貝類缶詰の緑変に関する研究

(第6報) 缶詰あさり並びに煮熟したあわびの内臓の
緑色色素について

長 田 博 光*

Studies on Greening of Canned Shellfishes

Part VI. On the green pigments of canned short-necked clams and the boiled entrails of abalones

HIROMITSU OSADA

It is well known that the brown entrails of fresh short-necked clams turn green during heat sterilization and during storage the green pigments exude into the mantle and also that the brown entrails of fresh abalones turn green during boiling as in case of canned oysters.

For the purpose of investigating whether the green pigments of canned short-necked clams and the boiled entrails of abalones are the same pigments as those of canned oysters or not, the physicochemical properties of those green pigments were compared with those of canned oysters. The experimental method was the same as in case of canned oysters.

The green pigments of canned short-necked clams and the boiled entrails of abalones were separated into five components as in case of canned oysters. Judging from the experimental results obtained by physico-chemical reactions, absorption spectral analysis, thin layer chromatography, solubility test and infra-red spectral analysis, it is considered that those green pigments are chlorophyll a derivatives as in case of canned oysters. Molecular weights of those green pigments estimated from the gell-filtration patterns are approximately from 620 to 900.

(Received Sep. 28, 1970)

生鮮時正常な色彩をしているあさを缶詰にした場合季節によって、缶詰かきと同様に内臓部が緑変し、貯蔵中にその緑色色素が外套膜に浸出し、貝全体が緑変することがあり、グリーン、フィード¹⁾と称して古くから問題になっている。また、あわびの内臓を煮熟あるいは缶詰にした場合も緑変することが知られている。しかしそれらの原因ならびに緑色色素についてはほとんど研究されていない。

本報ではこれらの緑色色素がどのようなものであるかを知るために、それぞれ、緑色色素を抽出分別し、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

(1) 缶詰あさり

有明海にて採取したあさを充分水洗し、95~100°Cにて8分間煮熟して、むき身を取り、水洗したのち、C-エナメル塗装の7号缶に200g詰め、3%の食塩水100gを注入し、真空巻締後、121°Cにて90分間加熱殺菌し、急冷して缶詰とし、実験に供した。

(2) あわび内臓

兵庫県明石魚市場にて購入したあわびより内臓を集め、三角フラスコに入れ、3%の食塩水を加え、綿栓し

* 東洋食品工業短期大学 (兵庫県川西市南花屋敷 4-23)

Toyo Junior College of Food Technology. Kawanishi, Hyogo.

第1図 缶詰あさりの緑色色素 (P1, 2, 3) の吸収スペクトル
溶媒: クロロホルム

第2図 缶詰あさりの緑色色素 (P4, 5) の吸収スペクトル
溶媒: クロロホルム

第2表 缶詰あさりとあわび内臓の緑色色素の極大吸収値

	極大吸収値 (nm)							
	あさりの緑色色素				あわび内臓の緑色色素			
P1	320,	510,	610,	670	415,	560,	605,	660
P2	420,	560,	610,	660	415,	560,	605,	665
P3	420,		610,	660	415,	560,	605,	665
P4	420,	560,	615		415,	560,	605,	665
P5	425,	560,	615		415,	560,	605,	665

610, 660 nm に, P4 は 420, 560, 615 nm に, また, P5 は 425, 560, 615 nm に吸収極大を持っており, P1, P2 および P3 は缶詰かきの緑色色素の吸収スペクトルに類似しているが, P4 と P5 は両者ともに 660~670 nm における吸収極大が消失しており, 前三者とやや異なった吸収スペクトルを示した。

煮熟したあわび内臓の P1 は 415, 560, 605, 660 nm に, P2, P3, P4 および P5 は 415, 560, 605, 665 nm に吸収極大を持っており, いずれも缶詰かきの緑色色素の吸収スペクトルに類似していることが認められた。

4. 薄層クロマトグラフィー

缶詰あさりと煮熟したあわび内臓の緑色色素の薄層クロマトグラフィーの R_f 値は第3表に示したごとく, 両者ともに P1, P2, P3 および P4 はいずれの展開剤でもほぼ同一の R_f 値を示したが, P5 は前四者と著しく異なった R_f 値を示した。なおこれらこの緑色色素の R_f 値

第3表 缶詰あさりとあわび内臓の緑色色素の薄層クロマトグラフィーの R_f 値

	あさりの緑色色素					あわび内臓の緑色色素				
	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
エタノール	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0.9	0.9	0.9	0.9	0
クロロホルム	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0	0	0	0	0
ブタノール	1.0	1.0	1.0	0.9	0	T	T	T	T	0
メタノール	0.9	0.9	0.9	0.9	0	0.85	0.85	0.85	0.85	0.9
アセトン	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ピリジン	0.82	0.82	0.82	0.82	0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
クロロホルム: エタノール (1:9)	0.74	0.88	0.88	0.9	0	0.85	0.85	0.85	0.85	0
クロロホルム: メタノール (7:3)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
メタノール: 水 (1:1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl: メタノール (1:99)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.85	0.85	0	0	0

注: 表中の T はテーリングを表す。

第4表 缶詰あさりとおわび内臓の緑色色素の溶剤に対する溶解性

	あさりの緑色色素					あわび内臓の緑色色素				
	P1	P2	P3	P4	P5	P1	P2	P3	P4	P5
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	+	+	+	+	—	+	+	+	+	+
ブタノール	+	+	+	±	—	+	+	+	+	—

注：+ 可溶 — 不溶 ± やや可溶

第3図 あわび内臓の緑色色素 (P1, 2, 3) の吸収スペクトル
溶媒：クロロホルム 第4図 あわび内臓の緑色色素 (P4, 5) の吸収スペクトル
溶媒：クロロホルム

は、展開剤によって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

缶詰あさりと煮熟したあわび内臓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、いずれも水に不溶性であり、クロロホルムには可溶性である。アセトンには両者とも P5 を除いて全て可溶性である。石油エーテルには両者とも P1 を除いて全て不溶性である。エーテルには両者とも P1 と P2 は可溶性であるが、他は全て不溶性である。メタノールには缶詰あさは P1, P2 および P3 は可溶性、P4 はやや可溶性であり、P5 は不溶性である。一方煮熟したあわび内臓は P1 と P2 は可溶性、P3 と P4 はやや可溶性であるが、P5 は不溶性である。エタノールには両者とも 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。ベンゼンには缶詰あさは P5 を除いて全て可溶性

である。一方煮熟したあわび内臓の緑色色素は全て可溶性である。ブタノールには缶詰あさは 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。一方煮熟したあわび内臓の緑色色素は、P5 を除いて全て可溶性である。

6. 分子量の推定

缶詰あさりと煮熟したあわび内臓の緑色色素の分子量は第5, 6図に示したゲル濾過の結果より、いずれもほぼ同一の分子量であり、約620~900と推定した。

7. 赤外線吸収スペクトル

缶詰あさりと煮熟したあわび内臓の緑色色素の赤外線吸収スペクトルは、第7~10図に示したごとく、いずれもほぼ同一の吸収スペクトルを持っており、2.9, 3.5, 5.8~5.9, 6.1~6.3, 6.9, 7.3, 7.8~8.1, 8.5~8.6 および 9.1 μ に吸収が認められた。

第5図 セファデックス LH-20 による缶詰あさりの
の緑色色素のゲル透過
溶媒: クロロホルム: メタノール (7:3)

第6図 セファデックス LH-20 によるあわび内臓
の緑色色素のゲル透過
溶媒: クロロホルム: メタノール (7:3)

第7図 缶詰あさりの緑色色素 (P1, 2, 3) の赤外線吸収スペクトル
溶媒: クロロホルム

第8図 缶詰あさりの緑色色素 (P4, 5) の赤外線吸収スペクトル
溶媒: クロロホルム

第9図 あわび内臓の緑色色素 (P1, 2, 3) の赤外線吸収スペクトル
溶媒：クロロホルム

第10図 あわび内臓の緑色色素 (P4, 5) の赤外線吸収スペクトル
溶媒：クロロホルム

以上の結果のごとく、缶詰あさり煮熟したあわび内臓の緑色色素はほぼ同一のものであり、これらの緑色色素の薄層クロマトグラフィーの R_f 値、溶剤に対する溶解性および赤外線スペクトルが、缶詰かきの緑色色素のそれらとよく類似していることより、クロロフィル a に由来するものであらうと考える。すなわち、缶詰あさりの緑変はあさが餌料として摂取したプラクトン中のクロロフィル a によるものであり、銅の含有量が多い場合はマグネシウムと置換して安定な銅フェオフィチンあるいは銅フェオホルバイドとなり、長時間緑色は保たれるが、銅の含有量が少ない場合は大部分がクロロフィル a として存在しているため、一度発現した緑変も貯蔵中にマグネシウムが遊離し、フェオフィチンに変わるので黄褐色に変色するものと考え。一方煮熟したあわび内臓の緑変は、あわびが餌料として摂取した海藻中のクロロフィル a に由来し、あわびの内臓に銅が多く含まれている場合、生鮮時あるいは加熱中に銅フェオフィチンや銅

フェオホルバイドなどのクロロフィル誘導体を生成することにより発現するものとする。

要 約

缶詰あさり並びに煮熟したあわび分臓の緑変が何に由来するかを知るために、両者の緑色色素を缶詰あさりにアオサの緑色色素の抽出法に従って分離精製した結果、両者ともに缶詰あさりと同様に5つの緑色色素に分別できた。これらの緑色色素の物理化学的性質は缶詰かきの緑色色素のそれとよく類似していることが認められた。

文 献

- 1) 谷川英一・元広輝重・秋場 稔：缶詰製造学（恒星閣），p. 520（1969）。
- 2) 長田博光・大塚 滋：食品工誌，17，237（1970）。
- 3) 長田博光：食品工誌，17，292（1979）。

（1970年9月28日受理）