

第10回

「海藻特有のぬるぬる、ぷるぷるの正体は？」

徳田 廣

プロフィール

略歴：

東京大学農学部教授を定年退官後、1990年から1994年までJANUSに顧問として在籍

専門：

海洋の油汚染、海洋生態学、藻類学

著書：

- ・ 海藻資源養殖学（緑書房）
- ・ 海藻検索図鑑（北隆館）
- ・ 図鑑海藻の生態と藻礁（緑書房）

そもそも、海藻には陸上植物のような根が無いのだけれども、日常用語で言う“根コンブ”やワカメの“めかぶ”の表面がぬるぬるしていることを日本人は誰でも体験で知っている。

根コンブやワカメのような褐藻のほかに、紅藻が藻体内で生産して貯えた寒天などは、海藻に特有な多糖類 phycocolloid(藻類コロイド)¹⁾である。これが、「ぬるぬる」の正体だ。

phycocolloid(藻類コロイド)¹⁾は陸上植物には見られないユニークな物質で、我々の生活の中で広く様々な用途に用いられていることから、海藻が単に食物としてだけでなく、資源としても極めて重要な存在であると、万人が認めている。

では、phycocolloid(藻類コロイド)¹⁾とは、一体どのようなものなのか、概要を紹介しよう。

Part 1. 褐藻の phycocolloid：アルギン酸とフコイダン

褐藻の代表的 phycocolloid は、アルギン酸 Alginic acid とフコイダン Fucoidan だ。アルギン酸は 1883 年にスコットランドの E. C. C. Stanford によって発見され、フコイダンは 1913 年にスウェーデンの H. Kylin によって発見された²⁾。

アルギン酸は、コンブやワカメにも勿論含まれており、D-マンヌロン酸 Mannuronic acid 残基(-M-)からなるブロック、D-グルロン酸 Gluronic acid 残基(-G-)からなる(G)ブロック、これら2種のウロン酸が交互に繋がった(-GM-)ブロック、以上の三つの異なるオリゴ糖によって構成されている。

アルギン酸を工業的に生産するには、幾つかの条件を満たす必要がある。まず、アルギン酸の含有量が多く、しかも単一種で大量に繁茂し、採集が容易な褐藻であること、更に、それを運ぶ輸送手段が整っており、採取後の藻体の乾燥に適した気候が得られる土地条件であること、などだ。工業生産のアルギン酸に適する褐藻には下記のものがある³⁾。

- ① 南米チリの *Lessonia* :ここでは、生育している藻体の刈り取りは禁止されているので、採取は海岸に漂着した藻体に限られている。しかし、それだけでも乾燥物としての輸出量が年間3万5千トン超というから、その資源量の豊富さに驚かされる³⁾。
- ② 米国西海岸の *Macrocystis* (通称ジャイアントケルプ)
- ③ 南アフリカのカジメ属 *Ecklonia*
- ④ 豪州タスマニアの *Durvillea*
- ⑤ 北欧の *Ascophyllum nodosum*、コンブ属の *Laminaria hyperborea*、*L. digitata* などである。

アルギン酸は、白色無臭で、その分子の構造上ゆえに酸性を示す。また、遊離アミノ酸及び2価及び3価の金属と結合して、水に不溶性の塩を生じる。アルギン酸のアルカリ金属塩は水に可溶性であり、その水溶液は、きわめて粘度が高い。以上のようなアルギン酸の性質を活かして産業界で様々に利用されている。

繊維業界ではアルギン酸のナトリウム塩やアンモニウム塩は、織物の仕上げ剤や光沢剤として、紡績時の糸の硬化・粘着剤として、また染料の防滲剤として使用されている。製紙業界では、紙やボール紙の光沢剤、インクの防滲剤として使用されている。

アルギン酸は、その乳化剤としての性質を利用して、食品、医薬品、農薬、化粧品、塗料などに混じて、広く用いられている。

特に近年注目されているのは、医薬品、農薬への利用である。すなわち、アルギン酸は血液型反応を妨げず、アレルギー反応も起こし難い性質から、血漿と等浸透圧の注射液として血漿増量剤に使用されたり、消化器系疾患をX線で診断する際に用いる造影剤・硫酸バリウムの微粒子を液中で均一に懸濁させ安定させる為の安定剤として使用されたりしている。

アルギン酸が重金属と結合して不溶性の塩を形成する性質を利用して、事故等で経口的に重金属の汚染に遭った人にアルギン酸を飲ませ、重金属を不溶性の塩として体外に排出させる方法も開発されている⁴⁾。

世界のアルギン酸の需要は、約3.5万t/年と推定される。主な生産拠点である工場を国別に見ると、英国1、米国1、フランス2、ノルウェー1、日本2、チリ1、中国に大小15程度となっている。過去5年間で、カナダ、英国、日本で各1工場が閉鎖された。中国では最盛期(1990年頃)には50以上あった工場が競争激化で淘汰され、大規模工場への集約化が進んでいる。

アルギン酸総生産量の実に60%が、繊維、製紙などの工業用の用途に供されている。このような使われ方は、カラギナン、寒天など、アルギン酸以外の藻類コロイドには見られない特徴だ。これら工業用途においては、中国製品が圧倒的シェアを持つ。中国のアルギン酸生産量は、1.5~1.8万t/年で、世界一の生産量を誇り、その半分が輸出され、残り半分が繊維と食品用途に利用されている。

中国での国内食品用途では、アルギン酸は4,000t/年の需要がある。主な用途は、中国料理の定番であるフカヒレとクラゲのイミテーション用だ。その需要は急速な伸張を示しており、今後最も有望な市場であろう。欧米を中心とした世界の食品分野でも需要は大きく、1.5万t/年程度が食品及び医薬品用に消費されている。

こうした外国における消費に較べて、我が国の需要は低く、総需要は2,500t/年程度に留まっており、中でも食品への用途は400t/年程度しかない。理由は、アルギン酸が食品衛生法で化学合成品に分類指定され、長年「合成糊料」と表示されていたのが原因で、消費者の拒否反応を呼んでいた為だ。

1965年(平成7年)5月に食品衛生法の一部改正によって、諸外国に於けると同様に天然由来の添加物として認可されたので、最近ではアルギン酸は自然素材として取り上げられることが多くなり、その利用が増加しつつある³⁾。イクラのコピー製品である人工イクラの皮膜にアルギン酸が使われており、また、商品価値の低い部位や形状の畜肉を原料にして形を整えた成形肉の結着剤としても用いられている。

アルギン酸が稀アルカリで抽出されるのに対し、フコイダンは稀塩酸によって抽出されるという違いがある。フコイダンは単一の6炭糖から成る多糖類ではなく、6炭糖の一種であるガラクトースの分子の一部が変化したフコースを主成糖として、硫酸やウロン酸が結合して形成された多糖類であると定義できよう⁵⁾ (なお、ガラクトースは単糖類であって、グルコースすなわちブドウ糖と同じく6個の炭素原子を骨格にした6炭糖である。)

フコイダンには、フコースの他にガラクトース、マンノース、キシロース、ウロン酸等も存在するが、主成分はフコースである。フコイダンは、主成分がフコースから成る多糖類の呼び方である。

藻類コロイドの中では、フコイダンが今最も注目されている。その理由は、ガン治療における用途だ。1996年(平成8年)、日本癌学会でフコイダンがガン細胞をアポトーシス(細胞死)に導くという研究発表があり、フコイダンはガン治療用に俄かに注目を浴びた。その後、毎年のようにフコイダンのガンに対する効果を示す研究が発表されている。そのため、純度の高いフコイダン探しが始まり、行き着いたのがモヅクだった。

モヅクの国内市場の9割を占めるのが、オキナワモヅク (*Cladosiphon okamuranus* 等) である。海外では、南太平洋のトンガ王国でモヅクが栽培されており、このモヅクはフコイダンの含有量が日本のモヅクの5~6倍あり、現在日本に輸入されている⁶⁾。

フコイダンは多糖類で分子が大きい上に、我々はフコイダンを消化する酵素を持っていないからモヅクをいくら食べても、フコイダンは食物繊維として消化されずに体外に排出されてしまう。そこで、フコイダン分子を、吸収されやすいように手を加えて低分子化したものが、ガンなどの治療に用いられている。

フコイダンは、ガンの他に次のような薬効があることが知られている。コレステロール低下作用、血糖値上昇抑制作用、中性脂肪抑制作用、抗アレルギー作用、血液凝固阻止作用、潰瘍治癒促進作用、抗ウイルス・抗菌作用、ピロリ菌感染阻害作用、育毛作用、保湿作用等々である。

各種海藻のフコイダン含有量は表Iで示す⁵⁾。海藻の部位によって、含有量が異なる。

表I 各種海藻のフコイダン含有量⁵⁾

海藻の種類	フコイダン含有量 (g/kg 乾燥海藻)
コンブ目の海藻	
ガゴメ	40
マコンブ	15
ワカメ (葉状部)	15
ワカメ (胞子葉部)	80
アラメ	70
<i>Ecklonia maxima</i>	40
<i>Lessonia migrescens</i>	46
ヒバマタ目の海藻	
<i>Fucus vesiculosus</i>	70
<i>Ascophyllum nodosum</i>	110
ナガマツモ目の海藻	
オキナワモヅク	250
モヅク	250

Part 2. 紅藻の phycocolloid : 寒天とカラギナン

紅藻の代表的な phycocolloid は、寒天 Agar とカラギナン Carrageenan である。

寒天の原材料は、テングサだと一般的には思われている。だが、海藻の分類上では、テングサ目やテングサ属の中にテングサと呼ばれる種類の海藻は無い。テングサ目の海藻であるマクサ、ヒラクサなどを一般にテングサと呼んでいるのが現状である。寒天の原材料には、テングサ目の他に、スギノリ目、イギス目などの海藻も含まれている。従って、テングサを含まない寒天も存在する可能性があるのだ。

表Ⅱ 寒天の原藻(agarophytes) 4)

テングサ目 Gelidiales
テングサ科 Gelidiaceae
テングサ属 <i>Gelidium</i>
<i>G. elegans</i> マクサ
<i>G. japonicum</i> オニクサ
<i>G. pacificum</i> オオブサ
オバクサ属 <i>Pterocladia</i>
<i>P. tenuis</i> オバクサ
ユイキリ属 <i>Acanthopeltis</i>
<i>A. japonica</i> ヌイキリ
オゴノリ目 Gracilariales
オゴノリ科 Gracilariaceae
オゴノリ属 <i>Gracilaria</i>
<i>G. vermiculophylla</i> オゴノリ
= <i>G. verrucosa</i>
<i>G. edulis</i> カタオゴノリ
スギノリ目 Gigartinales
オキツノリ科 Phyllophoraceae
オキツノリ属 <i>Ahnfeltiopsis</i>
<i>A. concinna</i> サイミ
= <i>Ahnfeltia concinna</i>
イギス目 Ceramiales
イギス科 Ceramiaceae
イギス属 <i>Ceramium</i>
<i>C. kondoi</i> イギス
<i>C. boydenii</i> アミクサ
エゴノリ属 <i>Campylaephora</i>
<i>C. hypnaeoides</i> エゴノリ

寒天或いはところてん自体は、かなり昔から親しまれていたようで、平安時代に中国から遣唐使がその製法を持ち帰って作り始めたと言われている。かの有名な俳人松尾芭蕉も元禄7年にところてんを食べたようで、『清滝に水汲みよせてところてん』の一句

を詠んでいる。

ところてんは、テングサ属の海藻から抽出した寒天成分を煮凝らせて、「天突き」という道具で突き出したものだ。寒天は、現代風に言うと、「海藻の煮ごりを凍結乾燥したもの」である。ところてんから寒天を作る方法は、全くの偶然から発見されたようだ。

徳川四代将軍家綱公時代の或る冬の事、江戸へ参勤交代に赴く途中、薩摩藩主島津公が山城国伏見宿の御駕籠町で、美濃屋太郎左衛門方に宿をとった。美濃屋では接待料理のメニューにテングサの煮凝りで作った「ところてん」料理を提供した。料理の使い残しのところてんを屋外に出して置いたところ、折りしも真冬の酷寒期だったので、夜中にところてんが凍ってしまった。それが日中に陽射しを受けて解けた。数日後に太郎左衛門が気付いた時には、ところてんは、すっかり水分を失って、乾物状態になっていた。これに水を加えて煮ると、とろとろに溶けたので、そのまま放置して冷えるにまかせたところ、再び固まり、元のところてんより色が白く、しかも海藻の臭いが全くしないものになっていた。これが寒天製造の原点になったと言われている。

寒天の成分は2種類の多糖類、アガロース Agarose とアガロペクチン Agarpectin の混合物で、アガロース 70%対アガロペクチン 30%である。寒天を構成する糖は、D-ガラクトースと 3,6-アンヒドロ L-ガラクトースである。アガロースは中性の直鎖状高分子であり、アガロペクチンはアガロビオースに少量の硫酸などが結合した複雑な多糖である。このような寒天の成分は、原藻が異なっても変わることはない。

寒天のゲル強度は季節によって変化がある。寒天のゲル形成能は、アガロースや 3,6 アンヒドロ L-ガラクトースの多いほど、また、硫酸基の少ないほど大きい。

多くの方の記憶に新しいと思うが、近年には寒天の一大ブームが起きている。我が国は周知のように高齢者社会であり、新聞・TVをはじめマスコミでは連日

のように健康志向の情報が報じられている。こうした状況の中、2005年2月16日、NHKの番組「ためしてガッテン」が口火となり、さらに6月12日に民放の「あるある大辞典」で寒天やところてんを取り上げた。これらの番組が拍車をかけた形となり、寒天ブームが起きたのである。美容、ダイエットに加え、健康維持に最適な食材と賛美されれば、一般受けするのは必至である。

寒天業界は、史上初めてとなる大ブームを経験することになった。粉末寒天、角寒天、糸寒天等々、寒天と名がつくもの全てが倉庫を出払い、受注をまかないきれない状態になったのだ。末端流通のところてん棚には欠品のお詫びや完売のポスターが出されたり、「購入はお一人3個まで」などと販売制限をお願いする店まで出たりする有様。当然、原料となるテングサは高

騰し、2005年11月にはテングサの主産地静岡でテングサの盗難事件が発生する事態。急遽、中国から寒天を1,000t輸入し、寒天及びテングサの狂騒の沈静化に努めた結果、2006年内には高値相場が収束した。

寒天の製造においては、通常「草割り」と称される原藻の配合に各工場独自のノウハウがある。同じ種類のマクサでも、産地の異なる物を配合したり、テングサの種類を変えるなどしたり、様々な工夫が凝らされている。

角寒天の製造においては、テングサ類を「親草」とし、イギスやオゴノリ等の軟質海藻、そして濾過促進に役立つとされるヒラクサ(テングサ属)等を「雑草」として、多種類の原藻を使用する慣例がある。

表Ⅲ 伝統的な草割りと特殊な草割り (1960年代初め¹⁰⁾)

①伝統的な草割りの例

海藻の種類	重量
テングサ属マクサ	
産地 A	18.75
産地 B	13.13
産地 C	13.13
産地 D	9.37
産地 E	9.37
マクサ以外の紅藻	
種が不明のもの	13.13
オオブサ	18.75
ユイキリ	9.37
イギス属アミクサ	
A	37.50
B	7.50
エゴノリ属エゴノリ	22.50
オゴノリ属オゴノリ	18.75
アルゼンチン産オゴノリ	37.50
インドネシア産オゴノリ	18.75
<i>Eucheuma muricatum</i> (キリンサイ)	3.75
<i>Gracilaria eucheumoides</i> (リュウキユウオゴノリ)	3.75
Total	255.00

②特殊な草割りの例

海藻の種類	重量(kg)
オゴノリ	
東京湾産、アルカリ処理済み	187.50
アルゼンチン産、アルカリ未処理	33.75
エゴノリ	18.75
イギス属イギス、産地不祥	112.50
イギス属イギス、種不祥	11.25
<i>Eucheuma muricatum</i> (キリンサイ)	3.75
カイニン酸抽出残滓	22.50
Total	390.00

表IV 原藻配合が異なる角寒天の性状の違い¹⁰⁾

性状	I-寒天	K-寒天
水分 (%)	19.90	10.50
熱湯不溶残滓 (%)	1.03	0.98
蛋白質 (%)	1.02	1.65
粗灰分 (%)	4.88	4.34
粗灰分中の塩酸不溶灰分 (%)	18.50	16.20
炭水化物 (%)	73.20	73.50
ゼリー強度 (%)	322.00	325.00
寒天濃度 1.5%のゲルの融点 (°C)	84.80	84.70
凝固能力 (%)	0.30~0.35	0.35~0.40
離漿水 (mg/50ml ゼル)		
1.8%ゲル	1.049	889.000
0.9%ゲル	7.055	9.233
0.45%ゲル	12.660	11.962
溶解時間 1.5%(hr)	1.5~22.0	1.5~2.0

I-寒天は、オゴノリ類を主な原藻にした寒天。
K-寒天は、テングサ類を主な原藻にした寒天。

次に、カラギナンについて述べる。カラギナンは、寒天と並んで紅藻のコロイドとして双壁をなす。我々には寒天ほどの馴染みがないが、実はカラギナンは多くの食品に使用されている。カラギナンを多く含有する海藻にトチャカ (*Chondrus* : 通俗名 irish moss) がある。

トチャカは、北大西洋の東岸 (欧州側) と西岸 (カナダ側) の両方に自生している紅藻の一種であり、カラギナンはトチャカの高糖類成分に付けられた名である。トチャカの集積地であったアイルランドの海辺の村 Carragheenan カラギーナンに因んで名付けられたのである。フランスのブルターニュ地方では、古くからトチャカの煮凝りを用いて、ブラマンジェ blancmanger というゼリーをつくり、デザートとして親しんでいる。

表V 主要なカラギナン原藻 (carrageenophyte) ^{4), 11)}

スギノリ目 Gigartinales
イバラノリ科 Hypneaceae
イバラノリ属 <i>Hypnea</i>
<i>H. japonica</i> カギイバラノリ
= <i>H. musciformis</i>
ミリン科 Solieriaceae
キリンサイ属 <i>Eucheuma</i>
<i>E. isiforme</i>
<i>E. spinosum</i>
<i>E. denticulatum</i> キリンサイ
= <i>H. muricatum</i>
<i>E. uncinatum</i>
カタメンキリンサイ属 <i>Betaphycus</i>
<i>B. gelatinae</i> カタメンキリンサイ
= <i>E. gelatinae</i>
オオキリンサイ属 <i>Kappaphycus</i>
<i>K. cottonii</i>
スギノリ科 Gigartinaceae
ツノマタ属 <i>Chondrus</i>
<i>C. nipponicus</i> マルバツノマタ
= <i>C. crispus</i> トチャカ
<i>C. ocellatus</i> ツノマタ
スギノリ属 <i>Gigartina</i> = <i>Chondracanthus</i>
<i>G. exasperata</i>
<i>G. papillata</i>
<i>G. acicularis</i>
<i>G. pistillata</i>
<i>G. radula</i>
<i>G. stellata</i>
<i>Iridaea</i> 属
<i>I. cordata</i>
<i>I. heterocapa</i>
<i>I. lineare</i>

カラギナンは、硫酸基を有するガラクトン (ガラクトースから成る多糖類) である。原藻の種類によって生成されるカラギナンの型が異なり、以下の5種類の

カラギナンはそれぞれ性状が異なる。なお、3、4、5の3種類はゲル化することはないが、粘度の高い液状を呈する。

1. κ (カッパー型) カラギナン …カリウムイオンの存在でゲル化する。
2. ι (イオタ型) カラギナン ……カルシウムイオンの存在でゲル化する。
3. λ (ラムダ型) カラギナン
4. ξ (グザイ型) カラギナン
5. π (パイ型) カラギナン

イバラノリ科のキリンサイ属 *Euचेuma denticulatum* と *Kappaphycus cottonii* ではκ-カラギナンを生成し、*E. isiforme*、*E. spinosum* や *E. uncatum*、*Agardhiella tenara* ではι-カラギナンを生成する。

一方、スギノリ科の *Iridea* 属、ツノマタ属、スギノリ属は、配偶体(核相 n)の時にはκ-カラギナンを生成し、造胞体(核相 2n)の時にはλ-カラギナンを生成するなど、世代によって体内のカラギナンの種類を異にする⁴⁾。

古くからカラギナンの生産には、天然に自生する藻体などを用いてきたが、1960年の後半よりハワイ大学の故 Maxwell Doty 教授の指導で、キリンサイの養殖がフィリピン海域に於いて行なわれるようになった。1970年代には、フィリピンの多くのサンゴ礁海域で大規模な養殖が行なわれるようになった。

カラギナン原藻の代表的な養殖種には、*Kappaphycus alvarezii* (商品名: Cottonii) と *Euचेuma denticulatum* (商品名: Spinosum) の2種ある。これらの養殖が世界各海域で行なわれるようになり、その養殖海域はアフリカのタンザニア、モザンビーク、マダガスカル、フィジー、キリバス、カリブ海域、ブラジルへと拡大している¹¹⁾。

κ-、λ-等の型による物性の相違やゲル強度の特性の違いによって、カラギナンは様々な分野に幅広く利用されており、ゲル化剤、安定剤、接合剤、分離防止剤

としてカップゼリー、アイスクリーム、チョコレートミルク、ヨーグルト、ハム、ソーセージ、チーズなどの食品、化粧品、歯磨き製品等々に、また医薬品のカプセルに、幅広く利用されている。

カラギナンは我が国では殆んど生産されていないので、上記の需要は諸外国からの輸入によって賄われている。2001年度の我が国への総輸入量は、1,399,749kgであった。

2008年04月

参考文献

- 1)Dowes, Clinton J.(1998)Marine Botany Second Edition, John Wiley & Sons Inc., 480pp.
 - 2)西出英一(2000)褐藻多糖類研究の課題、2000年秋季藻類シンポジウム講演集、8-16、日本海藻協会
 - 3)笠原文善(1998)海産植物資源の活用、1998年度秋季シンポジウム講演集、1-6、国際海藻協会日本支部
 - 4)徳田廣、大野正夫、小河久朗(1987)海藻資源養殖学、緑書房、354pp
 - 5)酒井武(2000)機能性食品としてのフコイダン その構造と生物活性、2000年秋季シンポジウム講演集、1-29、日本海藻協会、日本応用藻類学研究会
 - 6)安藤理由郎監修(2003)末期ガンを消した低分子フコイダン、史輝出版、219pp
 - 7)なんでも寒天編集部(1988)新寒天なんでも百科、主婦の友出版サービスセンター、119pp
 - 8)天野秀臣(2007)海藻成分は何に有効か、海藻資源、No.17、91-100、日本海藻協会、日本応用藻類学研究会
 - 9)森田庄司(2005)国内産てんぐさ動向、海藻資源、No.14、3-5、日本海藻協会、日本応用藻類学研究会
 - 10)松橋鉄次郎(2005)寒天海藻メッカ、茅野〈長野県寒天産業の起伏〉、海藻資源、No.13、3-25、日本海藻協会、日本応用藻類学研究会
 - 11)岩元勝明(2004)カラギナンの産業と利用、大野正夫編著、有用海藻誌、内田老鶴圃、333-439
- 海藻の学名については、以下を参照した。
吉田忠生、寫田智、吉永一男、中嶋泰(2005)日本産海藻目録(2005年改訂版)、藻類、53巻、179-228