

# 超音波に依る澱粉糊の崩壊に就て\*

堀 場 研 究 室

理 學 士 小 野 宗 三 郎

## I. 緒 論

高分子化合物が超音波に依つて崩壊されて、より低級なる化合物に変化する現象は Szalay<sup>1,2)</sup>及其他<sup>3,4)5)6,7)8)</sup>に依つて観察された。其内澱粉に關しては、Szalay は可溶性澱粉がデキストリンに成る事を明かにした。而して其崩壊機構としては、次の如く考へてゐる。超音波場に於ては、媒質たる水分子の方向性を有する活潑な振動に引きづられて、大きい糊粒子が運動する。其結果、水分子の温度上昇は非常に小さいにも拘らず、大粒子たる澱粉粒子のみは非常に高い温度に相當する事に成る。即ち局部的に加熱されたる加水分解だと考へた。然し高分子物質特に本研究に於て對象とせんとする生澱粉糊粒子の如き大形のもの崩壊に對しては、考ふべき多くの機構がある。其内重要なものを三つ擧げてをく。

第1は“Cavitation”である。<sup>9) 10)</sup>超音波が利用された初期の生物學的研究に於て、動植物體の組織破壊に關する研究がある。<sup>11,12,13)</sup>Schmidt 及 Uhlemeyer<sup>12)</sup>は原形質の破壊は氣泡生成を止め

\* 歐文報告. *Rev. Phys. Chem. Japan*, **14**, 25, 101 ; 日化, **61**, 929, 997 (1940).

- 1) A.Szalay, *Z.phys. Chem. [A]*, **164**, 234 (1933).
- 2) A.Szalay, *Phys. Z.* **35**, 293 (1934).
- 3) S.Brohult, *Nature*, **140**, 805 (1937).
- 4) 笠原及川西, *Klin. Wschr.*, **16**, 1191 (1937)
- 5) E.Thieme, *Phys.Z.*, **39**, 384 (1938).
- 6) 佐多, *Kolloid-Z.*, **87**, 186; **88**, 182 (1939).
- 7) H.Freundlich & D.W.Gillings, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 649 (1938); **35**, 319 (1939).
- 8) G.Schmid u. O.Rommel, *Z.Elektrochem.*, **45**, 659 (1939); *Z.phys. Chem.(A)*, **185**, 97 (1939).
- 9) Cavitation とは、液體中に於て、静壓力が液體の蒸氣壓よりも低下した際、蒸氣-液二相系が生成し(Cavity の生成), 續いて之が消滅する(Cavityの消滅)現象を云ふ。C.Bondy & K. Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 835 (1935).
- 10) Lord Rayleigh, [*Phil. Mag.* **34**, 94 (1917)] は水中に生じた空洞が周囲より水に押寄せられて消滅する際に放出される壓力を計算して、例へば空洞が其徑に於て最初の $\frac{1}{2}$ に成る際、1250氣壓にも達する事を明かにした。強い超音波場に於ては、斯る Cavitation なる過程が起つてゐると考へられるから、之より大きな機械力が期待される
- 11) L.Bergmann, “*Ultraschall*” 第2版 V,D,I (1939); E.Hiedemann, “*Ultraschall*” Walter de Gruyter (1939); A.Dognon u. E.uH.Biancani, “*Ultra-sons et Biologie*” Gauthier-Villard (1937); N.Marinesco, “*Propriete's pie'zo-chimiques, physiques et biophysiques des ultrasons*” Bd II Hermann & Cie (1937).
- 12) F.O.Schmidt & B.Uhlemeyer, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **27**, 626 (1930).
- 13) C.H.Johnson, *J.Physiology*, **67**, 356 (1929).

ると、破壊は減少するのである、又 Johnson<sup>13)</sup> は原形質或は血球を含む系を、加壓下又は溶解度大なる氣體に置き換へて氣泡を止めるか或は眞空にするか何れかにすれば、破壊が起らない事を見出した。彼は細胞外の氣泡の Expulsion に歸したのである、彼等の説明がどうあらうとも、其實験結果は、超音波に依る崩壊が先に述べた意味に於ける Cavitation に主として依つてゐるとしても説明出来る。其後 Freundlich 及 Söllner<sup>14)</sup> は搖變性ゲルの液化現象等に於て氣壓に依る影響を定性的に調べた所、Schmidt 等<sup>12)13)</sup> のと同様の結果を得て、液化は Cavitation に依るものと考へたのである。又 Freundlich 及 Gillings<sup>7)</sup> は種々の膠質溶液の粘度減少を Cavitation によるとした。

第2は Smith<sup>15)</sup> の氣泡脈動に依る機械的作用の説である 更に第3に極最近 G. Schmid<sup>8)</sup> の報告に依れば、媒質粒子の振動といふ純粹の機械力が、Polystyrol の如きものを破壊出来る事を實證した。

澱粉の崩壊に對しても尙詳細なる研究に依り崩壊機構の吟味が必要とせられるのである。従つて本研究に於ては、先づ生澱粉糊崩壊の態様を明かにし更に如何なる機構に依つて崩壊が行はれるかを詳にせんとするのである。

## Ⅰ 實 驗

(a)試料：市販の馬鈴薯澱粉（日本薬局方）及小麥澱粉を特別の精製をせずに用ひた。糊の造り方如何に依つて其性質が異なるので、實驗の前半に於ては、澱粉と水との混合物を手にて振盪しつゝ、溫度を常溫より上昇せしめ、50°C より平均1分間に 1°C の割合にて 80° に達せしめ、之より急に 95°C に上昇せしめ、且同溫度にて 60 分間放置して造つた。實驗の後半に於ては、溫度處理に關しては全く同一であるが、手にて振盪する代りに硝子製攪拌器にて攪拌し、廻轉數を 75°C 以下では約 200 回/分、75°C 以上では約 100 回/分とした。兩方法で殆んど同様の性質の糊が得られた。

(b)研究方法：糊の粘度の測定を主とし、且つ之と平行して顯微鏡構造の觀察を行つた。

14) H.Freundlich & K.Söllner, *Trans. Farad. Soc.*, **32**, 966 (1936).

15) F.D.Smith *Phil. Mag.*, **19**, 1147 (1935); Cavitation の起つてゐる際生成する氣泡及元々液中に存在せる氣泡、是等が非常に小さい時には、音波に依つて放射狀に強制振動されるものと考へられる。而して超音波の周波數に對して或る一定の半徑の氣泡のみには共鳴が起る事が可能である。即ち斯る共鳴氣泡の存在に依つて非常に大なる歪を液中に引き起す譯である。尙又共鳴氣泡よりも小なる氣泡の振動によつても、氣泡のない場合に比して 1.000 倍以上も大なる歪が液體中に生じるのである。Smith は超音波の破壊作用を斯くの如くにして説明せんとするのである。

溶媒和のある高重合化合物溶液に対する粘度式は数多あるが、其内 Kunitz<sup>16)</sup> の式といふのが下に示すものである

$$\eta = \frac{1 + 0.5\Phi}{(1 - \Phi)^4} \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $\eta$  は分散系の溶媒に対する相対粘度、 $\Phi$  は分散系に於て、分散粒子に依つて占められるべき體積の部分である。第1表及第2表には、前述の方法にて造れる馬鈴薯及小麥糊に就て粘度を測定し、(1)式に依つて算出せる  $\Phi$  の値を示してある。又表の第4行目  $\Phi/c \equiv \varphi$  は、1g

第 1 表

馬 鈴 薯 糊 の  $\varphi$

c (%) 濃 度	$\eta$ 相 對 粘 度	$\Phi$ (%) 體 積 部 分	$\Phi/c = \varphi$ 比 容 積
1	77.9	63.9	63.9
0.5	7.14	35.1	70.2
0.1	1.39	7.15	71.5
0.05	1.13	3.25	65.0
0.01	1.03	0.68	68.0

平均=67.7(cc)

第 2 表

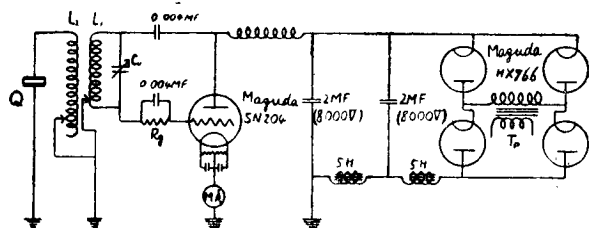
小 麥 糊 の  $\varphi$

c (%) 濃 度	$\eta$ 相 對 粘 度	$\Phi$ (%) 體 積 部 分	$\Phi/c = \varphi$ 比 容 積
2	6.0	33.5	16.7
1	1.97	14.3	14.3
0.5	1.34	6.4	12.8
0.1	1.07	1.57	15.7
0.05	1.025	0.55	11.0
0.01	1.005	0.10	10.0

平均=13.4(cc)

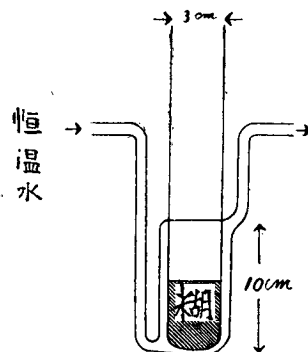
の糊粒子が液中に於て占めるべき體積即ち比容積である。馬鈴薯に於ては、0.01~1% の濃度範圍に於て、此粘度式が適用出来る事を示し、而して糊粒子 1g が見掛上 67.7 cc なる體積を占めてゐる事に成る。同様に、小麥の場合にも粘度式が適用可能であつて、0.01~2% の範圍で  $\varphi = 13.4$  なる事が分る。超音波に依つて引き起される糊の性質の變化を、此  $\varphi$  なる數値の變化及顯微鏡構造の變化として觀察して、而して糊崩壊の機構に論及せんとするのである。

16) M.Kunitz, *J.Gen. Phil.*, 9, 715 (1926).



第 1 圖 超音波發生回路

Q : 水晶 (径 = 40mm, 800KHz) C : 1.000MMF(5.000V)  
 L<sub>1</sub> : 径 = 22cm, 巻数 = 21回 R<sub>g</sub> : 10.000Ω  
 L<sub>2</sub> : 径 = 11cm, 巻数 = 89回 T<sub>p</sub> : パワートランス(1.500V)



第 2 圖 反應瓶 A

(c)超音波發生装置 : 第 1 圖に其電気回路を示した。發振管の最大出力 200 watt, 使用周波数は 470 K Hz 及 800 K Hz, 其内主として後者を用ひた。

(d)實驗操作及測定の正確度 : 試料を超音波に當てるには, 第 2 圖に示す如き 硝子製二重瓶 (反應瓶 A) を用ひ, 恒温水を通して糊を約 1°C 以内の恒温に保つた。又糊の温度が問題にならぬ事が分つて後は, 屢々反應瓶 A と其外径に於ては殆んど異りがない様な他の 2 種の反應瓶を用ひた。其内一つは底の肉の薄い一重試験管 (反應瓶 B) である。他の一つは肉厚の試験管で上部は細管となれるもの (反應瓶 C) で, 加壓及減壓下の實驗に用ひられた。

粘度測定には, オストワルド氏型粘度計を用ひ, 温度  $40^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}\text{C}$  に於て測定した。粘度計は其細管部の内徑に依つて 3 群に分け, 糊の粘度に應じて粘度大なるもの程太きものを用ひた。例へば馬鈴薯糊に於ては, 超音波照射前のものより約  $\varphi = 50$  迄は内徑約 2 mm の如き最も太い群のものを用ひた。此場合の粘度は, 豫め粘度を測定せるグリセリンに對する相對粘度を測定し, 而して水に對する相對粘度に換算した。測定値は粘度大なる時程不正確である。即ち照射前の試料に於て同じ糊でも測定毎に變動する。之は常に 5 回の讀みの平均を取る事に依つて誤差の除去に努めた。又等しい糊でも粘度計が變れば測定値は一致せぬので, 二つの粘度計の讀みの平均を取つた。斯くしても尙  $\eta$  にして 4.6%,  $\varphi$  にして 0.5% の誤差は避けられなかつた。然し崩壊が進行するにつれて, 測定の正確度は増加し, 例へば 1% 馬鈴薯糊に於て  $\eta = 2.5$ ;  $\varphi = 18.6$  以下では再生出来るよ一致が得られた。

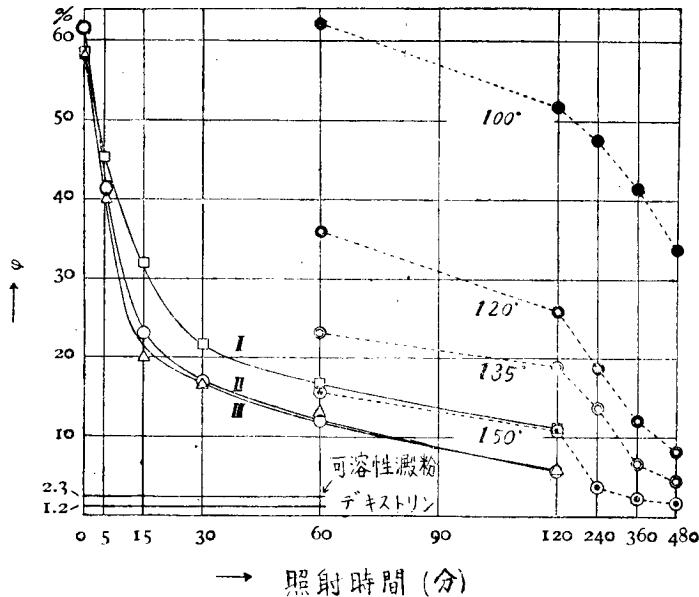
### III 實驗結果

#### (A) 崩壊曲線 ( $\varphi$ -時間曲線)—周波數の影響—熱處理との比較

超音波に依る  $\varphi$  減少を照射時間に對して圖示したものが第 3 圖の實線である。實驗條件は, 反應瓶 = R = A, 糊の温度 =  $T = 30^{\circ}\text{C}$ , 糊の體積 =  $V =$  約 25 cc, 水晶板と反應瓶との



距離  $D = 50$  mm,  $\varphi = 60$  の 1% 馬鈴薯糊を用ひた. □印は超音波の周波数を 470K Hz, 水晶板の直径 35 mm, 入力  $W = 650$  watt の條件に於ける變化を示す. 若し周波数を 800 K Hz に上げ, 此場合には, 水晶板の直径 40 mm のものを用ひ, 470 K Hz の場合と, 油槽中での油の噴出する高さに依つて見た超音波強度に於て殆んど等しい様にしてやれば,  $\varphi$  の變化は前者に比して稍大で, 即ち圖中○印に示す如く成る. 又若し○印の變化と略等しい變化を,



第 3 圖 1%馬鈴薯糊の崩壊曲線

470 K Hz に於て行はしめんとすれば,  $W = 820$  watt を要し, △印にて示す如く變化する. 周波数の影響は尙詳しく調べたいと思ふが, 以上の結果では, 周波数の大なる 800K Hz の方が, 470 K Hz の方より有効である様である.

次に糊の超音波に依る變化を熱處理に依る變化に比較する. 圖中點線が熱變化を示す, 是等の數値は Samec の粘度測定値を借用して, (1) 式から計算した  $\varphi$  の値である. 今實線と點線とを比較すると, 著者の實驗條件に於ける超音波に依る  $\varphi$  減少は, 略 150°C の熱處理に比適するものなる事が分る. 勿論超音波強度が第で, 此對應溫度は種々異なる譯である. 所謂可溶性澱粉と稱せられるもの及デキストリンの  $\varphi$  は同様 Samec の粘度測定値より計算して夫々 2.3 及 1.2 である. 著者の實驗條件では 2 時間の超音波照射に依つても, 尙  $\varphi$  は此等の値より

17) M.Samec, "Kolloidchemie der Stärke", 262 (1926); M.Samec u F. von Hoeff, *Kolloid-Beih.*, 5, 169, (1913).

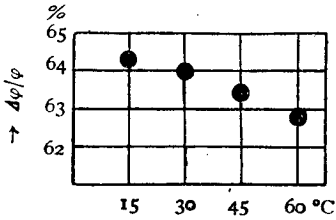
18) M.Samec, "Kolloidchemie der Stärke" 258 (1926).

19) 同上 P. 284.

大である。以下の實驗に於ては、總て周波數は 800 K Hz のものを用ひた。又試料は斷りの無い時は、澱粉は馬鈴薯、濃度は 1% である。

(B) 糊の温度の影響

糊の温度に依つて  $\phi$  減少率が變化するかどうかを見た所、實驗條件:  $T = 15^{\circ} \sim 60^{\circ} \text{C}$ ,  $D = 0$  mm, 照射時間 =  $t = 15$  分間にては、第 4 圖に示す通り、 $\Delta\phi/\phi$  は實驗誤差に比較し得る程度



第 4 圖 糊の温度の影響

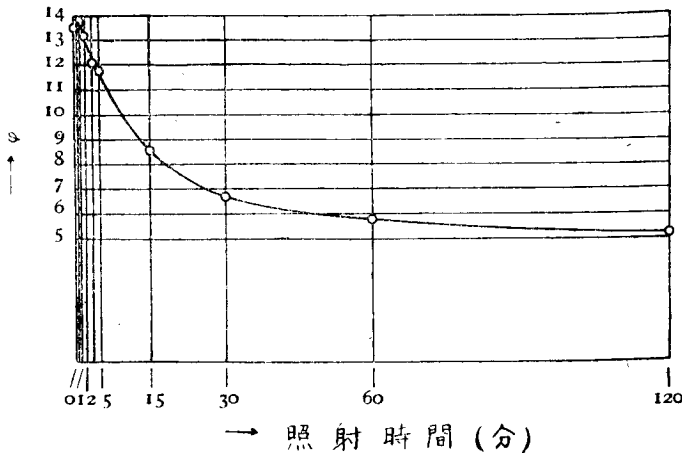
しか變化せず、即ち崩壊の能率は、 $15^{\circ} \sim 60^{\circ} \text{C}$  の範圍に於て、温度に無關係なる事が分る。但し圖上の各點は 3 回の測定の平均で、水の蒸發を補正してある。

(C) 顯微鏡構造

上述の如く、超音波に依つて  $\eta$ 、從つて  $\phi$  は減少して行くが、之と平行して沃度-沃度加里水溶液で染色して顯微鏡で觀察すれば、形としても大きな變化が現はれる。第 5 圖 (a)~(j)、寫真版 I~II は、1% 馬薯鈴糊の時間的變化を示す。(a)は照射前のものである。澱粉顆粒は充分膨潤して水囊を形成し、其内容物が若干流れ出した状態である。30秒の照射に依つて、(b)の如く水囊壁 (アミロペクチン) は若干更に膨大し而して一部の破壊をふ伴のである。之と平行に  $\eta$  は減少し從つて  $\phi$  も減少する。斯くして澱粉の變化して行く様子が明瞭に出てゐる。

(D) 小 麥 糊

次に根澱粉の一つとしての馬鈴薯に對比して、穀類澱粉の一つたる小麦を試験した。超音波照射に依る  $\phi$  の變化は大體に於て馬鈴薯の場合と同様である。濃度 1% の場合で、其 1 例を圖示すれば、第 6 圖、其顯微鏡寫真は第 7 圖(a)~(h)、寫真版 II~III に示す。茲に一寸注意す



第 6 圖 1% 小麦糊の崩壊曲線

る點は、初期の部分に於て、膨潤に依る粘度増加が囊質の破壊による粘度減少に打勝つためか照射前のものに較べて  $\varphi$  の値が反つて大きく出てゐる。斯る現象は馬鈴薯の場合にも、糊製造の際熱熟成が不充分で照射前に  $\varphi$  が比較的小さく出てゐる時、或は後述する高濃度の時よくある事である（第11圖 5% 曲線参照）。其他は馬鈴薯の場合と全く同様の経過を辿り崩壊して行く。今馬鈴薯と小麦とを  $\varphi$  變化に依つて比較して見ると、第3表に示す通り元々  $\varphi$  の大きい馬鈴薯の方が元々  $\varphi$  の小さい小麦より變化率は大であつて、2 時間後の  $\varphi$  の値として大差はない事が分る。

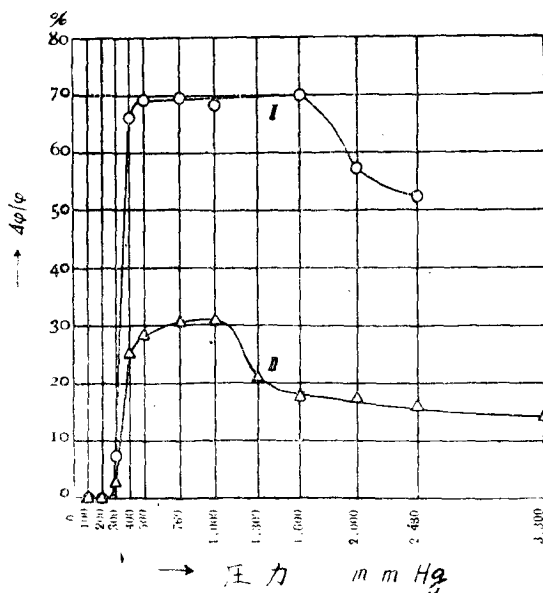
第 3 表

馬鈴薯と小麦との比較

澱粉の種類	照射前 $\varphi$	照射 15 分後		照射 120 分後	
		$\varphi$	$\Delta\varphi/\varphi$ (%)	$\varphi$	$\Delta\varphi/\varphi$ (%)
馬鈴薯	60.0	17.75	55.4	5.3	91.2
小麦	13.5	8.53	36.8	5.15	59.2

(E) 外氣壓の影響

さて上述した所に依つて、澱粉糊の超音波に依る崩壊の基本的な態様を明かにしたが、更に進んで崩壊が如何なる機構に基づくものであるかを詳にしなければならぬ。其第一手段として外氣壓の影響を見た。第8圖は馬鈴薯糊の  $\varphi$  變化率を糊に掛ける外氣壓に對して圖示したものである。

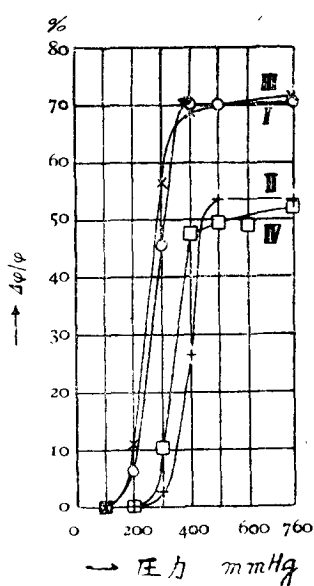


第 8 圖 外氣壓の影響 (其1)

のである。 $\Delta\varphi/\varphi$  を以下崩壊効果或は單に効果と呼ぶ事にする。實驗條件は、曲線 I は  $W = 670$  watt,  $D = 2$  mm,  $R = C_1$  である。曲線 II は  $W = 500$  watt,  $D = 70$  mm,  $R = C_2$  である。又兩曲線共  $t = 15$  分,  $V =$  約 35 cc である。圖より明かな如く大觀して 1 氣壓附近が崩壊効果最大で、或程度加壓しても又餘り減壓しても減少するのである。先づ 1 氣壓より低壓側を詳しく調べる。段々氣壓を下げても少し位では効果に殆んど變化はないが、或る氣壓以下

に成ると急に減少し出し（急減點），更に下げると遂に効果は零と成る。曲線Ⅰ及Ⅱは共に類似の経過を辿るが，強度の大なる曲線Ⅰの場合の急減點は，Ⅱの場合よりも低壓側にずれる。

此低壓側を更に詳しく吟味する爲に，超音波處理を種々變化して行つた一連の結果を第9圖に示す。此場合には澱粉の出所が異り且つ各測定値は反應瓶  $C_1$  及  $C_2$  の平均値を取つてあるので，第8圖の場合と多少異なる結果となつてゐる事を斷つて置く。さて曲線Ⅰは， $W=650$  watt,  $D=2$  mm,  $t=15$  分の場合に當り，之に對して  $W=620$  watt に減じ， $D=70$  mm,  $t=30$  分とす



第9圖 外氣壓の影響(其2)

れば，曲線Ⅲを得る。此二つの場合を比較すると，後者は前者に比して超音波程度が減じ，作用時間が倍に成つてゐるが此兩曲線は殆んど一致してゐる。又Ⅲの場合より更に強度を減じ， $W=500$  watt,  $D=70$  mm,  $t=15$  分の場合には，曲線Ⅳの如く成る。之に對し， $W=650$  watt,  $D=2$  mm, とし，曲線Ⅰの場合と同じ強度で  $t=4$  分とすれば，曲線Ⅱの如く成る。之又曲線Ⅳに接近する。是等4曲線の比較より，澱粉の崩壊効果は，氣壓に依つて著しく變化を受けるのみならず，尙超音波強度及作用時間の二つの因子に依つて左右される。而して實驗の範圍内では，強度を大として時間の短い場合と強度が小で時間の長い場合とが略等しい効果を生じるといふ事に成る。

さて第8圖に歸り，1氣壓より高壓側を見ると，超音波の強い場合には 1600 mm Hg 迄効果に大した變化はない。氣壓が之以上昇ると，効果が減少し出し，以下ゆるやかに減少する。曲線Ⅱの場合にも，1000 mm Hg 以上の壓力で極めてゆるやかに効果は減少して行く。而して此高壓側に於ても，低壓側に於けると同様結局効果が零となるのであつて，之に就ては後で詳述する。

#### (F) 溶解氣體の影響

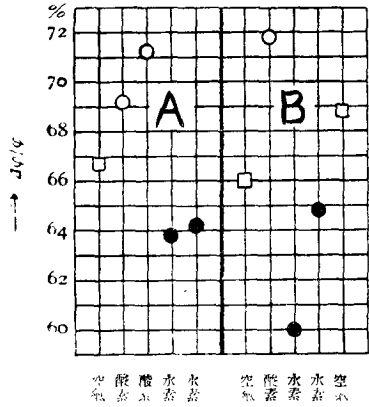
次に糊中に溶解せる氣體に依つて崩壊効果に差が生じるかどうかを調べた。實驗方法は以下の通りである。反應瓶は B を用ひ，糊約 25 cc を入れる。氣體としては空氣，酸素及水素を用ひ，空氣は壓縮空氣，酸素及水素はボムベのものを用ひた。氣體溶解方法としては，是等の氣體を濃硫酸 2 個，33%苛性加里水溶液 2 個，及糊1個の洗滌瓶を経て試験糊中に徑約 0.5 mm の穴から氣泡として出さしめる。1時間約 5 l の流通に依り，糊に溶解せる氣體は流通氣體にて豊富な状態にする。而して氣流を止め其氣體の雰圍氣中にて効果を比較するのである。超音波の

條件は  $W=550$  watt,  $D=2$  mm,  $t=15$  分である。其結果は第10圖に示す。A に於ては、空氣、酸素2回及水素の順序に行つた一連の測定値である。又 B も同様左から右への順序に行つた結果を示す。溶解氣體の影響は非常に小さいとはいへ、空氣に比して効果は大と成るが、水素の場合には反對に空氣より小と成る事が分る。

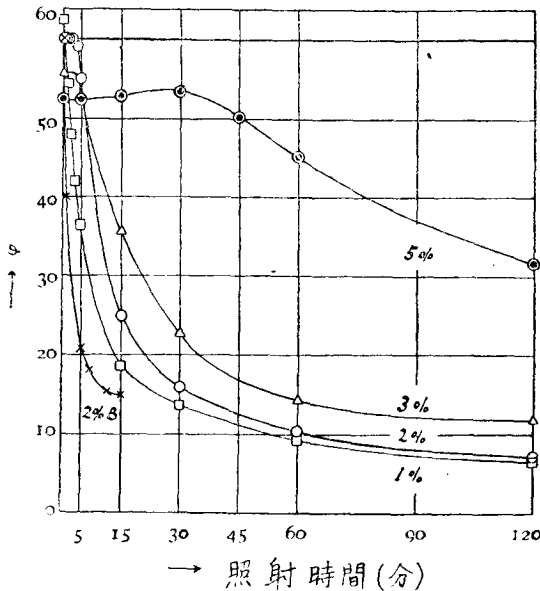
(G) 糊の濃度の影響

(I) 1~5%糊の崩壊曲線( $\eta$ -時間曲線)

1~5%濃度に於ける崩壊曲線は第11圖に示す。實驗條件は、 $W=650$  watt,  $D=2$  mm,  $T=30^{\circ}$  C(但し 5%のみ  $60^{\circ}$  C) である。圖中 2% B と附記した曲線のみは反應瓶 B に依つて得られ、他は全部反應瓶 A に依つて得ら



第10圖 溶解氣體の影響



第11圖 濃度の影響(其1)  
1~5% 崩壊曲線

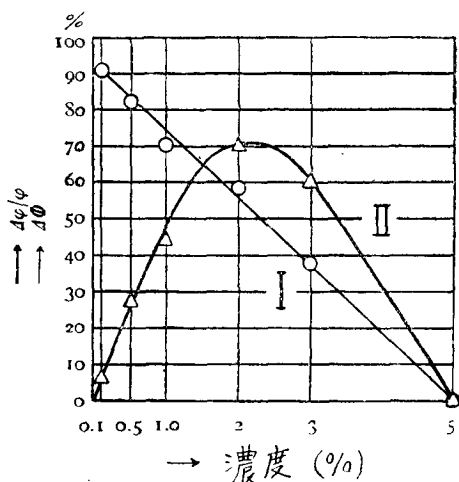
れた。従つて有効な超音波強度は反應瓶 B の方が反應瓶 A の場合より大である。尚 2%以上の濃度のものは、照射後 1%に稀釋して粘度を測定した。濃度 1%に於ては最初より急に  $\eta$  は減少するが、2% では初期に於て  $\eta$  減少に若干遲滯が現はれる。3%に於ても同様であり、5%に成れば實に45分間も殆んど  $\eta$  減少が認められぬ。第12圖は 5%糊 60分間照射の場合の形を示す。超音波強度の大なる反應 B 瓶の場合は、2% B と記した曲線の如く變化して、

初期の遲滯が殆んど認められなく成る。

(II) 崩壊効果の比較

次に超音波照射時間15分で種々の濃度に於ける崩壊効果を比較すると、第13圖の曲線 I の如く、0.1~5%の濃度範圍に於て、濃度小なる程變化率(効果)は大となる事が分る。此處に現はれたものは個々の粒子の變化の平均である。見方を變へて等容積の糊中の粒子全體として見掛け

の體積  $\Phi$  の變化として見るならば、曲線Ⅱの如く、2%邊に於て能率最大點を得るのである。



第13圖 濃度の影響 (其2)

Thieme は寒天、ゼラチン、及アラビヤゴム水溶液の超音波に依る粘度減少を系統的に研究し、減少率が或る濃度に於て最大と成り、而して最大を示す臨界濃度が、前記3種の物質に於て大粒子程低濃である事を明かにした。分解機構としては、根本的には緒論に於て述べた Szalko の説と同一であるが、濃度の影響を説明するために、大粒子の衝突に依る分解を考へ、共有効率が或一定の臨界濃度を決定するものと考えたのである。低濃度側では濃度減少と共に  $\Delta\eta/\eta$  減少するといふ。Thieme の結果と著者の結果、

は一見相反する様であるが、實は然らざる事は次の如くにして明かである。即ち彼の報文に於て、例へば第7圖のゼラチンの實驗値を見ると、第4表に示す如く、0.3~1.2% に於て矢張り Kunitz の式が近似的に適用されて、 $\varphi = 12.0$  である。 $\Delta\eta/\eta$  として見るならば、8 行目の如く濃度の減少につれて減少するといふ事に成るが之を  $\Delta\varphi/\varphi$  として見るならば、9 行目の如く濃度の減少と共に増加するといふ著者の第13圖曲線Ⅰに比適する事に成る。又同様  $\Delta\Phi$  に於ても

第 4 表

崩壊度表現法の比較

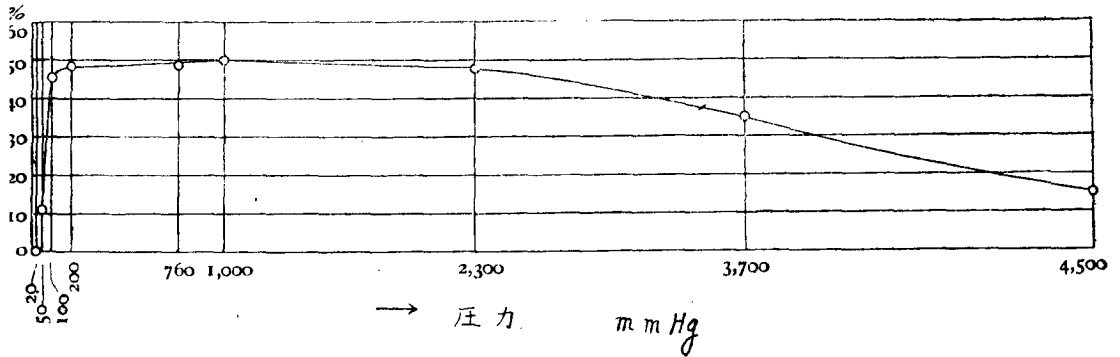
濃度 (%)	照射前			照射 10 分後			崩壊度表現様式		
	$\eta$	$\Phi$	$\varphi$	$\eta$	$\Phi$	$\varphi$	$\Delta\eta/\eta$	$\Delta\varphi/\varphi$	$\Delta\Phi$
0.3	1.17	3.6	12.0	1.11	2.65	8.83	4.27	26.4	0.95
0.6	1.37	6.7	11.2	1.28	5.5	9.2	5.88	17.8	1.2
0.9	1.95	10.75	11.9	1.51	8.8	8.8	8.42	17.6	1.95
1.2	2.12	15.6	13.0	1.88	13.15	11.3	9.95	12.4	2.45
		平均	12.0						

著者の曲線Ⅱと同傾向と成る。Thieme の場合は形の變化は觀察出來ないが、著者の場合は觀察可能であつて、例示すれば第14圖に於て(a)は1% 馬鈴薯糊の照射前のもので、(b)は15分處理のものであり、0.1%では同一條件下では全く粒子が認められぬ位崩壊が進行する。 $\Delta\varphi/\varphi$  に現はれた意味を裏書きするものである。以上に依つて崩壊現象を  $\varphi$  の變化として見る方が  $\eta$  の變化として見るよりも實際をよく表はし得る事が明かである。

(Ⅱ) 0.1%糊の崩壊特性及 1% との比較

前述の如く、崩壊効果は 0.1%の方が 1%よりも著しく大である。

今 0.1%糊の崩壊の1例として、寫眞版Ⅲの第16圖の一連の顯微鏡寫眞\*を掲げる。條件は $W = 470 \text{ watt}$ ,  $D = 2 \text{ mm}$ ,  $R = C_2$ である。顯微鏡構造に於ける1%糊との差異に就ては追つて報告する。



第17圖 外氣壓の影響 (共3) 0.1% 馬鈴薯糊

又外氣壓の影響を見ると、第17圖に示す様に、1%の時と同様外氣壓に依つて著しく變化するが、効果減少點は 1%の場合に比して高壓側に於て更に高壓に、又低壓側に於ては更に低壓にすれてゐる。實驗條件は  $W = 420 \text{ watt}$ ,  $D = 70 \text{ mm}$ ,  $R = C_2$ ,  $t = 15 \text{ 分}$ ,  $V = \text{約} 35 \text{ cc}$  である。

IV 實驗結果並崩壊機構の考察

さて以上の實驗結果に依つて、糊粒子の崩壊機構を考察して見やう。先づ之が原因たり得べき主な機構を、便宜上第5表の如く述べて見たい。

第 5 表

I 機 械 的	{	(a) Cavitation 又は有効氣泡の脈動に依る氣泡を媒介とせる機械力……………①
		(b) 媒質粒子の振動に依る純粹な機械力(摩擦力)……………②
II 熱 的	{	(a) ①の存在せる時、之と平行して氣體の斷熱壓縮に依る發熱……………③
		(b) 媒質粒子の方向性ある振動に引きづられる事に依る糊粒子の運動勢力の附加……………④
III 化 學 的		①の存在せる時、溶解酸素に依る酸化に伴ふ解重合反應……………⑤

\*寫眞を Cataphoresis Cell 中に入れて撮影した。

さて實驗結果を通觀するのに、糊の崩壊は、緒論で述べた如き Cavitation 或は有効氣泡の脈動の如き氣泡を媒介とせる機械力、即ち上表の機構<sup>1</sup>に依つて主として起るものであるとすれば説明が付くのである。先づ 1%馬鈴薯糊の崩壊効果に及ぼす外氣壓の影響を示す第8圖を参照する。1氣壓邊では、糊中に眼で見た所、全體微小な氣泡が発生し、崩壊は急速に進行するのであるが、或程度以上氣壓が下ると、Cavity 生成の方は有利になるが、消滅の方は不利となる。然るに機械力は Cavity 生成の強さよりも寧ろ Cavity 消滅の強さに基づくものと考へられる。従つて Cavitation の効果は減少する。又氣泡は直ちに沸騰して液外に逃げ去る爲に有効氣泡の存続時間が極めて短い結果、脈動効果も無力と成る。結局 1%糊に於ては、壓力 200 mm Hg 以下では崩壊効果が零と成るものと解釋出来る。又 1氣壓以上と成ると、曲線 I 及 II の場合夫々壓力 1600 mm Hg 及 1000 mm Hg 以上なれば、崩壊効果が減少し出す。斯る部分は Cavity 生成の方が不利になる事が全體の効果を支配し出したものと解釋出来る。尙 1氣壓を中心とせる曲線の横軸に殆んど平行な部分は、Cavity 生成の不利になる事に基づく効果減少と、Cavity 消滅の有利になる事に基づく効果増大とが相殺してゐる爲と考へられる。

さて高壓側の効果減少部分を更に詳細に觀察すれば、糊は變化の大なる程透明であるが、15分間照射後に於ける糊の變化は、反應瓶の上部は大で、下部は小である。變化を時間的に見れば、透明度に關する明瞭な不連続面が上から下へ進行するのである。<sup>\*</sup>寫眞版 III 第14圖は曲線 I の系統の寫眞であつて、(a)は照射前、(b)は常壓下にて照射せるもの、(c)は壓力 2430 mm Hg 下にて照射せるものの最上部、(d)は(c)と同一糊の下部を示す。又第15圖は、曲線 II の系統の 1例であつて、(b)は常壓下のもの、(c)は壓力 3300 mm Hg 下のものの上半分、(d)は(c)と同じ糊の下半分の夫々寫眞である。(c)及(d)にて示せる糊を別々に  $\Delta\varphi/\varphi$  を求めると、夫々 23.3% 及零であつて、兩者の混合したものは14%で、之が圖上の點としてある譯である。即ち斯る條件に於ては、糊の上部に於ては尙 Cavitation 或は脈動効果の爲變化してゐるが、下半部に於ては最早全然變化を受けてゐない事が明かである。前記の不連続面の糊上面よりの距離が、一定時間照射後比較して、壓力を高めるに従つて小となるのであるから、壓力を更に高くすれば糊全體として變化しなくなる事が容易に推察せられる。而して斯る事は前述の機構より當然豫想さ

<sup>\*</sup>即ち變化は液氣界面が最大なる如くである。此事は Freundlich & Söllner, Trans. Farad. Soc., 32 966 (1936). の搖變性ゲルの液化に於ける場合と同様の現象と見られる。界面に於ける音波の反射集中化が此部分の強度を大ならしめ、従つて Cavitation の強度を増すものと考へられる。



れる所のものである。

糊の崩壊機構は以上の如く、気泡を媒介とせる機械的なものとして一應説明が付くのである。然し斯る気泡の存在せる時、気泡に着目すれば、気泡の断熱壓縮に依る温度上昇を引き起し、結局機構③に依る熱加水分解を起さしめるものと考へられ、前述の機械的なものとの分離は困難である。

次は糊の濃度に依る崩壊効果の差は如何にして説明するかである。例として0.1%と1%の場合に就て考へる。崩壊機構を主として上述の如きものと見るのであるから、崩壊度は澱粉粒子と水との界面に起る作用の強さ及界面の大いさに依るものと考へられる。0.1%の場合には、自由に振動せる水が大部分を占めて居るから、各澱粉粒子は夫々孤立して浮遊してゐるに反し、1%の場合にはΦが大であるから粒子は互に接觸してゐて、澱粉と自由に振動せる水との界面が非常に尠いものと考へられるから、粒子1個當りの作用を受ける面積を較べると、1%の場合には0.1%の場合よりも著しく小さいものと見てよい。且又界面に於ける作用の強さは1%の方が0.1%よりは大きいとは考へられぬ。従つて1%の場合の方が0.1%の場合より粒子の崩壊度が小なる事が説明される。従つて同様0.1~5%範圍に於いて、濃度減少と共に崩壊効果の増大する事が説明される。尙1%と0.1%に於ける顯微鏡構造の差は追つて報告する事とする。

次は第5表に擧げた機構に於て、①及③以外にも尙有効なものがあるかどうか吟味して見やう。5%より0.1%の濃度範圍に於て、濃度減少と共に崩壊効果の増大するのは、Szalay云ふ如き熱加水分解機構④が、濃度減少と共に入つて來た爲ではない。其故は試料たる生澱粉糊粒子の大いさでは、共超音波場に於ける惰性が非常に大で、粒子は殆んど静止してゐると考へられるから、斯る機構は水囊が相當崩壊細分後で可溶性澱粉或は夫以下にでもならなければ問題とならぬからである。斯る系であるから反つて摩擦力、即ち機構②の可能なりやを思はしめる。極最近のSchmidのPolystyrolに關する實驗に依れば、酸素を除外しても、又15氣壓附加壓下に於てCavitationを止めても、解重合が起り、超音波強度に應じて或る一定分子量迄進行してそれ以上進まないといふ。之は機構②に依つても尙主原子價結合手を切斷出來る事を實證したもので参考とすべきである。然るに著者の結果に依れば低壓竝に高壓に於ては崩壊効果が零である。故に斯る機構は糊の崩壊の初期變化に對しては全く無力である事は明かである。

最後に溶解氣體の影響の結果を考へる。澱粉は酸化に依つて解重合をなし、此反應に酸素の存在が重要である。超音波（或は可聽音波）は水中に過酸化水素を生成し又酸化反應を促進す

19, 20.  
 る。Bethe に依れば、水が水素に依つて飽和された時は、過酸化水素を生成せず、又酸素に依つて飽和された時は、空氣に依つて飽和された時より過酸化水素の生成量は夫である。又酸化反應例へば沃度加里水溶液の酸化に於ては、Liu 及 Wu<sup>21)</sup> に依れば、Cavitation 並に酸素の存在が必須條件であると言ふ。是等の實驗を考慮する時、著者の場合にも、崩壊は僅かながらも其 1 部は酸化に伴ふ解重合、即ち機構⑤に依つてゐる事が想像され得るのである。

## V 要 結

馬鈴薯及小麦の生澱粉糊（主として馬鈴薯）の超音波に依る崩壊の態様を主として粘度より Kunitz の式に依つて算出される粒子の比容積  $\varphi$  及之に加ふるに顯微鏡構造の變化として觀察した。其特長は以下の諸點である。

- (i) 崩壊効果は超音波の周波數の大なる 800 KH の方が小なる 470 KH よりも稍大である。
- (ii)  $\varphi$  減少は約 150° C の加熱處理に比適する。
- (iii) 15~60C° の範圍では糊の溫度に無關係である。
- (iv) 元々の  $\varphi$  大なる馬鈴薯の方が元々小なる小麦よりも減少率は夫である。
- (v) 外氣壓に依つて著しく影響を受け、1 氣壓邊が最大で低壓でも又高壓でも効果減少し遂に零と成る。
- (vi) 溶解氣體の影響は極僅かであつて、酸素は崩壊をより大ならしめ、水素は反對に小ならしめる。
- (vii) 0.1~5% の濃度範圍に於て低濃度程崩壊効果が夫である。

以上の結果より考察して崩壊機構は次の如きものと考へられる。

- (1) Cavitation 或は氣泡の脈動効果等氣泡を媒介とせる機械的なるもの、即ち機構①が主なるものである。尙同時に氣泡の劇熱壓縮に依る發熱の爲加水分解機構③の起る事も否定出來ぬ。
- (2) 崩壊過程には極 1 部酸化に伴ふ解重合機構⑤が起つてゐる。
- (3) 純粹な音波の機械力機構②及び Szalay の機構④の兩者は少く共初期變化に對して無力である。

終りに臨み、本研究中終初御懇篤なる御指導を辱ふしたる堀場信吉先生に深甚なる感謝の意を表す。又京都の日本クロス工業株式会社坂部三次氏に對し多大の研究費を頂いた事を記して感謝の意を表す。

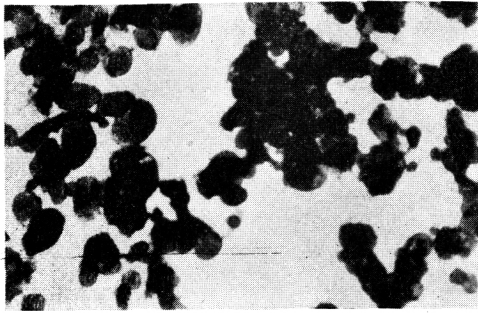
・（昭和14年及15年春季講演會）

19) F.O.Schmidt, C.H.Johnson & A.R.Olson, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 370 (1929).

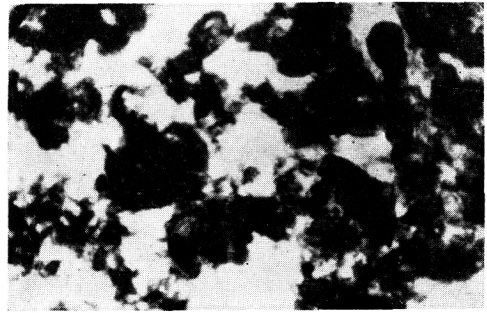
20) H.Bethe, *Z.phys. Chem. (A)*, **163**, 161 (1933).

21) Szu-Ciu Liu & H.Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1005 (1934).

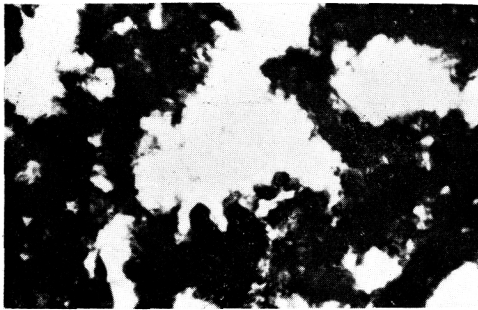
寫真圖版 I



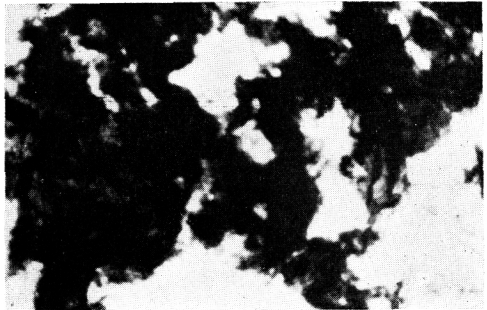
(a)  $t = 0, \varphi = 59.4$



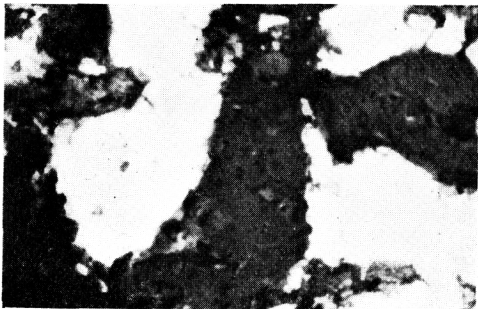
(b)  $t = 0.5分, \varphi = 54.6$



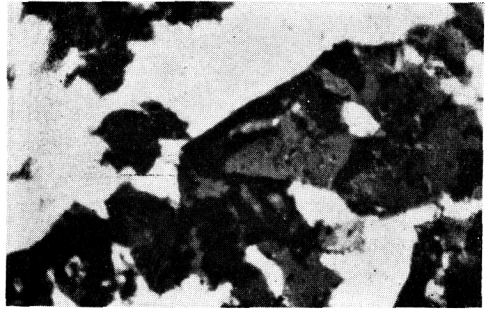
(c)  $t = 1分, \varphi = 47.5$



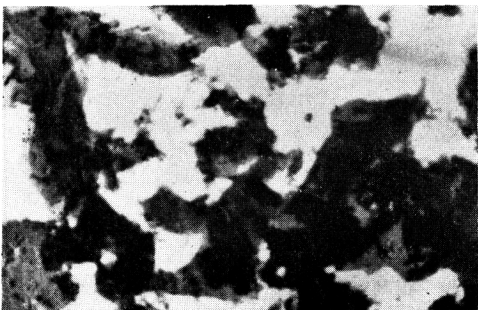
(d)  $t = 2分, \varphi = 42.5$



(e)  $t = 3.5分, \varphi = 31.9$



(f)  $t = 5分, \varphi = 28.9$



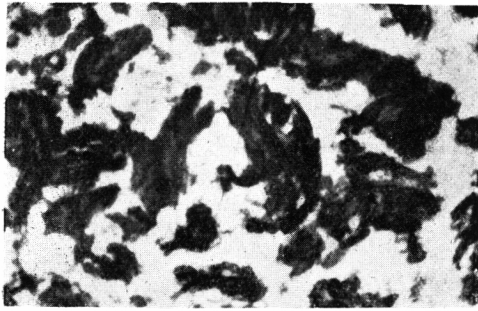
(g)  $t = 10分, \varphi = 25.0$



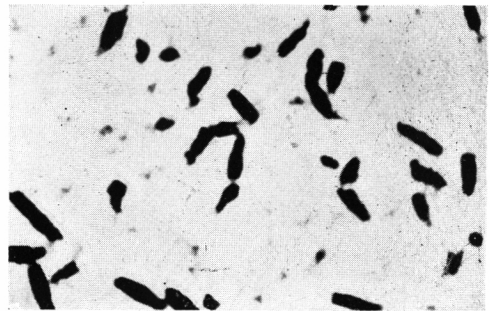
(h)  $t = 30分, \varphi = 10.1$

第5圖 1%馬鈴薯糊の崩壊

寫真圖版 II

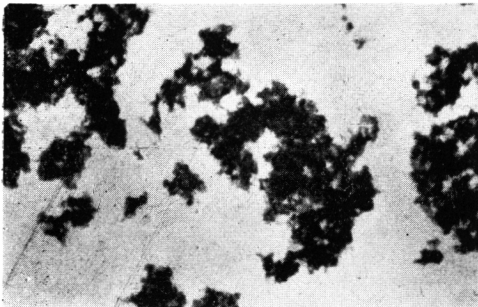


(i)  $t=60$ 分,  $\varphi=9.1$

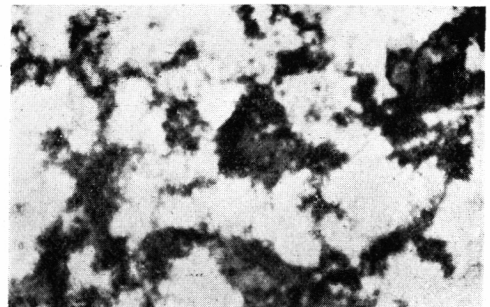


(j)  $t=120$ 分,  $\varphi=6.4$

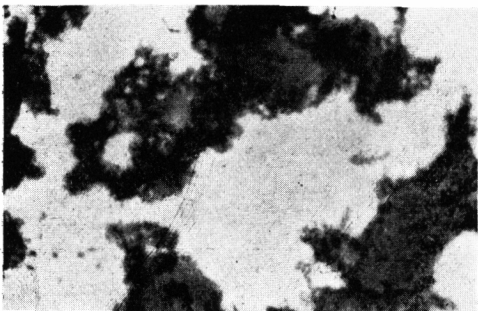
第5圖 1%馬鈴薯糊の崩壊



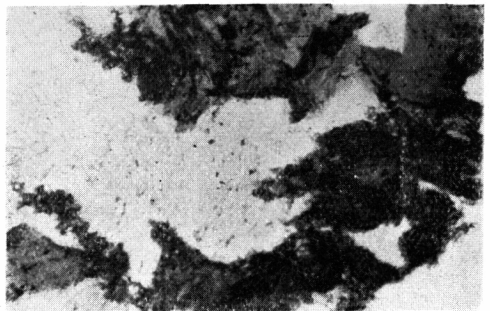
(a)  $t=0$



(b)  $t=0.5$ 分



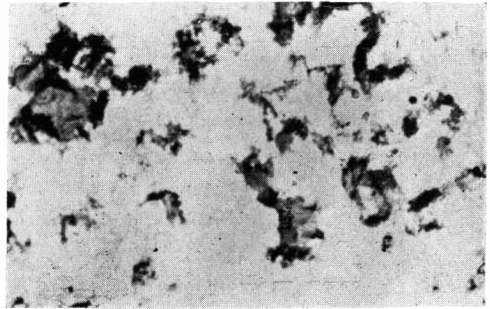
(c)  $t=1$ 分



(d)  $t=3.5$ 分



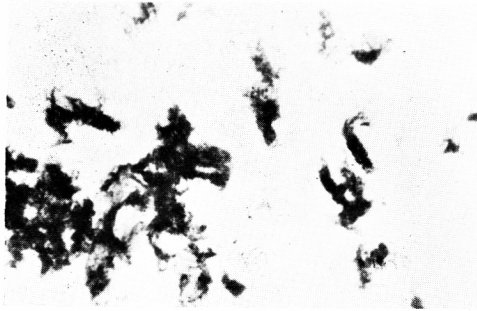
(e)  $t=5$ 分



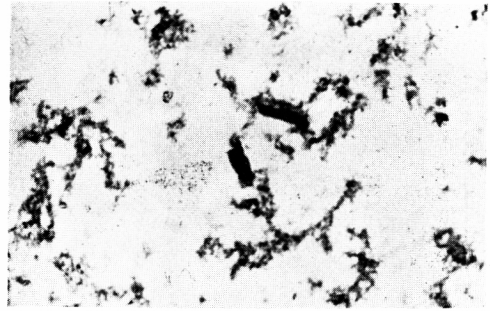
(e')  $t=5$ 分

第7圖 1%小麥糊の崩壊

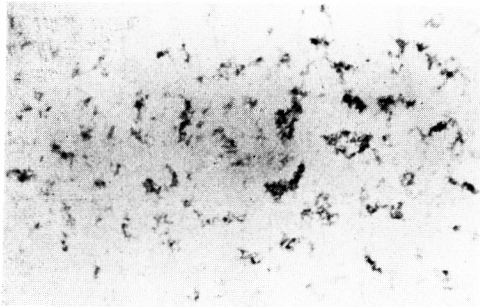
寫真圖版Ⅲ



(f)  $t = 15$ 分



(g)  $t = 60$ 分



(h)  $t = 120$ 分

第7圖 1% 小麦糊の崩壊

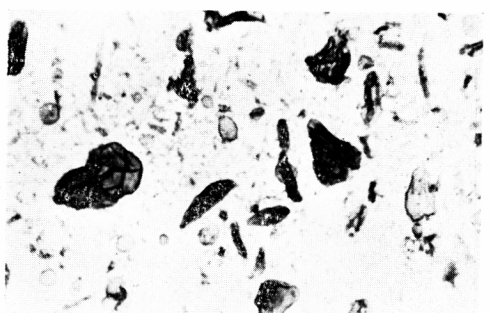


第12圖 5% 馬鈴薯糊の崩壊

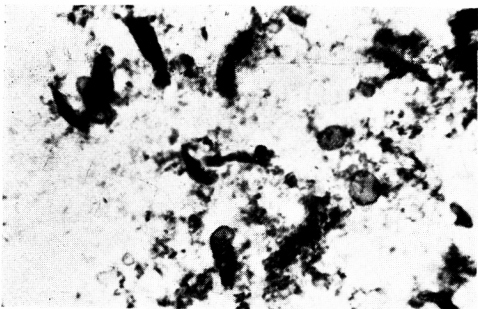
$t = 60$ 分,  $\varphi = 45.3$



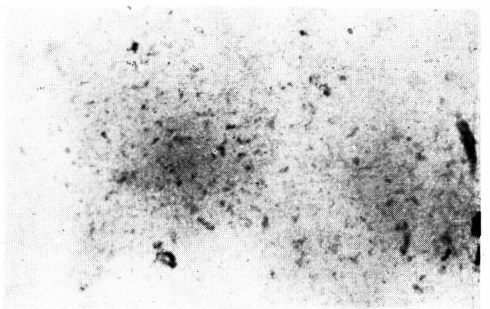
$t = 0$



$t = 2$ 分



$t = 5$ 分

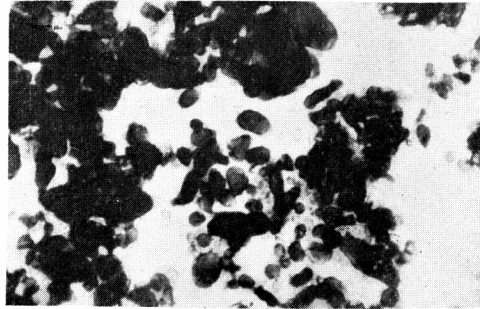


$t = 10$ 分

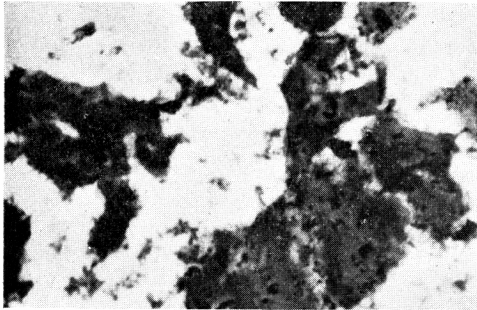
第16圖 0.1% 馬鈴薯糊の崩壊 (糊を電気泳動観察用器に入れ撮影)



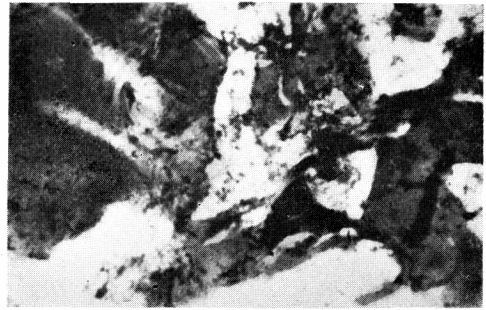
寫真圖版Ⅲ



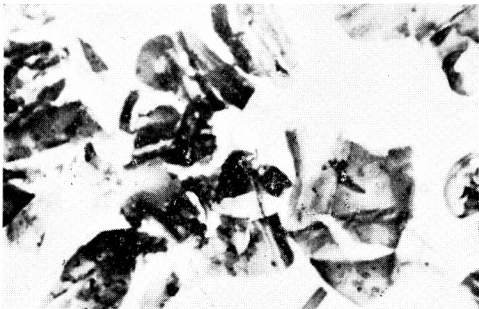
(a) 照射前



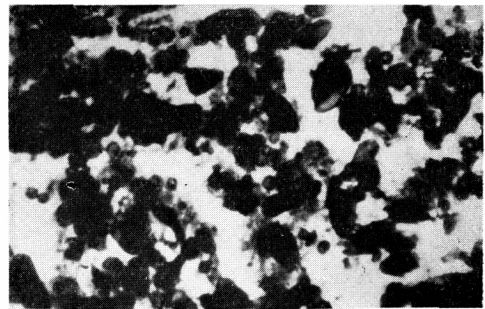
(b)  $p=760$  mm Hg



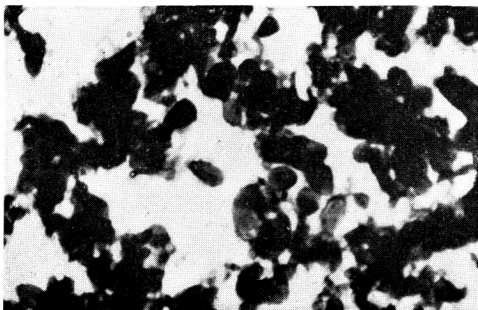
(b)  $p=760$  mm Hg



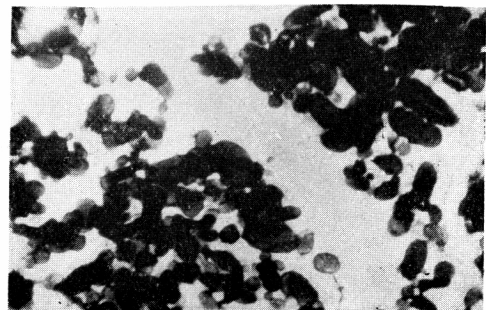
(c)  $p=2430$  mm Hg



(c)  $p=3300$  mm Hg



(d)  $p=2430$  mm Hg



(d)  $p=3300$  mmHg

第14圖 外氣壓の影響(其1)

第15圖 外氣壓の影響(其2)