

アルギン酸製造法の改良(その6) : アルギン酸の加熱による粘度低下について

その他(別言語等)のタイトル	On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (6) : Study of Viscosity Deterioration of Free Alginic Acid by Heating
著者	佐藤 久次, 森田 睦夫, 石丸 幸造
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	3
ページ	443-449
発行年	1960-06-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3134

アルギン酸製造法の改良 (その6)

アルギン酸の加熱による粘度低下について

佐藤久次・森田睦夫・石丸幸造

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (6)

Study of Viscosity Deterioration of Free Alginic Acid by Heating

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Kozo Ishimaru

Abstract

The viscosity deteriorations of free alginic acid by heating in either a dry or wet state were studied experimentally at various temperatures and times.

In comparison with the viscosity deteriorations of sodium alginate by heating, which the present writers had already published, they reached the following conclusions:

(1) Between the tendencies of viscosity deterioration of alginic acid and of sodium alginate, these two similarities were found. The first of them was that in both cases sufficient water caused more drastic viscosity deterioration than in a dry state; the second was that the above tendency was especially marked in the relatively low temperature region of (60-70°C).

(2) Among the four cases, i.e. sodium salt in states of powder, and in aqueous solution and free acid in either dry or wet states, the viscosity deterioration was most drastic in the wet free acid. Following the wet free acid comes the dry free acid and then the aqueous solution of sodium salt as regards thermal deterioration. The sodium alginate in a powder state revealed the highest resistance to heating.

I. 緒 論

著者らはさきに¹⁾アルギン酸ソーダの品質、とくに粘度に重大な影響を与える因子の一として、その製造工程中における加熱がある事実に着目し、温度および時間を種々に変化させて加熱した場合、いかなる粘度低下を起すかについて実験を行なつた。その結果アルギン酸ソーダを粉末の状態でも、溶液の状態でも加熱しても、ともに予期以上の激しい粘度低下が起る事実を見出し、高粘性アルギン酸ソーダを製造するためには原藻からの抽出工程、製品の乾燥工程などいつそうの配慮が必要であることを示唆した。

上述のようにさきの実験がアルギン酸ソーダを対象としたものであつたのに対し、本実験はその補足としてソーダ塩ではなく、遊離アルギン酸を対象とし、さきの実験の場合と同様に乾燥および湿潤状態の下で温度および時間を種々に変化させて加熱し、その結果起つた粘度低

下を測定したものである。

実際のアルギン酸ソーダ製造工程中において、遊離アルギン酸の状態で加熱を受けることは稀であるが*、さきのソーダ塩の加熱の結果と比較することは、アルギン酸分子の崩壊機構を考察する上からも非常に興味あるところと考えられたので本実験を行なった次第である。

II. 実 験

1. 供試アルギン酸の製造

原藻として室蘭近海産の三石こんぶを用い、さきに著者らの提案した方法^Dによつてまず澄明なアルギン酸ソーダの水溶液を得る。つぎにこれに濃アルコールの大過剰を攪拌しながら少量ずつ加え、繊維状のアルギン酸ソーダを析出せしめ、これを麻布上に分けとつて軽くしぼる。かくて得た湿つたアルギン酸ソーダを十分量の80%アルコール中に分散させ、激しく攪拌しながら1N塩酸を微酸性となるまで少量ずつ加え、後なお30分間攪拌をつづけてアルギン酸を完全に遊離せしめる。続いてアルギン酸を麻布上に分けとり固くしぼる。後再び十分量の80%アルコール中に分散せしめ30分間激しく攪拌し、麻布上に分けとり固くしぼる。この操作をなお4回繰り返して残留する塩酸分をできるだけとりのぞく。最後に40°Cで真空乾燥し、乾燥による減量を示さなくなつたものをもつて供試アルギン酸とする。

第1表はこのようにして得られた各種供試アルギン酸について、次の2で述べる方法で、ソーダ塩の1%水溶液をつくり、その粘度を測定した結果である。

第1表 供試アルギン酸の粘度

試料番号	1	2	3	4
粘 度 (c.s)	141.6	387.3	115.0	306.0

2. アルギン酸を乾燥状態で加熱した場合

供試アルギン酸としては試料番号1および2のものを用いた。本試料約1.2gを秤量ビンにとり、一定温度の電気恒温器中で加熱し、加熱開始後0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5時間の各時間ごとに約0.2gの試料をとり出し、あらかじめ精秤した秤量ビン中に移し、デシケータ中に約2時間放置した後精秤する。つぎにこれらの加熱試料には、最終的にソーダ塩の1%溶液となるように、続いてい加えられる1N苛性ソーダ溶液の量を考慮に入れて計算された量の水を加えて1~3時間十分膨潤させた後、中和に要する理論量より10%だけ過剰の1N苛性ソーダ溶液を加え1%のアルギン酸ソーダ水溶液を調製する。アルカリの添加後は均一な溶液とするため

* 製造工程中でアルギン酸ゲルの脱水を容易にするため加熱することがあるが、はなはだしい粘度低下をひき起すため良法とはいえない。

しばしば攪拌しながら4~5時間放置後粘度を測定する。なお上述の実験を60, 70, 80, 90, 100, 110°Cの各温度について行なった。

粘度は島津製作所製, 同所検定の改良型オストワルド粘度計を使用し20°Cで測定した。

3. アルギン酸を湿潤状態で加熱した場合

供試アルギン酸としては試料番号3および4のものを用いた。本試料約0.1gを試験管中に精秤し, これにさきの2で試料溶液調製の際に加えられたと同様な考慮の下に計算された量の水を加え完全にゲル化せしめ, 後熔封して一定の温度の電気恒温器中で加熱し, 加熱開始後0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5時間の各時毎ごとに一個ずつとり出し冷却, 開封して, 中和に要する理論量より10%だけ過剰の1N苛性ソーダ溶液を加え, 攪拌して均一な溶液として粘度を測定する。なお上述の実験を60, 70, 80, 90, 100, 110°Cの各温度について行なった。

粘度の測定は2の場合と同様にした。

III. 実験結果

II-2 および II-3 のおのおの場合にしたがつて, それぞれ第2表および第3表に要約されている結果が得られた。

ここに粘度低下率とは実験データにもとづき次式によつて算出される数値であつて, 加熱による粘度低下の割合を明確に示す数値と考え, アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下の研究¹⁾にあつて著者らが用いたものと同様である。

$$\text{粘度低下率 (\%)} = \frac{(\text{供試アルギン酸の粘度}) - (\text{加熱アルギン酸の粘度})}{(\text{供試アルギン酸の粘度})} \times 100$$

第2表 乾燥アルギン酸の加熱による粘度低下

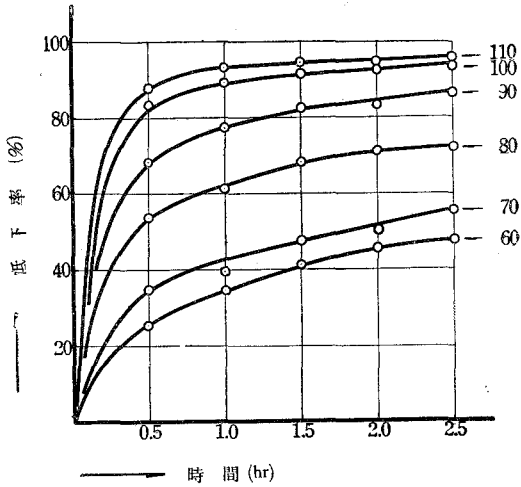
試料番号		1		2	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	104.8	26.0	358.3	7.4
	1.0	92.0	35.0	259.6	33.0
	1.5	83.3	41.2	206.8	46.6
	2.0	76.8	45.8	182.5	52.9
	2.5	73.6	48.0	173.1	55.3
70	0.5	92.1	35.0	185.5	52.1
	1.0	85.4	39.7	131.8	66.0
	1.5	74.1	47.7	95.5	75.3
	2.0	69.9	50.6	91.1	76.5
	2.5	62.9	55.6	83.6	78.4
80	0.5	65.3	53.9	162.3	58.1
	1.0	54.5	61.5	87.4	77.4
	1.5	44.6	68.5	49.9	87.1
	2.0	40.6	71.3	38.9	90.0
	2.5	38.5	72.8	31.7	91.8

試料番号		1		2	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
90	0.5	44.6	68.5	59.6	84.6
	1.0	32.1	77.3	29.2	92.5
	1.5	25.1	82.3	24.3	93.7
	2.0	23.3	83.5	14.9	96.2
	2.5	19.0	86.6	11.9	96.9
100	0.5	23.8	83.2	25.2	93.5
	1.0	15.2	89.3	14.1	96.4
	1.5	12.1	91.5	10.6	97.3
	2.0	10.8	92.7	7.5	98.1
	2.5	9.2	93.5	6.7	98.3
110	0.5	16.7	88.2		
	1.0	9.9	93.0		
	1.5	8.0	94.4		
	2.0	7.5	94.7		
	2.5	6.1	95.7		

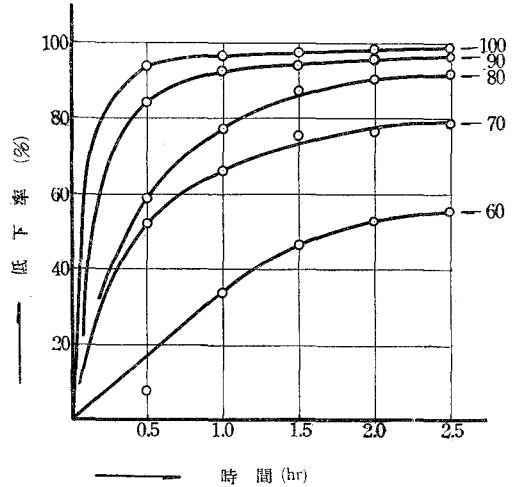
第3表 湿潤アルギン酸の加熱による粘度低下

試料番号		3		4	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	64.5	43.9	174.2	43.1
	1.0	38.1	66.9	78.9	74.2
	1.5	20.4	82.3	52.1	83.0
	2.0	16.9	85.3	35.7	88.3
	2.5	9.8	91.5	18.5	94.0
70	0.5	31.8	72.3	90.4	70.5
	1.0	12.5	89.1	20.8	93.2
	1.5	6.5	94.3	8.0	97.4
	2.0	4.0	96.5	4.7	98.5
	2.5	3.1	97.3	3.9	98.7
80	0.5	18.2	84.2	13.7	95.5
	1.0	4.5	96.1	3.4	98.9
	1.5	2.4	97.9	2.1	99.3
	2.0	1.9	98.3	1.7	99.4
	2.5	1.6	98.6	1.6	99.5
90	0.5	6.3	94.5	6.2	98.0
	1.0	2.1	98.2	2.3	99.2
	1.5	1.4	98.8	1.5	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.3	99.6
	2.5	1.2	99.0	1.3	99.6
100	0.5	2.5	97.8	2.6	99.2
	1.0	1.5	98.7	1.5	99.5
	1.5	1.4	98.8	1.4	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.4	99.5
	2.5	1.3	98.9	1.3	99.6
110	0.5	2.4	97.9	2.7	99.1
	1.0	1.5	98.7	1.8	99.4
	1.5	1.4	98.8	1.5	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.3	99.6
	2.5	1.3	98.9	1.3	99.6

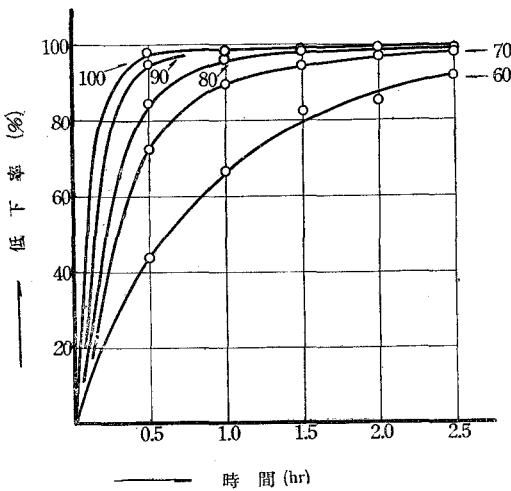
なお上のデータにもとづき、加熱温度及び加熱時間による粘度低下率の変化の様相を試料1, 2, 3, 4のおのおのにつき図示するとそれぞれ第1, 2, 3, 4図のようになる。



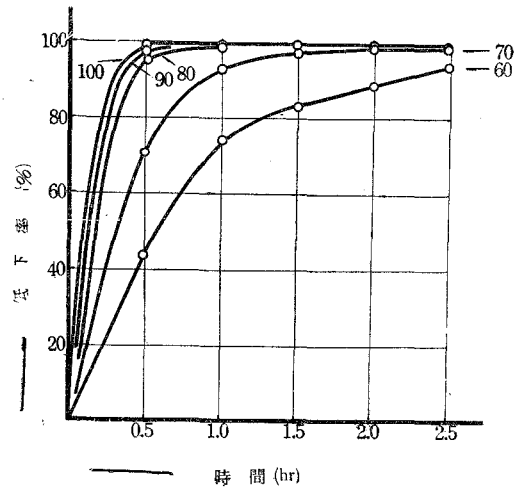
第1図 試料1の乾燥加熱による粘度低下率



第2図 試料2の乾燥加熱による粘度低下率



第3図 試3料の湿潤加熱による粘度低下率



第4図 試料4の湿潤加熱による粘度低下率

IV. 考 察

上に得られた遊離アルギン酸の加熱による粘度低下のデータを、著者らがさきに¹⁾アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下についての研究で、すでに得ているデータと詳細に比較照合すると、二、三の興味ある事実に遭遇する。

第一に加熱による粘度低下の傾向に関して、ソーダ塩と遊離酸の間に明らかな平行性が存在することに注目されよう。ソーダ塩については対応する温度および時間の加熱に際し、溶液加熱において粉末加熱におけるよりいつそう著しい粘度低下が認められたのであるが、遊離酸については湿潤状態において乾燥状態におけるよりいつそう激しい粘度低下が認められた。すなわちソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、十分な水分の存在の下での加熱による粘度低下は、乾燥状態における粘度低下にくらべていつそう顕著であるという事実が上という平行性の第一の点として認められよう。

更に粘度低下についてのこの傾向が比較的低温附近 (60°C , 70°C) において特に著しく現われる事実は、ソーダ塩、遊離酸のいずれについても明らかに認められるところであつて、平行性の第二の点といふことができよう。

さて、一般に高分子物質の溶液が示す粘度 (厳密には極限粘度) はその平均分子量に関連し、溶液の粘度低下はすなわち平均分子量の減少を現わすものと考えることができる。したがつてソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、アルギン酸の加熱による粘度低下 (測定した粘度は極限粘度ではないが) も、加熱によつて重合鎖の切断、すなわち分子の崩壊が起つてその平均分子量を減少させるものと考えてよい。ところでアルギン酸はマンニヌロン酸が 1, 4- β -グリコンド結合で連鎖されているポリマンニヌロン酸であるから²⁾、アルギン酸の加熱による分子崩壊が加水分解によつて引起されると考えれば、溶液状態あるいは湿潤状態において固体の乾燥状態におけるよりいつそう迅速に粘度低下が起ることは、前者においては後者におけるより熱伝導が遙かに良好である点をも考慮すれば極めて常識的である。

一方また上述のような平行性の存在は、ソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、その加水分解反応がほぼ同様な機作の下に進行するであろうことを、間接的に裏書きしているものといえよう。

ソーダ塩と遊離酸の加熱による粘度低下のデータを比較検討して興味ある第二の点は、粘度低下の程度は湿潤状態の遊離アルギン酸が最も大きく、ついで乾燥状態の遊離アルギン酸と溶液状態のアルギン酸ソーダがほぼ同程度の低下を示してこれに続き、粉末状態のアルギン酸ソーダが加熱に対して最も大きな抵抗性を示しているという事実である。

さて、アルギン酸がその分子中に、水酸基やカルボキシル基のような、プロトネーションを受け易い極性基を多数保有している事実を考えると、ソーダ塩を遊離酸とするとき僅かに過剰に用いられた鉍酸に基因する水素イオンが、単なる洗滌操作によつては完全に除去し得ない程度に強固に、これらの極性基と結合して残留するであろうことは容易に首肯されるところである。したがつてこのようにして試料アルギン酸中に残留する水素イオンが、加水分解反応の触媒として作用するであろうことも十分考えられるところであるから、この効果と十分な水分

の存在とを考えあわせれば、遊離アルギン酸を湿潤状態で加熱した場合、最も激しい粘度低下が起る事実は十分理解されるところである。

このように同一温度、同一時間の加熱における粘度低下を支配する最も重要な因子として水分量と水素イオンを考えると、遊離酸の乾燥加熱およびソーダ塩の溶液加熱の場合は、前者にあつては十分な水分が存在せず、後者にあつては水素イオンによる触媒作用が欠けていることとなり、それぞれ上述の二因子中一因子ずつを欠いていることがわかる。したがつてこれらの場合、二因子をとともに備えているアルギン酸の湿潤加熱につぐ、しかも両者ほぼ同程度の粘度低下を起す事実は容易に容認されよう。同様にソーダ塩の粉末加熱の場合には、二因子をとともに欠いているのであるから、最小の粘度低下を示すことも理解される。

アルギン酸の加水分解反応に関しては高橋、木本³⁾の一連の研究がある。その中で同氏らはアルギン酸を水中に分散させた系を加熱した場合、“加水分解に接触的に作用する水素イオンはもつぱらアルギン酸が一部水にとけ、電離して生じた水素イオンである”と考えて反応速度論的説明を行なつている。ところがこの立場にたつて同氏らの実験結果を検討すると、重合度123のアルギン酸が70°Cで水中に分散している時、自らの電離で放出する水素イオン濃度は0.1N塩酸溶液のそれとはほぼ同程度であらねばならぬ結果となる。しかしアルギン酸がこのような強酸として働くことはとうてい考えられないところであるから、遊離アルギン酸の加水分解に接触的に働く水素イオンの大部分は、著者らが上に述べたように外的なものとするのがより妥当である。

本報告をもつて海藻類の完全利用に関する研究の第14報とする。

(昭和35年5月19日受理)

文 献

- 1) 佐藤, 森田, 半井: 工化 **60**, 1174 (1957)
- 2) E. L. Hirst, J. K. N. Jones and W. O. Jones: *J. Chem. Soc.* **1939** 1880
S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival and Ross: *J. Chem. Soc.* **1952** 1833
- 3) 高橋, 木本: 東大生研報告 **1**, 143-149 (1951)