

アサリ (*Venerupis semidecusata. Deshayes*)

の食品化学的研究 (第3報)

アサリの有機酸について

長 田 博 光 岡 屋 忠 治

Chemical Studies of Baby Clam,
(*Venerupis semidecusata. Deshayes*)—III

The Organic Acid Content in Baby Clam

Hiromitu Osada and Chuji Okaya

These series of experiments were carried out in order to elucidate the effects of organic acids on the flavor and taste of canned baby clam.

The present paper deals with the qualitative and quantitative analyses of organic acids in baby clam and the chemical change of canned baby clam with reference to the organic acids content in it by heat processing.

1) By paper partition chromatography, the existence of propionic acid, formic acid, pyruvic acid, succinic acid, lactic acid, malic acid, citric acid and tartaric acid were confirmed for meat of baby clam. (see Table 3, Fig. 1—6)

2) By means of silica gel column chromatography, it was found that the amounts of organic acids were about 2078 mg% in the baby clam, 294 mg% in the meat of canned baby clam and 115 mg% in the outer liquid of canned baby clam, respectively.

70~80 per cent of organic acids in baby clam was proved to be succinic acid.(see Table 4)

貝類の有機酸に関する研究は比較的少なく、堀口氏¹⁾によるアコヤガイ、イケチョウガイの有機酸分析および青木氏²⁾による貝類中のコハク酸の定量などが見られる程度である。しかしコハク酸のような重要な呈味成分が見出される意義を考えるともっと多くの研究が出て良いと思われ、幸い先きにアサリの糖について研究をしたので、さらに有機酸について研究を進めることにしたので以下にその結果を報告する。

実 験 方 法

試料：市販アサリ（伊勢湾産）殻巾約3cmのものを殻をこじあげムキ身に調製して実験材料とした。アサリ缶詰は充分水洗後100°C、7分間煮沸してムキ身200gをC-エナメル缶に詰め水100mlを添加して真空巻締し、15Lb 100分加熱殺菌、急冷して作製した。

分 析 方 法

I 有機酸の定性

1) 揮発性有機酸の定性^{3,4)}

試料 300g をホモジナイズし、これに水 400ml を加え、さらに濃硫酸 30ml を加えて溜液が 50ml になるまで水蒸気蒸留を行なう。その溜液をアルカリ性にして約 100ml まで減圧濃縮し、この濃縮液を H_2SO_4 で pH2 に調整して 18 時間エーテル抽出を行なう。次にエーテルを完全にとばして、エチルアルコール 5ml 加え濃硫酸 6 滴滴下、80~85°C、湯煎中で 30 分加熱してエステル化する。冷却後、濃苛性カリ、エチルアルコール溶液を滴下して中和する。次に塩酸ヒドロオキシアミン約 100mg、エチルアルコール 4ml および過剰の粒状苛性カリを加え 80~85°C、湯煎中で 10 分間加熱し、次に濾過して沈澱を少量のエチルアルコールで洗滌して濾液をほとんど蒸発乾固して、冷却後、エチルアルコール-塩酸 (2:1) を添加し、コンゴレッド紙に対して微酸性にする。この液を毛細管で濾紙に滴下し発色の程度をしらべた後、水飽和 n-ブタノールを溶媒としてペーパークロマトグラフィを行なった。

2) ケト酸の定性⁵⁾

試料 300g に 10% T. C. A 1 L を加えホモジナイズし、これに酸性白土 30g を加え振盪濾過する。濾液を 25°C に 10 分間保った後 2,4-Dinitrophenylhydrazine 溶液 (100mg を 2NHCl 25ml に溶解して濾過し氷室に貯える) 5ml を加え 38°C に 3 時間放置してヒドラゾンとなし、これを pH7.2 の磷酸塩緩衝液に溶かし、NaOH で正確に中和後、濃縮して試料として、これを 3% アンモニヤ水飽和ブタノール、あるいはブタノール:エタノール:水 (5:1:4) を展開剤としてペーパークロマトグラフィを行なった。

3) 不揮発酸の定性^{6,7,8,9,10)}

試料 300g に 70% エチルアルコール 1.5L を加えホモジナイズして、 H_2SO_4 にて pH2 に調整して 90 時間連続エーテル抽出を行なう。完了後エーテルを完全にとばし 25ml に定容し、その 2ml を 20g のシリカゲルカラムに添加して Table 1 の如き n-ブタノール、クロロホルムの展開液でカラムクロマトグラフィを行ない各区分に分ける。それぞれを弱アルカリ性にして減圧濃縮後 Amberlite IR-120 に通し、通過液は再び減圧濃縮して n-ブタノール:酢酸:水 (4:1:1) を展開剤としてペーパークロマトグラフィを行なった。

Table 1 The constituent of development solvent

1	100ml	Chloroform	100%	+	Butanol	0%
2	100ml	Chloroform	95%	+	Butanol	5%
3	100ml	Chloroform	90%	+	Butanol	10%
4	100ml	Chloroform	80%	+	Butanol	20%
6	100ml	Chloroform	75%	+	Butanol	25%
7	100ml	Chloroform	70%	+	Butanol	30%
8	100ml	Chloroform	60%	+	Butanol	40%
9	150ml	Chloroform	50%	+	Butanol	50%

II 有機酸の定量^{6,7)}

1) 生アサリの有機酸定量

生アサリムキ身 200g に 70% エチルアルコール 1 L を加え H_2SO_4 にて pH2

に調整して、2時間振盪後濾過して、濾液を NaOH にて弱アルカリ性にし、100ml まで減圧濃縮する。次に H₂SO₄ にて pH2 に調整して90時間連続エーテル抽出を行なう。完了後エーテルを完全にとばし 25ml に定容し、うち 2ml を 20g のシリカゲルカラムに添加して Table 1 の展開剤を用いてクロマトグラフィーを行ない、それぞれの酸を定量した。なおこの Table 1 の展開剤ではコハク酸と乳酸が分離できないため、次の方法により分離定量を行なった。

即ち、コハク酸、乳酸部をアルカリ性で減圧濃縮して Amberlite IR-120 (200-400 メッシュ) に通し、通過液を濃縮して一定量とし、10g のシリカゲルカラムに添加して n-ブタノール25、ベンゼン75の展開剤を用いてクロマトグラフィーを行ない定量した。

III 有機酸の回収試験

純品のプロピオン酸、醋酸、ギ酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸をそれぞれ一定量取り、H₂SO₄ にて pH2 に調整してから90時間連続エーテル抽出を行ない、完了後エーテルを完全にとばし、一定量にして全酸度を測定した。

次にこのエーテル抽出液の一部を 20g のシリカゲルカラムに添加してクロマトグラフィーを行ない、個々の有機酸の回収率を測定した。

IV 加熱が有機酸へ及ぼす影響

純品のプロピオン酸、醋酸、ギ酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸の一定量の溶液 5ml を試験管に入れ封管して 15Lb 100 分加熱後全酸度値を測定した。

実験結果および考察

I 有機酸の定性

生アサリの有機酸組成は Table 2 に見られる如き Rf 値を示す各種の酸、即ちプロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、ギ酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸であった。

なお、それぞれの既知酸の溶出位置は Table 3 に見られる如くである。

II 有機酸の定量

有機酸の定量結果は Table 4 および Fig. 1~6 の如くである。なおエーテル抽出による各種酸の回収率は Table 5 の如くでほぼ文献値と等しいことが明かである。次

Table 2 Rf value of organic acids

Organic acid	Rf Value	Organic acid	Rf Value
Propionic acid	0.68	Lactic acid	0.75
Acetic acid	0.54	Malic acid	0.54
Pyruvic acid	0.73(0.52)	Citric acid	0.33
Formic acid	0.40	Tartaric acid	0.31
Succinic acid	0.81		

Table 3 The peak effluent volume of a known organic acids

Organic acid	Peak effluent vol (ml)	Organic acid	peak effluent vol (ml)
Propionic acid	110	Lactic acid	375
Acetic acid	165	Malic acid	620
Pyruvic acid	215	Citric acid	715
Formic acid	250	Tartaric acid	845
Succinic acid	340		

に加熱による有機酸の消長は Table 6 に示され、実験条件下では熱分解の認められないことが明らかとなった。

Table 4 Organic acids content in baby clam and canned baby clam (mg per cent. in wet matter)

	Propionic acid	Acetic acid	Formic acid	Pyruvic acid	Succinic acid	Lactic acid	Malic acid	Citric acid	Tartaric acid	Moisture (%)
Raw baby clam	63.15	4.93	2.04	0.99	273.98	4.14	15.09	22.16	2.08	82.7
Canned baby clam Meat	1.84	3.96	—	3.96	53.32	2.49	0.73	1.89	—	75.8
Canned baby clam Fluid	0.72	0.53	—	1.54	6.39	0.47	—	—	0.20	91.4
Canned baby clam	1.31	2.39	—	2.61	31.63	1.56	0.40	1.04	0.09	76.5

Table 5 The recovery of organic acids in ether extracts (per cent)

	Propionic acid	Acetic acid	Formic acid	Pyruvic acid	Succinic acid	Lactic acid	Malic acid	Citric acid	Tartaric acid	Total acid
No. 1	72.4	92.0	59.7	100	100	100	100	100	100	87.4
No. 2	89.2	95.5	42.6	100	100	100	100	100	100	91.9
No. 3	91.5	100	49.5	100	100	100	100	100	100	93.4
Reference value	93.0	102	98	65	94	98	100	83	92	91.7

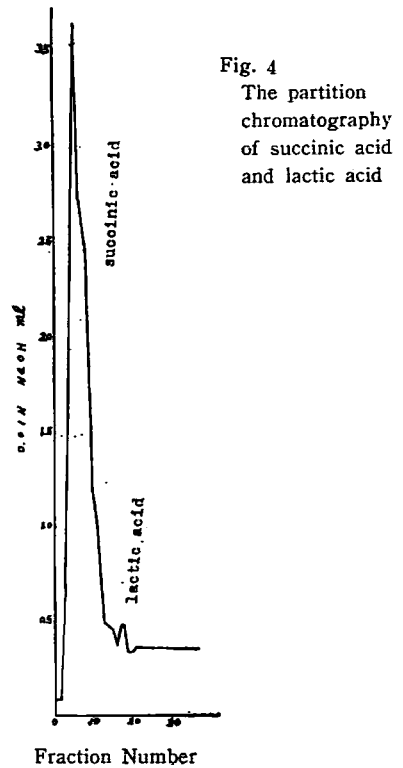
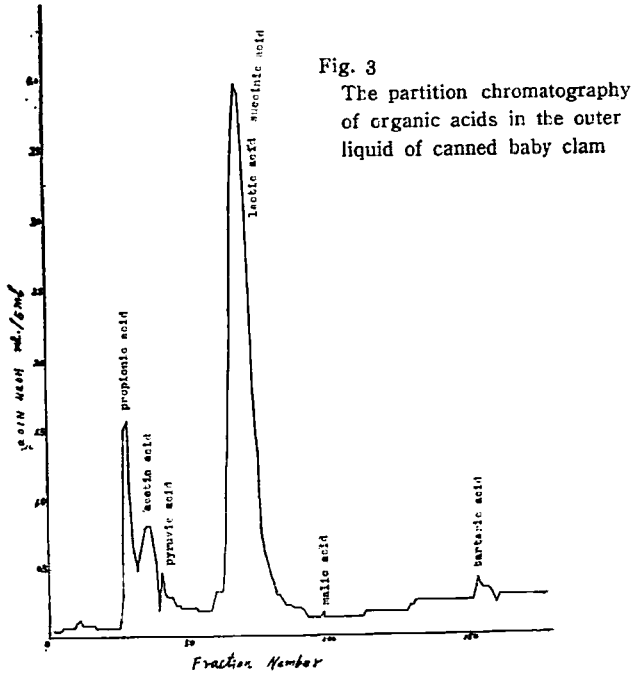
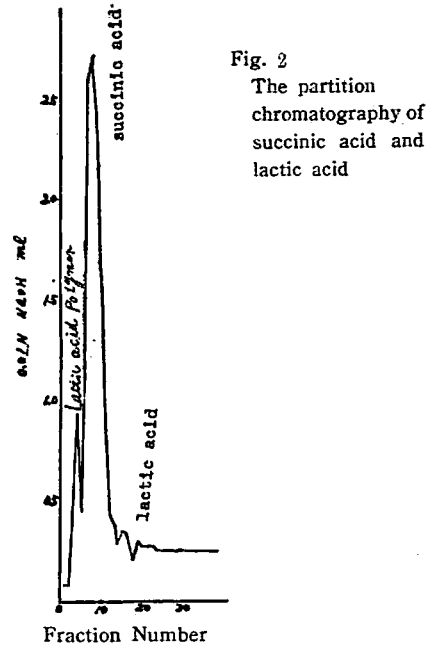
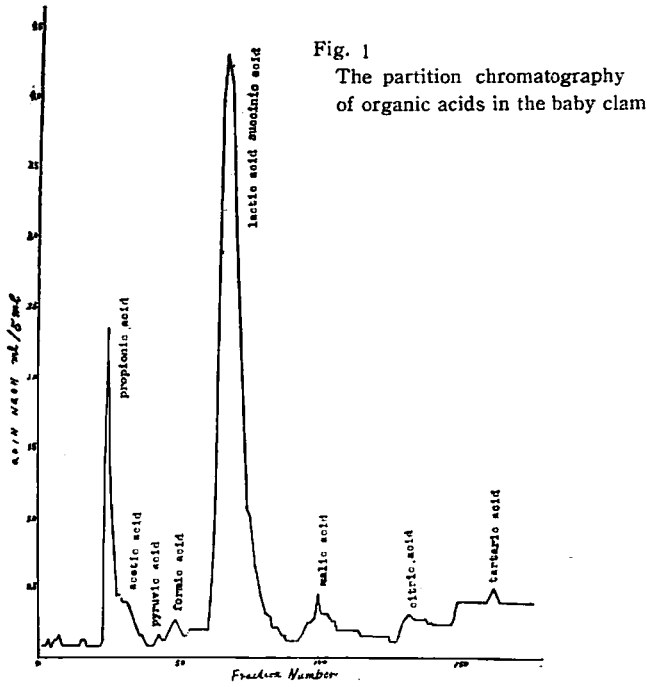
Table 6 Prosperity and decay of organic acids by heat processing (per cent)

	Propionic acid	Acetic acid	Formic acid	Pyruvic acid	Succinic acid	Lactic acid	Malic acid	Citric acid	Tartaric acid
No. 1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
No. 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100

以上の表よりさらに考察してみると、アサリにはプロピオン酸、酢酸、ギ酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸の含まれることが明らかとなり、しかもこれらの中コハク酸が圧倒的に多いことが判る。従ってアサリの呈味成分の主体の一つは明かにコハク酸による。

次に缶詰にした場合にはピルビン酸以外の有機酸はその減少度が激しく、前記したような呈味成分の主体と考えられるコハク酸については約半(内部)に減少している点が注目される。これらの酸の減少は Table 6 で示されるように加熱によっての分解は考えられないから缶詰製造過程で7分間煮沸を行なって身を取る際の逸出と考える。

なおこの点が生のものに比べて缶詰の味が劣るといわれる原因をなしていると思われる。勿論肉の加熱収縮に伴う有機酸の液汁への逸出も当然考えられる。また蒸煮ムキ身調製後、除砂のための水洗によってもかなり逸出するものと考えられる。



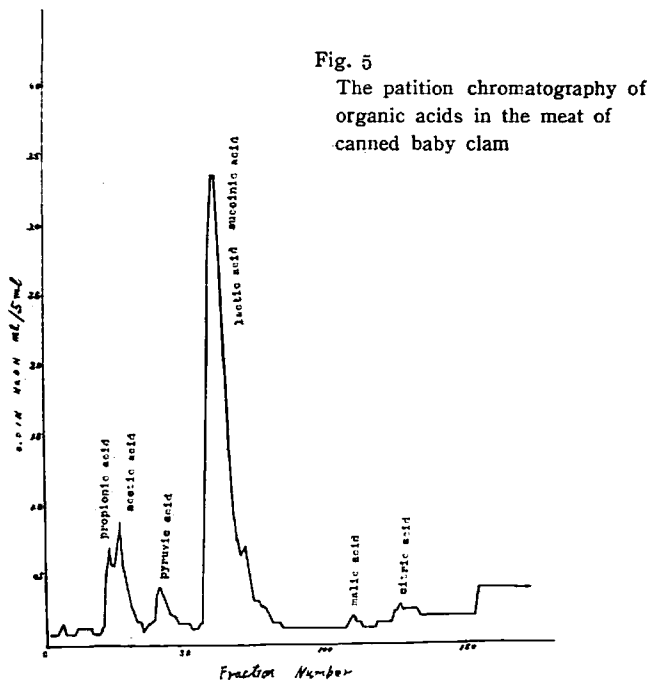
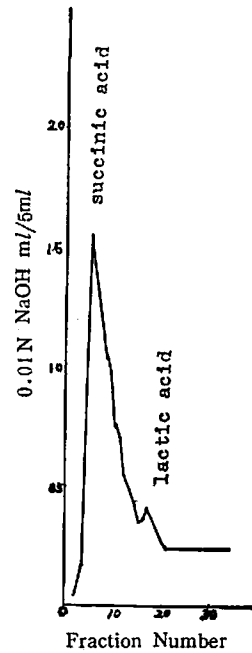


Fig. 5
The partition chromatography of
organic acids in the meat of
canned baby clam

Fig. 6 The partition chromatography of
succinic acid and lactic acid



要 約

1. 生アサリの有機酸をペーパークロマトグラフィー、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって定性、定量を行なった結果、生アサリにはプロピオン酸、酢酸、ギ酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸の九種類の有機酸の存在を確認した。それぞれを定量した結果、有機酸のうち約76%がコハク酸であることが証明された。

2. 缶詰にしたアサリの有機酸について定量を行なったところ生のものに比べて肉部の全有機酸は $\frac{1}{2}$ に減少した。116°C、100分の加熱によっては各有機酸は分解しないから、それは蒸煮ムキ身を作る際の逸出と蒸煮ムキ身の殺菌加熱による筋肉収縮に伴う減少に原因するものである。

本論文の御校閲をいただいた東北大学農学部水産化学教室土屋靖彦教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) 堀口吉重：日水誌，26，695（1960）
- 2) 青木克：農化，8，867（1932）
- 3) 井上吉之，野田万次郎：農化，24，295（1950）
- 4) 谷川英一，元広輝重：缶詰時報，40，44（1961）
- 5) Cavallin, Frontall. D. N. and Toshi. G.: Nature, 163, 568（1949）
- 6) Bulen, W. A., Varnel, J. E. and Burrell, R. C.: Anal. chem, 24, 187（1952）
- 7) Buch, M. L., Porter, W. L.: Anal. chem, 24, 489（1952）
- 8) 豊島治男，上田隆蔵：醸酵工学誌，38，230（1960）
- 9) Neish, A. C.: National Res. council of canad Anal, Methods for Bacterial Fermentation No. 46-8-3
- 10) 川岸舜朗，平野進，好井久雄：農化，35，347（1961）