

「しば漬」の色調とアントシアニン色素

品川 弘子

(Hiroko Shimagawa)

はじめに

京都名産の「しば漬」は鮮やかな赤紫色と、柔らかいナスの歯触り、さっぱりとした酸味やシソの香りが貴ばれている日本の伝統発酵食品の一つである¹⁾。その昔、全盛を誇った平家が源氏に滅ぼされ、一人助けられてこの地に落ちのびてきた高倉天皇の中宮建礼門院は、尼寺・寂光院で仏門に帰依し、先帝の御菩提と平家一門の冥福を祈り、悲しみの余生を送った。その時、最後まで供をしてきた阿波内侍がこの「しば漬」を献上し慰めたところ、これが大変気に入って「紫葉漬」と名付けたという。また、一説には、三千院を中興した聖応大師が創始者ともいわれている²⁾。その製法はいたって素朴で、粗く縦に薄切りにしたナスに食塩と赤シソを混ぜ、塩漬という簡単な手法で漬けただけの漬物である。

Fig. 1 は著者が大原を訪ねたときに撮った「しば漬」の漬け込み最中の写真である。大原由来の漬け方は、シソを敷いた樽に食塩を振り込み漬け込んでいくが、近年は部分的に機械化されている。洗浄槽で水洗いしたナス (Fig. 1, 写真1) を散水装置付きベルトコンベアで上に運び (同写真2), ステンレス製の Cutter で厚さ 1cm に薄切りし (同写真3), 直ちに食塩とシソ葉を加え (ナス 80 : シソ 3, 食塩 7~8%) 均一に混合し (同写真4), 速やかに樽に詰めて「塩ごろし」(後述) の工程に入る。重石の代わりに人が材料の上に乗って平らに踏みならしながら樽の約 1/2 程度まで材料を詰め込み、順次その樽を 3~4 個積み重ねた上に重石をして各樽と樽の隙間から自然に 40~50% の漬け液が流出するに伴い、あく抜き、脱水、脱気の終了した頃を見計らって (同写真5~6) 最後に一個の樽に詰め替え、上部全体をシソで覆い食塩を振って木製の落とし蓋をし、蔵の中で熟成させる (同写真7)。やがて乳酸発酵

して酸が生成され 20 日前後で食べ頃となる³⁾。

このようにして漬けた「しば漬」はそのまま蔵出しをしなければ約 1 年近い保存が可能である。樽から出して日が経つと急速に味が落ちるので、かつては、美味しい「しば漬」を食べるには京都大原まで出向かなければならなかったわけである。ところが、昭和 30 年以降、ポリエチレンなどの合成樹脂小袋包装の技術発達に伴い小袋詰のしば漬が市販されるようになり、テレビ等のメディアを通し全国的な漬物として親しまれ、容易に手に入るようになったのは周知の通りである。

シソの最盛期の 7~8 月には大原辺り一面の畑が赤いシソ畑で覆われ、「しば漬」の漬け込みが一気に行われる。大原の生産者の間では、品質の優れた「しば漬」を漬けるには、大原の朝もやの中で栽培されたシソが欠かせないと昔から言い伝えられている。ナスの紫色、シソの赤紫色は、高貴な落人をイメージさせ、そんなところにも京の都の歴史的な背景が窺える。

現在市販されている「しば漬」は、大きく分けると「生しば漬」(昔ながらの手法でナスとシソを塩漬けし、自然に赤く発色したもの) と「味しば漬」(一旦漬かったものをさらに調味液に漬け直したもので、キュウリ等の野菜も使用されることが多い) の二種類に分類される⁴⁾。しかし、あくまで本来の「しば漬」はナスとシソの葉を食塩で漬け込んだものをいい、ドイツのサワークラウト⁵⁾のように酸味の強い漬物である。

ところで、「しば漬」の鮮やかな赤紫色は材料のナスあるいはシソに由来するアントシアニン色素に起因するわけであるが、ナスあるいはシソのいずれの色素によって染まっているのであろうか。また、アントシアニンは光や熱に弱く、調理・加工・貯蔵中に速やかに退色することが知られている⁶⁾にもかかわらず、「しば漬」中では鮮やかな赤紫色を呈して安定化しているのはなぜなのか。本稿では、昔ながら自然発酵の「しば漬」を対象とし、これらの要因を中心に述べることに

* 帝京短期大学生活科学科

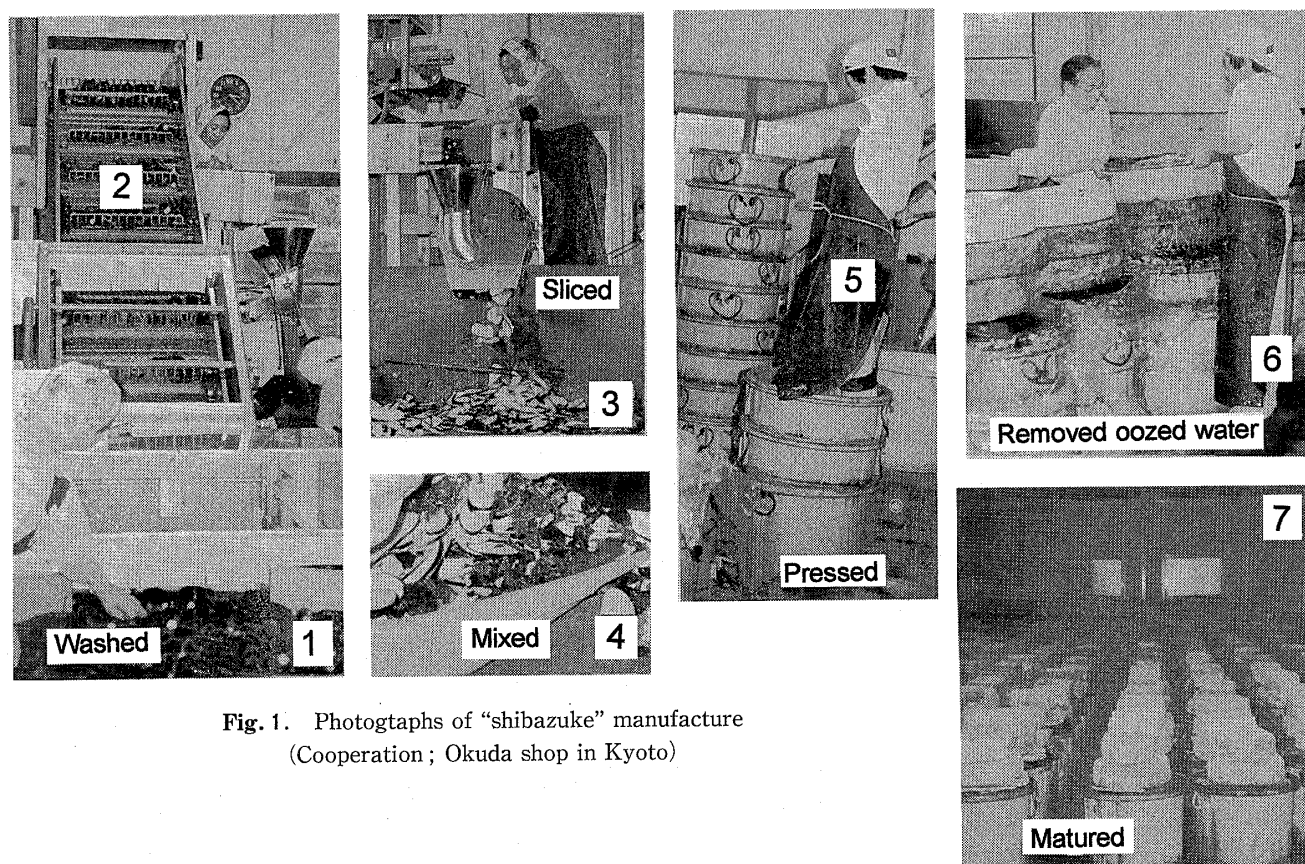


Fig. 1. Phototgraphs of "shibazuke" manufacture
(Cooperation; Okuda shop in Kyoto)

する。

1. 漬物と「塩ごろし」

漬物は野菜を食塩で貯蔵することから始まった保存食の一つである。野菜を食塩で漬けると、まもなく野菜から漬け液が滲み出てきて、しんなりとなる。これは食塩の浸透圧の関係で、食塩水より浸透圧の低い野菜の細胞液から水分が引き出され、食塩が野菜の細胞内に浸入することにより生ずる。これを「塩ごろし」あるいは単に「ごろし」という。細胞の脱水が進むと原形質分離がおき、細胞が死滅し野菜の呼吸作用が止まり、それに伴って漬け液に野菜から糖分等の栄養成分が滲み出てくる。漬物は、これを栄養として細菌が繁殖し、酸やアルコールが生成され、さらにエステル等による風味が増して漬け上がるわけである。また、重石は物理的に漬け液の上がりをも早める役割を担っている。

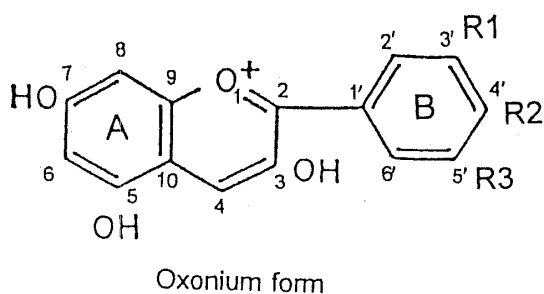
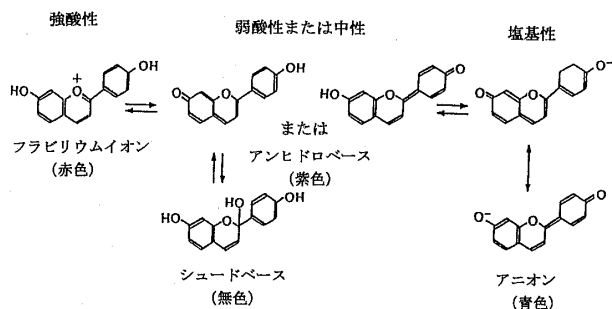
以上、「塩ごろし」を中心として漬物について述べたが、グンドラック Gundruk やシンキ Shinki (ネパールの漬物) のように全く食塩を使用せず乳酸菌の働きだけで保存される漬物もあり、我が国では長野県木曽谷

のシンキ、また新潟県長岡市近郊に茹で込み菜が古くからある⁷⁾。

2. アントシアニン色素とは⁸⁾

アントシアニンは赤色を呈する花や果実の主要色素(カロチノイド、アントシアニン、ベタシアニン)の一つで、植物の細胞内の液胞中に配糖体として存在し、組織を青色～紫色～赤色に染めている色素であるが、これが天然に遊離状態で存在することはほとんどない。多くの場合、糖と結合した配糖体として存在し、これをアントシアニンと呼ぶ。糖を持たない遊離のアグリコンをアントシアニンと呼び、また両者を含めてアントシアニンともいう。Fig. 2 に示したように $C_6-C_3-C_6$ の構造を持ち、1位の酸素が2位の酸素と共有結合し、3価となっているのが特徴で、オクソニウム構造をとっているため色が不安定になりやすい⁹⁾。B環の置換基の位置によって、橙赤色系のペラルゴニン、紅赤色系のシアニン、紫赤色系のデルフィニンのような代表的なアントシアニンに分類されている。通常、A環の3位または5位、あるいは両方に糖が結合していることが多く、糖の種類としてはグルコース

「しば漬」の色調とアントシアニン色素

Fig. 2. Structure of anthocyanin⁹⁾Fig. 3. pH によるアントシアニンの構造変化¹⁶⁾

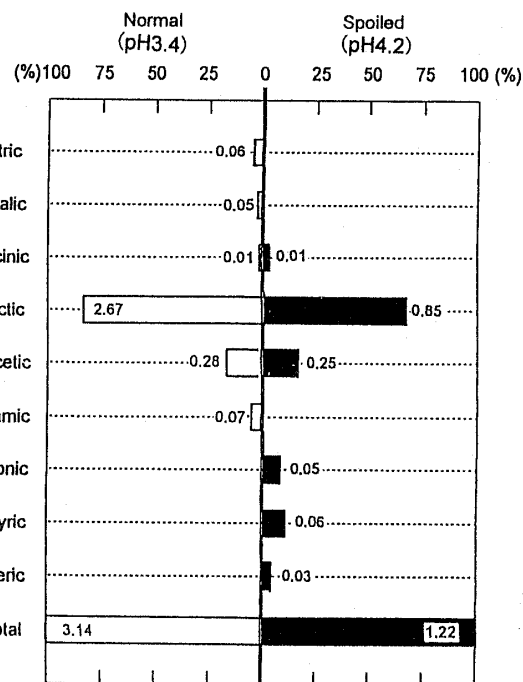
が最も多く、次いで、ラムノース、ガラクトースである。また、有機酸が直接あるいは糖部にエステル結合(-COO-)しているアシル化アントシアニンも多い。有機酸としては、マロン酸、桂皮酸、カクマル酸、コヒー酸等がある。

アントシアニンは水溶性で、水溶液中では pH により色調が変化することが知られている。強酸性では安定なフラビリウムイオン (赤色) から、微酸性ないし中性ではキノン型のアンヒドロベース (紫色) と、それが水和したシュードベース (無色) の互変異性体に、アルカリ性ではキノン型のアニオン・アルカリフェノレート (青色) まで変化する (Fig. 3)¹⁰⁾。次に「しば漬」の発色と pH に関係する有機酸組について述べる。

3. 「しば漬」の品質と有機酸組成

「しば漬」は自然発酵によってつくするため、時には正常に漬からず、色が褐変したり退色することがある。鮮やかな赤紫色を呈している正常品と、所々斑に薄い赤色を呈しているが全体として退色部分が多い異常品との有機酸組成の違いを Fig. 4 に示した¹¹⁾。食塩濃度はいずれも 4% 前後で、正常品は pH 3.4 であった。pH が高い異常品はアントシアニンの発色を促す酸量が不十分なため、赤色の濃度度が明らかに低くなり、乳酸発酵が順調に行われなかったと推察されるが、pH 以外の他の要因も考慮しなければならない。

両者とも主な有機酸は乳酸で、次いで酢酸が多かつ

Fig. 4. Organic acids content in "shibazuke" (% (w/w))¹¹⁾

HPLC condition; Column: Shim-pack CR-101 H (8 mm I.D.X 300 mm L) and-102 H (8 mm I.D.X 300 mm L), Mobile phase: 5mM p-Toluene sulphonic Acid, Flow rate: 0.8ml/min, Column temperature: 45°C Injection: 10 µl, Detector: Shimazu CDD-6 A

た。異常品には、プロピオン酸や酪酸、吉草酸等の低級脂肪酸が認められたことから、発酵不良の原因として発酵初期に酪酸発酵の可能性が考えられる。酪酸や吉草酸は特異な不快臭を呈することは周知の通りである¹²⁾。しかし、異常品中の酢酸濃度が正常品とはほぼ同じであり、酢酸は抗菌性が強いので¹³⁾、この実験に用いた異常品の保存性には大きな問題がなかったと思われる。

一方、官能検査では、「色」に関する異常品の評価値が有意に低く、色調の良し悪しが「しば漬」の品質に大きく影響することが認められている¹¹⁾。そこで、次に、「しば漬」はどんなアントシアニン色素で赤色に染められているのかについて述べる。

4. 「しば漬」の主要アントシアニン色素

著者らが大原で漬け込んだ「ミニプラントしば漬」と「市販しば漬」について、HPLC および LC/MS の分子イオン質量数から同定されたアントシアニン色素¹⁴⁾を相対的色素量として Fig. 5 に示した¹⁵⁾。いずれの「しば漬」もナス由来のナスニンの占める割合が最も高かった。S はシソ由来のアントシアニン構成比(シ

アニジン-3,5-ジグルコシド, シソニン, カフェイルシ
アニン, マロニルシソニン等)が高いが, これは漬け
込み工程最後に表面を覆ったシソ葉も含んでいるため
である。以上から, ナスニンが「しば漬」の主要アント
シアニン色素であり, また, 色素構成比が高いこと
から, ナスニンの色調が安定に保たれていることが認め
られる。一方, 林等¹⁶⁾により, 19種の野菜・果実か
ら抽出したアントシアニン色素を加熱および紫外線照
射をしたところ, ナスアントシアニンは特に不安定で
あることが報告されている。これは, 他の野菜・果物
の構成アントシアニン数と比較してナス皮中にはほぼ
単一のナスニンしか含まれていないことに起因 (ナス
皮の構成アントシアニン4種類中92%がナスニン)¹⁷⁾
していると推察される。シソを加えずナスだけ漬けた
ものに赤色が観察されなかったことから, ナスアント
シアニン単独では非常に不安定なことが認められ

る¹⁸⁾。また, 不安定な他の要因として, ナスニンのシュ
ードベースがポリフェノールオキシターゼ (PPO) に
よって酸化され, 生成したキノンが重合して褐色に変
化することも考えられる¹⁹⁾。さらに, ナスに多く含まれ
るクロロゲン酸も PPO で酸化され, 生じたキノンが
アントシアニンを酸化し, またナスニンがキノン型ク
ロロゲン酸と電荷移動錯体を形成して暗褐色に変化す
る経路も考えられる²⁰⁾。この退色防止対策に昔から鉄
釘や鉄ミヨウバンを用いる有効方法が知られている。
鉄の効果は鉄イオンとナスニンが結合して安定な青色
のメタアントシアニンロをつくるためと言われている²¹⁾。
江戸時代の漬物の書物「漬物早指南」(別名「四
季漬物塩嘉言」)²²⁾には川砂を「茄子塩漬」の色止めに
使っていたことが記載されている。これは先人の経験
的な知恵によるものと思われるが, 川砂に混ざってい
る鉄がメタロアントシアニンとなって色止め効果をも
たらしたわけである。「しば漬」の場合, カリミヨウバ
ンは紫系, 鉄ミヨウバンは青系に染まり, 色止め効果
は観察されたが, いずれも「しば漬」本来の赤色とは
かけ離れた色調に漬かり「しば漬」にミヨウバンの効
果は期待できないことが判明している²⁵⁾。この辺に「し
ば漬」の漬け込み技術の難しさが窺われるが, 「しば漬」
中ではナスアントシアニン色素が安定化している事実
については先に述べた通りである。その理由について
以下に述べる。

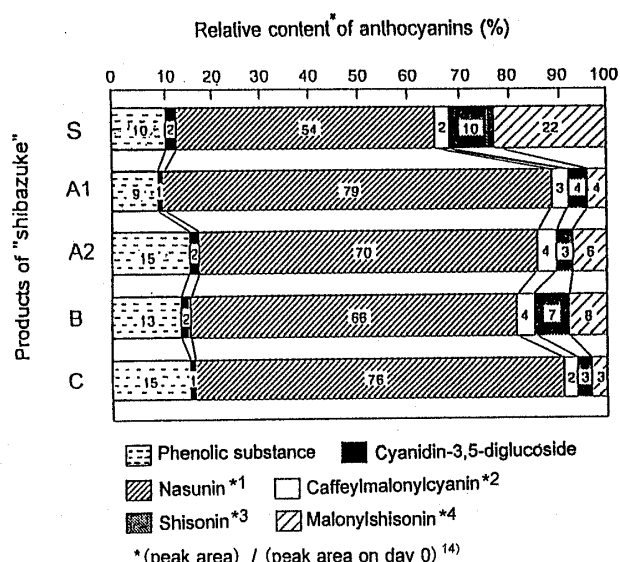


Fig. 5. Relative content of various "nama-shibazuke"¹⁵⁾

S: Product matured for 20 days by the author under small-scale (just before packing)¹⁴⁾

A1: Product matured for 180 days by A maker (Just before packing)

A2: Package by A maker

B: Package by B maker

C: Package by C maker

*¹Delphinidin-3-(*p*-coumaroyl-L-rhamnosyl-D-glucoside)-5-glucoside

*²Cyanidin-3-(6-caffeoylglucoside)-5-(6-malonylglucoside)

*³Cyanidin-3-(6-*p*-coumaroylglucoside)-5-glucoside

*⁴Cyanidin-3-(6-*p*-coumaroylglucoside)-5-(6-malonylglucoside)

5. 「しば漬」の色調安定化に影響する因子

5-1. アントシアニン色素の安定化機構

アントシアニンの安定化に関して多くの研究が行われているが^{24)~28)}, 後藤氏ら²⁹⁾のスタッキングによるアントシアニン色素の安定化機構がよく知られている。

Fig. 6 に3種のスタッキングの模型図を示したが, こ

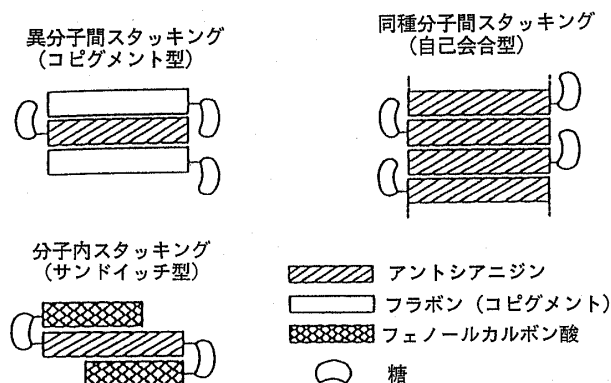


Fig. 6. スタッキングによるアントシアニンの安定化機構の模型図²⁹⁾

「しば漬」の色調とアントシアニン色素

れらはアントシアニン骨格の芳香環平面どうしの疎水結合が主な会合力となり、周囲を親水性のグルコースによって取り込まれた構造をとって安定化している。「しば漬」の場合は、シソとナスとの「同種分子間スタッキング」によって安定化していると考えられる。このことは、ナスだけを漬けたものは退色してしまい発色せず、褐変することからも推測される。また、「しば漬」中では、さらに熟成に伴う乳酸の生成により強酸性溶液となるため、アントシアニン色素はフラビリウムイオン型となり赤色を呈して⁸⁾非常に安定になると考えられる。図中のコピグメントとは、イギリスのRobinsonら²⁴⁾により、フラボン、タンニン、芳香族有機酸などのコピグメント化合物、すなわち、「補助色素」化合物と共存することによって濃色効果と安定化効果を持つ現象をいう。ナスの色止めのように金属イオンとのコピグメントによる安定化は異分子間スタッキングの一種と考えられる。

「しば漬」の色調は、主要色素であるナスニン単独では非常に不安定であることは先に述べた通りであるが、シソ由来の幾つかのアントシアニン色素が混合されることにより安定になっていると考えられる。すなわち、シソが加わることで構成アントシアニン色素数が多くなるため、アントシアニン同士のスタッキングが起り安定化を保っているといえる。さらに著者らは「しば漬」に含まれる食塩に注目し、食塩と発色の強さとの関係を調べたので、次にそれについて述べる。

5-2. シソおよびナアントシアニン色素と食塩の効果

シソおよびナスから精製した各アントシアニン色素粉末を¹⁴⁾、pH3.4の緩衝液に溶解した色調変化は、食塩無添加の場合、明らかにシソの最大吸光度 (E 525 nm)の方がナスより1.4倍高く、色素量が2倍になると発色度がさらに強くなることが示された (Fig. 7)³⁰⁾。ところが、食塩量1%以上を境にしてナスとシソのE 525nmが逆転し、ナスに対する濃色効果が顕著に見られ、さらに色素量が2倍になると、ナスのE 525nmは約3倍に上昇し、食塩量3%ではシソの1.4倍、食塩量5%では1.5倍のE 525nmに相当した。「しば漬」の熟成最期のナスニンの相対的色素量がシソの総アントシアニンの1.4倍量あったことも¹⁴⁾、食塩を一般に4%前後含む「しば漬」中ではナスニンが主要色素として着色を担っていることは明らかであり、食塩は「しば漬」中でアントシアニンの発色・安定化の重要因子として大きな役割を果たしていると考えられる。

他方、食塩については、リンゴなどの果物 (PPO)

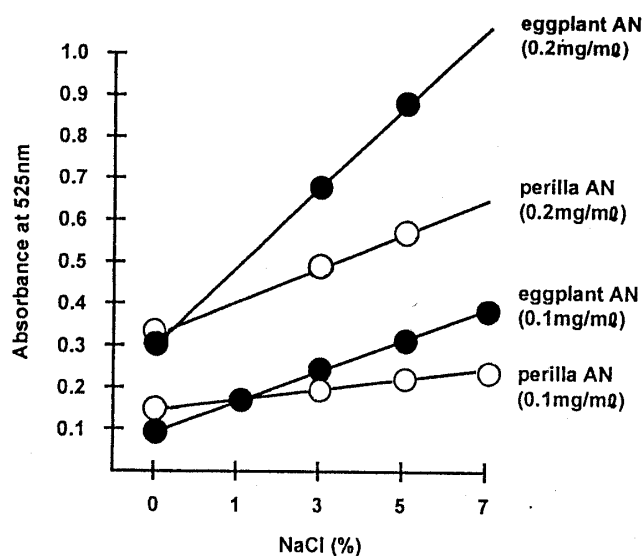


Fig. 7. Effects of addition of sodium chloride for perilla and eggplant anthocyanin pigments³⁰⁾

AN; anthocyanin pigment

NaCl(%) / Walpole buffer (pH 3.4)

による褐変防止効果が日常的によく知られているが³¹⁾、ナスの切り口についても食塩の褐変防止効果が確認されている³²⁾。したがって、先述した異常品「しば漬」の退色の原因は pH が高いことだけではなく、食塩が適切に混合・付着されていなかったことも考えられる。つまり、食塩は漬け込み時に単に加えればよいというわけではなく、加える時期や速度等、加え方が重要となる。「塩ごろし」までの工程が漬け上がった「しば漬」の色と密接な関係を担っているといえよう。最後に、熟成中にどんな乳酸菌が「しば漬」の発色に関与しているかについて述べる。

6. 「しば漬」の主要乳酸菌

6-1. 乳酸菌とは

乳酸菌 (Lactic acid bacteria) は乳酸を作る細菌で、分類学的には乳酸菌の定義³³⁾による特定の性質を持ち合わせた一群の細菌の総称である。糖類を唯一のエネルギー源として利用し生育する。乳酸菌によって取り込まれたグルコース ($C_6H_{12}O_6$) は、(1) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_3H_6O_3$ (ホモ発酵) または (2) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_6O_3 + C_2H_5OH + CO_2$ (ヘテロ発酵) のいずれかの式に従って分解され、100% または 50% の乳酸 ($C_3H_6O_3$) が作られる。乳酸菌はホモ発酵またはヘテロ発酵のいずれかでグルコースを分解して乳酸を作るので「消費したグルコースに対して 50% 以上の乳酸を生成する」と定義される。

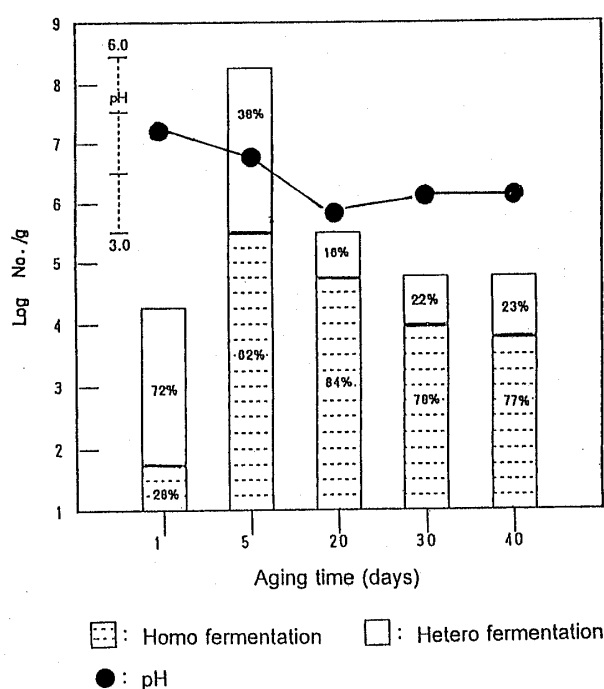


Fig. 8. Distribution of homo and hetero fermentation³⁾

6-2. しば漬の熟成に関与している乳酸菌

京都大原の業者が漬けた「しば漬」の分離乳酸菌の経時的変化は (Fig. 8), ホモ発酵型乳酸菌が最も多かった 20 日に主要乳酸菌である *Lactobacillus plantarum* (ホモ発酵) や *Lactobacillus brevis* (ヘテロ発酵) が認められ, pH は 3.28 であった³⁾。「しば漬」が良好に漬かるためには, 20 日までにこれらの菌が生成する乳酸が一定以上の酸度に高まる必要があり, 酸味成分の付与と共に pH を低下させてアントシアニン色素の赤色化および安定化のためにも重要であることは明らかである。

「しば漬」中の食塩は色調に影響する重要因子の一つであることは既に述べたが, これら乳酸菌は 7% 高食塩濃度では生育しにくい, 4% および 0% 食塩濃度では良好に生育することが著者により認められている³⁴⁾。グラム陰性細菌の *Pseudomonas* 属菌や *Enterobacter* 属菌は乳酸菌の増殖を抑制し, また一方では pH の低下を促進させるが, 一般に 4% 前後の食塩濃度はこれらの菌の増殖を阻害する変極点であることも³⁵⁾, 熟成中の食塩濃度は 4% 近辺であることが望ましいと考えられる。近年は健康的減塩嗜好の傾向にあるため, なるべく減塩ということで 2% 前後の低濃度の食塩で漬け込まれる場合もあるようであるが, どうしても色の悪い異常品の頻度が高くなるのは否めないことが微生物学的にも裏付けられる。塩ごろし後の食

塩濃度条件を 4% 程度にすることが, アントシアニン色素の発色と安定化においても, 乳酸菌の環境においても, 「しば漬」を失敗なく漬けるコツの一つといえよう。

これまでに述べた幾つかの要因は著者らの協力生産者に現在実用化され, 良い成績を挙げている。

おわりに

古くから感と経験に基づいて造り継がれてきた「しば漬」の色調に関して, 微生物学および化学的アプローチによりナスニンが「しば漬」の主要色素であること, また, 「しば漬」の色調の安定化に寄与している幾つかの要因が「しば漬」熟成中に巧みに関わり合っただけに依存しない「味しば漬」も多く出回っている昨今であるが, 今後は日本の伝統発酵漬物本来の「しば漬」として, さらに発展を続け, 後世に受け継がれていくことを願っている。

文 献

- 1) 松野弘: 新版漬物総典, 食品通信社 (1964)
- 2) 真下五一: 味道探求名著選集・第四巻・漬物風物誌, p. 87 (1980)
- 3) 品川弘子, 西山隆造, 岡田早苗: 食科工, **43**, 5, 582-585 (1996)
- 4) 佐藤節夫: 食の科学, **180**, 81-85, 光琳, 東京 (1993)
- 5) Pedersont Carl, S. and Albury Margaret N.: *Food Technol.*, **15**, 8, 351 (1961)
- 6) 太田英明: 日食工誌, **36**, 71 (1989)
- 7) 小崎道夫: 学術月報・生物資源 (食糧), **34**, 1, p. 42 (1981)
- 8) 新・食品分析法, (社) 日本食品科学工学会編纂, p. 653-655, 光琳, 東京 (1996)
- 9) 木村進, 中林敏郎, 加藤博通: 食の変色の化学, p. 18-25, 光琳, 東京 (1995)
- 10) Brouillard, R. and Dubois, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5, 1359-1364 (1977)
- 11) Shinagawa, H., Nishiyama, R., Miyao, S. and Kozaki, M.: *Food Science Technology, Int, Tokyo*, **3**, 2, 170-172 (1997)
- 12) 天羽幹夫, 小石川仁治: 精説応用微生物学, p. 65, 光生館 (1977)
- 13) 鐵本總吾: 農化誌, **9**, 67-75 (1932)
- 14) Shinagawa, H., Nishiyama, R., Kurimoto, K., Hayashi, K., Szuki, A., Tsukui, A. and Kozaki, M.: *J. Home Econ. JPN.*, **48**, 12, 1071-1076 (1996)
- 15) Shinagawa, H., Nishiyama, R., Hayashi, K., Szuki, A., Tsukui, A. and Kozaki, M.: *Stud. Rep. Teikyo Jr.*

「しば漬」の色調とアントシアニン色素

- College, **11**, 7-12 (1999)
- 16) Hayashi, K., Ohara, N. and Tsukui, A. : *Food Sci. Technol., Int.*, **2**, 1, 30-33 (1996)
- 17) 津久井亜紀夫, 林一也 : *New Food Industry*, **39**, 1 (1997)
- 18) 品川弘子 : 昭和女子大学博士論文, p. 69 (1997)
- 19) 木村進, 中林敏郎, 加藤博通 : 食の変色の化学, p. 89, 光琳, 東京 (1995)
- 20) 中林敏郎, 並木満夫, 松下雪朗 : 食品の変質と成分間反応, p. 31, 講談社サイエンティフィック (1990)
- 21) 林孝三編 : 植物色素, p. 289 (1991)
- 22) 小田原屋主人著 : 漬物早指南 (別名「四季漬物塩嘉言」, p. 18 (1836)
- 23) 品川弘子 : 昭和女子大学博士論文, p. 72 (1997)
- 24) Robinson, G. M. and Robinson, K : *Biochem. J.*, **25**, 1687-1705 (1931)
- 25) Hayashi, K., Abe, Y. and Mitsui, S. : *Proc. Jpn. Acad.*, **34**, 373-378 (1958)
- 26) Hoshino, T., Matsumoto, U., Goto, T. and Harada, N. : *Tetrahedron Lett.*, **23**, 433-436 (1982)
- 27) Tsukui, A., Suzuki, A., Nagayama, S. AND Terahara, N. : *Nippon Shokuhin Kagaku Kairi*, **43**, 4, 113-119 (1996)
- 28) 石井智恵美, 鈴木敦子, 倉田元子, 表美守 : 日食工誌, **37**, 12, 43-46 (1990)
- 29) 後藤俊夫, 近藤忠雄 : 有機合成化学, **46**, 426-435 (1988)
- 30) 品川弘子 : 昭和女子大学博士論文, p. 75 (1997)
- 31) 木村進, 中村敏郎, 加藤博通 : 食品の変色の化学, p. 88, 光琳, 東京 (1995)
- 32) 品川弘子 : 昭和女子大学博士論文, p. 40 (1997)
- 33) 小崎道雄監修, 内村泰・岡田早苗著 : 乳酸菌実験マニュアル, 第1版, 朝倉書店, 東京 (1992)
- 34) 品川弘子 : 昭和女子大学博士論文, p. 108 (1997)
- 35) 今井正武, 平野 進, 饗場恵美子 : 日農化, **57**, 11, 1105 (1983)