

秋季藻類シンポジウム (2002.12. 06)  
「新しい海藻由来の製品の科学的検討」要旨

笠原文善・宮島千尋：アルギンの医薬・工業用途への利用

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高分子多糖類である。含有量は乾燥藻体の30～60%を占め、褐藻類の主成分とも言える機能性物質である。19世紀に英国で発見され、20世紀初頭に工業的生産方法が確立して以来、製造技術や応用技術に関する研究が各国で続けられてきた。

アルギン酸の持つユニークな特性と高い機能性は、世界中で多くのアイデアを生み出し、様々な分野で応用されている。今日、アルギン酸は食品用途のみならず、医薬品、化粧品、繊維染色、水産、畜産、農業、鉄鋼、建築、製紙、排水処理など、およそ人の生活に関係するあらゆる場面で欠かせない物質となっている。ただ残念なことに、その存在はあまり知られておらず、特に日本国内での利用は低調である。

本報告ではアルギン酸の特徴や安全性について解説し、その特性を利用した実際の応用例をいくつか紹介する(図1)。なお、以下単に「アルギン」と記述するものは、アルギン酸、アルギン酸塩、アルギン酸エステルを含めたアルギン酸関連製品一般の総称とご理解いただきたい。

アルギン酸の構造と特徴

アルギン酸は、マンヌロン酸(M)とグルロン酸(G)という2種類のウロン酸が直鎖状に重合したポリマーである。ウロン酸は各々の構造中にイオン交換能の高いカルボキシル基を持ち、このカルボキシル基が種々のイオンと結びつくことによって、アルギン酸の基本的な性質が大きく変化する。また、ウロン酸の重合度の大小や、MとGの量比(M/G比)およびその配列も、アルギン酸の物性に大きな影響を及ぼす。

アルギン酸は水に不溶であるが、Naなどの一価金属とイオン交換することで、水溶性の塩をつくる。アルギン酸塩の水溶液は、他の天然ガム質に比べ極めてなめらかな流動性を示す。

アルギン酸塩の水溶液にCaなどの多価金属イオンを加えると、瞬時に不溶性の塩をつくり、ゲルとなる。寒天やカラギーナンなど、加熱・冷却によってゲル化する多糖類と異なり、アルギン酸のゲル化は冷水中でも進行し、また得られたゲルは加熱・冷却しても溶解しないという特徴を持つ。

例えば食品分野では、寒天、カラギーナンなど加熱溶解型のゲル化剤を用いると、いったんゲル化させた食品が殺菌や調理の際の熱によって崩れてしまうことがあるが、アルギン



図1 アルギンの利用分野

の耐熱性ゲルを導入することで、熱によるゲル化物の溶解を抑えることができる。

また、アルギン酸にプロピレングリコール基を付加する事により、アルギン酸エステルを得ることができる。アルギン酸エステルはカルボキシル基がプロピレングリコールでマスクされたかたちになっているため、Caイオンとの反応性が低く、また酸性でも不溶化しない。したがって、通常のアルギン酸塩が利用できないような条件（酸性あるいは高Ca濃度溶液など）でも増粘、安定効果を発揮することができることから、食品を中心に独自の応用分野が確立している。

### アルギン酸の安全性

天然海藻から抽出されたアルギン酸とその塩類、および誘導体は、世界の食品市場で安全な添加物として認められており、使用実績も数多く、歴史も古い。アメリカFDAでは、GRAS物質（一般に安全であると認められている物質）にリストアップされ、またFAO/WHOによる安全性評価も終了している。ADI（一日許容摂取量）はアルギン酸とその塩類が0～25mg/kg（体重）、アルギン酸エステルが0～25mg/kg（体重）となっていて、この数字は添加物の中でも安全性が高い部類に属することを意味している。

食品としての安全性もさることながら、環境に対する影響がすくないことも、アルギンの重要な特性である。天然物であるアルギンは微生物による分解が早いため、他の合成高分子に較べて排水処理が容易である。また土壤中での生分解性にも優れていることから、アルギンを凝集剤として回収した汚泥は安心して農地還元することができる。

すでに繊維加工のような大量の糊料を利用する工業分野では、環境への配慮から従来の合成糊料を見直して、アルギン酸へ移行する動きも始まっている。

### アルギン酸の利用

アルギン酸は、他の天然高分子多糖類に比べて工業用途への応用範囲が広いという特徴がある。実際に、世界のアルギン酸市場のおよそ半分は繊維加工用の糊剤として利用されるものであり、その他の用途も含めると、市場全体の約8割が食品以外の用途と見積もられる。

本稿では、食品以外のアルギンの応用について、実例を挙げながら解説してみたい。

#### (1) 医薬品

医薬・医療用途へのアルギンの利用は比較的歴史が古く、広く一般に普及している用途も多い。その代表格は歯科印象剤であろう。

歯科治療の際に歯形をとった経験のある方は多いと思われるが、その時に使われる型取り剤を歯科印象剤という。印象剤にはシリコンのようなエラストマー系のもので、寒天やアルギンのようなヒドロコロイド系のものであり、現在一般に最も広く利用されているのはアルギンを基材としたアルジネート印象剤である。

印象剤に配合されるのはアルギン酸ナトリウム、アルギン

酸カリウムなどの水溶性アルギン酸塩で、アルギンをゲル化させるためのカルシウム塩と、カルシウムとの反応速度をコントロールする重合リン酸塩などが添加されている。

歯科臨床において、用時この印象剤に水を加えて混練すると、まずアルギン酸塩が水に溶け、次いでカルシウム塩とアルギンが反応してゲル化が始まる。ゲル化が終了する前、印象剤がペースト状の時に任意の歯へ被せ、ゲル化が終了するまで静置しておく、印象剤が歯のかたちを正確に写し取って硬化し、これを取り外すと凹型となる。そしてこの中へ石膏を流し込めば、歯の模型が出来上がるというものである。

本来、アルギン酸塩の水溶液とカルシウムの反応は瞬時に行われるが、重合リン酸塩を配合することでカルシウムイオンを一時的にキレートし、ゲル化するまでの時間を任意にコントロールすることができる。硬化までの時間は商品によって異なるが、水を加えてから数分で反応が終了するように設計されているのが一般的である。

歯科印象剤は歯の形を正確に再現することが目的であり、硬化後にも寸法が変化することなく、また歯形になる石膏に肌荒れをおこさせないものが理想的である。その意味ではシリコンなど、いわゆるエラストマー系の印象剤が優れているが、実際には親水性のアルジネート印象剤の方が組織に馴染みやすく、歯肉溝内のような細部の印象を取る場合に失敗がないこと、また硬化時間が短くて使いやすいこと、価格が安価なことなど利点が多く、したがってアルジネート印象剤の利用される頻度は非常に高い。

アルギン酸は、錠剤の崩壊剤としても古くから利用されている。錠剤は、服用後適切な場所で溶け、薬効成分が吸収されなくてはならないが、硬く打錠された丸薬はそのままではなかなか溶け出さず、体内で有効に利用されないおそれがある。そこで、目的の場所で錠剤を崩壊させ、薬効成分の溶出を容易にするために、崩壊剤という成分が配合される。

デンプンなどを崩壊剤に用いると、胃中で吸水して錠剤を崩壊させることができるが、腸溶性の錠剤を設計するには適さない。アルギン酸の場合、酸性で溶解せずアルカリ性で膨潤する性質を持つために、これを崩壊剤として用いると、酸性の胃では膨潤せずに、アルカリ性の腸管で錠剤を崩壊させる効果がある。

さらに、国内では消化性潰瘍や逆流性食道炎の治療剤として、アルギン酸ナトリウム水溶液を主成分とする液剤が広く用いられている。アルギン酸ナトリウム水溶液を服用すると、胃酸で不溶化して柔らかいゲル状になり、また血液の鉄分でもゲル化する。つまり服用したアルギン酸ナトリウム水溶液によって潰瘍粘膜面が被覆保護されることとなり、その結果胃液による攻撃が和らげられ、疼痛が緩和されることになる。また消化管手術後の創面に対しては、これを被覆して止血・保護し、治癒を促進する働きがある。ほかにも、逆流性食道炎の自覚症状を改善するなど、効果の高い医薬品である。

このような優れた効果に加え、アルギンを医薬品として用いる上で最も特筆すべき特長は、その安全性である。天然の

海藻から抽出した成分であるアルギン酸ナトリウムには副作用がほとんどなく、この製剤には長期投与が認められている。

このように、アルギンの安全性、生体親和性についてはかなり以前から注目され、医薬・医療用途への応用の道が探られてきたが、近年このアルギンを繊維状に加工し、ガーゼの代わりに傷口を保護する、いわゆる創傷被覆材としての利用が盛んである。

熱傷、裂傷、潰瘍などで損傷した皮膚表面の治療には、適度な湿潤状態を維持しながら治療させることが効果的で、治療時間を短縮し、傷跡もきれいに治すことができるとされている。創面を保護し、湿潤状態を維持するために様々な被覆剤が開発されているが、一般のガーゼのような生体親和性のない素材で被覆した場合、単純に創面へ貼りつくため、これを交換するときにはせつかく再生を始めた肉芽や皮膚などの新生組織がガーゼとともに引き剥がされことになる。その結果強い痛みを伴うだけでなく、治療に時間がかかり、治療後の傷跡もきれいにならない。

そこでこうしたガーゼの代わりに、アルギン酸カルシウムを繊維状に加工し、不織布に成型して用いる創傷被覆材が開発され、商品化されている。アルギン酸カルシウムの繊維を創傷面に貼付すると、滲出液中のナトリウムとイオン交換しながら吸水し、創傷面でゲル状に膨潤する。滲出液をゲルとして保持することで、創傷の治療に必要な湿潤環境を維持し、新生組織の成長を促進することができる。また、このゲルは組織表面で膨潤しているだけなので、交換の際に痛みはなく、またゲルになったものも生理食塩水などで簡単に洗い流すことができるため、再生した組織を損傷することもない。

## (2) 化粧品

アルギンを化粧品に応用した例で、最も有名なものは「落ちない口紅」であろう。カップやグラス、タバコなどに口紅が移らないという画期的な機能を付与することにより、「落ちない口紅」は大ヒット商品となった。多くの化粧品メーカーが色々な方法で商品開発を行い、現在ではラスティングと呼ばれる口紅の一般的な品質として定着しているが、その先駆けとなったのはアルギン酸を用いる技術であった。

アルギン酸ナトリウムとカルシウム塩を配合した口紅を唇に塗ると、呼吸や唾液などの水分によって、塗布された口紅中のアルギン酸ナトリウムが溶ける。溶けたアルギン酸ナトリウムは、同じく配合されているカルシウム塩と反応してゲル化し、口紅の表面にネットワーク構造を作って、色素の移動をブロックする。つまり、口紅を塗った唇の表面が、アルギン酸カルシウムのゲルネットワークでコーティングされた形になるのである。その結果、カップやグラスに口をつけても口紅の色素が移らず、化粧が長持ちするという効果が発揮される。

アルギンでマイクロカプセルをつくり、これを化粧品素材に応用した例もある。アルギン酸ナトリウムの水溶液をカルシウム塩の水溶液中に滴下すると、水滴状のアルギン酸ナトリウム表面が瞬時にゲル化するため、球状のゲルが出来上がる。これを応用したものが有名な人工イクラであるが、アル

ギン酸ナトリウムを霧状に噴霧し、ミクロンサイズの水滴にしてから同様にゲル化すれば、非常に細かい球状ゲルを作ることができる。

この球状ゲルを乾燥すると、多孔質のマイクロカプセルとなる。アルギン酸カルシウムは水に溶けないため、このマイクロカプセルは吸水しても膨潤しないという特長を持っており、その性質を生かして、汗や皮脂を吸収しても化粧崩れしない、あるいはベタつかないファンデーションや制汗パウダーの基材に利用されている。

## (3) 捺染用糊料

繊維加工の分野では生地を柄を染める際、捺染(プリント)という技法が使われる。これは生地の上に型を置き、その上から染料を含んだカラーペーストを刷り込んで型染めするのであるが、このカラーペーストの基材となるデンプンやガム質などを捺染糊と言う。

捺染糊に使用されるガム質には、天然、合成おりませ多々あるが、アルギン酸塩の糊はその流動性のなめらかさに加えて、染料との相性や染着後の糊落ちの良さなどから、綿、ウール、シルクなど天然繊維の捺染には欠かせない糊料として、世界中で広く利用されている。

アルギンは、高濃度に溶解してペースト状にしたものを捺染糊として利用するわけであるが、他の糊料に比べて溶液の流動性が極めてなめらかなため、染色の際に染料が生地へ浸透しやすく、色ムラやカスレのない、良好な染色結果を得ることができる。特に、高級スカーフのように繊細で鮮明なデザインの色が要求される場面では、流動性の低い糊を使うと細い線が途切れたり、染着に濃淡が生じたりする不良が発生しやすい。このとき流動性の良いアルギンの糊を用いると、細線を鮮明に印捺することができ、また面積の広い部分も色ムラなく染めることができるため、不良品の発生が抑えられる。

また、綿や麻などの天然繊維を染める時には反応性染料という特殊な染料が使われている。反応性染料は、繊維の主成分であるセルロースと化学反応して染着するという染料であるが、染色の際CMC(カルボキシメチルセルロース)のようなセルロース系の糊料、あるいはデンプンなどを用いると、生地よりも先に糊と染料が反応してしまうため、良好な染色ができなくなってしまうという問題がある。アルギンは染料と反応することがなく、したがって天然繊維における反応性染料染色には、アルギンが不可欠なのである。

さらに、染色後に残った糊は生地をごまごわさしてしまうため、洗浄によって除かなくてはならないが、冷水可溶のアルギンはデンプンなどの糊料に比べて抜群に溶けやすく、洗浄が容易である(糊落ちしやすい、という)。このような多くの利点から、アルギンは世界中の染色工場でも好まれ、広く利用されている。

## (4) 溶接棒

金属の加工で広く使われる溶接棒の加工にも、アルギンが使われている。溶接棒とは、被覆アーク溶接に使われる金属の棒のことである。溶接棒自体を電極として、母材との間に

高圧電流を流してアークを飛ばし、その熱によって棒と母材を溶解しながら接着していく技法をアーク溶接という。このとき、溶接中に空気の作用で溶接部が脆弱になるのを防ぐために、溶接棒の周囲に被覆材（フラックス）を塗布した被覆溶接棒を用いる。この溶接棒を使うと、フラックスがアーク周囲でガス状となり、溶接部を空気から遮断するため、溶接金属中に酸素や窒素が進入するのを防ぎ、溶接部を保護するように働く。

フラックスは細かい金属粉などでできており、芯線に塗布する際には水ガラス（珪酸ソーダ）を加えてペースト状に混練したものを用いる。芯線の上にフラックスを塗布した後、加熱乾燥あるいは焼結して被覆溶接棒の製品となるが、このときフラックスにひび割れや剥離などの品質不良を起こしやすい。この対策として、水ガラス中にアルギンを添加して増粘させる方法がとられている。アルギンを添加することによって、フラックスのスベリが良くなり、塗布が容易になるという。

焼結の際400度を超える高温に曝されることから、添加されたアルギンは焼失し、後には残らない。

#### (5) 養魚飼料

水産養殖では、養魚用飼料をペレット化する際のバインダーとして利用される。モイストペレットと呼ばれる、生魚と各種飼料原料を配合したタイプの魚餌を調製する際、バインダーとしてアルギンを添加しておく、魚に含まれるカルシウムや鉄分などと反応して、ペレット中にゲル構造をつくることのできる。

モイストペレットは練り餌であるから、水中でバラけて散逸しやすく、養殖魚が捕食しにくくなって摂餌効率が低下したり、あるいは残餌が漁場海底に堆積して感染症の汚染源となるなど、いくつかの問題がある。しかし、アルギンを加えたモイストペレットは水中での保形性が格段に向上するため、養殖魚に捕食される確率が高くなって歩留まりが向上するほか、残餌による汚染も軽減される。特に海水面の養殖では、投餌時に海水中のカルシウムによって表面のアルギンもゲル化するため、より高い結着効果を得ることができる。

#### (6) 製紙

アルギンやキチン・キトサンをパルプの代わりに用い、紙を作るという研究も行われている。一般の紙の原料となるパルプに比べ、アルギンやキチン・キトサンは原料コストが高いため、単にパルプの代用ということではなく、パルプには

ない機能性を持った紙としての効果を見いだす必要がある。先に解説した創傷被覆材なども、広義にはこうした機能性紙の一部に加えて良いであろう。

アルギン繊維紙の実用例としては、音響スピーカーの振動板に利用されたという実績がある。アルギン繊維紙でできた振動板は、木材パルプで作られたものに比べて、特長ある周波数特性を示すということで、大手音響メーカーで研究され、スピーカーコーンとして実用化された。

現在、製紙分野で利用されるアルギンの多くは、紙に耐油性を付与するためのコーティング剤、またはサイジング剤として使われている。アルギンは油に溶けないため、これを紙表面にコートすることで油性インク、顔料の浸透をブロックし、裏移りの防止や印刷時のしみ防止などの効果が得られる。

#### おわりに

以上、アルギン利用の一部について述べてみたが、これ以外にもアルギンは極めて幅広い分野にわたって応用されている。殊に近年、あらゆる分野で素材の安全性を求められる機会が増えたことから、既存処方に使われている合成ポリマーを天然系の高分子へ代える検討や、新規開発にあたって天然系に限定して素材を選択するような考え方が主流になりつつあり、その中でアルギン酸の機能に着目し、利用を検討する動きが活発化してきたことを実感している。

アルギンは天然の海藻からイオン交換反応のみによって抽出された極めて安全な物質である。加工食品、機能性食品、環境問題対策など、新しい開発の場で改めてその実力が試され、利用の輪が広がっていくことを願っている。

#### 参考文献

- 1)西澤一俊：富士経済付属阿部研究所編研究報告 No.55(1992)
- 2)笠原文善：別冊フードケミカル 8, p.82-91(1996)
- 3)新村壽夫：食品添加物の生化学と安全性 p.371-379(1979)
- 4)中野愛子：寒天・アルジネート連合印象法
- 5)醍醐皓二・山地学・山田千秋・松谷和夫・八木宗裕・中島祐美子：薬理と治療 10(8) p.281-289(1982)
- 6)醍醐皓二・山地学・山田千秋・松井清美・松谷和夫・中村幸広・中島祐美子・岡田昌之・宮内昂・小宮久尚・堀内善高：薬理と治療 11(2) p.81-87(1983)
- 7)佐藤昇正：ファインケミカル 24(1) p.43-51(1995)
- 8)佐藤貴哉・寺松泰英・中根俊彦：繊維と工業 52(1) p.20-26(1996)
- 9)小林良生：蛋白質核酸酵素 31(11) p.58-69(1986)

(株式会社キミカ)