

## 小型剣先イカ乾製品の白粉について

誌名	愛知県食品工業試験所年報
ISSN	03887758
著者	村瀬, 誠 戸谷, 精一 平山, 幸一 水谷, 清司 山澤, 正勝
巻/号	28号
掲載ページ	p. 98-104
発行年月	1988年3月

## 小型剣先イカ乾製品の白粉について

村瀬 誠・戸谷精一・平山幸一\*<sup>1</sup>

水谷清司\*<sup>1</sup>・山澤正勝\*<sup>2</sup>

イカ乾製品（スルメ）の表面に生成する白色の粉末様の物質（イカの白粉と呼ばれる。本論文では以下白粉という。）について、谷川<sup>1)</sup>らはこれが黴ではなく、数種類のアミノ酸よりなり、アスパラギン酸、グルタミン酸、ヒスチジン、フェニールアラニン、スレオニンやベタイン、タウリンが含まれることを報告した。谷川<sup>2)</sup>らは引き続き白粉生成条件についても検討し、湿度と温度が白粉生成に強く関与しており、白粉発生の防止についても言及している。

また、槇<sup>3)</sup>らはイカの表面をナイフで削りとり、白粉の有機成分としてタウリン、ベタインや少量の糖類、グルタミン酸、アルギニン、ヒスチジンの存在を認めている。

更に、乾製品ではないが、ホタルイカの塩辛中に析出する白色物質について、チロシンが主成分であると報告<sup>4)</sup>されている。

ところが、近年になって加工用イカの原料不足のために東南アジアから小型剣先イカが輸入されるようになり、改めて白粉に関して疑問が提起され始めた。

そこで、本報では白粉の形状を走査型電子顕微鏡で観察するとともに、イカ乾製品の洗浄試験を行い、遊離アミノ酸組成の溶出性を中心に白粉のアミノ酸組成について検討したのでその結果を報告する。

### 実 験 方 法

1. 実験材料 タイを中心とした東南アジア諸国で漁獲され、イカ珍味加工原料として輸輸出用により加工された小型剣先イカ乾燥品（以下、本報ではイカと呼ぶことにする。）を使用した。

供試したイカ一枚の重量は約3～6gであり、水分は25%以下であった。

なお、これらのイカは個体差もあるが、表面に白粉が出ていたが、そのまま供試した。

2. 走査型電子顕微鏡による白粉の形状観察 白粉が出ているイカの表面の一部をカミソリで切り取って切片とし、試料台に固定、イオンスパッタリング装置で金蒸着後、日本電子製走査型電子顕微鏡（JSM-T200）により形状を観察した。

3. イカの洗浄試験 10～80℃の任意の温度に調整した蒸留水の中へ所定量のイカを入れたビニール製の網をつるし、攪拌・振とうを時々繰り返しながら所定の時間洗浄を行った。洗浄に使用した水溶液は室温にまで冷却し、浮遊物をろ別、定容し、溶出液とした。

\*1 川部食料品工業㈱

\*2 現在 農林水産省東海区水産研究所

なお、頭部尾部を含めてイカ全体をはさみでできるだけ細切し、100倍量の水と共にワーリングブレンダーでよくホモゲナイズし、時々振とうしながら60℃の温湯中で30分間抽出したものを対照として、洗浄試験により溶出される成分との差を検討した。

4. イカの遊離アミノ酸組成の測定 対照及び溶出液の遊離アミノ酸の分析は、次項窒素化合物の定量の項に示したトリクロール酢酸（以下、TCA と呼ぶ。）可溶性画分の一部を使用し、TCA を除去後分析試料溶液とした。

白粉の場合には、実体顕微鏡で観察しながらかきとり、アミノ酸分析用試料希釈溶液に溶解させて分析に供した。アミノ酸の分析は日立アミノ酸分析計（KLA-5 型）を使用して行った。

分析結果は構成アミノ酸のモル比率で表示した。

5. 窒素化合物の定量 窒素化合物の定量はセミマクロキエルダール<sup>5)</sup>法により行い、第3項に示した対照または溶出液に含まれる窒素化合物をそれぞれ抽出性全窒素または溶出性全窒素、15% TCA 可溶性窒素化合物をそれぞれ TCA 抽出性窒素あるいは TCA 可溶性窒素とした。

全窒素の定量は試験液の一部を使用して行い、試験液と等量の30% TCA 溶液とを混合し、生ずる沈殿を5,000r.p.m.で20min.遠心分離して除去した上澄みの一部を使用して、TCA 抽出性窒素、TCA 可溶性窒素を分析した。

なお、本論文でいう窒素溶出率とはイカの抽出性窒素含量に対する洗浄試験によって溶出した可溶性全窒素、TCA 可溶性窒素の割合をいうことにする。

6. 食品の定量 フォールハート法<sup>5)</sup>によって行った。

## 実験結果及び考察

1. 白粉の形状について 培養試験の結果から既に否定されているが、白粉がもし黴によるものであれば、その形状を観察すれば用意に識別できるはずである。そこで、走査型電子顕微鏡により白粉を観察し、次のような結果が得られた。

白粉の形状は写真1から写真4に示したように概ね二種類に分類され、黴あるいは何らかの微生物とは異なり、形状的にも白粉が黴ではないということが確認された。

写真1に示した白粉では松葉のように一か所から何本か木の葉様のものが伸びている状態が無数に観察される。類似白粉を拡大してみると（写真2）松葉状のもの（以下、本報では針状結晶という。）が1本～10本程度までと様々な形を示し、同一の点に重なるようにして次の白粉が形成されている様子が観察される。

針状結晶の長さは10～30 $\mu$ mであった。

なお、針状結晶は肉眼的に白粉の発生があまり認められない部位で多く観察された。

一方、白粉の発生が顕著に認められる部位を観察したところ写真3、4に示したような球形のものが

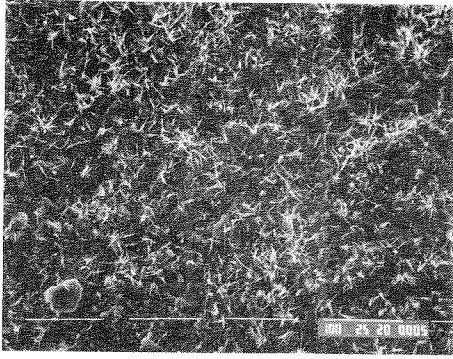


写真1 イカ白粉の形状(1)  
——：100 $\mu$ m

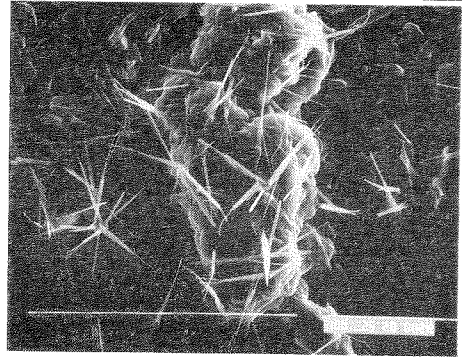


写真2 針状結晶  
——：50 $\mu$ m

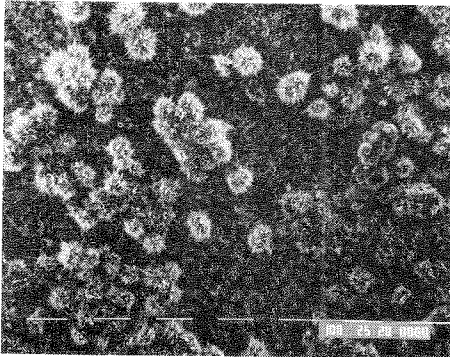


写真3 イカ白粉の形状(2)  
——：100 $\mu$ m

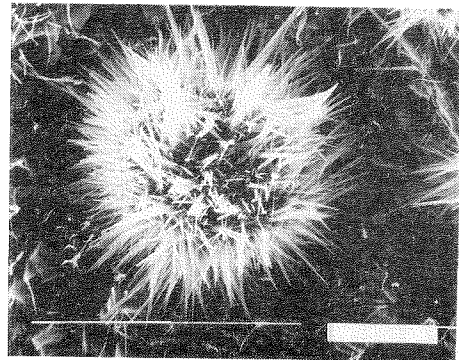


写真4 いがぐり結晶  
——：50 $\mu$ m

重なって発生しており、その形状に基づいて本報では“いがぐり結晶”と呼ぶことにした。

いがぐり結晶の直径は50~100 $\mu$ mであり、いがのとげに相当する針状部分の長さは概ね20 $\mu$ m以下であった。

いがぐり結晶は球形をしているが、その一個だけを拡大してみると(写真4)、表面は一面に針状結晶が発生しており、生成の機構は類似しているものと考えられる。

また、イカの表皮と体表の間隙に生成される白粉は形状が若干異なるようでもあり、針状結晶といがぐり結晶との差異等をも含めて、更に詳細に検討を行いたい。

2. イカの窒素化合物の洗浄溶出性について イカの白粉がアミノ酸を中心にして構成され、それらの成分はイカの体内より浸出したものであることについては既に報告されている。

また加工するに際して原料を水洗することもあるので、イカに含まれるアミノ酸を中心とした窒素化合物が洗浄によりどのような挙動を示すか明らかにするために以下の検討を行った。

最初に、対照として水で抽出される窒素化合物と食塩を測定し、第1表に示した。

食塩は約7%、抽出性全窒素のうち約87%がTCA抽出性窒素であることが分かり、洗浄試験でもかなりの窒素成分が溶出されるものと推測された。

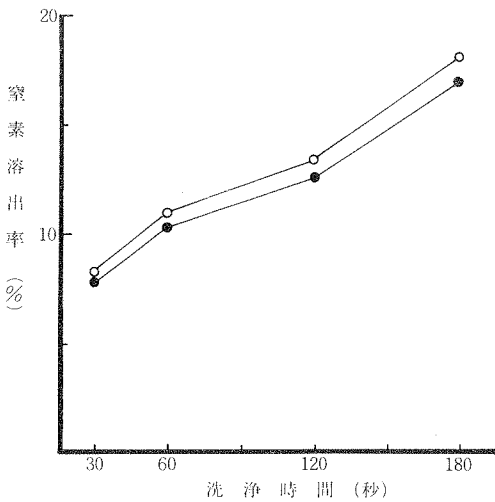
第1表 イカの抽出成分の組成

成 分	g/100g
食 塩	6.86
抽出性全窒素	3.01
TCA抽出性窒素	2.62

次に、60℃の温湯中で30～180秒間洗浄した時の洗浄時間に対する窒素化合物の溶出率を第1図に示した。溶出率は時間とともに増加し、3分間も洗浄すればイカの抽出性全窒素のうち15%以上が溶出することが分かった。また、可溶性全窒素と TCA 可溶性窒素との比率は洗浄時間とは関係なく、全試験時間を通じて可溶性全窒素のうち90～95%を TCA 可溶性窒素が占めた。

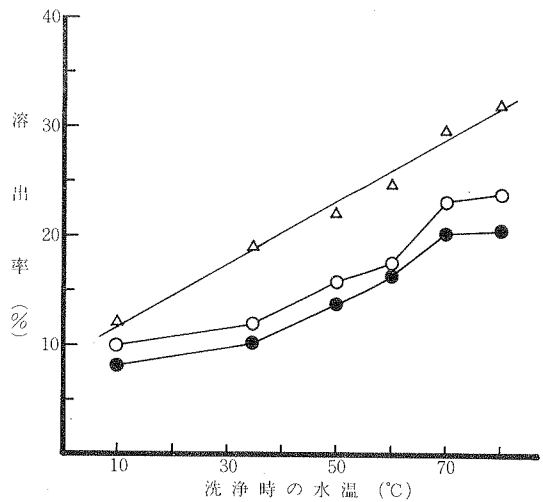
洗浄時の水温を変えて洗浄試験を行い、水温と窒素溶出率との関係を第2図に示した。

10℃という低温でも10%近くの窒素化合物が溶出し、窒素溶出率は水温の上昇に伴い大きくなり、特



第1図 イカの洗浄時間と窒素溶出率の関係

—○—：可溶性全窒素  
—●—：T C A可溶性窒素



第2図 洗浄時の水温が窒素、食塩溶出に及ぼす影響

—△—：食 塩  
—○—：可溶性全窒素  
—●—：T C A可溶性窒素

に水温が30℃以上で増加の傾向は大きく、80℃における溶出率は抽出性窒素量のほぼ21%にも相当した。ただし、水温が70℃から80℃へ上昇しても溶出率の増加はあまり大きくなかった。

溶出液の可溶性全窒素に対する TCA 可溶性窒素の割合は95%以上と高い値を示し、この洗浄作業では TCA に不溶性高分子物質の溶出が抑制されていることを示している。

食塩の溶出も水温に依存し、温度が高くなるほど溶出率が高くなる傾向を示した。

このようにイカの窒素化合物、特に TCA 可溶性のアミノ酸類は比較的容易に水に溶け出す性質を持っていることが明らかになり、イカにおける水分移動に伴ってこれら成分が移動する可能性も大きいと考えられる。

しかし、これらの可溶性成分がイカの表皮だけに由来するのか、あるいは体内のものまで短時間の洗浄作業中に溶出するのかは明らかでない。

本試験で洗浄後のイカを風乾すると、部分的に白粉がまだ残っており、白粉を完全に除去するためには物理的にかきとる作業が必要であることも分かった。

なお、極く短時間の洗浄によっても上述のようにイカの成分は溶出されやすいので、洗浄に際しては、白粉対策とは別に栄養分の洗浄損失を防止することを念頭におく必要もある。

3. 洗浄試験に伴う遊離アミノ酸の挙動について 第2表に対照（抽出液）と溶出液の遊離アミノ酸組成を示した。

第2表 イカの溶出液中のアミノ酸組成 (単位: Mol%)

洗浄温度 アミノ酸	対照	10℃	35℃	50℃	60℃	70℃	80℃
Lys	4.74	3.38	2.33	1.84	2.78	2.86	3.57
His	0.94	0.52	0.46	0.47	0.60	0.45	1.00
Arg	2.02	2.68	2.95	3.18	2.84	4.17	2.79
Tau	22.35	24.82	23.01	24.51	25.87	25.78	23.29
Asp	1.88	1.31	1.42	1.44	1.30	1.57	1.21
Thr	2.68	1.99	1.74	1.80	1.71	1.70	1.85
Ser	1.91	1.61	1.58	1.69	1.77	1.84	1.42
Glu	12.27	10.68	10.47	10.69	11.35	10.94	10.44
Pro	+(*)	5.17	6.21	5.54	4.32	4.18	4.60
Gly	18.02	22.56	23.41	24.35	19.54	21.82	23.73
Ala	13.76	13.68	13.89	13.55	13.86	13.11	13.98
Val	3.52	2.22	2.19	1.81	2.59	2.07	2.22
Met	2.39	0.33	0.27	0.59	1.09	0.78	1.18
Ileu	2.00	1.55	1.41	1.18	1.38	1.18	1.38
Leu	6.45	4.00	4.32	3.21	4.06	3.51	3.76
Tyr	2.21	2.78	3.54	3.35	3.94	3.22	2.66
Phe	2.85	0.72	0.79	0.81	1.00	0.82	0.93

(\*) : 定量せず

対照 : イカをホモゲナイズして60℃で温水抽出したもの

対照でモル比率が一番高いのはタウリンであり、次いでグリシンが多く、アラニン、グルタミン酸の順となっていた。シスチン・システインはほとんど認められず、ヒスチジンは極く少量含まれていたに過ぎなかった。

一方、洗浄液の水溫を10~80℃まで変えても各洗浄温度における溶出液のアミノ酸のモル比率にはあまり変化が認められなかった。

ところが、対照に比べて溶出液においてはメチオニンとフェニルアラニンの比率はかなり低く、リジン、ロイシン、バリンやスレオニンなどがやや低く、アルギニン、グリシンとチロシンはやや高くなっており、アミノ酸の中でも溶解度の低いチロシンが溶出され易くなっているが、その理由については不明である。

他のアミノ酸の構成比率にはほとんど変化が見られなかった。

4. 白粉のアミノ酸組成について イカを入手した時点で既に析出していた白粉（未洗浄イカ白粉）とこれを洗浄した後、強制的に乾燥（60℃で通風乾燥）し、保存したイカに新たに生成された白粉（洗浄イカ白粉）をそれぞれ顕微鏡下で観察しながらかきとり、遊離アミノ酸の組成を比較した結果を第3表に示した。

第3表 イカの表面に析出した白粉のアミノ酸組成 (単位: Mol%)

	未洗浄イカの白粉	洗浄イカの白粉
Lys	2.30	2.20
His	+	+
Arg	3.68	28.38
Tau	16.75	13.68
Asp	1.20	0.83
Thr	1.18	1.18
Ser	1.02	0.81
Glu	10.50	12.95
Pro	+	+
Gly	25.24	16.47
Ala	7.42	12.38
Val	2.69	1.45
Met	2.23	1.88
Ileu	3.00	+
Leu	9.60	1.18
Tyr	11.45	6.69
Phe	1.14	+

白粉のアミノ酸組成のモル比率は第2表に示した対照と溶出液におけるそれとはかなり異なっていた。即ち、第2表に示した対照のアミノ酸組成に比べて未洗浄イカ白粉ではグリシンとチロシンの比率が高く、特にチロシンのそのが高い。

それに比べてアラニンとリジンの比率が低く、タウリンもやや低い。

一方、洗浄イカ白粉ではアルギニンとチロシンの比率が高く、リジンとタウリンの比率が低くなっている。

本実験の結果、イカ及び白粉に含まれる遊離アミノ酸のうち比率が高いものはグリシン、タウリン、グルタミン酸及びアラニンの4種類であったが、特に白粉ではチロシンと洗浄イカ白粉ではアルギニンが多く含まれているのが特徴的であった。これは、アミノ酸の溶解度が結晶析出に大きく影響していると推察される。

洗浄イカの白粉でアルギニン含量が著しく高かった原因については本実験のみでは明らかにできなかった。今後は、イカの種類、原料の処理方法、加工・保存方法などによる白粉の形状・アミノ酸組成の相違などを明らかにし、白粉生成の原因とその析出防止技術についても検討したい。

## 要 約

小型剣先イカ乾製品の白粉の形状観察とアミノ酸分析を行った。更に、洗浄試験によって窒素化合物の挙動を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1. 白粉は結晶状を呈し、カビや微生物の特徴を有していなかった。
2. 白粉はその形態から2種類に分離され、針状決しようの長さは10~30 $\mu$ mであり、いがり結晶の直径は50~100 $\mu$ mであった。
3. イカの洗浄試験の結果、TCA可溶性窒素化合物は溶出され易いことが明らかになった。
4. イカの遊離アミノ酸構成ではタウリン、グリシン、アラニン及びグルタミン酸の比率が高かった。
5. 遊離アミノ酸組成に比べて未成熟イカ白粉ではチロシン、洗浄イカ白粉ではアルギニンの比率が非常に高かった。

## 文 献

- 1) 谷川ら：北大水産学部研究彙報，4，234（1953）
- 2) 谷川ら：北大水産学部研究彙報，4，314（1954）
- 3) 楨ら：家政学雑誌，20，15（1969）
- 4) 山下ら：日食工誌，32，301（1985）
- 5) 永原ら：全訂食品分析報，柴田書店（1964）