イカ肉の特臭に関する研究—Ⅲ. 雨イカの悪臭成分について

山西 貞・三浦 和子
(お茶の水女子大学食品化学教室)

Studies on the Characteristic Odour of Squid—Ⅲ. On the Unpleasant Odorous Substance of Rain Spoilt Dried-Squid

Tei YAMANISHI and Kazuko MIURA

Rain spoilt dried-squid is a product of low quality produced when squid meat is exposed to rain during drying process, and has an offensive odour.

The unpleasant odorous substances were extracted from rain spoilt dried-squid with 70% ethanol. They were separated into acidic and basic parts.

From the acidic part, a substance with strongly offensive odour characteristic to rain spoilt dried-squid, a kind of unsaturated fatty acid, was obtained. Formic, acetic, and *i*-butyric acid were also found by paper chromatography.

From the basic part, ammonia, trimethylamine, piperidine, indole, and two unknown amines were recognized by paper chromatography.

緒 言

するめ製造の際、雨天の為漁獲後直ちに乾燥出来ぬ場合、所謂「雨イカ」と称する肉質の赤い特有の悪臭をもつ下等するめが出来る。雨イカとなるするめは毎年莫大な量であるが、この雨イカの更生の手段として第一に考えられるのは悪臭の除去である。依つて著者等は悪臭除去のために先ず必要な基礎研究として、悪臭を構成している物質について検索した。

実 験 の 部

Ⅰ. 悪臭成分の分離

雨イカ 500g を 70% エタノール 2l に 2 日浸漬し、軟くなつてからチョッパーで細断し、再びこのエタノールに 3 日間浸漬後、エタノール抽出液を分取する。抽出残渣は全く悪臭を持たない。かくして悪臭成分のエタノール抽出液約 1.5l を得た。之を Fig. 1 に示す如く処理した。

Ⅱ. 酸性部の検索

1) 濾紙クロマト法による検索

Fig. 1 に示す酸性部試料 A₁ 及び A₂ につき、一次元上昇法による脂肪酸の濾紙クロマト法を行つた。試料は遊離酸のまゝと、ヒドラゼット及びヒドロオキザム酸にしたものにつき行つた。

遊離酸： Fig. 1 中の試料 A₁ をそのまゝ点滴試料とす。

ヒドラゼット法： 試料 A₂ に無水エタノール 20cc を加え、濃硫酸で pH 1 とし更に濃硫酸 3cc を加え、5 時間還流加熱しエステル化する。之に無水芒硝を少量加え、一夜放置し芒硝を濾去した後、hydrazine hydrate を過剰に加え、100~130°C の油浴中で 8 時間加熱する。得られた粘性溶液から過剰の hydrazine を蒸発により除き、粘性の黒褐色液を得る。之を点滴試料とす。

ヒドロオキザム酸法： 試料 A₁ をチオニルクロライドで常法により酸クロライドとし、之にヒドロキシルアミン塩酸塩のエタノール飽和溶液を適量加え、苛性ソーダのエタノール溶液で中性乃至微アルカリ性にした後、60°C に 5~10 分間加熱し、hydroxamate の溶液を得る。之を点滴試料とす。

Fig. 1. Separation of odorous substances into acidic part and basic part.

此等三種の試料につき濾紙クロマト法を行った結果を Table 1 に示す。

Table 1 に示す如く、蟻酸及びカブロン酸に相当するスポットは常に鮮かに出た。醋酸はやゝうすく、イソ酪酸に相当するスポットは不鮮明ではあるが常に現れた。

然しカブロン酸に相当するスポットは次に述べる如く、主として雨イカ特有の悪臭酸によるものと考えられ、果してカブロン酸が存在するかどうか明かでない。

2) 悪臭酸の分離及び定性

Fig. 1 に示す試料 A₁ をデシケーター中に放置すると蠟状無定型の固体が析出した。之を陶土板上にとり、附着している液状部を可及的に除き、白色蠟状物を得た。この物質は強烈な酸性悪臭を有し、雨イカの悪臭の主体をなす臭である。この物質につき次の如く諸性質をしらべた。

- i) mp. 58~60°C, 150°C 附近で消失する。(ミクロ融点測定装置で観察)
- ii) エーテル及びアルコールに易溶、水に難溶。
- iii) 臭素溶液を脱色する。故に不飽和基を有すると考えられる。
- iv) Table 1 に示す遊離酸の濾紙クロマト法をこの物質について行くと R_f 0.84 であつた。同時に行つたカブロン酸の R_f は 0.85 であつた。
- v) iv) に於て、この悪臭物質のスポットに 5% 炭酸ソーダ水溶液を噴霧すると酸性悪臭は完全に消失する。

Table 1. Detection of acids by paper chromatography

Sample	A ₁ (Free acids)	Hydrazide derived from A ₂ (*)		Hydroxamate derived from A ₁		
Color reagent	Iodine vapour (brown spot)	Ammoniacal AgNO ₃ , heated at 90°C, 5~10 min. (black spot)		10% <i>n</i> -BuOH solution of FeCl ₃ (purple or brownish purple spot)		
Solvent	<i>n</i> -BuOH:AcOH :H ₂ O (4:1:5)	Rutidine: <i>i</i> -AmOH:H ₂ O (3:20:2) (2:10:1)		<i>n</i> -BuOH:AcOH:H ₂ O (4:1:5)		
Temperature and time of development	10°C, 20 hrs.	20°C, 24 hrs.	20°C, 24 hrs.	17°C, 18 hrs.	10°C, 20 hrs.	
Rf Value and color intensity of spot	Rf color intensity 0.37 + 0.49 ± 0.70 + 0.84 +	Rf color intensity 0.09 ++ 0.19 + 0.65 ±	Rf color intensity 0.07 ++ 0.17 + 0.64 ±	Rf color intensity 0.44 ++ 0.54 ± 0.78 + 0.86 ++	Rf color intensity 0.41 ++ 0.52 + 0.75 ± 0.81 ++	
Rf value of standard acids	Formic	0.38	0.09	0.07	0.44	0.42
	Acetic	0.49	0.21	0.21	0.54	0.53
	Propionic	—	0.42	0.38	0.70	0.55
	<i>i</i> -Butyric	0.70	0.60	0.60	0.76	0.75
	<i>n</i> -Butyric	—	—	—	0.80	0.78
	<i>i</i> -Valeric	—	—	—	0.82	0.80
	Caproic	0.85	—	—	0.86	0.82
	Caprylic	—	—	—	0.94	0.87

Note : (*) By this method, acids more than five carbon atoms can not be detected clearly.

vi) Anilide を調製すると美しい青緑色を有する針状結晶を生じた。mp 220°C (マイクロ融点測定装置による)。

なおこの悪臭酸については更に精査の上追って詳細を報告する予定である。

Ⅲ. 塩基性物質の検索

Fig. 1 に示す Amberlite IRA 401 通過液は、アミン臭が強い。之より得た試料 B につき濾紙クロマト法により塩基性物質の検索を行った。比較のため上質するめにつき全く同様にして塩基性物質の塩酸塩を調

Table 2. Detection of volatile basic substances by paper chromatography

Sample	Rf value and color of spot		Corresponding substance
Rain spoilt dried-squid	(1) 0.03	(2) 0.04 (light violet) very small spot	?
	0.16	0.17 (reddish purple)	Ammonia
	0.24	0.22 } (reddish purple)	Trimethylamine
		0.28 }	Piperidine
	0.40	0.41 (bluish purple)	?
	0.49	0.51 (dark reddish violet) } very big spot	
Dried squid of high quality	0.63	0.64 (dark reddish violet)	
		0.05 (light violet)	?
	0.16	0.17 (reddish purple)	Ammonia
Standard basic substance	0.24	0.24 (reddish purple)	Trimethylamine
	NH ₄ Cl (CH ₃) ₃ N·HCl	0.16 0.17 (reddish and brownish purple)	
		0.24 0.23 (reddish purple)	
	C ₅ H ₁₁ N·HCl	0.40 0.40 (pure purple)	

Method : One dimentional ascending method.

Solvent : *n*-BuOH:AcOH:H₂O (50:6:50)

Temperature : 12~15°C.

Time of development : 20 hrs.

Color reagent : 0.25% water saturated *n*-BuOH solution of ninhydrin.

製し同時に濾紙クロマト法を行つた。結果は Table 2 の通りである。

Table 2 に示す如く、雨イカには上質するめに認められない Rf 0.40, 0.49, 0.63 の3ヶのスポットが現れる。0.40 のスポットはビベリヂンと思われる。0.49 及び 0.63 のスポットは共に非常に大きく鮮明なスポットである。これについては如何なる塩基物質か未だ不明であるが、後に精査することにする。

なお塩基性悪臭成分として、インドール及びスカトールの存在が推定されるので、之について検討した。即ち、雨イカ及び上質するめの 70% エタノール抽出液を直接濾紙クロマト法の試料とし検討した。結果は Table 3 の如くであつた。

Table 3. Detection of indole and skatole by paper chromatography

Sample		Rf value and color of spot		Corresponding substance
Rain spoilt dried-squid		0.86	(pink)	Indole Tryptophan ? ?
		0.45	(purple)	
		0.41	(yellow)	
		0.16	(yellow)	
Dried-squid of high quality		0.87	(pink)	Indole Tryptophan ?
		0.44	(purple) very big spot	
		0.15	(yellow)	
Standard substance	Indole	0.88	(pink)	
	Skatole	0.89	(bluish purple)	
	Tryptophan	0.44	(purple)	

Method : One dimentional ascending method.

Solvent : *n*-BuOH:AcOH:H₂O (4:1:1).

Temperature : 13°C.

Time of development : 17 hrs.

Color reagent : Ehrlich's reagent.

Table 3 より インドールは雨イカにも上質するめにも共に認められたが、スカトールは何れにも認められなかつた。トリプトファンが上質するめに於ては特に大きく著明に出るのに対し、雨イカでは極く小さく淡くしか出ない。このことから雨イカでは、トリプトファンが流れ去つたか或はインドールに多量変つたものの何れかと考えられる。

総 括

雨イカの悪臭成分を 70 % エタノールで抽出し、イオン交換樹脂 Amberlite IRA 401 で酸性部と塩基性部に分け、各部につき主として濾紙クロマト法により各成分を検索した。

(1) 酸性部から蟻酸、醋酸、イソ酪酸及びカプロン酸に相当するスポットが得られた。この中カプロン酸に相当する Rf 値のスポットは、雨イカ特臭の主成分と考えられる一種の不飽和酸と Rf 値が近似であるので、果してカプロン酸が存在するかどうか確定出来ない。

(2) 上記の一種の不飽和酸を蠟状物質として分離した。このものは mp. 58~60°C, Anilide mp. 220°C (何れもマイクロ融点測定装置による) なること、且つこの臭は極めて強烈で不快な酸性臭であり、雨イカの悪臭の主因をなしている臭であることを認めた。又この悪臭は 5% の炭酸ソーダ溶液で全く消失する。

(3) 揮発性塩基性物質としてアンモニア、トリメチルアミン、ビベリヂン及び不明のアミン2種の存在を認めた。此の中、後三者は上質するめには認められなかつた。

(4) インドールは雨イカだけでなく上質するめにも認められたが、スカトールは両者何れからも検出出来なかつた。インドール生成の母体であるトリプトファンは上質するめに比し雨イカでは極めて少量であることが、濾紙クロマト法の結果から判定された。

終りに臨み有益な御教示を頂いた東海区水産研究所右田正男博士、北大教授小幡弥太郎博士並びに研究試料を頂いた北大教授谷川英一博士に深甚の謝意を表する。

又研究費の一部は農林省水産庁応用研究費によつたことを附記し、併せて感謝する。