

# 宮城県内に流通する魚介類加工品のヒスタミン汚染実態調査

## Histamine pollution survey of seafood products distributed in Miyagi

瀧澤 裕 千葉 美子 高橋 美保\*<sup>1</sup>  
Yu TAKIZAWA, Yoshiko CHIBA, Miho TAKAHASHI

宮城県内に流通する魚介類加工品（8魚種，28品目）36検体について汚染実態調査を実施した。18検体からヒスタミンなどのアミン類（カダベリン，チラミン）が検出された（50 $\mu$ g/g未滿）。また，併せてさんまの干物（一夜干し）について室温放置試験を行った。その結果，放置後1日目からアミン類の急激な増加が認められ，特にヒスタミンについては，3日目には約6,000 $\mu$ g/gとなり，一般的な発症量を超えて検出された。干物のような非加熱製品または加工途中の半製品を取扱う際の衛生管理や温度管理の重要性を再確認できる結果が得られた。

キーワード：ヒスタミン；汚染実態調査；放置試験

Key words: Histamine; pollution survey; uncontrolled test

### 1 はじめに

ヒスタミンは，*Morganella morganii*などの細菌（以下「ヒスタミン産生菌」とする。）が食品中のタンパク質を腐敗する過程で産生される化合物であり，熱に強く，調理などで無害化することは困難である。海外では，ヒスタミンによる食中毒が発生しやすい魚種や加工品について規格基準値が設けられているが，我が国では，食品についてヒスタミン含有量の規格基準値は設けられていない。水産業の盛んな宮城県では，県内外に多くの魚介類加工品を出荷しているため，ヒスタミン汚染防止対策の徹底が求められる。

過去5年間（H23～27），国内では40件ほど<sup>1)</sup>，県内では2件，魚介類及びその加工品に起因するヒスタミン食中毒が発生しており，その大半が加工品である。

当所では，平成25年度に簡便かつ迅速な分析法（以下「LC/MS/MS法」とする。）を開発した。今回，LC/MS/MS法を用いて県内産の魚介類加工品を対象に汚染の実態を調査したので報告する。また，不適切な管理下における取扱いを想定し，一部の加工品について室温放置下でのアミン類の経日変化を検証したので併せて報告する。

### 2 方法

#### 2.1 ヒスタミン汚染実態調査

##### 2.1.1 試料

県内で製造・流通していた魚介類加工品（8魚，28品目）36検体を用いた。

- すり身：ボール内で均一化
- 固形物：フードプロセッサーにより細切・均一化
- ボン酢（魚醤成分を含む）：容器から直接分取

※1 検体あたり，試料は2併行，添加回収試験用試料

は1併行とし，各5.0gを正確に分取し試験に供した。

##### 2.1.2 試薬

1) 標準物質：ヒスタミン二塩酸塩，カダベリン二塩酸塩，チラミン塩酸塩（和光純薬工業(株)製の食品分析用）

2) 内部標準物質：ヒスタミン- $\alpha$ ， $\alpha$ ， $\beta$ ， $\beta$ -d<sub>4</sub>二塩酸塩（関東化学(株)製）

##### 2.1.3 装置

1) LC部：1200 Infinity series（Agilent Technologies社製）

2) MS/MS部：QTRAP4500（AB SCIEX社製）

##### 2.1.4 測定条件

LC条件を表1，MS/MS条件を表2に示した。

表1 LC条件

カラム	ZORBAX RRHD HILIC PLUS (2.1mm×100mm, 1.8 $\mu$ m Agilent Technologies社製)		
温度	40°C	注入量	10 $\mu$ L
移動相	A液: 0.1%ギ酸 B液: 0.1%ギ酸アセトニトリル	流速	0.2mL/min
グラジエント条件	B液 0min(90%) → 1min(90%) → 2min(10%) → 9min(10%) → 10min(90%) → 20min(90%)		

表2 MS/MS条件

イオン化法	エレクトロスプレーイオン化法(Positive)
イオンスプレー電圧(IS)	5,000V
ヒーター温度(TEM)	700°C
カーテンガス(CUR)	10psi
コリジョンガス(CAD)	8
ネブライザーガス(GS1)	70
ターボガス(GS2)	30
測定イオン	ヒスタミン(定量): 112.1 > 95.1 ヒスタミン(定性): 112.1 > 68 ヒスタミン-d <sub>4</sub> (内標): 116 > 99 カダベリン: 103.1 > 86.1 チラミン: 138.1 > 121

\*1 現 動物愛護センター

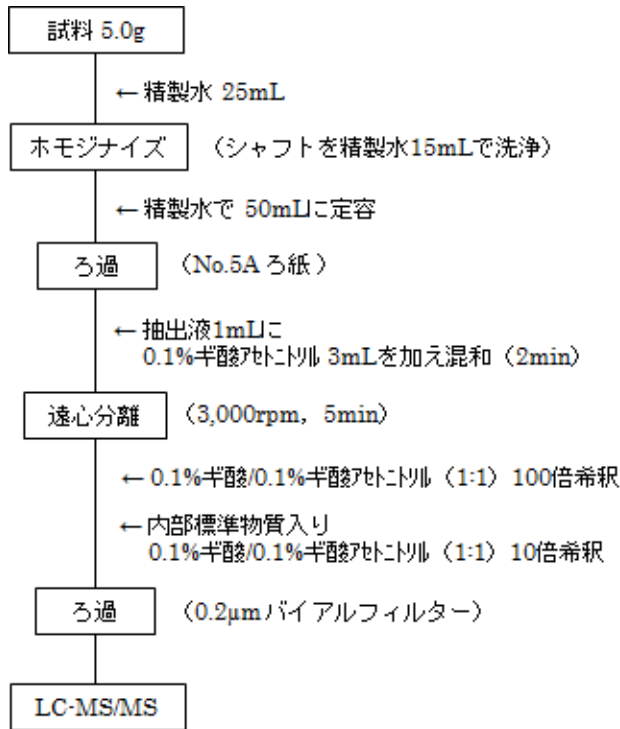


図1 分析フロー

2.1.5 試験溶液の調製

固形食品は、図1のフローに従い試験溶液を調製したが、ポン酢はホモジナイズの工程を省略し試験溶液を調製した。

なお、アミン類は、条件によりガラス製器具に吸着する性質があることから、全てポリプロピレン製器具を用いて調製した。

2.1.6 定量下限

定量下限値は、添加回収試験用試料の添加濃度 50µg/g (試料換算濃度) とした。

2.2 放置試験

2.2.1 試料

汚染実態調査でアミン類が検出された検体の中から、「さんまの干物(冷凍、一夜干し)」を選定した。検体は、フードプロセッサーで均一化後ラミジップ内に入れ一時冷凍保存し、試験日に解凍後、室温下に放置した。

2.2.2 試料溶液の調製

図1のフローに従い試験溶液を調製した。なお、測定条件等は、2.1.3と同じとした。

3 結果及び考察

3.1 ヒスタミン汚染実態調査

36検体中18検体から、ヒスタミン、カダベリン、チラミンが検出された。魚醤などの調味料からもアミン類が検出されることが報告されているが<sup>2)</sup>、微量ながらアミン類が検出されたのは、ヒスタミン産生菌が一因と考えられた。

表3 汚染実態調査結果

魚種	加工品	ヒスタミン	カダベリン	チラミン
さんま	醤油干し	-	-	○
	そばろ	○	-	○
	煮付け	○	-	○
	こぶ煮	○	-	○
	水煮	-	-	-
	あぶり	-	-	-
	佃煮	○	○	○
	干物	○	-	○
		-	-	-
		みりん干し	○	○
		-	-	-
	すり身	-	-	○*
		-	-	-
		-	-	-
いわし	丸干し	-	-	-
	明太	○	○	○
	生姜煮	○	-	○
まぐろ	角煮	○	-	○
		-	-	-
さば	めさば	-	-	-
	塩さば	-	-	-
	甘粕漬け	-	-	-
	醤油干し	-	○	○
	ムニエル	-	-	-
	干物	○	-	○
		-	-	-
	味噌煮	○	-	-
		-	-	-
かつお	塩辛	○	○	○
	生利節	-	-	-
	ポン酢	-	-	-
あじ	干物	-	-	-
		-	-	-
かじき	かまどろ煮	-	-	○
	燻製	-	-	-
ぶり	ぶり照り	○	-	-

○：定量下限未満でピーク検出 -：不検出  
\*たらを含む

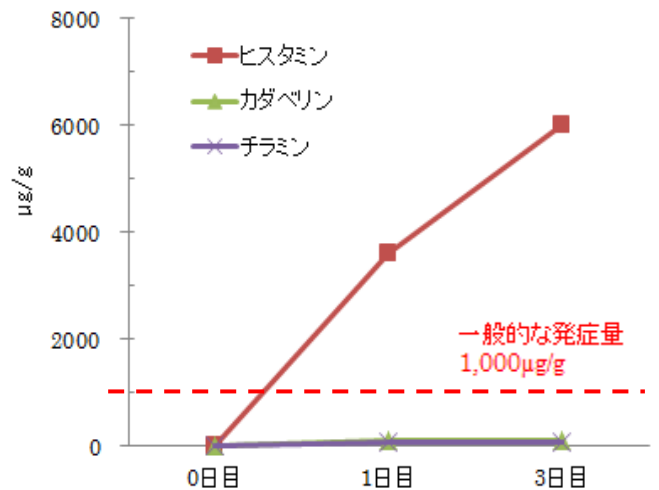


図2 放置試験 (さんまの干物)

### 3.2 放置試験

放置後 0, 1, 3 日目のアミン類を測定したところ、非加熱のさんまの干物（一夜干し）は、日数の経過とともにアミン類の増加が認められ、特にヒスタミンについては、放置 3 日目には、一般的な発症量である 1,000 $\mu\text{g/g}$ を上回る濃度(約 6,000 $\mu\text{g/g}$ )まで増加した（図 2）。さんまの干物は、加熱処理工程が無いため、室温下で解凍・放置されることで残存するヒスタミン産生菌が繁殖・活動しやすい条件となり、短時間で一般的な発症量を超えるヒスタミンを産生したと思われる。

## 4 まとめ

県内に流通する魚介類加工品から、高い確率でヒスタミンを始めとするアミン類が検出された。その値は食中毒を発症する濃度の 1/20 程度であったが、その後の放置試験により、数日でヒスタミン食中毒を発症する相当量（1,000 $\mu\text{g/g}$ ）に達することが判明した。

魚介類加工品によるヒスタミン食中毒は、加工段階での衛生管理や温度管理が適切に行われていても、ヒスタミン産生菌により汚染された可能性のある干物のような

非加熱の加工食品の場合、不適切な温度管理下に置かれることで同菌が増殖し、ヒスチジンなどでのアミノ酸の分解が促進され、ヒスタミンなどが産生される。また、流通や消費する側の温度管理等が不適切であれば起こり得るため、ヒスタミン食中毒を未然に予防するためには、加工業者側への指導だけでなく、流通、消費段階における適切な温度管理と併せ、衛生的な取扱いについても注意を促す必要がある。

## 5 謝辞

本調査を遂行するにあたり、ご協力いただいた保健所等の関係者に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 厚生労働省  
[http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/shokuhin/syokuchu/04.html#j4-2](http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuchu/04.html#j4-2)
- 2) 井部 明広, 発酵食品に含まれるアミン類, 東京都健康安全研究センター年報, 55, 2004