HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	イカ完全利用に関する研究：第9報 スルメ製造に関する研究(其の二) スルメ貯蔵中に生成する白色粉末様物質について
Author(s)	谷川, 英一; 工藤, 駿一; 元広, 輝重
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(3), 234-238
Issue Date	1953-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/22821
Type	bulletin (article)
File Information	4(3)_P234-238.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

イカ完全利用に関する研究

第9報 スルメ製造に関する研究（其の二）
スルメ貯蔵中に生成する白色粉末様物質について

谷川英一・工藤駿一・元広輝重
（水産食品製造学教室）

STUDIES ON THE COMPLETE UTILIZATION OF SQUID

IX. STUDIES ON THE MANUFACTURE OF "SURUME" (DRIED SQUID) (2)
THE CHEMICAL COMPOSITION OF WHITE-FLOUR ON THE SURFACE OF "SURUME"

Eiichi TANIKAWA, Shun-ichi KUDO and Terushige MOTOHIRO

(Laboratory of Marine Food Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

When the dried squid fillet meat ("Surume" in Japanese) is stored in the environment of a high humidity, a large quantity of white-flour is formed on the surface of the meat. It has been unknown whether this white-flour is composed of microorganisms (molds) or of non-living matters. TSUCHIYA has said that it is composed of Betaine and Taurine.

The authors have studied the composition of the white-flour by the paper chromatography in detail and have obtained the following results.

(1) The white-flour was found not to be made up of microorganisms (mold) by microscopic and cultivating examination.

(2) The composition of the white-flour was detected by the paper chromatography to be Betaine, Taurine, Aspartic acid, Glutamic acid, Histidine, Dioxyphenylalanine and Threonine.

製品としたスルメを貯蔵する際，その表面に屢々白色の粉末が生成する。これを「スルメの白粉」と称している。而して嘗つては此の白粉がスルメ表皮上に生成して居れば食味が増加すると謂われ，多量の白色粉末を附着したものが優良品とされていた。その為加工業者は製品の完全乾燥に先行してスルメを筵中に包み醞醸して白粉の生成を促進した。然るに，近時一部の製造業者間では此の白粉を「白黴」とも称し，その商品価値を低減せしめるとして，製品格付の上からも低く評価されている。

又イカを乾燥中，多湿度の為乾燥がおくれ分解を起したものが乾上つた時は，スルメの表面に「赤粉」又は「赤黴」と称する赤色粉末を生ずる。この「赤黴」又は「赤粉」の発生機構に関しては曩に谷山，秋場[1]等により究明され，イカ表皮上に分布する色素細胞の基質がアルカリ性になると共に破壊して流出した色素が白色粉末に移行して赤色化することを明らかにしている。

然らばこの白色粉末の成分は何か？ これについては生物（黴）か無生物かの区別も明瞭に決定されていない現状である。ただ土屋氏[2]により白色粉末はベタイン及びタウリンを主成分とすると述べられているのみである。それ故著者等は先ずスルメ白粉の性状を微生物学的に或は化学的に検討し，その成分を Paper-chromatography により検索したのでその結果を報告する。

実 験 の 部

1） 黴胞子の検索

表皮上よりとつた白粉を検鏡したが菌絲がみつからなかつた。それで滅菌した白金耳でその白粉をとり培地（麹汁 1 l ＋寒天15gm）に培養してみたが発育をみなかつた。この結果からこの白粉物質は黴類ではないことが判つた。

2） 試料の調製

スルメ（函館産）表皮上に存在する白粉をメスにて採取した後，標準篩（150メッシュ）にて篩分けし，出来るだけ肉片を除去し温水より再結晶を行つた。この白粉はアルコール及びエーテルに不溶であつて冷水及び温水に可溶なる性質を有する。従つて本実験に於ては温水にて溶解後活性炭を加えて濾過し，其の無色透明なる濾液を濃縮し後冷却する事に依つて結晶を析出せしめた。此の析出結晶は融点測定の結果 m.p. 280°C 以上を有する物質を主成分とし，全窒素量 13.40％，アミノ酸態窒素量 9.99％であつた。

3） 有機物の証明

白粉の再結晶を磁製皿に採り加熱した結果，炭化黒色を呈したる故に有機物なることを知り得た。尚灰分の存在は認められなかつた。

4） 含窒素化合物の証明

白粉の再結晶物に金属ナトリウムを加えて加熱反応をさせた結果，（＋）の反応を呈する。このことより含窒素化合物なることを知り得た。

5） アミノ酸の証明

白粉の再結晶物のニンヒドリン反応にて（＋）を呈する故，アミノ酸なる事が判明した。

6） アミノ酸の検索

（i） 白粉結晶の顕微鏡的観察

白粉及びその再結晶物を検鏡した結果はFig. 1 の如くである。

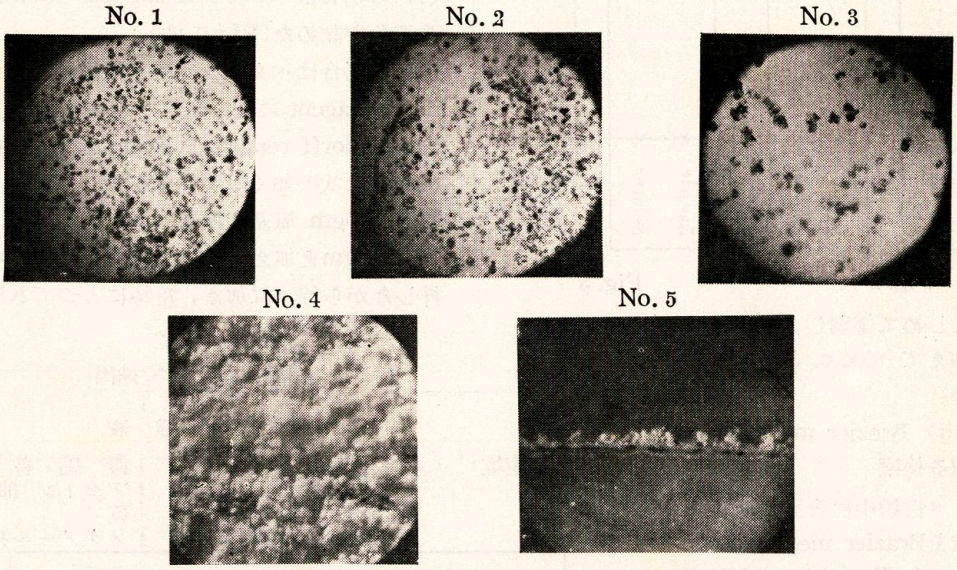


Fig. 1 No. 1 , No. 2 ……Recrystallized material.
No. 3 ……Recrystallized material with alcohol absolute.
No. 4 , No. 5 ……White powdered material grown over squid surface.

即ちFig. 1のNo. 1，No. 2，No. 3に依り此の白粉再結晶物は数種アミノ酸の混合様物質とみなされる。尙 Fig.1 のNo. 5により従来「赤黴」と称せられているものはスルメ表皮中に分散する赤色々素粒子がスルメ表皮上に白粉が析出する際上部の此の色素粒子が基質がアルカリ性であつた為溶出したものであることが判る。

(ii) ペーパー・クロマトグラフに依るベタインとタウリンの検索

(a) スルメ白粉を前述の如く温水で溶解後，無水アルコールにて析出せしめた結晶をもつて実験した。一般に白粉の主成分はベタインと云われ[2]それ故にベタイン類似のタウリンもこの一成分と考えられている。従つて本実験に於ては，結晶に対する Paper-chromatography 展開試験の対照として Taurine 及び Betaine を用いた。Paper-chromatography 展開に用いた溶媒は次の如くである。

(A) 10%含水フエノール，(B)ルチヂン(65) アニリン(7) 水(28)

結果：上昇法に依り展開，対照として Taurine を用いた(Fig. 2)。

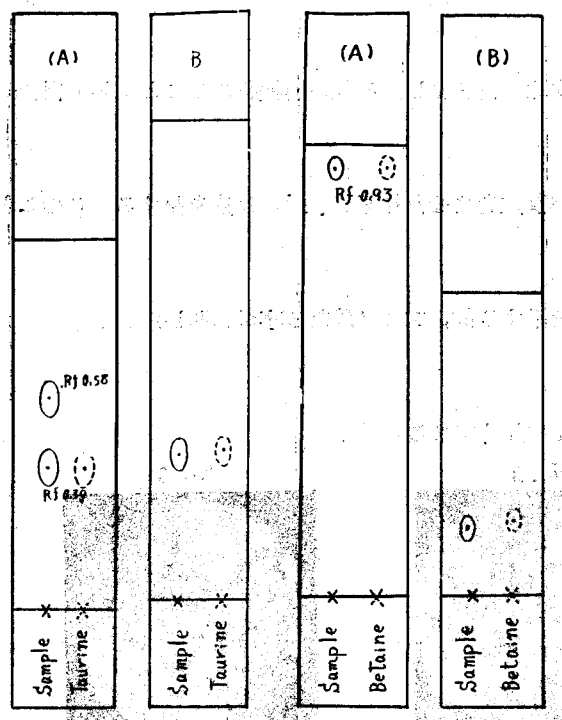


Fig. 2　　Fig. 3

(A)の場合は Taurine と同位置に Ninhydrine による発色を認めた (Rf＝0.39)。又 Rf＝0.58 を有する物質も認められた。

(B)の場合にも Taurine と略々同位置に Ninhydrine に依る spot を認めた。亦之れより高い Rf を有すると思われる物質も認められるが，Rf を確認するには至らなかつた。之は(A)に於ける Rf＝0.58を有する物質と同一であろう。

(b) 次に (a)と同様の試料を用い上昇法により展開，対照として Betaine を用いた(Fig.3)。

溶媒：(A)10%含水フエノール，(B)ルチヂン (65) アニリン(7) 水(28)

(A)の場合はベタインと同位置に Iodine に依る発色を認めた(Rf＝0.93)。

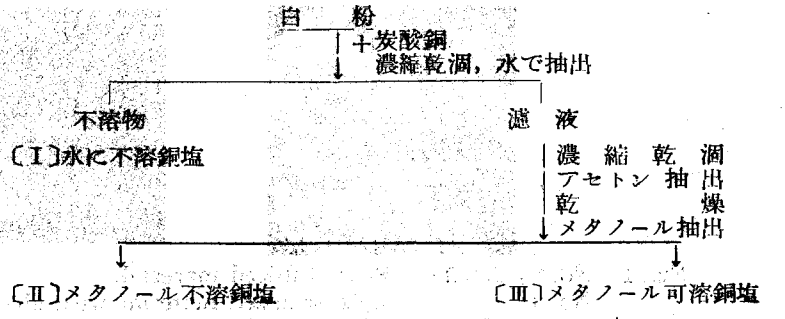
(B)の場合はベタインと略々同位置に Dragendorff reagent による発色 spot を認めた。

Dragendorff reagent (Kraut reagent) 4--5 dilute は次の如くして作製した。

処方：80gm 塩基性硝酸ビスマスに比重 1.18 HNO_3 200gmを加え，之を277gm KI 濃溶液中に攪拌しながら徐々に加え，冷却によつて KNO_3 を析出せしめて濾別し，濾液に水を加えて 100c.c. となしたるもの。

(iii) Brazier method[1] に依る検索

スルメ白粉中に含まれるアミノ酸を Brazier method により次の各 Fraction に大別し実験を行つた。



〔Ⅰ〕〔Ⅱ〕〔Ⅲ〕の各 Fraction に H_2S を通じて銅を完全に除去したものについて，ペーパー・クロマトグラフに依りアミノ酸の検索を行つた。

(a) 溶媒　10%含水フエノール

〔Ⅰ〕〔Ⅱ〕〔Ⅲ〕各 Fraction 別に上昇法により展開，ニンヒドリンによる発色を検した(Fig. 4)。

実験結果：〔Ⅰ〕の Fraction には一種のアミノ酸が存在すると思われる。〔Ⅱ〕の Fraction には4～5種のアミノ酸が含まれると思われる。〔Ⅲ〕の Fraction には一種のアミノ酸が存在すると見做される。

従来 Brazier method に依る各 Fraction に分別されるアミノ酸としては次の如きものがあげられている。即ち

〔Ⅰ〕Fraction : Leucine, Phenylalanine, Aspartic acid, Cystine.

〔Ⅱ〕Fraction : Alanine, Serine, Tyrosine, Glutamic acid, Arginine, Histidine, Lysine, Oxy-glutamic acid, Dioxyphenylalanine, Pyrolidine compounds.

〔Ⅲ〕Fraction : Valine, Oxyvaline, Isoleucine, Proline, Oxyproline, Prolylphenylalanine.

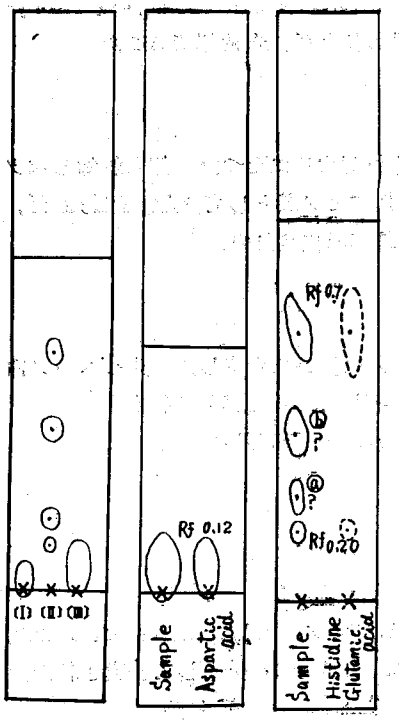


Fig. 4　Fig. 5　Fig. 6

(b) 〔Ⅰ〕の Fraction にては比較的Rfの低い物質が存在すると思われる故に此処に於て対照として Aspartic acid を用いた。

溶　媒：10%含水フエノール，上昇法により展開し，Ninhydrine で発色をみた(Fig. 5)。

実験結果：Aspartic acid と同位置 (Rf=0.12) に spot を確認した。

(c) 〔Ⅱ〕の Fraction にては対照試験として Histidine, Glutamic acid を用いた。

溶　媒：10%含水フエノールを Solvent として、上昇法により展開し，Ninhydrine で発色をみた(Fig. 6)。

実験結果：Histidine と同位置の spot (Rf=0.70) 及び Glutamic acid と同位置の spot (Rf=0.20) を確認した。然してこの両者間に存在する二つの物質のRfは未確認であつて，然しながら Rfからの価からみて (a)は Dioxyphenylalanine, (b)は Threonine でないかと考えられる。

尚，更に〔Ⅱ〕のFractionに就いて二次元によつてペーパー・クロマトグラフで展開し，Ninhydrineにより発色を認め，次の物質を確認した。即ち，Solvent としては横軸に10%含水フエノール，縦軸には Lutidine, Aniline 水の混液を用いた(Fig. 7)。

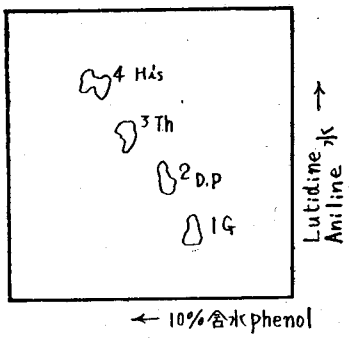


Fig. 7

実験結果：1の spot. Glutamic acid,
2の spot. Dioxyphenylalanine
3の spot. Threonine
4の spot. Histidine

以上四種のアミノ酸が〔Ⅱ〕の Fraction において確認された。

(d) 〔III〕の Fraction にては溶媒として10%含水フェノールを用いて上昇法により展開後 Ninhydrine にて発色せしめた。然してRfの低い一物質が存在すると思われたが，未確認であつた。

結　　論

以上の研究より今まで知られていた白粉の組成が更にくわしく判明するに至つた。即ち既知のベタインの他に其の類似のタウリンの両者が白粉中に認められ，其の他アミノ酸としてはAspartic acid, Glutamic acid, Histidine, Threonine, Dioxyphenylalanine 等が検出された。

要　　約

スルメの製造後醸蔵中にその表面に生成する白粉末様物質の成分に就いて研究した。先づスルメ白粉の性状を検し，その成分を Paper chromatography に依り検索し次の如き結果を得た。

1) 表皮上よりとつた白粉に就いて検鏡並に培養の結果黴でないことが判明した。
2) 白粉の再結晶物は有機物である。
3) 白粉の再結晶物は含窒素化合物である。
4) ニンヒドリン反応の結果アミノ酸が含まれる。
5) 白粉再結晶物の顕微鏡的観察に依り数種アミノ酸の混合様物質である。
6) Paper chromatography により Betaine, Taurine を，又アミノ酸としては Aspartic acid, Glutamic acid, Histidine, Dioxylphenylalanine, Threonineがその成分として検索された。

文　　献

(1) 谷川・秋場 (1952)：北大水産学部研究集報，第3巻，第1号，81頁
(2) 土屋靖彦 (1949)：水産加工化学，中巻，135頁、東洋書館
(3) 赤堀四郎 (1946)：アミノ酸及び蛋白質，123頁

(水産科学研究所業績 第183号)