おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の 製造に關する研究 (第4報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (part 4)

小島良夫・舟木好右衛門
Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI

(東京工業大学, 資源化学研究所)

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

As already stated in previous papers, the authors proposed the new chemical process for manufacturing crude agar substance having ca. 60% content from *Gr. confervoides*. Now, pure agar-agar was prepared by the two methods, that is, freezing method and successive mechanical dehydration and hot air drying method from this crude agar substance, and its colour, composition, inorganic matter, jelly strength and other physical properties were compared with those of market agar-agar and one made from *Gelidium amansii*.

The result showed that this chemical manufactured agar-agar from *Gr. confervoides* is far superior to others in quality and far exceeds the standard of the pharmacopoeia of the united states of America.

I. 結 論

著者等は既におごのりを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液にて処理した場合, その膠質成分の一つである不可逆性膠質物 $\text{R} \langle \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \rangle \text{R}'$ の R 又は R' が Ca 1 分子と置換し, 可逆性膠質物 $\text{R} \langle \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \rangle \text{Ca}$ を形成することを才 1 及び才 2 報に報告した。ついで漂白作用とゼリー強度との関係を才 3 報にて報告した。

本報告は前述の処理法にて製造したいわゆる原藻化学寒天から凍結法及び一部機械的に脱水した後加熱乾燥による方法によつておごのり純粹寒天を製造したもので, この純粹寒天の一般成分, 無機成分並に物理化学的性質を研究し, てんぐさ寒天及び市販寒天と比較検討した結果, おごのり純粹寒天は最も高い純度及びゼリー強度を有し, 輸出規格にはるかに優ることを示したのでここに報告する次才である。

II. 實驗方法

試料は東京湾船橋産おごのりを用い, 水洗によつて夾雜物, 塩分等を除去して風乾物とした。風乾おごのりに約 30 倍量の 1% NaOH , 0.05% CaCl_2 溶液を加えて $90^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ にて 3 時間徐々に攪拌して処理した。水洗後 0.1% 漂白粉溶液にて 30 分間, 0.1% HCl にて 15 分間漂白を行つた。水洗後¹⁾ 50°C にて 18 時間乾燥し, 粉末化して原藻化学寒天を製造した。原藻化学寒天を 1%

Table 1. Yields of pure agar-agar from
Gr. confervoides and *G. amansii*

	Yield	Moisture
<i>Gr. confervoides</i>		19.78
crude agar substance	54.6%	10.47
pure agar-agar	31.6	18.00
<i>G. amansii</i>	—	17.95
" " agar-agar	32.0	22.92

1) 工業的に行う場合は乾燥せず計算量の水を加えて煮沸し寒天質を抽出する。
(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

水溶液とし 1 時間煮沸して寒天質²⁾を抽出した。濾布にて吸引濾過し、一晝夜放置して心太とした。この心太より二方法によつて寒天を製造した。即ちこれを細断して容器に入れ 5°C より徐々に冷却して -5°C において 7 時間で凍結を完了した。これに約 30°C の温水を撒布しつゝ融解し、脱水器にて脱水 50°C にて 2 時間乾燥し細粉して 8~10 メツシユとした。更にこの心太の水分を一部機械的に脱水し次に 50~60°C の加熱空気で乾燥して寒天とした。別に伊豆白浜産てんぐさに就いても同様に行い、てんぐさ寒天を製造した。これ等の収率を示すと才 1 表の如くである。おごのり純粋寒天の収率は大体てんぐさ寒天と同様 31.6% であつた。

III. 一般成分について

おごのり、原藻化学寒天、純粋寒天、てんぐさ及びてんぐさ寒天について水分、灰分、粗蛋白³⁾、 $\frac{N}{20}$ 塩酸不溶性物⁴⁾、Galactose⁵⁾等を定量した。その結果は才 2 表に示す如くである。

Table 2. Constitution of pure agar-agar from *Gr. confervoides*

	Moisture	Ash	Crude protein	$\frac{N}{20}$ HCl in-soluble matter	Galactose	Colloidal substance*
	%	%	%	%	%	%
Gr. confervoides	19.78	5.95	8.16	16.13	48.58	75.71
crude agar substance	10.47	2.03	1.74	15.69	55.75	52.57
pure agar-agar	18.00	1.28	0.41	0.26	61.25	99.33
" " **	15.68	1.18	0.46	0.34	—	99.20
G. amansii	17.95	2.97	13.08	23.29	38.01	63.68
" " agar-agar	22.92	1.57	0.81	0.49	54.20	98.72
Feller's agar-agar	16.57	3.85	2.34	0.80	—	—
Yanagawa's agar-agar	24.38	2.41	1.43	1.93	—	—
Grading for export	22. <	—	1.5 <	2.0 <	—	—

*Colloidal substance = $100\% - (\text{Crude protein} + \frac{N}{20} \text{HCl in soluble matter})\%$

**Mechanical method

おごのり純粋寒天はてんぐさ寒天、Feller 氏及び柳川氏の分析した市販寒天に比較して水分、灰分、粗蛋白及び不溶性物等少く、その膠質物は無水物に対して 99.33% を示した。これは又輸出規格にもはるかに優れておつた。

IV. 無機成分について

おごのり、原藻化学寒天、純粋寒天、てんぐさ及びてんぐさ寒天の無機成分を示すと才 3 表の如くである。更に灰分中の無機物を示すと才 4 表の如くである。

おごのり寒天はてんぐさに比して CaO 、 MgO は少く、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び SiO_2 は多く含有していることを示した。全 SO_3 と灰分中の SO_3 の比はおごのり寒天は 1.29、てんぐさ寒天は 1.03 を示し

- 2) 化学処理したおごのりは常法の如く硫酸を加える必要はなく容易に 1 時間で寒天質を抽出出来る。
- 3) ケルダル法により全窒素を定量し粗蛋白を求めた。
- 4) 試料 1g を 200cc $\frac{N}{20}$ HCl に加え逆流冷却器を附して 30 分間煮沸し残渣を 105°C で乾燥して求めた。
- 5) Bertrand 氏法により最高還元糖量を求め Galactose を算出した。

Table 3. Inorganic matter in pure agar-agar from Gr. confervoides and other agar-agars

	Ash	Total SO ₃	SO ₃ in ash	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Total SO ₃ So ₃ in ash
	%	%	%	%	%	%	%	%
Gr. confervoides	7.42	6.56	3.53	2.02	1.07	0.82	0.83	1.86
crude agar substance	2.27	1.15	0.91	0.83	0.13	0.31	0.11	1.27
pure agar-agar	1.55	1.28	0.99	0.55	0.18	0.22	0.19	1.29
G. amansii	3.64	1.75	1.64	1.25	0.37	0.13	0.49	1.07
" " agar-agar	2.05	1.32	1.28	1.05	0.27	0.08	0.03	1.03
Feller's pure agar-agar	—	—	—	0.92	0.57	0.55	—	—

Table 4. Inorganic matter in ash from various kinds of agar-agar

	Ash	Ash				
		SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂
	%	%	%	%	%	%
Gr. confervoides	7.42	50.03	26.94	13.71	11.34	11.78
crude agar substance	2.27	41.12	33.38	5.72	12.44	6.60
pure agar-agar	1.55	63.81	35.29	11.70	11.35	11.95
G. amansii	3.64	44.40	34.43	10.50	3.50	13.41
" " agar-agar	2.05	64.21	46.40	13.01	4.10	2.03
market agar-agar	3.30	39.50	23.60	21.24	4.42	3.55

た。オ 4 表においておごり純粹寒天の MgO, Fe₂O₃ + Al₂O₃ 及び SiO₂ は原藻のそれ等と増減は見られなかつたが, CaO, SO₃ は増加したことが見られた。

V. 物理的性質について

おごり寒天及びてんぐさ寒天についてゼリー強度⁶⁾ 凝固温度⁷⁾ 及び溶融温度⁸⁾ を測定した。その結果はオ 5 表に示す如くである。

Table 5. Physical properties of pure agar-agar from Gr. confervoides and other agar-agars

	Jelly		1.5% Soln.		Deviation of Setting and Melting temp.
	Strength	PH	Setting temp.	Melting temp.	
			°C	°C	°C
Gr. confervoides	none gr/cm^2	5.6	—	—	—
crude agar substance	233.3	5.7	30.3	75.4	45.1
pure agar-agar	500.0	6.0	36.8	93.5	56.7
G. amansii	189.0	5.8	27.5	89.0	61.5
" " agar-agar	247.1	5.5	31.3	90.0	58.7
market agar-agar	203.0	6.2	30.0	80.0	50.2

6) 小島・舟木：おごりより寒天の製造に関する研究オ 3 報，ゼリー強度測定の特参照

7) 試料を 1.5% 水溶液とし 1 時間煮沸し，その 10cc を径 15mm の試験管に入れ，室温にてゼリーへの流動が停止した時の温度を凝固温度とした。

8) 試料を 1.5% 水溶液とし 1 時間煮沸し，その 10cc を径 15mm の試験管に入れ，室温にて 24 時間放置したる後上部に水銀 5gr を入れ，二重浴にて 1 分間 0.5°C 上昇する如く加熱し，水銀がゼリー中に落下するときの温度を溶融温度とした。

おごのり純粋寒天はてんぐさ寒天及び市販寒天に比して非常に高いゼリー強度を示した。又凝固及び溶融温度も夫々 36.8°C 及び 93.5°C を示した。なお H.L. Jensen⁹⁾ 氏はおごのり寒天の凝固温度が $48\sim 47^{\circ}\text{C}$ であると報告した。著者等の製造したおごのり寒天はそれには及ばないが、明かにてんぐさ寒天と異なることを示した。これは恐らくその金属成分に関係があるものと考えられる。

以上才 1 報より報告した基礎研究により、おごのりを原料として純粋寒天を製造する方法が十分に工業的に望みを托し得る見込がついたので、只今相当大規模な生産試験を施行しているので、他日発表する機会があると思う。

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) 「おごのり」をすでに提案した新処理法により Ca^{++} を含むアルカリ溶液で $90^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$, 3 時間処理して、いわゆる原糖化学寒天を製造し、これより凍結法及び一部機械的に脱水し、後加熱乾燥する方法により純粋寒天を製造した。その収率は風乾おごのりに対し 31.6% で、てんぐさと略々同収率である。
- (2) おごのり純粋寒天の一般成分中灰分、粗蛋白及び N/20 HCl 不溶性物はてんぐさ寒天及び市販寒天のいずれより少く、膠質物は 99.33% を有し、高純度のものである。
- (3) おごのり純粋寒天の灰分中の $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 及び SiO_2 はてんぐさ寒天のそれより多く、全 SO_3 と灰分中 SO_3 の比は 1.29 であつた。
- (4) おごのり純粋寒天のゼリー強度はてんぐさ寒天及び市販寒天より高く、その凝固及び溶融温度も高い。

この研究を遂行するに当り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科学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。

才 3 報 Table. 9. 追加

Jelly		
Strength	Strength Corresponding to Nikkanten-Shiki Method	pH
	4 4 0 gr/cm ²	
	4 3 0	
	3 4 0	
	3 4 5	
	4 6 0	
	4 1 0	
	3 9 5	
	3 5 0	
	4 2 5	

9) H.L. Jensen: Australian, J. Sir 7 (1944) 94