

報 文

でん粉誘導体の電導度と電導度滴定によるカチオンでん粉の分析

川 端 省 三^{*}, 大 野 幸 雄^{**}

Conductivity of Gelatinized Solution of Starch Derivatives and Conductometric Titration of Cationic Starches

Shozo KAWABATA^{*} and Yukio OHNO^{**}^{*}Customs and Tariff Bureau, Ministry of Finance,
3-1-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

A conductometric study of starch derivatives was developed.

Tertiary aminoalkylstarches and quarternary ammonioalkylstarches of various nitrogen content, which were synthesized in the laboratory, and commercial starch derivatives were purified by dialysis with cellulose tube. Conductivity was measured for 1%-gelatinized solution of these starch derivatives. The ionic starch derivatives such as carboxymethylstarch, starch phosphate or cationic derivatives showed high conductivity, more than $20 \mu\text{S}/\text{cm}$, whereas in the case of unmodified starch and nonionic starch derivatives such as hydroxyethylstarch conductivity was less than $20 \mu\text{S}/\text{cm}$, excepting soluble starch.

Conductometric titration with 0.01N-HCl was examined for gelatinized solution of cationic starch derivatives. It was found that specific titration curves resulted from tertiary aminoalkylstarch and quarternary ammonioalkylstarch. The titration data were used to calculate nitrogen content in the cationic starch derivatives. The nitrogen values were in close agreement from nitrogen content measured by Kjeldahl method.

- Received Aug. 30, 1982 -

1 緒 言

カチオンでん粉は、でん粉に置換基としてアミノアルキル基またはアルキルアミノアルキル基あるいはこれらのアンモニウム塩を導入し、でん粉誘導体としたもので、他のでん粉誘導体が電氣的に中性または陰性であるのに対し、カチオン性を有している。そのため、カチオンでん粉は、電氣的に陰性である

セルロースに対して大きな親和力を示し、紙や繊維によく定着するので、製紙工業や繊維工業の糊剤として広く用いられている。

カチオンでん粉の分析には、置換基中の窒素を定性・定量することが行われている。定性にはナトリウム溶融試験による窒素の検出が簡便であるが、窒素含量の低いものでは検出できないことがある。カチオンでん粉の置換度は、ケルダール法により窒素を定量して求めるが、工業的に使用されているカチオンでん粉の窒素含量は、0.1%から0.4%と低く、

^{*} 大蔵省関税局企画課 100 東京都千代田霞ヶ関3-1-1^{**} 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬531

中には 0.05% のものもある。原料でん粉にもたん白質として窒素が含まれており、ばれいしょでん粉では 0.01% と低い、とうもろこしでん粉や小麦でん粉では 0.04% 程度含まれており、その含有量は精製度により変動するので、未知試料の場合、窒素の含有量のみからカチオンでん粉と判断するのは危険な場合がある。

また、カチオンでん粉の定性には、アニオン色素の吸着性をみるのが簡便であるが、置換度の低いものでは明瞭でない場合がある。また、カチオン性はゼータ電位で示されるが、その測定にはゼータメーターが必要である。

ここでは、各種のでん粉誘導体の糊液の電導度を測定したところ、カチオンでん粉やカルボキシメチルでん粉、りん酸でん粉のように、イオン性の置換基を導入したものは、未処理でん粉や非イオン性のでん粉誘導体より高い電導度を示すことがわかった。また、カチオンでん粉については、希塩酸で電導度滴定を行うと、特有の滴定曲線を示し、他のイオン性置換基を有するでん粉誘導体と区別できることがわかったので報告する。

2 実 験

2・1 カチオンでん粉の合成

文献の方法に従って、ジエチルアミノエチルでん粉（ヒドロキシプロピルでん粉（以下 DEAE でん粉と略記）¹⁾、トリエチルアンモニオヒドロキシプロピルでん粉（以下 TEAHP でん粉と略記）及びトリメチルアンモニオヒドロキシプロピルでん粉（以下 TMAHP でん粉と略記）²⁾を合成した。それぞれ、反応原料の採取量を変えて、置換度の異なるものを 4～6 種類合成した。原料でん粉には、和光純薬のとうもろこしでん粉を用いた。

2・2 市販のでん粉誘導体

工業的に生産されているカチオンでん粉誘導体は松谷化学及び日澱化学のものを用いた。

2・3 でん粉誘導体の精製

でん粉誘導体の精製はセルロース透析膜により行った。すなわち、試料をセルロースチューブ（Vis-

king Company 製、サイズ 20/32）に入れ、約 5l の脱イオン水中に浸し、1 日に数回水を取り変えて 3 日間透析した。試料をシャーレに移して凍結乾燥し、電導度測定用の試料とした。ただし、カルボキシメチルでん粉は、セルロース透析膜を通過したので、メチルアルコールで洗浄後、乾燥したものをを用いた。

2・4 装置、器具及び電導度水

電導度計は東亜電波工業製 CM - 15A を用いた。

ビーカ等の容器は、硬質ガラス製で、蒸留水で洗浄したものを用いた。

電導度水は、新たに調製した蒸留水の電導度が $1.6 \mu\text{S}/\text{cm}$ と低い値を示したので、これをそのまま用いた。

2・5 糊液の調整

精製した試料をビーカーに秤り取り、濃度が 1% となるように電導度水を加え、テフロン製磁製回転子を入れ、100 に加熱したホットスタラーで約 10 分間加熱かくはんして均一な糊液とした。これを室温に冷却したのち、電導度の測定を行った。

2・6 電導度滴定

1% の糊液 50ml をビーカーに取り、20 に保った水浴中に置き、テフロン製磁製回転子及び電極を入れ、一定速度でかくはんしながら、マイクロビュレットから 0.01N 塩酸を 0.2ml 加え、2 分後に電導度を読み取る操作を繰り返し行った。

3 結果と考察

3・1 未処理でん粉及び市販のでん粉誘導体の電導度

未処理でん粉及び各種のでん粉誘導体について、1% 糊液の電導度を測定した結果を、Table 1 に示した。未処理でん粉では、ばれいしょ、小麦及びとうもろこしでん粉について測定したが、これらは $5 \sim 7 \mu\text{S}/\text{cm}$ の値を示した。これに対し、カチオンでん粉では、 $20 \sim 60 \mu\text{S}/\text{cm}$ と未処理のでん粉より高い測定値が得られた。とくに $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上のものは、これ以下のものに比べ色素（エオシン）の吸

Table1 Conductivity of 1% gelatinized starch solution

Starches	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25°C)
Unmodified starch (Potato)	6.5
(wheat)	5.0
(corn)	6.7
Cationic starch	34.0
	20.3
	27.5
	60.7
Cyanoethylstarch	70.7
Starch phosphate & carbamate	237
Acetyl starch	7.3
Hydroxyethylstarch	5.2
Hydroxypropylstarch	14.9
	10.8
Carboxymethylstarch	1888
Starch phosphate	295
Soluble starch	65.2

着性も明瞭であった。

シアノエチルでん粉は、合成の際カルボキシル基が副成するので、比較的高い電導度を示すものと思われる。カルボキシメチルでん粉及び尿素りん酸でん粉は、ナトリウム塩となっているものであり、電導度も高い。

アセチルでん粉、ヒドロキシエチルでん粉及びヒドロキシプロピルでん粉では、未処理でん粉と同様な電導度であり、これら置換基が非イオン性であることに一致する。可溶性でん粉は、よう素滴定の指示薬として用いられているのであるが、 $65.2\mu\text{S}/\text{cm}$ と高い値を示した。可溶性でん粉は酸処理により H 型でん粉となっているものと考えられ、高い電導度はこのためと考えられる。

したがって、可溶性でん粉を例外として、 $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の電導度を示すものは、イオン性の置換基を導入したでん粉誘導体と考えてよいものと思われる。

3・2 カチオンでん粉の電導度と窒素含量

合成した各種の置換度のカチオンでん粉について、1%糊液の電導度を測定した。また、それぞれケルダール法により窒素含量を測定し、電導度に対しプロットしたのが Fig.1 である。なお、窒素含量は原

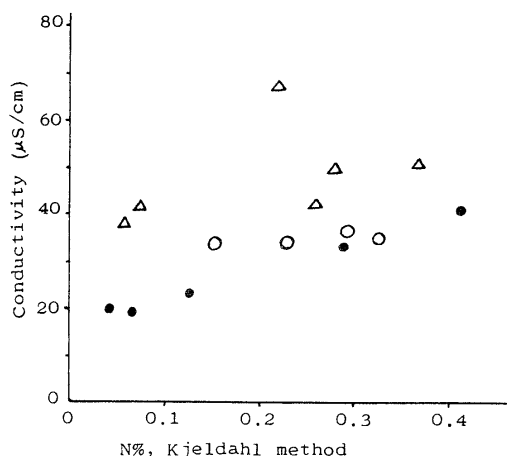


Fig.1 Relationship between N-content and conductivity of 1% gelatinized cationic starch solution

DEAE; TMAHP; TEAHP;

料でん粉中の窒素量 0.02% を差引いてある。

一般に置換度の高い誘導体ほど高い電導度を与えるものと考えられるが、Fig.1 より、DEAE については電導度と置換度の間にほぼ一定の傾向性を示すものの、TMAHP は電導度の変化は少なく、TEAHP ではバラツキが著しい。これは測定に用いた試料の置換度が極めて低いことと、でん粉自体が複雑な構造の高分子で置換状態の相異や糊液の粘度などの影響によるものと考えられる。

3・3 電導度滴定

3・3・1 水及び未処理でん粉の滴定曲線

電導度滴定は、指示薬を用いる滴定に比べ微量の試料について、滴定の終点を滴定曲線から明確に知ることができるので、無機化合物の分析における中和滴定や沈でん滴定において多方面の用途がある。

水やでん粉糊液に一定量の塩酸を加えれば、その量に対応して電導度が上昇する。この関係を調べたものが Fig.2 で、N/100 塩酸の添加量と電導度の間に直線関係が得られた。なお、単なる水を用いた場合と、でん粉糊液を用いた場合とで直線の勾配に差がみられるが、この理由については明らかにできなかった。

3・3・2 カチオンでん粉の電導度滴定

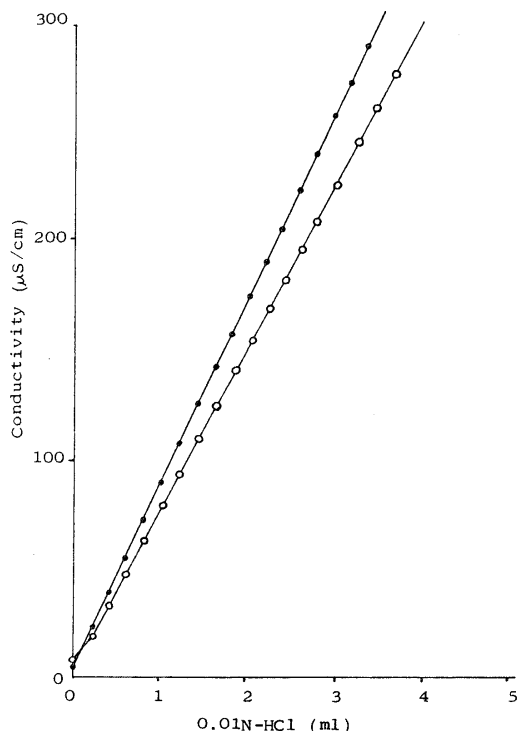


Fig.2 Conductometric titration curves of water (●) and 1% gelatinized starch solution (○)

カチオンでん粉の糊液に塩酸を加えた場合、置換基としてアミノ基又はアンモニウム基を有するため易動度の高い水素イオンが捕捉される。しかし、塩酸の添加量が当量点を超えれば、Fig.2の未処理でん粉の場合と同様に急激に電導度は上昇することが予測される。

合成したカチオンでん粉について、滴定曲線の一例を Fig.3 に示した。なお、Fig.3 では滴定による容量増加の補正を行っている。

第4級アンモニウム塩型でん粉誘導体、すなわち、TMAHP でん粉及び TEAHP でん粉では、滴定の初期にわずかに電導度が下がる傾向がみられ、その後ほぼ一定となった後、急激に電導度が上昇した。Fig.3 に示したように、二本の直線の交点を当量点とした。

一方、第3級アミン型の DEAE でん粉では、滴定の初期から徐々に電導度が上昇し、その後第4級

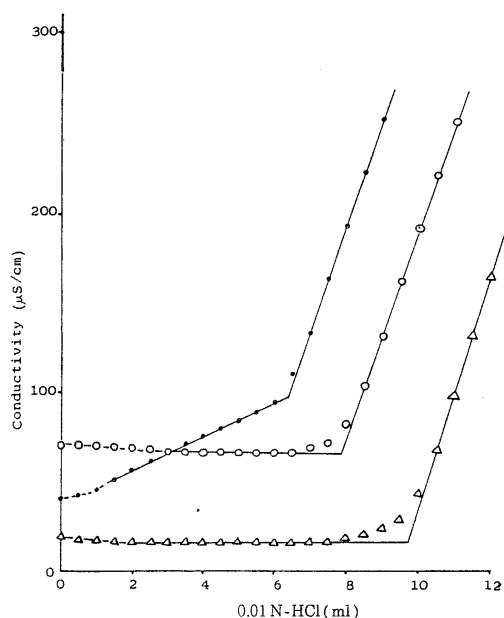


Fig.3 Conductometric titration curves of cationic starches with 0.01N-HCl

DEAE : ● TMAHP : ○ TEAHP :

アンモニウム塩型と同様に急激に電導度が上昇した。したがって、当量点以前の勾配の大きさから、第3級アミン型と第4級アンモニウム塩型と区別することができるものと考えられる。

なお、カチオンでん粉の合成はアルカリ下で行うが、合成反応終了後、アルカリを塩酸で中和したものは、Fig.3 のような滴定曲線を示さず、当量点も明瞭でなかった。しかし、これを 0.1N 水酸化ナトリウム溶液に浸漬後、透折して滴定を行ったところ、Fig.3 と同様な滴定曲線が得られた。

3・3・3 カチオンでん粉の置換度と電導度滴定

電導度滴定による当量点からカチオンでん粉中の窒素量を求めた。すなわち、塩酸の消費量をモルに換算し、窒素の原子量をかけて試量の採取量からパーセントで表わしたものが Table 2 で、ケルダール法により求めた窒素量と比較した。さらに両者の関係をプロットしたものが Fig.4 である。

Fig.4 から分るように、両者の間にはほぼ直線関係が認められるが、低置換度のものでは、電導度滴定による定量値は、ケルダール法による定量値より

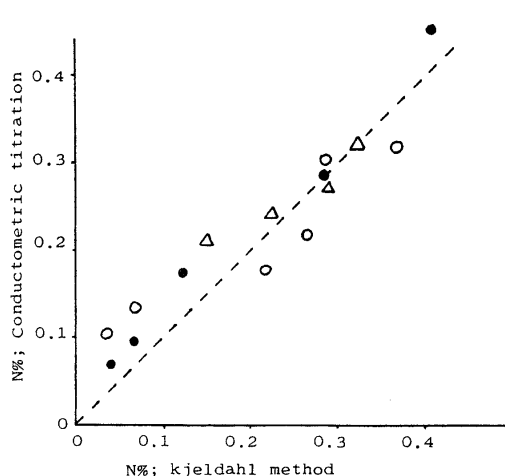


Fig.4 Nitrogen content of cationic starches
DEAE; ●●TMAHP; ○○TEAHP;

高い値を示す傾向がみられた。したがって、ケルダール法による置換度の測定を電導度滴定法に換えるには問題があるが、3・3・2で記したように、未知試料の定性のため電導度滴定を行うことは有意義と考えられる。

3・4 可溶性でん粉及びアルカリ処理でん粉の電導度滴定曲線

3・1で記したように、可溶性でん粉は高い電導度を示したが、更に塩酸を加え電導度の変化を測定した結果をFig 5に示した。電導度は初期から一様に上昇したが、この挙動は、可溶性でん粉と同じく電導度の高いカルボキシメチルでん粉、りん酸でん粉等の場合も同様と考えられる。なお、これらのでん粉誘導体をアルカリ、たとえばN/100水酸化ナトリウムで滴定した場合の電導度の変化は、興味ある問題であるが、今回の実験では検討していない。

カチオンでん粉の合成はアルカリ下で行うが、このことが電導度滴定曲線に影響を与えるか否かを検討した。すなわち、0.1N水酸化ナトリウム溶液にでん粉を5時間浸漬したのち精製し、その1%糊液について電導度滴定を行った。Fig.5に示したように、滴定の初期の勾配は、その後の勾配よりやや緩やかであり、単なるアルカリ処理によっても滴定曲線に影響を与えることが認められる。なお、このア

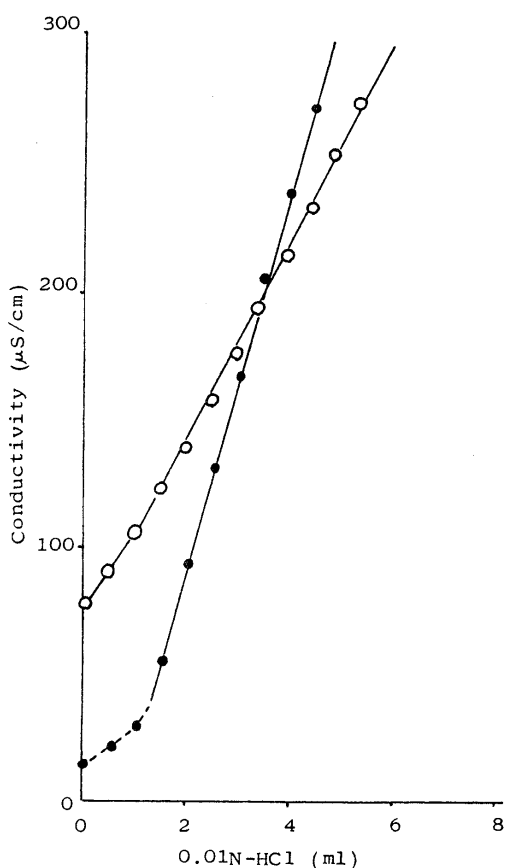


Fig.5 Conductometric titration curves of soluble starch (—○—○) and corn starch (—●—●) treated with dil-NaOH

Table2 N-content of cationic starches

Cationic starch	N%	
	Kjeldahl method	Conduct. titration
DEAE	0.415	0.451
	0.292	0.285
	0.125	0.176
	0.074	0.097
	0.040	0.070
TMAHP	0.327	0.322
	0.295	0.272
	0.230	0.243
	0.153	0.212
TEAHP	0.373	0.321
	0.281	0.306
	0.266	0.221
	0.221	0.180
	0.073	0.140
	0.032	0.117

ルカリ処理の pH は約 13 であり,カチオンでん粉の合成における条件 pH8~10 より高い。

4 要 約

市販の各種のでん粉誘導体及び合成したカチオンでん粉について,セルロース透折膜で精製後,1%の糊液を調製し,その電導度を測定した。カチオンでん粉は第3級アミン型のものと,第4級アンモニウム塩型のもの(2種)を合成した。

カルボキシメチルでん粉,りん酸でん粉またはカチオンでん粉のようなイオン性置換基を導入したでん粉誘導体の電導度は,未処理でん粉や非イオン性の

ヒドロキシエチルでん粉より高い電導度を示した。1%糊液の電導度が $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の値を示すものは,可溶性でん粉を例外として,イオン性置換基を有するでん粉誘導体とみなすことができる。

カチオンでん粉について,塩酸で電導度滴定を行ったところ,特有の滴定曲線を示した。滴定による当量点から計算した窒素量は,ケルダール法によって求めた窒素量に対応していた。また,第3級アミン型のものと第4級アンモニウム型のものとで,滴定曲線の勾配が異っていた。

これらの知見は,未知のでん粉誘導体の鑑別に有効と思われる。

文 献

- 1) 鈴木繁男, 中村道徳編; 澱粉化学実験法, 朝倉書店 P. 262 (1979)
- 2) E. F. Paschall ; U. P. 2876217 C. A. 53 , 12720C (1959)