

市販漬物中の不揮発性アミン類含有量とそれらの含有由来

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
著者	半田, 彩実 川鍋, ひとみ 井部, 明広
巻/号	59巻1号
掲載ページ	p. 36-44
発行年月	2018年2月

報 文

市販漬物中の不揮発性アミン類含有量とそれらの含有由来

(平成29年9月20日受理)

半田彩実* 川鍋ひとみ 井部明広

Content and Origin of Nonvolatile Amines in Various Commercial Pickles

Ayami HANDA*, Hitomi KAWANABE and Akihiro IBE

Jissen Women's University: 4-1-1 Osakaue, Hino, Tokyo 191-8510, Japan;

*Corresponding author

The content of nonvolatile amines (putrescine, cadaverine, histamine, tyramine, and spermidine) in commercial pickles and their raw materials was determined in order to investigate the origin of these amines and to evaluate possible health risks. The nonvolatile amine content varied depending on the type of pickle; histamine and tyramine contents were relatively high, namely, 6.0–264 and 2.0–369 $\mu\text{g/g}$, respectively, especially in soybean paste pickles and moromi pickles. Amines derived from raw materials were detected in soy sauce pickles, soybean paste pickles, and moromi pickles. However, the raw materials/vegetables of rice bran pickles, sake lees pickles, and malt pickles did not contain these amines, and so the amines in these pickles might have been produced by microorganisms during the fermentation process. Judging from the measured amine content of pickles, the potential health risk is estimated to be low.

(Received September 20, 2017)

Key words: 不揮発性アミン類 nonvolatile amines; ヒスタミン histamine; チラミン tyramine; 漬物 pickles; 漬け原材料 pickling ingredient; 生鮮野菜 vegetable; 高速液体クロマトグラフィー HPLC

結 言

アレルギー様食中毒の原因物質でもあるヒスタミン (Him) は、魚介類や水産加工品^{1), 2)} だけでなく、チーズをはじめ、醤油や味噌などの発酵食品中にも含有されている。これらの発酵食品は、Himのみならずチラミン (Tym) やポリアミンなど、他の不揮発性アミン類 (以下、アミン類) も比較的多く含有することが知られている^{3)~10)}。これらアミン類のうち主としてHimおよびTymは、食品が腐敗する際に食品中のタンパク質が分解され、微生物によりヒスチジン (His) およびチロシン (Tyr) が脱炭酸されることで生成される。これらは、腐敗による場合だけではなく、発酵食品の製造過程においても発酵にかかわる微生物が持つ脱炭酸酵素によって生成され、発酵食品中に含まれる。

発酵食品の1回当たりの喫食量は、魚介類や水産加工品に比べると少ない。しかし、抗結核薬であるイソニアジドやパーキンソン病薬であるモノアミンオキシダーゼ阻害薬 (MAOI) などの医薬品は、アミン類との相互作用があるため、これらの服用者では微量の摂取でも健康への影響が

懸念され、注意喚起されている^{11)~15)}。このような懸念があるなか、発酵食品のうち、チーズや醤油、味噌、魚醤などを除いて、アミン類の含有量は必ずしも明らかではない。

わが国では多彩な発酵食品が存在し¹⁶⁾、そのうち、発酵によって製造される漬物では、イワシなどの魚を用いたぬか漬についてのHimの報告^{17)~19)}は見られるが、野菜の漬物に関するアミン類の報告^{20), 21)}は少なく、国産の漬物についての報告はほとんど見られない。そこで筆者らは、市販の野菜漬物中のHimおよびTymをはじめとし、これらの生理作用を増強させると言われている²²⁾ プトレシン (Put)、カダベリン (Cad) およびスベルミジン (Spd) を含めた5種のアミン類について含有量の調査を行った。さらに、多様な種類の漬物が存在する中、主な原材料である調味料や漬け床 (以下、漬け原材料) などのアミン類含有量も併せて調査することで、各種の漬物に含有されるアミン類の由来について、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 試 料

2016年7月~2017年5月に、東京都内の小売店およびスーパーマーケットで購入した以下の試料を用いた。

* 連絡先 1536002h@jissen.ac.jp

実践女子大学: 〒191-8510 東京都日野市大坂上4-1-1

漬物類：醤油漬，味噌漬，もろみ漬，塩漬，酢漬，辛子漬，ぬか漬，粕漬，こうじ漬，赤唐辛子漬（キムチ）の10種43検体。これらの食用に供する部位を試料とした。

漬け原材料：濃口醤油，米味噌，もろみ，食塩，醸造酢，辛子粉，米ぬか，酒粕，みりん粕，米こうじ，赤唐辛子，乾燥昆布，砂糖の13種38検体。

生鮮野菜：キュウリ（福島県産，群馬県産，茨城県産），ハクサイ（北海道産，長野県産，群馬県産），ダイコン（北海道産，青森県産，東京都産），カブ（北海道産，千葉県産，埼玉県産）およびナス（群馬県産，高知県産，岡山県産）の5種15検体。

2. 分析方法

2.1 試薬，装置，HPLCによる定性定量試験

前報²³⁾に従って行った。アミノ酸分析計は，日立高速アミノ酸分析計L-8900（（株）日立ハイテクノロジーズ）を用いた。

2.2 試験溶液の調製

食塩は5gを秤取し，試料溶液を調製後，その試料溶液3mLに炭酸カリウム0.69gを加え，水で5mLにした混合溶液をダンシル誘導体化させて試験溶液を調製した。その他の試料については，前報に従い試験溶液を調製した。

2.3 遊離アミノ酸含有量の測定

前報に従って調製した試料溶液を，0.2μmのフィルターでろ過した後，アミノ酸分析計で測定した。

結果および考察

1. 漬物類中のアミン類含有量

漬物類のアミン類含有量の調査結果をTable 1に示した。漬物類の分類については，農産物漬物品質表示基準^{*1}の用語および定義から10種に分類し，それぞれについて含有量を示した。

5種のアミン類のうち，Putはすべての漬物から0.4~61.7μg/g検出された。Cadは醤油漬，味噌漬，もろみ漬，粕漬，こうじ漬および赤唐辛子漬すべてから0.2~28.9μg/g検出されたが，酢漬からは検出されなかった。塩漬，辛子漬およびぬか漬では，製造会社の違いによって検出されるものとされないものがあった。HimおよびTymは，それぞれ全漬物からの検出率は48.8および37.2%であり，他のアミン類と比べて検出率は低かったが，含有量はそれぞれ6.0~264，2.0~369μg/gと他と比べて高い値を示した。特に醤油漬，味噌漬およびもろみ漬では含有量が高く，Himはこれらの漬物すべてから検出された。一方で，塩漬からはHimおよびTymは全く検出されず，酢漬，辛子漬，ぬか漬，粕漬，こうじ漬および赤唐辛子漬では，製造会社の違いおよび野菜の種類によって，検出されるものとされないものがあった。Spdは漬物の種類に応じて差があるものの，ほとんどの食品から0.9~17.2μg/g検出された。

今回調査したすべての漬物から，5種のアミン類のうちいずれかのアミン類が検出され，漬物類中にアミン類が存在することが認められた。特に，味噌漬やもろみ漬ではHimおよびTymの含有量が他のアミンと比較して高かった。また，同じ種類の漬物によっても含有量に差が見られたのは，使用された原材料の違いやそれらの配合割合，漬け期間など，製造方法の違いによると考えられた。

2. 原材料中のアミン類含有量

漬物類は，複数の食材から製造されるため，漬物から検出されるアミン類の由来は不明である。そこで漬物中のアミン類の含有由来を知る目的で，各漬物で用いられる原材料について，アミン類の含有量を調査した。

試料として用いた各漬物製品の原材料名表示から，主な漬け原材料11種および漬けられていた野菜5種，さらに漬物中の味を調えるために比較的含まれている頻度の高い食品2種についてTable 2に示した。

2.1 漬け原材料について

Table 2に示した塩，酢などの調味料や醤油，味噌，米ぬか，酒粕などの漬け原材料および漬物中に含まれている頻度の高かった昆布や砂糖中のアミン類含有量をTable 3に示した。

すべてのアミン類が検出されたのは醤油ともろみであり，特にもろみのHimおよびTymの含有量が他の漬け原材料と比較して高かった。もろみは，醤油と同様の方法で，麦，大豆および米こうじなどで発酵させて作るため，もろみ製造中にアミン類が産生される²⁴⁾。したがって，もろみにおいても醤油と同様に，アミン類は高い含有量を示すことが考えられる。一方で，塩および砂糖からは，全くアミン類は検出されなかった。

その他の漬け原材料について，Putは13種中10種から検出され，米ぬかや米こうじが他と比べて高い含有量を示した。Cadは5種から検出されたが，いずれも3.8μg/g以下と低い含有量を示した。Himは，醤油，味噌およびもろみ以外では，乾燥昆布から最大7.0μg/g検出された。発酵が関与しない天然の食材からHimが検出されることは少なく，昆布からは初めての報告であると思われる。Tymは，醤油およびもろみから検出され，それ以外の食品からは検出されなかった。今回味噌からTymは検出されなかったが，味噌には多く含有されることがこれまでの報告³⁾にあることを考えると，今回選んだ味噌にはたまたまTymが含まれていなかったと考える。使われる味噌の種類によっては，漬物中のTym含有量に大きく影響すると考えられた。Spdは8種の原材料から検出され，それらの含有量は食材によって差が大きく，辛子や米ぬか，米こうじで高く，100μg/gを超えるものも見られた。

2.2 野菜について

漬物によく使われる野菜であるキュウリ，ハクサイ，ダイコン，カブおよびナスについて，市販生鮮品中のアミン類含有量をTable 4に示した。

5種のアミン類のうち，PutおよびSpdはすべての野菜

*1 消費者庁。農産物漬物品質表示基準。http://www.caa.go.jp/foods/pdf/kijun_31_110930.pdf

Table 1. Contents of nonvolatile amines in pickles

Group	Total No. of samples	Vegetable	No. of samples	Put		Cad		Him		Tym		Spd	
				No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)
Soy sauce pickles (shoyu-zuke)	5	Cucumber	2	2	3.4, 12.7	2	0.3, 1.2	2	9.1, 12.9	2	2.5, 39.0	2	2.3, 4.5
		Japanese radish	2	2	6.0, 34.0	2	1.2, 8.0	2	7.2, 31.6	1	ND, 64.3	2	8.2, 8.3
		Nozawana	1	1	41.6	1	0.4	1	8.3	1	34.0	1	5.7
Soybean paste pickles (miso-zuke)	5	Cucumber	1	1	6.5	1	0.4	1	11.6	1	20.9	1	2.8
		Japanese radish	4	4	1.6-61.7	4	0.4-16.4	4	6.8-20.0	3	ND-369	4	1.3-3.8
Moromi pickles (moromi-zuke)	1	Cucumber	1	1	8.1	1	0.2	1	264	1	243	1	1.2
Salt pickles (shio-zuke)	7	Cucumber	2	2	6.0, 11.3	0	ND	0	ND	0	ND	2	5.3, 6.4
		Chinese cabbage	2	2	1.4, 2.8	0	ND	0	ND	0	ND	2	5.4, 12.1
		Japanese radish	2	2	0.8, 1.0	1	ND, 0.9	0	ND	0	ND	2	2.7, 6.1
		Plum	1	1	0.8	0	ND	0	ND	0	ND	1	1.5
Vinegar pickles (su-zuke)	5	Turnip	3	3	0.8-3.3	0	ND	1	ND-8.4	0	ND	3	5.5-10.1
		Shallots	1	1	0.8	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
		Ginger	1	1	0.4	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
Mustard pickles (karashi-zuke)	3	Eggplant	3	3	5.2-7.1	1	ND-1.0	0	ND	1	ND-5.6	3	1.1-8.9
Rice bran pickles (nuka-zuke)	5	Cucumber	4	4	2.3-55.1	2	ND-26.3	1	ND-6.3	2	ND-7.4	4	10.9-17.2
		Japanese radish	1	1	1.3	1	0.4	0	ND	0	ND	1	3.5
Sake less pickles (kasu-zuke)	4	Cucumber	2	2	7.0, 24.8	2	0.2, 28.9	2	6.9, 13.9	2	2.0, 5.1	1	ND, 0.9
		Melon	1	1	4.7	1	1.4	0	ND	0	ND	0	ND
		Wasabi	1	1	14.5	1	4.9	0	ND	0	ND	1	1.4
Malt pickles (koji-zuke)	4	Japanese radish	3	3	1.1-2.4	3	1.8-2.4	2	ND-8.7	0	ND	3	4.1-6.7
		Eggplant	1	1	11.7	1	0.6	1	10.7	0	ND	0	ND
Red pepper pickles (kimchi)	4	Chinese cabbage	3	3	4.0-10.5	3	0.8-3.0	2	ND-12.0	2	ND-8.3	3	6.1-14.3
		Japanese radish	1	1	2.4	1	1.7	1	6.0	0	ND	1	3.9
Total positive rate (%)				100		65.1		48.8		37.2		88.4	
ND: not determined					ND<0.2 $\mu\text{g/g}$		ND<0.2 $\mu\text{g/g}$		ND<5.0 $\mu\text{g/g}$		ND<2.0 $\mu\text{g/g}$		ND<0.8 $\mu\text{g/g}$

Table 2. Main raw materials listed on the product label

Group	Pickling ingredient	Vegetable	Others
Soy sauce pickles	Soy sauce	Cucumber Japanese radish	
Soybean paste pickles	Soybean paste	Cucumber Japanese radish	
Moromi pickles	Moromi	Cucumber	
Salt pickles	Salt	Cucumber Chinese cabbage Japanese radish	Sugar
Vinegar pickles	Vinegar	Turnip	Kelp Sugar
Mustard pickles	Mustard	Eggplant	Sugar
Rice bran pickles	Rice bran	Cucumber Japanese radish	
Sake less pickles	Sake less Mirin less	Cucumber	Sugar
Malt pickles	Malt	Japanese radish Eggplant	Sugar
Red pepper pickles	Red pepper	Chinese cabbage Japanese radish	Kelp

から検出され、Putではナスから13.2~32.7 µg/gと高い値を示したが、他の野菜は8.9 µg/g以下と低く、Spdでは10 µg/g前後と野菜による差はなく、ほぼ同程度の含有量であった。また、Cadはダイコンのみから検出されたが、含有量は2.7 µg/g以下と低かった。そして、HimおよびTymはナスのみから検出され、特にHimは3検体すべてから42.7~65.6 µg/gと天然の食材としては高い値を示した。また、ナスからはTymも3検体中2検体から検出されたが、3.6, 3.7 µg/gと低い値であった。ナス中のHim含有量についてKumarら²⁵⁾は8.9~24.1 µg/g、Tym含有量についてUdenfriendら²⁶⁾は3 µg/gと報告している。しかし、今回の調査により、わが国原産のナスからもHimおよびTymは検出されること、またHimの値は、Kumarらの報告より高い値であることが明らかとなった。

3. 各漬物中の各アミン類含有由来

漬物製品中から検出されたアミン類について、それらの漬け原材料および各野菜のアミン類含有量の結果から、各漬物製品中に含有するアミン類の由来を漬物類ごとに類推した。

3.1 醤油漬, 味噌漬, もろみ漬

醤油漬, 味噌漬およびもろみ漬の原料野菜であったキュウリ, ダイコンからはHimおよびTymは検出されず、また、これらのPut, CadおよびSpdの含有量も低いことから、漬物製品から検出されたアミン類は、ほぼすべてが漬け原材料である醤油, 味噌およびもろみに含有するアミン類が野菜に移行したのと思われた。Tymが検出されなかった醤油漬および味噌漬もあったが、これはたまたまTymが含まれない醤油あるいは味噌が用いられたものと

考えられた。さらに、Tymが検出された同一容器内の味噌漬中のキュウリおよびダイコンを調査したところ、キュウリおよびダイコン共に5種のアミン類はほぼ同じ含有量を示したことから、野菜の種類に関係なく、味噌が含有量に影響していると考えられた。このことから、漬物中のアミン濃度は、味噌中の濃度に影響され、同様に醤油漬およびもろみ漬においても、使用する漬け原材料中に存在するアミン類、特にHimおよびTymはその含有量により変動すると考えられた。近年、醤油の製造では、Tymを主にアミン類の生成を抑える製造方法がとられるようになってきている²⁷⁾。特に、醤油漬においてはよりいっそう漬け原材料である醤油の選び方によって、漬物中のアミン類含有量は大きく異なることが予想される。

3.2 塩漬

塩漬は本来、塩と野菜だけで漬け込み発酵を伴うものであるが、市販塩漬製品では、主として塩を加えたほかに、砂糖などの糖類や少量ながら味付けの調味料が種々加えられ発酵を伴わない場合が多い。今回調査した漬け原材料からアミン類は検出されなかったが、各野菜からは検出されたため、塩漬から検出されるアミン類はキュウリ, ハクサイおよびダイコンそれぞれの野菜自身の持つアミン類に由来すると考えられた。

3.3 酢漬

酢漬の漬け原材料は酢および砂糖のほか、カブの酢漬には一部の製品で昆布が加えられていた。酢漬では低いpHのため発酵が行われなれないと思われることから、酢漬中から検出されたPutは、漬け原材料の酢および各野菜に含まれるPutに由来し残存したと考えられた。また、カブの酢漬

Table 3. Contents of nonvolatile amines in pickling ingredients

(n = 3)

Pickling ingredient	No. of pickling ingredients	Put		Cad		Him		Tym		Spd	
		No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)
Soy sauce (shoyu)	3	3	10.9–20.1	3	0.3–0.5	3	13.6–40.7	3	29.8–56.6	3	8.8–19.5
Soybean paste (miso)	3	3	22.5–33.2	3	2.4–3.8	2	ND ^a –20.6	0	ND ^b	1	ND ^c –5.8
Moromi	3	3	20.4–20.8	3	0.5–0.8	3	13.5–69.3	3	54.6–155	3	0.5–3.3
Salt	3	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
Vinegar	3	3	0.3–6.5	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
Mustard	3	3	3.7–17.8	0	ND	0	ND	0	ND	3	64.6–107
Rice bran (kome nuka)	3	3	44.8–54.2	3	0.2–0.4	0	ND	0	ND	3	52.8–90.5
Sake less (sake kasu)	3	3	6.1–15.3	0	ND	0	ND	0	ND	1	ND–1.9
Mirin less (mirin kasu)	3	3	0.9–4.4	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
Malt (kome koji)	3	3	11.5–162	1	ND–0.2	0	ND	0	ND	3	41.8–144
Red pepper	3	3	3.1–16.8	0	ND	0	ND	0	ND	3	10.5–18.9
Kelp (konbu)	3	1	ND–0.3	0	ND	2	ND–7.0	0	ND	0	ND
Sugar	2	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	ND
ND: not determined			ND < 0.2 $\mu\text{g/g}$		ND < 0.2 $\mu\text{g/g}$		ND < 5.0 $\mu\text{g/g}$ ND ^a < 10.0 $\mu\text{g/g}$		ND < 2.0 $\mu\text{g/g}$ ND ^b < 4.0 $\mu\text{g/g}$		ND < 0.8 $\mu\text{g/g}$ ND ^c < 1.6 $\mu\text{g/g}$

Table 4. Contents of nonvolatile amines in vegetables

(n = 3)

Sample	No. of samples	Put		Cad		Him		Tym		Spd	
		No. positive	Range (µg/g)	No. positive	Range (µg/g)	No. positive	Range (µg/g)	No. positive	Range (µg/g)	No. positive	Range (µg/g)
Cucumber (kyuri)	3	3	4.3-8.9	0	ND	0	ND	0	ND	3	9.6-9.9
Chinese cabbage (hakusai)	3	3	2.7-6.5	0	ND	0	ND	0	ND	3	10.1-14.1
Japanese radish (daikon)	3	3	0.8-2.1	3	1.0-2.7	0	ND	0	ND	3	5.6-8.5
Turnip (kabu)	3	3	1.8-3.3	0	ND	0	ND	0	ND	3	8.9-9.6
Eggplant (nasu)	3	3	13.2-32.7	0	ND	3	42.7-65.6	2	ND-3.7	3	6.3-10.3
ND: not determined		ND<0.2 µg/g		ND<0.2 µg/g		ND<5.0 µg/g		ND<2.0 µg/g		ND<0.8 µg/g	

からは、PutのほかHimおよびSpdが検出された。Spdはカブに含まれることからこれが残存したと考えられたが、一方でHimは含まないことから、Himが検出された原因は、味付けに加えられた昆布に由来したと考えられた。しかし、Himが検出された1検体に含まれていた昆布は約5%重量しか含まれておらず、昆布のHim含有量からして製品にHimが検出されることは考えにくい。しかしながら原材料表示によれば、さらに昆布エキスも加えられていることから、添加量は不明であるが、このエキスに由来していると考えられた。昆布はグルタミン酸を含むことから、一般に漬物によく加えられるが、その量によってはこれに由来するHimが検出されると考えられた。

3.4 辛子漬

辛子漬では、すべてからPutおよびSpdが検出され、1検体からCadおよびTymが検出された。PutおよびSpdは辛子にもともと含まれるものが移行し、さらにナス自身が持つこれらアミン類に由来し検出されたと考えられた。また、今回ナスからCadは検出されなかったが、Nishimuraら²⁸⁾によれば5 µg/gのCadを含有するとの報告もあることから、CadおよびTymが検出された原因は、ナス自身の持つ天然成分のアミン類に由来したと考えられた。一方で、辛子漬すべてからHimは検出されなかったが、原料のナスにはHimが含有していることが確認された。原材料由来であるならば、ナス由来のHimが辛子漬からも検出されるはずであるが、今回の検体中からはHimが検出されなかった。この理由としては、原料としたナス中のHim含有量が低かった、あるいは製造の際にナスを一度塩蔵してから辛子漬とするため²⁹⁾、塩蔵中にHimが拡散減少したことによると考える。製造方法によっても含有量に違いが見られる可能性が示唆された。

3.5 むか漬

一般的なむか漬は、むか床に数日間野菜を漬け、発酵により保存性を増すとともに、独特の風味と味を熟成させて食するものである。野菜および漬け原材料はキュウリ、ダイコン、米ぬかおよび塩であるが、塩を除いていずれの原

材料においてもPut、CadおよびSpdが検出され、HimおよびTymは検出されなかった。一方、ぬか漬製品では、キュウリのぬか漬1検体からHimが6.3 µg/gおよび2検体からTymが7.0、7.4 µg/g検出された。ぬか漬は製造段階で微生物による発酵が行われることから、HimおよびTymは製造発酵中、原料に存在したそれらのアミン産生菌によって産生されたと考えられた。

3.6 粕漬

粕漬では、いずれからもPutおよびCadが検出され、わさび漬からはさらにSpdが検出された。キュウリによる粕漬からは、さらにHimが6.9、13.9 µg/gおよびTymが2.0、5.1 µg/g検出された。Put、CadおよびSpdはいずれも各原材料からの由来と考えられたが、HimおよびTymについては、いずれの原材料からも検出されなかったことから、検出されたHimおよびTymは、ぬか漬と同様に製造発酵中微生物によって産生されたと考えられた。

3.7 こうじ漬

こうじ漬のダイコンおよびナスからHimがそれぞれ6.3、8.7および10.7 µg/g検出された。ダイコンおよび米こうじにはHimが存在しないことから、こうじ漬も製造中に発酵により生成したと考えられた。また、ナスのこうじ漬については、ナス自身にHimを含有することから、ナス中のHimも加算されて検出されたと考えられた。その他のアミン類は、原材料から由来したと考えられた。

3.8 赤唐辛子漬

今回、赤唐辛子漬(キムチ)ではハクサイ製品3検体およびダイコン製品1検体を用いた。ハクサイ製品ではPut、CadおよびSpdはすべてから検出され、HimおよびTymは2検体から最大でそれぞれ12.0および8.3 µg/g検出された。本来、キムチは野菜や香辛料などを加え乳酸発酵させた漬物であり³⁰⁾、キムチにはHim産生菌が存在する報告²⁰⁾もあることから、発酵により製造したキムチでは、製造中に微生物により生成したHimを含むことが考えられる。しかし、現在の日本で製造されているキムチの多くは、調味液の代わりにニンニクやネギなどを含む「タレ」

Table 5. Contents of histidine and tyrosine in pickling ingredients and vegetables

Group	Sample	No. of samples	His		Tyr	
			No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)	No. positive	Range ($\mu\text{g/g}$)
Pickling Ingredients	Rice bran	3	3	23.9-40.1	3	38.5-48.6
	Sake less	3	3	242-421	3	767-1341
	Mirin less	3	3	19.4-46.1	3	198-644
	Malt	3	2	ND-18.5	3	15.4-32.0
Vegetables	Cucumber	3	3	15.7-21.9	3	25.8-36.2
	Chinese cabbage	3	3	12.0-32.7	3	8.1-15.7
	Japanese radish	3	3	9.4-17.7	3	12.7-20.0
	Turnip	3	3	8.3-58.8	3	13.7-95.4
	Eggplant	3	3	30.8-63.6	3	17.7-23.1

ND: not determined

ND < 0.5 $\mu\text{g/g}$

を混ぜて製造される速成漬物であり、ほとんど熟成はされていない^{30), 31)}。今回調査した試料の原材料表示からはハクサイ、赤唐辛子そして昆布が添加されており、このうち、PutおよびSpdはハクサイおよび赤唐辛子に由来し、Hisは昆布に含有することから、添加量にもよるが、一部昆布のHisに由来すると考えられた。さらに、今回調査した試料中には、昆布以外に魚醤、魚介エキスが添加使用されているものもあり、魚醤などにはHisおよびTymを多量に含むものがある^{32), 33)}ことから、これらにも由来したと考えられた。このことから、日本で製造されている市販製品から検出されるHisおよびTymは、味を調えるために添加される昆布や魚醤、魚介エキスなどに由来して検出されたと考えられた。そのため、添加量によっては、HisおよびTymの含有量が高くなると考えられることから、製品によっては今回調査した以上のHisおよびTymを含有する可能性が考えられた。また、ダイコン製品から検出されたHisについても同様に、添加された原材料に由来したと考える。

以上のことから、今回調査したアミン類のうちPut, CadおよびSpdは、漬け原材料および野菜から検出され、さらに生体成分として植物にもともと存在する²⁸⁾ことから、漬物中に検出されるこれらアミンは、ほとんどが発酵による作用ではなく、原材料に由来すると考える。

一方、Hisについては、天然成分としての報告は少なく、今回、昆布およびナスから検出し、特にナスでは最大65.6 $\mu\text{g/g}$ と多く存在することを明らかにした。その他、ハウレンソウやトマトからHisを検出した例も報告³⁴⁾され、Tymについては今回ナスからの検出を明らかにしたが、その他の存在は必ずしも明らかではない。

HisおよびTymについて、これらが検出された漬物類のうち醤油漬、味噌漬、もろみ漬および赤唐辛子漬では、漬け原材料中にHisおよびTymが存在しそれらが移行すること、また、昆布およびナスを原材料とするものでは、それら自身に含まれるHisあるいはTymに由来することが分かった。そして、これら以外の漬物であるぬか漬、粕

漬およびこうじ漬から検出されたHisおよびTymは、主な漬け原材料および野菜からは検出されなかったことから、製造発酵中に微生物の作用によって生成したと考えられた。多種存在する漬物類であるが、HisおよびTymについては、種類によっては製造中に生成、あるいは原材料に由来するなど、含有由来は異なることが分かった。

4. 発酵中によるアミン類生成の可能性

4.1 アミノ酸含有量

ぬか漬、粕漬およびこうじ漬は、漬物の発酵中にHisおよびTymが生成される可能性が考えられた。そのためには、前駆体であるHisおよびTyrの含有が食品中にあることが必要となる。そのため、これら発酵中に生成される可能性が考えられた漬物の主な漬け原材料と生鮮野菜のHisおよびTyr含有量を測定した結果をTable 5に示した。今回調査した食品ほぼすべてからHisおよびTyrの含有が認められたため、これら食品中にHisおよびTym産生能を持った微生物が存在あるいは混入した場合、HisおよびTymは発酵中に生成される可能性が考えられた。

4.2 HisおよびTym産生菌

HisおよびTymは、漬物の発酵中に生成される可能性を示唆したが、Tsaiら²⁰⁾はキムチから、Kungら²¹⁾はからし菜の塩漬からHis産生菌を単離し報告している。しかし、いずれも分離した菌のHis産生能を確認した報告であり、実際にこれらの菌が漬物製造中にアミン類を産生するのか、発酵中どのようなメカニズムで産生するかなどは不明である。また、これらの報告は、His産生菌のみを調査しているが、Tymについても微生物による生成が考えられる。漬物におけるTym産生菌の存在はほとんど知られていないことから、Hisだけではなく、Tym産生菌についても調査する必要があると考える。漬物におけるHisおよびTymの産生を制御するうえで雑多な菌が存在するなか、いかなる産生菌がいかなる条件下でアミンを産生しうるか、今後探求する必要がある。

結 論

漬物中のアミン類は、主に漬け原材料や野菜の持つアミン類に由来することが分かった。しかし、製造で発酵過程を経た漬物においては、原材料中に存在するアミン産生菌の有無によっては製造中にアミン類が産生し、製品に残存することが示唆された。特に、原材料中の含有量が少ないHimおよびTymでは、発酵中の微生物に寄与することが大きいと考える。

本調査の結果から、もろみ漬では、HimおよびTym含有量が、味噌漬ではTym含有量が200 µg/gを超えるものもあり、ほかと比べて高い含有量であった。日本人一人当たりの漬物摂取量は8.9 g^{*2}であることから、仮に10 g喫食したとすると、アミン摂取量は2 mgと推定される。Himについては、NOAELが50 mg^{*3}であることから、通常の食生活では健康への影響はないと考えられるが、Tymについては、MAOI服用者は発症レベルが6 mg¹⁵⁾であることから、比較的近い値となる。そのため、特定の医薬品を服用している場合には、喫食量を十分考慮し、食す必要があると考えられた。

また、一部漬物では発酵製造中にHimおよびTymの産生が考えられたことから、条件によってはこれらが高濃度に生成する可能性もあり、今後発酵を伴う漬物においては、産生菌の探索と産生メカニズムを知る必要があると考える。

なお、本研究の一部は日本食品衛生学会第112回学術講演会（2016年10月、函館）において発表した。

文 献

- 1) Kan, K., Ushiyama, H., Shindo, T., Saito, K. Survey of histamine content in seafood on the market. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **46**, 127-132 (2005).
- 2) Toda, M., Yamamoto, M., Uneyama, C., Morikawa, K. Histamine food poisonings in Japan and other countries. *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **127**, 31-38 (2009).
- 3) Ibe, A., Tamura, Y., Kamimura, H., Tabata, S., Hashimoto, H., Iida, M., Nishima, T. Determination and contents of non-volatile amines in soybean paste and soy sauce. *Eisei Kagaku (Jpn. J. Toxicol. Environ. Health)*, **37**, 379-386 (1991).
- 4) Ibe, A., kamimura, H., Tabata, S., Hayano, K., Tamura, Y. Contents of non-volatile amines in fermented foods (I). *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.*, **46**, 102-107 (1995).
- 5) Ibe, A., Kamimura, H., Tabata, S., Hayano, K., Kimura, Y., Tomomatsu, T. Contents of non-volatile amines in fermented foods (II). *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.*, **47**, 90-94 (1996).
- 6) Kung, H. F., Tsai, Y. H., Wei, C. I. Histamine and other biogenic amines and histamine-forming bacteria in miso products. *Food Chem.*, **101**, 351-356 (2007).
- 7) Sakamoto, T., Akaki, K., Hiwaki, H. Determination of nonvolatile amines in foods by liquid chromatography following excimer-forming fluorescence derivatization and solid-phase extraction. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **51**, 115-121 (2010).
- 8) Byun, B. Y., Mah, J. H. Occurrence of biogenic amines in miso, Japanese traditional fermented soybean paste. *J. Food Sci.*, **77**, 216-223 (2012).
- 9) Guidi, L. R., Gloria, M. B. Bioactive amines in soy sauce: Validation of method, occurrence and potential health effects. *Food Chem.*, **133**, 323-328 (2012).
- 10) Kim, B., Byun, B. Y., Mah, J. H. Biogenic amine formation and bacterial contribution in Natto product. *Food Chem.*, **135**, 2005-2011 (2012).
- 11) Rice, S. L., Eitenmiller, R. R., Koehler, P. E. Biologically active amines in food: a review. *J. Milk Food Technol.*, **39**, 353-358 (1976).
- 12) Stratton, J. E., Hutkins, R. W., Taylor, S. L. Biogenic amines in cheese and other fermented foods: a review. *J. Food Prot.*, **54**, 460-470 (1991).
- 13) 高久史磨, 矢崎義雄監修. 治療薬マニュアル2017. 東京, 医学書院, 2017, p. 340. (ISBN 4-260-02818-9).
- 14) Blackwell, B., Mabbitt, L. A. Tyramine in cheese related to hypertensive crises after monoamine-oxidase inhibition. *Lancet*, **285**, 938-940 (1965).
- 15) Edwards, S. T., Sandine, W. E. Public health significance of amines in cheese. *J. Dairy Sci.*, **64**, 2431-2438 (1981).
- 16) 河野一世, 柴田英之. 日本食からみる発酵食品の多様性と日本人の健康—肥満を中心に—. *日本調理科学会誌*, **43**, 131-135 (2010).
- 17) Wada, S., Takada, M., Koizumi, C. Quantitative analysis of histamine in marine food products by gas liquid chromatography. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, **48**, 1657-1661 (1982).
- 18) Yatsunami, K., Echigo, T. Non-volatile amine contents of commercial rice-bran pickles of sardine. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **33**, 310-313 (1992).
- 19) Kuda, T., Miyamoto, H., Sakajiri, M., Ando, K., Yano, T. Microflora of fish nukazuke made in Ishikawa, Japan. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **67**, 296-301 (2001).
- 20) Tsai, Y. H., Kung, H. F., Lin, Q. L., Hwang, J. H., Cheng, S. H., Wei, C. I., Hwang, D. F. Occurrence of histamine and histamine-forming bacteria in kimchi products in Taiwan. *Food Chem.*, **90**, 635-641 (2005).
- 21) Kung, H. F., Lee, Y. H., Teng, D. F., Hsieh, P. C., Wei, C. I., Tsai, Y. H. Histamine formation by histamine-forming bacteria and yeast in mustard pickle products in Taiwan. *Food Chem.*, **99**, 579-585 (2006).
- 22) Hui, J. Y., Taylor, S. L. Inhibition of *in vivo* histamine metabolism in rats by foodborne and pharmacologic inhibitors of diamine oxidase, histamine N-methyltransferase, and monoamine oxidase. *Toxicol. Appl. Pharma-*

*2 厚生労働省. 平成27年国民健康・栄養調査 第1部栄養素等摂取状況調査の結果. <http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/eijyou/dl/h27-houkoku-04.pdf>

*3 FAO/WHO. Public health risks of histamine and other biogenic amines from fish and fishery products. http://www.who.int/foodsafety/publications/histamine_risk/en/

- col., **81**, 241–249 (1985).
- 23) Handa, A., Kawanabe, H., Ibe, A. Determination of nonvolatile amines in foods by improved dansyl derivatization reaction. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **58**, 149–154 (2017).
- 24) Ibe, A., Tabata, S., Sadamasu, Y., Yasui, A., Shimoi, T., Endoh, M., Saito, K. Production of tyramine in “moromi” mash during soy sauce fermentation. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (Food Hyg. Saf. Sci.)*, **44**, 220–226 (2003).
- 25) Kumar, M. N., Babu, B. N., Venkatesh, Y. P. Higher histamine sensitivity in non-atopic subjects by skin prick test may result in misdiagnosis of eggplant allergy. *Immunol. Investig.*, **38**, 93–103 (2009).
- 26) Udenfriend, S., Lovenberg, W., Sjoerdsma, A. Physiologically active amines in common fruits and vegetables. *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 487–490 (1959).
- 27) Ueki, T., Kataoka, Y., Wakiyama, M., Anmoura, K., Ooba, K., Noda, Y. Nonvolatile amines reduction in soy sauce with the use of flocculating halotolerant lactic acid bacterium. *Journal of Soy Sauce Research and Technology*, **42**, 155–160 (2016).
- 28) Nishimura, K., Shiina, R., Kashiwagi, K., Igarashi, K. Decrease in polyamines with aging and their ingestion from food and drink. *J. Biochem.*, **139**, 81–90 (2006).
- 29) Miyao, S. Japanese pickles “tsukemono” and their microorganisms. *Nihon Shokuhin Biseibutu Gakkai Zasshi (Jpn. J. Food Microbiol.)*, **22**, 127–137 (2005).
- 30) 金子憲太郎, 辻 匡子. 日本の漬物とキムチを考える. *フードリサーチ*, **118**, 2–9 (1996).
- 31) 稲津康弘, 前田 稯, 一色賢司, 川本伸一. 酸性化亜塩素酸水による生食用野菜の殺菌と浅漬け製造への応用. *食品工業*, **47**, 46–52 (2004).
- 32) Nakazato, M., Kobayashi, C., Yamajima, Y., Tateishi, Y., Kawai, Y., Yasuda, K. Determination of volatile basic nitrogen (VBN) and non volatile amines in fish sause. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Res. Lab. P.H.*, **53**, 95–100 (2002).
- 33) Michihata, T., Kato, D., Yano, T., Enomoto, T. Contents of polyamines in ISHIRU (fish sauce). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **53**, 337–343 (2006).
- 34) Maintz, L., Novak, N. Histamine and histamine intolerance. *Am. J. Clin. Nutr.*, **85**, 1185–1196 (2007).

市販漬物中の不揮発性アミン類含有量とそれらの含有由来
(報文)

半田彩実* 川鍋ひとみ 井部明広
食衛誌 59 (1), 36~44(2018)

市販漬物中における不揮発性アミン類5種(プトレシン, カダベリン, ヒスタミン, チラミン, スペルミジン)の含有量と主な漬け原材料および生鮮野菜中のアミン類の含有量から漬物の種類による5種のアミン類の含有由来を類推した。漬物の種類によりアミン類の含有量には差が見られ, その中でヒスタミンおよびチラミンはそれぞれ6.0~264, 2.0~369 $\mu\text{g/g}$ と比較的高い含有量であった。これらの含有由来は, 醤油漬, 味噌漬およびもろみ漬は, 漬け原材料に由来してアミン類が検出されと考えられたが, ぬか漬, 粕漬およびこうじ漬は, 主な漬け原材料および生鮮野菜中からアミン類が認められなかったことから, 製造過程に微生物が関与して生成されたと考えられた。また, 各漬物類中のアミン類含有量から勘案した結果, 漬物中のアミン類は低値であるため, 健康への影響は低いと考えられた。

* 実践女子大学