カルボキシメチル化デンプンの電気泳動的な研究

(昭和 43 年 10 月 15 日 受理)

富田 繁^{*1}・寺島 一生^{*1}・吉田 靖彦^{*2}

デンプンを有機溶媒中でカルボキシメチル (CM) 化することにより、デンプン粒子を水可溶性の高分子電解質とし、その電気泳動的測定を行なった。まずデンプンおよびデンプン粕のアルカリ化および CM 化反応の度合をアルカリ量、粘度、超遠心法により検討し、最適の反応条件を求め、エタノール媒体中でエーテル化度 (DS) 0.8 前後の CM 化デンプンおよびデンプン粕を得ることができた。さらに各種デンプンの CM 化物について電気泳動を行ない、泳動図形を比較した結果、1 ピーク形 (ジャガイモデンプン)、中間形 (コメ、ムギデンプン) および 2 ピーク形 (トウモロコシデンプン) の三種に分類されることを見出した。一方、沈降図形はむしろ逆の傾向を示し、原料デンプンによる差異が泳動図形に顕著に反映されることを認めた。また CM デンプンの DS と電気泳動移動度 u との関係は、経験的に $u = a \log DS + b$ (a, b は常数) の形で表現されることを見出した。そこで泳動図形から u 分布を求め、さらに上の関係式を利用して DS 分布を求める方法を提案し、二、三の実例についてこのようにして求めた DS 分布から計算した平均 DS と実測の DS とが互によく一致することを示した。

1 緒 言

食品または非食品として各方面の用途にデンプン (St と記す) を利用する場合には、各種の St の持つ特性を活かすような用途を選ぶことはもちろんであるが、さらにそれぞれの目的に応じて St の物性に变化を与える処理が行なわれなければならない。化工 St の中で CM 化 St (CMS と記す) は、セルロースの同様な誘導体 CMC にくらべて研究も少なく、工業的生産量も少ない。しかし CMS はリン酸 St とならんで食品添加物として使用が許可されているものであり、CMS はアミラーゼにより消化される点、酸性でも沈殿し難い点など CMC よりも優れている。また CMS は St 粒全体が水溶性となるので、原料 St の特長を溶液の性質の面から研究することができ、また St の構造的な特性を研究する手段¹⁾とも考えられる。

これらの点を考慮して CMS の調製法ならびに溶液の性質について検討を加えた。

2 CMS の調 製

モノクロル酢酸による CMS の製造には水媒体法と有機溶媒媒体法とがあるが、水媒体法の場合は反応および精製が困難で得られた製品のエーテル化度 (DS と記す) も低い²⁾。有機溶媒 (エタノール、イソプロピルアルコール、アセトンなど) 法³⁾では St 粒がそのまま反応し、製品が微細な粉末として得られ、固体反応も均一に進む。この場合実際に約 20% の水の存在が必須であり、水がこれより多いと St 粒が糊化して均一に分散せず、少ないと生成物は水に不溶となる。またアルカリ化の際の水酸化ナトリウム濃度は 20% が最もよいとされている⁴⁾ので、以上の条件を基本として調製を行なった。

さらに St 粕の CM 化を検討した。粕は通常 55~60% の St を含んでおり、サツマイモの場合原料イモに対して数 % 得られ

る St の副成物であって、現在主として飼料またはアルコール製造、クエン酸カルシウムの製造などに利用されている。しかし粕の成分として St 以外は大部分繊維であり、CM 化すれば CMS と CMC の混合物の製品が得られるはずであり、原料費の点からいっても CMC および CMS を代用できるものと考えられる。そこで St および St 粕についてアルカリ化、CM 化の反応過程をしらべた。

2・1 試料および実験法

用いた St は市販試薬級ジャガイモ St である。St 粕は実験室でサツマイモから調製し、0.2% 水酸化ナトリウム水溶液で精製後中和し、水洗乾燥したものである。これを水で煮沸し冷却後アミラーゼで消化した際の減量は St とみなされ、58.6% であった。

反応方法は試料を三つロセパラブルフラスコに入れ、エタノールおよび水を加えて十分に分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、40°C に一定時間保つ。つぎに温度を 40°C 以下に保ち、モノクロル酢酸のエタノール溶液を滴加し、40°C で一定時間反応させる。以上の反応の際常に十分なかきまぜを行なう。時々一定量の反応混合物をとり、滴定によってアルカリ量を求め、また適当な試料濃度まで水で希釈し B 型粘度計で粘度を測定し、別に超遠心機により沈降図形を求めた。

2・2 実験結果

2・2・1 ジャガイモデンプンのアルカリ化 図 1・1 のようにアルカリ添加後約 5~10 分後に St は飽和量の水酸化ナトリウムを

図 1・1 エタノール媒体中のジャガイモデンプンのアルカリ化

—●—: 試料 1 g あたりの吸着 NaOH, —△—: 試料濃度 1.6% の粘度
—○—: 試料濃度 1.2% の粘度

反応条件: モル比 原料 1: NaOH 3.14, 水含量 23.5 wt%, 液比 14

*1 Shigeru TOMITA, Kazuki TERAJIMA 東京工業試験所: 東京都渋谷区本町.

*2 Yasuhiko YOSHIDA (現勤務先) 日本 CMC 株式会社: 横須賀市追浜.

1) 富田 繁, 寺島一生, 農化, 39, 144(1965); 東工試報告, 60, 356 (1965).

2) 坂口康義, 石津稻磨, 繊維誌, 14, 814 (1958).

3) 鈴木晴男, 田所康彦, 武富 昇, 澱粉工誌, 9, 33(1961).

4) 早川栄一, 化工資, 25, 179 (1957); 27, 12, 152 (1959).

図 1.2 ジャガイモデンプンのアルカリ化における沈降図形
沈降方向 右 → 左*

- (A) NaOH 添加後 2 min (1.7 min)*⁴; 右方のメニスカス近くのピークは As を示し、セル底にはゲルの図形が認められる。
(B) NaOH 添加後 5 min (0.9 min)*⁴; As のピークの左に Ap のピークが認められ、セル底の近くにはミクロゲルがある。
(C) NaOH 添加後 10 min (0.9 min)*⁴; As, Ap のピークのみが認められ、ゲルの図形が消失している。

吸着する。吸着 NaOH の量は $C_6H_{10}O_5 \cdot 1.3 NaOH$ の組成に相当し、中村ら⁵⁾ のいう St ミセルの崩壊に必要な水酸化ナトリウム量にはほぼ一致する。一方、粘度は 5 分後に急激に低下し、いったん上昇してから徐々に低下し、約 30 分で安定化する。さらにアルカリ化途中の試料をとり、中和後沈降図形を測定した結果、1.2 図に示すようにまずアミロース (As と記す) が溶解し、5 分後に至りアミロペクチン (Ap と記す) が溶解し始め、10 分後に至って Ap がほぼ完全に溶解することが認められた。

2.2.2 ジャガイモデンプンの CM 化 吸着された水酸化ナトリウムは図 2.1 に示すように、モノクロル酢酸の添加とともにかなりの部分が消費され、ついでゆるやかに減少して 2 時間後には始めの吸着量の約半分が消費される。なお一夜放置するとさらに上澄液の遊離アルカリが減少し、吸着アルカリもほぼ同一曲線で減少し、DS 約 0.8 のものが得られるはずであるが、実際に

図 2.1 エタノール媒体中のジャガイモデンプンの CM 化
—●—: 試料 1 g あたりの吸着 NaOH, —△—: 試料濃度 1.4% の粘度
—○—: 試料 1 g あたりの遊離 NaOH
反応条件: モル比 原料 1: NaOH 3.14: モノクロル酢酸 1.17
水含量 20.7 wt%, 液比 16.3

図 2.2 ジャガイモデンプンの CM 化における沈降図形
(A) モノクロル酢酸添加後 7 min (8 min)
(B) " 120 min (12.5 min)
(沈降図形において右方のメニスカスに近い方から CMAs, CMAp のピークを表わす。文献¹⁾ 参照)

*3 沈降方向は以下すべて同じ。

*4 59780 rpm 換算で示した沈降開始後の時間。以下すべて同一の表示法を用いた [富田 繁, 寺島一生, 農化, 42, 513 (1968) 参照]。

5) 黒岩城雄, 中村亦夫, 工化, 66, 124 (1963)。

得られたものは DS 0.77 である。したがって吸着された水酸化ナトリウムの減少分は大部分がエーテル化反応に消費されたものと思われる。粘度は図 2.1 に示すように約 70 分後に最高値に達し、以下はほぼ一定を保つ。CM 化途中の沈降図形は図 2.2 のようである。

以上のように CM 化反応は 40°C ではゆっくりと進行し、約 2 時間で DS 0.6 程度に達し、さらに DS を高めるためには、一夜熟成させることが必要と考えられる。

2.2.3 サツマイモデンプン粕のアルカリ化 図 3 によれば約 15 分間でほぼ飽和量の水酸化ナトリウムを吸着し、St の場合よりも長くかかる。飽和吸着量は St の場合とほぼ同一である。粘度は St の場合と異なり図 3 のように時間とともに上昇する。これは粗繊維から含有 St (いわゆる二番粉, 三番粉に相当し、粒度, 粘度的性質が一番粉と異なる^{6,7)}) の溶出, 膨潤に時間がかかり、アルカリ化反応の完了に 1~2 時間を要することを示す。

図 3 エタノール媒体中のサツマイモデンプン粕のアルカリ化

- : 試料 1 g あたりの吸着 NaOH, —○—: 試料濃度 1.2% の粘度
—△—: 試料濃度 1.7% の粘度
反応条件: モル比 原料 1: NaOH 4.3, 水含量 23.4 wt%, 液比 13.2

2.2.4 サツマイモデンプン粕の CM 化 図 4.1 のように CM 化反応は St の場合よりもおそい。図 4.1 の条件によって一夜放置後の DS は約 0.9 となるはずであるが、実際には 0.87 のものが得られる。粘度は始めきわめて小さいが、約 150 分後にはほぼ平衡に達する。CM 化による粘度上昇の割合は St の場合は約 1.5 倍であるが、粕の場合は約 15 倍であって、約 10 倍の上昇が認められ、明らかに粕中の繊維成分の CM 化が関与していると考えられる。粕の CM 化の進行は図 4.2 の沈降図形によって

図 4.1 エタノール媒体中のサツマイモデンプン粕の CM 化
—●—: 試料 1 g あたりの吸着 NaOH, —△—: 試料濃度 1.6% の粘度
—○—: 試料 1 g あたりの遊離 NaOH, —▲—: 試料濃度 1.0% の粘度
反応条件: モル比 原料 1: NaOH 4.14: モノクロル酢酸 1.6
水含量 21.2 wt%, 液比 14.4

6) 荒井祐祐, 半野敬夫, 鈴木繁男, 澱粉工誌, 8, 87 (1961)。

7) 日高輝夫, 金丸和男, 澱粉工誌, 11, 28 (1964)。

図 4.2 サツマイモデンブンの CM 化における沈降図形

- (A) モノクロ酢酸添加後 0 min (6.3 min)
 (B) " " 30 min (12.3 min)
 (C) " " 120 min (14.3 min)
 (D) " " 1 夜熟成 (12.3 min)

明らかに認められる。すなわちモノクロ酢酸添加直後の試料はアルカリ St と思われる小さなピークが認められるが、30 分後に St 部分の CM 化を示す沈降図形がみられ、さらに2時間後には繊維部分の CM 化物がこれに重なった図形が得られる。一夜後には2時間後にみられたゲル部分がなくなり、繊維部分の CM 化が完了したことを示している。

2.2.5 CMS 調製法 以上の検討により CMS の基本的な調製法を下記のように定めた。すなわち St 27 g をエタノール 315 ml および水 15 ml の混合液中に十分分散させ、27.5 wt% の水酸化ナトリウム水溶液 50 ml を添加、40°C で 30 分間かきまぜ (St 粕の場合は1時間)、ついで 35°C 以下でモノクロ酢酸 14.2 g をエタノール 67.5 ml に溶かした溶液を滴加後、40°C で2時間かきまぜ、さらに 40°C に一夜放置する。このようにして得た CM 化物の精製後の収量は約 150% で、DS 0.8 前後であった。

3 CMS の電気泳動

CMS についてはさきに高分子としての測定手段を用いた超遠心法による研究¹⁾があるが、さらに高分子電解質としての側面から電気泳動法をとり上げた。従来 Fitzgerald⁹⁾ら、永沢^{9,10)}らにより、合成高分子電解質を対象とした研究が行なわれているが、CMS の電気泳動の挙動の研究はこれまでないので、各種 St の CM 化物について調べた。また CM 化物のような置換基を導入して得られた生成物は、平均 DS および DS 分布が重要な特性の一つと考えられるが、DS 分布については測定の手段もほとんどないので検討を加えた。

3.1 試料および実験法

CMS は上記の基本的調製法により、各種の St 原料を精製後 CM 化したものを用いた。また DS の異なる試料は前記処方例において水酸化ナトリウムおよびモノクロ酢酸の量を変えることによって調製した。電気泳動測定溶液の試料濃度は 0.5 g/100 ml とし、イオン強度 0.1 の塩化ナトリウム水溶液を溶媒とし

た。測定装置は SPINCO-H 型電気泳動装置を用い、シュリーレン光学系を使用して $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。使用セルは標準型 11 ml セルであり、電流は 5 mA とした。この際発生する熱量は $0.405 \times 10^{-2} \text{ watt/ml}$ であり、発熱による界面の乱れはまったく認められない。一定時間ごとに泳動図形を撮影し、界面の移動距離 $h \text{ cm}$ を測定し、(1) 式より電気泳動移動度 $u \text{ (cm}^2/\text{sec. V)}$

$$u = \frac{KAh}{it} \quad (1)$$

を求めた。(1) 式において i は電流の強さ (A), K は溶液の比伝導度 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), A はセルの断面積 (cm^2), t は時間 (sec) を示す。図 5 に示すように一般に上昇側の方が下降側よりも移動速度がやや大きく、本実験においては上昇側のみをとり上げた。

図 5 電気泳動速度の直線性

—○—: 上昇側 —●—: 下降側
 試料: CM デンブン Na 塩 濃度: 0.5%
 溶媒: 0.1 N NaCl 電流: 5 mA 温度: 25°C

3.2 実験結果

3.2.1 各種 CMS の電気泳動図形 各種 St の CM 化物の泳動図形および沈降図形を図 6.1 および図 6.2 に示す。各泳動図形を比較するとその形状により3種のグループに大別される。すなわち、i) 1 ピーク形 (ジャガイモ St 型): ピークが1個でガウス分布に近い形のもの。この群は CM ジャガイモ St だけである。ii) 中間形 (コメ、ムギ St 型): ピークの分離が不完全で梯形に近い図形のもの。ことにウルチゴメ、モチゴメ、コムギ St の CM 化物は相互に似た形をしており、やや形状は異なるがウズラマメ、サトイモ St の CM 化物もこの群に属する。iii) 2 ピーク形 (トウモロコシ St 型): ピークの先端が明らかに2個に分離しているもの。CM トウモロコシ St が最も顕著に分離し、CM サツマイモ St もほぼ類似形である。要するに CM ジャガイモ St 以外は2成分形を示し、その中でも CM トウモロコシ St が最も典型的である。以上の泳動図形は前記の基本調製法によって試料を調製する限り、再現性がある。以上の事実はジャガイモ St が X 線図形で“B”型を示し、穀類 St、ことにトウモロコシ St が典型的な“A”型を示すことと関連性があるように思われる。ただしサツマイモ St は X 線図形では“C_A”型を示すのに対し、本実験ではトウモロコシ St と類似しているが、これはサツマイモ St が湿熱処理により“A”型になり易く¹¹⁾、本実験に用いた市販のサツマイモ St は多少とも湿熱処理がなされた可能性があると考えられよう。

CM 化反応の前提となるのはアルカリの吸着による St 粒子の構造の崩壊である。鈴木ら^{12,13)}のアルカリアミログラフの結果に

- 8) E. B. Fitzgerald, R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, 14, 329 (1954).
 9) M. Nagasawa, A. Soda, I. Kagawa, *J. Polymer Sci.*, 31, 439 (1958).
 10) I. Noda, M. Nagasawa, M. Ōta, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5075 (1964).

- 11) 福井俊郎, 二国二郎, 農化, 38, 226 (1964).
 12) 鈴木晴男, 武富 昇, 工化, 59, 45 (1956); 工化, 60, 1051 (1957).
 13) 村上 登, 鈴木 裕, 農化, 39, 358 (1965).

図 6-1 各種 CM デンプンの電気泳動図形および沈降図形-1

泳動方向および沈降方向 右 → 左*	
(A) CM ジャガイモデンプン	DS 0.77
(B) CM ウルチゴメデンプン	DS 0.82
(C) CM モチゴメデンプン	DS 0.83
(D) CM コムギデンプン	DS 0.72

*5 泳動方向は以下すべて同じ

よれば、アルカリに対する St 粒子の抵抗性の大きさは、ジャガイモ St < コムギ St < サツマイモ St ≒ トウモロコシ St の順であり、しかもトウモロコシ St および豆類 St はアミログラフ曲線に肩があることが認められている。CMS の泳動図形はこのような St 粒子の構造による accessibility の差を如実に反映しているものと考えられる。さらに沈降図形をみると泳動図形とはむしろ逆に CM ジャガイモ St において成分の分離が最も明らかにみられ、他の試料ではやや不明瞭であって CMAp に相当する部分の差異が著しい。すなわち泳動図形で2成分、または2成分に近いピークを与えるものは、沈降図形ではピークの分離が明らかにみられない。このことは沈降の際ミクロゲルとして最初に沈降する部分のあることと関係があると思われる。しかも図 6-2 のように沈降図形でゲルの最も多い CM トウモロコシ、サツマイモ St の場合、泳動図のピークの分離が最も明瞭であることから察すると、泳動図形の2つのピークのうちの一つはミクロゲル化した CMAp のピークである可能性が考えられる。

3・2・2 CMS 関連物質の電気泳動図形 CMS 関連物質の泳動図形を図 7 に示す。CMSt 粕はいずれも特長的な図形を示し、明らかに2成分系より成る。沈降図形も上記のように特長的なピークを示している。CMC は CM ジャガイモ St に類似した一成分

図 6-2 各種 CM デンプンの電気泳動図形および沈降図形-2

(E) CM ウズラマメデンプン	DS 0.70
(F) CM サトイモデンプン	DS 0.87
(G) CM サツマイモデンプン	DS 0.87
(H) CM トウモロコシデンプン	DS 0.82

形のピークを与え、沈降図形も完全な一成分形である。リントナー可溶性 St は原点にとどまって移動しない泳動図を与える。以上のことから一応均一と考えられるものは一成分形の泳動図を与え、不均一と考えられるものは多成分形の泳動図を与えることがわかる。したがって、ジャガイモ St 以外の CMS が2成分形のピークを与えるのは、溶液が不均一であることを示すと考えられる。

そこでさらに2成分形の泳動図形を与える原因として、i) 中和が不十分で一部が酸形として残っていること、ii) アミラーゼの作用で一部分解していることを考慮して CM トウモロコシ St について検討してみた。

3・2・3 酸形の CMS の電気泳動図形 CM トウモロコシ St (DS 0.83) をイオン交換樹脂で酸形としたものの泳動図形を図 7 (F) に示す。中和形と酸形との泳動図形を比較しても大差のない形状をしており、図示していないが部分的に中和したものについても同様であって、全体としての移動度は中和が進むにつれて速くなる¹⁰⁾が、形状そのものには影響がないことが認められた。

3・2・4 α-アミラーゼ分解 CMS の電気泳動図形 図 7 (G) のように α-アミラーゼ分解によっては CMS の泳動図形はほとんど変化せず、移動度もあまり差がない。図示していないが DS の

図 7 CM デンブ関連物質の電気泳動図形および CM トウモロコシデンブの処理物の泳動図形

- (A) CM ジャガイモデンブ粕 $DS\ 1.32$
 (B) CM サツマイモデンブ粕 $DS\ 1.36$
 (C) CM ロ紙粉 $DS\ 1.06$
 (D) リントナー可溶性デンブ
 (E) CM トウモロコシデンブ中和形 $DS\ 0.82$ $u = 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec. V}$
 (F) (E) の酸形 $u = 1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec. V}$
 (G) (E) の α -アミラーゼ分解物 $u = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec. V}$

異なる試料についても同様である。しかし粘度は α -アミラーゼ分解により 60% 以下に低下するので、分子量は小さくなっているものと考えられる。移動度は組成が同じである限り分子量による影響を受けない¹⁰⁾ことの一つの例証と考えられる。

以上泳動図形が 2 成分形となるのは中和の不足による遊離酸の存在、またはアミラーゼ分解による低分子量物の存在の結果ではないことが示された。

3.2.5 CMS 混合物の電気泳動図形 つぎに CMS 混合物の電気泳動を行なった。図 8 (A) のように CMAp は 2 個のピークを与え、さらに CMA_s+CMAp は 2 ピーク形の泳動図形を与えるので、2 ピーク形の泳動図形は Ap が原因であろうと考えられる。また平均 DS の異なる試料は図 8 (D) のように明らかに分離することが示されている。したがって 2 ピーク形の泳動図形は平均 DS の異なる 2 種の成分の混合物であろうと考えられ、速い成分は CMA_s を主体とし、おそい成分は CMAp を主体とすると思われる。ジャガイモ St とトウモロコシ St を比較すると、St 粒中における As と Ap の反応性がやや異なり、トウモロコシ St 粒中の Ap はより反応し難い形として存在していると考えられる。このことはジャガイモ St 粒を水中で 90°C に 2 時間加熱すれば、図 9 (A) のように沈降図形に As, Ap のピークが現われるが、トウモロコシ St 粒は同様な処理によつては図 9 (B) のように As のピークのみが現われ、Ap が溶出しなことからしても認められよう。またジャガイモ St を湿熱処理¹⁴⁾した

図 8 混合物の電気泳動図形

- (A) CM アミロペクチン (B) CM アミロース
 (C) CM アミロースと CM アミロペクチンの等量混合物
 (D) DS 0.24 の CMS と DS 0.94 の CMS の等量混合物
 (泳動開始後 401 min)

図 9 ジャガイモデンブとトウモロコシデンブの比較および湿熱処理による変化

- (A) ジャガイモデンブの 90°C 熱水溶液の沈降図形 (5.3 min)
 (B) トウモロコシデンブの 90°C 熱水溶液の沈降図形 (5.3 min)
 (C) 湿熱処理ジャガイモデンブの CM 化物の電気泳動図形

ものは、Ap の存在状態がもとのジャガイモ St からトウモロコシ St の方に近くなっている¹⁵⁾が、この CM 化物は図 9 (C) のようにほぼ上記の中間型に相当する電気泳動図形を与えることからしても、泳動図形の形状の相違の原因となるものは、主として St 粒中の Ap 部分の反応性の差によるものであると結論できよう。

4 エーテル化度分布の測定法

上記のように DS の異なる試料は泳動図形でも明らかに分離し移動度に差があることが認められたので、DS の異なる試料を調製し、それらの DS と移動度 u との関係をしらべた。 u は DS が高くなっても直線的には上昇せず、図 10 のように u と DS の対数が直線関係にあることが見出された。以上の結果から DS の分布を推定できると思われるので、その手順をのべる。

4.1 DS 分布の計算法

高分子電解質の電気泳動移動度 u は Hermans-Fujita らの理論および永沢らの実験的証明^{9,10)} によれば、十分イオン強度の高い溶液中では $u = (\text{セグメントの電荷})/(\text{セグメントの摩擦係数})$ で表わされ、セグメント 1 個の場合と等しくなることが示されている。すなわち電場の下ではいわゆる“素抜け (free draining)”

14) L. Sair, W. R. Fetzer, *Ind. Eng. Chem.*, 36, 205(1944).

15) 富田 繁, 寺島一生, 日本化学会第 18 年会講演.

図 10 電気泳動移動度と CMS のエーテル化度との関係

直線関係の式： $u \times 10^4 = 1.71 \times \log DS + 2.78$

*：CMS の場合界面は陽極に向かって移動するので通常の表記法では負であるが、今の場合はこの点を考慮しないこととした。

状態に等しくなり、 u は高分子の分子量に無関係になるといわれている。永沢らはまたセグメントの大きさとして、1 個の解離した基あたりの分子量を考えると理論と実験が合うことを示しており¹⁰⁾、したがって u は電解基密度、すなわち DS のみの関数と考えることができる。この見地からすると泳動図形のピークの広がり、i) u の濃度依存性が無視できること、ii) 高分子同志または高分子と溶媒との相互作用がないこと、iii) 界面異常現象による上昇界面の鋭角化と、拡散による界面の広がりがほぼつりあって、両者が相殺し合うことを仮定すれば DS の分布のみに関係するといえよう。

泳動図形における u の分布を dc/du (c は濃度) とすると (1) 式より、

$$\frac{dc}{du} = \left(\frac{dc}{dh} \right) \frac{it}{KA} \quad (2)$$

泳動図形の縦軸 du/dh はすべての成分が同一の du/dc をもつとすれば dc/dh に比例するから、(1) および (2) 式を用いれば泳動図形から $dc/du \sim u$ 図を示すことができる。あるいはまた (1) 式のかわりに

$$u = h \times \frac{u^*}{h^*} \quad (3)$$

として (ただし $*$ はピークの値を示す)、 h を u に換算することもできる。さらに上記のように

$$u = a \log DS + b \quad (4)$$

(ただし a, b は常数を示す) の関係があるから、 DS 分布を $dc/d(DS)$ として示せば、

$$\frac{dc}{d(DS)} = \frac{dc}{du} \cdot \frac{a}{(DS)} = \left(\frac{dc}{dh} \right) \frac{iat/KA}{(DS)} \quad (5)$$

という関係があるから、泳動図形から $dc/d(DS) \sim DS$ 図、すなわち DS 分布図をかくことができる。

4.2 u 分布および DS 分布

4.2.2 u 分布の時間的变化 上記の仮定の iii) に関連して u 分布の時間的变化を検討するため、泳動開始後の各時間ごとに撮影した泳動図形から $dc/du \sim u$ 図をかき、それらを比較した図形の一例を図 11 に示す。はじめの u 分布図は幅が広く、ピークの高さも小さい (実際の泳動図形とは逆) 形状を示すが、次第にピークが高くすもあまりひかなくなってくる。泳動開始後 5 ないし 6 時間後には u 分布は一応安定して平衡状態に達する。

4.2.2 u 分布の合成 次に 2 種の試料を別々に泳動を行ない、それぞれの分布を計算し、図上でその分布を平均したもの、2

図 11 移動度分布の時間的变化

試料：CM デンプン Na 塩、濃度：0.5%，溶媒：0.1 N NaCl, 電流：5 mA, 温度：25°C

泳動開始後 —・—：239 min ———：299 min
.....：359 min ———：419 min

図 12 移動度分布の合成値と実測値の比較

泳動条件：図 11 に同じ。

泳動開始後 —・—：試料 A 359 min ———：試料 B 355 min
———：試料 A+B(実測値) 321 min
.....：試料 A+B(計算値)

種試料の等量混合物の泳動図形から u の分布とを図 12 に示す。その結果は実験誤差内で一応の一致を示す。

4.2.3 DS 分布の実例 図 13 にトウモロコシ St を 80°C で温水抽出した抽出物 (As が主成分と考えられる) の CM 化物、およびその抽出残分 (As と Ap の混合物で Ap が多いと考えられる) の CM 化物の泳動図形から計算した DS 分布図を示している。両者とも実測 DS 値と図上で計算した平均 DS 値とはほとんど一致する。またこの両試料の平均 DS 値にはあまり差はないが、 DS の分布にはかなりの差があり、抽出物すなわち、As に富む CM 化物の方が高 DS 側にすそをひいていることが認められ、また両者とも低 DS 側はほとんど一致しているが、これは DS 0.2 以下は不溶性であるためと考えられる。以上のように平均 DS 値のみで CMS のような高分子電解質を区別するのは不十分であるといえる。

さらに前述の 2 ピーク型の CM トウモロコシ St について、泳動図形から u 分布を計算し、さらに u 分布から DS 分布を求めた例を図 14 に示す。このような 2 ピーク型の場合も DS 分布図から図上で平均 DS を計算した値は 0.81 であり、酸メタノール法での実測 DS 値は 0.82 であってほぼ一致するので、以上

図 13 エーテル化度分布図

—: トウモロコシデンプンの温水 (80℃) 抽出物の CM 化物
実測 DS 値 0.68 計算 DS 値 0.70
----: トウモロコシデンプンの温水 (80℃) 抽出残分の CM 化物
実測 DS 値 0.63 計算 DS 値 0.64

のべてきた DS 分布の計算法は妥当なものであると結論される。

以上 CMS の調製, およびその電気泳動的測定について報告したが, 調製の面では St 粕の利用法としてその CM 化物をつくることは興味があると思われ, 将来の課題であろう。また電気泳動の面では CMS 溶液が不均一であることが超遠心的方法とあわせて確認され, これが CMS の CMC と異なる特長の一つであると思われ, 利用の面での一短所ではあるが, むしろ原料 St の種類による微妙な物性および構造の差の解明という点で興味ある問

図 14 泳動図形の移動度分布およびエーテル化度分布への変換例

試料: CM トウモロコシデンプン (実測 DS 値 0.82)
泳動条件: 図 11 に同じ

---: 移動度分布図 —: エーテル化度分布図 (計算 DS 値 0.81)

題である。さらに DS 分布の測定法は高分子電解質の特性を調べる上に, 一つの重要な手段を提供するものであらうと考えられる。

(本研究の一部は昭和 41 年 4 月 4 日, 日本農芸化学会昭和 41 年度大会において講演した)

以上の研究にあたり有益な御討論を頂いた工業技術院繊維工業試験所の上平 恒氏に感謝する次第である。

イ チ ョ ウ イ モ の 利 用 (そ の 2)

和紙抄造用ねり剤^{*1,2}

(昭和 43 年 10 月 15 日 受理)

佐藤 利夫^{*3}・水口 純^{*3}・帯川 安彦^{*4}

1 緒 言

前報¹⁻⁷⁾までに, イチョウイモ粘質物について, その精製単離法^{1,2)}, 化学構造^{4,5)}, 物理化学的性質^{2,3)}, 粘性におよぼす因子^{3,6)}などについて報告した。また乾燥粘質物製造の基礎的諸条件をも検討して高度利用の途を示した⁷⁾。

この報告ではイチョウイモ粘質物がアルギン酸ナトリウムなどの粘性多糖に比して, 固有粘度がきわめて大きく²⁾, しかも加熱

によって速やかに粘性を失う³⁾などトロロアオイ粘質物の場合とかなり類似した点が多いことに着目し, 和紙抄造用ねり剤として利用することを検討した。

まずイチョウイモ粘液および乾燥粉末を再び水に溶解した液について, パルプの沈降性およびろ水性におよぼす影響を調べ, トロロアオイ粘液, アルギン酸ナトリウムの場合と比較検討した。ついで実際に上記粘液を用いて抄紙し, その作業性, 得られた紙の地合などからイチョウイモ粘質物がねり剤として, トロロアオ

*1 この報文を「植物粘質物に関する研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 岡本正義, 工化, 70, 2353 (1967)。

*3 Toshio SATOH, Jun MIZUGUCHI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

*4 Yasuhiko OBIKAWA 埼玉県製紙工業試験所: 埼玉県比企郡小川町小川。

1) 水口 純, 鈴木周一, 佐藤利夫, 戸倉正利, 日化, 87, 1115 (1966)。

2) 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 戸倉正利, 日化, 88, 216 (1967)。

3) 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 戸倉正利, 工化, 70, 1553 (1967)。

4) 佐藤利夫, 日化, 88, 982 (1967)。

5) 佐藤利夫, 日化, 88, 985 (1967)。

6) 佐藤利夫, 日化, 88, 989 (1967)。

7) 佐藤利夫, 水口 純, 鈴木周一, 岡本正義, 工化, 70, 2353 (1967)。