

## 海苔の光合成色素とビタミン含有量の関係

古賀 千優<sup>1</sup>・清水 麻帆<sup>1</sup>・吉田 和広<sup>2</sup>・水谷 雪乃<sup>3</sup>・木村 圭<sup>2\*</sup><sup>1</sup>佐賀大学大学院農学研究科 (〒 840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1)<sup>2</sup>佐賀大学農学部 (〒 840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1)<sup>3</sup>三重大学大学院生物資源学研究科 (〒 514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577)

Chihiro Koga<sup>1</sup>, Maho Shimizu<sup>1</sup>, Kazuhiro Yoshida<sup>2</sup>, Yukino Mizutani<sup>3</sup> and Kei Kimura<sup>2\*</sup>: Relationships between photosynthetic pigments and vitamin contents in Nori sheets. Jpn. J. Phycol. (Sôruï) 72: 151–156, November 10, 2024

The red alga *Pyropia yezoensis* is a vitamin-rich edible seaweed, which is processed into Nori sheets. The quality of Nori sheets is primarily assessed by their colour tone. However, the relationship between their colour and vitamin content is unclear. It is of importance to entangle this relationship for enhancing the value of Nori sheets. Here, we quantified hydro-soluble vitamins B<sub>12</sub> and C from our Nori sheet samples obtained from 30 stations of Nori farms in Ariake Sound. Raw seaweed materials were manually hand-spread and dried for preparing our Nori sheet samples. The colour tone was represented by the contents of the universal pigment chlorophyll *a*. The vitamin B<sub>12</sub> content showed a significant positive correlation with the chlorophyll *a* content, whereas no significant relationship was observed between vitamin C and chlorophyll *a* content. Our results indicate that vitamin B<sub>12</sub> and pigmentation somewhat interrelated in direct/indirect biological activities. However, it was also indicated that, even in samples with low vitamin content, the vitamin amount was high compared to other edible foods; that Nori sheets are a vitamin-rich food regardless of their colour tone.

*Key Index Words:* chlorophyll *a*, colour tone, Nori, vitamin B<sub>12</sub>, vitamin C

<sup>1</sup>Graduate School of Agriculture, Saga University, 1 Honjo-machi, Saga, Saga 840-8502, Japan

<sup>2</sup>Faculty of Agriculture, Saga University, 1 Honjo-machi, Saga, Saga 840-8502, Japan

<sup>3</sup>Graduate School of Bioresources, Mie University, 1577 Kurimamachiya-cho, Tsu, Mie 514-8507, Japan

\* Author for correspondence: kimurak@cc.saga-u.ac.jp

## 緒言

紅藻ナラワスサビノリ *Pyropia yezoensis* f. *narawaensis* N. Kikuchi, Niwa et Nakada を中心としたアマノリ類 (以降, 生物としてのアマノリ類をノリ, 加工品を海苔と表記する) は, 日本, 中国, 韓国で広く養殖されている (Zhang *et al.* 2014)。日本では養殖した原藻を摘採し, 乾燥加工過程を経て乾海苔として製品化され, 日本食に広く利用されている。海苔はタンパク質や食物繊維など有用成分を豊富に含んでおり, 特に水溶性ビタミンはヒトが必要とする摂取量と比較しても多く含まれている (荒木ら 1982, 友寄 2019)。水溶性ビタミンはヒトの体内で様々な酵素の補酵素として働き, 代謝に関与している重要な栄養素である (Rose 1988)。さらに, ほとんどの水溶性ビタミンは人体で貯蔵・合成することができないため, 健康維持のためには食品から継続的に摂取することが不可欠である (Cimpoiou & Hosu 2007)。海苔は水溶性ビタミンを豊富に含む食品であることから, ビタミン摂取を促す健康食品として価値のある食品と考えられている (Watanabe *et al.* 2000, 友寄 2019)。

一方で, 海苔の品質は, 視覚的な特徴である色調や光沢と味覚的な特徴である呈味や香りなどで評価される (右田

1979, 川村 2017)。とくに, 色調は品質評価で重要な要素であり, 原藻の養殖環境の変化などの要因で変動しやすく, ノリの細胞中に含まれるクロロフィル *a* やカロテノイドなどの脂溶性光合成色素, フィコエリスリン, フィコシアニン, アロフィコシアニンなど複数の水溶性色素タンパク質といった, 光合成色素複合体の量の違いによって変化すると考えられる (長濱ら 2004)。乾海苔の色調を客観的に判断する指標として, 官能評価だけでなく, 色調の主要な要因となる光合成色素を測定することが望ましい (尾前ら 2022)。

色調が黒々とした海苔は商品価値が高く, 色調が淡い海苔は色落ち海苔と呼ばれ, 商品価値が低くなる。一方で, 海苔は水溶性ビタミンが豊富な食品であり, 栄養食品としての価値が期待できる。しかしながら, 重要な品質評価基準である色調および光合成色素含有量とビタミン含有量との関係は明らかになっていない。つまり, 海苔の水溶性ビタミン定量は, 色調に加えて新たな海苔の品質の評価軸を与えることができ, 色調の淡い海苔の新たな活用や高付加価値化につながる可能性がある。そこで本研究では海苔の主要光合成色素クロロフィル *a* 含有量とビタミン含有量との間にどのような関係があるか調査することを目的とした。

## 材料と方法

### 乾海苔試料

2020–2021年に、佐賀県有明海漁業協同組合より提供された、有明海佐賀県域のノリ養殖漁場30箇所から計3回に渡って採取されたスサビノリ葉状体(原藻)を使用した。採取場所・採取日はFig. 1およびTable S1に示した。提供されたスサビノリを採取箇所ごとに細断して水道水と混合し、この混合液を海苔簾に薄く広げた。これを脱水後、10–15°Cの屋外で約5時間天日干しし、手すき海苔を作製し、乾海苔試料とした。水溶性ビタミンは、一般に加工法や貯蔵法によって変化するため、統一した手法で乾海苔試料を作製した。作製した乾海苔は、水溶性ビタミンの分解を防ぐために実験に使用するまで–30°Cで保存した。各試料の色素定量、ビタミンC定量には作製した30試料の乾海苔を全て用い、ビタミンB<sub>12</sub>定量は選抜した9試料を用いた。なお、選抜は乾海苔を作製した各回でクロロフィルa含有量が大きく異なる3試料となるようにし、No. 3・10・14・20・24・25・27・28・29の試料を選抜した。

### 乾海苔中のクロロフィルaの定量

本研究ではノリの主要な光合成色素の1つで他の光合成色素と共変動するクロロフィルaを代表として測定した(尾前ら2022)。クロロフィルaの定量は、尾前ら(2022)の手法に従って実施した。乾海苔試料は、ジルコニアビーズ(5mm径1粒, 0.5mm径0.5g)の入った専用チューブ(TM-625S; TOMY)で細胞破碎装置(Micro Smash MS-100; TOMY)を使って破碎した。クロロフィルaは、チューブ内にN,N-dimethylformamide(DMF)を添加し、–20°Cで24時間静置して脂溶性色素として抽出し、遠心上清を回収して色素抽出液とした。2反復の色素抽出液を蛍光光度計(Trilogy Laboratory Fluorometer)とクロロフィルa用モジュール(Chlorophyll a Non-Acidification Module, #7200-046, Turner Designs, San Jose)を使用して測定した。あらかじめ、濃度が決まっているクロロフィルa標準品(富士フィルムワコーケミカル株式会社, 大阪)の蛍光値で検量線を作成し、この検量線で測定試料のクロロフィルa含有量を算出した。

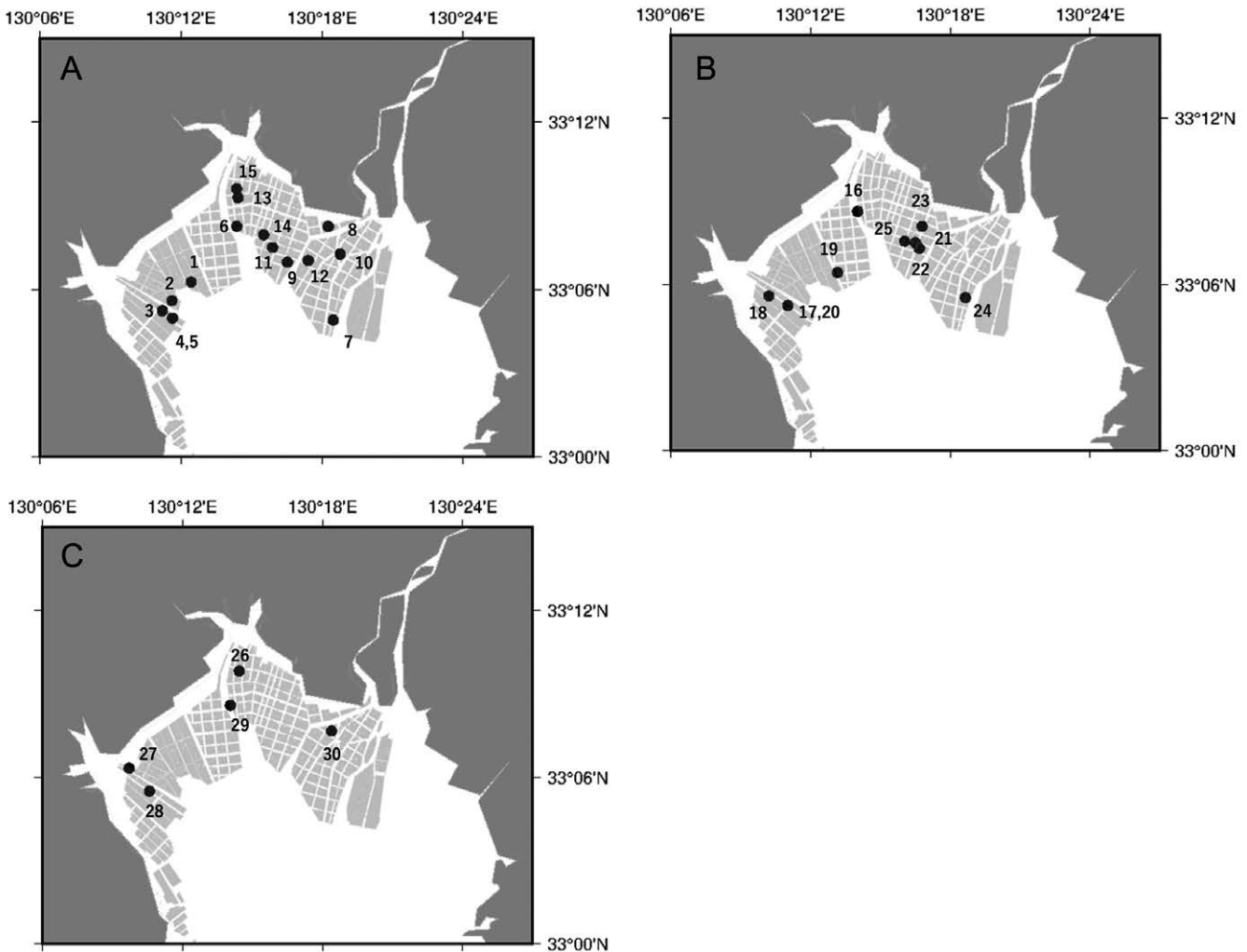


Fig. 1. Sampling points of raw seaweed materials on (A) December 9, 2020, (B) February 8, 2021, and (C) February 22, 2021.

### 乾海苔中のビタミン B<sub>12</sub> の定量

乾海苔試料中のビタミン B<sub>12</sub> は、Ford (1952) に基づいた日本食品標準成分表分析マニュアル (七訂) (安井ら 2016) に従って定量した。乾海苔 0.25 g を 100 mL 三角フラスコに移し、水 40 mL、酢酸緩衝液 10 mL、0.5 mg mL<sup>-1</sup> シアン化カリウム溶液 0.4 mL を加え、オートクレーブ (NCC-1701B, AS ONE) で 115°C、30 分間加圧した。冷却後、10% メタリン酸溶液を加え、水で 100 mL に定容し、定性ろ紙 (No. 2, ADVANTEC) でろ過した。ろ液 25 mL を pH 6.0 に調整した後、水で 50 mL に定容し、ビタミン B<sub>12</sub> 測定用試料 (試料溶液 A) とした。残りのろ液 25 mL を pH 11-12 に調整した後、オートクレーブで 121°C、30 分間加熱した。冷却後、pH 6.0 に調整し、水で 50 mL に定容し、アルカリ耐性因子測定用試料 (試料溶液 B) とした。

試料溶液中のビタミン B<sub>12</sub> は、ビタミン B<sub>12</sub> 要求性のある *Lactobacillus leichmannii* ATCC 7830 を用いた微生物学的定量法で測定した。*L. leichmannii* ATCC 7830 の保存菌株を試験管内のライヒマニ接種用培地 (ニッスイ) 5 mL に接種し、好気環境下で 37°C で 23 時間培養を行った。この培養液 500  $\mu$ L を試験管内の接種用培地 5 mL に継代し、さらに 37°C で 9 時間、前培養を行った。培養した菌液 1000  $\mu$ L を 1.5 mL マイクロチューブに移し、20,000 g、5 分間遠心して細胞を沈め、滅菌生理食塩水で 2 回洗浄した。その後、ビタミン B<sub>12</sub> 定量用基礎培地 (ニッスイ) 1 mL で細胞を懸濁し、同じくビタミン B<sub>12</sub> 定量用基礎培地 9 mL が入った試験管に懸濁液を移して希釈し、接種菌溶液とした。検量線作成のため、シアノコバラミン標準溶液 (0.1 ng mL<sup>-1</sup>) 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 40 及び 60  $\mu$ L を 96 well マイクロプレートに 2 well ずつ分注し、それぞれに接種菌溶液 100  $\mu$ L および滅菌水を加えて全量を 200  $\mu$ L とした。乾海苔試料 9 試料それぞれから作製した試料溶液 A, B も、それぞれ 2 well ずつ (2 回反復) に 40  $\mu$ L 分注し、接種菌溶液 100  $\mu$ L および滅菌水 60  $\mu$ L を加えて全量を 200  $\mu$ L とした。混合液を 37°C で 16 時間培養し、マイクロプレートリーダー (Nivo 3S, PerkinElmer) で 2 分間攪拌した後、600 nm の吸光度を測定した。シアノコバラミン標準溶液の希釈系列で作成した検量線 (0.943 < r<sup>2</sup> < 0.963) を用いて、試料溶液 A, B に含有されるビタミン B<sub>12</sub> 関連物質濃度を算出し、試料溶液 A の濃度から試料溶液 B の濃度を引いた値を、ビタミン B<sub>12</sub> 含有相当量として算出した。

### 乾海苔中のビタミン C の定量

ビタミン C は、化学分析である 2,4-dinitrophenylhydrazine 法で測定した (Roe & Oesterling 1944)。乾海苔試料 10 mg を、クロロフィル a 測定同様に細胞破碎装置で振盪破碎し、破碎チューブに 5% メタリン酸溶液を 0.5 mL 添加し、20,000 g で 10 分間遠心した。この遠心上清を 0.45  $\mu$ m フィルターでろ過してビタミン C 抽出液とした。

ビタミン C の測定は、Roe & Oesterling (1944) に基づく日本食品標準成分表分析マニュアル (七訂) (安井ら 2016) に

従って定量した。検量線作成のために、0.4, 2, 5, 10, 20, 50, 100  $\mu$ g mL<sup>-1</sup> アスコルビン酸標準溶液を調製した。海苔抽出液または標準溶液 1 mL に 5% メタリン酸溶液 1 mL を加え、インドフェノール溶液を色が消えなくなるまで滴下した。次に 2% チオ尿素-メタリン酸溶液を 2 mL 加え、さらに 2% 2,4-dinitrophenylhydrazine 4.5 mol L<sup>-1</sup> 硫酸溶液 0.5 mL を加えてよく混合した。37°C で 3 時間反応させ、紫外可視分光光度計 (V-650, 日本分光) で 480 nm の吸光度を測定した。アスコルビン酸標準溶液の希釈系列で作成した検量線 (r<sup>2</sup> = 0.999) を用いて、各海苔試料の 3 反復の測定値からビタミン C 含有量を算出した。

### 乾海苔中のクロロフィル a 含有量とビタミン含有量の比較

上記で得られた乾海苔試料のクロロフィル a 含有量、ビタミン B<sub>12</sub> 含有量、ビタミン C 含有量を用い、乾海苔試料中のクロロフィル a 含有量とビタミン含有量との関係性を、Pearson の相関係数 *r* によって評価した。統計解析には、SigmaPlot ver. 14.5 を使用した。なお、データの正規性は Shapiro-Wilks 検定および Levene 検定により確認した。

## 結果

### 乾海苔中のクロロフィル a 含有量

乾海苔 30 試料に含まれるクロロフィル a の平均値は、4.41  $\pm$  0.85 mg g<sup>-1</sup> であった (Fig. 2, Table S2)。クロロフィル a 含有量が最も高かったのは、2021 年 2 月 8 日に採取された原藻から作製した地点番号 24 の乾海苔試料 (6.12 mg g<sup>-1</sup>) であった。最低値 (2.40 mg g<sup>-1</sup>) は 2021 年 2 月 22 日に採取された地点番号 28 試料の乾海苔試料であった (Fig. 2)。

### 乾海苔中のビタミン B<sub>12</sub> 含有量

乾海苔 9 試料のビタミン B<sub>12</sub> 含有量を定量した結果、ビタミン B<sub>12</sub> 含有量の平均値は 96.8  $\pm$  43.2 ng g<sup>-1</sup> であった (Fig. 3, Table S3)。ビタミン B<sub>12</sub> 含有量が最も高かったのは、2021 年 2 月 8 日に採取された地点番号 24 試料 (168 ng g<sup>-1</sup>) であり、最低値は、2021 年 2 月 22 日に採取された地点番号 28 (26.8

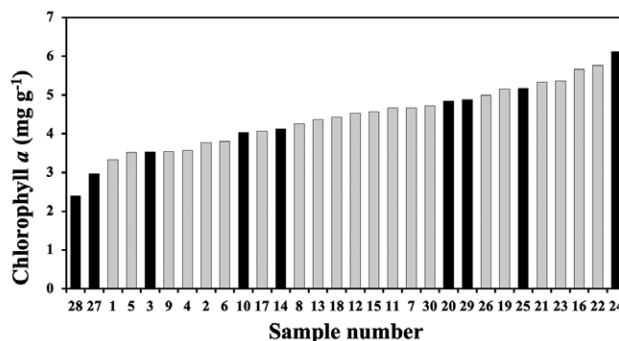


Fig. 2. Chlorophyll a content. The average value of the two replicated experiments is shown. Closed bars show samples used in vitamin B<sub>12</sub> quantification.

ng g<sup>-1</sup>) で記録された (Fig. 3)。ビタミン B<sub>12</sub> 含有量が最高である試料と、最低である試料は、それぞれクロロフィル *a* 含有量が最高、および最低の試料と同じであった (Fig. 2)。

#### 乾海苔中のビタミン C 含有量

乾海苔 30 試料について、ビタミン C 含有量を定量した結果、ビタミン C 含有量の平均値は  $5.20 \pm 0.55$  mg g<sup>-1</sup> であった (Fig. 4, Table S4)。ビタミン C 含有量が最も高かった試料は、2020 年 12 月 9 日に採取された地点番号 10 試料 (6.21 mg g<sup>-1</sup>) であり、最低値は 2021 年 2 月 8 日に採取された地点番号 22 試料 (3.69 mg g<sup>-1</sup>) であった (Fig. 4)。この結果はクロロフィル *a* およびビタミン B<sub>12</sub> とは異なっていた (Figs 2, 3)。

#### 乾海苔中のクロロフィル *a* 含有量とビタミン含有量の比較

乾海苔の光合成色素量とビタミン含有量の関係理解のため、クロロフィル *a* 含有量と、ビタミン B<sub>12</sub> 含有量およびビタミン C 含有量との間の相関関係を解析した。その結果、ビタミン B<sub>12</sub> については、クロロフィル *a* 含有量に応じてビタミン B<sub>12</sub> 含有量が有意に増加する結果となった ( $r = 0.668, p = 0.0494$ ) (Fig. 5a)。一方、ビタミン C については、クロロフィル *a* 含有量とビタミン C 含有量との間に関係性は見られなかった ( $r = -0.360, p > 0.05$ ) (Fig. 5b)。

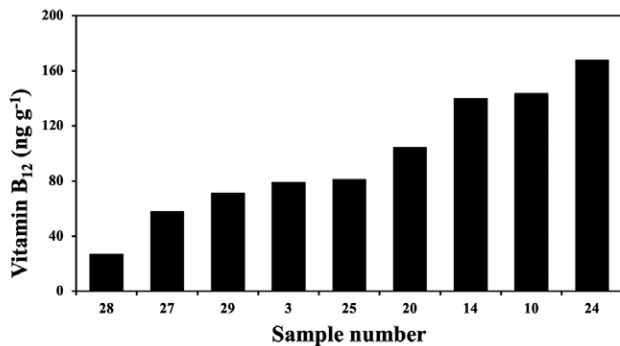


Fig. 3. Vitamin B<sub>12</sub> content. The average value of the two replicated experiments.

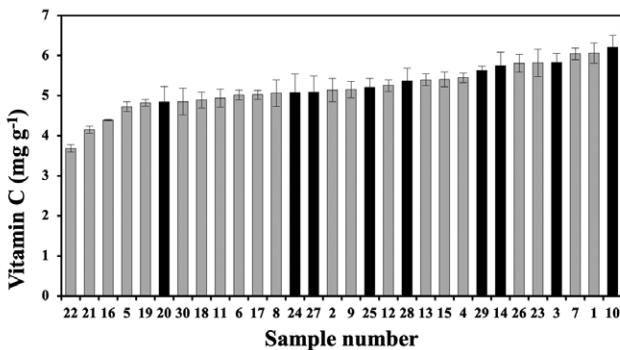


Fig. 4. Vitamin C content. The average value of the three replicated experiments (mean  $\pm$  standard deviation). Closed bars show samples used in vitamin B<sub>12</sub> quantification.

#### 考察

乾海苔中の光合成色素クロロフィル *a* 含有量とビタミン B<sub>12</sub> 含有量の比較

乾海苔に含まれるクロロフィル *a* 含有量とビタミン B<sub>12</sub> 含有量を比較したところ、両者は正の相関関係にあることが明らかになった ( $p < 0.05$ ) (Fig. 5a)。海苔の色の濃淡はノリ細胞中の光合成色素のクロロフィル *a* 含有量に依存しており、主要光合成色素であるクロロフィル *a* とフィコビルン色素の量的関係は、淡い色調の海苔だとどちらの色素も少なく、濃い色調の海苔ではどちらも多くなるという正の相関関係が報告されている (尾前ら 2022)。海苔の色の濃淡は、原藻が育った養殖海域における主に溶存無機態窒素といった栄養塩濃度の影響を強く受けるため (川村 2017)、海水中の溶存無機態窒素が十分あると、窒素同化量が高く維持され、アミノ酸、タンパク質の合成量が増加する。つまり、色素タンパク質フィコビルンは、十分な栄養環境において、含有量が高くなる傾向がある。一方で、不十分な環境であれば、色素タンパク質のフィコビルンをはじめ、光合成色素が減少し、結果的に「ノリの色落ち」に至ると考えられている (二羽・有賀 2020)。スサビノリを栄養欠乏にして分析すると、光合成色素のフィコビルンが分解されると報告されており (植木ら 2010)、また海苔のクロロフィル *a* 含有量と水溶性タンパク質含有量との間には相関関係があるとも報告されている (石原ら 1998)。また、ノリはゲノム上にビタミン B<sub>12</sub> と共役で働くメチオニン

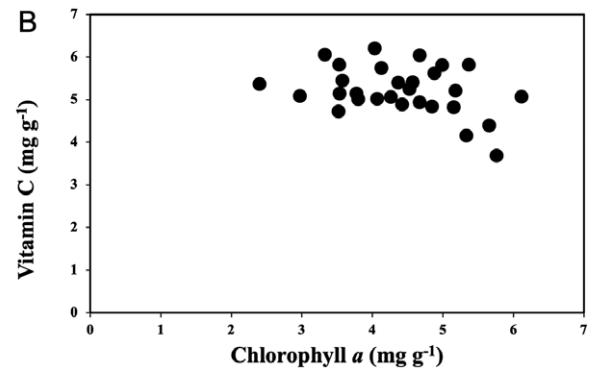
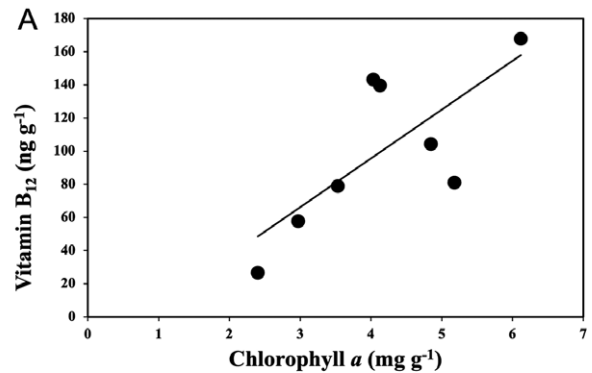


Fig. 5. Correlation analysis of chlorophyll *a* and vitamins contents. (A) Chlorophyll *a* and vitamin B<sub>12</sub> contents. (B) Chlorophyll *a* and vitamin C contents.

合成酵素を持つことが報告され (Nakamura *et al.* 2013), ノリの色素タンパク質合成に関わっている可能性も考えられる。このことから, 本研究で測定したクロロフィル *a* 含有量は大きなタンパク質含有量を反映していると理解できる。

一方で, ビタミン B<sub>12</sub> であるシアノコバラミンは, タンパク質に結合して存在している (桂・中上 2013)。つまりタンパク質含有量とビタミン B<sub>12</sub> との間には関係があると考えられる。そのため, 本研究におけるクロロフィル *a* 含有量とビタミン B<sub>12</sub> との間に関係性が見られたのは, タンパク質含有量を介して間接的に関連があったものと考えられた。しかしながら, ノリに多く含まれるビタミン B<sub>12</sub> は, 実は原核生物以外では合成されないと考えられている (Warren *et al.* 2002)。Croft *et al.* (2005) は, 藻類は細菌から供給されるビタミン B<sub>12</sub> に依存していることを報告している。したがって, ノリにおいては, 周辺微生物による合成量, あるいは微生物によって合成されたビタミン B<sub>12</sub> の取り込みが大きく関係していると推測される。ノリ自身が合成しないにも関わらず, 本研究において, クロロフィル *a* 含有量とビタミン B<sub>12</sub> 含有量との間に関連が見られたことは興味深い。例えば, 栄養が欠乏した色落ちノリにおいて, 細菌が合成したビタミン B<sub>12</sub> の取り込みに必要なエネルギーが不足していた, あるいは栄養欠乏時にビタミン B<sub>12</sub> の消費量が増大したことなどの理由が考えられる。これらを実証するためには, 様々な色落ち度合のノリのビタミン B<sub>12</sub> 輸送や代謝にかかわる遺伝子等の発現や, ノリ共生細菌のビタミン B<sub>12</sub> 合成遺伝子発現などについて, より深い調査が必要であろう。

日本食品標準成分表 (文部科学省 2020) によれば, 一般的に食される食材で, ビタミン B<sub>12</sub> 含有量が多い食材はしじみの 0.82  $\mu\text{g g}^{-1}$  であり (全食品中 2 位), ノリ類では焼き海苔の 0.567  $\mu\text{g g}^{-1}$  (全食品中 11 位) が挙げられ, ノリ類が高いビタミン B<sub>12</sub> 含有量を誇ると考えられてきた。本研究で調査した乾海苔試料では, 多くても 0.168  $\mu\text{g g}^{-1}$  (全食品中 65 位相当) であり, 色が薄い乾海苔試料ではさらに低い値であった。色落ちにより商品価値が低くなった海苔では, ビタミン B<sub>12</sub> 含有量がこの値よりも低く, 本研究の結果はビタミン B<sub>12</sub> を色調とは別の付加価値とすることが難しいことを示していた。一方で, 本研究では, ビタミン B<sub>12</sub> 含有量が色素量と関連する理由については明らかにできていない。今後はビタミン B<sub>12</sub> 含有量が変化する要因について調査することで, ビタミン B<sub>12</sub> 含有量が色調とは別の海苔の付加価値になり得るかにについて, さらに深い検証をする必要があるだろう。

#### 乾海苔中のクロロフィル *a* 含有量とビタミン C 含有量の比較

乾海苔中に含まれるクロロフィル *a* 含有量とビタミン C 含有量を比較したところ, 両者には関係性は見られなかった (Fig. 5b)。ビタミン C であるアスコルビン酸は抗酸化物質であり, 光合成による酸化ストレスと関係がある可能性が考えられる。例えば, ノリ原藻の採取時に強光条件にあった場合は, この強光阻害によって生じた一重項酸素や過酸化水素などの活性酸素種発生などの酸化ストレス (光酸化ストレス) (Gullner

& Dodge 2000, Ivanov *et al.* 2005) にさらされる。特に, ノリなどの紅藻は, 光合成色素による強光阻害の緩和過程が他の植物とは異なり, キサントフィルによる光防御は報告されておらず, フィコビリソームの構造変化やチラコイドの増減による防御が報告されている一方 (Ritz *et al.* 2000, Liu *et al.* 2008, Goss & Lepetit 2015), 光化学系 I の酸化還元は弱いことも報告されている (Shimakawa *et al.* 2019)。そのため, 活性酸素種を除去するためにビタミン C が多く生成された可能性が考えられる。植物において, 活性酸素種の制御は, ビタミン C とグルタチオンという 2 つの抗酸化物質と, アスコルビン酸ペルオキシダーゼ, モノデヒドロアスコルビン酸還元酵素, デヒドロアスコルビン酸還元酵素, グルタチオン還元酵素の 4 つの酵素からなる, AsA-GSH 経路によって行われている (Pandey *et al.* 2015)。高等植物では, ビタミン C とグルタチオンの濃度および抗酸化酵素の発現は, ストレス条件下で厳密に制御されている (Foyer & Noctor 2011)。また, ビタミン C は, 高等植物や緑藻類において, 熱・光ストレス環境下で, 光合成の光化学系 II の反応中心が急速に不活性化する光阻害を緩和し, 活性酸素生成を最小限に抑えることができると報告されている (Tóth *et al.* 2009, 2011)。クロロフィル *a* とビタミン C は, ともに光合成と関連があるという点で共通しているものの, 光ストレスへの応答で変動するビタミン C とクロロフィル *a* との間には, 環境変化への応答時間が異なるなど, 直接的な量的関係性はないのかもしれない。

一方で, ビタミン C は光によって分解されやすく (瀧川ら 2017), 海苔中のビタミン C は, 含水量が増加するにつれて分解されやすくなると報告されている (小川ら 1984)。つまり, ビタミン C を測定する際には, 試料間の測定環境を一定に保つことが重要な要素となる。本研究では, 現場海域で養殖された原藻を用いて手すきで乾海苔を作製し研究に用いた。この加工過程において, 採取から加工までの時間, 太陽光の当たり方, 水に晒した時間等を一定にすることはできていなかった。そのため, 本研究においてはクロロフィル *a* 含有量とビタミン C 含有量の間には関係性は見られなかったが, 各試料の厳密なビタミン C 含有量が測定できていなかった可能性も考えられた。上述のとおり, ビタミン C 含有量の変動には光の強さや水に曝された時間などが影響する可能性があり, ノリにおけるビタミン C 合成および蓄積に関してより正確に調べるためには, 一定の環境で培養したノリを使って測定を行うなどが必要であると考えられた。また, ビタミン C 高含有海苔製造のためには, 原藻の採取から乾海苔への加工過程で受けた光, 海苔漉き時に水に曝された時間などが影響することを考慮して行う必要があると考えられる。

日本食品標準成分表 (文部科学省 2020) によれば, ビタミン C 含有量が最も多い食材はアセロラ (酸味種) (17.00  $\text{mg g}^{-1}$ ) であり, あまのり (焼きのり) は 2.10  $\text{mg g}^{-1}$  で全食品中 8 位である。本研究で調査した全ての乾海苔試料中で, 最も低かったビタミン C 含有量の値は 3.69  $\text{mg g}^{-1}$  であり, 食品データベースのあまのり (焼きのり) の値よりも大きかった。したがって, 海苔のビタミン C 含有量は食品の中でも高位に

あると考えられた。また、乾海苔中のクロロフィル *a* 含有量とビタミン C 含有量の比較から、両者には関係性が見られず、特に、色の淡い海苔試料でもビタミン C 含有量が高い値であることが明らかになった。このことは、ビタミン B<sub>12</sub> 同様に、色落ちにより商品価値が低くなった海苔でも、ビタミン C 含有量で付加価値を与えられる可能性があると考えられる。

## 謝辞

本研究を推進するにあたり、ノリ原藻試料をご提供いただき、手すき海苔作製を指導いただいた佐賀県有明海漁業協同組合の皆様へ深く御礼申し上げます。本研究は、佐賀大学のプロジェクト「地域の農水圏生物生産・利用技術等の高度化」の支援、JSPS 科研費 22K05801 の助成を受けて実施されました。

## 引用文献

- 荒木繁・小川廣男・大房剛・斎藤実・上野順士・鹿山光 1982. 各種水分活性化における乾のりの中のアスコルビン酸の変化. 日本水産学会誌 48: 643–646.
- Cimpou, C. & Hosu, A. 2007. Thin layer chromatography for the analysis of vitamins and their derivatives. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 30: 701–728.
- Croft, M. T., Lawrence, A. D., Raux-Deery, E., Warren, M. J. & Smith, A. J. 2005. Algae acquire vitamin B<sub>12</sub> through a symbiotic relationship with bacteria. Nature 438: 90–93.
- Ford, J. E. 1952. The microbiological assay of vitamin B<sub>12</sub>. Br. J. Nutr. 6: 324–330.
- Foyer, C. H. & Noctor, G. 2011. Ascorbate and glutathione: the heart of the redox hub. Plant Physiol. 155: 2–18.
- Goss, R. & Lepetit, B. 2015. Biodiversity of NPQ. J. Plant Physiol. 172: 13–32.
- Gullner, G. & Dodge, A. D. 2000. Effect of singlet oxygen generating substances on the ascorbic acid and glutathione content in pea leaves. Plant Sci. 154: 127–133.
- 石原良美・齋藤寛・森徳久・高野二郎 1998. 結合水による乾のり中のタンパク質量の推定. 日本水産学会誌 64: 854–861.
- Ivanov, B., Asada, K., Kramer, D. M. & Edwards, G. 2005. Characterization of photosynthetic electron transport in bundle sheath cells of maize. I. Ascorbate effectively stimulates cyclic electron flow around PSI. Planta 220: 572–581.
- 桂博美・中上奈緒 2013. 長期保存食品中ビタミン B<sub>12</sub> の保存による変化. 食物学会誌 68: 5–10.
- 川村嘉広 2017. 新・海苔ブック, 基礎編. 海苔産業情報センター, 朝倉.
- Liu, L.-N., Elmalk, A. T., Aartsma, T. J. *et al.* 2008. Light-induced energetic decoupling as a mechanism for phycobilisome-related energy dissipation in red algae: a single molecule study. PLoS ONE 3: e3134.
- 右田清治 1979. 手すき海苔の光沢. 長崎大学水産学部研究報告 46: 11–16.
- 文部科学省 日本食品標準成分表 2020 年版 (八訂) 471 pp.
- 長濱敏子・張経華・大脇博樹・石橋康弘・藤田雄二・山崎素直 2004. 乾燥のり中の元素含量とクロロフィル含量指標 SPAD 値との相関性. 分析化学 53: 123–125.
- Nakamura, Y., Sasaki, N., Kobayashi, M. *et al.* 2013. The first symbiont-free genome sequence of marine red alga, Susabi-nori (*Pyropia yezoensis*). PLoS ONE 8: e57122.
- 二羽恭介・有賀祐勝 2020. ノリの色落ち現象. 二羽恭介 (編) ノリの科学. pp. 75–80. 朝倉書店, 東京.

- 小川廣男・荒木繁・大房剛・鹿山光 1984. 保蔵中の乾のりにおけるアスコルビン酸の分解原因. 日本水産学会誌 50: 2085–2089.
- 尾前優希・吉田和広・川村嘉広・木村圭 2022. 手すき海苔が含有する光合成色素の新定量法開発. 藻類 70: 99–108.
- Pandey, P., Singh, J., Achary, V. M. M. & Reddy, M. K. 2015. Redox homeostasis via gene families of ascorbate-glutathione pathway. Front. Environ. Sci. 3: 25.
- Ritz, M., Thomas, J.-C., Spilar, A. & Etienne, A.-L. 2000. Kinetics of photoacclimation in response to a shift to high light of the red alga *Rhodella violacea* adapted to low irradiance. Plant Physiol. 123: 1415–1425.
- Roe, J. H. & Oesterling, M. 1944. The determination of dehydroascorbic acid and ascorbic acid in plant tissues by 2,4-dinitrophenylhydrazine method. J. Biol. Chem. 152: 511–517.
- Rose, R. C. 1988. Transport of ascorbic acid and other water-soluble vitamins. Biochim. Biophys. Acta 947: 335–366.
- Shimakawa, G., Murakami, A., Niwa, K., Matsuda, Y., Wada, A. & Miyake, C. 2019. Comparative analysis of strategies to prepare electron sinks in aquatic photoautotrophs. Photosynth. Res. 139: 401–411.
- 瀧川剛・松本洋介・石原達也・牛尾慎平・福田恵温 2017. 糖転移酵素を用いた安定型ビタミン C の開発とその利用. 応用糖質科学 7: 153–154.
- 友寄博子 2019. ノリの機能性. 三上浩司 (編) アマノリ生物学の最前線. pp. 283–294. GlobeEdit, London.
- Tóth, S. Z., Nagy, V., Puthur, J. T., Kovács, L. & Garab, G. 2011. The physiological role of ascorbate as photosystem II electron donor: protection against photoinactivation in heat-stressed leaves. Plant Physiol. 156: 382–392.
- Tóth, S. Z., Puthur, J. T., Nagy, V. & Garab, G. 2009. Experimental evidence for ascorbate-dependent electron transport in leaves with inactive oxygen-evolving complexes. Plant Physiol. 149: 1568–1578.
- 植木知佳・村上明男・加藤敏朗・嵯峨直恆・木村泰三 2010. 紅藻スサビノリの光合成色素と葉緑体微細構造における栄養欠乏応答. 日水誌 76: 375–382.
- Warren, M., Raux, E., Schubert, H. L. & Escalante-Semerena, J. C. 2002. The biosynthesis of adenosylcobalamin (vitamin B<sub>12</sub>). Nat. Prod. Rep. 19: 390–412.
- Watanabe, F., Takenaka, S., Katsura, H. *et al.* 2000. Characterization of a vitamin B<sub>12</sub> compound in the edible purple laver, *Porphyra yezoensis*. Biosci. Biotechnol. Biochem. 64: 2712–2715.
- 安井明美・渡邊智子・中里孝史・瀨上賢一 2016. 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂) 分析マニュアル・解説, 第 3 章ビタミン, pp. 84–142. 建帛社, 東京.
- Zhang, T., Li, J., Ma, F., Lu, Q., Shen, Z. & Zhu, J. 2014. Study of photosynthetic characteristics of the *Pyropia yezoensis* thallus during the cultivation process. J. Appl. Phycol. 26: 859–865.

## 補足資料

- 本論文の補足資料 (Table S1–4) は、日本藻類学会の WEB サイト上で論文と同時に公開の予定であり、佐賀大学機関リポジトリ (<https://doi.org/10.34551/0002000124>) でも公開している。
- Table S1 スサビノリ採取日・地点  
Table S2 乾海苔中のクロロフィル量 (mg g<sup>-1</sup>)  
Table S3 乾海苔中のビタミン B<sub>12</sub> 量 (ng g<sup>-1</sup>)  
Table S4 乾海苔中のビタミン C 量 (mg g<sup>-1</sup>)

(2024 年 1 月 5 日受付, 2024 年 7 月 6 日受理)  
通信担当編集委員: 芹澤 (松山) 和世