乾海苔における光合成色素含量および全窒素・全遊離アミノ酸・全遊離糖含量の時期的変動と産地間の相違

斎藤宗勝・荒木 繁・桜井武磨・大房 剛

(1974 年 12 月 10 日受理)

Variations in Contents of Photosynthetic Pigments, Total Nitrogen, Total Free Amino Acids and Total Free Sugars in Dried Lavers Obtained at Different Culture Grounds and Harvesting Times

Munekatsu SAITOH*, Shigeru ARAKI*, Takemaro SAKURAI*, and Tuyosi OOHUSA*

Contents of photosynthetic pigments, total nitrogen, free amino acids and free sugars in commercially available dried lavers (ranked "high quality") were examined with special reference to variations due to harvesting time. The materials were products obtained from seven culture grounds: Saga, Fukuoka, Hyōgo (Harima), Hyōgo (Akashi and Awaji), Mie (Kuwana), Mie (Chūnanse) and Aichi, during the period from November, 1972 to April, 1973. Four hundred specimens were subjected to analyses of pigment, and from these, 200 samples were randomly selected for total nitrogen, free amino acids and free sugars. The results obtained are summarized as follows.

1. Contents of chlorophyll *a*, carotenoids and phycoerythrin gradually decreased with harvesting time. The tendency was general in products from all culture grounds tested.

2. Two modes of variation in phycocyanin content were found. One occurred in products from Saga, Fukuoka, Hyōgo (Harima) and Mie (Chūnanse); the variations in phycocyanin content followed the same pattern as those of chlorophyll *a*, carotenoids and phycoerythrin (Saga type). The other was shown by the products from Hyōgo (Akashi and Awaji), Mie (Kuwana) and Aichi. In these, phycocyanin content did not significantly vary or increased slightly with time (Hyōgo type). A variation paralleling that in phycocyanin content occurred in contents of total nitrogen and free amino acids. The results clearly indicate that phycocyanin content is the principal determining factor in the characteristic color of dried laver.

乾海苔の品質は色調・光沢・含有成分の量比などによつて決まることは、既に知られた事実であるが、これらの品質決定因子は産地によつて明らかな相違が見られるほか、収穫する時期による変化も生産地ごとに特色をもっていることが経験的に知られている。乾海苔に含まれる光合成色素をはじめとするいくつかの成分については、原藻の種類・産地・養殖方法・収穫時期・保存状態などでの比較研究が挙げられるが、¹⁻³⁾漁期の進行とともにこれらの成分含量がどう変化するかを、多くの産地間で比較した例は少ない。

また従来の報告は、試料の条件・分析方法および分析結果の表示方法などに一貫性がなく、相互に比較することは困難である。

さらに近年、海苔養殖の主要産地は著しい変遷をとげるとともに技術面における開発も目ざましいものがあり、日々変化を続けている。著者らは、このような状況下で生産されている乾海苔の光合成色素量・全窒

* 山本海苔研究所 (東京都大田区大森東 5-2-12).

Yamamoto Nori Research Laboratory (5-2-12, Oomori-Higashi, Oota-ku, Tokyo).

素量・全遊離アミノ酸量および全遊離糖量について、いくつかの主要産地を対象として、時期的な変化を比較検討した。以下その結果を報告する。

材料および分析方法

色素分析に用いた乾海苔は、愛知県知多半島西岸地区・三重県桑名地区・同中南勢地区・兵庫県明石淡路地区・同播磨地区・佐賀県有明海地区・福岡県有明海地区の5県7地区で昭和47年11月より48年4月までの海苔漁期間に生産されたものを対象とした。品質の評価を示す等級は細分化されており、特定等級の乾海苔のみを全漁期にわたり連続的に得ることは困難であるため、各漁期にとれた乾海苔のうちから上位に等級づけられたもの約400点を用いた。

光合成色素のうち chlorophyll *a* と carotenoids については、乾海苔の90%アセトン抽出液の分光測定値⁹⁾から STRICKLAND and PARSONS の式¹⁰⁾で、phycobilin 色素については、phosphate buffer (pH 6.5, 5×10^{-2} M) 抽出液の分光測定値⁹⁾から土屋らの式⁹⁾で、それぞれ乾燥重量百分率を求めた。

全窒素とアルコール可溶性分画中の全遊離アミノ酸・全遊離糖については、上記の乾海苔試料中から無作為抽出した約200点を対象に分析した。全遊離アミノ酸・全遊離糖は80%熱エタノール抽出液の水溶性分画について、それぞれ YEMM-COCKING のニンヒドリン法¹¹⁾およびフェノール硫酸法¹²⁾により、全窒素量はマイクロケルダール法¹³⁾によつて、いずれも乾燥重量百分率を求めた。

結果および考察

光合成色素量の変動 分析結果は産地別に漁期を追って1ヶ月ごとにまとめ、その平均値をもつて示した。Fig. 1 はこの結果を示したもので、どの産地でも phycocyanin 以外の色素量は漁期初頭に最も多く、漁期末に最小値を示した。佐賀県の漁期初頭の値 (chlorophyll *a*: 0.71%, carotenoids: 0.21%。

Fig. 1. Variations in pigment contents in dried laver obtained from different culture grounds. chl: chlorophyll *a* (○); car: carotenoids (●); ery: phycoerythrin (○); cya: phycocyanin (●).

Fig. 2. Correlations between chlorophyll *a* and carotenoids (A), chlorophyll *a* and phycoerythrin (B), and chlorophyll *a* and phycocyanin (C) observed with products from Saga.

Fig. 3. Correlations between chlorophyll *a* and carotenoids (A), chlorophyll *a* and phycoerythrin (B), and chlorophyll *a* and phycocyanin (C) observed with products from Hyogo (Akashi and Awaji).

phycoerythrin: 4.92%, phycocyanin: 3.24%) は分析した試料中最大であつた。また最小値は、兵庫県播磨地区の漁期末のものであつた (chlorophyll *a*: 0.17%, carotenoids: 0.02%, phycoerythrin: 1.28%, phycocyanin: 1.15%)。産地間における色素量の変動をみると、佐賀県・福岡県・兵庫県播磨地区・三重県中南海地区では、すべての色素量は漁期の進行とともに漸減した。一方、兵庫県明石淡路地区・三重県桑名地区・愛知県では、phycocyanin 含量はほぼ一定あるいは、増加傾向を示した。また、三重県桑名地区では、chlorophyll *a* 含量は漁期後半にほとんど変動しなかつた。

phycocyanin 以外の色素含量の変動は、産地に関係なく漁期初頭に最も多く、漁期の進行とともに漸減し、山川¹⁾・富士川²⁾・佐野¹⁴⁾が報告しているような12~1月の極大は認められず、むしろ敦賀¹⁵⁾の述べている傾向に類似した。このことは養殖方法や技術が当時と比べて大きく変化・進歩したためとも考えられるが、詳細については明らかでない。

次に phycocyanin 含量の时期的変動を比較した結果、産地を2つの型に分けることができた。その一つは、他の色素と同様に漁期初頭から漁期末にかけて漸減する型で、佐賀県・福岡県・兵庫県播磨地区・三重県中南海地区がこれに属する。いま一つは漁期間中 phycocyanin 含量がほぼ一定の値を保つかあるいは増加する型で、兵庫県明石淡路地区・三重県桑名地区・愛知県が挙げられる。以後前者を佐賀型、後者を兵庫型と呼ぶ。phycocyanin は青藍色の光合成色素であり、この色素の含量が漁期を通じて増加または一定の値をとり、一方、他の色素量が減少すると、それだけ phycocyanin の青藍色が色調に強く影響をおよぼす結果となり、いわゆる“黒地”と呼ばれている色調を維持する要因となる。このことは、製品について経験的に知られている“産地による色調特性”すなわち佐賀型に属す産地の乾海苔は一般に赤地であり、兵庫県に属す兵庫県明石淡路地区のものは特に黒地で、しかも漁期の進行とともに黒味を増し続けることを裏付けるものであろう。したがって、両型間の特性は

Fig. 4. Variations in total nitrogen (●), total free amino acids (○) and total free sugars (◎) contents in products from Saga (A) and Hyōgo (B).

phycocyanin 含量の変動と密接な関連をもつていると考えられる。さらに前者は漁期後半にいわゆる“色落ち”が起りやすく、後者ではそれがいないことは phycocyanin 含量の大小を誘起する漁場の生育環境と密接に関係するとも考えられる。

また Fig. 2 から佐賀型のものは各色素含量とも漁期の間に大幅な変動を示すのに対し、Fig. 3 に示した兵庫型のものでは比較的狭い範囲にとどまっている。漁期初頭と漁期末との間の変動幅は、chlorophyll *a*・carotenoids では、その最大は兵庫県播磨地区、最小は福岡県でみられ、phycobilin 色素では、phycoerythrin・phycocyanin とともに佐賀県のものが最大で、phycoerythrin の最小は三重県桑名地区と兵庫県明石淡路地区、phycocyanin の最小は兵庫県明石淡路地区でみられた。この変動幅に関する結果は、佐賀県や兵庫県播磨地区の乾海苔が色の濃さにおいて極端な変化を示すが、福岡県・三重県桑名地区・兵庫県明石淡路地区のものは比較的安定しているという実態と良く一致した。

全窒素量・全遊離アミノ酸量・全遊離糖量の変動
乾海苔中の全窒素量・全遊離アミノ酸量・全遊離糖量について分析した結果を Fig. 4 に示した。全窒素量と全遊離アミノ酸量についても、色素組成で認

Table 1. Correlation coefficients between total nitrogen content and pigment contents in dried lavers obtained from Saga and Hyōgo

	Amount of sample	chlorophyll <i>a</i>	carotenoids	phycoerythrin	phycocyanin
Saga	48	0.86	0.77	0.84	0.82
Hyōgo	49	0.27	0.26	0.56	0.28

められたと同様な2型が認められ、それぞれに属す地区も同一であつた。すなわち兵庫型では常に一定の含量を維持するのに対し、佐賀型では漁期とともに漸減する結果を得た。しかし全遊離糖量では両型間に顕著な差は認められなかつた。最近三重県（主に中南勢）の乾海苔で野田⁹⁾が得た結果は、本分析の佐賀型に一致するものであつた。また色素含量と全窒素含量の相関を佐野¹⁰⁾は宮城県産の海苔について報告している。本分析では佐賀型のもので各色素含量と全窒素含量との間に強い正の相関が認められ、佐野の結果と一致したが、兵庫型のものでは有意な相関は認められなかつた (Table 1)。

以上、色素量および全窒素量・全遊離アミノ酸量の時期的変動から産地を大きく佐賀・兵庫の両型に分けることができた。しかし、さらに詳細にわたつて検討してみれば、三重県桑名地区・中南勢地区のような中間的な型も考慮する必要があるかもしれない。また本分析は上級の製品を対象とした結果であり、これをすべての製品に適用するには、さらに検討を加えねばならない。このような産地間の相違が現われる原因は、製造過程に誘起されるとも考えられる*が、養殖時の栄養塩類の量・水温・照度など多くの因子が関与しているという報告^{4,15,16)}もある。これらについても今後検討を重ねていきたい。

要 約

昭和47年11月より48年4月までに7産地で生産された乾海苔について光合成色素含量・全窒素含量・全遊離アミノ酸含量・全遊離糖含量の分析を行なつた。色素分析は上級品400点について、また全窒素・全遊離アミノ酸・全遊離糖は200点について実施した。その結果以下の知見を得た。

1. chlorophyll *a*・carotenoids・phycoerythrin 含量は、どの産地でも漁期初頭に最大で、以後漸減し漁期末に最小となつた。

2. phycocyanin 含量については、漁期初頭から漸減する産地と、漁期を通じてあまり変動しないか、あるいは多少増加する産地の2型を認め、前者を佐賀型、後者を兵庫型とした。

3. 全窒素量・全遊離アミノ酸量については、佐賀型で漁期初頭から末にむかつて漸減するのに対し、兵庫型では変動せず、両型間で明らかな相違をみた。これは色素分析の結果と一致するものであつた。なお全遊離糖量では顕著な差はみられなかつた。

以上の結果から、経験的に知られている各産地乾海苔の色調特性を良く説明することができ、これらの特性が特に phycocyanin 含量と密接な関連をもつことがわかつた。

本研究をおこなうに際し、終始御指導いただいた東京大学海洋研究所藤田善彦助教授・東北大学須藤俊造教授ならびに東京教育大学西沢一俊教授にたいし深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山川健重: 本誌, 18, 478~482 (1953).
- 2) 富士川 豊・柏田研一: 同誌, 2, 159~161 (1933).
- 3) 土屋靖彦・鈴木芳夫・佐々木 劭: 同誌, 27, 919~933 (1961).
- 4) 岩崎英雄: 広島大学水産産学部紀要, 6, 133~211 (1965).
- 5) 岩本康三・吉田多摩夫・有賀裕勝・里見雅子: 海苔増殖振興会会報, 海苔増殖振興会, 1967, pp. 12~15.

* 野田 (日本水産学会, 昭和49年秋季大会, 京都)

- 6) 菊地 嶺・藤井 豊・平尾秀一・野口栄三郎：同誌，1967，pp. 30~35.
- 7) 朴 栄浩・小泉千秋・野口順三九：本誌，39，1045~1049 (1973).
- 8) 野田宏行：同誌，37，30~34 (1971).
- 9) 斎藤宗勝・大房 剛：藻類，22，130-133 (1974).
- 10) J. D. H. STRICKLAND and T. R. PARSONS: Practical Handbook of Seawater Analysis, Bull. 167, 1st ed., Fish. Res. Bd. Canada, Ottawa, 1968, pp. 185-192.
- 11) 日本化学会：実験化学講座 23 卷 生物化学 I, 第 3 版，丸善，東京，1970，pp. 126~130.
- 12) 日本化学会；同書，第 3 版，丸善，東京，1970，pp. 421~422.
- 13) 日本化学会：同書，第 3 版，丸善，東京，1970，pp. 32~36.
- 14) 佐野 孝：東北水研研究報告，No. 5，64~78 (1955).
- 15) 敦賀花人：内海水研研究報告，No. 22，1~26 (1963).
- 16) 佐野 孝：東北水研研究報告，No. 4，243~261 (1955).