

西出英一*：アルギンの利用について

Eiichi NISHIDE*：Utilization of algin

1) はじめに

STANFORDE が褐藻類中より“アルギン酸”を発見して以来、約1世紀、その間、アルギン工業は着実な発展をとげ、世界における年間生産量は推定して、10,000~20,000 ton と言われている。主な生産国はアメリカ、イギリス、フランス、日本、ノルウェー、ソ連等で、特に、アメリカ、イギリスは豊富な資源を背景に（アメリカの場合、西海岸の *Macrocystis pyrifera*、イギリスの場合、スコットランドの *Laminaria cloustoni* 及び *Ascophyllum nodosum*）巨大工場が操業している。

生産高の大部分はアルギン酸ナトリウムで高粘性、中粘性、低粘性品として、多くの特定用途に用いられている。その他、アルギン酸アンモニウム、カリウム、カルシウムの各種塩類、又、誘導体としてアルギン酸プロピレングリコールエステル等も大量に生産されている¹⁾。なお、これらの物質は一般に“アルギンと呼ばれている。

このアルギン工業の発展は他の天然高分子工業の場合と同様、生産原価の低下、一定品質の維持以外に、たゆまざる用途の開発を心要とした。最近、アルギン酸の微細構造の究明が進み²⁾、より多くの異った用途が開発されつゝあるので、その用途例について、若干触れてみたい。

2) アルギンの主な性質及び用途

アルギンの主な性質及び用途の一部を示すと、Table 1. の通りである。

3) アルギンの利用

アルギンは前述のように、極めて多種多様の性質、用途が認められているが¹⁾⁴⁾、アルギンでなければならないという特異性はなく、その多くは、他の高分子物質でも代用されるものが多かったが、最近にいたり、アルギンの特異性が発揮できる用途が開発されつゝある。

蛋白繊維への利用

近年、畜肉蛋白質の過量摂取は成人病の原因ともなるので、植物蛋白質の利用が提唱されているが、なかなか利用されない。その理由は形態が粉末状で、特有の臭味を有し、食味に劣るためである。

これを解決するために考案されたのが、植物蛋白質溶液を紡糸装置を用いて、酸また

* 日本大学農獣医学部 (154 東京都世田谷区下馬 3-34-1)
College of Agriculture & Veterinary Medicine, Nihon University, Setagaya, Tokyo, 154 Japan.
Bull. Jap. Soc. Phycol., 24: 29-37, March 1976.

Table 1. Some Uses of Alginates ^{*)}.

Main Property Used	Use	Special reason for use
Thickening power.	Controlling the viscosity of food products, e.g. sauces and syrups.	Alginates are edible.
	Thickening cosmetic creams and lotions.	Harmless on skin.
	Thickening liquid detergents and shampoos.	Foam is stabilised.
	Thickening textile printing pastes.	Easily washed out; special advantages with certain dyes.
	Thickening rubber and synthetic latices and some adhesives.	Penetration into fabrics and paper is controlled.
	Thickening water for fire fighting.	Non corrosive.
General colloidal properties.	Stabilizing ice cream.	Checks phase separation.
	Stabilizing water ices.	Checks dripping.
	Suspending solids in fruit drinks.	
	Stabilising edible emulsions, e.g. salad dressings.	
	Stabilising imitation cream.	Gives quick whipping.
	Preventing liquid separation in toothpaste.	
	Suspending solids in ceramic glazes.	Gives green strength.
	Stabilising emulsion paints.	Can be formulated to give water insoluble film.
	Suspending mica for wallpaper printing.	Gives uniform deposition on paper.
	Improving flow properties of welding electrode fluxes.	
Flocculating solids in water treatment and suger processing.		
Creaming rubber latex.	Creamed latex is stabilised	
Gel formation.	Milk desserts.	Jellies can be made in the cold and are heat stable.
	Table jellies.	
	Animal foods.	
	Confectionery jellies.	
	Semi-solid pharmaceutical and cosmetic preparations.	
	Dental impression materials.	Can be used in the cold.

Main Property Used	Use	Special reason for use
Formation of films on surfaces (including binding).	Binding pharmaceutical tablets.	Disintegration wetting.
	Oil impermeable barrier creams for protecting the skin.	
	Textile warp sizing.	Easily washed out.
	Surface size and coating additive for paper.	Controls penetration of oily substances.
	Priming coat for porous surfaces.	Controls penetration.
	Anti-stick and mould release.	
Formation of films and fibres.	Temporary binders for sintered products.	Easily destroyed on firing.
	Sausage casings.	Edible and hygienic.
	Calcium alginate yarn (temporary threads).	Easily dissolved.
Base exchange and formation of special salts.	Calcium-sodium fibres.	Haemostatic and absorbable.
	Analytical separations.	
	Purification of bases.	
	Salts of physiologically active bases.	Medical uses.

は塩溶液中に繊維状に紡出して凝固させて製造される蛋白繊維である。

この方法で製造される製品は均一な繊維として得られるが、紡糸装置に莫大な費用を必要とし、得られる製品は軟質で、固定剤の臭味が強く残存している。したがって、この製品は価格、歯ごたえ、臭味の点で、畜肉蛋白質と同様に用いることができない欠点がある。これらの欠点を解消し、固く、臭味のない製品を安価に得るため、アルギンの利用がここに登場してくるのである。多くの技術が開発されているが、その代表例を示してみよう。

有馬、原田等²⁾は大豆蛋白、卵白粉末、落花生蛋白、魚肉蛋白およびアルギン酸ナトリウムの水溶液を調製し、塩化カルシウム水溶液を滴加すると蛋白質カードが得られる。このカードを処理すると、無味無臭、弾性強度に秀れ、短繊維状で、歯ごたえが畜肉筋または腱に酷似する蛋白繊維が得られることを示した。

この蛋白繊維の畜肉への最適添加量は5~60重量%であるが、使用目的により変化し得るといふ。

蛋白繊維の利用は今後の食生活の方向を暗示しているようである。

重金属の体内吸収抑制への利用

人間社会の近代化、高度化にともなって、エネルギー源としての電力は必要不可欠なものである。近年、原子力発電が盛んになり、その廃棄物処理が問題となってきた。廃棄物中特に恐ろしいのは放射性ストロンチウムである。最近、アルギンに放射性ストロンチウム抑制効果のあることが認められ、それはアルギンの微細構造と特に関係があるようである。

先づ、HAUG 等⁶⁾はアルギンのイオン交換能について、種々検討した結果、藻体アルギン中のマンヌロン酸、グルロン酸の存在比と、 k (Sr/Ca) との間には、Fig. 1. に認められるように

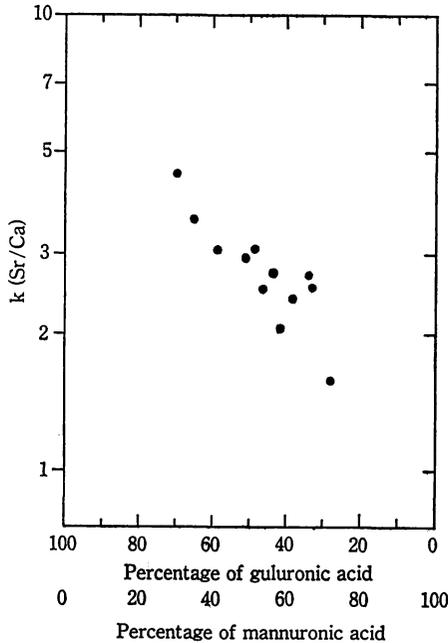


Fig. 1. Selectivity coefficients of algal samples as a function of the uronic acid composition of the alginate⁶⁾.

藻体の Sr/Ca はグルロン酸の多い程、高い関係が認められ、ストロンチウムに対する親和性の大小は、グルロン酸成分の存在比の大小に支配されていることを知った。

放射性ストロンチウムの吸収抑制におけるアルギンの効果は、その後、多くの研究が行なわれ⁷⁾、有効性が認められたが、最終的には人体でその程度を確認しなければならない。人体実験例はその例数は少ないが、グルロン酸存在比の高いもの程、効果的な結果を得ている。

HESP 等⁸⁾ は Manucol SS/LD (グルロン酸存在比, 71% のアルギン酸ナトリウム (イギリス, Alginate Industries Ltd., 製)) 10g を水溶液として飲用し, 20分後に ^{85}Sr を飲んだ場合, 体内 ^{85}Sr 残留量が対照 (^{85}Sr 飲用のみ) に比べて $\frac{1}{6}$ 程度にすぎないことを示している。

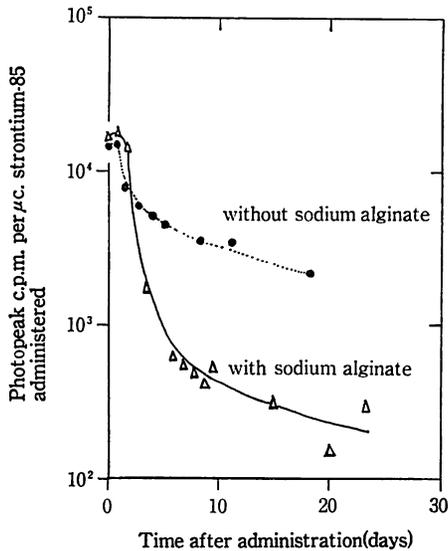


Fig. 2. Body retention of strontium.⁸⁾

又, SUTTON⁹⁾ は短半減期 (2.8 時間) の $^{87\text{m}}\text{Sr}$ を牛乳に加えて飲用するとき, Manucol SS/LD (グルロン酸存在比 71%), Oligouronide (グルロン酸存在比 97%) を添加した時の効果を調べている (Table 2. 及び Table 3.)

Table 2. Content of strontium-87m in the plasma of three subjects, 2 hr after an oral dose⁹⁾.

Diet	Per cent dose/l.		
	Subjects		
	E.H.	G.H.	A.S.
Control	0.584	0.573	0.480
Manucol SS/LD	0.198	0.315	0.106
Oligouronide	0.088	0.094	0.079

Table 3. Content of strontium-87m in the urine after an oral dose⁹⁾.

Diet	Per cent dose in 7 hr urine.		
	Subjects		
	E.H.	G.H.	A.S.
Control	1.21	1.35	0.88
Manucol SS/LD	0.273	0.548	0.118
Oligouronide	0.123	0.190	0.119

血中及び尿中の放射性ストロンチウムのレベルはそれが人体の消化管にて吸収された程度を示すものであって、3人 (E.H., G.H., A.S.) とも顕著な抑制効果のあった事がわかる。とくに組成がグルロン酸からなる Oligouronide を用いた場合、その効果が著るしいことが判る。

このように、アルギンの放射性ストロンチウム抑制効果が人体でも実用度の高いことが考えられる時、こままでに得られた基本的知識の上から吸収抑制効果の実際面の変化、毒性、副作用、共存イオンの存在、食物成分の関連、他の吸収抑制剤との併用効果等、幅広い実用試験を加える必要があろう。何れにしても、ストロンチウムの相溶性がアルギンの微細構造と関係のある事は大変興味深い。

消化管系造影剤への利用

人類最大の病気は“がん”である。この“がん”の恐怖から逃れるため、人類は“がん”撲滅のために最大の研究投資を行っている。現在のがん治療の方法は早期発見とその機械的除去が主流となっている。日本人に多い胃がんは早期発見のためX線定期検診が行なわれ、40才以上の成人は多かれ少なかれ、造影剤を飲み、X線診断を受けた経験がある事と思われる。

その造影剤の主成分は硫酸バリウムで、その製剤は液状製剤である。硫酸バリウムは比重が極めて大きく、その水溶液は放置すると硫酸バリウムが沈殿してしまう。そこで、硫酸バリウムの均一な懸濁液を調製するためアルギン酸プロピレングリコールエステルが用いられ、安定な硫酸バリウム懸濁液が得られている。¹⁰⁾

これはアルギンの分散作用の利用にはかならない。

凝集沈殿剤としての利用

我々は水道の口をひねると、いとも簡単に飲料水を得ることができる。この水道水は河川水を浄水施設で精製を行い供給されている。

河川水の浄化の機構はコロイド化学における凝集現象の応用で、次の通りである。

河川水の濁りは粘土、土壌等の微粒子が懸垂又は懸濁している分散系で、その粒子は負に帯電している。かゝる原水の浄化は硫酸アルミニウム等の原子価の高い酸陽イオンを用いて電荷の中和を行えばよい。

硫酸アルミニウムによる中和は、普通簡単にでき得るが、浄水処理は短時間に水中より濁り部分を除去するのであるから、原水水質及び濁質の粒度分布等において、凝集条件が悪い時は活性度、吸着力の強い凝集促進剤が必要になってくる。この凝集促進剤にアルギンの持つ性質が最適であることが、赤沢¹¹⁾の研究により確認され、目下、盛んに用いられている。

一般にアルギンを使用しなかった時期においては、原水が白水化し凝集条件が悪くなると沈殿水濁度は 30~40° に上昇し、処理の限界につき当たった感が深く、ろ過池の負担は過重となり、処理能力が低下し、浄水の水質の悪化と減水を伴う不安定な浄水操作を行なわなければならなかったが、アルギンを併用し始めてから、前処理は良好となり、従って、ろ過池は濁度、損失水頭、持続時間等、低濁度時の処理と変わりなく、水質基準に適合した水質を確保し、安定した浄水操作が行なわれ、しかも施設能力を越える高速度ろ過の可能性もうかがえるという結果が得られ、凝集促進剤としてのアルギンの優秀性が認められをとのことである。

抗ウイルス剤への利用（タバコモザイクウイルス（以下、TMV と略記する）の感染阻止剤）

最近、アルギンの用途開発研究にヒットが生まれた。それは専売公社中央研究所で開発された TMV 感染阻止剤¹²⁾である。

TMV による葉たばこ収量の減収は葉たばこ栽培農家の頭痛の種で、TMV 感染阻止剤の開発が望まれていたのである。

本剤は、以前よりアメリカ等においてスキムミルクが TMV 感染阻止作用のあることが知られていることに着目し、イーシー化学（株）の協力を得て、スキムミルク、多糖類、担子菌類、酵母、弱毒ウイルス、感染植物に生ずるウイルス抑制因子等を含む天然物などから、抗ウイルス剤の探索を行った結果、1970年に海藻多糖類の一種であるアルギンに高い感染阻止効果のあることを見出したのが発端となっている。¹³⁾

本剤は“モノザン”という商品名で三菱化成（株）が開発を行い、農薬としての登録が申請されている。¹⁴⁾

本剤の使用濃度を日本の葉たばこ栽培面積（約65,000 ha）を基にして単純計算を行うと、アルギンの使用量は年間約60 ton 以上となり、アルギンの単一使用量としては極めて大きいものといわなければならない。

本剤の今後の発展については、作用機作の解明と実用化が問題となり、より一層の基礎的、実証的な研究が必要であろう。

アルギンの利用は、極めて多種多様な分野におよんでいる。これ等の詳細は成書¹²⁾⁽¹⁴⁾

にゆずることとし、今回は最近のトピックスを紹介した。藻類に興味をもたれる方々に、海藻の一成分であるアルギンについて種々の理解をいただき、アルギン工業の一層の発展の資となれば幸いである。

種々御教示を賜わった西沢一俊教授に謝意を表する。

Summary

Alginic acid is a particular uronide polysaccharide whose occurrence is confined in brown algae except for a few bacteria. Its derivatives are often called algin. Due to a highly viscous property of its aqueous solution, its particular chemical composition consisting of two different kinds of hexuronic acids and the capacity to form a soft and flexible fibre from its solution, the algin has been utilized for various important technological purposes. Of these uses, some interesting examples which are especially related to the biochemical field selected and they described precisely in this review; protein fiber which is a mixture of protein and algin, selective removal of radioactive strontium from the body, stabilizing agent of the contrast medium for digestive organs, efficient flocculating agent in solutions and preventive agent for the mosaic virus infection of tobacco leaves.

引用文献

- 1) GLICKSMAN, M. (1969) *Gum technology in the food industry*. Academic Press, New York: 239-266.
- 2) 佐々木園子 (1975) アルギン酸の生化学. 藻類, 23: 116-124.
- 3) McDOWELL, R. H. (1961) *Properties of alginates*. Alginate Industries Limited, London: 1-61.
- 4) WHISTLER, R. L. (1973) *Industrial gums*. Academic Press, New York: 49-81.
- 5) 有馬哲生, 原田陽一 (1971) プロテイン・ファイバーの製造方法. 特許出願公告 昭46 10896.
- 6) HAUG, A. and SMIDSRØD, O. (1967) Strontium, calcium and magnesium in brown algae. *Nature* 215: 1167-1168.
- 7) WALDRON-EDWARD, D., PAUL, T. M. and SKORYNA, S. C. (1965) Suppression of intestinal absorption of radioactive strontium by naturally occurring non-absorbable polyelectrolytes. *Nature* 205: 1117-1118.

- HARRISON, G. E., HUMPHREYS, E. R., SUTTON, A. and SHEPHERD, H. (1966) Strontium uptake in rats on alginate-supplemented diet. *Science* **152**: 655-656.
- HAUG, A. and SMIDSRØD, O. (1967) Strontium-calcium selectivity of alginates. *Nature* **215**: 757.
- PATRICH, G., CARR, T. E. F. and HUMPHREYS, E. R. (1967) Inhibition by alginates of strontium absorption studied in vivo and in vitro. *Int. J. Radiat. Biol.* **12**: 427-434.
- 8) HESP, R. and RAMSBOTTOM, B. (1965) Effect of sodium alginate in inhibiting uptake of radiostrontium by the human body. *Nature* **208**: 1341-1342.
- 9) SUTTON, A. (1967) Reduction of strontium absorption in man by the addition of alginate to the diet. *Nature* **216**: 1005-1007.
- 10) アクセル エリックソン (1965) 硫酸バリウムの水性懸濁液を安定化する方法. 特許出願公告 昭40: 13077.
- 11) 赤沢 寛 (1960) 高濁度原水処理におけるアルギン酸ソーダの効果について. 水道協誌 **305**: 52-60.
- 12) 都丸敬一, 久保 進, 大河喜彦, 内山 宏, 林 良純 (1973) 作物ウイルス病防除農薬の製造法. 特許出願公告 昭48: 18446.
- 13) 都丸敬一, 久保 進, 大河喜彦, 内山 宏, (1973) 糖類による作物ウイルス病の防除法. 特許出願公告 昭48: 28648.
- 14) 三菱化成工業 (株) 技術資料 (1974) モノザン.