

バレンシアレモンに含まれる蛍光物質

宮城県仙台第三高等学校 化学-3班

1. 背景と予備実験

近藤ら¹⁾より、腐ったみかんに紫外線を照射すると蛍光する。これはみかんの果皮内部に蛍光物質が含まれているためである。文献を調べていく中で調査された柑橘類は温州みかん、バレンシアオレンジなど一部に限られていたため、同じ柑橘類の一種であるバレンシアレモン(fig1)にも同様に蛍光物質を含んでいるのか疑問に思い、研究を始めた。

予備実験として、2週間ほど室温で放置したバレンシアレモンに紫外線(fig2. 365nm)を果皮に照射したところ、果皮が蛍光することが分かった(fig3)。よってこの結果から、バレンシアレモンには蛍光物質が含まれていることがかんがえられる。

本研究ではバレンシアレモンの蛍光特徴を把握することを目標として以下の実験を進めた。



fig1. バレンシアレモン



fig2. 紫外線ライト

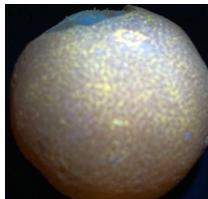


fig3. 紫外線を当てた様子

2. 実験試料と蛍光を示す天然有機化合物について

バレンシアレモン(Calamondin orange)はレモンではなく一般に、マンダリンオレンジと金柑の交雑種だと言われている。

また、柑橘類に含まれる蛍光物質として以下の物質が挙げられる。

- ・クロロフィル…赤く蛍光
- ・ポリメトキシフラボン類…青く蛍光
- ・クマリン類…緑色の蛍光を発する

3. 実験1: 時間経過による蛍光物質の変化

バレンシアレモンに含まれる蛍光物質の時間経過による変化を調べるため、近藤ら²⁾の方法を参考にして抽出、分析を行った。

①バレンシアレモン1kg分の皮を細かく砕いてヘキサン300mlに一日浸す

②ロータリーエバポレーターで減圧濃縮を行う

③夾雑物である糖分、脂質、カロテノイドを分離するため水200mlとメタノール20mlを加えて液液分配を行う

この手順で、比較的蛍光物質の純度が高いメタノール層を得た。

これと同様の手順で放置していないバレンシアレモン1kg分からも蛍光物質を含むメタノール層を抽出した。(放置したバレンシアレモンを抽出物①、放置していないものを抽出物②とする。)

得られた抽出物に含まれる蛍光物質を分析するため、展開溶媒を酢酸エチル:ヘキサン=6:4としたもので薄層クロマトグラフィー(TLC)を行った。

4. 実験1: 結果・考察

得られたTLCプレートに紫外線(365nm)を照射した。左から右に展開されている

二週間放置した
バレンシアレモン
...抽出物①



放置していない
バレンシアレモン
...抽出物②

考察1

1. 腐敗によって青色を示す蛍光物質の量が増加する
2. 抽出物①に含まれる赤色を示す蛍光物質はクロロフィルではない未確認の蛍光物質が含まれている可能性がある

考察1の根拠

赤く蛍光する物質としてはクロロフィルが考えられるが、近藤ら²⁾より、柑橘類の果皮において、クロロフィル量は成熟過程において著しく減少することがわかっている。さらに渡辺ら³⁾よりクロロフィルのヘキサンに対する溶解度は極めて小さいことが報告されている。このことからクロロフィル以外の蛍光物質が考えられる。

5. ここまでのまとめと新たな仮説

以上の実験より、バレンシアレモンの蛍光特徴として**青色を示す蛍光物質が増加する**ことが考えられる。

また、実験1の考察2の反証として次のような仮説をたてた。

果皮に含まれる微量なクロロフィルが濃縮された結果、赤色の蛍光が見えているのではないかと仮説を立てた。

この仮説が正しいのか確かめるため以下の実験を行った

8. 実験2: 結果・考察

メタノール層にクロロフィルが含まれているか調べるため、筑波大学筑波大学・応用理工学類・物質工学域 小林正美准教授に協力をお願いして分光光度計を用いて分析していただいた。

得られたメタノール層を乾固させてアセトンに再溶解させて、分光光度計で吸光度を測った。結果を以下に載せる。

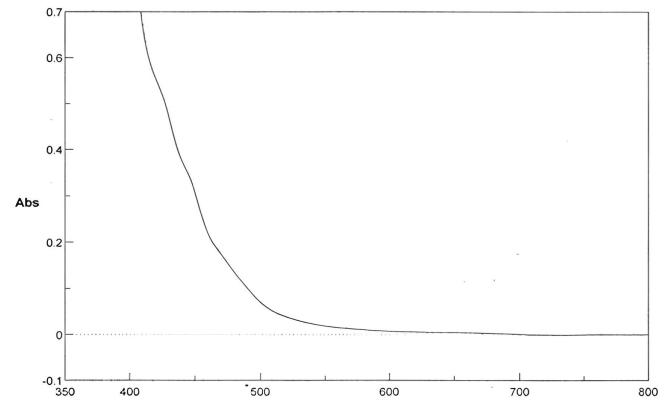


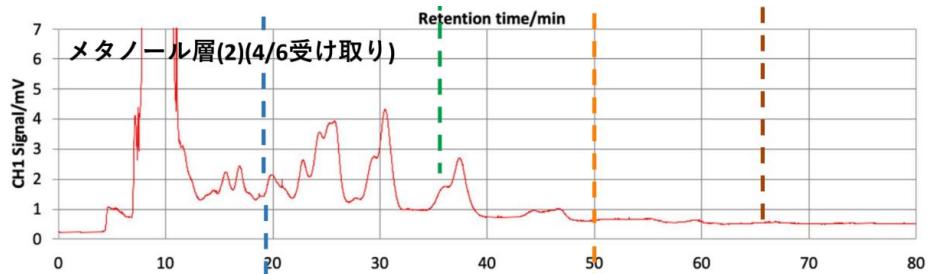
fig5. 吸光度のグラフ

結果

クロロフィル特有の吸収ピークである、663,665nmにピークが見られなかった。

クロロフィルは含まれていないと考えられる

逆相HPLCも行ってもらった。結果を下記に載せる



クロロフィルは検出限界以下であった。

まとめ

- ・腐敗が進むに連れ青色を示す蛍光物質の量が増加することを把握した。
- ・バレンシアレモンにはクロロフィル蛍光ではないと考えられる赤く蛍光する未確認の蛍光物質を微量に確認した。

今後の展望

今回の実験ではバレンシアレモンに含まれる蛍光物質を特定することはできなかったため、今後はNMRを行ない成分の同定をしたり蛍光分光分析を使って蛍光物質の励起波長を求めたいと考えている。

参考文献

- 1)小川雄一. 蛍光画像を用いた柑橘系果実の腐敗果検出2011
- 2)近藤直. Monitoring Of Fluorescence Characteristics Of Satsuma Mandarin During Maturation Period. 2009
- 3)渡辺正. クロロフィル類の精密分析1989
- 4)飯島隆志. 無支柱栽培トマトの加工適性に関する研究Vol23, No.6. 1976
- 5)G. Mackinney. Absorption of Light By Chlorophyll Solutions. 1941
- 6) 沢村正義. カンキツ果皮中のイソプレノイド関連物質の季節変化1985