

## ヒロメ由来の多糖類について

苔庵泰志\*, 藤原孝之\*, 栗田 修\*

### Characterization of the Polysaccharides from *Undaria undarioides* (YENDO) OKAMURA

Yasushi KOKEAN, Takayuki FUJIWARA and Osamu KURITA

#### 1. はじめに

ヒロメは、褐藻類コンブ目チガイソ科ワカメ属に属する大型海藻で、三重県東紀州地域の特産品である。

日本近海に生息するワカメ属の海藻は、ワカメ (*Undaria pinnatifida* (HARVEY) SPRINGER), アオワカメ (*Undaria peterseniana* (KJELLMAN) OKAMURA), ヒロメ (*Undaria undarioides* (YENDO) OKAMURA) の 3 種が知られている。このうちワカメはヨーロッパ, 南米大西洋岸, オーストラリア等, 広い海域に生息しており, 国内でも北海道から九州のほとんどの海域に生息している。これに対してヒロメやアオワカメは, 生育できる海域が局地的であり, ワカメのように一般的に流通しておらず, 知名度も低いのが現状である<sup>1)</sup>。国内でのヒロメの主な産地は, 尾鷲を中心とした三重県東紀州地域, 和歌山県田辺湾周辺で, この他では高知県, 大分県南部, 福岡県, 長崎県でも限られた海域で生息が確認されている。

コンブ, ワカメに代表される褐藻類に含まれる特有の粘性多糖類として, アルギン酸がある。セルロースが細胞壁を形成する主な成分であるのに対して, アルギン酸は, 細胞間隙を満たす状態で藻体を維持しており, 褐藻類では乾燥藻体の 30~60% を占めている<sup>2)</sup>。その分子内にカルボキシル基を有することで陽イオン交換能を有する他, カルシウムイオンの存在で非加熱の状態でも分子内に架橋反応がおき

\*医薬品・食品研究課

てゲルを形成する<sup>3)</sup>。また, 高い粘性を有することでも知られている。化学構造としては, D-マンヌロン酸 (M) と, L-グルロン酸 (G) という 2 種類のウロン酸から構成される直鎖状の多糖類で, M と G の量的な比率と配列の違いにより, その性質, ゲル化能力やゲル強度に大きな影響を及ぼす<sup>4)</sup>。アルギン酸を水溶性のナトリウム塩としたアルギン酸ナトリウムは, 国内外で食品添加物として認定され, 増粘剤, ゲル化剤, 安定剤として利用されている。しかし, 日本では最近まで食品衛生法上天然物ではなく化学的合成品に分類されてきたため, これまでは欧米ほどその利用は進んでいなかった<sup>4)</sup>。しかしながら 2002 年 (平成 7 年) に食品衛生法が一部改正されたことから, 天然, 合成の区別がなくなり, 新鮮な素材として取り上げられる事例も増えている。また, アルギン酸ナトリウムには, 血圧低下作用, コレステロール低下作用<sup>5)</sup>等, 生理機能についても多くの報告がある。

この他, 褐藻類に特異的に含まれる多糖類としては, フコイダンがある。フコイダンはアルギン酸のような高粘度を示さず, その研究や利用目的の多くは生理機能にある。これまでに報告されている主な生理機能としては, 抗血液凝固作用, 抗腫瘍効果, 抗コレステロール作用, 血圧低下作用, 抗ウイルス作用, 皮膚老化予防効果等がある<sup>6)</sup>。

ヒロメは前述のように, 地域では特産物として食されているが, その利用や含まれる成分の特徴等に関する報告はほとんどなされていない。三重県で

は、ヒロメの安定供給と流通量拡大を目的として、洋上での人工養殖に取り組んでおり（図 1）、今後の利用が期待される。そこで本研究では、ヒロメ利活用の一助とすることを目的として、ヒロメに含まれる主要な多糖類であるフコイダンおよびアルギン酸をナトリウム塩として抽出し、その含量や分子量、粘度等の評価を行った。



図 1 尾鷲湾でのヒロメの洋上養殖

## 2. 原材料

天然ヒロメ（平成 20 年 5 月尾鷲市産，天然：魚礁ブロック自生），養殖ヒロメ（平成 20 年 5 月尾鷲市産，洋上ロープ付着養殖），および対照品として，三重県近海で一般的に生育し，食用にも用いられる褐藻類である天然アラメ（*Eisenia bicyclis*(KJELLMAN) SETCHELL, 平成 19 年 4 月尾鷲市産）を，収穫後 5 日間天日乾燥後に粉体ミルにより粉末化し，研究用試料とした。

## 3. 実験方法

### 3. 1 アルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの抽出

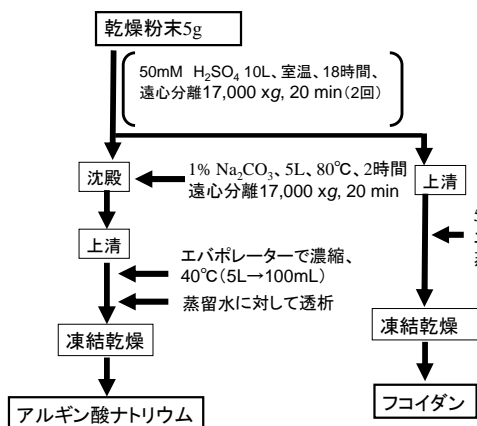


図 2 アルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの抽出法

海藻天日乾燥粉末からのフコイダンおよびアルギン酸ナトリウムの抽出法を，図 2 に示す．乾燥粉末 5g に 50mM 硫酸 500mL を加え，室温で攪拌下 18 時間抽出した後，17,000xg で 20 分間遠心分離し，上清を 5c ろ紙でろ過した．この操作を 2 回繰り返す，得られたろ液をフコイダン抽出液とした．ろ液は中和後にエバポレーターで容量が 100mL になるまで減圧濃縮し，4°C で蒸留水に対して透析後，凍結乾燥した（フコイダン）．フコイダンを抽出する際に得られた沈殿は，1%炭酸ナトリウム溶液 500mL に懸濁し，80°C で 2 時間抽出した．得られた溶液はエバポレーターで容量 100mL になるまで減圧濃縮し，4°C で蒸留水に対して透析後に凍結乾燥した（アルギン酸ナトリウム）．

### 3. 2. アルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの物性試験

#### 3. 2. 1 赤外分光分析 (FT-IR)

抽出したフコイダンについて，KBr 法により赤外分光分析での特性吸収スペクトルを測定した．各試料粉末を臭化カリウム粉末と混合した後加圧プレスして薄膜とし，フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR：パーキンエルマー，Supecpectrum 2000）で分析した．

#### 3. 2. 2 サイズ排除クロマトグラフィー

HPLC（島津製作所，LC-10）を用いてサイズ排除クロマトグラフィー（SEC:Size Exclusion Chromatography）により，ヒロメ及びアラメから抽出したフコイダン，アルギン酸ナトリウムの分子量を測定した．試料は乾燥粉末を 0.25%(w/v)となるように超純水に溶解した後，不溶物を遠心分離で除去し，PTFE 膜でろ過したものを HPLC により分析した．また，分子量マーカーとして，水溶性多糖であるプルラン（分子量：788.0, 404.0, 212.0, 112.0, 47.3, 22.8, 11.8, 5.9 kDa）を用いた．分析条件は以下の通りで行った．（カラム：昭和電工社製，Shodex OHpak SB-804HQ 8.0 I.D.×300mm L.+ Shodex OHpak SB-803HQ 8.0 I.D.×300mm L.，移動相：50mM リン酸緩衝液/100mM NaCl (pH7.2)，流速：1mL/min，カラム温度：60°C，検出器：示差屈折計，サンプル量：10μL）．

#### 3. 2. 3 粘度測定

抽出多糖類の凍結乾燥品 0.1g に蒸留水 10g を加えて溶解した後，4°C，17,000 xg で 30 分間遠心分離

し、不溶物を取り除いた。得られた上清を試料溶液として、25℃での粘度を SV 型粘度計（音叉型振動式：A&D 社製，Vibro Viscometer SV-10）で測定した。

#### 4. 結果と考察

##### 4. 1 アルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの抽出

表 1 ヒロメおよびアラメ抽出多糖類の歩留まり

	単位：%	
	フコイダン	アルギン酸ナトリウム
天然ヒロメ	2.5	34.8
養殖ヒロメ	7.7	26.8
天然アラメ	3.7	18.4

天然ヒロメ，養殖ヒロメおよび天然アラメの天日乾燥粉末 5g から得られたアルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの歩留まりを，表 1 に示す。

抽出したアルギン酸ナトリウムの歩留まりは天然ヒロメ，養殖ヒロメおよび天然アラメでそれぞれ 34.8，26.8，18.4 % (w/w) であり，フコイダンではそれぞれ 2.5，7.7，3.7 % (w/w) となり，養殖ヒロメでは，アルギン酸ナトリウムの歩留まりは天然より劣り，フコイダンでは天然より高かった。これらのことから，ヒロメ由来多糖類の歩留まりには，生育条件の違いが影響した可能性がある。

##### 4. 2 抽出アルギン酸ナトリウムおよびフコイダンの特徴

###### 4. 2. 1 赤外分光分析 (FT-IR)

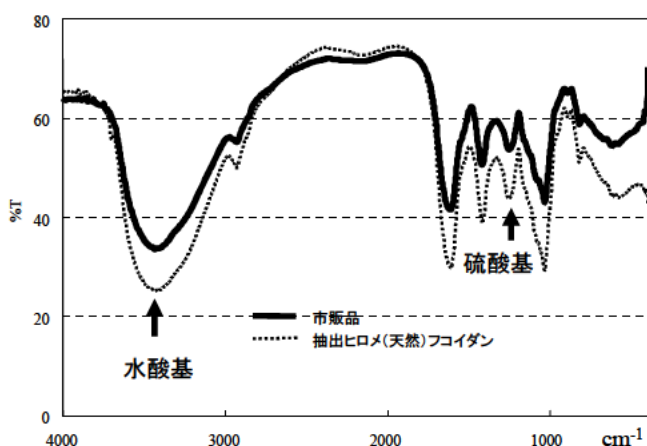


図 3 ヒロメフコイダンの FT-IR スペクトル

市販品のフコイダンおよび，天然ヒロメから抽出したフコイダンの分析結果について図 3 に示す。3400cm<sup>-1</sup> 付近の水酸基，1255cm<sup>-1</sup> 付近の硫酸基の吸収はフコイダンの特徴である<sup>7)</sup>。抽出フコイダン

において，市販品との比較では，スペクトル曲線の類似性および硫酸基と水酸基の吸収ピークがはっきりと認められることから，抽出によるフコイダンの粗精製が確認できた。

###### 4. 2. 2 分子量

表 2 ヒロメおよびアラメ抽出多糖類の分子量

	単位：kDa	
	フコイダン	アルギン酸ナトリウム
天然ヒロメ	317	1460
養殖ヒロメ	300	1110
天然アラメ	19	1890

表 2 に天然ヒロメ，養殖ヒロメ，天然アラメから抽出したフコイダンおよびアルギン酸ナトリウムの推定分子量を示す。今回抽出したアルギン酸ナトリウムの推定分子量は，天然ヒロメ，養殖ヒロメ，天然アラメでそれぞれ 1460，1110，1890kDa であった。これら分子量が異なる原因の一つとしては，生育条件の違いが可能性として挙げられる。また，ヒロメから抽出したフコイダンの推定分子量は，約 300kDa であった。各種褐藻類から抽出されたフコイダンの平均分子量は 300kDa～400kDa 程度との報告があり<sup>6)</sup>，ヒロメ由来フコイダンの分子量はこれらと同等であった。アラメから抽出したフコイダンの分子量は，かなり小さかった。

###### 4. 2. 3 粘度

表 3 に粘度の結果を示す。フコイダンに関しては天然ヒロメ，養殖ヒロメ，天然アラメ共にその粘度は著しく低かった。アルギン酸ナトリウムの粘度は，天然ヒロメと天然アラメではほぼ同等，養殖ヒロメでは天然ヒロメの約半分であった。養殖ヒロメ由来アルギン酸ナトリウムの粘度が低かった要因としては，夾雑する低分子オリゴ糖等の含有割合の違い等が挙げられる。

表 3 ヒロメおよびアラメ抽出多糖類の分子量

	単位：mPa・s	
	フコイダン	アルギン酸ナトリウム
天然ヒロメ	0.7	113.0
養殖ヒロメ	0.6	44.7
天然アラメ	0.5	108.0

濃度：1%(w/v)

#### 5. まとめ

これまで明らかにされてこなかった，三重県尾鷲地方の特産海藻であるヒロメが含有する多糖類の含量および物性が把握できた。これらの知見は，今後

ヒロメ由来多糖類を素材として活用するための基礎データとなる。以下に概要をまとめた。

(1) 天然ヒロメ、養殖ヒロメおよび天然アラム天日乾燥粉末から抽出したアルギン酸ナトリウムの歩留まりは、それぞれ 34.8%、26.8%、18.4%となり、天然ヒロメが最も高かった。また、フコイダンの歩留まりは、それぞれ 2.5%、7.7%、3.7%となり養殖ヒロメの方が天然ヒロメより高い値を示した。

(2) ヒロメから抽出したアルギン酸ナトリウムの特性は、分子量、粘度共に天然ヒロメの方が、養殖ヒロメより高い値を示した。

## 謝辞

海藻の入手に関し、三重県尾鷲農林水産商工環境事務所の井上美佐主査にご協力いただいた。ここに記して感謝する。

## 参考文献

- 1) 田中次郎ほか：“アオワカメ、ワカメ、ヒロメ”。田中次郎解説，中村庸夫写真，日本の海藻，平凡社，p94-95(2004)
- 2) 山田信夫：“海藻の一般化学成分”。山田信夫著，

海藻利用の科学（改訂版），成山堂書店，p55-58(2004)

- 3) 笠原文善：“アルギン酸工業の現状と研究課題”。能登谷正浩編著，シリーズ応用藻類学の発展 No.1 海藻利用への基礎研究—その課題と展望—，成山堂書店，p88-98(2003)
- 4) 笠原文善ほか：“アルギン酸—その特性と産業への展開—”，大野正夫編著，有用海藻誌，内田老鶴圃，p440-454(2004)
- 5) Ren et al: “Study on antihypertensive and antihyperlipidemic effects of marine algae”. Fisheries Science, 60, p83-88 (1994)
- 6) 山田信夫：“フコイダンの薬理効果”，山田信夫著，海藻フコイダンの科学，成山堂書店，p59-135(2006)
- 7) Shiroma et al: “Isolation and characterization of fucoidan from *Hizikia fusiformis* (Hijiki)”. Appl. Glycosci., 50(3), p361-365 (2003)