

魚介肉中のチラミンの生成*

太 田 冬 雄**

On the Formation of Tyramine in Fish and Shellfish

Fuyuo OHTA**

Abstract

Some factors affecting the formation of tyramine during storage in the minced flesh of fish and shellfish were studied. The estimation of tyramine was made with the application of the color reaction for tyramine separated from fish extract with ion-exchanger.

The rate of tyramine formation varied with the difference of fish species, being greater in the case of fish having higher autolytic activity (Fig. 1). The formation of tyramine was observed to be due almost entirely to bacterial action. Washing flesh prior to storage or storing it at lower temperature reduced noticeably the formation of tyramine in squid (Fig. 2). The formation rate was larger in viscera than in flesh (Fig. 3). Considerable amount of tyramine in the decaying squid was guessed to have been converted from tyrosine liberated from flesh protein by autolytic and bacterial actions (Fig. 4).

チラミン (Tm) は細菌その他によるチロシン (Tr) の脱炭酸産物として知られ、特異の薬理作用を有し、ヒスタミンその他のアミンなどと共に有毒性物質乃至はその関連性物質とされている¹⁻⁴⁾。一方、魚介肉中にはいうまでもなく結合型および遊離型の Tr が含まれ⁵⁾、遊離型は肉質の鮮度低下により比較的早期に増加するといわれるから^{6,7)}、肉質の腐敗過程では、細菌相にもよるが、一応 Tmの生成が予想される。すでに著者らはこのことを定性的に明らかにし、魚種その他によってはその生成が他の変化に優先する可能性があるから、これについての量的変化の検討の必要なことを指摘した⁸⁾。しかし従来これに関する定性的研究はかなり見られるが^{9,10)}、定量的に検討した例は極めて少ない¹¹⁾。

よって、この実験では先ず、Tm と Tr の分離定量の方法を検討して必要な条件を求め、次いでこれを適用して魚介肉の腐敗過程における Tmの生成とこれに対する二、三の影響要因および Tm と Tr の消長との関係についてしらべた。

実 験

試料の調製

市販の新鮮なサバ、イワシ、タイ、イカおよびエビを入手し水洗後肉質および内臓を採り

* 魚肉中のアミンの生成について-VIII

** 鹿児島大学水産学部水産保蔵学教室 (Laboratory of Food Preservation Technology, Faculty of Fisheries, Kagoshima University).

細碎して用いた。細碎したそのままのものを生肉、煮沸水中で間接に加熱した (50g, 20分) のを加熱肉、トルオール・クロ、ホルム混液 (3:1) 5%量を混和したものを防腐肉とした。これらの一定量づつを広口瓶に採り (防腐肉は密封)、室温又は所定温度に放置し肉質中の Tm, Tr およびアンモニア (Am) 量の変化を測定した。

定 量 法

Tm と Tr:—Tm と Tr には種々の呈色反応があり、従来これに基づく定量法が知られているが、一般に特異性が低く少なくも両者同程度に反応し、さらに他の共存物質によっても影響される。そこで、Tm と Tr を分離した後、比較的特異性の高い方法を選び定量することとした。

Tm と Tr の分離にはイオン交換樹脂 (IRC-50) を用いた。即ち魚肉抽出液 (1:4, 三塩化醋酸又は熱水, pH 値調整) の 5ml を醋酸緩衝液 (0.3M, pH 約 4.8) で処理された樹脂柱 (約 100メッシュ, 5×50mm) に通し, Tm を吸着分離した。流下液は Tr の定量にあて、Tm は樹脂から 2N HCl で溶出した後定量した。標品の Tm, Tr の混合水溶液 (5~100 μ g/ml) についての分離回収率は、前者 93~106%, 後者 102~108%であった。

Tm と Tr の比色定量には、若干の検討工夫後、主としてキサントプロテイン反応法を用い、適宜 α -ニトロソナフトール法を併用した。即ちキサントプロテイン反応法は、特異性は低い (トリプトファン、トリプタミンは Tm, Tr の約 50%程度に呈色した) が、既報¹²⁾の方法中ニトロ化の際に微量の亜硝酸ソーダを併用することによって感度は α -ニトロソナフトール法と同程度に高まり、且つ容易に再現性が得られた。一方、 α -ニトロソナフトール法¹³⁻¹⁵⁾は、特異性が高く (殆ど Tm, Tr のみに特異的) 且つ感度も高かった。しかし試薬の不安定に原因する操作上の煩雑さがあった。この実験では主として CERIOTTI ら¹⁵⁾の方法によった。

以上の操作をサバおよびイカ肉に適用した結果では回収率もほぼ満足できる値が得られた。又、一般にキサントプロテイン反応法によった値は α -ニトロソナフトール法のそれよりも Tr で 15~20%, Tm で 5~10%高かった。この相異はトリプトファンおよびトリプタミンによる影響と思われる。著者¹⁶⁾が魚介肉の腐敗過程におけるインドール誘導体の含量の変化をしらべた結果によれば、トリプトファンとして約 2~4 mg%で、上述の相異にほぼ一致した。

Am:—CONWAY の方法によった。

結果および考察

生魚介肉の腐敗過程における Tm, Tr の消長

サバ、イワシ、タイ、イカ、タコおよびエビなどの細碎肉を室温 (27~32°C) に放置し、Tm, Tr および Am 量の変化を測定した。その結果が Fig. 1 で、Tm はサバ、イカ、イワシおよびタコなどのいわゆる自己分解能の大きい種類の場合に明らかな生成が見られ、初期腐敗前後で 10~20mg%に達し、腐敗の進行と共に増加しイカでは 40~50mg%量に達した。且つこれらの種類では同時に Tr 量は減少したが、その減少量に対し Tm 生成量は遙かに多く、Tm の生成は見掛上減少した Tr のみには帰し得なかった (これについては更に後述する)。

一方、タイ、エビでは Tr 量が徐々に減少し、あるいはかなり消長したに拘らず Tm の生

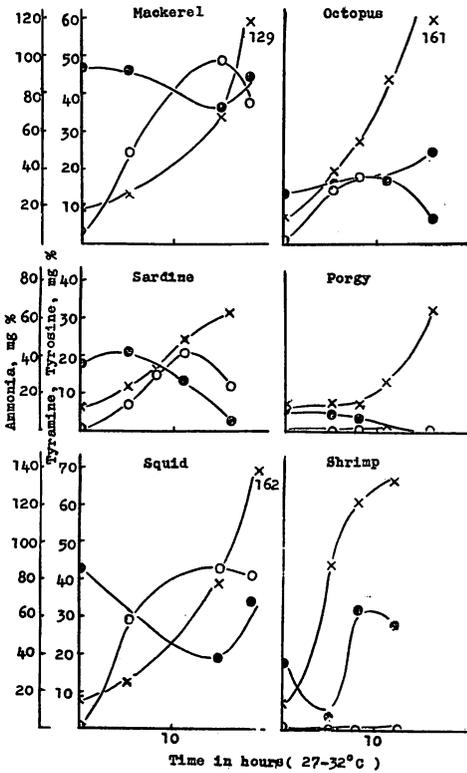


Fig. 1. Quantitative change of tyramine (○), tyrosine (●) and ammonia (×) in minced flesh of fish and mollusca.

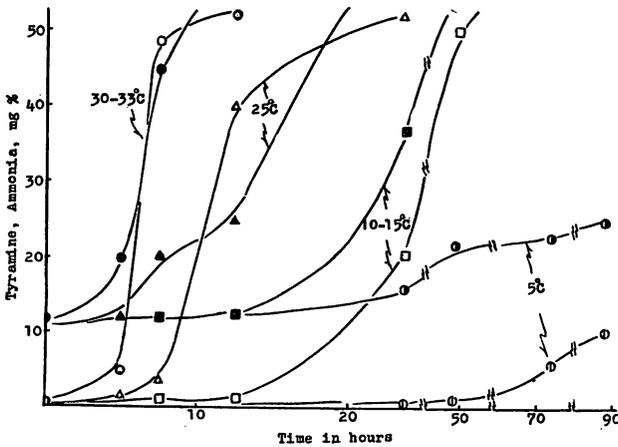


Fig. 2. Formation of tyramine (○, △, □, ⊕) and ammonia (●, ▲, ■, ⊙) in minced squid flesh stored at different temperatures.

成は極めて少なかった。ゆえにこれらにおける Tr は、むしろ Tm 以外の物質に転移されたのであろう。

Tm の生成に及ぼす二、三の影響因子

先ず防腐処理の影響をイカおよびサバ肉についてしらべた。その結果 (図省略後述 Fig. 4 参照) 防腐肉では殆ど全く Tm の生成が認められなかった。ゆえに生肉における Tm の生成は細菌の作用によるものと考えてよいであろう。

次に放置温度の影響をイカ肉についてしらべた。その結果が Fig. 2 で、この実験の温度範囲 (5~33°C) では高温の場合 Tm の生成が大きく、Am の生成変化との関係は既報¹⁷⁾ のヒスタミンの変化との関係に類似していた。即ち、低温の場合には Tm と Am の生成はほぼ平行したが、比較的高温の場合には初

期腐敗前後における Tm の生成が Am の生成よりもかなり急激で、Am の如き鮮度指標物質が少なくてもアミンが異常に蓄積されている場合があり得ることを窺わせる。

次にサバ、サンマおよびイカを用いて、肉質と内臓混合物における Tm の生成量を比較した。その結果が Fig. 3 で放置直前の肉質中には Tm は殆ど認められなかったが、

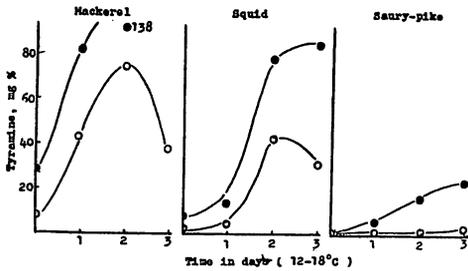


Fig. 3. Formation of tyramine in the minced flesh (○) and viscera (●) of squid stored at room temperature.

内臓物中には明らかに存在が認められ特にサバのそれにはかなりの量が含まれていた。しかも放置中にいずれも増加し特にサバ、イカの場合にかなり顕著で、共に肉質よりも内臓物においてその生成が大きかった。即ち魚介類の品質保持上内臓除去の必要はこの結果からも強められる。なお臓器別には幽門垂、胃腸の場合に生成率が高かった。

又、タコ肉の場合、試料調製前に十分に水洗されたものは、Tmの生成は殆ど見られず、品質保持上水洗処理の有効なことがこの点からもいえる。

生肉、加熱肉および防腐肉における Tm, Tr の消長

上述したように Fig. 1 における Tm 生成量と Tr の減少量とは必ずしも関連しなかった。そこでこの原因を考察する目的でイカ肉を用いて、そのままのもの(生肉)、標品 Tr を 2% 量混和したもの(混和肉)、トルオールにて防腐したもの(防腐肉)、および加熱処理したもの(加熱肉)を調製、室温放置中の Tm, Tr および Am 量の変化を測定した。その結果が Fig. 4 である。即ち生肉における Tm は当初徐々に Am の急増期に急激に増加し、Tr は当初よりかなり急激に増加し Tm の急増期に対掌的に急激に減少した。又 Tr 混和肉における変化も生肉の場合と同様で Tm 生成量は腐敗過程の各段階において生肉のそれより多少多かった。即ち Tm が肉質中の遊離 Tr に由来することを示すもので、このことは加熱肉における Tm の生成増加が Tr の減少と対掌的なことから明らかである。そして又このことからイカ肉中の Tr から細菌の作用によって生産される産物は主として Tm であることが推定される。

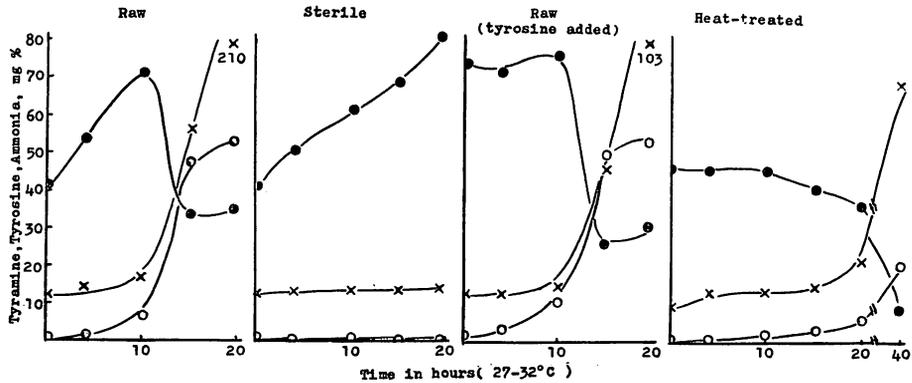


Fig. 4. Fluctuation of tyramine (○), tyrosine (●) and ammonia (x) in raw, sterile and heat-treated squid flesh during storage.

一方、防腐肉における Tr 量は、放置時間と共に段階的に増加しその生成が自己分解作用によっていることが分る。且つその生成量は生肉中の Tr 量と Tm 量から換算された Tr 量との含量よりもかなり少なくその程度は腐敗の初期に大きかった。これは生肉中に生成される Tm が、既存の Tr および自己分解によって生産された Tr からだけでなく、そのかなりの部分は細菌によって肉質から遊離された Tr にも由来していることを示すものと考えられる。従ってこの場合の細菌による肉質蛋白質の分解は初期腐敗以前の段階においても相当に行なわれているものと思われる。

総 括

魚介肉の腐敗過程における チラミン (Tm) の生成に対する二、三の影響要因、ならびに Tm とチロシン (Tr) の消長の関係についてしらべた。

Tm および Tr の定量には、イオン交換樹脂 (IRC-50) による分離とキサントプロテイン反応又は α -ニトロソナフトールによる呈色反応を応用した。

Tm の生成量は魚種によって相異し、自己分解力の大きい種類(サバ、イワシ、イカなど)の場合に多かった。Tm の生成は細菌の作用によった。イカ肉における生成率は貯蔵温度の低い時に、又貯蔵前の水洗が充分な時に小さかった。内臓物における Tm の生成は、肉質よりも大きかった。イカ肉中に生成された Tm のかなりの部分は、肉質酵素および細菌の作用によって肉質蛋白質から遊離された Tr に由来するものと推定された。

文 献

- 1) 三沢敬義 (1939): アレルギー, 1, 9.
- 2) SHEWAN, J. M. (1951): "The Biochemistry of Fish", (R. T. WILLIAMS, ed.), 40 (University Press, Cambridge).
- 3) GORTNER, R. A. and W. A. GORTNER (1950): "Outlines of Biochemistry", 3rd ed., 490 (Chapman & Hall, Ltd., London).
- 4) 岩本多喜男 (1957): 薬誌, 77, 1180.
- 5) 伊藤啓二 (1957): 日水産, 23, 497.
- 6) BRADLEY, H. C. and B. E. BAILEY (1940): *Food Res.*, 5, 487.
- 7) 太田冬雄・西元諄一・城井達夫 (1956): 鹿大水産紀要, 5, 140.
- 8) 太田冬雄・福山実 (1956): 鹿大水産紀要, 5, 129.
- 9) 宮木高明・林誠 (1949): 腐敗研報 (千葉大), 2, 31.
- 10) 元広輝重・谷川英一 (1952): 北大水産彙報, 3, 154.
- 11) 村田喜一・飯田優 (1957): —, 8, 81.
- 12) 太田冬雄・鯉坂比呂志 (1954): 鹿大水産紀要, 3(1), 98.
- 13) UDENFRIEND, S. and J. R. COOPER (1952): *J. B. C.*, 196, 227.
- 14) OTTAWAY, J. H. (1954): *B. J.*, 68, 239.
- 15) CERIOTTI, G. and L. SPANDRIO (1957): —, 66, 607.
- 16) 太田冬雄: 未発表
- 17) 太田冬雄・鯉坂比呂志 (1956): 鹿大水産紀要, 5, 134.