

令和 6 年度仙台市 NanoTerasu トライアルユース事業 事例報告書

1 課題名

海苔の色落ち抑制を目指した X 線吸収分光による軽元素の化学状態評価

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

株式会社サン海苔、佐賀県有明水産振興センター、公益財団法人佐賀県産業振興機構九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）の 3 者が共同で実施した（図 1）。全体を統括する株式会社サン海苔は測定試料となる板海苔加工を担当した。測定した板海苔はすべて株式会社サン海苔が提供した。焼き海苔への加工と XAFS 測定の一部は佐賀県有明水産振興センターが担当した。測定試料調製と XAFS 測定及びデータ処理は SAGA-LS が担当し、得られたデータの検討は 3 者が共同で行った。



図 1. 実験研究体制

3 背景と測定目的

世界有数の干満差を有する有明海に面した佐賀県の海で生産される「佐賀海苔」は、生産量、品質ともに全国的に極めて高い評価を得ており、生産量・生産額において 2021 年度まで 19 年連続で日本一であった。しかし、2022、23 年度は海苔生産期における降雨不足等により海苔に含まれる色素タンパク質が減少し、味、色、食感の全てにおいて評価が劣る“色落ち”[文献 1,2]が大規模に発生して例年並みの生産量を確保することができなかった。今後も異常気象による降雨不足の発生が深く懸念されることから、海苔の品質[文献 3]と生産量の安定的確保に向けて気象変動に対応した養殖方法の構築が望まれている[文献 4]。

海苔には品質等による格付規格があり（表 1）、等級が高い優等から等級が低い七等に格付けされる。色落ちした海苔は普通等級とは同一格付け困難なものとして扱われるため（表 1 欄外注記）、色落ちの発生防止は当県も含めて全国の海苔生産地共通の課題である。これまでの様々な取り組みにより、海苔の色落ちの主因は生長に必要な溶存無機態窒素の不足であることが明らかになっている。溶存無機態窒素不足は海苔と競合する植物プランクトンの大量発生（赤潮）で起こるとされているが、近年の有明海では河川から海苔養殖海域に供給される溶存無機態窒素が降雨不足により著しく減少することが主な原因と報告されている[文献 1]。

溶存無機態窒素の不足への対応として、海苔養殖海域に流入する下水処理水中の溶存無機態窒素濃増加処理[文献 5-7] や、硝安による施肥が行われている[文献 8]。しかし、これらの方法で供給される

表 1. 乾海苔格付規格（佐賀県有明海漁業協同組合、令和 6 年 11 月）より

一、規格									
事項	優等	特等	一等	二等	三等	四等	五等	六等	七等
品質	原藻及び抄き方優秀なもの	原藻及び抄き方優良なもの	原藻及び抄き方良好なもの	原藻及び抄き方普通なもの	二等品に及ばないもの	三等品に及ばないもの	四等品に及ばないもの	五等品に及ばないもの	六等品に及ばないもの
色沢	黒褐色濃く光沢優秀なもの	黒褐色濃く光沢優良なもの	黒褐色濃く光沢良好なもの	黒褐色濃く光沢普通なもの	同上	同上	同上	同上	同上
香味	優秀なもの	優良なもの	良好なもの	一等品に及ばないもの	同上	同上	同上	同上	同上

※ A：赤芽のりで色浅く、普通等級と同一格付け困難なもの

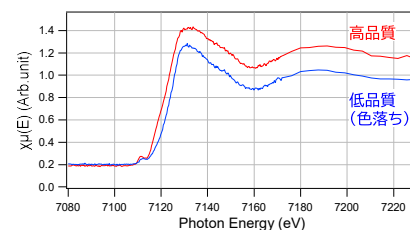
溶存無機態窒素量は有明海に流入する河川からの供給量には遠く及ばないため[文献 8]、限られた溶存無機態窒素を海苔生長により効果的に活用する養殖方法（施肥等）の検討も必要である。

海苔の生育には溶存無機態窒素に加えて海水中に溶存するホウ素 (B)、コバルト (Co)、塩素 (Cl)、モリブデン (Mo)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、リン (P)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、イオウ (S) が必要とされ[文献 9]、P の欠乏や[文献 10]、海苔に含有する Fe、Zn、Mn、Cu の量も色落ちと相関があることが指摘されている[文献 11]。海苔生育の改善に向けて施肥による Fe 添加も試みられているが、海苔の Fe 含有量が回復しても色素量の回復は認められなかった[文献 11]。この研究結果は海苔に含まれる Fe には色素タンパク質合成に効果的な化学状態の Fe と、効果のない化学状態の Fe の存在を示唆している。

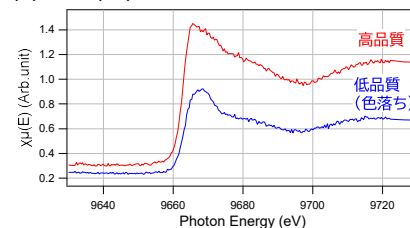
海苔に含まれる Fe の化学状態と色落ちの関係を明らかにするため、SAGA-LS BL11 において蛍光収量法による Fe K 吸収端の XAFS を測定したところ、板海苔に加工した色落ち海苔と高品質な海苔の Fe K 吸収端の XANES スペクトルに有意な違いを見出した(図 2 (A))。更に、Zn、S などの元素においても高品質な海苔と色落ち海苔では化学状態が異なることが XAFS 測定により明らかになった (図 2 (B), (C))。その一方で、いずれの元素においても板海苔と焼き海苔の XAFS スペクトルには化学状態の違いを示す有意な差は見られず、焼き海苔加工工程はこれら元素の化学状態には影響しないと考えられる。なお、以上の SAGA-LS BL11 における蛍光 XAFS 測定では、試料が含有する複数の元素からの蛍光信号をガウス関数で fitting することにより、検出器 DSP の出力信号（全蛍光スペクトル、図 3）から測定対象元素からのみの信号の積分強度を蛍光 X 線強度とした。この処理により対象元素の蛍光スペクトルに重畳する入射 X 線の弾性散乱成分が除去可能であり、バックグラウンドが低い XAFS スペクトルを用いた解析が行えている。SAGA-LS BL11 で得られた以上の結果は、高品質な海苔に多く含まれている化学状態と同様の化学状態の Fe、Zn、S などの施肥による添加が色落ち対策に有望である可能性を示すものと考えられる。

現在も XAFS 測定により海苔の生育に必要な他の元素(Mo, Cu, Co, Mn, Ca, Cl) の化学状態検討を順次進めているが、Mg の XAFS 測定ができるビームラインが SAGA-LS には設置されていない。また、海苔が含有する P は S と比較して極めて微量で、SAGA-LS の BL11 では P の高感度・高能率な測定が困難である。このため、Mg と P の K 吸収端の XANES 測定を NanoTerasu で実施することを計画した。

(A) 鉄(Fe) K吸収端 XANESスペクトル



(B) 亜鉛(Zn) K吸収端 XANESスペクトル



(C) 硫黄(S) K吸収端 XANESスペクトル

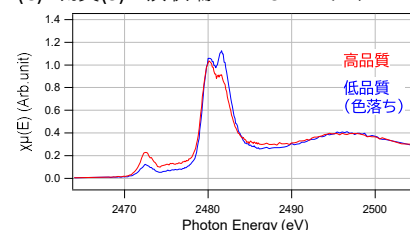


図 2. 蛍光収量法による板海苔含有元素の XANES スペクトルの例。

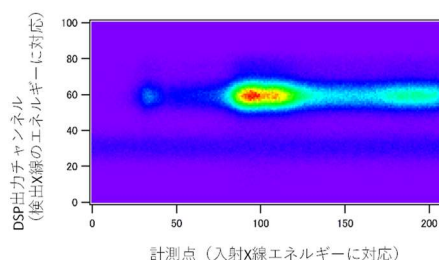


図 3. 入射 X 線エネルギーに対する蛍光 X 線スペクトルの 2D プロット例。ガウス関数による fitting により重畳する入射 X 線の弾性散乱成分を除去してバックグラウンドが低い XANES スペクトルを得た。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

1) P K 吸収端 XAFS 測定 BL08W（2024 年 11 月 16 日 10 時～18 時）

等級が異なる 8 種の板海苔とそれらの焼き海苔、全 16 種の試料について BL08W において 2.13 keV から 2.18 keV の範囲で各点の積算時間を 3 秒間とし、45°配置の部分蛍光法により P K 端の XAFS スペクトルを測定した。1 本の XAFS スペクトル取得に要した時間は試料交換も含めて 15 分間程度であった。BL08W は SDD で検出された蛍光スペクトルデータが提供されないため、DSP のチャンネルに設定した ROI 内に検出された信号強度を P の蛍光 X 線強度とした。

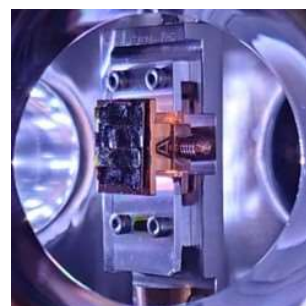
測定試料は予め可搬式真空デシケータで 12 時間程度脱気処理を行った後、海苔の品質保持のために乾燥窒素を充填密封[文献 12]して NanoTerasu まで運搬した。BL08W の試料ホルダーへの取付けは大気中で行い、測定開始までの真空引きに約 1 時間を要した。図 4 (A)は、試料を BL08W 測定装置内に導入した際の様子である。



(A) BL08W

2) Mg K 吸収端及び N の K 吸収端 XAFS 測定 BL08U（2024 年 11 月 17 日 10 時～18 時）

等級が異なる 5 種の板海苔と焼き海苔、全 10 種の試料について部分蛍光収量法による XAFS 測定を行った。当初は Mg の XAFS 測定のみを計画していたが、前日の P の測定結果を受けて N の XAFS 測定も行った。試料を BL08U 測定装置内に導入した際の様子を図 4 (B)に示す。Mg の XAFS スペクトルは 1270 eV から 1440 eV までの範囲で各点の積算時間を 2 秒間として測定した。また、N の XAFS スペクトルは 380 eV から 450 eV の範囲で各点の積算時間を 5 秒間として測定した。1 本の XAFS スペクトルを得るために要した時間は Mg、N どちらも 15 分間程度であった。



(B) BL08U

図 4．海苔試料を測定装置
((A) BL08W、(B) BL08U)
にセットした様子。

5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

1) P の XAFS

図 5 に測定範囲の全信号強度で規格化した P の XAFS スペクトルの例を示す。図中赤線は等級が高い板海苔（表 1、一等）、青線は等級が低い板海苔（表 1 脚注、A 七等）の XAFS スペクトルであり、両者は良く一致している。測定したその他の試料も規格化した XAFS スペクトルは図 5 とほぼ同じであったため、P の化学状態が海苔の品質に与える影響は極めて小さいものと考えられる。図 5 挿入図（右上）は蛍光 X 線検出強度を反映した XAFS スペクトル（規格化してないスペクトル）である。等級の低い海苔よりも等級の高い海苔の方が P の蛍光 X 線強度が強い。全蛍光スペクトルを取得することができなかったため定量的な検討は困難ではあるが、測定した 8 種の板海苔の P の蛍光 X 線強度は等級の低い板海苔

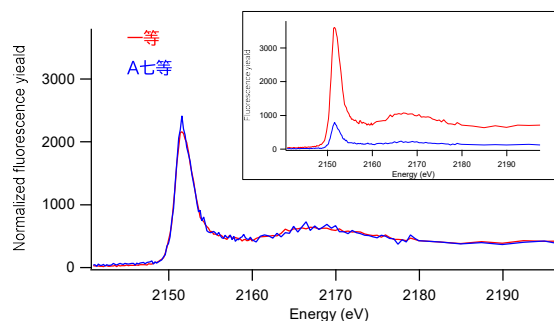


図 5．等級の高い板海苔（一等、赤）と等級の低い（A 七等、青）の板海苔の P の XAFS スペクトルの例。図中右上は、検出された蛍光 X 線強度を反映した（未規格化の）XAFS スペクトル。

(A 七等) が最も弱く、等級の高い板海苔の方が強い傾向が見られた。焼き海苔も板海苔と同様な結果となり、海苔を焼いても P の化学状態は変わらないことが明らかになった。以上のように、海苔の等級と海苔に含まれる P の含有量に相関がある可能性を示唆する結果が得られた。

2) Mg 及び N の XAFS

BL08U では DSP が出力する蛍光スペクトルが提供されるため、SAGA-LS BL11 でのバックグラウンド除去方法と同様に、蛍光スペクトルを複数のガウス関数によって fitting して得られた積分強度を Mg 及び N の蛍光 X 線強度とした。図 6 は Mg での例を示したものである。図 6 A(1)は、横軸を試料に入射する X 線のエネルギー、縦軸を DSP の channel とし、各エネルギーと各 channel で検出された信号強度を色（赤が強く紫が弱い）で示したものである。代表例として、入射 X 線エネルギーが 1270 eV と 1400 eV での縦軸方向の強度分布

(蛍光スペクトル) をそれぞれ図 6 A (2)と(3)に示す (測定値を○でプロット)。1270 eV では Mg の K 殻電子は励起されないため、C, N, O, Na, Cu(L emission)由来の信号と試料等により散乱された入射 X 線由来の信号のみが観測されている。一方、1400 eV ではこれらに加えて Mg からの蛍光 X 線も観測されているが、散乱 X 線による信号と一部が重なっている。元素の化学状態の違いが XAFS スペクトルに強く反映される Mg の K 吸収端近傍では、入射 X 線のエネルギーが Mg の蛍光 X 線のエネルギーに更に近くなるため、Mg の蛍光 X 線と散乱された入射 X 線との重なりが一層大きくなる。このため XAFS スペクトルの比較検討を適切に行うためには散乱 X 線の除去が必須である。図 6 A (2)、(3)の測定値を channel ごとの検出強度を複数のガウス関数の和で fitting して得られた profile を黒曲線で示す。

計算値は測定値によく一致し、このことから散乱 X 線と Mg の蛍光 X 線強度の推定が適切に行えていると考えられる。図 6 A (4)は、この profile を図 6 A (1)に対応させて示したものである。

上記の方法により、Mg からの蛍光 X 線強度のみを抽出して得た XAFS スペクトルを図 6 B に示す。図中の赤曲線が上記の方法で得たバックグラウンド除去後の XAFS スペクトルであり、ROI (channel 範囲：119 から 141)による抽出で得られたスペクトル(緑曲線)に比べてバックグラウンドが適切に除去されていることがわかる。以上の処理を行ったスペクトルを用いて XAFS スペクトル

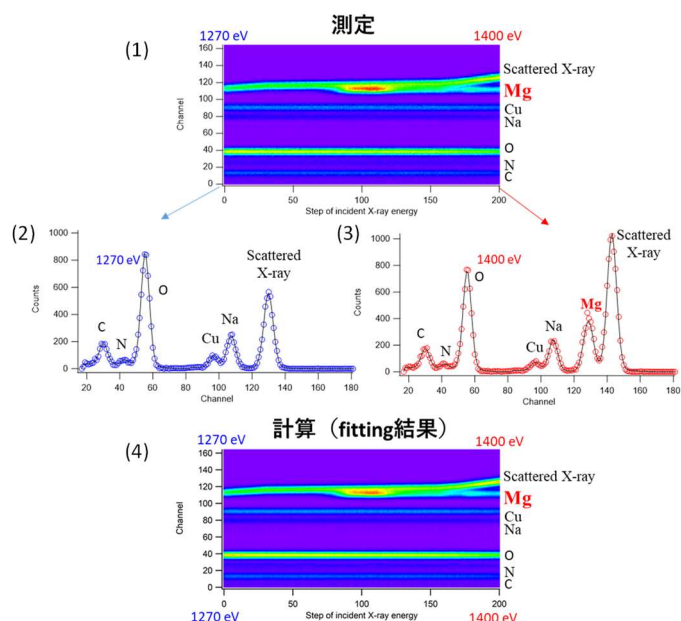


図 6 A. XAFS 測定により取得した蛍光スペクトルの例。

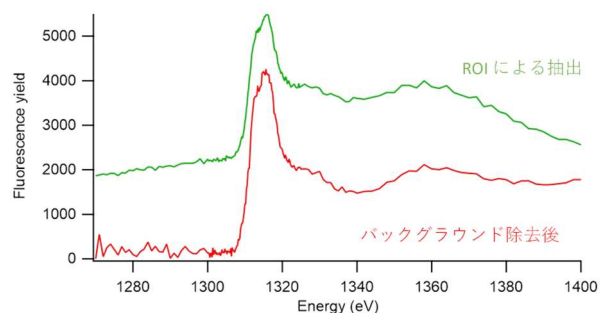


図 6 B. バックグラウンド除去して得られた蛍光 XAFS スペクトルの例 (赤)。ROI により抽出したスペクトル (緑) に比べてスペクトル構造が顕著に確認できるようになった。

を比較した。

図6Cは、等級の高い板海苔（赤）と等級の低い板海苔（青）の規格化したMg K吸収端XAFSスペクトルである。両者は良く一致しており、海苔の等級によりMgの化学状態に差は生じていないことを示している。図6Cの挿入図（右上）は蛍光X線強度を反映した規格化前のXAFSスペクトルであるが、蛍光X線強度にはPで見られたような大きな差はない。他の3つの試料も含めてCとOの蛍光X線強度の和で規格化したMgの蛍光X線強度を比較したところ、等級を反映した明瞭な差はみられなかった。以上のように海苔に含まれるMgは含有量、化学状態ともに海苔の等級との相関は認められなかった。

入射X線のエネルギーが425 eV以上の蛍光X線強度で規格化した等級の高い板海苔（赤）と等級の低い板海苔（青）のNK吸収端XAFSスペクトルを図7に示す。吸収端近傍で両者の形状が異なり、Nの化学状態が海苔の等級を反映する可能性を示している。

Nの蛍光X線強度は図8に示すとおり等級の低い板海苔の方が等級の高い板海苔よりも弱い。入射X線エネルギー450 eVでの蛍光スペクトルにおいてCとOの蛍光X線強度の和で規格化したNの蛍光X線強度は他の3種の板海苔も含めて、等級が高いほど強くなる傾向が見られた。この結果は、海苔に含まれる窒素成分と海苔の等級の間に強い相関があることを示している。なお、Mg, Nともに焼き海苔と板海苔の測定結果間には有意な違いは見られなかった。

リンや窒素は海苔に含有するタンパク質由来によるものと考えられる。本研究で得られた等級とおいしさに関連するタンパク質の情報は、“おいしさ”の本質を理解し海苔の色落ち抑制を検討するうえで、大変有益な情報である。

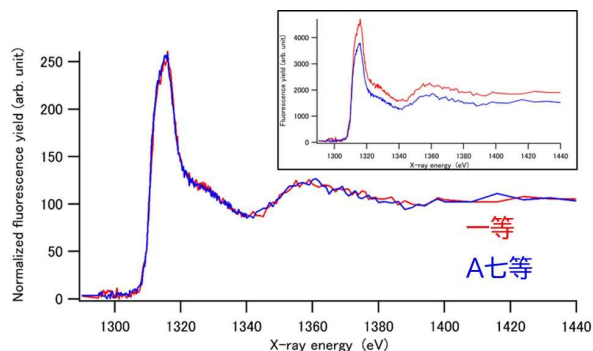


図6C. 等級の高い板海苔（一等、赤）と低い板海苔（A七等、青）の規格化したMg K吸収端XAFSスペクトル。右上の挿入図は規格化前のXAFSスペクトル。

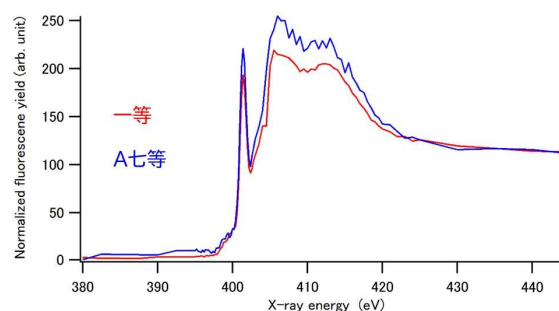


図7. 等級の高い板海苔（一等、赤）と低い板海苔（A七等、青）の規格化したNK吸収端XAFSスペクトル。入射X線のエネルギーが425 eV以上の蛍光X線強度で規格化した。

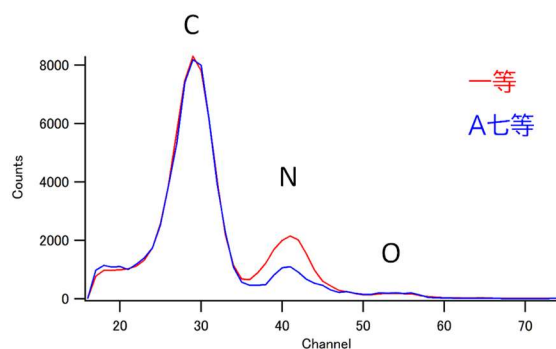


図8. CとOの蛍光X線強度の和で規格化した入射X線エネルギー450 eVでの蛍光スペクトル。等級の高い板海苔（赤、一等）のほうが等級の低い板海苔（青、A七等）に比べてNの強度が強い。

6 今後の課題

窒素は含有量だけでなく化学状態にも違いが見られたため、違いが大きかった吸収ピークの帰属と化合物種の推定が必要と思われる。

7 参考文献

- [1] 濱竹, 熊本県水産研究センターニュース ゆうすい 13, 8 (2005).
- [2] 二羽, 「ノリの科学」第4章、朝倉書店(東京) 2020.
- [3] 坂口, 平田 「水産資源の先進的有効利用法」第2章、エヌ・ティー・エス(東京) 2005.
- [4] 渡邊, 「藻類ハンドブック」第2章、エヌ・ティー・エス(東京) 2012.
- [5] 西川, 兵庫県立農林水産技術総合センター研究報告 42号 (2011).
- [6] 佐賀市下水道局「下水処理施設の季節別運転管理によるノリ養殖海域への効果」
<https://www.water.saga.saga.jp/main/7281.html>
- [7] 阿保, 土木学会論文集 68, 1116 (2012).
- [8] 川村, 佐有水研報 25, 81 (2011).
- [9] 川村, 「新・海苔ブック基礎編」第2章、海苔産業情報センター(福岡) 2017.
- [10] 小池, 福岡水海技セ研報 23, 33 (2013).
- [11] 張, 日本海水学会誌 63, 158 (2009).
- [12] 大石, 「海藻の科学」第4章、朝倉書店(東京) 1993.