- 4) 奥村佐久夫・尾関 滋：京都府立医大雑誌，**53**，600 (1953).
- 5) SHORB, .MS.: *J. Bacteriol.*, **53**, 669 (1947).
- 6) HENDLIN, D., CASWELL, M.C., PETERS, V.J. and WOODS, T.R.: *J. Biol. Chem.*, **186**, 647 (1950).
- 7) 満田久輝・鹿内健彦・吉田輝一：栄養と食糧，**14**，(6)，480 (1962).
- 8) 永松 昇・代田 稔・武智芳郎：日本特許公告，昭 35-1787 (1960).
- 9) 厚生省編：衛生検査指針，(III) の (I)，(協同医書出版社) (1959).
- 10) 山本俊一・吉田忠一・湯原哲郎・芳山源之助・長瀬丞治：食品衛生研究，**13**，(1)，59 (1963).

(1965 年 4 月 1 日受理)

希薄なメチルセルロース液の 粘性とその測定法の検討*

熊 谷 庸** 永 沢 信**

メチルセルロース（種々の名称があるが，食品添加物公定書の名称によった。以下，MC と略称する）は繊維素を構成するグルコースの 2, 3, 6 位の水酸基をメチル化したもので，MC の生成に関しては古くから多数の研究があり¹⁾²⁾，一般的な物理的化學的研究は少ないが，食品添加物として使用されるようになったのは近年であるために，食品の加工製造に使用するような条件についての研究は比較的少ない^{3)~7)}。

MC はそのエーテル化度によって水に対する溶解性が異なり⁸⁾，食品添加用として市販されているものはエーテル化度 1.3~2.6 前後の水溶性のものである。水溶性ではあっても MC 液の粘性は一般の粘質物と温度変化が全く異なり，MC 液を高温にするとコアゲルを形成して凝固し⁹⁾¹⁰⁾，それを冷却すると再び液状にもどり，粘性の変化は完全に再現性がある。このようなゲル化をおこす温度はエーテル化度によって違い，また共存する他の物質によっても異なるが，普通は 55~60°C であるために一般の熱溶解性の粘質物の粘度調整に利用することも可能である。

また，MC は非イオン性であるために液中にイオンが共存したばあいの安定性がよいのも利点である。

近年，MC を使って飲料や調味液，罐詰用シロップなどの粘度調整を行なう例も多くなっているのので，その粘性の特徴および測定法について検討した。

実験方法

1. 料 材

MC はその製造方法，エーテル化度などによって非常に多くの種類があり，食品添加用として市販されているものにも種々のものがあるが，この実験は主として液体食品におけるばあいを想定していること，著者らがさきに報告した¹¹⁾ 繊維素グリコール酸ナトリウム（以下，CMC-Na と略称）液のばあいと比較するに便利なこと，などを考慮して比較的低粘度の MC，メトロース SM 400（信越化学（株）製）を使用した。

2. 試料液の調製

著者らが実験材料に選んだ MC は冷水溶解性であるけれども，最初から冷水を加えると粉末の表面だけが急激に膨潤してゲル状になり，水の浸透をさまたげて全体が完全に溶解するのにはなほ長時間を要するが，前述の熱凝固性のために熱水にはとけにくいから，まず熱水を加えて均一に湿潤させておき，それに冷水を加えると溶かしやすいという報告⁸⁾もある。しかし著者らは CMC-Na のばあいと条件を一致させるために，必要量の MC をはかり取り，水を加えて 2 日間室温に放置して自然溶解をまち，静かにかきまぜて一様な液にしたが，これで十分均一な試料液をつくることができた。MC は CMC-Na に比べて起泡性が著しく強く，表面

* 食品の粘度付与剤と酸味料の関係について（第 3 報）

** 東北大学農学部食糧化学科（仙台市北六番丁 210）

On the Viscosity of Diluted Solution of Methylcellulose and the Examination of Viscometer for it.
By Yo KUMAGAI and SIN NAGASAWA.

が泡立って測定の際害になるおそれがあるので取り扱いとはとくに慎重にした。

MC 液を室温以上の温度で長時間放置すると老化、白濁の現象がみられるという報告もあるが、著者らの実験の範囲内ではそのような異常はみられなかった。

食品衛生法による使用制限が食品の 2% までとなっていて、それ以上は実用上無意味であるから、実験に供する試料液の濃度は 20g/l までとした。

3. 測定方法

前報¹¹⁾の CMC-Na についての測定で液のニュートン性の検討にはウペローデ型粘度計による方法だけでも十分であることがわかったので、今回はウペローデ型粘度計だけを用い、振動粘度計は使用しなかった。

測定はすべて $25.0^{\circ} \pm 0.2^{\circ} \text{C}$ で行なった。

実験結果および考察

1. MC 液のニュートン性の検討

前報¹¹⁾の CMC-Na 液のばあいと同様にウペローデ型粘度計を、傾斜を変えて固定することによって毛細管内の液柱の落差を変え、それにともなう流動曲線の変化を求めた。

前報においてもそうであったが、この結果から粘性率変数を求めることはできないので、落差比を変えた各測定値が、落差比 1.0 (粘度計が垂直) のときの測定値と原点とを結んだ直線からずれる程度によって液のニュートン性を判断した。そのグラフが第1図 (A)~(F) である。

第1図をみると、測定値の分布は MC 濃度が 15g/l までは完全に直線上に乗っており、15g/l と 20g/l との中間の 18g/l の濃度でややずれているが、はっきりずれているのは 20g/l だけである。したがって著者らの試料に使用した MC (メトロース SM 400) では大体 18g/l くらいの濃度までの溶液はニュートン流動をするとみてさしつかえなく、ほぼ同濃度で同程度の粘性を示す CMC-Na に比べてかなり高濃度の液でもニュートン流動をしていることになる。

液がニュートン流動をする範囲内では通常の粘度計によって正確な粘度を測定することができるから、MC 液は CMC-Na 液に比べてかなり高濃度のものでも、通常の粘度計 (たとえば毛細管粘度計) を使用して正確な値を得ることができることが実験的に明らかになった。

MC は非イオン性の鎖状高分子であるから、その粘性は分子間の相互作用、すなわち分子のからみ合いだけによるものとみられ⁵⁾、そのからみ合いも CMC-Na のば

横軸: 落差比 縦軸: 流量 ($\times 10^{-3} \text{ml/秒}$)

第1図 種々の濃度の MC 液の流動曲線

あいのように電気的な作用は介入しないから、かなり高濃度になるまでは非ニュートン性にならないのであろう⁶⁾。

2. MC 液の粘性挙動について

種々の濃度の MC 液の粘度を測定してその粘度を還元粘度と比粘度とで表わしたものが第2図である。

MC 濃度の増減にともなってきれいな曲線をえがき、CMC-Na のばあい¹¹⁾のように低濃度のときに還元粘度がかえって上昇するというような傾向はみられない。これは CMC-Na が高分子電解質であるのに対して、MC は非イオン性の高分子であることの違いであって、MC は希薄溶液になっても特殊な (たとえば電気的な) 力が働くというようなことがないために、濃度の低下と粘度の低下とが同一の傾向になるのであろう。

このような非イオン性の高分子化合物の粘性を表わす実験式は多くの研究者によって提出されていて、たとえば HUGGINS¹²⁾¹³⁾、SCHULZ-BLACHKE¹⁴⁾ などの粘度式があるが、これらの式で表らわされる液の濃度と還元粘度との関係は直線関係になり、濃度 0 のときの還元粘度が極

第2図 MC 液の濃度と粘度との関係

限粘度であって分子形態を示す値であり、さらにこれらの粘度式の定数は分子間の相互作用を示す値になっているはずである^{16)~17)}。しかし、これらの粘度式は非常に希薄な液について求められたものであって、著者らの実験した濃度範囲にあてはめるには無理があるので、これ以上の理論的な取扱いはしないことにした。

つぎに、第2図において、MC の濃度が 15 g/l 以上になると還元粘度が非常に高くなる。還元粘度という数値の性質からいって、これは単位濃度当たりの粘度増加割合が大きいこと、いいかえれば分子間の相互作用の変動が大きいことを示すものであるが、鎖状高分子において分子間相互作用が強く現われるようになると、粘性挙動が複雑になって非ニュートン性になりやすいことが知られているし、高濃度の MC 液は強いチキントロピーを示すという報告⁶⁾もあることからみて、さきの流動曲線から非ニュートン性を推察したような濃度（著者らが試料に使用した MC では約 18 g/l）以上の MC 液はかなり強い非ニュートン性を示し、粘度の測定にも特殊な注意が必要であることが知られる。

要 約

MC について食品添加物として使用される範囲内の濃度で粘度の測定法を検討し、さらに MC の希薄液の粘

性について考察した。

MC (メトロース SM400) の濃度 1g/l から 20 g/l までの液についてウベローデ型粘度計によって粘度を測定し、その結果を検討したところ、この試料液については 18 g/l 付近までの濃度でもほぼニュートン性を示し、同一濃度でほぼ同程度の粘性を示す CMC-Na と比べてかなり高濃度範囲まで通常の濃度計によって正しい粘度を求めることができることを知った。

しかし、それ以上の濃度の MC 液はやはりかなり強い非ニュートン性を示す。

これらの粘性挙動は MC が非イオン性の鎖状高分子であることによって説明できるものである。

文 献

- 1) 桜田一郎：大有機化学，第19巻（高分子化学 I），（朝倉書店），p. 70（1960）。
- 2) REBENFELD, L., et al.: *Textile Research J.*, **24**, 941（1954）。
- 3) 林 文夫： *New Food Industry*, **2**, (12), 66（1960）。
- 4) 林 文夫： *New Food Industry*, **2**, (10), 37（1960）。
- 5) 食品資材研究会： *New Food Industry*, **2**, (11), 50（1960）。
- 6) 食品資材研究会： *New Food Industry*, **2**, (12), 66（1960）。
- 7) BECHER, Paul: *Emulsions. Theory and Practice*, (Reinhold, N.Y.),（1957）。
- 8) 宇田和夫：日化誌，**82**, 1593（1961）。
- 9) HEYMAN, E.: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 846（1935）。
- 10) SAVEGE, A.B.: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 99（1957）。
- 11) 熊谷 庸・永沢 信：食品工誌，**12**, (1), 1（1965）。
- 12) HUGGINS, M. L.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 980（1943）。
- 13) HUGGINS, M. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716（1942）。
- 14) SHULZ, G.V. and BLASCHKE, F.: *J. Prakt. Chem.*, **158**, 130（1941）。
- 15) DAVIS, W.E. and ELLIOTT, J.H.: *J. Colloid Sci.*, **4**, 313（1949）。
- 16) MEAD, D.F. and FOUSS, R.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 277（1942）。
- 17) HEYMAN, E., et al.: *J. Phys. Chem.*, **42**, 353（1938）。（1965年4月1日受理）