

外国産原藻より寒天製造の化学的研究—IV*

エジプト産およびポルトガル産テングサ類
よりの寒天について

田川昭治・野沢三郎・小島良夫

Chemical Studies on Agar Preparation from Imported Agar Seaweeds—IV.
On the Agar prepared from Gelidiaceous Seaweeds
collected from Egypt and Portugal

By

Shōji TAGAWA, Saburō NOZAWA and Yoshio KOJIMA

In the previous studies of this series, agar preparation from *Gracilaria verrucosa* collected from Africa¹⁾ and Chile²⁾, and from *Gelidiella acerosa* collected from Philippines³⁾ was reported.

In the present paper, agar preparation, and the contents of general and inorganic components of agar and gelidiaceous seaweeds collected from Egypt and Portugal are described.

The results are summarized as follows:

1. Brownish agar were prepared in a good yield by the method of heating refined seaweeds at 120~125 °C (Egypt) or 105~110 °C (Portugal); by the method of heating alkali treated seaweeds, slight-yellowish agar were obtained.
2. There were no significant differences between these seaweeds and agar in the contents of general composition and those of Japan. However only the ash content of seaweeds (Egypt) and the content of crude protein in agar (Egypt) were somewhat higher than those of Japan.
3. The contents of inorganic components of these seaweeds and agar somewhat differed from those of Japan. Particularly silica contents in ashes of these agar were considerably higher than those of Japan.

* 水産大学校研究業績 第442号, 1965年1月25日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 442
Received Jan. 25, 1965
日本水産学会昭和39年度秋季大会において発表

近年日本の寒天製造業は、日本産原藻の生産不足のために、外国からの輸入原藻にその原料を依存する割合が増加している。統計資料によると最近 10 年間における日本のテングサ類生産量は昭和 32 年⁴⁾の約 1 万 8 千トンを超えて年々減少し、昭和 37 年⁵⁾は約 1 万トンで最も生産が多かった年にくらべ約 45 % の減産となっている。

一方寒天原藻（テングサ類）の輸入は昭和 34 年頃から増加し、昭和 37 年⁶⁾には日本のテングサ生産量のほぼ 40 % に相当する約 4 千トン（約 6 億円）が輸入され金額では日本の寒天輸出高とほぼ同じになっている。

これらの輸入原藻から寒天を製造する一連の研究としてすでにアフリカ産¹⁾およびチリー産²⁾のオゴノリ、ならびにフィリピン産³⁾のシマテングサについて寒天の製造条件および無機化学成分を報告したが、今回エジプト産およびポルトガル産のテングサ類について同様の研究を行なったのでここに報告する。

1. 試料および実験方法

1-1 寒天製造原藻

実験に使用した原藻はエジプトおよびポルトガルから輸入されたテングサ様海藻で、前者は藻体が小さく（藻長 2~3 cm）石灰や土砂の付着が割と少ない。後者は藻体が大きく、付着物も多い。これらの海藻はテングサ科のものでおそらく *Gelidium* であろうと思われるが種の同定はしていない。（以下これらをテングサと仮称する。）これらを水道水中で揉捻、水洗して土砂などの付着物を除き、風乾して精原藻となし試料とした。その歩留り（いわゆる草歩）はエジプト産が約 62 %、ポルトガル産が約 60 % であった。ポルトガル産のテングサは荷口により品質に相当差があるようであるが、実験に使用したのは上質のものとして提供を受けたものである。なおアルカリ処理の試料としては土砂を除去していない原藻（いわゆる粗原藻）を使用した。

1-2 分析用試料

a) 精原藻 1-1 のものを使用した。

b) 寒天 精原藻を加圧煮熱により、エジプト産テングサは第 1 表 No. 5、ポルトガル産テングサは第 1 表 No. 7 の条件によって製造した寒天を使用した。

1-3 実験方法

a) 精原藻の加圧煮熱による寒天の製造 精原藻 20 g を 1 l の蒸留水とともにオートクレーブに入れ、105~125°C の一定温度において 3 時間加熱し寒天質を抽出した。抽出液は布ごしして残渣を分離し口液は一夜放冷してゲル化させトコロテンとなし、その重量、ゼリー強度を測定した。これを細断し、凍結脱水、風乾して寒天を得た。

b) アルカリ処理原藻の加圧煮熱による寒天の製造 粗原藻 30 g を約 20~30 倍量の 1 % 水酸化ナトリウム溶液にて一定温度で 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、0.6 l の稀塩酸水溶液に 20 分間浸漬して中和を行なった。これを十分水洗したのち風乾してアルカリ処理原藻とした。これを 1 l の稀硫酸水溶液とともにオートクレーブで一定温度において 3 時間加熱し以下 1-3 a) の場合と同様にして寒天を得た。

c) 一般成分およびおもな無機成分の分析 Fe^{3+} および Al^{3+} はオキシニ錯体のクロロホルム抽出分光光度法⁷⁾⁸⁾⁹⁾により定量し、酸化物に換算した。その他の成分はすべて前報⁶⁾と同様の方法により定量した。

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。エジプト産テングサは加熱温度 110

Table 1. Preparation of agar agar from gelidiacecus seaweeds.

No.	Locality of seaweeds	Temp. of extraction (°C)	"TOKOROTEN"		Agar		Residue (%)
			Wt. (g)	J. S. * (g/cm ²)	Yield (%)	J. S. * (g/cm ²)	
1	Egypt	110	838	220	10.2	950	65.3
2		115	815	620	20.0	1030	51.5
3		118	837	640	23.0	1320	50.0
4		120	786	510	24.0	870	49.0
5		125	867	300	27.0	700	43.0
6	Portugal	105	816	620	24.1	980	45.0
7		110	850	520	27.5	670	41.8
8		115	818	470	22.9	500	40.0
9		120	856	350	21.1	330	45.0
10		125	—	<100	—	—	35.0

Twenty grams of refined seaweeds were boiled with 1 l of distilled water for 3 hours.

* Jelly strength

～125°Cの範囲では温度の上昇とともに寒天収率は向上し125°Cにおいて最高の収率が得られたが寒天のゼリー強度は118°Cのものを最高として下降している。このように原藻の加圧煮熟によってもっとも良い寒天収率を得る加熱温度は、チリ産オゴノリなどの場合と同様、ゼリー強度が最高のものを得る温度より幾分高い。ポルトガル産テングサでは収率とゼリー強度の傾向はエジプト産とほぼ同様であるが、ピークはそれより低温度にあり、収率では110°C、ゼリー強度では105°Cがそれぞれ最高であった。また125°Cの加熱では、得られたトコロテンはゼリー強度が100g/cm²以下で非常にもろく、明らかに寒天質が部分的に加水分解されたものと考えられる。これらの結果からみるとポルトガル産テングサの寒天質はエジプト産テングサのそれより低温で抽出され、また分解され易い。

2—2 アルカリ処理原藻の加圧煮熟による寒天の製造

第1表に見られるように、これらの原藻は精原藻を直接加熱することにより十分ゼリー強度の高い寒天を得ることが出来るが、黄褐色を呈しており製品の商品価値がいちじるしく低い。この帯色はトコロテンブルに漂白剤を添加することによりある程度まで除くことが出来るが、それによりゼリー強度の低下も考えられ、また食品衛生の面からもこれらの添加物はなるべく使用しない方が望ましい。原藻のアルカリ処理は寒天のゼリー強度を向上させる効果以外に、脱色にもかなりの効果を期待できるので1—3 b)の方法によりアルカリ処理を行なった原藻から寒天を製造した。その結果は第2表のとおりである。

エジプト産テングサのアルカリ処理廃液はゲル化せず、またアルカリ処理収率が草歩とほとんど差がないことを考えるとこの寒天質は55～65°Cでは1%水酸化ナトリウム溶液にそれほど溶出しにくいようである。したがって寒天質を損失することなく効果的に脱色ができる。第2表の製造条件では寒天のゼリー強度およ

Table 2. Preparation of agar agar from alkali treated seaweeds.

No.	Locality of seaweeds	Alkali treatment			Extraction		J. S. * of "TOKOROTEN" (g/cm ²)	Agar	
		Volume (l)	Temp. (°C)	Yield (%)	pH	Temp. (°C)		Yield (%)	J. S. * (g/cm ²)
1	Egypt	0.6	55	65.0	4.4	120	830	27.3	1190
2		0.6	65	61.6	4.4	120	780	24.0	1240
3	Portugal	0.4	60	52.4	4.4	125	180	27.1	230
4		//	//	54.8	4.9	//	330	29.8	500
5		//	//	//	5.0	//	610	26.2	680

* Jelly strength

Thirty grams of crude seaweeds were heated with 1 % of NaOH soln. for 3 hrs., washed with water, neutralized with dil. HCl soln. (pH 2.0~3.2) for 20 mins., and washed with water thoroughly. After this treatment, the seaweeds were boiled with 1 l of dil. H₂SO₄ soln. for 3 hrs..

び収率は 2-1 の場合より幾分すぐれており、しかも着色の少ない寒天が得られた。

ポルトガル産テングサのアルカリ処理廃液はゲル化しないが、そのアルカリ処理収率が草歩よりかなり低いことから 60°C ですでに一部の寒天質が溶出したものと思われる。第 2 表の No. 3 では寒天のゼリー強度が低く、寒天質が部分的に加水分解しているものと思われるが、No. 4, および 5 はいずれもゼリー強度、収率ともに良好で着色の少ない寒天が得られた。

2-3 原藻ならびに寒天の一般成分およびおもな無機成分

エジプト産ならびにポルトガル産テングサの精原藻およびそれらから製造した寒天の一般成分は第 3 表のとおりである。

Table 3. General composition of gelidiaceous seaweeds and agar agar.

Locality of seaweeds		Moisture (%)	Ash* (%)	Crude protein* (%)	Crude cellulose* (%)	Reducing sugar* (%)
Seaweeds	Egypt	14.50	6.10	17.03	13.39	47.52
	Portugal	16.38	3.81	19.14	14.38	47.87
	Japan	17.95	3.63	15.95	—	46.30
Agar agar	Egypt	20.46	2.36	2.50	—	75.23
	Portugal	21.43	2.94	1.17	—	62.65
	Japan	22.92	2.04	1.05	—	70.32

* Dry basis

原藻においてエジプト産テングサは灰分が日本産のものより多く粗蛋白、還元糖および粗繊維は日本産¹⁰⁾ 11) 12) のものとそれほどの差は認められない。またポルトガル産テングサの一般成分は日本産のものと同程度差は認められない。

寒天の一般成分においては両者の寒天とも日本産のものと同程度差はないが、ただエジプト産テングサから製造した寒天の粗蛋白が他の寒天にくらべてやや多い。これが黄褐色様の帯色の強い一つの原因になっているものと思われる。

原藻および寒天のおもな無機成分は第 4 表および第 5 表のとおりである。

第 4 表に見られるとおりエジプト産テングサの酸化カルシウム、シリカおよび 3 価の金属は日本産テング

Table 4. Inorganic composition of gelidiaceous seaweeds.

Locality of seaweeds	Ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ in ash (%)	Total SO ₃ (%)	Total SO ₃ / SO ₃ in ash
Egypt	6.10	2.74 (44.98)	0.34 (5.72)	0.77 (12.79)	0.11 (1.72)	0.14 (2.30)	1.32 (20.43)	1.64	1.24
Portugal	3.81	1.31 (34.60)	0.42 (11.15)	0.13 (3.53)	0.03 (0.84)	0.09 (2.24)	1.29 (33.54)	1.57	1.22
Japan	3.63	1.25 (34.43)	0.37 (10.50)	0.49 (13.41)	0.13 (3.50)		1.64 (44.40)	1.75	1.07

() : Ash basis

Table 5. Inorganic composition of agar agar prepared from gelidiaceous seaweeds.

Locality of seaweeds	Ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ in ash (%)	Total SO ₃ (%)	Total SO ₃ / SO ₃ in ash
Egypt	2.37	0.65 (27.34)	0.23 (9.67)	0.90 (11.37)	0.02 (0.71)	0.06 (2.38)	0.89 (37.98)	1.70	1.91
Portugal	2.95	1.10 (37.47)	0.32 (11.09)	1.31 (11.97)	0.03 (1.03)	0.07 (2.19)	1.30 (44.22)	1.46	1.12
Japan	2.05	1.05 (46.40)	0.27 (13.01)	0.03 (2.09)	0.08 (4.10)		1.28 (64.21)	1.32	1.03

() : Ash basis

サのそれらより多くこれが灰分の多い一つの原因になっているものと思われる。また酸化マグネシウムは日本産のものとはほとんど同量であり、灰分中硫酸および全硫酸はやや少ない。またこれらの成分が灰分中に占める割合も日本産テングサのものと同相当異が見られ、酸化カルシウムは日本産のものよりやや多いが、シリカおよび3価の金属はほとんど差がなく、酸化マグネシウムおよび灰分中硫酸は均またはそれ以下となっている。

ポルトガル産テングサの無機成分含量は乾物に対してもまた灰分中における割合においても日本産のものそれらとよく似ているがシリカが少なく、灰分中硫酸および全硫酸がやや少ない。これらのテングサはいずれも全硫酸の値が日本産テングサと同様に小さく、凝固力の強い寒天質を含んでいることがうかがわれる。

エジプト産テングサの寒天は第5表に見られるようにシリカおよび全硫酸が日本産のものそれらより多く、酸化マグネシウムおよび3価の金属はほとんど差がなく、酸化カルシウムおよび灰分中硫酸がかなり少ない。この傾向は灰分中の割合においても同様である。

ポルトガル産テングサの寒天においてはシリカが日本産のそれより多く、他の成分については著るしい差は見られない。しかしこれらの成分の灰分中における割合は酸化カルシウムおよび灰分中硫酸が日本産のものより多く、酸化マグネシウムおよび3価の金属は大差なく、シリカはエジプト産テングサの寒天におけると同様に、著るしく多い。このようにテングサ類の寒天において灰分中シリカが10%以上含まれている例は少なく、特異的なことと思われる。

3. 総 括

エジプト産およびポルトガル産テングサ類から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結果を得た。

1. 精原藻の加圧煮熟においてエジプト産テングサは120~125°C、ポルトガル産テングサは105~110°C

- の温度のとき良好な収率で寒天が得られたが黄褐色を帯びており商品価値がひくい。(第1表)
2. アルカリ処理した原藻を加圧煮熟することにより両者ともに着色の少ない寒天を1の場合に劣らない収率で得ることができる。(第2表)
 3. 両者の原藻中の一般成分の含量は日本産テングサのそれと大差は見られないが、ただエジプト産テングサの灰分がやや多い。また寒天の一般成分ではエジプト産テングサのものの粗蛋白がやや多い以外は、あまり差異は認められない。(第3表)
 4. 両者の原藻ならびに寒天の無機成分については日本産のものと多少差があるが、寒天の灰分中シリカが特異的に多い。(第4, 5表)

終りにこれらの原藻を提供していただいた野原化工K. K. に厚く感謝いたします。

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: 本報告, **13**, 13.
- 3) ———・後藤健一・———, 1965: 本報告, **14**, 9.
- 4) 農林省, 1962: 昭和36年漁業養殖業漁獲統計表.
- 5) 農林省, 1963: 昭和37年———.
- 6) 農林省, 1964: 昭和37年水産物流通統計年表.
- 7) 本島健次, 1955: 日化, **76**, 903.
- 8) 森井ふじ, 1961: ———, **82**, 1507.
- 9) ———, 1962: ———, **83**, 77.
- 10) 荒木長次, 1937: ———, **58**, 1086.
- 11) 柳川鉄之助, 1946: “寒天”, p. 174, 産業図書出版.
- 12) 高橋武雄, 1941: “海藻工業”, p. 37, 工業図書.