

魚肉中のアミンの生成について—I*

—魚介肉の鮮度低下に伴うヒスタミン
及びチラミンの生成—

太田 冬雄・福山 実

On the Formation of Amine in Fish Muscle-I.

—Formation of Histamine and Tyramine
in Muscle of Fish and Shell-fish during Spoilage—

Fuyuo OTA and Minoru FUKUYAMA

魚肉の鮮度低下によるヒスタミンの生成については、すでに五十嵐¹⁾ GEIGER²⁾及び木俣³⁾等の研究があり、その生成は主として細菌の作用によるものとされている。一方ヒスタミンが食品中毒の主因であるかどうかについては論議があるにしても⁴⁾、之が有毒物である事はすでに認められていることで、最近の報告⁵⁾⁶⁾からも明らかである。しかもこのヒスタミンは主として細菌によるヒスチジンの脱炭酸作用の産物であり、一方従来より広く魚肉鮮度の目安として利用されている揮発性塩基は、細菌の脱アミノ或は還元作用によるものであるから、之らの作用の程度によつては、揮発性塩基による鮮度判定は必ずしも危険がないとは云えない。事実木俣等³⁾は之ら両者の生成状況が環境温度によつて相異なる事から、揮発性塩基による鮮度判定は時に危険のあるだろう事を報じている。又 GEIGER⁷⁾は魚肉鮮度の判定にヒスタミンを対象とすべき事を提案している。

この様にヒスタミンは魚肉の品質を食品衛生上から考える時、甚だ重要な対象であつて、上述の様に種々の点が明らかにされては来たが、その品質上の重要性からすると、更に検討されるべき余地があり、殊に鮮度判定という観点から十分な吟味が必要と思われる。

即ちこの点にこの研究をはじめた目的があり、先ずこの実験では各種魚介肉の鮮度低下によるヒスタミン及びチラミンの生成状況と、アンモニア量との関係をしらべた。

実 験

実験方法

新鮮な各種魚介類の肉質を細碎して、室温に放置し、随時その一定量を採つてそのアンモニア (Am) を比色法⁸⁾で定量し、別にヒスタミン (Hm) 及びチラミン (Tm) を次の様な操作を行つて、ペーパーグラフィーによつて検出した。即ち、試料肉に2倍量のアルコールを加えて約30分間加温抽出する事を2回行い、後温水で洗滌、この抽出液及び洗液を合して微酸性とし減圧で濃縮、この濃縮液を常法に従つて10%アンモニア加ブタノールを溶媒として一次元上昇法で展開した。検出はスルファニル酸を用いるデアゾ反応によつた。

Hmの呈色は濃度の増加に従つて色度及び大いさを増したが、定量的にはかなりの誤差があつたので、ここでは呈色の程度を定性的に示した。その検出限界量は魚介肉中の含量にして凡そ5mg%である。

* 本報の要旨は、日本水産学会九州大会(長崎, 1952. 12)にて発表。

結果

a-

ヒラアジ, キビナゴ, ホウボウ, オキノスジエビ及びイカを試料として秋の室温(20~23°C)に放置した場合の結果が Table 1 である。之によるとヒラアジ, ホウボウでは共に 20 時間後 Am 約 13 mg % の時から Hm が検出されたが, Tm の生成はそれよりかなり遅れ検出された。尤もその量はアジの方が多くその後も見られるが, ホウボウは遙かに少なく, その後消失している。

又キビナゴは Hm, Tm 共に 20 時間後 Am 19 mg % の時から検出され, しかも量的には共に前述の種類より多い特徴が見られた。一方シバエビ, イカでは Hm, Tm 共に殆ど検出されず, イカの初期腐敗後に僅かに見られるに過ぎなかつた。

b-

サバ, イワシ, マグロ及びブリを試料として初冬の室温(10~15°C)に放置した場合の結果が Table 2 である。之によると, サバ, イワシ, マグロでは 30~50 時間後約 20 mg % の時から

Table 1. Formation of histamine, tyramine and ammonia in muscle of fish, shrimp and squid stored at 20 to 23°C.

Storage time (hr.)	NH ₃ -N (mg%)	Occurrence of	
		histamine	tyramine
<i>Caranx sexfasciatus</i> (ヒラアジ)			
0	10.2	—	—
20	12.8	+	—
44	19.2	++	++
50	23.2	++	++
68	55.2	++	++
<i>Stolephorus japonicus</i> (キビナゴ)			
0	12.8	—	—
20	19.2	+++	+
22	24.0	+++	+++
25	28.1	+++	+++
41	38.4	+++	+++
<i>Chelidonichthys Kumu</i> (ホウボウ)			
0	11.2	—	—
20	13.6	+	—
44	15.2	+	+
50	18.4	++	±
68	53.6	++	—
<i>Penaeo pis joyneri</i> (シバエビ)			
0	14.4	—	—
2	18.4	—	—
20	36.7	—	—
22	52.0	—	—
<i>Ommastrephes sloani pacificus</i> (イカ)			
0	11.2	—	—
20	19.2	—	—
22	38.4	±	—

Table 2. Formation of histamine, and ammonia in fish muscle stored at 10 to 15°C

Storage time (hr.)	NH ₃ -N (mg%)	Occurrence of histamine
<i>Scomber japonicus</i> (サバ)		
0	13.6	—
23	15.2	—
46	18.4	—
53	20.8	+
74	25.6	++
<i>Etrumeus micropus</i> (イワシ)		
0	14.4	—
22	16.0	—
30	21.6	+
42	24.8	+
49	36.0	++
<i>Thunnus orientalis</i> (マグロ)		
0	17.9	—
41	18.4	±
67	20.0	+
90	23.2	++
113	48.0	++
<i>Seriola quinqueradiata</i> (ブリ)		
0	12.0	—
70	12.8	—
93	13.6	+
115	17.6	++
137	23.2	+++

Table 3. The occurrence of histamine and tyramine and the amount of ammonia in muscle of fish and shellfish stored at 24 to 27°C.

NH ₃ -N (mg %)	Occurrence of		NH ₃ -N (mg %)	Occurrence of	
	histamine	tyramine		histamine	tyramine
<i>Sardinia melanosticta</i> (マイワシ)			<i>Cypselurus agoo</i> (トビウオ)		
10.2	—	—	10.2	—	—
14.4	—	—	14.6	—	—
19.2	+	—	18.4	+	—
23.2	+	—	20.0	+	±
30.4	+	+	25.6	+	+
<i>Trachurus japonicus</i> (マアジ)			<i>Eumakaira nigro</i> (クロカジキ)		
10.2	—	—	7.2	—	—
13.6	—	—	10.2	+	—
17.6	+	—	14.4	+	—
23.2	+	—	19.2	+	+
28.0	+	±	31.2	+	+
<i>Sphyraena japonica</i> (カマス)			<i>Sillago sihama</i> (キス)		
9.6	—	—	11.2	—	—
11.2	—	—	15.2	+	—
13.6	+	—	16.8	+	—
17.6	+	—	20.0	+	+
25.6	+	—	25.0	+	±
<i>Scomber japonicus</i> (サバ)			<i>Octopus vulgaris</i> (タコ)		
10.2	—	—	6.4	—	—
19.2	+	—	10.2	—	—
32.0	+	—	12.8	—	+
<i>Sarda orientalis</i> (ハガツオ)			14.4	+	+
13.6	—	—	16.0	+	+
18.4	+	—	24.0	+	+
22.4	+	—	30.4	+	+
<i>Haliotis japonica</i> (トコゴシ)			<i>Ommastrephes sloani pacificus</i> (イカ)		
6.4	—	—	10.2	—	—
13.6	—	+	15.2	—	—
17.6	+	+	17.6	—	—
28.1	+	+	24.0	±	±

Hm が検出され、量的にも凡そ同様であるが、ブリは約 90 時間後 Am 約 14 mg % の時から検出され、前述のものよりかなりおくれる特徴が見られる。

c —

サバ、ハガツオ、トビウオ、カジキ、カマス、アジ、トコブシ、タコ、イカ及びキスを試料として夏の室温 (24~27°C) に放置した場合の結果が Table 3 である。之によるとサバ、ハガツオ、イワシ、トビウオ、アジでは共に Am 18 mg % 前後の時から Hm が検出され、量的にはサバ、カツオに多いのが観察される。しかし Tm はいずれも Hm よりも遙かにおくれ、Am 20~30mg % に至つても検出されず特徴的である。次にカジキは前述の何れの魚種よりも Am の少い (10 mg %) 時から検出され、Tm も比較的早く生成される様である。又タコ、トコブシでは他の場

合とちがつて Tm が Hm よりも先に検出される特徴が見られる。即ち Hm はトコブシの Am 18 mg %, タコの約 15 mg % の時から見られるに対し Tm は共に約 13 mg % から見られ早い。又イカは Hm, Tm 共に初期腐敗に至つても殆ど検出されず, 秋の室温の場合と同様であった。

考 察

1. 魚肉の鮮度が低下すると殆どいずれの魚種に於ても Hm 及び Tm が生成され, Hm の生成が Tm に先行する。しかもカマス, キス等では Tm は初期腐敗前後までは殆ど検出されず, 有毒アミンとしての Tm は, 魚類の場合概して考慮の対象とならないものと考えられる。しかしその検出限界量は Hm よりかなり高い⁹⁾から更に量的な検討が必要であろう。

2. 鮮度の低下に伴う Hm の生成は魚種によつて相異し, 生成量は一般に従来いわれている様に, サバ, カツオ等の赤色肉に多く, Hm の問題は主として之らの魚種が対象とされるべきことが指摘される。尤も白色肉のカマスが比較的多いが, 之については別に定量的に検討を加えたい。一方生成の速さを Am 量の関係から見ると, 最初に Hm が検出された時の Am 量は魚種によつて相異し, 少ないものではカジキの 10.2 mg %, 多いものではイワシの 21.8 mg % の範囲にあり, 特に気温によつて早く生成される等の結果は見られず, 一般には 15~20 mg % に於て検出されている。

この事はかなり新鮮な状態のものでも多少の Hm を含んでいる事を示すもので, 同時に Hm の問題は当然量的な検討の必要な事を示すものである。

3. イカ, タコ, エビ, トコブシ等の鮮度が低下した場合の Hm, Tm の生成状況は魚類の場合とかなり異つている。即ちイカでは夏及び秋の実験でも共に Hm, Tm は殆ど検出されず, 初期腐敗或はその後に僅かに検出されるに過ぎない。従つてイカの場合 Hm, Tm は共に殆ど問題の対象とならないものと考えられる。この事は元広等¹⁰⁾の結果とはやや異なつているが, 木俣等¹¹⁾の結果と一致する。そしてこの事はエビの場合にも同様にいえる。次にタコ, トコブシでは共に Hm は初期腐敗前に生成されるから魚類の場合と同様に考えられるが, (尤も木俣等¹¹⁾のタコについての結果では, イカと同様その生成量は少いとされている。), それよりも之らの種類の Tm の生成が共に Hm のそれに先行し, しかも最初に検出された時の Am が 13 mg % 前後であることは他の種類の場合と違つた特徴として注目される。即ち之らの種類の鮮度低下における有毒アミンとしては Hm よりも Tm が問題にされねばならないと考えられるからである。

最近村田等¹²⁾はイカの場合に Tm が Hm に先行することを報告しているが, 上述のイカについての結果からすると, その鮮度低下による之らアミンの生成は, 試料, その他の相異によつてかなり異つた変化をなすものと考えられる。それにしても上述のタコ, トコブシの場合と同じ様に Tm が Hm に先行している事実は, 之ら軟体類の鮮度低下における特徴的傾向として注目される。

総 括

1) 一般に魚介肉の鮮度が低下するとヒスタミン及びチラミンが生成されるが, 魚肉ではヒスタミンの生成がチラミンのそれに先行し, タコ, トコブシではチラミンが先行する。従つて魚肉ではヒスタミン, タコ, トコブシ等ではチラミンが, 食品衛生上の対象となろう。又イカ, エビ

ではヒスタミン、チラミン共に殆ど全く生成されず、問題の対象とはならない様に思われる。

2) 魚肉におけるヒスタミンの生成状況は魚種によつて相異し、サバ、カツオ等の赤色肉に多く生成される。又最初にヒスタミンの検出された時のアンモニア量は、一般に15~20mg%で、この関係は環境温度によつて特に差異は見られなかつた。

終りに、本文の御校閲を賜つた北大、小幡彌太郎教授に深謝の意を表する。

R é s u m é

The occurrence of histamine and tyramine in the course of deterioration of 15 species of aquatic animal foods stored at room temperature of summer and autumn, was investigated by paper chromatography in correlation with ammonia content of these fishes.

1) The lowering of the freshness of fish and shell-fish muscle was accompanied by the production of histamine and tyramine with the preceding occurrence of histamine to that of tyramine, but in the case of octopus and ear-shell the occurrence of the latter preceded the former. And in shrimp and squid almost no both amines were produced.

2) The production of histamine in fish muscle during spoilage varied according to the difference of fish species, and it seemed to be remarkable in sardine and bonito. Histamine was detected when ammonia content of fish muscle arrived at 10 to 21 mg %, generally 15 to 20 mg %, this relation being kept fairly constant notwithstanding the shifting room temperatures of summer and autumn.

文 献

- 1) 五十嵐彦仁：日化., 59, 1258—1260 (1938); 日水誌., 8, 161—164 (1939)
- 2) E. GEIGER, G. GOURTNEY and G. SOHNAKENBERG: Arch. Biochem., 3, 311—319 (1944)
- 3) 木俣正夫, 河合 章：京大食研報告., 5号, 21—28 (1951); 6号, 23—29 (1951); 10号, 83—98 (1952)
- 4) 宮木高明：自然, 7(12), 12—20 (1952)
- 5) R. LEGROUX, J. C. LEVADITI, G. BOVDIN and D. BOVET: C. A., 41, 228 (1947)
- 6) 河端俊治, 石坂公正, 三浦利之：日水学会 (東京, 1954, 4) 発表.
- 7) E. GEIGER: Food Res., 9, 293—297 (1944)
- 8) 太田冬雄：日水誌., 17, 309—312 (1951)
- 9) 福田幸平, 小島淳：薬誌., 73, 783—790 (1953)
- 10) 元広輝重, 谷川英一：北大水産研究彙報., 3 (2), 154—174 (1952)
- 11) 木俣正夫, 河合章, 田中幹夫：京大食研報告., 14号, 25—29 (1954)
- 12) 村田喜一, 飯田優：日水学会 (東京, 1956, 4) 発表.