

貝類缶詰の緑変に関する研究—V

かきの緑色色素の季節変化並びに金属含量との関係について

長 田 博 光

Studies on Greening of Canned Shellfishes—V

Seasonal Variation of the Content of Green Pigments in Oysters and the Relation Between the Content of Green Pigments and that of Metals

Hiromitsu Osada

For the purpose of finding the seasonal variation of the content of green pigments in oysters at each oyster bed as below described, and also the relation between the content of green pigments and that of magnesium, zinc, iron, and copper, the oysters cultivated at Akitsu, Saka and Jigozen, along the coast of Hiroshima, were investigated from January 11 to June 10.

Green pigments were estimated by measuring optical density at $660m\mu$ for the solution which was extracted from oysters with hydrochloric acid-acetone (10:90) mixture. Iron was determined by o-phenanthroline method, and magnesium, zinc and copper were determined by atomic absorption spectrophotometry.

The content of green pigments in oysters considerably changes with bed or season. Although the content of these metals considerably changes with oyster bed, any remarkable seasonal change and also any definite interrelation between the content of metals and that of green pigments were not found.

缶詰かきの緑変は一般に1・2月に採取したかきにもっとも多く発現するといわれているが、本報では生および缶詰かきの緑色色素量の季節変化について、さらに、緑色色素の生成に関与すると考えられる金属、即ち、マグネシウム、鉄、亜鉛および含銅量と緑色色素量との関係について知るために、広島県下の三地域において養殖されたかきについて、1月下旬から6月上旬の6ヶ月間にわたっ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

1-1 生 か き

第1図に示した広島県下のかき養殖場のうち最も西に位置する地御前、中央部で工場の密集して

いる地域の坂および最も東に位置する安芸津の三地域の同じいかにて養殖されたかきを実験に供した。

1-2 缶詰かき

同時に採取した生かきを充分水洗し、沸騰水中に入れ約10分間煮熟し、冷却後、果実7号缶に210g肉詰し、7%食塩水35g注入し、密封巻締した後、110°Cにて60分間加熱殺菌を行ない、終了後急冷して缶詰とし、実験に供した。

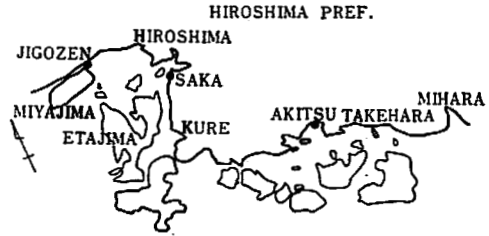


Fig. 1 Cultivated area of oysters used for the experiment.

2. 緑色素量の簡易定量法¹⁾

かきの緑色素の定量法は第2図に示したごとく、かきをホモジナイズし、そのホモジネート50gに塩酸-アセトン(10:90)混液を加えて攪拌した後、遠心分離する。残渣は更に3回抽出し、上澄液を合わせて、60°Cにて減圧濃縮し、濃縮物を少量のメタノールに溶かした後、過剰のアセトンを加え、アセトン不溶物を濾別し、濾液を60°Cにて減圧濃縮し、再び、濃縮物を少量のメタノールに溶かし、過剰のアセトンを加えて、アセトン不溶物を濾別し、濾液をアセトンにて200mlとし、そのアセトン溶液10mlを取り、塩酸-アセトン(10:90)混液にて25mlとし、660mμにおける吸光度を測定し、その吸光度をもって緑色素量とした。

3. 生および缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトル

緑色素の簡易定量法に記述した660mμにおける吸光度が、はたして生および缶詰かきともに同一の吸収極大を示すかどうかを確かめるために、生および缶詰かきを3に記した方法にしたがって抽出精製し、その塩酸-アセトン抽出液の400~700mμにおける吸光度を日立-パーキンエ

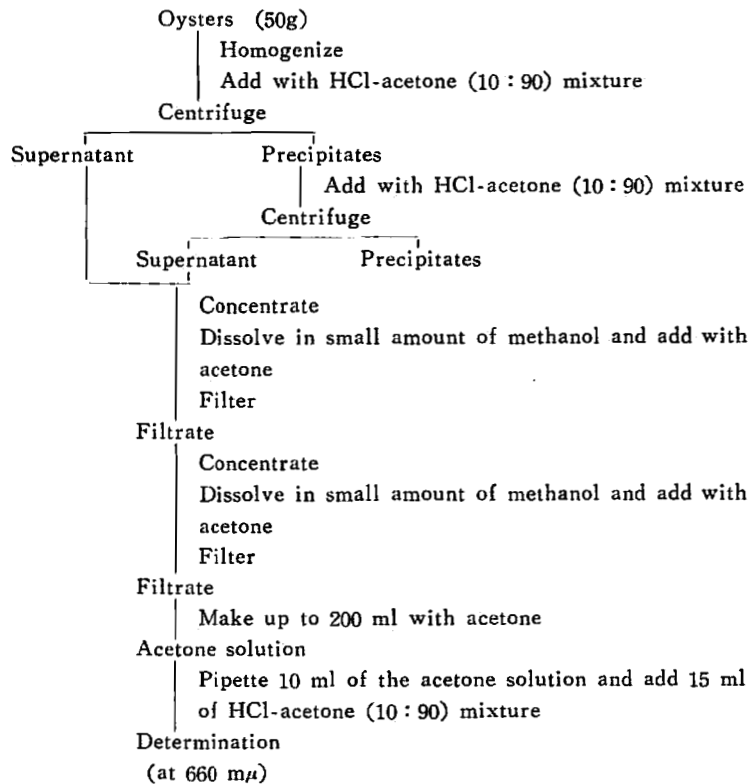


Fig. 2 A easy method for calculating the green pigments of oysters

ルマ 139 分光光度計にて測定した。

4. 金属の定量

かきをホモジナイズし、マグネシウム、亜鉛および鉄の定量には 10g、銅の定量には 25g、それぞれルツボに秤取し、550°Cにて灰化し、灰分を 6 N 塩酸 5 ml に溶かしたのち、鉄は O-フェナンスロリン法²⁾にて、マグネシウム³⁾、亜鉛⁴⁾ および銅⁵⁾ は原子吸光分析法にて定量した。

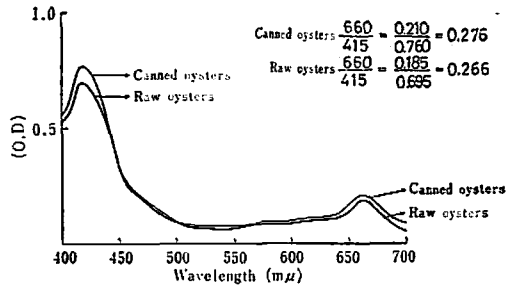


Fig. 3 Absorption spectra of the solution extracted with HCl-acetone (10:90) mixture from raw and canned oysters

結果と考察

1. 生および缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトル

生および缶詰かきの塩酸-アセトン抽出液の吸収スペクトルは第 3 図に示したごとく、いずれも 415 および 660mμ に吸収極大を持っており、415mμ に対する 660mμ の吸光度比は缶詰かきで 0.276、生かきで 0.266 であり、両者はほぼ同一の比を持っていることが認められた。

2. 生かきの pH

生かきの pH はいずれの地域で養殖されたかきでも寒い時期の方がやや高く、気温の上昇にともなうやや低下していることが認められた。これは鮮度の低下によるものではないかと考える。一般に生かきの pH はほぼ 5.3~5.7 である。

3. 生かきの緑色素量と缶詰かきの緑色素量との関係並びにそれらの季節変化

かきの緑色素は缶詰にした場合にのみ生成す

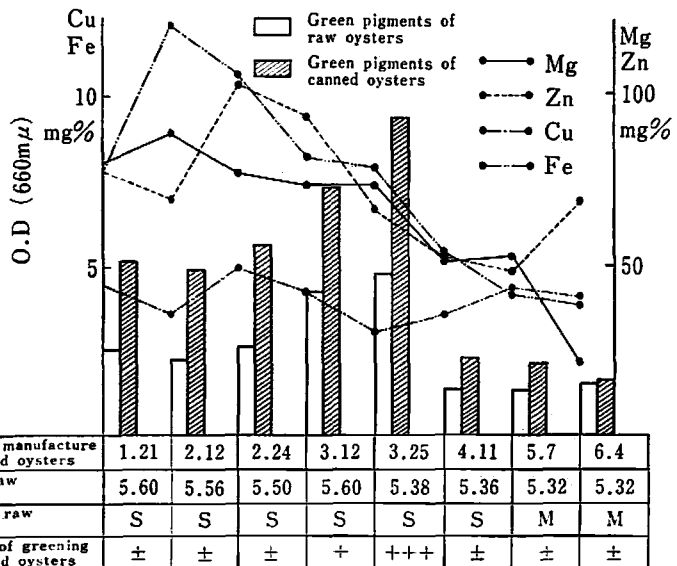


Fig. 4 Relationship between the content of green pigments of raw and canned oysters and the content of metals in raw oysters, and also relationship between the content of green pigments and the degree of greening of canned oysters (cultivated in Akitsu)

るものではなく生かきにすでに缶詰かきの緑色素とほぼ同一の色素が潜在していることを認めている⁶⁾が、この生かきの緑色素量と缶詰かきの緑色素量との間には第4～6図に示したごとく、いずれの養殖場のかきでもほぼ比例的な関係があり、缶詰にすることによって増加することが認められた。緑色素の季節変化は、安芸津産かきでは3月中旬から下旬にかけて多くなり、4月以後は急激に減少していた。坂産かきでは1月に最も多く、2月の中旬には急激に減少していたが、下旬より3月中旬まで再びわずかながら増加していたが、3月下旬以後は減少していた。一方地御前産のかきは坂産かきと同様に1月に最も多く、2月の中旬には一度減少したが、下旬には再び増加し、3月から5月上旬まではほとんど変動はなかったが、6月には著しく減少していた。このようにかきの緑色素量は季節によってもまた養殖場所によってもかなり変動のあることが認められたが、このことは海水中のクロフィルを含む植物性プランクトンの量に、あるいはかきの消化活動の強弱に起因するものと考えられる。

4. かきの緑色素量と金属含量との関係

かきの緑色素量と金

属含量との関係は第4～6図に示したごとく、いずれの地域のかきでも緑色素量と金属含量との間には明らかな相関関係は認められなかった。このことより缶詰かきの緑変は金属含量の多少に左右されるものではなく、クロフィルあるいはフェオフィチン、フェホルバイト等の含量に左右さ

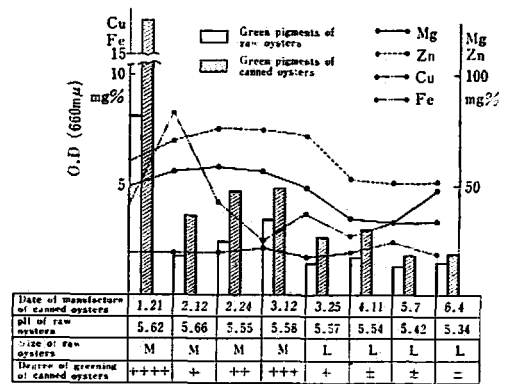


Fig. 5 Relationship between the content of green pigments of raw and canned oysters and the content of metals in raw oysters, and also relationship between the content of green pigments and the degree of greening of canned oysters (cultivated in Saka)

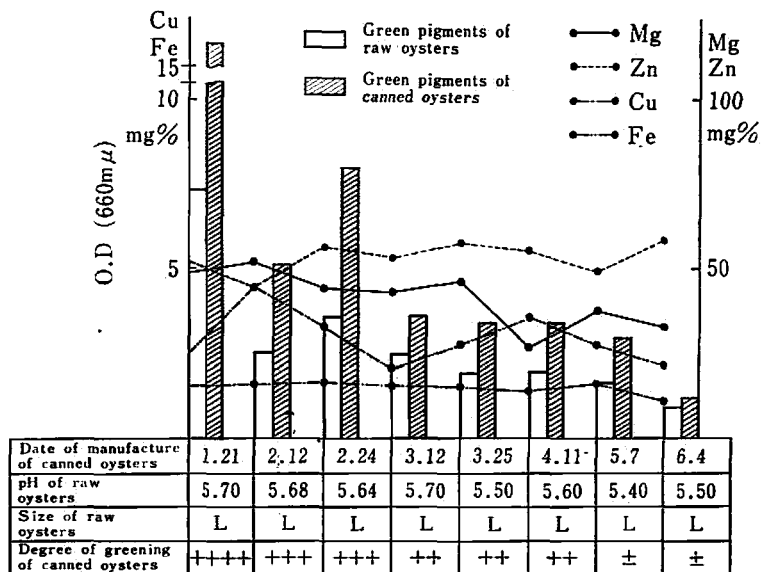


Fig. 6 Relationship between the content of green pigments of raw and canned oysters and the content of metals in raw oysters, and also relationship between the content of green pigments and the degree of greening of canned oysters (cultivated in Jigozen)

れるものとする。

5. かきの緑色色素量と緑変度合との関係

かきの緑色色素量と緑変度合との関係は第4～6図に示したごとく、緑色色素量が多い場合は緑変度合も強くなっており、両者の間には明らかな相関関係が認められたが、緑色色素量が少ない場合は十分な相関関係を見出すことができなかった。この結果より生かきの緑色色素量を測定することにより缶詰かきの緑変がある程度予知できるものとする。

6. 生かきの金属含量と缶詰かきの金属含量との比較並びにそれらの季節変化

第1表に示したごとく、マグネシウムは缶詰にすると約 $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{3}$ に減少することが認められたが、これは缶詰製造工程中の予備加熱時に失われたものとする。亜鉛および銅は生、缶詰かきともほぼ同量であった。一方鉄は缶詰にするとやや増加することが認められたが、この原因は不明である。これら金属含量は養殖場所によってかなりの相異のあることが認められた。即ち、安芸津産のかきは他の地域のかきに比べてマグネシウムは約1.5倍、銅は2～3倍、鉄は1.5～2倍多く含まれていることが認められた。なお安芸津産のかきは他の地域のかきに比べて小さく、缶詰にした場合黄褐色を呈しているが、これは金属の影響ではないかとする。金属含量の季節変化はマグネシウムが季節とともに減少する以外、他の金属はほとんど変化が認められなかった。このようなマグネシウムの減少はかきが餌料として摂取するクロロフィルを含んだ植物性プランクトンの減少に起因するものとする。

Table 1 Comparison between the contents of metals and green pigments in raw oysters with the contents of those in canned oysters (in the same amount of moisture).

Date of manufacture of canned oysters	Mg (mg %)			Zn (mg %)			Cu (mg %)			Fe (mg %)			Content of green pigments (OD)			
	A*	S*	J*	A	S	J	A	S	J	A	S	J	A	S	J	
1.21	Raw	79.9	49.5	49.0	77.7	60.4	52.0	4.47	1.92	1.53	7.78	4.11	2.46	2.55	8.13	7.36
	Canned	32.7	21.0	22.1	96.0	62.5	45.1	4.87	2.28	1.80	9.04	6.85	4.78	5.12	16.50	15.64
2.12	Raw	88.7	56.4	51.9	69.4	70.5	44.5	3.58	1.91	1.61	12.10	8.25	4.47	2.24	1.78	2.55
	Canned	30.2	24.6	20.6	83.2	66.8	53.3	3.33	2.38	1.87	16.43	8.79	6.05	4.89	3.65	5.15
2.24	Raw	77.1	58.6	44.3	103.4	75.7	56.5	4.91	1.93	1.63	10.56	4.27	3.33	2.62	2.45	3.59
	Canned	38.0	23.0	24.3	106.6	76.0	53.0	4.55	2.29	2.05	13.66	7.13	5.16	5.59	4.72	8.00
3.12	Raw	73.8	56.1	42.9	94.0	75.4	53.1	4.22	2.16	1.59	8.20	2.47	2.10	4.26	3.46	2.49
	Canned	27.9	22.4	21.9	115.0	71.4	44.8	4.47	2.06	1.69	12.82	6.43	5.37	7.32	64.89	3.62
3.25	Raw	73.9	48.9	46.6	66.4	72.9	57.7	3.02	1.70	1.58	7.90	3.75	2.78	4.80	1.42	1.97
	Canned	29.2	20.8	21.1	77.4	75.6	58.7	3.14	1.41	1.44	10.84	5.89	5.77	9.33	2.65	3.41
4.11	Raw	51.2	35.1	26.9	52.2	53.1	55.4	3.56	1.96	1.45	5.22	2.71	3.60	1.33	1.74	1.99
	Canned	15.9	11.0	8.0	68.5	57.8	58.2	4.02	1.94	1.84	13.55	5.45	5.76	2.30	3.05	3.41
5.7	Raw	52.4	33.3	37.7	48.2	51.7	49.3	4.24	2.47	1.64	4.19	3.32	2.80	1.33	1.33	1.70
	Canned	17.2	12.0	14.8	65.8	51.3	54.3	4.37	2.39	2.32	6.58	4.01	4.41	2.13	1.82	3.00
6.4	Raw	21.8	48.3	32.9	68.8	51.3	58.7	4.09	1.87	1.10	3.87	3.39	2.13	1.51	1.52	0.97
	Canned	11.6	23.7	17.2	68.5	57.4	57.1	4.23	2.26	1.32	7.66	4.81	4.00	1.61	1.90	1.24

* A: cultivated in Akitsu S: cultivated in Saka J: cultivated in Jigozen

従来、缶詰かきの緑変は小さいかきほど、また、1、2月の寒い時期に採取したかきほど緑変しやすいいわれていたが、以上の実験結果より、缶詰かきの緑変はかきの大小にかかわらず発現し、また、一般に1、2月に採取したかきほど緑変の発現率が高いが、養殖場所によって緑変の発現する時期がいくらか異なることが認められた。なお、かきの緑色素量とマグネシウム、鉄、亜鉛および銅等の金属含量との間には明らかな相関関係はないものとする。

要 約

かきの緑色素量の季節変化並びにマグネシウム、鉄、亜鉛および銅等の金属含量との関係について広島県下の三地域の同じいかだにて養殖されたかきについて1月下旬から6月上旬にわたって調べた結果、緑色素量は季節によっても、養殖場所によってもかなりの変動が認められたが、緑色素量と金属含量の間には相関関係は認められなかった。缶詰かきの緑変はかきの大小にかかわらず発現し、一般に1、2月に採取したかきほど発現率が高い。しかし、養殖場所によってその時期はいくらか異なる。生かきと缶詰かきの緑色素量の間には比例的な関係があり、緑色素量と緑変度合との間にもかなりの相関関係が認められた。

終りに、試験缶詰の製造に御便宜を頂きました青旗缶詰株式会社の廿日出要之進社長、斉藤勲開発部長、並びに開発部の皆様方に厚く感謝致します。また、本研究に当り、御助力を頂いた東洋食品研究所の富永哲彦、西郷英昭氏に感謝致します。

文 献

- 1) 長田博光, 大塚滋, 志賀岩雄: 食品工誌, . 16, 197 (1969).
- 2) Fortunen, W. B., Mellon. M. G.: *Ind. Eng. Chem Anall. Ed.*, 10, 60 (1938).
- 3) 長田博光, 後藤郁子: 栄養と食糧, 20, 349 (1968).
- 4) 長田博光: 栄養と食糧, 22, 552 (1969).
- 5) 長田博光: 栄養と食糧, 22, 548 (1969).
- 6) 長田博光: 食品工誌, 投稿中.