

# 大豆発酵食品中のヒスタミン及びチラミン濃度の調査及び経口暴露の推定

○中村亮太、友金寛和、漆山哲生、山田友紀子  
農林水産省消費・安全局

【目的】ヒスタミン(Him)やチラミン(Tym)は、動植物体内のヒスチジンやチロシンが、脱炭酸酵素により分解されて生成するアミンである。HimやTymは、食品の腐敗以外にも、食品の製造工程において脱炭酸酵素を産生する細菌等により生成するため、チーズ、ワイン等の発酵食品に含まれている場合がある。ヒトが食品を経由してHim又はTymを過剰に摂取した場合、急性的にアレルギー様症状が起る可能性がある。そこで、日本人が摂取する量・機会が多い大豆発酵食品(しょうゆ、みそ及び納豆)を対象に、Him及びTym濃度を調査し、経口暴露量を推定した。

## 【方法】

調査試料及び点数：2012年2月に東京都、神奈川県、大阪府及び徳島県の小売店舗で購入した市販品(しょうゆ30点、みそ36点、納豆30点)を調査試料とした。

分析法<sup>1)</sup>：調査試料全量を粉砕、混合し、トリクロロ酢酸溶液で抽出して遠心分離し、ろ過した。炭酸ナトリウム溶液、ダンシルクロライド-アセトン溶液を加えた後、ジエチルエーテルで抽出し、減圧乾固した残留物にアセトニトリルを加えてろ過し、HPLC-UV/VISで定量した(LOQ：1.0 mg/kg)。

経口暴露量の推定：各食品を一度に多量摂取するとして、食品摂取量をそれぞれ一人(体重55 kgと仮定)一食当たりしょうゆ14.3 g(しょうゆの平均一日摂取量)、みそ45 g(みそ汁約3杯分)、納豆150 g(3パック分)とし、

本調査における各食品の最大濃度に乗じて、暴露量を算出した。

【結果】各食品のHim、Tym濃度を下表に示す。しょうゆから高頻度で高濃度のHim、Tymが検出された。納豆の一部にTym濃度が高いものがあった。

調査試料及び分析対象	LOQ未満の割合	濃度 (mg/kg)				
		最小値	最大値	平均値	中央値	
しょうゆ	Him	10%	<1.0	379	102	52
	Tym	0%	1.7	1550	374	175
みそ	Him	92%	<1.0	44	2.2	-
	Tym	78%	<1.0	72	3.4	-
納豆	Him	27%	<1.0	27	4.3	2.7
	Tym	30%	<1.0	956	41	4.1

各食品からのHim、Tymの推定暴露量を下表に示す。

食品	一食当たりの推定暴露量(mg/人)	
	Him	Tym
しょうゆ	6	23
みそ	2	4
納豆	4	144

【考察】大豆の発酵工程でもHim、Tymが生成することが確認された。ただし、ワーストケースにおける各食品からの推定暴露量は、健康被害が報告されている最小量(Him:22 mg/人<sup>2)</sup>、Tym:5500 mg/人<sup>3)</sup>)より低かった。これら大豆発酵食品のみの摂取によって、Him、Tymを原因とする健康被害が発生する可能性は通常低いと考えられる。

1) SMĚLÁ D. et al. *Czech J. Food Sci.* 21, 167-175 (2003)

2) 登田ら. *国立衛研報*, 127, 31-38 (2009)

3) FAO/WHO (2012)

# 大豆発酵食品中のヒスタミン及びチラミン濃度の調査及び経口暴露の推定

○中村亮太、友金寛和、漆山哲生、山田友紀子  
農林水産省消費・安全局

(本調査は、平成23年度農林水産省有害化学物質リスク管理基礎調査事業を活用し、実施しました。)

## 1. 調査の背景と概要

- ヒスタミン(Him)はヒスチジンが、チラミン(Tym)はチロシンが、それぞれ脱炭酸酵素により分解され、生成するアミン。
- 食品の腐敗により生成する食中毒の原因物質。我が国では、水産食品を原因としたHim食中毒がしばしば発生。
- ヒトが食品を経由してHim又はTymを過剰に摂取した場合、急性的にアレルギー様症状(食中毒)が起きる可能性。
- HimやTymは、チーズ、ワイン等の発酵食品の製造工程において脱炭酸酵素を産生する細菌等により生成する場合があります。諸外国では、これらの発酵食品を原因とした食中毒が発生。
- 水産食品以外の発酵食品についてリスク管理の必要性を検討するため、日本人が摂取する量・機会が多いしょうゆ、みそ及び納豆を対象に、Him及びTym濃度を調査し、経口暴露量を推定。

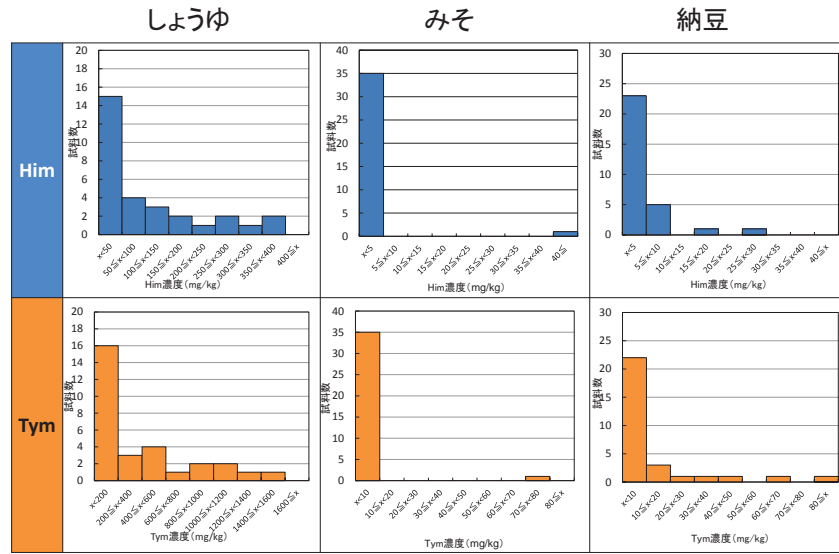


図3. 大豆発酵食品中のヒスタミン及びチラミン濃度分布 (Him: 青色、Tym: 橙色)

## 2. 方法

- **調査試料及び点数**: 2012年2月に東京都、神奈川県、大阪府及び徳島県の小売店舗で購入した市販品(しょうゆ30点、みそ36点、納豆30点)を調査試料とした。
- **分析法<sup>1)</sup>**: 調査試料全量を粉砕、混合し、トリクロロ酢酸溶液で抽出して遠心分離し、ろ過した。炭酸ナトリウム溶液、ダンシルクロライド-アセトン溶液を加えた後、ジエチルエーテルで抽出し、減圧乾固した残留物にアセトニトリルを加えてろ過し、HPLC-UV/VISで定量した(LOQ: 1.0 mg/kg)。

## 3. 結果

- しょうゆは、ほとんどの試料でLOQ以上の濃度のHim、Tymが検出され、Him又はTym濃度の高いものもあった(表1)。
- みそは、しょうゆ及び納豆に比べて有意にHim、Tym濃度が低かった(Mann-WhitneyのU検定、有意水準5%)。
- 納豆は、1点で高濃度のTymが検出された(ただし、当該試料のHimはLOQ未満の濃度であった。)。HimとTymの濃度には、概ね正の相関関係があった(図2)が、当該試料のようにTym又はHimのどちらかだけが著しく高い濃度のももあった。

表1. 大豆発酵食品中のヒスタミン及びチラミン濃度

調査試料及び分析対象	試料点数	LOQ未満の点数	濃度 (mg/kg)				
			割合	最小値	最大値	平均値	中央値
しょうゆ	Him	3	10%	<1.0	$3.8 \times 10^2$	$1.0 \times 10^2$	52
	Tym	0	0%	1.7	$1.6 \times 10^3$	$3.7 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$
みそ	Him	33	92%	<1.0	44	2.2	—
	Tym	28	78%	<1.0	72	3.4	—
納豆	Him	8	27%	<1.0	27	4.3	2.7
	Tym	9	30%	<1.0	$9.6 \times 10^2$	41	4.1

## 4. 経口暴露の推定

- **経口暴露量の推定方法**: 各食品を一度に多量摂取すると仮定し、食品摂取量をそれぞれ一人(体重55 kgと仮定)一食当たりしょうゆ14 g(しょうゆの平均一日摂取量)、みそ45 g(みそ汁約3杯分)、納豆150 g(3パック分)として、本調査における各食品の最大濃度を乗じて、大豆発酵食品からのHim及びTymの経口暴露量を推定した(表2)。

表2. 大豆発酵食品からのヒスタミン及びチラミンの推定経口暴露量

食品	推定に用いた食品摂取量 (g)	一食当たりの推定経口暴露量(mg/人)	
		Him	Tym
しょうゆ	14	6	23
みそ	45	2	4
納豆	150	4	144

## 5. 考察

- 大豆発酵食品中にHim、Tymが含まれており、一部ではHim又はTym濃度の高いものがあることが確認され、大豆発酵食品の製造工程でのヒスチジン又はチロシン脱炭酸酵素産生細菌の存在が示唆された。
- ワーストケースにおける各食品からの推定暴露量は、健康被害が報告されている最小量(Him:22 mg/人<sup>2)</sup>、Tym:5500 mg/人<sup>3)</sup>)よりかなり低く、これら大豆発酵食品のみの摂取によって、Him、Tymを原因とする健康被害が発生する可能性は通常低いと考えられた。
- 不適切な温度管理等によりHim、Tym濃度が高くなった水産物の加工・調理に、高濃度のHim、Tymを含むしょうゆ又はみそを調味料として用いた場合、Him、Tymを原因とする食中毒のリスクを高める可能性があると考えられた。

## 6. 今後の調査

- 平成24年度に、日本国内で市販されている「チーズ」、「発酵乳・乳酸菌飲料」及び「農産物漬物」について、含有実態の予備調査を実施(解析中)
- あわせて、「しょうゆ」について追加調査を実施(解析中)
- 今後、上記の調査結果を解析し、公表する予定
- 推定される健康リスクの程度と大きさ、有効な低減対策の有無などを考慮して、発酵食品中のHim、Tymについてリスク管理措置の必要性を判断

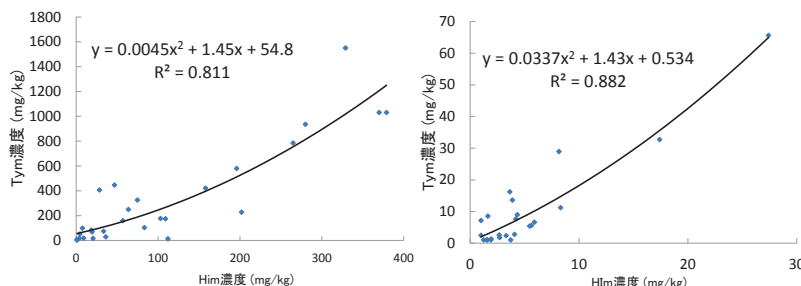


図1. しょうゆ中のHim濃度とTym濃度の相関

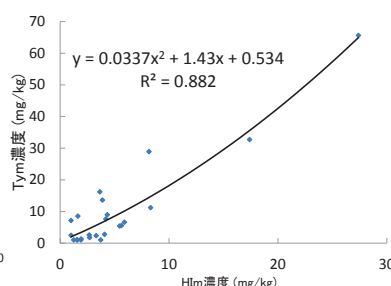


図2. 納豆中のHim濃度とTym濃度の相関

※Him、TymともにLOQ未満の濃度であった試料は除いた。Him又はTymどちらか一方の濃度がLOQ未満のものは1 mg/kgとした。Him濃度に対するTym濃度の比が極端に高い試料(しょうゆ2点、納豆2点)は除いた。

1) SMĚLÁ D. et al. Czech J. Food Sci. 21,167-175 (2003)  
2) 登田ら. 国立衛研報, 127, 31-38 (2009)  
3) FAO/WHO (2012)