

アマノリの寒天様多糖類の物性と利用

小川 廣 男 (東京水産大学食品生産学科助教授)

アマノリは紅藻類の一属で、乾しりの原藻として養殖されているスサビノリ、アサクサノリ等の総称である。その生産量は近年の養殖技術の進歩に伴い飛躍的に増大し、今日では生産量の調整が行われている。しかし、その一方で品質が極端に悪いために乾しりとしての用途がなく、商品的価値の見出せないまま廃棄されている等級外のりが相当量生じている。本研究は、このいわゆる屑のりの有効利用を図ることを目的として、品質が悪いほど含有率が增大する¹⁾ その粘質多糖類に着目した。

原始紅藻類アマノリ属(*Porphyra*)の主要多糖類は、紅藻デンプンと粘質性の硫酸多糖であるポルフィランがあり、後者は他の真正紅藻類、たとえばテングサで総称されるマクサ(*Gelidium amansii*)やオバクサ(*Pterocladia capillacea*)、あるいはオゴノリ属(*Gracilaria*)と同様、ガラクトースの重合体であるガラクトタンよりなる²⁾。寒天は、テングサを単に熱水で抽出するだけで得られる凝固性の粘質多糖を脱水、脱色したものである。しかし、アマノリのガラクトタンは硫酸基が多く凝固性に欠けるため、このままで利用の途は閉ざされているが、オゴノリで広く知られているアルカリ処理³⁾を施することによって、アマノリからも寒天と同様のゲル化能を有する粘質糖類を抽出することが可能である。そこで本研究は、まず乾しりから寒天様多糖類を抽出するための条件確立を行い、次に利用の面からゼリー強度、粘度、温度特性等の物性に関する測定と、細菌培地としての利用価値を魚介類付着生菌および食中毒菌を用いて検討するために生菌数測定を行った。

一方、寒天のような高分子物質の分子特性の解明には溶液物性の測定が不可欠であるが、常温でゲル化している寒天については、高温における溶液物性の測定が著しく困難なため、サリチル酸ナトリウム等の薬剤を用いて溶解した複雑な溶液条件下で測定した例があるのみである⁴⁾。そのため、その分子量や分子形態あるいは分子の大きささえ確定していないのが実情である。そこで本研究は、寒天物質を高温に保持しつつ、より単純系における溶液物性の測定をしてその分子特性を明らかにし、アマノリ由来の寒天様物質の理解に供した。以下、(財)浦上食品・食文化振興財団からの助成によって得られた成果を中心に、これまでに得られた結果の概略を紹介する。

実験方法

試料

アマノリは、山本海苔研究所から恵与を受けた熊本県産ナラワササビノリ *Porphyra yezoensis*、1991年11月摘採の乾しりを用い、実験に供するまで -15°C で保存した。

寒天は、伊那食品工業㈱から恵与を受けたマクサ *Gelidium amansii*、オバクサ *Pterocladia capillacea*、およびオゴノリ *Gracilaria verrucosa* を原藻とした寒天末を供試した。

寒天様物質のアルカリ処理および抽出

乾しりのアルカリ処理は、0.5、2.0、5.0 mol/dm³の水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムを用い、処理温度(60~95 $^{\circ}\text{C}$)と処理時間(3~6 h)を変えて行った。次に、アルカリ処理のあと残渣を流水にて十分に洗浄し、熱水による抽

出を温度 (60~95°C) と時間 (4~36 h) を変えて行い寒天様物質のゾルを得た。ゾルは冷却凝固させたのち、凍結・脱水をくりかえして精製し、凍結乾燥体を常温保存した。また、熱水抽出の時間を短縮する試みとして2.0mol/dm³ 水酸化ナトリウム、80°C、3時間処理の試料を加圧下で120°C、1~4時間加熱して寒天様多糖類を得た。

寒天様物質の同定

寒天様物質の側鎖の同定は、日本分光フーリエ変換赤外分光光度計、FT/IR-5300 を用いて薄膜透過法で行った。すなわち、マクサおよびオゴノリ由来の寒天と乾しりの由来の寒天様物質の1.5%水溶液をそれぞれ60°Cで乾燥してフィルム状にしたのち、寒天の主成分である3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースの特性波数930cm⁻¹を中心に⁵⁾それぞれの赤外線吸収スペクトルを比較検討した。

硫酸基含有量の測定

試料中の硫酸基の定量は谷井の方法⁶⁾によった。

ゼリー強度の測定

ゼリー強度は、日寒水式方法 (日本寒天製造水産組合) によった。すなわち、濃度1.5%の寒天水溶液を20°Cで15時間放置してゲルを作り、その表面積1cm²当たり、20秒間耐えうる最大荷重をもってゼリー強度とした。

温度特性の測定

乾しりの寒天様物質のゲル化温度と融解温度の測定は、それぞれ柳川⁷⁾、林ら⁸⁾の方法によった。また、マクサ、オバクサおよびオゴノリについては濁度計 (東京光電機、ANA-14AS) を用いて測定し、高温の1.5%寒天水溶液を冷却するとき、その濁度が増加し始める温度をゲル化温度とした。

流体力学的測定の温度決定

粘度法や沈降平衡法等の流体力学的測定のためには、試料は溶液状態であることが必要であるが、寒天溶液は温度が下がると不透明なゲルに変化する。

そこで、前述の温度特性の測定結果から60°C以上であれば全ての寒天試料は溶液状態にあることを確認できたので、測定操作等における温度低下を考慮して流体力学的測定はすべて65°Cで行った。

粘度測定

乾しりの寒天様物質については、水に対する0.5%水溶液の相対粘度を65±0.02°Cにおいて測定した。また、乾しりの寒天様物質、マクサ、オバクサおよびオゴノリについては、ウペローデ型毛細管粘度計 (65°Cにおける水の流下間約148秒) を用いて次式によるHugginsプロットから、溶質分子1個についての粘度増加に比例するそれぞれの極限粘度数 $[\eta]$ を求めた。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c + \dots \quad (1)$$

ここで、 η_{sp}/c は還元粘度、 c は濃度、 k' はHuggins定数である。測定温度は65±0.02°C、溶媒はイオン強度0.1の塩化カリウム水溶液であった。

分子量測定

寒天様物質および寒天の重量平均分子量 (\bar{M}_w) は、65°Cにおけるイオン強度0.1の塩化カリウム水溶液について、日立分析用超遠心機 UC 282型を用いてレーリー干渉光学系で行い、解析は常法によった。

生菌数の測定

通常、生菌数測定用の平板培地は寒天濃度1.5%で使用する。そこで、ノリ寒天の培地の固さを市販寒天のそれと同じにして比較するために、濃度1.5%の市販寒天のゼリー強度500g/cm²に合わせて、2.0mol/dm³-NaOH、80°C、3時間処理および熱水抽出16時間の濃度1%のノリ寒天 (ゼリー強度520g/cm²) を培地として用いた。

魚介類付着生菌は、市販のマイワシとマアジの皮5gをそれぞれホモジネートしたのち段階希釈して培地に塗抹し、食塩2.5%添加したB.P.G.培

地を用いて、20°Cで7日間培養したのち、生菌数を計測した⁹⁾。

食中毒菌としては、食品衛生上重要な次の4種を用いた。すなわち、*Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemolyticus* について、*P. fluorescens* は B. P.G. 培地で30°C、*E. coli* はデスオキシコレート培地、*S. aureus* はマンニット培地、*V. parahaemolyticus* は T.C.B.S. 培地でそれぞれ37°Cで2日間培養したのち、生菌数を計測した¹⁰⁾。

結果と考察

(1) ノリ寒天の性質

寒天様物質の化学構造

乾しのかりをアルカリ処理して得られた寒天様物質と無処理の抽出物質の赤外吸収スペクトルを Fig.1 に、また前者とマクサ寒天およびオゴノリ寒天の赤外吸収スペクトルを Fig.2 に示した。Fig.1 に明らかなように、乾しのかりをアルカリ処理することによって930cm⁻¹付近に寒天特有の成分である3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースの吸収に相当

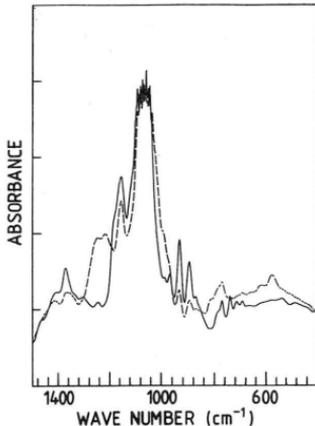


Fig. 1 FT-IR spectra of polysaccharides of nori *Porhyra*. Solid line: alkali treatment, dotted line: non alkali treatment.

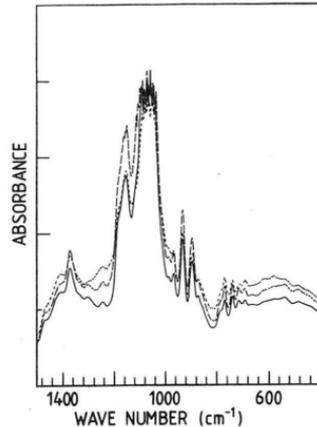


Fig. 2 FT-IR spectra of agar samples. Solid line: nori *Porhyra*, broken line: makusa *Gelidium*, dotted line: ogonori *Gracilaria*.

する吸収ピークが著しく増大した。また、Fig. 2 に示したように寒天および寒天様のいずれの試料においても930cm⁻¹付近に吸収が認められる他、その他の部分においても吸収ピークの位置はそれぞれよく一致した。

一方、乾しのかりをアルカリ処理せずに熱水抽出のみで得られる粘質多糖類の硫酸基含有量は、約10%であったが、市販寒天(国産化学)のそれは約0.9%、またアルカリ処理の条件に係わらず、寒天様物質の硫酸基含有量は検出限界以下であった。以上のことから乾しのかりをアルカリ処理することによって粘質多糖類は硫酸基を失い、水に不溶の寒天様物質に変化したものと考えた。したがって、寒天様物質を今後ノリ寒天と呼ぶことにした。

ノリ寒天のアルカリ処理条件

ノリ寒天の収率はアルカリ処理とその後の熱水抽出の各条件に依存する。Fig.3アルカリ濃度2.0 mol/dm³の場合について、時間と温度を変えてアルカリ処理をしたのちノリ寒天を抽出する際の熱水による加熱時間と収率の関係について示した。

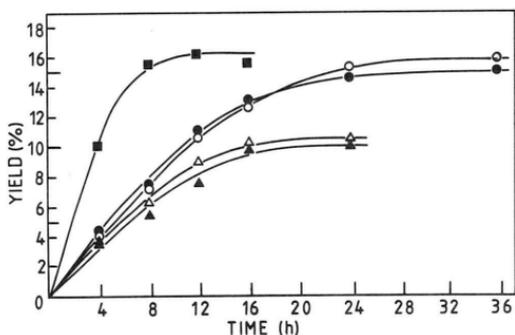


Fig. 3 Relationships between yield of polysaccharides and extraction time for nori *Porphyra* treated with 2.0 mol/dm^3 NaOH.
 \triangle : at 60°C for 3 h, \circ : at 80°C for 3 h, \bullet : at 80°C for 6 h,
 \square : at 95°C for 3 h, \blacksquare : at 95°C for 6 h.

基本的には、アルカリ処理は処理時間よりも温度の方がノリ寒天の収率に影響を与え、温度が高いほど高収率であった。また、アルカリの濃度は 2.0 mol/dm^3 以下であれば、同じ収率を得るためにはアルカリ濃度の高い方が熱水抽出の時間が短くて済んだが、濃度が高すぎると（たとえば 2.0 mol/dm^3 ）アルカリ処理温度が同じでもノリ寒天の収率は低下した。なお、アルカリ処理後のノリ寒天の収率は熱水抽出の温度が高いほど高くなった。

ノリ寒天のゼリー強度

本研究で得られたノリ寒天のゼリー強度は、濃度 1.5% のゲルを用いる日寒水式測定法のゼリー強度の上限 $1,100 \text{ g/cm}^2$ を越えるものがあつたので、 2.0 mol/dm^3 -NaOH、 95°C 、16時間の条件で処理したノリ寒天ゲルの濃度を 0.7~1.5% に調整してゲル濃度 c (%) とゼリー強度 J (g/cm^2) の関係を調べたところ、Fig. 4 に示すように一次式

$$J = 708c + 8.6 \dots \dots (2)$$

で表せる関係を示したので、 $1,100 \text{ g/cm}^2$ を越える範囲においてもこの関係が成り立つものとして、濃度 1.5% におけるゼリー強度に換算して Table 1 に各処理条件におけるノリ寒天のゼリー強度を示

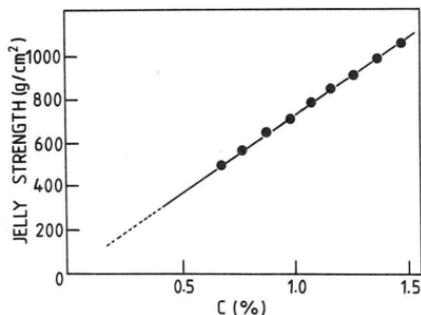


Fig. 4 Relationships between jelly strength and concentration polysaccharides (nori agar). The polysaccharides was prepared by extraction with water at 95°C for 16h after treatment of mori *Porphyra* with 2.0 mol/dm^3 NaOH at 95°C for 3h.

した。その結果、最高値は 0.5 mol/dm^3 -NaOH、 95°C 、6時間処理における $1,350 \text{ g/cm}^2$ であつた。基本的には、低濃度、短時間あるいは低温度等でアルカリ処理条件不十分と思われる場合、あるいは逆にアルカリ処理条件が厳し過ぎるとゼリー強度は却って低下した。Table 1 の数値の抜けているところは、ゲル化する多糖類が得られなかった部分である。一般に市販寒天のゼリー強度は、角寒天で $200 \sim 400 \text{ g/cm}^2$ 、粉末寒天で $500 \sim 1,000 \text{ g}$

Table 1 Jelly strength of polysaccharides (nori agar)

Concentration of NaOH (mol·dm ⁻³)	Temp.(°C)	60		80		95	
		Time (h)					
0.5					240	1,150	1,350
2.0			280	560	500	1,020	900
5.0		310	370	1,000	1,100	940	

Polysaccharides (nori agar) obtained from nori *Porphyra* by alkali treatment.

Unit of jelly strength : g·cm⁻²

Concentration of polysaccharides : 1.5%

Jelly strength more than 1,100g·cm⁻² was obtained by extrapolation of a calibration curve.

/cm² とされる。Table 1 の諸数は、いずれの抽出条件で得られたノリ寒天も市販寒天のゼリー強度を満たしていることを示している。

Fig.5 にはノリ寒天の収率およびそのゼリー強度と熱水抽出時間の関係を示した。収率が上がると（すなわち抽出時間が長くなると）ゼリー強度が低下する傾向は、アルカリ処理条件が異なっ

ても同じであることから、抽出時間が長くなると糖鎖の加水分解が起こるため低分子成分が増加することを示唆している。Table 2 に示すように、この傾向はより高温で抽出した場合に顕著であることから同示唆が支持されよう。

ノリ寒天の相対粘度

アルカリ処理の条件を変えて得たノリ寒天（濃

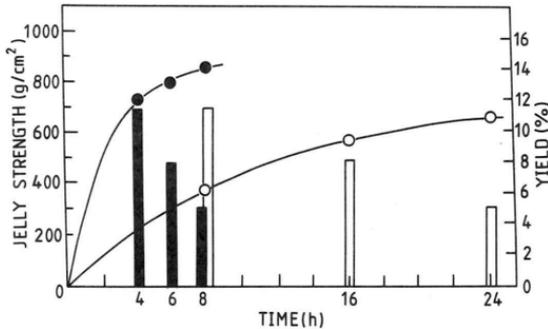


Fig. 5 Relationships between yield and jelly strength and polysaccharides (nori agar) as a function of extraction time.

□ : yield in case of treatment with 0.5 mol/dm³ NaOH at 95°C for 3 h, ■ : yield in case of treatment with 5.0 mol/dm³ NaOH at 60°C for 3 h. Closed bar: jelly strength of agar in concentration of 0.75% treated with 0.5 mol/dm³ NaOH at 95°C for 3 h, opened bar: jelly strength of agar in concentration of 0.75% treated with 0.5 mol/dm³ NaOH at 60°C for 3 h.

Table 2 Jelly strength of polysaccharides (nori agar)

Extraction time (h)	1	2	3	4
Jelly strength (g·cm ⁻²)	1,350	1,000	750	310

Polysaccharides (nori agar) were extracted with water at 120°C from nori *Porphyra* by alkali treatment with 2.0mol·dm⁻³ NaOH at 80°C for 2h.

度0.5%)の水に対する相対粘度をTable 3に示した。Table 1のゼリー強度の値と比較すると、相対粘度の大小はゼリー強度のそれとよく一致した。高分子溶液の粘度はその分子形や分子量に敏感に依存することから、ゼリー強度の違いはこの側鎖の状態と分子量とに対応しているとも考えられる。すなわち、不十分なアルカリ処理では硫酸基の脱エステル化によるガラクトースのアンヒドロ化転換反応が進まないため、また強すぎるアルカリ処理ではガラクトランの主鎖の切断が起こるため¹¹⁾、ともに強い凝固性が得られない原因となったものと思われる。このことは、ゼリー強度が大きいほどノリ寒天の分子の絡み合いを反映するゲル化温度およびゾル化温度が高いことにも現れている (Table 4)。

細菌培地への応用

ノリ寒天の用途として細菌培地を考え、市販の

培地用寒天と比較してその有用性を検討した。マイワシの付着生菌数は、市販培地で 1.0×10^4 、ノリ寒天培地で 1.2×10^4 、またマアジ由来の付着生菌数は、市販培地で 1.5×10^5 、ノリ寒天培地で 1.4×10^5 となり両者の間に違いは認められなかった。4種食中毒菌についてもTable 5に示したように両培地の有用性に違いは認められなかった。このように、ノリ寒天は市販の培地用寒天と同様に十分細菌培地に利用出来ることが分かった。また、谷井の方法¹¹⁾にしたがって凝水量を測定した結果、市販培地の $0.080 \text{ g}/10 \text{ cm}^3$ に対してノリ寒天培地では $0.056 \text{ g}/10 \text{ cm}^3$ となり、凝結水の発生を嫌う培地の性質を考慮すると、むしろノリ寒天の方が培地素材として良質であるといえよう。

(2) 寒天分子特性

極限粘度数

水を溶媒としたとき、すなわちイオン強度0のマ

Table 3 Relative viscosity of polysaccharides (nori agar)

Concentration of NaOH (mol·dm ⁻³)	Temp.(°C)	60		80		95	
		Time (h)	3	6	3	6	3
0.5					1.51	3.00	4.54
2.0			1.85	2.13	2.11	2.50	2.30
5.0		1.77	2.02	2.61	2.95	2.30	

Polysaccharides were obtained from nori *Porphyra* by alkali treatment.
Concentration of polysaccharides : 0.5%

Table 4 Dependence of galation point and melting point on jelly strength of polysaccharides (nori agar)

Jellystrength (g·cm ⁻²)	280	310	560	1,020	1,150
Galation point (°C)	34.0	34.5	36.6	38.6	42.2
Melting point (°C)	83	85	88	91	98

Polysaccharides (nori agar) were obtained from nori *Porphyra* by alkali treatment

Table 5 Viable cell count on agar culture medium

Species	Medium	
	Test	Control
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	5.8×10^6	6.0×10^6
<i>Escherichia coli</i>	6.0×10^6	5.4×10^6
<i>Staphylococcus aureus</i>	3.9×10^6	3.7×10^6
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	5.3×10^6	5.2×10^6

クサ、オバクサ、一部のオゴノリの寒天溶液は、還元粘度が低濃度領域で急激に増加する典型的な高分子電解質の挙動を示したため、塩化カリウムを用いて溶媒のイオン強度を0.1として極限粘度数の測定を行った。一方、一部のオゴノリについてはイオン強度0の溶液にも係わらず高分子電解

質特有の粘性異常を示さなかったが、これについては分子形態および分子量との関係から後述する。Fig.6 に示すように、各寒天溶液とも還元粘度と濃度の関係 (Huggins プロット) はよい直線性を示したので、Huggins の式(1)にしたがって濃度 0 における還元粘度、すなわち極限粘度数と分子間の相互作用に関する Huggins 定数 k' を求め

た。その結果を Table 6 にまとめた。特に、イオン強度 0 の溶媒において高分子電解質特有の粘性異常を示さなかった一部のオゴノリについては、Huggins 定数 k' の値もほとんど 0 となり、その寒天分子だけが内部に静電的反発の生じない固い形態をとっていることが窺えた。なお、 $2.0\text{mol}/\text{dm}^3\text{-NaOH}$, 95°C 、3 時間処理のち、8 時間

Table 6 Molecular parameters of agar in 0.1M potassium chloride at 65°C

Origin of agar		$[\eta]$ ($100\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	K'	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$A_2 \times 10^3$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2}$)	\bar{M}_z/\bar{M}_w
Makusa	<i>Gelidium amansii</i>	2.44	1.01	1.90	4.84	1.1
Obakusa	<i>Pterocladia capillacea</i>	2.78	0.51	1.03	4.22	1.7
Ogonori 1	<i>Gracilaria verrucosa</i>	4.19	0.71	1.92	5.42	1.7
Ogonori 2	<i>Gracilaria verrucosa</i>	2.53	0.56	0.764	0.0612	1.9
Ogonori 3	<i>Gracilaria verrucosa</i>	1.04	0.28	0.320	3.38	1.9
Ogonori 4	<i>Gracilaria verrucosa</i>	0.748	0.00	0.258	0.381	1.9
Amanori	<i>Porphyra yezoensis</i> *	3.90	0.55	1.82	2.47	1.9

*Agar of amanori was obtained by treatment with $2.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ of NaOH at 95°C for 3h.

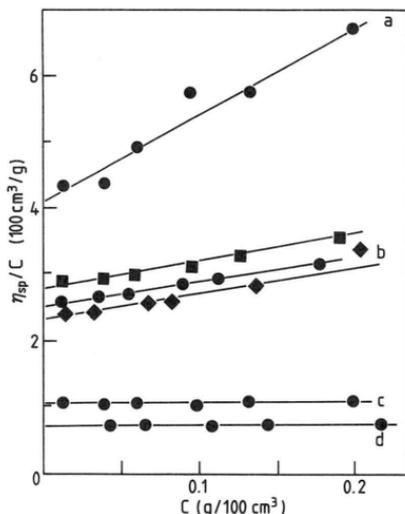


Fig. 6 Relationships between reduced viscosity and concentration of agar samples in 0.1 mol/dm³ KCl solutions at 65°C .

● : ogonori *Gracilaria* (a-ogonori 1, b-ogonori 2, c-ogonori 3, d-ogonori 4), ■ : obakusa *Pterocladia*, ◆ : makusa *Gelidium*.

熱水抽出して得られたノリ寒天の極限粘度数と Huggins 定数 k' の値も併せて Table 6 に示した。

分子量

各寒天溶液について、イオン強度 0.1 の塩化カリウムを溶媒として温度 65°C において沈降平衡測定した結果、濃度 c に対する見かけの重量平均分子量 \bar{M}^{app} の逆数の関係を Fig. 7 のように得た。各溶液ともプロットはよい直線性を示したので、その直線の濃度 0 の切片から重量平均分子量 \bar{M}_w および傾きから分子間相互作用を表す第二ビリアル係数を求めた。その結果をノリ寒天の値も含めて Table 6 に示した。ここで極限粘度数と分子量が得られたので、両者の関係を両対数プロットで表した。その結果、Fig.8 に示すようにノリ寒天も含めて比較的良好な直関係が得られたので、直線の式を Mark-Houwink-桜田の式

$$[\eta] = KM^a \dots \dots \dots (3)$$

に基づき次ように決定できた。

$$[\eta] = 8.75 \times 10^{-4} M^{0.68} \dots \dots \dots (4)$$

したがって、粘度測定から極限粘度数を求めさえ

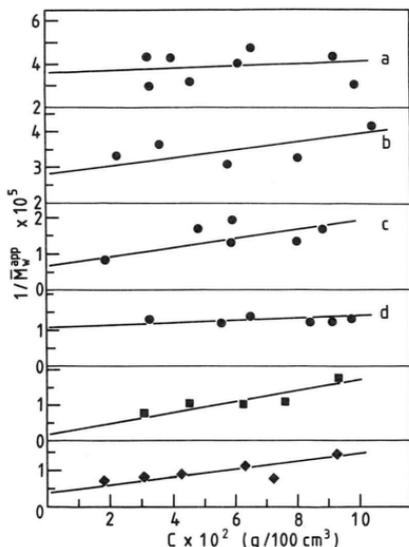


Fig. 7 Relationships between reciprocal of apparent weight average molecular weight and concentration of agar samples in 0.1 mol/dm³ KCl solutions at 65°C.

● : ogonori *Gracilaria* (a-ogonori 1, b-ogonori 2, c-ogonori 3, d-ogonori 4), ■ : obakusa *Pterocladia*, ◆ : makusa *Gelidium*.

すれば、この式から寒天の分子量を容易に知ることができる。ただし、得られる分子量は粘度平均分子量となる。

(3)式において分子量依存指数 a は、ガウス鎖について θ 状態から良溶媒において 0.5~0.8 の値をとる。したがって、本研究で得られた値 0.68 は、一部のオゴノリ寒天を除いて、寒天分子が屈曲性の強い鎖状構造をとっていることを示唆するものである。また、この値は Rochas ら⁴⁾ の 35°C でサリチル酸ナトリウムを用いて得た 0.72 に近く、常温下でも溶液状態であれば高温・単純成分系のときの分子形態を維持することが分かった。このことは、熱による寒天のゾル転移とサリチル酸ナトリウムによるゾル転移とが、同じ機構で起こることを示唆している。すなわち、後者は水素結合の阻害

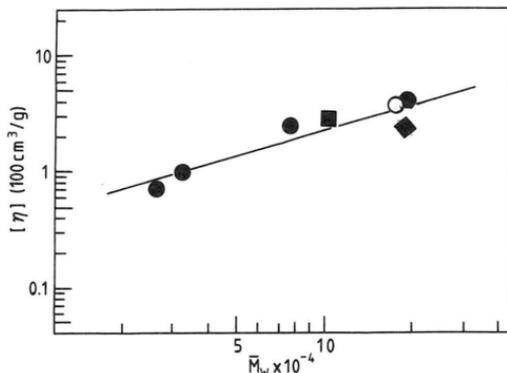


Fig. 8 Relationships between intrinsic viscosity and apparent weight average molecular weight. ○ : nori *Porphyra*, ● : ogonori *Gracilaria*, ■ : obakusa *Pterocladia*, ◆ : makusa *Gelidium*.

剤として知られており、寒天の熱可逆的ゾルゲル転移が水素結合に起因することを裏付けるものである。

分子量分布

沈降平衡測定から z 平均分子量 \bar{M}_z が求まる。 \bar{M}_w に対する \bar{M}_z の比は分子量分布の目安に使われる。Table 6 に各寒天の \bar{M}_z/\bar{M}_w の値を示した。 \bar{M}_z/\bar{M}_w の値は 1 より大きくなるほど分子量分布が大きいことを表す。Table 6 に示すように、試料によって値が大きく異なる。オゴノリについてはアルカリ処理の過程における分子鎖の切断⁴⁾ が関係していよう。また、レオロジーの性質は分子量や分子形態に大きく依存するが¹²⁾、原藻の産地^{5, 13)} や採取時期¹⁴⁾ にも依存することが知られており、ノリ寒天に限らずより均質で物性の明らかな寒天製造の可能性を開くためには、寒天の分子モデルを確立し、原藻の季節変動と寒天分子の化学的構造の関係や物性との関係等を解明することが必要である。

終わりにのぞみ、本研究の遂行に際し、平成 4 年度(財)浦上食品・食文化振興財団研究助成を

賜り、浦上節子理事長はじめ貴財団の皆様衷心より御礼申し上げます。貴財団の益々の御発展をお祈り申し上げます。

なお、この研究報告の考察1に関わる部分は東京水産大学大学院博士前期課程学生・松田竜太君の、考察2に関する部分は同・田代有里君の修士論文の一部であることを付記します。

文 献

- 1) 荒木 繁・大房 剛・斉藤宗勝・桜井武磨：藻類，**25**，19-23 (1977).
- 2) N.S. Anderson, and D.A. Rees: *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5880-5887 (1965).
- 3) 林 金雄・岡崎彰夫：寒天ハンドブック，光琳書院，東京，1970，pp. 89-225.
- 4) C. Rochas, and M. Lahaye: *Carbohydr. Polymers*, **10**，289-298 (1989).
- 5) M. Lahaye, and W. Yaphe: *Carbohydr. Polymers*, **8**，285-301 (1988).
- 6) 谷井 潔：東北水研研究報告，**9**，1-60 (1957).
- 7) 柳川鉄之助：寒天，1942，p. 233.
- 8) 林 金雄・永田幸雄：日食工誌，**14**，450-454 (1967).
- 9) 藤井建夫・境 久夫：日水誌，**50**，1061-1067 (1984).
- 10) 栄研マニュアル，栄研化学株，東京，1973.
- 11) 谷井 潔：東北水研研究報告，**15**，67-85 (1959).
- 12) J.R. Mitchell: *J. Texture Stud.*, **11**，315-337 (1981).
- 13) 渡瀬峰男・荒川 弘：日化，**1973**，1353-1358 (1973).
- 14) 渡瀬峰男・西成勝好：日食工誌，**28**，437-443 (1981).

Utilization and Characterization of Agar and Agar-like Polysaccharides from Amanori *Porphyra*, Rodophyta

Hiroo Ogawa (Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries)

In order to develop a new use of hoshi nori (dried amaori *Porphyra yezoensis*, Rodophyta) in poor quality, some properties of agar-like polysaccharides named "nori agar" and common agars from makusa *Gelidium amansii*, obakusa *Pterocladia capillacea* and ogonori *Gracilaria verrucosa* were investigated by way of bacterial cultivation and hydrodynamic measurements.

Nori agar was prepared by alkali treatment with NaOH as a function of temperature, time and concentrations. An infrared analysis with a FT-IR spectrophotometer was employed for identification of these agars. IR spectra of the nori agar coincided with that of the common agars. Yield of nori agar was affected by temperature more than the treatment time. The lower temperature, the more yield: 16% at 60°C and 10% at 95°C in 2.0 mol/dm³ NaOH. However, higher jelly strength at 1.5% of the concentration was obtained at the condition of high temperature and high alkali concentration, e.g., 1,350 g/cm² of jelly strength at 95°C and 240 g/cm² at 80°C in 0.5 mol/dm³ NaOH, 1,100 g/cm² at 80°C in 5.0 mol/dm³ NaOH, but on the contrary decreased at intenser conditions.

Possibility for use as an agar culture medium was examined for the nori agar. Attached bacteria of fishery products and four sitotoxic bacteria were used for the medium test. No difference in the medium between nori agar and standard one could be observed for the medium test. The authors have gained confidence that nori agar was of good service for the medium because of the sufficient jelly strength and the minor syneresis water.

Intrinsic viscosity, $[\eta]$ and weight average molecular weight, \bar{M}_w were obtained from aqueous KCl solutions with ionic strength of 0.1 at highly temperature of 65°C by viscosity measurements using an Ubbelohde dilution viscometer and sedimentation equilibrium measurements, respectively. $[\eta]$ and \bar{M}_w of nori agar molecule were 3.90 (100 cm³/g) and 1.82×10^5 which was larger than that of *Gelidium*, 2.24 (100 cm³/g) and 1.31×10^5 , respectively. A plot of $\log [\eta]$ vs. $\log \bar{M}_w$ gave a straight line: $[\eta] = 8.75 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.68}$. Exponential 0.68 near to 0.8 of Gaussian in a good solvent suggested that agar molecules were in a flexible structure. Each agar had its own distribution of molecular weight from 1.1 to 2.9 indicated by \bar{M}_z/\bar{M}_w . The wide distribution suggested the cleavage of agar molecules in an alkali treatment.