

食品中のポリアミンを含む生体アミン

はじめに

生体アミン(biogenic amines)は、微生物(バクテリア)の脱炭酸酵素(デカルボキシラーゼ)により、食品中のアミノ酸から生成します。厳密には、カテコールアミンやセロトニンなどの重要な神経伝達物質も生体アミンに含まれますが、ここで扱う食品中の生体アミンは、ヒスチジン由来のヒスタミン、チロシンからのチラミン、フェニルアラニンからのフェニルエチルアミンなどの単純なアミノ酸からの変換生成物を指しています。これらの食品中の生体アミンは食品腐敗の指標にもなります。生体アミンの種類は、上記のヒスタミン、チラミン、フェニルエチルアミンの他に、カダベリン(リジンから)、トリプタミン(トリプシンから)、プトレシン(オルニチンから)、スペルミジン及びスペルミン(アルギニンから)などがあります。ヒスタミンは、JFRL ニュース Vol.4, No.2(2011)で紹介されています。今回は、ヒスタミン以外の生体アミンを中心にご紹介します。

生体アミンの生成経路

生体アミンの生成経路を図-1に示しました。

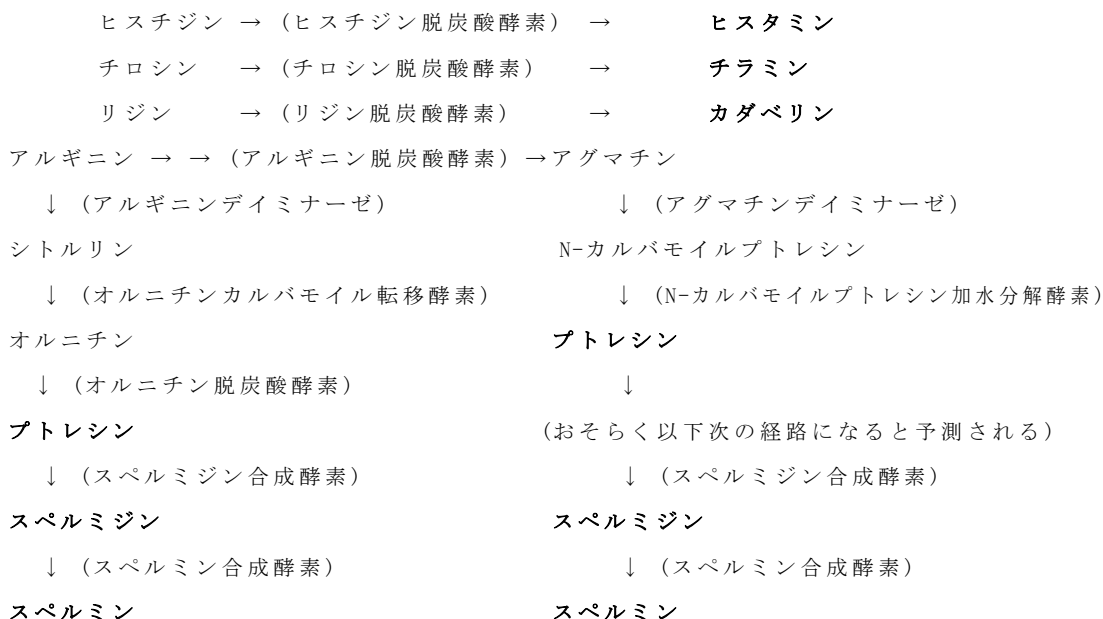


図-1 生体アミンの生成経路¹⁾

生体アミンの分類

生体アミンは、一般的にはタンパク質やアミノ酸が微生物によって分解する過程で生じるアミン類です。これらは物性の特徴から不揮発性アミンに分類されます。また、腐敗アミンとも呼ばれ、特に食中毒発生事例が多いヒスタミンは、欧米等で基準値が定められています。その他に、魚介類の腐敗指標として、生体アミン指標(Biogenic Amine Index, ヒ

スタミン+チラミン+プトレシン+カダベリン)が提案されています¹⁾。ヒスタミンはヒスタミン不耐性というアレルギー様症状その他の疾病を誘発し、チラミンやカダベリンはその作用を増感するといわれています。毒性や存在量に関する研究データが比較的多いヒスタミンとチラミンについて、EUはさらに詳細な調査を推奨しています²⁾。腐敗アミンの総説については参考文献²⁾に詳述されています。

ところで、これまで有害成分とみられてきたこれらアミン類の中で、近年ポリアミンの機能性(細胞の成長と増殖に関与)が取り上げられるようになってきました。ポリアミンとは、プトレシン、スペルミジン及びスペルミンの3種類の生体アミンを特に区別した呼称として用いられています。

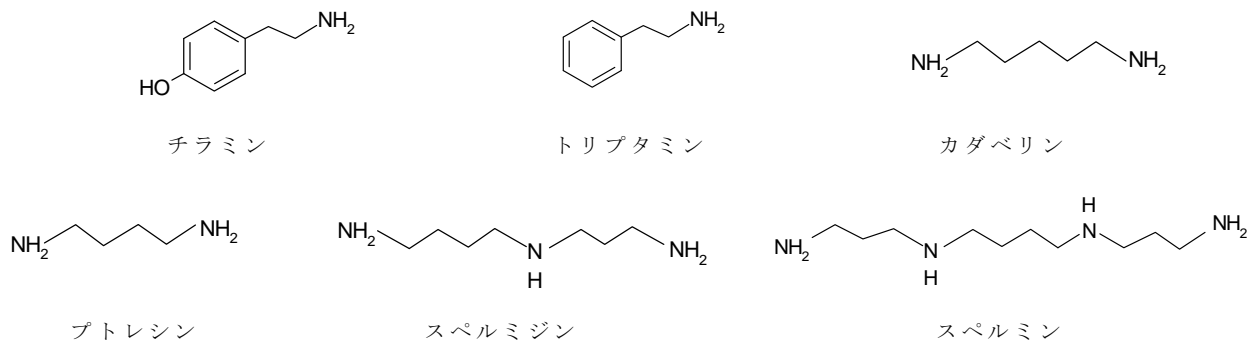


図-2 主な生体アミンの化学構造

ポリアミン(プトレシン、スペルミジン、スペルミン)

食中毒誘発性の生体アミンが、モノアミン(アミノ基が1個)やジアミン(アミノ基が2個)であるのに対し、スペルミジンとスペルミンは、アミノ基を3~4個有するアミン(生理条件でそれぞれ3価及び4価の多価カチオンになり、アミノ基として機能する)であるためポリアミンと呼ばれています。プトレシンはジアミンですが、代謝によりスペルミンとスペルミジンを生成する前駆体であるため、ポリアミンに分類されています。ポリアミンは、前述(図-1)のように、アルギニンからオルニチンを経て、プトレシン→スペルミジン→スペルミンを生成する経路と、アルギニンから生体アミンの一種アグマチンを経てプトレシンを生成する経路があります。哺乳動物では、メチオニンからスペルミジンを生合成する経路も提案されています³⁾。

ポリアミンは、全ての生体細胞の必須成分である脂肪族アミンであり、細胞の成長と増殖に関与しています。これらの役割のために、ポリアミンは生体アミン類の中でも大きく注目されています。さらに、ポリアミンは免疫細胞の識別だけでなく炎症反応の制御にも関与し、肺の免疫応答や腸の免疫アレルギー反応において抑制効果を示すことが報告されています。子供において、初期の高いポリアミン摂取は、食物アレルギーの予防と有意に相関があるといわれています。さらに、スペルミンとスペルミジンは、生理学的濃度で有意な抗糖化作用を示すことが認められ、糖尿病における役割が示唆されています。ポリアミンは、体内でも新規に生合成されたり、または腸内細菌により生合成されますが、それらは極めて微量であるため大部分を食品から摂取する必要があります。食事からのポリアミンは、特に代謝活性が低下している高齢者にとって老化予防上有用な食事成分となり、

また、ポリアミンの細胞増殖作用は、新生児の発育と消化器官の発達に寄与するといわれています³⁾。

一方で、ポリアミンはがん細胞の増殖にも寄与するため、生体への悪影響の懸念もあります。すなわち、ポリアミンはがん細胞の成長を促進する作用もあります。がん治療にポリアミン摂取制限する食事療法、例えば前立腺癌に対しポリアミンを制御した食事療法の効果が報告されています。さらに、ポリアミンが化学的治療薬と拮抗して悪影響を与える場合も調べられています。このようにポリアミンの生体影響には、良性の効果と悪性の影響があって複雑であるため、今後のさらなる研究が求められています³⁾。

食品中のポリアミン以外の生体アミン含量

良く知られているように、ヒスチジンの多い青身魚及びその魚製品には、毒性的に問題とされているヒスタミンとチラミンを比較的多く含むことがあり、ヒスチジンの少ない魚製品(白身魚)には、カダベリンやプトレシンが多く含まれます。また、貝類、甲殻類及び頭足類はヒスタミンやチラミンの含量は低いと報告されています。一般に、生体アミンは微生物の酵素により産生するため、微生物を用いて製造する発酵製品(肉、魚、乳製品)には多く含まれることがあります¹⁾。

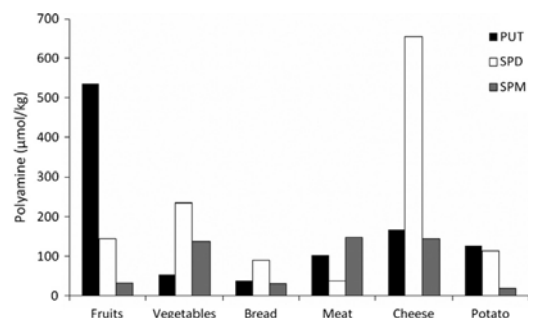
食品中のポリアミン含量

調査報告が少なく、ポリアミンの含量はかなり変動しています。その変動は、ポリアミンの安定性が保管条件(温度、時間)に大きく影響するため当然かもしれません。調査された食品の中では、果実(オレンジなど)、果実ジュース(オレンジジュースとグレープフルーツジュース)、ザウアークラウト(ドイツのキャベツ料理)、チェダーチーズ、タラコ、しょう油及び豆みそは、プトレシンが高く、スペルミジン含量は、乾燥大豆、鶏レバー、グリーンピース、コーン、貝類及びブルーチーズが高い傾向です。高含量のスペルミンが、肉製品(ソーセージ、豚肉、鶏肉及び七面鳥など)、いくつかの野菜(カボチャなど)及びチーズにおいて認められています⁴⁾。

以上の情報は、ほとんどがヨーロッパ(英国、フランス、スペイン、ノルウェーなど)の調査結果ですが、日本における調査結果も含まれています。一日当たりのポリアミン摂取量も推定されていて、ヨーロッパ人の一日摂取量は、プトレシン 18.7 mg、スペルミジン 12.6 mg、スペルミン 11.0 mg と報告され、日本で採用された値は、それぞれ 9.9 mg、12.0 mg 及び 7.9 mg で、米国の一般的食事で、14.0 mg、7.9 mg 及び 7.2 mg となっています³⁾。

図-3 ポリアミンの食品別平均含有量(Ali ら⁴⁾より引用)

図の単位は mol/kg であり、プトレシン(PUT)、スペルミジン(SPD)及びスペルミン(SPM)は、それぞれ 88.15 g/mol、142.25 g/mol、202.34 g/mol により換算する必要があります。例えば、プトレシン 500 mol/kg の場合、 $500 \times 88.15 \times 10^{-6} = 44 \text{ mg/kg}$ になります。



分析法

ポリアミンを含む生体アミン分析法は、ヒスタミンと同じ高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が一般的です。国内においては、衛生試験法・注解に不揮発性腐敗アミンの測定法としてヒスタミン、カダベリン、スペルミジン、チラミン、プトレシンの HPLC による一斉分析法が掲載されています⁵⁾。この方法は、ダンシルクロリドで誘導体化したものを蛍光検出 HPLC で分析する方法です。私どもは、この方法の一部を改変してダンシルクロリドで誘導体化したものを紫外吸収検出による HPLC で分析しています。

ただし、生体アミンの一種であり、本文中に一部記載したアグマチンは、安定性が悪く、純度の良い標準品を入手できないため、分析は行っていません。

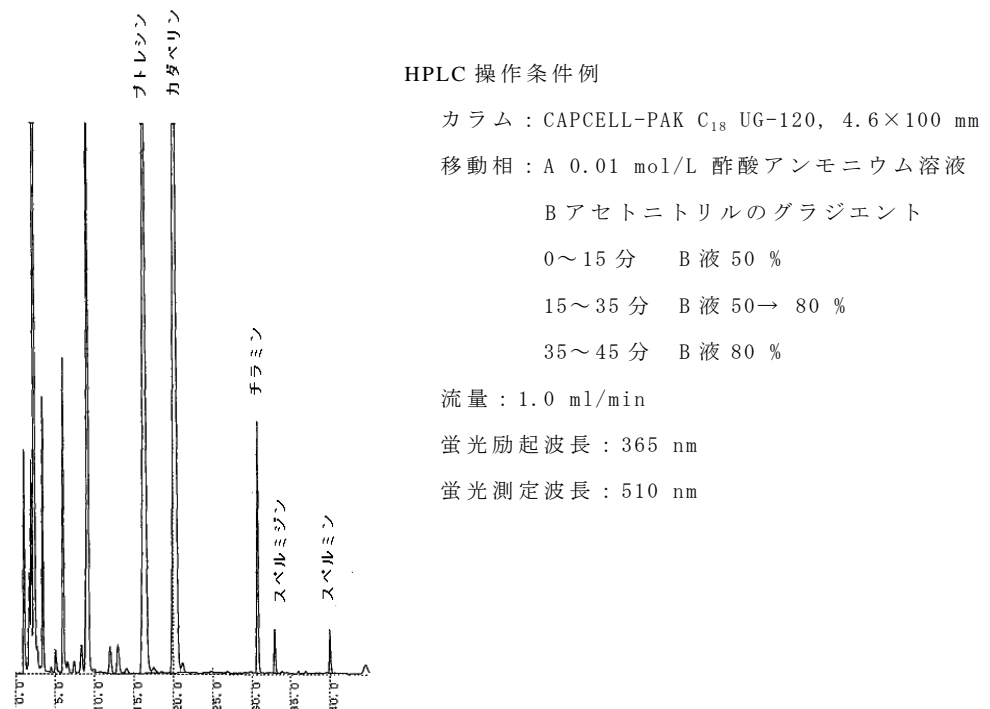


図-4 魚粉のクロマトグラム例

参考文献

- 1) Prester, L.: Biogenic amines in fish, fish products and shellfish, a review, Food Additives and Contaminants, **28**(11), 1547-1560 (2011).
- 2) EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ): Scientific opinion of the scientific panel on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods, EFSA Journal, **9**(10), 2393 (2011)
- 3) Kalač, P.: Review, Recent advances in the research on biological roles of dietary polyamines in man, J. Applied Biomedicine, **7**, 65-74 (2009)
- 4) Ali, M.A., Poortvliet, E., Strömberg, R. and Yngve, A.: Polyamines in foods, Development of a food database, Food and Nutrition Research, **55**, 5572 (2011)
- 5) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2010, 金原出版 (2010)