

荒木 繁\*・大房 剛\*・斉藤宗勝\*・桜井武麿\*：Porphyran  
中の 3,6 anhydro-galactose 含量と乾海苔の品質

Shigeru ARAKI\*, Tuyosi OOHUSA\*, Munekatsu SAITOH\* and Takemaro  
SAKURAI\* : The quality of 'Nori', dried laver, in special reference to  
the contents of 3,6 anhydro-galactose in porphyran

*Porphyra* 属の硫酸多糖ポルフィランの組成については、すでに多くの研究報告があり<sup>1)~3)</sup>、その結果、D, L-galactose, 3,6 anhydro-L-galactose, 6-O-methyl-D-galactose および ester sulphate から成ることが明らかにされた。これらの糖組成に関する研究の外に、Rees and Conway (1962)<sup>4)</sup> は 3,6 anhydro-galactose や ester sulphate の組成比が生育環境によってかなり変動することを報告している。

筆者らは乾海苔の品質、とくに硬さ(舌触り)と細胞壁成分との関連について種々検討を試み、温湯(40°C 前後)中で乾海苔に軽い振とうを与え、外形が崩れるまでの時間を各産地の乾海苔について比較し、その結果から崩れるまでの時間が、1) 乾海苔の硬さと一応の関連があること 2) 養殖方法による差異を反映していると考えられること 3) 全ポルフィラン量に対する 3,6 anhydro-galactose の量比が養殖方法によって異なることなどを予報として報告した\*\*。

本報では、各産地からの乾海苔から抽出した粗ポルフィラン中に混在する紅藻澱粉をできる限り除去した残部の多糖に含まれる 3,6 anhydro-galactose の含量を調べ、その量比と上記のような物理的性質との関係を検討したところ、その間に有意義な関連性があることを見出したので、これらの結果について報告したい。

実験材料および方法

実験材料には、すべて市販の乾海苔を用い、1974年11月~1976年2月の海苔養殖期に九州有明海地区(支柱養殖のみ)および兵庫県瀬戸内海地区(浮流養殖のみ)で摘採・製品化されたものである。また、本実験では 2, 3 の標品以外、すべて上級品に属する乾海苔のみを選び、養殖方法による製品の品質の差異を極力除くように留意した。

抽出および分離 粉末化した乾海苔標品約 3g に水 60 ml を加え、これを沸騰水浴上で 2 時間づつ 5 回抽出した。抽出液は 40°C で約 15 ml に減圧濃縮したのち、流水に对

山本海苔研究所 (143 東京都大田区大森東 5-2-12)

\* Yamamoto Nori Research Laboratory, Oomori-higashi, Oota-ku, Tokyo, 143 Japan

\*\* 荒木・桜井・斉藤・大房 昭和51年度日本水産学会秋季大会

Bull. Jap. Soc. Phycol. 25: 19-23. 1977.

して48時間透析した。この透析液から 95% エタノールで多糖類を沈殿させ、一夜冷蔵庫中に放置したのち沈澱を集め、95%エタノール、エーテルで順次洗滌・脱色してから乾燥した。これを粗ポルフィランとし、測定時までデシケータ中に保存した。

**Total porphyrin と 3,6 anhydro-galactose の測定** 粗ポルフィラン約 20 mg をとり、これに酢酸緩衝液 (pH 5.6) 20 ml を加え、約 30°C の恒温器中で溶解した。

この溶液の一部をとり、遠心処理 (3,000 rpm, 20 min) 後、その上澄液について全糖量をフェノール硫酸法<sup>5)</sup>で測定し、これを全ポルフィラン量 (TP; Total porphyrin) とした。また、3,6 anhydro-galactose 量 (AG) は Yaphe and Arsenault (1965) によるレゾルシノール法で定量した。

筆者らが抽出した粗ポルフィラン中には、紅藻澱粉の一部が混入している。そのため、フェノール硫酸法を用いて全糖量を測定する方法では、混入している紅藻澱粉も同時に測定されてしまうことになり、それだけ TP 量を多く見積る結果になる。この点を除くため、以下に述べる  $\alpha$ -amylase 処理を行なった。

酢酸緩衝液に溶解した粗ポルフィラン液に市販結晶  $\alpha$ -amylase (5 mg/10 ml) を加え、30°C で 48時間加水分解を行なった。そののち、軽く遠心処理を行ない、その上澄液を流水で48時間透析した。ここに得られた透析液について上述と同様の方法で TP 量と AG 量をそれぞれ測定した。なお、この透析液中にはまだ約 1% 程度 (maltose 当量) の Somogy 反応性物質が認められた。

上記の2通りの各測定値から、それぞれ TP 量に対する AG 量の百分比 (AG/TP  $\times$  100%) を求め、(1) 粗ポルフィランを酢酸緩衝液に溶解直後の溶液について求めた百分比を Ratin I, (2) この粗ポルフィラン溶液に  $\alpha$ -amylase 処理をし、透析を行なったのちの溶液について求めた百分比を Ratio II とし、相互に比較した。

### 結果と考察

九州有明海地区 (支柱養殖) と兵庫県瀬戸内海地区 (浮流養殖) の各産地の乾海苔標品おのおの11試料について TP 量に対する AG 量の百分比 (%) を調べ、その結果を Table 1, 2 に示した。

$\alpha$ -amylase 処理前の数値 (Ratio I) とその処理・透析後の数値 (Ratio II) とでは、すべての乾海苔標品で Ratio II の方が 1% 内外高い数値を示した。この事実は粗ポルフィラン中への紅藻澱粉の混在を示すものと考えられる。

Rees and Conway は *Porphyra* 属の種類や生育環境・採集時期の異なる多数の標品を用い、それら標品中のポルフィランの糖組成を調べ、3,6 anhydro-galactose が 5-19% と広い範囲で変動することを認めている。

筆者らの結果も乾海苔の産地間および摘採の時期によってかなり相違し、全標品を通じて Ratio I では約 4-11%, Ratio II で約 5-12% まで変化した。また、Table 1

Table 1. The ratio of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran observed in two types of cultivation system; the pole system and the floating system. Ariake-kai in Kyushu Island (Cultivation by the pole system).

Sample No	Collected site	Collected date	Ratio I*	Ratio II**
1	Ohtakuma	Nov. 8, '74	5.12 %	5.60 %
2	"	Jan.10, '75	6.48	7.84
3	"	Feb.20, '75	10.97	12.26
4	Izumi	Feb.25, '75	4.17	4.77
5	"	"	5.23	5.45
6	Ohtakuma	Nov.16, '75	5.73	6.58
7	"	"	7.71	9.39
8	"	"	9.31	9.39
9	Kawaguchi	Nov.25, '75	6.43	7.43
10	Kamishinden	"	6.63	8.99
11	Izumi	Dec.16, '75	5.31	6.15

\* The ratios of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran immediately after dissolving the crude porphyran in acetate buffer (pH 5.6).

\*\* The ratios of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran immediately after the treatment of  $\alpha$ -amylase followed by dialysis.

Table 2. The ratio of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran observed in two types of cultivation systems; the pole system and the floating system. East area (Hyogo Pref.) of Seto Inland-Sea (Cultivation by the floating system).

Sample No	Collected site	Collected date	Ratio I*	Ratio II**
12	Kobe-seibu	Feb.16, '75	10.89 %	11.75 %
13	Hayashizaki	Mar.15, '75	8.43	9.24
14	Higashi-futami	Dec.21, '75	7.68	8.02
15	Ikuha	"	9.46	10.50
16	Kobe-seibu	"	-	8.51
17	Gunge	"	9.21	10.74
18	Hayashizaki	Dec.21, '75	9.53	9.69
19	"	Jan. 6, '76	8.73	10.54
20	"	Jan.16, '76	9.39	11.20
21	"	Jan.24, '76	8.74	9.14
22	"	Feb. 2, '76	8.40	9.00

\* The ratios of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran immediately after dissolving the crude porphyran in acetate buffer (pH 5.6).

\*\* The ratios of 3,6 anhydro-galactose content to total porphyran immediately after the treatment of  $\alpha$ -amylase followed by dialysis.

から九州有明海地区の各産地では一つの例外を除き、約 4.8-9.4% (平均 7.6%)、兵庫県瀬戸内海地区の各標品 (Table 2) では 8-11% (平均 9.9%) となり、支柱漁場である有明海地区の乾海苔では AG/TP 比が低く、浮流漁場である兵庫県瀬戸内海地区のそれは高い傾向が認められた。また、本報告には示さなかったが、三重県の桑名地区 (支柱養殖) と鳥羽地区 (浮流養殖) との比較においても同様の傾向が認められている。このように2つの異なる地域においてみられる AG/TP 比の相異は養殖方法の異なることに起因するものと考えられる。

現在、浮流養殖は沖合の外海性がより強い海域で行なわれ、支柱養殖では陸水の影響が強い内湾性の海域で行なわれているのが普通であり、両養殖方法の相違に伴って種々の環境条件のちがいが見られる。もっとも著しい相違は潮の干満による干出の有無である。更に浮流養殖では塩分濃度が高く、潮流も速い傾向があり、しかもそれらの変動が少ないのに対して、支柱養殖では塩分濃度などが低く、かつその変動幅が大きい傾向がある。

したがって、筆者らの実験結果は両養殖法による環境条件の相違を総合的に反映しているものと考えられるが、干出の有無が大きな要因の一つとして指摘されよう。しかし、Eppley and Cyrus が porphyran の生理的作用の一つとして藻体への物理的な衝撃に対する保護物質になっているのではないかと考えていることや、波浪の荒い外海に面した海岸で採集された藻体では 3,6 anhydro-galactose の含有率が高いという Rees らの結果などから考えて、潮流や塩分濃度の相異も重要な因子として考慮する必要がある。

また、有明海地区の標品 No. 1-3 では摘採時期の進行に伴って AG/TP 比が 5.12% から 10.97% へと増加している。同様の傾向は兵庫県の林崎地区の例 (No. 18-20) でもみられる。これは同一の養殖網からの摘採回数に伴う原藻の劣化や老化によるものと思われる。したがって、林崎地区の No. 21, 22 でみられた AG/TP 比の低下は網の張替えにより、若い原藻が用いられたことによるものではなからうか。

この報告では原藻の種類を確認していないが、種類により乾海苔の品質が異なる事実も認められているので、上記の諸要因と共に今後さらに検討を進めていきたい。

御校閲の労を賜わり、かつ終始御指導・御助言をいただいた日本大学農獣医学部の西沢一俊教授と筑波大学生物科学系の猪川倫好助教授に対して厚く御礼申上げる。

#### 引用文献

- 1) Su, J. and Hassid, W. D. (1962) Carbohydrates and nucleotides in the red alga *Porphyra perforata* I. Isolation and identification of carbohydrates. Biochemistry 1: 468-474.

- 2) PEAT, S., TURVEY, J. R. and REES, D. A. (1961) Carbohydrates of the red alga, *Porphyra umbilicalis*. J. Chem. Soc. **1961**: 1590-1595.
- 3) ANDERSON, N. S. and REES, D. A. (1965) Porphyran: A polysaccharides with a masked repeating structure. J. Chem. Soc. **1965**: 5880-5887.
- 4) REES, D. A. and CONWAY, E. (1962) The structure and biosynthesis of porphyran: a comparison of some samples. Biochem. J. **84**: 411-416.
- 5) 日本化学会編 (1957) 実験化学講座 23. 生物化学 I. 丸善, 東京: 421-422.
- 6) YAPHE, W. and ARSENAULT, G. P. (1965) Improved resorcinol reagent for the determination of fructose and of 3,6 anhydro-galactose in polysaccharides. Anal. Biochem. **13**: 143-148.
- 7) EPPLY, R. W. and CYRUS, C. C. (1960) Cation regulation and survival of the red alga, *Porphyra perforata*, in diluted and concentrated sea waters. Biol. Bull. **118**: 55-56.

### Summary

Crude porphyran was extracted from 22 samples of the dried laver, 'Nori', which were obtained by the two types of cultivation system (floating system and pole system) in Japan. The ratio of 3,6 anhydro-galactose content (AG) to total porphyran (TP) of each sample was determined and compared with each other.

In these observations, there was found a tendency that the AG/TP ratio is higher in the floating system than that in the pole system. The results may be principally due to the differences in the cultural conditions of the two systems, such as exposure period of thalli, salinity of sea water and tidal current. To elucidate this problem, further examinations are now being undertaken.