

令和6年度 仙台市NanoTerasuトリアルユース事業
発表資料

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

株式会社 サン海苔

<https://sannori.com/>

背景



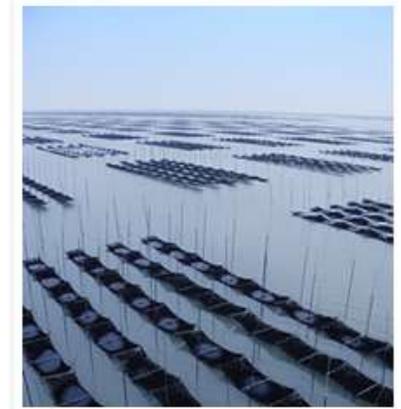
- 佐賀海苔は2021年まで生産量、販売額ともに19年連続日本一
しかし、22, 23年は品質低下（色落ち等）により生産量が減少



一等

A七等（色落ち）

海苔の生育不良
海水中の栄養塩不足が
主な原因



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, 抜粋）

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困難なもの

- 品質低下防止を目指し、

海苔の生育に必要な元素の化学状態と海苔の品質の関係

を明らかにする。

目的



- 海苔の生育に必要な元素の化学状態と海苔の品質の関係を明らかにする。

生育に必要な元素

ホウ素 (B) , コバルト (Co) , 塩素 (Cl) , モリブデン (Mo) , 銅 (Cu) , 亜鉛 (Zn)
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) , **窒素 (N)**

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.

海苔品質への影響等が指摘されている元素

リン (P) 、 鉄 (Fe) 、 亜鉛 (Zn) 、 マンガン (Mn) 、 銅 (Cu) 、 **マグネシウム (Mg)**

小池, 福岡水海技セ研報 23, 33 (2013). 張, 日本海水学会誌 63, 158 (2009).

元素選択的
化学状態評価

**X線吸収分光測定
(NEXAFS)**

未測定 of 元素 : 赤

マグネシウム (Mg)、窒素 (N)、リン (P)

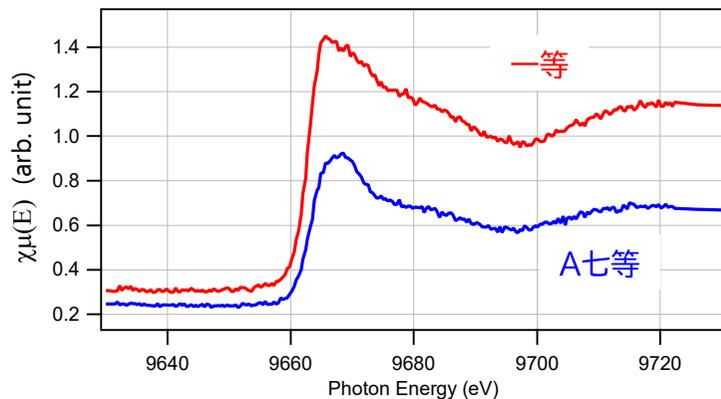
測定済 of 元素 : 青

これまでに得られた知見

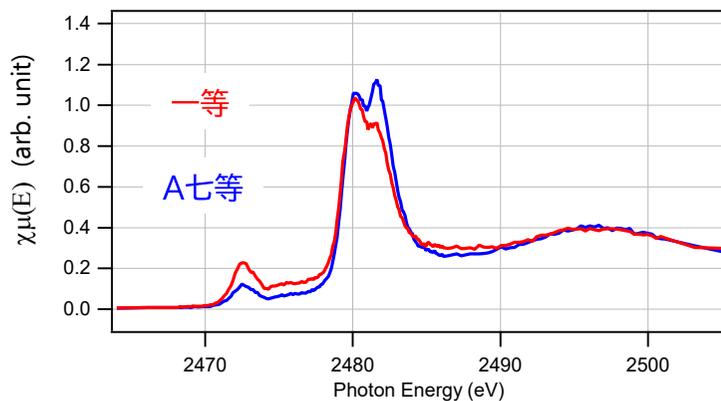


■ SAGA-LS BL11での測定例の一部

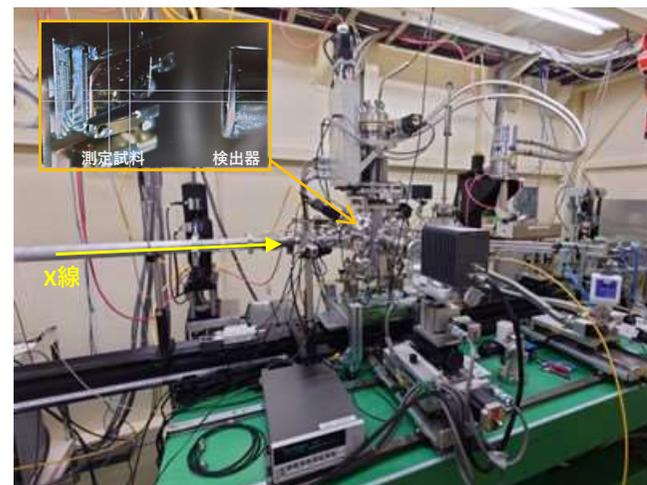
亜鉛(Zn) K端 XANESスペクトル



硫黄(S) K端 XANESスペクトル



BL11 Tender XAFS測定装置



- ・ 検出器： 蛍光X線検出器 (SDD)
イオンチャンバー
電子収量用電極
- ・ 測定環境： ヘリウム (1気圧)
- ・ 測定時間： 約5分~/スキャン

海苔の等級に応じて化学状態が異なる元素がある

NanoTerasuでの実験と体制

測定が困難な元素
Mg, N, P を NanoTerasu で測定する



佐賀県
有明水産振興センター

佐賀県立
九州シンクロトロン光研究センター
SAGA Light Source



実験統括
海苔試料提供



試料調製
放射光実験



放射光実験
データ処理

NanoTerasu BL08U 実験 < マグネシウム, 窒素 >

□ 蛍光X線検出器を用いた部分蛍光法によるNEXAFS測定

BL08U 測定装置



測定時の試料
(高真空雰囲気下)

測定試料

海苔 (佐賀県有明海産)

一等 ~ A七等

異なる等級の海苔を測定

▶ 試料マウントの例



一等
六等

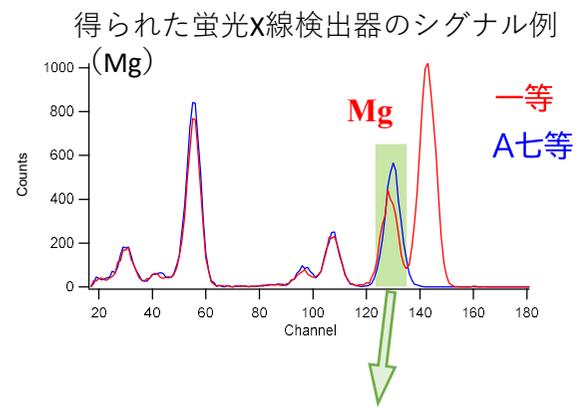
試料ホルダーに、
両面カーボンテープで添付した。

検出器	: 蛍光X線検出器 (SDD)	測定元素:	Mg K吸収端
測定時間	: 約15分/ 1 測定	(吸収端)	N K吸収端

NanoTerasu BL08U 実験 < マグネシウム, 窒素 >

□ 蛍光X線検出器を用いた部分蛍光法によるNEXAFS測定：Mg K端、N K端

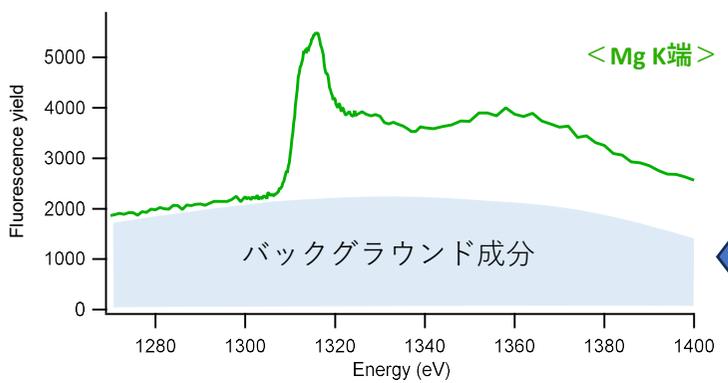
BL08U 測定装置



ROI による抽出

Mg K α 線の蛍光強度を抽出

取得したNEXAFSスペクトル (Mg K端) の例

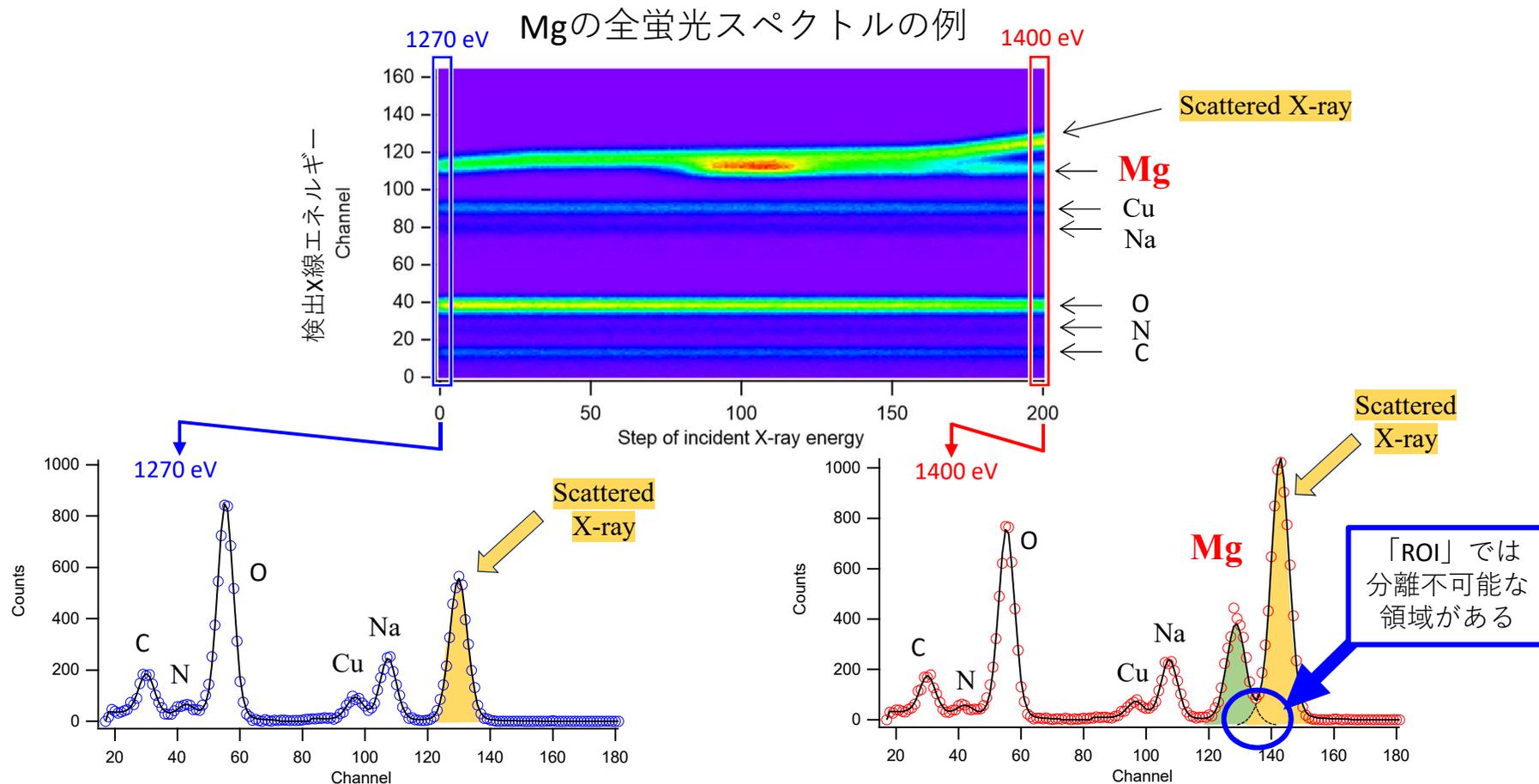


バックグラウンド成分の除去が必要

蛍光X線検出器のシグナルから、真のシグナルを抽出
(弾性散乱由来シグナルを除去し、バックグラウンドを低減させる)

検出器シグナルからのバックグラウンド除去方法

- 全蛍光スペクトルから入射X線の散乱成分 (Scattered X-ray) を分離

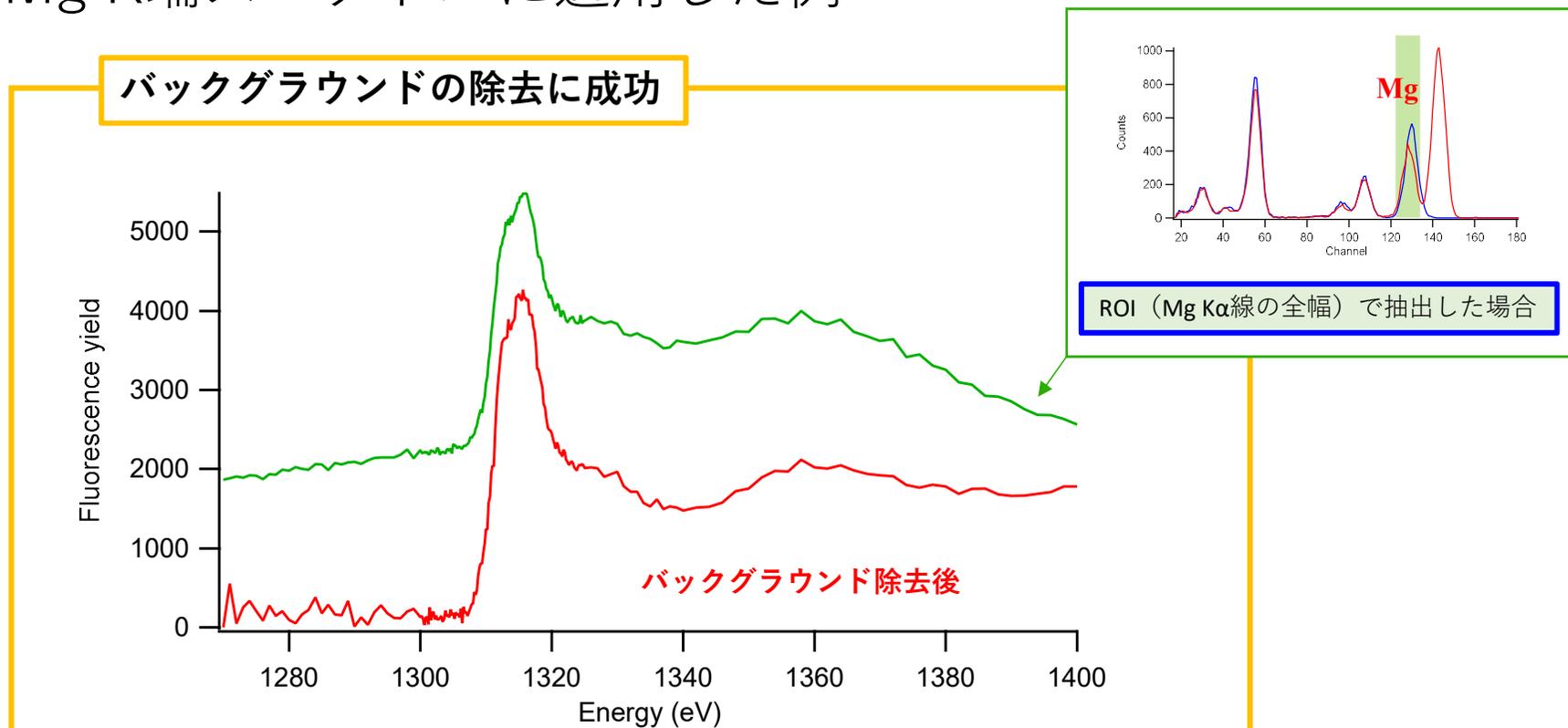


試料で弾性散乱した入射X線成分を、分離・除去した

※検出器信号処理器 (DSP) が出力する蛍光スペクトルを複数のガウス関数でfittingした。
(SAGA-LS BL11, BL07で実施している蛍光スペクトルデータ処理法を適用)

バックグラウンド除去後のスペクトル

Mg K端スペクトルに適用した例

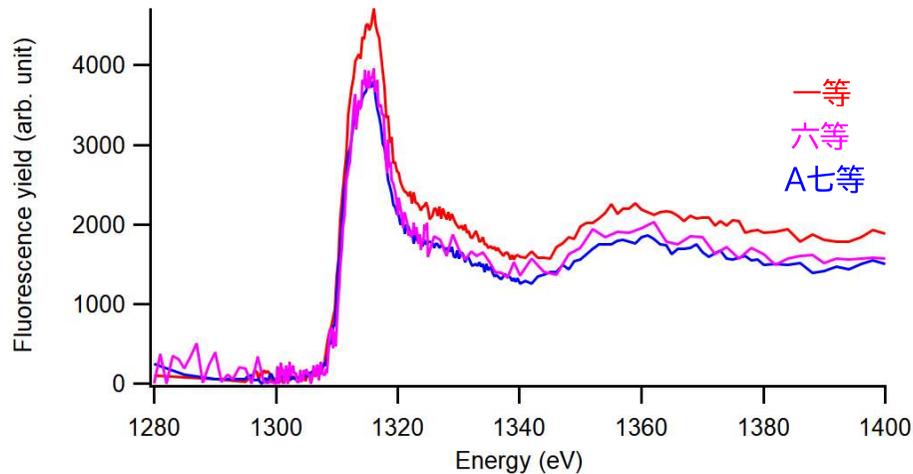


散乱入射X線成分のない、より正確なスペクトルが得られた

スペクトルの比較・解析へ

NEXAFSスペクトル<Mg>等級別比較例

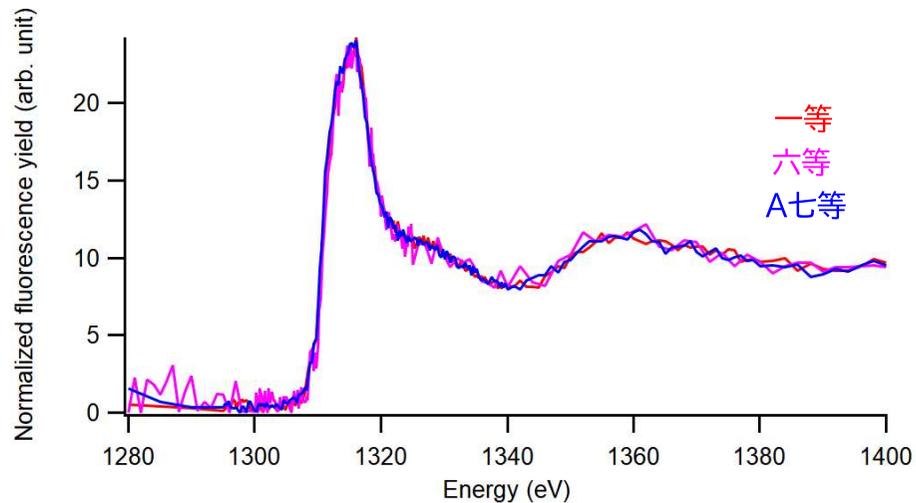
蛍光収量の比較 : Mgの含有量に対応



縦軸をシグナル強度で表示

Mgの含有量：
等級による
顕著な差異はなかった

スペクトル形状の比較 : 化学状態を反映

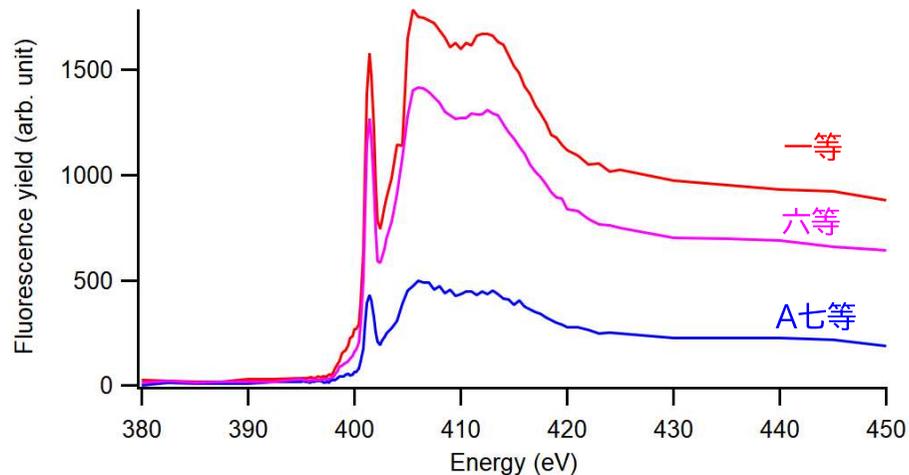


スペクトル強度を全蛍光強度で規格化

Mgの化学状態：
等級による差異はなかった

NEXAFSスペクトル<窒素>等級別比較例

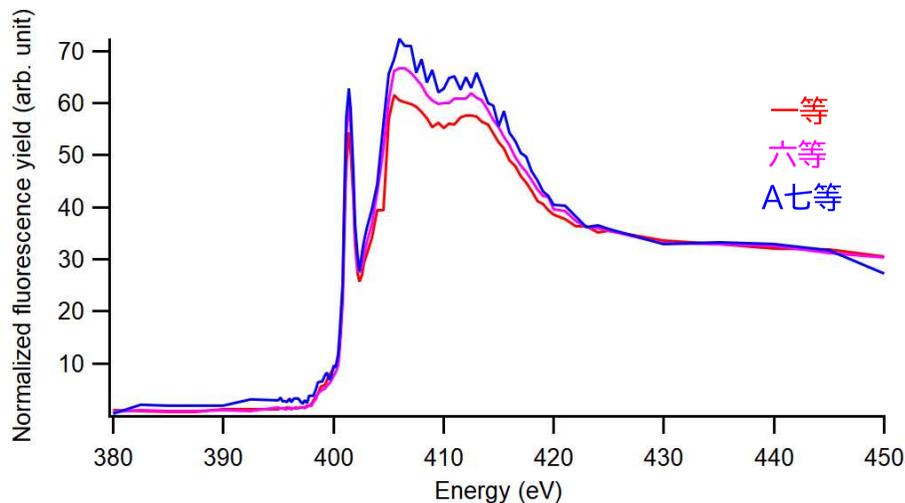
蛍光収量の比較 : 窒素の含有量に対応



縦軸をシグナル強度で表示

窒素の含有量：
等級の違いに応じて
顕著な差異が認められた

スペクトル形状の比較 : 化学状態を反映

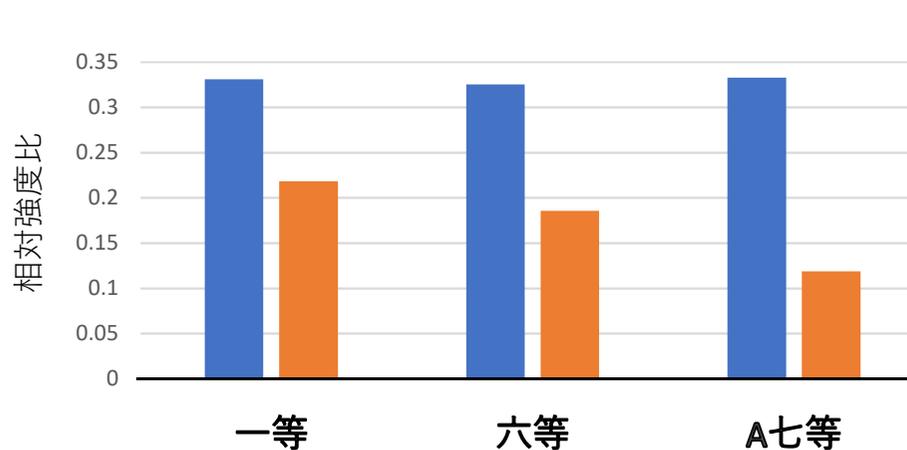
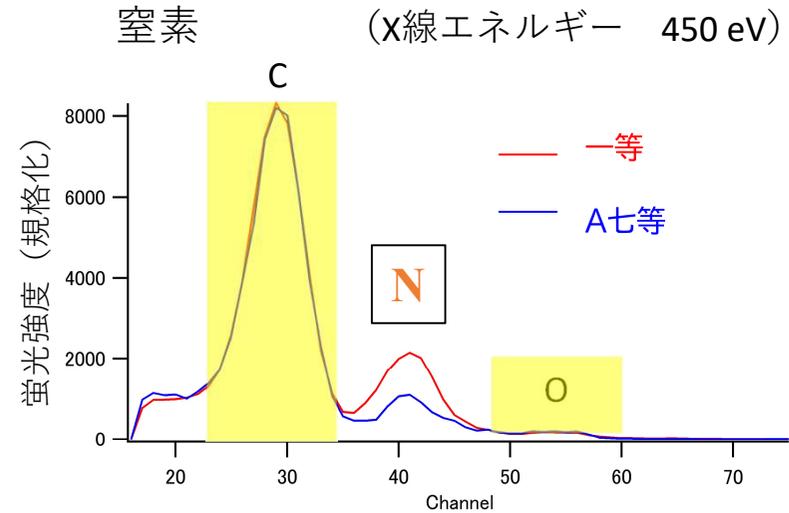
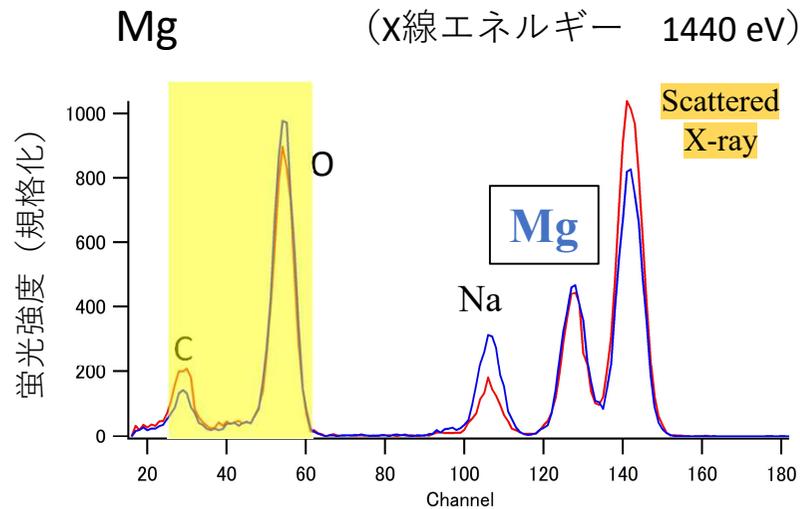


スペクトル強度を420 eV以上の蛍光強度で規格化

窒素の化学状態：
等級の違いに応じて
差異が認められた

Mgと窒素の含有量の相対比較例

□ Mgと窒素の蛍光スペクトル積分強度を比較（炭素と酸素の信号強度を基準）



*入射光に僅かに混入している高調波によりOも励起された

- Mg : 同程度
- 窒素 : 等級に応じた顕著な差

海苔の等級に応じて窒素含有量に差が認められた

NanoTerasu BL08W 実験<リン>

- 蛍光X線検出器を用いた部分蛍光法によるNEXAFS測定：P K端

BL08W 測定装置



測定時、試料は
高真空雰囲気下にある。

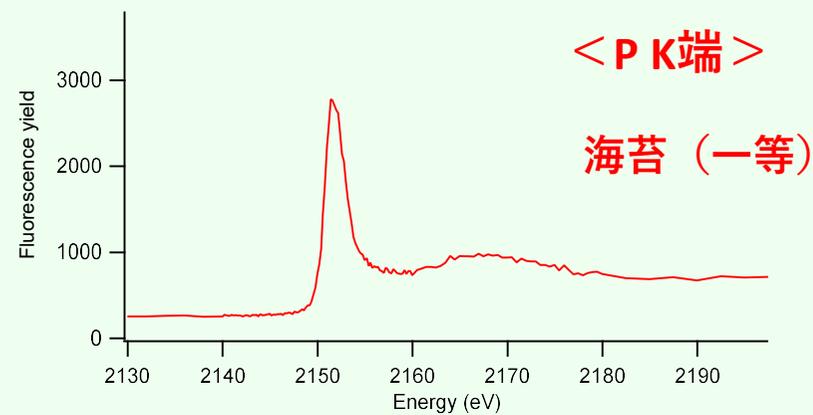
検出器出力表示



ROI による抽出

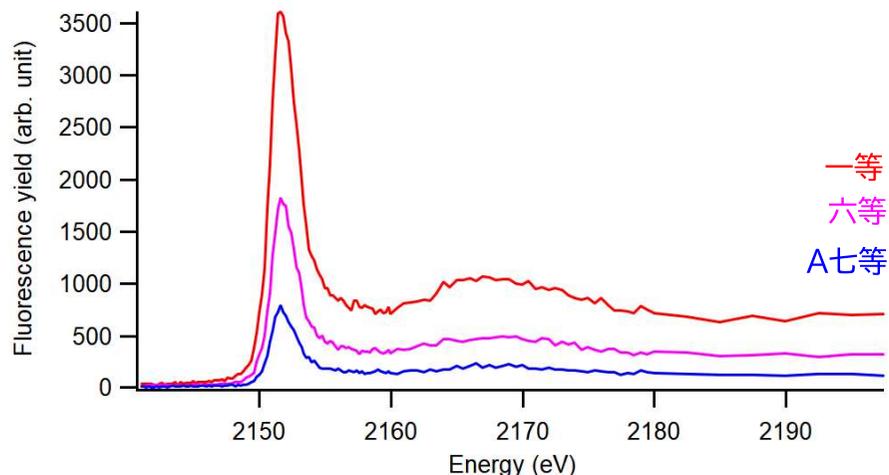
P K α 線のピーク強度で
吸収強度を抽出

取得したNEXAFSスペクトル (P K端) の例



NEXAFSスペクトル<リン>等級別比較例

蛍光収量の比較 : リンの含有量に対応

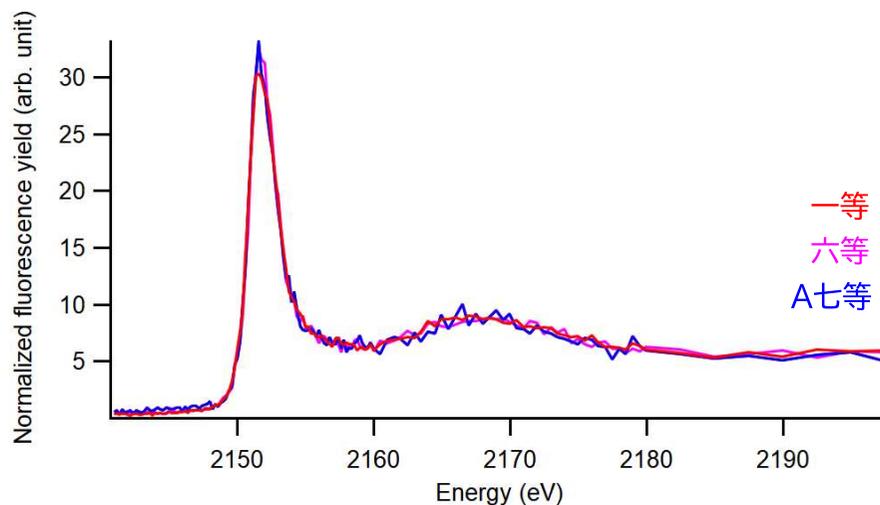


縦軸をシグナル強度で表示

リンの含有量：
等級の違いにより
差異が示唆された

※ BL08Wでは全蛍光スペクトル保存に対応していないため、含有量相对比较の解析は未実施（今後のBL整備に期待）。

スペクトル形状の比較 : 化学状態を反映



スペクトル強度を全蛍光強度で規格化

リンの化学状態：
等級による差異はなかった

まとめと今後の課題



まとめ

- Mg、窒素、リンの各元素を対象にNano TerasuでXAFS測定実験を行った。
- BL8U
- ◆ 等級の高い海苔ほど、窒素含有量が多いことを見出した。
 - ◆ 等級の違いによって、窒素の化学状態に顕著な差異があった。
 - ◆ Mgの含有量には、海苔の等級による顕著な差はなかった。
 - ◆ Mgの化学状態には、海苔の等級による差はなかった。
- BL08W
- ◆ 等級の高い海苔ほど、リン含有量が多い傾向にあった。
 - ◆ リンの化学状態には、海苔の等級による差はなかった。

以上の結果から、海苔の生育に必要な元素の中で、

- ・ 等級の高い海苔ほど、窒素・リンの含有量が多い
- ・ 海苔の等級の違いにより、窒素の化学状態に差異がある

ことを見出した。

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であ

る。