

米国のピクルス漬け床と小倉の糠床の比較

糠の存否で熟成香の化学成分はどう違うのか (米国農務省 USDA との交流から)

アメリカではハンバーガーやサンドイッチにピクルス（野菜の酢漬け）が多用される。細かく刻んだものはレリッシュと呼ばれ、ザワークラウトとともにホットドッグのトッピングに。ピクルスが保存食であるのに対し、黄瓜の糠漬けは現在は糠床から取り出すと一両日で食する。ピクルスに近い日本の食品としてらっきょうと紅生姜があり、保存食の梅干しもピクルスの一種。

ピクルスを製造する為の漬け床はブライン (brine) と呼ばれる食塩水で、自然の乳酸菌が利用される。一方、黄瓜の糠漬けを作る床は生糠と塩と水から成る糠床。

野菜に付着した自然の乳酸菌と種糠（スターター）使用される。両床の最大の違いは、糠床が玄米を精白して得られる生糠を使用すること。生糠は油、蛋白質、炭水化物、食物繊維を含有する為、ピクルスと黄瓜の糠漬けの香味は全く異なる。

本サイトは、糠床発酵の科学の普遍性と初めて説いた故今井正武博士と、米国農務省で健康指向の低塩分ピクルスの製造条件を研究している Suzanne 博士の論文を参考に2種の黄瓜の漬物の香り、発酵成分、代謝成分を化合物の構造別に比較した。

参考文献

1. “糠みそ床の香気成分の生成に関する微生物と温度の影響”、今井正武、日本食品低温保蔵学会誌, 21(3), 161-178 (1995).
2. Detection of Volatile Spoilage Metabolites in Fermented Cucumbers Using Nontargeted, Comprehensive 2-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC×GC-TOFMS), Suzanne D. Johanningsmeier, Roger F. McFeeters, J. Food Sci., 76 (1), C168 – C177 (2013).

2018年6月、米国農務省（USDA）の Truong Van-Den 教授より発酵野菜関連で4名の博士研究員を紹介いただき、日本の糠床とアメリカのピクルス漬け床の観点で暫く交流した。

Suzanne はピクルス漬け床を専門とする准教授であり、非常に informational な彼女の論文を送って下さった。塩分低減策と床の床の品質劣化が記され、日本の糠床と同一問題を抱えていた。お礼に北九州の糠の食文化の英文解説をプレゼントした。

一方、2022年7月、研究会のホームページに掲載の全ファイルが消失し、当時の英文ファイルの探索をFred にお問い合わせした結果、記述部のみが見つかり送ってきてくれた。現在、英文版を復旧中

参考文献 2 の序文

ピクルス：種々のサイズの新鮮黄瓜を食塩水に漬け、食塩濃度を5~8%にする。この食塩濃度は酵素活性の低下を防ぎ、自然発生の乳酸菌の増殖を有利にする。黄瓜は2~3%の発酵性糖質を含有するが、乳酸菌により代謝されて主に乳酸を生成し、その際、pHが低下して微生物の成長のためのエネルギーが容易に獲得される。

食塩と酸性pHと糖質欠乏が自然の保存食を生み、ピクルス製品として処理されるまでの何か月もの間、この状態に維持される。この発酵プロセスの不利な点の一つが、排水の高食塩濃度である。黄瓜の発酵と保存時の食塩低減の取り組みは発酵黄瓜の腐敗発生率の増加をもたらした。この腐敗の進行は通常、乳酸濃度で把握出来、乳酸濃度が徐々に低下してpHが増加する。揮発成分の生産とpH増加が製品の品質低下をもたらし、しばしば貯槽の早期処理や、生成物が傷んだ場合には廃棄が必要になる。

pHが4.6を超すとクロストリジウム菌による腐敗が起こり、*Clostridium botulinum*（ボツリヌス菌）の発芽と成長の可能性を無視出来ない。最近、予想出来ないこの種の腐敗が漬物業界においては、主に発酵貯槽の監視費の増加という点において漬物の生産コストを引き上げている。制御不能にまでpHが上昇した場合は生産物のロスと廃棄物処理費が増加する。

ピクルス漬け床と糠床の組成比較

		ピクルス	
		漬け床	糠床
床組成 (%)	水	92~95	55-70
	塩	8~5	5.2~4.5
	糠	0	35~25
	食塩水濃度	8~5	7~6
	床のpH	4.6 以下	4.2 ~3.5

両床の塩分はそれ程大きな差異は無いが、水分はピクルス床の方が圧倒的に大である。pHは両床共、不要土壌細菌の増殖を抑制すべく同レベルの酸性環境にある。ピクルス床は水分が大であるため、塩分を糠床より大にして不要菌の増殖を抑制している。ピクルス床は pH が 4.6 を超して酸味が低下すると腐敗が進行し、漬物業界でのコストアップ要因になっている(参考文献2)

ピクルス漬け床¹と 糠床²の揮発成分（香り）の比較

（参考文献は1 ページ目のスライド）

ピクルス漬け床（brine）と糠床は共に水と塩を含有する。両床の主要な違いは後者が米糠を含有し、それ故、米糠油、米糠蛋白等に起因する成分を多数含有していること。次頁の両床のエステル成分の比較はこれを明確に示している。

また、米糠油由来のオレイン酸とリノール酸に起因するラクトン（C₉-lactone、ピーチの香）はピクルス漬け床には生成しない。

ピクルス漬け床 (左) と糠床 (右) の揮発成分 (エステル類) の比較

Volatile Compounds in Fermented Cucumber Brines¹

¹ Suzanne, J. Food Sci., 76 (1), C168-C177 (2011). From Table 3 and Table 4

[Compound Groups]

Hydrocarbons, Alcohols, Aldehydes, Ketones, Acids, Esters, Ethers, Furans, Pyrans

Aged Rice Bran Beds²

²M. Imai, Agric. Biol. Chem., 55 (9), 2209-2220 (1991).

[Compound Groups]

Esters, Acids, Aldehydes, Ketones, Hydrocarbons, S,N-Compounds, Alcohols

Lactones, Phenols

USDA (Suzanne)			Imai (130 years rice bran bed)		
Esters	Average area	fold change*	Esters	acids contained ppb	acids eliminated* ppb
1 Methyl lactate	1,719,881	-3.2	1 Ethyl lactate	483	—
2 Ethyl lactate	7,808,306	-1.7	2 Amyl formate	555	—
3 Isoamyl lactate	27,084		3 Propyl acetate	1053	—
4 Methyl acetate	1,012,974	2.3	4 Hexyl acetate	—	58
5 n-Propyl acetate		6.0	5 cis-3-Hexenyl acetate	56	—
6 Isoamyl acetate	33,883	6.0	6 Octyl acetate	—	41
			7 Phenethyl acetate	236	264
			8 Propylphenyl acetate	—	83
			9 1,3-Propanediol monoacetate	—	—
			10 1,3-Propanediol diacetate	—	91
7 Methyl propionate	57,501	-1.9	11 Ethyl propionate	69	—
8 Ethyl propionate	81,551		12 Isobutyl propionate	—	12
9 2-Methyl, 3-hydroxy, 2,4,4-trimethylpentyl propanoate	281,380		13 Propyl propionate	1930	119
10 2-Methyl, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl) propylpropionate	185,822		14 Amyl propionate	—	27
11 trans-3-Hexenyl butanoate	42,111		15 Hexyl propionate	—	192
12 Ethyl nitrate	4,708		16 Heptyl propionate	—	44
			17 2-methylbutyl propionate	155	126
			18 Octyl propionate	—	78
			19 Phenethyl propionate	412	794
			20 Propyl butyrate (C4 acid)	54	56
			21 Propyl valerate (C5 acid)	—	19
			22 Propyl 2-methylbutyrate (C5 acid)	69	20
			23 Ethyl caproate (C6 acid)	—	38
			24 Propyl caproate (C6 acid)	189	57
			25 Ethyl caprylate (C8 acid)	—	36
			26 Propyl caprylate (C8 acid)	—	107
			27 Methylmyristate	—	36
			28 Ethyl myristate	—	75
			29 Propyl myristate	103	173
			30 Methyl palmitate	45	84
			31 Ethyl palmitate	203	286
			32 Propyl palmitate	165	465
			33 Methyl oleate	—	49
			34 Ethyl oleate	144	283
			35 Propyl oleate	—	336
			36 Ethyl linoleate	—	220
			37 Propyl linoleate	157	423
			38 Propyl benzoate [Aromatics]	120	112
			39 Dibutyl phthalate [Aromatics]	175	342

米糠油に

起因する

エステルがない

Alcohol Fermentation & Oxidation

Glutamic acid Metabolites by yeast

rice bran oil besed esters

*Changes in volatile metabolites associated with anaerobic spoilage of fermented cucumber slurry (pH 3.8, 6% NaCl)

*neutralization with 10% aqueous NaHCO₃ solution, followed by the extraction with diethylether

Aged Rice Bran Beds & Boiled Soup of Nuka-Daki³

榎乃家*の熟成糠床と
糠炊き煮汁の揮発成分の比較

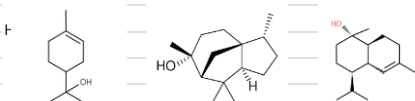
³Makinoya (Nuka-Doko, Nuka-Zuke & Nukla-Daki shop)

[Compound Groups]

Esters, Acidfs, Aldehydes, Ketones, Hydrocarbons, S,N-Compounds, Alcohols

Lactones, Phenols

	Nuka-Doko	Nuka-Doko	Nuka-Daki	Nuka-Daki	Area (2)
	Esters	Area (1)	Esters	Area (2)	Area (1)
1	Ethyl acetate (excess presence produces poor odor)	38,202,105	totally vaporized during cooking		disappeared
2	Ethyl propionate	11,556,674			disappeared
3	Ethyl butanoate	15,710,605			disappeared
4	Ethyl 2-methylbutanoate	6,089,301			disappeared
5			Ethyl hexanoate	rice	13,766,125
6	Ethyl octanoate	31,486,389	Ethyl octanoate		8,147,118
7	Ethyl nonanoate	150,210,947			disappeared
8	Ethyl decanoate	24,894,496			disappeared
9	Ethyl dodecanoate	48,620,335		bran	disappeared
10	Ethyl tetradecanoate	724,667,764	Ethyl tetradecanoate		135,281,979
11	Ethyl pentadecanoate	66,845,876	Ethyl pentadecanoate		8,806,026
12	Ethyl hexadecanoate	8,808,264,017	Ethyl hexadecanoate	oil	2,933,396,497
13			Ethyl octadecanoate		179,555,133
14			Ethyl-9-hexadecanoate	&	58,971,918
15			Ethyl heptadecanoate		30,999,106
16	Ethyl oleate	10,799,387,357	Ethyl oleate	fish	3,720,382,313
17	Ethyl linoleate	9,379,383,181	Ethyl linoleate or Ethyl 9,12-octadecanoate		3,823,327,819
18	Ethyl linoleate	937,497,489	Ethyl lenoleate		236,327,234
19	Methyl 9,12,15-octadecatrienoate	875,101,633	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate		263,022,187
20	Methyl hexadecanoate	118,452,987	Methyl hexadecanoate	oil	25,630,913
21	Methyl octadecenoate	321,899,558			
22	Methyl-cis-11-eicosenoate	212,997,674	Methyl cis-11-eicosenoate		47,276,168
23	3-Methyl-1-butyl-acetate	28,629,247		based	
24	n-Propyl-9-octadecenoate	371,676,861	n-Propyl-9-octadecenoate		98,498,467
25	n-Propyl-9,12-octadecadienoate	278,387,590	n-Propyl-9,12-octadecadienoate		90,869,186
26	Propyl hexadecanoate	204,012,158	Isopropyl linoleate		
27	Ethyl-6-(4-hydroxy-8-methoxyphenyl) propionate		Ethyl-6-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) propionate	esters	82,201,633
28	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	19,300,034	2-Heptadecanoate		9,085,740
	[Aromatics]		[Aromatics]		
29	2-Phenylethyl acetate	46,399,955	2-Phenylethyl acetate		20,223,589
30			Methyl 3-phenyl-2-propanoate		89,850,794
31			Isopropyl-4-hydroxy benzoate		645,211,858
32			Isobutyl-4-hydroxy benzoate		75,760,752
33	Ethyl benzoate	30,753,973	Ethyl benzoate		9,523,735



*波多野淳子研究会顧問

ピクルス漬け床（左）と糠床（右）のカルボン酸類の比較

USDA (Suzanne)			Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko)		
Acids	Average area	fold change*	Acids	acids contained ppb	acids eliminated ppb
1 Acetic acid	9,802,352	4.5	1 Acetic acid	3,132	—
2 Propanoic acid	230,741	4.8	2 Propionic acid	53,005	—
3 Pivalic acid	106,234	3.0	3 Isobutyric acid	1,561	—
4 Butanoic acid	55,323		4 Butyric acid	1,037	—
5 2-Methylbutanoic acid	136,728		5 2-Methylbutyric acid	4,745	—
6 Pentanoic acid	81,854		6 Valeric acid (Pentanoic acid)	960	—
7 Hexanoic acid	721,279		7 Caproic acid (Hexanoic acid)	1,724	—
8 Octanoic acid	375,641		8 Caprylic acid (Octanoic acid)	1,079	—
9 Nonanoic acid	501,018		9 Nonanoic acid	610	—
10 Decanoic acid	52,296		10 Lauric acid	25	—
			11 Myristic acid	117	—
			12 Palmitic acid	294	782
			[Aromatics]		—
			13 Benzoic acid	236	—

酢酸が主

プロピオン酸が主

ピクルス漬け床（左）と糠床（右）のラクトン類の比較

USDA (Suzanne)			Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko)		
Lactones	Average area	fold change	Lactones	acids contained ppb	acids eliminated ppb
1 Butyrolactone (C4)	276,487		1 Butane-1,4-olide	182	—
			2 Pentane-1,4-olide	23	—
			3 Hexane-1,4-olide	—	126
2 5-pentyl-γ-lactone (C9)	100,505		4 Nonane-1,4-olide	1636	2179
			5 Decan-1,4-olide	83	—
			6 2,3-Dimethyl-2-nonene-1,4-olide	—	65
			7 Undecane-1,4-olide	164	100
			8 Dihydroactinidiolide	31	134
			9 Dodecane-1,4-olide	—	45

ピクルス漬け床 (左) と糠床 (右) のアルコール類の比較

USDA (Suzanne)		Average area	fold change	Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko)	acids contained ppb	acids eliminated ppb
Alcohols				Alcohols		
1	Butanol	794,956	2.5	1 Isopropanol	850	-
2	2-Methyl-2-propene-1-ol	11,391		2 3-Ethoxy propanol	52	-
3	2-Methyl-2-propanol	?	2.5	3 Butanol	76	-
4	Pentanol	477,300		4 Isobutanol	169	-
5	2-Pentanol	223,939	11.4	6 2-Pentanol	-	20
6	3-Pentanol	81,102	2.8	5 3-Pentanol	140	-
7	1-Pentene-3-ol	318,459	-4.5			
8	3-Pentene-2-ol	11,164				
9	trans-2-Pentene-1-ol	22,334				
10	3-Methyl-3-butene-1-ol	37,794		7 3-Methylbutane-2-ol	321	-
11	2-Methyl-2-butene-1-ol	55,966		8 3-Methyl-3-butene-2-ol	37	-
				9 2-Methylbutanol	301	-
				10 Amyl alcohol	163	-
				11 Isoamyl alcohol	-	132
12	Hexanol	2,564,937	?	12 Hexanol	393	184
13	2-Hexanol	49,865	33.4			
14	trans-3-Hexene-1-ol	20,351				
15	cis-3-Hexene-1-ol	335,213				
16	trans-2-Hexene-1-ol	31,238				
17	2-Methyl-3-pentanol	21,068				
18	2-Methyl-2-pentanol	200,446	2.5			
19	Heptanol	106,479	4.7			
20	2-Heptanol	299,671				
21	cis-3-Heptene-1-ol	18,911				
22	2,4-Dimethyl-2-pentanol	40,578				
23	2,4-Dimethyl-4-pentene-2-ol	38,954				
24	2,3-Dimethyl-1-pentanol	3,623				
25	Octanol	63,772		13 Octanol	-	134
26	3-Octanol	19,815		14 Octane-3-ol	-	42
27	2-Octanol	29,309		15 1-Octene-3-ol	-	117
28	1-Octene-3-ol	248,344		16 trans-2-octenol	-	48
29	cis-2-Octene-1-ol	15,126		17 6-Methyl-5-heptene-3-ol	-	61
30	2-Methyl-2-heptanol	47,995	188.2	18 2-Ethylhexanol	73	47
21	4-Methyl-2-heptanol	120,208		19 Nonanol	-	92
32	2-Methyl-2-octanol	71,673		20 Linalool	240	160
33	2-Ethyl-1-hexanol	291,814		21 1-(2-tetrahydrofuryl)-hexanol	-	208
34	2-Nonanol	34,665				
35	cis-6-Nonene-1-ol	19,277				
36	Eucaryptol ①	29,202				
37	4-Terpineol ②	4,391		23 trans-Nerolidol	85	
38	α-Terpineol ②	345,764				
39	Myrcenol ③	28,202				
40	cis-Ocimenol	55,339				
41	trans-ocimenol	72,282				
	[Aromatics]					
43	Phenylethyl alcohol	54,906		22 Phenethyl alcohol	2976	2395
44	4-Methylbenzenemethanol	?	579			
42	Benzyl alcohol	48,419				

C4

C5

C6

C7

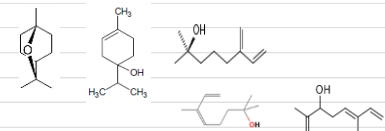
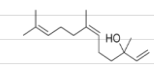
C8

C9

C4

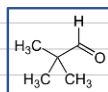
C5

C8



ピクルス漬け床（左）と糠床（右）のアルデヒド類の比較

USDA (Suzanne) Aldehydes			fold change	Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko) Aldehydes		acids contained ppb	acids eliminated ppb
1	Acetaldehyde	7,442,303	?	1			
5	3-Methylbutanal	431,295		2			
10	Hexanal	664,650		3			
2	Nonanal	283,024		4			
3	Pivaldehyde	146,801		5			
4	2-Methylbutanal	90,940		6			
6	trans-2-Methyl-2-butenal	29,451		7			
7	2-Pentenal	175,677		8			
8	2,4,4-Trimethyl-2-pentenal	17,749		9	trans-2-Heptenal	126	86
9	cis-2-Heptenal	540,286		10			
11	trans-2-Octenal	317,319		11			
12	2,4-Heptadienal	30,513		12			
0	Furfural	2,442,243		13			
14			30.1	14	Benzaldehyde	-	70



ピクルス漬け床（左）と糠床（右）の炭化水素類の比較

USDA (Suzanne) Hydrocarbons			fold change	Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko) Hydrocarbons		acids contained ppb	acids eliminated ppb
1	Pentane	45,602		1	Decane	-	8.7
2	Hexane	655,816		2	Limonene	324	41
3	1,4-pentadiene	37,400		3	Isobutylbenzene	-	46
4	Ethylcyclobutane	472,102		4	Trimethylbenzene	-	49
5	Cyclohexane	88,364		5	Tridecane	159	85
6	cis-5,5-dimethyl-2-hexene	29,255		6	Tetradecane	47	57
7	Benzene	743,703		7	Pentadecane	-	100
8	Toluene	909,212		8	Hexadecane	-	104
9	m-Xylene	17,265		9	Ethylbenzene	-	82
10	Cardene	64,928		10	Heptadecane	-	64
				11	Naphthalene	-	73
				12	2-Methylnaphthalene	-	163
				13	2,6-Dimethylnaphthalene	-	59

ピクルス漬け床 (左) と糠床 (右) のケトン類の比較

USDA(Susanne) Ketones			Dr. IMAI (130-years Nuka-Doko) Ketones	acids contained	acids eliminated	
1	Acetone	1,363,820		1 2-Butanone	1367	-
2	3-methyl-2-butanone	25,302		2 6,10,14-Trimethylpentadecane-2-one	-	115
3	3,3-dimethyl-2-butanone	32,611				
4	2-methyl-3-pentanone	37,274				
5	2,4-dimethyl-3-pentanone	10,099	6.3			
6	Methyl isobutyl ketone	524,065				
7	3-methyl-2-pentanone	70,287				
8	1-penten-3-one	698,188				
9	4,4-dimethyl-2-pentanone	144,329				
10	3-hexanone	65,095				
11	2-methyl-1-penten-3-one	40,626				
12	trans-3-penten-2-one	29,502				
13	4-methyl-3-penten-2-one	8,040				
14	4-methyl-2-heptanone	124,174				
15	3-hydroxy-2-butanone	983,577				
16	1-octen-3-one	210,558				
17	6-methyl-5-hepten-2-one	112,007				
18	2-hydroxy-2,4-dimethyl-3-pentanone	7,580				
19	Acetophenione	42,629	29.4			
20	p-methylacetophenone	19,819				
21	4-Methyl-3-heptene-2-one	?				