

海藻の多価不飽和脂肪酸とビタミンEとの関係

加藤 信子

緒言

『海は生命のゆりかごである。そして、発見を生むゆりかごとして、また巨大な資源を秘めて、われわれを待っている』これは Maurice Fontaine の言葉である。ヒトが陸上の生物や資源に対して注いだエネルギーと海洋に対して注いだ努力、そこには大きな差があるように思われる。ところが、近年新しい学際的科学である医学海洋学、海洋薬理学、海洋生薬学などの名称が生まれている。海から食糧などをとるだけでなく、海の生態系における生理活性物質の存在の意義、海洋資源の有効利用という視点から、海藻を単なる栄養のないノンカロリー食品とみるのではなく、特殊な生物活性をもつ種々の有機成分の上から理解を深めることは意義深いことであると考える。

今回、試料とした海藻は三重県英虞湾で、前川行幸先生（三重大学海藻増殖学教室）に採取していただきました。収穫直後の新鮮なこれら海藻の脂肪酸、ステロールおよびトコフェロール（ビタミンE）について分析し報告^{1,2,3,4,5)}してきた。今回は海藻の生育場所、環境などを考えながら、それらが含有する多価不飽和脂肪酸とトコフェロールの関係について検討を行った。

材料と方法

1. 実験材料

不飽和脂肪酸とトコフェロール含量の関係

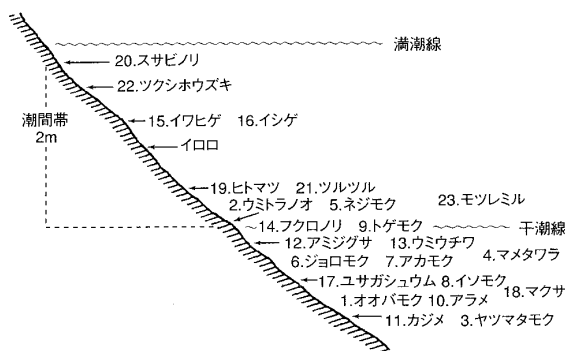


図1 潮間帯における海藻の垂直分布

を検討した海藻の種類と生育位置を図1に示す。海藻は、潮間帯（満潮線と干潮線の間2m程度）と潮下帯の水深20~30mあたりまで連続的に垂直分布しており、それぞれの種類によって高さ（深さ）はきまっている。

2. 試料の処理および手順

Fig.2に示す実験手順にしたがって、海藻の処理、不けん化物の調製および抽出物の分析を行った。詳細については既報^{1,2,3,4,5)}に述べた通りである。

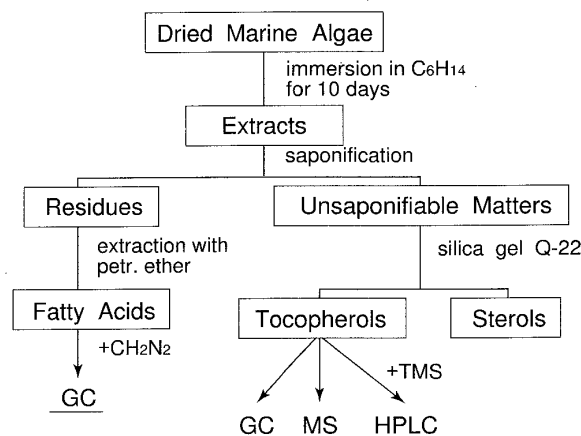


Fig. 2. Experimental procedure

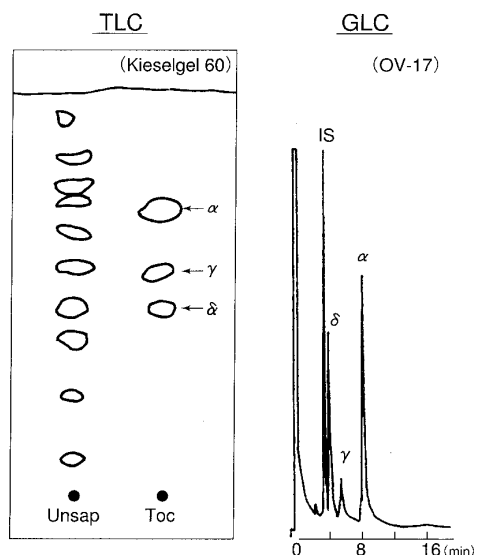


Fig. 3. TLC and GLC analyses of tocopherols extracted from Ishige

TLC ; Solvent system : benzene-methanol(98:2)
 Detection : 50% H₂SO₄ solution.
 GLC ; Injection : trimethylsilylated tocopherol
 Column : capillary column, 5m

Table 1. Recovery of Tocopherol and β -Sitosterol

	Applied (μ g)	(A) Benzene-Methanol (98:2)(μ g)	(B) Methanol (μ g)	Recovery (%)	
				A	B
α -Toc	24	24	nd	100	0
γ -Toc	30	30	nd	100	0
δ -Toc	26	22	nd	84.6	0
β -Sit	71	nd	81	0	114

結果

1. 海藻のトコフェロール[Toc.(ビタミンE)]画分

Fig.3は海藻の不けん化物をカラム [内径1.5x30cm,シリカゲルQ-22 (110°C,3hr.加熱処理,6.5cm充填)] にかき、溶媒 (ベンゼン:メタノール;98:2) で溶出した画分のTLCおよびTMS化した画分のGLC (キャピラリーカラム使用) である。このように海藻からToc画分を得ることができ、またGC-MS⁴⁾ による確認もした。次に、カラムにかけた時の回収率を標品 (α -Toc, γ -Toc, δ -Toc:エイザ

Table 2. Tocopherol Contents in Algae

	Tocopherol (mg/100g)	Tocopherol Composition (%)			Uns* (mg/100g)
		α -Toc	γ -Toc	δ -Toc	
1. Ohbamoku	7.36	96.5	3.4	t	570.8
2. Umitorano	0.78	88.9	9.9	1.2	371.7
3. Yatsumatamoku	0.92	72.4	27.6		474.6
4. Mamedawara	0.78	84.4	15.9	1.7	776.3
5. Nejimoku	2.18	82.6	14.5	2.9	461.2
6. Joromoku	0.42	84.5	15.5		530.0
7. Akamoku	2.57	98.1	0.2	1.6	8716.0
8. Isomoku	0.30	91.4	8.6		444.9
9. Togemoku	2.31	96.5	4.0		10714.8
10. Arame	1.73	98.4	1.6		610.1
11. Kajime	0.36	99.2	0.8		295.5
12. Amijigusa	2.09	65.1	28.6	5.4	2161.5
13. Umiuchiwa	0.90	93.3	6.7		292.0
14. Fukuronori	0.29	83.1	16.9		762.4
15. Iwahige	0.10	66.2	28.5	5.3	585.2
16. Ishige	0.47	63.9	7.0	29.1	458.8
17. Yusargassum	4.21	92.7	7.0	0.3	629.7
18. Makusa	2.59	81.2	7.7	11.1	248.4
19. Hitotsumatsu	7.39	85.2	10.4	4.4	1000.5
20. Susabinori	1.44	96.6	3.4		262.3
21. Tsurutsuru	1.43	77.7	13.2	9.1	515.7
22. Tsukusihouzuki	2.05	70.3	9.6	20.1	303.8
23. Motsuremiru	0.40	72.8	13.2	0.7	496.9

* Unsaponifiable matter

イ提供) を用いて行った結果がTable 1である。δ-Tocは溶媒ベンゼン：メタノール(98:2)で84.6%、α-Toc, γ-Tocは100%の回収率であった。同時に負荷したステロールはこの溶媒では溶出されないことが分かった。

2. 海藻中のトコフェロール量とその組成

Table 2は褐藻・紅藻・緑藻を含む海藻23種のトコフェロール量とその組成を分析した結果である。

干潮線下5~10mの深さに生育する海藻のトコフェロール量は95~99%がα-Tocで占められ、干潮線付近、潮間帯の中層、上層部に生育する海藻にはγ-Toc、δ-Tocが含有され、トコフェロール量の約30%を占めるものもあった。

緑藻のモツレミルにはβ-Tocが13.3% (データとしては記載しなかった) 存在した。アナアオサのトコフェロール量5.8mg/

100g、アオサのトコフェロール量0.2mg/100g、β-Tocはそれぞれ86.1%、47.0%占められており、緑藻にのみβ体のトコフェロールが存在した。

潮間帯上層部に生じ、のり・佃煮材料となるヒトエグサ(緑藻)の新芽のToc含量は、成長したものより多く含有した。Toc量は、海藻の成長段階によって変動するものと思われる。

3. 脂肪酸組成

table 3はC-16からC-22までの海藻の脂肪酸組成と脂肪酸含量である。

脂肪酸量は100から1400mg/100g(海藻)であったが、その種類は豊かであり、とりわけ不飽和脂肪酸の占める比率が54.1%から79.4%、飽和脂肪酸は10.9~33.6%である。また陸生植物との大きな違いは、アラキドン酸(C_{20:4})、イコサペンタエン酸(C_{20:5})のような多価不飽和脂肪酸を海藻は含有してい

Table 3. Composition of Fatty Acid in Algae

	FA contents (mg/100g)	Fatty acid (% Of total acids)												USFA* (%)	SFA** (%)		
		C-16			C-18				C-20							C-22	
		0	1	2	0	1	2	3	0	2	3	4	5			1	4
1. Ohbamoku	308	22.4	4.4	0.3	0.4	11.6	5.8	17.7	0.9	6.1	0.8	17.6	6.1	0.4	70.8	23.7	
2. Umitorano	655	21.9	10.2	1.2	0.6	9.1	4.3	9.9	2.2	1.3	3.3	16.3	5.0	2.3	68.5	24.7	
3. Yatumatamoku	407	22.9	5.4	2.1	0.0	15.8	4.8	8.9	1.0	6.8		14.5	8.6	2.1	69.0	23.9	
4. Mamedawara	858	23.9	9.1	0.9	1.1	10.6	6.0	7.2	1.7	7.2	1.3	13.2	9.5	2.4	67.4	26.7	
5. Nejimoku	112	25.7	4.1		1.6	9.4	10.0	12.1	1.4	2.2	1.7	17.9	6.7	1.4	65.5	28.7	
6. Joromoku	159	26.3	5.5	0.5	0.9	16.9	5.9	8.4	0.8	4.7		12.6	7.4	1.2	1.7	64.8	28.0
7. Akamoku	127	22.6	4.3		1.7	10.5	6.8	12.3	1.3	4.0	1.8	19.2	9.4	0.7	69.0	25.6	
8. Isomoku	247	24.4	9.4	1.7		11.1	5.8	9.2	1.1	4.2	1.1	12.8	7.8	1.2	2.6	66.9	25.5
9. Togemoku	346	22.8	4.6	0.6	0.8	10.8	5.9	11.7	1.4	6.0	2.0	19.2	8.4	0.5	69.7	25.0	
10. Arame	762	18.2	7.5	0.2	0.7	11.5	4.3	6.5	3.0	9.3	2.4	17.6	8.1	1.4	68.8	21.9	
11. Kajime	377	19.7	6.2	0.5	0.9	16.6	6.6	3.4	3.3	4.2		15.5	10.1	2.5	65.6	23.9	
12. Amijigusa	762	9.2	11.3	0.2	0.5	19.3	4.1	6.0	1.2	11.9	1.7	13.9	9.3	1.7	79.4	10.9	
13. Umiuchiwa	172	31.8	12.4	0.6	1.1	21.7	5.3	4.4	0.7	3.9	1.0	4.5	4.3	0.6	58.7	33.6	
14. Fukuronori	185	26.3	5.6	0.7	1.0	19.8	3.6	2.8	2.2	2.8	1.2	7.8	8.4	1.4	54.1	29.5	
15. Iwahige	1369	23.4	1.7	0.7	2.9	26.6	8.2	2.3	2.3	1.8	2.0	9.4	3.7	0.6	58.5	28.6	
16. Ishige	843	21.4			2.3	11.2	23.5	2.3	1.1	5.1	1.5	8.9	8.4	t	60.9	24.8	
17. Yusargassum	310	27.7	4.2	0.3	0.8	13.8	6.3	8.6	1.0	2.3	1.9	16.2	9.5	0.9	64.0	29.5	
18. Makusa	50	20.2	4.4	1.1	1.3	7.3	1.0	0.5	0.6	0.4	0.5	33.4	22.1		71.3	22.1	
19. Hitotsumatsu	116.2	20.2	2.5	0.6	0.9	5.0	1.1	0.3	0.4	0.7	0.8	37.6	17.0		65.6	21.5	
20. Susabinori	129.8	20.3	3.7		1.3	2.6	2.4	4.1	0.6	0.7	3.7	4.1	30.0	2.2	19.8	73.3	22.2
21. Tsurutsuru	105.6	19.2	3.8	0.8	0.7	9.9	3.9		1.9	1.5		14.7	29.5	10.3	74.4	21.8	
22. Tsukusihozuki	38.7	20.4	18.1	0.7	1.9	11.4	2.4	1.9	0.4	2.0	1.0	11.8	11.9	3.6	64.8	22.7	
23. Motsuremiru	172.3	21.2	4.4	2.6	1.3	24.4	8.0	15.3	2.6		2.6	7.1	5.2	0.1	70.6	25.1	

* Total Unstaturated Fatty Acid
** Total Saturated Fatty Acid

Table 4. Tocopherol and Polyunsaturated Fatty Acid Contents

	Tocopherol (mg/100g)	PUSFA (g/100g)	Ratio (mg/g)
Ohbamoku	7.4	0.22	32.3
Amijigusa	2.1	0.61	3.4
Arame	1.7	0.52	3.2
Nejimoku	2.2	0.07	31.4
Akamoku	2.6	0.09	28.9
Ishige	0.5	0.51	1
Kajime	0.4	0.25	1.4
Makusa	2.6	0.36	7.2

ることである。

Table 4はトコフェロール量と多価不飽和脂肪酸量の比率を一部分の海藻でみたものである。酸化されやすい多価不飽和脂肪酸は過酸化脂質を生成しやすいので、それを防ぐTocとの比率をみるとPUSFAの3倍から32倍ものトコフェロールをこれら海藻は保持している。

4. 海藻のトコフェロール量と不飽和脂肪酸の関係

海藻23種のトコフェロール量と不飽和脂肪酸の濃度との相関を検討したところFig.4に示すようにC_{20:4}、即ちアラキドン酸濃度とトコフェロール量の対数との間に $r=0.7466$ で正の相関を認めることができる。またC_{20:2~5}

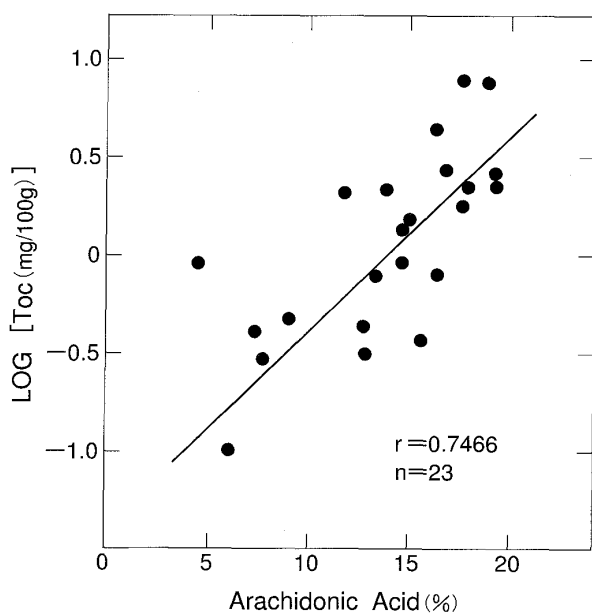


Fig. 4. Relationship between the concentration of unsaturated fatty acid and tocopherol contents.

の不飽和脂肪酸の総濃度に対しても $r=0.73$ で正の相関関係がみられた。ところがC_{18:2,3}のリノール酸 (二重結合2個)、リノレン酸 (二重結合3個) の不飽和脂肪酸に対してはTocとの間に相関はみられなかった。

考 察

満潮線と干潮線の間約2mを潮間帯といい、海藻はこの潮間帯の上部、中部、下部そして潮下帯の水深20~30mあたりまで連続的に垂直分布している。潮下帯の海藻は常に海水中の環境条件下にある。潮間帯の海藻は1日の間に海の環境下、ときに陸の環境下と常に急激に変化する環境にさらされる。干出している間に受ける変化は、強い日射、夏期の高湿 (潮だまり; タイド-プールでは40℃を超える)、冬季の低温、晴天の時は水分蒸発で塩分濃度の高まりと共に乾燥状態、雨・雪の日には淡水にとりまかれ塩分濃度が低くなる。したがって、潮間帯の海藻はこれらの変化に耐える強さ、広い範囲の適応力を持ち合わせていることになる。これに対して潮下帯の海藻は乾燥、塩分濃度の変化に耐える適応力のない海藻といえる。例えば、乾燥に対して潮下帯の海藻はほとんどが1時間まで、潮間帯の海藻はすべてが12時間以上、アマノリ、ヒトエグサなどは5時間以上、48時間まで耐えるものも少なくない。陸生植物とはこれらの点において大きく異なる。

潮間帯の海藻はこうした厳しい環境 (ストレス) に耐えられるのはどうしてか。耐えられるような細胞膜成分、藻体成分を合成する陸生植物にはない酵素を有するものと示唆される。

これまでの著者らの分析結果からステロール類ではフコステロール、28-イソフコステロール、22-デハイドロコレステロール、デスモステロールなど、脂肪酸類ではC_{20:4} (アラキドン酸)、C_{20:5} (イコサペンタエン酸) が陸生植物にはあまり見られない成分である。種実油がトコフェロール同族体を含有

するが⁶⁾、ノンカロリーといわれる海藻にも α 、 γ 、 δ -Tocが含有されている (Table 2)。

このように海藻は、他食品にない成分構成で、脂質の質の良さを示した。中でもアラキドン酸から生理活性の強い数々のプロスタグランジン2グループが生合成される。イコサペンタエン酸からはプロスタグランジン3グループが生合成される。プロスタグランジンはホルモン様の役割をしている物質である。また、C_{18:1,2,3}のオレイン酸、リノール酸、リノレン酸は、それぞれ平均15、7、8%含有しており、リノール酸は Δ 6不飽和化酵素、鎖長延長酵素、 Δ 5不飽和化酵素等によってアラキドン酸を合成、そしてプロスタグランジン2グループ生合成につづく⁷⁾。C_{20:5}イコサペンタエン酸からはドコサヘキサエン酸が合成される。このように海藻の脂肪酸にはヒトの健康に関わる意義深い微量栄養成分が多種類存在している。

二重結合を4個、5個ともっている物質は、酸化を受けやすい物質である。ところが海藻は、上述のような植物にとっては過酷な条件下にありながら多価不飽和脂肪酸の酸化を受けることもなく生育している。また食品としてのコンブ、アサクサノリにも多価不飽和脂肪酸が含有されているにもかかわらず品質低下はほとんどない。それは海藻が α 、 γ 、 δ -Tocを保有しているからであろう。トコフェロールの生理活性は α -体が一番強い。 γ 、 δ -体はin vitroでの抗酸化作用では、リノール酸などの不飽和脂肪酸の自動酸化に対して $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ -Tocの順序で抗酸化力が強い。 δ -Tocと α -Tocとの抗酸化力と生理活性は、生体でのラジカル捕捉剤としての効果と一重項酸素の消去剤としての効果における差異が明らかにされつつある。海藻として、また食品としても海藻が α -Toc以外に γ 、 δ -Tocを含有するのは、生育条件の厳しいところで成長し、多価不飽和脂肪酸の酸化を防ぎ、細胞を保持しているから非常に安定であると言えるのであろう。

海藻ステロールは血栓溶解酵素プラスミノ

ーゲン活性化因子を増加し、血栓形成防止効果⁸⁾が期待されている。海藻のその他の海藻成分も種々の生理活性作用効果があり、海藻まるごと薬効成分の宝庫と言えよう。したがって、海藻は一度に多量に食べるのではなく、毎日少量 (2g/日程度)、食べつづけることが健康に役立つであろうと示唆される。

さらに、海藻は食物繊維の宝庫でもある。褐藻の食物繊維はアルギン酸である。食物繊維は健康を保つ上で重要な非栄養素として注目されている。ガン、心臓病、脳卒中といった生活習慣病、リウマチおよび心身症が増加し続けている。これらは、過去日本人が食物繊維の多い海草類、穀類および野菜類中心の食事から、肉類中心の食生活に変化したことによると指摘されている。食物繊維の目標摂取量は、20~25g/日/人としているが、年々減少傾向にある。したがって、私達の毎日の食生活においては意識して摂る必要がある。食物繊維は不溶性と水溶性に分けられ、様々な基原のものがあり、それぞれの生理作用が異なるので、目標摂取量を達成するだけでなく、食物繊維の種類も考慮する必要があると言えよう。

文 献

1. 加藤信子、有賀那加夫：岐阜大学教養部研報告、18,53~62 (1983)
2. 加藤信子、有賀那加夫：岐阜大学教養部研報告、19,57~64 (1984)
3. 加藤信子：東海女子短期大学紀要、11,53~60 (1985)
4. 加藤信子：東海女子短期大学紀要、12,63~67 (1986)
5. 加藤信子：東海女子短期大学紀要、24,63~67 (1998)
6. 並木満夫、小林貞作編：ゴマの科学、朝倉書店 (1989)
7. 西澤一俊：食品と開発、19, (4) ,34~39 (6) ,44~49 (8) ,32~34 (11) ,101~111 (1984)

参 考

8. 大石圭一：海藻の科学、朝倉書店 (1993)

9. 野村 正：海洋生物の生理活性物質 南江堂
(1978)
10. 新崎盛敏、新崎輝子：海藻のはなし、東海大
学出版会 (1980)
11. : 千原光雄訳：海藻の生物学 共立出版
(1981)
12. 西澤一俊、村杉幸子：海藻の本、研成社
(1988)
13. 日本水産学会編：海藻の生化学と利用、恒星
社厚生閣 (1988)
14. 新崎盛敏：原色海藻検索図鑑、北隆館 (1975)
15. 横浜康継：海の中の森の生態、講談社 (1985)
16. 並木満夫、小林貞作：ゴマの科学、朝倉書店
(1989)
17. 吉積智司、古賀邦正、伊藤汎 編、谷村顕雄
監修：植物資源の生理活性物質ハンドブック
(1998)

—食物栄養—