

“イタニグサ” *Ahnfeltia plicata* より寒天の
新製造法に関する研究—Ⅳ

イタニグサ及び伊谷寒天の成分について※

田川昭治・小島良夫・香野 実

Studies on the New Method of Preparation of Agar agar
from *Ahnfeltia plicata*—Ⅳ.

On the Constituents of *Ahnfeltia plicata* and Agar agar
prepared from it※

By

Shōji TAGAWA, Yoshio KOJIMA and Minoru KŌNO

There are few reports on the chemical constituents of *A. plicata* and agar agar prepared from it. The authors previously reported both the new method and industrialization of Itani agar preparation, 1) 2) 3) furthermore ordinary chemical analysis of Itani agar prepared by the industrial method and the natural freezing one are carried out for the purpose of comparing two agars in quality, the results of which are compared with the data of other agar agars.

The most remarkable peculiarity of Itani agar is SO_3 content. The contents of SO_3 in ash of agar agars from *Gr. verrucosa* and *G. amansii* are nearly over 50 % in ash, but those of Itani agars prepared by the industrial method and the natural freezing one are ca 5 % and ca 18 % respectively. (table 7) The molar ratios of Ca, Mg and SO_3 in ash are 1.15 in agar agar from *Gr. verrucosa*, 1.43 in those from *G. amansii*, on the other hand, it shows 17.78 in Itani agar prepared by the industrial method. (table 9)

※ 水産講習所研究業績 第309号, 1960年6月23日 受理.
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 309.
Received June 23, 1960.
1960年4月 日本水産学会年会 (於 東京) にて発表.

I 結 言

第2次大戦前、樺太及び長野県の一部において、遠瀬湖産のイタニグサを使用して伊谷寒天が製造され、樺太寒天の名称で製菓原料として賞揚されていたが、戦後原料の入手が不可能となったので、伊谷寒天の製造は中止されていた。従ってイタニグサ及び伊谷寒天の成分についての研究は殆んど行はれなかった状態である。

著者らは前報^{1) 2) 3)}に述べたように、近年輸入された沿海州産の原藻を使用して伊谷寒天の新製造法を提唱し、次いでこの方法による工業化試験にも成功したのである。

今回、伊谷工業寒天と伊谷天然寒天の品質比較の目的でその化学成分の主なるものにつき分析を行い、更に以前著者らの一人(小島)が、テングサ寒天及びオゴノリ寒天につき分析した資料⁴⁾とも比較検討を試み、若干の知見を得たので報告する。

II 試料及び実験方法

II-1 試 料

イタニグサ原藻：沿海州産イタニグサを充分水洗して、附着した土砂、貝殻等を除き風乾したもの。

イタニ前処理原藻：原藻を0.375%苛性ソーダ溶液で75°C、4時間処理し、水洗、乾燥したもの。

伊谷天然寒天：イタニグサを前処理を施さず稀石灰溶液にて20時間常圧煮熟して寒天質を抽出し、天然凍乾した細寒天。

伊谷工業寒天(実験室製)：前処理原藻を前報^{1) 2)}にしたがい加圧抽出し圧搾脱水、乾燥してフィルム状としたもの。

伊谷工業寒天(工場製)：前報記載³⁾のパイロットプラントにて製造したもので、圧搾脱水、乾燥後、粉末化したもの。

II-2 実験方法

水分：105°C、4時間の乾燥減量を水分量とした。

灰分：常法にしたがい乾式で行った。

無機成分及び灰中SO₃：すべて常法にしたがい重量法で行った。灰中SO₃はBaSO₄として秤量し、SO₃に換算した。

還元糖：試料を100倍量の3.5%硫酸と湯浴中にて加熱、加水分解し、時間毎にその分解液の還元糖を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。

粗繊維：A. O. A. C. 公定法に準拠して実施した。

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

III 結果及び考察

一般に海藻は同一種でも、その産地、採取時期によりその成分比が異なるので一概に比較するのは妥当でないかも知れないが、一応分析結果にしたがって考察を試みた。実験結果は第1表～第9表に示す通りである。

III-1 イタニグサと他の寒天原藻との成分量について

第1表より分るように、灰分及び粗蛋白については、イタニグサはオゴノリ及びテングサに比して著るし

い差異は認められない。還元糖については、オゴノリ及びテングサより可成り低い値を示しているが、これは伊谷寒天製造の収率が他の2者より低いことから考えると、元来イタニグサはその寒天質含量が少ないものと思はれる。

Table 1. General constituents of *A. plicata* and some other agarophytes.

	<i>A. plicata</i>	Fore-treated <i>A. plicata</i>	<i>Gr. verrucosa</i>	Treated <i>Gr. verrucosa</i>	<i>G. amansii</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Moisture	10.63	15.66	19.78	10.47	17.95
Ash	3.83 (4.28)	4.12 (4.89)	5.95 (7.43)	2.03 (2.26)	2.97 (3.52)
Crude cellulose	6.15 (6.88)	16.28 (19.31)	—	—	—
Crude protein	13.79 (15.44)	13.10 (15.54)	8.16 (10.35)	1.74 (1.94)	13.08 (15.95)
Reducing sugar (as galactose)	27.96 (31.30)	27.36 (32.85)	48.58 (60.50)	55.75 (62.26)	38.01 (46.30)

Note: The values for the dry matter are shown in parentheses.

Table 3. Inorganic constituents of *A. plicata* and some other agarophytes.

	Ash	Total SO ₃	SO ₃ in ash	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total SO ₃ SO ₃ in ash
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>A. plicata</i>	4.28	0.91	0.87	1.35	0.56	0.77	0.12	0.44	1.05
Fore-treated <i>A. plicata</i>	4.89	0.77	0.69	1.67	0.89	0.50	0.11	—	1.11
<i>Gr. verrucosa</i>	7.42	6.56	3.53	2.02	1.07	0.82	0.83	—	1.86
<i>G. amansii</i>	3.63	1.75	1.64	1.25	0.37	0.13	0.49	—	1.07

Table 4. Inorganic constituents in ash of *A. plicata* and some other agarophytes.

	Ash	Ash					
		SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
<i>A. plicata</i>	4.28	19.84	33.40	13.36	17.79	2.88	10.33
Fore-treated <i>A. plicata</i>	4.89	13.12	35.09	18.63	9.97	2.08	—
<i>Gr. verrucosa</i>	7.42	50.03	26.94	13.71	11.34	11.78	—
<i>G. amansii</i>	3.63	44.40	34.43	10.50	3.50	13.41	—

また無機成分については第4表より分るように、CaO並びにMgOについてはオゴノリ及びテングサと大きい差異は認めがたい。三価の金属は他の二原藻より含量が多く、SiO₂については他の二者の半程度である。イタニグサの最も特異的な成分はSO₃である。即ち全SO₃はオゴノリの1/4、テングサの1/2であり、またテングサ及びオゴノリでは灰分中SO₃は灰分の1/2に近い比率を示すのに対し、イタニグサでは1/3以下である。またCaO+MgOの含量がその灰分中に占める割合は、イタニグサ、オゴノリ及びテングサ

の三者共に略々同じ値を示すのに対し、それと対応すべきアニオンが、イタニグサのみ非常に少ない結果が出たことについては疑問であるが今後の研究に移すことにする。

Ⅲ-2 イタニグサの前処理効果

著者らは、伊谷寒天製造工程において原藻の色素除去並びに皮質軟化の目的で、稀アルカリ溶液による前処理を実施した¹⁾。第2表は第1表の数値を基礎にして、前処理イタニグサの平均収率80.4%を考慮に入れてイタニグサ乾物に対する各成分割合を示したものである。

Table 2. Change of general constituents caused by fore-treating of *A. plicata*.

	<i>A. plicata</i>		Fore-treated <i>A. plicata</i>	
		(%)		(%)
Ash	4.28		3.91	
Crude cellulose	6.88		15.54	
Crude protein	15.44		12.49	
Reducing sugar (as galactose)	31.26		26.42	

この表に示すように、前処理により灰分、粗蛋白及び還元糖は一部溶解除去せられ、結果的に粗繊維含量が増加している。還元糖の減少は好ましくない現象でありその流失を最低に抑えねばならないが、アルカリ前処理を効果的に実施するには避けられぬことで、最適の条件で行っても、前処理廃液中250 mg/l程度の溶解は避けることが出来なかった¹⁾。

Ⅲ-3 イタニグサより寒天にいたるまでの SO_3 の変化について

第3、4、6及び7表より分るように、 SO_3 については製造工程がすすむにつれてその比率は減少し、製品においては全 SO_3 、灰分中 SO_3 共に原藻の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{6}$ に減少している。その減少の割合は工業寒天において特に著しい。伊谷工業寒天においては、製造工程中、脱色及び脱アルカリの為に心太を長時間水洗するので、谷井²⁾が報告しているように、その際 SO_3 含量の多い水溶性物質が流失し、 SO_3 の減少が顕著にあらわれたのではないかと考えられる。また圧搾脱水法と凍結脱水法とでは、凍結法の場合が常に寒天収率が良好で、逆にそのゼリー強度は低い事実から考えると、圧搾法においては、脱水の際寒天中の水溶性糊質が一部除去されるのではないかと考えられる。ゲル水洗工程がなく、凍結法により製造されたオゴノリ寒天及びテングサ寒天では、伊谷寒天の場合とは全く逆に、製品灰分中の SO_3 は原藻灰分中のそれより幾分

Table 5. General constituents of Itani agar prepared from *A. plicata* and some other agar agars.

	Itani agar I	Itani agar II	Itani agar III	Agar agar from <i>Gr. verrucosa</i>	Agar agar from <i>G. amansii</i>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Moisture	21.36	11.58	20.59	18.00	22.92
Ash	2.36	1.76	1.66	1.28	1.57
Crude protein	3.63	1.37	1.53	0.41	0.81
Reducing sugar	60.64	69.27	60.67	61.25	54.20

Note: Itani agar I is prepared from *A. plicata* by the natural freezing method.

Itani agar II is manufactured from *A. plicata* by the industrial mechanical method.

Itani agar III is prepared from *A. plicata* by the laboratory method.

高い比率を示しているのは、前述の考えを裏づけるものと思う。

Table 6. Inorganic constituents of Itani agar prepared from *A. plicata* and some other agar agars.

	Ash	Total SO ₃	SO ₃ in ash	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total SO ₃ SO ₃ in ash	Jelly strength
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		(g/cm ²)
Itani agar I	3.01	0.54	0.54	1.90	0.16	0.07	0.17	—	1.00	570
Itani agar II	1.99	0.09	0.09	0.64	0.30	0.35	0.35	0.24	1.00	640
Itani agar III	2.01	0.12	0.11	0.59	0.29	0.35	0.40	—	1.09	650
Agar agar from <i>Gr. verrucosa</i>	1.55	1.28	0.99	0.55	0.18	0.22	0.19	0.06	1.29	650
Agar agar from <i>G. amansii</i>	2.05	1.32	1.28	1.05	0.27	0.08	0.03	trace	1.03	350

Note : Itani agar I is prepared from *A. plicata* by the natural freezing method.

Itani agar II is manufactured from *A. plicata* by the industrial mechanical method.

Itani agar III is prepared from *A. plicata* by the laboratory method.

Table 7. Inorganic constituents in ash of Itani agar prepared from *A. plicata* and some other agar agars.

	Ash	Ash					
		SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Itani agar I	3.01	18.22	63.77	5.26	2.25	5.81	—
Itani agar II	1.99	4.29	32.30	15.04	17.94	15.55	12.70
Itani agar III	2.09	5.19	28.27	13.34	16.62	18.94	—
Agar agar from <i>Gr. verrucosa</i>	1.55	63.81	35.29	11.70	11.35	11.95	2.61
Agar agar from <i>G. amansii</i>	2.05	64.21	46.40	13.01	4.10	2.09	trace

Note: Itani agar I is prepared from *A. plicata* by the natural freezing method.

Itani agar II is manufactured from *A. plicata* by the industrial mechanical method.

Itani agar III is prepared from *A. plicata* by the laboratory method.

III-4 伊谷工業寒天と伊谷天然寒天との品質比較

この両者は製造工程が異なるので、その成分比に相異があることは当然予想されるが、分析結果から両者の商品としての優劣を判断することは可能であると考ええる。

第5、6及び7表に見られる通り、灰分、及び粗蛋白については工業寒天が天然寒天より少なく、MgO、三価の金属及びSiO₂については天然寒天の方が少ない。これは製造工程中の使用器具、薬品、用水の差異が可成り影響していると考えている。またSO₃については工業寒天は天然寒天の1/3程度であるが、これは前にも述べたように天然法はゲル水洗工程がなく、また凍結脱水法を採用しているためであろうと考えられる。CaOについては天然寒天は工業寒天の約2倍の含量になっているが、これは天然寒天が石灰抽出法を採用しているのでCaが寒天に吸着残留している結果であろうと考えられる。

また両者の成分含量を輸出規格の面より検討すれば、天然寒天は粗蛋白について規格等外品となるのに反し、工業寒天は粗蛋白のみ1等規格で他の成分は特等規格である。この点のみより判断しても、工業寒天が天然寒天より高い商品価値を有すると考えても差支えないと思う。

III-5 灰分中の Ca 及び Mg と SO₃ とのモル比について

第8表及び第9表にこれらの原藻及び寒天の灰分100g中のCaO及びMgOのモル数と、それに対応すると考えられるアニオンとしてSO₃のモル数とを比で表はしている。

Table 8. The molar ratio between Ca, Mg and SO₃ in ash from several kinds of agarophytes.

	rSO ₃	rCa	rMg	rP ₂ O ₅	$\frac{rCa}{rSO_3}$	$\frac{rCa+rMg}{rSO_3}$	$\frac{rCa+rMg}{rSO_3+rP_2O_5}$	Total SO ₃ SO ₃ in ash
<i>A. plicata</i>	0.496	1.202	0.343	0.219	2.42	3.11	2.16	1.05
Fore-treated <i>A. plicata</i>	0.328	1.263	0.916	—	3.85	4.71	—	1.11
<i>Gr. verrucosa</i>	1.251	0.970	0.673	—	0.78	1.31	—	1.86
<i>G. amansii</i>	1.110	1.246	0.522	—	1.11	1.58	—	1.07

Table 9. The molar ratio between Ca, Mg and SO₃ in ash from several kinds of agar agars.

	rSO ₃	rCa	rMg	rP ₂ O ₅	$\frac{rCa}{rSO_3}$	$\frac{rCa+rMg}{rSO_3}$	$\frac{rCa+rMg}{rSO_3+rP_2O_5}$	Total SO ₃ SO ₃ in ash
Itani agar I	0.455	2.295	0.263	—	5.04	5.62	—	1.00
Itani agar II	0.107	1.163	0.740	0.268	10.87	17.78	5.07	1.00
Itani agar III	0.129	1.017	0.656	—	7.88	12.96	—	1.09
Agar agar from <i>Gr. verrucosa</i>	1.595	1.271	0.575	0.055	0.80	1.15	1.12	1.29
Agar agar from <i>G. amansii</i>	1.605	1.670	0.640	—	1.04	1.43	—	1.03

Note: Itani agar I is prepared from *A. plicata* by the natural freezing method.

Itani agar II is manufactured from *A. plicata* by the industrial mechanical method.

Itani agar III is prepared from *A. plicata* by the laboratory method.

表に見られるように、イタニグサ及び伊谷寒天はオゴノリ及びテングサ並びにそれらの寒天に比較してその比が大きい。この傾向は特に工業寒天において著しく、オゴノリ寒天及びテングサ寒天の10倍以上の結果になっている。このことは元来イタニグサにSO₃が少なく、その上工業寒天製造工程（特にゲル水洗及び圧搾脱水工程）において可成りのSO₃が流失していると考えられる。

またこの比が余りに大きいことから、SO₃以外の結合成分の存在を考え、一部の試料につきPO₄の定量を行った結果、イタニグサ灰分中P₂O₅として10.33%、伊谷工業寒天（工場製）灰分中12.70%の値を得た。山本⁶⁾は紅藻類においてはP₂O₅として平均2%前後の値を報告しており、また柳川のによれば寒天灰分中P₂O₅として約2%と報告されている。

また谷井⁴⁾は樺太産イタニグサ及び伊谷寒天の全SO₃/灰分中SO₃を1.00~1.3と報告しているが、これは著者らの結果と略々一致する。

このように、全SO₃/灰分中SO₃が1に近いこと、PO₄が多いこと並びにイタニグサの寒天質が一般の紅藻類のそれと異りアルカリによってのみよく抽出される事実は甚だ興味あることであるが、今後の研究に俟ちたい。

Ⅳ 要 約

1. イタニグサはオゴノリ及びテングサにくらべ元来その寒天質が可成り少ない。
2. イタニグサの脱色並びに皮質軟化の目的で前処理を実施しているが、これにより灰分及び粗蛋白も一部流失して原藻の精製に役立っている。
3. 伊谷工業寒天は天然寒天にくらべ可成りの SO_3 の流失が考えられるが、化学成分より見た商品価値は工業寒天の方が良好である。
4. イタニグサ及び伊谷寒天は他の原藻及び寒天にくらべ SO_3 が少なく、 PO_4 が多いことより、 PO_4 も寒天質の結合成分として関与しているのではないかと推論した。

終りに、本実験の試料の提供をうけた東海化成K. K. に深謝し、実験の一部に協力された都原靖人氏に感謝する。

文 献

- 1) 小島良夫・福島保明・香野 実, 1960: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究—Ⅰ. 本報告, 9 (1).
- 2) 小島良夫・田川昭治・香野 実, 1960: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究—Ⅱ. 本報告, 9 (3).
- 3) 小島良夫・田川昭治・香野 実, 1960: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究—Ⅲ. 本報告, 9 (3).
- 4) 小島良夫・舟木好右衛門, 1951: オゴノリより寒天の製造に関する研究—Ⅳ. 日水産, 16 (9).
- 5) 谷井 潔, 1957: 寒天に関する研究. 東北水産研, 9.
- 6) 山本俊夫, 1960: 海洋に関する研究—第78報. 日化, 81 (3).
- 7) 柳川鉄之助, 1946: 寒天. 産業図書出版K. K.