

海藻工業

西出英一

海藻工業とは海藻中の多糖類を抽出する工業である。代表的なものに褐藻類を原料とするアルギン工業、紅藻類テングサ属海藻及びオゴノリ属海藻を原料とする寒天工業及び紅藻類キリンサイ属海藻及びスギノリ属海藻を原料とするカラゲナン工業がある。

四面環海の日本では多種類の海藻の生育が認められ、海藻工業に用いられる海藻資源は無尽蔵と考えられるがこれは誤りである。海藻の生育している場所は藻場と呼ばれ、有用魚介類の棲息場と考えられ、保護、造成が積極的に行われている。このような藻場を構成している海藻を採集することは水産業界関係者の理解が得られないのが実情である。採集されているのは水産業界関係者が採集する少量のテングサ属海藻及びオゴノリ属海藻で、必要量の大部分は輸入海藻が用いられている。

1. アルギン工業

アルギンは高い粘性と種々の金属塩と特徴のあるゲルを作るため医薬用や食品用等、広く用いられている。世界での生産量は約20000トンと推定される。日本では、1社が、約1500トン程製造している。

原料はチリ産の *Lessonia* spp が用いられている。製造方法は次の通りである。原料海藻をpH 10.00の水酸化ナトリウム水溶液(100, 4時間)で処理を行う。充分膨張した海藻を摩砕、5%炭酸ナトリウム水溶液(60, 4時間)でアルギンを抽出する。約50~80倍に希釈し、珪藻土ろ過を行い、清澄液を得る。精製アルギン抽出液からアルギンを回収する。回収剤に鉍酸を用いる方法とカルシウムを用いる方法がある。鉍酸回収方法は精製アルギン抽出液に鉍酸(硫酸、塩酸など)を添加して、アルギン酸の形として回収する方法である。回収率は約70%と低い。大量の酸性廃液が発生するので、廃液処理に費用

がかかり、生産コストに影響する。カルシウム回収方法は精製アルギン抽出液に塩化カルシウム水溶液を添加して、アルギン酸カルシウムの形として回収した後、希薄な塩酸で洗浄してカルシウムを除くと、アルギン酸が得られる。回収率は95%と高く、鉍酸回収法より勝れている。副製した塩化カルシウムは再利用出来るなどの利点もあるが、カルシウムを完全に除去するには困難で、若干のカルシウムが残留した形で製品化される傾向があり、アルギン水溶液の流動性が悪化するなどの欠点がある。回収されたアルギン酸は不溶性のためアルカリ塩を用いてアルギン酸アルカリ塩とする。得られたアルギン酸アルカリ塩を乾燥・粉碎・分級して製品とする。

2. 寒天工業

寒天は加熱すると溶解し、冷却すると凝固するいわゆる熱可塑性物質である。この性質を利用して医薬用、食品用に広く用いられている。特筆すべきは、寒天よりアガロースを抽出してその誘導体を調製し、ゲルろ過剤、クロマトグラフ用ゲル及び電気泳動用ゲルとして生化学的用途に用いられている事である。このような性質、用途があるため大量に製造され、世界での生産量は約8000トンと推定される。1900年~1940年間は生糸と並んで日本の独占的供給品の一つであったが、1951年日本で開発されたオゴノリ属海藻を用いての寒天製造法が世界諸国に流出して、その独占体制は消滅した。現在では、数社がわずかに採集されるテングサ属海藻及びオゴノリ属海藻を用いて、また不足分は世界各国より輸入して、約2000トン程度製造している。

1) テングサ属海藻からの寒天の製造

テングサ属海藻を機械的に揉捻洗浄する。洗浄海藻に20倍の水を加え、加圧下煮沸抽出を行う。寒天の商品価値は色と白度で判定されるの

で、漂白する必要がある。漂白は海藻の洗浄工程か、寒天の抽出工程か、凍結ゲルの融解工程で行われる。漂白剤は塩素系漂白剤が用いられる。寒天抽出液は不溶解物を含有するので、凝固しない温度で、珪藻土を添加して加圧濾過を行い、清澄液を得る。清澄液を深さ 15 cm 位のプールに注入・放置すると、凝固物が得られる。寒天凝固物中の寒天と水との結合は強固なため、水の除去は凍結脱水法で除去する。即ち、寒天ゲルをアイスパンに入れ、凍結後、シャワーをかけて解氷し、遠心脱水機を用いて脱水する。この解氷時に低分子の水溶性不純物の除去が認められ、寒天の化学的純度は向上する。脱水寒天ゲルは 60% 程度の水分を含むので、熱風乾燥機で水分 10% 前後に乾燥、粉砕機で粉砕後、分級機で分級して粉末寒天とする。

2) オゴノリ属海藻からの寒天の製造

テングサ属海藻とオゴノリ属海藻の資源量は圧倒的にオゴノリ属海藻のほうが多い。そこで、オゴノリ属海藻を用いて、テングサ属海藻からの寒天製造法で寒天を調製すると、ゲル強度の極めて低い寒天が得られる。京都工専の荒木長次博士の構造研究の結果、テングサ寒天は D-ガラクトースと 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースの割合が 1:1 であるのに対し、オゴノリ寒天は D-ガラクトースと 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースの割合が 1:0.5 で、その他、ガラクトサン硫酸の存在が指摘された。この構造の相違がゲル強度の差となっているのでは無いかと推測された。そこで、東京水産大学の舟木好右衛門、小島良夫の両氏が研究の結果、オゴノリを 1.5 ~ 2% 水酸化ナトリウム溶液中で 90 °C、3 ~ 4 時間処理すると、ガラクトサン硫酸の 3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースへの転換反応が起ることが判明し、ゲル強度も飛躍的に向上する事が判明した。この結果、オゴノリのアルカリ処理法は多糖類の構造の改質という画期的な方法に発展し、更に、アルカリ処理オゴノリ寒天ゲルは加圧すると容易に脱水するということが分かり、冷凍脱水法によらない、脱水方法も開発された。この方法は瞬く間に、世界各国に流出し、現在に至っている。この結果、海藻学では次ぎのような変化が起

こった。オゴノリ属海藻の分類学、生態学、生理学及び増殖学の研究が発展したことである。又、社会学では、タンザニアで NGO の指導のもとに漁村婦人が主体となり、オゴノリ増殖協同組合が設立され、オゴノリを増殖して先進国に輸出する事により、現金収入が得られるようになり、漁村の貧困解消に一役かうようにまでになっている。

オゴノリを 1.5 ~ 2% の水酸化ナトリウム溶液中で 90 °C、3 ~ 4 時間処理を行う。アルカリ溶液を流去後、塩素系漂白剤で漂白する。良く水洗して、アルカリを除去したオゴノリに 20 倍量の水を加え、煮沸して寒天成分を抽出する。得られた寒天抽出液に珪藻土を加え、熱時ろ過を行う。得られた清澄液を浅いプールに注入・放置する。得られたゲルを良くほぐし、バラスト荷重による一次脱水と油圧機による二次脱水の組み合わせで、脱水を行う。脱水物は熱風乾燥機で水分 10% になるまで乾燥、粉砕、分級して粉末寒天を得る。アルカリ処理時のアルカリ濃度、処理温度、処理時間。寒天抽出時の水量、抽出温度、抽出時間。脱水時のゲル中の寒天濃度、荷重の掛け方、最終圧力、脱水時間 等は実験を行って、チェックしながら操業する。

このようにして製造されたテングサ寒天とオゴノリ寒天の区別はほとんど認められない。

3. カラゲナン工業

カラゲナンは化学的には D-ガラクトース、3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース及び硫酸基からなり、3,6-アンヒドロ-D-ガラクトース存在の有無、硫酸基量、硫酸基の結合位置によりカップ-型、ラムダ型及びイオタ型に大別される。カップ-型カラゲナンはカリウムイオンによりゲル化する。ラムダ型カラゲナンは金属イオンを添加してもゲル化しない。イオタ型カラゲナンはカルシウムイオンによりゲル化する。又、カラゲナンはミルクカゼインと反応して、均一なゲルを形成する等、特色のある性質を示すため、その用途は広く、世界では約 20000 トン生産されている。日本では、数社で、約 2000 トン生産されている。原料海藻は全量輸入海藻である。

1) カッパ - 型カラゲナン

風乾 *Ecklonia cottonii* を水酸化カリウム水溶液 (100 , 3時間) で処理をする。アルカリ溶液は流去した後, 処理海藻を良く水洗する。20倍の水を加え 100 , 4時間抽出する。抽出液中には不溶物が存在するので珪藻土ろ過を行い, 清澄液を得る。清澄液に適量の塩化カリウムを添加, 放置するとゲル化する。得られたゲルを加圧脱水, 熱風乾燥, 粉碎, 分級するとカッパ - 型カラゲナンの粉末が得られる。

2) イオタ型カラゲナン

風乾 *Ecklonia spinosum* を水酸化カルシウム溶液 (100 , 3時間) で処理をする。カルシウム溶液を流去した後, 処理海藻を良く水洗する。20倍の水を加え 100 , 4時間加熱抽出, 不溶物

は珪藻土ろ過を行い除去す。得られた清澄液を濃縮, 適量のイソプロパノールかエタノールを加える。生成した沈澱物を圧搾して有機溶剤を除く。圧搾物を熱風乾燥, 粉碎, 分級するとイオタ型カラゲナンの粉末が得られる。

3) ラムダ型カラゲナン

風乾 *Gigartina pistillata* に 20 倍の水を加え, 100 , 3時間 抽出を行う。得られた抽出液は粘稠なので希釈する。不溶物を珪藻土ろ過を行い除去, 得られた清澄液を濃縮, 適量のイソプロパノールかエタノールを加える。生成した沈澱物を圧搾して有機溶剤を除く。圧搾物を熱風乾燥, 粉碎, 分級するとラムダ型カラゲナンの粉末が得られる。

(前日本大学生物資源科学部教授)