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

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

(1980年6月2日受理)

Reduction in Toxicity of PSP Infested Scallops during Canning Process

Tamao NOGUCHI^{*1}, Yoichi UEDA^{*1}, Yoshio ONOUE^{*1}, Michiko KONO^{*1},
Kinue KOYAMA^{*1}, Kanehisa HASHIMOTO^{*1}, Yoshiro SENO^{*2},
and Susumu MISHIMA^{*2}

A canning technique has been applied to detoxify paralytic shellfish poison (PSP) infested scallops.

Toxic specimens of the scallop *Patinopecten yessoensis* from Funka Bay, Hokkaido, were dissected into three parts—adductor muscle (averaged toxicity, 2 MU/g), digestive gland (102 MU/g) and others (11 MU/g). Each part was processed according to two standard procedures in Japan, and the toxicity to mice was assayed at each processing step. The Canadian standard procedures were also employed as a retorting step.

All canned products were found to lose most of the toxicity during retorting (110°C, 80 min, or 122°C, 22 min) whereas heating (70°C, 20 min) followed by washing was less effective to reduce the toxicity below the quarantine limit of 4 MU/g. There was no significant difference in retorting effect between the Japanese and Canadian standard procedures.

These results indicate that canning might be a useful means to make the PSP infested shellfish acceptable as food since PSP has been efficiently destroyed through this process.

近年、PSP(麻痺性貝毒)による貝類毒化が日本各地で報告されている。特に北海道噴火湾における養殖ホタテガイの毒化は、その規模や被害額が大きいことから水産上由々しい問題となつている。

ところで、カナダの MEDCOF ら¹⁾は貝類に含まれる PSP が缶詰製造工程中に 90% 以上分解し、無毒化すると報じている。しかし貝類の缶詰製造法については、たとえば初期の加熱工程において我が国では熱水中煮熟が用いられるのに対し、カナダやアメリカでは主に steaming が用いられるなどの相違がある。そこで、我が国で一般に用いられる方法によつて有毒ホタテガイから缶詰を製造し、その各工程中、ならびに缶詰製品の貯蔵期間中における毒性値の変化を調べ、毒化ホタテガイの有効利用に資する目的で本研究を実施した。

材料および実験方法

材料 ホタテガイ：昭和 53 年 7 月 10 日、北海道虻

田郡豊浦地先の養殖場で採取後、空送し -25°C 以下に凍結貯蔵しておいた約 800 枚のホタテガイ *Patinopecten yessoensis* を使用した。

缶詰製造法 我が国で一般に採用されている貝類缶詰製造法にならい、以下のようにしてホタテガイ缶詰を製造した (Table 1, 2 参照)。

1) 解凍 凍結原貝をビニル袋に入れ、約 10°C の水道水中で解凍し、以下の工程に移した。ただし、一部は殻をはずし、貝柱、中腸腺およびそれ以外の部位 (以下“ひも”と仮称) の 3 部位に分け、直接肉詰 (生詰) に供した。

2) 1 次加熱 解凍殻付原料につき、次の二つの条件下で 1 次加熱を行なった。

i) 煮沸水中で 3 分間加熱, ii) 原貝の中心温度が 70°C に達するまで煮沸水中で 15~20 分間加熱。

3) 水晒 前記の 2 条件下で 1 次加熱したものについて、殻をはずし、貝柱、“ひも”、中腸腺の 3 部位別に水

^{*1} 東京大学農学部 (Lab. of Marine Biochem., Fac. of Agr., The Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113).

^{*2} 日本缶詰協会 (The Canners Assocn. of Japan, 5-567 Marunouchi Bldg., Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100).

Table 1. Variation in toxicity of PSP infested scallops during primary and secondary heat treatments

Processing steps	Toxicity*			
	Adductor muscle	Digestive gland	Others	Water used
I. Freezing and thawing				
(1) Frozen scallops	2	102	11	
(2) Thawed scallops	3	60	4	
II. Primary heat treatment				
(1) Heating in boiling water for 3 min	2	80	9	1.0
(2) Heating to 70°C in boiling water	<2	33	4	0.9
III. Washing				
(1) Scallops from step II-(1)				
i) 15 min	2	22	8	
ii) 30 min	3	60	8	
iii) 60 min	<2	30	8	
(2) Scallops from step II-(2)				
i) 15 min	<2	40	4	
ii) 30 min	<2	52	4	
iii) 60 min	<2	35	4	
IV. Secondary heat treatment for step III-(2)-ii)				
(1) Heating in water at 70°C for 20 min	<2	40	4	<0.1
V. Washing				
(1) Scallops from step IV-(1)				
i) 15 min	<2	40	5	
ii) 30 min	<2	50	4	
iii) 60 min	<2	27	4	

* Toxicity expressed as MU/g tissue or MU/ml water used.

道水中で、i) 15 分、ii) 30 分、iii) 60 分 と 3 通りの時間で水晒した。このうち 30 分間水晒した試料の一部は下記の 2 次加熱にまわすことなく直接肉詰に供した。

4) 2 次加熱 1 次加熱 (2-ii) および水晒 (3-ii) を経た各試料をさらに 70°C の熱水中で 20 分間加熱した。

5) 水晒 2 次加熱後の各試料を、i) 15 分、ii) 30 分、iii) 60 分 と 3 通りの時間、流水で水晒した。30 分間水晒した各試料を次の肉詰に供した。

6) 肉詰 解凍原料や 1 次加熱処理済みおよび 2 次加熱処理済みの各試料について、ツナ 2 号 C エナメル缶中に各部位 5 個を肉詰し、水道水を加えて内容総量を約 200 g とした。試料の詰込み量は貝柱 49.5~136 g、“ひも” 41~190 g、中腸腺 16~57.5 g であった。

7) 真空巻締 チャンバー真空度 60 cmHg で巻締を行なった。

8) 加熱殺菌 解凍原料の各部位、1 次加熱処理済みの各部位、2 次加熱処理済みの各部位、の各々につき、上記真空巻締後に次の 3 通りの条件で加熱殺菌した。i) 110°C で 80 分 (以下 A 方式)、ii) 122°C で 22 分 (B 方式)、iii) 121°C で 45 分 (カナダ・米国式)。

9) 製品貯蔵 前記の缶詰製品の一部は 60 日間室温で貯蔵し、その間における毒性変化を調べた。

毒性試験法 ホタテガイの凍結および解凍試料の毒性値や缶詰製造工程中ならびに製品貯蔵中における毒性の消長を A.O.A.C. の PSP 定量法²⁾に準じ、ddY 系のマウス (体重 18~21 g) の♂を用いて調べた。

凍結および解凍試料の場合には、原則としてホタテガイ 20 枚について貝柱、“ひも”、中腸腺の 3 部位に分け、各部位 4~5 個ずつ乳鉢中で磨砕後、その毒性を測定し、その平均値で示した。肉詰前までの試料の毒性もほぼ同様に測定した。

缶詰製品については、製造後 1, 3, 5, 9, 15, 30 および 60 日経過したものを最低 2 個開缶し、それぞれ固型物とスープ別に毒性を調べた。スープの場合、必要に応じ液を濃縮してから測定した。そのほか、製品換算の毒性値を、固型物およびスープの毒性値から推算した。その際、固型物の毒性が 2 MU/g 未満の場合には一応これをゼロとみなした。

結果と考察

缶詰製造工程中における毒性値の変化 結果を Table 1, 2 に示す。さらに前記 3 試料区の加熱殺菌後の毒性値 (製品換算値) と毒性残存率を Table 3 に示した。

解凍 凍結原料は貝柱 2 MU/g、“ひも” 11 MU/g、中

Table 2. Variation in toxicity of PSP infested scallops during retorting and storing of the canned products

Processing steps	Toxicity*					
	Adductor muscle		Digestive gland		Others	
	Soup	Solid	Soup	Solid	Soup	Solid
VI. Retorting						
(1) Scallops from step I-(2)						
i) 110°C, 80 min	0.2	<2	0.2	3	0.2	<2
ii) 122°C, 22 min	0.3	<2	0.4	4	0.5	2
iii) 121°C, 45 min	0.5	<2	0.5	2	0.1	<2
(2) Scallops from step III-(2)-ii)						
i) 110°C, 80 min	<0.1	<2	0.1	<2	0.1	<2
ii) 122°C, 22 min	0.1	<2	0.2	2	0.1	<2
iii) 121°C, 45 min	0.1	<2	0.2	2	0.1	<2
(3) Scallops from step V-(1)-ii)						
i) 110°C, 80 min	<0.1	<2	0.2	<2	<0.1	2
ii) 122°C, 22 min	<0.1	<2	0.1	2	0.1	2
iii) 121°C, 45 min	0.1	<2	0.2	<2	0.1	<2
VII. Storing						
(1) Canned products from step VI-(2)-ii)						
1 day	<0.1	<2	0.2	3	—	<2
3 days	<0.1	<2	0.1	3	<0.1	2
5 days	<0.1	<2	<0.1	<2	<0.1	<2
9 days			0.4	2		
15 days			0.3	3		
30 days			0.2	2		
60 days			0.1	<2		
(2) Canned products from step VI-(3)-ii)						
1 day	<0.1	<2	—	—	<0.1	<2
3 days	<0.1	<2	0.1	3	<0.1	<2
5 days	<0.1	<2	0.1	3	<0.1	<2
9 days			0.2	3		
15 days			0.2	2		
30 days			0.5	2		
60 days			0.1	2		

* Toxicity expressed as MU/g solid or MU/ml soup.

腸腺 102 MU/g の平均毒性値を示したが、中腸腺では 60~120 MU/g と特にバラツキが大きかった。解凍の際、“ひも”や中腸腺では毒性値がかなり減少しているが、貝柱では逆にわずかながら増加した。“ひも”および中腸腺の毒性値の減少は、ドリップの毒性値 (0.5 MU/ml) やすぐ後の工程における毒性値などから実質的な減少のみでなく、試料の個体差も影響しているものと考えられる。

1次加熱 1次加熱のうち、「3分間煮熟」では、貝柱、“ひも”、中腸腺ともに毒性は殆ど減少しない。他方、「70°C までの煮熟」では貝柱の毒性値は 2 MU/g 未満となった。次の水晒工程後の毒性値も同じく 2 MU/g 未満であることから、毒性はこの加熱工程中に消失したのと考えられる。“ひも”の毒性値 (4 MU/g) については「3分間煮熟」後の値 (9 MU/g) に比べると低いが、

前後の工程の毒性値 (いずれも 4 MU/g) から判断すると、この工程がそれほど効果的に毒の減弱に寄与しているとは考えられない。中腸腺の毒性値は 60 MU/g から 33 MU/g へとかなり減少している。

一方、加熱用水中には、上記2条件いずれの場合も、1 MU/ml 程度の毒性が検出された。ともに原貝重量の6倍量の水を使用しており、したがって可食部換算 1g 当たり 6 MU 程度の毒性が煮熟水に移行したことになる。

MEDCOF¹⁾によるとカナダ方式で soft-shell clam を缶詰にする場合、本実験の1次加熱に相当する加熱では、剥身をゆるやかに蓋をした container に入れ、大気圧下で 100°C、20 分間 steaming するが、この工程中に毒の 60~80% が分解するとしている。日本の1次加熱の条件はカナダに比して温和であるが、この条件下で

も毒はある程度減少する。

水晒 「3分間煮熱」した貝柱、あるいは“ひも”の水晒前後の毒性はほとんど変わらず、したがって水晒効果はとくにないようである。中腸腺の場合、毒性値はかなりのバラツキを示すが、前後の工程の毒性値から判断すると、水晒効果はさほど大きなものとは考えられない。

一方、「70°C までの煮熱」をした各部位についても水晒前後の毒性はほとんど変わらず、ここでも水晒効果はないように思われる。

2次加熱 1次加熱で「70°C まで煮熱」後、30分水晒した各試料をさらに、70°C、20分間の2次加熱に付したが、いずれの部位も加熱前後で毒性値にほとんど差がなく、また煮熱液の方にも毒性が認められなかった。

水晒 各部位とも水晒前後で毒性値にとくに差がみられなかった。

加熱殺菌 解凍原料、1次加熱処理済みおよび2次加熱処理済みの各試料を肉詰後、前記の3通りの方式で加熱殺菌を行なったが、Table 2 にみるようにいずれの場合にも毒性が激減した。

解凍原料を生詰して缶詰製造したのは、加熱殺菌処理による毒の分解効果が他の場合より明確になると考えたためである。Table 1 および 3 から分かるように、貝柱は本来毒性値が低い、いずれの加熱殺菌条件下でも毒性はスープ中にわずかに残存する程度である。製品換算値では1 MU/g を下まわり、食品衛生上の問題は全くない。“ひも”についてはB方式のとき、固型物に2 MU/g の毒性が検出された1例以外はいずれも2 MU/g 未満であつた。スープも濃縮してはじめて毒性が検出される程度である。しかしこの“ひも”の製品換算の毒性値は、B方式の場合1.7 MU/g となり、毒性の残存率は15%

と、本研究の全製品中、最も高かつた。中腸腺の毒性は固型物で2~4 MU/g、スープではそのままでは検出されなかった。濃縮物の測定値を用いて算出した製品換算値は2 MU/g 未満と、日本および諸外国の生食用の貝類採捕ないし出荷規制値(4 MU/g* または 160 µg saxitoxin 相当量/100 g¹⁾)を下まわっており、食品衛生上の問題は無い。

したがって生詰の場合、加熱殺菌により製品換算値で毒性の85%以上が分解されることになる。

次に、1次加熱処理済み試料の加熱殺菌では製品換算値で各部位とも毒の90%が消失した。貝柱の毒性は事実上完全に消失した。“ひも”の場合、製品換算値で0.7 MU/g が最高で、前記規制値をかなり下まわっている。中腸腺は固型物で2 MU/g 程度の毒性を示すが、スープは濃縮してはじめて毒性が検出されるにすぎず、製品換算値ではすべて1 MU/g をかなり下まわっている。2次加熱処理済み試料の加熱殺菌でも同様に90%の毒が消失した。

上記3例から、当初の平均毒性値がそれぞれ2, 11 および 102 MU/g であつた貝柱、“ひも”および中腸腺はこの加熱殺菌工程で毒の大部分が消失し、中腸腺の場合でも規制値4 MU/g をかなり下まわつた。MEDCOF²⁾はPSPにより毒化したsoft-shell clamを缶詰にすると、毒は90%以上分解するとしているが、本結果もこれとよく一致する。

缶詰貯蔵中における毒性値の変化 1次加熱処理あるいは2次加熱処理済み試料を肉詰し、B方式で加熱殺菌して製造した缶詰について、貯蔵中の毒性値の変化を調べた(Table 2)。

1次加熱処理済み製品については、貝柱、“ひも”とも

Table 3. The toxicity remaining in the canned products immediately after retorting of PSP infested scallops which did or did not undergo primary or secondary heat treatment

Packed materials	Retorting conditions*1	Toxicity*2		
		Adductor muscle	Digestive gland	Others
Scallops untreated (step I-(2))	A	0.1 (5)	1.0 (1)	0.1 (1)
	B	0.1 (5)	1.3 (1)	1.7 (15)
	C	0.3 (13)	0.9 (1)	0.03 (0.4)
Scallops after primary heat treatment and washing (step III-(2)-ii))	A	0 (0)	0.1 (0.1)	0.1 (1)
	B	0 (0)	0.4 (0.4)	0.7 (6)
	C	0.1 (3)	0.4 (0.4)	0.1 (1)
Scallops after secondary heat treatment and washing (step V-(1)-ii))	A	0 (0)	0.2 (0.2)	0.6 (5)
	B	0 (0)	0.3 (0.3)	0.6 (5)
	C	0.1 (3)	0.2 (0.2)	0.1 (1)

*1 Conditions A, B and C represent retorting at 110°C for 80 min, at 122°C for 22 min and at 121°C for 45 min, respectively.

*2 Calculations of the toxicity are based on the A.O.A.C. method. The scores in parentheses are percentages of the remaining toxicity.

* 水産庁長官通達: “ホタテガイ等の貝毒について”, 54 水研第 519 号 (1979)。

に既に加熱殺菌直後に毒性がほとんど消失しており、貯蔵中固型物、スープとも毒性はほとんどあるいは全く認められない。中腸腺では、1, 3, 15 日貯蔵後のもので固型物に 3 MU/g の毒性が認められたが、スープは濃縮後はじめてわずかに毒性が検出された程度であった。

一方、2 次加熱処理済み製品についても、前記の場合とほぼ同様の結果が得られた。中腸腺の毒性値は貯蔵 3, 5, 9 日目に固型物で 3 MU/g と測定され、その後 2 MU/g に下がっている。スープには毒性がわずかに検出される程度である。

上記のように、1 次、2 次加熱処理済み製品ともに、相似た結果で、いずれの部位も大部分の毒が加熱殺菌直後に消失していたため、製品貯蔵中における毒性値の変化を明確に捉え得なかつた。関連して、MEDCOF ら²⁾は scallop *Placopecten magellanicus* の rim (おおよそ本研究の“ひも”に相当する) の毒性が 4~7 日貯蔵中に、製造直後の 20 MU/g から 9.5 MU/g に減少したと報告している。缶詰貯蔵中における PSP 毒性値の消長については別途検討中で、あらためてその結果を報告したい。

以上の諸結果にみるように、PSP によつて毒化したホタテガイの毒性の大部分は加熱殺菌工程中に消失する。カナダにおける貝類の缶詰製造では、予備加熱工程

(100°C の steaming 中 20 分) で毒性の大半が消失し、最終的には 90% 以上が失われるとしている。一方、前記の実験結果にみるように 1 次加熱や 2 次加熱では毒の消失はあまり期待できないが、加熱殺菌工程で当初の毒の大部分が失われるなど、カナダとは缶詰製造工程における毒の減少のパターンがかなり異なっている。しかし、最終的にはほぼ同じ結果となるわけである。このことは PSP を分解するために特別な条件を設定することなく、わが国の一般的な缶詰製造法で、少なくとも本実験に供試した程度の毒化ホタテガイを有効利用できることを示唆している。

最後に、今回より更に高い毒性値の試料についても同様な検討を行なっており、その結果についてはあらためて報告する。

文 献

- 1) A. PRAKASH, J.C. MEDCOF, and A.D. TENNANT: *Fish. Res. Board Can., Bull.*, No. 177, 1-87 (1971).
- 2) W. HORWITZ (ed.): *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 13th ed., A.O.A.C., Washington, D.C., 1980, pp. 298-299.