報 文

赤カブ漬の発酵経過について

円谷悦造*・渡辺 篤*・正井博之*

Fermentation Process of AKAKABUZUKE (fermented red turnips)
Manufacture

Etsuzo ENTANI*, Atsushi WATANABE* and Hiroshi MASAI*

* Nakano Biochemical Research Institute of Nakano Vinegar Co. Ltd,
Handa-shi, Aichi-ken, 475

In order to establish a quality control technique for a local pickle, AKAKABUZUKE in Hida-Takayama district of Gifu prefecture, changes in chemical components, color saturation in CIE notation and microbial flora of AKAKABUZUKE during the manufacturing process were investigated. The following results were obtained. 1. The best quality of AKAKABUZUKE was obtained at about 160 days after pickling as judged by several chemical components color saturation and sensory tests of fermented products. After that, over-fermentation and putrefaction proceeded rapidly. 2. The fermentation of AKAKABUZUKE proceeded normally at 5°C-10°C, but did not proceed below 5°C in winter. Putrefaction of AKAKABUZUKE occurred over 10°C at the final stage. 3. At the early stage of fermentation, lactic acid increased along with the disappearance of malic acid which was a main organic acid component of red turnips. At the late stage of fermentation, glucose and fructose decreased whereas lactic acid, ethanol and mannitol increased. In the case of putrefaction, lactic acid, sugars and amino acids decreased rapidly and fatty acids such as acetic, propionic, butyric and isobutyric acid and ammonia which were responsible for heavy putrefactive smell were produced. 4. Lactic acid bacteria grew both at the early and the late stage of fermentation. At the late stage, non-film yeasts grew remarkably and made the liquid turbid. However, thereafter, these yeasts died out rapidly. Growth of aerobic bacteria was observed at the putrefactive stage.

(Received Aug. 5, 1981)

漬物類は調味漬物と発酵漬物に大別できる。前者は長期間貯蔵した塩漬材料を調味液で二次加工した漬物であり、その製造技術の進歩は著しく、近年の漬物工業の発展に寄与してきた。一方、後者は乳酸発酵を利用した特有の風味を持つ漬物であり、市場での根強い支持を得ている。しかし、その製造技術は未熟であり、京都のすぐき漬¹⁾²⁾、木曾谷のスネキ^{3)~6)}等が研究されたにすぎず、発酵漬物の製造技術を他の醸造食品と同等にまで引き上げることが望まれる。そこで、発酵漬物の製造管理技術の確立を最終的な目的とし、その第一段階として飛騨高山地方で生産されている純粋な発酵漬物である赤カブ漬

について、その製造現場での発酵経過を追跡調査したので報告する。

実 験 方 法

1. 漬込方法及び発酵期間

岐阜県高山市にある飛騨農産(株)下ノ切工場にて、赤カブ(飛騨紅蕪)480 kg、食塩19.2 kgを原料とし、6石桶を用いて漬込みを行った。重石は原料の同重量とし、漬込み後7日目に上水を70l除去し、重石を160 kgとした。発酵期間は、昭和52年11月21日から翌年、5月31日までの191日間であった。

* (株)中埜酢店 中埜生化学研究所 (〒475 愛知県半田市村中町 2-6)

2. 分析方法

(1) 試料

一般成分、有機酸、アミノ酸、糖分析用の試料には漬液は遠沈上澄液を用い、赤カブは等量の水を加え、ホモゲナイズしたものの汁液を用いた。

彩度の測定には漬液は上述のものを、赤カブの場合はホモゲナイズしたものをそのまま用いた。また、生菌数の測定には漬液をそのまま用いた。

(2) 温度

サーミスタ温度計を桶内部に設置し、午前8時30分での検体温度を測定し、更に、最高最低温度計により1日の室内温度の最高最低を測定した。

(3) 一般成分

i) 総酸度：0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、乳酸として算出した。ii) 全糖：常法通り塩酸分解した後、ベルトラン法により測定し、グルコースとして算出した。iii) 還元糖：ベルトラン法により測定し、グルコースとして算出した。iv) 全窒素：ケルダール法により測定した。v) 食塩：モール法により測定した。vi) エタノール：内部標準として0.25%のアセトンを含む試料を用い、島津製作所モデル GC-6A により、カラム10% PEG 6000 (Shimalite TPA60/80 mesh), カラム温度100°C, キャリヤガス N_2 3 kg/cm² の条件下で FID 検出器によるガスクロマトグラフィーにより測定した。vii) 水分含量：赤カブを細かく切断した後、ケット赤外線水分計モデル F-18 により測定した。viii) pH：オリオンリサーチモデル 601 A pH メーターにより測定した。

(4) 有機酸

i) 不揮発酸：盛進製薬有機酸自動分析計により測定した。ii) 低級脂肪酸：日立製作所モデル 163 により、カラム10% Sp 1200+1% H_3PO_4 (Chromosorb WAW 80/100 mesh), カラム温度120°C, キャリヤガス N_2 1.0 kg/cm² の条件下で FID 検出器によるガスクロマトグラフィーにより測定した。

(5) アミノ酸

日立製作所アミノ酸自動分析計モデル KLA-5 により測定した。

(6) 糖

試料を TMS-PZ (東京化成) にて TMS 化し、島津製作所モデル GC-4 CM により、カラム5% SE 30 (Uniport Hp 80/100 mesh), カラム温度150~250°C (4°C/min), キャリヤガス N_2 1.0 kg/cm² の条件下で FID 検出器によるガスクロマトグラフィーにより測定

した。

(7) 生菌数

乳酸菌数は V-8 培地での混釈培養法、好気性細菌数はカピサイジン 50 µg/ml を添加した代用肉汁培地での表面塗抹培養法、酵母数は硫酸ストレプトマイシン 40 µg/ml, ペニシリン G カリウム 20 N/ml を添加した YM 培地での表面塗抹培養法により各々 25°C, 7 日~10 日培養後計数した。酵母については更に YM 培地 (液体) での産膜形成の有無を観察し、産膜酵母と非産膜酵母とに分別した。

(8) 彩度

日本電色工業色差計モデル ND-101 D を用いて、X, Y, Z 値を求め、更に CIE 色度図により彩度を求めた。

実験結果及び考察

1. 温度変化

Fig. 1 に赤カブ漬の発酵期間中の温度変化を示した。発酵に直接影響を与える検体温度は漬込み後約 30 日目までは 5~10°C, 30 日~140 日の間は 5°C 以下, 140~160 日の間は 5~10°C, 160 日目以降は 10°C 以上であった。なお、発酵初期の検体温度は室内温度の最高に近い温度を示し、逆に発酵後期では最低に近い温度を示した。

Fig. 1 Vibration of temperature during AKAKABUZUKE manufacture

—●— sample temperature
-○- room temperature (maximum)
-●- room temperature (minimum)

2. 成分変化

Fig. 2 に漬液の一般成分の変化を示した。食塩濃度が漬液と赤カブの間で平衡に達するのに約 30 日を要し、この間に赤カブの水溶性成分が漬液となり外部に浸出し、漬液中の全糖、還元糖、全窒素が増大した。また、漬込

Fig. 2 Changes in several components of liquid part during AKAKABUZUKE manufacture

—●— total acidity (TA), —○— total sugar (TS)
 ...▲... reducing sugar (RS), ...●... total nitrogen (TN)
 ...○... NaCl, —△— ethyl alcohol (EtOH), —▲— pH

み後30日目までに総酸度が約0.3%まで増加し、それに伴うpHの低下が認められた。その後約140日目までは殆んど成分変化はなく、140日目以降に急激な成分変化が生じた。すなわち、全糖、還元糖が減少し、総酸度、エタノール濃度が増加しpHが低下した。約160日目以降は一旦増加した総酸度、エタノール濃度が減少し

Fig. 3 Changes in several components of fermented red turnips during AKAKABUZUKE manufacture

—●— total acidity (TA), ...▲... total sugar (TS)
 —△— reducing sugar (RS), ...●... total nitrogen (TN)
 —○— NaCl, ...△... ethyl alcohol (EtOH), —▲— pH
 ...○... moisture (M)

pHが上昇した。Fig. 3に、赤カブの一般成分の変化を示したが、成分変化の様相はFig. 2に示した漬液の場合とほぼ同様であった。しかし、微生物作用による成分変化は漬液の部分で生じるために、赤カブの成分変化は漬液のそれより若干おくれていることが判った。一般に赤カブ漬において最も食味が良いのは総酸度で0.7~0.8%とされているので若干の糖分を残した漬込み後約160日目が最適の漬上がり時期と考えられたが、このことは、官能評価の結果からも妥当であると判断された。しかし、その後の成分変化は速くであり、いわゆる過発酵、腐敗の段階に入るのも速く、末期には強い腐敗臭が発生した。この様に、赤カブ漬の製造に要する日数は極めて長いにもかかわらず最適の漬上がり期間は極めて短く製造現場での発酵管理の困難さが示唆された。以上の成分変化はFig. 1に示した検体温度変化とFig. 6に示す微生物叢変化とに当然のことながら密接な関連があり、微生物活動が活発な5°C以上の時のみ成分変化が生じ、10°C以上となると過発酵、腐敗へと進むことが判った。

Table 1及びTable 2に漬液及び赤カブの有機酸類の消長を示した。赤カブの有機酸の主体をなすリンゴ酸は発酵の初期に消費され、それに相応して乳酸が生成した。また、クエン酸も発酵の初期に消費された。発酵の後期から過発酵、腐敗の段階では一旦生成した乳酸が減少し、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等の低級脂肪酸が増加した。これらの低級脂肪酸は腐敗臭の一要素となっているものと思われた。なお、コハク酸は常に検出されたが、発酵中の増減は殆んど認められなかった。

Table 1 Changes in organic acids of liquid part during AKABUZUKE manufacture

Organic acid (mg/100 g)	Fermentation period (day)									
	7	17	30	65	120	140	161	175	191	
Lactic acid	59	200	282	402	406	574	848	843	347	
Malic acid	96	26	2	—	—	—	—	—	—	
Succinic acid	12	17	13	30	20	20	25	28	19	
Citric acid	36	32	26	—	—	—	—	—	—	
Tartaric acid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Gluconic acid	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Acetic acid	19	38	21	69	76	128	157	171	422	
Propionic acid	—	—	—	—	—	—	—	—	75	
Butyric acid	—	—	—	—	—	—	—	—	67	
Isobutyric acid	—	—	—	—	—	—	—	—	21	

—, not detected

Table 2 Changes in organic acids of fermented red turnips during AKAKABUZUKE manufacture

Organic acid (mg/100 g)	Fermentation period (day)							
	0	7	17	30	65	120	161	191
Lactic acid	6	39	160	254	405	441	879	681
Malic acid	242	276	63	28	—	—	—	—
Succinic acid	16	33	18	21	30	32	25	19
Citric acid	9	58	44	42	—	—	—	—
Tartaric acid	—	—	—	—	—	—	—	—
Gluconic acid	—	—	—	—	—	—	—	—
Acetic acid	8	10	13	25	69	90	142	310
Propionic acid	—	—	—	—	—	—	—	38
Butyric acid	—	—	—	—	—	—	—	22
Isobutyric acid	—	—	—	—	—	—	—	8

—, not detected

以上の結果は宮尾、青木⁷⁾⁸⁾の報告したカブ漬でのそれと類似したものであった。

Fig. 4 及び Fig. 5 に漬液及び赤カブの糖、糖アルコール類の消長を示した。赤カブの糖成分はグルコース及びフラクトースが主であったが、これらは一旦漬液に浸出した後、発酵の後期になってから急激に減少した。また発酵後期の最適漬上がり時期にはマンニトールの蓄積が認められたが、過発酵、腐敗の段階に入ると消失した。

Table 3 及び Table 4 に漬液及び赤カブのアミノ酸類及びアンモニアの消長を示した。アルギニン、チロシン等は正常な発酵中にも減少する傾向を示したが、その他のアミノ酸の変化は殆んどみられなかった。しかし、191日目の分析値から判る様に、腐敗の段階になると更にリ

Fig. 4 Changes in sugars of liquid part during AKAKABUZUKE manufacture

● glucose, ○ fructose, ▲ mannitol

Fig. 5 Changes in sugars of fermented red turnips during AKAKABUZUKE manufacture

● glucose, ▲ fructose, ○ mannitol

ジン、スレオニン、セリン、グルタミン酸等も減少し、アンモニアの増加が認められた。特にグルタミン酸の減少量は著しく、赤カブの食味の劣化の要因ともなっているものと思われた。また、ここで生成したアンモニアは低級脂肪酸類と同様に腐敗臭の一要素となっているものと思われた。

Table 3 Changes in amino acids of liquid part during AKAKABUZUKE manufacture

Amino acid (mg/100 g)	Fermentation period (day)		
	65	161	191
Lysine	52	47	1
Histidine	15	11	6
Arginine	8	—	—
Aspartic acid	5	4	2
Threonine	58	48	+
Serine	36	33	+
Glutamic acid	119	128	+
Proline	15	18	24
Glycine	21	23	28
Alanine	73	79	122
Cystine	—	—	—
Valine	27	30	40
Methionine	12	11	12
Isoleucine	19	19	26
Leucine	35	38	44
Tyrosine	11	5	—
Phenylalanine	19	21	22
Ammonia	16	18	68

—, not detected +, trace

Table 4 Changes in amino acids of fermented red turnips during AKAKABUZUKE manufacture

Amino acid (mg/100 g)	Fermentation period (day)			
	0	65	161	191
Lysine	9	51	54	2
Histidine	7	16	11	7
Arginine	6	15	—	—
Aspartic acid	14	5	4	2
Threonine	159	59	62	12
Serine	17	37	34	15
Glutamic acid	73	118	108	9
Proline	7	16	18	17
Glycine	4	22	22	20
Alanine	17	73	77	85
Cystine	—	—	—	—
Valine	11	28	29	29
Methionine	2	12	11	8
Isoleucine	7	19	18	18
Leucine	6	35	36	33
Tyrosine	3	15	11	—
Phenylalanine	4	19	20	18
Ammonia	5	17	19	52

—, not detected

3. 微生物叢変化

赤カブ漬の漬液の微生物叢の変化を Fig. 6 に示した。赤カブ漬の発酵期間中に常に優位を占めた微生物は乳酸菌であり、検体温度が5°C以上である漬込み後約30日目までと140日目以降に増殖が認めれた。この乳酸菌の増殖と乳酸の生成とに相関が認められた。また、漬上が

Fig. 6 Change of microbial flora during AKAKABUZUKE manufacture

● lactic acid bacteria, △ aerobic bacteria
○ non-film yeasts, ▲ film yeasts

り時期に検出されたマンニトールは、これら乳酸菌のマンニトール発酵により生成したものと思われた。発酵の後期に検体温度が5°C以上になると乳酸耐性の強い非産膜性の酵母が顕著に増殖し漬液が強く白濁したがその後は速かに死滅した。発酵後期における急激な糖類の消費とエタノールの生成、乳酸の減少はこの酵母によるものと思われた。好気性細菌類は低い菌数で常に生存していたが、過発酵期に検体温度が10°C以上となると急激な増殖が開始され pH が上昇した。低級脂肪酸類、アンモニアの増加や強い腐敗臭の発生はこれら腐敗性の好気性細菌によるものが大きいものと思われた。

4. 彩度変化

赤カブ漬に関してはその成分組成や香味の官能検査のみで品質が評価されるのではなく、その最大の特徴が漬上がりのアントシアニン系の色素の発色度ということができ、これによってその品質が大きく左右される。そこで、発色度の指標として発酵中の漬液及び赤カブの彩度を測定し、品質の判定を行った。結果を Fig. 7 に示したが、漬液の彩度が最高に達するのは漬込み後約160日目であり、赤カブも若干のずれはあるが、160~170日目に最高の彩度、すなわち、あざやかさとなることが判った。この彩度の測定結果や肉眼観察から、上記の期間が色調の面からみても最適の漬上がり時期と考えるのが妥当であった。なお、赤カブの彩度は漬液のそれより低い値となっているが、前者は、赤カブに等量の水を加えてホモゲナイズしたものをを用い測定したためである。

5. 漬上がり赤カブ漬の成分

色調, 成分分析値, 官能評価からみて最高の漬上がり

Fig. 7 Change of color saturation in CIE notation during AKAKABUZUKE manufacture

● liquid part, ○ red turnips

Table 5 Components of AKAKABUZUKE

pH	3.95	Lysine	0.054
	(%)	Histidine	0.011
Moisture	84.0	Aspartic acid	0.004
Total acid	0.72	Threonine	0.062
Total sugar	0.52	Serine	0.034
Reducing sugar	0.50	Glutamic acid	0.108
Total nitrogen	0.17	Proline	0.018
Sodium chloride	3.98	Glycine	0.022
Ethanol	0.50	Alanine	0.077
Glucose	0.66	Valine	0.029
Mannitol	0.46	Methionine	0.011
Lactic acid	0.876	Isoleucine	0.018
Succinic acid	0.025	Leucine	0.036
Acetic acid	0.142	Tyrosine	0.011
Ammonia	0.019	Phenylalanine	0.020

Fermentation period=161 days

Fermented red turnips were of best quality

時期は漬込み後約 160 日目であることが判った。そこで、Table 5 に最高の品質と考えられた漬込み後 161 日目の赤カブの成分をまとめて示した。最適な漬上がり時期の赤カブの成分組成は原料の赤カブの品質、食塩濃度、漬込み時期、漬込んだ期間の気象条件等により当然異なってくるものと予想され一概には云えないが、本実験で得られた結果は飛騨高山地方の赤カブ漬における一つの典型的な例であると考えてよい様に思われた。

要 約

発酵漬物の製造管理技術の確立を最終的な目的とし、その第一段階として飛騨高山地方の赤カブ漬に着目し、実際の製造現場での発酵経過を追跡した。その結果以下の知見が得られた。

(1) 品質、食味が最も良かったのは漬込み後約 160 日目であり、赤カブの乳酸含量、彩度、官能評価その他の分析値からも妥当であると思われた。その後は急激な腐

敗（過発酵）がおこり、全発酵期間が長いにもかかわらず、最適の漬上がり期間は極めて短かった。

(2) 発酵は厳寒期（5℃以下）をはさみ、その前後で 2 段階式に進み、正常な発酵が進むのは 5～10℃の間であった。発酵末期に 10℃以上となると腐敗へと進んだ。

(3) 発酵初期には赤カブの主な有機酸成分であるリンゴ酸が消費され、それに相応して乳酸が生成した。発酵後期にはグルコース及びフラクトースが消費され、乳酸が生成し、また、エタノール、マンニトールの生成が認められた。過発酵時には乳酸、糖類やグルタミン酸、リジン、スレオニン、セリン等のアミノ酸類が急激に消費され、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸等の低類脂肪酸やアンモニアが増加し、強い腐敗臭が発生した。

(4) 発酵初期及び後期に乳酸菌の増殖が認められ、後期には非産膜性の酵母が顕著に増殖し、漬液が強く混濁したが、その後非産膜性の酵母は速かに死滅した。その後は好気性細菌が増殖し腐敗へと進んだ。

終りに臨み、本研究を開始するに当り、快く協力して頂いた飛騨農産(株)の三ツ畑祥一氏に深く感謝します。

なお、本報告の概要は、昭和 56 年度日本食品工業学会大会にて発表した。

文 献

- 1) 北原覚雄編：乳酸菌の研究（東京大学出版会），p. 507（1966）.
- 2) 岩井正憲・今原広次・万 雄治・中沢敏雄：醗酵工学，**43**，791（1965）.
- 3) 中山大樹：農化，**23**，497（1951）.
- 4) 中山大樹・小池弘子：醗酵工学，**43**，157（1965）.
- 5) 中山大樹・小池弘子：醗酵工学，**43**，799（1965）.
- 6) 中山大樹・大場茂明：かん詰時報，**42**，36（1963）.
- 7) 宮尾茂雄・青木睦夫：日食工，**26**，444（1979）.
- 8) 青木睦夫・宮尾茂雄：日食工，**26**，447（1979）.

（昭和 56 年 8 月 5 日受理）