

氏名(本籍) 小 川 廣 男 (千葉県)

学位の種類 農 学 博 士

学位記番号 博 乙 第 395 号

学位授与年月日 昭和62年7月31日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

審査研究科 農学研究科

学位論文題目 のりの品質保持と水分に関する物理化学的研究

主査 筑波大学教授 農学博士 安 井 恒 男

副査 筑波大学教授 農学博士 今 川 弘

副査 筑波大学教授 農学博士 片 岡 廣

副査 筑波大学教授 農学博士 吉 崎 繁

## 論 文 の 要 旨

のりは本来季節食品であったが、今日では一年以上の保蔵性が要求される長期保蔵食品となっている。保蔵法には幾つか知られているが今なお火入処理法による乾燥法が主流である。300年来のりの保蔵法として定着していながら、これ迄科学的検討が加えられた事はなく、未だに経験に頼っており、そのため乾燥の不十分または過多による品質低下の問題が発生しており、保蔵の適正な条件を知る事は業界の急務となっている。

本論文はこのような背景から、のりの品質保持に対し水分の与える影響を物理化学的に検討したものである。論文は8章よりなり、内容は大きく乾のり、火入れのり、焼のり各マトリックスと水との関係、保蔵中ののりの成分と水との関係及び製品における焼き色の発現・色戻り現象と水との関係の3つの部分から構成されている。

### のりマトリックスと水

水分活性 ( $a_w$ ) 0~0.6程度の水分条件におけるマトリックスの性質を調べる方法として、のりの水分吸着量及び吸湿速度を測定し、その結果をそれぞれ BET の吸着等温式と Fick の拡散方程式に基づき解析した。

乾のり、火入れのり、焼のりとも同一水分活性における平衡含水量は軟質のりの方が硬質のりより高かった。しかし BET の単分子層吸着水 (ML) 値はのりの硬軟に関係なく、加熱処理を受けるに従い減少した。BET 式の解析から、水に対する吸着媒の表面エネルギーの指標となる C 値もまた

加熱により減少が見られた。また乾のりのC値は環境温度が高くなる程減少し、加熱処理したのりのC値には殆んど温度依存性は見られなかった。一方単分子層の吸着熱 ( $E_1$ ) はのりの質、加熱処理、環境温度に関係なく殆んど一定値 (50KJ/mole) を示した。この値は水素結合の約2倍の値で、のりの水分は物理吸着により吸着しているものと推定された。C値と $E_1$ 値から水分の吸着点の性質が変化せず、吸着表面のエネルギーが変化する現象は、のりのマトリックスが水の吸着に伴ない膨潤する能力を持ち、加熱によりこの能力を失う事を示すものと考察した。水の拡散速度からも加熱によりマトリックスの水分吸着能力が減少する事が示された。

#### アスコルビン酸の分解と水分

のりの不安定な成分としてアスコルビン酸を取上げた。乾のりの長期保蔵実験でその分解は水分活性の増加と共に指数関数的に進行した。保蔵可能な日数の逆数 (縦軸) と各水分活性における平衡水分量 (横軸) の関係のグラフは良好な直線性を示し、これから横軸の切片の値を計算した。この値は保蔵日数無限大における、アスコルビン酸のある残存率に対する最適保蔵水分活性を示している。このようにして100%残存する水分活性をグラフから求めると外挿値として4.14%,  $a_w$  : 0.05が得られた。

短期の保蔵に於て初期の分解挙動をしらべた結果、分解は一次反応に従い、速度は水分および温度の上昇と共に増大した。活性化エントロピー変化および自由エネルギー変化と水分との関係を検討した結果、最適保蔵水分条件は  $a_w$  : 0.05, 含水率3~4%と計算された。この値はBET式から得られる乾のりの単分子層吸着水量の値の1/2を示し、一致しなかった。この理由はのりマトリックスの表面が均一でなく、疎水性部分と親水性部分が存在し、水の分布が局在し、両者の間に水蒸気圧の不均衡が生じるためと推論した。焼のり中のアスコルビン酸の分解挙動との比較から、乾のり中の分解は化学酸化により起ると結論された。従ってアスコルビン酸の活性部位を水の単分子層で保護すれば分解反応を抑制する事ができ、その水分条件は  $a_w$  : 0.05であると説明される。

#### 褐変現象と水

著者は保蔵中の乾のりが環境水分の上昇に伴い褐変物質を生成する事を見出した。この褐変はアスコルビン酸の分解と同様に保蔵初期から観察される事から、のりの変質の指標となりうるものと考えられた。

本褐変物質は5%メタリン酸溶液で容易に抽出され、その遠心上清を比色する事により定量した。この褐変現象は一次反応様式に従って進行し、中間水分領域  $a_w$  : 0.4~0.6までは水分および温度の上昇と共に反応速度は増大した。反応速度最低の水分条件は  $a_w$  : 0.05に見られ、中間水分領域に速度の極大が存在し、いわゆる希釈効果が生じている事が示された。

#### フィコピリン系色素蛋白質の安定性と水分

のりの品質の重要な因子としてその色調がある。のりの色素蛋白質として赤色系のフィコエリスリン、藍色系のフィコシアニンとアロフィコシアニンの3種が知られ、この他の色素としてクロロフィル、カロチノイドが含まれる。

3種の色素蛋白質は共に環境水分および温度の上昇に伴い減少した。しかしその減少速度はアス

コルビン酸より遅く、比較的安定であった。3色素とも安定のための最適水分条件は認められず、環境水分が低い程安定であった。色素蛋白の変性を防止するためには蛋白質の活性基の周囲の環境に自由水が局在しない程度の水分量に調節すればよい事になる。

#### フィコエリスリンの変性

「焼き色」や「色戻り」の原因と考えられるフィコエリスリンについて変性実験を行ない、変性と色の変化及び変性と水分の関係を明らかにした。変性因子としてpH、熱、変性剤、光、有機溶媒、吸着媒等を取上げた。蛋白部分の構造変化を280nmの測定、色素部分の変化を497及び565nmの吸光度の変化で測定した。pH、熱、変性剤いづれも蛋白部分と色素部分とが同じ条件で変化を起す事が示された。有機溶媒による変性は極性の大きい溶媒ほど変性が大きく、また吸着変性も吸着媒体の極性が大きい程、大きな変化を与える事が示された。色素部分の吸光度は温度に依存するが、蛋白部分の構造が変化しない限り、温度を下げると吸光度は可逆的に回復した。なお光照射により褪色するが、褪色は色素部分のみの構造破壊による事が示された。以上のことより、フィコエリスリンの安定性は水素結合により保持されており、変性は極性基の破壊によりおこり、従って水もまた変性因子となっていると結論された。

#### 焼き色の発現および色戻り

乾のりの中には焙焼しても焼のり特有の青緑色を呈せず黒褐色にとどまるのりがある。一方焼きのりを巻ずしに用いた場合、青緑色が赤褐色に変化する事がある。前者を「焼き色」が出ないといい、後者の現象を「色戻り」と呼び共にのりの商品価値を低下させる要因となっている。

種々のモデル実験から焼き色が出ない原因は、本来色素蛋白質はフィコビリゾームに存在しているが、何らかの原因で遊離し、のりのマトリックスに吸着した結果耐熱性を獲得し、焙焼によっても変性せず、フィコビルン系色素の吸収がそのまま変化せず残るためと結論された。

色戻りの現象は、乾のりの焙焼を不十分に行ない、自由水の存在下 ( $a_w: 0.4 <$ ) に置くと一度生じた青緑色の焼き色は黒褐色に変化し、これを更にpH4の酢酸に浸漬すると赤褐色となる事が観察された、色戻りは乾のりの不十分な焙焼により、色素蛋白質が不完全な変性状態となり。自由水の存在で何らかの構造回復をする事により色素部分の吸光度が回復し、更に巻ずしの場合これが酸変性により赤褐色に変化するためと結論された。従って色戻りを防止するためには、十分な焙焼を行ってフィコビルン系色素を完全に変性させる事と焙焼不十分でも水分活性を十分低い状態に保つ事であると結論された。

## 審 査 の 要 旨

著者はこれ迄殆んど科学的な検討がなされていなかった、のりの品質保持と水分の関係を物理化学的に詳細に検討した点に意義がある。

先づ乾のり、火入れのり、焼きのりの水分状態を把握し、火入れは単に乾のりの含水率を低下さ

せるためだけでなく、加熱によりマトリックスの表面エネルギーを低下させ、水との相互作用を減少させる効果のある事を示した。また成分としてアスコルビン酸と色素蛋白質の安定性と水の関係を検討し、アスコルビン酸は  $a_w$ 0.05で最も安定であるが、色素蛋白質は水分の少ない程安定であるなど、成分により安定化に必要な最適条件が異なる事を示した。また褐変現象を始めて見出し、安定性は  $a_w$ 0.05で最大であるが、中間水分域で希釈効果のある事を示した。更に商品価値に大いに関係する焼き色が出ない原因色戻り現象を解明し、防止法を明らかにした。

以上の如く著者は数々の新しい事実とこれに対する適切な解釈を与え、実際問題に対処する手段に対する有益な知見を与えた。

よって、著者は農学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。