

紅藻キリンサイからカラギナンと液肥

大野 正夫(高知大学)

カラギナンの利用の歴史

カラギナンは、英語carrageenanであり、カラギーナンあるいはカラギナンと日本語で言われている。カラギナンに統一することを勧める。組成は、紅藻のテングサ類やオゴノリ類から抽出される寒天(主成分はアガロース)に似ているが、硫酸を多く含む点で異なる。この成分は紅藻ツノマタ類に多く含まれており、アイルランド、アイスランド、ノルウェイなどの北欧では、古くから煮汁に牛乳や果汁を入れてプリン状にして食していた。また、冬には野菜が充分でない時代には、春から夏に採取して保存し煮汁料理として食していた。そこで、英語でツノマタ類をirish mossと呼ぶ。アイルランドではcarrageen mossと呼び、抽出液を1844年にcarragininと命名された。

ヨーロッパ各地とカナダや米国でのプリンの需要が増してゆき、さらに世界各地にゼリー状食品が広まっていた。アジアでは、マレー半島から中国、朝鮮、日本ではテングサやオゴノリの煮汁を濾した液をゲル化したトコロテンや煮汁に牛乳や果汁を入れたゼリー状食品が長い歴史のあるデザートとなっている。海藻煮汁を利用した東西の似た食文化である。南米のインディオも粘性のある海藻(ノリ、Kelp)を煮込む料理がある。日本ではイギス類の煮汁を固めて、イギス豆腐、海藻豆腐など、いろいろな地方で呼び名は違うが古くか食されていた。

カラギナンの製造の歴史と生産量の推移

カラギナンの工業的な製造は米国で始まり、1937年に大規模な工場生産になった。第二次世界大戦前より、日本から寒天の輸入が途絶えたために、国策として寒天の代わりにカラギナンの用途が広まった。用途は、ほぼ寒天の利用分野であった。戦後もカラギナン生産は続き1980年代まで世界最大のカラギナン生産量を誇っていたマリンコロイド社の基礎は、戦争中に築かれた。1950年代に入りデンマークのコペンハーゲンにあるゲニウ社などが製造を始めた。日本でも、同時代からカラギナン工場が設立されたが、原藻の輸入などの不利があり、大きく発展しなかった。フィリピンでは、原藻生産国であるので、カラギナン会社が設立された。

1970年代以後になると果汁プリンやソフトアイスクリームなどの需要が世界的な規模になり、カラギナン

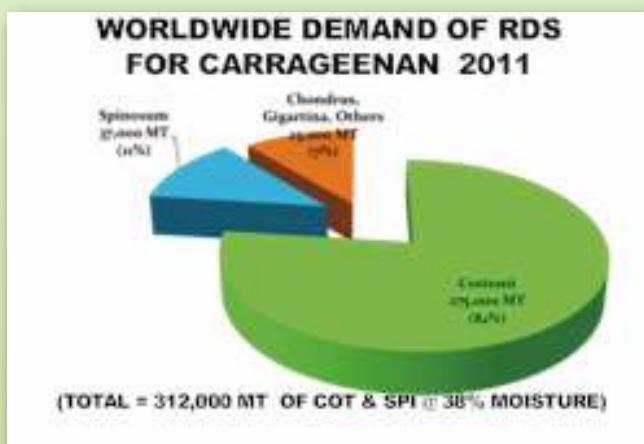


図1. カラギナン生産比率
FAO ワークショップ、フィリピン、セブ資料
(2013)

の原料を、天然産ツノマタに頼る生産には限界があり、ハワイ大学のMaxwell Dotty教授が、同じ成分を持つ熱帯性の紅藻キリンサイに注目した。当時ハワイ大学に留学していたフィリピン大学のGavino Trono教授と、フィリピンのセブ島の海域で、カラギナンを含むキリンサイの養殖試験を行い、成長が速く、カラギナンの原料として最適であることがわかった。その時に、粘度の違いから原藻の種類として、固い固体のコットニ型(*Eucheuma cottoni*)と柔らかい固体のスピノームス型(*Eucheuma spinosum*)があることがわかった。

そこで、仲買人は、原藻をコットニとスピノームスと分けて売買をした。

後に化学的研究が進み、コットニ型は、 κ 型カラギナンを含むので、*Kappaphycus alvarezii*、スピノームス、 ι 型カラギナンを含むので、*Eucheuma denticuratum*と学名の変更となつたが、キリンサイ業界の間では、原藻を

コットニとスピノースムの名前で取引されている。現在はコットニーの生産が約8割、スピノスムの生産が1割、*Chondrus*(ツノマタの仲間)が1割とされている。カラギナンの原藻として、他の*Kappaphycus*属の種も採取されているが、コットニのグループに入れて売買されている。ツノマタ類は、 ι 型カラギナンに近い物性であるが少し異なるとされ λ 型カラギナンを含む。スギノリ類は λ 型カラギナンであるが用途は限られている。チリなどからの天然産の原藻を使って生産されている。熱帶性キリンサイ養殖の方法は簡易であり、フィリピンやインドネシアの貧困な漁民に大きな収入源となった。

カラギナン原藻の生産量が増大したために、カラギナンの生産量も急増し、それとともに、プリン、ゼリーなどの用途から、ペッドフード、固体飼料、練り歯磨粉、化粧品やハム、ソーセージの練り製品など多方面に拡大した。カラギナンの生産量は1982年に1万トンであったが、1993年には、2万トンと倍増した。原藻は乾燥重量で約6万トンとされた。原藻の生産量から20万トン程度のカラギナンが生産されていると推測された。カラギナンの製造法は、寒天やアルギン酸と似ており、用途も類似しているので、原藻が価格次第で、寒天やアルギン酸の用途に食い込むことが可能である。

世界の養殖キリンサイの生産量

キリンサイの生産は、1980年代にフィリピンからインドネシアに拡大してゆき、年々生産量が増大していった。2013年のフィリピンで開催されたFAOワークショップでは、世界のキリンサイの生産量は乾燥重量で120万トンであり、60万トンはフィリピン、30万トンがインドネシア、他にマレーシア、ベトナム、カンボジア、中国と報告された。その後、インドやアフリカのタンザニア、ケニア、マダガスカルで養殖が行われていた。

現在はブラジル、中南米、南太平洋の島でも養殖が行われるようになった。しかし、地球温暖化で、主要生産国のフィリピンで、高温障害や病気の発生で、生産量が減少していった。

一方、インドネシアは順調に生産量を伸ばしてゆき、キリンサイの主産地となっている。インドネシアは、台風など自然災害被害が少なく、さらに新しいキリンサイ養殖場の拡大の機運がある。

2020年の世界の海藻生産量のFAO統計を表1に示す。数値は、生重量として表示していると推察されるが定かではない。中国の海藻生産量が世界総生産の約60%を占めている。多くはコンブとオゴノリの生産量である、日本の海藻生産量が少ない。フィリピンの生産量は養殖キリンサイであり、2000年代は世界の総生産の60%以上で首位であったが、現在は温暖化で、病気と藻食魚の被害で、最盛年度の40%まで生産量が落ちた。インドネシアではオゴノリ養殖も行っているが、多くはキリンサイの生産量を示す。

キリンサイ養殖は、フィリピン、インドネシアが主生産国時代から、近年、多くの国で行われるようになったが、カラギナンの原料として不足しており量産が求められている。

コンブ類はアルギン酸の原料になっている。ヨーロッパ、米国で生産される海藻もコンブでありアルギン酸の原料である。北朝鮮、チリ、モロッコは、オゴノリやテングサの原藻と思われる。他の諸国は、主にキリンサイの生産と推察される。

インドネシアが20年間くらいで急激な生産の増大があったのは、フィリピンの生産量が減少し、インドネシア政府は国策として、キリンサイ養殖を推進した。しかし寒天やアルギン酸の原藻も温暖化で、需要に供給が満たされていないと言われている。



図2. フィリピン、セブ島海域のキリンサイ養殖

このような情勢のなかで、今までキリンサイを行ってこなかった中南米諸国が、キリンサイ養殖開発の機運が高まっている。キリンサイの販売価格は2000年代にくらべると2倍以上の高値になっている。しかもまだ、カラギナン生産工場への供給に原藻の需要は満たされていないという情報がある。

2020年の世界の海藻生産量

FAO統計:トン単位

国名	生産量	国名	生産量	国名	生産量
中国	20,862,933	ソロモン諸島	5,500	フランス	350
インドネシア	9,618,420	インド	5,300	ノルウェー	336
韓国	1,761,473	ペネズエラ	4,501	米国	300
フィリピン	1,468,653	パプアニューギニア	4,300	モロッコ	190
北朝鮮	603,000	南アフリカ	3,715	フィジー	159
日本	396,800	台湾	1,690	トンガ	105
マレーシア	182,061	タンザニア	1,410	フェロー諸島	105
ザンジバル	89,671	カンボジア	1,000	ギリシャ	92
ロシア	20,832	ケニア	850	チュニジア	90
チリ	19,590	ブラジル	750	セントルシア	82
ベトナム	13,864	東ティモール	700	他合計16ヶ国	247
マダガスカル	8,085	スリランカ	422	世界生産量	35,077,578

カタギナンの特性

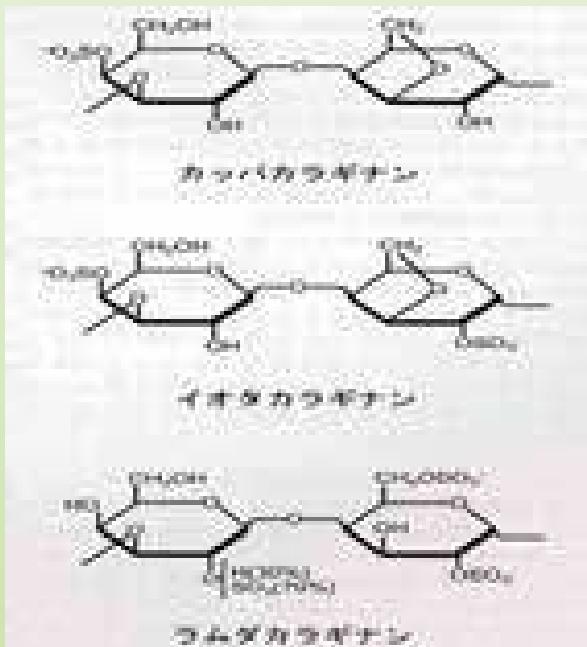


図3 主要なカラギナン
の分子構造

カラギナンは、紅藻のキリンサイ類、ツノマタ類やスギノリ類などの乾燥した原藻から20~25%の歩留まりで抽出された粘性の高い酸性多糖類である。均一な分子でなく化学構造は、図3に示すように硫酸基の結合位置や結合量の相違により、またガラクトースの3・6アンドロヒドロ化の程度により、さらにビンビル基の存在の有無により性状の異なる κ (カッパー)型、 ι (イト)型、 λ (ラムダ)型、 ξ (クサイ)型、 π (パイ)型などのカラギナンに分けられる。多く使われて大量に養殖されて κ 型は、ゲル化温度は低いが、一度ゲル化したものは、より高い温度にしないと再びゾルにならず室温で保存できて固い。一方、 ι 型は、 κ 型よりゲル化点、融点とも高いがヒステリス(碎ける)現象の幅が狭くてゲル化強度も低く柔らかい。需要が多く他養殖されているのは、 κ 型カラギナンと ι 型カラギナンである。

λ 型カラギナンは天然産ツノマタ類から生産されている。 ξ 型と π 型カラギナンは利用されていない。カラギナンはいわゆる錯状多糖類、亀形分子構造であり、弾力のある高分子構造で二重らせん構造をしておりお互いに絡み合っている。一見、遺伝子構造のようにバネのような物性である。からみ合うとゲル状になり、ゆるみが出るとゾル状になる。温度条件によってゾルとゲルの反復をする。

この物性のために水羊羹には κ 型カラギナンを用いて室温で保存し、 ι 型カラギナンは、冷蔵ゼリーに利用されるが、近年は、 κ 型カラギナンと ι 型カラギナン粉末をブレンドして、製造業者の粘度やその他の性状の要望に合わせたカラギナン粉末が配布されている。

キリンサイ粉末から精製カラギナン

- 1) **キリンサイ粉末**: キリンサイ葉体を、淡水を入れた大型タンクに、2時間程度浸した後に、きれいに洗浄した生渴きの柔らかい状態で、チップ状に裁断し、さらに乾燥させて微粉末した製品がキリンサイ粉末として市場に出ている。キリンサイ粉末は、麺類やパンに入れるとしっとり感があり、この状態が長持ちする。酵素や酵母の発酵も促進し、シロップなどに添加されている。キリンサイ粉末は天然物であるので、自然食品志向の需要を満たして、徐々に需要が伸びている。今後、ダイエット製品への利用が期待される。
- 2) **クルードカラギナン**: カラギナンの需要が、1980年代に入って、急速に伸びた理由は、アルカリ処理カラギナン粉末の需要分野が開けたことにある。一般にクルードカラギナンと呼ばれている。キリンサイの葉体をアルカリ水の入れたタンクで、2時間し浸すアルカリ処理をした後に、淡水で2時間ほど洗浄し裁断して生乾燥した状態で裁断し、さらに微粉末にする。クルードカラギナンは、犬や猫などの餌料(ペットフード)の固形剤に使われて需要が伸びた。その後、家畜や魚介類の配合餌料の固形剤として需要が伸びた。今後は農場の土壌改良への利用が考えられる。
- 3) **精製カラギナン**: クルードカラギナンを、温水タンクで煮つめた後に圧縮脱水やアルコール沈殿法で、残渣を除いた透明部分を固形化して、微粉末にしたものと精製カラギナンと呼ぶ。精製カラギナンは、水ゼリーへの利用から粘質多糖類として利用分野が広がっていった。寒天とのブレンドも可能であり、さらに用途が拡大してゆくことが期待できる。

精製カラギナンの用途

一般に、カラギナンと呼ばれている粉末の粘度や性状は、原藻のキリンサイ生産地や養殖法によって異なり、また κ 型カラギナンと ι 型カラギナンの粘度も異なるので、各方面に販売するカラギナン粉末は、素粉末を混ぜ合わせてユーザーの要望に合わせたカラギナン粉末に加工する。この工程はブレンドと呼ぶ。



図4. カラギナンの利用分野. FAOワークショップ、フィリピン、セブ資料、2013)

2013年の日本の精製カラギナンの用途は、ゼリー33%、アイスクリーム・プリン26%、ハム・ソーセイジ13%、練り歯磨粉・化粧品13%、その他15%となっていた。この年にフィリピンで開催されたFAO主催のキリンサイ・カラギナン会議で示された世界のクルードカラギナンを含めたカラギナンの用途比率を図4に示す。クルードカラギナンが25%を占める。

世界のカラギナンの用途は、ゲル化剤(κ 型カラギナン、 ι 型カラギナン)として水ゼリー、乳製品、デザート、アイスクリーム、菓子ゼリー、畜肉製品。安定剤(κ 型カラギナン)として乳飲料、缶コーヒー増粘剤(λ 型カラギナン)、デザートクリーム、デザートソースであり、Water viscosityとその他は、練り歯磨きや化粧品の用途である。

欧米の利用分野は日本と少し異なり、ハム、ソーセイジ30%、水ゼリー(プリン)30%、製品30%、練り歯磨粉・化粧品10%となっており、欧米で乳製品に多く需要があった。

有機肥料、飼料の効率化、食文化の変化により、カラギナンの利用分野が、さらに広がると期待される。

食品添加物としてカラギナンの安全性

1999年の刊行物で、ラット、モルモットを用いた動物実験でカラギナン分解物が消化管に腫瘍および癌を起こすことが発表された。しかし、この報告では、用いた動物実験の使用量は、ヒトでは不可能なレベルの大量投与が行われていた。カラギナンによる発がんプロモーション作業は、ラットやモルモット類特有の腸内細菌により生ずる証拠が出てきた。

カラギナンによるこのような炎症はサルには容易に起きない。などの理由から、カラギナンによる悪影響は、げっ歯類の特殊な性質であり、ヒトでは問題ないという考えが有力となった。これに基づきFAONNHO(合同食品添加物会議、2001)は、1日許容量を特定せず、つまり毒性リスクは事実上ゼロとみてよいと決定した。

日本では食物添加物のカラギナンに関して1999年の情報にこだわっている傾向があるので、カラギナンは安全な添加物であることを明記する。

キリンサイ搾汁液のバイオシティミュラント効果

現在、輸入されている海藻液肥の原料は、主にノルウェー沿岸の*Ascophyllum nodosum*、南アフリカ一帯の*Ecklonia maxima*、チリ産の褐藻レッソニア、中国のコンブ、東南アジアからのホンダワラ類である。これら褐藻類の海藻には、食物ホルモン含有量が多く、多糖類のアルギン酸・ラミナリン・マンニット・フコイダン等や各種の植物成長促進因子群等含まれており肥料効果の要因となっている。植物成長促進因子群は、近年バイオスティムラントbio-stimulantと呼ぶようになり統括する協会も発足した。キリンサイの搾汁液も褐藻類と類似したバイオスティムラント効果が認められた。

キリンサイ液肥の製法と保存:採取されたキリンサイ葉体は、清浄な海水で洗浄して葉体に付着した泥や付着生物を取り除き細かく裁断して搾汁した。冷凍保存して搾汁すると全量の約80%以上の搾汁できた。生材料から搾汁してろ過した液は、透明は薄い黄緑色になるが、凍結した葉体を搾汁するとピンク色素のフィコエリスリンが出てきてピンクの液体になる

メロン栽培:メロン果実は、表面の網目模様が密である必要がある。キリンサイ液肥添加のメロンは、その条件を満たしていた。果皮の部分は薄く、甘み、やわらかさも十分に満たしていた。キリンサイ液肥添加メロンは、通常のメロンより大きく贈答用に配布された。



図5 キリンサ液肥と散布したメロン(肥大している)とサツマイモ(膨らみがある)

トマト:トマトは甘みが増すというのではなく、コクのある味になる。奥さんが、このトマトを購入して、認知症気味の旦那さんに食べてもらうと、「これは旨い」と言ったので、リピーターとして購入するようになった。本来のトマトの味になっているのであろう。

サツマイモ栽培:蔓の成長は著しく良く、地下茎(芋)の成長にも良い影響が出ている。甘み、旨みは掘り出した芋を乾燥完熟(掘り出して4-6ヶ月)してからの判断となるが、従来の細長いサツマイモから膨らみのあるサツマイモになった(写真)。

これらの試験は従来の肥料に、500倍に希釀したキリンサイ搾汁液を加えている。液肥に、植物植物ホルモン、塩分(ナトリウム)、カリウム、マグネシウム、その他ミネラルが加わっている。バイオスティミュラント効果とは植物活性刺激剤である。従来の肥料をさらに効果を高めるのにキリンサイ液肥が有効であろう。

海藻液肥は1990年代から北欧と南アフリカに生育している*Ascophyllum nodosum*とカジメ類*Ecklonia maxima*を絞った液を肥料液肥として使用して、農作物の生育に良好であることがわかり、世界中で使われるようになった。キリンサイ類は熱帯性紅藻で増粘多糖類のカラギナンの原料として、フィリピンやインドネシアで大量に養殖されている。熱帯地域は、密林のイメージがあるが、畑地は降雨のために栄養分の少なく、作物が良く育たない。今後キリンサイ液肥に有機肥料を添加した混合肥料が広まれば、品質のよい農作物が生産されるであろう。

参考文献

- 1)徳田 廣・大野正夫・小河久朗(1987):海藻資源養殖学.pp. 364, 緑書房,東京.
- 2)大野正夫編著(1996):21世紀の海藻資源pp. 260、緑書房,東京.
- 3)大野正夫編著(2004):有用海藻誌,pp,537, 内田老鶴園,東京.
- 4)FAO(2013):キリンサイ養殖とカラギナン工業に関するワークショップ資料.フィリピン、セブ
- 5)大野正夫(2021):海藻液肥の農業への利用—紅藻キリンサイの果実・野菜・花卉への効果
実例—バイオスティミュラント会誌 , No,4, 5-14.