

魚肉中のアミンの生成について-VI*

—魚肉中のヒスタミンの生成に対する調味料の影響—

太田 冬雄・波江野 利勝

On the Formation of Amine in Fish Muscle-VI —Influence of Seasonings on the Formation of Histamine in Fish Muscle—

Fuyuo OTA and Toshikatsu HAENO

Test was carried out to ascertain the influence of several seasonings mixed in fish muscle on the formation of histamine and ammonia in it during storage.

For the formation of ammonia, sodium chloride was inhibitory, soy a little acceleratory and others (sweet wine, vinegar, spirits and sugars) not influential. On the other hand, for the formation of histamine, sodium chloride was inhibitory, cane sugar and glucose not influential or inhibitory while pH value of muscle added with sugar changed to acid side, and others were not influential.

Therefore, it was considered that the influence of seasonings on the production of histamine in the processed fish products was almost not appreciable, and was far from being accelerating, while in accordance with adding conditions they showed somewhat inhibitory tendencies.

魚肉中のヒスタミン(Hm)の問題は、いうまでもなく中毒因の対象として考えられるからであるが、最近の中毒例¹⁾²⁾ から見ると、単に生魚だけの問題ではなく、むしろ加工品の場合が多い。従って、味淋干等の例から考え、魚体に附加された調味料が、或は Hm の生成に対し何らかの影響を与えているのではないかという事を思わせる。というのは、従来細菌によるアミン生成の作用 pH 域は相当酸性側にあるといわれており³⁾、しかも調味料として加えられた炭水化物系物質が細菌によって酸を生成することは普通に知られている事だからである。

そこで今回は通常用いられる各種調味料が、魚肉中の Hm 及びアンモニア (Am) の生成に対しどんな影響を及ぼすかをしらべた。

実 験

方 法

市内中央市場より求めた新鮮な魚類(主としてサバ)の普通肉を採り細碎、その一定量に各種調味料を所要濃度に混和し、一定の温度(特に示した場合の外は 20°C)に放置して、その間の肉質中の Hm 量及び Am 量の変化を夫々前報⁴⁾と同様の方法で定量した。一部の実験では Hm 量をペーパークロマトグラフィー(前報⁵⁾記載)によって検出し、又後半の実験には pH の測定(東洋濾紙試験紙法)を行った。

結 果

1. サバ肉に市販醤油を 1, 3 及び 5% の割合に混和した場合の結果を Fig.1 に示した。即ち、Am 量の変化は初期腐敗以後に僅か乍ら醤油添加のものに多い傾向が見られ、一方 Hm は醤油の添加量で多少異なった変化が見られたが、特に醤油添加による影響はつかみ

* 本報の要旨は、日本水産学会(東京, 1955, 4)にて発表

難かった。

2. サバ肉に味淋を1,3及び5%量混和した場合の結果をFig. 2に示した。この場合も前の醤油の場合に類似し、Hmは添加量によって多少異なった変化が見られたが、特に影響としての特徴はつかみ難かった。又Amに対する影響も醤油の場合と殆んど同様であった。

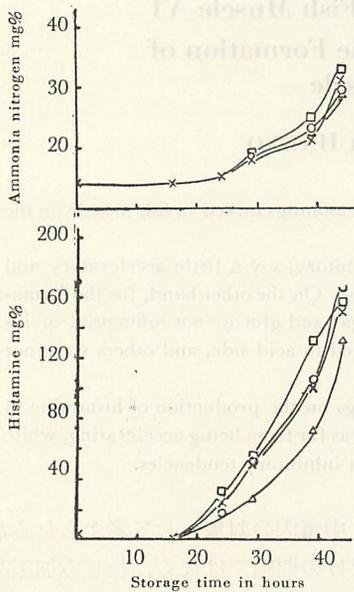


Fig. 1. Influence of soy on the formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel stored at 20°C.

×, ○, △ and □ indicate 0, 1, 3 and 5% of soy, respectively.

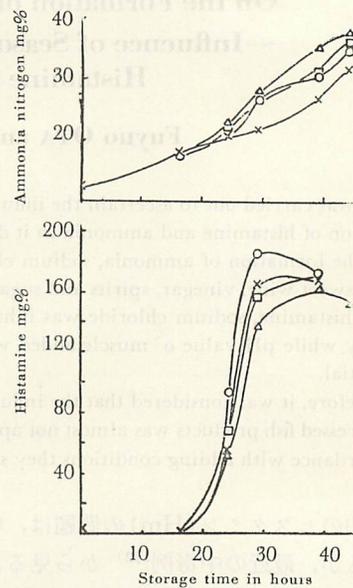


Fig. 2. Influence of sweet wine "mirin" on the formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel stored at 20°C.

×, ○, △ and □ indicate 0, 1, 3 and 5% of sweet wine, respectively.

3. サバ肉に1,3及び5%量の砂糖を添加した場合の結果をFig. 3に示した。Amの変化はいずれも殆ど差はないが、Hmは砂糖の添加量により3,5%の順に影響が現われ、それ程著しくはないが促進している様に見られた。しかるに5,10%添加した場合の結果(Fig. 4)では、5%の場合も僅か乍ら抑制的で、更に10,15%の順に抑制制度が大きくなった。(図に示さなかったが、別に繰返して行った結果にも、砂糖の促進的影響は殆ど見られなかった。)しかも、この場合のpHは明らかに放置時間と共に酸性側に移っている事から考え、魚肉におけるHm生成の作用pH域は、従来の例とはかなり異なる事が予想される。一方、砂糖が5%以上混和されたものではAmの生成も又抑制された。

4. サバ肉に各5%量の葡萄糖、酢及び焼酎を加えた場合の結果をFig. 5に示した。これらの場合も、前項の砂糖の場合と同様、葡萄糖、酢では当然考えられる様にpHは酸性側に変化したが、Hm, Am共に対照よりも少なく抑制的であった。

5. 前実験までの試料魚肉にはすべてサバを用いたので、ここではマイワシを用い、同様の試験を行った。即ち、醤油、砂糖及び味淋の各5%量を加えた時の結果をFig. 6に示した。之をみても、之ら調味料は殆ど影響がなく、Hm, Am共にむしろ僅か乍ら抑制された。

6. 広く食品の貯蔵に用いられる食塩が、Hmの生成に対しどの程度抑制的であるかを

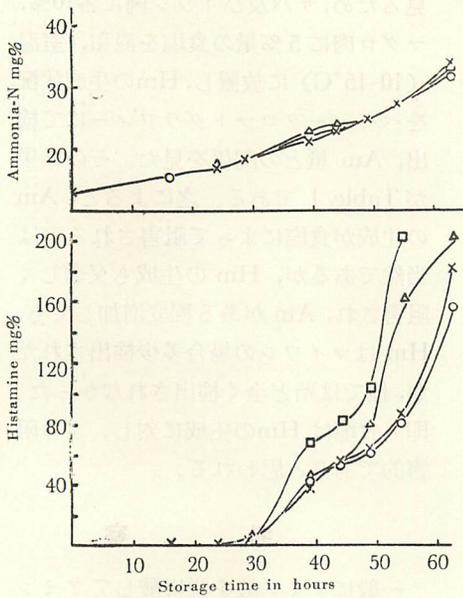


Fig. 3. Influence of cane sugar on the formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel stored at 20°C. (1) x, o, Δ and □ indicate 0, 1, 3 and 5% of cane sugar, respectively.

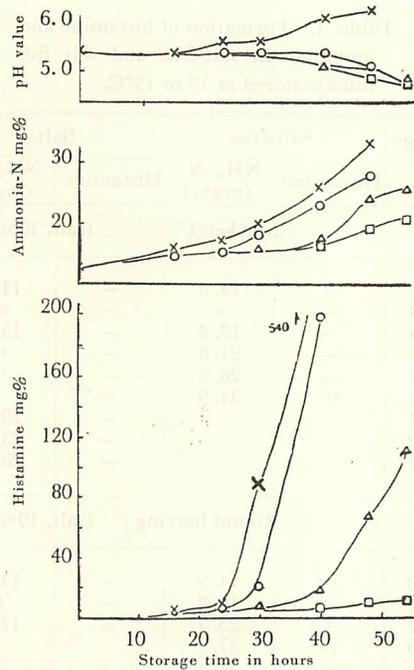


Fig. 4. Influence of cane sugar on the formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel stored at 20°C. (2) x, o, Δ and □ indicate 0, 5, 10 and 15% of cane sugar, respectively.

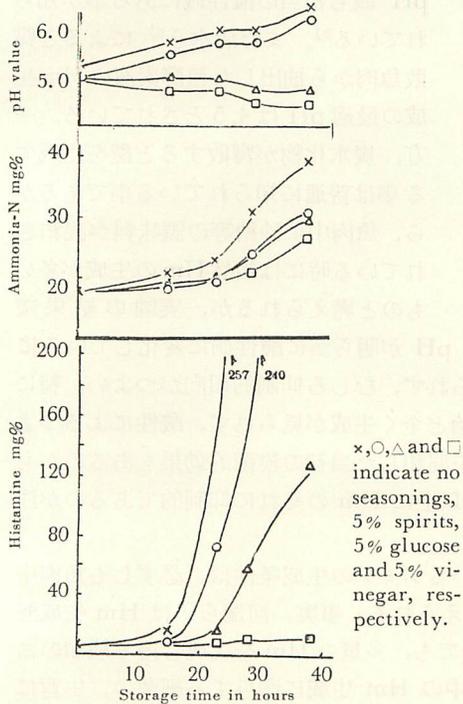


Fig. 5. Influence of glucose, vinegar and spirits on the formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel at 20°C.

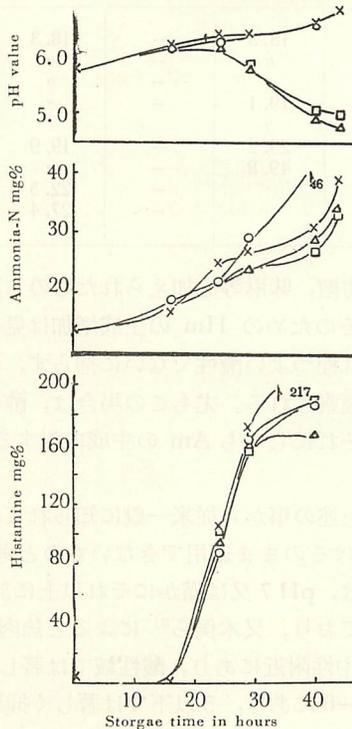


Fig. 6. Influence of soy, cane sugar and sweet wine "mirin" on the formation of histamine and ammonia in muscle of sardine stored at 20°C. Δ 5% sugar, □ 5% sweet wine, o 5% soy, x no seasonings.

Table 1. Formation of histamine and ammonia in salt-free and salt fish muscle stored at 10 to 15°C.

Storage time (h.)	Salt-free		Salt	
	Histamine	NH ₃ -N (mg%)	Histamine	NH ₃ -N (mg%)
Mackerel (salt, 10%)				
0	—	14.9	—	14.9
23	—	"	—	"
46	—	17.4	—	15.8
53	±	21.6	—	"
74	++	26.5	—	"
77	+++	34.9	—	"
94			—	20.8
119			—	23.2
142			—	26.1
Round herring (salt, 10%)				
0	—	14.9	—	14.9
22	—	15.8	—	"
42	+	25.7	±	17.0
49	++	37.4		
66	+++	58.1		
70			+	19.9
91			±	23.2
114			—	25.7
Blue fin tuna (salt, 5%)				
0	—	18.3	—	18.3
17	—	"	—	"
41	±	"	—	"
48	+	19.1	—	"
64	+	"	—	"
89	++	23.2	—	19.9
113	++	49.8	—	"
131			—	22.5
161			—	27.4

見るため、サバ及びイワシ肉に各10%、マグロ肉に5%量の食塩を混和、室温(10-15°C)に放置し、Hmの生成状況をペーパークロマトグラフィーにて検出、Am量との関係を見た。その結果がTable. 1である。之によると、Amの生成が食塩によって阻害される事は当然であるが、Hmの生成も又著しく阻害され、Amがある程度増加しても、Hmはマイワシの場合多少検出されたが、他では殆ど全く検出されなかった。即ち食塩はHmの生成に対し、より阻害的であると思われる。

考 察

一般にアミノ酸を脱炭酸してアミンを生成する微生物の酵素は、微生物が酸性の生育環境に適応した時に形成されるものであり、またその酵素の作用pH域も相当の酸性域にある事が知られている³⁾。また清水ら⁶⁾によると腐敗魚肉から抽出した粗酵素液のHm生成の最適pHは4.5とされている。一方、炭水化物が腐敗すると酸を生成する事は普通に知られている事であるから、魚肉中に砂糖等の調味料が混和されている時には当然Hmの生成が多いものと考えられるが、実験の結果で

は、砂糖、葡萄糖、味淋等を加えられたものも、pHが明らかに酸性側に変化しているに拘らず、特にそのためのHmの生成増加は見られず、むしろ抑制的傾向が強い。特に酢の場合、それ程つよい酸性でないに拘らず、殆ど全く生成が見られず、酸性によるつよい抑制作用が観察される。尤もこの場合は、酢を混和した当初の殺菌の効果もあるのかもしれないが、それにしてもAmの生成に対する以上にHmのそれに抑制的であるのが注目される。

ともかく、上述の事から従来一般に知られているアミンの生成条件は、必ずしも魚肉中のHm生成にはそのまま適用できないものと考えられる。事実、河端ら⁷⁾はHm生成能をもつ菌中には、pH7又は僅かにそれ以上に於ても、多量のHmを生成し得る種類のある事を報告しており、又木俣ら⁸⁾によると魚肉中のHm生成に関与する細菌の、生育に適当なpHは中性附近にあり、酸性域では著しく阻害され、又之ら細菌のHm生成の作用pH域は5-6にあり、5以下では著しく抑制され、種類によっては殆ど生成しないこ

とが報せられている。

要するに、魚肉に混和された調味料の様な炭水化物は、肉中の Hm の生成に殆ど影響なく、むしろ肉質の pH を酸性に変化させ却って抑制作用を示すことが明らかである。

従って、実際の中毒例¹⁾²⁾でその原因食品中に多量の Hm が検出されているが、それは調味料の存在が影響しているのではなく、やはり原料そのものの不鮮、或いは製造過程における肉質の鮮度低下が原因していると考えらるべきであろう。

尚、食塩が、魚肉中の Am の生成に阻害的であるのは当然であるが、Hm の生成に対しより阻害的であるのは注目される。しかし、Hm 生成菌の生育及び Hm 生成の度合が、ある程度の食塩の存在において高い点⁸⁾から考え、食塩の濃度との関係について今後定量的に観察したい。

要 約

魚肉の鮮度が低下した場合の Am 及び Hm の生成に対し、肉中に混和された各種調味料が如何なる影響を及ぼすかを試験した。即ち、1. Am の生成に対しては、食塩が阻害的、醤油が多少促進的である外は殆ど影響がない。2. Hm の生成に対しては、食塩が阻害的、砂糖、葡萄糖等では、(肉質の pH は酸性側に变化したが) 殆ど影響がないか、或は抑制的である。味淋、醤油等では殆ど影響がない。

終りに、本実験に協力された西元諄一君に感謝する。

文 献

- 1) 柳沢文徳：食品衛生，41 (1957) 共立
- 2) 河端俊治・石坂公成・三浦利之：日水誌，21, 335-340, 1167-1170 (1956).
- 3) E. F. GALE: Bact. Rev., 4, 135-176 (1940).
- 4) 太田冬雄・鰺坂比呂志：鹿大水産紀要，5, 134-139 (1956).
- 5) 太田冬雄・福山実：鹿大水産紀要，5, 129-133 (1956).
- 6) 清水亘・池田静徳・黒川慶昭：京大食研報告，No. 12, 49-56 (1953)
- 7) 河端俊治・興津知明・上森正雄：日水学会 (東京, 1955, 4)
- 8) M. KIMATA and M. TANAKA: Mem. Res. Inst. Food. Sci. Kyoto Univ., No. 9, 4-18 (1955)