

外国産原藻より寒天製造の化学的研究— V.*

アルゼンチン産オゴノリからの寒天について

田川昭治・小島良夫

Chemical Studies on Agar Preparation from Imported Agar Seaweeds — V.
On the Agar prepared from *Gracilaria verrucosa* harvested in Argentina

By

Shōji TAGAWA and Yoshio KOJIMA

The method of preparation of agar-agar from *Gracilaria verrucosa* harvested in Argentina and determination of general and inorganic components of them are presented.

The results obtained are summarized as follows:

1. By boiling the seaweeds for 3 hours at atmospheric or increasing pressure, the yield represents 30 to 43 per cent of agar-agar with a jelly strength of 100 to 430 g/cm².
2. Pre-treatment of the seaweeds with dilute sodium hydroxide solution prior to the extraction of agar-agar is not so effective for increase in jelly strength of agar gel, and the yield of agar-agar is decreased by this treatment.
3. Contents of ash and crude protein in agar-agar are a little higher than in those prepared from *Gracilaria* harvested in other countries.
4. It may be concluded from the results of this experiment that the seaweeds are more suitable for being employed as the supplementary raw material in the naturally manufacturing agar industry than as the principal raw material in the artificially manufacturing agar industry.

前報¹⁾にも述べたように、わが国の寒天原藻輸入量は毎年4,000～6,000トンに達しており、その約20～25パーセントに当たる1,000～1,500トンがアルゼンチン産のオゴノリである。長野県においては、昭和39年12月から翌年3月に至る寒天製造期間に、約3,100トンの原藻を消費し、その内アルゼンチン産のオゴノリが、約30%の900トンを占めた²⁾といわれている。

著者らは、既に、輸入原藻からの寒天製造方法について一連の研究^{1) 3)～5)}を報告してきたが、今回特に注目されているアルゼンチン産のオゴノリについて、同様の研究を行なったので報告する。

* 水産大学校研究業績 第465号, 1965年11月30日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 465
Received Nov. 30, 1965

1. 試料および実験方法

1-1 寒天製造原藻

試料とした原藻は昭和38年にアルゼンチンから輸入されたオゴノリである。この粗原藻をそのまま、あるいはこれを水道水中で柔捻水洗し、土砂などの付着物を除き風乾して精原藻とし、実験に供した。精原藻の歩留り（いわゆる草歩）は平均63%であった。

1-2 分析用試料

- a) 精原藻 1-1のものを長さ5mmくらいに細切して使用した。
- b) アルカリ処理原藻 1-3 b)の方法にしたがい、粗原藻を1%水酸化ナトリウム溶液と50°Cに3時間加熱、以下常法どおり操作して風乾、細切したものを使用した。
- c) 寒天 精原藻を蒸溜水と110°Cに3時間加圧煮熟し、以下1-3 a)の方法にしたがい製造した寒天を細切して使用した。

1-3 実験方法

- a) 精原藻の煮熟による寒天の製造 精原藻の約12.6g（粗原藻約20g相当）を約600mlの蒸溜水あるいは稀薄硫酸溶液（pH 3.2~3.4）とともに、直火あるいはオートクレーブで一定温度に3時間加熱して寒天質を抽出した。これを布ごしして残渣を分離し、さらにセライトベッドによりろ過し、ろ液を一夜放冷凝固させてその重量およびゼリー強度を測定、細断した後、凍結脱水法により寒天を得た。
- 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60gを約20倍量の1~3%水酸化ナトリウム溶液とともに、50~70°Cの一定温度に3時間加熱してアルカリ処理を行なった。これを常法にしたがい水洗、中和、水洗、風乾してアルカリ処理オゴノリを得た。これを3等分して、それぞれ500mlの蒸溜水とともにオートクレーブで110、115および120°Cの一定温度に3時間加熱した後、1-3 a)の場合と同様に操作して寒天を得た。
- c) 寒天のゼリー強度 常法にしたがい、1.5%ゲルのゼリー強度を日寒水式ゼリー強度測定器により測定し、20°Cの値に換算した。
- d) 一般成分およびおもな無機成分の分析 灰分中の硫酸はEDTA複合滴定液を用いるキレート滴定法の⁶⁾、他の成分はすべて前報¹⁾の方法により定量した。

2. 結果および考察

2-1 精原藻の煮熟による寒天の製造

一般にオゴノリの寒天質は、アルカリによる前処理を行なった後抽出しなければ、凝固しにくいものが多いが、中にはアフリカ産オゴノリ⁸⁾のように直接煮熟しても凝固力の強い寒天が得られるものもある。そこでまず1-3 a)の方法による寒天製造を試みた。その結果は第1図に示すように、このオゴノリはアフリカ産のものと同様に、アルカリ処理を行わずに直接煮熟しても凝固力のある寒天を得ることができる。寒天のゼリー強度は、蒸溜水で煮熟した場合、約250g/cm²であり、硫酸添加量の増加とともにほぼ直線的に低下し、1.5ml添加の場合、約100g/cm²となった。2.0ml加えたものはトコロテンのゼリー強度が100g/cm²以下で、それ以後の操作ができず結果は得ていないが、おそらく第1図の破線の延長の値をとるものと思われる。

また寒天収率は一般に良好であるが、1.0mlの硫酸を加えた場合に最も高く、粗原藻に対し約43%であ

り、それ以上の添加では急激に収率が低下した。

このオゴノリの煮熟液は粘性が強く、硫酸の添加量の少ないものは口過がはなはだ困難であるが、口過前に塩化カリウム、塩化カルシウムなどを少量加えることにより幾分粘性を低下させることができる。

また精原藻の加圧煮熟の結果は第2図のとおりである。煮熟温度が高いほど収率は向上するが、ゼリー強度は110°Cをピークとしてそれ以上では低下した。また1N硫酸0.5 mlの添加により寒天収率はあまり影響を受けないが、煮熟温度110°C以上においてゼリー強度の低下が顕著であった。

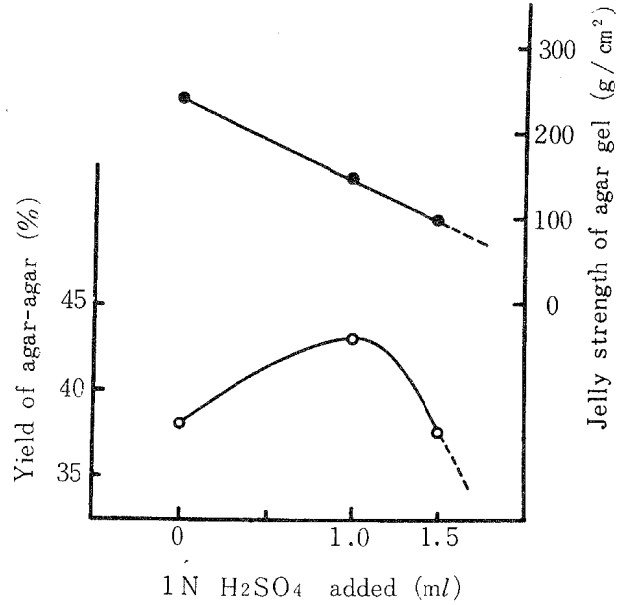


Fig. 1. The yield and the jelly strength of agar-agar extracted at atmospheric pressure from the seaweeds.

○ : yield, ● : jelly strength

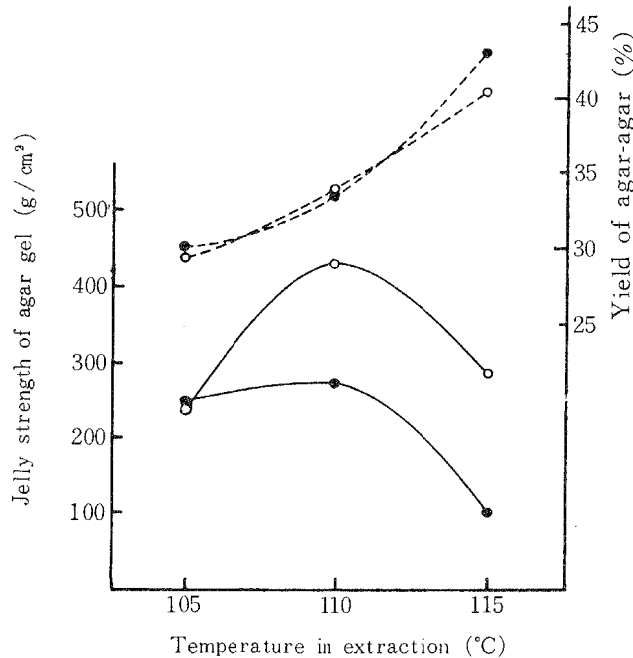


Fig. 2. The yield and the jelly strength of agar-agar extracted at increasing pressure from the seaweeds.

○ : without addition of H₂SO₄
 ● : added 0.5 ml of 1 N H₂SO₄ per 0.5 l of extracting water
 — : jelly strength
 - - - : yield

2-2 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1-3 b)の方法でアルカリ処理した時、アルカリ処理原藻の収率は第3図に示すとおり、処理温度および水酸化ナトリウムの濃度が高いほど低下し、60°C、1%ならびに70°C、1%および2%の処理廃液は幾分ゲル化した。

これらのアルカリ処理原藻の加圧煮熟により得られる寒天の収率は第4図に示すとおりである。アルカリ処理温度が低いほど、また同一温度で処理したものでは、処理液のアルカリ濃度が低く煮熟温度が高いもの

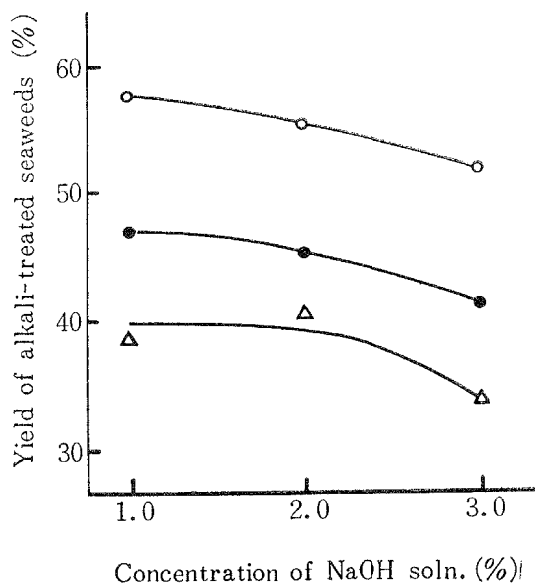


Fig. 3. Influence of concentration of sodium hydroxide solution used in alkali treatment on the yield of alkali-treated seaweeds.

○ : 50°C, 3 hrs.
● : 60°C, 3 hrs.
△ : 70°C, 3 hrs.

ほど、寒天の収率は一般に良好である。寒天収率は、50°Cでアルカリ処理したものが粗原藻に対し約24~33%、60°Cのものが約15~22%、70°Cのものが約9~14%であって、アルカリ無処理のもの収率約30~43%に比べかなり低下した。

これらの寒天のゼリー強度は第5、6および7図(次頁参照)に示すとおり、煮熟温度の低いものほ

どゼリー強度の高い寒天が得られる傾向が見られるが、処理温度が50および60°Cではゼリー強度の向上に対するアルカリ処理の効果はそれほど現われず、70°Cにおいてだけ幾分効果が見られた。第6図において2%のアルカリ濃度の時にゼリー強度が低下しているが、これは原藻の不均一、その他実験操作上の理由に基づくものと思われ、一般には2%まではゼリー強度が高くなり、3%になると幾分低下するようである。

以上述べたように、このオゴノリはアルカリ処理をしなくても、直接煮熟によりゼリー強度100~430 g/cm²の寒天が、粗原藻に対し30~43%の収率で得られる。ゼリー強度の高い寒天を得る目的でアルカリ処理を行なえば、収率の低下が著しく、不得策である。そこで、おもに単一原藻を使用して寒天を製造する工業寒天の原藻として使用するよりも、天然寒天における配合藻として使用するのが、このオゴノリの特

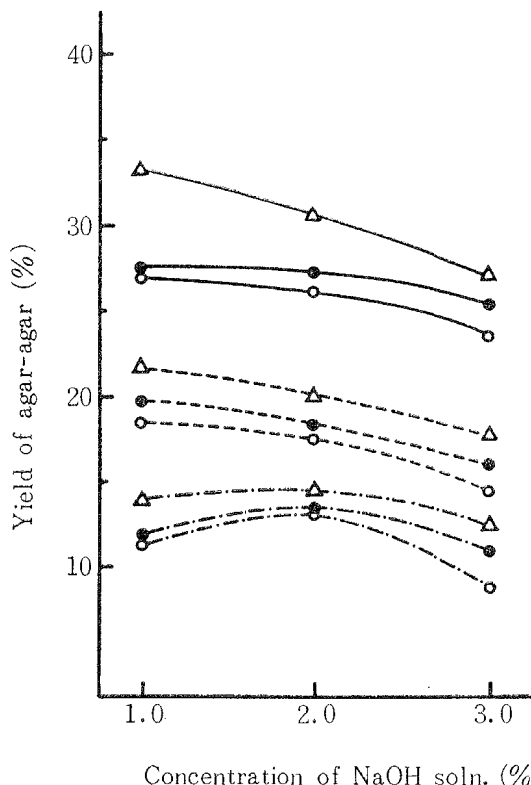


Fig. 4. The yield of agar-agar extracted from alkali-treated seaweeds by boiling at increasing pressure.

— : treated at 50°C
- - - : treated at 60°C
- · - : treated at 70°C
○ : extracted at 110°C
● : extracted at 115°C
△ : extracted at 120°C

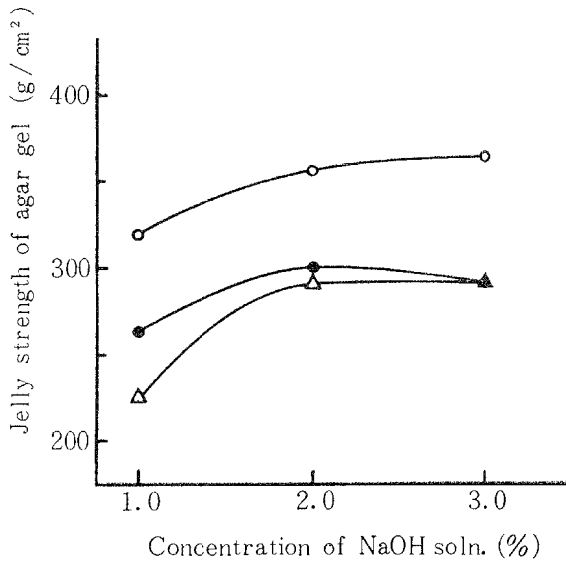


Fig. 5. The jelly strength of agar-agar extracted by boiling the seaweeds at increasing pressure which are treated with sodium hydroxide solution at 50°C.

○ : extracted at 110°C
 ● : extracted at 115°C
 △ : extracted at 120°C

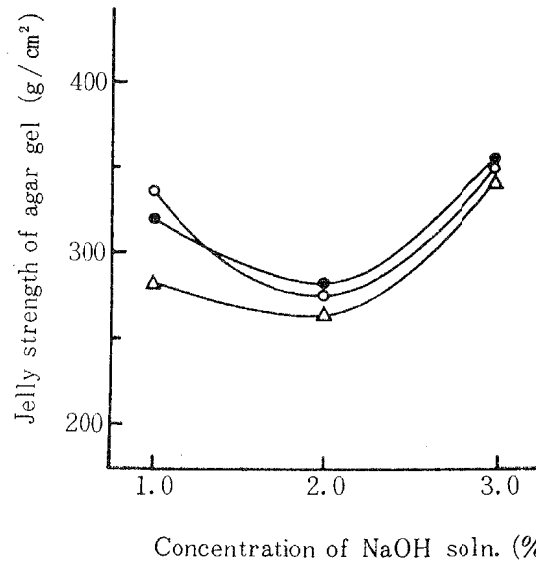


Fig. 6. The jelly strength of agar-agar extracted by boiling the seaweeds at increasing pressure which are treated with sodium hydroxide solution at 60°C.

The marks are the same as shown in Fig. 5.

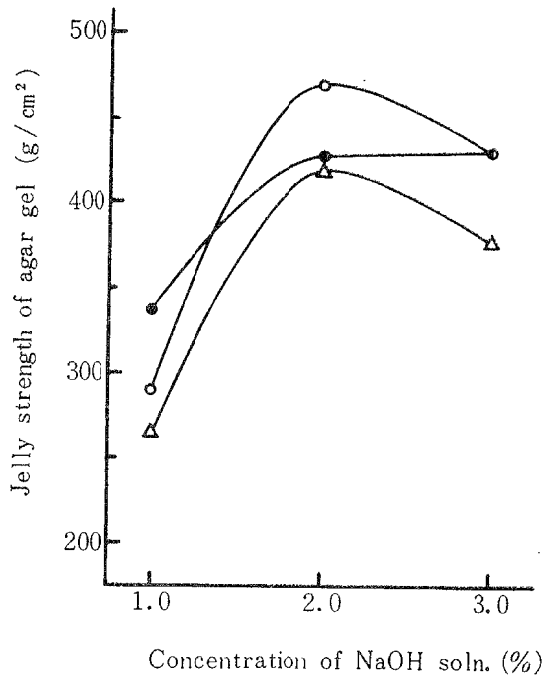


Fig. 7. The jelly strength of agar-agar extracted by boiling the seaweeds at increasing pressure which are treated with sodium hydroxide solution at 70°C.

The marks are the same as shown in Fig. 5.

長を生かした使用方法であると思われる。

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

原藻の一般成分は第1表に示すとおりである。カッコ内の値は、アルカリ処理したオゴノリの各成分値を、

Table 1. General composition of *Gracilaria verrucosa*.

Locality of harvested seaweeds	Moisture (%)	Ash* (%)	Crude protein* (%)	Crude cellulose* (%)	Reducing sugar* (%)
Argentina { refined	15.30	4.21	8.57	8.86	67.57
Argentina { alkali-treated	13.80	4.27	6.38	10.01	73.23
		(2.70)	(4.04)	(6.40)	(45.70)
Africa	17.91	3.30	21.97	11.26	51.75
Chile	16.78	7.31	20.05	7.36	52.44
Japan	19.78	5.95	10.35	—	60.50

* : dry basis

() : the content derived by converting the value of alkali-treated seaweeds into that of refined seaweeds.

それぞれ精原藻に対する値に換算したものである。このオゴノリの一般成分の特長は、粗蛋白が少ないことで、日本産オゴノリよりやや少なく、他の外国産オゴノリの $\frac{1}{2}$ 以下である。またアルカリ処理による成分含量の減少は、粗蛋白が約50%、他の成分は約30%であり、シマテングサの場合とかなりの違いが見られた。

寒天の一般成分は第2表に示すように、アルゼンチン産オゴノリの寒天は灰分がやや多く、また粗蛋白は

Table 2. General composition of agar-agar prepared from *Gracilaria verrucosa*.

Locality of harvested seaweeds	Moisture (%)	Ash* (%)	Crude protein* (%)	Reducing sugar* (%)
Argentina	21.26	2.75	1.81	85.00
Africa	22.45	1.26	2.32	77.38
Chile	19.96	1.76	0.24	80.23
Japan	18.00	1.57	0.50	74.70

* : dry basis.

かなり多い。これはアフリカ産オゴノリのもと同様に、試料として原藻をアルカリ処理せず、直接煮熟により得られた寒天を使ったためである。

このオゴノリのおもな無機成分は第3表に示すとおり、酸化マグネシウム、3価の金属および全硫酸の含量がかなり少なく、シリカはやや多い結果が見られた。このことは灰分の構成割合についてもほぼ同様である。

寒天のおもな無機成分については第4表に示すように、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、灰分中硫酸、および全硫酸が他のオゴノリ寒天より多く、シリカはほとんど差がなく、また3価の金属が少ない。原藻の灰分量は他国産のものより幾分少ないにもかかわらず寒天の灰分が多いのは、これがアルカリ処理を行なわ

ずに製造されたためであろう。

Table 3. Inorganic composition of *Gracilaria verrucosa*.

Locality of harvested seaweeds	Ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ in ash (%)	Total SO ₃ (%)	
Argentina	refined	4.21 (24.9)	1.05 (5.7)	0.24 (5.7)	1.08 (25.7)	0.13 (3.0)	0.14 (3.2)	1.03 (24.5)	1.57
	alkali-treated	4.27 (31.3)	1.34 (10.1)	0.43 (10.1)	0.29 (6.8)	0.06 (1.5)	0.07 (1.5)	1.14 (26.7)	1.35
Africa	3.00 (28.9)	0.89 (13.5)	0.41 (13.5)	0.30 (11.2)	0.56 (20.5)		0.59 (21.7)	1.43	
Chile	7.01 (15.7)	1.08 (8.6)	0.60 (8.6)	0.39 (5.5)	1.17 (17.9)		1.92 (27.5)	5.66	
Japan	5.95 (26.9)	2.02 (13.7)	1.07 (13.7)	0.83 (11.8)	0.82 (11.8)		3.53 (50.0)	6.56	

() : ash basis.

Table 4. Inorganic composition of agar-agar prepared from *Gracilaria verrucosa*.

Locality of harvested seaweeds	Ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ in ash (%)	Total SO ₃ (%)
Argentina	2.75 (32.7)	0.90 (10.0)	0.27 (10.0)	0.06 (2.2)	0.02 (0.6)	0.01 (0.4)	1.31 (47.8)	2.22
Africa	1.26 (33.9)	0.43 (10.3)	0.13 (10.3)	0.07 (5.5)	0.07 (5.2)		0.51 (38.1)	0.73
Chile	1.76 (26.6)	0.46 (8.9)	0.16 (8.9)	0.06 (3.3)	0.09 (5.5)		0.75 (42.7)	1.37
Japan	1.56 (35.3)	0.55 (11.7)	0.18 (11.7)	0.19 (12.0)	0.22 (11.4)		0.99 (63.8)	1.28

() : ash basis.

3. 総 括

アルゼンチン産オゴノリから寒天を製造し、その一般成分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. 精原藻の直接煮熟により、粗原藻に対し 38～43% (常圧煮熟)、および 30～43% (加圧煮熟) の収率で寒天を得ることができる。しかしそのゼリー強度はいずれも低く、100～250 g/cm² (常圧煮熟)、および 100～430 g/cm² (加圧煮熟) である。
2. アルカリ処理原藻の加圧煮熟により、幾分ゼリー強度の高い寒天を得ることができるが、収率の低下が顕著である。
3. 原藻の粗蛋白は少ないが、直接煮熟で得られる寒天の灰分、粗蛋白は多い。
4. このオゴノリから粉末寒天の特等の輸出規格 (ゼリー強度 600 g/cm² 以上、粗蛋白 0.5% 以下) に適合する寒天を製造することは困難である。このオゴノリは、ゼリー強度は低いが良好な収率で寒天が得られるという特長を生かして、規格のゆるやかな天然寒天における配合藻として使用するのが得策であろう。終りに実験に協力された信岡哲夫、森本 仁の両君ならびに原藻の提供を受けた服部商店(大阪市)に感謝

いたします。

文 献

- 1) 田川昭治・野沢三郎・小島良夫, 1965: 本報告, **14**, 15.
- 2) 長野県寒天検査研究所, 1965: 第3回寒天および原藻協議会研究資料.
- 3) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫, 1961: 本報告, **11**, 71.
- 4) ———・緒方俊郎・———, 1963: ———, **13**, 13.
- 5) ———・後藤健一・———, 1965: ———, **14**, 9.
- 6) 上野景平・山口靖人, 1954: 分析化学, **3**, 331.
- 7) ———, 1951: 化学の領域, **5**, 481.