



Title	アルギンの製造機構に関する研究(第1報)：アルギンの製造理論に関する研究
Author(s)	鈴木, 昇; SUZUKI, Noboru
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 3(4), 243-249
Issue Date	1953-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22762
Type	departmental bulletin paper
File Information	3(4)_P243-249.pdf



アルギンの製造機構に関する研究 (第1報)

アルギンの製造理論に関する研究

鈴木 木 昇 (海藻化学講座)

STUDIES ON MECHANISMS OF MANUFACTURING ALGIN (PART I) THEORETICAL STUDIES ON THE MANUFACTURING PROCESS OF ALGIN

Noboru SUZUKI

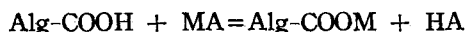
(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

Only a few theoretical works have been reported regarding the process for manufacturing algin from brown algae. It is desirable to convert algin into definite form extracting it from brown algae, because algin in brown algae exists in various types of combination, such as insoluble salts, free acid and other complex compounds. Processes for manufacturing algin, which is converted into free acid or calcium alginate by means of pretreating algae with dil. HCl or calcium salts, are reported in this paper.

The mechanism of extracting alginic acid.

Alginic acid is dissolved through neutralization by hydroxide or carbonate of alkali metals, ammonium or magnesium.

Alginic acid is also dissolved through double decomposition as follows;

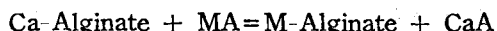


where Alg-COOH presents alginic acid, M alkali metals, ammonium radical or magnesium and A acid radical. In the above reaction, if the ionization constant of HA is less than that of alginic acid, alginic acid ought to be dissolved into soluble alginate. Mean ionization constant of alginic acid measured is 0.87×10^{-1} . Through the experiment it is clarified that alginic acid is dissolved by every MA which satisfies the above mentioned conditions. Several examples of these MA are shown as Table 1.

The extracting mechanism of calcium alginate.

1) Dissolution by double decomposition.

Calcium alginate is dissolved into soluble alginate following double decomposition:



The solubility product of Ca-alginate should be considered as the order of 10^{-6} ($20 \sim 30^\circ\text{C}$). Ca-alginate ought to be dissolved by each MA where corresponding solubility product of CaA is less than that of Ca-alginate. Through the experiments the reasoning is proved and several MA by which Ca-alginate is converted into soluble alginate are shown as Table 2.

Ca-alginate is also dissolved into soluble alginate because of the formation of strongly combined complex salt between CaA and excess of MA. Typical examples of these MA are Rochellesalt and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2) Dissolution by ionner exchange reaction.

Ca alginate is made to swell at first and then dissolved partly into soluble alginate by MA solution which shoubl d form soluble CaA following the above mentioned reaction, although Ca-alginate is made to contract by heating with distilled water.

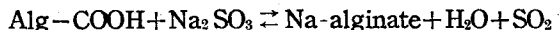
It is considered that ionner exchange reaction occurs between Ca ion of Ca-alginate and M ion of MA. The reaction is concluded by means of the removal of the produced CaA from the system.

New processes of manufacturing algin from brown algae.

On the basis of the above described mechanisms, many processes of manufacturing algin from brown algae might be expected. Recommendable processes are found to obtain algin from brown algae as follows;

1) Dissolution by Na_2SO_3 .

Alginic acid is dissolved into Na-alginate by Na_2SO_3 as follows;



The reaction proceeds keeping the acid, and the filtration is very easily done. The solution is prevented from decomposition by microorganisms and algin is bleached by the formation of SO_2 .

Practical application of manufacturing algin from brown algae is as follows.

In order to convert various types of algin in brown algae into free alginic acid, algae are treated with 0.1 n HCl solution for 15~30 min. at 50~60°C. After removal of acid solution, 15% by weight to dried algae of Na_2SO_3 and 30 times the quantity of water are added to the remaining algae and heated for 1 hr. at 60~70°C, then the bodies of the algae are completely disintegrated.

2) Dissolution by the application of ionner exchange reaction.

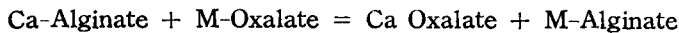
Brown algae are treated with boiling water for 15~30 min. to swell the plants. Removing from the water, the plants are treated with saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or 0.5% CaCl_2 solution for 15~30 min. at 80~100°C to convert algin in brown algae into Ca-alginate and to fix the pigment of the cortex to make it insoluble. Rejecting the extract the plants are treated with 0.5% NaCl solution for 30~60 min. at 80~100°C. Ca-alginate is swelled and partly produced Na-alginate is dissolved, while the pigment is left in the plants. Without drawing off the extract, plants are mercerated with Na_2CO_3 10% weight to dried algae for 10~20 min. with gentle stirring. Mercerization proceeds very rapidly although the pigment is left in the epidermis without dissolution. The color of the algin thus obtained is almost white without any bleaching process and its viscosity is very high owing to the short duration of the alkali treatment. The filtration of mercerized algae is very easy because epidermis and other mucilages are hardly dissolved.

I. 緒 言

褐藻中に於けるアルギン酸の化合形態、存在する部位及び褐藻類からアルギン*を製造する理論などに関しては、従来研究が極めて少く従つて不明の点も非常に多い。従来文献によれば既に古く N. Wille⁽¹⁾は昆布属の細胞膜間物質はペクチン酸石灰より成り立っていると述べているが、其後 H. Kylin⁽²⁾は褐藻の細胞膜中に石灰の存在する事を確認して、アルギン酸は細胞膜の中間層に不溶性の石灰塩の形態で存在していると結論しているが、褐藻中のアルギン酸と石灰との量的關係に就ては精査していない。之に対して G.M. Bird 及び P. Haas⁽³⁾は昆布属の海藻に就てアルギン酸及び石灰の含有量を定量した結果、海藻の乾物量に対してアルギン酸は40%存在するに対して石灰は1.99%存在するに過ぎず、この価はこの海藻中のアルギン酸が凡て中性のアルギン酸石灰 $(C_6H_7O_6)_2Ca$ として存在するものとして計算せられる石灰の含有量 5.1% より遙かに少く、従つてアルギン酸の大部分は石灰塩以外の形態で存在しているものと推論した。又三輪⁽⁴⁾は6種類の褐藻に就てアルギン酸並びに石灰、マグネシウムを定量して、是等の金属が凡てアルギン酸とのみ結合していると見做しても、試験した6種の中唯一種を除いて他は凡て是等金属の含有量の和は、夫々の褐藻に含まれているアルギン酸と結合するのには不十分である事を指摘している。然し一面顕微鏡化学的な検索によつて彼は少く共一部のアルギン酸は石灰塩として存在している事を認めている。

著者は二三の昆布属の海藻に就て顕微鏡化学的に検索した結果、褐藻中に於てアルギン酸は三輪の認めた様に石灰塩其他の不溶性塩類として存在する以外に遊離のアルギン酸或は極めて容易にアルギン酸を遊離しやすい形態のアルギン化合物も存在するものである事を認めた。

上に述べた様にアルギンの褐藻中に於ける化合形態、存在部位等に関する研究は極めて少く、従つて褐藻中よりアルギンを製造する場合の溶解機構に関する研究も洵に少い。初めアルギン酸の発見者である C. C. Stanford⁽⁵⁾は“アルギン酸は褐藻類から稀アルカリによつて抽出せられ、無機酸によつて沈澱せしめられる高度に重合した有機の酸である”と述べており、その後稀アルカリとして彼が用いた Na_2CO_3 を以て褐藻類を溶解せしめてアルギン酸ソーダを抽出する法が最も広く採用せられているが Stanford⁽⁶⁾ 自身も指摘している様に、苛性アルカリが褐藻類を溶解せしむるのに不適當であることに関しても、未だ理論的に解明されていない。其後高橋⁽⁷⁾は高等植物に含有せられているペクチン酸がアルギン酸と化学構造が酷似しており、ペクチンの抽出に修酸アンモニウムが用いられていることに着目して、此の方法を褐藻類からアルギンを抽出する場合に応用して成功した。彼は褐藻中に含まれているアルギン酸が石灰塩、アルミニウム塩等の不溶性塩類として存在しているため、次式に示す様な複分解反応によつて可溶性アルギン酸塩を生じて溶出してくるものであると説明している。



但し茲にMはアルカリ金属又はアンモニウム基を示すものである。然し後にも述べる様に、修酸塩はアルギン酸の不溶性塩類ばかりでなく遊離のアルギン酸をも溶解せしめる作用があるものであり而も褐藻類を修酸塩で処理した場合には溶解液の pH が 4 乃至 5 を示すのである。従つて褐藻類よりアルギンを修酸塩を用いて抽出せしめ得る理論は上に示した複分解反応だけによつて説明することは不完全であると語わなければならない。

アルギン酸の構造に関しては G. Lunde⁽⁸⁾等の提出した式が専ら採用せられている。果して此の式が正しいものであるかは Lunde 等自身も述べている様に未だ検討の余地があるにしても、尠くとも

*アルギンとはアルギン酸及びアルギン酸の化合物の総称である。

Stanford⁽⁶⁾の述べている様に高度に重合した有機酸である以上アルギンの製造に必要な、アルギンの溶解機構に関する理論は高分子電解質の理論の基盤に於てたてられなければならない。而もアルギンの製造に当つては其の他に、色素或は蛋白質其他の不純物の除去が容易であり且つアルギンの粘性を低下せしめないような方法を選ばなければならない。今述べたような立場に立脚して著者はアルギンの製造機構の研究を行つた、詳細に就ては報を追つて報告するが、本報に於てはその理論的考察について報告する次第である。

本研究は研究費の一部は文部省科学研究費に仰いだことを茲に深謝するとともに実験に協力せられた田村正平、小黑美樹、北村昭三の三君にも併せて感謝する。

II. アルギンの溶解機構

褐藻類に含まれるアルギンの化合形態については先に述べた様に単一の化合形態であるとは考えられない。従つて藻体中に含まれているアルギンを何等かの前処理を行うことによつて単一の化合形態に変える事が出来れば、その化合形態に応じた抽出方法が考えられる筈である。アルギンの製造に当つて予め藻体に前処理を施すことは従来も行われてはいたが、それは単に色素、蛋白質、塩類或は他の可溶性物質を除去するため、或は藻体を膨潤軟化せしめることが目的であつて、アルギン自体の化合形態を単一ならしめる事を目的としたものではない。従来この目的のためには、水、熱湯、稀塩酸或は稀苛性ソーダ等が用いられていた。著者は、稀塩酸処理によつて藻体中の大部分のアルギンを遊離のアルギン酸に変える方法及び石灰乳又は塩化カルシウム水溶液によつて大部分のアルギンをアルギン酸石灰に変える方法を採用し、調製せられたアルギン酸及びアルギン酸石灰を用いた基礎的実験と、褐藻について顕微鏡化学的に観察した結果とを基にしてこれを実際に褐藻からアルギンの製造に応用して満足すべき結果を得た。本報に於てはアルギン酸及びアルギン酸石灰の溶解理論及びその応用としての褐藻類からアルギンの製造機構に就て報告する。

A) アルギン酸の溶解

アルギン酸はアルカリによつて中和されて可溶性塩類となつて溶解する。斯る中和反応によつてアルギン酸を溶解せしめ得るものとしてはアルカリ金属、アンモニウム及びマグネシウムの水酸化合物及び炭酸塩がある。従つて是等のアルカリは稀塩酸で前処理した褐藻類からのアルギンの製造に用いられる。著者によつて測定せられたアルギン酸の平均電離恒数は 0.87×10^{-1} (25°C)であつて、この値は普通の弱酸の中にあつては最も電離恒数の大なるものに属するものである。アルギン酸のように極めて難溶性の高分子重合有機酸がこのように大なる電離恒数を有していることは極めて注目すべき事実である。アルギン酸が斯る大なる電離恒数を有しているとすれば、アルギン酸よりも小なる電離恒数を有する酸のアルカリ塩、マグネシウム塩及びアンモニウム塩は次式の如き複分解反応によつてアルギン酸を可溶性塩類に変えて溶解せしめる作用を有する筈である。



茲に Alg COOH はアルギン酸を、 M はアルカリ金属、マグネシウム或はアンモニウム基を表し、 A は酸根を示す。此の場合反応によつて生ずべき HA の電離恒数が、 Alg COOH の電離恒数に比して小である場合は反応は右に進行すべく、従つてアルギン酸は可溶性のアルギン酸塩即ち Alg COOM となつて溶解されると考えられる。実験の結果は、 0.87×10^{-1} より小なる電離恒数を有する HA の塩類は孰れもアルギン酸を溶解する作用を有し、且つ稀塩酸によつて前処理せられた褐藻類を溶解してアルギンを抽出することが出来た。

電離恒数 0.87×10^{-1} より小なる酸の塩類のうち実験に供したものの 100 余種の中から若干列記して

れば第1表の通りである。

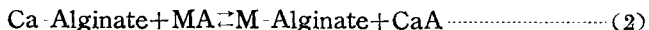
Table. 1

$M_3 PO_4$; $M_2 HPO_4$; $MH_2 PO_4$; $M_2 SO_3$; $MHSO_3$; $M_2 S_2 O_3$; $(COOM)_2$; Rochelle salt; MNO_2 ; $HCOOM$; $CH_3 COOM$; $M_2 CO_3$; $MHCO_3$; $MAsO_2$; $M_2 S_{2+x}$; MBO_3 ; $M_2 B_4 O_7$; $M_2 CrO_4$; $M_2 O_2$; MCN etc.
--

て抽出液は酸性を呈する。第1表に記した塩類の中 $M_2 S_2 O_3$, $M_2 S_{2+x}$ は上記の反応に従つて $Alg \cdot COOM$ を生ずるばかりでなく硫黄を遊離して硫黄の膠質溶液を生ずる。 $M_2 SO_3$ は亜硫酸ガスを発生するので褐藻類よりアルギンの製造に用うれば漂白作用を併せ行う事が出来る。

B) アルギン酸石灰の溶解

アルギン酸石灰は次の如き複分解によつて可溶性塩類となつて溶解するものと考えられる。



此の場合 $Ca-Alginate$ が $M-Alginate$ となつて溶解するためには CaA の溶解積が $Ca-Alginate$ の溶解積よりも小なることを必要とする。 $Ca-Alginate$ の溶解積は 10^{-6} の數位(20~30°C)である。実験の結果上式の如き複分解によつて之より小なる溶解積を示す CaA を生ずべき MA は孰れも $Ca-Alginate$ を溶解する作用のあることを知つた、斯る複分解による溶解作用を示す MA の主なるものを列記すれば第2表に示す通りである。

Table. 2

$M_2 CO_3$; $MHCO_3$; $M_2 HPO_4$; $M_3 PO_4$; $M_2 SO_3$; $(COOM)_2$; MF ; $M-Silicate$ etc.
--

第1表の中 $(COOM)_2$ に就ては高橋⁽⁷⁾が褐藻からアルギンの抽出に用い得る事を報告しているがこれは緒言に於ても述べたように、アルギン酸の不溶性塩類との複分解作用によるものと考えており、斯る遊離のアルギン酸との複分解作用については全くふれていない、斯る複分解反応によつてアルギン酸を溶解せしめた場合に於ては、アルギン酸によつて遊離せしめられた HA の存在によつ

先に Na_2CO_3 が従来最も広くアルギンの製造に用いられている事を述べたが、これは今迄の理論で明かな様にアルギン酸に対しても、アルギン酸石灰に対しても溶解作用を有し、且つ他の二価以上の金属の炭酸塩が孰れも著しい難溶性であること

ことから、褐藻類の前処理の如何を問わずアルギンの溶解作用を示すと考えられるのであつて、偶然最も手近に最も便利な Na_2CO_3 が用いられていたわけである。

斯る複分解反応の場合に於ては(2)式に依て生ずる CaA のために溶解液は濁濁してくるが、生じた CaA が過剰の MA と錯塩を生じ而もその錯塩の錯度が極めて高く、その錯塩の Ca^{++} の解離の度合が上に述べた $Ca-Alginate$ の夫れよりも小であれば当然 $Ca-Alginate$ は $M-Alginate$ となつて溶解せしめられるわけである。この様な錯塩を生ずる場合に於ては溶解液は濁濁しない。斯る溶解作用を示すものとしてはロツシエル塩、 $Na_2 S_2 O_3$ 等が挙げられる。

先にも述べた様に $Ca-Alginate$ は苛性アルカリによつては溶解されないし、又褐藻自体からも遊離の形或は極めて遊離し易い形のアルギン酸だけが溶出するに過ぎない、然るに NH_4OH は例外であつて $Ca-Alginate$ も褐藻自体をもよく溶解する。この NH_4OH の異常性については別報として報告する⁽⁸⁾。

アルギン酸石灰、アルギン酸鉄等は苛性アルカリの存在下に於てマンニットと可溶性の錯化合物を形成する。このことは、褐藻中には多量のマンニットが存在する事実と考え合せると極めて注目に値することであつて、此の反応を利用してアルギン酸石灰を溶解することが出来る。

C) イオン交換反応によるアルギン酸石灰の溶解

先に述べた反応式(2)に於て Ca-A の溶解積が極めて高い場合例えば CaCl_2 の如き場合に於ては特異な現象が見られる。即ち Ca-Alginate は之に水を加えて加熱するときは、Ca-Alginate は却つて収縮するのであるが、溶解積の極めて高い Ca-A を生ずると考える MA, 例えば NaCl を加えた場合に於ては、Ca-Alginate のゲルは著しく膨化せられて M-Alginate の一部は溶出せられて平衡状態に達する。之は高分子電解質としてのアルギンの特性の一つである。斯るイオン交換反応の平衡は、反応によつて生じた可溶性の CaA を反応の系外に除去すれば、更に M-Alginate を生ずる方向に反応が進行し遂には完全に Ca-Alginate を M-Alginate にまで変化せしめて溶解させる事が出来る。そのためには生じた CaA を系外に除去するに必要な稀酸を除々に加えてもよく、また Na_2CO_3 を加えてもよい。稀酸を加える場合には $\text{CaA} \rightarrow (\text{COO})_2\text{Ca}$ に必要な量だけの稀酸を除々に加える必要がある。又 Na_2CO_3 を加える場合には、Ca-Alginate を溶解する場合とは異り、イオン交換反応の平衡時に少量の Na_2CO_3 を加えれば反応は直ちに進行する。此の反応の応用については、褐藻類からアルギンを製造する方法として後に述べる。

III. 褐藻類よりアルギンを抽出する方法

従来アルギンの製造方法として用いられてきた方法は、さきにも述べたように、大部分は Na_2CO_3 を用いる方法であつて、そのほかには稀酸塩が用いられているに過ぎない。著者は上に述べた理論に基いて研究した結果 130 に余る薬品が使用可能なことが判つた。もとより夫々の薬品によつて種々の利害得失があるのでその凡てが好都合な薬品といえるわけではないが、いづれにしても、前処理によつて藻体内のアルギンを出来るだけ単一の化合形態に変えることが望ましい。是等の方法の中で主な方法を概述すれば次の通りである。

A) 塩酸前処理を行う方法

稀塩酸で前処理を行うことは古くから行われていた最も普通の方法であるが、従来は色素、塩類或いはマンニトの溶出が目的であつたが、著者は藻体中のアルギンを遊離のアルギン酸に変化させる事をも目的として稀塩酸による前処理を行うことを提唱する。従来普通に行われていたように $\text{N}/10$ HCl を用いて 15~30分間、50~60°C に於て前処理することによつて藻体中のアルギンは殆ど完全にアルギン酸に変化する。斯る処理を行つた藻体は第1表に示した薬品で常法に従つて処理をすれば、藻体は完全に崩壊して可溶性アルギン酸塩が溶出せしめられる。斯る方法に於ては反応式(1)で明かなようにアルギン酸との複分解によつて生じたHAのために藻体の溶解は酸性下に於て行われる。此の方法はアルギン酸塩は酸性に於ては分解し難いものであつて従つて製品の粘性を低下せしめることが少いこと、溶解液の粘性が低くて濾過の容易であることが利点である。更に Na_2SO_3 を用いた場合に於ては、次式の如く反応するので、 SO_2 の防腐並びに漂白作用をも利用することが出来る。



B) CaCl_2 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液前処理を行う場合

褐藻を CaCl_2 又は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いて前処理を施し、含有せられているアルギンをアルギン酸石灰に変化せしめることによつて第2表に示す如き塩類を用いてアルギンを製造することが出来る。

更にイオン交換反応を利用する方法として次に述べる方法を提唱する。藻体を熱湯中で15~30分間処理して吸水膨化せしめ、次で0.5%の CaCl_2 又は飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液を加えて80~100°Cで15~30分間処理し、含有せられているアルギンをアルギン酸石灰に変えたとともに色素を固定させ、次いで藻体を水洗し0.5%の NaCl 水溶液を加えて80~100°Cで30~60分間処理すると藻体は膨化し、一部のアル

ルギン酸石灰はアルギン酸ソーダとなつて溶出して平衡状態に達する。茲で其の溶液を捨てることなく原藻の重量に対して10%に相当する Na_2CO_3 を加えて15~30分間徐々に攪拌するときは、固定された色素層が崩れることなく表皮は剝離し、柔組織細胞及び絲組織細胞からアルギン酸石灰のみがアルギン酸ソーダとなつて溶出する。従つて濾過は極めて容易であり、且つ淡色の濾液が得られるのみでなく、アルカリを加えて長時間加熱することがないから製品の粘性も大である。

文 献

- (1) Wille, N.: Festskrift till H. Majestät Oscar. II (1894) (2) より引用
- (2) Kylin, H.: Z. Physiol. Chem., **94** 335 (1915)
- (3) Bird, G.M. and P. Haas: Biochem. J., **25** 408 (1931)
- (4) 三輪 知雄: 日本植物学輯報 **11** (1) 63 (1940)
- (5) Stanford, C. C.: Chem. News **47** 254, 267, (1883)
- (6) Stanford, C. C.: J. Soc. Chem. Ind., 297 (1884)
- (7) 高橋 武雄: 東工試報 **28** (5) (1933)
- (8) Lunde, G. Heen and ÖY: Koll. Ztschr., **83** 196 (1938)
- (9) 鈴木 昇, 加藤 健司: 一部は日本水産学会地方大会(函館) 昭和27年9月25日に発表

(水産科学研究所業績 第134号)