



Title	魚介類のトリメチルアミンならびにトリメチルアミンオキサイド含量について
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzō; 村山, 花子 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 18(3), 261-267
Issue Date	1967-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23325
Type	departmental bulletin paper
File Information	18(3)_P261-267.pdf



魚介類のトリメチルアミンならびにトリメチル
アミンオキシド含量について

高木 光造*・村山 花子**・遠藤 繁子**

Trimethylamine and Trimethylamine Oxide Contents
of Fish and Marine Invertebrates

Mitsuzō TAKAGI, Hanako MURAYAMA, and Shigeko ENDŌ

Abstract

The trimethylamine and trimethylamine oxide contents of the muscle of 23 species of fish and 13 species of marine invertebrates have been determined by the Dyer method modified by Hashimoto et al. The results obtained are shown in Table I.

1) *Todarodes pacificus* (Mollusca), *Pandalus hypsinotus* and *Pandalopsis japonica* (Crustacea) showed the highest value of trimethylamine oxide, ranging from 318 to 397 mg per 100 g of tissue.

2) Among fish, the highest amount of trimethylamine oxide was found in *Sebastolobus macrochir* 237 mg per 100 g, *Astroconger myriaster*, *Microstomus achne*, *Arctoscopus japonicus*, *Hemilepidotus gilberti*, *Lepidotrigla microptera*, *Sebastes vulpes*, *Hexagrammos otakii*, *Trachurus japonicus*, *Pleurogrammus azonus* and *Chrysophrys major* were comparatively rich, showing from 103 to 164 mg per 100 g. *Engraulis japonica*, *Oncorhynchus nerka*, *Scomber japonicus*, *Seriola quinqueradiata*, *Cololabis saira* and *Konosirus punctatus* had less, varying from 26 to 68 mg per 100 g. Four species, *Paralichthys olivaceus*, *Limanda herzensteini*, *Kareius bicoloratus* and *Eopsetta grigorjevi* had intermediate values of trimethylamine oxide, from 52 to 88 mg per 100 g.

3) In *Engraulis japonica*, *Trachurus japonicus*, *Scomber japonicus* and *Seriola quinqueradiata*, the content of trimethylamine oxide was richer in the dark muscle than in the ordinary muscle, and vice versa in *Konosirus punctatus*, *Oncorhynchus nerka*, and *Cololabis saira*.

4) Regarding shell-fish, both *Neptunea arthritica* and *Anadara (Scapharca) broughtonii* contained no trimethylamine oxide, three species, *Corbiculina leana*, *Haliotis discus hannai* and *Spisula (Pseudocardium) sachalinensis* contained only small amounts with the exception of *Chlamys nipponensis* and *Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis*.

5) In *Halocynthia roretzi* (Chordata), it was present in only a comparatively small amount.

6) It was found to be completely absent from *Stichopus japonicus* and present in only an extremely small amount in *Strongylocentrotus intermedius* (Echinodermata).

7) The amount of trimethylamine in fish and marine invertebrates was found to be affected by the freshness of their muscle. In the same species of fish, there was more trimethylamine in the dark muscle than in the ordinary muscle.

* 北海道大学水産学部食品化学第二講座

** 函館短期大学食物栄養科

緒 言

海産魚介類にトリメチルアミンオキシド (以下 TMO と略記) が広く存在することはこれまで鈴木¹⁾, Henze²⁾, Poller ら³⁾, 吉村ら⁴⁾⁻⁶⁾, Strack ら⁷⁾, Lintzel ら⁸⁾, 三井⁹⁾, Norris ら¹⁰⁾, および有働ら¹¹⁾ により認められている。

また, TMO 含量についても多数の研究があり, Reay¹²⁾ は 14 種の水産動物, Beatty¹³⁾ は 18 種の魚類, Lintzel⁸⁾ および Anderson ら¹⁴⁾ は淡水魚, Norris ら¹⁰⁾ は 45 種の水産動物, Dyer¹⁵⁾ は約 70 種の水産動物における主として筋肉中の TMO 含量を調べている。それらによると淡水魚は一般に TMO を含まない。海産魚は魚種, 年令, 大きさおよび海域によって TMO 含量に差異のあることが認められている。わが国では清水ら¹⁶⁾⁻²²⁾, 須山ら^{23), 24)}, 堀江ら²⁵⁾, 鴻巣ら^{26), 27)}, 服部ら²⁸⁾, 佐藤²⁹⁾, 山田ら³⁰⁾ により筋肉および内臓中の TMO 含量が報告されているが, 定量値は同じ魚種についても研究者によってかなりまちまちのようである。

一方, トリメチルアミン (以下 TMA と略記) については海産魚類は板鰐類と同様鮮度低下にともない, 主として TMO から細菌の TMO reductase により生成するものと一般に認められている。したがって, 魚介類に検出された TMA が細菌の作用によって生成したものか, あるいは生時において存在したものを断定することはきわめてむづかしい。しかし, Hoppe-Seyler³¹⁾ はきわめて新鮮な海産魚類の筋肉中に TMA が存在することを報告しているから, 細菌の作用を受けない海産魚類筋肉中に微量の TMA が存在することを否定できないようである。また, 天野ら³²⁾ はマダラ, スケトウダラおよびエゾイソイナメにおいて, TMA が筋肉中より内臓諸器官中に多く含有されていることを認めている。

ここでは橋本ら³³⁾ が改良した Dyer 法³⁴⁾ により, 北方産魚介類の TMA および TMO 含量を測定した結果の概要を報告する。

試料および実験方法

試料

試料の大半は函館市内の魚市場から求めたもので, 魚種により鮮度は異なるものである。ベニサケは本学練習船おしよ丸がベーリング海で漁獲した冷凍品を用いた。

実験方法

肉 10g をとり, 水 50ml を加え, ホモジナイザーにて 5 分間ホモジネートし, つぎに 20% トリクロル酢酸 10ml を加え除蛋白を行い, 2% トリクロル酢酸 10ml で残渣を洗滌し, 濾液および洗液を合して 100ml 定容とし, これより 5ml をとり TMA および TMO を定量した。

(1) TMA 定量法

供試液 5ml (TMA-N として 2~20 μ g を含む) を約 25ml 容シリンダー型分液漏斗にとり, これにそれぞれ 30°C に加温した (1:3) 中性ホルマリン溶液 1ml, 乾燥トルエン 10ml, 25% 苛性カリ溶液 3ml をこの順に加え, はげしく 1 分間 (約 60 回) 振盪する。5 分間同温に放置し, 分離したトルエン溶液を室温にて 1g の無水芒硝を含んだ共栓試験管に移してトルエン溶液を脱水する。つぎに 0.02% ピクリン酸の乾燥トルエン溶液 5ml を加えた別の共栓試験管に前の脱水したトルエン溶液 5ml を注加し, 生じたピクレートの黄色度を日立 FPW-4 型光電光度計を用い, 430 μ で測定した。

(2) TMO 定量法

供試液 5ml をとり, これに Devarda 合金 1g および 6N 塩酸 2ml を加え, 100°C で 15 分間加熱して濾過洗滌し, 25ml とする。これより 5ml をとり, TMA 定量法により reduced TMA を定量する。

結果および考察

まず、TMA 標準液について TMA ピクレートの標準曲線を求めた結果は Fig. 1 のとおりである。

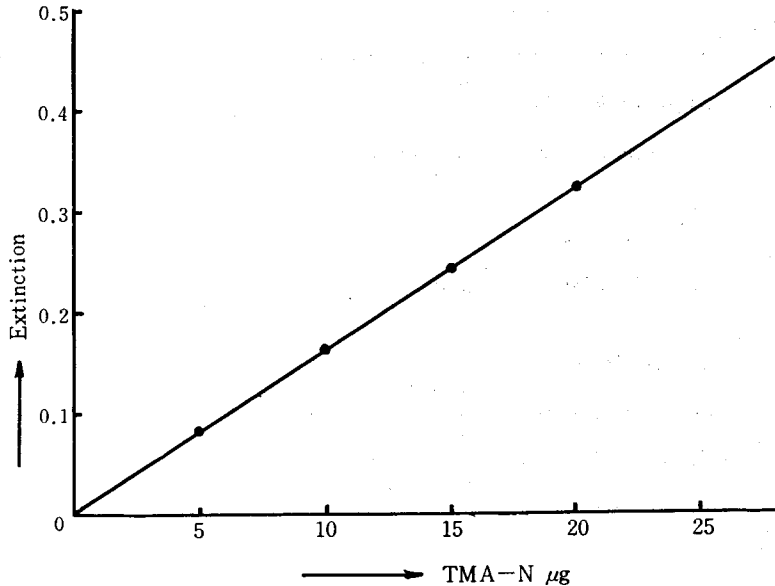


Fig. 1. Standard curve for TMA picrate

つぎに、Fig. 1 により、北方産魚介類の TMA および TMO 含量を測定した結果は Table 1 のとおりである。

Table 1 よりコノシロの TMO 含量は普通肉 33mg%、血合肉 28mg% で他の魚種に較べて少ない。カタクチイワシの TMO 含量は普通肉 28mg%、血合肉 68mg% で須山ら²⁴⁾の値 (113mg%) よりかなり少なかった。また、ベニサケの TMO 含量は普通肉 35mg%、血合肉 31mg% で、服部ら²⁸⁾がサケについて得た値 (26mg%) にはほぼ一致していた。

マアナゴの TMO 含量は 164mg% で他の魚種に較べて多く、服部ら²⁸⁾の値 (51mg%) よりかなり多かった。サンマの TMO 含量は普通肉 40mg%、血合肉 34mg% で、服部ら²⁸⁾の値 (0) より多く、須山ら²³⁾の値 (118mg%) より少なく、堀江ら²⁵⁾の値 (25~178mg%) の最小値に近かった。

マサバの TMO 含量は普通肉 26mg%、血合肉 57mg% で、服部ら²⁸⁾の値 (38mg%)、坂口ら^{21,22)}の値 (23mg%, 10~44mg%)、高田ら³⁵⁾の値 (22~36mg%) によく一致していた。ブリの TMO 含量は普通肉 27mg%、血合肉 42mg% で、カタクチイワシ、サンマ、マサバの TMO 含量と同様に他の魚種に較べて少なかった。マアジの TMO 含量は普通肉 103mg%、血合肉 119mg% で、須山ら²³⁾の値 (228mg%)、服部ら²⁸⁾の値 (210mg%)、堀江ら²⁵⁾の値 (236~304mg%) より少なく、坂口ら²¹⁾の値 (101mg%) によく一致した。マダイの TMO 含量は 103mg% で、服部ら²⁸⁾の値 (9mg%)、高田ら³⁵⁾の値 (2~40mg%) と須山ら²³⁾の値 (177mg%)、佐藤²⁰⁾の値 (111~258mg%) の中間値が得られた。ハタハタの TMO 含量は 150mg% で他の魚種に較べて多かった。また、ウミタナゴの TMO 含量は 87mg% で、堀江ら²⁵⁾の値 (202~253mg%) より少なかった。

マフグの TMO 含量は 57mg% で、服部ら²⁸⁾の値 (31mg%) よりやや多い。

マゾイの TMO 含量は 125mg% であったが、キチジの TMO 含量は 237mg% で軟体類のスルメイカ、甲殻類のモロトゲアカエビ、トヤマエビについて測定された魚類中で最大値を示したが、須山

Table 1. Trimethylamine and trimethylamine oxide contents of fish and marine invertebrates.

Species	TMA (mg/100 g)	TMO (mg/100 g)
ニシン目 Clupeida		
コノシロ <i>Konosirus punctatus</i>	ordinary muscle 0.7	32.9
	dark muscle 0.9	27.8
カタクチイワシ <i>Engraulis japonica</i>	ordinary muscle 1.6	27.5
	dark muscle 2.4	67.7
ベニサケ <i>Oncorhynchus nerka</i>	ordinary muscle 1.0	34.9
	dark muscle 2.9	31.2
ウナギ目 Anguillida		
マアナゴ <i>Astroconger myriaster</i>	0.1	164
ダツ目 Belonida		
サンマ <i>Cololabis saira</i>	ordinary muscle 0.5	39.5
	dark muscle 1.6	33.5
スズキ目 Percida		
マサバ <i>Scomber japonicus</i>	ordinary muscle 0.5	26.0
	dark muscle 2.0	56.6
ブリ <i>Seriola quinqueradiata</i>	ordinary muscle 0.1	27.1
	dark muscle 2.6	42.2
マアジ <i>Trachurus japonicus</i>	ordinary muscle 1.2	103
	dark muscle 5.1	119
マダイ <i>Chrysophrys major</i>	0.3	103
ハタハタ <i>Arctoscopus japonicus</i>	7.3	150
ウミタナゴ <i>Ditrema temmincki</i>	0.9	87.4
フグ目 Tetraodontida		
マフグ <i>Fugu vermicularis</i>	1.9	56.6
カジカ目 Cottida		
マソイ <i>Sebastes vulpes</i>	0.7	125
キチジ <i>Sebastolobus macrochir</i>	0	237
ホッケ <i>Pleurogrammus azonus</i>	0.4	112
アイナメ <i>Hexagrammos otakii</i>	1.2	125
ヨコスジカジカ <i>Hemilepidotus gilberti</i>	1.8	140
カナガシラ <i>Lepidotrigla microptera</i>	0.1	130
カレイ目 Pleuronectida		
ヒラメ <i>Paralichthys olivaceus</i>	0.3	87.5
マガレイ <i>Limanda herzensteini</i>	1.6	52.3
イシガレイ <i>Kareius bicoloratus</i>	1.0	80.5
ムシガレイ <i>Eopsetta grigorjevi</i>	1.5	88.2
ババガレイ <i>Microstomus achne</i>	0.4	163
腹足綱 Gastropoda		
ヒメエソボラ <i>Neptunea arthritica</i>	0	0
エソアワビ <i>Haliotis discus hannai</i>	1.2	8.7
二枚貝綱 Bivalvia		
マシジミ <i>Corbiculina leana</i>	0.5	1.0
ウバガイ <i>Spisula (Pseudocardium) sachalinensis</i>	1.1	10.9
アカガイ <i>Anadara (Scapharca) broughtonii</i>	0	0
ホタテガイ <i>Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis</i>	2.5	119
アズマニシキ <i>Chlamys nipponensis</i>	5.7	45.4
頭足綱 Cephalopoda		
スルメイカ <i>Todarodes pacificus</i>	0.5	397
甲殻綱 Crustacea		
トヤマエビ <i>Pandalus hypsinotus</i>	1.5	318
モロトゲアカエビ <i>Pandalopsis japonica</i>	0.3	348

Species	TMA (mg/100 g)	TMO (mg/100 g)
尾索綱 Urochorda		
マボヤ <i>Halocynthia roretzi</i>	1.0	9.5
海鼠綱 Holothuroidea		
マナマコ <i>Stichopus japonicus</i>	0	0
海胆綱 Echinoidea		
エゾバフンウニ <i>Strongylocentrotus intermedius</i>	0.7	3.2

ら²³⁾の値(484mg%)、佐藤²⁹⁾の値(540~702mg%)よりかなり少なかった。ホツケの TMO 含量は 112mg% で、徳永³⁶⁾の値(436mg%)よりかなり少なかった。アイナメの TMO 含量は 125mg% であり、ヨコスジカジカの TMO 含量は 140mg% で他の魚種に較べて多く、カナガシラの TMO 含量は 130mg% で、服部ら²⁸⁾の値(111mg%)にほぼ一致していた。

カレイ目ではババガレイの TMO 含量が 163mg% で最も多く、それについてムシガレイ 88mg%、ヒラメ 88mg%、イシガレイ 81mg% でほぼ同一値を示したが、マガレイの TMO 含量は 52mg% で最も少なかった。これらの値を堀江ら²⁵⁾のムシガレイの値(161~270mg%)、服部ら²⁸⁾のヒラメの値(185mg%)、徳永³⁶⁾のヒラメの値(420mg%)、イシガレイの値(353mg%)、服部ら²⁸⁾のマガレイの値(106mg%)、佐藤²⁹⁾のマガレイの値(25~199mg%)に較べるといずれも少なかった。

貝類では頭足綱と同じ軟体動物に属する腹足綱および二枚貝綱のなかには TMO の存在が認められない種類から、かなりの量の TMO を含む種類が認められた。すなわち、ヒメエゾボラとアカガイは TMO を全く含まず、マシツミも TMO 含量は 1mg% できわめて少なく、高木ら¹⁹⁾の値(2mg%)によく一致した。また、エゾアワビの TMO 含量は 9mg%、ウバガイの TMO 含量は 11mg% で少なかったが、アズマニシキの TMO 含量は 45mg%、ホタテガイの TMO 含量は 119mg% で比較的多かった。

軟体類のスルメイカの TMO 含量は 397mg% で他の魚介類に較べて最も多く、服部ら²⁸⁾の値(233mg%)、清水ら³⁷⁾の値(338mg%)、遠藤ら¹⁷⁾の値(239mg%, 95~239mg%)と須山ら²³⁾の値(497mg%)、鴻巣ら³⁸⁾の値(1134mg%)、佐藤²⁹⁾の値(734~976mg%)、徳永³⁶⁾の値(783mg%)の中間値が得られた。

甲殻類のモロトゲアカエビの TMO 含量は 348mg%、トヤマエビの TMO 含量は 318mg% できわめて多く、服部ら²⁸⁾のサルエビの値(266mg%)、クルマエビの値(172mg%)、コウライエビの値(201mg%)、イセエビの値(213mg%)に較べて多く、シバエビの値(331mg%)、ボタンエビの値(363mg%)によく一致した。

これら軟体類や甲殻類に TMO が多いことは鴻巣ら³⁸⁾によると、これらの魚介類にベタインが多量に含まれていることからきわめて当然のことで、ベタインが還元されてコリンができ、これから TMA, TMO へと代謝されるものと考えられる。

脊索動物に属するマボヤの TMO 含量は 10mg% で比較的少なく、また、棘皮動物に属するマナマコは TMO を全く含まず、エゾバフンウニの TMO 含量も 3mg% できわめて少なかった。Dyer¹⁵⁾によると大西洋産のナマコには約 80mg% の TMO が含まれているが、Norris & Benoit¹⁰⁾によると太平洋産のナマコには TMO が全く含まれないと報告されているが、海域によってなぜこのような差異がみられるかはまだ明らかでない。

一方、各種魚介類の TMA 含量は 0.08~7mg% に定量されたが、魚種による差異というよりは鮮度による差異と思われる。同一魚種については TMA 含量は血合肉が普通肉より多かった。河端³⁹⁾はピンナガ血合肉の TMA が鮮度良好な場合でも、かなり大きい値を示すことから血合肉の TMA 生成を調べ、血合肉に TMO reductase が存在することを推量している。

要 約

橋本らが改良した Dyer 法により、23種の魚類および13種の海産無脊椎動物の TMA および TMO 含量を測定した。

- 1) 軟体動物に属するスルメイカ、甲殻類に属するモロトゲアカエビ、トヤマエビの TMO 含量は最も多かった。
- 2) 魚類ではキチジの TMO 含量が最も多く、マアナゴ、ババガレイ、ハタハタ、ヨコスジカジカ、カナガシラ、マゾイ、アイナメ、マアジ、ホツケ、マダイは比較的多かったが、コノシロ、カタクチイワシ、ベニサケ、サンマ、マサバ、ブリの TMO 含量は少なかった。ヒラメ、マガレイ、イシガレイ、ムシガレイの TMO 含量はその中間であった。
- 3) カタクチイワシ、マアジ、マサバ、ブリにおいて TMO 含量は血合肉が普通肉より多く、コノシロ、ベニサケ、サンマにおいて普通肉が血合肉より多かった。
- 4) 貝類ではヒメエゾボラ、アカガイは TMO を全く含んでいない。また、アズマニシキ、ホタテガイを除いてマシジミ、エゾアワビ、ウバガイの TMO 含量は比較的少なかった。
- 5) 脊索動物に属するマボヤの TMO 含量は比較的少なかった。
- 6) 棘皮動物に属するマナマコは TMO を全く含んでいない。また、エゾバフンウニの TMO 含量はきわめて少なかった。
- 7) 魚介類の TMA 含量は鮮度により異なることがわかった。同一魚種においては TMA 含量は血合肉が普通肉より多かった。

終わりに有益な助言をいただいた本学村田喜一教授、学名を教示いただいた動物学教室五十嵐孝夫講師ならびに小林喜雄講師、ベニサケを供与いただいたおしよ丸藤井武治船長、実験に協力された北清勝昭君に深い謝意を表する。

文 献

- 1) 鈴木梅太郎・奥田 譲 (1910). 東京化学会誌 **31**, 577—596.
- 2) Henze, M. (1914). *Z. physiol. Chem.* **91**, 230.
- 3) Poller, K. and Linneweh, W. (1926). *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **59**, 1362.
- 4) 吉村清尚・藤瀬四郎 (1929). 日化 **50**, 109—116.
- 5) 吉村清尚・西田孝太郎 (1929). 農化 **5**, 854—861.
- 6) ———— (1930). 同誌 **6**, 153—159.
- 7) Strack, E., Schwanberg, H. and Wannschaff, G. (1937). *Z. physiol. Chem.* **247**, 52—62.
- 8) Lintzel, W., Pfeiffer, H. and Zippel, I. (1939). *Biochem. Z.* **301**, 29—36.
- 9) 三井早苗 (1942). 日化 **63**, 1527—1532.
- 10) Norris, E. R. and Benoit, G. J. (1945). *J. Biol. Chem.* **158**, 433—438.
- 11) 有働繁三・佐藤 匡 (1962). 農化 **36**, 838—841.
- 12) Reay, G. A. (1939). *Rept. Food. Invest. Bd. for the year 1938*, 87—89.
- 13) Beatty, S. A. (1939). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **4**, 229—232.
- 14) Anderson, D. W. and Fellers, C. R. (1952). *Food. Res.* **17**, 472—474.
- 15) Dyer, W. J. (1952). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **8**, 314—324.
- 16) 遠藤金次・清水 亘 (1955). 日水誌 **21**, 127—129.
- 17) 遠藤金次・藤田真夫・清水 亘 (1962). 同誌 **28**, 833—836.
- 18) ———— (1962). 同誌 **28**, 1099—1103.

- 19) 高木一郎・清水 亘 (1962). 同誌 28, 1192—1198.
- 20) ———— (1963). 同誌 29, 66—70.
- 21) 坂口守彦・清水 亘 (1964). 同誌 30, 1003—1007.
- 22) ———— (1965). 同誌 31, 72—75.
- 23) 須山三千三・小池淳三・鈴木和達 (1958). 同誌 24, 281—284.
- 24) Arakaki, J. and Suyama, M. (1966). *ibid.* 32, 74—79.
- 25) Horie, S. and Sekine, Y. (1956). *J. Tokyo. Univ. Fish.* 42, 25—31.
- 26) 鴻巣章二・秋山明子・森 高次郎 (1957). 日水誌 23, 561—567.
- 27) Konosu, S. and Maeda, Y. (1961). *ibid.* 27, 251—254.
- 28) 服部安藏・長谷部俊彦 (1938). 衛試報 50, 95—105.
- 29) 佐藤良裕 (1960). 日水誌 26, 312—316.
- 30) Yamada, K. and Amano, K. (1965). *Bull. Tokai. Reg. Fish. Res. Lab.* 41, 89—96.
- 31) Hoppe-Seyler, F. A. and Schmidt, W. (1927). *Z. Biol.* 87, 69.
- 32) 天野慶之・山田金次郎・尾藤方通 (1963). 日水誌 29, 860—864.
- 33) 橋本芳郎・岡市友利 (1957). 同誌 23, 269—272.
- 34) Dyer, W. J. (1945). *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 6, 351—358.
- 35) 高田幸二・西元諄一 (1958). 日水誌 24, 632—635.
- 36) 徳永俊夫 (1964). 北海道区水研報 29, 108—122.
- 37) 清水 亘・日引重幸・柴田 栄・武田一雄 (1953). 日水誌 19, 871—876.
- 38) Konosu, S. and Kasai, E. (1961). *ibid.* 27, 194—198.
- 39) 河端俊治 (1953). 同誌 19, 505—512.