

---

 総 説
 

---

## 海 藻 の 色

広 田 望\*

## 1. はじめに

水中に生育する藻類のなかで緑藻、褐藻、紅藻類はその種類が極めて多くそれぞれ数千種が知られている。これらのうち緑藻類は淡水産のものが多く、褐藻および紅藻類ではその大部分が海産性である。海水にはこの他藍(ラン)藻類、珪藻類、渦鞭毛藻類など主としてプランクトン生活をするものが生育しており、これらは魚類や他の水産動物の餌料として重要なものであるが、有用藻類に付着してその品質を低下させたり、異常大量発生していわゆる赤潮の原因となり沿岸漁業に損害を与えるなどの弊害を及ぼす場合もある。我々が食用その他に利用している海藻類はその種類に限られており、緑藻類ではアオノリ、ヒトエグサ、褐藻類ではマツモ、モヅク、コンブ、ワカメ、ヒジキなど、紅藻類ではアマノリ属、テングサ、フノリ、オゴノリ、ツノマタなどであるが、アサクサノリ、コンブ、ワカメ、テングサなど養殖により生産性の向上を図っているものもある。我国の沿岸に生育する海藻はコンブ、エゾイシゲ、ヒバマタ、ギンナンソウなどの亜寒帯性、ツノマタ、アラメ、カジメ、ヒジキ、ホンダワラなどの温帯性、イワヅタ、サボテングサなどの亜熱帯性などその種類も多い。またその垂直分布は一般に最も浅い所には緑藻類が、ついで褐藻類、最も深い所には紅藻類というような順となっているが、たとえば緑藻類のヤブレグサのように潮間帯より深い漸深帯に生育する種類もある。

海藻は陸上植物と異なり根から栄養分を吸収することはできないが、海水中に含まれる栄養塩類は葉状体の表面から取入れられる。一方海藻は陸上植物と同様体内における代謝作用により生長するが、またクロロフィルや

その他の光合成色素を有し光のエネルギーを吸収して同化作用を行い炭水化物を作る。本稿では海藻類に含まれる光合成色素のうち主としてクロロフィルを中心としその量や変性物の動向、乾燥品における色素の変化などについて述べることにする。

## 2. 海藻の色と含有色素の役割

緑藻、褐藻、紅藻はその名が示すとおりそれぞれ生の状態で緑色、茶褐色、紅色を呈しているが、これはそれぞれに含まれる主要な色素の呈色度に影響され、たとえば緑藻類はクロロフィルa、褐藻類はフコキサンチン、紅藻類はフィコビリンの色が表われるものであると考えられている。これら海藻の有する色素の種類は海藻が生育する環境と密接な関係のあることが古くから知られていた。すなわち水深の浅い所では太陽の光線はそのままかあるいは赤色光を主体としたものであり、したがってこれらの光を吸収しやすいクロロフィルa、bを多く含んでいる。水深が深くなるにつれて赤色光は海水に吸収される結果、透過光は青色光が主体となるため深所に生育する海藻は、青緑色側に吸収極大を有する色素を多量に含有すると考えられる。Emerson<sup>1)</sup>はクロロフィルと同様カロチノイドに吸収する光も光合成に有効であることを見出したが、さらに短波長側の光と長波長側の光を同時に照射したときの光合成速度は別々に照射したときの速度の和より大となることをみており、紅藻や藍藻に含まれるクロロフィルaとフィコビリんに吸収される光の間に相乗作用のあることを明らかにした<sup>2)</sup>。これより先 Hill<sup>3)</sup>は摩砕した緑葉の液汁にシュウ酸第二鉄を加えて光を照射するとO<sub>2</sub>の発生と第二鉄が還元されることを発見して光化学反応と電子伝達反応が光合成反応で行われることを証明した。Duysens<sup>4)</sup>は紅藻類に含ま

\* 昭和女子大学家政学部生活科学科

## 海藻の色

れるクロロフィルaとフィコエリスリンに吸収される波長の異なる二種類の光がチトクロムfの酸化還元に関与することを見出し、光合成に二つの反応系が存在することを裏付けた。この反応は光合成反応系Ⅰと反応系Ⅱに区別されるが、系Ⅰの色素系には680~700nmの光で励起されるクロロフィルaがその役割を果し、また系Ⅱではクロロフィルa, bを含む色素系Ⅱが650~670nmの光で励起される。しかしこれらの色素は全体の極く一部であり他の色素分子は光を吸収しそのエネルギーを反応中心に伝達する働きを有すると考えられている。

いうまでもなく光合成反応は光のエネルギーを植物がその体内に取り入れて生物学的に利用し得る化学的自由エネルギーに変える反応と定義されるが、緑色高等植物、多細胞性の緑藻、褐藻、紅藻、単細胞性の鞭毛藻、珪藻、ミドリ虫、原核生物である藍藻や光合成細菌などが光合成を行う生物である。光合成は緑色植物や多くの藻類では細胞内のクロロプラスト内で行われるが、このクロロプラスト内部のラメラやグラナ層およびストロマ中に光合成色素や電子伝達に必要な酵素系が含まれている。クロロプラストに光が照射されると、クロロフィルやその他の補助色素の分子は光量子を吸収して励起され、色素分子の電子のいくつかは高エネルギー準位に持ち上げられ、離脱して電子受容体を還元する。このようにして電子を失ったクロロフィル分子は電子供与体から電子が供給される。このように植物の光合成反応はまず色素が光を吸収することによって始まるがその色素はクロロフィ

ル以外にも前記フィコビリンのほかカロチノイド色素たとえば褐藻類のフコキサンチンも光エネルギーの吸収にあずかることが知られている。

以上のように海藻類に含まれる主な色素はいずれも光合成に何らかの形で関係するものと考えられるが、それらの色素を第1表<sup>9)</sup>に示す。この表からも明らかなように、いずれの種類もクロロフィルaを含んでおり光合成反応に重要な役割を果すが他のクロロフィルとしては緑藻にはb、褐藻類にはcが含まれている。クロロフィルaは一般には緑藻が最も多く、ついで褐藻、紅藻の順に含量が低くなるが、後述するように同じ緑藻や褐藻のなかでもその含量に差がみられ、また同一藻体内でもその部位によって違いがみられる。クロロフィルcは褐藻類のほか、珪藻類、渦鞭毛藻類、黄色鞭毛藻類などに広く分布しているが、DuttonとManning<sup>7)</sup>は珪藻類で黄色光(500~600nm)と赤色光(600~690nm)の両域に同じ光合成反応効果を有することを見出し、Strain<sup>8)</sup>はクロロフィルcの吸収極大が500~600nm域にあることから高等植物のクロロフィルbと同様光合成反応における補助色素としての役割を果すとした。このクロロフィルcはJeffrey<sup>9-11)</sup>, Strain<sup>12)</sup>, Dougherty<sup>13)</sup>, Wasley<sup>14)</sup>によってc<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>の存在が明らかにされており、またクロロフィルcのaに対するモル比(a/c)は褐藻類で平均3.55であることも知られている<sup>10,15)</sup>。

カロチノイド色素については、カロチン類ではβ-カロチンはいずれの藻類にも含まれておりα-カロチンは緑藻と紅藻にわずかに含まれているに過ぎない。キサントフィル類では緑藻と褐藻ではその組成にかなりの差がみられ、緑藻ではルテインが主体を占めるほかゼアキサンチン、ビオラキサンチン、ネオキサンチンが少量存在するが、褐藻ではフコキサンチンが主でビオラキサンチンなどが少量含まれている。フコキサンチンの吸収スペクトルにおける極大値は二硫化炭素溶液中510, 477, 445 nmを示す。

一方、紅藻や藍藻には水溶性色素タンパクのフィコビリンの存在がみられる。このフィコビルインはフィコエリスロビン、フィコシアノビルイン、フィコウロビルンなどの総称であり胆汁色素と同様、開環テトラピロール化合物として青色のフィコシアニンやアロフィコシアニン、赤色のフィコエリスリンを形成しその含量の差によって紅藻や藍藻の色調が決定する。これらの色素タンパクはFe, Mg, Cuなどの金属は含まず光には敏感で特にアルカリ性では急速に脱色する。フィコシアニンの吸収極大値は551~553, 613~617nmでありフィコエリスリンは492~498, 537~545, 562~565nmである。これらのフ

第1表 藻類に含まれる色素の種類(池森<sup>9)</sup>)

| 色 素        | 緑 藻 | 褐 藻 | 紅 藻 | 藍 藻 |
|------------|-----|-----|-----|-----|
| クロロフィルa    | +++ | +++ | +++ | +++ |
| クロロフィルb    | ++  |     |     |     |
| クロロフィルc    |     |     |     |     |
| クロロフィルd    |     | +   | ±   |     |
| α-カロチン     | +   |     | +   |     |
| β-カロチン     | +++ | +++ | +++ | +++ |
| ルテイン       | +++ |     | ++  | ±   |
| ゼアキサンチン    | +   |     | +   |     |
| ビオラキサンチン   | +   | +   | +   |     |
| ネオキサンチン    | +   | +   |     |     |
| フコキサンチン    |     | +++ |     |     |
| ネオフコキサンチン  |     | +   |     |     |
| ダイアトキサンチン  |     | +   |     |     |
| ミキソキサントフィル |     |     |     | +++ |
| R-フィコエリスリン |     |     | +++ |     |
| R-フィコシアニン  |     |     | +   |     |
| C-フィコエリスリン |     |     |     | +   |
| C-フィコシアニン  |     |     |     | +++ |

フィコビリタンパクは紅藻や藍藻ではその分子が集合してフィコビリゾームという粒子を作りチラコイド膜の表面に並んで存在する。

以上のように海藻の種類によって色素の種類や量も異なるが、同一種のアナアオサでも環境によって色素も変化するもので池森<sup>16)</sup>はこのことについて詳細な研究を行っている。すなわち潮間帯上部に生育するボタンアオサについて海水に浸漬しているときと干潮時に干出しているときの葉体から得たメタノール抽出液の吸収スペクトルを調べた結果、特に青色光域の極大値に明らかな差がみられ、前者の435nmのピークが後者では425nmに移動し、また前者ではカロチノイドに由来する470nmのピークが大きく現れたのに対し後者ではこのピークが低くなった。クロロフィルaのみでなくbについても同様干出時には吸収スペクトルが変化するが、この藻体を海水に浸漬すると再びもとの正常なスペクトルに戻ることから干出時におけるクロロフィルをResting Chlorophyll(R-Chl)と名付けている。このR-Chlはアナアオサではみられないが強度の乾燥状態におかれたヒトエグサやヒラアオノリなどではみられている。紅藻類でもこのR-Chl aはマルバアマノリ、フクロフノリなどで観察されたが、イシゲイロロ、ヒジキなどの褐藻類ではこの現象はまったくみられなかった。

### 3. 褐藻類の部位によるクロロフィル含量

池森<sup>17)</sup>はワカメの部位における生体スペクトルについてしらべ、最も生育段階の進んだ部分はクロロフィルaよりもフコキサンチンを多く含むと考えられる吸収を示したのに対し、根元に近い若い葉体部ではクロロフィルaの吸収が主であり、この傾向は孢子葉でさらに著しいことをみている。またクロロフィルaおよびcの含量については両者とも孢子葉が最も多く頂上部の葉体が最低

の値を示したことを報告している。

著者ら<sup>18)</sup>は横須賀の安浦海岸で採取した養殖ワカメの葉状体(frond)、メカブ(sporophyll)、中肋(mid rib)について無水物中のクロロフィルaおよびcの含量をJeffreyら<sup>19)</sup>の方法で測定したところ第2表に示すように両者とも葉状体が最も多くクロロフィルaはメカブの3倍強、クロロフィルcも3倍弱を示した。またホンダワラ、フシスジモク、ヤツマタモク、スギモクなどの葉状体と気胞のクロロフィルaとcを測定したところクロロフィルaの量についてはフシスジモクの葉状体と気胞で大きな差はみられなかったほかはいずれも葉状体の方が大きな値を示した。一方クロロフィルcについてもヤツマタモクで大きな差はみられなかったほかは葉状体の方が大きな値を示した。なおこの表からわかるように同じ褐藻類でもクロロフィルaとcの含量に差があることは明らかである。

### 4. 乾海苔の品質と色素の関係

海苔(のり)はアマノリ(*Porphyra*)に含まれる紅藻類であり、前述のようにクロロフィルa、カロチノイドのほか色素タンパクが含有されているが、これらの色素の含量と品質の間には密接な関係のあることが知られている。乾海苔中のフィコビリンの抽出と定量については土屋<sup>20)</sup>、斎藤<sup>21)</sup>の報告があるが、平田<sup>22)</sup>は海苔フィコビリ色素の簡易定量法について研究し、海苔の品質評価にはフィコシアニン、フィコエリスリンとともにアロフィコシアニンの量も考慮する必要のあること、市販の乾海苔は高級品ほどフィコビリ色素の含有率の高いことを明らかにしている。また高橋<sup>23)</sup>も同様の研究を行い、焼海苔では熱に不安定なフィコビリンは微量しか含まれていないが、乾海苔ではフィコビリンの含量は価格と相関を示し乾海苔の品質評価と価値は色調によって決定されることを明らかにした。

一方乾海苔を高湿度の条件で貯蔵すると色沢、香味などの悪変により品質が低下するが、朴<sup>24)</sup>はこの問題について研究し次のような結果を得ている。すなわちクロロフィルをComer<sup>25)</sup>の方法で測定したが、低湿度下で貯蔵した場合では45日間で色素の残存率は91%であったのに対し高湿度下では41%残存したに過ぎなかった。またエーテル抽出液の吸収スペクトルを比較すると高湿度の場合著しく変化しており、430nmのピークは短波長側に、660nmは長波長側に移行した。そこでWhite<sup>26)</sup>の方法でクロロフィルを分離し測定したところクロロフィルの残存率はさらに低く同条件でわずかに20%に過ぎなかった。これに対しカロチノイドは比較的安定で45日間の貯蔵で低湿度と高湿度で約13%の差を生じた。また

第2表 褐藻類のクロロフィルaとクロロフィルCの含量

| 褐藻類    | 部位  | クロロ<br>フィルa<br>mg/100g<br>(無水物) | クロロ<br>フィルc<br>mg/100g<br>(無水物) | モル比<br>a/c |
|--------|-----|---------------------------------|---------------------------------|------------|
| ワカメ    | 葉状体 | 1035.7                          | 101.5                           | 6.82       |
|        | 孢子葉 | 325.4                           | 39.5                            | 5.60       |
|        | 中肋  | 235.6                           | 27.9                            | 5.72       |
| ホンダワラ  | 葉状体 | 1230.4                          | 109.2                           | 7.73       |
|        | 気胞  | 516.7                           | 81.2                            | 4.35       |
| フシスジモク | 葉状体 | 543.6                           | 190.3                           | 1.89       |
|        | 気胞  | 500.8                           | 86.5                            | 3.94       |
| ヤツマタモク | 葉状体 | 206.6                           | 18.9                            | 7.45       |
|        | 気胞  | 162.3                           | 18.3                            | 5.87       |
| スギモク   | 葉状体 | 352.9                           | 25.2                            | 9.63       |
|        | 気胞  | 67.1                            | 4.7                             | 9.38       |

## 海 藻 の 色

フィコビルリンはさらに安定で貯蔵中の湿度にあまり影響を受けなかった。緑葉植物の乾燥品を空气中で保存する際、水分活性(Aw)の大きいほどクロロフィルが変性することが知られており<sup>27)</sup>この場合の変化はクロロフィルがフェオフィチンに変ることが観察されている<sup>28)</sup>。

## 5. 乾燥ワカメの品質とクロロフィルの関係

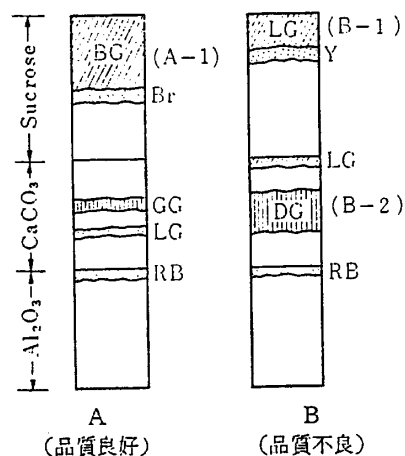
乾燥ワカメの品質は乾燥海苔と同様、主として五官によって決められているが、その藻体が黒味を帯び含水した際、緑色を呈するのが優良とされている。市販の乾燥ワカメについてその品質とクロロフィルとの関係をしらべたような結果を得た<sup>29)</sup>。すなわち葉状体のアセトン抽出液の吸収スペクトルにおける赤色部、青色部の吸収極大値の位置および両極大値の吸光度比(blue/red)をみると、品質良好な試料は赤色側では660.5~662nmに、青色側では425~427.5nmにそれぞれピークが存在し、品質不良品では664.5~666.5nmと前者に比し長波長側に、また青色側では406~409nmと短波長側に存在した。クロロフィルaの主ピークはアセトン溶液中で662.5~665nm, 430nmであり<sup>30,31)</sup>、フェオフィチンaではそれぞれ666~667nm, 409nmであることが知られている<sup>32)</sup>。またフェオホルビドaもフェオフィチンaと主ピークの位置がほぼ同じである<sup>33)</sup>ことからみて、ポルフィリン環に結合しているフィテル基の有無よりもクロロフィル分子中Mg原子のH<sup>+</sup>による置換が吸収スペクトルに影響を与えることが明らかである。

次に赤色側極大値に対する青色側極大値の吸光度の比(blue/redの率)をみると品質良好な試料が1.73~1.94を示したのに対し、不良品では2.65~2.97と高い値を示した。この比率はクロロフィルがフェオフィチンに変ると増加することが知られており<sup>32)</sup>、クロロフィルaでは1.24(アセトン溶液), 1.28(エーテル溶液)<sup>30)</sup>, 1.30(エー

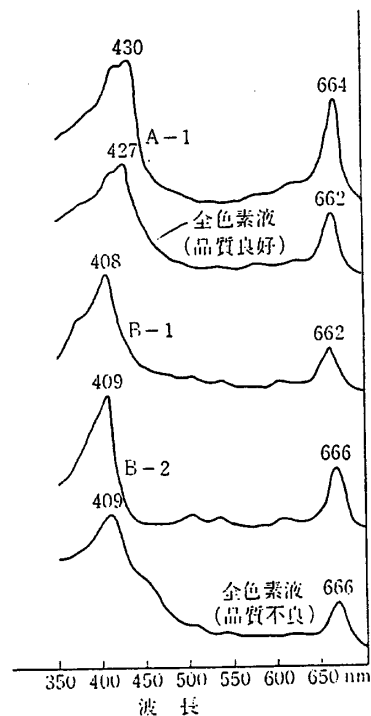
テル溶液)<sup>34)</sup>に対しフェオフィチンaは2.03~2.09(エーテル溶液)であることが知られている<sup>28,34)</sup>。

以上のことから品質良好な乾燥ワカメの色調は主としてクロロフィルaに基づくものであり、反面不良品はクロロフィルaのフェオフィチンaに変換した割合の大きいことがうかがえる。次に品質の良好および不良な試料のアセトン抽出色素をカラムで分離した結果を第1図に示すが、蔗糖区に吸着された青緑色のクロロフィルaは品質良好試料(A)に著しく多く、不良試料(B)には極めて少なかった。またCaCO<sub>3</sub>区に吸着されたフェオフィチンaから成る分離帯はAでは少量であったがBではその量も多く灰黒色を呈していた。これらの色素の吸収スペクトルは第2図に示すように品質良好試料のアセトン抽出液(全色素液)の吸収スペクトルは蔗糖に吸着されたA-1と類似したパターンを示している。このA-1は664, 430nmの主ピークとblue/red率1.39であることからクロロフィルaと考えられ、したがって全色素液もクロロフィルaが主体であるといえよう。一方品質不良試料の全色素液の吸収スペクトルはその極大値の位置がB-2と極めて類似している。B-2のスペクトルはその主ピークが666, 409nm, blue/red率2.14であることからフェオフィチンaが主体である<sup>30,33)</sup>と考えられるから全色素液もフェオフィチンaから成ることが明らかである。

また乾燥ワカメのクロロフィルaおよびその誘導体の含量と品質の関係をしらべた結果<sup>29)</sup>の概要を次に述べる。すなわち色調良好な試料群(7試料)のアセトン抽出液



第1図 乾燥ワカメのアセトン抽出色素のカラムクロマトグラム  
BG(青緑色), Br(褐色), GG(灰緑色), LG(淡緑色)  
RB(赤褐色), Y(黄色), DG(暗緑色)



第2図 カラムクロマトグラフィー(第1図)で分離した乾燥ワカメの色素の吸収スペクトル

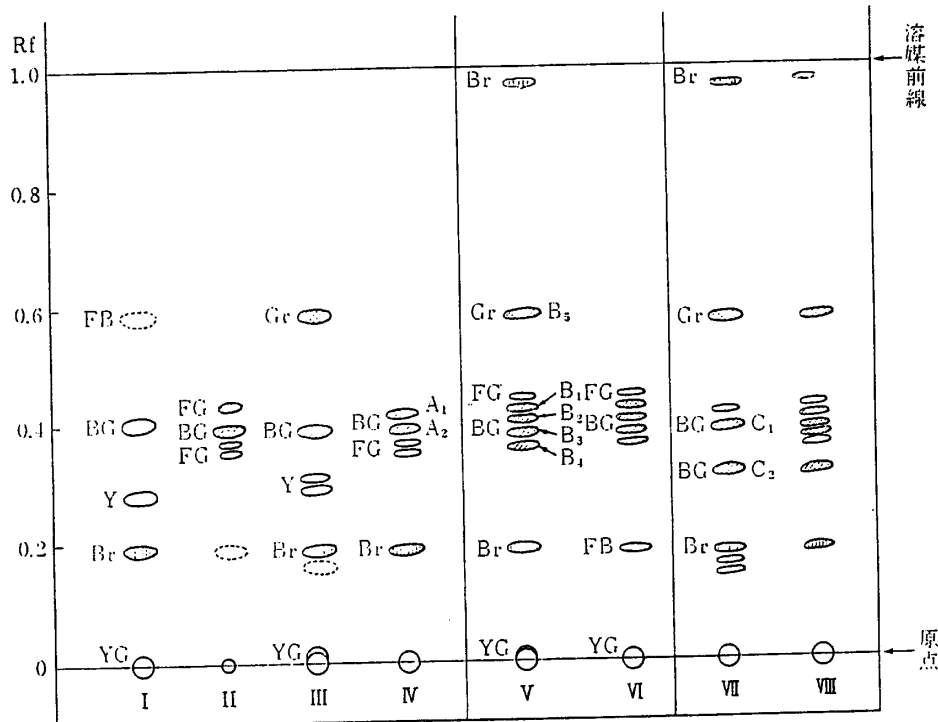
およびエーテル溶液は鮮緑色を呈しており、クロロフィル a 量は 268.5~107.9mg/100g であり、フェオフィチン a は一般に少量であった。また普通品 (4 試料) はクロロフィル a は 34.2~21.5mg/100g と少なく、フェオフィチン a は逆に 311.6~154.4mg/100g と多量存在していた。このクロロフィル a とフェオフィチン a の関係は品質不良品 (11 試料) についてはさらに顕著に表われクロロフィル a の 13.1~0mg/100g に対しフェオフィチン a は 645.1~232.0mg/100g と極めて多量存在していた。一方、クロロフィル d は一般に少量で、品質との相関はみられなかった。一般にクロロフィルは植物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、pH の上昇と短時間加熱の併用によって緑色を保持し品質を向上させる研究が行なわれている<sup>33,35-37)</sup>が、日下部<sup>38,39)</sup>は生ワカメを 3% 食塩中 75°C、5 秒間加熱、乾燥後 5 箇月間暗所に貯蔵したものの保色効果が大であり、Ca(OH)<sub>2</sub> で pH を 9.5 に調整し同様の処理を行なったものも緑色保持は良好であること、Ca(OH)<sub>2</sub> と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用い塩蔵したワカメの緑色は同様保持されることをみて

いる。

一方、著者<sup>39)</sup>は品質のよい灰干ワカメにはクロロフィル a は 111.9mg/100g と、さほど多くは含まれていなかったがクロロフィル d は 172.0mg/100g と多く含まれていた。Clydesdahl ら<sup>40)</sup>はホウレン草を 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ル d 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、この点についてはさらに検討の要があろう。

#### 6. 沱紙並びに薄層クロマトグラフィーによる色素の分離とクロロフィルの変性化合物

Holden<sup>41)</sup>はクロロフィルやその変性物の分離にペーパークロマトグラフィーを用いる方法を述べているが、Strain ら<sup>42,43)</sup>も一次元および二次元ペーパークロマトグラフィーによるクロロプラスト中の色素の分離について論じている。Michel-Wolwertz と Sironval<sup>44)</sup>はクロレラ抽出色素により沱紙上で本来のクロロフィル a, b の近くに、いくつかのクロロフィル類似物の存在を認めている。また Jeffrey<sup>31)</sup>は二次元のペーパークロマトグラ



第3図 ワカメ抽出色素のTLC (シリカゲル薄層)

- I. 生鮮ワカメの全色素液 (エーテル溶液)
- II. 蔗糖カラムで分離した生鮮ワカメのクロロフィル a 画分 (エーテル溶液)
- III. I の全色素液 (エーテル溶液) を 5°C、2 週間暗所で放置したもの
- IV. II のクロロフィル a 画分のエーテル溶液を 5°C、2 週間暗所で放置したもの
- V. 品質良好な乾燥ワカメの全色素液 (エーテル溶液)
- VI. 蔗糖カラムで分離した品質良好な乾燥ワカメのクロロフィル a 画分 (エーテル溶液)
- VII. 灰干ワカメの全色素液 (エーテル溶液)
- VIII. VII の全色素液 (エーテル溶液) を 5°C、72 時間暗所で放置したもの

備考: FB (淡青色), BG (青緑色), Y (黄色), Br (褐色), YG (黄緑色), FG (淡緑色), Gr (灰色)

## 海藻の色

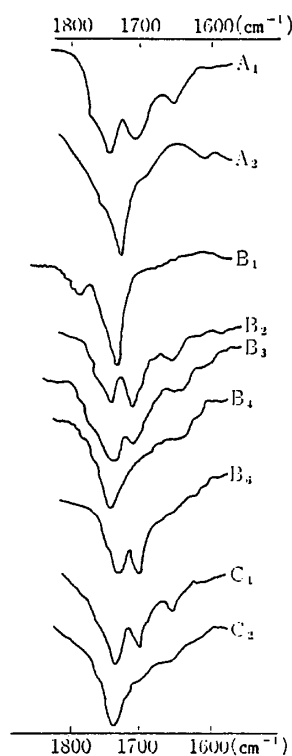
フィーを一次元に4% n-プロパノールを含む石油エーテルで、二次元を30%クロロホルムを含む石油エーテルで展開することによって藻類中の色素を分離した。池森ら<sup>45)</sup>は次の方法で二次元ペーパークロマトグラフィーを行っている。すなわち緑藻、褐藻、紅藻類の葉体を細切したのち塩基性MgCO<sub>3</sub>を含む100%メタノールで色素を抽出しエーテルに転溶させ濃縮したものを色素液とし、0.5%のn-プロパノールを含むn-ヘキサン、エーテル(70:30, v/v)で一次元の展開を行い、ついでn-ヘキサン、クロロホルム(60:40, v/v)で二次元の展開を行って良好な結果を得ている。

一方、薄層クロマトグラフィーによる光合成色素の分離については、ColmanとVishniac<sup>46)</sup>は蔗糖薄層を用いて二次元のクロマトを行い、またNuttingら<sup>47)</sup>は同様の方法でクロロフィルとフェオフィチンの分離を行った。Schneider<sup>48)</sup>はセルロース薄層を用いクロロフィルa, bおよびフェオフィチンa, bの分離を二種の展開剤により行った。Bunt<sup>49)</sup>はKieselguhr Gを用い藻類の色素を分離したが、LynnCoとSchanderl<sup>50)</sup>はシリカゲルGを用いクロロフィル、クロロフィルド、フェオフィチンの分離に3種の展開剤の比較を行っている。

Jeffrey<sup>10,11)</sup>は緑藻、褐藻、珪藻、鞭毛藻などの色素を蔗糖薄層で分離しカロチン、クロロフィルa, b, c, ルテイン、ビオラキサンチン、フコキサンチン、ネオフコキサンチン、ペリジニンなどの確認をした。またセルロース薄層により展開剤として20%アセトンを含む石油エーテルを用いクロロフィルおよびその誘導体の分離を行っている。さらにポリエチレン薄層によりアセトン、水(9:1, v/v)を用いクロロフィルc<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>の分離に成功し、この方法によって各藻類に含まれるc<sub>1</sub>とc<sub>2</sub>の比を求めている。

緑葉植物を保存する際クロロフィルは葉体の酸性化や不飽和脂肪酸から生ずるヒドロ過酸化物の影響でその退色が促進されることが知られており<sup>51-54)</sup>、また葉体やその色素抽出液の加熱あるいは抽出に用いる有機溶媒の作用によってクロロフィルの変性物を生ずるとの報告<sup>30)</sup>もある。著者はワカメ抽出色素のシリカゲル薄層によるクロマトグラフィーをn-ヘキサン、エーテル、アセトン(6:3:2, v/v)を展開剤として行った際クロロフィルaと思われる位置に極めて近接して二個ないし数個の青緑色を呈するクロロフィルaの変性物と考えられるスポットを観察した<sup>55)</sup>。この現象は第3図に示すように生鮮ワカメにおいてはみられなかったが、乾燥ワカメ、灰干ワカメなどからの抽出色素や生鮮ワカメから分離したクロロフィルaのエーテル溶液を冷暗所(5°C)で二週間放置

したものについては観察された。これらのうち冷暗所で放置した区分から分離されたA<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>はその吸収スペクトルの極大値およびblue/red率から、いずれもクロロフィルaかそれに近い構造を有するものと考えられ、0.01N-KOHに対する不溶性やフィトールの確認などからも裏付けられるが、両者のIR-スペクトルには差異がみられる(第4図参照)。すなわちA<sub>1</sub>は1740, 1700cm<sup>-1</sup>の主ピークと1650cm<sup>-1</sup>付近にも弱い吸収がみられたのに対し、A<sub>2</sub>は1720cm<sup>-1</sup>に強い吸収があり、1650cm<sup>-1</sup>付近にはみられなかった。Katzら<sup>56,57)</sup>はCCl<sub>4</sub>溶液におけるIRスペクトルにおいてクロロフィルaの二個のエステル状CO<sub>2</sub>基は1736cm<sup>-1</sup>に、C-10におけるケトン態



第4図 TLC(第3図)で分離したワカメのクロロフィルaとその変性物のIRスペクトル(CCl<sub>4</sub>溶液)

CO基は1700cm<sup>-1</sup>にピークが現われ、1650cm<sup>-1</sup>付近の吸収は非極性溶媒におけるクロロフィル分子中のMgと他のクロロフィル分子のCO基との配位結合によって生ずるaggregation peakであり、Mg-freeのクロロフィル誘導体にはこのピークはみられず、1740, 1710cm<sup>-1</sup>付近の吸収が現われるとしているが、A<sub>2</sub>は薄層上の色調および位置、吸収極大値、blue/red率(1.29)などからもMg-free誘導体たとえばフェオフィチンaとは考えられなかった。

シリカゲルTLCにおけるクロロフィルaのこのような挙動は乾燥ワカメにおいてはさらに顕著でRf0.4を中心に明瞭な4~5個の互に近接した青緑色のスポット(B<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>)を生じた。このうちB<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>はいずれも吸収スペクトルのパターンは類似しておりクロロフィルaかその変性物と考えられる。B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>はblue/red率の高いこと、フィトールの確認できなかったこと、特にB<sub>1</sub>は1700, 1650cm<sup>-1</sup>付近のIR-スペクトルの吸収がみられなかったことからフェオホルビドaに近いと考えられるが、B<sub>2</sub>はむしろB<sub>3</sub>に近いIR-スペクトルを有していた。B<sub>3</sub>は吸収スペクトルおよびblue/red率から本来のクロロフィルaに最も近いと考えられ、IR-スペクトルもA<sub>1</sub>に近いパターンを示した。これに対しB<sub>4</sub>はB<sub>1</sub>~B<sub>3</sub>と著しく異な

り655, 410nmに極大値を有し blue/red 率は3.15を示した。LynnCo ら<sup>59)</sup>は bell pepper などのアセトン抽出液からクロロフィル a より薄層上移動速度のおそいクロロフィル様物質 (655, 418nm) をセルロース薄層で分離し isocyclic 環の変化した変性物と推定したが、これらの変性物はクロロフィルのアロメル化<sup>59)</sup>によっても生ずるが、クロロフィル a 分子中の C-10 の  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  基に基づく変性物とも推定される。

## 7. おわりに

はじめに述べたように、海藻の色はその藻体に含まれる主要な色素の呈色によって左右されるが、その色調は生育環境 (海の深度) に密接な関係があり、赤色光を主として吸収する色素を有する藻類はその補色である緑色を呈し、逆に青緑色を吸収する色素を有するものは紅色または褐色を呈する。このことは各種の藻類が水の深さに応じて波長の異なる光を利用し光合成反応を行うことを意味しており、太陽のエネルギーを最大限に利用するための機能を有することを示している。このように海水という特殊な環境に生育する藻類は陸上植物と異なる色素組成を有することは当然であるが、この点について Nakamura ら<sup>60)</sup>は海水産緑藻類に含まれるクロロフィル a と b のモル比 a/b が高等陸上植物や淡水産緑藻のそれよりも低率であり、さらに光化学系 I と II における a/b も低く、また全クロロプラスト中の P-700 に対するクロロフィルの比率が同様低いことをみている。この Chl/P-700 の率が弱光下で生育する陰生植物では通常的高等植物よりも高いことから緑藻類が単に弱光下に生育する植物群に属するものではなく、海水産緑藻類の特質であるとしている。ともあれ海藻類は光合成反応によって陸上植物と同様デンプンあるいはデンプン類似物を生産し体内に貯蔵するほか多くの種類の炭水化物を多量に含んでいる。現在、我々は海洋で生産されている海藻のうち極めてわずかししか利用していない。これらの海藻の炭水化物をたとえば炭化水素に変えるなどの処理を行い、燃料その他のエネルギー源として利用の方法を考えることは、とりもなおさず太陽エネルギーの利用に直結すると考えられる。

## 文 献

- 1) R. Emerson and C. M. Lewis : Am. J. Botan., **30**, 165 (1943)
- 2) R. Emerson, R. V. Chalmers, C. Cederstrand and M. Brody : Science, **123**, 673 (1956)
- 3) 加藤栄 : 光合成入門 共立出版 (1973)
- 4) R. Hill : Proc. Roy. Soc., **127**, 192 (1939)

- 5) L. M. M. Duysens, J. Ames and B. M. Kamp : Nature, **190**, 510 (1961)
- 6) 池森雅彦 : 金沢大学日本海域研究所報告 (No.5), **31** (1973)
- 7) H. G. Dutton and W. H. Manning : Am. J. Botany, **28**, 516 (1941)
- 8) H. H. Strain : Science, **112**, 161 (1950)
- 9) S. W. Jeffrey : Biochim. Biophys. Acta, **162**, 271 (1968)
- 10) S. W. Jeffrey : Biochim. Biophys. Acta, **177**, 456 (1969)
- 11) S. W. Jeffrey : Biochim. Biophys. Acta, **279**, 15 (1972)
- 12) H. H. Strain, B. T. Cope, G. N. McDonald, W. A. Svec and J. J. Katz : Phytochemistry, **10**, 1109 (1971)
- 13) R. C. Dougherty, H. H. Strain, W. A. Svec, R. A. Uphaus and J. J. Katz : J. Am. Chem. Soc., **92**, 2826 (1970)
- 14) J. W. F. Wasley, W. T. Scott and A. S. Holt : Can. J. Biochem., **48**, 376 (1970)
- 15) S. W. Jeffrey : J. Phycology, **12**, 349 (1976)
- 16) 池森雅彦 : 金沢大学日本海域研究所報告 (No.5), **52** (1973)
- 17) 池森雅彦 : 金沢大学日本海域研究所報告 (No.6), **20** (1974)
- 18) 広田望・松本いづみ : 日水誌, **46**, 845 (1980)
- 19) S. W. Jeffrey and G. F. Humphrey : Biochem. Physiol. Pflanzen, **167**, 191 (1975)
- 20) 土屋靖彦・鈴木芳夫・佐々木勲 : 日水誌, **27**, 919 (1961)
- 21) 斎藤宗勝・大房剛 : 藻類, **22**, 130 (1974)
- 22) 平田孝・石谷孝佑・竹山恵美子・兵藤道子・古木美恵子 : 食品工誌, **25**, 584 (1978)
- 23) 高橋敦子・姫野道子・竹山恵美子・兵藤道子・古木美恵子・新井玲子・工藤育代・三谷絵美・福島正子・岡本奨 : 昭和女子大学生活科学紀要 (No. 478), **68** (1979)
- 24) 朴栄浩・小泉千秋・野中順三九 : 日水誌, **39**, 1045 (1973)
- 25) C. L. Comer, F. P. Zscheile : Plant Physiol., **17**, 198 (1942)
- 26) R. C. White, I. D. Jones and E. Gibbs : J. Food Sci., **28**, 431 (1963)
- 27) F. LaJollo, S. R. Tannenbaum and T. P. Labuza :

## 海藻の色

- J. Food Sci., **36**, 850 (1971)
- 28) K. A. Buckle and R. A. Edwards : *Phytochemistry*, **8**, 1901 (1969)
- 29) 広田望 : *日水誌*, **44**, 1003 (1978)
- 30) M. F. Bacon and M. Holden : *Phytochemistry*, **6**, 193 (1967)
- 31) S. W. Jeffrey : *Biochem. J.*, **80**, 336 (1961)
- 32) L. P. Vernon : *Anal. Chem.*, **32**, 1144 (1960)
- 33) K. A. Buckle and A. Edwards : *J. Sci. Fd Agric.*, **21**, 307 (1970)
- 34) F. C. Pennington, H. H. Strain, W. A. Svec and J. J. Katz : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1418 (1964)
- 35) W. C. Dietrich, F. E. Lindquist, J. C. Miers, G. B. Bohert, H. J. Neuman and W. F. Talburt : *Food Technol.*, **11**, 109 (1957)
- 36) J. P. Sweeny and M. E. Martin : *Food Technol.*, **15**, 263 (1961)
- 37) S. M. Gupte and F. J. Francis : *Food Technol.*, **18**, 1645 (1964)
- 38) 日下部重朗 : *日水誌*, **33**, 984 (1967)
- 39) 日下部重朗 : *日水誌*, **33**, 988 (1967)
- 40) F. M. Clydesdahl and F. J. Francis : *Food Technol.*, **22**, 135 (1968)
- 41) M. Holden : *Biochim. Biophys. Acta*, **56**, 378 (1962)
- 42) H. H. Strain, J. Sherma, F. L. Benton and J. J. Katz : *Biochim. Biophys. Acta*, **109**, 1 (1965)
- 43) H. H. Strain, J. Sherma, F. L. Benton and J. J. Katz : *Biochim. Biophys. Acta*, **109**, 16 (1965)
- 44) M. R. Michel-Wolwertz and C. Sironval : *Biochim. Biophys. Acta*, **94**, 330 (1965)
- 45) 池森雅彦・新崎盛敏 : *藻類*, **25**, 54 (1977)
- 46) B. Colman and W. Vishniac : *Biochim. Biophys. Acta*, **82**, 616 (1964)
- 47) M. Nutting, M. Voet and R. Becker : *Anal. Chem.*, **37**, 445 (1965)
- 48) H. A. W. Schneider : *J. Chromatog.*, **21**, 448 (1966)
- 49) J. S. Bunt : *Nature*, **203**, 1261 (1964)
- 50) D. Y. C. Lynn Co and H. Schanderl : *J. Chromatog.*, **26**, 442 (1967)
- 51) G. C. Walker : *J. Food Sci.*, **29**, 383 (1964)
- 52) G. C. Walker : *J. Food Sci.*, **29**, 389 (1964)
- 53) M. Holden : *J. Sci. Fd Agric.*, **16**, 312 (1965)
- 54) A. Pinsky, S. Grossman and M. Trop : *J. Food Sci.*, **36**, 571 (1971)
- 55) 広田望 : *日水誌*, **44**, 1009 (1978)
- 56) J. J. Katz, G. L. Gross, F. C. Pennington, M. R. Thomas and H. H. Strain : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3801 (1963)
- 57) F. C. Pennington, H. H. Strain, W. A. Svec and J. J. Katz : *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3875 (1967)
- 58) D. Y. C. Lynn Co and S. H. Schanderel : *Phytochemistry*, **6**, 145 (1967)
- 59) L. G. Johnston and W. F. Watson : *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1203 (1956)
- 60) K. Nakamura, T. Ogawa and K. Shibata : *Biochim. Biophys. Acta*, **423**, 227 (1977)