

魚肉混入ソーセージと獣肉ソーセージの鑑別法としての トリメチルアミンオキシドの応用について

雨 宮 淳 三

A Method for Distinguishing Meat Sausage from the Fish Mixed One, by Trimethylamine-oxide Examination.

JUNZO AMEMIYA

(Laboratory of Veterinary Public Health)

は し が き

近年魚肉ソーセージ，魚肉混入獣肉ソーセージ，及び魚肉混合ハム等，魚肉利用の加工品の生産，又消費がたかまってきており，品目数も多岐にわたっている。単に混用と云う点なら衛生上問題になることはないとしても，その標示の点について誤解をまねく様なものがたまたまある。我が国のハム，ソーセージ製造協会では獣肉に10%迄の魚肉混入は獣肉ソーセージの名でよいとしているが，オールポーク等と標示した内容がそれにとまなわれないものもある。そこで筆者は製品に魚肉が混入されているか否かを鑑別する方法はないかと種々試みてみたが，その中トリメチルアミン，オキシド **Trimethylamine oxide** ($(\text{CH}_3)_3\text{NO}$) を利用して良好な成績を得たので下記に記す次第である。一般にソーセージは種々の材料がねり合わされてあり鑑別に困難するものであり，又更に種々の肉が混入されているのでソーセージを主眼にしたのである。

方法，成績及び考察

魚肉中のトリメチルアミン，オキシド (TMAO と記す) については SHEWAN (1955) のレポート⁽¹⁾にくわしく，図表 1 はその一部で魚の種類，その棲息海域の違いにより魚肉中の TMAO 含有量は異なるが海水産魚には含まれている。(一般に淡水魚の筋肉中には含まれていないとされている)

Table 1. The distribution of trimethethylamine oxide
in the marine world

	North Sea		Arctic
	Limiting values	Average	Average
Skate	250-640	480	540
Dogfish	710-1035	925	930
Cod	220-390	330	550
Haddock	102-275	235	430
Coalfish		213	415

(After Morris, Dyer and Shewan)

勿論日本近海の魚についても報告がある。海産硬骨魚 120mg~980 mg，板鰓類には多量に存在し 1,000mg~1,500mg (REAY G. A. and SHEWAN J. M. (1949))⁽²⁾一般に200~400mg (0.2~0.4%)とされ，少いソーダカツオでも10mg含まれている⁽³⁾。

一方獣肉については如何かと下記の方法により TMAO の検出を行ってみた。TMAO⁽⁴⁾—検体をそのまま乳鉢ですりつぶし秤量後トリクロール酢酸で除蛋白した試料を DEVARDA 合金で TMAO を還元し Trimethylamine (TMA) とし、全TMA窒素を定量し、別に測定した遊離の TMA 窒素を差し引いて TMAO 窒素として算出。

TMA—これも検体をそのまま乳鉢ですりつぶし秤量し、DYER 法 (1945JANU.⁽⁴⁾)、佐々木、藤巻改良方法 (1953⁽⁵⁾) によった。又ディメチールアミン Dimethylamine (DMA) については DYER and MOUSEY (1945 October) によった⁽⁶⁾。検出のデータは図表 2 で、獣肉 (牛, 豚, 馬, 羊, 兎肉) から TMAO, DMA は見出せなかった。

Table 2. The distribution of trimethylamine, trimethylamine oxide and dimethylamine in the undermentioned muscles (mg%)

	T.M.A.	T.M.A.O.	D.M.A.
Beef	20	0	0
Pork	4-8	0	0
Horseflesh	4	0	0
Mutton		0	0
Rabbit	0	0	0
Rabbit (Serum)	0	0	0
Fish, groupers,	12	800	
Fish, tuna, SHIBI,	12	400	
Fish, yellow tail, TARUME		1000	
Whale	12	0	
Egg (White)		0	
Egg (Yellow)		0	

鯨肉は SHEWAN によると TMAO 0~120mg%とあるが検出されなかった。

生肉では以上のようなデータであるが、加熱され、着色料、防腐剤、Na Cl が入っているソーセージでは如何かと主に市販のものについて行ったのが図表 3 で自家製獣肉のものには検出されなかった。しかし市販の獣肉ソーセージの中にはわずかに含まれているのもみられた。

Table 3. Content of T.M.A., T.M.A.O., and D. M.A. in fish and animal meat sausages. (mg%)

	T.M.A.	T.M.A.O.	D.M.A.
Fish sausages			
sold in markets			
A.	27	160	0.45
B.	20	320	0.5
C.		190	
D.		237	
So-called egg sausage	17	150	
Meat sausages sold			
in markets			
a.	20	0 << 50	
b.	20	0 << 50	
c.		60	
Meat sausages (Self made)		0	

a) **加熱による影響** 加熱によるTMAOの影響は佐々木等⁽⁷⁾魚肉中のTMAOから加熱によってTMAを生ずるといふ。又水産動物肉の加熱によってホルムアルデヒド (FA) が生成⁽⁸⁾⁽⁹⁾され、その母体はTMAOであるといわれている⁽¹⁰⁾。加圧加熱されるとFAが生成され同時にDMAが生成され、FAは生成後共存する特定の物質と反応して減少⁽¹¹⁾、DMAが化学的に安定で残るといふ⁽¹²⁾。又TMAOからF⁺⁺の存在でシスティンによって多量のTMAと少量のDMAを生ずるといふ報告がある⁽¹³⁾。

Table 4. Content of dimethylamine (mg%)

	fresh	boiled	putrid	putrid and boiled
Pork	0	0	0	0
Beef	0	0	0	0
Horseflesh	0	0	0	
Meat sausage	0			
Egg sausage	0			
Fish sausage	0.45			
Canned tuna	trace			

ソーセージ製造の場合70°C 15分の加熱がされる。しびを使用して行ったのが図表4で70°C 15分加熱ではある程度、TMAOが減ずることはあるにしてもTMAOが全部なくなることはない。たとえより以上の加熱によってTMAOが検出されなくてもDMAがみられる。併し図表5の如く獣肉にはDMAがみられなかった。DMAの先駆物質が獣肉に含まれていないためと思われる。

Table 5. Changes of T.M.A., and T.M.A.O. contents in fish muscle. (Sample……Tuna, SHIBI) (mg%)

	fresh sample	boiled one	
		80c 10 minutes	80c 20 minutes
D.M.A.	0		0.1
T.M.A.O.	400	200	0
T.M.A.		12	12

魚肉でもTMAがあってDMAがない場合があるのでDMAの検出を最初に行うわけにはいかない。

b) **防腐剤、着色料の影響** ソーセージ、ハム等の防腐剤、着色料には食品添加物、器具及び容器、包装の規格及び基準が食品衛生法⁽¹⁴⁾に基づいて出されている。

ソーセージの防腐剤としてニトロフラゾン (5-Nitrofurfural semicarbazone) [法定許容量, 0.03 g/kg以下, 0.05g/kg以下 (わり製品)], デハイドロ醋酸 (Dehydroacetic acid) [法定許容量0.05 g/kg以下 (清酒), 0.2g/kg (みそ)] のTMAO, DMA 検出過程への影響, 又 NaCl, 着色料の影響をみたがみられなかった。(図表6)

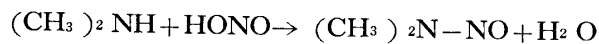
Table 6. Influences of preservatives on measurement of T.M.A.O. and D.M.A. Used samples are fresh fish muscles of yellow-tail (T.M.A.O.……about 1000mg%) and tuna.

Samples mixed with	T.M.A.O.	D.M.A.
a) nitrite (0.07g/kg as nitrite base)	none	none
b) nitrite (0.35g/kg as nitrite base)	none	none

c) nitrite (2.8g/kg as nitrite base)	none	influenced
d) N.F.S. (0.05g/kg)	none	none
e) N.F.S. (0.25g/kg)	none	none
f) dehydro-acetic acid (0.05g/kg)	none	none
g) dehydro-acetic acid (0.2g/kg)	none	none
h) NaCl (10g/kg)	none	none

N.F.S. 5-Nitrofurfural semicarbazone

亜硝酸塩〔法定許容量は亜硝酸根として0.05g/kg (魚), 0.07g/kg (肉)〕, TMAO 測定には影響ないが, 亜硝酸の量が多いと DMA 測定の場合 **dimethylnitrosamine** (黄色中性) が出来, 発色測定に影響する.



法定許容量の40倍で初めて発色が認められ, 法定許容量内では問題にならなかった. 次に腐敗現象に伴って TMAO は減少するので TMAO の測定にあたっては検体は腐敗現象をおこしていない方が望ましい.

以上のことより, ソーセージ, ハム中 TMAO が検出されるものは魚肉が含まれているとみなしてよい. TMAO がなくとも TMA が存在する場合, DMA をみる必要があり, DMA が検出されれば魚肉の存在とみてよい.

次に定量的問題になるが重量%であると検体の水分, 内容物質が区々としているわけで (例えば澱粉量等), 何かを比較の尺度とする必要があり, 検体の粗蛋白質量をそれにして換算し (例えば図表7の如く), ソーセージに混入される魚種が判明すれば魚肉含有量の大概の数が出よう. 鯨肉の検出についてはこの方法は応用されなく, 別の方法 (例えば酸による分解後の, 又は腐敗させた後の脂肪酸の種類をみる等) が考えられるがここではふれない.

Table 7. Content of moisture and crude protein in sausages (Weight percentage)

	Moisture (100c 2hs)	Crude Protein	
		From raw sample	From dried sample
Fish sausage A	69.5%	14.2%	42.7%
Fish sausage B	69.2%	13.5%	42.5%
Meat sausage A	61.6%	14.8%	57.5%
Cod (after another author)		13.5%	
Dogfish (")		15.2%	

要 約

1> 魚肉混入ソーセージ, 魚肉ソーセージと獣肉ソーセージの鑑別法として TMAO の検出は利用性がある. 検体から TMAO が検出されれば魚肉の混入を意味する.

2> TMAO が検出されない場合でも TMA が存在すれば DMA の検出を試みる. そして DMA が存在すれば魚肉の混入を意味する.

3> TMAO, DMA 測定に防腐剤 (法定量の亜硝酸塩, ニトロフラゾン, デハイドロ醋酸), 食塩, 着色料の影響はみられなかった. DMA 測定について亜硝酸塩の量が多ければ影響されるが法定内であれば影響はみられない.

4> 検体はなるべく腐敗していない方が望ましい.

5> この方法は鯨肉検出については適用されない.

附記 この研究については種々親切な御助言をいただいた鹿大水産学部太田冬雄先生に深く感謝

の意を表するとともに、当時教室におった新穂かほる、金関憲両君の協力によるが多かったことを附記します。（昭和38年4月第55回日本獣医学会（東京）で発表）

文 献

- 1) SHEWAN J. M. : *Biochemical Society Symposia No. 6* (1955)
- 2) BEAY G. A. & SHEWAN J. M. : *Advances in Food Research* **2**, 343 (1949)
- 3) 高瀬明：水産食品衛生，**209** (1956)
- 4) -1 DYER W. J. : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **6** (5) 359-367 (1945)
- 4) -2 DYER W. J., DYER F.E., & SNOM J. M. : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **8** 309-313 (1951)
- 5) 佐々木林治郎・藤巻正生：農化，**27**, 420 (1953)
- 6) DYER W. J. & MOUNSEY Y. A. : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **6** (5) (1945)
- 7) 佐々木林治郎・藤巻正生：農化，**27**, 424-428 (1953)
- 8) LUNDE G. & MATHIESEN E. : *J. Ind. Eng. Chem.*, **26** 974-76 (1934)
- 9) 島崎米次郎・池田清三・高井仁八：日衛生化，**2**, 1-11 (1930)
- 10) 服部安蔵・長谷部俊彦：日衛生化，**6**, 326-332 (1934)
- 11) WODSWORTH A. & PANGBORON M. C. : *J. Biol Chem.*, **116**, 423-436 (1936)
- 12) 太田冬雄：日本水産学会誌，**24** (5) 338-341 (1958)
- 13) VAISEY E. B. : *J. Biochem. Physiol.*, **34**, 1085-1090 (1956)
- 14) 食品衛生法，食品，添加物，器具及び容器包装の規格及び基準，（厚生省告示）

R é s u m é

From the standpoint of quality and designation of food, the author recommends the under-mentioned method for distinguishing meat sausage from the fish mixed one.

1) This method consists of detecting trimethylamine oxide (TMAO) content in the sample of sausages. The presence of TMAO is the proof of the mixture of fish meat.

2) In case no TMAO is to be found in the sample, it becomes necessary to detect dimethylamine (DMA). Even the trace of DMA means the mixture of fish meat.

3) To get a proper result, fresh samples should be used.

4) This TMAO test can not be applied for the detection of whale meat in sausage.