海藻の生化学的研究—Ⅲ.

あさくさのりの品質と無機成分との関係*

野 田 宏 行

(1970 年 7 月 22 日受理)

Biochemical Studies on Marine Algae—III.

Relation between Quality and Inorganic Constituents of "Asakusanori"

Hiroyuki NODA**

The dried laver *Porphyra yezoensis* was analyzed for its inorganic constituents, by using the specimens previously reported. The results obtained are summarized as follows.

- 1) Inferior samples contained more Ca, Fe, Mn, Cu, and Al than the superior ones.
- 2) A high concentration of Zn in the superior samples was noticeable.
- 3) The concentration rates of these elements were in the following order: $P > Zn > Mn, Fe > Cu > Si > Ca > Mg$.
- 4) In the culture period between December and February, concentrations of P, Zn and Mg reduced gradually while those of Ca, Fe, Si, Mn and Cu increased gradually.

前報¹⁾においてあさくさのりの品質と一般成分との関係について述べたが、引きつづいて無機成分との関係を検討した。

海藻は海水から各種の無機元素を選択的に吸収、集積することが知られており、一般に海藻の含有無機元素はその種類が多く²⁾、含量も高い^{3,4)}。

のりの灰分は乾物中 6~16% で、良質品ほど少なく¹⁾、また良質品では P が多く^{5,6)}、下等品では Fe、SO₄ が多いこと⁷⁾ が知られている。しかし他の微量元素に関する知見は乏しい。

海藻中の無機元素が光合成や窒素代謝となんらかの関係を持つことが推測されるので、品質の異なる乾のり製品について P、SO₄、Ca、Mg、Si、Fe、Mn、Zn、Cu および Al の 10 種類の無機元素を定量した。その結果、蛋白質の多い上級品には P の他に Zn が多く含まれることなど、各種無機元素含量と品質の関係についていくつかの知見を得たのでここに報告する。

実 験 方 法

試料 前報¹⁾記載の 1966 年 2 月および 3 月に伊勢湾内 5 養殖場で収穫したのりを試料として用いた。

分析法 SO₄ は試料を 1 N HCl で 120°C、2 時間水解後、1 N NaOH で pH 5 附近および pH 10 附近に調整して生ずる沈殿を分別した後、重量法⁸⁾により BaSO₄ として秤量した。Ca と Mg は乾式灰化後キレート滴定法⁹⁾により定量し、Si はニッケルルツボで焼成後 Na₂CO₃ と熔融してからモリブデン酸法¹⁰⁾によって比色した。P、Fe、Mn、Zn、Cu および Al は試料を過塩素酸 4 と硝酸 1 の混液で湿式灰化してか

* 本報告の概要は昭和 42 年度日本水産学会秋季大会において講演した。

** 三重県立大学水産学部 (Faculty of Fisheries, Prefectural University of Mie, Tsu, Japan)

ら、P はバナドモリブデン黄法、Fe はオルソフェナンスロリン法、Mn は過硫酸アンモン法、Zn はジチゾン単色法、Cu はジエチルチオカルバメート法、Al はアルミノン法によりそれぞれ比色定量¹⁰⁾した。結果はすべて試料の無水物中の含量で示した。

実験結果と考察

伊勢湾産 21 試料の分析結果 10 種類の無機成分を分析した結果を Table 1 に表示した。なお別に 1966 年 2 月伊勢湾内松名瀬地区で生産された乾のりについて各成分を 5 回分析し、分析法の精度を吟味したところ、ほぼ満足すべき値が得られた (Table 2)。

P: 測定値は 0.21~0.81% の間にあり、良質品ほど多かった。前報¹⁾の全窒素と P の関係を Fig. 1 に示したが、直線的な関係がみられる。また 3 月の製品は 2 月の製品に比べ、品等に関係なく P 含量が低かった。すなわち 2 月の上級品の P 含量は 0.62~0.82%，中級品 0.41~0.66%，下級品 0.48~0.56% であるが、3 月の上級品では 0.32~0.62%，中、下級品 0.21~0.32% で、同じ場所で生産された同じ等級品でも時季的に含量が多少異なることがわかった。

Mg と Ca: Mg は葉緑体の構成成分であるとともに細胞液中イオンとして存在することが知られている。また Ca は有機酸の中和や蛋白質の合成に関係があるとされている¹¹⁾。養殖場所、時期、製造方法を同一にしたのりの間では上級品に Mg が多少多かったが、養殖場によつて著しく異なり、松名瀬地区のものは高い値を示した。平均値で比較すると上級品 0.33%，中級品 0.26%，下級品 0.23% と等級が低くなる

Table 1. Inorganic constituents of dried lavers.

	Culture ground and grade	P (%)	Mg (%)	Ca (%)	SO ₄ (%)	Si (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Al (ppm)
Feb. 1966	Imaishiki high	0.80	0.27	0.31	3.66	45.0	119.9	35.2	101.0	8.70	31.6
	low	0.48	0.17	0.57	4.17	65.7	239.3	43.5	68.9	9.65	123.7
	Matsunase high	0.78	0.33	0.31	3.61	33.1	112.6	26.5	95.8	7.52	49.7
	low	0.41	0.23	0.47	3.80	45.9	96.9	28.0	68.2	8.84	51.7
	Shimomiito high	0.62	0.20	0.32	3.55	32.3	72.8	20.4	101.0	8.22	21.2
	middle	0.59	0.10	0.46	3.70	68.2	91.6	63.7	57.1	8.93	35.7
	Matsunase high	0.66	0.43	0.17	3.31	38.4	120.8	7.6	120.1	7.70	30.7
	middle	0.62	0.35	0.32	3.35	47.9	152.4	12.5	77.9	8.30	33.6
	low	0.54	0.19	0.50	3.69	59.9	156.4	50.4	73.4	11.16	74.5
	Kuwana high	0.65	0.21	0.13	3.28	39.6	99.6	7.7	99.8	10.46	37.9
	middle	0.62	0.16	0.18	3.42	41.9	138.5	22.6	78.3	9.26	96.1
	low	0.56	0.24	0.23	3.51	84.6	201.2	71.3	67.9	13.20	217.3
Mar. 1966	Imaishiki high	0.37	0.38	0.28	4.28	43.1	135.9	21.2	66.7	6.18	50.3
	middle	0.21	0.30	0.57	4.49	50.2	160.7	30.9	61.7	7.80	74.7
	Muramatsu high	0.46	0.31	0.22	3.35	39.9	188.1	40.1	74.2	10.63	77.9
	middle	0.28	0.29	0.38	4.32	86.7	225.1	38.3	35.4	10.65	238.1
	Shimomiito high	0.62	0.32	0.42	3.56	30.5	128.2	84.0	56.2	8.90	29.7
	middle	0.32	0.28	0.60	4.29	29.9	108.2	94.0	45.7	17.58	71.6
	Matsunase high	0.32	0.48	0.08	4.29	29.9	108.2	27.0	67.9	10.88	39.2
	middle	0.28	0.41	0.23	4.85	57.3	199.3	87.5	41.2	11.79	187.1
	low	0.23	0.33	0.47	4.50	78.7	294.5	98.3	31.5	12.19	251.0

Table 2. Accuracy of analytical results of dried laver.

	Mean	Range	Standard deviation	Relative mean deviation
P	0.74%	0.02	0.017	0.11%
Mg	0.35 "	0.05	0.034	0.69
Ca	0.25 "	0.03	0.021	0.64
SO ₄	3.21 "	0.31	0.181	0.51
Si	45.1 ppm	3.1	3.51	0.53
Fe	317.9 "	3.4	4.93	0.13
Mn	18.16 "	0.04	0.089	0.18
Zn	57.37 "	0.29	0.067	0.38
Cu	9.87 "	0.52	0.32	0.21
Al	45.39 "	0.28	0.30	0.25

Fig. 1. Relation between total nitrogen and phosphorus contents of the dried laver.

●: February, 1966. ○: March, 1966.

Fig. 2. Relation between protein nitrogen and Zn contents of dried laver.

●: February, ○: March.

に従つてわずかに減少するようにもみえるが、その差は著しくない。

Ca は品質の劣るものに高い値がみられた。しかも等級による差は顕著で、松名瀬地区の2月のりは中級品が上級品の約2倍、下級品は3倍の値を示した。Ca もまた場所による差が著しく、下御糸産の製品には特に多く含まれていた(0.4~0.6%)。

植物の生活環境を示す指標として Ca: Mg 原子比が用いられるが、供試した 21 種の乾のりでは最高値 2.80、平均値 0.91 になり、褐藻の 1.1¹²⁾ よりやや低い。またこの比と

品等との関係を見ると、上級品 (平均 0.56) より中級品 (1.11)、下級品 (1.27) が大きな値を示した。

SO₄: あさくさのりの S は硫酸塩の形で吸収されることが知られている。奥田ら⁷⁾ は市販ののりについて調査し、下級品の方が SO₄ 含量が高いとしているが、著者も同様の結果を得た。また2月より3月の方が各等級品ともに含量が高かった。

Si: 21 試料の平均値は上級品 37、中級品 57、下級品 72 ppm で品等が低いほどその含量は高かった。また地域による変動は顕著でなかった。

微量元素: 数種の微量元素は藻類の生長に必須であることがわかつている。陸上植物の含量は、Fe 100~1000 ppm, Mn 10~200 ppm, Cu 2~20 ppm, Zn 10~100 ppm とされている¹¹⁾。また海藻の Fe 含量は 52~3410 ppm の範囲にあるといわれている¹²⁾。伊勢湾産 2 月の製品の Fe の平均含量は上級品 105、中級品 143、下級品 180 ppm で品等が低いほど含量が高い。3 月の製品の平均値は上級品 140、中級品 200、下級品 300 ppm で品等との関係は同様であるが、2 月の製品より著しく含量が高い。Al 含量は 21~251 ppm であった。その生理的役割は判然としないが、Fe 含量との間に正の相関があり、Fe 同様下級品に多量存在した。Cu 含量は 6.2~17.7 ppm の間にあり、測定した微量元素の中で最も少なく、わずかに下級品の方が多いうにもみえるが、他の元素に比較して品等による差は顕著でない。Mn 含量も Fe 含量と同様の傾向を

示し、一般に上級品に少なく中、下級品に多い。測定した試料の最低値は2月松名瀬産上級品の 7.6 ppm であり、最高値は3月松名瀬下級品の 98.3 ppm であった。分析した微量元素のうち、Fe, Al, Mn は中、

Table 3. The rate of concentration of various elements by *P. yezoensis*.

Elements	Concn. in sea water (ppm)	Concn. in fresh laver (ppm)		Rate of concentration	
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
	1390	225	600	0.162	0.432
Ca	400	50	562	0.13	1.4
Si	0.07	3	8.5	43	1.2×10^2
P	0.01	488	900	4.9×10^4	9.0×10^4
Fe	0.01	9.8	53.0	9.8×10^2	5.3×10^3
Al	0.01	2.7	3.0	2.7×10^2	3.0×10^3
Zn	0.003	4.0	15.0	1.3×10^3	5.0×10^3
Cu	0.003	0.60	2.5	2.0×10^2	8.3×10^2
Mn	0.002	1.4	8.5	7.0×10^2	4.3×10^3

下級品に多かつたが、Zn は上級品に多かつた。各等級のりの Zn 含量の平均値は2月の製品では上級品 96, 中級品 74, 下級品 71 ppm, 3月の製品では上級品 72, 中級品 59, 下級品 32 ppm で Zn は良質品に多いといえそうである。分析した全試料について Zn と蛋白含量との関係を検討したところ、正の相関が成立することが判明した (Fig. 2)。

以上製品のりの無機成分をみると、伊勢湾内の同一時期のりでは上級品に多い成分 (P,

Zn) と下級品に多い成分 (Ca, Fe, Mn, Al, Si) が認められた。

あさくさのりによる海水無機元素の集積

海藻が海水中の無機元素を選択吸収する現象は植物生理学上とくに注目される。伊勢湾内の8養殖場で1966年12月から翌年2月まで1ヶ月ごとに収穫した生のり24試料の各無機物含量を新鮮物当りで示し、BOWENの一般海水の無機元素¹³⁾から生のりの各元素の濃縮率を求めた (Table 3)。濃縮率の大きさの順序は $P > Zn > Mn, Fe > Al > Cu > Si > Ca > Mg$ となり、海水中溶存量の少ない微量元素ほど濃縮率が高い傾向がみられる。とくに Zn や P は $10^3 \sim 10^4$ の濃縮率であり、これらの元素が高蛋白の上級品に多く含まれることを考慮すると興味深い。

Fig. 3. Seasonal change of inorganic constituents in *P. yezoensis* reared in Shiroko district (Ise Bay).

養殖中の無機成分の消長 養殖期間中の無機成分の変動を検討するために伊勢湾内白子地区で毎月採集した前報¹⁾と同一生のりを分析した結果を Fig. 3 に示す。P, Zn, Mg 含量は養殖初期に高く漸次減少の傾向にあったが、Ca, Fe, Mn, Cu, Si の含量は終期に近づくに従って次第に増加している。

前報¹⁾において製品のりでは上級品に蛋白質が、下級品に炭水化物が多量存在することを明らかにした。今回の試験でのりの無機元素のうち P や Zn の濃度は蛋白質の含量とよく相関することが明らかとなったが、これら無機元素はあさくさのりの蛋白質や炭水化物の含量に影響する重要な要素と考えられる。

要 約

伊勢湾産乾のり 21 試料を用いて品質と無機物組成の関係を調査し、さらに伊勢湾白子地区産生のりの無機物含量の季節的消長を調査した。その結果、以下のことが認められた。

1. 上級品に P が多く、下級品に Fe, SO_4 が多いことを確認した。これは従来の知見と一致する。
2. Ca, Fe, Mn, Al, Si は低級品に多いことが認められた。

3. Zn は上級品に多く、蛋白含量との間に正の相関を示した。
4. 9 種類の微量元素の海水からの濃縮率は $P > Zn > Mn, Fe > Al > Cu > Si > Ca > Mg$ の順で海水中の溶存量の少ないものほど高い値が得られた。
5. 養殖初期には生のりの P, Zn, Mg 含量が高く、次第に減少するが, Ca, Fe, Mn, Cu, Si は逆に次第に増加する傾向を認めた。

終りに本研究に対し御指導いただいた本学部堀口吉重教授ならびに本稿の御校閲を賜わった東京大学橋本芳郎教授につつしんで謝意を表する。また有益な御助言と御援助をいただいた本学部喜田和四郎博士、三重県伊勢湾水試の朝倉章夫氏に謝意を表する。なお本研究の一部は文部省科学研究費（各個研究）によって実施した。

文 献

- 1) 野田宏行：本誌，**37**，30～39 (1971)。
- 2) 石橋雅義・山本俊夫：日化，**79** (10)，35～44 (1958)。
- 3) Y. HORIGUCHI, A. TANAKA, and M. MIYAKE: *J. Fac. Fish. Pref. Univ. Mie*, **7**, 75～85 (1968)。
- 4) 吉村彩子・大石圭一：日本水産学会秋季大会講演要旨，p. 42 (1969)。
- 5) 岩崎英雄・松平近義：本誌，**20**，112～119 (1954)。
- 6) 岩崎英雄：広大水畜産学部紀要，**6**，143～158 (1965)。
- 7) 奥田 譲・中山正治：*J. College Agr., Imp., Tokio*, **5**, 339～342 (1916)。
- 8) FISKE: *J. Biol. Chem.*, **47**, 59～63 (1921)。
- 9) 上野景平：キレート滴定法，p. 224～278，南江堂 (1960)。
- 10) E. B. SANDELL: "Colorimetric determination of trace metals" p. 139～636, Interscience Pub. Inc., New York (1950)。
- 11) 山崎 伝：微量元素と多量要素，博友社 p. 223～286 (1966)。
- 12) 山本俊夫：日化，**81**，(3)，31～34 (1960)。
- 13) J. M. BOWEN: "Trace element in biochemistry" Academic Press, p. 135～142, New York (1966)。