

くさやの加工品から検出された不揮発性アミン及び揮発性塩 基窒素の由来について

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
著者	中里, 光男 斉藤, 和夫 守安, 貴子 石川, 心さ子 藤沼, 賢司 二島, 太一郎 田村, 行弘 佐藤, 穂積 小川, 俊雄
巻/号	36巻3号
掲載ページ	p. 393-399
発行年月	1995年6月

くさやの加工品から検出された不揮発性アミン及び 揮発性塩基窒素の由来について

(平成7年1月6日受理)

中里光男*¹ 齊藤和夫*¹ 守安貴子*¹
石川ふさ子*¹ 藤沼賢司*¹ 二島太一郎*¹
田村行弘*¹ 佐藤穂積*² 小川俊雄*³

Source of Putrefactive Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen Detected in Kusaya Products

MITSUO NAKAZATO*¹, KAZUO SAITO*¹, TAKAKO MORIYASU*¹, FUSAKO ISHIKAWA*¹,
KENJI FUJINUMA*¹, TAICHIRO NISHIMA*¹, YUKIHIRO TAMURA*¹,
HOZUMI SATO*² and TOSHIO OGAWA*³

(*¹The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health: 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan; *²Musashichofu Public Health Center: 5-46-1, Fuda, Chofu-shi, Tokyo 182, Japan; *³Oshima Branch of Tosho Public Health Center: 275-4, Umanose, Moto-machi, Oshima-machi, Tokyo 100-01, Japan)

The Japanese product "Kusaya" is made from fishes (mackerel-scad, flying fish, etc.) through processes of fermentation and drying. A survey of volatile basic nitrogen (VBN) and non-volatile amines, putrescine (Put), cadaverine (Cad), histamine (Him), tyramine (Tym) and spermidine (Spd), was carried out on 29 Kusaya samples which consisted of 12 broiled, 15 seasoned and 2 other products.

VBN in the broiled products ranged from 220 to 520 mg%, and that in the seasoned products ranged from 77 to 510 mg%. In the broiled products, Put and Spd were detected in 8 samples, but the amounts were low: from 1.0 to 2.3 $\mu\text{g/g}$ and from 1.1 to 7.7 $\mu\text{g/g}$, respectively. In the seasoned products, five non-volatile amines were detected at higher levels and with a higher frequency than in the broiled products. The amounts of Put, Cad, Him, Tym and Spd were 1.0~110, 1.0~380, 10~530, 9.1~67 and 1.2~5.5 $\mu\text{g/g}$, respectively.

Changes in the amounts of the five amines and VBN during the manufacture of Kusaya and Kusaya products were examined. The results imply that: (1) in the broiled products, Put originated from soakage fluid at the fermentation stage, whereas Spd was derived directly from the raw fish; (2) most of the five amines in seasoned products originated from soy sauce used in the seasoning; (3) VBN in both products originated from the soakage fluid.

(Received January 6, 1995)

Key words: くさや Kusaya; くさや加工品 processed Kusaya; 発酵食品 fermented food; 不揮発性アミン non-volatile amine; 揮発性塩基窒素 volatile basic nitrogen; プトレシン putrescine; カダベリン cadaverine; ヒスタミン histamine; チラミン tyramine; スペルミジン spermidine

*¹ 東京都立衛生研究所: 〒169 東京都新宿区百人町 3-24-1

*² 東京都武蔵調布保健所: 〒182 東京都調布市布田 5-46-1

*³ 東京都島しょ保健所大島出張所: 〒100-01 東京都大島町元町馬の背 275-4

はじめに

くさは主として伊豆諸島で独特の製法によってつくられる塩蔵型発酵食品の一つである。これは特殊な微生物の発酵によってつくられる独特の臭味を持つ干物であるが、特に、その風味が酒の肴として珍重されている。一方、くさはその臭味や性状などから食品衛生上の疑義を持たれることもあるが、食品衛生学的には安全とされ、また、一般的な魚の干物と比較して保存性がよいといわれている¹⁾。

くさは乾燥した開きの状態の製品が一般的であるが、近年、これを焼いた後、その身をちぎって瓶詰めあるいはパック詰めにしたもの、更に、これを調味料で味付けしたものや、くん製あるいはふりかけにしたものなど多種の製品が開発されている。しかし、これら二次加工品の安全性に関する報告はほとんどみられない。そこで、東京都衛生局の監視事業の一環として、加工品について衛生化学的な調査を行ったところ、ヒスタミン(Him)やチラミン(Tym)等の不揮発性アミンが多量に検出されるものがあった。

不揮発性アミンは微生物の腐敗作用によって、アミノ酸が脱炭酸されて生成することはよく知られており、魚介類や食肉類など、タンパク質を主とする食品の食中毒の原因物質の一つとされている。特にHimはアレルギー様食中毒の原因物質としてよく知られており、更に、Tym、カダベリン(Cad)、プトレシン(Put)、スベルミジン(Spd)の共存はHimの毒性を増強するといわれている²⁾。また、Tymは高血圧を引き起こす物質としても知られている³⁾。また、これらの不揮発性アミンは多くの発酵食品からも発酵の副産物として検出されている^{2), 4)~9)}。

そこで、くさや製造においても微生物による発酵工程があることから、これらの不揮発性アミンの由来を解明するために製造工程順に試料を採取し、調査を行った。また、くさや加工品からは多量の揮発性塩基窒素(VBN)も検出されたのでその由来についても併せて調査を行った。その結果、いくつかの知見を得たので報告する。

実験方法

1. 試料

くさやの加工品は平成3年9月から平成4年5月にかけて新島のくさや製造業及び加工業計8軒から収去したものをを用いた。また、くさやの製造工程中からの試料の採取は平成4年4月、製造業2軒について以下のように行った。製造工程は2軒ともほぼ同じであった。その製造工程を示す。原料魚はアオムロアジを用い、まず、魚体を腹開きして内臓を除去した後、カゴに移して水槽中で十分水洗し、血抜きを行う。ついで水切りした後、くさや汁に浸漬し、20時間ほど漬け込む。浸漬終了後、魚体をざるに取り出し、水洗する。水洗終了後、

よく水切りし、約20°で3日間通風乾燥し、干物とする。試料は上記工程中の①開き作製直後(Control)、②漬け込み直前の水洗後、③浸漬10時間後、④浸漬終了の水洗後、⑤乾燥1日目、⑥乾燥2日目、⑦乾燥3日目(製品完成)、以上の7ポイントで採取した。試料は直ちに冷凍し、これを分析に供した。

2. 試薬

1) アミン標準溶液、イオン対試薬、前処理用カートリッジ：前報¹⁰⁾に従った。

2) その他の試薬は市販特級品を用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：前報¹⁰⁾に従った。

4. 揮発性塩基窒素及び不揮発性アミン分析用試料溶液の調製

くさや加工品及びくさやの製造工程順に収去した試料は細切し、その10gをホモジナイザーカップに取り、これに20%トリクロロ酢酸10ml及び水150mlを加えて15,000rpmで10分間ホモジナイズした。これを共栓メスシリンダーに移し、更に水を加えて200mlとし、よく混和後、30分間放置し、ろ紙ろ過したものを試料溶液とした。

別途、くさや汁については10g、調味液については5gを取り、2%トリクロロ酢酸溶液で100mlとし、よく混和後、30分間放置し、ろ紙ろ過したものを試料溶液とした。

5. 揮発性塩基窒素の分析

VBNの分析は食品衛生検査指針、理化学編(1)腐敗性アミン類、①揮発性塩基窒素の項¹¹⁾に従った。

6. 不揮発性アミンの分析

試料溶液のクリーンアップ、誘導体の作製及び高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分離定量は前報¹⁰⁾に従った。

7. 塩化ナトリウム濃度

直接灰化法によって得られた灰分を蒸留水に溶解した後、衛生試験法・注解¹²⁾に従って塩素イオンを測定し、塩化ナトリウム濃度を算出した。

結果及び考察

1. くさや加工品の不揮発性アミン及び揮発性塩基窒素の含有量

くさは、かつては主として乾燥した開きの状態で販売されていたため、関東近県でしか入手することができなかった。しかし、近年、販路拡大のために真空パック包装にしたもの、また、焼いていわゆる焼きくさやとしたり、更に、調味料で味付け後、瓶詰めやパック詰めとして保存性を高めた製品も作られるようになった。

今回はこれらの中から加工品を中心に不揮発性アミン及びVBNについて調査を行った。調査対象は焼きくさやをちぎって瓶詰めあるいはパック詰めにしたもの(以下素焼と称する)12検体、焼きくさやを更に調味料で

Table 1. Contents of Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen (VBN) in Processed Kusaya

Sample No.	Sample	Amines ($\mu\text{g/g}$)					VBN (mg%)	Factory
		Put	Cad	Him	Tym	Spd		
K- 1	Broiled Kusaya	ND	2.3	ND	ND	2.0	340	A
- 2	Broiled Kusaya	2.1	ND	ND	ND	3.6	340	A
- 3	Broiled Kusaya	2.3	12	42	9.2	1.4	310	B
- 4	Broiled Kusaya	ND	ND	ND	ND	1.1	520	B
- 5	Broiled Kusaya	1.4	ND	ND	ND	4.5	360	B
- 6	Broiled Kusaya	2.2	ND	ND	39	4.1	220	C
- 7	Broiled Kusaya	2.3	6.3	ND	ND	7.7	320	C
- 8	Broiled Kusaya	ND	ND	ND	ND	2.0	310	D
- 9	Broiled Kusaya	1.0	ND	ND	ND	3.3	480	D
-10	Broiled Kusaya	2.0	2.0	ND	ND	3.8	270	E
-11	Broiled Kusaya	1.3	9.4	ND	ND	5.5	300	E
-12	Broiled Kusaya	ND	ND	ND	ND	2.5	350	F
-13	Seasoned Kusaya	39	150	150	67	2.2	310	A
-14	Seasoned Kusaya	8.9	100	420	53	3.7	340	A
-15	Seasoned Kusaya	2.1	ND	ND	9.1	4.3	290	B
-16	Seasoned Kusaya	3.7	19	91	35	2.9	200	C
-17	Seasoned Kusaya	3.2	12	73	13	2.2	180	C
-18	Seasoned Kusaya	9.4	120	410	28	1.7	330	D
-19	Seasoned Kusaya	2.5	22	140	28	1.8	180	D
-20	Seasoned Kusaya	5.2	3.8	15	47	3.3	220	E
-21	Seasoned Kusaya	5.3	1.1	18	13	5.5	240	E
-22	Seasoned Kusaya	1.0	1.6	10	11	2.2	410	F
-23	Seasoned Kusaya	1.4	1.0	10	ND	1.5	510	F
-24	Seasoned Kusaya	110	380	500	32	4.3	370	G
-25	Seasoned Kusaya	5.5	12	240	17	3.5	77	G
-26	Seasoned Kusaya	4.0	25	530	14	5.1	77	G
-27	Seasoned Kusaya	3.5	4.7	260	13	1.2	460	H
-28	Smoked Kusaya	ND	1.8	ND	ND	1.5	320	G
-29	Furikake (Fish flour)	2.1	12	68	7.2	3.4	260	C

ND: Not detected

味付けし、瓶詰めとしたもの（以下味付けと称する）15 検体、くん製にしたもの 1 検体及びふりかけにしたもの 1 検体の合計 29 検体について調査を実施した。

調査の結果、不揮発性アミンが比較的高濃度に検出されるものがあつた。また、VBN は全般的に検出量が多い傾向を示した。Table 1 に不揮発性アミン及び VBN の含有量を示した。なお、各不揮発性アミンの検出限界は Put, Cad 及び Spd で $1.0 \mu\text{g/g}$ 、Him で $10 \mu\text{g/g}$ 、Tym で $2.5 \mu\text{g/g}$ である。

素焼では不揮発性アミンである Put が 12 検体中 8 検体から検出され、その検出量は $1.0 \sim 2.3 \mu\text{g/g}$ （検出量の平均 $1.8 \mu\text{g/g}$ ）、Cad は 5 検体から $2.0 \sim 12 \mu\text{g/g}$ ($6.4 \mu\text{g/g}$)、Him は 1 検体から $42 \mu\text{g/g}$ 、Tym は 2 検体から 9.2 及び $39 \mu\text{g/g}$ 、Spd は全検体から $1.1 \sim 7.7 \mu\text{g/g}$ ($3.5 \mu\text{g/g}$) 検出された。また、VBN は全検体から $220 \sim 520 \text{ mg}\%$ （平均 $340 \text{ mg}\%$ ）と一般の食品と比べて多量に検出された。

味付け品では Put は 15 検体中全検体から検出され、その濃度は $1.0 \sim 110 \mu\text{g/g}$ （平均 $14 \mu\text{g/g}$ ）、Cad は 14 検体から $1.0 \sim 380 \mu\text{g/g}$ ($61 \mu\text{g/g}$)、Him は 14 検体から $10 \sim 530 \mu\text{g/g}$ ($210 \mu\text{g/g}$)、Tym は 14 検体から $9.1 \sim 67 \mu\text{g/g}$ ($27 \mu\text{g/g}$)、Spd は全検体から $1.2 \sim 5.5 \mu\text{g/g}$ (3.0 ppm) 検出された。また、VBN は全検体から $77 \sim 510 \text{ mg}\%$ （平均 $280 \text{ mg}\%$ ）検出された。

以上のように、VBN については素焼、味付けともほぼ同程度の含有量であつたが、不揮発性アミンの含有量は両者間では顕著な差が認められた。すなわち、素焼製品では Put, Spd を除いた Cad, Him, Tym の検出率は低く、また、含有量も少なかったのに対し、味付け品では 5 種すべてのアミンの検出率はいずれも高く、含有量も多いことが判明した。特に Put は検体番号 K-13 の試料で $39 \mu\text{g/g}$ 及び K-24 の試料で $110 \mu\text{g/g}$ 、Cad は K-13, 14, 18, 24 の試料で $100 \mu\text{g/g}$ を超え、Him は K-13, 14, 18, 19, 24, 25, 26, 27 の試料で $100 \mu\text{g/g}$ を

超えていた。そのうち K-24 と K-26 では $500 \mu\text{g/g}$ 及び $530 \mu\text{g/g}$ と Him が高濃度に検出された。また、Tym も K-13 と K-14 で $50 \mu\text{g/g}$ を超えていた。これらの結果から味付け品の製造工程中で不揮発性アミンが増加することが示唆された。

また、くん製では Cad が $1.8 \mu\text{g/g}$ 、Spd が $1.5 \mu\text{g/g}$ 、VBN が $320 \text{ mg}\%$ 検出され、ふりかけでは Put が $2.1 \mu\text{g/g}$ 、Cad が $12 \mu\text{g/g}$ 、Him が $68 \mu\text{g/g}$ 、Tym が $7.2 \mu\text{g/g}$ 、Spd が $3.4 \mu\text{g/g}$ 、VBN が $260 \text{ mg}\%$ 検出された。これらの結果からくん製は素焼き品を、ふりかけは味付け品を原料としたものであることが示唆された。

2. くさや製造中の不揮発性アミン及び VBN の変化

前項 1 の結果から味付け品の製造工程中で不揮発性アミンが増加することが示唆され、また、同時に素焼き品では Put 及び Spd の検出率が比較的高いことが分かった。そこで、くさや製造工程及び味付け工程中の不揮発性アミン及び VBN の消長について調べることとし、また、塩化ナトリウム濃度についても併せて調査を行った。

まず、くさや製造工程における不揮発性アミン、VBN 及び塩化ナトリウムの濃度の変化を経時的に調べた。試料は不揮発性アミンが高濃度に検出された G 社のもの及び検出量が比較的少なかった F 社のものについて各々製造工程順に採取した。なお、くさやの原料には一般にアオムロアジ、ムロアジ、トビウオなどが用いられるが、新鮮で油の少ないものが良品とされ、主としてくさやの干物と素焼きくさやに用いられている。また、油分の多いものは、油焼けしやすいことから、味付けくさやに用いられる場合が多いといわれている。そこで、本実験においては、あらかじめ油分の多い原料と少ない原料とを区別し、各々について調査を行うことにした。試料は上記 2 社から油分の多いものと少ないもの両者をそれぞれ 3 枚ずつ各採取点から採取した。

調査の結果、不揮発性アミン、VBN 及び塩化ナトリウムの消長は 2 社の油分の多いものと少ないものそ

れぞれ 2 種、計 4 群とも全く同じ傾向であった。G 社の油分の少ないものの結果を Table 2 に示した。値は 3 検体の平均値である。

不揮発性アミンでは Cad、Tym 及び Him については、各工程のすべての試料から全く検出されなかった。Put は①の開き直後及び②の水洗直後には全く検出されなかったが、③のくさや汁浸漬後から検出されはじめ、当初 $1.5 \mu\text{g/g}$ の値を示したものが乾燥工程で増加し、最終的には $3 \mu\text{g/g}$ 程度の値を示した。Spd はすべての試料から検出され、①の開き直後で $3 \mu\text{g/g}$ 前後であったものが最終製品では $7 \mu\text{g/g}$ 前後を示した。この結果から Spd は最初から原料魚中に生体アミンとして含有されていたものであることが明らかとなった。また、Put はくさや汁に含まれていたものが移行したものであろうと推察された。

また、VBN はくさや汁浸漬中に塩化ナトリウム濃度の上昇とともに急激に増加し、①の開き直後に $17 \text{ mg}\%$ であったものが、④の浸漬終了時には $110 \text{ mg}\%$ を示し、更に乾燥終了時には $300 \text{ mg}\%$ と増加した。この結果からくさやの VBN はくさや浸漬液に由来することが示唆された。そこで、A 社、B 社、F 社及び G 社の 4 メーカーからくさや汁を入手し、不揮発性アミン、VBN 及び塩化ナトリウムの濃度について調査を行った。結果を Table 3 に示した。

不揮発性アミンについては、4 社すべての試料から Put が $3.1 \sim 9.4 \mu\text{g/g}$ の範囲で検出され、また、Tym が B 社の試料のみから $5.4 \mu\text{g/g}$ 検出された。しかしながら、その他のアミンは全く検出されなかった。従って、素焼きくさやから検出された Put は、くさや汁由来であることが明らかとなった。一方、VBN は $360 \sim 450 \text{ mg}\%$ の範囲で検出され、くさや汁に大量に含有されていることが分かった^{13)~15)}。従って、くさやにおける VBN の増加はくさや汁からの移行によるものと考えられるが、くさや汁中の VBN はくさや汁中に存在する微生物の作用によって生成されたものであろうと推察さ

Table 2. Change of Contents of Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen (VBN) in Fish Body during the Manufacturing Process of Kusaya

Sampling point	Amines ($\mu\text{g/g}$)					VBN ($\text{mg}\%$)	NaCl (%)
	Put	Cad	Him	Tym	Spd		
① Opened fish body	ND	ND	ND	ND	3.4	17	<0.1
② Washed opened fish body	ND	ND	ND	ND	3.1	18	<0.1
③ 10 hours of the soakage stage	1.5	ND	ND	ND	3.0	110	1.6
④ Completion of the soakage stage	1.5	ND	ND	ND	3.5	110	1.8
⑤ 1 day of the drying stage	3.2	ND	ND	ND	5.1	180	1.8
⑥ 2 days of the drying stage	3.3	ND	ND	ND	6.5	220	2.4
⑦ Completion of the drying stage	2.7	ND	ND	ND	7.5	300	3.0

Data are represented as average of three samples.
ND: Not detected

Table 3. Contents of Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen (VBN) in Kusaya Gravy

Sample No.	Amines ($\mu\text{g/g}$)					VBN (mg%)	NaCl (%)	Factory
	Put	Cad	Him	Tym	Spd			
KG-1	7.1	ND	ND	ND	ND	360	3.2	A
-2	9.4	ND	ND	5.4	ND	450	3.1	B
-3	5.4	ND	ND	ND	ND	410	3.9	F
-4	3.1	ND	ND	ND	ND	360	4.4	G

ND: Not detected

Table 4. Contents of Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen (VBN) in Seasoning

Sample No.	Amines ($\mu\text{g/g}$)					VBN (mg%)	Factory
	Put	Cad	Him	Tym	Spd		
KS-1* ¹	7.9	4.3	97	89	12	340	A
-2* ¹	4.2	1.3	35	19	4.5	270	B
-3* ¹	13	4.2	44	29	13	310	E
-4* ¹	2.4	1.4	23	4.0	3.5	560	F
-5* ¹	11	5.3	95	27	3.9	52	G
-6* ²	4.4	ND	13	9.3	1.8	20	C
-7* ²	9.4	2.7	58	96	3.6	43	D

*¹ The sample is seasoning in course of employment.*² The sample is unemployed seasoning.

ND: Not detected

れる。くさやの VBN は一般的な魚の干物等と比較して極めて高いのが特徴であり、本実験での乾燥終了時の値は一般的なくさやの VBN の値と同程度であった¹⁶⁾。また、くさや汁には 3.1~4.4% の塩化ナトリウムが含まれていたが、一方、魚体中の塩化ナトリウム濃度はくさや汁による浸漬工程で 1.8% に増加している (Table 2)。また同時に Put は 1.5 $\mu\text{g/g}$ 、VBN は 110 mg% に増加していることから、塩化ナトリウム濃度が浸透圧に影響を及ぼすことを考えると、くさや汁中の塩化ナトリウムは Put 及び VBN の魚体への移行に深くかかわっているものと思われる。

以上の結果から、くさはくさや汁による浸漬という微生物による発酵過程を経て作られるが、その発酵過程においても特に有害な不揮発性アミンが多量に生成されることはないものと考えられた。

3. 味付けくさや製造に用いられる調味液の不揮発性アミン及び VBN の含有量

先に素焼くさやと比較して味付けくさやの不揮発性アミンの含有量が極めて高かったことから、別途、調味液を採取し、その不揮発性アミン及び VBN の含有量を調べた。

調味液は A, B, C, D, E, F 及び G 社から採取し、C 及び D 社のものは未使用品を、その他は工場で使用中のものを採取した。調味液の組成成分は各社とも日本酒、しょう油、砂糖が主成分であるが、各配合割合はそれぞ

れ異なっている。結果は Table 4 に示した。

使用中の調味液からは、不揮発性アミンはすべての試料から検出され、Put は 2.4~13 $\mu\text{g/g}$ 、Cad は 1.3~5.3 $\mu\text{g/g}$ 、Him は 23~97 $\mu\text{g/g}$ 、Tym は 4.0~89 $\mu\text{g/g}$ 、Spd は 3.5~13 $\mu\text{g/g}$ であった。また、VBN は 52~560 mg% であった。一方、未使用品では VBN は 20 及び 43 mg% と低い値であったが、不揮発性アミンは Put で 4.4 及び 9.4 $\mu\text{g/g}$ 、Cad は ND 及び 2.7 $\mu\text{g/g}$ 、Him は 13 及び 58 $\mu\text{g/g}$ 、Tym は 9.3 及び 96 $\mu\text{g/g}$ 、Spd は 1.8 及び 3.6 $\mu\text{g/g}$ と使用中のものと同程度の検出レベルであった。特にそのうちの 1 検体では Him、Tym の値が高く、これは使用中の調味液中でこれらのアミンの含有量の多いものと同程度であった。

これらの結果から味付けくさや中から検出された不揮発性アミンは主として調味液から移行したものであろうと考えられた。

4. 各種調理加工法による調味液から焼きくさやへの不揮発性アミンの移行及び VBN の変化

前項 3 の調査によって味付けくさや中の不揮発性アミンは調味液から移行したものと推察された。また、調査した味付けくさやの中には Him が 500 $\mu\text{g/g}$ を超えるものもあったことから、製造加工の方法がアミンの移行率に影響することも考えられた。そこで製造加工法を製品ごとに調査したところ、加工方法は各社で異なっていたが、それらを分類すると (1) 単に調味液に浸漬する

Table 5. Movement of Non-Volatile Amines and Volatile Basic Nitrogen (VBN) from Seasoning to Kusaya by Three Cookeries

Cookery sampling point	Sample weight (g)	Amines ($\mu\text{g/g}$)					VBN (mg%)
		Put	Cad	Him	Tym	Spd	
Raw material							
Kusaya	130	1.0	0.4	8.2	2.4	2.7	320
Seasoning	310	11	5.3	95	27	3.9	52
Soakage in seasoning							
Soakage for 1 hour	36.7	5.5	1.7	35	9.6	4.8	200
Soakage for 2 hours	41.1	6.5	2.1	44	14	4.2	150
Soakage for 3 hours	70.0	6.6	2.3	37	13	4.8	150
Remained Seasoning	293	10	4.8	87	24	3.7	130
Boil with seasoning							
Boil for 15 minutes	62.8	9.5	3.5	68	20	5.3	170
Boil for 15 minutes and soakage for 1 hour	88.9	9.1	3.4	73	24	5.6	150
Remained seasoning	153	17	7.2	140	33	6.9	230
Boil down in seasoning							
Boil down for 1 hour	162	16	5.9	150	40	5.0	230
Remained seasoning	26.0	29	13	195	44	12	380

もの、(2)一度短時間煮立ててから浸漬するもの、(3)長時間煮込むものの3種に大別出来ることが分かった。そこでこれら3種の調理方法に従って、調味液から焼きくさやへの不揮発性アミンの移行とVBNの変化を調べることにした。原料は焼きくさやをちぎったもの、調味液はG社のものを用いた。

(1)については焼きくさや130gを300ml(310g)の調味液に浸漬し、その一部を1, 2, 3時間後にそれぞれ取り出し、各々について不揮発性アミン及びVBNの含有量を調べた。

(2)については(1)と同様に調味液を加え、15分間沸騰させて煮込んだ後、その一部を取り出し、残ったものについては、更に、そのまま1時間浸漬した後、調味液と分別し、各々について含有量を調べた。

(3)については同様に調味液を加えて1時間煮込んだ後、調味液と分別し、各々について含有量を調べた。

結果はTable 5に示したとおりである。なお、くさやの原料についてのみ原料全体の総含有量を把握するため、試料の採取量を規定の2.5倍量とし、検出限界を下げて測定した。

(1)の浸漬法ではすでに1時間後にPut, Cad, Him, Tymの濃度が原料と比べ4~5倍程度になっていたが、2時間及び3時間浸漬後での不揮発性アミンの濃度の増加はわずかであった。これは1時間以降の調味液の吸収がわずかであったためと考えられる。また、Spdの濃度の増加は約1.5倍とわずかであった。これは原料と調味液の間に濃度差がほとんどないために大きな変化はなかったものと考えられる。VBNは浸漬時間が長くな

るほど減少し、320mg%あったものが1時間後には200mg%、2, 3時間後には150mg%であった。一方、残留調味液のVBN濃度は逆に130mg%と約2.5倍に増加していた。すなわち、時間の経過とともにVBNは溶出し、結果的に調味液の濃度が上昇したものと考えられる。

(2)の15分煮込み後、浸漬する方法ではすでに15分の煮込みの後でPut, Cad, Him, Tymの各濃度は8~9倍程度、Spdは約2倍となったが、更に1時間浸漬しても濃度はほとんど変わらなかった。これは煮込むことによって、調味液が急速に原料に浸透するため、アミン濃度が上昇したものと思われる。VBNは煮沸によって急激に調味液中に溶出して減少したが、その後の浸漬での変化はわずかであった。

(3)の1時間煮込む方法ではPut, Cad, Him, Tymの各濃度は15~18倍となっており、これは試料中に移行した不揮発性アミン量に換算すると当初調味液に含まれていたアミン量の70~80%がくさやに移行したことを示している。特に調味液中の濃度の高かったHimは150 $\mu\text{g/g}$ と高い値を示した。一方、Spdの濃度は1時間の煮込みによって、調味液中では上昇しているにもかかわらず約2倍となつたにすぎず、浸透しにくい傾向がみられた。しかし、少なくとも(2)の実験での結果と同様、最終製品中のSpdの50%程度は調味液に由来するものと思われる。また、1時間の煮沸によって調味液は水分が揮散し、当初の約8%が残留しているにすぎなかったが、残留調味液と製品中の各アミンを合した総量は煮沸前の原料と調味液中の総量とほとんど同じで

あった。従って、不揮発性アミンは煮沸による揮散あるいは分解等による減少はほとんどないものと考えられる。また、VBN は上記(2)の実験の値よりも高い値を示した。これは煮沸前の原料と調味液の総量の約 20% に相当する VBN が 1 時間の煮沸によって減少しているというものの、更なる水分の揮散によって再び製品中に濃縮され高い値を示したものと思われる。

以上のことから味付け品中の不揮発性アミンはいずれも主として調味料に由来するものであると考えられる。これは前項の焼きくさや製造において不揮発性アミンがほとんど生成しなかったことから明らかである。また、長時間煮込んだものの VBN は、比較的高い値を示したが、これは水分の揮散によって再び濃縮されるので煮込み処理した製品中の VBN は大きく減少することはないものと考えられる。

しょう油^{4), 5), 9)}, 味噌^{5), 9)}, 日本酒⁹⁾ などの発酵食品にはこれらの不揮発性アミンが含有されていることはすでによく知られている。井部ら⁹⁾によるとしょう油には平均で Put 45 $\mu\text{g/g}$, Him 230 $\mu\text{g/g}$, Tym 350 $\mu\text{g/g}$, Cad と Spd では 10 $\mu\text{g/g}$ 前後の不揮発性アミンが含有されている。従って、これらの味付けくさやから検出された不揮発性アミンの大部分はいずれも調味液中に 15~40% の割合で含まれるしょう油に由来するものであろうと推察される。また、試料によっては調味液中にあまり含有されていない Put や Cad が多量に検出されたものもあったが、これは原料に鮮度のよくない魚が用いられ、加工前から不揮発性アミンが含有されていた可能性もあると考えられる。

以上の結果を参考として各社の味付けくさやの製造加工法を調査したところ、不揮発性アミン含有量の高いものはいずれも 3 の煮込み法あるいはこれに近い方法によるものであった。このことから製造加工法を変更することで味付け品の不揮発性アミンの低減化は可能であると考えられた。そこで、これらのメーカーに対して調味液の組成の変更あるいは製造加工法の変更及び鮮度のよい魚を原料とするなどの指導が行われ、今日ではかなりの改善が認められている。

まとめ

(1) くさや加工品の衛生化学的調査を実施したところ高濃度の不揮発性アミンが検出されるものがあった。特に調味液で味付けしたものは素焼品と比較して不揮発性アミン含有量は顕著に高い値であった。

(2) くさや製造工程中の腐敗アミン及び VBN の消長を調査したところ、くさやから検出された Put はおお

むねくさや汁に由来し、Spd は原料中に本来生体アミンとして含有されていたものである可能性の高いことが判明した。また、VBN はくさや汁から移行し、更に、乾燥工程で濃縮されて増加したものと考えられた。

(3) 味付けくさやの製造工程での不揮発性アミンの増加は、すでに調味液中に不揮発性アミンが存在し、これが加工中に原料の焼きくさやに移行することに基づくことが判明した。これはしょう油に由来するものと考えられた。特に調味液で長時間煮込むものではその濃度は Spd を除いて 15~18 倍に濃縮されることが分かった。また、VBN の一部は製造工程中で原料くさやから調味液中に溶出するが、煮込み処理を行うものでは水分の揮散によって VBN が調味液中に濃縮され、これが再び原料くさやに浸透し、結果的に加工品でも高い値を示すものがあることが分かった。

文 献

- 1) 藤井建夫: "塩辛・くさや・かつお節" p. 9~29 (1992) 恒星社厚生閣。
- 2) Stratton, J. E., Hutkins, R. W., Taylor, S. L.: J. Food Prot. **54**, 460~470 (1991).
- 3) Edwards, S. T., Sandine, W. E.: J. Dairy Sci. **64**, 2,431~2,438 (1981).
- 4) Chin, K. D. H., Koehler, P. E.: J. Food Sci. **48**, 1,826~1,828 (1983).
- 5) 松永明信, 山本 敦, 関口久義, 清水隆作: 富山衛研年報. **7**, 62~69 (1984).
- 6) 松永明信, 大戸幹也, 牧野正雄: 同上. **9**, 154~157 (1986).
- 7) 竹葉和江, 村上文子, 松本昌雄, 中澤裕之: 食衛誌. **31**, 137~143 (1990).
- 8) Ibe, A., Saito, K., Nakazato, M., Kikuchi, Y., Fujinuma, K., Nishima, T.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **74**, 695~698 (1991).
- 9) 井部明広, 田村行弘, 上村 尚, 田端節子, 橋本秀樹, 飯田真美, 二島太一郎: 衛生化学 **37**, 379~386 (1991).
- 10) 中里光男, 斉藤和夫, 諸角 聖, 和宇慶朝昭, 石川ふさ子, 藤沼賢司, 守安貴子, 二島太一郎, 田村行弘: 同上 **40**, 203~209 (1994).
- 11) 厚生省生活衛生局監修: "食品衛生検査指針・理化学編" p. 269~271 (1991) 日本食品衛生協会。
- 12) 日本薬学会編: "衛生試験法・注解 1990" p. 73~75 (1990) 金原出版。
- 13) 藤井建夫: 日水誌. **43**, 517~521 (1977).
- 14) 藤井建夫, 満川光子: 同上 **45**, 1,033~1,036 (1979).
- 15) 藤井建夫: 同上 **46**, 1,241~1,243 (1980).
- 16) 藤井建夫: 同上 **46**, 1,137~1,142 (1980).