

ノ ー ト

乾燥のり中の元素含量とクロロフィル含量指標 SPAD 値との相関性

長濱 敏子¹, 張 経 華¹, 大脇 博樹², 石橋 康弘³,
藤田 雄二⁴, 山崎 素直^{®1}

Relationship between the metal contents and the chlorophyll SPAD values in dried sea laver

Toshiko NAGAHAMA¹, Jinghua ZHANG¹, Hiroki OHWAKI²,
Yasuhiro ISHIBASHI³, Yuji FUJITA⁴ and Sunao YAMAZAKI¹

¹ Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

² Industrial Technology Center of Nagasaki, 2-1303-8, Ikeda, Omura-shi, Nagasaki 856-0026

³ Environmental Protection Center, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

⁴ Faculty of Fisheries, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

(Received 9 May 2003, Accepted 4 December 2003)

To evaluate the relationship between the metal and chlorophyll contents in dried sea lavers (*nori*), analyses of metals by ICP-AES and chlorophyll content by a Minolta chlorophyll meter, as expressed by the SPAD value, were performed. Seventy dried sea laver samples including color fading lavers were products from Ariake Sea. The correlations between the contents of Fe, Zn, Mn and the SPAD values was confirmed with the coefficient (*R*) being 0.774, 0.707 and 0.564, respectively. It was suggested that the SPAD value could be applicable to evaluate the quality of dried sea lavers.

Keywords : chlorophyll; *nori*; sea laver; SPAD; trace metals.

1 緒 言

のりはタンパク質をはじめ糖質, ビタミン類, ミネラルなど, たくさんの栄養素を含んだ健康食品であり, 我が国の食生活に不可欠なものである. 世界一の生産量を誇る日本では, のりの養殖事業の発展に伴い, その生産過程の管理, 商品の品質評価及び流通などの領域において様々な研究が進められている¹⁾²⁾.

のりの化学的組成は産地や生育の季節で異なり, また乾燥のりの製造過程によって差異を生じる. のりの品質評価については専門の検査員によって味・色・香り・艶・形態・重量・歯切れなどが官能試験的にチェックされ, 等級

が付けられる. その等級は全国的に統一されたものではなく, 細かい部分は各都道府県や協同組合単位ごとに決められており, 多いところでは200にも及ぶ等級に分けられ, かなり複雑である. のりの味の決め手になる主な成分はタンパク質であることから, 最近では等級を見分けるためのタンパク質含量や水分などの簡便測定機器も開発されているが, まだ専門検査員の五感にはかなわないのが現状である. のりの良しあしは食べ心地で決まるが, 人間の感覚による判断と科学分析の結果との関係はまだ明確ではない²⁾³⁾.

従来, 我々がのりと呼んでいるものは, 原始紅藻類に属する. 市場に流通するのりはほとんど養殖のりであり, その種類はすべて単層で柔らかく, 色調も紫紅色, 黒紫色, 橙紫色, 紺紫色等で, 品種及び生育環境によって変化する. 一般に色の黒いものは高級品と言われているが, 必ずしも味との関係は明確ではない. のりの細胞中にはクロロフィルやカロチノイドなどの光合成色素, フィコエリスリン, フ

¹ 長崎大学環境科学部: 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

² 長崎県工業技術センター: 856-0026 長崎県大村市池田 2-1303-8

³ 長崎大学環境保全センター: 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

⁴ 長崎大学水産学部: 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

イコシアニン, アロフィコシアニンなど複数の色素タンパク質が含まれ, 両者は光合成色素集合体を形成している。のりの黒い色はこれらが組み合わされて生まれたものである⁴⁾⁵⁾。本研究では九州産の乾燥のりを実験材料として, その微量元素含量とクロロフィル量(葉緑素計の SPAD 値)を計測し, 幾つかの必須微量元素と SPAD 値との関係を調べた。

2 実 験

2・1 装置と試薬

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析装置は堀場製 ULTIMA2 を使用して Al, Cd, Cr, Ni, Pb, Fe, Zn, Mn, Cu の 9 元素を定量した。のり試料の分解には MILESTONE 製 MLS-1200MEGA マイクロウェーブ分解装置を用いた。クロロフィル含量の測定にはミノルタ製 SPAD-502 葉緑素計 (SPAD 値) を用いた。

元素分析用標準液及び有害金属測定用硝酸はナカライテスク製を使用した。過酸化水素水は三徳化学工業製の試薬特級を用いた。脱イオン水は Milli-Q (日本ミリポア製) を使用した。

2・2 試料の採取

のり試料は, 2001 年 11 月から 2003 年 1 月にかけて九州の有明海で生産された乾燥のり 70 種を収集した。その中に熊本県産 3 種類, 佐賀県産 29 種類, 福岡県産 38 種類が含まれた。この中には商品化されていない色落ちのりも含まれる。これらをビニル袋に入れて密封し, 冷凍保存した。

2・3 試料の前処理と測定

試料の分解: すべて 2 連で行った。80°C, 24 時間再乾燥したのり 0.5 g に硝酸 8 ml, 過酸化水素水 2 ml を加え, マイクロウェーブ装置で湿式灰化した。分解終了後, 分解液を脱イオン水で 50 ml に希釈し, ICP 発光分析に供した⁶⁾。2 連の平均値から元素含量を求めた。

クロロフィル含量: SPAD-502 葉緑素計ではクロロフィルの吸収として 650 nm, バックグラウンドとして吸収のない 940 nm の吸光度を測定し, その差をクロロフィル量 (SPAD 値) として表現した⁷⁾。通常 SPAD 値はクロロフィル量に換算することなく用いられているので, ここでもそのまま用いた。SPAD 値は, 付属のリーディングチェッカーを用いて, 使用の都度校正した。本実験では 1 枚ののりについて 5 か所測定し, その平均値を求めた。

水分含量: のりを 1 g 量り, 80°C のオープンで 24 時間かけて乾燥後, その重量を測って水分含量に換算した。

のり試料中の元素含量はすべて乾燥重で表示し, SPAD 値との相関性は EXCEL により計算・処理した⁸⁾。

3 結果と考察

3・1 のりの色落ちと SPAD 値について

緒言で述べたように, のりの色の程度は様々である。近年, 有明海で大発生した“のりの色落ち”が示すように, のりの色は品質評価の最重要項目である。収集した乾燥のりの中には正常なものから色落ちにより商品化できないものまで含まれる。葉緑素計の測定範囲は -9.9 ~ 199 SPAD であるが, のり 1 枚に対して測定結果はおおよそ 20 ~ 80 SPAD の範囲で変化した。黒味が強く色が深いのりでは, SPAD 値は 60 前後から 80 ぐらいまでを示し, 色落ちがひどい試料では 20 ~ 30 SPAD の値を示した。これらの中間色の試料は 40 ~ 50 SPAD を示した。全体として乾燥のり試料は 3 段階に大別でき, 目視による分類結果とよく一致した。更にのり製品の厚さのばらつきによる SPAD 値への影響を検討した。18 ~ 74 SPAD の範囲にある試料 12 枚を無作為に選び単位面積当たりの重さ (比重) を測定したところ, $8.2 \pm 1.1 \text{ mg/cm}^2$ となった。この試料を 1 枚ずつ 5 回測定したときの SPAD 値の相対標準偏差は 6.2% 以下となった。したがって, 厚さのばらつきによる SPAD 値の変動もこの範囲に含まれる。以上の結果から, 葉緑素計による SPAD 値は再現性もよく, 簡便・迅速な方法として有効であることが分かった。

3・2 のりの微量元素量と SPAD 値との関係

本実験では 9 元素を測定したが, そのうち Al, Cd, Cr, Ni, Pb は検出限界以下であった。したがって, 結果として Fe, Zn, Mn, Cu の 4 元素を定量した。これらの元素濃度と SPAD 値との重相関係数 (R) は, $Fe = 0.774$, $Zn = 0.707$, $Mn = 0.564$, $Cu = 0.290$ であった。その値から Fe, Zn, Mn の 3 つの元素にクロロフィル量との正の相関が見られ, 特に Fe はクロロフィル量との正相関が強かった。EXCEL による結果を Fig. 1 に示した。

Fe, Zn, Mn はいずれも植物の必須微量元素であり, 欠乏すると代謝異常や成長阻害などの欠乏症が起こる。特に Fe と Mn はクロロフィルの生合成及び光合成に深く関与している⁹⁾。

Fe は植物の微量元素の中で最も含有量が高く, 光合成や呼吸系を構成するチトクロム類, 鉄硫黄タンパク質, フラビンタンパク質中の活性中心にあって電子伝達を媒介するとともに, 多くの酸化還元酵素の活性中心を構成する。Fe は, その他にクロロフィルの生合成に触媒として関与している。クロロフィルの合成経路のうち Fe はポルフィリノーゲンからプロトポルフィリノーゲンが生成される段階, δ -アミノレブリン酸の生合成の段階で関与することが分かっている。したがって, Fe が不足するとクロロフィルの含有量が低下することが考えられる¹⁰⁾。

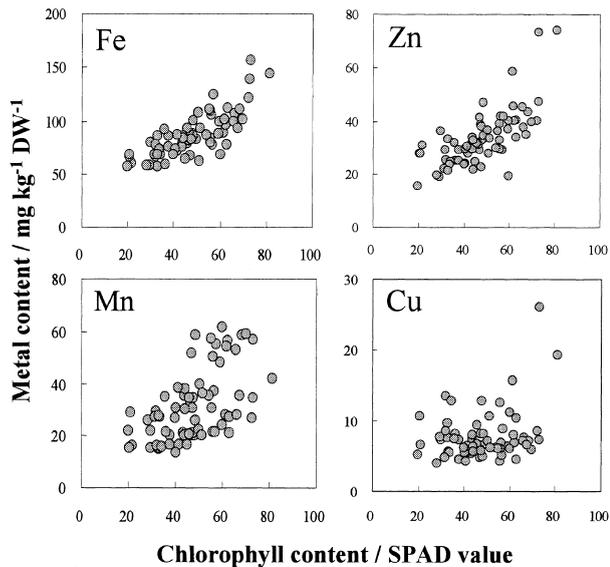


Fig. 1 Relationship between trace metal content and SPAD value in dried sea lavers

Seventy samples were measured. Each spot represents the average value of both 5 SPAD values measured in one sheet of dried sea laver and two different runs of metal analysis.

Mn の特に重要な機能は酸素発生複合体としての役割である。チラコイドの光合成系の PS II には 4 つの Mn イオンを持つ金属タンパク質 (Mn クラスター) が存在する。この酵素は光合成の初期段階で, PS II において水を酸素と電子に分解し, 生じた電子は P680 のクロロフィル a に伝達される。したがって, Mn 欠乏は光合成能の低下に直接関係してくる。

Zn は Zn 酵素として普遍的に存在しており, DNA,

RNA, タンパク質の合成に必須である。したがって, Zn 欠乏は生長抑制に関与している。

以上のことから, Fe, Zn, Mn の量とクロロフィル量とが相関していること, 並びにこれらの元素が色素及び色素タンパク質の合成あるいは機能発現に関与していることが示された。今後両者の関係を更に明確にする予定である。また, 色素生成量がのりの正常な生育を示す指標となること, 及び別の実験で著者らはのりタンパク質量と SPAD 値が相関することを確認していることから, 今後は SPAD 値によるのりの品質評価を考察する予定である。

本研究は財団法人東京応化科学技術振興財団の平成 14 年度 (第 16 回) 研究助成により行われた。

文 献

- 1) 吉田忠生: “海苔の生物学”, 能登谷正浩編, p. 2 (2000), (成山堂).
- 2) 大房 剛: “図説海苔産業の現状と将来”, p. 174 (2001), (成山堂).
- 3) 光洋通商社: “海苔水分濃度測定器”, (2001), 技術資料.
- 4) 藤田善彦: “藻類の生態”, 秋山 優編, p. 23 (1986), (内田老鶴圃).
- 5) 池内昌彦: “植物生理工学”, 宮地重遠, 大森正之編, p. 7 (1998), (丸善).
- 6) 日本ゼネラル社: “MILESTONE APPLICATION NOTE”, コード 229, 技術資料.
- 7) ミノルタ計測事業部, 葉緑素計 SPAD-502 取扱説明書, p. 19, 技術資料.
- 8) 室 淳子, 石村貞夫: “EXCEL でやさしく学ぶ多変量解析”, p. 69 (2001), (東京図書).
- 9) H. W. Heldt: “植物生化学”, 金井龍二訳, p. 52 (1999), (シュプリンガー・フェアラーク東京).
- 10) 茅野充男, 小畑 仁: “現代植物生理学(5)物質の輸送と貯蔵”, 茅野充男編, p. 89 (1991), (朝倉書店).