

【論文】

海苔からのポルフィランの抽出

古賀 昭宏¹・中村 真吾¹・高杉 美佳子¹・柴田 昌男¹・三輪 信一郎²・
 柘植 圭介³・吉村 臣史³・迎 勝也¹

Extraction of porphyran from laver

Akihiro KOGA, Shingo NAKAMURA, Mikako TAKASUGI, Masao SHIBATA,
 Shinichirou MIWA, Keisuke TSUGE, Takashi YOSHIMURA and Katsuya MUKAE

Compressed hot-water (CHW) extraction method was investigated to obtain a high purity of Porphyran(POR) from laver. The CHW extraction condition was for 15 minutes at 121 °C. Following the CHW extraction, three procedure were tried to isolate a solid extract and refine the POR from laver. The first was as follows ; the solution of extracts obtained by CHW extraction was dried without father purification. The yield of solid extracts was about 45% base on law laver. Regrettably, the solid extracts was stained brown. The second was as follows ; the powder of active carbon was added to the solution of CHW extracts to remove colored impurities. However, the colored impurities were still remained and a portion of activated carbon might be left in the products. The third was as follows ; to prevent admixture of colored impurities in the product, pretreatment using acetone to remove lipophilic component against laver was applied before CHW extraction. After CHW extraction, aqueous sodium acetate solution was added to change pH of the obtained aqueous solution to alkaline side and ethyl alcohol was subsequently added to precipitate pure POR. The product obtained by third method was white powder and the yield of product based on law laver was 43%.

Key words ; laver, compressed hot-water, porphyran, sodium acetate, ethyl alcohol

1・1. 緒 言

海苔は、古くから日本人に親しまれてきた食品である。海苔は味・香りに優れ、良質のタンパク・ビタミン・ミネラル・食物繊維が多く、栄養素が豊富に含まれている。身近で手軽に食べられる健康食品である。また、体の免疫力を高める作用をはじめ、血中コレス

テロール低下、血圧降下、特に豊富な繊維質による便秘改善等に有効で、生活習慣病の予防に効果を持った機能性食品である。

「海苔」とは、アマノリ属 (Porphyra) の藻類の総称である。アマノリ属は藻植物門、紅藻植物亜門、紅藻綱、原始紅藻亜綱、ウシケノリ目、ウシケノリ科、に属する海産の多細胞性の藻類である。アマノリ属は世界中に広く分布し、約 130 種が知られ、日本では 29 種が認められている。アマノリ属に属するノリはアマノ

1 九産大

2 小浅商事

3 佐賀工業技術センター

りの他に、スサビノリ、アオノリ、オゴノリ、トサカノリ、ハバノリ、フノリなどのように名づけられたものがある。¹⁾

本研究では有明海で主流として養殖されているアマノリ属のスサビノリを使用した。スサビノリ (*P.yezoensis* UEDA) とはアマノリ属・ヒトエアマノリ亜属に属し、葉体は 1 層の細胞からなり、各細胞に 1 個の色素体を有する。葉体のスサビノリは縁辺に鋸歯がなく、雌雄同株である。造精器は区画のある斑を形成する。葉体の形状は狭倒披針状から円形で、生育期は冬、生育場所は潮間帯で温帯・亜熱帯に分布している。アマノリ属・ヒトエアマノリ亜属には、アサクサノリやスサビノリ等の養殖に用いられている品種や、オニアマノリ、マルバアマノリ、ウップルイノリ等の岩海苔と呼ばれる品種も属する。冬になると海苔の葉体は一定の成長を遂げたあと、葉体の縁辺部の栄養細胞が生殖細胞へと分化する。受精した雌性細胞は、分裂を経て嚢果をつくり、果胞子を形成する。果胞子は葉体から脱落し糸状の発芽体となり成長する。これが糸状体である。糸状に伸びた細胞の一部が肥大し、殻胞子嚢を形成する。これが数を増やし殻胞子が形成され放出される。放出された殻胞子は各種基物に付着着生して発芽し葉体になる。このサイクルを繰り返す。

有明海沿岸は全国海苔生産量の約 4 割を占めている。この中で、色落ち海苔や屑海苔などが年間 300t 余り廃棄処分されている。そこで、変色して商品とならない海苔や異物混入海苔などの廃棄されている海苔を用い、海苔に含まれている多糖体である Porphyrin(ポルフィラン以下 POR と略す)を抽出し、これの有効利用を目的とし本研究を行った。

ポルフィラン(POR)について

海苔抽出多糖体は、海苔に多量に含有されている粘質多糖類の一種で、細胞壁の構成物質であり、一般的には POR と呼ばれている。Fig.1 に海苔葉体の模式構造図を示す。海苔の細胞は 20~30 μm の大きさで、一つ一つが厚い細胞壁で囲まれている。

POR は、寒天の主成分である Agarose に類似しているが、より複雑な構造をもったガラクトン硫酸で、D-Galactose(以下 D-Gal と略す)と 3,6-Anhydro-L-Galactose(以下 3,6-AnGal と略す)または L-Gal-6-sulphate から構成されている。Fig.2 に Agarose の構造を、Fig.3 に POR の基本構造を示す。¹⁾

寒天の主要構成多糖である Agarose は、 β -(1 \rightarrow 3)結合 D-Gal と α -(1 \rightarrow 4)結合 3,6-AnGal の交互結合からなり、POR は、 β -(1 \rightarrow 4)と α -(1 \rightarrow 3)で交互に結合し、部分的に D-Gal が 6-O-methylGal に置換され、類似した構造をとっている。^{2),3),4)}

POR は、寒天のように加熱冷却してもゲル化することなく、水または熱水に溶解すると高粘度のゾルを形成する。POR は糖質の約 80%、海苔全体の約 30%を占めている。海面で生育している海苔は、紫外線や渇水に耐えるための防御機能を有しており、その役割を果たしているのが POR の優れた保水性である。

また、アマノリ属の粘質多糖 POR の生理活性は概して強いものではなく、生体に対して穏やかに効力を発揮すると考えられ、アマノリを食品として継続的に摂取することによって体調の維持や疾病の予防などの効果が期待できると考えられる。

従来の乾海苔はもとより、POR あるいは、その分解物であるオリゴ糖といった糖質由来の素材の健康食品や医薬等への応用研究についても期待が持たれる。

2. 実験方法

2. ポルフィラン(POR)の抽出

3 通りの抽出法について検討した。POR は水溶性食物繊維のため、その性質を利用し、熱水抽出法による抽出を行った。第 1 抽出方法に、オートクレーブを用い加圧熱水抽出(121 $^{\circ}\text{C}$ /15min)を行い POR を抽出した。第 2 抽出方法は、第 1 抽出法で抽出した抽出物に色素が残ったため色素除去のため、加圧熱水抽出後に活性炭を加え色素の除去を行った。

第 3 抽出方法は、第 1・第 2 抽出方法と異なり前処

理として、海苔に含まれている脂溶性物質をアセトンを用い除去後、加圧熱水抽出を行い、酢酸ナトリウムで抽出液をアルカリ性下として、EtOHを用いPORを抽出した。

さらに、第1抽出方法で抽出した試料中の色素を除去するために蒸留水に溶解し、その後、酢酸ナトリウムを添加し、EtOHを加え、抽出物を精製した。

2・1 試料の作成

冷凍された海苔を解凍し、洗浄・脱水を行った。この海苔をアルミトレイに広げ通風乾燥機(60℃)で乾燥させた。通風乾燥後、粉碎機を用い微細粉碎し試料を作成した。

この試料を以下の実験に供した。

2・3. 抽出法・抽出結果・考察

2・3・1・1. 抽出法1

2Lの三角フラスコに2-2-1で作成した試料5g、蒸留水500mLを入れ懸濁し、オートクレーブで121℃/15min加圧熱水抽出後、ガラスフィルターで濾過を行った。濾過後エバポレーターを用い抽出液を濃縮し、凍結乾燥・真空乾燥を行い、POR含有抽出試料を作成した。これを抽出物1とする。

結果・考察

Fig.4に抽出物1の写真を示す。原料ベースで44.79%の収率が得られたが、抽出した試料に茶色の色素が多く含まれており、POR以外の物質も抽出されたと考えられる。この結果から、抽出法2では、色素の除去のため活性炭を用い引き続き検討を行った。

2・3・1・2. 抽出法2

2Lの三角フラスコに2・1で作成した試料を5g、蒸留水500mLを入れ懸濁し、オートクレーブで121℃/15min加圧熱水抽出後、ガラスフィルターで濾過を行った。濾過後の抽出液に活性炭10gを加え振盪培養器で1時間振盪後、遠心分離(4000rpm)を行った。その後、

エバポレーターを用い抽出液を濃縮し、凍結乾燥・真空乾燥を行い、POR含有抽出試料を作成した。これを抽出物2とする。

結果・考察

Fig.5に抽出物2の写真を示す。2・1で抽出した試料のような茶色の色素は含まれていなかった。しかし、今回の方法では抽出した試料に活性炭が残留しており、完全に活性炭の除去ができなかった。この結果から、抽出法3では、これまでとは異なる方法で抽出を検討した。

2・3・1・3. 抽出法3

2・1で作成した試料を5gに、アセトンで脂溶成分を除去後、蒸留水500mLを2Lの三角フラスコに入れ懸濁し、オートクレーブで121℃/15min加圧熱水抽出後、遠心分離し抽出液を回収した。エバポレーターを用い回収した抽出液を濃縮し、酢酸ナトリウムを1Mになるように添加後、EtOHを抽出液の3倍量加えた。その後、遠心分離・洗浄しEtOH除去後、真空乾燥を行い、POR含有抽出試料を作成した。これを抽出物3とする。

結果・考察

Fig.6に抽出物3の写真を示す。アセトンで脂溶成分(クロロフィル)の除去をし、約5%wtの減量がみられた。

原料ベースに43.27%の収率が得られた。抽出物にこれまでのような茶色の色素の残留も認められなかったため、2・3・1・1、2・3・1・2の抽出法より高純度のPORが抽出できたと考えられる。

この結果から、PORの抽出法は2・3・1・3の方法が適していると考えられる。

2・3・1・4. 精製

2・3・1・1で抽出した試料を蒸留水に溶解し、この溶液に酢酸ナトリウムを1Mになるように添加後、EtOHを抽出液の3倍量加えた。その後、遠心分離・洗

浄し EtOH 除去後、真空乾燥を行い、抽出物精製試料を作成した。Fig.7 に精製物の写真を示す。

この方法で第 3 抽出法と同様に白い沈殿物を生成した。

3. 結論

第 1 抽出法は、ただ加圧熱水法で抽出した。この方法では、45% 近くの収率が得られたが、抽出物の純度が低く抽出物に茶色の色素が残った。そのため、第 2 抽出法では活性炭を使用し色素を除去した。この方法で色素の除去は成功したが、活性炭の除去が完全にできず抽出物に活性炭の粉末が残った。このため、第 3 抽出法ではこれまでと違う方法で試みた。最初の前処理で脂容成分を取り除き加圧熱水抽出、酢酸ナトリウム添加後 EtOH を用いて分離抽出した。この方法では、抽出物に色素の残留や脂溶成分の除去ができており、抽出物の純度も高いと予想される。

参考文献

- 1) 柘植圭介, 吉村臣史, 服部新, 小金丸和義, 吉木政弘, 阿部真一, 西野志津男, 實松正剛: 未利用食品資源の有効利用に関する研究 - アンスロニー硫酸法の応用によるポルフィランの構成糖分析 -, 平成 16 年度佐賀県工業技術センター研究報告書, 13, 22-27(2004)
- 2) 浜洋一郎, 常田尚正, 杉本良子, 常岡史, 小谷正幸, 墨利久: 海苔の粘質多糖・ポルフィラン, プレインテクノニュース, 97, 27-31 (2003)
- 3) VILLARROEL L H, ZANLUNGO A B (Univ. Técnica del Estado, Santiago) : Structural studies on the porphyran from *Porphyra columbina* (Montagne), Carbohydr Res, 88, 139-145 (1981)
- 4) BRASCH D J, CHANG H M, CHUAH C T, MELTON L D (Univ. Otago, New Zealand) : The galactan sulfate from the edible, red alga *Porphyra columbina*, Carbohydr Res, 97, 113-125 (1981)

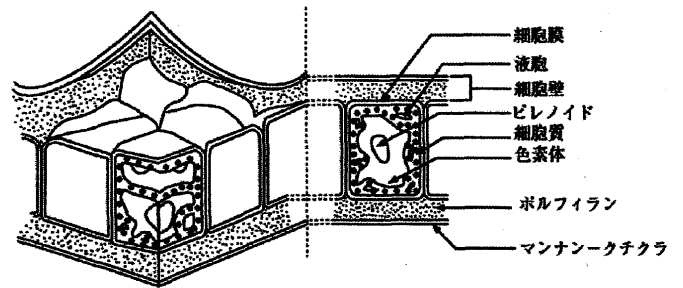


Fig.1 海苔葉体の模式構造図

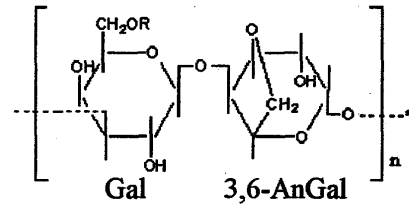


Fig.2 Agarose の構造

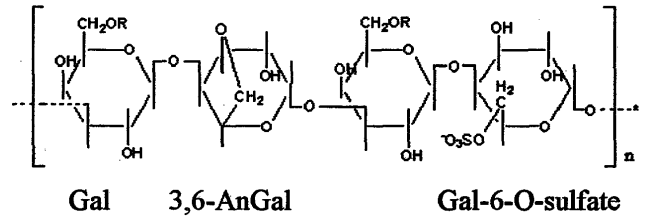


Fig.3 POR の基本構造



Fig.4 抽出物 1



Fig.5 抽出物 2



Fig.6 抽出物 3



Fig.7 精製物