乾海苔に含まれる多糖含量とポルフィランの性質

濱 洋一郎,* 常田 尚正, 杉本 良子, 中川 浩毅

(2011 年 3 月 14 日受付, 2011 年 4 月 28 日受理)

佐賀大学農学部生命機能科学科

Polysaccharide contents and sugar compositions of porphyran in dried sheets of nori

YOICHIRO HAMA,* YOSHIMASA TSUNEDA,
RYOKO SUGIMOTO AND HIROKI NAKAGAWA*Department of Applied Biochemistry and Food Science, Faculty of Agriculture, Saga University, 1 Honjo, Saga 840-8502, Japan*

By the extraction of dried sheets of susabinori, *Porphyra yezoensis*, with 80% EtOH at 75°C, the solvent soluble pigments and low molecular weight compounds were removed. The decolorized nori samples were dried, and were crushed with a Wonder Blender to obtain fine powders. Constituent monosaccharides of the polysaccharides in the powders were liberated quantitatively by anhydrous mercaptolysis, as described previously. The liberated monosaccharide diethyl dithioacetal derivatives were trimethylsilylated and then analyzed by GLC. The derivatives of galactose, 6-O-methylgalactose, 3,6-anhydrogalactose, xylose, mannose, and glucose were detected in all nori samples tested. Individual polysaccharide contents were calculated from the amounts of corresponding component monosaccharides. Namely, porphyran contents were obtained from the sum of the amounts of galactose, 6-O-methylgalactose, and 3,6-anhydrogalactose, and xylan, mannan, and starch contents were obtained from the amounts of xylose, mannose, and glucose, respectively. Contents of the polysaccharides except for starch increased with growth of nori blade, and the increments in porphyran and xylose were significant. In addition, ratios of 3,6-anhydrogalactose and 6-O-methylgalactose in porphyran increased with prolonged cultivation period. It is apparent that the polysaccharide contents and the properties of porphyran respond to the growth of nori blade.

キーワード：アンヒドロガラクトース, 多糖含量, 海苔, 品質, ポルフィラン, メルカプトリシス

乾海苔は主に紅藻スサビノリ *Porphyra yezoensis* の葉体を原料に作製され, その主成分は炭水化合物とタンパク質で, それぞれが約 40% を占めている。¹⁾ 多糖成分として, 細胞間を充填するポルフィラン, 細胞壁を構成するキシラン, マンナン, およびエネルギー貯蔵多糖である紅藻デンプンが含まれていることが知られている。^{2,3)} このうち, 硫酸化粘性多糖であるポルフィラン (Por) は構造的に不均一であり, Por 中の 3,6-アンヒドロガラクトース (AG) およびエステル硫酸含量は, 海藻の生育環境により変動することが Rees and Conway により 1960 年代に示されている。⁴⁾ その後, 荒木ら²⁾ は, 乾海苔に含まれる Por に占める AG の割合が, 支柱式養殖海苔では低く浮流養殖海苔では高い傾向にあること, 摘採時期の進行に伴って Por 中の AG の割合が増加する

ことを報告した。さらに, 瀬古ら⁵⁾ は, 乾海苔の物理的な硬さと化学的成分 (糖成分) との関連を求め, Por および AG の含量が少ない初回摘みの若芽を用いて作成された乾海苔は柔らかく, 摘採回数が増すに従って Por および AG の含量が増加する傾向にあること, Por および AG 含量の増加と連動して乾海苔製品は硬くなっていくことを示した。しかし, これらの研究では, 乾海苔に含まれるそれぞれの多糖を分離後定量しているため, 分離するために非常に多くの操作を必要としている。さらに, 分離した多糖の定量には特異性の低い比色定量法が主に用いられており, 定量値にはかなりの誤差を含んでいることが推察される。

Por と同様の紅藻ガラクトンであるアガロースやカラギーナンにも, この不安定な AG が含まれており,⁶⁾ こ

* Tel/Fax : 81-952-28-8783. Email : hamay@cc.saga-u.ac.jp

れは酸加水分解やメタノリシスでは容易に破壊されるため, AG 含有多糖を分析する上で大きな障害になっていた。一方, アガロースをメルカプトリシスすることにより, アガロース中の一部の AG をジエチルジチオアセタール (ジエチルメルカプタール) 誘導体として単糖化出来ることは, Araki and Hirase⁷⁾によって報告されている。我々は, このメルカプトリシスを無水条件下で行うとともに, 反応溶媒エタノール (ジエチルメルカプタン) にメタノールを添加することにより, AG 含有多糖から不安定な AG を含む全ての構成単糖をジエチルジチオアセタール誘導体として定量的に遊離させ得ることを見だし, これら遊離単糖誘導体を GLC⁸⁾または HPLC⁹⁾により分離定量する方法を報告した。さらに, この方法は, AG 含有多糖の構成糖分析だけでなく, 乾海苔粉末に含まれる多糖の定量および定性分析にも適用できることを示した。⁸⁾ 本報では, この簡便で直接的な多糖分析法を乾海苔に適用し, 乾海苔に含まれる多糖の一次分析を行い, 原藻の摘採時期と乾海苔製品に含まれる各多糖含量の変動およびノリの主要多糖である Por の構成糖組成の変化との関連を検討した。

試料および方法

試料 福岡県水産海洋技術センター有明海研究所において試験栽培されたスサビノリを用いて調製された乾海苔を -40°C で冷凍保存し使用した。秋芽網 (fresh sheeded nets) 摘採 1 回目 (99/11/12 摘採), 2 回目 (99/11/25 摘採), 冷凍網 (frozen sheeded nets) 摘採 1 回目 (99/12/14 摘採), 3 回目 (00/1/6 摘採) の原藻から調製された乾海苔 4 種類を用いた。

試薬 特に記載のないかぎり, 特級試薬を使用した。エタノール (EtSH, 一級), メタノール (MeOH), 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS), トリメチルクロロシラン (TMCS) は, 和光純薬から購入した。ピリジン (シリル化用) は Pierce 社から購入した。D-マンニトール, D-ガラクトース (D-Gal), 6-O-メチル-D-ガラクトース (6-O-Me-D-Gal), 3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース (D-AG), D-キシロース (D-Xyl), D-マンノース (D-Man), D-グルコース (D-Glc) は, シグマアルドリッチから購入した。1.5 M 塩酸メタノールは, 無水メタノールに塩化水素ガスを吹き込んで調製した。これと二倍容の EtSH を混合し, 0.5 M HCl/[EtSH: MeOH (2/1, v/v)] を調製した。

脱色ノリの調製 乾海苔 2.5 g を細断後, 0.5 L の 80% エタノールを加え, ヒスコトロンで破碎した。これを 75°C で 2 時間加熱し, 80% エタノール可溶の色素および遊離単糖などの低分子成分を抽出除去した。再度この操作を繰り返し, 得られた残渣を乾燥させ脱色ノリを得た。これをさらにワンダーブレンダーで粉碎し, 微粉

末を調製した。

無水メルカプトリシス 既報⁸⁾に従い脱色ノリ微粉末を無水メルカプトリシスした。乾燥脱色ノリ微粉末 10 mg を精秤し, これに純水 10 mL を加えた。スターラーでゆっくりと攪拌することにより均一な懸濁液とし, これから 200 μL (脱色ノリ 200 μg を含む) をテフロンライナー付きスクリュキャップ付きのバイアルに分注した。内部標準として D-マンニトール 10 μg を加え, 凍結乾燥後, 五酸化二燐存在下真空デシケーター中で一晚乾燥させた。1 mL の 0.5 M HCl/[EtSH: MeOH (2/1, v/v)] を加え密栓後, 60°C で 12 時間加熱し, AG を含む全ての構成糖を定量的に遊離させた。反応後, 窒素ガスを吹き付け, 塩酸および溶媒を除去した。エタノールは猛烈な悪臭を発する化合物なので, 取り扱いには必ずドラフト内で行い, ドラフトには排気処理用活性炭トラップが付属していることが望ましい。

GLC 得られた単糖ジエチルジチオアセタール (ジエチルメルカプタール) 誘導体に, ピリジン: HMDS: TMCS (5/1/1, v/v/v) 100 μL を加え, 室温で 30 分放置してトリメチルシリル (TMS) 化した。窒素ガスを吹き付け過剰の試薬と溶媒を除去後, ヘキサン 1 mL を加え, 単糖ジエチルジチオアセタール-TMS 誘導体を抽出した。不溶の塩を遠心分離で沈殿させ得られた上清を取り, 1 μL を GLC (島津 GC-2010) で分析した。カラムは Rtx-5 キャピラリーカラム (膜厚 0.25 μm , 0.25 mm $\times$ 30 m, Restex 社) を用いた。カラムオープン温度は, 40°C で 3 分保持後, $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 210°C まで昇温し, その後 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 260°C まで昇温した。インジェクションポートおよび FID デテクタの温度は, それぞれ 250, 280°C に設定した。

GC-MS GLC 上のピークの同定は, 標準物質の保持時間との比較に加えて, それらの EI-マススペクトル分析によっても行った。装置は Shimadzu GC-MS QP-5000 を使い, イオン化電圧 70 eV でイオン化した。GC のカラムおよび温度条件は上述の条件を用いた。

結 果

80% エタノール抽出 Table 1 に, 使用した乾海苔の重量とそこからの 80% エタノール抽出量を示している。乾海苔 1 枚の重量はおよそ 2.7~3.0 g で, 抽出量はおよそ 0.5~0.8 g だった。80% エタノール可溶の色素および単糖などの低分子成分を除いた脱色ノリを以後の実験に使用した。

GLC 冷凍網摘採 1 回目および 3 回目の乾海苔試料を分析したガスクロマトグラムを Fig. 1 に示している。単糖ジエチルジチオアセタール誘導体では, 一位の炭素が不斉炭素にならない (Fig. 1d) ので, 誘導体化によって複数の異性体が生成することはない。それゆ

え、それぞれの単糖が1ピークとして検出されるガスクロマトグラムは、酸加水分解やメタノリシス後に得られるクロマトグラムに比べ非常にシンプルであり、容易にピークの同定が可能である。⁸⁾ 単糖成分として Xyl, AG, 6-O-Me-Gal, Glc, Man および Gal が検出されており (Fig. 1), 秋芽網海苔試料においても同様の結果が得られた。なお, Por の構成単糖の一つである L-Gal-6-硫酸の硫酸基はメルカプトリシス反応中に離脱し, Gal として検出される。また本分析条件下では, D 型と L 型は分離しない。

多糖含量 Table 2 に, 秋芽網摘採 1 回目, 2 回目, 冷凍網摘採 1 回目, 3 回目の, 計 4 種類の試料に含まれる多糖から遊離した単糖量を, 乾海苔 1 g あたりの含量として示している。海苔に含まれる多糖には, 細胞壁を構成するマンナン, キシラン, 細胞間充填多糖である Por に加えて, 貯蔵多糖である紅藻デンプンが含まれていることが知られている。^{2,3)} 検出された単糖のうち, AG, 6-O-Me-Gal および Gal は Por の構成単糖で, Xyl はキシラン, Man はマンナン, Glc は紅藻デンプンの構成単糖である。よって, AG, 6-O-Me-Gal および Gal の合計量を Por 量とし, Xyl, Man および Glc 量を, それぞれ単純多糖であるキシラン, マンナンおよび紅藻デンプン量とした (Fig. 2)。

これらの多糖中では, 細胞間充填多糖である Por の含量が最も高く, 多糖中の 8 割以上を占めていた (Fig.

Fig. 1 GLC of sugar diethyl dithioacetal derivatives obtained by anhydrous mercaptolysis of nori samples. (a) frozen seeded nori, 1st collection; (b) frozen seeded nori, 3rd collection; (c) 10 µg each of D-mannitol (1, internal standard), D-xylose (2), 3,6-anhydro-D-galactose (3), 6-O-methyl-D-galactose (4), D-glucose (5), D-mannose (6), and D-galactose (7); (d) structure of the diethyl dithioacetal derivative of D-galactose. Judging from the mass spectral analysis, peaks without captions are not sugar diethyl dithioacetal derivatives.

Table 1 Extraction of a dried sheet of nori with 80% EtOH

	Fresh seeded nets (akime-ami)		Frozen seeded nets (reitou-ami)	
	1st collection	2nd collection	1st collection	3rd collection
One dried sheet of nori (g)	2.729	2.704	2.968	2.855
85% EtOH extract (g)	0.604	0.493	0.793	0.601

Table 2 Monosaccharides released by anhydrous mercaptolysis of nori

	Fresh seeded nets (akime-ami)		Frozen seeded nets (reitou-ami)	
	1st collection	2nd collection	1st collection	3rd collection
monosaccharide determined (mg/g-dry sheets of nori)				
AG	47.5 ± 4.3	72.6 ± 2.9	51.7 ± 1.8	96.2 ± 4.6
6-O-Me-Gal	3.2 ± 0.2	6.4 ± 0.3	3.7 ± 0.1	9.5 ± 0.5
Gal	168.0 ± 13.7	218.3 ± 9.2	170.2 ± 6.0	264.0 ± 12.0
Xyl	5.9 ± 0.5	8.4 ± 0.4	4.7 ± 0.2	7.9 ± 0.4
Man	36.1 ± 2.9	40.0 ± 2.1	33.8 ± 1.3	42.8 ± 2.0
Glc	3.2 ± 0.3	2.7 ± 0.1	11.3 ± 0.4	7.3 ± 0.5

Data are expressed as mean ± SD ($n=5$).

Fig. 2 Polysaccharide contents in nori samples determined by the present method.

(a) porphyran; (b) xylan; (c) mannan; (d) starch.

Fresh-1, fresh seeded nets 1st collection; fresh-2, fresh seeded nets 2nd collection; frozen-1, frozen seeded nets 1st collection; frozen-3, frozen seeded nets 3rd collection.

The error bars represent the standard deviation ($n=5$).

2, Table 2)。また、摘採時期によってその含量は大きく変動し、秋芽網、冷凍網ともに摘採回数の増加につれて Por 含量は増加した (Fig. 2a)。瀬古ら⁵⁾も、概して冷凍網摘採 1 回目で Por 含量が低く、摘採回数の増加に従いその含量が多くなる傾向を認めており、三重県桑名地区の河口漁場で養殖された乾海苔での Por 含量を 9.9~14.3%、鳥羽地区の外海漁場では 16.7~20.7% と報告した。本研究で得られた乾海苔 1 g あたりの Por 含量は、秋芽網摘採 1 回目で 218.7 ± 18.0 mg と最も低く、秋芽網摘採 2 回目で 297.2 ± 12.0 mg、冷凍網摘採 1 回目では 225.9 ± 7.8 mg、冷凍網摘採 3 回目では 369.7 ± 17.0 mg で、分析した 4 種の中では冷凍網摘採 3 回目が最も高値で、これは乾海苔重量のおよそ 4 割を占めていた。瀬古ら⁵⁾による Por の定量値は、本研究で得られた値の半分程度であるが、養殖漁場の違いに起因する変動に加え、瀬古らの Por 分離定量法 (乾海苔からの熱水抽出物を濃縮、透析後、エタノール沈殿物を α -アミラーゼ処理し、遠心上清を透析後、凍結乾燥したものをフェノール硫酸法で定量) では、定量的な Por

の抽出と定量が出来ていなかったことが考えられる。

細胞壁構成多糖であるキシラン、マンナン含量は Por 量に比べて著しく低く、乾海苔 1 g あたりキシランでは 5.6~7.9 mg、マンナンでは 34.2~42.3 mg だった (Table 2, Fig. 2b, c)。また摘採時期による含量の変動は、キシランでは Por と同様に摘採回数の増加によって著しく増加したが、マンナンでの変動はこれらに比べて小さかった。瀬古ら⁵⁾は希酸、希アルカリ不溶性の多糖をキシラン・マンナン混合物としており、これらを 1.9~3.7% と報告したが、この含量と摘採時期との関連性は見いだされていない。本研究では、キシラン、マンナンを個別に定量することができ、これら多糖の含量も Por 含量と同様、摘採回数の増加とともに増加していることは明らかだった (Fig. 2a-c)。これらキシラン、マンナンは、乾海苔中での含量が低いため、瀬古らの分離法 (乾海苔試料を希硫酸中 100°C、30 分加熱し、得られた残渣を水洗後、希水酸化ナトリウム中で同様に加熱抽出し、得られた残渣を 1% NaOCl で脱色後、5% Na₂SO₄ で脱塩素後乾燥したものがキシラン・マンナン混合

物)では、誤差が大きく摘採回数との関係が見いだせなかったものと思われる。

紅藻デンプン量は、3.0～11.7 mgの間を示し、摘採回数との関連性は見られなかった (Fig. 2d)。貯蔵多糖である紅藻デンプン量は、摘採回数よりも摘採時や摘採直前の時間や天候などの影響を受けて変動するのだろう。

考 察

Porを構成する単糖 (Gal, 6-O-Me-Gal, AG) 組成 (Table 2) から、ノリ試料に含まれる Por の性質について検討した。Por は L-Gal と D-Gal から成る二糖構造 [3D-Gal β 1 $\rightarrow$ 4L-Gal α 1 $\rightarrow$] が反復した直鎖のガラクトタンで、D-Gal の一部は 6-O-メチル化しており、L-Gal は 6-O-硫酸化または 3,6-アノヒドロ化のいずれかの構造を取る。¹⁰⁻¹²⁾ 紅藻の種類により L-Gal 中のアノヒドロ化率は異なっており、同一の基本骨格を持つアガロース中の L-Gal は、ほぼ 100% アノヒドロ化している。^{12,13)} このため、アガロースの水溶液はゲルを形成するが、Por は構造が不均一であるため、その水溶液は粘稠ではあるがゲル化しない、という独特の物性が付与されている。Table 3 には、乾海苔 1 g 中に含まれる構成単糖量をモル単位で表している。上述のように、Por は D-Gal と L-Gal から成る反復二糖直鎖構造をとるガラクトタンであり、等モルの D-Gal と L-Gal から構成されているので、AG, 6-O-Me-Gal, Gal の合計モル数 (全 Gal モル数) の半分が D-Gal 量 (すなわち L-Gal 量) である。これを基に計算すると、D-Gal 100 残基あたり 6-O-メチル化されているのは、秋芽網摘採 1 回目では 2.6 残基、同摘採 2 回目では 3.8 残基で、冷凍網摘採 1, 3 回目では、それぞれ 3.0, 4.6 残基であり、摘採回数の増加につれて D-Gal 中で 6-O-メチル化している残基の割合は約 1.5 倍増加していた。一方、L-Gal では、100 残基あたり 47.2 から 56.3 残基がアノヒドロ化しており、摘採回数の増加とともに AG の占める割合は増加して

いた。これらの結果は、海苔の生長に応じて D-Gal では 6-O-メチル化が進み、L-Gal では脱硫酸と同時に起こるアノヒドロ化が進行することを意味しており、これらの反応はノリ自身が持つ酵素によって制御されていると考えられる。特に、L-Gal での硫酸基の離脱と同時に生成する AG の含有率の上昇は、アガロース類似の構造をもたらし、より粘性の高い物性を Por に与えることになる。つまり、ノリ葉体の生長に応じて、Por 含量が増加するだけでなく、その物性もより粘稠な性質に変化することにより、葉体自身の物理的強度を高めていると考えられる。一方で、葉体の生長にともなう、この Por の質的、量的な変化は、乾海苔製品においては、摘採回数の増加に応じた品質低下をもたらしているのだろう。乾海苔製品では、Por は細断されたノリ葉体間をまとめる「糊」の役割を果たし、乾海苔中に含まれる Por の量および質は、乾海苔製品の口溶けの良さに密接に関与していると推測される。前述の荒木ら²⁾および瀬古ら⁵⁾の研究でも、乾海苔中の Por の絶対量および Por 中の AG の割合が増加すると、口溶けの悪い「硬い」海苔製品になることが指摘されている。

最後に、ノリ葉体の多糖含量・性質と関連づけて、ノリの疾病であるスミノリ病について考察する。スミノリ病は、ノリ葉体の細菌性の疾病であるが、特定の病原菌により引き起こされるのではなく、様々な細菌の日和見感染により発生することが知られているが、その原因は未だ解明されていない。^{14,15)} この疾病は、冷凍網摘採 1 回目に集中発生し、葉体摘採後の淡水浸漬時に細胞壁が破裂し原形質が吐出することにより、表面に光沢のないスミをまいたような海苔製品となり、商品価値が著しく低下する。本研究で明らかにしたように、若芽ほど細胞壁構成多糖の含量が低いので細胞自身の強度が弱く、さらに細胞壁を覆っている Por の含量も低くかつ粘度も低いため細胞壁が露出しやすい、という若芽の脆弱な性質に加えて、海苔網の凍結・融解により葉体細胞壁が物理的損傷を受けやすい、という冷凍網摘採 1 回目の葉体の性質が、主にこの時期の葉体に集中して本疾病が誘起される要因の一つではないかと考えられる。

以上のように、本報で示した方法を用いると、乾海苔品質のみならず葉体の生理的状态を、主に糖質化学的に総合的に評価することが可能であり、海苔の新たな評価基準として応用されることが期待される。

謝 辞

本研究に用いた乾海苔試料は、福岡県水産海洋技術センター有明海研究所から御供与いただいた。厚くお礼を申し上げる。

Table 3 Characterization of porphyran

	Fresh seeded nets (akime-ami)		Frozen seeded nets (reitou-ami)	
	1st collection	2nd collection	1st collection	3rd collection
	monosaccharides determined (mmol/g-dry sheets of nori)			
AG	0.293	0.448	0.319	0.593
6-O-Me-Gal	0.016	0.033	0.019	0.049
Gal	0.932	1.211	0.945	1.465
sum	1.242	1.692	1.282	2.107
D-Gal (=L-Gal)	0.621	0.846	0.641	1.054
	residues/100 residues of D-or L-Gal			
6-O-Me-D-Gal	2.7	3.9	3.0	4.6
3,6-anhydro-L-Gal	47.2	52.9	49.7	56.3

文 献

- 1) 香川芳子監修. 「五訂増補食品成分表 2008 本表編」女子栄養大学出版部, 東京. 2007.
- 2) 荒木 繁, 大房 剛, 斉藤宗勝, 桜井武磨. Porphyran 中の 3,6 anhydro-galactose 含量と乾海苔の品質. 藻類 1977; **25**: 19-23.
- 3) 天野秀臣, 大住幸寛. 第 11 章 糖質. 「海苔の生物学」(能登谷正浩編著)成山堂書店, 東京. 2000; 142-154.
- 4) Rees DA, Conway E. The structure and biosynthesis of porphyran: a comparison of some samples. *Biochem. J.* 1962; **84**: 411-416.
- 5) 瀬古準之助, 萩田健二, 野田宏行, 天野秀臣, 堀口吉重. のりの硬さについて. 三重県伊勢湾水産試験場報告, 三重県伊勢湾水産試験場, 三重. 1982: 1-51.
- 6) 阿武喜美子, 瀬野信子. 3 多糖. 「糖化学の基礎」講談社サイエンティフィク, 東京. 1991; 146-149.
- 7) Araki C, Hirase S. Studies on the Chemical Constitution of Agar-agar. XV. Exhaustive Mercaptolysis of Agar-agar. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1953; 463-467.
- 8) Hama Y, Nakagawa H, Kurosawa M, Sumi T, Xia X, Hatate H. A Gas Chromatographic Method for the Sugar Analysis of 3,6-Anhydrogalactose-Containing Algal Galactans. *Anal. Biochem.* 1998; **265**: 42-48.
- 9) Hama Y, Nakagawa H, Mochizuki K, Sumi T, Hatate H. Quantitative Anhydrous Mercaptolysis of Algal Galactans Followed by HPLC of Component Sugars. *J. Biochem.* 1999; **125**: 160-165.
- 10) Turvey JR, Rees DA. Isolation of L-galactose-6-sulphate from a seaweed polysaccharide. *Nature* 1961; **189**: 831-832.
- 11) Anderson NS, Rees DA. Porphyran: A Polysaccharide with a Masked Repeating Structure. *J. Chem. Soc.* 1965: 5880-5887.
- 12) Hehemann J-H, Correc G, Barbeyron T, Helbert W, Czjzek M, Michel G. Transfer of carbohydrate-active enzymes from marine bacteria to Japanese gut microbiota. *Nature* 2010; **464**: 908-912.
- 13) Araki C. Polysaccharides of agarphytes. *Proc. Int. Seaweed Symp.*, 5th 1966: 3-17.
- 14) 工藤盛徳. 四. 海苔の規格と等級. 「加工海苔入門」日本食糧新聞社, 東京. 2001; 80-103.
- 15) 川村嘉広, 三根崇幸. スミノリ病の病徴と発生機序. 海洋と生物 2009; **31**: 621-626.