アマノリ (*Porphyra tenera* K.) の乾燥並に 貯藏中に於けるビタミン C 量の變化*

(昭和 24 年 1 月 4 日受理)

片山輝久・矢吹耀男・富山哲夫

(九州大学・水産化学第一教室)

The Change in Vitamin C Content of *Porphyra tenera* K.
on Drying and during its Preservation.

T. KATAYAMA, T. YABUKI, and T. TOMIYAMA.

SYNOPSIS

The preceding report has not been able to explain the discordant values in vitamin C of the dried laver in the market. By determining the decrease in vitamin C on drying and preserving in various conditions, it has been able to show in the present paper that the change in vitamin C of laver takes place to a great extent during the preservation due to a combined action of moisture and ascorbic acid oxidase.

緒 言 前報告¹⁾に於てアマノリのビタミン C 含量 (V. C と略す) に対して個体の大小、採摘の季節、採摘後の保存条件の影響を吟味した結果、実際に乾ノリ製造の原料の取扱ひの範囲では、之等の因子は V. C を低下させる原因とは考へられないことを明かにした。依て本研究では乾燥並に製品の貯藏に関する種々の条件について吟味を試みた。その結果、大谷氏等²⁾・藤田氏等³⁾及び新田氏等⁴⁾の研究結果に見られる乾ノリの V. C 含量に基だしく隔差のある原因は、主として貯藏の方法及び期間にあるのを明示することが出来た。

A. アマノリの乾燥中に於ける V. C の変化

1. アマノリ生葉中の V. C 酸化酵素の作用力 一般に植物体を乾燥加工する時の V. C の歩留りは含有する V. C 酸化酵素の強弱により支配される。依て著者等はアマノリの該酸化素作用力の大きさを知る目的を以て、岩田氏の採用せる方法⁵⁾にならつて、供試料 2 g 宛をとり、硅砂の混和により組織を搗碎したる後 10°C の室温に種々の時間放置し、次に 2% になる如くメタ磷酸を加へ、残存せる還元型 V. C を定量したるに、第 1 表の如き結果を得た。この結果によると、アマノリの V. C 酸化酵素の作用力は余り強力なものではなく、V. C の安定度は 63% であり、所謂“安定性 V. C”の量は 40mg% 程度であつた。しかしアマノリの組織が機械的に破壊されると酸化酵素の作用により V. C が減少する点は乾ノリ製造に当り注意を要することである。アマノリの V. C の安定度及び含量に

* 海藻の栄養化学的研究 第 2 報。本報告の概要は昭和 23 年 6 月 日本農藝化学会西日本支部例会で発表した。

1) 矢吹, 片山, 富山: 日水学. 印刷中. 2) 大谷, 廣沢: 日水学., 5, 195 (昭. 11). 3) 藤田, 海老原: 東京医事新誌, 2966, 237 (1936) 4) 新田, 田口, 森: 日水学., 13, 153 (昭. 23).

5) 岩田及共同研究者: 農化., 18, 673, 1958 (昭. 17)

近似せる資源を春季の野草に求めてみると、岩田氏の定量例 141 の内 5% に過ぎない。従てアマノリは重要な V. C 資源と見做さるべきである。

第 1 表 アマノリ生葉の V. C 酸化酵素作用

搗碎後の 放置時間(分)	V. C (生体 mg %)	残 存 率
0	63.3	100
5	39.2	62
10	40.0	63
15	41.5	65
50	40.0	63

他方、アマノリの採摘時期は寒冷時であるから、もし凍結が起ると組織の破壊を招き、酸化酵素の作用により製品の V. C 含量が低下することも考へられる。依てアマノリを寒剤により -10°C に 5 時間放置して凍結した場合の V. C の減少を測定した。第 2 表に明かな如く、乾ノリ製造材料が凍結によ

第 2 表 凍結による V. C の減少

試 験 材 料 の 処 理	V. C (生体 mg %)	歩 留 り
A. 直ちに定量	52.1	100
B. 5 時間凍結後、直ちに定量	39.5	76
G. 5 時間凍結後、室温にて融解し、次に竇に拡げ日乾 (18°C) 後定量し、生体含量に換算	14.9	29

り組織の破壊を起すと、製品の V. C 含量が著るしく減少する。5 時間凍結したものの減少は 24% であつて、酸化酵素による破壊は 37% に近いので主として該酵素作用によるものと考へられる。また凍結後に乾ノリとしたものの減少は 70% に達するので、この場合は酵素作用と自然酸化との共同作用による減少と想像される。

2. アマノリの乾燥条件と V. C 量の変異との関係 乾ノリ製造中に於ける V. C の減少程度を知らんとし、次の如き実験を行つた。即ち生葉 4 g 宛をとり竇に拡げ種々なる乾燥条件に於て日乾し、外観上通常の製品となるまでの時間を求め、更に各製品の V. C の残存量を定量した。第 3 表に示した結果を見ると、アマノリの乾燥に要する時間が長い場合には V. C の破壊が多い。また乾燥時間の短い場合には日乾によるも、暗所での加熱乾燥によるも、還元型 V. C の減量には大差がない。乾燥時間 3 時間以内であれば還元型 V. C の減少は 10~15% 程度に過ぎなかつた。

B. 乾ノリの貯藏中に於ける V. C の変化

乾ノリの V. C を著明に低下させる因子としては乾燥時間も重要ではあるが、乾燥条件については製造の効率、製品の良化の点から製造の實際に当つては充分に注意されているので、この因子のみでは V. C の変動は説明し難い。次に考慮さるべき因子としては貯藏中の変化がある。この変化を支配する条件として考へられるものは V. C 酸化酵素及び水分である。

先づ製品中に酸化酵素がどの程度存在して貯藏中の変化にあづかるかを知る目的で次の如き実験を行

第 3 表 アマノリ乾燥条件の影響

乾燥条件			生葉水分	生葉中の V. C mg %	製品中の 水分	製品中の V. C mg %	V. C の 歩留り *
天 気	氣 温	乾燥迄の時間					
A. 快 晴	18°	2 h. 45 min.	90.0	58.9	8.0	483	87.3
B. 晴, 時々曇	14°	5 h.	83.5	67.2	19.1	288	87.5
C. 快 晴	14~20°	2 h. 45 min.	83.0	60.8	2.5	292	81.0
D. 時計皿を以て覆 ひ, 乾燥を遅らす		7 h. ‡	83.0	60.8	4.5	141	41.5
E. 暗 所	48~54° 通風乾燥	1 h. 40 min.	83.0	60.8	2.5	320	92.0

* 歩留り = $\frac{\text{製品の乾物としての V. C mg \%}}{\text{生葉の乾物としての V. C mg \%}} \times 100$ ‡ 乾燥 7 時間後, 直ちに定量す。

つた。即ち製品を 100° に 30 分間処理したもの及び電熱器上に直接青色となる程度に焼いたものを蒸溜水と共に搗碎し, 一定時間後メタリン酸を加へ V. C を定量し, 第 4 表の如き結果を得た。これによると, 乾ノリの V. C 酸化酵素作用は生葉のものに近似しているもので, 貯藏中の V. C 減少には或る程度関與するものと思はれ, またその対策として焼ノリ法の良いことが理解される。

第 4 表 製品中の V. C 酸化酵素の作用力

酵素破壊方法	供試乾ノリの V. C 含量	放置時間	
		5 分	10 分
製 品 (無処理)	mg % 284	mg % 208	mg % 198
	(100)	(73)	(70.)
焼 ノ リ	290	266	258
	(100)	(92)	(89.)
100° 30 分間加熱処理	290	259	231
	(100)	(90.)	(80.)

次に水分についての吟味として, 均一な材料を用ひ且天日乾燥により得た製品を一部は CaCl_2 を入れたデシケーターにおき, 他部を $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を入れたデシケーターに收容し, 散光下に室温 (7~12°C) に放置し, その間の V. C の減少を測定した。なほ貯藏中に於ける V. C 酸化酵素の作用による変化を同時に知る目的で, 電熱器上に変色する迄加熱処理した材料を乾, 湿の両條件に曝露して貯藏中の変化を追つてみた。それらの結果は第 5 表に示す通りであつて, CaCl_2 により得られる程度の乾燥状態では V. C 酸化酵素の有無に関らず V. C の減少は 18 日間で 10% に過ぎなかつたし, 1 日当りの減少量は 1.8 mg であつた。然るに $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の示す湿度では, 熱処理をしない時は V. C 減少は 87%, 1 日当り 30 mg 宛の減少を示し, 他方熱処理をして酵素を減少した時は 65%, 1 日当り 10 mg 宛の減少を示した。

第 5 表 乾ノリ貯藏中の V. C の変化
(表中 A は加熱処理しないもの、B は焼ノリ)

		CaCl ₂ 上に貯藏			Na ₂ SO ₄ ・7H ₂ O 上に貯藏		
		風乾製品 100 分中		乾物 100 分 中 V. C	風乾製品 100 分中		乾物 100 分 中 V. C
		水 分	V. C		水 分	V. C	
貯藏第 1 日目	A	%	mg %	mg %	%	mg %	mg %
(9/III, 1948)	B	11.0	307	345	41.0	307	345
第 4 日目	A	9.0	305	335	9.0	305	335
	B	12.0	269	305	13.5	237	274
第 5 日目	A	10.0	302	335	13.0	283	325
	B	10.5	282	315	12.0	204	231
第 6 日目	A	9.0	292	321	11.0	244	296
	B	9.8	281	311	13.0	172	198
第 13 日目	A	8.5	293	325	12.5	238	272
	B	7.0	293	315	14.0	56.6	65.8
第 19 日目	A	4.5	293	306	11.0	177	198
	B	5.0	293	308	14.0	38.4	44.7
	B	3.5	293	303	11.0	93.5	116

以上の研究から貯藏中の V. C 変化は湿度と V. C 酸化酵素との共同作用によるものであることは明瞭である。しかし製品貯藏中の水分は僅かに 11% より 14% に増加しただけであるのに、V. C が著るしく減少する現象は触媒による酸化の爲か或は直接酸化の爲かの酸化機構については本実験では明かでない。ともかく市販アサクサノリの V. C 含量が研究者により甚しく異なるのは主として製品貯藏の期間及び條件の差異にもとづくことが明かとなつた。

総 括 1) アマノリ生体の組織が搗碎或は凍結により破圧されると、V. C は酸化酵素により破壊される。10°C に於ては酸化酵素の作用は搗碎後 5 分で完了し、37% 程度の破壊が見られた。本研究試料では“安定性 V. C”量は大約 40 mg % 程度であつた。2) 乾ノリ製造過程に於ける乾燥條件と V. C 量との関係を吟味した。日乾に於ては乾燥速度の大なるもの程 V. C の歩留りは良好であり、人工乾燥に於ては 48—54° で乾燥時間が短ければ日乾と大差がない。3) 乾製品の V. C 酸化酵素作用は生葉のものと近似している。焼ノリの処理を施すこの酵素作用を著るしく破壊することが出来る。4) 乾ノリ貯藏中の V. C 変化を見ると、乾燥状態で殆ど減少しないが、湿度の多い状態では製品の水分は僅に増加するのみではあるが、V. C は急速に減少する。焼ノリにしたものではこの減少速度が著るしく低下する。5) 以上の結果から明かに、乾ノリの V. C が研究者により著るしく変異するのは、貯藏の條件主に期間の異なることが主な原因である。

本研究は文部省科学研究費の援助により遂行したものであつて、茲に記して謝意を表す。また研究材料の自由採摘を許され、且製品の寄贈を賜つた福岡市箱崎漁業組合に対し深謝する次第である。