

寒天の製造に関する化学的研究*

田 川 昭 治

Chemical Studies on Manufacture of Agar-agar

By

Shoji TAGAWA

目 次

緒 言	2
1 アガロースおよびアガロペクチンの分別	4
1•1 ジメチルスルホキシドによる寒天の分画	5
2 アガロース, アガロペクチンならびにその混合物(モデル寒天)の物性	9
2•1 アガロースおよびアガロペクチンの物性	9
2•2 アガロースとアガロペクチンの混合物(モデル寒天)の物性	15
3 寒天製造におけるアガロースおよびアガロペクチンの量的, 質的変化	19
3•1 テングサから寒天の抽出過程におけるアガロースおよびアガロペクチンの量的, 質的変化	20
3•2 トコロテンの圧力脱水によるアガロースおよびアガロペクチンの量的, 質的変化	25
3•3 トコロテンの水洗によるアガロースおよびアガロペクチンの量的, 質的変化	29
4 オゴノリのアルカリ処理によるゼリー強度の増強について	32
4•1 アガロースおよびアガロペクチンに対するアルカリの作用	32
4•2 アルカリ処理によるオゴノリのアガロースおよびアガロペクチンの量的, 質的変化	35
4•3 産地の異なるオゴノリの粘質物におけるゲル化力の差異	40
5 総 括	43
文 献	45
Summary	49

*水産大学校研究業績 第556号, 1968年10月16日 受理.
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 556.
Received Oct. 16, 1968.

緒 言

寒天は約 300 年前にわが国で発明された水産加工品^{1), 2)}であって、各種の紅藻類から熱水抽出によって得られる多糖類から成り、その熱水溶液を冷却すると強固なゲルをつくるのが特徴である。わが国の寒天製造においてはテングサ *Gelidium amansii* を主原藻とし、これにヒラクサ *Gelidium subcostatum*, オニクサ *Gelidium japonicum*, オオブサ *Gelidium pacificum*, オバクサ *Pterocladia tenuis*, オゴノリ *Gracilaria verrucosa*, イギス *Ceramium kondoi*, アミクサ *Ceramium boydenii* およびエゴノリ *Campyraephora hypnaeoides* などを適宜配合して用いている。しかし後述の工業寒天の原料としては、テングサ, オゴノリあるいはイタニグサ *Ahnfeltia plicata* などの単一原藻を使用することが多い。

また熱水抽出ゲル(トコロテン)の脱水方法により、寒天は 2 種類に大別される。すなわち厳冬期における天然の寒冷を利用してトコロテンの凍結脱水を行ない製造されるものを一般に天然寒天と称し、細寒天あるいは角寒天として市販されている。これに対し、冷凍機による人工的な凍結法、あるいは圧力によるトコロテンからの水の浸出を利用する圧力脱水法などにより製造されるものを工業寒天とよび、おもに粉末状態で市販されている。

寒天の成分として従来報告されたものは、荒木³⁾により第 1 表のようにまとめられている。この表から明らかのように、寒天の主成分は D-ガラクトースおよび 3,6-アノヒドロ-L-ガラクトースである。なお少量成分として、このほかにイタニグサ寒天から L-アラビノースを単離した報告⁵⁾もみられる。

Table 1. Components of agar.

Component*	Content (%)	Discoverer	Agar used as sample
Sulfuric acid	1 ~ 5	NEUBERG-OHLE (1931)	all agar samples employed
D-Glucuronic acid	4 ~ 7	ARAKI (1937)	<i>G. amansii</i>
Pyruvic acid	1	HIRASE (1957)	marketed agar
L-Galactose	1 ~ 3	{PIRIE (1936) ARAKI (1938)}	{ <i>G. amansii</i> , <i>G. subcostatum</i> , <i>Ceramium kondoi</i> , <i>Acanthopeltis japonica</i> , marketed agar
D-Galactose	about 40	BAUER (1884)	all agar samples employed
3,6-Anhydro-L-galactose	15~25, 38, 48	{HANDS-PEAT (1938) PERCIVAL <i>et al</i> (1938) ARAKI (1938)}	{ <i>G. amansii</i> , <i>G. subcostatum</i> , <i>Ceramium kondoi</i> , <i>Acanthopeltis japonica</i> , <i>Gracilaria verrucosa</i> , <i>G. cartilaginium</i> , marketed agar

* Besides these, D-Xylose, 6-O-Methyl-D-galactose, 4-O-Methyl-L-galactose and O-Methylpentose were recently isolated from commercial agar, and the same compounds except the O-Methylpentose were isolated from agar of *G. amansii*⁴⁾.

寒天の多糖類組成は均一なものではなく、少なくとも 2 種の混合物であるといわれている^{4), 6)-8)}。すなわち、荒木らは、テングサ寒天をゲル化能に富む中性多糖類である AG^{3), 6), 9)}と、ゲル化能が弱く灰分に富み^{7), 8)}、硫酸、ウロン酸¹⁰⁾およびピルビン酸¹¹⁾などの酸基を含む酸性多糖類である AP⁹⁾とに分画し、さらに AG がアガロピオース (4-O-β-D-galactopyranosyl-3,6-anhydro-L-galactose)^{12), 13)}を反復単位とする多糖類であることを明らかにした。このように寒天の多糖類組成が不均一であり、その主多糖類が量

本報告においてはつぎの略号を使用した。AG : agarose, AP : agaropectin, DMSO : dimethylsulfoxide, CPC : cetylpyridinium chloride.

的にも質的にも AG である³⁾ことが明らかになったので、寒天の製造においても、当然 AG の挙動を中心として研究を進めなければならない。しかしながら、寒天の製造について古くから行なわれている多数の研究* のなかには、このような観点からの報告は全くみあたらない。

一方、わが国の最近6年間の寒天の生産状況^{14), 15)}をみると第2表にみられるように、寒天の生産量は2,300~2,600トンでほぼ横ばいの状態であるが、輸入量は1963年から急激に増加し、1966年には国内生産量の約19%に相当する484トンが輸入されている。また輸出量は年度により多少の増減はあるが、輸入量をも含めた総生産量のほぼ20%である。このように輸出が伸び悩んでいるのに対し、スペイン、ポルトガル、特に韓国からの輸入が年ごとに増加しつつある現状はわが国の寒天製造工業にとって憂慮すべき事態である。

Table 2. Annual supply and exports of agar in Japan.

Roman numerals I and II indicate the naturally-made agar and the industrially-made agar, respectively.

Year	Supply (ton)									Exports (ton)			Exports Supply (%)
	Production			Imports			Total supply			I	II	Total	
	I	II	Sum	I	II	Sum	I	II	Total				
1961	1,939	701	2,640	64	7	71	2,003	708	2,711	441	68	509	18.8
1962	1,654	800	2,454	76	1	77	1,730	801	2,531	361	101	462	18.2
1963	1,445	865	2,310	211	164	375	1,656	1,029	2,685	375	40	415	15.4
1964	1,475	845	2,320	158	236	396	1,633	1,031	2,714	397	192	589	21.7
1965	1,640	900	2,540	172	262	464	1,812	1,092	3,004	421	293	714	23.8
1966	1,600*	1,000*	2,600*	232	252	484	1,832	1,252	3,084	332	215	547	17.7

* Forecasted amount

また寒天原藻生産も第3表に示すように低迷を続け、増産のための研究¹⁶⁾もいろいろ行なわれているが、

Table 3. Annual production and imports of agarophytes.

Year	Production in Japan (ton)			Imports		Total (ton)
	<i>Gelidium</i> sp.	Other genera	Sum	Quantity (ton)	Imports Production	
1961	3,288	2,131	5,419	6,590	1.22	17,428
1962	4,564	3,257	7,821	3,984	0.51	19,626
1963	3,257	4,292	7,549	5,934	0.79	21,032
1964	3,735	1,550	5,285	5,803	1.10	16,373
1965	3,567	2,155	5,722	6,823	1.19	18,267
1966	3,800*	2,350*	6,150*	13,387	2.18	25,687

* Forecasted amount

Note: From 1935 to 1939, average annual production of agarophytes in Japan was about 12,508 tons.

*岐阜県農務部農産園芸課において編集された“岐阜県寒天研究室における研究結果報告書、第10部”(1963)のなかに、寒天についての化学的あるいは物理的研究215篇、製造に関するもの211篇および利用に関するもの61篇をとりまとめ、それぞれの研究要旨を紹介している。

まだ顕著な効果は現われていないようである。このような原因で、近年原藻の輸入量が急激に増加し、1966年には国内生産量の約2倍が輸入され、輸入相手国も30か国以上に及んでいる。このように異なる海域で生産された原藻は、たとえ同一属であってもその性質が異なると予想される。したがって、これらの原藻を最も効果的に使用するには、それぞれの原藻中の多糖類の特質をよく把握したうえで寒天の製造法を検討しなければならない。

以上のような観点のもとに、筆者はまず寒天のAGとAPの分別法を検討し、ついで両多糖類の二、三の性質を明らかにした。この基礎的知見をもとにして、現行の製造工程における両多糖類の量的、質的变化を検討し、これらの変化が寒天の性質に及ぼす影響について考察した。ついでオゴノリ寒天の製造における最も重要な工程であるアルカリ処理の効果を明らかにし、さらに原藻の産地によって、寒天の凝固力が異なる原因についても検討を加えた。

さきに述べたように、寒天の純化学的研究と製造学的研究とは従来それぞれ独立的に進められてきた感があつたが、筆者はこのような化学的研究成果をもとにして製造方法を検討し、その合理化のための基礎的知見を得たので、その研究成果を以下にとりまとめることにした。

この報告をまとめるにあたり、御懇篤な御指導と御校閲を賜った九州大学教授豊水正道先生ならびに東京水産大学長富山哲夫先生につつしんで感謝の意を表す。また本研究は水産大学校教授小島良夫先生の終始変らぬ御指導と御鞭撻によって遂行することができた。ここに衷心から感謝する。また終始御激励くださった水産大学校教授白石友義先生、また種々有益な御助言をいただいた水産大学校教授武田道夫先生、貴重な文献を御恵与くださった岐阜大学教授林金雄先生に深く感謝する。また実験の一部に御協力くださった堀田和夫、田中三雄、利光吉六、永井国雄、峯永博、一木信隆、森山寛、山住正信の諸氏にお礼申しあげる。

また試料の入手にあたっては、東海化成K.K. (神奈川県平塚市)、日新化成K.K. (静岡県沼津市)、化研工業K.K. (長野県茅野市)、服部商店(大阪市)ならびに野原化工K.K. (大阪府能勢町)の御協力をいただいた。ここに併記してお礼申しあげる。

1 AGおよびAPの分別

寒天が不均一な多糖類組成であることを報告した最初の例はGRANであろう。高橋ら¹⁷⁾の報告によると、GRANは寒天が2種の炭水化物から成り、それらはヨウ素による呈色性に差異があると指摘しているという。その後SAMECら¹⁸⁾は、寒天の硫酸基はそのゲル形成に重要な関係をもつと報告し、寒天にはAGおよびAPとでもいうべき性質の異なる多糖類が存在することを推論した。

また高橋ら^{17), 19), 20)}は、130°Cにおける熱水加水分解により寒天の粘度および還元力の変化に二つの屈曲点が現われることに注目し、灰分および硫酸基の少ないHydrato-kanten- δ と、それらの多いHydrato-kanten- λ に分別して、それらの性質を検討している。

その後荒木^{3), 7)}は、寒天のアセチル化物をクロコホルム可溶部と不溶部に分画し、さらにこれらをケン化して、可溶部から原料寒天と同程度のゲル化力を有する多糖類を、不溶部からゲル化力のはなはだ弱い多糖類を得た。そしてこれらをSAMECら¹⁸⁾にならいそれぞれAGおよびAPとなづけ、ついでAGの構造を明らかにした⁹⁾。おそらく、これが寒天の特性であるゲル化力をそこなわないで2成分に分画した最初であろうと思われるが、なお主鎖の解重合のおそれもあり、また操作が煩雑で長時間を要するなどの理由により、この分画法は他の研究者にあまり利用されなかった。

ところが、近年AGがゲルクロマトグラフィー基材としての特性²¹⁾⁻²⁴⁾をもつことが注目されるようになり、他方では高分子物質の溶媒²⁵⁾も種々開発されたので、寒天からAGの簡単な分離法が研究されるようになった。

すなわち、HJERTEN²³⁾は、酸性多糖類の沈殿剤²⁷⁾として従来から使用されていた第4級アンモニウム塩による分別法を発表し、その改良法も報告されている^{28), 29)}。

また RUSSEL ら^{30), 31)}は、ポリエチレングリコール (カーボワックス) を AG の沈殿剤として用いる分別法を発表し、改良法³²⁾⁻³⁴⁾も報告された。

一方、平瀬ら³⁵⁾、ならびに勝浦ら³⁶⁾は高分子物質の溶媒として注目されている DMSO³⁷⁾により寒天を2種の多糖類に分別し、それらは荒木のアセチル化法³⁾により得た AG および AP と同一物質であると報告した。

筆者はこの DMSO による AG の分別溶解の条件³⁸⁾を検討し、CPC 法²⁶⁾によつた得た AG とその性質を比較した。

1.1 DMSOによる寒天の分画

1.1.1 試料および研究方法

a. **テングサ寒天**：韓国産テングサ (1963年) をよく水洗、日乾して色素を分解したのち、ふたたび水洗、日乾した。これを120°Cで3時間加圧煮熟し、抽出液を綿布およびセライトベッドを通して吸引ろ過し、ろ液を放冷凝固させた。得られたゲル (トコロテン) を細断し、常法にしたがって凍結脱水しふたたび水に加熱溶解して凍結脱水をくりかえしたのち、蒸留水で数回浄洗し、乾燥、粉碎して得た32~48メッシュならびに100メッシュの寒天を実験に使用した。

b. **オゴノリ寒天**：日本産およびアルゼンチン産のオゴノリから、常法にしたがってアルカリ処理、加圧煮熟、圧力脱水の操作によって製造された市販寒天で、100メッシュのものを供試した。

c. **DMSO**：市販品を水酸化カリウムで脱水したのち、5~10 mmHg で減圧蒸留した。

d. **DMSOによる寒天の分画**：第1図に示すように、粉末寒天を50倍量のDMSOと60~80°Cの一定温度に1時間かきまぜると、水アメ状の粘りような溶液となる。これを遠心分離 (13,000×g, 30~40分) して溶液₀₋₁と不溶部に分ける。不溶部を少量のDMSOでかきまぜて、2回洗浄し、洗液は溶液₀₋₁に合わせる。さらに不溶部にはじめの半量のDMSOを加え、同一温度で1時間かきまぜ、まゑと同様に操作して溶液₁₋₂をうる。以下不溶部に対して全く同様の操作をくりかえして、順次、溶液₂₋₄から溶液₈₋₁₀までを得る。ただし溶液₂₋₄以下のフラクションはそれぞれ2時間かきまぜて得たものである。これらの溶液はそれぞれ減圧下70°C以下で濃縮し、溶液₀₋₁ははじめの液量の約3%、溶液₁₋₂以下のフラクションは含まれている溶質がきわめて少ないので1/10程度とした。これらの溶液をかきまぜながら3倍量のアセトンを徐々に滴加すると、ただちに純白色の沈殿が分離する。母液の乳濁が著しいときは、かきまぜを1~2時間続けると沈殿が凝結し透明な上澄液が得られる。沈殿をブフナー漏斗で吸引分離し、アセトンで3回洗浄したのちさらにアセトンに浸して一夜放置し、吸引ろ過後、減圧下40°C以下で乾燥し白色の粉末を得る。一方、溶液₈₋₁₀を分離して最後に残った不溶部はアセトンで数回洗浄し、可溶部の場合と同様にして灰色ないし黄かつ色の粉末を得る。

e. **CPCによる寒天の分画**²⁶⁾：4gの寒天を加熱溶解した0.02Mクエン酸ナトリウム溶液100mlに、1.5gのCPCを含む0.02Mクエン酸ナトリウム溶液50mlをかきまぜながら注加すると酸性多糖類が沈殿する。これをあらかじめ65~75°Cに加温したローターで遠心分離 (13,000×g, 30分) する。ゲルを遠心管から抜き出し、透明部だけを切りとって細かく碎き、30分ごとに蒸留水をとりかえながら4~5回水洗する。さらに、このゲルを加熱溶解し、酢酸ナトリウムと塩化ナトリウムで前処理したケイソウ土²⁷⁾の熱スラリーを加えて過剰のCPCを吸着除去し、前と同様に遠心分離して透明ゲルだけをとりだし、水洗したのち凍結脱水法によってAGをうる。なお本実験ではAPの回収は行なわなかった。

f. **灰分**：常法にしたがい550~600°Cで灰化した。

g. **硫酸基**：3%塩酸による加水分解液のSO₄を硫酸バリウムとして重量分析した。

h. **ゲル化能**：柳川³⁹⁾、勝浦ら³⁶⁾の方法に準じて行なった。すなわち試料を蒸留水に数時間浸漬したのち、還流冷却下に湯浴、ついで直火で加熱溶解したゾル10mlを直径14mmの試験管に分注して垂直に保ち、

密栓して20°Cに一夜放置する。その後静かに水平に倒し、ゲル表面が傾斜せずに固定するときの試料の最小濃度(%)をゲル化能とした。

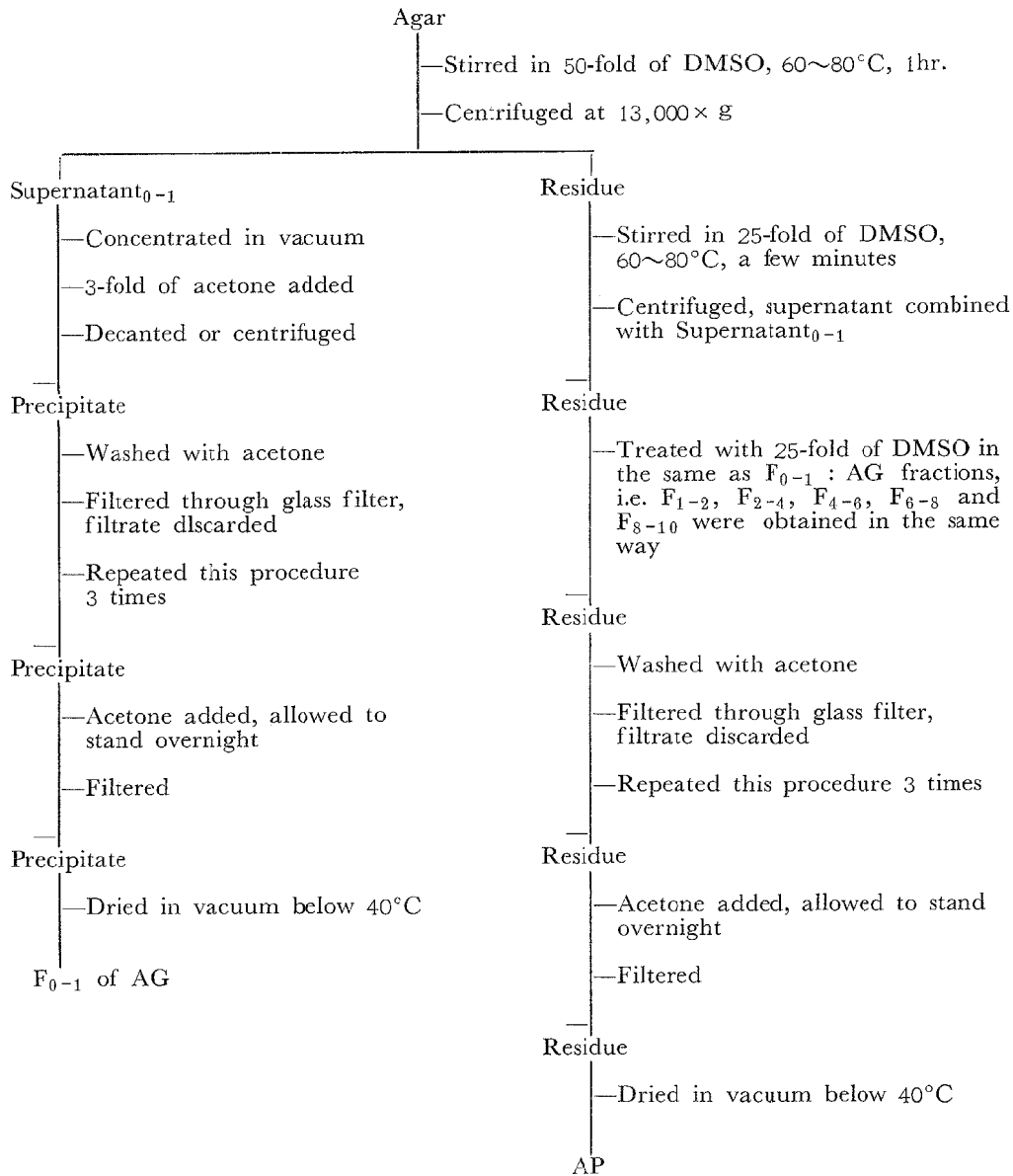


Fig. 1. A scheme for the separation of agar into agarose and agaropeptin. Dimethylsulfoxide, agarose and agaropeptin are respectively abbreviated as DMSO, AG and AP in this figure, and in the following figures and tables.

i. ゼリー強度：ゲル化能測定のと看と同様にして得たゲル（直径4.3 cm, 高さ2.0 cm）を密栓して20°Cに20~24時間放置し、カードメーターM301-A（飯尾電機K.K.製）によってその破断強度を測定した。この測定器によれば、同一ゲルでも感圧面積の違いによって1 cm²あたりの破断荷重の換算値が著しく異なることがわかった。そこで一連の試料はなるべく同一面積の感圧軸で測定できるように試料の濃度を調節し、直接感圧面積あたりの破断荷重で表わした。

1.1.2 結果および考察

a. DMSOによるAGの分別溶解：第4表にみられるように、DMSOに対するAGの溶解の温度依

Table 4. Result of fractionation of agar with DMSO into AG and AP. The method shown in Figure 1 was adopted, and the values for AG/agar or AP/agar were shown in parentheses.

Agar source	Size (mesh)	Temp. (°C)	Sum of AG fractions (S) (%)	Each fraction of AG/S (%)						AP (%)
				F ₀₋₁	F ₁₋₂	F ₂₋₄	F ₄₋₆	F ₆₋₈	F ₈₋₁₀	
<i>Gelidium amansii</i> (Korea)	32~48	60	71.6 (63.0)	90.5	3.2	3.2	3.2	trace	trace	28.4 (25.0)
		70	72.0 (59.0)	96.6	1.7	1.7	trace	trace	trace	28.0 (23.0)
		80	70.5 (55.0)	89.0	5.5	1.8	1.8	trace	trace	29.5 (23.0)
	100	70	74.3 (58.0)	96.4	3.4	trace	trace	trace	trace	25.7 (20.0)
<i>Gracilaria verrucosa</i> (Japan)	100	60	96.9 (93.8)	97.0	2.1	0.3	0.3	0.2	trace	3.1 (3.0)
		70	97.0 (94.2)	97.1	2.1	trace	0.6	0.2	trace	3.0 (2.9)
		80	96.4 (91.5)	99.1	0.9	trace	trace	trace	trace	3.6 (3.4)

Table 5. Result of fractionation of *Gracilaria* agar (Argentina) with DMSO into AG and AP. Agar (2g) was stirred in DMSO (100g) for 1 to 60 min. at a temp. between 20 and 70°C. After centrifuged, the residue was washed twice with a small portion of DMSO, and the washings were combined with supernatant. Agarose and agarpectin were obtained, respectively, from supernatant and residue by the same procedure as shown in Figure 1.

The values for AG/agar or AP/agar were shown in parentheses.

Temp. (°C)	Time (min.)									
	1		5		10		30		60	
	AG (%)	AP (%)	AG (%)	AP (%)	AG (%)	AP (%)	AG (%)	AP (%)	AG (%)	AP (%)
20	68.8 (55.0)	31.2 (25.0)	79.8 (65.0)	20.2 (16.5)	93.3 (85.0)	6.7 (6.0)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)	94.7 (87.5)	5.3 (5.0)
30	90.0 (80.0)	10.0 (9.0)	94.5 (85.0)	5.5 (5.0)	94.7 (87.5)	5.3 (5.0)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)
40	92.5 (77.5)	7.5 (6.5)	94.0 (85.0)	6.0 (5.5)	94.2 (80.0)	5.8 (5.0)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)
50	94.2 (85.0)	5.8 (5.0)	94.5 (85.0)	5.5 (5.0)	94.7 (87.5)	5.3 (5.0)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)
60	94.5 (85.0)	5.5 (5.0)	94.3 (82.5)	5.7 (5.0)	94.5 (85.0)	5.5 (5.0)	95.5 (85.0)	4.5 (4.0)	95.0 (85.0)	5.0 (4.5)
70	—	—	—	—	95.8 (85.0)	4.2 (3.8)	95.8 (85.0)	4.2 (3.8)	96.0 (86.0)	4.0 (3.6)

存性は小さく、60~80°Cの範囲ではテングサ寒天で23~25%、オゴノリ寒天で2.9~3.4%の不溶部が得られた。可溶部から得られるAGは、温度が高くなるにしたがいやや減少する傾向がみられたが、不溶部

の量はほぼ一定であったので、これは AG の溶解が不完全であったのではなく他の原因によるものであろう。また DMSO に対する AG の溶解はすみやかで、全溶解量の 90~99% が 1 時間以内に溶解した。またテングサ寒天では、100メッシュの試料では 32~48 メッシュのものより不溶部が少なかった。しかし AG には量的差異がほとんどないので、粒子が小さいために操作中の損失がいくぶん多く、結果的に不溶部が少なくなったものと解される。

以上のように AG の溶解がすみやかであることがわかったので、オゴノリ寒天を試料としてさらに低温、短時間で分別条件を検討した。結果を第 5 表に示すように、50°C 以下でも AG の溶解性は良好であって、30 分かきまぜるとどの温度でもほぼ一定の値が得られた。20°C、5 分以内で溶解が特に不良であったが、これは分別温度が DMSO の融点 (18.45°C)⁴⁰⁾ に近いためであろう。

以上の結果から、DMSO により寒天を 2 成分に分別するには平瀬ら³⁵⁾や勝浦ら³⁶⁾が使用した 70°C、7 時間という条件は不必要であり、さらに低温、短時間でよいことが明らかとなったので以下の研究ではすべて 40°C、1 時間の分別を行なうこととした。

b. AG, AP ならびに原料寒天の灰分、硫酸基およびゲル化能：第 4 表に示した AG の F₀₋₁, AP および原料寒天について、灰分、硫酸基、ゲル化能およびゼリー強度を測定した結果は第 6 表に示すとおりで

Table 6. Some properties of AG and AP. F₀₋₁ given in Table 4 was used as the sample of AG in this experiment.

Sample		Ash (%)	SO ₄ (%)	gelling* power (%)	J. S.** (g/25mm ²)	
<i>Gelidium amansii</i> (Korea)	Original agar	3.17	2.46	0.22	245	
	AG	60°C	1.11	1.32	0.14	778
		70	0.88	1.10	0.14	797
		80	1.00	1.19	0.14	870
	AP	60	7.24	4.25	0.6	—
		70	6.53	4.10	0.6	50
		80	10.47	4.88	0.6	39
	<i>Gracilaria verrucosa</i> (Japan)	Original agar	1.75	1.26	0.21	346
AG		60	0.87	1.04	0.16	767
		70	0.90	0.98	0.16	757
		80	0.87	0.97	0.16	714
AP		60	32.90	6.63	—	117
		70	24.46	5.85	—	—
		80	23.66	5.47	—	—

* Gelling power is expressed by the minimum concentration required for gelation of the sol at 20°C.

**The concentration of *G. amansii* was 1.0%, and that of *Gr. verrucosa* 1.5%. Jelly strength (J.S.) was measured by Curd meter M 301-A (HIO Electric Co.).

ある。テングサおよびオゴノリのいずれにおいても、灰分および硫酸基は AG に少なく AP に多かった。また原料寒天は両者の中間の値であった。またゲル化能およびゼリー強度も AG が最も高く、ついで原料寒天、AP の順であった。この傾向は荒木の結果^{3), 6)}と完全に一致しているので、ここで得た二つの多糖類画分は AG および AP とみなすことができる。

c. DMSO 法あるいは CPC 法によって得た AG の比較：アルゼンチン産オゴノリの寒天を、DMSO によって 40°C、1 時間の分別、あるいは CPC による分別をくりかえし、分別の方法あるいは回数による

AG の性質の差異を比較した。結果を第7表に示すように、DMSO による分別をくりかえしても、硫酸基含量、ゼリー強度およびゲル化能は1回だけの分別で得られたものとはほぼ同一であって、大きな差異はみ

Table 7. Properties of AG fractionated in different two ways, DMSO method and CPC* method.

Fractionation method	No. of times of fractionation	SO ₄ (%)	Jelly strength (g/7mm ²)	Gelling power (%)	Transmittancy of AG-CPC mixture ** (%)
DMSO	1	0.57	60	0.3	97.1
〃	2	0.53	55	0.3	96.5
〃	3	0.57	58	0.3	96.5
〃	4	0.51	53	0.3	96.4
CPC	1	0.32	71	0.2	98.9
〃	2	0.37	55	0.2	98.0
〃	3	0.34	60	0.2	98.1

* Cetylpyridinium chloride.

**Ten ml of 0.02 M Na-citrate hot solution containing 0.03g of CPC is added to 0.04g of AG dissolved in 20 ml of 0.02M hot solution of Na-citrate, and the transmittancy is immediately measured before reaction mixture gels.

られなかった。

また酸性多糖類の沈殿剤である CPC を添加したときの濁度も減少しなかった。また CPC で分別して得た AG にも、DMSO 法で得た AG と同様に少量の酸性多糖類が混在し、分別をくりかえしてもほとんど減少せず、完全に除去することはできなかつた。

このように、得られた AG には分別方法の違いに基づく差異がほとんど認められなかつたので、DMSO 法で得た AG は CPC 法で得たものとほとんど同一であるとみなされ、したがって、AG と AP の分別には DMSO 法のみを用いることとした。

1・1・3 要 約

寒天を DMSO と 40°C に 1 時間かきまぜることによって 2 成分に分別することができた。DMSO 可溶部は灰分、硫酸基が少なく、ゲル化能、ゼリー強度が大であり、一方不溶部は全く相反する性質をもっていたので、前者は AG、後者は AP であるとみなされた。

また DMSO 法あるいは CPC 法で得た AG には大きな差異がみられずほとんど同一であるとみなされたので、AG、AP の分別には DMSO 法のみを用いることとした。

2 AG, AP ならびにその混合物 (モデル寒天) の物性

寒天は化学的には AG と AP の混合物とみなされる。したがって、寒天のいろいろの物性を考察するためには、まずその構性多糖類である AG と AP の物性を理解することが必要である。このような見地から本章ではまず AG および AP の物性を検討し、ついで両多糖類を混合したモデル寒天を調製し、その物性を比較検討した。

2・1 AG および AP の物性

寒天の化学的研究は、MORI の綜述⁴⁾にもみられるように多数報告されており、AG の化学構造^{5), 6)},⁹⁾もほぼ明らかにされている。しかしながら、AG の最も大きな特性であるゲル化能などの物性については知見が少なく、わずかに荒木^{3), 6)}, 勝浦ら⁸⁾により報告されているにすぎない。そこで本節では物性

における AG と AP の差異について研究し、あわせて灰分、硫酸基についても両者の量的差異を調べた。

2.1.1 研究方法

a. ゼリー強度およびゲル化能：1・1・1の方法によった。

b. ゼルの凝固点：柳川・西田の方法⁴²⁾に準じて行なった。すなわち、ゲル化能測定の試料と同様にして調製した 1.5% ゼルを直径 14 mm の試験管 10 本に分注し、50°C の恒温水槽に垂直に 1 時間保ち、ついで電源を切り放冷した。温度の降下は 5~7 分に 1°C であった。ときどき試験管をわずかに傾けゼルの流動状態を観察し、水平の位置まで傾けてもゲル表面が流動しなくなる恒温水槽の温度をゼルの凝固点とした。

c. ゲルの融点：b と同様にして得た 1.5% ゼルを直径 14 mm の試験管にそれぞれ 5 ml ずつ分注、密栓して、20°C の恒温水槽に 20~24 時間放置した。これをかきませ器をつけたガラスの 2 重水浴に垂直に保持し、0.5°C/min の割合で内側水浴の温度を上げ、ゲル表面の中央にのせた直径 3.9 mm、重さ 253 mg の鋼球が落下するときの内側水浴の温度をゲルの融点とした。なお測定の際ゲル表面を約 5 mm の厚さの水の層でおおって乾燥を防ぎ、4~5 本の試験管の平均値で融点を表わした。

d. 灰分および硫酸基：1・1・1の方法によった。

2.1.2 結果および考察

a. ゼルのゲル化能：テングサおよびオゴノリの AG, AP および寒天のゲル化能は第 8 表に示すとおりである。AG が最もまきり、AP と明らかな差異が認められた。しかし寒天は AG とほとんど同じかあ

Table 8. Gelling power of sols of AG, AP and agar.

Agarophyte	Harvest place	Gelling power (%)*		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Korea	0.14	0.6	0.22
<i>Gr. verrucosa</i>	Japan	1.2	1.7	1.3
<i>Gr. verrucosa</i>	S.Africa	0.25	0.6	0.25

* Gelling power is expressed by the minimum concentration required for gelation of the sol at 20°C.

るいはわずかに低いゲル化能をもっていた。荒木³⁾はテングサを主原料とする市販寒天およびその AG, AP のゲル化能を、それぞれ 0.35, 0.35, 1.10% と報告しているが、これは第 8 表の結果と同じ傾向である。しかし勝浦ら³⁶⁾はテングサ寒天およびその AG, AP について 0.30, 0.03, 0.60% と報告しており、AG のゲル化能と寒天のそれとの間に顕著な差を認めている。これは筆者や荒木の場合には、AP のゲル化能が AG の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{4}$ であったのに対し、勝浦らの実験では $\frac{1}{20}$ であったからであろう。これらの結果および後述の 2.2 の結果から類推すると、AG と AP のゲル化能に極端な差がなく、しかも寒天の AP 含量が著しく多くない場合には、寒天のゲル化能は AG のそれとほとんど同程度であると解される。

d. ゼルの凝固点：寒天ゼルの凝固温度については柳川ら⁴²⁾、WOOD⁴³⁾、谷井⁴⁴⁾あるいは中浜⁴⁵⁾らの報告がある。WOOD はゼル中に挿入した毛細管から気泡を送り、ゲル化によって気泡がゼル中に静止するときの温度を凝固点としているが、気泡が同じ道筋を通過してゲル構造の形成を局部的にきまたげるので、凝固温度が低くあらわれることがわかった。また中浜はゲル化にともなう発熱現象を利用して、時間-温度曲線から凝固点を測定したが、大量のゼル (300~500 ml) を使用しなければ発熱を観察することができなかった。そこで最も原始的ではあるが、前述のように 10 本のゼルを順次傾けて近似的な凝固点を知り、最終的には 1 回も外力を加えていない試験管によってゲル化を確認した。結果は第 2 図および第 9 表に示すと

おりである。AGゾルの凝固点の濃度依存性は第2図のようにかなり著しく、濃度の増加とともに凝固点は高くなった。この傾向は特に1%以下の濃度において顕著であった。これは従来から寒天ゾルについて報

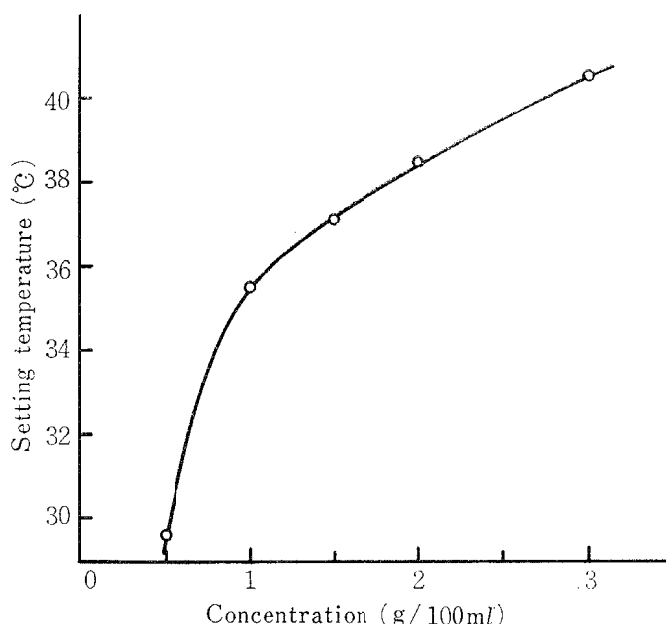


Fig. 2. Dependence of setting temperature on concentration of AG sol (*Gelidium amansii*).

告されている結果⁴⁴⁾, ⁴⁵⁾ とほぼ同じであって、ゾル中のAG分子が増せば架橋結合をつくる機会がふえるために、高い温度でもゲル化がおこるものと解される。また第9表にみられるように、1.5%ゾルの凝固

Table 9. Setting temperature of 1.5% sols of AG, AP and agar.

Agarophyte	Harvest place	Setting temp. (°C)		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Korea	35.3	29.6	35.1
<i>Gr. verrucosa</i> *	Japan	37.9	29.2	39.0
<i>Gr. lemaneiformis</i>	Chile	42.5	31.9	41.7
<i>Ceramium boydenii</i>	Korea	41.2	35.7	39.5

* Agar was prepared from alkali-treated seaweed.

点ではAGおよび寒天はAPより5~10°C高いが、AGと寒天の間には顕著な差がなかった。AGゾルの凝固点は濃度依存性が大きいことから考えると、寒天の凝固点はAGとAPの中間の値になると予想されるが、寒天の凝固点はそのなかのAG、APの含量比により影響され(2・2・3)、一般に使用される寒天ではAPが著しく多いものはないので、AGの凝固点に近い値になるのであろう。

なお凝固点は測定法により差異がみられるので、その測定法にはなお検討の余地があると考え。

c. ゲルの融点：第3図に示すように、AGゲルの融点はゲルの濃度とともに高くなった。しかしその依存性は1%以上のゲルではきわめて小さく、1.5%以上では濃度1%の違いによりわずか0.5°Cの差が認

められたにすぎなかった。これは AG ゾルの凝固点の濃度依存性と異なる点であり、寒天についての結果⁴⁴⁾とほぼ一致するが、同様に水素結合に基づくゲルであるゼラチンについての結果⁴⁷⁾とは異なっている。

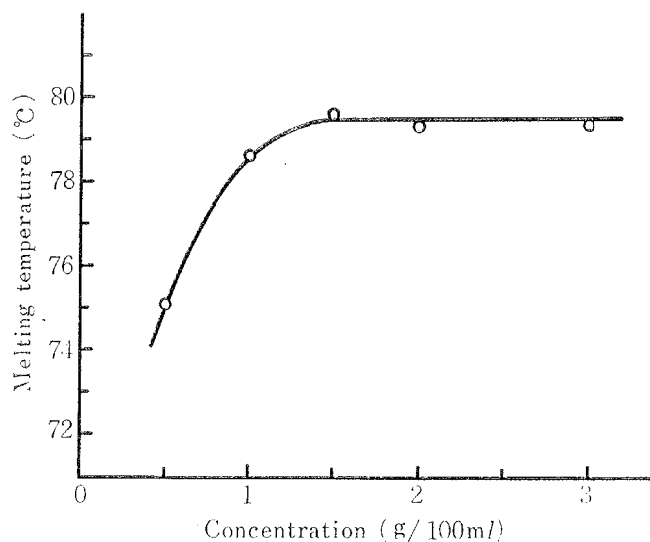


Fig. 3. Dependence of melting temperature on concentration of AG gel (*Gelidium amansii*).

ELDRIDGE ら⁴⁸⁾はゼラチンゲルの架橋過程の研究において、ゲルの架橋結合をとく反応熱 ΔH^0 (Kcal/mole of cross-links) と濃度 C (g/l) および融点 T (絶対温度) との間に次式が成り立つことを報告し、 $\log_{10} C$ と $1/T$ との関係が直線になることを示している。

$$\log_{10} C = \Delta H^0 / 2.303 RT + \text{Const.} \quad (\text{ただし } R \text{ は気体定数})$$

これにならい、第3図の結果から $\log_{10} C$ と $1/T$ との関係を図示すると第4図のようになり、濃度 1%

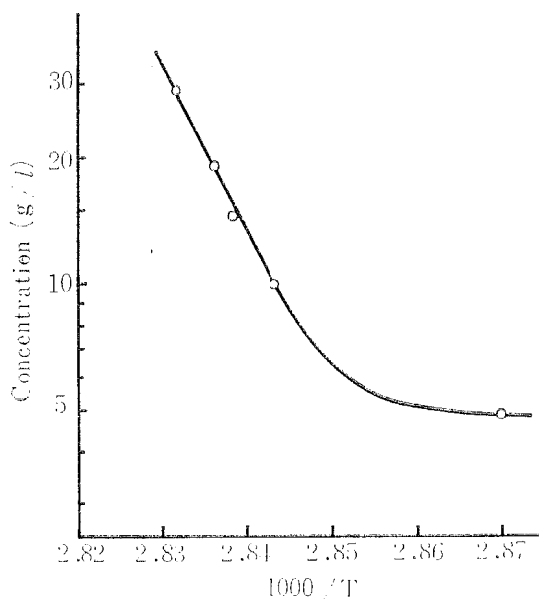


Fig. 4. Relation between AG concentration and absolute temperature of melting (*Gelidium amansii*).

以上の部分で直線となった。この傾斜から、 ΔH^0 は214 Kcal/ mole of cross-links となったので、AGゲルの架橋構造をとくには寒天ゲル⁴⁶⁾におけるのとはほぼ同程度の熱量が必要であるとみなされる。ゼラチンゲルにおいては、融点の濃度依存性および ΔH^0 の大きさがゲルの thermal history により影響を受けると指摘されているので、寒天ゲルにおいても今後このような点の検討が必要であろう。

また、第10表にみられるようにそれぞれのゲルの融点においては、AGはAPより高く、寒天はAGに近い値であったが、勝浦ら⁸⁶⁾もほぼ同様の結果を得ている。ゼラチンゲルの融点⁴⁸⁾は分子量の大きいも

Table 10. Melting temperature of 1.5 % gels of AG, AP and agar.

Agarophyte	Harvest place	Melting temp. (°C)		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Korea	97.5	79.8	95.9
<i>Gr. verrucosa</i> *	Japan	82.8	77.5	82.2
<i>Gr. lemaneiformis</i> *	Chile	85.3	80.0	85.1
<i>Ceramium boydenii</i>	Korea	83.7	82.1	84.3

* Agar was prepared from alkali-treated seaweed.

のほど高く、また測定前に高い温度に置かれたゲルほど高いことが報告されている。これはゲルの架橋構造が放置温度により微妙な影響を受けるものと解されるが、寒天およびAGについても今後解明されなければならない問題である。

d. ゼリー強度：第5図にみられるように、AGのゼリー強度は濃度とともに直線的に増大した。これ

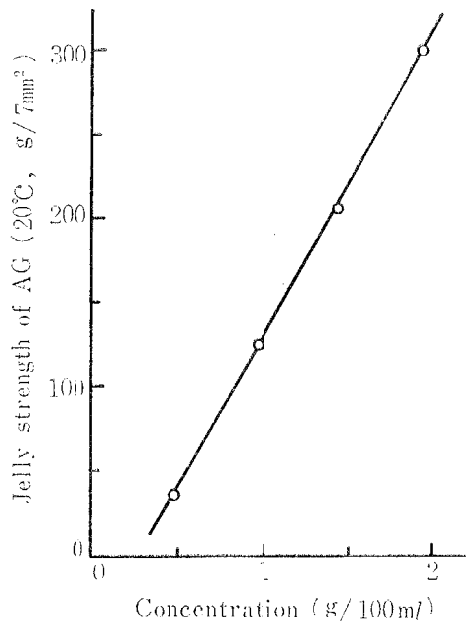


Fig. 5. Dependence of jelly strength on concentration of AG gel (*Gelidium amansii*). The jelly strength was measured at 20 °C by Curd meter M 301-A (HIO Electric Co.).

はAG分子の増加によってゲルの架橋構造が密になるためと解釈され、寒天について報告されている従来の

結果^{45), 49)}と全く一致する。また数種の AG, AP および寒天の 1% ゲルのゼリー強度は第 11 表に示すとおりである。AG のゼリー強度が最も高く、ついで寒天, AP の順となり、三者の間に明らかな差異が

Table 11. Jelly strength of 1% gels of AG, AP and agar. The jelly strength was measured at 20°C by Curd meter M 301-A.

Agarophyte	Harvest place	Jelly Strength (g/25mm ²)		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Japan	670	20	310
<i>Gelidium sp.</i>	Chile	160	67	115
<i>Gelidiella acerosa*</i>	Philippines	138	14	90
<i>Gr. verrucosa*</i>	Japan	250	3	140
<i>Gr. lemaneiformis*</i>	Chile	159	12	123

* Every sample was prepared from alkali-treated seaweed.

認められた。TSUCHIYA ら⁵⁰⁾は、アセチル化法⁷⁾、CPC 法²⁶⁾およびカーボワックス法³⁰⁾⁻³³⁾により寒天を分画し、カーボワックス法により得た AG は寒天の 2 倍のゼリー強度をもっていたが、前の 2 法では原料寒天より低いゼリー強度の AG しか得られず、これは分別過程において主鎖が解重合を受けたのであろうと報告している。第 11 表にみられたように、寒天より高いゼリー強度の AG が得られたことは、DM SO による分別過程において主鎖の解重合があまりおこらなかったことを示すものであろう。

e. 灰分：数種の寒天およびそれから分別した AG, AP の灰分を第 12 表に示す。アセチル化物^{7), 10)}、メチル化物⁸⁾においてと同様に、灰分は AP に最も多く含まれ、AG には少なく、寒天には両者の中間の量

Table 12. Ash content of AG, AP and agar.

Agarophyte	Harvest place	Ash (%)		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Japan	1.22	5.96	3.23
<i>Gr. verrucosa</i>	Japan	0.91	9.84	2.52
<i>Acanthopeltis japonica</i>	Japan	0.88	5.07	2.49
<i>Campylaeophora hypnaeoides</i>	Japan	1.09	4.42	2.97

が含まれていた。

f. 硫酸基：第 13 表にみられるように、AP が最も多量の硫酸基を含み、ついで寒天, AG の順であつ

Table 13. Sulfate group content of AG, AP and agar.

Agrophyte	Harvest place	SO ₄		
		AG	AP	Agar
<i>G. amansii</i>	Korea	1.11	7.24	3.17
<i>Gr. lemaneiformis</i>	Chile	0.87	8.64	1.48
<i>G. japonicum</i>	Japan	1.05	4.89	2.72
<i>Acanthopeltis japonica</i>	Japan	0.74	4.56	1.62

た。この傾向は従来から報告されている結果^{3), 7), 3), 36)}と全く同一であつて、AG は中性多糖類である

といわれているにもかかわらず、硫酸基を全く含まないAGは現在まで得られていない。従来から寒天の硫酸基とゲル化力* の関係についていろいろの説が提唱されている。たとえば柳川¹⁾は硫酸基の少ないものほどゼリー強度が高いことを、また勝浦ら⁵¹⁾は硫酸基密度とカルボキシル基密度の比が1~2のときにゼリー強度が高いことを報告している。APが硫酸基に富み、第8表および第11表にみられたようにゲル化力が弱いことは、従来の説が一応妥当であることを定性的に裏付けている。しかし寒天のゲル化力にはその分子の大きさなども影響することが容易に考えられ、事実土屋ら^{50), 52)}は、ゼリー強度が3,6-アンヒドロガラクトースに対するガラクトースのモル比に関係し、AGおよびAPの種類には無関係であって、その比が小さいほどゼリー強度が高いことを指摘している。ゆえに寒天のゲル化力に関する因子については、解離基のみならず高分子化学的な考え方を含めてさらに検討されなければならない。

2.1.3 要 約

AGおよびAPの二、三の物性を比較したところ、ゾルのゲル化能、凝固点、ならびにゲルの融点、ゼリー強度において両者の間に明らかな差異のあることがわかった。さらに灰分および硫酸基の量にも差が認められた。

2.2 AGとAPの混合物（モデル寒天）の物性

前節の結果で明らかなように、AGとAPの物性には著しい差異がある。寒天はAGとAPの混合物であるから、寒天のもつ物性はAGおよびAPそれ自身の物性と、両多糖類の含量比に影響されると思われる。そこで本節ではAGの物性に対するAPの影響を検討した。

2.2.1 試 料

試料としたAGはアルカリ処理オゴノリの寒天からDMSO法によって分別したものである。またAPは韓国産イギスを還流下に煮熟して得た抽出液のアセトン沈殿物から、AGの場合と同様に分別したものである。第14表に示すように、硫酸基およびゲル化能にはAGとAPの間に顕著な差異がみられた。な

Table 14. AG and AP used as the materials of artificial agar.

	Agarophyte	SO ₄ (%)	Gelling power* (%)
AG	<i>Gracilaria verrucosa</i>	1.01	0.22
AP	<i>Ceramium kondoi</i>	10.73	4.52

* Gelling power is expressed by the minimum concentration required for gelation of the sol at 20°C.

おAPの影響を認めやすくするため、ならびにAPを好収率に得られるという理由により、特にイギス粘質物をAPの原料として用いた。

このAGおよびAPを、乾物としてそれぞれ10:0, 9:1, ……1:9, 0:10の割合に混合してモデル寒天を調製し、物性測定を試料とした。

2.2.2 研究 方 法

- ゲル化能、凝固点、融点ならびにゼリー強度: 1.1.1 および2.1.1の方法によった。
- 粘度: 蒸留水または1N硝酸ナトリウム溶液に溶解した試料について、50±0.05°Cまたは45±0.05°Cで測定した。使用したオストワルド粘度計による流下秒数は、それぞれ蒸留水61.9秒、1N硝酸ナ

* ゲル化能およびゼリー強度をあわせて表現した抽象的な概念。

トリウム溶液 68.3 秒であった。

2・2・3 結果ならびに考察

a. ゲル化能：第 6 図に示すように，AP が 70 % 以下の範囲ではゲル化最小濃度の対数値は AP の量にほぼ比例的に大きくなった。いいかえるとゲル化能は AP の含量比がますますしたがいで低下した。また

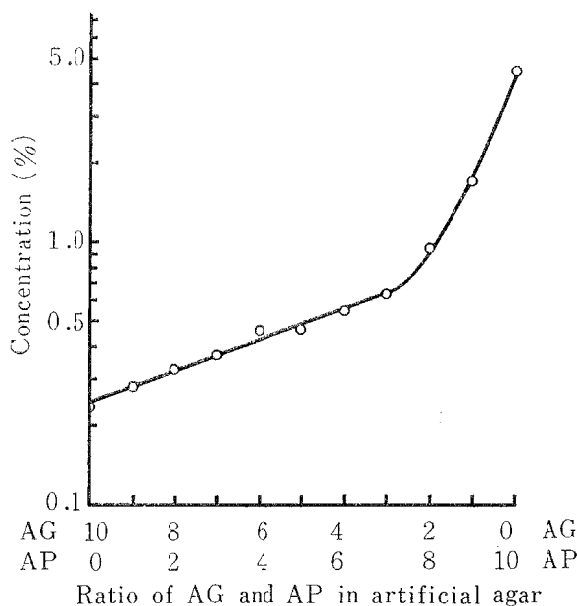


Fig. 6. Gelling power of sols of artificial agar composed of AG and AP. Gelling power is expressed by the minimum concentration required for gelation of the sol at 20°C.

AP が 80 % 以上になるとこの傾向がさらに顕著であった。これは AG の分子数が減少するにしたがい架橋結合を形成する機会が減少し，ゲル構造ができにくくなるためと，AP のもつ多量の硫酸基に基づく強い親水性によって溶解分散の影響が強くと現われるためと思われる。しかし第 8 表にみられたように，AG と寒天のゲル化能に大きな差異がみられない場合もある。これは本実験に用いた AP には硫酸基が多く，ゲル化能も著しく低いのにに対し，実際に製品化された寒天に含まれる AP では，硫酸基が 5 ~ 6 % 以下，ゲル化能も 1 ~ 2 % 以下の場合が多く，そのうえ寒天の AP 含量が 30 % 以下の場合が多いなどの理由によるのであろう。

b. 凝固点：第 7 図にみられるように，モデル寒天に含まれる AG が減少し AP が増加するにつれて，その凝固点は次第に低下し，AP が 80 % 以上になると著しく低下した。これは第 2 図に示した AG の凝固点の濃度依存性に似た結果であって，AG の分子数が少なくなるにしたがい分子同志の衝突の機会が減り，低い温度にならなければ架橋結合が形成されにくいのであろう。もちろん分子の数だけでなく重合度も影響することが考えられ，重合度が大であれば架橋結合を形成する機会も当然増加すると思われる。特別の場合を除いて，実際に寒天から分別した AG と AP の凝固点には本実験に用いたものほどの差異がないので，第 7 図の曲線の降下はさらにゆるやかになり，寒天の凝固点は AG のそれに近い値になると考えられる。

c. 粘度：AG ならびに AP の希薄水溶液の粘度は第 8 図に示されるように，他の高分子電解質と全く同様に極希薄溶液において異常性がみられた。すなわち，AG では 0.08 g/100ml までは濃度の低下とともに

に還元粘度が減少するが、それより希薄な領域では分子の延伸効果などのために逆に増加した。また AP では AG より高濃度からこの効果がおこり、その効果も AG より大きいようである。また水溶液において

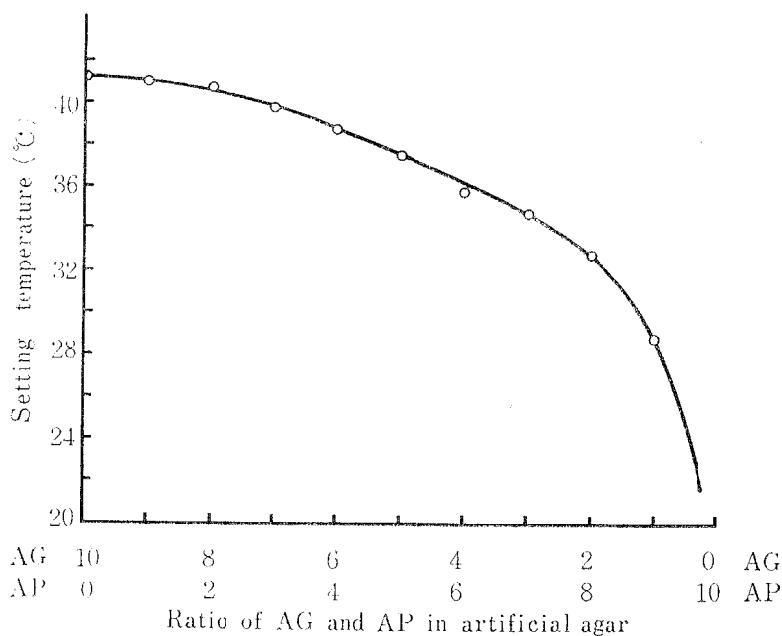


Fig. 7. Setting temperature of 1.5% sols of artificial agar composed of AG and AP.

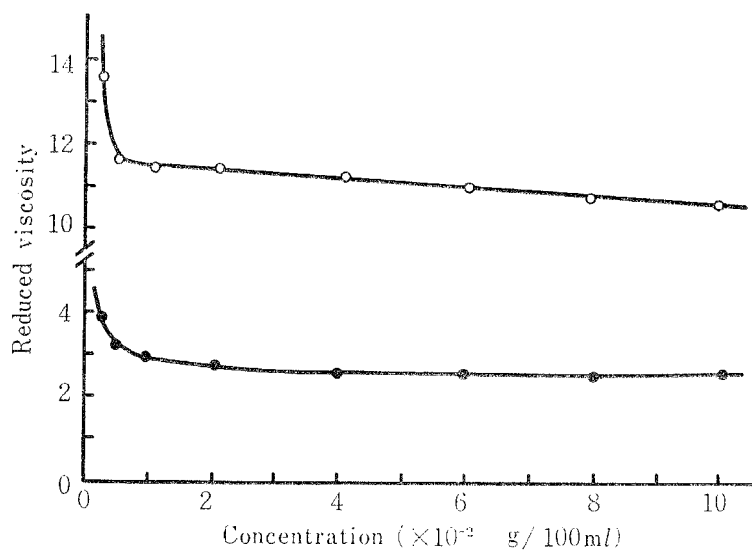


Fig. 8. Viscosity of AG (●) and AP (○) in aqueous solutions at 50 °C.

AP が AG の 4 倍の比粘度をもつことは、寒天製造工程（特にろ過操作）に重要な影響を与えると思われる。また硝酸ナトリウム溶液の場合には第 9 図にみられるように、試料に対する解離抑制効果のために中性高分子化し、直線となった。これを濃度 0 に外挿して得た極限粘度の値では、AP は AG より大きく、モ

デル寒天 (AG : AP = 5 : 5) は両者の中間であった。

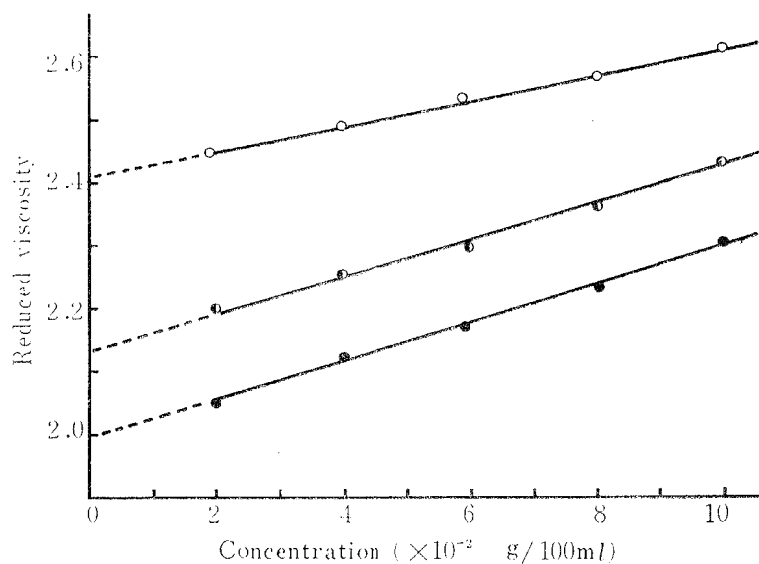


Fig. 9. Viscosity of AG, AP and artificial agar in 1 N sodium nitrate solutions at 45 °C. ●, ○, ⊙, denote values of AG, AP and artificial agar containing equal amounts of AG and AP, respectively.

d. ゼリー強度：モデル寒天のゼリー強度の測定結果を第10図に示す。AGの比率が減少するにつれて

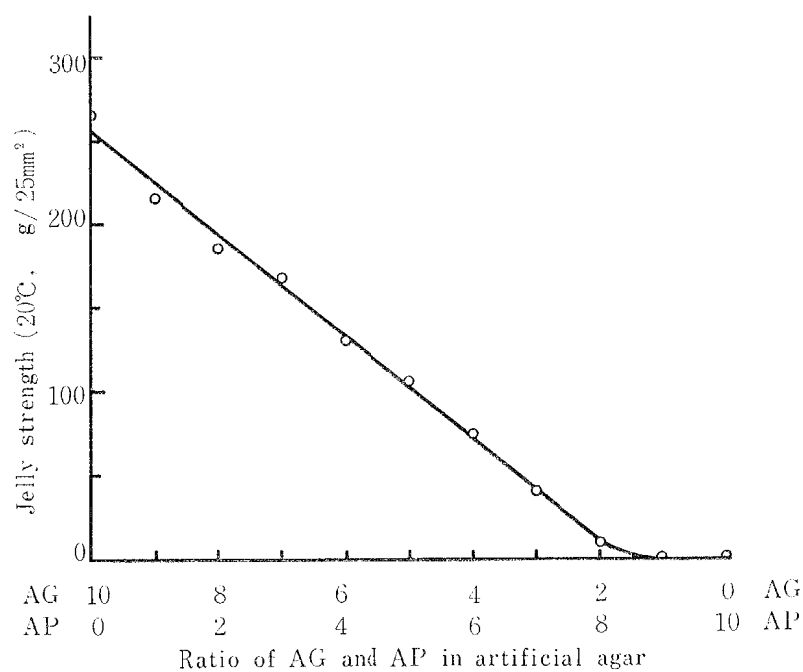


Fig. 10. Jelly strength of 1.5% gels of artificial agar composed of AG and AP.

ゼリー強度はほぼ直線的に低下し、AGが10%以下ではほとんど0となった。これはAGが減少するに

したがい分子間の架橋の度合いすなわちゲル構造が粗になるため、ゼリー強度が低くなるのであろう。第10図はAGのゼリー強度の濃度依存性(第5図)と同様な傾向であって、APによってAGのゼリー強度が著しく低下するような相互作用はみいだされない。しかし勝浦ら³⁶⁾はそのような異常性を類推しているのので、この点についてはなお検討の余地がある。ただ寒天からAPを除去することが、寒天のゼリー強度の強化に有効であるといえる。

e. 融点: モデル寒天の1.5%ゲルの融点は第11図に示すように、AGが100~30%の範囲では顕著な変化がみられず、わずかに低下する傾向であった。しかしAGの比率がさらに減少すると融点の低下が顕

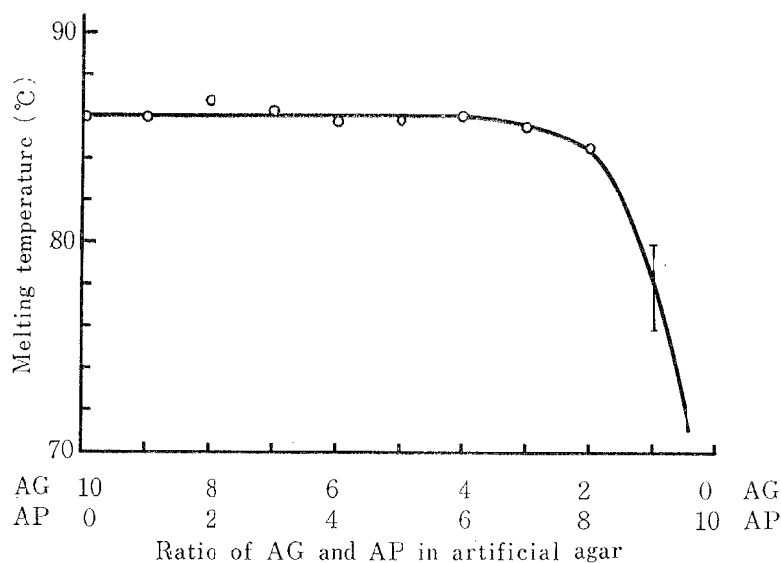


Fig. 11. Melting temperature of 1.5% gels of artificial agar composed of AG and AP.

著で、AG:AP=1:9の試料ではAGの融点に比べ6~10°C低く、また測定値の再現性が不良であった。この傾向は前述のゼリー強度の変化の様子と著しく異なっている。ゼリー強度がゲル構造のち密さにほぼ比例的であるとみられるのに対し、融点はゲル構造のち密さに密接な関係がないと考えられる。また工業的に製造された寒天のAG含量は70%以上であるとみてさしつかえないので、寒天ゲルの融点が原藻の種類や製造工程により異なる⁴⁶⁾のは寒天のなかのAGおよびAPの含量比によるのではなく、おもに含まれるAGそれ自身の融点の差異に基づくものと解される。

2・2・4 要 約

AGの物性に対するAPの影響を検討した。ゲル化能、凝固点、粘度およびゼリー強度などは、程度に差はあるがいずれもAPにより影響を受ける。しかしゲルの融点はほとんど影響されないことが明らかとなった。

3 寒天製造におけるAGおよびAPの量的、質的变化

トコロテンブルの粘度は寒天の製造能率に大きな影響を与え、また寒天のゼリー強度は、その白度、溶解性などとともにその品質を判定する重要な指標とされている。寒天のこのような物性は、使用する原藻の種類、産地あるいは採集時期などにより異なるのは当然であるが、その製造方法⁴⁶⁾によっても影響を受けることが知られている。しかしこのような影響は本質的にはAGおよびAPに対する影響であると考えられ

るにもかかわらず、このような点の検討は現在まで全く行なわれていない。

そこで本章においては、寒天の抽出条件やその他の製造方法の差異に基づく寒天のゼリー強度および収量の変化について、AG および AP の見地から検討を試みた。

3・1 テングサから寒天の抽出過程における AG および AP の量的、質的变化

従来、寒天製造業者の間では、原藻煮熟の初期にはゼリー強度が低くて粘性の強いフノリ質*がおもに抽出され、煮熟の程度が進むにしたがいおもに寒天質が抽出され、同時にフノリ質の部分的な分解がおこるのでトコロテンゾルのろ過が容易となり、ゼリー強度の高いトコロテンが得られると考えられていた。また煮熟不足の抽出液は、その高粘性のためろ過が困難であるのに対し、よく煮熟されたものではろ過が容易であることもしばしば経験される事実である。このことは煮熟の程度によって AG および AP の抽出量が異なることを示唆する。そこで本節ではこのことを明らかにする目的で以下の研究を行なった。

3・1・1 試料および研究方法

試料として用いた原藻は、1965 年下関市吉見海岸において採取されたテングサである。これを 50 倍量の蒸留水とともにオートクレーブで 100~120°C の一定温度において 1~3 時間加圧煮熟し、以下常法にしたがって凍結脱水法により寒天を製造した。AG および AP の分別、ゼリー強度の測定および硫酸基の定量は 1・1・1 に準じて行なった。

3・1・2 結 果

a. 寒天の収率：煮熟の温度および時間による寒天収率の変化は第 12 図に示すとおりである。煮熟温度

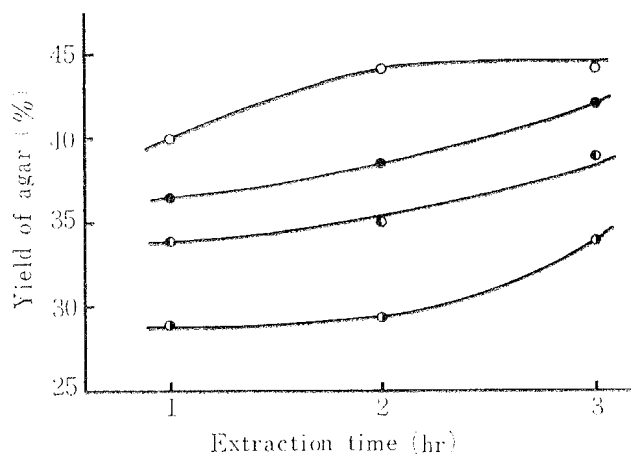


Fig. 12. Yield of agar from *G. amansii*. *G. amansii* was heated with water under pressure in an autoclave at a temperature between 100°C and 120°C for 1 to 3 hours. The extract was filtered and clarified with the filter aid. The clear liquor was allowed to gel at room temperature. Agar was obtained after freezing and thawing the gel. ●, ◐, ◑, ○ denote the heating temperature values of 100, 105, 110 and 120 °C, respectively.

*厳密に定義づけられた物質ではなく、寒天のなかにはゼリー強度の高い寒天質と、ほとんどゲル化力のないものがあると考え、後者を概念的に“フノリ質”とよんでいたものと思われる。

が高くなり、また時間が長くなるにしたがい収率は増加した。しかし 120°C における煮熟では2時間後と3時間後の収量はほとんど変わらず、さらに長時間煮熟すれば低下するものと思われる。このような煮熟条件に対する収率の曲線の形は、原藻の種類および産地により、さらに同一産地であっても水温、潮流などの生育環境条件¹⁶⁾により異なることが知られているが、このような環境要因あるいは生物学的要因が海藻の組織あるいは AG, AP の量や質に影響するのであろう。

b. 寒天中の AG および AP の量的変化：煮熟にともなう寒天中の AG および AP の量的変化の様子を第 13 図および第 14 図に示す。抽出された寒天の AG 含量は原藻の煮熟時間とともに増加し、同一時間では煮熟温度が高いものほど AG 含量が多かった。一方、AP についてはこれと全く相反する傾向がみられ

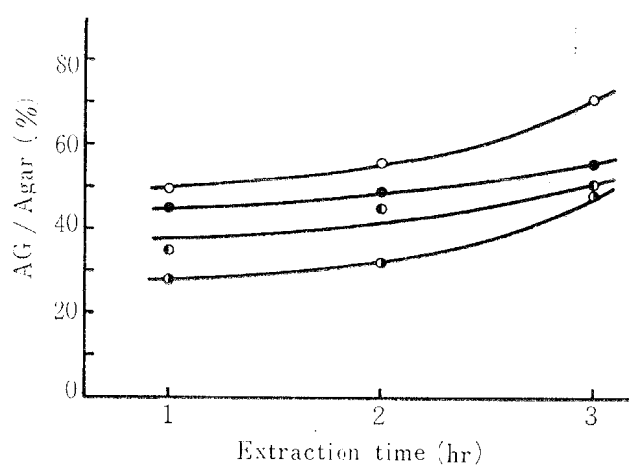


Fig. 13. AG content of agar. The marks are the same as those in Fig. 12.

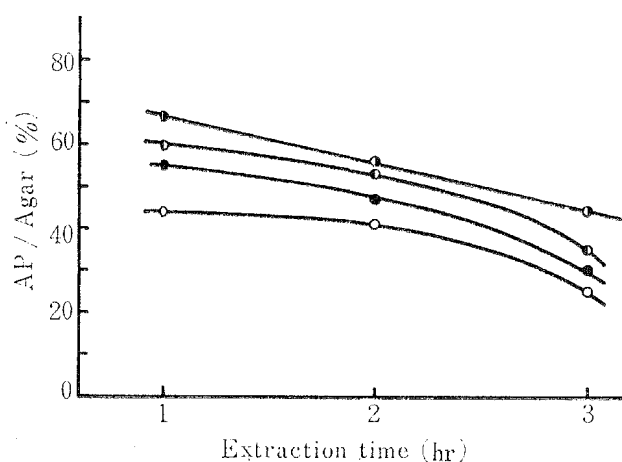


Fig. 14. AP content of agar. The marks are the same as those in Fig. 12.

た。さらにこれらの結果と第 12 図とから、テングサから抽出された AG および AP の量的変化をみると第 15 図および第 16 図のようになる。AG の抽出量は原藻煮熟の温度が高くまた時間が長くなるにつれて増

加するが、AP については煮熟温度による抽出量の差異は AG におけるほど顕著でなく、またどの温度でも煮熟時間とともに抽出量がかえって減少した。

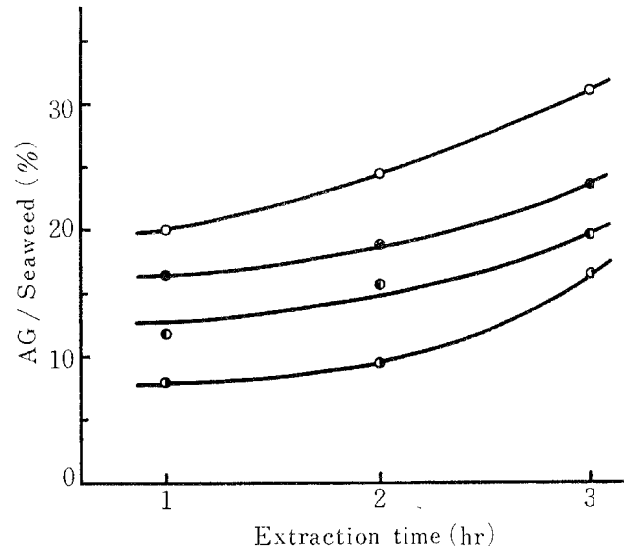


Fig. 15. Amount of AG extracted from *G. amansii*. The values were calculated from the yield and the AG content of agar, and the marks are the same as those in Fig. 12.

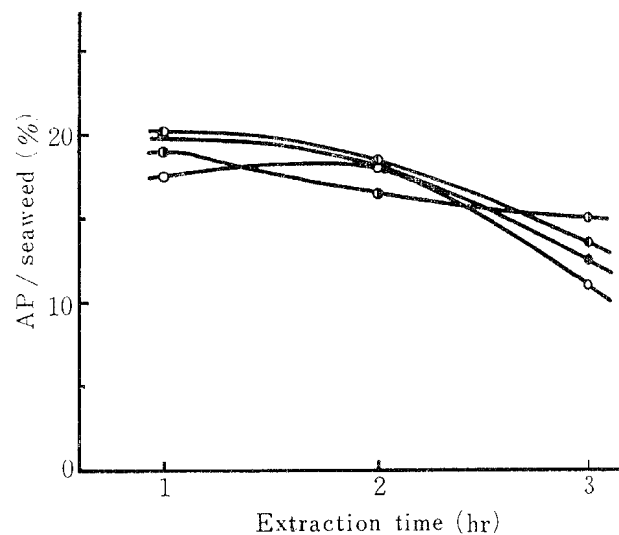


Fig. 16. Amount of AP extracted from *G. amansii*. The values were calculated from the yield and the AP content of agar, and the marks are the same as those in Fig. 12.

c. AG, APおよび寒天のゼリー強度の変化：第17図に示すように、煮熟温度が 110°C 以下では寒天のゼリー強度は時間とともにわずかに高くなったが、煮熟温度の差異による変化はほとんど認められなかつ

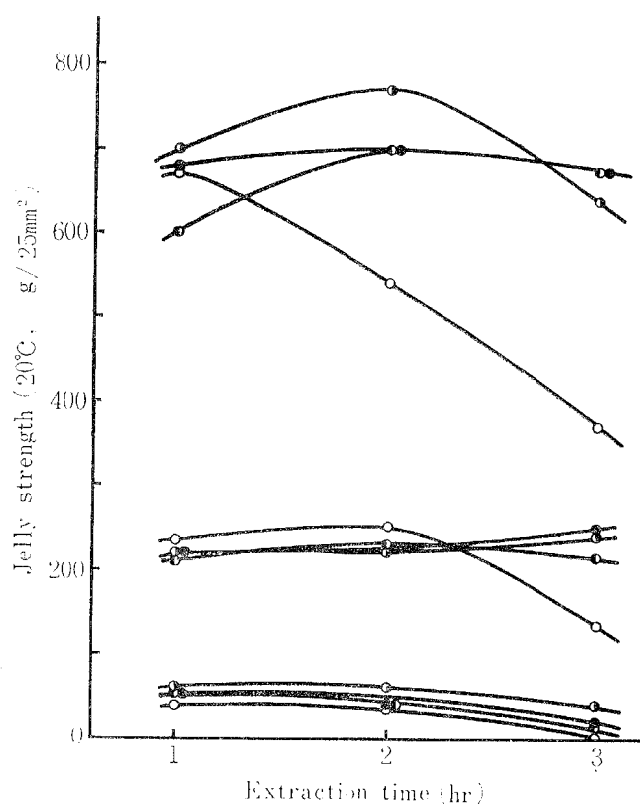


Fig. 17. Jelly strength of 1% gels of AG, AP and agar. The upper group is AG, and the middle and the lower groups are agar and AP, respectively. The marks are the same as those in Fig. 12.

た。また 120°C においても 2 時間の煮熟までは寒天のゼリー強度がわずかに高くなったが、3 時間では低下した。

また AG は寒天の 3 倍以上のゼリー強度であったが、原藻を 120°C で煮熟して得た寒天から分別した AG では、煮熟時間の長いものほど低いゼリー強度をもっていた。

一方、AP のゼリー強度はいずれも $70\text{ g}/25\text{ mm}^2$ 以下で寒天のその $\frac{1}{3}$ 以下であって、煮熟温度による差異はわずかであった。しかし、煮熟時間の長いものほどゼリー強度は低くなり、 120°C 3 時間の煮熟で得た寒天から分別した AP はほとんどゲル化しなかった。

d. AG、AP および寒天の硫酸基含量：第 15 表に示すように、原藻を 110°C 以上で煮熟して得た寒天

Table 15. Sulfate group content of agar, AG and AP.

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	SO_4 (%)								
	Agar			AG			AP		
	1hr	2hrs	3hrs	1hr	2hrs	3hrs	1hr	2hrs	3hrs
100	2.3	2.2	1.9	1.1	1.2	1.0	3.0	3.0	2.9
105	2.3	2.2	1.9	1.0	0.8	0.9	3.4	3.4	3.8
110	2.1	2.1	1.6	1.0	1.0	1.0	3.0	3.3	2.8
120	1.8	1.7	—	0.8	0.8	0.9	3.3	2.9	—

では硫酸基がやや減少する傾向がみられたが、AG および AP では煮熟温度によって硫酸基含量に顕著な変化が認められなかった。

3・1・3 考 察

寒天製造の各過程すなわち原藻、トコロテン、凍結融解後のトコロテン、および寒天の各段階における無機物、チッ素化合物、還元糖その他の成分の含量変化については、荒木の詳細な報告が⁵⁸⁾みられる。しかしながら、抽出条件によって寒天の粘性、ゼリー強度などの物性が変化することはよく知られているにもかかわらず、これを多糖類の見地から検討した例は全くみられない。そこで本節で実験した1、2および3時間の煮熟をそれぞれ抽出の初期、中期および後期と仮定し、それぞれの抽出段階における抽出液（トコロテン）、さらに寒天の物性について、AG および AP の物性をもとに考察を試みることにする。

第13図および第14図にみられたように、初期の抽出で得られた寒天では収量が少なく、AP 含量が高い。この傾向は煮熟温度の低いものほど顕著である。たとえば、100°C、1時間の煮熟で得た寒天ではAGが30%以下、APが約70%であって、煮熟の温度および時間の増加につれてAGは増加し、APは減少した。したがって前章の結果から考えるとこの段階の抽出液はAPの性質が強くあらわれるので粘性が高いと予想される。実際、煮熟の温度が低すぎたり時間が短かすぎた抽出液は、その高粘性のために液と残渣の分離が困難な場合が多いが、それはこの理由によると思われる。またゼリー強度では抽出初期の寒天は抽出中期のものとはほぼ同じ値であったが、質的にはかなり異なり弾力の強いゲルであった。これは抽出初期の寒天にAPが多いため、曲げても折れにくい弾性の大きいゲルをつくるものと考えられる。

煮熟時間が長くなって抽出の中期になると、寒天の収量は向上し、AGは増加しAPは減少した。しかしゼリー強度はAG、APともに抽出初期のものと同じ差異がみられなかった。したがってこの抽出段階のトコロテンおよび寒天は、剛性と弾性のバランスのとれたゲルとなる。しかしこの段階でも、120°Cのような高温で煮熟して得た寒天のAGでは、ゼリー強度が顕著に低下しいくぶん解重合がおこったと思われるので、寒天ゲルの剛性はしだいに小さくなるであろう。

さらに抽出後期になると、寒天収量が増し、寒天のAG含量は増加しAP含量は減少した。したがって抽出液の粘性は低下しろ過が容易となる。110°C以下で煮熟した場合、AGのゼリー強度は顕著に低下しないが、APのそれは抽出初期の $\frac{1}{2}$ 以下となった。このようなAPの量的減少およびゼリー強度の低下によって、得られる寒天は剛性は大きい弾性の小さいゲルとなると解される。また120°Cの煮熟で得た寒天ではAG、APともにゼリー強度の低下が著しくなるので、寒天のゼリー強度も低下し、剛性および弾性がともに小さいもろいゲルとなる。

一般に高温で長時間の煮熟によって得られた寒天では、AG および AP の主鎖の解重合が著しくなり寒天のゼリー強度は低下し、極端な場合には全くゲル化力を失って、いわゆる“水になった”とよばれる状態となる。

第13図および第14図は寒天に含まれるAGとAPの量的な比率の変化を示すものであって、テングサから抽出された多糖類の絶対量を表わすものではない。そこで寒天収率とこの比率から、原藻から抽出されたAG、APの量的変化をみると第15図および第16図のようになった。AGの抽出は煮熟の温度、時間に対する依存性が大きく、抽出量は時間とともにほぼ直線的に増加し、同一時間の煮熟では温度が高いほど多いことを示している。いま、120°C、3時間の煮熟で抽出されたAGの量を100として、各抽出条件におけるAGの抽出率を求めると第16表のようになる。すなわち、100°C、1時間の煮熟では約25%が抽出され、3時間の煮熟でも約50%が抽出されるにすぎない。このようにテングサからAGを完全に抽出するにはかなり厳しい条件が必要である。これに対し、APの抽出量は第16図にみられたように抽出初期に最も多く、煮熟時間が長くなるにしたがい減少した。この図に表わした抽出量は真の抽出量と分解量の差であることを考えると、APの大部分は煮熟初期に抽出され、煮熟時間が長くなるにしたがい分解量が抽出量をうまわったものと解される。このように、AGとAPの抽出に大きな差異がある原因は現在ま

だ不明であるが、AGゲルの融点がAPゲルのそれより高いこと、APの硫酸基含量が高いことなども、なんらかの関連を有するのであろう。

Table 16. Extraction rate of AG from *G. amansii*. Amount of AG extracted by heating at 120 °C for 3 hours was assumed to be 100.

Temp. (°C)	Extraction time (hr)		
	1	2	3
100	26	30	52
105	38	51	63
110	53	61	76
120	64	79	100

従来、寒天の最高収率をうる煮熟条件と、最高のゼリー強度をうる条件とは一致せず、ゼリー強度が低下しはじめる条件で最高の収率が得られるといわれ、過去の報告にもその例^{54), 55)}がみられる。これは煮熟初期に抽出されたAPがその後の煮熟によって部分的な分解をおこし、AGも最高収率を得るような煮熟条件では部分的な解重合をおこしてゼリー強度が低下するので、両者の混合物である寒天のゼリー強度も低下すると考えられる。

以上によって、テングサの煮熟過程におけるAG、APの抽出の様子および寒天のゼリー強度の変化を知ることができた。単一原藻を使って加圧煮熟により寒天を抽出することの多い工業寒天工業では、以上の結果ないし解釈をそのまま適用することが可能であろう。しかし天然寒天工業においては、煮熟の温度あるいは時間以外に多くの要因が関与してくるので抽出状態はかなり複雑になる。たとえば数種類の原藻の配合、また同一種でも産地の異なるものをいろいろと配合する割合、煮熟釜に投入する時期、あるいは添加薬品の量および添加時期などによって影響を受ける。したがって本節の結果をそのまま適用することはできない。しかしAPは比較的容易に抽出されるがAGを完全に抽出するにはかなり厳しい条件が必要であるという事実、およびAG、APの量的、質的变化からみた寒天のゼリー強度についての解釈などは、寒天製造上有力な指針となるにちがいない。

3・1・4 要 約

テングサの加圧煮熟過程におけるAG、APの量的、質的变化を研究した。その結果、寒天におけるAGとAPの含量比およびそれらのゼリー強度は、原藻を煮熟する温度および時間によって影響されることが明らかとなった。これをもとにして原藻の煮熟条件による寒天のゼリー強度の変化を検討した。

3・2 トコロテンの圧力脱水によるAGおよびAPの量的、質的变化

寒天製造における重要な工程であるトコロテンの脱水には、従来いろいろの方法が試みられている。おもなものは、天然の寒冷を利用する凍結脱水法、冷凍機による人工的な凍結脱水法、圧力によるゲルからの水の浸出を利用する圧力（または加圧、圧搾）脱水法^{56)–62)}、噴霧乾燥法および吸着剤による方法^{63), 64)}などである。このうち工業的に利用されているのは最初の3法だけである。工業寒天工業では特に圧力脱水法がよく使われている。岡田ら⁵⁹⁾ならびに小島⁶⁰⁾は、圧力脱水法は凍結脱水法に比べて寒天収量を低下させるがゼリー強度を増すことを報告し、また小島⁶⁰⁾は圧力脱水の廃液に著量の還元糖ならびに硫酸基が存在することを認め、冷水可溶性の粘質物が溶出したのであろうと述べている。これらの結果から、圧力脱水は寒天の多糖類組成に影響を与えらると思われる。そこで本節では、凍結脱水法により得られた寒天を、多糖類組成、ゼリー強度および硫酸基含量の変化などの点から比較検討した。

3.2.1 試料および研究方法

試料として用いた原藻は、1965年下関市言見沿岸で採取したテングサである。この水洗乾燥物をオートクレーブで110°Cに3時間加压煮熟し、常法によりろ過放冷してトコロテンを得た。これを2等分し、一方は電気冷蔵庫により凍結、自然融解して対照区とし、他方はつぎに述べるような圧力脱水法によって寒天を製造した。すなわち、トコロテン突きで細状にしたゲルを2枚のろ布（直径15.5 cm）の間の中央部に積み、2～3段積み重ねるごとにろ布とほぼ同じ大きさのアルミニウム円板をはさみ圧力の均一化をはかった。このようにして積み重ねた最上部に分銅をのせ、しだいにその重さを増した。約24時間後、油圧機によりゲル1 cm²あたり2.5 kgの圧力を加えて脱水し、得られる板状ゲルを熱風乾燥しフィルム状の寒天を得た。

これらの試料寒天のAG, APへの分別はDMSO法によった。なお灰分は重量法、硫酸基は酸加水分解後に硫酸バリウムとして比濁する方法⁶⁵⁾、全チッ素はマイクロケルダール法、還元糖はSOMOGYI-NELSONの比色法⁶⁶⁾によりそれぞれ測定した。

3.2.2 結 果

a. トコロテンの圧出液：トコロテンから圧力によって浸出した圧出液量およびその減圧濃縮液からアセトン添加によって得た沈殿物の量は第17表のとおりである。沈殿物の総量は原料テングサの7～10%、凍結脱水法で得た寒天の20～24%に相当し、かなり大量の物質が溶解状態で流失することを示している。ま

Table 17. Dehydration procedure and waste liquor.

No.	<i>G. amansii</i> (g)	Gel wt. (Kg)	Load (g/cm ²)	Waste liquor exuded (ml)	Precipitate obtained with acetone from waste liquor (g)
1	60	2.8	2.6	940	3.02
			4.8	330	1.30
			32.2	138	0.54
			2,500	410	1.09
					5.95 g, 9.9 % of seaweed
2	40	1.9	2.6	680	1.88
			4.8	180	0.49
			32.2	145	0.31
			2,500	200	0.28
					2.88 g, 7.1 % of seaweed

た、圧出液の固形物濃度はNo.1で0.27～0.38%、No.2で0.14～0.28%であったが、荷重が増すにつれてやや小さくなる傾向がみられた。また固形物のおもな成分を第18表に示す。その主成分は炭水化物であって、ガラクトースとして約48%の還元糖が含まれ、灰分、チッ素化合物もかなり存在した。また固形物

Table 18. Precipitate obtained by adding acetone from waste liquor No.2.

Yield : 2.88 g, 7.1 % of seaweed (24% of agar)			
Ash	: 15.5 %	DMSO soluble	: 3.5 %
Red. sugar as galactose	: 47.7	DMSO insoluble	: 86.9
Total nitrogen	: 1.14		
SO ₄	: 7.67		

は精製された寒天ではないから、そのDMSO不溶部がすべてAPであると断定することはできないが、硫酸基含量が高いことから大部分はAPであると思われる。

b. 寒天の収量：第19表に示すように、圧力脱水法では収量が低下し、凍結脱水法の約75%であった。

Table 19. Yield of agar. Agar was obtained by pressure dehydration or freeze dehydration. P. D. and F. D. are used for the abbreviaions of pressure dehydration and freeze dehydration, respectively, in the Tables of 19~23.

No.	Yield (%)		P. D./F. D.
	P. D.	F. D.	
1	34.3	45.4	0.76
2	32.0	42.5	0.75

c. AGおよびAPの含量：第20表に示すとおり、寒天中のAGとAPの含量は圧力脱水によった場合には凍結脱水によった場合よりそれぞれ増加および減少した。特にAPの減少が顕著であった。しかしこの値は相対値であって、同条件で抽出されたAGが圧力脱水の工程で増加するとは考えられない。そこで原藻から得られたAG, APの絶対量を計算すると第21表のようになった。すなわち圧力脱水法による寒天収

Table 20. Contents of AG and AP in agar.

No.	AG (%)			AP (%)		
	P. D.	F. D.	P. D. / F. D.	P. D.	F. D.	P. D. / F. D.
1	65.8	51.8	1.27	16.8	40.5	0.42
2	64.9	50.0	1.30	17.6	39.1	0.45

Table 21. Decrease in amount of AG and AP due to pressure dehydration.

		Seaweed	Agar	AG	AP
1	F. D.	100 g	45.3 g	23.5 g	18.3 g
	P. D.	100	34.3	22.6	5.8
	Decrease		11.0 (24.3%)	0.9 (3.8%)	12.5 (68.5%)
2	F. D.	100	42.5	21.3	16.6
	P. D.	100	32.0	20.7	5.6
	Decrease		10.5 (24.7%)	0.6 (2.8%)	11.0 (66.3%)

量は凍結脱水法のそれより約25%少ないが、その内容はAGの減少が3~4%であるのに対し、APの減少は約70%である。この結果ならびに第18表から圧力脱水の圧出液に流失する炭水化物の大部分はAPであるとみてさしつかえない。

d. ゼリー強度：上述のような寒天中のAG, APの含量比の変化は当然寒天のゼリー強度に影響を与える。第22表に示すように、圧力脱水法では凍結脱水法に比べて寒天のゼリー強度が約60%増大した。こ

れは寒天中の AP の減少と、AG, AP そのもののゼリー強度の増大とによるとみられる。

Table 22. Jelly strength of agar, AG and AP.

No.	Sample	Jelly strength (g/25mm ²)		
		P. D.	F. D.	P. D. / F. D.
1	Agar	276	166	1.66
	AG	523	426	1.25
	AP	42	24	1.75
2	Agar	306	195	1.57
	AG	489	486	1.00
	AP	56	39	1.43

e. 硫酸基：第 23 表に示すように、圧力脱水法では寒天、AG および AP の硫酸基はいずれも凍結脱水法による場合より減少した。

Table 23. Sulfate group content in agar, AG and AP.

After hydrolysis of the sample, SO₄ in hydrolyzate was estimated turbidimetrically.

No.	Sample	SO ₄ (%)		
		P. D.	F. D.	P. D. / F. D.
1	Agar	1.54	2.58	0.60
	AG	0.99	1.15	0.86
	AP	3.57	4.33	0.82
2	Agar	1.82	2.51	0.72
	AG	0.97	1.04	0.93
	AP	3.64	4.82	0.76

3・2・3 考 察

小島⁶⁷⁾は圧出液にかなり著量の還元糖および硫酸基の存在を認め、両者のモル比から圧出液中の炭水化物は寒天質ではなく水溶性粘質物であろうと報告したが、第 18 表の結果から AP を主成分とすることがほぼ明らかとなった。

また凍結トコロテンの融解水（アク水）について、柳川¹⁾は固形物濃度 0.1%，固形物のチッ素化合物 60%，炭水化物 22%，灰分 15% と報告し、林ら⁶⁸⁾は固形物濃度 0.22%，固形物の全チッ素 15.2%，炭水化物（ガラクトースとして）25.1%，灰分 29.8% と報告している。これに比べると圧力脱水圧出液は固形物濃度がやや大きく、また固形物に炭水化物が多くチッ素化合物が少ない点がめだっている。

また、圧力脱水法による寒天収率と凍結脱水法によるそれについて、岡田ら⁵⁹⁾はアルカリ処理オゴノリ寒天では両者にほとんど差異がなく、テングサ寒天、テングサにアルカリ無処理オゴノリを 50% 混合した寒天の順に圧力脱水法による寒天収率が低下すると報告した。また小島⁶⁷⁾はアルカリ処理オゴノリにアルカリ無処理オゴノリを 30% 以上混合したときに、アルカリ処理オゴノリ単独のときより圧力脱水法による寒天収率が低下すると指摘している。このような結果はつぎのように解釈することができる。すなわち、原

藻の産地あるいは寒天抽出の条件によって一定ではないが、一般にテングサ寒天は約 30%、オゴノリ粘質物は約 40% 以上、アルカリ処理オゴノリ寒天は約 10% 以下の AP を含んでいるので、これらのゲルを圧力脱水すると AP の流失はオゴノリ粘質物やテングサ寒天において著しく、寒天収率の低下も顕著である。これに対し、アルカリ処理オゴノリ寒天では流失する AP が元来少ないから寒天収率の低下も少ないのであろう。また、第 22 表および第 23 表の結果は、圧力脱水法では寒天の AP 画分の減少のほかに、AG、AP そのものの硫酸基の減少およびゼリー強度の増大によって、寒天の硫酸基の減少およびゼリー強度の増大がおこることを示している。オゴノリ粘質物の γ 線照射による硫酸基の離脱は主鎖の解重合によると報告されているが⁷⁰⁾、圧力脱水後のゼリー強度の増大から考えると、圧力脱水によって主鎖の解重合がおこる可能性はない。脱水工程によって分子の解重合はおこらないから、もし、AG、AP が硫酸基、ゼリー強度についていずれも均一であるとすれば、その硫酸基、ゼリー強度は脱水法と無関係に一定となるべきである。ところが圧力脱水では AG、AP の硫酸基は減少し、ゼリー強度が増大した。この事実から AG、AP はこれらの要素について不均一であると考えざるを得ない。最近、布施ら⁷¹⁾は AG、AP をそれぞれ 5 個のフラクションに分画し、AG、AP のいずれにおいても分子量の小さいフラクションほど硫酸基が多く、またゼリー強度が低いことを報告した。このことから、圧力脱水では AG、AP の低分子量フラクションが除去され、しかも AP が AG より多く除かれるという原因で、寒天の硫酸基が減少しゼリー強度が増大するのであろう。

また谷井⁴⁶⁾は種々の市販寒天のゼリー強度を測定し、一般に人工寒天（工業寒天）では天然寒天よりゼリー強度が高く、やや弾力性に欠けることを報告した。天然寒天においては、主原藻のテングサ類に AP を多量に含むオゴノリやイギスを配合して凍結脱水法によって製造するのに対し、工業寒天ではアルカリ処理オゴノリを原料として圧力脱水法によって製造することが多いので、工業寒天では天然寒天より AP が少なくなると考えられる。したがって谷井が指摘したような結果となるのであろう。

3-2-4 要 約

トコロテンの圧力脱水が寒天の多糖類組成およびゼリー強度に及ぼす影響を検討し、つぎのことを明らかにした。

1. 圧力脱水圧出液には AP を主成分とする炭水化物が最も多い。
2. 圧力脱水で得た寒天では、凍結脱水法で得たものに比べて硫酸基が少なく、またゼリー強度が高かった。また前者では後者より AG が多く AP が少なかった。
3. 圧力脱水による寒天の硫酸基の減少およびゼリー強度の増大には、寒天の多糖類組成における変化だけでなく、AG、AP そのものの質的な変化も関与している。

3-3 トコロテンの水洗による AG および AP の量的、質的变化

天然寒天工業においてはトコロテンを水洗することは寒天収率を低下させ、またその形状をそこなうなどの理由から著しくきらわれるが、工業寒天工業では製品の品質向上の目的で、あるいは製造工程（イタネグサ寒天製造における脱アルカリおよび脱色）としてトコロテンの水洗を行なうことがある。本節ではトコロテンの水洗（以下ゲル水洗と略記）が寒天の多糖類組成およびゼリー強度に及ぼす影響を検討した。

3-3-1 試料および研究方法

3-2-1 と全く同様の試料および抽出方法によって得たトコロテンの半量（2.4 kg）を 1 l の蒸留水に浸漬し、2 時間ごとに水を取りかえて 4 回水洗したのち、常法どおり凍結、自然融解して水洗区寒天を得た。残りのトコロテンから水洗操作を行なわないでその他は水洗区と全く同様にして製造した寒天を対照区とした。AG、AP の分別、ならびに灰分、硫酸基、全チッ素、還元糖、ゼリー強度の測定はすべて 3-2-1 と同様に行なった。

3.3.2 結 果

a. 寒天の収量および水洗液から回収した固形物の性質：第24表に示すように、寒天の収量は水洗区では対照区より少なく、対照区の約87%であった。また減圧濃縮した各水洗液からアセトン添加によって合計3.55gの微黄色の固形物を得たが、その約50%は1回目の水洗液に存在し、水洗回数が増えれば固形物の存在量は少なくなった。また固形物の濃度は1回目の水洗液において最も大きく0.2%であり、以下しだいに減少して4回目の水洗液では0.03%であった。また第25表に示すように固形物の成分は圧力脱水圧出液のそれとほぼ同じであったが、約2倍のチッ素化合物を含んでいる点が異なっている。また固形物に硫酸基が多く、その約90%はDMSOに溶けなかったため、固形物の炭水化物は圧力脱水圧出液の場合と同様にAPを主成分とするものであろう。

Table 24. Steeping procedure of "Tokoroten" and agar yield.

<i>G. amansii</i> (g)	Gel wt. (kg)	Steeping procedure	Ppt. from steeping water (g)	Agar (g)
120	2.4	each 1l of H ₂ O, 2 hrs., 4 times	3.55	19.3 (32.2%)
	2.4	—	—	22.1 (36.8%)

Table 25. Precipitate obtained by the addition of acetone from steeping water.

Yield : 3.55 g, 5.9% of seaweed (18.4% of agar)			
Ash	: 14.2%	DMSO soluble	: 1.0%
Red. sugar as galactose	: 47.2	DMSO insoluble	: 89.8
Total nitrogen	: 2.24		
SO ₄	: 8.93		

b. AGおよびAPの量的変化：第26表にみられるように、水洗区の寒天では対照区のものよりAGがわずかに多く、APがかなり少なかった。また原藻100gから得られる両区のAGおよびAPは第27表

Table 26. Contents of AG and AP in agar.

	Content (%)	
	AG	AP
Steeped	58.0	27.0
Unsteeped	56.3	33.0
Steeped/Unsteeped	1.03	0.82

Table 27. Decrease in amount of AG and AP due to gel steeping.

	Seaweed (g)	Agar (g)	AG (g)	AP (g)
Unsteeped	100	36.8	20.7	12.1
Steeped	100	32.2	18.7	8.7
Decrease		4.6 (12.5%)	2.0 (9.6%)	3.4 (28.1%)

のようになる。水洗区では対照区より AP が著しく少なく、ゲル水洗による寒天の収率の低下には AP の減少の影響が著しいことがわかる。後述の第 29 表に示すように、水洗区と対照区で AG の硫酸基含量がほぼ等しいことから、ゲル水洗による AG の減少はわずかであると思われる。

c. **ゼリー強度および硫酸基**：第 28 表および第 29 表に示すように、ゲル水洗によって寒天のゼリー強度は増大し、硫酸基は減少した。AP でもほぼ同じ結果が認められたが、AG ではこの傾向がきわめてわずかであった。

Table 28. Jelly strength of 1% gels of agar, AG and AP.

	Jelly strength (g/25 mm ²)		
	Agar	AG	AP
Steeped	311	687	52
Unsteeped	220	621	38
Steeped/Unsteeped	1.41	1.10	1.37

Table 29. Sulfate group content of agar, AG and AP.

	SO ₄ (%)		
	Agar	AG	AP
Steeped	1.92	0.91	3.81
Unsteeped	2.28	0.92	4.11
Steeped/Unsteeped	0.84	0.99	0.93

3・3・3 考 察

寒天製造工業におけるゲル水洗の影響は、寒天の収率および品質の両面から検討する必要がある。

さきに筆者ら⁶⁹⁾ならびに谷井⁴⁶⁾は、ゲル水洗が寒天の硫酸基含量に影響すること、および水洗液に流失する粘質物が硫酸基を多量に含むことを推定した。第 25 表のように水洗液固形物が硫酸基を多量に含み、その炭水化物は AP を主とすることが解明され、従来の推定が妥当であったことを確認することができた。このようにゲル水洗により溶解流失する多糖類はおもに AP であるから、ゲル水洗による寒天収率の低下は原藻の種類、ゲル水洗の時間および水量に影響されると考えられる。すなわち、AP を多量に含むオゴノリ、エゴノリ、アミクサあるいはイギスなどを配合して抽出したゲルでは、ゲル水洗による寒天収率低下が顕著であろう。一方、アルカリ処理原藻から抽出したトコロテンではその影響が少ないと思われる。したがって、天然寒天ではゲル水洗によって収率がかなり低下するが、アルカリ処理オゴノリを原料として圧力脱水で製造する工業寒天ではそれほど収率に影響せず、寒天の白度の向上、貯蔵中の褐変の防止などの点からむしろ好ましいと考えられる。また第 24 表(ゲル重量/水量=2.4)では水洗液の固形物は原藻重量の 6%であったが、その比が 1.6 のときには 10%、比が 1.6 で水洗時間が 2 倍のときには 13% となった。このことからゲル水洗の時間より水量の影響がいくぶん大きいと思われる。

谷井⁴⁶⁾は寒天のゼリー強度がゲル水洗により増大すると報告したが、第 28 表においても全く同様の結果を得た。これは AP に対する AG の含量比が大きくなることのほかに AG、AP そのもののゼリー強度の増大にも起因することが明らかである。また谷井⁴⁶⁾は寒天ゲルの弾力はゲル水洗によりあまり影響を受けな

いといっているが、ゲル水洗によりAPが減少することから考えると、この点についてはなお検討の余地があると思われる。なお第28表および第29表の結果は、AG、APがゼリー強度および硫酸基について不均一であることを示しており、ゲル水洗により流失する多糖類は圧力脱水のときと同様に硫酸基の多い低分子量フラクションであろう。

3・3・4 要 約

寒天に対するトコロテンの水洗の影響を検討しつぎの結果を得た。

1. 水洗液は0.03~0.2%の固形物を含み、固形物の組成は圧力脱水圧出液とほぼ同じであった。また多糖類的にはAPが主であった。
2. ゲル水洗によって寒天収率は低下した。しかし低下の程度は原藻の種類、前処理の有無により異なることを説明した。
3. ゲル水洗により寒天のゼリー強度は増大し、硫酸基は減少した。これはAPに対するAGの含量比の増大以外に、AG、APそのもののゼリー強度の増大、硫酸基の減少が原因となっていることを明らかにした。

4 オゴノリのアルカリ処理によるゼリー強度の増強について

第二次世界大戦までは、オゴノリは単独ではゲル化力を有しないという理由で価格のやすい配合藻として使用されていたが、これだけを原料にして優良な寒天を製造しようとする試みがいろいろ行なわれた。1936年に柳川⁷²⁾はオゴノリ粘質物をアルカリ溶液で加熱することによりゼリー強度およびゲル化能が著しく増すことを報告し、また清日らが1940年に千葉県においてオゴノリのアルカリ処理を工業化し、寒天原料として販売したとの記録⁷³⁾もある。その後多くの研究⁷⁴⁾⁻⁷⁹⁾が報告され、現在アルカリ処理オゴノリは工業寒天の主要原藻として利用されている。しかし、ゼリー強度増強の機構にまで論及した研究はきわめて少なく、わずかに小島ら⁷⁵⁾、⁷⁹⁾ならびに洪⁵²⁾らの報告だけである。そこで本章ではこの問題について研究し、さらにオゴノリ粘質物のゲル化力が原藻の産地により異なる原因について検討した。

4・1 AG、APに対するアルカリの作用

オゴノリのアルカリ処理によるゼリー強度増強の機構を解明するにはAG、APに対するアルカリの影響を知ることが必要である。そこで本節ではオゴノリ粘質物から分別したAGおよびAPを水酸化ナトリウム溶液と加熱し、そのゼリー強度および硫酸基含量の変化を検討した。

4・1・1 試料および研究方法

a. 試料：日本産オゴノリを水とともに100~103°Cで5時間煮熟し、抽出液を減圧濃縮後、アセトン添加によって得た粘質物からDMSO法によって分別したAGおよびAPを試料とした。なお粘質物の多糖類組成はAG 30%、AP 60%であった。

b. 研究方法：AGあるいはAPのそれぞれ1gを約50mlの蒸留水に還流下で加熱溶解し、一定温度まで冷却したとき10%水酸化ナトリウム溶液および蒸留水を加えて1~5%の水酸化ナトリウム溶液になるように調整した。これを50~80°Cの一定温度に3時間加熱したのちピスキングチューブに入れ、アルカリの反応が消失するまで蒸留水に対して透析した。これを減圧濃縮し、アセトンの添加によって析出した沈殿を数回アセトンで洗浄脱水し、減圧下に乾燥してAGまたはAPを回収した。なお水酸化ナトリウム溶液を添加しないで他は全く同じ条件で処理したものを対照とした。またゼリー強度および硫酸基の測定は3・2・1と同じ方法によった。

4・1・2 結果および考察

a. ゼリー強度：透析後のAGゲルを加熱溶解、減圧濃縮して約150mlとなし、そのゼリー強度を測定

したのが第18図である。ゼリー強度は50°Cの処理ではほとんど変化しなかったが、60および70°Cの処理では著しく増大した。また80°Cの処理では水酸化ナトリウム溶液の濃度が3%までは増大したが、5%では3%のときより低下した。これはAGが部分的に解重合を受けたものと思われる。またAPにおいてはゼリー強度を測定できるほど強固なゲルが得られなかったが、ゲルの流動状態を観察したかぎりでは水酸

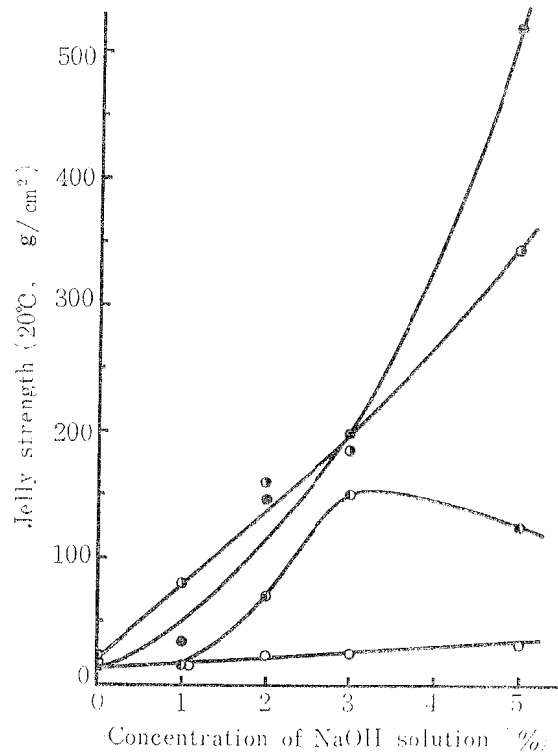


Fig. 18. Increase in jelly strength after dialysis of alkali-treated AG. ○, ●, ●, ● denote the values of alkali treatment at 50, 60, 70 and 80°C, respectively.

化ナトリウム溶液の濃度および温度が大きいくほど流動しにくい傾向がみられた。これらの透析外液にはフェノール-硫酸法によって糖類の存在が全く認められなかったので、これらのゲルにははじめの試料の多糖類およびその部分的解重合により生成したかもしれない低重合度の糖類がすべて存在していると考えられる。したがって第18図のようにゼリー強度が増大したことはAG、APのなかのゼリー強度の低いフラクション⁷¹⁾が除去されたためとは考えられず、AG、APそのもののゼリー強度が増大したためであろう。これらのゲルからアセトン添加によって回収したAGまたはAPの1%ゲルのゼリー強度は第19図および第20図のとおりである。50~70°Cで処理したAGのゼリー強度は第18図とほぼ同じ傾向で増大したが、80°Cで処理したAGは第18図と著しく異なり高いゼリー強度を示した。アセトン添によって沈殿を分離したあとのすべての母液に糖類が存在したことから、および80°Cで処理したAGの回収率が他の温度におけるそれ(62~68%)より低く、30~45%であったことから、AGのなかのゼリー強度の低いフラクションがアセトン添加によって完全に沈殿せず、母液に溶解状態で除去されたために、このような高いゼリー強度を示したのであろう。なお70°Cで処理したAPにおいても、AGの場合と同様の理由によってゼリー強度が増大したのであろう。

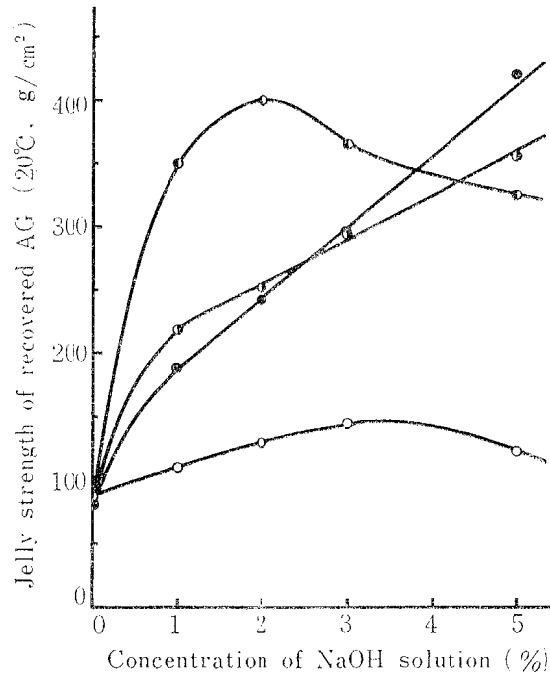


Fig. 19. Change in jelly strength of 1% gels of recovered AG with the concentration of sodium hydroxide solutions. The marks are the same as those in Fig. 18.

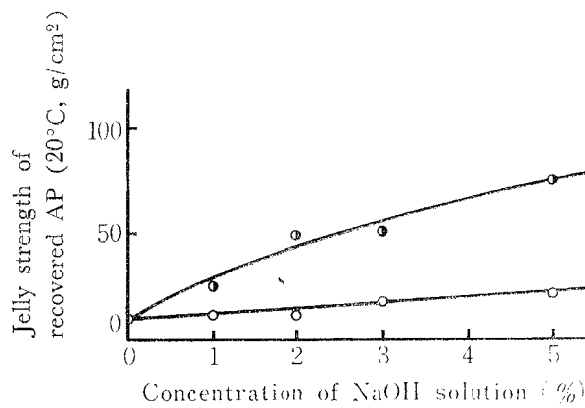


Fig. 20. Change in jelly strength of 1% gels of recovered AP with the concentration of sodium hydroxide solutions. The marks are the same as those in Fig. 18.

b. 硫酸基：第21図に示すように、アセトン添加によって回収したAGおよびAPの硫酸基は処理液の水酸化ナトリウム濃度が大きくなるにしたがい減少し、この減少は処理温度が高いものほど顕著であった。これはAGおよびAPにおいて硫酸基の多いそれぞれのフラクション⁷¹⁾が除去されたのか、あるいは

は AG, AP そのものの硫酸基が離脱したのか明らかでないが, 第 18 図および第 19 図の結果を考え合わせるとこの二つがともにおこったためであろう。

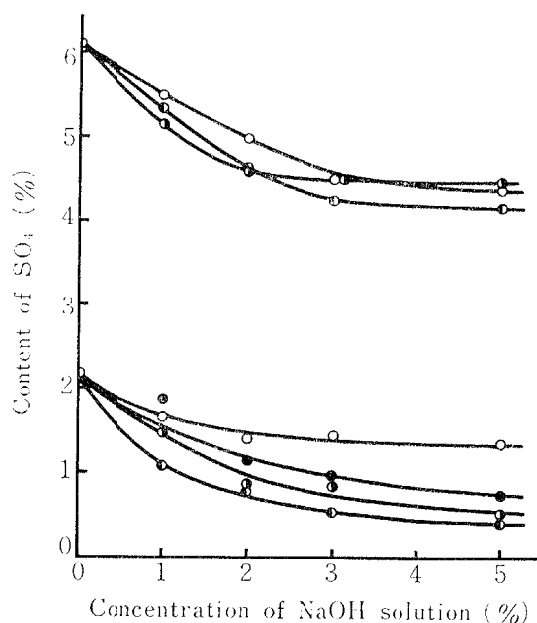


Fig. 21. Decrease in sulfate group content of AG (the lower group) and AP (the upper group) recovered with the concentration of sodium hydroxide solutions. The marks are the same as those in Fig. 18.

4・1・3 要 約

オゴノリ粘質物の AG および AP を水酸化ナトリウム溶液と 3 時間加熱し, つぎのような結果を得た。

1. 60~80°C で処理した AG および AP ではゼリー強度の増大が顕著であったが, 50°C で処理したものはきわめてわずかであった。
2. AG および AP の硫酸基は 50~80°C の処理によってすべて減少した。
3. 以上のような結果は, 水酸化ナトリウム処理によって AG および AP の低分子量フラクションが除去されたためと, それら自身のゼリー強度の増大がおこったためであろう。

4・2 アルカリ処理によるオゴノリの AG, AP の量的, 質的变化

オゴノリのアルカリ処理廃液はつねに粘度を増し, はなはだしい場合にはゲル化する。これは AG あるいは AP がアルカリ溶液に溶出したためにおこると解釈され, オゴノリの AG と AP の含量は処理前に比べて変化し, 寒天の物性が当然影響を受けると予想される。これらの点を明らかにし, また前節で得た結果が藻体内でもおこるかどうかを確認する目的で以下の研究を行なった。

4・2・1 試料および研究方法

充分水洗風乾した北海道産オゴノリ (1965 年) 50 g を, 80°C あるいは 90°C に加熱した 1~5% 水酸化ナトリウム溶液 1.5 l に 3 時間浸漬してアルカリ処理を行なった。処理廃液を分離した処理藻は水洗, 希塩酸による中和, さらに水洗を行なったのち乾燥した。ついでこの処理オゴノリを蒸留水とともに加圧煮熟し, 以下常法にしたがい凍結脱水法によって寒天を得た。また処理廃液をアルカリの反応が消失するまで透析し,

減圧濃縮したのち凍結脱水法またはアセトン沈殿法によって寒天を回収した。なお DMSO による寒天の分画、ゼリー強度および硫酸基の測定はすべて 3・2・1 のとおり行なった。

4・2・2 結 果

a. AGおよびAPの含量：アルカリ無処理 オゴノリの粘質物の AG および AP の含量は、それぞれ

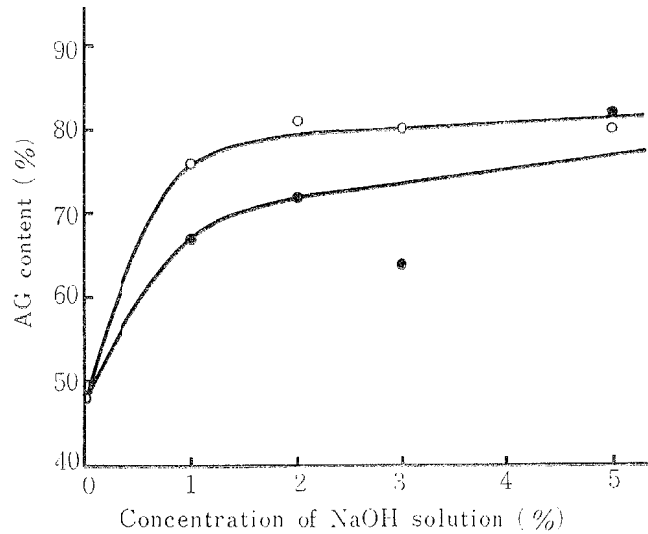


Fig. 22. Change in AG content of agar with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. ●, ○ denote the values of alkali treatment at 80 and 90°C, respectively.

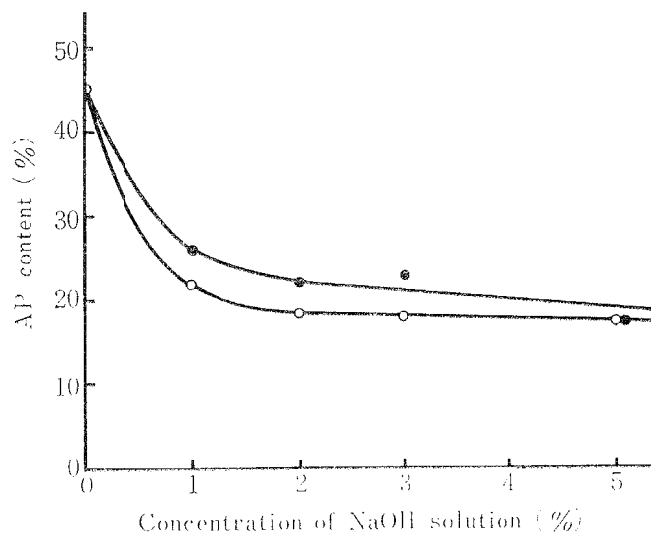


Fig. 23. Change in AP content of agar with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. The marks are the same as those in Fig. 22.

48% および 45% であったが、アルカリ処理オゴノリから得た寒天では AG が増加し、AP が減少した。第 22 図に示すように、AG の含量は処理液の水酸化ナトリウム濃度とともに増加し、90°C では濃度 2% 以上、80°C では 5% において約 80% となった。一方、AP は第 23 図にみられるように濃度 1% において著しく減少し、それ以上の濃度でも顕著な減少がみられなかった。また本実験の範囲では温度の影響は顕著でなかった。

b. ゼリー強度：アルカリ処理原藻から得た寒天、AG、AP では、アルカリ無処理オゴノリから得た

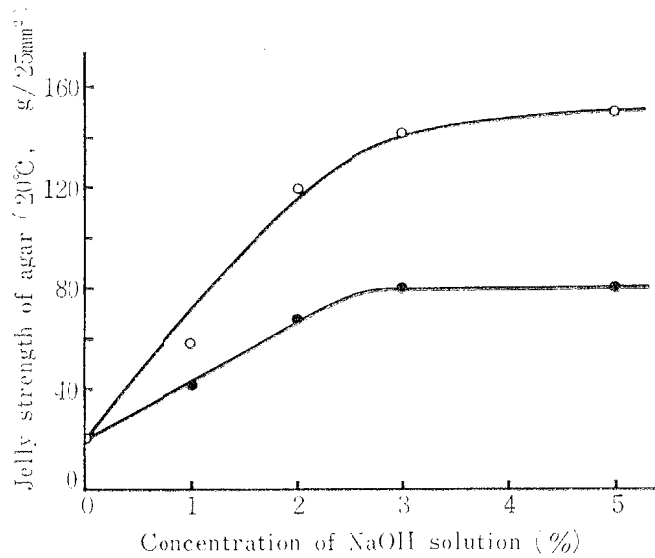


Fig. 24. Increase in jelly strength of 1% gels of agar with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. The marks are the same as those in Fig. 22.

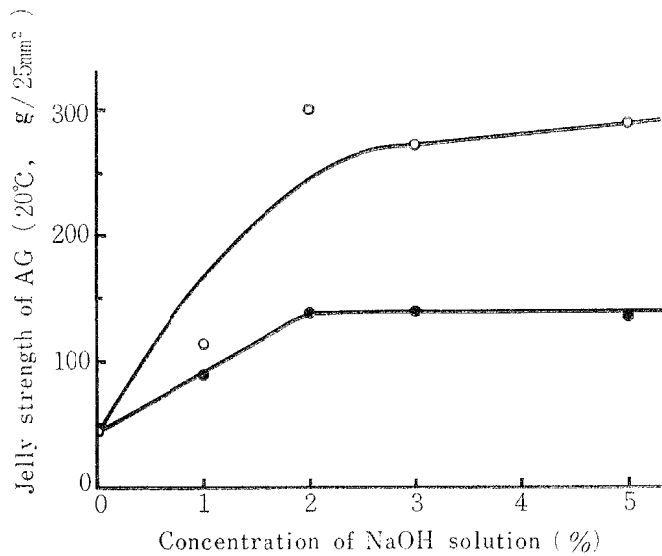


Fig. 25. Increase in jelly strength of 1% gels of AG with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. The marks are the same as those in Fig. 22.

ものに比べていずれもゼリー強度が増大した。第24図に示すように、寒天のゼリー強度は処理液の水酸化ナトリウム濃度および温度とともに増大したが、3%以上の濃度ではそれ以上の増加がみられなかった。またAGにおいても、第25図に示すようにゼリー強度の増大の傾向は寒天の場合とほぼ同様であった。前節の第19図では、AGを3%以上の水酸化ナトリウム溶液と80°Cに加熱したときゼリー強度が低下したが、第25図ではさらに厳しい条件でもなおゼリー強度が低下しなかった。これは前節ではオゴノリから抽出、分別したAGをアルカリ処理したのに対し、ここではオゴノリそのものをアルカリ処理したという違いのためであろう。またアルカリ無処理オゴノリのAPは全くゲル化しなかったが、アルカリ処理オゴノリのそれはすべてゲル化した。しかし1%ゲルのゼリー強度はいずれも20g/25mm²以下であった。

c. 硫酸基：第26図に示すように、寒天の硫酸基は処理液の水酸化ナトリウム濃度が大きくなるにしたがい減少した。90°Cでは80°Cのときより硫酸基の減少が顕著であったが、3%以上の濃度ではほぼ一定と

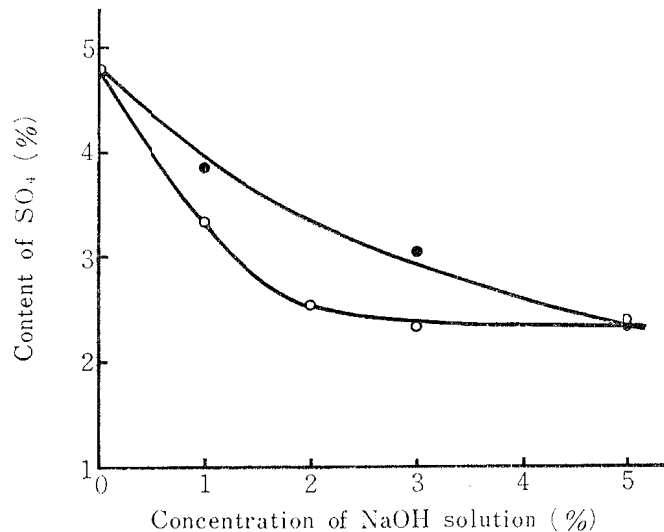


Fig. 26. Decrease in sulfate group content of agar with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. The marks are the same as those in Fig. 22.

Table 30. Change in SO₄ content of AP with concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of seaweed.

Concn. of NaOH (%)	SO ₄ (%)	
	Treated at 80°C	Treated at 90°C
1	7.14	8.13
2	—	7.53
3	7.25	7.70
5	7.43	7.53

SO₄ content of AP in intact seaweed: 8.05%.

なり、80°C、5%の値にほぼ一致した。また第27図のように、AGでも寒天とほぼ同様の傾向で硫酸基が減少した。しかし、APでは第30表にみられるように硫酸基の減少が顕著でなかった。

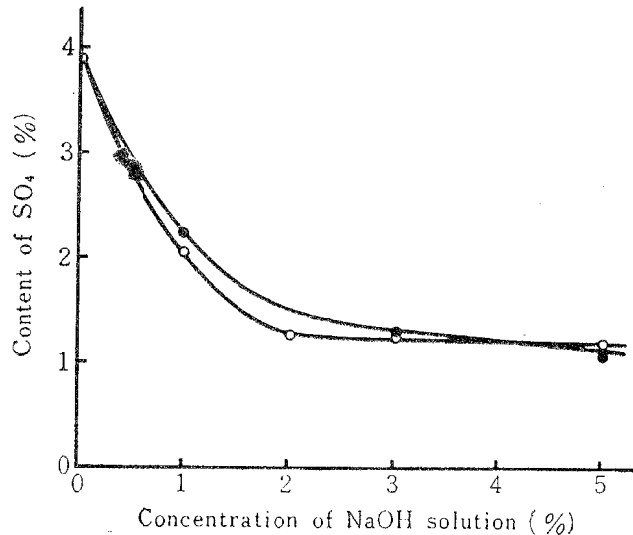


Fig. 27. Decrease in sulfate group content of AG with the concentration of sodium hydroxide solutions employed for the alkali treatment of *Gr. verrucosa*. The marks are the same as those in Fig. 22.

4・2・3 考 察

さきにも述べたように、アルカリ処理によるオゴノリのゼリー強度の増強機構を論議した研究は少ない。小島ら⁷⁸⁾、⁷⁹⁾は高橋ら¹⁷⁾および柳川⁸⁰⁾の結果から、紅藻粘質物にはゾル-ゲル可逆性の多糖類と不可逆性の多糖類との2種類があると推定した。そしてオゴノリ粘質物はこの両者を含み、アルカリによって不可逆性多糖類が分解消失し可逆性多糖類の含量比が増大するのでゼリー強度が増強すると結論した。しかしこれらの多糖類はどちらも分別単離されたものではなく、実験結果から推定された概念的ものであった。その後、TSUCHIYAら⁵⁰⁾はアルカリ処理オゴノリの寒天にはアルカリ無処理オゴノリの粘質物に比べてAGが多いことから、アルカリ処理によってAPが除去されることが寒天のゼリー強度増強の一つの原因であると報告した。第22図および第23図のように、本実験でもアルカリ処理によってAGの含量は増加しAPの含量は減少した。この変化はTSUCHIYAら⁵⁰⁾が述べているようにAPが除去されたためであろうが、処理液から回収したすべての寒天にAGが存在したことから、除去される多糖類はAPだけではない。このようにAPが減少する理由については今後さらに検討を必要とするが、いずれにしてもAGの含量比が増大することが寒天のゼリー強度を増強する重要な一因といえる。他の一因はAG、APそのもののゼリー強度の増強である。従来この点についての報告は全くないが、第25図のように藻体内でも前節と同様にアルカリによってAGのゼリー強度が増強し、またAPにおいても同様の結果が認められたので、このことも寒天のゼリー強度増強の要因となっていることが明らかである。

また寒天の硫酸基は従来の報告⁷²⁾、⁷⁴⁾ - ⁷⁹⁾と全く同様にアルカリ処理によって減少した。この減少はAPの量的な減少によるほかに、AGの硫酸基の減少にも基づいている。なおAPでは硫酸基がほとんど減少しなかったが、APのゼリー強度の増大あるいは第33表(次節)の例からみて、APでも硫酸基がいくぶん減少して寒天の硫酸基含量に影響を与えるものと考えられる。

4・2・4 要 約

オゴノリをアルカリ処理するとゼリー強度が増強する。この機構について AG および AP の含量比、ゼリー強度ならびに硫酸基含量の点から研究を行ない、つぎの結論を得た。

1. アルカリ処理によって寒天の AG 含量は増加し AP 含量は減少した。これが寒天のゼリー強度の増強、硫酸基の減少の一因である。
2. AG, AP のゼリー強度はアルカリ処理によって増強した。これは寒天のゼリー強度を増強する原因となる。
4. AG の硫酸基はアルカリ処理によって減少した。これは寒天の硫酸基減少の原因となる。

4・3 産地の異なるオゴノリの粘質物におけるゲル化力の差異

わが国の寒天工業の原料が日本産原藻のみでみだされていた時代には、アルカリ処理はオゴノリ寒天の製造に不可欠の工程であると信じられていた。ところが1959年頃から輸入されはじめた南アフリカ連邦産のオゴノリから、アルカリ処理を行なわなくてもテングサ寒天にほぼ匹敵するゼリー強度をもつ寒天が得られることがみだされ、その製造試験結果⁸¹⁾についてはすでに報告した。またその後、アルゼンチン産オゴノリも同様の性質をもつことが明らかにされた⁵⁵⁾。このように同一属あるいは同一種の紅藻粘質物のゲル化力が生育環境により異なる原因については、解離基組成からの観点を除いてほとんど研究がなされていない。そこで本節では、この問題を解明する手がかりをうる目的で、各地で採取されたオゴノリの粘質物あるいは寒天について、AG, AP の含量比およびゲル化力の点から検討した。

4・3・1 試料ならびに研究方法

試料とした原藻は南アフリカ連邦産、アルゼンチン産、チリー産および日本産（以下それぞれをⅠ、Ⅱ、ⅢおよびⅣと略記）のオゴノリである。これらの原藻の硫酸基含量および熱水抽出液のゲル化力は第31表に示すように、ⅠおよびⅡと、ⅢおよびⅣとの間に顕著な差異がみられた。これらのオゴノリからつぎの2

Table 31. General properties of *Gracilaria* used in the present experiment.

The value on agar prepared from alkali-treated seaweed is shown in parentheses.

The jelly strength of agar is measured by NIKKANSUI-shiki method.

Harvest place	Gelling power of hot water extract	SO ₄ (%)		Jelly strength of agar (1.5%, 20°C, g/cm ²)
		Seaweed	Agar	
South Africa	++	1.72	0.88	740~840
Argentina	+	1.88	2.66	250~400
Chile	—	6.80	(1.64)	(670~800)
Japan	—	7.87	(1.54)	(500~700)

種の方法によって得た粘質物あるいは寒天を実験に用いた。

R: オゴノリを水とともに還流下に7時間煮熟し、以下常法にしたがって凍結脱水法により得た寒天。た

だしⅢおよびⅣの抽出液はゲル化しなかったため、減圧濃縮後アセトン添加によって得た粘質物。

A: アルカリ処理オゴノリを加圧煮熟し、常法によって得た寒天。

なお寒天の分画、硫酸基、ゼリー強度、ゲル化能の測定は1・1・1に準じて行なった。また赤外線吸収スペクトルの測定には島津製赤外分光光度計 I R-27G 型を使用し、フィルム法によった。

4・3・2 結果および考察

a. 粘質物あるいは寒天のAGおよびAPの含量：第28図に示すように、アルカリ無処理オゴノリの粘質物あるいは寒天では原藻の産地によってAG、APの含量に差異がみられた。熱水抽出液が高いゲル化力

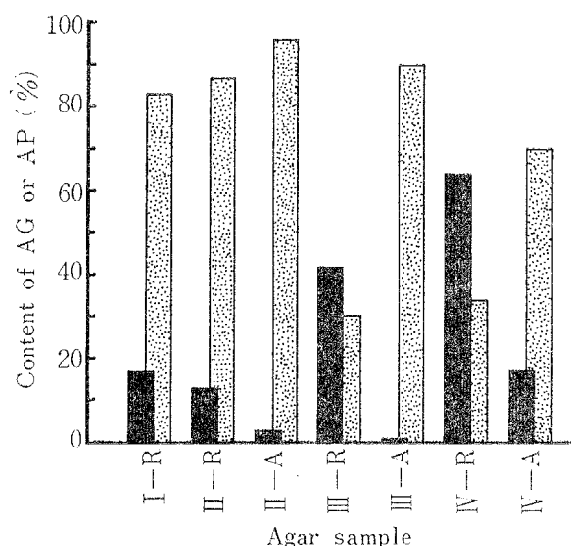


Fig. 28. Contents of AG (▨) and AP (■) in *Gracilaria* agar. In this figure and Tables 31 and 32, the Roman numerals I to IV indicate African, Argentine, Chilean and Japanese *Gracilaria*. And the suffix R shows agar prepared by heating the intact seaweed with water at 100°C for 7 hours under reflux, and the suffix A, by heating the alkali-treated seaweed with water in pressure cooker.

を有していた I-R および II-R では AG が 80% 以上含まれていたのに対し、III-R および IV-R では AP がそれぞれ 40 および 60% 含まれ、AG の含量より多かった。この AG の含量の相違が I-R および II-R と、II-R および IV-R とのゲル化力の差異の一因であろう。

b. 粘質物あるいは寒天、AG、APの硫酸基およびゲル化力：第32表に示すように、硫酸基は I-R

Table 32. The contents, SO_4 and gelling properties of AG and AP. All samples were prepared from intact seaweed, and freeze dehydration method was applied for I-R and II-R, and acetone precipitation method for III-R and IV-R.

Sample	Content (%)		SO_4 (%)			Jelly strength*1			Gelling power*2		
	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP
I-R	83	17	1.28	0.52	4.84	166	184	47	0.25	0.25	0.60
II-R	87	13	1.65	1.01	6.05	80	99	13	0.30	0.30	—
III-R	30	42	7.58	7.28	8.61	*3	2	*3	1.2	—	1.5
IV-R	34	64	12.75	13.41	12.43	*3	3	*3	1.3	1.2	1.7

*1: The jelly strength ($\text{g}/25\text{mm}^2$) of 1% gel was measured at 20°C by Curd-meter M 3C1-A (HIO Electric Co.).

*2: The minimum concentration (%) required for gelation of the sol at 20°C.

*3: No gel formed.

および II-R に少なく, III-R および IV-R に著しく多かった。また III-R および IV-R では, 粘質物, AG, AP の三者の硫酸基含量に顕著な差異が認められなかった。このような例については全く報告がみられず, その理由についても明らかでなく今後の検討を必要とする。また III-R および IV-R では, 粘質物のゲル化能が著しく低く, IV-R では AG のゲル化能も未分離の粘質物と同程度であった。これに対し I-R および II-R では寒天および AG のゲル化能が高くテングサ寒天のそれと同程度であり, またゼリー強度も III-R, IV-R に比べて大であった。このように, I-R, II-R では III-R, IV-R に比べ AG, AP のゲル化能が高くてゼリー強度も大きいことと, AP に対する AG の含量比が大きいこととが, I-R, II-R の寒天がゲル化力にすぐれている原因である。

c. アルカリ処理の効果: アルカリ無処理オゴノリからゲル化力をもつ寒天が得られなかった III, IV, および I に比べゲル化力がやや劣っていた II のオゴノリに対するアルカリ処理の効果を検討した結果は第 33 表のとおりである。前節と同じように, どの試料でも AP が減少し AG が増加した。また II-A ではゲル

Table 33. Effect of alkali-treatment of seaweed on the properties of agar, AG and AP.
All samples were prepared from alkali-treated seaweed.

Sample	Content (%)		SO ₄ (%)			Jelly strength*1			Gelling power*2		
	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP
II-A	96	3	0.68	0.40	*3	181	218	*3	0.30	0.30	*3
III-A	90	trace	0.39	0.39	*3	212	232	*3	0.25	0.25	*3
IV-A	70	17	2.27	1.24	6.33	114	173	14	0.30	0.25	*3

*1: The jelly strength (g/25 mm²) of 1% gel was measured at 20°C by Curd-meter M 301-A (HIO Electric Co.).

*2: The minimum concentration (%) required for gelation of the sol at 20°C.

*3: Due to a small amount of AP, further experiments couldn't be made.

化能は変化しなかったがゼリー強度が著しく向上した。また III-A および IV-A ではゲル化能およびゼリー強度がともに著しく向上し, 硫酸基含量が低下した。これは前節の結果に全く一致し, 前節の考察を裏付けるものである。

b. 赤外線吸収スペクトル: IV-R, IV-A および韓国産テングサの寒天の赤外線吸収スペクトルを第 29 図に示す。三者ともよく似ており, 特異的な吸収帯は認められなかった。TSUCHIYA ら⁵⁰⁾は, チリー産オゴノリのアルカリ無処理粘質物の赤外線吸収スペクトルにおいて 1540 cm⁻¹ にアミド II 吸収帯を認め, アルカリ処理オゴノリの寒天ではこれが消失したと報告した。しかし日本産オゴノリのアルカリ無処理粘質物では第 29 図のようにそのような吸収帯はみられず, アルカリ処理によるスペクトルの変化も認められなかった。

4.3.3 要 約

南アフリカ連邦産 (I), アルゼンチン産 (II), チリー産 (III) および日本産 (IV) のオゴノリの粘質物あるいは寒天のゲル化力の差異について検討し, つぎの結果を得た。

1. I および II では AG が AP より著しく多いのに対し, III および IV では AP が AG より多かった。
2. AG のゲル化力では I および II が III および IV より著しくすぐれていた。
3. 以上のことから, ゲル化力において I および II と III および IV とに差異があるのは, 寒天中の AG, AP の含量比ならびに AG そのもののゲル化力の差異に基づく結論した。

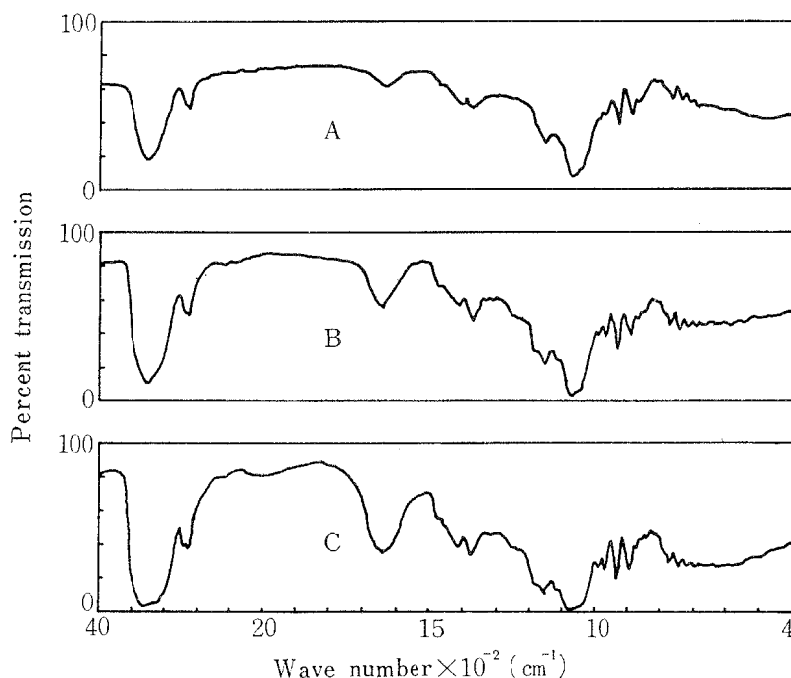


Fig. 29. Infrared absorption spectra of Korean *Gelidium* agar (A), agar of alkali-treated Japanese *Gracilaria* (B) and mucilage of intact Japanese *Gracilaria* (C).

5 総 括

寒天は各種の紅藻類から熱水により抽出される多糖類から成っているが、その組成は均一でなく、それぞれ物性の異なるアガロース (AG) およびアガロペクチン (AP) とよばれる2種の多糖類の混合物である。しかし従来から多数報告されている寒天製造についての研究では、寒天を不均一なものと認めながらも適当な分別手段がみいだされなかったために、AG、APの量および質の見地から考察することは全く行なわれていない。

この研究は、寒天をAGおよびAPに分別しその量的、質的变化をもとにして寒天の製造を検討したものであり、得られた結果を要約して以下に述べる。

1. 本研究を行なうにはまず寒天の適当な分画手段を選ぶことが必要である。そこでジメチルスルホキシドによる分画法を検討した。

1) 粉末状の寒天はジメチルスルホキシドと40°Cに1時間かきまぜることによって2成分に分別された。可溶部は灰分および硫酸基が少なくゲル化能およびゼリー強度が大であり、不溶部は全く相反する性質をもっていたことから、前者はAG、後者はAPであることがわかった。

2) ジメチルスルホキシド法あるいは塩化セチルピリジニウム法で得たAGには顕著な差異がみられず、両者のAGはほとんど同一であるとみなされた。

2. 寒天の物性を考察するにはAGおよびAPの物性を把握することが肝要である。そこでAG、APの二、三の物性を比較検討し、さらに両者を混合したモデル寒天の物性を検討した。

1) AGのゲル化能はAPよりすぐれていた。たとえば韓国産テングサのAG、APのゲル化能はそれぞれ0.14%、0.6%であった。また寒天のゲル化能はAGと同程度であった。

AGゾルの凝固点はAPゾルのそれよりかなり高く、35~40°Cであり、寒天ゾルの凝固点とはほぼ同程

度であった。また AG ゾルの凝固点は濃度とともに高くなった。

AG ゲルの融点は AP ゲルの融点よりかなり高く 83~98°C であったが、寒天ゲルの融点と顕著な差異が認められなかった。また AG ゲルでは融点は濃度とともに高くなったが、1% 以上ではほぼ一定となった。ゼリー強度では AG が最も高く、AP はきわめて低く、寒天は AG と AP の中間であった。また AG のゼリー強度は濃度に比例して高くなった。

2) モデル寒天では AP がまずにしたがいつぎのような物性の変化がみられた。

ゲル化能は減少した。すなわち AP が 0~70% の範囲ではゲル化最小濃度の対数値は AP 量に比例して大きくなった。

凝固点はしだいに低くなり、ゼリー強度は直線的に低下した。しかし AP が 0~70% の範囲では融点の変化がほとんどなくほぼ一定であった。

粘度においては AP は AG より高く約 4 倍の比粘度をもっていたが、モデル寒天は AG と AP の中間であった。

これらの結果から、寒天の物性は AG, AP の含量の比と、AG および AP 自身の物性とに影響されることが明らかとなった。

3. 寒天の物性とくにゼリー強度は製造方法によって影響を受ける。そこで原藻の煮熟条件、トコロテンの脱水方法およびトコロテンの水洗が寒天の収量およびゼリー強度に与える影響を、テングサを試料として検討した。

1) テングサの加圧煮熟工程 (100~120°C, 1~3 時間) において、煮熟が高温、長時間となるにしたがい AG の抽出量は増加し、AP の抽出量は減少した。このことから AP は比較的低温、短時間の煮熟で抽出され、条件が厳しくなるにつれて分解がおこると考えられる。また寒天の AG および AP の含量が煮熟条件により変化し、AG, AP そのもののゼリー強度も変化することが明らかとなった。これらの結果から煮熟条件にともなう寒天のゼリー強度の変化を考察した。

2) トコロテンの圧力脱水によって得た寒天では凍結脱水によって得た寒天より収量が低下した。また AG の含量は増加して AP の含量は減少し、AG, AP そのもののゼリー強度が増大し、したがって寒天のゼリー強度が増大することを明らかにした。また寒天の収量低下はおもに AP の減少に基づくことから、アルカリ処理原藻あるいはアルカリ無処理原藻から寒天を製造する場合、その寒天収量に対する圧力脱水の影響を考察した。

3) トコロテンの水洗によって、寒天の収量は低下しゼリー強度は増大した。このような変化は、水洗によっておもに AP が減少することと、AG, AP そのもののゼリー強度が増大することに起因することを明らかにした。

4. アルカリ処理によるオゴノリのゼリー強度増強の機構を解明するために、オゴノリから得た AG, AP をアルカリ処理してそのゼリー強度の変化を検討し、さらにオゴノリそのものをアルカリ処理して、AG, AP の量的変化ならびにゼリー強度の変化を検討した。またオゴノリ寒天のゲル化力が原藻の産地により異なる原因について検討した。

1) 60~80°C の水酸化ナトリウム溶液で加熱処理した AG, AP ではゼリー強度の増大がみられた。この結果は水酸化ナトリウム処理によって、AG, AP のなかでゼリー強度の低いフラクションが除去されたためと、AG, AP そのもののゼリー強度が増大したためであると推定した。

2) アルカリ処理オゴノリから得た寒天ではアルカリ無処理オゴノリから得たものより AG が多く、AP が少なかった。また AG, AP のゼリー強度の増大が認められた。これらのことから、アルカリ処理によってオゴノリ寒天のゼリー強度が増強するのは寒天のなかの AG の含量比の増加と、AG, AP そのものにおけるゼリー強度の増大とに起因することを明らかにした。

3) アフリカ産およびアルゼンチン産オゴノリの寒天では AG が 80% 以上を占め、チリー産および日本

産オゴノリの粘質物ではAGが40%以下であった。また前者のAGは0.3%以下の濃度で凝固し強固なゲルをつくるのに対し、後者のAGは1.2%以上の濃度でゲル化した。このような結果から、アフリカ産およびアルゼンチン産オゴノリの寒天が高いゲル化力を有し、チリー産および日本産オゴノリの粘質物がはなはだ低いゲル化力しか有しない理由を明らかにした。

文 献

- 1) 柳川鉄之助, 1942: 寒天, 352p.; 東京: 産業図書K.K..
- 2) 野村 豊, 1951: 寒天の歴史地理学的研究, 339p.; 大阪府経済部水産課.
- 3) 荒木長次, 1958: 海藻多糖類. 蛋・核・酵., **3**, 447.
- 4) ARAKI, C., K. ARAI and S. HIRASE, 1967: Studies on the Chemical Constitution of Agar-agar XXIII, Isolation of D-Xylose, 6-O-Methyl-D-galactose, 4-O-Methyl-L-galactose and O-Methylpentose. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 959.
- 5) 新井 清, 1961: 海藻成分の化学的研究 (第6報), イタニグサの寒天質. 日化., **82**, 771.
- 6) 荒木長次, 1958: 寒天の炭水化物. 実験化学講座, **22**, 469; 東京: 丸善K.K..
- 7) ———, 1937: 寒天の化学的研究 (第3報), テングサ寒天質のアセチル化について. 日化., **58**, 1338.
- 8) ———, 1937: 寒天の化学的研究 (第4報), テングサ寒天質のメチル化について. 日化., **58**, 1351.
- 9) ARAKI, C., 1956: Structure of Agarobiose Constituent of Agar-agar. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **29**, 543.
- 10) 荒木長次, 1937: 寒天の化学的研究 (第2報), テングサ寒天質について. 日化., **58**, 1214.
- 11) HIRASE, S., 1957: Studies on the Chemical Constitution of Agar-agar XIX, Pyruvic Acid as a Constituent of Agar-agar (Part 1, 2, 3). *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **30**, 68, 70, 75.
- 12) 荒木長次, 1944: 寒天の化学的研究 (第13報), その1, テングサ寒天質の部分的加水分解による Agarobiose の分離. 日化., **65**, 533.
- 13) ———, 1944: 寒天の化学的研究 (第13報), その2, Agarobiose の化学構造. 日化., **65**, 627.
- 14) 日本寒天工業組合の資料による.
- 15) 長野県寒天検査研究所, 1967: 長野県寒天検査研究所研究報告, 第3号.
- 16) たとえば山田信夫, 1967: 寒天原藻テングサ類の施肥に関する研究. 静岡県水試伊豆分場報告, **32**, 1.
- 17) 高橋栄治・白浜 潔, 1932: 寒天の研究 (第2報). 農化., **8**, 664.
- 18) SAMEC, M. and J. ISAJEVIC, 1922: *Kolloidchem. Beiheft.*, **16**, 285. 荒木長次 (1958) から引用.
- 19) 高橋栄治・白浜 潔, 1931: 寒天の研究 (第1報), 農化., **7**, 702.
- 20) ———, 1932: 寒天の研究 (第3報). 農化., **8**, 1259.
- 21) HJERTEN, S., 1961: Agarose as an Anticonvection Agent in Zone Electrophoresis. *Biochim. Biophys. Acta*, **53**, 514. Cited by *Chem. Abst.*, **56**, 9035 G (1961).
- 22) BRISHAMMAR, S., S. HJERTEN and B. V. HOFSTEN, 1961: Immunological Precipitates in Agarose Gel. *Biochim. Biophys. Acta*, **53**, 518. Cited by *Chem. Abst.*, **56**, 9035 H (1961).
- 23) GHETIE, V. and D. MOTET-GRIGORAS, 1962: Electrophoresis and the Imnodiffusion of Proteins in Agarose Gel. *Studii Cercetari Biochim.*, **5**, 409. Cited by *Chem. Abst.*, **58**, 7124 C (1963).
- 24) HJERTEN, S., 1962: Chromatographic Separation according to Size of Macromolecules and Cell Particles on Columns of Agarose Suspensions. *Arch. Biochim. Biophys.*, **99**, 466. Cited

- by *Chem. Abst.*, **58**, 5970 C (1963).
- 25) たとえば神原 周・藤原鎮男編, 1965: 高分子分析ハンドブック, 1093p.; 東京: 朝倉書店.
 - 26) HJERTEN, S., 1962: A New Method for Preparation of Agarose for Gel Electrophoresis. *Biochim. Biophys. Acta*, **62**, 445.
 - 27) SCOTT, J. E., 1963: Aliphatic Ammonium Salt in the Assay of Acidic Polysaccharides from Tissues. *Methods of Biochemical Analysis*, **8**, 146; New York: Interscience Publishers Inc..
 - 28) GHETIE, V., D. MOTET and C. DRAGOMIRESCU, 1965: Rapid Method for the Preparation of Agarose. *Studii Cercetari Biochim.*, **8**, 337. Cited by *Chem. Abst.*, **64**, 3815 F (1966).
 - 29) BLETHEN, J., 1966: Method for the Separation of Agaropectin from Agarose. U. S. Pat., 3,281,409. Cited by *Chem. Abst.*, **66**, 12115T (1967).
 - 30) RUSSEL, B., 1963: A Simplified Method for Preparing Agarose. *S. African J. Lab. Clin. Med.*, **9**, 139. Cited by *Chem. Abst.*, **65**, 904 G (1966).
 - 31) RUSSEL, B., T. H. MEAD and A. POLSON, 1964: Method of Preparing Agarose. *Biochim. Biophys. Acta*, **86**, 169.
 - 32) POLSON, A., 1965: Fractionation of Mixtures of Agarose and Agaropectin. Brit. Pat., 1,006,259. Cited by *Chem. Abst.*, **63**, 18644 A (1965).
 - 33) ———, 1965: Fractionation of Mixtures of Agarose and Agaropectin. Brit. Pat., 1,023,179. Cited by *Chem. Abst.*, **65**, 5865 A (1966).
 - 34) HEGENAUER, J. C. and G. W. NACE, 1965: An Improved Method for Preparing Agarose. *Biochim. Biophys. Acta*, **111**, 334.
 - 35) 平瀬 進・荒木長次, 1962: 日本化学会15年会講演要旨集, 176.
 - 36) 勝浦嘉久次・布施恒明・狩野和夫, 1965: 寒天より分離したアガロースおよびアガロペクチンの二, 三の物性, 工化, **68**, 205.
 - 37) 化学工業時報社, 1966: 化学工業時報, 昭和41年2月15日号.
 - 38) 田川昭治, 1966: ジメチルスルホキシドによる寒天のアガロースとアガロペクチンの分離. 本報告, **14**, 9.
 - 39) 柳川鉄之助, 1952: 紅藻粘質物の凝固性について, 日水誌, **17**, 305.
 - 40) MERCK & CO. Inc., 1960: MERCK INDEX, 7th ed..
 - 41) MORI, T., 1953: Seaweed Polysaccharides. *Advances in Carbohydrate Chem.*, **8**, 313; New York: Academic Press Inc., Publishers.
 - 42) 柳川鉄之助・西田義郎, 1930: 寒天に関する研究 (第2報), 寒天質の試験法 (その1). 大工誌, **11** (14), 1.
 - 43) WOOD, E. J. F., 1946: *Council for Sci. & Res. Bull.* (Australia), No. 203. 谷井 潔 (1959) から引用.
 - 44) 谷井 潔, 1959: 寒天に関する研究 (続報). 東北水産研., No. 15, 67.
 - 45) 中浜信子, 1966: 寒天ゲルの凝固温度と透明度. 家政誌, **17**, 203.
 - 46) 谷井 潔, 1957: 寒天に関する研究. 東北水産研., No. 9, 1.
 - 47) FERRY, J. D., 1948: Protein Gels. *Advances in Protein Chem.*, **4**, 1; New York: Academic Press Inc., Publishers.
 - 48) ELDRIDGE, J. E. and J. D. FERRY, 1954: Studies of the Cross-linking Process in Gelation Gels-III, Dependence of Melting Point on Concentration and Molecular Weight. *J. Phys. Chem.*, **58**, 992.
 - 49) 田川昭治・小島良夫・山田芳生・香野 実, 1960: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究—V, イタニ寒天の性質について. 本報告, **10**, 43.
 - 50) TSUCHIYA, Y. and K. C. HONG, 1965: Agarose and Agaropectin in Gelidium and Gracilaria Agar. *Tohoku J. Agr. Research*, **16**, 141.

- 51) 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎, 1956: 紅藻類粘質物の研究 (第7報), 紅藻類粘質物の電解基組成とゼリー形成能の関係. 工化., **59**, 1067.
- 52) 洪 甲春・土屋靖彦, 1967: NaOH 処理によるオゴノリ寒天の Jelly 強度の強化に関する糖化学的考察. 昭和42年度日本水産学会年会講演要旨.
- 53) 荒木長次, 1937: 寒天の化学的研究 (第1報), 寒天製造中における化学変化について. 日化., **58**, 1085.
- 54) 林 金雄・原田典宣, 1959: 岐阜県における寒天製造に関する化学的研究 (第13報), 原藻の寒天質について(3). 岐阜大農報., **11**, 112.
- 55) 田川昭治・小島良夫, 1966: 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. 本報告, **14**, 157.
- 56) 今井貞二, 1920: 特許 No. 35,731.
- 57) 服部良一, 1948: 特許 No. 202,207.
- 58) 井出正文, 1950: 特許 No. 185,638.
- 59) OKADA, I., I. OSAKABE, Y. KURATOMI and T. KIKUCHI, 1952: Dehydration of the Agar-agar Gel (Part 3), Dehydration by the Pressure. *J. Tokyo Univ. Fish.*, **39**, 15.
- 60) 小島良夫, 1953: 寒天ゲルの脱水に関する研究 (第2報), 加圧脱水による成分の分布ならびにその機構について. 昭和28年度日本水産学会秋季大会講演要旨.
- 61) 林 金雄・永田幸雄・横山甫直・原田典宣, 1962: 岐阜県における寒天製造に関する化学的研究 (第17報), 加圧脱水による寒天製造について (I). 岐阜大農報., **16**, 132.
- 62) 岐阜県農務部農産園芸課, 1964: 圧力脱水による寒天製造に関する研究 (第2報, 第3報). 岐阜県寒天研究室における研究結果報告書, 第10部, 6, 11.
- 63) OKADA, I., I. OSAKABE, Y. KURATOMI and T. KIKUCHI, 1951: Dehydration of the Agar-agar Gel (Part 1), Dehydration by the "Bentonite". *J. Tokyo Univ. Fish.*, **38**, 197.
- 64) —————, 1952: Dehydration of the Agar-agar Gel (Part 2), Dehydration by the "Ton Platte"., *J. Tokyo Univ. Fish.*, **39**, 291.
- 65) 渡辺定方, 1958: 植物体中の非金属元素の迅速定量法. 分化., **7**, 771.
- 66) 阿武喜美子・瀬野信子, 1957: 糖類の分離, 分析. 実験化学講座, **23**, 417; 東京: 丸善 K.K..
- 67) 小島良夫, 1955: 海藻の利用に関する化学的研究. 174p.
- 68) 林 金雄・野中 清, 1962: 細寒天の褐変現象について. 農化., **36**, 688.
- 69) 田川昭治・小島良夫・香野 実, 1960: イタニグサより寒天の新製造法に関する研究—IV, イタニグサおよびイタニ寒天の成分について. 本報告, **10**, 35.
- 70) 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎・岡野利昌, 1962: 紅藻粘質物に対するγ線の影響. 工化., **65**, 1076.
- 71) 布施恒明・勝浦嘉久次, 1967: ヨウ化ナトリウムによって分離したアガロース・アガロペクチンの溶液物性. 工化., **70**, 116.
- 72) 柳川鉄之助, 1963: 紅藻類粘質物 (V), 寒天質のアルカリによる影響. 大工試., **17** (6), 1.
- 73) 岡崎彰夫, 1952: 化学寒天工業の歴史を顧りみる (I). 寒天時報, 第12号, 8.
- 74) 伊藤義一, 1947: オゴノリに対する苛性溶液の影響. 寒天試験研究報告書, 35.
- 75) 松原良輔・黒田久仁男・徳沢 信, 1952: オゴノリ寒天に関する研究 (I). 北水試月報, **9** (11), 11.
- 76) —————, 1953: オゴノリ寒天に関する研究 (II). 北水試月報, **10** (3), 45.
- 77) 松原良輔・黒田久仁男, 1953: オゴノリ寒天に関する研究 (III). 北水試月報, **10** (9), 14.
- 78) 舟木好右衛門・小島良夫, 1951: オゴノリより寒天の製造に関する研究 (第1報). 日水誌., **16**, 401.
- 79) 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 (第2報). 日水誌., **16**, 405.

- 80) 柳川鉄之助, 1933: 海藻寒天質の性状および成分. 大工試, **14** (5), 1.
- 81) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫, 1961: アフリカ産オゴノリよりの寒天について. 本報台, **11**, 17.

Chemical Studies on Manufacture of Agar-agar

By

Shoji TAGAWA

Summary

Agar-agar, a gel-forming polysaccharide extracted from certain species of red seaweed, has been revealed by the extensive studies of ARAKI and his associates not to be a chemically homogeneous entity but a mixture of at least two polysaccharide components having different properties. One of the constituent polysaccharides, agarose, has been found to be the repetitive unit being composed of 3,6-anhydro-L-galactose and D-galactose. ARAKI has also shown that the sulfate and carboxyl groups of native agar are accumulated in another polysaccharide having the same back bone as agarose, for which he has proposed the name, agarpectin. And the gelling ability, the most characteristic property of agar, has been also found to be attributable to the former.

The fractionation of acetylated agar with chloroform reported by ARAKI has been the only known method until recently, but in the last decade some less complicated methods were developed by other investigators.

Because of the technical difficulty of the fractionation of agar, numerous earlier investigations on agar manufacturing treated agar merely as a homogeneous compound, although some experimental data showed the chemical heterogeneity of agar.

The present study was undertaken by using dimethylsulfoxide in the fractionation of agar to obtain some information about the behavior of agarose and agarpectin, and about the concomitant change in jelly strength in the process of manufacturing it.

The results obtained are summarized as follows.

(1) A fractionation method by which the amount of agarose and agarpectin can be obtainable quantitatively must be employed to investigate the manufacture of agar on the basis of the change in amount of agarose and agarpectin. Fractionation with dimethylsulfoxide was therefore studied, and agaroses fractionated by this way and the cetylpyridinium chloride method were compared in their property.

(1.1) Fractionation with dimethylsulfoxide was found to give sufficient results for the experiment. When agar in powdered form was heated with the reagent at 40°C for one hour under continuous stirring, it separated into two fractions, soluble and insoluble, in the reagent. The soluble fraction had a higher jelly strength and a higher gelling power, and smaller contents of sulfate group and ash than the insoluble fraction. Since these properties agreed with those reports previously issued on agarose and agarpectin, the fraction soluble in dimethylsulfoxide is regarded as

agarose, and the insoluble one, as agarpectin.

(1·2) As little difference was observed in characteristics between agaroses fractionated from the agar with dimethylsulfoxide and with cetylpyridinium chloride, agaroses obtained by these two methods are considered to be approximately identical.

(2) The properties of agarose and agarpectin which are the constituent polysaccharide of agar must be understood in order to understand the properties of agar. For this, agarose was compared with agarpectin in make-up, and the influence of agarpectin on the make-up of agar was investigated.

(2·1) Agarose surpassed agarpectin in gelling power. The minimum concentration required for gelation of a sol was 0.14% for agarose and 0.6% for agarpectin fractionated from Korean *Gelidium* agar. Agar showed either the same magnitude of gelling power with that of agarose or a little smaller one than the latter. The setting point of agarose sol was considerably higher than that of agarpectin but approximately identical to that of agar at the same concentration. And, the setting point of agarose sol rose with increasing concentration. The melting point of agarose gel was higher than that of agarpectin but nearly identical to that of agar. And the melting point of agarose gel rose with its concentration, although it rose to a smaller extent than did the setting point at concentrations of more than 1%. Agarose had a much higher jelly strength than agarpectin, and agar was between them when the same concentration was used. The jelly strength of agarose was closely proportional to the concentration in the range from 0.4 to 1.9%.

(2·2) The following changes occurred in the properties of artificial agar in which varying amount of agarpectin were mixed with agarose. (a) The gelling power decreased as the amount of agarpectin mixed increased: the logarithm of the minimum concentration required for gelation increased linearly with increasing agarpectin within the agarpectin limit of 0 to 70%, but it increased remarkably when the amount of agarpectin increased beyond this limit. (b) The setting point fell gradually and the jelly strength decreased linearly as the agarpectin mixed in increased. (c) The melting point of artificial agar containing agarpectin less than 70% was approximately the same regardless of the amount of agarpectin contained, but it fell lower when the amount of agarpectin exceeded this limit. (d) The specific viscosity of agarose was about one fourth of that of agarpectin in an aqueous solution having the same concentration of each, and increased as agarpectin was added.

These results show that the properties of agar vary depending upon both the ratio of agarpectin to agarose contained in it, and the properties of the compounds.

(3) It is well known among producers and investigators of agar that the jelly strength and yield of agar vary with the method of preparing it. But it is not evident which fraction (agarose or agarpectin) is more effected by the method of preparing agar. The changes in jelly strength and yield of agarose and agarpectin fractionated from agar which were prepared by different processes were therefore examined to clarify the above problem.

(3.1) The amount of agarose extracted increased and that of agaropectin decreased as temperature and time increased when *Gelidium* was heated with water under pressure at temperatures varying from 100~120°C for 1~3 hours. Since the apparent amount of extractives, i.e. agarose and agaropectin, is regarded as being the remainder after subtracting the amount decomposed in heating from the real extracted amount, the preceding statement shows that the majority of agaropectin is extracted at relatively low temperature in a short period of time, and the partial decomposition of agaropectin becomes dominant upon further heating. The jelly strength of agarose was the highest after 2 hours' heating of the seaweed, second highest after 1 hour's heating, and lowest after 3 hours' heating with the exception of when it was heated at 120°C. Upon heating at 120°C, 1 hour's heating gave the highest value in jelly strength of agarose, and further heating brought it to a lower value. The jelly strength of agaropectin, however, decreased gradually regardless of the heating temperature as the heating time of the seaweed increased.

The above facts seem to show why the jelly strength of agar varies with the manner of extracting it.

(3.2) The pressure dehydration of "Tokoroten" yielded a smaller amount of agar than the freeze dehydration. Since the decrease in amount of agar was ascertained as being due mainly to the decrease in the amount of agaropectin, it was felt that the decrease in the yield of agar caused by pressure dehydration will vary depending upon the kind of seaweed employed as raw material.

A larger amount of agarose and a smaller amount of agaropectin were contained in agar prepared by pressure dehydration (APD) than in agar prepared by freeze dehydration (AFD). Moreover, agarose and agaropectin from APD were both higher in jelly strength than those of AFD. These results show evidently why pressure dehydration yields a higher jelly strength than freeze dehydration.

(3.3) Upon steeping "Tokoroten", the yield of agar decreased and its jelly strength increased. These results were seen to be attributable to (a) the decrease in amount of agaropectin and (b) the increase in jelly strength of both agarose and agaropectin.

(4) *Gracilaria* agar has been shown by KOJIMA and other workers to increase its jelly strength through alkali treatment of the seaweed used, and *Gracilaria verrucosa* is now considered to be one of the most valuable raw materials in the Japanese agar industry. Literature explaining the mechanism of alkali treatment by which the jelly strength of agar increases is lacking, and it is therefore uncertain which fraction of agar is responsible for the change in gelling properties effected by the alkali treatment.

In order to obtain information on the effect of the alkali treatment on the two polysaccharide fractions of agar, the change in jelly strength of agarose and agaropectin separated from the mucilage of intact *Gracilaria* was studied by treating them independently with sodium hydroxide solution. In addition, investigation was also made into whether or not the same change occurs when the seaweed of *Gracilaria* is

treated in a similar manner and why the jelly strength of *Gracilaria* agar greatly differs depending on the harvest place of the seaweed.

(4.1) The jelly strength of agarose and agaropectin increased when they were treated independently with dilute sodium hydroxide solution at 80 or 90°C for 1 to 3 hours. Based on some experimental data, the above finding is assumed to be due to the facts that (a) the jelly strength increases in both agarose and agaropectin after the removal of each fraction having a lower jelly strength, and that (b) it also increased in each fraction of agarose and agaropectin which remained after the treatment.

(4.2) Agar from alkali-treated *Gracilaria* contained a larger amount of agarose and a smaller amount of agaropectin than that of the non-alkali-treated one. And the jelly strength was higher in agarose and agaropectin of the former than in those of the latter. These results explain sufficiently why the jelly strength of *Gracilaria* agar becomes higher through alkali treatment of the seaweed.

(4.3) The contents of agarose and agaropectin in *Gracilaria* agar varied widely with different harvest places of the seaweed. The agar of South African and Argentine *Gracilaria* contained agarose to the proportion of more than 80% of its weight, whereas there was less than 40% of the compound in the mucilage of Chilian and Japanese *Gracilaria*. And the agarose of the former two was high in gelling power and jelly strength but that of the latter was very low. These differences in quantity and quality of agarose are the reason why the former has a high gelling power but the latter, very low one.