

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

ワカメ(*Undaria pinnatifida*)の成分と加工特性に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2010-08-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 小野寺, 宗伸 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/819">https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/819</a>

ワカメ (*Undaria pinnatifida*) の成分と加工特性に関する研究

平成 19 年度

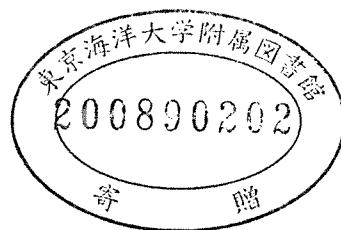
(2007)

東京水産大学大学院

水産学研究科

食品生産学専攻

小野寺宗仲



〔課程博士〕

## 博士論文内容の要旨

(2,000字程度)

報告番号	課博第	号	氏名	小野寺宗仲
------	-----	---	----	-------

(要旨)

論文題目：ワカメ (*Undaria pinnatifida*) の成分と加工特性に関する研究

ワカメは日本、韓国および中国の沿岸に生息している褐藻であり、古来より食用とされてきた。素干しワカメや灰干しワカメ等の乾燥品の歴史は長く、加工特性や栄養機能に関する研究は多いが、1970年代に開発された主要なワカメ加工品である湯通し塩蔵ワカメには少ない。この湯通し塩蔵ワカメを原料として製造される乾燥品（商品名：カットワカメ、以下商品名で示す）は、利便性と保存性が良いため、その生産量は増加している。そこで、本研究では加工用原料としても重要な湯通し塩蔵ワカメの高品質化を図るために、生ワカメの成分特性および貯蔵特性を探るとともに、産地や生育環境により葉状体の厚さが異なる湯通し塩蔵ワカメの加熱や有機酸処理における加工特性および湯通し塩蔵ワカメの製造における塩漬特性に関する検討を行った。

第1章では、生ワカメの成分特性を調べた。養殖ワカメの葉状体から調製した80%メタノール抽出液の遊離アミノ酸組成、エキス窒素および総ポリフェノール含量を、中肋や胞子葉のそれらと比較した。水戻しまたは加熱処理した素干しワカメ、湯通し塩蔵ワカメ、カットワカメ、湯通しワカメおよび申請者が2002年に開発した水酸化カルシウム処理を行った生ワカメ冷凍品（商品名：冷凍生ワカメ、以下商品名で示す）などのワカメの加工品の実際に食する条件下における各遊離アミノ酸組成を明らかにした。その結果、生ワカメ各部位の主要な遊離アミノ酸は、アラニン、グルタミン酸、グルタミン、プロリン、グリシン等であったが、アラニンとグルタミン酸で遊離アミノ酸総量の50%以上を占めた。遊離アミノ酸総量、エキス窒素量および総ポリフェノール含量は葉状体や中肋よりも胞子葉に多かった。加工品の遊離アミノ酸総量は、湯通し後の生ワカメや素干しワカメに多く(720～1350 mg/100 g 乾物)、湯通し塩蔵ワカメやカットワカメでは少なかった(126～168 mg/100 g 乾物)。湯通し後の冷凍生ワカメでは、葉状体は塩蔵品と同等だったが、茎は730 mg/100 g 乾物と多く、塩蔵品より風味が強いことが示唆された。ゆえに、遊離アミノ酸総量はワカメの風味を決定する一要素であると推察した。

第2章では、生ワカメの最適な貯蔵法を探るために、-3～7°Cにおける含気貯蔵、0°Cにおける海水浸漬貯蔵、0°Cにおける酸素封入貯蔵、-2.6°Cにおける海水スラリー水浸漬貯蔵、-3～0°Cにおける海水浸漬酸素封入貯蔵を行い、各々におけるクロロフィルa、フェオフォルバイドa、フェオフイチンa、β-カロテン、pH、アルギン酸の分子量およびその分子量分布を分析した。その結果、含気貯蔵や海水浸漬酸素封入貯蔵では貯蔵温度が高いほどクロロフィルaやβ-カロテンは減少した

が、-3°Cにおける含気貯蔵や海水スラリー氷浸漬貯蔵では、クロロフィルaやβ-カロテンの減少は抑制された。藻体の鮮度劣化に伴うpHの低下やフェオフォルバイドaの増加は、-3°C含気貯蔵や海水スラリー氷浸漬貯蔵では見られなかった。以上の結果より、生ワカメの貯蔵には低温貯蔵が適し、-3°C含気貯蔵や海水スラリー氷浸漬貯蔵は優れた鮮度保持効果を示すことを認めた。

産地や生育環境により葉状体の破断強度や厚さが異なることを確認した湯通し塩蔵ワカメは、加工特性に違いがあると思われた。そこで、第3章では、1%塩水中での加熱および、酢酸、乳酸カルシウムおよびグルコン酸ナトリウムの各5%溶液への浸漬を行い、食物繊維量、破断強度およびアルギン酸分子量を測定した。その結果、加熱時間の増加により、破断強度と不溶性食物繊維含量は全試料において有意に減少した( $P<0.05$ )。葉状体の厚い天然ワカメの破断強度は、乳酸カルシウム処理では有意に増加し、グルコン酸ナトリウム処理では有意に低下した( $P<0.05$ )。よって、ワカメの食感は有機酸処理により加減できるが、ワカメの産地、養殖あるいは天然等に由来する生育条件の違いにより破断強度は異なることから、それらの加工特性を考慮してワカメを利用する必要があるものと考えられた。

第4章では、ワカメの塩漬特性を明らかにするために、湯通し塩蔵品の水分、塩分および水分活性を調べ、現行の振り塩による塩漬法を再検討することとした。そこで、飽和食塩水中での塩漬の有効性を検証した。漁協から出荷された湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの水分活性と塩分/水分の相関係数は各々-0.903および-0.793を示し、ワカメにおいては迅速測定可能な水分活性で塩分の高低を判断できることがわかった。上記製品の塩分や水分活性の相違の原因を探るために、湯通しワカメの重量に対して10~50%の食塩で塩漬したところ、10~40%の塩漬では、試作品の塩分と水分活性は添加量に応じて有意に変化した( $P<0.05$ )ことから、水分活性の高いワカメ製品は食塩添加量の不足が原因であり、手作業による添加法が影響しているものと推察された。そこで、飽和食塩水中で直接塩漬する方法の有効性を検証した。飽和塩水にワカメを投入した場合には攪拌の有無や速度の違いにより藻体への塩分の浸透は大きく影響された。すなわち、ワカメよりもコンブの方が塩分の浸透が早く、攪拌速度が早いほど塩分の浸透は早くなかった。10 kgずつ網の袋に入れた湯通しワカメ300 kgを中~大型装置に投入して高速攪拌塩漬を行った結果、1時間で藻体に塩分は浸透し、試作品の水分活性は0.76以下となった。攪拌しない場合には同じ水分活性に至るまでコンブでは18時間、ワカメでは48時間を要した。このように、飽和食塩水中での高速攪拌塩漬の有効性が証明され、漁協から出荷される市販製品の塩分の均一化が期待された。

以上を総括すると、生ワカメの遊離アミノ酸総量は、葉状体や中肋より胞子葉に多く、湯通し工程のある加工品では遊離アミノ酸総量は少なかった。生ワカメの貯蔵には、0°C以下の含気貯蔵や-2.6°C海水スラリー氷浸漬貯蔵が最適であることを明らかにした。湯通し塩蔵ワカメは葉状体の厚さにより加工特性が異なることを明らかにした。湯通しワカメの飽和食塩水中での高速攪拌塩漬は、1時間で保存性に優れた湯通し塩蔵品を製造できることを明らかにした。本研究により、湯通し塩蔵ワカメの高品質化に関する有益な知見が得られたものと考える。

## Summary

### Studies on components and processing properties of *Undaria pinnatifida*.

In Japan and South Korea, *U. pinnatifida* (Japanese name: wakame) is commonly used as food. *U. pinnatifida* is characterized by its unique texture and taste, which are influenced by means of processing and cooking methods. Worldwide cultivation of *U. pinnatifida* started in the mid-1960s. From 1971 to 1995, the annual production amount of cultivated *U. pinnatifida* exceeded 88,000 t. Then it has gradually decreased, and annual production in 2006 was 58,300 t. Since the total annual domestic demand for *U. pinnatifida* has been approximately 350,000-400,000 t in recent years, the shortfall is imported from China and South Korea.

Iwate Prefecture is one of the important *U. pinnatifida* cultivation area in Japan, and its annual production amount occupied 46% (27,000 t) in 2006, followed by Miyagi Prefecture occupied 31% (17,900 t). In Japan, boiled and salted *U. pinnatifida* is a main product in Sanriku region which includes Iwate and Miyagi Prefectures. This product was processed according to the traditional method as follows: a fresh seaweed was cleaned, boiled in seawater at 80-90°C for 30-60 s, and cooled in cold seawater. After draining, the seaweeds were mixed with coarse salt (NaCl) at a proportion of 40% to the weight of boiled seaweed, and kept in a tank for 1-2 days. After salted samples were dehydrated for a short time, the leaf and stalk of them were separated manually. These leaves were dehydrated until their moisture became less than 60%.

Frequently boiled and salted *U. pinnatifida* is further processed to dried cut *U. pinnatifida* (well known commercial name in Japan is “Cut Wakame”) by removal of NaCl with water, cut to small pieces and dried. The production of dried cut *U. pinnatifida* increased in recent years due to the convenience. Additionally, the outputs of stalk and sporophyll products of *U. pinnatifida* are increased due to the progress of human health consciousness. Up to 1970s, the most common method to process *U. pinnatifida* was dried (with ash), and the quality of the products is well reported by many researchers. However there are few reports available to describe the properties of boiled and salted *U. pinnatifida*.

In order to improve the quality of the products, the properties of their components and factors which affect the quality of *U. pinnatifida* were investigated. To investigate the physicochemical properties of boiled and salted *U. pinnatifida* during processing, the samples from different places were boiled in NaCl solution and soaked in several organic acid solutions. For the purpose of enhancing of the shelf life of boiled and salted *U. pinnatifida* product and shortening the salting time of boiled *U. pinnatifida*, their physicochemical properties were evaluated.

In chapter 1, moisture, total polyphenol and pH of leaf, stalk and sporophyll of raw *U. pinnatifida* were analyzed. Among the free amino acid (FAA), alanine, glutamic acid, glutamine, proline and glycine showed higher concentration than other amino acids, particularly the sum of alanine and glutamic acid occupied more than 50% of the total amount of FAA. In raw sporophyll, the contents of total FAA, extracted nitrogen and total polyphenol were more abundant than leaf and stalk.

Free amino acids of *U. pinnatifida*, processed in various ways were analyzed. In the leaf, *U. pinnatifida* further products from boiled and salted one showed significantly smaller content of total FAA than just dried or boiled *U. pinnatifida* products. In the stalk, freezing process did not reduce the total FAA content, however it decreased in the leaf. In sporophyll products, the elution of FAA was promoted by boiling treatment. The taste of *U. pinnatifida* product must be affected by the total amount of FAA, and depending on the parts of *U. pinnatifida*, the effect of processing was different.

In chapter 2, the effective storage condition to keep the quality of raw *U. pinnatifida* in consideration of the large scale production of boiled and salted product, and to prolong the shelf life of raw *U. pinnatifida* were investigated. Changes in the contents of chlorophyll a (Chl a) and its derivatives,  $\beta$ -carotene, pH, molecular weight of alginate and molecular weight distribution were determined during storage of raw *U. pinnatifida*. The conditions of cold storage at -3-7°C with air or O<sub>2</sub>, storage in seawater, and storage in slurry ice made of seawater were tested. Chl a and  $\beta$ -carotene contents, and the pH of *U. pinnatifida* were decreased following the increment of storage days. Significant decreases of Chl a content and molecular weight of *U. pinnatifida* were detected under cold storage especially at 7°C with air. The storage by icing in slurry ice at -2.6°C and by super chilling at -3°C inhibited the degradation of Chl a and  $\beta$ -carotene of raw *U. pinnatifida*. The content of pheophorbide a or pH were recognized as useful factors to evaluate the quality and freshness of raw *U. pinnatifida*.

In chapter 3, to elucidate the effects of simple processing on boiled and salted *U. pinnatifida* as food, several methods were applied to *U. pinnatifida*. In this study, 1) boiling in the NaCl solution or 2) soaking in acetic acid, 3) calcium lactate or 4) sodium gluconate solution were performed for *U. pinnatifida*. After processing as mentioned above, dietary fiber contents, breaking strength and molecular weight of extracted alginate were measured. Breaking strengths and insoluble dietary fiber contents decreased as boiling time increased in all samples. Breaking strength of *U. pinnatifida* after calcium lactate treatment was higher than sodium gluconate treated sample. Molecular weight of alginate was not affected by processing, except for heating treatment. Since wild *U. pinnatifida* had the thick leaf, the breaking strength of boiled and salted product presented the maximum value compared with others. We supposed

that wild *U. pinnatifida* was suitable for the cooking with heating. Our results indicate that processing methods other than heating primarily affect the texture of *U. pinnatifida* products.

Chapter 4 was focused to study the salting condition of boiled *U. pinnatifida*. To store the boiled and salted *U. pinnatifida*, salt content of the product should be enough to avoid microorganism growing for the safety. In the first step, boiled and salted *U. pinnatifida* were stored at 8°C for 4 months under aerobic condition. All products (n=4) with water activity ( $a_w$ ) presenting more than 0.79 had microbiological colonies after 1-4 months. No microbiological colonies of the products with  $a_w$  presenting less than 0.76 were observed. In the second step, the physicochemical properties of boiled and salted *U. pinnatifida* and *Laminaria religiosa* were analyzed.

There was a negative correlation between  $a_w$  and NaCl content/moisture ( $r = -0.903$  for *U. pinnatifida* and  $-0.793$  for *L. religiosa*). Therefore, easy and speedy measurement of  $a_w$  by a apparatus of both products is more effective, compared with moisture and NaCl content measurements. Boiled and salted *U. pinnatifida* processed by the method, recommended by the Iwate Prefectural Federation of Fisheries Cooperative Associations (JF Iwategyoren), showed  $a_w$  of less than 0.76 and NaCl content of more than 18.0%, respectively.

To shorten the processing time and to have uniform quality of seaweed products, salting method in the saturated solution was performed in this study. When soaking *U. pinnatifida* and *L. religiosa* in saturated NaCl solution, it took 48 and 18 hours to have enough low  $a_w$ . It took only 1 hour to reach  $a_w$  of 0.75 in saturated NaCl solution with mechanical stirring. We tried to scale up the mechanical equipment of seaweed salting, the machine size for 300 kg seaweed treatment showed practically good aspect to reduce the cost and time. This salting method with mechanical stirring is now applied for the patent to the Patent Office of Japan.

From this study, the total amounts of FAA of sporophyll of raw *U. pinnatifida* were higher than other parts, and their seasonal changes were not observed. Boiling treatment promoted the elution of FAA from seaweed. Super-chilling storage of raw *U. pinnatifida* can prolong the shelf life, particularly the storage by icing in slurry ice at -2.6°C and by super chilling at -3°C. The physicochemical properties of boiled and salted *U. pinnatifida*, such as heating in NaCl solution and soaking in various organic acid solutions, were influenced by the thickness of the leaf. The salting machine development is effective for shortening the processing time of boiled and salted *U. pinnatifida* and *L. religiosa* products. The information obtained from this study will be important factors in *U. pinnatifida* processing in the future.

## 目次

緒　　言	1
第1章　生ワカメの品質	10
1.1　序言	10
1.2　実験方法	12
1.2.1　試料(生ワカメ)	12
1.2.2　試料(ワカメ加工品など)	12
1.2.3　水分の測定	12
1.2.4　エキスの抽出	12
1.2.5　遊離アミノ酸の分析	13
1.2.6　エキス窒素の測定	13
1.2.7　pHの測定	13
1.2.8　ポリフェノールの測定	13
1.2.9　統計処理	13
1.3　結果および考察	13
1.3.1　生ワカメの特徴	13
1.3.2　ワカメ加工品の遊離アミノ酸組成	16
第2章　生ワカメの貯蔵条件による成分変化	28
2.1　序言	28
2.2　実験方法	28
2.2.1　試料	28
2.2.2　生ワカメの貯蔵	29
2.2.3　水分の測定	29
2.2.4　pHの測定	29
2.2.5　色素の抽出ならびに定量	30
2.2.6　アルギン酸の分子量およびその分子量分布の測定	30
2.2.7　統計処理	31
2.3　結果および考察	31
2.3.1　クロロフィルa含量の変化	31
2.3.2　フェオフォルバайдa含量の変化	32
2.3.3　フェオフィチンa含量の変化	33
2.3.4　β-カロテン含量の変化	34
2.3.5　pHの変化	36
2.3.6　アルギン酸の分子量およびその分子量分布の変化	37
第3章　加工処理によるワカメ( <i>Undaria pinnatifida</i> )の破断強度 および食物繊維の変化	47
3.1　序言	47
3.2　実験方法	48
3.2.1　試料	48
3.2.2　破断強度の測定	49
3.2.3　厚さの測定	50
3.2.4　水分、灰分および塩分の測定	50
3.2.5　加熱処理	50
3.2.6　有機酸溶液への浸漬処理	50

3.2.7 食物纖維の定量	50
3.2.8 アルギン酸の抽出および分子量の測定	51
3.2.9 統計処理	52
3.3 結果および考察	52
3.3.1 破断強度と厚さの相関	52
3.3.2 湯通し塩蔵ワカメの水分、灰分、塩分および水戻し後の葉の厚さ	53
3.3.3 加工処理における食物纖維含有量の変化	53
3.3.4 加工処理におけるワカメ葉体の破断強度の変化	56
3.3.5 加工処理におけるアルギン酸の分子量の変化	57
第 4 章 湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの高速塩漬方法の開発	65
4.1 序言	65
4.2 実験方法	65
4.2.1 湯通し塩蔵ワカメの貯蔵試験	65
4.2.2 水分と塩分の測定	66
4.2.3 水分活性の測定	66
4.2.4 pH の測定	66
4.2.5 湯通し塩蔵ワカメにおけるクロロフィル関連物質の吸収スペクトルの変化	66
4.2.6 湯通し塩蔵ワカメの調製における食塩量の検討	66
4.2.7 湯通し塩蔵ワカメの脱水条件による品質変化	66
4.2.8 市販の湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの品質測定	67
4.2.9 飽和食塩水による塩漬ワカメおよびコンブの調製	67
4.2.10 飽和食塩水中で攪拌塩漬したワカメおよびコンブの調製	68
4.2.11 大型攪拌型高速塩漬装置による実用化試験	68
4.2.12 中型攪拌型高速塩漬装置による実用化試験	68
4.2.13 小型オリジナル攪拌型高速塩漬装置の仕様	69
4.2.14 大型オリジナル攪拌型高速塩漬装置の仕様	69
4.2.15 中型オリジナル攪拌型高速塩漬装置の仕様	69
4.2.16 統計処理	70
4.3 結果および考察	70
4.3.1 湯通し塩蔵ワカメの貯蔵中の水分、塩分、水分活性、pH、色素抽出液の吸収スペクトルの変化	70
4.3.2 食塩の添加割合による湯通し塩蔵ワカメの品質の変化	71
4.3.3 脱水時間による湯通し塩蔵ワカメの品質変化	72
4.3.4 湯通し塩蔵ワカメおよびコンブ製品の品質特性	73
4.3.5 飽和塩水中で塩漬したワカメおよびコンブの品質特性	74
4.3.6 飽和塩水中で攪拌塩漬したワカメおよびコンブの品質特性	75
4.3.7 大型高速攪拌型塩漬装置による実用化の検証	77
4.3.8 中型高速攪拌型塩漬装置による実用化の検証	77
総括	92
謝辞	97
引用文献	98

## 緒　　言

### 1. はじめに

近年、経済成長の著しいアジアおよびロシア地域の富裕層が好んで魚介類を消費するようになり、マグロなどの輸入水産物の価格が上昇している。また、より高値をつける中国等に優先的に水産物が輸出されるようになり、中国の輸入量は毎年増加している（農林水産物輸出入概況 2006 年確定値（主な輸出入品目の動向），2007）。一方、経済成長の著しいアジア諸国等に日本の魚介類も輸出されるようになり、日本の水産加工品は高価であっても高品質かつ安全との印象から、富裕層を対象として、乾燥なまこやサケ・マス類の輸出が増加している（農林水産物輸出入概況 2006 年確定値（主な輸出入品目の動向），2007）。

海藻に目を向けると、輸入コンブや輸入ワカメは、国産品との競合が生じている。特に、ワカメは、1970 年代に中国と韓国から輸入されるようになり、輸入量の増加とともに、国産品の価格は下落し、生産量は大きく減少した（西澤，2006）。しかし、ワカメ加工品の低価格化が進行する中でも、三陸ワカメや鳴門ワカメなどの国産ブランドワカメは価格よりも品質重視の傾向が強まり、店頭では高級品として取り扱われている（宮田，2003；宮田と妻，2004）。

かつては生ワカメに草木灰を塗して乾燥させた乾製品（灰干しワカメ）や、日本古来からある生ワカメをそのまま乾燥させた乾製品（素干しワカメ）が主流であったが、1970 年代前半に湯通し塩蔵ワカメが開発されると、その生産は全国に広まり、中国や韓国からの輸入を増大させる契機となった（西澤，2006）。湯通し塩蔵ワカメを脱塩洗浄、裁断して乾燥させた即席乾燥ワカメ（商品名：カットワカメ）がほぼ同時期に開発されてその出荷量が増加すると、湯通し塩蔵ワカメは、即席乾燥ワカメの原料としても重視されるようになった（西澤，2006）。その後、約 40 年間を経過したにも関わらず、湯通し塩蔵ワカメの製法はほとんど変化せず、一次加工品として定着している。草木灰の使用禁止により灰干しワカメで知られる鳴門地方でも、湯通し塩蔵ワカメの生産量が増加している（森，2005）。

ワカメ類は、ワカメ (*Undaria pinnatifida*)、ヒロメ (*Undaria undariooides*) およびアオワカメ (*Undaria peterseniana*) の 3 種があるが、養殖対象はワカメのみである（野田，1993）。ワカメは日本、朝鮮半島および中国の一部に分布しているが、天然ワカメの利用は少なく、日本では生産量の 95% が養殖ワカメであり、中国や韓国では 100% が養殖ワカメである（西

澤, 2006)。ワカメの形態は生育地により異なり, 葉状体の切れ込みの深浅, 中肋の長さ, 孢子葉(メカブ)の形状から, 北方型のナンブワカメと南方型に分けられ, 潮流の激しい三陸沿岸に生育するのは, 大型で中肋が長く, 葉状体の切れ込みが深いことが特徴のナンブワカメである(西澤, 2006)。

天然ワカメの生活史(Fig. 1)の概略を述べると, 秋に幼芽が出現し, 翌年の春から初夏にかけて大型の藻体に成長すると基部に孢子葉と呼ばれる生殖器官が形成される。成熟すると遊走子を放出して藻体は枯れる。その遊走子は遊泳後に岩礁等に付着して直ちに発芽し, 配偶体に生長して休眠する。秋になり水温が降下すると再び生長を始め, 雌雄の配偶体から卵子と精子を放出して受精が行われ, 幼芽を経て3~5ヶ月で成葉へと生長する(野田, 1993)。

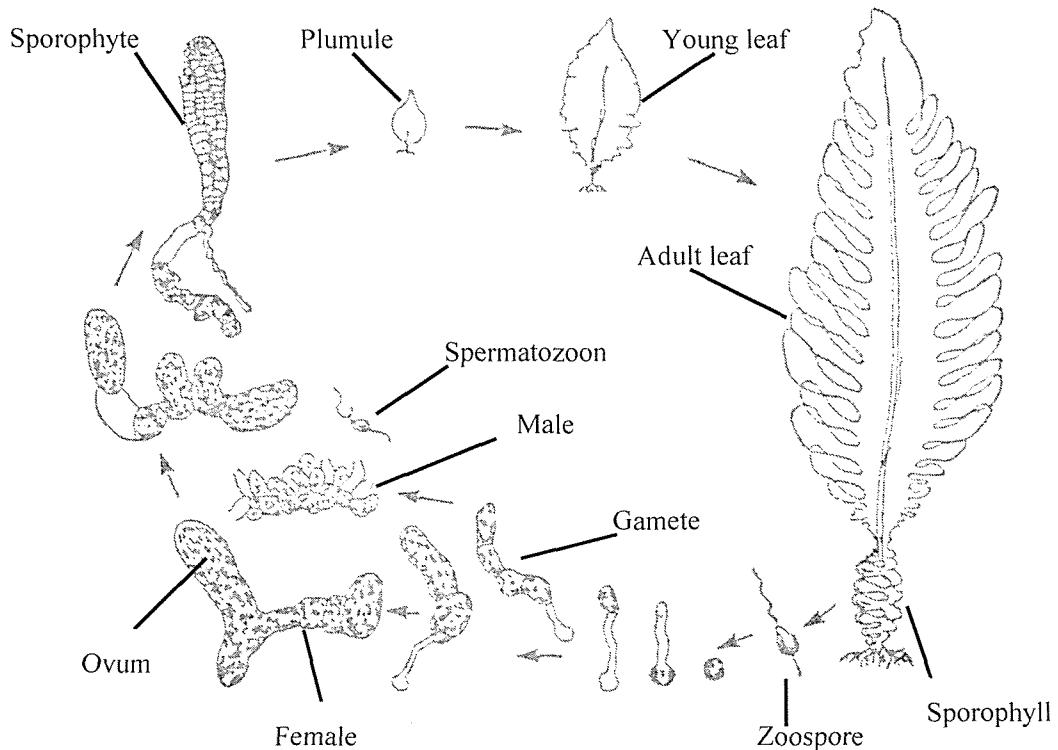


Fig. 1. Life cycle of *Undaria pinnatifida*.

養殖ワカメは, 初夏に天然ワカメの孢子葉から遊走子を採取し, それを種糸などに付着させて, 養殖ロープ上で育成させる。岩手県における養殖ワカメは, 水温の上昇とともに2~3月にかけて急激に生長し, 3~4月が収穫期となっている。藻体の老化, 枯れ葉の程度,

病虫害, 葉体のpH, 色調などを考慮し, 商品価値が最も高い時期に収穫され, 直ちに湯通し塩蔵加工される。

2006年における養殖ワカメの国内生産量(生原藻換算値)は約6万トン(平成18年漁業・養殖業生産統計(概数), 2007)であり, 岩手(27,000t)および宮城県(17,900t)の三陸地区で77%, 徳島(5,900t)および兵庫県(2,200t)の鳴門地区で14%を占める。岩手県では養殖ワカメの99%以上, 宮城県ではその95%以上が湯通し塩蔵ワカメに加工され, 全国的にもその生産量は多いことから, 湯通し塩蔵ワカメは最も生産量が多いワカメの加工品である(西澤, 2006)。

## 2. 既往の研究

湯通し塩蔵ワカメは主要なワカメの加工品であるにも関わらず, それを試料とした栄養機能や加工特性に関する研究は極めて少なく, わずかに食物繊維含有量(Suzuki *et al.*, 1996)や, 色素成分(形浦ら, 2000)に関する報告がある。従来のワカメを対象とした栄養学的および食品科学的な研究では, 試料として素干しワカメおよび灰干しワカメを用いるのが一般的であり, これらの乾燥製品よりも生産量が多い湯通し塩蔵ワカメは市場における歴史が浅いためか研究されていない。ワカメの成分および加工特性に関する知見を整理すると, 素干しワカメの加工および調理特性に関する研究において, 加熱や酢酸処理によるアルギン酸の性状変化が詳細に調べられている。水戻し後の素干しワカメを沸騰水中で加熱すると, 主として水溶性アルギン酸が溶出することから, アルギン酸ナトリウム溶液を加熱するモデル化試験を行ったところ, 長時間の加熱により, かなりの分子量低下が生じることを報告している(佐藤と佐藤, 1977b; 佐藤と佐藤, 1979)。しかし, アルギン酸を主体とする食物繊維含量の減少, 藻体の破断強度の低下およびアルギン酸の分子量の低下について, 実際に加熱したワカメを供試した研究は, 以下に示すものの他, これまでにほとんど行われていない。水戻し後の素干しワカメを3~5%酢酸処理すると不溶性アルギン酸, 破断力および硬さが増大するが, この原因是, 酢酸処理により藻体中のカルシウムが相対的に増加するためと考えられている(佐藤と佐藤, 1977b; 芝ら, 1984)。素干しワカメよりも弾力がある水戻し後の灰干しワカメは, 草木灰中のカルシウムとアルギン酸の結合による不溶性化の関与が指摘されている(Sato *et al.*, 1976; 佐藤と佐藤, 1977a)。さらに, 素干しワカメのアルギン酸リニアーゼ活性は加工後においても残存したが, 灰干し処理でその

活性は著しく低下することから、灰中のアルカリ成分の関与も指摘されている（渡辺と西澤, 1982a; 渡辺と西澤, 1982b）。即席乾燥ワカメ（カットワカメ）と灰干しワカメを比較すると、即席乾燥ワカメは素干しワカメよりも膨潤度が高く、剪断値が低いことが報告されている（牧野, 1992）。

その他の成分については、生ワカメの葉状体に、カテコール、モリン、ルチン、ケルセチンおよびカフェイン酸のポリフェノール類が含まれ、それらの抗酸化能について報告されている（Santoso, 2004）。ワカメの胞子葉（成実葉）の加工特性に関する研究においては、乾燥メカブより溶出する粘性物質の粘度は調製温度によって影響され、その粘度と溶出アルギン酸量は正の高い相関を示すことが報告されている（山中と小川, 1998; 山中と小川, 2000; Maki *et al.*, 2001）。

一方、近年のワカメに関する栄養学的な研究では、海藻カロテノイドの一種であるフコキサンチンを摂取させたマウスにおいて、内臓脂肪中に特殊なタンパク質が発現して脂肪を熱に変換するために、白色脂肪細胞が有意に減少することが報告され、フコキサンチンの抗肥満効果への期待が述べられている（Maeda, 2005）。王ら（2001, 2002）は、生体の脂質代謝に及ぼす海藻食物纖維およびその物理学的性質に関する研究を行い、粒度を微小化した海藻による肝臓の脂肪沈積の抑制効果や、高粘度アルギン酸による生体内の脂質上昇抑制効果について報告している。また、素干しワカメの熱水抽出物から得られたペプチドによるラットの血圧低下作用（Suetsuna *et al.*, 2004）や、ワカメ由来フコイダンによるラット中のヘルペスウイルスの増殖抑制効果ならびにラット生体の免疫機能の向上が報告されている（Hayashi *et al.*, 2008）。

### 3. 本研究の特徴と構成

第1章では、湯通し塩蔵ワカメや素干しワカメ等の各種ワカメ加工品の原料として重要な生ワカメの遊離アミノ酸組成や総ポリフェノール含量等を調べ、部位別（葉状体、中肋および胞子葉）および季節毎の比較を行うこととした。ワカメの加工特性および栄養機能特性に関する研究においては、通常は素干しワカメが試料とされ、湯通し塩蔵ワカメを用いた研究はこれまでのところ見られない。湯通し塩蔵ワカメの製法には、素干しおよび灰干しワカメとは異なり、湯通し工程と塩漬工程が加わるため、その加工特性は乾燥ワカメ類と異なると考えられる。近年、ワカメの胞子葉（メカブ）や中肋（茎）を用いた海藻加

工品が健康志向の高まりから人気を集め、海藻加工業者は、従来の葉状体を主体とした加工品から中肋や胞子葉を対象とした新商品の開発に着手している。その中で、中肋を利用した漬物や珍味の販売が伸びており、国産原料の価格は上昇している（西澤、2006）。

ワカメはコンブに比べて、旨味や風味に乏しく、だし（だし汁のこと）をとるための食材としては一般的に利用されないが、それでも素干しワカメと湯通し塩蔵ワカメの味には大差がある。近年、素干しワカメの良さが見直されるなど、ワカメ加工品については本来の味が重視される傾向が強くなっている。筆者が近年開発した水酸化カルシウム添加海水に生ワカメを浸漬して冷凍した冷凍生ワカメ（小野寺と坂下、2003）は、大手コンビニエンスストアのサラダ素材等に利用されている。これは、従来の湯通し塩蔵品と比べてワカメの味や食感が優れ、調理加工に手間がかかるが消費者の本物志向の高まりに配慮した新商品である。

しかし、生ワカメおよびその加工品のエキス成分に関する研究は極めて少なく、乾燥ワカメ葉状体の遊離アミノ酸組成やシュウ酸含量以外は見られない（高木ら、1967；山中ら、1983）。ノリの呈味成分は、遊離アミノ酸、遊離糖、5'-ヌクレオチド、有機酸および無機塩類とされているが（野田、1993），ワカメの呈味成分は明らかにされていない。海藻の主要なエキス成分は遊離アミノ酸、オリゴペプチド、アミン、ベタイン、アミノスルホン酸、ヌクレオチドなどの低分子窒素化合物であるが（新井ら、1993），乾のりのグアニル酸およびイノシン酸（田代ら、1983）や、コンブのマンニトール（新井ら、1993；Honya *et al.*、1993）等の呈味に関する特徴的な成分に関する報告もワカメには見られない。ゆえに、ワカメの主要な呈味成分は遊離アミノ酸であると考えられる。湯通し塩蔵ワカメを原料として加工される即席乾燥ワカメ（カットワカメ）は、保存性や簡便性に優れているが味に乏しいといわれている。今後の新規加工品に求められているのは、従来の食感や色だけではなく味も重要な要素であると考えられることから、冷凍生ワカメなどの新規加工品や、加工業者が原料として購入する冷凍生メカブおよび湯通し冷凍メカブなどの加工用原料等の遊離アミノ酸組成についても、生原藻およびそれを加工した従来製品等と比較し、それらの特徴を明らかにしたいと考えた。

第2章では、生ワカメを様々な条件で貯蔵し、クロロフィルa等の色素成分の変化から最適な貯蔵法を探ることとした。収穫された生ワカメは、生産者が自家加工する場合には

直ちに湯通し塩蔵加工するために生原藻の鮮度劣化は生じない。しかし、1日当たり100トン程度を加工する大規模加工場では、全ての生原藻が加工されるまでに半日以上を要することもあり（長谷川と鈴木, 2005），生ワカメは長時間常温で保管されている。岩手および宮城県の三陸地区では3~4月には外気温が10°Cを超えることもあり、加工されるまでに長時間を要した湯通し塩蔵製品の緑色は鮮やかさに欠けている。このことは、保管中に生ワカメ中のクロロフィルaの劣化が速いことを示唆している。一般的に、水温および栄養塩等の生育環境の変化や、生長に伴う老化等の影響による生体変化により、生ワカメ葉状体のpHは変動するといわれている（渡辺, 1983；上田, 2005；西澤, 2006）。特に、収穫期後半におけるpHが低下した原藻では、藻体の酸性化によりクロロフィルa (Chl a) が褐色のフェオフィチンa (Phy a) に変化している可能性があり、収穫後の早急な加工が要求される。大量生産現場における生原藻の長時間の保管は、藻体中のクロロフィルaは長時間の酸性条件下に曝されることとなり、より一層の劣化が進行すると推察される。そこで、生ワカメの鮮度保持技術の開発が急務であると考えた。この技術開発により、色調に優れた湯通し塩蔵ワカメを常時製造することが可能となり、湯通し塩蔵ワカメの新たな加工システムの構築に寄与できると考えられる。近年、出荷量が増加している1~2月に収穫される『早採り生ワカメ』は鮮度劣化が速く、三陸地区からの出荷先は首都圏に限定され、消費期限の短さが障害となっている。生ワカメの鮮度保持技術の開発は、湯通し塩蔵加工および生出荷における重要な課題であると考えられる。

第3章では、産地または生育環境が異なる湯通し塩蔵ワカメを試料とし、水戻し後のワカメの塩水加熱や、酢酸、乳酸カルシウムおよびグルコン酸ナトリウム浸漬処理による破断強度、食物繊維およびアルギン酸の分子量の変化を調べ、異なる試料間の加工特性の違いを調べることとした。湯通し塩蔵ワカメの三大生産地は、日本の岩手および宮城県の三陸地区、韓国沿岸南部および中国遼寧省の大連市とその近郊である（佐藤, 2002；李, 2004）。1980年代に韓国からの輸入湯通し塩蔵ワカメは全盛となり生原藻換算で10万トンを超えていたが、その後の中国の増産により韓国からの輸入量は減少し、2004年には2.4万トンに減少した（西澤, 2006）。中国産の湯通し塩蔵ワカメは、葉状体が薄くて弾力がないとの評価が一般的であるが（佐藤, 2002），国産ワカメと比較した報告は見られない。2004年の湯通し塩蔵ワカメ輸入量は6.5万トン（生原藻換算値）で、これは2006年における日

本の養殖ワカメの生産量と同等である（西澤, 2006；平成18年漁業・養殖業生産統計（概数), 2007)。中国で養殖されるワカメの種苗は三陸産が多く、湯通し塩蔵ワカメ製品の包装紙に「三陸種苗使用」と表示して販売されることから、三陸ワカメは世界ブランドとして確立していると考えられる。しかし、同じ三陸産の種苗を使用しても生育環境の違いによりワカメの形態は異なるため、湯通し塩蔵ワカメの物理化学的特性および加工特性の相違が予測される。国産水産物の輸出の時代を迎え、国産品と輸入品の品質や加工特性の差を明らかにすることはワカメの有効利用を図る上で極めて重要であると考えられる。前記のように、ワカメの乾燥品と塩蔵品では加工方法が全く異なり、加熱および酢酸処理等の効果は相違すると考えられた。

第4章では、湯通しワカメの高速塩漬法および湯通し塩蔵ワカメの保存性迅速評価法に関する検討を行った。湯通し塩蔵ワカメの製造における湯通しワカメの塩漬は、海藻に対して40%の食塩を添加して海藻と食塩を混合した後、重石をしながらタンク中で1～2昼夜行われる。経験と勘により手作業で食塩を加えるので、個々の添加量が異なる等の意図的および偶発的な誤差が生じやすく、塩分の低い製品が出荷される可能性もある。一般的に低塩分製品は保存性が不良であり、貯蔵中の品質劣化が懸念されている。漁協から出荷された湯通し塩蔵ワカメは、加工業者により-15～-10°Cで保管されるので急激な変質は生じにくいが、「塩ワカメ」や「生ワカメ」という商品名で販売される小分け包装された製品の店頭販売時に急激な変質が生じることがある。湯通し塩蔵ワカメとその小分け包装製品との違いは、原料の湯通し塩蔵ワカメに対して新たに食塩を加えている点である。小分け包装製品には食塩含有率（通常は30～80%程度）が記載されているが、この食塩含有率とは、小分け包装製品100 g当たりの食塩含有量の割合を示したものである。原料の湯通し塩蔵ワカメの塩分は約20%，飽和食塩水の塩分濃度は約26%であるから、製品による塩分の吸収が生じても最大で6%以内であろう。一般的に、三陸や鳴門ワカメ等の高級品の食塩含有率は40%以下であり、食塩を添加しないでそのまま販売する場合もある。中国や韓国産を中心とする低価格品の食塩含有率は国産品よりも高い傾向が見られ、通常は40～80%である。このように湯通し塩蔵ワカメの小分け包装製品の販売形態は様々であるが、ここで問題なことは、最高級ブランドの三陸ワカメでは、小分け包装されても食塩含有率が低く、後から食塩を添加せずにそのまま販売されることが多いことである。漁協等の生

産現場では、湯通し塩蔵ワカメの品質を把握するために、製品の一部を抜き取り、外部検査機関に依頼して検査費用をかけて水分および塩分等を測定し、特に、保存性の指標とされている塩分に注意を払ってきた。検査結果が出るまで最低でも約1週間かかることと、各県の漁連を通じた湯通し塩蔵製品の出荷期間が岩手県では約1.5ヶ月と限定されるため、事実上、出荷前の塩分に関する品質管理を生産現場で行うことは不可能であった。食の安全性への関心の高まりから、今後は生産現場でも製品の保存性を常に監視する必要があると考えられるが、現状では生産現場に適した塩分の迅速測定法はない。そこで、湯通し塩蔵ワカメ製品中の60%を占める水分および20%を占める塩分の存在割合から、食品の保存性の指標となっている水分活性の活用が期待された。露点式の水分活性測定装置は、測定時間が短く、精度も高いことが特長であり、生産現場での活用が期待される。そこで、水分活性による湯通し塩蔵ワカメの保存性の評価（塩分の高低の判断）を検討することとした。乾海苔の保存性と水分活性に関する詳細な報告（荒木ら、1982および1985；鹿山ら、1983）が見られるが、湯通し塩蔵ワカメと水分活性に関する報告は見られないことから、水分活性の違いによる湯通し塩蔵ワカメの保存性を調べることとした。

湯通ししたワカメの塩漬に関する研究は皆無に等しく、開発から40年を経過しても伝統的な塩漬法を維持している。塩漬タンクに生じた滲出液を循環させてタンク上部からシャワー状に滲出液を噴射する装置が1990年代に登場し（吉田、1995），藻体に付着した食塩粒の溶解を速めることに効果は認められ、塩漬後の食塩粒を滲出液で洗い落とす作業が不要となり工程が一部簡略化されたが、塩漬時間の短縮化には至らなかった。高齢化社会を迎えた現代において、養殖ワカメの生産者は年々減少し、経営体数は最盛期の1973年の21,000軒から、その後は次第に減少し、2002年には6,400軒となった（西澤、2006）。

そのために生産者からは、省力化や効率化を考慮した養殖ワカメの収穫技術および加工技術に対する要望が強まっており、養殖ワカメの収穫および塩蔵加工作業の詳細な調査（長谷川と鈴木、2005）が行われ、養殖ワカメ刈取り作業の労働負担軽減（長谷川、2006）や、ワカメ養殖経営の効率化（宮田、2003；宮田と妻、2004）について報告されている。省力化のための加工機械開発では、湯通し塩蔵ワカメ（畠山ら、1989；畠山ら、1990）および生ワカメ（濱田ら、2001；井上ら、2004；板東ら、2006）の葉状体と中肋を分離する装置が開発されている。湯通し塩蔵ワカメ用の装置は、1980年代に開発され、多くの生産者に

普及したが、葉状体に中肋の一部が残る等の問題から現在はあまり使用されていない。これには湯通し塩蔵ワカメの出荷基準の厳格化が影響していると思われるが、現行の湯通し塩蔵ワカメ製品に対する外観重視の傾向と、省力化および製造コストの削減には相矛盾する部分が多くあり、今後は製品の内面にも目を向けていく必要があると思われる。一方、生ワカメ用の分離装置は、生原藻の段階で葉状体と中肋に分けて湯通し塩蔵品や乾燥品を製造することを目的として2000年代に開発されたが、処理能力等の問題から自家加工現場への普及率は極めて低い。しかし、現行の自家加工主体の生産システムから協業化に伴う新しい生産システムに移行した場合には、本装置は省力化に大きく貢献すると思われる。上記のように、生産現場における湯通し塩蔵ワカメの品質管理も極めて重要であるが、湯通し塩蔵ワカメの低塩分製品が出荷される問題の根本的な解決にならない。ここで重要なことは、湯通し塩蔵ワカメの塩分を常に一定水準以上にすることであり、従来の振り塩による塩漬工程に問題があると考えられた。そこで、従来の塩漬法を見直すこととし、濃度一定の食塩水に湯通ししたワカメを直接浸漬させる塩漬法が有効ではないかと考えた。伝統的な魚卵塩蔵品であるイクラの塩漬法は、卵粒を分離した原料を飽和食塩水中で低速攪拌しながら塩漬するのが一般的であり、専用の攪拌型塩漬装置が市販されている（阪本、2005）。そこで、独自の攪拌型塩漬装置（小野寺と石村、2007）を試作して、食塩水および海藻を攪拌しながら塩漬することの有効性を探ることとした。

## 第1章 生ワカメの品質

### 1.1 序言

岩手県沿岸において、養殖ワカメ (*U. pinnatifida*) は1月以降の水温の上昇に応じて生長し (Yoshikawa *et al.*, 2001), 1月下旬から2月初旬頃になると生長の促進および収穫サイズの均一化を目的とした間引きが行われ、生長の遅いワカメや形状の悪いワカメが採取される。養殖ワカメでは、全長が2 m 以上となる3~4月に湯通し塩蔵加工が行われるのに対し、天然ワカメは生育水深の影響で養殖ワカメよりも生長が遅いため5月末~6月中旬に加工される。養殖ワカメにおいては、種苗の選択や養殖ロープの設置時期および位置等により収穫時期を調整することが可能であり、漁業者はワカメの用途や出荷時期に応じて漁場を使い分けている (西澤, 2006)。『間引きワカメ』や『早採りワカメ』と呼ばれる全長1.5 m 以下の養殖ワカメは、従来の生出荷のみならず湯通し塩蔵ワカメやその他の加工品として販売されるようになり、近年、出荷量は増加している。健康志向の高まりと共に、ワカメの中肋 (中芯) や胞子葉 (メカブ) の生鮮品、珍味および漬物などの新規加工品が開発されて需要が増加し、それらの加工用原料価格は上昇している (西澤, 2006)。このため、胞子葉の生冷凍品および湯通し冷凍品が加工用原料として大量に製造されるようになり、これらの輸入量も増加している (西澤, 2006)。

胞子葉には葉状体や中肋とは異なりアルギン酸やフコイダン等の粘性物質が多く含まれ、その加工品には高い粘性が求められることから、加工法の相違による粘性物質の物性変化に関する研究 (山中と小川, 1998; 山中と小川, 2000; Maki *et al.*, 2001) や粘性物質の機能性 (Yamanaka *et al.*, 1996; Maruyama *et al.*, 2007) に関する研究が行われている。

生ワカメの葉状体、中肋および胞子葉の各部位を湯通ししてから食すると、従来のワカメ加工品よりも濃厚な味が感じられる。しかし、ワカメのエキス成分に関する報告は、葉状体の遊離アミノ酸組成 (高木ら, 1967), シュウ酸 (山中ら, 1983), ミネラル成分 (Ruperez, 2002) に関するもののみであり、乾のり中のグアニル酸およびイノシン酸 (田代ら, 1983) や、コンブのマンニトール (新井ら, 1993; Honya *et al.*, 1993) のような呈味に関与する成分の報告は見られない。遊離アミノ酸は呈味に大きく関与することが知られており、ワカメの味にも影響を及ぼしていると考えられる。しかし、天然ワカメの乾燥品を試料とした約40年前の古い測定値以外にはほとんど見られず、国内生産量の95%が養殖ワカメに移

行したことを考慮すると（西澤, 2006），養殖ワカメの遊離アミノ酸組成を調べることは加工品を製造する上で有意義である。また，葉状体のみならず，近年，需要が増加している中肋や胞子葉について調べることも同様に意義がある。

日本古来より食されてきた素干しワカメは，風味は良いが保管中に変色や藻体の軟化が生じやすい欠点を有している。これを改良した鳴門地方特産の灰干しワカメは，草木灰中のアルカリ成分による藻体軟化の原因とされるアルギン酸リアーゼの活性阻害作用およびChl a の分解抑制作用のために保存性が向上し（渡辺と西澤, 1982a；渡辺と西澤, 1982b），灰中のカルシウムとアルギン酸の結合による不溶性アルギン酸の増加により食感に優れた特徴を持つ。2000 年に草木灰をつくる小型焼却炉がダイオキシン対策法により規制されたために，それ以降は灰干しワカメの生産は中止となり 150 年の歴史に幕を閉じた（森, 2005）。

湯通し塩蔵ワカメやそれを原料とする即席乾燥ワカメ（カットワカメ）は，従来からある乾燥ワカメ類よりも風味が弱いとされる。湯通し工程および塩漬工程等による藻体内の呈味成分の溶出が主因であると考えられるが，それらに関する報告は見られない。

筆者が 2002 年に開発した「冷凍生ワカメ」（小野寺と坂下, 2003）は，全長 1.5 m 以内の『早採り生ワカメ』を 0.1% 水酸化カルシウム添加海水に 5~8 分間程度浸漬して真空包装後に冷凍した新規加工品である。この製法は，灰干しワカメの製造原理を基に考案したもので，藻体をアルカリ性にしてアルギン酸リアーゼ活性を弱めて貯蔵中の藻体軟化の防止および Chl a の安定化を実現させ，カルシウムの添加により食感の維持を図っている。従来の伝統的な灰干しワカメは製造中止となつたが，ほぼ同時期に冷凍生ワカメが開発されたことは極めて意義深い。この冷凍生ワカメは，流水中で約 10 分間半解凍し，沸騰水中で約 30 秒間湯通してから食べる（サラダ等では冷水中で冷却する）。岩手および宮城県の加工業者では，全長 1.5~2 m 程度の大きいワカメを原料とした本冷凍生ワカメを大手コンビニエンスストア等の総菜用食材として販売し，開発から 5 年後の 2007 年には 200 トン以上（推定出荷額 8000 万円）生産された。一方，早採りワカメを原料とした冷凍生ワカメは約 1 トン生産され，中肋のコリコリとした食感と湯通し塩蔵品より風味が強いことが特長である。早採り生ワカメの出荷は 1~3 月位で終了するのでその利用は大きく制限されるが，冷凍生ワカメは冷凍状態における消費期限が 1~2 年と長く，通年利用できるため業務用食材として優れている。

そこで、本章では、養殖生ワカメの部位毎の遊離アミノ酸組成を調べるとともに、市販のワカメ加工品および胞子葉冷凍品等との比較を行い、それらの特徴を明らかにすることとした。また、葉状体や中肋よりも渋みが強いと言われている胞子葉において、渋みの一因と考えられるポリフェノール類の総量を調べ、それらの特徴を明らかにすることとした。

## 1.2 実験方法

### 1.2.1 試料

岩手県宮古市および大槌町で 2004 年 1 月初旬から 4 月中旬（大槌町産の胞子葉は 5 月中旬まで）に採取された養殖ワカメを試料とし、葉状体、中肋、胞子葉（3 月以降に採取）の各部位の水分、遊離アミノ酸組成、エキス窒素および総ポリフェノール含量を調べた。また、生ワカメ各部位の遊離アミノ酸組成との比較を行うために、湯通し塩蔵ワカメ、素干しワカメ、即席乾燥ワカメ（カットワカメ）、冷凍生ワカメ、冷凍生胞子葉、湯通し冷凍胞子葉の 6 市販品および湯通しワカメを対照試料とした。以下に各試料の説明と分析前の前処理について記した。

冷凍生胞子葉は、生の胞子葉をビニル袋に入れて-40°Cで急速冷凍したものであり、湯通し冷凍胞子葉は、生の胞子葉を 90°Cの水中で 30 秒間加熱してから真水で冷却し、ビニル袋に入れて-40°Cで急速冷凍したものである。両方とも同じ海藻加工業者から入手した。湯通しワカメは、養殖ワカメの収穫時期に販売される加工品であり、真水や海水で加熱して販売されるか、真空包装後に冷凍してから販売される。本研究では、生ワカメを沸騰水中で 30 秒間加熱し、流水中で約 2 分間冷却したものを試料として用いた。素干しワカメ、湯通し塩蔵ワカメおよび即席乾燥ワカメは、蒸留水中で 5 分間水戻ししたものを試料とした。冷凍生ワカメは真空包装袋のまま流水中で約 10 分間半解凍し、袋内のワカメを取り出して沸騰水中で 5 分間加熱し、流水中で約 2 分間冷却したものを試料として用いた。

### 1.2.2 水分の測定

試料の水分は 105 °Cで常圧乾燥法により測定した（AOAC, 1990）。

### 1.2.3 エキスの抽出

試料 2 g に 80%メタノールを加えてホモジナイズし、SRX-201 高速冷却遠心分離器（株式会社トミー精工製）を用い、10,740 g (8,000 rpm) で 10 分間遠心分離した後、上澄み液を濾紙 No-5A（東洋濾紙株式会社製、以下、東洋濾紙製と記す）で濾過し、メスフラスコ

に回収した。残留固体に 80 %メタノールを加えて集めた上澄を減圧濃縮した後、分液ロートに移し、エーテル 50 mL を加えて軽く振とうした。下層の水層は別の分液ロートにとり、これに再びエーテル 50 mL を加え軽く振とうし、水層を集めて減圧濃縮した後、蒸留水で 50 mL に定容した。エキス抽出液は、分析に供するまで-20°Cで保存した。

#### 1.2.4 遊離アミノ酸の分析

エキス抽出液を、0.45  $\mu$ m メンブランフィルター (cellulose nitrate, 東洋濾紙製) で濾過後、L-8500A 形高速アミノ酸分析計 (日立製作所製) を用い、生体成分分析法に準じて測定した。

#### 1.2.5 エキス窒素の測定

エキス中の窒素量をミクロケルダール法により測定した (AOAC, 1990)。

#### 1.2.6 pH の測定

生ワカメ各部位のpHは、Model-8A pHメーター (堀場製作所株式会社製) を用いて測定した。すなわち、試料5 gに蒸留水45 mLを加え、IKA-Ultra Turrax T25ホモジナイザー (IKA ジャパン株式会社製) で30秒間粉碎した。得られた粉碎物のpHは、2分間攪拌した後に測定した。

#### 1.2.7 ポリフェノールの測定

生ワカメの各部位 5 g を、メタノールを用いて 80°C湯浴上で 1 時間環流加熱抽出し、これを 10,740 g (8,000 rpm) で 15 分間遠心分離して沈殿物を除去後、減圧下で濃縮して粗抽出物とした。これを用いて、Folin-Denis 法 (AOAC, 1990) に従ってポリフェノールを測定し、没食子酸 (Gallic acid) 当量として算出した。

#### 1.2.8 統計処理

全ての分析は少なくとも 3 回以上行い、結果は平均値±標準偏差で示し、有意差は、ボンフェローニの多重比較法 ( $P < 0.05$ ) (Hochberg, 1988) により判定した。

### 1.3 結果および考察

#### 1.3.1 生ワカメの特徴

生ワカメ各部位 (葉状体、中肋および胞子葉) の遊離アミノ酸組成、エキス窒素量、エキス窒素の回収率、総ポリフェノール含量 (TP: total phenolic content), pH および水分を Table 1.1~1.6 に示す (Table 1.1 と Table 1.4 には生ワカメの全長および重量を、Table 1.3 と

Table 1.6 には胞子葉（芯付）の重量を示す。

#### a. 葉状体

葉状体の主要な遊離アミノ酸はアラニン, グルタミン酸, グルタミン, プロリン, アスパラギン酸, グリシン, セリンおよびアスパラギンであり, 産地により差が見られなかつた。アラニンが遊離アミノ酸総量の 35~63%, グルタミン酸が 16~27%を占めており, これらで遊離アミノ酸総量の 50~80%を占めていた。グリシンは, 宮古産の試料では 1 月初旬の 261 mg/100g dry matter (以下 DM と示す) から 4 月中旬には 25 mg/100 g DM と有意な減少傾向が認められた。宮古産の試料におけるアスパラギンおよびグルタミンは, 1 月初旬ではそれぞれ 13 および 42 mg/100 g DM, 4 月中旬にはそれぞれ 78 および 218 mg/100 g DM となり有意な増加が認められた。これに対し, 大槌産の試料におけるグリシン, アスパラギンおよびグルタミン含量の有意な変化は認められなかつた。ワカメにはアラニン (617 mg/100 g DM), グリシン (455 mg/100 g DM), プロリン (156 mg/100 g DM), トレオニン (90 mg/100 g DM) およびグルタミン酸 (90 mg/100 g DM) が多いと報告 (高木ら, 1967) されているが, 本章の結果とは異なつてお, 産地や生育環境により遊離アミノ酸組成は異なると考えられる。他の海藻と比べると, マコンブにはグルタミン酸, アスパラギン酸, アラニンおよびプロリンが多く, スサビノリにはアラニン, グルタミン酸, タウリンが多いと報告されており, 遊離アミノ酸総量もマコンブで 5970~6620 mg/100 g DM, スサビノリで 4660 mg/100 g DM, ワカメで 1640 mg/100 g DM と報告されている (新井ら, 1993)。本章の結果と上記報告において, 遊離アミノ酸の組成は異なるがその総量は類似していた。エキス窒素量およびポリフェノール総量には季節変動は認められなかつた。

葉状体の pH は, 大槌産の試料において 1 月初旬の 6.3 から 4 月下旬には 5.6 へと有意に低下し, 季節変動が認められた。一方, 宮古産の試料では 1 月中旬の pH 6.3 から 4 月中旬には 5.9 へと次第に低下した。これらの結果から, 葉状体の pH は生長 (老化) に伴い季節変動することが示唆され, その変動は養殖海域により異なると考えられた。この pH の変動には, 藻体中のアルギン酸リアーゼの活性 (EC 4.2.2.3 および EC 4.2.2.11 など) の季節的な変動が関係している可能性もある。すなわち, この酵素により低分子化したアルギン酸の溶解性は向上することと, アルギン酸の遊離カルボキシル基が酸性を示すことが藻体の pH 低下に影響すると推察される (山田, 2001)。さらに, ワカメの生育に影響する海水

温や栄養塩の状況、および病虫害の発生状況も藻体 pH の変動やアルギン酸リアーゼの活性に関与していると思われる (わかめ養殖ハンドブック, 1987)。湯通し塩蔵ワカメの加工では、生ワカメ葉状体の pH が低いと湯通し後の緑色が弱く、その製品の貯蔵中に褪色しやすいと報告されており (渡辺, 1983 ; 上田, 2005 ; 西澤, 2006)、ワカメの加工業者は生ワカメ葉状体の pH に対して細心の注意を払っている。葉状体の pH は 5.5 以下になると顕著な色調の劣化が肉眼で確認できるが、加工業者や漁協では独自の判断基準を設定している場合が多い。一般的に生ワカメ葉状体の pH が 5.7~5.8 以下になると加工しない場合が多いが、品質管理の厳しい加工業者では pH が 6.0 未満でも加工しない場合もある。数年毎に冷水塊が沿岸に接岸し、海水温が 5°C 以下の状況が継続すると養殖ワカメは生育不良となることが知られている (山中, 2002)。冷水接岸や病虫害による経済的な被害を回避するために、岩手および宮城県の加工業者や漁協では、生ワカメ葉状体の形状、病虫害の有無、色、pH、水温および栄養塩などを常に監視する動きが強まっている。生ワカメ葉状体の pH の監視が最も必要なのは、製造工程に加熱のない冷凍生ワカメであり、原料段階で Chl a が劣化していると解凍後に湯通ししても緑色にならない現象が頻発したため、冷凍生ワカメの製造業者では常に原藻の pH を管理している。生育不良のワカメで加工された湯通し塩蔵ワカメは、貯蔵中に色調の褐色化が多発し、養殖ワカメの生産者に甚大な被害を与えている (山中, 2002)。低水温による生育不良のワカメは、湯通し塩蔵加工期間前 (岩手県における 2 月中旬) の生長途中の葉状体でも pH が 6.0 未満となる場合もあることを筆者は確認しており、湯通し塩蔵ワカメ製品の貯蔵中の褐色化と加工前の生ワカメの pH とに因果関係があると推察している。

### b. 中肋

生ワカメ中肋の主要な遊離アミノ酸は、アラニン、グルタミン酸、グリシン、プロリン、アスパラギン酸、グルタミンおよびアスパラギンであり、生産地による相違は見られなかった。アラニンが遊離アミノ酸総量の 24~56%、グルタミン酸が 15~27% を占めており、これらで遊離アミノ酸総量の 44~71% を占めていた。大槌産の試料におけるアスパラギンおよびグリシンは、1 月中旬ではそれぞれ 36 および 34 mg/100 g DM であったが、3 月末にはそれぞれ 84 および 261 mg/100 g DM へと有意な増加が認められた。しかし、宮古産の試料にそれらの有意な変化は認められなかった。中肋における遊離アミノ酸組成、遊離アミ

ノ酸総量、エキス窒素量、ポリフェノール総量および水分は、葉状体と差は見られなかつた。

### c. 胞子葉

胞子葉の主要な遊離アミノ酸は、アラニン、グリシン、グルタミン酸、アスパラギン酸、グルタミン、アスパラギン、プロリン、シスタチオニン、イソロイシンおよびセリンであり、産地による相違は見られなかつた。葉状体や中肋と比べるとシスタチオニンやイソロイシンが多かつた。胞子葉では、葉状体や中肋と同様にアラニンが遊離アミノ酸総量の49～58%を占めていたが、グルタミン酸は5～8%と少なかつた。一方、アスパラギン酸やグリシンはそれぞれ4～13%と葉状体や中肋よりも多く含まれていた。宮古産の胞子葉では、アスパラギン、シスタチオニンおよびプロリンにおいて、3月中旬から5月中旬に有意に減少したが、大槌産の試料ではそれらの変動は見られなかつた。

以上の結果をまとめると、遊離アミノ酸総量は、葉状体や中肋では1100～3100 mg/100 g DMと類似していたが、胞子葉（メカブ）では3000～4500 mg/100 g DMと葉状体や中肋よりも多かつた。エキス窒素量は、葉状体や中肋では290～820 mg/100 g DMと類似していたが、胞子葉では860から1210 mg/100 g DMであり、葉状体や中肋よりも多かつた。ポリフェノール総量は、葉状体では770～1820  $\mu$  mol/100 g DM (3430  $\mu$  mol/100 g DMと突出していた4月の大槌産試料を除く)，中肋では350～800  $\mu$  mol/100 g DM、胞子葉では3840～7990  $\mu$  mol/100 g DMであり、部位毎に差が認められた。このことから胞子葉は、葉状体や中肋よりも主要な呈味成分である遊離アミノ酸が多いので味は濃厚であるが、渋味の指標とされるポリフェノール総量が多いため、渋味が強いことが示唆された。各部位における遊離アミノ酸総量および総ポリフェノール含量の季節変動は認められないので、素干しワカメ等の遊離アミノ酸を多く含む製品に加工しても季節的な呈味差はないと思われる。

#### 1.3.2 ワカメ加工品の遊離アミノ酸組成

ワカメ加工品およびメカブ加工原料等の遊離アミノ酸組成をTable 1.7～1.9に示す。生ワカメを直接乾燥させた素干しワカメの遊離アミノ酸組成は生原藻と類似していたが、その遊離アミノ酸総量は、葉状体で720 mg/100 g DM、中肋で850 mg/100 g DMと生原藻よりも低含量だった。湯通しワカメの遊離アミノ酸総量は、葉状体で560 mg/100 g DM、中肋

で 1350 mg/100 g DM であり、素干しワカメと類似していた。素干しワカメと湯通しワカメは、生ワカメと比べると遊離アミノ酸総量は 1/2~1/3 と低含量であったが、湯通し塩蔵ワカメ、即席乾燥ワカメ（カットワカメ）および冷凍生ワカメの葉状体中の遊離アミノ酸総量（130~200 mg/100 g DM）と比べると顕著に多かった。ワカメの遊離アミノ酸総量はコンブやノリの 1/3~1/4 と極めて少ないと（高木ら, 1967），ワカメの遊離アミノ酸と呈味の関係については研究が遅れている。そこで、知見の多い魚類の中で遊離アミノ酸総量が少ないトラフグとワカメの比較を試みた。西塔と國崎（1998）は、トラフグの遊離アミノ酸総量は 1310~1460 mg/100 g DM であり、マサバ、マアジ、カツオ等の赤身魚の 1/3~1/4 と極めて低含量で、呈味に関与しないタウリンが遊離アミノ酸総量の 1/2~1/3 を占め、呈味性を持つアラニン、グリシン、グルタミン酸およびアスパラギン酸含量が少ないとからトラフグの味を淡泊にしていると推察している。トラフグ中のアラニン、グリシン、グルタミン酸およびアスパラギン酸の総量は、260~300 mg/100 g DM であるが、素干しワカメ（葉状体および中肋）、湯通しワカメ（葉状体および中肋）および冷凍生ワカメ（中肋）における上記の呈味性遊離アミノ酸総量は 400~1060 mg/100 g DM であり、トラフグ背部筋肉よりも多く、これらの遊離アミノ酸はワカメの味に大きく関与していると考えられる。また、イノシン酸やグアニル酸と旨味の相乗作用に関与するグルタミン酸は、トラフグでは 5~7 mg/100 g DM と極めて低含量なのに対し、ワカメ加工品（葉状体および中肋）では、80~370 mg/100 g DM と高含量なことから、イノシン酸やグアニル酸を含む食材や、それらの核酸系調味料の添加により、旨味が相乗的に増強されることが期待される（藤巻, 1991）。新規加工品である冷凍生ワカメ葉状体の遊離アミノ酸総量は 200 mg/100 g DM と塩蔵品と同様に少なかったが、中肋では 730 mg/100 g DM と高含量であり、味の濃厚な素干しワカメの中肋と同等であったことは注目に値する。冷凍生ワカメは、湯通し塩蔵ワカメや即席乾燥ワカメよりも味が濃厚であると評価されているが、中肋を同時に食することが影響していると考えられた。吉江ら（1993a）は乾のりの呈味に関与する成分として、有機酸や核酸関連物質も考えられるが、これらの含量は少ないとの報告（田代ら, 1983；田代ら, 1991）から、ノリの呈味は遊離アミノ酸が主体であると推察している。国産スサビノリを原料とした乾ノリの遊離アミノ酸総量は、概ね 3000~4000 mg/100 g DM であり、韓国産乾ノリでは、概ね 7000~9000 mg/100 g DM と日本産よりも著しく高含量であった（吉江ら, 1993a；

吉江ら, 1993b ; 吉江ら, 1994)。素干しワカメ (葉状体および中肋), 湯通しワカメ (葉状体および中肋) および冷凍生ワカメ (中肋) における遊離アミノ酸総量は 500~1300 mg/100 g DM であり, 乾ノリより顕著に少ないが, 乾ノリと同様に遊離アミノ酸はワカメの呈味に大きく影響していると考えられた。よって, 今後の新たなワカメの加工品開発では, 遊離アミノ酸総量も考慮に入れる必要があると考えられる。これらの結果から, 加熱および水戻し後の中肋の遊離アミノ酸総量は葉状体よりも多かったが, これは葉状体と比べて中肋は厚みがあるために遊離アミノ酸が溶出しにくいことが影響している推察された。冷凍生胞子葉の遊離アミノ酸総量は 3200~3500 mg/100 g DM であり, 生の胞子葉と同等であった。一方, 湯通し冷凍胞子葉の遊離アミノ酸総量は 630~1350 mg/100 g DM であり, 冷凍生胞子葉と比べて顕著に少なかったことから, 加熱による遊離アミノ酸の溶出が多いことを示唆していた。一般的に, ワカメの主要な呈味成分は, 遊離アミノ酸であると考えられている (新井ら, 1993)。しかし, ノリやコンブなどのように核酸関連物質, ペプチド, 有機酸, 糖類などの関与も考えられることから, 今後, ワカメの呈味成分に関する詳細な研究が必要であると思われる。

以上の結果より本章をまとめると, ワカメ加工品および胞子葉加工原料における遊離アミノ酸組成およびその総量を調べ, それらの特長を明らかにした。加工段階で湯通し工程のある加工品では遊離アミノ酸の総量は少なく, 素干しワカメや湯通しワカメの遊離アミノ酸総量は多かった。加熱や水戻し後の遊離アミノ酸総量は, 葉状体よりも中肋に多い傾向が認められた。新規加工品である冷凍生ワカメの遊離アミノ酸総量は葉状体と塩蔵品と同様に低含量だったが, 中肋は素干しワカメと同等であったことから, 冷凍生ワカメの味に影響していると考えられた。胞子葉における湯通しによる遊離アミノ酸の溶出は葉状体や中肋と同様に顕著であり, 今後の新規加工品の開発には遊離アミノ酸の溶出を少なくする加工法を考慮しなければならない。また, ワカメをさらにおいしく食べるには, ワカメと他の食材との組み合わせによる旨味の相乗作用に関する検討も必要であると思われる。

Table 1.1 Free amino acids, extractive nitrogen and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the leaf of *Undaria pinnatifida* from Miyako in Japan  
(mg / 100 g dry matter)

Month	January (Early)	January (Middle)	January (End)	February (Early)	February (Middle)	March (Middle)	April (Middle)
Phosphoserine	16 ± 2abcd	16 ± 3abcd	16 ± 2abcd	18 ± 4abcd	28 ± 7d	30 ± 3abcd	17 ± 4abcd
Taurine	32 ± 6d	19 ± 4abcd	22 ± 19cd	8 ± 1abc	6 ± 2abc	9 ± 1abc	3 ± 3ab
Phosphoethanolamine	5 ± 1abcdef	7 ± 2abcd	9 ± 3bcdef	7 ± 2abcdf	10 ± 5def	17 ± 5f	11 ± 3ef
Aspartic acid	38 ± 8ab	27 ± 6a	67 ± 12abede	64 ± 28abede	92 ± 32abcd	59 ± 14abcd	66 ± 16abede
Threonine	9 ± 2abcd	16 ± 6abede	14 ± 6abede	14 ± 1abede	16 ± 7abede	12 ± 0abede	16 ± 1bede
Serine	21 ± 1ab	23 ± 5ab	40 ± 15abcd	28 ± 6abc	23 ± 9ab	42 ± 3abcd	48 ± 8bede
Asparagine	13 ± 12ab	10 ± 9a	21 ± 7abc	24 ± 0abcd	30 ± 9abede	54 ± 8defgh	78 ± 26fghi
Glutamic acid	282 ± 39abc	405 ± 69abc	462 ± 189abc	444 ± 41abc	347 ± 94abc	480 ± 32abc	334 ± 61abc
Glutamine	42 ± 10a	70 ± 15a	130 ± 85abc	101 ± 25abc	139 ± 93abc	276 ± 36c	218 ± 115bc
Sarcosine	-	-	-	-	-	-	-
α-Aminoadipic acid	3 ± 4ab	-	4 ± 7ab	-	2 ± 3ab	-	-
Glycine	261 ± 92cde	81 ± 21abcd	63 ± 45abc	18 ± 2a	12 ± 4a	23 ± 5a	25 ± 9a
Alanine	569 ± 27ab	1429 ± 642abcd	985 ± 513abcd	1650 ± 138cdef	1113 ± 465abcd	1788 ± 453def	1086 ± 400abcd
Citrulline	11 ± 3ab	9 ± 9ab	8 ± 8ab	-	6 ± 6ab	5 ± 8ab	7 ± 8ab
α-Aminobutyric acid	1 ± 1a	-	1 ± 1a	2 ± 2ab	2 ± 2ab	3 ± 0ab	3 ± 3ab
Valine	16 ± 1abed	23 ± 4d	14 ± 3abcd	17 ± 1abed	19 ± 2bcd	22 ± 3cd	7 ± 3ab
Cystine	11 ± 5abc	-	6 ± 10abc	-	-	8 ± 14abc	5 ± 8abc
Methionine	8 ± 3	-	4 ± 4	-	-	-	-
Cystathioneine	29 ± 3a	22 ± 7a	26 ± 9a	18 ± 9a	27 ± 6a	26 ± 4a	31 ± 18a
Isoleucine	9 ± 1a	9 ± 2a	6 ± 2a	7 ± 4a	10 ± 6a	3 ± 0a	4 ± 2a
Leucine	5 ± 3	9 ± 2	6 ± 5	7 ± 2	6 ± 3	-	3 ± 3
Tyrosine	3 ± 3	-	2 ± 4	-	6 ± 11	-	-
β-Alanine	1 ± 2	22 ± 32	9 ± 1	5 ± 5	-	-	-
Phenylalanine	6 ± 2	8 ± 4	4 ± 4	6 ± 1	8 ± 6	3 ± 2	6 ± 2
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-
Ethanol amine	1 ± 1a	-	-	-	-	10 ± 18ab	-
Ornithine	3 ± 1c	1 ± 1abc	3 ± 1abc	1 ± 2abc	1 ± 1abc	4 ± 2c	1 ± 1abc
Histidine	-	-	-	-	-	-	-
Lysine	5 ± 1abed	12 ± 7ef	13 ± 5ef	11 ± 0def	11 ± 6ef	14 ± 3f	8 ± 3edef
Tryptophan	-	-	-	-	-	-	-
Arginine	2 ± 3a	-	5 ± 5a	1 ± 3a	-	14 ± 7ab	4 ± 6ab
Proline	44 ± 2ab	122 ± 93abc	91 ± 67ab	165 ± 39abc	80 ± 63ab	182 ± 103abc	66 ± 34ab
<b>TOTAL</b>	<b>1448 ± 136ab</b>	<b>2342 ± 875abcd</b>	<b>2032 ± 899abcd</b>	<b>2618 ± 212abcd</b>	<b>1994 ± 656abcd</b>	<b>3085 ± 537bedf</b>	<b>2049 ± 634abcd</b>
Extractive nitrogen	451 ± 103abede	526 ± 171abcd	514 ± 141abedef	618 ± 113abcd	564 ± 170abcd	823 ± 78efgh	464 ± 88abcd
EN recovery (%)	47 ± 6abc	63 ± 6bc	53 ± 13abc	62 ± 8bc	50 ± 5abc	55 ± 10abc	64 ± 10bc
TP (μmol/100g dry matter)	1027 ± 105ab	1273 ± 457abcd	1312 ± 415abcd	1171 ± 189abc	1823 ± 1043abede	862 ± 209ab	1224 ± 372abcd
pH	6.25 ± 0.02def	6.28 ± 0.26def	6.3 ± 0.1def	6.1 ± 0.1def	6.0 ± 0.1bedef	5.9 ± 0.1bcdef	-
Moisture (%)	90.4 ± 0.1de	89.9 ± 0.4de	89.9 ± 0.5de	89.1 ± 0.5cde	88.6 ± 0.2cde	89.0 ± 1.3ede	88.7 ± 0.6ede
Total length (cm)	13.5 ± 2.5a	59.7 ± 5.3ab	82.8 ± 8.1bc	110.7 ± 9.0c	127.7 ± 13.4c	189.9 ± 19.6d	255.0 ± 32.2e
Wet weight (g)	1.0 ± 0.1a	18.3 ± 2.1a	45.3 ± 7.6ab	78.0 ± 4.0ab	118.0 ± 6.2b	227.3 ± 29.6c	795.7 ± 72.6d

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P < 0.05).

-, Not detected.

Table 1.2 Free amino acids, extractive nitrogen and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the stalk of *Undaria pinnatifida* from Miyako in Japan (mg / 100 g dry matter)

	January Middle	January End	February Early	February Middle	March Middle	April Middle
Phosphoserine	33 ± 13cd	28 ± 15abed	13 ± 3abc	22 ± 1abed	18 ± 2abed	10 ± 1ab
Taurine	20 ± 6bed	15 ± 11abed	5 ± 1abc	6 ± 1abc	6 ± 1abc	4 ± 0abc
Phosphoethanolamine	3 ± 3abedef	4 ± 4abc	-	2 ± 3abed	1 ± 2ab	-
Aspartic acid	130 ± 61abedefgh	132 ± 55abedefgh	145 ± 39abedefgh	140 ± 42abedefgh	132 ± 32abedefgh	121 ± 9abedefgh
Threonine	15 ± 8abede	13 ± 7abede	15 ± 3abede	11 ± 2abede	9 ± 2abed	11 ± 0abede
Serine	30 ± 12abc	36 ± 19abed	24 ± 7ab	24 ± 3ab	24 ± 1ab	27 ± 6abc
Asparagine	42 ± 9abedefg	39 ± 15abedef	39 ± 5abedef	49 ± 8abedefgh	70 ± 22efghi	96 ± 8abedefghi
Glutamic acid	420 ± 192abc	547 ± 370c	408 ± 143abc	432 ± 115abc	391 ± 144abc	318 ± 55abc
Glutamine	71 ± 34a	59 ± 18a	40 ± 1a	80 ± 5ab	71 ± 18a	67 ± 22a
Sarcosine	-	-	-	-	-	-
α-Aminoadipic acid	-	-	-	5 ± 5ab	-	-
Glycine	185 ± 105abede	135 ± 66abede	61 ± 54ab	97 ± 60abede	240 ± 155bede	302 ± 166bede
Alanine	1623 ± 756bedef	1080 ± 785abedef	1135 ± 408abedef	1007 ± 275abedef	691 ± 210abc	554 ± 173ab
Citrulline	5 ± 5ab	-	-	-	-	1 ± 2a
α-Aminobutyric acid	1 ± 2a	-	-	1 ± 1a	-	2 ± 2ab
Valine	18 ± 5abed	15 ± 2abed	15 ± 3abed	17 ± 1abed	10 ± 8abc	11 ± 2abc
Cystine	-	-	-	-	2 ± 3a	-
Methionine	-	-	-	-	2 ± 4	-
Cystathionine	26 ± 5a	24 ± 5a	28 ± 2a	30 ± 3a	32 ± 5a	28 ± 4a
Isoleucine	6 ± 2a	4 ± 2a	2 ± 2a	1 ± 2a	-	2 ± 3a
Leucine	1 ± 2	1 ± 2	-	-	-	-
Tyrosine	4 ± 4	7 ± 12	-	-	-	-
β-Alanine	5 ± 9	18 ± 11	8 ± 7	-	5 ± 6	7 ± 0
Phenylalanine	8 ± 1	9 ± 5	1 ± 2	2 ± 3	5 ± 1	4 ± 4
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-
Ethanol amine	20 ± 5b	16 ± 9b	19 ± 13b	12 ± 2ab	11 ± 2ab	7 ± 1ab
Ornithine	-	1 ± 2abc	-	-	-	2 ± 2abc
Histidine	-	-	-	-	-	-
Lysine	8 ± 2bedef	9 ± 2edef	9 ± 4ef	6 ± 2abedef	5 ± 1abedef	4 ± 1abede
Tryptophan	-	-	-	-	-	-
Arginine	6 ± 5ab	5 ± 5ab	7 ± 2ab	6 ± 6ab	9 ± 5ab	6 ± 6abc
Proline	213 ± 150bc	130 ± 122abc	196 ± 95abc	172 ± 38abc	127 ± 65abc	90 ± 23ab
<b>TOTAL</b>	<b>2894 ± 1190abedef</b>	<b>2330 ± 1514abcdef</b>	<b>2170 ± 682abedef</b>	<b>2121 ± 422abcdef</b>	<b>1859 ± 345abed</b>	<b>1675 ± 115abc</b>
Extractive nitrogen	679 ± 153bedefgh	500 ± 275abedef	421 ± 87abed	571 ± 92abedefg	485 ± 51abedef	366 ± 53abc
EN recovery (%)	60 ± 13abc	62 ± 7bc	72 ± 9c	52 ± 6abc	55 ± 7abc	69 ± 8bc
TP	802 ± 273ab	613 ± 162a	620 ± 176a	625 ± 71a	345 ± 7a	570 ± 153a
pH	-	-	-	6.25 ± 0.04def	5.82 ± 0.31bed	6.08 ± 0.07cdef
Moisture (%)	90.9 ± 0.4de	90.4 ± 1.0de	90.4 ± 0.6de	91.2 ± 0.2de	91.3 ± 0.5e	90.9 ± 0.1de

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P < 0.05).

-, Not detected.

**Table 1.3 Free amino acids, extractive nitrogen (EN) and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the leaf of *Undaria pinatifida* from Miyako in Japan**

(mg / 100 g dry matter)

Month	March (Middle)	April (Middle)	May (Middle)
Phosphoserine	28 ± 4d	19 ± 2abed	16 ± 6abed
Taurine	9 ± 2abc	6 ± 1abc	10 ± 4bc
Phosphoethanolamin	4 ± 1abcdef	-	1 ± 1a
Aspartic acid	208 ± 86h	225 ± 41h	190 ± 48h
Threonine	18 ± 2de	16 ± 1abcde	22 ± 1e
Serine	70 ± 17de	80 ± 17e	67 ± 13cde
Asparagine	174 ± 74j	162 ± 20ij	89 ± 58abcdefghi
Glutamic acid	265 ± 58abc	205 ± 30ab	191 ± 79a
Glutamine	142 ± 44abc	167 ± 26abc	100 ± 57ab
Sarcosine	-	-	-
α-Aminoadipic acid	-	-	-
Glycine	293 ± 45e	364 ± 150de	366 ± 149de
Alanine	2468 ± 434f	2446 ± 609ef	1696 ± 510def
Citrulline	-	96 ± 59bc	-
α-Aminobutyric acid	-	-	6 ± 13ab
Valine	15 ± 5abcd	7 ± 1a	16 ± 4abcd
Cystine	41 ± 26bc	15 ± 12abc	23 ± 8abc
Methionine	4 ± 7	-	7 ± 4
Cystathionine	288 ± 205d	133 ± 31abcd	98 ± 63abc
Isoleucine	93 ± 34b	78 ± 28b	48 ± 21ab
Leucine	-	-	3 ± 5
Tyrosine	5 ± 9	1 ± 2	4 ± 6
β-Alanine	-	1 ± 2	1 ± 1
Phenylalanine	12 ± 1	2 ± 4	11 ± 4
β-Aminobutyric acid	-	-	-
Ethanol amine	6 ± 2ab	2 ± 2ab	4 ± 3ab
Ornithine	-	-	-
Histidine	-	-	-
Lysine	3 ± 3abcde	1 ± 2abc	5 ± 1abcdef
Tryptophan	-	-	-
Arginine	6 ± 6abc	2 ± 3abc	4 ± 5abc
Proline	357 ± 109c	170 ± 51abc	103 ± 52ab
<b>TOTAL</b>	<b>4508 ± 1063f</b>	<b>4198 ± 707ef</b>	<b>3081 ± 819cdef</b>
Extractive nitrogen	1214 ± 447h	1023 ± 176fgh	910 ± 112defgh
EN recovery (%)	57 ± 8abc	64 ± 10bc	55 ± 16abc
TP	7135 ± 5011cdef	6302 ± 1405bcdef	7985 ± 2842f
pH	5.25 ± 0.18a	6.05 ± 0.09cdef	5.55 ± 0.28ab
Moisture (%)	87.8 ± 0.4bcde	84.7 ± 0.6ab	84.1 ± 2.8a
Wet weight (g)	22.2 ± 13.5	117.9 ± 44.3	150.6 ± 19.0

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P < 0.05).

-, Not detected.

Table 1.4 Free amino acids, extractive nitrogen (EN) and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the leaf of *Undaria pinnatifida* from Otsuchi in Japan

Month	January (Early)	January (Middle)	January (End)	February (Early)	February (Middle)	February (End)	March (Middle)	March (End)	April (End)	(mg / 100 g dry matter)
Phosphoserine	18 ± 7abcd	16 ± 5abcd	12 ± 2abc	9 ± 1a	19 ± 2abcd	20 ± 1abcd	27 ± 9cd	28 ± 14abcd	30 ± 13abcd	
Taurine	9 ± 1abc	9 ± 3abc	8 ± 1abc	6 ± 3abc	6 ± 1abc	6 ± 3abc	6 ± 4abc	8 ± 8abc	7 ± 3abc	
Phosphoethanolamine	4 ± 1abcd	10 ± 2bedef	9 ± 2cdef	7 ± 1abedef	5 ± 3abcd	9 ± 2bcdef	9 ± 8bedef	7 ± 6abcd	11 ± 9def	
Aspartic acid	80 ± 16abcd	59 ± 19abc	35 ± 8ab	86 ± 20abcd	37 ± 3ab	80 ± 32abcd	73 ± 22abede	75 ± 28abcde	67 ± 27abede	
Threonine	9 ± 3abed	8 ± 2abcd	7 ± 1ab	8 ± 2abc	17 ± 1cde	10 ± 0abed	9 ± 1abed	11 ± 1abede	17 ± 10ede	
Serine	22 ± 1ab	31 ± 12abc	25 ± 3ab	31 ± 13abc	26 ± 2abc	28 ± 11abc	18 ± 5a	21 ± 4ab	27 ± 9abc	
Asparagine	10 ± 9a	21 ± 19abc	36 ± 8abcde	40 ± 9abcd	21 ± 1abc	26 ± 3abcd	30 ± 11abede	39 ± 12abedf	39 ± 8abedef	
Glutamic acid	291 ± 69abc	452 ± 84abc	397 ± 82abc	412 ± 63abc	427 ± 46abc	462 ± 45abc	313 ± 58abc	317 ± 36abc	272 ± 19abc	
Glutamine	59 ± 9a	149 ± 104abc	112 ± 20abc	147 ± 51abc	138 ± 13abc	123 ± 26abc	122 ± 73abc	128 ± 31abc	124 ± 28abc	
Sarcosine	-	5 ± 8a	3 ± 2a	-	-	-	-	10 ± 10ab	22 ± 16b	
α-Aminoadipic acid	10 ± 3b	-	3 ± 5ab	-	-	7 ± 6ab	8 ± 7ab	3 ± 5ab	-	
Glycine	35 ± 21a	28 ± 20a	24 ± 4a	15 ± 15a	24 ± 3a	11 ± 5a	9 ± 3a	121 ± 65abcd	95 ± 19abede	
Alanine	409 ± 109ab	1001 ± 502abcd	702 ± 80abc	821 ± 359abed	1323 ± 144abcd	832 ± 96abcd	526 ± 298ab	539 ± 108ab	625 ± 309abc	
Citrulline	10 ± 7ab	4 ± 6ab	7 ± 2ab	17 ± 19ab	-	6 ± 11ab	5 ± 4ab	33 ± 1ab	48 ± 15abc	
α-Aminobutyric acid	4 ± 6ab	2 ± 3ab	2 ± 2ab	0 ± 1a	1 ± 1a	1 ± 1ab	-	7 ± 5ab	43 ± 52b	
Valine	15 ± 6abcd	17 ± 5abcd	11 ± 3abc	9 ± 0ab	14 ± 1abcd	17 ± 2abed	9 ± 2ab	14 ± 6abcd	14 ± 5abed	
Cystine	6 ± 2abc	-	6 ± 6abc	5 ± 5abc	5 ± 9abc	-	9 ± 8abc	16 ± 8abc	18 ± 17abc	
Methionine	9 ± 12	2 ± 3	4 ± 1	-	-	-	-	1 ± 2	-	
Cystathione	28 ± 20a	20 ± 5a	7 ± 11a	25 ± 22a	23 ± 6a	27 ± 9a	23 ± 11a	73 ± 25bc	75 ± 17c	
Isoleucine	7 ± 4a	6 ± 2a	7 ± 2a	2 ± 1a	8 ± 1a	9 ± 2a	4 ± 3a	10 ± 7a	9 ± 9a	
Leucine	5 ± 4	3 ± 5	3 ± 3	3 ± 1	4 ± 1	7 ± 2	2 ± 2	5 ± 3	4 ± 3	
Tyrosine	10 ± 11	2 ± 3	-	-	-	-	4 ± 4	10 ± 4	7 ± 5	
β-Alanine	1 ± 2	6 ± 6	9 ± 2	3 ± 3	6 ± 6	21 ± 3	5 ± 2	8 ± 5	3 ± 3	
Phenylalanine	11 ± 6	2 ± 3	4 ± 4	2 ± 2	5 ± 1	8 ± 3	8 ± 6	11 ± 6	8 ± 2	
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-	1 ± 1	-	
Ethanol amine	-	-	-	-	-	-	1 ± 1a	-	-	
Ornithine	2 ± 2abc	3 ± 1abc	2 ± 1abc	1 ± 1ab	-	6 ± 1c	3 ± 0bc	3 ± 3abc	1 ± 2abc	
Histidine	-	-	-	-	-	3 ± 3	1 ± 2	3 ± 2	1 ± 2	
Lysine	7 ± 5abcd	6 ± 1abcd	4 ± 2abede	8 ± 3cdef	8 ± 2bcdef	11 ± 2ef	9 ± 1cdef	11 ± 4def	13 ± 8ef	
Tryptophan	2 ± 3	-	-	-	-	-	2 ± 3	-	-	
Arginine	2 ± 3abc	-	3 ± 3abc	2 ± 2abc	4 ± 3abc	6 ± 5abc	3 ± 3abc	8 ± 5abc	3 ± 2abc	
Proline	-	100 ± 83ab	79 ± 49ab	30 ± 11ab	148 ± 42abc	49 ± 26ab	37 ± 35ab	31 ± 14ab	42 ± 10ab	
<b>TOTAL</b>	<b>1074 ± 187a</b>	<b>1960 ± 805abcd</b>	<b>1523 ± 28ab</b>	<b>1689 ± 541abc</b>	<b>2268 ± 119abcd</b>	<b>1787 ± 161abc</b>	<b>1274 ± 466a</b>	<b>1552 ± 142abc</b>	<b>1623 ± 356abc</b>	
Extractive nitrogen	292 ± 42a	462 ± 184abcd	377 ± 54abc	431 ± 118abcd	557 ± 28abcd	501 ± 82abcd	426 ± 63abcd	548 ± 80abcd	743 ± 43cd	
EN recovery (%)	49 ± 10abc	59 ± 9abc	57 ± 10abc	56 ± 13abc	58 ± 4abc	50 ± 6abc	40 ± 10ab	41 ± 3ab	32 ± 7a	
TP (μmol/100g dry matter)	1725 ± 102abcd	1517 ± 354abede	812 ± 118ab	767 ± 440ab	1305 ± 242abcd	1536 ± 570abcd	1612 ± 425abede	873 ± 285ab	3425 ± 3167def	
pH	6.29 ± 0.25def	6.36 ± 0.21ef	6.45 ± 0.16f	6.16 ± 0.10def	5.97 ± 0.16bcdef	5.96 ± 0.10bcdef	6.05 ± 0.15cdef	5.97 ± 0.11bcdef	5.58 ± 0.21abc	
Moisture (%)	88.0 ± 0.5bcde	89.9 ± 0.4de	89.2 ± 0.3cde	88.3 ± 1.0bcde	88.6 ± 0.8cde	89.2 ± 0.6cde	88.1 ± 0.7bcde	85.7 ± 1.0abc	89.1 ± 1.6ede	
Total length (cm)	63.9 ± 4.7a	78.3 ± 7.1a	84.5 ± 8.0a	90.0 ± 3.5a	98.5 ± 5.7a	144.0 ± 8.4b	182.2 ± 16.0b	227.8 ± 25.4c	244.8 ± 17.6c	
Wet weight (g)	16.0 ± 2.6a	37.0 ± 3.6ab	41.3 ± 3.1ab	46.7 ± 2.5ab	49.0 ± 3.5ab	135.0 ± 7.9b	312.0 ± 22.3c	558.7 ± 51.5d	1098.7 ± 80.3e	

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P &lt; 0.05).

-, Not detected.

Table 1.5 Free amino acids, extractive nitrogen (EN) and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the stalk of *Undaria pinnatifida* from Otsuchi in Japan

(mg / 100 g dry matter)

Month	January (Early)	January (Middle)	January (End)	February (Early)	February (Middle)	February (End)	March (Middle)	March (End)
Phosphoserine	26 ± 2cd	18 ± 5abed	24 ± 8bcd	17 ± 6abed	28 ± 4d	29 ± 3abed	22 ± 5abcd	11 ± 4ab
Taurine	9 ± 2abc	4 ± 0abc	10 ± 3abed	6 ± 2abc	3 ± 3ab	6 ± 1abe	1 ± 2a	4 ± 1ab
Phosphoethanolamine	1 ± 1abc	-	3 ± 1abcde	4 ± 1abcdef	-	-	-	1 ± 1ab
Aspartic acid	173 ± 20efgh	139 ± 56abedefgh†	189 ± 45gh	154 ± 7defgh	137 ± 42abedefgh	159 ± 43defgh	137 ± 28abedefgh	124 ± 13abedefgh
Threonine	8 ± 0abed	8 ± 1abc	9 ± 1abcd	9 ± 1abed	10 ± 2abede	13 ± 3abede	7 ± 2a	10 ± 2abed
Serine	30 ± 2abc	20 ± 6ab	27 ± 2abc	27 ± 2abc	24 ± 4ab	26 ± 7ab	17 ± 4a	24 ± 4ab
Asparagine	40 ± 8abedef	36 ± 7abede	59 ± 11defgh	64 ± 4defgh	52 ± 3defgh	49 ± 8abedefgh	55 ± 12defgh	84 ± 15hij
Glutamic acid	503 ± 40abc	468 ± 162abc	559 ± 147c	531 ± 111bc	390 ± 30abc	495 ± 96abc	304 ± 74abc	297 ± 73abc
Glutamine	78 ± 33a	79 ± 25a	124 ± 29abc	71 ± 2a	86 ± 33ab	55 ± 10a	49 ± 20a	61 ± 7a
Sarcosine	-	-	-	-	-	-	-	-
α-Aminoadipic acid	5 ± 4ab	-	3 ± 5ab	1 ± 2ab	3 ± 5ab	8 ± 2ab	6 ± 5ab	3 ± 2ab
Glycine	78 ± 37abed	34 ± 26a	67 ± 35abed	141 ± 67abede	59 ± 13ab	118 ± 80abede	368 ± 50de	261 ± 151cde
Alanine	810 ± 227abed	721 ± 355abc	1214 ± 405abedef	922 ± 341abede	1012 ± 236abedef	737 ± 187abc	349 ± 146a	591 ± 190ab
Citrulline	6 ± 2ab	2 ± 2ab	7 ± 1ab	-	-	-	-	1 ± 1a
α-Aminobutyric acid	-	1 ± 1a	1 ± 0a	-	-	2 ± 2ab	2 ± 1ab	2 ± 0ab
Valine	14 ± 2abed	17 ± 0abed	8 ± 2ab	9 ± 1ab	12 ± 1abed	19 ± 4abed	15 ± 3abed	8 ± 2ab
Cystine	4 ± 3ab	3 ± 6ab	0 ± 0a	-	-	-	-	-
Methionine	4 ± 4	3 ± 2	7 ± 12	-	-	-	-	-
Cystathione	26 ± 8a	27 ± 5a	10 ± 9a	11 ± 10a	26 ± 5a	38 ± 10ab	32 ± 2a	7 ± 8a
Isoleucine	4 ± 2a	3 ± 3a	11 ± 11a	3 ± 4a	5 ± 1a	9 ± 4a	6 ± 4a	5 ± 4a
Leucine	-	-	-	-	-	4 ± 4	1 ± 2	1 ± 1
Tyrosine	2 ± 3	-	1 ± 1	4 ± 7	2 ± 4	3 ± 6	-	1 ± 2
β-Alanine	2 ± 3	6 ± 7	6 ± 3	9 ± 6	15 ± 1	21 ± 7	12 ± 6	7 ± 5
Phenylalanine	5 ± 4	1 ± 3	3 ± 3	6 ± 2	6 ± 2	12 ± 15	5 ± 5	5 ± 5
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethanol amine	12 ± 7ab	10 ± 3ab	18 ± 6b	12 ± 3ab	15 ± 2b	12 ± 3ab	11 ± 1ab	9 ± 1ab
Ornithine	1 ± 1ab	2 ± 2abc	1 ± 1abe	-	1 ± 2abc	5 ± 2c	4 ± 1c	-
Histidine	-	-	-	-	-	-	1 ± 2	-
Lysine	6 ± 0abedef	6 ± 1abedef	4 ± 1abede	5 ± 1abedef	5 ± 1abedef	7 ± 2abedef	6 ± 1abedef	5 ± 1abedef
Tryptophan	-	-	-	-	-	-	-	-
Arginine	4 ± 6abc	6 ± 5abc	12 ± 3abc	8 ± 1abc	6 ± 5abc	8 ± 1abc	6 ± 6abc	10 ± 6abc
Proline	161 ± 18abc	118 ± 56ab	190 ± 29abc	159 ± 55abc	156 ± 80abc	142 ± 32abc	69 ± 80ab	148 ± 65abc
<b>TOTAL</b>	<b>2011 ± 355abede</b>	<b>1732 ± 663abc</b>	<b>2569 ± 665abedef</b>	<b>2174 ± 489abede</b>	<b>2053 ± 341abedef</b>	<b>1977 ± 294abcd</b>	<b>1484 ± 332ab</b>	<b>1679 ± 196abc</b>
Extractive nitrogen	497 ± 73abedef	321 ± 91ab	592 ± 115abedefg	505 ± 138abedef	525 ± 88abedef	583 ± 54abedefg	365 ± 132abc	446 ± 74abede
EN recovery (%)	55 ± 4abc	72 ± 7c	60 ± 6abc	61 ± 4abc	55 ± 7abc	47 ± 8abe	62 ± 10bc	56 ± 5abc
TP (μmol/100g dry matter)	506 ± 50a	361 ± 74a	607 ± 152a	348 ± 31a	715 ± 238a	444 ± 96a	450 ± 44a	553 ± 66a
pH	-	-	-	-	6.31 ± 0.03def	6.30 ± 0.05def	6.33 ± 0.09def	6.12 ± 0.05def
Moisture (%)	90.0 ± 0.2de	89.9 ± 0.7de	91.0 ± 0.3de	90.0 ± 0.4de	91.2 ± 0.5de	91.2 ± 0.5de	90.9 ± 0.1de	90.1 ± 0.7de

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P &lt; 0.05).

- Not detected.

**Table 1.6 Free amino acids, extractive nitrogen (EN) and EN recovery in extracts, and the values of total polyphenol, moisture, pH of the leaf of *Undaria pinnatifida* from Otsuchi in Japan**

(mg / 100 g dry matter)

Month	March (Middle)	March (End)	May (End)
Phosphoserine	24 ± 0bcd	18 ± 2abed	24 ± 8bcd
Taurine	6 ± 1abc	7 ± 2abc	9 ± 2abc
Phosphoethanolamine	2 ± 2abcde	2 ± 0abcde	3 ± 1abcdef
Aspartic acid	180 ± 28fgh	171 ± 70defgh	159 ± 49cdefgh
Threonine	12 ± 2abcde	9 ± 2abed	17 ± 4cde
Serine	41 ± 10abcd	41 ± 16abcd	70 ± 18de
Asparagine	112 ± 19defghij	82 ± 28ghij	136 ± 44hij
Glutamic acid	252 ± 42abc	190 ± 10a	251 ± 22abc
Glutamine	82 ± 20ab	71 ± 24a	145 ± 43abc
Sarcosine	-	-	-
α-Aminoadipic acid	-	-	-
Glycine	292 ± 64e	378 ± 172de	349 ± 75de
Alanine	1545 ± 471abcdef	1449 ± 299abcdef	1966 ± 413ef
Citrulline	-	126 ± 114c	-
α-Aminobutyric acid	17 ± 15ab	18 ± 16ab	-
Valine	16 ± 2abed	11 ± 4abc	18 ± 7abcd
Cystine	41 ± 12bc	21 ± 19abc	42 ± 22c
Methionine	13 ± 8	3 ± 5	10 ± 3
Cystathionine	176 ± 92abcd	151 ± 107abed	183 ± 73abed
Isoleucine	82 ± 21b	53 ± 62ab	86 ± 9b
Leucine	-	22 ± 37	2 ± 3
Tyrosine	-	5 ± 4	-
β-Alanine	-	2 ± 3	-
Phenylalanine	11 ± 2	5 ± 5	11 ± 5
β-Aminobutyric acid	-	2 ± 3	-
Ethanol amine	9 ± 3ab	4 ± 1ab	3 ± 2ab
Ornithine	-	-	-
Histidine	-	-	-
Lysine	1 ± 2abcd	1 ± 1ab	-
Tryptophan	-	-	-
Arginine	3 ± 5abc	2 ± 3bc	-
Proline	160 ± 39abc	131 ± 34abc	100 ± 23ab
<b>TOTAL</b>	<b>3078 ± 647bcdef</b>	<b>2975 ± 827abcdef</b>	<b>3584 ± 566def</b>
Extractive nitrogen	859 ± 198bcdefgh	855 ± 237bcdefgh	1093 ± 298gh
EN recovery (%)	53 ± 6abc	54 ± 5abc	50 ± 5abc
TP (μmol/100g dry matter)	7556 ± 4222ef	4609 ± 727abcdef	3837 ± 1341abcdef
pH	5.91 ± 0.03bcde	5.89 ± 0.08bcde	5.93 ± 0.08bcde
Moisture (%)	87.3 ± 0.4abcd	86.1 ± 1.5abc	85.9 ± 2.4abc
Wet weight (g)	11.6 ± 1.7a	68.0 ± 7.6a	169.6 ± 46.9b

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

Values in rows followed by different superscript letters are significantly different (P < 0.05).

-, Not detected.

Table 1.7 Free amino acids in extracts and the values of moisture of the various products of *Undaria pinnatifida*

	Dried <i>U. pinnatifida</i> of leaf from Miyagi	Dried <i>U. pinnatifida</i> of stalk from Miyagi	Boiled leaf of <i>U. pinnatifida</i> from Iwate	Boiled stalk of <i>U. pinnatifida</i> from Iwate	Frozen leaf of <i>U. pinnatifida</i> after treating with calcium hydroxide	Frozen stalk of <i>U. pinnatifida</i> after treating with calcium hydroxide	(mg / 100 g dry matter)
Phosphoserine	20 ± 3	16 ± 2	55 ± 21	79 ± 11	23 ± 8		35 ± 6
Taurine	7 ± 1	7 ± 1	2 ± 2	4 ± 3	-		10 ± 2
Phosphoethanolamine	-	-	1 ± 1	1 ± 1	-		-
Aspartic acid	13 ± 2	26 ± 11	32 ± 9	81 ± 42	1 ± 3		17 ± 5
Threonine	5 ± 1	5 ± 2	3 ± 1	6 ± 2	1 ± 2		4 ± 4
Serine	15 ± 3	16 ± 5	8 ± 2	16 ± 8	11 ± 7		13 ± 3
Asparagine	24 ± 5	38 ± 18	13 ± 4	32 ± 19	-		42 ± 83
Glutamic acid	91 ± 18	171 ± 85	127 ± 32	366 ± 215	16 ± 6		75 ± 53
Glutamine	50 ± 10	42 ± 11	13 ± 3	33 ± 19	-		1 ± 3
Sarcosine	-	-	-	-	-		-
α-Amino adipic acid	-	2 ± 2	-	-	-		-
Glycine	25 ± 5	46 ± 29	10 ± 3	14 ± 6	13 ± 4		47 ± 48
Alanine	275 ± 51	322 ± 132	232 ± 55	598 ± 390	81 ± 23		373 ± 156
Citrulline	5 ± 5	1 ± 2	-	-	-		-
α-Aminobutyric acid	-	2 ± 1	-	-	-		-
Valine	22 ± 9	16 ± 2	10 ± 1	13 ± 4	17 ± 5		18 ± 2
Cystine	-	1 ± 3	5 ± 0	4 ± 3	6 ± 6		9 ± 10
Methionine	-	1 ± 1	3 ± 1	2 ± 2	16 ± 23		30 ± 18
Cystathionine	47 ± 22	30 ± 3	11 ± 1	20 ± 9	8 ± 18		9 ± 19
Isoleucine	9 ± 6	3 ± 4	-	2 ± 4	-		5 ± 5
Leucine	8 ± 6	5 ± 2	-	-	-		1 ± 2
Tyrosine	7 ± 4	5 ± 1	-	3 ± 6	-		-
β-Alanine	14 ± 10	6 ± 4	-	-	1 ± 3		13 ± 10
Phenylalanine	5 ± 3	5 ± 1	-	2 ± 4	-		-
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-	-		-
Ethanol amine	9 ± 2	6 ± 1	1 ± 1	3 ± 4	-		4 ± 5
Ornithine	4 ± 2	0 ± 1	1 ± 1	-	3 ± 4		9 ± 1
Histidine	1 ± 3	2 ± 2	-	-	-		-
Lysine	4 ± 2	0 ± 1	2 ± 2	1 ± 3	-		2 ± 5
Tryptophan	-	-	-	-	-		-
Arginine	-	1 ± 2	-	-	-		-
Proline	61 ± 13	77 ± 32	26 ± 11	69 ± 59	-		12 ± 27
TOTAL	720 ± 152	853 ± 326	555 ± 135	1349 ± 774	199 ± 54		730 ± 296
Moisture (%)	93.0 ± 0.5	86.8 ± 1.6	93.4 ± 0.3	93.2 ± 1.2	95.2 ± 0.8		94.4 ± 1.1

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

-, Not detected.

Table 1.8 Free amino acids in extracts and the values of moisture of the various products of *Undaria pinnatifida*

(mg / 100 g dry matter)

	Boiled and salted <i>U. pinnatifida</i> form Iwate	Boiled and salted <i>U. pinnatifida</i> form China	Dried cut <i>U. pinnatifida</i> form Iwate	Dried cut <i>U. pinnatifida</i> form China
Phosphoserine	59 ± 8	54 ± 7	47 ± 26	70 ± 8
Taurine	-	-	-	-
Phosphoethanolamine	-	-	-	-
Aspartic acid	-	-	-	-
Threonine	-	-	-	-
Serine	2 ± 2	3 ± 2	-	1 ± 2
Asparagine	-	-	-	-
Glutamic acid	2 ± 2	-	-	1 ± 2
Glutamine	1 ± 3	-	-	-
Sarcosine	-	-	-	-
α-Aminoadipic acid	-	-	-	-
Glycine	3 ± 1	5 ± 0	4 ± 3	2 ± 3
Alanine	10 ± 2	14 ± 2	8 ± 4	18 ± 5
Citrulline	-	-	-	-
α-Aminobutyric acid	-	-	-	-
Valine	11 ± 2	12 ± 1	21 ± 9	15 ± 9
Cystine	5 ± 5	-	-	-
Methionine	7 ± 16	13 ± 15	2 ± 4	7 ± 15
Cystathionine	26 ± 15	13 ± 18	62 ± 31	30 ± 25
Isoleucine	-	-	-	-
Leucine	-	-	-	-
Tyrosine	-	-	-	-
β-Alanine	2 ± 2	12 ± 10	25 ± 12	22 ± 7
Phenylalanine	-	-	-	-
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-
Ethanol amine	-	-	-	-
Ornithine	-	-	-	-
Histidine	-	-	-	-
Lysine	-	-	-	-
Tryptophan	-	-	-	-
Arginine	-	-	-	-
Proline	-	-	-	-
<b>TOTAL</b>	<b>129 ± 11</b>	<b>126 ± 13</b>	<b>168 ± 63</b>	<b>165 ± 17</b>
Moisture (%)	94.2 ± 0.5	94.3 ± 0.9	96.5 ± 0.5	95.2 ± 0.7

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

- Not detected.

Table 1.9 Free amino acids in extracts and the values of moisture of the various sporophyll products of *Undaria pinnatifida*

(mg / 100 g dry matter)

	Frozen sporophyll of <i>U. pinnatifida</i> from Miyagi ①	Frozen sporophyll of <i>U. pinnatifida</i> from Miyagi ②	Boiled and frozen sporophyll of <i>U. pinnatifida</i> from Miyagi ①	Boiled and frozen sporophyll of <i>U. pinnatifida</i> from Miyagi ②
Phosphoserine	29 ± 2	22 ± 3	25 ± 3	28 ± 10
Taurine	27 ± 4	23 ± 3	12 ± 1	11 ± 2
Phosphoethanolamine	-	-	-	-
Aspartic acid	220 ± 18	194 ± 49	74 ± 8	41 ± 11
Threonine	16 ± 3	16 ± 2	11 ± 0	6 ± 2
Serine	49 ± 3	71 ± 7	30 ± 5	14 ± 4
Asparagine	94 ± 41	113 ± 12	40 ± 5	21 ± 14
Glutamic acid	345 ± 74	356 ± 56	58 ± 18	72 ± 27
Glutamine	93 ± 52	171 ± 20	67 ± 22	14 ± 12
Sarcosine	-	-	-	-
α-Amino adipic acid	-	-	-	-
Glycine	372 ± 62	221 ± 77	77 ± 16	27 ± 9
Alanine	1486 ± 193	2013 ± 92	718 ± 113	283 ± 150
Citrulline	34 ± 59	-	-	-
α-Aminobutyric acid	8 ± 13	-	-	-
Valine	14 ± 6	14 ± 1	12 ± 1	11 ± 1
Cystine	31 ± 15	15 ± 13	22 ± 2	17 ± 3
Methionine	4 ± 4	4 ± 3	8 ± 0	3 ± 5
Cystathionine	167 ± 79	105 ± 44	97 ± 11	47 ± 15
Isoleucine	78 ± 12	73 ± 13	54 ± 2	18 ± 16
Leucine	3 ± 6	1 ± 2	-	2 ± 3
Tyrosine	-	2 ± 4	-	-
β-Alanine	-	-	-	-
Phenylalanine	17 ± 4	12 ± 3	-	-
β-Aminobutyric acid	-	-	-	-
Ethanol amine	17 ± 10	18 ± 5	5 ± 0	2 ± 3
Ornithine	-	-	-	-
Histidine	-	-	-	-
Lysine	7 ± 2	5 ± 1	-	-
Tryptophan	-	-	-	-
Arginine	15 ± 2	12 ± 1	-	-
Proline	84 ± 33	52 ± 4	37 ± 13	15 ± 13
<b>TOTAL</b>	<b>3209 ± 408</b>	<b>3512 ± 364</b>	<b>1347 ± 130</b>	<b>630 ± 277</b>
Moisture (%)	85.2 ± 0.4	82.8 ± 0.3	84.9 ± 1.2	84.6 ± 2.0

Each value was expressed as mean ± standard deviation (n = 3).

-, Not detected.

## 第2章 生ワカメの貯蔵条件による成分変化

### 2.1 序言

近年, 1~2月に収穫される『早採りワカメ』と呼ばれる生ワカメの需要が増加している。一般的に流通しているのは全長 1.5 m 以下の成長途上の生ワカメであり, 湯通し塩蔵ワカメの原料には通常 2~3 m に成長した原藻を用いるのが一般的である。効率的な成長を促すために養殖ロープから間引いたワカメは, 『間引きワカメ』と呼ばれ, 茎が細くて軟らかく丸ごと食べられ, 加熱後の風味や食感が良いために旬限定の人気食材として注目されている。この『早採りワカメ』は生産量が少なく, 産地のみで消費されていたが, 近年の流通技術の発達により, 岩手および宮城の両県から首都圏等に出荷されるようになった。早採りワカメを専門に養殖する動きも見られ, これを原料とした湯通し塩蔵ワカメも販売されている。『生ワカメ』という表現は, ワカメ業界では, 漁協等から出荷された湯通し塩蔵ワカメに 10%以上の食塩を添加した湯通し塩蔵ワカメの包装製品を意味する(西澤, 2006)。一方, 本研究で取り扱う生ワカメは, 収穫直後の何も加工していないワカメである。

生ワカメの加熱後の味は, 湯通し塩蔵品やそれを原料とした即席乾燥ワカメ(カットワカメ)と比べて極めて濃厚であり, コリコリとした食感を持つ中肋(茎)も丸ごと食べられることが特徴である。近年, 潰物や珍味等の需要の急激な増加により, 湯通し塩蔵加工された中肋の価格は, 2000 年以降上昇し, 2005 年には 2000 年の価格の約 3 倍になり, 湯通し塩蔵ワカメ(芯抜き 1 等)の価格の 1/3 にまで高騰した(西澤, 2006)。生ワカメの消費期限は冷蔵貯蔵では 3~4 日と非常に短く, 加熱処理後の風味や緑色の劣化が顕著であることから, 首都圏より遠方へ出荷する際に大きな障害となっている。そのために, 生産現場からも鮮度保持技術開発の要望が強くなっている。また, 緒言で述べたように, 湯通し塩蔵ワカメの大規模な生産現場では, 収穫したワカメが加工されるまでに長時間を要し, 生ワカメ中の Chl a の劣化が懸念され, 最適な貯蔵法が必要とされている。そこで, 本研究では, 緑色が鮮やかな高品質な湯通し塩蔵ワカメを製造することと, 高鮮度な早採り生ワカメを全国に出荷することを目的として, 生ワカメの最適な貯蔵法について検討することとした。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料

岩手県宮古市および大槌町で 2005 年 1 月下旬から 2 月中旬に採取された養殖ワカメ（全長 1.0~1.2 m）を試料とし、仮根を除去して用いた。

### 2.2.2 生ワカメの貯蔵

生ワカメの冷蔵および氷蔵による貯蔵試験は以下のように行った。すなわち、(i) 試料 300 g を厚さ 0.03 mm のポリエチレン製袋 (280 mm×410 mm) に入れた後に口を閉じ、含気条件下において-3, 0 および 7 °C で遮光しながら 8~9 日間の氷蔵貯蔵および冷蔵貯蔵を行った。(ii) 試料 300 g を発泡スチロール製容器に入れた海水をシャーベット状にした-2.6°C の海水凍結粉碎氷（以下海水スラリー氷と示す）6 kg に浸漬し、容器の蓋を閉じて遮光しながら、0°C で 9 日間氷蔵貯蔵を行った。貯蔵中における容器内の海水スラリー氷の温度は、貯蔵初期の-2.6°C から 9 日間貯蔵後には-1.0°C に上昇した。海水スラリー氷は、濾過した殺菌冷却海水を直径 80 cm のステンレス製容器に入れて、1 時間毎に表面に生じた氷を粉碎しながら、-25°C の冷凍庫内で 4 時間かけて手作業で調製し、およそその氷と海水の比率は 1:1 であった。(iii) 試料 300 g をナイロン-ポリエチレン-ナイロンの 3 重構造からなるガス充填用袋 (110×400 mm, 四国化工株式会社製) に入れて真空包装後、直ちに純酸素ガス約 3 L を充填し、遮光しながら 0°C で 8 日間冷蔵貯蔵を行った。(iv) 試料 300 g を上記のガス充填用袋に入れ、濾過した殺菌冷却海水約 2.5 L を入れてから口を閉じ（約 0.5 L の空気が混入）、遮光しながら 0°C で 8 日間冷蔵貯蔵を行った。(v) 試料 300 g を上記のガス充填用袋に入れ、濾過した殺菌冷却海水 2 L を入れてから空気を抜きながら口を閉じ、約 1 L の純酸素ガスを充填し、遮光しながら-3 および 0°C で 8 日間氷蔵および冷蔵貯蔵を行った。

以上(i)~(v)の条件で貯蔵した生ワカメの Chl a およびフェオフォルバイド a (Pheide a) 等のクロロフィル a の誘導体、 $\beta$ -カロテン、pH、アルギン酸の分子量およびその分子量分布の変化を調べた。

### 2.2.3 水分の測定

試料の水分は第 1 章 (1.2.2) と同様に測定した。

### 2.2.4 pH の測定

生ワカメの pH は、第 1 章 (1.2.6) と同様に測定した。すなわち、葉状体 5 g に蒸留水 45 mL を加え、IKA-Ultra Turrax T25 ホモジナイザー (IKA ジャパン株式会社製) で 30 秒

間粉碎し、2分間攪拌後に粉碎物のpHを測定した。

### 2.2.5 色素の抽出ならびに定量

色素の抽出は山内らの方法に従った (Yamauchi and Watada, 1998b)。すなわち、約1 gの生ワカメ葉状体を5 mLの冷90%アセトン中で乳鉢と乳棒を用いてすり潰した。抽出した色素液を、濾紙No-5A (東洋濾紙製) で濾過し、メスフラスコに回収した。残渣の色が白色になるまで同様の操作を繰り返し、最終的に50 mLに定容した。抽出液中の色素成分は、遠藤ら (1998) および千葉 (1998) の方法に準じ、高速液体クロマトグラフLC-2000 (日本分光株式会社製、以下、日本分光製と記す) を用い、Shodex F-511カラム (昭和电工株式会社製、以下、昭和电工製と記す、4.6 mm ID × 250 mm), カラム温度30°Cにおいて、アセトン:メタノール:水(50:45:5)を移動相として用い、流速1.0 mL/minで分析した。FP-1520S 蛍光検出器 (Ex 420 nm, Em 660 nm) (日本分光製) を用いてクロロフィルaおよびその関連物質を測定し、UV-2070紫外可視検出器 (日本分光製) を用いて452 nmでβ-カロテンを測定した。Chl a, Pheide a, Phy aおよびβ-カロテン標準品 (和光純薬工業株式会社製、以下、和光純薬製と記す) を用いて調製した検量線より、各々の濃度を算出した。

### 2.2.6 アルギン酸の分子量およびその分子量分布の測定

生ワカメ葉体中のアルギン酸は Haug and Smidsrød (1965) の方法に準じて抽出し、鈴木ら (1993b) の方法に準じて、アルギン酸の分子量を測定した。生ワカメ 1 g に 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (試薬特級、和光純薬製) 30 mL を加え、低温 (5°C) で 24 時間攪拌し、アルギン酸を溶出させた。13,590 g (9,000 rpm) で 10 分間の遠心分離を行った後、減圧濾過を行った。ここで濾液に 3 N の HCl (試薬特級、和光純薬製) 6 mL を加えて酸処理を行い、炭酸を除去した。この抽出液の一部をメンブランフィルター (Cellulose Acetate, 0.45 μm, 東洋濾紙株式会社製) に通し、高速液体クロマトグラフィーでアルギン酸の分子量を測定した。分析条件は以下の通りである。アルギン酸の分子量 (M<sub>w</sub>) およびその分子量分布 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, M<sub>n</sub> は数平均分子量を示す) の測定は、高速液体クロマトグラフ LC-900 (日本分光製) を用い、Shodex GF-7MHQ カラム (昭和电工製、7.6 mm ID × 300 mm), Shodex GF-1G7B ガードカラム (昭和电工製、7.6 × 50 mm), カラム温度 40°Cにおいて、50 mM NaNO<sub>3</sub>を移動相として用い、流速 0.5 mL/min で分析した。RI-930 示差屈折検出器 (日本分光製) を用い、プルラン標準品 (Shodex standard P-82, 昭和电工製) の検量線より、分子量解析ソフトウ

エア BORWIN-GPC (日本分光製) により分子量を算出した。分子量分布の広さは、 $M_w$  (重量平均分子量) /  $M_n$  (数平均分子量) によってある程度推測できるので、同解析ソフトウェアによりこの値を算出した。

### 2.2.7 統計処理

分析は 5 回行い、結果は平均値士標準偏差で示した。有意差は、第 1 章 (1.2.8) と同様に検定した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 クロロフィル a 含量の変化

生ワカメの Chl a 含量の貯蔵中の変化を Fig. 2-1(A～D) に示す。含気条件下での冷蔵貯蔵においては、7°C では Chl a は 3 日目以降有意に減少し、貯蔵前に 716 mg/100 g DM であったが、8 日後には 92 mg/100 g DM となった。これに対し、0°C では Chl a 含量に有意な変化は認められなかった。Fig. 2-1B に示したように、-2.6°C 海水スラリー氷による氷蔵貯蔵および含気条件下での-3°C 氷蔵貯蔵を比較したところ、Chl a 含量は 9 日目でも 430～630 mg/100 g DM であり、有意な含量変化は認められなかった。Fig. 2-1C には、0°C における酸素充填冷蔵貯蔵ならびに海水浸漬下での冷蔵貯蔵 (以下海水浸漬冷蔵貯蔵と示す) 中の Chl a 含量の変化を示した。酸素充填冷蔵貯蔵では、8 日目においても Chl a 含量は変化せず、590～730 mg/100 g DM であったが、海水浸漬冷蔵貯蔵では、3 日目以降 Chl a 含量は有意に減少し、貯蔵前の 592 mg/100 g DM から 8 日目には 321 mg/100 g DM へと半減した。Fig. 2-1D に示したように、生ワカメを海水に浸漬した後に酸素を封入した 0°C 冷蔵貯蔵 (以下、海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵と示す) では、Chl a 含量は有意に減少し、貯蔵前の 570 mg/100 g DM から 8 日後には 241 mg/100 g DM へと大きく変化した。一方、-3°C における海水浸漬酸素封入氷蔵貯蔵では、Chl a 含量の有意な変化は認められず、8 日後においても 420 mg/100 g DM であった。

以上の結果をまとめると、含気条件下冷蔵貯蔵における Chl a 含量の減少は貯蔵温度に依存し、貯蔵温度が高いほどその減少は大きくなつた。0°C の酸素充填冷蔵貯蔵、含気条件下での-3°C 氷蔵貯蔵および-2.6°C 海水スラリー氷蔵貯蔵においては、貯蔵中に Chl a の減少は見られなかった。海水浸漬冷蔵貯蔵では、酸素の有無に関わらず Chl a 含量は有意に減少し、酸素添加の影響は認められなかった。Chl a 含量の減少は、含気、酸素封入、海水ス

ラリー氷浸漬、海水浸漬および海水浸漬酸素封入条件下などの貯蔵条件に依存し、同じ条件の場合には、貯蔵温度に依存した。

Yamauchi and Watada (1998b) の報告では、ブロッコリー花蕾の 10 ppm エチレン含有含気貯蔵において Chl a の分解は促進され、一方、CA 貯蔵 (control atmosphere storage) (10 % CO<sub>2</sub>+1 % O<sub>2</sub>+89% N<sub>2</sub>, v/v) において Chl a の分解は抑制された。Maeda *et al.* (1998) も、エチレン処理したウンシュウミカン (*Citrus unshiu* Marc. cv. Nichinan No. 1) 果皮のクロロフィル含量は、貯蔵中に顕著に減少したことを報告している。野菜や果物では、貯蔵中の呼吸を抑制し、貯蔵性を向上させるために CO<sub>2</sub> を用いた CA 貯蔵が一般的に行われている (野中と小泉, 1993)。本研究における生ワカメの酸素充填冷蔵貯蔵では、Chl a の分解は抑制されたが、予備的に行った CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> 充填冷蔵貯蔵では、生ワカメは 2~3 日以内に変色して腐敗臭が生じたことから、農産物とは貯蔵特性が異なることが示唆された。

### 2.3.2 フェオフォルバイト a 含量の変化

生ワカメの Pheide a 含量の貯蔵中の変化を Fig. 2-2(A~D)に示す。Fig. 2-2A に示したように含気条件下冷蔵貯蔵において、7°Cでは、8 日間貯蔵中に Pheide a 含量は 1 から 287 mg/100 g DM へと有意に増加し、特に 5 日目以降の増加が顕著であった。一方、0°Cでは Pheide a 含量の有意な増加は認められなかった。-2.6°C海水スラリー氷中および3°C含気条件下での氷蔵貯蔵では、貯蔵中の Pheide a の生成量は少なく、9 日後でも共に 5 mg/100 g DM 以下であった (Fig. 2-2B)。0°C酸素充填冷蔵貯蔵では、8 日後でも 11 mg/100 g DM 以下であった (Fig. 2-2C)。一方、0°C海水浸漬冷蔵貯蔵では、Pheide a 含量は 5 日目以降に急激に増加し、8 日後で 276 mg/100 g DM となり、有意な増加が認められた。0°C海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵では、Pheide a 含量は 3 日目以降有意に増加し、貯蔵前の 4 mg から 181 mg/100 g DM となった (Fig. 2-2D)。-3°C海水浸漬酸素封入氷蔵貯蔵では、変化は見られなかった。

以上の結果をまとめると、貯蔵前の全試料の Pheide a 含量は 5 mg/100 g DM 以下であり、貯蔵中の増加は、貯蔵条件の違いにより大きく異なった。含気条件下の-3°C氷蔵貯蔵、酸素充填冷蔵貯蔵および海水スラリー氷蔵貯蔵においては、8~9 日貯蔵後でも Pheide a はほとんど生成せず、3~11 mg/100g DM であった。含気条件下の-3~7°C冷蔵および氷蔵貯蔵では Pheide a の生成は貯蔵温度に依存し、7°C冷蔵貯蔵、0°C海水浸漬冷蔵貯蔵および 0°C 海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵における Pheide a の生成量は本研究における他の貯蔵法と比べ

て顕著に多く、181～287 mg/100 g DM であった。含気条件下貯蔵と同様に、海水浸漬酸素封入貯蔵においても Pheide a の生成は貯蔵温度に大きく依存した。Yamauchi *et al.* (1997a) と Yamauchi and Watada (1998b) は、ブロッコリー花蕾の貯蔵試験およびその抽出物を用いた生体外での反応試験において、クロロフィラーゼ (EC 3.1.1.14) の作用によりクロロフィルからクロロフィリッドへ、Mg-デキレターゼの作用によりクロロフィリッドからフェオフォルバインドに変化し、さらにフェオフォルバインドジオキシゲナーゼにより最終的に無色の低分子化合物へと変化するクロロフィル分解経路の存在を報告している。本研究において、生ワカメの貯蔵中に Pheide a の生成および蓄積が認められたことから、クロロフィラーゼや Mg-デキレターゼがクロロフィルやクロロフィリッドに作用した可能性がある。含気条件下における 0°C 冷蔵貯蔵と 0°C 酸素充填冷蔵貯蔵では、Chl a の分解と Pheide a の生成に大きな差が見られ、酸素充填冷蔵貯蔵ではクロロフィルラーゼもしくは Mg-デキレターゼの働きが抑制されたとも考えられた。また、同じ貯蔵条件下では低温の方が Chl a は保持され、Pheide a の生成が抑制されたので、上記酵素活性は貯蔵温度に影響されたとも考えられた。

### 2.3.3 フェオフィチン a 含量の変化

生ワカメの Phy a 含量の貯蔵中の変化を Fig. 2-3(A～D) に示す。含気条件下における 0°C 冷蔵貯蔵では、Phy a 含量の有意な増加は認められなかつたが、7°C 冷蔵貯蔵では、5 日目以降に有意に増加し、貯蔵開始時の 24 mg/100 g DM から 8 日後には 128 mg/100 g DM となつた (Fig. 2-3A)。海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下における -3°C 氷蔵貯蔵では、Phy a 含量は貯蔵前の 14 mg/100 g DM から 5 日後に 16 および 19 mg/100 g DM、8 日後には 24 および 38 mg/100 g DM と有意に増加し、海水スラリー氷蔵貯蔵において -3°C 氷蔵貯蔵よりも Phy a の強い生成抑制効果が認められた (Fig. 2-3B)。0°C 海水浸漬冷蔵貯蔵で、Phy a 含量は 5 日目以降に増加傾向を示し、貯蔵前の 23 mg/100 g DM から 8 日後には 74 mg/100 g DM へと有意に増加した (Fig. 2-3C)。0°C 海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵では、Phy a 含量は貯蔵前の 15 mg から 78 mg/100 g DM へと有意に増加した (Fig. 2-3D)。

以上の結果から、貯蔵前の試料における Phy a は 14～24 mg/100 g DM 検出され、Pheide a 含量よりも多い傾向が見られた。含気条件下での 7°C 冷蔵貯蔵における Phy a の最終生成量は、本研究における他の全ての貯蔵法よりも多かつた。次いで 0°C 海水浸漬冷蔵貯蔵およ

び0°C海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵にもPhy aの生成は多く、これらの3つの貯蔵法では、Pheide aの生成量も本研究における他の貯蔵条件より高かった。-3°Cおよび0°C氷蔵および冷蔵貯蔵、海水スラリー氷蔵貯蔵、酸素充填冷蔵貯蔵および-3°C海水浸漬酸素封入氷蔵貯蔵において、Phy aの最終生成量は24~47 mg/100 g DMと少なく、これらに有意差は認められなかった。Phy aは酸の作用でPheide aへと変化することが報告されている（木村、1995）。しかし、本貯蔵試験結果からは、生ワカメ貯蔵中におけるPheide aの生成は、クロロフィラーゼ等の酵素反応により生じたのか、Phy aを経由して生じたのか、あるいはその両方が原因で生じたのか確認はできなかった。

#### 2.3.4 $\beta$ -カロテン含量の変化

生ワカメ  $\beta$ -カロテン含量の貯蔵中の変化をFig. 2-4(A~D)に示す。Fig. 2-4Aに示したように、含気条件下0および7°C冷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテン含有量は貯蔵前の26480  $\mu$ gから、貯蔵8日目には7690  $\mu$ g/100 g DMおよび11840  $\mu$ g/100 g DMへと有意に減少した。

海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下-3°C氷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテンは貯蔵中に変化しなかった（Fig. 2-4B）。0°C酸素充填冷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテンは5日目以降に急激に減少し、貯蔵前の13018  $\mu$ g/100 g DMから8日後には7487  $\mu$ g/100g DMへと有意に減少した。一方、0°C海水浸漬冷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテンは3日目以降に有意に減少し、8日後には7255  $\mu$ g/100 g DMとなった（Fig. 2-4C）。-3°Cおよび0°C海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテン含量は貯蔵温度にかかわらず同様の減少傾向を示し、貯蔵前の13050  $\mu$ g/100 g DMから3日後には5160~5450  $\mu$ g/100 g DMへと有意に減少し、それ以降は変化しなかった。

以上の結果をまとめると、含気条件下における0°Cおよび7°C冷蔵貯蔵、-3°Cおよび0°C海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵において、 $\beta$ -カロテン含量は貯蔵開始直後から減少し、3日後には貯蔵前のそれぞれ64~68%，39~42%となり、特に海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵中の減少が顕著であった。0°C酸素充填冷蔵貯蔵における $\beta$ -カロテン含量の減少は、含気条件下0°Cおよび7°C冷蔵貯蔵、0°C海水浸漬冷蔵貯蔵および-3°Cおよび0°C海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵よりも明らかに遅かった。海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下-3°C氷蔵貯蔵では、 $\beta$ -カロテン含量の減少は抑制された。貯蔵前の生ワカメの $\beta$ -カロテン含量は、8930~26480  $\mu$ g/100 g DMであり、試料間の差が見られた。こ

れは生ワカメの採取時期が1月から2月であったことと、採取場所が同じ岩手県内であっても大槌町と宮古市とで異なったことに関わると考えられた。本研究では岩手県沿岸部の上記2地点で採取された生ワカメを試料としたが、大槌町で1月上旬に採取した試料の $\beta$ -カロテン含量は $32670 \mu\text{g}/100\text{ g DM}$  (data not shown)、本貯蔵試験に用いた1月下旬の試料では $26480 \mu\text{g}/100\text{ g DM}$ と高含量を示したが、2月上旬の試料では半減していた。一方、宮古市で採取した試料の $\beta$ -カロテン含量は、 $8929\sim13044 \mu\text{g}/100\text{ g DM}$ であったが、2月上旬よりも2月中旬の試料の方が約45%多かった。これらから生ワカメ中の $\beta$ -カロテン含量の季節的な変動や地域差があることが推測された。水耕栽培したホウレンソウでは $\beta$ -カロテン含量が季節変動や日変動することが報告されており (小山ら, 2000)、ワカメでも何れかの変動が生じているかもしれない。本研究において、生ワカメの冷蔵および氷蔵貯蔵における $\beta$ -カロテン含有量は、含気条件下における0および7°C冷蔵貯蔵では次第に減少したが、含気条件下-3°C氷蔵貯蔵では減少傾向は見られなかった。カロチノイドは動植物の生体内でペルオキシダーゼ (EC 1.11.1.7)、リポキシゲナーゼ (EC 1.13.11.12) 等の酵素により酸化されている (木村, 1995)。部分的に精製した赤コショウ (*Capsicum annuum* L.) のペルオキシダーゼの至適pHは4.5であり、30°Cでは10分間加熱しても活性を維持したと報告されている (Serrano-Martinez *et al.*, 2008)。一方、豆類 (*Lupinus albus*, *Lupinus angustifolius*) の粗リポキシゲナーゼの至適pHは7.0~8.0, 0~50°Cまで酵素活性は高かったが、特に20°Cにおいて活性は最大値を示している (Yoshie-Stark and Wasche, 2004)。これらの報告により、野菜や果物等におけるペルオキシダーゼやリポキシゲナーゼの酵素活性は0°Cよりも20~30°Cの方が酵素活性は高いことから、生ワカメの貯蔵においても7°C含気貯蔵における $\beta$ -カロテンの減少が顕著であったことから、これらの酵素の関与が示唆された。一般的に $\beta$ -カロテンは、葉緑体内部において、タンパク質と結合した複合体として存在しており (Bernhardt and Schlich, 2006)、鮮度劣化によりこの複合体は減少する。生ワカメの海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下-3°C氷蔵貯蔵においては、 $\beta$ -カロテン含量は9日後でも貯蔵前と有意差が認められなかったことから、 $\beta$ -カロテンとタンパク質の複合体に安定していたことが示唆される。ホウレンソウ中のChl aの分解は、抗酸化物質である $\beta$ -カロテンやアスコルビン酸含量にも影響される (Yamauchi and Watada, 1998a)。従って、本研究において、海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下-3°C

氷蔵貯蔵では、貯蔵中の  $\beta$ -カロテン含量は変化しなかったために抗酸化能が保持されたので、Chl a の酸化分解は抑制されたものと推察される。一方、含気条件下 7°C 冷蔵貯蔵においては、Chl a 含量は 3 日目以降急激に減少している。これには  $\beta$ -カロテンの急激な減少による Chl a に対する抗酸化能の低下が影響したものと推察される。0°C 海水浸漬冷蔵貯蔵と、含気条件下 0°C および 7°C 冷蔵貯蔵においては、Chl a と  $\beta$ -カロテンの減少は対応関係が見られた。すなわち、 $\beta$ -カロテン含量が先に減少してから、Chl a 含量の減少が生じた。このことからも、生ワカメ貯蔵中の Chl a の分解に対して  $\beta$ -カロテンが関与している可能性がある。

### 2.3.5 pH の変化

生ワカメ葉状体の pH の貯蔵中の変化を Fig. 2-5 (A～D) に示す。含気条件下 0°C および 7°C 冷蔵貯蔵では、Fig. 2-5(A) に示すように pH は有意に低下し、貯蔵前の 6.2 から、それぞれ 5.6, 5.3 へと変化した。海水スラリー水中での氷蔵貯蔵では、pH は 6.2 から 6.6 へと有意に上昇した (Fig. 2-5B)。酸素充填冷蔵貯蔵では、pH は貯蔵前の 6.2 から 8 日後に 5.5 へと有意に低下した (Fig. 2-5C)。-3°C および 0°C 海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵では、0°C 貯蔵のみに有意な低下が認められ、pH は貯蔵前の 6.3 から 8 日後に 5.8 へと低下した。

以上の結果をまとめると、含気条件下 0°C および 7°C 冷蔵貯蔵、0°C 酸素充填冷蔵貯蔵においては、pH は 3 日目まで有意に低下し、それ以降も徐々に低下した。含気条件下氷蔵および冷蔵貯蔵および海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵では、pH の低下は貯蔵温度に依存し、貯蔵温度が高いほど pH 低下が著しかった。海水スラリー氷蔵貯蔵においてのみ pH は有意な上昇傾向が認められた。

Chl a に塩酸を作用させると Phy a が生成することが一般的に知られている (Yamauchi *et al.*, 1997b)。本研究における pH と Phy a 含量の変化に注目すると、含気条件下 7°C の冷蔵貯蔵では pH は 3 日目までに急激に低下し、5 日目以降には pH 5.5 以下の弱酸性条件になったことから、これが Phy a 含量の貯蔵後半における急激な増加に影響したものと考えられた。含気条件下 -3°C 氷蔵貯蔵では、pH は有意に変化せず、9 日後でも pH は 5.9 と比較的 pH 低下が抑えられたことから、Phy a 含量の増加は抑制されたと考えられた。

生ワカメ貯蔵中の pH 低下は、ワカメの乾物 100 g 当たり 30% 程度含まれるアルギン酸

が貯蔵中にアルギン酸リアーゼの作用による低分子化が影響していると推察される。また、ワカメから調製したアルギン酸リアーゼは、pH が 5.0～8.0 において高い活性を示すことが報告されている（渡辺と西澤、1982b）。貯蔵中の生ワカメの pH は 5.0～7.0 の範囲内であったので、藻体中のアルギン酸リアーゼはアルギン酸の低分子化に関与したと考えられる。

### 2.3.6 アルギン酸の分子量および分子量分布の変化

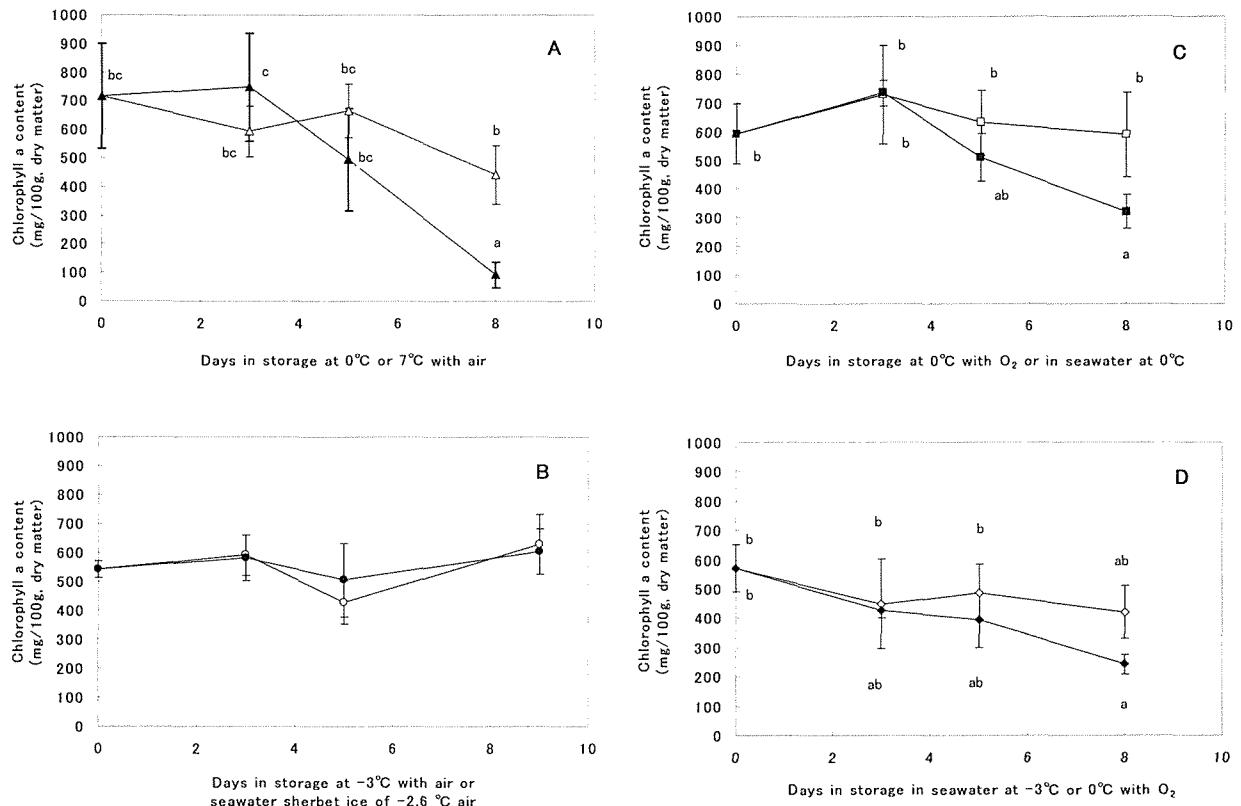
生ワカメ中のアルギン酸の分子量 (Mw) およびその分子量分布 (Mw/Mn) の貯蔵中の変化を Figs. 2-6(A～D) および 2-7(A～D) に示す。含気条件下 0°C 冷蔵貯蔵では、Mw は変化しなかったが、7°C 冷蔵貯蔵においては、5 日目以降には急激に減少し、Mw は貯蔵前の 1078,000 から 8 日後には 881,000 へと有意に減少し (Fig. 2-6A)，それに伴い Mw/Mn は 1.86 から 3.59 へと有意に增加了 (Fig. 2-7A)。海水スラリー氷蔵貯蔵および含気条件下 -3°C 氷蔵貯蔵では、Mw に有意な変化は認められなかった (Fig. 2-6B) が、-3°C 氷蔵貯蔵における Mw/Mn は、1.96 から 2.57 へと有意に增加了 (Fig. 2-7B)。-3°C および 0°C の海水浸漬酸素封入氷蔵および冷蔵貯蔵では、Mw では有意な変動を示さなかったが (Fig. 2-6D)，Mw/Mn は -3°C 海水浸漬酸素封入氷蔵貯蔵において有意に增加了し、貯蔵前の 1.84 から 8 日後には 2.38 となった (Fig. 2-7D)。

以上の結果をまとめると、Mw の有意な変化は含気条件下 7°C 冷蔵貯蔵のみに認められた。同時に Mw/Mn の增加も 1.73 と有意であり、他の試料 (0.26～0.66) と比べて明確な差が認められた。含気条件下における -3 および 0°C 氷蔵および冷蔵貯蔵、-3°C 海水浸漬酸素封入氷蔵貯蔵では、Mw/Mn の增加は 0.54～0.66 であったのに対し、海水スラリー氷蔵貯蔵、0°C 酸素充填冷蔵貯蔵、0°C 海水浸漬冷蔵貯蔵および 0°C 海水浸漬酸素封入冷蔵貯蔵においては、Mw/Mn の增加は 0.33 以下と非常に小さかった。含気条件下 7°C 冷蔵貯蔵において、5 日目以降に認められたアルギン酸の Mw の低下ならびに Mw/Mn の增加は、生ワカメ葉体の破断強度の低下に対応していると考えられた。また、貯蔵中の生ワカメ葉状体の pH 低下において、アルギン酸リアーゼの関与を推論したが、貯蔵温度が一番高い含気条件下 7°C 冷蔵貯蔵においてのみアルギン酸分子量の有意な低下が認められたことは、本酵素の作用による藻体の pH 低下の上記推論が支持されると考えられる。本貯蔵試験における貯蔵温度の範囲内 (-3～7°C) においては、貯蔵温度が高いほどアルギン酸リアーゼの活性が高かったため、7°C 含気貯蔵におけるワカメ中のアルギン酸の分子量低下が顕著と

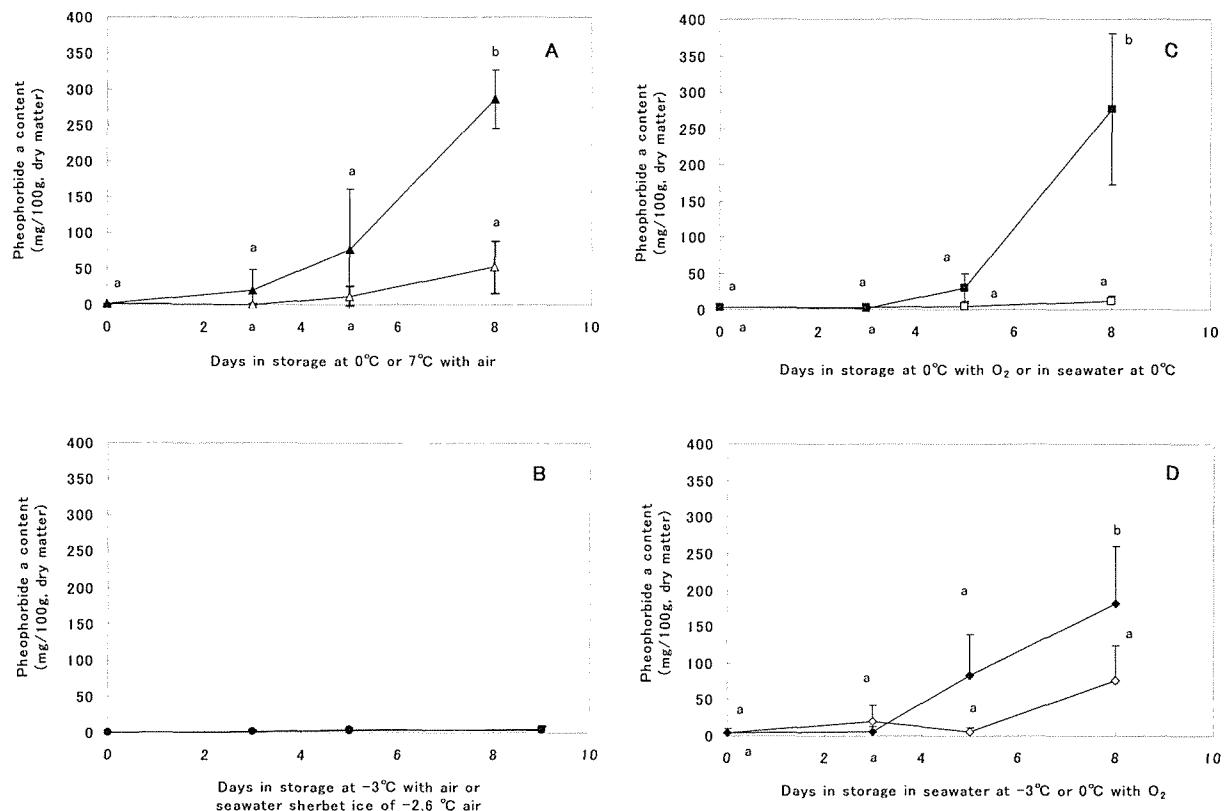
なったと推察された。

本研究における分析結果は、どのような貯蔵条件が生ワカメの鮮度保持に有効かを示す有益な知見であると考えられ、大規模湯通し塩蔵ワカメ加工場における緑色の鮮やかな製品の安定生産や、早採り生ワカメの高鮮度保持流通を可能にすると思われる。貯蔵中の生ワカメの色調は、新鮮時ではこげ茶色に近い褐色であるが、鮮度が劣化すると黄色味が強い明るい褐色に変化しており、湯通し後の色も深緑色から明るい緑色に変化して、部分的に黄褐色の部分が混在していた。湯通し後に完全に緑色にならないと商品価値が著しく低下するので、生ワカメの鮮度管理には細心の注意が必要である。現行の生ワカメの出荷および流通方法は、発泡スチロール製容器を用いた氷蔵および冷蔵が一般的であり、店頭でも同様に販売されている。しかし、店頭では次第に氷が溶解し、貯蔵温度は次第に高くなり、本試験における含気条件下 7°C冷蔵貯蔵と類似した環境であると思われる。店頭販売時における生ワカメの消費期限は一般的に 3~4 日とされるが、貯蔵中の色素および風味の劣化が速いので、消費期限内でもなるべく早めに食べることが望ましいと考えられる。海水スラリー氷蔵貯蔵では、9 日後の生ワカメを加熱しても風味の劣化や著しい緑色の劣化も認められないことから、従来の消費期限を大幅に延長することができる。ヒラメ、アジ等においても海水スラリー氷蔵貯蔵は鮮度保持や品質変化に及ぼす影響に関する研究が行われ、核酸関連物質の分解、脂質の酸化および微生物の増殖を抑制し、魚肉中の高分子タンパク質を安定化させる等の効果が報告されている (Losada *et al.*, 2005; Rodriguez *et al.*, 2006)。本研究においても海水スラリー氷蔵貯蔵は、Chl a および  $\beta$ -カロテン酸化の抑制や、微生物増殖の抑制効果等により、生ワカメを高品質に維持できたと思われた。本研究結果から、5 日以上の長期間貯蔵を行う場合には、-2.6°Cの海水スラリー氷蔵貯蔵か、含気条件下-3°C氷蔵貯蔵が最適であると考えられる。これらの氷蔵貯蔵法は、Chl a の分解や  $\beta$ -カロテンの分解を抑制し、新鮮な状態を長く維持できることが特徴であり、現行の出荷方法よりも明らかに優れている。 $\beta$ -カロテンはプロビタミン A として知られ (木村, 1995), 抗酸化能を持つ機能性成分であり、生ワカメに多く含まれていることから (五訂食品成分表, 2003), 貯蔵中の分解を抑制できることは極めて栄養学的観点から意義がある。近年、海水スラリー氷を用いた魚類の鮮度保持効果に関する研究が増加し (Losada, 2005 ; Rodriguez, 2006), 実用化に向けた海水スラリー氷製造装置の開発も行われている (小嶺と

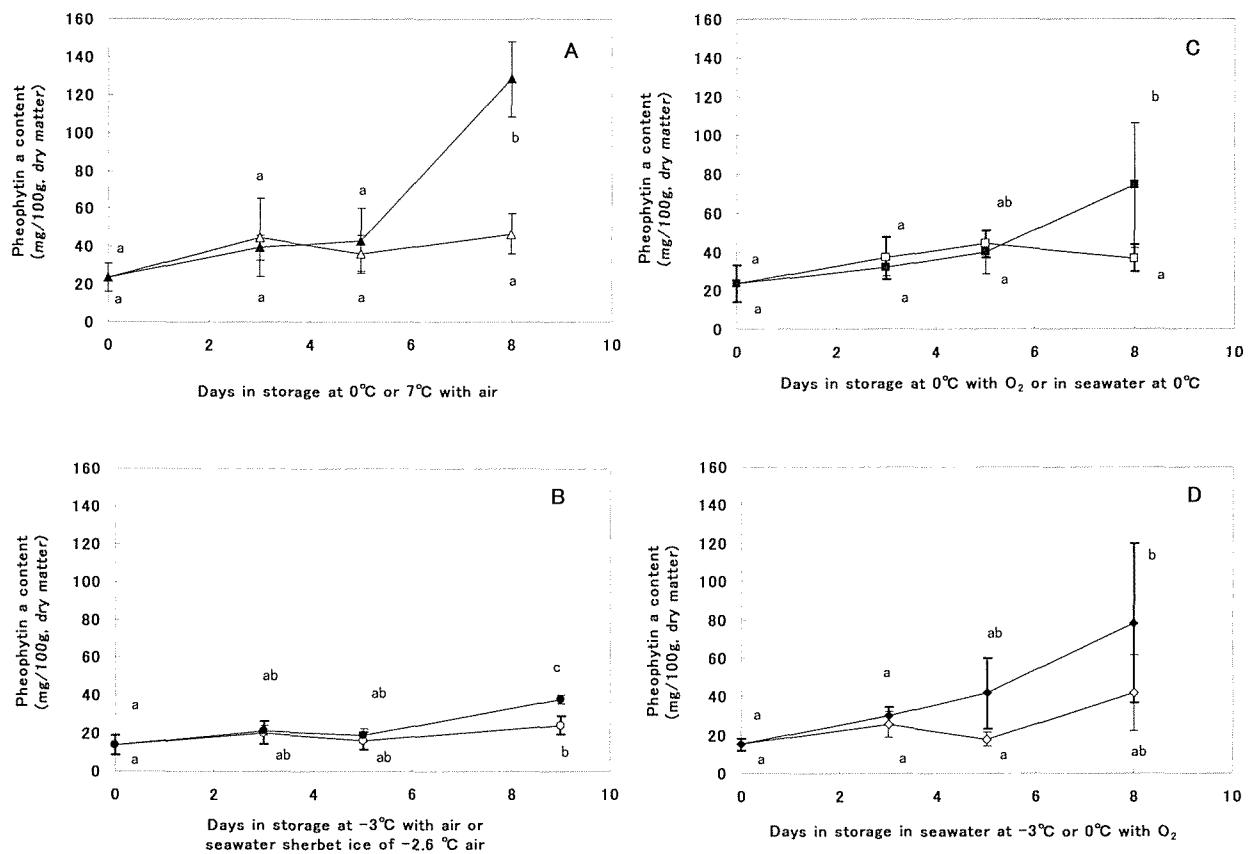
福井, 2007)。本研究における予備試験において, 発泡スチロール製容器に入れた-2.6°Cの海水スラリー氷を 0°Cで貯蔵すると, 10 日後でも海水スラリー氷の温度は-1~0°Cを維持していた。このことは, 生ワカメが消費者に届いてからも海水スラリー氷での氷蔵貯蔵による鮮度保持が可能であることを示唆している。本研究から, 含気条件下における貯蔵では, 葉体の pH が鮮度指標となることが示唆され, 出荷前および流通段階における品質管理に利用できると思われた。pH の測定は容易であり, ワカメの生産, 出荷, 流通の各現場に導入されるべきであると同時に, 加熱して消費するために市販される生ワカメの pH は 5.5 以上であることを目安にできることが本研究結果から推察された。本研究における全ての貯蔵方法において生ワカメの鮮度指標となるのは, *Pheide a* の蓄積を見ることである。*Pheide a* は高鮮度時にはほとんど検出されず, 鮮度の劣化に応じて経時的に増加するので, *Pheide a* の含有量を指標とした品質管理が有効であると思われた。残された課題としては, 生ワカメ貯蔵中における藻体の pH 低下の原因解明と, 貯蔵後の生ワカメを湯通しして食べることを想定した官能検査が必要であると考えられる。



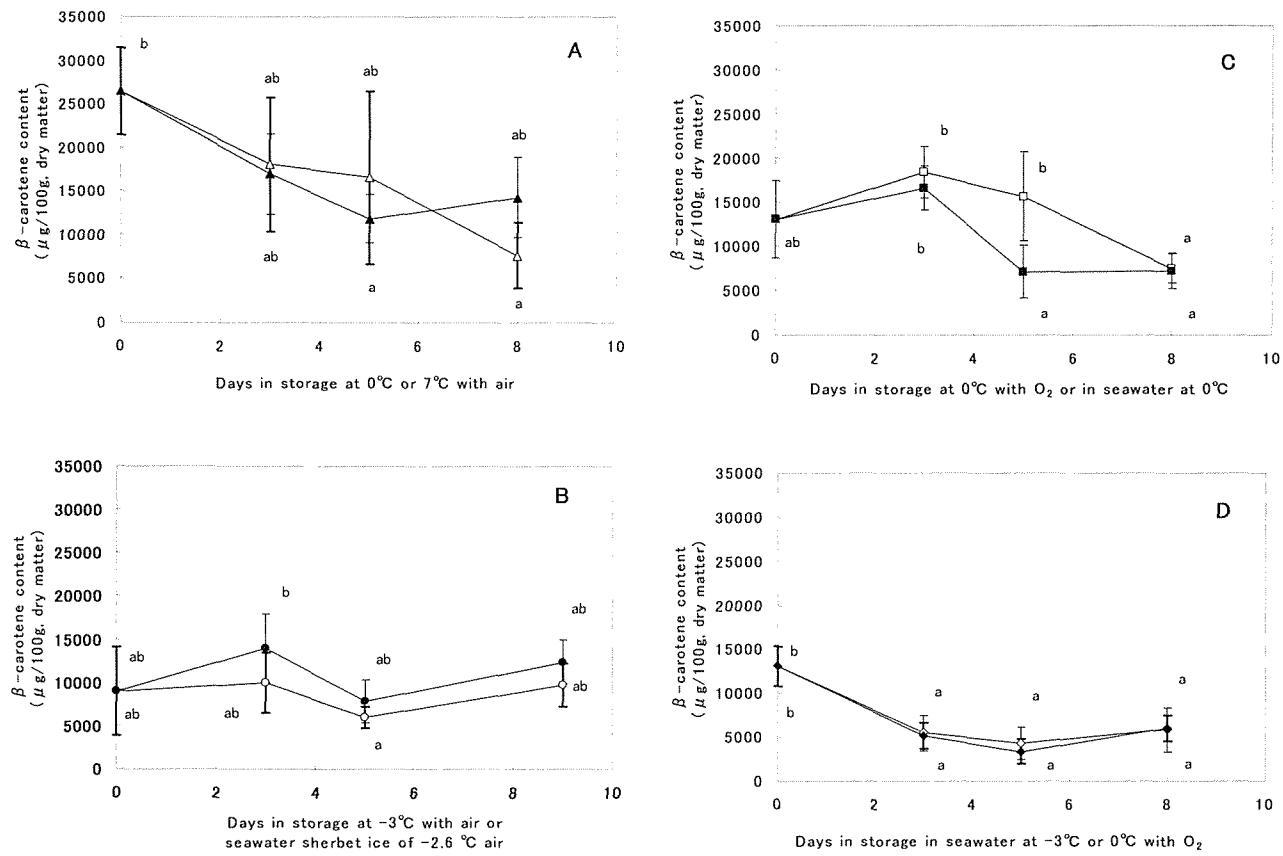
**Fig. 2-1. Changes of chlorophyll a content of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C (△) or 7°C (▲) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C (○) or at -3°C (●) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> (□) or in seawater at 0°C (■) (C), and in seawater at -3°C (◇) or at 0°C (◆) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different (P < 0.05).**



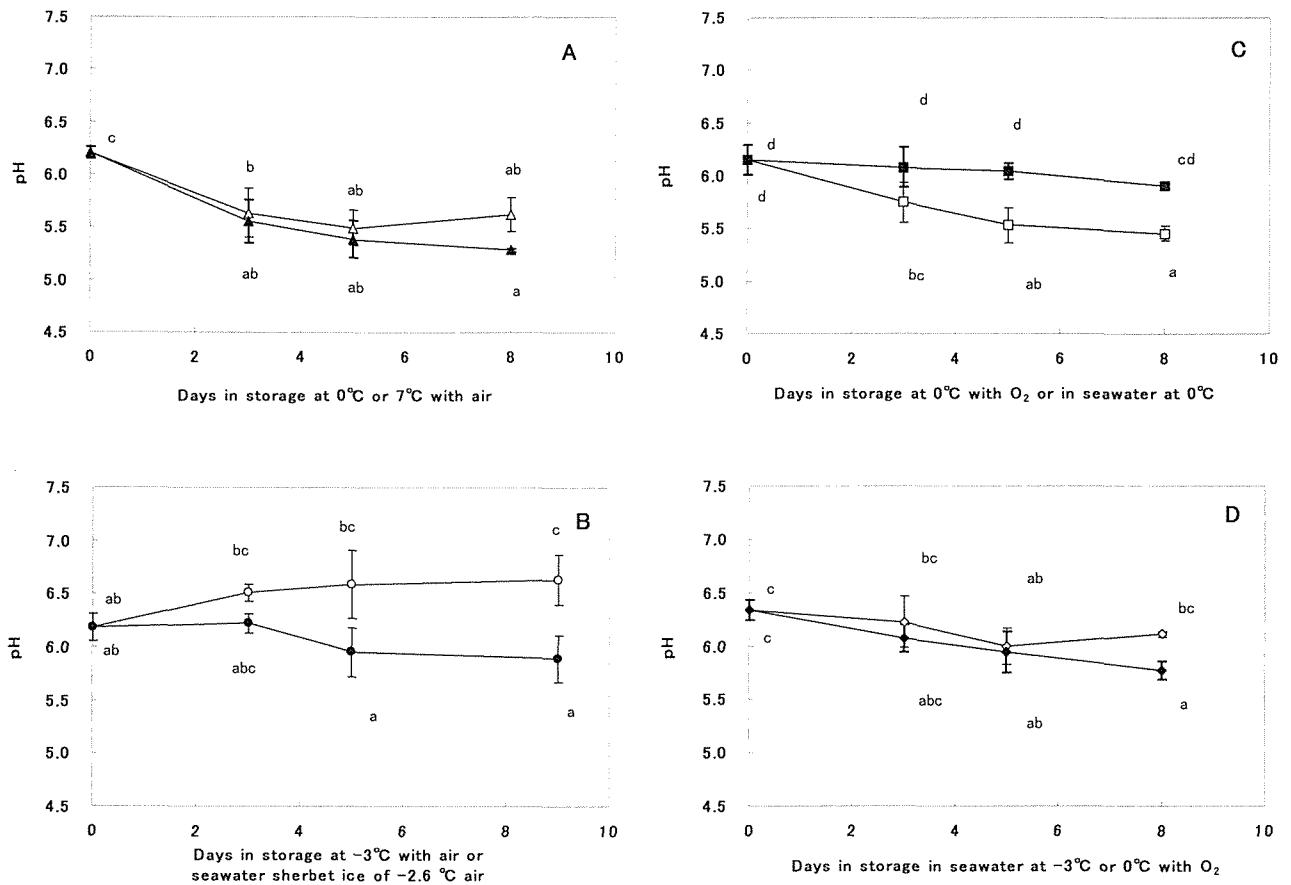
**Fig. 2-2. Changes of pheophorbide a content of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C (△) or 7°C (▲) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C (○) or at -3°C (●) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> (□) or in seawater at 0°C (■) (C), and in seawater at -3°C (◇) or at 0°C (◆) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).**



**Fig. 2-3. Changes of pheophytin a content of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C (△) or 7°C (▲) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C (○) or at -3°C (●) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> (□) or in seawater at 0°C (■) (C), and in seawater at -3°C (◇) or at 0°C (◆) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).**



**Fig. 2-4. Changes of  $\beta$ -carotene content of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C ( $\triangle$ ) or 7°C ( $\blacktriangle$ ) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C ( $\circ$ ) or at -3°C ( $\bullet$ ) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> ( $\square$ ) or in seawater at 0°C ( $\blacksquare$ ) (C), and in seawater at -3°C ( $\diamond$ ) or at 0°C ( $\blacklozenge$ ) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).**



**Fig. 2-5. Changes of pH of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C ( $\triangle$ ) or 7°C ( $\blacktriangle$ ) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C ( $\bigcirc$ ) or at -3°C ( $\bullet$ ) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> ( $\square$ ) or in seawater at 0°C ( $\blacksquare$ ) (C), and in seawater at -3°C ( $\diamond$ ) or at 0°C ( $\blacklozenge$ ) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).**

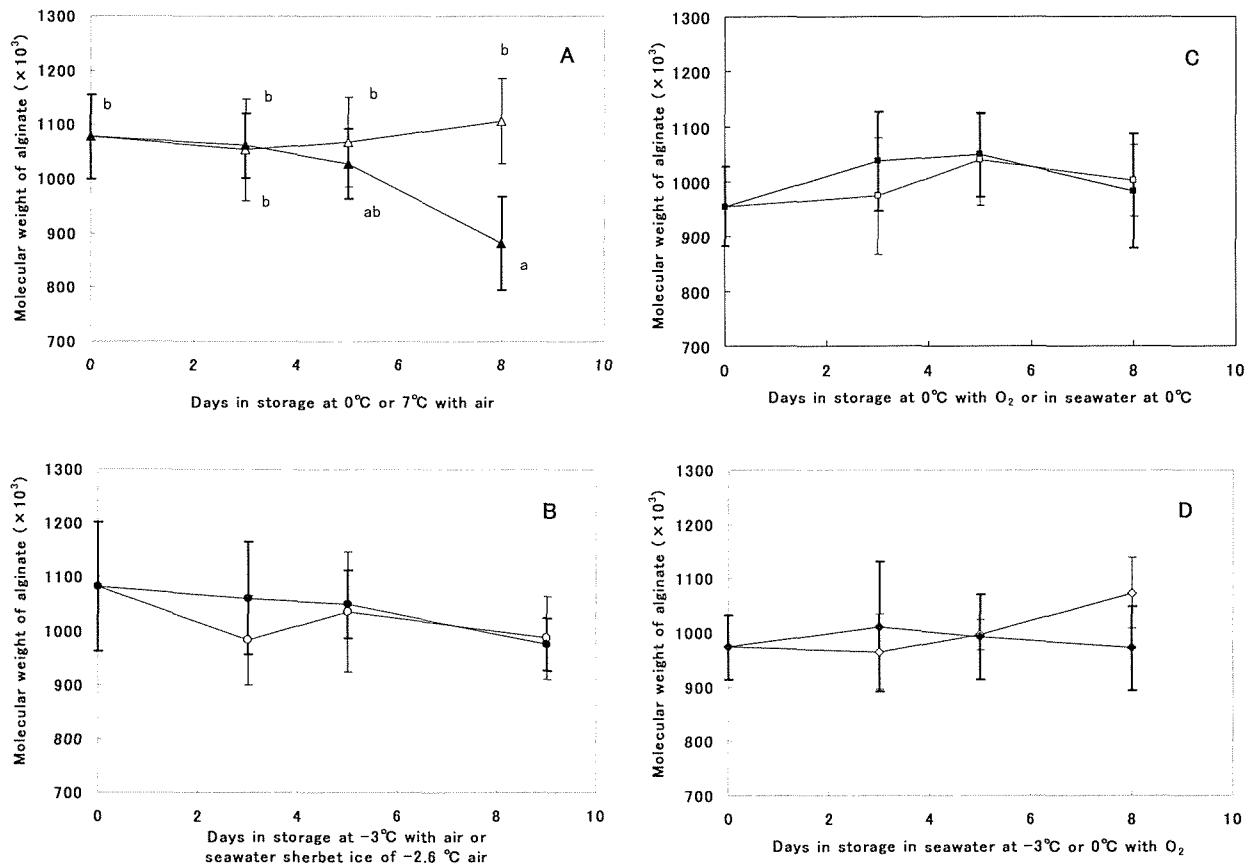
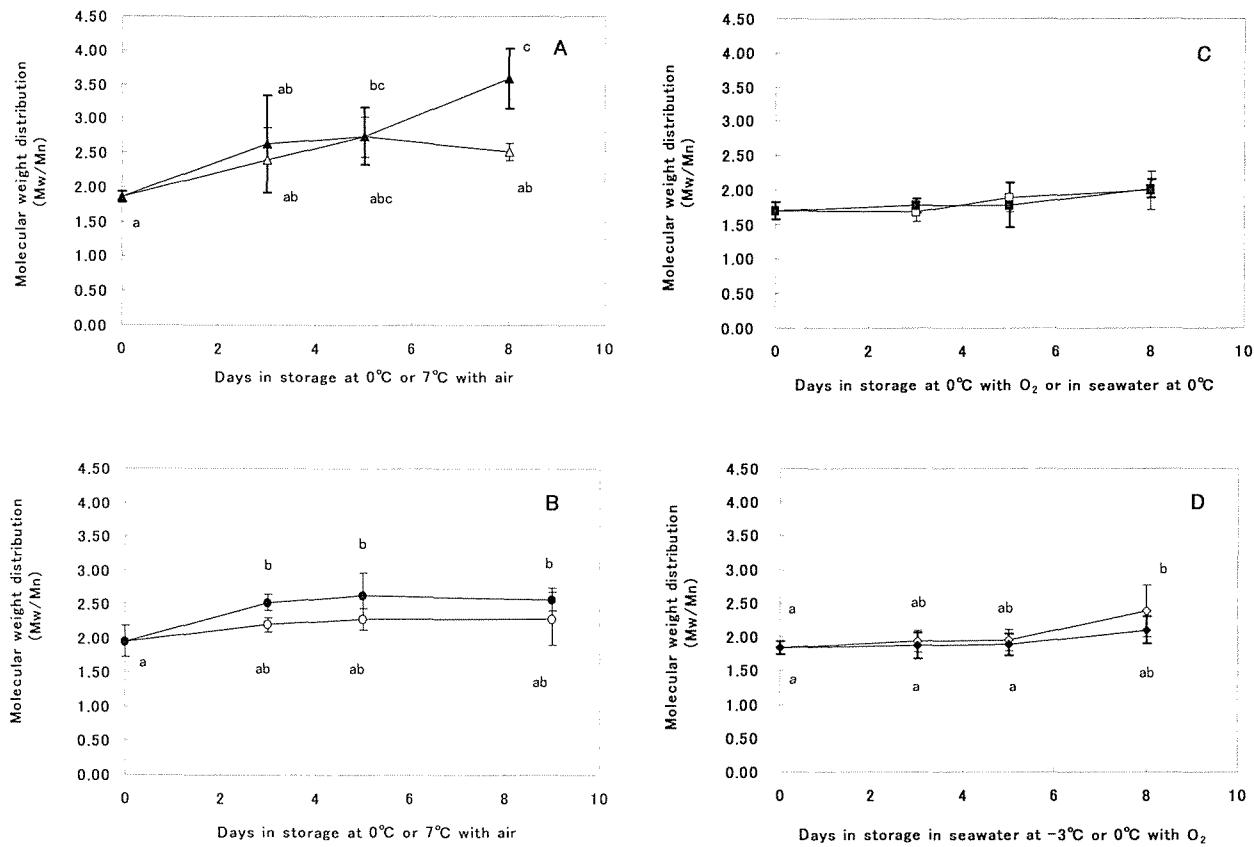


Fig. 2-6. Changes of molecular weight of extracted alginates of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C (△) or 7°C (▲) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C (○) or at -3°C (●) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> (□) or in seawater at 0°C (■) (C), and in seawater at -3°C (◇) or at 0°C (◆) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).



**Fig. 2-7. Changes of molecular weight distribution (Mw/Mn) of extracted alginate of raw *U. pinnatifida* during storage under following conditions: at 0°C (△) or 7°C (▲) with air (A), in seawater crushed ice at -2.6 °C (○) or at -3°C (●) with air (B), at 0°C with O<sub>2</sub> (□) or in seawater at 0°C (■) (C), and in seawater at -3°C (◇) or at 0°C (◆) (D). Each value was expressed as means  $\pm$  S.D. (n=5). Values within the same figure followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ).**

## 第3章 加工処理によるワカメの破断強度および食物繊維の変化

### 3.1 序言

日本において、褐藻に属するワカメ (*U. pinnatifida*) は身近でなじみ深い海藻であり、古来より天然ワカメを用いた様々な乾燥ワカメが製造されてきた。天然ワカメの生産量は、1960年代には年間3.8~6.5万トンであったが、1966年以降の養殖ワカメの生産量の増加に伴い、天然ワカメの生産量は次第に減少し、1983年には1万トン以下となり、1990年以降は0.5トン以下となっている。養殖ワカメの生産も、かつては10万トンを超えたが、次第に減少し、2006年には5.8万トンとなった(平成18年漁業・養殖業生産統計(概数), 2007)。

国内第1位の生産量を誇る岩手県における養殖ワカメの生産量は2.7万トン(農林水産省統計, 2002)であり、国内生産量の約50%を占めている。第2位の宮城県の生産量は1.8万トンで、両県合わせて国内生産量の約80%を占め、「三陸ワカメ」のブランドを形成している。近年、日本におけるワカメの総需要は、推定で年間30万トンを超えており、供給不足分は中国と韓国からの輸入で補われている(佐藤, 2002)。養殖ワカメの一部は、一般家庭で茹でた後にサラダやみそ汁にして食べられるが、岩手および宮城の両県では、産業的にはそのほとんどが収穫後直ぐに湯通し塩蔵ワカメに加工される。特に、岩手県における養殖ワカメの収穫期は、3~4月の約1ヶ月に集中しており、収穫期後半における成熟に伴う藻体のpHの低下等によりワカメの品質低下が顕著になり、品質面から加工に不適と判断された時点でこの塩蔵加工は終了する。一方、漁協等から出荷された湯通し塩蔵ワカメは、加工業者により必要に応じて水や塩を添加して再加工され、小売り用の湯通し塩蔵ワカメとなる。また、湯通し塩蔵ワカメを海水や塩水で洗浄後に裁断し、脱水後に乾燥させた即席乾燥ワカメ(商品名:カットワカメ)に再加工される。これら両製品は、水戻し後にそのまま食べられるのが特徴である。興味深いことに上記の小売り用の湯通し塩蔵ワカメ製品は、食塩含有率を記載して販売される。これは、湯通し塩蔵ワカメの表面に付着した塩(塩の結晶)および藻体内部に浸透している塩(製品の外観には見えない塩であり、通常の食品の塩分に該当するもの)の合計量で示され、20~80%までの様々な製品が販売されている。価格が高く高品質な高級品であるほど食塩含有率が低く、概ね30%以下である。中国および韓国産の安価な輸入製品における食品含有率は概ね50%以上であり、価格が安く品質のあまり良くない低級品では食塩含有率が80%という製品も見られる。従来は、

生ワカメをそのまま乾燥、あるいは草木灰を塗してから乾燥させた乾燥ワカメ（商品名：素干しワカメおよび灰干しワカメ）が主流であった。現在は、1970年代に開発された湯通し塩蔵ワカメが主流であり、全国的に製造されている。岩手および宮城の両県では、近年、推定で95%以上が湯通し塩蔵ワカメに加工されており（いわて漁連情報5月号、2007）、2004年における輸入品の約30%も湯通し塩蔵ワカメである（西澤、2006）。このように食品産業上重要な地位を占めるワカメであるが、ワカメ製品の加工条件の違いによる品質変化に関する知見は極めて少なく、加熱処理や、水および酢酸溶液への浸漬処理に関する知見が見られる程度である（Sato *et al.*, 1976；佐藤と佐藤, 1977a；佐藤と佐藤, 1977b；佐藤と佐藤, 1979；芝ら, 1984；牧野, 1992）。これらの試験には全て乾製品（素干しワカメ、灰干しワカメおよび乾燥塩蔵ワカメ）が使用されており、湯通し塩蔵品を用いた食品科学および物理化学的な研究は、食物繊維含量およびその保水能等に関する報告（Suzuki *et al.*, 1996）以外は見られないようである。野菜や果物の食感や組織を維持または硬化させたり、保存性を改善するための加工および貯蔵前の前処理等に、乳酸カルシウム、水酸化カルシウムおよび塩化カルシウムが利用されている（Wennberg *et al.*, 2006；Luna-Guzman *et al.*, 2000）。逆に、炭酸水素ナトリウムや塩化ナトリウムは、軟化剤として利用されており、食品加工においてかなり重要な役割を果たしている（Korenaga and Fujii, 2000）。

本研究では、予備試験として中国産および岩手産の市販湯通し塩蔵ワカメの破断強度および葉状体の厚さを調べ、湯通し塩蔵ワカメの生産現場において適正な食感を有する製品であるかどうかを管理して出荷する新出荷法への利用についても検討することとした。

上記測定結果を基に、標準的な破断強度や厚さを有する湯通し塩蔵ワカメを選択し、水戻し後の湯通し塩蔵ワカメの塩水中における加熱処理、および酢酸、乳酸カルシウム、グルコン酸ナトリウム溶液中の浸漬処理による食感や食物繊維の変化を調べ、異なる地域で養殖および採取された試料における加工特性の違いも調べた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試料

湯通し塩蔵ワカメ葉状体の産地間の傾向を探るための予備試験として、中国の大連（7検体）および岩手県（9検体）で養殖されたワカメ、および岩手県で採取された天然ワカメ（7検体）から製造された湯通し塩蔵ワカメを試料（合計23検体）とし、葉状体の破断強度

および厚さを調べた。中国産試料は全て店頭で購入した市販品であり、採取時期等の詳細は不明である。岩手産養殖ワカメを原料とした湯通し塩蔵ワカメは3～4月に加工された芯抜き1等の製品を試料とした。岩手産天然ワカメを原料とした湯通し塩蔵ワカメは、5～6月に加工された芯抜き1等の製品を試料とした。

標準的な破断強度および厚さを有する中国産養殖、岩手産養殖および天然ワカメから製造された湯通し塩蔵ワカメの芯抜き1等製品（各1検体）を漁協および加工業者から入手して試料とし、塩水中における加熱処理、および酢酸、乳酸カルシウム、グルコン酸ナトリウム溶液中における同試料の浸漬処理を行った。標準的な湯通し塩蔵ワカメの自家加工における製造法の概略を以下に示す。生ワカメから仮根、胞子葉および先端の枯れた部分を除去し、約400 Lの90°Cに加温した海水中に生ワカメ約30 kgを投入し、約80°Cで30～60秒間の加熱を行ったのち、直ちに約10°Cの冷海水中で5分間冷却した。その後、海水を除去した湯通しワカメ約27 kgに対して約40%の食塩（岩塩を碎いた粉碎塩）を加えて十分混合した後、300～1000 Lの塩漬タンクにワカメを投入した。海藻が塩漬タンクの8～9分目になると、海藻の上部に板を敷いてから100～200 kgの重石を乗せて1～2昼夜の塩漬を行った。塩漬後、塩漬タンク中に生じた塩水（滲出液）でワカメを洗浄して塩の結晶を除去し、塩漬ワカメ100 kg当たり30～60 kgの重石を載せて付着した塩水を除去した。その後、手作業で茎を除去し、葉状体のみを試料とした。試料は分析に供するまで-10～-15°Cで保管した。

### 3.2.2 破断強度の測定

湯通し塩蔵ワカメの破断強度の測定は、NMR-2010J-CW レオメーター（不動工業株式会社製）を用い、佐藤ら（1976）の方法に準じて測定した。中肋に近い部分の葉状体は厚く、逆に水平方向に伸びた葉状体の先端付近は薄いため、破断強度の測定値に大差が認められた。そこで、破断強度の測定部位としては、Fig. 3-1 に示したように、茎から水平に伸びた葉状体の中央付近を用いた。測定試料を 25×25 mm の正方形状に切断後に瀧過海水に 5 秒間浸し、直ちに S-200 キムワイプ（株式会社クレシア製）で水気を除去し、直径約 1.2 cm の穴の開いたステンレス板 2 枚で試料を挟んでレオメーターの試料台に固定した。直径 3 mm の円柱プランジャーを用い、30 cm / min の速度で試料の中央部を突き刺し、この時の最大荷重より破断強度（g / cm<sup>2</sup>）を算出した。なお、水戻し、加熱処理および有機酸溶液浸漬処理後の試料における破断強度の測定も同様に行った。全ての破断強度の測定は 1 検

体につき 15 回以上行った。

### 3.2.3 厚さの測定

ワカメ葉状体の厚さの測定は、RE2-33005クリープメーター（株式会社山電製）に装着されたHC2-3305厚さ計で測定した。厚さの測定は、水戻しを行わない湯通し塩蔵ワカメ製品の厚さを調べる場合には1検体につき3回以上行い、水戻しおよび加熱処理等を行った試料の場合は10回以上行った。

### 3.2.4 水分、灰分および塩分の測定

試料の水分は第 1 章 (1.2.2) と同様に測定した。灰分は 550°C で乾式灰化法 (AOAC, 1990) により測定した。塩分は 450°C で灰化後にモール法 (Greenberg *et al.*, 1992) で測定した。

### 3.2.5 加熱処理

湯通し塩蔵ワカメは流水中で5分間水戻し（脱塩）を行い、吸水による藻体の膨潤を防ぐために、殺菌した濾過海水中で1分間の浸漬処理を行った。佐藤 (1997b) の方法を一部改変し、200 gの試料を2 Lの加熱1%塩水中 (100°C) で5~60分間加熱処理し、速やかに10°C 以下の殺菌濾過海水中で5分間冷却した。

### 3.2.6 有機酸溶液への浸漬処理

3.2.5と同様に水戻しした試料 (各200 g) を用い、芝ら (1984) の報告に準じて有機酸の各溶液 (1 L) に浸漬処理した。酢酸処理は、7°Cの5%酢酸 (和光純薬製) 溶液中で24時間行った。同様に、7°Cの5%乳酸カルシウム (和光純薬製) および5%グルコン酸ナトリウム (和光純薬製) 溶液中で5時間の浸漬処理を行った。浸漬処理後の試料は、10°C以下の殺菌濾過海水中で1分間洗浄した。

### 3.2.7 食物繊維の定量

岩手産の天然ならびに養殖、および中国産の養殖ワカメ (*U. pinnatifida*) を原料とした湯通し塩蔵ワカメを上記のように水戻し後、1%塩水中における加熱処理、または各有機酸溶液中における浸漬処理を行った。さらに、RD-300 真空低温乾燥機 (昭和鉄工株式会社製) を用いて試料を真空凍結乾燥し、K II W-1 小型粉碎器 (富士パウダル株式会社製) で粉碎した後、30 メッシュ以下の粉末試料として供試した。

水溶性 (soluble dietary fiber (SDF)) および不溶性食物繊維 (insoluble dietary fiber (IDF)) の定量は、酵素-重量法 (Prosky *et al.*, 1988 ; Suzuki *et al.*, 1996) に従って行った。予めガラ

ス纖維濾紙 GA-100 (東洋濾紙製) を蒸発皿にのせ, 135±5°Cで 1 時間加熱し, 恒量となるまで加熱を繰り返した。海藻粉末 300 mg を 250 mL の遠沈管に入れ, AB304-S 電子天秤 (METTLER TOLEDO 製) で精秤した。水 30 mL を加えて沸騰水中で 5 分間加熱し, 水中で放冷後, 2% (w/v) パンクレアチン (和光純薬製) 水溶液 20 mL, pH6.8 に調製した 1/15 M リン酸緩衝液 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 試薬特級, 和光純薬製;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 試薬特級, 和光純薬製) 30 mL, 10 mM NaCl (試薬特級, 和光純薬製) 水溶液 1 mL を順に加え, 防腐剤としてトルエン (試薬特級, 和光純薬製) を 2~3 滴添加し, MIR-153 インキュベーター (三洋電機株式会社製) を用いて 40°Cで 24 時間の振とう処理を行った。SRX-201 高速冷却遠心分離器 (株式会社トミー精工製) を用い, 6,040 g (6,000 rpm) で 10 分間遠心後, 恒量に達したガラス纖維濾紙を減圧用フィルター ホルダー (アドバンテック東洋株式会社製), 減圧容器に取り付け, アスピレーターにより吸引濾過した。残渣を 78% エタノール 20 mL で 3 回, 95% エタノール 20 mL で 2 回, アセトン (試薬特級, 和光純薬製) 10 mL で 1 回洗浄した後, 105°Cの乾燥機中で一晩乾燥させた。濾液には, 60°Cにした 95% エタノールを 4 倍量 (320 mL) 加え, 1 時間放置し, SDF を沈殿させた。次いで, IDF と同様に恒量にしたガラス纖維濾紙で吸引濾過し, エタノールとアセトンで洗浄した後, 105°Cで一晩乾燥させた (AOAC, 1990)。同時に操作した試料 2 検体のうち, 一方は乾式灰化法により電気炉を用いて 550°Cで 5 時間灰化させて灰分を測定し, 他方はセミミクロケルダール法 (AOAC, 1990) により窒素量を求め, 残渣に含まれる未消化タンパク質を定量した。酵素処理ならびに洗浄を行った空試験の 2 検体も上記方法と同様に測定した。食物纖維含量は, 残渣重量から灰化重量と残渣に含まれる未消化タンパク質および盲検値を差し引いて求め, 上記のように測定した海藻食物纖維の水分量を基に, 無水物 100 g 当たりで示した。

### 3.2.8 アルギン酸の抽出および分子量の測定

ワカメ葉状体中のアルギン酸は, Haug and Smidsrød (1965) の方法に準じて抽出し, 鈴木ら (1993b) の方法に準じて, アルギン酸の分子量を測定した。上記のように水戻し, 加熱処理および各有機酸浸漬処理後の海藻試料 1 g に 1%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (試薬特級, 和光純薬製) 30 mL を加え, 低温 (5°C) で 24 時間攪拌し, アルギン酸を溶出させた。13,590 g (9,000 rpm) で 10 分間の遠心分離を行った後, 減圧濾過した。得られた濾液に 3N HCl (試薬特級, 和光純薬製) 6 mL を加えて酸処理を行い, 炭酸を除去した。この抽出液の一部をメンブラン

フィルター (Cellulose Acetate, 0.45  $\mu$ m, 東洋漉紙製) に通し, 高速液体クロマトグラフィーでアルギン酸の分子量を 2.2.6 と同様に測定した。

### 3.2.9 統計処理

全ての分析は 3 回行い, 結果は平均値  $\pm$  標準偏差で示した。有意差は, 第 1 章 (1.2.8) と同様に検定した。

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 破断強度と厚さの相関

中国産および岩手産の市販湯通し塩蔵ワカメ (23 検体) の破断強度および葉状体の厚さの相関を調べた結果を Fig. 3-2 に示す。中国産ワカメの破断強度は 2540~4690 g/cm<sup>2</sup>, 岩手産養殖ワカメの破断強度は 5370~8190 g/cm<sup>2</sup>, 岩手産天然ワカメの破断強度は 9120~13340 g/cm<sup>2</sup> を示した。中国産ワカメの葉状体の厚さは 0.05~0.14 mm, 岩手産養殖ワカメの葉状体の厚さは 0.09~0.17 mm, 岩手産天然ワカメの葉状体の厚さは 0.17~0.35 mm であった。破断強度と葉状体の厚さには正の相関 ( $r = 0.766$ ) (Significant at  $P < 0.05$ ) が認められた。葉状体の薄い中国産では破断強度は低く, 葉状体の厚い天然ワカメの破断強度は高かった。以上の結果から, ワカメの葉状体の厚さや破断強度を測定することにより, 用途に応じた利用が可能になり, ワカメの状態に適した効率的な利用ができると期待された。岩手県産の湯通し塩蔵ワカメは, 漁協等の等級査定検査員により, 製品の外観 (異物の付着, 穴や傷の有無など), 緑色の強さや香り, 水分や付着塩の状況, 原藻の大きさや選別の程度などを官能的に評価して等級付けされている (わかめ養殖ハンドブック, 1987)。同日, 同場所で生産された芯抜き 1~2 等の湯通し塩蔵製品における食物纖維含量や破断強度などの食品科学的および物理化学的な品質の差は小さいことを筆者は確認している。中国産の輸入製品は色や形状などの外観評価から輸入業者独自の判断によって, 上級, 中級等と等級分けがされている。輸入業者と国内生産地における等級査定検査員 (岩手県では各漁協の代表者等が岩手県漁連の講習を受けてから委嘱される) の等級付け評価基準は統一されていない。また, 外観評価による等級付けは, 同じ岩手産の湯通し塩蔵ワカメであっても等級査定検査員の経験年数や能力等により製品に対する評価が異なることも考えられる。仮に破断強度と厚さなどを含めた製品の統一的な等級査定を行うとしても, 産地や種苗により藻体の形状は変化するので極めて困難である。ゆえに, 等級査定検査員による湯通し塩蔵

ワカメの等級付け評価は、特定の産地間にのみ有効であると考えられる。

### 3.3.2 湯通し塩蔵ワカメの水分、灰分、塩分および水戻し後の葉状体の厚さ

異なる地域で養殖および採取された試料の加工特性の違いを調べるために、上記のように選択された湯通し塩蔵ワカメ（3 検体）の水分、灰分、塩分および水戻し後の葉状体の厚さの測定結果を Table 3-1 に示す。異なる地域で生育した試料で加工された湯通し塩蔵ワカメの水分、灰分および塩分は、それぞれ 59.3～60.3%，23.0～23.2%，19.1% であり、これらに有意な差は認められなかった。試料の葉状体の厚さは、0.16～0.54 mm であった。中国産ワカメの葉状体の厚さは全試料の中で最も薄く 0.16 mm であり、逆に天然ワカメでは 0.54 mm と最も厚かった。これらの 3 試料の種苗は全て岩手産であったにもかかわらず、中国産養殖ワカメの葉状体は、岩手産養殖および天然と比べて有意に薄かった。これらの結果および前述の 3.3.1 の結果 (Fig. 3-2) から、ワカメの形態は生育環境に大きく影響されることが示唆された。このような葉状体の厚さの違いは、様々な加工処理における葉状体の破断強度などの物理化学的特性に影響していると考えられた。また、塩漬および脱水処理により湯通し塩蔵ワカメの藻体組織は引き締まっており、水戻しで完全に復水させた場合と、水戻しを行わない場合には、破断強度および葉状体の厚さの測定値は大きく異なり、目的に応じた条件で測定することが重要である。

### 3.3.3 加工処理による食物纖維含量の変化

湯通し塩蔵ワカメの無水物 100 g 当たりの SDF および IDF の含量を Fig. 3-3 に示す。SDF 含量は、8.5～13.0 g/100 g DM であった。一方、IDF 含量は、34.7～43.0 g/100 g DM であった。SDF および IDF の和で表される総食物纖維 (TDF) の含量は、47.7～51.5 g/100 g DM であった。1% 塩水中で 1 時間加熱したワカメの IDF 含量は、岩手産天然ワカメでは 41.6～29.3 g/100 g DM、岩手産養殖では 43.0～31.8 g/100 g DM、中国産養殖では 34.7～23.7 g/100 g DM となり、全試料において有意に減少し、それらの減少割合は 26～32% であった。また、TDF も IDF の減少に伴い有意に減少し、それらの割合は 18～31% であり、中国産ワカメの減少割合は、岩手産ワカメよりも有意に大きかった。100 mM (約 0.5%) 塩水中におけるブランチング後に凍結したニンジンの加熱処理 (4～25 分間) により、IDF および TDF 含量は有意に減少したことが報告されており (Nyman and Svanberg, 2002)，塩水中での加熱処理による IDF および TDF 含量の変化には、ワカメとニンジンの間で類似した結

果が得られた。アルギン酸は褐藻の細胞間充填物質として存在する多糖であり、コンブ、ワカメ、アラメ、カジメ等の褐藻において乾燥重量の 10~30%を占めている(新井ら, 1993)。アルギン酸は結合する塩の種類によりその性状が変化することが知られている (Korenaga and Fujii, 2000)。本研究におけるワカメの 1% 塩水中での加熱処理では、ワカメ中の不溶性アルギン酸カルシウムは、水溶性アルギン酸ナトリウムに変化したために、IDF は減少したと思われた。IDF が有意に減少したにもかかわらず SDF が増加しなかったのは、低分子化した SDF は、藻体から 1% 塩水中に溶出したためと推察された。鈴木ら (1993a) は、ヒジキ (*Hizikia fusiformis*) の蒸煮加熱において、蒸煮液中の糖含量は次第に増加し 1 時間後の糖の分子量は 288,000, 6 時間後では 186,000 に変化したことを報告している。本研究におけるワカメの 1% 塩水中での加熱処理でも、ヒジキにおけるのと類似の糖変化が生じたと思われる。

Fig. 3-3B に示すように、ワカメの 5% 酢酸溶液中における浸漬処理は、IDF および TDF に有意な変化をもたらさなかった。一方、6 時間の酢酸処理により、岩手産養殖ワカメの SDF は、8.5 から 21.5 g/100 g DM へと有意に増加した。佐藤と佐藤(1977b)および芝ら(1984)は、3~5% 酢酸溶液にワカメを 15~60 分間浸漬した場合、ワカメ中の水溶性アルギン酸または水溶性多糖類は大きく減少し、一方、不溶性アルギン酸または不溶性多糖類は逆に大きく増加したと報告している。これらの結果と本研究の酢酸処理による食物繊維の変化は大きく異なっていた。この原因として、彼らは乾燥ワカメ(素干しワカメ)を使用したのに対して、本研究では湯通し塩蔵ワカメを使用したためと考えた。一般に、生ワカメを直接乾燥した素干しワカメは加熱処理していないので、ミネラル、ビタミンおよび遊離アミノ酸等が豊富であることが知られている(新井ら, 1993; 五訂食品成分表 2003, 2003)。一方、湯通し塩蔵ワカメは、3.2.1 で述べたように、生ワカメを加熱海水中で熱処理し、さらにそれらの重量に対して 40% の塩で 1~2 昼夜の塩漬が施された後、脱水処理により製造されている。よって、これらの加工処理により、ミネラルや遊離アミノ酸等の低分子化合物の溶出が進行し、食物繊維の性状変化が生じた可能性は否定できない。この食物繊維の性状変化が、酢酸処理における食物繊維含量変化に大きく影響したと考えられる。本研究結果で見られたワカメ中の SDF および TDF の増加は、酢酸処理によりワカメ中から酸可能性成分の溶出が生じ、相対的に食物繊維量が増加したことや、処理後の試料乾物 100 g

当たりで食物繊維量を算出していることも影響しているであろう（鈴木ら, 1993a）。Santoso *et al.* (2006) らは、インドネシア産の数種海藻における水および0.5%酢酸溶液中の加熱処理では、海藻中のカルシウムやマグネシウムの溶解性は有意に増加し、特に酢酸処理において顕著だったことを報告している。さらに、佐藤と佐藤（1977b）および芝ら（1984）は、ワカメの3~5%酢酸溶液への室温での浸漬処理において、食物繊維中のナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムの溶出は、水への浸漬処理と比べて高かったと報告している。従って、本研究においても、ワカメの酢酸処理によりミネラルが溶出したと考えられる。

Fig. 3-3C に示すように、中国産ワカメの1時間の乳酸カルシウム溶液への浸漬処理では、SDF および TDF は、それぞれ 13.0 から 5.0 g/100 g DM, 47.7 から 37.3 g/100 g DM へと有意に減少した。佐藤ら（1976）は、灰干し処理したワカメの不溶性アルギン酸の増加は、草木灰に含まれているカルシウムとアルギン酸の結合に起因し、その結果、葉状体の破断強度が増加したと報告している。しかし、本研究における乳酸カルシウム溶液への浸漬処理は、IDF および TDF の増加をもたらさなかった。Nyman and Svanberg (2002) は、加熱処理後に凍結したニンジンを 100 mM 塩化カルシウム溶液中で 4~25 分間加熱をした場合、IDF は増加したが、400 mM では逆に IDF は減少したと報告している。この IDF 増加の原因はペクチンとカルシウムの結合に起因し、ワカメの灰干し処理結果と類似している。本研究における乳酸カルシウム溶液の濃度は約 240 mM であり、Nyman and Svanberg (2002) が用いた濃度と異なっていることも結果の相違に影響したと考えられた。

Fig. 3-3D に示すように、5%グルコン酸ナトリウム溶液への5時間の浸漬処理では、SDF および IDF は変化しなかった。しかし、TDF は、葉状体の薄い中国産では1時間後に、葉状体の厚い岩手産養殖ワカメでは5時間後に有意に減少し、葉状体の最も厚い岩手産天然ワカメでは有意な減少は認められなかった。これらのことから、グルコン酸ナトリウムの作用は、葉状体の薄い養殖ワカメに対して大きいと考えられる。ワカメの中肋に含まれるアルギン酸カルシウムは、0.1~1%炭酸ナトリウム溶液中における 80°C の加熱処理により、容易にアルギン酸ナトリウムに変化することを Korenaga and Fujii (2000) は報告している。本研究結果より養殖ワカメ中の TDF はグルコン酸ナトリウム処理により有意に減少したことから、グルコン酸塩に含まれるナトリウムは、加熱しなくともワカメ中のアルギン酸

カルシウムに作用してアルギン酸ナトリウムが生成したためにIDFを減少させたと考えられる。また、SDFが増加しないのは、低分子化したアルギン酸ナトリウムやその分解物が浸漬液中に溶出したためと思われる。Nyman and Svanberg (2002) は、ブランチング処理後に凍結させたニンジンを、100~400 mM 塩水中で4~25分間加熱処理を行った場合、IDFは減少したと報告している。食物繊維の種類は異なるが、ナトリウムイオンのIDFに対する作用は類似していると考えられる。

### 3.3.4 加工処理によるワカメ葉状体の破断強度の変化

Fig. 3-4A に示すように、ワカメ葉状体の破断強度は、1% 塩水中における1時間の加熱処理により、天然ワカメでは6180から2310 g/cm<sup>2</sup>、岩手産養殖ワカメでは3440から1470 g/cm<sup>2</sup>、中国産養殖ワカメでは1860から870 g/cm<sup>2</sup>へと有意に低下した。天然ワカメの破断強度は全試料の中で最も大きかったが、5分間の加熱処理により破断強度は6180から4530 g/cm<sup>2</sup>へと有意に低下した。岩手産養殖ワカメも同様の傾向を示し、5分間の加熱処理により3440から2500 g/cm<sup>2</sup>へと有意に低下し、岩手産天然ワカメとともに加熱前の破断強度の2/3 になった。佐藤ら (1977b) は、ワカメを沸騰水中で15分間加熱した場合、葉状体の破断強度は加熱前と比べて有意に低下したことを報告している。また、鈴木ら (1993b) は、マコンブを沸騰水中で30分間加熱した場合、2分間加熱試料と比べて破断強度は20%低下したことを報告している。

Fig. 3-4B に示すように、5%酢酸溶液中でワカメを7°Cにおいて24時間浸漬した場合、ワカメ葉状体の破断強度は全試料において変化しなかった。芝ら (1984) によれば、3%酢酸溶液に1時間浸漬処理を行ったワカメの葉状体の破断強度は、浸漬前の1.5倍に増加したと報告している。食物繊維の変化も芝ら (1984) と本研究における結果が大きく相違したことから、塩蔵品と乾燥品におけるワカメの加工方法の違いにより藻体組織の性状に何らかの相違が生じたために酢酸処理に対する影響が異なったと推察された。

Fig. 3-4C に示すように、5%乳酸カルシウム溶液へのワカメの浸漬処理では、天然ワカメ葉状体の破断強度のみが6180から7950 g/cm<sup>2</sup>へと有意な増加を示した。Sato *et al.* (1976) は、カルシウムを含有する灰で処理した灰干しワカメと、素干しワカメにおいて、葉状体の硬さや張力は、灰干しワカメの方が素干しワカメよりも高かったことを報告している。カルシウムは細胞壁やペクチンと結合することが知られており、カルシウム処理は、野菜

や果物において食感を維持または硬化させるために利用されている。Martin-Diana *et al.* (2005) は、裁断したレタスを 50°C の乳酸カルシウム溶液中で洗浄処理した場合、レタス中のペクチンメチルエステラーゼ (EC 3.1.1.11) の活性を増大させ、この酵素作用で生じたペクチン酸とカルシウムの結合により、レタスは好ましい硬化を示したと報告している。Luna-Guzman *et al.* (1999) は、円柱状に裁断したメロンを 20~60°C の 2.5% 塩化カルシウム溶液に 1 分間浸漬したのち 5°C で 12 日間貯蔵した場合、水に浸漬した試料よりも有意に硬化したことを報告している。海藻、野菜および果物のカルシウム処理は、食物繊維 (内在酵素と食物繊維の反応物を含む) とカルシウムの結合を生じさせるが、これは食物繊維の陽イオン結合能のためである。摂取されたアルギン酸は、ナトリウムと結合してナトリウムを体外に排泄する一方、カリウム、カルシウム、マグネシウムの吸収を促進して血圧の上昇を抑制させるなど重要な役割を担っている (辻, 2000)。

Fig. 3-4D に示すように、5% グルコン酸ナトリウム溶液への 5 時間の浸漬処理において、天然ワカメの破断強度は 6180 から 4510 g/cm<sup>2</sup> へと有意に減少した。グルコン酸ナトリウム処理によるワカメの軟化は、上述したように、不溶性アルギン酸カルシウムは水溶性アルギン酸ナトリウムに変化して藻体の保水性の増加し、藻体の膨潤化が生じたためと考えられる。グルコン酸ナトリウム処理により、食物繊維やアルギン酸の分子量に変化が見られないにもかかわらず、天然ワカメの破断強度が有意に低下したことは興味深い。葉状体の厚い天然ワカメでは、グルコン酸ナトリウム処理による破断強度に対する影響が大きかつたが、葉状体の薄い養殖ワカメではその処理の影響は小さく、破断強度の有意な低下は認められなかった。

### 3.3.5 加工処理におけるアルギン酸の分子量の変化

Fig. 3-5A に示すように、水戻しワカメから抽出したアルギン酸の分子量は 838,000~959,000 となり、試料間に有意差は認められなかった。1% 塩水中での 1 時間加熱処理により、天然ワカメでは 922,000 から 744,000 へと有意に低下した。鈴木ら (1993a) は、100°C で 6 時間の蒸煮処理を行ったヒジキの SDF 中の主要成分の分子量は 485,000 から 154,000 に減少したことを報告している。本研究における天然ワカメとヒジキの 1 時間加熱処理による分子量の低下割合は 18~19% と極めて類似していた。中川と奥田 (1996b) は、1 M 酢酸およびクエン酸溶液にアルギン酸カルシウムを浸漬し、90°C で 5 時間加熱処理したとこ

ろ、アルギン酸カルシウムの分子量は、加熱前の 1,100,000 から酢酸加熱処理では 40,000 に、クエン酸加熱処理では 24,000 に大きく低下することを認めた。一方、90°C の水で 5 時間加熱した場合の分子量は 170,000 になり、酸処理加熱による分子量低下に与える影響は大きかったことを報告している。さらに、中川と奥田（1996a）は、コンブをイオン交換選択係数の大きな有機酸のナトリウム塩溶液に浸漬すると、同じ有機酸よりも効率よくカルシウムを脱離することができるので、コンブの軟化効果は有機酸塩の方が高いことを報告している。本研究におけるワカメの加熱処理では、塩水および藻体中に存在するナトリウムは、ワカメに含まれるシウ酸（山中ら、1983）と結合してシウ酸ナトリウムが生じ、アルギン酸の分子量低下に影響を及ぼしたと考えられる。

Fig. 3-5B に示すように、5% 酢酸溶液にワカメを 24 時間浸漬させた場合、アルギン酸の分子量は全試料において変化しなかった。中川と奥田（1996b）も、アルギン酸カルシウムを 30°C の 1 M 酢酸溶液中に 5 時間浸漬させたところ、アルギン酸カルシウムの分子量の変化は顕著ではなかったことを報告している。

5% 乳酸カルシウムおよび 5% グルコン酸ナトリウム溶液への浸漬処理では、ワカメのアルギン酸分子量の変化は見られなかった（Fig. 3-5C および Fig. 3-5D）。上述したように、ブランチング後に凍結したニンジンを塩化カルシウム溶液中で加熱処理した場合、塩化カルシウムの 100 mM 溶液では IDF は増加したが、400 mM 溶液では IDF は減少するなど、濃度に応じて食物纖維の変化は大きく異なっていたことから（Nyman and Svanberg, 2002），本研究においても各浸漬溶液の濃度、浸漬温度および浸漬時間を変えることにより、食物纖維含量、破断強度およびアルギン酸分子量の変化は異なると考えられた。

本章をまとめると、アルギン酸含量を変化させずに、ワカメの食感を軟化させる場合には、グルコン酸ナトリウム処理が適し、一方、食感を高めるためには、乳酸カルシウム処理が適していた。加えて、加熱処理と浸漬処理の両方を組み合わせると、用途に応じて海藻の食感をある程度自在に変えることができる。例えば、調理してから食されるまでに長時間を要するコンビニエンスストア等で販売されるワカメサラダでは、水戻し後の湯通し塩蔵ワカメを使用すると、次第に吸水して食感は軟化するが、乳酸カルシウム処理により、ワカメの吸水は抑制されるので藻体軟化を防止できる。また、ワカメの採取時期が遅くなると葉状体は老化等により次第に硬化するため、その利用が限定されているが、グルコン

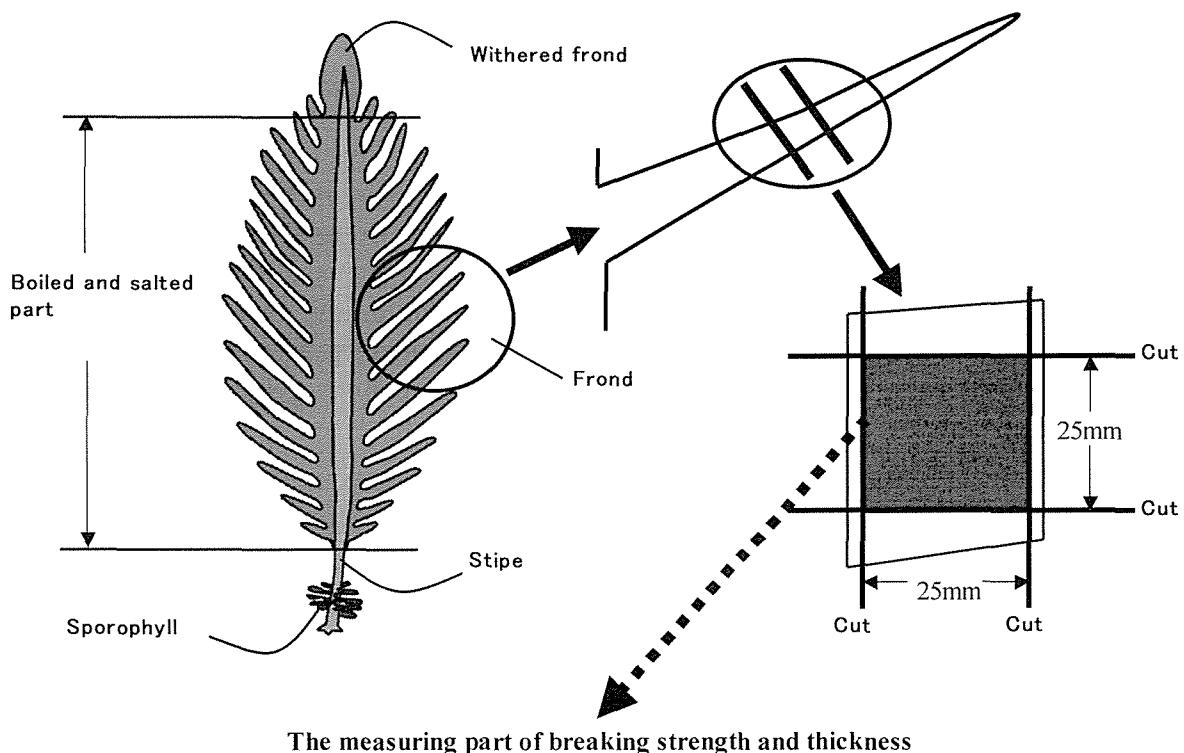
酸ナトリウムや炭酸ナトリウム処理による葉状体の軟化を図ることで食品素材としての利用が可能になる。水戻しワカメの長時間の加熱処理ではクロロフィルの分解による緑色の劣化が生じるが、中性を示すグルコン酸ナトリウムを用いれば、加熱せずに葉状体を軟化できるので、緑色を保持したままワカメを利用することができる。加熱を伴わない水戻しワカメの有機酸類溶液への浸漬処理は、ワカメの食感を変えることに対して効果的であり、食物繊維への影響も小さい。本研究の結果は、ワカメの食感を容易かつ安価に自在に加減できることを示しており、ワカメの有効利用に対して大きく寄与すると思われる。また、産地や生育環境の違いにより葉状体の破断強度は有意に異なっており、煮物には葉状体の厚い天然ワカメを選択し、スープ等の汁物には葉状体の薄い養殖ワカメを用いるなど、ワカメの有効活用を図るには用途に応じた使い分けが必要である。

**Table 3-1. Moisture, ash, salt contents and thickness of boiled and salted *U. pinnatifida***

(mean  $\pm$  S.D.)

Sampling site of <i>U. pinnatifida</i>	Moisture (g/100g)	Ash (g/100g)	Salt (g/100g)	Thickness (mm)
Dalian, China (cultured)	60.3 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	23.0 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup>	19.1 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	0.16 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>
Iwate, Japan (cultured)	59.6 $\pm$ 0.3 <sup>a</sup>	23.0 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	19.1 $\pm$ 0.0 <sup>a</sup>	0.43 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>
Iwate, Japan (wild)	59.3 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup>	23.2 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	19.1 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>	0.54 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>

Different superscript letters within the same column show significant difference ( $P < 0.05$ ).



**Fig. 3-1. The measuring part of breaking strength and thickness of boiled and salted *U. pinnatifida*.**

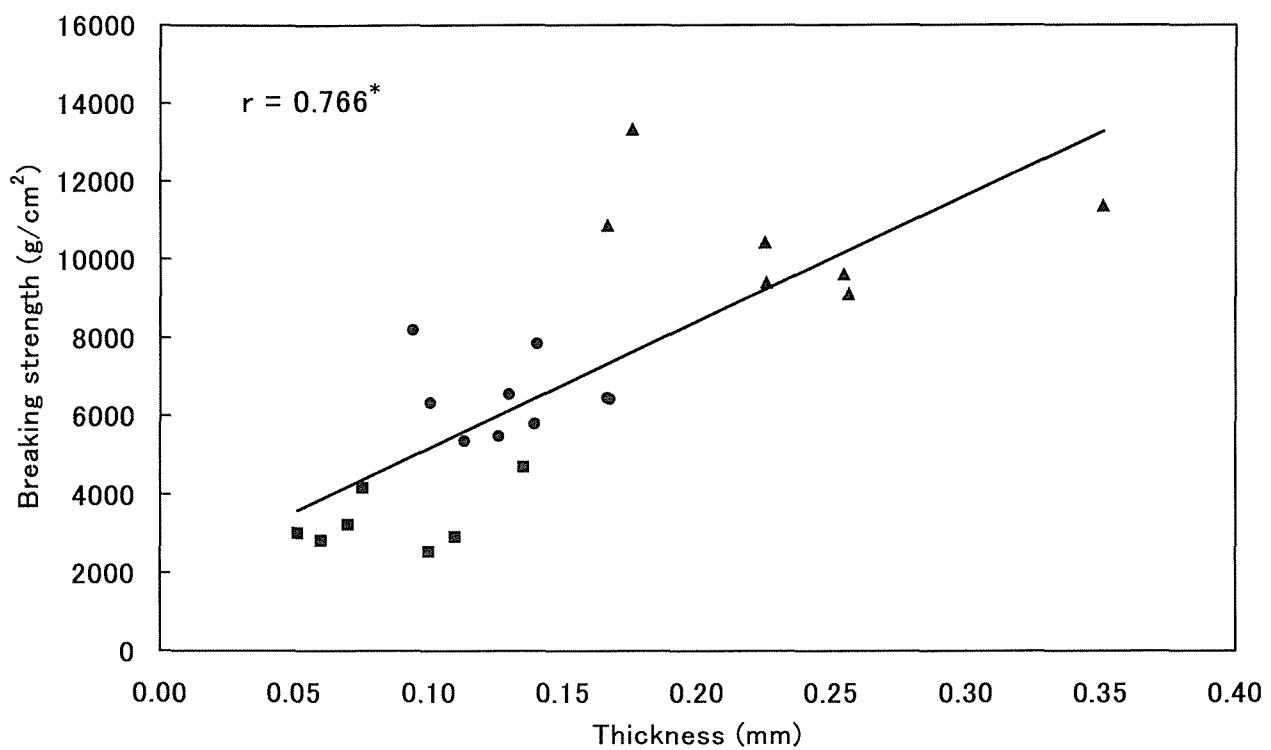


Fig. 3-2. Correlation between breaking strength and thickness of boiled and salted *U. pinnatifida* from the local market (n =23). Breaking strength was measured after soaking in clean seawater within 5 s.

■, boiled and salted *U. pinnatifida* cultured at China; ●, boiled and salted *U. pinnatifida* cultured at Iwate; ▲, boiled and salted *U. pinnatifida* harvested in Iwate.

\* : Significant at  $P < 0.05$ .

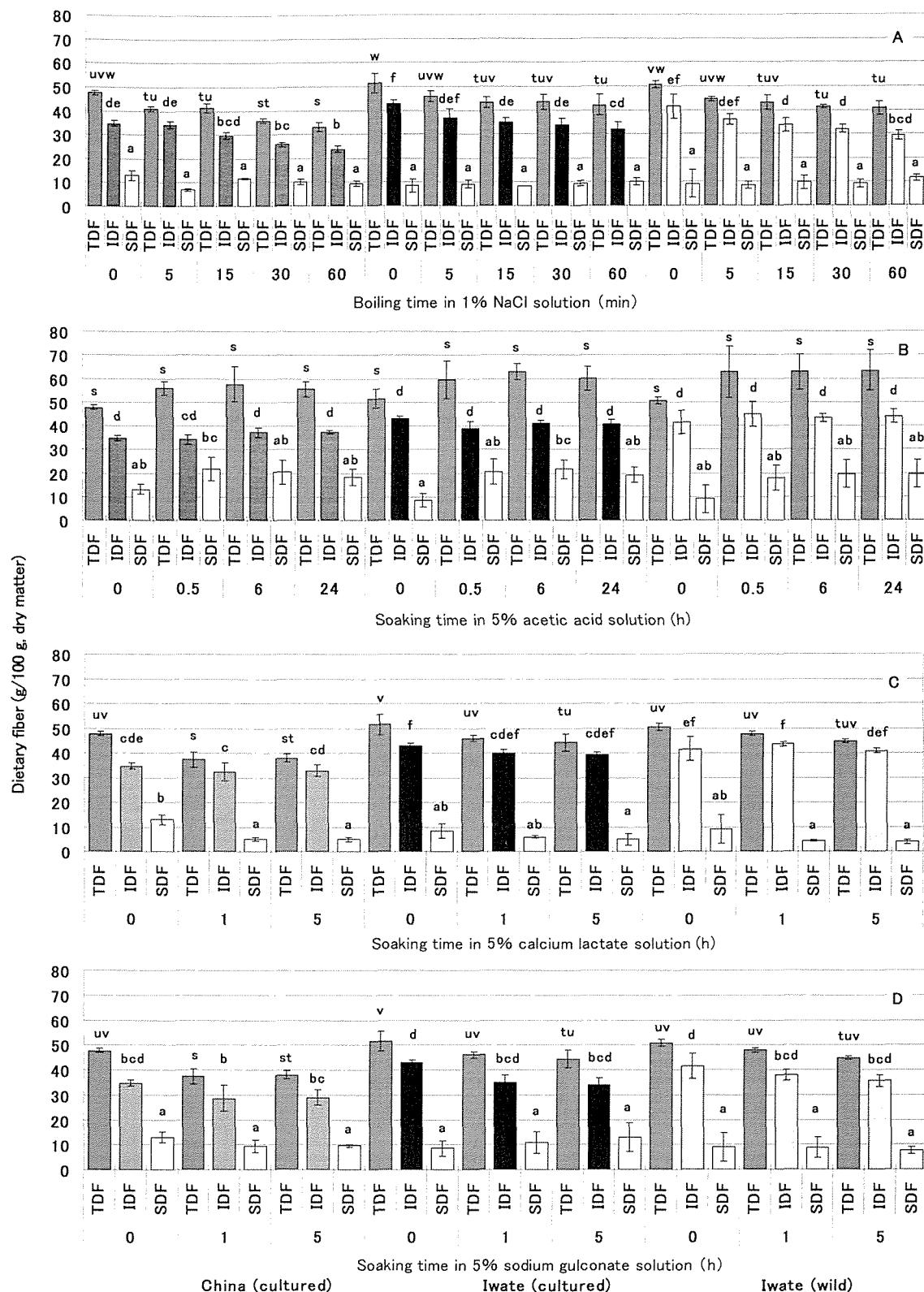
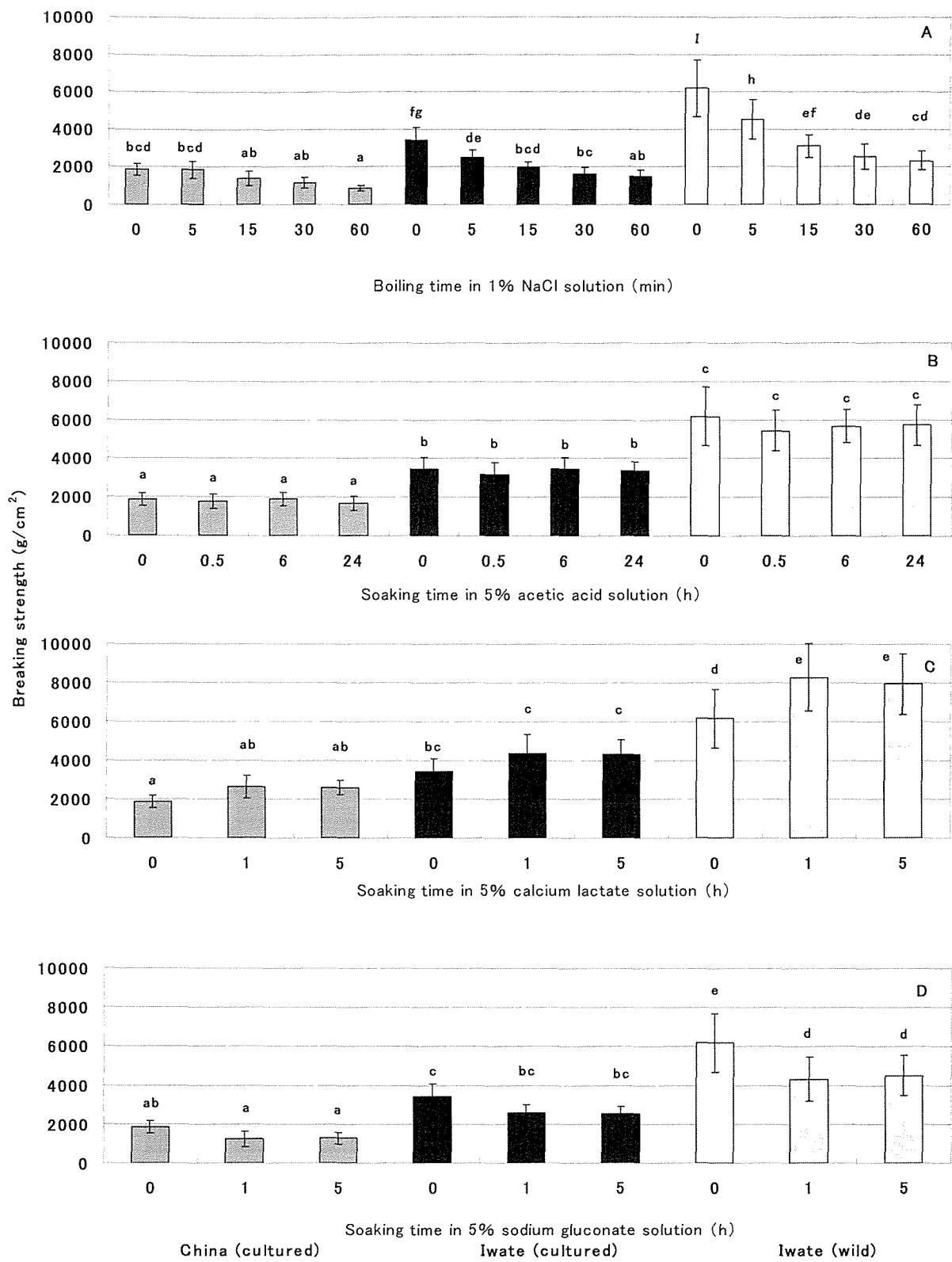


Fig. 3-3. Changes in dietary fiber contents of *U. pinnatifida* by boiling in 1% NaCl solution for 0-60 min (A), by soaking in 5% acetic acid for 0-24 h (B), by soaking in 5% calcium lactate for 0-5h (C), and by soaking in 5% sodium gluconate for 0-5h (D). Each value was expressed as mean  $\pm$  standard deviation ( $n = 3$ ). Values within columns followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure.

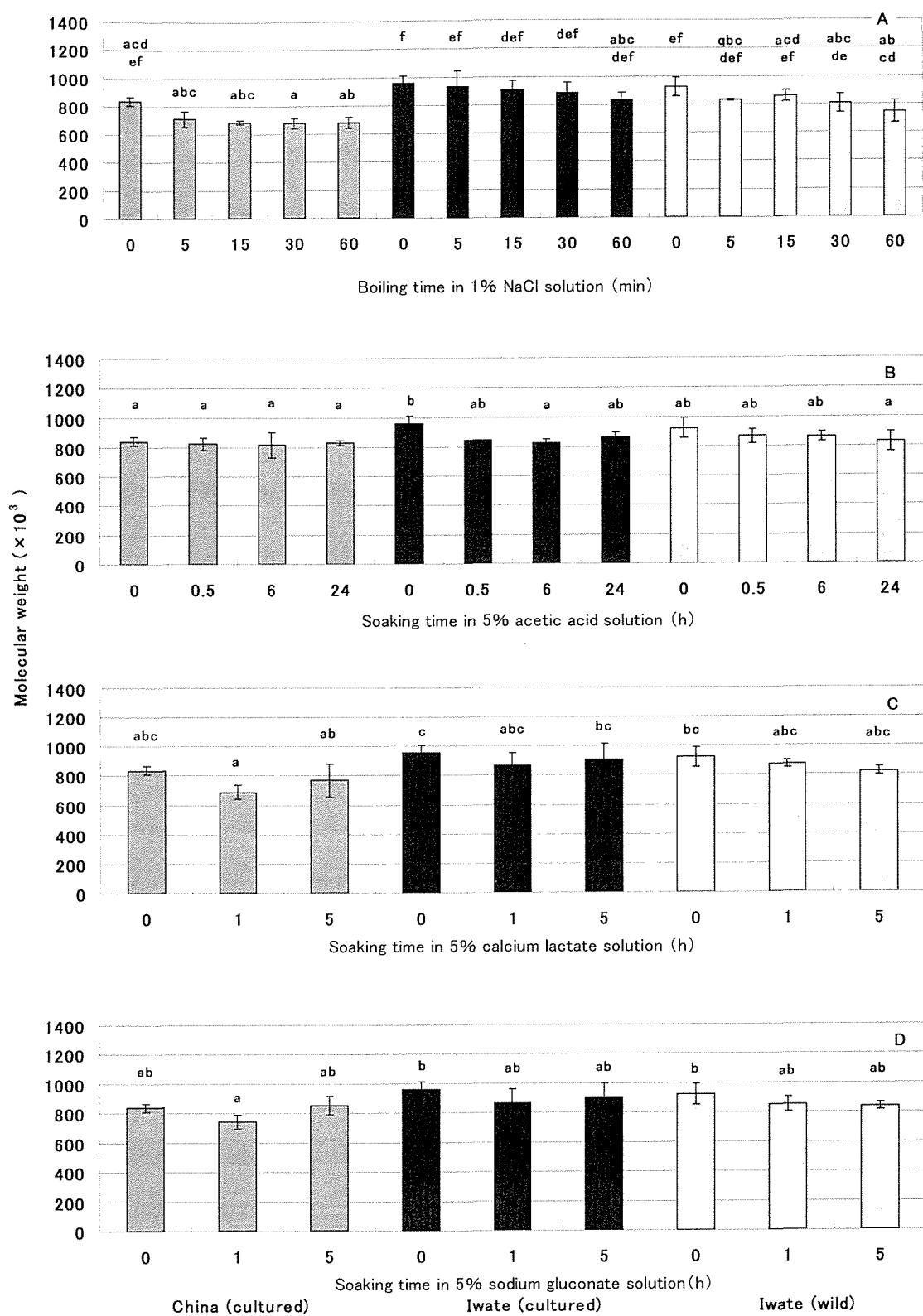
TDF: Total dietary fiber; IDF: Insoluble dietary fiber; SDF: Soluble dietary fiber



**Fig. 3-4.** Changes in breaking strength of *U. pinnatifida* by boiling in 1% NaCl solution for 0-60 min (A), by soaking in 5% acetic acid for 0-24 h (B), by soaking in 5% calcium lactate for 0-5h (C), and by soaking in 5% sodium gluconate solution for 0-5h (D).

Each value was expressed as mean  $\pm$  standard deviation ( $n = 15-24$ ).

Values within columns followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure.



**Fig. 3-5. Changes in molecular weight of alginate of *U. pinnatifida* by boiling in 1% NaCl solution for 0-60 min (A), by soaking in 5% acetic acid for 0-24 h (B), by soaking in 5% calcium lactate for 0-5h (C), and by soaking in 5% sodium gluconate for 0-5h (D).**  
 Each value was expressed as mean  $\pm$  standard deviation ( $n = 3$ ).  
 Values within columns followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure.

## 第4章 湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの高速塩漬方法の開発

### 4.1 序言

三陸海岸は岩手および宮城県沿岸に位置し、湯通し塩蔵ワカメの生産が最も盛んな地域である。ワカメに良好な保存性を付与するこの伝統的かつ慣習的な加工方法は、1970年代に開発された。湯通し塩蔵ワカメの製造の大部分は、漁業者自らの手作業で経験と勘にたよっており、品質面で不良な製品が生産されることが稀にある。出荷前における色調不良な製品は、加工前の原藻の鮮度不良、湯通し時間の長短、湯通し温度の高低、湯通し後の冷却時間の不足等が原因として考えられる。出荷後の製品の変色や腐敗等の原因は、前記の原藻鮮度および湯通し加工の不良の他に、塩の添加量の不足、塩漬時間の不足、塩漬後の脱水時間の不足などが考えられる。漁協等から出荷される湯通し塩蔵ワカメ製品の塩分は、一定ではない。低塩分の製品は、カビや好塩菌等の増殖により品質劣化が生じる危険性が高いが、湯通し塩蔵製品の多くは、水分、塩分、水分活性等の検査をせずに出荷され、検査員による外観評価（葉の緑色や光沢の程度、塩粒やその結晶の付着の程度、脱水の程度、香り、葉のサイズや均一性、異物の付着、穴の開いた葉や葉の傷の有無など）により芯抜品の1～2等などの等級が決定されている（わかめ養殖ハンドブック、1987）。岩手県では褐藻のホソメコンブ *Laminaria religiosa* もワカメと同様に湯通し塩蔵加工されるが、ワカメよりも葉が厚いため、塩漬はタンク中で必ず2昼夜行うように指導されている。こうして製造される湯通し塩蔵コンブは岩手県の特産物であり、他の地域ではほとんど見られない。湯通し塩蔵コンブの製法は、塩漬時間以外はワカメと同様であり、製品の水分や塩分などの食品成分、製品の貯蔵性などの特性も類似するので、本研究の一部においては、コンブやその湯通し塩蔵品も試料として分析に供した。本章においては、上述した湯通し塩蔵ワカメの保存性を評価するために、湯通し塩蔵ワカメの保存中の品質変化を調べ、湯通しワカメから様々な条件で塩を添加し、湯通し塩蔵ワカメを試作した。試作品の製造と並行して、漁業者の海藻加工の簡便化と製品の品質恒常化を目的として、製造条件を検討することとした。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 湯通し塩蔵ワカメの貯蔵試験

湯通し塩蔵ワカメの水分活性の相違に基づく貯蔵中の色の変化を調べることを主目的と

して貯蔵試験を行った。岩手県内の異なる 8 生産者により製造された水分活性が 0.76 以下および 0.79 以上の湯通し塩蔵ワカメ製品各 4 検体を試料とした。これらは、新鮮なワカメから葉先の枯れた部分、仮根、胞子葉（メカブ）を除去した後、第 3 章（3.2.1）に従って各生産者により加工された製品を入手し、分析に供するまで-10～-15°C で保管した。各試料 800 g をポリエチレン製の袋に入れた後に含気包装し、8°C で 4 ヶ月間遮光下で貯蔵した。この貯蔵温度は、製品が店頭で販売される温度を考慮して選択し、試料の色が外部光により変化しないように遮光を行った。貯蔵中（0, 1, 4 ヶ月）の水分、塩分、水分活性、pH、クロロフィル関連物質の吸収スペクトルを以下のように測定した。

#### 4.2.2 水分と塩分の測定

試料の水分は第 1 章（1.2.2）と同様に測定した。試料の塩分は第 3 章（3.2.4）と同様に測定した。

#### 4.2.3 水分活性の測定

試料の水分活性は、Aqualab CX-3TE 水分活性計（デカゴン社製）により 25°C で測定した。

#### 4.2.4 pH の測定

試料 5 g に蒸留水 95 mL を加え、第 1 章（1.2.6）と同様に測定した。

#### 4.2.5 湯通し塩蔵ワカメのクロロフィル関連物質の吸収スペクトル変化

色素の抽出は山内ら（Yamauchi and Watada, 1998b）の方法に従った。すなわち、0.1 g の湯通し塩蔵ワカメを 5 mL の冷 90% アセトン中で乳鉢と乳棒を用いて磨碎した。抽出した色素液を、濾紙 No-5A（東洋濾紙製）で濾過し、濾液をメスフラスコに回収した。残渣の色が白色になるまで同様の操作を繰り返し、濾液は合一して最終的に 50 mL に定容した。色素抽出液の 350～800 nm における吸収スペクトルの測定は、V-530 分光光度計（日本分光製）により測定した。

#### 4.2.6 湯通し塩蔵ワカメの調製における食塩量の検討

湯通しワカメ 30 kg に対して、10～50% (w/w) の塩を加え、第 3 章（3.2.1）のように 48 時間塩漬し、M1160D 油圧式圧搾機（池田機械工業株式会社製）を用いて 100 kg/cm<sup>2</sup> の荷重で 2 時間脱水した。得られた湯通し塩蔵ワカメの水分、塩分、水分活性を測定した。

#### 4.2.7 湯通し塩蔵ワカメの脱水条件による品質変化

湯通しワカメ 60 kg に対して、20 および 40% の食塩を加えて 48 時間塩漬し、油圧式圧搾機を用いて上記と同様に 180 分間まで脱水した。15~180 分間脱水して調製した試料の水分、塩分、水分活性を測定した。

#### 4.2.8 市販の湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの品質測定

主として漁協から出荷された湯通し塩蔵ワカメ 87 検体（岩手産養殖 75, 中国産養殖 8, 岩手産天然 4），岩手産養殖ホソメコンブ *L. religiosa* を原料とし、同じく主として漁協から出荷された湯通し塩蔵コンブ 33 検体を試料とし、それらの水分、塩分、水分活性を測定した。

#### 4.2.9 飽和食塩水による塩漬ワカメおよびコンブの調製

4.2.6~4.2.8 に示したとおり、現行の湯通しワカメの塩漬条件を再検討し、さらに市販湯通し塩蔵ワカメおよびコンブ製品の塩分や水分活性を評価した結果、湯通し海藻の重量に対して 40% の食塩を加えて十分混合してから塩漬タンクに移し、塩分の藻体への浸透により生じる滲出液中で 1~2 昼夜塩漬する方法は、湯通しワカメの約 90% は水分であることから、結局は海藻を飽和塩水中で塩漬することと同義であると結論した。そこで、塩漬時間の短縮化および湯通し塩蔵製品の塩分の均一化を図ることを目的として、湯通しワカメおよびコンブを飽和食塩水中で塩漬し、塩分および水分活性の変化を調べた。

最初に、飽和食塩水と海藻の最適な比率を把握するために、湯通しワカメおよびコンブをナイロン製の網袋に入れて、以下のように塩漬した。

試料中の水分による飽和食塩水の濃度低下を考慮し、計算上の食塩添加量よりも 30% 多めに食塩を添加した飽和食塩水を 39 kg（約 30 L）および 260 kg（約 200 L）を用意した。それぞれの飽和食塩水に湯通しワカメ 10 kg を入れ、攪拌せずに室温で 48 時間放置して塩漬を行った。一方、湯通しコンブ 10 kg を上記と同様に 260 kg（約 200 L）の飽和食塩水中で塩漬した。なお、上記試験では、海藻の入った網袋を完全に塩水中に沈めるために、塩水の上部に板状のプラスチック製カバーを置いて塩漬を行った。

1:4 (w/w) の設定比率は、湯通し塩蔵ワカメの生産現場における塩漬タンク中の海藻と滲出液の重量比率を参考にして設定した。1:26 (w/w) の設定比率は、海藻や野菜類の塩漬や糖類溶液への浸漬等の報告 (Azoubel and Murr, 2004; Khoyi and Hesari, 2007; Andrade *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2007) を参考にし、ワカメの塩漬中の塩水濃度が常に飽和濃度であるこ

とを事前に確認した上で設定した。

#### 4.2.10 飽和食塩水中で攪拌塩漬したワカメおよびコンブの調製

飽和塩水と海藻を攪拌して塩漬した時の影響を調べるために、湯通しワカメおよびコンブ各20 kgをそれぞれ10 kgずつ網袋に入れ、Ishimura-onodera-HSSM100小型オリジナル攪拌型高速塩漬装置（石村工業株式会社製、仕様は2.2.13に示す）を用い、試料中の水分による飽和塩水の濃度低下を抑制するために、計算上の食塩添加量よりも約10%多めに食塩を添加した250 kg（約200 L）の飽和食塩水中で海藻の入った網袋を2時間攪拌しながら塩漬した。なお、海藻に対する飽和塩水の重量比率は1:13（w/w）に設定し、装置の攪拌翼は、ワカメでは38および62 rpm、コンブでは62 rpmで回転させて塩漬した。この攪拌翼の速度は、250 kg（約200 L）の飽和食塩水に20 kgの湯通しワカメを投入した場合の最大攪拌速度の62 rpmから決定し、これを高速攪拌と定義した。同様に、38 rpmを中速攪拌と定義した。2時間の塩漬終了後の飽和食塩水濃度は、塩漬前の約26.5%から約26%に低下し、塩漬前に存在した食塩水中に沈殿した食塩は全て溶解した。

#### 4.2.11 大型攪拌型高速塩漬装置による実用化試験

岩手および宮城両県におけるワカメの大規模な養殖漁家では、1日あたり最大で2トンの生原藻を湯通し塩蔵加工することから、1日あたり2トンの湯通しワカメを塩漬処理することを想定した大型攪拌型高速塩漬装置（仕様は2.2.14に示す）を用いて攪拌塩漬試験を行った。試料中の水分による飽和塩水の濃度低下を抑制するために、計算上の食塩添加量よりも約10%多めに食塩を添加した飽和食塩水1100 kg（約900 L）中に10 kgずつ網袋に入れた湯通しワカメを300 kg（予備試験における大型塩漬装置の最大攪拌速度から海藻と飽和食塩水の重量比率を1:4（w/w）に設定）投入し、攪拌翼の回転速度を80～92 rpmで攪拌しながら塩漬した。2時間の塩漬終了後の飽和食塩水濃度は、塩漬前の約26.5%から約25%に低下し、塩漬前に存在した食塩水中に沈殿した食塩は全て溶解した。

#### 4.2.12 中型攪拌型高速塩漬装置による実用化試験

1日あたり1トンの湯通しワカメを塩漬処理することを想定した中型攪拌型高速塩漬装置（仕様は2.2.15に示す）を用いて攪拌塩漬試験を行った。試料中の水分による飽和塩水の濃度低下を抑制するために、計算上の食塩添加量よりも30%多めに食塩を添加した飽和食塩水1550 kg（約1200 L）中に10 kgずつ網袋に入れた湯通しワカメを300 kg（4.2.11と同様に

予備試験結果から海藻と飽和食塩水の重量比率を1:5 (w/w) に設定) 投入し, 攪拌翼の回転速度を104 rpmで攪拌しながら塩漬した。この攪拌速度は, 上記大型塩漬装置における最大攪拌速度より速いが, 飽和食塩水量は逆に約360 kg (300 L) 多いので, 海藻の運動性は大型塩漬装置による低速攪拌 (80 rpm) よりも制限されていた。2時間の塩漬終了後の飽和食塩水濃度は, 塩漬前の約26.5%から変化せず, 食塩の沈殿は過飽和食塩水中に多量に存在していた。

#### 4.2.13 小型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の仕様

小型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の模式図をFig. 4-1に示す。直径1 mで高さ0.74 mの円形水槽, 攪拌翼, 水槽内部に取り付けられた4本の柱, 0.2 kwのモーターから構成されるオリジナル高速攪拌型塩漬装置は, 水槽中央の底にモーターと連結した直径0.5 mの円盤状の攪拌翼が装着された。その攪拌翼には, 円盤状の板の上に6枚の台形状の板羽 (高さ0.1 m, 厚さ0.007 m) が配置された。また, 水槽内部に高さ0.7 mの三角柱 (三角形の底辺0.08 m, 高さ0.1 m) 状の柱4本を等間隔で取り付けた。

#### 4.2.14 大型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の仕様

大型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の設計図をFig. 4-2に示す。水槽の高さ, モーターおよび攪拌翼の仕様を以下のように変更して試験を行った。直径2 mで高さ0.8 mの円形水槽, 直径1 mの攪拌翼, 水槽内部に取り付けられた4本の柱, 5.5 kwモーターで構成され, その攪拌翼は円盤状の板の上に6枚の台形状の板羽 (高さ0.18 m, 厚さ0.015 m) が配置された。また, 水槽内部に高さ0.8 mの三角柱 (三角形の底辺0.12 m, 高さ0.15 m) 状の柱4本を等間隔で取り付けた。

#### 4.2.15 中型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の仕様

中型オリジナル高速攪拌型塩漬装置の設計図をFig. 4-3に示す。モーター, 水槽内部の4本の柱および攪拌翼を以下のように変更した仕様で試験を行った。直径1.6 mで高さ1 mの円形水槽, 直径0.8 mの攪拌翼, 水槽内部に取り付けられた4本の柱, 3.7 kwのモーターで構成され, その攪拌翼は円盤状の板の上に6枚の台形状の板羽 (高さ0.13 m, 厚さ0.012 m) が配置された。また, 水槽内部に高さ0.8 mの三角柱 (三角形の底辺0.10 m, 高さ0.13 m) 状の柱4本を等間隔で取り付けた。Fig. 4-1および4-2に示すように, 攪拌翼とモーターはゴム状あるいはチェーン製のベルトで連結したが, ベルトの劣化等が生じやすい欠点が認め

られたので、本中型塩漬装置では、Fig. 4-3に示すような改良を行い、モーターと攪拌翼を直接連結させた構造に変更した。

#### 4.2.16 統計処理

全ての分析は3回行い、結果は平均値±標準偏差で示した。有意差は、第1章(1.2.8)と同様に検定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 湯通し塩蔵ワカメの貯蔵中の水分、塩分、水分活性、pH、色素抽出液の吸収スペクトルの変化

水分活性の高低(0.76以下および0.79以上)により選択した湯通し塩蔵ワカメ8製品を8°Cで4ヶ月間貯蔵した時の水分、塩分、水分活性、pH、色素抽出液の吸収スペクトルの変化をFig. 4-4に示す。湯通し塩蔵ワカメ8製品の貯蔵開始時における水分と塩分は、それぞれ52.4~61.2%、14.3~22.2%であった(Fig. 4-4a(A)およびB))。貯蔵開始時の試料の水分活性とpHは、それぞれ0.75~0.82、6.48~6.97であった(Fig. 4-4b(C)およびD))。貯蔵中のpHは、試料No.1では4ヶ月後に有意に増加し、試料No.4では1ヶ月後に有意に減少した。これらの両試料は高水分活性であり、ともに貯蔵中に葉状体の表面に直径1mm程度の球状コロニーの存在を確認したことから、試料のpH変化は微生物の影響があったものと推察した。一方、貯蔵中の試料の水分活性は、試料No.1~5までは有意に低下し、試料No.6では有意な増加が認められた。水分活性の低下は、部分的な試料の乾燥に伴う塩分の濃縮によると考えられた。

湯通し塩蔵ワカメの貯蔵中における吸収スペクトルの変化は、青色部(406~427nm)と赤色部(660~667nm)における吸光度の極大値の比(blue/red率)により示した(Fig. 4-4c(E))。貯蔵開始時の各試料のblue/red率は1.98~2.05とほぼ一定の値で、全試料において有意差は認められなかった( $P < 0.05$ )。貯蔵中のblue/red率は、試料No.3を除いて有意に増加し、4ヶ月間後には2.23~2.42に達した。Fig. 4-4d(F)に示すように、貯蔵開始時において411~433nm付近に見られた吸収極大波長は、4ヶ月間の貯蔵後には409~412nmの短波長側に移行した。さらに、貯蔵開始時において663~665nm付近に見られた吸収極大は貯蔵中に次第に減少した。これらの吸収スペクトルの変化から、クロロフィルaに関連する緑色色素は貯蔵中に分解することが示唆された。広田(1978)は、品質の良好な素

干しワカメの 80%アセトン抽出色素液の blue/red 率は 1.73～1.94 だったのに対して、品質の不良な素干しワカメの blue/red 率は 2.65～2.97 という高い値であり、青色部の吸収極大波長は、色調良好な製品で 425～427 nm、色調の不良な製品で 406～409.5 nm の波長域に存在したことを報告している。乾ノリの貯蔵中におけるクロロフィル a の分解は、貯蔵温度と製品の水分に影響され、貯蔵中において乾ノリ製品の品質を維持するには、低水分かつ低水分活性を示す製品を低温貯蔵することが重要であることを荒木ら（1982）は報告している。しかし、本研究で得られた湯通し塩蔵ワカメの貯蔵中の blue/red 率の変化から、クロロフィル a の分解は、試料の水分、塩分、水分活性との有意な相関関係は危険率 5%において認められなかった。ワカメとノリの加工方法の違いにより、それらの製品の水分、塩分、水分活性の分布域は大きく異なっており、製品の貯蔵特性の相違が影響したと考えられた。

含気包装した湯通し塩蔵ワカメを 8°C で 4 ヶ月間貯蔵した場合、葉状体表面に付着した茶褐色かつ球状のコロニー状物質の発生状況を Table 4-1 に示す。水分活性が 0.76 以下の試料全てにおいて、貯蔵中のコロニー状物質の発生は完全に抑制された。一方、水分活性が 0.79 以上の全試料において、1～4 ヶ月間の貯蔵中にカビ様物質が発生した。これらの結果から、水分活性が 0.76 以下の湯通し塩蔵ワカメ製品は、コロニー状物質の発生する可能性は極めて低いと推察された。

本貯蔵試験と同様の温度域で店頭販売されることが多い湯通し塩蔵ワカメの最終製品は、漁協等から出荷する前に、水分活性が 0.76 以下であることを確認してから出荷することが重要であると考えられる。店頭販売中におけるコロニー状物質の発生は、製品の外観や栄養価値を損ね、その製品の消費者に対する信頼性を失う危険性がある。湯通し塩蔵ワカメ製品の販売形態には 2 つあり、1 つは漁協から出荷された製品をそのまま包装して販売する形態で、もう 1 つは製品に対して水と塩を加えて販売する形態である。後から加塩する場合は製品の水分活性を低下させるので、微生物の繁殖に対する危険性を回避できる。一方、加塩しない場合には、本試験結果のように店頭販売中にカビ様物質が生じる危険性があるので、出荷前の水分活性による品質管理は非常に大切であると考えられる。

#### 4.3.2 食塩の添加割合による湯通し塩蔵ワカメの品質の変化

湯通しワカメの重量に対して、10～50% (w/w) の割合で粉碎塩を加えて 48 時間の塩漬

を行った試作湯通し塩蔵ワカメの水分活性と塩分の測定結果を Fig. 4-5(A)に示した。上記のように調製した湯通し塩蔵ワカメの水分活性と塩分は、食塩の添加量で有意に変化し、水分活性は 0.92 (食塩 10% 添加) から 0.75 (食塩 50% 添加), 塩分は 7.8 (同 10%) から 21.8% (同 50%) となった。圧搾機による 2 時間の脱水処理をした試料の水分は、食塩添加量の増加に伴って有意に減少した。これらの結果は、塩漬タンク中に生じた滲出液の塩分濃度の違いにより、藻体中の水分の脱水能に差が生じたためと考えられる。30°Cにおける 10% および 25% の食塩水の浸透圧は、それぞれ 70.6 および 152.1 atm であり (小川, 1999), これらの食塩水濃度は、本塩漬試験における 10% および 40% の食塩添加による塩漬で生じた滲出液の塩分濃度に近く、2 倍以上の浸透圧差が藻体の脱水能に影響したと考えられた。Azoubel and Murr (2004) は、針で表面に穴を開けた後に、25% 食塩水中で 6 時間浸漬処理したチエリートマトの水分は、10% 食塩水浸漬試料よりも明らかに低かったことを報告している。よって、当然のことではあるが、塩漬した試料の水分や塩分は、食塩添加量や浸漬液 (滲出液) の塩分濃度に大きく影響されると考えられる。

#### 4.3.3 脱水時間による湯通し塩蔵ワカメの品質変化

湯通しワカメ重量に対して 20% の食塩を加えて 48 時間塩漬した湯通し塩蔵ワカメ試験加工品の脱水時間による水分、塩分、水分活性の変化を Fig. 4-5(B) に示す。全試料の水分活性は 0.83~0.84 で、15 分間の脱水と比べて 60 分間の脱水により水分活性は有意 ( $P < 0.05$ ) に増加したが、脱水 15 および 90~180 分間後の水分活性に有意差 ( $P < 0.05$ ) は認められなかった。従って、脱水時間の違いにより水分活性は変化しないことが明らかとなった。脱水 15 分間後の塩分および水分は、それぞれ 15.4% ならびに 67.4% で、脱水 180 分間後には、それぞれ 12.4% ならびに 57.3% へと有意 ( $P < 0.05$ ) に減少した。40% の食塩を加えて 48 時間塩漬した湯通し塩蔵ワカメ試験加工品の水分、塩分、水分活性の変化を Fig. 4-5(C) に示す。脱水時間の延長とともに水分は有意に減少し、脱水 15 分間後の水分は 59.5% であったが、脱水 180 分間後には 49.5% となった。一方、塩分および水分活性に、脱水時間の違いによる有意 ( $P < 0.05$ ) な変化は認められなかった。

湯通しワカメの重量に対して 40% の食塩を加えて塩漬した製品の水分活性は 0.74~0.75 であったが (Fig. 4-5 (A and C)), これは飽和食塩水の水分活性 (25°Cにおいて 0.75) とほぼ一致しており、48 時間の塩漬により、藻体内には飽和食塩水が十分に浸透したと考えら

れた。よって、脱水時間の違いにより水分活性は有意に変化しなかったと考えた。加えて、滲出液で洗う前の湯通しワカメに 40%の食塩を加えて調製した湯通し塩蔵ワカメの葉の表面には、塩の結晶が認められたが、20%添加試料では結晶は全く見られなかった。一方、Fig. 4-5 (B)に示したように、湯通しワカメの重量に対して 20%の割合で塩漬した試料の水分活性は 0.83～0.84 で、藻体中の食塩水濃度は飽和食塩水よりも低かった。飽和食塩水濃度よりも低い食塩濃度 (Fig. 4-5(A)における 10～30%の食塩を添加して塩漬した場合に相当) で塩漬したワカメは、脱水中に塩分は有意に減少するので、塩漬時間が通常の 1～2 昼夜よりも短く、試料中の塩分や水分活性が不均一な場合には、長時間の脱水による塩分の減少やそれに伴う水分活性の増加がさらに進行すると考えられる。

#### 4.3.4 湯通し塩蔵ワカメおよびコンブ製品の品質特性

主として漁協から出荷された湯通し塩蔵ワカメ ( $n=87$ ) およびコンブ ( $n=33$ ) の水分と塩分 (A および E), 水分活性と水分 (B および F), 水分活性と塩分 (C および G), 水分活性と塩分／水分の比 (D および H) との関係を Fig. 4-6 に示す。

湯通し塩蔵ワカメ製品の水分は 49.1～63.1%, 塩分は 12.6～23.0% であり、それらに相関は認められなかった ( $P < 0.05$ )。湯通し塩蔵ワカメ製品の水分活性は 0.75～0.84 で、それらの 76%は 0.75～0.77 に偏在していた。水分活性と塩分は負の相関 ( $r = -0.709$ ) の傾向を示し、この結果から低塩分製品の水分活性は概ね高いといえよう。湯通し塩蔵ワカメ製品の塩分／水分の比率は 0.24～0.41 で、水分活性と高い負の相関 ( $r = -0.903$ ) を示した。

湯通し塩蔵コンブ製品の水分は 64.2～70.9%, 塩分は 18.6～25.3% であり、それらに相関は認められなかった ( $P < 0.05$ ) が、水分が多いほど塩分は低い傾向が認められた。湯通し塩蔵コンブ製品の水分活性は 0.75～0.81 で、それらの 82%は 0.75～0.77 に偏在しており、湯通し塩蔵ワカメ製品の結果と類似していた。水分活性と水分には正の相関 ( $r = 0.811$ ) (Significant at  $P < 0.05$ ) があり、湯通し塩蔵コンブ製品の水分活性を測定することによって、水分の予測ができる、製品の品質管理に応用できると考えられた。水分活性と塩分は負の相関 ( $r = -0.708$ ) (Significant at  $P < 0.05$ ) を示し、湯通し塩蔵ワカメの製品の結果と同様に、低塩分製品の水分活性は高いと考えられた。湯通し塩蔵コンブ製品の塩分／水分の比率は 0.27～0.39 で、水分活性と塩分／水分の比は負の相関 ( $r = -0.793$ ) (Significant at  $P < 0.05$ ) が認められ、湯通し塩蔵ワカメと類似していた。以上より、水分活性を測定することで、

海藻塩蔵製品の塩分の高低を判断できることがわかった。本研究で用いた水分活性計（露点法）による水分活性の測定は、測定時間が5分間程度と容易かつ迅速なため、生産現場における品質管理に適していると思われた。

#### 4.3.5 飽和食塩水中で塩漬したワカメおよびコンブの品質特性

上述のように、現行の湯通し塩蔵ワカメとコンブの塩漬方法は、湯通し海藻に対して塩からめ機で海藻を攪拌しながら手作業で食塩を添加するので、製品の塩分や水分活性に差が生じやすい。上記で得られた結果（Fig. 4-5(A)およびFig. 4-6 (A～D)）から、多くの生産者は、湯通しした海藻に対して40%以下の塩を加えて塩漬している場合が多いと思われる。塩蔵製品の等級を査定する場合、製品の表面に付着した塩の結晶が多いと等級が下がるという査定基準が食塩添加量に影響していると考えられる。標準製法に定められた食塩添加量を減らすことは、食塩の浸透により湯通し海藻から生じた滲出液中で海藻に付着した余分な塩粒を落とす洗浄作業や、脱水後の塩漬海藻から余分な塩を振り落とす工程が省略もしくは軽減されることから、省力化や塩のコスト削減を目的として、人為的に行われていると思われる。この結果、水分活性が0.78以上の湯通し塩蔵ワカメおよびコンブが出荷され、保管中の微生物の増殖等による製品の品質劣化が問題になっている。これらの問題点を改善するために、予め調製した飽和食塩水で海藻を塩漬することが最適ではないかと考えた。海藻の重量に対する飽和塩水の重量比率を1:4 (w/w) および1:26 (w/w) とし、湯通ししたワカメまたはコンブを網袋に入れて静止状態のまま飽和塩水中で塩漬した結果をFig. 4-7(A～C)に示す。Fig. 4-7(B)に示すように、塩分は徐々に増加して10時間後には約19%に達し、それ以降は変化しなかった。また、2時間後の水分活性は0.79、4時間後は0.77と有意に低下したが、その後はほとんど変化しなかった。48時間後でも水分活性は0.76以上であったため、食塩は藻体内に完全に浸透していないと考えられた。一方、湯通ししたコンブを飽和塩水中で静止状態のまま塩漬した場合、1.5時間後の水分活性は0.78、6時間後には0.76と有意に低下した。さらに18時間後には0.75となり、その後は変化しなかった。塩分は3～6時間で有意に増加したが、それ以降は変化しなかった。よって、コンブは18時間の塩漬で、塩は藻体に完全に浸透したと考えられた。両海藻とも塩漬の初期において、急激な水分活性の低下が認められたが、それ以降は徐々に低下した。飽和塩水中で静止状態のまま塩漬したワカメとコンブの塩分は、塩漬時間が長くなると高くなった。湯

通し塩蔵コンブの方が湯通し塩蔵ワカメよりも高塩分となるのは, Fig. 4-7 からも明らかである。両海藻は同じ褐藻であるが, コンブよりもワカメにおいて TDF 含量が顕著に高いことが報告されている (Suzuki *et al.*, 1996)。このような多糖類組成の相違により, これらの海藻に対する食塩の浸透能は異なるものと推察された。

湯通ししたワカメの重量に対する飽和塩水の重量比率を 1:4 (w/w) にして静止状態のまま塩漬した場合, 48 時間後に水分活性は 0.81, 塩分 15% となつた。6 日間まで塩漬を行つたところ, 水分活性は 0.79~0.80, 塩分は 15~16% と変化せず, 本結果は海藻と飽和塩水の比率に大きく影響されたと考えられた。海藻と塩水の重量比率が 1:26 (w/w) における塩漬では, 飽和塩水の濃度低下は 1% 以下と非常に小さかつたが, 重量比率が 1:4 (w/w) の場合には, 48 時間後の食塩水の塩分濃度は 22~23% で, 約 26.5% の飽和食塩水と比べて塩分は 3% 以上減少した。塩漬タンクの底に沈殿した食塩は, 攪拌されなかつたために, 塩漬中に飽和食塩水の濃度低下が生じても溶解しなかつた。海藻の塩漬に関する研究は見られないで, 野菜の研究を参考にすると, サイコロ状に切つたニンジンの重量 1 に対して, 4~6 倍量の食塩とスクロースの混合溶液に浸した場合, ニンジンの水分減少量と溶質の増加量は, 浸漬溶液の比率に比例したことを Singh (2007) らは報告している。海藻の塩漬においても塩水の濃度と, 海藻と塩水の比率が海藻の塩分の吸収に大きく影響すると考えられた。湯通しした海藻に 40% の塩を混合し, 塩漬タンク中で重石をしながら滲出液中でそのまま 1~2 昼夜の塩漬を行う現行の塩漬法は, 本研究における飽和塩水中で海藻を塩漬する方法とは, 海藻に対する塩の作用が明らかに異なつてゐる。現行の振り塩による塩漬法では, 食塩の脱水作用で生じる滲出液は次第に増加し, 海藻の上に乗せた重石と板のため, 海藻は常に滲出液中で塩漬されている。藻体全体にほぼ均一に付着した食塩は, 滲出液の塩分濃度が低下すると次第に溶解するので, 滲出液の塩分濃度は飽和食塩水に近いと考えられる。ゆえに, 本研究における海藻を飽和食塩水中で静止したまま塩漬する場合には, 最後まで飽和食塩水の塩分濃度を維持することが必要であろう。

#### 4.3.6 飽和食塩水中で攪拌塩漬したワカメおよびコンブの品質特性

湯通しした海藻の重量に対する飽和塩水の重量比率を 1:13 (w/w) とし, 湯通しワカメならびにコンブを網袋に入れて, 小型高速攪拌型塩漬装置を用い, 飽和塩水中で攪拌しながら塩漬した結果を Fig. 4-8(A~C) に示す。38 rpm における中速攪拌によるワカメの塩漬

では、1.5 時間後の水分活性は 0.75 で、さらに 62 rpm における高速攪拌では 1 時間後に 0.75 であった。この時の塩分は、それぞれ 19 および 22% を超えており、漁協から出荷されている製品の高塩分製品と同等かそれ以上の塩分であった。湯通し塩蔵ワカメの水分活性の減少および塩分の増加の速度は、塩漬装置の攪拌速度に依存していた。コンブの高速攪拌による塩漬では、0.5 時間後の水分活性は 0.75 で、それ以降は変化しなかった。一方、塩分は 0.5 時間後には 23% を超え、その後 0.5~1 時間でわずかに増加したが、それ以後は変化しなかった。2 時間の攪拌後、試料の塩分は、ワカメでは 20~23%，コンブでは 24% となり、ワカメでは攪拌速度による塩分の違いが認められた。水分活性が 0.75 に到達するまでの時間は、ワカメよりもコンブにおける場合の方が明らかに速かった。この傾向は飽和食塩水中で静止塩漬した結果と類似していた。中速攪拌による塩漬では、1~1.5 時間で水分活性は 0.78~0.75 へと急激かつ有意 ( $P < 0.05$ ) に低下した。しかし、この時の水分や塩分の変化は非常に小さく、それぞれ 57.9~56.5%，18.2~19.4% であった。海藻の塩漬中ににおけるわずかな水分や塩分の変動は、水分活性に大きく影響すると考えられた。本試験において、中速および高速攪拌により飽和食塩水中で塩漬した両海藻製品の塩分が、塩漬時間が 1~1.5 時間と非常に短いにもかかわらず、漁協から出荷される高塩分製品と同等であったことは注目に値する。本研究では、海藻を飽和食塩水中で攪拌しながら塩漬する新塩漬法の有効性を明らかにしたが、それには強力な攪拌水流による藻体への飽和塩水の継続的な作用が影響しているかもしれない。また、攪拌の効果として、塩漬中の飽和塩水の濃度低下を抑制することも挙げられる。本研究では、飽和塩水中には溶解しきれない過剰な食塩を添加したので、藻体の塩の吸収や藻体から滲出した水により、飽和塩水の濃度は一時的に低下したが、この過剰な食塩は塩水の濃度低下に応じて、攪拌水流により次第に溶解し、常に飽和塩水が存在していた。すなわち、海藻は常に飽和食塩水中で塩漬されたと考えられる。海藻の塩漬に関するこれまでの知見は乏しいので、果物の研究を参考にすると、Andrade (2007) らの *jenipapo* フルーツに対するスクロース溶液の脱水作用に関する研究の中で、試料をスクロース溶液に浸漬して 3 時間攪拌した場合は、攪拌無しの場合と比べて、脱水率は明らかに高かったと報告している。本研究の塩水処理でも攪拌が海藻の水分減少に有効に作用したと考えられた。海藻に対する食塩の浸透速度の差は、海藻の種類や浸漬液の塩分濃度低下も影響するが、同じ海藻を濃度一定の飽和食塩水中で塩漬する場

合には、海藻への食塩の浸透作用が重要であり、塩水の攪拌によりその浸透作用は効率化すると考えられた。さらに、攪拌翼の回転速度だけではなく、Fig. 4-1 で示す水槽内部に取り付けた柱もこれらの作用に大きく影響した。この柱で生じた水流は、海藻の入った網袋の動きを、不規則かつ複雑なものとした。この網袋の運動性が塩漬時間の短縮化に大きく寄与したと考えられる。加えて、飽和食塩水の乱流の中で塩漬した海藻の水分活性や塩分の分布は、従来製法による製品と比べて均一化されるので、湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの保存性の向上に貢献するものと期待される。

#### 4.3.7 大型高速攪拌型塩漬装置による実用化の検証

直径 2 m の大型高速攪拌型塩漬装置を用い、湯通しワカメの重量に対する飽和食塩水の重量比率を 1:4 (w/w) とし、飽和食塩水中で低速から高速攪拌 (80~92 rpm) しながら塩漬した結果を Fig. 4-9(A~C) に示す。低速から高速攪拌による 2 時間塩漬後の食塩水濃度は、塩漬前の約 26.5% から約 25% に減少した。大型塩漬装置を用いた試験では、攪拌翼回転数の増加に伴い塩漬時間は短縮され、水分活性が 0.76 以下となるのは、高速攪拌 (92 rpm) の場合は 1 時間で、小型塩漬装置の結果と類似した。低および中速攪拌 (80~86 rpm) における水分活性は、0.5 時間後には、ともに 0.80 で、それ以降は有意に低下して 2 時間後には 0.76~0.77 であった。高速攪拌の塩漬における 0.5 時間後の水分活性は 0.77 であったことから、高速攪拌では急速に水分活性が低下した。低および中速 (80~86 rpm) 攪拌の塩漬による 0.5 時間後の塩分はともに 16% であり、それ以降は有意 ( $P < 0.05$ ) に増加して、2 時間後にはともに 17.7% となつた。一方、高速攪拌 (92 rpm) の塩漬では、0.5 時間後の塩分は 17.5%，1 時間後には 17.7%，2 時間後には 18.8% であり、1 時間後の試料は塩分約 18% および水分活性 0.76 以下であったことから、保存性に優れた湯通し塩蔵ワカメであると判断できた。低~中速 (80~86 rpm) 攪拌による塩漬では、1 時間後には塩分約 17% (16.9~17.3%) および水分活性 0.77~0.78 であり、藻体への塩分の浸透は不十分だった。低~高速攪拌の塩漬による 0.5~1 時間における塩分変化は、全試料で有意な増加は認められなかつたが、水分活性は全試料において有意に低下した。よって、大型塩漬装置においても小型塩漬装置と同様に攪拌速度が塩漬時間に大きく影響していることが明らかになった。

#### 4.3.8 中型高速攪拌型塩漬装置による実用化の検証

直径 1.6 m の中型高速攪拌型塩漬装置を用い、湯通しワカメの重量に対する飽和食塩水

の重量比率を 1:5 (w/w) とし、飽和食塩水中で高速攪拌 (104 rpm) しながら塩漬した結果を Fig. 4-9(A～C)に示す。1 時間後の塩分は 18.2%, 水分活性は 0.75 で、2 時間後には各々 19.5%および 0.75 であった。0.5～1 時間における水分活性および塩分は有意 ( $P < 0.05$ ) に変化し、水分活性は 1 時間以降は有意な低下は認められなかった ( $P < 0.05$ ) が、塩分は 1 時間以降も有意 ( $P < 0.05$ ) に増加した。大型塩漬装置における 1 時間の高速攪拌 (92 rpm) による塩漬結果と類似した結果が得られ、海藻の運動性を制限した状況下での過剰な食塩を加えた塩漬方法の有効性が認められた。中型塩漬装置によるこの塩漬方法においては、多量の飽和食塩水を用いるために、攪拌翼の回転数は大型塩漬装置と比べて高いが、飽和食塩水と海藻の運動性は格段に低下していた。しかし、常に多量の食塩の結晶が残った状態で海藻は塩漬されたので、飽和食塩水の濃度は最後まで低下せず約 26.5%と一定であった。4.3.7 および 4.3.8 における試験結果から、攪拌塩漬中の飽和食塩水の濃度低下は、海藻への塩分の浸透に多大な影響を与えることが推察された。過剰に食塩を添加した飽和食塩水中での攪拌による塩漬は、海藻や塩水の運動性が低くても藻体への塩分の浸透を速めしたことから、動力源であるモーターの小型化が可能であると考えられる。本試験に用いた 3.7 kw のモーターでは約 16 A, 5.5 kw のモーターでは約 25 A の電流量が必要で、漁業者に対する聞き取り調査を行ったところ、一般の漁業者が使用できるのは 3.7 kw が限界であり、5.5 kw では電力容量が大きすぎるという意見が多かった。本研究では試験していないが、直径 2 m の大型塩漬装置に 3.7 kw のモーターを取り付け、直径 1.6 m の中型塩漬装置と同様に過飽和状態で攪拌塩漬した場合に、同様の結果が得られるかについては非常に興味深いので、今後さらに研究する必要がある。動力をエンジンにすることは、騒音や排気ガスの問題が懸念されて実用化は困難であると判断した。大型塩漬装置による高速攪拌塩漬では、海藻投入後の水深は約 40 cm と中型塩漬装置の約 80 cm と比べて浅く、飽和食塩水を長時間高速で激しく攪拌すると次第に食塩水の温度が上昇し、湯通しワカメの緑色が劣化する可能性が高くなる。1 日あたり 3～4 回の塩漬処理を行うには、飽和食塩水をより低温に維持する必要があるので、より低速の攪拌が望ましい。ゆえに、本研究における中型塩漬装置による網袋の運動を抑制した塩漬方法が適していると考えられた。この塩漬方法により、中型塩漬装置では 300 kg の海藻を 1 時間で塩漬できることを明らかにしたが、大型塩漬装置では 500 kg の海藻をより短時間に塩漬できることが示唆された。1 日あたり

2トンの塩漬を行う岩手および宮城県の大規模な漁業者からは1時間で500kgの塩漬ができる装置が欲しいとの要望があり、装置の耐久性等を確認しながら、実用化に向けてさらに研究を進める必要がある。高速攪拌型塩漬装置の開発には、攪拌翼や邪魔板の形状の改造、モーターの選択および網袋の選択等で約5年間を費やしたため、本研究では試作塩蔵品の塩分や水分活性の評価しか出来なかつた。30～60秒間の短時間の湯通しでは藻体中のアルギン酸リアーゼの活性は残存すると推察され、従来の長時間の塩漬は常温で行われるので、外気温の上昇により藻体中のアルギン酸リアーゼの活性が高まり、塩漬中の藻体は次第に軟化する可能性がある。一方、攪拌塩漬では1時間で塩漬は終了して直ぐに脱水されるので、アルギン酸リアーゼの作用による藻体軟化の影響は小さいと考えられる。よって、高速攪拌による塩漬で製造した湯通し塩蔵ワカメの破断強度を確認する必要があると思われる。三陸ワカメは肉厚で弾力があることが特徴であるから、塩漬工程の短縮により弾力のある湯通し塩蔵ワカメが製造されれば、三陸ワカメのより一層のブランド化に大きく貢献できるだろう。

本章をまとめると、湯通しワカメの塩漬および脱水条件の検討、市販湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの水分、塩分および水分活性に関する科学的調査、飽和塩水を用いた湯通し海藻の塩漬条件の検討および海藻の高速攪拌型塩漬装置の開発および実用化の検討から、以下のようなことを明らかにした。①湯通し塩蔵ワカメやコンブ製品の保存性や、塩分含有量が適切かどうかの判断指標として、水分活性の有効性が示唆された。②従来製法による塩漬時間は1～2昼夜を要していたが、飽和食塩水中で攪拌しながら塩漬を行うと、両海藻とも1時間で塩は十分に藻体に浸透し、市販の高塩分製品と同等であることを確認した。本塩漬法は、湯通し塩蔵品の製造期間を大幅に短縮し、生産者の労力削減に貢献するとともに、消費者に保存性の良好な製品が提供されるため、製品の信頼性や安全性が高まると考えられる。

Table 4-1. The occurrence of material as microbial colony of boiled and salted *Undaria pinnatifida* during storage at 8°C for 4 months in polyethylene bags under aerobic condition

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8
0 month	-	-	-	-	-	-	-	-
1 month	+	+	-	-	-	-	-	-
4 months	+	+	+	+	-	-	-	-

The occurrence of material as microbial colony evaluated by appearance observation: —, no material as microbial colony; +, material as microbial colony.

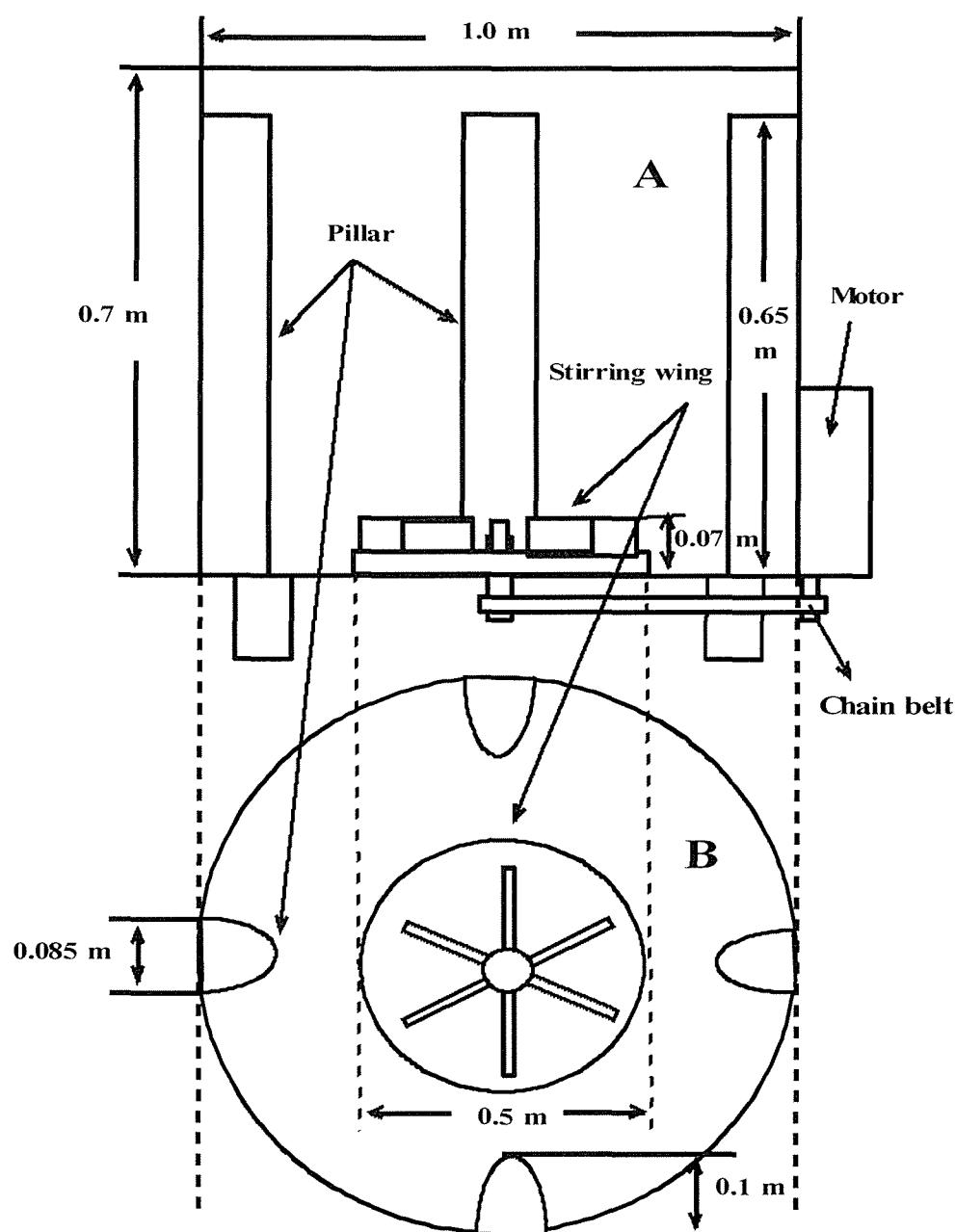


Fig. 4-1. Specification of small-sized original salting machine.

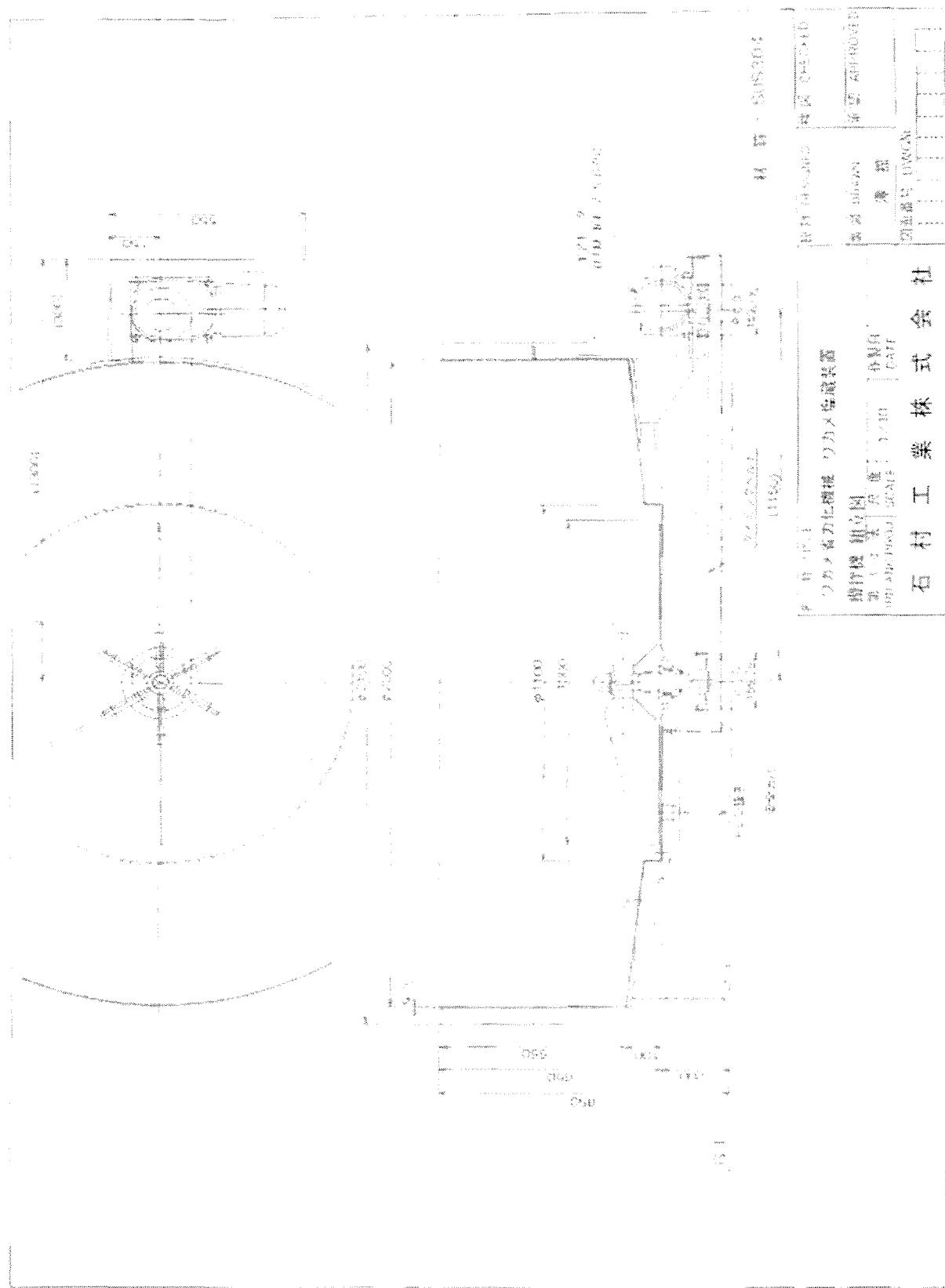


Fig. 4-2. Specification of large-sized original salting machine. With the fourth chapter, the stirring wing was modified, as described in 4.2.14.

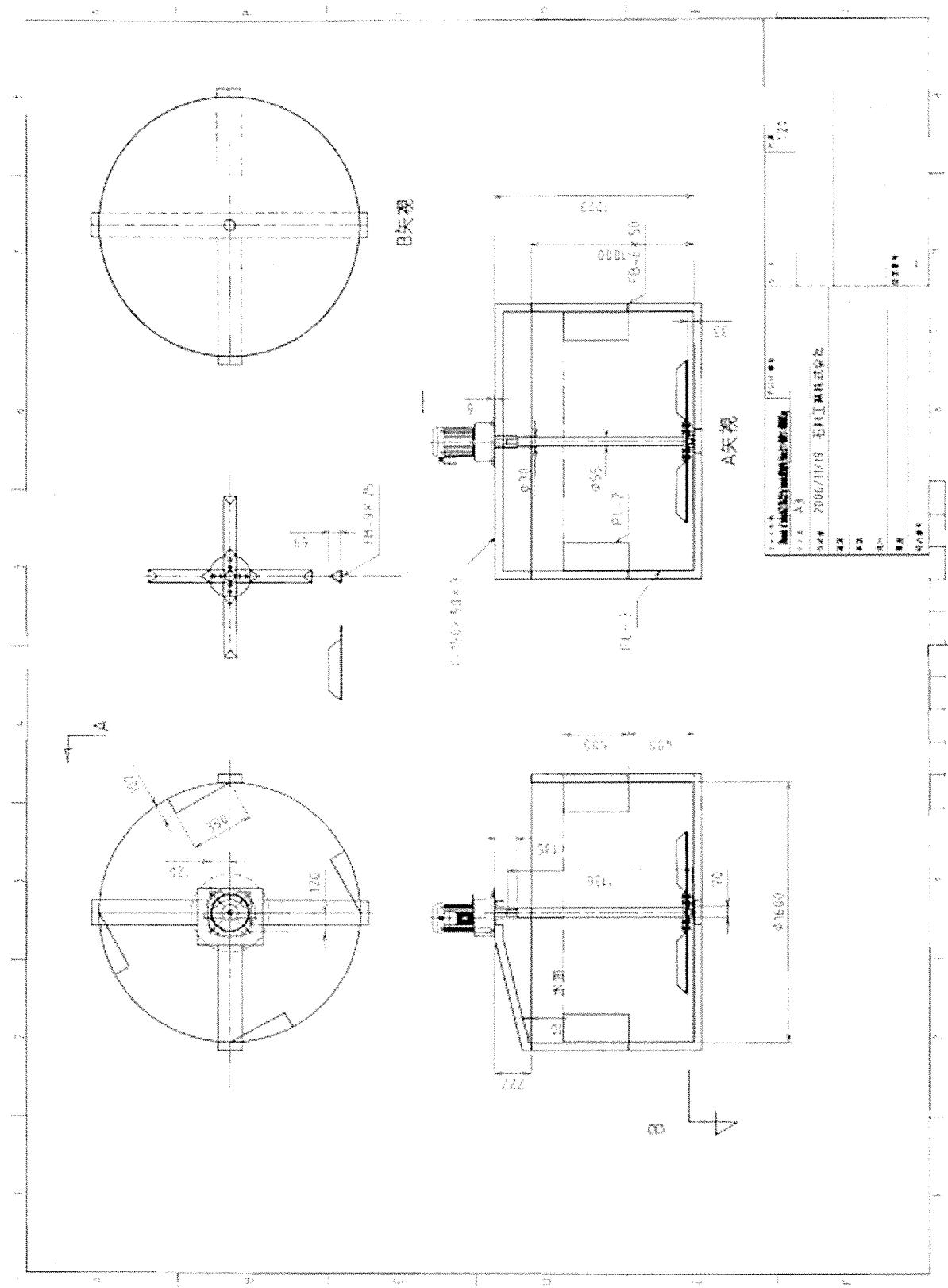
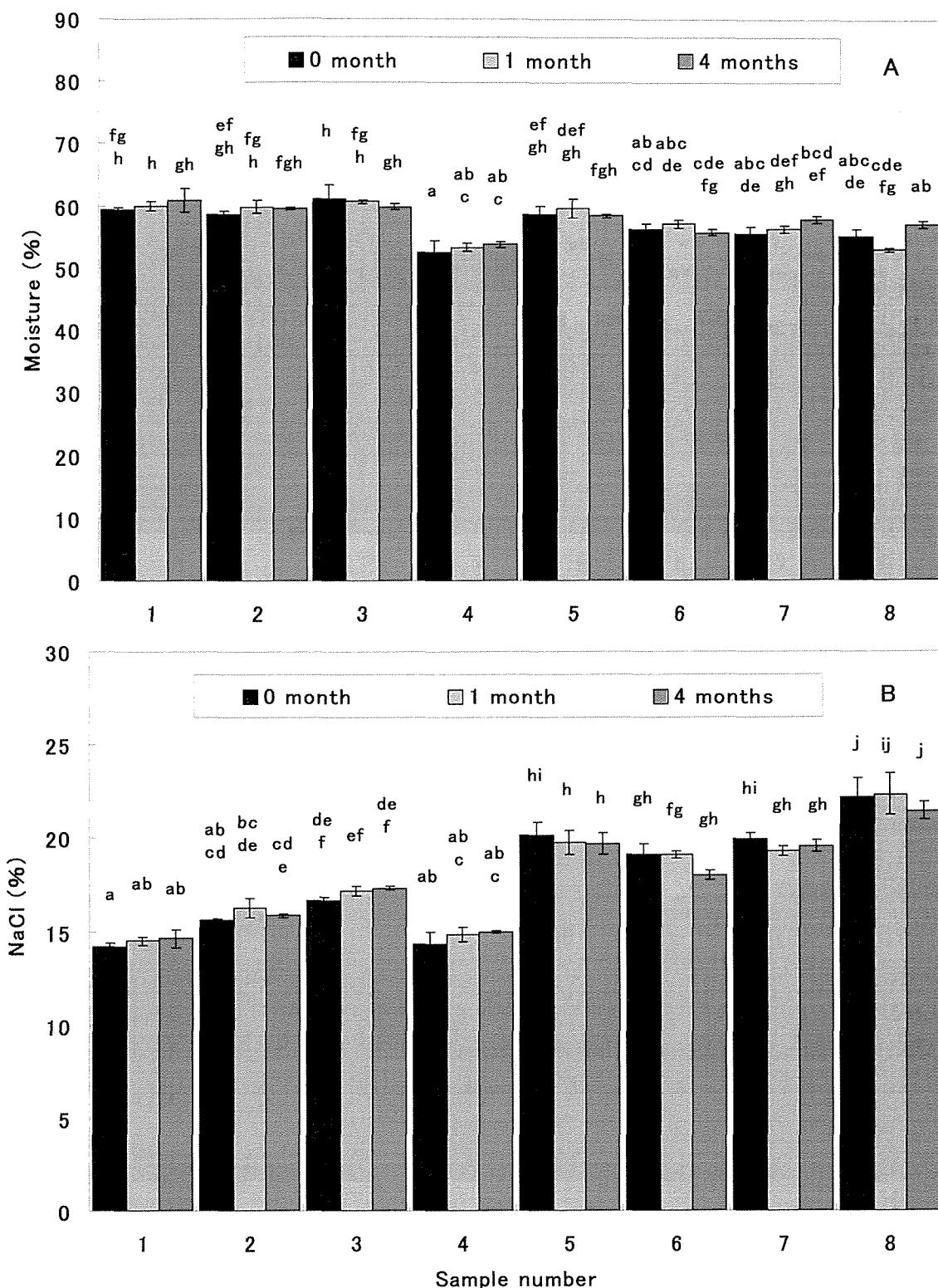
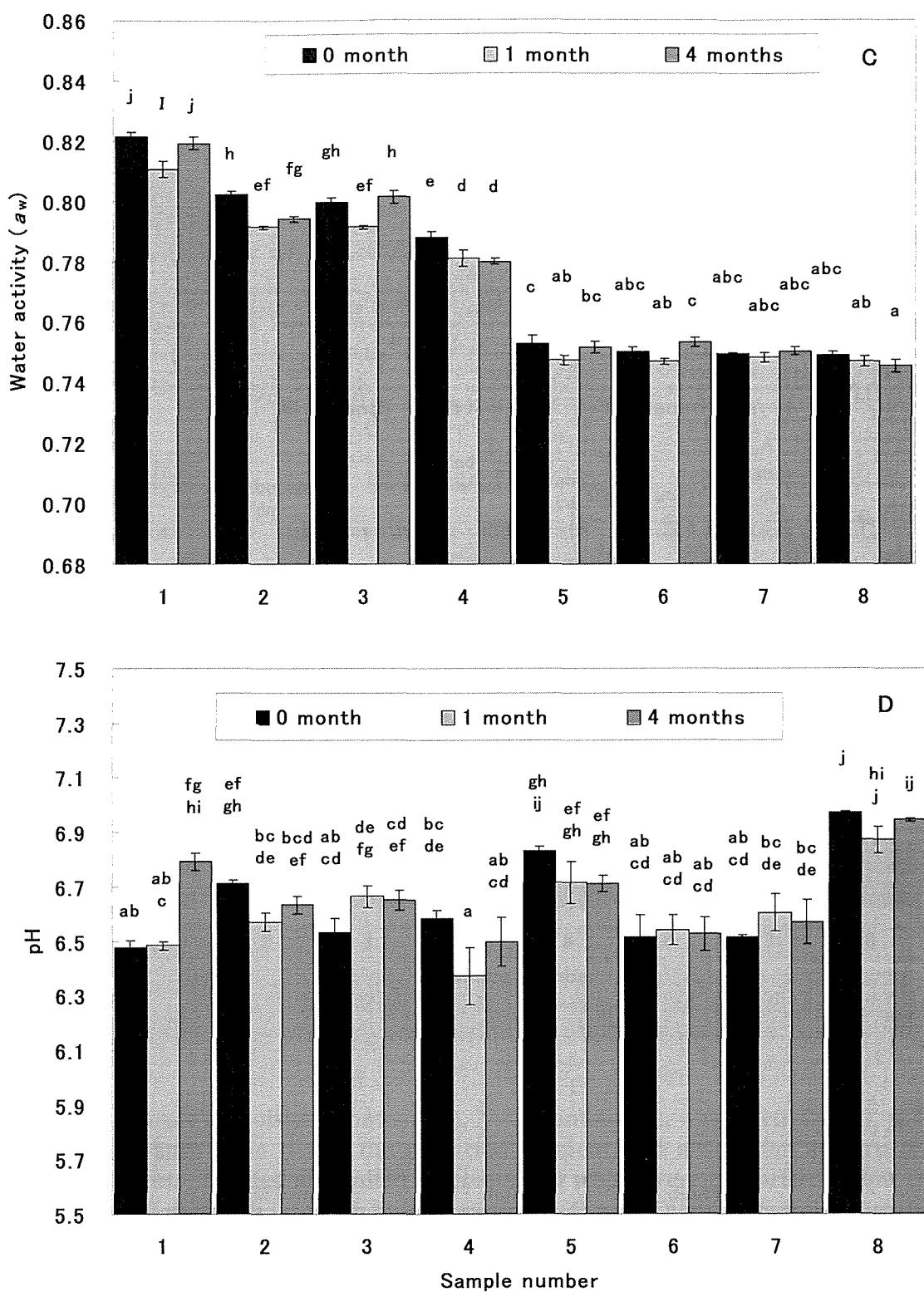


Fig. 4-3. Specification of medium-sized original salting machine. With the fourth chapter, the stirring wing was modified, as described in 4.2.15.



**Fig. 4-4a.** Changes in moisture content (A), NaCl content (B), water activity (C), pH (D), the blue/red absorbance ratio (E) in the extracted pigment and absorption spectra (F) in the extracted pigment, of boiled and salted *U. pinnatifida* which were comprised of low (less than 0.76, sample 5-8) and high (more than 0.79, sample 1-4) water activity samples during storage at 8°C for 4 months after packing in polyethylene bags under aerobic condition. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ).



**Fig. 4-4b. Changes in moisture content (A), NaCl content (B), water activity (C), pH (D), the blue/red absorbance ratio (E) in the extracted pigment and absorption spectra (F) in the extracted pigment, of boiled and salted *U. pinnatifida* which were comprised of low (less than 0.76, sample 5-8) and high (more than 0.79, sample 1-4) water activity samples during storage at 8°C for 4 months after packing in polyethylene bags under aerobic condition. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations (n = 3).**

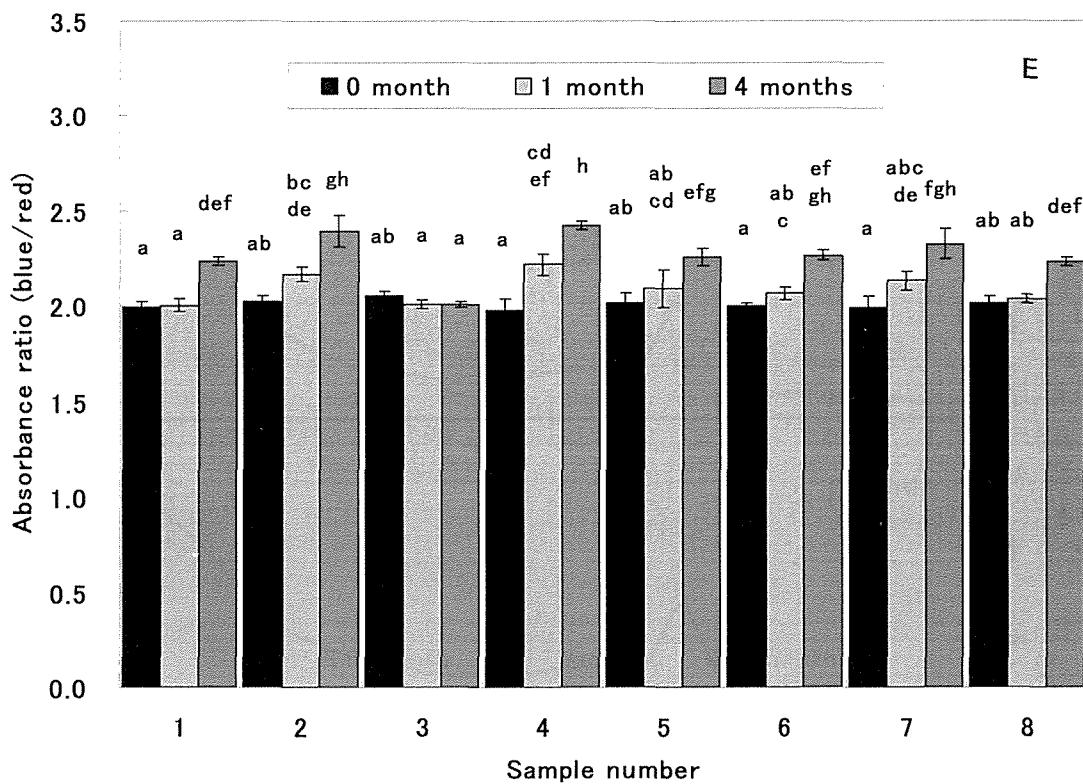


Fig. 4-4c. Changes in moisture content (A), NaCl content (B), water activity (C), pH (D), the blue/red absorbance ratio (E) in the extracted pigment and absorption spectra (F) in the extracted pigment, of boiled and salted *U. pinnatifida* which were comprised of low (less than 0.76, sample 5-8) and high (more than 0.79, sample 1-4) water activity samples during storage at 8°C for 4 months after packing in polyethylene bags under aerobic condition. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ).

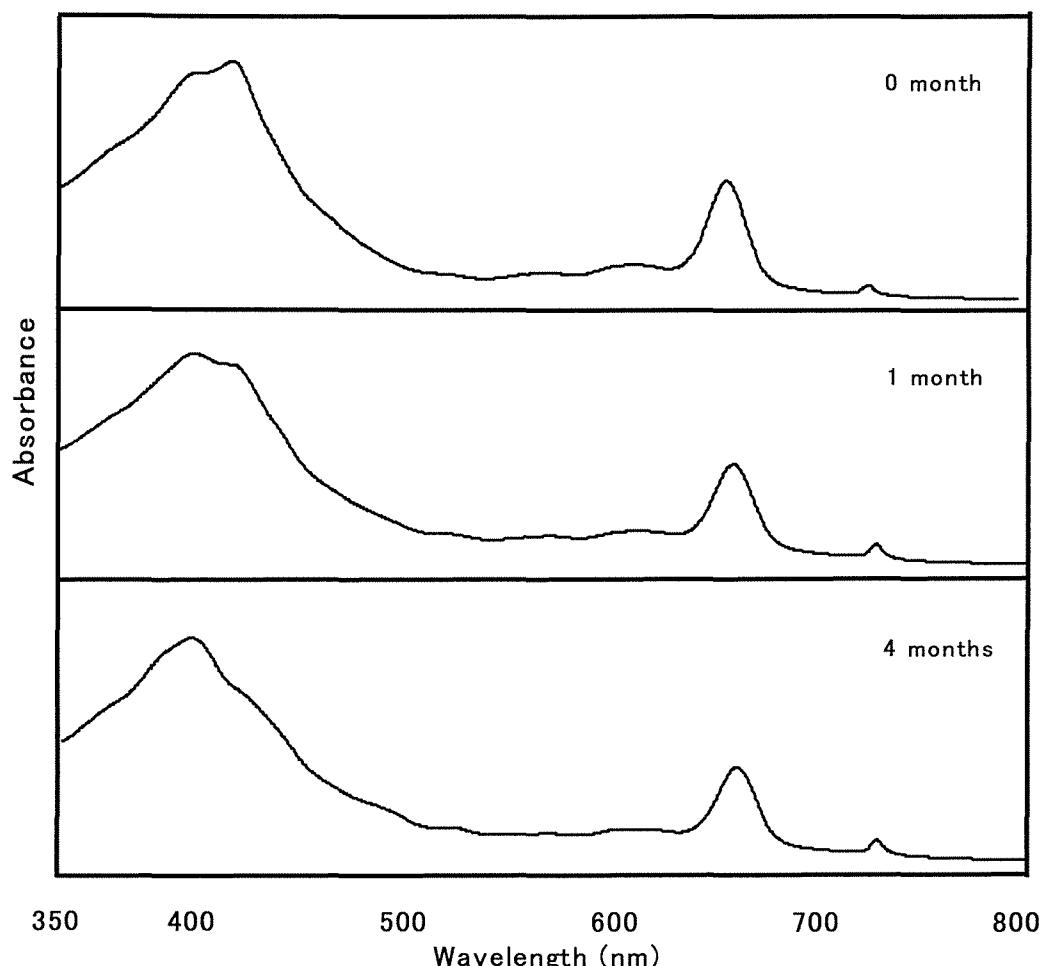


Fig. 4-4d. Changes in moisture content (A), NaCl content (B), water activity (C), pH (D), the blue/red absorbance ratio (E) in the extracted pigment and absorption spectra (F) in the extracted pigment, of boiled and salted *U. pinnatifida* which were comprised of low (less than 0.76, sample 5-8) and high (more than 0.79, sample 1-4) water activity samples during storage at 8°C for 4 months after packing in polyethylene bags under aerobic condition. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ).

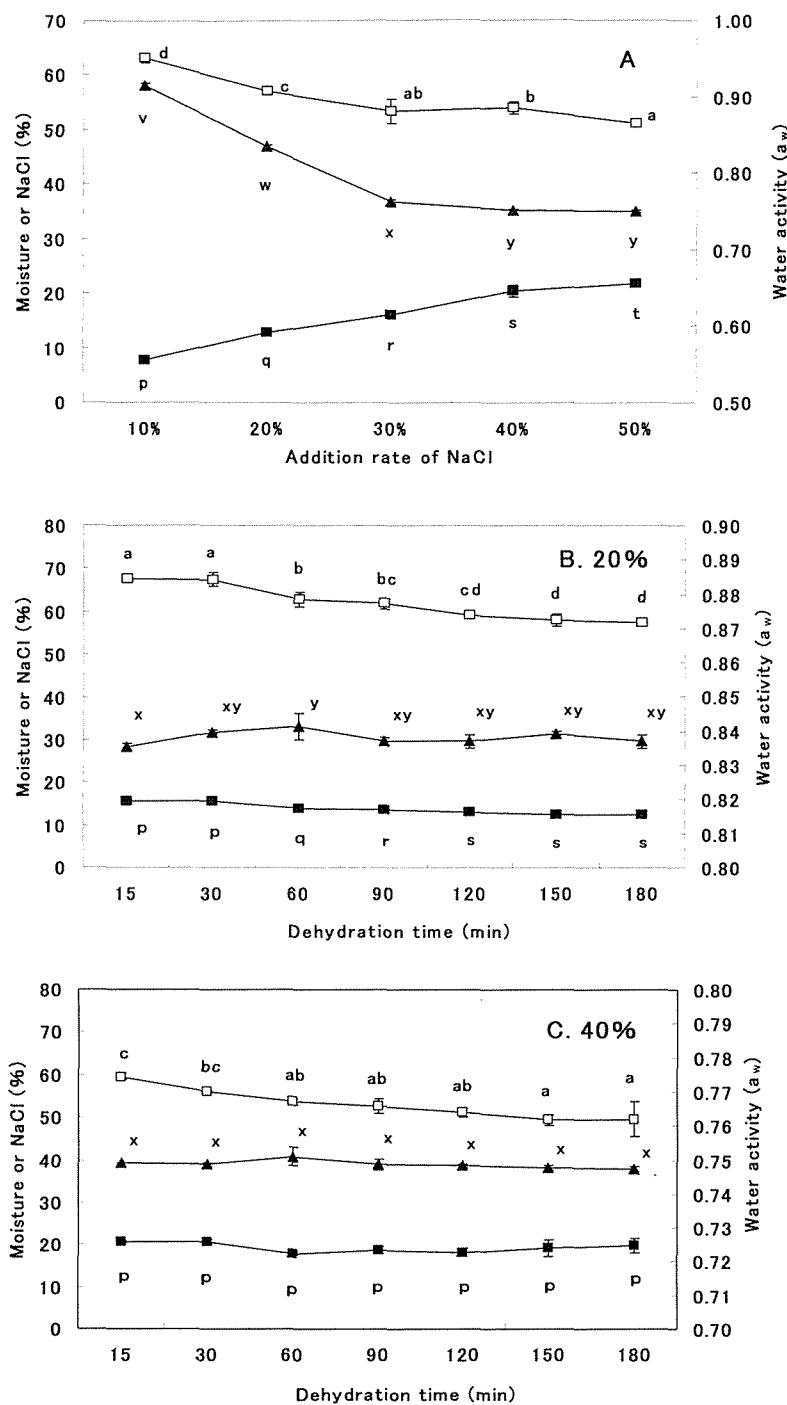


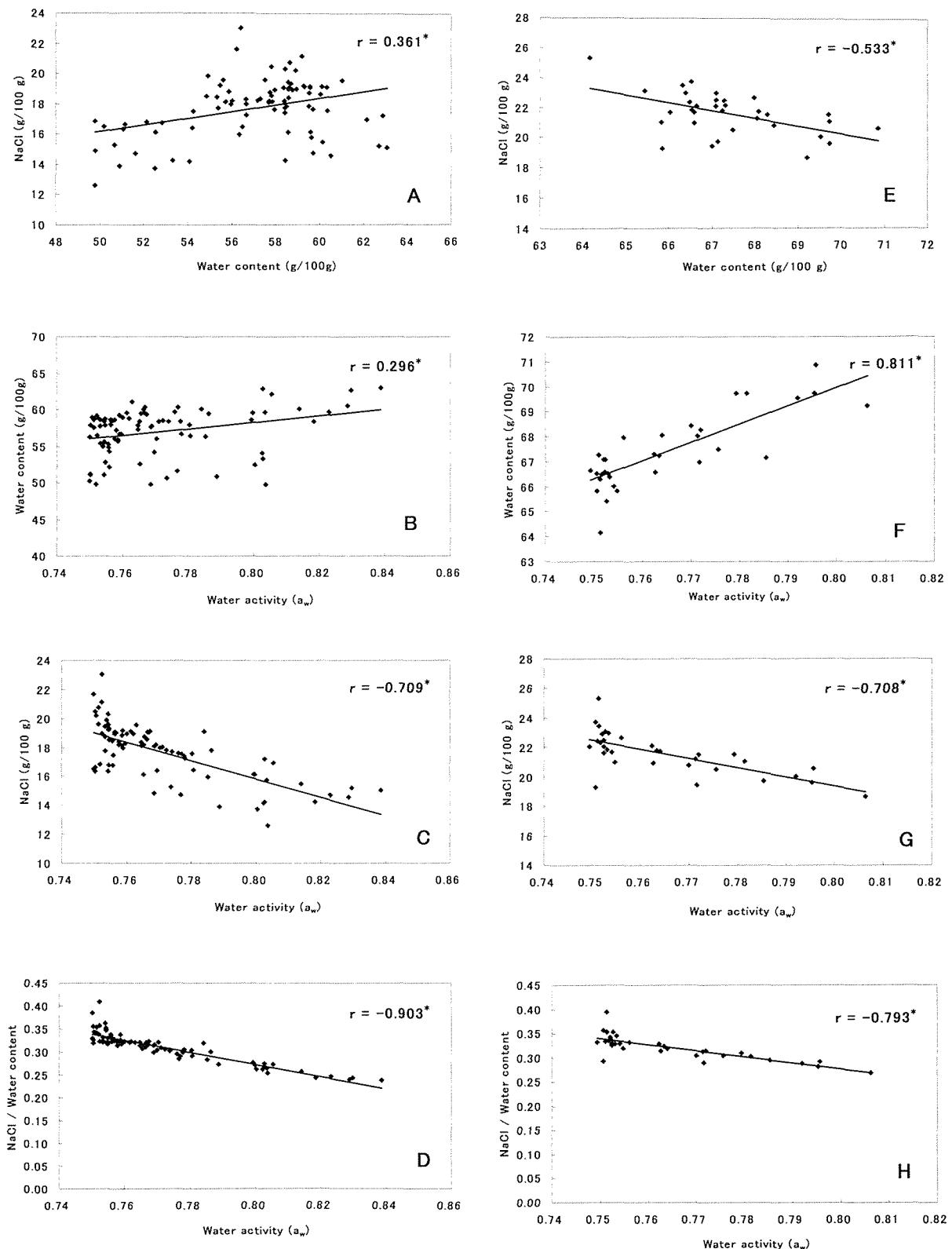
Fig. 4-5. Changes in moisture, NaCl content and water activity of boiled and salted *U. pinnatifida*.

A: *U. pinnatifida* was salted with 10-50% NaCl (w/w), and dewatering process was for 120min.

B: *U. pinnatifida* was salted with 20% of NaCl (w/w), and dewatering process was for 15-180min.

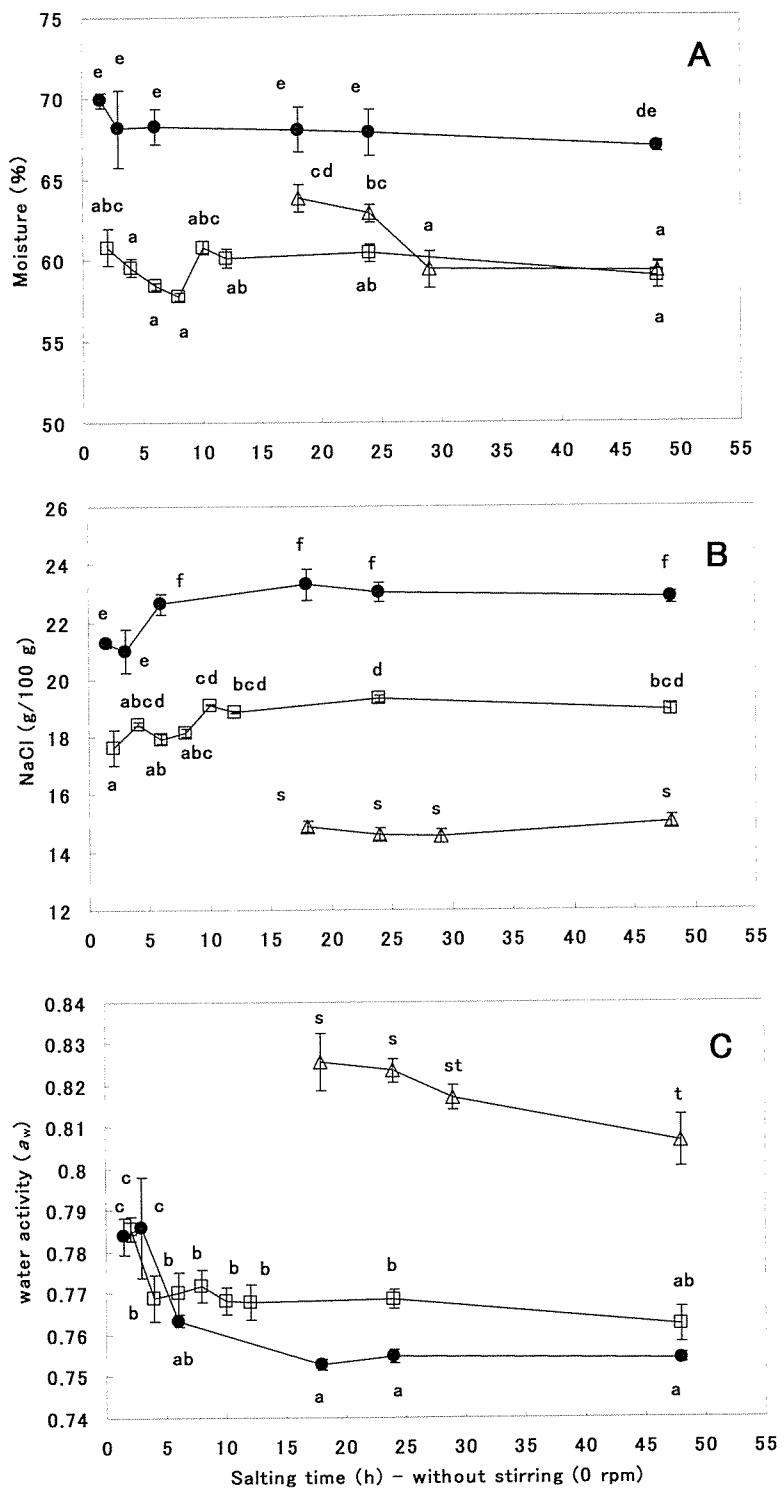
C: *U. pinnatifida* was salted with 40% of NaCl (w/w), and dewatering process was for 15-180min.

Values were expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ). Values within columns followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure. □, moisture; ■, NaCl; ▲, water activity ( $a_w$ ).



**Fig. 4-6.** Relation between moisture and sodium chloride (NaCl) content (A and E), water activity ( $a_w$ ) and moisture (B and F),  $a_w$  and NaCl content (C and G), and NaCl content / moisture and  $a_w$  (D and H), of boiled and salted *U. pinnatifida* (A to D, from 87 factories) and *L. religiosa* (E to H, from 33 processing factories).

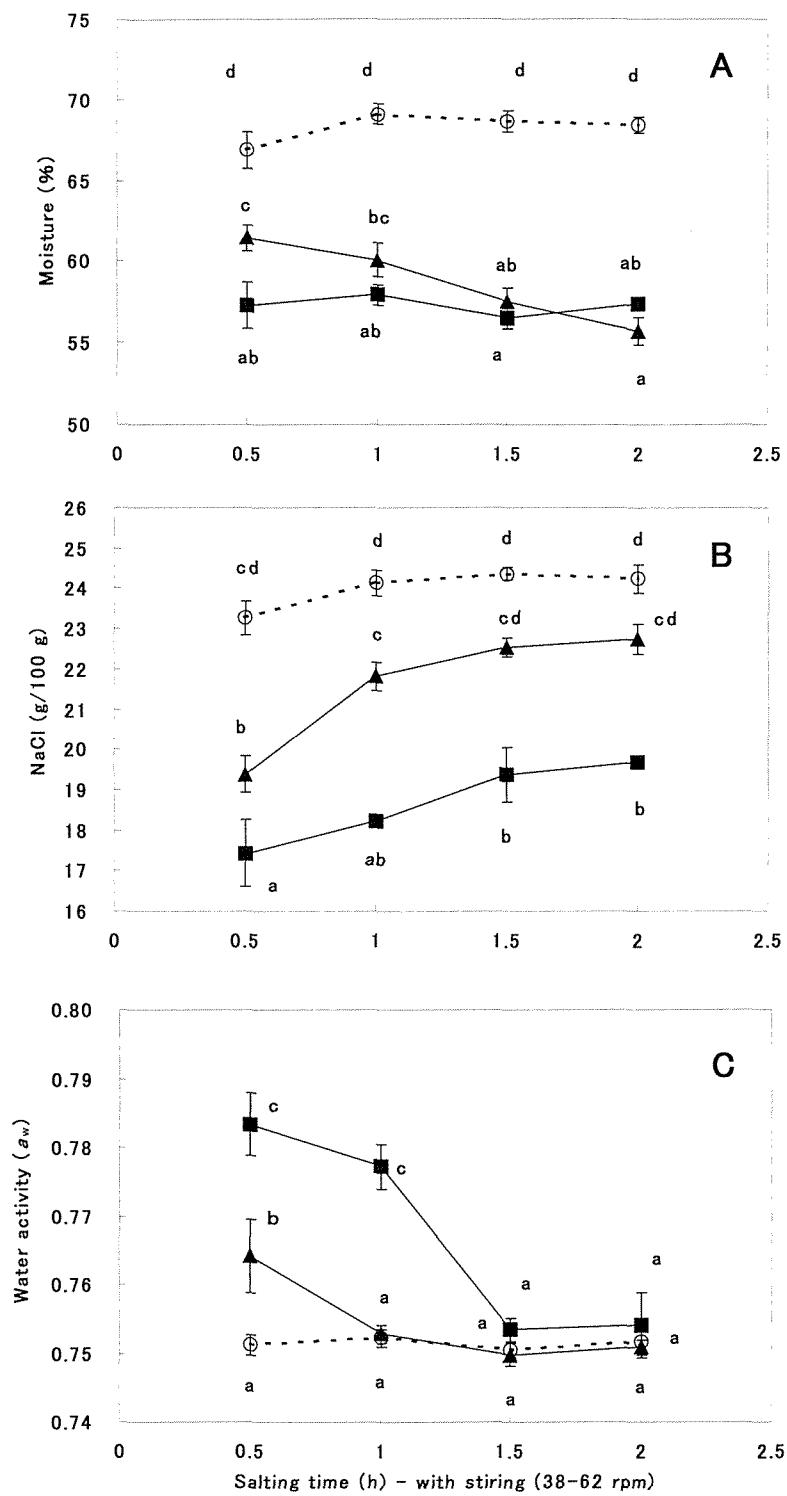
\* indicate significant at 0.05.



**Fig. 4-7. Changes in moisture (A), NaCl content (B) and water activity (C) of boiled and salted *U. pinnatifida* and *L. religiosa* during salting without stirring (0 rpm) in saturated NaCl solution. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations (n = 3). Values followed by different letters are significantly different (P < 0.05) within the same figure.**

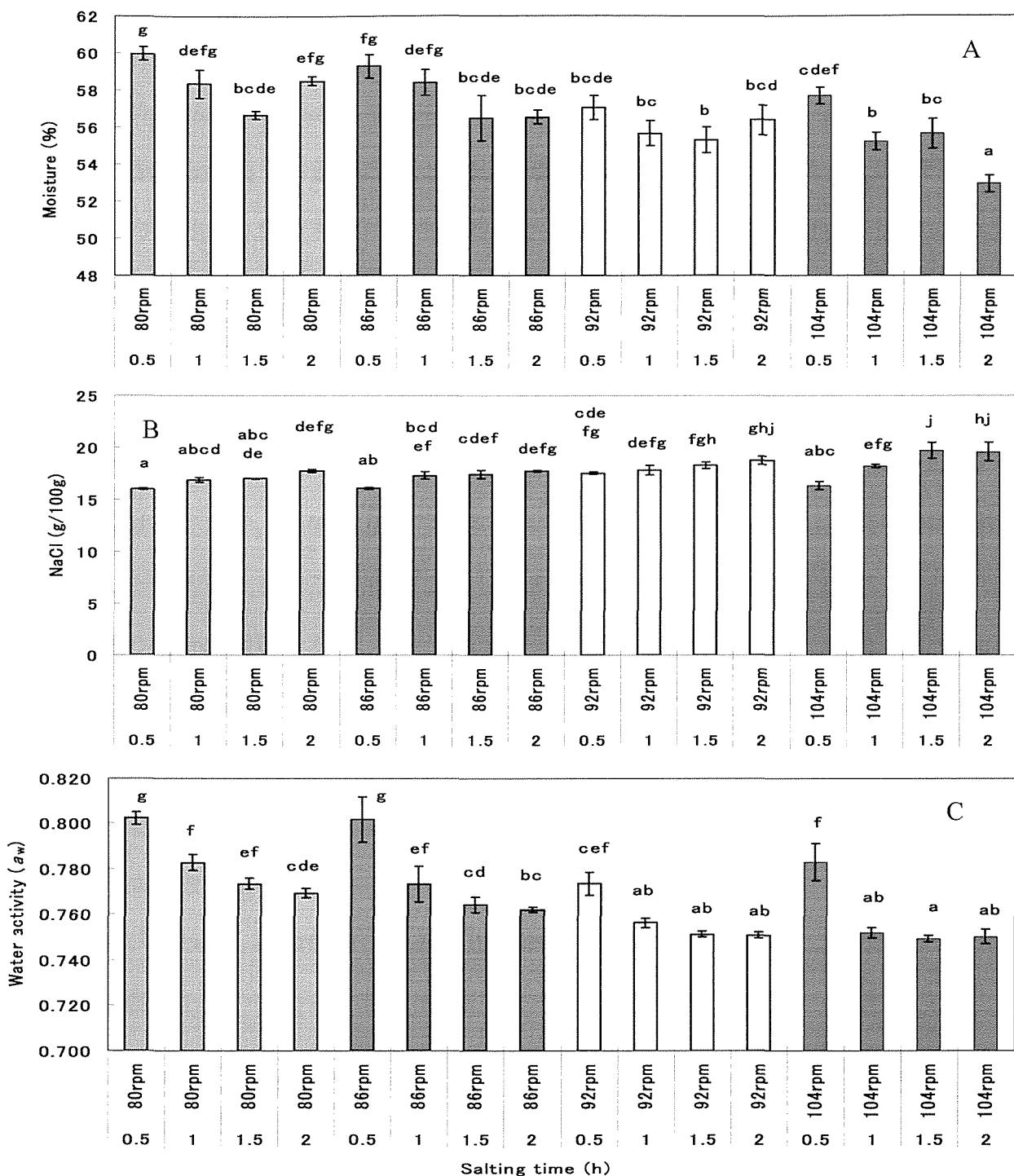
A to C: Samples were treated in various solution ratio to sample ratio.

$\square$ , 0 rpm- *U. pinnatifida* (solution to sample ratio 26:1, w/w);  $\bullet$ , 0 rpm- *L. religiosa* (26:1, w/w);  $\triangle$ , 0 rpm- *U. pinnatifida* (4:1, w/w).



**Fig. 4-8.** Changes in moisture (A), NaCl content (B) and water activity (C) of boiled and salted *U. pinnatifida* and *L. religiosa* during salting with stirring (38-62 rpm) in saturated NaCl solution by means of small-sized salting machine. Each value was expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ). Values followed by different letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure. A to C: All samples were treated in the same solution to sample ratio at 13:1 (w/w).

■, 38 rpm-*U. pinnatifida* (13:1, w/w); ▲, 62 rpm-*U. pinnatifida* (13:1, w/w); ○, 62 rpm-*L. religiosa* (13:1, w/w).



**Fig. 4-9.** Changes in moisture (A), NaCl content (B) and water activity (C) of boiled and salted *U. pinnatifida* during salting with stirring in saturated NaCl solution by means of large-sized and medium-sized salting machines (salting condition of large-sized salting machine; stirring speed was 80-92 rpm and solution to sample ratio 4:1 (w/w), salting condition of medium-sized salting machine; stirring speed was 104 rpm and solution to sample ratio 5:1 (w/w)).

Each values were expressed as means  $\pm$  standard deviations ( $n = 3$ ). Values within columns followed by different superscript letters are significantly different ( $P < 0.05$ ) within the same figure.

## 総 括

ワカメ (*Undaria pinnatifida*) は日本、朝鮮半島および中国の一部を含む極東アジア海域特有の常食される海藻である (西澤, 2006)。養殖ワカメの国内生産量 (5.8 万トン, 原藻換算値) の約 80% (4.5 万トン) を占める岩手および宮城県で生産される三陸ワカメは、生産者の高齢化の進行や後継者不足のために、その生産量は次第に減少している。この三陸ワカメは世界ブランドとしての地位が確立している。しかし、養殖ワカメの世界最大の生産国は中国であり、1999 年以降は日本における国内生産量の約 4 倍 (原藻換算値) のワカメ製品が日本に輸入されている。生産量が国内最大の三陸ワカメは、中国産ワカメの輸入量の 1/4 以下であり、三陸ブランドを維持するためには現在の生産水準を維持していく必要があると考えられる。三陸地域におけるワカメ養殖の個人経営的な生産体制では、今後の生産量の維持は困難であり、中国と同様の企業化や協業化、および効率的な養殖ワカメの収穫および加工システム等の研究が行われている (長谷川, 2006; 長谷川と鈴木, 2005; 井上ら, 2004; 濱田ら, 2001; 宮田, 2003; 宮田と妻, 2004)。国内で最も生産量の多いワカメ加工品である湯通し塩蔵ワカメの製造は、三陸地区では生産者による自家加工が多い。自家加工では、厳寒期の深夜から早朝の生ワカメが収穫され、その後、原藻選別後に湯通し塩蔵加工が行われ、概ね午前中でそれらの作業は終了する。翌日には塩漬タンク内に生じた塩水で塩粒を洗い落とし、脱水後に芯抜き作業が行われ、箱詰めして漁協を通じて出荷される。岩手県では 3~4 月の約 1 ヶ月にその作業が集中し、収穫期は深夜を問わず製造および出荷作業に追われ、早春にも関わらず氷点下となるこの時期に、非常に過酷な労働環境の中で三陸産の湯通し塩蔵ワカメは生産されている (長谷川と鈴木, 2005)。

こうした社会背景から三陸ワカメブランドを守るための一助とすることを目的として、ワカメの成分および加工特性に関する研究を行った。三陸ワカメの最大の魅力は、肉厚で弾力があることと (小野寺と坂下, 2003)、輸入品よりも色調や葉状体の形態に優れることであるが (佐藤, 2002)、これらに関する科学的知見は極めて乏しかった。また、湯通し塩蔵ワカメを 1 日で 100 トン製造する大規模な加工場では、大量処理における色調の劣化と

いう問題を抱えており（長谷川と鈴木, 2005），本研究ではその解決策を探った。湯通し塩蔵ワカメ等のワカメ加工品の高品質化を図るために，生ワカメの貯蔵性や遊離アミノ酸組成などの原料特性を把握し，主要なワカメ加工品である湯通し塩蔵ワカメを試料として，塩水中での加熱および酢酸溶液等の浸漬による加工を行い，産地の相違による食物繊維量や破断強度を比較した。漁協から出荷される湯通し塩蔵ワカメ製品の塩分が不均一であることから，製品塩分の均一化を図る新しい塩漬法について検討した。さらに，生産現場において湯通し塩蔵製品の塩分測定に代わる水分活性の迅速測定の有効性を検証した。

第1章では，岩手県沿岸で養殖された生ワカメの部位毎の遊離アミノ酸組成を調べ，それらの加工品や加工原料と比較した。生ワカメの遊離アミノ酸の総量は，葉状体や中肋では1100～3100 mg/100 g DMと類似していたが，胞子葉（メカブ）では3000～4500 mg/100 g DMと葉状体や中肋よりも多かった。ポリフェノール総量は，葉状体では770～1820  $\mu$  mol/100 g DM，中肋では350～800  $\mu$  mol/100 g DM，胞子葉では3840～7990  $\mu$  mol/100 g DMであり，部位毎に差が認められ，胞子葉は葉状体や中肋よりも味は濃厚であるが，渋味が強いことが示唆された。加工段階において湯通し工程のあるワカメ加工品の遊離アミノ酸の総量は少なく，素干しワカメや湯通しワカメの遊離アミノ酸総量は多かった。加熱および水戻し後のワカメ加工品の遊離アミノ酸総量は，葉状体よりも中肋に多い傾向が認められた。冷凍生ワカメ中肋の遊離アミノ酸総量は760 mg/100 g DMと素干しワカメと同様に多いことから塩蔵品よりも味が濃厚であると考えられた。ワカメの既存製品の有効利用を図ることと，味の良い新規加工品を開発するには，ワカメの遊離アミノ酸以外の呈味成分を明らかにすることが残された課題であると考えられる。

第2章では，生ワカメの最適な保管法および貯蔵法を探るために，-3～7°C含気貯蔵，0°C海水浸漬貯蔵，0°C酸素封入貯蔵，-2.6°C海水スラリー氷浸漬貯蔵，-3～0°C海水浸漬酸素封入貯蔵を行い，Chl a含量，Pheide a含量，Phy a含量， $\beta$ -カロテン含量，pH，アルギン酸の分子量およびその分子量分布を調べた。その結果，Chl a含量と $\beta$ -カロテン含量の減少，およびPheide a含量の増加から，生ワカメは低温貯蔵が鮮度保持に適していることがわかった。海水浸漬貯蔵では低温貯蔵でも鮮度保持効果は認められなかったが，海水スラリー

氷浸漬貯蔵では顕著な鮮度保持効果が認められた。本章に結果から、生ワカメの貯蔵は含  
気貯蔵、酸素重点貯蔵および海水スラリー氷浸漬貯蔵が適し、-2~-3°Cの貯蔵温度が有効  
であることがわかった。特に、海水スラリー氷浸漬貯蔵では、貯蔵9日後に生ワカメを  
加熱しても著しい風味の劣化や緑色の劣化は認められず、従来の消費期限を倍増させること  
ができた。生ワカメの鮮度指標として、pHやPheide a含量を調べることが有効であり、  
生産現場での活用が期待された。残された課題として、ワカメ加工品の色調の高品質化に  
とって、貯蔵中における生ワカメ藻体の色素変化および藻体の酸性化に関するメカニズム  
の解明が必要であると考えられる。また、生ワカメ貯蔵中における呈味成分や栄養成分の  
変化を詳細に調べ、用途に応じて最適な貯蔵法を選択することが望ましい。

第3章では、産地および生育環境が異なる湯通し塩蔵ワカメを試料として、1%塩水中での加熱や、酢酸、乳酸カルシウムおよびグルコン酸ナトリウムの各5%溶液中の浸漬を行い、食物纖維量、破断強度およびアルギン酸分子量を測定した。その結果、加熱時間の增加により全試料において破断強度および不溶性食物纖維含量が有意( $P < 0.05$ )に減少し、アルギン酸の分子量は天然ワカメにおいて有意( $P < 0.05$ )に減少した。有機酸処理では水溶性および不溶性食物纖維含量、アルギン酸の分子量は有意な変化を示さなかつたが、天然ワカメの破断強度は、乳酸カルシウム処理で有意( $P < 0.05$ )に増加し、グルコン酸ナトリウム処理で有意( $P < 0.05$ )に減少した。本章により、ワカメの食感は容易かつ安価に調整できることがわかり、葉状体の厚い天然ワカメにおける変化が大きかつた。また、天然ワカメの破断強度は養殖ワカメよりも有意に高く、1時間の加熱後でもその傾向は変わらないことから、天然ワカメは養殖ワカメよりも加熱調理に適していると考えられた。一方、葉体の薄い中国産ワカメは、破断強度が低いので食感を重視しないスープ等への利用に適し、食感が重視されるサラダ等には岩手産養殖ワカメが適していると考えられた。湯通し塩蔵ワカメの加工特性においては、中国に次いで生産量が多い韓国産や三陸ワカメに次いで生産量が多い徳島産等の他産地との比較を行い、それらの加工特性に基づいた製品の有効利用を図ることが残された課題であると考えられる。本章では湯通し塩蔵ワカメの葉状体を試料としたが、加工用原料として重要な中肋の湯通し塩蔵品についても加工特性を把

握することが必要であると思われる。さらに、酢酸処理では素干しワカメを用いた従来の試験結果（佐藤と佐藤, 1977b; 芝ら, 1984）では、破断強度が高くなり、不溶性食物繊維含量が増加すると報告されており、湯通し塩蔵ワカメを試料とした本章の結果と大きく相違したことから、今後、それらの原因を解明する必要があると考えられる。

第4章では、ワカメの塩漬および脱水条件の検討、市販湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの水分、塩分および水分活性に関する科学的調査、飽和塩水を用いた湯通し海藻の塩漬条件の検討および海藻の高速攪拌型塩漬装置の開発および実用化の検討を行った。その結果、市販の湯通し塩蔵ワカメやコンブ製品の水分、塩分および水分活性は不均一であり、水分活性の高い湯通し塩蔵ワカメの保存性が劣ることを明らかにした。湯通し塩蔵製品の保存性や、塩分含量が適切かどうかの判断指標として、水分活性の有効性が示唆され、保存性に優れた湯通し塩蔵ワカメおよびコンブ製品の水分活性は0.76以下にする必要があると考えられた。湯通し塩蔵ワカメおよびコンブの従来製法における塩漬時間は1～2昼夜と長時間を要していたが、飽和食塩水中で攪拌型塩漬装置により攪拌しながら塩漬すると、両海藻とも1時間で水分活性は0.76以下となり、市販の高塩分製品と同等であった。よって、攪拌塩漬法は、湯通し塩蔵品の製造期間を大幅に短縮させ、生産者の労力削減に貢献するとともに、消費者には保存性に優れた製品が提供されるため、製品の信頼性や安全性が高まると考えられる。この塩漬装置を普及するためには、攪拌塩漬により製造した製品の破断強度や栄養成分等を調べ、従来製品と比較し、製品特性の相違を解明する必要がある。さらに、塩漬装置の耐久性や生産現場で使用した時の問題点等を把握し、生産者が使いやすい装置に仕上げることが重要であると考えられる。水分活性による製品の保存性評価法は、岩手県漁協協同組合連合会（岩手県漁連）には2台導入され、湯通し塩蔵ワカメ製造期における製品の品質管理に利用されているが、漁協等への配備は一向に進まない。装置の価格が障害となっていることから、国産メーカーによる100万円以下の高性能な露点式の水分活性計が開発されなければならないと思われる。それに合わせて漁協等の製品の品質管理出荷に対する意識改革も必要であると思われる。

本研究から、生ワカメの遊離アミノ酸組成等の成分特性、貯蔵特性および加工特性を明

らかにした。湯通し塩蔵ワカメの成分および加工特性を調べ、産地、養殖および天然等の違いより加工特性が異なることを明らかにした。湯通し塩蔵ワカメおよびコンブ製品の保存性に影響する塩分を測定しなくても水分活性の測定により製品の保存性を迅速評価できることを明らかにした。湯通しワカメを飽和塩水中で攪拌塩漬すると従来の振り塩法と比べて極めて短時間で塩漬できることを明らかにした。総じて、ワカメの成分および加工特性に関する極めて重要な知見が得られたと考える。本研究成果はワカメ加工品の高品質化および高付加価値化に貢献できると考えられ、三陸ワカメのさらなるブランド化を期待させるものである。合わせて、攪拌型塩漬装置の開発は、湯通し塩蔵ワカメの製造における省力化および効率化に寄与することから、今後の実用化が期待される。

## 謝　　辞

本論文の研究を遂行するにあたり、終始懇篤なる御指導、鞭撻を賜りました東京海洋大学海洋科学部食品生産科学科 鈴木 健名誉教授、大島敏明教授並びに吉江由美子助教に心より感謝の意を表し、ここに厚く御礼申し上げます。

また、同学科 白井隆明准教授には、数多くの有益な御助言と御激励を賜り、心より厚く御礼申し上げます。

本論文作成に際し、親切な御教示と丁寧な御校閲を賜りました、海洋科学部食品生産科学科 田中宗彦教授、小川廣男教授、潮 秀樹准教授に謹んで感謝申し上げます。

さらに、本研究を行うにあたり、有益な御指導と御協力を頂きました岩手県水産技術センター伊藤正明所長並びに職員各位、石村工業株式会社石村眞一社長並びに職員各位、岩手県および宮城県内の漁協および加工業者等に対してこの場を借りて深い感謝の意を表します。

## 引用文献

Andrade, S. A. C., Barros Neto, B., Nobrega, A. C., Azoubel P. M. and Guerra, N. B. Evaluation of water and sucrose diffusion coefficients during osmotic dehydration of Jenipapo (*Genipa americana* L.). *J. Food Eng.*, 2007; **78**: 551-555.

新井健一, 奥積昌世, 小泉千秋, 鴻巣章二, 志水 寛, 須山三千三, 西本諄一, 野田宏行, 森 光國, 山口勝己. 海藻とその加工品. 「水産食品学」(須山三千三, 鴻巣章二編) 恒星社厚生閣, 東京, 1993: 304-325.

荒木 繁, 小川廣男, 大房 剛, 上野順士, 斎藤 実, 今吉純司, 鹿山 光. 各種水分活性下における乾のり中の色素成分の変化. 日水誌, 1982; **48**: 647-651.

荒木 繁, 馬 家海, 小川廣男, 大房 剛, 鹿山 光. 焼のりの保藏における水分と温度の影響. 日水誌, 1985; **51**: 1109-1114.

Association of Official Analytical Chemists. *AOAC. Official methods of Analysis*, 15<sup>th</sup> ed., AOAC, Arlington, VA, 1990.

Azoubel, P. M. and Murr F.E.X. Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *J. Food Eng.*, 2004; **61**: 291-295.

板東忠典, 濱田武士, 井上喜洋, 松村一弘. わかめの芯と葉との分離方法. 2006: 特許公報第 3806366 号.

Bernhardt, S. and Schlich, E. Impact of different cooking methods on food quality: Retention of lipophilic vitamins in fresh and frozen vegetables. *J. Food Eng.*, 2006; **77**: 327-333.

「五訂食品成分表 2003」(香川芳子編) 女子栄養大学出版部, 東京, 2003: 132-133.

Greenberg, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 18<sup>th</sup> ed., American Public Health Association, Washington D.C., 1992: 4-48 - 4-49.

濱田武士, 松村一弘, 井上喜洋, 赤井雄次. 塩蔵ワカメ製品製造システムの作業分析に基づく省力化の計画. 水産工学, 2001; **38**: 61-68.

長谷川勝男. 三陸沿岸における養殖ワカメ刈取り作業の労働負担分析. 水産工学, 2006;

長谷川勝男, 鈴木四郎. 養殖ワカメの収穫および塩蔵加工作業調査. 水産工学研究所技報, 2005; 27: 61-80.

畠山千代吉. わかめの芯取り機. 1989: 実用新案公報平 1-27673 号.

畠山千代吉. わかめの芯取り機. 1990: 実用新案公報平 2-12879 号.

Haug, A. and Smidsrød, O. Fractionation of alginates by precipitation with calcium and magnesium ions. *Acta Chem. Scand.*, 1965; 19: 1221-1226.

Hayashi, K., Nakano, T., Hashimoto, M., Knekiyo, K. and Hayashi, T. Defensive effect of a fucoidan from brown alga *Undaria pinnatifida* against herpes simplex virus infection. *Int. Immunopharmacology*, 2008; 8: 109-116.

「平成 18 年漁業・養殖業生産統計（概数）」農林水産省大臣官房統計部, 東京. 2007: 20.

「平成 14 年漁業・養殖業生産統計年報」（農林水産省大臣官房統計部編）財団法人農林統計協会, 東京, 2004: 207-213.

広田 望. 海藻のクロロフィルに関する研究-I. 乾燥ワカメ抽出液の吸収スペクトルとクロロフィル含量. 日水誌, 1978; 44: 1003-1007.

Hochberg, Y. A sharper Bonferroni procedure for multiple tests of significance. *Biometrika*. 1988; 75: 800-803.

Honya, M., Kinoshita, T., Ishikawa, M., Mori, H. and Nisizawa, K. Monthly determination of alginate, M/G ratio, mannitol, and mineral in cultured *Laminaria japonica*. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1993; 59: 295-299.

藤巻正生. 食品の味「食品化学」朝倉書店, 東京, 1991; 109-124.

井上喜洋, 松村一弘, 板東忠典. 養殖ワカメの芯と葉体の分離試験. 水産工学研究所技報, 2004; 26: 47-51.

「いわて漁連情報 5 月号」（杉本功陽編）岩手県漁業協同組合連合会, 岩手, 2007: 3.

形浦宏一, 小関聰美, 小川裕子, 山崎史人, 立野芳明. 塩蔵コンブからエタノール抽出したクロロフィル関連化合物の性状とコンブエキスへの利用. 日水誌, 2000; 66:

鹿山 光, 今吉純司, 荒木 繁, 小川廣男, 大房 剛, 上野順士, 斎藤 実. 各種水分活性下における乾のり脂質の変化. 日水誌, 1983; **49**: 787-793.

Khoyi, M. R. and Hesari, J. Osmotic dehydration kinetics of apricot using sucrose solution. *J. Food Eng.*, 2007; **78**: 1355-1360.

木村 進. カロチノイド成分と変色「食品の変色の化学」(木村 進, 中林敏郎, 加藤博道編) 光琳, 東京, 1995; 187-290.

小嶺啓二, 福井健一. 海水氷, 海水氷の製造方法, 製造装置及び販売装置. 2007: 公開特許公報第 278667 号.

Korenaga, T. and Fujii, S. Separation and enzymatic sacchrification of cellulose from wakame *Undaria pinnatifida*. *J. food Comp. Anal.*, 2000; **13**: 865-871.

Losada, V., Pineiro, C., Barros-Velazquez, J. and Aubourg, S. Inhibition of chemical changes related to freshness loss during storage of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) in slurry ice. *Food Chem.*, 2005; **93**: 619-625.

Luna-Guzman, I., Cantwell, M. and Barrett, D.M. Fresh-cut cantaloupe: effects of  $\text{CaCl}_2$  dips and heat treatments on firmness and metabolic activity. *Post-harvest Biol. Technol.*, 1999; **17**: 201-213.

Luna-Guzman, I. and Barrett, D.M. Comparison of calcium chloride and calcium lactate effectiveness in maintaining shelf stability and quality of fresh-cut cantaloupe. *Post-harvest Biol. Technol.*, 2000; **19**: 61-72.

Maeda, H., Hosokawa, M., Sashima, T., Funayama, K. and Miyashita, K. Fucoxanthin from edible seaweed, *Undaria pinnatifida*, shows antiobesity effect through UCP1 expression in white adipose tissues. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2005; **332**: 392-397.

Maeda, Y., Kurata, H., Adachi, M. and Shimokawa, K. Chlorophyll catabolism in ethylene-treated *Citrus unshiu* fruits. *J. Jpn. Soc. Hort. Sci.*, 1998; **67**: 497-502.

Maki, Y., Sakata, T., Yamanaka, N. and Ogawa, N. Physicochemical properties of viscous exudate

- of *Mekabu* (Part III) Influence of preparation temperature on viscosity of viscous exudate of *Mekabu* (Sporophyll of *Undaria pinnatifida*), and factors involved in the changes in property. *J. Cookery Sci. Jpn.*, 2001; **34**: 196-200.
- 牧野秀子. 灰干しわかめと塩蔵乾燥わかめの食感の相違に関する一考察. 日調科誌, 1992; **25**: 288-292.
- Martin-Diana, A. B., Rico, D., Barry-Ryan, C., Frias, J. M., Mulcahy, J. and Henehan, G.T.M. Calcium lactate washing treatments for salad-cut Iceberg lettuce: Effect of temperature and concentration on quality retention parameters. *Food Res. Int.*, 2005; **38**: 729-740.
- Maruyama, H., Tanaka, M., Hashimoto, M., Matsuhsia, I. and Sasahara, T. The suppressive effect of *Mekabu* fucoidan on an attachment of *Cryptosporidium parvum* oocyst to the intestinal epithelial cells in neonatal mice. *Life Sci.*, 2007; **80**: 775-781.
- 宮田 勉. 輸入圧力下のワカメ養殖漁家経営分析. 北日本漁業, 2003; **31**: 21-38.
- 宮田 勉, 妻 小波. 岩手県におけるワカメ養殖経営の特質と課題. 地域漁業研究, 2004; **44**: 91-108.
- 森 俊郎. 灰干しワカメ. 「全国水産加工品総覧」(福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子監修) 光琳, 東京. 2005; 509-512.
- 中川禎人, 奥田弘枝. アルギン酸カルシウムからのカルシウム脱離に及ぼす有機酸ナトリウム塩の影響. 日食工誌, 1996a; **43**: 526-534.
- 中川禎人, 奥田弘枝. アルギン酸の加水分解に及ぼす有機酸の影響. 日食工誌, 1996b; **43**: 917-922
- 西澤一俊. わかめの加工. 「わかめ入門」日本食糧新聞社, 東京, 2006; 9-137.
- 野田宏行. ワカメの科学. 「海藻の科学」(大石圭一編) 朝倉書店, 東京. 1993; 59-85.
- 野中順三九, 小泉千秋. 食品保藏と酵素. 「食品保藏学」恒星社厚生閣, 東京, 1993; 147-197.
- 「農林水産物輸出入概況 2006 年確定値 (主な輸出入品目の動向)」農林水産省大臣官房国際部国際政策課, 東京. 2007: 13-37.

Nyman, E.M.G-L. and Svanberg, S.J.M. Modification of physicochemical properties of dietary fibre in carrots by mono- and divalent cations. *Food Chem.*, 2002; **76**: 273-280.

小川敏男. 塩と漬物. 「漬物製造学」光琳, 東京, 1999; 25-56.

小野寺宗仲, 石村眞一. 海藻の迅速塩漬方法および該塩漬方法により製造した塩蔵海藻. 2007: 公開特許公報第 135577 号.

小野寺宗仲, 坂下 薫. ワカメの加工技術および新しい食品の開発. 平成 12~14 年度先端技術等地域実用化研究促進事業「地域特産海藻類を用いた高付加価値化技術の開発」総括報告書, 東京, 2003; 15-29.

小山初枝, 篠原 溫, 伊東 正. 水耕ホウレンソウにおける  $\beta$ -カロテン濃度の季節および日変化. 園芸誌, 2000; **69**: 477-482.

Prosky, L., Asp N-G., Schweizer, TF., DeVries, JW. and Furda I. Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in foods and food products: Intercollaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1988; **71**: 1017-1023.

李 善愛. 漁場の所有・利用形態 (韓国のワカメ漁場を事例に). 宮崎公立大学人文学部紀要, 2004; **12**: 17-31.

Rodriguez, O., Barros-Velazquez, J., Pineiro, C., Gallardo, J. and Aubourg, S. Effects of storage in slurry ice on the microbial, chemical and sensory quality and on the shelf life of farmed toubot (*Psetta maxima*). *Food Chem.*, 2006; **95**: 270-278.

Ruperez, P. Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chem.*, 2002; **79**: 23-26.

西塔正孝, 國崎直道. 天然および養殖トラフグ筋肉の一般成分, 脂肪酸組成, 遊離アミノ酸, 無機質および筋肉硬度について. 日水誌, 1998; **64**: 116-120.

阪本正博. いくら, 筋子. 「全国水産加工品総覧」(福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子監修) 光琳, 東京. 2005; 578-581.

Santoso, J., Gunji, S. Yoshie-Stark, Y. and Suzuki, T. (2006). Mineral contents of Indonesian seaweeds and mineral solubility affected by basic cooking. *Food Sci. Technol. Res.*, 2006; **12**: 1-8.

Santoso, J., Yoshie, Y and Suzuki, T. Polyphenolic compounds from seaweeds: Distribution and their antioxidative effect. In: Sakaguchi, M (ed). *Development in Food Science. 42. More efficient utilization of fish and fisheries products*. Elsevier, UK. 2004: 166-177.

佐藤純一. ワカメの輸入と品質. 海藻食品の品質保持と加工・流通」(小川廣男, 能登谷正浩編) 恒星社厚生閣, 東京, 2002: 91-105.

佐藤邦子, 佐藤孜郎. 加熱によるわかめ藻体組織およびアルギン酸の物理化学的変化. 家政誌, 1979; **30**: 429-433.

佐藤邦子, 佐藤孜郎. 調理条件とわかめの物理性状およびアルギン酸の性状について. 家政誌, 1977b; **28**: 467-470.

Sato, S., Miyata, Y. and Kunitomi, S. Physical properties of "Narutowakame" and its alginate and metal contents. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1976; **42**: 337-341.

佐藤孜郎, 佐藤邦子. わかめの物理性状とアルギン酸について. 家政誌, 1977a; **28**: 463-466.

Serrano-Martinez, A., Fortea, M.I., del Amor, F.M. and Nunez-Delicade, E. Kinetic characterisaton and thermal inactivation study of partially purified red pepper (*Capsicum annuum* L.) peroxidase. *Food Chem.*, 2008; **107**: 193-199.

芝 恵子, 佐藤孜郎, 佐藤邦子. 酢酸処理に伴うワカメ藻体およびアルギン酸の性状変化.

日水誌, 1984; **50**: 827-831.

Singh, B., Kumar, A. and Gupta, A.K. Study of mass transfer kinetics and effective diffusivity during osmotic dehydration of carrot cubes. *J. Food Eng.*, 2007; **79**: 471-480.

Suetsuna, K., Maekawa, K. and Chen, JR. Antihypertensive effects of *Undaria pinnatifida* (wakame) peptide on blood pressure in spontaneously hypertensive rats. *J. Nutr. Biochem.*, 2004; **15**: 267-272.

鈴木 健, 中井清典, 吉江由美子, 白井隆明, 平野敏行. 加熱加工処理による海藻食品の食物纖維の変化. 日水誌, 1993a; **59**: 1371-1375.

Suzuki, T., Ohsugi, Y., Yoshie, Y., Shirai, T. and Hirano, T. Dietary fiber content, water-holding

- capacity of seaweeds. *Fisheries Sci.*, 1996; **62**: 454-461.
- 鈴木 健, 吉江由美子, 白井隆明, 平野敏行. 照射によるコンブだし溶出の促進. 日水誌, 1993b; **59**: 1777-1781.
- 高木光造, 大石圭一, 奥村彩子. 数種海藻の遊離アミノ酸組成について. 日水誌, 1967; **33**: 669-673.
- 田代豊雄, 藤田悦子, 玉井美紀, 東 潤子. 高速液体クロマトグラフィーによる海藻および魚類の 5'-モノヌクレオチド類と 2' (3') -モノヌクレオチド類の分析. 日食品工誌, 1991; **38**: 1-6.
- 田代豊雄, 藤田悦子, 安永千里. 乾のりの核酸関連物質の分析. 日水誌, 1983; **49**: 1121-1125.
- 辻 啓介. 高分子水溶性食物纖維. 「食物纖維の科学」(辻 啓介, 森 文平編) 朝倉書店, 東京, 2000: 60-66.
- 上田智広. 湯通し塩蔵ワカメ. 「全国水産加工品総覧」(福田 裕, 山澤正勝, 岡崎恵美子 監修) 光琳, 東京. 2005; 517-519.
- 「わかめ養殖ハンドブック」(岩手県漁業協同組合連合会指導部編) 岩手県漁業協同組合連合会, 岩手, 1987: 51-95.
- Wang, W., Onagawa, M., Yoshie, Y. and Suzuki, T. Binding of bile salts to soluble and insoluble dietary fibers of seaweeds. *Fisheries Sci.*, 2001; **67**: 1169-1173.
- 王 煉, 吉江由美子, 鈴木 健. ラットに投与した超微粒化海藻粉末の消化率およびその脂質代謝への影響. 日水誌, 2002; **68**: 172-179.
- 渡辺忠美. ワカメの加工. 「海藻の生化学と利用」恒星社厚生閣, 東京. 1983; 154-164.
- 渡辺忠美, 西澤一俊. 灰干しおよび素干しワカメにおけるアルギン酸リアーゼ活性の比較研究. 日水誌, 1982a; **48**: 237-241.
- 渡辺忠美, 西澤一俊. 灰干し処理による藻体軟化防止に関するワカメアルギン酸リアーゼの酵素的研究. 日水誌, 1982b; **48**: 243-249.
- Wennberg, M., Engqvist, G., Olsson, K. and Nyman, M. Changes in carbohydrate and glucosinolate

composition in white cabbage *Brassica oleracea* var. *capitata* during blanching and treatment with acetic acid. *Food Chem.*, 2006; **95**: 226-236.

山田信夫. 海藻の炭水化物と多糖類. 「海藻利用の科学」成山堂書店, 東京. 2001; 85-136.

山中英明, 久能昌朗, 塩見一雄, 菊池武昭. 酵素法による食品中のショウ酸の定量. 食衛誌, 1983; **24**: 454-458.

山中なつみ, 小川宣子. メカブより溶出する粘性物質の理化学的特性. 日調科誌, 1998; **31**: 2-6.

山中なつみ, 小川宣子. メカブより溶出する粘性物質の理化学的特性 (第2報) 調製条件がメカブ粘性物質の粘度に与える影響. 日調科誌, 2000; **33**: 44-52.

Yamanaka, N., Ogawa, N. and Sakata, T. Influences of sodium alginate extracted from "Mekabu" (Sporophyll of *Undaria pinnatifida*) on digestive organs and cecal contents in rats. *Food Sci. Technol. Int.*, 1996; **2**: 108-112.

山中良一. わかめにおける湯通しと品質保持. 「海藻食品の品質保持と加工・流通」恒星社厚生閣, 東京. 2002; 17-27.

Yamauchi, N., Akiyama, Y., Kako, S. and Hashinaga, F. Chlorophyll degradation in Wase satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) fruit with on-tree maturation and ethylene treatment. *Scientia Horticulture*, 1997b; **71**: 35-42.

Yamauchi, N., Harada, K. and Watada, A.E. In vitro chlorophyll degradation in stored broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plen.) florets. *Post-harvest Biol. Technol.*, 1997a; **12**: 239-245.

Yamauchi, N., Watada, A.E. Ascorbic acid and  $\beta$ -carotene affect the chlorophyll degradation in stored spinach (*Spinacia oleracea* L.) leaves. *Food Preservation Sci.*, 1998a; **24**: 17-21.

Yamauchi, N., Watada, A.E. Chlorophyll and xanthophyll changes in broccoli florets stored under elevated CO<sub>2</sub> or ethylene-containing atmosphere. *Hort Science*, 1998; **33**: 114-117.

吉田良一. 海藻の塩漬装置. 1995: 特許公報第 112423 号.

吉江由美子, 鈴木 健, 白井隆明, 平野敏行. 乾のりの加工工程における成分変化. 日水

誌, 1994; **60**: 117-123.

吉江由美子, 鈴木 健, 白井隆明, 平野敏行. 生産地ならびに価格の異なる乾のりの遊離アミノ酸および脂肪酸組成. 日水誌, 1993a; **59**: 1769-1775.

吉江由美子, 鈴木 健, 白井隆明, 平野敏行, 李 應昊. 韓国産乾のりの食物繊維, 無機質, 遊離アミノ酸および脂肪酸組成. 東京水産大学研究報告, 1993b; **80**: 197-203.

Yoshie-Stark, Y. and Wasche, A. Characteristics of crude lipoxygenase from commercially de-oiled lupin flakes for different types of lupins (*Lupinus albus*, *Lupinus angustifolius*). *Food Chem.*, 2004; **88**: 287-292.

Yoshikawa, T., Takeuchi, I. and Furuya, K. Active erosion of *Undaria pinnatifida* Suringar (Laminariales, Phaeophyceae) mass-cultured in Otsuchi Bay in northeastern Japan. *J. Exp. Marine Biol. Ecol.*, 2001; **266**: 51-65.