おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の 製造に関する研究 (第1報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (part 1)

舟木好右衛門・小島良夫

Koemon FUNAKI and Yoshio KOJIMA

(東京工業大学、資源化学研究所)

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

Reviewing the chemical literature, the writers have been led to the conclusion that Rhodophyceae contain the two varieties of colloidal matter, that is, sol-gel transformation is reversible according to the temperature (I) and not reversible (II) as follows:

As (I) and (II) are closely related in their chemical formulae, an attempt has been made for substituting one of succharide radicals (R' and R) of (II) with Ca to obtain (I) from *Gracilaria confervoides*.

In this report, firstly general discussion of the probability taking place the reaction above mentioned, secondarily some experiments on the treatment of *Gracilaria confervoides* with alkaline solution and that containing Ca^{++} are described.

The alkali treated *Gr. confervoides* contains ca. 50 % of agar substance and that treated with alkaline solution containing Ca^{++} shows the ca. 60 % content of agar. Both may be used effectively as raw material for making pure agar-agar.

I. 緒 論

わが国古来からの特産物である寒天は水産加工物として独自の地位を占めているが、その製造は主として石花菜を原料とする全く原始的な自然にのみ依存する方法によつてゐる。したがつてその品質の向上、均一化、生産原価の低下等は望み得べくもなく更に工業的な大量生産には極めて難色がある。寒天がわが国の特産物として非常に多方面に極めて重要な独特の工業的用途を持ち戦後輸出品として特に注目されている今日これは洵に重大なことからである。よつて筆者等は採取が容易で増殖し得られ原料的に制限されることの少ない海藻を使用して工業的な寒天の製造法を確立しようと試みた。

寒天質を含有し容易に増殖し得られ、湾内浅所に生育して採取の容易なものにおごのりがある。おごのりの膠質はいわゆるゼリー強度が低くこれのみでは寒天製造原料とはならず、従来は配合剤として増量の目的で少量使用されて来た。然し戦後米國がゼリー強度の高い良質寒天を要求しているので最近はおごのりの使用は中止しているようである。

このおごのりの膠質に就ては柳川¹⁾の研究がある、同氏はおごのりより抽出した膠質物をアルカリ処理した結果結合している硫酸根が減少しゼリー強度が増加したことを報告している。又 Piptish Chakraborty²⁾ はオ 2 次世界大戦中日本寒天の輸入不足から南印度東海岸産のおごのりより寒天を製

(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

造し、そのものは培養基、食用等に適した旨を述べている。

著者等はまずおごのりに含まれる膠質物に関する従来の研究を検討しおごのりを Ca^{++} を含むアルカリ溶液で処理することによりゼリー強度の高い寒天質を得られるべきを予想して研究を進め、おごのりをゼリー強度の高い寒天膠質物約 60% を含有する原藻となすことに成功した。次にこれより純寒天の機械的製造法を研究しその目的を略々達成することが出来た。この製品の純度及びゼリー強度は高く、品質は均一化し米国薬局法規格にはるかに勝るものであることも明らかとなつた。

この報告ではまずおごり膠質のいわゆる寒天化に就いて行つた研究の一部を述べる。

II. おごのりに含まれる膠質物の検討

紅藻類に含まれる膠質物に関してはその構造、分子式、物理化学的性質等に関し多くの研究があるがまだ充分に明かにされていない。

この膠質物は「てんぐさ」のようにゲル化するものと「ふのり」「つのまた」のようにゲル化しないものとに別けることが出来る。ゲル化の強いもの即ち寒天質はその主成分は Gelose で加水分解によつて主として Galactose を生成するがその他 Pentose, Methylpentose 或は Fructose も存在する。即ち Galactan を主体として Pentosan, Methylpentosan, その他 Hexosan からなる複雑な多糖類で、更に分子中には Fucosin のように硫酸エステルを形成している部分がある。

寒天質の糖成分に就ては Percival⁵⁾ は寒天のアセチル化、メチル化を経て 2,4,6 trimethyl α -d-galactose を単離し更に同氏⁴⁾ は 3,6-anhydro-1-galactose を得た。このものは荒木⁵⁾ も同様に認めている。更に Pirie⁶⁾ は 1-galactose の存在を明かにし荒木⁷⁾ 及び柳川⁸⁾ は Gluco-uronic acid の存在を認めている。これ等の研究から寒天質の糖成分は d-galactose を主としてその他 1-galactose, 3,6-anhydro-1-galactose 及び Gluco-uronic acid を以て構成され β -galactopyranose unit をなすものと考えられるが、これ等糖の相互関係、硫酸エステルの結合位置等は未だ明かにされていない。然しその硫酸エステルは通常 Ca, Mg 塩をなすことが分つているので一般に次のように示すことが出来る。

「つのまた」属の膠質物に関しては P. Hass⁹⁾ はこれを塩酸で加水分解すると常に硫酸の存在を示すが加水分解前は硫酸の反応が全く無いことを報告している。同様なことを C. Neuberger¹⁰⁾ は「てんぐさ」の膠質物にも認め、更に膠質物中の硫酸と膠質の灰分中に含まれる Ca 及び硫酸等の割合より高橋、白浜¹¹⁾、柳川¹²⁾、等は一般に紅藻類の膠質物には次の種類のあることを結論している。

(I) は温度に対してゾル-ゲルの変化が可逆的なもの即ち寒天質であり (II) はその変化が不可逆的なものである。(I) は石花菜類に多く含まれ、「ふのり」「つのまた」等は (II) を多く含有する。柳川は多数の紅藻類の膠質物の硫酸根を研究し、寒天のゼリー強度はその結合硫酸の多少に関係する事を示し、てんぐさ類は 1~3%, おごのり、えごのり等は 4~10%, ふのり、つのまた等は 10~20% の硫酸根を有し、その増加によりゼリー強度の減少することを報告し、同氏は又おごのり膠質物をアルカリと共に煮沸して減圧 50°C で濃縮しアルコールにて沈澱し得た物質について硫酸根の減少、ゼリー強度の増加を報告している。この機構は前述の諸研究より考察すれば恐らくアルカリにより $\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{array} \text{R}'$ が分解除去され $\text{R} \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{array} \text{Ca}$ が相対的に増加したのと考えられる。Fairbrother 及び Mastin¹³⁾ は寒天質は酸性硫酸エステルの石灰塩 ($\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O})_2\text{Ca}$ より構成され寒天のゾルでは Ca はイオン化しているが SO_3^{--} は存在せず、加熱に依つて SO_3 が形成されて来

るので恐らく寒天の加水分解から $(R \cdot O \cdot SO_2 \cdot O)_2Ca + 2H_2O \rightleftharpoons 2ROH + CaSO_4 + H_2SO_4$ (1) の反応が生じ、又酸の影響により $(R \cdot O \cdot SO_2 \cdot O)_2Ca + 2HCl \rightleftharpoons 2R \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + CaCl_2$ (2) の如き可逆平衡が起ることから寒天中の Ca を他の金属で置換し得ると考えて寒天ゲルを硫酸加里と共に加熱、濾過、冷却してゲルを細断し透析により可溶性塩類を除去し得たものは、Ca, Mg を含まず灰分は殆んど全部が K_2SO_4 であつた。その量は大体元の寒天から得た量に等しかつたことを報告した。

既に述べたように (I) と (II) とはその化学式が極めて類似しており (I) の Ca は他の金属と置換し得る性質を持っているので (II) の R 或は R' を Ca で置換し安定な (I) の膠質を得られるものと考えた。例えば次のようである。

(I) は弱アルカリで安定であるのでアルカリ溶媒中で行えば充分、上の反応は右方に進行する筈である。この置換反応を研究した結果予想通り、おごりの原藻内で人工的に $R \left\langle \begin{smallmatrix} O \cdot SO_2 \cdot O \\ O \cdot SO_2 \cdot O \end{smallmatrix} \right\rangle Ca$ を生成せしめ得た。更にこのものを原料として純粹寒天を工業的に製造し得た。

III. 実験の部

研究材料は東京湾船橋産おごりを使用した。雑草、介殻等を除去し水洗後天日乾燥し更に $50^\circ C$, 3 時間乾燥して風乾体とした。

(1) おごりをアルカリ処理の場合

風乾おごりを 1% NaOH にて 3 時間、 $85^\circ C$ にて処理したる後水洗して充分アルカリを除き、日乾、 $50^\circ C$, 3 時間乾燥してアルカリ処理おごりとした。

(2) おごりを Ca^{++} 含有アルカリ処理の場合

風乾おごりを 0.05% $CaCl_2$, 1% NaOH 溶液と共に $90^\circ C$, 3 時間処理し前と同様、水洗乾燥して Ca^{++} 含有アルカリ処理おごりとした。

これ等の収率及びゼリー強度はオ 1 表に示す如くである。

Table 1. Yield of *Gracilaria confervoides* treated with alkaline solution and that containing Ca^{++} respectively, and jelly strength of its agar substance.

	Yield	Jelly strength		
		1 % soln.	1.5 % soln.	Corresponding to Nikkanten-shiki Method
<i>Gr. confervoides</i>	—	none	none	none
<i>Gr. conf.</i> treated with alkaline soln.	55.3%	gr/cm ² 40.9	gr/cm ² 60.0	gr/cm ² 475
<i>Gr. conf.</i> treated with alkaline soln. containing Ca^{++}	58.8	43.0	62.6	500
Agar-agar from market	—	40.0	58.0	460

オ 1 表より明かなようにおごり原藻の膠質物はゼリー強度低く測定することが出来ないことが分る。次にアルカリ処理及び Ca^{++} 含有アルカリ処理についてみるにいずれも市販寒天に優つたゼリー強度を得た。又それぞれの収率は 53.3% 及び 58.8% であつた。

次におごり原藻、アルカリ処理おごり及び Ca^{++} 含有アルカリ処理おごりの化学成分を示すとオ 2 表の如くである。

全硫酸根と灰分中硫酸根との比はおごり原藻は 2.34 であるがアルカリ処理おごりは 1.06 を示

Table 2. Chemical constitution of *Gr. confervoides* treated with alkaline soln. and that containing Ca^{++}

	Total SO_3	SO_3 in extract	Ash	SO_3 in ash	CaO	MgO	Galactose	Total SO_3/SO_3 in ash
	%	%	%	%	%	%	%	
<i>Gr. confervoides</i>	3.98	—	3.85	1.69	1.17	0.70	46.00	2.34
<i>Gr. confervoides</i> treated with alkaline soln.	1.13	2.86	2.64	1.06	0.81	0.43	28.60	1.06
<i>Gr. conf.</i> treated with alkaline soln. containing Ca^{++} .	0.94	3.04	2.45	0.75	0.75	0.50	33.90	1.26

し $\text{R} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{R}'$ の殆んどが抽出せられた事を示した。 Ca^{++} 含有アルカリ処理おごりのは 1.26 を示し Ca 置換の起つたことを示している。

上述の Ca^{++} 含有アルカリ処理による $\text{R} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{R}'$ の R 又は R' の Ca との置換反応に関してはオ 2 報に詳細報告する。

IV. 要 約

本報告で述べた所を要約すれば次の如くである。

- 1) 紅藻類の膠質物の糖成分及び硫酸エステル結合を従来の研究から考察しその成分が可逆性膠質 $\text{R} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{Me}$ 及び不可逆性膠質 $\text{R} < \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \end{smallmatrix} > \text{R}'$ であることが推察された。
- 2) 不可逆性膠質及び可逆性膠質の構造上の類似性より適当な溶媒中では次の置換反応が起ることを推論した。

- 3) 弱アルカリ溶液を溶媒とし適当な温度で上述の反応をおごり原藻体内に惹起せしめ得た。しかしてその収率は原藻に対し約 60% である。

4) 以上によつて得たおごり膠質物のゼリー強度は市販寒天に優るものであり純粹寒天製造の工業的原料として充分に使用出来る。

- 5) おごりを適当な温度で単に弱アルカリのみで処理する場合もゼリー強度は(4)と略々同様の原藻が得られるが収率は約 50% である。

この研究の遂行には後宮本店社長後宮末男氏の資金的援助を受けた。又研究費の一部は文部省試験研究費の一部を使用した。合せて深甚の謝意を表する。

附記 石灰を含むアルカリ溶液中で適当な温度でおごりを処理し原藻体内に上記の置換反応を惹起せしむる点は日本特許 175290 号として登録されている。

- 文献 1. 柳川鉄之助: 大工試 11 (1930) [4], 17, (1936) [6] 1 2. Diptish Chakraborty: J. and Proc. Inst. Chem. (India) 17, (1945) 188-92 3. E. G. V. Percival, J. Munro, J. C. Somerville: Nature, 137 (1936), 997, 139 (1937) 512 E. G. V. Percival, J. Munro, J. C. Somerville: J. Chem. Soc. (1937) 1615 4. E. G. V. Percival and Forbes: Nature, 142 (1938) 1076. 5. 荒木長次: 日化, 61 (1940), 503-705-775. 6. N. W. Pirie: Biochem. J. 30 (1936) 369 7. 荒木長次: 東京工芸論文集 131 (1932) 8. 柳川鉄之助: 大工試 17 (1936) [5] 14 9. P. Hass: Biochem. J. 15 (1921) 469 ~ 10. C. Neuberg and Ohle: Biochem. Z. 125 (1921) 311 11. 高橋栄治, 白浜潔: 農化 8 (1932) 1637 12. 柳川鉄之助: 大工 14 (1933) [5] 1 13. Fairbrother and Mastin: J. Chem. Soc. 65 (1923) 1412