

アルギン酸製造法の改良(その4) : アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下について

その他(別言語等)のタイトル	On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (4) : Study on Viscosity Deterioration of Sodium Alginate Owing to Heating
著者	佐藤 久次, 森田 睦夫, 半井 和三
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	3
ページ	609-616
発行年	1957-12-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/3093

アルギン酸製造法の改良 (その4)

アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下について

佐藤久次・森田睦夫・半井和三

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (4)

Study on Viscosity Deterioration of Sodium
Alginate Owing to Heating

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Kazumi Nakarai

Abstract

In the steps of manufacturing process of sodium alginate it often suffers heating operation, such as when extraction from the raw materials or drying of finished product. And it is well known that, although heating is inevitable in commercial processes, it detracts much from viscosity of sodium alginate.

In this study we sought the effect of heating on viscosities of sodium alginate in the state of solid powder and aqueous solution.

We elucidated that effects of heating is much severer than that that we vaguely had presumed. Heating at temperature beyond 90°C in either powder state or solution, even for such a short time as thirty minutes, fatal deterioration of viscosity occurs. Especially it is noteworthy that deterioration of viscosity by heating is more drastic in solution than powder state at comparatively low temperature e.g. 60°C or so.

(Here "viscosity of alginate" means the viscosity of 1% aqueous solution of the corresponding sodium alginate.)

I. 緒 論

著者らはさきに本研究の第8報¹⁾において、アルギン酸ソーダ製造法に対する抜本的な改良法を提案し、特に本法におけるアルカリの影響について精細に検討した。しかるにアルギン酸ソーダの品質特に粘度に重大な影響を与える因子としては、他に製造工程中における加熱を挙げなければならないことは、その際同時に指摘したところである。ところでアルギン酸ソーダがその製造工程中において熱的影響を受ける場合は、例えば抽出の場合の如く溶液状態であるか、或いは乾燥の場合の如く粉末状態であるかである。

1) 佐藤・森田・安藤・広部：室工大研報, 1, 645 (1954).

本実験は上述の観点から、アルギン酸ソーダの粉末状および溶液状試料の各々について、温度、時間を種々変化せしめて加熱し、その結果惹起した粘度低下を測定したもので、実際の製造工程に対して多くの示唆を含むデータであることを確信している。

II. 供試アルギン酸ソーダ

原藻としては鷲別産三石昆布、ちがいその二種の褐藻を用いた。

まず風乾原藻の一部をとり 100°C の真空加熱乾燥器中で恒量となるまで乾燥し含水量を決定した。

ついで前報アルギン酸製造法の改良 (その 3)¹⁾ を参考として、次の方法によつてアルカリ処理を行ない原藻中のアルギン酸をソーダ塩とした。

すなわち風乾原藻 300 g に 60% 含水アルコール 1.5 kg を加え湯煎上で加熱し煮沸するに至つた時、これに 15% 炭酸ソーダ水溶液 90 cc を加え、30 分煮沸を継続する。ついでこれに更に 45 cc の同炭酸ソーダ水溶液を加えなお 30 分煮沸する。同様にして更に 2 回 45 cc の同炭酸ソーダ水溶液を加え各々 30 分ずつ煮沸する。かくてアルカリ処理を終つた原藻はこれを取り出し 60% 含水アルコール 150 cc を用い 3~5 回洗滌し風乾する。

充分風乾したアルカリ処理原藻はその重量を計つて貯蔵し、必要量だけ取出して次の抽出工程にかける。

アルカリ処理原藻には下記の量の温湯 (80°C) を加え沸騰湯煎中で下記の時間激しく攪拌してアルギン酸ソーダを抽出する。

原 藻	温湯添加量 (アルカリ処理原藻 1g 当りの cc)	攪 拌 時 間 (分)
三石昆布	100	30
ちがいそ	80	25

抽出液についてはまず未崩壊原藻、繊維質などを遠心分離し、ついで濾過により微細な懸濁物質を除いて充分澄明とする。

ここに得たアルギン酸ソーダ水溶液に、アルカリ処理原藻 1 g 当り 4~5 cc の 1 規定塩酸を攪拌しながら徐々に加える。かくてゼリー状に析出したアルギン酸ゲルを麻布上に移し、捏和しながら充分離漿せしめる。離漿したアルギン酸ゲルには、アルカリ処理原藻 1 g 当り 1~1.2 cc の 10% 炭酸ソーダ水溶液を捏和しながら徐々に添加し、加え終つて後更に充分捏和して均一なソーダ塩ペーストとする。

次に上に得たアルギン酸ソーダペーストに適当量の濃アルコールを加えると、アルギン酸ソーダが繊維状に析出するから、これを麻布上に集め固く絞つて出来るだけ母液を除く。この

ようにして得られたやや湿つたアルギン酸ソーダの粉末をソックスレー抽出器中で、温メノールにより5時間抽出洗滌する。洗滌が終つたアルギン酸ソーダは真空加熱乾燥器中で50°Cで2.5~3時間、恒量となるまで乾燥し供試アルギン酸ソーダとする。

次の第1表は、このようにして得られた各種供試アルギン酸ソーダについての摘要である。

第1表 供試アルギン酸ソーダの摘要

試料番号	原 薬	無水無砂原薬に対する収率 (%)	1% 水溶液の粘度 (c.s)
1	三石昆布	25.3	1624
2*	ちがいそ	22.0	2100
3	三石昆布	24.0	1110
4*	ちがいそ	21.0	1802

※ アルギン酸ゲルに少量の次亜塩素酸ソーダ5%水溶液を加え極く短時間漂白した後、ソーダ塩とした。

III. 実 験 法

III-A アルギン酸ソーダを粉末の状態に加熱した場合

供試アルギン酸ソーダとしては試料番号1および2の製品を用いた。

各供試アルギン酸ソーダの粉末約1.2gを秤量瓶にとり、一定温度の電気加熱器で加熱し加熱開始後1, 2, 3, 4, 5時間の各時間毎に約0.2gの試料をとり出し、予め精秤した秤量瓶中に移しデシゲータ中に2時間放置した後精秤する。次にこの加熱試料につき各々計算量の水を加え1%アルギン酸ソーダ水溶液を調製して粘度を測定する。

なお、上述の操作を60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 120°Cの各温度について行なつた。

粘度は島津製作所製同検定の改良型オストワルド粘度計を使用し、1%水溶液につき20°Cで測定した。

III-B アルギン酸ソーダを水溶液の状態に加熱した場合

供試アルギン酸ソーダとしては試料番号3および4の製品を用いた。

各供試アルギン酸ソーダの1%水溶液を調製し、これを試験管中に熔封して電気定温加熱器中で、60°, 70°, 80°, 90°Cの各一定温度に0.5, 1.0, 2.0時間の各時間加熱後取出し、室温まで放冷した後開封して粘度を測定する。粘度の測定はIII-Aの場合と同様にした。

IV. 実 験 結 果

III-A, III-Bの場合に従つてそれぞれ第2表および第3表に要約される結果が得られた。

ここに粘度低下率とは実験データにもとづき次式によつて算出される数値であつて、加熱

による粘度低下の割合を明瞭に示す数値と考え導入したものである。

$$\text{粘度低下率}(\%) = \frac{(\text{供試アルギン酸ソーダ粘度}) - (\text{加熱後のアルギン酸ソーダ粘度})}{(\text{供試アルギン酸ソーダ粘度})} \times 100$$

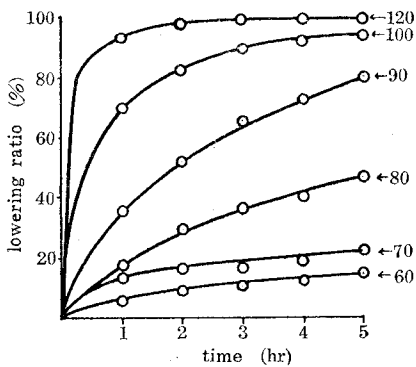
第 2 表 粉末状アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下

試料番号		1		2	
加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)	粘 度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘 度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	1	1534	5.5	1775	16.4
	2	1475	9.2	1686	19.7
	3	1448	10.8	1665	20.7
	4	1410	13.2	1643	21.8
	5	1370	15.6	1599	23.8
70	1	1398	13.9	1604	23.6
	2	1365	15.9	1495	28.8
	3	1364	16.0	1397	33.5
	4	1314	19.0	1365	35.0
	5	1258	22.5	1302	38.0
80	1	1328	18.2	1442	31.4
	2	1117	31.2	1170	44.3
	3	1032	36.5	1070	48.7
	4	980	39.7	970	53.8
	5	845	47.9	928	55.8
90	1	1038	36.1	1004	52.2
	2	780	52.0	746	64.5
	3	555	65.8	491	76.6
	4	486	73.2	371	82.3
	5	320	80.3	263	87.0
100	1	537	66.9	669	68.1
	2	300	81.5	392	81.3
	3	187	88.9	218	92.0
	4	144	91.9	144	93.1
	5	97	94.0	111	94.7
120	1	102	93.7	90.8	95.7
	2	22	98.3	32.5	98.5
	3	19	98.8	17.6	99.2
	4	14	99.1	11.1	99.5
	5	10	99.4	10.5	99.5

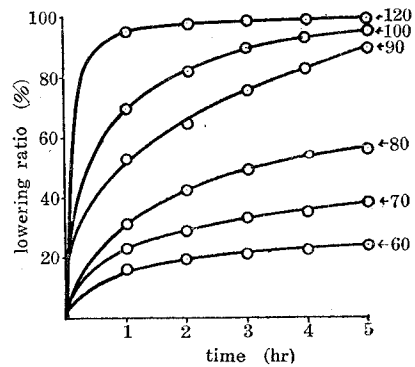
第3表 溶液状アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下

試料番号		3		4	
加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	997.6	10.1	1620	10.1
	1.0	816.8	26.4	1433	20.5
	1.5	618.8	44.3	1170	35.0
	2.0	502.6	54.7	1051	41.5
70	0.5	813.7	26.7	1370	24.0
	1.0	429.0	61.4	1010	44.0
	1.5	196.3	82.3	760	57.8
	2.0	150.0	86.5	432	76.0
80	0.5	495.0	55.4	842	53.3
	1.0	96.2	91.3	239	86.7
	1.5	37.8	96.6	139	92.3
	2.0	19.6	98.2	71	96.0
90	0.5	209.0	81.2	697	61.3
	1.0	37.7	96.6	132	92.7
	1.5	8.9	99.2	24	98.7
	2.0	4.2	99.6	11	99.4

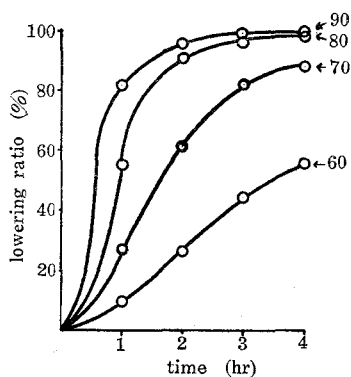
なお、加熱温度および加熱時間による粘度低下率の変化の様子は試料1, 2, 3, 4に従ってそれぞれ第1図~第4図から明瞭に観取できる。



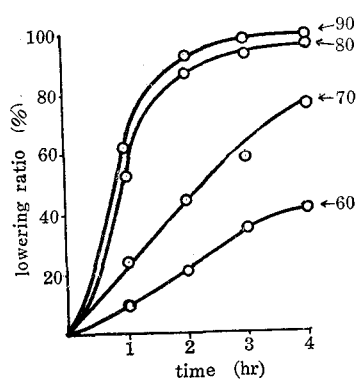
第1図 試料1の粉末加熱による粘度低下率



第2図 試料2の粉末加熱による粘度低下率



第3図 試料3の溶液加熱による粘度低下率



第4図 試料4の溶液加熱による粘度低下率

V. 考 察

粘度低下率曲線を見てまず第一に観取できる点は、原藻が三石昆布(第1, 3図)たるものがいそ(第2, 4図)たるを問わず製出されたアルギン酸ソーダの加熱に対する挙動が、粉末加熱(第1, 2図)、溶液加熱(第3, 4図)いずれの場合もほぼ同一であるということである。

仮りに上の供試アルギン酸ソーダが不純物を含まないものと考えても、いわゆる“アルギン酸”が種々重合度を異にするポリマンニシロン酸の混合物であること、又各原藻によつてその含むアルギン酸の重合度分布は異なつていと考えられること、更には各重合度のポリマンニシロン酸によつて加熱に対する挙動は恐らく同一ではないと推察されることなどを勘案すると、上の実験事実は必ずしも当然のこととして観過することのできない興味ある結果を含むものと思われる。

第二に粉末状態におけるアルギン酸ソーダの加熱による粘度低下(第1, 2図)については、60°C以下の加熱においてはそれ程顕著ではないが90°Cを越えると極めて著しいことがわかる。又温度が高い程、短時間で急激な粘度低下が起つていることも明瞭である。

第三には溶液状態における加熱の場合(第3, 4図)において粉末状態における加熱の場合(第1, 2図)に比べて一層顕著な粘度低下が起つている点を挙げなければならない。例えば溶液で90°C、1時間の加熱効果が粉末で120°C、1時間の加熱効果に相当していること、又80°Cの溶液における30分の加熱効果は粉末における5時間以上の加熱効果に相当する粘度低下を、惹起していることなどが観られる。一般に特に比較的低温附近(60°C, 70°C)における粘度低下が粉末状態に比べ溶液状態において特に著しいのは注目に値する。

さて、一般に高分子物質の溶液が示す粘度はその高分子物質の平均重合度に密接に関連し、溶液の粘度低下はすなわち平均重合度の低下を顕すものと考えられている。従つてアルギン酸

ソーダの加熱による粘度低下の機構に関しても、極く常識的には加熱によつて重合鎖の切断すなわち分子の崩壊が起つてその平均重合度が低下すると考えられるが、アルギン酸がマンニヌロン酸の、セルローズと同様な1,4-β-グリコシド結合で連鎖されているポリマンニヌロン酸²⁾である事実に徴するとき、例えばほぼ中性の水溶液中で、しかも60~70°Cの温和な加熱で実験から想像されるような著しい重合鎖の切断が起ることは、いささか理解に苦しむところである。

しかし高橋・木本両氏³⁾はアルギン酸ソーダの稀薄塩酸溶液中における、加水分解速度の研究において、アルギン酸はセルローズに比べ加水分解反応に対し鋭敏であることを認め、アルギン酸のグリコシド結合はセルローズのそれに比し不安定であることを結論している。従つて加熱に対してアルギン酸がセルローズに比べはるかに崩壊を受け易いことも、上の加水分解反応と類推的に考えれば現象としては首肯できる。

なお、アルギン酸ソーダ水溶液の加熱による粘度低下については、既に鈴木氏⁴⁾の研究がある。同氏は加熱時間と加熱後の比粘度との関係を表わす実験式として

$$y = y_0 + Ae^{-at}$$

y : 加熱時間の各段階における比粘度

y_0 : 水の比粘度

t : 加熱時間 (分)

a, A : 常数

を提案し、加熱時間に対する粘度の減少率を示す常数 a として、製造法の異なる各種アルギン酸ソーダに対し、80°C の場合 0.06~0.17, 95°C の場合 0.17~0.35 なる数値を報告している。

ちなみに著者らが本実験によつて得た 80°C における溶液加熱のデータを、上式にもとづき $\log(y-y_0)$ 対 t をプロットしたところ、直線をもつて結ぶにはいささか困難な結果が得られた。又上式にもとづいて各加熱時間に対する a を算出したところ、0.025~0.041 となり、鈴木氏の得た最小値より更に小さな、しかも極めて大巾に変動する値を得た。

著者らの得た実験データがかくの如く上式に適合しない原因としては、第一に鈴木氏はすじめを著者らは昆布、ちがいそを原藻として用いていること、第二に製造法が全く相異なること、第三に鈴木氏は極めて低粘度 (比粘度 5~10) の試料溶液について実験を行なつていることなどが挙げられる。

2) E. L. Hirst, J. K. N. Jones and W. O. Jones: *J. Chem. Soc.*, 1880 (1939).

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

3) 高橋・木本: 東大生研報告, Vol. 1, No. 4, 143 (1951).

4) 鈴木: 日農化, 14, 29 (1938).

V. 結 語

1. アルギン酸ソーダの抽出は特に高温，長時間を避け，強力な攪拌を行なうなどにより比較的低温で，できるだけ短時間に行なうことが望ましい。

2. 製品の乾燥に当つても高温，長時間は避けるべきで50~60°Cで2~3時間減圧乾燥することが推奨される。

終りに，本実験に協力された工学士橋本満，小泉玄旨，戸田幸夫の三君に感謝の意を表する。

なお本報告をもつて海藻類の完全利用に関する研究の第11報とする。

(昭和32年4月26日受理)