カルボキシメチルセルロース製造の際の セルロース水酸基の反応性の相違*

西内豊道**・進賀允一**

The Difference of Reactivity between Hydroxyl Groups of Cellulose in the Preparation of Carboxymethyl Cellulose

By TOYOMICHI NISHIUCHI and CHIKAKAZU SHINGA

As the effect of carboxymethyl cellulose (CMC) is related to the distribution of carboxymethyl groups among each OH group in anhydrous glucose unit in many cases, in order to investigate the reactivity of the primary and the secondary OH groups of cellulose in the case of the preparation of CMC by organic solvent method, the quantity of dialdehyde group of the NaIO₄-oxidized CMC of various degree of etherification (DS) was determined.

It is considered that in this condition of the reaction at least, the primary OH groups in cellulose are mainly subjected to carboxymethylation up to DS of about 1.0, but from the vicinity of 0.9 of DS the secondary OH groups in it become also to receive the reaction and above 1.1 the latter groups undergo exclusively.

(Received Feb. 19, 1970)

カルボキシメチルセルロース (CMC) は現在食品添加物として多量に利用されている。すでに著者はアイスクリームやシャーベット中の CMC の水和安定性に及ぼすオキシ酸および無機塩類の影響について報告したが¹⁾, CMC はまた最近多く生産されるようになったフルーツ牛乳や乳酸飲料中にも牛乳蛋白質の沈澱防止用安定剤として添加されている。この CMC の牛乳蛋白質安定化作用は酸性領域において、蛋白質の正荷電基と CMC のカルボキシメチル基との間の静電結合に基づく安定な複合体形成によると考えられている。しかも乳性飲料に対する CMC のこの安定化作用は、現在のところ CMC の平均エーテル化度や重合度のみによっては判断することができず、おそらくカルボキシメチル基の無水グルコース単位における各水酸基への分布、および無水グルコース単位間の分布に差があるのではないかと考えられてい

* 食品添加物としてのカルボキシメチルセルロースに関する研究 (第1報)

** 高知大学教育学部 (高知県高知市朝倉 1000)
Faculty of Education, Kochi University, Kochi.

る²⁾。しかしながら、CMC 製造の際、原料セルロースのカルボキシメチル化 (CM 化) 反応速度は一般に第1級水酸基、すなわち6位の C につく水酸基のほうが大きいとする説³⁾と、セルロースの場合は特殊な反応が起こり、第2級の水酸基、すなわち2位あるいは3位の C につく水酸基がもっとも反応性に富むとする説⁴⁾とが存在し、現在のところいずれとも確定していない。またこの3個の水酸基の反応性の相違はエーテル化の種類によって異なり、同じエーテル化反応であっても反応条件の相違によって異なることが考えられる。

いっぽう過ヨウ素酸によるセルロースの酸化反応については古くから知られているが、この反応は特異的で、反応条件が適当であればセルロースの2位および3位の水酸基が選択的にアルデヒドに酸化開裂される。しかしこの部分の水酸基の1個もしくは2個がエーテル化あるいはエステル化されているときはこの酸化反応は起こらない。

本報ではこの性質を利用し、乳酸飲料における蛋白質安定化作用に関係を有する CMC のカルボキシメチル基の分布を検討するための基礎的実験として、溶媒法で製造した種々のエーテル化度 (DS) の CMC の過ヨウ素酸による酸化反応生成物の酸化度分析結果から、この CM 化反応におけるセルロースの第1級と第2級のそれぞれの水酸基の反応性の相違を検討した結果をまず報告することにする。

実 験

1. CMC の調製とエーテル化度の測定

渡辺らの方法⁵⁾を参考にして、第1表に示した反応条件で脱脂綿を CM 化し、種々の DS の CMC を調製し、常法により溶解凝析をくりかえし精製、乾燥後試料とした。高 DS のものは CM 化を数回くりかえして得られた。生成 CMC の DS はコロイド滴定法⁶⁾により求めた。

コロイド滴定: 0.1% の CMC 水溶液 5 ml (pH 7.2~7.5) に N/200 メチルグリコールキチン (MGC) 溶液 10

第1表 CM 化反応条件と DS
(脱脂綿 20 g, 2-ブロパノール 600 ml, 80°C, 2.5 hrs.)

NaOH (mol)	1.8	2.1	2.8	4.0	2.0	2.0	2.0
ClCH ₂ COOH (mol)	0.5	0.9	1.2	2.0	1.0	1.0	1.0
反 応 回 数	1	1	1	1	2	3	4
DS	0.51	0.68	0.82	0.98	1.26	1.52	1.69

第1図 当量分子量とエーテル化度の理論的關係曲線

ml を加え 5 分間放置後、メチレンブルーを指示薬として $N/400$ ポリビニルアルコールスルホン酸カリウム水溶液で滴定する。盲検値との差から MGC 結合量 x ml を、ついで次式より当量分子量 Meq を求め、これから DS を算出する。Meq と DS との理論的關係曲線は第 1 図のごとくなるので、これを利用して DS を求めることができる。

$$\text{Meq} = \frac{400,000 \text{ Wa}}{\text{vx}} \quad \begin{array}{l} \text{W: 試料量 (g), v: 試料} \\ \text{溶液量 (ml), a: 分析試} \\ \text{料量 (ml)} \end{array}$$

2. CMC の過ヨウ素酸酸化と酸化度の定量

所定量の NaIO_4 を 10 ml の蒸留水に溶解し、3.15 N CH_3COOH 0.2 ml を加え (液の pH 4.3)、直ちに 0.4 g の CMC を加え、暗所で攪拌しながら 20°C で 2 時間反応させる。反応生成物の酸化度、すなわちジアルデヒド基量 (DA 量) を定量するために、HOFREITER らの方法⁷⁾に従って、反応後の溶液を 0.25 N NaOH で中和し、ついで 20 ml に定容後その 5 ml をとり、0.5 N NaOH 5 ml を加え、沸騰湯浴上で 1 分間加熱し、流水中で 1 分間冷却後、0.25 N H_2SO_4 15 ml を添加し、フェノールフタレイン指示薬で 0.5 N NaOH を用いて中和し、次式に従って DA 量を求める。

$$\text{DA 量 (モル\%)} = \frac{(\text{全アルカリ g 当量数} - \text{全酸 g 当量数})}{\text{試料 CMC 量 (g)}}$$

$$\times \text{試料 CMC の平均構成単位分子量} \times 100$$

[ただし CMC は Na 塩]

3. 実験結果および考察

CMC 構成単位分子に対しモル比 1 および 2 の NaIO_4 を用いた場合の酸化反応の結果を第 2 図に示した。

それによると DA 量は DS 1.0 付近までは大体 DS に無関係にほぼ一定値を示し、DS 1.0 前後のところでは曲線状に、約 1.2 以上では直線的に低下し、これを外

第2図 セルロースおよび CMC のエーテル化度 (DS) と NaIO_4 酸化度 (DA 量) との関係

—○— モル比 ($\text{NaIO}_4/\text{CMC GU}$) 1 の場合
—●— " " 2 " "

挿すると DS が約 2.0 のところで零となっている。セルロースの C_2 あるいは C_3 の位置の第 2 級水酸基が CM 化されているグルコース残基は NaIO_4 で選択的酸化開裂反応が起こり得ない。したがってこれらのことから本法によるセルロースの CM 化反応においては、DS が 0.9 付近までは主として C_6 の位置の第 1 級水酸基が CM 化されるが、DS 1.0 前後のところでは C_2 , C_3 の水酸基も CM 化されるようになり、さらに DS が約 1.1 以上になるとおもに C_2 , C_3 の水酸基が CM 化されることが考えられる。DS 2.0 のときは β -1.4 結合中間グルコース残基の部分は完全に DA 量が零であって、非還元性末端基は C_4 , C_6 の水酸基が、あるいは C_2 , C_6 の水酸基が、また還元性末端基では C_1 , C_6 の水酸基が、あるいは C_3 , C_6 の水酸基がそれぞれ CM 化されているときでも酸化開環されるが、その量はほとんど無視しうる程度にすぎない。

モル比 2 の NaIO_4 を用いた場合のセルロースの DA 量は DS 1.0 までのそれに比較してやや低いが、これは NaIO_4 自身の分解速度がかなり大きく、有効利用率が低くて、セルロースの結晶領域の酸化が困難なためと考えられる。

モル比 1 の NaIO_4 を用いた場合、とくに DS 0.8 付近から DA 量がやや低くなるのは、 C_2 , C_3 位の水酸基の CM 化のために反応個所が少なく、 NaIO_4 の分解速度よりも DA 化反応が遅れるためと考えられる。いっぽうモル比 2 の場合は NaIO_4 によって CMC の重合度が低下し、より反応しやすくなることも考えられる。

4. 要約

食品添加物としての CMC の作用は、無水グルコース単位における各水酸基へのカルボキシメチル基 (CM 基) の分布に関係することが多いので、溶媒法で製造する場合のセルロースの第1級および第2級水酸基の反応性を検討するために、種々のエーテル化度 (DS) の CMC の NaIO_4 による酸化生成物の酸化度 (ジアルデヒド基量) を定量した。

その結果、すくなくとも本反応条件では DS が大体 1.0 付近までは主としてセルロースの第1級水酸基が CM 化されるが、DS が 0.9 付近から第2級水酸基も反応をうけるようになり、さらに 1.1 以上になるともっぱら第2級水酸基が反応することが考えられる。

文 献

- 1) 西内豊道: 食品工誌, **9**, 111, 155 (1962).
 - 2) 新野昌生ら編: “セロゲン物語”, 225 (1968) 第一工業製薬 (株).
 - 3) MAHONEY, J.F. and PURVES, C.B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 19 (1942).
 - 4) TIMELL, T.: *J. Soc. Dyes & Col.*, **47**, 469 (1953).
 - 5) 渡辺綱市郎・中村亦夫: 工化, **68**, 1590, 1926 (1965); 1332 (1966).
 - 6) 沖増 哲: 広島女子短大研究紀要, **6**, 27 (1955).
 - 7) HOFREITER, B.T., ALEXANDER, B.H. and WOEFF, I.H.: *Anal. Chem.*, **27**, 1930 (1955); 西内豊道・高橋忠義: 工化, **69**, 1045 (1966).
- (1970年2月19日受理)