海藻の香氣 (第1報)

緑藻類の海苔様香氣成分に就て

小幡彌太郎・五十嵐久尙・俣野景典

(北海道大学農学部水産化学教室)

Studies on the Flavor of Seaweeds (I).
On the Component of the Flavor of Some Green Algae*

Yataro OBATA, Hisanao IGARASHI and Kagenori MATANO

The thalli of *Ulva pertusa* and *Enteromorpha prolifera*, common edible green algae, have laver-like and pungent flavor. That this flavor is due to Dimethyl Sulphide ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) was ascertained by us, by obtaining the sublimate-salt (m. p. 150-151°C) and mercuric iodide-salt (m. p. 74-75°C) of this substance. The flavor can scarcely be detected when the algal thallus is examined while fresh or after rapidly dried from the fresh state, but it gradually develops if we leave awhile the thallus in water. The sterilized decoction of the thallus yielded the flavor exclusively when it was inoculated with certain bacteria attached to the surface of *Ulva*. From these facts it is concluded that the flavor is due to the action of some peculiar bacteria.

海苔は紅藻類のアマノリ (*Porphyra*) 属を抄製、乾燥したもので独特の風味を有し、高価な水産製品の一つである。アマノリは東京湾に於ける浅草海苔 (*P. tenera*) を始めとし、愛知、広島、三重、朝鮮南岸に於て養殖されて居る。この海苔を食する時往々辛味を感じることがある。吾々はこの原因を追究してアマノリと混合して抄き込まれたアオサ (*Ulva* 属) 或はアオノリ (*Enteromorpha* 属) に基くことを発見した。アオサ、アオノリは緑藻類に属し浅草海苔製品中に点在して綠色を呈しその製品価値を落すので抄製に当り青抜きと称し、斯る緑藻類の撰別除去を行うことは重要な工程となつて居る。

アオサ、アオノリは辛味の原因と成るのみならず独特の香氣を放ち、煎餅、佃煮等に愛用されて居る。俗に磯の香と称せられるものの一因子である。吾々は之を捕捉すると共に其の発生機構を明かにするためにこの研究を進め次の結果を得た。

(1) 海中に在る生鮮なアオノリ、アオサは特臭を放たない。且急速に乾燥したものは臭気がないか又は極めて少い。

(2) 水中に放置するか、風乾しても濕氣を多少含んだ状態に置くと徐々に香氣を発生して来る。

(3) 滅菌状態にすると香氣を発生しないから特殊の微生物の寄生によつて発臭するものと認められる。

(4) アオノリ、アオサの浸出汁を殺菌、発臭して居る緑藻の薄片を添加し 30~35° に一夜置くと

* Contribution No. 121 from the Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo Japan.

昭和 25 年 9 月 5 日受理

発臭する。

(5) 香氣成分は Dimethyl sulphide ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) であることを昇汞塩及び沃化水銀塩として確認し、この Dimethyl sulphide が海苔に混入した緑藻より発生して香氣の一部となり、且辛味を添える原因となることを認めた。

さて海藻中に Dimethyl sulphide があることを見出した文献には Haas 氏 (1935 年)¹⁾ のものがある。それは紅藻の一種いとぐさ属 (Polysiphonia fastigiata) が嫌な臭いを発することを認め、臭素塩として分離している。その存在に就ては海藻が乾燥中又は切る事などの何等かの変化によつて生ずるもので、微生物の作用によるもので無いと報告している。之れに対し、著者等は Dimethyl sulphide を緑藻が微生物の作用を受けて始めて発生する磯の香であることを認めた次才である。

実験の部

1) アナアオサ (Ulva pertusa) よりアオノリ臭の分離¹⁾ 及び定性試験²⁾

風乾したアナアオサを細切し、枝付フラスコ中に入れ水を加えて試料を浸し 30~35° の湯浴上に保つ。フラスコは予め底まで屈くガラス管を通した栓を施し、枝の先端を枝付三角フラスコ内の水中に導いて発生する香りを空気と共に水流ポンプによつて水に吸収せしめる様にした。三角フラスコ中の水はアオノリ特有の香りを帯びる。香りを吸収せしめた水を大型試験管に 20c.c. 取り、之に曲管を通した栓をして曲管の他の一方を 6.5% 昇汞溶液を入れた他の試験管に挿入する。但し曲管は昇汞溶液中に差込まず水面から 1 cm 以内の処に位置する様にする。次に香りを吸収せる溶液の試験管をゆつくり加熱すると昇汞溶液の表面に白色の上渣を生成し、明かに含硫有機化合物の存在を示した。

2) アオノリ臭 (Dimethyl sulphide) の昇汞塩⁴⁾ 及臭化水銀塩⁴⁾ の調製。

昇 汞 塩 320 g の風乾アナアオサを細切し、2 個の 5 l 枝付フラスコ中に入れ水 5 l 宛注加して底まで屈くガラス管を通じたゴム栓を施し、30~35° の湯浴上に保つと徐々に海苔様臭を発生する。之に空気を通じて飽和昇汞溶液中に臭いを導くと、初めは白濁し漸次白色の高張つた沈液を生ずる。1 日 6~7 時間宛 3~4 日間行い試料中の香氣が消失した処で止め、一夜放置すると沈液を形成する。次にこの沈液を濃過し水で数回洗滌し、温アルコールを以て充分に溶かし、水を加えて結晶せしめると光輝ある平行四辺形状の白色板状晶が得られた。收量は 3.9 g。結晶はアルコールに易溶、その他の有機溶剤及び水に難溶。水溶液に苛性ソーダを加えると濃黄色の沈澱を生ずる。融点は速かに加熱すると 150~151° を示し、Dimethyl sulphide の昇汞塩と推定した。

沃化水銀塩 試験管に 5 c.c. のアセトンと稍過量の沃化水銀 (HgI_2) を加え置き、之に上記と同様にアナアオサより発生した海苔様臭を空気と共に乾燥塩化石灰管を経て通ずると、アセトンに未溶解の沃化水銀は次才に溶け、アセトン溶液は黄色を呈する。然る後アセトンを減圧下で溜去すると黄色針状の結晶を生ずる。この結晶は甚だ分解し易く、青のり臭を発し、黄色から橙色を経て紅色になり、粉狀と化す。非常に分解しやすいから結晶を素焼板に塗抹し速かに乾燥して融点を測定した。その結果は 74~75° で Dimethyl sulphide の沃化水銀塩とよく一致する。

3) Dimethyl sulphide ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) の合成⁵⁾ とその昇汞塩及び沃化水銀塩の調製。

Dimethyl sulphide 無水メタノール 50c.c. に濃硫酸 50c.c. を加え炭酸ソーダで中和してメチル硫酸ソーダを製する。一方苛性カリ 50 g を水 100c.c. に溶解して二等分し、其の半分に硫化水素を通して完全に飽和した後、他の半部分を混和し、茲に得た硫化カリ溶液とメチル硫酸ソーダ溶液とを混合し、冷却器を附して 30° の水浴上で加熱反応せしめて後蒸溜を行う。沸点は 37~38°、無色の液体 13 g を得た。これが Dimethyl sulphide なることは次の如く昇汞塩及び沃化水銀塩を製したことによつて明かである。その臭いは強いアオノリ臭で且辛味を有し、浅草海苔中に混在する緑色部の呈する臭いと味に

よく似ている。

昇 汞 塩 Dimethyl sulphide を汞昇の飽和水溶液中に注加すると直ちに白色の沈澱を生ずる。この沈澱物を数回水洗いて温アルコールに溶かし水を加えると光輝ある平行四辺形状の白色板状晶を生成した。この結晶は Dimethyl sulphide の香を有し、水に難溶、アルコールに易溶、水溶液は苛性ソーダによつて黄色沈澱を生ずる。融点 $150\sim 151^{\circ}$ 。アナオサより得たものゝ昇汞塩と諸性質がよく一致する。

沃化水銀塩 合成せる Dimethyl sulphide を用い上記のアナオサに於けると同様に沃化水銀塩を製した。黄色針状晶で非常に分解し易く赤色の粉末に変化すること及び融点 $74\sim 75^{\circ}$ なることはアナオサより分離調製したものと全く同様である。

4) 混融試験

アナオサより分離したものと、合成 Dimethyl sulphide との昇汞塩、沃化銀塩をそれぞれ混融した結果は共に融点の降下無く同一物質なることを確認した。

5) 其の他二三の緑藻に就て

北海道忍路湾で採集したスダアオノリ (*Enteromorpha prolifera* J. Ag.), ボウアオノリ (*E. intestinalis* Link.), ウスバアオノリ (*E. Linga* (L.) J. Ag.), エゾヒトエグサ (*Monostroma Angicava* Kjellm) 及びクラツカー煎餅の海苔香気用に市販せる産地不明の「あおのり」からも Dimethyl sulphide 及び昇汞塩の結晶を得た。

6) 緑藻より微生物による Dimethyl sulphide の発生。

以上の如く緑藻が Dimethyl sulphide を臭いとして発生することを確めたが、これ等の緑藻が海中に在つて生鮮の状態にあるものは Dimethyl sulphide 臭が全く無い。又新鮮なものを急速に乾燥(常温下で)したものは臭いが極めて少い。処がそれに水を加えて放置すると次第に発臭する。それから風乾状態(つまり不完全な乾燥状態)にあるアオノリ、アオサは僅かに Dimethyl sulphide 臭(アオノリ臭)があるが、之を $100\sim 110^{\circ}$ で 1 時間加熱すると完全に臭いは消失する。それを更に無菌的に放置しても臭いは発生しなかつた。約 40 倍の水を加えて煮沸調製した緑藻の煎汁(Dimethyl sulphide 臭が全く無い)にアオノリかアオサの薄片を加えるか、又は既にこれ等の緑藻を水に浸して発臭した液の一金耳を加えて $30\sim 35^{\circ}$ に一夜置くと煎汁は白い濁りを生じ発臭する。

此の事実によつてこれ等の緑藻に附着する特有の細菌の作用によつて発臭することを認め、上記煎汁に寒天を加え平面培養を行つた処、白色のコロニーを生じ Dimethyl sulphide 臭を発した。尙寒天のみで同様の試験を行つたが発臭しなかつた。

7) 考 察

以上の結果から Dimethyl sulphide ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) は「浅草海苔」「あおのり」及び磯の香りの一成分であり、又「浅草海苔」が辛味を呈する一成分でもある。即ちアオノリ、アオサが海苔の抄製に際し混入することによるもので、磯の香りは海浜に打ちあげられた緑藻類が微生物の作用を受けて発する香りである。

本研究の試料の一部は函館水専高木助教授より贈られたものであり厚く感謝する。尙本研究の費用は文部省科学研究費に負うた次才である。

文 献

- 1) Haas : Biochem J. **29**, 1297 (1935)
- 2) E. Guenther : The Essential Oils, **1**, 311
- 3) F. C. Phillips : J. Am. Chem. Soc. **23**, 253 (1901)
- 4) S. Smiles : J. Chem. Soc. **77**, 163 (1900)
- 5) P. Klason : B. **20**, 3407 (1887)