

# 液状食品の粘性に関する研究

## 第2報 2,3の生体高分子物質の構造粘性

副島 敏子\*・正木 武治・副島 正美

### Studies on the Viscosity of Various Liquid Foods

#### II Structural viscosity of some biological high molecular substances

TOSHIKO SOEJIMA\*, TAKEJI MASAKI, MASAMI SOEJIMA

## 1 緒 言

著者らは先に多くの液状食品が非ニュートン性流動を示すことから、比較的粘着性(10<sup>-2</sup>ポアズ~10<sup>-1</sup>ポアズ)の水溶液の構造粘性を簡便な装置、操作で、かつ可及的高精度で測定することを目的として、新形式の水平型細管粘度計<sup>1)</sup>を試作した<sup>2)</sup>。その後この装置の毛細管部を取換え可能にし、また試料吸引管をガラス管に改めて使用し易くした。この改良装置を用いて、典型的なニュートン性流動を示す例<sup>3)</sup>として知られる蔗糖溶液を対照として、核酸、多糖類、蛋白質に属する2,3の生体高分子物質及びポリビニールアルコールの水溶液の構造粘性を検討した。その結果、異種物質を同一濃度で比較すれば、構造粘性は概して通常の粘度と相関性を示すことが明らかとなったが、必ずしもこの関係を満足しない例も認められた。以上の結果および考察について報告する。

## 2 実験方法および材料

### 2・1 水平型粘度計の改良

粘度計の主要な原理は前報と同様であるのでその説明は簡単に止め、改良点についてのみ詳述する。改良した装置の設計図および両側面写真をFig 1, Fig 2に示す。図において斜線部分がガラス製であり、Wは試料導入部、Yは吸上孔である。その他の部分はコの字型の水平型粘度計を任意の落差で固定出来るステンレス鋼製の保持装置であり、Xは傾斜度固定用のねじ、Zは水準器である。

Fig 1A, CのVは毛細管部であり、試料溶液の粘度により測定操作に適当な内径(0.15~1.00 mm)の管に交換することが可能なように、毛細管部の両端はボールジョイントで連結させた。測定の際の計測は10秒ないし5分間が適当である。Fig 2 Aは毛細管側より写した装置の側面写真である。

Fig 1のW, Fig 2 B(側面写真)は前報ではビニール管であった試料導入部をガラス管に改めたものでボールジョイントで接続し360度回転を可能にした。恒温槽外で試料溶液にWの先端を差し込みY方向から吸上げてCに至らせる(約1.65 ml)。この改良により試料採取量の精度が上がった。

### 2・2 測定方法

前報<sup>2)</sup>と同様であり、恒温槽中に一定の落差(1.5~9 cm)で固定した水平型粘度計の上管(Y側)中のa-b間を液面が通過する時間を上方よりストップウォッチで測定した。測定温度は20°Cで、落差は予じめカセットメ

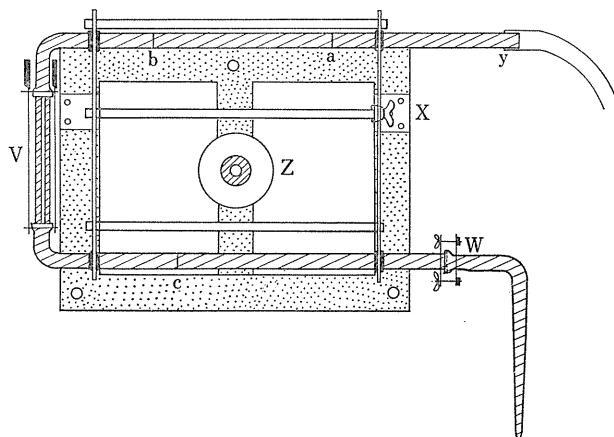


Fig 1A The Horizontal Type Viscometer(a plane figure)

\* 聖徳学園短期大学家政科

Junior College of Seitokugakuen

Fig 1B The Horizontal Type Viscometer (a profile)

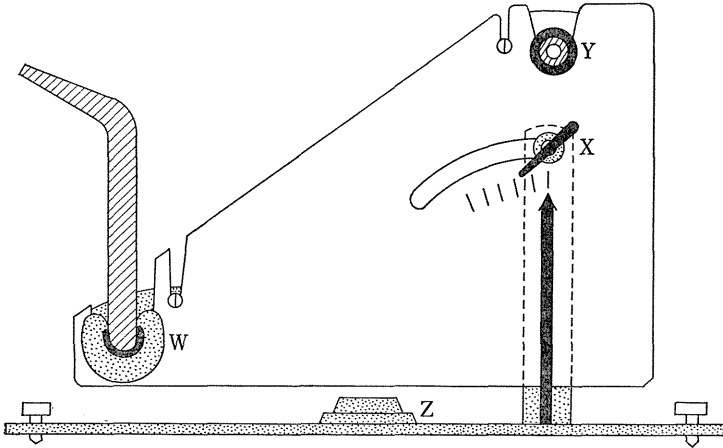


Fig 1C The Horizontal Type Viscometer (parts)

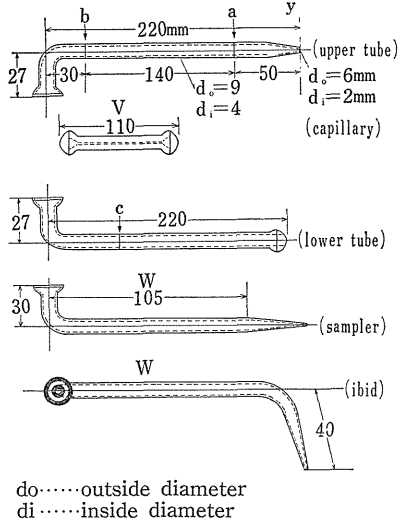
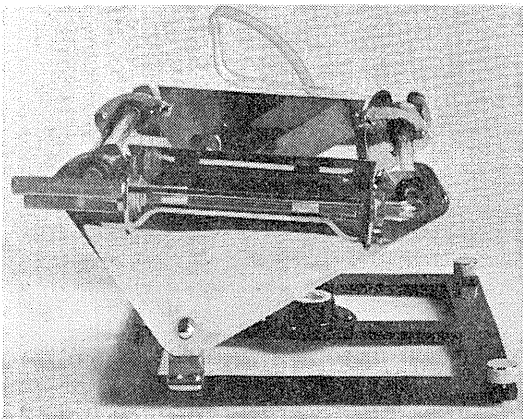
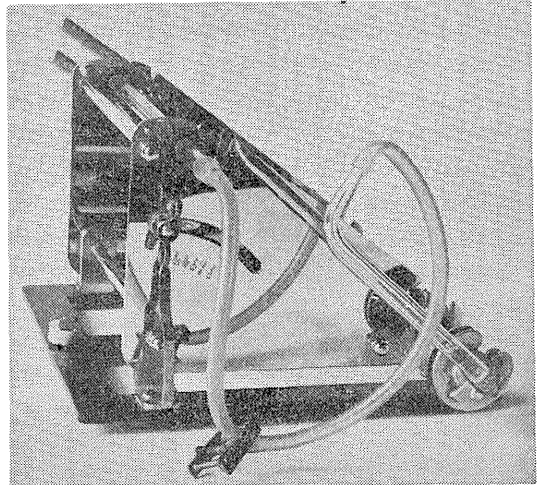


Fig. 2A The Horizontal Type Viscometer(a profile\*)



\* capillary unit side

Fig. 2B The Horizontal Type Viscometer(a profile\*)



\* Sampler side

ターにより精密に測定した。装置の水平固定は水準器を利用した。試料水溶液の pH はガラス電極で測定したが pH 5.5~7.5 であった。

2・3 実験材料

蔗糖：デシケーター中の硫酸上で充分乾燥した純正化学株式会社製一級試薬を使用した。

ポリビニールアルコール：電気化学工業株式会社製平均重合度既知の部分鹼化製品（B型）を用いた。（商品名ポバール）<sup>12)</sup>。

DNA：仔牛胸腺より抽出したものの、分子量数百万<sup>11)</sup>。Wathington

Biochemical Corporation 製 (DNA 640)。

カルボキシメチルセルロース (CMC) およびメチルセルロース (MC)：昭和薬品化工株式会社より分譲された試作品である。

ケルザン (Kelzan)：Xanthomonas campestris の生産する分子量数百万の多糖類、武田薬品化学工業株式会社から分譲された。(Kelgan ZN-7236-78)<sup>13)</sup>。

アミロペクチン：とうもろこし種子よりの製品。Sigma Chemical Company 製。分子量約5万。

小麦および大豆蛋白質：千葉製粉株式会社製 Manitoba Northern を原料としグルテン、グリアジン、グルテニンを Jones らの方法<sup>4)</sup>で調製した。また、茨城県産

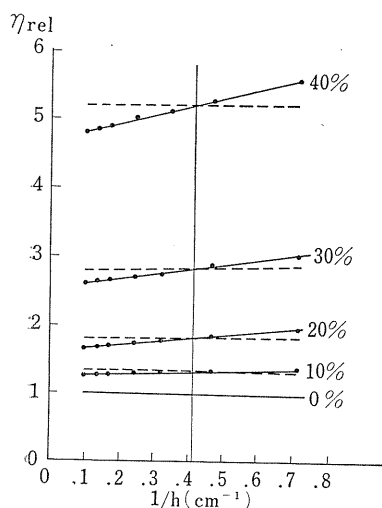
大豆(たちすずなり)より11S成分, 7S成分を夫々Wolf<sup>6)</sup>および越山<sup>6)</sup>の方法により調製した。

### 3 実験結果

#### 3・1 蔗糖液の見掛けの粘度と補正

種々の濃度(0~40%, 重量百分率)の蔗糖水溶液の相対粘度( $\eta_{rel}$ )を水平型粘度計により落差を変えて測定した。その結果がFig. 3である。ただし横軸に落差の逆数をとると粘度との間に直線関係が成立した。

Fig. 3 Relative Viscosity of Cane Sugar Solution  
 $\eta_{rel} = (h^{-1} - 0.41) \tan \alpha + \eta_{rel}(0.41)$



Temp. 20°C——; Experimental  
 .....; Literatures(6)

非イオン水について行なった結果(0%)は図のごとく粘性は落差と無関係で横軸に平行な直線となった。一方蔗糖溶液も典型的なニュートン性流体であるから<sup>3)</sup>, 何れの濃度の溶液も粘度は落差と無関係となることが期待されたが, 実験の結果では高濃度の液ほど落差の増大により見掛けの相対粘度が減少し, 落差(h)と相対粘度( $\eta_{rel}$ )との間には次の実験式が成立した。

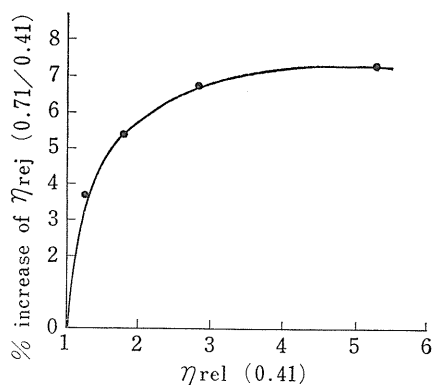
$$\eta_{rel} = (h^{-1} - 0.41) \tan \alpha + \eta_{rel}(0.41)$$

ただし  $S = \tan \alpha$  は直線の勾配を, また  $\eta_{rel}(0.41)$  は落差の逆数が  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  である場合の相対粘度である。落差の逆数が  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  の点で, 各蔗糖液の相対粘度は文献値<sup>7)</sup>と一致し, 正しい粘性係数が得られることが明らかになった(図の破線)。この原因は主として装置および測定法にもとづくと推定されるが, 現在検討中である。

このような見掛けの粘度を補正して, 正しい粘性係数

を得るために, Fig. 3 の  $h^{-1}$  が  $0.71 \text{ cm}^{-1}$  での相対粘度の  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  での相対粘度に対する百分率を算出してその増加率を求め,  $h^{-1}$  が  $0.41 \text{ cm}^{-1}$  の場合の相対粘度に対して図示した。その結果が Fig. 4 である。

Fig. 4 Correction Curve



この補正曲線を用いて見掛けの増加率を求め, 100%値にもどすことにより, 落差の逆数  $0.71 \text{ cm}^{-1}$  の粘度の測定値を正しい値に換算できた。また一般に任意の試料溶液について落差の逆数と粘度との間に直線関係が成立したことから, 上の補正法によって  $1.5 \sim 9 \text{ cm}$  の範囲内の落差における正しい粘度値を求めることが可能となった。(3・2 および 3・3 参照)。

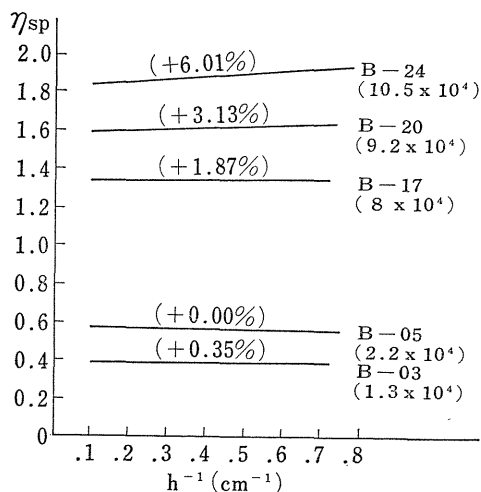
#### 3・2 重合度を異にするポリビニールアルコール水溶液の粘度測定

平均重合度既知の電化ポパール[B-03, B-05, B-17, B-20, B-24]の粘度および構造粘性を検討する目的で実験を行なった。

これらの製品は何れも非イオン水に溶解するので, 各1%溶液について20°Cで見掛けの粘度の測定を行い, 上記の補正曲線によって直線の勾配を補正した結果がFig. 5である。ただし縦軸には比粘度( $\eta_{sp}$ )をとっており, 図の右側のカッコ内の数字は平均分子量である。また各線分の中央のカッコ内の数字は3・1(Fig. 4)で説明した落差の差による粘度の変化率の相対的な標示である。補正後の結果から, 分子量約2万以下の製品では比粘度と異なり構造粘性はほとんど無視された。一方分子量約8万~10万の製品では明らかに構造粘性がみとめられ, その範囲では重合度の若干の増加によって, 比粘度, 構造粘性とも著しく増大することが明らかになった。

平均分子量, 比粘度, 構造粘性の相関性についてはなお多くの試料を用いて現在検討中である。

Fig. 5 Specific Viscosity of Various Polyvinyl Alcohols\*

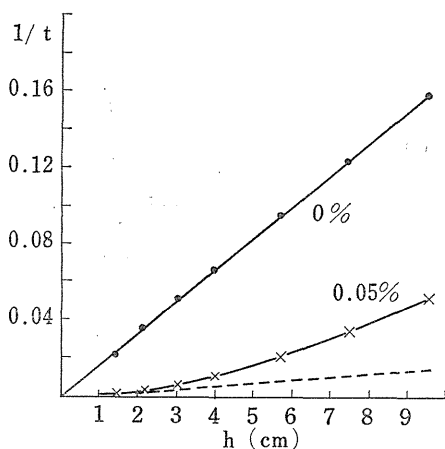


\* 1% aqueous solution, 20°C

### 3.3 DNA 溶液の構造粘性

牛胸腺の DNA を用いてその流動曲線の特徴を検討した結果が Fig. 6 である。測定は 20°C で行なった。

Fig. 6 Flow Curve of DNA\* Solution



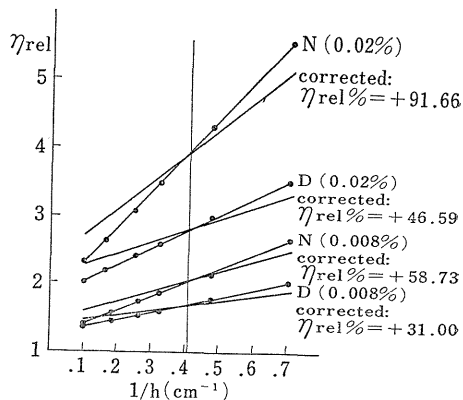
\*aqueous solution of calf thymus DNA

図の縦軸には通過時間の逆数 ( $\text{sec}^{-1}$ )、すなわち流動の相対速度を、横軸には落差 (cm)、すなわち相対的な外圧をとっている (濃度が小さいので密度はほとんど水に等しいとみなされる)。実験の結果は明らかに非ニュートン性の流動曲線がみとられた。

一方 0.02% および 0.008% の DNA 水溶液 (N) およびそれらを夫々、95°C、30 分加熱後冷水で急冷したものの (D) について 20°C で粘性を測定した結果を Fig. 7

に示した。図の各点が実測値である。

Fig. 7 Relative Viscosity of Native DNA(N) and of Denatured DNA(D)\*



\*aqueous solution of calf thymus DNA

落差の逆数と相対粘度の間には前述のように直線関係が成立したが、これを上記の方法で補正した直線は落差の逆数が 0.41 の点でもとの直線と交差することになる。

何れも明らかに構造粘性を示したが、とくに N は D に比べて粘度、構造粘性ともに著しく大きいことが明らかである。図の右側に  $h^{-1}$  が 0.71 のときの正しい相対粘度を 0.41 のときの相対粘度に対する増加百分率として示した (+rel%)。

加熱によって DNA の二重らせん構造の一部がほぐれることが知られているから<sup>8)9)</sup>、この実験結果は DNA 分子の形状変化<sup>10)</sup>から予想された。

さらに種々の落差における DNA の固有粘度 ( $[\eta]$ ) を求めてみた結果が Fig. 8 である。図において横軸には濃度 (g/100 ml) を、縦軸には還元粘度 ( $\eta_{sp}/c$ ) をとっている。それぞれの直線の右側には落差の逆数 ( $h^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) を記した。この結果落差によって固有粘度

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

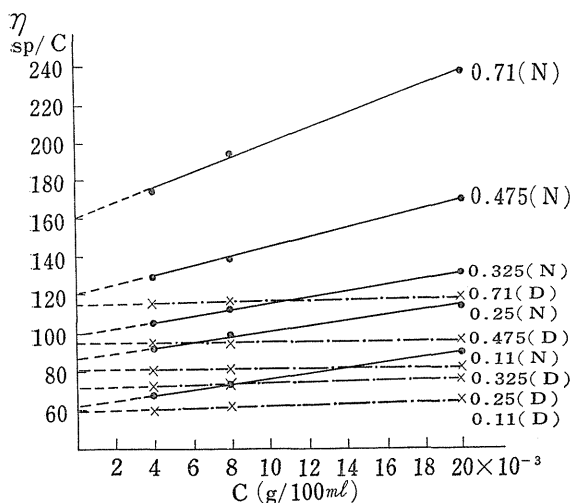
が大きく変動すること、また N では濃度とともに還元粘度が直線的に増大したが、D では還元粘度の濃度依存性がほとんどないことが明らかとなった。また同一落差では N の固有粘度は D に比較して明らかに大きかった。以上の結果から真の固有粘度

$$\left( \lim_{h \rightarrow 0} [\eta] \right)$$

を外捜により推定した。すなわち、横軸に落差 ( $h \text{ cm}$ ) を縦軸に固有粘度 ( $[\eta]$ ) をとると Fig. 9 のごとくであった。

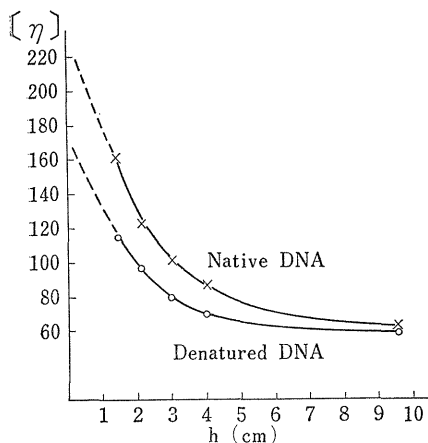
N, D ともに見掛けの固有粘度に比べて真の固有粘度は著しく大きくなることが明らかであり、特にこの傾向は N で著しかった。その結果真の固有粘度は、N では 220 以上、D では 160 以上と推定された。

Fig. 8 Intrinsic Viscosity ( $[\eta]$ ) of Native DNA(N)\* and Denatured DNA (D)\*



\*aqueous solution of calf thymus DNA at 20°C

Fig. 9 True Intrinsic Viscosity ( $\lim_{h \rightarrow 0} [\eta]$ ) of Native DNA and of Denatured DNA\*



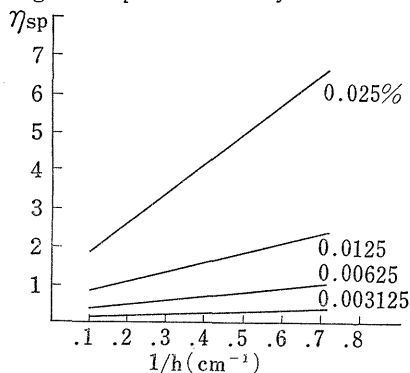
\*aqueous solution of a calf thymus DNA at 20°C

### 3・4 ケルザンなどの水溶液の構造粘性

3・3と同様の方法で多糖類ケルザンの構造粘性を検討した。Fig. 10 には種々の落差 ( $h^{-1}$ ,  $cm^{-1}$ ) における水溶液の比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) を測定後、上記の方法で補正した直線を示したものであるが、明らかにDNAと同様な著しい構造粘性が認められた。

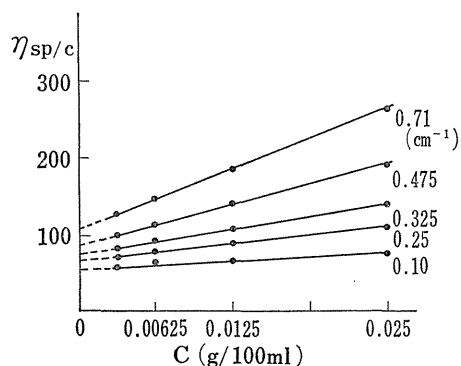
Fig. 11 には種々の落差におけるケルザンの固有粘度 ( $[\eta]$ ) の外推を示したが、その結果はDNAの場合のNと相似して還元粘度は濃度に依存し、また落差によって固有粘度は大きく変動することが明らかになった。DNA

Fig. 10 Specific Viscosity of Kelzan\*



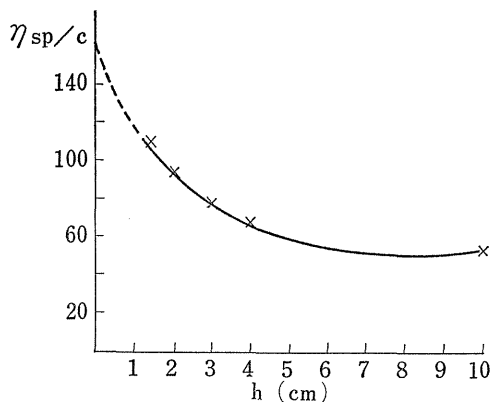
\*aqueous solution, 20°C

Fig. 11 Intrinsic Viscosity ( $[\eta]$ ) of Kelzan\*



\*aqueous solution, at 20°C

Fig. 12 True Intrinsic Viscosity ( $\lim_{h \rightarrow 0} [\eta]$ ) of Kelzan\*



\*aqueous solution, of 20°C

の場合と同様真の固有粘度 ( $\lim_{h \rightarrow 0} [\eta]$ ) は外推により約 140 以上と推定された。(Fig. 12)

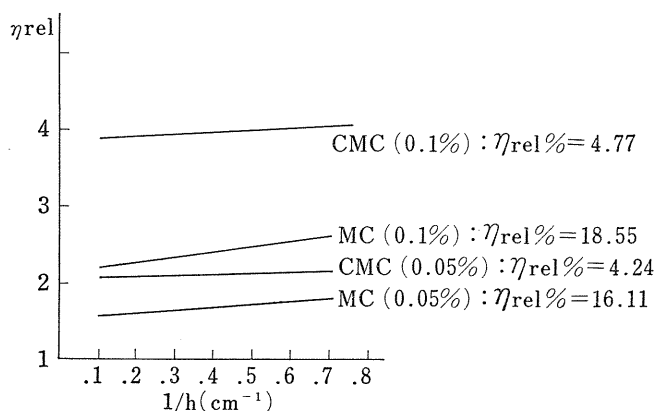
以上のごとく 2, 3 の生体高分子の水溶液で実験を行い粘度と構造粘性の相関について検討した。これらの結果の一部をまとめたのが Table 1 である。

Table 1. Relative Viscosity and Per-cent Increase of Relative Viscosity of Various High Molecular Substances at 20°.

Substances	Conc. %	$\eta_{rel}$ (.41)	+ $\eta_{rel}$ %
Kelzan	0.026	5.25	171.6
	0.0125	2.60	81.1
	0.00625	1.68	37.6
	0.003125	1.29	21.7
Methylcellulose	0.3	10.25	34.0
	0.1	2.43	18.6
	0.05	1.70	16.1
	0.025	1.40	15.4
Amylopectin	0.5	1.41	3.33
	0.25	1.27	1.56
	0.125	1.13	0.88
DNA(N)	0.02	3.93	61.7
	0.008	2.05	58.7
	0.004	1.47	32.6
DNA(D)	0.02	2.80	46.6
	0.008	1.73	31.0
	0.004	1.35	17.8

Table 1 において  $\eta_{rel}$  (0.41) は落差の逆数 ( $h^{-1}$ ,  $cm^{-1}$ ) が 0.41 の際の相対粘度を、また + $\eta_{rel}$  % は  $h^{-1}$  ( $cm^{-1}$ ) 0.71 の際の相対粘度をの増加率 (%) として表わしたものである。この表から同一濃度で粘度の大きい物質は構造粘性も大きいことが判る。一方同粘度を示す溶液を比較した場合、その構造粘性は物質ごとに異なることが明らかである。以上のように粘度と構造粘性との間に並行関係がみとめられる方がむしろ一般的な傾向であ

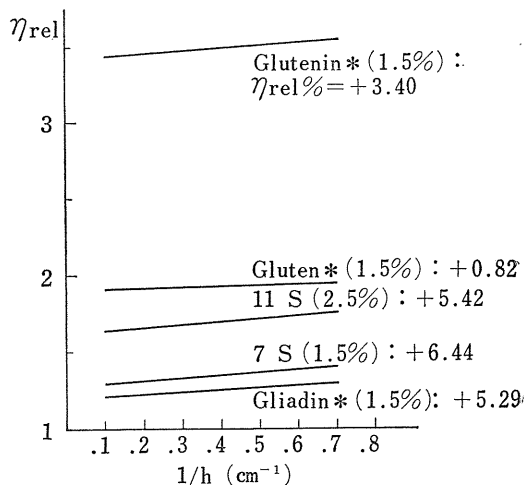
Fig. 13 Relative Viscosity of Methyl Cellulose (MC) and Carboxymethylcellulose (CMC)\*



\*aqueous solution of sodium salt, at 20°C

るが、必ずしもこの傾向と一致しない例も認められた。(Fig. 13, Fig. 14)。

Fig. 14 Relative Viscosity of Some Seed Proteins.



\*0.1 M acetic acid solution, at 20°C

すなわち著者らの実験に用いたカルボキシメチルセルローズ (CMC) とメチルセルローズ (MC) の場合には、同濃度で  $\eta_{rel}$  (0.41) は CMC の方が MC より非常に大きかったが、構造粘性 (直線の勾配) は逆に MC の方が CMC より明らかに大きかった。同様に粘度と構造粘性とが並行しない例は小麦蛋白質のグルテンおよびその構成成分グリアジンとグルテニン、大豆蛋白質の 11S および 7S グロブリンについても認められた。すなわちグルテニンはグリアジン、グルテンなどより遙かに高い粘度を示すにもかかわらず構造粘性はグリアジンよりも小さく、グルテンは粘性では他の二者の間であるのに構造粘性は明らかに小さかった。さらに 11S グロブリン、7S グロブリン水溶液について上記の小麦蛋白各成分と比較した場合にも同様な非並行関係がみとめられた。このような現象が分子の表面荷電の大きな高分子物質に特有な性質であるか否か等は現在詳細に検討中である。

#### 4 考 察

蔗糖溶液でみられた見掛けの粘度に対する落差の影響 (3・1参照) の原因については現在なお検討中であるが、蔗糖溶液は本来ニュートン性流動を行ない構造粘性は無視出来る筈である。従ってその原因としては装置およ

び操作に基く数種の要素, 例えば試料液と管壁との摩擦効果や試料の流動面が厳密に水平に保持されないための影響その他が推察される。

一般に構造粘性の程度を規定する因子としては, 分散質分子の大きさ (分子量), 分子の形状, 分子の表面荷電などによる相互作用などが考えられる。すなわち, 構造粘性が現われる原因は繊維状分子の外圧による配向, または分子間親和力にもとづく溶液内の特殊な構造の外圧による破壊が考えられる。これらの因子が複雑にからみ合って, 種々の現象を生ずるものであろう。例えば DNA の N と D との差や, D でみられる還元粘度の濃度依存性の消失, ケルザンが D よりも N に近い性状を示す問題などは一元的に説明することは困難である。また粘度と構造粘性との並行関係が DNA (D, N) ケルザン, アミロペクチン, 種々の重合度のポリビニールアルコールなどの間で認められたのに対して, CMC と MC との間, 種子蛋白質間では非並行性が実証された理由もなお明らかではない。この基本的な問題については, 分子量 (重合度) 既知の他の生体高分子または合成ポリマーなどについての実験, および他の物理化学的測定結果との対比によって解明されると考えられる。

さらに分子量数十万以上の繊維状分子については, それらの溶液の正確な軸比を決定するために, 外圧零に外捜して真の固有粘度を算出する必要がある。このためには, より小さな落差での精密な粘度測定が必要であろう。

## 5. 要 約

1. 前報で報告した水平型粘度計を改良した。すなわち毛細管部を交換可能に改造し, 試料導入部を廻転可能なガラス管に変えた。これらと本体との接続にはボールジョイントを利用した。
2. 10 cp 以下では試料溶液の比粘度と落差の逆数とは直線関係があり, 高分子溶液の場合には何れも構造粘性が認められた。しかし構造粘性の程度は物質の種類および濃度によって著しい差異があった。
3. 試料溶液の構造粘性を正確に検討する目的で蔗糖溶液を対照として正しい粘度を算出する補正方法を確立した。
4. DNA およびケルザン (Kelzan) の真の固有粘度

は見掛けのものの数倍以上になり, 前者は 200 以上, 後者は 140 以上になることが推定された。

5. DNA は加熱変性することにより粘度および構造粘性が著しく低下した。

6. ポリビニールアルコールの平均分子量の大きいものほど構造粘性が著しくなる傾向が認められた。

7. 一般に同じ濃度の種々異なる高分子溶液の粘度の大小と構造粘性の大小との間には並行関係が認められたが, CMC と MC 間および種子蛋白質間では非並行関係が明らかにされた。

最後に本研究に際して種々御協力御討論をいただいた本学林尚孝氏, 高村義親氏ならびに赤塚尹己氏に深く御礼申し上げます。また実際に装置を設計製作していただいた鈴盛商会長谷川登氏, 試料を分譲していただいた武田薬品工業株式会社, 昭和薬品化工株式会社ならびに中村啓治氏 (理化学研究所) に感謝申上げる次第であります。

## 文 献

- 1) Tsuda, S.: Kolloid-Z., **45**, 325 (1928); Wo. Ostwald, Malss, H.: Kolloid-Z., **63**, 61 (1933).
- 2) 副島正美・副島敏子: 茨大農学術報告, No. **15**, 49 (1967)
- 3) 永沢 信: 食品コロイド学, 137 (1967) 共立出版
- 4) Jones, R.W., Taylor, H.W. and Senti, F.R.: Arch. Biochem. Biophys., **84**, 363 (1959).
- 5) Wolf, W.J., Babcock, G.E. and Smith, A.K.: Arch. Biochem. Biophys., **99**, 265 (1962).
- 6) Koshiyama, I.: Agr. Biol. Chem., **29**, 885 (1965)
- 7) 日本化学会編: 化学便覧, 485 (1958) 丸善
- 8) Rice, S.A., Doty, P.: J. Am. Chem. Soc., **79**, 3937 (1957)
- 9) Hermans, J., Freund, A.M.: J. Polymer Sci., **28**, 229 (1958)
- 10) Marmur, J., Doty, P.: Nature, **183**, 1427 (1959)
- 11) 大沢省三ら: 核酸, 148 (1963) 広川書店
- 12) 電気化学工業株式会社: PVA 開発資料-2-5 (1968); Denka Poval (1968).
- 13) Jeanes, A., Pittsley, J. E. and Senti, F.R.: J. App. Polymer Sci., **5**, 519 (1961).
- 14) 二国二郎編: デンプンハンドブック, 48 (1964) 朝倉書店

### Summary

1) A horizontal type viscometer which had been developed in our laboratory was improved with using ball joints in the connectives of the apparatus as follows: the capillary unit fixed to glass tubes was reformed to exchangeable and the sampling tube was improved to a glass one manipulated by hand.

2) This viscometer was adequate to estimate structural viscosity of aqueous solution of high polymer substances, though a correction curve was necessary to obtain "true" intrinsic viscosity. The correction curve was made by using sucrose as a standard substance.

3) Using this viscometer, it was demonstrated that there was a parallelism between specific viscosity and reciprocal of the head of the apparatus. It was revealed that the structural viscosity was significantly dependent on sort and concentration of the substances used, but exceptionally in the case of cellulose derivatives and seed protein the above rule was not applied.

4) The "true" intrinsic viscosity of calf thymus DNA and kelzan (microbial polysaccharide) were several times greater than the apparent values observed. The structural viscosity of DNA was remarkably decreased by heat denaturation.