

4 サバの不揮発性アミン類の生成について (第2報)

【食品化学科】

太田 垣初恵 ・ 油井 磊輔 ・ 岡野 二郎

はじめに

前年度、近海漁獲サバ及び輸入冷凍サバについて、食塩添加量、保存温度を変えて貯蔵し生成される不揮発性アミン類について検討したところ、輸入冷凍サバにおいて、変質速度が緩やかという良好な結果を得たので、本年度は冷凍した近海漁獲生サバと輸入冷凍サバについて比較検討した。また冷凍サバと冷凍しないサバと比較しどのような差があるのか、生成する不揮発性アミン類とpHの関係を検討し若干の知見を得たので報告する。

2 実施方法

1 試料の調整

近海漁獲生サバ40尾を購入し20尾はそのまま（以後、近海漁獲生サバという）、残りの20尾を丸のまま-20度に2週間冷凍保存したもの（近海冷凍サバという）及び北欧漁獲サバ（輸入冷凍サバという）20尾のそれぞれを解凍したものについて、可食部をカッターで細切して均質化し、食塩を無添加、1.5%及び3%添加したものを試料とした。

2 保存方法

各試料の30gずつを分取し25度（ふ卵器）で4日間、5度（冷蔵庫）で10日間保存した。

3 実施時期

輸入冷凍サバ・平成4年2月3日から
近海生サバ・平成4年7月20日から
近海冷凍サバについては平成4年8月4日から実施した。

4 調査項目及び分析方法

不揮発性アミン類及びpHについて昨年と同様の項目・分析方法で実施した¹⁾。

3 結果及び考察

冷凍・冷蔵法の進歩により、種々の冷凍魚やその加工品が出回っている。生鮮魚介類は水揚げから消費に至るまでいろいろな過程や工程でできるだけ汚染を防止し、また鮮度低下を防ぐため、冷凍・冷蔵することは食品保蔵・運搬上重要になってきている。

一般に低温保持は殺菌効果よりも、微生物の発育阻止が主目的である。一般家庭における冷凍庫や冷蔵庫の不適正使用及び過信によって、生鮮魚介類の鮮度低下を招き、ヒスタミン等の不揮発性アミン類によるアレルギー性食中毒を引き起こすことがよく知られている。とくに、青魚にこの例が多い。

アミン類についてはヒスタミン、カダベリン、プトレシン、チラミン、スベルミジン測定し、生成量はヒスタミン、カダベリン、プトレシンの順に多かった。今回は主にヒスタミンについて報告する。

1 pHについて

pHについては表-1に示した。

食塩無添加、1.5%及び3%添加で5度保存における輸入冷凍サバ、近海冷凍サバ及び近海生サバともpHの上昇はなかった。

輸入冷凍サバ、近海冷凍サバ及び近海生サバの25度保存における各pHを図-1に示した。

食塩無添加、1.5%及び3%で輸入冷凍サバのpHの上昇はpH6.2→6.3だった。

食塩無添加で近海冷凍サバのpHの上昇は4日後6.0→7.4、食塩1.5%添加でpH6.0→6.9、食塩3%添加でpH6.0→6.4と上昇した。

食塩無添加で近海生サバのpHの上昇は4日後6.0→7.1、食塩1.5%添加でpH6.0→6.7、食塩3%添加でpH6.0→6.2と上昇した。

食塩無添加、1.5%及び3%添加で輸入冷凍サバは近海冷凍サバ及び近海生サバに比較してpHの上昇は

表1 pHについて

塩分 (%)	保存温度	Day	0	1	2	3	4	7	10
		サバ							
0	5	輸入冷凍	6.2	6.2	6.1	6.1	6.2	6.2	6.3
		近海冷凍	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.2
		近海生	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	25	輸入冷凍	6.2	6.2	6.2	6.1	6.3		
		近海冷凍	6.0	6.0	6.6	7.1	7.4		
		近海生	6.0	6.0	6.5	6.7	7.1		
1.5	5	輸入冷凍	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.2
		近海冷凍	6.0	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0	5.9
		近海生	6.0	6.0	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0
	25	輸入冷凍	6.2	6.1	6.1	6.1	6.2		
		近海冷凍	6.0	5.9	6.3	6.6	6.9		
		近海生	6.0	5.9	6.2	6.4	6.7		
3	5	輸入冷凍	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
		近海冷凍	6.0	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0	5.9
		近海生	6.0	6.0	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0
	25	輸入冷凍	6.2	6.1	6.1	6.1	6.1		
		近海冷凍	6.0	5.9	6.0	6.1	6.4		
		近海生	6.0	6.0	6.0	6.2	6.2		

表2 輸入冷凍サバの5度保存におけるアミン類の経日変化

塩分 (%)	Day	0	1	2	4	7	10
	項目						
0	His	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Put	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Cad	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Spd	0.4	0.4	0.4	nd	0.4	0.5
1.5	His	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Put	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Cad	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Spd	0.4	0.4	0.5	nd	0.5	0.4
3	His	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Put	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Cad	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tyr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Spd	0.4	nd	nd	0.5	0.4	0.4

(注) 単位: mg/100g

nd: 検出しない

His: ヒスタミン

Tyr: チラミン

Cad: カダベリン

Spd: スベルミジン

Put: プトレシン

なく、近海冷凍サバは食塩無添加、1.5%及び3%添加ともに最もpHの上昇が早くまた高くなった。

2 アミン類について

(1) 輸入冷凍サバについて

サバも漁獲量の急減で今や半分近くが輸入物である。近海生サバに比べて体型は大きく、背中が青い模様がはっきりし、肉質（脂肪分が多い）などの違いはあるものの、味はほとんど変わらない。近海生サバはさまざまな食べ方があるが、これら輸入物は塩サバや燻製などの加工品としての利用が多い。

食塩無添加、1.5%及び3%添加で5度保存における輸入冷凍サバのアミン類の経日変化を表-2、25度保存における経日変化を表-3に示した。

輸入冷凍サバの5度及び25度保存におけるヒスタミンの経日変化を図-2に示した。

食塩無添加、1.5%及び3%添加で5度保存における輸入冷凍サバの10日後アミン類の生成はなかった。

食塩無添加、1.5%及び3%添加で25度保存における輸入冷凍サバのアミン類の生成はわずかだった。

(2) 近海冷凍サバについて

食塩無添加、1.5%及び3%添加で5度保存における近海冷凍サバのアミン類の経日変化を表-4、25度保存における経日変化を表-5に示した。

食塩無添加で5度保存における近海冷凍サバは10日後アミン類の生成はカダベリンが最高値でわずか54mg/100gだった。

近海冷凍サバの25度保存におけるヒスタミンの経日変化を図-3に示した。

食塩無添加で25度保存における近海冷凍サバのヒスタミン生成は2日後250mg/100gと最も多く、次いでカダベリンが110mg/100gと多かった。食塩1.5%添加ではヒスタミンが2日後200mg/100g、4日後390mg/100g、食塩3%添加では2日後の生成はなく、4日後230mg/100gと急激な生成があった。

食塩を添加してもかなりのアミン類の生成が認められた。

同じ冷凍品でも輸入冷凍サバは近海冷凍サバと比較すると外観的に変化が遅く、良好な状態で冷凍保存がなされていることがわかる。これらは付着微生物の違いや、船上冷凍しているなど処理方法の違いが考えられる。

表3 輸入冷凍サバの25度保存におけるアミン類の経日変化

塩分%	項目	Day			
		0	1	2	4
0	His	n d	n d	5.0	13
	Put	n d	n d	n d	n d
	Cad	n d	n d	1.1	2.2
	Tyr	n d	n d	3.3	2.4
	Spd	0.4	0.5	0.4	0.6
1.5	His	n d	n d	n d	5.4
	Put	n d	n d	n d	n d
	Cad	n d	n d	n d	3.5
	Tyr	n d	n d	n d	n d
	Spd	0.4	0.5	0.4	0.4
3	His	n d	n d	n d	n d
	Put	n d	n d	n d	n d
	Cad	n d	n d	n d	n d
	Tyr	n d	n d	n d	n d
	Spd	0.4	0.5	0.4	0.5

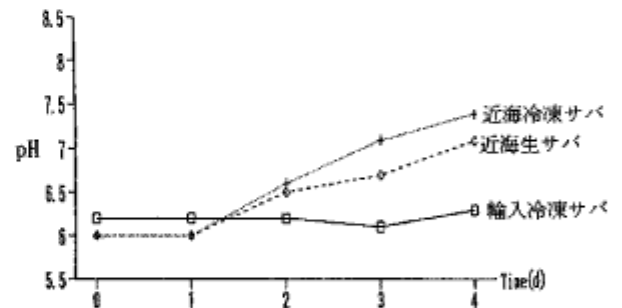


図1 食塩無添加、25度保存におけるpHの経日変化

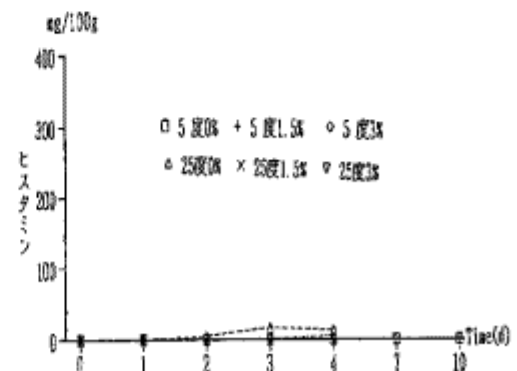


図2 輸入冷凍サバの5及び25度保存におけるヒスタミンの経日変化

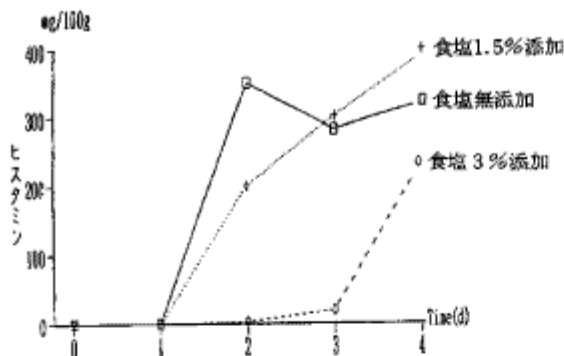


図3 近海冷凍サバの25度保存におけるヒスタミンの経日変化

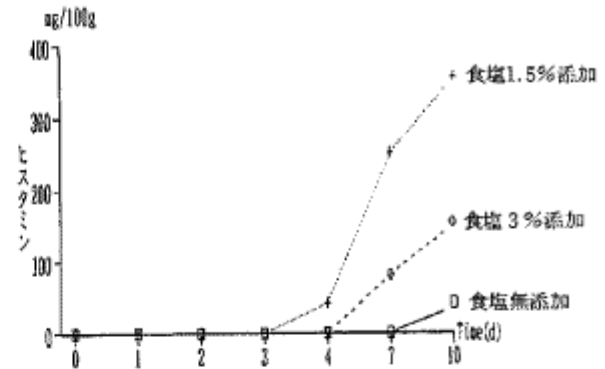


図4 近海生サバの5度保存におけるヒスタミンの経日変化

表4 近海冷凍サバの5度保存におけるアミン類の経日変化

塩分 (%)	Day		項目					
	項目	0	1	2	4	7	10	
0	His	n d	n d	n d	n d	n d	9.6	
	Put	n d	n d	n d	0.5	2.3	17	
	Cad	n d	n d	n d	2.1	26	54	
	Tyr	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Spd	n d	n d	0.6	0.7	0.5	0.8	
1.5	His	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Put	n d	n d	n d	n d	1.1	n d	
	Cad	n d	n d	n d	7.0	4.4	6.7	
	Tyr	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Spd	n d	0.6	0.6	0.7	0.6	0.5	
3	His	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Put	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Cad	n d	n d	n d	n d	0.6	n d	
	Tyr	n d	n d	n d	n d	n d	n d	
	Spd	n d	0.7	n d	0.5	n d	0.6	

(3) 近海生サバについて

食塩無添加、1.5%及び3%添加で5度保存における近海生サバのアミン類の経日変化を表-6、25度保存における経日変化を表-7に示した。

近海生サバの5度保存におけるヒスタミンの経日変化を図-4に示した。

5度保存におけるpHの上昇は全くないのにアミン類の生成はかなりあり、食塩1.5%添加でアミン類の生成がもっとも早く多量で、ヒスタミンが7日後250mg/100g、10日後350mg/100g、カダベリンは7日後43mg/100g、10日後59mg/100g生成された。次いで食塩3%添加でヒスタミンが7日後82mg/100g、

10日後150mg/100g、カダベリンは10日後30mg/100g生成された。食塩無添加がアミン類の生成量をもっとも少なく、10日後ヒスタミン36mg/100g、7日後カダベリンの生成が49mg/100gであった。

5度保存においては食塩を添加したものの方がアミン類の生成が多く認められたことより、塩物だからといって冷蔵庫に長時間の保存は問題があると思われる。

これらは、低温保存及び塩蔵することによって微生物相の変化が起こったと考えられる²⁾。

近海生サバの25度保存におけるヒスタミンの経日変化を図-5に示した。

表5 近海冷凍サバの25度保存におけるアミン類の経日変化

塩分%	Day		0	1	2	4
	項目					
0	His		n d	n d	350	320
	Put		n d	n d	54	110
	Cad		n d	14	110	270
	Tyr		n d	n d	24	12
	Spd		n d	0.4	1.0	0.6
1.5	His		n d	n d	200	390
	Put		n d	n d	14	77
	Cad		n d	1.1	110	200
	Tyr		n d	n d	7.5	3.9
	Spd		0.4	0.5	0.9	0.5
3	His		n d	n d	n d	230
	Put		n d	n d	n d	28
	Cad		n d	n d	4	170
	Tyr		n d	n d	n d	n d
	Spd		n d	n d	0.5	0.7

食塩無添加で25度保存における近海生サバのヒスタミンの生成は1日後78mg/100g、2日後270mg/100g 次いでカダベリンが120mg/100gと多かった。食塩1.5%添加ではヒスタミンが1日後79mg/100g、2日後210mg/100g、4日後330mg/100g、食塩3%添加では1日後の生成はなく、2日後120mg/100g 生成があった。

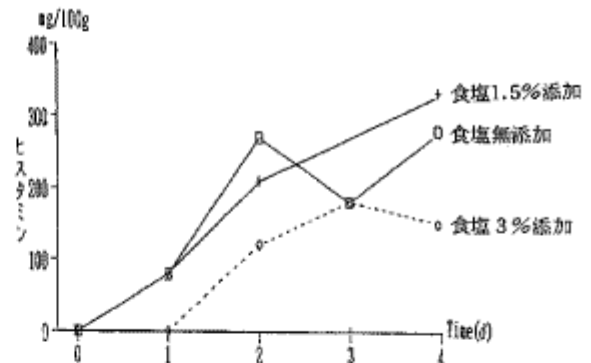


図5 近海生サバの25度保存におけるヒスタミンの経日変化

近海生サバも近海冷凍サバと同様、食塩を添加したものでアミン類の生成が認められた。

近海生サバは1日後pHの上昇なしでアミン類が徐々に生成されて、ヒスタミンが鮮度低下の指標にされていたが²⁾、近海冷凍サバはpHの上昇とアミン類の生成が良く一致し、2日後急激なpHの上昇と急激なアミン類の生成があり、生成量も多かった。

冷凍品はヒスタミンとpHが鮮度低下の指標になるように思われる。

冷凍することにより、付着微生物相の活性が抑えられ、25度に戻すことによって、微生物がより活発に増殖したものと考えられ、解凍時の取扱いには特に注意しなければならないと思われる。

表6 近海生サバの5度保存におけるアミン類の経日変化

塩分 (%)	Day		0	1	2	4	7	10
	項目							
0	His		n d	n d	n d	n d	n d	36
	Put		n d	n d	n d	n d	n d	0.5
	Cad		n d	n d	n d	0.8	49	48
	Tyr		n d	n d	n d	1.9	7.7	6.6
	Spd		n d	n d	n d	n d	n d	0
1.5	His		n d	n d	n d	43	250	350
	Put		n d	n d	n d	n d	n d	0.5
	Cad		n d	n d	0.7	22	43	59
	Tyr		n d	n d	n d	n d	5.9	5.2
	Spd		n d	n d	n d	n d	n d	0
3	His		n d	n d	n d	n d	82	150
	Put		n d	n d	n d	n d	n d	0
	Cad		n d	n d	n d	n d	17	30
	Tyr		n d	n d	n d	n d	n d	0
	Spd		n d	n d	n d	n d	n d	0

表7 近海生サバの25度保存におけるアミン類の経日変化

塩分%	Day	0	1	2	4
	項目				
0	His	n d	78	270	280
	Put	n d	2.6	9.6	44
	Cad	n d	39	120	220
	Tyr	n d	4.7	14	34
	Spd	n d	0.4	0.4	n d
1.5	His	n d	79	210	330
	Put	n d	0.9	4.1	44
	Cad	n d	26	81	170
	Tyr	n d	2.3	12	24
	Spd	0.4	0.4	0	n d
3	His	n d	n d	120	150
	Put	n d	n d	1.3	2.3
	Cad	n d	n d	46	76
	Tyr	n d	n d	n d	3.7
	Spd	n d	n d	n d	n d

4 まとめ

1 輸入冷凍サバは近海漁獲サバと比較して（脂肪分が多い）肉質が外観上脂肪分が多いことなど相違しており、良好な状態で冷凍保存がなされているように思われた。

2 近海冷凍サバは近海生サバと比較して急激なpHの上昇と急激なアミン類の生成があり、最終的に生成量も多かった。冷凍品を解凍するに当たっては注意を要すると思われる。

3 5度保存における近海生サバは食塩1.5%添加でアミン類の生成がもっとも早く多量で、食品無添加が生成がもっとも少なかった。薄塩製品の冷蔵保存は貯蔵性が低いと思われる。

4 近海生サバはpHの上昇がないのにアミン類の生成が認められ、ヒスタミンが鮮度低下の指標となっているが、冷凍品はヒスタミンと併せてpHが鮮度低下の指標になるように思われる。

引用文献

- (1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，289(1990)
- (2) 石田祐三郎、外：食品加工学入門，116(1987)
- (3) 大橋 実、外：第63回食品衛生学会講演要旨集，31 (1992)