

アフリカ産オゴノリ *Gracilaria verrucosa* よりの寒天について*

田川昭治・立山嘉彦・小島良夫

On the Agar agar prepared from *Gracilaria verrucosa* in Africa**

By

Shōji TAGAWA, Yoshihiko TATEYAMA and Yoshio KOJIMA

Recently, *Gr. verrucosa* as the raw material for industrial agar agar plant in Japan has been imported from abroad, such as, Chile, Argentina, Africa and so on because of the scarcity of its raw material.

The authors made an attempt to prepare agar agar from *Gr. verrucosa* imported from Africa in 1959. As the raw material was treated with dilute alkali solution according to usual manner, the gelatinous substance was easily extracted and waste coagulated. On the other hand, agar agar was extracted in good yield by the method of direct pressure extraction from raw material. It is assumed that above-mentioned character, which *Gr. verrucosa* in Japan did not possess, was based on the difference in chemical constituents depending upon the locality grown. Then the chemical analysis of raw material and of agar agar prepared from it was made. As a result of it, the content of total SO_3 in raw material was less than that in Japan, but the chemical constituents of agar agar did not show a great difference from that in Japan.

日本古来の水産特産品である寒天は、主としてテングサ類を原料とし、天然の寒冷を利用して製造される天然寒天であった。オゴノリはその膠質物が凝固性に乏しいため主原藻として使用することは不可能で増量の目的で配合藻として僅かに使用されていた。

第二次大戦後、この低品位寒天原藻であるオゴノリの化学的処理法が研究され、テングサに勝る寒天原藻となし得ることが明らかとなり、寒天工業に採用され、いわゆる工業寒天として製造され始めた。爾来工業寒天工業が天然のそれにまさる有利性、即ち周年操業が可能であること及び製品の質の均一性という二大利点のために、工業寒天製造は順調な発展を続け、近年では寒天全生産量の約40%を占めるに至っている。

しかしこの数年來、日本産オゴノリは海況変化などの天然障害、或いは濫獲などのためにその生産量は次

* 水産講習所研究業績 第329号, 1961年6月26日 受理.

Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 329. Received June 26, 1961.
1960年10月日本水産学会秋季大会(於仙台), 1961年4月日本水産学会年会(於東京)にて発表.

第に減少し、供給不足の状態になってきている。そのため、近年工業寒天原料を広く海外諸国の資源に求めるようになり、オゴノリもチリー、アルゼンチン、南アフリカなどの諸地域から輸入されている現状である。

著者等は、昭和34年に南アフリカから輸入されたオゴノリを入手し、その寒天製造条件を検討した。従来のオゴノリのアルカリ処理法は、非凝固性の膠質物のある程度流失させて凝固性寒天質の相対比を増加させ、ゼリー強度の高い寒天を得ることを目的としていた。このアルカリ処理法を南アフリカ産オゴノリに適用したところ、容易に寒天質が溶出しその損失の著るしいことを知った。そこで処理を行わずに、原藻を直接煮熟することによりゼリー強度の高い良好な寒天を好収率で得られることが見出された。

この事実は同じ種類でも生育環境を異にすれば、その含有成分が異なってくることに起因するのではないかと考え、原藻及び寒天の主なる化学成分の分析を行ないその結果を日本産オゴノリのそれと比較検討したのでここに報告する次第である。

I 試 料

試料とした原藻は昭和34年に南アフリカより輸入されたオゴノリ *Gr. verrucosa* で塩分の附着が多く乾燥状態は不良で、藻体は脆弱であった。この粗原藻を風乾して以下の実験試料に供した。またこれを充分水洗しつつ揉捻し、附着する塩分及び土砂を除去し風乾して精原藻としたがその平均草歩は58.6%であった。

II 実 験 及 び 考 察

II-1 アルカリ処理後加圧抽出による寒天の製造

風乾オゴノリ粗原藻を常法にしたがって1~2%の苛性ソーダ溶液で種々の温度で4時間処理を行なった後、漂白、水洗し、風乾してアルカリ処理オゴノリとした。これを清水を用いて種々の温度で3時間加圧抽出を行ない、濾布で吸引濾過し心太液は一夜放冷凝固させて心太とした。これを細断し、圧搾脱水を行ない乾燥してフィルム状寒天を得た。その結果は第1表に示す通りである。

Table 1. Results on the preparation of agar agar from the alkali treated *Gr. verrucosa*. in Africa by the method of pressured extraction.

Exp. No.	Raw material as sample (g)	Alkali treatment					Yield of treated matter (%)	Waste
		Concn. of NaOH soln. (%)	Volume of NaOH soln. (l)	Temp. (°C)	Time (hrs.)			
1	400	1.0	8.0	90	4	24.1	coagulate J.S. 170 g/cm ²	
2	500	"	"	87	"	28.8	coagulate J.S. 140 g/cm ²	
3	500	"	"	85	"	26.8	coagulate J.S. 150 g/cm ²	
4	50	"	0.8	50	"	48.0	not coagulate	
5	"	2.0	"	50→23	"	52.0	"	
6	"	1.0	"	50→23	"	56.0	"	
7	"	2.0	"	20	"	56.0	"	

Exp. No.	Raw material as sample	Pressure extraction						
		Volume of extracting water	Temp.	Time	Jelly strength of crude agar gel	Yield of agar agar vs. raw material	Jelly strength of agar gel	Residue
	(g)	(ℓ)	(°C)	(hrs.)	(g/cm ²)	(%)	(g/cm ²)	(%)
4	50	1.14	117.5	3	440	23.3	840	29.0
5	"	"	120	"	390	21.8	740	20.8
6	"	"	120	"	410	21.6	750	26.2
7	"	"	115	"	520	27.8	840	21.6

Note: Nos. 1, 2 and 3 were bleached with 0.117% Ca(OCl)₂ soln. for 20 mins. after alkali treatment, and Nos. 4, 5, 6 and 7 were neutralized with HCl to pH 6.0~7.2. Because of the coagulation of waste in alkali treatment, extractions of agar agar from alkali treated sample, Nos. 1, 2 and 3 were not performed.

No. 1, 2, 及び No. 3は 85°C 以上の温度で4時間処理したものであるが、いずれも処理廃液が凝固しゼリー強度 140 g/cm² 以上を示した。これは可成りの寒天質が溶出していることを示し、この原藻は寒天質が低温で抽出され易いか、あるいは非凝固性の膠質物が少ないのであろうと推察される。そこでNo. 4以下は処理温度を低くして行なったが処理温度 50°C 以下ではその廃液は凝固性を示さなかった。No. 6及び No. 7 は処理藻の収率が 56.0% であるが、これを草歩 58.6% と較べると、僅か 2.6% がアルカリ処理により溶出除去された膠質物や色素蛋白類と考えられる。

次に処理廃液の凝固しなかった No. 4~ No. 7 の処理藻を、酸を添加しない清水で3時間加圧抽出を行なったが、抽出温度 115°C (No. 7) の時最も良好な結果が得られ、寒天収率は 27.8% を示し、ゼリー強度も 840 g/cm² であった。この結果から考えて、アフリカ産オゴノリはアルカリ処理を行なはなくても、凝固性寒天を得られることが予想される。そこで粗原藻をよく水洗し、これを pH 4.0 の硫酸希薄水溶液で、100°C で2時間常圧煮熟して寒天を製造したところ、ゼリー強度 850 g/cm² の寒天が 21.7% の収率で得られた。以上の結果から明らかなように、本原藻はアルカリ処理工程は不必要であることが分った。

II-2 粗原藻の直接加圧煮熟による寒天の製造

本原藻はアルカリ処理を施さずに常圧で直接、酸抽出を行なっても可成りの収率で寒天が得られた。そこで著者等は抽出に際し加圧すれば、殆んど酸を添加しなくても短時間に良好な抽出率が得られると考えた。

そこで、粗原藻を水洗しつつ充分揉捻し土砂を除去し、一夜水中に浸漬した。水切り後、一定量の清水と共に加圧釜に収容し、種々の温度で3時間煮熟した。抽出液は濾布で吸引濾過し、ハイドロサルファイトを 0.1g 添加して色素を漂白し、一夜放冷して凝固させた。心太は細状となし、清水中に約2時間浸漬して更に脱色を行ない、圧搾脱水後乾燥してフィルム状寒天とした。結果は第2表に示す通りである。

Table 2. Results on the preparation of agar agar from *Gr. verrucosa* in Africa by the method of pressured extraction at various temperature for 3 hrs.

Exp. No.	Raw material	Volume of extracting water	Temp.	Time	Jelly strength of crude agar gel	Yield of agar agar	Jelly strength of agar gel	Residue
	(g)	(ℓ)	(°C)	(hrs.)	(g/cm ²)	(%)	(g/cm ²)	(%)
8	50	1.15	110	3	460	23.8	760	21.4
9	"	"	112	"	450	27.4	750	21.4
10	"	"	115	"	600	28.6	800	21.0
11	"	"	120	"	370	27.8	650	18.6

表に見られるように、粗原藻の約23倍の清水を使用して 115°C で3時間抽出した場合が最も良好な結果で収率 28.6%，ゼリー強度 800 g/cm² であった。更に抽出温度を 120°C に高めると幾分加水分解が起り、収率、ゼリー強度共に低下した。

II-3 寒天原藻の化学成分

第1表及び第2表に見られるように、アフリカ産オゴノリはアルカリ処理を行なうと容易に寒天質が溶出して処理廃液が凝固した。またアルカリ処理を行なわずに、清水で加圧抽出することにより約 28% の収率で寒天を得ることが出来た。このような性質は、日本産オゴノリにおいては見られないことである。そこで、その一般化学成分特に SO₃ について何か差が認められるのではないかと考え、原藻の一般成分並びに無機成分の分析を行なった。実験法は次に示す通りである。

試料：粗原藻を充分水洗揉捻し附着する土砂を除去し風乾して精原藻となし試料に供した。

水分：105°C，4時間の減量を水分とした。

粗繊維：A. O. A. C. 公定法に準じて行なった。

還元糖：試料に100倍量の 3.5% 硫酸を加え、逆流冷却器を附して湯浴中にて加熱加水分解し、時間毎に分解液の還元糖を Bertrand 法により分析し、その加水分解曲線より最高糖量を Galactose として算出した。

粗蛋白：Kjeldahl 法により全窒素量を求め6.25を乗じて粗蛋白とした。

全SO₃：試料に3%塩酸を添加し、逆流冷却器を附して直火で5時間加熱し、濾過後 BaSO₄ として沈澱させ、灼熱秤量として SO₃ に換算した。

灰分中SO₃：試料を灰化後、塩酸不溶解物を除去し、更に3価の金属を除去した後 BaSO₄ として沈澱させ、灼熱秤量して SO₃ に換算した。

CaO：灰分中の SiO₂ 及び3価金属を除去した後、蔭酸カルシウムとして沈澱させ CaO として秤量した。

MgO：CaO 定量後の濾液より磷酸アンモニウムマグネシウムとして沈澱させピロ磷酸マグネシウムとして秤量した。

第3表に原藻中の一般成分を示す。表に見る通り他の原藻より灰分が少く蛋白が可成り多い傾向が見られた。

Table 3. General constituents of *Gr. verrucosa* in Africa and some other agar-bearing seaweed.

	Moisture	Ash	Crude cellulose	Crude protein	Reducing sugar as galactose
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Africa	17.91	3.00	11.26	21.97	51.75
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Japan	19.78	5.95	—	10.35	60.50
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Shimane Pref.	—	6.69	—	16.60	48.20
<i>Gelidium amansii</i>	17.95	3.62	—	15.95	46.30

Note: All the contents of ash, crude cellulose, crude protein and reducing sugar are shown vs. dry matter.

原藻中の無機成分量を他の諸原藻と比較すると第4表の通りである。アフリカ産オゴノリは、他のそれに較べ全般的に無機成分が少ないようであるが、特に著るしいのは全 SO₃ 及び灰分中の SO₃ である。全 SO₃ については東京湾オゴノリの約 1/3 であり、テングサより幾分少ない。これは柳川⁽²⁾が報告しているよ

Table 4. Inorganic constituents of *Gr. verrucosa* in Africa and some other agar-bearing seaweed.

	Ash	Total SO ₃	SO ₃ in ash	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Africa	3.00	1.43	0.59	0.89	0.41	0.56	0.30
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Tokyo Bay	7.42	6.56	3.53	2.02	1.07	0.82	0.83
"	4.88	3.03	1.54	1.42	0.52	0.64	0.74
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Shimane Pref.	6.69	5.33	2.97	1.88	0.92	0.74	0.78
<i>Gr. chorda</i>	4.18	2.99	1.32	1.12	0.34	0.84	0.48
<i>Campylaephora</i> <i>hypnaeoides</i>	5.68	4.50	1.52	1.03	0.86	0.86	1.21
<i>Gelidium amansii</i>	3.63	1.75	1.64	1.25	0.37	0.13	0.49

うに、全 SO₃ の含量が少いものは凝膠力が強いという結果とよく一致している。また灰分中の SO₃ については他の原藻のその約 1/3~1/6 で、著るしい差が見られた。

アフリカ産オゴノリの無機成分が他の原藻に較べて全般的に少いのは、その灰分量が少い為かも知れないと考え、その灰分中無機成分を表はしたのが第 5 表である。

Table 5. Inorganic constituents in ash of *Gr. verrucosa* in Africa and some other agar-bearing seaweed.

	Ash	Ash				
		SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Africa	3.00	21.7	28.9	13.3	20.5	11.2
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Tokyo Bay	7.42	50.0	29.9	13.7	11.3	11.8
"	4.88	31.5	30.6	10.6	13.1	15.2
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Shimane Pref.	6.69	44.4	28.1	13.7	11.1	11.7
<i>Gr. chorda</i>	4.18	31.7	26.7	8.1	20.2	11.4
<i>Campylaephora</i> <i>hypnaeoides</i>	5.68	26.9	18.5	15.3	15.3	21.4
<i>Gelidium amansii</i>	3.63	44.4	34.4	10.5	3.5	13.4

表で見ると灰分中に占める CaO, MgO, 及び SiO₂ の割合は他の原藻と略々同様であるが SO₃ 及び 3 価の金属については可成りの差異が認められた。即ち SO₃ については他の原藻の略々 1/2 以下であり、また 3 価の金属は可成り多いようである。

次に原藻中の CaO, MgO のモル数と、それと結合していると考えられる SO₃ のモル数とを比べ表はすと第 6 表の通りである。

Table 6. The molar ratio between Ca, Mg, Hexose and total SO₃ in the several kinds of agar-bearing seaweed.

	$\frac{\gamma \text{ Hexose}}{\gamma \text{ Total SO}_3}$	$\frac{\gamma \text{ CaO} + \gamma \text{ MgO}}{\gamma \text{ Total SO}_3}$	$\frac{\gamma \text{ CaO}}{\gamma \text{ Total SO}_3}$	$\frac{\text{Total SO}_3}{\text{SO}_3 \text{ in ash}}$
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Africa	8.00	1.45	0.89	2.43
<i>Gr. verrucosa</i> Produced in Tokyo Bay	2.05	0.76	0.44	1.86
"	4.09	1.04	0.70	1.97
<i>Gr. verrucosa</i> Alkali treated	5.70	1.78	1.04	1.06
<i>Gr. chorda</i>	—	0.76	0.53	2.26
<i>Campylaephora</i> <i>hypnaeoides</i>	—	0.71	0.33	2.96
<i>Gelidium amansii</i>	5.85	1.45	1.02	1.07

各種寒天及びその原藻成分のモル比については柳川²⁾, 谷井³⁾, 著者⁴⁾等の研究がある。一般に Hexose/全 SO₃ のモル比は凝固性の強いもの程大きい。また CaO+MgO/全 SO₃ のモル比は凝固性の強いものは1以上を示す。また CaO/全 SO₃ のモル比は1に近い程凝固性が強く、全 SO₃/灰分中 SO₃ の値は凝固性の強いもの程1に近づくと考えられている。第6表からアフリカ産オゴノリは Hexose/全 SO₃ のモル比はアルカリ処理オゴノリやテングサと同じく大きい値を示している。また CaO+MgO/全 SO₃ のモル比もアルカリ処理オゴノリやテングサ等と同じように、ツルシラモ、オゴノリ、エゴノリなどの0.76より大きく1.45を示した。また CaO/全 SO₃ のモル比も、オゴノリ、エゴノリ、ツルシラモ等より大きく1に近い値を示した。全 SO₃/灰分中 SO₃ の値は今までと逆にツルシラモ、エゴノリ等と同じく2以上と例外の値を示した。

以上述べたように各成分間のモル比については一つの例外を除けば、アフリカ産オゴノリはアルカリ処理したオゴノリやテングサ等に近い凝固性の強い膠質物を含有していることが明らかとなった。

II-4 寒天中の化学成分

II-2に説明した最適条件にて製造したフィルム状寒天を細断して試料に供した。但し製造の際心太液のハイドロサルファイトによる漂白は行なはなかつた。実験方法はすべて原藻の場合と同様に行つた。結果は、寒天の一般成分、灰分中無機成分及び無機成分モル比を夫々第7, 8, 9及び10表に示す。

Table 7. General constituents of agar agars prepared from several kinds of agar-bearing seaweed.

Sample	Moisture	Ash	Crude protein	Reducing sugar as galactose
	(%)	(%)	(%)	(%)
I	22.45	1.26	2.32	77.38
II	18.00	1.56	0.50	74.70
III	22.92	2.04	1.05	70.32
IV	24.38	3.19	1.89	—

Note: All the values of ash, crude protein and reducing sugar are shown vs. dry matter.

Sample I is agar agar prepared from *Gr. verrucosa* in Africa.

Sample II is agar agar prepared from *Gr. verrucosa* in Japan.

Sample III is agar agar prepared from *G. amansii*.

Sample IV is agar agar on the market.

Table 8. Inorganic constituents of agar agars prepared from several kinds of agar-bearing seaweed.

Sample	Ash	Total SO ₃	SO ₃ in ash	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	1.26	0.73	0.51	0.43	0.13	0.07	0.07
II	1.55	1.28	0.99	0.55	0.18	0.22	0.19
III	0.77	0.37	0.25	0.25	0.10	0.23	—
IV	1.61	0.93	0.78	0.61	0.16	0.17	0.18
V	2.28	1.37	1.03	0.76	0.18	0.17	0.15
VI	2.05	1.32	1.28	1.05	0.27	0.08	0.03

Note: Sample I is agar agar prepared from *Gr. verrucosa* in Africa.

Sample II is agar agar prepared from *Gr. verrucosa* in Tokyo Bay.

Sample III is agar agar prepared from *Gr. verrucosa* in Akkeshi Bay.

Sample IV is agar agar prepared from *Gr. chorda*.

Sample V is agar agar prepared from *Campylaeophora hypnaeoides*.

Sample VI is agar agar prepared from *G. amansii*.

Table 9. Inorganic constituents in ash of agar agars prepared from several kinds of agar-bearing seaweed. The sample number is the same as Table 8.

Sample	Ash	Ash				
		SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	1.26	38.1	33.9	10.3	5.2	5.5
II	1.55	63.8	35.3	11.7	11.4	12.0
III	0.77	32.4	32.0	12.4	29.9	—
IV	1.61	48.0	38.0	9.8	10.8	11.1
V	2.28	45.0	33.4	7.9	6.8	7.3
VI	2.05	64.2	46.4	13.0	4.1	2.0

Table 10. The molar ratio between Ca, Mg, and total SO₃ in agar agars prepared from several kinds of agar-bearing seaweed. The sample number is the same as Table 8.

Sample	$\frac{\gamma \text{ CaO}}{\gamma \text{ Total SO}_3}$	$\frac{\gamma \text{ CaO} + \gamma \text{ MgO}}{\gamma \text{ Total SO}_3}$	$\frac{\text{Total SO}_3}{\text{SO}_3 \text{ in ash}}$	Jelly strength
I	0.84	1.20	1.43	800(g/cm ²)
II	0.61	0.90	1.29	650
III	0.96	1.50	1.48	700
IV	0.95	1.29	1.19	950
V	0.80	1.06	1.33	600
VI	1.12	1.53	1.03	500

一般成分については第7表に見られる通り粗蛋白が他の寒天より可成り多い。これは心太液の漂白を実施しなかったので色素蛋白が残っている為であろうと考えられる。無機成分及び灰中成分モル比については、寒天の段階迄精製されると原藻の時に見られたような大きい差異は認められない。但し灰分中の3価の金属

が原藻においては東京湾オゴノリの1.8倍、テングサの約6倍存在していたが、寒天においては東京湾オゴノリ寒天の約1/2、テングサ寒天のそれと略々同程度まで減少している。これより考えるとアフリカ産オゴノリ中の3価金属はその大部分が寒天質中に存在するのではなくて、原藻の繊維組織中に存在しているのであろうと考えられる。

Ⅲ 総 括

以上の結果を総括すれば次の通りである。

- 1) アフリカ産オゴノリは、アルカリ処理なしで 115°C 、3時間の加熱で、ゼリー強度約 800 g/cm^2 の寒天を約28%の好収率で得ることが出来た。
- 2) 原藻の化学成分組成においては、全 SO_3 及び灰分中 SO_3 の量が他原藻のそれより少なかった。但し寒天の段階まで精製されるとその差は殆んど認められなかった。

終りに、本実験の試料を提供された大阪府野原化工K.K.に謝意を表す。

文 献

- 1) 小島良夫・舟木好右衛門, 1951: 日水誌, **16** (9).
- 2) 柳川鉄之助, 1952: 日水誌, **17** (10).
- 3) 谷井 潔, 1957: 東北水産研, **9**.
- 4) 田川昭治・小島良夫・香野 実, 1960: 本報告, **10** (1).