北陸地方に伝わる泥漬けに使用される"赤ベト"の特性

地球科学54巻，287～297（2000年）
Earth Science (Chikyu Kagaku) vol. 54, 287-297. 2000

北陸地方に伝わる泥漬けに使用される“赤ベト”の特性

田崎和江*・倉繁和也**

Characteristics of clays “Aka-beto” for making mud-pickles with traditional way

Kazue Tazaki* and Kazuya Kurashige**

Abstract “Mud-Pickles” soaking vegetables has been handed down in Hokuriku District from generation to generation. The characteristics of the mud for soaking, and the mechanisms of dyeing eggplants in “Aka-beto” were revealed in this study. The eggplant kept in “Aka-beto” for few days exhibits brilliant cobalt blue. Chemical characteristics of the reddish brown-colored mud were commonly acknowledged as abundant Fe. “Aka-beto” contains silicate minerals such as quartz, feldspars, jarosite, and hydrated iron oxides, in addition to clay minerals. The content of these minerals was varied, depending on the local mud. Values of pH, Eh, EC and DO of the mud which added to distilled water, HCl and NaCl, were measured for 9 days respectively. The results indicated that ion leaching of Fe, occurred in acidic condition, due to hydrolysis. Accordingly, it is suggested that such a hydrolysis change of the color of eggplants into cobalt blue, in association with anthocyan and hyacin, major pigments of eggplant.

Key words: Pickles, mud, “Aka-beto”, cobalt blue, clays, iron, anthocyan, hyacin, eggplant

はじめに

人類は，食物を長時間保存する方法として，漬け物を考案した．特に特定の季節に大量に採取される植物の新芽や筍，キノコなどを塩漬けにして保存するようになった．長期間おいた漬け物は，しばしば酸味がするがこれは乳酸発酵しているからであり，塩の防腐効果だけではなく，乳酸発酵が漬け物を保存食に仕上げている（石毛 1998）．一方，塩を得難い地域では，無塩発酵の漬け物が発達した．例えばインドとミャンマーの国境に位置する山国ナガランドには塩を使用した漬け物はなく，塩を用いないさまざまな食料の保存法が考案されてきた．その一つが身近にある土壌を用いた“泥漬け”である．

一方，日本海沿岸の北陸地方（福井県，石川県，富山県）にも，古くから“泥漬け”と呼ばれる漬け物が伝わっている．“泥漬け”とは，糠床の代わりに地元の赤土を用いて作られる漬け物のことであり，東南アジアから伝来したといわれているが，これについての学術的な文献はない．この北陸地方の赤土は，特に“赤ベト”と呼ばれ，赤褐色で粘性が高く，漬け上がったナスの色は鮮やかなコバルト青を呈す．ナス（*Solanum melongena* L.）の色が鮮やかに変化するメカニズムは解明されておらず，経験的にアントシアン系のナスニンとヒアシンの作用であることが知られている．しかし，これらの色素は遊離状態では極めて不安定で速やかに退色するため，研究を困難にさせてきた．自然界における多様な花の色のうち，とりわけ青色の発現および植物体内での色素の安定化構造は，長く生物科学の分野で興味の対象とされてきた．しかし，その不安定さのため，十分に青色の発現のメカニズムは解明されていないのが実状である（安田 1977；林 1980）．そこで，金沢大学理学部地球学科の二年生が地球環境学の授業の一環として，北陸3県の約100名にインタビューを行った．しかし，若い世代では，ほとんどの人が“泥漬け”を知らなかった．その中で，実際に“泥漬け”を作っている石川県内の10名に会うことができ，直接インタビューを行い，“赤ベト”の産地，漬け方，経験などを聴集した．インタビューによると，泥漬けに用いる土は特定の地域に限られ，かつ表土よりかなり深いところにある赤褐色の土壌を使用するという．漬ける野菜はナスのみで，添加物として

1999年11月1日受付．2000年7月24日受理．
*北陸支部．
**金沢大学理学部地球学科，〒920-1192 金沢市角間町．
Department of Earth Sciences, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-1192 Japan.

水，塩，糠などを複合して添加したり，または全く何も添加しない泥のみの場合もある．また，漬ける時期は夏のみで，期間は1～3日間である．いずれの地域においても共通して言えることは，“赤ベト”で漬けたナスの色がきれいなコバルト青に仕上がることである．

本研究において，北陸地方の“泥漬け”に用いられる“赤ベト”の特性について，生化学的，鉱物学的，微生物学的に研究し，ナスがコバルト青を呈する要因を明らかにしたのでここに報告する．

試　料

本研究に用いた試料は下記の5カ所から採取した．試料はいずれも現地で“赤ベト”と呼ばれ，泥漬けに用いられている赤褐色の土壌である．試料は地元の人の指導により，人工的に切り開いた露頭の地表風化面を数cm削り取り，さらにそこから約20cmの深さにある土壌を採取した．各々の試料の採取場所および現地の地質，土色調は第1図の通りである．以下に試料採取地点の詳細を記す．

1．石川県金沢市中山町

中山町一帯には，戸室山岩屑なだれ堆積物が広く覆っており，安山岩質のマトリックスは風化して赤色を呈するが，一部還元状態下では青色を呈する．泥漬けに用いる土壌の色は赤褐色（色番号は7.5YR 5/8）であり，固結し，粘性が高い．周囲にはスギナ等が生えている．この地域一帯には同じような赤褐色の土壌の露頭が多く見受けられる．

2．石川県金沢市二俣町

二俣町は，上記の中山町から5 kmほど離れており，水系は異なるが，所々に戸室山岩屑なだれ堆積物が認められる．泥漬けに用いられる土壌は赤褐色（7.5YR 5/8）であり，水分を多く含んだ粘土質の土壌である．

3．石川県金沢市茅原町

本露頭はタケ，クリ，クヌギの生えた林の中にあり，周囲の湿気は高く，土壌は赤褐色（7.5YR 5/8）で固結し硬い．露頭の表面にはスギゴケが生えており，葉理構造も見られる．また，その土壌中には2～3 cmの円礫が含まれる．

4．石川県河北郡津幡町山北

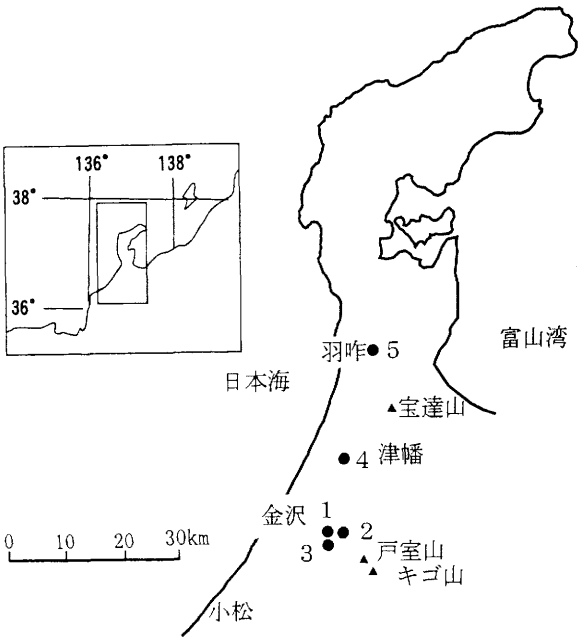
この地域で使用される泥漬けの土壌の色は黄味がかった赤褐色（10YR 6/6）でよく固結し，水分に富んでいる．このような土壌は付近の森林地帯と水田の一部に認められる．

5．石川県羽咋市上中山町

上記の津幡町と同様に，高窪泥岩層が分布している．泥漬けの土壌は赤褐色（10YR 6/6）で，固結している．この露頭は日光が当たっているにも関わらず，常に湿気を多く含んでおり，手でこねると水が滲み出してくる．

地質概要

試料採取地点の地質概要は，市原ほか（1950），楡井（1969），北陸第四紀研究グループ（1969），金山・広井



試料No	試料採取場所	地質	土色調
1	金沢市中山町	第四紀中期更新世，戸室山岩屑なだれ堆積物，または安山岩ーデイサイト溶岩・火砕堆積物，または，卯辰山層	7.5YR5/8
2	金沢市二俣町	同上	同上
3	金沢市茅原町	同上	同上
4	河北郡津幡町山北	新第三紀後期中新世，高窪泥岩層及び音川層	10YR6/6
5	羽咋市上山中町	同上	同上

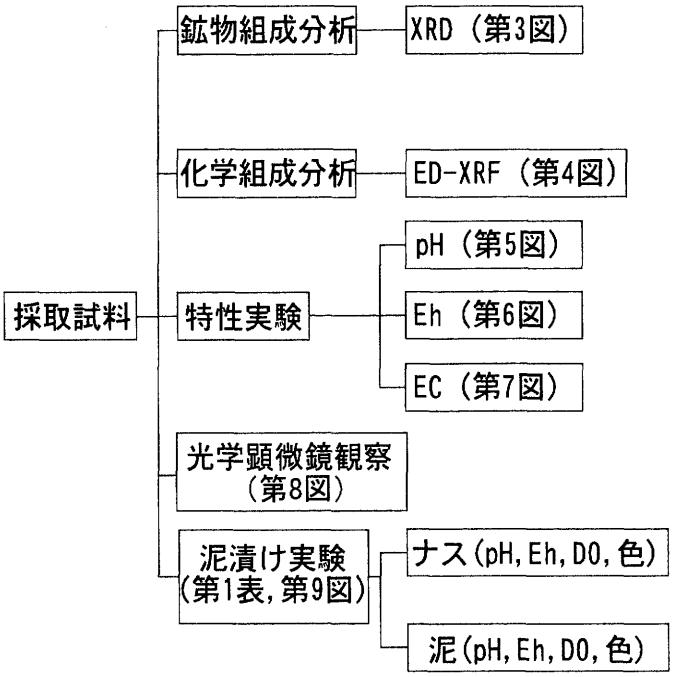
第1図．“赤ベト”採集地点とその地質．

（1979），清水ほか（1988），鹿野ほか（1999）により，詳しく報告されている．これらの研究によれば，本研究に用いた5ヶ所の試料は，いずれも新第三紀から第四紀にかけての堆積物を母材とし，それらが風化してできた土壌である（第1図）．中山町（試料1），二俣町（試料2），茅原町（試料3）付近には戸室山，キゴ山があり，中期更新世の戸室山火山由来の岩屑なだれ堆積物（角閃石デイサイト）と卯辰山層の浅海性堆積物（砂・泥・粘土）が分布している．津幡町（試料4）と羽咋市（試料5）は，宝達山周辺に位置し，付近には後期中新世の海成層である高窪泥岩層が広く分布している．

第1図に示した土壌の色調は農林省農林水産会議事務局監修，新版標準土色調によるが，いずれの試料も赤褐色～黄褐色を呈する粘土分に富んだ土壌である．

実験方法

採取した試料の実験方法は第2図に示すとおりである．計5カ所で採取した泥漬け用の泥の鉱物組成を，X線粉末回折分析（XRD）により同定し，化学組成を，エネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF）により求めた．XRDは，全岩を粉末にし，塗布スライドを理学電気製のRINT1200型を用いて加速電圧40kVで分析を行った．ED-XRFは，



第2図．“赤ベト”の実験方法．
採取した土壌の鉱物組成・化学組成を，X線粉末回折分析（XRD）およびエネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF）により求めた．また，光学顕微鏡を用いて，土壌中に生息する微生物の観察を行った．さらに泥の特性を明らかにするために，泥とNaClの反応を調べた．ナス自体と泥のpH，Eh，DOを測定しその特性を調べた．

XRDで用いた粉末試料0.5gをマイラーフィルム上にのせて，日本電子K．K．製のJSX-3201 elemental analyzerを用いて分析を行った．測定は，Rh管球を使用し，加速電圧30kV，真空雰囲気下で600秒計測し，FP法（ファンダメンタルパラメータ法）により，半定量分析を行った．

中山町の試料（試料1）について，[蒸留水+泥]の場合，[蒸留水+泥+HCl]の場合，[蒸留水+泥+NaOH]の場合，[蒸留水+泥+NaCl]の場合の4種類を設置し，比較のために［蒸留水］のみの場合も行い，計5種の組み合わせについて，水素イオン濃度（pH），電気伝導度（EC），酸化還元電位（Eh）の経時変化を9日間測定した．

“赤ベト”中の微生物の存在を確認するために，光学顕微鏡観察を行った．“赤ベト”を蒸留水に懸濁させ，その1～2滴をスライドグラスにのせ，落射蛍光・微分干渉顕微鏡（Nicon製，OPTIPHOTO-2/LABOPHOT-2；落射蛍光装置EFO-3）により観察した．落射蛍光顕微鏡観察の際には，生物のDNAを染色し蛍光顕微鏡下では青色を呈するDAPI（4', 6-diamidino-phenylindole dihydrochloride）染色を施し，フィルター（UV-1 A）を通して観察を行った．

実際にナスの泥漬け実験を行い，その際の泥床の上から5cmの深さでpH，Eh，DO（溶存酸素）を測定し，また，ナスと泥の色の変化を判定した．泥漬け実験には試料1（中山町）と試料4（津幡町）の二種類の泥を使用し，各々の分量は地元で実際に行っている量に近似させた．

試料1の泥（2.5kg）に水（500cc）を加えたもの，
試料1の泥（2.5kg）に水（500cc）とぬか（350g）を加えたもの，
試料4の泥（2.5kg）に水（500cc）を加えたもの，
試料4の泥（2.5kg）に水（500cc）と塩（60g）を加えたもの，
試料4の泥（2.5kg）に水（125cc）と塩（60g）とぬか（350g）を加えたもの．

この5つの床にそれぞれナス4本を漬け，数日にわたり測定を行った．測定を行った時間は，試料1の泥床は漬ける前，漬けてから24時間後，95時間後であり，試料4の泥の床は漬ける前，漬けてから72時間後である（第1表）．なお，ナス自体を細かくきざみ，押して浸出した液のpH，Eh，DOも測定した．

結　果

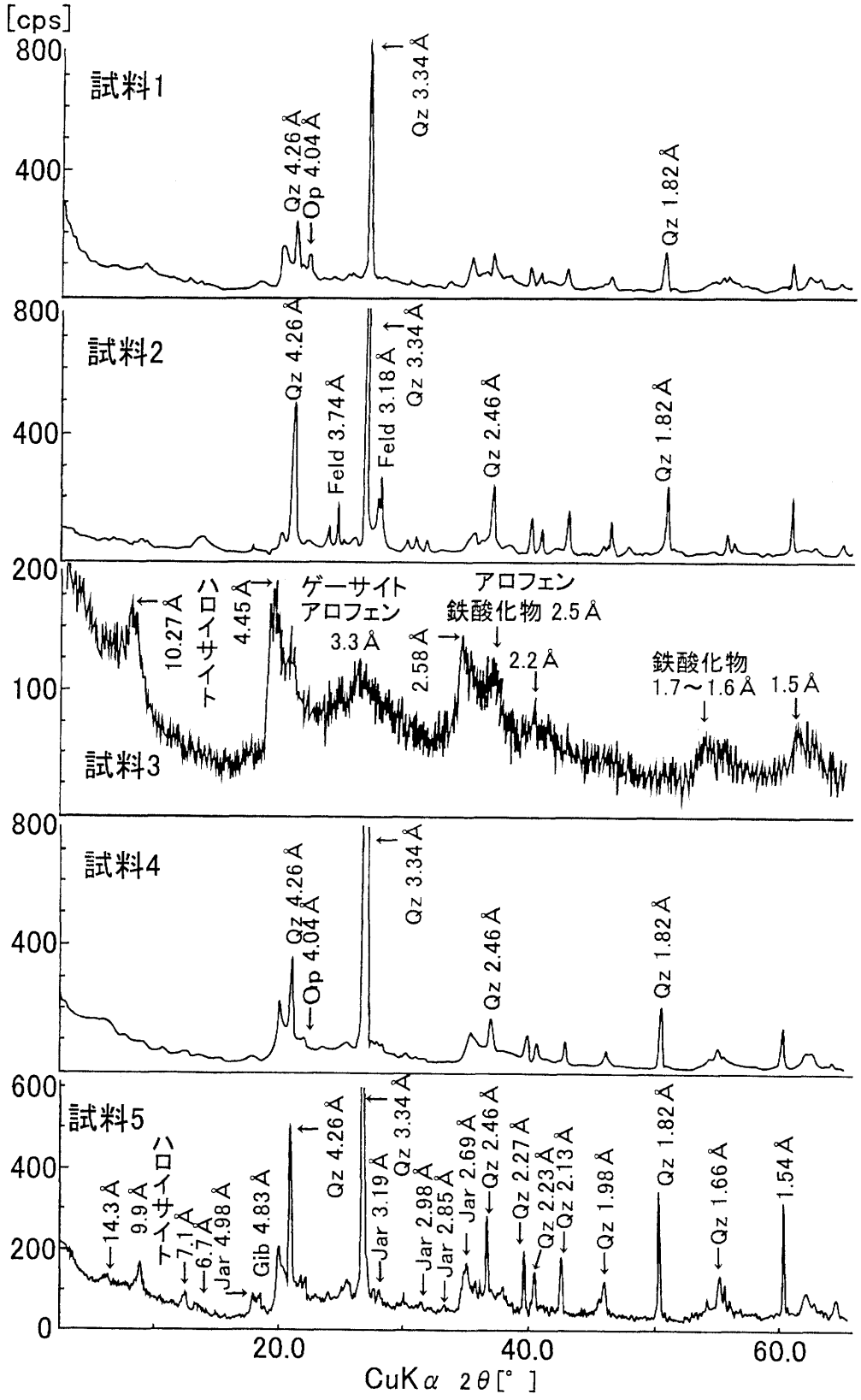
泥漬けに使用される“赤ベト”の特性に関する分析結果および測定結果は以下の通りである．

XRD分析結果

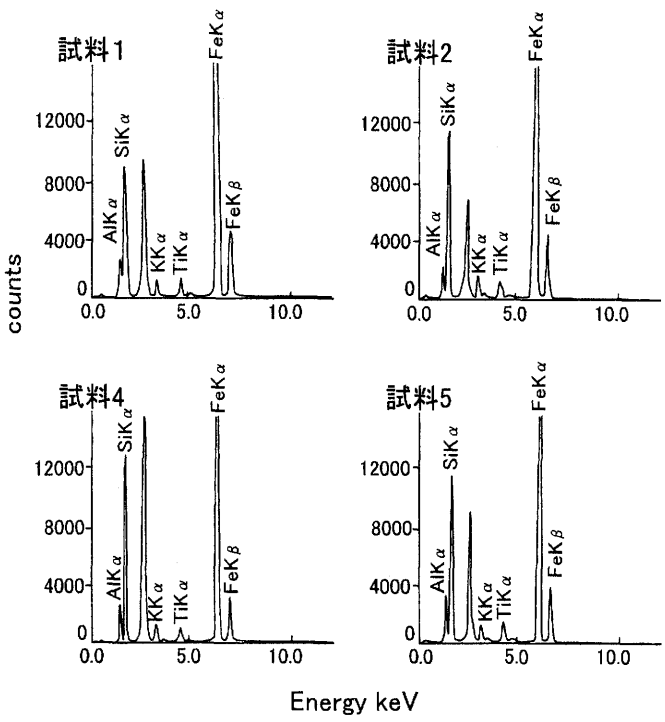
5つの試料の鉱物組成を明らかにするために，XRD分析を行った（第3図）．茅原町の試料3を除いた4つの試料からは，石英の強い反射（3.34，4.26，1.82Å）が確認された．また，全ての試料に少量のハロイサイト（10Å）とカオリン鉱物（7Å）が含まれていた．中山町の試料1からは，わずかにオパールCT（4.04，2.49，2.84Å）が検出された．二俣町の試料2は長石類の存在を示したが，他の試料にはほとんど確認されなかった．茅原町の試料3は鉄水酸化物を主とし，他の試料と異なり低結晶性の鉱物組成であった．ブロードな3.3，2.5，2.2，1.7～1.5Åのピークは，Ferrihydriteを，4.2Åのピークはゲーサイト，また，3.3，2.5Åはアロフェンの存在を示している．津幡町の試料4は，中山町の試料1とほぼ同様の鉱物組成である．試料5からは，少量ながらギブサイトが4.83Åに，鉄ミョウバン石（Jarosite：$KFe_3^{3+}(OH)_6(SO_4)_2$）が4.98，3.19，2.98，2.85，2.69Åに認められた．また，泥漬け用の泥には上記の鉱物や粘土鉱物（14，10，7Å）の他に，珪酸塩鉱物や低結晶性の鉄水酸化物も多く含まれており，後述するED-XRF分析結果と一致する．

ED-XRF分析結果

茅原町（試料3）を除く4種の試料について化学組成を同定するため，ED-XRF分析を行った（第4図）．各試料ともFeのカウント数が最も高く，次にSiが高い．さらにAl，Kの順に高いカウント数を示した．なお，Feは，いず



第3図. “赤ベト”のX線粉末回折分析（XRD）による鉱物組成. Qz；石英, Op, オパールCT, Gib；ギブサイト, Feld；長石類, Jar；鉄ミョウバン石.



第4図.“赤ベト”のエネルギー分散型蛍光X線分析（ED-XRF）による化学組成．試料番号は第1図と同様である．

れの試料ともSiの2倍以上のカウント数を示した．また，各試料ともにKと同程度にTiが検出された．AlとSiの原子比はほぼ1：4～1：5である．なお，2.73keVのピークは，ロジウム（Rh）管球を使用したために発生したロジウムのLα線であり，試料の成分ではない．前述のXRD分析結果が多様な鉱物組成を示したのに比べ，XRF分析結果は4種類とも似たようなパターンを示した．

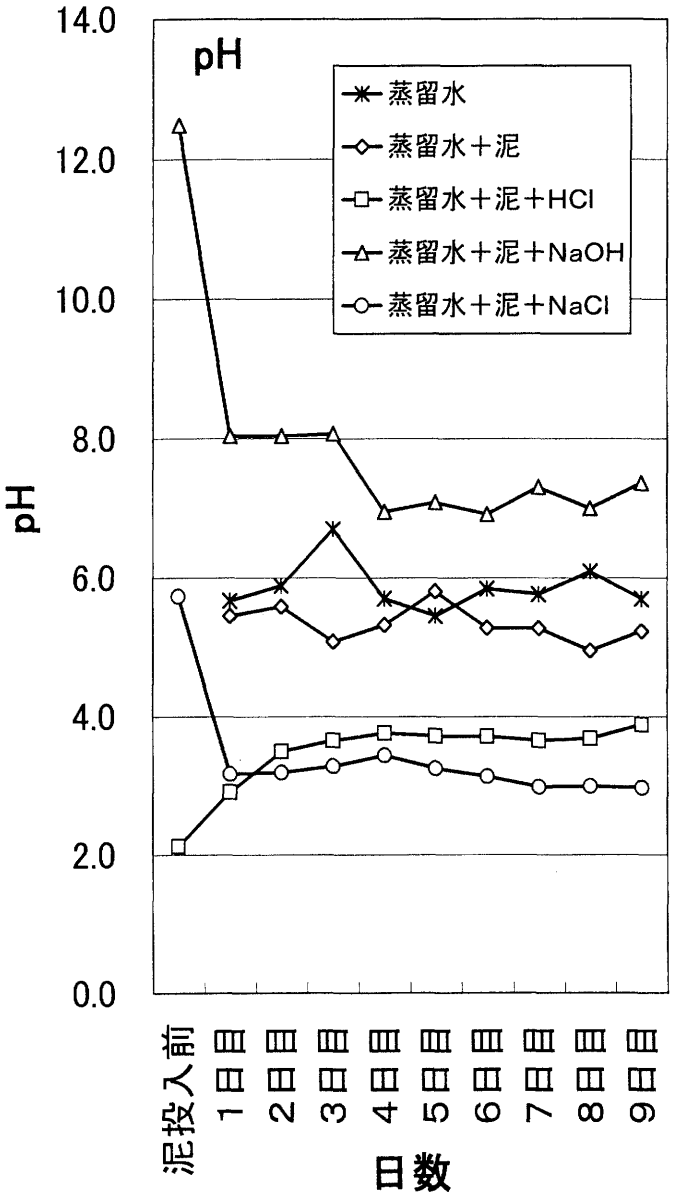
pH，Eh，EC測定結果

泥漬け用の泥と漬け物用に使用したNaClとの関係を明らかにするために，下記の実験を行った．泥（70g），蒸留水（150g），NaClの過飽和溶液，さらに，比較のため蒸留水（150g）に1 N-HClおよび1 N-NaOHを各1 ml加えた混合溶液について，泥の投入後，1日目から9日目まで毎日pH，Eh，ECの測定を行った．

pH測定結果

1～9日間のpHの測定結果を第5図に示す．

［蒸留水］のみのpHは，実験1日目から実験終了の9日目まで，ほぼ一定の5.8を示した．［蒸留水+泥］のpHは，0.8酸性側に移動し，9日目までほぼ一定の値を示した．［蒸留水+泥+HCl］のpHは，泥投入前では2.1であったが，泥投入後，4日目まで値は上昇し，その後3.7前後と一定の値を示した．［蒸留水+泥+NaOH］のpHは，泥投入前では12.5であったが，泥投入後，8.0まで急激に低下した．その後2日間は安定していたが，4日目には7.0まで低下し，その後はほぼ一定の値を示した．［蒸留水+泥+NaCl］のpHは，泥投入前は5.7であったが，泥投入1日後に酸性に移動し，3.2を示した．その後9日目までほぼ一定の3.0を示した．上記の結果は，泥漬けの床は1～2日でpHが3～5の酸性側で安定することを示した．

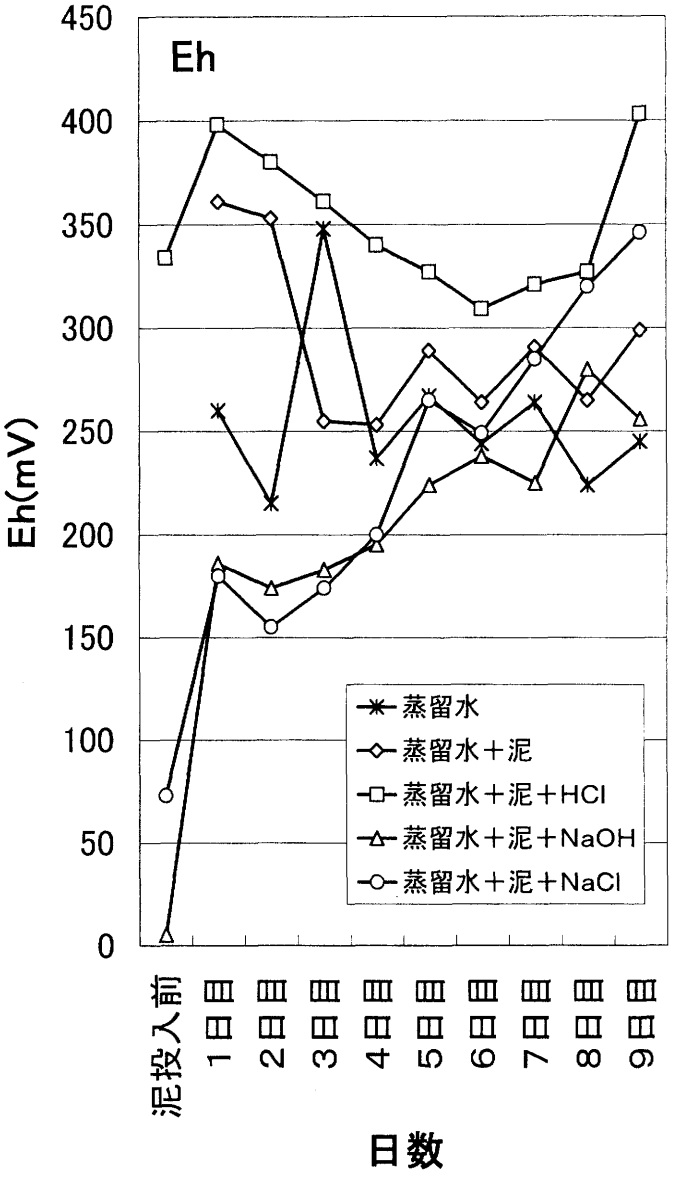


第5図.“赤ベト”のpH特性実験．

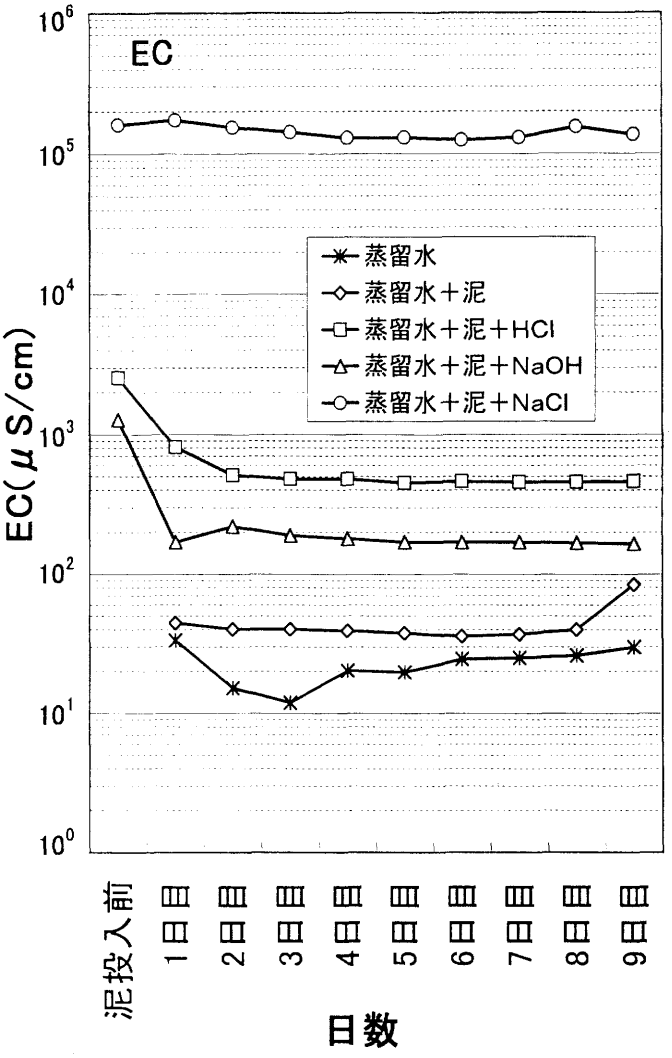
Eh測定結果

泥漬け用の泥と漬け物用のNaClおよびHCl，NaOHを投入した場合のEhの変化を9日間測定し，その結果を第6図に示す．

［蒸留水］のみのEhは，1日目の250mVから上下しながらも，9日目においてほぼ同じ250mVで安定した値を示した．［蒸留水+泥］のEhは，泥投入後350mVになり，3日



第6図．“赤ベト”のEh特性実験．



第7図．“赤ベト”のEC特性実験．

目に250mVに低下したが，その後300mVまでの間を変動した．[蒸留水＋泥＋HCl]のEhは，泥投入前334mVを示していたが，泥投入後に398mVに一たん上昇した後，6日目まで徐々に低下し309mVを示した．その後，再度上昇して9日目で403mVを示した．[蒸留水＋泥＋NaOH]のEhは，泥投入前5mVと非常に低い値を示したが，泥投入後に186mVに上昇し，その後も上昇を続け，9日目には256mVを示した．[蒸留水＋泥＋NaCl]のEhは，泥投入前73mVと低い値を示していたが，泥投入後に180mVに上昇し，その後も上昇を続け，9日目には346mVに達した．上記の結果は，泥漬け用の泥床[蒸留水＋泥＋NaCl]のEhは，当初70mVと低く，9日目には350mVに達し，かなり酸化状態になることを示した．

EC測定結果

泥にNaClを加えた場合，泥に吸着されるイオン量を調べるためにECを9日間測定した．泥，蒸留水，NaClの混合物のほかに，比較のためにHClおよびNaOHの混合物についてもECの測定を行い，その結果を第7図に示す．

[蒸留水]のみのECは，1日目が33μS/cmだったものが2～3日目で12μS/cmと少し低下したが，その後9日目まで10～20μS/cmと一定の値を示した．[蒸留水＋泥]のECは，1日目から8日目まで40μS/cm前後と一定の値を示し，9日目で84μS/cmと上昇した．[蒸留水＋泥＋HCl]の場合と[蒸留水＋泥＋NaOH]の場合とでは，ECは，ほぼ同じ挙動を示した．泥投入前，前者は2,500μS/cm，後者は1,300μS/cmを示したが，泥投入後それぞれ800μS/cm，200μS/cmに低下し，その後9日目まで一定の値を保持した．[蒸留水＋泥＋NaCl]のECは，泥投入前から161,000μS/cmという高い値を示したが，9日目まで一定の値を保持した．

光学顕微鏡観察結果

上述の［蒸留水＋泥］と［蒸留水＋泥＋NaCl］の試料について，光学顕微鏡観察を行った結果を第8図に示す．A，C，Eは，光学顕微鏡下で観察した写真，B，D，Fは，A，C，Eの試料にDAPI染色を施し，蛍光顕微鏡下で観察した写真である．“赤ベト”中には，光学顕微鏡下で無色透明な，直径1 μm弱の球菌，長さ2～4 μm，幅0.5～1 μmの桿菌，長さ5～8 μmの糸状菌が多数認められた（第8図A，C）．これら共生してコロニーを形成している微生物は，蛍光顕微鏡下で青色を呈しDNAの存在を示す（第8図B，D）．一方，“赤ベト”にNaClを加えた試料は，光学顕微鏡下で，鉄を含有していると考えられる直径20μmの黄褐色や赤褐色の粒子が顕著である．蛍光顕微鏡下では，白色を呈する直径10～30μmの石英などの鉱物粒子のみが認められ，DNAの存在を示す青色の生菌はほとんど認められなかった（第8図E，F）．すなわち，“赤ベト”にNaClを投入することで，微生物が殺菌されたことを示唆している．

ナス泥漬け実験結果

実際にナスを“赤ベト”に漬けた場合の色の変化を調べるために，中山町（試料1）と津幡町（試料4）の泥を使用し，ナスの泥漬けを行った．試料1の泥（2.5kg）には蒸留水（500cc）を加え，試料4の泥（2.5kg）には蒸留水（500cc）と塩（60g）を加えた．泥漬けに使用したナス自体と泥の色の変化は，標準土色帳（農林省農林水産技術会議事務局監修 1967）で判定した．また，泥とナス自体のpH，Eh，DOの測定結果を第1表に示した．なお，ナス自体のpH，Eh，DOの測定は，ナスを細かくきざみ，押して浸出した絞り汁を使用した．

ナスの表皮の色は，試料1，試料4ともに漬ける前はいわゆるナス紺（N 2/0）であった（第9図A）．試料1については95時間後に，試料4については72時間後に，いずれもナスの色はコバルト青（10BG1.7/1）へと変化した（第9図D）．ナス自体のpHは漬ける前は5.8であり，試料1のナス自体のpHは，24時間後には5.7，95時間後には4.9と徐々に酸性側に変化した．また，試料4のナス自体のpHも，72時間後には試料1とほぼ同様の4.6になった．Eh，DOの値は，試料1，試料4とも72～95時間後に221～250 mV，4.4～2.6mg/lを示した．

泥漬けを行う前と泥漬けを行った後とでは，泥の色の変化は認められなかった（第9図B，C）．また，泥のpHの変化も，両試料ともにほとんど確認されず，pH4.0と一定の値を示した．Ehの値は試料1では，漬ける前が307mV，24時間後が277mV，95時間後が265mVと時間毎に徐々に還元的な値へと変化した．また，試料4でも，漬ける前が289 mV，72時間後が281mVで，わずかに還元的な傾向を示した．DOの値は，試料1，試料4ともに6～9 mg/lの値を示し，大きな変化は認められなかった．一方，泥漬け前後のナスの化学成分をED-XRFで求めた結果，泥漬け後は，Kが大幅に減少したのに対してCaとFeが大幅に増加した．

すなわち，ナス自体は泥に漬ける前と3～4日漬けた後とではpHがほぼ1変化し，泥の方の酸素量は，一旦減少するものの4日後には増加し，ナスを漬けることにより泥は酸化し，ナスの中ではKとCaが置換し，Feが増加する傾向がみられた．また，コバルト青を呈したナスは，酸味もなくかつ泥臭さもなかった．

考　察

以上の泥漬け用の“赤ベト”の特性実験結果から下記のような要因が考えられる．

生化学的特性

ナスの成分は，水分（93.8%），炭水化物（4.5%），たんぱく質（1.0%）であり，色素としてアントシアン系のナスニンとヒアシンを含むことが知られている．加水分解により前者はデルフィニジン1分子，グルコース2分子，p-クマル酸1分子を，後者はデルフィニジン1分子，グルコース2分子を生ずる（安田 1977）．特にアントシアン（anthocyan）は果皮に存在し，水やアルコールに可溶であり，色相はpHの変化に敏感である．これらの色素は，遊離状態では極めて不安定で速やかに退色する．ナスの漬け物が空気に触れると，短時間で紫色から褐色に変化することは，経験的に知られている事実である．また，花弁や果実，葉の色素の中で特に青色を呈すものは，アントシアニンと金属元素MgやFeイオンが錯化合物を形成する（林 1980）．

本研究で用いた“赤ベト”中には，鉄水酸化物が多量に含まれており，低酸化数の鉄化合物・カルボニルなどの錯体として存在する可能性がある．一般にFeは，イオン数の増加とともに揮発性が減少し，濃色化が見られるが，水溶液中では$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$として存在し，加水分解しやすく，pH5程度で水酸化物を沈殿させる．このことは，第5図で示したpHの測定結果と一致する．また，試料5に含まれていた鉄ミョウバン石は，溶解度が20g/100g水（12.5°C，無水塩として）であり，単独の鉄（III）塩は加水分解しやすく（林 1980），媒染剤として作用することが考えられる．

また，アントシアン系色素は水に可溶であるため，pHの変化に敏感に反応する．安田（1977）によれば，弱酸性～中性では，紫色のアンヒドロ塩基型になったり，青色のアンヒドロ塩基陰イオン型になる．200種の植物の花，果実，葉の搾汁のpHを測定した結果によれば，これらはすべて酸性であり，かつ，アントシアニンやシアニジン配糖体を含んでおり，特に青色の花弁の搾汁はpH4.5であった．これは，本研究の泥漬けのナスの搾汁がpH4.6～4.9（第1表）であったことと一致する．本研究の“赤ベト”を蒸留水に溶くと，pHは5で安定であり，NaClを混合することでpH

は3で安定になる．そこにナスを漬けると，ナスのアントシアン系色素は，加水分解した“赤ベト”中のFeイオンと錯体を形成し，コバルト青に変化すると考えられる．

鉱物学的特性

泥漬けの床に使用される“赤ベト”全てに共通して鉄水酸化物が多量に含まれており，ナスの泥漬けの色の効果は鉄成分が大きな要因であると考えられる．また，“赤ベト”中の粘土鉱物の存在は水の保持，間隙率，伝導性，膨張性，イオンの移動など漬け物の床の性質を左右するであろう．

一般にナスの漬け物を作るときに，色をきれいにするためにミョウバンや古い鉄釘を入れることは，昔から広く知られている．本研究の試料5には，鉄ミョウバン石が含まれていたが，これは，ナスに含まれているアントシアンとヒアシンという色素のOH基に泥の中のFeイオンが結合したと考えられる．河野（1991）によれば，種々の糖が結合した色素多糖体が加水分解によってその糖を分離し，そのOH基にFe，K，Alイオンが結合して安定な塩類をつくり，この塩類が鮮やかな青紫色をしているためである．本研究の“赤ベト”中の鉄水酸化物のほかに粘土鉱物中には，Fe，K，Alイオンも含まれており，これらのイオンもアントシアンやヒアシンと結合して安定で，青紫色の色彩を出す要因になったと考えられる．

一方，微生物の存在下で，鉄ミョウバン石は常温，常圧の条件下で容易に短期間で生成する（田崎ほか 1990；小岩崎ほか 1993；田崎 1995）．例えば，微生物腐食したコンクリート中や活性汚泥中では *Thiobacillus ferrooxidans* が数日から数ヶ月で鉄ミョウバン石を形成する．これは，溶液中のFe^{2+}が酸化され，Fe^{3+}となりながら，SO_4^{2-}，K^+，OH^-と結合して高結晶度の鉄ミョウバン石の凝集物を作る．なお，この過程で鉄は微生物の必須元素であり，酸素や電子の運搬，酸素の毒性に対する防御など多様な生物機能を示す（Murr et al 1978；Skinner and Fitpatrick 1992；Odom and Singleton 1993）．本研究の“赤ベト”中に認められた多量の球菌・桿菌・糸状菌は，試料5のXRD分析結果にみられたように，鉄ミョウバン石を生成する役割を担っている可能性がある．

微生物学的考察

長期間おいた漬け物はしばしば酸味がするが，これは乳酸発酵をしているからである．塩の防腐効果だけでなく，乳酸発酵が漬け物を保存している場合もある．また，塩を得難い地域では，無塩発酵の効果を利用して漬け物が行われていると考えられる（石毛 1998）．すなわち，本研究の“赤ベト”中の微生物の役割は泥漬けの重要な要素であることを示唆している．土壌中のFe^{2+}は微生物の持つムコ多糖類，アミノ酸，脂肪酸，酢酸，芳香物質によって酸化され，Fe^{3+}となる．特にフミン酸が存在すると鉄の酸化が促進される（Lovley 1992）．第8図A～Dの光学顕微鏡写真に示したように，“赤ベト”中で観察された多種多様の微生物は，無塩発酵の効果を持っていることが示唆される．泥漬けを行っている人のインタビューによれば，一部の地域では，まったく塩を入れず，“赤ベト”のみでナスを漬けていた．その場合でも，3～4日でナスはコバルト青を呈する．

一方，熱帯地域のラテライト土壌は一般に酸性であり，多くの鉄水酸化物が含まれている．その鉄イオンは酸素および電子運搬など多様な機能を示し，塩を使わない泥漬けの起源が東南アジアであるといわれている理由の一つでもある．さらに，第8図E，Fで示したように，“赤ベト”にNaClの過飽和溶液を投入すると，pHは5から3に変化し，元来多量に生息していた微生物がほとんど認められなくなる．これは，塩による雑菌を殺す効果や防腐効果を示している．本研究により，実際にナスを［蒸留水＋泥＋NaCl］で漬けた場合，酸味や泥臭さがなかった理由は，乳酸菌などの微生物の働きをおさえ，含有する鉄水酸化物の作用により，ナスがコバルト青を呈したと考えられる．なお，アルカリ性土壌における連作障害を防ぐ方法の一つとして，食塩の水溶液を土壌にまくことでpHをアルカリ性から酸性に変え，かつ土壌中の雑菌を死滅させることが経験的に行われているが，これも“赤ベト”にNaClを入れることで，pHが5から3へ変化し（第5図），光学顕微鏡観察において，［蒸留水＋泥＋NaCl］の中には生菌がほとんど認められなかったこと（第8図E，F）と一致する．

まとめ

北陸地方に伝わる泥漬けに用いられる“赤ベト”の特性は，下記のようにまとめられる．

① “赤ベト”の鉱物組成は，石英，長石類，オパールCT，ギブサイト，鉄ミョウバン石，粘土鉱物（14，10，7Å），鉄水酸化物などである．しかし，これらの含有量は地域により大きく異なる．

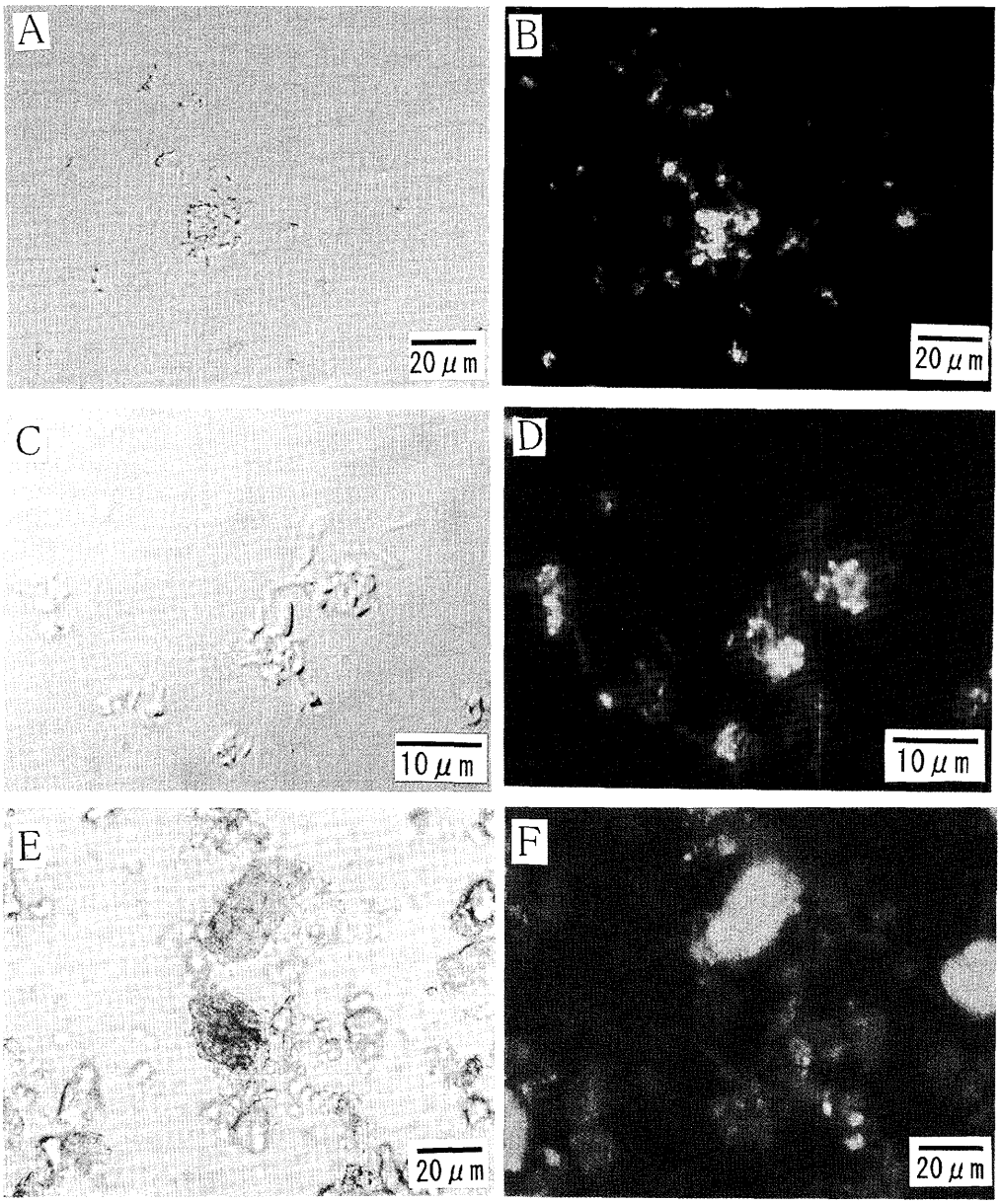
② “赤ベト”の化学組成は，いずれもFeを非常に多く含み，均一であることが特徴である．その他，Si，Al，K，Tiも含んでいる．

③ “赤ベト”に蒸留水を加えたものはpH 5を，さらにNaClを入れたものはpH 3を示し，少なくとも9日間安定した酸性を保つ．なお，前者には多量の生菌が存在するが，後者には生菌が認められない．

④泥漬け用の床（“赤ベト”に水とNaClを加えたもの）のEhは，1～9日で漸次上昇し，酸化的になる．

⑤これらの反応は，“赤ベト”中のFeイオンがナスの色素であるアントシアニンやヒアシンと結合し，錯体を形成するためナスがコバルト青になると考えられる．

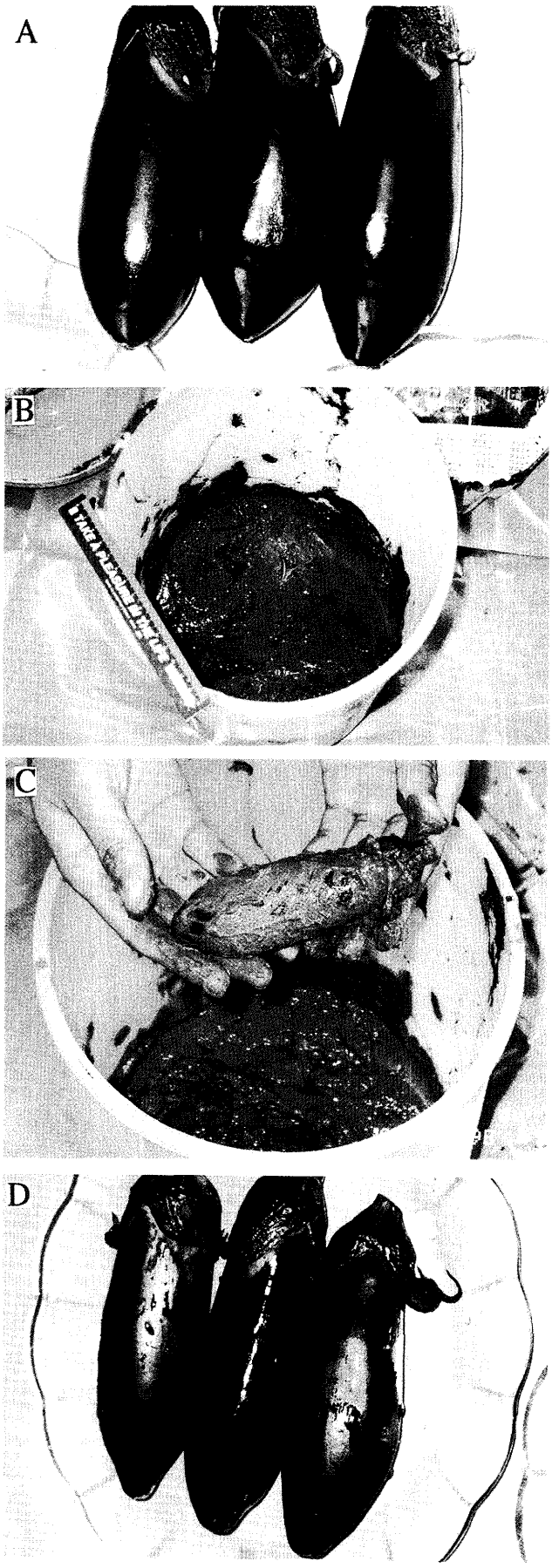
⑥ “赤ベト”の産地では，陸上風化作用によって生じた粘土鉱物や鉄ミョウバン石等の二次鉱物を生成している．これらもナスをコバルト青にする要因の一つであると考えられ



第8図．“赤ベト”中の微生物の光学顕微鏡写真（A，C）とその蛍光顕微鏡写真（B，D）．“赤ベト”にNaClを加えた場合の光学顕微鏡写真（E）とその蛍光顕微鏡写真（F）．
D；[蒸留水＋泥] 中の微生物，E，F；[蒸留水＋泥＋NaCl]
中の鉱物．

第1表．ナスの泥漬け実験結果．
試料1の泥（2.5kg）に蒸留水（500cc）を加えたものと，試料4の泥（2.5kg）に蒸留水（500cc）と塩（60g）を加えたものの床にナスを漬ける実験を行った．

試料No.		1			4	
採取地		金沢市中山町			津幡町山北	
時間	実験時間	漬ける前	24時間後	95時間後	漬ける前	72時間後
ナス	色番号	N2/0		10BG1.7/1	N2/0	10BG1.7/1
	pH	5.8	5.7	4.9	5.8	4.6
	Eh(mV)			221		250
	DO(mg/l)			4.4		2.6
泥	色番号	7.5YR5/8			10YR6/6	
	pH	4.1	4.3	4.0	4.0	4.0
	Eh(mV)	307	277	265	289	281
	DO(mg/l)	7.7	6.4	8.8	8.8	6.9



第9図．泥漬けによるナスと泥の色調変化．
A；漬ける前のナス（N 2/0），B；漬ける前の試料1の泥床（7.5YR 5/8），C；漬けた後のナスと泥，D；試料1に漬けた後のナス（10BG1.7/1）．

る．また，鉄ミョウバン石は“赤ベト”中に多量に認められた微生物の存在下で容易に生成された可能性がある．

謝　辞　本研究論文をまとめるにあたり，金沢大学理学部地球学科3年の秋田奈生子，葛木建大，北谷岳士，楠本貴幸，細野洋祐の諸氏，および地球環境科学研究室の朝田隆二氏，山村　健氏にはT.A.としてお世話になった．また，当研究室の俵　健二博士にはR.A.としてお手伝いいただいた．ここに厚く感謝申し上げる．査読者の吉村尚久博士および，もう1名の査読者には有益なコメントをいただきお礼申し上げる．さらに，金沢大学理学部の星名　哲博士，鈴木健之博士，熊本大学理学部の吉玉国次郎博士には植物の色素についてご教示いただいた．文部省科学研究費補助金基盤B（研究代表者田崎和江）を本研究の一部に当てた．

文　献

林　孝三（1980）植物色素，養賢堂，82-343．
北陸第四紀研究グループ（1969）北陸地方の第四系，地団専報，15：263-297．
石毛直道（1998）塩なし漬け物考．Biohistory 18，季刊生命誌，5，4：16-17．
市原　実・石尾　文・森下　昌・中川衷三・津田禾粒（1950）富山県および石川県の地質学的研究（その2），金沢・石動・福光地域，地学，2：17-27．
金山憲勇・広井美邦（1979）飛騨変成帯宝達山地域の地質，岩鉱，74：36-43．
鹿野和彦・原山　智・山本博文・竹内　誠・宇都浩三・駒澤正夫・広島俊男・須藤定久（1999）20万分の1地質図幅「金沢」，地質調査所．
河野友美（1991）漬け物新食品事典8，真珠書院：300．
小岩崎浩一・本坊好正・田崎和江・森　忠洋（1993）*Thiobacillus ferrooxidans* によるジャロサイトおよびアンモニオジャロサイトの生成実験．地球科学，47：493-506．
Lovley D R (1992) Microbial oxidation of organic matter coupled to the reduction of Fe (III) and Mn (IV) oxides. IN BIOMINERALIZATION; Processes of Iron and Manganese, Skinner HCW and Fitzpatrik RW eds. CATENA SUPPLEMENT 21: 101-114.
Murr L E, Torma A E and Brierle J A (1978) Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. Academic Press, New York, 233 p.
楡井　久（1969）金沢市周辺の卯辰山層について，地質雑，75：471-484．
Odom J M and Singleton Jr. R (1993) The sulfate reducing bacteria: Contemporary perspectives, Springer-Verlag, New York, 153p.
清水　智・山崎政男・板谷徹丸（1988）両白一飛騨地域に分布する鮮新一更新世火山岩のK-Ar年代，岡山理科大学蒜山研究所研究報告，14．
Skinner H C W and Fitzpatrik R W (1992) Biomineralization; Processes of iron and manganese. CATENA SUPPLEMENT 21: 432p.
田崎和江・森　忠洋・野中資博・野田修司（1990）微生物腐食を受けたコンクリートの存在とその生成機構．粘土科学，30：91-100．
田崎和江（1995）微生物がつくる鉱物．地質ニュース，489：17-30．
安田　斉（1977）花色の生化学．化学の領域，31：80-89．

田崎和江・倉繁和也．2000．北陸地方に伝わる泥漬けに使用される“赤ベト”の特性．地球科学，54，287～297．
Kazue Tazaki and Kazuya Kurashige. 2000. Characteristics of clays “Aka-beto” for making mud-pickles with traditional way. Earth Science (Chikyu Kagaku), 54, 287-297.

要　旨

北陸地方では泥漬け，つまり野菜を泥でつける食文化が伝承されている．本研究では，泥漬けで用いられる泥“赤ベト”の特性および漬け込むだナスの表皮が染色するメカニズムを明らかにした．数日間，赤ベトに漬けたナスの表皮は鮮やかなコバルトブルーになる．一般に，赤褐色の泥の化学的特性は豊富な鉄によると認識されてきた．赤ベトには，粘土鉱物の他に，石英や長石などのケイ酸塩鉱物，鉄ミョウバン，そして水酸化鉄が含まれていた．これらの鉱物の含有量は各地域の泥により変化した．蒸留水，塩酸水溶液および溶液の水質（pH，Eh，EC，そしてDO）の変化を9日間測定したところ，酸性条件下で加水分解により鉄イオンが溶出することが示された．以上の結果から，加水分解によりナスの表皮がコバルトブルーに変色する現象は，ナスの主要な色素であるanthocyanやhyacinに関係していることが示唆される．