イカ肉の特臭に関する研究—I. 塩基性物質について

山西 貞・松坂 任子

(お茶の水女子大学食品化学教室)

Studies on the Characteristic Odour of Cuttle Fish—I. On Basic Substances Tei YAMANISHI and Takako MATSUZAKA

The characteristic odour of boiled cuttle fish was studied.

It was found that the odorous principle of boiled cuttle fish could be distilled out with steam, and that the characteristic odour of the distillate could be removed by adding hydrochloric acid or mercuric chloride to it.

The odorous substance was found to contain sulfur, and its hydrochloride, when converted into picrate, was found to be decomposed into piperidine, trimethyl amine, and ammonia.

The odorous substance can be assumed to be a sulfur containing amine with piperidine nucleus which is easily decomposed when heated with acid or weak alkali.

緒 言

イカは近年、我国における漁獲高の第2位を占める程多獲され、イカ肉の利用面の開拓が叫ばれるようになった。

イカの食料価値を高め、高度利用化するには先ずイカについての基本的な科学知識が必要となるので、そのための研究が種々の観点から進められている。¹⁾ 著者等もその一端を担い、イカの特臭について研究を始めた。

イカを煮熟した場合、他の魚類と異なる臭を発することは衆知の事実で、之がイカの加工食品例えば練製品等を作る場合に問題となるので、先ずその特臭の主体となるものにつき究明しようとした。

イカの煮熟した時の臭は、水蒸気蒸溜によつて容易に捕集することが出来る。この臭は塩酸酸性にすることにより直ちに消失するので塩基性物質であることは明らかである。依つて特臭成分を塩酸塩として分離し、之より picrate に導いた。又一方水蒸気蒸溜液に昇汞飽和溶液を加えると直ちに白色沈澱を生じ特臭は消えるので、特臭成分の昇汞複塩を調製した。この2種の塩につき精査した結果、特臭成分の主体は piperidine を核に持つ含硫アミンであることを推定し得た。

実 験 の 部

(1) 特臭成分の捕集

築地魚市場で求めた鮮度のよいスルメイカの筋肉を chopper で細断し、直ちに水蒸気蒸溜する。蒸溜液に遊離の H_2S を含まぬことを鉛糖紙で確めた後 conc. HCl を滴下し微酸性にすると特臭は消える。之を減圧濃縮し、シラップ状としたものを塩化カルシウムデシケーター中に放置すると数日後には樹枝状の結晶となる。(イカ肉 22 kg より約 15g の塩酸塩を得た。) この結晶中に総ての特臭因子が含まれると考え、混合物のまま次の定性試験を行った。

(2) 特臭成分塩酸塩の定性

(i) 含有元素として、C, H, N, S について試験した。C, H, 及び N は常法により確認した。S は塩酸

塩をアルカリ熔融後, conc. HCl を滴加し, 発生するガスを醋酸鉛溶液に導き, 硫化鉛の生成により確認した。

(ii) 焙焦するとスルメを焼く臭を発する。之は先入観のない 6 人の検臭者により確めた。

(iii) アルカリ溶液に溶かすと最初, 青なまぐさいビペリジン臭を発し, 漸次アンモニア臭を混えて来る。

(iv) 無水エタノールに溶解すると少量の白色結晶が残るが大部分が溶ける。この不溶の白色結晶は塩化アンモンであることを, ネスラー試薬, ペーパークロマトグラフィー及び昇華点の測定等により確認した。エタノール溶液部については次の如く picrate に導き精査した。

(3) 特臭成分の Picrate

(i) 塩酸塩の無水エタノール溶液にピクリン酸飽和水溶液を加えると直ちに黄色結晶性の picrate を生成する。之の再結を 2 度くりかえした後, 元素分析に供した。

analysis	C%	H%	N%	S%
found.	29.19 29.34	1.99 2.12	22.88 22.88	0 0
calcd. for ammonium picrate $C_6H_5O_7N_4$	29.22	2.44	22.85	

154°C で昇華し 229°C で分解褐変する。之は NH_4Cl より同様に導いた picrate と殆ど一致するので ammonium picrate と見做した。

(ii) 塩酸塩の無水エタノール溶液に炭酸ソーダ飽和水溶液を加え微アルカリ性にした後, ピクリン酸飽和水溶液を加えると黄色の picrate を生ずる。再結を 2 度繰り返し, 元素分析に供した。

analysis	C%	H%	N%
found	41.95 42.21	4.54 4.10	17.95 17.95
calcd. for piperidine picrate $C_{11}H_{14}O_7N_4$	42.03	4.45	17.83

融点 148°C で piperidine picrate と混融しても融点の降下を示さない。依つて piperidine picrate である。

(iii) 塩酸塩の無水エタノール溶液にピクリン酸ソーダ飽和アルコール溶液を加えると直ちに黄色の picrate を析出する。之を再結すると, 2 種の明らかに異つた結晶が略々等量混在しているのでピンセットで可及的完全に 2 部に分け, 別々にそれぞれ再結を 3 度繰返した。この中の 1 種は融点 148°C で piperidine picrate である。他の 1 種は元素分析に供した。

analysis	C%	H%	N%	S%
found	37.72 37.52	4.05 3.94	19.83 19.83	1.01 1.67
calcd. for trimethylamine picrate $C_9H_{12}O_7N_4$	37.52	4.16	19.44	

融点 214°C である。trimethylamine の塩酸塩より同様に導いた picrate の融点は 216°C, 混融すると mp. 214.5°C であるが trimethylamine picrate と見做した。分析結果中 S が痕跡程度存在するのは, 含硫アミンの微量の混在によるものと思われる。(定性的に S を含む picrate を picrate 生成の最終母液より得たが之については更に精査の上次報に記載する。)

(4) 特臭成分の昇汞塩

(1) に記載の如くして捕集した H_2S を含みぬ蒸溜液の昇汞飽和水溶液を加えると直ちに淡黄白色沈澱を生じ, 特臭は消える。この沈澱を分離, 再結を試みたが温アルコール, 熱水, エーテルの何れにも溶けないので温アルコールでよく洗滌した後次の定性試験を行った。

(i) 含有元素につき常法により定性試験した結果, C, H, N 及び S を含むことを確認した。この場合 N 及び S の定性に於て試料のナトリウム熔融には, 先ず K_2CO_3 , Na_2CO_3 及び金属 Mg の混合物と試料をよく和した後金属 Na を加え, 始めは極く緩やかに加熱, 後強熱する。金属 Na だけでは, 昇汞と反応してナトリ

ウムアマルガムとなり目的の反応がよく行われない。

(ii) アルカリ試薬により顕著なピペリジン臭を発し、漸次、ピペリジンの H_2O_2 或は HgO による酸化臭と同臭を呈する様になる。之は昇汞複塩がアルカリ試薬により piperidine を遊離すると共に昇汞はアルカリにより酸化水銀を生じ、之が piperidine に作用するものと考えられる。

考 察

イカ肉の水蒸気蒸溜によつて得られた特臭成分は、塩酸及び昇汞によりそれぞれ塩酸塩及び昇汞塩を形成し脱臭される。この両塩とも C, H, N 及び S を含むが、塩酸塩から更に picrate に導くと、piperidine, trimethylamine 及び ammonium の picrate が主として得られ、S を定性的に含む picrate は、最終母液から極く少量得られたに過ぎない。一方水蒸気蒸溜液に特臭が消えるまで昇汞を加えると多量の不溶性昇汞複塩を生じ、之が明かに N 及び S を含むこと、及び微アルカリ性になると piperidine を遊離することから、piperidine は S と何等かの結合をすることにより、不溶性の昇汞塩を形成し得る形の化合物になっていることが推定出来る。(trimethylamine 及び piperidine は何れも昇汞と不溶性の複塩は作らない。)而して之が特臭成分の主体をなすものと考えられる。そして此の物質は酸との加熱や弱アルカリに対し不安定で一部分解され易いものと考えられる。尙、著者等にとつて興味深く感じられることは、イカのエキス窒素中、リジン区窒素が多いと云う²⁾ことで、之が加熱により肉組織中でピペリジン核に変わり、煮熟臭を発生するであろうと考えられることである。

著者等はこの特臭の発生機構、昇汞複塩及び極少量の含硫ピクレートにつき研究を進めている。

要 約

イカ肉を煮熟した場合発生する特臭成分につき研究し、次のことを明らかにした。

- (1) 特臭成分は塩酸又は昇汞により塩酸塩又は昇汞塩を形成し、脱臭される。
- (2) 特臭成分の塩酸塩より picrate を調製すると piperidine, trimethylamine 及び ammonium の picrate が得られる。
- (3) 特臭成分の主体は piperidine を核に持つ含硫アミンで、酸との加熱や弱アルカリの作用により容易に分解される物質であることを推定した。

終りに臨み有益な御助言を頂いた東海区水産研究所右田正男博士、北大教授小幡彌太郎博士、当教室教授辻村みちよ博士並びに元素分析を御願ひした東大農芸化学教室分析掛の方々に深甚の謝意を表する。

尙本研究に用いた費用の一部は文部省科学研究助成金よつたことを附記して感謝する。

文 献

- 1) 右田正男: 日水誌, 18, 558~568 (1953).
- 2) 清水亘, 竹田正彦: 日水誌, 18, 233~236 (1952).