

野菜に含まれる有機酸による昆布の軟化度合と軟化機構

The degree and mechanisms of softening of kombu by organic acids in vegetables

山岸 あづみ¹, 青江 誠一郎²

¹新潟県立大学人間生活学部, ²大妻女子大学家政学部

Azumi Yamagishi¹, Seiichiro Aoe²

¹Faculty of Human Life Studies, University of Niigata Prefecture
471 Ebigase, Higashi-ku, Niigata City, Niigata, 950-8680 Japan

²Faculty of Home Economics, Otsuma Women's University
12 Sanban-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, 102-8357 Japan

キーワード：昆布, シュウ酸, 軟化, カルシウム

Key words : Kombu, Oxalic acid, Softening, Calcium

抄録

本実験は野菜に含まれる有機酸による昆布の軟化および、軟化機構について明らかにすることを目的とした。野菜に含まれる有機酸としてシュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸を用いた。昆布は10 mmol/Lの各有機酸溶液で煮沸した後、破断応力を測定した。各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類およびカルシウム (Ca) の測定を行った。その結果、シュウ酸溶液で煮沸した昆布は、他の有機酸溶液と煮沸した昆布に比べて有意に軟化した。昆布がもっとも軟化したシュウ酸溶液には、他の有機酸溶液に比べてウロン酸骨格を有する多糖類は多かったが、Caはコントロールと同程度であった。

昆布の軟化とCa流出量との関係および、シュウ酸溶液で煮沸した時のCaの挙動について検証するため、濃度が異なるシュウ酸溶液とEDTA・2Na (EDTA) 溶液を用いて確認実験を行った。その結果、EDTA溶液では濃度が濃くなるにつれてCaの流出量は増加したが、シュウ酸溶液では見られなかった。

実験結果から、野菜中の有機酸による昆布の軟化度合の違いは、各有機酸の酸解離定数と溶液のpHが関係していることが推察された。また、有機酸溶液による昆布の軟化は、アルギン酸CaからのCaの離脱によって生じていることが明らかであった。シュウ酸溶液で煮沸すると昆布のCaはシュウ酸と塩を形成し、昆布に残存することが示唆された。

1. 諸言

乾燥昆布を可食部が異なる8種類の野菜(ホウレンソウ, シュンギク, ダイコン, ゴボウ, ナス, トマト, アスパラガス, カリフラワー)と共に煮沸すると、ホウレンソウと煮沸した昆布がもっとも軟化することを確認した^[1]。ホウレンソウによる昆布の軟化には、ホウレンソウ中のシュウ酸が関与していることを明らかにした。ホウレンソウとの煮沸により軟化した昆布と乾燥昆布の切片を酸性粘性多糖類に好染色するトルイジンブルーで染色した結果、ホウレンソウと煮沸した昆布は染色される部位が減少したことから^[1]、昆布からウロン酸骨格を有するアルギン酸が流出しているこ

とが推察された。しかし、野菜中のペクチンもウロン酸骨格を有するため、溶液中に流出した昆布由来のウロン酸骨格を有する多糖類を測定することが困難であった。

昆布が有する食物繊維には細胞壁多糖類としてセルロース, ヘミセルロース, 粘質多糖類としてアルギン酸, フコイダン, 貯蔵多糖類としてラミナランがある^[2]。特にアルギン酸は昆布の乾物あたりに約20-25%を占めており^[2]、昆布藻体中にはカルシウムなどの塩と結合し、藻体の内外層に分布している^[3]。すなわち、昆布の軟化には、昆布藻体からのアルギン酸の損失が関与している可能性が考えられる。そこで本実験では、野菜中に含

まれる有機酸溶液で昆布を煮沸し、各有機酸による昆布の軟化度合および、その軟化機構について明らかにすることを目的とした。さらに、昆布が有意に軟化したシュウ酸溶液中には、他の有機酸溶液に比べてアルギン酸の流出量は多かったが、カルシウムの流出量が少なかった。そこで、シュウ酸による昆布の軟化においてカルシウムの流出量が少なかった要因を検証するため、異なる濃度のシュウ酸溶液およびキレート剤である EDTA・2Na の溶液を用いて昆布の煮沸を行い、昆布の軟化の亢進とそれに伴うアルギン酸カルシウムからのカルシウムの流出について確認実験を行った。

2. 実験方法

2.1. 昆布試料

昆布は北海道産のミツイシコンブ (*Laminaria angustata*) を用いた。葉体の上下 4 cm, 横 1 cm を除いたものを 2 cm×2 cm の大きさに切断して使用した。

2.2. 試薬

昆布の煮沸に用いた有機酸は、既法にて野菜と昆布を煮沸した溶液を分析した際に検出された試薬を用いて行った¹⁾。有機酸はシュウ酸 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪), クエン酸 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪), DL-リンゴ酸 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪), コハク酸 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪), 乳酸 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪) の 5 種類を用いた。なお、乳酸は 90% 溶液を用いたため、計算で求めた分子量に 1.1 を乗じた量を用いた。

2.3. 昆布の煮沸処理

調理において昆布出汁は昆布に対して約 50 倍の水を用いることから、本実験では昆布 3.6 g を各有機酸溶液 180 mL で煮沸することにした。コントロールは脱イオン水で煮沸を行った。昆布は切断した後に容器に入れ、使用する際には部位が偏らないようにランダムに選出した。煮沸による厚さの変化率を求めるため、煮沸する前の昆布の厚さを測定した。先行研究において、昆布がもっとも軟化したハウレンソウを煮沸した溶液にのみシュウ酸が検出されたことから、前回の濃度を参考に、より軟化する条件でメカニズムの解明を行った。ビーカーに 10 mmol/L の

各有機酸溶液 180 mL を入れ、アルミホイルで蓋をしてガスコンロ (リンナイガスコンロ RTS2KDS 5.64KW, リンナイ, 愛知) にて沸騰させた。沸騰後、切断した昆布を添加し、アルミホイルで蓋をしてビーカー内の水温を 95 °C (±2 °C) に保ち 40 分間煮沸した。蒸発分の脱イオン水は、最初の水量を保つために沸騰水を適宜添加した。煮沸が終了した後、各有機酸溶液から昆布を取り出し、脱イオン水で昆布の表面を洗浄した。その後、昆布は厚さと破断応力の測定を行い、凍結乾燥にて乾燥させた後、乾燥物の重量を測定した。各昆布を煮沸した後の有機酸溶液は、ろ紙 (5A, ADVANTEC, 東京) を用いてろ過し、ろ液の pH を測定した。その後、ろ液は定容を行い、各有機酸溶液中に流出したウロン酸骨格を有する多糖類および、カルシウムの分析試料とした。各有機酸溶液による乾燥昆布の煮沸は 3 回行った。

2.4. 煮沸した昆布の外観

煮沸した昆布の外観をデジタルカメラ (Canon IXY DIGITAL 70, キヤノン株式会社, 東京) で撮影した。

2.5. 煮沸した昆布の厚さの変化率および処理減少率

煮沸による昆布の厚さの変化率は煮沸前と後の昆布の厚さ (n=10-12) をデジタルノギス (DT-100, 新潟精機器株式会社, 新潟) で測定した後、平均値を求めて次式にて算出した。

厚さの変化率 (%) = (煮沸後の厚さ / 煮沸前の厚さ) × 100

煮沸処理による昆布の減少率は煮沸前の昆布および煮沸後に凍結乾燥した昆布の重量を測定し、次式にて算出した。

処理減少率 (%) = (煮沸前昆布重量 - 凍結乾燥後昆布重量) / 煮沸前昆布重量 × 100

2.6. 煮沸した昆布の破断応力の測定

煮沸した昆布の破断応力は、卓上物性測定器 (TPU-2S (B), 株式会社山電, 東京) を用いた。測定条件は円柱プランジャー 3 mm, クリアランス 0 mm, チャートスピード 2.5 mm/s とし、電圧は各試料の硬さにより 200 mV, 500 mV, 1 V の範囲で調節した。試料にプランジャーを貫通させるため、プランジャーガイドを用いて測定を行った。

2.7. 各有機酸溶液の pH 測定

昆布を煮沸した後の各有機酸溶液の pH はポケット型 pH 計 (Waterproof pH Tester 20, ニッコー・ハンセン株式会社, 大阪) を用いて測定した。

2.8. 各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類量の測定

昆布の煮沸後に各有機酸溶液中に流出したウロン酸骨格を有する多糖類量の測定をカルバゾール硫酸法で行った。硼酸ナトリウム十水和物 0.95 g を濃硫酸 100 mL に溶解したもの (試薬 A 液) とカルバゾール 125 mg をエタノール 100 mL に溶解したもの (試薬 B 液) を用いた。5 mL の試薬 A 液を試験管にとり、溶液 1 mL を加えて攪拌し水冷した。ビー玉で試験管に蓋をし、沸騰水浴中に 10 分間置いた。冷水中で 3 分間冷却した後、分光光度計 (HITACHI U-1800 レオビーム分光光度計, 東京), 波長 530 nm で測定を行った。標準試薬には D(+)-ガラクトロン酸一水和物 (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪) を用いた。各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類量は、処理に用いた昆布 3.6 g から溶液に流出した量とした。

2.9. 各有機酸溶液中のカルシウム量の測定

昆布の煮沸後に各有機酸溶液中に流出したカルシウム量の測定を以下の方法で行った。定容した各有機酸溶液はホットプレートで蒸発させ、その後、マッフル炉 (FUL-220FA, 柴田科学株式会社, 東京) にて 550°C で 4 時間灰化した。灰化後、6 N の塩酸 3 mL を添加して、蒸発および乾固させ、0.1 N の硝酸で乾固物を溶解した後、ろ紙 (5A・90 mm, ADVANTEC, 東京) でろ過を行い、カルシウム含量が 2.5–20.0 mg/L になるように、0.1 N 硝酸で定容した。硝酸液 5 mL に対して 5% 塩化ストロンチウム / 1% HCL 溶液を 100 μ L 添加して、原子吸光度計 (Agilent Technologies 200 series AA, 米国) にて測定した。各有機酸溶液中のカルシウム量は、処理に用いた昆布 3.6 g から溶液に流出した量とした。

2.10. 統計解析

3 回の煮沸処理から得られた昆布の厚さの変化率、煮沸処理による減少率、煮沸した昆布の破断応力、各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類とカルシウム量の結果は、平均値 \pm 標準誤差で

示した。煮沸した昆布の破断応力の結果の統計処理は、JMP pro13 (SAS Institute 社, 東京) を用いた。等分散性が疑われたため、ノンパラメトリック検定により Steel-Dwass の多重比較検定を行った。有意水準は両側 5% とした。

2.11. 確認実験の方法

確認実験では異なる濃度のシュウ酸溶液および EDTA・2Na 溶液 (以降、EDTA 溶液と略す。) で昆布の煮沸を行い、昆布の軟化と昆布から流出したカルシウム量との関係について検証を行った。

昆布の煮沸処理による減少率および、シュウ酸溶液と EDTA 溶液に流出したカルシウム量の測定は、各溶液で煮沸した昆布の破断応力の結果でコントロールと有意差が見られた濃度の溶液を中心に、数種類の溶液を選定して行った。コントロールには脱イオン水を用いた。

昆布は 2.1. と同様のものを用いた。昆布の煮沸は 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, 100 mmol/L 濃度のシュウ酸溶液および EDTA・2Na (富士フィルム和光純薬株式会社, 大阪) の溶液を用いた。昆布の煮沸条件と煮沸後の昆布および、シュウ酸溶液と EDTA 溶液の処理は 2.3. と同様の方法で行った。煮沸処理による昆布の減少率は 2.5. と同様の計算式で算出した。昆布の破断応力は 2.6. と同様の条件で測定した。煮沸後の溶液の pH を 2.7. と同様の方法で測定した後、カルシウム測定用の試料とした。溶液中のカルシウム量の測定は 2.9. と同様の方法で行った。煮沸した後の昆布の破断応力の統計解析は、コントロールと比較するため併合順位による Dunn 検定を行った。各溶液で煮沸した昆布の破断応力と溶液中のカルシウム量の相関性は、Spearman の順位相関係数で確認した。いずれの統計結果も有意水準は 5% 未満を相関性ありとした。

3. 結果

3.1. 煮沸した昆布の厚さの変化率と処理による減少率

各有機酸で煮沸した昆布の厚さの変化率と処理による減少率の結果を表 1 に示した。煮沸したすべての昆布において変化率は約 200% であった。その中でもコントロールの 241.3% がもっとも高く、シュウ酸溶液で煮沸した昆布は 188.8% で他の有機酸溶液で煮沸した昆布と比較して低かった。

昆布の減少率はコントロールは 56.7%だったが、有意に軟化したシュウ酸溶液で煮沸した昆布は 74.7%であり、他の有機酸溶液で煮沸した昆布に比べて高い傾向であった。

表 1. 各有機酸溶液で煮沸した昆布の厚さの変化率と処理による減少率

	(n=3)	
	変化率(%)	減少率(%)
コントロール	241.3 ± 5.7	56.7 ± 0.6
シュウ酸	188.8 ± 4.3	74.7 ± 0.2
クエン酸	217.0 ± 9.1	71.4 ± 0.5
リンゴ酸	211.2 ± 10.5	69.9 ± 0.1
コハク酸	223.5 ± 16.4	66.3 ± 0.2
乳酸	239.6 ± 3.1	68.5 ± 0.4

数値は平均値±標準誤差で示している。

3.2. 各有機酸溶液で煮沸した昆布の外観写真

各有機酸溶液で煮沸した昆布の外観写真を図 1 に示した。軟化が亢進したシュウ酸溶液で煮沸した昆布は、最外層が剥がれ落ちていた。2 cm 四方に切断した昆布は、煮沸により一定方向にのみ伸張したことが確認できたが、伸張度には大きな違いはなかった。

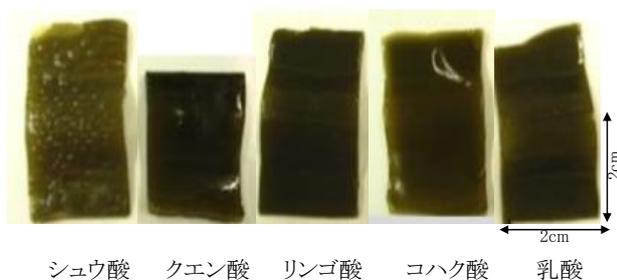


図 1. 各有機酸溶液で煮沸した昆布の外観写真

3.3. 昆布を煮沸した後の各有機酸溶液の pH

昆布を煮沸した後の各有機酸溶液の pH の結果を表 2 に示した。シュウ酸溶液の pH が 3.35 でもっとも低く、有機酸溶液の中ではコハク酸溶液が 4.13 と高かった。

3.4. 各有機酸溶液で煮沸した昆布の破断応力

各有機酸溶液で煮沸した昆布の破断応力の結果を図 2 に示した。有機酸溶液で煮沸したすべての

昆布は、コントロールに比べて有意に軟化した。特に、シュウ酸溶液で煮沸した昆布は軟化が亢進した。

表 2. 昆布を煮沸した後の各有機酸溶液の pH

	(n=3)
	pH
コントロール	6.13 ± 0.03
シュウ酸	3.35 ± 0.03
クエン酸	3.60 ± 0.03
リンゴ酸	3.76 ± 0.01
コハク酸	4.13 ± 0.01
乳酸	4.05 ± 0.03

数値は平均値±標準誤差で示している。

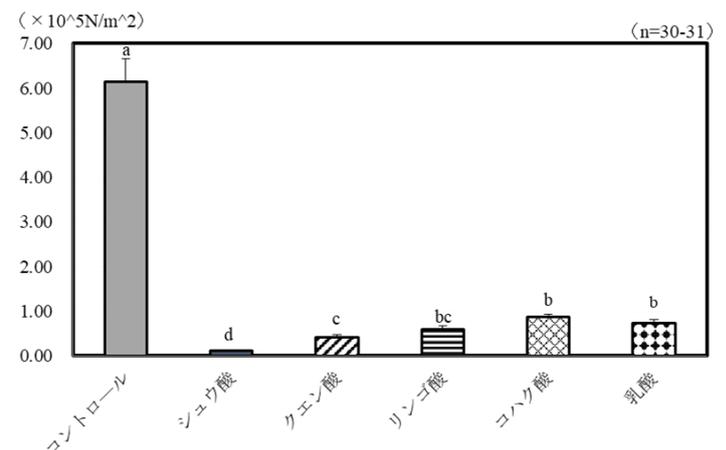


図 2. 各有機酸溶液で煮沸した昆布の破断応力

数値は平均値±標準誤差で示している。

異なるアルファベット間で有意差があることを示す ($p < 0.05$).

3.5. 各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類量

本実験で用いた昆布 3.6 g から各有機酸溶液中に流出したウロン酸骨格を有する多糖類量の結果を図 3 に示した。コントロールに比べて、有機酸溶液中にはウロン酸骨格を有する多糖類が多く流出していた。特に、シュウ酸溶液には 422 mg 含まれ、コントロールの約 4 倍であった。

3.6. 各有機酸溶液中のカルシウム量

本実験で用いた昆布 3.6 g から各有機酸溶液中に流出したカルシウム量の結果を図 4 に示した。有機酸溶液中のカルシウム量はリンゴ酸の 7.73 mg がもっとも多かった。一方、他の有機酸溶液に比べて昆布が有意に軟化したシュウ酸溶液に含まれるカルシウム量は少なく、コントロールと同程度であった。

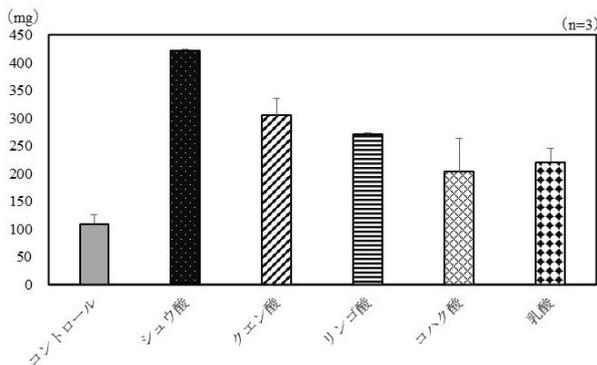


図 3. 昆布を煮沸した後の各有機酸溶液中のウロン酸骨格を有する多糖類量
 数値は平均値±標準誤差で示している。

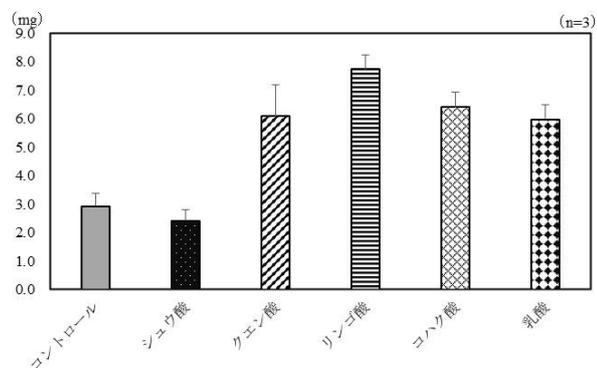


図 4. 昆布を煮沸した後の各有機酸溶液中のカルシウム量
 数値は平均値±標準誤差で示している。

3.7. 確認実験の結果

昆布を煮沸した後のシュウ酸溶液および EDTA 溶液の pH の結果を表 3 に示した。シュウ酸溶液および EDTA 溶液ともに pH は濃度依存的に低下したが、シュウ酸溶液のほうが酸性度は高く、100 mmol/L 濃度では EDTA 溶液の pH が 3.98 だったのに対し、シュウ酸溶液では 1.33 と強酸性を示した。

各濃度のシュウ酸溶液および EDTA 溶液で煮沸

した昆布の破断応力の結果を図 5 と 6 に示した。シュウ酸溶液で煮沸した昆布は 8 や 10 mmol/L 濃度をもっとも軟化し、この濃度までは濃度依存的に軟化した。しかし、40 mmol/L 以降では軟化の充進が抑制された。一方、EDTA 溶液で煮沸した昆布は、溶液の濃度依存的に軟化し続けた。シュウ酸溶液および EDTA 溶液で煮沸した昆布の減少率の結果を図 7 と 8 に示した。シュウ酸溶液は 20 mmol/L まで減少率は増加し、軟化の充進が抑制された 40 mmol/L では低下した。EDTA 溶液では、濃度依存的に減少率は増加した。

昆布 3.6 g から各濃度のシュウ酸溶液および EDTA 溶液に流出したカルシウム量の結果を図 9 と 10 に示した。シュウ酸溶液は 1 や 2 mmol/L の薄い溶液に比べて、20 や 40 mmol/L の濃い溶液中のカルシウム量が減少する傾向だった。一方、EDTA 溶液は濃度依存的に溶液中のカルシウム量が増加した。EDTA 溶液で煮沸した昆布は、昆布の軟化と溶液中のカルシウム量との間に有意な相関関係があった。

表 3. 昆布の煮沸を行った各シュウ酸溶液と EDTA 溶液の pH

シュウ酸溶液と EDTA 溶液の濃度 (mmol/L)	pH	
	シュウ酸	EDTA
コントロール	5.73	5.73
0.2	5.73	5.57
0.4	5.27	5.37
0.6	5.23	5.19
0.8	5.10	5.08
1	4.95	5.05
2	4.47	4.71
4	4.00	4.53
6	3.72	4.41
8	3.49	4.34
10	3.39	4.26
20	2.87	4.21
40	2.10	4.08
60	1.71	4.06
80	1.52	4.05
100	1.33	3.98

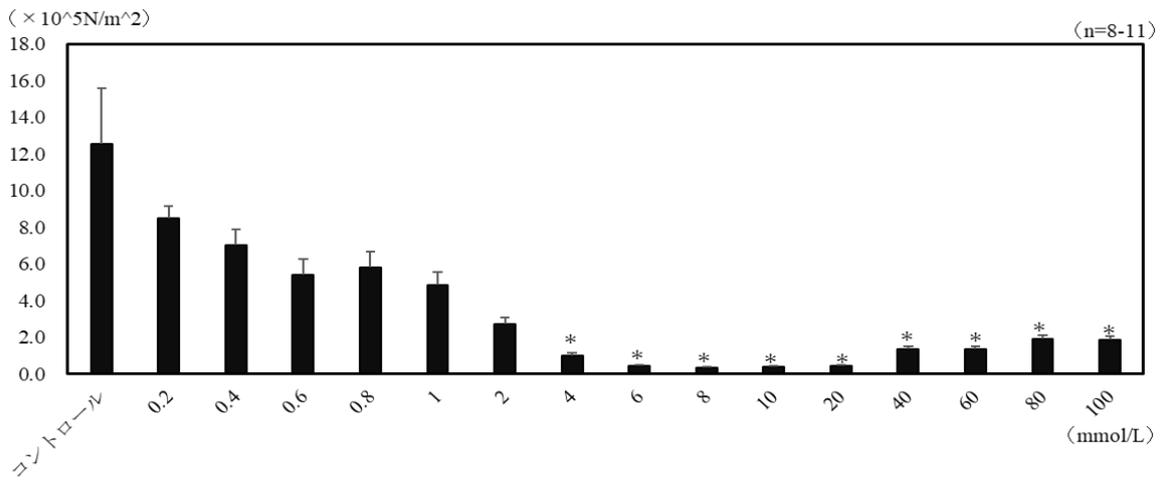


図5. 濃度が異なるシュウ酸溶液で煮沸した昆布の破断応力
 数値は平均値±標準誤差で示している。
 *はコントロールとの間で有意差があることを示す ($p < 0.05$)。

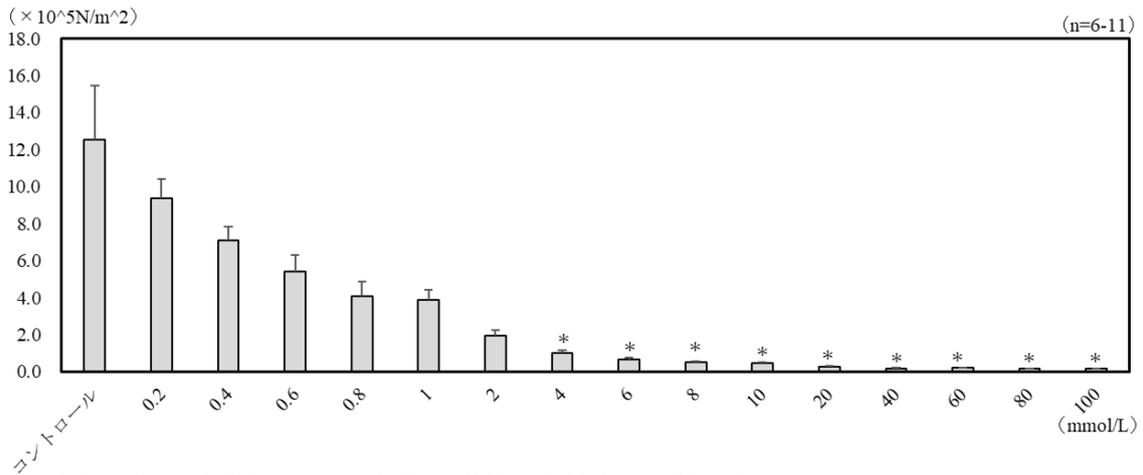


図6. 濃度が異なるEDTA溶液で煮沸した昆布の破断応力
 数値は平均値±標準誤差で示している。
 *はコントロールとの間で有意差があることを示す ($p < 0.05$)。

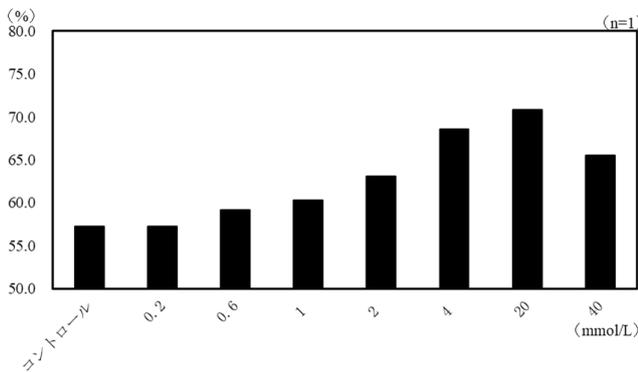


図7. 濃度が異なるシュウ酸溶液で煮沸した昆布の処理による減少率
 数値は平均値±標準誤差で示している。

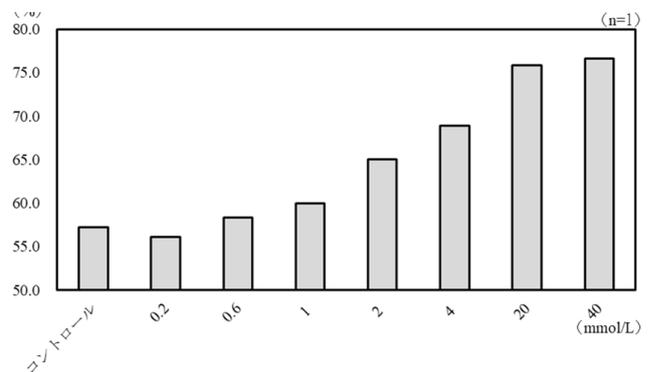


図8. 濃度が異なるEDTA溶液で煮沸した昆布の処理による減少率
 数値は平均値±標準誤差で示している。

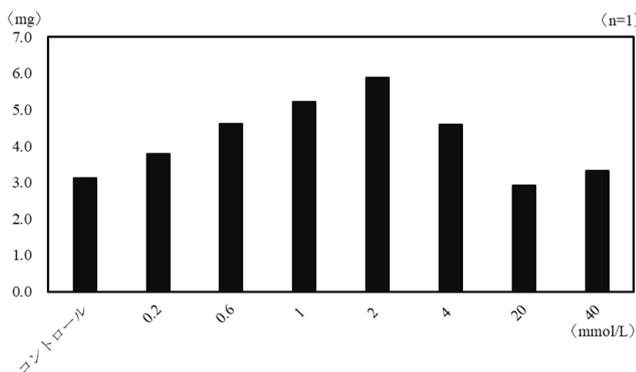


図9. 煮沸により昆布から濃度が異なるシュウ酸溶液に流出したカルシウム量
数値は平均値±標準誤差で示している。

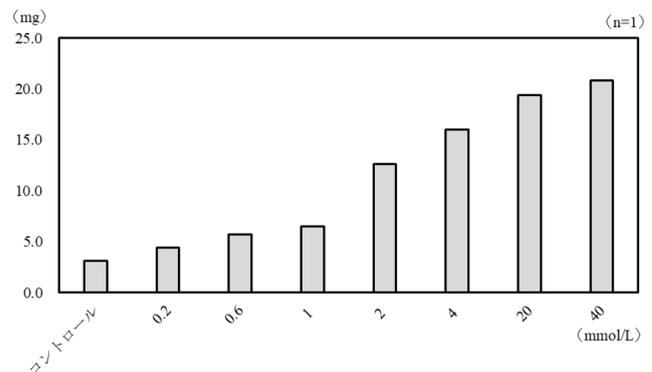


図10. 煮沸により昆布から濃度が異なるEDTA溶液に流出したカルシウム量
数値は平均値±標準誤差で示している。

4. 考察

本研究は野菜に含まれるシュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸溶液で乾燥昆布を煮沸し、各有機酸溶液による昆布の軟化、軟化に対するウロン酸骨格を有する多糖類およびカルシウムの流出との関係に焦点を当て、昆布軟化機構の検証を行った。

シュウ酸溶液で煮沸した昆布は、他の有機酸溶液で煮沸した昆布に比べて有意に軟化したが、厚さの変化率は他の昆布に比べて低く、処理後の減少率は高い傾向であった。佐藤らは、昆布を煮熟した際の昆布藻体組織の変化を走査型電子顕微鏡写真で撮影した結果、内層部と外層部の剥離や内層部の網目状の繊維組織が加熱により無秩序な集合体へと変化し、著しい崩壊が生じていることを確認している^[3]。また、昆布を蒸留水で4時間煮沸すると昆布中のアルギン酸のうち、塩酸酸性下で不溶性のアルギン酸の重合度が1/2に減少することが報告されている^[4]。すなわち、シュウ酸溶液で煮沸した昆布は、組織の崩壊により高分子多糖類等の流出が増加したことで吸水能の低下が起これ、これにより昆布の厚さの変化率が低く、減少率が高くなったことが推察された。

昆布の組織構造は、最外層の細胞壁、表層、皮層、髄層から形成されている^[5]。外観写真から、有意に軟化したシュウ酸溶液で煮沸した昆布は、最外層の部分が剥がれて、非常にもろい状態であった。昆布は内層部に比べ、外層部に水溶性多糖類が多く含まれると言われていることから^[3]、煮沸により水溶性食物繊維が流出し、最外層の剥離が容易になったことが推察された。また、昆布は

煮沸により、一定方向に伸張することが確認できた。この特性から、出来上りを考慮した昆布の切碎や切碎方法の工夫により、短時間での軟化が可能になることが考えられた。

中川や奥田は、昆布を酢酸、乳酸、塩化ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、スクロースとともに煮沸すると有機酸である酢酸と乳酸および、塩化ナトリウムは昆布の軟化を亢進させ、軟化した昆布とカルシウム流出量との間には高い相関性があることを報告している^[6,7]。昆布の軟化機構には、アルギン酸の性状変化から2通りの可能性について言われており、1つ目は有機酸による軟化である^[6]。これはアルギン酸の流出量が多く、重合度・吸水能の低下が著しく、カルシウムの離脱量が多いことによって生じる軟化機構である。2つ目は、塩化ナトリウムによる軟化である。これはアルギン酸流出量が少なく、重合度・吸水能の低下はないが、カルシウムの離脱量が著しく多いために生じる軟化機構である^[6]。どちらの軟化機構もカルシウムの離脱が関与している。酢酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸溶液にアルギン酸カルシウムを溶解させ、カルシウムの離脱率を検討した結果、同濃度の有機酸溶液の場合には酸解離定数が小さい有機酸ほどカルシウムの離脱率が大きくなることを確認されている^[8]。本実験で使用した有機酸の酸解離定数は、シュウ酸は1.04、クエン酸は2.90、リンゴ酸は3.40、乳酸は3.86、コハク酸は4.03である^[9]。昆布の軟化が亢進したシュウ酸は、本実験で使用した有機酸の中でもっとも酸解離定数が低い。中川らは、酸溶液によるアルギン酸カルシウムからのカルシウムの離脱はイオン交換反応によって生じ、酸解離定数が小さい有機酸では解離する水素イオン濃度

が高く、それによって溶液の pH が低下することでアルギン酸カルシウムが非解離型のアルギン酸に変化しやすくなることに関係している可能性について報告している^[8]。本実験のシュウ酸溶液で煮沸した昆布の有意な軟化においても、シュウ酸の酸解離定数やそれに付随した溶液の pH 低下、イオン交換反応が関係していることが示唆された。しかし、本実験結果では昆布が有意に軟化したシュウ酸溶液中のカルシウム量は、他の有機酸溶液に比べて少なかった。昆布は脱イオン水と煮沸しても溶液中にカルシウムが流出することから（図 9., 10. のコントロールを参照）、シュウ酸は昆布からのカルシウム流出に影響を与えない可能性が考えられた。そこで、確認実験において、異なる濃度のシュウ酸溶液および EDTA 溶液を用いて昆布の煮沸を行い、昆布の軟化の亢進とそれに伴うアルギン酸カルシウムからのカルシウムの流出について検証を行った。

確認実験の結果、各濃度の EDTA 溶液で煮沸した昆布は、EDTA 溶液の濃度に比例して軟化し、昆布の軟化度合と溶液へのカルシウム流出量との間に有意な相関関係があった。確認実験および中川や奥田らの結果から、昆布の軟化ではアルギン酸カルシウムからカルシウムが離脱し、カルシウムが溶液へ流出することが明らかであった^[6,7]。一方、各濃度のシュウ酸溶液と煮沸した昆布は 8 や 10 mmol/L でもっとも軟化し、40 mmol/L 以上では軟化が抑制される現象が見られた。アルギン酸は pH3 以下になると不溶性になる性質を有することから^[10]、pH が 3 以下になった 40 mmol/L 以降では、この性質により軟化が抑制されたことが推察された。シュウ酸溶液と EDTA 溶液中のカルシウム量を比較すると、シュウ酸溶液中のカルシウム量は EDTA 溶液に比べて少なく、EDTA 溶液では濃度が濃くなるにつれてカルシウム量が増加したのに対し、シュウ酸溶液では濃度が濃いほどカルシウム量が減少する傾向であった。その要因として、カルシウムイオンはシュウ酸イオンと結晶化する性質を有することから、シュウ酸イオンの濃度が濃いほど昆布中のカルシウムとシュウ酸が結合して結晶状態となり、昆布に残存したことが推察された。

以上の結果から、野菜中に含まれる有機酸による昆布の軟化は有機酸の酸解離定数および、それによる溶液の pH が関係していることが推察された。有機酸による昆布の軟化にはアルギン酸カルシウムからのカルシウムの離脱が関与しており、一部のウロン酸骨格を有する多糖類やカルシウムが溶液に流出することが確認できた。一方、昆布

が有意に軟化したシュウ酸溶液で煮沸した昆布では、アルギン酸カルシウムから離脱したカルシウムがシュウ酸と塩を形成し、昆布中に残存することが示唆された。

昆布は食物繊維を 30% 含む有益な食物繊維供給源であり^[11]、細胞壁多糖類にセルロース、ヘミセルロース、粘質多糖類としてアルギン酸、フコイダン、貯蔵多糖類としてラミナランを有する^[2]。アルギン酸塩は血糖上昇抑制作用、糞中へのコレステロール排泄作用、血清や肝臓のコレステロール、トリグリセリド低下作用を有することが報告されている^[12-17]。また、フコイダンには抗ウイルス作用や抗炎症作用等がある^[18]。さらに、昆布には旨味成分のグルタミン酸、マンニトール、カロテノイド系色素のフコキサンチンなど食物繊維以外にも様々な成分が含まれる。今後は、食生活における摂取形態を考慮して調理した昆布や出汁へ流出した成分を用い、生体への機能性の有無や作用機構について検証を行う予定である。

引用文献

- [1] 山岸あづみほか. 昆布の軟化を亢進する野菜成分の同定. 人間生活文化研究. 2019, p.147-54.
- [2] 山田信夫. 海藻利用の科学. 改訂 2 版. 成山堂書店, 2004, p.87-90.
- [3] 佐藤孜郎ほか. 昆布藻体の内・外両層組織の金属組成および多糖類組成. 日本水産学会誌. 1980, 46, p.749-56.
- [4] 佐藤孜郎ほか. 煮熟によるコンブ藻体の多糖類および金属組成ならびにアルギン酸の性状の変動. 日本水産学会誌, 1981, 47, p.429-34.
- [5] 奥田弘枝ほか. 乾燥コンブの軟化度に及ぼす調味成分の影響 (第 2 報). 日本調理科学会誌. 1987, 20, p.347-54.
- [6] 中川禎人ほか. 乾燥コンブのアルギン酸の性状に及ぼす調味成分の影響. 日本調理科学会誌. 1991, 24, p.108-12.
- [7] 奥田弘枝ほか. 乾燥コンブの軟化度に及ぼす調味成分の影響 (第 1 報). 日本調理科学会誌. 1987, 20, p.341-6.
- [8] 中川禎人ほか. アルギン酸カルシウムからのカルシウム脱離に及ぼす有機酸, 食塩, アミノ酸および糖の影響. 日本食品科学工学会誌. 1996, 43, p.267-74.
- [9] 社団法人日本化学会編. 改定 4 版化学便覧 基礎編 II. 丸善株式会社, 1993, p.317-21.
- [10] 青木 央. 総説特集: 伝統食品の科学—ルーツ, おいしさ, 機能—7 昆布の健康機能成分—アルギン酸とフコイダン. 日本味と匂学会誌. 2007, 14, p.145-52.

- [11] 香川明夫. 七訂 食品成分表 2020 本表編. 女子栄養大学出版部, 2020, p.112-3.
- [12] Kimura, Yoshiyuki et al. Effects of soluble sodium alginate on cholesterol excretion and glucose tolerance in rats. *J Ethnopharmacol.* 1996, 54, p.47-54.
- [13] Seal C.J. et al. Comparative gastrointestinal and plasma cholesterol responses of rats fed on cholesterol-free diets supplemented with guar gum and sodium alginate. *Br J Nutr.* 2001, 85, p.317-24.
- [14] Nishizawa, Makoto et al. Effect of depolymerized sodium alginate on the serum and liver cholesterol levels in cholesterol-fed rats. *J. Home Econ.Japn.* 1997, 48, p.695-8.
- [15] 辻 啓介ほか. 各種アルギン酸プロピレングリコールエステルとの脱コレステロール作用の比較. *栄養と食糧.* 1978, 31, p.485-9.
- [16] Suzuki, Takeshi et al. Effect of sodium alginates rich in guluronic and mannuronic acids on cholesterol levels and digestive organs of high-cholesterol-fed rats. *Nippon Suisan Gakkaishi.* 1993, 59, p.545-51.
- [17] 田中一成ほか. アルギン酸ナトリウムあるいは低分子化アルギン酸ナトリウムのラット血清と肝臓脂質濃度および肝臓脂肪合成に及ぼす影響. *日本食物繊維学会誌.* 2004, 8, p.13-20.
- [18] Morya V.K. et al. Algal fucoidan: structural and size-dependent bioactivities and their perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2012, 93, p.71-82.

Abstract

This study aimed to reveal the degree and the mechanism of the softening of kombu after boiling in the presence of various organic acids, (i.e. oxalic acid, citric acid, succinic acid, and lactic acid) commonly found in vegetables. After boiled in 10 mM organic acid solutions, the kombu was subjected to the measurement of rupture stress. The amounts of polysaccharides possessing uronic acid skeleton and the Calcium (Ca) eluted in each organic acid solution were also measured. As a result, oxalic acid significantly softened the kombu and the oxalic acid solution contained more amounts of polysaccharides possessing uronic acid skeleton compared to the other organic acids examined, while the amount of Ca was comparable to the control.

Confirmation experiment was conducted using of different concentration of oxalic acid and EDTA · 2Na (EDTA) solutions, to study the relationship between the softening of kombu and Ca efflux, and the behavior of Ca when kombu was boiled in oxalic acid solution. As a result, Ca efflux increased as concentration of EDTA solution increased, but the oxalic acid solution was not.

These results suggested that the difference in the degree of softening of kombu caused by the organic acids in vegetables was related to the acidity constant of each organic acid and pH of solution. In addition, it was shown that the softening of kombu by the organic acid solution might be caused by the release of calcium from calcium alginate. It was suggested that kombu was boiled in oxalic acid solution, Ca and oxalic acid formed salts and remained in kombu.

(受付日 : 2020 年 6 月 11 日, 受理日 : 2020 年 9 月 29 日)

山岸 あづみ (山岸 あづみ)

現職 : 新潟県立大学人間生活学部子ども学科

大妻女子大学大学院人間文化研究科博士後期課程修了.

専門は調理科学.

現在は α 化米粉の利用性に関する研究を行っている.