

海藻類の完全利用に関する研究(第8報) : アルギン酸製造法の改良(その3)

その他(別言語等)のタイトル	On the Perfect Utilization of Sea-weeds (8) : On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (3)
著者	佐藤 久次, 森田 睦夫, 安藤 節夫, 広部 英吉
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	645-652
発行年	1954-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3034

海藻類の完全利用に関する研究 (第8報)

アルギン酸製造法の改良 (その3)

佐藤久次 森田睦夫 安藤節夫 広部英吉

On the Perfect Utilization of Sea-weeds VIII

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (3)

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita, Setsuo Ando, and Eikichi Hirobe.

Abstract

In the present report a new manufacturing method is proposed which utilizes total components of *Phaeophyceae* (brown sea-weeds).

The dried algae are extracted by aqueous alkaline methanol, and residua are used for the preparation of alginic acid. The methanolic solution contains mannitol, potassium chloride, iodine compounds, sapid components and coloring matters. Each component in the solution may be separated by comparatively simple procedures.

Alginic acid in residua exists as a sodium salt, which can be purified by resolving in water to remove fibres and dehydrating by alcohol. The finished product was proved to have high qualities in viscosity and whiteness, and the yield of the production was satisfactory as well.

I 緒 論

著者等は本研究の第1報¹及び第2報²において、著者等の提案したアルギン酸製造に関する改良法を、在来の諸法³と比較検討し最適条件について報告した。しかしながらアルカリ濃度、温度、時間等が濾過速度、収率及び製品の品位、特に粘度に与える影響は意外に大きく、結局濾過迅速にして白色度高く、しかも粘度高きアルギン酸ソーダを、高収率に製造するような理想的な製法は在来法の単なる部分的改良のみでは見出し難いことを知った。

更に亦、ヨード工業やアルギン酸工業の如き現在の褐藻利用工業は、原藻中の主目的以外の成分は概ねこれを亡失又は廃棄しているのであるが、かゝる在来法には如何なる技術的改良を加えても、その経済的安定自立は到底期待し得ないと思われる。

- 1 佐藤, 森田: 室大工研報, 1, No. 2, 79 (1951)
- 2 佐藤, 森田, 安藤: 室大工研報, 1, 349 (1952)
- 3 高橋武雄: 増訂海藻工業 第3版, P. 265 (1951)
荒木長次: 化学実験学, 第2部, 11, 372 (1932)

褐藻類中のアルギン酸以外の有効成分をも総合的に分離採取する方法としては、米国の Le Gloahec-Herter 法⁴、我国の高橋氏法⁵、町田氏の提案⁶等あるが何れも満足すべきものではない。

かくて褐藻利用工業は著者等の一人が指摘した如く⁷、その健全なる発展の上からも、将又資源活用の立場からも抜本的な変革を受けねばならぬ秋に直面していると考えられる。

II 褐藻類の全成分を利用する新方法

著者等は I に述べた観点から在来のアルギン酸製造法の欠点を根本的に除き、しかも褐藻類の全成分を抽出、分離、利用するという新しい方法について創案中であつたが一応の成案を得た。

即ち原藻を最初に適当な溶剤で処理して、アルギン酸及び繊維質以外の殆ど全成分（マンニツト、塩化カリ、ヨード化合物、呈味成分、駆虫成分及び色素）を完全に抽出し、抽出液から系統的に含有成分を分離し、抽出残渣をアルギン酸製造の原料に供するものである。特にこの場合この抽出工程が、残渣からのアルギン酸製造のための、極めて合理的な前処理乃至予備工程となる点（後出）が本法の特徴である。

著者等はこの目的を満足すべき原藻抽出用溶剤について種々研究の結果、アルカリ性含水アルコール（メタノール又はエタノール）が最も適当であることを見出した。

溶剤の含水度及びアルカリ度は、含有成分の種類及びその含有量等により、適当に調節する必要があるがマンニツトについては、既にその原藻中における賦存形態を明かにし⁸、抽出に際しての最適条件についても詳細な研究を遂げその一部を発表した⁹。

又原藻中のヨードの賦存形態¹⁰、並に呈味成分の本態¹¹等についても研究中であり、その一部は既に発表した。

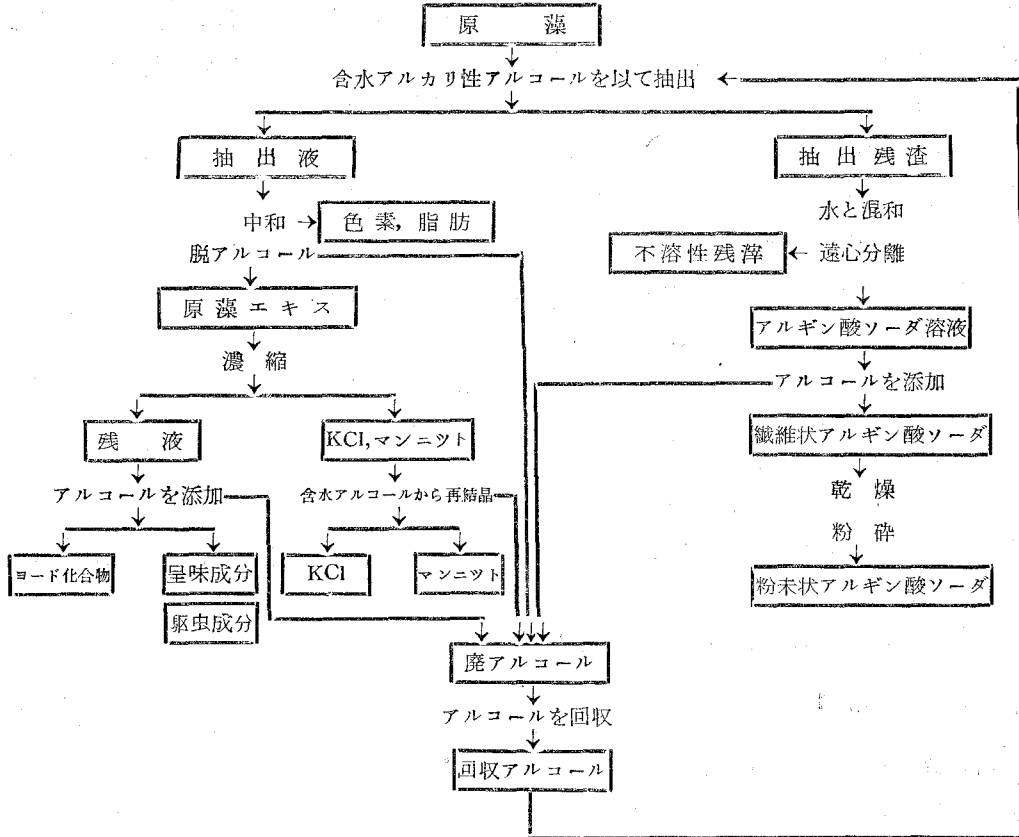
本抽出溶剤を用いた場合、抽出残渣たるアルギン酸製造用原藻はアルコール処理によつて充分に防黴、防腐されており、又原藻中のアルギン酸は既に完全にソーダ塩となつている（即ち抽出工程がアルギン酸製造のための前処理乃至予備工程となる）ので、これを適当量の水と混和し遠心分離すれば不溶性の繊維質等が除去される。斯くて得られたアルギン酸ソーダ溶液を直ちにメタノール又はエタノールで脱水精製するときは、高粘度のアルギン酸ソーダを好収率に得ることが出来る。この場合在来の方法に比べて、無機酸によるアルギン酸の沈澱、従つてアルカリによる再溶解又は漂白剤の使用等の工程を省畧出来る大きな利点がある。

著者等の新方法による褐藻類利用工業工程図は大略次の如くであつて、アルギン酸製造工程

- 4 U. S. Pat. : 2, 128, 551 (1938)
- 5 高橋武雄：前出，P. 206
- 6 町田誠之：化学評論，10，311 (1944)
- 7 佐藤久次：北水試月報，9, No. 12, 28 (1952)
- 8 森田，佐藤：室工大研報，1，355 (1952)
- 9 森田，安藤，佐藤：室工大研報，1，485 (1953)
- 10 日本化学会第6年会講演（京都，昭和28年）佐藤，森田，安藤：室工大研報，1，637 (1954)
- 11 森田，佐藤：日化誌，75，416 (昭和29年)
- 12 森田，佐藤：室工大研報 1，633 (1954) 日本水産学会北海道地方大会講演（余市，1953）

においては在来法に比べて著しく簡略化されており、又多数の有効成分を分離採取する点においては全く在来法の比ではない。

褐藻類完全利用工業工程図



アルギン酸ソーダの品位は主として粘度と白色度により決定されている。ところで著者等の方法によつて得られた製品はすべて良好な白色度を有しているから、アルギン酸ソーダのみを問題とする立場からは製品の粘度と収率の二点を、需要と睨み合せて最適条件を決定することが出来よう。しかし全成分の完全利用の立場からはアルギン酸製造のための最適条件が、同時に他の有効成分の回収利用の面からも、充分に至適条件でなければならない。

Ⅲ 本報告の要領

一般にアルギン酸ソーダの収率及び粘度が使用されたアルカリの種類、濃度、製造工程における加熱温度、処理時間、特に無機酸の添加等によつて甚しい影響を受けることは在来の多くの研究によつて明かにされている。

しかるに著者等の提案する新製造法においては、在来法に比べて一般に製造条件が温和であるから、アルギン酸分子の崩壊も少ないものと思われるが、使用アルカリの種類、濃度、量及び各製造工程中における温度、時間がやはり製品の品質及収率に影響するものと考えなくてはならない。特に本法においては、アルギン酸のソーダ塩化は最後まで異相反応として行われているので在来法に於ける如きソーダ塩化の進行と共に藻体が崩壊し最後には均一相となる場合とは、アルカリの影響も恐らく異なるものと考えられたので、第一に全アルカリ量、アルカリ濃度、溶剤抽出時間が収率及粘度に如何に影響するかを追求した。

なお予備実験の結果、アルカリとして苛性ソーダを使用するときは、製品であるアルギン酸ソーダの粘度が極端に低下し、全く問題とならないことを見出したのでアルカリとしては炭酸ソーダのみを用いて実験した。

又各製造工程中における温度が与える影響については目下研究中である。

IV 実 験

本実験ではアルカリ性アルコールによる原藻の抽出において

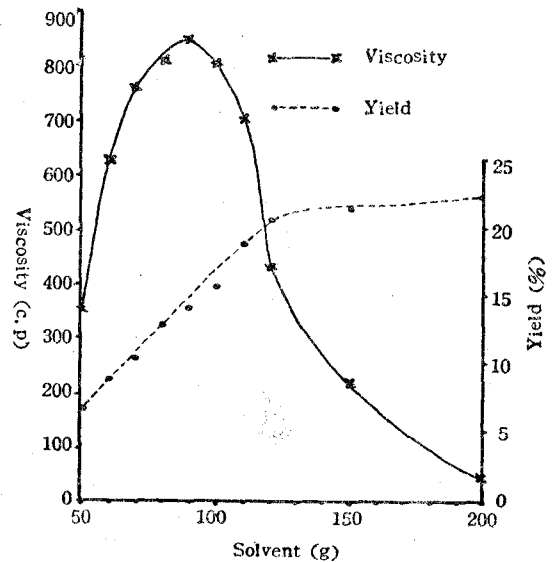
- (1) 抽出溶剂量
- (2) アルカリ濃度
- (3) 抽出時間

のそれぞれにつき、種々なる条件下で実験を行い、これ等の条件の変化に対応する製品の粘度収率の変化を追求した。

試料は室蘭近海産真昆布で採取後約1年を経過したものである。

第 1 表

Solvent(g)	Yield (%)	Viscosity (c. p)
50	6.89	350
60	8.98	625
70	10.46	764
80	13.05	811
90	14.11	850
100	15.72	809
110	19.00	700
120	20.87	431
150	21.45	220
200	22.09	38



第 1 図

実験 A

濃度一定の抽出溶剤の量を変化せしめた場合

無水炭酸ソーダを0.5%含む含水度40%のアルカリ性含水アルコールを調製し、この抽出溶剤の各50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 150, 200gを用いて、其沸点において風乾昆布5gを3時間処理し、次で残渣昆布を濾別、更に60%含水アルコールを以て洗滌後100~110°Cに2時間乾燥する。

次に乳鉢にて充分粉末となし、水150ccを加え約60°Cに加温、捏和してアルギン酸ソーダを抽出する。

殆ど固形物を留めなくなつたとき捏和をやめ、遠心沈降器で不溶性残滓を分離除去し、上澄液を傾瀉してこれに98%アルコール200ccを加えてアルギン酸ソーダを析出、凝集せしめ、後濾過して繊維状アルギン酸ソーダを得る。

次にこのアルギン酸ソーダをまず真空硫酸デシケート中に一夜放置し、更にアプデルヘルデン乾燥器中で100°Cに3時間真空乾燥し製品とする。

これを秤量して乾燥試料に対する収率を計算し、又同品の1%水溶液を調製し20°Cでオストワルド粘度計を用いて粘度を測定した。

その結果は第1表並に第1図の如くである。

実験 B

抽出溶剤のアルカリ濃度を变化した場合

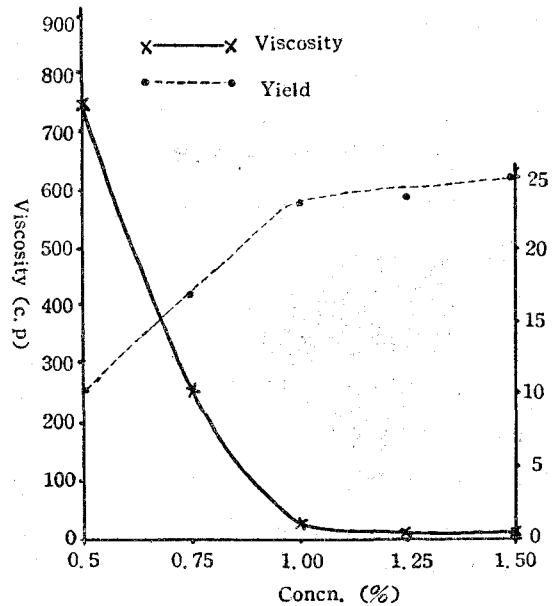
無水炭酸ソーダ含有量それぞれ0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5%含水度40%の

アルカリ性含水アルコールを調製し、その各70gを以て試料5gを前回同様に処理し、前回に準じて収率及び粘度を求めた。

その結果は第2表並に第2図の如くである。

第2表

Concn. (%)	Yield (%)	Viscosity (c. p)
0.50	10.00	750
0.75	16.90	262
1.00	22.95	25
1.25	23.08	14
1.50	25.14	9



第2図

実験 C

抽出時間を変化せしめた場合

無水炭酸ソーダ 1%を含む含水度 40%のアルカリ性含水アルコール 70gを以て、試料 5gをそれぞれ 1, 2, 3, 4, 5 時間処理し、前回に準じて収率及び粘度を求めた。

その結果は第 3 表並に第 3 図の如くである。

V 考察

まず粘度曲線について考察すれば、第 1 図において抽出溶剤として炭酸ソーダ濃度 0.5% (濃度一定) の含水アルコールを逐次増量すると、粘度は極大曲線をえがき溶剂量 90g (全アルカリ量 0.45g) において最高粘度を示す。これは極大点の左側においてはアルカリ量の不足のため高分子アルギン酸のソーダ塩化が不充分であり、右側においてはソーダ塩化の進行と同時に、高分子アルギン酸の低分子アルギン酸への崩壊が起り粘度低下を来たしたものと考えられる。

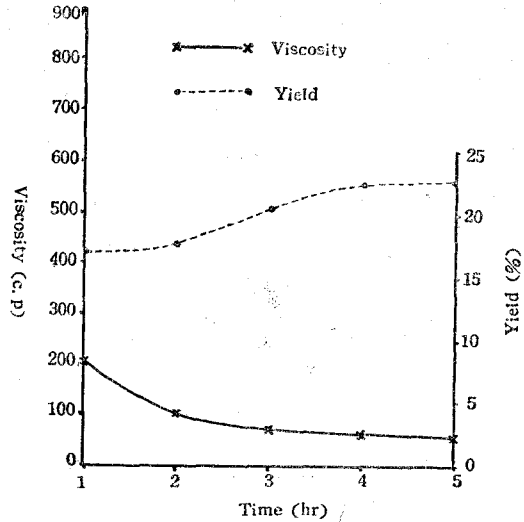
アルカリ濃度の増加 (溶剂量一定) の場合には、第 2 図に見られる如く急激な粘度低下が起き、アルギン酸分子の激しい崩壊が急速に起ることを示している。

実験 A 及び B において用いた各抽出溶剤中の全アルカリ量を求め、実験 A 及び B の同一アルカリ量の場合における粘度を比較してみると、実験 B の場合が格段に低粘度であることがわかる。(第 4 図)

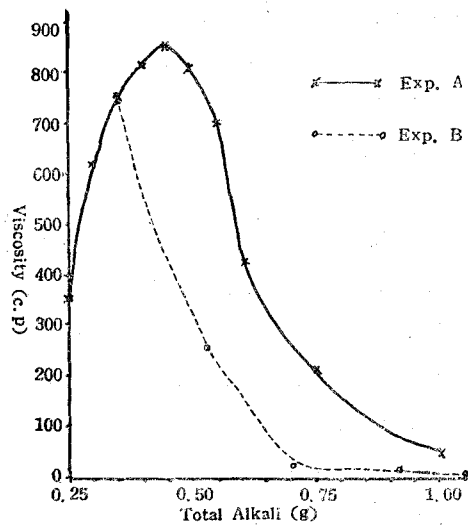
この事実はアルギン酸の粘度に及ぼすアルカリの影響は、その全量よりもむしろ濃度において顕著であることを示すものとい

第 3 表

Time (hr)	Yild (%)	Viscosisy (cp)
1	17.20	209
2	17.63	101
3	20.45	75
4	22.36	71
5	22.74	49



第 3 図



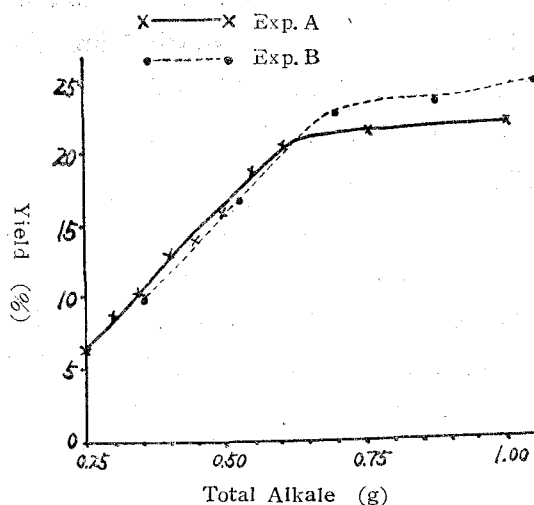
第 4 図

えよう。

抽出時間の粘度に対する影響は第3図に見る如く、粘度は時間の増加と共に漸次低下し、高分子アルギン酸の低分子アルギン酸への崩壊が時間と共に進行することがわかる。

収率曲線についてみれば実験A, B, Cを通じ、何れも横軸の数値の増加に略比例して直線的に上昇し、屈曲点以後においては増加がやゝ緩かとなり、抽出が殆ど完全に行われて収量が最大に達していることを示す。

殊に興味のあるのは抽出溶剤中の全アルカリ量を求め、これに対し実験A及びBの収率をプロットすると第5図の如く、非常に相接近した2曲線を得ることである。



第5図

この事実はアルギン酸の収率に対して全アルカリ量の影響が支配的であつて、その全アルカリが濃度、溶剤量の何れの因子によつて供せられてもその点の影響は殆どないことを示し、粘度に対する場合とは明らかに異なつた結果を与えているのが注目される。

アルギン酸は分子量約15,000、重合度約80¹²でその構造はβ-D-マンヌロン酸の(1:4)結合によるβ-グリコンド型¹³であり、原藻中では主としてカルシウム塩となつて存在するものと考えられている。こゝに考察した収率並びに粘度に対する抽出溶剤量及びアルカリ濃度のそれぞれ相異なつた特異的な影響、又収率曲線における明らかな屈曲点等は、何れもアルギン酸のかゝる構造によつて来るところの現象と思われるがその間の関連は不明である。

VI 結 語

著者等は在来のアルギン酸製造法を褐藻類の完全利用の立場から再検討して、褐藻類の全有用成分を合理的に抽出分離する新方法を提案し、この方法によるアルギン酸ソーダの収率及粘度について実験を行つた。その結果本法においては、アルカリの粘度及び収量に及ぼす影響は、アルカリの全量及び濃度の二つの因子に分けて考慮すべきであるという注目すべき事を見出

12 E. Heen : Kolloid Z. 83, 204 (1938)

13 H. Kringstad and G. Lunde : Kolloid Z. 83, 202 (1938)

E. L. Hirta, J. K. N. Jones, and W. O. Jones : J. Chem. Soc., 1880 (1939), Nature, 143 857 (1939)

S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival, and Ross : J. Chem. Soc., 1833 (1952)

した。

なお本アルギン酸製造法の特色を要約すれば次の如くである。

(1) 本法によるときはアルギン酸工業は褐藻類の完全利用工業の一環となるから、製品のコストの低下が可能となり、アルギン酸の市価の変動を他の製品を以てカバーすることが出来るから、アルギン酸工業が経済的に安定化する。

(2) 白色度高く、遊離アルカリを全く含まない、高粘度のアルギン酸ソーダを得ることが出来る。

(3) 従来行われていた工程中、鉍酸によるアルギン酸ゲルの分離、アルカリによるアルギン酸ゲルの再溶解、各種薬剤による脱色等の工程を省略し得るから製品の品質の向上はもとより(1)の特色と相俟つてコストの低下に貢献するところが大きい。

終りに本研究の実施に当り御好意を賜つた北海道水産試験場長大島博士に厚く謝意を表する

(昭和29年6月15日受付)