魚肉中のアミンの生成について—Ⅶ. 解凍魚肉中のヒスタミンの生成に対する凍結の影響

太田 冬雄・金子 弘助

(鹿児島大学水産学部)

On the Formation of Amine in Fish Muscle—VII. —Effect of Freezing on the Histamine Formation in the Thawed Fish Muscle—

Fuyuo Ota and Kosuke Kaneko

The histamine formation in the thawed fish muscle, which had been kept in the frozen state under various conditions, was examined. It was found that appearance of histamine was delayed and depressed in the thawed muscle, whereas no appreciable difference between the thawed and fresh muscles was observed in the course of deterioration judged by the increase of ammonia and mercuric chloride reaction. The depression effect of freezing varied according to the storage period or temperature, and little histamine was produced in the fish thawed after being frozen for long time or at a lower temperature (Figs. 1, 2 and 3).

As the inoculation of spoiled fish muscle (suspension) resulted in the acceleration of histamine formation in the thawed muscle to the level observed on the fresh muscle, the depression effect may be attributable to the destruction of histamine producing-bacteria by low temperature (Figs. 4 and 5).

一般に、冷凍魚の解凍後の保存性は生魚よりも低いと考えられがちである。それは、凍結によつて魚肉の性状が変化するため、微生物その他の侵入、作用を受け易いと考えられるからである。しかし、従来の結果によると必ずしもそうではなく、解凍魚の自己消化及び腐敗の速度は、凍結、解凍の条件が適当であれば生魚の場合と殆ど差のない事が報告されている^{1)~3)}。一方、普通の腐敗細菌は勿論、魚類の腐敗に密接な関係をもつ海水細菌も寒冷細菌ではあるが⁴⁾、ある程度の低温に放置されるとかなりの量が死滅する事が報告されている^{5)~6)}。

しかも、魚肉中のヒスタミンを生成する細菌は、普通の腐敗菌と異なる若干の海水に由来する細菌によるといわれる⁷⁾から、解凍魚の鮮度低下、腐敗によるヒスタミンの生成が、どのような変化を示すかは、解凍魚の保存性を食品衛生上から考える上に、又、ヒスタミン生成菌の耐寒性を知るためにも重要な事であると思う。即ち、この様な観点からこの実験では、冷凍魚肉の解凍後放置中のヒスタミン及びアンモニアの生成状況と、これに対する冷凍条件の影響についてしらべた。

実 験

方 法

市内中央市場より求めた新鮮な魚類(赤色系肉質)の肉質部を採り細碎、この 50g づつをビーカーに採りパラフィン紙でおおつたもの所要数を用意し、その中の1ケは対照区としてそのまま 20°C の恒温器中に放置し、肉質中のヒスタミン(Hm)及びアンモニア(Am)量の変化を測定、他は2ケづつを1区分として

1958 年 1 月 10 日受理

* 本報の要旨は、日本水産学会(東京、1955, 4)にて発表した。

当学部内実習工場冷蔵庫の温度の異なる3室(A. $-5 \sim -9^{\circ}\text{C}$; B. $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$; C. $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$)に貯蔵し、一定期間後取り出し、 20°C の恒温器中に置き解凍、肉質温度が対照肉の放置試験開始直前の温度(室温と同一と看做した)に達した時を放置開始点として、そのまま放置し肉質中のHm及びAm量の変化を測定、対照区の変化と対比した。尤も、凍結肉の場合、凍結状態のものは問題ないとしても、凍結されるまでと解凍後上述の放置開始点の温度に達するまでの間には、当然多少なりとも腐敗その他の変化の行われている事が考えられるから、対照区との比較条件としては少しく疑義があると思われるが、問題になる時間的範囲は、凍結前及び解凍後共に 14°C 以下で1時間以内であつたから、その影響は殆どないものとした。

又解凍肉に対する腐敗肉の接種試験は、解凍後の放置開始点において腐敗魚肉(解凍肉と同じ種類)の水懸濁液(1:10)の1~2白金耳を解凍肉面に塗布して行つた。なおHm及びAmの定量は共に比色法^{8),9)}により、又一部の試験では HgCl_2 反応¹⁰⁾の検出を行つた。

結 果

1. 凍結貯蔵期間の影響

サバ肉を用い、A, B, Cの各室に11日から76日間凍結貯蔵した場合の結果をFig. 1に示した。図に見られる様に、Amの生成は対照区のものが多いが、他は冷凍条件によつて腐敗期以後は、貯蔵温度が低く、且つ貯蔵期間の長い程緩慢な様に見える。しかしこれらの差はそれ程大きいものとは認め難い。又この間の HgCl_2 反応による初期腐敗期は凍結区の方が対照よりも多少おくれて観察された。しかるに、Hmの変化は各区分で著しく相異し、凍結したものはいずれも対照より生成の開始がおくれ、且つ生成量も少なく更に凍結貯蔵期間が長くなるにつれて生成が少なくなり、76日貯蔵のものではいずれの温度に貯蔵したものも、Hmは殆ど全く生成されなかつた。

これらの傾向はマイワシについての結果(Fig. 2)からも明らかで、Hmについては全く同様の事がいわ

Fig. 1. Formation of histamine and ammonia in the thawed mackerel muscle, which has been kept in frozen state under various conditions.

×, unfrozen (control); ○, frozen and kept at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 11 days; △, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 25 days; □, at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 76 days; ①, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 76 days; ②, at $-5 \sim -9^{\circ}\text{C}$ for 76 days.

Fig. 2. Formation of histamine and ammonia in the thawed sardine muscle, which has been kept in frozen state under various conditions.

×, unfrozen (control); ○, frozen and kept at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 11 days; △, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 25 days; □, at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 76 days; ①, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 76 days; ②, at $-5 \sim -9^{\circ}\text{C}$ for 76 days.

Fig. 3. Formation of histamine and ammonia in the thawed muscle of round herring, which has been kept in frozen state at different temperatures for 42 days.

×, unfrozen (control); ○, frozen and kept at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$; △, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$; □, at $-5 \sim -9^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4. Acceleration of histamine formation by the inoculation of spoiled fish muscle to the thawed mackerel muscle.

×, unfrozen; ○, frozen and kept at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 50 days; ●, at $-16 \sim -21^{\circ}\text{C}$ for 50 days (inoculated); △, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 50 days; ▲, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 50 days (inoculated).

Fig. 5. Acceleration of histamine formation by the inoculation of spoiled fish muscle to the thawed muscle of round herring.

×, unfrozen; △, frozen and kept at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 34 days; ▲, at $-10 \sim -16^{\circ}\text{C}$ for 34 days (inoculated).

れ、Am の変化は前の場合よりも各区分での差は認め難く、 HgCl_2 反応と共にいずれも殆ど同様の变化を示した。即ち凍結処理が明らかに Hm の生成に対し抑制作用を示している。

2. 凍結貯蔵温度の影響

前項の結果では、貯蔵温度の影響が明らかでないで、ウルメイワシを用い各室に 42 日間凍結貯蔵しこの点をしらべた。その結果が Fig. 3 で、Am の生成は、むしろ対照が凍結区よりも幾分少なく見えるのに対し、Hm のそれは前項の結果と同様凍結区のものがいずれも少なく、しかも貯蔵温度の低い程少なかった。これらの傾向は、サバについての同様の試験結果からも明らかであった (図省略)。 HgCl_2 反応による凍結区の初期腐敗は、イワシの場合対照より多少早められ、サバでは多少おくれて観察された。

以上の結果から、凍結処理は解凍肉放置中の Am の生成に対しては殆ど影響はないが、Hm の生成に対しては阻害的影響を与えている事が確実である。ここで、実験方法の項で述べた対照区との比較条件の疑義を考慮に入れるならば、上述の推論は更に強められる。何故なら、解凍肉放置中の変化には凍結前及び解凍後の若干時間に於ける変化が、たとえ僅少ではあつても附加されている筈であり、従つてそれを考慮すれば解凍肉

の Hm 生成量は更に少い事になるからである。

3. 解凍肉に腐敗肉を接種した場合の変化

解凍魚肉放置中の Hm 生成量の減少が、凍結によつて魚肉自身が変化したためなのか、或いは凍結が Hm を生成する細菌に何らかの影響を与えたためなのかを見るために、解凍肉に腐敗肉の懸濁液を接種してその後の放置中の変化をしらべた。即ち、B、C 室に 50 日間凍結貯蔵したサバ肉について行つた結果 (Fig. 4) によると、Am はいずれもあまり差はないが、Hm は接種しない解凍肉では殆ど生成されないのに、接種したものは対照肉 (未凍肉) に近い又はそれ以上の生成量を示した。これらの傾向は B 室に 34 日間凍結貯蔵したウルメイワシ肉についての結果 (Fig. 5) によると更に明瞭で、接種した解凍肉における Hm の生成は、接種しないものよりも遙かに多く、対照の未凍肉のそれよりも多かつた。従つ

て、魚肉中の Hm の生成に対し凍結処理が阻害的なのは、凍結が魚肉自身を変化させたためではなく、生成菌を死滅させたためである事が推論される。なお上述の各試験における HgCl_2 反応はいずれの区分も殆ど同様に变化した。

考 察

一般に解凍魚は生魚に比しいくつかの欠点（例えば、蛋白質の変性、ドリップの流出等）をもっているが、この実験の細碎肉についての結果を魚体そのままの場合に適用することが許されるならば（少くも腐敗に関する従来の結果¹¹⁾からみると同じ傾向を示すものと思われる）、Am 量、 HgCl_2 反応の変化から見た保存性は、生魚と殆ど差がないものと考えられる。更に Hm 生成の点からすると、むしろ生魚に優る利点をもっている事になる。聞く所によると解凍魚による中毒例（主として Hm に基く）は見られなかつた¹²⁾という事である。

所でこの Hm 生成の抑制が如何なる作用によつたかについては、凍結によつて魚肉自身が变化したからという事も考えられるが、この考え方は、解凍後放置中の Am 及び HgCl_2 反応の変化が対照肉のそれと殆ど差がない事や、更に実験 3 の接種試験の結果から妥当でない事が明らかである。とすると、魚肉に元々附着していた Hm 生成菌が死滅したと考えるしかなく、この事は魚肉中の Hm の生成が普通の腐敗菌によるものでなく若干の海水性細菌によるという木俣等⁷⁾の結果によつて強められる。今の所、Hm 生成菌の耐寒性についての報告は見当たらないが、一般の海水細菌が通常の冷蔵庫温度で死滅するという事実^{5)~6)}、からすれば当然考えられる事である（筆者らが予備的に行つた試験でもこの事を裏付ける結果を得ている）。

要 約

1. 解凍魚肉放置中のアンモニア量及び HgCl_2 反応の変化は、未凍魚の変化と殆ど同様である。
2. しかし、ヒスタミンの変化は著しく相異しその生成開始は未凍魚のそれよりも大部おくれ、生成量も少なかつた。且つこれらの差異は凍結貯蔵の期間が長く、且つ温度が低くなるに従つて大きくなつた。
3. 解凍魚肉に腐敗魚肉を接種して放置した場合には、未凍魚の場合と同様のヒスタミン量の変化を示した。

これらの事から生魚肉に附着していたヒスタミン生成菌が凍結によつて死滅した事が考えられる。又解凍魚の鮮度低下、腐敗によるヒスタミンに基く食品衛生上の危険性は一般に少ないものと考えられる。

文 献

- 1) E. H. CALLOW: Biochem. J., **19**, 1 (1925).
- 2) 大谷武夫: 水産学会報, **5**, 1928.
- 3) 加藤舜郎: “水産冷凍食品学” (1950), p. 384.
- 4) R. H. BEDFORD: Contr. Can. Biol. and Fish. N. S., **7**, 433~438 (1933).
- 5) E. HESS: J. Biol. Bd. Can., **1**, 95~108 (1934).
- 6) J. S. KISER: Food Res., **7**, 255~259 (1942).
- 7) M. KIMATA and M. TANAKA: Mem. Res. Inst. Food. Sci. Kyoto Univ., No. 8, 7~16 (1954).
- 8) 太田冬雄: 本誌,
- 9) ———: ———, **17**, 309~312 (1951).
- 10) 天野慶之: 東海区水研報告, **1** (1950).
- 11) 清水 亘・日引重幸: 本誌, **20**, 388~391 (1954).
- 12) 天野慶之: 日本水産学会 (東京, 1955, 4) にて発言.