報 文

食品中の Dimethylamine 定量法に関する研究 (第2報)

市販海産魚介類中の Dimethylamine 量

(昭和 51 年 2 月 16 日受理)

国崎直道^{*1} 松浦宏之^{*1}
松浦京子^{*1} 林 誠^{*2}

Studies on Determination of Dimethylamine in Food (II)

Dimethylamine Contents in Commercial Marine Fish and Products

Naomichi KUNISAKI^{*1}, Hiroshi MATSUURA^{*1}, Kyoko MATSUURA^{*1}
and Makoto HAYASHI^{*2}^{*1}Kagawa Nutrition College: 24-3, Komagome, 3-chome, Toshima-ku, Tokyo;^{*2}Research Institute for Chemobiodynamics, Chiba University: 9-1,
Izumi-cho, 3-chome, Narashino)

The amounts of dimethylamine (DMA) in commercial marine fish and products were determined by employing the steam distillation under two different alkaline conditions, that is sodium hydroxide and magnesium oxide alkali, and the dithiocarbamate method.

The contents of DMA obtained by sodium hydroxide alkaline steam distillation were generally higher than those by magnesium oxide. (see tables 1 and 2). Therefore, the magnesium oxide alkaline steam distillation to isolate DMA from samples is recommendable.

(Received February 16, 1976)

前報において¹⁾, 単糖, 二糖類あるいは, スクレオンド, スクレオチドなどが共存するとき, trimethylamine oxide (TMAO) は, 水酸化ナトリウムアルカリ性下水蒸気蒸留中に dimethylamine (DMA) に分解することを証明した. この DMA 生成は, アルカリの種類および濃度に左右され, 酸化マグネシウムアルカリ性下水蒸気蒸留では DMA の生成は認められず, DMA 定量には, 酸化マグネシウムアルカリ性水蒸気蒸留が妥当であることを報告した.

今回, 市販海産魚介類や, その加工品中の DMA 量を酸化マグネシウムアルカリ法と, 従来使用されてきた水酸化ナトリウムアルカリ法の2法による比較検討を行

い, 酸化マグネシウムアルカリ法に比べ, 水酸化ナトリウムアルカリ法により求めた DMA 値が一般的に高い傾向を示したので, その結果を報告する.

Table 1. Effects of Alkaline Steam Distillation with NaOH or MgO on DMA assay (ppm)

Sample	Distillate		NaOH method	
	50ml	100ml	50ml	100ml
Mackerel (Saba)	4.5	5.0	4.5	7.0
Octopus (Tako)	4.5	4.5	5.0	8.0
Cod (Tara)	198	203	203	207
Cod roes (Tarako)	194	198	203	342
Fish sausage	13.5	13.5	18.0	36.0

^{*1} 女子栄養大学: 東京都豊島区駒込 3-24-3

^{*2} 千葉大学生物活性研究所: 習志野市泉町 3-9-1

Table 2. Dimethylamine Contents in Marine Fish and Products (ppm)

Sample	Sample No.	MgO method	NaOH method
Mackerel (Saba)	1	5.0	7.0
	2	12.0	22.5
Mackerel pike (Sanma)	1	7.6	18.0
	2	13.5	24.7
Sardine (Iwashi)	1	trace	15.7
	2	4.5	21.0
Sayrel (Aji)	1	trace	7.5
	2	6.7	8.0
Plaice (Karei)	1	trace	9.0
	2	trace	12.0
Bastard halibut (Hirame)	1	N.D.	trace
	2	N.D.	trace
Tuna (Maguro)	1	N.D.	6.3
	2	N.D.	11.0
Whale (Kujira)	1	16.5	19.0
	2	18.0	19.3
Cod (Tara)	1	37.0	38.0
	2	203	207
Cuttlefish (Ika)	1	4.5	6.7
	2	18.0	21.0
Octopus (Tako)	1	4.5	8.0
	2	5.0	18.0
Shrimp (Ebi)	1	trace	4.5
	2	N.D.	10.0
Scallop (Hotate)	1	N.D.	trace
	2	N.D.	7.5
Short-neck clam (Asari)	1	N.D.	N.D.
	2	N.D.	N.D.
Cod roes (Tarako)	1	153	184
	2	198	342
Plaice roes (Karei no ko)	1	7.5	31.5
	2	—	—
Dried small sardine (Niboshi)	1	22.5	34.5
	2	90.0	99.0
Dried codfish (Hidara)	1	140	153
	2	216	225
Fish sausage	1	13.5	36.0
	2	31.5	40.5
Stick of fish paste (Chikuwa)	1	6.7	33.7
	2	7.6	45.0
Cake of pounded fish (Hanpen)	1	trace	19.0
	2	4.5	94.5
Boiled fish paste (Kamaboko)	1	trace	15.7
	2	7.6	151

N.D. (not detect); trace (2~4 ppm)

実験方法**1. 試薬**

使用した試薬は、すべて特級品を用いた。

2. 検体

東京都内で市販されている海産魚介類および海産加工品を分析試料とした。貝類 (ホタテ, アサリ), アジ, イワシ, サバ, カレイおよびカレイの子は魚獲後氷蔵されたもので、これ以外の魚類は、冷凍品を解凍して販売されていたものであった。また、加工品のちくわ, はんぺん, かまぼこは製造日より1週間, 魚肉ソーセージは1か月以内のものを分析検体とした。なお, 本実験は昭和50年6月~9月に行った。

3. 分析検液の調製

検体 25 g に 1N 塩酸-エタノール混液 (1:1) 50ml を加えてホモジナイズし, 10分間 10,000×g で遠沈後上澄みを取り, 沈渣をさらに塩酸・エタノール混液で抽出し, 上澄みを合わせ, 抽出溶媒で一定量 (100 ml) とし, 抽出液とした。この抽出液 40 ml ずつを水酸化ナトリウムで中和後, 酸化マグネシウム 5 g あるいは, 10 N 水酸化ナトリウム液 10 ml を加え, 水蒸気蒸留を行い, 総量が 50 ml または, 100 ml となるまで留液を 1N 塩酸 10 ml に捕集し, 分析検液とした。

4. 二級アミンの定量法

二級アミンの定量は前報¹⁾と同様に検液 1~2 ml をとり, DMA 塩酸塩を対照として, dithiocarbamate-銅 complex 法により日立 Spectrophotometer 101 を使用して比色定量し, DMA-塩酸塩量として表示した。なお, 本法による検出限界は, 4 ppm 以上と設定したので, Table 2 中 trace と表示したものは 2~4 ppm を意味している。

実験結果および考察

まず, 5 種類の検体 (サバ, タコ, タラ, タラコおよび魚肉ソーセージ) を用いて, 酸化マグネシウムと水酸化ナトリウムによるアルカリ性水蒸気蒸留留液の採取量と DMA 量を調べ, その結果を Table 1 に示した。アルカリ剤が酸化マグネシウムの場合は 5 種の検体でいずれも留液 50 ml と 100 ml での DMA 量には差は認められなかったが, 水酸化ナトリウム・アルカリ性下ではタラを除いた 4 種の検体で留液 100 ml 中の DMA 量は 50 ml 中のその約 1.5~2 倍量であった。また, 酸化マグネシウム・アルカリ性と水酸化ナトリウム・アルカリ性下の留液 50 ml において, 同一検体を比較すると魚肉ソーセージを除いては, いずれも実験誤差範囲内程度で DMA 量に差が認められなかったが, 100 ml における比較では, 水酸化ナトリウム・アルカリ性下の留液中の DMA 量は酸化マグネシウムのときの約 1.5~2 倍量であった。

次に, 22種類の魚介類および加工品中の DMA 量を留液 100 ml において測定した結果を, Table 2 に示した。

タラ,干ダラを除いて,ほとんどすべての検体中の DMA 量は水酸化ナトリウム・アルカリ性水蒸気蒸留による値の方が,酸化マグネシウム・アルカリ性の値より高く,特にその製造工程中に砂糖が添加されているはんぺん,かまぼこ,ちくわ,魚肉ソーセージのような加工食品では顕著な差が認められた.タラ,タラコ,干ダラからは,他の検体と比較して極めて多量の DMA が検出されたが,タラ,干ダラではアルカリ剤の違いによる DMA 量の変動は少なかった.タラの DMA 量については比較的古くから報告されている^{2)~4)}.最近,Amano ら^{5)~7)}はタラの内臓より TMAO を DMA と formaldehyde に分解する酵素を見いだしていることから,市販のタラでは DMA が多量に生成されていることが考えられる.

海産魚介類の TMAO 含量は魚種や個体差により異なるが,TMAO-N として 10~120 mg% で存在し⁸⁾,また糖類も ribose, glucose としていずれも 100~300 µg/g 含有していることが報告されている⁹⁾.酸化マグネシウム・アルカリ性水蒸気蒸留と比べ,水酸化ナトリウム・アルカリ性水蒸気蒸留による DMA 量の増加の一因は魚介類に含まれる TMAO,および糖によるものであろうと思われた.

以上の結果から,前報¹⁾で指摘したように,海産魚介

類や特にその加糖加工品中の DMA を定量するための水蒸気蒸留は水酸化アルカリ性下ではなく,酸化マグネシウム・アルカリ性下で行うべきであることが再確認し得たと考えている.

なお,今回の実験においては,検体中の TMAO や糖類を定量しなかったので,特にタラにおける二級アミンの動向を中心にこれらの課題を改めて解明したい.

文 献

- 1) 国崎直道,榊原洋子,竹内端弥,林 誠: 食衛誌. **15**, 48 (1974); **17**, 265 (1976).
- 2) Beatty, S.A.: J. Fish. Res. Bd. Can., **4**, 63 (1938).
- 3) Shewan, J.M.: Nature, **143**, 284 (1939).
- 4) Dyer, W.J., Mounsey, Y.A.: J. Fish. Res. Bd. Can., **6**, 359 (1945).
- 5) Amano, K., Yamada, K.: 日水誌. **30**, 639 (1964).
- 6) Yamada, K., Amano, K.: 同上, **31**, 1030 (1965).
- 7) Yamada, K., Amano, K.: 同上, **35**, 227 (1969).
- 8) 徳永俊夫: 同上, **36**, 502 (1970).
- 9) Tarr, H.L.A.: Food Technology, **8**, 15 (1954).