

# 水産物の有機酸に関する研究—Ⅳ

貯蔵中に於けるアサリの有機酸含量の変化について

長田博光・後藤郁子

## STUDIES ON THE ORGANIC ACIDS IN MARINE PRODUCTS—Ⅳ. ON THE CHANGES IN THE AMOUNTS OF ORGANIC ACIDS IN BABY CLAM DURING THE STORAGE

Hiromitu Osada and Ikuko Goto

The present paper deals with the changes in the amounts of organic acids in homogenized and intact baby clams respectively during the storage at 5°C.

The results obtained were as follows:

(1) In the case of storage under the condition that baby clam was homogenized, the amounts of succinic acid, fumaric acid, lactic acid, acetic acid, oxalic acid and malic acid in the muscle were increased in proportion to the increase of storage period, but the amounts of other organic acids were scarcely changed, while in the viscera, the amount of lactic acid was increased in proportion to the increase of storage period, but the amounts of other organic acids were decreased on the second day of storage.

(Table 1, 2)

(2) When baby clam was living, baby clam contained about 80% of the amounts of all organic acids in the viscera and contained about 20% of those in the tissue.

(Table 1, 2)

(3) In the case of storage under the condition that baby clam was intact, the amount of fumaric acid was remarkably decreased, while the amounts of other organic acids were scarcely changed. (Table 3)

Generally, it was found that the amounts of fumaric acid and lactic acid were increased, but the amounts of other organic acids were decreased during the storage.

アサリ、ハマグリ、シジミなどの煮汁は非常に美味であるが、その旨味はコハク酸の塩によると藪田は述べている。青木<sup>1)</sup>は、この説を確かめるために貝類のコハク酸含量を調べた結果、シジミには142mg%, 貝柱には370mg%, アサリには330mg%, ハマグリには142mg%, 赤貝には101mg%, カキには52mg%, バカ貝には27mg%, アワビには25mg%含んでいることを見出し、コハク酸は貝柱のごとく美味なもの、あるいはシジミ、アサリ、ハマグリなどの煮汁の旨味に富んでいるものに比較的多く含まれていると述べている。しかし最近、鴻巣<sup>2,3)</sup>らはアサリにはコハク酸は35mg%しか含まれておらず、食味試験の結果、コハク酸は旨味にあまり関係がないと述べている。また、貯蔵中にコハク酸は増加すると報告している。

著者<sup>4)</sup>は第2報においてアサリの有機酸含量は産卵期、あるいは季節と密接な関係がある。すなわち産卵前に多く、産卵期に入ると急激に減少すること。また、冬期に著しく少ないことを報告している。

本報は鴻巣らの説を確かめるとともに、コハク酸以外の有機酸についても、その貯蔵中における変化について調べたので結果を以下に報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

1・1. 10月伊勢湾産、大阪中央市場に水揚げされたアサリ(殻幅3.5×4.0cm)を筋肉部、内臓部に分けてホモジナイズし、そのホモジネートを5°Cに貯蔵し有機酸分析の試料とした。

1・2. 1月伊勢湾産、大阪中央市場に水揚げされたアサリ(殻幅3.5×4.0cm)を殻付のまま5°Cに貯蔵し有機酸分析の試料とした。

### 2. 有機酸の抽出法

試料100gに10倍量の70%エチルアルコールを加え、硫酸でpH2.0に調整して2時間攪拌した後、濾過し、残渣は再度70%エチルアルコールで抽出し、濾液を合わせて水酸化ナトリウムでpH9.0に調整し、沈澱を除去した後、60°C以下にて約100mlまで減圧濃縮する。

濃縮液は硫酸でpH2.0に調整し、ソックスレーの液体抽出器によりエーテルで120時間連続抽出を行ない、終了後エーテルを完全に除去し、残渣を水に溶解して一定量とする。

### 3. 定量方法

3・1. 有機酸の分別定量は第1報に準じて行なった。

3・2. 乳酸の定量はBarker, Summerson<sup>6)</sup>の方法に準じて行なった。

3・3. 揮発性塩基窒素の定量は富山<sup>7)</sup>の方法に準じて行なった。

## 結果と考察

アサリの筋肉部、内臓部の有機酸の貯蔵中における変化は表1、2に示したごとくである。貯蔵中におけるコハク酸含量の変化は筋肉部では4日目まで徐々に増加し、5日目に減少していた。一方、内臓部では2日目に減少が認められたが、3日目には増加し、4日目には再び著しく減少し、5日目にはまた増加が認められた。このようにコハク酸は筋肉部では一定期間までは貯蔵日数の増加とともに増加することが認められたが、内臓部でははっきりとした傾向は認められなかった。一般にコハク酸はアサリの生存時、その大部分は内臓に蓄積されているものと考えられる。また、コハク酸はアサリが活着している時すでに317mg%と非常に多量見出されているが、これはカキのグリコーゲンのごとくエネルギー源として蓄積されているものか、あるいはフマル酸への転移経路が阻止されたために蓄積したものか、あるいはまたコハク酸脱水素酵素活性が弱いために蓄積したものか、三者のうちいずれかであろうと考える。

乳酸含量の貯蔵中における変化は筋肉部、内臓部ともに貯蔵日数の増加とともに増加していることが認められた。しかし、両者における乳酸量の増加の割合は内臓部のほうが筋肉部よりも大であった。アサリの場合、乳酸量の増加は魚類のそれに比べて非常に緩慢であるが、このことはアサリの解糖作用が魚類の解糖作用よりも弱いためと考えられる。

フマル酸含量の貯蔵中における変化は筋肉部では貯蔵日数の増加とともに増加していたが、一方、内臓部ではコハク酸と同様に2日目に減少し、3日目には一時増加が認められたが、4日目には再び著しく減少し、5日目にはまた増加していた。このようにフマル酸は筋肉部では貯蔵中に増加することが認められたが、内臓部でははっきりとした傾向は認められなかった。フマル酸はアサリの生存時、その大部分は内臓部に含まれているものと考えられる。また、生存時

Table I. Changes in the amounts of organic acids and volatile basic nitrogen in tissue of baby clam during the storage at 5°C(mg% in wet matter)

Organic acid	Days	1	2	3	4	5
Butyric acid		35.8	27.2	35.8	61.8	67.6
Propionic acid		19.1	20.6	17.9	19.2	49.3
Acetic acid		33.4	34.4	52.4	56.2	75.7
Pyruvic acid		23.6	16.9	10.9	11.4	—
Fumaric acid		31.0	75.6	157.1	152.9	270.5
$\alpha$ -Ketoglutaric acid		5.7	—	—	—	23.4
Succinic acid		78.9	80.2	91.0	113.3	84.7
Lactic acid		12.5	15.6	48.5	100.0	123.1
Pyroglutamic acid		—	—	—	—	—
Oxalic acid		8.6	45.4	68.4	55.8	101.9
Malic acid		11.3	31.8	34.4	24.0	52.7
Volatile basic nitrogen		8.57	15.14	15.43	16.57	16.57

Table II. Changes in the amounts of organic acids and volatile basic nitrogen in viscera of baby clam during the storage at 5°C (mg% in wet matter)

Organic acid	Days	1	2	3	4	5
Butyric acid		86.1	52.8	84.0	59.9	63.4
Propionic acid		55.5	38.5	31.7	28.3	41.4
Acetic acid		136.1	66.3	63.7	35.4	118.3
Pyruvic acid		—	—	—	19.7	25.5
Fumaric acid		231.0	187.9	207.7	57.8	364.8
$\alpha$ -Ketoglutaric acid		13.7	11.7	—	—	—
Succinic acid		238.4	122.0	178.8	44.6	183.5
Lactic acid		45.0	77.9	147.6	136.3	180.4
Pyroglutamic acid		40.3	—	—	28.9	—
Oxalic acid		110.6	89.9	69.0	76.5	124.7
Malic acid		103.2	38.9	29.1	44.0	37.1
Volatile basic nitrogen		8.57	15.71	18.00	20.00	21.43

Table III. Changes in the amounts of organic acids and volatile basic nitrogen in an intact baby clam during the storage at 5°C (mg% in wet matter)

Organic acid	Days	1	2	3	4	5	6
Butyric acid		23.5	38.6	17.3	24.5	14.9	18.1
Propionic acid		31.6	30.7	29.3	18.7	28.6	22.5
Acetic acid		23.5	37.9	13.5	11.4	24.0	17.9
Pyruvic acid		—	9.5	4.4	5.6	4.9	6.4
Fumaric acid		78.1	119.0	17.6	17.6	52.4	43.9
$\alpha$ -Ketoglutaric acid		13.7	6.7	9.3	5.2	13.3	11.7
Succinic acid		32.7	36.1	29.0	31.7	29.4	36.0
Lactic acid		19.1	26.3	4.7	8.8	14.7	18.
Oxalic acid		28.9	39.9	19.8	19.6	29.4	27.8
Malic acid		18.8	23.1	10.6	14.0	16.8	22.7
Volatile basic nitrogen		8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4

すでに 262mg% と非常に多く含まれているが、このことはコハク酸と同様にエネルギー源として蓄積されたものか、あるいはリンゴ酸への転移経路が阻止されたために蓄積したものか、あるいはまたフマラーゼ活性が弱いために蓄積したものかのいずれかであろうと考える。

リンゴ酸含量の貯蔵中における変化は筋肉部では一時減少がみられた以外、漸次わずかに増加していた。一方、内臓部では2日目に著しく減少し、以後は殆んど変化が認められなかった。

シュウ酸含量の貯蔵中における変化は筋肉部では貯蔵日数の増加とともに著しい増加が認められたが、一方、内臓部では3日目まで漸次減少し、4日目から増加していることが認められた。このような筋肉部におけるシュウ酸の蓄積は殻の形成と密接な関係があるものと考えられる。

酢酸含量の貯蔵中における変化は筋肉部では貯蔵日数の増加とともに、わずかな増加が認められた。一方、内臓部では4日目まで減少していたが、5日目には増加していた。このことは貯蔵

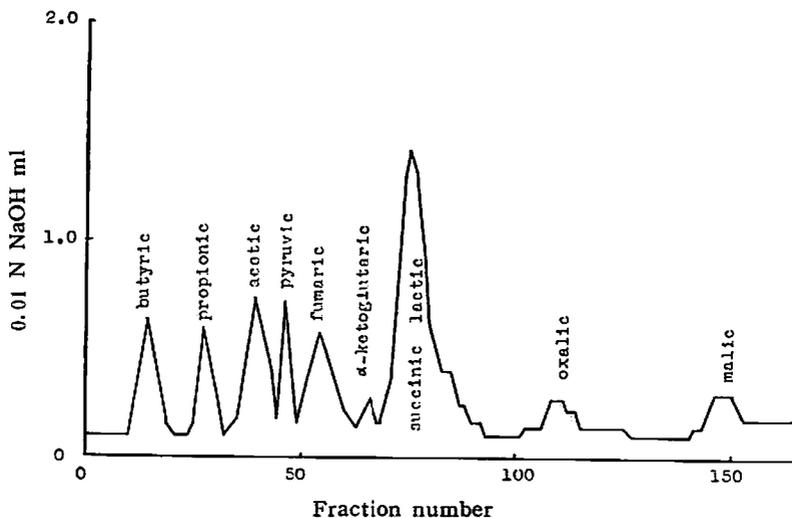


Fig. 1 Partition chromatogram of organic acids in tissue of baby clam

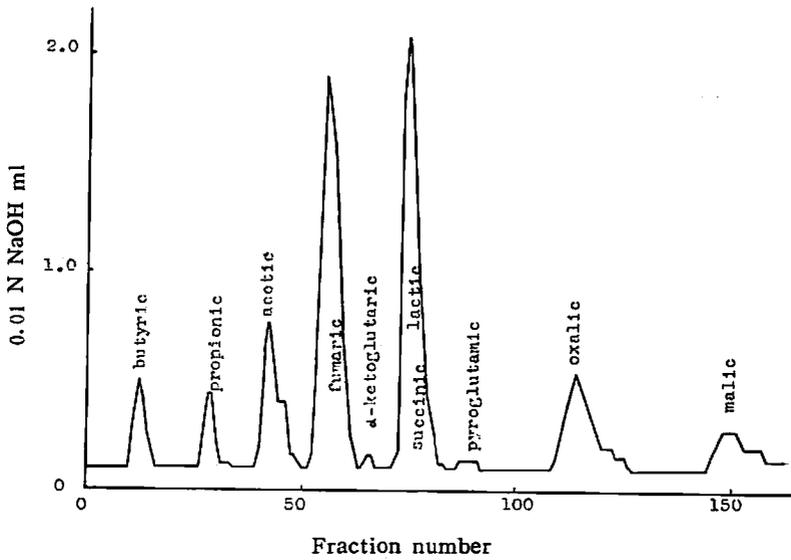


Fig. 2 Partition chromatogram of organic acids in viscera of baby clam

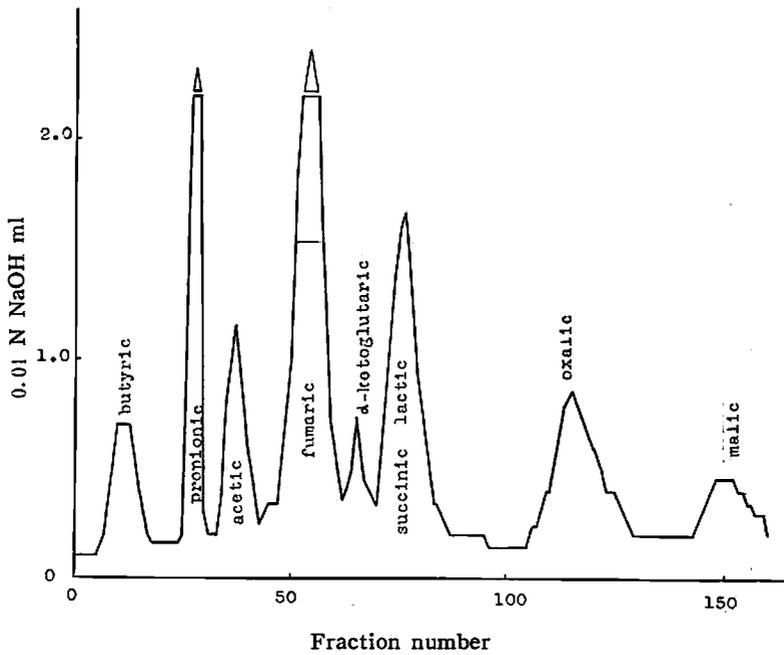


Fig. 3 Partition chromatogram of organic acids in baby clam(whole)

中に筋肉、あるいは内臓に含まれていた脂肪などの分解によって酢酸が形成されたためと考えられる。

プロピオン酸含量は貯蔵中にはあまり変化は認められなかった。また、酪酸含量は貯蔵中に筋肉部ではやや増加していたが、内臓部ではあまり変化は認められなかった。

一般にアサリの有機酸は生存時には、その大部分は内臓部に蓄積されているものとする。

殺付のまま5°Cに貯蔵したアサリの有機酸含量の貯蔵中における変化は表3に示したごとく、コハク酸含量の変化は殆んど認められず、またフマル酸以外の有機酸も殆んど変化が認められなかった。フマル酸は2日目に増加がみられ、3日目には著しい減少が認められた。このように殺付のまま低温に貯蔵した場合、有機酸含量はあまり変化が認められなかった。本実験においては鴻巣らの述べているような著しいコハク酸含量の増加は認められなかった。また、全有機酸量は10月のアサリに比べて1月のアサリは著しく少ないことを認めた。

## 要 約

1. 貯蔵中におけるアサリの有機酸含量の変化について調べた。
2. ホモジネートにして貯蔵した場合、筋肉部ではコハク酸、フマル酸、乳酸、酢酸、シュウ酸、リンゴ酸の増加が認められ、他の有機酸はあまり変化が認められなかった。一方、内臓部では乳酸の増加が認められた以外、他のすべての有機酸は2日目に減少していることが認められた。
3. アサリが生存している時、全有機酸の約8割は内臓に、残りの2割が筋肉に含まれていることを認めた。
4. 殺付のまま貯蔵した場合、フマル酸以外の有機酸は殆んど変化が認められなかった。フマル酸は貯蔵中に増加していることを認めた。
5. 全有機酸量は10月のアサリに比べて1月のアサリは著しく少ないことが認められた。

## 文 献

- 1) 青木克：農化，8，867（1932）
- 2) 鴻巣章二，藤本健四郎，橋本芳郎：日水誌，31，680（1965）
- 3) 鴻巣章二，柴生田正樹，橋本芳郎：日本水産学会昭和41年度秋季大会講演要旨
- 4) 長田博光：栄養と食糧，19，207（1966）
- 5) 長田博光：本誌，7，271（1966）
- 6) Barker, S. B. Summerson, W. H.: J. Biol. Chem., 138, 535（1941）
- 7) 富山哲夫，原田悠三：日水誌，18，112（1952）