

各種水分活性下における乾のり中のアスコルビン酸の変化

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	荒木, 繁
巻/号	48巻5号
掲載ページ	p. 643-646
発行年月	1982年5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



各種水分活性下における乾のり中のアスコルビン酸の変化

荒木 繁・小川 廣男・大房 剛
 斎藤 実・上野 順士・鹿山 光

(1981年9月18日受理)

Degradation of Ascorbic Acid in Dried Laver "Nori"
 during Storage at Different Water Activities*¹

Sigeru ARAKI,*² Hiroo OGAWA,*² Tuyosi OOHUSA,*² Minoru SAITO,*³
 Junji UENO,*³ and Mitsu KAYAMA*⁴

The influence of water activity in (a_w 0-0.6) on the degradation of the total ascorbic acid (the reduced form+the oxidized form) in dried laver "Nori" *Porphyra yezoensis* was examined at 15-18°C for a period of six months. The BET monolayer value moisture content of dried laver was 6.9% (equivalent to a_w 0.17) and CAURIE's safe storage moisture level was 7.3% (a_w 0.20).

The ascorbic acid content decreased with increasing water activity. At a_w 0, 85% of ascorbic acid remained after six months of storage. The half life ($\theta_{1/2}$) of ascorbic acid was shorter at the higher a_w : $\theta_{1/2}$ at a_w 0.1 was 41 days, but at 0.2 or above, $\theta_{1/2}$ became shorter than one month.

A water condition for the safe storage of ascorbic acid was evaluated from the reducing rate of ascorbic acid in dried laver on each a_w ; it was determined to be 4.14% (a_w 0.053). This value was lower than the BET monolayer value, which agreed with the experimental data that ascorbic acid destruction proceeded at and below the BET monolayer value.

The destruction of ascorbic acid was depressed by free-oxygen absorbers even though the water content (5.1%) was higher than the control's (3.5%).

乾のりの保蔵法には、低温保蔵、¹⁾ 乾燥保蔵、²⁾ 不活性ガス置換³⁾ 等がある。現在、乾燥保蔵が主流であるが、簡便な一方、不十分な乾燥のために保蔵中に変質をきたしたり、逆に乾燥し過ぎのために砕けたり、香りを失なうなど問題も多い。このため乾のりの乾燥保蔵における適正な水分条件を知ることは急務となっている。

乾のりに含まれているアスコルビン酸の量は、すでに大谷ら⁴⁾の乾物 100 g 当り 664-821 mg を最高に、新田ら⁵⁾の同 10-16 mg まで、幅広い値が報告されている。また日本食品標準成分表三訂補⁶⁾においても、従来の 20 mg が 100 mg に改訂されるなど、必ずしも研究者間で一致を見ていない。片山ら⁷⁾は、この原因について検討し、供試乾のりの保蔵期間および保蔵条件の差異によるものと結論した。現在、乾のりの保蔵実験における客観的指標は、色素(フィコビルン、クロロフィル、カロテノイド類)が中心になっているが、保蔵中の乾のりの

アスコルビン酸量の変動を調べることによって、乾のりの品質保持に関する新たな知見が得られるものと思われる。そこで筆者らは、乾のり中のアスコルビン酸を安全に保存するための適正水分条件を求め、また関連実験として、脱酸素剤を用いてアスコルビン酸の分解に及ぼす酸素の影響を検討した。

試料および実験方法

試料 1980年3月に兵庫県で摘採されたナラワスバビノリ *Porphyra yezoensis* を常法により抄製して乾のりとした。火入れ処理は行わず、生石灰を用いて予備乾燥したのち供試した。

調湿と平衡水分量の決定 調湿は所定の濃度に調製した硫酸溶液を用いて行なった。水分活性 (a_w) 調整区は、0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 の6段階を設定した。試料の水分量は、105°C, 3時間乾燥法によって決定した。

*¹ 乾のりの品質保持に関する研究 I (Studies on Quality Preservation of Dried Laver "Nori", *Porphyra yezoensis*-I).

*² 山本海苔研究所 (Yamamoto Nori Research Laboratory, 5-2-12, Oomori-Higashi, Oota, Tokyo 143).

*³ (財)日本食品分析センター (Japan Food Research Laboratories, 52-1, Motoyoyogi, Shibuya, Tokyo 151).

*⁴ 広島大学生物生産学部 (Laboratory of Marine Biochemistry, Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University, Midori, Fukuyama 720).

保蔵条件 乾のりは、約 2×20 (cm²) の短冊状に裁断したのち、約 3 g を 1 単位とした。この 7 単位ずつを調湿済みの褐色デシケート (容量約 3 l) に収納した。保蔵期間は、最長 6 か月間 (182 日) とし、ほぼ 1 か月ごとに 1 単位ずつを取り出して、総アスコルビン酸の定量に供した。保蔵温度は 15–18°C である。

脱酸素剤封入区は、ガス・バリアー性を有するアルミ・ラミネート製の袋 (容量約 250 ml) に三菱瓦斯化学 (株) 製の鉄系脱酸素剤および乾燥剤とともに、上記試料を 1 単位ずつ密封した。また脱酸素剤を除いた対照区を設けた。

総アスコルビン酸の定量法 総アスコルビン酸の定量は、2,4-ジニトロフェニールヒドラジン (DNP) 法⁷⁾ によった。すなわち、試料 200–400 mg を、5% メタリン酸溶液を用いて海砂とともに磨砕抽出し、その遠心上清を 50 ml に定容し、そのうち 2 ml を DNP との反応に供した。反応条件は、 $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、180 分である。反応停止後、85% 硫酸溶液を用いて発色させ、523.5 nm における吸光値を測定して総アスコルビン酸を定量した。発色までの手順は、DNP 反応を除いてすべて水中 (0°C) で行なった。

薄層クロマトグラフィー アスコルビン酸の比色定量を妨害する物質の有無を、シリカゲル 60 (Merck 社製) による薄層クロマトグラム⁸⁾ によって検索した。まず、DNP 反応生成物を酢酸エチルで抽出して減圧濃縮したのち、トルエン：ジメチルケトン：5% 酢酸 (2：1：1, v/v/v) の混和上清で展開した。風乾後、各スポットを酢酸エチルで抽出し、85% 硫酸溶液で発色させて検討した。

結 果

水分吸着等温曲線 BET 式⁹⁾ による水分吸着等温曲線は、平田ら¹⁰⁾ と同様に原点側から a_w 0.6 付近まで良好

な直線関係を示した。この直線の傾きと切片の値とから計算される単分子層吸着水分量は、6.9% であった。これは a_w 0.17 における供試乾のりの平衡水分量に相当する。一方、CAURIE^{11–13)} の提唱する自然吸着等温曲線から計算される安全水分量は 7.3% (a_w 0.20 に相当) であった。

アスコルビン酸の分解と水分活性 まず、DNP 反応生成物を薄層クロマトグラフィーで分析した結果、赤色 (Rf 4.7, $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 534 nm) と赤橙色 (Rf 2.4, $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 522 nm) の明瞭な 2 つのスポット、および 1 つないし 2 つの黄色スポットが認められた。黄色のスポットは、共存する還元糖によるものと考えられるが、発色の程度はきわめて僅かであり、比色定量を妨害することはない。赤色ならびに赤橙色のスポットは、L-アスコルビン酸標品の DNP 反応生成物からも同様に得られ、それぞれの発色率は L-アスコルビン酸標品の濃度に比例した。KURATA ら¹⁴⁾ によれば、稀硫酸中の L-アスコルビン酸の加熱分解物は、2,4-DNP によって、赤色の furfural 2,4-DNP、赤橙色の 3-deoxy-L-pentose bis-2,4-DNP を与える。したがって、本実験の赤色および赤橙色の 2 成分は、乾のり中のアスコルビン酸に由来する物質と考え、DNP 発色液をそのまま比色検液として用いた。

次に、供試した乾のりの総アスコルビン酸量は、乾のり 100 g 当り 240 mg であった。この値を 100 として総アスコルビン酸の残存率と水分活性、および保蔵期間との関係を Fig. 1 に示した。アスコルビン酸の分解は、水分活性の増大とともに指数的に進行して、 $a_w \approx 0$ 区では保蔵後 6 か月を経過した後も約 85% の総アスコルビン酸が残存したのに対し、 a_w 0.1 区では、1 か月間に約 40%、3 か月間で約 75% のアスコルビン酸が分解した。 a_w 0.6 区に保蔵した場合は、1 か月を経ずして残存率は当初の 1/5 以下になった。Fig. 1 より求めた総アスコルビン酸の半減期は、 a_w 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 の各区にお

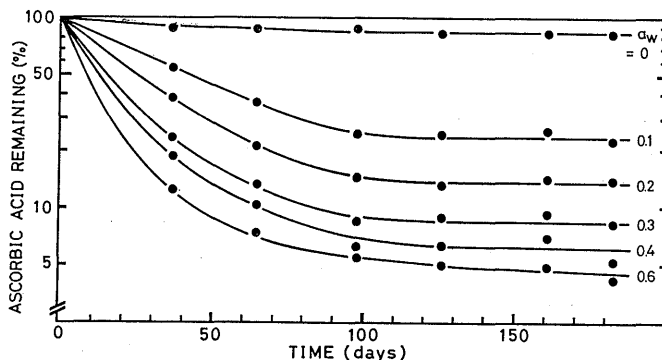


Fig. 1. The relationship between destruction of total ascorbic acid in dried laver and different water activities during storage at 15–18°C.

いて、それぞれ 41 日, 26 日, 16 日, 12 日, 9 日となった。

安全保存水分量の決定 Fig. 1 を用いて、乾のり中のアスコルビン酸を最も安全に保存するために必要な水分条件を算出した。方法は、まず Fig. 1 から各水分活性区における任意のアスコルビン酸残存率について、それぞれの保存日数を求める。たとえば、残存率 30% の場合は、 a_w 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6 の順に 79 日, 42 日, 29 日, 22 日, 16 日, 同 40% では、57 日, 35 日, 21 日, 17 日, 12 日, また同 50% では、前述の半減期に等しい。次に、このようにして得られた保存日数の逆数と各水分活性区における供試乾のりの平衡水分量との関係をプロットして Fig. 2 を得る。この逆数プロットは、それぞれが良い直線性を示している。Fig. 2 において、横軸切片が各残存率に対する保存日数無限大の安全保存水分量を表わしている。最小自乗法により、それぞれの直線の横軸切片を求めると、たとえば、総アスコルビン酸を残存率 30% の水準に保つことが可能な安全保存水分量は、4.72%, 同 40% では、4.60%, 同 50% では 4.55% となる。このようにして得られた各安全保存水分量と残存率との関係を Fig. 3 に示す。残存率 100% への外挿値は、4.14% となった。この値は、BET 式によれば、 a_w 0.053 における乾のりの平衡水分量に相当する。

アスコルビン酸の分解と酸素 脱酸素剤封入区の酸素濃度は、0.1% 以下であった。Fig. 4 に脱酸素剤封入区

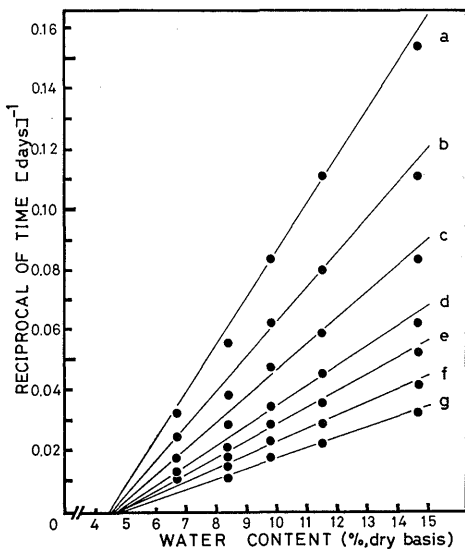


Fig. 2. Reciprocal plots of the life time of ascorbic acid for equilibrium water content derived from the curves shown in Fig. 1; ascorbic acid remaining: a 60%, b 50%, c 40%, d 30%, e 25%, f 20%, g 15%.

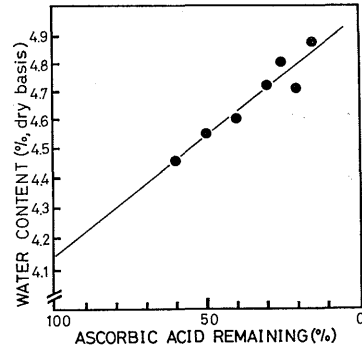


Fig. 3. Estimation of the safe storage water content for ascorbic acid in dried laver, which was given by extrapolation to 100% remaining. Logarithm plots for remaining rates of ascorbic acid vs. water content for the safe storage obtained from intercepts of the transversal axis of linear plots in Fig. 2.

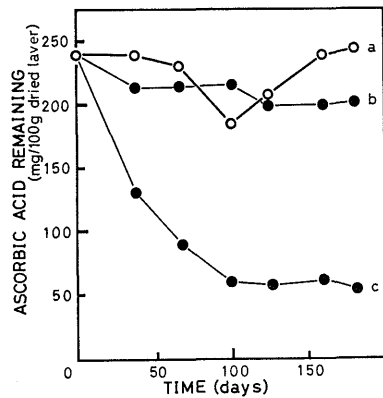


Fig. 4. Effect of oxygen exclusion on degradation of ascorbic acid during storage at 15-18°C; water content: a 5.1% (contained free-oxygen absorbers), b 3.5% (control) and c 8.2% (control).

と対照区における総アスコルビン酸の残存量の経時変化を示した。脱酸素剤封入区 (平衡水分量 5.1%) は、対照区 (同 3.5%) よりも含水率が高いにもかかわらず、総アスコルビン酸の分解はほとんど抑制された。

考 察

SALWIN¹⁵⁾ によれば、食品はその含水率が単分子層収着水分量に等しいとき、最も安全に保蔵される。本実験の場合、単分子層収着水分量は、6.9% (a_w 0.17) であるから、保蔵期間中の水分環境を a_w 0.1 から a_w 0.2 程度に保持すれば、乾のり中のアスコルビン酸を分解から保護できることになる。しかし、粉末オレンジ・ジュース中のアスコルビン酸の場合と同様に、¹⁶⁾ 乾のりの場合

も単分子層収着水分程度の乾燥状態では、保存に不十分であり、安全保存のためには、水分環境をそれ以下にする必要があった。

一方、本実験において最も良好にアスコルビン酸が保存された水分環境は、 $a_w \approx 0$ 区であったが、しかしこのような極端な乾燥状態においても、6か月後とはいえ、15%ものアスコルビン酸が分解していることは、 $a_w \approx 0$ 区が乾のりの保蔵にとって決して最良の水分条件とはいえないことを意味している。

脱酸素剤を使用することによってアスコルビン酸の分解が抑制されたが、これはアスコルビン酸の分解反応が空気中の酸素分子を必要とする酸化反応であることを示唆している。脂質酸化の場合、単分子層収着水分量よりやや多い水は、かえって脂質を分解から保護することが知られている。^{15,17,18)}

これらのことから判断して、乾のり中のアスコルビン酸を最も安全に保存するための水分条件は、筆者らの計算結果が示すように、 $a_w \approx 0$ と単分子層収着水分量の間が存在するものと思われる。

現在、乾のりの品質低下の防止を考える場合、火入れ処理以後の長期保蔵に力点が置かれているように思われる。しかし、水分含量 5-8% で抄製された乾のりが、生産者における保管、あるいは入札等を経て火入れ処理がなされるまでには、1か月近い時間を経過することがある。乾のりの吸湿は非常に速く、その期間の大部分は水分含量 12% 内外の状態に置かれる。乾のりの生産期の環境温度は、本実験の設定温度 (15-18°C) よりも低いと考えられるが、本結果をそのまま適用すれば、乾のり中のアスコルビン酸を安全に保存するためには、 a_w 0.05 に相当する低い水分環境が要求される。

乾のりは、各種ビタミン類に富む食品としても知られるが、その主要ビタミンの一つであるアスコルビン酸は、水分の影響を受けて容易に分解してしまう。したがって、現在の流通状況下では、火入れ処理をする以前に、すでにアスコルビン酸の大半が分解していることも十分に予想される。火入れ処理以前の乾のりの取り扱い

いに対して、より一層の配慮が望まれる所以である。

本研究は、一部食品品質保持技術研究会からの補助により遂行し得た。記して謝意を表す。

文 献

- 1) 土屋靖彦・鈴木芳夫・佐々木 勲: 日水誌, **27**, 919-933 (1961).
- 2) 朴 榮浩・小泉千秋・野中順三九: 日水誌, **39**, 1045-1049 (1973).
- 3) 大谷武夫・廣澤 裕: 日水誌, **5**, 195-198 (1936).
- 4) 新田忠雄・田口富美子・高森次郎: 日水誌, **13**, 153-154 (1948).
- 5) 科学技術庁資源調査会編: 科学技術庁資源調査会報告第 84 号, 日本食品標準成分表の改訂に関する調査報告, 大蔵省印刷局, 東京, 1980, pp. 646-647.
- 6) 片山輝久・矢吹耀男・富山哲夫: 日水誌, **15**, 415-418 (1949).
- 7) 鈴木隆雄: 食品分析ハンドブック (小原哲二郎・鈴木隆雄・岩尾裕之編) 第 2 版, 建帛社, 東京, 1969, pp. 303-305.
- 8) 藤田秋治・広瀬福子・内山由子: ビタミン, **40**, 17-26 (1969).
- 9) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, and E. TELLER: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319 (1938).
- 10) 平田 孝・石谷孝佑・山田 毅: 日水誌, **47**, 89-93 (1981).
- 11) M. CAURIE: *J. Food Technol.*, **5**, 301-307 (1970).
- 12) M. CAURIE: *J. Food. Technol.*, **6**, 85-93 (1971).
- 13) M. CAURIE: *J. Food Technol.*, **6**, 193-201 (1971).
- 14) T. KURATA and Y. SAKURAI: *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 107-176 (1967).
- 15) H. SALWIN: *Food Technol.*, **13**, 594-595 (1959).
- 16) M. KAREL and J. T. R. NICKERSON: *Food Technol.*, **18**, 1214-1218 (1964).
- 17) J. F. MALONEY, T. P. LABUZA, D. H. WALLACE, and M. KAREL: *J. Food Sci.*, **31**, 878-884 (1966).
- 18) T. P. LABUZA, H. TSUYUKI, and M. KAREL: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 409-416 (1969).