

マコンブの無機成分に関する研究 (1)

——部位と組織の違いによる無機成分の分布——

奥 田 弘 枝

Inorganic Elements in the Tangle

Laminaria japonica Areschoug (1)

—distribution differences according to the location and tissue—

Hiroe OKUDA

Abstract

Seaweeds are very rich in inorganic elements and vitamins, this being one of the characteristics, in comparison to other vegetables in general. Although many analytical reports have involved the quantities of the inorganic constituents, little is known about their distribution in the tangle tissues and the effects of cooking on the changes in the constituents. The purpose of the present study is to investigate the softening mechanisms of the tangle and changes in the nutritive value during cooking. Fresh tangles *Laminaria japonica* Areschoug of the second year were used, and the distribution and changes in inorganic constituents in the tissues before and after cooking were observed by an energy dispersive X-ray microanalytical electron microscope. Results are summarized as follows:

1. Inorganic constituents of the tangle leaves were mainly Cl, K, Na, Ca, Mg and P, and a trace of Fe, Zn and Cu.
2. The quantities of inorganic constituents were varied among the tangles from different districts.
3. Chloride ions were mostly distributed at the center part of the leaf; potassium at the leaf apex; and phosphorus, sulfur and calcium at the basal part of the leaf around the growth points.
4. Main constituents of the leaf cooked in water were potassium, chloride and sodium, and in the cell wall calcium and potassium.

I 緒 言

海藻に含まれる成分の大きな特徴は、野菜などに比べて、無機質、ビタミンがきわめて豊富

なことであり、近年欧米では日本食ブームと相まって、海藻を海の野菜 (Sea vegetable) と称して、その食用価値が見直されてきている。

海藻中の無機成分については、数多くの分析結果が報告されており (石橋ら 1940, 1958, Blak ら 1951, 山本ら 1960, 森井ら 1961, Lunde 1970, 富士川ら 1971, 野田 1971), コンブおよびコンブ加工品中の無機成分の含有量については、食品成分表 (科学技術庁資源調査会編1988) の他に、松浦ら (1965) や佐藤ら (1981) の報告がある。しかし、コンブ葉体中の分布については大石ら (1973a), (1973b) や佐藤ら (1980) の滴定法や原子吸光法, およびエレクトロンマイクロプローブアナライザーの線分析等による測定結果があるにすぎない。乾燥コンブを煮コンブや佃煮などに加工調理する際、水戻しの後、かなりの時間、煮熟味つけして食用に供されるため、この間に無機成分の一部は流出している可能性がある。特に Ca と Fe は、日本人の一般的な食生活では慢性的な不足をきたしている栄養素である。また、調味液中で煮熟した場合、調味成分によって、藻体の物性変化に大きな差異が認められた (奥田ら 1986, 1987a, 1987b, 1987c, 1987d, 1988a, 1988b, 1989a, 1989b)。これらのことから、コンブの栄養的価値や、調理過程での軟化現象に伴う無機成分の分布状態や、煮熟前と煮熟後の無機成分の変化を、主として分析電子顕微鏡を用いて検出したので報告する。

II 実 験 方 法

1. 材 料

北海道渡島支庁亀田郡戸井町小安産の天日乾燥マコンブ (*Laminaria japonica* Areschoug, 1988年9月採取, 2年生の天然物, 葉長 620 cm, 最大葉幅 19 cm) と、前報 (奥田 1988b) で用いた材料と同一ロットの天日乾燥マコンブ (1985年9月, 函館市石崎町採取, 2年生の天然物, 葉長 280 cm, 最大葉幅 17 cm) を用いた。生鮮コンブは、函館市志海苔海岸採取 (1981年10月, 2年生の天然物, 葉長 195 cm, 最大葉幅 18 cm) を凍結保存したものを用いた。

2. 分析用試料の調製

コンブの部位の違いによる無機成分の分析は、北海道渡島支庁亀田郡戸井町小安産のマコンブを使用し、Fig. 1 に示

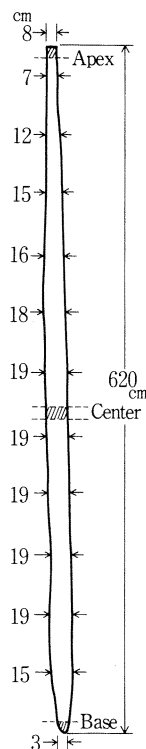


Fig. 1. Sampled position of the tangle blade.

したように根元、中央、先端の3部位に分割し、それぞれ中帯部 (2×2 cm) を用いた。

煮熟前と煮熟後の無機成分の検出に用いた材料は、上記の中央部の中帯部 (2×2 cm) を 90°C (±2°C) に加温した蒸留水に投じ、湯煎でこの温度を保ち、60分間浸漬加熱した。

煮熟後の組織の違いによる無機成分の検出に用いた材料は、函館市石崎町産のマコンブの中央部の中帯部 (2×2 cm) を上記と同様な方法で 90°C (±2°C) の蒸留水で60分間浸漬加熱した。

生鮮マコンブは、中央部の中帯部 (2×2 cm) を用いた。

3. エネルギー分散型X線分析電子顕微鏡 (EDX) 用試料の調製

EDX 用試料は、(2)で述べたそれぞれの試料 (中帯部, 2×2 cm) を凍結乾燥 (−40°C で凍結, 35°C で乾燥) した。

これらの凍結乾燥試料のさらに中心部から、一片約 5 mm の四角片を切り出し、ステンレス製カミソリで切断して、Au と Pd の真空蒸着を施して、JEM 1200EX-Tracor Northern TN 2000 エネルギー分散型 (加速電圧 20 KV, 200秒間, 面分析 $5.2 \times 3.6 \mu\text{m} \approx 18.7 \mu\text{m}^2$) と JED-2000 エネルギー分散型X線分光器 (加速電圧 15 KV, 100秒間, スポット分析) を用いて、微小部X線分析を行った。

走査電子顕微鏡 (SEM) 観察は、同装置を用い、直接倍率800倍, 加速電圧 20 KV で観察した。

4. 無機成分の定量分析

北海道渡島支庁亀田郡戸井町小安産の天日乾燥マコンブの中央部の中帯部を用い、煮熟前と煮熟後の藻体中の無機成分と、浸漬加熱した液の無機成分について、次のような方法で定量を行った。

(1) K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu および Zn の定量方法

乾燥コンブ藻体は 5 g 前後を、60分間浸漬加熱したものは 10 g 前後を精秤してつぼに取り、コンブを60分間浸漬加熱した液は 25 g を精秤して蒸発皿に取って、乾燥器中で乾燥後、電気炉 (550°C) で灰化した。灰化後、塩酸 (濃塩酸 1 : 3 稀釈) で加熱溶解 (湯煎上), 乾固し、さらに塩酸を加えて不溶物を汙過して除き、汙液に蒸留水を加えて全容を 100 ml とした (塩酸の最終濃度は 1 %)。これらを原液として、日本ジャーレル・アッシュ(株)製の原子吸光光度計 AA-781 型を用いて定量した。

(2) P の定量方法

1 %塩酸灰化試料について、バナドモリブデン酸比色法で定量した。すなわち、試料 5 ml

に水を加えて 35 ml とし、これにバナドモリブデン酸試料 10 ml を加え、水で 50 ml に定容して、10分間以上放置後、400 nm で吸光度を測定した。対照（1%塩酸）、P 標準液（P 0.5 mg/5 ml）の吸光度を A および B と、試料の吸光度（S）から試料 5 ml 中の P を算出した。

$$P \text{ (mg)} = \frac{S - B}{B - A} \times 0.5$$

(3) Cl の定量方法

コンブ藻体は 1~3 g, 60分間浸漬加熱した液は約 10 g を精秤して磁製のつぼに取り、550℃ で灰化した。これらを蒸留水で抽出して全容を 25 ml とし、硝酸銀溶液で滴定した。

III 実験結果および考察

1. 葉体中の無機成分の含有量

乾燥マコンブ（北海道渡島支庁亀田郡戸井町小安産）中の無機成分の定量結果（Table 1）と、EDX による分析の結果（Fig. 2）、マコンブ葉体の無機成分は、Cl, K, Na, Ca, Mg, P が大部分を占め、Fe, Zn, Cu の含有量は微量であった。EDX では Fe, Zn, Cu が微量で、分析能力外となるため検出されなかった。これらの分析結果は、産地の異なる函館市石崎町産の無機成分の含有量（奥田 1984）とは明らかな差異が認められた。

主な無機成分について比較してみると、最も多い Cl は、石崎町産のものが約 6,700 mg% に対して、戸井町産のものは約 17,000 mg% で約2.5倍近い開きがあった。

次に多い K は、石崎町産が約 5,000 mg% に対して、戸井町産は約 2 倍近い 9,000 mg% であった。

Na は、石崎町産が約 2,100 mg% に対して、戸井町産は約 3,100 mg% で、やはり戸井町

Table 1. Inorganic elements in the fronds of tangle *L. japonica*

Inorganic elements	Inorganic elements content in the dried tangle (mg%)	The rate of effusion after cooking at 90°C for 60 min. (%)	The rate of remainder of the tangle after cooking (mg%)
Na	3,076	76.5	723
K	8,978	76.7	2,092
Ca	396	6.1	372
Mg	360	41.1	212
Cl	16,968	92.3	1,307
P	167	70.2	49.77
Fe	4.96	88.2	0.59
Cu	0.604	87.8	0.074
Zn	0.698	40.7	0.414

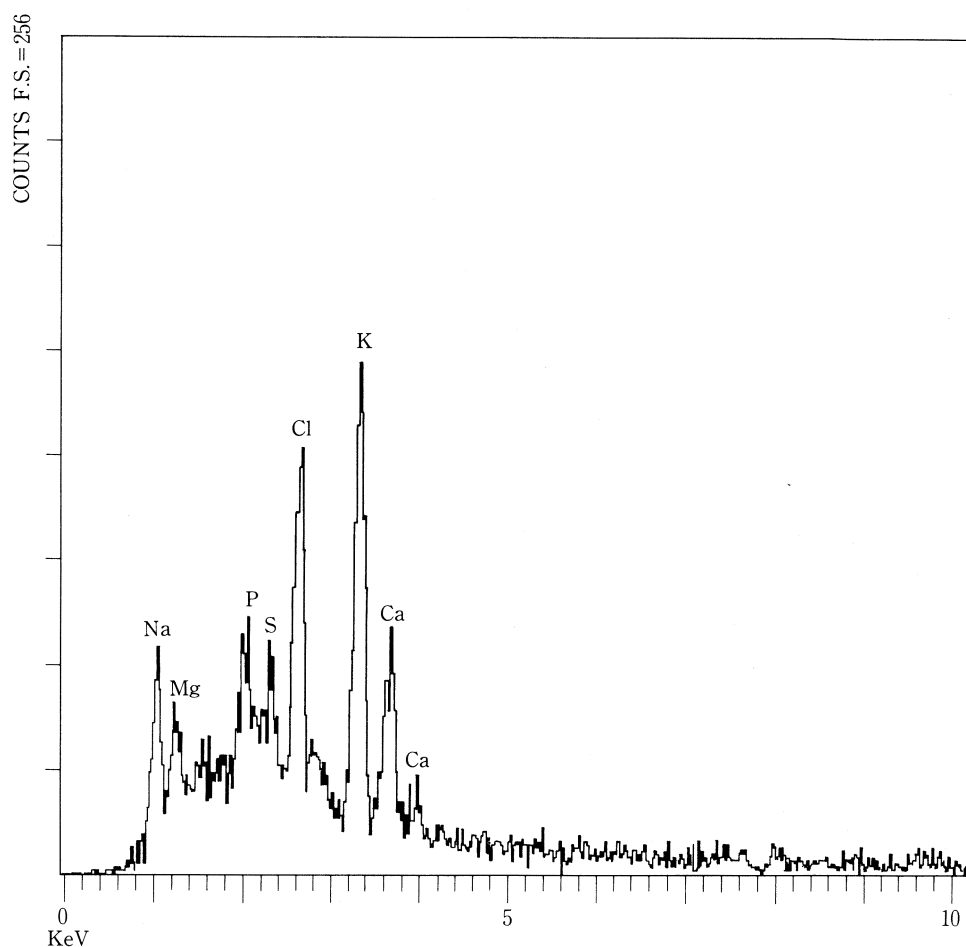


Fig. 2. X-ray microanalysis of the fractured epidermal cell wall in dried tangle.

産が約1.5倍多かった。

Ca は、石崎町産が約 300 mg% に対して、戸井町産のものは約 400 mg% で、いずれも 9 月採取の 2 年生の天然物であったが、戸井町産の方が30%含有量が多かった。

大石ら (1973④) が測定した1966年 7 月から 8 月にかけて函館市大森浜で採取された市販マコンブ (中央部) の分析結果と比較してみると、K と Na は石崎町産に近い量であったが、Ca は石崎町産の約1/2であった。また、Mg と Fe は戸井町産のそれぞれ約1.5倍～1.8倍と多く、Cu は戸井町産の約1/3であった。海藻類は一般的に根、茎、葉などの機能上の区別はなく、養分は海水中から体の全面を用いて摂取していると考えられているが、これらの産地による含有量の差は、生育する場所の環境条件やその他によるものと考えられる。

いずれの産地のマコンブもK含有量がNa含有量よりも2～3倍近く多かった。一般的に植物はKに富む傾向があるが、植物の生活環境を示す有力な因子と考えられるKとNaの原子比(K/Na)を調べてみると、戸井町産が1.67、石崎町産が1.38であった。大森浜産の分析結果(大石ら 1973③)から算出してみると1.02となり、3つの値は比較的近似していた。マコンブは藻体自体の必要に応じて、NaよりもKを選択的に多く吸収し、蓄積しているものと考えられる。

Mgは、一般的に陸上植物よりも海藻類の方が含有量が多いが、海水の組成からみて、当然のことと考えられる。緑藻類のアオサ類は最高で4,430 mg% (Drying rate)を示したと報告されているが(山本 1960)、今回分析した褐藻類のマコンブは360 mg%で、既報(山本 1960、細田 1972、大石ら 1973③、安井ら 1980)や食品成分表(科学技術庁資源調査会編1988)の分析値とほぼ一致した。緑藻類と褐藻類のMg含有量の大きな差は、Mgが葉緑素の重要な構成要素である事を裏づけているものと考えられる。

Caの含有量は、約300～400 mg%で既報(山本 1960、細田 1972、大石ら 1973③、安井ら 1980)や食品成分表(科学技術庁資源調査会編1988)に近い数値が得られた。K/Na比と同じく、植物の生活環境を示す因子と考えられるCa/Mg比は、戸井町産で0.67、大森浜産の分析結果(大石ら 1973③)から算出したものが0.12であった。山本(1960)は数多くの海藻類の分析を行っており、18種類の褐藻類のCa/Mg比は、小さいもので0.48(モズク科フトモズク)、多いもので17.21(ウルシグサ科ケウルシグサ)であったと述べている。緑藻類7種類のCa/Mg比は0.08(アオサ科アナアサ)～0.79(シオグサ科ホソジズモ)で褐藻類よりも小さい値であった。紅藻類5種類のCa/Mg比は0.29(ムカデノリ科コメノリ)～1.28(テングサ科ユイキリ)で褐藻類と緑藻類のおおよそ中間の値を示した。Ca/Mg比の著しく大きいケウルシグサ(17.21)と最も小さいアナアサ(0.08)を除けば、他の値はすべて0.29～2.35の範囲に入るが、大森浜産のマコンブはこれらの値より、やや低い方に位置づけられる。Ca/Mg比の大きいもの、すなわち植物生理学上Caの過剰は、MgやKの吸収を抑制する場合がある(山本 1960)とされている事との関連性が示唆された。

Feの含有量は、約5 mg%で土谷(1968)や安井ら(1980)の分析値に近く、食品成分表(科学技術庁資源調査会編1988)よりも多いが、大石ら(1973③)の分析値よりも少なかった。同種類で、同じ北海道を産地としていても、生育場所、生育時期、生長段階や部位などの個体差が影響しているものと考えられる。

Pの含有量は、約170 mg%で安井ら(1980)の分析値に近く、食品成分表(科学技術庁資源調査会編1988)よりもやや少なかった。海水中のP溶存量($0.1\sim6.0\times10^{-6}\%$)からみると、マコンブは非常に大きな濃縮を行っていると言える。

Cu の含有量は、約 0.6 mg% で Fe と同様に大石 (1973^a) や安井ら (1980) の分析値よりも 3～6 倍近く高い値であった。Fe と同様、環境条件による影響があるものと考えられる。

Zn の含有量は、約 0.7 mg% で安井ら (1980) の分析値の約 1/2 で、土屋ら (1968) の分析値に近かった。褐藻類の Zn 含有量は 0.76～1.8 mg% の範囲にあると言われている (安井 1980) が、その下限に近い量である。

石井ら (1960) は、金属元素の環境条件による影響のうち、季節変動に関する調査を行っている。1 月から 6 月にかけて、月毎に 3 回褐藻類のウミトラノオを採取し、金属元素の月毎の変動係数を調べたところ、Fe が最も大きく 5～10%、Fe 以外の元素では概ね 3～7% の範囲にあったと述べている。季節変動を引き起こす要因として、形態構造の変化 (生殖器床の形成と生長) と季節に伴う代謝活性の変化をあげている。Black ら (1952) は、7 種類の英国産褐藻類について実験を行い、季節ごとに、Fe 含有量に差異があることを示した。また、Fuge ら (1973) は、褐藻類のヒバマタ類を用いて微量元素濃度の季節変化に関する調査を行い、Mn, Mo を除いた 6 元素 (Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Cd) では、春期に最高濃度を示す季節変動があったと述べている。これらのことから、微量元素濃度の季節変動は、形態構造の変化と代謝活性の変化に伴って起るものと考えられる。

海水という均質な生活環境にありながら、海藻は自己の必要に応じて、実に巧みに元素等を

Table 2. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured base part in dried tangle.

—Acquisition—geometry parameters—				
Accelerating voltage		: 15.00 KV	Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch	
Elapsed real time		: 110.70 Seconds	Count rate : 2,039 CPS	
—Analytical results—				
Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	6.01	8.69	9.11
Mg	K	4.47	6.10	11.54
Al	K	4.67	5.75	15.37
P	K	12.33	13.22	44.28
S	K	11.62	12.04	37.49
Cl	K	29.79	27.90	88.10
K	K	25.91	22.00	63.11
Ca	K	5.19	4.30	7.42
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.

(Minimize by lowering acc. voltage to 10.5)

Spatial resolution from 8.73 to 9.95 microns based on a computed sample density of 1.32 g/cc.

選択摂取していると言える。

2. 部位の違いによる無機成分の分布

根元, 中央, 先端の3部位の無機成分の分析結果 (EDX による) を Tables 2~4 に示した。3部位とも, Kと Cl の含有割合が極めて高く, 無機成分の定量結果とも一致した。

根元は (Table 2), Cl の含有割合が最も高く, 約30% (Weight %) を占めていた。ついで含有割合の高いKは約26%であった。他の無機成分の合計は約44%で, P, S, Na, Ca, Al, Mg の順に含有割合が高かった。P, S は Na の約2倍, Al, Mg の約3倍含有されており, 他の部位に比べて含有割合が高かった。Ca, Al も3部位中最も高い値であった。しかし, Ca の含有割合に反比例してKの含有割合が他の部位に比べて最も低かったことから, 前述のように, Ca の過剰はKの吸収を抑制する場合がある (山本 1960) とされていることとの関連性が示唆された。海藻の生理作用の問題と共に, これらの元素を海水中から摂取する機構にも関係があるのではないかと考えられる。

中央部は (Table 3), Cl の含有割合が3部位中で最も高く, 約43%を占めていた。Kの含有割合は約36%で, 先端部よりわずかに低い値を示し, Cl とKの2成分で約80%を占めていた。Kについて多いのは Na であったが, Kの約1/4の8%にすぎず, P, S は約1/10, Mg および

Table 3. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured center part in dried tangle.

—Acquisition—geometry parameters—		
Accelerating voltage	: 15.00 KV	Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch
Elapsed real time	: 111.36 Seconds	Count rate : 1,837 CPS

—Analytical results—				
Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	8.07	12.05	29.29
Mg	K	2.12	2.99	12.98
Al	K	1.85	2.36	14.95
P	K	3.61	4.01	32.82
S	K	3.22	3.45	27.77
Cl	K	43.33	41.98	343.00
K	K	35.78	31.43	217.37
Ca	K	2.02	1.74	7.07
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.

(Minimize by lowering acc. voltage to 10.0)

Spatial resolution from 9.74 to 11.11 microns based on a computed sample density of 1.18 g/cc.

Table 4. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured apex part in dried tangle.

—Acquisition—geometry parameters—		
Accelerating voltage	: 15.00 KV	Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch
Elapsed real time	: 106.89 Seconds	Count rate : 1,487 CPS

—Analytical results—				
Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	8.05	11.88	10.83
Mg	K	4.52	6.31	10.29
P	K	8.06	8.83	26.99
S	K	7.82	8.28	24.08
Cl	K	29.83	28.56	84.86
K	K	37.04	32.16	84.79
Ca	K	4.68	3.96	6.11
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.
 (Minimize by lowering acc. voltage to 10.0)
 Spatial resolution from 9.74 to 11.10 microns based on a computed sample density of 1.19 g/cc.

Ca は1/17～1/18の含有割合で、Mg と Ca の両者の合計値が約4%で3部位中最も低い値であった。また、Na は P, S の2.2～2.5倍、Mg, Ca の約4倍であった。

先端部は (Table 4), K の含有割合が3部位中最も高く、約37%であった。Cl は根元部と同じ約30%, Na は中央部と同じ約8%であった。P, S は他の部位と異なり、Na との差がなく、ほぼ同じ割合であった。Mg, Ca は Na の約1/2で、根元部に近い含有割合を示した。

無機成分は、部位の違いによる含有割合の差がかなりある。Cl は中央部の含有割合が他の部位に比べて突出して高く、根元、先端部の含有割合はほぼ同じであった。Kは先端部>中央部>根元部で上部ほど高い傾向がみられた。Na は部位による変動がみられず、藻体内にほぼ均一に分布していると考えられる。P, S は部位による変動が非常に大きく、根元部が最も含有割合が高く、最も低い中央部の約4倍であった。Mg は中央部が最も含有割合が低く、根元、先端部の約1/2であった。Ca は根元部が最も含有割合が高く、ついで先端部で、中央部は根元部の約40%であった。Mg, Ca, Al は P, S について部位による変動が大きかった。

3. 組織の違いによる無機成分の分布

乾燥マコンブを水で煮熟した場合の、藻体内の無機成分の分布と変化を組織別に調べた。

葉状部組織の構造は外側より表層、皮層、および髄層の順に配列するラミナリヤ構造である。

乾燥した葉状部の表層細胞は、長径 $2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 、短径 $1.1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ の微細な楕円形の細胞で、葉緑体が最も高密度に存在した。生鮮葉状部の表層細胞内に見られた小器官は、乾燥したものでは判別不可能となり、小さい空胞が細胞内の大部分を占めていた (奥田 1983)。Figs. 3~6 は、乾燥マコンプを熱水で60分煮熟した後、凍結乾燥したものである。上部から最外層の細胞壁、表層、皮層、髓層の順に配列しており (Fig. 3)、それぞれ組織別に細胞壁の部分をX線分析した。煮熟後の表層細胞の形状は、乾燥したものとは比べて大きな違いはみられなかったが、細胞内部はほぼ空胞化していた (Fig. 3, Fig. 5, Fig. 6)。

皮層細胞は、表層細胞の2~3倍の大きさで、葉緑体はほとんど含まれていない。乾燥したものは、細胞内の大部分は空胞化し、非常にいびつな形になっており、小器官は破壊されてい

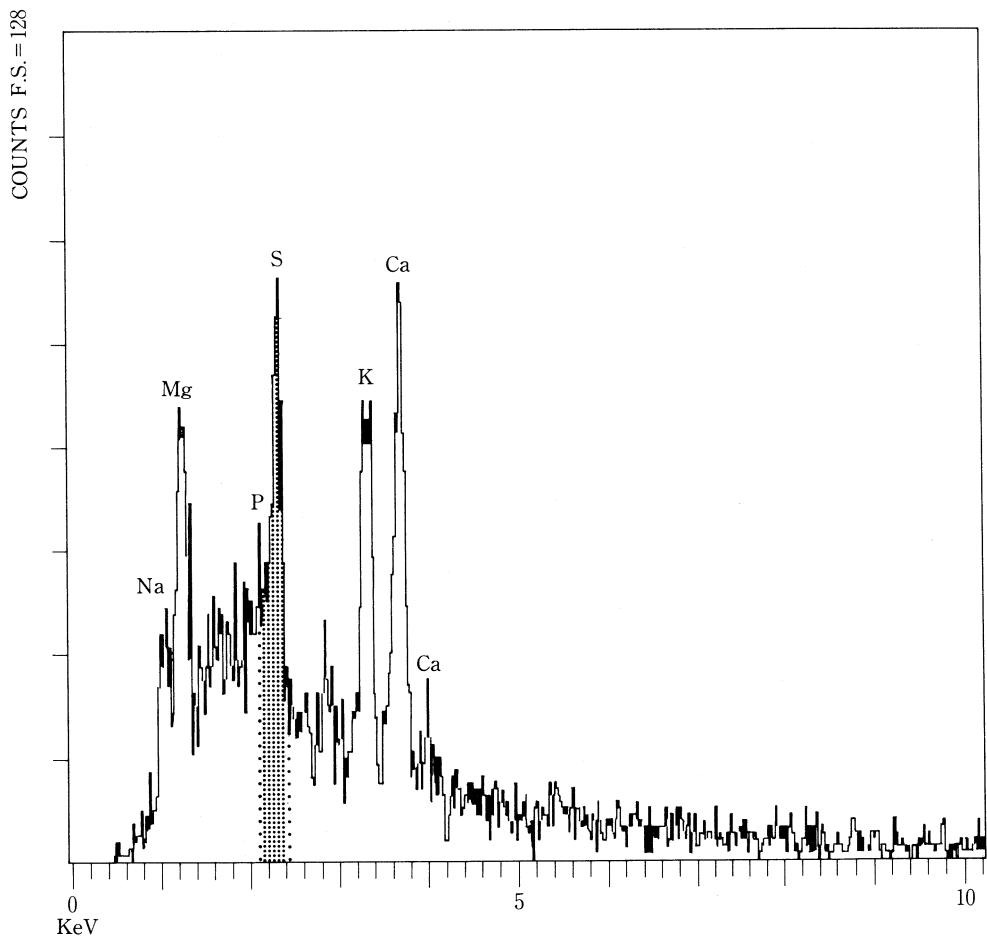


Fig. 7. X-ray microanalysis of the fractured outer layer cell wall in tangle after cooking at 90°C , for 60 min.

た。Microfibrils で構成された細胞壁には多数の小孔や、これらの小孔が連続した空隙が観察された。熱水で煮熟後の細胞では、復元の良好な細胞も認められ、内部に針状の塊が観察されたが (Fig. 4), 細胞小器官や細胞内物質ではないかと推察される。

内皮層よりさらに内側にある髄層には、細長い糸状の篩管細胞が存在するが、細胞内は大部分空胞化していた (Fig. 3)。

乾燥マコンプの葉状部を蒸留水に入れ、湯煎で 90°C (±2°C), 60分間煮熟した場合の無機成分の溶出率と葉中残存量を Table 1 に示した。最も溶出し易いのは Cl の約92%, Fe, Cu が約88%, Na, K が約77%および Mg, Zn が約41%で、最も溶出しにくいのは Ca の約6%であった。その結果、葉中残存量の最も多いのはKの約 2,100 mg% で、Cl はKの約60%の量になった。これらの試料を組織別に、細胞壁の部分を EDX で分析した (Figs. 7~9, Tables 5~8)。

最外層の細胞壁で最も含有割合の高いのは、Ca と S で約22~20% (Weight %) 存在していた (Fig. 7, Table 5)。Ca は水浸漬や煮熟等でも溶出されにくく、細胞壁の構成成分である多

Table 5. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured outer layer cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

—Acquisition—geometry parameters—

Accelerating voltage : 15.00 KV Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch
Elapsed real time : 112.07 Seconds Count rate : 2, 123 CPS

—Analytical results—

Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	9.29	12.95	17.73
Mg	K	10.17	13.41	32.31
Al	K	5.47	6.50	21.38
P	K	10.33	10.69	45.37
S	K	20.31	20.30	80.90
Cl	K	2.25	2.03	8.16
K	K	19.97	16.37	65.82
Ca	K	22.20	17.75	42.39
Cr	K	0.00	0.00	0.00
Fe	K	0.00	0.00	0.00
Cu	K	0.00	0.00	0.00
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.

(Minimize by lowering acc. voltage to 13.5)

Spatial resolution from 5.20 to 9.51 microns based on a computed sample density of 1.38 g/cc.

糖類と強く結合していることが裏づけられた (奥田 1988①, ②)。Sは乾燥マコブではPに次ぐ含有量にすぎなかったが (Fig. 2, Table 3), 煮熟後は非常に含有割合が高かった。S自体の溶解度よりも, Sと結びついている物質の溶解度に左右されるためではないかと推察される。次に含有割合の高いのはKの約20%であった。乾燥マコブ中では Cl に次ぐ含有量であったが, Cl は溶出し易く, 煮熟後はKの約1/10の量になっていた。Pと Al は4つの組織中, 最も含有割合が高かった。

EDX 分析図 (Fig. 7) と EDX 分析値 (Table 5) を比較してみると, 分析図の Mg のピークがやや高い他は, ほぼ一致していた。

表層細胞の細胞壁で最も含有割合の高いのは, 最外層の細胞壁と同様に Ca の約30%であっ

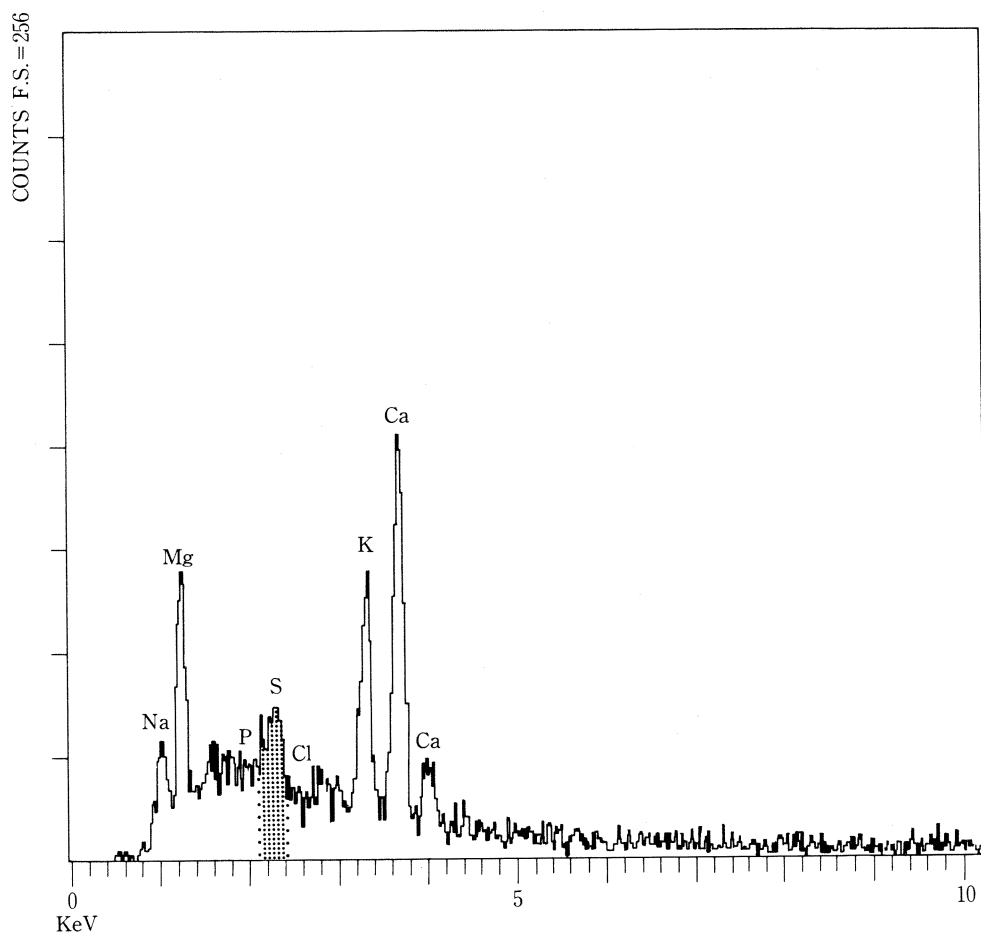


Fig. 8. X-ray microanalysis of the fractured epidermal cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

Table 6. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured epidermal cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

—Acquisition—geometry parameters—

Accelerating voltage : 15.00 KV Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch
 Elapsed real time : 112.42 Seconds Count rate : 2,040 CPS

—Analytical results—

Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	12.35	16.97	24.17
Mg	K	14.81	19.25	46.87
Al	K	3.20	3.75	12.12
P	K	8.81	8.99	38.95
S	K	12.87	12.68	52.52
Cl	K	1.76	1.57	6.77
K	K	17.99	14.54	62.55
Ca	K	28.21	22.24	56.37
Cr	K	0.00	0.00	0.00
Fe	K	0.00	0.00	0.00
Cu	K	0.00	0.00	0.00
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.
 (Minimize by lowering acc. voltage to 13.5)
 Spatial resolution from 5.32 to 9.73 microns based on a computed sample density of 1.35 g/cc.

た。しかし、Sは最外層の細胞壁に比べて、顕著な低下がみられた (Fig. 8, Table 6)。Mg, Na は、4つの組織の中では最も含有割合が高かった。

皮層細胞の細胞壁では、最も含有割合の高いのは他の組織と同様に Ca で (Fig. 9, Table 7), 表層細胞の細胞壁に近い値であった。次に多いK (約26%) は、4つの組織の中では最も含有割合が高かった。Sは最外層の細胞壁に次ぐ含有割合で、Mg よりも高い値を示したが (Table 7), 分析図では (Fig. 9) Mg よりも低いピークであった。Na は表層細胞壁の約1/2であった。Cl は4つの組織では最も多く、Al は最も少なかった。

髄層細胞の細胞壁では、Ca の占める割合は4つの組織中、最も高い値であった (Table 8)。次に多いのは他の組織と同様にKで、最外層の細胞壁と同じくらいの割合であった。Mg は表層細胞の細胞壁よりは少ないものの、最外層や皮層細胞の細胞壁よりは多かった。Pは8つの無機成分の中では最も組織間の変動が少なかった。

Table 1 の生化学的分析値と EDX 分析の結果を比較してみると、生化学的分析値では、葉中残存量の多いものは K, Cl および Na であったが、EDX 分析では Ca とKであった。この

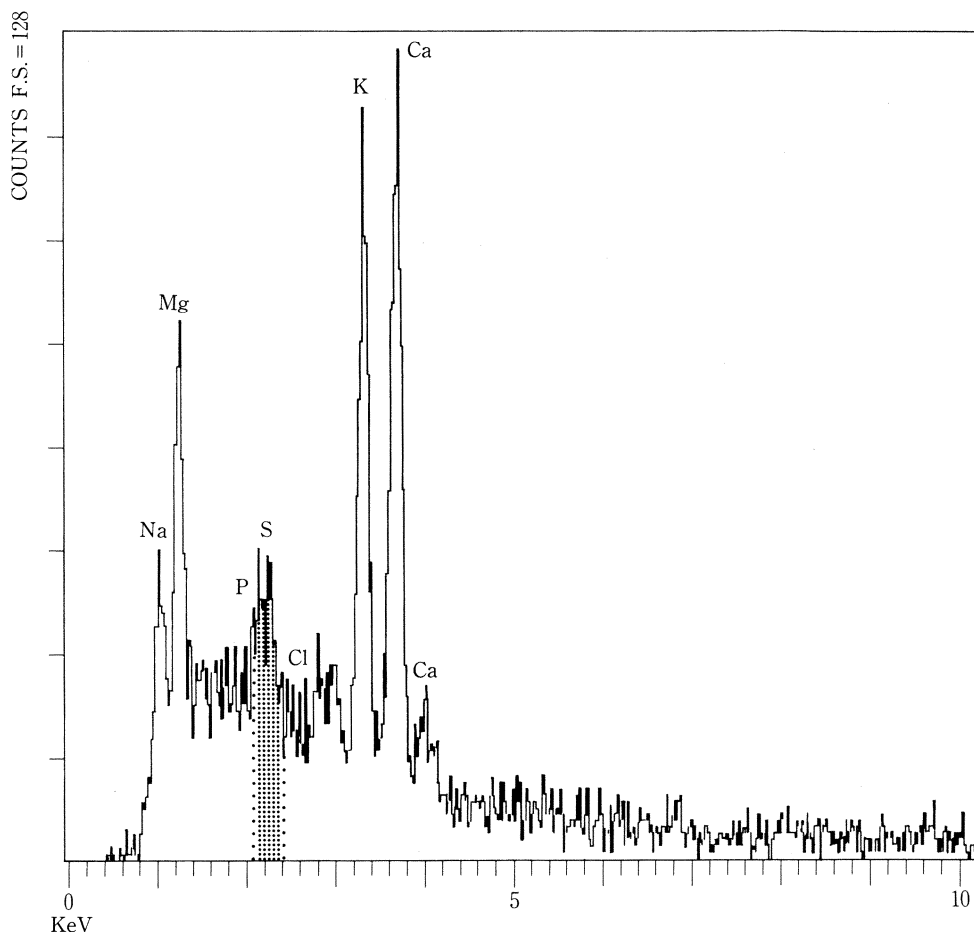


Fig. 9. X-ray microanalysis of the fractured cortical cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

違いは、生化学的分析では組織全体を含めた平均値が検出されたものであるが、EDX 分析では組織の一部のみ（今回は細胞壁のみ測定）の測定結果であることも原因の1つと考えられ、現在、同一部位の試料を用いて、組織別に詳細な分析を行っている。また、EDX 分析では、2～3の無機成分を除いて、定量的には問題があると思われる。栗原ら（1989）によると、一般に生物試料のEDX分析で、Lambert-Beer's lawに従うのは約0.2 M以下であると述べていることから、含有されている無機成分のモル数からも、EDX分析でのピークの高さは必ずしも定量性を反映していないと考えられる。

最外層の細胞壁にはSが特に多かった。Sは組織間の変動が非常に大きく、特異性がみられることから、EDXによる分析図からバックグラウンドを消去し、SのX-線エネルギー強度の

Table 7. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured cortical cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

—Acquisition—geometry parameters—				
Accelerating voltage		: 15.00 KV	Energy range : 0-20 KeV	
Elapsed real time		: 110.03 Seconds	Count rate : 1,663 CPS	
—Analytical results—				
Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	6.87	10.02	9.66
Mg	K	9.27	12.79	22.68
Al	K	1.49	1.85	4.56
P	K	7.64	8.28	26.95
S	K	17.53	18.35	56.69
Cl	K	2.59	2.45	7.67
K	K	25.67	22.03	68.16
Ca	K	28.94	24.23	43.50
Cr	K	0.00	0.00	0.00
Fe	K	0.00	0.00	0.00
Cu	K	0.00	0.00	0.00
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.

(Minimize by lowering acc. voltage to 13.5)

Spatial resolution from 5.48 to 10.01 microns based on a computed sample density of 1.32 g/cc.

数量化を試みた (Table 9)。

夏から秋にかけてマコンブの表層細胞の外側には、遊走子を持った子嚢斑が形成される (Fig. 6)。Fig. 10 は子嚢斑細胞の細胞壁の EDX による分析図である。S のピークは、他の無機成分に比べて突出して高く、Ca のピークが低いという他の組織とは異ったパターンを示した。S の X-線エネルギー強度は、子嚢斑細胞の細胞壁が約730に対し、最外層の細胞壁では約1/3に減少、表層細胞の細胞壁で約1/5に減少し、皮層細胞の細胞壁ではさらに約1/9に減少した。S は生殖器官との関連性の強い無機成分であり、生殖、発育生理上何らかの重要な役割をになっているのではないかと考えられる。海水中には硫酸塩 (NaSO_4 , MgSO_4) が豊富に存在しており、S は核蛋白質には必須のものである (Gerrit ら 1953, 殖田ら 1967)。子嚢斑の単子嚢には多くの核形成が行われていたが (Ohmori 1967, 大森ら 1983, 奥田 1986)、遊走子形成と S との関連性については、なお、不明な点が残されており、今後さらに詳細な研究が必要である。

Table 8. Analytical results of X-ray microanalysis of the fractured medullary cell wall in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

—Acquisition—geometry parameters—		
Accelerating voltage	: 15.00 KV	Energy range : 0-20 KeV 10 eV/ch
Elapsed real time	: 111.72 Seconds	Count rate : 1,927 CPS

—Analytical results—				
Elements	Line	Weight %	Normalized atomic %	Net intensity
Na	K	9.97	14.25	17.23
Mg	K	12.76	17.24	37.13
Al	K	2.06	2.51	7.33
P	K	7.40	7.85	30.85
S	K	9.64	9.88	37.39
Cl	K	1.21	1.12	4.45
K	K	22.05	18.53	73.20
Ca	K	34.93	28.64	65.32
Cr	K	0.00	0.00	0.00
Fe	K	0.00	0.00	0.00
Cu	K	0.00	0.00	0.00
Total		100.00	100.00	

* Elements with excessive absorption correction.
 (Minimize by lowering acc. voltage to 13.5)
 Spatial resolution from 5.49 to 10.02 microns based on a computed sample density of 1.31 g/cc.

Table 9. X-ray energy intensity of S in the tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

The parts of cell wall	X-ray energy intensity of S
The ascus parts cell wall	732
The outer layer cell wall	259
The epidermal cell wall	143
The cortical cell wall	80

IV 要 約

2年生の天然マコンブ (*Laminaria japonica* Areschoug) を天日乾燥させた試料を用い、産

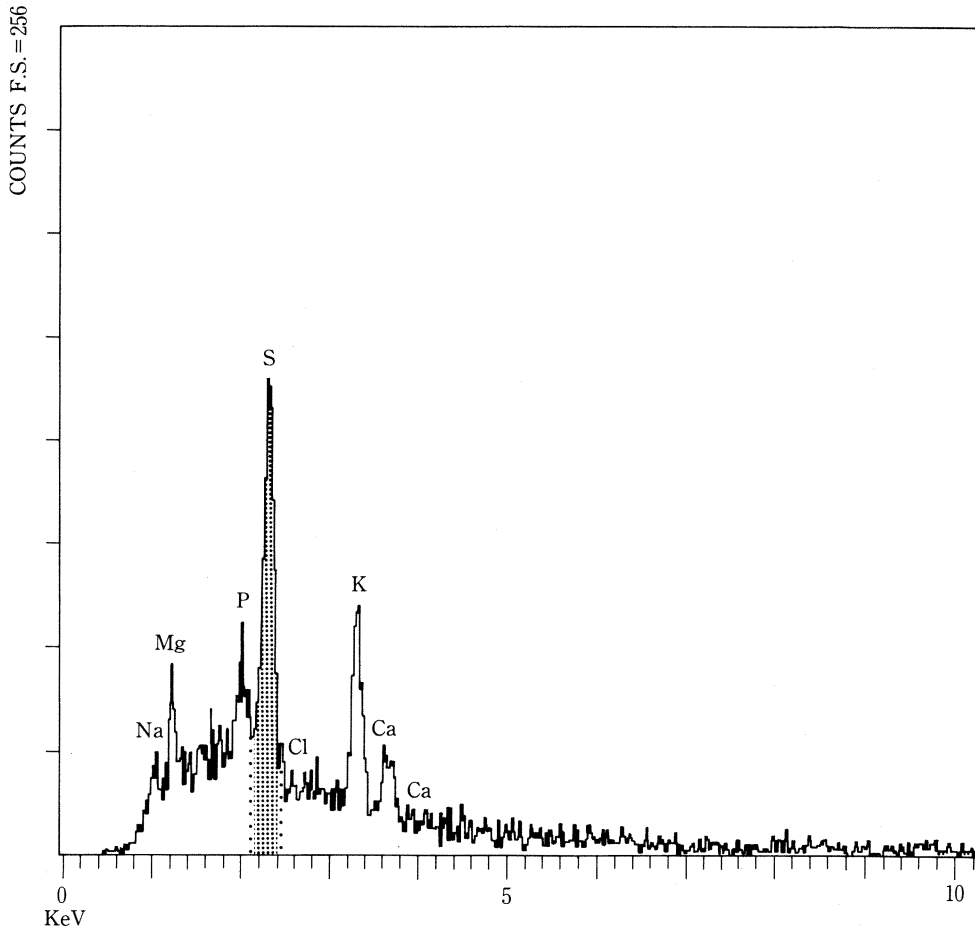


Fig. 10. X-ray microanalysis of the fractured sorus part in tangle after cooking at 90°C, for 60 min.

地の違いや葉体の部位、および煮熟前と煮熟後の組織の違いによる無機成分の分布と変化を、EDX や原子吸光法と滴定法で分析し、次の結果を得た。

1. 葉体の無機成分は、Cl, K, Na, Ca, Mg および P が大部分を占め、Fe, Zn および Cu の含有量は微量であった。
2. 産地によって、無機成分の含有量に差があることが確認された。
3. 葉体の部位による無機成分の分布を調べた結果、Cl は中央部に多く、K は先端部に多い傾向がみられた。P, S および Ca は生長点を有する根元部に多かった。
4. 水中で煮熟した葉体の主成分は K, Cl および Na で、細胞壁は Ca と K であった。
5. 子嚢斑細胞には、多くの S が存在した。

終りに、終始御懇切な御指導を頂いた広島大学原爆放射能医学研究所・佐藤幸男教授に深く感謝申し上げます。御協力を頂いた広島県立食品工業技術センター・中川禎人氏に心から厚く御礼申し上げます。

引 用 文 献

- 石橋雅義・佐原良太郎. 日化誌. 1940. **61** : 227-279, 513-517.
- 石橋雅義・山本俊夫. 日化誌. 1958. **79** : 1179-1183, 1184-1187.
- Black, W. A. P. and Mitchell, R. L. J. Mar. Biol. Assoc. U. K. 1951. **30** : 575-584.
- 山本俊夫. 日化誌. 1960. **81** : 381-384, 385-388, 389-391.
- 森井ふじ. 日化誌. 1961. **82** : 1510-1511.
- Lunde, G. J. Sci. Fd. Agric. 1970 **21** : 416-418.
- 富士川竜郎・八尋政利・樋口俊弘・和田正太. 日水誌. 1971. **31** : 654-670.
- 野田宏行. 日水誌. 1971. **37** : 35-39.
- 科学技術庁資源調査会編. 四訂食品標準成分表. 1988. 186. 女子栄養大学出版部. 東京.
- 松浦宏之・神田万喜子. 栄養と食糧. 1965. **18** : 180-182.
- 佐藤孜郎・畑 敬子・佐藤邦子. 日水誌. 1981. **47**(3) : 429-434.
- 吉村彩子・大石圭一. 日水誌. 1973^a. **39**(3) : 317-321.
- 佐藤孜郎・円原敬子. 日水誌. 1980. **46**(6) : 749-756.
- 吉村彩子・大石圭一. 日水誌. 1973^b. **39**(3) : 323-325.
- 中川禎人・奥田弘枝. 昭和61年度・日本調理科学会研究発表要旨集. 1986. **47**.
- 奥田弘枝・中川禎人. 調理科学. 1987^a. **20**(4) : 75-80.
- 奥田弘枝・中川禎人. 調理科学. 1987^b. **20**(4) : 81-88.
- 奥田弘枝. 広島女学院大学論集. 1987^c. **37** : 295-308.
- 中川禎人・奥田弘枝. 昭和62年度・日本調理科学会研究発表要旨集. 1987^d. **37**.
- 中川禎人・奥田弘枝. 昭和63年度・日本調理科学会研究発表要旨集. 1988^a. **22**.
- 奥田弘枝. 広島女学院大学論集. 1988^b. **38** : 211-225.
- 中川禎人・奥田弘枝. 平成元年度・日本調理科学会研究発表要旨集. 1989^a. **14**.
- 奥田弘枝. 日本電子顕微鏡学会第34回シンポジウム. 金沢市. 1989^b.
- 奥田弘枝. 広島女学院大学論集. 1984. **34** : 215-236.
- 吉村彩子・大石圭一. 日水誌. 1973^a. **39**(3) : 323-325.
- 土屋靖彦. 水産化学. 1968. 387. 恒星社厚生閣. 東京.
- 安井明美・小泉英夫・提 忠一. 食総研報. 1980. **37** : 163-173.
- 細田毅一. 日水誌. 1973. **38**(12) : 1405-1409.
- Fuge, R. and James, K. H. Marine Chemistry, I. 1973. 281-293.
- 奥田弘枝. 広島女学院大学論集. 1983. **33** : 251-271.
- Gerrit, T. and Bohdan, B. Analytical Chemistry. 1953. **25**(1) : 160-165.
- 殖田三郎・岩本康三・三浦 昭. 水産植物学. 1967. **81**. 恒星社厚生閣. 東京.
- 玉虫文一・富山小太郎・小谷正雄・安藤鋭郎・高橋秀俊・久保亮正・長倉三郎・井上 敏編. 理化学辞典. 1978. 1400. 岩波書店. 東京.
- Kurihara, T. Takehara, T. Hirai, K. J. Electron Micros. 1989. **38**(6) : in press.
- Ohmori, T. Biological Journal of Okayama University. 1967. **13**(1-2) : 53-55.
- 大森長朗・橋田順子. 日水誌. 1983. **31** : 92-96.
- 奥田弘枝. 広島女学院大学論集. 1986. **36** : 45-65.

Explanations of the Figures

- Fig. 3.** Scanning electron micrograph of the outer layer cell wall (O), epidermal (E), cortical (CL) and medullary (ME) layer cells.
- Fig. 4.** Scanning electron micrograph of the cortical layer cells (CL) and needle like mass (↑) after cooking at 90°C, for 60 min.
- Fig. 5.** Scanning electron micrograph of the outer layer cell wall (O), epidermal (E), and cortical (CL) layer cells after cooking at 90°C, for 60 min.
- Fig. 6.** Scanning electron micrograph of the ascus parts (AP), outer layer cell wall (O) and epidermal layer cells (E).

(Figs. 3~6 are taken by the same magnifications)

