

バイオマス資源の有効活用

株式会社キミカ 宮島 千尋
Chihiro MIYAJIMA

Key Words: アルギン酸、海藻、増粘多糖類、ハイドロコロイド、バイオマス

1. はじめに

海洋資源の中でも注目度の高いもののひとつに「海藻」がある。海の中で光合成を行って炭酸ガスを固定する海藻は、近年ブルーカーボン生態系の重要な担い手として脚光を浴びている（写真-1）。

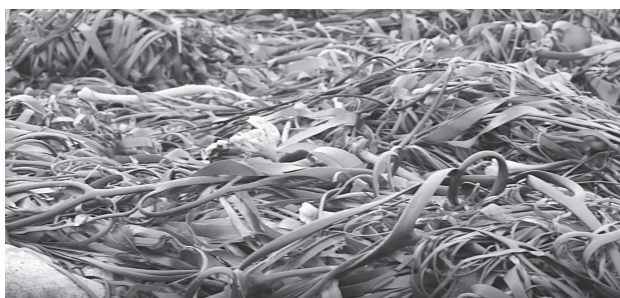


写真-1 海藻

海流や潮汐、絶えず打ち寄せる波に揉まれて生きる海藻は、陸上植物と比べて圧倒的にしなやかで、弾力性に富んだ体を持っている。まるでゴムやビニールのようにも見える海藻であるが、その体を構成している主成分は、意外にも陸上植物と同じセルロースである。

同じ成分で構成されていながら、海藻が陸上植物と異なる柔軟性と弾力性を備えているのは、海藻が体の中に蓄えている水溶性多糖類の働きによるところが大きい。

水溶性多糖類は水を吸って膨潤し、粘性を帯びるとともに、条件によってゼリー状に固まる、すなわち「ゲル化する」性質を持つ。吸水して膨らんだり、ゼリーになったりする成分を体内に充満させ、それがクッションとして働くことで、海藻は波に負けないしなやかな体を手に入れたのである。

海藻に含まれる多糖類といえば、日本人に最も

イメージしやすいのは「寒天」であろう。寒天を溶かし、冷やし固めて作る「ところてん」のプルプルした様子は、海藻の柔軟さに通じるものがある。

本稿で紹介する「アルギン酸」も、寒天と同じく海藻に含まれる水溶性多糖類である。寒天がテングサなど赤い色の海藻（紅藻類）に含まれているのに対し、アルギン酸はコンブやワカメのような、茶色い海藻（褐藻類）に含まれている多糖類である。

当社は、天然の褐藻類からアルギン酸を抽出し、精製し、高純度の粉末に加工して、さまざまな産業に供給する専門メーカーである。本稿ではアルギン酸の特徴や性質について説明するとともに、その幅広い用途について紹介する。

2. アルギン酸工業のはじまり

前述の通り、アルギン酸の原料は褐藻類である。コンブやワカメなど食卓でなじみ深い海藻もその仲間であるが、実際にアルギン酸の原料として用いられるのは、ほとんどが食用に適さない海藻である。こうした未利用の海洋資源を有効活用することが、アルギン酸工業の重要な意義の一つといえる。

日本でアルギン酸の工業生産が始まったのは、第二次世界大戦が始まる直前の1941年である。当時の房総半島沿岸には、カジメやアラメといった褐藻が、現在では想像できないほど豊富に繁茂していたという。しかしこれらの海藻は組織が固く苦味もあるため食用には向かず、当時は主に焼却して灰とし、そこからヨード（ヨウ素）や加里（カリ

ウム)を取り出す軍需物資として利用されていた。

後にアルギン酸事業を創業する笠原文雄が房総の地を訪れたのは1939年のことであった。海のない信州で育った笠原にとって、海岸に漂着した膨大な量の海藻は、非常に印象的な光景であったに違いない。さらに、その海藻が次々と焼かれて灰になっていく様子を目にしたとき、笠原は「もったいない」という思いを強く抱いたという。食用に適さないとはいえ、肉厚でみずみずしい海藻は海からの貴重な恵みである。それを単に無機成分の原料とするために燃やしてしまうだけでなく、より高度に活用する方法があるのではないかと……そう考えた笠原は、海藻の研究に独学で取り組み始めた。

文系出身の笠原にとって海藻学も高分子化学も全く未知の分野であったが、東京大学の高橋武雄教授に指導を受けながら、国内外のわずかな文献を手がかりにアルギン酸の研究に没頭した(写真-2)。



写真-2 創業者 笠原文雄

自宅の一室を研究室として実験設備を組み立て、夜も日も明けず研究を重ねた笠原は、常識にとられない創意工夫と地道な試行錯誤の末、ついにアルギン酸の工業的生産技術を確立する。そして千葉県君津郡(現在の富津市)に工場を立ち上げ、我が国で最初のアルギン酸メーカーが誕生したのである。

3. アルギン酸とは

海藻の組織を顕微鏡で観察すると、細胞と細胞の間を埋めるようにアルギン酸が存在していることがわかる(図-1)。水を含んでゲル状となったアルギン酸が細胞間でクッションのように働くこ

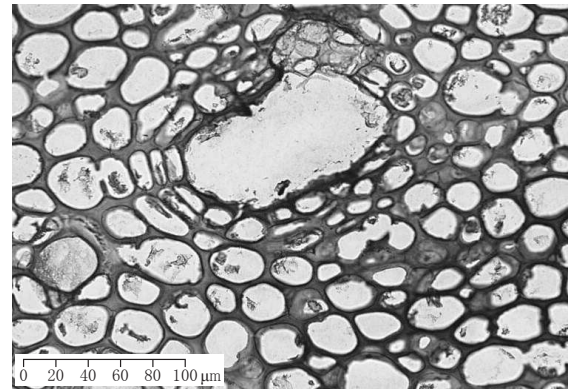


図-1 海藻組織の顕微鏡写真
(丸い細胞の周囲で着色している部分がアルギン酸)

とで、海藻の体にしなやかさや弾力性が生まれるのである。

アルギン酸は、糖分子が鎖状に連結した多糖類である。これを構成する糖はウロン酸と呼ばれる種類で、分子中にイオン交換能の高いカルボキシル基を持つことが特徴である。アルギン酸を構成するウロン酸には、D-マンヌロン酸とL-グルロン酸の二種類があり、これらが直鎖状につながって高分子を形成している。一本の分子鎖には数百から数千個のウロン酸が連なっており、分子量は数万から百数十万にも及ぶ。

各ウロン酸はカルボキシル基を一つずつ持ち、この基が水素イオンと結合した遊離酸の形が、化学的に「アルギン酸 (Alginic acid)」と呼ばれる物質である。アルギン酸はその名のとおり酸性で、水には溶けない。

しかし天然の海藻中では、このような遊離酸の形では存在せず、必ず何らかの陽イオンと結びついた中性塩として存在している。海水にはナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどさまざまなミネラルが溶けており、アルギン酸はそれらと結合して安定化しているのである。

ナトリウム (Na^+) やカリウム (K^+) など一価の陽イオンと結合した場合は、アルギン酸ナトリウムやアルギン酸カリウムといった水溶性の塩となる。一方、カルシウム (Ca^{2+}) や鉄 (Fe^{2+}) など二価以上の陽イオンと結合すると、水に溶けない塩を形成する。海藻の体内では、アルギン酸がこれらのミネラルとさまざまな形で結びつき、水溶液でも固体でもない、ゆるやかなゲル状態で細胞間隙を満たしている。

一方で、食品や医薬、医療材料などの分野では現在も活発な利用が続いており、新たな用途開発も進められている。アルギン酸が持つ増粘性やゲル化特性、さらには生体適合性の高さといった特徴が、これらの分野で改めて評価されているためである。

食品分野では、日本を含む多くの国でアルギン酸およびその塩類が食品添加物として認められている。具体的にはアルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸カルシウム、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の六品目があり、増粘剤、ゲル化剤、安定剤として、パンや麺類、冷菓、酸性乳飲料、ドレッシングなど、多くの加工食品において食感改良や品質安定の役割を担っている。

またアルギン酸は天然の食物繊維でもあり、機能性素材としての研究や商品開発も進められている。

医療分野においてもアルギン酸は重要な材料である。内服薬の原薬として利用されるほか、錠剤の崩壊剤や創傷被覆材の原料などにも用いられている。さらに近年では、体内へ直接投与できるレベルまで精製された純度の高いアルギン酸が開発され、再生医療など先端医療分野での応用が進んでいる。アルギン酸は加熱や冷却を伴わずにゲル化させることができるため、生体組織を傷つけずにゲルを形成できるという利点がある。

このように、アルギン酸はその独特の物性によって、食品から医療材料に至るまで幅広い分野で利用されている。以下では、アルギン酸の特性を活かした具体的な応用例について紹介する。

5-1 加工食品

5-1-1 パン

アルギン酸は小麦粉中のタンパク質に作用し、パンや麺類に独特の品質改良効果をもたらす。パン生地にアルギン酸エステルを加えると、生地中の保水性が高まり、混捏時の加水量を増やすことができる。その結果、焼成後のパンはソフト感が増すとともに、全体のボリュームも大きくなる(写真-3)。

一般にパン生地の加水量を増やすと、混捏時に生地がベタついて作業性が悪くなり、焼成時にも



写真-3 パンの比較
(左：アルギン酸なし、右：アルギン酸あり)

膨らみが不十分となって底だまりを起こしやすい。しかしアルギン酸エステルを添加した生地では、焼成時に内部の気泡が均一に膨張し、パン全体が良好に膨らむ。膨張率の向上によって比容積が増すだけでなく、側面のくぼみ（ケービング）も抑えられ、外観品質の高いパンに仕上がる。

さらにアルギン酸エステルはパンの組織に適度な強度を与え、復元性を高める効果もある。復元性とは、軽く圧縮されたパンが元の形に戻ろうとする性質であり、流通や販売の過程でパン同士が重なって変形するのを防ぐうえで重要な品質要素である。

この特性が最も活用されている例の一つが、コンビニエンスストアなどで販売されるサンドイッチである。小麦デンプンは冷蔵温度(0~5℃)で老化が進みやすく、パンを冷蔵保存すると食感が硬くなり、組織も崩れやすくなる。しかしサンドイッチは衛生管理のため冷蔵保存が不可欠であり、柔らかさと製パン性の両立が大きな課題となる。

アルギン酸エステルをパン生地に配合することで、生地の膨らみを保ちながら復元性の高い組織を形成することができる。その結果、冷蔵保存しても硬くなりやすく、潰れにくい、ふんわりとした食感のサンドイッチ用パンが安定して供給できるようになった。

5-1-2 麺

麺生地にアルギン酸を加えると、生地の伸展性が向上し、製麺作業が安定する。また、ゆで上げ後の麺は歯応えが良く、時間が経っても食感が劣化しにくいという特徴を示す。

即席麺のように、一度加熱加工した後に長期間保存される製品では、デンプンの老化によって食

感が低下しやすい。しかしアルギン酸を配合することで麺の構造が補強され、喫食時の麺質を良好に保つことができる。さらに、アルギン酸を加えた麺をカルシウム塩を含む湯で茹でると、麺線の表面にアルギン酸カルシウムのゲルネットワークが形成される。この薄いゲル層が麺同士の付着を防ぎ、ゆで麺のほぐれを良くする効果もある。

アルギン酸類の中でも、特にアルギン酸エステルは小麦粉製品への改良効果が高い。そうめんのような細麺はゆで上げ後に食感が劣化しやすいが、アルギン酸エステルを配合することで、手延べそうめんにも匹敵する良好な食感を長時間維持することができる。

また、コンビニエンスストアなどで販売されるチルド麺は、製造から喫食まで比較的長い流通時間を経るため、その間に食感が低下しないことが重要である。アルギン酸エステルを配合することで、冷蔵流通中も麺の食感を良好な状態に保つことができる。

近年は健康志向の高まりを背景に、高タンパク・低糖質、あるいはグルテンフリーといった特徴を持つ麺類の開発も進んでいる。しかし小麦粉以外の原料を用いた麺は、製麺性や食感の点で課題が多い。こうした新しいタイプの麺製品においても、製麺性の改善や食感の補強を目的としてアルギン酸が活用されている。

5-1-3 オニオンリング

オニオンリングは、アルギン酸のゲル化機能を応用した成形食品の代表的な例である。一般的なオニオンリングはタマネギを輪切りにしてフライにしたものであるが、タマネギの中でリング状に利用できる部分は限られており、大きさも一定しない。そのため、大量生産には歩留まりの面で課題があった。

そこで考案されたのが、タマネギを細断してからリング状に再成形する方法である。この方法であれば、原料を無駄なく利用しながら、形状やサイズの揃ったオニオンリングを効率よく製造することができる。しかしタマネギ単体では結着力が弱く、リング形状を安定して維持することが難しい。

ここでアルギン酸のゲル化機能が利用される。細断したタマネギにアルギン酸ナトリウムを加え

てリング状に成形し、その表面にカルシウム溶液を噴霧する、あるいはカルシウム溶液に浸漬すると、表面にアルギン酸カルシウムのゲル膜が形成される。この薄い皮膜が結着材として働き、加工に十分な強度を持つリングが得られる。

こうして成形されたオニオンリングは衣を付けて冷凍流通され、調理時に油で揚げて提供される。ファーストフード店などで提供されるオニオンリングの多くが、この方法によって製造されている。

アルギン酸は加熱や冷却を必要とせずゲルを形成するため、原料の風味や組織を損なわずに成形加工することができる。また形成されたゲルは耐熱性を持つため、揚げ調理時の加熱によってリング形状が崩れることもない。アルギン酸の特性を巧みに利用した食品加工技術の一例といえる。

5-1-4 成形肉

成形肉は、形状が不揃いな肉片や商品価値の低い部位を結着して形を整え、流通させる加工食品である。この加工にはアルギン酸のゲル化機能が利用される。

一般的な製法では、肉片にアルギン酸ナトリウムを添加し、カルシウム塩およびリン酸塩とともに適切な割合で混合する。これを型に詰めて静置すると、カルシウムイオンの作用によってアルギン酸がゲル化し、肉片同士が結着して任意の形状に固化することができる。

成形肉の製造には、タンパク質同士を架橋する酵素であるトランスグルタミナーゼ (TG) が用いられることも多い。しかし酵素反応は基質の影響を受けやすく、すべての素材を同じように結着できるとは限らない。

アルギン酸の場合、肉片の間に形成されたゲルが結着材として働き、いわばセメントのような役割を果たす。タンパク質そのものを反応させるわけではないため、畜肉だけでなく魚肉や野菜など、異なる素材同士でも同様に接着することができる。

この特性を利用すれば、肉と野菜を組み合わせた成形食品の製造も可能である。また大豆タンパクなどの植物由来原料を結着させれば、いわゆるプラントベースミートのような食品にも応用することができる。

5-1-5 ビール

ビールにおける泡は、香味の印象や飲用時の満足感を左右し、製品の嗜好性や商品価値にも大きく関わる重要な要素である。しかし醸造条件によっては泡持ちが十分でない場合があり、いったん泡立っても短時間で消えてしまうこともある。また、グラス内面の汚れや食品由来の油脂なども泡を消失させる原因となる。

ビールの泡は主としてホップ由来のタンパク質によって形成されるが、アルギン酸エステルはこの起泡タンパク質に作用して気泡膜を強化する働きを持つ。その結果、きめ細かく安定した泡を形成し、泡保持性を向上させることができる。

ビールへの添加量は数十 ppm 程度とごく微量であるが、その泡保持効果は高く評価されており、ヨーロッパ、南米、オーストラリアなど世界各国の醸造メーカーで長年利用されてきた。

なお、日本では酒税法の規定によりビールへの使用は認められていないが、発泡酒やリキュール類、あるいは清涼飲料水などでは泡保持の目的で利用されている例がある。

5-2 医薬品、医療機器

5-2-1 内服薬

消化性潰瘍の治療に用いられる内服薬の中には、アルギン酸の性質を利用したものがある。これはアルギン酸の水溶液を主成分とする製剤で、服用すると胃酸によって不溶化しながら胃壁に付着する。

胃の内面に傷がある場合、アルギン酸は血液中のカルシウムや鉄などの金属イオンと反応してゲル化し、出血部位を覆うように保護膜を形成する。その結果、胃酸が直接患部に作用するのを防ぎ、痛みや炎症を和らげる働きをする。胃の手術後などにも有用であり、副作用が少ないことから、患者への負担の小さいマイルドな内服薬として長年利用されてきた。

海外ではさらに、アルギン酸に制酸剤や発泡剤を組み合わせた製剤も広く普及している。服用すると胃内で炭酸ガスが発生し、アルギン酸のゲルが泡を含んだ浮遊層（いわゆる“ラフト”）を形成する。この層が胃内容物の上部に浮かんで胃の入

口を覆うため、胃酸の逆流が抑えられ、胸焼けや胃もたれなどの症状を緩和することができる。

5-2-2 崩壊剤

硬く打錠した錠剤を消化管内で適度に崩壊させ、薬効成分の放出を助ける補助剤を「崩壊剤」と呼ぶ。一般的な崩壊剤にはデンプンなどの粉末が使われ、服用後に胃の中で水分を吸って膨潤することで、錠剤を崩壊させる。

アルギン酸を崩壊材として錠剤に配合した場合、酸性の胃中ではアルギン酸が膨潤せず、pHの高い消化管へ進んで初めて膨潤し、錠剤を崩壊させる働きをする。薬効成分の放出時期を遅らせるような錠剤を設計する際に利用されている。

5-2-3 歯科印象剤

歯科治療の際、歯型を取るための型取り剤（歯科印象剤）の基剤としてアルギン酸塩が利用されている。歯科印象剤にはアルギン酸塩とカルシウム塩およびリン酸塩などが配合されており、使用する際に水を加えて混練するとアルギン酸とカルシウムがそれぞれイオン化して反応し、ゲル化する。反応時間はリン酸塩によって適度にコントロールされており、歯に押しつけて固定している数分の間にゲル化が終了するよう、設計されている。アルギン酸印象剤は比較的安価なことに加え、細部の印象を正確に写し取ることができるなど使い勝手が良く、失敗が少ないことから、国内外の歯科治療の現場で広く利用されている。

5-2-4 粘膜隆起剤

早期消化管がんの内視鏡治療では、病変と筋層の間の粘膜下層へ局注液（医療機器）を注射で注入し、病変が発生している粘膜を持ち上げて人工的に隆起させ、病変部を粘膜ごと切除する。この医療機器の原料としてアルギン酸が使われている。

5-2-5 再生医療

近年、再生医療の分野でもアルギン酸のユニークな特性に着目した研究開発が進んでいる。アルギン酸は、加熱や冷却を伴わずにゾルからゲルへと変化するという独特の物性を持つ。この性質により、アルギン酸溶液を任意の場所へ注入した後、体内でゲル化させたり、生きた細胞や組織を懸濁した状態でゲル化させたりすることが可能となる。こうした特性は、組織再生の足場材料（スキャ

フォールド)や3Dバイオプリンティングの基材として利用されている。

再生医療に用いられるバイオマテリアルとしては、コラーゲンやヒアルロン酸などがよく知られている。しかしこれらの多くは動物由来であり、体内に導入した際に何らかの生体反応を引き起こす可能性がある。一方、海藻由来のアルギン酸は細胞や組織に対する反応が極めて小さいことが知られており、生体内に導入された後はゆるやかに分解されて最終的に消失する。

このように、生体に対してほとんど影響を与えないという特性は、再生させたい細胞の増殖や分化を妨げない「足場材料」として大きな利点となる。アルギン酸は現在、再生医療分野における有望なバイオマテリアルの一つとして、実用化に向けた研究開発が進められている。

5-3 工業分野

5-3-1 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粘性のカラーペーストを刷り込んで型染めするものであるが、このカラーペーストの基材となるデンプンなどのガム質を捺染糊と言う。

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滑らかさに加えて、染料との相性や染着後の糊落ちの良さなどから、綿、レーヨン、ウール、シルクなどの捺染には欠かせないものとして世界中で汎用されている。また、捺染糊は染色後に生地から洗い落とされ、排水処理に回るが、天然多糖類であるアルギン酸塩は生分解性が高く、化学修飾された糊料に比べて活性汚泥による処理が容易である。

5-3-2 サイジング剤

アルギン酸は、製紙工業で表面処理(サイジング:にじみ止め)用の糊料として利用される。アルギン酸塩が油脂に溶解しないという性質を活かし、アルギン酸塩の水溶液を紙の表面に塗布することで、インクのにじみや浸透を防止することができる。またノンカーボン式の複写紙を加工する際、インクの移行を防ぐコーティング剤としても使われている。

6. おわりに

アルギン酸は海藻という再生可能な海洋資源から得られる天然高分子であり、その増粘性やゲル化といった独特の性質によって、食品、医薬、工業など多様な分野で利用されている。

ブルーカーボン生態系への関心が高まる現在、海藻の利活用はますます重要なテーマとなっている。海藻を単に食用とするだけでは利用量に限界があるが、アルギン酸のように産業素材として活用することで、大量の海洋バイオマスを有効に利用することができる。

今後もアルギン酸工業は、海洋資源の持続的利用を支える重要な産業として発展していくことが期待される。



みやじま ちひろ
宮島 千尋
(株)キミカ
取締役専務執行役員 千葉事業所長

〒293-0001 千葉県富津市大堀1029
TEL: 0439-87-1131
E-mail: miyajima-c@kimica.jp