

水熱反応を用いた藻類からのアルギン酸の回収

日大生産工(P.D.) 中川 一人 日大生産工 星野 和義
日大生産工 神野 英毅

1. 緒言

近年、地球温暖化対策およびカーボンニュートラルの観点から、バイオマス燃料利用の促進が国内外で進められている。特に、我が国で豊富に存在し生産可能な藻類は、資源および食糧との競合が避けられ、成長速度が早く、また、大量のCO₂を吸収するため^①、有望なバイオマス資源および大気中のCO₂削減が期待されている。また、藻類の一種であるホンダワラなど物質濃縮能力を利用したレアメタルの回収も検討されている。

藻類の主成分であるアルギン酸は、β-D-マンヌロン酸(M)およびマンヌロン酸のC-5エピマーであるα-L-グルロン酸(G)の2種のブロックが結合した直線状のポリマーであり、食品や医療の分野での利用が拡大している。アルギン酸の粘性、溶解度などの物性値は、分子量およびマンヌロン酸とグルロン酸の比率に依存する。通常、藻類より抽出したアルギン酸は粘性が高く溶解度が低いため、工業的な利用には任意の分子量に低分子化する必要がある。現在、アルギン酸の低分子化には酵素分解法が検討されている。酵素分解法は分子量の選択性は高いが反応時間が長く、コストの面でも利用が困難である。また、超臨界・亜臨界水マイクロリアクションを用いたアルギン酸ナントリウムの選択性的分解も研究されている。そこで本研究では藻類より連続的かつ効率的に任意の分子量のアルギン酸を得ることを目的とし、超臨界水および亜臨界水反応を用いたアルギン酸の低分子化を検討した。

2. 実験方法

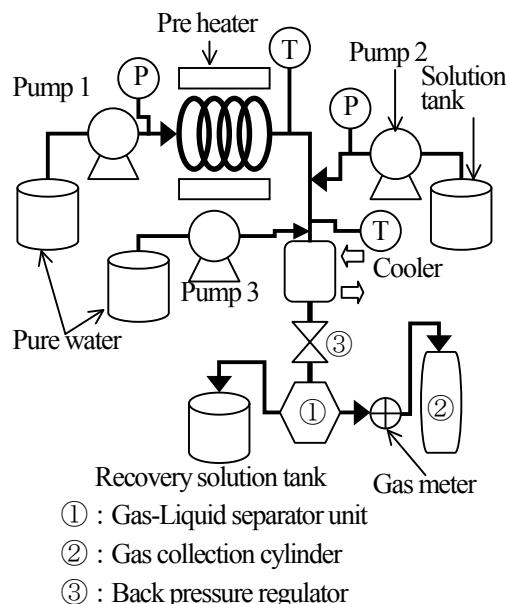
2. 1 実験材料

実験材料には千葉県南房総市千倉町沿岸で採取したアオサを用いた。アオサを洗浄した後、乾燥炉を用いて383Kで2h乾燥させ、ミルにより粉碎し、この粉末を純水に1.0wt%で混合した混合液を試験に用いた。

2. 2 流通式試験

Fig.1に亜臨界・超臨界水反応装置に示す。また、Table1に試験条件を示す。反応部は内径φ1.0mm、

長さ1.5~60mmとし反応時間を変化させた。混合液は高圧ポンプにより5.0g/minで送液し、混合部で予備加熱した純水(20.0g/min)と混合して急速昇温後、反応を開始させた。反応液は送液した冷却水(20.0g/min)と混合させ急速冷却した。試験圧力は背圧弁により調整した。反応液は大気圧まで減圧し、気液分離層により、気液分離した後ガスマータによりガス生成量を測定した。また、生成ガスは赤外線ガス分析装置により分析を行った。水溶液相は液クロマトグラフィーにより有機酸の測定を行い、ゲルfiltrationクロマトグラフィーにより重量平均分子量(Mw)の測定を行った。また、比較としてアルギン酸ナトリウム(平均分子量:60,000)を用いて同様の試験も行った。



T : Thermo couples P : Pressure gauge
Fig.1 Schematic diagram of flow-through experimental apparatuses.

Table 1 Condition for corrosion test.

| | |
|----------------|----------|
| Temperature(K) | 453~773 |
| Pressure(MPa) | 40 |
| Time | 20ms~30s |

3. 実験結果および考察

3. 1 アルギン酸の低分子化に及ぼす反応温度の影響

Table2 に各試験温度での反応生成物の重量平均分子量を示す。なお、反応時間 20ms とした。また、比較としてアルギン酸ナトリウムを用いた結果を **Table3** に示す。

混合液を用いた場合、反応後はガス、水溶液および不溶物の 3 種となったのに対し、アルギン酸ナトリウムを用いた場合は水溶液のみであった。混合液、アルギン酸ナトリウムともにいずれの反応温度でも原材料に比べて低分子化が認められ、反応温度が高温になるにつれて重量平均分子量が小さくなる傾向が認められた。特に超臨界領域である 653K 以上の温度範囲では重量平均分子量は 1000 以下となった。混合液とアルギン酸ナトリウムの重量平均分子量を比較すると、アルギン酸ナトリウムの方が分子量は小さくなつた。また、いずれの反応温度でも混合液に比べ生成反応物の分子量にバラツキが少なく、反応温度 673K ではアルギン酸ナトリウムの平均分子量は約 625、分子量は 450~1200 となつたが、混合液では平均分子量は約 650、分子量は 220~28000 であった。また、混合液を用いた場合、反応温度が高いほどバラツキが多くなる傾向が認められた。

混合液を用いた場合、457K 以上ではガスが生成し、反応温度の上昇に伴い生成量が増加したが、アルギン酸ナトリウムを用いた場合はいずれの反応温度でもガス生成は認められなかつた。また、生成したガスの分析を行つた結果、いずれの条件でも CO および CO₂ であった。また、水溶可したアルギン酸の重量測定を行つた結果、いずれの試験条件においても

Table 2 Molecular weight of alginic acid.

| Temp.(K) | Mw | Molecular mass |
|----------|-------|----------------|
| 453 | 22000 | 12000~38000 |
| 473 | 18000 | 9000~35000 |
| 523 | 13500 | 6100~31000 |
| 573 | 6600 | 2200~26000 |
| 623 | 4800 | 2600~20000 |
| 673 | 650 | 220~28000 |
| 723 | 580 | 110~32000 |

Table 3 Molecular weight of sodium alginate.

| Temp.(K) | Mw | Molecular mass |
|----------|-------|----------------|
| 473 | 16000 | 7000~21000 |
| 523 | 11400 | 5500~13500 |
| 623 | 3200 | 2000~4800 |
| 673 | 625 | 450~1200 |
| 723 | 610 | 510~950 |

て投入量の約 10% であった。残留物の分析を行つた結果、473K 以下の範囲ではいずれの反応時間でも未反応のアルギン酸が認められ、423K 以上では炭化物が認められた。

3. 2 アルギン酸の低分子化に及ぼす反応時間の影響

Table4 に反応時間を 20ms~30s とした場合の反応生成物の各試験温度での重量平均分子量を示す。反応時間を 1s まで長くすることにより試験温度 673K では平均分子量は約 610 と 20ms に比べ若干小さくなる傾向が認められ、分子量のバラツキも約 200~4800 と少なくすることができた。しかし、水溶可したアルギン酸の重量測定を行つた結果、**Fig.2** に示すように反応温度が高いほど増加する傾向が認められたが 673K でも投入量の 20% 程度であり、623K 以上では反応時間 5s 以上になると水溶可したアルギン酸は減少する傾向が認められた。また、673K 以上ではガス生成が認められ、反応時間が長くなるにつれてガス生成量は増加した。これらのことから、反応時間を長くすると水溶可したアルギン酸の水熱反応が進むため CO および CO₂ まで分解するため、低分子化したアルギン酸の回収量が低下したと考えられる。

Table 4 Effect of testing time on the molecular weight of alginic acid of algae in subcritical water and supercritical water.

| Temp.(K) | Time(s) | Mw | Molecular mass |
|----------|---------|------|----------------|
| 623 | 0.02 | 4800 | 2600~20000 |
| 623 | 1 | 3800 | 1800~16000 |
| 623 | 30 | 1600 | 200~9500 |
| 673 | 0.02 | 650 | 220~28000 |
| 673 | 1 | 610 | 200~4800 |
| 673 | 30 | 280 | 160~2200 |

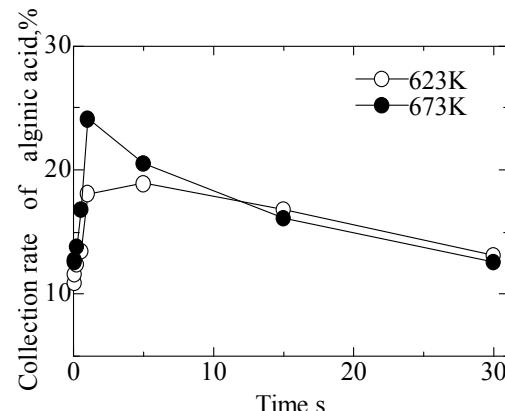


Fig.2 Effect of testing time on collection rate of alginic acid of algae in sub-supercritical water reaction.