図5 K におよぼす温度の影響1: Na^+ , 2: Li^+ , * は文献(8)のデータより計算

マイオンについて 20.0 kcal となった。これらの値はイオン交換樹脂の交換熱(数 kcal 程度)に比しかなり大きいものといえる。

なお、この結果を用いて $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ (ΔG° ,

ΔH° , ΔS° はそれぞれ標準自由エネルギー, 標準エンタルピー, 標準エントロピー, R は気体定数) より熱力学量を概算すると, 25°C で Na^+ について ΔG° , $T \cdot \Delta S^\circ$ はそれぞれ 15.0 kcal, 0.2 kcal, Li^+ について 15.9 kcal, 4.1 kcal となった ($\log a_{\text{Na}^+} = -0.18$, $\log a_{\text{Li}^+} = -0.12$ とした)。したがって, リチウムイオン交換のときには, ナトリウムイオン交換に比し, より多くのエンタルピー増加およびエントロピー増加を必要とすることになる。

以上の結果は, 温度の影響についての定量的考察の可能性を示唆するものである。とくに K の値は $\log k$ 対 N_{H^+} の関係の直線外挿によって求められるので, アルカリ誤差の大きな値まで測定する必要がないという利点がある(アルカリ誤差の大きい範囲は一般に強アルカリ性範囲にあるため, ガラスの侵蝕によるアルカリ誤差のバラツキが大きくなる可能性がある)。

コ ラ ー ゲ ン の 電 着^{*1}

(昭和45年5月2日受理)

故水口 純・軽部 征夫・鈴木 周一^{*2}

著者らは繊維性蛋白質の各種成形物を取得するため電着法を開発している。本報ではコラーゲンフィブリルの電気化学的性質と電着におよぼす各種因子の影響を検討した。

コラーゲン・フィブリルの移動度は pH, 温度, 粘性係数, フィブリル含量, フィブリルの長さなどの影響を受けることがわかった。また電着におよぼす通電量, pH, 電流密度, フィブリル含量などの影響について検討した結果, コラーゲンの電着量は通電量に比例して増加するが, コラーゲン電着の電流効率は電流密度の影響を受けないことがわかった。しかしこの電流効率は電解液のフィブリル含量によって変り, すなわち 0.7% 以下の濃度では電流効率はフィブリル含量に比例して良くなることが明らかとなった。

1 緒 言

皮類は昔から皮革工業やゼラチン工業の原料として主に利用されてきた。最近になって皮革資源の高度利用という観点から皮類を生体高分子材料として, その特性を利用しようとする研究が行なわれるようになってきた¹⁾。

種々ある皮資源の利用法の一つとしてコラーゲン繊維の再生によるフィルムあるいはチューブ等の製造がある。従来のコラーゲン繊維を再生形する方法としてはコラーゲン・ペーストを押し出し機(extruder)で成形する方法²⁾のみであった。

著者らはコラーゲンが水中で pH に応じて, 正イオン, あるいは負イオンとして存在する性質に着目して正あるいは負の電極にコラーゲンを電気泳動せしめて電極の形状に応じて成形する新しい電気化学的方法を提案した³⁾。

現在までコラーゲンの電着に関する研究, 考案などはまったく報告されていない。コラーゲンの泳動に関する研究に例を取ってもストークスの法則の近似が可能な非常に希薄な分子状の溶液についてのみ取り扱われており, その主目的は等電点を求めるところのみにあった⁴⁾。

本報ではコラーゲンの電着に関する基礎的研究として, まず電着には欠くことのできない重要な因子と考えられる泳動について検討した。

このような比較的高い濃度の領域では当然フィブリル間にはかなりの相互作用があることが予想され, このためストークス的な近似, すなわちワルデンの法則⁵⁾は成立しないことが予想される。

次にコラーゲンの電着は放電による析出機構が考えられ, ファラデーの法則に従うことが予想される。そこで究極の目的である電着機構解明の一助とするため, 電着に及ぼす通電量, pH, 電流密度, 濃度の影響などについて検討した。

2 実験方法および装置

2.1 コラーゲンの精製

原料として生後2ヶ月のホルスタイン種, 雄牛の生皮を用いた。

4) K. H. Gustavson, "The Chemistry and Reactivity of Collagen", Academic Press Inc., New York (1956) p. 87.

5) 外島, "基礎電気化学", 朝倉書店 (1965) p. 251.

*1 本報を「繊維性蛋白質フィルムの電気化学的成形に関する研究(第2報)」とする。

*2 Jun MIZUGUCHI, Isao KARUBE, Shuichi SUZUKI 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) 岡村, 高分子, 17, 888 (1968)。

2) 特許公報, No. 87 (1958), No. 6830 (1958), No. 22725 (1963), No. 211233 (1964), No. 20890 (1964), No. 22389 (1965)。

3) 未発表 (IEC 投稿予定)。

これを流水中で十分に洗浄して、血液や汚物を除去し、約 3 mm 位の厚さの中間層だけにした。これを 1 cm² 位に細断し、氷冷下でラバース・ピーター (東洋精機社製) で細分した。細分した試料を Kritzlinger⁶⁾ や Davidson⁷⁾ の方法に準じて試料の 10 倍量の 10% 塩化ナトリウム水溶液の中に入れてかきまぜ、可溶性蛋白質の除去操作を行なった。この抽出は 5°C 以下の冷蔵庫で、塩化ナトリウム水溶液を 1 日 2 回取り変えて、4 日間行なった。次に試料の 10 倍量の蒸留水を用いて同様に処理し、塩化ナトリウムを除いた。最後にこれを遠心脱水した後、凍結し、-10°C で保存した。

2.2 試料フィブリルの調製

上記の精製したコラーゲン試料を擂潰機 (石川社製 18 型) に入れ、少量ずつ蒸留水と 1 N 塩酸あるいは 1 N 水酸化ナトリウム液を滴下しながら 20°C 以下で 24 時間微細化し、ペースト状にした。このフィブリル化したペースト (コラーゲン含量 3~4 %) をさらに蒸留水および 1 N 塩酸あるいは 1 N 水酸化ナトリウム液を加えて所定の濃度、pH に調整し試料液とした。

2.3 移動度の測定

コラーゲン・フィブリルの移動度は顕微鏡式泳動法⁸⁾ により求めた。泳動測定用石英セルを顕微鏡のステージの上に固定し、顕微鏡に位相差装置を取り付け、定電圧下でコラーゲン・フィブリルの泳動を暗視野で直接測定した。測定温度は 25°C ± 0.5°C に保った。

2.4 コラーゲン・フィブリル含量の測定

試料液中のコラーゲン・フィブリル含量の測定は、試料液約 10 g を秤量ビンに取り 105°C で 12 時間乾燥した。乾燥後これをシリカゲル・デシケーター中に移し放冷した後、精秤した。この乾燥前後の重量比からフィブリル含量を求めた。

2.5 粘度測定

試料液の粘度はブルック・フィールド型回転粘度計 (東洋計機社製 BL 型) で測定した。

2.6 全窒素、オキシプロリンの定量

全窒素はマイクロ・ケルダール法により求めた。オキシプロリンは鬼塚法⁹⁾ により求めた。

2.7 電着装置および方法

実験に用いた電着装置を図 1 に示す。電解槽としては塩化ビニル製角型電解槽 (4 cm × 7 cm × 10 cm) を用いた。

陰極は両陽極の中央に平行に配置し、それぞれの電極間距離を 3.5 cm とし陰極の電流密度が均一になるようにした。電極は陰極、陽極ともに平滑白金板を使用し、電極面積はいずれも 6 cm × 4 cm である。

所定の濃度、pH に調整したフィブリル液をこの電解槽に入れ、両極間に 100 V の直流電圧を加え、静止状態で電着を行なった。電着実験は 20°C 以下で行なった。

2.8 電着重量および膜水分の測定

一定時間通電後、電極を電着槽から引き上げ電着膜を電極から剥離して秤量ビンに入れ精秤した後、105°C で 12 時間乾燥した。

図 1 電 着 装 置

電極：平滑白金板 (4 cm × 6 cm)、電極間距離：3.5 cm、電圧：122 V

次に常温までシリカゲル・デシケーター中で放冷した後、精秤した。それぞれ湿潤フィルムの重量、乾燥フィルムの重量より電着重量および電着膜の水分を求めた。

3 実験結果および考察

3.1 コラーゲンの精製

コラーゲン特有のアミノ酸であるヒドロキシプロリン含量をコラーゲンの指標として選び試料の精製度合を検討した。原料真皮および食塩水処理後の試料中のヒドロキシプロリン、全窒素、灰分について無水物換算の値を表 1 に示す。

試 料	ヒドロキシプロリン (%)	全 窒 素 (%)	灰 分 (%)
原料真皮	11.6	16.5	0.36
精製試料	13.2	17.5	0.18

原料真皮を 10% 食塩水で処理することにより、ヒドロキシプロリンの量は 11.6% から 13.2% に増加した。従ってかなりの可溶性蛋白質がこの食塩水処理によって抽出されたと考えられる。このヒドロキシプロリンの含量は Neuman^{1) 10)} が仔牛の精製コラーゲンについて報告している値とほぼ一致している。また同様にこの処理により試料中の全窒素量は 16.5 から 17.5% に増加し、可溶性蛋白質以外の共存物質もこの処理で同時に取り除かれていることがわかった。この食塩水処理後の全窒素量は Bowes¹¹⁾ が精製トロポコラーゲンについて報告している値と一致している。

以上の結果から試料はかなり精製度合の進んだコラーゲンであると考えられる。

3.2 コラーゲン・フィブリルの調製

精製コラーゲン試料は皮を機械的に粗解繊したもので粗大な繊維束 (fiber) から成り立っている。この顕微鏡写真を図 2 に示す。

この写真からわかるように、繊維束はこの軸方向に平行な細いフィブリル (fibril) からなりたっている。この粗大繊維束を酸、

6) C. C. Kritzlinger, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 18, 511 (1947).

7) D. R. Coopes, A. E. Rasell, R. G. Davidson, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 30, 590 (1959).

8) G. D. Parfitt, *J. Oil Colour Chem. Ass.*, 51, 137 (1968).

9) 鬼塚, 生化学, 32, 857 (1960).

10) R. E. Neuman, M. A. Logan, *J. Biol. Chem.*, 184, 299 (1950).

11) I. H. Bowes, R. G. Elliot, J. A. Moss, "Nature and Structure of Collagen", Butterworth, London (1953) p. 199.

図 2 繊維束 (×50)

図 3 試料フィブリル (×300)

あるいはアルカリで膨潤させると部分的にフィブリル化を起す。この繊維束をさらに機械的な方法で微細化した結果、得られたフィブリルの顕微鏡写真を図3に示す。

この光学顕微鏡写真は位相差装置を装備した生物顕微鏡を用いて、暗視野で倍率 300 倍で撮影したものである。写真上のスケールは一目盛 10μ である。この写真からコラーゲン繊維束は潰潰により、主に 200μ 以下のフィブリルになっていた。しかし、ところどころ解離されていない塊状のものも残っていることがわかった。この膨潤コラーゲン・フィブリルを水で透析し、中性化した後、乾燥して電子顕微鏡写真を撮った結果、コラーゲン繊維に特有な 640Å の横紋構造¹²⁾を確かめた。

3.3 電着におよぼす pH の影響

濃度 1.5% のフィブリル液を塩酸あるいは水酸化ナトリウム液でそれぞれ所定の pH に調整して電解液とし、 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で 1 分間電着した (通電量 0.53mAh)。この時のそれぞれの pH に対する電着量を図4に示す。

実線で示したのは各 pH における電着量、点線で示したのはその時の電着膜の水分量である。コラーゲンは pH 2~6.2 まで陰極上に電着し、pH 7.5~11.5 では陽極上に電着する。またコラーゲンは pH 6.2~7.3 位までは陰極にも陽極にも電着しない。この範囲は Cassel と Kanagy¹³⁾ らが精製コラーゲンの等電点として報告している値と一致することから、この範囲がこの試料の等電点で、コラーゲンが泳動せず陰極にも陽極にも電着しないのではないかと考えられる。酸性領域で電着すると等

図 4 電着におよぼす pH の影響 (25°C)

コラーゲン濃度 1.5%, 電流密度 $4\text{mA}/\text{cm}^2$, 通電量 0.53mAh

電点に近づくに従い、通電量当りの電着量、すなわち電流効率がよいことがわかった。またアルカリ領域では pH 10 近傍が効率がよいという結果を示した。しかし pH 3~4 の範囲で電着成形すると電極に密着し緻密でしまった良好なフィルムが得られる。しかし、他の pH 領域で電着させた膜は一般に疎である。特にアルカリ領域においては陽極近傍にコラーゲンが泳動してきて層をなしているが、十分絡み合わずに引き上げる途中で電極からずり落ちてしまい、酸性領域で電着した膜に比べると満足とはいえない難かった。これは図4の点線で示した電着膜の含水率の曲線から、特に pH 3~4 で含水率が低くアルカリ領域では一般に含水率が高いという結果とも一致する。

従って上述したようにアルカリ領域において電流効率が一般に悪いのは以上の理由によると考えられる。おそらく完全に膜として回収できれば、酸性領域と同様に等電点に近づくに従い電流効率が良くなり、酸性、アルカリ領域全体として釣鐘型の電流効率となることが予想される。この等電点近傍で電着効率が向上する理由は次報の電着機構のところで報告する。

以上の結果に基づき、以後の実験は良好なフィルムの得られる酸性領域におけるコラーゲンの電気化学的性質および電着におよぼす因子について検討した。

3.4 コラーゲン・フィブリル液の電気化学的性質

3.4.1 コラーゲン・フィブリル液の pH と粘度の関係 上記のコラーゲン・フィブリル液はみかけ一様な白色カヌ状の高粘度の懸濁液である。0.8%, フィブリル液の各 pH における粘度を図5に示す。

粘度測定は $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ で行なった。この図から液の pH により粘度はいちじるしく変化することがわかった。すなわちフィブリル液の pH が酸性になるに従い、粘度は増加し、pH 3 位から急激に低下する。またフィブリル液の濃度を変えて各 pH における粘度を同様に測定した結果、0.02% 位まで同じ現象を示すが、0.01% 以下では pH により粘度は変化しなくなり、ほぼ一定となる。この結果から、この現象はフィブリル間の相互作用により生ずるもので、ゼラチン、アルブミン、カゼインなどの球状蛋白に見られる、いわゆる電気粘性効果¹⁴⁾と考えられる。従ってコラーゲン・フィブリル間の相互作用は中性から pH 3 位まで次第に

12) 野田, “蛋白質化学(4)”, 共立出版 (1954) p. 69.

13) J. M. Cassel, J. R. Kanagy, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 44, 424 (1949).

14) 渡辺, 出川, 磯, “蛋白質化学(2)”, 共立出版 (1954) p. 340.

図 5 各 pH におけるコラーゲン・フィブリル液の粘度 (25°C)

0.8% 液は回転型粘度計で、0.2, 0.08% 液はオストワルド型粘度計で測定

強くなり、pH 3 以下では急激に減少してくるものと考えられる。

3.4.2 フィブリル液の pH と移動度の関係 0.8, 0.2, 0.08% のフィブリル液を希塩酸液でそれぞれ所定の pH に調整し、25°C における、みかけの移動度を測定した結果を図 6 に示す。

みかけの移動度は酸性側に行くに従い、次第に大きな値になり、pH 3 以下ではほぼ一定の値となった。この傾向はフィブリル液の濃度を変えても同じであった。同じ試料を用いて得た滴定曲線からみかけの pK が 2.5 であることがわかった。この結果から pH 3 までの移動度が次第に大きな値になり pH 3 以下で一定になることが説明できた。

しかし、各 pH における移動度は濃度によって異なる。特に pH 3 以下の領域では移動度が濃度によって著しく変化する。これについては次節 3.4.3 で検討する。

図 6 各 pH におけるみかけの移動度 (25°C)

3.4.3 フィブリル液の濃度と移動度の関係 上記 3.4.2 で各 pH における移動度は濃度によって異なり、特に pH 3 以下の領域では移動度の濃度依存性が顕著に現われることを述べた。そこでこれについて詳細に検討を進めるために pH 2.5 と pH 4.0 を選び、この pH における各濃度の移動度を測定した結果を図 7 に示す。

この図から pH 4.0 ではみかけの移動度は濃度の増加とともにかなり小さな値になる。しかし、pH 2.5 ではみかけの移動度は濃度依存性をあまり示さなくなる。これは上記 3.4.1 で述べたように、pH 3 以下ではフィブリルの相互作用が強く、移動度に影響を与えるためと考えられ、pH 3 以下では相互作用が弱くなる結果、移動度の濃度依存性をあまり示さなくなると考えられる。しかし、この場合でも移動度は一定値とはならない。一方、温度、pH

図 7 移動度におよぼす濃度の影響 (25°C)

一定なので溶媒の粘性係数は一定である。従ってワルデンの法則が成立たずストークスの法則の近似できる泳動とはいえない。

3.4.4 みかけの移動度と温度との関係 各濃度におけるみかけの移動度を測定した結果を図 8 に示す。0.8% フィブリル液を用いて pH 2.5 で行なった。実線は温度によるみかけの移動度の変化を示している。点線はその時の粘度変化を示している。温度に比例してみかけの移動度は増加している。この温度の増加に伴う、移動度増加の直線勾配はリチウムイオンの場合と一致している¹⁵⁾。従ってこの温度による移動度の変化は溶媒の粘性係数の変化による結果と推定された。

図 8 移動度におよぼす温度の影響
フィブリル液濃度 0.8%, pH 2.5

3.4.5 コラーゲン・フィブリル液の粘度と温度の関係 濃度 0.54%, pH 3.0 のフィブリル液の粘度を各濃度で測定した結果を図 9 に示す。

粘度測定は 20°C で行なった。この場合、コラーゲン・フィブリル液の粘度は 39°C から急激に低下し、コラーゲン・フィブリルの物性がこの温度を境にして変化することがわかった。この現象はトロポコラーゲンのヘリックスコイルが加熱変化によりランダムコイルへと構造転位する場合と類似している¹⁶⁾。著者らの場合には不溶性のコラーゲンを試料として用いているので、コラーゲン・フィブリルの熱収縮による粘度低下が起るであろうと考えられる。しかし、仔牛の皮のコラーゲン繊維の収縮温度 (T_s) は水中で 60°C であるといわれており¹²⁾、図 9 における収縮温度 (T_D) 39°C と大差ない値である。これはおそらく pH 3.0 の酸性液中なのでコラーゲン・フィブリルはかなり膨潤し、この膨潤により部分的に構造がくずれているために収縮温度が低いのでは

15) 武井 武, “実験電気化学”, 丸善 (1955) p. 621.

16) 西原, 蛋白質 核酸 酵素, 5, 394 (1960).

図 9 コラーゲン・フィブリル液の粘度-温度曲線
フィブリル液濃度 0.54%, pH 3.0

ないかと思われる。

3・5 電着におよぼす各種因子の影響

3・5・1 電着量と通電量の関係 pH 3.4, 0.96% のフィブリル濃度の電解液を用いて、通電量と電着量の関係を調べた結果を図 10 に示す。

電着は 122 V の定電圧で 20°C で行なった。実線は通電量と電着量の関係を、点線はその時の電流を示している。この図からわかるようにコラーゲンは陰極に電着し、その電着量は通電量に比例して増加している。

3・5・2 電流密度の影響 pH 3 で 0.68% と 0.27% のフィブリル濃度の電解液を用いて、それぞれについて電流密度を変化させて陰極に電着させた。この時の単位通電量当り (1 mA·hr) の電着量におよぼす電流密度の影響を検討した結果を図 11 に示す。

この結果から通電量当りの電着量、すなわち電流効率は電流密度に関係がないことがわかった。しかし、濃度が高くなると電流効率が良くなる。すなわち電解液の濃度により、電流効率が変化する。

3・5・3 濃度の影響 上記 3・5・2 で電流効率におよぼす電流密度の影響を検討した際に濃度によって電流効率が異なることを述べ

図 10 通電量と電着量の関係 (25°C)
フィブリル液濃度 0.96%, pH 3.7

図 11 電着におよぼす電流密度の影響 (20°C)

図 12 電着におよぼす濃度の影響

た。さらに詳細に検討するため電流効率におよぼす濃度の影響を調べた。pH 3.1 にし、電解液の濃度だけをそれぞれ変えて、122 V の定電圧で 20°C 以下で各濃度における陰極上への通電量当りの電着量を求めた結果を図 12 に示す。

この結果より 0.7% 以下のフィブリル液では電流効率は濃度増加に比例して良くなることがわかった。0.7% 以上の濃度では電流効率はほぼ一定になり、濃度に依存しなくなる。3・5・1 でコラーゲン電着量は通電量に比例して増加するということが述べたが、図 12 の結果よりファラデーの法則に従うのは濃度 0.7% 以上の場合であり、0.7% 以下の濃度では通電量以外に他の因子、おそらく陰極への到着量、すなわち泳動量が関与していることが考えられる。

3・5・4 電着回収率 濃度 0.44%, pH 3.7 のフィブリル液を電解液とし、122 V で 1 分間、コラーゲンを電着させた後、陰極

図 13 コラーゲンの電着回収 (20°C)
フィブリル液濃度 0.44%, pH 3.7

を引き上げ湿フィルムを剥離し、再び陰極を電解槽に入れ電着を行う。この操作をコラーゲンが電極上に電着しなくなるまで続けた。各回の電着量と通電量をそれぞれ求め、これを加算して電着前の電解液中のコラーゲン量に対する回収率を求めた結果を図 13 に示す。この結果、電解液中のコラーゲンは、ほぼ定量的に電着回収されることがわかった。

4 総 括

コラーゲンの電気化学的性質およびコラーゲンの電着におよぼす各種因子の影響について検討した結果、次の事が明らかになった。

(1) 比較的高濃度のコラーゲン・フィブリルの泳動には繊維間の相互作用が強く影響し、ストークスの法則的な近似が成立た

ない。従ってこの場合にはコラーゲンの移動度は溶媒の粘性係数以外にフィブリル濃度、フィブリルの大きさなどの因子の影響を受ける。

(2) コラーゲン・フィブリル液はいわゆる電気粘性効果を示す。また 39°C (pH 3.0 の場合) を境として急激に物性が変化し、すなわちゼラチン化する。

(3) コラーゲンは通電量に比例して電着する。

(4) コラーゲン電着の電流効率は電流密度の影響を受けない。

(5) コラーゲン電着の電流効率は 0.7% 以下の電解液濃度では、濃度に比例して良くなる。0.7% 以上では濃度に関係しない。

(6) コラーゲンはほぼ定量的に電着回収できる。

(昭和 43 年 4 月、電気化学協会第 35 回大会および昭和 43 年 11 月、第 15 回皮革研究発表会講演)

90% 過酸化水素分解法を用いる脂質中のリンの吸光光度定量

(昭和 45 年 5 月 11 日 受理)

丸 田 俊 久^{*1}・ 広 瀬 典 子^{*2}・ 丸 田 銓二朗^{*2}

60~90% の過酸化水素水と濃硫酸を用いる脂質の迅速なる分解法と脂質分解液中のリンの吸光光度定量法とについて検討し、少量の脂質を分解するには 90% 過酸化水素を用いるのが適当であることを明らかにした。

脂質 10 mg に濃硫酸 0.4 ml と 90% 過酸化水素水 2 ml を作用させることにより、ナタネ油と大豆レシチンはわずか 5 分、米ヌカリン脂質は 10 分以内に完全に分解することができた。分解操作は簡単であり、分解中にリンの揮散による損失は認められなかった。分解液を加熱濃縮し、硫酸の白煙を約 15 分間発生させて残存する過酸化水素を分解除去した。分解液中のリンは約 1 N の硫酸酸性溶液中でリンモリブデン酸とし、メチルイソブチルケトンで抽出し、エタノールと塩化第一スズを加えて生成するモリブデン青の 725 mμ における吸光度を測定して定量した。

本法では、脂質中のリンを 1 μg 程度まで正確に定量することができた。本法で分析した大豆レシチン、米ヌカリン脂質、ナタネ油のリン含有率はそれぞれ 2.23, 3.02, 0.00% であり、標準偏差は 0.03 以下であった。

1 緒 言

リン脂質の含有率は油脂製品の品質に大きな影響をおよぼす。リンはリン脂質の重要成分であり、その定量の基礎となっている。したがって油脂製品の品質管理の必要から脂質中のリンの迅速容易なる定量法の確立が望まれている。脂質のリンを定量するためには、まず試料を分解して溶液とする必要がある。試料溶液の調製法として古くから行なわれているのは乾式灰化法¹⁾である。また分解時間を短縮した迅速灰化法²⁾もあるが、これらの方法では加熱による定量目的物質の揮散損失がおこる可能性があり、分解所要時間もやや長い。湿式法には硫酸、硝酸、過塩素酸などを用いる多くの研究がある。これらのうち過塩素酸を添加する方法^{3,4)}は操作が比較的簡単で、目的元素が揮散する可能性の少ない優れ

た方法であるが、分解に長時間を要する欠点がある。50% 過酸化水素を用いて有機化合物を分解した報告⁵⁾があるが、脂質分解法についての詳細は不明である。

著者の一人は 60% の過酸化水素が極めてよく油脂を分解することを認めた⁶⁾。高濃度過酸化水素水の酸化分解力に着目し、60~90% の過酸化水素水を用いる少量の脂質分解法について研究し、迅速容易なる分解法を明らかにした。この分解法の利点の一つは分解剤添加により妨害イオンを導入するおそれのないことである。

著者らは、脂質分解液中のリンの定量にはモリブデン青法を適用することにし、還元剤としてヒドロキノールと亜硫酸ナトリウム⁷⁾、アミドールと重亜硫酸ナトリウム⁷⁾、アスコロビン酸⁸⁾、p-メチルアミノフェノールと重亜硫酸ナトリウムと亜硫酸ナトリウム⁹⁾、硫酸ヒドラジンなどを用いる方法を検討した。これらの方法はいずれも還元剤の試薬濃度、添加量、反応液の酸濃度、作用時間、反応温度などの影響が大きく、バラツキの少ない正確な測

*1 Toshihisa MARUTA 名古屋大学工学部合成化学科：名古屋市中千種区不老町。

*2 Noriko HIROSE, Senjiro MARUTA 山梨大学化学教室：甲府市武田町。

1) 日本油化学協会編，“基準油脂分析試験法”，朝倉書店(1966) p. 71.

2) 安原 論，益山新六，堀川和夫，日本油化学協会関西支部第 12 回製油部会，資料 9 (1963)。

3) E. J. King, *Biochem. J.*, 26, 292 (1932)。

4) R. J. L. Allen, *Biochem. J.*, 34, 858 (1940)。

5) Analytical Methods Committee, *Analyst*, 92, 403 (1967)。

6) 丸田俊久，向山朝之，分析化学，18, 1312 (1969)。

7) 中村道徳，農化，24, 1 (1950)。

8) P. S. Chen, T. Y. Torihara, H. Warner, *Anal. Chem.*, 28, 1756 (1956)。

9) W. D. Harris, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 31, 124 (1954)。