

外国産原藻より寒天製造の化学的研究—Ⅲ*

フィリッピン産シマテングサ *Gelidiella acerosa*
よりの寒天について

田川昭治・後藤健一・小島良夫

Chemical Studies on Agar Preparation from Imported Agar Seaweeds—Ⅲ.
On the Agar prepared from *Gelidiella acerosa* collected from Philippines

By

Shōji TAGAWA, Kenichi GOTŌ and Yoshio KOJIMA

In the earlier papers of this series, they were shown that the method of heating of refined seaweeds in pressed atmosphere was desirable for preparing agar agar from *Gracilaria verrucosa* collected from Africa¹⁾, but the agar gel prepared from *Gracilaria verrucosa* collected from Chile²⁾ by the above method did not set, and to obtain agar agar in a good yield, the raw seaweeds had to be heated with dilute sodium hydroxide solution at 90 °C for 3 hours before heating for extraction of agar agar.

The present investigation was undertaken to report the preparation method of agar agar from *Gelidiella acerosa* imported from Philippines. They have been found that agar gel prepared by heating of refined seaweeds is about 500 g/cm² in jelly strength, agar agar possessed of high jelly strength, about 800 g/cm², is prepared in a yield of about 28 % for raw seaweeds by heating of alkali treated seaweeds.

著者らは外国産の原藻から寒天を製造する一連の研究として、アフリカ産¹⁾およびチリー産²⁾のオゴノリについて報告し、同一種の原藻でも生産地により寒天質の溶出やゲル化能に大きな差があり、アフリカ産オゴノリはオゴノリ類の寒天製造に共通的に必要な工程と考えられていたアルカリ処理が不必要であること、またチリー産オゴノリは高温、高濃度のアルカリ処理が必要であることなどを報告した。今回はフィリッピン産シマテングサからの寒天製造について報告する。

* 水産大専攻研究業績 第439号, 1964年12月18日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 439
Received Dec. 18, 1964
日本水産学会昭和37年度年会において発表

1. 試料および実験方法

1-1 寒天製造原藻

昭和35年にフィリッピンから輸入されたシマテングサを水道水中で柔撻水洗し、土砂、貝殻などを除き風乾して精原藻とした。水洗の歩留り(いわゆる草歩)は平均77%であった。この精原藻は約16%の水分を含み、以下の実験試料に供した。ただしアルカリ処理の試料としては土砂を除いていない粗原藻を使用した。

1-2 分析用試料

- a) 精原藻 1-1に使用した精原藻を細切したもの。
- b) アルカリ処理原藻 粗原藻を約25倍量の1.5%水酸化ナトリウム溶液と80°Cで3時間加熱し、水洗したのちpH2.2の稀薄塩酸溶液に20分間浸漬して中和を行ない、十分水洗して風乾したもの(第2表No.9のもの)。
- c) フィルム状寒天 1-3 b)の方法で製造したもの(第2表No.9のもの)。
- d) 粉末寒天 粗原藻をアルカリ処理したのち加圧煮熟、圧搾脱水法により東海化成K.K.(神奈川県平塚市)で製造したもの。

1-3 実験方法

- a) 精原藻の加圧煮熟による寒天の製造 精原藻を約33~40倍量の稀薄硫酸溶液(pH4.2~4.8)とともにオートクレーブに入れ一定温度で3時間加熱し寒天質を抽出した。抽出液を布ごしして残渣を分離し、ロ液を一夜放冷してゲル化させトコロテンにした。これを細く切りロ布につつま、圧搾脱水法によって脱水し風乾してフィルム状寒天を得た。
- b) アルカリ処理原藻の加圧煮熟による寒天の製造 粗原藻を25倍量の1.0または1.5%水酸化ナトリウム溶液と一定温度に3時間加熱してアルカリ処理を行なった。これを数回水洗したのち約28倍量の稀薄塩酸溶液(pH1.4~4.2)に20分間浸漬して中和を行ない、十分水洗し風乾してアルカリ処理原藻を得た。この一定量を約50倍量の稀薄硫酸溶液(pH2.0~5.2)とともにオートクレーブで一定温度で3時間加熱し、以下1-3 a)の場合と同じように操作してフィルム状寒天を得た。
- c) 一般成分およびおもな無機成分の分析 水分、粗繊維、還元糖、粗蛋白、全硫酸、灰分中硫酸および3価の金属の分析は前報りどおり行なった。カルシウムおよびマグネシウムはキレート滴定法により定量し、酸化物に換算した。
- d) 寒天のゼリー強度 常法にしたがい寒天の1.5%ゾル200mlを300ml容ビーカーに入れて一夜放冷してゲル化させ、そのゼリー強度を日寒水式ゼリー強度測定器で測定し、20°Cの値に換算した。

2. 結果および考察

2-1 精原藻の加圧煮熟による寒天の製造

1-3 a)の方法により寒天を製造した結果は第1表のとおりである。煮熟用水に硫酸を添加してそのpHを調節したが120°Cの加熱では寒天の収率、ゼリー強度ともに低く、また残渣量が多く、明らかに抽出不足の状態である。pHを更に低くし125°Cで加熱したところ収率、ゼリー強度ともに向上したが、No.4ではゼリー強度はすでに低下しはじめていることから、抽出液のpHを低くしたり、あるいは温度を上げてこれ以上ゼリー強度のたかい寒天を得ることは困難であると思われる。

Table 1. Preparation of agar agar from refined *Gelidiella acerosa*. Time in extraction : 3 hrs.

No.	Sample (g)	Volume (l)	Initial pH	Temp. (°C)	Jelly strength of "TOKOROTEN" (g/cm ²)	Yield of agar to raw seaweeds (%)	Jelly strength of agar (g/cm ²)	Residue to refined seaweeds (%)
1	27	1.0	4.8	120	190	15.8	220	60.0
2	30	1.2	4.6	120	260	24.6	260	49.7
3	30	1.0	4.4	125	420	27.8	490	43.3
4	30	1.0	4.2	125	430	28.6	450	40.0

2-2 アルカリ処理原藻の加圧煮熟による寒天の製造

1-3 b) の方法により寒天を製造した結果は第2表のとおりである。アルカリ処理原藻の煮熟におい

Table 2. Preparation of agar agar from alkali treated *Gelidiella acerosa*.

No.	Alkali treatment				Extraction of agar						
	Concn. of NaOH soln. (%)	Temp. (°C)	Change in pH of HCl bath	Yield of treated matter (%)	Treated matter (g)	Initial pH of soln.	Temp. (°C)	J. S. of "TOKOROTEN" (g/cm ²)	Yield of agar to raw seaweeds (%)	J. S. of agar (g/cm ²)	Residue to treated matter (%)
1	1.0	82	4.2→6.8	61.0	20	4.4	120	<100	—	—	34.5
2					20	3.2	120	—	10.4	830	37.3
3	1.5	82	2.2→5.8	57.6	20	4.4	125	550	27.3	790	36.5
4					20	4.6	125	520	24.5	930	42.0
5	1.5	82	3.2→7.0	56.7	20	2.0	130	260	26.1	310	35.0
6					20	2.4	130	470	22.9	750	35.2
7	1.5	82	1.4→4.0	57.6	20	5.2	130	<100	—	—	31.3
8					20	5.9***	130	<100	—	—	32.5
9*	1.5	80	2.2→5.8	59.7	30**	4.4	125	480	28.6	820	37.1

The raw seaweeds (72 g) were heated with 1.8 l of NaOH soln..

After neutralization, the sample were boiled with 1.0 l of dil. H₂SO₄ soln. for 3 hours.

* Mean value of 7 times

** 1.5 l of extracting solution

*** Without addition of H₂SO₄

て寒天抽出の難易はアルカリ処理工程の酸浴の pH および煮熟用水の pH により大きな影響を受け、一概に煮熟の最適温度を表わすことはできない。抽出されたトコロテンが中性にちかく、寒天の収率およびゼリー強度が好結果となるように煮熟温度を定めねばならない。No. 1 はトコロテンの pH が 7.0 であったがほとんどゲル化せず明らかに抽出不足である。また No. 7 および No. 8 はトコロテンの pH が 5.6 ~ 5.9 でありゼリー強度が低く、抽出残渣も少なく、また酸浴終了時の pH が低かったことを考えると、130 °C、3 時間の加熱により寒天質が部分的に加水分解を受けたものと考えられる。寒天の収率およびゼリー強度からみて、No. 3 がもっともよい条件であると思われたので、それとほぼ同じ条件で 7 回実験をくりかえしたが、その平均値が No. 9 である。その結果 2-1 の場合よりゼリー強度の高い寒天が粗原藻に対

し約 28% の収率で得られた。第 4 表に示されるようにアルカリ処理により精原藻中の還元糖は約 16% 失なわれているが、それにもかかわらず寒天収率が 2-1 の場合とほとんど変わらないことはアルカリ処理により寒天質の溶出が容易になったものと思われる。

2-3 原藻ならびに寒天のおもな化学成分

これらの一般成分は第 3 表に示すとおりである。精原藻の灰分、還元糖、粗蛋白は日本産のテングサ類³⁾

Table 3. General composition of *Gelidiella acerosa* and agar agar.

	Moisture (%)	Ash* (%)	Reducing sugar* (%)	Crude protein* (%)	Crude cellulose* (%)
Refined seaweeds	15.59	2.97	46.99	9.63	23.23
Alkali treated seaweeds	17.95	3.55	50.73	3.34	25.98
Film like agar	21.11	1.30	73.84	0.33	
Powdered agar	12.51	1.38	74.56	0.38	

* Dry basis

と大差なく、粗繊維は日本産⁴⁾、エジプト産およびポルトガル産⁵⁾ テングサよりかなり多い。フィルム状寒天と粉末寒天のあいだには一般成分の差異はほとんどなく、灰分および粗蛋白は日本産テングサあるいはエジプト産およびポルトガル産テングサより幾分少ないがこれは原藻のアルカリ処理による効果と考えられる。アルカリ処理原藻の一般成分値を粗原藻に対する処理収率約 78% を考慮して精原藻に対する割合に換算し、それぞれの成分の減少率を求めると第 4 表のとおりである。アルカリ処理により粗蛋白は約 70% が除かれ、

Table 4. A change of general composition in alkali treatment of seaweeds.

	Refined seaweeds (%)	Alkali treated seaweeds (%)	Rate of decrease (%)
Ash	2.97	2.77	6.7
Reducing sugar	46.99	39.57	15.8
Crude protein	9.63	2.61	72.9
Crude cellulose	23.23	20.26	12.7

灰分、粗繊維も幾分除かれるので原藻の精製に非常に効果があるが、一方それにとまなう還元糖の減少すなわち寒天質の損失もまぬかれない。

またおもな無機成分は第 5 表のとおりである。精原藻の無機成分を日本産テングサ³⁾の無機成分とくらべると酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび全硫酸はほとんど差がなく、3 価の金属、シリカおよび灰分中硫酸は日本産テングサより少ない。アルカリ処理による精原藻の無機成分の減少はシリカがもっとも大きく約 80% が溶失し、次に 3 価の金属の約 40% であり、他の成分はほぼ同じ程度に約 20% くらい減少している。日本産オゴノリにおいては灰分中硫酸にくらべて全硫酸の減少がいちじるしく⁶⁾、その結果、全硫酸/灰分中硫酸の値が小さくなり、アルカリ処理温度が高くなるにしたがって次第に 1 に近くなるが、シマテ

Table 5. Inorganic composition of *Gelidiella acerosa* and agar agar.

	Ash (%)	SO ₃ in ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Total SO ₃ (%)	Total SO ₃ / SO ₃ in ash
Refined seaweeds	2.97	1.21 (39.57)	1.25 (41.31)	0.29 (10.27)	0.08 (2.77)	0.06 (2.03)	1.79	1.48
Alkali treated seaweeds	3.55	1.27 (37.03)	1.31 (36.47)	0.39 (11.04)	0.06 (1.59)	0.01 (3.37)	1.93	1.52
Film like agar	1.30	0.24 (18.80)	0.39 (30.03)	0.11 (8.69)	0.07 (5.27)	0.08 (6.20)	1.36	5.68
Powdered agar	1.38	0.38 (27.43)	0.28 (20.77)	0.18 (13.26)	0.07 (5.27)	0.28 (20.42)	1.35	3.55

() : Ash basis

ングサにおいては全硫酸は灰分中硫酸とほぼ同じ程度に減少した。このことはオゴノリにおいては 80~90°C において溶出するゲル化力の弱いフノリ質（全硫酸の含量が多い）を比較的多量に含んでおり、これがアルカリ処理により溶出するために全硫酸の減少がいちじるしいが、シマテングサではアルカリ処理温度が低く、またフノリ質がそれ程多くないので全硫酸の減少がいちじるしくないものと考えられる。

フィルム状寒天の無機成分は、灰分中硫酸、酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムが日本産テングサ寒天より少なく、3価の金属および全硫酸はほぼ同じくらいであり、シリカが多い。またフィルム状寒天と粉末寒天とでは全硫酸および3価の金属以外の成分について差が見られ、特に粉末寒天のシリカがいちじるしく多いが、これらの成分は寒天製造時の用水や薬品などにも影響されるのでこれらの分析値から一概に両者をくらべることはできない。シマテングサの寒天は両者とも灰分中硫酸が非常に少なく、そのために全硫酸/灰分中硫酸の値が大きくなっているにもかかわらずゼリー強度は高いが、これがシマテングサ寒天質の本質的な性質のためかあるいは寒天製造方法により現われた現象であるものかはこの研究の範囲では不明である。

3. 総 括

フィリッピン産シマテングサより寒天の製造およびおもな無機成分の分析を行なって次のような結果を得た。

1. 精原藻の加圧煮熟によってはゼリー強度 600 g/cm² 以上の寒天を製造することはできなかった。
2. アルカリ処理原藻の加圧煮熟によりゼリー強度約 800 g/cm² の寒天を粗原藻に対し約 28% の収率で製造することができた。
3. シマテングサ原藻は粗繊維が多く、またその寒天は灰分および粗蛋白が少ない。
4. シマテングサ寒天の灰分中硫酸は他種の寒天にくらべていちじるしく少ない。

終りに原藻ならびに粉末寒天をご提供いただいた東海化成 K. K. に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫, 1961: 本報告, **11**, 71.
- 2) ———・緒方俊郎・———, 1963: ———, **13**, 13.
- 3) ———・小島良夫・香野 実, 1960: ———, **10**, 35.
- 4) 柳川鉄之助, 1946: “寒天”, p.174, 産業図書出版.

- 5) 田川昭治・野沢三郎・小島良夫, 1965: 本報告, **14**, 15.
- 6) 小島良夫・舟木好右衛門, 1951: 日水産, **16**, 407.