

## 超小角散乱によるポルフィランの高次構造と 海苔の硬さの相関に関する検討

### Study on the Relationship between the Higher-order Structure of Porphyrans and the Hardness of Laver by Ultra-Small Angle Scattering.

廣沢 一郎<sup>a</sup>, 瀬戸山寛之<sup>a</sup>, 馬込栄輔<sup>a</sup>, 中原啓太<sup>b</sup>, 野口浩介<sup>b</sup>

Ichiro Hirose<sup>a</sup>, Hiroyuki Setoyama<sup>a</sup>, Eisuke Magome<sup>a</sup>, Keita Nakahara<sup>b</sup>, and Kohsuke Noguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(公財)佐賀県産業振興機構九州シンクロトン光研究センター, <sup>b</sup>佐賀県有明水産振興センター

<sup>a</sup>SAGA Light Source, <sup>b</sup>Saga Prefectural Ariake Fisheries Research and Development Center

佐賀県を代表する水産物のひとつである佐賀海苔は品質が高いことが全国的に評価されている。海苔の品質は色、艶、厚み、風味、香り等々の多くの要素があるが、柔らかいことも佐賀海苔の評価が高いことの理由のひとつである。海苔の細胞壁の状態が海苔の硬さに強く影響するため、細胞壁の主要な多糖類成分であるポルフィランの高次構造が海苔の硬さに影響すると考え BL19B2 にて小角散乱と極小角散乱を測定した。測定で得られた小角散乱及び極小角散乱パターンはいずれの試料も等方的で波数  $q$  に対してほぼ-3 乗に比例して散乱強度が減衰していた。この結果は海苔面内に長軸が配向し、長軸の面内方位がランダムな繊維状物質による散乱パターンが観測されていることを示し、繊維状物質はポルフィランと考えられる。観測された散乱パターンを波数について Fourier 変換して得られた相関関数より導出した繊維径には試料による違いが見られたが、海苔の品質に対する明瞭な相関は得られなかった。この結果は海苔の品質が硬さだけでなく色や艶などの他の要素も含めて評価されることの反映と思われる。

**キーワード：** 海苔、小角散乱、ポルフィラン、高次構造

#### 背景と研究目的：

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支柱式養殖により生産される「佐賀海苔」は、生産量、品質ともに全国的に極めて高く評価され、生産量・販売生産額において 2021 年度まで 19 年連続で日本一になるなど、佐賀県水産業で重要な位置を占めている。浮き流し式で養殖した他産地産の海苔に比べて柔らかいことが佐賀海苔の品質が高いとされる特徴のひとつであるが、摘採回数に応じて硬くなるため漁期がはじまる初冬に摘採された海苔の方が春に収穫される海苔よりも高品質と評価される。

摘採回数に従って海苔の細胞壁が厚くなることで海苔が硬くなると説明されている[1]。更に摘採回数の増加に伴って細胞壁の主要な構成成分である直鎖多糖類高分子のポルフィランに含まれる硫酸基の割合が少なくなることも海苔の硬さに影響する可能性が指摘されているが[2]、その詳細は明らかになっていない。硫酸基の割合はポルフィランが形成する高次構造に影響すると考え、ポルフィランの高次構造と海苔の品質の相関を系統的な測定により明らかにすることを本課題の目的とした。

#### 実験：

測定は予備実験と同様に BL19B2 において X 線エネルギー 18 keV でカメラ長 3 m の小角散乱と 41 m の超小角散乱を行った。海苔の品質は摘採回数ばかりでなく、塩分濃度等の生長環境にも影響されるため、佐賀県有明水産振興センターが保有する産地と品質が明らかな 22 種 (1 等 6 種 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 2 等 6 種 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5, 2-6, 3 等 6 種 3-1, 3-2, 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 4 等 1 種 4-1, 5 等 1 種 5-1, 6 等 1 種 6-1) の板海苔と焼き海苔を測定対象とした。板海苔、焼き海苔ともに 8 枚重ね (19 cm×21 cm の全形の約半分を 8 つ折り) にして測定試料とした。X 線は海苔の面に対してほぼ垂直となるように入射し、露光時間は小角散乱で 600 s、超小角散乱で 270 s とした。

結果および考察：

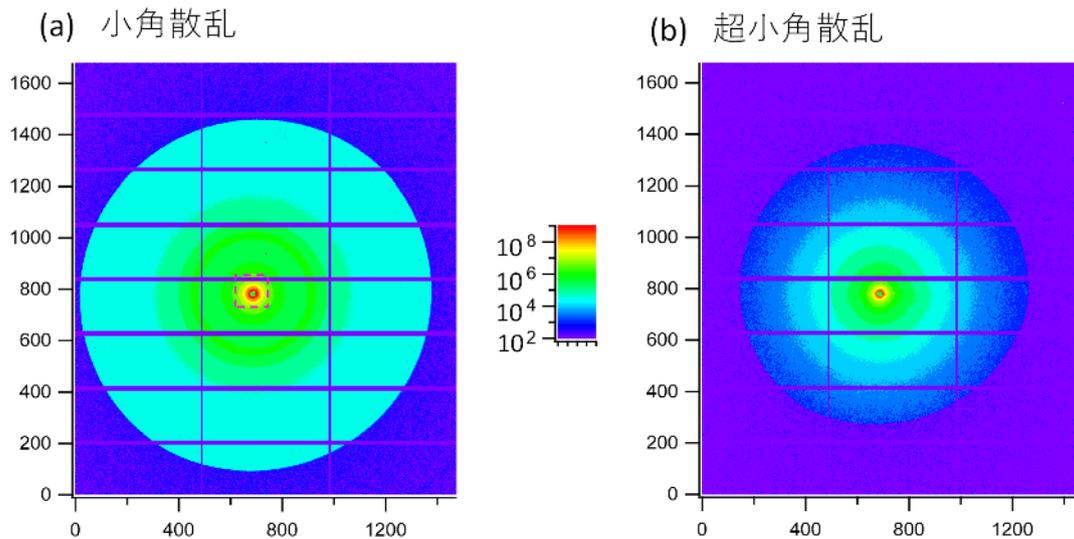


図 1 小角散乱(a)及び超小角散乱(b)の測定例。いずれも品質が 1 等 (1-1) の焼き海苔の同じ試料。(a) 小角散乱の中央にある矩形破線は(b)超小角散乱の波数域を示している。

小角散乱及び超小角散乱の測定例を図 1(a), (b) に示す。いずれも同じ試料で品質が 1 等(1-1)の焼き海苔である。これらの図が示す通り全ての試料で等方的な散乱パターンが観測された。

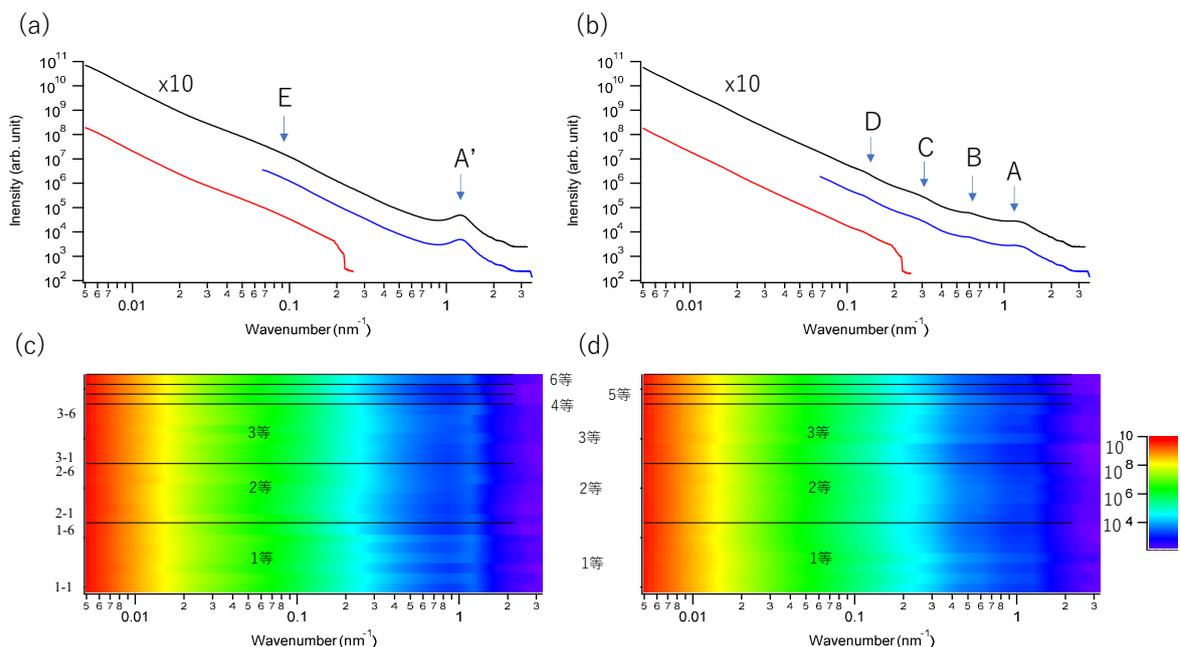


図 2 1次元化した小角散乱(青曲線)と超小角散乱(赤曲線)プロファイルの例。黒曲線は小角散乱と超小角散乱が重なる波数域の散乱強度で規格化して得た統合プロファイル。(a)は 1 等 1-1 の焼き海苔、(b)1 等 1-1 の板海苔(焼く前の海苔)。(c) は焼き海苔、(d) は板海苔の全統合プロファイル。下から上に向かって 1-1, 1-2, . . . , 1-6, 2-1, . . . , 2-6, 3-1, . . . , 3-6, 4-1, 5-1, 6-1 の順で表示。図中の黒線は等級の境界を示す。

図 2 に 1 次元化した小角散乱及び超小角散乱プロファイルの例を示す。図 2(a) は焼き海苔 (1 等 1-1)、図 2(b) は同じ 1 等 1-1 の焼く前 (板海苔) のプロファイルである。いずれも配向した繊維からの小角散乱の特徴である波数  $q$  の 3 乗に反比例して減少し、ポルフィランと思われる海苔の繊維状組織の軸が海苔の面に垂直なこと示している。なお、図 1 のように等方的な散乱が観測されていることから、繊維状組織の軸の方位は海苔の面内で任意であると考えられる。

板海苔では図 2(b) の矢印で示すような 4 つの極大 A, B, C, D が見られるが、焼き海苔では A とほぼ同じ波数に A' と幅の広い E の 2 つの極大のみが観測された。このような焼きによる小角散乱プロファイルの変化は測定した 22 種の海苔に共通であった。海苔に含まれるクロロフィル (緑色)、カロテノイド (橙色)、フィコエリスリン (赤色)、フィコシアニン (青色) のうちフィコエリスリンは熱で分解しやすいことから [1]、板海苔でみられた極大 B や C はフィコエリスリンと考えることができる。なお、3 量体フィコエリスリンの小角中性子散乱から推定された厚さ約 4 nm、直径約 11 nm の円盤状モデル [3] に基づいて計算した小角散乱プロファイルは B 近傍に極大を有することから B はフィコエリスリン由来の散乱と考えることができる。極大 C、B、D は熱で分解するフィコシアニン、もしくはフィコエリスリンによるものと考えられるが、それを支持する先行研究が見つからないため、現段階では由来不明である。

加熱 (焼き) で顕著な変化がない極大 A は加熱で分解されることがないクロロフィルとカロテノイドに由来すると考えられる。中性子及び X 線溶液散乱 (小角散乱) から導出された両者の 3 量体から成る基本単位が連なった繊維状モデル [4] を用いると、繊維が海苔面内に配向しているのであれば極大 A, A' を説明することができる。一方で X 線溶液散乱から導出されたフィコシアニン 3 量体モデル (外径 10.4 nm 内径 3.0 nm、厚さ 2.7 nm の穴あき円盤状) [5] でも A, A' 近傍に極大を与えるため、熱で分解されずに残ったフィコシアニンである可能性を排除できない。なお、焼き海苔にのみ見られた極大 E も由来不明である。

上記のように測定された小角散乱プロファイルはクロロフィルとカロテノイドの繊維状モデルだけで測定結果を説明することができない。特に  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  以下の低波数域での乖離が大きく配向した繊維状物質の存在を示す  $q^3$  の成分が残る。いずれの測定データも Guinier 近似が成立する波数領域が存在しないため、測定プロファイルから相関関数を作り、自己相関に対応すると思われる領域の幅よりポルフィランの可能性のある繊維状物質の太さの見積を試みた。図 3 は 1 等 1-1 の板海苔 (青曲線) と焼き海苔 (赤曲線) の測定結果から導出した相関関数である。400 nm 未満での相関関数の減少が焼き海苔の方が急峻で、板海苔より細いことを示している。

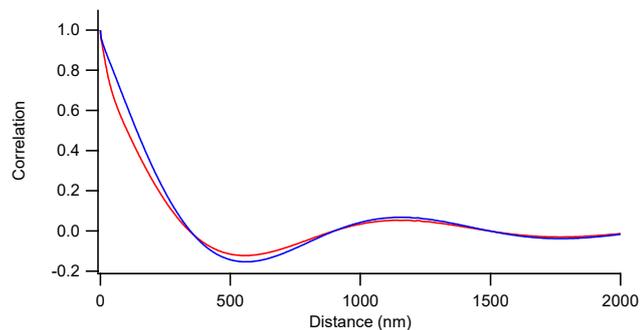


図 3 焼き海苔 (赤曲線) と板海苔 1-1 (青曲線) の相関関数の例。いずれも図 1, 2 と同じ 1 等 1-1 の海苔。

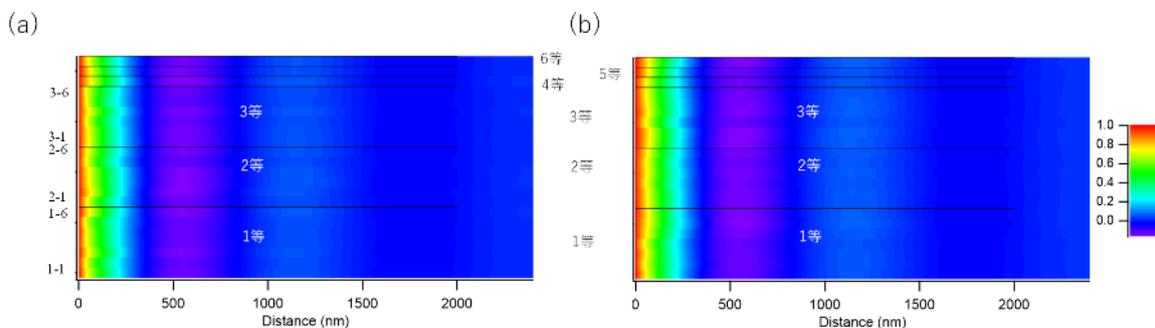


図 4 測定データから導出した相関関数。(a) が焼き海苔、(b) が板海苔 (焼く前) である。下から上に向かって 1-1, 1-2, ..., 1-6, 2-1, ..., 2-6, 3-1, ..., 3-6, 4-1, 5-1, 6-1 の順で表示。図中の黒線は等級の境界を示す。

図4は全測定データを Fourier 変換して得られた相関関数である。図3にも示したように、焼き海苔の方が板海苔よりも近距離での相関の減少が急峻である傾向を読み取ることができるが、海苔の品質との明瞭な相関は見られない。

図5は相関関数から推定した試料ごとの繊維径である。この図からも焼き海苔の方が焼く前の板海苔よりも推定繊維径が細い傾向があることを読み取ることができるが、やはり推定繊維径と海苔の品質との間に相関は見出されなかった。

これらの相関関数導出においては測定で得られた散乱強度をそのまま用いているが、測定された散乱強度には海苔表面と雰囲気（空気、大気）の境界で発生する電子密度差を反映した散乱も含まれているため、ポルフィランと思われる繊維状散乱体の太さを適切に推定できていない可能性を除外できない。相関関数からポルフィラン径の適切な推定を行うためにはクロロフィル等の色素からの散乱や海苔表面からの散乱の寄与を考慮する必要がある。

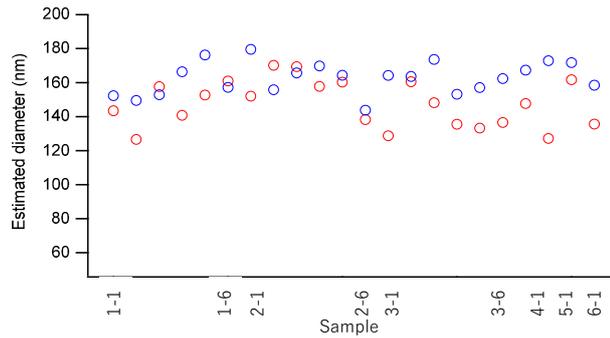


図5 相関関数から推定した試料ごとの繊維径。赤が焼き海苔、青が板海苔（焼く前）の値である。

## まとめ

海苔の品質と海苔の細胞壁を構成するポルフィランの太さとの相関を調べることを目的として BL19B2 にて小角散乱と超小角散乱の測定を行った。焼き海苔と板海苔の散乱パターンには加熱によるフィコエリスリンの分解を反映したと思われる差が見られたが、相関関数より推定した繊維状組織の太さと品質との間に相関は見られなかった。この結果は海苔の品質が硬さだけでなく色や艶などの他の要素も含めて評価されていることの反映と思われる。なお、繊維状組織径をより定量的に推定するためには色素由来の散乱と海苔表面と雰囲気（空気、大気）の密度差由来の散乱の考慮が必要である。

## 参考文献：

- [1] 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.
- [2] 濱 他、日本水産学会誌 77, 881 (2011).
- [3] A. J. Laos, Dr. thesis (The University of New South Wales, 2017)
- [4] R. Kudo et al., Org. Chem. Front. 11, 6304 (2024).
- [5] L. Veličkovic et al., Food Chemistry 426, 136669 (2023).