

カワノリ *Prasiola japonica* YATABEのステロールおよび脂肪酸組成

加藤 信子

以前に、海藻（英虞湾にて採集）50種類のステロールおよび高度不飽和脂肪酸の組成とその含有濃度について私達は報告し、陸生植物には含まれないステロールや不飽和脂肪酸の存在を認めた^{1,2)}。また、それらステロールや不飽和脂肪酸の中には血中コレステロール値を著しく低下させる作用^{3,4,5)}があり、海藻の有用性が高いことに驚かされる。

のり・海苔は、日本独特の食品で、普通に“のり”といえば、紅藻類のアサクサノリを主とするアマノリ属の海藻をすいて作った浅草のりを意味するが、海産の緑藻類アオノリ属でつくった青のりや淡水産のカワノリをすいた川のりなどもある。カワノリには大谷川のり（栃木）、桂川のり（山梨）、菊地のり（熊

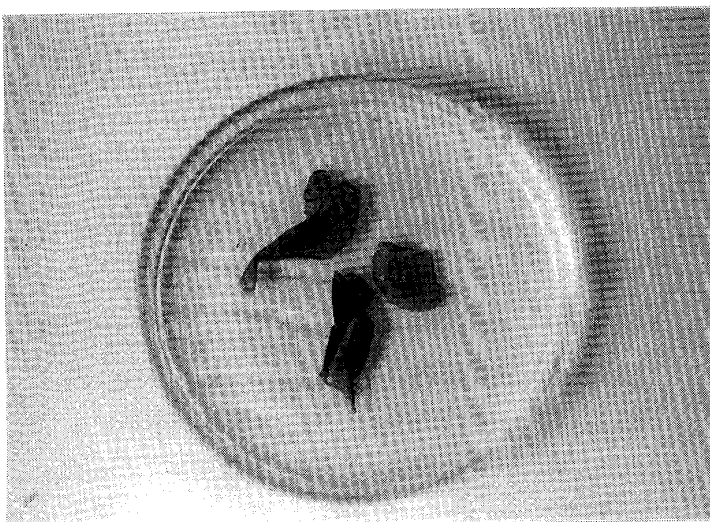
本）の名がある。岐阜県下では、揖斐川水系の根尾川と長良川水系の武儀川の上流域に産する川のりが知られている。

形態については明らかであるが、限られた場所で生育するカワノリの脂質成分については、まだ明らかでない。今回は、カワノリのステロールおよび脂肪酸組成について調べた結果を報告する。

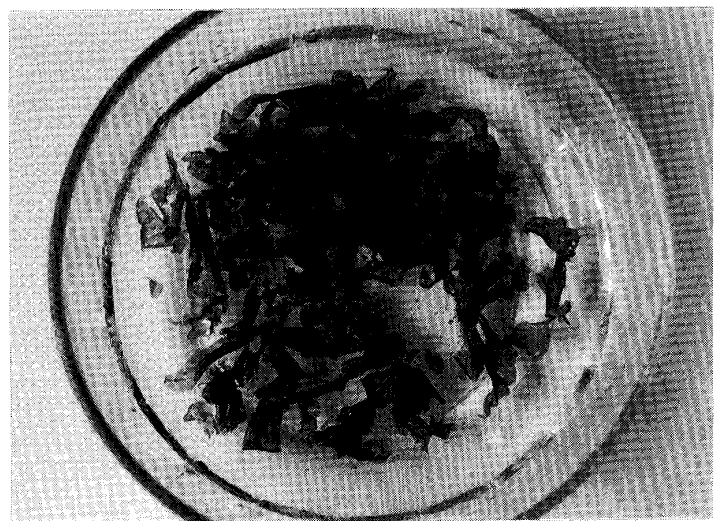
材料と方法

1. 実験材料

カワノリは、根尾川（岐阜県）上流域にて採取した生のものと、すいて乾燥した板状のものを使用した(写真1. 2.)。



(a)



(b)

写真1. カワノリの(a)葉状体の全景、(b)生群集

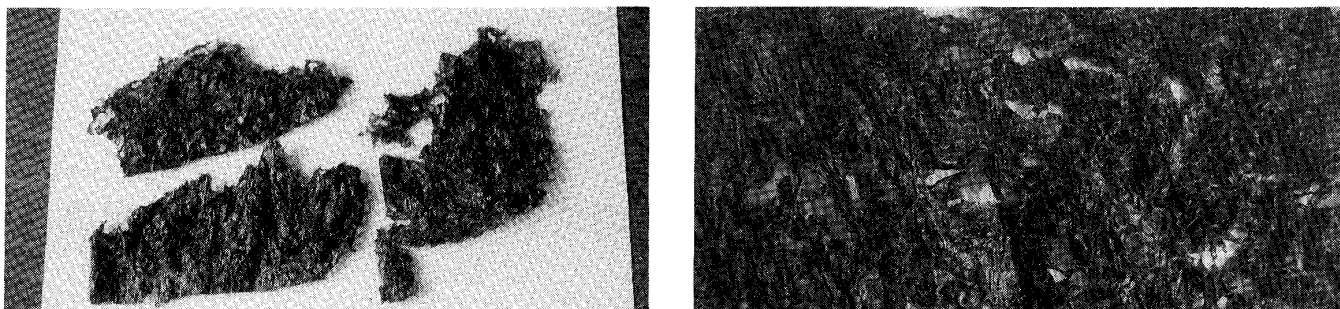


写真2. カワノリをすいて乾燥した切片とその拡大

2. 実験方法

試料の処理・抽出物の分析は、前に述べた方法に従って行った。

ガスクロマトグラフィーは、水素炎イオン化検出器を備えた島津GC-4CM型ガスクロマトグラフィーを用いた。ステロール分析は、Diasolid ZS (80~100 mesh) を充填した 3 mm × 2 m のガラスカラムを用い、カラム温度 250°C、窒素流量 60 ml/min で行った。GC-MS の装置は、日立 M-52 型を用いた。Mass のイオン化電圧は 20 eV であった。

脂肪酸メチルエステルの分析には 15% EGSS-X、Chromosorb WAW DMCS (60~80 mesh) を用い、カラム温度 180°C、N₂ 流量 50 ml/min で行った。

結果と考察

1. カワノリのステロール組成

アオサ目 Order *Ulvales*、カワノリ科 Family *Prasiolaceae*、カワノリ *Prasiola japonica* のステロールは図1にみるように5つの成分で構成されている。これらピークは、内部標準物質として用いた 5 β -コレスタンや β -コレスタノールの保持時間と標準品の保持時間から相対保持時間を求めて同定した。さらに、図2はステロール画分のGC-MSによる質量スペクトルである。 β -シトステロールは [m/e 414 (100%, M, C₂₉H₅₀O)], 399 (M-CH₃), 396 (M-H₂O), 381 [M-(15+H₂O)], 329 [M-(H₂O+67)], 303 [M-(H₂O+93)], 275 [M-(H₂O+121)], 273 (M-side chain), 255 [M-

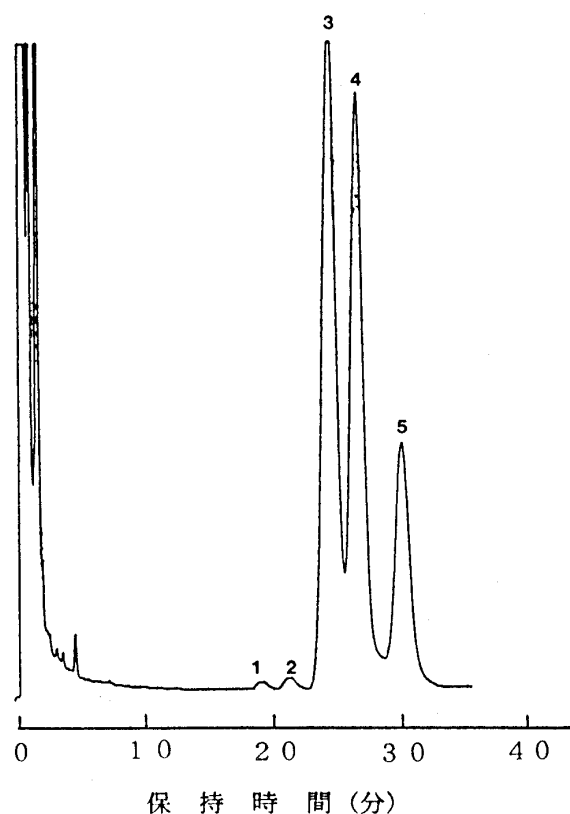


図1. カワノリのステロール画分のガスクロマトグラム

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. コレステロール | 2. α -トロフェロール |
| 3. カンペステロール | 4. スチグマステロール |
| 5. β -シトステロール | |

(side chain+H₂O)], 231 [M-(side chain+42)], 229 [M-(side chain+27+HO)], 213 [M-(side chain+42+H₂O)] であった。コレステロールは [m/e 386 (100%, M, C₂₇H₄₆O)], 371 (M-CH₃), 368 [M-(H₂O)], 353 [M-(15+H₂O)], 301 [M-(H₂O+67)], 275 [M-(H₂O+93)],

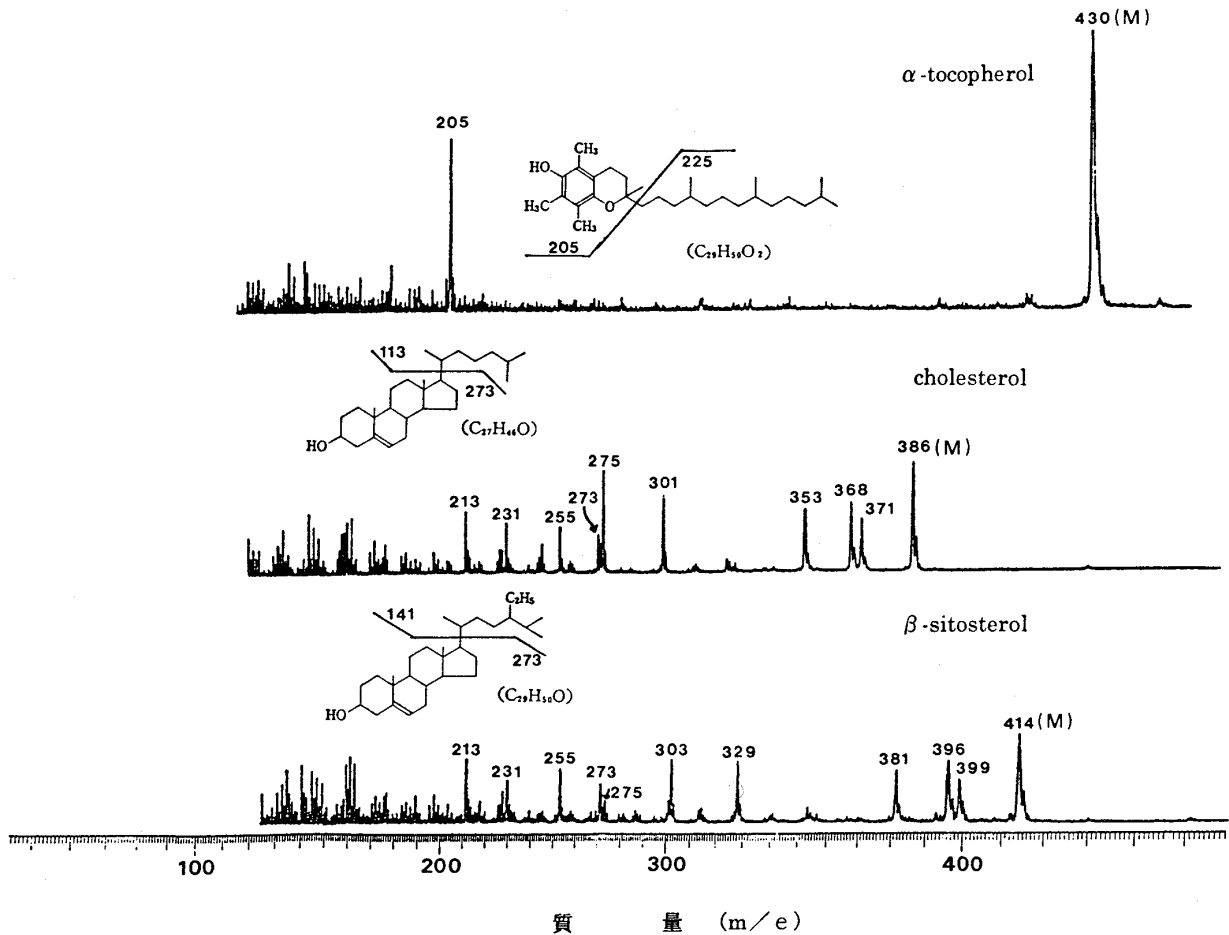


図2. カワノリのステロール成分の質量スペクトル

273 (M-side chain)、255 [M-(side chain + H₂O)]、231 [M-(side chain + 42)]、213 [M-(side chain + 42 + H₂O)] であった。そして、 α -トコフェロールの質量スペクトルは [m/e 430 (100%, M, C₂₉H₆₀O₂)]、205 (M-side chain) であった。その他の成分においても文献値⁹⁾の分子量やフラグメントイオン強度と一致した。

その結果、ピーク1はコレステロール、2は α -トコフェロール、3はカンペステロール、4はスチグマステロール、5は β -シトステロールの5成分で構成されていることが明らかになった。また、これらステロールの含有濃度は不けん化物画分の42.9%がカンペステロール、37.7%がスチグマステロール、18.2%が β -シトステロールで占められていた。

同じような藻のなかまでも海藻の緑藻類からカンペステロールは検出されなかったが、

カワノリは主成分として含有した。同様に海藻のスチグマステロールは、限られた藻から微量の含有が認められたのみであったが、カワノリのこのステロールは主成分について高い含量濃度を示して、海藻のステロール構成と大きく異なった。

次に、エステル画分のステロール組成は、遊離ステロール組成と同じであったが、カワノリのステロールエステルと遊離ステロールは約75:100の比率で存在した。海藻のこの比は5~20:100であったことから、カワノリのエステル型が如何に高い濃度で存在しているかがわかる。その理由は明らかでないが生育系条件の異なることにあると考えられる。

カワノリには α -トコフェロールが脂質の約2%の濃度で含有された。 α -トコフェロールは抗酸化性物質であることから、カワノリの脂質の自動酸化を抑制するために含有されて

いると考えられる。すなわち、高度不飽和脂肪酸の含有が高いと推定される。

2. カワノリの脂肪酸組成

図3はカワノリの脂肪酸組成を示す。図にみるように小さなピークも数えると16種の脂肪酸が検出されている。海藻が持っている脂肪酸とほぼ同数の存在である。これらピークの同定は、パルミチン酸の保持時間に対する標準品の脂肪酸との相対保持時間¹⁾によって行った。

ピーク1はミリスチン酸(C₁₄, 2.1%)、2. ペンタデカン酸(C₁₅, 0.1%)、3. パルミチン酸(C₁₆, 18.1%)、4. 未知、5. パルミトオレイン酸(C_{16:1}, 0.6%)、6. ヘキサデカン酸(C_{16:2}, 1.1%)、7. ステアリン酸(C₁₈, 0.8%)、8. オレイン酸(C_{18:1}, 29.7%)、9. リノール酸(C_{18:2}, 21.4%)、10. 未知、11. アラキジン酸(C₂₀, 0.2%)、12. リノレン酸(C_{18:3},

17.4%)、13. エルカ酸(C_{22:1}, 1.4%)、14. 未知、15. アラキドン酸(C_{20:4}, 4.6%)、16. 未知、以上C₁₄~C₂₂の範囲の脂肪酸が分布しており、またそれぞれの濃度も示した。カワノリは全脂肪酸画分の76.2%が不飽和脂肪酸で占められており、その中の必須脂肪酸であるリノール酸、リノレン酸、アラキドン酸で43.4%という高い含有濃度を示した。リノール酸の降コレステロール作用、言い換えれば、飽和脂肪酸の血清コレステロール濃度上昇作用のメカニズムについては、まだ明らかでない点が多い。アラキドン酸からは、多くの生理活性をもっていることで知られているプロスタグランジン(PGE₂, PGF_{2α})が生じられ、平滑筋に対する刺激作用および血圧降下作用のあることは知られたところである⁸⁾。

このようにカワノリには海藻同様、不飽和脂肪酸の多い、質のよい脂肪を含有する淡水藻であることがわかった。

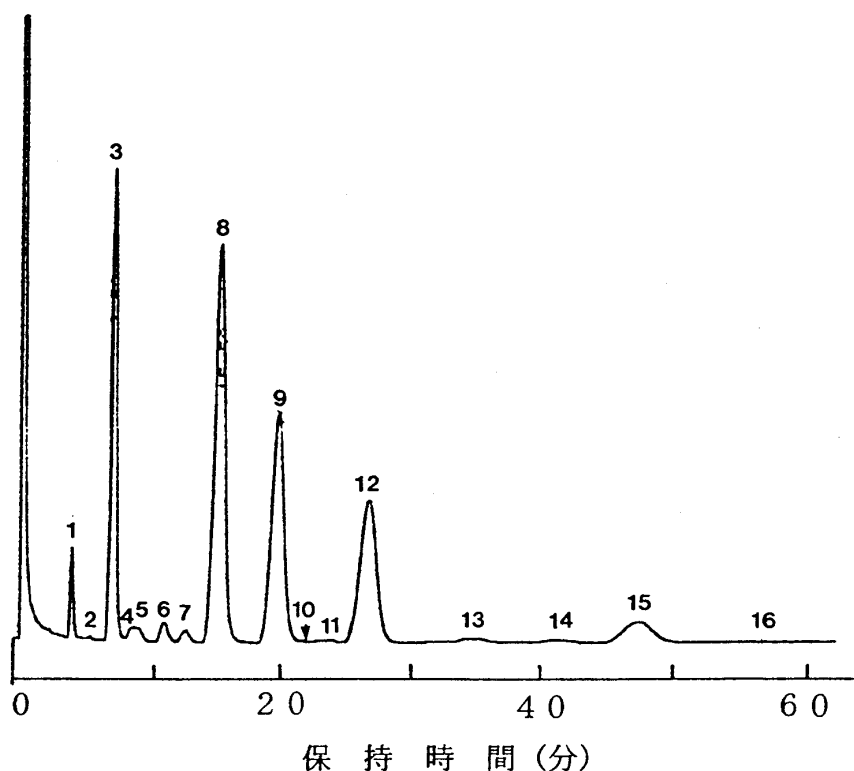


図3. カワノリの脂肪酸画分のガスクロマトグラム

1. ミリスチン酸 2. ペンタデカン酸 3. パルミチン酸 4. 未知 5. パルミトオレイン酸
6. ヘキサデカン酸 7. ステアリン酸 8. オレイン酸 9. リノール酸 10. 未知 11. アラキジン酸
12. リノレン酸 13. エルカ酸 14. 未知 15. アラキドン酸 16. 未知

3. カワノリの形態

カワノリは、葉状体で1層の細胞層からできており、鮮緑色を呈して、体長10~20cm、幅1~3cmほどに成長する。細胞は楕円球形、中央に星状の葉緑体を持っていて、4個ずつ1群となって配列している淡水藻である⁹⁾。年中生育するが夏から秋にかけて採取される(写真1)。これをすいて乾燥したものが(写真2)である。一見アサクサノリのように見られるがアサクサノリより堅く、はごたえもあって、3杯酢にしたり、汁に入れたりするのがよいとされる。あぶって食してみたが、なかなか美味なものであった。

カワノリは全国的にみても、産地は少なく、関東地方より九州に至る太平洋に注ぐ一部河川上流の溪流の岩石に着生する藻類である。このように産地が限られ、同一の谷筋においても着生のみられるところとみられないところがあったり、あるいは、岩石によっても異なったりする。まだ日本海に注ぐ川からは見い出されていない。これはカワノリが環境に対して極めて鋭敏な藻であることを示している。おそらく水温や水質の微妙な変化が生育に影響しているのであろう。根尾川のカワノリも少なくなり、採取してのりの状態に加工する人も少なくなって、希少価値の高い、また幻のカワノリにならないように、自然環境が大切に保持されることを願っている。

まとめ

岐阜県根尾川に生育するアオサ目カワイリ科カワノリ *Prasiola japonica* のステロールおよび脂肪酸組成について調べた。

1. カワノリのステロールエステル画分と遊離ステロール画分は約75:100の比率で存在し、海藻のこの比率よりはるかに高い値を示した。
2. ステロール組成とその含有濃度はカンペステロール42.9%、スチグマステロール37.7%、 β -シトステロール18.2%と、コレステロール0.4%であった。

3. α -トコフェロールは脂質の約2%の濃度で含有した。
4. 脂肪酸組成はC₁₄~C₂₂の広い範囲で検出し、不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸の3.6倍の含有を示し、脂質の質の良さを示した。
5. 主な不飽和脂肪酸の含有濃度は、オレイン酸29.7%、リノール酸21.4%、リノレン酸17.4%、アラキドン酸4.6%であった。

文献

1. 加藤信子、有賀那加夫：岐阜大学教養部研究報告、**18**,53(1983)
2. 加藤信子、有賀那加夫：岐阜大学教養部研究報告、**19**,57(1984)
3. E.Reiner：Can.J.Biochem. Physiol.,**40**,1401(1962)
4. T.Kaneda and K.Arai：Bull. Jap. Soc. Fish.,**30**,589(1964)
5. Y.Tsuchiya：Proc. Intern. Seaweed Symp.,**6**,747(1969)
6. EPA/NIH Mass Spectral Data Base：2996[313-04-2] (1983)
7. 原一郎監修、油脂の栄養と疾病：幸書房(1990)
8. 瓜谷郁三、中村道徳、原一郎、福場博保 脂質とその周辺、p95、共立出版KK(1970)
9. 広瀬弘幸、山岸高旺編集日本淡水藻図鑑：内田老鶴園新社(1977)