寒天製造におけるポリ燐酸塩の作用

(第4報) 工場実験結果とその考察

松橋鉄治郎*

Use of Polyphosphates in Agar Processing

Part IV. Industrial application of polyphosphates in agar manufacture

TETSUJIRO MATSUHASHI

The effects of polyphosphates on agar qualities which were confirmed in two factories manufacturing string- and bar-style agar ("hosokanten" and "kakukanten", respectively) were described. By adding 30-100 ppm of polyphosphate in the cooking water for extracting agar from seaweeds, improvement in color of the product was obtained without significant decrease in the strength of agar gel.
(Received June 27, 1968)

寒天製造において、海藻色素成分の漂白には亜二チオン酸ナトリウム(俗称ハイドロサルファイト)、または晒粉、などの漂白剤を常用しているが、前述¹⁾したように、用水の鉄分、などによる寒天の黒味または赤味を消去できず製品の白度が劣る場合が少なくない。前報^{1),2)}で知ったポリ燐酸塩のキレート作用による寒天の増白を

目的として、これを煮熟工程中に使用した場合、生天(ナマテン)†ゲル、およびそれらを凍乾して得た寒天(製品)の色におよぼす効果、および凝固力におよぼす影響の有無を検討した。また、この測定、分析結果と前報^{1),2)}の諸事実とをあわせて、ポリ燐酸塩の工場における実用法の得失について考察した。

第1表 細および角・寒天工場の煮熟工程に使用した薬品および原藻

工 場	S	O
硫 酸 [g] { 1 番釜 2 番釜	620 (ca. 0.014%) 720 (ca. 0.012%)	560 (ca. 0.012%) ....
Hポリ燐酸塩 { 添加量 [ppm] 液温: 寒天濃度	30 ca. 95°C: 2.1%	100 ca. 90°C: 1.5%
中和剤 (A-23) [ppm]	370	—
ハイドロサルファイト { 1 番釜 [ppm] 2 番釜	220 200	400 —
原 藻 [乾 物 kg]	日本産テングサ (1 種) 102	日本産ヒラフサ 37
	// オニクサ 38	// テングサ類 (7 種) 100
	// エゴノリ 11	// イギス 38
	アフリカ産オゴノリ 90	// エゴノリ 2
	インドネシア産テングサ類 19	アフリカ産オゴノリ 56
		アルゼンチン産オゴノリ 67

注: * 沸とう点は 97~98°C

* 長野県寒天検査研究所 (長野県茅野市宮川 4013)

Nagano State Laboratory for Agar-agar Industry. Chino, Nagano.

† 寒天製造において凍結または圧搾による脱水工程前のゲルを「生天」と通称する。

実験方法

1. 工場の煮熟工程の概要

S工場は細寒天の専門工場、O工場は角寒天の専門工場、1番釜（別称、本釜）の煮熟水量は5m³内外の標準的な天然凍乾法寒天工場である。これらの煮熟工程条件の概要を第1表に示す。

2. ポリリン酸塩の用法

前報¹⁾第1表の食品添加用ポリリン酸塩、HまたはMを、煮熟工程中の本釜に30~100ppm添加した。S工場においては火止め3時間後、またはその他の時期にHまたはM塩を、O工場においては2番返しの1½時間後にH塩を、それぞれ添加した。

3. 試験材料とその調製

(1) 煮熟工程中の抽出寒天液

ポリリン酸塩添加の前後、経時的に本釜上層から抽出寒天液をサンプリングし、寒天液に混入する藻体はナイロン布で濾別した。その濾液を小試験管、ステンレス凝固皿、またはその他の容器にとって放冷し、ゲル化させた。それぞれの採取時期は、Sは昭和40年2月25~26日、Oは同年3月5日であった。

(2) 生天ゲルの凍結・乾燥

機械凍結、または自然凍結のあと、工場製法に習って融解・乾燥・凍結を反覆して寒天を仕上げた。

(3) 製品のサンプリング

S工場の1製造期間中全号数(82釜)製品から、ふつうの手段によりそれぞれ30g前後あてサンプリングした。

(4) 用水

S工場で使用する洗浄用水、釜水原水、および釜中の熱水(海藻投入前)を、前記(1)と同日サンプリングした。

4. 生天ゲル、および寒天の性状試験

(1) ゲルおよび寒天の色の測定

ゲル、寒天とも一般に肉眼測定によった。

(2) ゲルの性状試験

pH: ソル(熱液)のpHは試験紙で、またゲルのpHはガラス電極pH計(東亜電波工業、HM5A型)で測定した²⁾。

融点およびジェリー強度: 生天ゲルについてはそのまゝの濃度で、寒天のゲルについては一般に1.5%濃度(ここではいずれも風乾寒天の見かけ濃度を意味する。風乾寒天の水分は通常20%前後である。)に調製したものを、それぞれ常法³⁾により測定した。

(3) 寒天無機成分の分析

水分を測定したのちの無水寒天2gを常法により灰化し³⁾、塩酸酸性で溶解した水溶液を用い、JIS工業用水試験法⁴⁾により、その全鉄イオン、カルシウムイオン、およびマグネシウムイオンを定量した。なおこの実験に用いた寒天の塩酸不溶灰分は全灰分中4%前後であった。

(4) 用水の水質分析

JIS工業用水試験法⁴⁾によった。

実験および結果

1. ポリリン酸塩添加前後の寒天性状変化

(1) S工場

本釜の「火止め」3時間後、Hポリリン酸塩30ppmを添加した。これは煮熟工程の比較的初期に当たり、液温はおおよそ95°C、抽出寒天(風乾物)濃度2.1%であった。H塩添加後15時間までの間に本釜から採取した生天ゲル、およびそれらを凍乾した寒天の色は、添加後30分後にもっとも淡色となったが、以後煮熟時間の進行に伴って再び着色度を増した(第2表)。この現象は第1報、実験1-(3)の結果に対応していると思われる。また、これら寒天の鉄含量は200~380ppm(無水寒天中)であった。ただし、第3表は前日の同煮熟工程品についての分析値で、第2表の同No.に対応している。なおこの工場の「2番返し」(2番煮熟抽出液を1番釜に混合する工程)は4.00~5.00PM、「胴上げ」(本釜抽出液の濾過工程)は翌0.00~1.00AMであった。

いっぽう、この工場用水の水質分析の結果は、釜中の熱水(海藻投入前)に鉄分が多かった(第4表)。

第2表 S工場寒天のHポリリン酸塩添加後の経時的性状変化

No.	1	2	3	4	5	6***
寒天液のサンプリング時刻	10.00	10.35	11.15	14.15	16.00	翌1.00
H塩添加後の時間	.....	1/2	1	4	6	15
ハイドロ添加後の時間	.....	.....	.....	.....	.....	1/4
寒天の着色度(黒味)*	Ⅲ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅲ	Ⅱ	+
褐色度	Ⅲ	+	Ⅱ	Ⅱ	Ⅱ	+
寒天の透明順位	4	4	3	2	1	4
ジェリー強度	370	370	380	380	360	310-360
融点[°C]**	85.5	86.3	86.7	85.8	86.3	85.6-86.5

注: * 寒天の着色度…Ⅲ黒味が濃い白色~+わずかに黒味をおびた白色

** 融点のみ2%ゲル

*** 煮熟工程終期、すなわちこの寒天がふつう製品となる

第3表 煮熟工程中の無機物の分析値

No.	5	6
灰分 [%]	2.42	2.80
灰分中 Fe_2O_3 [%]	0.87	1.17
“ $(\text{CaO}+\text{MgO})$ [%]	43.7	37.3
無水寒天 Fe [ppm]	220	377
“ Ca [ppm]	7,550	7,610
“ Mg [ppm]	3,140	2,830
$[\text{Ca}]/[\text{Mg}]$	2.40	2.69
$[\text{Ca}]/[\text{Fe}]$	34.3	20.2

第4表 S工場用水の水質

水の種別、起源	海藻洗浄用水 (井戸水)	海藻煮熟用水		
		原水 (立湯川)	1番釜	2番釜***
採水時刻*	8.15	8.10	.....	.....
水温 $^{\circ}\text{C}$	+7.0	-1.0	.....	.....
pH**	6.81	7.46	7.80	6.70
全硬度 $[\text{CaCO}_3 \text{ ppm}]$	55.6	33.1	38.1	126.7
Ca硬度 [“]	38.1	25.4	25.4	86.7
Mg硬度 [“]	17.5	13.7	12.7	40.0
全鉄イオン (Fe) [ppm]	0.14	0.00	0.08	0.80
NH_4^+ [“]	0.08	0.08	0.12	.....
$[\text{Ca}]/[\text{Mg}]$	3.57	3.06	3.30	3.55
$[\text{Ca}]/[\text{Fe}]$	103	>2,500	128	43.4

注： * いずれも昭和40年2月25日採水

** ガラス電極による測定時水温は9~10 $^{\circ}\text{C}$ (実験室)

*** 寒天などのコロイド状けん状物質を含む

つぎに凝固力を見ると、第2表のジェリー強度および融点で判断されるように、H塩添加の前後において実質的な変化がなかった。

(2) O工場

「2番返し」の1 $\frac{1}{2}$ 時間後、Hポリ磷酸塩 100 ppmを添加した。添加後の生天ゲルは褐色度が減少し、それらを凍乾した寒天の色は、いずれも満足すべき白度と認められた(第5表)。ただし、表中 No. 4の寒天の白さにわずかな黄味をおびたのは漂白剤($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)の影響と思われる。また、No. 2~4の寒天はNo. 1に比べて鱗のような光沢があるように思われた。なお、この場合のH塩添加時期は「火止め」の16 $\frac{1}{2}$ 時間後、すなわち煮熟工程終期に当たり、液温はおよそ90 $^{\circ}\text{C}$ 、抽出寒天(風乾物)濃度1.5%であった。「胴上げ」は10.00~11.00 AMであった。

いっぽう、別の機会にこの工場用水(原水)の水質を

第5表 O工場寒天のHポリ磷酸塩添加後の経時的性状変化

No.	1	2	3	4***	
寒天液の サンプリング	時刻	8.35	8.40	9.20	9.45
	H塩添加後の時間(分)	.....	5	45	70
	ハイドロ添加後の時間(分)	.....	.....	.....	15
生天ゲル	pH	6.20	6.04	6.04	6.00
	褐色度	卅	++	++	+
	見かけのジェリー強度	280	270	300	280
	融点 [°C]*	85.5	85.0	85.0	85.0
寒天	着色度(黒味)**	++	-	-	-
	光沢	-	+	+	+

注： * 約1.5%のゲル

** 寒天の着色度…卅黒味をおびた白色、-ネズミ色をおびた白色(No. 2)~わずかに黄味をおびた白色(No. 4)

*** ふつう製品に該当する

分析したところ、鉄分は検出限界(0.04 ppm)以下であった。

この場合の生天ゲル凝固力は、第5表に見られるようにH塩添加前後においてほとんど変化しなかったが、pHはH塩によってわずかに低下した。

2. ポリ磷酸塩の用法と製品性状の関係

昭和39年度の全冬期間、S工場において、HまたはMポリ磷酸塩を試験的に使用した。その使用方法は、80~230gのポリ磷酸塩(本釜煮熟水に対して約30~50 ppm:原藻260kg)を、つぎのように添加した。

- テングサ類の投入後で硫酸添加前のとき添加。
- 硫酸添加後にオゴノリなどを投入し、約1時間の後、「火止め」をする。さらにその後3時間を経過したとき添加。
- a時期(60~100g)とb時期(50~60g)とに分割、添加。
- a時期に一部(80または100g)を本釜に添加し、残量を2番釜に(30g)または2番返しの本釜に(120g)添加。

この全釜号数の製品についてpH(1.5%熱液)、融点、およびジェリー強度を測定した結果は第6表のとおりであった。表に附記した「生天のジェリー強度」とは、工場主S氏自らが、毎日工場内で一定手順でサンプリングし、常用の測定器で測定した「見かけのジェリー強度」値で、工場という制約により、凝固条件や保管温度(およそ15 $^{\circ}\text{C}$)にやや難点があり、日々の僅かなゲル濃度偏差に基づく見かけ数値の変動も潜在するが、工場に

第6表 ポリリン酸塩の使用方法*と製品(寒天)の性状

釜 号 数	ポリリン酸 塩の種類	添 加 方 法	添 加 量 (g)			寒 天 (製 品) の 性 状 **			生天の見かけ** ジェリー強度
			1 番釜	2 番返 し後	2 番釜	ゾル pH	融点 (°C)	ジェリー強度	
1 ***	.....	.....	.....	.....	.....	(6.1)	(85.3)	(370)	(750)
6-10	H	a	80	.....	.....	6.1-6.3 (6.2)	84.3-85.3 (84.8)	240-450 (374)	550-600 (564)
11-40	"	d	80	.....	30	5.9-6.3 (6.0)	82.5-86.1 (84.5)	250-460 (366)	500-670 (597)
41-44	"	a	230	.....	.....	5.9 (5.9)	83.6-85.9 (85.0)	400-460 (430)	470-600 (540)
45-47	"	d	100	120	.....	5.9-6.2 (6.0)	81.5-84.1 (82.4)	340-480 (417)	470-530 (510)
48-49	"	a	120	.....	.....	6.0-6.1 (6.1)	83.9-85.1 (84.5)	330-390 (360)	500-560 (530)
50-54	"	b	120	.....	.....	5.9-6.1 (6.0)	85.0-87.2 (86.2)	390-540 (468)	560-750 (658)
55-56	M	c	{ 60 60	.....	.....	5.8-6.1 (6.0)	85.0-86.0 (85.5)	450-520 (485)	530-710 (623)
57-73	H	b	120	.....	.....	5.5-6.2 (5.9)	83.4-87.0 (85.4)	340-460 (403)	610-790 (697)
74	M	c	{ 100 50	.....	.....	(5.9)	(84.0)	(320)	(575)
75	"	a	100	.....	.....	(6.1)	(84.1)	(350)	(620)
76	"	b	150	.....	.....	(6.1)	(85.0)	(370)	(610)
77	H	b	150	.....	.....	(6.2)	(84.1)	(350)	(600)
78-82	"	b	120	.....	.....	5.9-6.3 (6.2)	84.0-85.1 (84.5)	320-330 (352)	590-790 (661)

注: * 本文参照. ** ( ) の数値は平均値. *** 2 番抜き (2 番抽出液を含まない).

において実行可能な品質管理の一手段であり、およその凝固力変動を知るのに役立つものと考えられる。(第1~54号釜の連続 54 点について、生天ジェリー強度と製品ジェリー強度との相関係数は 0.48、有意水準 1% で相関が認められた。)

また、測定精度のよい融点に注目してポリリン酸塩の使用方法との関係を図示すると第1図のようであった(製造条件が比較的不安定な第1~5号釜を除いた)。なお、この融点(79点の全平均値 84.7°C)とジェリー強度(全平均値 370)との相関係数は 0.60、有意水準 0.1% で相関が認められた。

第1図 工場におけるポリリン酸塩の使用方法と製品の融点

注 1) ●...H塩(平均値) ○...M塩(平均値)
2) 図中の数字は1製造期の釜号数を示す
a, b, c および d: 本文参照

これらの図表を見ると、使用方法(d)の製品の凝固力がわずかに低下したようにも思われる。しかしながら全体として、この実験の使用条件では、ポリリン酸塩の添加時期、添加量の大小、添加塩の種類によって、製品の凝固力に変化を生じたとは認めがたかった。換言すれば、それらの影響差があったとしても、この場合は他の因子、すなわち硫酸使用量と pH、釜の加熱保温状態、原藻のパラッキ、などの条件が複合的に、より大きく製品の凝固力に影響していたと考えられる。

考 察

1. 寒天の白度と、ポリリン酸塩使用量および用水鉄分の関係について

S, O 両工場実験の結果を比較すると、O工場の製品白度は十分であったが、S工場ではやや不十分であった。これは後者のポリリン酸塩使用量が控え目であり、また、寒天液中の鉄分が意外に多かったことが主因であろうと考えられる。S工場のふつう製品(細寒天)は一般にわずかに黒味をおびた白さを呈した。その粉砕品の反射率は 32.5 (40~60 メッシュ)~34.0 (60~100 メッシュ) で、この細寒天にさらに僅少量のH塩を添加して再製した寒天はわずかに白度と光沢を増し、反射率は 32.5~35.5 となった。

さて、S工場の用水鉄分とH塩の量比の均衡を吟味するとつぎのようになる。全煮熟水中、2 番釜水の混入率

を20%と仮定すると（第4表参照），鉄の全量は0.224 ppm，全硬度は55.9 ppmとなる。この全硬度が第1報¹⁾，第3表の例と同様同率に鉄イオンの封鎖を妨害する（ CaCl_2 1 ppm が $\text{Fe } 7 \times 10^{-8}$ ppm）に相当した）と仮定すると，そのFe相当量は0.435 ppmとなり，さきのFe全含量と合わせて0.66 ppmになる。つぎに第1報¹⁾，第2表を参考とし，本釜の加熱条件が封鎖効果を70%に減少し，反応比が1:41になると仮定すると，上記の鉄分を封鎖するのに必要なH塩は27 ppmでよく，これは丁度，添加量（30 ppm）に見合っている。

しかしながら，寒天中のFeなどは水中のFeなどに対比してかなり増大している。すなわち，第3表No.6の寒天（水分17.4%）を2.1%ゾルにもどした場合，ゾルのFeは6.54 ppmになるはずであり，またCaとMgによるFe封鎖の妨害を上記同様に算定すると4.10 ppm Feに相当することになる。これは明らかに，用水（原水）以外に由来するFeなどがあったことを示す。そして $[\text{Ca}]/[\text{Fe}]$ の値が，冷原水>煮熱水>寒天のように変化していることは，原藻鉄分⁶⁾⁻⁸⁾のほかに，海藻投入以後さらに本釜から溶出した鉄分もあったことを意味するのではあるまいか。ここで，寒天鉄分に占める原藻鉄分の割合や，その存在状態，あるいはポリ磷酸塩に対する挙動は不明である。また，生天ゲル凍結工程において無機成分が濃縮または離脱されることについては谷井の計算例⁹⁾もあるが，長野県天然寒天製法におけるその割合は実測することが至難である。

以上のことを総合して，本釜の寒天製造に鉄イオン（鉄分）封鎖の目的でポリ磷酸塩を使用する場合は，用水（冷原水）の水質以外の諸要素を考慮して余裕を見ておかなければなるまい。

2. 寒天の凝固力におよぼす影響について

両工場製品とも，ポリ磷酸塩の使用により凝固力を弱めたとは認められなかった。これは前報²⁾に述べた実験結果の煮沸しない場合の影響は小さいということ，本釜の寒天液は海藻（藻体）を包含しているのでポリ磷酸塩の作用がそれだけ緩和されるであろうと考察したことによって説明できるが，また，この実験におけるポリ磷酸塩濃度が比較的小さかった（30~100 ppm）ことも凝固力低下を生じなかった一因と思われる。

ただし，S工場で使用法（d）のうち，とくに添加塩の残量（120 g）を2番返し後に添加した場合にだけ，やや凝固力の低下を招いたかと思われるが，その理由は，ポリ磷酸塩の使用条件のみならず，2番返しの工程自体に素因があったように考えられる。

すなわち，凝固力におよぼす影響に注目した場合のポリ磷酸塩の用法，とくに使用時期は，工場の煮熟方法や原藻種類などにより，一律的に論ずることはむずかしく，また決定的な適期ということも今までの実験段階では，指摘しがたい。しかし，ポリ磷酸塩の添加量については，その塩の特性や寒天の抽出工程条件をよく知って使用さえすれば，たとえばH塩 100 ppm 以下の使用濃度で，製品の凝固力を低下させるということはほとんどないであろう。

要 約

細寒天または角寒天の製造工場において，煮熟工程中に食品添加用ポリ磷酸塩を使用した場合，寒天におよぼす諸作用を検討した。

（1）Hポリ磷酸塩 30~100 ppm の添加により，生天（ナマテン）ゲルおよび製品（細寒天または角寒天）の増白効果が認められたが，水中に鉄が存在した場合は，海藻煮熟前の水質状態から計算しただけの鉄分封鎖所要量では増白が不十分であった。

（2）この実験条件の範囲内では，一般にポリ磷酸塩は製品の凝固力に影響しないと認められた。

文 献

- 1) 松橋鉄治郎：食品工誌，15，(12)，557 (1968).
  - 2) 松橋鉄治郎：食品工誌，15，(12)，563 (1968).
  - 3) 松橋鉄治郎：食品工誌，16，(1)，1 (1969).
  - 4) JIS-K・0101-1960（日本規格協会），17 (1964).
  - 5) 柳川鉄之助：大阪工試，14，(5)，1 (1933).
  - 6) 小島良夫・舟木好右衛門：日水産，16，(9)，419 (1951).
  - 7) 田川昭治・野沢三郎・小島良夫：水産大研，14，(1)，15 (1965).
  - 8) 田川昭治・小島良夫：水産大研，14，(3)，157 (1966).
  - 9) 谷井 潔：東北水産研，9，24 (1957).
- (1968年6月27日受理)