

キャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィーによる スサビノリ不けん化物の分析と 加熱したアサクサノリの脂質組成の変動

加藤 信子

緒言

近年のアサクサノリ（薄く干しあげた板状のもの）の原料は殆どスサビノリ *Porphyra yezoensis* であり、潮間帯上層において養殖されている紅藻類の海藻である。この海藻には 0.7~1.0% 程度の脂質が含有される。本脂質のステロールと脂肪酸組成については報告したが¹⁾、汎用されているパックドカラムを用いたガスクロマトグラフィー (GC) のため、ピークの分離が不十分であった。この点、分離能の優れたキャピラリーカラムを用いて、相対保持時間 1.070 (β -コレスタノールの保持時間を 1 としたとき) のピークについて再検討した。

また、アサクサノリのステロール組成は、コレステロールを主ステロールとし、脂肪酸は、エイコサペンタエン酸など高度不飽和脂肪酸を多量に含有した。これら脂質成分を有するアサクサノリを我々が食する場合、火の上で“あぶる”という加熱処理をする。この時の温度は、140~160°C であり²⁾、クロロフィル a, β -カロチン, ルテイン, フィコエリトリン, フィコシアニン等の光合成色素³⁾を持っているアサクサノリの黒紫色は、緑色に変化する。そこで、この温度における、加熱による脂質成分、特に、コレステロールおよび脂肪酸の変動を調べ、2, 3 の知見を得たので合わせて報告する。

実験方法

1. 実験材料

三重県松阪港沖で養殖されているスサビノリを 1983 年 2 月に採取したものと、それを薄く干し板状にしたアサクサノリ (a) と、この (a) を 150°C の定温乾燥器内で均一に緑に変色する

まで加熱した焼きアサクサノリ (b) を実験に供した。

2. 脂質の抽出と遊離型およびエステル型ステロールの分画

スサビノリ, アサクサノリ (a) そしてアサクサノリ (b) は、既報⁴⁾に従って n-ヘキサン抽出物を得た。これを遊離型とエステル型に分画した。

3. 不けん化物および脂肪酸の調製

ステロール画分を含有する不けん化物の調製および脂肪酸のメチルエステル誘導体は、既報⁵⁾に従って行った。

4. ステロールおよび脂肪酸の定量

1) GC 法 不けん化物に内部標準物質として、5 β -コレスタン (Sigma) を添加した後、トリメチルシリル化剤 TMS-HT (東京化成 K.K.) を用いて誘導体を調製し、GC にて測定した。装置は、GC-8 A (島津製作所)、検出器は FID であった。カラムは、OV-17 (G-SCOT) 20m ガラスキャピラリーカラムと、Diasolid zs, 80~100 mesh を充填した 2m ガラスカラムを使用した。カラム温度は、キャピラリーカラムの場合は、260°C、パックドカラムは、250°C であった。脂肪酸メチルエステルは、15% EGSS-X, 60~80 mesh (ガスクロ工業 K.K.) を充填した 2m ガラスカラム、カラム温度 180°C で行った。ピーク定量は、島津クロマトパック C-R1A で行った。

2) TLC-デンシトメトリー法 不けん化物をベンゼン-酢酸エチル (80:20) を展開溶媒として、TLC-プレート (Kieselgel 60, Merck) 上に展開させたのち、50% 硫酸試薬を噴霧して、105°C で加熱発色させたプレートを TLC スキャナー, CS-920 (島津製作所) を用いて 354nm で

測定した。

5. ステロールの同定

ガスクロマトグラム上に分離された各ステロールは、標品のGCによる分析および文献値⁶⁾の相対保持時間の比較、また、GC-MSによって行った。分析条件は、既報⁴⁾に従った。

結果および考察

1. キャピラリーカラムとパックドカラムによるステロールの分離

TMS化したスサビノリの不けん化物のガスクロマトグラムをFig. 1に示す。キャピラリーカラム Fig. 1 (A)と、パックドカラム Fig. 1 (B)とでは、ピークの見分けは異なり、キャピラリーカラムの場合は、微量成分を入れると12ピークを検知した。一方、パックドカラムは、7ピークであった。(B)が前報に報告した46.9%と

40.4%のピークである。この2つのピークが、キャピラリーでは4つのピークに分離し、それぞれ、ピーク3はコレステロール、ピーク4は α -トコフェロール、ピーク5はブラシカステロール、ピーク6はデズモステロールと同定した。この4成分で全不けん化物の89.12%を占めており、これは(B)の2つのピークで87.30%と非常に近似した数値である。また、TLC-デンシトメトリーによる分析においても、不けん化物に対するステロールの含有濃度は90.23%で、前二者と近似した結果であったが、GCの場合のように各組成を分離定量することはできなかった。

キャピラリーカラムで検知したその他の微量成分は、ピーク1は δ -トコフェロール、ピーク2はC₂₆ステロール、ピーク7はカンペステロール、ピーク8は24-メチレンコレステロール、ピ

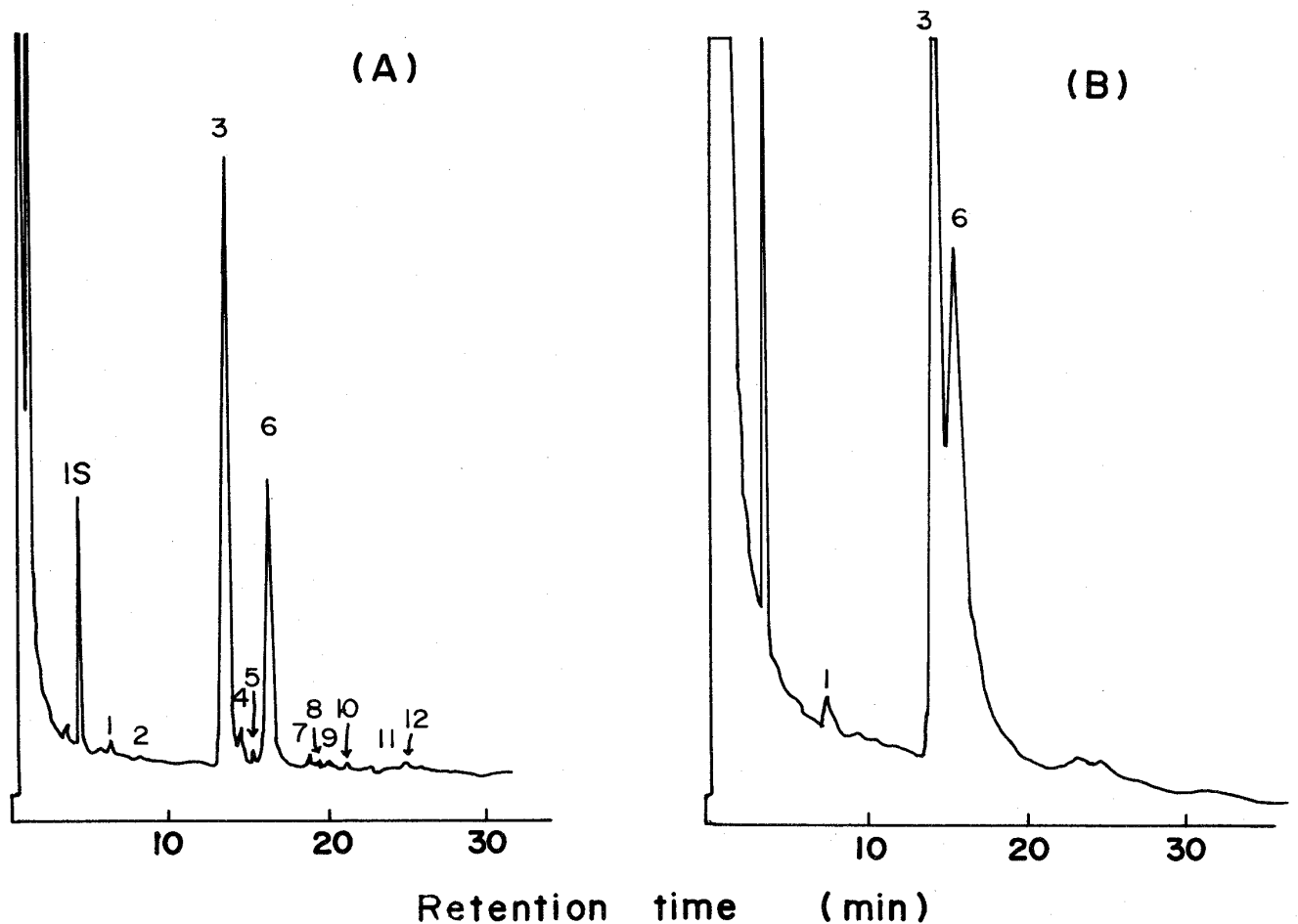


Fig. 1. Gas chromatograms of trimethylsilylated unsaponifiable matter in *Porphyra yezoensis*. (A): using 20m of OV-17 capillary column. (B): using 2m of Diasolid zs packed column.

ーク9はスチグマステロール、ピーク10は β -シストテロール、ピーク11はフコステロール、ピーク12はイソフコステロールで、0.31~0.94%の濃度で含有すると分析し、その分離能に大きな差が出た。

なお、ピーク4については、標品 α -, β -, γ -, δ -Toc (エイザイ, 提供) のGCおよびGC-MSの比較により同定し、 m/e 430 (74%, M^+ , $C_{29}H_{50}O_2$) に強い分子イオンピークを示し、 m/e 165 と m/e 205 が主なフラグメントであった。また、ピーク6は、GC-MSによる分析で [m/e 384 (69%, M^+ , $C_{27}H_{44}O$), 369 (61%, M^+-CH_3), 351 (31%, $M^+-CH_3-H_2O$), 300 (36%, $M^+-C_6H_{12}$), 271 (100%, $M^+-C_8H_{15}-2H$)] が主なフラグメントであった。これは、マス・ス

ペクトルデータ⁷⁾ および Brooksら⁸⁾ のデズモステロールのフラグメントと一致し、また、紅藻類ワツナギソウ⁹⁾の主ステロールのMSデータとも一致した。よってピーク6は、デズモステロールと同定した。これらのマススペクトルをFig. 2, Fig. 3に示す。

以上のように、スサビノリ、アサクサノリはコレステロールとデズモステロールの2成分を主ステロールとして含有し、その他7種のステロールおよびトコフェロール(ビタミンE)を含有した。

2. 加熱処理したアサクサノリの脂質

アサクサノリ (a) のステロール組成および脂肪酸組成は、スサビノリのそれと殆ど近似した含有濃度であった。この (a) と (a) を加熱し

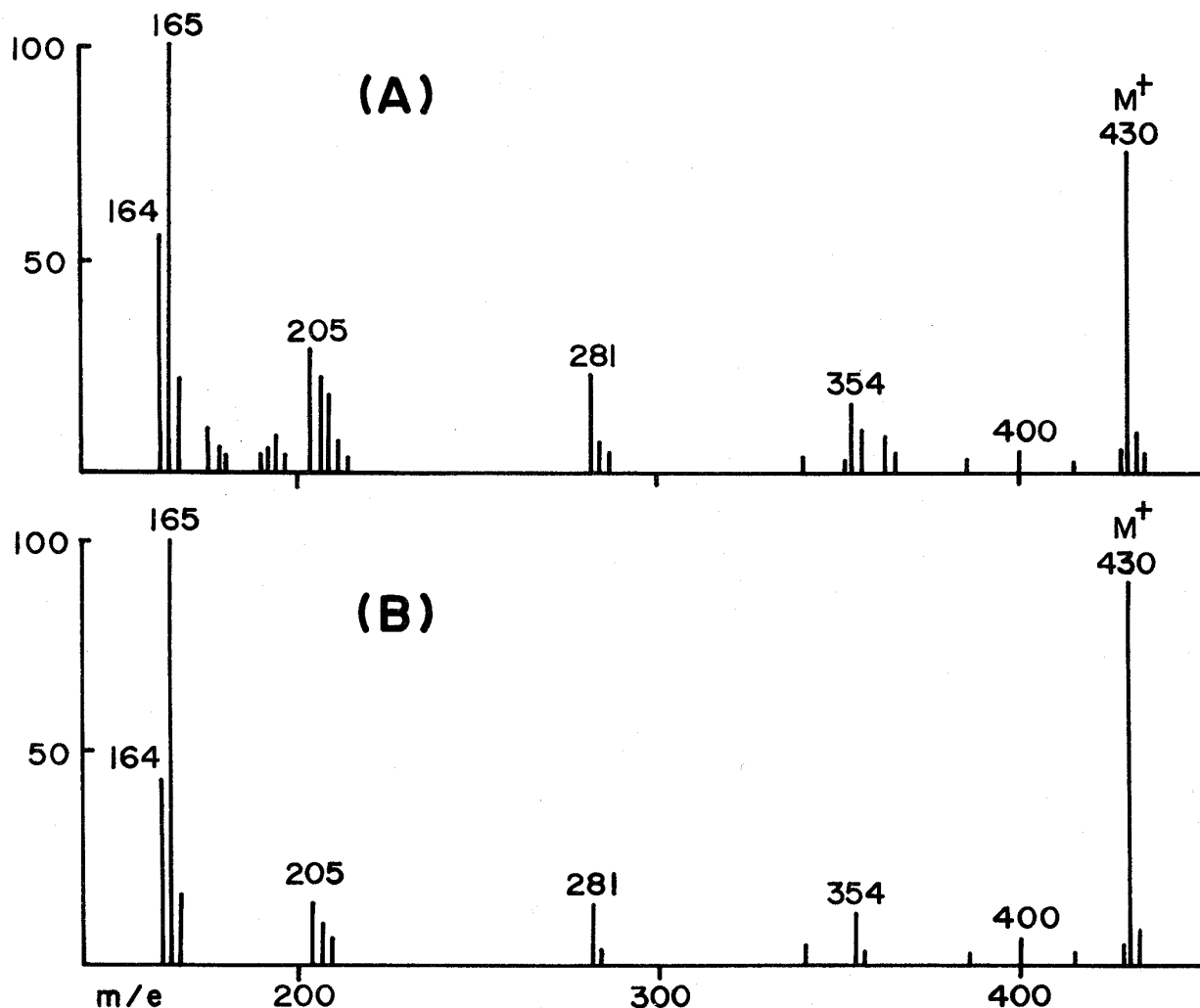


Fig. 2. Mass spectra of α -tocopherol. A shows the spectrum of α -tocopherol prepared from *Porphyra yezoensis*. B shows the spectrum of authentic α -tocopherol.

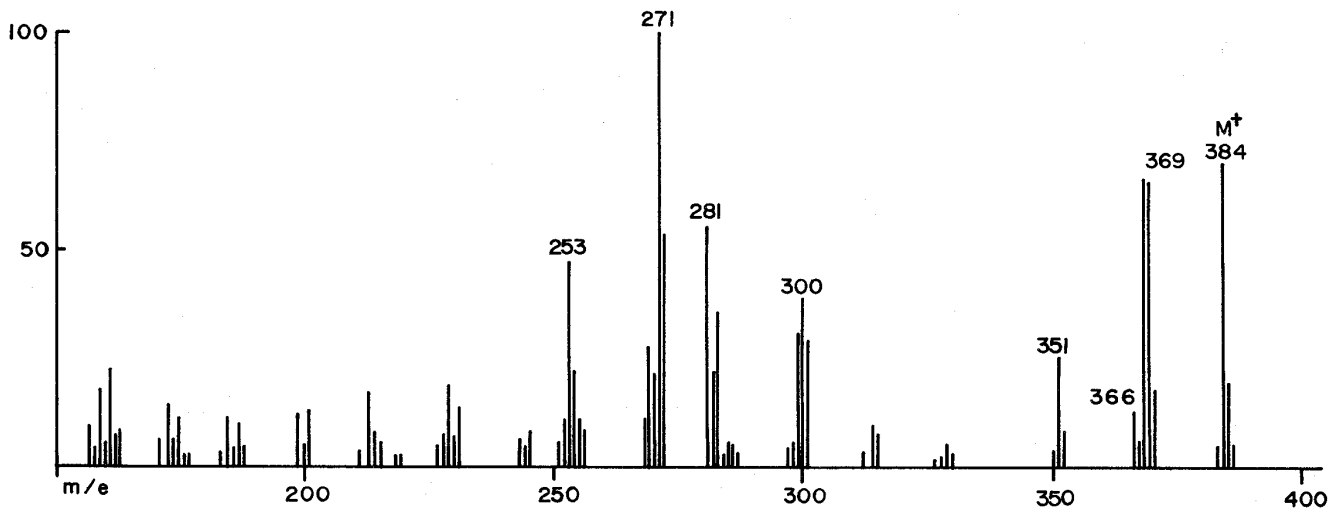


Fig. 3. Mass spectrum of desmosterol prepared from *Porphyra yezoensis*.

たアサクサノリ (b) のステロール、脂肪酸、 α -Toc の含有量を Table 1 に示した。採取直後の生鮮スサビノリのステロールは殆どが遊離型で存在したが、このスサビノリを薄く干し板状にしたアサクサノリ (a) は、遊離型ステロールの 8.8% のエステル型ステロールを含有し、アサクサノリ (b) は 19.2% のエステル型を含有した。即ち、(a) の遊離型ステロールは 11.43mg/100g であるが、加熱した (b) は 4.49mg/100g の含有で、(a) の 39.3% という低い値を示した。同様に、コレステロール含量においても 5.39mg/100g が加熱により 1.95mg/100g となり、その含有は (a) の 36.2% という低値を示した。しかし、エステル型ステロールは (a) が 1.01mg/100g であるのに対し (b) のエステル型は 0.86mg/100g で (a) の 85.1% 残存し、エステル型は加熱による

影響を受けにくいことを示した。即ち、遊離型で存在する不けん化物は 150°C の熱処理により 70% 程度減少するが、エステル型で存在する物質はその影響を受けにくく、加熱に対しかなり安定であることを示した

一方、抗酸化剤として有効な α -トコフェロール量は、(b) は (a) の 21.5% の含有で 78.5% も低い値になった。また、加熱による脂肪酸量の変動をみると (b) は (a) の 84.0% の含有で、加熱による影響は 16% に止った。アサクサノリは、エイコサペンタエン酸 (C_{20:5}) 等の高度不飽和脂肪酸を 70~75% も含有し、更に 140~150°C の加熱にもかかわらず脂肪酸の酸化が抑えられている。これは、 α -Toc が脂肪酸の酸化を抑制し、Toc 自身が酸化したためアサクサノリ (b) の Toc 含量が減少したものと考えられる。

Table 1. Changes of lipid components in roasted asakusanori.

	mg/100g (dry matter)	
	Asakusanori (a)*	Asakusanori (b)**
Unsaponifiable matter	22.48	7.03
Free sterol	11.43	4.49
Sterol ester	1.01	0.86
Cholesterol	5.39	1.95
Fatty acid	131.15	110.23
α -tocopherol	1.44	0.31

* (a); not roasted

** (b); roasted at 150°C

即ち、 α -トコフェロールは抗酸化剤としての有用な働きを脂肪酸に与え、ステロール類には関与しないようである。

アサクサノリ、コンブ、ワカメ、アラメ等、高度不飽和脂肪酸を含有するこれらが、長期保存されても脂質の酸化による品質の低下が見られないのは、上述のようにトコフェロールが不飽和脂肪酸の自動酸化を阻害しているものと思われる。

なお、アサクサノリの味・うまみは、コンブより複雑で、うまみ成分のうち核酸系では5'-イノシン酸と5'-グワニル酸であり、その含量は、鰹節や椎茸の3~5倍におよぶ。アミノ酸系では、グルタミン酸、アラニン、グリシンとタウリンである。特に、アラニンとタウリンは多い。タウリンは、肉類中の香味とされるもので、アサクサノリのエキス中には約0.5%も含まれる¹⁰⁾。このようにアサクサノリ中には多様な成分が多量に含まれていることに驚きを感じず。

要 約

紅藻類スサビノリの前報における相対保持時間1.070 (β -コレスタノールの保持時間を1としたとき)の混合成分をキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィーによる分離を検討し、更に、この海藻を製品にしたアサクサノリを調理操作の一つである“あぶる”という加熱による脂質成分の変動を調べた。

1. 相対保持時間1.070のピークは、コレステロールとデズモステロールの他にブラシカステロールおよび α -トコフェロール(ビタミンE)を含有した。

2. アサクサノリは、1.44mg/100gの α -Tocおよび δ -Tocを含有し、加熱により0.31mg/100gに減少した。

3. アサクサノリの遊離型ステロールは、加熱により60.7%減少し、エステル型ステロールは、85.1%残存した。

4. アサクサノリ中のコレステロールは、加熱により63.8%減少した。

5. アサクサノリ中の脂肪酸は、加熱しても84.0%残存した。これは、 α -Tocの抗酸化剤と

しての働きによるものといえる。

本研究を行うにあたり、分析機器の使用に多大の便宜を賜りました岐阜大学丸山清史、五島文韶両教授 ならびに、ご援助を賜りました本学神谷一三理事長、神谷みゑ子学長に謝意を表します。

(家政学科・食物栄養)

文 献

- 1) 加藤信子：東海女子短期大学紀要, 11, 53 (1985)
- 2) 島田キミエ, 山崎清子：調理と理論, 56 同文書院 (1969)
- 3) 千原光雄, 西沢一俊：藻類研究法, 475 共立出版株式会社 (1981)
- 4) 加藤信子, 有賀那加夫：岐阜大学教養部研究報告, 18, 53 (1983)
- 5) 加藤信子：東海女子短期大学紀要, 11, 53 (1985)
- 6) 池川信夫：脂質の化学 (日本生化学会編), 502 東京化学同人 (1974)
- 7) EPA/NIH Mass Spectral Data Base : 2996 [313-04-2] (1983)
- 8) C. J. W. Brooks, E. C. Horning, and J. S. Young: *Lipids*, 3, No.5 391 (1968)
- 9) 加藤信子, 有賀那加夫：岐阜大学教養部研究報告, 19, 57 (1984)
- 10) 新崎盛敏, 新崎輝子：海藻のはなし, 東海大学出版会 (1978)