

南九州産二三紅藻類の寒天原藻としての利用

太田冬雄・田中 剛

On the Utility of Some Red Algae as Agar Source in the Southern Sea of Kyushu

Fuyuo OHTA and Takesi TANAKA

Abstract

The utility, as agar source, of three species of red algae collected from the southern sea of Kyushu, *Gracilaria verrucosa* (HUDS.) PAPENFUSS, *Hypha charoides* LAMOUROUX and *Grateloupia okamura* YAMADA, was investigated with the application of alkali-treatment method.

From *Gracilaria* and *Hypha* pre-heated with alkali, agars having a considerably high gel-strength were prepared in ordinary yields. The frond of *Grateloupia* disintegrated almost completely during pre-heating, the resultant solutions having only weak gelling capacity (Table 1). When *Grateloupia* was pressure-cooked with alkali under certain conditions, agar-product could be prepared from its extract (Figs. 1 and 2).

Sulfate content of agar from the alkali-cooked *Grateloupia* was slightly less than that of dried material (Table 3). This suggests that the effect of alkali-cooking might be brought about by some other factors besides the decrease of sulfate content.

Gelation of the *Grateloupia* extract was enhanced by the presence of some salts (Fig. 3). Admixture of *Grateloupia* to *Gelidium* reduced the gel-strength of agar, leading to an increase of its yield (Table 2).

寒天製造の工業的主原料は、周知の様に、紅藻類海藻のテングサ類及び他の若干の種類である。これら藻類の寒天原藻としての適性には、その粘質物中の結合硫酸基及びカルボキシル基の密度が関係し、特に前者の値が他の藻類よりも低い事に関連するといわれる^{1) 2)}。従って凝固性の低いエゴノリ、オゴノリ等の粘質物でも、その結合硫酸を適当に減少せしめれば寒天質化し得るとされ³⁾、すでにこの原理に基づき、オゴノリよりアルカリ処理法によって寒天を製造する方法が工業的に行なわれている。そしてこの硫酸量の減少は、船木ら⁴⁾によれば、アルカリ処理によって非凝固性の夾雑粘質物が除去されたためであるとされている。

しかし従来の結果を詳細に観察すると、アルカリ処理によって硫酸量が適当にされても、凝固性は殆ど高まらない例がみられ⁵⁾、又同じオゴノリでも産地を異にしたものでは、アルカリ処理によらなくても十分寒天原料としての価値を有するものもあり⁶⁾、更にアルカリ処理による寒天質化が硫酸量の点からは説明し難い例も報告されている⁷⁾。従って、アルカリ処理法が直ちに他の紅藻の寒天原藻としての開発に有効であるとはいいい難く、又この処理による効果を硫酸量の減少のみに帰する事にも問題がある様に思われる。一方寒天の需要は世界的にも年々増加しつつあるが、限られた種類の原藻には当然資源的制約があるから、原藻の開発特に未利用藻類の活用が望まれる。

そこで著者らは、たまたま南九州産オゴノリ外二三の未利用紅藻類を入手したのを機会に、これらの紅藻類がアルカリ処理法の適用によって寒天原料として活用できるかどうか、又活用されるためにはどのような処理条件が必要であるか、更に結合硫酸量の変化は、寒天質化に

どの程度関連するか等を明らかにするため若干の実験を行なった。本文では予備的実験結果の概要について述べる。

実 験

試 料

下記の乾燥物を水洗，日干後細切して貯え実験に用いた。

オゴノリ (a) *Gracilaria verrucosa* (HUDS.) PAPENFUSS, 鹿児島県，奄美大島 (1962, 5)

〃 (b) 〃 〃 , 熊本県，八代 (1963, 1)

イバラノリ *Hypha charoides* LAMOUROUX, 鹿児島県，出水 (1963, 8)

キョウノヒモ *Grateloupia okamurae* YAMADA, 鹿児島県，大根占 (1962, 7)

テングサ , *Gelidium amansii* LAMX, 鹿児島県，種ヶ島 (1961, 5)

寒天の調製

試料の一定量を稀アルカリ溶液中に浸漬，室温に放置又は加熱処理し，十分水洗した後日干し，次の処理に移した。即ち，処理物に30～50倍量に相当する水又は稀アルカリ溶液を加えて，加圧抽出し，布濾した後又は更に硅藻土層を通して吸引濾過し，得られた抽出液を一夜，室温又は0～2°Cに放置しゲル化させた。次にゲル化物を適宜細切して約-10°Cの冷蔵庫におき凍結した後，水中で解凍，水洗，脱水した後（水中解凍中に吸水するものは空気中で解凍後），日干して粗寒天を調製した。

ゲル強度の測定

一般に用いられる方法に従い，粗寒天の1.5%溶液又は前記抽出液を室温に一夜おきゲル化させた後，その強度を日寒水式測定器で測定，その値を約20°Cにおける値に概算し，それぞれのゲル強度とした (Tables 1, 2)。但しゲル化能の弱い試料の場合には0～2°Cでゲル化させ，ほぼその温度における強度を同様に測定，相対的ゲル強度とした (Figs. 1～3)。

分 析

粗寒天について，品質規格上の成分である全-N及び灰分を常法により，水分を赤外線法によりそれぞれ測定した。又，原藻，アルカリ処理藻及び粗寒天中の全硫酸を試料の3% HCl分解液について，又その灰分中硫酸を灰分の1 N-HCl抽出液について，共に重量法によって定量した。

結 果

アルカリ前処理法による寒天の製造

オゴノリを原料とする工業的製法に利用されているアルカリ前処理法が，上記各試料にも適用し得るかどうかを明らかにするため，概ね小島ら⁴⁾の適用条件に従って処理し粗寒天を調製，そのゲル強度及び品質規格成分量を測定した。その結果がTable 1でこれによると鹿児島県，大島産オゴノリ及びイバラノリから得られた寒天は，いずれもかなりのゲル強度を示し，特にNaOHとCaCl₂の混液によって前処理されたものから得られた寒天は，全-N，灰分量の点で必ずしも十分な純度とはいえないが，著しく高いゲル強度を示した。これ

Table 1. Yields and qualities of crude agars from red algae pre-heated with alkali

Material			Pre-heating ^a		Yield of agar ^b (%)	Gel- strength of agar (g/cm ²)	Moist., Total-N, Ash in agar (%)		
Species	Date	Locality	agent	time (h)					
<i>Gracilaria</i> (a)	May, '62	Kagoshima	1.0% NaOH	3	27.8	220	17.5	0.039	2.9
"	" "	"	1.5 "	3	27.5	340	18.0	0.046	3.9
"	" "	"	" "	5	16.1	420	20.0	0.045	3.1
"	" "	"	{ " " 0.05 CaCl ₂	"	25.5	1050	22.0	0.049	5.4
" (b)	Jan., '63	Kumamoto	1.5 NaOH	"	—	(120) ^c	—	—	—
<i>Hypha</i>	Aug., '63	Kagoshima	" "	"	16.7	420	21.0	0.051	3.8
<i>Grateloupia</i>	May, '62	"	" "	"	—	(<100) ^c	—	—	—

a. At about 90°C b. Agar solutions were prepared by pressure-cooking the pre-treated algae with water c. Indicate the gel-strength of the extracts

は小島ら⁴⁾のいう CaCl₂ の作用効果が表われているためであろうが、後述の様にゲル強度が共存塩類によって影響される点からみて、灰分量の高い事にも関係している様に思われる。又収量も一例を除き、一応の値であった。なお又、全般的に純度は十分といい難いが、これは調製上の注意によって更に高められる事が期待できる。従ってこれら紅藻は、アルカリ前処理法の適用によって十分寒天原藻として利用し得るものと思われる。

しかし、熊本産オゴノリは、加熱前処理中に藻体はかなり崩壊し、処理藻からの抽出液のゲル強度も低かった。一方、キョウノヒモの場合は、前処理温度約 50°C で藻体が殆ど溶解し、勿論溶解液は冷却後僅かにゲル状態を示したに過ぎなかった。ゆえに、この場合のオゴノリに対しては、幾分低い温度での前処理が有効と思われるが、キョウノヒモに対しての前処理法の適用及び効果には問題がある様に思われる。

キョウノヒモ粘質物の凝固性

a. アルコール不溶粘質物の凝固性

キョウノヒモは植物分類学上からもオゴノリと種属を異にするから、オゴノリと同様の処理法が適用し得ないのは当然かもしれない。しかし寒天原藻としての適性に関連するといわれる硫酸量は、既往の結果¹⁾によれば 12.79% (粘質物)、著者らの結果では 10.6% で、この点オゴノリ中の値に近似している。ゆえにアルカリ処理の適用は必ずしも無意味とは思われない。そこで、キョウノヒモの粘質物を分離しこれについて、その凝固性及びこれに対するアルカリの影響をしらべた。

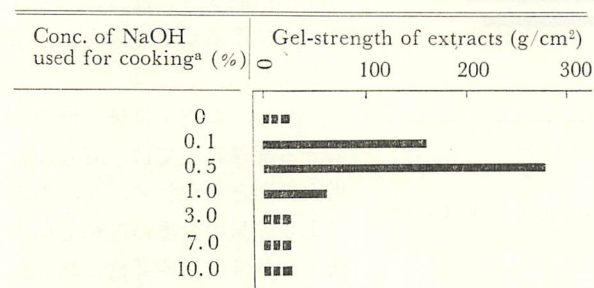
先ず、キョウノヒモを熱水に殆ど溶解させて濾過し、その濾液に種々の濃度になる様にエタノールを加えて不溶物の生成状況を観察した。その結果、アルコール濃度 50% では生成がなく、60% では僅かに、70% 以上で顕著に生成された。そこで同様の方法で、少しく大量の試料から 70% アルコール不溶物を分離し、そのゲル強度を測定した。即ち、不溶粘質物の収量は約 38%、そのゲル強度は 100g/cm² 以下であった。ゆえにキョウノヒモ粘質物の凝固性本来低い様である。しかし、この分離粘質物を 50 倍量の 0.5% NaOH に溶かし、加圧加熱は (約 115°C, 1 時間) した所、冷却後のゲル強度は約 3 倍に増加した。ゆえに、キョウノヒモ粘質物もアルカリ処理によってある程度寒天質化し得るものと思われる。

b. アルカリ処理と凝固性の変化

キョウノヒモを直接種々の条件でアルカリ煮熱した場合の凝固性の変化をしらべた。まず室温で稀アルカリ処理した試料に種々の濃度 (0.1~10%) の NaOH を加え加圧加熱 (約 120°C, 2 時間) した後、濾過し、得られた抽出液のゲル強度を比較した。その結果が Fig. 1 で、試験された NaOH 濃度の差はやや粗いが、0.5% 濃度の時に最も高いゲル強度を示し、

10% 以上ではゲル化能が殆ど見られなかった。

そこで引つづき、0.5% NaOH を用い加圧加熱の条件を異にした場合の抽出液ゲル強度の変化を比較した。その結果が Fig. 2 である。即ち、アルカリ加熱によってゲル強度は増大したが、その程度は加熱温度、加熱時間によって相異し、この実験の範囲では約 115°C, 1 時間の場合に最も高い値を示した。しかし、これらの各条件で得



a, Cooking condition; about 120°C, 2 hr.

Fig. 1. Effect of alkali-concentration in alkali-cooking on gel-strength of *Grateloupia* extract.

られた抽出液から寒天を調製した場合の観察によると、抽出液ゲル強度の低いものは、水中解凍では勿論空气中解凍でも外少々吸水し調製処理が困難であった。その点ゲル強度の高いものは、水中解凍によっても殆ど吸水せず、得られた粗寒天は着色度が少なく、且つその寒天ゲル強度もかなり高かった。ゆえに、キョウノヒモの如き種類も適当な条件でのアル

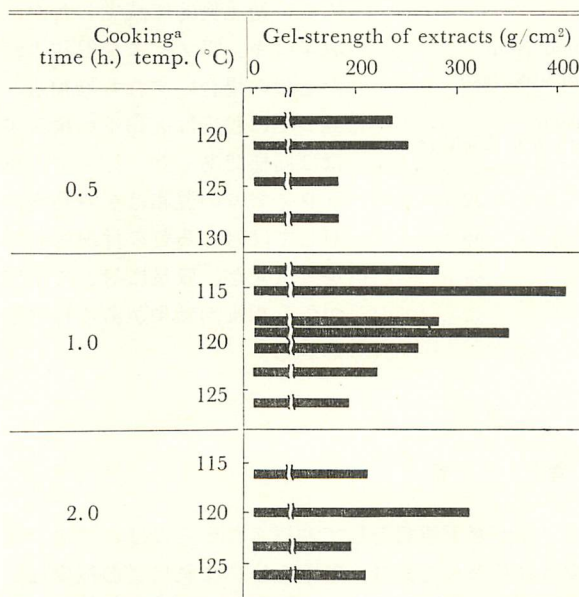
カリ煮熱法によれば、少なくとも凝固性の点である程度寒天原料として活用できる様に思われる。

なお、前記の実験 (Table 1 参照) で、その抽出液のゲル強度の低かったオゴノリからも、上述のキョウノヒモに対してと同様の直接煮熱法によって、かなり高いゲル強度をもつ抽出液が得られた。

c. 処理液中の塩類の共存が

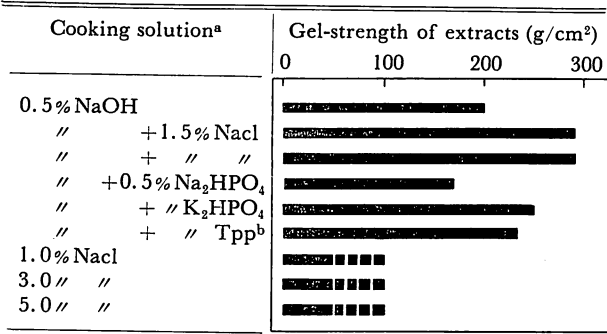
凝固性に及ぼす影響

寒天中の塩類の存在は、品質規格上好ましい事でないが、アルカリ処理における処理液中の塩類の共存が処理効果にどのような影響を及ぼすか、又ゲル中の共存がその強度に如何なる影響を及ぼすかは一応明らかにしておく必要があると思われる。よって、キョウノ



a, Cooking solution; 0.5% NaOH

Fig. 2. Effects of time and temperature in alkali-cooking on gel-strength of *Grateloupia* extract.



a, Cooking condition; about 120°C, 2 hr.
b, Sodium-tripolyphosphate
Fig. 3. Gel-strength of extracts from *Grateloupia* cooked with alkali containing salts.

モを食塩及び二三の磷酸塩を含むNaOH溶液で加圧加熱した場合の抽出液ゲル強度の変化をしらべた。その結果が Fig. 3 で、食塩又は第2 磷酸カリを含む場合の抽出液ゲル強度は、アルカリのみによる処理の場合よりも高かった。

しかし、食塩又は磷酸塩のみによる加熱処理では、凝固性の増大は殆ど見られず、又、例えば 1.5% 量の食塩の混和で抽出液ゲル強度は、約 2 倍に増加し

たから上述の抽出液ゲル強度の増加は、塩類が加熱処理中の反応に関与したためではなく、単にゲル中に電解質として存在したためであると思われる。

d. テングサに混和された場合の影響

キョウノヒモ粘質物が他の凝固性粘質物に混和された場合、その凝固性がどの様に影響されるかを明らかにするために、テングサに低温でアルカリ前処理したキョウノヒモを種々の割合に混和し、各混和物から同一条件で粗寒天を調製、その収量及び寒天ゲル強度を測定比較した。

その結果が Table 2 で、キョウノヒモを混和されたもののゲル強度は、その混和量の増加

に従い逆比例的に減少したが、収量はキョウノヒモを混和されたものの場合いずれも増加し、且つその程度は混和量に拘らず、ほぼ同様であった。従って、キョウノヒモの混和はゲル強度に対してはむしろ負の付加的影響を及ぼすが、収量に対しては僅が乍ら相乗的效果がある様に思われる。

Table 2. Yield and quality of agar from mixture of *Gelidium* and *Grateloupia*

<i>Gelidium</i> , <i>Grateloupia</i> (ratio by weight)		Agar Gel-strength (g/cm ²), Yield (%)	
1	0	600	22.4
1	1	190	27.1
2	1	380	28.8
1	2	160	27.2
0	1	<100	—

考 察

既述の様に、アルカリ処理されたオゴノリが寒天原料として利用され得るのは、アルカリ処理によってオゴノリ中の硫酸量が減少されるからであり、船木ら⁴⁾によればこの減少は夾雑する非凝固性粘質物が除去されるためとされている。

従って、この実験におけるキョウノヒモのアルカリ処理によるゲル化能の増大も、一応硫酸量の減少によるものと推定されるが、分析の結果 (Table 3) によると、キョウノヒモ寒天

中の硫酸量は、一般にいわれている寒天中含量よりもかなり高く、しかも原藻中のそれよりも僅かに減少しているに過ぎなかった。ゆえに、アルカリ処理によるゲル化能の増大は、単なる硫酸量の減少では説明し難く、むしろ他の因子の関与が大きい様に思われる。小島ら⁷⁾もアルカリ処理によるゲル化能の増大が、必ずしも硫酸量の減少に帰し得ない例を述べている。硫酸に関する限り、単なる含量の外にその結合位置の如き質の状態が関係しているのかもしれない。勿論硫酸に結合する金属の問題もあるであろう。

ともかく、アルカリ処理によってゲル化能の増大する事実は、凝固性の低いか殆どない紅藻粘質物からある程度の凝固性粘質物を製取し得るという考え方を一層強めるものである。その点アルカリ処理は、この目的に対する簡易法であるが、単純に考えて硫酸の減少と同時に

Table 3. Sulfate content in *Grateloupia* and its product
(% moist. free basis)

	total	SO ₃ in ash
Dried algae	10.6	1.9
Alkali-treated algae	9.1	1.8
Crude agar	7.5	1.5

に当然、本体の糖成分に対しても分割的に作用しているものと考えられるから、それだけに処理の方法及び条件に工夫検討が望まれる。その意味で最近の γ 線照射の応用研究に深い関心が持たれるが、勝浦ら⁸⁾の結果では γ 線照射は主鎖の分裂をもたらし、ゲル強度の増大には殆ど効果がなく、天野ら⁹⁾も収量の増大、品質管理の点で有効と思われるが、ゲル強度の上昇は期待し得ないとしている。

一般に粘質物溶液の物理的性質は塩類の共存によって影響される。例えば寒天のゲル化速度は共存する塩類の種類、量によって影響されることが明らかにされている¹⁰⁾。又、糊性粘質物は本来粘性を主体とするが塩類の存在によって粘性が低下し、反対に凝固性をもつ事が知られており、その程度は粘質物、及び塩類の種類でかなり相異するといわれる¹¹⁾。この実験におけるキョウノヒモのアルカリ加熱抽出液のゲル強度が二三塩類の共存によって増大したのも、上述の例と同様の原因によるものであろう。そしてこの原因には、粘質物の荷電と共存塩類のイオンとの関係が関与していると思われる。一方この様な事実は、すでに実際の応用の点からも関心がもたれている¹²⁾から、この意味でも一応注目してよいと思う。

総 括

南九州産の数種紅藻類を試料とし、これらを寒天原藻として活用し得るかどうかを主としてアルカリ処理法の適用によってしらべた。

- 1) アルカリで前処理されたオゴノリ及びイバラノリから、かなり高いゲル強度をもつ寒天が一般的な収量で製取された。しかし、キョウノヒモは同様の前処理中に藻体が殆ど崩壊し且つ処理液の凝固性は著しく低かった。
- 2) キョウノヒモのエタノール不溶粘質物の凝固性は低かったが、アルカリ加熱によって増大し、その程度は加熱条件によって相異した。この実験における最適条件で処理されたキョウノヒモ煮熟液から粗寒天が製取された。
- 3) キョウノヒモ寒天中の硫酸量はかなり多く、原藻のそれに比し僅かに少なかった。ゆえにアルカリ処理の効果には、硫酸の減少以外の因子も関与していると思われる。
- 4) キョウノヒモのアルカリ処理液の凝固性は、二三塩類の共存によって増加した。又キョ

ウノヒモとテングサとの混合物から得られる寒天のゲル強後は、テングサからのものよりも低かったが、収量においては高かった。

最後に、この実験の実施に際して御助言を賜った下関水産大学校の田川昭治教官、及び試料の入手について御配慮いただいた鹿児島水産試験場の新村技師に対して深謝の意を表す。又、この実験の遂行に協力援助された本学部西元諄一講師及び山本将雄、郡司徳忠の両君に謝意を表す。更にこの試験に支出した費用の一部は鹿児島大学南方科学研究委員会援助金（昭和38年度）によったものであることを付記し併せて謝意を表す。

文 献

- 1) 柳川鉄之助 (1946) : “寒天”, 342-343 (産業図書, 東京).
- 2) 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎 (1956) : 工化., **59**, 1061-1063.
- 3) 柳川鉄之助 (1946) : “寒天”, 345 (産業図書, 東京).
- 4) 船木好右衛門・小島良夫 (1951) : 日水誌., **16**, 401-405.
- 5) 柳川鉄之助 (1946) : “寒天”, 321-335 (産業図書, 東京).
- 6) 田川昭治・立山嘉彦・小島良夫 (1961) : 水講研 (下関)., **11**, 71-78.
- 7) 田川昭治・小島良夫 (1962) : 日水学会, (東京).
- 8) 勝浦嘉久次・鈴木昭三郎・岡野利昌 (1962) : 工化., **65**, 1076-1078.
- 9) 天野慶之・山田金次郎・尾藤方通・大竹茂夫 (1960) : 日水学会 (東京).
- 10) 岩瀬慶三 (1921) : “海藻工業”, (高橋武雄), 56-57 (工業図書, 東京).
- 11) HUMM, H. J. (1951) : “Marine Products of Commerce”, (D. K. TRESSLER and J. M. LEMON, eds.), 47-93 (Reinhold Publ. Co., New York).
- 12) GLICKSMAN, M. (1962) : “Ad. in Food Res.”, **11**, 124-125 (Academic Press, New York).