

サバ生肉、缶詰肉並びに市販の水産缶詰中のヒスタミンの定量

竹内伊公子・長田 博光

Determination of Histamine in Fresh and Canned Mackerel, and in Commercial Canned Foods

Ikuko Takeuchi and Hiromitsu Osada

Histamine is formed from histidine in fishes such as mackerel, skipjack and tuna by the action of histidine decarboxylase produced by Morgan's microorganism in red flesh fish and its level is increased during storage at room temperature. It is known that when a great amount of histamine is taken, an allergy-like poisoning is induced.

Recently, FDA provided for a safety guide line on histamine content in canned foods, necessitating a quick, accurate and reliable method for the determination of histamine. The Kawabata's method, one of several methods for determination of histamine, was employed in this study to determine histamine in raw fresh and notfresh mackerel.

Then histamine in several commercial canned foods was determined and was referred to the values of pH, hydrogen sulfide, volatile base nitrogen and ammonia which are the indexes of the freshness of marine products.

Histamine content increased and histidine content decreased according to the loss of freshness of mackerel. Histamine content in the steamed mackerel flesh was lower than in the raw flesh. But after the manufacture or during the storage, histamine content in canned mackerel produced by the raw pack and the steamed meat pack methods was not remarkably different. The histamine analyses in several commercial canned foods indicated differences between the Kawabata's and AOAC's colorimetric methods.

遊離のヒスタジンを多量に含有するマグロ、カツオ、サバ、イワシなどの赤身魚では、腐敗過程でモルガン菌などの産生するヒスタジン脱炭酸酵素の作用によってヒスタミンを生成する。

ヒスタミンは、アレルギー様食中毒をおこす原因物質で、近年のヒスタミン中毒事件以来、FDAではヒスタミン含量でマグロ缶の輸入を規制しようとしている。このヒスタミンの定量法として、河端法¹⁾、AOACの比色法²⁾、蛍光分析法³⁾などがあるが、迅速かつ正確に測定できる方法の確立が急がれている。また、ヒスタミンと魚肉の鮮度の関係も重要な問題になっている。

本報では、サバを用い、原料の鮮度とヒスタミン含量の関係、缶詰製造直後並びに貯蔵中におけるヒスタミン含量の変化について調べるために、河端法に従ってヒスタミン含量を測定した。なお、鮮度の指標には、pH、硫化水素⁴⁾、揮発性塩基窒素⁵⁾及びアンモニア量を用いた。

また、サバ、イワシ、サンマなどの各種市販缶詰のヒスタミン含量を河端法並びにAOACの比色分析法で測定し、比較した。

実験方法

1. 試料

(1) 生サバ

市販の生サバをそのまま（鮮度良好）及び室温に放置して鮮度を故意に低下させたサバ肉（鮮度不良）を試料とした。

(2) 試験缶詰製造条件並びに貯蔵条件

(2)-1 生詰法：試料220gを平2号ラッカー缶に詰め、食塩2gを添加し、密封後115℃、90分間殺菌、冷却して缶詰とし、試料に供した。

(2)-2 蒸煮法：試料220gを平2号ラッカー缶に詰め、100℃、30分間蒸煮後脱水し、2%食塩水を45g並びにトマトソース（Brix11%）を45g添加し、密封後同様に殺菌、冷却して缶詰とし、試料とした。

(2)-3 それぞれの缶詰を室温及び37℃恒温に2カ月間貯蔵した。

(3) 市販缶詰

市販のイワシ味付、サバ水煮、味付、油漬、サンマ味付、マグロ味付、カツオ味付缶詰などを試料に供した。

2. 分析方法

ヒスタミンは、河端ら¹⁾の方法ならびにAOACの比色法²⁾、硫化水素は、Almy³⁾の方法、揮発性塩基窒素は、富山ら⁴⁾の方法に従ってそれぞれ測定した。

アンモニア及びヒスチジンは、日立液体クロマトグラフ034型で分析、定量した。

実験結果及び考察

1. 生サバの鮮度とヒスタミン含量

冷蔵庫及び室温に放置した生サバ（ホモジネート）の放置時間とヒスタミン生成量の関係を表1に示した。室温放置では、かなりヒスタミンの生成が速く、24時間後には大きく変化を示し、29時

Table 1. Relation between freshness and histamine content in mackerel. (At 5°C)

Storage period (hr)	pH	H ₂ S (μg%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)
0	5.90	56.0	21.0	19.6	675	1.0
24	6.02	58.0	23.8	19.1	624	1.7
48	6.00	62.0	33.6	23.7	589	2.1
72	6.12	56.0	35.7	32.6	567	4.6
96	6.20	67.6	36.4	31.6	529	18.6
144	6.41	58.4	44.5	34.5	463	51.0

(At room temperature)

Storage period (hr)	pH	H ₂ S (μg%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histidine (mg%)	Histamine (mg%)
0	5.90	56.0	21.0	19.6	675	1.0
5	6.02	77.4	37.8	29.1	624	1.2
24	6.15	68.8	41.7	31.7	390	8.9
29	6.04	372.4	72.1	53.9	288	62.3
48	6.32	458.8	132.3	105.9	5	166.2

間後にはその生成量は著しく増加した。一方、他の鮮度指標の硫化水素、揮発性塩基窒素及びアンモニア量も増加した。逆に、ヒスチジン含量には著しい減少が認められた。冷蔵庫放置では、ヒスタミンなどの増加及びヒスチジンの減少の傾向はゆるやかで、72時間後にはわずかながらヒスタミンは増加を示した。また、他の指標もわずかに増加をしめした。

この様に、原料の鮮度の低下に従って、ヒスタミン生成量は増加し、他の指標よりもむしろ、魚肉の鮮度との相関がみられた。

2. 蒸煮によるサバ肉のヒスタミン含量

表2に、生サバそのまま（鮮度良好）及び室温に放置して鮮度を低下させたサバ肉（鮮度不良）を蒸煮脱水した場合のヒスタミン含量を示した。鮮度良好及び鮮度不良の試料共に、蒸煮脱水によってヒスタミン含量はわずかに減少した。

Table 2. Changes in histamine content in mackerel by steaming.

	Fresh meat		Notfresh meat	
	Raw meat	Cooked meat *	Raw meat	Cooked meat *
pH	6.13	6.09	6.39	6.21
VBN (mg%)	48.6	0.6	68.8	1.8
H ₂ S (μg%)	15.4	17.0	19.1	24.7
NH ₃ (mg%)	15.3	11.1	19.0	17.3
Histamine (mg%)	5.6	4.2	11.2	7.0

* Cooked meat was steamed for 30 minutes.

3. 缶詰製造によるヒスタミン含量の変化

表3に、鮮度良好及び不良の生サバを生詰法、並びに蒸煮法によって製造した缶詰のヒスタミン含量を示した。鮮度良好及び不良の試料共に、蒸煮法では生詰法にくらべて、蒸煮脱水による効果が認められ、わずかながらヒスタミン含量は低い値を示した。また、トマトソース添加では、ヒスタミン含量の減少は認められなかったが、硫化水素は著しく減少することが認められた。

4. 室温並びに恒温貯蔵におけるヒスタミン含量の変化

生詰法並びに蒸煮法で製造した水煮及びトマトソース漬缶詰の、室温及び恒温貯蔵（37°C）におけるヒスタミン含量の変化

Table 3. Changes in histamine content of canned mackerel in brine and in tomato-sauce.

(Immediately after manufacture)

Sample	pH	H ₂ S (μg%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histamine (mg%)	
Fresh meat	1	6.19	129.0	35.8	25.6	6.1
	2	6.22	125.5	34.9	24.4	4.4
	3	6.05	61.8	30.8	24.9	4.8
Notfresh meat	1	6.26	88.0	41.4	27.5	9.1
	2	6.11	56.1	35.4	26.2	5.3
	3	6.04	39.4	34.4	24.4	4.5

1: 220 g of mackerel meat was packed in Flat No 2 can and 2 g of salt was added and the can was double seamed and sterilized for 80 minutes at 113°C.

2: 220 g of mackerel meat was packed in Flat No 2 can and steamed for 30 minutes. 45 g of 2% brine was added and the can was seamed and sterilized for 80 minutes at 113°C.

3: 220 g of mackerel meat was packed in Flat No 2 can and steamed for 30 minutes. 45 g of tomato-sauce (Brix 11%) was added and the can was seamed and sterilized for 80 minutes at 113°C.

を表4に示した。ヒスタミン含量は、製造直後並びに2カ月間の室温及び恒温貯蔵中、ほとんど変化はみられなかった。

この様に、魚肉中のヒスタミン含量は、鮮度の低下に従って増加し、ヒスタミン含量と魚肉の鮮度には大いに相関がみられた。また、缶詰にした場合のヒスタミン含量では、硫化水素、揮発性塩基窒素及びアンモニア量と異なり、加熱殺菌及び貯蔵における変化はほとんどみられなかった。このことから、加工食品中のヒスタミン含量を測定することにより、使われた原料の鮮度の評価が可能と考えられる。

5. 市販缶詰中のヒスタミン含量

サバ、イワシ、サンマなどの各種市販缶詰中のヒスタミン含量

を表5に示した。河端法及びAOACの比色法によるヒスタミンの測定値を比較した結果、前者は後者のそれにくらべて、比較的高い値を示した。なお、味付やかば焼缶詰などでは、水煮及び油漬缶詰にくらべて、pH及び硫化水素量は極めて低い値を示したが、ヒスタミン含量では、この様な傾向はみられなかった。

Table 4. Changes in histamine content of canned mackerel during storage.
(After storage for two months at room temperature)

Sample		H ₂ S (μ g%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histamine (mg%)
Fresh meat	1	50.2	38.0	28.0	5.1
	2	55.3	37.1	24.5	4.4
	3	28.3	34.9	23.7	5.0
Notfresh meat	1	29.3	38.1	28.2	6.1
	2	19.6	37.3	25.3	5.8
	3	13.0	39.7	27.4	5.6

(After storage for two months at 37°C)

Sample		H ₂ S (μ g%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histamine (mg%)
Fresh meat	1	13.9	41.1	30.4	5.0
	2	42.4	43.3	25.7	3.6
	3	7.3	43.8	28.3	4.5
Notfresh meat	1	60.2	42.2	27.2	5.4
	2	62.9	73.7	46.5	9.4
	3	18.6	70.7	50.6	7.0

1: 2 g of salt was added.

2: in 2% brine.

3: in tomato-sauce (Brix 11%).

Table 5. Histamine content in commercial canned foods.

Sample	Date	pH	H ₂ S (μ g%)	VBN (mg%)	NH ₃ (mg%)	Histidine (mg%)	Histamine(mg%)	
							A	B
Mackerel in brine	8204	6.05	90.8	42.4	30.0	390	4.9	1.4
Seasoned mackerel	9611	5.80	1.7	47.2	35.8	252	3.4	2.0
Mackerel in oil	9803	6.20	40.9	49.5	35.5	422	3.4	1.0
Seasoned mackerel pike	8014	5.99	4.6	50.9	40.3	462	4.0	2.8
Mackerel pike "Kabayaki"	9605	5.80	1.7	46.7	36.3	457	5.0	4.6
Seasoned sardine	9615	5.79	4.6	39.6	36.3	412	3.4	3.7
Sardine "Miryaki"	7526	5.50	3.9	43.8	37.0	279	4.1	4.0
Seasoned tuna	9314	5.68	4.7	52.3	50.8	420	6.5	2.7
Seasoned skipjack	8004	5.69	2.5	42.4	40.3	716	11.2	2.7
Salmon in brine	6801	6.10	170.3	42.4	31.8	77	2.7	1.6

A: Kawabata's method

B: AOAC's colorimetric method

要 約

1. ヒスタミンと魚肉の鮮度との関係を調べた。
2. サバ生肉の場合、鮮度の低下に従って、ヒスタミン生成量は増加し、むしろ、他の鮮度指標よりも鮮度との相関がみられた。
3. サバ生肉中でのヒスタミンの生成には、温度が大きく関与した。冷蔵庫貯蔵では、48時間後にその生成量は2.1 mg%を示し、室温貯蔵では、48時間後には166.2 mg%を示した。
4. サバの蒸煮肉中のヒスタミン含量では、鮮度良好及び鮮度不良の試料共に蒸煮脱水によって、サバ生肉のそれより低い値を示した。
5. 缶詰製造直後、室温並びに恒温貯蔵におけるヒスタミン含量の変化はほとんどなかった。硫化水素量にみられた様に、トマトソースの添加効果はヒスタミン含量ではみられなかった。
6. 市販缶詰中のヒスタミン含量を河端法及びAOACの比色法で測定し、比較した結果、河端法による測定値が全体に高い値を示した。

文 献

- 1) Kawabata, T., Uchida, Y. and Akano, T.: Bull. Jap. Soc. Fish., 26, 1183(1960).
- 2) AOAC, 316(1975).
- 3) Almy, L. H.: J. Am. Chem. Soc., 47, 1381(1925).
- 4) Tomiyama, T. and Harada, Y.: Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., 18, 112(1952).