イカ肉の特臭に関する研究—Ⅳ 雨イカの悪臭酸について

山 西 貞・梶 川 靖 子

(お茶の水女子大学食品化学教室)

Studies on the Characteristic odor of Squid—IV.
On the Unpleasant Odorous Acid of Rain Spoilt Dried-squid
Tei YAMANISHI and Yasuko KAJIKAWA

Synopsis

Rain spoilt dried-squid (Surume of low quality) has a bad smell. We have found an acid with strong offensive odor characteristic to rain spoilt dried-squid as a waxy substance. Recently, we have succeeded in isolating the acid in a crystalline form (Fig. 1). Analytical data of the crystalline showed its empirical formula to be C_6H_4O . By the infrared spectrum (Fig. 3) and the paperchromatogram (Table 1), it was concluded that the acid would be oxyhexanoic acid, $C_6H_{12}O_3$.

緒 言

第Ⅱ報¹⁾に報告した如く、雨イカの悪臭の主体は一種の固体酸で極めて強烈且、執拗な酸性悪臭を持つてゐる。今回この酸を結晶状にとり出し、精査することが出来たのでここに報告する次第である。

実 験 の 部

1) 悪臭酸の分離

雨イカ 5kg を細断し、70%エタノール 20L で常温浸漬抽出し、抽出液約 15L を得る。抽出液をイオン交換樹脂アンバーライト IRA401 (OH 型) 充填塔を通過させ (抽出液 1.5L に対し樹脂量 100cc) 悪臭酸を吸着させる。之を 7%NaOH (100cc 樹脂に対し 1.5L) で溶出し、溶出液に conc. HCl を加え pH 1 とした後、エーテル抽出する。抽出液を芒硝で脱水後、エーテルを溜去すると、橙褐色の油状物質が得られる。之を真空デシケーター中に数日放置すると、褐色蠟状物質が析出するから、陶土板にとり、附着している濃褐色液状部を吸収除去する。こゝに得られた淡黄色蠟状物質は、マイクロ融点測定装置で加熱すると 60~65°C で形くづれ、更に温度を上げると 150~160°C で急激に昇華し、無色の輝ける針状結晶として上部ガラス板に附着する。依つて蠟状粗結晶を昇華法により精製した。収量粗結晶として 26mg、之を昇華精製し、針状結晶 18mg を得た。

2) 悪臭酸の性質

- i) 結晶：肉眼的には輝ける針状結晶であるが、顕微鏡下では Fig. 1 の通りである。
エーテル及びアルコールで再結すると蠟状物質となる。
- ii) 融点：蠟状物質は 60~65°C (マイクロ融点測定装置による) で形くづれるが、針状結晶は 150~160°C で急激に昇華する。
- iii) 溶解性：水に難溶、アルコールに可溶、エーテル、及びクロロホルムに易溶。
- iv) 臭：酪酸、イソバレリアン酸及びカプロン酸にそれぞれ若干似ているが、これ等の何れとも明らかに区別し得る強烈且執拗な悪臭である。この酸の附着したものを石鹼その他の洗剤で洗つても完全に臭をとる事が出来ない。然し、5%炭酸ソーダその他のアルカリ溶液には容易に完全消臭される。

Fig. 1. Crystals of the unpleasant odorous acid of rain spoiled dried-squid ($\times 102.4$)

iv) 元素分析：炭水素及び酸素につき分析した結果は次の通りである。

C%	H%	O%
53.68	9.05	39.01

依つて実験式は C_2H_4O となる。

v) ペーパークロマトグラフィー

展開剤として n -ブタノール：酢酸：水（4：1：5）を用い、遊離酸及びヒドロキザム酸の R_f 値につき他の類似脂肪酸と比較すると Table 1 の通りである。

Table 1. Comparison of R_f value of the unpleasant odorous acid of rain spoiled dried-squid with that of odorous fatty acids

Acid	R_f value of	
	Free acid	Hydroxamate
Unpleasant odorous acid of rain spoiled dried-squid	0.84	0.81
Isobutyric acid	0.70	0.75
Isovaleric acid	0.75	0.80
n -Caproic acid	0.85	0.82

Method : One dimensional ascending method.

Solvent : n -BuOH : AcOH : H_2O (4 : 1 : 5)

Temperature : $10^\circ C$.

Time of development : 20hrs.

この結果より、C数はカブロン酸に近似とみなされる。（脂肪酸の R_f 値は、この展開剤に対してC数小なる程 R_f 値も小となる。）

vi) 紫外線吸収スペクトル

Fig. 2 に示す通りで、 $325m\mu$ に小さな吸収極大が現われた。比較の為カブロン酸（市販品を精溜）の吸収曲線も記載する。

vii) 赤外線吸収スペクトル

Fig. 3 に示す通りでこの曲線から、カルボキシル基及びメチレン基4ヶ以上の炭素鎖を有することが判定

Fig. 2 Ultraviolet absorption spectrum of the unpleasant odorous acid of rain spoilt dreid-squid and n-caproic acid

Note ; Curve (A) ; Unpleasant odorous acid of rain spoilt dreid-squid.
(B) ; n-Caproic acid.

α -オキシカプロン酸の合成⁽³⁾

市販 n- カプロン酸を精溜し、之より常法⁽²⁾により α -ブロモカプロン酸を合成した。この α -ブロモカプロン酸 12.2g に炭酸カリ水溶液 (炭酸カリ 8.7g を水 60cc にとかす) を加え、還流冷却器下に 8 時間 100°C に加熱する。冷却後稀硫酸 (水 10cc に濃硫酸 9.4g) を徐々に加え、酸性となし、エーテル抽出する。エーテル抽出液を芒硝で脱水後、エーテル溜去し残渣を氷冷すると結晶が油状物質中に析出する。低温下に陶土板で油状物質を吸収除去し得られた結晶をエタノールから再結する。収量約 2g

輝ける鱗片状結晶である。mp. 58~61°C (ミクロ熔点測定装置による)

臭は若干刺戟的な酸臭で、雨イカ悪臭酸とはかなり異つた酸臭である。

$[\alpha]_D^{20} = +16.7^\circ$ (c. 2.4, アルコール, クロロホルム 2:1 混液中)

雨イカ悪臭酸の旋光度は試料が僅少の為正確な測定が不可能であつたが、同じ溶媒を用いて測定した結果は極僅かに左旋性であつた。しかしこの点は更に再検討の必要がある。

オキシ酸の味は光学異性体の間にかなりのちがひのあることが示されている。或は臭についても同様のことがあるのではないかと推測され、この点は今後の研究により明かにしたいと考えている。

α -オキシイソカプロン酸 (ロイシン酸) ; 科研小島氏によりロイシンの亜硝酸処理により得られた α -オキシイソカプロン酸について臭をしらべたが、この臭は弱く、雨イカ悪臭酸とは全く別物であり、又、 α -オキシ- n. カプロン酸とも全く異なつた臭であつた。

総 括

雨イカの悪臭の主体は一種のカルボン酸で、輝ける針状結晶の固体酸として分離された。元素分析の結果は実験式 $C_6H_{12}O_3$ に相当し、赤外線吸収スペクトル及びペーパークロマトグラフィーによる検討の結果では $C_6H_{12}O_3$ とみなされた。しかし、合成せるオキシ-n-カプロン酸及び α -オキシイソカプロン酸と比較した所、此等の何れでもなく、雨イカ悪臭酸の臭は此等の何れよりも甚しく悪く且強烈執拗なものであつた。

終りに臨み有益な御教示及び御支援を頂いた東海区水産研究所石田博士、北大教授小幡博士、並びに多量の試料を御送附頂いた北大教授谷川博士に深甚の謝意を表す。

元素分析は東大農芸化学河野氏に、赤外線吸収スペクトルは専売公社中央研究所竹下氏にお願いした。こゝに厚く感謝する。

又研究費は文部省科学研究助成金及び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。

文 献

- (1) 山西, 三浦 : 日水誌 22, 486 (1956)
- (2) Gilman : Organic Syntheses vol. 1. 108
- (3) P. A. Levene and H. L. Haller : J. B. C. 79, 480 (1928)

Fig. 3 Infrared spectrum of the unpleasant odorous acid of rain, spoilt dried-squid in nujol mull.

される。

3) 悪臭酸の合成的検討

実験式、ペーパークロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトルの結果からこの悪臭酸は $C_6H_{12}O_3$ と考えられるので、この分子式を有するカルボン酸を文献上にしらべると 23 種見出された。この中融点、溶解性、結晶型、昇華性等を比較検討すると最も類似していると思われるものは α -オキシカプロン酸である。依つてこの酸を合成し臭をしらべた。