heating ¹⁾ period (h)	Volume (%)	Toxicity (MU/g)	Total toxicity (MU [%])	Sugar content ²⁾ (Bx)
Initial ³⁾	100	9.4	187 [100]	26.8
0.5	87.5	13.5	236 [126]	28.2
1	82.5	9.0	148 [79]	29.5
2	72.5	9.2	133 [71]	31.8
3	52.5	6.0	63 [34]	39.2
6	32.5	3.2	21 [11]	46.8

¹⁾ Heating temperature was 100°C (boiling water bath).

²⁾ Sugar content was estimated with Abbe's refractometer (Brix).

³⁾ Initial (material) oyster sauce was prepared as follows.

The peeled oysters were boiled with 1.5 vol of water at 100°C for 15 min and the obtained broth was concentrated to about a half volume below 40°C *in vacuo*. And its pH was 5.1.

Table 6. Free Amino Acid Composition of Oyster Sauce after Boiling for 6 hrs at Various pH (mg/100 ml of Initial Sauce, Bx 16°).

Amino acid	Initial	pH 4.5	pH 5.0	pH 6.5	pH 8.0	pH 9.0
Taurine	248	248	248	249	248	249
Aspartic acid	22	27	24	31	37	39
Hydroxyproline	4	ND	11	4	ND	4
Threonine	30	33	29	41	44	44
Serine	25	32	26	35	39	37
Glutamic acid	157	125	140	192	217	229
Proline	212	276	283	281	326	342
Glycine	54	63	68	72	76	71
Alanine	106	105	92	120	141	135
Valine	17	18	13	22	23	25
Cystine	2	3	3	4	ND	3
Methionine	15	14	11	13	13	12
Isoleucine	13	12	11	15	18	20
Leucine	22	24	18	31	34	36
Tyrosine	11	7	11	15	16	13
Phenylalanine	14	11	16	24	23	24
β -Alanine	24	36	32	37	44	40
Ornithine	37	32	24	28	18	16
Lysine	27	24	18	28	26	27
Histidine	22	18	17	20	18	17
Arginine	1	2	ND	ND	ND	1

ND: Not detected

加熱濃縮して毒性の経時変化を調べた。結果を Table 5 に示す。6 時間後に総毒量は約 10 分の 1 に減少した。

次にあらためて冷凍カキ 6 kg から得られた解凍ドリップ 2,160 ml (1.5 MU/g, Bx 4.6, pH 6.3) と加熱煮汁 6,810 ml (3.1 MU/g, Bx 4.6, pH 6.1) を合わせ、40°以下で約 2 分の 1 容量に減圧濃縮した。この濃縮液の毒性は、8.4 MU/g、糖度は Bx 10.0、pH は 4.7 であった。この各 40 ml (334 MU) を取り、pH を各々、4.0、5.0、6.5、8.0、9.0 に調整後、沸騰水浴上で 6 時間加熱し、総毒量を測定した。その結果、pH 4.0、5.0、6.5 の検液の残存毒

量はそれぞれ 242 MU (72%)、105 MU (31%)、50 MU (15%) を示し、pH 8.0 と 9.0 では毒性は検出されなかった。このように酸性側ではかなりの毒性が残存したが、pH の上昇に従い、毒性の減少が進むことが認められた (Fig. 2)。HPLC 上でも pH の上昇に従い各ピーク成分の減少が著しくなり、pH 9.0 では完全に消失した。

オイスターソースは調味原料として利用され、その主要な価値は呈味性にあるので、各 pH 条件下に 100°で 6 時間加熱してその遊離アミノ酸の含量と組成に対する影響を調べた。結果を Table 6 に示す。pH を 4.5 から 9.0

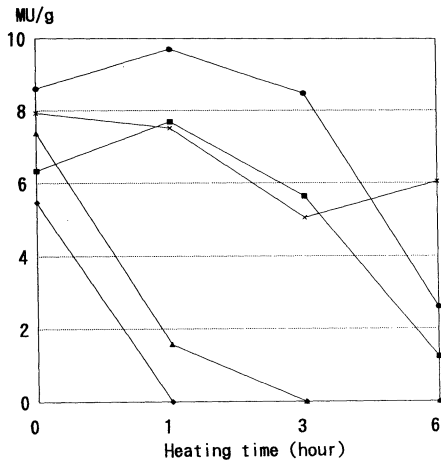


Fig. 2. Toxicity change of oyster sauce on heating in boiling water bath at various pHs

×: pH 4.0, ●: pH 5.0, ■: pH 6.5, ▲: pH 8.0, ◆: pH 9.0

まで変えてもアミノ酸組成とその含量には大きな変化は観察されなかった。

オイスターソースを製造するときは、まず原料のカキを沸騰水浴中で煮沸液を変えずに、1回に15分間ずつ、連続的に4~5回、約2時間かけて加熱処理して、原料の煮沸液を製造する。この原料煮沸液の糖度はBx 3程度であるが、これを8~10時間かけて加熱、蒸発して水分を除去し、最終的に約10分の1容量まで濃縮してBx 25~35とし、製品とする。この方法で製造されたオイスターソース製品の毒性を調べた結果、全製品が毒性不検出であった。本実験では6時間加熱で毒性の残存率は約10%であったが、これは加熱時の毒性の経時変化を調べるため、あらかじめ煮沸液を減圧濃縮して、製造現場における場合より高毒性のものを出発材料としたこと、また加熱温度が現場の過熱蒸気を使うものと比べて、実験室の沸騰水浴温度(96~98°)が低いこと、加熱時間が短いことなどが原因と考えられる。出発原料の煮沸液の毒性は通常4 MU/g以下であるので、濃縮による毒性の上昇を考慮してもオイスターソースの製品が規制値以上の毒性を示すことはないと考えられる。またアルカリ側での加熱は食品製造上、問題はあるが毒性の面からだけ考えると有効であり、アミノ酸組成の面からもあまり問題がないと推定された。しかし実用的には塩濃度の上昇、ビタミン類など他の栄養素の破壊、褐変等反応産物の生成、不味成分の生成など、品質に対する影響や

安全性について慎重に検討することが必要である。

まとめ

麻痺性貝毒により毒化した養殖カキの食品としての有効利用の基礎として、市販品と同様にして加工し、各工程段階の毒性と毒組成を調べ、その減毒効果を検討した。

1) 材料カキの毒性は約30 MU/gで毒組成はGTX群が主成分であった。燻製油漬け缶詰及び水煮缶詰加工では114° 46分、115° 50分、121° 20分の各殺菌条件により製造した缶詰ではいずれも規制値以下となったが、前者ではわずかに毒性の検出されたものがあった。

2) 乾燥カキでは大幅な減毒が認められたが、なお製品に規制値以上の毒性が残存した。

3) オイスターソースでは100° 6時間の加熱により毒性の90%以上が消失した。原料エキスの毒性が4 MU/gをこえることがないので、残存毒性は不検出となった。

以上、毒化カキを缶詰製品とオイスターソース製品に加工すれば、食品としての利用が可能と考えられた。乾燥カキは本実験の条件では残存毒性が認められたので加工工程の工夫が必要と考えられる。

文 献

- Asakawa, M., Miyazawa, K., Noguchi, T.: *J. Food Hyg. Japan.* **34**, 50~54 (1993).
- Prakash, A., Medcof, J. C., Tennent, A. D.: *Fish. Res. Board Can. Bull. No. 177*, 1~87 (1971).
- 野口玉雄, 上田要一, 尾上義夫, 河野迪子, 小山絹江, 橋本周久, 妹尾芳郎, 三島 進: *日水誌*, **46**, 1,273~1,277 (1980).
- 野口玉雄, 上田要一, 尾上義夫, 河野迪子, 小山絹江, 橋本周久, 妹尾芳郎, 三島 進: *同上* **46**, 1,339~1,344 (1980).
- 厚生省環境衛生局監修: “食品衛生検査指針II” p. 232~244 (1978), (社)日本食品衛生協会.
- Noguchi, T., Asakawa, M., Arakawa, O., Fukuyo, Y., Nishio, T., Tanno, K., Hashimoto, K.: “Toxic Marine Phytoplankton” p. 493~498 (1990), Elsevier, New York.
- 野口玉雄: *衛生化学* **39**, 81~93 (1993).
- Noguchi, T., Kono, M., Ueda, Y., Hashimoto, K.: *J. Chem. Soc. Japan.* **5**, 652~658 (1981).
- Daigo, K., Uzu, A., Arakawa, O., Noguchi, T., Seto, H., Hashimoto, K.: *Nippon Suisan Gakkaishi* **51**, 309~313 (1985).
- Nagashima, Y., Noguchi, T., Tanaka, M., Hashimoto, K.: *J. Food Sci.* **56**, 1,572~1,575 (1991).