

外国産原藻より寒天製造の化学的研究—Ⅱ.*

チリー産オゴノリ *Gracilaria verrucosa*
よりの寒天について

田川 昭治・緒方 俊郎・小島 良夫

Chemical Studies on Agar Preparation from Imported Agar Seaweeds—II.
On the Agar prepared from *Gracilaria verrucosa* collected from Chile

By

Shōji TAGAWA, Toshiro OGATA and Yoshio KOJIMA

The authors have been studying to prepare agar agar from imported agar seaweeds. They already reported on properties of agar prepared from *Gr. verrucosa* collected from Africa¹⁾ and from *Gelidiella acerosa* from Phillipine²⁾. To discuss the manufacturing condition of agar from *Gr. verrucosa* collected from Chile, the present experiments were carried out.

Raw or refined seaweeds were treated with dilute sodium hydroxide solution of different concentrations at 80°C, 85°C. or 90°C; then agar was extracted at various temperatures from materials treated. The crude agar gel was dehydrated by press method; yield, jelly strength and some chemical components were determined.

To treat refined seaweeds by sodium hydroxide solution at 90°C was desirable condition of yielding agar of high jelly strength (Figs. 2, 4, 5 and 7), although this came to get less yield than at 80°C (Figs. 3 and 6). When raw seaweeds were treated at 90°C, the raise in extraction temperature caused an increase in yield but a decrease in jelly strength, so far as the present series of experiments had concerned.

近年日本産寒天原藻の減産，それにとまなう価格の騰貴などの理由により大量の原藻が諸外国から輸入されている。通産省統計によると輸入量は昭和34年頃から激増し，昭和36年には総量約9,000トンで，日本のテングサ類生産量にほぼ匹敵している。このうち韓国，チリー，アルゼンチン，ポルトガルからの輸入量が約80%を占めている。

われわれはこれらの輸入原藻についてその寒天製造条件，化学成分などを調査し，すでにアフリカ産オゴノリ¹⁾* フィリッピン産シマテングサ²⁾については報告した。今回輸入量の約20%を占めるチリー産オゴ

※ 水産大学校研究業績 第403号，1963年7月9日 受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 403
Received July 9, 1963

* 「アフリカ産オゴノリよりの寒天について」を「外国産原藻より寒天製造の化学的研究—Ⅰ」とする。

ノリについて寒天製造条件, および寒天の化学成分などの検討を行なったので報告する。

I 試料および実験方法

I-1 試 料

実験に供した原藻は昭和35年にはじめてチリーから輸入されたオゴノリ *Gr. verrucosa* で, この粗原藻を風乾して用いた。また一部はこれを柔捻しつつ充分水洗して付着している塩分および, 土砂をのぞき風乾して精原藻となし実験に使用したが, その平均歩留り (いわゆる草歩) は約63%であった。

I-2 実 験 方 法

アルカリ処理 : 粗原藻または精原藻を約30倍量または20倍量の1~2%水酸化ナトリウム水溶液とともに80~90°Cで約3時間加熱しアルカリ処理を行なった。水洗した後, 0.01%晒粉水溶液に約20分間浸漬して漂白を行ない再び水洗し, 0.05%塩酸に約20分間浸漬して脱塩素および中和を行なった。これを約18時間水道水中に浸漬して, 水切り風乾してアルカリ処理オゴノリを得た。

アルカリ処理オゴノリより寒天の製造 : 前記のアルカリ処理オゴノリを約50倍量の蒸留水とともに120°C, 125°Cおよび130°Cで3時間加圧煮熟して寒天質を抽出し吸引濾過し, 濾液を一夜放冷凝固させてトコロテンとした。このゼリー強度を測定したのち, 細長く切り圧搾脱水, 乾燥してフィルム状寒天を得た。

寒天のゼリー強度 : 常法にしたがい寒天の1.5%ゾル200mlを300ml容ビーカーに入れて一夜放冷ゲル化させそのゼリー強度を日寒水式ゼリー強度測定器で測定した。

精原藻および寒天の主なる化学成分 : 前報¹⁾記載の方法にしたがいその一般成分および主なる無機成分の分析を行なった。

II 結果および考察

II-1 精原藻をアルカリ処理した後, 加圧抽出による寒天の製造

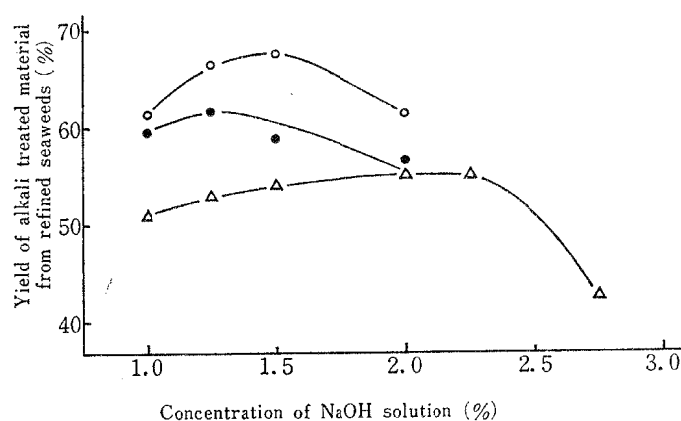


Fig. 1. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the yield of treated matter. ○ : treated for 3 hrs. at 80°C. ● : 85°C. △ : 90°C.

精原藻を前記の方法でアルカリ処理した場合, 第1図に見られるとおりアルカリ処理オゴノリの収率は一般に低温で処理した方が, 良好である。処理液のアルカリ濃度が濃くなるにしたがって処理オゴノリの収率

は低下するのではないかと考えられたが、80°Cおよび、85°Cにおける処理ではアルカリ濃度1.5%付近が、もっとも収率がよく、また90°Cでは約2%付近に収率のピークが見られた。アルカリ濃度が2.7%以上になると急激に収率が低下した。なおアルカリ処理廃液は溶出した粘質物のためにすべて凝固した。

これらのアルカリ処理オゴノリを水とともに120°Cで、3時間煮熟した場合のトコロテンのゼリー強度、寒天の収率および寒天のゼリー強度は第2図、第3図および第4図に示すとおりである。

第2図に見られるとおり80°Cおよび85°Cで、アルカリ処理したものは、処理液のアルカリ濃度が濃くても加圧抽出で得られたトコロテンのゼリー強度は約150 g/cm²以下であるが、一方90°Cでアルカリ処理したものはアルカリ濃度の増加とともにトコロテンのゼリー強度も高くなっている。実際の取扱いでは少なくとも300 g/cm²以上のゼリー強度が必要である。この点からみると90°C以上の温度で、アルカリ処理する必要があると思われる。また寒天の収率(第3図)は、85°Cでアルカリ処理したものが、もっとも低い収率を示した。80°Cで処理したものはアルカリ濃度1.5%までは90°Cで処理したものと同じ位の収率であるが2%においては急激に収率が高くなっている。また寒天のゼリー強度(第4図)はトコロテンのゼリー強度によく似た傾向を示した。80°Cおよび85°Cでアルカリ処理したものはゼリー強度が低く250 g/cm²以下であるが、90°Cで処理したものは処理液のアルカリ濃度の増加とともにゼリー強度も高くなり、最高600 g/cm²以上を示した。

これらの結果から見ると、80°Cおよび85°Cでアルカリ処理したものはアルカリ処理オゴノリの収率は高いが、トコロテンおよび寒天のゼリー強度が低く実用的でない。少なくとも90°Cのアルカリ処理を行なう必要があるように思はれる。

またアルカリ処理オゴノリを水とともに125°Cで3時間煮熟した場合得られたトコロテンのゼリー強度を示せば、第5図のようである。80°Cおよび85°Cで処理したものは、2%のアルカリ濃度においてもトコロテンのゼリー強度は200 g/cm²以下で、120°C抽出

の場合とよく似ている。一方90°Cで処理したものは約500 g/cm²を示し良好であった。またこれらのトコロテンを圧搾脱水して得られた寒天の収率およびゼリー強度はそれぞれ第6図および第7図のようである。寒天の収率は同一アルカリ濃度においてはいずれも処理温度85°C、90°Cおよび80°Cの順に増加し、また

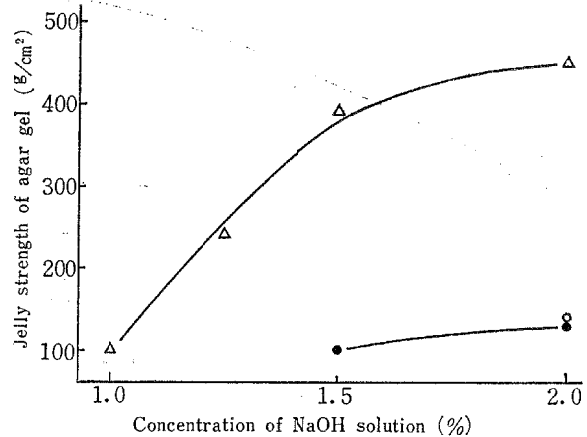


Fig. 2. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the jelly strength of crude agar gel extracted at 120°C for 3 hrs..

Marks are the same as those in Fig. 1.

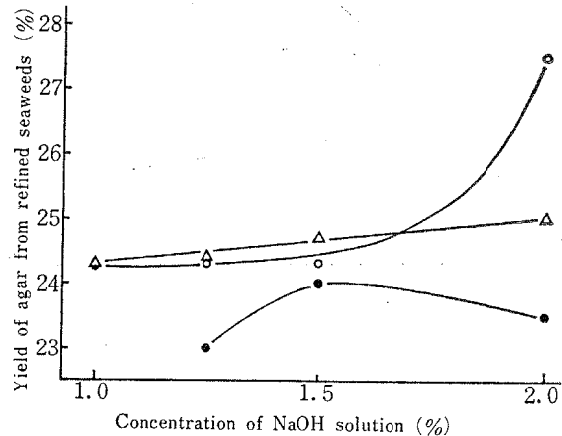


Fig. 3. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on yield of agar prepared by extraction at 120°C for 3 hrs..

Marks are the same as those in Fig. 1.

同一処理温度においてはいずれの場合も 1.5% のアルカリ濃度で最高の寒天収率が得られた。この場合 2% のアルカリ濃度においてはどの処理温度のものも収率が低下しはじめているが、逆に寒天のゼリー強度は最高のものが得られた。これは加圧煮熟の初期に抽出されたゼリー強度の低いフノリ質が時間とともに分解し、

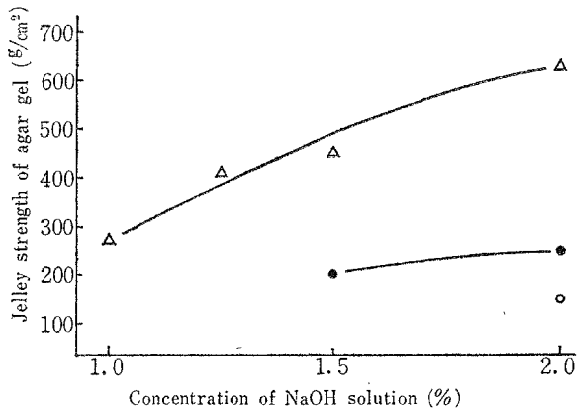


Fig. 4. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the jelly strength of agar prepared by extraction at 120°C for 3 hrs..
Marks are the same as those in Fig. 1.

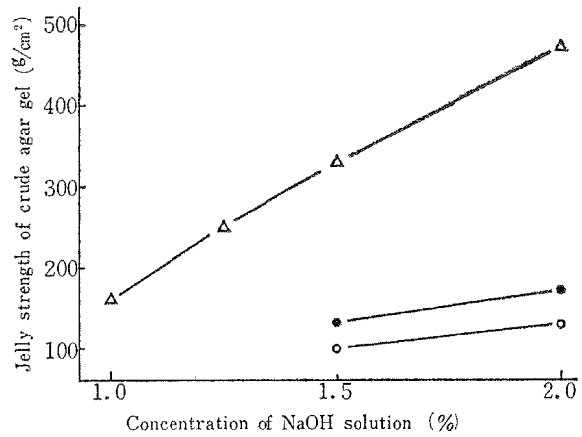


Fig. 5. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the jelly strength of crude agar gel extracted at 120°C for 3 hrs..
Marks are the same as those in Fig. 1.

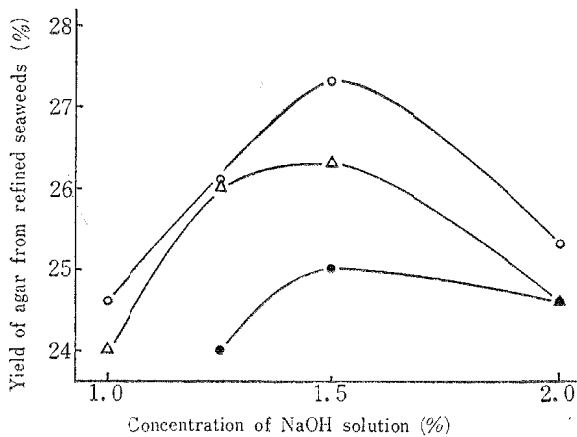


Fig. 6. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the yield of agar prepared by extraction at 125°C for 3 hrs..
Marks are the same as those in Fig. 1.

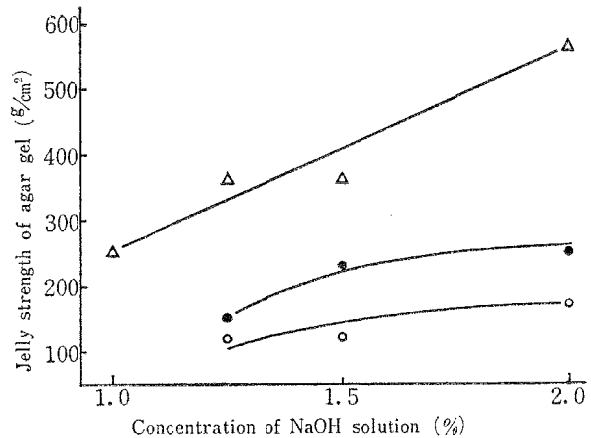


Fig. 7. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of refined seaweeds on the jelly strength of agar prepared by extraction at 120°C for 3 hrs..
Marks are the same as those in Fig. 1.

そのためにゼリー強度の高い寒天質の相対量が増加して、ゼリー強度の高い寒天を得たが、逆にその収率は低下したものと考えられる。120°Cおよび125°Cのどの温度で抽出した場合も、90°Cでアルカリ処理を行なったものだけが良好な結果が得られ、最高収率は精原藻に対しそれぞれ約25%および26%であった。

II-2 粗原藻をアルカリ処理した後、加圧抽出による寒天の製造

II-1の結果からチリー産オゴノリは日本産オゴノリより苛酷な条件で、アルカリ処理を行なわないと良

好な寒天を製造することが出来ないことがわかった。そこで粗原藻を試料にして90°Cで3時間アルカリ処理を行なったが、その結果は第8図に示すとおりである。これは精原藻の場合と異なった結果を示し、1.5%

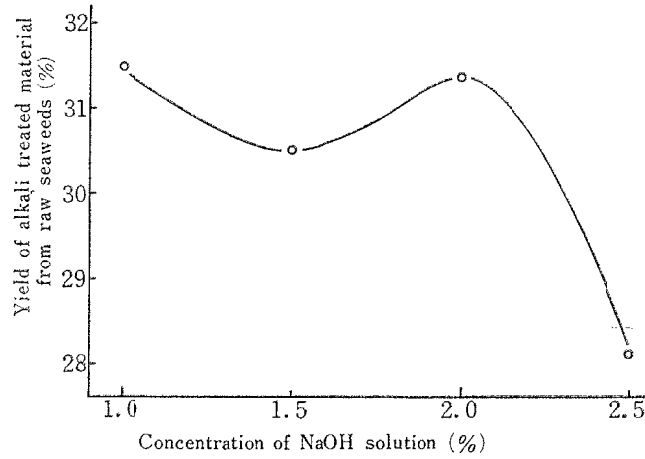


Fig. 8. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of raw seaweeds at 90°C for 3 hrs. on the yield of treated matter.

のアルカリ濃度に処理収率の谷が見られた。(数回の追試を行なったがすべて同じであった。)第10図に見られるようにアルカリ濃度1.5%においてゼリー強度のもっとも高い寒天が得られたことを考えるとこの濃度においてゼリー強度の低い粘質物(いわゆるフノリ質)がもっとも溶出し易いのではないかと思はれる。なお、この場合も精原藻をアルカリ処理した場合と同様に廃液はすべてゲル化した。

このアルカリ処理オゴノリを120°C、125°Cおよび130°Cで3時間加圧煮熟して寒天を製造したがその収率およびゼリー強度は第9図および第10図に示すとおりである。寒天の収率はアルカリ濃度1%でアルカ

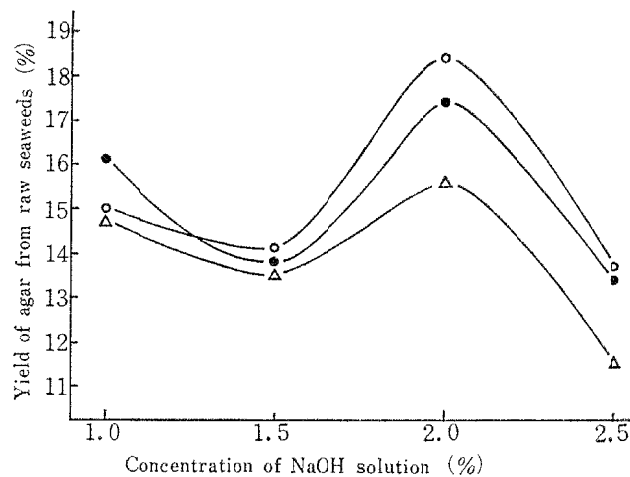


Fig. 9. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of raw seaweeds at 90°C for 3 hrs. on the yield of agar extracted.
 △ : extracted for 3 hrs. at 120°C.
 ● : 125°C.
 ○ : 130°C.

リ処理したもの以外は、同じアルカリ処理濃度のものはすべて煮熟温度が高い程高い収率を得ており、一方

ゼリー強度は逆に低くなっている。また同じ温度で煮熟したものは、アルカリ濃度 1.5% でアルカリ処理したものが他の濃度のものより低い収率を示し、逆にゼリー強度は 670~800 g/cm² で最高を示した。アル

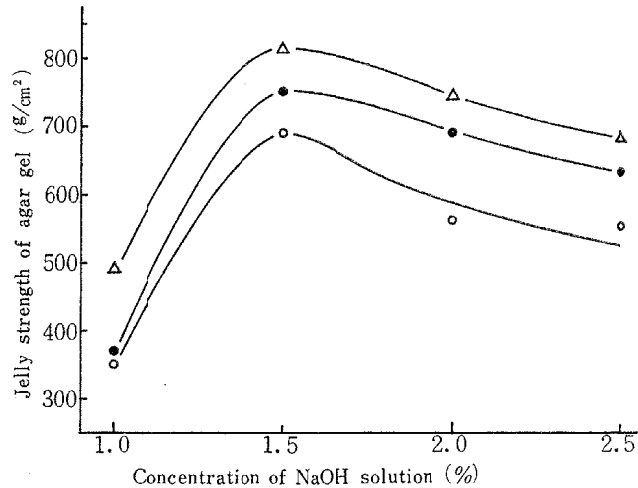


Fig. 10. Effect of concentration of sodium hydroxide solution during alkali treatment of raw seaweeds at 90°C for 3 hrs. on the jelly strength of agar extracted. Marks are the same as those in Fig. 9.

カリ処理オゴノリに対する寒天収率を計算してもやはり同じように 1.5% のアルカリ濃度において寒天収率の谷が見られた。これを考えると、粗原藻に対する寒天収率が 1.5% のアルカリ濃度で低くなったのは、アルカリ処理オゴノリの収率が低いだけばかりでなく、前にも述べたように 1.5% のアルカリ濃度で、いわゆるフノリ質が溶出し易く原藻中の粘質物含量が低下したために収率が低く現われ、一方凝固力の強い寒天質が相対的に増加し、従ってゼリー強度の高い寒天が得られたものと思はれる。

II-3 寒天原藻ならびに寒天の主なる化学成分

チリー産オゴノリ精原藻および寒天の一般成分は第 1 表および第 2 表のとおりである。以下の表においては

Table 1. General composition of refined seaweeds (*Gr. verrucosa*).

Locality	Moisture (%)	Ash (%)	Crude cellulose (%)	Crude protein (%)	Reducing sugar (%)
Chile	16.78	7.01	7.36	20.05	52.44
Africa ¹⁾	17.91	3.00	11.26	21.97	51.75
Hokkaido (Japan)	19.78	5.95	—	10.35	60.50

成分比較の便宜上、日本産¹⁾ならびにアフリカ産¹⁾のオゴノリおよび寒天の分析値をも示した。アフリカ産オゴノリは前報¹⁾のごとくアルカリ処理を行わずにゼリー強度の高い寒天が得られたもので、オゴノリのうちでは特異的な性質をもっていると考えられる原藻である。表に示すようにチリー産オゴノリの粗蛋白含量はアフリカ産オゴノリのそれと同様かなり多く、日本産オゴノリの約 2 倍であったが、他の成分含量は日本産オゴノリと大差は認められない。またチリー産オゴノリ寒天の粗蛋白含量は日本産オゴノリ寒天の 1/2 に

減少している。これは苛酷な条件で、アルカリ処理を行なったためにその減少率が大きいものと思はれる。

Table 2. General composition of agar prepared from *Gr. verrucosa*.

Locality	Moisture (%)	Ash (%)	Crude protein (%)	Reducing sugar (%)
Chile	19.96	1.76	0.24	80.23
Africa ¹⁾	22.45	1.26	2.32	77.38
Hokkaido (Japan)	18.00	1.56	0.50	74.70

精原藻および寒天の主なる無機成分は第3表および第4表に示すとおりである。精原藻中の3価の金属は他の原藻よりかなり多いが、寒天中においては逆に少なくなっている。これも苛酷なアルカリ処理の結果と

Table 3. Inorganic composition of refined seaweeds (*Gr. verrucosa*).

Locality	Ash	SO ₃ in ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Total SO ₃ (%)
Chile	7.01	1.92 (27.5)	1.08 (15.7)	0.60 (8.6)	1.17 (17.9)	0.39 (5.5)	5.66
Africa ¹⁾	3.00	0.59 (21.7)	0.89 (28.9)	0.41 (13.5)	0.56 (20.5)	0.30 (11.2)	1.43
Hokkaido (Japan)	7.42	3.53 (50.0)	2.02 (26.9)	1.07 (13.7)	0.82 (11.8)	0.83 (11.8)	6.56

Note: The values in parentheses are indicated as ash basis.

Table 4. Inorganic composition of agar prepared from *Gr. verrucosa*.

Locality	Ash (%)	SO ₃ in ash (%)	CaO (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Total SO ₃ (%)
Chile	1.76	0.75 (42.7)	0.46 (26.6)	0.16 (8.9)	0.09 (5.5)	0.06 (3.3)	1.37
Africa ¹⁾	1.26	0.51 (38.1)	0.43 (33.9)	0.13 (10.3)	0.07 (5.2)	0.07 (5.5)	0.73
Hokkaido (Japan)	1.55	0.99 (63.8)	0.55 (35.3)	0.18 (11.7)	0.22 (11.4)	0.19 (12.0)	1.28

Note: The values in parentheses are indicated as ash basis.

考えられる。また精原藻灰分中の2価の金属およびシリカは他の原藻より相当少ないようである。

精原藻および寒天中のCaO, MgOおよびhexoseのモル数と、それらと結合していると考えられるSO₃のモル数との比を示すと第5表および第6表のとおりである。これらの成分のモル比の相互関係については従来種々の報告^{3) 4) 5)}がある。それによると一般に凝固力の強いものはhexose/total SO₃の値が大きく、またCaO+MgO/total SO₃の値も1以上を示す。更にCaO/total SO₃ならびにtotal SO₃/SO₃ in ashの値は凝固力の強いもの程1に近づくときれている。表から見るとチリ産オゴノリはアフリカ産オゴノリとは明らかに異なり、日本産オゴノリに近い値である。またtotal SO₃/SO₃ in ashの値が2.95

とかなり大きく、凝固力の弱いエゴノリ、ツルシラモシなどに近い値であるが、これはフノリ質が多量に含まれていることを示している。このことから普通に行なわれているアルカリ処理条件（1%水酸化ナトリ

Table 5. The molar ratio between Ca, Mg, hexose and total SO₃ in refined seaweeds (*Gr. verrucosa*).

Locality	$\frac{r \text{ hexose}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{r \text{ CaO} + r \text{ MgO}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{r \text{ CaO}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{\text{total SO}_3}{\text{SO}_3 \text{ in ash}}$
Chile	2.05	0.49	0.27	2.95
Africa ¹⁾	8.00	1.45	0.89	2.43
Hokkaido (Japan)	2.05	0.76	0.44	1.86

Table 6. The molar ratio between Ca, Mg, hexose and total SO₃ in agar prepared from *Gr. verrucosa*.

Locality	$\frac{r \text{ hexose}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{r \text{ CaO} + r \text{ MgO}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{r \text{ CaO}}{r \text{ total SO}_3}$	$\frac{\text{total SO}_3}{\text{SO}_3 \text{ in ash}}$
Chile	13.07	0.72	0.48	1.83
Africa ¹⁾	23.90	1.20	0.84	1.43
Hokkaido (Japan)	12.95	0.90	0.61	1.29

ウム溶液、80~85°C、3時間)ではゼリー強度の高い寒天は得られにくいことがわかる。しかし高濃度、高温のアルカリ処理によってフノリ質が除去され total SO₃ が減少することにより、かなり凝固力の強い寒天が得られたことを示している。

Ⅲ 総 括

1. チリー産オゴノリを一般に行なわれているアルカリ処理条件（1%水酸化ナトリウム溶液、80~85°C、3時間）でアルカリ処理しても高いゼリー強度を示す寒天は得られなかった。

2. 精原藻を2%水酸化ナトリウム溶液で90°C、3時間アルカリ処理を行ない、120°C~125°Cで3時間加圧煮熟することによりゼリー強度約600 g/cm²の寒天が、精原藻に対し約26%、粗原藻に対し約16.5%の収率で得られた。

3. 粗原藻を精原藻と同じ条件でアルカリ処理を行ない125°C~130°Cで3時間加圧煮熟することによりゼリー強度約600 g/cm²以上を示す寒天が精原藻に対し約27~28.5%、粗原藻に対し約17~18%の収率で得られた。

4. 原藻および寒天の化学分析の結果から、チリー産オゴノリはアフリカ産オゴノリとはその性質が明らかに異なり、凝固力の弱いフノリ質を多く含んでいることがわかった。

終りに試料を提供された日新化成株式会社（沼津市）に深謝する。

文 献

- 1) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫, 1961: 本報告, **11** (1).
- 2) 田川昭治・後藤健一・小島良夫, 1962: 日本水産学会年会において発表
- 3) 柳川鉄之助, 1952: 日水誌, **17** (10).
- 4) 谷井 潔, 1957: 東北水産研, **9**.
- 5) 田川昭治・小島良夫・香野 実, 1960: 本報告, **10** (1).