

# 水産物の有機酸に関する研究—I

水産物の有機酸の分布について

長 田 博 光

## STUDIES ON THE ORGANIC ACIDS IN MARINE PRODUCTS - I DISTRIBUTION OF THE ORGANIC ACIDS IN MARINE PRODUCTS

Hiromitu Osada

The present study was planned as means to study the metabolism of organic acids in marine products, reference between organic acids and taste or freshness.

Analysis of organic acids were made by partition chromatography using silica gel on oyster, clam, yellowfish, mackerel, lobster and prawn.

The results obtained were as follows :

- 1 The amounts of organic acids in clam were 4.96 mg % of propionic acid, 8.94 mg % of acetic acid, 8.10 mg % of pyruvic acid, 79.83 mg % of succinic acid, 26 mg % of lactic acid, 9.12 mg % of oxalic acid, 4.62 mg % of malic acid and 6.65 mg % of citric acid, respectively.
- 2 The amounts of organic acids in oyster were 32.1 mg% of propionic acid, 25.56 mg% of acetic acid, 7.84 mg% of pyruvic acid, 59.12 mg% of succinic acid, 52.29 mg% of lactic acid, 2.84 mg% of malic acid and 9.90 mg% of citric acid, respectively.
- 3 The amounts of organic acids in the meat of yellowfish were 4.52mg% of propionic acid, 6.72 mg% of acetic acid, 13.91 mg% of pyruvic acid, 238.95 mg% of succinic acid, and 244.44 mg% of lactic acid, respectively.
- 4 The amounts of organic acids in the meat of mackerel were 11.4 mg % propionic acid, 9.06 mg% of acetic acid, 10.04mg% of pyruvic acid, 15.2 mg% of succinic acid and 684 mg% of lactic acid, respectively.
- 5 The amounts of organic acids in lobster were 4.44 mg% of propionic acid, 4.26 mg% of acetic acid, 7.40 mg% of pyruvic acid, 26.55 mg% of succinic acid, 232 mg% of lactic acid, 18.98 mg% of pyroglutamic acid and 3.21 mg% of oxalic acid, respectively.
- 6 The amounts of organic acids in prawn were 6.96 mg% of propionic acid, 5.16 mg% of acetic acid, 6.60 mg% of pyruvic acid, 48.26 mg% of succinic acid, 65.00 mg% of lactic acid, 8.4 mg% of pyroglutamic acid and 2.55 mg% of oxalic acid, respectively.

有機酸は生体内に於ける代謝に関して、あるいは鮮度、呈味に関して非常に関係が深い。しかしこれまでに水産物の有機酸について研究されたものは比較的少なく、青木<sup>1)</sup>による貝類のコハク酸について、清水<sup>2)</sup>らによるアオリイカ肉エキスの有機酸量について、中江<sup>3)</sup>によるイワシエキスの有機酸、天野<sup>4)</sup>による塩蔵須の子中の有機酸について、更に F. Filling<sup>5)</sup>らによるマグロ肉の鮮度とコハク酸について、他 2, 3 を数える程度である。これらの究究から水産物の有機酸代謝、有機酸と鮮度との関係、有機酸と水産物の呈味との関係について知るにはまだまだ不十分である。そこで今回著者はそれらを知る一段階として魚類、貝類、甲殻類の有機酸をシリカゲルクロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィーを用いて分離定量を行ったので、その結果を報告する。

## 1. 実験方法

### 1.1 供試試料

- ハマグリ：5月伊勢湾産，体巾3～4cm  
カキ：5月広島産冷凍ムキ身，体巾3～4cm  
ハマチ：7月瀬戸内産，体長60cm，体巾12cm，体重1770g  
サバ：7月日本海産，体長35cm，体巾7.5cm，体重600g  
イセエビ：7月伊勢湾産，体長18.5cm，体巾45cm，重150g  
クルマエビ：7月瀬戸内産，体長21cm，体巾3cm，体重63g

以上の6種類を供試試料とした。

### 1.2 シリカゲルの調整<sup>6)</sup>

国産関東化学製シリカゲル(100～200メッシュ)を5倍量の20%酢酸に48時間浸漬し，その間時々攪拌した。上澄液を除去し，更に2倍量の20%酢酸で洗って，次に温水でpH 5.0～5.5まで洗浄し，150°Cで一晩乾燥した。

### 1.3 有機酸の分析方法

各々肉部100gをホモジナイズし，5倍量の70%エチルアルコールを加え，硫酸でpH 2.0に調整し，2時間振盪後<sup>7)</sup> 濾過，残渣は更に5倍量の70%エチルアルコールで抽出し，<sup>8)</sup> 濾液を合わせて苛性ソーダで弱アルカリ性にして，60°C以下で約100mlまで減圧濃縮した。この濃縮液を硫酸でpH 2に調整した後，ソックスレーの液体抽出器にて120時間連続エーテル抽出を行い，エーテルを完全に除去し，水を加え10mlとし試料とした。そしてMarvel<sup>7)</sup>，上田の方法にしたがって分別定量を行った。なお各区分の同定にはペーパークロマトグラフィーを用いた。すなわち揮発性酸部はヒドロキザム酸<sup>6)</sup>として，<sup>9)</sup> ケト酸部はヒドラゾンとして，他はそのままペーパークロマトグラフィーを行った。なお乳酸はSummerson<sup>10)</sup>の比色法により定量した。

## 2. 実験結果ならびに考察

以上の実験結果はFig1—6並びにTable Iに示した如くであった。

すなわち，ハマグリはプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，シュール酸，リンゴ酸クエン酸を含んでいた。カキはプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，リンゴ酸，クエン酸を含んでいた。ハマチ内部はプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，を含んでいた。ハマチ内蔵はプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，ピログルタミン酸，シュール酸を含んでいた。サバ内部はプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸を含んでいた。サバ内蔵はプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，ピログルタミン酸，リンゴ酸，クエン酸を含んでいた。イセエビはプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，ピログルタミン酸シュール酸を含んでいた。又クルマエビはプロピオン酸，酢酸，ピルビン酸，コハク酸，乳酸，ピログルタミン酸，シュール酸を含んでいた。

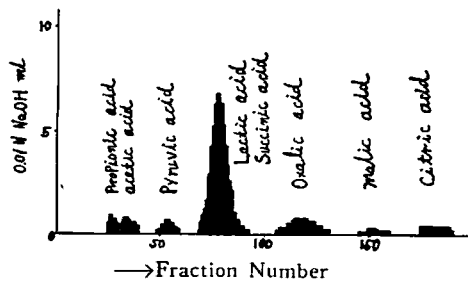


Fig. 1 The partition chromatogram of organic acid in clam (*Meretrix meretrix lusoria*)

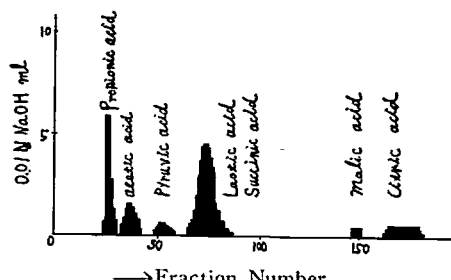


Fig. 2 The partition chromatogram of organic acid in oyster (*Ostrea gigas*)

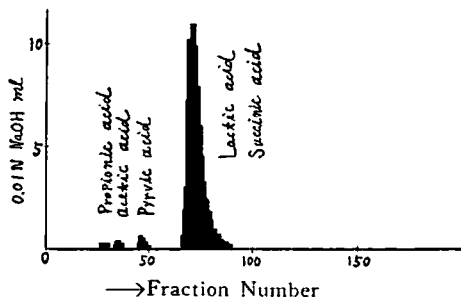


Fig. 3 The partition chromatogram of organic acid in meat of yellowfish (*Seriola quinqueradiata*)

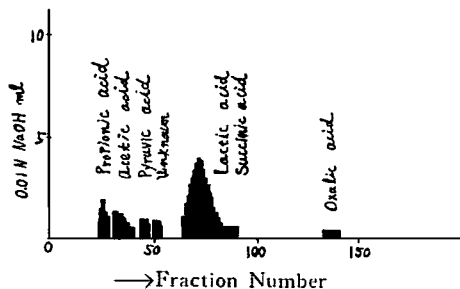


Fig. 4 The partition chromatogram of organic acid in the internal organs of yellowfish (*Seriola quinqueradiata*)

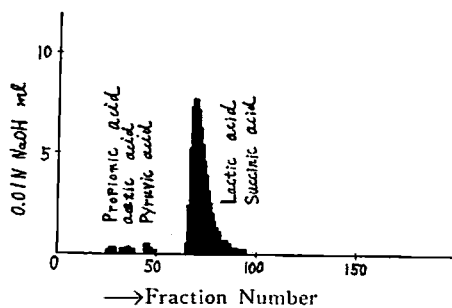


Fig. 5 The partition chromatogram of organic acid in meat of mackerel (*Scomber japonicus*)

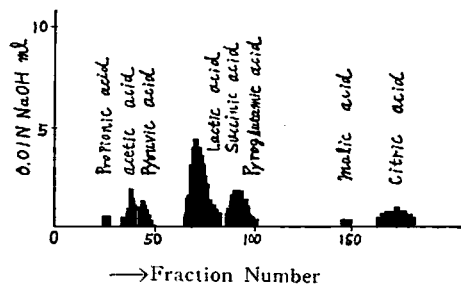


Fig. 6 The partition chromatogram of organic acid in the internal organs of mackerel (*Scomber japonicus*)

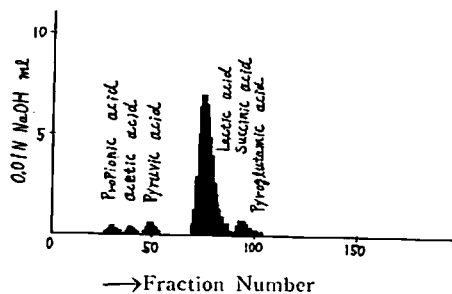


Fig. 7 The partition chromatogram of organic acid in lobster (*Panulirus japonicus*)

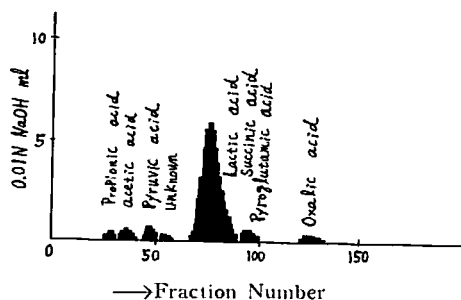


Fig. 8 The partition chromatogram of organic acid in prawn (*Penaeus semisulcatus*)

Table I. Organic acids contents in marine products (mg per cent in wet matter)

	Propionic acid	Acetic acid	Pyruvic acid	Succinic acid	Lactic acid	Pyroglutamic acid	Oxalic acid	Malic acid	Citric acid	Moisture (%)
Clam ( <i>Meretrix meretrix lusoria</i> )	4.96	8.94	8.10	79.83	26.00	—	9.12	4.62	6.65	87.40
Oyster ( <i>Ostrea gigas</i> )	32.12	25.56	7.84	59.12	52.29	—	—	2.84	9.90	77.00
Meat of Yellowfish ( <i>Seriola quinqueradiata</i> )	4.52	6.72	13.91	238.95	244.44	—	—	—	—	65.60
Internal organs of Yellowfish ( <i>Seriola quinqueradiata</i> )	20.50	29.70	15.23	39.84	49.77	17.52	5.98	—	—	51.20
Meat of Mackerel ( <i>Scomber japonicus</i> )	11.40	9.06	10.04	15.21	684.00	—	—	—	—	72.00
Internal organs of Mackerel ( <i>Scomber japonicus</i> )	1.11	12.18	10.92	19.6	98.60	33.51	—	2.73	15.60	51.00
Lobster ( <i>Panulirus japonicus</i> )	4.44	4.26	7.40	26.55	232.00	18.98	3.21	—	—	77.60
Prawn ( <i>Penaeus semisulcatus</i> )	6.96	5.16	6.60	5.900	130.00	8.40	2.55	—	—	79.20

以上の実験結果からわかるように、いずれもコハク酸、乳酸が全有機酸のうち大部分を占めていた。このことはこれらのコハク酸、乳酸が魚類、甲殻類の呈味成分の大きな因子と考える。また、酢酸、ピルビン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸の存在よりTCAサイクルを経て有機酸の代謝が行なわれるものとする。

### 3. 要 約

- 3.1 魚類、貝類、甲殻類のうちハマグリ、カキ、サバ、ハマチ、イセエビ、クルマエビの6種類について有機酸をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離定量した。
- 3.2 上記6種類の水産物の有機酸としてプロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、コハク酸、乳酸、ピログルタミン酸、シュウ酸、リンゴ酸、クエン酸の存在を確認した。
- 3.3 これら有機酸のうちの大部分はコハク酸、乳酸であった。

### 文 献

- 1) 青木克：農化，8，867 (1932)
- 2) 清水亘：日水誌，15，35 (1948)
- 3) 中江正：醸造学誌，19，243 (1941)
- 4) 天野慶之：日水誌，16，523 (1951)
- 5) Filling, F: J. Ass. Offic. Agr. Chem., 33, 842 (1950)
- 6) 川岸舜郎：農化，35，347 (1961)
- 7) Marvel, C: J. Am. Chem. Soc., 72, 2642 (1950)
- 8) 上田隆蔵：醸酵工学誌，37，94 (1959)
- 9) 長田博光：本誌，6，54 (1964)
- 10) Summerson, W. H: J. Biol. Chem., 138, 535 (1941)