魚醤油のヒスタミン蓄積機構と 除去法について

CODExにおいて魚醤油のヒスタミンの基準値は400ppmに設定される予定であるので、魚醤油のヒスタミンの低減は重要である。著者は魚醤油のヒスタミンが *Tetragenococcus halophilus* のピルボイル型ヒスチジン脱炭酸酵素により、ヒスチジンから生成されるので、ヒスタミン非生成の *T.halophilus* スターターとショ糖を魚醤油諸味に添加することにより、ヒスタミンを低減できることを明らかにした。さらに、魚醤油にベントナイトを2%添加することにより、ヒスタミンを約20%低減できるが、前者の技術の方が経済的に有効であることを明らかにしたので、解説いただいた。醤油、味噌醸造におけるヒスタミン生成菌は魚醤油と同様であるので、多いに参考にしていただきたい。

里 見 正 隆

はじめに

近年、消費者の嗜好の多様化、食の安心安全志向の高まりから、アミノ酸等の単独調味料に代わって発酵調味料等のエキ系調味料の需要が高まっている（第1図）¹⁾。また、低（未）利用魚や加工残滓の利用促進（リサイクル）等の観点から魚介類を利用した発酵

調味料の製造量も増加し、和風だし、麺つゆ等に使われるようになった。しかし、魚介類を原料とする魚醤油はしばしばヒスタミンを蓄積することが報告され²⁾、その対策が望まれている。さらには、CODExにおいて魚醤の規格基準策定の動きがあり、ヒスタミンの基準値は400ppmに設定される予定である（<http://www.codexalimentarius.org>）。筆者らは安心・安全な

調味料消費動向

第1図 日本国内の調味料需要動向(文献1より)

Study on Histamine Accumulation Mechanism and Histamine Reduction Methods in Fish Sauce
Masataka SATOMI (National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency)

魚醬油の製造法確立のため、近年生産量の増加している麴添加魚醬油の発酵中の化学成分・細菌相の変化と、これまであまり知見のなかった魚醬油由来の好塩性ヒスタミン生成乳酸菌やヒスタミン蓄積抑制手法等について研究している³⁻⁵⁾。今回は魚醬油におけるヒスタミン蓄積機構および蓄積されたヒスタミンの除去方法について紹介する。

1. 魚醬油

魚醬油は東南アジアを中心に製造される魚介類を原料とした発酵調味料で、独特の風味を持ち、タイのナンプラー、ベトナムのニョクマム等が有名である。日本では秋田のしょつつる（ハタハタ）、石川のいしる（イカ）、香川のイカナゴ醤油（イカナゴ）等が知られている⁶⁾。現在、日本国内における主要な調味料は大豆醤油であるが、これらの魚醬油は地域に根差して少量ではあるが現在でも製造販売されている。日本の伝統的な魚醬油製造では、原料として魚介類と食塩（終濃度20%～25%）のみを使用し、発酵期間は1年以上に及ぶ。魚醬油の歴史、種類等は成書を参照されたい^{6,7)}。伝統的な魚醬油の製造量は減少傾向にあるが、麴等を添加して風味を改善した新規天然発酵調味料の製造量は増加している⁸⁾。麴を添加する魚醬油の製造法を第2図に示した。

(1) 発酵様式

魚醬油の原料である魚肉はタンパク質に富み、遊離アミノ酸としてグルタミン酸等のうま味成分を豊富に含んでいるため、魚醬油製品の全窒素量は大豆醤油のそれに匹敵し、うま味成分の分析値も遜色ない^{8,9)}。魚醬油発酵過程のタンパク質分解は魚肉由来の自己消化酵素によるとされ、麴を添加した場合は麴由来の酵素も分解に大きく寄与する。発酵中の化学成分と微生物数の変遷を第3図に示す。発酵初期において全窒素量とアミノ酸量が増加、pHの低下、麴菌を含む微生物数の増加が観察され、優占微生物として *Staphylococcus* spp. が分離された。その後、好塩性乳酸菌数 *Tetragenococcus* spp. の増加に伴い、pHが5.0程度まで低下し、全窒素量の蓄積も鈍化した。一般生菌数は発酵初期に減少して以降、一定の菌数が維持された。発酵中に一般細菌として計数されるものは *Bacillus* spp. で、もろみ中は高塩分環境であるため芽胞の状態で存在していると考えられた。麴菌は発酵初期に増殖したが、好塩性乳酸菌と入れ替わるように減少し、やがて検出限界以下となった。アミノ酸、有機酸、全窒素量等の挙動は微生物相の変遷と良く対応していた。魚醬油の発酵熟成には自己消化酵素や麴の作用が重要であるが、好塩性乳酸菌による乳酸発酵も同時に起きていることが分かる。

第2図 麴添加魚醬油製造法

第3図 ニギス魚醤油発酵中の細菌数，化学成分の変化

上図，●好塩細菌数，■一般生菌数，▲真菌数(主に麹菌)；下図，■全窒素量，▲pH

(2) 化学成分と官能的特徴

麹添加魚醤油の最終製品および比較対照のための大豆醤油とニョクマムの化学成分を第1表に，官能的特

徴を第2表に示した⁸⁾。大豆醤油を基準に比較すると，色調は麹添加魚醤油において大豆醤油に近い値を示したのに対し，ニョクマムは明度が高かった。有機酸量

第1表 各種魚醤油および大豆濃口醤油の色，化学成分および菌数の比較(文献8より)

項目	ニギス (麹添加)	ニョクマム	大豆濃口
色調 L*	41.68	20.61	11.26
a*	38.94	32.14	32.14
b*	70.75	35.22	19.26
pH	4.75	5.32	4.58
食塩分 (g/100ml)	20.5	26.1	16.3
全窒素分 (g/100ml)	1.77	2.31	1.57
無塩可溶性固形分 (%)	15	15	19
VBN (mg/100ml)	132	421	126
ヒスタミン (mg/100ml)	28.9	11.7	5.0
アミノ酸量 (mg/100ml)	7956	13682	6843
有機酸量 (mg/100ml)	2201	1319	1885
乳酸量 (mg/100ml)	1695	412	700
一般生菌数 (cfu/g)	ND	ND	ND

* 色差計の測定値
 VBN: 揮発性塩基窒素
 ND: 検出限界以下
 -: 測定せず

第2表 各種魚醤油と大豆濃口醤油の風味の特徴(文献8より)

サンプル名	香り	味
大豆濃口醤油	(モルト／カラメル) 様	塩味, 甘味
	おかき様, 醤油様	旨味, 酸味
	発酵・熟成香, 酸臭	先味 (甘み)
ニョクマム	発酵・熟成香, 腐敗臭	塩味, 旨味,
	(干物・魚) 様, 酸臭	酸味, エグ味
	糞便臭／トンコツ・チーズ様	後味 (うま味)
ニギス	モルト様, HVP 様	塩味, 甘味, 旨味
	発酵熟成香 (干物・魚) 様	後味 (うま味)

も麴添加魚醤油では大豆醤油と同様の傾向を示したが、ニョクマムは乳酸が少なく、酢酸が多い傾向が示された。また、麴を添加して発酵させた魚醤油の味・香りは、ニョクマムが腐敗臭やえぐみを含んでいるのに対し、大豆醤油に近いものであった。大豆醤油において先味が特徴的であるのに対して魚醤油では後味が強く感じられると判定された。麴の使用により原料魚の特徴が若干抑えられるが、日本人の嗜好に合う発酵調味料の製造が可能となった。

2. 魚醤油のヒスタミン蓄積

魚醤油の製造は日本各地で試みられ、製造量も増加しているが、発酵中にしばしば、ヒスタミンの大量蓄積を引き起こすことがあり (2,000ppm 以上)、問題となっている。第4図に実際にヒスタミンを大量蓄積した魚醤油の製造中のヒスタミン含量の変化を示した。本項ではアレルギー様食中毒の原因物質であるヒスタミンについての概略に続いて、魚醤油から分離されたヒスタミン生成菌の特徴、発酵中のヒスタミン生成菌の消長について紹介する。

(1) ヒスタミンについて

ヒスタミンは分子式 $C_5H_9N_3$ 、分子量 111.14 の活性アミンで、アミノ酸であるヒスチジンの脱炭酸反応で誘導される。無色、無臭で一般的な加熱調理では分解しない。人体では肥満細胞のほか、好塩基球やECL細胞 (enterochromaffin-like cell) がヒスタミン産生細胞として知られている。血圧降下、血管透過性亢進、平滑筋収縮、血管拡張、腺分泌促進などの薬理作用があり、食品中に蓄積されたヒスタミンを摂取すると、アレルギー様症状を呈する (アレルギー様食中毒)¹⁰⁾。食中毒の原因となるヒスタミンは、食品中のヒスチジ

ンが、微生物により変換されて生じるもので(第5図)、食品のなかでもサバやマグロなど、ヒスチジンを大量に含む赤身魚が原因食品となることが多い。水産物のヒスタミン生成の原因となるのは主に腸内細菌、海洋細菌および乳酸菌で、鮮魚の場合は主に腸内細菌および海洋細菌、発酵食品の場合は乳酸菌による蓄積事例が報告されている。水産物のヒスタミン量についてCODEXをはじめ各機関で規制値を設けているが、我国では規制値を設定していない。毎年、学校給食等で

第4図 ヒスタミンを蓄積した魚醤油もろみ中のヒスタミン生成菌数の挙動

上図, ●好塩性乳酸菌数, ▲ヒスタミン生成菌数, ◆一般生菌数; 下図, ◆正常発酵した時のヒスタミン量, ●ヒスタミンを蓄積した試料のヒスタミン量

第5図 ヒスチジンからヒスタミンへの変換

20 件程度の食中毒事例が報告され、患者数は 500 名程度、死亡例は報告されていない。日本国内では原因食品として赤身魚加工品が多いとされている^{11,12)}。赤身魚には遊離のヒスチジンが大量に含まれるため（例：イワシ 900mg/100g 程度）、魚醤油製造に使われる原料魚の種類によってはヒスタミンの大量蓄積が懸念される。

(2) ヒスタミン生成菌

ヒスタミン生成菌はヒスチジン脱炭酸酵素 (HDC; EC 4.1.1.22) を有し、低 pH ストレスに应答してヒスタミンを生成すると考えられている¹³⁾。本酵素には 2 種類のアイソザイムが存在することが知られており、補酵素にピリドキサル五リン酸 (PLP) を要求する PLP 依存型酵素と、活性中心がピルボイル基であるピルボイル酵素に分けられる。PLP 依存型 HDC はグラム陰性菌の他、哺乳類の肝臓等に存在し、ピルボイル型 HDC はグラム陽性細菌にのみ存在する。発酵食品で問題となるのはピルボイル型 HDC であり、分子量約 200kDa, α , β サブユニットで構成されるヘテロ六量体である¹⁴⁾。本酵素は *Lactobacillus* 属や *Oenococcus oeni* 等の乳酸菌, *Staphylococcus* sp., および *Clostridium perfringens* のようなグラム陽性菌に存在し、チーズ、ワイン等の農産発酵食品の製造において問題となる¹⁵⁾。水産発酵食品では好塩性乳酸菌 *Tetragenococcus* spp. がヒスタミン生成菌として分離されている¹⁶⁻¹⁸⁾。筆者らがヒスタミンを約 2,000ppm 蓄積していた魚醤油もろみのヒスタミン生成菌の種類、性状を調べたところ、好塩性乳酸菌 *T.*

halophilus および *T. muriaticus* が魚醤油のヒスタミン生成菌として分離された¹⁹⁾。*T. halophilus* は魚醤油もろみの優占菌と同種で増殖に高濃度の食塩を必要とし（至適食塩濃度 7-10%）、大豆醤油や味噌から常在菌として分離される²⁰⁾。魚醤油から優占菌として分離されたほとんどの株はヒスタミンを生成しなかった（ヒスタミン生成菌の占有率は 0.1% 以下）。ヒスタミン生成菌は培地の pH が 5.0 以下、培養温度 10℃ 以下および 40℃ 以上では増殖しなかったが、培地の pH が低い程、ヒスタミンを活発に生成した（第 6 図）。今回調べた分離株については食塩濃度 0 - 20% で良好に発育し、25% では極端に発育が悪かった。増殖温度、食塩濃度はヒスタミン生成菌の増殖に影響を与えるが、ヒスタミン生成にはほとんど影響を与えなかった。実際、pH 8.0 では良好な増殖が観察されたにも関わらず、ヒスタミンの生成は抑制されたことから、ヒスタミン生成は低 pH へのストレス応答であるとの報告と一致した。しかし、本機構の詳細については遺伝子の発現レベルでの解析が必要であり、今後の研究課題である。

(3) ヒスタミン生成遺伝子の解析

ヒスタミン生成菌の HDC 遺伝子を解析するため、分離株が保有している酵素遺伝子の塩基配列を決定し、既知の配列と比較したところ、ワインやチーズなどから分離された *Lactobacillus* 属や *Oenococcus* 属細菌が持っていたピルボイル型 HDC 遺伝子 (*hdc A*) と高い相同性を示した（第 7 図）。本図は、HDC 遺伝子が種、属を超えて乳酸菌群内に分布していることを示し

第6図 ヒスタミン生成菌の増殖特性

棒グラフはヒスタミン量，線グラフ(●)はヒスタミン生成菌の増殖を表す。試験菌は *T. halophilus* H

第7図 魚醤油から分離されたヒスタミン生成菌のヒスタミン生成遺伝子塩基配列と既知の配列を比較した近隣結合法による系統樹

ており、本遺伝子の出所および伝播機構に興味を持たれる。魚醤油由来の *T. halophilus* の HDC 遺伝子はプラスミドにコードされており、プラスミドごと乳酸菌群内を伝播しているとも考えられるが、詳細は不明であり、現在、本遺伝子の移動性について研究中である。

3. ヒスタミン蓄積抑制技術

日本では、ヒスタミンに関する規制値は未だ無いが、国際的には先述したように CODEX において魚醤油の規格基準が策定され、ヒスタミンの基準は 400ppm に設定される予定である。また、食の安心・安全を求める消費者ニーズにこたえるためにも早急に対応すべき問題である。本項では魚醤油のヒスタミン蓄積抑制技術について紹介する。

(1) 発酵スターターの利用

魚醤油におけるヒスタミン生成菌は正常に発酵した場合の優占菌種である *T. halophilus* と同じ菌種であることから、ヒスタミン生成菌を殺菌的に処理する事は有用菌である他の *T. halophilus* 株にも大きな影響を与えることになる。また、遺伝子解析でも示唆されたようにヒスタミン生成遺伝子は種を超えて伝播するため、特定の菌株のみを制御してもすぐに別のヒスタミン生成菌株が発生する事も考えられる。筆者らの共同研究グループは市販の大豆醤油用発酵スターター株

や魚醤油から分離された増殖活性の高い株をスターターとして魚醤油発酵時に添加する事でヒスタミン生成を抑制している。第 8 図に示すように市販の好塩性乳酸菌スターターとシヨ糖を魚醤油もろみに添加して発酵させた場合、ヒスタミンの蓄積が抑制され、スターターの添加はヒスタミン蓄積抑制に効果的であることが分かる。しかし、魚醤油もろみ中の炭水化物含量は一般に低いとされ、材料の化学成分組成によってはスターターが発育できない可能性もある。そのため、スターター的能力を引き出すためにもシヨ糖などの炭水化物添加について検討する必要がある。以上、添加する菌株や発酵時の環境など検討する余地はあるが、好塩性乳酸菌の投入はヒスタミン生成菌抑制に有効な手段であると考えられた。

(2) ベントナイトによる魚醤油中のヒスタミン低減

1) ベントナイト

ベントナイトとはモンモリロナイトを主成分とする不溶性鉱物物質であり、増粘剤、染料や金属イオンの吸着材、食品のろ過助剤、加工食品の製造用剤等に使用され、日本では食品添加物として認められている。ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトは、層状ケイ酸塩の一種であり、ケイ酸四面体層－アルミナ八面体層－ケイ酸四面体層の 3 層が積み重なった単位結晶構造を有している。アルミナ八面体層の一部では三価の Al が二価の Mg に置換されているため、陽電

第 8 図 魚醤油製造時にスターターとシヨ糖を添加した効果

●コントロール(無添加) △発酵スターターとシヨ糖(3%)添加(ロット A) □発酵スターターとシヨ糖(3%)添加(ロット B)

荷不足を生じ結晶体内部は負電荷を帯びており、それらを補完する形で陽イオンが入り込むことが知られている。このような形で入り込んだ陽イオンは水溶液中で比較的容易に交換されることから、ベントナイトは陽イオン交換能を有していると考えられている。

2) ベントナイトによるヒスタミンの吸着

ヒスタミンはガラスに吸着される事が知られているため、ケイ素化合物を中心にヒスタミンを特異的に吸着する化合物を探索し、ベントナイトがヒスタミンを吸着する事を見出した。食品加工分野への応用を視野に入れ、魚醤油モデル溶液を用いて、ベントナイトによるヒスタミン吸着特性について検討した⁵⁾。魚醤油モデル溶液は蒸留水 700ml に 1.0g のヒスタミンおよび 0-200.0g の NaCl を溶解し、魚醤油の主要な有機酸である乳酸にて pH を調整後、蒸留水で 1L に定容して作成した。この魚醤油モデル溶液のヒスタミン濃度は約 100mg/100ml に相当する。魚醤油モデル溶液 (pH5.0, 食塩濃度 20%) を各実験温度 (10-100℃) に冷却・加温し、液量の 10% に相当するベントナイトを添加し、2 時間反応させた。その結果 (第 9 図)、10℃ におけるヒスタミン吸着量はベントナイト 1g 当たり 80.9mg/g であったが、設定温度が高くなるにつれてヒスタミン吸着量は有意に減少し、100℃ では 53.0mg/g となり、10℃ の結果と比較して約 66% の吸着率に留まった。過去の研究では、反応温度が高いほど吸着効率が良いことが報告されているが、本実験の

第 9 図 魚醤油モデル溶液におけるベントナイトのヒスタミン吸着効率に及ぼす温度の影響 (文献 5 より) 反応時間 2 時間、実験は 3 回繰り返して行った。

モデル溶液は高食塩濃度でベントナイトの添加量が 10% と高く、これまでの研究例とは反応条件が大きく異なるため、ベントナイトの電荷特性が変化したと考えられた。さらに、反応時の pH の影響を調べるため、モデル溶液 (食塩濃度 20%) の pH を 2.0-8.0 に調整し、ヒスタミン吸着特性を調べた (第 10 図)。pH2.0 におけるヒスタミン吸着量は、4, 20 および 80℃ のいずれにおいても、約 100mg/g に達しており、モデル溶液中のヒスタミンをほぼ 100% 吸着していた。また、いずれの試験区においても、pH の上昇に伴ってヒスタミンの吸着量が有意に減少し、pH8.0 におけるヒスタミンの吸着量は 4, 20 および 80℃ でそれぞれ、54.4, 44.8 および 26.9mg/g まで低下した。

モンモリロナイトの三層構造の内部に電荷量の大半が存在しており、内部の電荷状態は pH に依らず負電荷である。一方、弱塩基性物質であるヒスタミン ($pK_a \approx 9.4$) は低 pH 側、特に pH2.0 においてはほぼ全てのヒスタミンが陽電荷に帯電していると考えられる。このため、モデル溶液中のヒスタミンのほとんどがベントナイトに吸着されたものと推察された。なお、NaCl 濃度 (5-25%) の違いがヒスタミン吸着に及ぼす影響を検討した結果、ベントナイトのヒスタミン吸着量に対する NaCl 濃度の影響は有意差が認められなかった (第 11 図)。

3) ベントナイトによる魚醤油中のヒスタミンの吸着

魚醤油中のヒスタミンを効率良く吸着できるベントナイトの添加量を検討するため、市販魚醤油に対し 0.1-30% の範囲でベントナイトを添加し、ヒスタミン吸着量および魚醤油の歩留まりを測定した。その結果 (第 3 表)、ベントナイト添加量の増加に伴って、吸着されるヒスタミン量も有意に増加し、30% 添加では 80mg/100ml 以上となり、魚醤油に含まれるヒスタミン量の 73.5% をベントナイトに吸着させ、低減することが可能であった。一方、歩留まりは、ベントナイト添加量の増加に伴って低くなり、添加量が 2% までは歩留まり 90% 以上を維持したが、添加量 5% 以上では急激に歩留まりが低下し、添加量 30% になるとその値は 60% を下回った (第 3 表)。一般に、ベントナイトは、吸水し膨潤することが知られており、今回も膨潤性により歩留まりが低下したと推測される。したがって、ベントナイトによるヒスタミン吸着量は添加量

第10図 魚醤油モデル溶液におけるベントナイトのヒスタミン吸着効率に及ぼすpHの影響(文献5より)

○ 4℃反応 ● 20℃反応 □ 80℃反応。反応時間2時間、実験は3回繰り返して行った。

第11図 魚醤油モデル溶液におけるベントナイトのヒスタミン吸着効率に及ぼす食塩濃度の影響(文献5より)

反応は20℃で2時間、実験は3回繰り返して行った。

の調節により制御可能であるが、添加量が増えると製品の歩留まりが減少する点に留意する必要がある。また、ベントナイトは魚醤油中で、ヒスタミン>アミノ酸の順で選択的に吸着反応を起こすため、ヒスタミンが蓄積していない試料に添加するとヒスタミン以外の呈味成分を吸着してしまう可能性がある。なお、使用した魚醤油のヒスタミン含量は112.3mg/100ml、食

塩分19.8%、pH5.1、全窒素分1.81g/100mlであった。

さらに、ベントナイト添加時間の影響を調べるため、魚醤油にベントナイト10% (w/v) を添加し20℃で0.5~180分静置した際に吸着されるヒスタミンの量を測定した(第12図)。ベントナイト添加後0.5分の時点で、吸着されたヒスタミンの割合は、魚醤油中のヒスタミン量の36.9%に達していた。その後、60分まで

第3表 市販魚醤油へのベントナイト添加量とヒスタミン吸着および魚醤油歩留まりの関係(文献5より)

	ベントナイト添加量 (% , W/V)							
	0.1	0.5	1	2	5	10	15	30
魚醤油中のヒスタミン量 (mg/100ml)	99.5±3.1 ^a	98.4±1.4 ^a	98.3±0.8 ^a	91.8±2.5 ^b	80.7±2.0 ^c	57.8±1.5 ^d	48.8±2.8 ^d	29.8±4.4 ^e
ベントナイトによる吸着量 (mg)	12.8±3.1 ^a	13.9±1.4 ^a	14.0±0.8 ^a	20.5±2.5 ^b	31.6±2.0 ^c	54.5±1.5 ^d	63.5±2.8 ^d	82.5±4.4 ^e
魚醤油の歩留まり (%)	99.2±0.6 ^a	97.9±0.9 ^a	97.0±0.2 ^{ab}	94.6±0.4 ^b	87.7±0.1 ^c	83.3±0.7 ^d	79.4±0.6 ^e	55.6±0.9 ^f

ベントナイトは市販魚醤油の体積に対して 0.1-30% (w/v) の割合で添加した。吸着反応は 20℃ で 2 時間行った。測定値は 3 回の実験結果の平均値±標準偏差を示した。上付きの異なるアルファベットは有意差 (p<0.05) を表している。使用した魚醤油のヒスタミン含量は 112.3mg/100ml である。

は比較的明確な吸着量の上昇が見られたが、120 分以降 180 分まで吸着割合の顕著な上昇は認められず、その値は 60.6-61.3% の範囲で推移した。以上の結果から、魚醤油中のヒスタミンはベントナイトを添加した直後から速やかに吸着されるが、平衡の状態に達するには 3 時間程度静置させることが必要と考えられた。

4) まとめ

一般的な魚醤油の pH は 4.5-6.0 付近にあり、魚醤油モデル溶液試験区における該当範囲のデータは、ベントナイト 1g 当たり 4℃ で 81.1-91.9mg、20℃ で 72.8-84.4mg、80℃ で 52.5-61.3mg のヒスタミンを吸着できる事を示している (第 10 図)。本研究で用いた市販魚醤油に近似した pH5.0、NaCl 濃度 20% のモデル溶液の 20℃ におけるベントナイトのヒスタミン吸着量は 77.7mg/g で、溶液中の 77.5% のヒスタミンを吸着することが可能であった。しかし、市販魚醤油 (pH: 5.2、ヒスタミン量: 112.3mg/100ml) を用いた実験では、吸着量が 68.0mg/g で製品中の 60.6% のヒスタミンしか吸着されなかった (第 12 図)。この理由として、まず遊離アミノ酸、特にヒスタミンと類似の電荷特性を有すると考えられる塩基性アミノ酸であるヒスチジン、リジンおよびアルギニンの影響が考えられた。しかし、本研究に用いた市販魚醤油においては、ヒスチジンおよびアルギニンの含量は検出限界以下であり、また、リジン (含量 95.1±1.5mg/100ml) に関してはベントナイト添加後においても、98% 以上が残存していたことから、これらアミノ酸の影響は小さいものと考えられた。一方、魚醤油中に存在すると考えられるヒスタミン以外のアミン類、タンパク質、無機の陽イオン等もベントナイトに吸着されると同時に、その吸着能に影響をおよぼすことが知られている。本

研究の対象試料である魚醤油においても、上記の成分が少なからず存在しており、これらによってヒスタミンの吸着阻害が起こっている可能性が考えられる。以上のように魚醤油中に混在する化学成分によりヒスタミンの吸着が若干阻害される場合もあるが、呈味成分であるアミノ酸が著しく減少する事はなく、ベントナイト添加による風味の低下は少ないものと考えられた。

本研究の結果からベントナイトはヒスタミン濃度が約 90ppm 以上蓄積した魚醤油製品ではヒスタミンの選択的吸着が可能であり、吸着量も予測する事が出来た。本技術を応用する事で魚醤油製品中のヒスタミンレベルを制御できると考えられた。しかしながら、ヒスタミンが大量に蓄積した製品ではベントナイトの使用量が増加し、歩留まりの低下、製造コストの増大を

第12図 市販魚醤油におけるベントナイトのヒスタミン吸着効率に及ぼす反応時間の影響(文献5より)

■ベントナイトが吸着したヒスタミン量(%), 反応は 20℃で行い、実験は 3 回繰り返して行った。

引き起こすため、発酵中にできるだけヒスタミン蓄積量を抑制する事が望ましい。

おわりに

魚醤油を含む水産発酵食品の多くは保存性付与のため食塩含量が高く、そのため、当該食品の一食当たりの接種量は僅かである。そのため、ヒスタミンが蓄積された製品を常識の範囲内で接種している限りは中毒症状を引き起こす可能性は少ない。実際、日本国内では水産発酵食品によるアレルギー様食中毒発生の報告は未だ無い。また、日本国内には食品中のヒスタミン含量に対する基準値も設定されていない。しかしながら、国際的には各国や機関でヒスタミンに対する規制値が設定され、品質の指標として利用されている。食の安心・安全を求める近年の消費者の需要を満たし、栄養バランスに優れた日本食のブランドイメージを損なわないためにもヒスタミン対策は早急に行われるべき課題である。

本研究成果は（独）水産総合研究センター、（株）梅かま、富山県農林水産総合技術センター、石川県水産総合センター、酪農学園大学による共同研究で得られたものである。

〈（独）水産総合研究センター 中央水産研究所〉

文 献

- 1) 食品と開発編集：食品と開発, **36**, 44-49 (2001)
- 2) 中里光男, 小林千種, 山嶋裕季子, 立石恭也, 川合由華, 安田和男：東京衛研年報, **53**, 95-100 (2002)
- 3) 原田恭行, 小善圭一, 里見正隆, 横井健二：日食科工, **55**, 25-31 (2008)
- 4) 里見正隆：醤研, **37**, 357-363 (2011)
- 5) 小善圭一, 森真由美, 原田恭行, 横井健二, 里見正隆, 船津保浩：日食科工, **59**, 17-21 (2012)
- 6) 藤井建夫：塩辛・くさや・かつお節, 恒星社厚生閣 (1992)
- 7) 石毛直道, ケネス ラドル：魚醬とナレズシの研究, 岩波書店 (1990)
- 8) 船津保浩, 砂子良治, 小長谷史郎, 今井徹, 川崎賢一, 竹島文雄：日水誌, **66**, 1036-1045 (2000)
- 9) W.Taira, Y.Funatsu, M.Satomi, T.Takano, and H.Abe : Fish. Sci., **73**, 913-923 (2007)
- 10) J.M.Hungerford : Toxicon **56**, 231-243 (2010)
- 11) 藤井建夫：日本食品微生物学会雑誌, **23**, 61-71 (2006)
- 12) 登田美桜, 山本 都, 畝山智香子, 森川 馨：国立衛研報, **127**, 31-38 (2009)
- 13) B.Kimura , Y.Konagaya , and T.Fujii : Int. J. Food Microbiol. **70**, 71-77 (2001)
- 14) Y.Konagaya , B.Kimura , M.Ishida , and T.Fujii : J. Appl. Microbiol. **92**, 1136-1142 (2002)
- 15) V.Ladero , M.Calles , M.Fernández , and M.A.Alvarez : Curr. Nutrit. and Food Sci. **6**, 145-156 (2010)
- 16) 佐藤常雄, 木村 凡, 藤井建夫：食品衛生学雑誌, **36**, 763-768 (1995)
- 17) M.Satomi , B.Kimura , M.Mizoi , T.Sato , and T.Fujii : Int. J. Syst. Bacteriol. **47**, 832-836 (1997)
- 18) 八並一寿, 越後多嘉志：日水誌, **57**, 1523-1528 (1991)
- 19) M.Satomi, M.Furushita, H.Oikawa, M.Yoshikawa-Takahashi, and Y.Yano: Int. J. Food Microbiol. **126**, 202-209 (2008)
- 20) 乳酸菌研究集団会：乳酸菌の科学と技術, 学会出版センター, 1996