

紅藻ダルスの色調特性に関する研究

木下康宣

Research on Color Properties of Red Alga Dulse (*Palmaria* sp.)

Yasunori Kinoshita

要 旨

我が国において、これまで産業利用されてこなかった紅藻の一種であるダルスの用途開発を進めるため、色調特性に関する諸検討を行った。生で紅紫色を呈しているダルスは、加熱によって緑色化するが、この現象は赤～青色を示す水溶性色素として知られるフィコビリ色素の呈色性が失われ、脂溶性色素の中心成分であるクロロフィルの緑色が顕色化するためであることが示唆された。また、ダルス葉体が保有する緑色は、特定条件下において、レトルト加熱を施しても失われにくい特徴を有していることが確認された。こうした特性は、ダルスがコンブやワカメ等の褐藻に比べて、黒褐色化を促進する原因となる酸性物質が少ないことに起因している可能性が高いためと推察された。

1. はじめに

我が国で最も古くから利用されてきた食品素材の一つに海藻がある。ヒトの海藻利用の歴史は古く、日本列島でも旧石器時代にはその痕跡がみられるという。この中の一つに、我が国の食文化を形成する代表的な素材であるコンブがある。

日本沿岸に生育するコンブ類のうち、漁業対象となっているものはマコンブ (*Saccharina japonica* var. *japonica*) やホソメコンブ (*Saccharina japonica* var. *religiosa*) 等の14種と言われ、分布は主に北海道・東北地区で、国内生産量の9割以上が北海道で漁獲・収穫されている。こうした中、道南地域では、主にマコンブを対象とした安定的な栽培生産が行われているのが特徴で、ここで得られるマコンブは国内生産量の約3割を占めている。こうした栽培施設の一部には、ダルス (*Palmaria* sp.) と呼ばれる海藻が自然繁茂してい

ることが知られている (図1)。

ダルスは寒海性の海藻で、ノリと同様、紅藻に分類されるものの一つで、日本国内では北海道および本州北部太平洋岸に分布する他、世界では北米の大西洋岸やヨーロッパ北部に広く分布することがわかっている。利用面では古くより、カナダやアイルランド等において、生でサラダに利用したり、素干ししたものをそのまま、あるいは調味料等として利用していることが知られているが、我が国においても地域により、「あかはた」あるいは「あかはだ」と称して食されていることが報告されている¹⁾。しかしながら、これまで漁獲・収穫対象とはなっておらず、産業上の利用例が聞かれない。こうした中、函館地域では、年間約1,000～2,000 トンものダルスが繁茂していると推計されていることから、その利用用途が開発されれば、新たな地域資源としての活用が大いに期待され

る海藻の一つといえる。

諸外国における活用知見を眺めると、研究面では主に、栄養成分等の分析評価が精力的に進められ²⁾、利用面では多くが素干しした乾燥品として用いられている様子が窺える³⁾。これらは、我が国での用途開発を進める上で有益な知見といえるが、日本人の嗜好に沿った新たな知見集積も重要と考える。日本で形成された海藻利用文化の一つとして、昭和 40 年代に製造技術が開発されたといわれている湯通し塩蔵ワカメに代表されるような、ボイル利用が挙げられる。ここでは、乾燥を経していない海藻が有する香りや食感等に加え、見た目の色合いも重要な品質要素となっている。そこで我々は、日本における産業利用を前提とした用途開発を行うことを目的に、ダルスの色調特性に関する諸検討を行った。



図 1 ダルス (*Palmaria* sp.) の外観

2. 実験方法

2.1 実験材料

実験材料には、2014～2017 年にかけて、函館市南かやべ地区で栽培されているマコンブの幹ロープから収穫されたダルスを -20°C で凍結保存し、都度 5°C で解凍して使用した。マコンブは、2014 年 7 月に同地区で栽培生産されたものを -20°C で凍結保管し、同様の解凍を行って使用した。また、

一部の実験では函館市内で購入した市販品の湯通し塩蔵ワカメを使用した。

2.2 試料調製

ボイル加熱した試料は、実験材料を $50\sim 95^{\circ}\text{C}$ の人工海水で $1\sim 30$ 分間加熱した後、 5°C の人工海水で 30 秒冷却することにより、また、レトルト加熱した試料は、 95°C の人工海水で 5 分間ボイル加熱したものをアルミパウチに投入し、これに葉体重量の 20 倍量の人工海水を充填してシールした後、熱水式レトルト殺菌装置((株)日阪製作所、RCS-60SPXTG)を用いて 120°C で $0\sim 30$ 分間加熱することにより調製した。色素抽出液は、実験材料に蒸留水又はアセトンを加え、 5°C で 10 時間浸漬抽出したものを試験管に移し、これを 95°C の水浴中で $0\sim 180$ 分間加熱することにより得た。アルギン酸ナトリウムを添加した試料は、ボイル加熱した試料に、その重量の $0\sim 5\%$ にあたるアルギン酸ナトリウム(和光純薬工業(株)、一級、規格 $80\sim 120$)を混和した後、 5°C で一晩保管することにより作製した。

なお、人工海水には富田製薬(株)製の MARINE ART Hi を使い、海水濃度屈折計((株)アタゴ、IS/Mill-E)による測定値が 34‰ となるよう蒸留水に溶解して使用した。

2.3 反射スペクトルの測定

反射スペクトルは、低密度ポリエチレン袋((株)生産日本社、ユニパック)に葉体試料を投入し、分光測色計(MINOLTA、Spectrophotometer CM-3500 d)を用いて測定した。測定条件は、視野角 10° 、光路面積 8mm 、光源 D_{65} とした。

結果は、反射スペクトルの測定値から緑色度(Greenish index)および、 L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を算出して表した。緑色度は、予備試験の結果、加熱処理を行っていないダルス葉体の最大反射率を示す波長が 600nm で、それを加熱した後に示す最大反射率が 560nm へとシフトすることが確認されたことから、既報^{4,5)}に従い、 560nm における反射率の値を 600nm における反射率の値で割り返した数値を求めて表示した。なお、測定値は 3 点の平均値で表した。

2.4 吸収スペクトルの測定

吸収スペクトルは、複光束型分光光度計 (HITACHI, Spectrophotometer U-2001) を用いて測定した。測定は室温で行い、光源はヨウ素タンゲステンランプ、測定波長は 400~700nm、スリット幅は 1nm とし、対照液には 2.2 項で記載した色素抽出液の調製時と同じ溶液を使用した。

2.5 色素組成の評価

凍結真空乾燥法により乾燥処理を施して細切した実験材料 0.1g に対し、予め 5℃ に冷却したアセトン 2ml を加え、5℃ の遮光下で一昼夜浸漬抽出を行った後に窒素ガスを用いて蒸発乾固させ、これに 0.1ml のアセトンを加えて再溶解したものを薄層クロマトグラフィーに供した。展開溶媒には石油エーテル : アセトン = 4 : 1 を用い、展開は室温、薄層板には HPTLC Silica gel 60 F254 (Merck) を使用した。クロロフィル a および β -カロテンには和光純薬工業 (株) 製の標準品を使用し、結果は写真により記録した。

3. 実験結果と考察

3.1 ボイル加熱が色調に及ぼす影響

3.1.1 加熱による呈色性の変化

初めに、ダルスをボイル加熱した際に、どのような呈色性の変化が起こるかを検討した。

処理温度を 50~95℃、処理時間を 1~30 分としてボイル加熱した際の緑色度を測定した結果を図 2 に示す。ダルスは、80℃ で 1 分以上ボイル加熱することにより、葉体全面が均一に緑色化し、緑色度が無処理時の 0.4 から 1.1 へと著しく増加することが示された。この場合、特に 95℃ で 30 分の処理を行うことにより、緑色度が 1.2 へと増加し、目視上、鮮やかな緑色化が起こることを確認した (図 2A)。同様の実験をマコンブで行ったところ、マコンブでは 60℃ で 1 分以上の加熱を行うことにより、葉体全面が均一に緑色化して、緑色度が 1.5 以上へと著しく増加することがわかった (図 2B)。

食用の大型海藻は、保有する色素の違いによって、褐藻、緑藻、紅藻に分類される。紅藻に分類されるダルスでは、水に溶ける色素と溶けない色素が含まれていることが知られている。具体的には、水溶性色素として、赤色、青色、紫色を呈するフィコビリ色素と呼ばれるものが、また、脂溶性色素として緑色を呈するクロロフィルや黄橙系の色合いを呈する β -カロテン等のカロテノイドが含有されていることが報告されている⁶⁻⁸⁾。一方で、褐藻に分類されるコンブやワカメ等では、脂溶性色素として、緑色色素であるクロロフィルの他に、褐色色素であるフコキサンチンや、 β -カロテン、ビオラキサンチンといったカロテノイド

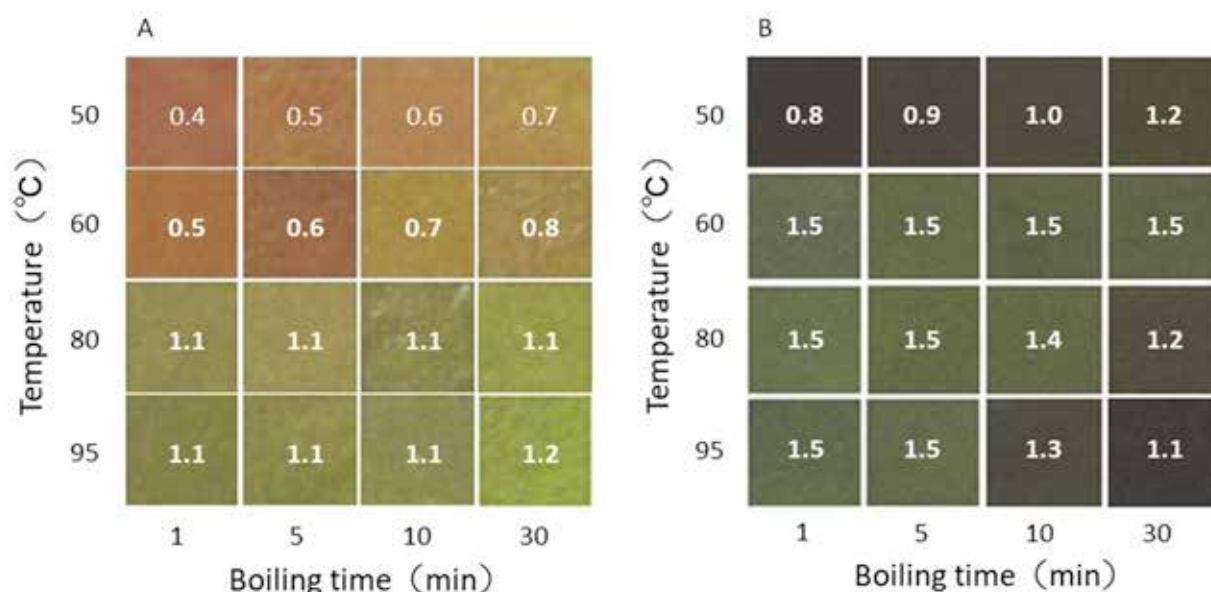


図 2 ボイル加熱を行ったときのダルス (A) とマコンブ (B) の緑色度と外観の変化 (画像中の数字は緑色度を示している)

が存在するとされており、これらの海藻を加熱した際には褐色色素が呈色性を失い、主にクロロフィルが有する緑色が顕色化して鮮緑色を呈するとされている。こうしたことから、ダルスをボイル加熱した際に認められた緑色化は、一部の色素の呈色性が消失したためと考えられた。

3.1.2 加熱による吸収スペクトルの変化

次に、ボイル加熱を施すことによって、どのような色素が呈色性を失っているのかを知るための検討を行った。具体的には、原藻から抽出した水溶性色素と脂溶性色素を、それぞれ溶液の状態で加熱することにより、それらの色調特性がどのように変化するかを検討した。

原藻から得た水抽出物とアセトン抽出物を加熱した際の、吸収スペクトルの測定結果を図3に示す。水抽出物の吸収スペクトルでは、未加熱時で567nm、542nm、502nmにピークが存在することが確認されたが、加熱10分後には567nm、542nmのピークが消失し、加熱180分後には全てのピークが消失してしまうことがわかった(図3Aa)。また、この時の水抽出液の色合いは、未加熱では明るい赤紫色を呈していたが、加熱時間の経過に伴って薄色化し、加熱180分後には目視上、透明化してしまうことが確認された(図3Ab)。これに対して、アセトン抽出液の吸収スペクトルは、

未加熱時に大小複数のピークが観察されたが、何れも加熱時間の経過に伴ってピーク高が低下するものの、180分間の加熱を経てもピークの消失は認められないことが示された(図3Ba)。この時のアセトン抽出液の色合いは、未加熱では鮮やかな緑色を呈しており、加熱時間の経過に伴って薄色化するものの、加熱180分後でも明るい緑色を保持していることが確認された(図3Bb)。

以上の結果から、前項で観察されたボイル加熱による緑色化は、葉体に含まれる水溶性のフィコビリ色素が呈色性を失ない、こうした色素に比べると熱に対する耐性が高いクロロフィルに由来する緑色が顕色化するためと思われた。

3.2 レトルト加熱が色調に及ぼす影響

3.2.1 加熱に伴う呈色性の変化

前項において、マコンブでは、95℃で10分以上のボイル加熱を行うと、黒褐色化が進行して緑色度が低下するのに対し、ダルスではこのような条件の加熱によって、初めて顕著な緑色化が起こることが示された。この結果が示す通り、クロロフィルが有する緑色も決して熱に強い訳ではない。こうしたことから、前項で得られた結果は、ダルス葉体が保有する緑色には、褐藻とは異なる優れた加熱耐性があることを予想させる。そこで、当該色が120℃もの過酷な殺菌処理となるレトルト

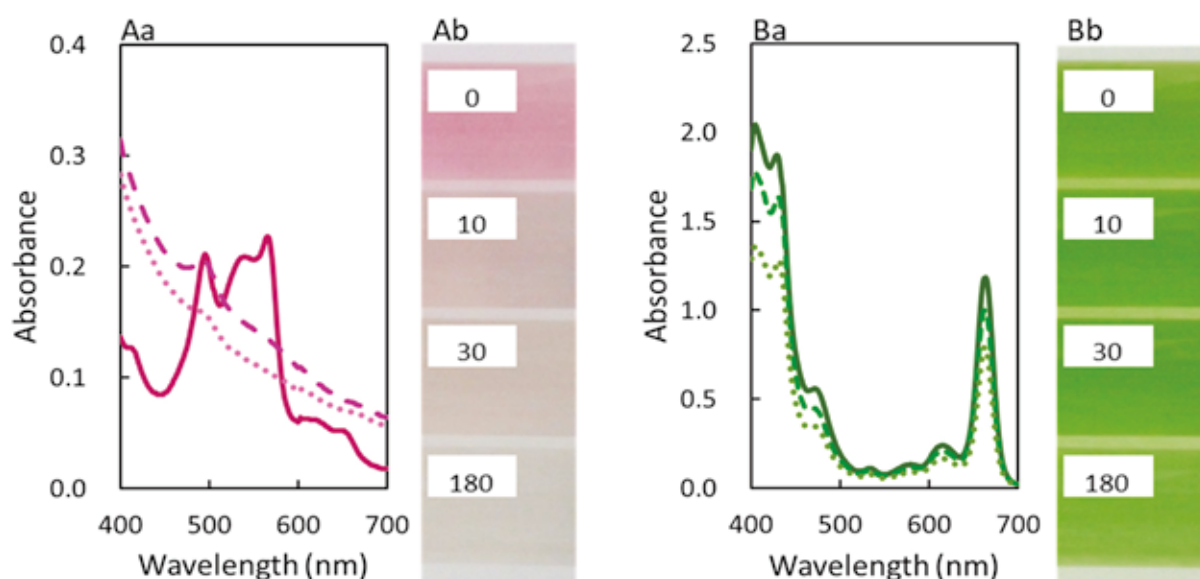


図3 生のダルスから得た水抽出物(A)とアセトン抽出物(B)をボイル加熱した際の吸収スペクトル(a)と外観(b)の変化(図中の線は、実線がボイル加熱0分、破線がボイル加熱60分、点線がボイル加熱180分の吸収スペクトルを、また画像中の数字はボイル加熱時間(分)を示している)

加熱に対しても耐性を示すのかを検討した。

ボイル加熱により緑色化させた試料を用いて、120℃で 0～30 分間レトルト加熱した際の色調特性を評価した結果を図 4 に示す。この時の緑色度は、加熱 0 分が 1.17 だったのに対して加熱 30 分では 1.08 となり、加熱時間の経過に伴ってやや減少する傾向を示したものの（図 4A）、目視上は加熱 30 分のものでも黒褐色化が認められず、むしろ明るさが増した鮮緑色を呈していることが示された（図 4B）。この時、明るさの指標である L^* 値と赤みの指標である a^* 値は、処理中に大きな変化が見られず、概ね一定の値を保持していたのに対して、黄色みの指標である b^* 値は加熱時間が長くなるほど一方的に増加する傾向にあることがわかった（図 4C）。このことから、目視上、明るさが増して感じられたのは、葉体の黄色みが強まったためと考えられた。

食品において、色調は消費者の購買意欲をそそる最も重要な品質要素の一つである。一般に、加熱しても鮮やかな緑色を保持できる食品素材は乏しいと言われている。このため、レトルト加熱のような、過酷な加熱殺菌を施す食品群では特に、緑色を強調できる素材の探求が盛んに行われている。今回の検討結果から、ダルス葉体が保有する緑色は優れた加熱耐性を有しており、レトルト食品のような加熱調理型の加工品にも鮮緑色を添えることができる可能性を秘めた食品素材で

あることが示唆された。

3.2.2 加熱に伴う色素組成の変化

これまでの検討から、ダルスが有する色調特性は、コンブやワカメのような褐藻で確認されている現象とは異なるものであることが示された。このことは、ダルスに新規の緑色色素が存在する可能性をも期待させるものである。そこで、ダルスが有する緑色色素に関する知見を収集すると共に、レトルト加熱に伴って黄色みが強くなる理由を探ることを目的に、0～30 分間のレトルト加熱を施した前後の試料からアセトン抽出液を得、その色素組成を薄層クロマトグラフィーにより評価した。結果を図 5 に示す。

ダルスでは、クロロフィル a と移動度が一致するものを含む、複数の緑色バンドが観察されると共に、 β -カロテンと移動度が一致する黄色バンド、また、それらのバンド間に黄色を呈する未同定のバンドが存在することが確認された。この時、緑色を呈するバンドの中で、最も濃く観察されたのはクロロフィル a と移動度が一致するバンドで、当該バンドは図 3B で示した結果と同様に、加熱時間の経過に伴って減少する傾向にあった。なお、黄色を呈する β -カロテンおよび未同定成分のバンドでは、加熱時間による顕著な変化が認められなかった。

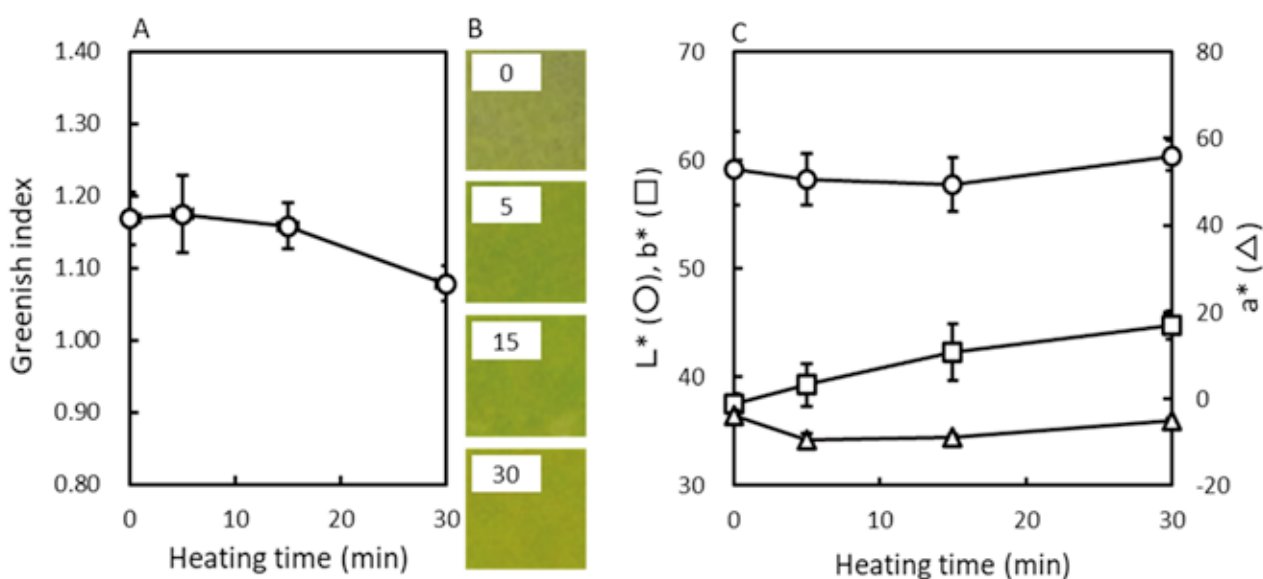


図4 レトルト加熱を行った時のダルスの緑色度（A）、外観（B）、色調（C）の変化
（画像中の数字はレトルト加熱時間（分）を示している）

海藻に含まれるクロロフィルには a、b、c 等があることが知られているが、その中心的存在はクロロフィル a といわれている^{9, 10)}。今回の結果から、ダルスの主たる緑色バンドがクロロフィル a の標準品と移動度が一致するものであったことから、ダルスに含まれているクロロフィルの主体は、コンブやワカメが有するものと何ら変わらないクロロフィル a であると推察された。また、図 4C において、レトルト加熱した際のダルスでは、加熱時間に伴い b* 値が増加する結果を得ているが、本項で得られた結果から、これは緑色を呈するクロロフィル a が減少する一方で黄色を呈する成分が保持されていることにより、相対的に黄色みが強まったためであることが強く示唆された。

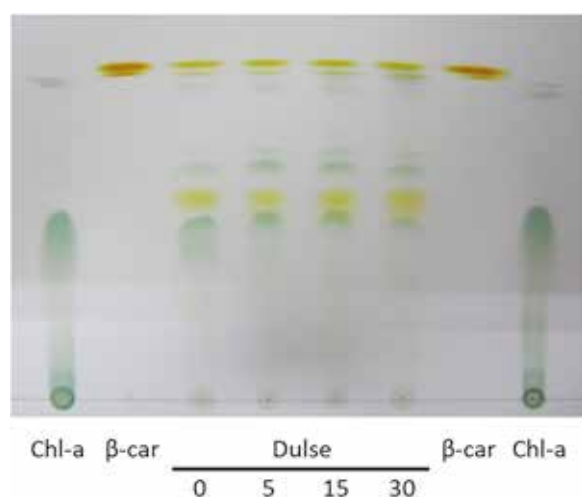


図5 レトルト加熱時間が異なるダルスの色素組成
(Chl-a はクロロフィル a、β-car は β-カロテン、
図中の数字はレトルト加熱時間 (分) を示している)

3.3 葉体が保有する緑色が加熱耐性に優れる要因の検討

3.3.1 他種海藻との差異

これまでの検討から、ダルス葉体が保有する緑色は、コンブのような褐藻とは異なり、優れた加熱耐性を有しているものの、緑色色素の主体はコンブと同じクロロフィル a であるという、一見すると矛盾する結果が得られている。そこで本項では、この疑問を解決するために、前項と同様の手法を用いて、加熱により黒褐色化する現象が知られているコンブやワカメとダルスの色素組成を比較した。結果を図 6 に示す。

ダルス、ワカメ、コンブについて、120℃で 15 分のレトルト加熱を行った前後の葉体から得たアセトン抽出物を薄層クロマトグラフィーに供したところ、ダルスは前項と同様に、加熱 0 分のものでクロロフィル a や β-カロテンと移動度が一致するバンドが確認され、クロロフィル a と思われるバンドは 15 分間の加熱によって減少する傾向を示したが、ワカメやコンブでは、加熱に伴いクロロフィル a と思われるバンドが減少する一方で、移動度の大きい複数の黒褐色のバンドが増加している様子にあることが示された。また、クロロフィル a よりも移動度が小さい箇所に、褐藻特有の色素として知られるフコキサンチンと思われる橙黄色のバンドが観察されたが、β-カロテンと思われる黄色を呈するバンドはほぼ検出されなかったことがわかった。

ワカメに含まれるクロロフィル a は、長期保存や加熱処理といった様々な環境変化に伴い、黒褐色を呈するフェオフィチン a 等へ変換されることが知られており^{11, 12)}、こうした変換は、ワカメや柿等を試料とした検討から、生理的 pH の変化¹³⁾や酸性物質の存在¹⁴⁾等によって促進されることが報告されている。これらのことから、ダルスの葉体が保有する緑色の優れた加熱耐性は、コンブやワカメ等に比べて葉体に含まれる酸性物質が少ない等の理由により、クロロフィル a がフェオフィチン a 等へ変換されにくい特性にある可能性が高いと考えられた。

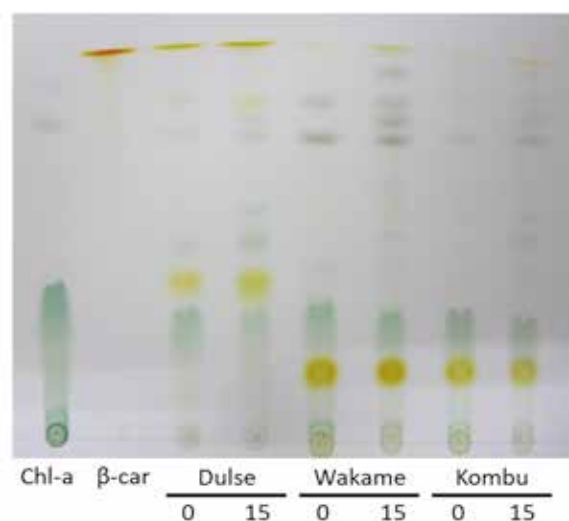


図6 レトルト加熱前後の各種海藻の色素組成
(Chl-a はクロロフィル a、β-car は β-カロテン、
図中の数字はレトルト加熱時間 (分) を示している)

3.3.2 アルギン酸ナトリウムが呈色性に及ぼす影響

コンブやワカメに含まれる酸性物質の一つに、酸性多糖として知られるアルギン酸にナトリウムイオンが結合したアルギン酸ナトリウムがある。これに対して、ダルスに含まれる多糖の中心はキシランと呼ばれる粘性の乏しいもので、この成分は酸性を示さないことがわかっている^{15, 16)}。こうしたことから、ダルス葉体が保有する緑色の優れた加熱耐性は、コンブやワカメ等には含まれるがダルスには多く含まれない、アルギン酸ナトリウムのような酸性物質の存在差異が関係している可能性が考えられる。そこで、ダルスの色調に及ぼすアルギン酸ナトリウムの影響を検討した。結果を図7に示す。

細切したダルスに、その重量の0～5%に当たるアルギン酸ナトリウムを混和して5℃で1昼夜保存した後の緑色度を評価したところ、アルギン酸ナトリウムを添加しなかった試料の緑色度は1.13だったのに対して、1%添加した試料では1.12、3%添加した試料では1.11、5%添加した試料では1.09となり、添加量の増加に伴って緑色度が低下することが示された。また、ここではデータを示さないが、コンブに含まれる主要なうま味成分に、酸性アミノ酸として知られるグルタミン酸にナトリウムイオンが結合したグルタミン酸ナトリウムがある。これも、アルギン酸ナトリウムと同じ酸性物質であるため、これを用いて同様の実験を行ってみたが、アルギン酸ナトリウムと同様に、グルタミン酸ナトリウムを添加したダルスでも、その添加量が多いほど顕著な黒褐色化が起こることを確認している。更に、こうした傾向は、アルギン酸ナトリウムに比べると、より酸性度が高いアルギン酸で一層顕著に起こることも確認している。

これらのことから、ダルス葉体が保有する緑色の優れた加熱耐性の要因を特定するには更に詳細な検討が必要であるものの、クロロフィルの分解を促進する酸性物質が少ない等、単純に色素組成には依存しない要素が複雑に関係しているものと推察された。こうした結果は同時に、調味料として様々な食品加工の場で広く利用されているグルタミン酸ナトリウムや有機酸等の酸性物

質が共存すると、その特性が失われやすいことを示唆している。

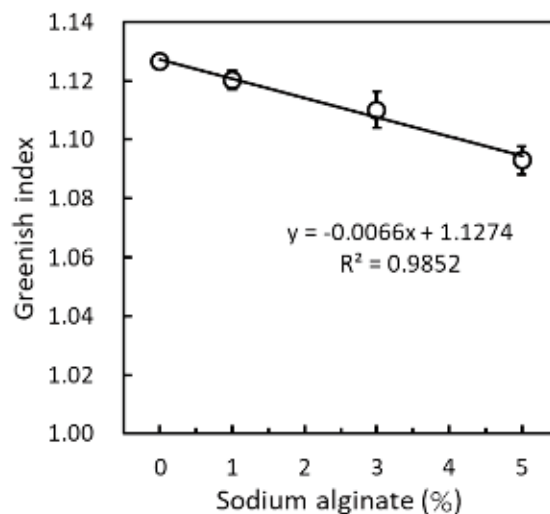


図7 アルギン酸ナトリウムを混和した時のダルスの緑色度の変化

4. おわりに

本研究では、未利用海藻資源の一つであるダルスについて、産業利用を前提とした用途開発を行うことを目的に、色調特性に関する諸検討を行った。

ここで得られた知見等を活用して啓発活動を行った結果、現在では数多くの地域企業により、ボイル塩蔵品等の一次加工品の供給や、それらを用いた飲食提供および二次加工品の開発が行われている^{17, 18)}。また、より積極的な健康機能に係る研究も進められており、ダルスが有するフィコビリタンパク質由来のペプチドには、血圧上昇に関与するとされるアンジオテンシンⅠ変換酵素の活性を阻害する効果があること¹⁹⁾や、ダルスからキシロオリゴ糖を積極生産する技術²⁰⁾等、新たな知の集積も進んでいる。

実利用の場面では、まだまだ解決を図るべき問題も残されているが、今後も積極的に特性研究を進め、より有意義な資源活用を図っていきたいと考えている。

謝辞

本研究は、南かやべ漁業協同組合および北海道大学大学院水産科学研究院の協力のもと、北海

道・函館市「高度技術開発・応用研究に係る研究開発事業」、文部科学省「地域イノベーション戦略支援プログラム(グローバル型)」、農林水産省「新需要創造支援事業」、農林水産省「食品産業科学技術研究推進事業(発展融合ステージ)」により実施したものである。関係各位に深謝する。

参考文献

- 1) 川口栄男, 神谷充伸: 海藻の生産と利用・食用, 藻類ハンドブック, NTS(2012), P636-639.
- 2) V.K. Mishra, B. Ooraikul and F. Temelli : Physical Characterization and Water Sorption of Freeze Dried Dulse *Palmaria palmata* Powder, *J Food Process Preserv*, Vol. 20, No.1(1996), P25-39.
- 3) A.V. Galland-Irmouli, J. Fleurence, R. Lamghari, *et al.* : Nutritional value of proteins from edible seaweed *Palmaria palmata* (Dulse), *J Nutr Biochem*, Vol. 10, No. 6(1999), P353-359.
- 4) 木下康宣, 吉岡武也, 宮崎俊一, 他: 生鮮ワカメの鮮度に与える酸素の影響, 日本食品工学会誌, Vol. 9, No. 4(2008), P297-302.
- 5) 木下康宣: 生鮮コンブの食品科学的特性, 冷凍, Vol. 88, No. 1025(2013), P67-74.
- 6) 菅原達也: フィコビリタンパク質の機能, 水産物の色素, 恒星社厚生閣(2008), P9-18.
- 7) 大石圭一: 「海藻の科学」, 朝倉書店(1998), P132-157.
- 8) 片山修, 田島眞: 食品と色, 光琳(2003), P71-117.
- 9) 野田宏行: 色素, 水産利用化学, 恒星社厚生閣(1992), P312-325.
- 10) 天野秀臣: 海藻の生化学とバイオテクノロジー, 水産生物化学, 恒星社厚生閣(1991), P189-192.
- 11) 石谷孝佑: 食品の変色の化学, 光琳(1995), P159-183.
- 12) 下田洋輔: クロロフィルタンパク質複合体の構築と分解に関する研究, 博士論文, 北海道大学, 2014.
- 13) 佐藤照彦, 船岡輝幸: 海藻類の加工について (1)ワカメの鮮度保持試験, 北水試月報, Vol. 7, No. 23(1966), P45-61.
- 14) 佐伯俊子, 中西洋子, 瀬戸美江 他: 緑葉クロロフィルの熱安定性に関する研究 —柿葉加熱時の変色とその防止—, 調理科学, Vol. 23, No. 1(1990), P106-110.
- 15) M. Lahaye, C. Rondeau-Mouro, E. Deniaud, *et al.* : Solid-state ^{13}C NMR spectroscopy studies of xylans in the cell wall of *Palmaria palmata* (L. Kuntze, Rhodophyta), *Carbohydr Res.*, Vol. 338, No. 15(2003), P1559-1569.
- 16) G. Viana Adriano, D. Nosedá Miguel, G. Alan, *et al.* : β -d-(1 $\rightarrow$ 4), β -d-(1 $\rightarrow$ 3) mixed linkage' xylans from red seaweeds of the order *Nemaliales* and *Palmariales*, *Carbohydr Res.*, Vol. 346, No. 8(2011), P1023-1028.
- 17) 木下康宣: 養殖コンブ生産の高付加価値化に向けた新たな取り組み —未利用紅藻ダルスの利用技術開発を中心に—, 冷凍, Vol. 90, No. 1055(2015), P20-28.
- 18) 木下康宣: レトルトパウチ食品に緑色を付与できる天然素材 —紅藻ダルスの素材特性と利用技術—, *New Food Industry*, Vol.58, No.10(2016), P13-20.
- 19) T. Furuta, Y. Miyabe, H. Yasui, *et al.* : Angiotensin I Converting Enzyme Inhibitory Peptides Derived from Phycobiliproteins of Dulse *Palmaria palmate*, *Marine Drugs*, Vol.14(2016), 32; doi: 10.3390/md14020032.
- 20) Y. Yamamoto, H. Kishimura, Y. Kinoshita, *et al.* : Enzymatic production of xylooligosaccharides from red alga dulse (*Palmaria* sp.) wasted in Japan, *Process Biochemistry*, Vol.82(2019), P117-122.