

種々のオゴノリ寒天のアガロース およびアガロペクチンについて*

田川昭治・小島良夫

On Agarose and Agaropectin in Agar prepared from *Gracilaria*
harvested in Different Places

By

Shōji TAGAWA and Yoshio KOJIMA

This paper deals with the contents of agarose (AG) and agaropectin (AP) in several kinds of agar prepared from *Gracilaria* harvested in the different places (Table 1), and with their sulfuric group contents and gelling powers.

Powdered agar was separated into two polysaccharides, AG and AP, by using dimethylsulfoxide (Fig. 1).

Agar prepared from African (I) and Argentine (II) *Gracilaria* were considerably higher in AG content, whereas agar of Chilean (III) and Japanese (IV) *Gracilaria* were low in it. But AG content in agar of the same *Gracilaria* depended on the methods of preparing agar (Fig. 2).

Both AG of I and II had a low sulfuric group content and a high gelling power. On the contrary, in III and IV sulfuric group content was as high in AG as in AP, and gelling power was poor in both of them (Table 2).

Agar prepared from alkali-treated seaweeds contained a larger amount of AG and a smaller amount of AP than those from non-alkali-treated materials. And both AG and AP had a lower sulfuric group content in agar of alkali-treated seaweeds than in those of non-alkali-treated ones, and the former had a higher gelling power than the latter (Table 3). These facts suggest that the alkali treatment of *Gracilaria* has two significant effects on increasing gelling power of the mucilage. The first, by this treatment the mucilage becomes rich in AG resulting from the removing of the majority of AP, and the second, both AG and remained AP increase in their gelling powers to the extent of decrease of sulfuric group in them.

* 水産大学校研究業績 第480号, 1966年8月31日受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 480
Received Aug. 31, 1966

* 昭和41年4月, 日本水産学会年会(東京)において発表した。

1. 緒 言

元来、オゴノリの粘質物は凝固力が弱く、アルカリによる前処理¹⁾を施さねば、単一原藻から寒天を製造するのは困難であるとされていた。ところが近年輸入されているオゴノリの中で、アフリカ産²⁾およびアルゼンチン産³⁾のものはその粘質物の凝固力が強く、アルカリ処理を行なわなくても、それらだけから寒天を製造できることがわかった。このように同一種海藻が、生育地の違いによりその粘質物の凝固力を異にする理由については、電解基組成からの観点を除いて、未だほとんど研究が行なわれていないようである。

一方、寒天が不均一多糖質組成であることは古くから指摘され^{4), 5)}, 荒木^{6)~9)}は寒天のアセチル化物をクロロホルムで処理することにより2種の多糖質に分離し、灰分、酸基が少なく凝固力の強いアガロース(以下AGと略記)と、それらが多くて凝固力の弱いアガロペクチン(以下APと略記)を得ている。荒木のこの方法は操作が煩雑で長時間を要し、また操作の途中において電解基の離脱や主鎖の解重合のおそれも考えられる。しかし近年そのおそれが少ないと思われる分離方法がいくつか報告されている^{10)~12)}。

筆者らは先に述べた問題を解明する手がかりをうる目的で、産地の異なるオゴノリから製造した寒天を、先に報告したジメチルスルホキシド法¹³⁾によりAGとAPに分離し、それらの含量ならびに硫酸基、凝固力などを比較検討したので結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2-1 試 料

寒天の製造に用いた原藻は第1表に示すようにアフリカ産(I)、アルゼンチン産(II)、チリー産(III)および日本産(IV)のオゴノリである。以下I~IVのローマ数字によりこれらを表わす。これらを充分水洗

Table 1. General properties of *Gracilaria* used in the present experiment.

The values in parentheses are those on agar prepared from alkali-treated seaweeds. 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)
		Seaweeds	Agar	
Africa ²⁾	++	1.72	0.88	740—840
Argentina ³⁾	+	1.88	2.66	250—400
Chile ¹⁶⁾	—	6.80	(1.64)	(670—800)
Japan ¹⁾	—	7.87	(1.54)	(500—700)

日乾しそれぞれ下記の方法により寒天を得、粉碎した後32~48メッシュのものを試料とした。

試料A: オゴノリを水とともに還流下、直火で7時間加熱して粘質物を抽出し、以下常法にしたがい凍結脱水法により得た寒天。ただしIIIおよびIVの抽出液はゲル化せず、そのため凍結法が適用できなかったので減圧濃縮した後、アセトンにより沈でんさせて寒天を得た。

試料B: オゴノリを水とともにオートクレーブにより115°C (I)あるいは110°C (II)に3時間加熱して粘質物を抽出し、以下試料Aと同様にして得た寒天。

試料C: アルカリ処理オゴノリから製造した寒天、IV-C以外は市販品であるがI-Cはおそらく原藻のアルカリ処理を行っていないものと思われる。

2-2 AG および AP の分離

先に報告した結果¹³⁾に基づいて、第1図に示す方法により行なった。すなわち寒天(2g)をジメチル

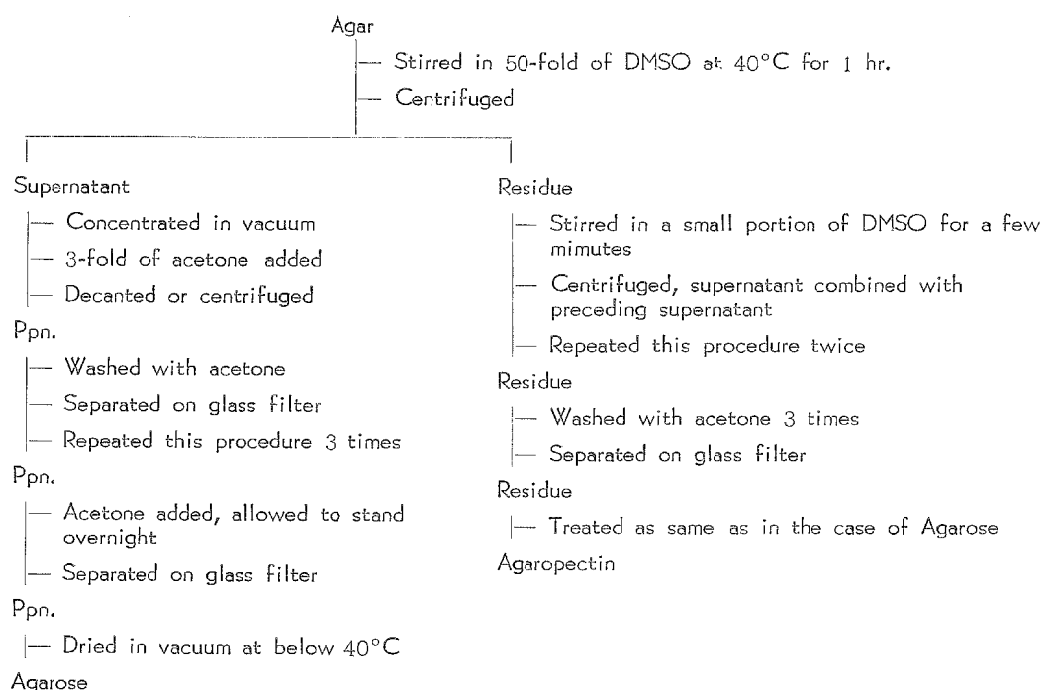


Fig. 1. A scheme for the separation of agar into agarose and agarpectin. DMSO is used as the abbreviation for dimethylsulfoxide.

スルホキシド(100g, 市販品を水酸化カリウムで脱水後, 5~10 mmHgで減圧蒸留したもの)と40°Cに1時間かきまぜ, 遠心分離(13,000G, 30分)して上澄液と不溶部に分ける。不溶部に少量のジメチルスルホキシドを加え, しばらくかきまぜ遠心分離する操作を3回くり返し, 上澄液を全部合わせ, これを減圧下70°C以下で濃縮して当初の液量の1/2~1/3程度とし, ついで溶液をはげしくかきまぜながら3倍量のアセトンを加える。母液の乳濁が著しい場合には, かきまぜを1~2時間続けければほとんど透明な母液にすることができる。析出した沈殿を分離し, できるだけ母液を除き, さらにアセトンによる洗浄を3回くり返す。次にアセトンに浸して一夜放置し, 翌日吸引ろ過後, 減圧下40°C以下で乾燥してAGをうる。一方, 不溶部はAGの場合と同様にアセトンによる洗浄を5回くり返し, APをうる。

2-3 硫酸基および凝固力

- 1) 硫酸基: 試料を3%塩酸で5時間加水分解した後, 硫酸バリウムとして定量し SO_4 として表わした。
- 2) ゲル化能: 前報¹³⁾の方法にしたがった。ただし試料の濃度は0.05%または0.1%間隔とした。
- 3) ゼリー強度: 前報¹³⁾どおりカードメーターM301-A(飯尾電機K.K.)により測定した。

3. 結果および考察

3-1 各種オゴノリ寒天のAGおよびAPの含量

これらのオゴノリ寒天のAGおよびAPの含量は第2図のとおりである。寒天に対する(AG+AP)

の収量は、ほぼ90~98%であったが、中には70~75%のもの(Ⅲ-A, Ⅳ-C)もあり、また数回の実験において一定の値が得られないものもあった。これはAGの収量が、上澄液からAGを沈でんさせる時の濃度、温度などに影響されるためと考えられるが、このような場合でもAPの収量は一定であった。そこで便宜上、寒天重量とAP収量の差をAG含量とみなした。

寒天中のAG含量は、原藻の産地により著しく異なり、ⅠおよびⅡのAでは約80%以上であり、ⅢおよびⅣのAでは、それぞれ約60%および40%以下であった。この結果はAG含量の高い寒天では凝固力

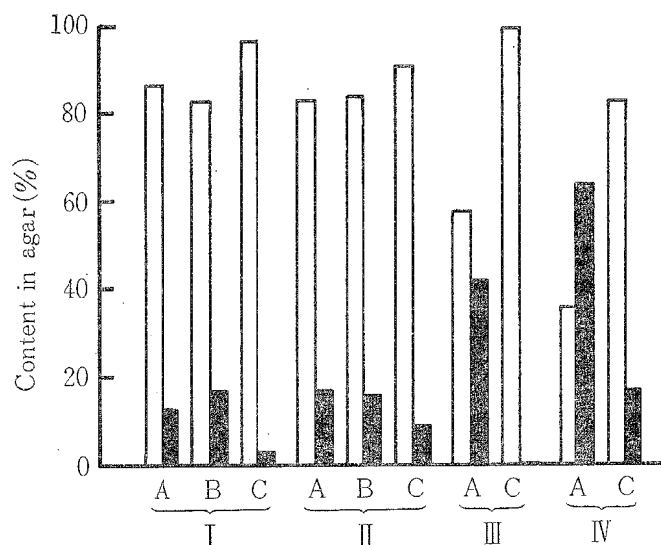


Fig. 2. The contents of agarose and agaropectin in *Gracilaria* agar. □ : AG, ■ : AP

Sample A : agar prepared by boiling the seaweeds in water under reflux at 100°C for 7 hrs.

Sample B : agar prepared by autoclaving the seaweeds for 3 hrs.

Sample C : agar prepared from alkali-treated seaweeds. I-C is seemed to be prepared from intact seaweeds. These are commercial products except IV-C which is prepared in the laboratory.

In this figure and following tables, AG and AP are used as the abbreviation for agarose and agaropectin, and African, Argentine, Chilean and Japanese *Gracilaria* are indicated by Roman numerals I to IV, respectively. The amount of AG was assumed to be the difference between the amount of AP and that of agar, since AP had a better yield constancy than AG.

が強く、一方その低いものでは凝固力が弱いことを示すものであり、また寒天の凝固力に対するAPの影響が著しい9), 13), 14)ことが考えられる。したがってⅢおよびⅣからは凝固力の強い寒天が得られにくいのであろう。また同一産地のオゴノリでも製造法の違い(たとえばアルカリによる前処理を行なうなど)により、得られる寒天のAG含量が著しく異なってくる。この点については後述する。

3-2 AGおよびAPの硫酸基および凝固力

試料Aならびにそれから分離したAGおよびAPの硫酸基、ゼリー強度ならびにゲル化能は第2表のと

おりである。

硫酸基は I-A および II-A の AG では少なく、AP では多く、そして寒天では両者の中間の値であ

Table 2. The contents of AG and AP in agar, and their some properties.

All samples were prepared from intact seaweeds, and freeze dehydration method was applied for I-A and II-A, but precipitation method by acetone for III-A and IV-A. The jelly strength was measured on Curd meter M-301A (IIO Electric Co.).

Sample	Content in agar (%)		SO ₄ (%)			Jelly strength (1%, 20°C, g/25 mm ²)			Min. concn. for gelling (%)		
	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP
I-A	83	17	1.28	0.52	4.84	166	184	47	0.25	0.25	0.60
II-A	87	13	1.65	1.01	6.05	80	99	13	0.30	0.30	—
III-A	58	42	7.58	7.28	8.61	—*	2	—*	1.2	—	1.5
IV-A	36	64	12.75	13.41	12.43	—*	3	—*	1.3	1.2	1.7

* : not form gel

った。これに対し III-A および IV-A における AG, AP ならびに寒天ではほとんど同量で I-A, および II-A のものよりかなり多かった。また凝固力についても I-A, II-A ならびに III-A, IV-A の間に著しい違いが見られた。すなわち I-A ならびに II-A の AG は AP に比べゼリー強度がかなり高く、寒天は両者の中間の値であったが、III-A および IV-A の寒天ならびに AP の 1% ゼルはほとんど凝固せず、また AG のゼリー強度も著しく低かった。一般に AG は酸基をほとんど含まずゲル化能に富むものといわれている。しかし、このように多量の硫酸基を含み、またそのゲル化能も著しく弱いものもあるようである。これらの結果から、オゴノリ寒天の凝固力が原藻の産地により著しく異なるのは、前に述べたようにその AG 含量の多少によるばかりでなく、AG の硫酸基含量やその凝固力などの質的な差異にも起因すると考えられる。

3-3 アルカリ処理原藻から得た寒天、AG ならびに AP の硫酸基および凝固力

第 2 図および第 3 表に示すように、アルカリ処理原藻から製造した寒天 (II-C, III-C および IV-C)

Table 3. Influence of alkali treatment of raw seaweeds on the properties of agar obtained.

Sample (A) was prepared from intact seaweeds and (C), from alkali-treated seaweeds.

The jelly strength was measured on Curd meter M-301A (IIO Electric Co.).

Sample	Content in agar (%)		SO ₄ (%)			Jelly strength (1%, 20°C, g/25 mm ²)			Min. concn. for gelling (%)		
	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP	Agar	AG	AP
II-A	87	13	1.65	1.01	6.05	80	99	13	0.30	0.30	—
II-C	97	3	0.68	0.40	—	181	218	—	0.30	0.30	—
III-A	58	42	7.58	7.28	8.61	—*	2	—*	1.2	—	1.5
III-C	nearly 100	trace	0.39	0.39	—	212	232	—	0.25	0.25	—
IV-A	36	64	12.75	13.41	12.43	—*	3	—*	1.3	1.2	1.7
IV-C	83	17	2.27	1.24	6.33	114	173	14	0.30	0.25	—

* : not form gel

は、無処理の原藻から得た A に比べ、いずれも AP が減少し AG は増加した。特に III-C は 2 g の寒天

から数 mg の AP が得られたすぎなかった。このような事実は他にも報告されており¹³⁾、土屋ら¹⁵⁾はアルカリ処理したチリー産オゴノリから得た寒天を、荒木の方法⁸⁾により分別し、そのアセチル化 AP を約 4% と報告している。これはアルカリにより AP が除去された結果と考えられる。また II-C, III-C および IV-C の寒天、それらの AG ならびに AP などとともに、A のそれらに比べ硫酸基の減少、凝固力の増強が見られた。特に III ならびに IV についてこの傾向が著しく、A においては凝固力が著しく弱かったものが、アルカリ処理原藻から得た C では、I に匹敵するほどの凝固力を示した。

以上のことから、オゴノリのアルカリ処理において、その寒天のゼリー強度が増強するのは、アルカリにより AP の大部分が除去される結果 AG の相対含量が増加する¹⁵⁾ことのほかに、さらに AG および残存する AP の硫酸基の離脱がおこることなどによるためと考えられる。この問題については別の機会にさらに詳細な検討を行ないたい。

4. 要 約

種々のオゴノリ寒天をジメチルスルホキシド法によりアガロース (AG) とアガロペクチン (AP) に分離し、それらの含量、硫酸基および凝固力を比較検討し、次の結果を得た。

1. 寒天の AG 含量は原藻の産地により著しい差があり、凝固力の強いアフリカ産 (I) およびアルゼンチン産 (II) オゴノリの寒天に多く、凝固力の弱いチリー産 (III) および日本産 (IV) オゴノリの寒天には少ない (第2図)。
2. I および II の AG は AP に比べ硫酸基が少なく凝固力は強いが、III および IV の AG はそれらの点について AP とほとんど差がない (第2表)。このことからオゴノリ寒天の凝固力の差異は、AG および AP の量的ならびに質的な違いに基づくと考えられる。
3. アルカリ処理原藻から得た寒天は、無処理原藻からのものに比べ AG が多く、また AG, AP とともに硫酸基の離脱ならびに凝固力の増強が見られる (第3表)。このことは、オゴノリ粘質物中の AG および AP がアルカリにより量的ならびに質的な変化を受けるためと考えられる。

文 献

- 1) 小島良夫・舟木好右衛門, 1952: 日水産, **16**, 401.
- 2) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫, 1961: 本報告, **11**, 71.
- 3) 田川昭治・小島良夫, 1966: 本報告, **14**, 157.
- 4) SAMEC M. and V. ISAJEVIC, 1922: *Kolloidchem. Beih.*, **16**, 285.
- 5) 高橋栄治・白浜 潔, 1932: 農化, **8**, 659.
- 6) 荒木長次, 1937: 日化, **58**, 1338.
- 7) 荒木長次, 1937: 日化, **58**, 1351.
- 8) 荒木長次, 1958: 実験化学講座 (丸善), **22**, 469.
- 9) 荒木長次, 1958: 蛋核醇, **3**, 447.
- 10) 平瀬 進・荒木長次, 1962: 日化15年会講演集, p. 176.
- 11) RUSSEL B., T. H. MEAD and A. POLSON, 1964: *Biochim. Biophys. Acta*, **86**, 169.
- 12) HEGENAUER J. C. and G. W. NACE, 1966: *C. A.*, **64**, 6401.
- 13) 田川昭治, 1966: 本報告, **14**, 165.
- 14) 勝浦嘉久次・布施恒明・狩野和夫, 1965: 工化, **68**, 205.
- 15) TSUCHIYA Y. and K. HONG, 1965: *Tohoku J. Agr. Res.*, **16**, 141.
- 16) 田川昭治・緒方俊郎・小島良夫, 1963: 本報告, **13**, 13.