

ヒスタミンの生成と遊離ヒスチジンの変化に対する魚介類の保存温度の影響

小林 尚 (一般財団法人食品分析開発センター SUNATEC, hikobayashi@mac.or.jp)
 佐藤 孝史 (一般財団法人食品分析開発センター SUNATEC, tsato@mac.or.jp)
 菊川 浩史 (一般財団法人食品分析開発センター SUNATEC, kkikukawa@mac.or.jp)
 小林 政人 (一般財団法人食品分析開発センター SUNATEC, makobayashi@mac.or.jp)
 金子 聡 (三重大学 大学院工学研究科, kaneco@chem.mie-u.ac.jp)

Effect of seafood storage temperature on histamine production and changes in free histidine

Hisashi Kobayashi (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Takashi Sato (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Kouji Kikukawa (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Masato Kobayashi (Food Analysis Technology Center SUNATEC, Japan)
 Satoshi Kaneco (Graduate School of Engineering, Mie University, Japan)

要約

ヒスタミンは、主に赤身魚において、不適切な管理が行われた結果、ヒスタミン生成菌が生成するヒスチジン脱炭酸酵素により、遊離ヒスチジンから生成される食中毒の原因物質である。本研究では、市販の魚介類について、魚介類中のヒスタミンおよび遊離ヒスチジン含量を調べるためのモデル試料を調製し、それぞれ5℃、10℃または25℃の温度で、1日、2日、4日または7日間保存する保存試験を行った後、各モデル試料中のヒスタミン含量と遊離ヒスチジン含量を分析した。その結果から、生成したヒスタミン量と遊離ヒスチジン量の変化について研究を行った。保存試験の結果、赤身魚の他、白身魚やその他魚介類において、ヒスタミンの生成と遊離ヒスチジン量の減少が確認された。また保存後に生成されたヒスタミン量は、遊離ヒスチジン量に近い量であることが確認され、保存試験におけるヒスタミン量と遊離ヒスチジン量の変化に相関性が確認された。このことから、魚介類の遊離ヒスチジン量を調べることで、その魚介類を保存した時に生成されるヒスタミンの最大量を予測することができると考えられた。

Abstract

Food poisoning caused by histamine occurs in 7 to 20 cases every year, and the main cause is the intake of improperly managed red-fleshed fish such as tuna. Histamine is produced from free histidine in fish meat. The changes of the amount of histamine and the amount of free histidine when stored at 5 °C, 10 °C and 25 °C was examined for commercially available seafood. A maximum of 724 mg/100 g of histamine was detected in red-fleshed fish, and a maximum of 11.2 mg/100 g was detected in other seafood. A decrease in the amount of free histidine was confirmed in seafood in which histamine was detected. The amount of histamine produced from free histidine was about the same.

キーワード

ヒスタミン, ヒスチジン, 魚介類, 魚類, 食中毒

1. 緒言

ヒスタミンは、主に赤身魚を取り扱う際に、常温で放置する等、不適切な管理を行った結果、内臓や表皮に存在しているモルガン菌 (*Morganella morganii*) やクレブシエラ・オキシトカ菌 (*Klebsiella oxytoca*) 等のヒスタミン生成菌 (Miyazaki et al., 2010) が増殖する際に生成するヒスチジン脱炭酸酵素の働きにより、魚肉中の遊離ヒスチジンから生成される化学性食

中毒の原因物質として知られている。ヒスタミンの生成機構を図1に示す。

ヒスタミンによる食中毒は、平成23年から令和元年において、毎年、7件から20件が発生し、61人から405人の食中毒患者が発生している。⁽¹⁾ また、ヒスタミン食中毒患者の年齢分布では、0歳から14歳までの比較的低い年齢で多く発生し、保育園、幼稚園や小・中学校等での発生も確認されている (水嶋他, 2010)。⁽²⁾

現在、日本においては食品中のヒスタミン含有量に関する基準は設定されていないが、Codex委員会では、マグロ、イ

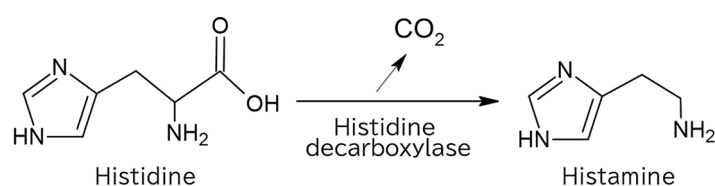


図1：ヒスタミンの生成機構

ワシ等の缶詰や急速冷凍水産加工品等の腐敗基準としてヒスタミン濃度の平均値が10 mg/100 gを超えないこととしている。また魚醤の衛生および取り扱い基準では、40 mg/100 gを超えないこととしている。その他、EUや米国、カナダ、オーストラリア等の諸外国においても、マグロ等の水産食品に対し基準値が設定されている。⁽³⁾

ヒスタミンによる食中毒の予防法としては、魚を保存する場合には速やかに冷蔵および冷凍し、常温での放置時間を最小限とすることや、鮮度が低下した恐れのある魚は食べないことといった方法が提示されている。また、ヒスタミンは熱に安定であることから、生成されると除去することが困難であり、焼き物や揚げ物などの加熱調理済みの食品でも食中毒が発生する。⁽⁴⁾

魚介類におけるヒスタミンに関する研究では、市販の鮮魚および魚介類加工品に対するヒスタミン含量を調査した報告(Kan et al., 2005)、冷凍魚の解凍条件や保存温度とヒスタミンの生成に関する研究(鮫島他, 2000)や、ヒスタミン生成菌に関する報告(Fujii, 2006)がされている。しかし、ヒスタミンの生成量と遊離ヒスチジン量の相関性についてはあまり報告されていない。また、主なヒスタミン食中毒の発生原因である赤身魚についての報告はされているが、白身魚やその他魚介類についての報告は少ない。

本研究では、赤身魚、白身魚およびその他魚介類を対象として、温度を変えて保存した時のヒスタミンの生成量と、遊離ヒスチジン量の変化について研究し、知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

試料として用いた魚介類は、三重県内の小売店およびスーパーマーケットで購入した、以下の赤身魚10試料9種、白身魚5試料5種およびその他魚介類3試料3種を用いた。

- 赤身魚：
ビンナガマグロ、キハダマグロ、天然ブリ、養殖ブリ、真アジ、真サバ、サンマ、カツオ、真イワシ、ヒラマサ。
- 白身魚：
真ダイ、真ダラ、銀サケ、メカジキ、ワカサギ。
- その他魚介類：
紋甲イカ、バナメイエビ、ホタテ。

2. 分析方法

2.1 試薬、装置

ヒスタミン標準品はヒスタミン二塩酸塩(富士フィルム和光純薬株式会社製)を用いた。ヒスチジン標準品はアミノ酸混合標準液B型(富士フィルム和光純薬株式会社製)を用いた。ヒスタミンの測定は株式会社島津製作所製の高速液体クロマトグラフProminenceを用いた。ヒスチジンの測定は株式会社日立ハイテクノロジーズ製のアミノ酸分析計L-8900を用いた。

2.2 ヒスタミン生成モデル試料および試験溶液の調製

魚介類におけるヒスタミン汚染は、試料中に均一ではない

ことから、試料の可食部をミルサー(IFM-800DG、岩谷産業製)を用いて粉碎均質化の調製を行い、これをヒスタミン生成モデル試料(以下、モデル試料)として用いた。このモデル試料約5 gを速やかに採取し、試験溶液の調製に用いると共に、残りのモデル試料を3等分し、それぞれポリエチレン製ボトルに小分けに密閉し、5℃、10℃または25℃に設定した恒温器の中で保存した。5℃は一般的な冷蔵の温度を想定し、10℃は大量調理施設衛生管理マニュアル⁽⁵⁾において原材料及び調理済み食品の温度管理の項に記載された、食中毒菌の増殖を抑制するための管理温度の低温の上限を想定し、また25℃は同マニュアルにおいて、施設設備の管理の項に記載された望ましい調理場の温度の上限を想定して設定した。保存した各モデル試料は、1日、2日、4日または7日後に開封し、良く攪拌した後、約5 gを採取して試験溶液の調製に用いた。

採取したモデル試料は、一般的に用いられている高速液体クロマトグラフ法(日本食品衛生協会, 2015: 784-795; 日本薬学会, 2020: 216-218)またはアミノ酸自動分析法を用いて試験した。すなわち、ポリプロピレン製容器に採取した試料に20%トリクロロ酢酸溶液を5 mL加え、振とう器で30分振とうした後、精製水で50 mLとして、ヒスタミンおよびヒスチジンの抽出液とする。ヒスタミンについては、抽出液の1 mLを取り、内部標準として20 µg/mL濃度の1,8-ジアミノオクタン溶液を0.5 mL加えた後、無水炭酸ナトリウム0.2 gおよび1%ダンシルクロライド・アセトン溶液1 mLを加えて混合し、室温で暗所に一晚反応させ、10%プロリン溶液0.5 mLを加えて攪拌した後、トルエン5 mLを加え、振とう器で10分間振とうし、遠心分離後に有機溶媒層を分取した。分取した有機溶媒層を減圧留去し、残留物をアセトニトリル4 mLに溶解し、孔径0.45 µmのメンブランフィルターでろ過し、高速液体クロマトグラフに注入した。遊離ヒスチジンについては、抽出液の1 mLを取り、孔径0.45 µmのメンブランフィルターでろ過し、アミノ酸自動分析計に注入した。

2.3 ヒスタミンおよび遊離ヒスチジンの測定条件

ヒスタミン

- 分析カラム: Mightysil RP-18 GP (粒子径5 µm, 内径4.6 mm, 長さ250 mm, 関東化学株式会社製)
- 移動相: アセトニトリル-精製水混液(65:35, v/v)
- 流速: 1.3 mL/分
- 波長: 254 nm
- カラム温度: 40℃
- 注入量: 10 µL

遊離ヒスチジン

- 反応カラム: L-8900用標準反応カラム(株式会社日立ハイテクサイエンス製)
- 分析カラム: L-8900用標準分析カラム(株式会社日立ハイテクサイエンス製)
- 移動相: 生体液分析法緩衝液PF-1 KANTO、PF-2 KANTO、PF-3 KANTO、PF-4 KANTO、PF-RG KANTO(関東化学株式

会社製)

- ・ 反応液：日立高速アミノ酸分析計用ニンヒドリン溶液、日立高速アミノ酸分析計用緩衝液
- ・ 流速：0.3 mL/分
- ・ 波長：570 nm
- ・ 反応装置温度：135 °C
- ・ 注入量：20 μ L

3. 結果および考察

3.1 赤身魚のモデル試料について

赤身魚のモデル試料におけるヒスタミン含量と遊離ヒスチジン含量の検査結果を表1に示す。

赤身魚のモデル試料において、調製日の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかった。遊離ヒスチジン含量が最も低い試料は、真アジの112 mg/100 gであり、最も高い試料は、カツオの1552 mg/100 gであった。また、真アジ以外は何れも500 mg/100 g以上であった。

モデル試料の5 °Cの保存においては、1日および2日保存後の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかったが、4日保存後の検査では、サンマから0.3 mg/100 gおよび真イワシから9.2 mg/100 gのヒスタミンが検出された。7日保存後の検査では、ビンナガマグロ、真サバ、サンマ、真イワシおよびヒラマサの5試料からヒスタミンが検出され、特にサンマから60.9 mg/100 g、真イワシから106 mg/100 gと高濃度のヒスタミンが検出された。遊離ヒスチジン含量については、1日から4日保存後の検査では有意な変化は確認されなかったが、7日保存後には、サンマおよび真イワシにおいて減少していることが確認され、サンマおよび真イワシから特に高濃度のヒスタミンが検出されたこととの相関が確認された。

モデル試料の10 °Cの保存においては、1日保存後の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかったが、2日保存後の検査では、サンマおよび真イワシの2試料からヒスタミンが検出され、4日から7日保存後の検査では、ビンナガマグロ、真アジ、真サバ、サンマ、真イワシおよびヒラマサの6試料からヒスタミンが検出された。真アジ以外の何れのモデル試料からも200 mg/100 g以上の高濃度のヒスタミンが検出され、真アジからは比較的低い41.1 mg/100 gのヒスタミンが検出された。この結果は、真アジの遊離ヒスチジン含量が、他の赤身魚に比べ低いことと相関があると考えられた。遊離ヒスチジン含量については、1日から2日保存後の検査では、優位な変化は確認されなかったが、4日から7日保存後では、ヒスタミンが検出された何れのモデル試料においても減少していることが確認された。

モデル試料の25 °Cの保存においては、1日保存後の検査では、真サバ、真イワシおよびヒラマサの3試料からヒスタミンが検出され、2日保存後の検査では、ビンナガマグロ、真アジ、真サバ、サンマ、真イワシおよびヒラマサの6試料からヒスタミンが検出された。4日から7日保存後の検査では、6試料に加え、5 °Cおよび10 °Cの保存ではヒスタミンが検出されなかったキハダマグロ、養殖ブリおよびカツオの3試料からもヒスタミンが検出された。これは試料によって、存在

するヒスタミン生成菌の菌種が異なり、5 °Cおよび10 °Cの保存でヒスタミンが検出された魚種には、ヒスタミン生成菌の中でも*Photobacterium phosphoreum*に代表される低温菌が存在し、25 °Cの保存でヒスタミンが検出されたキハダマグロ、養殖ブリおよびカツオには、ヒスタミン生成菌の中でも*Morganella morganii*や、*Photobacterium damsela*に代表される中温菌が存在 (Fujii, 2006) したためと推測される。また、真アジからは52.2 mg/100 g、カツオからは2.3 mg/100 gのヒスタミンが検出され、その他の試料からは200 mg/100 g以上の高濃度のヒスタミンが検出された。真イワシでは、4日保存後の検査で330 mg/100 gであったヒスタミン含量が、7日保存後の検査で282 mg/100 gに減少した。これはヒスタミン分解細菌 (Sato et al., 1994) の影響を受けた可能性が示唆される。遊離ヒスチジン含量については、5 °Cおよび10 °Cの保存と同様に、何れのモデル試料においても、ヒスタミンの検出に伴い、減少することが確認された。

3.2 白身魚のモデル試料について

白身魚のモデル試料におけるヒスタミン含量と遊離ヒスチジン含量の検査結果を表2に示す。

白身魚のモデル試料において、調製日の検査では、ワカサギから1.1 mg/100 gのヒスタミンが検出された。また、遊離ヒスチジン含量が最も低い試料は真ダラの2.6 mg/100 gであり、最も高い試料はワカサギの12.4 mg/100 gであった。赤身魚の遊離ヒスチジン含量と比較すると、何れの白身魚も赤身魚の約10分の1以下の量であった。

モデル試料の5 °Cの保存においては、1日から7日保存後の検査では、ワカサギのみからヒスタミンが検出された。ワカサギにおいては、7日保存後の検査では、9.3 mg/100 gのヒスタミンが検出された。遊離ヒスチジン含量については、1日から7日保存後の検査では、ワカサギにおいて減少していることが確認され、ヒスタミンが検出されたこととの相関が確認された。また銀サケにおいては、モデル試料調製日の6.4 mg/100 gから、7日保存後には11.9 mg/100 gまで増加していることが確認された。これは、保存中に微生物が増殖し、たんぱく質が分解され、たんぱく質に由来する遊離ヒスチジンが増加 (林, 1970) したためと推測される。

モデル試料の10 °Cの保存においては、1日から4日保存後の検査では、5 °Cと同様にワカサギのみからヒスタミンが検出され、7日保存後の検査では、真ダイおよびワカサギの2試料からヒスタミンが検出された。遊離ヒスチジン含量については、真ダイおよびワカサギにおいて減少していることが確認され、何れもヒスタミンが検出された試料であった。また、5 °Cと同様に、銀サケにおいては、遊離ヒスチジン含量の増加が確認された。

モデル試料の25 °Cの保存においては、1日保存後の検査では、真ダイおよびワカサギの2試料からヒスタミンが検出された。2日から7日保存後の検査では、真ダイおよびワカサギに加え、5 °Cおよび10 °Cではヒスタミンが検出されなかった銀サケからも検出された。これは、赤身魚におけるキハダマグロ等と同様に、魚種によって存在するヒスタミン生成菌の菌種が異なるためと考えられる。遊離ヒスチジ

表1：赤身魚のモデル試料におけるヒスタミンおよび遊離ヒスチジン含量

Latin name	Storage time (days)	Histamine (mg/100 g)			Histidine (mg/100 g)		
		5 °C	10 °C	25 °C	5 °C	10 °C	25 °C
<i>Thunnus alalunga</i> : Binnagamaguro	0		ND			936	
	1	ND	ND	ND	949	939	974
	2	ND	ND	24.1	962	965	944
	4	ND	30.3	542	938	910	296
	7	3.3	351	678	1026	549	9.0
<i>Thunnus albacares</i> : Kihadamaguro	0		ND			1039	
	1	ND	ND	ND	1030	969	1037
	2	ND	ND	ND	998	1062	1044
	4	ND	ND	358	1050	987	89.4
	7	ND	ND	697	1031	1068	1.2
<i>Seriola quinqueradiata</i> (wild): Buri	0		ND			883	
	1	ND	ND	ND	872	875	844
	2	ND	ND	ND	857	895	893
	4	ND	ND	ND	916	913	895
	7	ND	ND	ND	909	883	934
<i>Seriola quinqueradiata</i> (cultivated): Buri	0		ND			929	
	1	ND	ND	ND	879	891	873
	2	ND	ND	ND	943	887	839
	4	ND	ND	415	951	925	410
	7	ND	ND	724	947	907	17.5
<i>Caranginae</i> : Maaji	0		ND			112	
	1	ND	ND	ND	111	111	109
	2	ND	ND	34.3	107	107	58.8
	4	ND	4.4	52.2	108	97.7	2.0
	7	ND	41.1	47.3	107	54.7	ND
<i>Scomber japonicus</i> : Masaba	0		ND			533	
	1	ND	ND	1.5	548	545	526
	2	ND	ND	196	536	562	297
	4	ND	82.2	362	612	448	2.8
	7	20.2	271	339	581	236	1.2
<i>Cololabis saira</i> : Sanma	0		ND			525	
	1	ND	ND	ND	479	536	490
	2	ND	17.6	121	518	479	360
	4	0.3	143	207	478	315	147
	7	60.9	245	203	418	171	3.8
<i>Katsuwonus pelamis</i> : Katsuo	0		ND			1552	
	1	ND	ND	ND	1423	1391	1388
	2	ND	ND	ND	1475	1401	1458
	4	ND	ND	0.4	1480	1381	1444
	7	ND	ND	2.3	1392	1422	1267
<i>Sardina pilchardus</i> : Maiwashi	0		ND			506	
	1	ND	ND	23.8	500	513	458
	2	ND	2.4	298	491	500	114
	4	9.2	139	330	511	319	3.9
	7	106	256	282	321	181	1.7
<i>Seriola lalandi</i> : Hiramasa	0		ND			644	
	1	ND	ND	0.8	601	622	612
	2	ND	ND	239	606	592	220
	4	ND	2.8	334	576	583	2.3
	7	2.9	235	349	601	232	1.3

注：ND < 0.2 mg/100 g.

表2：白身魚のモデル試料におけるヒスタミンおよび遊離ヒスチジン含量

Latin name	Storage time (days)	Histamine (mg/100 g)			Histidine (mg/100 g)		
		5 °C	10 °C	25 °C	5 °C	10 °C	25 °C
<i>Pagrus major</i> : Madai	0		ND			7.9	
	1	ND	ND	1.3	8.3	7.4	7.5
	2	ND	ND	7.4	8.0	8.2	1.0
	4	ND	ND	6.4	8.5	7.6	0.2
	7	ND	3.4	6.6	8.6	1.6	ND
<i>Gadus macrocephalus</i> : Madara	0		ND			2.6	
	1	ND	ND	ND	2.7	2.0	1.8
	2	ND	ND	ND	2.1	1.4	ND
	4	ND	ND	ND	1.2	0.6	ND
	7	ND	ND	ND	0.5	ND	ND
<i>Oncorhynchus kisutch</i> : Ginsake	0		ND			6.4	
	1	ND	ND	ND	8.3	9.3	13.8
	2	ND	ND	0.3	9.3	10.6	15.1
	4	ND	ND	7.3	10.1	12.7	0.8
	7	ND	ND	7.0	11.9	13.2	ND
<i>Xiphias gladius</i> : Mekajiki	0		ND			3.0	
	1	ND	ND	ND	3.4	3.8	4.8
	2	ND	ND	ND	3.5	3.9	5.9
	4	ND	ND	ND	3.7	4.2	ND
	7	ND	ND	ND	4.1	3.2	ND
<i>Hypomesus nipponensis</i> : Wakasagi	0		1.1			12.4	
	1	3.4	4.8	8.9	10.0	7.1	7.8
	2	5.4	6.3	10.2	6.9	3.3	0.6
	4	7.9	8.4	9.8	2.8	0.7	0.6
	7	9.3	7.8	9.6	1.6	ND	0.3

注：ND < 0.2 mg/100 g.

ン含量は、ヒスタミンの検出に伴い、減少することが確認されたが、真ダラおよびメカジキについては、何れの保存温度においてもヒスタミンは検出されず、遊離ヒスチジン含量の減少が確認された。これは存在する遊離ヒスチジン含量が少なく、ヒスタミンが生成されても検出されにくいこと、ヒスタミン分解細菌の影響により検出される濃度に達しなかったことが考えられる。また、銀サケにおいては、ヒスタミンの検出量が低い2日目までは増加が確認されたが、以降はヒスタミンの増加に伴い減少していることが確認された。

3.3 その他魚介類のモデル試料について

その他魚介類のモデル試料におけるヒスタミン含量と遊離ヒスチジン含量の検査結果を表3に示す。

その他魚介類のモデル試料において、調製日の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかった。遊離ヒスチジン含量が最も低い試料はホタテの7.0 mg/100 gであり、最も高い試料はバナメイエビの19.9 mg/100 gであった。赤身魚の遊離ヒスチジン含量と比較すると、何れの試料も赤身魚の約5分の1以下の量であった。

モデル試料の5 °Cの保存においては、1日から2日保存後の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかつ

たが、4日保存後以降では、紋甲イカおよびバナメイエビの2試料からヒスタミンが検出された。紋甲イカにおいては、7日保存後の検査では、8.7 mg/100 gのヒスタミンが検出された。遊離ヒスチジン含量については、ヒスタミンの検出された紋甲イカにおいて減少していることが確認され、バナメイエビおよびホタテにおいては、モデル試料調製日から7日保存後まで遊離ヒスチジン含量の増加が確認された。

モデル試料の10 °Cの保存においては、1日保存後の検査では、何れの試料からもヒスタミンは検出されなかったが、2日保存後の検査では紋甲イカからヒスタミンが検出され、4日保存後以降の検査では、紋甲イカおよびバナメイエビの2試料からヒスタミンが検出された。遊離ヒスチジン含量については、紋甲イカおよびバナメイエビにおいて減少していることが確認され、バナメイエビにおいては、ヒスタミンの検出量が低い4日保存後までは遊離ヒスチジン含量の増加が確認されたが、ヒスタミンの検出量が増加した7日保存後には遊離ヒスチジン含量の減少が確認された。また、ホタテにおいては、遊離ヒスチジン含量の増加が確認された。

モデル試料の25 °Cの保存においては、1日から7日保存後の検査において、紋甲イカおよびバナメイエビの2試料から

表3：その他魚介類のモデル試料におけるヒスタミンおよび遊離ヒスチジン含量

Latin name	Storage time (days)	Histamine (mg/100 g)			Histidine (mg/100 g)		
		5 °C	10 °C	25 °C	5 °C	10 °C	25 °C
<i>Sepia lycidas</i> : Mongouika	0		ND			11.4	
	1	ND	ND	3.6	12.5	12.8	13.0
	2	ND	2.8	10.4	13.8	8.8	1.1
	4	3.1	7.9	9.5	8.3	ND	ND
	7	8.7	9.8	7.7	ND	ND	ND
<i>Litopenaeus vannamei</i> : Banameiebi	0		ND			19.9	
	1	ND	ND	0.8	19.4	23.8	5.3
	2	ND	ND	0.8	24.5	23.7	3.0
	4	0.2	0.6	2.5	27.8	27.4	ND
	7	0.3	2.6	11.2	31.9	6.5	ND
<i>Patinopecten yessoensis</i> : Hotate	0		ND			7.0	
	1	ND	ND	ND	7.7	8.3	10.5
	2	ND	ND	ND	8.9	9.9	10.4
	4	ND	ND	ND	10.3	11.0	10.9
	7	ND	ND	ND	11.3	12.2	12.6

注：ND < 0.2 mg/100 g.

ヒスタミンが検出された。ホタテにおいては、何れのモデル試料からもヒスタミンは検出されなかった。遊離ヒスチジン含量については、ヒスタミンの検出に伴い、減少していることが確認された。

何れの保存温度のモデル試料においても、遊離ヒスチジン含量の増加は、銀サケと同様に、微生物の増殖に伴い、たんぱく質に由来する遊離ヒスチジンが増加したためと推測される。

3.4 ヒスタミンと遊離ヒスチジンの相関

モデル試料で得られた結果から、生成したヒスタミンと遊離ヒスチジンの増減変化割合を、以下の式を用いて計算した。

$$v_1 (\%) = a / c \times 100$$

$$v_2 (\%) = b / c \times 100$$

ここで、 v_1 と v_2 は、それぞれヒスタミンと遊離ヒスチジンの増減変化割合、 a は保存期間中(1日から7日)で最も高いヒスタミン量 (mg/100 g) の重量あたりのモル数、 b は a と同日

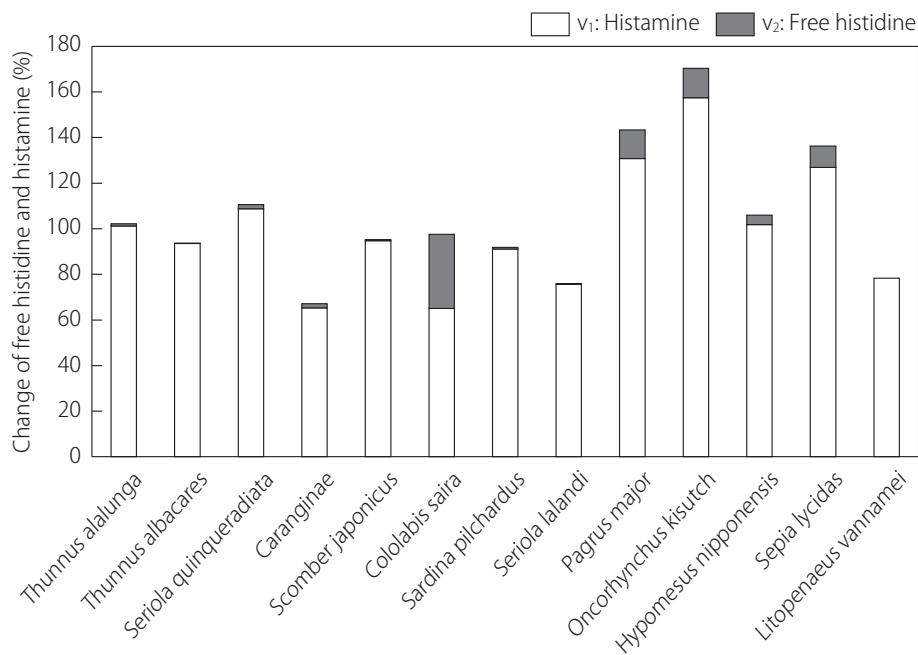


図2：ヒスタミンと遊離ヒスチジンの増減変化割合

の遊離ヒスチジン量 (mg/100 g) の重量あたりのモル数、 c は調製当日 (0日目) のヒスタミン量 (mg/100 g) と遊離ヒスチジン量 (mg/100 g) の重量あたりのモル数の合計である。各モデル試料において、ヒスタミンが一定量 (5 mg/100 g) 以上検出されたモデル試料のヒスタミンと遊離ヒスチジンの増減変化割合 (v_1 および v_2) を図2に示す。

赤身魚においては、真アジの増減変化割合が約67%と最も低く、他のモデル試料は約75%から110%であった。白身魚においては、特に銀サケが約170%と高く、他のモデル試料も約105%から140%と高い割合であった。白身魚は遊離ヒスチジン含量が低いこと、また保存中の遊離ヒスチジン含量の増加の影響があり、調製当日と比較した増減変化割合は、高い傾向になったと考えられた。その他魚介類では、何れのモデル試料も約80%から140%であり、白身魚と同様に遊離ヒスチジン含量の増加の影響から高い傾向になったと考えられた。これらの結果から、殆どの赤身魚のモデル試料において、調製当日の遊離ヒスチジン含量に相当するヒスタミンが生成されていることが確認され、ヒスタミンの生成量と遊離ヒスチジン含量の変化には相関性が確認された。また白身魚およびその他魚介類のモデル試料においては、一部の試料において保存による遊離ヒスチジンの増加の影響が確認されたが、赤身魚と同様にヒスタミンの生成量と遊離ヒスチジン含量の変化には相関性が確認された。

3.5 魚介類のヒスタミンおよび遊離ヒスチジンの変化

赤身魚、白身魚およびその他魚介類のモデル試料におけるヒスタミンおよび遊離ヒスチジン量の変化を調査した結果から、ヒスタミンの生成に伴い遊離ヒスチジン量が減少することが確認された。また、殆どの魚介類については、遊離ヒスチジンの減少量と、ヒスタミンの生成量は同等であり、相関性が確認された。ヒスタミン食中毒の主な原因である赤身魚の複数の魚種から、食中毒を生じる可能性が高く、重篤な症状を呈すとされている100 mg/100 g (Toda et al., 2009) 以上のヒスタミンが検出された。また、ヒスタミン食中毒の原因とされることが少ない白身魚やその他魚介類においても、食中毒を生じる可能性があるとして報告されている10 mg/100 g (Toda et al., 2009) 程のヒスタミンの生成が確認されたことから、赤身魚以外の魚介類においても、ヒスタミン食中毒は発生する可能性が示唆された。

4. まとめ

市販の赤身魚10試料9種、白身魚5試料5種およびその他魚介類3試料3種において、ヒスタミン生成モデル試料を調製し、モデル試料の保存温度におけるヒスタミンおよび遊離ヒスチジンの変化について研究を行った。研究の結果、ヒスタミンが生成された試料においては、何れの試料についてもヒスタミンの生成量に応じて遊離ヒスチジン量は減少していることが確認された。また、殆どの赤身魚において、生成したヒスタミン量は、存在する遊離ヒスチジンに相当する量と同等の量であることが確認されたことから、赤身魚の遊離ヒスチジン含量を調査することで、その魚を保存した際

に生成されるヒスタミンの最大量が推測できる可能性が示唆された。また、この推測された最大量により、その魚によって発生する可能性のあるヒスタミン食中毒の危険性や重篤性を予測する指標に用いることができると考えられた。白身魚やその他魚介類においては、存在する遊離ヒスチジン量を超えたヒスタミンの生成量が確認されたが、存在する遊離ヒスチジン量は少なく、生成される遊離ヒスチジン量も10 mg/100 g未満であったことから、食中毒への影響は少なく、赤身魚と同様に、遊離ヒスチジン含量を調査することで、発生するヒスタミン食中毒の危険性や重篤性を予測できると考えられた。今後、ヒスタミン食中毒の予防のために、様々な魚介類の遊離ヒスチジン含量を調査し、さらなる研究が必要である。

注

- (1) 厚生労働省. ヒスタミンによる食中毒について—ヒスタミンによる食中毒発生状況—. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000130677.html>.
- (2) 厚生労働省. ヒスタミンによる食中毒について—保育園や学校が関係するヒスタミン食中毒について—. <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinzenbu/0000130713.pdf>.
- (3) 食品安全委員会. ファクトシート (ヒスタミン). https://www.fsc.go.jp/sonota/factsheets/140326_histamine.pdf.
- (4) 注3と同じ。
- (5) 大量調理施設衛生管理マニュアル. 衛食第85号別添. 生食発0616第1号, 2017年.

引用文献

- Fujii, T. (2006). Scombroid fish poisoning. *Japanese Journal of Food Microbiology*, Vol. 23, 61-71.
- 林誠 (1970). 食品と腐敗—主として腐敗アミンの消長を中心とした魚介類の腐敗機構—. *食品衛生学雑誌*, Vol. 11, No. 6, 429-438.
- Kan, K., Ushiyama, H., Shindo, T., and Saito, K. (2005). Survey of histamine content in seafood on the market. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, Vol. 46, No. 3, 127-32.
- Miyazaki, M., Hiramoto, K., Yamaguchi, Y., Arita, T., Kato, H., Nasu, T., Watanabe, S., Okimura, Y., and Miyoda, Y. (2010). Survey on histamine-producing bacteria in fresh fishes for seeds. *Annual Report of Miyagi Prefectural Institute of Public Health and Environment*, Vol. 28, 36-38.
- 水嶋好清・坂本裕美子・廣地敬・竹下紀子・小金澤望・伊藤はるみ・三薺雄 (2010). 学校給食におけるヒスタミン食中毒事件の原因調査. *札幌市衛生研究所年報*, Vol. 37, 52-55.
- 日本食品衛生協会 (2015). 食品衛生検査指針—理化学編—. 日本食品衛生協会
- 日本薬学会 (2020). 衛生試験法・注解. 金原出版.
- 鮫島陽人・鶴木隆文・下野かおり・間世田春作 (2000). 冷凍魚の品質管理に関する研究—冷凍カツオの処理工程におけるヒスタミンの挙動—. *鹿児島県工業技術センター研究報*

告, No. 14, 35-38.

Sato, T., Fujii, T., Masuda, T., and Okuzumi, M. (1994). Changes in numbers of histamine-metabolic bacteria and histamine content during storage of common mackerel. *Fisheries Science*, Vol. 60, No. 3, 299-302.

Toda, M., Yamamoto, M., Uneyama, C., Morikawa, K. (2009). Histamine food poisonings in Japan and other countries. *Kokuritsu Iyakuhin Shokuhin Eisei Kenkyusho Hokoku*, Vol. 127, 31-38.

(受稿：2021年7月1日 受理：2021年7月28日)