



Title	貝肉の鮮度低下および腐敗に伴う不揮発性アミン類の消長
Author(s)	高木, 光造; TAKAGI, Mitsuzō; 飯田, 優 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 21(2), 133-143
Issue Date	1970-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23421
Type	departmental bulletin paper
File Information	21(2)_P133-143.pdf



貝肉の鮮度低下および腐敗に伴う不揮発性アミン類の消長

高木 光造*・飯田 優*・村山 花子**・相馬すが**

On the Formation of Unvolatile Amines during Loss of Freshness and Putrefaction in Various Species of Shellfish Muscle.

Mitsuzō TAKAGI, Atsushi IIDA, Hanako MURAYAMA, and Suga SōMA

Abstract

The amounts of unvolatile amines during loss of freshness and putrefaction in the muscles of six species of shellfish have been determined by the ninhydrin reaction with a Hitachi Amino Acid Analyzer Model KLA-3. The results obtained are summarized as follows.

1) The kinds of amines formed during loss of freshness and putrefaction in the shellfish muscle were confirmed to be methylamine, tyramine, cadaverine and putrescine. Histamine, however, has not been formed during spoilage of shellfish muscle.

2) Out of the amounts of those unvolatile amines, the amount of cadaverine was predominating, and that of tyramine and putrescine came next.

3) The amount of cadaverine in the same condition of spoilage was highest in Japanese little neck clam, *Tapes (Amygdala) philippinarum*, and was followed in order by giant ezo scallop, *Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis*, Asiatic hard clam, *Meretrix lusoria*, Tsubu neptune, *Neptunea arthrifca*, Sakhalin surf clam, *Spisula (Pseudocardium) sachalinensis* and oyster, *Crassostrea gigas*, there being extremely small amounts in the last one.

4) Asiatic hard clam predominated in the amount of tyramine during spoilage among six species of shellfish muscle. Formation of tyramine had already begun in the process of loss of freshness when the muscle of Asiatic hard clam and Japanese little neck clam was kept at 15°C for 24 hours.

5) The amount of putrescine during the spoilage of six species of shellfish muscle was highest in Japanese little neck clam, and decreased in order in Tsubu neptune, Sakhalin surf clam, Asiatic hard clam, giant ezo scallop and oyster, showing extremely small amounts in the last one.

6) As to the variation of the amounts of these unvolatile amines during loss of freshness and putrefaction in the shellfish muscle, cadaverine attained to maximum value earlier than tyramine and putrescine.

7) Cadaverine seems to have originated from lysine which was formed by the decomposition of protein.

緒 言

貝肉の腐敗初期における遊離アミノ酸の消長については、伊藤¹⁾がハマグリ、アサリおよびオオノガイについて報告し、アルギニンは鮮度低下に伴い急速に減少し、グルタミン酸も減少するが、その

* 北海道大学水産学部食品化学第二講座

(Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

** 函館短期大学食物栄養科

(Course of Nutritional Science, Hakodate Junior College)

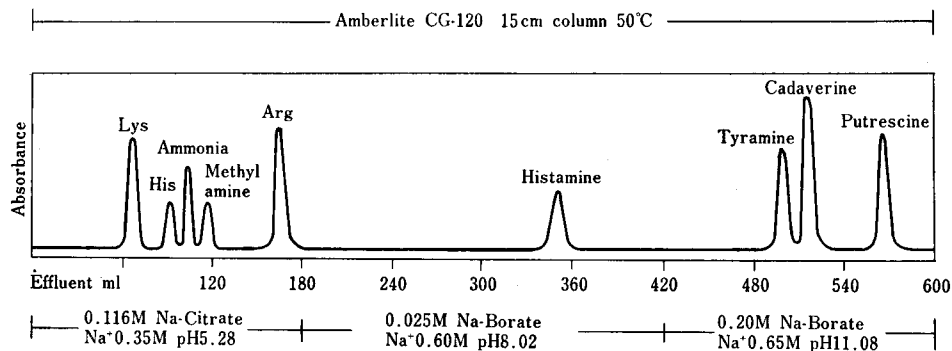


Fig. 1. Analysis of basic amino acids and unvolatile amines.

他のアミノ酸はやや増加の傾向を示し、大きな変化はないと述べている。

一般に貝肉の腐敗は糖質含量が多いため、腐敗初期に pH が一時酸性側に傾き、その後揮発性塩基窒素の増加につれて次第にアルカリ性となるが、魚肉の腐敗とは明らかにその様相を異にする。すなわち貝肉では鮮度低下および腐敗の進行につれて、通常魚肉の腐敗で生成が見られないチラミン、プトレシン、カダベリン、アグマチンなどの不揮発性アミンの生成が見られる。貝肉の腐敗に伴うこれらアミンの消長については宮木ら²⁾がハマグリについてペーパー・クロマトグラフィーで定性的に調べている。

一方、スルメイカの腐敗中におけるこれらアミンの消長については元広ら³⁾が詳細に調べ、ヒスタミン、アルカイン、トリプタミン、チラミン、アグマチン、プトレシン、カダベリンを検出している。

貝肉の腐敗中におけるこれら不揮発性アミンの消長については以上のように定性的な研究報告があるのみで、定量的なものは見当たらないようである。そこで著者らは、貝肉の鮮度低下および腐敗に伴うこれら不揮発性アミンの消長を調べたので、その結果について報告する。

試料および実験方法

試料: 実験に供したアサリ、ハマグリ、ホタテガイ、ホッキガイおよびヒメエゾボラはいずれも函館市内の魚市場で購入した生きたものを用い、カキは宮城県産のポリエチレン袋詰の新鮮なむき身を用いた。

実験方法: 貝殻および内臓を除去し、可食部をとり、細かく切ってシャーレに移した後これらを 15°C および 25°C の恒温室中にそれぞれ 24, 48, 72 および 96 時間放置したのちとり出し、乳鉢で磨砕、均質化して各 10g を採取し、1%ピクリン酸溶液 100 ml を加えて氷冷しつつホモゲナイズし、遠心分離 (5000 r. p. m., 10 分間) して抽出液を集めた。ついで波多野⁴⁾の方法でピクリン酸を除去し、定容化して供試液とした。供試液の各一定量について Amberlite CG-120 を用い、日立アミノ酸自動分析計 KLA-3 型でメチルアミン、ヒスタミン、チラミン、カダベリンおよびプトレシンを定量した。また、腐敗の程度を知るために微量拡散法によって揮発性塩基窒素 (以下 V. B. N. と略記) を測定した。

実験結果

I. アミノ酸自動分析計によるメチルアミン、ヒスタミン、チラミン、カダベリンおよびプトレシンの溶出位置

アミノ酸自動分析計で得られた標品のメチルアミン、ヒスタミン、チラミン、カダベリンおよびプトレシンの溶出位置は Fig. 1 のとおりである。

Table 1. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in Japanese little neck clam, *Tapes (Amygdala) philippinarum*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
	pH Value				pH Value			
	5.6	5.8	8.2	8.2	5.8	5.0	8.2	8.6
				mg%				mg%
Lysine	59.9	42.5	35.6	32.9	38.5	83.6	54.6	24.0
Histidine	11.2	9.9	5.8	7.2	5.5	9.4	2.2	2.4
Ammonia	34.1	69.9	74.7	87.1	26.3	34.3	35.1	100.2
Methylamine	2.5	6.6	14.6	7.4	5.9	4.3	15.6	37.3
Arginine	249.8	145.5	136.9	77.5	141.5	36.2	4.6	18.9
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	14.1	7.7	11.8	21.8	15.6	23.8	34.6	23.7
Cadaverine	14.9	175.9	272.8	145.4	117.8	340.0	200.3	172.8
Putrescine	3.6	15.4	25.3	34.9	6.0	35.6	66.8	53.0
V.B.N	12.8	47.9	88.4	110.3	48.1	86.9	183.9	217.7

Table 2. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in Asiatic hard clam, *Meretrix lusoria*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
	pH Value				pH Value			
	6.6	6.8	7.2	7.4	6.2	6.6	6.9	8.0
				mg%				mg%
Lysine	32.2	19.0	46.8	76.0	80.4	212.4	204.7	157.9
Histidine	10.9	0.2	8.7	1.2	29.5	36.6	26.3	11.6
Ammonia	21.5	19.6	46.3	48.9	54.5	70.2	72.7	38.4
Methylamine	0.6	0.3	1.9	5.9	0.2	3.0	4.1	1.2
Arginine	238.7	165.5	90.6	144.6	369.3	79.0	58.1	51.1
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	8.2	0.7	18.1	2.2	11.3	31.3	51.6	2.5
Cadaverine	25.7	31.3	77.0	33.7	97.1	273.1	115.9	32.5
Putrescine	3.0	5.5	10.2	0.5	8.5	21.5	15.7	4.9
V.B.N.	13.7	21.8	53.5	50.9	33.5	61.4	72.5	60.9

II. 貝の種別による不揮発性アミン生成量の比較

A. アサリ Japanese little neck clam, *Tapes (Amygdala) philippinarum*

まず、アサリについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は Table 1 のとおりである。

アサリの鮮肉の pH は 6.2 であったが、Table 1 のとおり鮮度低下および腐敗初期に pH は一時下がり、その後 V. B. N. の増加につれて上昇している。リジンは鮮度低下および腐敗初期に増加したが、腐敗の進行に伴って減少し、カダベリンは 15°C、24時間放置の鮮度低下の過程で、すでに 15 mg% 生じており、15°C では 72 時間、25°C では 48 時間放置の腐敗で最高値に達したが、その後減少している。ヒスタジンの増減は見られなく、ヒスタミンの生成も認められなかった。アルギニンは鮮度低下および腐敗の進行に伴って急激に減少した。チラミンは 15°C、24 時間放置の鮮度低下の過程で 14 mg% の生成が認められたが、その後いちじるしい増加は見られなかった。25°C では 72 時間放置の腐敗で 34.6 mg% の最高値に達したが、その後減少している。プトレシンは 15°C、24 時間放置の鮮度低下の過程で 3.6 mg% の生成が見られ、15°C では 96 時間、25°C では 72 時間放置の腐敗で最高値に達した。

B. ハマグリ Asiatic hard clam, *Meretrix lusoria*

つぎに、ハマグリについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は Table 2 のとおりである。

ハマグリの鮮肉の pH は 7.2 であったが、Table 2 のとおり鮮度低下に伴い一時下がり、腐敗の進行に伴って再び上昇している。リジンは鮮度低下に伴い一時減少したが、腐敗の進行につれて増加し、その後減少した。カダベリンは鮮度低下の過程ですでに生じ、アサリと同じく 15°C では 72 時間、25°C では 48 時間放置の腐敗でそれぞれ 77 mg% および 278 mg% の最高値に達したが、その後は急激に減少した。ハマグリの腐敗はアサリと同じく腐敗の進行に伴って、ヒスタジンの増減およびヒスタミンの生成は見られなかった。アルギニンは鮮度低下および腐敗の進行に伴って急激に減少した。チラミンは 15°C、24 時間放置の鮮度低下の過程ですでに 8 mg% の生成が認められ、V. B. N. が 61 mg% に達した 25°C、48 時間放置の腐敗で 31 mg% になり、さらに 25°C、72 時間放置の腐敗で 52 mg% の最高値に達したが、その後は急激に減少した。プトレシンは 15°C、24 時間放置の鮮度低下の過程ですでに 3 mg% 生じ、25°C、48 時間放置の腐敗で 22 mg% に達したが、その後は徐々に減少した。

C. ホタテガイ Giant ezo scallop, *Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis*

つぎに、ホタテガイについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は Table 3 のとおりである。

ホタテガイの鮮肉の pH は 6.7 であったが、鮮度低下および腐敗初期に pH はやや低下し、腐敗の進行に伴って再び上昇している。リジンは腐敗の進行に伴って増加したが、カダベリンは 15°C、24 時間放置の鮮度低下の過程では痕跡的であり、腐敗の進行に伴って次第に増加し、15°C では 96 時間、25°C では 72 時間放置の腐敗で最高値に達したが、その後は急激に減少した。また、ヒスタジンの増減およびヒスタミンの生成はともに見られなかった。アルギニンはアサリ、ハマグリのときと同様に鮮度低下および腐敗の進行に伴って急激に減少した。チラミンはアサリ、ハマグリのときとは異なり、腐敗過程を通じ、その生成量は痕跡的であり、25°C、96 時間放置の腐敗でも 6 mg% にすぎなかった。プトレシンの 15°C、24 時間放置の鮮度低下および 25°C、24 時間放置の腐敗初期にはその生成は痕跡的で、腐敗の進行に伴ってやや増加したが、アサリ、ハマグリの腐敗時に比べて、その生成量はかなり少なかった。

D. ホッキガイ Sakhalin surf clam, *Spisula (Pseudocardium) sachalinensis*

つぎに、ホッキガイについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は

Table 3. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in giant ezo scallop, *Patinopecten (Mizuhopecten) yessoensis*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
pH Value				pH Value				
	6.2	6.7	7.2	7.3	6.0	6.4	7.2	8.3
				mg%				mg%
Lysine	9.3	6.9	11.0	29.9	10.7	14.3	53.4	66.7
Histidine	22.0	15.5	16.1	4.3	8.2	8.2	4.2	5.1
Ammonia	8.7	12.1	12.5	18.9	7.7	18.1	34.3	40.6
Methylamine	trace	trace	trace	1.5	trace	1.5	1.4	0.5
Arginine	277.4	67.1	30.5	11.3	39.1	11.7	4.2	trace
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	trace	trace	trace	trace	trace	trace	trace	5.7
Cadaverine	trace	10.2	81.4	275.5	6.1	35.9	329.1	166.1
Putrescine	trace	1.6	8.8	1.4	trace	1.3	3.2	5.5
V.B.N.	11.9	27.8	37.2	55.4	22.3	55.1	84.4	96.6

Table 4. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in Sakhalin surf clam, *Spisula (Pseudocardium) sachalinensis*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
pH Value				pH Value				
	6.9	6.3	6.6	7.2	6.2	5.1	6.5	8.0
				mg%				mg%
Lysine	41.4	63.0	56.4	128.7	31.2	131.0	76.6	90.6
Histidine	7.7	8.5	7.6	14.4	3.0	8.9	2.1	2.0
Ammonia	15.5	30.0	34.5	30.7	7.9	37.4	70.2	57.8
Methylamine	0	2.7	5.6	trace	trace	8.3	13.6	12.9
Arginine	526.9	364.9	49.0	29.6	45.2	6.5	16.4	19.2
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	trace	trace	2.8	2.1	0.5	6.4	14.2	1.9
Cadaverine	3.7	58.5	68.3	170.6	224.4	102.5	53.0	28.2
Putrescine	0.7	2.3	4.9	5.6	4.5	6.0	24.2	16.6
V.B.N.	14.0	44.3	115.3	101.3	51.0	93.4	506.4	431.5

Table 5. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in oyster, *Crassostrea gigas*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
	pH Value				pH Value			
	5.5	5.2	4.6	4.4	5.5	4.3	4.2	4.3
	mg%				mg%			
Lysine	20.9	17.9	29.9	22.1	23.7	77.0	72.8	7.4
Histidine	5.1	2.6	trace	trace	4.1	5.7	3.0	0.6
Ammonia	11.2	13.7	26.6	22.4	17.8	33.4	42.6	41.9
Methylamine	1.2	5.1	4.3	6.2	4.3	9.0	10.9	9.6
Arginine	26.9	17.6	10.5	trace	49.5	trace	0	0
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	0	0	0	1.1	0	4.4	5.4	5.2
Cadaverine	trace	3.2	3.0	4.8	2.2	21.8	25.8	8.2
Putrescine	0	0	0	0	0	2.5	4.3	2.4
V.B.N.	7.5	18.5	30.7	71.6	15.7	101.4	276.2	342.4

Table 4のとおりである。

ホッキガイの鮮肉の pH は 7.5 であったが、鮮度低下および腐敗初期に一時下がり、腐敗の進行に伴って再び上昇している。リジンはアサリ、ハマグリ、ホタテガイと同様に鮮度低下および腐敗の進行に伴って増加した。カダベリンは 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程で、すでに 3.7 mg% 生成し、15°C の腐敗では 96 時間で 171 mg% に達したが、25°C の腐敗では 24 時間で速やかに最高値の 224 mg% に達し、その後は急激に減少した。ヒスチジンの増減およびヒスタミンの生成はともに見られなかった。アルギニンは鮮度低下および腐敗の進行過程で急激に減少した。チラミンの生成はアサリ、ハマグリとホタテガイの中間的で鮮度低下および腐敗初期には痕跡的であったが、腐敗の進行に伴ってゆるやかに増加し、25°C, 72時間放置の腐敗で 14 mg% になったが、その後は急激に減少した。プトレシンは 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程ですでに 0.7 mg% 生成し、25°C, 72時間放置の腐敗で 24 mg% に達したが、その後は減少した。

E. マガキ *Oyster, Crassostrea gigas*

つぎに、カキについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は Table 5 のとおりである。

カキの鮮肉の pH は 6.0 であったが、鮮度低下および腐敗の進行に伴い低下した。リジンは鮮度低下および腐敗の進行に伴って増加したが、カダベリンは 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程では痕跡的で、腐敗が進行した 25°C, 72時間放置でも 26 mg% にすぎず、アサリ、ハマグリ、ホタテガイ、ホッキガイに比して生成量のきわめて少ないことが認められた。ヒスチジンは腐敗の進行に伴いやや減少したが、ヒスタミンの生成は見られなかった。カキのアルギニンはもともと他の貝肉に比し少ないが、鮮度低下および腐敗の進行に伴って急激に減少した。チラミンは 15°C では 72時間、25°C では 24時間放置の腐敗初期には生成が認められなかったが、15°C では 96時間、25°C では 48時間放置の腐敗で生成が認められた。しかし、その生成量はアサリ、ハマグリに比して少なかった。また、プトレシンは 15°C で腐敗させたときには生成が認められず、25°C, 48時間放置の腐敗で生成が見られたが、アサリ、ハマグリ、ホッキガイに比して生成量はきわめて少なかった。

Table 6. Variation of basic amino acids, unvolatile amines and volatile basic nitrogen contents during loss of freshness and putrefaction in Tsubu neptune, *Neptunea arthrifica*.

Amino acids and amines	Keeping temperature (°C)							
	15				25			
	Keeping hour				Keeping hour			
	24	48	72	96	24	48	72	96
pH Value				pH Value				
6.6	7.3	7.5	7.6	6.2	7.0	7.1	8.0	
	mg%				mg%			
Lysine	42.3	62.3	60.3	53.9	51.9	38.9	39.5	26.8
Histidine	27.3	23.0	23.2	26.5	13.0	3.1	trace	trace
Ammonia	18.7	44.8	43.3	46.0	40.1	60.8	67.3	64.9
Methylamine	16.9	76.6	85.1	66.4	54.8	115.0	106.6	100.8
Arginine	133.2	62.2	25.4	51.0	18.3	3.4	0	0
Histamine	0	0	0	0	0	0	0	0
Tyramine	0	4.8	6.1	12.0	3.1	3.8	16.8	8.0
Cadaverine	78.3	114.1	237.5	92.2	256.9	88.8	140.7	81.9
Putrescine	0	3.7	13.6	14.2	7.8	28.0	29.7	24.4
V.B.N.	38.2	118.2	222.6	245.3	145.8	376.6	594.5	787.0

F. ヒメエソボラ Tsubu neptune, *Neptunea arthrifica*

つぎに、ヒメエソボラについて鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を調べた結果は Table 6 のとおりである。

ヒメエソボラの鮮肉の pH は 8.0 であったが、鮮度低下および腐敗初期に一時下がり、腐敗の進行に伴って再び上昇している。リジンは鮮度低下および腐敗の進行に伴って増加した。カダベリンの生成は速やかで 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程で、すでに 78 mg% 生成し、15°C, 72時間放置の腐敗で 238 mg% に達し、また 25°C では 24時間放置の腐敗で 257 mg% に達しているが、その後は減少した。ヒスタジンは 15°C の腐敗では増減がみられなかったが、25°C の腐敗ではやや減少し、ヒスタミンの生成はみられなかった。アルギニンは急激に減少した。チラミンは 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程で生成がみられなかったが、15°C では 48時間、25°C では 24時間放置の腐敗で生成が認められ、15°C では 96時間、25°C では 72時間放置の腐敗でそれぞれ 12 mg% および 17 mg% の最高値を示した。プトレシンは 15°C, 24時間放置の鮮度低下の過程で生成がみられなかったが、15°C, 48時間放置の腐敗で生成がみられ、同一腐敗条件下における生成量はカキ、ホタテガイよりまさり、ホッキガイと同じくらいであった。

アサリ、ハマグリ、ホタテガイ、ホッキガイ、カキおよびヒメエソボラの鮮度低下および腐敗過程中のチラミン、カダベリンおよびプトレシンの量的変化を図示すれば Fig. 2, 3 のとおりである。

考 察

以上の実験結果から一般に貝内の鮮度低下および腐敗によって生成するアミンはメチルアミン、チラミン、カダベリンおよびプトレシンであり、ヒスタミンの生成は例外なくみられなかった。この点がヒスタミンを主な生成アミンとするイワシ、サンマ、ブリ、マグロなどの回游性の魚肉の腐敗とはいちじるしく異なるところである⁹⁾。元広ら⁸⁾は軟体動物の頭足綱に属するスルメイカの腐敗において

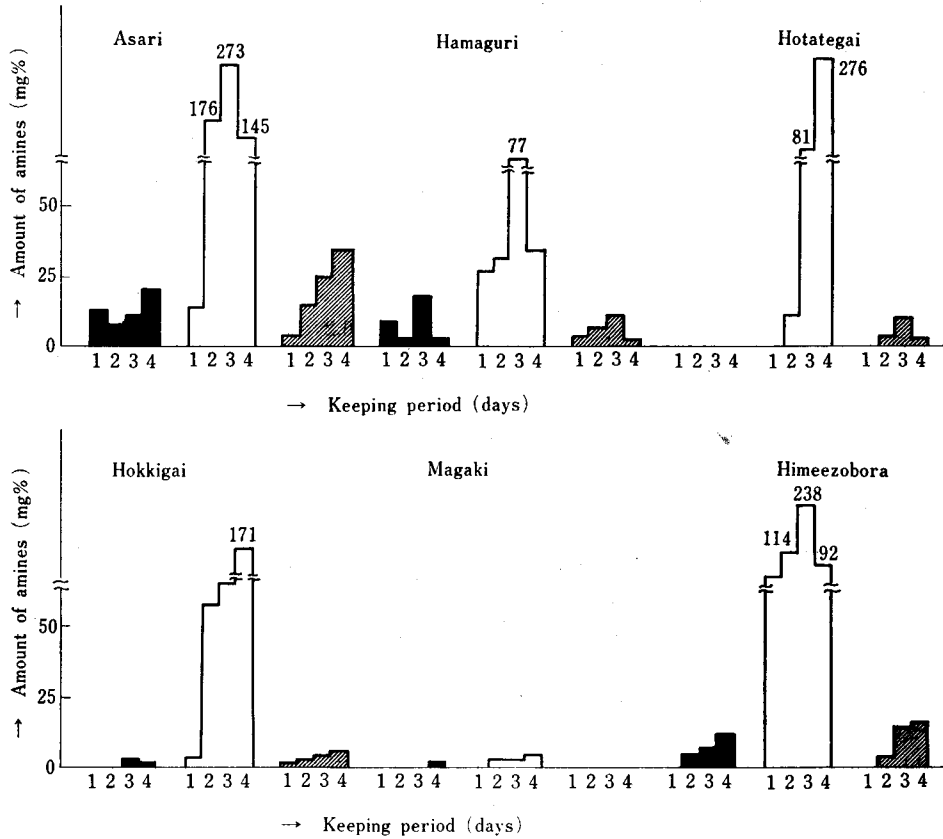


Fig. 2. The histograms of the variation of tyramine, cadaverine and putrescine contents during loss of freshness and putrefaction in various species of shellfish muscle after keeping at 15°C. Amines were symbolized as follows, tyramine; ■, cadaverine; □, putrescine; ▨.

もこれらアミンの生成を認めているが大変面白い。

つぎに、貝肉の鮮度低下および腐敗に伴うこれらアミンの生成量を比較してみるとカダベリンの生成量をもっとも多く、チラミン、プトレシンはこれにつぐようである。同一腐敗条件によるカダベリンの生成量はアサリがもっとも多く、ホタテガイ、ハマグリ、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、カキの順に少なくなり、カキにおける生成量のきわめて少ないのが注目される。チラミンの生成量はハマグリがもっとも多く、アサリ、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、カキ、ホタテガイの順に少なくなり、ハマグリ、アサリにおいては 15°C、24時間放置の鮮度低下の過程ですでに生成していたが、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、カキ、ホタテガイにおいては同じ過程で生成がみられなかった。なお、カキ、ホタテガイの腐敗に伴うチラミンの生成量はきわめて少なかった。プトレシンの生成量はアサリがもっとも多く、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、ハマグリ、ホタテガイ、カキの順に少なくなり、ことにカキにおいては 15°C の腐敗条件ではまったく生成が認められず、25°C の腐敗においてもその生成量はきわめて少なかった。カキの腐敗におけるカダベリン、チラミンおよびプトレシンの生成量は以上のように他の貝肉に比しきわめて少なかったが、これはグリコーゲン含量の多いカキにみられる特有の現象か、あるいはポリエチレン袋詰のカキのむき身を供試しているため塩素殺菌の影響を受けて、カキに付着

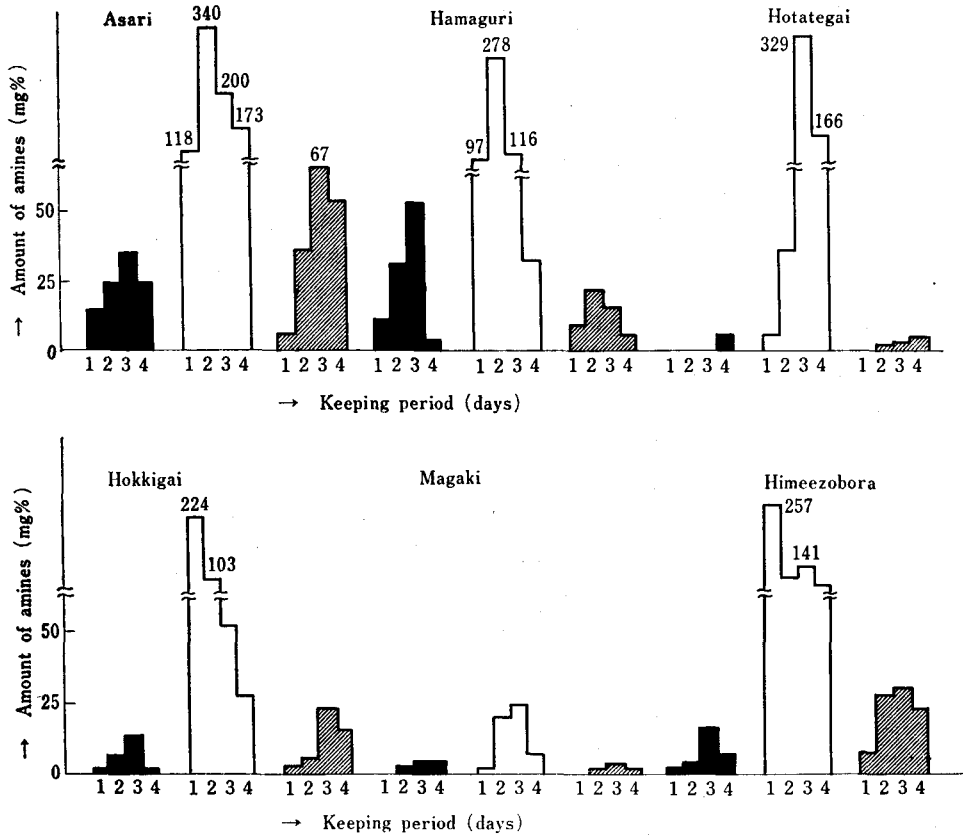


Fig. 3. The histograms of the variation of tyramine, cadaverine and putrescine contents during loss of freshness and putrefaction in various species of shellfish muscle after keeping at 25°C. Amines were symbolized as follows, tyramine; ■, cadaverine; ▨, putrescine; □.

した腐敗菌の種類および数量にある程度の制限が加えられたことのみならず、この点については今後さらに究明したいと考えている。

また、貝内の鮮度低下および腐敗過程中的にこれらアミンの消長については、宮木ら²⁾がハマグリについて 25°C で腐敗させ調べているのによると、48時間後にヒスタミン、プトレシンの生成が認められ、72時間後にはプトレシンは消失、ヒスタミンは激減し、あらたにチラミンと少量のカダベリンの生成が認められ、さらに96時間後にはチラミンは依然存在するが、ヒスタミン、カダベリンは消滅し、あらたにアグマチンが認められたと報告しているが、著者らの結果とはかなり異なっている。すなわち、ハマグリの 25°C の腐敗においては他の貝内の腐敗においても観察されるように、ヒスタミンの生成がまったく見られなく、プトレシンは24時間後にはすでに生成しており、48時間後に最高値に達しているが、72時間、96時間後においても消滅することなく、また、チラミン、カダベリンも24時間後にはすでに生成しており、チラミンは72時間後、カダベリンは48時間後に最高値に達している。

一般に貝内の腐敗過程の中ではカダベリンはチラミンおよびプトレシンよりさきに最高値に達し、その後チラミン、プトレシンが増加する傾向を示した。すなわち、カダベリンは 15°C の腐敗条件では

72時間後にアサリ、ハマグリ、ヒメエゾボラにおいて、96時間後にホタテガイ、ホッキガイにおいて最高値に達し、25°Cの腐敗条件では24時間後にホッキガイ、ヒメエゾボラにおいて、48時間後にアサリ、ハマグリにおいて、72時間後にホタテガイにおいて最高値に達しているのに対し、チラミンは15°Cの腐敗条件では72時間後にハマグリ、ホッキガイにおいて最高値に達しているほかは、アサリ、カキ、ヒメエゾボラにおいて96時間後に最高値に達し、25°Cの腐敗条件では一層明らかのように、72時間後にアサリ、ハマグリ、ホッキガイ、カキ、ヒメエゾボラにおいて、96時間後にホタテガイにおいて最高値に達している。プトレシンについても同様に、15°Cの腐敗条件では72時間後にハマグリ、ホタテガイにおいて、96時間後にアサリ、ホッキガイ、ヒメエゾボラにおいて最高値に達し、25°Cの腐敗条件では48時間後にハマグリにおいて、72時間後にアサリ、ホッキガイ、カキ、ヒメエゾボラにおいて、96時間後にホタテガイにおいて最高値に達している。

この研究を通じて意外であったことは貝肉のエキス中に多量のアルギニンが存在し、しかも腐敗過程でアルギニンが急激に減少したにも拘らず、アグマチンが確認されなかったことである。これはクロマトグラム上でアグマチンの溶出位置が明らかでなかったことによるものであるが、貝肉の腐敗によるアグマチン生成の可能性は十分に考えられるので、著者らはこの点に関し、さらに検討を加えて、アグマチンの定量を行いたいと考えている。

さらに、貝肉のエキス中にはリジンがそれほど多くない。それにも拘らず腐敗過程でカダベリンの生成量がきわめて多い。これは貝肉の腐敗過程でカダベリンとともにリジンが増加することから考えて、カダベリンの生成源は主に蛋白質の分解によって生ずるリジンであろうと思われる。イワシ、サンマ、ブリ、マグロなどの回遊性の魚肉の腐敗によって生ずるヒスタミンが遊離ヒスタジンに由来するものと異なるところである。

要 約

アサリ、ハマグリ、ホタテガイ、ホッキガイ、カキおよびヒメエゾボラを用いて、貝肉の鮮度低下および腐敗に伴って生成する不揮発性アミンをアミノ酸自動分析計により測定した。

1. 貝肉の鮮度低下および腐敗に伴って生成するアミンはメチルアミン、チラミン、カダベリンおよびプトレシンであり、ヒスタミンの生成はまったく見られない。

2. 貝肉の腐敗に伴うこれらアミンの生成量を比較すると、カダベリンの生成量をもっとも多く、チラミン、プトレシンはこれにつぐようである。

3. 同一腐敗条件におけるカダベリンの生成量はアサリをもっとも多く、ホタテガイ、ハマグリ、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、カキの順に少なくなり、カキにおける生成量はきわめて少ない。

4. チラミンの生成量はハマグリをもっとも多く、アサリ、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、カキ、ホタテガイの順に少なくなり、ハマグリ、アサリにおいては15°C、24時間放置の鮮度低下の過程ですでに生成している。

5. プトレシンの生成量はアサリをもっとも多く、ヒメエゾボラ、ホッキガイ、ハマグリ、ホタテガイ、カキの順に少なくなり、カキにおける生成量はきわめて少ない。

6. 貝肉の鮮度低下および腐敗過程でのこれらアミンの消長については、カダベリンはチラミンおよびプトレシンよりさきに最高値に達し、その後チラミン、プトレシンが増加する傾向を示す。

7. カダベリンの生成源は主に蛋白質の分解によって生ずるリジンであろうと思われる。

終りに本稿を御校閲下された本学部微生物学教室坂井 稔教授、恒温室の使用を許可された微生物学教室および終始実験に協力された村瀬勝美君に心から謝意を表する。

1970]

高木外：貝内の鮮度低下および腐敗に伴う不揮発性アミン類の消長

文 献

- 1) 伊藤啓二 (1959). 日水誌 25, 658-660.
- 2) 宮木高明・林 誠 (1949). 腐敗研究所報告 2, 31-35.
- 3) 元広輝重・谷川英一 (1952). 北大水産彙報 3, 154-174.
- 4) 波多野博行 (1964). アミノ酸自動分析法 62p. 東京; 化学同人.
- 5) 高木光造・飯田 優・村山花子・相馬すが (1969). 北大水産彙報 20, 227-234.