

# 貝類缶詰の緑変に関する研究——VII

松島湾産の缶詰かきの緑色色素について

長 田 博 光

## Studies on Greening of Canned Shellfishes——VII

### On the Green Pigments of Canned Oysters Cultivated in Matsushima Bay

Hiromitsu Osada

The greening of canned oysters was found first in canned oysters cultivated in Matsushima Bay about ten years ago and also found in canned oysters cultivated in Hiroshima Bay a few years ago.

According to reseachers or canned manufactures the greening of canned oysters cultivated in Matsushima Bay differs from the greening of those cultivated in Hiroshima Bay

For the purpose of deciding whether the greening of canned oysters cultivated in Matsushima Bay and in Hiroshima Bay are based on different pigments or not, the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay were extracted with hydrochloric acid-acetone mixture and further purified by the method described in case of oysters of Hiroshima Bay.

The green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay were separated into five components. Judging from the experimental results obtained by physico-chemical reaction, absorption spectral analysis, thin layer chromatography, solubility test, infra-red spectral analysis and micro elemental analysis, it was concluded that the green pigments of canned oysters of Matsushima Bay are alike to those of oysters of Hiroshima Bay and its greening is derived from chlorophyll a derivatives.

缶詰かきの緑変は約10年前、松島湾産のかきに初めて認められ、数年前より、広島湾産のかきにも認められるようになった現象であるが、研究者あるいは缶詰製造業者によると、松島湾産かきを缶詰にした場合と広島湾産かきを缶詰にした場合とでは、その緑変が異なると述べている。

本報では松島湾産かきを缶詰にした場合の緑変と広島湾産かきを缶詰にした場合の緑変とが異なるものであるかどうかを知るために、松島湾産かきを缶詰にし、その緑色色素を分離精製し、その物理化学的性質を調べたので以下にその結果を報告する。

# 実 験 方 法

## 1. 試 料

昭和44年4月15日松島湾にて採取したかきを充分水洗し、100°Cにて約10分間煮熟し、水洗したのち、果実7号缶に肉210g、7%食塩水35gを詰め真空巻締したのち、110°Cにて60分間加熱殺菌し、急冷して缶詰とし実験に供した。

## 2. 緑色色素の分離精製

緑色色素の分離精製は第2報<sup>1)</sup>に準じて行なった。

## 3. 分 析 方 法

### 3-1 物理化学的反應

緑色色素についてグメリン反応、ハウヒット反応、ニンヒドリン反応および螢光の有無について調べた。

### 3-2 吸収スペクトル

緑色色素をクロロホルムに溶かし、日立-パーキンルマ139分光光度計にて350~700m $\mu$ における吸光度を測定した。

### 3-3 薄層クロマトグラフィー

和光ゲルB10を用い、エタノール、クロロホルム、ブタノール、メタノール、アセトン、ピリジン、クロロホルム：エタノール(1:9)、クロロホルム：メタノール(7:3)、メタノール：水(1:1)および塩酸：メタノール(1:99)の10種類の溶媒を展開剤として緑色色素の薄層クロマトグラフィーを行なった。

### 3-4 溶剤に対する溶解性

水、クロロホルム、メタノール、エタノール、アセトン、石油エーテル、エーテル、ベンゼンおよびブタノールに対する緑色色素の溶解性について調べた。

### 3-5 分子量の推定

緑色色素約10mgを2mlのクロロホルム-メタノール(9:1)溶液に溶かし、1.5×40cmのセファデックスLH-20カラムにかけ、クロロホルム-メタノール(9:1)を溶出剤としてゲルろ過を行ない、660m $\mu$ における吸光度を測定し、その溶出位置より分子量を推定した。

### 3-6 赤外線吸収スペクトル

緑色色素をクロロホルムに溶かし、島津自記赤外分光光度計AR-275II S形にて測定した。

### 3-7 元 素 分 析

緑色色素のうち粉末として得られたP3、P4およびP5の三つの色素について元素分析を行なった。

## 結果と考察

### 1. 緑色色素の分離

松島湾産の缶詰かきの緑色色素は広島湾産の缶詰かきの緑色色素<sup>1)</sup>と同様に五成分に分けられ(それぞれP 1, P 2, P 3, P 4およびP 5と略称), P 1とP 2は青緑色, 油状, P 3とP 4は青緑色, 粉末として, またP 5は暗緑色, 粉末として得られた.

### 2. 物理化学的反応

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の物理化学的反応は第1表に示したごとく, いずれもグメルン反応, ホウヒット反応およびニンヒドリン反応は陰性であった. 蛍光はP 1, P 2およびP 3は陽性, P 4はわずかに陽性であるがP 5は陰性であった. このようにP 5を除いて蛍光が陽性であることはクロロフィルaが混在しているためであろうと考える.

Table 1 Physico-chemical reactions of the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay

	Green pigments				
	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5
Gmelin reaction	-	-	-	-	-
Fouchet reaction	-	-	-	-	-
Reaction of ninhydrin	++	++	+	-	-
Fluorescence	+++	+++	+++	+	±

++++ positive      + fairly positive  
± slightly positive      - negative

### 3. 吸収スペクトル並びに極大吸収

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の吸収スペクトル並びに極大吸収は第1, 2図および第2表に示したごとく, いずれもほぼ同一の吸収スペクトルを持っており, P 1は415, 510, 670m $\mu$ に, P 2は415, 500, 665m $\mu$ に, P 3は415, 605, 660m $\mu$ に, P 4は420, 605, 660m $\mu$ に, また, P 5は425, 610, 660m $\mu$ に極大吸収が認められた. 一般に, 松島湾産の缶詰かきの緑色色素の極大吸収は広島湾産の缶詰かきの緑色色素<sup>1)</sup>のそれに比べてやや長波長側に移行していることが認められた.

Table 2 Maximam wave length of the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay

	$\lambda$ max. (m $\mu$ )		
P 1	415,	510,	670
P 2	415,	500,	665
P 3	415,	605,	660
P 4	420,	605,	660
P 5	425,	610,	660

### 4. 薄層クロマトグラフィー

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の薄層クロマトグラフィーのRf値は第3表に示したごとく, アセトンを展開剤とした場合Rf値はP 5を除いていずれも1を示し, メタノール:水

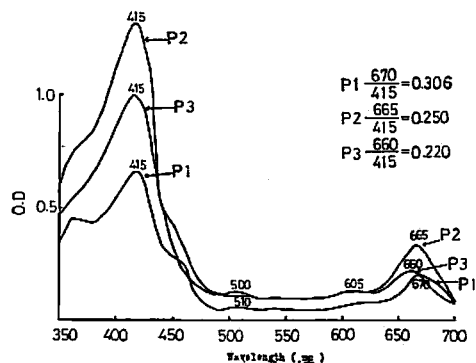


Fig. 1 Absorption spectra of the green pigments (P1, 2, 3) of canned oysters cultivated in Matsushima Bay Solvent: Chloroform

(1:1)を展開剤とした場合はいずれも0を示した。また、その他の展開剤では0または約0.9のいずれかであることが認められた。

### 5. 溶剤に対する溶解性

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の溶剤に対する溶解性は第4表に示したごとく、いずれも水には不溶性であるが、クロロホルムには可溶性である。アセトンにはP5はわずかに可溶性であるが、他はすべて不溶性である。石油エーテルにはP1は可溶性であるが、他はすべて不溶性である。

エーテルにはP1とP2は可溶性であるが、他はいずれも不溶性である。メタノールにはP1、P2およびP3は可溶性、P4はやや可溶性であるが、P5は不溶性である。エタノールにはP1、P2およびP3は可溶性、P4はわずかに可溶性であるが、P5は不溶性である。ベンゼンにはP5はわずかに可溶性であり、他はすべて可溶性である。またブタノールにはP1、P2およびP3は可溶性、P4はやや可溶性であり、P5はわずかに可溶性である。

### 6. 分子量

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の分子量は第3図に示したごとく、セファデックス LH-20によるゲルろ過の結果より、いずれも約620~900と推定された。

### 7. 赤外線吸収スペクトル

松島湾産の缶詰かきの緑色色素の赤外線吸収スペクトルは第4、5図に示したごとく、いずれも

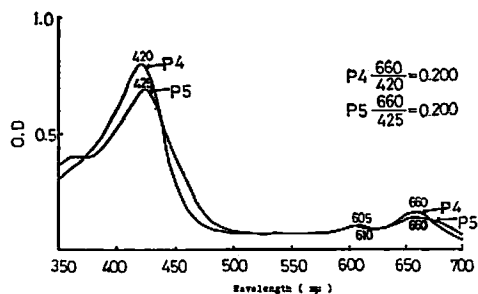


Fig.2 Absorption spectra of the green pigments (P4, 5) of canned oysters cultivated in Matsushima Bay  
Solvent: Chloroform

Table 3 Rf values in thin layer chromatography of the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay

	Green pigments				
	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5
Ethanol	0.97	0.97	0.97	0.97	0
Chloroform	0 tailing	0 tailing	0 0.88	0 0.88	0 tailing
Butanol	tailing	tailing	tailing	tailing	0
Methanol	0.87	0.87	0.87	0.87	0
Acetone	1.00	1.00	1.00	1.00	0
Pyridine	0.95	0.95	0.95	0.95	0
Chloroform: Ethanol (1:9)	0.84	0.84	0.84 tailing	0.84 tailing	0
Chloroform: Methanol (7:3)	0.95	0.95	0.95	0.95	0
Methanol: Water (1:1)	0	0	0	0	0
HCl: Methanol (1:99)	0.89	0.89	0.89	0 tailing	0 tailing

Table 4 Solubilities of the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay

	Green pigments				
	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5
Water	-	-	-	-	-
Chloroform	++	++	++	++	++
Methanol	++	++	++	+	-
Ethanol	++	++	++	±	-
Acetone	++	++	++	++	±
Petroleum ether	++	-	-	-	-
Ether	++	++	-	-	-
Benzene	++	++	++	++	±
Butanol	++	++	++	+	±

++ Soluble      + fairly soluble  
± slightly soluble      - insoluble

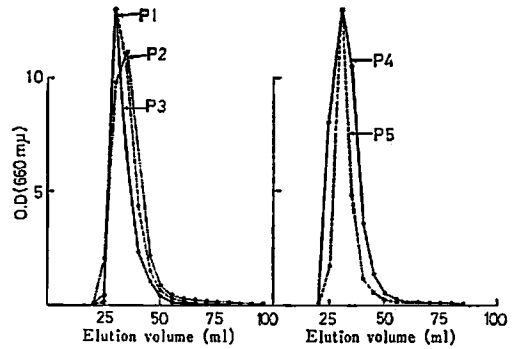


Fig. 3 Chromatograms of the green pigments of canned oysters cultivated in Matsushima Bay in a column of Sephadex LH-20  
Solvent : Chloroform : Methanol (9 : 1)

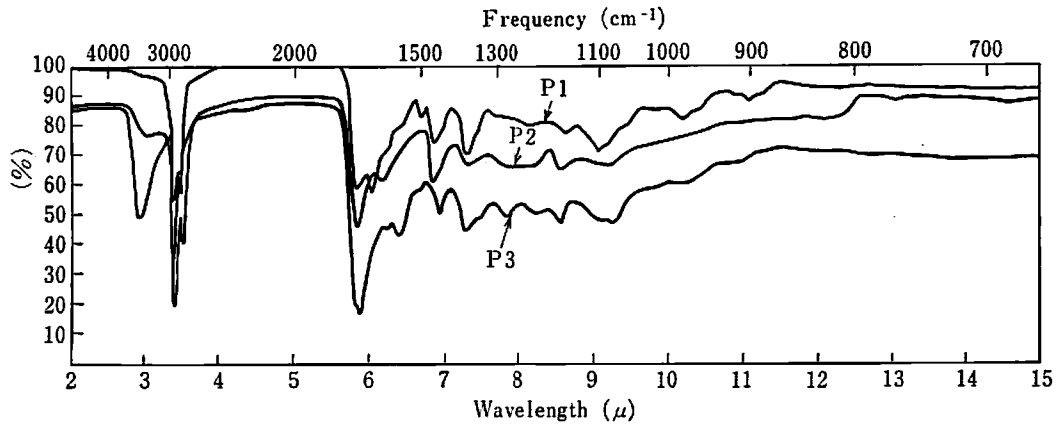


Fig 4 Infrared spectra of the green pigments (P1, 2, 3) of canned oysters cultivated in Matsushima Bay  
Solvent : Chloroform

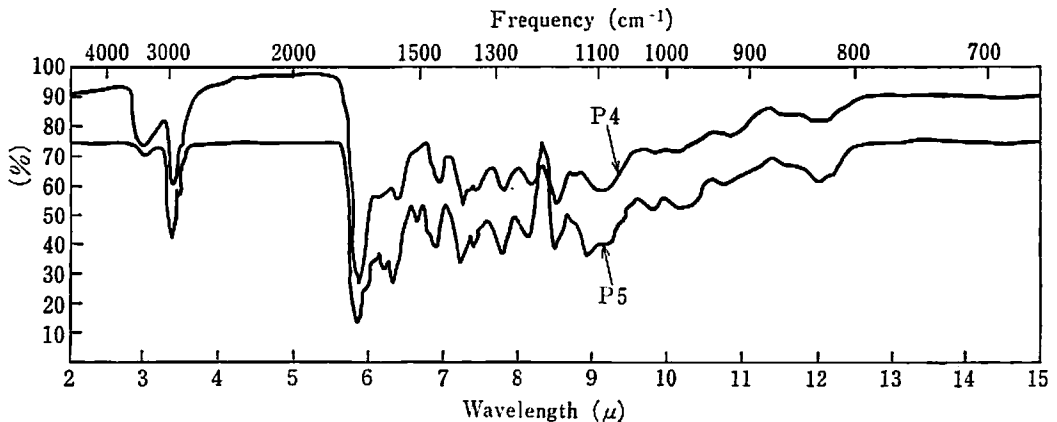


Fig. 5 Infrared spectra of the green pigments (P4, 5) of canned oysters cultivated in Matsushima Bay  
Solvent : Chloroform

ほぼ同一のスペクトルを持っており、その主な吸収は 3.4, 5.8, 6.8~7.0, 7.3, 8.5~8.6, および 9.1~9.2 $\mu$  にあることが認められた。

## 8. 元素分析

松島湾産の缶詰かきの緑色色素のうち粉末として得られた三つの色素の元素分析値は第5表に示したごとく、金属として主として銅を含んでおり、それらの実験式は次のごとくである。即ち、P 3は  $C_{56}H_{57}N_4O_{11}Cu$ 、P 4は  $C_{41}H_{44}N_4O_8Cu$ 、P 5は  $C_{40}H_{41}N_4O_8Cu$  であり、P 4とP 5は銅フェオホルバイドに類似している。

以上の結果のごとく、松島湾産の缶詰かきの緑色色素は広島湾産の缶詰かきの緑色色素<sup>1)</sup> とほぼ同一の物理化学的性質を持っているので、その緑色色素の主体は同一のものであると考えられる。即ち、松島湾産の缶詰かきの緑変は広島湾産の缶詰かきの緑変と同様に、かきが餌料として摂取したプランクトン中のクロロフィル a に由来する主として銅を含んだクロロフィル誘導体に起因するものと考えられる。

Table 5 Micro elemental analysis values of the green pigments (P3, 4, 5) of canned oysters cultivated in Matsushima Bay (%)

	Green pigments		
	P 3	P 4	P 5
H	6.34	5.86	5.46
G	65.56	64.55	64.08
N	5.35	7.22	7.48
Cu	2.37	4.71	4.66
Fe	trace	0	0.32
Mg	0.80	0.32	1.37
Zn	0.80	0.32	0.11

## 要 約

松島湾産の缶詰かきの緑変と広島湾産の缶詰かきの緑変の原因が異なるものかどうかを知るために、松島湾にて採取したかきを缶詰にし、その緑色色素を分離精製し、その物理化学的性質について調べた結果、その緑色色素は広島湾産の缶詰かきの緑色色素と同様に五成分に分けられ、それぞれの物理化学的性質はいずれも広島湾産の缶詰かきの緑色色素のそれとよく類似しており、その緑色色素の主体は同一のものであり、主として銅を含んだクロロフィル誘導体により緑変することが認められた。

## 文 献

- 1) 長田博光. 大塚: 食品工誌, 17, 237 (1970)