ワカメ無機成分 (Fe, Ca, I, P, Mg) の人工消化液による 溶出について

伊藤 里美, 三好 保
藤井 正信, 今木 雅英
徳島大学医学部公衆衛生学教室

Exudation of Minerals (Fe, Ca, I, P, Mg) from the Seaweed “Wakame” (*Undaria pinnatifida*) during Artificial Digestion by Fluid-Immersion Treatment

Satomi ITO, Tamotsu MIYOSHI, Masanobu FUJII and Masahide IMAKI

Department of Public Health, School of Medicine, The University of Tokushima,
Tokushima 770

Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi (*J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*) 41, 293~298 (1988)

The contents of general nutrients in dried “naruto wakame” (*Undaria pinnatifida*) were investigated and the results obtained were as follows; Crude ash : 16-44%, Protein : 7.5-24.2%, Lipid : 1.4-6.8%, Carbohydrate : 37-49%. The contents of minerals in dried “naruto wakame” were spread over the following ranges : Fe : 6.3-30 mg %, Ca : 647-1,176 mg %, I : 95-157 ppm, P : 237-425 mg %, Mg : 163-312 mg %, although they varied with the size and part of the sample. Of the total I in dried “naruto wakame”, 28-31% was extracted in the first step with warm distilled water, 11-12% in the second step with ethanol, none by treatment with benzene, and 57-59% of the total remained in the residue. The extraction rates of minerals from “naruto wakame” during immersion treatment with artificial digestion fluid for 30-120 min at 37°C were approximately as follows; Crude ash : $85 \pm 10\%$, Fe : $45 \pm 29\%$, Ca : $68 \pm 21\%$, I : $61 \pm 6\%$, P : $67 \pm 19\%$, Mg : $77 \pm 22\%$. Fe, I and P were extracted more easily by digestion fluid than by water at the same pH, but Ca and Mg were extracted to the same extent.

(Received June 3, 1987)

海に囲まれているわが国では、海藻は昔から重要な食糧資源である。近年、その食品としての価値が再評価されて、海藻に含まれる多糖類など各種成分の含有量¹⁾²⁾が測定され化学的に検討されている。

無機成分についても、種類ならびに含有量が非常に多いことから、無機質給源としての栄養的価値を評価するために多くの研究^{3)~7)}がされてきた。しかし、海藻の無機成分の消化吸収についての研究例⁸⁾⁹⁾は非常に少ない。無機成分は結合形態により消化吸収に差が生じることが予想される。また、ワカメのヨウ素の消化吸収に関する人体実験では、ヨウ素の消化吸収率はワカメの摂取量により異なることが報告されている。

本研究は、ワカメの部位ならびに加工法の違いが無機成分の溶出に与える影響を調べることを目的とし、各試料を人工消化液に浸漬振盪し、溶出する無機成分 (Fe, Ca, I, P, Mg) の量を測定した。また、ヨウ素については有機溶媒別溶出量も測定したので報告する。

実験方法

1. 試料

ワカメ (*Undaria pinnatifida*) の概略図は Fig. 1 のような模式図で表わされる。各部位からの試料の処理は下記のように行った。

素干し : 1984年5月に、鳴門市大毛島において収穫された天然ワカメ (20株) を海水洗浄し、部位別²⁾⁵⁾に分け、風乾後温風乾燥し (40°C), 幅約 5 mm, 長さ約 3 cm

Table 1. Contents of nutritive element in "Naruto Wakame".
(Sampling date : 1984, 5, 16^{a,b} 1985, 5^c).

Sample parts	Size	Moisture dry (%)	Ash (%)	Protein (%)	Lipid (%)	Carbohydrate (%)
Suboshi						
Sporophyll ^{a)}	Small	8.16±1.3	26.2±2.7	14.9±1.8	5.0±3.6	46
	Large	8.36±2.9	26.1±2.5	14.9±1.6	6.8±0.9	43
	Stipe	8.27±0.4	43.9±0.1	7.5±0.1	1.5±0.1	39
	Rhizoid	8.48±0.6	41.1±0.1	12.4±0.1	1.4±0.1	37
Suboshi						
Leaf ^{b)}		14.21±2.8	21.6±2.7	22.4±2.4	2.4±0.6	39
Haiboshi						
Washed-Itowakame ^{c)}		9.0 ±1.8	16.0±1.7	24.2±2.3	2.2±0.4	49

^{a,b)} Naruto Ōge-island "natural Wakame sporophyll". ^{c)} Naruto Ōge-island "cultured Wakame".
Mean±SD (n=4). The values are calculated on dry basis.

に細く切る。溶媒でヨウ素を抽出する場合にのみさらに Mullen 粉碎機にかけ 60 mesh の微粉末とした。各試料別によく混合して試料瓶に入れ -20°C に保存した。

生ワカメ：1986年2月に徳島市で市販していた朝取れ鳴門ワカメ葉部を、幅約 1 cm、長さ約 5 cm に切ってただちに実験に供した。

灰干ワカメ：1985年5月産の灰干し洗い糸ワカメを、幅約 5 mm、長さ約 3 cm に切り試料瓶に入れ -20°C に保存し試料とした。

2. ヨウ素の溶媒別抽出法

Fig. 2 にワカメヨウ素の溶媒別抽出過程を示した。まず 40°C の蒸留水で、次にエタノール、ベンゼンの順（いずれも 20°C 前後）に、抽出溶媒 100 ml に粉末試料 2 g を一昼夜浸漬後、スターラーで撹拌（5時間）抽出し、20,000 g で 10 分間遠心分離した。この操作は 3 回反復した。どの抽出液にもヨウ素が認められないことを確認した。この抽出液をニッケル・ルツボに集め、水抽出物は 100°C、他はドラフト中 40°C で溶媒除去し、その後アルカリ溶融してヨウ素定量の試料とした。

3. 人工消化液調整法

日本薬局方の崩壊試験法の人工消化液調整法¹⁰⁾による人工胃液 [0.2% NaCl, 9.6×10 unit-pepsin, 0.063 M HCl (pH 1.2)] および人工腸液 [0.1% pancreatin in Tris-buffer (pH 7.5)] を用いた。

4. 人工消化実験

Fig. 3 に示す過程で人工消化実験を行った。

5. 無機質定量用試料溶液の調整法

磁性ルツボでは鉄等の焼き込みの危険性があるので分解ビンを用いた。試料ワカメおよび人工消化液抽出物を凍結乾燥した試料をこの分解瓶に入れ、王水を加えて白

Fig. 1. Wakame (*Undaria pinnatifida*).

Fig. 2. Procedure of fractionation of iodine in wakame.

色になるまで湿性灰化し、1 N 塩酸で定溶し分析に供した。

Fig. 3. Preparation procedure of minerals sample from seaweed-wakame during immersion treatment with artificial digestion fluids.

6. 定量法

- 1) 水分の定量：海藻類の乾燥法である常圧加熱乾燥法¹¹⁾に従って測定した。
- 2) 粗灰分の定量¹¹⁾：磁製ルツボを用い、550°C の電気炉で灰化し測定した。
- 3) タンパク質の定量：マイクロケルダール法¹¹⁾により定量した。
- 4) 鉄の定量：o-フェナントロリン比色法¹¹⁾により定量した。
- 5) カルシウムの定量：過マンガン酸容量法¹¹⁾により測定した。
- 6) リン定量：バナドモリブデン酸比色法¹¹⁾により測定した。
- 7) ヨウ素の定量：アルカリ溶融後 Larsen の方法¹²⁾により測定した。
- 8) マグネシウムの定量：Magnesium B-Test Wako (キシリジルブルー法) により測定した。

実験結果および考察

1. 試料ワカメの一般成分

試料ワカメの部位別粗灰分、粗タンパク質、粗脂肪含有量の無水換算値を Table 1 に示した。粗灰分は成実葉部の茎と根に含有量が多く、粗タンパク質は灰干し糸ワカメと素干しワカメに多い、粗脂肪は成実葉部にとくに多く含まれていた。

2. 試料ワカメの無機成分含有量

Table 2 は試料ワカメの部位別無機質含有量の無水換算値である。鉄は成実葉部の根および素干し葉部に含有量が多く、カルシウムは成実葉部の茎と根および灰干し糸ワカメに含有量が多い。リン含有量に有意差はない。ヨウ素は成実葉部大の含有量が同部位小より少ないのは前報⁵⁾と同じ。マグネシウムは成実葉部の含有量が灰干し、素干し、生ワカメと比較して有意に少ない。

3. ワカメのヨウ素の溶媒別溶出量

Table 3 にワカメのヨウ素の溶媒別溶出量を示した。

Table 2. Contents of minerals in "Naruto Wakame".
(Sampling date : 1984, 5, 16^{a,b,c} 1985, 5^d 1986, 2^e).

Sample parts	Size	Fe (mg%)	Ca (mg%)	P (mg%)	I (ppm)	Mg (mg%)
Suboshi						
Sporophyll ^{a)}	Small	8.7±0.5	647±56	321±17	139±51	266±37
	Large	8.5±2.7	845±12	322±19	95±27	163±25
	Stipe	6.3±2.8	1,458±25	237±17	110±42	300±37
	Rhizoid	30.0±5.1	1,176±30	425±25	157±46	312±36
Suboshi						
Leaf ^{b)}		21.4±3.1	920±80	415±55	233±32	765±48
Stipe ^{c)}		9.7±1.1	749±79	229±32	110±9	542±26
Haiboshi						
Washed-Itowakame ^{d)}		11.8±2.7	1,670±88	505±60	142±27	821±55
Raw-Wakame ^{e)}		7.7±0.5	496±96	386±54	178±32	759±57

^{a,b,c} Naruto Ōge-island "natural Wakame". ^d Naruto Ōge-island "cultured Wakame". ^e Commercial raw Wakame.

Mean±SD ($n=4$). The values are calculated on dry basis.

Table 3. Values of iodine extraction from "Naruto Wakame" during immersion treatment in different solvents.
(unit : ppm)

Sample	Solvents				
	Water	Ethanol	Benzene	Residue	Total
Suboshi-Wakame ^{a)}					
Whole	58±23	25±19	0	126±44	213±16
	(28%)	(12%)	0	(59%)	(100%)
Suboshi					
Sporophyll ^{a)} -large	36±9	13±10	0	66±26	115±31
	(31%)	(11%)	0	(57%)	(100%)

^{a)} Naruto Ōge-island "natural Wakame".

Mean±SD ($n=7$). (%) = Rates of extraction.

ワカメのヨウ素は残渣に多いことから、上記有機溶媒不溶の高分子結合態ヨウ素がいちばん多いと考えられる。後藤¹³⁾は昆布のヨウ素の形態について、放射性同位元素を用いた実験で、市販だし昆布のヨウ素の約 90% は、無機態ヨウ素であると述べている。また、奥田と江頭¹⁴⁾は海藻のヨウ素はほとんど有機態で、いろいろな食用海藻の水溶の抽出物がチオ硫酸ナトリウム滴定で無機ヨウ素反応を示さないこと、アルカリ溶融か灼熱した後ヨウ素反応を呈すことを報じている。目黒、小笠原¹⁵⁾も、チオ硫酸ナトリウム滴定が抽出ヨウ素の定量に適當でないときには、イオン交換樹脂によって有機物を除去すれば滴定できると報じ、海藻ヨウ素の結合形態には疑問点が多い。本実験でもワカメを完全にアルカリ溶融した後初めてヨウ素反応を呈したことからワカメのヨウ素の

形態はおもに有機態であろうと考える。

4. ワカメの人工消化実験

ワカメについて人工消化実験を行い、溶出する無機質の経時的变化を Fig. 4 に示した。

人工消化液処理により、粗灰分は総量の約 70~86%, 鉄は 14~98%, カルシウムは 41~90%, ヨウ素は約 51~65%, リンは 44~90%, マグネシウムは 52~98% の溶出が認められた。すなわち、ワカメに存在する無機質はワカメの部位と加工法により人工消化液への溶出率が異なり、また無機質の種類によっても溶出傾向に差を生じた。ワカメの多糖類¹²⁾¹⁸⁾およびタンパク質¹⁶⁾はアルカリ可溶のものが多く、これらと結合している無機質は腸液で処理した場合に溶出すると思われた。

Fig. 4. The rates of minerals extracted from various "Naruto Wakame" (dried wakame 5 g or raw 30 g) during successive immersion treatment: first, into pepsin for 30 min (I), 60 min (II) and 120 min (III); second, into Pancreatine for 20 h, both using 100 ml of fluids at 37°C by 60 times shaking per min.

■ Pepsin, ▨ Pancreatine, □ Residue.

5. 生ワカメの無機質の各種浸出液による溶出

Fig. 4 の溶出差が消化酵素によるのか、あるいは溶媒である水によるのか、さらには pH による影響かどうかを調べるために、生ワカメを用いて実験し Fig. 5 に示す結果を得た。鉄、ヨウ素、リンは pepsin-pancreatin 処理で溶出量が高くなる (Fig. 5-B, C, E)。カルシウム、マグネシウムの溶出は消化酵素の種類よりも pH の影響を強く受け、とくに酸性 (pH 1.2) での溶出が大であった (Fig. 5-B, C)。

6. 人工消化液によるワカメ無機成分の常用量中 (乾燥: 5 g, 生: 30 g) の可溶化量

上記消化実験によるワカメ無機成分の可溶化量は乾燥品 5 g (生は 30 g) を食した場合の平均値は、粗灰分 1 g, 鉄 0.6 mg, カルシウム 32 mg, リン 13 mg, ヨウ素 40 μ g, マグネシウム 25 mg であった。汁の実、酢の物などの従来の調理法にとらわれず、多量に食することができれば、無機質の種類と量のバランスのとれた良好な食品であると思われる。とくにヨウ素に関しては、成人 100 μ g/day¹⁷⁾ 必要といわれるが、非常に良い給源となりうると考える。

要 約

1) 試料ワカメの一般栄養成分は、粗灰分 16~44%, タンパク質 7.5~24.2%, 粗脂肪 1.4~6.8%, 炭水化物 37~49%, であった。無機成分含有量は、ワカメの大き

さ、ならびに部位により差があり、試料ワカメ 100 g 当たり、鉄 6.3~30 mg, カルシウム 647~1,176 mg, ヨウ素 95~157 ppm, リン 273~425 mg, マグネシウム 163~312 mg であった。

2) ワカメに存在するヨウ素の溶媒別溶出量は、温水可溶 28~31%, エタノール可溶 11~12%, ベンゼン可溶 0%, 上記溶媒不溶 57~59% であった。

3) ワカメ無機成分の人工消化液による溶出量を測定した結果、いずれも初期 30 分の溶出が大で、さらに時間の経過とともに溶出が増し、120 分では部位ならびに加工法により差はあるが、粗灰分 85 $\pm$ 10%, 鉄 45 $\pm$ 29%, カルシウム 68 $\pm$ 21%, ヨウ素 61 $\pm$ 6%, リン 67 $\pm$ 19%, マグネシウム 77 $\pm$ 22% の溶出が認められた。

4) これらの溶出が消化酵素によるのか、たんに溶媒によるのか調べるために、生ワカメを試料とし、消化酵素を含まない液にも浸漬振盪して溶出を調べた結果、鉄、ヨウ素、リンは、消化酵素により溶出量が増加した。カルシウム、マグネシウムについては消化酵素の影響は認められず酸性液での溶出が大であった。

終わりに本研究に用いたワカメの提供をしていただいた徳島県食品加工試験場水産科長 渡辺忠美博士に感謝します。この研究は日本栄養・食糧学会第 18 回中四国大会ならびに第 40 回総会で発表したものである。

Fig. 5. Amounts of extracted minerals during immersion treatment for 30-180 min from 30 g "raw Wakame" into various fluids of 100 ml at 37°C by 60 times shaking per min.

---- Water, ---○--- dil. HCl (pH 1.2), ●—● Pepsin, △---△ dil. HCl followed by tris-buffer (pH 7.5), ▲---▲ Pepsin followed by pancreatine.

文 献

- 1) 日本水産学会(編): 海藻の生化学と利用 (水産学シリーズ 45), 9-131 (1983), 恒星社厚生閣(東京)
- 2) 伊藤里美: 家政学研究, 33 (1), 6 (1986)
- 3) 今井明美, 小泉英夫, 堤 忠一: 食総研報 (*Rept. Natl. Food Res. Inst.*), 37, 163 (1980)
- 4) 沢田節男, 蟻井緑郎, 田原 功, 吉田節郎, 小黑美樹: 四国公衛誌, 31 (1), 16 (1986)
- 5) 伊藤里美, 三好 保, 藤井正信, 今木雅英: 栄養誌, 40, 205 (1987)
- 6) 関本邦敏, 星野信行, 戸塚耕二, 渡部 昭, 山下光雄: 栄養誌, 36, 21 (1983)
- 7) 関本邦敏, 遠藤昭夫, 片峯伸一郎: 栄養誌, 39, 67 (1986)
- 8) 田中ミチコ, 森 宏枝, 石澤敬子: 東京家政学院紀要, 23, 45 (1983)
- 9) 山田勇樹, 三好 保, 今木雅英, 吉村 武: 日衛誌, 41, 817 (1986)
- 10) 日本公定書協会: 日本薬局法, 第一部解説書, B-206 (1971), 廣川書店(東京)
- 11) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会(編): 食品分析法, 83, 241, 102, 282, 269, 360, 413, (1983), 光琳(東京)
- 12) Larsen, B.: Handbook of Phycological Methods (Hellebust, J.A. and Craigie, J.S., eds.), 185 (1978), Cambridge Univ. Press (London)
- 13) 後藤たへ: 栄養と食糧, 19, 248 (1966)
- 14) Okuda, Y. and Eto, T.: *J. Coll. Agric. Univ. Tokyo*, 5, 342 (1916)
- 15) Meguro, H., Abe, T., Ogasawara, T. and Tuzimura, K.: *Agric. Biol. Chem.*, 31, 999 (1967)
- 16) 新崎輝子, 美野典子: 栄養と食糧, 26, 129 (1973)
- 17) 厚生省保健医療局健康増進栄養課(編): 日本人の栄養所要量, 89 (1985), 第一出版(東京)

(1987年6月3日受理)