

魚肉中のアミンの生成について—II*

—魚肉中のヒスタミンの生成に
対する温度の影響—

太田 冬雄・鰐坂比呂志

On the Formation of Amine in Fish Muscle-II

—Influence of Temperature on the
Formation of Histamine in Fish Muscle—

Fuyuo Ota and Hiroshi AJISAKA

先に筆者等は魚介肉特に赤色系魚肉の鮮度低下に伴つて生成されるヒスタミンの問題は、量的変化が重要であり特に鮮度判定という観点からすると、従来の鮮度判定規準量との関係を充分検討すべきであり、同時に簡易なヒスタミンの検出、定量法の必要な事を指摘し、すでにその目的の為の方法について報告した¹⁾。

そこで今回は、引つづく課題として鮮度判定指標としてのアンモニア量とヒスタミン生成量との関係を、魚種による相異、特に放置温度の影響と併せて検討した。勿論之に関してはすでに木俣等²⁾の研究があるが、問題の重要性からすると更に資料を得る必要があり、特に初期腐敗前後の状況変化の関係については、より詳細な吟味が必要と思われたからである。

実 験

実験方法

新鮮な各種魚類の肉質（赤色系、白色系各3種）を細碎して種々の温度に放置、鮮度を低下させ、随時その一定量を採つてアンモニア（Am）をネスラー比色法³⁾、ヒスタミン（Hm）を後報記載の方法によつて夫々定量した。即ち Hm の定量操作を要約すると次の如くである。魚肉 2 g に水 10 cc、5% CCl_3COOH 10 cc を加えて振盪、濾過し、濾液を2倍に稀釈する。稀釈液の 1 cc を 0.5% NaOH で中和全量を 2 cc とし之に 4% Na_2CO_3 1 cc を加え氷冷する（3分間以上）。之にデアゾ試薬（氷冷せる 0.1% P-Nitroaniline の N/10 HCl 液の 5 cc に 5% NaNO_2 の 0.1 cc を加え氷冷下に用いる。）1 cc を加えそのまま氷冷呈色させ、3分後醋酸エチル（精製）7 cc を加え約 30 秒間激しく振盪する。静置後上層を採り之に 0.1% Na_2CO_3 5 cc を加えて再び振盪、上層を採り少量の Na_2SO_4 （無水）で脱水後速やかに比色する。（日立製光電比色計、フィルター BG、セル 10 mm）。

尙 Am 及び Hm の測定間隔は出来るだけ密にする様につとめ、初期腐敗前後の観察に主眼をおいた。

結 果

a—

イワシ、アジを用いて夏の室温（28~33°C）、氷蔵庫（16~20°C、及び5~8°C）に放置した場合の結果が Fig. 1, 2 である。16~20°C の場合試料は開放状態の外に密封状態のものをおき、所

* 本報の要旨は、日本水産学会九州支部大会（福岡、1954、11）にて発表した。

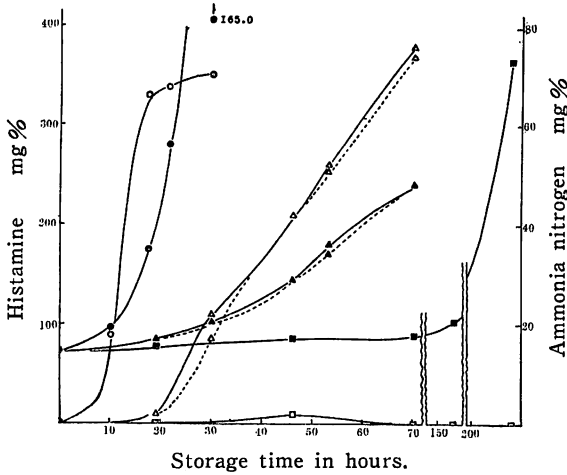


Fig. 1. Formation of histamine and ammonia in muscle of sardine, *Sardinia melanosticta* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 28—33°C
 △ ”, ▲ ”, at 16—20°C
 □ ”, ■ ”, at 5—8°C
 — aerobic, semi-anaerobic

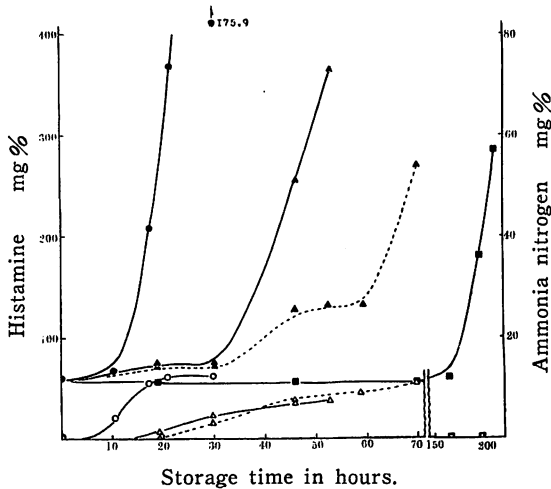


Fig. 2. Formation of histamine and ammonia in muscle of horse mackerel, *Trachurus japonicus* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 28—33°C
 △ ”, ▲ ”, at 16—20°C
 □ ”, ■ ”, at 5—8°C
 — aerobic, semi-anaerobic

謂半嫌氣的條件の影響を比較した。即ちイワシでは、高温の時に最も変化が早く当初より Hm, Am 共にかなり急激に増加し、その生成量は Hm がはるかに Am よりも多く、約 11 時間後のそれは Am 約 20mg % に対し Hm は約 90 mg % にも達し、その後も大きく開いている。中温では好気、半嫌気状態共に殆ど全く同様の傾向で、高温の場合よりも遙かに生成がおそく、更に Am, Hm で状況が異なる。即ち Hm は約 20 時間後から急激に増加しているが、Am は全体として比較的緩慢な変化である。従つて両者の生成量は前の場合以上に開きがあり、約 30 時間後 Am 20 mg % で Hm は約 100 mg % に達している。又低温の時は、前二者より遙かに緩慢で Am は 160 時間頃から急激に増加するが、この時の Hm は 2 mg % 以下で著しく少なくその後も増加しなかつた。

次にアジの場合 (Fig. 2) も同様に高温の時の変化が最も早く、約 10 時間頃から Am は急激に、Hm も増加するが、その生成量はイワシの場合に比し遙かに少く、明瞭に腐敗した状態でも 60 mg % を超えなかつた。中温では好気、半嫌気状態でやや状況を異にし、Am は好氣的で約 30 時間後から急激となるが半嫌気では全体として比較的緩慢である。一方 Hm は両者ほぼ同様の傾向で増加するが、量的には少なく腐敗が進んでも 50 mg % を超えなかつた。

又低温の時は、イワシの場合と全く同様に Am が増加しても Hm の生成は殆ど見られなかつた。

サバ、イトヨリを用いて前項同様の実験を行った結果が Fig. 3 及び 4 である。即ちサバの場合は、前実験と同様高温 (29~33°C) の時の変化が最も早く、Am, Hm の変化は殆どイワシの場合に似ているが、その生成はイワシよりもかなり早く、約8時間後には明らかに腐敗臭を帯び、Am は約 35 mg %, Hm, 290 mg % に達した。中温の時は、Hm は約 10 時間後、Am はそれから更に約 10 時間おくらせて増加し、共にイワシの場合よりも変化が早く、その後は両者殆ど同様の傾向で増加した。しかしその生成量は Hm が Am よりも遙かに多く、約 25 時間では Am の約 23 mg % に対し Hm は約 100 mg % であつた。又低温ではイワシの時と同様変化が緩慢で Am は約 150 時間頃から急激となつたが、この時の Hm は 1 mg % 前後で、20 0 時間後 Am 76 mg % に至つても 40 mg % に過ぎなかつた。

イトヨリの場合では、Am の生成は温度の高い時程急激であるが、Hm はいずれの温度の時にも殆ど生成されず最も多い時でも 2 mg % に達しなかつた。

c—

ハガツオ、カンパチについての結果が Fig. 5 及び 6 である。即ちカツオの場合では、高温の時の変化は前述のイワシ、サバ等の場合と同様の傾向であるが、Hm の生成量は遙かに多量であつた。又中温では、Am は緩慢乍ら増加するに對し Hm は約 30 時間位まで殆ど増加せず、初期腐敗を過ぎた様な状態でも約 1 mg % に過ぎなかつた。しかしその後は Am が比較

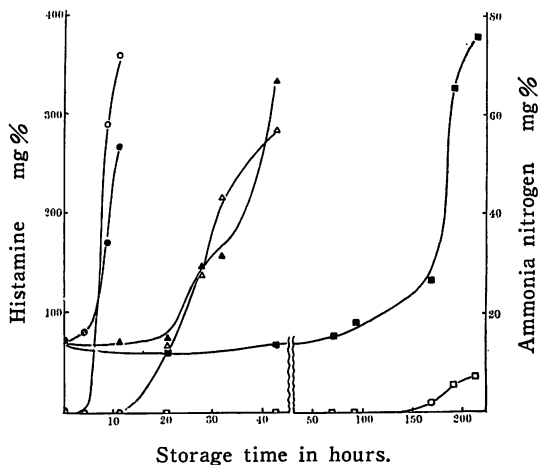


Fig. 3. Formation of histamine and ammonia in muscle of mackerel, *Scomber japonicus* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 29—33°C
 △ " , ▲ " , at 16—20°C
 □ " , ■ " , at 5—8°C

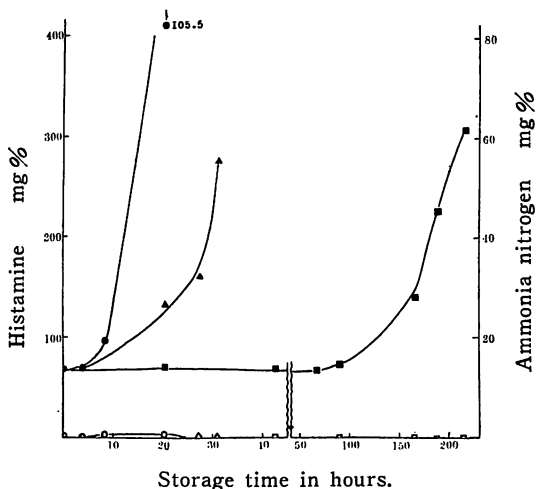


Fig. 4. Formation of histamine and ammonia in muscle of "itoyori", *Euthyoptero ma virgatum* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 29—33°C
 △ " , ▲ " , at 16—20°C
 □ " , ■ " , at 5—8°C

的緩慢なのに対し Hm は急激に増加し、著しく多量に達した。又低温の時は、Am 及び Hm 共に 150 時間頃から増加の傾向を示し、前の実験の場合と異つて Hm 量もかなりの量に達した。

カンパチの場合は前のイトヨリに似て、Am は各温度に応じて夫々生成増加するが、Hm は高温の時に約 30 mg % に達したのが最高で、他はいずれも之よりも低く、低温では殆ど生成されなかつた。

考 察

1) 魚肉の鮮度低下による Hm の生成量は、イワシ、サバ、カツオ等の所謂赤色系魚肉の場合に多く、イトヨリ、カンパチ等の白色肉では殆ど全く生成されず、中間色といわれるアジは両者の中間の生成を示す。之は主として夫々の遊離ヒスチジン量によるのであろうが、ともかく Hm の問題は、赤色肉系のものがその対象となろう。

2) 赤色魚肉における Hm, Am の生成傾向は、温度によつて相異し、実験された温度の範囲 (5~32°C) では一般に温度の高い時には両者殆ど同様に増加するが、低温では Am が増加しても Hm は甚だ少なく問題にならない。尤もカツオの場合は比較的増加するが、之とても明らかに初期腐敗と思われる時でも約 50 mg % で清水等⁴⁾のいう中毒量の 100 mg % には達しない。従つて温度の低い場合 (10°C 以下) では Hm の危険性は殆どなく、出来るだけ低い温度に魚類を貯蔵することは、その意味でも重要な事である。一方鮮度と Hm の問題は高い温度の場合について考慮されるべきで

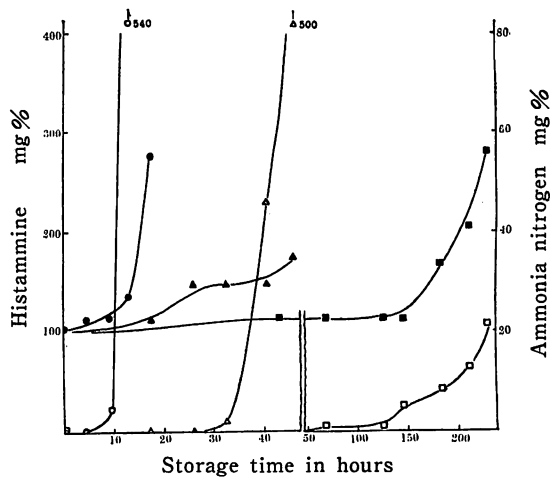


Fig. 5. Formation of histamine and ammonia in muscle of bonito, *Sarda orientalis* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 29—33°C
 △ " , ▲ " , at 16—20°C
 □ " , ■ " , at 5—8°C

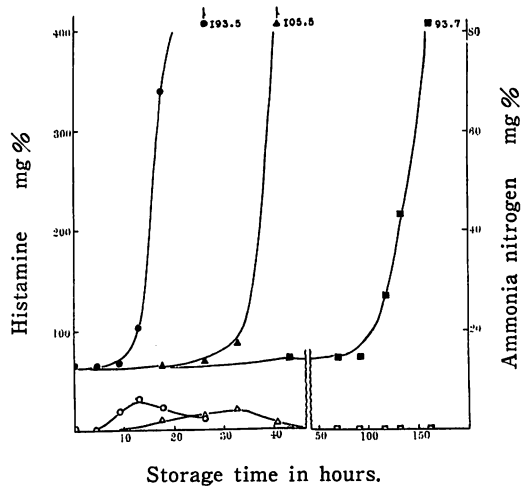


Fig. 6. Formation of histamine and ammonia in muscle of "kanpachi", *Seriola purpurascens* stored at different temperatures.

○ histamine, ● ammonia, at 29—33°C
 △ " , ▲ " , at 16—20°C
 □ " , ■ " , at 5—8°C

ある。

3) 高温 (15~33°C) に於ける赤色魚肉中の Hm 及び Am の生成は、共に温度の高い時に早い。且つ両者の生成相対量は、新鮮状態では Hm は甚だ少ないが、やや鮮度の下つた状態から以後では、多くの場合 Hm の生成が著しく急激で、Am の数倍乃至はそれ以上にも達する。殊にイワシの中温の場合の様に、Am の生成が Hm に比し緩慢な時には一層この開きが大きくなる。このことは之らの鮮度低下の過程では、細菌による脱炭酸作用が他の脱アミノ作用よりも旺盛な事を示すものであろうが、同時に Am による鮮度判定に危険性のある事を示すものと考えられる。そこで Hm の中毒量が問題になるが、清水等⁴⁾のいう 100mg % を目安として Am との関係を見ると、アジの場合ではかなり腐敗の進んだ状態でも 60mg % を超えないから中毒物としての惧れは少ないものと考えられるが、イワシ、サバ、カツオ等ではいずれもその危険性があり、上述の 100mg % 相当量に対する Am は大凡 20~25mg % で、一応 20mg % を限界量とすれば危険性は避けられようである。

しかし注意すべきことは、この限界量附近での Am の僅かな増加に相当する Hm の増加量が著しく多量な事である。即ち Am による判定が、より厳格に行われるか、或は限界量をより充分な点におくしなければ、当然危険性があり、殊に温度の高い時程これが大きくなるものと考えられるのである。

先に木俣等²⁾は揮発性塩基と Hm との生成の関係を研究し、20°C 前後の時には揮発性塩基に対し Hm の生成量が多く、従つてこの温度附近での鮮度判定の危険な事を指摘しているが、上述した様な筆者らの結果からすると、この様な傾向は必ずしも 20°C 前後に限らず、一般に温度の高い (15~33°C) 場合に見られるから、この範囲では共通して危険性があり、しかも温度の高い時程、危険性が大きくなるものと考えられる。

尤も木俣等の場合とは、温度条件、対比している塩基の内容において多少相異しているが、その相異が上述の様な傾向の差異を来したとは考えられず、他に原因があるものと思われる。

要するに、Am 等による鮮度判定には、より厳密な判定、そしてより充分な限界量が設定されるべきであり、更に直接 Hm を定量することによる判定も必要であろうと考えられる。先に筆者が Hm の迅速なる検出、定量の方法を求めた一つの目的は、かかる場合のたを考慮したからである。

総 括

1) 魚肉の鮮度低下に伴うアンモニアの生成は、赤色魚肉、白色魚肉共に殆ど同様であるが、ヒスタミンの生成は、赤色魚肉の場合に著しく、白色魚肉では殆ど生成されない。従つて魚肉の鮮度低下におけるヒスタミンの問題は、赤色魚肉が対象となる。

2) 赤色魚肉におけるヒスタミン、アンモニアの生成速度は温度によつて相異し、5~33°C の範囲では、魚種によらず高温の時程速やかである。

3) 温度の低い (5~8°C) 場合は、アンモニアが増加してもヒスタミンは殆ど生成されない。故にこの温度或は以下では、ヒスタミンは考慮の対象にならないと思われる。

4) 温度の高い (15~33°C) 場合の初期腐敗前後のヒスタミン生成量は、アンモニア量のそれよりも遙かに多く、且つアンモニア量の僅かな変化に対し著しく変化するから、この様な温度条件でのアンモニア等による鮮度判定は危険性があると思われる。

終りに、本文の御校閲を賜わつた北大、小幡彌太郎教授に深謝の意を表する。尙研究費の一部は、文部省助成金によつた。併せて感謝する。

Résumé

The relation between the formation of histamine and that of ammonia in several fish muscles spoiled at the variety of temperature was examined.

1) The increase of ammonia deriving from the lowering of freshness of fish muscle was same in both cases of red and white flesh fish, but the production of histamine was more frequent in the former case and its increasing rate seemed to be parallel to the histidine content of muscle. Therefore, histamine content of white flesh fish during spoilage may be put out of account.

2) The rate of histamine and ammonia formation in the process of decomposition of red flesh fish varied according to the difference of the storage temperature, and, in any case of fish species, if kept within the range of 5 to 33°C, the higher the temperature generally the swifter it was. However, at 5 to 8°C, little histamine was produced, while ammonia increased considerably. So, histamine formation at such low temperature as this or below it, may be put out of consideration.

On the other hand, it was presumed that from the sanitary point of view it would be irrelevant to measure the quality of fish stored at temperature above 15°C by only estimating the ammonia content, for histamine value corresponding to ammonia value at incipient spoilage, before and after it, of fish at such high temperature, changed remarkably with a slight variation of the latter.

文 献

- 1) 太田冬雄, 福山 実: 本誌, 5, 130—134 (1956); 太田冬雄: 日水学会 (東京, 1954. 4) 発表
- 2) 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)
- 3) 太田冬雄: 日水誌, 17, 309—312 (1951)
- 4) 清水 亘, 日引重幸: 日水誌, 20, 206—208, 298—304 (1954); 日水学会 (清水, 1954. 10) 発表