

ノート

よう化水素酸分解によるエーテル化 でん粉の分析

川 端 省 三 , 井 上 昭 朗*

Qualitative Determination of Hydroxyalkyl Groups in Etherified Starch by Gas Chromatographic Analysis of Reaction Products with Hydriodic Acid

Shozo KAWABATA and Teruo INOUE*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,

531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

A simple and rapid procedure was developed for the qualitative determination of hydroxyalkyl groups in etherified starch. The hydroxyalkyl groups were cleaved with hydriodic acid to olefin and alkyl iodide, which were determined by gas chromatographic analysis.

The cleavage reaction was carried out in a vacuum tube used for hydrolysis of protein, which was made by Pierce Co.Ltd. Etherified starch was heated with hydriodic acid (sp.gr. 1.7) in the tube at 140 for 20 minutes. The reaction products were absorbed into carbon tetrachloride efficiently. The solution was injected onto the column (4m × 3mm) coated with silicone OV - 101 (3%), at 50 column temperature. Ethylene and propylene were prominently detected as reaction products of hydroxyethyl and hydroxypropyl starch, respectively. Methyl and ethyl iodide were also obtained in both etherified starches. In the case of unmodified starch, gelatin, fat and sucrose, these olefins were not detected, however some alkyl iodide was found. The presence of hydroxyalkyl groups in modified starch could be determined, and the process for analysis usually required fewer than 40 minutes.

- Received . Sep . 9 , 1981 -

1 緒 言

エーテル化でん粉は、繊維工業や製紙工業において糊剤として広く用いられ、その輸入量も多い、関税率表では、エーテル化でん粉はでん粉誘導体として第 39

類に分類されるが、未処理でん粉は第 11 類に、可溶性でん粉や酸化でん粉は第 35 類に分類され、これら相互の鑑別が必要とされる。

エーテル化でん粉のうち、ヒドロキシエチルでん粉やヒドロキシプロピルでん粉は、軽度に変性化を行ったものが多く、生のでん粉に室温でエチレンオキシドやプロピレンオキシドを反応させて合成するた

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

め、製品はでん粉粒の形状を残しており、顕微鏡観察による外観や偏光性はもとの未処理でん粉と変わらない。また、赤外スペクトルによる鑑別も不可能である。和田ら¹⁾は、ヒドロキシエチルセルロースの¹³C-NMRの測定を行っているが、低置換度のエーテル化でん粉には有効でない。

でん粉のエーテル化は、その糊化粘度の改良を目的としており、未処理でん粉に比べて糊化粘度が著しく低い特徴があり、ブラベンダー粘度計によるアミログラムの知見が有効であるが²⁾、可溶性でん粉や酸化でん粉も糊化粘度が低く、これらを相互に鑑別するには化学的な方法が必要である。

エーテル化でん粉の分析法として、その加水分解物をトリメチルシリル化し、ガスクロマトグラフィー(以下GCと略記)及び質量分析計(以下MSと略記)で分析する方法があるが、低置換度のもものでは多量のグルコース及びそのエピマーが生成することや、マススペクトルでは分子イオンの確認が困難であり、置換基の同定が十分でないなどの難点がある。

アルキルエーテル化物の分析法としては、よう化水素酸によって分解生成するよう化アルキルを定量する方法が古くから知られており³⁾、ポリオキシエチレン系やポリオキシプロピレン系非イオン界面活性剤の親油基のアルキル分布を知るため、よう化水素酸による分解法が検討されている⁴⁾。Sporekら⁵⁾は、リグニンやセルロースなどをよう化水素酸で分解し、生成したよう化メチル及びよう化エチルをコールドトラップで凝縮させて捕集し、GCにより定量を行っている。しかし、ヒドロキシエチルでん粉やヒドロキシプロピルでん粉をよう化水素酸で分解した場合、エチレンやプロピレンが生成するためコールドトラップで捕集することは困難である。ヒドロキシエチルでん粉については、エチレン吸収管やよう化エチル吸収剤を用いて定量する方法が確立されているが^{6) 7) 8)}、この方法は未知試料の定性手段としては簡易ではない。

ここでは、エーテル化でん粉のよう化水素酸による分解を封管中で行い、その生成物を簡易に捕集しGCで分析することにより、迅速にエーテル化の有無を確認する方法を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2・1 試薬及び試料

試薬は和光純薬工業製の特級で、よう化水素酸は比重 1.7 のものを用い、四塩化炭素はGCにより単一ピークを示すことを確認した。

試料のヒドロキシエチルでん粉、ヒドロキシプロピルでん粉及びカルボキシメチルでん粉は松谷化学製のものを用いた。

2・2 器具及び装置

分解管及び分解炉はPierce社の製品で、たん白質の加水分解に使用されているものである。分解管は硬質ガラス製で、真空吸入部を有し、頭部を回転することによりテフロン製のテーパーが密着して分解部を機密に保つようになっている。分解管の略図をFig. 1に示した。分解炉は、アルミブロックの穴に分解管を挿入して反応を行う。

ガスクロマトグラフは島津GC-5Aを用いた。検知器はFID、カラムはシリコーンOV-101をクロモソル

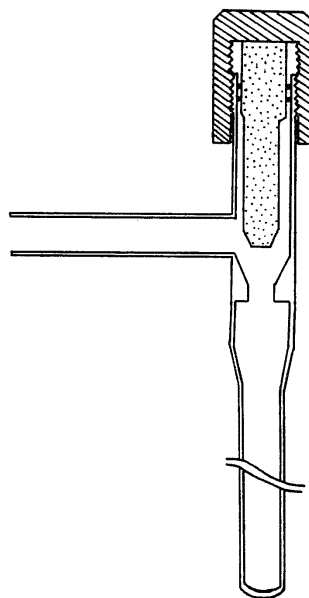


Fig. 1 Vacuum reaction tube

Fig. 1 Vacuum reaction tube

ブ GAW, DMCS (80~100 メッシュ) に 5% コーティングしたものを, 3 mm × 4 m のガラスカラムに充てんしたもので, 50 の定温で行った。キャリアガスはヘリウムで, 流速は 20 ml/min である。

質量分析計は島津 LKB - 9000 でデータ処理は GC - MSPAC300 を使い, イオン化電圧 50 eV, イオン電流 60 μ A, 加速電圧 3.5 kV, イオン源温度 170 で測定した。GC 分離条件はガスクロマトグラムと同じ条件で行った。

2・3 分解及び分解物の分取

試料 100 mg を分解管に入れ, 寒剤 (アセトン - 氷) で冷却しながらよう化水素酸 2.0 ml を加え, 真空ポンプで減圧後密せんし, 振とうして試料を溶解させた。この分解管を 140 に加熱した分解炉に入れ, 20 分間加熱した。分解管を放冷し, 更に寒剤で冷却したのち, 四塩化炭素 1.5 ml を分解管の真空ポンプ吸入口から注入し, 栓をゆるめて四塩化炭素を分解管内部に移し再び密せんした。このようにするとガス状の分解生成物は管外に散逸せず, 四塩化炭素に吸収される。分解管を振とうして静置し, 脱水剤として無水硫酸ナトリウムを入れたバイアルビンに上層の四塩化炭素部を移し, 直ちに密封して GC 用の検体とした。検体の GC への注入量は 1 μ l である。

3 結果と考察

3・1 反応生成物の分離

エーテル化でん粉をよう化水素酸で分解すると, エーテル結合が切断され, 最終的にはエチレンやプロピレンなどの炭化水素と, よう化エチルやよう化プロピルなどのよう化物が生成する。Sporek ら⁵⁾は四塩化炭素を溶媒として, よう化メチル及びよう化エチルを, シリコン系の充てん剤を用いた 4 フィートのカラムで GC により分離している。このときのよう化メチル, よう化エチル及び四塩化炭素の保持時間はそれぞれ, 0.7, 1.1 及び 2.1 min で相互の分離は必ずしも良好とはいえない。そこで, 2・2 に記したように 4 m のシリコン OV - 101 のカラムを用い, キャリヤガスの流速を 20 ml/min と小さくすることにより Fig. 2 のように各成分を良好に分離することができた。エチレン, よう化メチル及びよう化エチルの保持時間はそれぞれ

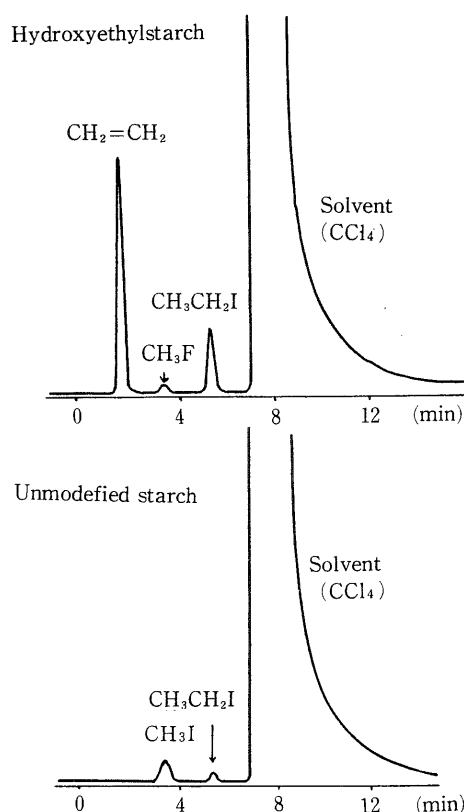


Fig. 2 Gas chromatograms of reaction products

2.0, 3.8 及び 6.8 min で, 溶媒の四塩化炭素の保持時間は 8.5 min であった。プロピレンとエチレンの保持時間はほとんど同じで, GC からは両者を区別することは困難であった。

これらの生成物は GC - MS により確認した。Fig. 3 にこれらのマススペクトルを示した。

3・2 未処理でん粉の分解生成物

未処理でん粉の分解生成物は, Fig. 2 に示したように, よう化メチルとよう化エチルで, これらはいずれも少量であった。エチレンやプロピレンなどの炭化水素は認められなかった。Sporek ら⁵⁾は, ろ紙などのセルロースについて分解生成物としてよう化メチル及びよう化エチルを検出し, 量的にはよう化メチルの方が多いとしている。でん粉の場合も同様で, GC のインテグレーター強度は, よう化メチルはよう化エチルの 8 倍であった。

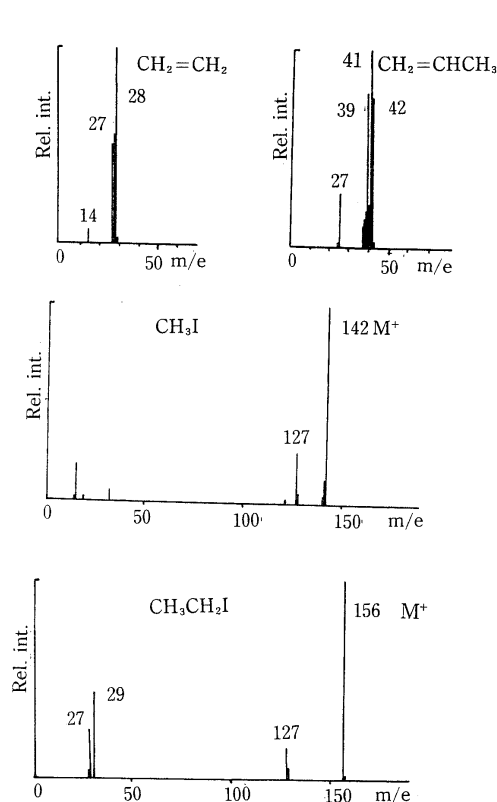


Fig. 3 Mass spectra of reaction products

3・3 その他のエーテル化でん粉

ヒドロキシプロピルでん粉を分解した場合、プロピレンのほか、よう化プロピルが生成することが予測される。よう化プロピルの保持時間は溶媒の四塩化炭素より大きいが、GC では四塩化炭素が大量に検出されるため確認できなかった。しかし、試料を大量に分解した場合、四塩化炭素のピークにショルダーが認められ、これはよう化プロピルによるものと推定される。よう化プロピルは、これより保持時間の大きい溶媒を用いれば確認できるものと思われる。

カルボキシメチルでん粉を分解した場合も、未処理でん粉の場合と同様によ化メチルとよう化エチルが検出され、炭化水素は検出されなかった。カルボキシメチル基がよう化水素と反応した場合、よう化酢酸 (CH_2IOOH) が生成すると考えられるが、本実験の GC 条件では検出できなかった。しかし、カルボキシ

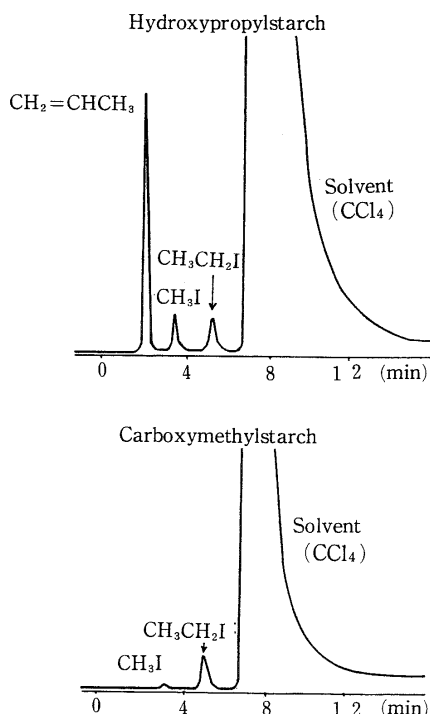


Fig. 4 Gas chromatograms of reaction products

メチルでん粉は赤外スペクトルで確認することが可能であり、そのほか、水に対する溶解性などの性状に特異性があるので、未処理でん粉や他のエーテル化でん粉と容易に区別できるため、よう化水素酸分解法を適用する必要性は少ないものと考えられる。

3・4 共存物

実際試料では製品の使用目的により、各種の添加物を含むことがある。エチレングリコール、プロピレングリコールあるいはこれらの重合物をもととした非イオン界面活性剤は、よう化水素酸と反応して当然エーテル化でん粉の場合と同じ反応生成物を与えるが、これらの添加物はメタノール又は水で洗浄することにより容易に取り除くことができる。繊維の糊剤として用いられているものでは、たん白質や油脂が加えられていることがある。Fig. 5 は、ゼラチン、カカオ脂及びしょ糖をエーテル化でん粉と同様な条件で分解し、GC により分離したものである。いずれもよう化エチルの弱いピークが認められたが、エーテル化でん粉の場合

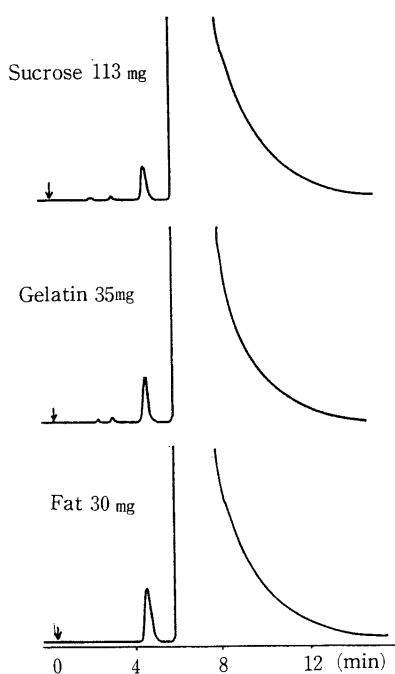


Fig. 5 Gas chromatograms of reaction Products

のように炭化水素は全く検出されなかった。とくに、油脂はグリセリン骨格を有しており、これは糖類と同様に多価アルコールであるが、よう化水素酸分解を行っても炭化水素の生成はみられなかった。

4 要 約

エーテル化でん粉をよう化水素酸で分解し、分解生成物を GC で分離した。分解はたん白質の加水分解に用いる封管で行い、分解生成物を効果的に四塩化炭素に吸収させて GC 用の検体とした。ヒドロキシエチルでん粉ではエチレン、ヒドロキシプロピルでん粉ではプロピレンが検出され、さらに両者ともよう化メチル及びよう化エチルの生成が確認された。未処理のでん粉では、よう化メチル及びよう化エチルが検出されたが、エチレンなどの炭化水素は検出されず、容易にエーテル化の有無が確認できた。ゼラチン、油脂及びしょ糖についても同様な反応を行ったが、これらについてもよう化エチルは生成するが、エチレンやプロピレンなどの炭化水素は認められなかった。本実験の所要時間は約 40 分であり、迅速にエーテル化の有無が確認できた。

文 献

- 1) 和田一夫, 門坂忠雄: 本誌, **21**, 91, (1980)
- 2) 水城勝美, 出来三男: 本誌, **17**, 51, (1977)
- 3) Gattermann, Wieland: Die Praxis des organischen Chemikers, p74, (1961)
- 4) 界面活性剤分析研究会編: "界面活性剤分析法" 幸書房 (1975)
- 5) K. F. Sporek, M. Danyi: Anal. Chem., **34**, 1527, (1962)
- 6) Harlen J. Lortz: Anal. Chem., **28**, 829, (1956)
- 7) P. W. Morgan: Ind. Eng. Chem., **18**, 500, (1946)
- 8) 日本公定書協会編: "新医薬品の規格・試験法解説" 薬業時報社 (1978)