ノ　　ト

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol. 58, No. 10, pp. 1011~1014]

カワノリ *Prasiola japonica* YATABE と
その生育流域の元素含量

野田克彦, 脇 健, 西山敬太郎*, 平井昭司**
(徳島大学教育学部, *同医学部,
**武蔵工業大学原子力研究所)

昭和 59 年 5 月 29 日 受 理

Constituent Elements in *Prasiola japonica*
YATABE and Stream Water

Katsuhiko NODA, Takeshi WAKI,
Keitaro NISHIYAMA* and Shoji HIRAI**

Faculty of Education, Tokushima University,
Tokushima 770

* School of Medicine, Tokushima University,
Tokushima, 770

** Atomic Energy Research Institute,
Musashi Institute of Technology,
Kawasaki 215

Constituent elements were determined in the edible river weed "KAWANORI" (*Prasiola japonica* YATABE) from mountain streams of the Katsuura River in Tokushima Prefecture and in the popular sea weed "ASAKUSANORI". Neutron activation was mainly used in the analysis. In both weeds, Na, K, Mg, Al, P, Cl, Ca, Fe and Zn were the main elements (more than 50 ppm on dry weight basis), and the levels of Mn, As and Sr were more than 10 ppm. The sea weed contained more K and halogens than the river weed, while the latter contained more Al, Ca, Fe, Co, Ni and Zn. The mineral contents of stream water samples of the Katsuura River were also analyzed. Water samples where the river weed grew contained higher concentrations of the elements than downstream regions where the river weed did not grow, except for Fe, Rb and Cs.

(Received May 29, 1984)

カワノリ (*Prasiola japonica* YATABE) は, かわのり科の緑藻で, 栃木県から宮崎県までの太平洋に注ぐ河川の溪流中の岩石などに着生繁茂するとされている⁽¹⁾. カワノリはその生育する溪流と標高が限られていて, 生育

絶対量はわずかしがなく, 栽培もうまくいっていない.

このノリは生育する川の名などを冠したそれぞれの地方名があり⁽²⁾, 独特の淡白な風味が好まれて乾燥ノリとして食用に供されてきた. 徳島県では勝浦川^{かつうら}と那賀川^{な が}上流域に生育が知られ, 青藍苔と呼ばれ, 巻ずし用海苔と同じような形に乾燥させて食用とされている.

カワノリの成分については, 三輪⁽³⁾による一般成分と細胞壁構成糖の分析, 荒谷⁽⁴⁾らによる脂質の分析があり, また一般成分は日本食品標準成分表⁽⁵⁾に記載されている.

本研究ではカワノリに含まれる元素を微量元素も含めて分析し, 食用とした際の摂取元素を知るとともに, 限られた河川の一定標高範囲 (350~900 メートルの間とされている⁽¹⁾) にしか生育しない理由の解明の一助となるような基礎データを得ようとした. そのためカワノリの元素 (分析) を海苔のものと比較し, また生育溪流水の元素分析をも行って検討試料を得るようにした.

検体および処理法 カワノリは徳島県勝浦郡を流れる勝浦川上流, 古屋敷谷^{ふるやしきだに} (海拔約 600 メートル, 夏期最高水温 15.5°C, 冬期最低水温 9°C) で, 急流浅部あるいは飛沫帯で日陰の岩の表面に自然に密集着生したものを 9 月に採取し, 日陰で乾燥したのち, シリカゲル入りデシケーター中へ保存した (原水分含量 91.2%, 乾燥物水分含量 8.3%). 比較した海苔は, 勝浦川河口近く, 徳島市沖洲の浅海中にて養殖された, いわゆるアサクサノリを海苔製造業者より入手し, ただちに蒸留水に水洗後, カワノリと同様に日陰で風乾し乾燥検体を作った (原水分含量 92.0%, 乾燥物水分含量 13.1%).

溪流水はカワノリ採取場所およびその下流のカワノリ非生育域^{かみかつちよう おちあひばし} (上勝町, 落合橋) とで 3 月下旬に採水した. この時期は融雪が終り, 通常豪雨もないため, 水中の元素組成や含量が大きく変動しないだろうと判断した. なお, この時期はカワノリの小配偶子と大配偶子が接合し, 岩に着床するとされる⁽⁶⁾. 水質は無色透明で無味, 無臭であり, 上流 (生育域) は pH 7.2, 水温 9.5°C, 下流 (非生育域) は pH 7.2, 水温 8.5°C であった. 採水はガラス製細口ビンにしたが, ケイ素分析用としてはポリエチレン製ビンに採り, それを希釈して分析検体とした. 水試料は, それぞれ 400 ml をガラス・フラスコ中で凍結乾燥を行い, 白色綿状残渣を得た. 残渣量は生育流域で 42.3 mg/l, 非生育流域で 35.0 mg/l であった.

放射化分析 カワノリと海苔および河川水中の各元

素の定量は、武蔵工業大学原子力研究所の TRIGA-II 型炉（出力 100 kW）で放射化分析を行った。検体は 0.1 g 程度を精秤し、ポリエチレン袋に封入した。これを中央実験管（中性子線束 4×10^{12} n/cm²·sec）にて 5 時間照射後、冷却期間 1～2 週間おいて、短・中寿命核種と約 1 カ月間おいて長寿命核種を測定した。計測は Ge(Li) 検出器付 GAMA system⁽⁷⁾ により行った。

蛍光 X 線分析 放射化分析の結果と比較検討するため、カワノリと海苔とは蛍光 X 線による元素分析を行った。風乾試料は 20 t の圧力で加圧成形し分析検体とした。分析装置はガイガーフレックス IKF-3064（理学電機工業、大阪）、重金属分析にはタンダステン蛍光 X 線管、分光結晶 LiF、検出器はシンチレーションカウンタを用いた。軽金属分析にはクロム蛍光 X 線管、分光結晶 EDDP、検出器はプロポーションナルカウンタを用いた。なお、この分析結果からは元素絶対量は算出せず、カワノリと海苔の元素含量比のみを求めた。

原子吸光分析 放射化分析では測定困難で、かつ河川水中に多く含まれるとされるケイ素はフレイムレス原子吸光装置 AA-8200 (NIPPON JARREL-ASH, アトマイザーは FLA-10) を用い定量した。分析線 251.6 nm, アトマイザー電流 260 A, 時間 10 秒, 加熱灰化電流 70 A。検体はポリエチレン製ビンに採水したものをそのまま希釈し、硝酸カルシウムは添加せず測定した。定量は標準ケイ素溶液（和光純薬、原子吸光用 1000 ppm）を希釈し測定した値を基準として算出した。採水から分析まで容器はすべてポリエチレン製とし、また希釈水もポリエチレンタンクのものを用い、ガラス容器よりのケイ酸溶出はない条件で分析を行った。

カワノリと海苔の元素容量および含量比を Table I に示す。放射化分析による結果は、いずれのノリ中でも含量の多い元素は K, Mg, Na, Fe, Cl, Al, Zn など、とくに目立って特異的なことはなかった。Mn, As, Sr もいずれのノリ中にも乾物重量当りで 10 ppm 以上含まれていた。比較的含量の多い上述の元素のうち、カワノリと海苔の差が大きかったのは、K と Cl であり、ともに海苔のほうが高濃度であった。また、Mg も海苔のほうがやや多い傾向にあった。逆に Na はカワノリに多く、Ca, Al, Zn, Fe などカワノリに多いようであった。微量元素では、Cr, Co, Ni, Mn などが Fe と同様カワノリに多い傾向にあり、Br, I は Cl と同様に海苔に多かったことが両ノリ間での特徴的な差異とい

Table I. Element Contents in a River Weed "KAWANORI" (*Prasiola japonica*) and a Sea Weed "ASAKUSANORI"

Element	Neutron activation analysis			X-ray fluorescence analysis B/A
	KAWA-NORI (A)	ASAKUSA-NORI (B)	B/A	
	(ppm)	(ppm)		
Na	4.9×10^2	3.4×10^2	0.70	0.84
Mg	1.7×10^3	2.2×10^3	1.29	1.23
Al	4.1×10^2	6.7×10^1	0.16	0.10
Si	—	—	—	0.06
P	6.6×10^3 *	7.4×10^3 *	1.12	1.28
S	—	—	—	2.99
Cl	9.6×10^1	1.2×10^3	12.50	12.61
K	5.7×10^3	1.7×10^4	2.98	2.05
Ca	5.4×10^3	3.9×10^3	0.72	—
V	5.5×10^{-1}	4.7×10^0	8.55	—
Cr	1.5×10^0	2.7×10^{-1}	0.18	—
Mn	7.4×10^1	2.5×10^1	0.34	0.26
Fe	2.8×10^2	1.3×10^2	0.48	0.32
Co	7.8×10^{-1}	2.3×10^{-1}	0.29	—
Ni	5.5×10^0	1.3×10^0	0.26	0.50
Cu	2.2×10^0	8.2×10^0	3.73	1.09
Zn	2.0×10^2	7.5×10^1	0.38	0.42
As	1.4×10^1	2.5×10^1	1.78	1.15
Se	U. D. **	1.8×10^{-1}	—	—
Br	2.5×10^0	3.0×10^1	12.00	10.67
Rb	5.0×10^0	6.1×10^0	1.22	—
Sr	3.1×10^1	3.1×10^1	1.00	1.17
Sb	1.3×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.77	—
I	1.0×10^0	1.1×10^1	10.89	—
Cs	5.2×10^{-2}	2.0×10^{-2}	0.38	—
Ba	1.0×10^1	4.7×10^0	0.47	—
La	1.8×10^{-1}	1.0×10^{-1}	0.56	—
Ce	4.9×10^{-1}	U. D. **	—	—
Eu	1.3×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.31	—
Tb	U. D.	1.1×10^{-2}	—	—
Th	4.4×10^{-2}	U. D. **	—	—

* The values obtained by a colorimetric method (T. Nagahara *et al.*, ed., "Food Analyses, revised edition" Shibata Shoten, 1979, p. 159.

** Undetectable.

える。カワノリに検出されながら海苔では検出限界以下の濃度だった元素は Ba, Ce, Th であった。海苔のみに検出されたものは I と Tb であった。つまりカワノリは I を含まず、したがって海苔のようなヨードの給源とはならない。Hg, Pb などの重金属はいずれのノリにおいても検出限界以下であり、ノリ自身の摂取量はさほど多くはないから、食用としてとくに問題となりそうな点は

Table II. Element Contents in the Stream Water Samples of Katsuura River and the Reference Data of Marine Water.

Element	Sampling point where the weed grows	Sampling point where no weed grows ($\mu\text{g/liter}$)	Reference data of marine water ⁽⁸⁾
Na	1.2×10^1	1.1×10^1	1.05×10^7
Mg	2.1×10^3	1.5×10^3	1.28×10^8
Al	2.5×10^2	3.2×10^1	1.0×10^1
Si	$1.4 \times 10^3^*$	$9.8 \times 10^2^*$	2.0×10^3
Cl	2.9×10^3	4.0×10^3	1.89×10^7
K	6.0×10^1	5.1×10^1	3.8×10^5
Ca	1.1×10^4	7.8×10^3	4.1×10^5
Sc	5.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}	4×10^{-2}
V	1.2×10^0	U. D. **	3
Cr	3.2×10^{-1}	2.3×10^{-1}	6×10^{-2}
Mn	2.2×10^1	4.3×10^0	3
Fe	7.7×10^0	9.8×10^0	5
Co	2.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	5×10^{-1}
Ni	U. D. **	U. D. **	7×10^{-1}
Cu	3.5×10^1	2.8×10^1	3
Zn	1.4×10^0	1.2×10^0	5
As	7.9×10^0	1.9×10^0	6
Se	2.8×10^{-1}	9.2×10^{-2}	4
Br	4.8×10^{-2}	2.5×10^{-2}	6.5×10^4
Rb	1.5×10^{-1}	2.1×10^{-1}	4×10^2
Sr	3.9×10^{-1}	7.4×10^0	1.3×10^4
Mo	6.6×10^{-1}	2.7×10^{-1}	1.5×10^1
Ag	2.3×10^{-2}	U. D. **	3×10^{-1}
Cs	U. D. **	3.3×10^{-3}	4
Ba	6.3×10^0	3.6×10^0	1.0×10^2
Hg	7.2×10^{-4}	5.3×10^{-4}	3×10^{-2}
Th	3.4×10^{-3}	8.2×10^{-4}	1×10^{-1}

* The data were obtained by a method of atomic absorption spectrometry as mentioned in the MATERIALS AND METHODS.

** Undetectable.

見当らない。カワノリには Fe の類縁金属が多かったこと、ハロゲン元素が少ないことなどは、生育環境とかかわりがあるのか、種特異性なのか興味あるところである。

蛍光 X 線による分析は、そこから元素絶対量は求められないが、試料調整と分析が 2 検体間で同一とみなし、元素の存在比を計算して、放射化分析のそれと比較した。結果は Table I にあわせて示してある。両者の比を比較すると、Cu を除いてはかなり良い一致がみられた。放射化分析では分析できず、蛍光 X 線分析で結果を得られた元素は Si と S であった。Si はカワノリ中が海苔中に比べ 10 倍以上多く、逆に S は海苔のほうが 3 倍近く高い値となっていた。カワノリにはいわゆるノリ臭は認められないから、含硫化合物の含量の差異はノリ特有の香気の有無や強弱とかかわっているのかもしれない。

勝浦川渓流水中の元素分析結果を Table II に示す。古屋敷谷はカワノリ生育流域、落合橋はその下流で、カワノリは生育しないとされている。これらの水の凍結乾燥残渣は、検体および処理法の項で述べたごとく、上流水のほうが下流水よりも多く、したがって放射化分析の結果でも上流のほうが多種の元素の含量が高かった。このなかで Cl は例外であった。上流の水中の主要元素含量 (Al や Si など) が凍結乾燥残渣量からも多いだろうと推測はしたが、微量元素も Fe, Rb, Cs を除いては、やはり上流の水のほうが下流のものより濃度が高かった。比較のため、文献にある海水の元素分析値⁽⁸⁾をあわせて掲げたが、この値と比べカワノリ生育溪流の淡水は Si, Al, Cr, Mn, Fe, Cu の濃度が海水濃度として報告されているものよりも高かったが、他元素はすべて低か

った。この値は、放射化分析による神戸市・灘の地下水分析値⁽⁹⁾や世界の河川水平均值⁽¹⁰⁾よりもほとんどの元素で濃度が低かった。勝浦川上流と下流で、上流のほうが濃度の高い元素が多かったが、Al, Mn, Sr など上流と下流の比で濃度差の大きかった元素もカワノリ中でとくに多いわけではなく、また上流で検出されるが下流では不検出の Ag, V がカワノリ生育に重要な意味があるとの根拠も可能性もいまのところない。下流に多い Cl や Fe がカワノリ中で乾物当たりそれぞれ 96, 280 ppb (生ノリにしてそれぞれ約 9 ppm, 25 ppb) であり、体内に濃縮していることから、下流での Cl や Fe の過多による生育阻害は考えにくい。これらのことから単純なミネラル類の濃度から生育の適・不適を推測できる結果とはなっていない。

カワノリの生育が知られている河川はほとんどが非変性古生層とみられている。本河川水も秩父帯あるいは三波川帯とされる高丸山（海拔 1438.5 m）を水源としている。カワノリは漸新世の間に海中より隆起し陸となる過程で海ノリが適応進化して生き残ったとの推論がある。

この溪流においては、山に人手がはいるにつれてカワノリの生育は悪くなり、収穫量が減少する傾向にあることから、水質がカワノリの生育に影響を及ぼしていることはまちがいない。しかし今回の結果からは生育に必須

(あるいは逆に阻害的) な元素あるいは組合せの濃度バランスがあるのかもしれないが、積極的にそれらを支持する知見は得られていない。早急にカワノリの生育に必要な条件を見出し、絶滅に至らないよう対処することがぜひとも必要である。

この研究に当り広島大学総合科学部荒谷教授に種々ご教示いただいた。ここに感謝の意を表する。

- (1) 藤山虎也：植物学雑誌, **62**, 25, 57 (1949).
- (2) 水井富美恵, 舟木由美子, 荒谷孝昭：広島文化女子短大紀要, **13**, 59 (1980).
- (3) 三輪知雄：日本学術協会報告, **9**, 13 (1934).
- (4) T. Aratani: *Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish.*, **45**, 867 (1979).
- (5) 科学技術庁資源調査会編：「四訂 日本食品標準成分表」, 食品番号 15-11, 1982.
- (6) T. Fujiyama: *J. Fac. Fish. Animal Husbandry, Hiroshima Univ.*, **1**, 15 (1955).
- (7) 平井昭司：ぶんせき, No. 2, 83 (1979).
- (8) 藤永太郎, 桑本 融, 中山英一郎：現代化学, **86**, 32 (1978).
- (9) Y. Kusaka, H. Tsuji, Y. Fujimoto, K. Ishida, T. Mamuro, T. Matsunami, A. Mizohata and S. Hirai: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **58**, 171 (1980).
- (10) 不破敬一郎：「生体と重金属」, 講談社, 1981, p.14.