

魚類や水産加工食品に発生するヒスタミンの

酵素による安全な消去法の確立

(国研) 水産研究・教育機構 水産大学校食品科学科 臼井将勝

【略歴】

- 1999年3月 山口大学農学部生物資源科学科 卒業
2001年3月 山口大学大学院農学研究科生物資源科学専攻 修了
2004年3月 鳥取大学大学院連合農学研究科生物資源科学専攻(山口大学) 博士後期課程修了
博士(農学)取得
2004年4月 独立行政法人水産大学校食品化学科(現, 食品科学科) 助手
2007年4月 同 助教, 2012年10月 同 講師, 2016年1月 同 准教授
2016年4月 国立研究開発法人水産研究・教育機構水産大学校食品科学科准教授(組織統合)

ヒスタミン対策と課題

アミノ酸脱炭酸酵素を持つ微生物の汚染によって、魚や水産加工食品に発生する多くのアミン類は、魚の食中毒の原因物質として知られている。特にヒスタミンによるアレルギー様食中毒、いわゆるスコンプロイド中毒が有名で、魚や水産加工品の保存法が発達した今日でも、我が国はじめ欧米諸国での中毒事例は絶えない。次いでチラミンによる高血圧や片頭痛等の誘発被害がよく知られている。

現在、魚や水産加工食品のヒスタミン濃度については検査技術の向上によって比色定量法等で容易に知ることができ、徹底した温度管理を行うことで中毒発生リスクを大きく低下できる。対照的に、発生したヒスタミンは加熱によって分解されることもなく、発酵食品や汚染された食物に蓄積したヒスタミンを除去する技術はない。すなわち、ヒスタミン中毒予防は抜き取り検査と低温管理に依存している。

この現状を打破するために、我々の研究グループでは安全安価なヒスタミン消去技術の確立を目指して研究を進めている。

アミン酸化酵素とアルデヒド酸化酵素複合体による共役酸化反応系の構築

我々は、有害アミン類を安全安価に消去できる方法として、麹カビのアミン酸化酵素(Fungal Amine Oxidase, FAO)と酢酸菌の強力なアルデヒド酸化酵素複合体(Aldehyde Oxidase, ALOX)との共役酸化反応系の応用を提案する(図1)。

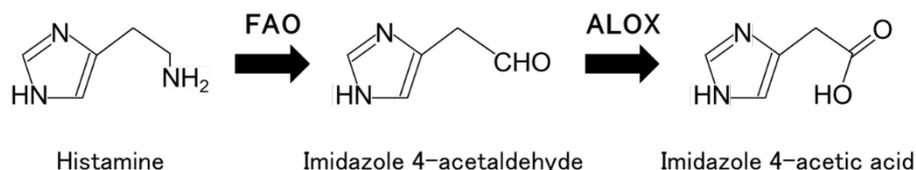


図1. FAO と ALOX によるヒスタミンの imidazole 4-酢酸への共役酸化反応系

FAO はヒスタミンやチラミンなどを強く酸化して対応するアルデヒドを生成する。FAO がヒスタミンを強力に酸化することは以前から知られていたが、その酸化生成物のアルデヒド類も人体への毒性が懸念される物質である。すなわち、これまでは食品加工に適用できる安全安価なアルデヒド類消去技術が無く、毒を別の毒に変えるのみであった。

最近になって、山口大学において酢酸菌の研究から、細胞膜の外側に局在して種々なアルデヒド類を

迅速に酸化する ALOX が見つかったことで我々は FAO と ALOX の共役酸化反応系の構築による課題解決の見通しを得た。

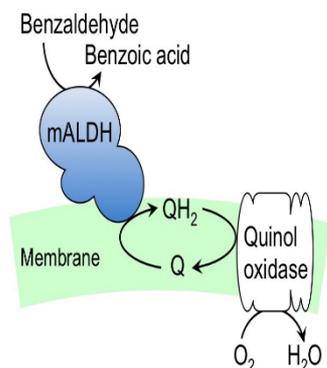


図 2. ALOX のアルデヒド酸化モデル

ALOX によるアルデヒドの酸化について図 2 に示した。細胞膜結合型アルデヒド脱水素酵素 (mALDH) が酢酸菌細胞膜の外側に結合して、細胞膜の電子伝達系と連動している様子を示している。Benzaldehyde の Benzoic acid への酸化で生じた電子は細胞膜中のユビキノン (Q) に渡され、Q はユビキノール (QH₂) へ還元される。QH₂ 酸化酵素として働く酢酸菌細胞膜の電子伝達系によって QH₂ は酸素で Q へ再酸化される。Benzaldehyde の Benzoic acid への酸化反応の結果、酸素を消費して H₂O を生成する。この ALOX は細胞質に見られる NAD(P)依存性アルデヒド脱水素酵素では酸化できない芳香族アミン由来のアルデヒド類をカルボン酸へ迅速に酸化できる。

FAO と ALOX は本来細胞の外側 (培地中) で機能的な酵素であるため、安定性に優れており、ともに中性 pH 域に反応の最適 pH を示し、反応温度域も共通しているため、共役酸化反応系を構築するのに互いに好適である。さらに反応液中の溶存酸素でアミンもアルデヒドも化学量論的に酸化され、特別な電子受容体の添加は不要であることは特筆すべきである。

アミン類やアルデヒド類は食品中のタンパク質と強く相互作用して残存しやすいが、カルボン酸は水洗・洗浄処理によって容易に低減できると考えている。また両酵素は、麹カビと酢酸菌に由来するため十分な食経験があり、加熱処理により容易に熱変性するので安全性においても優れている。

今後の展望

これまでに 25°C で 24 時間程度保温してヒスタミン濃度が 200 ppm 前後となるように腐敗させたサバ魚肉やティラピア魚肉において、FAO と ALOX の共添加によりヒスタミンおよびチラミンを消去または減少させることに成功している。腐敗が進み多種多様な夾雑物が存在する魚肉においても、我々の共役酸化反応系が機能したことは、水産加工食品や発酵食品への応用に向けた大きな前進と考えている。今後は、ヒスタミンやチラミンが高濃度に蓄積する魚醤や干物に対する FAO と ALOX の共役酸化反応系の有効性を示したい。将来的には、加工品製造過程への酵素処理工程の導入について検討し、原料魚や加工中に発生したヒスタミン等の製品への持ち越し防止策を確立することを目標に研究に励む所存である。

謝辞

ヒスタミン対策に悩む水産加工業者に対して、有効な解決方法を示せず指をくわえて見ていただけの私に、FAO と ALOX をご提供して下さり、本研究の創成期から多大なご支援とご指導を賜り続けている足立収生山口大学名誉教授に厚く御礼申し上げます。また、研究遂行に大きく貢献をしてくれた水産大学校食品科学科臼井研究室の学生諸君にも心より感謝致します。

参考文献

1. 井部明広. 食品に含まれるアミン類. *日本調理科学会誌*, 47, No.6, pp.341-347 (2014).
2. H. Yamada, O. Adachi, K. Ogata. Amine oxidases of microorganisms. Part III. Properties of amine oxidase of *Aspergillus niger*". *Agric. Biol. Chem.*, 29, pp.864-869 (1965).
3. O. Adachi, Y. Ano, H. Toyama, K. Matsushita. Biooxidation with PQQ- and FAD-Dependent Dehydrogenases. *In: Modern Biooxidation, Enzymes, Reactions and Applications*, R. D. Schmid, V. B. Urlacher (ed), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.1-41 (2007).