



海藻類の完全利用に関する研究(第2報) :
アルギン酸製造法の改良(その2)

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 久次, 森田, 睦夫, 安藤, 節夫 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/3004 |

海藻類の完全利用に関する研究 (第2報)

アルギン酸製造法の改良 (その2)

佐藤久次 森田陸夫 安藤節夫

On the Perfect Utilization of Sea-weeds (II)

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (2)

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Setsuo Ando

Abstract

In present paper, we gave numerical data on filtration velocity of extract, yield, viscosity and nature of ashes of Sodium alginate, which was prepared by our newly devised extracting process. We criticized our process comparing with ordinary one. We also found the fact that alginic acid of high viscosity was obtained when extracted with alkaline solution of rather high concentration.

I. 緒 言

著者らはさきに第1報⁽¹⁾においてアルギン酸製造法に関する二、三の改良法を提案したのであるが、本報告においてはそのうちの改良抽出法(第1報においては冷抽出法と呼ばれている)と他の抽出法とを、濾過速度、收率、粘度、灰分等につき数値的に比較検討し、各法の特徴、さらに改良すべき点を明かにした。

II. 實 験

実験に用いた褐藻は本年五月室蘭追直濱において採集したちがいそ⁽²⁾である。原藻は風乾し、さらに105~110°Cにおいて2時間乾燥し10メツシュの篩を通過する程度に粉碎する。この試料5gについて次の三種の抽出法を試みた。

(1) 室工大研報 Vol. 1, No. 2, p. 78

(2) *Alaria crassifolia* Kjellman

A. 冷抽出法. 4g, 3g, 2.4g, 2g, 1.4g, 1g, 0.6g, 0.2g の無水炭酸ソーダを 60cc の水に溶解した水溶液にそれぞれ試料を加えて, 90°C に 30 分加熱し, 後加熱をやめて 10 分間激しく捏和し, 水を加えて 200cc として, 常温において 1 時間攪拌抽出する。

B. 熱抽出法. 2%, 1.5%, 1.2%, 1%, 0.7%, 0.5%, 0.3%, 0.1% の炭酸ソーダ水溶液 200cc にそれぞれ試料を加えて 60°C に保ちながら 2 時間攪拌抽出する。

C. 熱水前処理法. 200cc の水とともに試料を 1 時間, 95°C に加熱し後 60°C に冷却しそれぞれ 4g, 3g, 2.4g, 2g, 1.4g, 1g, 0.6g, 0.2g の無水炭酸ソーダを加え 60°C において 1 時間攪拌抽出する。

以下, 上の三抽出法をそれぞれ A 法, B 法, C 法と呼ぶ。

かくて得られた原藻抽出物を次に著者らの考案になる成層濾過器 (第 1 報, 第 I 圖参照) により減壓濾過する。すなわち内径 8.5 cm, 深さ 4 cm のヌツチェに壓搾せるガラス綿を 0.5 cm, 石英砂を 2.5 cm の厚さに下より成層的に充填したものをを用い, 最高減壓度 6~7 mmHg に達するに 3.5 分を要する減壓装置によつて濾過を行う。濾過が終れば原藻残滓を 60°C の温湯 100cc をもつて洗淨し洗液は濾液に加える。

かくて得られた各抽出液には用いたアルカリを中和してなお液を 0.03N 程度の酸性に保つだけの 5N 鹽酸をそれぞれ加え, 充分攪拌して放置, アルギン酸を凝集せしむ。後 50°C に 5 分間加熱しアルギン酸ゲルを離漿 (加温離漿法, 第 1 報参照) せしめ濾過する。

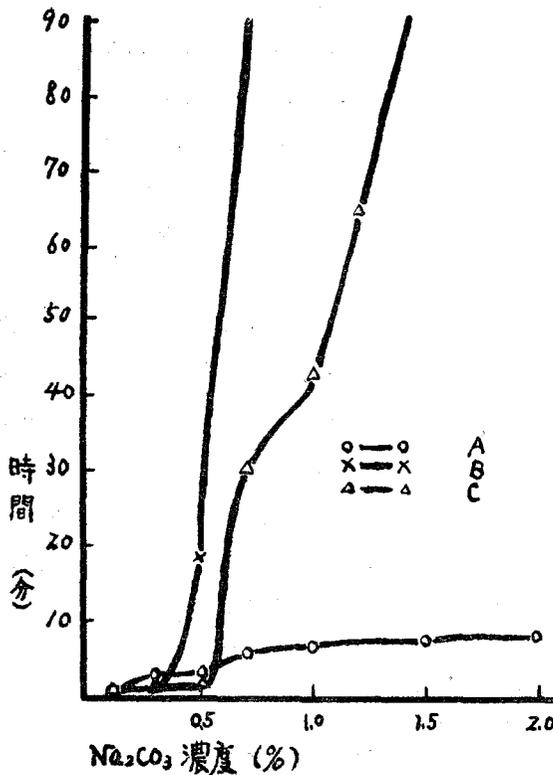
次にアルギン酸ゲルには 0.5g の無水炭酸ソーダを加え, 少量の水とともに捏和し, 全体が一様に糊状となつたとき, メタノール 150cc を添加し数時間放置する。後メタノールを同量宛さらに 2 度とりかえ, 脱水されたアルギン酸ソーダを濾別し, 真空乾燥器中に一晝夜以上放置して乾燥する。

さて濾過速度は, 原藻抽出物を上述の成層濾過器上加え, 濾過を始めてから濾過器上の原藻残滓層に空隙を生じ外氣が侵入するまでの時間を測定して濾過時間としこれを以て表わした。

濾過速度については, 第 1 表および第 1 圖に見るように全般的に A 法が最もすぐれ次で C 法, B 法の順である。濾過速度が抽出液の粘度と密接な関連を有することは當然考えられる

第 1 表

| | 2% | 1.5% | 1.2% | 1% | 0.7% | 0.5% | 0.3% | 0.1% |
|---|--------|-------|--------|--------|---------|---------|--------|------|
| A | 7'15'' | 7'3'' | 6'50'' | 6'38'' | 5'47'' | 2'56'' | 2'47'' | 5'' |
| B | >90' | >90' | >90' | >90' | >90' | 18'30'' | 42'' | 5'' |
| C | >90' | >90' | 65'0'' | 43'6'' | 30'47'' | 1'34'' | 1'28'' | 10'' |



第1圖

ことは 2%, 1.5%, 1.2%, 1% 等高アルカリ度においては、ほとんど見るべき差がないのに對し、0.5%, 0.3%, 0.1% 等低アルカリ度において特に C 法がすぐれている點である。これは A 法あるいは B 法においては抽出が不完全となるような低アルカリ度においても C 法においては充分あるいは相當程度に抽出が行われることを示すものである。これは最高收率を与えるアルカリ度が A 法, B 法, C 法においてそれぞれ 1%, 0.7%, 0.5% と漸減している事實とともに抽出の難易において C 法がもつとも容易であり、ついで B 法, A 法の順であることを表わすものと解釋されよう。原藻中のアルギン酸含量を 35% としたとき、アルギン酸が全部ウロン酸無水物のみから構成されているとすると理論アルカリ量が正しく 0.5%

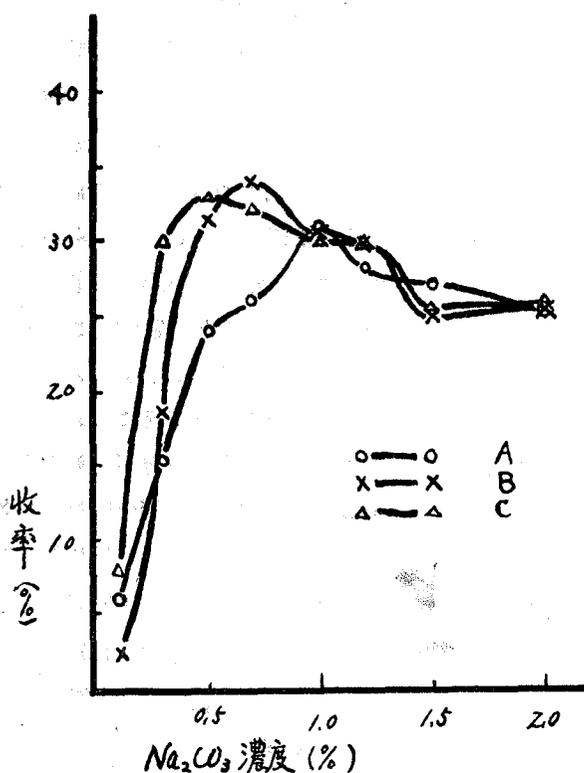
ところであるが各法の製品の粘度は後述するように、C 法が最低で次で A 法, B 法の順に高くなり、濾過速度の大小の順とは一致しておらない。この點については、濾過速度を規定する因子として、抽出物の粘度以外に抽出物中の不溶性殘滓の状態を考慮に入れると説明することができる。すなわち A 法においては冷温であるためまた C 法においてはアルカリとの接觸時間が短いため藻体中の纖維質等が抽出液中において水和、膨潤し、また分散することが少いためであろうと考えられる。

收率は各法において得られたアルギン酸ソーダの乾燥原藻に對する百分率で表わす。

收率については第一に注目される

第2表

| | 2% | 1.5% | 1.2% | 1% | 0.7% | 0.5% | 0.3% | 0.1% |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A | 25.4 | 27.2 | 28.0 | 31.0 | 26.0 | 24.0 | 15.4 | 6.0 |
| B | 25.4 | 25.0 | 29.8 | 30.6 | 34.0 | 31.4 | 18.6 | 2.4 |
| C | 26.4 | 25.6 | 29.6 | 29.3 | 32.0 | 33.0 | 30.0 | 8.0 |



第 2 圖

イズで表わした。

粘度については全般的に B 法が圧倒的に高粘度であるのに対して C 法が極端に低粘度であり、A 法が略兩者の中間にある點が注目される。従來の研究⁽³⁾によれば抽出アルカリ度の増加は製品アルギン酸ソーダの粘度に對して少くとも好影響を與えず 60°C において炭酸ソーダをもつて B 法により抽出する場合、最高濃度は 0.4% であると報告されている。これに反し著者らの得た結果は 1.5% までは上昇し、2% に至つて始めて漸減の傾向を示している。こ

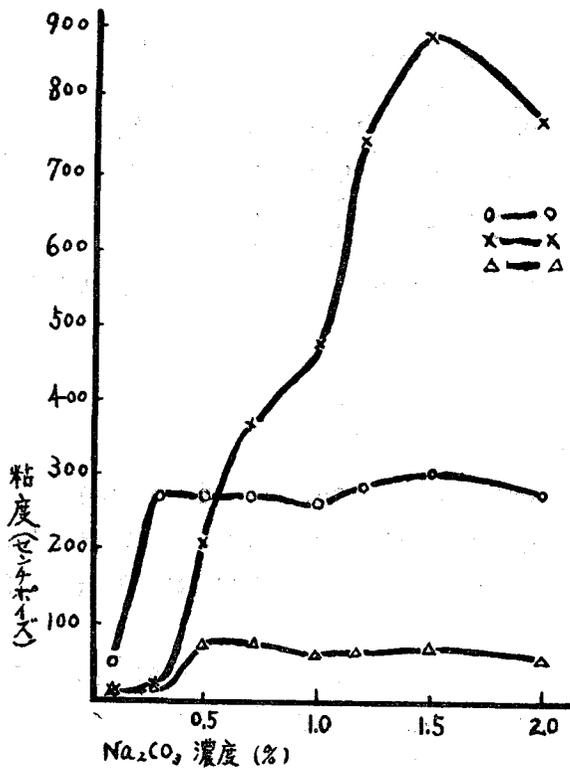
に對應し、C 法の最高收率のアルカリ度と一致することは興味深い。第二に注目されることは各法において、最高收率を與えるアルカリ度より高低いずれのアルカリ度においても收率が減少する事實である。低アルカリ度における收率の低下は抽出の不完全をもつて説明せられるが高アルカリ度における收率の減少には何等かの他の原因を考えなければならない。一因として高アルカリ度の場合には低分子アルギン酸の崩壊が起り、酸を加えても析出しない程度の一層低分子のものになることも考えられるであろう。

粘度は 1% のアルギン酸ソーダ溶液の 20°C におけるものでオストワルド粘度計を用いて測定しセレンチポ

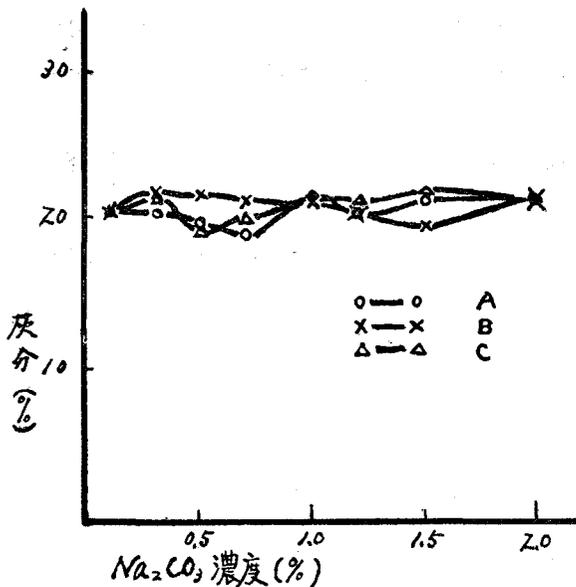
第 3 表

| | 2% | 1.5% | 1.2% | 1% | 0.7% | 0.5% | 0.3% | 0.1% |
|---|-----|------|------|-----|------|------|------|------|
| A | 278 | 305 | 285 | 263 | 272 | 270 | 272 | 50 |
| B | 770 | 888 | 746 | 476 | 370 | 211 | 21 | 12 |
| C | 56 | 69 | 65 | 60 | 75 | 77 | 19 | 11 |

(3) 高橋武雄；増訂海藻工業（昭和 26 年）272 頁



第 3 圖



第 4 圖

の従来とは異なつた結果を説明するためには原藻中のアルギン酸は一般高分子物質の通例のように低分子量から高分子量に至る種々の重合度のアルギン酸の混合系であつて、低アルカリ度の場合には低分子量のアルギン酸は抽出されるが高分子量のアルギン酸は抽出されずアルカリ度の上昇とともにしだいに高分子量のアルギン酸が抽出され、1.5%に至つて始めて望ましい高分子量のアルギン酸の抽出が行われるものと考えなければならぬ。またアルカリのアルギン酸の膠質性に及ぼす悪影響は少くとも炭酸ソーダを使用し、60°C の範囲においてはあまり著しいものとは考えにくい。

C法の極端な低粘度については、熱水処理によりアルギン酸の膠質性に大きな変化が起きたことは想像されるが、單なる熱水中の1時間の浸漬がそれ程苛酷な処理とも考えられず、この點については今後の研究にまきたい。

灰分は各法におけるアルギン酸ソーダの一部を 650°C において1時間均熱し得られた灰分の乾燥原藻に對する百分率で表わした。

第 4 表

| | 2% | 1.5% | 1.2% | 1% | 0.7% | 0.5% | 0.3% | 0.1% |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 21.40 | 21.50 | 20.56 | 21.98 | 19.08 | 19.75 | 20.10 | 20.43 |
| B | 21.71 | 19.67 | 20.33 | 21.65 | 21.14 | 21.80 | 21.91 | 20.87 |
| C | 21.85 | 22.00 | 21.27 | 21.57 | 20.23 | 19.25 | 21.75 | 20.12 |

ちなみにアルギン酸ソーダの規格によれば⁽⁴⁾暗赤色を越えない程度灰化した場合の灰分が18~24%の範囲内にあれば合格である。

III. 總 括

以上の実験結果を總括するに C 法においては高粘性アルギン酸を得ることはできないが、略理論量のアルカリ量で充分抽出を行うことができ、使用薬剤の節約は著しい。又濾過が容易であり迅速にアルギン酸を得ることができる特徴がある。しかし低粘性アルギン酸に特殊の用途が拓けない限り工業的には望みない。

A 法は濾過時間が最少である点、加熱燃料費の少なき点など長所はあるがやはり高粘性アルギン酸を得ることができない憾みがある。しかし最近では中程度の粘度のアルギン酸の販途もあるようであるからそのためには良好な方法といえよう。

B 法は粘度において最もすぐれているから製品の白度を高めることに努力すべきである。

なを原料に用いたちがいそは雑海藻として従来用途を見出し得なかつたものであるが本研究の結果 含量の点において、また品質の点において、優秀なアルギン酸原料であることが認められた。

終りに本研究に對しご好意をいただいた北海道水産試験場長大島博士に對し厚く感謝の意を表す。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

(4) 高橋武雄；増計海藻工業(昭和 26 年) 429 頁