



Title	アルギンの製造機構に関する研究(第2報)：遊離アルギン酸の溶解について
Author(s)	鈴木, 昇; SUZUKI, Noboru
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(1), 60-64
Issue Date	1953-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22790
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1)_P60-64.pdf



アルギンの製造機構に関する研究 (第2報)

遊離アルギン酸の溶解について

鈴木 昇 (海藻化学講座)

STUDIES ON MECHANISMS OF MANUFACTURING ALGIN (PART II) ON DISSOLUTION OF FREE ALGINIC ACID

Noboru SUZUKI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

1) It has been customary to treat brown algae preliminarily with water, acid or other solutions to make the algin dissolve easily from the plants, although there has been little consideration of how convert algin into any certain definite form.

As algin is converted into free alginic acid by treating with hydrochloric acid, dissolution constant of alginic acid ought to be obtained and also double decompositions between free alginic acid and various salts ought to be investigated.

Measured mean dissociation constant of free alginic acid was 0.87×10^{-1} . The result was applied satisfactorily to above mentioned double decomposition (see formula (2)) in all cases. That is to say, alginic acid is dissolved into alkali alginate by every alkali salt of weak acid whose dissociation constant is less than that of alginic acid, that is, less than 0.87×10^{-1} .

2) It was proved that Na_2SO_3 was an excellent dissolving reagent of alginic acid from brown algae which had been given preliminary treatment with hydrochloric acid. In this case, besides the reaction proceeds in acid, algin is bleached by the produced SO_2 (see formula (3)).

3) Several microscopic sketches of purified Na-alginate obtained by Na_2SO_3 method are shown as Figs. 1~4.

I. 緒 言

褐藻類からアルギンを溶解抽出するにあたって、予め藻体を0.1n程度の稀塩酸を用いて前処理を施す方法は古くから最も普通に行われてきた方法である。従来この方法を用いてきた目的は主として、製造されたアルギンの純度や粘度を高めることに主眼がおかれてきた。即ち塩酸を用いて前処理を行うことによつて、藻体から可溶性成分を除去するとともに、藻体を軟化しアルギンの抽出を容易ならしめることについては一応その目的は達せられているが、アルギンの溶解機構を考慮して行われたものというよりは、経験を主としたものであつてアルギンの溶解機構との関連については明かにされていない。

著者はさきに第1報⁽¹⁾において述べたように藻体中におけるアルギンの化合形態は極めて複雑であることから、藻体中に含まれているアルギンを、予め藻体を塩酸で処理することによつて、遊離アル

ギン酸に変えた後に、遊離のアルギン酸の抽出に最も適した溶解剤を用いて抽出することをその目的の中に加えて塩酸による前処理を行うことを提唱するものである。

アルギン酸は水に対して極めて難溶なアルデヒド結合によるポリマンウロン酸であるから、そのイオン価数の極めて大なる多塩基酸であり、しかもそのイオン価数は決して均一ではなく連続的に変化する一連の混合物である。ポリアクリル酸に対する Kern⁽²⁾ の研究によればポリアクリル酸の重合度即ちイオン価数はその解離性に殆ど影響を与えない、即ち各酸基を独立の一塩基酸とみなすことが出来ると報告している。著者は先づこの点を明かにするため本研究を行つて、アルギン酸についても、アルギン酸の解離性は均一であると仮定して何等の不都合を見出しえなかつた。即ち多価酸である高分子電解質における各酸基が同一性を有するならば、換言すれば各酸基を独立の一塩基酸と見做しうるならば、その解離度に関係なく(1)式が成立つと考えることができる。

$$\frac{[H^+][A^-]}{[AH]} = K \dots\dots\dots (1)$$

勿論、各酸基の近傍基其他高分子構造に基因する因子によつて影響せられることもある筈であつて当然多少の活量補正が必要なわけであるが、アルギンの製造法の研究に当つては斯る平均解離恒数については(1)式が厳密にアルギン酸に対して適用されるか否かが問題ではないのであつて、此の式が實際的にどの程度適用しうるか問題である。著者はこの点を明かにすべく研究した結果(1)式によつて測定して得た平均解離恒数と、複分解によつて内挿的に得られたその値との間に一致を見、且つ実際に藻体からのアルギンの抽出に応用して何等の不都合を見出しえず、その結果従来用いられていなかった多くの塩類が藻体からアルギンを製造するのに使用することができることを知つたので茲に報告する次第である。

本研究は研究費の一部を文部省科学研究費に仰いだことを深謝するとともに、実験に協力せられた田村正平、羽賀勝子、平沢悦子の三君に併せて感謝する。

II. アルギン酸の平均解離恒数

アルギン酸は殆ど不溶性に近い難溶性の高分子酸であるため従来ポリアクリル酸或はセルローズグリコール酸の如く高分子酸の水溶液を作成して実験する事が困難であるので次の方法に従つた。その一はアルギン酸粉末を沸騰水中で30分間煮沸して出来るだけ溶解せしめたアルギン酸の飽和液についてキンヒドロ電極法に従つてpHを測定しその値から平均解離恒数を算出した。元来アルギン酸の重合度はその製法や原料によつて一定ではなく、従つて沸騰水の中における加熱による分子量の低下や溶出量も一定でないので、重合度を異にする即ち重合度50乃至500の精製されたアルギン酸について今述べた方法によつてpHを測定した。斯くして得られた値から計算された解離恒数はアルギン酸の重合度の差異による相違は殆ど認められず、その平均の値は20°Cに於て $K=0.87 \times 10^{-4}$ であつた。

次にアルギン酸が斯る大なる解離恒数を有するならば、アルギン酸よりも解離恒数の小さい酸のアルカリ塩との(2)式に示す如き複分解作用によつて反応は右に進行しアルギン酸のアルカリ塩となつ



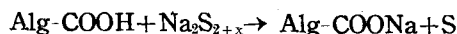
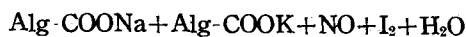
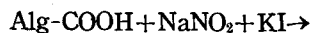
where, Alg-COOH; alginic acid, M; alkali metal, NH₄ or Mg,
A; acid radical

て溶解するものと考えられるので、遊離のアルギン酸に解離恒数を異にする種々の酸のアルカリ塩を作用せしめて、前に得た解離恒数の適用性を調べた。その結果アルギン酸との複分解作用によつてアルギン酸塩を生じて、アルギン酸を溶解せしめる塩及びその塩に対応する酸の解離恒数の中主るものを挙げれば第1表の如くであつて前に得られた解離恒数が矛盾なく適用されることが判つた。

Table 1.

Salts (MA)	Dissociation constant K _a of corresponding acids (HA)
Na ₃ PO ₄	1.1 × 10 ⁻² (4)
Na ₂ SO ₃	1.7 × 10 ⁻² (4)
(COONa) ₂	6.5 × 10 ⁻² (3)
Rochellesalt	9.6 × 10 ⁻⁴ (3)
NaNO ₂	4.6 × 10 ⁻⁴ (4)
HCOONa	2.1 × 10 ⁻⁴ (4)
CH ₃ COONa	1.74 × 10 ⁻⁵ (3)
Na ₂ CO ₃	3.5 × 10 ⁻⁷ (3)
Na ₂ S _{2+x}	5.7 × 10 ⁻⁸ (3)
NaAsO ₂	6 × 10 ⁻¹⁰ (3)
NaBO ₃	6.4 × 10 ⁻¹⁰ (5)
Na ₃ B ₄ O ₇	6.4 × 10 ⁻¹⁰ (5)

以上の実験で判るようにアルギン酸は難溶性であるにも拘らず可成り強い酸として作用するものであつて、その一二の例として次に示す様な反応を行わせることができる。



其の他に多くの脂肪酸の塩類と反応し、アミノ酸とも化合物をつくり蛋白質とも結合することが明かにされたが本報はアルギンの製法についてのみ報告し、その他は別報に報告する。

III. 塩酸前処理によるアルギンの製造

塩酸によつて前処理された藻体中のアルギンは殆ど凡て遊離のアルギン酸に變つていたので、この藻体からアルギンを製造するには原理的には二法が考えられる。即ち一法はアルギン酸をアルカリで中和してアルカリ塩として抽出する方法であり、他は(2)式に従つて行われる複分解反応を利用して塩類を用いてアルギンを抽出する方法である。本報においては以下第一法を中和法、第二法を複分解法と呼ぶこととする。

中和法においては反応は用いたアルカリの過剰によつてアルカリ性に於て進行し、複分解法においては反応によつて生じた酸によつて反応は酸性において進行する。一般に褐藻類の色素はアルカリ性に於て溶出が甚しく且つ濾過が困難であるが、酸性下においては藻体の崩壊も少く溶解液の粘性も低く操作が容易であり、しかも得られたアルギンの粘度が低下しない利点がある。今複分解法の一例を挙げれば次の通りである。

江差産ホソメコンブ *Laminaria religiosa* 10g に 0.1N HCl 150 c.c. を加え 50°C において 15 分間処理した後、藻体をよく水洗し之に水 300 c.c. を加え加温し 60°C に達したときに Na₂CO₃ 又は Na₂SO₃ を加え 65°C を超えない温度において攪拌しながら 1 時間反応せしめた後水を 700 c.c. 加えて濾過し、濾液の 600 c.c. をとり之に HCl(1:2) 75 c.c. を加えて生じたアルギン酸ゲルを絹布中で絞つた後 55~58°C の温水中で水洗脱酸する。アルギン酸ゲルは 55°C 以上において極めてよく緊縮するためにこの方法によつて压榨による脱水は極めて容易に行われる。斯くして脱酸、脱水したゲルはアルコールにて更に脱水しエーテルを用いて脱アルコールした後デシケーター中で乾燥してアルギン酸を得る。この場合のアルギン酸の収量、濾過速度及び濾液の比粘度は第 2 表及び第 3 表に示す通りである。なお、濾過速度は径 15cm の大型濾斗及びコロイド用東洋濾紙を用いて自然濾過を行つたときの 1 時間の濾液量を以て示し、比粘度は濾液の一部をとつてオストワルド氏粘度計を用いて 20°C において測定したものである。

第 2 表及び第 3 表において判るように Na₂SO₃ による抽出の場合には Na₂CO₃ による場合に比較して濾過が極めて容易である。なお収量においては Na₂CO₃ による方法がやゝ勝つているが製品の着色程度が甚しい。これに反して Na₂SO₃ による法は殆んど白色に近い乾燥ゲルが得られる利便がある。アルギンのような天然高分子物質の製造においては、却々その製造条件を同一にして処理した場合に

Table 2 Digestion with Na₂CO₃

Na ₂ CO ₃ (g)	Velocity of filtration (dl/hr.)	Specific viscosity of filtrate	Yield of alginic acid (%)
0.5	281	1.7	—
1.0	75	33.6	17.3
1.5	93	50.8	20.0
2.0	85	54.7	21.0
2.5	126	51.8	22.0
3.0	80	59.3	21.0
3.5	167	58.3	23.2
4.0	125	46.9	23.0

Table 3 Digestion with Na₂SO₃

Na ₂ SO ₃ (g)	Velocity of filtration (dl/hr.)	Specific viscosity of filtrate	Yield of alginic acid (%)
1.0	710	1.2	—
1.5	850	1.1	—
2.0	715	3.6	—
2.5	574	7.7	15.0
3.0	316	11.8	14.2
3.5	408	19.0	17.2
4.0	350	25.7	17.0
4.5	563	10.0	18.2
5.0	—	—	19.0

於ても、攪拌や温度其他の影響が大きく、第2表及び3表においてもみられるように、その微細な差異を論ずることは不可能である。従つて製品の粘度においても個々の実験結果について上記両法を比較することは非常に困難であつたが、数多くの実験の結果両法から得られたアルギン酸ソーダの比粘度は殆ど差がなかつた。

NaOHは褐藻からアルギンを抽出するには従来用いられていながつたが、塩酸前処理を施した褐藻からのアルギンの抽出には充分使用できるのであつて、前に記したと同じ方法に従つて溶解剤として水 200 c.c. に 1% NaOH 100 c.c. 加えて用いた結果、水で前処理を施しただけのホソメコンブからはアルギン酸は 4.2% しか得られなかつたにも拘らず、この方法に於ては 19.0% を得ることが出来た。

IV. 亜硫酸ソーダ法

褐藻類に対して塩酸前処理を施すときは極めて多くの塩類が、アルギンの抽出に用いられることは前に述べた通りであるが、亜硫酸ソーダを用いるときは、その反応は(3)式に示す通りであつて、



反応が酸性で行われるだけでなく、茲に生じた SO₂ ガスは濾液に対して防腐作用を示し、アルギン酸のゲル化に際して、酸を加えることによつて更に晒白作用が行われるので極めて有効なアルギンの製法である。第2表及び第3表において Na₂CO₃ に比して Na₂SO₃ の所要量が多いのは Na₂SO₃ の分子量が Na₂CO₃ に比して大であるためであつて当量としては必ずしも多くを必要としていない。

次に亜硫酸ソーダ法によつて得られたアルギン酸を 0.5% Na₂CO₃ 溶液を用いて約 0.5% に溶解し、之をアルコールで沈澱せしめ再び之を水に溶解しアルコールで再沈澱を行うことを数回繰り返して行つて得たアルギン酸ソーダゲルをエーテルにて脱アルコールしてデシケーター中にいれて乾燥し、之を乳鉢中で碎いて粉末となしたものを顕微鏡による観察結果を図版に掲げる。図版中にはその 0.5% 溶液の比粘度 (η_{sp}), Heen⁽⁶⁾ の方法に従つて得られた重合度 (P) 及び reduced viscosity の限界濃度 (%) をも併せ記した。是等の図はアルギン研究の一つの方法として興味深いと考えられたので掲げたのであつて、之から直ちに種々の結論を導くことは困難ではあるが、アルギン酸ソーダのゲルは顕微鏡下に於て可成り複雑な分岐及び網目状構造をなしていることは興味深い。

V. 総 括

1) 従来アルギンの製造に当つては、藻体の前処理は、藻体より可溶成分、色素等を除去し、藻体

を軟化せしめることが主目的であつたが、本研究に於ては、それに加えて藻体中のアルギンの化合形態を一定にすることを重要視すべきことを明かにし、その一つの方法として塩酸による前処理によつて藻体中のアルギンを遊離の形態のアルギン酸とする方法について述べた。

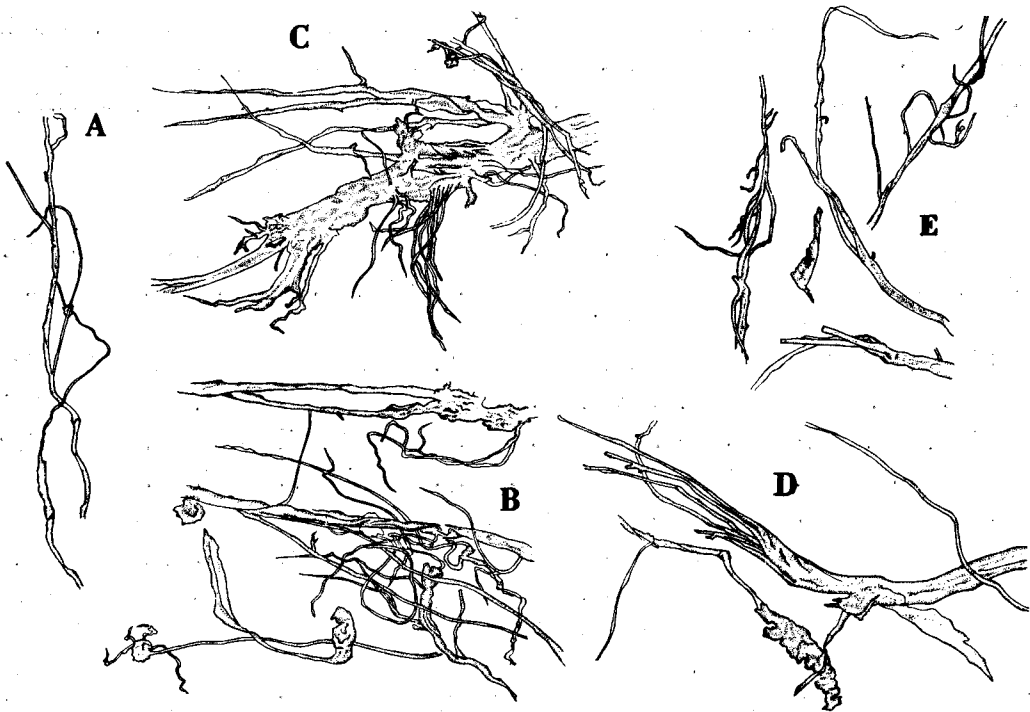
2) 測定されたアルギン酸の平均解離恒数は 0.87×10^{-1} であつて、更に、多数の塩とアルギン酸との複分解法によつてその適用性を検討した結果、何等不都合が見られなかつた。

3) 以上の原理を褐藻からアルギンを抽出する方法に応用して亜硫酸ソーダを用いる方法が特に優れていることを明かにした。

4) 亜硫酸ソーダ法によつて得た精製アルギン酸ソーダゲルについて顕微鏡下に観察した。

文 献

- 1) 鈴木 昇：本誌 3 No. 4 243 (1953)
- 2) Kern, W：Z. Phy. Chem. (A) 181 249 (1938)
- 3) Kolthoff, I. M. and E. B. Sandell：Text Book of Quantitative Inorganic Analysis (1936)
- 4) 高木誠司訳：コルトフ容量分析の理論 附録 (1946)
- 5) 物理化学同好会編：化学恒数表 (1948)
- 6) Heen, E：Koll. Ztschr. 83 204 (1938)



	A	B	C	D	E
Specific viscosity of 0.5 % Na-Alginate solution	175.3	397.3	60.1	68.5	165.0
Degree of polymerization	155	352	460	639	675
Critical concentration in reduced viscosity (%)	0.15	0.032	0.10	0.05	0.10

(水産科学研究所業績 第163号)