

海藻のクロロフィルに関する研究I

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	広田, 望
巻/号	44巻9号
掲載ページ	p. 1003-1007
発行年月	1978年9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



海藻のクロロフィルに関する研究—I

乾燥ワカメ抽出液の吸収スペクトルとクロロフィル含量

広 田 望

(1978年3月22日受理)

Studies on Chlorophyll of Marine Algae—I
Absorption Spectra and Chlorophyll Contents of Dried 'Wakame'

Nozomu HIROTA*

The dried product of sea-weed *Undaria pinnatifida* (dried 'Wakame' product) which has a deep black color has been judged to be of high quality. In this paper, the relations between the quality and chlorophyll contents in dried 'Wakame' products were investigated. The following results were obtained.

1. The absorption maxima of the pigments extracted from good quality specimens with 80% acetone shifted into the range of 660.5-662 nm for the "red" maxima and 425-427 nm for the "blue" maxima, giving the blue/red absorbance ratio of 1.73-1.94. In inferior quality specimens the absorption maxima were 666-667 nm and 406-409.5 nm with the blue/red absorbance ratio of 2.65-2.97.

Thus, it was evident that the spectrophotometric properties of pigments extracted from good quality specimens were similar to chlorophyll a, although the absorbance ratio was larger than for chlorophyll a (1.24-1.28); pigments of inferior specimens were similar to pheophytin a, although the absorbance ratio was larger than for pheophytin a (2.03-2.08).

2. Larger amounts of chlorophyll a were contained in good quality specimens (107.9-268.5 mg/100 g) compared with the amounts in inferior specimens (0-34.2 mg/100 g); the contents of pheophytin a (0-70.2 mg/100 g) in good specimens were smaller than in the inferior specimens (154.4-645.1 mg/100 g).

乾燥ワカメの品質は主として五官によつて決められており、その葉体の色調が黒味を帯びており含水した際緑色を呈するものが優良とされている。したがつて葉体中のクロロフィル含量の多寡が品質を左右する一要因であると考えられるが、このクロロフィル含量は原藻の生育条件や成長の過程によつて相違することは勿論、乾燥や乾燥後の貯蔵条件によつても大きく変化すると思われる。一般に鳴門地方で製される乾燥ワカメは品質が良いとされ特に灰干ワカメは製造中クロロフィルの減少が少なく貯蔵中も品質が保持されることが知られている。

一方、ワカメの品質や成分については、遊離アミノ酸の含量¹⁾、葉体の緑色保持²⁻⁴⁾、灰干ワカメの物性とアルギン酸塩との関係⁵⁾についての研究がありまた北海道産ワカメの品質については佐藤ら^{6,7)}船岡ら⁸⁾の一連の研究がみられるが、クロロフィルについての詳細な報告はあまりみられない。そこで著者は市販の乾燥ワカメに含ま

れるクロロフィル a およびその誘導体の含量について実験を行なつたが、その結果を報告する。

実験方法

色素液の抽出 市販の乾燥ワカメの葉体を用い表面の付着塩分や夾雑物を除き、細切後真空デシケーターに1昼夜放置して試料とした。試料 0.5 g に水を加えて膨潤させ CaCO₃ 0.1 g と海砂の適量を加え磨砕したのち 80% になるようにアセトンを加え、冷暗所 (5°C) に 30 分放置して色素を抽出した。残渣は抽出液が無色になるまで 80% アセトンで抽出をくり返したのち抽出液を合して 100~200 ml に定容した。

クロロフィル a および誘導体の定量 WHITE ら^{9,10)}の方法によりクロロフィル a, クロロフィリド a, フェオフィチン a, フェオホルビド a をそれぞれ定量した。

* 昭和女子大学家政学部生活科学科 (Department of Home Life Science, Showa Women's University, Setagaya-ku, Tokyo).

Table 1. Absorption maxima and their ratio of pigments extracted from dried 'Wakame' with 80% acetone

Specimens No.	Quality of specimens	Colour of extracts	Absorption maxima (blue) (nm)	Absorbance (blue)	Absorption maxima (red) (nm)	Absorbance (red)	Absorbance ratio blue/red
1	Superior	Green	425	0.403	661	0.220	1.92
2	Superior	Green	425	0.376	660.5	0.194	1.94
3	Superior	Green	427.5	0.379	661	0.203	1.87
4	Superior	Green	425	0.485	662.5	0.281	1.73
5	Superior	Green	427	0.339	662	0.292	1.77
6	Superior	Green	426	0.714	662	0.391	1.83
7	Superior	Brown-green	406	0.778	664.5	0.262	2.97
8	Inferior	Brown-green	408	0.575	666	0.207	2.78
9	Inferior	Brown-green	409.5	0.211	665	0.075	2.81
10	Inferior	Brown-green	407	0.666	664.5	0.236	2.82
11	Inferior	Brown-green	409	0.395	666	0.142	2.78
12	Inferior	Brown-green	407	0.581	665	0.219	2.65
13	Inferior	Brown-green	408	0.783	666.5	0.293	2.67
14	Inferior	Brown-green	408	0.518	666	0.181	2.86
15	Inferior	Brown-green	406	0.374	665	0.128	2.92
16	Inferior	Brown-green	408.5	0.471	666	0.172	2.74

結果および考察

アセトン抽出液の吸収極大値と吸光度比。市販の乾燥ワカメ製品のうち色調良好な6種 (No. 1~6), 不良な10種 (No. 7~16) について80%アセトンによる抽出液の吸収スペクトルの赤色部および青色部における極大値の位置と両極大値の吸光度の比 (blue/red 率) を Table 1 に示す。この結果, 色調良好な試料の吸収極大は赤色側では 660.5~662 nm, 青色側で 425~427.5 nm を示したが, 色調不良試料では赤色側は 664.5~666.5 nm と前者に比し長波長側に, 青色側では 406~409 nm と短波長側に移行した。一方クロロフィル a の主ピークはアセトン溶液中で 662.5~665 nm および 430 nm とされており^{11,12)}, フェオフィチン a ではそれぞれ 666~667 nm, 409 nm であることが知られている¹³⁾。またフェオホルビド a も 667 nm, 409 nm (エーテル溶液) に主ピークが存在し, 他の小ピークもフェオフィチン a とほぼ同じ位置に現われること¹⁴⁾からみて, フィチル基の有無よりもクロロフィル分子中 Mg の H 原子による置換がその吸収スペクトルに影響を与えることがわかる。

次に赤色部極大値に対する青色部極大値の吸光度の比 (blue/red 率) を比較すると, 色調良好試料の 1.73~1.94 に対し, 不良試料は 2.65~2.97 と高い値を示した。この blue/red 率について VERNON¹⁵⁾ は 80% アセトン溶液中のクロロフィル a, b がフェオフィチン a, b にそれぞれ変化することによつて増加することをみており, またクロロフィル a の 1.24 (アセトン溶液) お

よび 1.28 (エーテル溶液)¹¹⁾, 1.30 (エーテル溶液)¹⁵⁾ に対しフェオフィチン a は 2.03~2.09 (エーテル溶液) であることが知られている^{15,16)}。

以上のことから, 色調良好なワカメのアセトン抽出液の吸収スペクトルは主としてクロロフィル a にもとづくものであり, これに対して色調不良のものはクロロフィル a がフェオフィチン a に変換した割合の大きいことがうかがえる。

カラム分離色素の吸収スペクトル Table 1 に示した試料のうち色調良好の No. 5 (A) および不良の No. 11 (B) について, それぞれのアセトン抽出色素をカラムで分離した結果は Fig. 1 に示すように, 蔗糖区に吸着された主としてクロロフィル a とみられる青緑色分離帯は A に著しく多く, B では極めて少なかったが CaCO₃ に吸着された主としてフェオフィチン a とみられる分離帯は A では少量で灰緑色を呈していたのに対し, B はその量も多く黒灰色を呈していた。

次にこれらの色素の吸収スペクトルは Fig. 2 に示すように, 色調良好試料 No. 5 のアセトン抽出液の吸収スペクトルは蔗糖に吸着された A-1 とその吸収パターンおよび極大値の位置などよく似た傾向を示している。すなわち A-1 は 664, 430 nm の主ピークと 620, 580, 535, 414 nm にも小ピークが存在し blue/red 率は 1.39 であることからクロロフィル a と考えられ, 全抽出液もクロロフィル a が主体であるといえよう。これに対して色調不良試料 No. 11 のアセトン抽出液の吸収スペクトルはその極大値の位置が B-2 に極めて類似している。B-2 の 80% アセトン溶液のスペクトルは 666, 409 nm

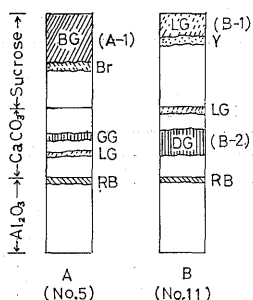


Fig. 1. Column chromatogram of whole pigment of dried 'Wakame'. Developing solvent: Petroleum benzene (bp 58–80°C)-benzene (4:1, v/v). Samples No. 5 and No. 11 are shown in Table I.

BG; blue green, GG; gray-green, LG; light green, RB; red-brown, Y; yellow, DG; dark-green.

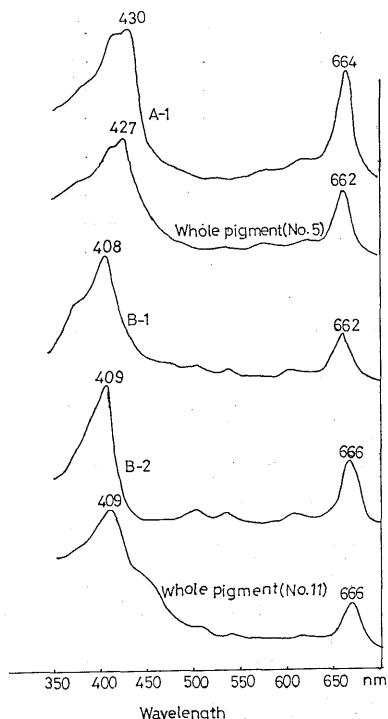


Fig. 2. Absorption spectra of dried 'Wakame' pigments in 80% acetone separated by column chromatography.

A-I, B-I and B-2 in Fig. 1 are shown.

に主ピークが存在し 610, 534, 505 nm に小ピークを有し blue/red 率は 2.14 であることからフェオフィチン a が主体である^{11,14)}と考えられるから, No. 11 の全抽出液も主としてフェオフィチン a から成ることが明らかである。また蔗糖に吸着された B-1 は淡緑色帯として分離されたが, 吸収極大値および blue/red 率 (2.78) か

らクロロフィル a とは考えられず, むしろ Mg-free 誘導体に近い構造を有すると考えられる。

クロロフィル a およびその誘導体の定量 市販の乾燥ワカメ製品 23 試料についてクロロフィル a およびその誘導体の含量を測定した結果を Table 2 に示す。クロロフィルの定量法については多数の報告^{13,17~19)}があり, いずれも抽出液の特定波長における吸光度を用いて算出するものであるが, ここでは予かじめクロロフィル a とその誘導体を分離する方法^{9,10)}によつた。

試料 No. 1~7 は色調良好な製品でありアセトン抽出液ならびに色素のエーテルに移行後の色調は鮮緑色を呈しており, クロロフィル a 含量は 268.5~107.9 mg% の範囲にありフェオフィチン a 含量は No. 5 の 119.0 mg% を除いてはいずれも少量であつた。これに対して製品色調の劣る試料 No. 8~22 はクロロフィル a の含量が少なくフェオフィチン a は多量に含まれていた。一般にクロロフィルは葉体が微アルカリに保たれるとき安定であることがよく知られており, この pH 上昇と短時間の加熱との併用によつて緑色を保持し品質を向上する研究がなされている^{14,17,18,20)}が No. 1~7 がこのような処理を施したか否かは不明である。

次にクロロフィリド a は No. 23 (灰干) を除きまったく含まれていないかまたは少量にすぎなかつた。WHITE ら⁹⁾は塩蔵キュウリの保藏中, pH 6.0 でクロロフィラーゼによるクロロフィリドの形成がみられ pH 低下とともにフェオホルピドが急速に形成されるとしており, CLYDESDAHL²¹⁾はホウレンソウの緑色保持について 68°C でブランチングする際 pH を上昇させクロロフィルをクロロフィリドに転換させることにより Mg-free 誘導体への変換が抑制されるとしているが, 今回の実験で灰干製品にクロロフィリド a に相当する色素が多量に含まれていたことはさらに検討を要する問題であろう。

また保藏中のクロロフィルの退色と水分との関係について LAJALLO ら²²⁾は凍結乾燥ホウレンソウで水分活性の高い程クロロフィルの減少率の大きいことをみており, また朴ら²³⁾も高湿度で保存した干ノリのクロロフィルは乾燥状態に比べて著しく減少することを報告しておりこのことは乾燥ワカメでも当然考慮すべきことと考えられる。

おわりに本研究の実験に協力された本学卒論学生の小久保宏子, 山内美代子, 長坂晴美, 藤田芳子の諸嬢に感謝する。

要 約

1. 市販の乾燥ワカメ葉体の 80% アセトン抽出液の可視部における吸収極大値は色調良好な試料では青色側

Table 2. Contents of Chlorophyll a and its derivatives in dried 'Wakame' products

Specimens No.	Produced districts	Quality of specimens	Colour of acetone ext.	Colour of ethyl ether ext.	Chlorophyll a mg/100 g	Chlorophyllide a mg/100 g	Pheophytin a mg/100 g	Pheophorbide a mg/100 g
1	Naruto	Superior	Brilliant green	Green	268.5	29.4	0	0
2	Naruto	Superior	Brilliant green	Green	237.2	3.2	0	104.9
3	Naruto	Superior	Brilliant green	Green	228.1	0	60.8	34.9
4	Naruto	Superior	Brilliant green	Green	169.8	34.9	77.6	0
5	Naruto	Superior	Green	Yellow-green	131.3	13.9	119.0	2.8
6	Noto	Superior	Green	Yellow-green	120.8	0	68.0	118.8
7	Naruto	Superior	Brilliant green	Green	107.9	39.4	70.2	0
8	Sanriku	Ordinary	Brown-green	Yellow	34.2	0	311.6	66.5
9	Choshi	Ordinary	Brown-green	Yellow	29.1	0	199.9	46.4
10	Hagi	Ordinary	Yellow-green	Yellow-green	23.7	9.9	154.4	6.3
11	Sanriku	Ordinary	Yellow-green	Yellow	21.5	12.1	300.1	45.2
12	Sanriku	Inferior	Yellow-green	Yellow	13.1	13.6	405.0	28.9
13	Hokkaido	Inferior	Yellow-green	Yellow-green	10.2	17.3	443.4	20.8
14	Naruto	Inferior	Yellow-green	Light yellow	8.8	0	232.0	42.2
15	Sado	Inferior	Light yellow-green	Yellow-green	6.5	13.0	293.9	8.3
16	Sanriku	Inferior	Yellow-green	Yellow-green	6.4	0	516.3	59.6
17	Nagasaki	Inferior	Yellow-green	Yellow-green	2.8	9.5	254.8	20.4
18	Naruto	Inferior	Yellow-green	Yellow-green	0	36.1	240.7	0
19	Sanriku	Inferior	Yellow-green	Yellow-green	0	28.8	645.1	0
20		Inferior	Light yellow-green	Yellow-green	0	22.3	496.9	45.7
21	Naruto	Inferior	Yellow-green	Yellow	0	13.4	278.8	21.2
22	Sanriku	Inferior	Yellow-green	Yellow	0	9.2	254.9	12.2
23	Naruto	Superior (Ashed, Haiboshi-wakame)	Green	Green	111.9	172.0	249.2	0

で 425~427.5 nm, 赤色側で 660.5~662 nm, blue/red 率 1.73~1.94 であるのに対し, 色調不良な試料では 406~409.5 nm, 666~667 nm, blue/red 率 2.65~2.97 であつた。これらの結果から前者は主としてクロロフィル a にもとづくものであり, 後者は Mg-free のフェオフィチン a に近いものであることがわかつた。

2. 市販の乾燥ワカメ 23 試料のうち色調良好な製品ではクロロフィル a が多く, 色調不良のものはフェオフィチン a の含量が高いか, クロロフィル d は灰干品を除き少量かまたはまったく含まれなかつた。

文 献

- 高木光造・大石圭一・奥村彩子: 日水誌, **33**, 669-673 (1967).
- 日下部重朗: 日水誌, **33**, 984-987 (1967).
- 日下部重朗: 日水誌, **33**, 988-991 (1967).
- 堀口辰司: 千葉水誌事報, 昭 36・37 年度, 208-218 (1964).
- S. SATO, Y. MIYATA, and S. KUNITOMI: Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., **42**, 337-341 (1976).
- 佐藤照彦・坂本正勝・船岡輝幸: 北水試月報, **26**, 1109-1131 (1969).
- 佐藤照彦・船岡輝幸: 北水試月報, **23**, 359-375 (1966).
- 船岡輝幸・坂本正勝・佐藤照彦: 水試月報, **25**, 524-533 (1968).
- R. C. WHITE, I. D. JONES, and E. GIBBS: *J. Fd Sci.*, **28**, 431-436 (1963).
- R. C. WHITE, I. D. JONES, E. GIBBS, and L. S. BUTTER: *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 773-778 (1972).
- M. F. BACON and M. HOLDEN: *Phytochemistry*, **6**, 193-210 (1967).
- S. W. JEFFREY: *Biochem. J.*, **80**, 336-343 (1961).
- L. P. VERNON: *Anal. Chem.*, **32**, 1144-1150 (1960).
- K. A. BUCKLE and A. EDWARDS: *J. Sci. Fd Agric.*, **21**, 307-312 (1970).
- F. C. PENNINGTON, H. H. STRAIN, W. A. SVEC, and J. J. KATZ: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1418-1426 (1964).
- K. A. BUCKLE and A. EDWARDS: *Phytochemistry*, **8**, 1901-1906 (1969).
- W. C. DIETRICH, F. E. LINDQUIST, J. C. MIERS, G. B. BOHRT, H. J. NEUMANN, and

- W.F. TALBURT: *Food Technol.*, **11**, 109-113 (1957).
- 18) J. P. SWEENEY and M. E. MARTIN: *Food Technol.*, **15**, 263-216 (1961).
- 19) T. D. H. STRICKLAND and T. R. PARSON: Practical Handbook of Seawater Analysis, Bulletin 167, *Fish Res. Bd Canada*, 185-192 (1968).
- 20) S. M. GUPTA and F. J. FRANCIS: *Food Technol.*, **18**, 1645-1648 (1964).
- 21) F. M. CLYDESDALE and F. J. FRANCIS: *Food Technol.*, **22**, 135-138 (1968).
- 22) F. LAJOLLO, S. R. TANNENBAUM, and T. P. LABUZA: *J. Food Sci.*, **36**, 850-853 (1971).
- 23) 朴 榮浩・小泉千秋・野中順三九: 日水誌, **39**, 1045-1049 (1973).