家蠶蛹の栄養價に関する研究

(第4報) 蠶蛹の臭氣成分に就て

小柳達男、竹生新治郎

(農林省蠶絲試験場)(農林省食糧研究所)

昭和24年4月1日受理

Studies on the Nutritive Value of Silkworm Pupa.

Part IV On the Peculiar Smell of Silkworm Pupa.

By T. KOYANAGI and S. CHIKUBU

(Sericultural Expt. Station; Food Research Institute, Minis. of Agr. and Forest, Tokyo)

要 旨

蠶蛹はその含有する蛋白質、脂肪⁽¹⁾、ビタミン^{B₂}⁽²⁾の點から見て極めて營養價の高いものであるが、いわゆる蠶臭と呼ばれる特臭があるために、食用にすることは困難である。もちろん蛹が腐敗すれば更に腐敗臭がこれに加わるわけであるが、われわれの問題とするのは腐敗しない蛹にあるところの特殊な臭氣である。蛹をコイ、ウナギ或は豚に飼料として與えた場合にはこの臭氣は動物の脂肪に移り、鶏に與えたときには卵黄にこの臭氣が移行することが知られている。この臭氣成分を分離除去することは蛹を食用、飼料として利用する上に極めて重要なことであるのでこの研究を行つた。次に得た結果を報告する。

實 験

繭絲後の乾燥蛹をエーテルで脱脂すると蠶蛹の臭氣は大部分脱脂蛹に残留し抽出油には一部抽出されて行くだけである。市販蠶油の臭氣は蠶油製造の際に搾油中に混入する蛋白質が腐敗したものによる腐敗臭が大部分である。この臭氣はアルカリ精製、水蒸氣蒸溜等で除去されるが、あとに生臭い臭氣が残る。これは脱脂蛹にある特殊な臭氣と同じものである。この臭氣を目標にして検索を行つた。

さて1kgのエーテル抽出蛹に4L 95% アルコールを加え、一時間煮沸して後濾過する。残渣に3Lの酒精を加えて同様に抽出することを2回繰り返すと臭氣成分は殆んど全部抽出され残渣は全く無臭となつてしまう。アルコール抽出液を合して減壓濃縮しアルコールを去つた後水を加えて300ccにし分液漏斗に100cc移しエーテルで3回抽出すると臭氣はエーテルに移る。エーテルを蒸溜して濃縮し、100ccにし500ccアセトンを加えると粘潤な沈澱が生ずる。沈澱は磷脂質を含むものであるが臭氣はこれよりも上澄液の方に残存している。

そこでこのアセトン液を傾倒して集め減壓濃縮して約50ccにし水を加えて100ccに稀釋して分液漏斗で150ccの石油エーテルで3回抽出すると20.92gの主として脂肪からなるものが抽出されて來たが臭氣成分はこの中に含まれている。石油エーテル液は水洗後無水硫酸ソーダで乾燥し石油エーテルで500ccにする。

上の實驗で蛹の臭氣成分は高度不飽和脂肪酸に基く臭氣ではあるまいかと考えられたので一應高度脂肪酸について検索を行つた。すなわち上記の石油エーテル液中より200ccをとり減壓で石油エーテルを去り50ccメタノールと5g苛性カリを加え30分煮沸して鹼化後100ccの水を加え石油エーテルで抽出し不飽和物を抽出する。エーテル層も水層も臭氣が消失し臭氣成分は破壊されたかと思われたが水層を酸性にすると脂肪酸が分離して來ると共にこの脂肪酸層は再び臭氣を發する。そこで分液漏斗中で毎回40ccの石油エーテルを以て3回繰り返して脂肪酸を抽出し抽出液は水洗後乾燥する。

この石油エーテル液を氷冷しつゝ、LEVENE⁽³⁾の方法に従い4ccの臭氣で臭素化し臭化物を濾過して石油エーテルでよく洗う。次にエーテルを加えると8.2gが溶解して來るがこれはリノール酸に相當する臭化物である。次に残渣を熱ベンゾールで抽出したところリノレン酸の臭化物が1.5gが溶解しあとは僅かに0.0178gしか残らない。これは肝臓に存在する二重結合4個を有するアラキドン酸に相當するものであるが、この様に僅少ではこの高度不飽和脂肪酸に基く臭氣は問題とならぬと考えられる。

以上で臭気物質は脂肪酸でないことが確実となつたから臭気物質としては他のものを考えねばならぬ。試みに臭気物質の含まれている煎記 500 cc 石油エーテル溶液から 50 cc をフラスコにとり温めて大部分の石油エーテルを蒸溜し去つた後に水蒸気蒸溜を行つた。溜液には殆んど臭気は出て来ない。次にフラスコ内に鹽酸を少量加えて酸性として再び水蒸気蒸溜を行つたところ今度は臭気が完全に溜出することを發見した。溜出液をエーテルで抽出するとエーテル液に臭気成分が移行する。このように臭気成分は酸性で水蒸気蒸溜が出来ることが判つたから脱脂蛹を鹽酸性水で潤はしておいてから水蒸気蒸溜したところ大部分の臭気が溜出することを認めた。

上記の實驗によつて脱脂蛹から酸性水蒸気蒸溜で臭気成分が容易に摘められるようになったので次に多量の脱脂蛹を處理して臭気成分を集めた。500 g の脱脂蛹に 1 L の 1% 硫酸水溶液を加えて 2 L のフラスコの中に入れ 30 分間加熱水蒸気を導入し溜出蒸気は冷却器で冷却する。この方法によつて 18 kg の脱脂蛹を處理して溜出液 5 L を得た。これに食鹽を飽和させて約 1 L のエーテルで抽出しエーテルは無水硫酸ソーダで乾燥した後 70 cc まで濃縮する。これを分液漏斗に移し先ず 20 cc 飽和重曹水、次に 25 cc 5% 苛性カリ液、20 cc 5% 硫酸、最後に 20 cc 飽和食鹽水で洗う。これら洗液に可溶物としては重曹水に 0.18 g, 苛性カリ液に 0.26 g, 硫酸液に 0.05 g あつた。苛性カリ液への可溶物は人尿を酸で處理した如き惡臭であつて、重曹水可溶物はその程度の弱いものである。硫酸液可溶物は乾餾のような香がある。

酸及びアルカリで洗つたエーテルの中性部はエーテルを除くと 0.60 g あり著しい生臭い臭氣を有し蛹の臭氣と同一である。これを小型分溜器に入れ 5 mm Hg の減壓で分溜をした。90° で溜出し初め 115°, 128°, 135° で各 1 滴溜出した。140° を中心に 145° 迄に生臭い刺戟臭は溜出し終り 145° までの溜出物量は 0.20 g であつた。

145° 迄の分を合せ 5 cc のメタノールに溶解し 50 mg の 2,4-Dinitrophenylhydrazin 硫酸メタノール液を加へ、析出した赤黄色の針狀結晶をメタノールから分別結晶を行い融點 121° と 140° のヒドラゾンを得た。Rast の方法で分子量を測定すると前者は約 92 で脂肪酸、後者は約 236 で芳香族に属するようである。2,4-Dinitrophenylhydrazin を加えると刺戟性臭氣は殆ど消失するから蛹の臭気物質の本體はアルデヒドである。又臭氣濃縮液に鹽酸 Semicarbazid と當量の硫酸ソーダを加え少量の水に溶かし加温後冷却してメタノールを加えると白色結晶の Semicarbazone が得られた。メタノールより再結して 252°C の融點を示す結晶となつた。

なお臭気成分蒸溜の際の壓を 1 mm Hg にすると 140° から 170° 迄に更に 0.1 g 溜出するが、これは多少重合したようなもので臭氣も著しくない。蒸溜残渣は 0.2 g であつて樹脂状になり臭氣はない。

考 察

蛹の臭氣は単一なものではなく鹽基性の誘臭や酸性の原臭等もあるが主體をなすものは中性的のアルデヒドである。動物體のアルデヒドに関しては FEULGEN 等(4)が動物細胞内に廣くアルデヒドが分布していることを知りこれを Plasmal と名附けている。その本體は磷脂質區分に結合して存在しパルミチン酸やステアリン酸に相當したアルデヒドであるのでパルミタル、ステアラルといつてゐる。尚彼等が Plasmal を分離した際に今一群の臭氣の強く溶解度の高いアルデヒドが存在するが分離することは未だ出来ないと云つてゐる。この臭氣のあるアルデヒドが或はわれわれの分離した新しいアルデヒドに関係あるかと思われる。

本研究は平塚場長の指導のもとに行われ研究費は文部省科學研究費によつた。記して謝意を表す。

本研究の大部分は昭和 18 年 2 月 18 日 日本農藝化學會東京支部講演會で報告した。

總 括

1. 脱脂蛹の臭氣成分の檢索を行つた。
2. 高度不飽和酸の含量は少く臭氣の本體ではない。
3. 臭氣成分の主體はアルデヒドである。融點 121° と 140° の 2,4-Dinitrophenylhydrazon を分離した。

(1) 小柳, 藤井: 農化, 40, 626 (昭 19)

(2) 小柳: 蠶絲試報, 9, 20. (昭 13)

(3) LEVENE: J. Biol. Chem., 51, 285 (1922)

(4) FEULGEN et al.: Z. physiol. Chem., 258, 15 (1939)

Summary

The most disgusting defect of silkworm pupa as food or feedstuff is its peculiar smell. We isolated two new aldehydes from the smell concentrate of pupa. The melting point of 2,4-dinitrophenylhydrazones of these aldehydes are 121° and 140°, respectively.