



Title	アルギンの製造機構に関する研究(第4報)：アルギン酸カルシウムのイオン交換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), 69-75
Issue Date	1953-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22792
Type	departmental bulletin paper
File Information	4(1)_P69-75.pdf



アルギンの製造機構に関する研究 (第4報)

アルギン酸カルシウムのイオン交換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 IV) ON DISSOLUTION OF CALCIUM ALGINATE BY ION EXCHANGE REACTION

Noboru SUZUKI

(Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

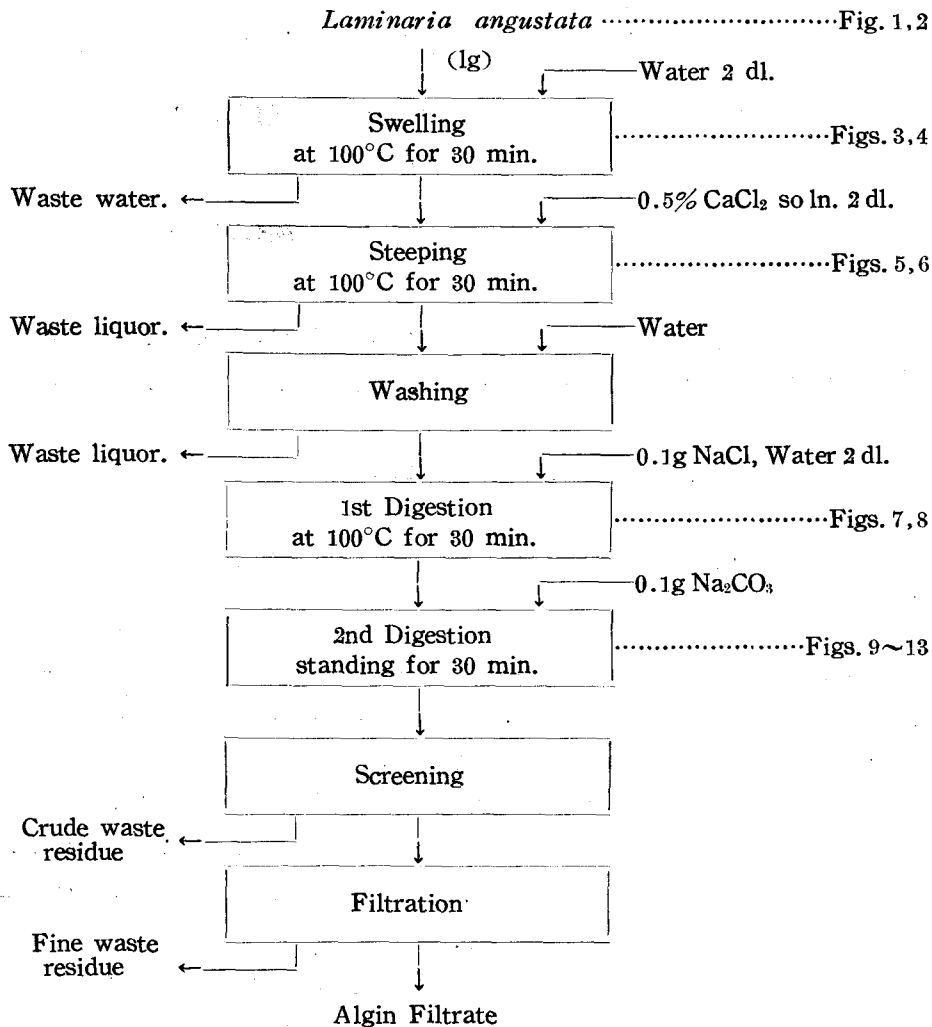
1) Besides the dissolution of Ca-alginate by double decomposition following formula (1), ion exchange between Ca ions of Ca-alginate and cations of alkali salts proceeds when solubility product of corresponding CaA is very high.

Ca-alginate was treated in various concentrations of NaCl solutions for 30min. at boiling point. The equilibriums of ion exchange between Ca ions and Na ions were shown in Table 1. In this case, 19.8% Ca ions and 9.5% of algin in Ca-alginate were dissolved through adding of NaCl 0.5g to Ca-alginate 0.7667g.

As was reported in the previous paper⁽¹⁾, Ca-alginate gel is precipitated from Na-alginate solution by adding excess of CaCl₂ solution. Therefore, to proceed reaction perfectly, CaCl₂ produced by ion exchange should be carried off from the system. Certain examples of these methods are shown in formulas (2) and (3).

2) Through microchemical investigation it was proved that the epidermal cells were made firm by CaCl₂ solution and not destroyed by further treatments in either NaCl or Na₂CO₃ solutions. Microchemical sketches of the process were shown as Plates I and II, where materials were sectioned with freezing method and stained with 1% methylene blue.

The process is set out schematically as follows; the author proposes to name this method "Suzuki's Method".



I. 緒 言

褐藻類を塩化カルシウム溶液によつて前処理を施したのち、複分解反応を利用して、多くの塩類によつてアルギンを抽出できることについては第2報⁽¹⁾に述べた通りであるが、本報に於ては、同じ前処理をを施した藻体から、イオン交換反応を利用して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、顕微鏡化学的実験に対して種々御教示を賜つた故神田教授に深謝し併せて実験に協力せられた小黒美樹、北林昭三両君に感謝の意を表する。

II. イオン交換によるアルギン酸カルシウムの溶解

アルギン酸カルシウムは複分解反応によつて(1)式に従つて溶解せられることは前報⁽¹⁾に述べた通りである。



where, M : alkali metal, NH₄, Mg. A : acid radical

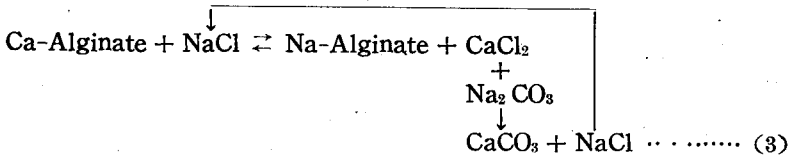
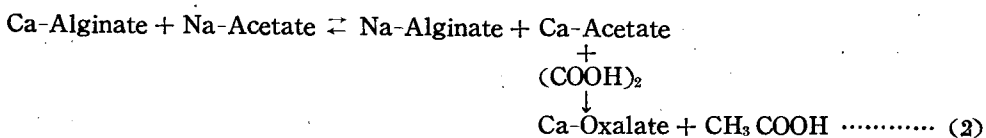
茲に (1) 式に於て生ずべき CaA の溶解積が極めて高いときは特異の反応が見られる。即ち例えば MA として NaCl 溶液を用いた場合においてはアルギン酸カルシウムは、殊に加温した場合に著しく膨潤し、アルギン酸カルシウムの Ca⁺⁺ は NaCl 中の Na⁺ とイオン交換せられて、アルギン酸カルシウムの一部はアルギン酸ソーダとなつて溶出してくる。今その一例を挙げれば無水物に換算して 0.7667g のアルギン酸カルシウム (無水物中の Ca 含量 10.40%) をとり之に水 100 c.c. 及び NaCl を 0.10 乃至 0.50g 添加して 30 分間沸騰せしめたのち、濾紙上にて濾過水洗し溶出した Ca⁺⁺ 及びアルギン (アルギン酸ソーダとして計算した) を定量した結果は第 1 表の通りである。

Table 1.

NaCl added (g).	0.10	0.20	0.30	0.50
Liberated Ca ⁺⁺ (mg).	7.36	12.27	14.89	15.81
Dissolved Algin (mg).	25.6	44.3	45.2	73.7

此の場合用いたアルギン酸カルシウム中の Ca⁺⁺ は 79.74mg であり、アルギン酸カルシウムが凡てアルギン酸ソーダに変化したとすれば 774.5mg であるから、0.50g の NaCl を用いた場合においては全 Ca⁺⁺ の約 19.8% が溶出し、全

アルギン酸カルシウムの約 9.5% がアルギン酸ソーダとして溶出したことになる。この場合溶出したアルギンに比べて溶出した Ca⁺⁺ が著しく多いのは、イオン交換反応によつて遊離された Ca⁺⁺ のほかに可溶性となつたアルギンにもなおカルシウムが結合しているためと考えられる。この反応は一般に逆反応が容易に行われることがよく知られている。即ちアルギン酸ソーダ溶液に CaCl₂ 溶液の過剰を加えるときには膨潤性の乏しいアルギン酸カルシウムのゲルを析出する。茲に生じたゲルは水中で加熱するときは更に水を失つて極めて緊縮した形となるのであつて、このアルギン酸カルシウムが NaCl 溶液の過剰と加熱することによつて著しく膨潤し、且つアルギンを溶出する反応は、複分解反応ではなくしてイオン交換反応であると考えられる。このイオン交換反応は CaA の過剰が存在するときは逆反応が進行するのであるから、(1) 式の反応を右に進行させるためには、こゝに生じた可溶性の CaA を何等かの方法で系外に除去することが必要である。その一二の例を挙げれば次の通りである。



(2) 式に於ては加えた酢酸によつて醋酸カルシウムは醋酸カルシウムとなり反応は直ちに右に進行するが、この場合に酢酸の過剰を用いることはアルギン酸の析出を見るおそれがあるから酢酸は反応の進行に従つて徐々に加えるべきで、過剰に陥らない様注意する必要がある。(3) 式の場合は結果から見れば Na₂CO₃ を単独に用いたのに等しく見えるが Na₂CO₃ の量は遙かに少なくてすみ、この方法を藻体からのアルギンの抽出に用いた場合は後に述べるように、CaCl₂ によつて固定された表皮細胞が過剰のアルカリの添加によつて破壊されるのを防ぎ、そのために色素の溶出が防がれ且つ抽出されたアルギンの粘性の低下も少い利点がある。

Ⅲ. 顕微鏡化学的観察

前に述べた(3)式を利用した方法について以下述べるように顕微鏡化学的観察を行つた。

実験方法としては、ミツイシコンブ *Laminaria angustata* を約5mm角に細切し、この約1gをとつて以下記す如き処理を施したのち、その凍結切片をつくり1% methylene blue 溶液で染色して検鏡した結果は第1乃至第13図に示す通りである。処理方法を図の順を追つて説明すれば次の通りである。第1図は原藻を吸水膨化せしめたもの、断面を低倍率にてみたものであり、第2図はその柔細胞の拡大図である。原藻1gを沸騰水200c.c.中で30分間煮沸したもの、検鏡結果は第3,4図の通りである。全体としては可成り膨化しているが第4図に見られるように柔細胞は却てやゝ硬化していることが判る。これはアルギン酸カルシウム等の不溶性なアルギン酸塩は一般に熱湯の中で緊縮硬化する性質を有しているので、細胞膜間の不溶性アルギン酸塩が脱水硬化したためではないかと思われる。次に沸騰水で処理した残藻体に0.5%CaCl₂溶液200c.c.を加えて30分間100°Cにおいて処理したものと検鏡結果は第5,6図の通りである。第5図で判るようにCaCl₂溶液で処理すると藻体は全体が著しく固化収縮して色素層は固定される。柔細胞の細胞膜は沸騰水の処理によるよりも更に緊縮している。次にCaCl₂溶液を除いて水洗した藻体に0.1gのNaClと水200c.c.を加えて30分間100°Cにおいて処理を施した結果は第7,8図に示す通りである。この処理によつては藻体は著しく膨化するが藻体は崩壊するに至らず原形を保つている。このとき第7図でも判るように前に固定された表皮細胞の色素細胞は全く原形を保つているが浸漬液は粘稠となつてアルギンの抽出されたことを示し、色素の溶出は全く見られない。藻体内部の柔細胞は第8図で判るように、アルギン酸カルシウムがNaClによつて陽イオン交換をうけて著しく膨化しそのために細胞膜が破れ、こゝから可溶性となつたアルギンの溶出したことを示している。更にこの浸漬液を棄てることなくこの液に90°Cに於てNa₂CO₃0.1gを加えそのまま加温することなく、緩徐に30分攪拌して検鏡した結果は第9~13図の通りである。この場合先に固定された色素を含む表皮細胞は全く破壊されず、柔細胞及び繊維状細胞内のアルギン酸カルシウムのみが(3)式に従つて可溶性アルギンとなつて溶出して来る。比較のため他の抽出法をも検討することを試みたが孰れも藻体が崩壊して検鏡出来る凍結切片をつくることが不可能であつた。第9図及び第12図はCaCl₂溶液によつて固定された表皮細胞が、夫れ自体何等崩壊することなく藻体から剝離してゆく有様を示すものである。第10図はこのようにして剝離された表皮細胞の拡大図であつて色素が固定されたまゝであることが判る。第11図並びに第13図は藻体内部の溶壊状態を示すもので第11図はその初期を第13図は全く崩壊した繊維状細胞を示すものである。第13図のように内層や随層が全く崩壊しても表皮細胞の色素は固定されて表皮細胞は全く崩壊しない。斯る顕微鏡的観察はミツイシコンブのほかナガコンブ *Laminaria longissima*, リシリコンブ *L. ochotensis* についても行つて全く同様の結果が得られたが茲にはミツイシコンブの場合だけを示した。斯る一連の操作によつて表皮細胞は固定されたまゝアルギンが抽出されるので、表皮は剝離せられて液の分離は極めて容易であり、実験室に於ては、ガーゼを用いて不溶解性の繊維質及び表皮が除去されるので、その後の濾紙パルプによる濾過操作も極めて容易である。元来アルギン酸ソーダ溶液自体は粘度が大であるにも拘らず濾紙パルプによる濾過は容易なのであるが、表皮其他藻体中のアルギン以外の粘質物の存在によつて著しく濾過が阻害されるのであつて、本法の如くイオン交換作用を利用するときは、表皮は残留し他の粘質物の溶解も少いので濾過は極めて容易であり、且つ色素の溶出は殆ど見られず何等精製を行わなくても純白のアルギンを析出せしめることが出来る。

IV. 考 察

塩化カルシウムによつて藻体を前処理することによつて藻体中のアルギンを大部分アルギン酸カルシウムに変化せしめたのち NaCl 溶液で処理し、アルギン酸カルシウムと NaCl との間に陽イオンの交換を行わしめこの際生じた CaCl_2 を Na_2CO_3 で系外に除くことによつて、褐藻類の表皮細胞を溶壊せしめることなく藻体から剝離せしめ、内層及び随層の細胞膜間に存在するアルギンのみをアルギン酸ソーダとして抽出することを顕微鏡化学的に研究した。本法によれば表皮細胞中の色素の溶出を見ることがなく、且つ表皮や粘質物の溶解せられることがないので濾過も極めて簡単であり、而も Na_2CO_3 の使用量も少量でアルギンを抽出することが出来るのでアルギンの製法としては極めて優秀であることが判つた。

本法によるアルギンの製法を今後鈴木式アルギン製造法と呼ぶこととする。

文 献

- 1) 鈴木 昇：本誌 4 No.1 60. (1953)

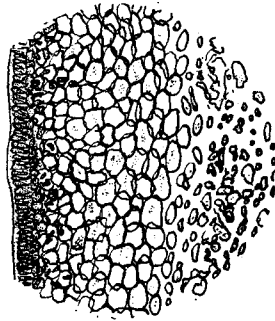


Fig. 1

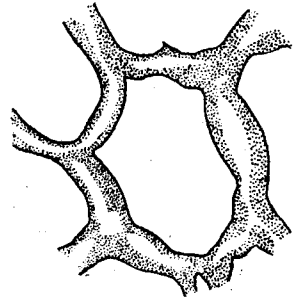


Fig. 2

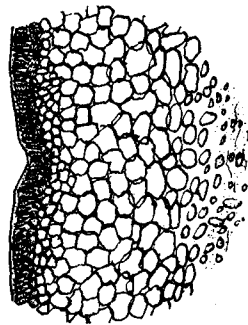


Fig. 3

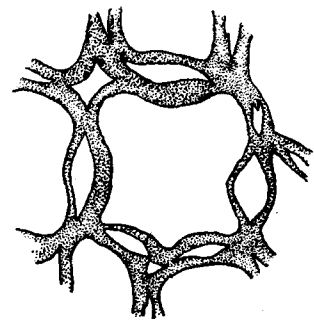


Fig. 4

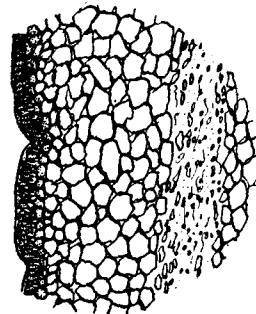


Fig. 5

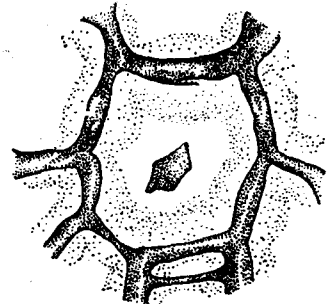


Fig. 6

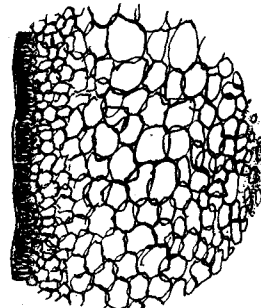


Fig. 7

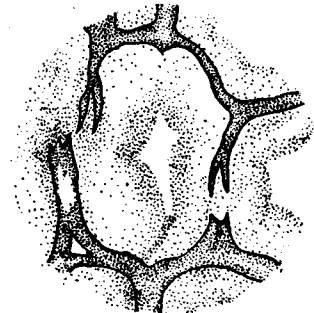


Fig. 8

Plate II

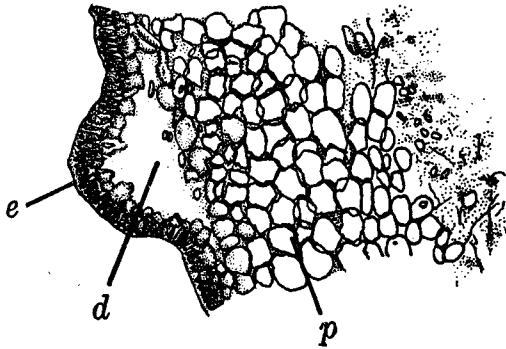


Fig. 9

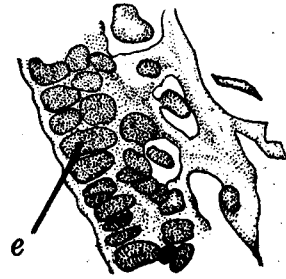


Fig. 10

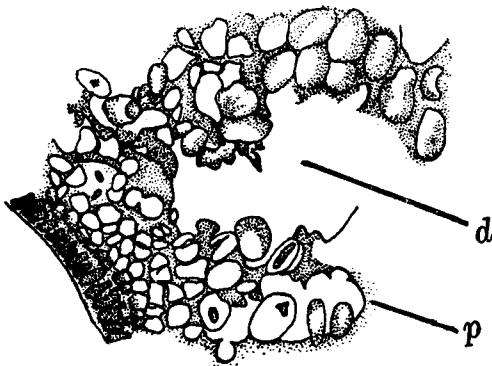


Fig. 11

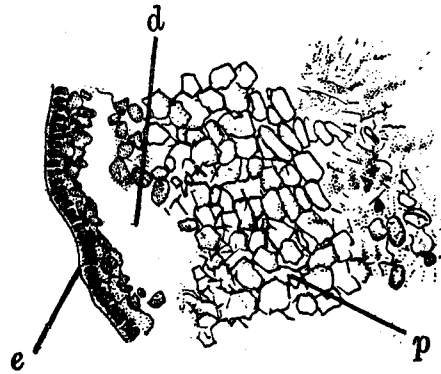


Fig. 12

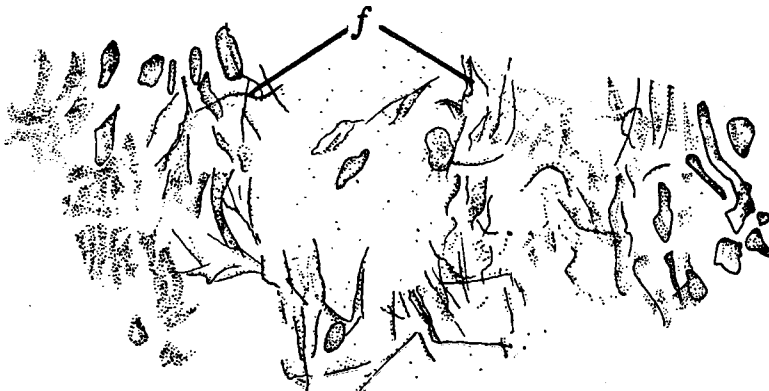


Fig. 13

Explanation of plates (*next page*)

Explanation of Plates

- Fig. 1 Whole view of non-treated section of *Laminaria angustata*
Fig. 2 Non-treated parenchymatous cell
Fig. 3 Whole view of the section treated with boiling water for 30 min.
Fig. 4 Parenchymatous cell treated as same as Fig. 3
Fig. 5 Whole view of the section treated further with 0.5% CaCl_2 solution at 100°C for 30 min.
Fig. 6 Parenchymatous cell treated as same as Fig. 5
Fig. 7 Whole view of the section treated further with 0.5% NaCl solution at 100°C for 30 min.
Fig. 8 Parenchymatous cell treated as same as Fig. 7
Fig.9~Fig.13 Views of further treated with 0.5% Na_2CO_3 solution at 90°C for 30 min.

List of reference letters

- e; Non-destroyed epidermal cell
p; Half-destroyed parenchymatous cell
f; Filamentous cells residue
d; Perfectly destroyed space

(水産科学研究所業績 第165号)