



海藻類の完全利用に関する研究(第一報) :
アルギン酸製造法の改良(その一)

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 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2991

海藻類の完全利用に関する研究

第一報 アルギン酸製造法の改良 (その一)

佐藤久次 森田睦夫

On the Perfect Utilization of Sea-weeds. I.

On the Improvements in the Manufacture of Alginic Acid. (1)

Hisatsugu Sato and Mutsuo Morita

Summary

Our intention is to improve manufacturing process of alginic acid from sea-weeds. We have proposed the following process for extraction, filtration and finish.

Firstly, in extracting, materials were pre-treated by hot alkaline solution, and after leaving for several hours kneaded. Secondly, in filtering, a simple and easily passable filtering apparatus was devised which was formed of wire net, quartz sand and glass wool. Lastly, in finishing, alkaline methanol was used to form sodium salt of alginic acid as well as to remove impurities and colouring matters.

われわれは海藻よりするアルギン酸製造工程の改良を企圖した。われわれは抽出、濾過および仕上に對して次の方法を提案した。まず抽出においては、原料は熱アルカリ溶液に依つて前處理され、數時間放置の後捏和された。次に濾過においては、金網、石英砂およびガラス綿から成る簡単な容易に通過する濾過装置が考案せられた。最後に仕上においては、不純物および色素物質を除くと同時に、アルギン酸のナトリウム鹽を作るためにアルカリ性メタノールが用いられた。

§ 1. 緒 言

わが國における乏しい化學工業資源中、海藻がまず取上げられなければならないもの一つであること、また多様な海藻成分中含量の多大である點、應用的價値の廣い點等から考えて最も注目されなければならない成分は、褐藻類中に含まれるアルギン酸であることも、廣く識者の認めるところである。

こうして十數年來、十指に餘る工場がアルギン酸の製造を開始したのであるが、いずれ

も思わしい結果を得ていないようである。このようにアルギン酸工業が今日なお十分な発展を遂げていない原因はいうまでもなく、価格の點から、また品質の上から需要價値の高い製品を作り得ない點にある。

筆者等はアルギン酸が今日わが國における重要な輸出品として再認識されている機會において海藻類の完全利用する研究の第一着手として、アルギン酸工業振興のため、その製造工程の根本的改良を志し、三の結果を得た。ここにその主要な點につき報告する次第である。

§ 2. 改 良 法

筆者等はアルギン酸の製造工程における次の三工程のそれぞれにおいて、低コスト高品位の製品を得べく次の如き改良法を考察した。

- 1) 藻體を崩壊せしめてアルギン酸を抽出する工程。(抽出工程)
- 2) アルギン酸を含む抽出液を纖維等不溶性殘滓より分離する工程。(濾過工程)
- 3) 抽出液よりアルギン酸を製品として仕上げる工程。(仕上工程)

(1) 抽 出 工 程

抽出工程については次に述べる冷抽出法を案出した。

12 g の無水炭酸ソーダを 1.5 l の水に溶解した水溶液に細片状風乾昆布¹⁾ 100 g を浸漬し約 90°C に 10~20 分間加熱攪拌する。後約 6~12 時間放置してから膨潤軟化せる藻體を捏和して完全に糊状となつた時、さらに捏和しながら水を少量宛加え、全容が 5 l に稀釋されたならばさらに 10~20 分間激しく攪拌する。

褐藻類をアルカリ水溶液、鹽類水溶液等と直接加熱攪拌することによりアルギン酸を製出する従來の方法²⁾においては、藻體を十分に崩壊せしめてアルギン酸を完全に抽出するためには 70°C 附近においては少なくとも 2~2.5 時間の強烈な攪拌を要する。

この従來の方法に比べて本法は次の諸點において優れている。

- a) 従來の温抽出法に比べて本法は冷抽出法であり、これによる加熱料費の節約は莫大である。
- b) 本法による攪拌時間は約半時間程度で従來の方法の約 1/4 であつて攪拌動力の節減となる。
- c) 温熱状態におけるアルカリとの接觸時間は従來の方法に比し高々 1/5 程度であり、したがつて抽出によるアルギン酸分子の崩壊を最少限に止め、高粘度の製品を得ることが期

1) まこんぶ (*Laminaria japonica* ARESCHOU), みついしこんぶ (*L. angustata* KJELLMAN)

2) 高橋武雄: 海藻工業 (昭 21), 270~280.

待できる。

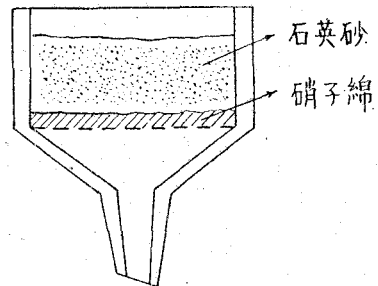
本法による時、低温度において、しかも短時間の攪拌により抽出を完了できるのは専ら浸漬膨潤および捏和の前処理にあることは明らかである。すなわち化学的には藻體中のアルギン酸が浸漬時中にすでにソーダ鹽となり、水易溶性の状態に変化しているためであり、また物理的には捏和による藻體の完全な崩壊によつて藻體表皮は機械的に剝離せられ、藻體のアルギン酸を含む部分が直接抽出液に暴露しているためであると考えられる。

(2) 濾 過 工 程

濾過工程については次に述べる成層濾過法を考案した。

直徑 20 cm の 10, 12, 14, 16 メツシュの篩 4 箇を順次重ねて粗濾層とする。また内徑 19 cm, 深さ 7.5 cm のヌツチェに下より硝子綿、石英砂を詰めて精濾層とする。硝子綿は 1 cm の厚さに密に壓搾して敷く。石英砂は直徑 0.5~1 mm で 5 cm の厚さに詰める。(第 1 圖)

(1) の抽出工程を経た抽出物はまず粗濾層を通り次で精濾層において減壓濾過せらる。5 l の抽出物は最高減壓度 8 mmHg において約 10 分間で濾過せらる。またその濾過精度は JENA の Glasfrittentrichter の No. 2 あるいは No. 3 と同程度である。



第 1 圖

本法における篩は未崩壊の藻體あるいは大型の不溶性殘滓をあらかじめ除く作用をなす。次の砂層は本濾過法における中樞部分である。すなわちこの部分において膨潤せる纖維質等、從來の濾過機において濾過至難な殘滓が好都合に懸垂除去され、その結果次の硝子綿層における精濾が濾過速度の減退を來すことなく行われ、全體としての濾過能率を高めているものと考えられる。

濾過能率が低下せる場合には濾材の更新を行う。すなわちそのためにはまず篩を水流によつて洗淨する。ついで沈澱物が多量に附着している砂層の上層部 2~3 mm 位を剥ぎとり水流を用いて附着物を洗い去り、必要な場合には砂を再び濾過機の上に加えて前同様濾過する。しかし砂層が 2 cm 以下にならない限り濾過に不都合はないから、洗淨した砂をその都度濾過機の上層に加える必要はない。

濾過及び濾材の更新を繰返してついに硝子綿を更新する必要が起るまでには、このヌツチェにおいて約 300 l 以上の濾過を行うことができる。

そもそも寒天製造、アルギン酸製造等の海藻工業において有効成分を含む抽出液と殘滓とを分離する目的を以て從來より行われている方法としては、壓濾機、袋濾過機、遠心分離

機、真空濾過機等數種があるが、この中唯、袋濾過機を用いる方法のみが特に寒天製造³⁾において實用に供せられ、見るべき成果を擧げているに過ぎない。

これら従來の諸法に比べて本法は次の諸點において著して優れている。

- a) 濾過速度が大きい。
- b) 濾過精度が優秀である。
- c) 濾過能率低下の場合、その賦活が容易である。
- d) 使用資材はすべて入手容易かつ安價である。
- e) 構造が極めて簡單である。

(3) 仕 上 工 程

仕上工程については次に述べる2法を考案した。

(i) 低温凝析および加温離漿法

(2)の濾過工程により得られた清浄な抽出液は液温が20°C以下なることを確め(20°C以上の場合は冷却する)稀鹽酸(1:1)50ccを加えてよく攪拌する。しかる時は時間の経過と共にゼリー状のアルギン酸が炭酸ガスを抱有し母液上部に浮游凝析するから、なお1晝夜放置してよく凝集せしむ。かくて母液とゲルとが明瞭に分れたならば、サイフォンを用いて下層の母液を流し出しゲルだけを残す。

次に多量の母液を含むゲルは攪拌しながら80~90°Cに約10分間加熱する。かくするといわゆる離漿現象が起りゲルはその含む大部分の母液を放出し、さらに殘餘の母液も壓搾により容易に除き得る状態となるから、ゲルを布袋に入れ強く壓搾脱液する。得られたアルギン酸にはさらに水2lを加え前同様に80~90°Cに10分間加熱し、再び布袋を用いて壓搾してアルギン酸のみを取出す。(この温水洗淨を繰返すとゲルに含まれる液の酸性度は著しく低下し、同時にアルギン酸の水和性は再び増加し來り、膨潤を起して壓搾による脱液が困難となるから洗淨は2~3回程度に止める)

アルギン酸ソーダ溶液よりアルギン酸を析出せしむることに關する本法の特色ある點を擧げれば次の如くである。

a) アルギン酸ソーダ溶液の液温を20°C以下として酸を加えることにより、アルギン酸が微細なるコロイド粒子となつて母液中に分散懸濁することを防止し、したがつてアルギン酸ゲルと母液とに截然と分離することを可能ならしめる結果、サイフォンによる母液とアルギン酸との分離に當つて母液と共に流れ去るアルギン酸をほとんど零とすることができる。

b) 分離せるゲルは従來の如くこれをそのまま壓搾する場合、ゲルより母液を除くこと

3) 柳川鐵之助：寒天(昭17), 121~125.

高橋 武雄：海藻工業(昭21), 65.

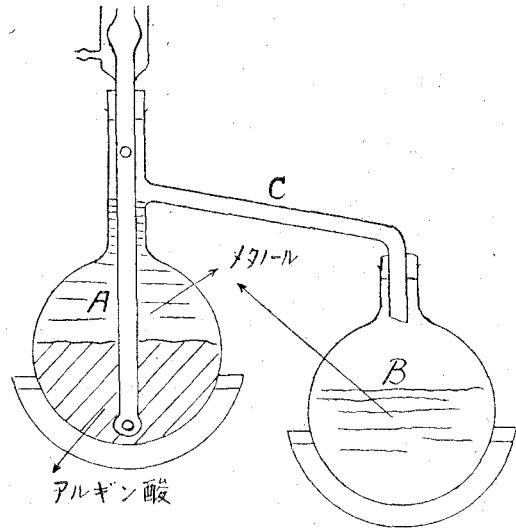
はなはだ困難（極めて強大な圧力およびこれに堪え得る強靱な布袋を必要とする）であり、かつそのために長時間を必要とするものであるが、ゲルを僅少時間単に加熱することにより、その含む大部分の母液を放出せしめ、さらに簡易な壓搾により残餘の母液をも短時間に除くことができる。

c) かくて一旦水和状態が破れたゲルはその後2~3回程度の温水洗浄が可能であり、これにより色素物質の一部および酸、鹽類の多くを除くことができる。

(ii) アルカリ性メタノールによる抽出・脱色およびソーダ鹽化法

(3) の (i) における最後の洗浄を終え、布袋中で強く壓搾して得られるアルギン酸は短纖維状でかなり水和膨潤している。これを第

2圖の如き朝比奈式自動抽出器⁴⁾ (A, B 共に容量 1 l) の A に入れ、同時にメタノールを頸部の分岐点まで加え、さらに微粉末炭酸ソーダ 10 g を加える。一方 B にはメタノール 500 g および十分の沸石を加える。こうしたならば A には還元冷却器を附し、A, B を圖の如く連結してそれぞれ温浴で加熱する。加熱に當つては A の方は沸騰稍手前に止め、B の方は十分激しく沸騰せしめる。しかる時は還元冷却器で冷却したメタノールは A の低部からアルギン酸の間を潜り色素を抽出しながら上面に出て C を經て B に流れ込む。かくして抽出を續ける時



第 2 圖

は A のメタノールは次第に無色透明となり、同時にアルギン酸は外觀が少しく透明で飴色となり（アルギン酸がそのソーダ鹽となるためと考えられる）B のメタノールは濃厚な黄金色を帯びてくる。抽出はアルギン酸ソーダの白色度が増加し、A のメタノールが完全に無色透明となるまで續ける。

抽出が終つたならばまず還元冷却器を取外し、A のメタノールを可及的他器に移して A を密栓し B を取外してその代りに冷却器と受器を附し、A を湯煎上で強く加熱すれば A 中のアルギン酸ソーダの乾燥と共にメタノールの回収を行うことができる。かくして鷺別産昆布からはアルギン酸ソーダ 30 g を得た。

ちなみに同品の 0.25% 水溶液の比粘度は 30.5 である。

4) 化學實驗學 II, 2, 152 (河出書房, 昭 15).

通常白色優良なるアルギン酸ソーダを得るために行われているところの、アルギン酸をアルカリ水溶液に溶解し、これよりエタノールを以てアルギン酸ソーダを析出せしめ低温減圧乾燥し製品とする方法に比べ、本法の特色とする點は次の如くである。

- a) エタノールに代るにメタノールを以てして十分である。
- b) アルギン酸は製品の形態として望ましい短繊維状の原形を維持したままソーダ鹽となり、従來の方法に比べて著しく手数が省かれる。
- c) 色素物質除去のために従來の如く漂白剤⁶⁾を用いないため、高粘度のアルギン酸ソーダを得ることができる。
- d) 高温に乾燥しても着色しないから低温減圧乾燥のような手数を必要としない。

§ 3. 結 語

上述の如く本研究は従來のアルギン酸製造法に種々創意的な工夫を加え、その主要工程に大なる改良をもたらすべき有力な諸因子を有することを疑わない。しかし本研究は實驗室的規模においてなされたものであり、これを大規模に實施した場合、果して期待する如き好結果を得ることができるか否かは明言できないところである。この點に鑑み筆者等はさらに一層研究に努力すると共に、その中間試験實施を期待する次第である。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

6) 高橋武雄：海藻工業 (昭 21), 291~292.