



Title	アルギンの製造機構に関する研究(第3報)：アルギン酸カルシウムの複分解による溶解について
Author(s)	鈴木, 昇; SUZUKI, Noboru
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 4(1), 65-68
Issue Date	1953-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22791
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1)_P65-68.pdf



アルギンの製造機構に関する研究 (第3報)

アルギン酸カルシウムの複分解による溶解について

鈴木 昇 (海藻化学講座)

STUDIES ON MECHANISMS OF MANUFACTURING ALGIN (PART III) ON DISSOLUTION OF CALCIUM ALGINATE BY DOUBLE DECOMPOSITION

Noboru SUZUKI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

It has been proved the greater part of algin in brown algae exists as Ca-alginate. The author detected the existence of Ca-alginate as intercellular substance of parenchymatous and medullary cells of *Laminaria angustata*, *L. longissima* and *L. ochotensis* through microchemical observation, where calcium was detected with oxalic acid and Ca-alginate with $KI_3-H_2SO_4$ solution.

Ca-alginate ought to be converted into soluble alkali alginate following the formula (1) when solubility product of CaA is less than that of Ca-alginate. The above mentioned idea was confirmed by the investigation of double decomposition. Table 1 shows some examples of alkali salts, by which Ca-alginate is dissolved into alkali alginates.

The solubility product of Ca-alginate should be considered as of the order of 10^{-6} through the investigation of double decomposition.

I. 緒 言

先に第1報⁽¹⁾及び第2報⁽²⁾に於て述べたように褐藻中のアルギンの化合形態は複雑であるが、尠くともその相当大部はアルギン酸カルシウムの形で存在していると考えられている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。褐藻類からアルギンを抽出するに当つては、藻体中のアルギンの化合形態を前処理によつて先づなるべく一様にすることが望ましいことは前に述べた⁽¹⁾⁽²⁾。本報に於ては、藻体中のアルギンを前処理によつてアルギン酸カルシウムに変化せしめた後アルギンを抽出する方法について報告する。

本研究はその研究費の一部を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小黑美樹、田村正平両君に謝意を表する。

II. 藻体中に於けるアルギン酸カルシウムの存在

先にも述べたように褐藻中には尠くとも相当大部のアルギンがアルギン酸カルシウムとして存在していると考えられ、三輪⁽⁶⁾も顕微鏡化学的にカルシウムを蓆酸カルシウムの結晶として検出している。

著者が日高産ミツイシコンブ *Laminaria angustata* の凍結切片について 0.5% 蓆酸による蓆酸カルシウムの結晶を顕微鏡化学的に観察した結果は第1図及び第2図の通りである。第1図は柔細胞のものであり第2図は繊維状細胞のものであつて、両図ともカルシウムは主として細胞膜間物質中に含まれていることを示している。アルギンは細胞膜間物質であると考えられるから、このカルシウム

の結晶は主としてアルギン酸カルシウムの存在によるものと考えられる。次に同じく凍結切片を1% H_2SO_4 1c.c.中に浸し次でKI₃溶液(5% KI溶液100c.c.中に沃度1gを溶かしたもの)2c.c.中に浸漬した後、水洗してその呈色を檢鏡した、本呈色反応は数多くのアルギン酸及びアルギン酸カルシウムのゲルについて検討した結果アルギン酸カルシウムのゲルに於てよく青色に呈色することを確めたので本法を用いた、その檢鏡の結果は第3図の通りであつて柔細胞にあつては細胞膜間にアルギン酸カルシウムの存在が予想される。次に切片を予め0.5% CaCl_2 溶液中で15分間煮沸したのについて檢鏡すれば呈色が一層明瞭であることは第4図に示す通りであつて、アルギン酸カルシウムが細胞膜間に充満していることが認められる。以上4図を綜合して考察するに、ミツイシコンブ中のアルギンは相当大部はアルギン酸カルシウムとして存在しているが、然しなお CaCl_2 によつて置換されてアルギン酸カルシウムに變りうるアルギンも可成り存在していることが認められる。

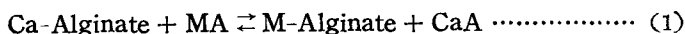
III. アルギン酸ソーダよりアルギン酸カルシウムの生成

三輪⁽⁵⁾はワカメ *Undaria pinnatifida* より抽出した純アルギン酸ソーダから CaCl_2 を用いて、アルギン酸カルシウムを調製してその二三の性質を調べているが、このアルギン酸カルシウムは塩素の反応なく、結合しているカルシウムの量は $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\frac{1}{2}\text{Ca}$ より計算せられる量即ち10.25%よりは僅かに尠く9.7%であつた、更に三輪はアルギン酸ソーダ溶液に過剰の CaCl_2 を加えて生じたゲルを透析に付してアルギン酸カルシウムを得た、このものはカルシウム含量が極めて多く約21%に達するが、完全に塩素の反応はなく従つてゲル中に CaCl_2 が混合しているものではなく、カルシウムは恐らくアルギン酸のアルコール基とも結合しているのではないかと述べている。なお三輪はカルシウム含量の多いアルギン酸カルシウムと前に述べたカルシウム含量の少ないアルギン酸カルシウムとの兩者について Na_2CO_3 , NH_4OH , NaOH 等の水溶液に対する溶解性について検討した結果是等の溶剤に対して特別の差異のないことを認めている。

著者は0.5% アルギン酸ソーダ溶液に5% 醋酸カルシウム溶液を種々の量に加えて生じたアルギン酸カルシウムゲルを蒸留水中に浸漬して水中に Ca^{++} の検出を認めなくなるまで透析した後、ゲルをアルコールにて脱水、エーテルにて脱アルコール後乾燥したものについて、カルシウムの結合量を分析した結果は7~20%の間にあるものが得られた、常に一定のカルシウム含量のアルギン酸カルシウムを得ることは困難であつたが、カルシウム含量9.7乃至11.5%のものについて、以下述べる種々の溶解性について検討したが差異を認め得なかつたので、以下の実験はカルシウム含量が $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\frac{1}{2}\text{Ca}$ としての計算値にできるだけ近いもの即ち9.8乃至10.5%の試料について行うことにした。

IV. 複分解によるアルギン酸カルシウムの溶解

先に第1報⁽¹⁾に述べたようにアルギン酸カルシウムは(1)式に従つて複分解反応によつて生ずべき



where, M: alkali metal, NH_4 , Mg etc, A: acid radical

CaA の溶解積が Ca-Alginate の溶解積よりも小であれば反応は右に進行しアルギン酸カルシウムは可溶性のアルギン酸塩となるべきである。このためには Ca-Alginate の溶解積を直接測定すべきであるが、一定組成のアルギン酸カルシウムをつくることが不可能であつたので間接法を採用した。即ち溶解積既知⁽⁶⁾⁽⁷⁾の難溶性カルシウム塩のカルシウムをアルカリ金属に置き換えた塩類を用いて、之をアルギン酸カルシウムに作用せしめてその溶解性を検することによつて(1)式から逆にアルギン酸カルシウムの溶解積を内挿法によつて推定する方法をとつた。実験の結果アルギン酸カルシウムを溶解

する作用のあることの認められたアルカリ塩の主なるものは第1表に示す通りである。なお NaOH,

Table 1

Na ₂ CO ₃ , Na ₂ HPO ₄ , Na ₃ PO ₄ , (COONa) ₂
Na ₂ SO ₃ , NaF, Na ₂ S ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ , KIO ₃ ,
KSIO ₃ , Rochellesalt, K ₄ Fe(CN) ₆ etc.

KOH 等はアルギン酸カルシウムを溶解する作用は認められなかつた。以上の結果より見ればアルギン酸カルシウムの溶解積はCa(OH)₂よりは小であると考えられる。Ca(OH)₂の溶解積は溶解度⁽⁶⁾より計算するに、温度によつて多少の差異があるが、 $1 \times 10^{-5} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ 程度であつて、このことからアル

ギン酸カルシウムの溶解積は 1×10^{-5} よりは小さいものと考えられる。第1表の塩に対するカルシウム塩の溶解積はKolthoff等⁽⁸⁾による値或はSeidell^(6,7)による溶解度より計算してもいづれも $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 以下のものである。従つてアルギン酸カルシウムの溶解積は恐らく數位 10^{-6} のものと考えられる。

(1)式に示した様な複分解反応に於ては生成されたCaAによつて一般に溶解液は白濁するのであるが、第1表に掲げた塩類中Na₂S₂O₃, ロッシェル塩等は溶液の白濁が認められない。このことはCa₂S₂O₃, 酒石酸カルシウム等は夫々対応するアルカリ塩の過剰の存在によつて極めて錯度の高い錯塩を作ることが知られているので⁽⁶⁾そのために液は白濁しないものと考えられる。なお、アルギン酸カルシウムが溶解剤によつて溶解される状態は必ずしも一様ではなく、例えば全く加熱をしなくとも一様に溶けるもの[Na₂CO₃]、一様には溶けるが加熱をした方がよく溶けるもの[Na₂SO₃]、加熱をしなくとも溶けるが溶解する前一旦アルギン酸カルシウムが著しく膨化してから溶けるもの[(COONa)₂]、或は加熱によつてアルギン酸カルシウムが膨化してから始めて溶けるもの[Na₂HPO₄]等がある。

V. CaCl₂ 溶液前処理法による藻体からアルギンの抽出

Table 2

Yield of alginic acid obtained by different preliminary treatments

Dissolution reagent(g)	Preliminary treatment		
	Water	0.5%CaCl ₂	0.1nHCl
Na ₂ CO ₃ 2.0	21.2	22.2	20.0
Na ₂ SO ₃ 3.5	18.0	18.5	20.6
Na ₂ HPO ₄ 5.0	19.0	14.0	18.0
NaOH1.0	4.2	2.0	19.0

数種の溶解剤を用いて、ホソメコンブ 10g について第2報⁽²⁾所載の方法に従い、たゞ0.5%CaCl₂溶液を用いて80°Cに於て30分間前処理を施したものを、沸騰水中で30分、又は第2報の如く0.1nHClで前処理したものとついで抽出されたアルギン酸の収量を比較すれば第2表の通りである。

既に第2報⁽²⁾及び本報において述べたアルギンの溶解機構からNaOHによるアルギンの抽出量を第2表について検討するに、沸騰水による前処理を行つた場合に収量は4.2%であり、アルギンが藻体内に於てカルシウム塩以外の化合形態で存在していることを想像せしめる。このことから遊離のアルギン酸の存在が一応考えられるが、0.5%CaCl₂によつて藻体を処理してもなお2%のアルギンが抽出されることから、藻体内のアルギンの化合形態の複雑であることが予想される。

文 献

- 1) 鈴木 昇：本誌 3 No.4 243 (1952)
- 2) 鈴木 昇：本誌 4 No.1 60 (1953)
- 3) Kylin, H : J. Physiol. Chem. 94 335 (1915)
- 4) Bird, G. M. and P. Haas : Biochem J. 25 403 (1931)
- 5) 三輪知雄：日本植物学輯法 11 (1) 63 (1940)
- 6) Seidell, A : Solubilities of Inorganic and Organic Substance (1916)
- 7) Seidell, A : Solubilities of Inorganic and Organic Compounds (1928)

8) Kolthoff, I. M. and E. B. Sandell : Text Book of Inorganic Analysis p. 55 (1936)

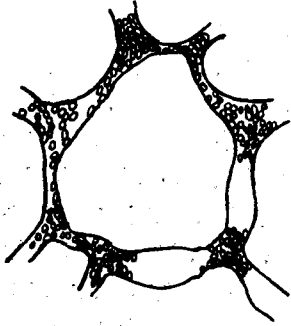


Fig. 1

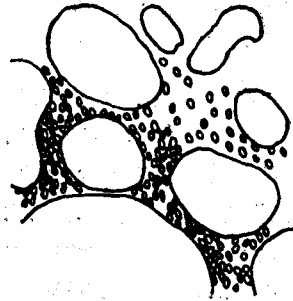


Fig. 2



Fig. 3

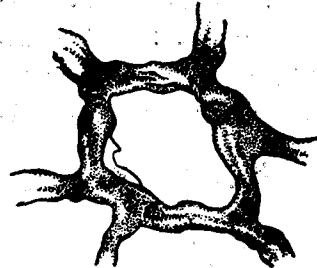


Fig. 4

- Fig. 1 Calcium in parenchymatous cell detected by 0.5% oxalic acid
Fig. 2 Calcium in filamentous cells detected by 0.5% oxalic acid
Fig. 3 Ca-alginate in parenchymatous cell detected by $KI_3-H_2SO_4$ solution
Fig. 4 Ca-alginate in parenchymatous cell preliminary treated with 0.5% $CaCl_2$ solution, detected by $KI_3-H_2SO_4$ solution

(水産科学研究所業績 第164号)