

海藻多糖類

西 出 英 一*

日本人は古来より海藻を食用としてきた。この食習慣は食物が豊富になった現在でも、海藻の消費は衰えるどころかますます盛んになっている。この海藻食習慣を良く調べてみると、海藻を多食している地方で健康な高齢者が多いことがわかったが、そのメカニズムは不明であった。

しかし、最近になって実験動物、実験方法の研究開発の結果、色々のことがわかってきたので、食用として用いられている海藻、ワカメ、コンブ、ヒジキ、アサカサノリ、ツノマタ、トサカノリ、オゴノリ中に含まれている海藻多糖について解説し、生物活性について最近の研究結果から述べることにする。なお、生物活性は海藻が食物として利用されることから、経口投与例のみ紹介し、静脈注射例及び腹腔内注射例は除外した。

1. アルギン酸

アルギン酸はワカメ、コンブ、ヒジキなどの褐藻一般の細胞間充填物質で、その含有量は種属、生育場所、採集時期、藻体の部位、成長の段階などにより異なるが、一般に夏季に最も多量に存在し、乾燥藻体の10~47%程度といわれている。

アルギン酸は水溶性アルギン酸とアルカリ可溶性アルギン酸の二種類があり、水溶性アルギン酸は乾燥藻体から熱水で抽出され、アルカリ可溶性アルギン酸は2%炭酸ナトリウム溶液で容易に乾燥藻体から抽出される。

1) 構造

アルギン酸は D-マンヌロン酸（以下 M と略記する）と L-グルロン酸（以下 G と略記する）が種々の割合で結合している。 M と G の割合は $M:G$ 比で表わされ、アルカリ可溶性アルギン酸は0.3~3.0位である。また、水溶性アルギン酸はアルカリ可溶性アルギン酸より $M:G$ 比が大きいのが特徴である。

次に、アルギン酸中の M と G の結合形態は M と G が交互に規則正しく配列しているのではなく、 MM

部分、 GG 部分、 MG 部分と大きく三大別することができる。また、 MG 部分は最初は M と G との交互配列からできていると推定されたが、 MMG 、 MGG のような反復構造が主体をなすことがわかり、更に藻体内の酵素で M から G への転換が起こることも判明した。

$M:G$ 比、 M と G の結合形態は藻体中のアルギン酸含有量と同様種属、生育場所、採集時期、藻体の部位、成長の段階などによって異なるので、アルギン酸は著しく不均一な分子集団であるといえる。

2) 性質及び用途

アルギン酸は水に不溶であるが、水酸化、または炭酸アルカリ金属水溶液に易溶で高粘性の塩溶液をつくるが、多価金属イオンによっては不溶性となる。アルギン酸は分子内にカルボキシル基があるので、弱酸型イオン交換体とも考えられる。アルギン酸の金属イオン交換能は $M:G$ 比により異なる。例えば、アルギン酸とカルシウムの結合力は M と G とでは異なり、 G の方が強いので、 G の多いアルギン酸ほどカルシウムと硬い沈殿をつくる。

用途には、アルギン酸の高い粘性と種々の金属と特徴あるゲルをつくる性質を利用した製品が多い。食品分野だけに限定するならば、増粘剤、安定剤、懸濁剤、ゼリー形成剤、澱粉老化防止剤、乳化安定剤としての用途に使用されている。

3) アルギン酸製造法

前述のような性質、用途があるため、アルギン酸は多量に製造され、世界の生産額は約28,000トンと見積もられている。

アルギン酸製造法の基本工程は、①藻体形成物質（アルギン酸、繊維素など）以外の物質の除去工程（前処理工程）、②藻体中のアルギン酸の抽出工程、③抽出液中の繊維素などの除去工程（汙過工程）、④清澄なアルギン酸アルカリ水溶液からのアルギン酸の回収工程（凝固工程）、⑤アルギン酸の中和工程から成り立ち、これら

* 日本大学農獣医学部

海藻多糖類

の基本工程がアルギン酸の品質を左右すると考えられ、製造会社の工夫と特徴が発揮されているので、アルギンという商品は製造会社間で品質に若干の相違が認められる。そこで、アルギン酸を用いて色々な実験を行う場合、少くとも前述の構造、性質、製造工程などを考慮して、アルギン酸の純度、 $M:G$ 比、粘度、製造ロット間の品質のバラツキ等に配慮する必要がある。

4) 生物活性

アルギン酸を食べた場合、私達の消化液では分解されず、腸内細菌によってわずかに分解される程度である。したがって、アルギン酸塩は食物繊維として、整腸剤の役割を果たす。

放射性ストロンチウムの環境汚染は人体への影響を極力抑える必要がある。アルギン酸塩は放射性ストロンチウムの体内吸収抑制効果がある。アルギン酸にこのような作用が考え出されたヒントは褐藻類の海水より高い Sr/Ca の差別比である。この原因は褐藻類の主成分であるアルギン酸のイオン交換反応に基づいている。そこで、ラットその他の実験動物を用いて、放射性核種を含む溶液、またはこれら核種を含む餌料にアルギン酸塩を添加して、放射性核種の消化吸収に及ぼす影響を検討すると、 G の多いアルギン酸程ストロンチウムの体内への吸収抑制効果があることがわかった¹⁾。すなわち、ストロンチウムはアルギン酸と強く結合して体外に排出されるので、体を放射能の害から守ることができる。

血中総コレステロール値が高いとアテローム性動脈硬化症や虚血性心疾患の発現を高めることがわかり、この病気予防に関連して血中総コレステロール値が問題となる。人為的に高コレステロール症になるような飼料にアルギン酸塩を添加してラットに与えたところ、アルギン酸塩は飼料中のコレステロールをアルギン分子中に包み込み、そのまま体外に送り出す作用があり、この働きが腸におけるコレステロール吸収を抑制し、ひいては血清、肝臓中コレステロール値を下げる結果となる²⁾。

高血圧は遺伝要因以外に、ナトリウムの過剰摂取によっても発症することがわかり、高血圧自然発症ラットにアルギン酸カリウムを食塩含有飼料と一緒に与えたところ、血圧は低下し、尿中のナトリウムは少くなり、摂取したアルギン酸がナトリウムバランスを改善したと考えられる。アルギン酸カリウムは胃の中で胃液の酸によってカリウムを離し、次にそれが腸に移行すると腸はアルカリ性なので、アルギン酸と一緒に摂取した周囲のナトリウムイオンの一部と結合し、それを体外に運び出してしまふ。すなわち、消化管内でのアルギン酸のイオン交換反応が行われたわけである。一方、アルギン酸から離

れたカリウムイオンは腸から吸収されて血中のナトリウム濃度を低下させる。このようにして、アルギン酸カリウムは二重の作用で血圧を下げる働きがあるものと考えられる³⁾。

また、ラットに飼料と一緒にアルギン酸塩を与えたところ消化管内の酵素活性が高くなり、消化管機能亢進作用が認められた⁴⁾。

2. フコース含有多糖

フコース含有多糖はアルギン酸同様、ワカメ、コンブ、ヒジキなどの褐藻一般の細胞間粘質多糖である。その含有量は種属、生育場所、採集時期、藻体の部位などにより異なるが、乾燥藻体の0.5~10%程度といわれている。粗フコース含有多糖は熱水で抽出され、共存するラミナラン、水溶性アルギン酸、蛋白質を分別純化することによって得られる。

1) 構造

フコース含有多糖はフコース、ガラクトースなどの中性糖画分、マンヌロン酸、グルロン酸などのウロン酸画分、エステル硫酸画分が複合しており、同一藻にあっても部位によって、各成分のモル比が異なり、アルギン酸同様、フコース含有多糖も著しく不均一な分子集団であるといえよう。

2) 性質

フコース含有多糖はアルギン酸同様、イオン交換反応性がある。

3) フコース含有多糖製造法

フコース含有多糖製造法の研究はアルギン酸に比べて遅れており、工業的製造法はいまだ確立されていないので市販品はない。しかし、試薬級品は非常に高価ではあるが、アメリカ、シグマ社から市販されている。

研究室規模では次のようにして調製することができる。すなわち、褐藻類を3.7%ホルマリン溶液に浸漬、色素、蛋白質を固定化した後、100°C、4時間の加熱後、抽出液を流水透析する。内液を濃縮、エタノールを加えて沈殿物を得、エタノール、アセトンで洗浄、30°Cで12時間風乾して熱水可溶性抽出物を得る。

次に熱水可溶性抽出物の1%水溶液に0.1モル塩化マグネシウムを同量加え、更にエタノールを20%濃度になるように加えると沈殿が発生する。発生沈殿を除去後、流水透析、内液を濃縮、凍結乾燥すると粗フコース含有多糖が得られる⁵⁾。なお、混在する水溶性アルギン酸を酢酸セルロース膜電気泳動で、ラミナランはDEAE-Sephadex A-25のカラムクロマトで含有しないことを確認する。

4) 生物活性

フコース含有多糖をアルギン酸同様、高血圧自然発症ラットに食塩含有飼料と一緒に与えたところ、血圧は低下し、糞便中にナトリウムが多く排泄され、尿中のナトリウムが少なくなり、ナトリウムバランスの改善作用があることがわかった⁶⁾。

3. ポルフィラン

ポルフィランはアサクサノリなど紅藻類アマノリ属海藻の細胞間粘質多糖である。その含有量は種属、生育場所、採集時期、成長の段階などにより異なるが、乾燥藻体の15~25%程度といわれている。

ポルフィランは熱水で抽出し、蛋白質などの不純物を分別純化することにより得られる。

1) 構造

ポルフィランは D-及び L-ガラクトース 24~45%, 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトース 5~19%, 6-O-メチル-D-ガラクトース 3~28%, 硫酸基 6~11%よりなっている。

2) 性質

研究が非常に少なく、不明である。

3) ポルフィラン製造法

ポルフィラン製造法の研究は遅れており、工業的製造法は確立されていないので市販品はない。また、試薬級品も皆無である。

研究室規模では次のようにして調製することができる。

すなわち、ナラフスサビノリを 3.7% ホルマリン溶液に浸漬、色素、蛋白質を固定化した後、100°C、12時間の加熱後、抽出液を流水透析、内液を珪藻土を用いて濾過、清澄な濾液を濃縮、エタノールを加えて沈澱物を得る。エタノール、アセトンで洗浄、30°C、12時間風乾すると蛋白質の爽雑が極めて少いポルフィランを得ることができる⁷⁾。

4) 生物活性

前述の方法で得られたポルフィランを人為的に高コレステロール症をもたらす餌料に添加してラットに与えたところ、アルギン酸塩と同様、餌料中コレステロールをポルフィラン分子中に包み込み、体外に送り出す作用があり、この働きが腸におけるコレステロール吸収を抑制し、ひいては血清、肝臓中コレステロール値を下げる結果となっている⁸⁾。

4. 寒天

寒天はオゴノリなど紅藻類テングサ属海藻、オゴノリ属海藻の細胞間粘質多糖である。その含有量は種属、生育場所、採集時期、成長の段階により異なるが、乾燥藻体の20~44%といわれている。寒天は熱水で抽出される。

1) 構造

寒天は化学的には D-ガラクトース、3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースが大部分を占め、少量の 6-O-メチル-D-ガラクトース、硫酸基、ピルビン酸、グルクロン酸よりなる。次に、その結合形態は中性アガロース画分、ピルビン酸を含むアガロース画分、ガラクトタン硫酸画分が複合したもので、その割合は海藻の種類によって異なり、他の海藻多糖同様、非常に不均一な分子集団であるといえよう。

2) 性質及び用途

寒天は加熱すると溶解し、冷却すると固まるいわゆる熱可塑性物質である。ゲル化には中性アガロースが強く関与している。この性質を利用して細菌培養のための培地、各種の食品成分の支持体、賦形剤、保護剤などに用いられている。また、トコロテンとして寒天ゲルをそのまま食用にもする。

特筆すべき用途としては、アガロース及びその誘導体がゲル濾過剤、クロマトグラフ用ゲル及び電気泳動用ゲルとして、広く生化学的用途に用いられている。

3) 寒天製造法

寒天は前述のような性質及び用途があるため多量に製造され、世界での生産量は約7,000~7,500トンと推定されている。寒天はその製造法により天然寒天、工業寒天、化学寒天の三種がある。

天然寒天はテングサ属海藻を原料とし、寒天成分を加熱抽出し、不溶物を珪藻土濾過して除去後、冷却すると寒天ゲルが得られる。この寒天ゲルを天然の寒冷現象を利用して、自然凍結、自然融解、自然乾燥を繰返して寒天を製造する方法で、製造は天然現象を利用するため、冬季に限られている。大体、二週間位で製品ができあがっている。製品の形態は角寒天、細寒天がある。

工業寒天はテングサ属海藻を原料とし、寒天成分を加熱抽出、不溶物を珪藻土濾過して除去後、冷却すると寒天ゲルが得られる。この寒天ゲルを冷凍機に用いて凍結し、注水融解、遠心脱水、熱風乾燥して寒天を製造する方法である。製品の形態は粉末状である。

化学寒天はオゴノリ属海藻を原料とし、アルカリ前処理を行い、硫酸基量の調整、ガラクトタン硫酸の 3,6-アンヒドロ糖への転換反応を行った後、寒天成分を加熱抽出、不溶物を珪藻土濾過して除去後、冷却すると寒天ゲルが得られる。得られた寒天ゲルを圧搾脱水、熱風乾燥して寒天を製造する方法である。製品の形態は粉末状である。

以上、三種の寒天はゲルの剛性、ゲルの粘靱性が少しずつ異なるので、用途によっては使用する寒天を選択すべきである。

海藻多糖類

4) 生物活性

寒天を食べた場合、私達の消化液では分解されず、腸内細菌によってわずかに分解される程度である。したがって、寒天は食物繊維として、整腸剤の役割を果たす。また、医薬領域でも緩下剤として使用されている。

寒天を人為的に高コレステロール症をもたらす餌料に添加してラットに与えたところ、他の海藻多糖と同様、餌料中コレステロールを寒天分子中に包み込み、体外に送り出す作用があり、この働きが腸におけるコレステロール吸収を抑制し、ひいては血清、肝臓中のコレステロール値を下げる結果となっている⁹⁾。

5. カラギーナン

カラギーナンはツノマタなど紅藻類ツノマタ属、ズキノリ属、キリンサイ属海藻の細胞間粘質多糖である。その含有量は種属、生育場所、採集時期、成長の段階により異なるが、乾燥藻体の50~60%といわれている。カラギーナンは熱水で抽出される。

1) 構造

カラギーナンは化学的には D-ガラクトース、3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース及び硫酸基からなり、3,6-アンヒドロ-D-ガラクトースの存在の有無、硫酸基の数、硫酸基の結合位置により大きくカップー型、ラムダ型、イオタ型に大別される。カップー型、ラムダ型、イオタ型の含有割合は海藻の種類により異なり、他の海藻多糖同様、非常に不均一な分子集団と認められている。更に複雑なことは、同種の海藻でも核相の違いによってカラギーナンの分子種が違うということである。

2) 性質及び用途

前述のように、カラギーナンはカップー型、ラムダ型、イオタ型の三つに分類される。

A) カップー型カラギーナン

カップー型カラギーナンは β -1,3 結合したガラクトース 4 硫酸と α -1,4 結合した 3,6-アンヒドロ-D-ガラクトースから成り立っている。

① 溶解性

熱水では 70°C 以上で可溶、冷水には Na^+ 塩が可溶、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 塩では多少ないしは良く膨潤する。

② ゲル化能

カチオンの効果としては K^+ により最も強くゲル化するが、ゲルの特性であるテクスチャーはこわれやすいもろいゲルを形成し、離水性がある。

B) ラムダ型カラギーナン

ラムダ型カラギーナンは β -1,3 結合したガラクトース 2 硫酸 (約70%の硫酸基を含む) と α -1,4 結合した D-ガラクトース 2,6 硫酸から成り立っている。

① 溶解性

熱水では可溶、冷水では結合しているカチオンの種類にかかわらず全ての塩が可溶である。

② ゲル化能

カチオンを添加してもゲル化しない。

C) イオタ型カラギーナン

イオタ型カラギーナンは β -1,3 結合したガラクトース 4 硫酸と α -1,4 結合した 3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース 2 硫酸から成り立っている。

① 溶解性

熱水では 70°C 以上で可溶、冷水では Na^+ 塩には可溶、 Ca^{2+} はチクソトロピー性分散液をつくる。

② ゲル化能

カチオンの効果としては Ca^{2+} により最も強くゲル化し、弾力性のあるゲルを形成する。離水性は小である。

D) カラギーナンと蛋白との反応性

カラギーナンはミルクカゼインと反応して、均一なミルクゲルを形成する。

なお、カップー型、ラムダ型、イオタ型カラギーナンは酢酸セルロース膜電気泳動により定性的に判別することができる。

用途にはカラギーナンの特性を利用した色々の用途に用いられている。食品分野だけに限定すると、増粘剤、安定剤、ゲル化剤、乳化安定剤、懸濁剤として広範囲に使用されている。

3) カラギーナン製造法

前述のような性質、用途があるため、カラギーナンは多量に製造され、世界の生産額は推定15,000トンと見積られている。

カップー型カラギーナンは風乾 *Eucheuma Cattoni* を水酸化カリウム溶液で前処理した後、熱水抽出、不溶物を珪藻土ろ過をして除去後、適量の塩化カリウムを添加、放冷するとゲル化するので、得られたゲルを压榨脱水、熱風乾燥してから粉末にすると、比較的純度の高いカップー型カラギーナンが得られる。

イオタ型カラギーナンは風乾 *Eucheuma Spinosum* を水酸化カルシウム溶液で前処理した後、熱水抽出、不溶物を珪藻土ろ過を行い、得られたろ液を濃縮、適量のイソプロパノールかエタノールを加え得られる沈殿を熱風乾燥すると比較的純度の高いイオタ型カラギーナンが得られる。

ラムダ型カラギーナンは風乾 *Gigartina Pistillata* を熱水抽出、不溶物を珪藻土ろ過を行い、得られたろ液を濃縮、適量のイソプロパノールかエタノールを加え得られた沈殿を熱風乾燥すると比較的純度の高いラムダ型カ

ラギーナンが得られる。

なお、カップー型、イオタ型、ラムダ型カラギーナンの標品はアメリカ、シグマ社より市販されている。

4) 生物活性

カラギーナンを食べた場合、私達の消化液では分解されず、腸内細菌によってわずかに分解される程度である。したがって、カラギーナンは食物繊維として整腸剤の役割を果たす。

カラギーナンを人為的に高ステロール症をもたらす餌料に添加してラットに与えたところ、他の海藻多糖と同様、餌料内コレステロールをカラギーナン分子中に包み込み、体外に送り出す作用があり、この働きが腸におけるコレステロールの吸収を抑制し、ひいては血清、肝臓中のコレステロール値を下げる結果となっている¹⁰⁾。

6. おわりに

食用として利用されている海藻中の主要成分である海藻多糖を少々異なった角度から解説を試み、海藻多糖の生物活性について、著者の収集し得た文献の中から紹介を試みた。参考になれば幸である。今後、海藻多糖の生物活性について、一層の研究が進むことが期待される。

最後に、本総説を書く機会を与えて下さった東京農工大学教授川端晶子先生、並びに日本調理科学会「調理科学」編集委員会に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Waldron-Edward, D., Paul, T. M. & Skoryna S. C. : *Nature* **205**, 1117 (1965).
- Hesp, R. & Ramsbottom, B. : *Nature* **208**, 1341 (1965).
- Harrison, G. E., Humphreys, E. R., Sutton, A.

& Shepherd, H. : *Science* **152**, 655 (1966).

Patrick, G., Carr, T. E F. & Humphreys, E. R. : *Int. J. Radiat. Biol.*, **12**, 427 (1967).

Sutton, A : *Nature* **216**, 1005 (1967).

- 2) 辻啓介, 大島寿美子, 松崎悦子, 中村敦子, 印南敏, 手塚朋通, 鈴木慎次郎 : 栄養学雑誌 **26**, 113 (1968).
- 3) 辻啓介他 : 日本家政学会 第34回年次大会 A19 (1982).
- 伊東基彦, 西出英一, 辻啓介, 市川富夫, 河村雅子, 中川靖枝 : 第40回日本栄養・食糧学会総会講演要旨集 pp.115 (1986).
- 4) Ikegami, S., Harada, H., Tsuchihashi, N., Nagayama, S., Nishide, E. & Inami, S. : *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, **30**, 515 (1984).
- 5) 西出英一, 安斎寛, 内田直行 : 日水誌 **53**, 1083 (1987).
- 6) 伊東基彦, 西出英一, 辻啓介, 市川富夫 : 第41回日本栄養・食糧学会総会 講演要旨集 pp.193 (1987).
- 7) 大野光宣, 安斎寛, 内田直行, 西出英一 : 昭和62年度日本水産学会春季大会 講演要旨集 pp.270 (1987).
- 8) 大野光宣, 安斎寛, 内田直行, 西出英一, 小島義樹 : 昭和63年度日本水産学会春季大会 講演要旨集 pp.91(1988).
- 9) Kelley, J. J. & Tsai, A. C. : *J. Nutr.*, **108**, 630 (1978).
- 10) 辻悦子, 辻啓介, 鈴木慎次郎 : 栄養学雑誌 **33**, 273 (1975).