

秋季シンポジウム「海産植物資源の活用—現状と展望—」

アルギン酸の利用と産業の
国際的展望

笠原文善

君津化学工業(株)

1. はじめに

アルギン酸は、コンブ、ワカメに代表される褐藻類から抽出される多糖類であり、含有量は乾燥藻体の30～60%を占めるコンブやワカメの主成分ともいえる天然の食物繊維である。1881～1883年に英国のStanfordにより初めて単離され、藻類の総称である“Algae”から命名された“Alginic Acid”は、わが国でも古い文献では海藻酸、昆布酸、Tang酸（Tangは、英語でコンブの意）などとも訳されており、中国では今日でも正式名称「海藻酸」である。

アルギン酸は直鎖状のポリウロン酸で、各ウロン酸ユニットが有するカルボキシル基はイオン交換性を持つ。そのため藻体中では海水に含まれるさまざまな金属イオンと塩を形成し、緩やかなゼリー状態で細胞間隙を満たしている。波に揉まれ、海中を揺らめきながら成長する海藻のしなやかさは、このアルギン酸が持つ独特な物性によるものといわれている。

単離命名されてから一世紀が経過し、その構造と物性および精製法や利用法に関する研究成果は膨大な量にのぼり、応用分野は極めて多岐にわたっている（表1）。一方で、新たな利用法に関する報告も依然として極めて多い、まさに古くて新しい魅力的な機能性天然高分子である。

2. 原料海藻

アルギン酸の原料となる海藻は、われわれの食卓でなじみの深いコンブ、ワカメ、ヒジキなどが属する褐藻類であるが、この中には生長力が旺盛で全長60mにも達する巨大海藻や、海底への付着根が直径2mもあり、1日に60cmも生長するものがあるなど、工業原料として適した種類がいくつかある。

実際の工業原料としては、(1)含有量が多く (2)単一種で大量に繁茂し (3)採取が容易で (4)輸送手段が

整っており (5)乾燥に適した気候条件であることなど、多くの条件を満たす必要がある。また、資源保護の観点から再生可能な範囲での大量採取に限定される。こうした諸条件を満足する天然原料としては

◎南米チリの *Lessonia*◎米国西海岸の *Macrocystis*（通称ジャイアントケルブ）◎南アフリカの *Ecklonia*◎豪タスマニアの *Durvillaea*◎北欧の *Ascophyllum*, *Laminaria hypoborea*, *Laminaria digitata*

などが主なものである。

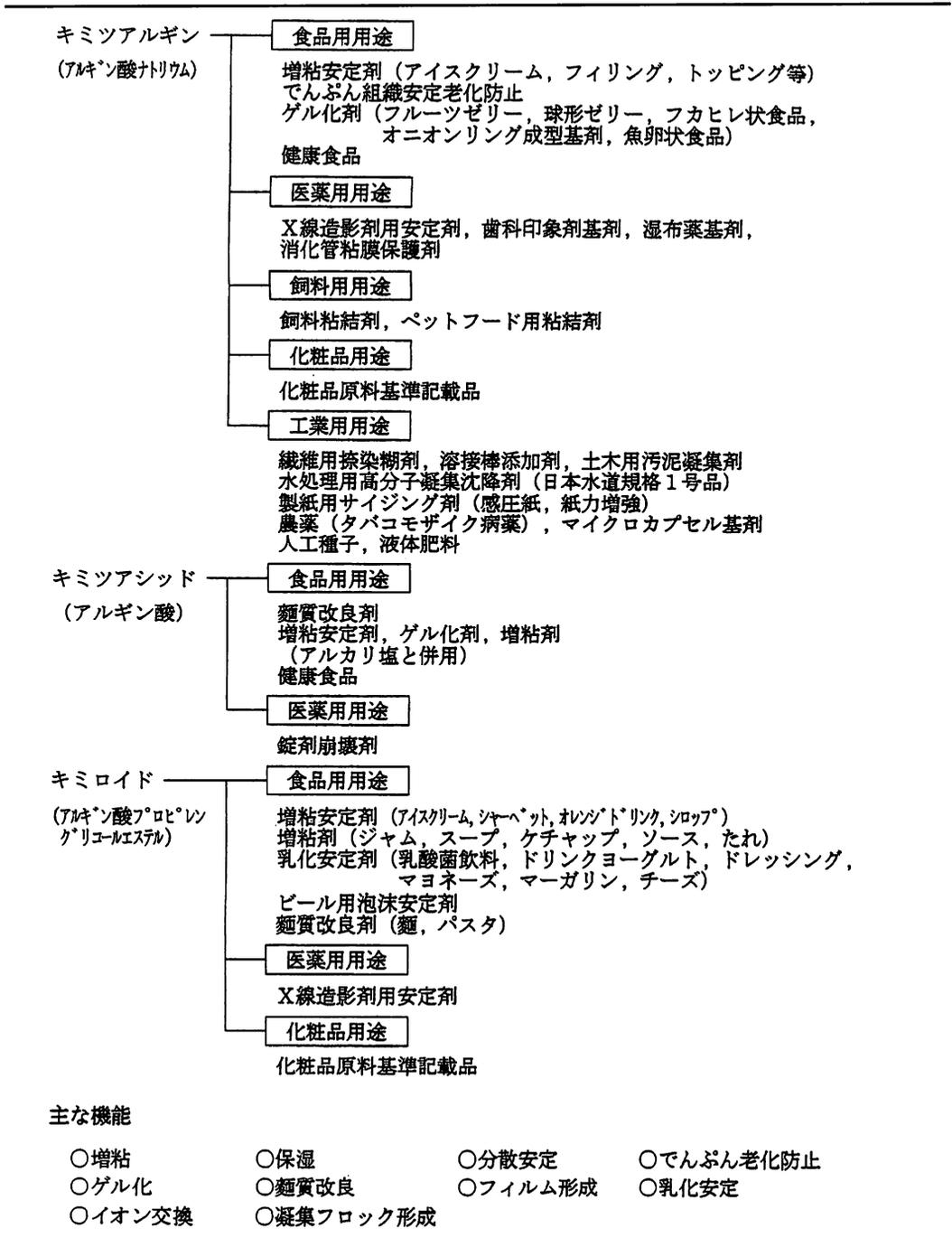
なかでも南米チリの *Lessonia* は、日本国内のみならず世界中のアルギン酸メーカーが利用している有用な原料海藻である。チリは南米大陸の西岸に位置し、南北に細長く伸びたかたちの国で、南太平洋に面した長大な海岸線を持つ。その沖を流れる冷たいフンボルト海流の影響で、海岸には *Lessonia* をはじめとする巨大海藻が群生しており、海藻資源の面からは非常に恵まれた国と言える。海藻の刈り取りは法律で禁じられており、採取は漂着物の収集に限られているが、それだけで年間3万5千t超（乾物）輸出して余りあるということからも、チリの資源の豊かさをうかがうことができる。

引き上げられた海藻は、雨の少ない乾燥した気候によって、短時間で天日乾燥することができ、これらを分別、加工、流通するルートも確立しているなど、アルギン酸の原料ソースとしては申し分ない条件を備えている。

昨年、太平洋の赤道付近に大規模なエル・ニーニョ現象が発生し、世界的に注目されたことは記憶に新しい。アルギン酸工業においてはチリ沿岸の海藻に対する影響が危惧されたが、現在までのところ特に採取量の減少などは見られず、大きな被害は現れていない。過去、1982年に発生したエル・ニーニョでは広範囲にわたって海藻が大量に枯死するという深刻な被害が出たことがあるが、今回のエル・ニーニョでは幸いにして暖水塊がチリ沿岸に到達せず、海藻の生態に影響を与えることなく終息したようである。

一方中国山東省、遼寧省沿岸では、コンブの養殖が

表1. アルギン酸の主な用途



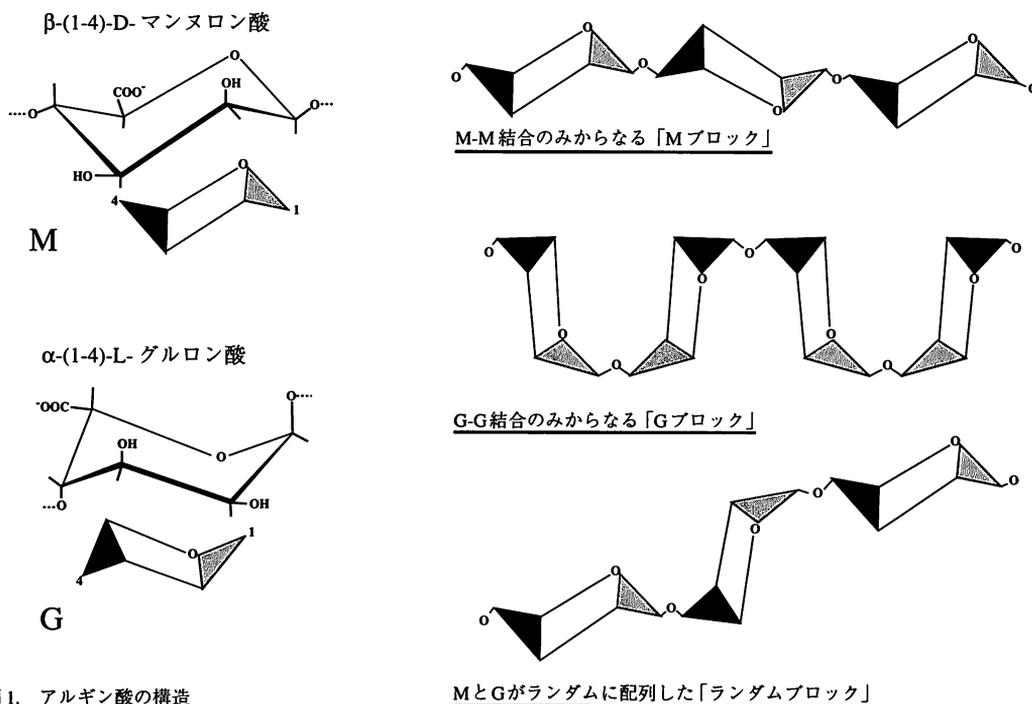


図1. アルギン酸の構造

盛んに行われている。年間に約30万トンのコンブが生産され、そのうち10～12万tがアルギン酸の原料として使用されており、供給源として大きな役割を果たしている（残りの約18～20万トンは、食用として消費される）。養殖された海藻がアルギン酸の原料として使われる非常に珍しいケースであるが、コスト的には決して有利とはいえない状況のようで、近年チリからの輸入海藻への依存度を急速に高めている。

3. 製法

アルギン酸およびその塩類の抽出精製のための各プロセスは、すべてアルギン酸のもつカルボキシル基に対するイオン交換反応である。

藻体中でアルギン酸は、海水に含まれるさまざまな金属イオンと塩を形成し、水に不溶性のゼリー状態となっている。これは、 Ca_2^+ イオンに代表される2価以上の陽イオンによって部分的にイオン架橋されているためである。

実際の生産プロセスでは、まず乾燥原料を解砕し、水洗した後、希酸で膨潤させる。これは、酸性下で金属イオンによる架橋を解き、藻体を軟化させ抽出を容易にするためである。家庭でも昆布の煮物をつくる時

には、水とともに少量の酢を加えると水だけの時より実に軟らかく煮ることができる。ほとんどの昆布加工食品の調理プロセスには酢への浸漬が不可欠であるが、これと同じ原理である。

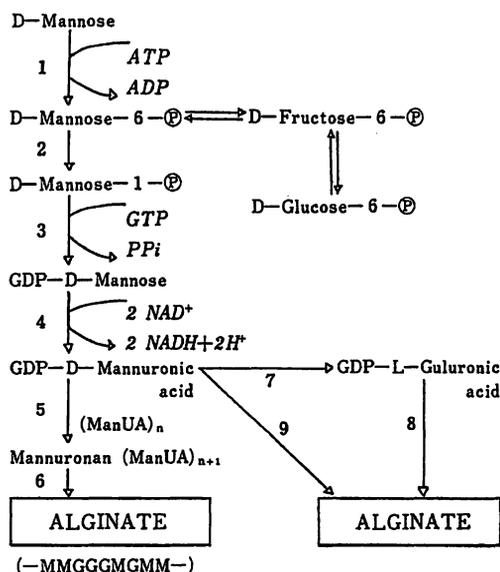
次に、アルカリ性下で加熱し、アルギン酸を水可溶性の塩として抽出、分離、濾過し、透明なアルギン酸ナトリウム水溶液を得る。これに再び酸を加えることにより水不溶性の遊離アルギン酸が凝固析出し、純アルギン酸として回収される。

以上が、すべてのアルギン酸関連製品に共通するプロセスで、以降、乾燥製粉すればアルギン酸となり、目的に応じて各種の塩あるいはエステルへと変換される。

工業的なプロセスでの収率は、原料にもよるが、乾燥原料に対し概ね20～30%程度である。

4. 化学構造

アルギン酸は、D-マンヌロン酸 (M) と、L-グルロン酸 (G) の2種のウロン酸から構成される直鎖状多糖で、図1に示した3種のブロックが共存するブロックコポリマーである。Mブロックのグリコシッド結合は、*equatorial-equatorial* で平たんなりボン状、Gブ



1. グルコキナーゼ, 2. ホスホマンノムターゼ,
3. GDP-マンノシルトランスフェラーゼ, 4. GDP-マンノースデヒドロゲナーゼ, 5. ポリマンヌロネートシンターゼ, 6. ポリマンヌロネートC5-エピメラゼ, 7. GDP-マンヌロネート5-イソメラゼ, 8. ポリグルロネートシンターゼ, 9. 未知酵素

図2. アルギン酸の生合成経路の推定図

ロックのそれは, axial-axial でバックル型のリボン構造をとる。

また, MおよびGの生合成と, ポリマーとしてのアルギン酸の生成については, Larsenにより図2のように推定されている。

主経路は, マンノース→マンヌロン酸→ポリマンヌロン酸→アルギン酸であり, C5-エピメラゼがポリマーレベルでM→G変換を行うことが明らかにされている。アルギン酸に含まれるMとGの量的比率と配列のしかたは, アルギン酸の性質, 特にゲル化能力とゲル強度に大きな影響を及ぼす。また, このM/G比は海藻の種類や部位によって異なり, 生育場所や季節による影響を受けることが知られている。

図3と図4は, 養殖コンブにおける葉の生長と, M/G比の季節変動を測定したものであるが, 6, 7, 8月の生長期にはMが増大し, 葉が枯れ始める9月からMが減少に転じている。明らかに生合成の活発な季節にはMの比率が多くなっていることが判る。

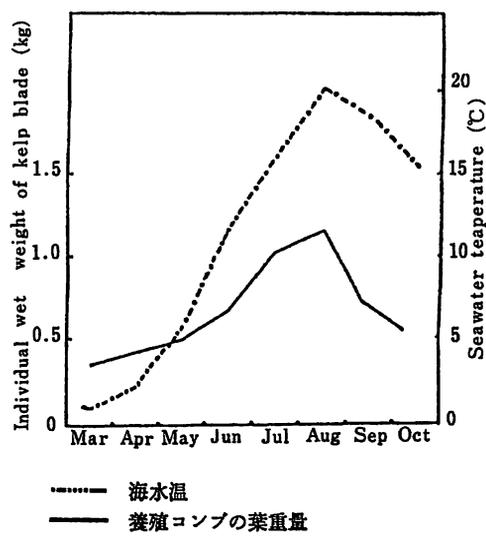


図3. 海水温と養殖コンブの葉重量の季節変動

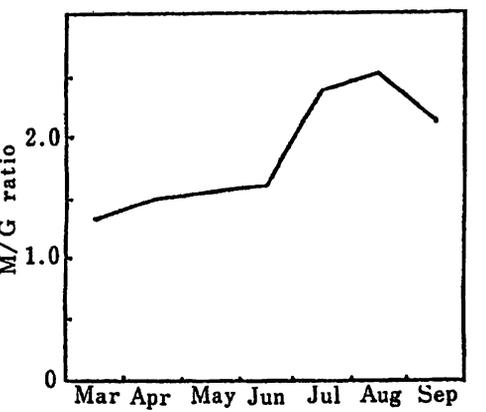


図4. 養殖コンブから抽出したアルギン酸のM/G比の季節変動

表2は, 各種原藻のM/G比を測定したものであるが, 同一種であっても生長期の最中に刈り取られたものと, 漂着したものではM/G比は大きく異なることが予想され, 製造上でM/G比をコントロールする場合には採集時期を含め慎重な対応が求められる。

5. アルギン酸塩の性質

アルギン酸塩水溶液の最大の特徴は, カルボキシル基と対をなす陽イオンの種類によって物性が著しく変化することである。滑らかで高い粘性を示す水溶液から, しっかりとしたゲル構造まで, アルギン酸塩の物性はイオン交換により速やかに変化する。

アルギン酸ナトリウム水溶液の流動性は, 多糖類

表2. 各種原料海藻のM/G比

海藻	M%	G%	M/G比
<i>Lessonia nigrescens</i>	57	43	1.3
<i>Lessonia flavicans</i>	34	66	0.5
<i>Macrocystis pyrifera</i>	64	36	1.8
<i>Ecklonia maxima</i>	63	37	1.7
<i>Laminaria japonica</i>	69	31	2.2
<i>Laminaria hyperborea</i> (茎)	38	62	0.6
<i>Laminaria hyperborea</i> (葉)	55	45	1.2
<i>Laminaria digitata</i>	54	46	1.2
<i>Durvillea antarctica</i>	69	31	2.2
<i>Durvillea potatorum</i>	70	30	2.3
<i>Ascophyllum nodosum</i>	66	34	1.9

(CMCなど化学修飾された物も含めて)の中で最もニュートン流動に近く、繊維業界では、浸透性と脱糊性(ノリ落ち)が抜群に良い糊剤として綿、レーヨン、ウール、シルクなど天然繊維のプリントには欠かせないものとなっている。

また、少量の Ca_2^+ イオンが存在するとチクソトロピックな挙動を示し、その流動性は Ca_2^+ イオンの量の調整によりコントロール可能で、増粘、分散安定、保形、ゼリー形成、フィルム形成、凝集剤などとして優れた効果を発揮する。

アルギン酸塩水溶液のこのようなダイナミックな性状変化は、他の増粘剤では得られない特徴である。それは下記のファクターに起因すると思われる。

- (1)主鎖は完全な直鎖で、分岐がない。
- (2)各ウロン酸ユニットに1個ずつカルボキシル基があり、マイナス電荷が均一。
(化学修飾で導入した多糖類では未反応部分が残る、均一性に欠ける。)
- (3)カルボキシル基がC-5位に直結しており、解離しやすくイオン交換能が高い。

要するに、リニアな高分子鎖が均一にマイナス電荷を帯び、静電相互反発しているわけである。そして、二価以上の陽イオンの仲立ちがあれば極めて鋭敏に反応し、即座にネットワークを形成する。そして、このネットワークによるゲルは、イオン架橋のため加熱や凍結融解といった熱履歴にほとんど影響を受けないといった特長をそなえている。

アルギン酸塩の Ca_2^+ イオンによるゾル-ゲル転移

機構は、バックル型のリボン状をしたGブロック鎖どうしが Ca_2^+ イオンを抱き込んで卵のケースに似た“Egg box Junction”を形成することによる。したがって、Mの比率の高いHigh-Mタイプのアルギン酸塩からは柔軟なゲルが、Gの比率の高いHigh-Gタイプのアルギン酸塩からはゲル強度の高い剛直なゲルが得られる。両者をブレンドしてゲル強度を調節することもできる。

6. アルギン酸工業の現状と展望

アルギン酸の総需要は、世界で約3.5万t/年と推定される。主な生産拠点の数を国別に見ると、イギリス1、アメリカ1、フランス2、ノルウェー1、日本2、チリ1、および中国に大小15工場程度となっている。過去5年間で、カナダ、イギリス、日本で各1工場が閉鎖された。中国においては最盛期(90年頃)50余を数えていたので、競争激化による淘汰と、規模の上位集中が進んでいる。

総需要の約60%は、繊維、溶接棒、製紙などの工業用途が占める。これは、カラギーナン、寒天など、他の海藻多糖類にはない特徴であろう。これら工業用途においては、中国製品が圧倒的なシェアを持つ。中国は、1.5~1.8万t/年と、世界一のアルギン酸生産量を誇り、その約半分が輸出され、残りは国内で繊維と食品用途に利用されている。中国内食品用途は、約4千t/年の需要といわれるが、主力は中国料理の定番であるフカヒレ、クラゲのイミテーション用であり、急速な伸長ぶりである。今後の最も有望なマーケットであろう。

欧米を中心とした世界の食品分野における需要は大きく、1.5万t/年程度は食品および医薬品用途で消費される。

一方、わが日本の総需要はせいぜい2,500t/年程度と低調であり、中でも食品用途は400t/年程度と極めて利用度が低い。これは、わが国における食品衛生法の上での、アルギン酸の位置づけに大きく起因する。アルギン酸塩類は、海藻からの抽出物であるにもかかわらず、食品衛生法の上では化学的合成品に分類され、長い間「合成糊料」という表示の義務を負わされてきた。これが消費者の拒否反応を呼び、活躍の場を奪われてしまったのである。

平成7年5月の食品衛生法一部改正により、今は諸外国と同様に天然、合成の別なく添加物として一本化されている。これにより、最近ではあらためて新鮮な素材として取りあげられることも多くなり、アルギン

酸の利用は再び活発化しつつある。新しい食品開発の場で、改めてその実力が試され、せめて欧米並に広範に利用されることを願っている。

西澤一俊 1992. 海藻の化学とその応用。富士経済付属阿部研究所編研究報告 No.55(第1回トロンハイム集会講演要旨 1991. I)

参考文献

(101-0047 東京都千代田区内神田 2-15-4)