

“イタニグサ” *Ahnfeltia plicata* より寒天の
新製造法に関する研究—Ⅱ—

心太の脱色及び脱水について※

小島良夫・田川昭治・香野 実

Studies on the New Method of Preparation of Agar-agar
from *Ahnfeltia plicata*—Ⅱ—

On the Decolorization and Dehydration of Crude Agar Gel※

By

Yoshio KOJIMA, Shōji TAGAWA and Minoru KŌNO

In the previous paper¹⁾, the authors had reported that the agar-agar had been extracted in good yield by treating *Ahnfeltia plicata* with dilute NaOH solution at 120°C for 3 hours after fore-treating it with dilute NaOH solution. In this method, the most difficult process is the decolorization of dark brownish crude agar gel extracted from *Ahnfeltia plicata* with dilute NaOH solution. In this report, the authors attempted to decolorize and dehydrate the crude agar gel.

The results obtained were summarized as follows.

- 1) It was effective to soak the stripped crude agar gel in running water for the purpose of decoloring and dealkalizing.
- 2) When the freezing method was used in dehydration of crude agar gel, it was effective to bleach the dehydrated agar gel with 0.3 % NaOCl solution. (Table 1.) The other side, in the use of press method, it was more effective to bleach the crude agar gel with dilute NaOCl solution (available Cl, 0.04 %) after having removed alkali by running water (Table 2).
- 3) On the dehydration of crude agar gel by press method, the last pressure values of 1st stage and 2nd stage were 64 g/cm² and 4.1 kg/cm², respectively.
- 4) The yield of agar-agar prepared from *Ahnfeltia plicata* by the above mentioned process showed 16.4 % for the refined materials and jelly strength of it 650 g/cm².

※ 水産講習所研究業績 第301号, 1960年2月11日 受理.
Contribution from the Shimonoseki College of Fisheries, No. 301.
Received Feb. 11, 1960.
1959年10月 日本水産学会秋季大会 (於大阪) にて講演発表

緒 言

著者等は前報¹⁾において、イタニグサ *A. plicata* を稀薄アルカリ溶液で 75°C, 4 時間処理して、寒天質を溶出させず、或る程度の色素を溶出させ、更に皮質を軟化させて、寒天質の抽出を容易にする前処理法を報告し、次にこの処理イタニグサを稀薄アルカリ溶液で 120°C, 3 時間蒸煮して、従来の方法より優れた伊谷寒天の製造法を報告した。

しかしながら、本製造法における難点は、寒天質抽出の際、アルカリによって溶出され、心太中に混入する暗褐色の色素の除去である。著者等はこれについて諸種の実験を行い、併せて心太の脱水に压榨法を試みて、略々満足すべき結果を得たので報告する。

実験及び考察

I 試 料

試料に供した原藻は、沿海州産イタニグサ *A. plicata* で、これを水洗して付着せる土砂を落とし、前報記載の方法¹⁾で前処理して、前処理原藻とした。これに 25 倍量の 0.5 % 苛性ソーダ溶液を添加し、オートクレープで 120°C, 3 時間蒸煮して寒天質を抽出した。ブフナー濾斗に濾布を敷いて残渣を分離し、濾液を一夜放置して凝固させ、心太とした。これを細状にして（以後細状心太という）実験に供した。

II 清水交換による心太の脱色および脱アルカリ

抽出後の寒天液に、還元漂白剤（例えばヒドロサルファイト、ロンガリット、ブランキット）を直接添加して脱色を試みたが、硫化物と思われる沈殿を生じ、好結果が得られなかった。又、酸化漂白剤（例えば次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸ソーダ、塩素水、過酸化水素水、過酸化ソーダ）を使用して脱色を試みたが、僅かながら不溶性沈殿を生じ、又、心太のゼリー強度が低下して、良好な結果が得られなかった。そこで、暗褐色の細状心太を流水中に浸漬して、脱色及び脱アルカリを試みた。最初は心太中の色素、アルカリと、清水との交換が速やかに進行したが、時間の経過とともに、交換が緩慢になり、18 時間以後は、心太の色調の変化は殆んど見られず、稍乳褐色を呈するに及んだ。そこで、その使用水量を求めるために、1ℓ の細状心太を 2ℓ の清水に浸し、静かにかきまぜ、放置し、清水が着色したら新しい清水と交換した。このようにして、7 回の交換を行い、全使用水量は 14ℓ で、5 時間を要した。脱色された心太は、清水交換したものと、略々同様の色調であった。すなわち、この方法が最も良好な脱色効果を示した。

III 凍結法による伊谷寒天の製造

清水交換した稍乳褐色の細状心太を、-5°C の凍結室で、12 時間凍結した。撒水融解後、脱水し、乾燥したところ、褐色の寒天となった。これは、心太では色調が乳褐色で、色素の存在が僅かであっても、凍結すると心太の周囲から結氷し、色素は次第に心太の中心に濃縮されるために、脱水後の寒天に、その存在が顕著に現われたものと考えられる。そこで、この脱水寒天を、種々の漂白剤で処理して、脱色を試みた。結果は第 1 表に示す通りである。

表に見られる通り、次亜塩素酸カルシウム溶液で処理したものは、製品に不溶解物の生成が見られた。又、抽出後の寒天液を、稀塩酸で中和したのものにも、同様の現象がみられた。脱水寒天を、0.3 % 次亜塩素酸ソーダ溶液で処理したものが、最も良好な結果を示した。

Table 1. Results upon the bleaching of dehydrated agar gel obtained from *Ahnfeltia plicata* by freezing method.

No.	Bleaching condition	Dechlorinizing condition	Agar-agar		Jelly	
			Color	Yield (%)	Strength (g/cm ²)	Remarks
1	0.1 % Ca(OCl) ₂ 20 min.	—	Brown	14.5	750	Brownish
2	“	0.35 % HCl 20 min.	Brownish	14.8	610	Insol. matter suspended
3	0.2 % Ca(OCl) ₂ 20 min.	“	Yellowish	14.5	470	“
4	0.2 % Ca(OCl) ₂ 20 min.	0.05 % Na ₂ S ₂ O ₄ 20 min.	“	14.2	630	“
5	0.2 % NaOCl 30 min.	—	Yellow	16.8	730	
6*	0.2 % NaOCl 20 min.	—	Yellowish	15.0	530	Insol. matter suspended
7	0.3 % NaOCl 30 min.	—	“	16.1	760	Good
8	0.45 % NaOCl 30 min.	—	Yellowish white	16.6	620	Good

* Crude agar solution is neutralized with 3.6 % HCl to pH 6.2.

Ⅳ 圧搾脱水法による伊谷寒天の製造

Ⅳ—1 次亜塩素酸ソーダ溶液による心太の脱色、並びに圧搾脱水

テングサ及びアルカリ処理オゴノリからの心太の圧搾脱水については、既に種々の報告がなされている。
2) 3) 4) 5) 6)

著者等は、伊谷寒天製造において、圧搾脱水法の採用を試みた。先ず、清水交換した細状心太を圧搾脱水して、フィルム状寒天ゲルを得たが、凍結脱水の場合と同様、褐色を呈した。そこで、更に脱色を試みた。このゲルは、凍結脱水の場合に較べて厚さが大きいので、凍結寒天ゲルに使用したのと同濃度の次亜塩素酸ソーダ溶液では、脱色が不十分であった。次に、その濃度を濃くして種々脱色を試みたが、製品のゼリー強度低下が著るしく、満足な結果が得られなかった。そこで、清水交換後の細状心太を、次亜塩素酸ソーダ溶液で脱色した後、圧搾脱水を行った。その結果は第2表に示す通りである。

Table 2. Bleaching of crude agar gel with NaOCl solution.

Jelly strength of crude agar gel (g/cm ²)	Concn. of NaOCl (available Cl, %)	Agar-agar		Jelly		
		Yield (%)	Color	Strength (g/cm ²)	Color	Odor
500	0.027	16.9	Yellowish brown	640	Yellowish brown	Cl odor
560	0.034	16.3	Yellow	680	Yellowish white	“
565	0.041	16.0	Yellowish white	670	“	“
510	0.047	16.5	Yellowish white	640	“	“

Note: Time of bleaching, 1 hr.

次亜塩素酸ソーダ溶液の有効塩素が、0.04 %の場合、最良の結果が得られた。脱色後の心太は、乳白色を呈し、流水で1時間脱塩素後、圧搾脱水し、乾燥して、フィルム状伊谷寒天とした。この寒天のゼリー強度、色調は良好であったが、塩素臭が感知せられた。

IV-2 稀薄酢酸溶液による脱塩素

清水交換後、次亜塩素酸ソーダ溶液で脱色した心太を水洗し、種々の pH の酢酸溶液中に20分間浸漬して、脱塩素を行った後、水洗、圧搾脱水、乾燥して、フィルム状寒天とした。その結果は第3表に示す通りである。pH 5.0~5.5 の酢酸溶液で処理したものが、塩素臭もなく、最も良好な結果を与えた。

Table 3. Dechlorination of crude agar gel with dil. CH_3COOH .

pH value of CH_3COOH before dechlorination	pH value of CH_3COOH after dechlorination	Agar-agar		
		Yield (%)	Jelly strength (g/cm^2)	Cl odor
3.6	4.4	16.5	700	a little
4.4	5.0	16.8	650	//
5.0	5.8	15.8	670	odorless
5.5	6.0	14.8	630	//

Note: Time of dechlorination, 20min.

IV-3 心太の過酸化ソーダ溶液による脱色、並びに圧搾脱水

清水交換後の細状心太を、種々濃度の過酸化ソーダ溶液で脱色し、水洗後、圧搾脱水、乾燥して、フィルム状寒天とした。結果は第4表に示す通りである。

Table 4. Bleaching of crude agar gel with Na_2O_2 solution.

Jelly strength of crude agar gel (g/cm^2)	Concn. of Na_2O_2 soln. (%)	Agar-agar			
		Yield (%)	Jelly strength (g/cm^2)	Color	Odor
470	0.6	17.1	760	Yellow	Odorless
450	1.15	—	800	Yellowish white	//
470	1.72	17.3	770	//	//

Note: Time of bleaching, 2hrs.

表に示すように、過酸化ソーダの使用は、次亜塩素酸ソーダの場合に較べ、寒天ゼリーの色、臭、強度も非常に良好であった。しかし、漂白作用が緩慢で、脱色に2時間を要し、又、可成り高濃度の溶液を必要とするので、実用的には余り得策でないように思われる。

IV-4 脱色細状心太の圧搾脱水

処理イタニグサ 70 g より抽出した細状心太 1,400 g を、18時間清水交換し、次亜塩素酸ソーダ溶液（有効塩素 0.04 %）で脱色し、稀酢酸溶液（pH 5.5）で脱塩素した。これを1時間水洗し、水切り後、脱水枠内の濾布上に置いた。この場合、圧搾後、心太が濾布上からはみ出さないよう、適当量の心太を濾布の中央部に置き、その上に濾布を重ね、心太を濾布で挟んだ。このようにして、心太を3段積みごとに、圧力の均一化をはかるために、濾布と略々同じ大きさのジュラルミン製円板を濾布間に挟み、11~12段に心太を積み重ね、最上段に鉄製円板を置いた。

圧搾は2段階にわけて実施した。すなわち、第1段階は鉄製円板上に10分ごとに分銅をのせて荷重を増

し、80分後に61.4 g/cm²の圧力とした。次に第2段階の圧搾は、油圧機により10分ごとに圧力を増加し、第2段階の圧搾開始後40分で、4.1kg/cm²の圧力とした。脱水後の寒天ゲルは、漚布からはがし風乾後、65°Cに2時間乾燥してフィルム状伊谷寒天とした。第1段階の脱水率（脱水量×100/全含水量）は81.5%で、第2段階のそれは、93.4%であった。又、脱水後のゲル中の寒天濃度は13%であった。この脱水過程を示すと第1図のようである。

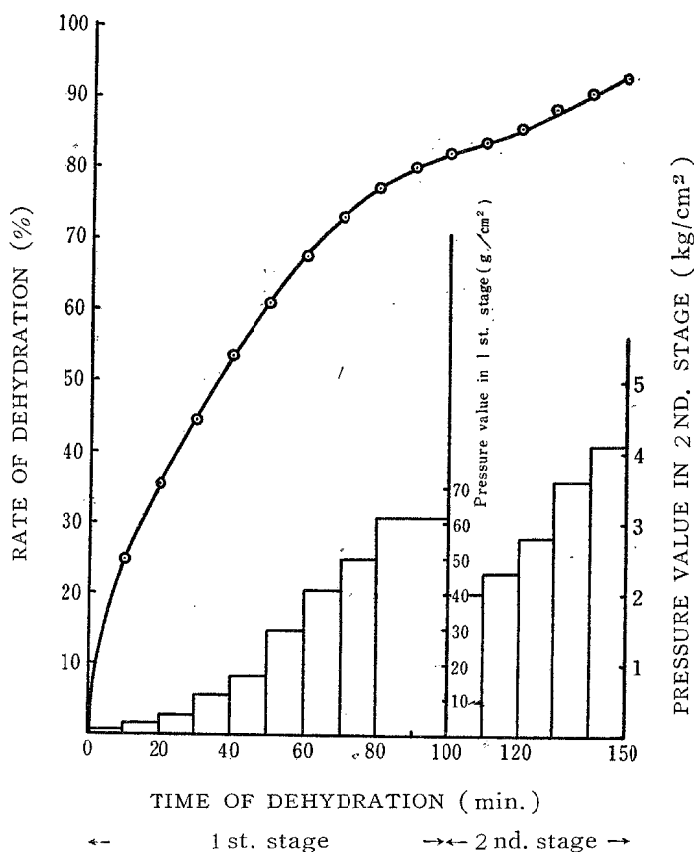


Fig. 1. Dehydration curve of the crude agar gel prepared from *A. plicata*. The curve showed the rate of dehydration and the histogram showed the pressure value in each stage.

又、この方法で製造したフィルム状伊谷寒天の製品結果（9例）は、第5表に示す通りである。

Table 5. Yield of agar-agar prepared from *A. plicata* by press method in laboratory scale (9 examples).

	Jelly strength of crude agar gel (g/cm ²)	Residue to alkali treated material (%)	Yield (%)		Jelly strength of agar-agar (g/cm ²)
			To the alkali treated material	To the refined material	
Min. and Max.	550~620	26.1~28.7	18.9~21.3	15.1~17.0	—
Mean	580	27.1	20.0	16.0	650

要 約

1. 前報記載の方法¹⁾により、イタニグサ *A. plicata* を稀薄アルカリ溶液で前処理し、それより抽出した心太を細状となし、18時間流水洗して、心太の脱アルカリ、脱色を行った。
2. 清水交換後の心太の脱水に、凍結法を用いる時は、脱水寒天ゲルを、0.3%次亜塩素酸ソーダ溶液で脱色し、水洗、乾燥して、良好な伊谷寒天が得られた。

一方、圧搾法を採用する時は、清水交換後の心太を、次亜塩素酸ソーダ溶液(有効塩素0.04%)で1時間脱色し、水洗後、pH 5.0~5.5の酢酸溶液で脱塩素し、水洗、圧搾脱水して、良好な伊谷寒天が得られた。

3. 伊谷寒天製造に圧搾脱水法を採用した。圧搾過程として、第1段階は100分間で、最終圧64.1g/cm²、第2段階は50分間で、最終圧4.1kg/cm²で実施し、脱水率はそれぞれ、81.5%、93.4%であった。脱水後のゲル中の寒天濃度は13%で、これを乾燥してフィルム状伊谷寒天が得られた。
4. 圧搾脱水法によって得た伊谷寒天は、少々黄色を呈したが、収率は精原藻に対し、平均16.4%で、そのゼリー強度は平均650g/cm²を示し、良好な製品であった。

終りにのぞみ、本実験の試料の提供を受けた東海化成KKに深謝し、実験に協力された都原靖人君に謝意を表する。

文 献

- 1) 小島良夫・福島保明・香野実：1959. 本報告, 9(1).
- 2) 今井 貞二：1920. 日本特許, 第35731号.
- 3) 井手 正文：1950. 日本特許, 第185638号.
- 4) OKADA, I., I. OSAKABE, Y. KURATOMI and T. KIKUCHI：1952. *J.T.U.F.*, 39(1).
- 5) 舟木好右衛門・井上啓次郎・小島良夫：1953. 日本特許公告, 第3180号.
- 6) 小島良夫・日下部重朗：1953. 日本水産学会(於津)にて講演発表.