イカ類外套筋の遊離アミノ酸と4級アンモニウム塩基の組成^{*1}

須山三千三・小林 博文

(1980年5月30日受理)

Free Amino Acids and Quaternary Ammonium Bases
in Mantle Muscle of SquidsMichizo SUYAMA^{*2} and Hirobumi KOBAYASHI^{*2}

Free amino acids and quaternary ammonium bases were analyzed in the mantle muscle extracts of eight species of the squids, such as *Todarodes pacificus*, *Ommastrephes bartrami*, *Nototodarus sloani gouldi*, *N. sloani sloani*, *Illex argentinus*, *Loligo opalescens*, *Sepia esculenta*, and *S. pharaonis*. Among the compounds analyzed, glycine, alanine, proline, arginine, octopine, taurine, trimethylamine oxide, and betaine were found in relatively large amounts in the muscles, but the distribution patterns of these compounds differed from species to species. The non-enzymatic browning of seasoned-dried foods prepared with the muscle of *Ommastrephes bartrami* has been said to be remarkable as compared to that of *Todarodes pacificus*, and it was assumed from this study that one of the causes is attributable to the abundance of arginine and glycine in the muscle of *Ommastrephes bartrami*.

いかくん製品、さきいかなどの調味乾燥品は、かつては我が国の沿岸で豊富に漁獲されたスルメイカを原料として生産されていた。しかし近年になつてスルメイカの漁獲量が著しく減少し価格が高騰するに及んで、これまでこの種の加工品の原料として考慮されなかつたアカイカ（通称ムラサキイカ）が利用されるようになり、これに対応して各種の遠洋産および外国沿岸産イカ類とともにアカイカの化学的性質や加工適性が研究されている¹⁻⁴⁾。

ところでアカイカを原料とする調味乾燥品は、従来のスルメイカを原料とする製品に比べて貯蔵中に褐変しやすく、取引上の大きな問題となつていゝ。加工における調味料の組成や加熱乾燥の条件などから考えて、この褐変はアミノ・カルボニル反応に基づくことが推定されるが、しかしその主因がイカ肉の特性にあるのか、あるいは近年における調味料や加工技術の差異が関係しているのかは、いまのところ不明である。最近、林および高木⁵⁾は、数種のイカ類筋肉についてタンパク質のアミノ酸組成や脂質の脂肪酸組成を比較するとともに、さきいかの褐変に及ぼす調味工程や貯蔵条件の影響について研究しているが、イカ肉中の褐変因子の一つとして、少量ではあるが不飽和度の高い脂肪酸組成をもつ脂質を挙げている。

一般にイカ類の外套筋は遊離アミノ酸および関連化合物に富んでいる^{6,7)}。著者らは、いか調味乾燥品の褐変因子を明らかにすることを目的として、まず第一に日本近海産のスルメイカおよびコウイカ、遠洋産のアカイカおよび外国近海産の数種のイカ類について遊離アミノ酸および4級アンモニウム塩基を測定し、その組成の比較を試みた。その結果、イカの種類によつてこれらのパターンは著しく相違するが、アカイカ外套筋には強い褐変を引き起こすアミノ酸として知られているアルギニンおよびグリシンが多いことが判明した。以下、その概要について報告する。

実験方法

試料 本研究に用いた試料イカは次のとおりである。

スルメイカ *Todarodes pacificus*アカイカ *Ommastrephes bartrami*

オーストラリアスルメイカ

Nototodarus sloani gouldi

ニュージーランドスルメイカ

*Nototodarus sloani sloani*アルゼンチンマツイカ *Illex argentinus*カリフォルニアヤリイカ *Loligo opalescens*コウイカ *Sepia esculenta*

^{*1} イカ類調味乾燥品の褐変に関する研究—I (Studies on the Browning of Seasoned-Dried Products of Squids—I).

^{*2} 東京水産大学 (Tokyo University of Fisheries, Konan-4, Minato-ku, Tokyo 108).

トラフコウイカ *Sepia pharaonis*

これらのうちスルメイカおよびコウイカは日本近海で、アカイカは三陸東方の遠洋で、トラフコウイカはアデン湾（アフリカ東岸）で、その他のイカは種類名の示す地域の沖合でそれぞれ漁獲されたものである。なおスルメイカは試料番号 (1) および (2) の2試料について、アカイカは試料番号 (1)～(3) の3試料について、その他のイカは各1試料についてそれぞれ数個体を使用して分析を実施したが、ただしスルメイカの試料 (2) およびアカイカの試料 (1) は1個体について分析した。

一般分析 試料イカから皮付きのまま外套筋を切り取り、細切・混和したのち、常法に従って水分、粗タンパク質、粗脂肪、灰分を定量した。

抽出液の調製 筋肉 10g 当たり 1% ピクリン酸 100 ml を加え、ブレンダーにかけて混和したのち濾過して抽出液を得た。この抽出液は、さらに陰イオン交換樹脂 Dowex 2×8 (Cl 型) カラムを通してピクリン酸を除き、分析に用いた。

遊離アミノ酸の定量 遊離アミノ酸は、アミノ酸自動分析機（日本電子製 JLC-6AS）を用い、リチウム緩衝液（pH 2.96～10.66、リチウム濃度 0.25～0.80 N）を溶離剤とするワンカラム法（イオン交換樹脂 LCR-2、カラム 0.9×70 cm）⁸⁾ によつて定量した。オクトピンは、弱酸性陽イオン交換樹脂カラム（Amberlite CG-50、pH 4.7）を通してアルギニンと分離し⁹⁾、坂口反応による比色定量法¹⁰⁾で定量した。ただし坂口反応は尿素を使用せずに実施し、発色が最大を示す5分後に比色する方法をとつた。なお試料イカの筋肉エキスには、アルギニンおよびオクトピン以外に坂口反応陽性物質は検出されなかった。

4 級アンモニウム塩基の定量 4 級アンモニウム塩基のうちトリメチルアミノオキサイド（以下 TMAO と略称する）は微量拡散法¹¹⁾により、ホマリンはポーログラフ法¹²⁾により、またベタインはイオン交換樹脂（Dowex 50×12 および Amberlite IRA-400）を用いるカラムクロマトグラフィーで分離しライネケット塩で比色する方法¹³⁾により定量した。

結果および考察

一般成分 8 種 11 試料のイカ外套筋（皮付き）について実施した一般分析の結果を Table 1 に示す。これによると外套筋の水分は、アカイカの試料 (2) がやや少なくコウイカがやや多いが、これ以外は 76～79% の範囲にある。粗タンパク質は 18～21% で、アカイカの試料 (2) とコウイカがややかけはなれた数値を示している。脂質は 1.3～2.0% で、カリフォルニアヤリイカだけは 2.74% 含んでいた。

Table 1. Proximate composition of mantle muscle of squids (%)

		Moisture	Crude protein	Lipids	Ash
<i>Todarodes pacificus</i>	(1)	76.6	20.6	1.88	1.59
"	(2)	78.0	19.8	1.95	1.57
<i>Ommastrephes bartrami</i>	(1)	77.1	20.9	1.33	1.71
"	(2)	74.8	23.0	1.56	1.92
"	(3)	77.7	20.6	1.40	1.60
<i>Nototodarus sloani gouldi</i>		78.4	18.7	1.66	1.78
<i>Nototodarus sloani sloani</i>		77.1	20.2	1.67	1.74
<i>Illex argentinus</i>		78.8	18.2	2.03	1.71
<i>Loligo opalescens</i>		77.0	19.6	2.74	1.52
<i>Sepia esculenta</i>		81.5	15.6	1.28	1.56
<i>Sepia pharaonis</i>		76.4	20.2	1.36	1.86

イカの脂質は表皮に多く⁷⁾、剥皮した外套筋は 0.2～0.5% 程度の脂質を含むにすぎないが¹⁻⁵⁾、これまで皮付きの外套筋の脂質定量値は例が少なく、比較が困難である。灰分は 1.5～1.9% で、種類による大きな差異は認められなかった。

遊離アミノ酸・4 級アンモニウム塩基 次に外套筋の非タンパク態窒素、遊離アミノ酸および 4 級アンモニウム塩基の定量結果を Table 2 に示す。イカ類の外套筋が非タンパク態窒素量に富むことはよく知られているが^{7,14)}、本研究によると、非タンパク態窒素量は筋肉 100g 当たりコウイカの 583 mg を除いて他の試料では 778～988 mg に達している。アカイカの 3 試料を比較すると若干の差異がみられるが、これについては季節変動⁷⁾などを考慮してさらに精査する必要がある。

遊離アミノ酸としてはグリシン、アラニン、プロリン、アルギニン、オクトピン、ヒスチジン、タウリンなどが比較的多く見出されたが、その他のアミノ酸も含めて、イカ類は種類によつて外套筋の遊離アミノ酸含量が著しく相違するもののようである。

まずグリシンは、筋肉 100g 当たりコウイカの 14 mg からアカイカの 295 mg まで幅広い相違がみられる。遠藤ら⁷⁾はソデイカ、スルメイカ、コウイカ、ヒラケンサキイカ、ケンサキイカおよびアオリイカの外套筋の遊離アミノ酸含量を比較し、前の 3 者にはグリシンが 10～63 mg（原報の窒素量から換算）、後の 3 者には 773～831 mg 含まれることを示すとともに、これがイカのうま味の差をもたらす要因であろうとしているが、本研究の試料ではグリシンの最高レベルはこれよりもかなり低い。

アラニンについても同様で、最高値と最低値との間には 4 倍の開きがある。β-アラニンの分布についてはこれまで報文が見当たらないが、β-アラニンを全く含まない

Table 2. Free amino acids and quaternary ammonium bases in the mantle muscle of squids (mg/100 g)

	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)						
	<i>Todarodes pacificus</i> (Surumeika)	"	<i>Omastrephes bartramii</i> (Ataka)	"	"	<i>Nototodarus sloani gouldi</i> (Australia-surumeika)	<i>Nototodarus sloani sloani</i> (New Zealand-surumeika)	<i>Illex argentinus</i> (Argentine-matsuika)	<i>Loligo opalescens</i> (California-yariika)	<i>Sepia esculenta</i> (Koika)	<i>Sepia pharaonis</i> (Torafukoika)
Glycine	55	109	148	295	218	236	140	47	124	14	97
Alanine	38	84	61	108	51	138	103	86	152	39	142
β -Alanine	5	0	0	9	22	0	+	+	18	11	177
Valine	11	12	19	10	12	16	41	28	43	19	26
Leucine	22	19	29	12	18	30	73	43	99	21	27
Isoleucine	13	8	15	6	9	15	37	23	47	15	16
Proline	897	1050	310	474	158	535	393	450	1090	109	481
Hydroxyproline	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23	36
Phenylalanine	10	8	8	5	6	17	37	21	56	11	7
Tyrosine	8	6	10	5	6	16	30	19	51	13	13
Serine	15	12	12	10	8	23	39	29	48	31	70
Threonine	16	21	27	25	20	17	51	26	47	21	67
Cystine	+	28	13	14	20	4	6	7	12	12	9
Methionine	15	15	38	30	27	21	47	23	49	17	23
Arginine	49	89	227	511	631	263	168	269	79	211	195
Octopine	1130	954	1020	929	456	571	905	621	878	483	767
Histidine	164	101	76	187	56	32	142	11	19	9	18
Lysine	12	8	16	23	30	18	32	108	69	16	23
Hydroxylysine	5	0	+	0	0	0	0	+	10	6	0
Ornithine	3	3	5	10	10	17	9	26	24	42	25
Aspartic acid	7	2	9	+	1	15	39	4	58	14	19
Glutamic acid	16	22	10	13	10	24	44	22	69	28	23
Asparagine	+	0	+	+	+	0	+	+	0	8	23
Glutamine	31	22	29	27	16	37	70	88	54	29	27
Taurine	415	258	291	644	587	511	534	397	693	1230	957
Trimethylamine oxide	935	1110	1290	972	1240	537	678	1140	528	307	360
Betaine	584	531	592	443	562	886	666	594	393	698	743
Homarine	76	108	85	58	92	94	119	87	86	81	232
Ammonia	9	8	9	8	6	8	12	11	9	4	5
Non-protein nitrogen	887	868	898	988	905	787	860	778	819	583	824
Nitrogen recovd. (%)	87.1	90.3	88.1	92.5	88.0	85.0	86.6	92.9	90.7	92.3	87.0

+: trace

種類もある一方、トラフコウイカのように 177 mg という値を示すものもある。

バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、スレオニンなどは少量ないし中間量を検出されている。魚肉ではこれらのアミノ酸はいずれも数ミリグラムから十数ミリグラムの範囲にあるが¹⁰⁾、これに比べるとカリフォルニアヤリイカが 100 mg に及ぶロイシンをもつこと、トラフコウイカが 70 mg に及ぶセリンおよびスレオニンをもつことなどは注

目に値するところであろう。プロリンは最も含量の多いものの一つで、これまで鴻巣ら⁶⁾はスルメイカについて 479 mg のプロリンを検出し、遠藤ら⁷⁾はヒラケンサキイカについて 962 mg という値を報告している。今回の試料でもスルメイカおよびカリフォルニアヤリイカで 1,000 mg を超えるプロリンが見出されている。

塩基性アミノ酸のうちでは、アルギニンおよびオクトピンが最も多く、ヒスチジン、リジン、オルニチンがこれに次いでいる。アルギニンは生体中でアルギニンりん

酸として存在し、高エネルギー性りん酸の授受に関与していたものと考えられるが、スルメイカおよびカリフォルニアヤリイカではアルギニンが低レベルにあり、コウイカ、オーストラリアスルメイカ、アルゼンチンマツイカなどでは中間レベルにあり、アカイカでは高レベルにあるように、相互に著しい差がみられる。

遠藤および清水⁹⁾は、スルメイカ外套筋を 5~7°C で貯蔵したときに、アルギニンが減少するとともにほぼこれに相当するオクトピンが生成することを報告し、HILTZ および DYER¹⁰⁾ もホタテガイ閉殻筋で同様の現象をみており、また坂口¹⁷⁾は無脊椎動物におけるこれらの代謝経路について論及している。本研究においても非タンパク態窒素に対するアルギニンとオクトピンの窒素合計量の比は、アカイカが 34~38% でやや高かったが、その他の試料では 27~31% でばらつきがきわめて少なく、両アミノ酸の消長に密接な関係があることがうかがえる。

ヒスチジン、リジンおよびオルニチンも種類による分布の差が目立ち、スルメイカ、アカイカなどにはヒスチジンが多く、アルゼンチンマツイカにはリジンが多く、コウイカにはオルニチンが多い。

酸性アミノ酸のうちではタウリンが多く、特にコウイカでは 1,230 mg に達している。アスパラギン酸は魚類筋肉にはきわめて少ないが¹⁸⁾、イカ類にはアスパラギン酸をほとんど含まないものからかなりの量を含むものまでであることがわかる。なお本研究ではアスパラギンとグルタミンの分離定量を行つたが、アスパラギンは 2 試料について少量が検出され、一方グルタミンはすべての試料に 20~90 mg 含まれていた。

イカ外套筋中の 4 級アンモニウム塩基としては、TMAO、ベタイン (グリシンベタイン)、ホマリンなどが多いことが知られている^{7,18,19)}。本研究においても TMAO が 307~1,290 mg、ベタインが 393~886 mg、ホマリンが 58~232 mg 見出されている。

以上のように、イカ外套筋の遊離アミノ酸および 4 級アンモニウム塩基の組成は種類による変動がはげしく、またスルメイカの 2 試料およびアカイカの 3 試料の結果をみてもわかるように同一種類でも試料によつてかなりの差異がみられる。遠藤ら⁹⁾はスルメイカおよびコウイカについて季節によりこれらの成分量が著しく変動することを指摘しているが、イカ外套筋のエキス成分の分布を明らかにするには、季節変動をはじめ海域による栄養状態の差などを考慮して、幅広く研究することが必要であろう。

なおはじめに、アカイカを原料とする調味乾燥品はスルメイカを原料とする同製品に比べて褐変しやすいことを述べた。本研究の分析結果からみると、アカイカ外套

筋はスルメイカ外套筋に比べてアルギニンおよびグリシンが多く、プロリンが少ないが、アルギニンとグリシンはいずれも糖類と反応して褐変しやすいアミノ酸として知られており、特にアカイカ外套筋にはアルギニンが数倍も多いこと、また著者らの予備的試験ではオクトピンはかなり褐変しにくく、対照に用いたロイシン以下であったことなどは、アカイカを原料とする調味乾燥品の褐変を考慮するうえで注目に値するところであろう。

本研究の実施に当たり、海洋水産資源開発センターおよび株式会社北商から試料イカを提供いただいた。また研究に要した費用の一部は、全国いか加工業協同組合の援助によつて支弁した。ここに併記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 佐藤照彦・坂本正勝・船岡輝幸：北水試月報，**32**(7)，1-22 (1975)。
- 2) 佐々木政則・相沢 悟：北水試月報，**32**(12)，11-40 (1975)。
- 3) 佐藤照彦・坂本正勝：北水試月報，**33**(10)，10-16 (1976)。
- 4) 北林 透・橋本健司・宇野 勉・坂本正勝：北海道立函館水産試験場事業報告書，69-73 (1976)。
- 5) 林 賢治・高木 徹：北水産彙報，**30**，288-293 (1979)；日水誌，**46**，87-90 (1980)。
- 6) 鴻巣章二・秋山明子・森 高次郎：日水誌，**23**，561-564 (1958)。
- 7) 遠藤金次・藤田真夫・清水 亘：日水誌，**28**，833-837，1099-1103 (1962)。
- 8) 平野敏行・須山三千三：日水誌，**46**，215-219 (1980)。
- 9) 遠藤金次・清水 亘：日水誌，**29**，362-365 (1963)。
- 10) 日本化学会編：実験化学講座，**23**，生物化学 I，丸善株式会社，東京，1956，pp. 131-132。
- 11) E.J. CONWAY: Micro-diffusion Analysis and Volumetric Error, Crosby Lockwood and Son Ltd., London, 1950, p. 176。
- 12) I.M. KOLTHOFF and J.J. LINGANE: Polarography, Vol. 2 (2nd ed.), Intersci. Pub., New York, 1952, p. 812。
- 13) 清水 亘・遠藤金次：日水誌，**22**，413-416 (1956)。
- 14) 須山三千三・小池淳三・鈴木和遠：日水誌，**24**，281-284 (1958)。
- 15) 須山三千三：白身の魚と赤身の魚一肉の特性，水産学シリーズ No. 13 (日本水産学会編)，恒星社厚生閣，東京，1976，p. 68。
- 16) D.F. HILTZ and W.J. DYER: J. Fish. Res. Board Can., **28**，869-874 (1971)。
- 17) 坂口守彦：京大食研報告，No. 41，1-7 (1978)。
- 18) 福島 清：日水誌，**28**，817-822，909-913 (1962)。
- 19) 平野敏行：日水誌，**41**，1047-1051 (1975)。