



Title	可溶性アルギン酸塩類に関する研究：第3報 同一のアルギン酸に由来する，リチウム，ナトリウム，カリウム，アンモニウム各塩類のmetachromasyについて
Author(s)	小黑, 美樹; OGURO, Miki
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 12(2), 138-150
Issue Date	1961-08
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/23132
Type	departmental bulletin paper
File Information	12(2)_P138-150.pdf



可溶性アルギン酸塩類に関する研究

第3報 同一のアルギン酸に由来するリチウム, ナトリウム, カリウム, アンモニウム各塩類の metachromasy について

小 黒 美 樹
(北海道大学水産学部海藻化学教室)

Studies on Soluble Alginates

(III) On the metachromasy of the soluble alginates lithium alginate, sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate

Miki OGURO

Abstract

The purpose of this series of reports is to compare spectrochemical and colloidal properties of various soluble alginate solutions which were made from a batch of alginic acid.

The preparations of soluble alginate from the alginic acid, were lithium alginate, sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate.

In the investigation, there were observed spectrochemically certain changes in absorption spectrum of metachromatic dye of toluidine blue to the soluble alginate solutions.

The results obtained are summarized as follows:

1. In the concentration of 0.0046 per cent of lithium alginate, the absorption spectrum changes so remarkably that the optical density of μ -band shows its highest peak of absorption at 550 m μ , even the bands of α - and β - fade and almost vanish. However, metachromatic effect occurs in sol algin where alginate ions would be able to move apart; the actual number of dissociated radicals in alginate molecule will have influence upon both the polymolecular aggregation and the resonance of the dye molecule.

From the results with concentration of 0.0046 per cent of lithium alginate solution, it seems to be the case that the actual number of dissociated in alginate will combine all ions of the dye molecule.

2. From the results of this series of reports I and II, it is suggested that the molecules of sodium alginate, potassium alginate and ammonium alginate in solutions are folded into random coils whereas the chain of lithium alginate molecules is unfolded.

3. The molecule of sodium alginate is not unfolded as the molecule of lithium alginate and rather it seems that the molecule sodium alginate was formed of random coils.

The peak of μ -band occurs at $550\text{ m}\mu$ in lithium alginate and at $552\text{ m}\mu$ in sodium alginate, and α -band seems to be the absorption at $640\text{ m}\mu$, in sodium alginate solution of about 0.0046 per cent.

At the concentration of 0.0046 per cent sodium alginate, though the β -band has quite disappeared, yet the α -band is observed slightly.

It seems that its algin ion will combine a great portion of the dye.

4. The peak of μ -band occurs at $552\text{ m}\mu$ in potassium alginate while in the ammonium alginate it occurs at $550\text{ m}\mu$. On the other hand, the intensity of α -band seems to exist at $640\text{ m}\mu$ in potassium alginate and at $650\text{ m}\mu$ in ammonium alginate. The intensity of β -band was seen at $590\text{ m}\mu$ in ammonium alginate.

At the concentration of 0.0079 per cent potassium alginate, the intensity of β -band has quite disappeared, α -band was observed to be larger in ammonium alginate than in potassium alginate. However, the molecules of ammonium alginate in solution are folded into random coils and it is seen that the radicals in algin will combine a part of the dye.

緒 言

P. Ehrlich は、生物学的な組織染色とか、生体染色に於て、種々の物理的乃至化学的な原因によつて、染色される色調が、往往にして、もとの色素溶液の色調と異なる現象をメタクロマジーと始めて命名した。

その後、多くの研究者によつて可成り精細に研究されたが、最近に於て、L. Michaelis 及び Granik¹⁾によれば、塩基性色素が高分子電解質と結合する際に、二分子会合体が出来ることが、その原因かも知れないと述べている。又立花²⁾は石鹼のような、コロイド溶液に於て、ミセルを形成する限界濃度をメタクロマジーを起す Pinacyanol の如き色素を用いて色調の変化から求めている。

天然産高分子電解質であるアルギンのメタクロマジーについての研究は少く、僅かに、アルギン酸ナトリウム水溶液と Toluidine Blue 及び Thionin とのメタクロマジーについて、加藤³⁾の研究があり、又、アルギン酸カリウム水溶液については寺山の研究があるのみであるが、可溶性アルギンの中でナトリウム塩、カリウム塩以外の塩類については殆んど研究が無いようである。

前報^{4,5)}に於て、アルギン酸リチウムの粒子が殆んど伸び切つた形であるのに反し、アルギン酸ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に屈曲にとみ、糸球状になる度合が大きくなることを知つた。

著者は、本報において、同一のアルギン酸から同一の条件で調製した塩類が、それぞれ水溶液中に於て、粒子の分散する状態を光化学的なメタクロマジーについて研究を行い、検討した結果について報告する。

実 験 の 部

I. 試 料

前報に用いたのと同じのアルギン酸塩類を試料とし、再蒸溜水を添加、溶解後一昼夜或はそれ以上放置して分散を完全ならしめたものを用いた。

色素は Grüber's Toluidine Blue O の 2.7 mg M/L (pH 5~6) 溶液を用いた。

II. 測定方法

アルギン酸アルカリ溶液の 20 ml をとり、それに 2.7 mg M/L Toluidine Blue 溶液の 0.2 ml を加えて充分振盪混合し、数分静置後、島津製バックマン型分光光度計 DU 型を用いて可視部、即ち $400\text{ m}\mu$ 乃至 $750\text{ m}\mu$ に亘つて $10\text{ m}\mu$ 間隔で Optical Density を測定した。測定濃度の範囲は $0.7857\text{ g/dl} \sim 0.00007\text{ g/dl}$ である。凡ての測定温度は室温で $17^\circ \sim 20^\circ\text{C}$ である。

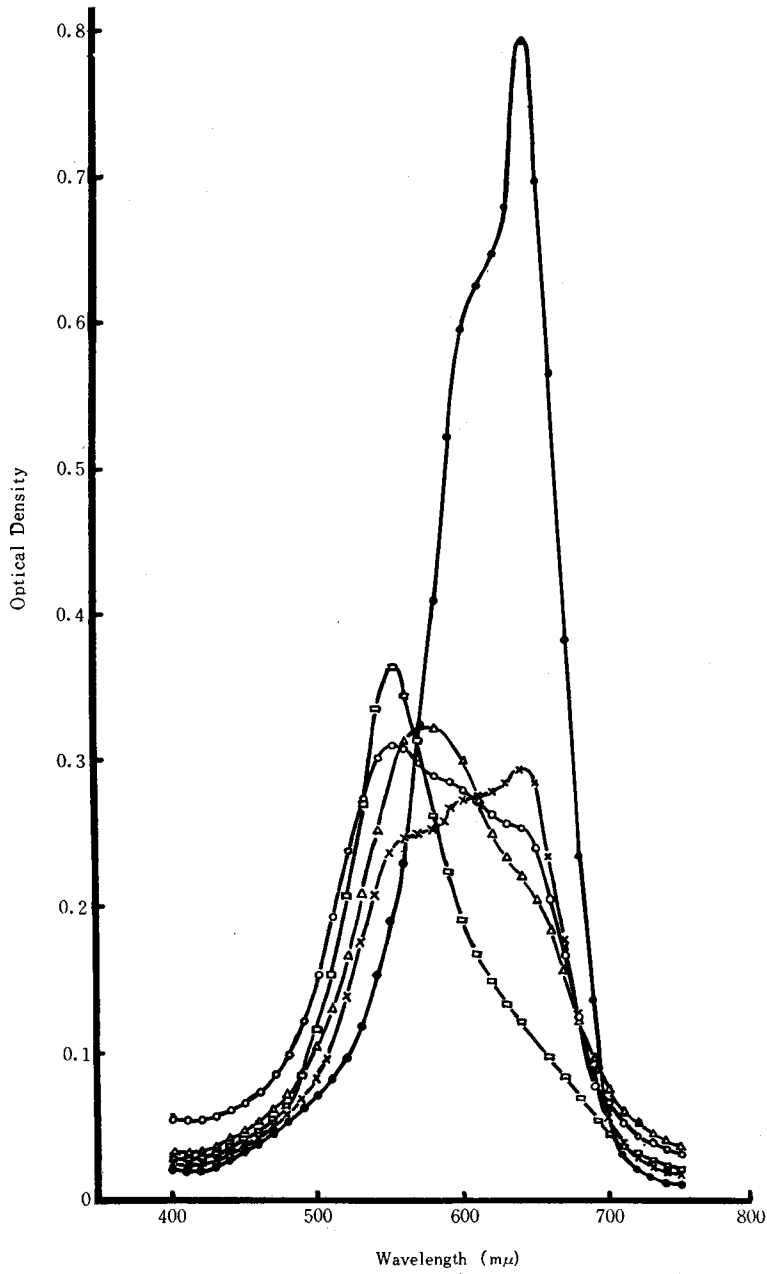


Fig. 1. Absorption Spectra of Toluidine Blue in Water and in Lithium Alginate Solution

- — ● in H₂O
- — ○ in 0.7617 g/dl Li-alginate
- △ — △ in 0.213 × 10⁻¹ g/dl Li-alginate
- — □ in 0.46 × 10⁻² g/dl Li-alginate
- × — × in 0.72 × 10⁻⁴ g/dl Li-alginate

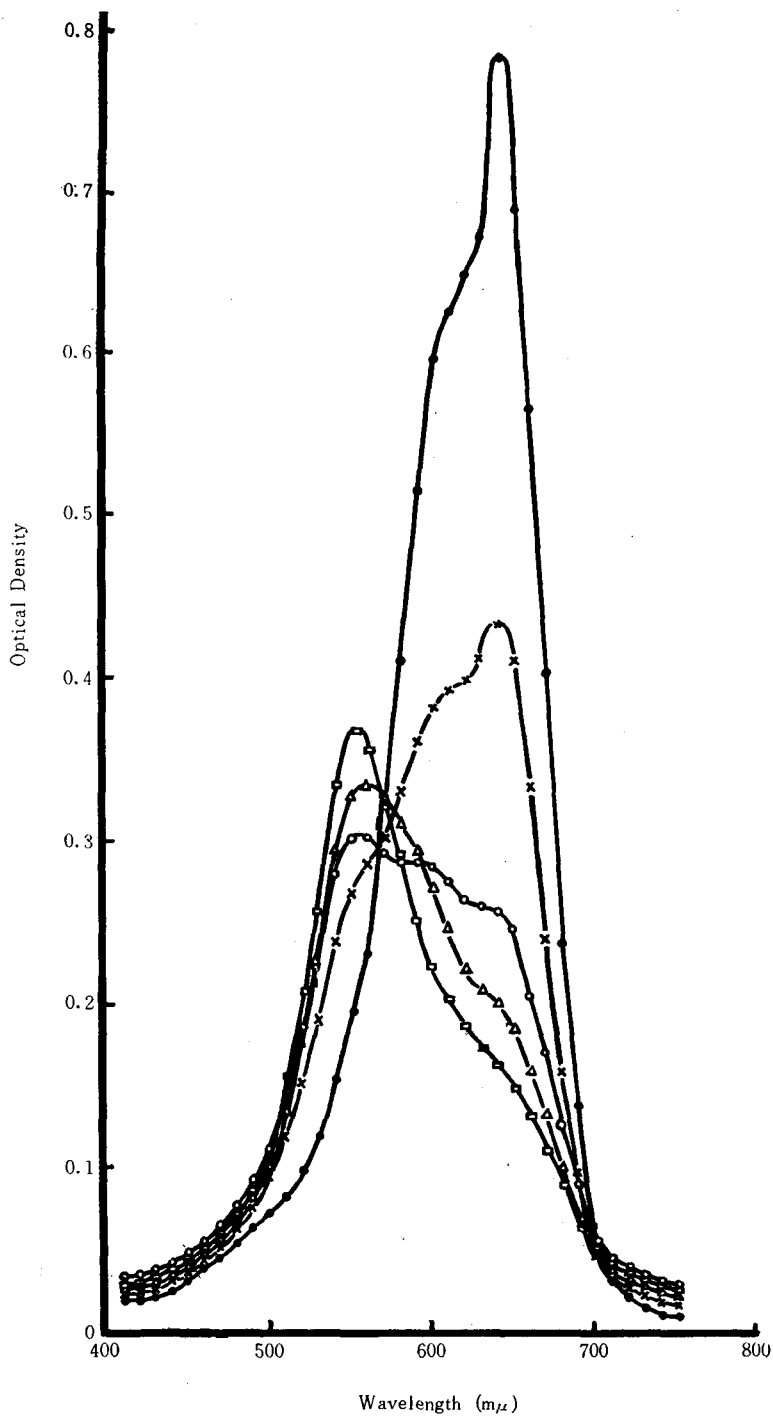


Fig. 2. Absorption Spectra of Toluidine Blue in water and in Sodium Alginate Solution

- — ● in H₂O
- — ○ in 0.2796 g/dl Na-alginate
- △ — △ in 0.219×10^{-1} g/dl Na-alginate
- — □ in 0.46×10^{-2} g/dl Na-alginate
- × — × in 0.7×10^{-4} g/dl Na-alginate

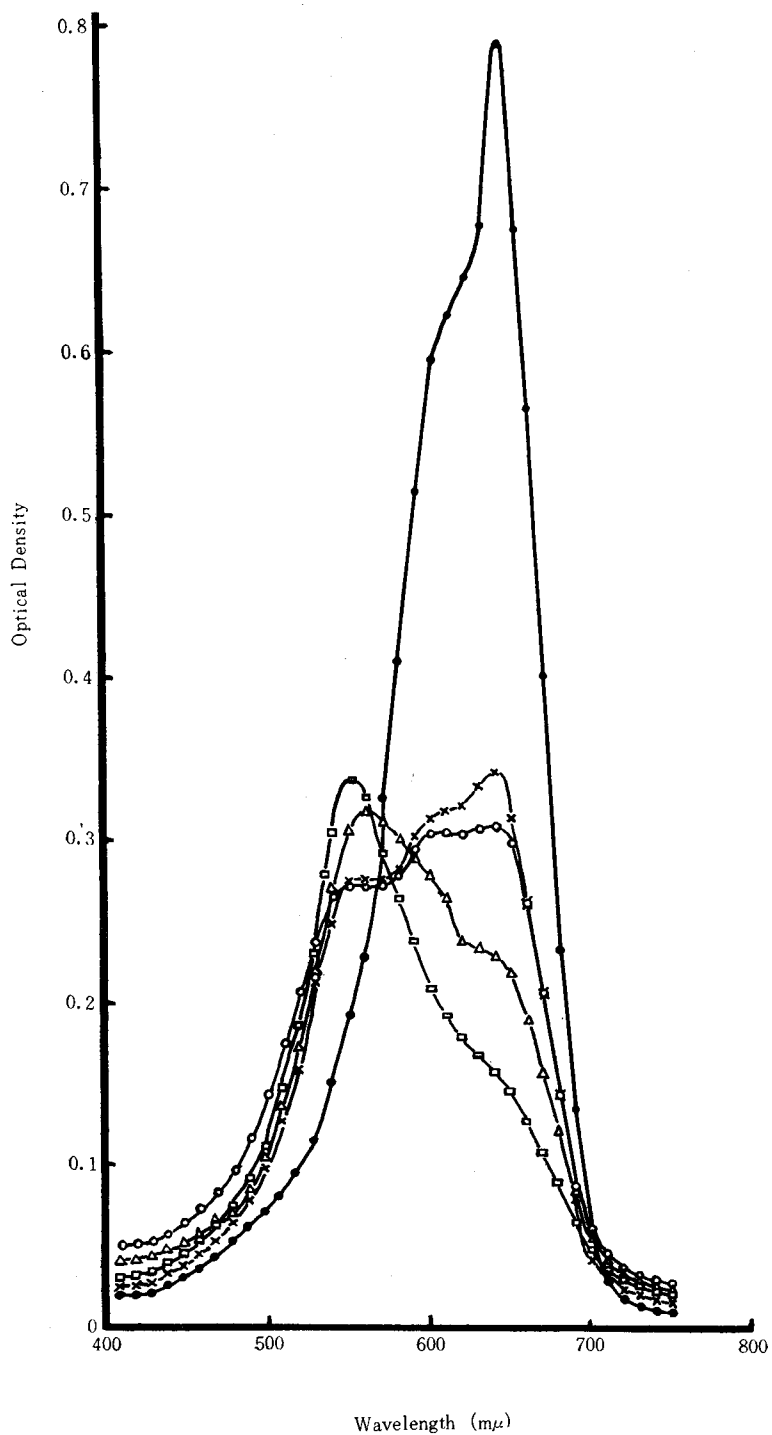


Fig. 3. Absorption Spectra of Toluidine Blue in water and in Potassium Alginate Solution

- — ● in H₂O
- — ○ in 0.7857 g/dl K-alginate
- △ — △ in 0.219 × 10⁻¹ g/dl K-alginate
- — □ in 0.47 × 10⁻² g/dl K-alginate
- × — × in 0.72 × 10⁻⁴ g/dl K-alginate

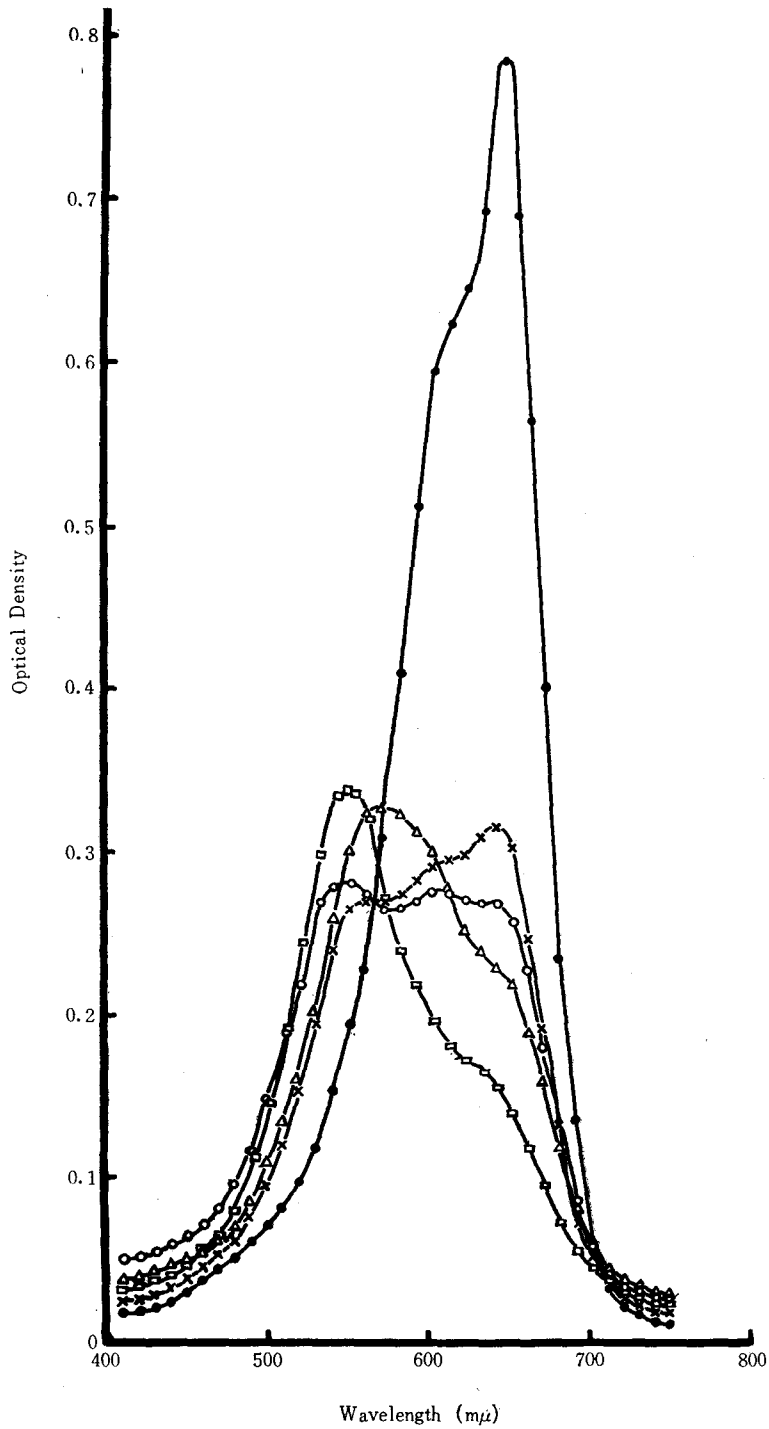


Fig. 4. Absorption Spectra of Toluidine Blue in water and in Ammonium Alginate Solution

- — ● in H₂O
- — ○ in 0.6301 g/dl NH₄-alginate
- △ — △ in 0.294 × 10⁻¹ g/dl NH₄-alginate
- — □ in 0.33 × 10⁻² g/dl NH₄-alginate
- × — × in 0.8 × 10⁻⁴ g/dl NH₄-alginate

実験結果

Toluidine Blue 水溶液及びアルギン酸リチウム, ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩の吸収曲線はそれぞれ 第 1 図, 第 2 図, 第 3 図, 第 4 図の通りである。Table 1 には, これらアルギン酸

Table 1. The intensities of Band Maxima in 2.7 mg/L solution of Toluidine Blue

1. Li-alginate solution

Concentrations g/dl	α -Band		β -Band		μ -Band	
	m μ	O. D.	m μ	O. D.	m μ	O. D.
0	640	0.792	610	0.643	—	—
0.7617	640	0.255	607	0.275	555	0.312
0.213×10^{-1}	640	0.208	600	0.300	575	0.325
0.46×10^{-2}	640	(0.124)	(600)	(0.197)	550	0.376
0.72×10^{-4}	640	0.296	610	0.299	555	0.246

2. Na-alginate solution

Concentrations g/dl	α -Band		β -Band		μ -Band	
	m μ	O. D.	m μ	O. D.	m μ	O. D.
0	640	0.792	610	0.643	—	—
0.2796	640	0.258	590	0.288	560	0.304
0.219×10^{-1}	640	0.165	(600)	(0.275)	559	0.336
0.46×10^{-2}	640	0.164	(600)	(0.223)	550	0.368
0.7×10^{-4}	640	0.433	610	0.392	558	0.255

3. K-alginate solution

Concentrations g/dl	α -Band		β -Band		μ -Band	
	m μ	O. D.	m μ	O. D.	m μ	O. D.
0	640	0.792	610	0.643	—	—
0.7857	640	0.311	600	0.305	550	0.274
0.219×10^{-1}	640	0.233	605	0.282	550	0.320
0.47×10^{-2}	640	0.161	(600)	(0.216)	550	0.350
0.74×10^{-4}	640	0.343	600	0.315	550	0.278

4. NH₄-alginate solution

Concentrations g/dl	α -Band		β -Band		μ -Band	
	m μ	O. D.	m μ	O. D.	m μ	O. D.
0	640	0.792	610	0.643	—	—
0.6301	640	0.270	605	0.279	550	0.283
0.294×10^{-1}	640	0.233	600	0.303	570	0.329
0.38×10^{-2}	640	0.158	(600)	0.205	548	0.340
0.8×10^{-4}	640	0.317	600	0.292	560	0.272

塩類の α -Band, β -Band 及び μ -Band の最高吸収値を示した。

Toluidine Blue 水溶液は、可視部に $640\text{ m}\mu$ (α -Band) と $610\text{ m}\mu$ (β -Band) との 2 つの吸収極大を生ずるが、アルギンの添加によつて、これらの α -Band 及び β -Band は軽減或は消滅し、そして $550\text{ m}\mu$ 前後に新しい μ -Band がメタクロマテックな性質によつて生ずる。水溶液の色調は、水に於ては Blue であるがアルギン溶液に於ては Purple に変化する。

1. アルギン酸リチウム溶液

第 1 図より明らかな如く、アルギン酸リチウム溶液の濃度 0.7617 g/dl に於て、 $555\text{ m}\mu$ に新しいメタクロマテックな μ -Band を生ずる。他方 $610\text{ m}\mu$ の β -Band に於ては、 $1/2$ に減少し、 $640\text{ m}\mu$ の α -Band に至つては $1/3$ に減少している。 $0.213 \times 10^{-1}\text{ g/dl}$ では μ -Band は $575\text{ m}\mu$ に移行すると共に前者のよりも高い値を示すが、それに伴つて β -Band は消滅し、 α -Band は可成りの減少が見られる。濃度 $0.46 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ に於て、 μ -Band はもつとも短波長側の $550\text{ m}\mu$ に生じ、Optical Density は最も高い値を有する。 α -Band 及び β -Band は完全に消滅している。これは、アルギン酸リチウム分子と色素 Toluidine Blue 分子とが完全に結合したものと考えられる。

アルギン酸リチウム水溶液の濃度が稀薄になるにしたがつて、 μ -Band は、やや長波長側にずれると共に Optical Density は減少し、 $610\text{ m}\mu$ の β -Band 及び $640\text{ m}\mu$ の α -Band の Optical Density は漸増しつつ、Toluidine Blue 水溶液の吸収曲線に近づく。

2. アルギン酸ナトリウム溶液

アルギン酸ナトリウム溶液と Toluidine Blue との吸収曲線は第 2 図より判るように、アルギン酸リチウム溶液で述べた如き傾向を示す。これは、他のアルギン酸カリウム、アンモニウム塩溶液についても同様である。

アルギン酸ナトリウム溶液の濃度 $0.46 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ に於て、 μ -Band は短波長側の $550\text{ m}\mu$ に生じ、Optical Density は最も高い値を示してゐるが、他方の β -Band は消滅しているが、 $640\text{ m}\mu$ の μ -Band はわづかに見られる。

3. アルギン酸カリウム溶液

濃度 $0.47 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ のアルギン酸カリウム溶液 (第 3 図) に於ては、 μ -Band は $550\text{ m}\mu$ の短波長側に生じ、Optical Density は最も高い値を示しているが、 α -Band は前者のアルギン酸ナトリウム溶液の Optical Density よりもやや高い値を示している。 β -Band は完全に消滅している。

4. アルギン酸アンモニウム溶液

アルギン酸アンモニウム溶液に於て、メタクロマテックな性質によつて生ずる μ -Band は、濃度 $0.38 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ に於て、Optical Density は最高値を示し、短波長側、即ち $548\text{ m}\mu$ に生ずる。 α -Band は前者の塩類溶液中一番高い Optical Density を示している。 β -Band は消滅している。

これら塩類の水溶液に於て、メタクロマテックな性質によつて生ずる、新しい吸収帯 μ -Band の Optical Density は、アルギン酸リチウムに於て最も高く、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に漸減している。又 α -, β -Band はアルギン酸リチウム溶液に於ては殆んど見られず、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に吸収も次第に大きくなり、その値は増加している。

考 察

以上の結果から、メタクロマテックな性質によつて生ずる μ -Band は、各塩類共に $0.46 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ $\sim 0.48 \times 10^{-2}\text{ g/dl}$ の稀薄な溶液に於て生ずる。

Toluidine Blue と Algin との吸収曲線は非常に特質のある性質を示しており、 α -Band や β -Band は消滅し、そして新しい μ -Band が出現する。 α -Band は $640\text{ m}\mu$ 、 β -Band は $590 \sim 610\text{ m}\mu$ で、メ

タクロマテツクな性質によつて生ずる μ -Band は 548~575 $m\mu$ にそれぞれの最高吸収を示す。

一般にアルギン酸塩類は、濃度の増加にともなつて、 μ -Band が生じ、Optical Density も高くなる。それに従つて、 α -Band, β -Band も消滅し、或は絶滅してしまう。特に顕著にメタクロマジクの起きる濃度は、各塩類溶液に於て異なるが、アルギン酸リチウム溶液では 0.46×10^{-2} g/dl, アルギン酸ナトリウム溶液では 0.46×10^{-2} g/dl, アルギン酸カリウム溶液では 0.47×10^{-2} g/dl で、アルギン酸アンモニウム溶液に於ては 0.38×10^{-2} g/dl である。概して稀薄溶液に於てメタクロマテツクな性質がよく表われている。

第1図, 第2図, 第3図, 第4図より判る如く、メタクロマテツクな性質によつて生ずる μ -Band の Optical Density は、アルギン酸リチウム塩が最も高く、ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩の順に低くなつてゐる。又、吸収曲線の形状は、アルギン酸リチウム塩に於ては、鋭利な曲線を呈しているのに反し、ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩の順に、鋭利さがなくなり、平らたくなつ

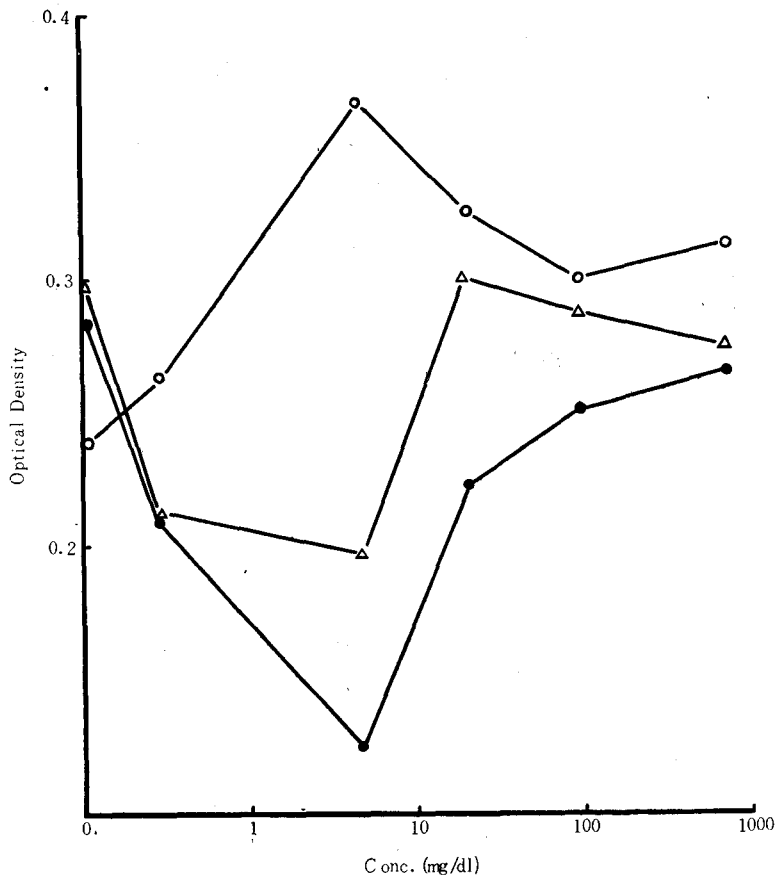


Fig. 5. The Variations in Intensities of Absorption Maxima of Toluidine Blue in water and in Lithium Alginate Solution

- α -Band 640 $m\mu$
- △—△ β -Band 600~610 $m\mu$
- μ -Band 550~575 $m\mu$

て来る。第 5 図、第 6 図、第 7 図及び第 8 図は α -Band、 β -Band 及び μ -Band 等の最大の Optical Density と濃度との関係を示したものである。これらの図から明らかなように、アルギン酸塩類の濃度が高くなるにつれて μ -Band の Optical Density は増加するが、アルギン酸リチウム塩に於ては最も急激に増加し、 0.46×10^{-2} g/dl で最高値を示す。ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩については、 μ -Band の Optical Density の増加は、アルギン酸リチウムに見られた如き急激な増加はなく、次第に、ゆるやかな増加をみ、Optical Density の最高値は、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に低くなっている。

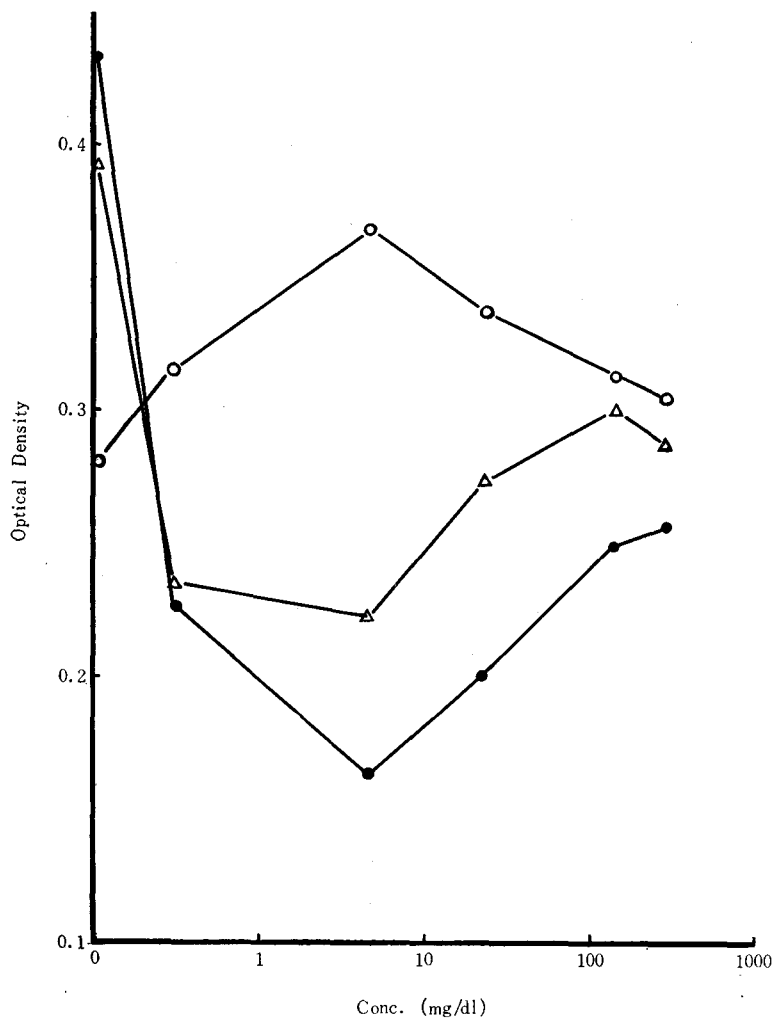


Fig. 6. The Variations in Intensities of Absorption Maxima of Toluidine Blue in water and in Sodium Alginate Solution

● — ● α -Band 640 $m\mu$
 △ — △ β -Band 590~610 $m\mu$
 ○ — ○ μ -Band 550~560 $m\mu$

尚, その他の α -Band の Optical Density は急激に減少し, 0.46×10^{-2} g/dl 濃度のアルギン酸リチウムに於て最低値を示している。 μ -Band と α -Band との Optical Density の最高値と最低値との差は, アルギン酸リチウムに於て最も大きく, ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩の順に小さくなる。

以上の事から, アルギン酸リチウムにおいては, アルギンイオンと色素イオンとが完全に結合したので, メタクロマトックな性質によつて生ずる μ -Band の Optical Density は最も高い値を示し, α -Band 及び β -Band は完全に消滅したものと考えられる。他の塩類に於ては, アルギンと色素イオンとの結合部分が少く, 且, ナトリウム, カリウム, アンモニウム塩の順に減少しているのは, μ -Band の Optical Density の減少, α -Band 及び β -Band の Optical Density の増加することからしてもうかがわれるだろう。

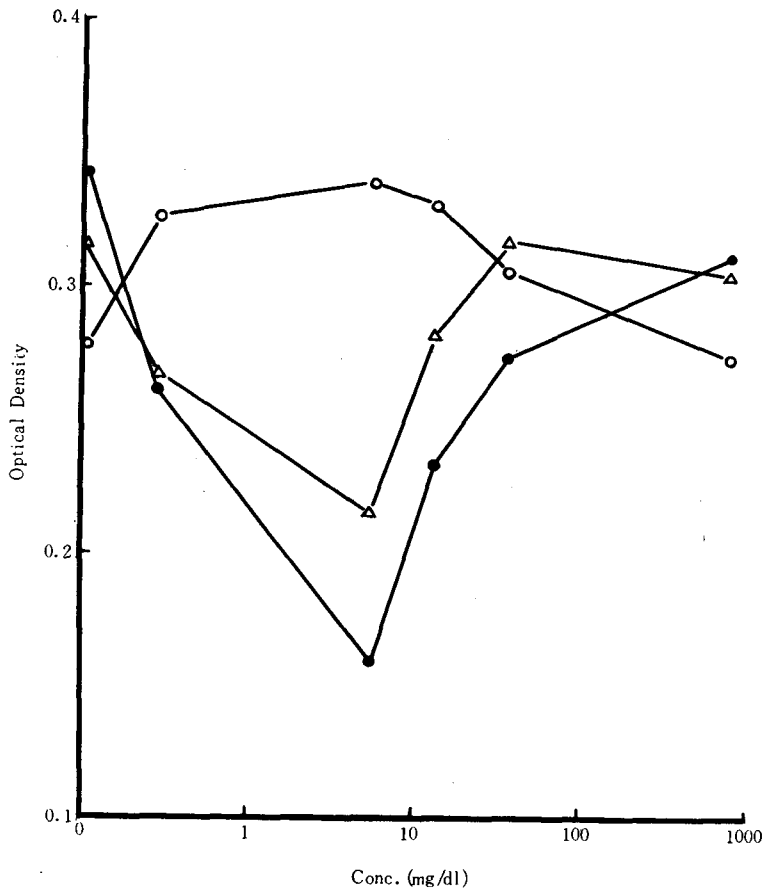


Fig. 7. The Variation in Intensities of Absorption Maxima of Toluidine Blue in water and in Potassium Alginate Solution

● — ● α -Band 640 $m\mu$
 △ — △ β -Band 595~610 $m\mu$
 ○ — ○ μ -Band 550~560 $m\mu$

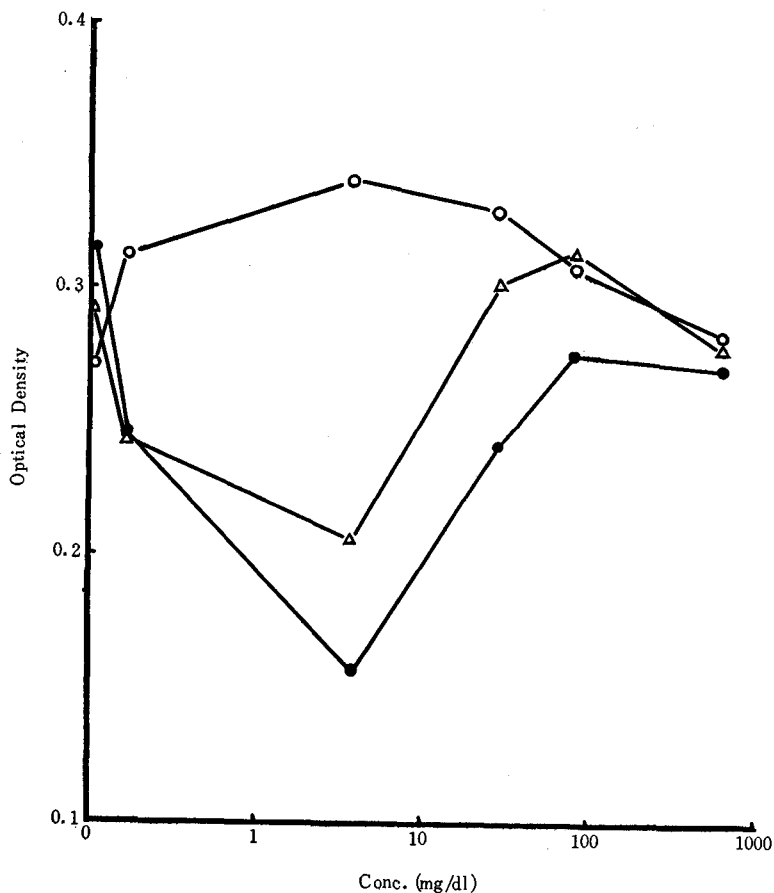


Fig. 8. The Variation in Intensities of Absorption Maxima of Toluidine Blue in water and in Ammonium Alginate Solution

● — ● α-Band 240 mμ
 △ — △ β-Band 598~610 mμ
 ○ — ○ μ-Band 548~570 mμ

これは、アルギン酸リチウムは溶液中に於て、その分子が伸び切つた形で分散し、解離しているので、解離基も、他の塩類に較べて多いと考へられる。又、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩では、この順に、それらの分子は屈曲にとみ、糸球状になる度合も大きくなり、従つて解離基も次第に少くなると思はれる。

かくの如く、アルギンと色素溶液とによるメタクロマジーを測定することは、高分子電解質の膠質化学物な性状の研究には非常に重要なものであらうと考へる。

要 約

同一のアルギン酸から同一の条件で調製した、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩について、Toluidine Blue 色素を用い、メタクロマジーについて、島津製ベックマン型 DU 型分光

光度計にて、 $400\text{ m}\mu\sim 700\text{ m}\mu$ に亘つて $10\text{ m}\mu$ 間隔で **Optical Density** を測定し、次の結果を得た。

アルギン酸リチウム溶液に於ては、最も顕著なメタクロマジーを生じ、アルギンイオンと色素イオンとが完全に結合したと考えられる。これは、溶液中に於て、アルギン酸リチウム分子は、伸び切つた形で分散解離しているの、解離基が他の塩類に較べて多いためであろう。

アルギン酸ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩では、アルギンと色素イオンとの結合部分は、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に減少する為に、 μ -Band の **Optical Density** は低くなり、 α -Band 及び β -Band が増加する。このことは、アルギン酸ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩の順に、溶液中に於て分子は屈曲にとみ、糸球状になる度合も大きくなるので、色素イオンと結合する解離も少くなる為であろうと思われる。

高分子電解質と色素即ち **Toluidine Blue** とのメタクロマジーを測定することは、高分子電解質の胆質化学的な性状の研究には非常に重要な事である事を示唆した。

文 献

- 1) Michaelis, L. & Granick, H. (1945). *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 1212.
- 2) 立花太郎 (1951). 日本化学会誌 72, 113.
- 3) 加藤健司 (1953). 北大水産彙報 1 (4), 32.
- 4) 小黒美樹・鈴木 昇 (1956). 同誌 2 (7), 134.
- 5) 小黒美樹 (1961). 同誌 12 (1), 88.