

# 水産物の有機酸に関する研究—Ⅲ

海藻の有機酸組成並びに乾燥中に於ける有機酸含量の変化について

長 田 博 光

## STUDIES ON THE ORGANIC ACIDS IN MARINE PRODUCTS—Ⅲ COMPOSITION OF ORGANIC ACIDS IN SOME SPECIES OF MARINE AIGAE AND CHANGES IN THE AMOUNTS OF THOSE DURIN THE DRYING

Hirornitu Osada

The present paper deals with the composition of organic acids in *Nemacystus decipiens* "Mozuku", *Undaria pinnatifida* "Wakame" and *Laminaria religiosa* "Hosomekonbu" and the changes in the amounts of those during the drying.

The results obtained were as follows :

(1) There were little difference in the compositions of organic acids among three of them, i.e, *Nemacystus decipiens*, *Undaria pinnatifida* and *Laminaria religiosa*. (Fig. 1-3)

(2) *Laminaria religiosa* contained 401 mg% as total organic acids, and its amount was about eight times that of *Nemacystus decipiens* and was about four times that of *Undaria pinnatifida*. (Table I)

(3) The amount of citric acid in *Undaria pinnatifida* was remarkably increased during the drying. (Table III)

(4) All of organic acids in *Laminaria religiosa* were decreased during the drying. (Table III)

海藻の有機酸については乳酸がカイニンソウから分離されているほか、渡辺<sup>1)</sup>によってアオサにピルビン酸が含まれていることが明らかにされている。また、Creuch<sup>2)</sup>はクエン酸が緑藻に6~145mg%, 褐藻に15~1470mg%, 紅藻に24~747mg%含まれていると報告している。Kylin<sup>3)</sup>はケウリングサにリンゴ酸が含まれていて、それが同海藻を水中からとり上げるとしばしば滲出して藻体を酸性にさせ変色させる原因となっていると述べている。

著者は食品化学的な見地から2, 3の食用海藻の有機酸組成を調べ、それらが呈味成分として役割があるかどうか、また乾燥した場合、それらに変化があるかどうか、あるいは海産魚介類の有機酸組成と比較した場合どのような相違があるかを調べるために、この研究を行なったので以下にその結果を報告する。

## 実験方法

### 1. 実験材料

モヅク……石川県産，大阪中央市場にて購入

生ワカメ……兵庫県垂水海岸にて採取

乾燥ワカメ……兵庫県垂水海岸にて採取し，室温5日間乾燥

生ホソメコンブ……北海道余市海岸にて採取

乾燥ホソメコンブ……北海道余市海岸にて採取し，室温3カ月間乾燥

以上の5種類を実験材料とした。

### 2. 試料の調製

それぞれの海藻に10倍量の70%エチルアルコールを加え硫酸でpH2.0に調製し，一夜放置した後濾過，残渣は少量の水を加えワーリングブレンダーでホモジナイズし，そのホモジネートに70%エチルアルコール10倍量を加え硫酸でpH2.0に調製し，2時間攪拌した後濾過，濾液を合わせて水酸化ナトリウムによりpH9.0に調製し沈澱を除去した後，60°C以下にて約100mlまで減圧濃縮する。濃縮液は硫酸で再びpH2.0に調製し，ソックスレーの液体抽出器によりエーテルで120時間連続抽出を行ない，終了後完全にエーテルを除去し水を加えて一定量にし，有機酸分析の試料とした。

### 3. 定量方法

3・1 水分は Kett の赤外線水分測定器により測定した。

3・2 有機酸の分別定量は第1報<sup>4)</sup>に準じて行なった。

3・3 乳酸の定量は Barker, Summerson<sup>5)</sup>の方法に準じて行なった。

## 結果と考察

各海藻の有機酸組成ならびに含有量はFig. 1～3, Table I に示したごとくである。

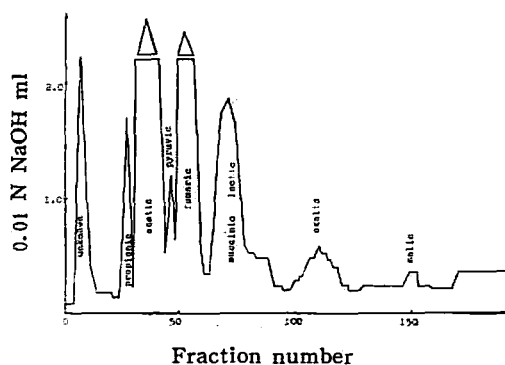


Fig. 1 Partition chromatogram of organic acids in *Nemacystus decipiens* "Mozuku."

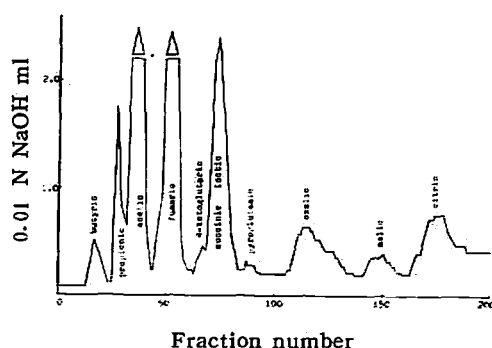


Fig. 2 Partition chromatogram of organic acids in *Undaria pinnatifida* "Wakame."

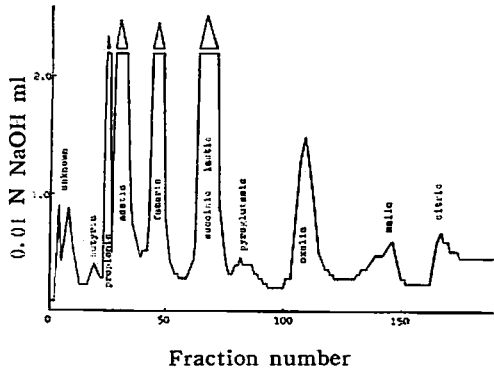


Fig. 3 Partition chromatogram of organic acids in *Laminaria religiosa* "Hosomekonbu."

これらの結果より海藻の有機酸組成は3種とも殆んど同一であり、第1報に記した海産魚類の有機酸組成に非常によく類似していることが判った。

含有量に関してはモヅク、ワカメにはフマル酸、酢酸がやや多い程度であって、アサリ、ハマグリにおけるコハク酸のように特異的に多い有機酸は見当たらなかった。ホソメコンブでは酢酸、乳酸が非常に多く含まれている他はほぼ同量であった。3種の全有機酸量を比較してみるとホソメコンブは他の2種に比べて著しく多くモヅクの約8倍、ワカメの約4倍量を含ん

でいた。コンブがモヅク、ワカメに比べてやや酸味を感じたのはこのためであろうと考える。また、呈味も2種に比べて濃厚なのは有機酸含量の差が一因をなしているものとする。

つぎに乾燥したものについてみると、ワカメでは $\alpha$ -ケトグルタル酸、ピログルタミン酸がまったく消滅しており、リンゴ酸、フマル酸がやや減少し、乳酸は著しく減少していた。これに反してコハク酸、シュウ酸がやや増加し、クエン酸は著しく増加していた。このようにクエン酸が乾燥中に増加するのは乾燥中に何か特異的な分解が起こったためか、あるいは何らかの酵素の作用によったためかについては今後検討すべき課題であるとする。

ホソメコンブはワカメと異なり、乾燥することによりすべての有機酸が著しく減少していた。このことは乾燥期間がワカメに比べて非常に長かったため、また葉肉の厚さのために保水性がよく、その間に酵素が作用し、有機酸が分解したものであるとする。

Table I. Amounts of organic acids in raw seaweeds (mg% in wet matter)

Seaweed Organic acid	<i>Nemacystus decipiens</i> "Mozuku"	<i>Undaria pinnatifida</i> "Wakame"	<i>Laminaria religiosa</i> "Hosomekonbu"
Propionic acid	2.1	6.1	25.0
Acetic acid	22.1	26.8	111.9
Pyruvic acid	3.6	—	—
Fumaric acid	11.5	25.1	41.4
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	—	1.6	—
Succinic acid	5.8	3.1	31.7
Lactic acid	6.1	16.5	107.2
Pyroglutamic acid	—	3.6	23.1
Oxalic acid	2.7	7.3	23.1
Malic acid	1.2	3.8	26.6
Citric acid	—	9.7	11.0
Total acid	55.1	103.6	401.0
Moisture (%)	89.6	91.6	83.0

Table II. Changes in amounts of organic acids in *Undaria pinnatifida* "Wakame" and *Laminaria religiosa* "Hosomekonbu" during drying (mg% in wet matter)

Seaweed Organic acid	Raw <i>Undaria pinnatifida</i> "Raw Wakame"	Dried <i>Undaria pinnatifida</i> "Dried Wakame"	Raw <i>Laminaria religiosa</i> "Raw Hosome konbu"	Dried <i>Laminaria religiosa</i> "Dried Hosome konbu"
Propionic acid	6.1	79.3	25.0	21.7
Acetic acid	26.8	341.2	111.9	192.9
Pyruvic acid	—	49.0	—	—
Fumaric acid	25.1	102.7	41.4	125.5
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	1.6	—	—	—
Succinic acid	3.1	122.3	31.7	30.7
Lactic acid	16.5	3.8	107.2	322.5
Pyroglutamic acid	3.6	—	23.1	—
Oxalic acid	7.3	112.5	23.1	28.6
Malic acid	3.8	21.9	26.6	10.2
Citric acid	9.7	398.3	11.0	14.7
Total acid	103.6	1230.7	401.0	746.8
Moisture (%)	91.2	10.2	83.0	10.8

Table III. Amounts of organic acids in raw *Undaria pinnatifida* "Raw Wakame", dried *Undaria pinnatifida* "Dried Wakame", raw *Laminaria religiosa* "Raw Hosomekonbu" and dried *Laminaria religiosa* "Dried Hosomekonbu" to the same amount of moisture (mg%)

Seaweed Organic acid	Raw <i>Undaria pinnatifida</i> "Raw Wakame"	Dried <i>Undaria pinnatifida</i> "Dried Wakame"	Raw <i>Laminaria religiosa</i> "Raw Hosome konbu"	Dried <i>Laminaria religiosa</i> "Dried Hosome konbu"
Propionic acid	6.1	8.9	25.0	2.9
Acetic acid	26.8	38.2	111.9	25.1
Pyruvic acid	—	5.5	—	—
Fumaric acid	25.1	11.4	41.4	16.3
$\alpha$ -Ketoglutaric acid	1.6	—	—	—
Succinic acid	3.1	13.7	31.7	4.0
Lactic acid	16.5	0.4	107.2	43.2
Pyroglutamic acid	3.6	—	23.1	—
Oxalic acid	7.3	12.6	23.1	3.7
Malic acid	3.8	2.5	26.6	1.4
Citric acid	9.7	44.5	11.0	2.0
Total acid	103.6	137.7	401.0	98.6

## 要 約

海藻の有機酸組成ならびに乾燥中におけるそれらの含量の変化について研究を行なった結果、次のごとくであった。

1. モヅク、ワカメ、ホソメコンブの3種の有機酸組成は殆んど同一であった。すなわち、3種の有機酸組成はプロピオン酸、酢酸、ピルビン酸、フマル酸、 $\alpha$ -ケトグルタル酸、コハク

酸、乳酸、ピログルタミン酸、シュール酸、リンゴ酸、クエン酸であった。

2. 有機酸含量はモヅク、ワカメにはフマル酸、酢酸がやや多く含まれていた。また、ホソメコンブには酢酸、乳酸が多く含まれていた以外はあまり目立って多い酸は見当たらなかった。

3. 全有機酸量を比較するとホソメコンブは他の2種に比べて著しく多くモヅクの約8倍、ワカメの約4倍量を含んでいた。

4. 乾燥した場合、ワカメではクエン酸が生9.7mg%に対して44.5mg%と著しく増加していた。ホソメコンブではすべての酸が減少していた。

#### 文 献

- 1) 渡辺篤: Acta. Phytochim(Tokyo), 9, 235, 255 (1937)  
Arch. Biochem. Biophys., 34, 50 (1951)
- 2) Creuc'h. P. V.: Proc. Ist Internal Seaweed Symposium., (1952)
- 3) Kylin. H.: Z. Physiol. Chem., 203, 58 (1931)
- 4) 長田博光: 本誌, 7, 271 (1966)
- 5) Barker. S. B., Summerson. W. H.: J. Biol. Chem., 139, 535 (1941)