ハタハタすしにおける有機酸の変動

阿部 輝雄*・露木 英男**

Studies on Variation of Organic Acids in "Hata-hata Sushi"

TERUO ABE* and HIDEO TSUYUKI**

"Hata-hata Sushi" (in Akita Prefecture) is made of vinegared "Hata-hata" (*Arctoscopus japonicus*), cooked rice, "Koji", fresh carrot, fresh turnip and salt.

The variation of organic acids in the above mentioned materials and the fish meat in "Hata-hata Sushi" was measured by means of a partition chromatography using silica gel. 13 kinds of organic acids were confirmed, of which main organic acids were acetic, lactic, pyruvic, fumaric, malic and citric acids.

(Received Aug. 17, 1970)

ハタハタすしは古くから秋田県民に広く普及し、郷土名産であるばかりでなく、冬期の貯蔵食品として、その季節的味覚を誇っている。ハタハタすしの酸成分の主体はもちろん有機酸であり、実際にどのような有機酸が増減するかは、きわめて興味ある問題である。ハタハタすしの有機酸は、呈味、風味に重要な役割を持ち、品質の良否にも影響をおよぼすので、その消長は熟成管理の指針として重要視されるゆえんである。著者ら¹⁾はさきに、ハタハタすしの漬け込み中における成分変化について、また、ハタハタすしに有機酸の存在することを報告したが、本報においては、ハタハタすしの熟成工程を追って、経日的に主要有機酸の変化を追求した結果について報告する。

実験および結果

1. ハタハタすしの調製

試料のハタハタすしは秋田県の一般家庭で行なっているように、既報¹⁾に準じて行なった。まず、ハタハタの頭部と内臓を去り、塩水に 90 分浸漬後、3% 酢の素液 (王冠印、秋田市大工町、湯川商店製、酢酸濃度 26.3%) に 24 時間浸漬した。別に米飯 2.8 kg (米で 1.1 kg)²⁾に麴 400 g を混ぜ合わせ、つけこみは笹の葉 5 g、塩 100 g、ハタハタ魚肉 4 kg、米飯 (麴と混ぜたもの)、ニンジン

700 g、カブ 700 g、塩 100 g を 4, 5 層に分けて、この順に樽に本漬けした。

2. 有機酸のクロマトグラフィー

有機酸の分別分画および確認は前報²⁾に準じて行なった。乳酸の定量は BULEN らの方法³⁾に準じた。

3. 生ニンジン、生カブ、米飯、麴中の有機酸

生ニンジン、生カブの有機酸の分別分画は寺島の方法⁴⁾によった。結果は米飯および麴中の有機酸組成とともに第 1 表に示す。

4. 米飯・麴、ニンジン・カブの混合物中の有機酸

ハタハタすしの魚肉の有機酸の変動を観察する前に、1. とほぼ同じ配合割合すなわち、米飯・麴 (7:1) およびニンジン・カブ (1:1) の 2 部分を 2:1 の比率で混合し、この混合物 100 g を採取した。

次に 5 N-H₂SO₄ 液で pH 1.5 に調製後、90% エタノール液 200 ml を加え、ミキサーで混和、遠心分離し、上澄液を 5 N-NaOH 液で弱アルカリ性とし、60°C 以下で 50 ml まで減圧濃縮したのち、ふたたび 5 N-H₂SO₄ 液で pH 1.5 にし、50°C 前後でエーテル抽出を連続 12⁰ 時間行ない、シリカゲルクロマトグラフィーにより、カラム上に重層して展開を行なった。米飯・麴、ニンジン・カブの混合物 (熟成期間 0 日, 5 日, 20 日, 37 日のもの) について、生成する有機酸の量、種類および分布を

* 秋田県男鹿保健所 (秋田県男鹿市船川港字片田)

Akita Prefectural Institute of Public Health, Oga Section. Oga, Akita.

** 日本大学農獣医学部食品工学科 (東京都世田谷区下馬町 3-49)

Department of Food Engineering, Faculty of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon University. Setagaya-ku, Tokyo.

第 1 表 生ニンジン、生カブ、米飯、麴の有機酸組成

ビーク No.	種 類 有 機 酸	生ニンジン		生 カ ブ		ニンジン・カブ(1:1)		米 飯		麴		米飯・麴(7:1)	
		含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)
1	プロピオン酸	0.1	0.1	—	—	0.1	0.1	0.1	1.4	1.0	1.3	0.1	0.7
2	酢 酸	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	1.4	2.1	2.9	0.1	0.7
3	ピルビン酸	0.8	0.5	0.2	0.2	0.5	0.4	0.1	1.4	0.7	0.9	0.5	3.7
4	フマル酸	0.6	0.4	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	3.0	0.2	0.3	0.1	0.7
5	α-ケトグルタル酸	0.4	0.2	0.4	0.5	0.4	0.3	—	—	0.1	0.1	0.1	0.8
6	乳酸重合体	—	—	—	—	—	—	0.2	3.0	2.7	3.5	0.2	1.5
7	コハク酸	1.7	1.0	0.7	0.9	1.3	1.0	0.5	7.2	6.9	9.0	0.6	4.5
8	乳 酸	4.5	2.6	1.6	2.1	2.9	2.3	0.4	6.0	5.1	6.7	0.4	3.0
9	ビログルタミン酸	2.9	1.7	1.0	1.3	1.9	1.5	0.1	1.4	1.3	1.8	0.4	3.0
10	アコニット酸	4.9	2.7	11.6	15.2	8.3	6.6	0.1	1.4	1.7	2.3	1.2	9.0
11	グリコール酸	13.2	7.6	24.1	31.6	18.6	15.0	0.1	1.4	9.0	12.0	1.0	7.5
12	リンゴ酸	76.1	43.7	12.6	16.6	44.3	35.4	1.3	18.8	15.9	20.6	2.8	20.9
13	クエン酸	68.4	39.3	23.8	31.2	46.1	36.9	3.7	53.6	30.1	38.8	5.9	44.0
—	総 有 機 酸	174.0	100.0	76.3	100.0	125.1	100.0	6.9	100.0	76.8	100.0	13.4	100.0
—	水 分 (%)		85.8		92.1		89.0		65.0		19.5		60.3

第 2 表 ハタハタすしの米飯・麴、ニンジン・カブの混合物の有機酸組成

ビーク No.	熟 成 期 間 (日) 有 機 酸 組 成 有 機 酸 の 種 類	0		5		20		37	
		含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)
1	プロピオン酸	0.2	0.4	1.9	2.1	2.2	1.6	4.4	3.3
2	酢 酸	0.9	1.9	11.7	12.5	21.4	16.1	15.3	11.6
3	ピルビン酸	0.5	1.1	8.9	10.0	13.5	10.2	8.5	6.4
4	フマル酸	0.2	0.4	4.1	4.6	14.9	11.2	4.6	3.5
5	α-ケトグルタル酸	0.1	0.2	1.7	1.9	5.5	4.1	1.2	0.9
6	乳酸重合体	0.2	0.4	0.3	0.3	0.7	0.5	1.3	1.0
7	コハク酸	0.4	0.8	1.7	1.9	1.9	1.4	2.2	1.7
8	乳 酸	1.2	2.5	2.8	3.2	6.5	4.9	31.1	23.6
9	ビログルタミン酸	0.8	1.7	1.2	1.4	1.5	1.1	1.7	1.3
10	アコニット酸	3.3	7.0	5.1	5.8	7.4	5.6	8.1	6.1
11	グリコール酸	6.3	13.4	6.8	7.7	8.9	6.7	9.1	6.9
12	リンゴ酸	15.2	32.2	18.8	21.3	20.8	15.7	19.2	14.6
13	クエン酸	17.9	38.0	24.2	27.3	27.7	20.9	25.3	19.1
—	総 有 機 酸	47.2	100.0	88.6	100.0	132.9	100.0	132.0	100.0
—	水 分 (%)		63.9		63.6		62.8		61.3

観察した。第2表に 100 g あたりの有機酸含有量を mg で、また、これら有機酸の分画の百分比を % で示した。

5. ハタハタ生鮮魚肉の有機酸

昭和 44 年 11 月下旬、秋田県男鹿半島沖で漁獲されたハタハタ (*Arctoscopus japonicus*) は体長 15 cm、体重 40 g で、その生鮮魚肉中に含まれる有機酸は第3表に示

すように、コハク酸、乳酸含量が大部分を占めていた。

6. ハタハタすしの魚肉中の有機酸

1. の方法で調製したハタハタすしの魚肉中の有機酸の変動(熟成期間 23 日と何カ月後まで酸味が残るかをみるため 83 日)を観察してみた。その有機酸の組成は第4表に示すとおりである。漬込前に、生鮮魚肉だけを

第3表 ハタハタ生鮮魚肉の有機酸組成

ピーク No.	有機酸の種類	有機酸組成 含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)
1	プロピオン酸	1.1	2.2
2	酢酸	6.6	13.9
3	オキザル酢酸	5.7	11.1
4	ビルビン酸	1.3	2.4
5	フマル酸	0.8	1.5
6	乳酸重合物	0.5	1.0
7	コハク酸	11.7	23.3
8	乳酸	22.4	44.6
—	総有機酸	50.1	100.0
—	水分 (%)		65.1

第4表 ハタハタすしの魚肉中の有機酸組成

ピーク No.	有機酸の種類	23		83	
		含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)	含有量 (mg/100g)	構成組成比 (%)
1	プロピオン酸	9.6	5.6	1.3	2.5
2	酢酸	66.0	38.5	4.9	9.2
3	オキザル酢酸	7.8	4.5	2.5	4.7
4	ビルビン酸	16.0	9.3	0.5	0.9
5	フマル酸	3.4	1.9	—	—
6	乳酸重合物	4.0	2.3	2.2	4.1
7	コハク酸	4.8	2.7	1.5	2.8
8	乳酸	13.2	7.6	19.0	35.8
9	ピログルタミン酸	1.8	1.0	—	—
10	グリコール酸	5.8	3.3	0.3	0.6
11	リンゴ酸	14.4	8.9	3.6	6.8
12	クエン酸	24.8	14.4	17.3	32.6
—	総有機酸	171.6	100.0	53.1	100.0
—	水分 (%)		59.4		52.3

酢の素3%液に24時間漬けたため、ハタハタすしの魚肉は生鮮魚肉に比べて、酢酸量が10倍近く増加した(第3, 4表参照)。なお第1~4表の含有量、構成組成比はほぼ概数を示す。

考 察

ハタハタすしにおける有機酸の分布と変動はハタハタすしの製法、熟成期間、漬込原料の配合割合、作用微生物によってかなり異なると考えられるが、今回著者らは生ニンジン、生カブ、米飯・米麴、食塩の混合物およびハタハタ生鮮魚肉、ハタハタすし魚肉について有機酸量を測定した。

まず生ニンジンと生カブにはそれぞれ有機酸として、プロピオン酸(生ニンジンのみ)、酢酸、ビルビン酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、アコニット酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸が含まれ、とくにグリコール酸、リンゴ酸、クエン酸が多かった(第1表参照)。

次に米飯および麴にもそれぞれ生ニンジン、生カブと同じ程度の有機酸の存在が認められ、とくに麴は米飯に比べて、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸の含有量が3倍から7倍近く多かった(第1表参照)。

米飯・麴、ニンジン・カブの4者混合物中には、第2表の結果から明らかなように、有機酸としてプロピオン酸、酢酸、ビルビン酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、乳酸重合物、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、アコニット酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸の存在を認めた。熟成期間中における有機酸の消長の大概は第2表に示した結果から概ね把握できるものと考えられる。すなわち、熟成前の4者混合物中の総有機酸量は比較的少ないが、熟成経過の進行に伴い、ほとんどすべての有機酸が増加し、とくに酢酸、ビルビン酸、フマル酸、乳酸、クエン酸の増加が著しかった。熟成20日の試料は5日のものに比し、ビルビン酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、クエン酸が増加し、さらにピログルタミン酸が生成され始めており、とくに熟成20日から37日までの間における著しい乳酸の増加は乳酸菌が相当増殖していることを示している。寺島⁴⁾によれば、糠みそ漬において、辛味の大根の試料中の乳酸は100gあたり、約2.1mgであり、14日後には4.1倍に増加することを報告しているが、米飯・麴、ニンジン・カブ、食塩の混合物(熟成37日)中の乳酸量は構成有機酸のほぼ23%(100g中31.1mg)を占めた。熟成前の混合物中の総有機酸は100g当たり47.2mgを示したが、熟成37日の試料は132.0mgを示し、約2.8倍の増加がみられた。

ハタハタ生鮮魚肉中には有機酸として、プロピオン酸、酢酸、オキザル酢酸、ビルビン酸、フマル酸、乳酸重合物、コハク酸、乳酸の存在が認められ、コハク酸が100gあたり、11.7mg、同じく乳酸が22.4mgを占め、とくに多かった(第3表参照)。

ハタハタすしの魚肉中の有機酸には、プロピオン酸、酢酸、オキザル酢酸、ビルビン酸、フマル酸、乳酸重合物、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸の存在が認められた(第4表参照)。

ハタハタすし魚肉の乳酸量は生鮮ハタハタ魚肉に比べ

て、約 60% に減少している。なお、第 4 表より明らかに、熟成 23 日のハタハタすし魚肉中の総有機酸量は 171.6 mg/100 g であったが、熟成 83 日の試料では 53.1 mg/100 g というように約 1/3 弱に減じている。とくに熟成 23 日の試料に比べて、熟成 83 日の試料は食味上鹹味、酸味がやや失なわれている味覚であり、乳酸のみはやや増加しているが、酢酸、ピルビン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸が著しく減少している。これらは少なくともハタハタすしの有する酸味の一部を形成するのに寄与しているのかも知れない。

要 約

(1) ハタハタすしに含まれる有機酸の消長を調べるため、生ニンジン、生カブ、米飯、麴、ニンジン、カブの 4 者混合物、ハタハタ生鮮魚肉、ハタハタすし魚肉中の有機酸組成を、シリカゲルを用いる分配クロマトグラフィーにより測定した。これらのなかには少なくとも、13 種類の有機酸（プロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、フマル酸、 α -ケトグルタル酸、乳酸重合体、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、アコニット酸、グリコール

酸、リンゴ酸、クエン酸）が存在し、そのうち、主要なものは、酢酸、乳酸、ピルビン酸、フマル酸、リンゴ酸およびクエン酸であった。

(2) 生鮮ハタハタ魚肉に比べると、ハタハタすしの魚肉中には、米飯、麴、生ニンジン、生カブの混合物に漬けることによって、新たに、ピログルタミン酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸が生成される。

文 献

- 1) 阿部 輝雄・露木 英男：食品工誌，14，(2)，78 (1967)。
- 2) 阿部 輝雄・露木 英男：食品工誌，16，(12)，560 (1969)。
- 3) BULEN, W. A., VARNER, J. E. and BARRELL, K. C.: *Anal. Chem.*, 24, (1), 187 (1952)。
- 4) 寺島 広幸：栄養と食糧，16，(4)，125 (1963)。
- 5) 上田 隆蔵・林田 正典・北川 栄三：醸工，38，337 (1960)。
- 6) 上田 隆蔵・永井 史郎・蒲原 隆・森口 繁弘：醸工，42，(2)，96 (1964)。

(1970 年 8 月 17 日受理)