

イワシ明太子によるヒスタミン食中毒事例

村井 勇一¹・中西 和道¹・藤本 喬¹・中原 貞弘²

A Case of Food Poisoning Caused by Iwasi—Mentaiko Containing Histamine

Yuichi MURAI, Kazumichi NAKANISHI
Takashi FUJIMOTO and Sadahiro NAKAHARA

平成3年6月に、横浜市でヒスタミン食中毒が発生し、当市製造のイワシ明太子が原因食品と推定された。同一製品のヒスタミンを測定したところ、苦情品と比べ著しく異なり、食中毒を起こす値ではなかった。そこで、輸送および保存過程を想定し、冷蔵による保存実験を行った。ヒスタミンは冷蔵中にもかかわらず増加し、賞味期限内でも食中毒を起こす危険値になることが分かった。このことより、今回のヒスタミン食中毒は、イワシ明太子が原因食品であることが判明した。

Key words : 食中毒 food poisoning, イワシ明太子 Iwasi—Mentaiko
ヒスタミン Histamine, 比色法 colorimetric analysis
高速液体クロマトグラフィー high performance liquid chromatography

I はじめに

平成3年6月に横浜市で、当市A社製造のイワシ明太子によるヒスタミン食中毒が起こった。横浜市で、苦情品および取去された同一製品を検査したところヒスタミンが110～250 mg%検出されたとの報告があった。また、この苦情品は購入後、家庭用冷蔵庫に約6日間保管されたのち、焼いて食べられていた。

イワシ明太子は、生のイワシに明太子をまぶしたもので賞味期限は14日間と表示されていた。当試験所で、A社製造のイワシ明太子、原料の冷凍イワシ及び明太バラ子を検査したところ、イワシ明太子9件中4件から6～14 mg%のヒスタミンを検出した。しかし、横浜市の検査結果と比べ著しく値が低かった為、イワシ明太子の

輸送段階または保存状況によりヒスタミンが増加したのではないかと考えられた。そこで、流通過程を想定し、冷蔵による保存実験を行い若干の知見が得られたので報告する。また、ヒスタミンの確認法として高速液体クロマトグラフィー法を用い比色法と比較検討したので合わせて報告する。

II 実験方法

1. 試料及び保存方法

A社製造のイワシ明太子9件（1パック2～3匹入り）と、原料である冷凍イワシ5件（1パック2～3匹入り）及び明太バラ子1件を用いた。保存試料は、1パックをそれぞれ細切し、均一試料としたのち冷蔵庫中（6℃）に保存し、当日、3日、7日、14日目に、それぞれ一部を採取した。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市衛生局西保健所 衛生課

III 結 果

2. 試 薬

2 塩酸ヒスタミン；和光純薬製

イオン交換樹脂；Amberlite CG-50 (TYPE 1)

移動相用緩衝液；アミノ酸自動分析用 2 N クエン酸 Na

緩衝液 pH 4.25 和光純薬製

蛍光化試薬；生化学用 オルトフタルアルデヒド (OPA)

和光純薬製

2-メルカプトエタノール；和光純薬製

Brij-35；アミノ酸自動分析用 片山化学製

反応用緩衝液；Na₂CO₃ 40.7 g, H₃BO₃ 13.56 g,

K₂SO₄ 18.8 g をイオン交換水で溶解し 1000 ml とした。

HPLC 移動相；移動相用緩衝液 100 ml に水 800 ml を

加え NaOH で pH 11.7 に調製し 1000 ml にした。

反応液；OPA 400 mg をエタノール 7 ml で溶解し、2-

メルカプトエタノール 1 ml, 10% Brij 2 ml を反応用

緩衝液で 500 ml とした。

その他の試薬は、市販特級を用いた。

3. 装 置

ホモジナイザー；Kinematica 製 PT45-80

小型冷却遠心器；久保田製作所 KR/702

高速液体クロマトグラフ

移動相用高圧ポンプ；島津製作所 LC-5A

反応試薬注入ポンプ；東洋化学 RFP-20L

蛍光検出器；日本分光 FP-110C

カラム恒温槽；島津製作所 CTO-6A

4. 検査方法

1) 比色法

均一試料を用い食品衛生検査指針に示されている方法¹⁾に準じてトリクロロ酢酸で抽出し、イオン交換樹脂カラムにより精製後、試験溶液とした。この試験溶液を用いてジアゾ試薬により発色させ正確に 3 分後、510 nm における吸光度を測定した。

2) 高速液体クロマトグラフィー法 (HPLC)²⁾³⁾

比色法と同一の試験溶液を用いて HPLC に注入し、カラム分離後、蛍光ラベル化し蛍光検出器で測定した。HPLC 測定条件は表-1 に示した。

表-1 HPLC 測定条件

HPLC カラム：島津 ISC-07 φ4 × 150 mm

移動相流量：0.5 ml/分

反応槽流量：0.5 ml/分

反応槽温度：55℃

蛍光測定条件：EX 334 nm, Em 460 nm

1. イワシ明太子の保存試験

冷蔵保存によるイワシ明太子のヒスタミン検査結果を表-2 に示し、経時変化を図-1 に示した。試験当日でも、9 件中 4 件から 6~14 mg% のヒスタミンを検出し、冷蔵保存 3 日目で新たに 1 件検出した。ヒスタミンを検出した 5 件について、冷蔵保存 7 日目及び 14 日目に検査したところ、6℃ の冷蔵保存にもかかわらず 5 件ともに増加し、賞味期限として示された 14 日目で 11~98 mg% のヒスタミンを検出した。

表-2 冷蔵保存によるイワシ明太子のヒスタミン生成量
単位：mg%

No.	当日	3日後	7日後	14日後
1	(-)	(-)		
2	(-)	2	4	11
3	9	24	54	80
4	(-)	(-)		
5	(-)	(-)		
6	(-)	(-)		
7	6	12	21	36
8	7	8	15	18
9	14	42	68	98

冷蔵温度 6℃ (-) : < 1 mg%

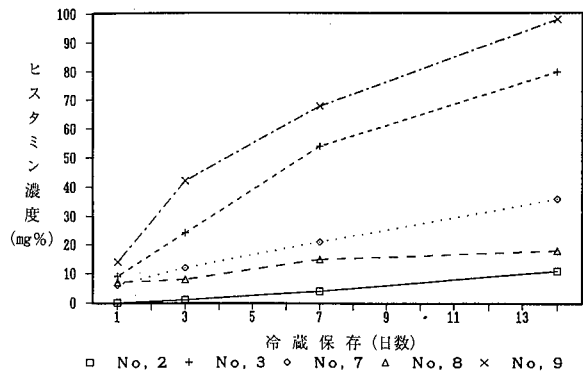


図1 冷蔵保存によるイワシ明太子のヒスタミン経時変化

2. 冷凍イワシ及び明太バラ子の保存試験

原料である冷凍イワシ及びバラ子からは、試験当日及

び冷蔵保存3日目においても、ヒスタミンは検出されなかった。

3. 検査方法について

ヒスタミン検査の精製法として、トリクロロ酢酸抽出液をイオン交換樹脂カラムに負荷したのち、酢酸緩衝液50 mlで洗浄後、0.2 N塩酸8 mlでヒスタミンを溶出した。この試験溶液を比色法とHPLC法で測定し比較したところ、比色法が1.5倍程度高い値を示した試料も見られた。そこで酢酸緩衝液によるカラムの洗浄を100 mlに変更したところ、図-2に示す通り比色法とHPLC法との値はよく一致した。したがって酢酸緩衝液によるカラムの洗浄が不十分な場合、比色法では他のアミノ酸等が発色の際に加算され、HPLC法より高い値を示したものと思われる。

比色法では、多数の検体を迅速に測定できるが、原材料の配合やカラム洗浄の良否に影響されやすい。これらのことを考慮した上で、従来からの方法である比色法だけでなく、液クロ法を併用することにより定性定量の精度が向上し、正確な分析値を得ることができるものと考えられる。

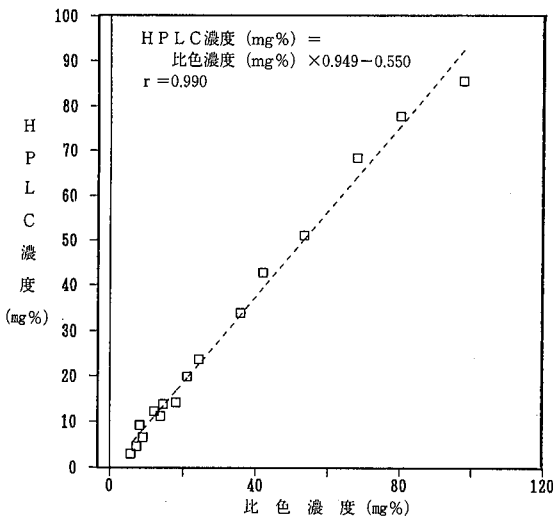


図2 比色法とHPLC法の相関グラフ

IV 考 察

ヒスタミンは、一般にAchromobacter histamineumやproteusなどの細菌が魚肉に付着すると、ヒスチジンを脱炭酸してヒスタミンを生成するといわれている²⁾。

今回のヒスタミン食中毒の原因食品とされたイワシ明太子は、冷凍イワシ及び明太バラ子を材料に製造され賞味期間は出荷時より14日間と示されている。しかし、今回の実験で冷蔵保存中(6℃)にもかかわらず当初は10 mg%程度のヒスタミン濃度であっても賞味期限の14日目には、ヒスタミンが食中毒を起こす危険性があるといわれているレベルである約100 mg%³⁾まで増加することが確認された。このことから、輸送条件や保存条件等の管理が不備な場合には、さらに高濃度のヒスタミン生成が起こることも充分予想される。

保存期間について見ると、主材料である冷凍イワシは生ものなので長期冷蔵保存はできないが、明太バラ子は福岡の土産品である辛子明太子と同様に考えると冷蔵約10～15日程度の保存が可能と思われる。このイワシ明太子の保存期間等は辛子明太子の取扱い方法に準じているが、本来、生ものと同等級品として取扱う必要があると考えられる。したがって、イワシ明太子をはじめ、これら生ものと同等級の製品を製造販売する場合には、賞味期間の明記とともに科学的データに基づく衛生管理や、製造年月日、保存温度、輸送条件等にも十分注意する必要があると思われる。

文 献

- 1) 日本食品衛生協会；食品衛生検査指針 II, 211-213, 1978
- 2) 日本薬学会編；衛生試験法・注解, 287-292, 1990
- 3) 小田隆弘, 他；福岡市衛生試験所報, 13, 128-132, 1988