

イカの皮に存在する生理活性物質及び色素

鈴木信雄^{1,2*}・矢澤一良^{3,4}・渡部和郎³・繁森英幸^{3,5}・山田昭浩³・畠 伸彦²・田中雅子²・
前 成美²・矢野純博²・稲葉信策²・中間俊彦²・笹山雄一¹

2009年8月18日受付, Received 18 August 2009
2009年12月11日受理, Accepted 11 December 2009

Bioactive Substances and Pigments Present in the Squid Integument

Nobuo SUZUKI^{1,2}, Kazunaga YAZAWA^{3,4}, Kazuo WATANABE³, Hideyuki SHIGEMORI^{3,5},
Akihiro YAMADA³, Nobuhiko HATA², Masako TANAKA², Narumi MAE²,
Sumihiro YANO², Shinsaku INABA², Toshihiko NAKAMA² and Yuichi SASAYAMA¹

Abstract

We found bioactive substances and pigments in the squid integument. The crude chromatophore components were extracted with 2 liters of methanol contained in 2% HCl from the squid integument (5 kg). From this solution, 17 g of crude powder was obtained. After acetylation of an aliquot of this powder (20 mg), acetylated meso-erythritol (18.8 mg) was separated using thin-layer chromatography. On the other hand, the chromatophore components contained a red-purple pigment. This pigment had heat stability and consisted of 3 kinds of components, as shown by column chromatography (Sephadex LH-20). In addition, the methanol which was discarded after extraction of the chromatophore components, contained an ultraviolet (UV)-absorbing substance. Thus, the present study shows that the squid integument contains meso-erythritol, a red-purple pigment including 3 kinds of components and a UV-absorbing substance. In our previous study, we found that substances with growth-promoting activity were contained in the squid integument (especially the chromatophore components) and that these substances were choline chloride and 2-aminoethanol. Moreover, we reported that docosahexaenoic acid-rich phospholipids were contained in it. In conjunction with the present study, these findings demonstrate that the squid integument, which is an industrial waste, have a potential for effective utilization.

Key Words: erythritol, ultraviolet-absorbing substance, pigments, squid integument, effective utilization

キーワード: エリスリトール, 紫外線吸収物質, 色素, イカの皮, 有効利用

I. はじめに

イカ類は毎年, 世界で約80万トン水揚げされ, 日

本では輸入も含めその1/5の約20万トンが消費されている。その中で, 例えばムラサキイカは, その半数近くが, 皮を剥いて, 刺身や揚げ物等の料理に使

¹金沢大学環日本海域環境研究センター生物多様性部門 〒927-0553 石川県鳳珠郡能登町 (Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Ogi, Noto-cho, Ishikawa 927-0553 Japan)

²株式会社宝幸 〒141-6011 東京都品川区大崎 (Hoko Fishing Co., Ltd., Osaki, Shinagawa-ku, Tokyo, 141-6011 Japan)

³財団法人相模中央化学研究所 〒252-1193 神奈川県綾瀬市早川 (Sagami Chemical Research Center, Hayakawa, Ayase, Kanagawa, 252-1193 Japan)

⁴東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科 〒108-8477 東京都港区港南 (Tokyo University of Marine Science and Technology, Graduate School of Marine Science and Technology, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108-8477 Japan)

⁵筑波大学大学院生命環境科学研究科 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 (Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Ten-nodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8572 Japan)

用されている。ムラサキイカの皮は外套膜全体の4%に相当するので、1トンのイカを処理すると40kgの皮が廃棄される。皮はコラーゲンを多量に含み、硬く、家畜や魚の飼料には利用できず、処理に困っている。そこでイカの皮の有効利用の一環として、我々は、イカの皮からカビの成長を促進する物質の単離・構造決定に成功した (Suzuki *et al.*, 1993)。さらに、イカの皮に存在する脂質の大部分 (80-85%) がリン脂質であり、そのリン脂質 (特にフォスファチジルコリン) にドコサヘキサエン酸 (DHA) が多量 (脂肪酸全体の46%) に含まれていることも報告した (Deng *et al.*, 1998)。本研究では、これら以外にもイカの皮に生理活性物質が存在するか否かを調べた。

一方、イカの皮は3層から構成され、通常皮として外套膜から剥がれるのは、1層と2層である。その1層と2層の間に色素胞が存在する (石川, 1996)。この色素胞中に存在する色素はオモクロムに属し、オミンと同定されている (石川, 1996)。しかしながら、この色素の構造やその他の性質については、ほとんど知られていない。そこで本研究では、イカの色素胞成分の熱安定性とカラムクロマトグラフィーによる分離を行った。

II. 材料と方法

1) イカの色素胞成分の抽出

ムラサキイカ *Ommastrephes bartami* の皮 (5kg) から色素胞成分を抽出した。抽出方法は Suzuki *et al.* (1993) に従った。

2) イカの色素胞成分のアセチル化

得られたイカの色素胞成分 (20mg) に無水酢酸とピリジンを等量ずつ加え、室温で一晩反応させた。それをベンゼンとメタノール (1:1, v/v) を展開溶媒として用いたシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) (メルク, 1.05721型) により分離した。さらに分離された主要な分画を、ヘキサンとエーテル (3:2, v/v) の展開溶媒を用い、再度シリカゲルTLCで分離した。分離した主要な分画を、核磁気共鳴分光計 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, Bruker AM400; $^{13}\text{C-NMR}$, 100 MHz, Varian HA-100), 赤外吸収分光計 (日本分光, FTIR-5300; KBr錠剤法), 質量分析計 (日立,

M-80A; 電子衝撃法) で分析した。

3) イカの皮からの紫外線吸収物質の検出

イカの皮から2%塩酸を含むメタノール溶液で色素胞成分を抽出・分離した。その後、残りのメタノール溶液を用いて、紫外領域での吸収を分光光度計 (島津, UV-265FW型) で調べた。

4) イカの色素胞成分の熱安定性及び色素の分離

色素胞成分 (10mg) をメタノール (3ml) に溶解した。その溶液の一部をネジ口付き試験管に入れ、95°Cで10分間加熱し、加熱前後のスペクトルパターンの変化を分光光度計 (島津, UV-2200A型) で調べた。

色素胞成分 (0.5g) に2%塩酸を含むメタノールを加えて溶解し、エバポレーターで乾固させた。その後、再びメタノールで溶解し、セファデックス (ファルマシア, LH20型) を充填したカラム (22 mm x 750mm) を用いて色素胞成分を分離した。

III. 結果

1) イカの色素胞成分の抽出

ムラサキイカの皮を3倍量のアセトンに1時間浸し、脂質の除去及び脱水を行った。その後、2%の塩酸を含むメタノールで色素胞成分を抽出した。抽出された赤紫色のメタノール溶液をエバポレーターで400mlに濃縮し、その溶液に200mlのエーテルを加えた。エーテル添加により、色素胞成分が沈澱し、それを遠心により集めた。

以上の操作により、5kgのムラサキイカの皮より17gの色素胞成分が得られた。

2) イカの色素胞成分のアセチル化

イカの色素胞成分のアセチル化反応生成物を、2回によるシリカゲルTLCを用いて分離し、精製された物質 (18.8mg) を解析した。その結果、赤外吸収分析では1750, 1700 (sh), 1650 (W) cm^{-1} に吸収がみられ、核磁気共鳴では、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 2.06 (6H, S), 2.07 (6H, S), 4.18 (2H, m), 4.32 (2H, dd, $J=2.8, 12.3$ Hz), 5.26 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 20.7, 20.8, 61.8, 69.2, 169.7, 170.5, 質量分析では、291 (M+H) $^+$, 231, 217, 145, 115, 43というシグ

ナルが検出された。これらのスペクトルデータから、この物質はmeso-エリスリトールのアセチル体であると同定した。以上より、イカの色素胞成分にはmeso-エリスリトール（図1）が含まれていることが示された。

3) イカの皮からの紫外線吸収物質の検出

イカの皮を塩酸-メタノールで抽出した溶液を分光光度計で分析した結果、紫外線領域（294nm）に吸収極大を持つ物質を検出した（図2）。

4) イカの色素胞成分の熱安定性及び色素の分離

加熱前後とも490nm付近に吸収極大を持ち、加熱前後のスペクトルパターンには変化がみられなかった（図3）。

さらに、この色素胞成分をセファデックスLH-20

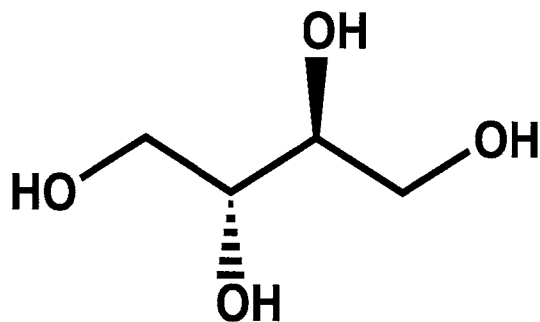


図1 Meso-erythritolの化学構造。
Fig. 1 Chemical structure of meso-erythritol.

で分離した。その結果、図4に示すように3種類の色素が順に分離され、この赤紫色の色素は3種類の色素から構成されていることがわかった。

IV. 考 察

本研究において、イカの皮より抽出された色素成分の主成分として、meso-エリスリトールが検出された（図1）。現在、エリスリトールは特定保健用食品の機能性成分にも上げられ、次のような機能性が

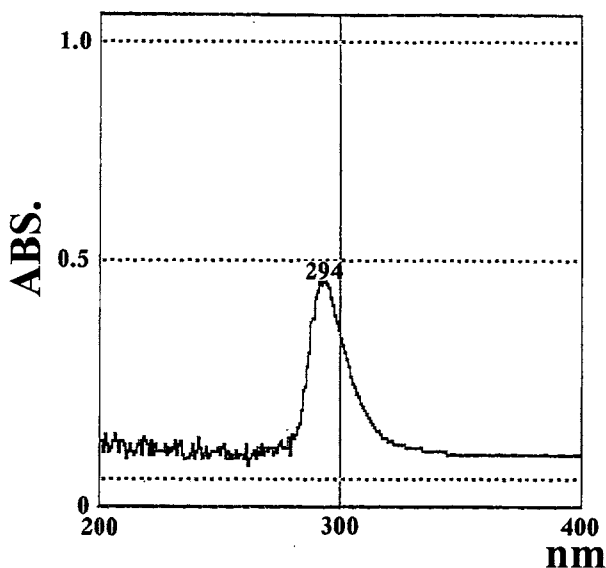


図2 イカの皮に存在する紫外線吸収物質。
Fig. 2 Ultraviolet-absorbing substances in the squid integument.

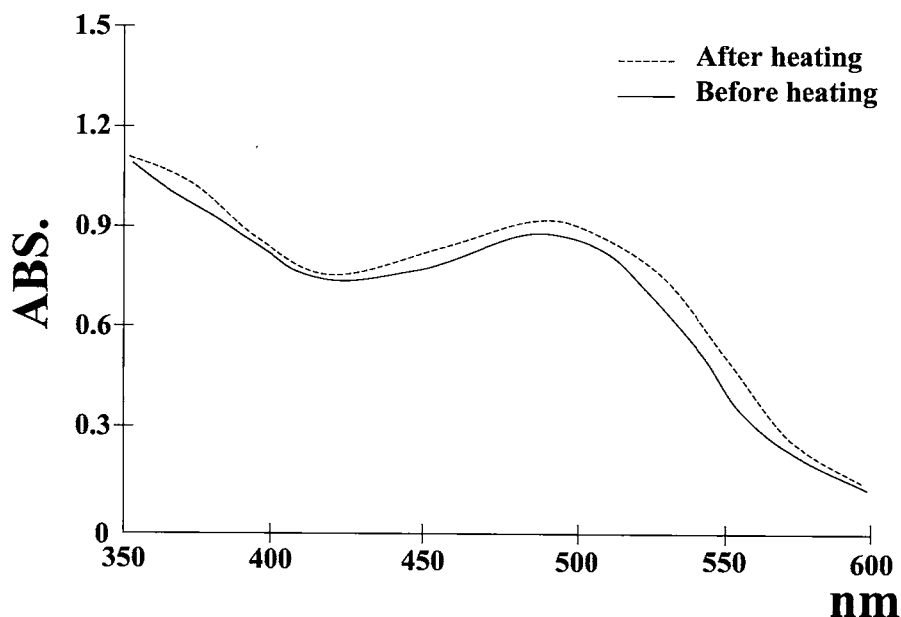


図3 イカの皮に存在する色素の熱安定性。
Fig. 3 Heat stability of pigments in the squid integument.

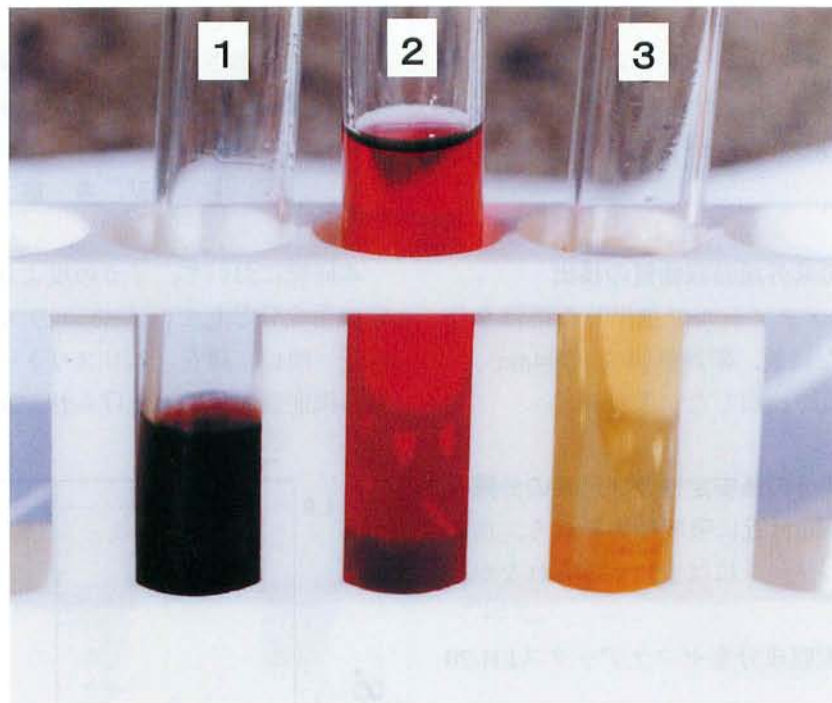


図4 Sephadex LH-20 により分離された色素.

Fig. 4 The pigments separated by Sephadex LH-20.

注目されている。1) エリスリトールは腸から体内に吸収されるが、代謝されない糖アルコールであり、カロリーが低い食材として使用されている（奥, 1998）。2) 虫歯の原因菌に利用されず、非う蝕性であるが、ショ糖の70-80%の甘さがある（浜田ほか, 1998）。3) 溶解時に熱を奪う割合が他の糖質より高く、口に入れると冷たく感じ、デザート用の甘味料としても用いられている（浜田ほか, 1998）。

さらに本研究により、その中に3種類の色素から構成される赤紫色の色素も含まれていることがわかった（図4）。食品添加物として使用されている天然物由来の色素特に赤色系の色素は、退色しやすい。また、天然物由来の赤色色素として有名なコチニールは昆虫から抽出された色素なので、消費者には受け入れ難い。一方、イカの皮から抽出された赤紫色の色素は95℃、10分間の加熱にも耐え（図3）、なお予備的に、この色素をスケトウダラのスリミに添加し、加熱後その色の変化を調べても、色素のみの加熱実験と同様に、変化しなかった（未公表）。またその由来がイカなので、消費者には馴染みやすい。したがって、この色素成分は、甘味料及び色素の両方面から利用でき、食品添加物に応用できる可能性がある。

紫外線吸収物質は藻類（ダルス）（矢部ほか, 1998）、（エゾツノマタ）（牧野ほか, 1999）、ラン藻（*Scytonema sp.*）（Sinha *et al.*, 2001）及び細菌（サルモネラ菌）（Tokunaga and Ino, 1977）等において報告されている。一方、イカのような海産動物にも紫外線吸収物質が含まれていることが、本研究により初めて判明した（図2）。海産動物は紫外線を強く受けるため、その防御として使用していることが予想させる。したがって、この物質はイカ以外の海産動物にも存在している可能性がある。現在、紫外線吸収物質は、化粧品及びガラス等へ応用されている。そこで、イカの皮に存在するこの物質もこれらの方面へ応用できる可能性がある。

V. 結 論

本研究において、イカの皮にはエリスリトール、紫外線吸収物質、熱に安定な赤紫色の色素が存在することが明らかになった。さらに、これまでの我々の研究により、カビの成長を促進するコリン及び2-アミノエタノールが存在し（Suzuki *et al.*, 1993）、DHAを多量に含むリン脂質も確認されている（Deng *et al.*, 1998）。したがって、イカの皮は産業廃

棄物となっているが、これらの成分の特徴を生かして、イカの皮の有効利用につなげていきたい。

文 献

Deng, C., Watanabe, K., Yazawa, K. and Wada, S., 1998: Potential for utilization of the lipid and DHA-rich fatty acid of integument of squid *Ommastrephes bartrami*. *Food Res. Intern*, **31**, 697-701.

浜田 晃・河野宏行・湧口康二, 1998: エリスリトールの近況: 生理的特性・安全性と用途開発例. *ジャパンフードサイエンス*, **37**, 58-64.

石川宣次, 1996: 第6章 利用と化学, イカーその生物から消費まで-二訂版(奈須敬二, 奥谷喬司, 小倉通男共編)成山堂書店, 東京, 258-301.

牧野 愛・鈴木 稔・矢部和夫, 1999: 海洋生物におよぼす紫外線の影響: エゾツノマタから得られた紫外線吸収物質palythineの作用について. *藻類*, **47**, 173-177.

奥 恒行, 1998: 低エネルギー糖質甘味料・エリスリトールの体内代謝と食品への応用. *栄養学雑誌*, **56**, 189-198.

Sinha, R.P., Klisch, M., Helbling, E.W. and Häer, D.-P., 2001: Induction of mycosporine-like amino acids (MAAs) in cyanobacteria by solar ultraviolet-B radiation. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **60**, 129-135.

Suzuki, N., Yazawa, K., Yamada, A., Uemura, D., Kitabayashi, K., Yano, S., Fukutsuka, N. and Koto, N., 1993: Mold growth factors in squid integument. *Nippon Suisan Gakkaishi*, **59**, 1801.

Tokunaga, K. and Ino, I., 1977: Purification of ultraviolet absorbing substances isolated from starved *Salmonella* cell suspension. *Mem. of Miyazaki Univ.*, **41**, 27-30.

矢部和夫・牧野 愛・鈴木 稔, 1998: 海洋生物におよぼす紫外線の影響: ダルスが放出した紫外線吸収物質. *藻類*, **46**, 167-172.