

柴漬の有機酸組成について (第1報)

Organic Acid Components of Shibazuke (Part 1)

品川 弘子 西村 雅明* 西山 隆造**

H.SHINAGAWA, M.NISHIMURA* and R.NISHIYAMA**

Shibazuke is a Japanese traditional salted and fermented vegetable product mainly consisted of egg apples and basil leaves and ever since old times it has been prepared during the peak harvest season of the red basil in the Ohara country of Kyoto. The fermentation process takes about 3~4 weeks to be fully completed and the product can be preserved for about a year, if kept in the barrel tightly pressed with a wooden ladle and a stone weighing about the same as vegetables. The quality attributes to shibazuke basically are ascribed to its typical reddish purple color, flavour, and acidic taste.

Organic acid components of two samples kept for 3 and 9 months respectively were investigated by gas-liquid chromatography and PPC methods.

The results obtained were as follows: 7 kinds of organic acid (acetic, pyruvic, succinic, malic, pyroglutamic and citric acids) were identified and their contents were made clear, respectively. Lactic acid was found to be dominant in both samples, amounting to over 80% of the total organic acid content. This acid content decreased as the storage-time increased from 3 to 9 months.

1. 緒言

柴漬は古くから京都大原で保存食として利用されてきた漬物の一つで、今日も広く食されており、あざやかな赤紫色と独特な風味を持っている。漬け込みは紫蘇の葉の最盛期(7~8月)に行われ、漬け込み後3~4週間ほどで製品となり、樽出しをしなければ1年間程度の保存が可能である。柴漬の独特な風味を形成している成分は単純ではないが、含有されている有機酸は熟成中に香味を特徴づけ、品質の良否にも影響を及ぼすことが考えられる。漬物の有機酸に関する研究は多く、寺島¹⁾や榎²⁾らは糠みそ漬の有機酸の変動について検討し、藤原³⁾は各種漬物の有機酸含有量をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより定量している。柴漬については笠原⁴⁾らにより香氣成分の報告があるが、呈味成分の一つである有機

酸については現在明らかにされていない。そこで、本研究では柴漬の有機酸組成を検討する事にした。

2. 実験方法

1) 試料

実験に用いた柴漬は厚さ5mmの茄子の薄切りに赤紫蘇の葉と塩とを加えて漬け込み、それぞれ3ヵ月及び9ヵ月間経過したもの2種で、京都大原の生産者から蔵出しの際に得た。約70kg容量の樽に漬け込まれた樽の真ん中から無作為に採取し、実験に用いるまで速やかに冷蔵温度に保ち、速やかに実験に供した。セラミックの包丁でみじん切りにし均一化した後にその200gを分析に用いた。

2) 一般分析

イ) pHの測定

*帝京大学医学技術専門学校

**帝京短期大学非常勤講師

pHの測定には東亜ガラス電極pHメーター (TOA HM-40S) を用いた。

ロ) 酸度の測定

酸度の測定は常法⁵⁾により、漬け汁について行い試料液10mlを中和するに要する0.1NのNaOH溶液のml数として求めた。

ハ) 食塩量の測定

食塩の定量は硝酸銀滴定法⁶⁾により行った。

ニ) 水分の測定

水分の測定はみじん切りにした試料を105℃乾燥法⁷⁾により行った。

3) 有機酸の測定

有機酸の定量には日立263-30形ガスクロマトグラフ、検出器FID、日立833形クロマトデータ処理装置を用いた。有機酸定量用の試料の調製は桂ら⁸⁾の方法に準じて行った。試料100gにつき80%エタノール500mlを加えホモジナイズした後3000rpmで10分間遠心分離し、残渣について更に2回80%エタノールで抽出を行った。これらの抽出液を合わせ、0.1N NaOHで中和後、50℃以下で減圧濃縮してエタノールを除去し試料液とした。これをAmberlite CG 120 (H型) のカラム (2.2×10cm) に導き有機酸を遊離型とし、次にAmberlite IR 45 (OH型) のカラム (2.2×10cm) に通してこれを吸着させた。十分水洗いしてから2N NH₄OHを約120ml通し、有機酸アンモニウム塩として遊離した。この溶出液をアンモニア臭がなくなるまで50℃で減圧濃縮した。この濃縮液を再びAmberlite CG 120のカラムに通して遊離酸とし、カラムに水50mlを通して洗った。これら全通過液を0.1N NaOHで中和して減圧濃縮した後一定容にし、その一部を一定量とり減圧乾固し、山下ら⁹⁾および吉田ら¹⁰⁾の報告に準じてガスクロマトグラフィーによる揮発性及び不揮発性有機酸の同時定量のためのブチルエステル化を行った。すなわち、減圧乾固した試料にn-ブタノール2ml、濃硫酸0.2ml、無水硫酸ナトリウム約2gを加え、30分間静かに

煮沸しブチルエステル化し、冷却後、5mlのn-ヘキサンを用いて冷却管を洗い、水5mlを加え、よく混合して生成したエステルをn-ヘキサン5mlで抽出し、ヘキサン層をコマゴメピペットを用いて25ml容メスフラスコに移した。同様な操作を3回繰り返した後、0.5%のn-トリデカンのn-ヘキサン溶液1mlを内部標準として加え、n-ヘキサンで25mlに定容後、その10μlをGC注入用試料とした。GC分析条件を図1に示した。有機酸の定性はブチルエステル化による標準品とGC保持時間との比較およびペーパークロマトグラフィーにより行った。

3. 結果及び考察

1) 一般分析について

試料の一般分析の結果は表1の通りである。漬け込み期間3ヵ月と9ヵ月とを比較すると漬け込み期間が長くなるに従って、酸度が低くなるに伴いpHが幾分高くなり、水分は低下する傾向が示された。生産者によると、食塩についてはおよその

表1 漬け込み期間の異なる柴漬の一般成分

試料 (漬け込み期間)	pH*	酸度**	食塩 (%)	水分 (%)
3ヵ月	3.4	31.5	2.5	86.3
9ヵ月	3.8	24.2	2.9	83.5

* : 漬け汁のpH値

** : 漬け汁10mlを中和するに要する0.1N NaOHのml数

見当で3~4%程度加えるということであったので、ここで得られた食塩の数値の違いは漬け込み時の樽の個体差によるものと考えられる。

表2 漬け込み期間の異なる柴漬の有機酸含有量 (mg/100 g)

試料 (漬け込み期間)	酢酸	ピルビン酸	乳酸	琥珀酸	リンゴ酸	ピログルタミン酸	クエン酸	総酸
3 ヶ月	284 (9.0)	18 (0.6)	2665 (84.3)	51 (1.6)	12 (0.4)	67 (2.1)	64 (2.0)	3161 (100)
9 ヶ月	132 (6.3)	158 (7.6)	1738 (83.2)	34 (1.6)	—	28 (1.3)	—	2090 (100)

表中の () の数値は%を示す。

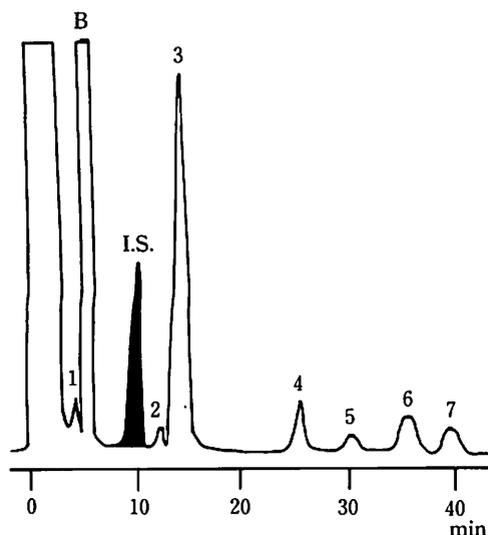


図1. Gaschromatogram of butyl derivatives of acids contained in Shibazuke (3months)

Condition: Column, 5%-Reoplex 400 on Chromosorb W AW, 4mm I.d. x 2m, inject. & detect. temp, 235°C, column temp. 50-200°C at 6°C/min ml/min, detector: FID.

1: Acetate, 2: Pyruvate, 3: lactate, 4: Succinate
5: Malate, 6: Pyroglutamate, 7: Citrate,
B: Butanol, I.S.: n-tridecane.

2) 有機酸組成について

漬け込み時期の異なる2種の柴漬の100gあたりの有機酸含有量を表2に、漬け込み期間3ヶ月の柴漬のガスクロマトグラフを図1に示した。表2に示すように漬け込み期間3ヶ月の柴漬

の有機酸組成は、酢酸、ピルビン酸、乳酸、琥珀酸、リンゴ酸、ピログルタミン酸、クエン酸であったが、漬け込み期間が6ヶ月になると、ピルビン酸以外の有機酸のいずれもその含有量は低下し、リンゴ酸及びクエン酸が消失し、有機酸組成に経時変化が見られた。しかし、乳酸については、漬け込み期間3ヶ月が84.3%、漬け込み期間9ヶ月が83.2%であることが示され、経時変化に関わらず総有機酸量の8割以上が乳酸であることから、柴漬の主要有機酸は乳酸であることが認められた。すなわち、柴漬の呈味成分の一つである酸味の主なものは乳酸発酵によることが裏づけられた。現在これら乳酸を生成している乳酸菌について微生物学的検討を行っているところである。

要約

漬け込み期間3ヶ月及び6ヶ月の柴漬の有機酸組成を検討した結果、以下の結果を得た。

1) 柴漬の有機酸組成として、3ヶ月では酢酸、ピルビン酸、乳酸、琥珀酸、リンゴ酸、ピログルタミン酸およびクエン酸が確認されたが、6ヶ月ではこれらからリンゴ酸およびクエン酸が消失した。

2) 総酸量は漬け込み期間3ヶ月から9ヶ月になると2/3に低下したが、いずれの試料についても

乳酸量の占める割合には変化は見られず、その含有量は84.3%および83.2%と高く、柴漬の主要な有機酸は乳酸であることが認められた。

3) pHは漬け込み保存期間が長くなると3.4から3.8と高くなった。

終わりに、本研究を行うに当たり懇切丁寧なご指導をいただいた昭和女子大学大学院教授・小崎道雄博士に深く感謝いたします。また、柴漬の採取に多大なる協力を得ました京都の懶大安・大角正章氏および大原の奥田政七商店・奥田政七氏に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 寺島：栄養と食糧, Vol.16, 249 (1963)
- 2) 槇, 佐藤：家政学雑誌, Vol.19, 99 (1968)
- 3) 藤原, 難波, 高田：調理科学, Vol.2, 109(1969)
- 4) 笠原, 西堀：栄養と食糧, Vol.35, 1, 73(1982)
- 5) 前田安彦編著：分品分析法, p91, 弘学出版(1981)
- 6) 前田安彦編著：分品分析法, p79, 弘学出版(1981)
- 7) 小原哲二郎, 鈴木隆雄, 岩尾裕之監修：食品分析ハンドブック, p17 (1982)
- 8) 桂 正子, 福場博保：家政誌, Vol.40, 9 (1989)
- 9) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 鈴木重治：分析化学, Vol.22, 1334 (1973)
- 10) 吉田 博, 菅原龍幸, 林 淳三：日食工誌, Vol.29, 8, 451 (1982)