

ホソメコンブの鮮度保持技術の開発

木下康宣、野上智代、赤石恵、大坪雅史、鳥海滋、
吉野博之、大野一*、川下浩一**、四ツ倉典滋***

Development of Freshness Keeping Technology of Hosome-Kombu

Yasunori Kinoshita, Tomoyo Nogami, Megumi Akaishi, Masashi Ootsubo,
Shigeru Toriumi, Hiroyuki Yoshino, Hajime Oono*, Kouichi Kawashita**
and Norishige Yotsukura***

要 旨

生のコンブは、加熱によって褐色から鮮やかな緑色へと変化する。この特性は、保存時間の経過に伴い低下することから、鮮度の良い指標と捉えられている。我々は、加熱した藻体の 560nm/600nm の反射率比（緑変度）を求めることにより、この変化を客観的に評価できることを報告している。本研究では、保存環境が緑変度にどのような影響を及ぼすのかを検討した。その結果、窒素ガス、空気、酸素ガスを充填して保存したものでは酸素ガスを充填したものが、0～10℃で保存したものでは0℃のものが、保存中の緑変度を最も高く保持できることが示された。これらの結果から、ホソメコンブの鮮度は酸素濃度や保存温度の制御によって保持できることが明らかとなった。

1. はじめに

コンブは言うまでもなく、我が国の食生活になくてはならない素材の一つである。日本沿岸に生育するコンブ類のうち、漁業の対象となるものは、マコンブ、ホソメコンブ、リシリコンブなどの14種と言われており、分布は北海道・東北地区に限られている¹⁾が、その8割以上は北海道で漁獲・収穫されている²⁾。生息する種は地域によって異なるが、道南域ではマコンブをはじめとしてホソメコンブやガゴメコンブが生産されており、その量は国内で生産されるコンブの約3割に及ぶ²⁾。道南地域は豊富な水産資源に恵まれ、日本の

中で最も良質の水産物が得られる地域の一つであるが、中でもコンブは地域にとって重要な代表的な水産資源といえることができる。

このコンブの大部分は乾燥品として利用されており、北海道では実に90%が干しコンブとして流通されている³⁾。一方で、近年消費者の生鮮嗜好が高まり、サラダ感覚を生かした生鮮品の流通が注目されている。このことは今後、コンブにおいても生流通品や冷凍商材といった商品形態の多様化が進む可能性があることを示唆している。しかしながら、生のコンブは、広域流通の例に乏しく、漁獲・収穫後の保存中に起こる外観などの品質変化

* 株式会社三和建設

** 特定非営利活動法人北海道こんぶ研究会

*** 北海道大学北方生物圏フィールド科学センター

も軽微であることから、その鮮度を評価する技術が検討された例は極めて乏しい。このような背景から、我々はこれまでに生鮮褐藻類の鮮度評価技術に関する研究を進め、生ワカメの鮮度は加熱した藻体の反射スペクトルを測定して 560nm/580nm の反射率比を算出することにより^{4), 5)}、またホソメコンブの鮮度はワカメと異なり、560nm/600nm の反射率比を算出することによって⁶⁾、客観的に評価できることを報告してきた。更に、これらを鮮度指標（ここでは緑変度と表現する）として、生鮮ワカメの鮮度保持技術を検討したところ、包装品中の酸素濃度が高いほど、また保存温度が低いほど鮮度が保持されることを見い出している^{4), 5)}。本研究では、ホソメコンブの鮮度保持技術を開発する目的で、収穫後の保存環境が緑変度の変化に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

実験材料には、北海道久遠郡せたな町の(株)三和建設で陸上養殖により生産されたホソメコンブ (*Saccharina religiosa* (Miyabe) Lane, Mayes, Druehl et Saunders) を使用した。コンブは、収穫後直ちに十分量の海水と空気を含むビニール袋へ投入し、氷蔵下で実験室へ運んで実験に供した。

2.2 保存試料の調製

保存試料は、藻体 6g 程度 (2 枚) をガスバリア性の高い包装資材 (四国化工(株): 活かすパック、酸素透過度: $40\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ (23℃, 75% RH)、 $0.09 \times 110 \times 210\text{mm}$) に投入した後、コンブ重量の 200 倍量の天然海水を充填し、空気を除いてシールした。次に、包装資材にセプタムシール (八洲貿易(株)) を貼って外気との気体交換が起こらないよう注意をしながら、ルアーコック付きのシリンジを用いて 500ml の窒素ガス (純度: 99.9%)、空気および酸素ガス (純度 99.9%) を充填した。一部の試験では、充填海水として、天然海水に 0.3% となるようグリシンを溶解した後、水酸化カルシウムを加えて pH を 7.6 ~ 8.6 に調整したものを使用した。これらの保存は 0 ~ 10℃ で 0 ~ 14 日間行った。

保存後の藻体は、直ちに 80℃ の人工海水中で 30 秒間加熱し、その後あらかじめ 5℃ に冷却して

おいた人工海水に 30 秒間浸漬することによって冷却した。加熱および冷却に用いた人工海水は、処理中に温度が変化しないよう、藻体約 6g に対して 3L と十分な量を使用した。なお、人工海水には、富田製薬(株)製の MARINE ART Hi を用い、海水塩濃度換算値が 34% となるよう蒸留水に溶解して使用した。

2.3 藻体の反射スペクトルの測定

既報に従って測定した⁶⁾。すなわち、藻体の反射スペクトルは、収穫後の未加熱試料および一定期間保存した後に加熱した試料から、およそ 20mm 角の小片を切り出して低密度ポリエチレン袋 (株)生産日本社: ユニパック、 $100\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.04\text{mm}$) に投入し、分光測色計 (MINOLTA: CM-3500d) を用いて 400 ~ 650nm における反射率を 10nm 間隔で測定した。結果は、反射スペクトルの測定結果から得た 600nm の反射率に対する 560nm の反射率の比を算出して、緑変度 (Greenish index) として表した。

2.4 海水の溶存酸素濃度の測定

海水の溶存酸素濃度 (DO) は、保存後の試料から得られた海水を試料として、DO-METER (東亜 DKK (株): DO-24P) により測定した。なお、電極には浸漬・投げ込みタイプのもの (東亜 DKK (株): OE-270AA)、隔膜には高濃度酸素用のもの (東亜 DKK (株): OCC00002) を使用した。

2.5 海水の pH の測定

海水の pH は、DO 測定と同様の試料を使用して、ガラス電極式 pH メーター (株)堀場製作所: pH/ION-METER F-23) により測定した。

3. 結果

3.1 保存中の緑変度に及ぼす充填ガスの影響

ワカメの緑変機能は、保存環境の酸素濃度が高い程、長く保持されることが示されている^{4), 5)}。そこで始めに、ホソメコンブでも酸素濃度が保存中の緑変度に影響を及ぼすのかを検討した。結果を Fig.1 に示す。

保存開始時の緑変度は 1.31 で、空気を充填したものは 3 日目でも 1.34 と変わらなかったが、7 日目には 1.16、14 日目には 0.90 となり、保存に

伴い低下した。同様に、窒素ガスを充填したものも、保存3日目は1.29で保存開始時と変わらない値を示したが、保存14日目には0.98へと低下した。これに対して、酸素ガスを充填したものは、保存14日目でも1.23で、保存21日に至っても1.15と高い値を維持していた。この結果から、ホソメコンブもワカメと同様、保存環境の酸素濃度が高いほど、保存中の緑変度が高く保持されることが確認された。

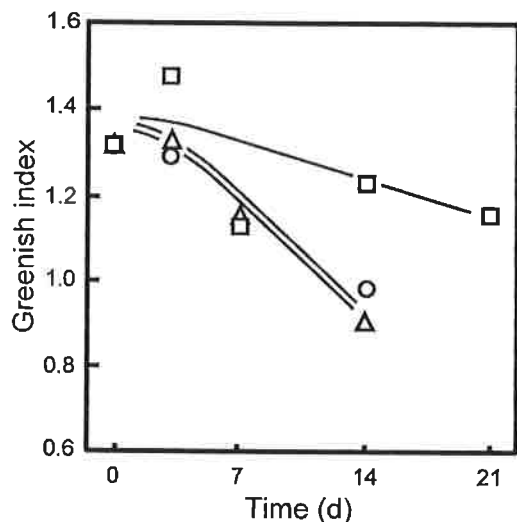


Fig.1 Change in greenish index during the storage under different atmospheric conditions. Samples were stored in seawater with nitrogen gas (○), air (△), and oxygen gas (□).

3.2 保存中の海水性状に及ぼす充填ガスの影響

この時の海水のDOおよびpHを測定した結果をFig.2に示す。空気を充填した場合、保存開始時の海水DOは6.4mg/Lだったが、保存7日目には1.5mg/Lへと著しく減少し、14日目には0.5mg/Lとなった。窒素ガスを充填したものも同様に、保存開始時から3日目にかけて顕著に減少し、その後の保存によって0mg/Lへと消失した。酸素ガスを充填した場合の保存開始時の海水DOは13.0mg/Lと高かったが、この場合も保存3日目で11.9mg/L、7日目で11.1mg/L、14日目で4.6mg/Lとなり、保存14日目までは直線的に減少する様子が示されたものの、海水の溶存酸素は保存期間を通して枯渇することにはなかった。

海水のpHは、保存開始時で8.2だったが、保存3日目には窒素ガスを充填したもので7.5、空気を充填したもので7.1、酸素ガスを充填したも

ので6.6となり、充填ガスの酸素濃度が高いものほど、保存3日目の海水pHは低い傾向を示した。

これらの結果から、保存環境の酸素濃度が高いほど、海水のpHは保存初期に低下する傾向にあるものの、海水のDOを高く保持できることが示された。

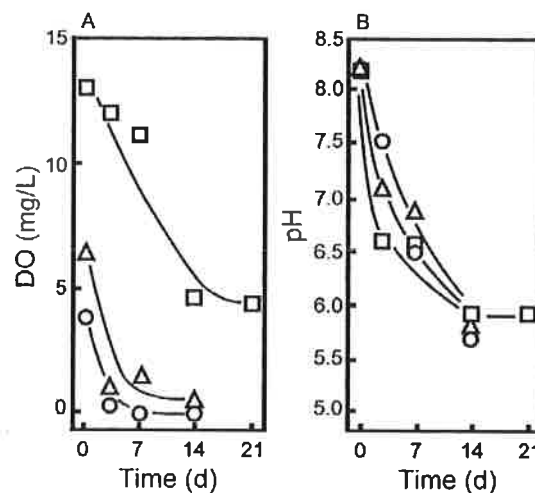


Fig.2 Changes in DO (A) and pH (B) of seawater during the storage under different atmospheric conditions. The same symbols were as in Fig.1 were also used.

3.3 保存中の緑変度に及ぼす保存温度の影響

次に、保存温度が緑変度に及ぼす影響を検討した。結果をFig.3に示す。

この時の保存開始時の緑変度は1.43だったが、10℃で保存したものは14日目で1.25へと低下した。10℃よりも低い5℃で保存した場合も、保存14日目で1.31、21日目で1.23となり、保存に伴

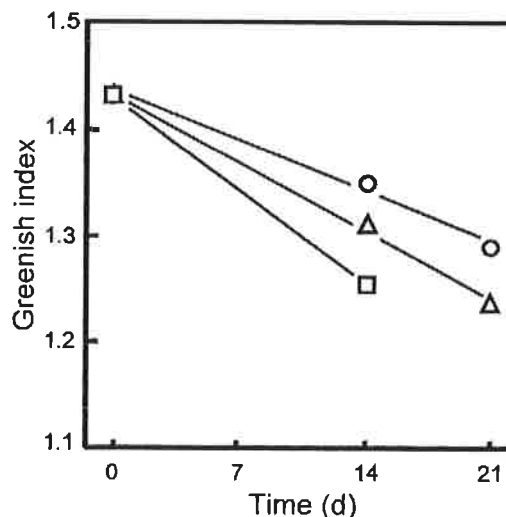


Fig.3 Change in greenish index during the storage under different temperature conditions. Samples were stored at 0°C (○), 5°C (△), and 10°C (□).

い低下する傾向を示したが、その度合いは 10℃よりも緩慢だった。一方で、更に低い 0℃で保存した際には、保存 14 日目で 1.34、21 日目でも 1.29 を示し、10℃や 5℃で保存したもの比べて高い値を保持していた。このことから、保存温度は低い方が緑変度を高く保持できることが示された。

3.4 保存中の緑変度に及ぼす海水 pH の影響

先の検討では保存中、藻体の緑変度と共に海水の pH が変動していた (Fig.1,2B)。そこで、海水 pH と緑変度の関係を把握するため、異なる海水 pH で保存した場合の緑変度の変化を検討した。結果を Fig.4 に示す。

保存開始時の緑変度は 1.43 だったが、7 日目には海水 pH が 7.6 だったもので 1.37、海水 pH が 8.1 だったもので 1.23、海水 pH が 8.6 だったもので 1.16 となり、充填した海水の pH により若干の差異が認められたが、14 日目には全ての試料で緑変度が 0.83 まで低下した。このことから、海水 pH は 7.6 ~ 8.6 の範囲において、保存中の緑変度に大きな影響を与えないことが示された。

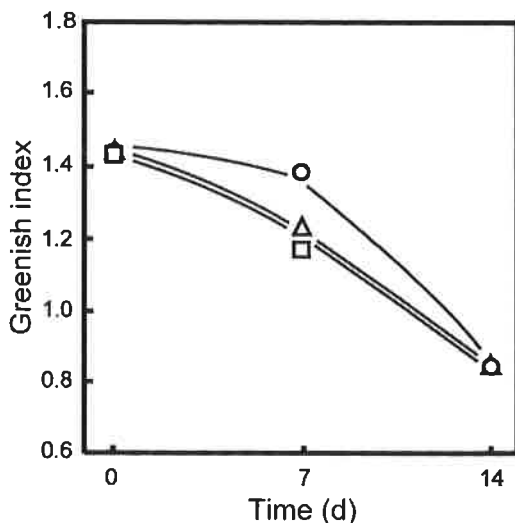


Fig.4 Change in greenish index during the storage under different pH conditions of seawater. Samples were stored with 8.6 (○), 8.1 (△), and 7.6 (□).

4. 考 察

海藻は、その色によって緑藻、褐藻、紅藻、藍藻に分類されるが、これらの色合いは、それぞれ特有の色素組成を有していることに起因している⁷⁾。コンブはワカメと同様、褐藻に分類される海藻で、

緑色色素であるクロロフィル (a および c) の他に、褐色色素として知られるフコキサンチン含有している^{8,9)}。漁獲・収穫直後のコンブは、褐色を呈しているが、ボイルなどの加熱処理を施すことによって鮮やかな緑色へと変化する (ここでは緑変機能と表現する)。この特性は、鮮度低下に伴い失われることが経験的に知られているが、この現象は、フコキサンチンが加熱により色素としての性質を失って、クロロフィルが示す緑色が顕色化するためと考えられている^{9, 10)}。今回の結果から、異なる酸素濃度の充填ガス中で保存したホソメコンブの緑変度は、その酸素濃度が高いほど高く保持されることが示された (Fig.1)。この結果は、同じ褐藻類に分類されるワカメで報告されているものと同様だった^{4, 5)}。この評価方法において、高い緑変度は目視上の緑色度合いが強いことを意味しており、クロロフィルの顕色性が良好であることを示している。クロロフィルは細胞中の葉緑体に存在し、健全な状態ではタンパク質や細胞壁などによって保護され、酸などによる変化から防がれているが、細胞に損傷や変性がおけると分解が促進され、色素組成に変化が生じると報告されている^{9, 10)}。このことから、保存環境の酸素濃度が高いほど緑変度が高く保持されたのは、クロロフィルが著しい細胞の損傷や変性を受けずに色素組成が保たれていたためと考えられた。

この時の保存中の海水 DO は、充填ガスの酸素濃度が高いものほど高く保持されると同時に、保存初期の海水 pH は酸素濃度が高いほど低下していることが示された (Fig.2A,2B)。植物組織では、酸素を消費して二酸化炭素を排出する呼吸活動 (暗呼吸) と、光のエネルギーを利用して二酸化炭素から酸素を合成する光合成活動 (明呼吸) が行われる。今回の実験は、遮光下で行ったものであることから、保存中のコンブ藻体は主に、酸素を消費する暗呼吸活動が活発な生理環境にあったと考えられる。このことから、保存中に海水 DO が低下したのは、コンブ藻体の呼吸活動により酸素の消費が起こったためで、酸素ガスを充填したもので DO の枯渇が起らなかったのは、充填した酸素量とその消費を上回っていたためと思われる。一方で、活発な暗呼吸は著しい酸素の消費を促進するが、当然ながら多量の二酸化炭素を産出する。二酸化炭素は一般に、海水などの溶液に溶

解して pH を低下させることが知られている。今回の実験では直接海水中の二酸化炭素濃度を測定していないが、充填ガスの酸素濃度が高いほど保存初期の海水 pH の低下が早かったのは、活発な呼吸活動で産出された二酸化炭素が密封した包装資材内での保存によって海水へ溶解したことが原因と考えられた。また、今回の実験では、保存温度が低いほど、保存中の緑変度が高く保持されていることが示された (Fig.3)。ホソメコンブと同じ褐藻類に分類されるナンブワカメ¹¹⁾やナガコンブ¹²⁾では、生息時の環境温度が低いほど呼吸速度が低下することが知られている。このことから、この結果は、低温保存によって酸素消費量が低減されたことにより、保存環境中の酸素量が十分確保されて健全な生理環境が保持されたためと考えられた。これらの結果は、ホソメコンブが収穫後も呼吸活動を継続していることを示すとともに、酸素濃度の高い環境で保存することによって安定した呼吸活動が継続されていたことを示唆している。保存環境の酸素濃度が高いほど色素組成が保たれて緑変度が高く保持されたのは、安定した呼吸活動が継続されたことで健全性が保持されたためと推察された。

これまでの検討から、保存条件によって藻体の緑変度や海水の pH が変化することが分かった。このことは、海水 pH を制御することによって、保存中の緑変度を高く保持できる可能性があることを示唆している。そこで、保存中の緑変度に及ぼす海水 pH の影響を検討したところ、充填した海水の pH が 8.6 のものは 8.1 および 7.6 のものに比べ、保存 7 日目の緑変度を高く保持できることが示された (Fig.4)。上述したとおり、健全な状態の生ワカメではクロロフィルが酸などによる変化から防がれている^{9), 10)}ものの、保存中には藻体の pH が低下することが報告されている¹⁰⁾。このことから、pH の高い海水を充填したもので保存初期の緑変度が高く保持されたのは、藻体そのものの pH が維持されてクロロフィルで起こる変性が抑制されたためと思われた。一方で、この時の緑変度は、海水 pH の如何に係わらず、保存 14 日目にはどの試料も同じ緑変度となった (Fig.4)。このことは、海水 pH の調節による緑変機能の保持効果が決して強くないことを示している。

野菜などの青果物では、収穫後も呼吸作用を継続していることがわかっており、貯蔵中のガス組成を調節することによって呼吸活動の継続を図り、貯蔵性を高める試みがなされている¹³⁻¹⁷⁾。致死後の水産物でも、高鮮度のものでは高酸素濃度下で保存することにより、様々な品質劣化を遅延できる例が報告されている。例えば、ホタテガイでは、酸素環境下で保存することによって、保存中の貝柱筋肉で起こる硬化の発生が遅延されることが知られている^{18), 20)}。また、スルメイカでも外套膜筋の透明感が保持されたり、表皮で起こる発色の制御が可能となることが示されている^{21), 22)}。更に、筋肉とは異なる組織でも、高酸素濃度下での保存によって特徴ある品質保持が図れることが報告されている。ウニ生殖巣では、酸素濃度を高めることにより、塩水パック製品で起こる海水の濁りや臭気の発生が遅延されることが明らかになっている^{23), 24)}。これらで共通しているのは、高酸素濃度下で保存することにより、高エネルギー化合物として知られる ATP (アデノシン三リン酸) 含量の保持が図られていることである。生息時の生物では、酸素を利用して効率的な ATP 再生が行われている。今回の実験では藻体の ATP 含量を測定していないが、これらの報告から推察すると、高酸素濃度環境下や低温環境下での保存により保存中の緑変度が高く保持されたのは、安定した呼吸環境の中で酸素を利用した効率的なエネルギー再生が継続されたことによって、クロロフィルの健全性が良好に保たれたためと思われた。

以上の結果から、ホソメコンブもワカメと同様、酸素濃度や保存温度を調節することによって、加熱により鮮やかな緑色に変化するという、高鮮度のコンブならではの品質を保持できることが確認された。果実や野菜では、クロロフィルが緑を示すことが新鮮さを示す 1 つの指標とされている⁹⁾。このことは、今回得られた結果がホソメコンブの鮮度保持技術として有益であることを意味している。

謝 辞

この研究の一部は、文部科学省「地域イノベーションクラスタープログラム (グローバル型)」、独立行政法人科学技術振興機構「重点地域研究開発推進プログラム (地域ニーズ即応型)」および

公益財団法人北海道科学技術総合振興センター「地域新ビジネス創出システム推進事業」において行われた。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) わが国の水産業「こんぶ」：(社団法人日本水産資源保護協会)、(1996)
- 2) H21 海面漁業生産統計調査：(農林水産省)
- 3) 品目別・都道府県別および月別取り扱い高：(東京都中央卸売市場(水産物編))、(2002)
- 4) 木下康宣、吉岡武也、宮崎俊一、鶴野由美、赤井雄次：北海道立工業技術センター研究報告、No.8(2004)、P62～66
- 5) 木下康宣、吉岡武也、宮崎俊一、加藤早苗、今野久仁彦：日本食品工学会誌、Vol.9、No.4(2008)、P297～302
- 6) 木下康宣、野上智代、赤石恵、大坪雅史、鳥海滋、吉野博之、大野一、川下浩一、四ツ倉典滋：北海道立工業技術センター研究報告、No.11(2010)、P12～16
- 7) 木村進：食品の変色の化学(木村進、中林敏郎、加藤博通編；光琳)、(1995)、P187～290
- 8) 石谷孝佑：食品の変色の化学(木村進、中林敏郎、加藤博通編；光琳)、(1995)、P159～185
- 9) 片山脩、田島眞：食品と色(光琳)、(2003) P71～83
- 10) 佐藤照彦、船岡輝幸：北水試月報、23(1996)、P45～61
- 11) 松山恵二：北海道立水産試験場報告、No.25(1983)、P187～193
- 12) 坂西芳彦、飯泉仁：水産庁北海道区水産研究所研究報告、No.57(1993)、P75～79
- 13) 日坂弘行：日本食品工業学会誌、Vol.36、No.12(1989)、P956～963
- 14) 小倉長雄：野菜の科学(高宮和彦編；朝倉書店)、(1997)、P139～155
- 15) 茨木俊行、池田浩暢、太田英明：日本食品保蔵学会誌、Vol.23(1997)、P3～7
- 16) 石川祐子：食品と劣化(津志田藤二郎編；光琳)、(2003)、P123～134
- 17) 鈴木芳孝、永田雅靖、今掘義洋、上田悦範：日本食品保蔵学会誌、Vol.30(2004)、P173～177
- 18) 木村稔、成田正直、今村琢磨、潮秀樹、山中英明：日本水産学会誌、Vol.66、No.3(2000) P475～480
- 19) N. Seki, T. Niki, D. Ishikawa, M. Kimura, H. Nozawa : J. Food Sci., Vol.69, No.4(2004) , FCT262-267
- 20) 埜澤尚範、里美正隆、関伸夫：水産物の品質・鮮度とその高度保持技術(中添純一、山中英明編；恒星社厚生閣)、(2004)、P113～119
- 21) 吉岡武也、木下康宣：北海道立工業技術センター研究報告、No.10(2008)、P11～17
- 22) Y. KINOSHITA, T. YOSHIOKA, S. KATO, K. KONNO: J. Food Sci., No.74, No.3(2009) , S142-146
- 23) 木下康宣、吉岡武也、宮崎俊一、金地宏和、二川隆司、友清正明：北海道立工業技術センター研究報告、No.7(2002)、P21～25
- 24) 木下康宣、吉岡武也、宮崎俊一、加藤早苗、今野久仁彦：日本水産学会誌、Vol.75、No.2(2009)、P237～243