

# 茸類の有機酸組成について

橋本一哉・磯部信昭・高橋善次郎

## STUDIES ON THE ORGANIC ACIDS IN EDIBLE MUSHROOMS

Kazuya Hashimoto, Nobuaki Isobe and Zenjiro Takahashi

The organic acids in several fresh and canned edible mushrooms were analyzed by the partition chromatography with silica gel.

It was found that the amounts of organic acids in the caps of mushrooms were higher than those in the stems (Table 2,3).

The composition of the organic acids in mushroom were acetic, fumaric, succinic, proglutamic, oxalic, malic and citric acids, and some unidentified acids were also detected (Fig. 2-5).

Malic acid was the main component amounting 30-50% of the total organic acids of mushrooms, but matsutake, a Japanese edible mushroom, contains greater amount of fumaric acid than of malic acid (Table 3).

From these results and in comparison of the compositions of organic acids in canned mushrooms with those of raw mushrooms, it is assumed that the total amounts of organic acids decrease during the canning process (Table 5,6).

### 結 論

有機酸は茸類の物質代謝において重要な役割りを果しているが、缶詰食品としても子実体に含まれている各種有機酸が、風味に重要な影響を与えるものと考えられるので、生鮮茸および市販茸水煮缶詰中に含まれる有機酸組成およびその分布について、検討した結果を報告する。

### 実 験 方 法

#### 1. 供 試 料

生鮮試料としてマッシュルーム (*Agaricus bisporus*) は、当研究所にて栽培したもの、シイタケ (*Lentinus edodes*)、ナメタケ (*Pholiota nameko*)、松茸 (*Tricholoma matsutake*) は市販品、の4種を蓋部と茎部に分けて供試した。

缶詰試料としては上記の他にエノキタケ (*Flammulina velutipes*) および草茹 (*Volvariella escutenta*) いずれも市販品を供試した。

#### 2. 有機酸の分別定量<sup>1)</sup>

有機酸はエーテル連続抽出法で、96時間抽出を行ない W. A. BULLEN<sup>2)</sup> C. S. MAVEL<sup>3)</sup> らのシリカゲルクロマトグラフィーを使用する elution analysis を用いて行なった。

### 3. 既知酸による回収試験

酢酸、フマル酸、コハク酸、ピログルタミン酸、蔞酸、リンゴ酸、クエン酸からなる有機酸混合物について、エーテル処理および elution analysis を行なった。

添加量と回収率の関係は Table. 1, Fig. 1 に示すように、いずれも 90% 以上の高率で回収できた。

Table 1 The peak effluent volume and recovery of a known organic acid

No.	Acids	Fraction No.	Peak E. V.		Amount added ml	Amount found ml	Recovery %
			F No.	ml			
2	acetic	9...12	9	45	16.94	15.64	92.3
3	fumaric	16...23	20	100	21.25	21.19	99.7
4	succinic	28...32	29	145	18.22	17.88	98.1
5	pyroglutamic	36...46	39	195	15.27	14.21	93.1
6	oxalic	55...63	58	290	14.40	14.32	99.4
7	malic	75...84	78	390	16.28	15.68	96.3
8	citric	92...99	94	470	14.16	13.88	98.0

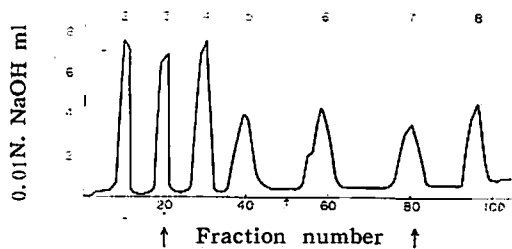


Fig. 1 Chromatographic separation of authentic organic acids

### 実験結果および考察

#### 1. 生鮮茸に含まれる有機酸組成

マッシュルーム、ナメタケ、シイタケおよび松茸の生鮮物中に含まれる有機酸のクロマトグラムをそれぞれ Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 5 に例示した。また Table 2 および Table. 3 にこれら茸子実体中に含有する各種有機酸組成を示した。

一般に生鮮茸中に分布する有機酸組成は 8 種類で、蓋部の有機酸含有量は、基部よりも多く、いずれもリンゴ酸とフマル酸が主な有機酸であった。

全有機酸に占めるリンゴ酸の割合は、マッシュルームが 50%、ナメタケおよびシイタケでは、

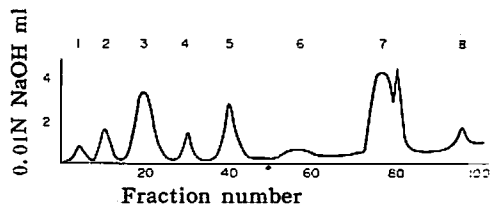


Fig. 2 Separation of organic acids components of the mushroom *A. bisporus*

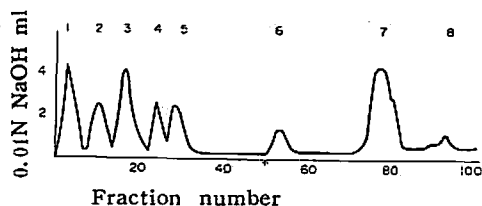


Fig. 3 Separation of organic acids components of the mushroom, *P. nameko*

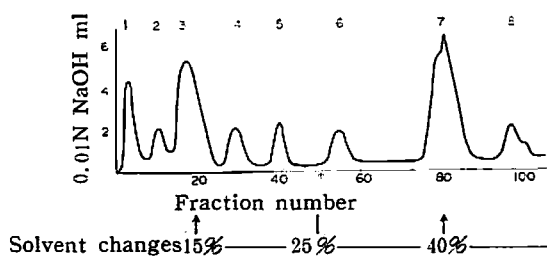


Fig. 4 Separation of organic acids components of the mushroom, *L. edodes*

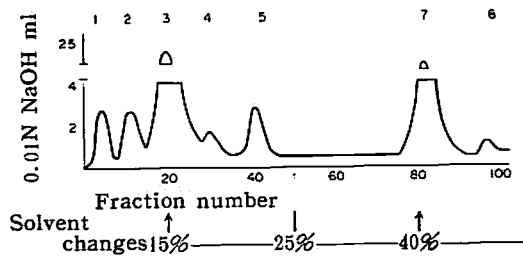


Fig. 5 Separation of organic acids components of the mushroom, *T. matsutake*

Table 2 Analysis of organic acids in raw mushrooms (mg/100g)

Sample	Acids	unidentified acid	acetic acid	fumaric acid	succinic acid	pyrroglutamic acid	oxalic acid	malic acid	citric acid	total acids
Mushroom ( <i>A. bisporus</i> )	cap	7.8	6.6	37.4	9.6	29.7	8.6	144.4	14.6	285.7
	stem	8.2	5.8	23.8	7.2	21.2	9.8	68.6	7.4	152.0
	whole	4.5	6.9	31.5	9.1	16.5	3.5	99.4	7.0	178.0
Nametake ( <i>P. nameko</i> )	cap	50.2	30.1	55.1	20.7	19.8	12.3	84.4	10.5	283.1
	stem	23.3	18.1	35.9	6.1	12.8	4.9	57.5	14.7	173.3
	whole	34.4	17.3	49.2	10.1	12.3	7.7	59.1	0	190.1

Table 3 Analysis of organic acids in raw mushrooms (mg/100g)

Sample	Acids	unidentified acid	acetic acid	fumaric acid	succinic acid	pyrroglutamic acid	oxalic acid	malic acid	citric acid	total acids
Shiitake ( <i>L. edodes</i> )	cap	44.8	18.3	74.3	23.7	19.6	0	95.2	32.6	308.5
	stem	18.9	14.0	62.7	10.3	23.1	11.6	78.2	15.1	233.9
	whole	36.4	16.9	72.3	20.0	17.8	10.4	81.0	19.3	274.1
Matsutake ( <i>T. matsutake</i> )	cap	22.5	19.3	392.6	0	35.4	0	193.5	11.5	674.8
	stem	28.2	24.6	267.4	40.4	29.0	0	178.6	18.0	586.2
	whole	22.4	20.1	365.4	10.2	32.6	0	187.1	11.2	649.0

それぞれ 30% を示し最も多かったが、松茸の有機酸組成としてはフマル酸が 60% を占め、リンゴ酸の約 2 倍量に達した。松茸が含む全有機酸量はマッシュルーム、ナメタケおよびシイタケに較べて著しく多く、その強い芳香性の一因をなしているものと推定された。

## 2. 茸水煮缶詰に含まれる有機酸組成

供試品は市販のマッシュルーム、ナメタケ、エノキタケ、松茸および草茹の水煮缶詰を用いた。缶型、内容量、液汁 pH、保存期間等は Table 4 に示した。

水煮缶詰中の有機酸組成も生鮮茸と同様に 8 種類の有機酸を検出したが、Table 5 (標品番号は Table 4 に準じ、各有機酸量は固形部中の含量を上段に、液汁部中の含量を下段に示した) のよ

Table 4 Canned Mushrooms

Sample	No.	mark	made	type	solid g.	total w. g.	pH	storage (month)
Mushroom ( <i>A. bisporus</i> )	1	MSWL	H	7	163	297	6.40	5
	2	"	T	"	155	295	6.09	10
	3	MSWM	M	"	172	298	6.40	10
	4	"	T	"	160	312	6.10	5
	5	"	H	"	167	304	6.00	5
	6	"	K	"	160	308	5.86	5
	7	"	A	"	156	304	6.31	1
	8	MSWS	T	"	152	309	6.10	5
	9	"	K	"	161	279	5.87	5
Nametake ( <i>P. nameko</i> )	10	NOWL	R	6	—	194	6.24	15
	11	NOWM	S	4	—	413	6.10	10
	12	NOWS	N	4	—	403	6.00	10
Enokitake ( <i>F. velutipes</i> )	13	IAT	H	6	—	205	6.50	5
	14	ENW	S	2-B	—	165	5.00	10
Matsutake ( <i>T. matsutake</i> )	15	MTW	H	7	190	305	5.68	12
Fukurotake ( <i>V. esculenta</i> )	16	RI	China	F-7	137	242	6.38	—

うに、いずれも生鮮茸に較べて著しく減少しており、特にリンゴ酸やフマル酸の減少が顕著であった。これは缶詰製造工程において、水洗や加熱処理によって消出するものと考えられる。

標品5および7に見られるように、クエン酸の多い水煮缶詰は製造中に添加されたものである。

他の缶詰茸ではTable 6のように、松茸では生鮮茸の1/2量の有機酸を検出したに過ぎず、特有の芳香性は全く感じられなかった。その他ナメタケ、エノキタケ、草茹についても同様のことが言

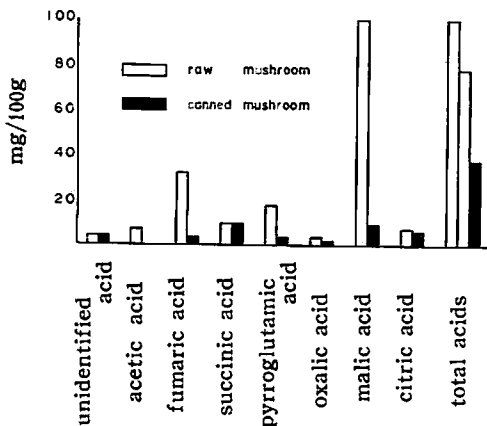


Fig. 6 Changes of organic acids in the mushroom, *A. bisporus*, during canning process

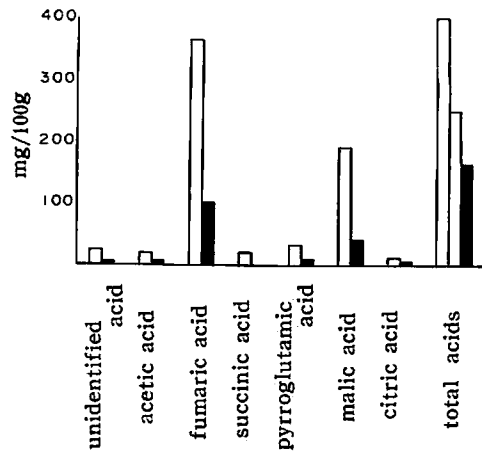


Fig. 7 Changes of organic acids in the mushroom, *T. matsutake*, during canning process

Table 5 Analysis of organic acids in canned mushroom (mg/100 g)

Acids	unidentified acid	acetic acid	fumaric acid	succinic acid	pyrroglutamic acid	oxalic acid	malic acid	citric acid	total acids
1	3.8	0	3.3	10.0	3.4	1.2	9.0	6.2	36.9
	3.2	4.3	4.2	12.2	6.9	0	13.5	17.0	61.3
2	3.6	0.9	3.0	2.6	0	2.1	7.6	0	19.8
	2.7	1.9	4.4	2.8	4.5	0	12.0	0	28.3
3	6.5	1.9	1.8	1.3	3.0	15.4	5.7	0	35.6
	2.1	2.2	2.8	1.9	5.9	0	8.3	0	23.2
4	8.8	3.8	4.4	2.1	7.1	20.8	12.0	1.7	60.7
	4.4	4.2	1.4	3.3	7.7	0	21.7	0	42.7
5	3.6	2.5	7.9	10.8	11.4	2.2	30.0	13.7	82.1
	0	4.3	9.8	13.7	17.9	0	43.4	24.2	113.8
6	6.8	3.4	8.3	6.8	7.9	12.2	21.0	1.8	68.2
	7.4	4.8	11.4	8.9	17.6	14.6	36.7	2.7	104.1
7	6.0	2.8	7.4	4.6	7.0	8.2	15.3	9.2	60.5
	4.8	3.1	10.9	7.6	13.1	6.5	25.3	10.7	82.0
8	7.8	7.2	7.8	4.4	7.4	5.3	19.0	2.5	61.4
	2.7	3.0	9.0	5.6	13.5	0	30.3	0	64.1
9	8.3	5.2	13.3	21.9	10.4	8.8	18.3	0	86.2
	8.3	5.2	14.5	25.4	21.5	21.2	34.1	0	130.2

Table 6 Analysis of organic acids in canned mushroom(mg/100 g)

Sample	Acids	unidentified acid	acetic acid	fumaric acid	succinic acid	pyrroglutamic acid	oxalic acid	malic acid	citric acid	total acids
Nametake	10	6.0	9.2	15.5	12.6	9.2	3.1	29.3	24.6	111.3
	11	19.2	13.1	40.5	40.3	9.5	11.0	64.6	17.9	216.1
	12	15.6	7.2	14.6	32.4	8.9	3.0	41.7	20.2	143.6
Enokitake	13	6.5	9.2	16.7	18.2	22.7	9.3	49.8	9.9	142.3
	14	4.1	2.4	6.1	3.2	0	0	8.2	15.1	39.1
Matsutake	15	6.2	2.3	69.5	0	11.5	0	25.5	3.5	118.5
		4.0	5.3	99.6	0	9.2	0	40.3	4.1	162.5
Fukurotake	16	10.8	4.3	8.7	6.2	0	2.6	8.5	1.4	42.5
		2.1	4.4	10.9	5.7	0	0	19.1	4.0	46.2

える。また茸水煮缶詰は保存中に有機酸の液汁部への溶出が進み、さらに茸を淡白な風味にしている。マッシュルームと松茸について、生鮮茸と缶詰茸との有機酸組成の比較の一例を模式的に Fig. 6 および Fig. 7 に例示した。

### 3. 茸の加熱処理による有機酸組成の変化

茸の缶詰製造によって顕著に有機酸の減少を知ったが、マッシュルームとシイタケについて 37°C および 50°C で 2 時間加熱処理を行なったときの有機酸組成の変化は Table 7 に示すように、全有機酸量は増加した。

Table 7 Changes of organic acids of mushrooms after heat treatment (mE/100 g)

Acids	Agaricus bisporus			Lentinus edodes		
	control	37°	50°	control	37°	50°
unidentified	4.5	26.3	20.4	36.4	38.5	32.4
acetic	6.9	29.1	34.3	16.9	44.2	42.9
fumaric	31.5	20.7	22.9	72.3	64.7	52.8
succinic	9.1	51.6	43.4	20.0	26.2	31.0
pyrroglutamic	16.5	22.6	31.5	17.8	19.4	21.3
oxalic	3.5	7.6	3.0	10.4	7.9	8.1
malic	99.4	36.2	42.5	81.0	103.1	101.3
citric	7.0	7.3	6.6	19.3	19.4	19.4
total acids	178.0	201.4	204.6	274.1	323.4	309.2

有機酸組成としては、マッシュルームではコハク酸が増加して、リンゴ酸が減少したのに対して、シイタケではリンゴ酸の増加が見られ、著しく対象を示した。

しかし茸を缶詰処理した場合の有機酸の消出は、これら比較的低温でおきる酵素化学的分解によるものではなく、水洗、高温加熱等による物理的な消出が原因であると推定された。

## 要 旨

1. 茸類の有機酸組成としては、いずれも 8 種類検出し、リンゴ酸およびフマル酸が量的に主要な有機酸であった。茸水煮缶詰では缶詰処理工程中の有機酸の損失が大きく、また保存中の液汁部への溶出も著しく、従って風味の低下を来たした。
2. 茸の低温処理によってマッシュルームでは、リンゴ酸が減少するが、シイタケでは増加し、著しい対象を示したが有機酸の減少の原因にはならなかった。
3. 茸水煮缶詰製造工程中の有機酸の損失を防ぐことによって風味の良好な製品を得ることが出来るかと推定された。

## 文 献

- 1) 橋本一哉, 磯部信昭, 高橋善次郎: 日歯学報 7 20 (1966) 本誌 7 215 (1966)
- 2) BULEN W. A., J.E. VARNER R.C. BURRELL: Anal. Chem. 24 187 (1952)
- 3) MARVEL C. S., RANDS R. D. Jr.: J. Am. Chem. Soc. 72 2642 (1950)