

石灰藻に含有される炭水化物について

岡崎 彰夫*・延命 信行**

A. OKAZAKI and N. ENMEI : Carbohydrate from Coralline Seaweed.

石灰藻に含有する炭水化物については1968年スペインにおいて開催された第6回国際海藻学会議において North Wales College の J. R. TURVEY ; P. R. SIMPSON が *Corallina officinalis* L. から4.83%の多糖類を分離精製し、その構成炭水化物は Galactose を主とし、Glucose, Xylose, Mannose を含むことを発表した。また日本においても東京学芸大学相見羊子らの研究がある。

日本における紅藻類を原料とする海藻工業は寒天工業、カラギーナン工業とも原料海藻の不足に悩んでいるので、筆者らは石灰藻に含有される炭水化物の含有量と物性を調べ、海藻工業原料としての価値について研究した。

現在研究は継続中であるが、二、三の知見を得たので、その結果を速報として報告する。

1. 予備実験

予備実験として、採取に容易な海岸の低潮線上部に生育する *Jania* sp. を用いた。

乾燥原藻50gをそれぞれ $\frac{1}{2}N$, $\frac{3}{4}N$ の塩酸で脱カルシウムし、水洗後水を切り、75mlの水を加え、常圧、100°, 90分の抽出を行ない、その滲液65mlにそれぞれ85mlのメチルアルコール、75mlのイソプロピルアルコールを加え炭水化物を沈澱させ、これを分離、乾燥、秤量した。

この4通りの実験の結果は第1表のとおりである。

第1表 *Jania* sp. の炭水化物の抽出量

アルコールの種類	Hcl 規定 $\frac{1}{2}N$	$\frac{3}{4}N$	観 察
メチルアルコール	2.3%	1.5%	炭水化物の沈澱は液中に分散する
イソプロピルアルコール	2.5%	1.8%	炭水化物の沈澱は大部分凝集して塊状となる分散部分もある。
観 察	抽出時発泡が多い	抽出時発泡がほとんどない	

* 岡崎彰夫 東海大学海洋学部 静岡県清水市折戸1000

** 延命信行 野田市立南部中学校 千葉県野田市花井67

このように抽出率と塩酸濃度とが逆比例し、また脱水能力の強いイソプロピルアルコールの場合抽出率が高い。また、塩酸濃度が高い場合、含有される多糖類が加水分解され、可溶性部分が増加することは考えられ、この結果は妥当と思われるが、抽出率は極めて少なかった。

2. 第1次本実験

予備実験によって石灰藻中の多糖類性物質の存在が確認されたので、第1次本実験に当っては、細胞間物質として存在する炭水化物の抽出率を増加させる目的で、寒天抽出において実験されたセルロース分解酵素を用いた。

原藻としては大型多産種の石灰藻を選び、静岡県下田市白浜産の *Serraticardia maxima* (YENDO) SILVA (オオシコロ) を用いた。

原藻を乾燥粉碎し、1 N塩酸で脱カルシウムした後、塩酸の上清液を除去し1% NaOH水溶液で混合物液をpH=4.7に調整し、セルロースおよびセルチーム（長瀬産業株式会社尼崎工場製品）を50%づつ原藻乾燥重量の1%量を加え、40°に保ち攪拌しつつ5時間の酵素反応を行ない、さらに15時間そのまま静置し、原藻と液とを分離し、この液を第1液とした。次に原藻を水と共に常圧100°、20分間煮熟し、原藻と液とを分離し、この液を第2液とし、さらに原藻を2番煮して第3液を汙別した。

この第1液、第2液、第3液に個々にメチルアルコールを加えて炭水化物を沈澱させ、分離、乾燥、秤量した。

一方別にブランクとして酵素処理をしないで炭水化物を分離した。

結果は次のとおりである。

(a) 抽出率：第2表に示す。

第2表 *Serraticardia maxima* (YENDO) SILVA の炭水化物の抽出

区 分	第 1 液	第 2 液	第 3 液	計
酵素使用	2.4%	0.8%	0.5%	3.7%
ブランク	1.0%	0.6%	0.4%	2.0%

(原藻の乾燥重量からの抽出割合を%で示す)

このように酵素の効果は顕著であったが、石灰藻中の多糖類性物質の絶対含有量に関する資料がないので、今後の実験進行の方法について長瀬産業株式会社尼崎工場の酵素関係の研究者西影正一氏の意見を庁したところ、二、三の実験改良点指摘されたので、今後さらに実験を続行する。

(b) 抽出された多糖類性物質の物性

海藻に含有する多糖類の物性には使用上種々の項目があるが、このうち pH と粘弾性について実験した。

上記酵素使用，第1液から得た多糖類性物質の規定濃度1.5%水溶液により実験したところ下記のとおりであった。

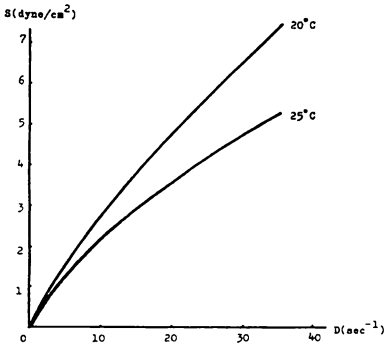
(i) pH：測定によれば6.5であった。(ii)粘弾性：東京計器株式会社の製造に係るBL形粘度計により，低粘度用BLアダプタを用いて粘弾性を測定した。

結果は第3表に示すとおりである。

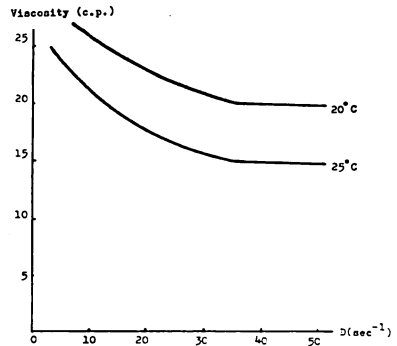
第3表 *Serraticardia maxima* より抽出した多糖類性物質の粘弾性
(1.5%水溶液)

測定温度 (°C)	すり速度 (N) r.p.m	粘度計 指 度 (θ)	すり速度(D) $D=(1.193 \times N)\text{sec}^{-1}$	すり応力(S) $S=7.494 \times 10^{-2} \times \theta \text{dyne/cm}^2$	粘度 $(\frac{S}{D})$	粘度 c.p.
20°C	6	26.6	7.158	1.993	0.278	27.8
	12	47.5	14.316	3.560	0.249	24.9
	30	99.3	35.790	7.444	0.208	20.8
	60	100<	71.580	—	—	—
25°C	6	24.5	7.158	1.832	0.256	25.6
	12	35.3	14.316	2.648	0.185	18.5
	30	67.6	35.790	5.369	0.150	15.0
	60	100<	71.580	—	—	—

また，これをグラフに示すと第1図および第2図のとおりである。



第1図 ズリ応力—ズリ速度曲線



第2図 ズリ速度—粘度曲線

この結果に示すとおりすり応力(S)の小さい範囲においては粘度はすり速度(D)に指数函数的に変化し， $D=kS^n$ ($n < 1$)のようにべき関数形レオロジー方程式で表現されるが応力が大となると $n=1$ のニュートン流動を示すようになる。次に，逆にすり速度を減じてこれに対応する応力を測定すると上昇曲線と下降曲線とが全く同一曲線を描き，すり速度流動化流動を示す。この点はアルギン酸ソーダの水溶液と同じ挙動を示している。また

このようにずり速度の大きい場合はニュートン流動を示し、粘度低下をするので、実際応用面では作業中の簡易性と、 $D=0$ の使用時においては擬塑性流動を示し、構造粘性が高くなり、冷蔵などに対する使用上の便が得られる。

現在までに得られた知見によれば、第3表に示す構造粘性を示し、 $\eta=15.0\sim 20.8\text{c.p.s}$ でニュートン流動を示すものはタカラゲン株式会社の公表した Carrageenan 規格 V-type-SKV に相当すると考えられるが、これについては上記の解析を行なったのではないので、なお検討を要すると思う。

3. 考 察

以上が現在までに得られた実験的知見であるが、石灰藻が含有する炭水化物は *Serraticardia maxima* に関しては、その物性についてはやや価値を認め得るが、その抽出率が低く、全体的な価値は低いように見られる。

しかし、脱カルシウム工程における酸処理など加水分解による多糖類性物質の低分子化により絶対含有量の抽出を阻止していることも考えられる。

一方見方を変えて、実験に使用した石灰藻の石灰質を見たところ約85%に達しており、本体はその乾燥重量の15%に過ぎない。従来使用されている Carrageenan の原藻である *Chondrus* (ツノマタ属)、*Rhodoglossum* (アカバギンナンソウ属)などは石灰質がなく、そのまま炭水化物を抽出し得るものである。

ここで石灰藻中の石灰質を不純物と考え、石灰質を除去した本体を基本と考えれば、その抽出率は24.7%となり、ツノマタ、アカバギンナンソウ等の価値と接近する。

問題の要点は同一とは云えないが、オゴノリ (*Gracilaria*) を原料として寒天を製造する場合、凝固力を高めるため原藻を苛性ソーダ等のアルカリの水溶液で処理していて、これを原藻の前処理工程と称する。したがって、石灰藻を塩酸処理して脱カルシウムする工程を不純物除去の前処理と考えれば、オゴノリの前処理に比し簡易な工程で、工業化する場合の重大な難点とはならないと思う。むしろ、稀薄ではあるが、多量の塩酸処理による廃液の公害対策に意を用いる必要性の方が重大な難点とならう。

石灰藻はその資源が莫大であるので、今後さらに最適抽出条件の追跡を行いたい。

本研究の実施に当り多大の御配慮を戴いた東海大学海洋学部中井甚二郎教授、研究費の一部を負担された理研ビタミン油株式会社および粘度計の使用の便を与えられた東機産業株式会社に深謝する。

Remarks

The research about polysaccharides from calcareous red algae "*Corallina officinalis*" was performed by J.R. TURVEY and P.R. SIMPSON of Chemistry Department, University College of North Wales, and the result of this research was announced by them in the 6th World Seaweed Symposium held in Spain in 1968.

As the Japanese agar-agar and carrageenan makers are both suffering from the lack of material seaweeds, we performed same research in order to ascertain the calcareous red alga producing in Japanese coastal water would be suitable as the material of seaweed chemical industry.

We could extract about 3.7% of polysaccharides from "*Serraticardia maxima*(YENDO) SILVA" collected in Shizuoka Prefecture.

The 1% aqueous solution of these polysaccharides shows maximum 28.7 cps of viscosity at 20°, and has pseudoplastic property from the rheological point of view.

These properties look like the V-SKV type of carrageenan now producing in Takaragen Co. of Shizuoka Prefecture, and are suitable to use as the stabilizer of fruits drinks, syrups, and baby drinks.