

高湿下における干しのり成分の変化III

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者名	朴,栄浩 小泉,千秋 野中,順三九
発行元	日本水産學會
巻/号	39巻11号
掲載ページ	p. 1163-1167
発行年月	1973年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



高湿下における干しのり成分の変化—III

糖類および 2, 3 の成分

朴 栄浩・小泉千秋・野中順三九

(1973 年 6 月 30 日受理)

Effect of a Humid Atmosphere upon the Chemical Constitution of "Nori"—III.
Sugars and Some Other Components

Yeung-Ho PARK*, Chiaki KOIZUMI**, and Junsaku NONAKA**

In succession to the preceding two reports, this paper deals with the effect of storage humidity upon the fluctuation of sugars, fatty acids, and free amino acids contents in dried laver "Nori".

- 1) No notable difference was observed in the glucose content between "Nori" samples stored under dry and humid conditions respectively. Galactose content showed little fluctuation under dry conditions, but under humid conditions rapidly increased to a maximum of about ten times its initial amount and then decreased gradually.
- 2) The content of floridoside decreased rapidly under humid conditions while it decreased slowly under dry conditions, a tendency which is in contrast to that of galactose.
- 3) One of the unidentified components, which is deduced to be isofloridoside, showed a fluctuation pattern, which resembles that of floridoside.
- 4) An apparent increase in the content of fatty acids under humid conditions was presumed to be due to some histological change which is favorable to the extraction of lipids.
- 5) The free amino acid content of "Nori" was kept almost constant regardless of the storage humidity.

糖類は食品の呈味に影響するばかりでなく、アミノ・カルボニル反応による非酵素的褐変や、加熱時の香气生成などにおける前駆物質としても重要な成分である。紅藻類の低分子炭水化物としては、各種の単寡糖類および糖アルコール類をはじめ、floridoside (2-O-glycerol- α -D-galactoside), isofloridoside (1-O-glycerol- α -D-galactoside), α -D-mannoside-2-glycerate, mannofloridoside および glyceroldigalactoside などの配糖体が知られている。

しかし、のりの糖類に関する研究は少なく、土屋ら*** がペーパークロマトグラフィーにより glucose と galactose を確認し、山崎¹⁾ が生のりの還元糖を定量しているに過ぎない。そこで、干しのりの糖類の組成とその貯蔵中、特に高湿度下における変化を前報²⁾ で貯蔵した試料の一部を用いて検討した。

なお、干しのりの脂質の脂肪酸組成および遊離アミノ酸組成についても併せて検討した。

実験方法

試料およびその貯蔵 前報²⁾ に同じ。

抽出液 前報²⁾ で有機酸測定用として抽出した、のりの 75% エタノール抽出液を、次のようにイオン

* 釜山水産大学 (Pusan Fish. Coll., Pusanjin-ku, Pusan, Korea)

** 東京水産大学 (Tokyo Univ. Fish., Konan-4, Minato-ku, Tokyo)

*** 昭和 33 年度日本水産学会春季大会講演要旨

交換樹脂で処理して用いた。すなわち、抽出液の 50 ml を Amberlite IR-120 カラム (H 型, 100–200 メッシュ, 20×2 cm), 続いて Amberlite 4B カラム (OH 型, 200–400 メッシュ, 15×2 cm) に順次通して中性区分を集め, 250 ml に定容する。この 120 ml を減圧濃縮した後, 内部標準物質として stearyl alcohol の一定量を加え, 濃縮乾涸後 P₂O₅ 入り真空デシケーター中で一夜乾燥した。この抽出物は干しりのりの 4.8 g から得られた抽出物に相当する。

Trimethylsilyl (TMS) 誘導体化 糖を TMS 誘導体として GLC に付すと, 糖の種類により異なるが, 異性体による複数のピークがクロマトグラム上に現われることは良く知られている。したがって, この方法で数種の糖を同時に定量する場合には, 異性体の複数ピークのうちのどれか一つだけが, 他の成分のピークと重複しないこと, およびクロマトグラム上に現われる各異性体のピーク面積の比率が常に一定でなければならない。REID ら⁴⁾はこの点を考慮して試料を前処理してから TMS 誘導体化を行なっている。ここでは, REID らの方法にしたがって誘導体化した。すなわち, 前項で得た抽出物の中性区分に 19 mg の 2-hydroxypyridine と 1 ml の N,N-dimethylformamide とを加え, 40°C の湯浴中に 3 時間浸漬して, 糖の異性体の平衡を完結させた後, 1 ml の hexamethyldisilazane と 0.5 ml の trimethylchlorosilane を加えて振とうしながら室温で 30 分間反応させ, TMS 誘導体化した。

この方法で標品を TMS 誘導体にして GLC に付すと fucose, glucose および galactose はそれぞれ 3 ケ, mannose は 2 ケ, hexitol および floridoside はそれぞれ 1 ケのピークをクロマトグラム上に現わす (Fig. 1)。

GLC および GC-MS GLC は次の条件で行なつた。カラム: 4.7 m×3 mm i.d., ガラス管, 担体: Chromosorb W, 60–80 メッシュ, 液相: silicon GE, SE-52, 1.5%, カラム温度: 170–215°C, 2°C/min 昇温, 検出器: FID。また, GC-MS は Shimadzu-LKB 9000 で測定した。

同定および定量法 標準物質の保持時間と, 一部 GC-MS スペクトルを併用して同定した。定量は標準物質として stearyl alcohol を用いる内部標準法によつた。

還元糖の定量 SOMOGYI-NELSON 法⁵⁾によつた。

結果および考察

標品と試料のガスクロマトグラムの一例を Fig. 1 に示す。標品のクロマトグラムから明らかのように, galactose と glucose の各異性体のピークは, 多くの場合互に重なり合うが, galactose の 2 番目と glucose の 3 番目のピークは独立して現われるので, それらのピーク面積からそれぞれの糖を分別定量することができる。mannitol, sorbitol, dulcitol などの hexitol は, この GLC 条件では相互に分離しないが, inositol だけは独立したピークで現われる。

干しり試料のクロマトグラムには, 多くのピークが現われたが, このうち確認できたものは, クロマトグラムの前半に現われた galactose と glucose, 後半に現われた inositol と floridoside である。Inositol はその TMS 誘導体が試料中では比較的不安定で, TMS 化後の経過時間につれてそのピークが小さくなる傾向が認められたので, 定量は保留した。また, クロマトグラムの後半に現われる比較的大きなピークのうち, ピーク 17 は Fig. 2 に示すように, その質量スペクトルが floridoside のそれに酷似していることから, isofloridoside であろうと推定されるが, 分離確認するに至らなかつた。その他のピークの成分については不明であるが, この LGC 条件では二糖類の保持時間は著しく長いので, ここに現われたピークはいずれも二糖類より低分子の成分であろうと思われる。

貯蔵中における糖およびその関連成分の変化を Table 1 に示す。製造直後の干しりのりは glucose は多いが, galactose は少なく, glucose の約 1/3 量であつた。低湿度下では glucose, galactose とともに貯蔵期間を通じてあまり変化しないが, 高湿度下では glucose が漸減するのに対し, galactose は急速に増加して 25 日後には, 貯蔵開始時の 10 倍量に達し, その後の貯蔵中に 6 倍量まで減少した。Galactose 含有量の貯蔵中における変化を, これとは別に測定した還元糖の変化と比較すると, 絶対量は相違するが, その傾向はよく一致し, 総還元糖量は高湿度下では 25 日間貯蔵で最高に達し, その後の貯蔵中に減少した (Fig. 3)。

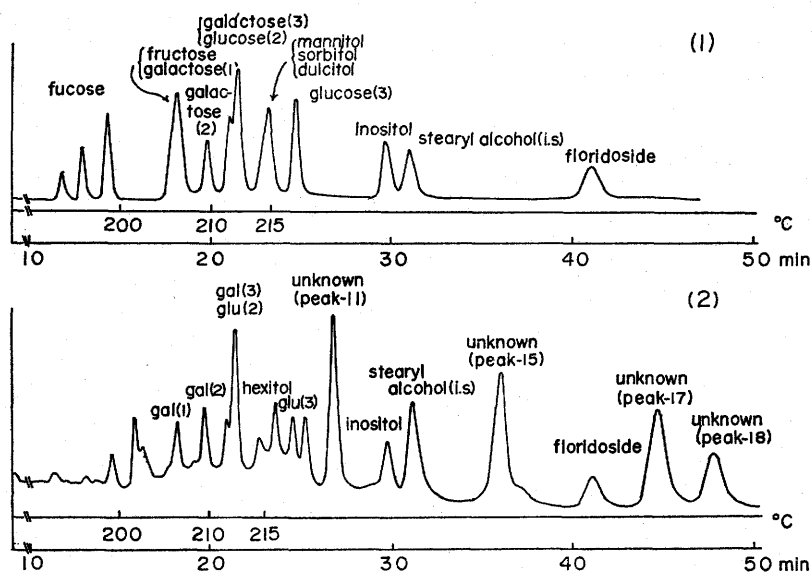


Fig. 1. Gas chromatograms of the TMS derivatives of sugars and their related compounds in "Nori". (1) standard mixture, (2) extract of "Nori".

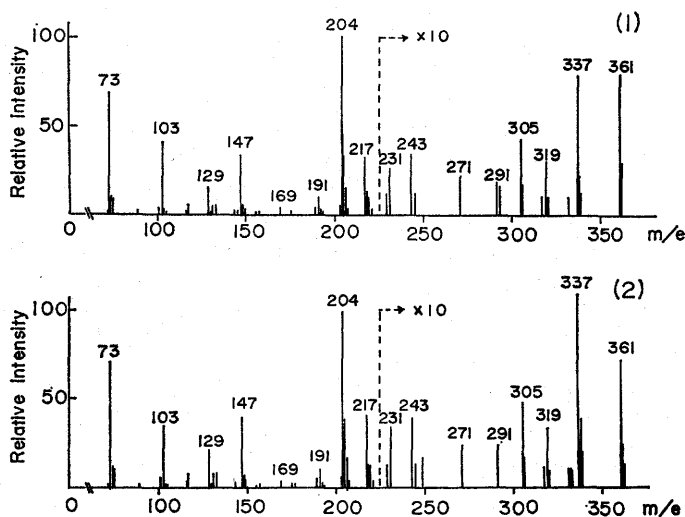


Fig. 2. Mass spectra of the TMS derivatives of floridoside and unknown component (peak 17 in Fig. 1) in "Nori". (1) floridoside, (2) unknown component.

Floridoside は、低湿度下では貯蔵中に徐々に減少するが、その速度は緩慢で 45 日後にも約 70% が残存している。これに対して、高湿度下では急速に減少し、45 日後にはほとんど消失した。

Isofloridoside と推定されるピークは比較的少量で、floridoside の 1.7 倍であつたが、これまでに報告された他の海藻の isofloridoside 含有量は floridoside より少ないとされているので⁶⁻⁸⁾、この点やや相違する。貯蔵中の変化は floridoside と同様であつた。

未同定成分中、ピーク 18 は製造直後の干しりにも、また低湿度下で貯蔵した試料にも全く認められな

Table 1. Fluctuations of sugars and their related compounds of "Nori" stored under dry and humid conditions.

	0 day	10 days		25 days		45 days	
		D**	H**	D	H	D	H
Glucose	30.1*	19.0	22.7	29.3	28.7	22.5	16.1
Galactose	9.4	5.5	27.2	9.3	100	9.8	57.1
Peak-11***	159	161	160	139	132	143	154
Peak-15***	499	383	231	391	254	366	262
Floridoside	358	278	39.7	248	14.1	242	trace
Peak-17***	598	448	139	383	70.7	374	31.3
Peak-18***	trace	trace	62.0	trace	133	trace	190

* mg/100 g, on dry basis.

** D: stored under a dry condition, H: stored under a humid condition.

*** Calculated as floridoside.

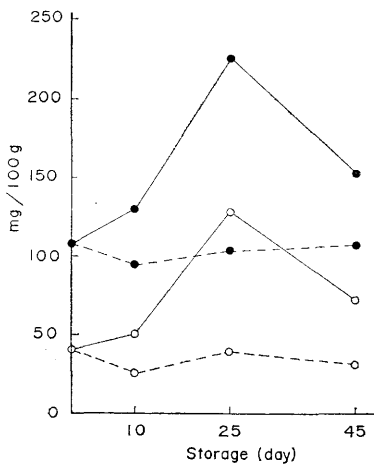


Fig. 3. The fluctuations of reducing sugars in "Nori" stored under dry and humid conditions. ●: total reducing sugar, ○: the total sum of galactose and glucose which were determined by GLC method, —: stored under a humid condition, ---: stored under a dry condition.

が結果に影響を及ぼしたのかもしれない。

その他の成分について 前報^{2,3)}では色素、有機酸などの変化について、またこの報告では糖類の変化を中心に報告した。これらの成分のほか、脂質の脂肪酸組成および遊離アミノ酸組成の変化も併せて検討したので、その結果を付記する。

脂肪酸組成は、クロロフォルム・メタノール (2:1) 抽出物について常法通り GLC 法で検討した。個々の脂肪酸の定量はマルガリン酸メチルを標準物質として用いる内部標準法により、試料 100 g 中の各脂肪酸の mg 数を高木らの方法⁹⁾で算出した。製造直後の干しりの脂肪酸組成は次の通りである (乾物 100 g 中の mg 数): C_{14:0} 7.5, C_{15:0} 3.6, C_{16:0} 633, C_{16:1} 51.8, C_{17:1} 9.0, C_{18:0} 13.2, C_{18:1} 52.2, C_{18:2} 29.8, C_{18:3} trace,

いが、高湿度下で貯蔵した試料では認められ、しかも貯蔵日数につれて増大した。

以上のように、高湿度下に干しりを貯蔵すると、galactose が急速に増加するのに対し、floridoside は急速に減少し、両者の変化はきわめて対称的であった。このことから、高湿度下での galactose の増加には floridoside の加水分解が関係しているものと一応推定されるが、この両者の変化量はかならずしも対応しない。すなわち、galactose の増加量は floridoside の加水分解によつて生成する galactose の計算量に比べて少なく、貯蔵 25 日では、減少した floridoside 量から計算される galactose 量の 42% にすぎない。しかも、ピーク 17 が isofloridoside であるとすれば、高湿度下ではこれも減少しており、isofloridoside からの galactose の生成も考慮すれば、この差はさらに大きくなる。したがって、高湿度下に貯蔵した干しりの galactose 量については、その turnover が大きな影響を及ぼしているものと思われる。

なお、galactose 含有量が高湿度下 25 日間の貯蔵で最高値に達し、その後減少する理由については明らかでないが、相対湿度 79%, 20°C, という貯蔵条件を考慮すると、貯蔵の後期には多少の発黴があつて、これ

C_{20:1} 76.5, C_{20:2} 15.9, C_{20:3} 20.6, C_{20:4} 32.7, C_{20:5} 363 合計 1308.8.

これらの脂肪酸の貯蔵中の変化は、低湿度下では貯蔵期間を通じて多くの脂肪酸は漸減したが、高湿度下では増加する脂肪酸が多かった。脂肪酸別に見ると、C_{16:0} はほとんど増加しないが、C_{20:5} をはじめとし C_{16:1}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{20:1}, C_{20:2}, C_{20:3}, C_{20:4} などの不飽和酸が著しく増加した。このような脂肪酸量の増加は、おそらく藻体が高湿度下の貯蔵により脂質が抽出されやすくなるような組織上の変化を受けたために、見かけ上増加したものと思われる。しかも、特定の脂肪酸の抽出量が増加していることを考え併せると、従来行なわれている脂質の抽出法では、藻体から脂質を完全に抽出できないばかりでなく、かなり選択的に脂質が抽出されるものと思われる。とにかく、藻体から脂質を完全に抽出することはきわめて困難であるから、改めて抽出法を充分に吟味した上で、この問題は再検討する必要がある。

遊離アミノ酸組成は、のりの 75% アルコール抽出物についてアミノ酸自動分析器で分析した。その結果、遊離アミノ酸組成は貯蔵時の湿度に関係なく、あまり変化しなかつた。したがって、製造直後の試料の分析値だけを次にあげる(乾物 100 g 中の mg 数): Ala 1900, Arg 27, Asp 397, Glu 943, Gly 47, His 9.0, Ile 22, Lue 46, Lys 21, Met 9.0, Phe 24, Pro 29, Ser 189, Tau 1810, Thr 50, Try 19, Val 72, 合計 5614.

なお、CySHO₃, Cys および Try の流出位置に小さなピークを認めたが未確認のため省いた。

要 約

干しのを高湿度下および低湿度下に、それぞれ 10 日、25 日および 45 日間 20°C に恒温貯蔵し、その間の糖類、脂質の脂肪酸組成および遊離アミノ酸組成の変化を調べ、干しのも成分に及ぼす湿度の影響を検討した。

1. 干しのも中の glucose は低湿度下でも、高湿度下でもあまり変化しない。Galactose は低湿度下ではあまり変化しないが、高湿度下では急速に増加し、貯蔵開始時の 10 倍量以上に達したのち、その後の貯蔵中に減少した。

2. Floridoside は低湿度下では徐々に減少するのに対し、高湿度下では急速に減少し、galactose とはきわめて対称的な変化をした。

3. 未同定成分中、質量スペクトルから isofloridoside と推定された成分の貯蔵中の変化は floridoside のそれと酷似していた。

4. 脂質の脂肪酸量は高湿度下で見かけ上増加したが、これは貯蔵中に藻体が脂質の抽出されやすい状態に変化したことによるものと推定された。

5. 遊離アミノ酸組成は貯蔵中の湿度に関係なく、あまり変化しなかつた。

終りに、floridoside 標品を恵与された東京教育大学西沢一俊教授、アミノ酸分析に御協力頂いた東京水産大学木村 茂氏、GC-MS 分析された島津製作所京都分析センターの諸氏ならびに実験に御協力頂いた広瀬博一、淵岡啓二の両氏に感謝する。

文 献

- 1) 山崎 浩: 本誌, 24, 961-965 (1959).
- 2) 朴 栄浩・小泉千秋・野中順三九: 同誌, 39, 1045-1049 (1973).
- 3) 朴 栄浩・小泉千秋・野中順三九: 同誌, 39, 1051-1054 (1973).
- 4) P. E. REID, B. DONALDSON, D. W. SECRET and B. BRADFORD: *J. chromatog.*, 47, 199-208 (1970).
- 5) 田宮 博・渡辺 篤: 藻類実験法, 南江堂, 東京, 1971, pp. 311-312.
- 6) B. LINDBERG: *Acta Chem. Scand.*, 9, 1097-1099 (1955).
- 7) H. NAGASHIMA, S. NAKAMURA and K. NISHIZAWA: *Bot. Mag. Tokyo*, 82, 379-386 (1969).
- 8) H. NAGASHIMA, H. OZAKI, S. NAKAMURA and K. NISHIZAWA: 同誌, 82, 462-473 (1969).
- 9) 高木茂明・和氣三男・有本邦太郎: 油化学, 18, 67-72 (1969).