

アルギン酸ソーダ及びアルギン酸 ソーダ工業の現状

岡 崎 彰 夫

(水産廳調査研究部研究第二課)

アルギン酸の発見は 1883 年イギリスの化學者スタンフォードによるものである。それ以來イギリス、ドイツ、ソ連等の諸國で製造し日本にも傳えられたが、今度の戦争中需要が急激に増加し、技術も急速に進歩した。これは日本の寒天が各國に輸出せられず、その代替を各國で自國資源に求め *Macrocystis* という長大な海藻からアルギン酸を作る研究を行つたからである。現在の世界のアルギン酸原藻の推定生産高及びアルギン酸の推定生産能力は第 1 表に示す通りである。

即ち日本は寒天と同様にアルギン酸工業についても世界的に優位にあることが分る。

現在の日本のアルギン酸工業は一工場に於ける生産單位が低いのと、燃料及び電力費が外國に比して比較的高價であるため、その價格が輸出を満足させるに至つていない。

日本に於けるアルギン酸工業は總て Na-鹽として生産されておりアルギン酸ソーダとして市場に出ている。アルギン酸ソーダは凝固力は殆んどない點は寒天に劣るが、極めて強い粘性を有しそのため種々の用途に供せられている。

製造方法の大要は次の通りである。

第 1 表

世界の褐藻類生産額及びアルギン酸
(又はアルギン酸ソーダ) 生産能力
(推定を含む)

國 名	褐藻類 生産高	アルギン酸 生産能力
日 本	20,000,000	2,000,000
イ ギ リ ス	18,000,000	2,000,000
ア メ リ カ	8,500,000	6,000,000
オーストラリア	1,500,000	1,000,000
ニュージーランド	500,000	—
南 ア フ リ カ	300,000	500,000
チ リ	300,000	500,000
ソ ヴ ィ エ ッ ト	300,000	500,000
ス エ ー デ ン	200,000	300,000
ノ ル ウ ェ ー	200,000	300,000
ド イ ツ	200,000	200,000
フ ラ ン ス	200,000	100,000
カ ナ ダ	200,000	100,000

(備考) 原藻生産高は食用、工業用の需要若しくは実績より推定した。

先ず昆布、アラメ、カジメ等の褐藻類の幹、貝殻、石灰藻等を手で除去し水漬、稀鹽酸を以て 4~8 時間洗滌すると色素、鹽化加里、沃度、マンニット等他の成分が取除かれる。これを溶解槽に移し、適量の水及び原藻に對し 5~10% の炭酸ソーダ又は苛性ソーダを加え、40°C~50°C に加温しつつ藻体が完全に糊状になるまで攪拌溶解する。

次に濾過工程を容易にするため 5~10 倍の水で稀釋する。濾過前の水量は原藻に對し、「アラメ」「カジメ」の場合は 70~80 倍、昆布では 100~120 倍になる。

稀釋液は先ず適當な方法で粗大な溶解残渣を除去し、次に瓦斯による浮遊法又はバスケット・シヤープレス等の各種遠心分離機、フィルタープレス、オリバーフィルター、袋濾過等で清澄液とし、これに有効鹽素 1% 位の次亞鹽素酸ソーダを加え液を漂白する。

この漂白液に硫酸又は鹽酸を加え pH 3 附近に保つとアルギン酸ゲルが析出して來る。次に脱水を容易にするため 40°C~50°C の温湯に浸し、水分を或る程度分離し、脱水後計算量の炭酸ソーダ又は苛性ソーダを加え、ニード等で混合し中和すると極めて粘稠な糊状のアルギン酸ソーダペーストを得る。

低級な用途に用いるにはこのペーストにフォルマリン等の防腐剤を入れて出荷するが、高級用途の場合にはこれを更に稀釋しメタノールを加えて脱水脱鹽を行い精製されたものを減壓、真空、赤外線等で乾燥し粉碎してパウダー状で出荷する。精製に使用したメタノールは蒸溜回収して繰返し使用する。

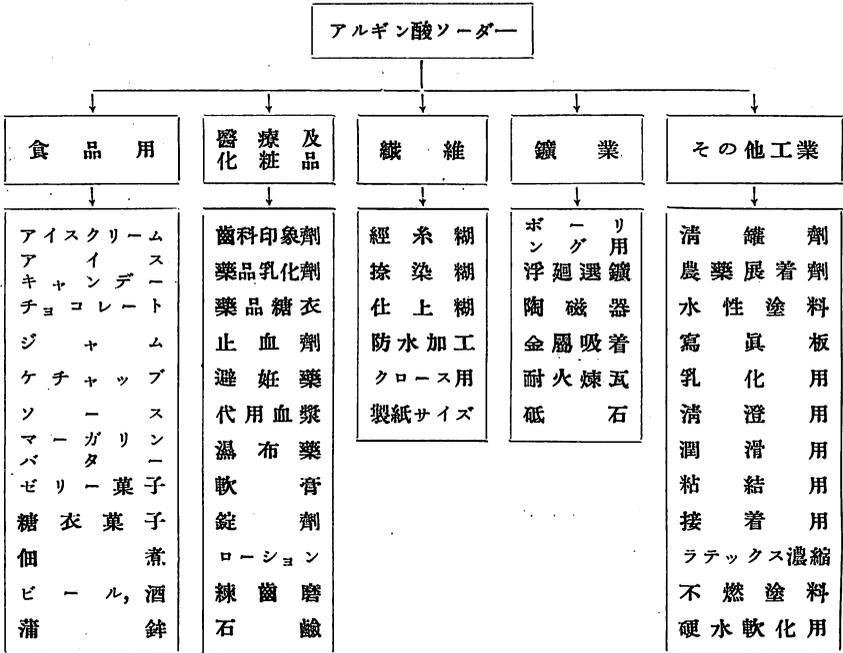
この生産費を左右する重要なポイントは原藻の種類、採集時期、産地別による溶解方法、濾過の能率及びメタノールの回収率、更に熱の有効な利用の四點にある。石炭の使用量も數年前は製品パウダー 1 噸に對し 13~14 噸を要したが、現在は潜熱等を有効に利用して 7~8 噸程度に節約されている。

アルギン酸は 1 價の鹽類及び Mg 鹽、Hg 鹽 は水に可溶で、他の鹽類は不溶性であり又如何なる有機溶剤にも溶けない。金屬鹽には特殊の着色を示し、アメリカでは塗料に利用したとのことである。

Na-鹽の粘稠性を利用した用途は特に多く希望的にそれを羅列すると第 2 表の通りである。

然し各工業に從來まで使用されていた糊との價格の問題と夫々の使用上の特性の關係から、第 2 表の内而现在利用されているもの及びその年間の需要

第2表 アルギン酸ソーダの用途



數量は昭和28年度の販賣計畫から見ると第3表に示す通りである。

織物捺染については全国的ではないが冬期間を除いては従來の澱粉を殆んどアルギン酸に切換えた工場がある。現在は主として手捺染に用いられ機械捺染には利用されていない。

織物縦糸については十大紡績會社で夫々研究している現在日清紡績に於てはその使用する糊料澱粉の40%をアルギン酸ソーダに切換えたとのことである。

食用に使用されているのは主としてアイスクリームの安定劑として用いら

第3表 現在のアルギン酸ソーダ業種別需要數量

用 途	年 間 販 賣 計 畫 數 量	備 考
織物捺染	150,000 疋	歯科印象剤その他 水性塗料その他
織物縦糸	100,000	
食 用	100,000	
醫藥化粧品	50,000	
そ の 他	50,000	
合 計	450,000	

(備考) 數量はパウダー換算

れ、工業的生産のアイスクリームに主として使用されている。雪印乳業では従来使用した總てのゼラチンをアルギン酸ソーダに切換えた。小島乳業、明治乳業は夫々 50% をアルギン酸ソーダに切換えている。

然し上述の何れの用途に於ても常に他の糊料と比較検討しつつ使用しているので、近年ポリビニールアルコール (P. V. A.), C. M. C. 等が発賣せられ又南方のタピオカのような安價な糊の輸入も考えられ、アルギン酸ソーダも常にその品質の改良を怠ることはできない。次にアルギン酸ソーダの使用上の得失を各工業について見ると第 4 表の通りである。

第 4 表 各工業別アルギン酸ソーダ使用上の長所短所

工業別	長 所	短 所
捺染工業	<ul style="list-style-type: none"> ①層が少くて染められる。 ②湯で溶く丈で他の糊のように煮熟の必要がない。 ③比較的安い。 ④乾燥早く作業能率が昇る。 ⑤粒子が緻密でむらになることがない。 ⑥合成色にうまく行く。 ⑦動物繊維にはアルギン酸ソーダが最もよい。 	<ul style="list-style-type: none"> ①冬期水温低いとき脱糊速度が遅い。 ②厚地の染色のとき肉付が悪い。 ③糸目染色はその上にかぶせると開き易い。 ④酸に敏感な染料には使用できない。
織物縦糸	<ul style="list-style-type: none"> ①綿布の高級なものにはアルギン酸ソーダが最良である。これはフィルムを形成するからで織り易く便利である。 	<ul style="list-style-type: none"> ①粘度が熱によつて低下する。 ②糸に附着する時間が時により違う。 ③使用時の pH が物によつて違う。
アイスクリーム	<ul style="list-style-type: none"> ①単價が比較的安い。 ②調合後の据置時間が短い。 (アルギン酸ソーダ 30 分, ゼラチン 5~6 時間) 	<ul style="list-style-type: none"> ①海藻臭が残る。 ②乳化性に乏しい。 ③吸湿性が強い。

従来各種工業に使用される食用澱粉は年間 50,000 噸と云われる。その中 40,000 噸は織物用である。その中にはコンスターチ等の輸入にその原料を仰いでいるものもある。従つてこれ等の輸入及び廣く食糧の輸入を防遏し、海藻資源を生かすため早急にアルギン酸ソーダの技術改良を圖らなければならない。現在は僅か 450 噸を置き換えたに過ぎないが理論的にはその中の 6,500

麹はアルギン酸ソーダに換え得る見込がある。現在研究中のものは切手裏付用糊、煙草巻付用糊、清罐劑等であるが、これ等の用途に大々的に利用されるに至るには尙數年の年月を要するらしい。

日本に於けるアルギン酸ソーダ工業は大正12年頃から始まる。當時、或る製鍊工場のタンクから漏出した硫化ソーダ液が偶々そこに捨ててあつた昆布に作用し、紙のような外觀を呈したことを發見しアルギン酸可塑作物を製造したのが始めである。翌年桐生高等工業學校の某教授が、織物糊にアルギン酸ソーダを用いることを研究したが技術上の缺陷から中止した。昭和3年に商工省東京工業試験場第2部に於て研究を開始し、試験所の井上氏は自邸内に試験施設を作り桐生、新潟縣十日町の商店を通じ市場開拓に努力し、神奈川縣鶴見に工場を設けた。

その後日産化學(富山)、日本アルギン酸(東京下丸子)、東北興業(仙臺)、大日本水産工業(根室)の諸株式會社で製造を開始し、特に日本アルギン酸株式會社は蓆酸ソーダ法の確立に努力した。

昭和11年頃から工場は各地に設立され、大東化學(昭和11年、小田原市)、共成(昭和14年、小樽市)、東北化學工業(昭和15年、岩手縣大槌町)、君津化學工業(昭和16年、千葉縣青堀町)が操業し、昭和15年には當時操業中の5社は連合して工業組合を設立し技術の向上、市場の開拓に努力した。その中で特に市場開拓に貢献したのは東京日本橋の小西安兵衛商店であつた。

戰爭中の海藻工業は第一次大戰の時のように海藻加里、沃度工業が全盛を極め、アルギン酸ソーダ工業は平和産業として苦難の道を歩んだが、終戦直前は或る程度軍用にも供されたという。

第5表 アルギン酸ソーダ製造工場数の變遷

年 次	操業工場數
昭和 22 年	30
23	33
24	55
25	18
26	12
27	10
28	6

(備考) 試験操業を含む

終戦となるに及んで G. H. Q. が設置せられるや日本に來た諸科學者の中で、濠軍の Dr. FERGUSON WOOD、カナダ國立水産研究所長 Dr. NEOL M. CARTER の兩氏は天然資源局から、Dr. CAROL は經濟科學局から夫々日本のアルギン酸ソーダ工業は寒天と共に、輸出品として有望なりとの暗示があつた。當時は軍需工場は行き悩み、勞力は餘剰で藁をも掴みたい一心からこれに着目するもの多く、全國 55 工場が工業的

又は試験的に着業した。然し當時は昆布を始めとし生産資材は總て統制下にあり、資金も規正され、技術は未熟で特に諸外國の要求するアルギン酸ソーダの品質の詳細の不明、國內市場筋の不認識等の理由によつて中止するもの續出し、第5表のような着業工場の變遷があつた。

第6表 アルギン酸ソーダ製造會社現勢

會社名	工場所在地	資本金	年間製造能力 (パウダー換算)	種別	昭和25年生産	昭和26年生産	昭和27年生産
共成株式會社	北海道小樽市	3,000,000	36,000	パウダー	4,418	2,908	1,881
				ペースト	160	—	—
北海道興發株式會社	北海道釧路市	15,000,000	100,000	パウダー	—	22,200	3,000
				ペースト	—	—	—
東北化學工業株式會社	岩手縣大槓町	5,000,000	75,000	パウダー	2,873	10,517	1,500
				ペースト	—	—	—
花王石鹼株式會社	山形縣酒田市	60,000,000	75,000	パウダー	26,173	30,865	14,287
				ペースト	—	—	—
君津化學工業株式會社	千葉縣青堀町	3,000,000	36,000	パウダー	7,692	945	13,823
				ペースト	78,594	82,170	69,687
鴨川化工株式會社	千葉縣鴨川町	125,000,000	180,000	パウダー	35,269	38,548	98,778
				ペースト	20,915	26,436	70,289
昭和電工株式會社	千葉縣館山市	244,000,000	36,000	パウダー	2,138	—	—
				ペースト	20,440	—	—
大東化學工業株式會社	神奈川縣小田原市	2,000,000	18,000	パウダー	2,190	3,258	—
				ペースト	7,204	3,055	—
鶴見曹達株式會社	横濱市鶴見區	30,000,000	24,000	パウダー	—	2,027	2,384
				ペースト	58,470	59,238	47,593
麒麟麥酒株式會社	〃	80,000,000	15,000	パウダー	80	—	—
				ペースト	—	—	—
昭和水産化學株式會社	静岡縣下田町	2,000,000	15,000	パウダー	—	—	—
				ペースト	92,445	64,639	121,115
磐城セメント株式會社	〃	225,000,000	75,000	パウダー	6,594	30,348	35,958
				ペースト	7,133	6,332	646
中越化學株式會社	富山縣氷見町	3,000,000	15,000	パウダー	3,499	290	—
				ペースト	25,150	2,140	—
島根化學株式會社	島根縣江津町	30,000,000	75,000	パウダー	2,060	—	—
				ペースト	—	—	—
志摩産業株式會社	徳島縣板野町	2,000,000	15,000	パウダー	1,000	13,600	27,000
				ペースト	—	5,000	—
興國化學工業株式會社	大分縣鶴崎町	3,000,000	30,000	パウダー	1,000	—	—
				ペースト	10,000	—	—
計			820,000	パウダー	94,986	155,506	198,611
				ペースト	320,511	249,010	309,330
				計 (パウダー換算)	127,037	180,407	229,544

(備考) パウダー=ペースト×1/10

然し残存した工場は技術的にも經營的にも多大の犠牲を拂い、單位工場の生産力も上昇し漸く前述の用途別の市場を開拓し得たが、一、二の例を除いては未だ獨立採算の面には不充分で輸出には價格が合わず、尙一層の合理化が要請せられてゐる。この間昭和 23 年には復興金融金庫より約 20,000,000 圓、昭和 24 年には對日援助見返り資金が 75,000,000 圓貸出され、業界を今日あらしめるに大なる貢献をなしている。

昭和 25, 26, 27 年の 3 年間に於ける業界の状況は第 6 表及び第 7 表のようであるが、昭和 28 年に至つては實動工場は君津化學、鴨川化工、磐城セメント、昭和産化學、鶴見曹達、志摩産業の 6 社に集約された。

第 7 表 アルギン酸ソーダの用途別販賣數量及び輸出

(イ) 國內販賣

年次	種別	食用	織物用	醫藥化粧用品	工業用	その他	合計
昭和 25 年	パウダー	41,513 疋	36,061 疋	6,070 疋	7,420 疋	1,449 疋	92,513 疋
	ペースト	61,621	176,935	32,476	48,410	15,845	335,287
	計 パウダー換算	47,675	53,755	9,318	12,261	3,034	126,043
昭和 26 年	パウダー	75,451	72,406	9,335	18,538	2,122	177,852
	ペースト	50,133	153,068	18,898	15,009	1,969	239,077
	計 パウダー換算	80,464	87,713	11,225	20,039	2,319	201,760

昭和 27 年は調査中

(ロ) 輸 出

年次	數量	圓價格	製造會社	輸出先
昭和 24 年	ポンド 3,407	918,498 圓	鴨川化工, 花王石鹼	アメリカ
昭和 26 年	2,865	763,554	鴨川化工	アメリカ
昭和 27 年	1,250	450,000	鴨川化工	アメリカ

(備考) 價格は F.O.B. とする。

日本に於ける褐藻類資源は非常に多いと云われている。事實、戦争中海藻から鹽化加里と沃度とを製造した時は軍の強請と強力な統制の下にあつたとは云うが、昭和 19 年に海藻から 3700 噸の鹽化加里が製造せられている。これを原藻に換算すれば約 17,000,000 貫の雜昆布「アラメ」「カジメ」等の非食用海藻が集荷されたことになる。平時の生産は現在アルギン酸工場も操業

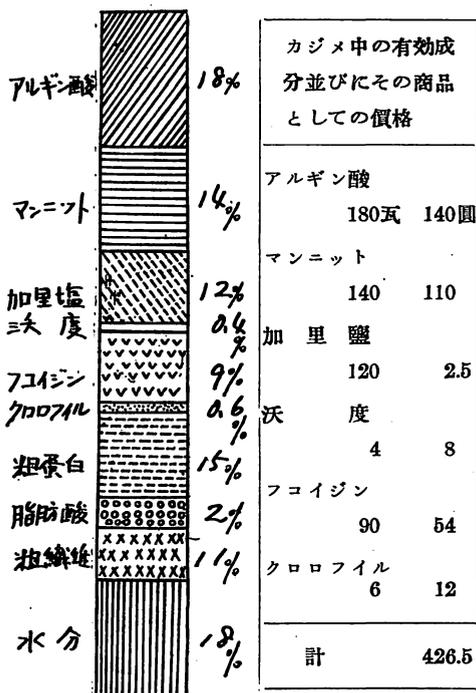
し、その他飼料用肥飼料用に向けたりするので大体 2,000,000 貫の「アラメ」「カジメ」が集荷されているらしい。これは「カジメ」等の密生地帯では他の水産動植物の蕃殖保護の必要上、夏の漁閑期に「アラメ狩り」という行事があり、自給肥料にしたり販賣したりしていることから想像に難くない。一方食用昆布は平時年間 12,000,000 貫程度の生産があり、非食用雑物、裾物は大体 2,000,000 貫位は出ると見られるから、現在の状況は「カジメ」「アラメ」「雑昆布」合計で約 4,000,000 貫程度が理論的にアルギン酸ソーダ原料として期待できるものと思われる。

然し「アラメ」「カジメ」の場合は常に他の沿岸漁業例えば「アワビ」「エビ」「テングサ」等を採用する採算と比較されるから、アルギン酸ソーダ原藻が常に集荷し得られるとは限らない。然し他面に於て「テングサ」等の寒天原藻と異なつて「カジメ」や「アラメ」等褐藻類の取引は殆んど濱で現金取引が行われ手形取引はない。従つて漁民にとつてはこれ等海藻の採取によつて、現金収入が得られるから有利な一面もあるわけである。

これ等の理由から現在よりも尚高價にアルギン酸ソーダ工場が原藻を買入れることができれば、殆んど總てが工業用に向けられることになる。従つて褐色藻類に含有する他の有効成分もアルギン酸ソーダと同時に製品化して、原藻の價値を増大することが必要である。「カジメ」という外見極めてお粗末な海藻の商品價値を成分分析から價格に見積ると第8表のようになる。

以上の理由から水産廳では昭和 26, 27 の 2 年箇年に亘

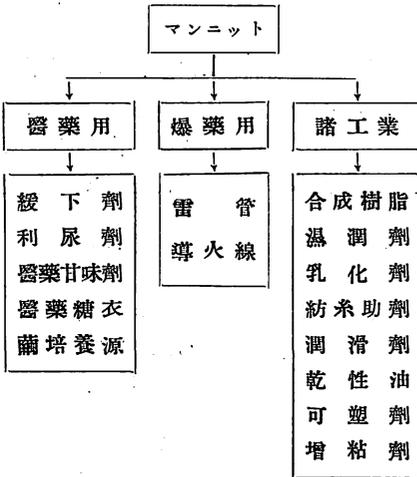
第 8 表 カジメの商品價値



つて海藻高度利用工業化試験費を計上し、現在アルギン酸ソーダの製造を行っている国内6工場に合計15,818,100圓の費用を交付してアルギン酸に次いで、含有量と商品価値の多いマンニットの工業的製造方法の試験を行い、現在着々と成果を擧げている。

マンニットは六價のアルコールの一種で、白い結晶体で弱い甘味を有し、その希望的用途は第9表の通りである。

第9表 マンニットの用途



この中で現在販賣されているものは醫藥用が主であり、未だ生産品を總て販賣するに至っていないが、工業用に供する場合は粗製品で足りるので現在工業用の用途について研究中である。以下マンニットの試験製造工程の大要を述べると、

第1には、原藻からアルギン酸ソーダを抽出する以前に液体アンモニア又はメタノール等の溶剤でマンニットを抽出し、以下分離、漂白、濃縮結晶、再結晶、分離、乾

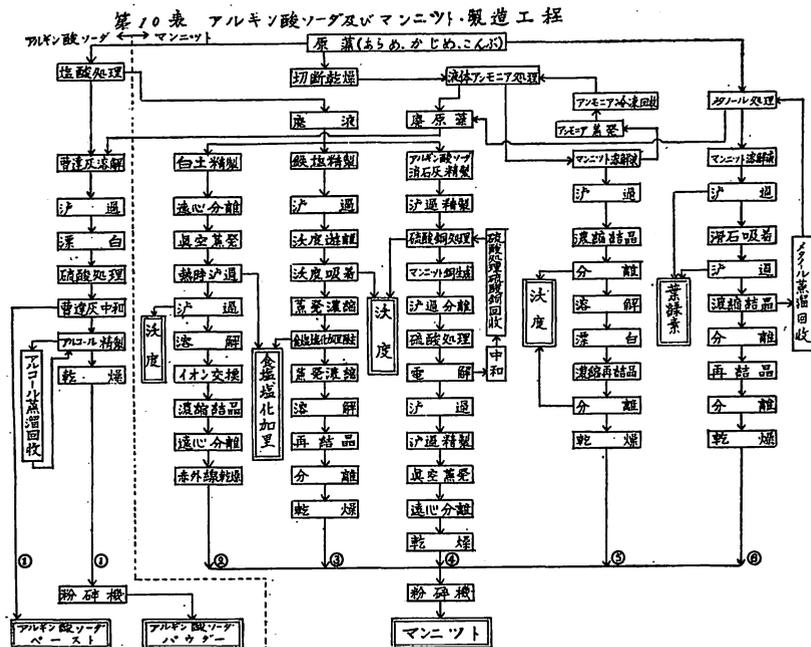
燥して製品化するもので、使用した液体アンモニアは蒸發冷凍回収する。メタノールは蒸溜回収し共に再度使用する。マンニットの抽出の終つた母藻はこれをアルギン酸ソーダ工場に送るのである。

第2には、アルギン酸ソーダ製造の第1工程である原藻の鹽酸處理廢液を利用せんとするもので、この廢液はマンニット、沃度、鹽化加里を含有すると共にフコイジン含有するため、シラップ状でそのままでは水分の蒸發が困難であるから活性白土、鐵鹽等で精製し、他の成分を濾過分離して蒸發を容易とし、効用罐で液を濃縮し更にイオン交換樹脂等の精製剤を用いてマンニットを精製乾燥する。

第3の方法は廢液にアルギン酸ソーダ及び消石灰を加えて精製し、硫酸銅を加えてマンニットをマンニット銅として沈澱させ、濾過精製したものを電解しマンニットを遊離せしめ、残る水分を蒸發しマンニットを脱水して乾燥

する。

以上各方法共一長一短はあるが、技術の完成と製品市場の開拓とによつて海藻の価値も上昇すると期待が持たれている。アルギン酸ソーダの一般製法



第10表説明 表において番號は夫々下記にて實施したものである。詳細は下記に照會すればよい。

番 號	實 施 會 社 名	同 右 工 場 所 在 地	擔 當 者
①	一般的製法	第6表參照	下 記 參 照
②	花王石鹼株式會社	山形縣酒田市新町光ヶ丘	佐川幸次郎
③	東北化學工業株式會社	岩手縣上閉伊郡大槌町小槌	濱田勝太郎
④	昭和水産化學株式會社	靜岡縣賀茂郡下田町2	荻崎五郎
⑤	嶋川化工株式會社	千葉縣安房郡嶋川町貝渚	藤田文夫
⑥	磐城セメント株式會社	靜岡縣賀茂郡下田町中島	小川正

なお ②③⑤についてはその試験報告があるから(水産廳發行) 申越しあればお送りする。

と上述のマンニット製造工程の概略を第10表に示しておく。

戦時中全盛を極めた海藻灰より浸出法によつて加里鹽と沃度を製造する工業は、アルギン酸やマンニットのような有機物を全部焼き捨てる工業で、戦後は加里鹽も安く輸入され海藻灰から加里鹽を製造する工業は、これと同時に製造せられる沃度や食鹽とプール計算しても尙採算に合わなくなつた。

アルギン酸ソーダとマンニットとを同時に同じ原料から作つて、尙その副産物として加里鹽と沃度を製造して始めて採算が合うようになるのではないか、この問題も既に技術的には研究が進行中であり、又同時に製造せられつつある葉緑素については、近來化粧品、醫藥品等に脚光を浴びつつあり、又フコイジンは製紙の分散剤として利用の可能性があり、この二つの製品化についても既に基礎的な問題は解決し、工業化の試験を待つばかりになつている。

寒天原藻と異なつて褐藻類は資源的に多く恵まれており、その有効成分が多種に亘つているため、研究の進行につれて原藻の價值が上つて行くところに面白味があり、それだけに産業とし成り立つ大工業とするための研究事項には尙多くの問題が残されている。