

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

ホンダワラ凝集剤の酸・アルカリ条件が
凝集性能、成分組成および性状に与える影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 休波, 巧 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2166

修士学位論文

ホンダワラ凝集剤の酸・アルカリ条件が
凝集性能、成分組成および性状に与える影響

平成 29 年度

(2018 年 3 月)

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

海洋環境保全学専攻

休波 巧

目次

1. 序論.....	1
1.1. 廃水処理における凝集剤の役割	1
1.2. 高分子凝集剤（合成系と天然系）	1
1.3. アルギン酸.....	2
1.4. ホンダワラ	3
1.5. 不分離型ホンダワラ凝集剤の作成	3
1.6. 本研究の目的.....	4
2. 実験方法	5
2.1. 実験材料・機器.....	5
2.1.1. 実験材料・試薬	5
2.1.2. 実験機器.....	6
2.2. 凝集剤の調製.....	6
2.2.1. 塩酸・炭酸ナトリウム水溶液の調製.....	6
2.2.1.1. 塩酸の調製	6
2.2.1.2. 炭酸ナトリウム水溶液の調製.....	7
2.2.2. 不分離型ホンダワラ凝集剤の調製.....	7
2.2.2.1. 未処理ホンダワラ粉末の作成.....	7
2.2.2.2. 塩酸処理	8
2.2.2.3. 炭酸ナトリウム処理.....	8
2.2.2.4. 凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤の調製.....	8
2.2.3. ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製.....	9
2.2.3.1. ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製.....	9
2.2.3.2. 凝集試験用ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製.....	10
2.2.4. ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製.....	10
2.2.4.1. ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製.....	10
2.2.4.2. 凝集試験用ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製.....	11
2.3. 凝集助剤の調製.....	12
2.3.1. 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液の調製	12
2.3.2. 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液の正確な濃度の算出	12
2.3.3. 凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液の調製	13
2.4. 凝集試験モデル懸濁液の作成.....	13
2.4.1. 0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）の調製.....	13
2.4.1.1. 4.04%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液の調製.....	14
2.4.1.2. 0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）の調製.....	14
2.4.2. 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液の調製.....	14
2.5. 凝集性能評価試験	15
2.5.1. ジャーテスターを用いた凝集性能評価試験	15

2.5.2.	試験後上清吸光度測定.....	16
2.6.	カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の検量線作成	16
2.6.1.	カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の調製.....	16
2.6.2.	カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液検量線の作成	17
2.7.	ウロン酸量の定量	17
2.7.1.	<i>m</i> -ヒドロキシジフェニル法に用いる試薬の調製.....	17
2.7.1.1.	0.0125 mol/L Na ₂ B ₄ O ₇ /H ₂ SO ₄ 溶液の調製.....	17
2.7.1.2.	0.15%(w/v) <i>m</i> -フェニルフェノール/NaOH 溶液の調製	17
2.7.1.3.	72%(w/w)硫酸水溶液の調製.....	17
2.7.1.4.	ガラクトロン酸標準試料の調製.....	18
2.7.2.	ウロン酸測定用サンプルの調製	18
2.7.2.1.	ウロン酸測定用ホンダワラ水可溶部サンプルの調製.....	18
2.7.2.2.	ウロン酸測定用加水分解済ホンダワラ粉末サンプルの調製.....	19
2.7.3.	ウロン酸測定 : <i>m</i> -ヒドロキシジフェニル法.....	20
2.8.	ホンダワラ水可溶部の分子量測定	21
2.8.1.	SEC 測定用試薬の調製	21
2.8.1.1.	標準試料 (プルラン標準液) の調製	21
2.8.1.2.	0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49) の調製	21
2.8.1.3.	ホンダワラ水可溶部サンプルの調製 (0-0.01, 0-0.025 を除く)	22
2.8.1.4.	ホンダワラ水可溶部サンプル調製 (0-0.01, 0-0.025)	23
2.8.2.	SEC 測定	23
2.8.2.1.	装置の準備	23
2.8.2.2.	ホンダワラ水可溶部サンプルの SEC 測定	24
2.8.3.	SEC 測定結果の解析	25
2.8.3.1.	較正曲線の作成.....	25
2.8.3.2.	ピークトップ分子量、平均分子量と分子量分布の算出.....	25
3.	結果・考察	26
3.1.	塩酸洗浄による凝集剤の収率および対象液の検量線作成.....	26
3.1.1.	塩酸洗浄による収率.....	26
3.1.2.	カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の検量線	26
3.2.	不分離型ホンダワラ凝集剤を用いた凝集試験結果.....	27
3.2.1.	助剤塩化カルシウム試験後最終濃度 200 ppm	27
3.2.2.	助剤塩化カルシウム試験後最終濃度 300 ppm	28
3.2.3.	不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果のまとめ.....	29
3.3.	ウロン酸量の定量	30
3.3.1.	塩酸処理条件と洗浄後粉末ウロン酸量の関係.....	30
3.3.2.	凝集剤調製条件と溶出ウロン酸量の関係	31
3.3.3.	溶出ウロン酸量と凝集性能試験結果の関係	33
3.4.	ホンダワラ水可溶部と水不溶部の凝集性能評価試験結果.....	34

3.4.1.	ホンダワラ水可溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果	35
3.4.2.	ホンダワラ水不溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果	36
3.4.3.	ホンダワラ水可溶部と水不溶部による凝集性能評価試験結果まとめ	37
3.5.	ホンダワラ水可溶部中の分子量測定	37
3.5.1.	調製条件とホンダワラ水可溶部中のクロマトグラム	37
3.5.2.	調製条件とホンダワラ水可溶部の重量平均分子量	38
3.5.3.	分子量分布の考察	40
3.5.4.	分子量測定結果まとめ	40
3.6.	総合考察	41
3.6.1.	不分離型凝集剤の凝集機構の考察	41
3.6.1.1.	A グループの凝集機構	41
3.6.1.2.	B, C グループの凝集機構	43
3.6.1.3.	不分離型凝集剤の凝集機構まとめ	44
3.6.2.	水可溶部と水不溶部による凝集機構の考察	45
3.6.2.1.	水可溶部による凝集性能とナトリウムイオンによる遮蔽効果の関係	45
3.6.2.2.	水可溶部による凝集性能とその分子量との相関	46
3.6.2.3.	水可溶部による凝集機構考察まとめ	47
4.	結論	48
4.1.	不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能	48
4.2.	今後の課題	49
4.2.1.	水不溶部が凝集に関わる証拠を得る	49
4.2.2.	ホンダワラ凝集剤の情報 (M/G 比やブロック比) を得る	49
4.2.3.	ホンダワラ凝集剤中のアルギン酸以外の化合物の同定	49
	謝辞	50
	参考文献	51
	図 表	53

1. 序論

1.1. 廃水処理における凝集剤の役割

懸濁液中の固体粒子を凝集させ、フロックと呼ばれる凝集体を形成するために使用する薬剤を、凝集剤と呼ぶ[1]。この凝集剤は、1) 固体電荷を中和してフロック形成するもの、2) 巨大な分子によって懸濁粒子同士を架橋してフロックを形成するもの、の2種類が存在する。本論文では、1) を無機系凝集剤、2) を高分子凝集剤と呼ぶ。両者には、それぞれに利点・欠点が存在する。

無機系凝集剤は、比較的安価であり、かなり小さな粒子にも吸着するため、使用により高い透明度の水を得ることが可能である。その反面、凝集によって形成されたフロックが小さいため、凝集物の沈澱速度が遅いことや凝集物の回収が難しいなどの欠点を持つ。

一方、高分子凝集剤は、巨大な分子によって懸濁粒子をフロック化するために、形成されるフロックが大きく、安定的であるため、凝集物の回収を容易に行うことができる。しかし、小さな粒子に吸着する力が無機系凝集剤よりも弱く、単独の使用で透明な水を得ることが難しい。

以上から、2種類の凝集剤は、互いに利点・欠点を補いあう関係にあるため、併用して使用されることが多い。つまり、無機系凝集剤で懸濁粒子間の電荷を中和して粒子をある程度の大きさにし、その後高分子凝集剤の巨大な分子によって粒子間を架橋し、安定的なフロックの形成により、水を処理する。

これらの凝集剤は、浄水場や工業排水の浄化などで利用されている。浄水場では、河川などから採取した水に対し、凝集処理、ろ過、消毒等を処し、一般家庭に送水している。この凝集処理の段階で、無機系凝集剤であるポリ塩化アルミニウムが使用されている[2]。工業排水に対しては、各工場において無機系・高分子系凝集剤を用いた処理をし、法令規制を下回る水質の水を排水している。例えば、石油化学工場の排水処理には、無機系凝集剤と高分子凝集剤を併用して使用している[1]。また、水処理だけでなく、製紙製造の歩留向上剤や汚泥の脱水などにも使用されており、凝集剤は幅広い分野で需要がある。

1.2. 高分子凝集剤（合成系と天然系）

上記にて、凝集剤には無機系凝集剤と高分子凝集剤が存在することに触れたが、高分子凝集剤はさらに合成系高分子凝集剤と天然系高分子凝集剤に分類することができる。

合成系高分子凝集剤は分子量が数百万と巨大な分子から形成されており、アクリルアミド系やポリアミン系、ポリエチレン系凝集剤などがある。これらの凝集剤は、その分子量の大きさから、非常に高い凝集力を持ち、形成されるフロックも大きく安定的である。また、価格も安価であるため費用対効果が高く、様々な分野で利用されている。しかし、凝集剤自身の持つ毒性のために生態系への影響が懸念されている。毒性の強弱はあるものの、合成系の中では比較的安全性が高いと考えられているポリアクリルアミドであっても、構成する単量体に毒性が含まれるため単量体の含有率に許容制限が設けられている[3]。また、合成系高分子であるため生分解性が低く、環境への負荷も懸念されている[3]。

一方で、天然系高分子凝集剤は古くから利用されており、アルギン酸やでんぷん由来物などが含まれる[4]。これらの高分子は天然由来であるために安全性が高く、食品分野などの安全性を最

重要視するような場面で使用されている。また、生分解性が高いため環境負荷が小さいことも利点の一つである。しかし、天然高分子を利用しているため分子量が数万～数十万程度であり、合成系高分子凝集剤と比較すると凝集力が劣る。また、天然素材から精製・分離などの工程を経て製造されることから、合成系よりも格段に高価である。これらの欠点から、天然系高分子凝集剤は使用される範囲が制限されている。

1.3. アルギン酸

1.4. アルギン酸は、 β -D-マンヌロン酸と α -L-グルロン酸の二種類のウロン酸から構成される直鎖状のウロン酸多糖類である (図 1-1)。褐藻類の細胞間物質の主成分であり

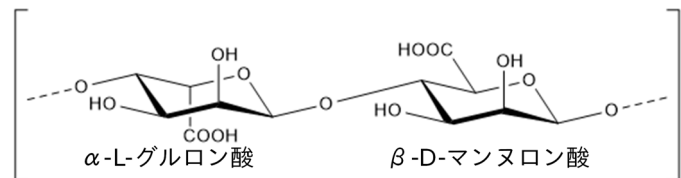
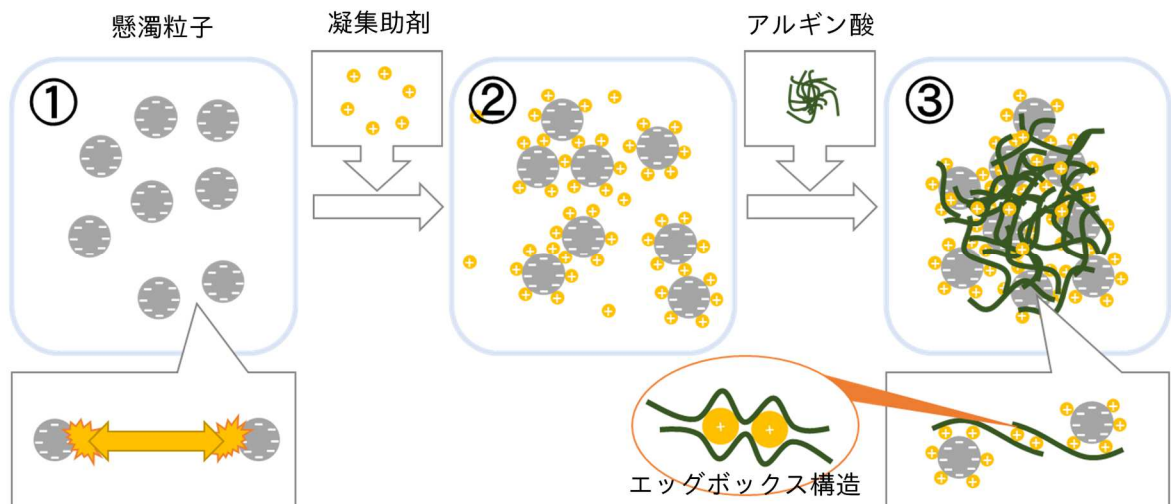


図 1-1. アルギン酸の構造

り、炭酸ナトリウムなどで処理して得られるアルギン酸ナトリウムは古くから凝集剤として利用され、天然素材由来の高分子であるため安全性が高い[5]。さらに、生分解性も高いことから環境負荷の少ない凝集剤である。また、多価カチオン存在下では、多価カチオンを架橋点としてゲル化する特性を持っており、特にカルシウムイオンに対しては「エッグボックス構造」と呼ばれる強硬な結合を形成する。この特性やアルギン酸溶液の持つ粘性を利用して、食品分野や製紙表面処理剤、捺染用糊料など、様々な分野で利用されている[5][6]。アルギン酸を凝集剤として使用する際も、この多価カチオンと結合して不溶化する特性を利用するため、凝集助剤として多価カチオンが必要である。下記図 1-2 に、アルギン酸の凝集機構を示した。



- ①懸濁粒子はマイナスに帯電しており、互いに反発し合う。
- ②凝集助剤（多価カチオン）のプラスの電荷により、懸濁粒子の電荷中和。
また、一部で凝結が起り、懸濁粒子の分散性が低下する。
- ③アルギン酸が多価カチオンを介して懸濁粒子に吸着・架橋。
アルギン酸同士も多価カチオンによって架橋（エッグボックス構造）されて巨大分子化。
→懸濁粒子のフロック化

図 1-2. アルギン酸による凝集機構

1.5. ホンダワラ

ホンダワラは褐藻類の一種であり、ヒバマタ目ホンダワラ科ホンダワラ属に属する。通常長さ1~2メートル、ときに5メートルにまでなる。日本近海では本州から九州まで分布し、斬深帯上部に生息している。冬から春に成熟し、体は1年生である[5]。また、東南アジアではホンダワラ属を食用として利用している。日本では、新潟県などの日本海沿岸で食されることもある。また、アルギン酸原藻として利用され、医薬品や化粧品分野の原料にもなっている[8]。フィリピンでは年間約5000トン、インドでは約2249トンが生産されており、賦存量も比較的多い[5]。そのため、安価に入手しやすい海藻であると考えられ、凝集剤の材料として適していると考えられる。

1.6. 不分離型ホンダワラ凝集剤の作成

本研究室では、天然系凝集剤の製造コストを抑えるため、精製・分離を行わない凝集剤である「不分離型ホンダワラ凝集剤」を開発した。この凝集剤は、凝集作用成分であるアルギン酸を組織外部へ溶出させることによって、凝集効果を発揮できる構造を有し、他の成分も含まれた状態で使用する凝集剤である。分離・精製を行わないことにより、1) 工程が少ないため製造コストが安価、2) 製造方法が簡易的であるため難しい技術が不要、3) 海藻をそのまま使用しているため使用後は肥料などの二次利用が可能[5]、の3つの利点が得られると考えられる。

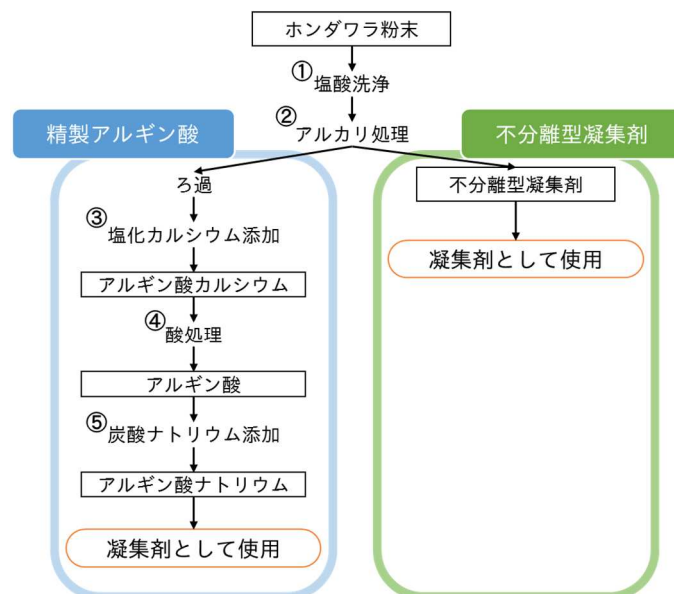
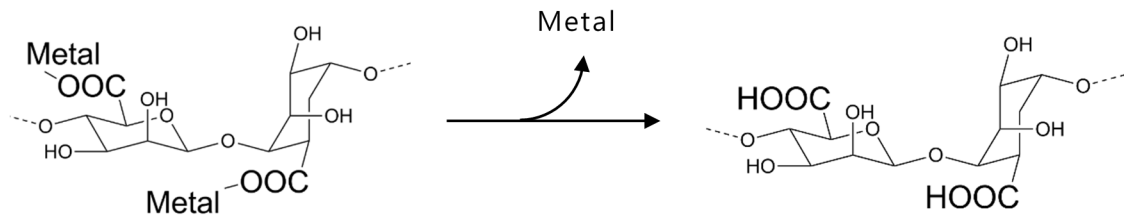


図 1-3, 精製アルギン酸[7]と不分離型凝集剤の作成方法

図 1-3 に、不分離型ホンダワラ凝集剤とアルギン酸の製造方法を示した。アルギン酸は、褐藻中では多価カチオンと強固に結合しており、そのままの状態では不溶性である。したがって、アルギン酸を取り出す前にホンダワラ組織を膨潤させ、多価カチオンを取り除く必要があると考えられる。そのために、まずホンダワラ粉末を塩酸で洗浄する(①)。ホンダワラを希酸に浸漬すると、ホンダワラ組織は膨潤する[7]。また、アルギン酸は、酸性条件にてアルギン酸のカルボキシ基がプロトン化し、多価カチオンが遊離する。その後、希酸を洗浄によって除去すると、遊離していた多価カチオンを除くことが出来る。この際、アルギン酸は酸性条件下では不溶性であるため、この洗浄による損失はほとんどない。次いで、酸洗浄後の残渣を一価の金属イオンであるナトリウムイオンを含んだアルカリ性水溶液に浸すと、アルギン酸はアルギン酸ナトリウムとして水中に溶出する(②)。以上の工程で作成したものの希釈液を、1.3に記載のとおり予め助剤(多価カチオン)を添加した懸濁液に加えると、溶出したアルギン酸ナトリウムによって懸濁粒子をフロック化することが出来るため、そのまま不分離型凝集剤として使用することができる。塩酸処理とアルカリ処理によって得られる反応機構を図 1-4 に示した。

塩酸処理



アルカリ処理

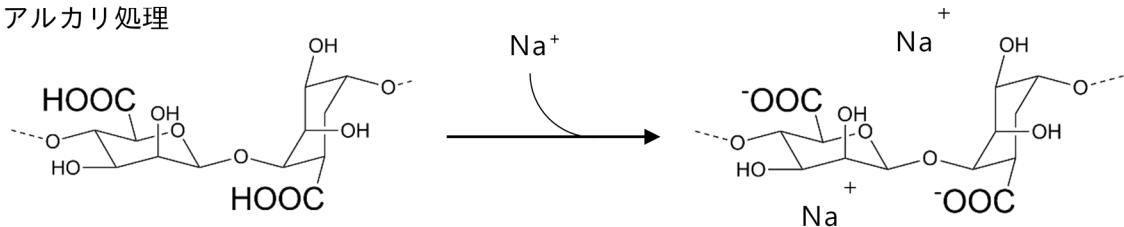


図 1-4. 塩酸処理とアルカリ処理によるアルギン酸の変化

一方、アルギン酸を精製する際は、この後にろ過により固形分を除去し、カルシウムイオンの添加にてアルギン酸をアルギン酸カルシウムとして不溶化させ、他の成分と分離する (③)。その後、カルシウムイオンを除去するために再び酸処理をし、アルギン酸を精製する (④)。さらに、凝集剤として利用する際は、アルギン酸ナトリウムとして水溶化状態にする必要があるため、炭酸ナトリウムによってアルカリ処理を行う (⑤)。以上から、精製アルギン酸に比べ、不分離型ホンダワラ凝集剤は簡易に作成することができ、製造工程が少ないためコストも抑えることが出来るといえる。

1.7. 本研究の目的

1.5 にて、不分離型ホンダワラ凝集剤が低コストで簡易に作成することが出来ることを説明した。しかし、調製時の酸・アルカリ条件による凝集性能への影響や性状の変化などについては未解明である。また、他の成分が混合された状態であることや、水不溶部が残存したままの状態であることが与える凝集性能への影響も未だわかっていない。他の成分や水不溶部が凝集に寄与する可能性や、反対に凝集を阻害することも有り得る。そこで本研究では、調製時の条件による凝集性能および成分組成・性状の変化と不分離型にすることによる凝集性能への影響を調べた。

2. 実験方法

2.1. 実験材料・機器

2.1.1. 実験材料・試薬

本実験に用いた試薬や材料を、以下の表に示した。

試薬・材料名	製造・入手元	Lot. No.	規格
ホンダワラ（乾燥試料）	たまごや商店（2014年）		
塩酸（35%(w/w)）	関東化学株式会社	904H1017	特級
炭酸ナトリウム	和光純薬工業株式会社	PEE2578	特級
	関東化学株式会社	906H1523	特級
塩化カルシウム二水和物	関東化学株式会社	609H1357	特級
ほう酸	関東化学株式会社	905H1336	特級
カオリン	関東化学株式会社	612H1397	
塩化カリウム	関東化学株式会社	909H1313	特級
水酸化ナトリウム（粒状）	国産化学株式会社	A115148	特級
α -D-ガラクトロン酸水和物	東京化成工業株式会社	FINO3	
<i>m</i> -フェニルフェノール	関東化学株式会社	805W2255	
硫酸（96%(w/w)）	関東化学株式会社	909H1064	特級
四ホウ酸ナトリウム（十水和物）	国産化学株式会社	A117547	特級
酢酸	和光純薬工業株式会社	TSQ4780	一級
酢酸ナトリウム	国産化学株式会社	J115234	
アセトン	関東化学株式会社	903B1127	特級
メタノール	和光純薬工業株式会社	KPE0772	特級
P-82（プルラン標準試料）※1	Shodex	00201	
P-2500（プルラン標準試料）※2	Shodex	21029101	

※1 多分散度（Mw/Mn）：未記載のため不明，分子量（Mp）は2.7.1.1に記載。

※2 多分散度（Mw/Mn）：1.49，各プルラン標準物質の分子量（Mp）は2.7.1.1に記載。

2.1.2. 実験機器

脱イオン水は、カートリッジ純水器（G-20C 型, オルガノ株式会社製）を用いて採水したものを使用した。また、milliQ 水は、milliQ 水製造装置（Simpli-Lab, メルクミリポア社製）を用いて採水した。

各サンプル・試薬等の重量を計量する際は、電子天秤（ENTRIS124-1S または ENTRIS224I-1S, sartorius 社製）を使用した。

遠心分離には、高速冷却遠心機（himac CR20G II, 日立工機株式会社製）を使用し、その際、アングルローター（R18A, 日立工機株式会社製）を用いた。

超音波処理を行う際は、超音波洗浄機（ASU CLEANER ASU-10, アズワン株式会社製）に水道水を入れて使用した。

pH を測定する際は、pH メーター（LAQUA act, 株式会社堀場製作所製）を使用し、pH メーターの較正には pH 標準粉末（150-9, 株式会社堀場製作所製）によって調製した較正液を用いた。

サンプルの冷凍には、メディカルフリーザー（FMF-501F, 福島工業株式会社製）を使用した。また、冷蔵する際は、冷蔵庫（SJHV-51M, シャープ株式会社製）を使用した。凍結乾燥には、凍結乾燥機（FDS-1000, 東京理化学器械株式会社製）を用いた。

スターラー攪拌する際は、マグミキサ（MG600, ヤマト科学株式会社製）を使用した。

2.2. 凝集剤の調製

不分離型ホンダワラ凝集剤は、塩酸処理・炭酸ナトリウム処理によって調製し、以下に示す通りに調製時の塩酸濃度と炭酸ナトリウム濃度を変化させて行った。本論文では、調製した塩酸濃度、炭酸ナトリウム濃度によってホンダワラ凝集剤にサンプル No. を付与した。サンプル No. は、「塩酸濃度」-「炭酸ナトリウム濃度」で作成した。例えば、塩酸濃度 0 mol/L と炭酸ナトリウム濃度 0.01 mol/L で処理した凝集剤の No. は、「0-0.01」である。

2.2.1. 塩酸・炭酸ナトリウム水溶液の調製

2.2.1.1. 塩酸の調製

希塩酸の調製は、塩酸（35%(w/w)）を希釈することで行った。

まず、下記式①算出した重量の塩酸（35%(w/w)）を、電子天秤を用いて 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。この際、濃塩酸には発煙性があり、危険であるため重量計量はドラフト内で行い、測定後に直ちに脱イオン水を加えて希釈した。

$$W_{HCl} = c_{HCl} \times 36.46 \times V \times 100 / 35 \dots \textcircled{1}$$

W_{HCl} : 量り取る 35%(w/w)塩酸の重量 (g)

c_{HCl} : 調製する塩酸の目的濃度 (mol/L)

V : 調製する塩酸の体積 (L)

測り取った塩酸（35%(w/w)）を、直ちに調製したい体積分のメスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、各濃度（0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.8, 2.4 mol/L）の**塩酸**を調製した。また、凝集剤調製時に使用する塩酸は、塩酸処理する当日に作成した。

2.2.1.2. 炭酸ナトリウム水溶液の調製

炭酸ナトリウム水溶液の調製は、炭酸ナトリウムを脱イオン水で溶解させ、300 mL 容メスフラスコで定容することで行った。

まず、100 mL 容ガラスビーカーに、下記の式②で算出した重量の炭酸ナトリウムを電子天秤で量り取った。

$$W_{Na_2CO_3} = c_{Na_2CO_3} \times 105.99 \times 300 / 1000 \dots ②$$

$W_{Na_2CO_3}$: 量り取る炭酸ナトリウム粉末の重量 (g)

$c_{Na_2CO_3}$: 調製する炭酸ナトリウム水溶液の目的濃度 (mol/L)

次いで、量り取った炭酸ナトリウム粉末を 300 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、フラスコ内をよく震盪して粉末を完全に溶解させた。震盪で溶解しない場合は、超音波処理によって溶解させた。その後、脱イオン水で定容し、各濃度 (0.01, 0.0175, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L) の炭酸ナトリウム水溶液を調製した。

2.2.2. 不分離型ホンダワラ凝集剤の調製

不分離型ホンダワラ凝集剤は、左記の図 2-1 にしたがって調製した。詳細を下記に記す。

2.2.2.1. 未処理ホンダワラ粉末の作成

実験材料ホンダワラを、粉砕機 (WDL-1, 大阪ケミカル株式会社製) によって粉砕し、得られた粉末を一边 500 μm の篩に掛け、一边 500 μm 未満のホンダワラ粉末を得た。次いで、微細な粉末を除去するために、一边 500 μm 未満の粉末を一边 100 μm の篩で粉末から粉煙が出なくなるまで篩い、一边 100 μm 以上 500 μm 未満のホンダワラ粉末を得た。この粉末を、未処理ホンダワラ粉末として以下の実験に用いた。

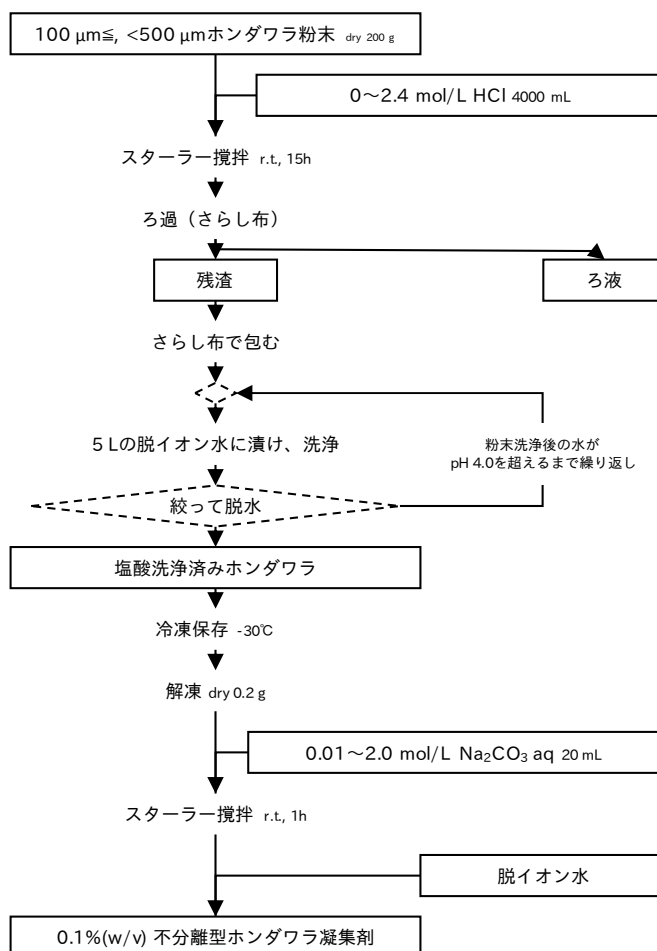


図 2-1. 0.1% (w/v) 不分離型ホンダワラ凝集剤の調製方法

2.2.2.2. 塩酸処理

未処理ホンダワラ粉末の含水率（105℃）を、含水率計（FD-610, 株式会社ケツト科学研究所製）を用いて測定し、乾燥重量 200 g に相当する試料をプラスチックビーカーに量り取った。この際、一度に乾燥重量 200 g を測ると電子天秤の測定限界重量を超過してしまうため、4 回に分けて量り取った。次いで、各濃度（0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.8, 2.4 mol/L）の塩酸を 4 L 準備し、そのうちの 3.5 L を 5 L 容プラスチック製手桶（脱イオン水で洗浄し、よく乾燥させたもの）に添加し、スターラー攪拌した。ここに、量り取った未処理ホンダワラ粉末を粉煙が出ないように少しずつ添加した。次いで、未処理ホンダワラ粉末が入っていたプラスチックビーカーを残りの 0.5 L の塩酸でリンスし、添加した。すべての塩酸を添加後、ラップで覆ってホコリなどが混入しないようにし、15 時間室温にて攪拌を継続した。攪拌後、この懸濁液をさらし布でろ過し、残渣を回収した。次いで、ろ過に使用したさらし布で残渣を包み、プラスチック製のコンテナに入れた 5 L の脱イオン水に浸し、残渣の入ったさらし布全体を揉んだり、絞ったりして洗浄した。定期的（15～30 分ごと）にコンテナ内の脱イオン水を交換し、残渣洗浄後のコンテナ内の水 pH が 4.0 を超えるまでこの操作を繰り返した。この操作により、残渣に付着している塩酸を除去した後、絞って脱水し、**塩酸処理済ホンダワラ粉末**を得た。この塩酸処理済ホンダワラ粉末の最終収量を電子天秤で計量し、含水率計（FD-610, 株式会社ケツト科学研究所製）にて測定した含水率（105℃）を用いて、塩酸処理による収率を式③により算出した。また、塩酸処理済ホンダワラ粉末は、ユニパックに小分けにして入れ、-30℃で冷凍保存した。

$$\text{収率}(\%(\text{w/w})) = \frac{\text{塩酸処理済ホンダワラ粉末乾燥重量}}{\text{未処理ホンダワラ粉末乾燥重量}} \times 100 \dots \text{③}$$

2.2.2.3. 炭酸ナトリウム処理

まず、冷凍保存していた塩酸処理済ホンダワラ粉末を、室温に静置して解凍した。その後、冷凍保存前に測定した含水率（105℃）から、乾燥重量 0.2 g の相当する試料重量を計算し、算出した量を 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。次いで、量り取った塩酸処理済ホンダワラ粉末に、各濃度（0.01, 0.025, 0.075, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L）の炭酸ナトリウム水溶液 20 mL を 20 mL ガラスメスシリンダーで添加し、室温にてスターラー攪拌を 1 時間した。攪拌後、直ちにビーカー内を 200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、**0.1%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤**を得た。

2.2.2.4. 凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤の調製

0.1%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を 300 mL 容ガラスビーカーに入れ、スターラー攪拌した。攪拌下にて、0.1%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を駒込ピペットで 10 mL ガラスメスシリンダーに 10 mL を量り取り、100 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、**0.01%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤**を得た。なお、ホールピペットではなくガラスメスシリンダーを使用した理由は、ホールピペットを使用するとホンダワラ中の不溶成分によって目詰まりを起こし、採取できないためである。次いで、0.01%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を 200 mL 容ガラスビーカーに入れ、スターラー攪拌した。攪拌中の 0.01%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を駒込ピペットで

10 mL ガラスメスシリンダーに入れ、100 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れて定容し、**0.001%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤**を得た。これを200 mL 容ガラスビーカーに入れ、スターラー攪拌した。

凝集試験を行う際は、上記方法にて調製した不分離型ホンダワラ凝集剤と脱イオン水をサンプル PP 管に分注し、体積を 5 mL に調整して使用した。分注する体積は、下記表 2-1 にしたがって、凝集試験後の凝集剤最終濃度が 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm になるようにし、これを**凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤**とした。

	試験後最終濃度 (ppm)					
	0.05	0.1	0.5	1.0	2.5	5.0
凝集剤原液濃度 (%(w/v))	0.001	0.001	0.01	0.01	0.1	0.1
凝集剤添加量 (mL)	2	4	2	4	1	2
脱イオン水添加量 (mL)	3	1	3	1	4	3

表 2-1. 凝集試験用凝集剤の調製方法

2.2.3. ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製

ホンダワラ水可溶部凝集剤は、図 2-2 に従い、不分離型ホンダワラ凝集剤を遠心分離し、上清を回収することで調製した。詳細を下記に記す。

2.2.3.1. ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製

まず、冷凍保存した塩酸処理済ホンダワラ粉末を室温に静置して解凍した。その後、冷凍保存前に測定した含水率 (105°C) から、乾燥重量 1.0 g に相当する量を計算して、100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。次いで、量り取った塩酸処理済ホンダワラ粉末に、各濃度 (0.075, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L) の炭酸ナトリウム水溶液 100 mL を、100 mL 容ガラスメスシリンダーで添加し、室温にて 1 時間スターラー攪拌した。攪拌後、直ちにビーカー内を 200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で

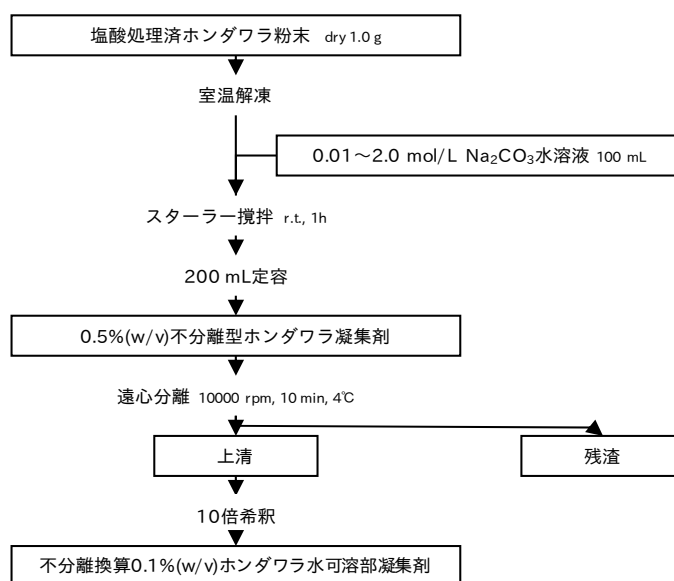


図 2-2. 不分離換算 0.1%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製方法

洗い入れ、定容し、0.5%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を得た。これを、50 mL 容プラスチック遠沈管に約 45 mL 程入れ、遠心分離機 (10000 rpm, 10 min, 4°C) にかけた。遠心分離後の上清を傾斜によって 100 mL 容三角フラスコに取り、これをホールピペットとメスフラスコを用いて 5 倍に希釈し、**不分離換算 0.1%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤**とした。

2.2.3.2. 凝集試験用ホンダワラ水可溶部凝集剤の調製

上記方法にて調製した不分離換算 0.1%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤 10 mL を 10 mL 容ホールピペットで量り取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱イオン水を加えて定容し、**不分離換算 0.01%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤**を得た。さらに、不分離換算 0.01%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤 10 mL を 10 mL 容ホールピペットで量り取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱イオン水を加えて定容し、**不分離換算 0.001%(w/v)ホンダワラ水可溶部凝集剤**を得た。

その後、上記表 2-1 にしたがって、各濃度のホンダワラ水可溶部ホンダワラ凝集剤と脱イオン水をサンプル PP 管に分注し、**凝集試験用ホンダワラ水可溶部凝集剤**として、凝集試験に速やかに使用した。

2.2.4. ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製

ホンダワラ水不溶部凝集剤は、左記図 2-3 にしたがって調製した。詳細を下記に記す。

2.2.4.1. ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製

まず、冷凍保存した塩酸処理済ホンダワラ粉末を室温に静置して解凍した。その後、冷凍保存前に測定した含水率 (105°C) から、乾燥重量 1.0 g 取るために必要な重量を計算し、100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。次いで、量り取った塩酸処理済ホンダワラ粉末に、各濃度 (0.075, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L) の炭酸ナトリウム水溶液 100 mL を、100 mL 容ガラスメスシリンダーで添加し、室温にて 1 時間スターラー攪拌した。攪拌後、直ちにビーカー内を 200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、0.5%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を得た。

これを、50 mL 容プラスチック遠沈管 8 本に約 45 mL ずつ入れ、遠心分離機 (10000 rpm, 10 min, 4°C) にかけた。この際、あとで残渣の重量と不分離時の重量から収量を決定するため、メスフラスコの壁面などに残った凝集剤成分はすべて脱イオン水でリンスして遠沈管に入れ、凝集剤のロスが出ないよ

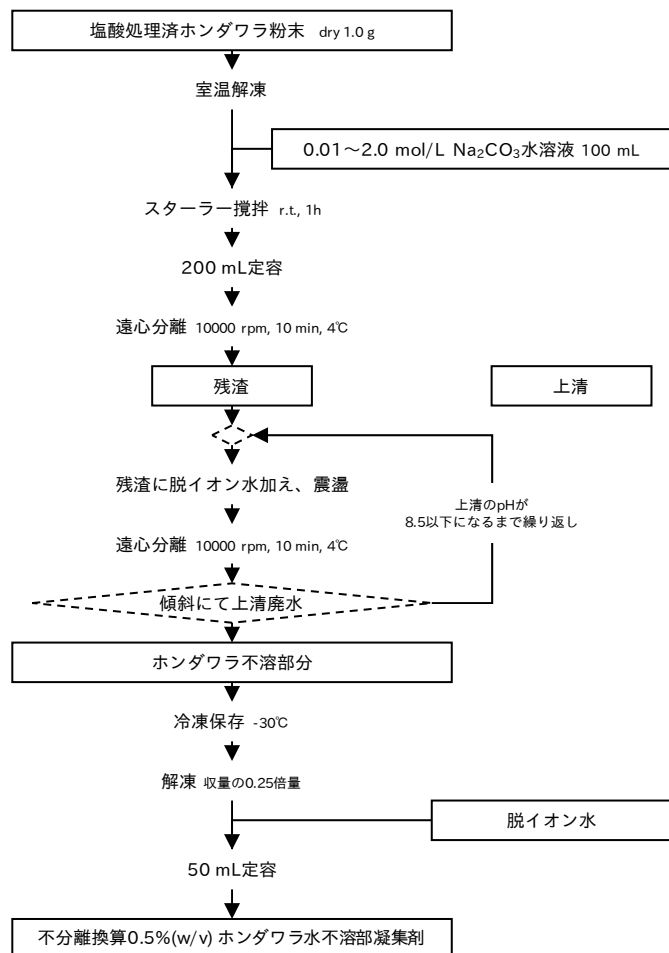


図 2-3. 不分離換算 0.1%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製方法

うに注意した。次いで、遠心分離後の上清を傾斜によって廃水し、残渣を遠沈管内部に残した。この際、残渣が傾斜によって損失しないように気を付け、慎重に行った。その後、遠沈管内の液体積が約 45 mL なるまで残渣に脱イオン水を添加し、遠沈管のフタを固く締め、よく震盪した。これを再度遠心分離機（10000 rpm, 10 min, 4°C）かけ、傾斜により上清を除去し、再度残渣に脱イオン水を添加した。この操作を遠心分離後の上清 pH が 8.5 以下になるまで繰り返し、水可溶成分の除去を行った。可溶成分の除去後、遠沈管内に残っている残渣を他の残渣が入っている遠沈管に洗い入れ、遠心分離機にかける遠沈管の本数を 8 本→4 本→2 本→1 本と減らしていき、最終的に 1 本の遠沈管に残渣をまとめた。この残渣を**ホンダワラ水不溶部**として、この重量を遠沈管ごと測定した。測定によって得られた値から予め測定していた遠沈管の重量を差し引き、不溶部の収量を算出した。また、残渣を含水率計（FD-610, 株式会社ケツト科学研究所製）にて含水率（105°C）を測定して乾燥重量も算出し、分離前のホンダワラからの不溶部収率を計算した。

ホンダワラ水不溶部を凝集試験に用いる際は、以下の方法で分離前の凝集剤濃度に換算して 0.5%(w/v)になるように脱イオン水で希釈し、使用した。まず、ホンダワラ水不溶部をよくかき混ぜ、算出した収量の 1/4 倍量を電子天秤で量り取った。これを、脱イオン水を用いて 50 mL 容メスフラスコで定容して調製し、**不分離換算 0.5%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤**とした。また、ホンダワラ水不溶部を作成当日に凝集試験に使用しない場合は、遠沈管に入れたまま -30°C 冷凍保存した。使用する際は、20°C 水浴をして解凍し、よくかき混ぜてから使用した。

2.2.4.2. 凝集試験用ホンダワラ水不溶部凝集剤の調製

上記方法にて調製 0.5%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤 20 mL を、20 mL 容ホールピペットで測り取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱イオン水を加えて定容し、**不分離換算 0.1%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤**を得た。次いで、0.1%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤 10 mL を 10 mL 容ホールピペットで量り取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱イオン水を加えて定容し、**不分離換算 0.01%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤**を得た。さらに、0.01%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤 10 mL を 10 mL 容ホールピペットで量り取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱イオン水を加えて定容し、**不分離換算 0.001%(w/v)ホンダワラ水不溶部凝集剤**を得た。

その後、上記表 2-1 にしたがって、各濃度のホンダワラ水不溶部ホンダワラ凝集剤と脱イオン水をサンプル PP 管に分注し、**凝集試験用ホンダワラ水不溶部凝集剤**として、凝集試験に速やかに使用した。

2.3. 凝集助剤の調製

ホンダワラ凝集剤は、凝集助剤として多価カチオンを要する。そこで、本研究では助剤として塩化カルシウム水溶液を使用し、以下に調製方法を記した。

2.3.1. 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液の調製

20%(w/v)塩化カルシウム(CaCl₂)水溶液の調製は、左記の図 2-4 にしたがって行った。詳細を下記に記す。

塩化カルシウムは、高い吸湿性のために室温で保存した状態では水和して存在していると考えられる。まず、室温で保存していた塩化カルシウム二水和物を乳鉢に入れ、マッフル炉(FO510, ヤマト科学株式会社製)にて 165°C加熱を一晩以上行った。この操作により塩化カルシウム二水和物を十分に乾燥させた。その後、乾燥させた塩化カルシウム二水和物をマッフル炉から取り出し、時間経過による吸湿を防ぐため、58.9862 g をすばやく 200 mL 容ガラスビーカーに量り取った。次いで、脱イオン水を約 100 mL 添加してスターラー攪拌し、塩化カルシウムを完全に溶解させ、塩化カルシウム水溶液を得た。この水溶液をポアサイズ 0.45 μm のシリンジフィルター(SY25TF, mdi 社製)にてろ過し、ろ液を 200 mL 容メスフラスコに回収した。ろ過後、塩化カルシウムが入っていたビーカーと使用したシリンジをリンス、ろ過し、ろ液を入れたメスフラスコの標線約 1 cm まで脱イオン水を入れ、20°Cに設定した恒温器(IN602, ヤマト科学株式会社製)に静置した。一晩後、脱イオン水を加えて定容して 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液を得た。この際、添加する脱イオン水も、一晩 20°C恒温器に静置したものを使用した。調製した 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液は、中フタ付きポリ容器に入れ、シリカゲルを入れたデシケーター内で保存した。

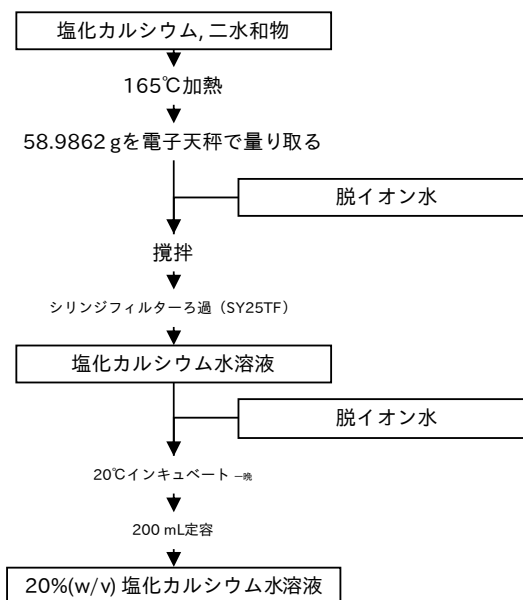


図 2-4. 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液の調製

2.3.2. 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液の正確な濃度の算出

塩化カルシウム水溶液は吸湿性が高いため、保存期間によって濃度が変化することが予想される。そこで、使用毎に正確な濃度を計算してから使用した。濃度計算は、塩化カルシウム水溶液の含水率(%(w/w))と密度(g/mL)を測定し、以下の方法によって算出した。

まず、含水率計(FD-610, 株式会社ケツト科学研究所製)を用いて、塩化カルシウム水溶液の含水率を測定した。含水率測定は、設定温度 165°Cで行った。これは、塩化カルシウム水溶液を 165°Cで熱乾燥すると、塩化カルシウム二水和物が析出するため、塩化カルシウム二水和物の重量パーセント濃度(%(w/w))を算出できるからである[9]。測定した含水率から、塩化カルシウム水溶液に含まれる塩化カルシウム二水和物の濃度(%(w/w))を求め、次いで塩化カルシウム無水物の濃度を以下の式④を用いて算出した(CaCl₂=110.98, CaCl₂·2H₂O=147.01)。

$$CaCl_2 \text{ conc. } (\% (w/w)) = (100 - wc) \times 110.98 / 147.01 \quad \dots \textcircled{4}$$

wc ; 塩化カルシウム水溶液の含水率 (%(w/w))

また、塩化カルシウム水溶液の密度は、塩化カルシウム水溶液の単位体積当たりの重量を測定することで決定した。まず、マイクロピペットを用いて、脱イオン水 1.0 mL を測り取り、その重量を計測した。この操作を 3 回行い、その重量の平均値を算出した。次いで、同一のマイクロピペットを用いて、同様に塩化カルシウム水溶液を 1.0 mL を取り、その重量を測定した。この操作も 3 回繰り返す、その平均値を計算した。脱イオン水の平均重量を W_{dw} (g)、塩化カルシウム水溶液の平均重量を W_{ca} (g) とし、以下の式⑤により、塩化カルシウム水溶液の密度 ρ (g/mL) を算出した。

$$\rho = W_{ca} / W_{dw} \quad \dots \textcircled{5}$$

上記④⑤から求めた値を用いて、下記⑥の式から、塩化カルシウム水溶液の濃度(%(w/v))を算出した。

$$CaCl_2 \text{ conc. } (\% (w/v)) = (110.98/147.01) \times (100 - wc) \times \rho \quad \dots \textcircled{6}$$

2.3.3. 凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液の調製

凝集試験用助剤には、助剤最終濃度を換算した 5 mL の水溶液を使用する。そのため、凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液を、正確な濃度を算出した 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液と脱イオン水をサンプル PP 管に分注し、混合することで調製した。

まず、正確な濃度を算出した 20%(w/v)塩化カルシウム水溶液を、400 mL スケールに希釈した時に 200 ppm または 300 ppm になるように、11 mL 容サンプル PP 管に分注した。次いで、全量が 5 mL になるように脱イオン水を添加し、サンプル PP 管のフタを閉じた。これを**凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液**とし、サンプル PP 管をポリスチレン製のホルダーに入れ、室温で保管した。また、長期保存をするとカビの発生などにより、組成に変化が出る可能性が高いため、使用期限を半年間とし、凝集試験に使用した。

2.4. 凝集試験モデル懸濁液の作成

本研究では、凝集試験のモデル懸濁液として、カオリン懸濁液を使用した。また、凝集剤添加に伴う懸濁液の pH 変化によって、凝集成績が変化することを避けるため、分散媒にはホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）を使用した。懸濁液は以下の方法にしたがって調製した。

2.4.1. 0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）の調製

緩衝液の調製は、文献[10]を参考にして実施した。

2.4.1.1. 4.04%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液の調製

試薬水酸化ナトリウム（粒状）20.2 g を、電子天秤で 100 mL 容ガラスビーカーに量り取り、脱イオン水を添加して完全に溶解させた。次いで、この水溶液を 500 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、標線 1 cm 下くらいまで脱イオン水を添加した後、20°C恒温器に 1 時間以上静置した。その後、同じく 20°C恒温器に静置しておいた脱イオン水を用いて定容し、4.04%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液を調製した。調製した水酸化ナトリウム水溶液は、500 mL 容中フタ付ポリ容器に入れ、20°C恒温器内で保存した。

2.4.1.2. 0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）の調製

まず、試薬塩化カリウム 37.275 g を電子天秤で 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。また、試薬ほう酸 30.92 g を電子天秤で別の 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。その後、塩化カリウムを 1000 mL 容メスフラスコに脱イオン水洗い入れ、次いで、塩化カリウムを入れたメスフラスコ内にほう酸を脱イオン水で洗い入れた。さらに、20°Cで保存した 4.04%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を、100 mL ホールピペットを用いて添加し、標線約 1 cm 下まで脱イオン水を添加した。この状態で震盪しても各粉末が溶解しないため、完全に溶解するまで超音波処理を行った。超音波処理後、処理によって液温が上昇しているため、20°C恒温器に入れ、液温が 20°Cになるまで静置した。その後、同じく 20°C恒温器に入れておいた脱イオン水を用いて定容し、0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）を調製した。調製した緩衝液は、1000 mL 容中フタ付ポリ容器に入れ、20°C恒温器内で保存した。

2.4.2. 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液の調製

カオリン 0.2 g を薬包紙上に計量し、500 mL 容ガラスビーカーに加えた。これに、0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）20 mL を 20 mL ホールピペットで加えた。この時、温度の違いによる体積誤差をなくすため、0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）は 20°C恒温器内に保存したものを使用した。次いで、脱イオン水を 370 mL 添加し、ガラス棒を用いて懸濁液をよく攪拌した後、60 分間超音波処理をした。超音波処理の際は、水温の違いによる懸濁液への影響をなくすため、超音波洗浄槽内の水温を 22-25°Cに調整してから使用した。超音波処理後、試験時の懸濁液の温度を一定にするため、懸濁液を氷水によって液温 30°Cになるまで急冷した。また、氷水によって冷却されたビーカーによって、懸濁液の液温が低下することを防ぐため、直ちにウォーターバス（B-490, BUCHI 社製）によって 30°Cに調整した水に 20 秒間ほど浸した。これを 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液とし、速やかにジャーテスターを用いた凝集試験に供した。懸濁液の理論上の組成を、下記表 2-2 に示した。

物質名	懸濁液中濃度（ppm）
カオリン	500
ほう酸	1546
塩化カリウム	1864
水酸化ナトリウム	202

表 2-2. 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液中の成分組成

2.5. 凝集性能評価試験

実験は、東京海洋大学機能材料化学研究室学部4年の海野真樹氏と共同で実施した。

各凝集剤の性能評価は、ジャーテスター（JYD-4E, 宮本理研工業株式会社製）を用いた凝集性能評価試験によって、決定した（[図 2-5](#)）。詳細な方法を下記に記す。

2.5.1. ジャーテスターを用いた凝集性能評価試験

試験方法は、[図表（表 1）](#)に記載した。

3.2 の方法で液温を 30°C に調整した 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液をジャーテスターに配置し、攪拌棒を挿入後、175 rpm で 3 分間攪拌した。3 分後、175 rpm 攪拌下で助剤として凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液 5 mL を添加し、さらに助剤添加後から 1 分後に凝集試験用の凝集剤 5 mL を添加し、5 分間攪拌を継続した。なお、助剤と凝集剤を添加する際は、サンプル PP 管に液が残留することを防ぐため、ビーカーの縁で PP 管を叩くなどして、出来るだけ全量添加できるように注意した。また、サンプル PP 管が傷んでいると、サンプル PP 管壁面に液がこびりつきやすくなり、ロスが増えるため、サンプル PP 管は出来る限り新しめの物を使用した。次いで、フロックの成長を促すために攪拌速度を 50 rpm に変更し、さらに 5 分間攪拌を継続した。攪拌終了後、円滑に攪拌棒を抜去し、処理液を静置した。静置 5 分後の上清を広口駒込ピペットで 10 mL 容ガラスバイアル瓶に採取し、採取した上清の吸光度（600 nm）を分光光度計（U-3000, 株式会社日立ハイテクサイエンス製または UV-1280, 株式会社島津製作所製）で測定した。0-500 ppm の懸濁液を使用して作成した検量線を用いて、上清の浮遊物質濃度を算出し、この値によって凝集剤の性能を評価した。

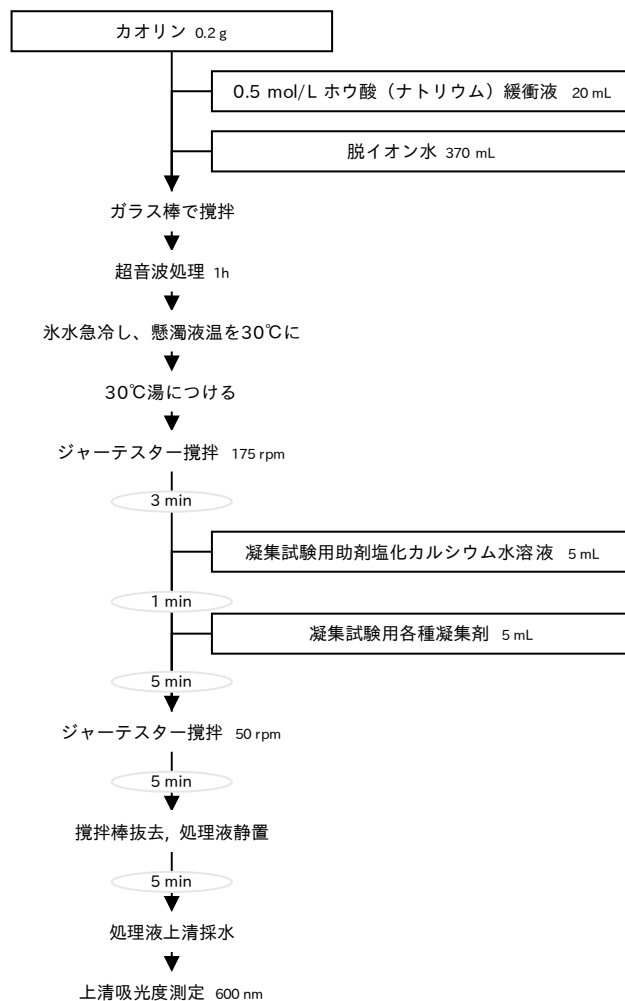


図 2-5. 凝集性能評価試験方法

2.5.2. 試験後上清吸光度測定

2.5.1.で採取した上清の吸光度（600 nm）は、分光光度計（U-3000, 株式会社日立ハイテクサイエンス製または UV-1280, 株式会社島津製作所製）を用いて測定した。

まず、分光光度計と接続しているコンピューター（U-3000 使用時のみ）の電源を入れ、リファレンスセルと測定用セルに脱イオン水を入れ、ゼロ補正を行った。セルは、傷や汚れができるだけ付着していないプラスチックセルを用いた。ゼロ補正後、採取したサンプルをピペッティングによって攪拌し、沈降している粒子やバイアル瓶に付着している粒子を浮遊させ、均一にした。その後、測定用セルに入っている脱イオン水を廃水し、上清サンプルを少量入れ、一度セルを共洗いした。セルをよく振って水分を飛ばしてから、上清サンプルをセルの半分以上を満すように添加して吸光度を測定し、分光光度計やコンピューターに表示された数値をノートに記録した。この操作を、各上清サンプルにつき一回ずつ行い、それぞれの上清吸光度を測定した。

なお、上清をバイアル瓶に入れてしばらく静置しておく、バイアル瓶底に粒子が堆積・吸着してしまい、ピペッティングによって均一化できなくなってしまう恐れがあるため、凝集性能評価試験後は速やかに吸光度測定を行った。また、測定時の条件は、セル長 10 mm、スリット 1 nm で行った。

2.6. カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液の検量線作成

2.6.1. カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液の調製

カオリン 0.3 g を薬包紙に量り取り、100 mL 容ガラスビーカーに入れた。その後、ガラスビーカーに入れたカオリンを、300 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、20°Cで保存していた 0.5 mol/L ホウ酸（ナトリウム）緩衝液（pH 8.50）30 mL を、30 mL ホールピペットを用いて添加した。これを、脱イオン水によって定容し、1000 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液を得た。これを 1 時間超音波処理し、次いで、超音波処理によって懸濁液の温度が上昇しているため、水浴によって液温を 20°Cまで冷却した。この懸濁液を 300 mL 容三角フラスコに入れ、スターラー攪拌した。攪拌下にて、ホールピペットとメスフラスコを用い、カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液を希釈していき、検量線用サンプル（5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 ppm）を調製した。また、希釈の際は、原液 A ppm の懸濁液を B mL 容ホールピペットで合計 C mL 測り取り、D mL 容メスフラスコに入れて定容することで調製した（A~D：下記表 2-3 参照）。調製した検量線用サンプルは、それぞれ 100 mL 容または 200 mL 容三角フラスコに入れ、スターラー攪拌した。

	目的懸濁液濃度 (ppm)									
	5	10	25	50	100	200	300	400	500	750
A: 原液懸濁液濃度 (mL)	50	100	100	500	1000	1000	1000	1000	1000	1000
B: 使用したホールピペット容量 (mL)	10	10	25	10	20	20	15	20	25	25
C: 原液を分注した量 (mL)	10	10	25	10	20	20	30	40	50	75
D: 定容体積 (mL)	100	100	100	100	200	100	100	100	100	100

表 2-3. 検量線用懸濁液の希釈方法

2.6.2. カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液検量線の作成

検量線の作成は、各濃度 (5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 ppm) に希釈したカオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) の吸光度を測定することで算出した。また、本研究では、途中で吸光度計が故障してしまったため、2種類の吸光度計を使用している。そこで、吸光度計の感度差による性能評価への影響をなくすため、同じ日に、同じ検量線用サンプルを用いて、それぞれの吸光度計で検量線を作成した。

各検量線サンプルの吸光度を測定する際は、サンプルを攪拌状態にて駒込ピペットで採水し、吸光度測定用プラスチックセルを3回共洗いした後、測定した。この操作を各サンプルにつき3回ずつ行い、吸光度の平均値を算出して検量線を作成した。

2.7. ウロン酸量の定量

ウロン酸量の定量は、文献[11][12][13]を参考にし、*m*-ヒドロキシジフェニル法にて実施した。

2.7.1. *m*-ヒドロキシジフェニル法に用いる試薬の調製

2.7.1.1. 0.0125 mol/L Na₂B₄O₇/H₂SO₄ 溶液の調製

まず、四ホウ酸ナトリウム、十水和物 0.953 g を電子天秤で薬包紙上に量り取り、100 mL 容ガラスビーカーに入れた。これを、96%(w/w)硫酸を用いて 200 mL 容メスフラスコに洗い入れ、標線の約 1 cm 下まで 96%(w/v)硫酸を加えた後、超音波処理をし、四ホウ酸ナトリウム、十水和物を完全に溶解させた。次いで、96%(w/w)硫酸を用いて定容し、0.0125 mol/L Na₂B₄O₇/H₂SO₄ 溶液を得た。これを 200 mL 容ガラス栓付三角フラスコに入れ、4°C 冷蔵保存した。使用する際は、使用する量だけを取り出し、室温に戻してから使用した。

2.7.1.2. 0.15%(w/v)*m*-フェニルフェノール/NaOH 溶液の調製

m-フェニルフェノールを 0.5%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液に溶解させることで調製した。

まず、1.0 g の水酸化ナトリウムを電子天秤で 100 mL 容ガラスビーカーに計量し、脱イオン水を加えて完全に溶解させた。これを、200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、0.5%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液を得た。

次に、*m*-フェニルフェノールを 0.15 g を電子天秤で薬包紙上に量り取り、100 mL 容ガラスビーカーに入れた。ここに、上記にて調製した 0.5%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液を加え、完全に溶解させた後、100 mL 容メスフラスコに入れ、ビーカーを 0.5%(w/v)水酸化ナトリウム水溶液でリンスし、同溶液を用いて定容した。これを、0.15%(w/v)フェニルフェノール/NaOH 溶液とし、ウロン酸量の定量実験に用いた。なお、この溶液は、容器をアルミホイルで包んで遮光し、4°C の冷蔵庫内に保存し、使用する際は、使用する量だけ取り出し、室温に戻してから使用した。

2.7.1.3. 72%(w/w)硫酸水溶液の調製

96%(w/w)硫酸を脱イオン水で希釈して調製した。濃硫酸を希釈する際、濃硫酸に水を加えると、発熱反応によって水が突沸し、硫酸が周囲に飛散して危険である。そのため、脱イオン水に濃硫酸を加え、水が突沸しないくらいまで希釈した後、脱イオン水を加えて全量を決定し、調製する

方法で行った。

まず、200 mL 容ガラスビーカーに 96%(w/w)硫酸 75 g を電子天秤で量り取った。次に、別の 200 mL 容ガラスビーカーに脱イオン水 15 g を量り取り、ここにビーカーに取った 75 g の硫酸をゆっくり添加した。この際、反応が均一に進むように、ビーカーを緩やかに震盪しながら行った。硫酸を全量入れ、元のビーカーを脱イオン水でリンスした後、温度が室温まで下がるまで待機した。その後、脱イオン水をパスツールピペットで少しずつ加え、全重量を 100 g にし、72%(w/w)硫酸水溶液を得た。この操作を二回行い、合計 200 g の 72%(w/w)硫酸水溶液を調製し、200 mL 容ガラス栓付ガラス容器に入れ、暗室室温で保存した。

2.7.1.4. ガラクツロン酸標準試料の調製

まず、ガラクトツロン酸、一水和物 0.1093 g を電子天秤で薬包紙上に量り取り、100 mL 容ガラスビーカーに入れた。ここに、脱イオン水を添加して、ガラクトツロン酸、一水和物を完全に溶解させ、200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れた。これを脱イオン水で定容し、500 ppm ガラクツロン酸標準液を得た。次いで、500 ppm ガラクツロン酸標準液をマイクロピペットでサンプル PP 管に 1, 3, 5 mL ずつ分注し、-30°C 冷凍保存した。

次に、ウロン酸量定量実験当日に、上記 1, 3, 5 mL の 500 ppm ガラクツロン酸標準液を室温解凍し、それぞれ 50 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容した。これを、10, 30, 50 ppm ガラクツロン酸標準液とし、ウロン酸定量実験に用いた。

2.7.2. ウロン酸測定用サンプルの調製

2.7.2.1. ウロン酸測定用ホンダワラ水可溶部サンプルの調製

各調製条件での溶出ウロン酸量の定量を行うために、凝集剤の水可溶部を遠心分離によって取り出し、ウロン酸定量実験に用いた (図 2-6)。詳細な方法を下記に記す。

まず、塩酸処理済ホンダワラ粉末を室温で解凍し、含水率 (105°C) をもとに、乾燥重量 0.125 g を 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。これに、0.01-2.0 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 12.5 mL 添加し、1 時間室温でスターラー攪拌した。攪拌後、ビーカー内を 100 mL 容メスフラスコに洗い入れ、定容し、0.125%(w/v) 不分離型ホンダワラ凝集剤を得た。この凝集剤を、50 mL 容プラスチック遠沈管に約 45 mL ずつ入れ、遠心分離機にかけた (10000 rpm, 10 min, 4°C)。遠心分離後、上清を傾斜にて回収し、10 mL ホールピペットで 10 mL 取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱

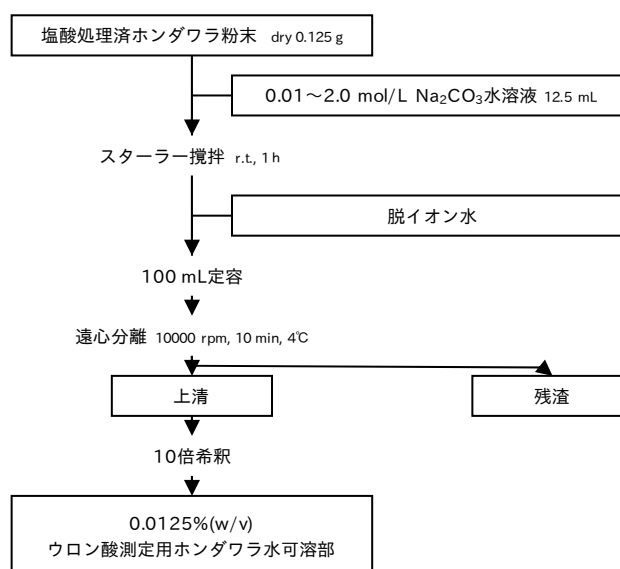


図 2-6. ウロン酸測定用ホンダワラ水可溶部の調製

上清を傾斜にて回収し、10 mL ホールピペットで 10 mL 取り、100 mL 容メスフラスコに入れ、脱

イオン水で定容し、0.0125%(w/v)ウロン酸測定用ホンダワラ可溶部を得た。これを、ウロン酸測定用サンプルとし、ウロン酸量定量実験に用いた。

2.7.2.2. ウロン酸測定用加水分解済ホンダワラ粉末サンプルの調製

粉末のウロン酸量の定量をする際は、そのままの状態では測定できないため、左記の図 2-7 の方法で、前処理として硫酸を用いた加水分解を行った[13][14][15]。詳細な方法を下記に記す。

まず、乾燥重量 12.5 mg のホンダワラ粉末または塩酸処理済ホンダワラ粉末を計量し、5 mL 容試験管に加えた。ここに、375 μ L の 72%(w/w)H₂SO₄ 水溶液をマイクロピペットで加え、1 時間室温で浸漬した。この際、ガラス棒でかき混ぜたり、試験管ミキサー (PRESENTMIXER 2011, タイテック株式会社製) によって攪拌したりしながら、粉末状のホンダワラの画分をすり潰して破壊し、茶色の懸濁液状にした。

次いで、20 mL 容ガラスメスシリンダーで測り取った 10.5 mL の脱イオン水を用いて、試験管内の懸濁液を 20 mL 容スクリー試験管に洗い入れ、フタを固く締めた。このスクリー試験管を耐圧瓶に入れ、フタを固く締めた後、オートクレーブ (SP500, ヤマト科学株式会社製) 処理 (120°C, 1 時間) をした。処理後、脱イオン水でスクリー試験管内を 100 mL 容メスフラスコに洗い入れ、定容し、0.0125%(w/v)加水分解済みホンダワラ懸濁液を得た。これをウロン酸量定量用サンプルとして、m-ヒドロキシジフェニル法に処した。

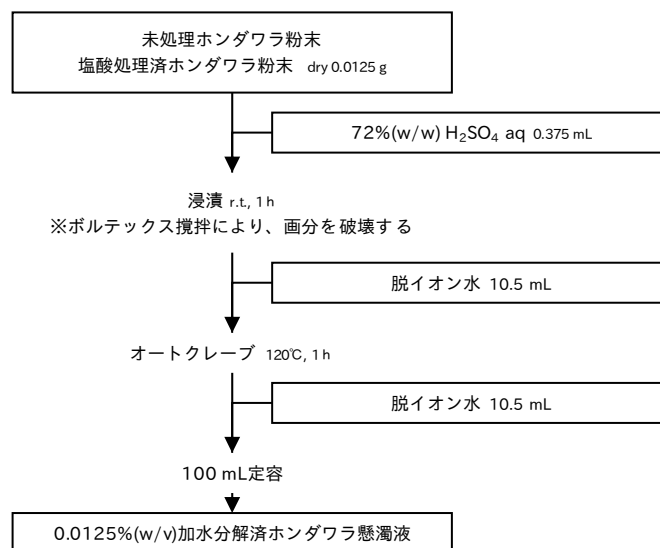


図 2-7. 加水分解済ホンダワラ懸濁液の調製方法

2.7.3. ウロン酸測定：m-ヒドロキシジフェニル法

ウロン酸測定は、文献[11][12]を参考に
して実施した。図 2-8 に m-ヒドロキシジ
フェニル法の操作方法を示した。上記方法
にて作成したガラクトuron酸標準液、ウロ
ン酸量定量用凝集剤可溶部サンプルまた
は加水分解済みホンダワラ懸濁液をマイ
クロピペットで 200 μ L を 5 mL 容試験管
に分注した。これに、1.2 mL の 0.0125
mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を、試験管壁面
を伝わせながら慎重に添加した。この作業
により、ガラクトuron酸標準液またはウロ
ン酸測定用サンプルと $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ に
よる 2 層の液層が出来ていることを確認
し、この液を 5 秒間ずつ試験管ミキサー
(PRESENTMIXER 2011, タイテック株式
会社製)で攪拌した。攪拌後、オイルバス
(SOS-183A 角型, 三商株式会社製)中の
100°Cの水で 5 分間湯浴をし、湯浴後ただ

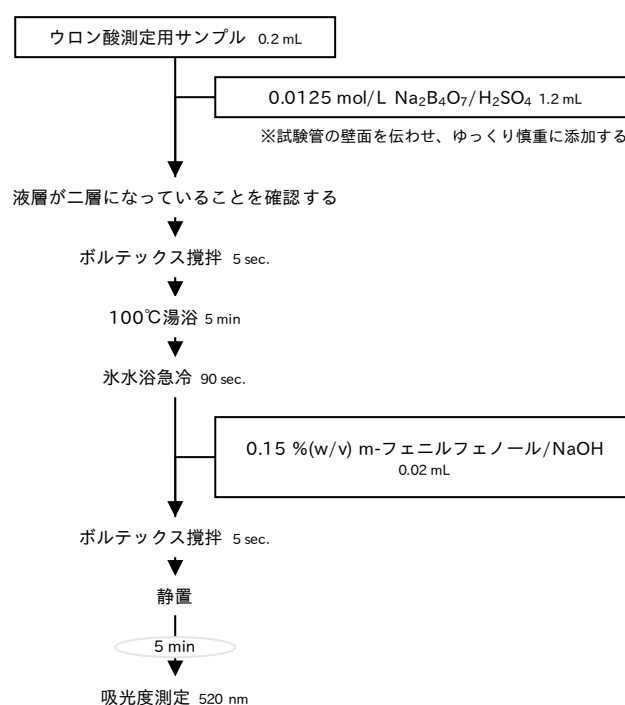


図 2-8. ウロン酸量定量方法
(m-ヒドロキシジフェニル法)

ちに氷水にて急冷した。急冷後、0.15%(w/v)m-フェニルフェノール/NaOH 溶液を 20 μ L 添加し、再び 5 秒間ずつ試験管ミキサーで攪拌した。攪拌後、5 分経過したことを確認し、この液の吸光度 (520 nm) を分光光度計 (U-3000, 株式会社日立ハイテクサイエンス製) 測定した。吸光度を測定する際は、プラスチックセルを使用すると硫酸によって破損してしまうため、ガラスセルを用いた。サンプルの測定によって得られた吸光度値と、同サイクルにて測定したガラクトuron酸標準液 (0-50 ppm) の吸光度から作成した検量線によって、サンプル中に含まれるウロン酸濃度を算出した。

算出した凝集剤可溶部中ウロン酸濃度から、塩酸洗浄処理済ホンダワラ粉末単位量あたりの溶出ウロン酸量を計算した。水可溶部サンプルのウロン酸濃度を、以下では「溶出ウロン酸量」と表記する。

2.8. ホンダワラ水可溶部の分子量測定

分子量の測定は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）によって行った。

2.8.1. SEC 測定用試薬の調製

2.8.1.1. 標準試料（プルラン標準液）の調製

標準試料の調製は、プルラン標準試料 P-82（P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800）と P-2500 を用いて行った。各標準試料と分子量の関係は、下記表 2-4 に示した。

まず、プルラン標準試料 P-5, 20, 100, 400, 2500 をそれぞれ 0.015 g 電子天秤で 50 mL 容ガラス製バイアル瓶に量り取った。ここに、milliQ 水をパスツールピペットで添加し、全量を 30 g にした。また、プルラン標準試料 P-10, 50, 200, 800 をそれぞれ 0.015 g 電子天秤で別の 50 mL 容ガラス製バイアル瓶に量り取り、同じように milliQ 水を加え、全量を 30 g にした。この二つの液を一晚冷蔵庫に入れてプルランを膨潤させ、ゆるやかに震盪させて完全に溶解させた。なお、プルランを激しく震盪すると、衝撃によって分子量が低下する恐れがあるため、震盪する際は泡が立たない程度にゆっくり行った。この操作によって得た溶液をそれぞれプルラン標準液 A (P-5, 20, 100, 400, 2500)、プルラン標準液 B (P-10, 50, 200, 800) とし、シリンジフィルター（SY13TF）でろ過した後、サンプル測定時と同一条件にて SEC 測定し、測定によって得たクロマトグラムピーク頂点の保持時間を算出した。この保持時間と、プルラン標準試料の分子量によって、校正曲線を作成した。

分子量	プルラン試料, サンプル名								
	P-5	P-10	P-20	P-50	P-100	P-200	P-400	P-800	P-2500
分子量	5900	9600	21100	47100	107000	200000	344000	708000	2350000

表 2-4. プルラン標準試料各種の分子量

2.8.1.2. 0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液（pH 4.44-4.49）の調製

0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液（pH 4.44-4.49）の調製は、文献[10]を参考にして実施した。

まず、酢酸 18.015 g を電子天秤で 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。酢酸は、揮発性が高いため、計量後は直ちに milliQ 水を加えて希釈し、1000 mL 容メスフラスコに milliQ 水で洗い入れた。次いで、酢酸ナトリウム 17.456 g を電子天秤で薬包紙に取り、漏斗を用いて酢酸を入れた 1000 mL 容メスフラスコに加えた。漏斗を milliQ 水でリンスした後、定容し、0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液（pH 4.44-4.49）を得た。この操作によって、合計 5000 mL の 0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液（pH 4.44-4.49）を調製し、5000 mL 容ガラス栓付ガラス製容器に入れ、SEC の溶離液として使用した。また、緩衝液の経時変化による測定結果への影響を減らすため、不足した際は継ぎ足し補充せず、緩衝液の使用期限は 1 週間とした。

2.8.1.3. ホンダワラ水可溶部サンプルの調製 (0-0.01, 0-0.025 を除く)

SEC 測定の結果は、高分子の濃度によって溶出時間が変わるため、サンプル中の高分子濃度を一定にする必要がある。そこで本実験では、ホンダワラ水可溶部に含まれる高分子量がウロン酸量と相関があると仮定して、各サンプルのウロン酸濃度を揃えて SEC 測定を行った。しかし、0-0.025 はピーク検出が困難であったため、例外として測定時ウロン酸濃度を高くして測定した。

まず、2-6 でのウロン酸量定量実験の結果から、各ホンダワラ凝集剤の水可溶部に含まれるウロン酸濃度を算出した。この値から、水可溶部のウロン酸濃度を 0.02%(w/v)にするために必要なホンダワラ濃度を算出した (表 2-5)。塩酸処理済ホンダワラ粉末を室温解凍し、下記表 2-5 の湿重量分を電子天秤で 100 mL 容ガラスビーカーに量り取った。そこに、液比が 1:100 になるように 0.01-2.0 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液をガラスメスシリンダーで添加し、1 時間スターラー攪拌した。攪拌後、時間経過による加水分解の影響を減らすため、直ちに塩酸 (0.12, 1.2, 6 mol/L) をパスツールピペットで滴下し、この液の pH を 8.0-8.5 に調整した。なお、炭酸ナトリウム処理による攪拌終了時で pH が 8.0 未満のサンプルは、アルカリによる加水分解は無視できると考え、塩酸を添加せずそのまま次の作業へ移行した。pH を調製した液を 100 mL 容メスフラスコに洗い入れ、定容し、溶出ウロン酸換算 0.02%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤を得た。これを、50 mL 容プラスチック遠沈管に約 45 mL 入れ、遠心分離機に掛けた (10000 rpm, 10 min, 4°C)。遠心分離後の上清を傾斜にて回収し、ポアサイズ 0.45 μm のシリンジフィルター (SY13TF) でろ過をして、クロマトグラフィー用 1.5 mL 容ガラスバイアル瓶に満杯に入れた。これを溶出ウロン酸換算 0.02%(w/v)ホンダワラ水可溶部試料とし、それぞれに SEC 測定を行った。

No.	溶出ウロン酸量 %(w/w)	ウロン酸 %(w/v)	左記ウロン酸濃度時の ホンダワラ濃度%(w/v)	凝集剤調製時 計量湿重量 (g)	Na ₂ CO ₃ 処理時の Na ₂ CO ₃ 添加量 (mL)
0-0.01	0.90	0.02	2.2162	12.5210	221.62
0-0.025	4.21	0.08	1.8984	10.7252	189.84
0-0.075	12.55	0.02	0.1594	0.9006	15.94
0-0.5	15.73	0.02	0.1271	0.7182	12.71
0-1	13.08	0.02	0.1530	0.8642	15.30
0-2	6.47	0.02	0.3092	1.7468	30.92
0.3-0.01	5.36	0.02	0.3735	1.2923	37.35
0.3-0.025	17.32	0.02	0.1155	0.3996	11.55
0.3-0.075	19.02	0.02	0.1051	0.3638	10.51
0.3-0.5	21.37	0.02	0.0936	0.3239	9.36
0.3-1	19.19	0.02	0.1042	0.3606	10.42
0.3-2	10.52	0.02	0.1901	0.6578	19.01
0.9-0.01	3.41	0.02	0.5865	2.1326	58.65
0.9-0.025	17.71	0.02	0.1129	0.4107	11.29
0.9-0.075	21.70	0.02	0.0921	0.3351	9.21
0.9-0.5	22.65	0.02	0.0883	0.3211	8.83
0.9-1	23.11	0.02	0.0865	0.3147	8.65
0.9-2	13.73	0.02	0.1457	0.5297	14.57
2.4-0.01	5.32	0.02	0.3756	1.5207	37.56
2.4-0.025	18.46	0.02	0.1083	0.4386	10.83
2.4-0.075	22.95	0.02	0.0871	0.3528	8.71
2.4-0.5	23.87	0.02	0.0838	0.3392	8.38
2.4-1	22.61	0.02	0.0885	0.3582	8.85
2.4-2	16.66	0.02	0.1200	0.4860	12.00

表 2-5. SEC 測定用サンプル調製時の各条件数値

2.8.1.4. ホンダワラ水可溶部サンプル調製 (0-0.01, 0-0.025)

ホンダワラ凝集剤 0-0.025 は、溶出ウロン酸濃度 0.02%(w/v)では、ピークを検出することが出来なかったため、溶出ウロン酸濃度を 0.08%にして測定した。また、本研究のホンダワラ凝集剤の調製方法では、炭酸ナトリウム処理をする際の液比が 1 : 100 であるため、理論上ホンダワラ濃度 1.0%(w/v)以上の凝集剤を作ることが出来ない。ホンダワラ 0-0.01, 0-0.025 は、SEC 測定するためには、それぞれホンダワラ濃度 2.2162%(w/v), 1.8984%(w/v)にする必要があり、上記 2-7-1-3 の方法では、サンプル調製が不可能である。そこで、調製したサンプルから凍結乾燥によって水を除去し、再溶解して目的濃度のサンプルを調製した。

まず、塩酸処理済ホンダワラ粉末を室温で解凍し、乾燥重量 1.1081 g, 0.9492 g をそれぞれ 200 mL 容ガラスビーカーに量り取った。これに、0.01 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 110.8 mL と 0.025 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 94.9 mL をそれぞれ 100 mL 容ガラスメスシリンダーで添加し、1 時間室温攪拌した。攪拌後、塩酸 (0.12, 1.2, 6 mol/L) をパスツールピペットで滴下して pH を 8-8.5 に調整した後、200 mL 容メスフラスコに脱イオン水で洗い入れ、定容し、**溶出ウロン酸換算 0.005%(w/v)不分離型ホンダワラ凝集剤**を得た。これを 50 mL 容プラスチック遠沈管に約 45 mL 添加し、遠心分離機に掛けた (10000 rpm, 10 min, 4°C)。遠心分離後の上清を傾斜によって回収し、ホンダワラ水可溶部を得た。これを 25 mL 容ホールピペットで 25 mL ずつ 50 mL 容プラスチック遠沈管に分注し、-30°Cで一晩冷凍した。その後、約 3 日間凍結乾燥機に掛け、完全に水分を除去した。次いで、遠沈管 4 本分 (乾燥前で 100 mL 分) の乾燥したホンダワラ水可溶部を脱イオン水によって溶解させ、25 mL 容メスフラスコに入れて定容し、溶出ウロン酸換算 0.02%(w/v)ホンダワラ水可溶部試料 (0-0.01) と溶出ウロン酸換算 0.08%(w/v)ホンダワラ水可溶部試料 (0-0.025) を得た。これらをポアサイズ 0.45 μm シリンジフィルター (SY13TF) でろ過して、クロマトグラフィー用 1.5 mL 容ガラスバイアル分に満杯に入れ、SEC 測定を行った。

2.8.2. SEC 測定

2.8.2.1. 装置の準備

SEC 測定に用いた装置は、すべて株式会社島津製作所製を使用し、オンラインデガッサ (DGU-20A₃)、送液ユニット (LC-10ADvp)、オートインジェクタ (SIL-10ADvp)、カラムオープン (CTO-10Avp)、フォトダイオードアレイ紫外可視検出器 (SPD-M10Avp)、示差屈折計検出器 (RID-10A) の順番で接続した。各装置は、システムコントローラ (SCL-10Avp) に接続し、操作はソフトウェア (LC ワークステーション CLASS-VP) をインストールしたコンピューターで行った。また、各装置は、前回使用後にアセトンで置換しておいたものを使用した。溶離液を吸い上げるチューブの先端には、ステンレス製のフィルターを接続し、溶離液の不純物の除去を行った。

まず、装置の電源を入れ、カラムを接続していない状態で、装置全体に流速 0.5 mL/min でアセトンを通液した。廃液タンクまでアセトンが到達した後、フォトダイオードアレイ検出器のフローセルに気泡がないことを確認し、そのまま約 1 時間通液して装置内をアセトンで満たした。次いで、メタノールを流速 0.5 mL/min で通液し、そのまましばらく通液状態を維持して流路をメタノールに置換した。その後、移動相を milliQ 水に変更し、カラムオープンまでの流路が完全に milliQ

に置換されたことを確認した後、カラムを接続し、カラムオーブンを 60°C に加温した。カラムは、ガードカラムとして Shodex 製 SB-G を用い、ガードカラムの後に 2 本の Shodex 製 SB-806M HQ を接続した。milliQ 水を一晩通液した後、移動相を 0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液に変更し、示差屈折計検出器の流路をリファレンスフローに変え、ベースラインが安定するまで通液した。その後、流路を検出フローに変更し、しばらく通液を続け、ベースラインのドリフトが ± 3000 $\mu\text{V/h}$ 未満になったのを確認した後、サンプル・標準試料の SEC 測定を行った。

2.8.2.2. ホンダワラ水可溶部サンプルの SEC 測定

上記方法にて、検出フローでのベースラインが安定したのを確認した後、サンプルの SEC 測定を行った。溶離液には 0.3 mol/L 酢酸（酢酸ナトリウム）緩衝液を使用し、測定条件は、下記表 2-6 の通りである。また、サンプルを測定する際は、2 サンプルを測定するごとにプルラン標準液 A または B を測定し、溶出時間に変化がないことを確認した。

条件	設定値	
	単位	数値
流速	mL/min	0.5
カラムオープン温度	°C	60
RIDセル部温調温度	°C	60
RID感度 (AUX RANGE)	/	2
RID感度 (レスポンス)	/	5
RIDデータ収集周期	msec	1000
FDA開始波長	nm	190
FDA終了波長	nm	800
測定時間	min	60

表 2-6. SEC 測定時装置設定条件

2.8.3. SEC 測定結果の解析

測定結果の解析は、CLASS-VP 用オプションソフトウェア（GPC for CLASS-VP, 株式会社島津製作所製）を用いて行った。

2.8.3.1. 較正曲線の作成

まず、プルラン標準試料を用いた較正曲線を作成した。較正曲線は、プルラン試料の各分子量とピークトップ溶出時間によって作成した。下記表 2-7 に、測定したプルラン標準試料のピークトップ溶出時間を記載した。測定は、水可溶部サンプルを測定した日に複数回行い、得られたプルラン標準試料の溶出時間の平均値を算出した。この値を用いて、CLASS-VP 用オプションソフトウェアによってプルラン較正曲線を得た（式⑦）。

$$\log M = -0.24795773x + 13.45069144...⑦$$

		プルラン標準試料								
		P-5	P-10	P-20	P-50	P-100	P-200	P-400	P-800	P-2500
		プルラン分子量								
測定日	No.	5900	9600	21100	47100	107000	200000	344000	708000	2350000
171130	1	38.707	38.007	36.925	35.787	34.439	33.213	31.999	30.487	28.354
171201	2	38.702	38.018	36.924	35.797	34.435	33.223	31.994	30.499	28.372
171201	3	38.782	38.019	37.001	35.795	34.514	33.222	32.063	30.499	28.395
171205	4	38.703	38.017	36.921	35.797	34.430	33.224	31.987	30.501	28.314
171205	5	38.714	38.016	36.931	35.793	34.440	33.227	31.999	30.499	28.324
171206	6	38.710	38.021	36.926	35.797	34.441	33.222	32.003	30.509	28.359
171214	7	38.710	38.035	36.929	35.809	34.443	33.234	32.005	30.510	28.345
平均値	Ave	38.718	38.019	36.937	35.796	34.449	33.224	32.007	30.501	28.352

表 2-7. プルラン標準試料による SEC 測定結果（ピークトップ溶出時間）

2.8.3.2. ピークトップ分子量、平均分子量と分子量分布の算出

測定したホンダワラ水可溶部サンプルの結果を解析した。まず、得られたクロマトグラフを CLASS-VP 用オプションソフトウェアによって再処理し、溶出時間 20～43 分のピークを検出した。検出する際は、ピークの設定値をピーク幅 50、傾き 10、ドリフト 0（自動補正）、T.DBL1000 とした。その後、再処理したクロマトグラムと較正曲線を用いて、溶出時間を分子量に換算し、ピークトップ分子量、数平均分子量、重量平均分子量を算出した。また、得られた値から Mw/Mn を計算し、分子量の分散度を求めた。

さらに、スライスデータによって得られる保持時間 0.08～0.09 分間ごとのピーク高さから、その区間におけるピーク面積を式⑧によって算出した。

$$S_{n+1:n} = (h_n + h_{n+1}) \times (t_{n+1} - t_n) / 2...⑧$$

$S_{n+1:n}$: 区間 n～n+1 のピーク面積

h_n : 区間 n の時のピークの高さ

t_n : 区間 n の溶出時間 (min)

分子量分布は、分子量 1000～3330000 までの分子に対し行い、それぞれの分子量は有効数字 3 桁（4 桁目を四捨五入）として表記した。得られた各区間におけるピーク面積の、ピーク全体の面積に占める割合を計算し、各サンプル中の分子量分布を決定した[16]。

3. 結果・考察

3.1. 塩酸洗浄による凝集剤の収率および対象液の検量線作成

3.1.1. 塩酸洗浄による収率

未処理ホンダワラ粉末を塩酸洗浄した際、塩酸に可溶性成分は除去され、不溶性成分のみが残留する。塩酸洗浄によって残留した量を、塩酸洗浄による収量とし、未処理ホンダワラ粉末に対する割合を収率として計算し、結果を下記の表 3-1 に示した。また、グラフなどを図表 (表 2, 図 1) に記載した。

結果から、塩酸濃度 0 mol/L の時の収量は約 65%であり、塩酸 0 mol/L から 0.9 mol/L の間では、塩酸濃度が上昇するにつれて収率が減少した。また、塩酸 0.9 mol/L 以上の条件では、収率に大きな差はなく、約 52~54%であった。塩酸洗浄を行う目的は、ホンダワラ中の多価カチオンを除くためであり、洗浄時の塩酸濃度が高いほど、それらの成分除去量が増加したと考えられる。したがって、塩酸濃度が高いほど収量が減少し、0.9 mol/L 以上では除去量が変わらないことを示していると考えられる。

塩酸濃度 (mol/L)	塩酸洗浄後粉末含水率 (%(w/w))	塩酸洗浄による収率 (%(w/w))
0	82.3	65.32
0.1	73.9	62.84
0.3	71.1	56.86
0.6	72.9	54.93
0.9	72.5	53.40
1.2	71.8	54.18
1.8	74.5	53.91
2.4	75.3	52.77

表 3-1. 塩酸洗浄による塩酸洗浄済ホンダワラ粉末の収率

3.1.2. カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の検量線

カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液による検量線を、各カオリン濃度の懸濁液の吸光度を測定することで作成した。作成した検量線及び各濃度における吸光度を図表 (表 3~4, 図 2) に示した。吸光度の測定はカオリン濃度 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 ppm で行った。しかし、カオリン濃度 750, 1000 ppm のサンプル吸光度が 1.0 を超えてしまい、正確性が低い[17]ため検量線には使用せず、5~500 ppm の濃度にて作成した検量線を採用した。

また、本研究では、二つの異なる分光光度計 (U-3000, UV-1280) を併用している。吸光度は、光の透過率から算出しているため、原理的には異なる分光光度計でも同じ値を示すと考えられるが、検出器の感度や光源ランプの劣化などの理由から値が異なることも考えられる。そこで本研究では、同日同サンプルによる検量線を作成することで、装置間の誤差がどれくらいあるのかを調べた。それぞれの分光光度計から得られた検量線の式を下記⑧, ⑨に示す。式⑧, ⑨から検量線は、傾き・切片が分光光度計によって若干違う値を示しており、U-3000 の方が、傾きが大きいことが分かった。なお、検量線の R² 値は、どちらも 0.9999 であった。以上の結果から、以下の実験では、得られた吸光度を測定した装置の検量線によって単位変換し、分光光度計の誤差を補正した。

$$U-3000 ; SS(ppm) = 602.05 \times Abs + 0.5544...⑧$$

$$UV-1280 ; SS(ppm) = 576.50 \times Abs + 1.3036...⑨$$

3.2. 不分離型ホンダワラ凝集剤を用いた凝集試験結果

ホンダワラ凝集剤調製時の塩酸濃度と炭酸ナトリウム濃度を变化させた凝集剤を調製し、それらの凝集性能評価試験を行うことで、各条件による凝集性能への影響を調べた。また、ホンダワラ凝集剤を使用する場合は、助剤として多価カチオンを予め懸濁液に混合する必要があるため、その濃度によっても凝集性能は変化すると考えられる。そこで、助剤である塩化カルシウムの試験後最終濃度 200 ppm と 300 ppm でそれぞれ試験し、助剤濃度による影響も調べた。

3.2.1. 助剤塩化カルシウム試験後最終濃度 200 ppm

不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験の結果を図 3-1 に示した。横軸が試験後のホンダワラ濃度 (ppm)、縦軸が上清の浮遊物質濃度 (SS) (mg/L) を示している。また、ホンダワラ濃度や SS 値が低い範囲が分かりやすいよう、グラフの横軸・縦軸は対数で表示した。凝集試験によって得られた吸光度とその値から算出した SS 値を図表 (表 5~6) に、結果のグラフを図表 (図 3~4) に示した。また、試験後の対象液・凝集剤の pH を図表 (表 7~8) に示した。塩酸濃度ごとの比較を図表 (図 5) に、炭酸ナトリウム濃度ごとの比較を図表 (図 6) に記載した。

図 3-1 から、それぞれの調製条件で調製した凝集剤は、a) ホンダワラ 0.5 ppm 付近で最小値を取り、0.5~5.0 ppm において SS 値 50~100 ppm まで減少するグループ、b) ホンダワラ 0.5 ppm 付近で最小値を取らず全体的に a よりも上清 SS 値が高いグループ、の 2 つに分類することができる (図 3-2, 表 3-2)。炭酸ナトリウム濃度が 0.01 mol/L の凝集剤は b グループに存在し、比較的機能が低いことが示された。これは、調製時の炭酸ナ

トリウム濃度が低いため、ホンダワラ凝集剤の凝集成分と考えられるアルギン酸が、ホンダワラ粉末の組織内部から十分に溶出していないことが原因と考えられる。アルギン酸は、炭酸ナトリウム処理によって処理することで、電離してマイナスに帯電する。また、電離状態になることで水溶化し、分散性が向上して凝集効果を発揮する。しかし、不溶化状態のアルギン酸は、電荷を

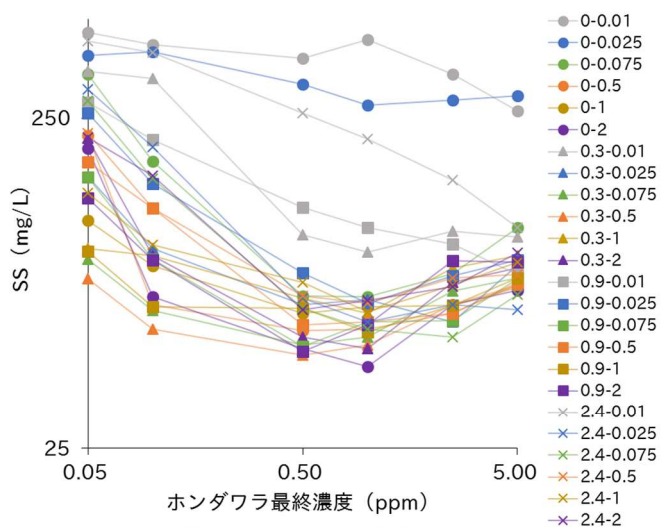


図 3-1. 不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果 (CaCl₂ 200 ppm)

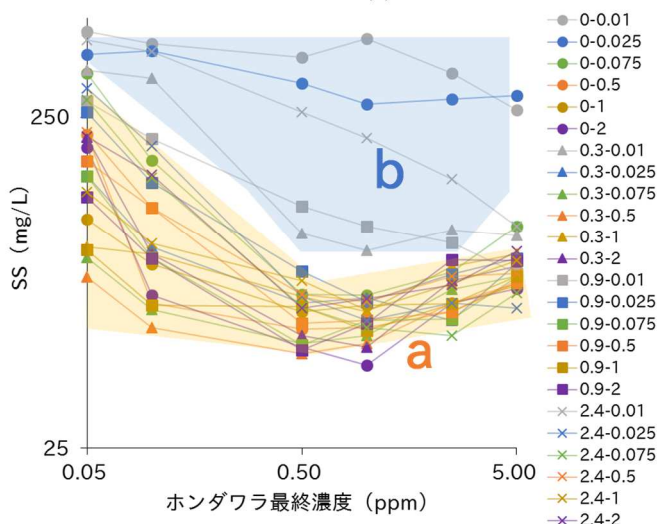


図 3-2. 不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果を分類分けした様子 (CaCl₂ 200 ppm)

持たず分散性が乏しいなどの理由から凝集効果が小さい。したがって、アルギン酸が十分に水溶化していない条件、すなわち調製時の炭酸ナトリウム濃度が 0.01 mol/L の凝集剤は、凝集性能が低いと考えられる。

また、塩酸 0 mol/L 時では、炭酸ナトリウム濃度が 0.025 mol/L でも凝集性能がほとんどないことが分かった。これは、塩酸処理をしていないために、塩酸処理したもの比べてより多量の炭酸ナトリウムを加えてもアルギン酸を十分に溶出させることができないためであると推測される。ホンダワラ原藻中のアルギン酸は多価カチオンと強く結合しており、不溶化状態である。このホンダワラを塩酸で洗浄すると、ホンダワラ中のアルギン酸と結合していた多価カチオンが除去され、アルギン酸が溶出しやすくなる。塩酸 0 mol/L の凝集剤は、アルギン酸が多価カチオンと強固に結合したままの状態であるため、アルギン酸を溶出させるには多価カチオンが除去された状態の時と比べ、より多くのナトリウムイオンが必要であると考えられる。したがって、0.025 mol/L では、塩酸 0 mol/L で処理したホンダワラ粉末からアルギン酸を溶出させるには濃度が低く不十分であり、アルギン酸のイオン交換が出来ていないと推測される。

以上のことから、高い凝集性能を出すためにはホンダワラ中のアルギン酸を水溶化させることが重要であることが示唆された。アルギン酸を十分に水溶化させるためには、一定以上の炭酸ナトリウム濃度が必要であり、その条件を満たしている凝集剤は a グループであると考えられる。

		Na ₂ CO ₃ 濃度 (mol/L)					
		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
HCl濃度 (mol/L)	0	b	b	a	a	a	a
	0.3	b	a	a	a	a	a
	0.9	b	a	a	a	a	a
	2.4	b	a	a	a	a	a

表 3-2. 試験結果の分類分け詳細

3.2.2. 助剤塩化カルシウム試験後最終濃度 300 ppm

凝集性能評価試験後を下記の図 3-3 に示した。横軸が試験後のホンダワラ濃度 (ppm)、縦軸が上清の浮遊物質濃度 (SS) (ppm) を示している。また、ホンダワラ濃度や SS 値が低い範囲が分かりやすいよう、グラフの横軸・縦軸は対数で表示した。凝集試験によって得られた吸光度とその値から算出した SS 値を図表 (表 9~10) に、結果のグラフを図表 (図 7~8) に示した。また、試験後の対象液・凝集剤の pH を図表 (表 11~12) に示した。塩酸濃度ごとの比較を図表 (図 9) に、炭酸ナトリウム濃度ごとの比較を図表 (図 10) に記載した。さらに、各調製条件にて、助剤濃度 200 ppm と 300 ppm の試験結果の比較を図表 (図 11~14) にて行った。

図表 (図 11~14) より、CaCl₂ 200 ppm の時と比べると、CaCl₂ 300 ppm の結果は全体的に試験後の SS 値が減少した。このことから、塩化カルシウム最終濃度が増加することで、凝集成績が向上することが示された。このことは、凝集作用因子がアルギン酸であることを意味する。しかし、最小の SS 値は 4.8 ppm であり、上清にはわずかながら懸濁粒子が残存している状態である。したがって、懸濁粒子を完全に除去するためにはさらに塩化カルシウム濃度を高くする必要があ

ると推測される。

また、[図 3-1](#) と [図 3-3](#) を比べると CaCl_2 200 ppm の時では、ホンダワラ低濃度 (0.05~0.5 ppm) 時での試験結果に大きなばらつきが観察されたが、 CaCl_2 300 ppm の時ではばらつきがかなり小さくなった。これは、カルシウムイオンが増加したことによって、助剤添加後の懸濁粒子の分散性がより安定したことにより、温度や攪拌などの微妙な変化による影響を受けにくくなったことが原因であると考えられる。

[図 3-3](#) から、[図 3-1](#) と同様に、それぞれの調製条件で調製した凝集剤は、凝集性能の違いによって A と B のグループに分類することが出来た ([図 3-4](#))。

グループ内の凝集剤の調製条件を確認すると、 CaCl_2 200 ppm の時と同じように [表 3-2](#) の通りであった。したがって、炭酸ナトリウム 0.01 mol/L で処理した凝集剤は、 CaCl_2 300 ppm であっても性能が比較的低いことが示され、 CaCl_2 200 ppm の時と同様に、アルギン酸の水溶化のしやすさによって凝集効果が決定されると考えられる。

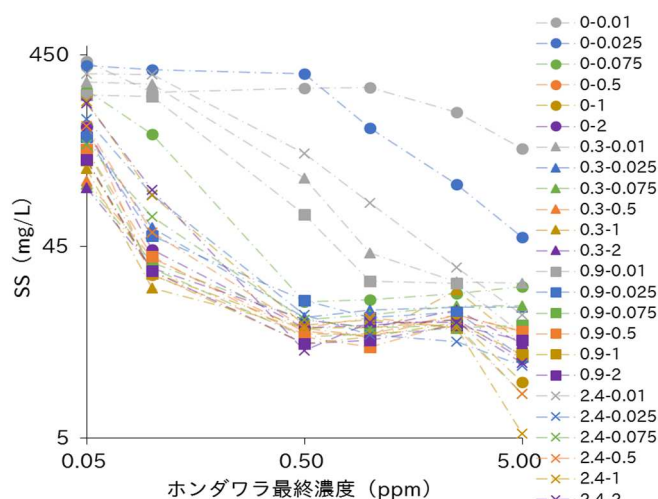


図 3-3. 不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果 (CaCl_2 300 ppm)

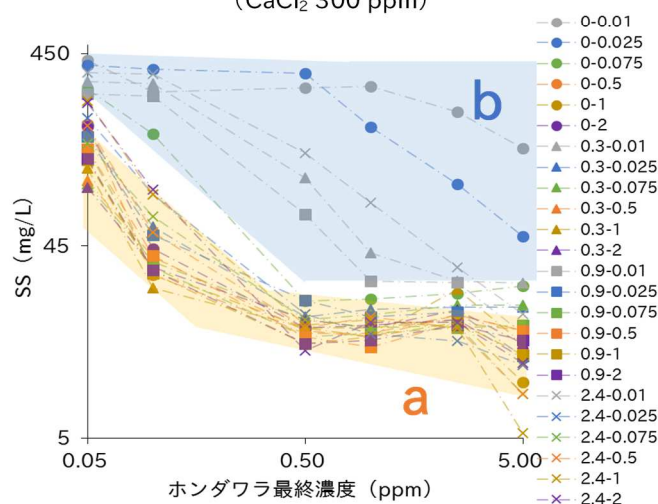


図 3-4. 不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果を分類分けした様子 (CaCl_2 300 ppm)

3.2.3. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果のまとめ

3.2.1, 3.2.2 から、塩酸・炭酸ナトリウム処理の際の各濃度の違いによって、凝集性能が変化することが示された。具体的には、調製時塩酸濃度 0 mol/L の時では炭酸ナトリウム濃度 0.075 mol/L 以上、塩酸濃度 0.3 mol/L 以上の時は炭酸ナトリウム濃度 0.025 mol/L 以上で処理することで、一定の凝集性能を持つ凝集剤を調製することが出来ることが分かった。これらの条件によって、十分量のアルギン酸が水溶化し、同じような凝集性能を持つことも推測された。したがって、調製した凝集剤は、溶出アルギン酸の量によって凝集効果が決定されると考えられる。これを確認するため、凝集剤中の溶出アルギン酸の量を定量し、凝集性能評価試験の結果との相関を調べた。

3.3. ウロン酸量の定量

凝集剤中のアルギン酸量を決定するために、アルギン酸の構成単糖であるウロン酸量の定量を行った。

3.3.1. 塩酸処理条件と洗浄後粉末ウロン酸量の関係

ホンダワラ凝集剤のウロン酸量を定量するために、まずは粉末中のウロン酸量の定量を行った。粉末試料には、未処理ホンダワラ粉末と各濃度（0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.8, 2.4 mol/L）にて塩酸洗浄した塩酸洗浄済ホンダワラ粉末を用いた。また、ウロン酸量の定量をする際は、ウロン酸が水溶状態である必要があるため、各粉末試料は硫酸で加水分解し、高分子鎖を完全に分断した状態で測定した。測定結果を下記図 3-5 に示す。また、測定時の詳細な数値は、図表（表 13, 図 15~16）に示した。さらに、塩酸洗浄によるロス率も含めたウロン酸量を、図表（表 14, 図 17）に示した。

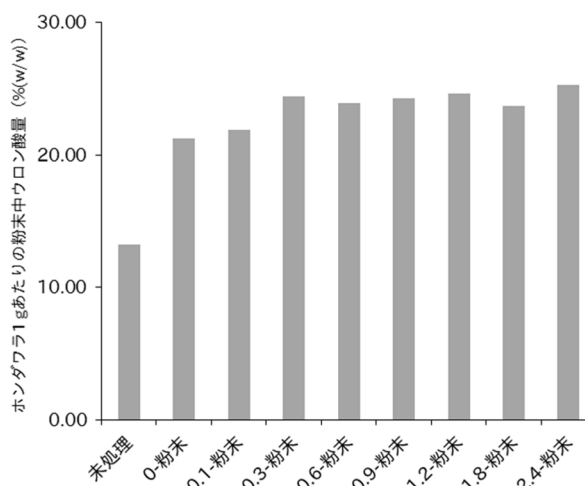


図 3-5. ホンダワラ粉末試料のウロン酸量測定結果

図 3-5 から、未処理ホンダワラ粉末のウロン酸量は、13.25%(w/w)であった。褐藻に含まれるアルギン酸量は、15~30%(w/w)[18]であることから、やや少なめの数値であった。

本方法は、ガラクトツロン酸を用いて検量線を作成している。文献[19]では、アルギン酸とガラクトツロン酸の検量線が異なっている報告があり、同濃度における吸光度がアルギン酸の方がガラクトツロン酸よりも低い（ウロン酸濃度 25 ppm 時、アルギン酸 $A_{520}=0.228$, ガラクトツロン酸 $A_{520}=0.323$ ）。また、ウロン酸の種類によって同方法における発色率が異なるとの報告もある[11]。したがって、この差は検量線にガラクトツロン酸を用いたことが要因であると考え、やや少なめであるが、これは測定方法上の誤差としてやむを得ないものであり、妥当な値であると判断した。

洗浄した粉末に含まれるウロン酸量は、21~25%(w/w)であった。また、塩酸濃度が上がるにつれ、ウロン酸量もやや増加する結果が得られた。これは、塩酸で洗浄することにより、金属塩などの塩酸に溶解する成分が除去されたためであると考えられる。また、アルギン酸は酸に不溶であることから、塩酸洗浄によつての損失はほとんどないものと推測される。

3.3.2. 凝集剤調製条件と溶出ウロン酸量の関係

各調製条件にて調製した凝集剤の水可溶部に含まれるウロン酸量を定量し、調製条件との関係を調べた。測定によって得られたウロン酸量 (%(w/w)) の結果を図 3-6 に示す。1.2-0 は、測定値がマイナスになったため、エラー値と考え、N.D.とした。測定によって得られた溶出ウロン酸量を図表 (図 18~20) に示した。また、それぞれの詳細な数値などは、調製時の塩酸濃度ごとにまとめ、図表 (表 15~22, 図 21~36) に記載した。

HCl conc. (ppm)	2.4	0.65	5.32	17.66	18.46	20.72	22.95	22.29	22.57	23.18	23.87	22.61	16.66
	1.8	2.02	5.02	18.60	17.75	21.81	22.09	21.98	22.93	22.85	22.89	21.30	15.60
	1.2	N.D.	3.74	19.11	18.85	22.42	21.92	22.74	23.18	23.01	22.35	21.68	12.35
	0.9	2.51	3.41	17.83	17.71	20.79	21.70	21.94	22.17	23.19	22.65	23.11	13.73
	0.6	2.83	6.75	17.46	19.20	20.16	19.63	20.55	21.37	21.46	21.53	19.83	12.50
	0.3	1.67	5.36	15.19	17.32	20.11	19.02	20.77	20.71	19.50	21.37	19.19	10.52
	0.1	0.69	2.02	3.24	4.46	12.75	15.22	16.14	18.97	19.12	18.25	15.87	6.79
	0	0.37	0.90	2.54	4.21	8.74	12.55	13.06	13.54	14.55	15.73	13.08	6.47
		0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)												

図 3-6. 各条件による溶出ウロン酸量

図 3-6 から、概ね塩酸濃度が高いほど溶出ウロン酸量が増加しており、塩酸 0.9 mol/L 以上では塩酸によるウロン酸量の差がほとんどなかった (炭酸ナトリウム 2.0 mol/L 時除く)。これは、塩酸処理済ホンダワラ粉末の処理時塩酸濃度が高いほど、粉末含有ウロン酸量が多いためであると考えられる。

また、塩酸濃度に関わらず、調製時の炭酸ナトリウム濃度 0~0.5 mol/L 間では炭酸ナトリウム濃度が高いほど溶出ウロン酸量が増加した。これは、炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれ、ホンダワラ中のアルギン酸のカルボキシ基のプロトンが電離し、溶解しやすくなったためであると考えられる。

しかし、0.5~2.0 mol/L 間では炭酸ナトリウム濃度が高いほど溶出ウロン酸量が低下した。これは、炭酸ナトリウム濃度が高すぎることによって高分子鎖が収縮し、溶解性が低下したためと考えられる。塩酸処理後のホンダワラ組織中では、アルギン酸は電離していないため、複数の分子が絡み合った状態で存在していると考えられる。そこに炭酸ナトリウムを添加することで、カルボキシ基のプロトンが電離し、分子全体が負に帯電した高分子電解質となる。これにより、負に

帯電したアルギン酸は、それぞれの分子が持つ電荷によって反発し合う。また、分子内でも負電荷による反発が起こるため、分子鎖が伸びた状態になり、組織中で起こっていた分子同士の絡まりが解け、分散・溶解する。一方で、アルギン酸の対イオンであるナトリウムイオンは、アルギン酸の持つ負電荷に引き付けられてアルギン酸の周囲に高い密度で存在し、イオン雰囲気を作成する[20][21]。この時、カルボキシ基とナトリウムイオンは、直接的な結合はしていないが間に水分子を挟み、かなり近い距離に存在していると考えられる[22]。このイオン雰囲気は、ナトリウムイオンの量が増えるほど層が厚くなり、高分子内・間の静電的相互作用を遮蔽する効果を持つ[20]。そのため、ナトリウムイオン濃度が高いほど、アルギン酸分子内及び分子間の静電的反発力が低下し、分子鎖が収縮する(図 3-7)。分子鎖が収縮したアルギン酸は、ホンダワラ組織中の分子同士の絡まりから解けることが出来ず、水に溶解しにくい。したがって、ホンダワラ組織中から溶解できるアルギン酸の量が減少し、反対に不溶部に残存するアルギン酸量が増加する。これにより、調製時の炭酸ナトリウム濃度が高すぎると、対イオンの電荷中和のためにアルギン酸の水溶性が低下し、溶出ウロン酸量が減少したと推測した。

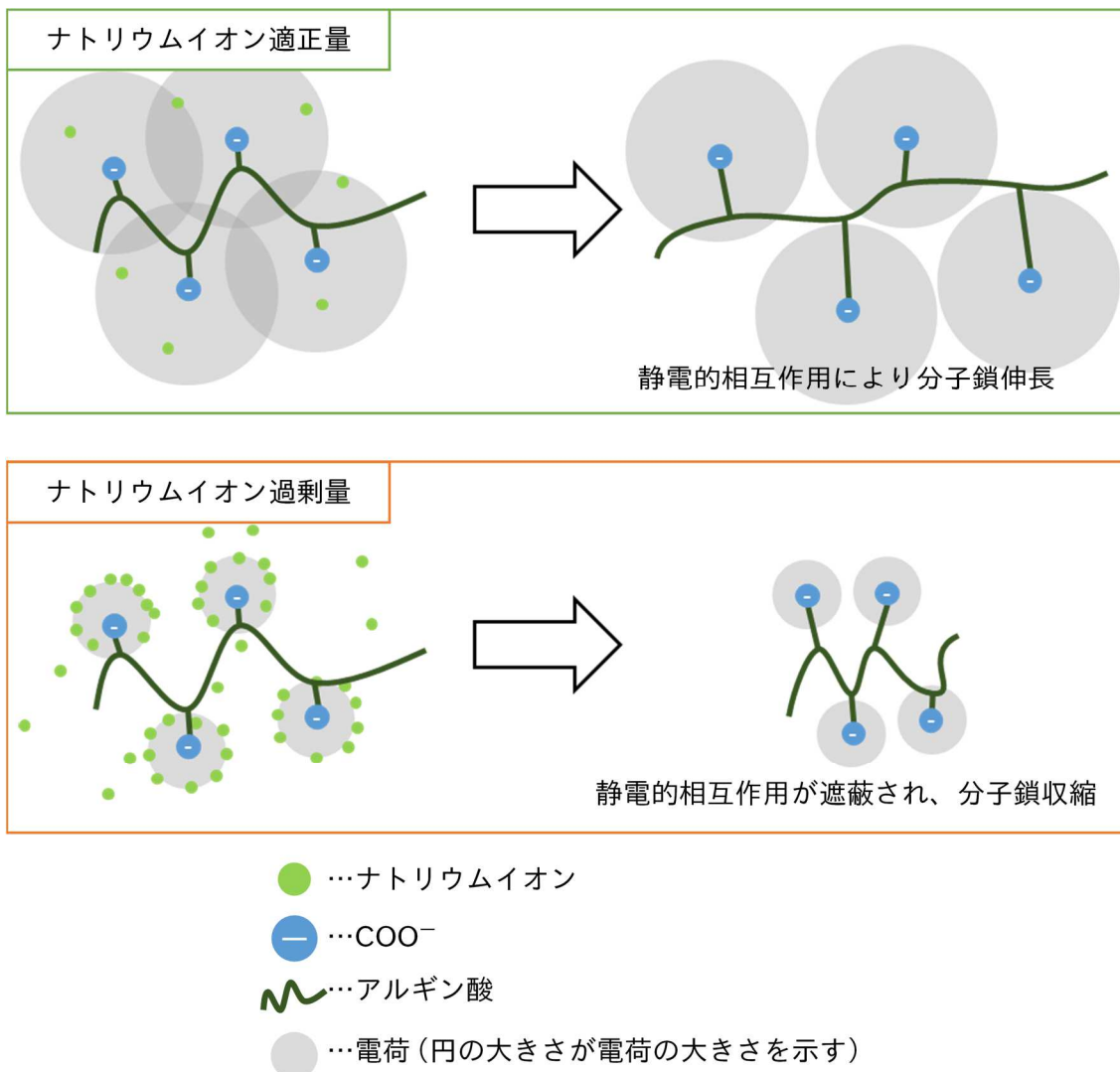


図 3-7. ナトリウムイオン濃度変化によるアルギン酸分子鎖推定構造

3.3.3. 溶出ウロン酸量と凝集性能試験結果の関係

3.2.1, 3.2.2 では、凝集試験結果を横軸ホンダワラ濃度で示した。そのグラフを 3.3.2 にて測定した溶出ウロン酸量の値を用いて、ホンダワラ→溶出ウロン酸濃度に変換し、グラフを作成した。その結果をもとに、凝集性能によって、A~C の 3 つのグループに分類した (図 3-8, 3-9)。横軸を溶出ウロン酸最終濃度 (ppm)、縦軸に SS を示し、どちらの数値も対数で表示した。また、図表 (表 23, 図 37~38) (表 24, 図 41~42) に 3.2.1, 3.2.2 での凝集試験によって得られた SS 値とその時の溶出ウロン酸濃度をそれぞれ助剤濃度ごとに記載した。さらに、塩酸濃度ごとによる比較を図表 (図 39, 43) にて、炭酸ナトリウム濃度ごとによる比較を図表 (図 40, 44) にて行った。

図 3-8, 3-9 から、各調製条件で調製した凝集剤による性能は、溶出ウロン酸最終濃度が高くても効果の低いグループ (A)、溶出ウロン酸が少なくても効果を示すグループ (B)、一定以上の良好な性能を示すグループ (C) に分類することが出来た (表 3-3)。それぞれのグループに含まれる調製条件を確認し、結果が異なる要因について考察する。

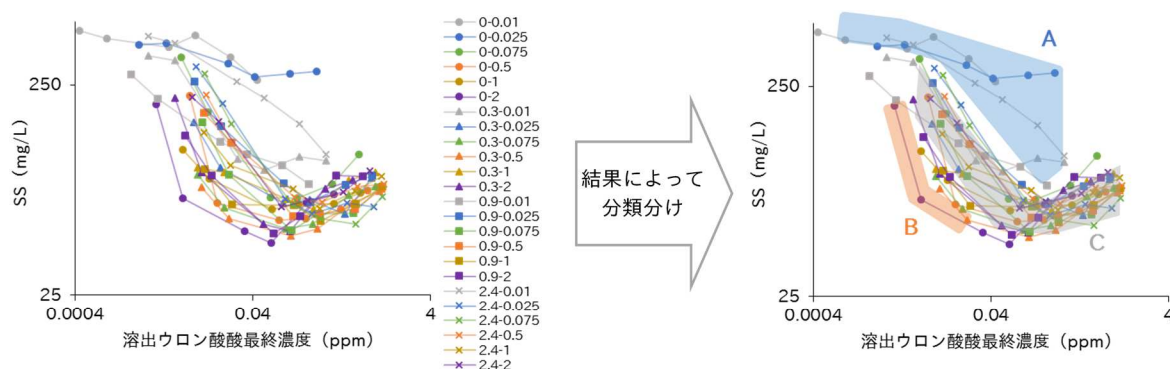


図 3-8. 不分離凝集剤の性能評価試験結果, CaCl₂ 200 ppm

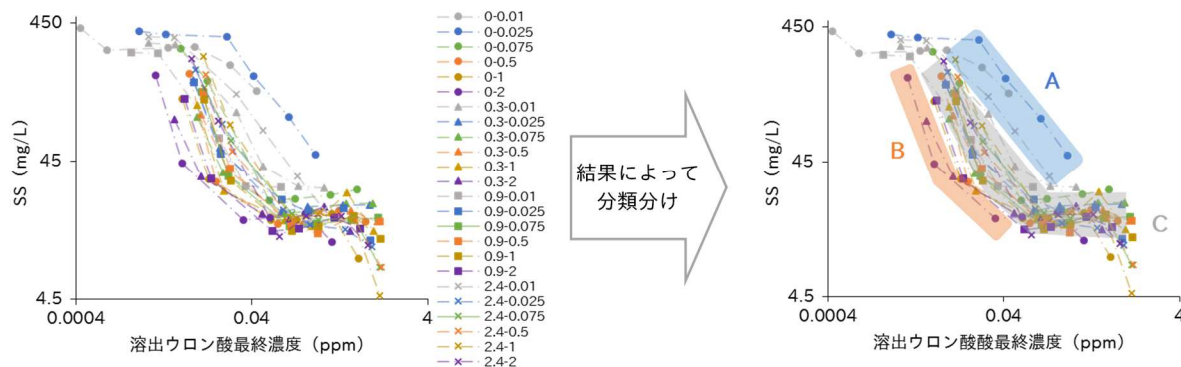


図 3-9. 不分離凝集剤の性能評価試験結果, CaCl₂ 300 ppm

		Na ₂ CO ₃ 濃度 (mol/L)					
		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
HCl濃度 (mol/L)	0	A	A	C	C	C	B
	0.3	C	C	C	C	C	B
	0.9	C	C	C	C	C	C
	2.4	A	C	C	C	C	C

表 3-3. 試験結果の分類分け詳細

まず、Cに含まれる凝集剤の条件は、調製時塩酸濃度 0, 0.3 mol/L で炭酸ナトリウム 0.075~1.0 mol/L、塩酸濃度 0.9, 2.4 mol/L で炭酸ナトリウム濃度 0.025~2.0 mol/L の条件で調製したものであった。これらの条件は、A グループと B グループの間に位置しており、この C グループを基準として、他の凝集剤の性能について考察した。

次に、Aに含まれる凝集剤の条件は、0-0.01, 0-0.025, 2.4-0.01 であり、凝集性能が全体的に C よりも低いグループである。ホンダワラ最終濃度を横軸に取った際は、性能の低い凝集剤 (b グループ) として、これらに加えて 0.3-0.01, 0.9-0.01 が含まれていた。0.9-0.01 は、横軸を溶出ウロン酸最終濃度に換算すると C に近い挙動を示している。したがって、溶出ウロン酸量が十分量あれば効果を発揮する凝集剤であり、横軸ホンダワラ最終濃度時で性能が低かった原因は、溶出ウロン酸が少なかったためであると考えられる。また、0.3-0.01 は CaCl₂ 300 ppm 時では C と同じ挙動を示しており、CaCl₂ 200 ppm 時でも溶出ウロン酸 0.4 ppm 以下では C と同じ挙動を示している。そのため、0.9-0.01 と同じく、溶出ウロン酸量によって凝集効果が決定されると考え、A から除外した。しかし、0-0.01, 0-0.025, 2.4-0.01 に関しては、溶出ウロン酸の量が多くても、性能が低いままであった。これらの凝集剤は、溶出ウロン酸の量以外の性能を決定する要因が不足している、または凝集を阻害する要因が存在していることを示唆している。溶出ウロン酸量以外に性能を決定する要因として、水可溶部中の分子量が挙げられる。そのため、後述の 3.5 にて、水可溶部の分子量と凝集性能の相関を調べた。

Bに含まれる凝集剤の条件は、0-2.0, 0.3-2.0 (CaCl₂ 300 ppm の時のみ) であった。これらは、調製時の塩酸濃度が低く、炭酸ナトリウム濃度が高い条件であり、溶出ウロン酸量が比較的少ないため、水不溶部に多量のアルギン酸が残存している。したがって、水可溶部中のアルギン酸だけでなく、水不溶部に含まれているアルギン酸が凝集に関与しているために、溶出ウロン酸が少ないにも関わらず高い性能を発揮している可能性が考えられる。

そこで、凝集剤中の不溶部が凝集効果に関与しているのかを調べるため、凝集剤を水可溶部と水不溶部に分離し、それぞれに凝集性能評価試験を行った。また、それぞれの凝集機構に関する考察は、後述の 3.6.2 に記述した。

3.4. ホンダワラ水可溶部と水不溶部の凝集性能評価試験結果

不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能が、凝集剤中の水可溶部または不溶部、どちらによるものかを調べるために、不分離型ホンダワラ凝集剤の水可溶部と水不溶部を遠心分離によって分け、それぞれに凝集性能評価試験を行った。また、分離によって得られた不溶部の収率を [図表 \(表 25, 図 45~46\)](#) に示した。試験結果を [図表 \(表 26, 図 47~48\)](#) にまとめ、凝集剤および試験後の対象液の pH を [図表 \(表 27~28\)](#) に記載した。また、[図表 \(図 49, 50\)](#) に水可溶部と水不溶部による塩酸濃度ごとの結果を比較したグラフを掲載し、[図表 \(図 51~52\)](#) に炭酸ナトリウム濃度ごとの結果比較を記載した。さらに、各調製条件における不分離・水可溶部・水不溶部の結果比較を [図表 \(図 53~55\)](#) にて行った。

3.4.1. ホンダワラ水可溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果

不分離型ホンダワラ凝集剤と、その水可溶部を用いた凝集試験結果を下記の図 3-10, 3-11 に示した。なお、凝集試験時の水可溶部の濃度は、全て分離前のホンダワラに含まれている水可溶部の濃度に換算し、グラフの横軸をホンダワラ最終濃度、縦軸を SS とし、横軸のみを対数表示とした。試験時の助剤は、塩化カルシウム最終濃度が 200 ppm の条件にて試験し、不分離型ホンダワラ凝集剤の調製条件は、塩酸 0, 0.3, 2.4 mol/L、炭酸ナトリウム濃度 0.075, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L で、不分離時に比較的凝集性能が高かった条件に絞って検討を行った。

図 3-10, 3-11 から、水可溶部のみの試験結果と不分離凝集剤の試験結果を比較すると、不分離型凝集剤の結果はどの条件でもほとんど同じ挙動を示しているのに対し、水可溶部による結果は各調製条件によって顕著な差が観察された。水可溶部による結果を、それぞれの凝集剤における調製時炭酸ナトリウム濃度ごとに考察する。

調製時の炭酸ナトリウム濃度が 0.075 mol/L の水可溶部による凝集性能は、不分離型による凝集性能とほとんど同じであった。したがって、この条件では、水可溶部に含まれている成分によってのみ、凝集効果が発揮されていると考えられる。

炭酸ナトリウム濃度 0.5 mol/L 時では、不分離型と比べて、やや低い性能を示した。また、調製時の炭酸ナトリウム濃度 1.0, 2.0 mol/L の凝集剤は、不分離凝集剤の凝集性能よりも水可溶部の凝集性能が著しく低かった。この条件での不分離凝集剤では、一定以上の良好な性能を保持していることから、調製時の炭酸ナトリウム濃度 1.0, 2.0 mol/L の不分離型凝集剤では、水可溶部以外、すなわち水不溶部に残存したアルギン酸によって凝集効果を発揮していると推測される。この理由の考察は、後述の 3.6.1 に示した。

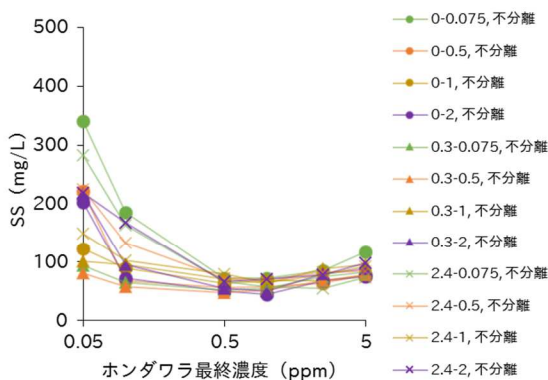


図 3-10. 不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果

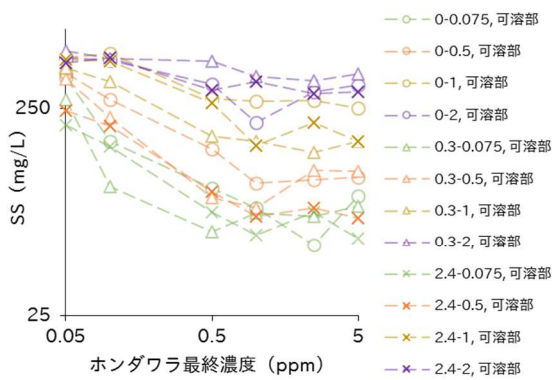


図 3-11. ホンダワラ凝集剤水可溶部による試験結果

3.4.2. ホンダワラ水不溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果

不分離型ホンダワラ凝集剤と、水不溶部による凝集試験結果を下記の図 3-12, 3-13 に示した。なお、凝集試験時の水不溶部の濃度は、全て分離前のホンダワラに含まれる水不溶部濃度に換算し、グラフの横軸をホンダワラ最終濃度、縦軸を SS とし、横軸のみを対数表示とした。試験時は、助剤塩化カルシウム最終濃度が 200 ppm の条件で実施し、試験するホンダワラ凝集剤の調製条件は、塩酸 0, 0.3, 2.4 mol/L、炭酸ナトリウム濃度 0.075, 0.5, 1.0, 2.0 mol/L の不分離型時に比較的凝集性能が高かった条件に絞って検討を行った。

図 3-12, 3-13 から、水不溶部のみによる結果は、全ての条件において不分離凝集剤よりも全体的に SS が高く、不分離凝集剤よりも性能が低いことが示された。また、水不溶部のみの凝集性能は、調製時の炭酸ナトリウム濃度にはほとんど影響されなかった。一方で、調製時の塩酸濃度が高いほど上清 SS が減少しており、塩酸濃度によって凝集性能が変化していることが示唆された。これは、塩酸濃度が高いほどホンダワラ中の多価カチオンが除去されていることによって不溶部中のアルギン酸が溶出しやすくなっており、凝集試験時の凝集対象液が弱アルカリ性であったために、対象液中でアルギン酸が溶出、もしくは不溶部表面に存在し、これらが凝集効果を発揮したためであると推測した。

しかし、この結果からは水不溶部が凝集に寄与することを示す証拠が得られておらず、水可溶部のみで試験した時に予想した、「水不溶部による凝集」は確認することが出来なかった。本研究で調製した水不溶部凝集剤は、可溶部を取り除くために、水不溶部を脱イオン水で何度も洗浄を繰り返しているサンプルである。この洗浄によって、水不溶部表面に存在していたアルギン酸が物理的に除去された可能性やナトリウムイオンの除去によって水不溶部表面が電荷を失い、凝集効果を持たない状態に変化していたことも考えられる。つまり、本研究で調製した水不溶部凝集剤は、不分離凝集剤中に存在していた水不溶部とは異なった性質・性状を持っている可能性が高く、水不溶部の凝集作用について正確に調べることが出来たとは言い難い。また、水可溶部を取り除く工程を経なければ、水可溶部の影響を排除できないため、水不溶部のみの凝集作用について説明することも難しいと考えられる。したがって、水不溶部のみによる凝集性能については、凝集性能評価試験だけでは判断できず、フロックの観察や不溶部表面の構造決定などのその他の方法と併用する必要があると考えられ、今後、更なる調査が必要である。

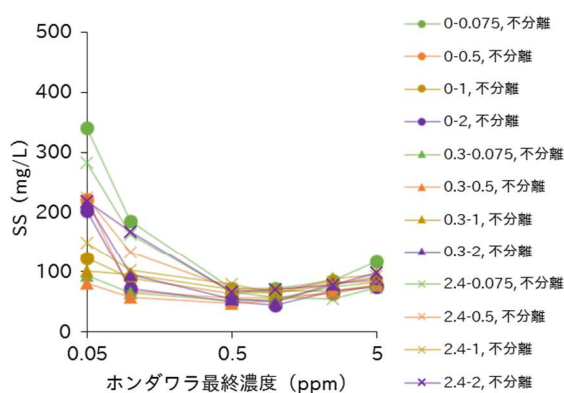


図 3-12.

不分離型ホンダワラ凝集剤による試験結果

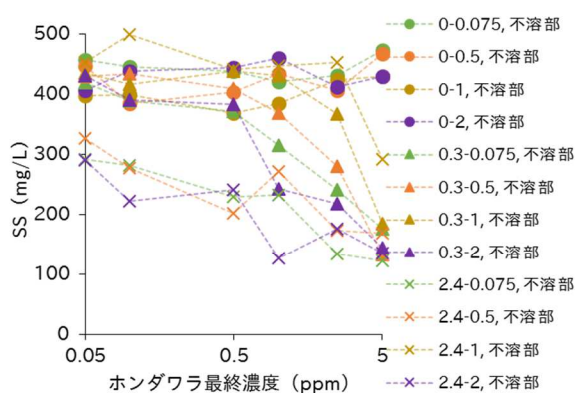


図 3-13.

ホンダワラ凝集剤水不溶部による試験結果

3.4.3. ホンダワラ水可溶部と水不溶部による凝集性能評価試験結果まとめ

3.4.1 から、調製時の炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれ、水可溶部による凝集性能は低下し、不分離型と比べて低い性能を示した。このことから、水不溶部だけでなく、水不溶部も凝集に参与することにより、不分離型として一定以上の凝集性能を示すことが示唆された。しかし、水不溶部による凝集性能評価試験の結果からは、水不溶部が凝集に参与している直接的な証拠を得ることは出来なかった。これは、本研究で調製した水不溶部は、不分離凝集剤中に含まれている水不溶部とは違う性状をしているためであると推測される。また、水不溶部のみの凝集性能を調べることは、3.4.2 から不可能であると考えられるため、フロックの観察や水不溶部の分析を行い、間接的に凝集性能を調べる必要がある。

また、水可溶部・水不溶部の凝集性能を決定する要因や、それぞれの凝集機構に関する考察は、後述の 3.6.2 に記載した。

3.5. ホンダワラ水可溶部中の分子量測定

ホンダワラ凝集剤水可溶部中の分子量が、凝集性能に与える影響を調べるために、水可溶部中の高分子を SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) によって測定した。

3.5.1. 調製条件とホンダワラ水可溶部中のクロマトグラム

ホンダワラ凝集剤水可溶部中の高分子分子量を SEC によって測定した。その時の示差屈折計検出器から得たクロマトグラム (溶出時間 23~43 min) を図 3-14 に示す。なお、図中の点線は、プルラン標準試料のピークトップの溶出時間を示しており、数字はその時のプルラン標準試料の分子量である。また、各塩酸・炭酸ナトリウム条件におけるクロマトグラムの比較を図表 (図 56~65) にて行い、それぞれのクロマトグラムを図表 (図 66~89) に記載した。

図 3-14 から、ホンダワラ水可溶部は、溶出時間 30~32 min にピークトップを持つピークが検出されることが分かった。このピークは、分子量の大きさから考え、ホンダワラ中に含まれるアルギン酸やその他高分子が含まれていると推測した。

また、0-0.01, 0-0.025 は、上記ピークの他に、ピークトップ溶出時間が約 40 min にもピークが検出された。本実験では、測定時のウロン酸濃度を揃えるために、0-0.01, 0-0.025 で

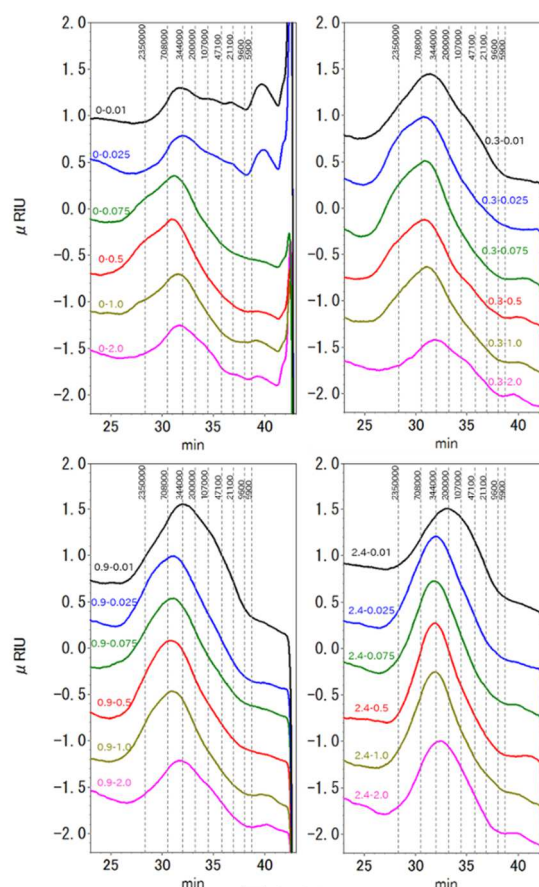


図 3-14. 各調製条件における水可溶部中分子量測定結果 (検出器：示差屈折計検出器)

はホンダワラ濃度が比較的高い条件で測定を行っている。そのため、0-0.01, 0-0.025 は他の条件よりも、ウロン酸以外の成分濃度が高まっていると考えられる。また、分子量が 5900 以下と小さいことから、ホンダワラ中のアルギン酸以外の物質が検出されていると推測した。

溶出時間 43 min 以降もピークがいくつか検出されたが溶出時間が遅いことから、ナトリウムイオンや水、塩化物イオン、炭酸塩など、低分子のピークであると推測される。

以下に示す平均分子量やピークトップ分子量は、ピークトップが 30~32 min に存在しているものを対象として算出した。

また、各凝集剤にどの程度の分子量がどのような比率で含まれているのかを調べるために調製条件と分子量分布の関係を下記 3.5.3 に示し、凝集性能との相関を調べた。

3.5.2. 調製条件とホンダワラ水可溶部の重量平均分子量

クロマトグラムによって得られたピーク情報を、[図表 \(表 30\)](#) に記載した。また、ピーク情報から得られた数平均分子量・重量平均分子量・ピークトップ分子量・Mw/Mn と調製条件および溶出ウロン酸量の関係を[図表 \(表 31~34, 図 90~101\)](#) に示した。

水可溶部中のアルギン酸は、酸・アルカリ濃度が高いほど、分子量が低下しやすい[17]。これは、酸やアルカリによって、アルギン酸の分子鎖が切断されて加水分解反応が起きるためである。したがって、酸・アルカリ処理によって調製されるホンダワラ凝集剤の水可溶部に含まれるアルギン酸も、この影響により低分子化されていると推測できる。また、低分子量のアルギン酸の方が高分子量の分子よりも水に溶けやすく溶出しやすいと考えられるため、ホンダワラ粉末からアルギン酸が溶解する際は、低分子のものから溶出すると考えられる。したがって、ウロン酸溶出量が少ないときは低分子量アルギン酸が多く、多い条件の時は高分子量アルギン酸も多く溶出すると推測する。以上から、水可溶部の分子量は、1) 調製時の酸・アルカリによる加水分解、2) アルギン酸の溶出しやすさ、によって決定されると推測される。実際の調製条件が与える分子量への影響を、以下の重量平均分子量から考察した。

[図 3-17](#) に各ホンダワラ凝集剤の調製条件と重量平均分子量の関係を示した。[図 3-17](#) から、塩酸濃度によってやや挙動が異なるが、調製時の炭酸ナトリウム 0.01~0.5 mol/L では炭酸ナトリウム濃度の上昇に伴い、重量平均分子量の増加が観察された。これは、この範囲では、炭酸ナトリウム濃度が上昇するに伴い、アルギン酸が溶出しやすくなるためであると考えられる。一方で、炭酸ナトリウム 0.5 mol/L 以上では、炭酸ナトリウム濃度上昇によって重量平均分子量が低下した。数平均分子量は、1.0 mol/L 以上にて分子量の低下が観察された点から比べると、重量平均分子量は低い炭酸ナトリウム濃度でも平均分子量が低下していることが分かる。また、[図 3-18](#) に、各調製条件における溶出ウロン酸量と重量平均分子量の関係を示した。[図 3-16](#) と同じように、それぞれの塩酸濃度によって近似曲線を作成し、その式と R^2 値を記載した。それぞれの R^2 値を見ると、0.3854~0.8866 と、幅広い値で推移しており、どの近似曲線も 0.9 未満で相関が低かった。これは、ウロン酸の溶出量の他に、重量平均分子量を決定している要素が存在していることを示唆している。その要素は、アルカリによる加水分解であると推測した。[図 3-17](#) から、どの塩酸濃度でも、炭酸ナトリウム濃度が 0.5 mol/L より高くなると、重量平均分子量の低下が観察されてい

る。アルギン酸などの高分子は、アルカリ条件にて、分子鎖が加水分解され、低分子化し、その反応速度はアルカリ濃度が高いほど速くなると考えられる。以上から、ホンダワラ中の高分子の溶出しやすさ、酸濃度に加え、アルカリの濃度も重量平均分子量を決定する要素であり、これらの相関によって、重量平均分子量は決定されることが考えられる。

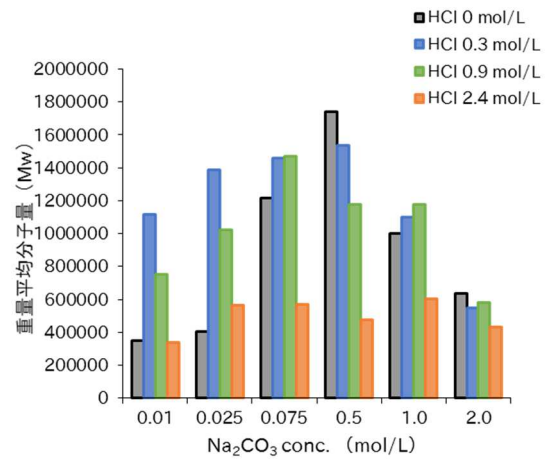


図 3-17.

調製条件と水可溶部中重量平均分子量の関係

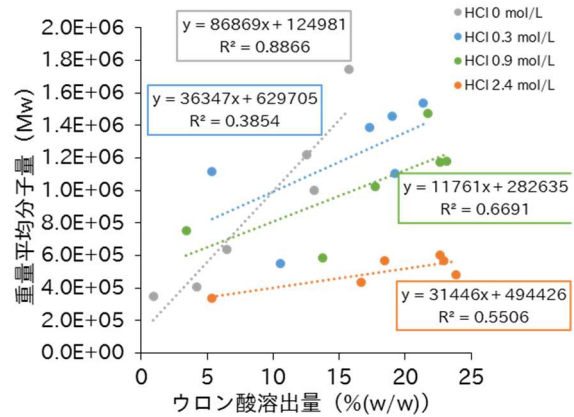


図 3-18. ウロン酸溶出量と重量平均分子量の関係

3.5.3. 分子量分布の考察

平均分子量から得られる値は、そこに含まれる一つの指標として活用できるが、実際にどの程度の分子量の分子が含まれているか、またどのくらいの範囲に分布しているのかを知ることが出来ない。そこで、分子量を任意の区間で区切り、それぞれのピーク面積比を算出することで、各分子量区間における含有比率を算出した。結果を下記の図 3-19 に示す。また、各分子量における含有比率の詳細なデータを図表 (表 35, 図 102) に示した。さらに、このピーク面積比から、積分分子量曲線を作成し、図表 (図 103~106) に記載した。

図 3-19 から、各調製条件によって、水可溶部中の分子量の分布が大きく違うことが示された。特に、0-0.01, 0-0.025 は、分子量 76000 以下の比率が高く、低分子の割合が非常に高いことが示された。また、全体的に炭酸ナトリウム濃度 0.01, 2.0 mol/L の凝集剤は、低分子量の比率が高い結果であった。

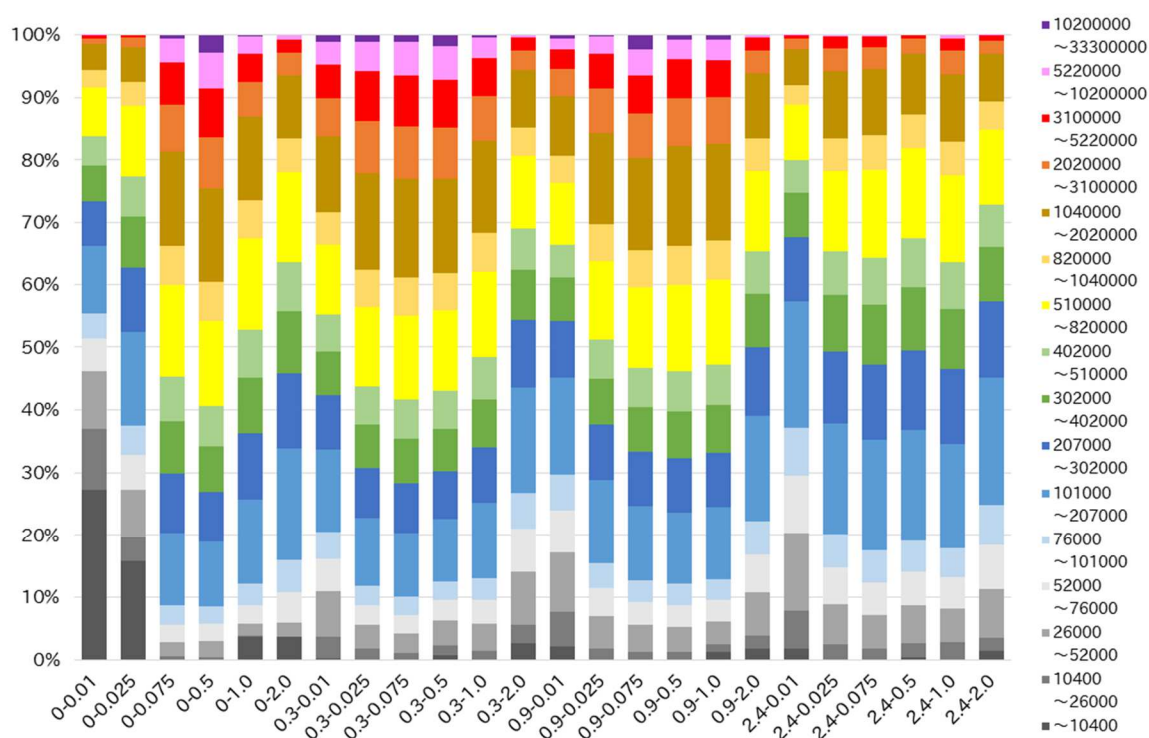


図 3-19. 調製条件と水可溶部中の分子量分布

3.5.4. 分子量測定結果まとめ

3.4.1, 3.4.2 から、凝集剤水可溶部中の分子量は、条件によって変化する 1) 酸・アルカリ濃度による加水分解の影響、2) アルギン酸の溶出のしやすさ、の影響を受けて変化することが分かった。

また、3.4.3 から、低分子量化合物の比率が高い凝集剤は、他の条件よりも性能が劣り、十分量のアルギン酸が懸濁液中に存在しても効果を発揮することができないことが示された。これは、低分子量化合物が凝集の障害をする働きをしているためであると推測される。今後、低分子量化合物の定性や、凝集障害の働きがどの程度あるのかなどを調べる必要がある。

凝集性能との関係性についての考察は、後述の 3.6.1 にて行った。

3.6. 総合考察

3.6.1. 不分離型凝集剤の凝集機構の考察

3.4.3 から、不分離型凝集剤は、調製条件によって、その水可溶部と水不溶部が持つ凝集性能が変化することが示唆された。また、調製時の炭酸ナトリウム濃度が高いほど、水可溶部の凝集性能が低下し、反対に水不溶部による凝集が優位性を持つことが示された。以上から、ホンダワラ凝集剤は、水可溶部と水不溶部を分離して使用するよりも、不分離状態で使用する方が高い性能を示し、一定以上の良好な性能を示すことが明らかになった。これを踏まえ、3.3.3 にて、横軸を溶出ウロン酸量で取ったグラフから分けられた A~C のグループについて、それぞれの凝集機構を考察し、まとめる。

3.6.1.1. A グループの凝集機構

3.3.3 にて、不分離型凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸濃度の関係性を示し、三つのグループに分類出来たことを説明した。そのグループごとに、凝集剤水可溶部中の分子量を観察することで、水可溶部中の分子量と凝集性能についての関係性を考察した。表 3-4 に、各グループの調製条件と水可溶部中の平均分子量 (Mn, Mw) を示した。表 3-4 から、A グループに入る凝集剤群は、重量平均分子量が約 40 万以下と比較的小さいことが分かる。したがって、A グループの凝集剤の性能が低い要因として、凝集剤の水可溶部中分子量が低いことが挙げられる。

グループ	記号	No.	溶出ウロン酸	top(m.w.)	Mn	Mw	Mw/Mn
A	●	0-0.01	0.90	336521	62022	349218	5.63
	●	0-0.025	4.21	340831	105846	403226	3.81
	×	2.4-0.01	5.32	173930	63003	338626	5.37
B	●	0-2.0	6.47	408459	206815	636782	3.08
	▲	0.3-2.0	10.52	370327	118423	548169	4.63
C	●	0-0.075	12.55	521762	259005	1218160	4.70
	●	0-0.5	15.73	612362	275707	1742840	6.32
	●	0-1.0	13.08	495962	254510	998551	3.92
	▲	0.3-0.01	5.36	483866	128094	1116870	8.72
	▲	0.3-0.025	17.32	683805	202249	1387200	6.86
	▲	0.3-0.075	19.02	626836	238265	1457200	6.12
	▲	0.3-0.5	21.37	643483	208835	1538150	7.37
	▲	0.3-1.0	19.19	563588	195870	1102800	5.63
	■	0.9-0.01	3.41	336202	68006	752468	11.06
	■	0.9-0.025	17.71	552040	172940	1023440	5.92
	■	0.9-0.075	21.70	554036	200581	1472640	7.34
	■	0.9-0.5	22.65	677728	205542	1175480	5.72
	■	0.9-1.0	23.11	614576	212987	1177200	5.53
	■	0.9-2.0	13.73	413062	136495	582716	4.27
	×	2.4-0.025	18.46	322504	133418	565777	4.24
×	2.4-0.075	22.95	362532	150585	569278	3.78	
×	2.4-0.5	23.87	357337	138605	478563	3.45	
×	2.4-1.0	22.61	368363	139778	601107	4.30	
×	2.4-2.0	16.66	260508	123223	434713	3.53	

表 3-4. 不分離型凝集剤の凝集性能と平均分子量の関係

一方で、Aグループと同じような重量平均分子量でありながら、B、Cグループに分類されている凝集剤群も観察された(2.4-0.5, 2.4-2.0など)。重量平均分子量のみによってAグループの低い凝集性能が説明されるなら、これらの凝集剤もAと同じ、もしくは近い性能を示すはずである。ここで、Cグループに分類されながら、重量平均分子量の低いグループをDグループ(0.9-2.0, 2.4-0.025, 2.4-0.5, 2.4-1.0, 2.4-2.0)とする。また、重量平均分子量は、数ある分子の平均値を取った値であるため、その中の分子量分布(比率)は異なっているはずである。そこで、AとB、Dで、それぞれに含まれる分子量の比率に違いがないかを調べるため、分子量を任意の区画で分けてそれぞれの含有割合をピーク面積から計算し、AとB、Dに含まれる分子量分布を算出した。なお、分子量分布を算出する際は、分子量を有効数字3桁(4桁目を四捨五入)として表記した。その結果を図3-20に示す。

図3-20から、Aグループの凝集剤は、分子量76000以下の分子割合が30~50%であり、低分子の比率が高い。それに対し、Dグループは分子量76000以下の割合が低く、10~20%ほどであった。また、Bも重量平均分子量が60万前後と、比較的小さめであったが、Cと同じように低分子の割合は、10~20%ほどであった。したがって、水可溶部中の低分子量の割合が高いと、凝集性能が低下することが示唆された。

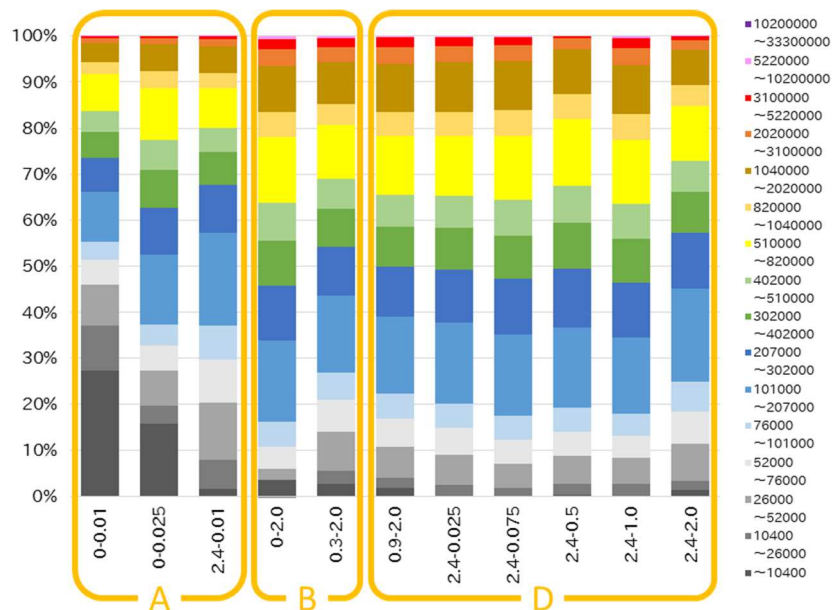


図3-20. 凝集剤調製条件ごとの分子量分布

これは、凝集剤中の低分子によって、アルギン酸と懸濁粒子の吸着やフロックの拡大を阻害している可能性が考えられる。したがって、これら低分子の定性やその化合物がどのくらい凝集を阻害するのかを調べることにより、凝集機構の更なる解明が可能であると考えられる。

3.6.1.2. B, C グループの凝集機構

A グループは、低分子化合物による凝集阻害によって、性能が低いことが示唆された。次に、B, C グループの凝集機構について考察する。

B, C グループの凝集剤は、3.4.3 から、水可溶部と水不溶部がそれぞれ凝集に寄与することで、一定以上の良好な性能を発揮していると考えられる。つまり、調製時の炭酸ナトリウム濃度が高いほど、水不溶部の凝集作用が大きくなり、反対に水可溶部の凝集作用は小さくなる。ここでは、B と C の違いについて考察する。

B の凝集剤は、C よりも試験時の溶出ウロン酸が低濃度で高い凝集性能を示した。また、B の条件では、3.4.1 から、水可溶部の凝集性能がかなり低いことが分かっている。以上から、B の凝集剤中の水不溶部は、C 中の水不溶部よりも凝集性能が高いことが示唆される。そこで、B の水不溶部の凝集性能が高い理由について考察する。B は、調製時の塩酸濃度が低く、炭酸ナトリウム濃度が 2.0 mol/L と非常に高い条件で調製した凝集剤である。3.3.2 から、この条件で調製した凝集剤の溶出ウロン酸量は、6~10%(w/w)であり、比較的少ない。したがって、B の凝集剤には、不溶部に残存したアルギン酸分子が大量に含まれていると考えられる。また、B の凝集剤は、塩酸濃度が低いため、多価カチオンが多く残存しており、アルギン酸と強固に結合した状態で水不溶部に存在していると考えられる。以上の条件から、B の水不溶部の構造を推定する。まず、炭酸ナトリウム濃度が高いため、アルギン酸のカルボキシ基は電離し、分子全体がマイナスに帯電していると考えられる。したがって、水不溶部中のアルギン酸は、自身の電荷によって反発し、直線的に「伸びた」状態で存在していると推定されるが、3.3.2 に記述した通り、ナトリウムイオンによってアルギン酸の静電的相互作用が遮蔽されるため、やや電荷が弱いためにアルギン酸の溶出量が少ない。また、多価カチオンとも強固に結合されている状態であるため、水不溶部表面にマイナス電荷を持ったアルギン酸が吸着されており、自身の弱い電荷によって「やや伸びた」状態で存在した構造を取っていると推測する。この構造の水不溶部は、水不溶部の存在によって自身の体積が大きいため、懸濁粒子と吸着できれば容易にフロック化し、沈澱する。また、アルギン酸が水不溶部表面から「やや伸びた」状態で存在するため、懸濁粒子と吸着できる面積が大きく、多くの懸濁粒子をフロック化することが可能である。C は、B よりも炭酸ナトリウム濃度が低い、または塩酸濃度が高い条件である。炭酸ナトリウム濃度が低い場合、静電的相互作用の遮蔽効果は小さいため、一定量のナトリウムイオンが存在すれば、アルギン酸は自身の電荷のために、水不溶部から溶出する。また、塩酸濃度が高い条件では、多価カチオンが除去されているため、水不溶部とアルギン酸の結合力が弱い。そのため、C の水不溶部中のアルギン酸含有率は低く、B よりも凝集性能が劣ると推測される。以上から、B は低濃度溶出ウロン酸でも、高い凝集性能を発揮したと推測した。

一方で、C の凝集剤も、3.4.1 から、水可溶部の凝集性能が低い条件があることから、調製条件によって水可溶部と水不溶部がそれぞれ持つ凝集性能に変化が生じていると考えられる。したがって、C の凝集剤は、不分離型として同じような凝集性能を示すが、それぞれ水可溶部と水不溶部による凝集への寄与率が異なり、それぞれが違った凝集機構を持っていることが示唆された。

3.6.1.3. 不分離型凝集剤の凝集機構まとめ

以上から、A～Cは以下のような凝集機構で凝集性能が決定されていると考えられる。

A：低分子化合物が多く含まれるため、凝集が阻害されて性能が著しく低い

B：水不溶部による凝集効果が高く、溶出ウロン酸低濃度でも効果が高い。

その反面、水可溶部による凝集性能は低い。これは、調製条件によって水不溶部が特殊な構造を取ったためと考えられる。

C：Bよりもアルギン酸が溶出しやすい条件であるため、水不溶部の凝集性能はBよりも低い。また、水可溶部と水不溶部の凝集への寄与率が調製条件によって異なり、そのバランスによって、一定以上の性能を発揮している。

図3-21に、推定される、炭酸ナトリウム濃度の違いによる可溶部と不溶部の構造の変化を示した。炭酸ナトリウム濃度 0.01, 0.025 mol/L に関しては、水可溶部による凝集試験を行っていないため、水可溶部と水不溶部の凝集に対する寄与率が不明であったため、図3-21には掲載していない。

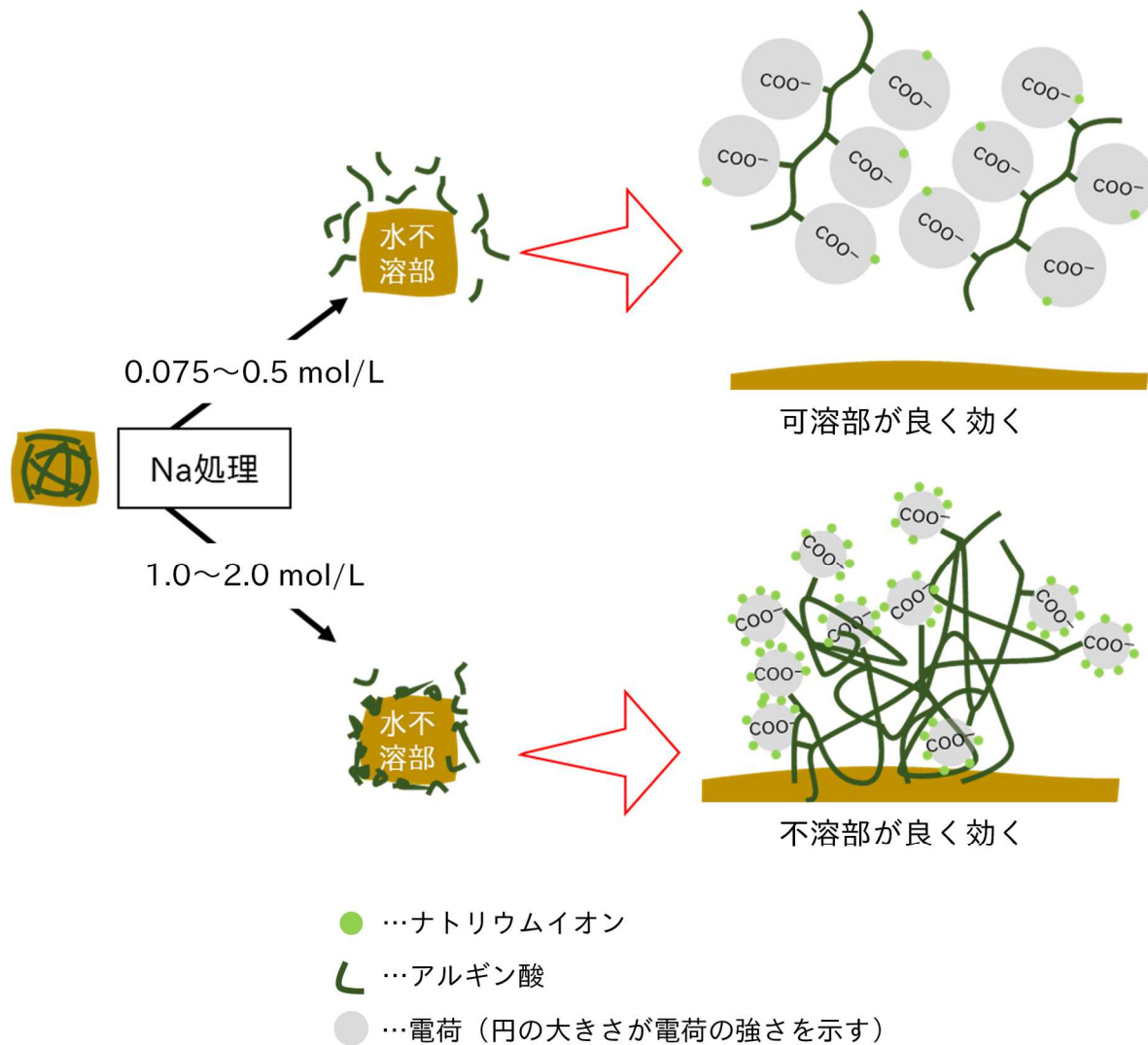


図3-21. 水可溶部と水不溶部、それぞれ凝集性能が高いときの推定構造

3.6.2. 水可溶部と水不溶部による凝集機構の考察

3.4.1 から、水可溶部のみでの凝集性能は、調製時の炭酸ナトリウム濃度が高くなるほど低下することが示された。筆者は、この原因として、以下の2つの可能性を考えた。

- 1) ナトリウムイオンによって遮蔽され、カルシウムイオンとの吸着性が低下している
- 2) 水可溶部中のアルギン酸分子量が低い

以上について、それぞれに考察を行った。

3.6.2.1. 水可溶部による凝集性能とナトリウムイオンによる遮蔽効果の関係

炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれ、水可溶部の凝集性能が低下する要因として、ナトリウムイオンによるアルギン酸の遮蔽効果が考えられる。

調製時の炭酸ナトリウム濃度が 1.0, 2.0 mol/L と高い条件では、ウロン酸の溶出が抑制されている。これは、凝集剤中のナトリウムイオン濃度が高いため、アルギン酸の分子全体の静電気相互作用が低く、分散しにくいことが原因であると推測した (3.2.2 参照)。この静電的相互作用の低下が、凝集性能にも影響を与えていると推測した。アルギン酸が凝集効果を発揮するためには、負に帯電した懸濁粒子にカルシウムイオンを介して吸着することが必要である。しかし、ナトリウムイオン濃度が高い凝集剤では、アルギン酸周囲に存在する厚いイオン雰囲気のために、カルシウムイオンとの吸着も遮蔽される。そのため、ナトリウムイオン濃度が低いときと比べて、アルギン酸と吸着できるカルシウムイオンの量は著しく減少すると考えられる。カルシウムイオンとの吸着量が減少することで、アルギン酸分子に吸着できる懸濁粒子の数も減少し、アルギン酸同士の間架による体積増加効果も得られずフロックが形成されない。したがって、水可溶部に分散しているアルギン酸は、凝集効果を発揮することが出来ないと推測される。

しかし、この理論が正しいとすると、不分離型として使用した時に一定以上の良好な凝集性能を発揮することと矛盾が生じる。3.4.1 で、不分離型として性能を発揮するためには、水不溶部による凝集作用が必要であることを示唆した。一方、上記のナトリウムイオンによる遮蔽によってアルギン酸が凝集効果を発揮できなくなるならば、水不溶部中に存在するアルギン酸も、同じように凝集できなくなるはずである。したがって、ナトリウムイオンによる遮蔽効果のみでは、水可溶部の凝集性能は決定されず、他にも要因があることが示唆された。

3.6.2.2. 水可溶部による凝集性能とその分子量との相関

調製時の炭酸ナトリウム濃度が 0.5 mol/L 以上の凝集剤は、炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれて水可溶部の凝集性能が低下した (3.4.1)。その要因として、分子量の低下が考えられる。分子量が低下すると、電気的反発により離れた懸濁粒子間を架橋する長さが足りなくなり、凝集効果を発揮することが出来ない。図 3-22 にそれぞれの凝集剤調製条件とその時の水可溶部中重量平均分子量を記載した。

図 3-22 から、炭酸ナトリウム濃度 0.5 mol/L 以上では、炭酸ナトリウム濃度が上がるにつれ重量平均分子量が低下しており、炭酸ナトリウム濃度が 2.0 mol/L 時の重量平均分子量は 60 万前後であった。しかし、水可溶部のみでも良好な性能を示した 2.4-0.075 や 2.4-0.5 も、同様に 60 万前後の平均分子量である。したがって、水可溶部の凝集性能が低い条件では、重量平均分子量が低い可能性が提示されたが、同じく低い分子量であっても性能が良好な凝集剤もあり、重量平均分子量のみでは、水可溶部の凝集性能を決定することはできず、他にも要因が存在することが示唆された。

また、図 3-23 にそれぞれの分子量分布を記載したが、炭酸ナトリウム濃度と分子量分布との相関は観察されず、凝集性能との相関も確認できなかった。

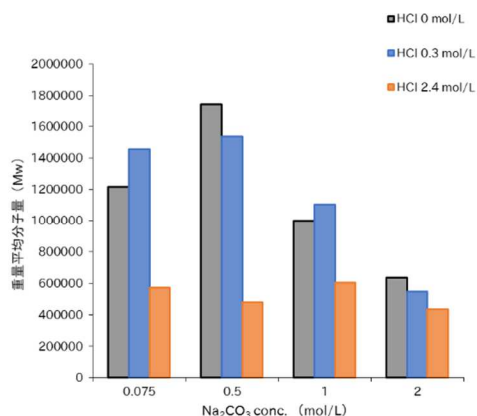


図 3-22. 調製条件と水可溶部中重量平均分子量の関係

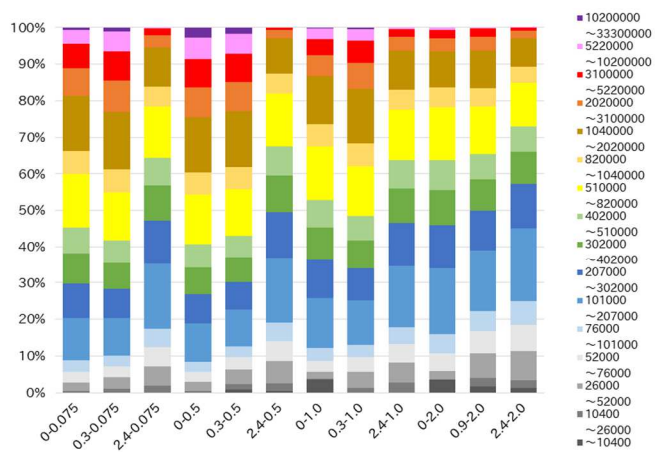


図 3-23. 調製条件と水可溶部中分子量分布の関係

3.6.2.3. 水可溶部による凝集機構考察まとめ

上記から、水可溶部の凝集機構は、分子量やナトリウムイオンの量によって決定されないことが分かった。また、分子量が低く、かつ、ナトリウムイオン濃度が高い場合に、水可溶部の凝集性能が低下する可能性もあるが、分子量が高いかつ、ナトリウムイオン濃度が高いサンプルが存在せず、根拠に乏しい。したがって、水可溶部による凝集機構を解明するためには、更なる検討が必要であることが示された。

炭酸ナトリウム濃度が高くなるにつれ、水可溶部の凝集性能が低下する原因として考えられることは、炭酸ナトリウム濃度によって、1) ホンダワラ凝集剤中のアルギン酸の構造が変化する、2) アルギン酸以外の他の成分が溶出して凝集を阻害している、である。

1) では、例えばアルギン酸の M/G 比が挙げられる。アルギン酸のグルロン酸から形成される画分を「G ブロック」、マンヌロン酸から形成される画分を「M ブロック」と呼ぶ (図 3-24)。アルギン酸のグルロン酸から構成された G ブロックは、カルシウムイオンと「egg box 構造」と呼ばれる強固な結合を形成することが知られている [5][7][8]。そのため、G ブロックが多いアルギン酸は、不溶部中でも強固に結合しているため、溶出しにくいと考えられる。つまり、ウロン酸溶出量が低い凝集剤の水可溶部には G ブロックで構成されたアルギン酸は溶出されにくく、G ブロックの割合が低いアルギン酸のみが溶出している可能性が考えられる。また、凝集作用を発揮する際、アルギン酸はカルシウムイオンと結合する必要があるため、強固な結合を形成できる G ブロックは他のユニットに比べて凝集力が強いと考えられる。したがって、G ブロックの含有比率の低い水可溶部の場合では、カルシウムイオンと結合が比較的弱いため、凝集力が低下すると推測される。以上から、M/G 比も、凝集性能に大きく影響する要素であると推測される。M/G 比は、 $^1\text{H NMR}$ によって算出できる。また、 $^1\text{H NMR}$ では、G ブロック含有率も算出できるため、G ブロックの含有率による凝集性能への影響を調べるためには最適な方法であるといえる。

2) では、ホンダワラ由来の蛋白質やその他の化合物によって凝集が阻害される可能性を推測した。ホンダワラ凝集剤に含まれる成分は未解析であり、凝集への影響の有無も分かっていない。したがって、アルギン酸以外の成分についても解析をし、凝集への影響を調べる必要があると考えられる。

以上から、各炭酸ナトリウム濃度で調製した水可溶部のアルギン酸の構造分析や、アルギン酸以外の成分の定性・定量を進めていくことにより、水可溶部の凝集機構の解明につながると考える。また、不分離型として使用する際、水可溶部と水不溶部の相互作用によって効果を発揮している可能性も考えられるため、水不溶部がどのように凝集に関与するかを調べる必要がある。具体的な方法としては、水不溶部の構造やフロックを顕微鏡などで確認することなどが挙げられる。これらを検証することにより、不分離型凝集剤の凝集機構について、更なる知見が得られると考えられる。

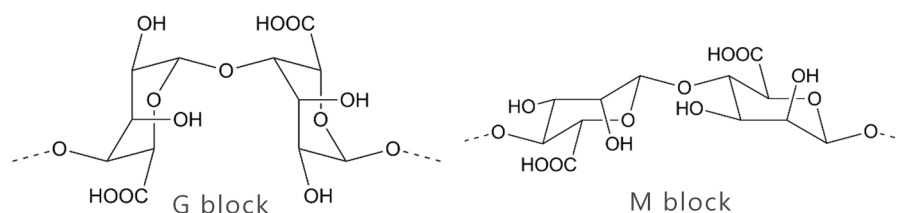


図 3-24. G ブロックと M ブロックの構造

4. 結論

4.1. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能

3.6.1 から、不分離型ホンダワラ凝集剤は、水可溶部と水不溶部が凝集効果を示すことで一定以上の良好な凝集性能を持つことが分かった。

また 3.5.3 から、凝集性能は凝集剤中の分子量とも相関があり、低分子量比率が高い凝集剤は著しく性能が低下することが分かった。

不分離型凝集剤の凝集性能は調製条件の違いから、3つのグループに分類される。

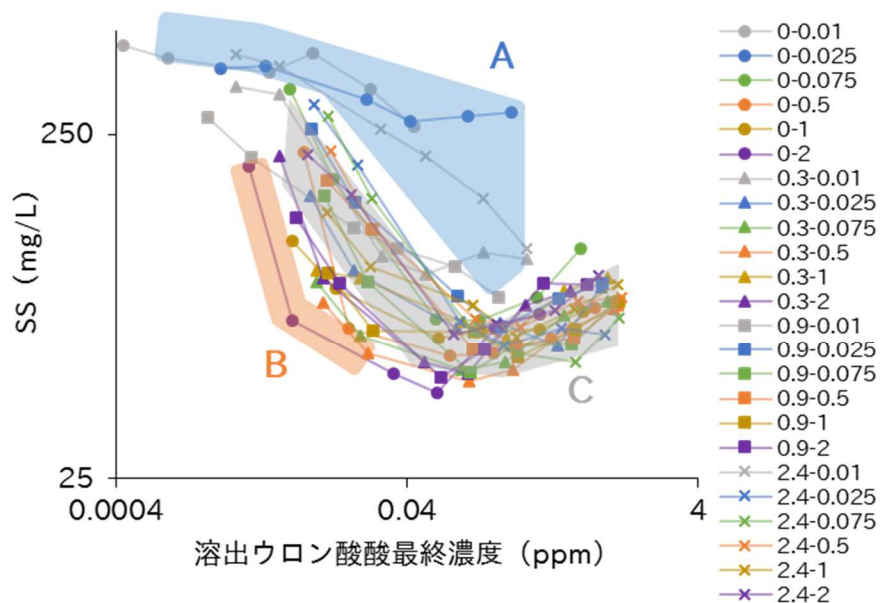


図 4-1. 不分離型凝集剤の凝集試験結果 (CaCl₂ 200 ppm)

A : 低分子量比率が高いために、凝集性能が格段に低い。

B : 水可溶部と水不溶部が相互に凝集に寄与し、水不溶部の凝集性能が高いために低溶出ウロン酸量であっても高い凝集性能を持つ。

C : 水可溶部と水不溶部が相互に凝集に寄与する。調製条件によって、水可溶部と水不溶部による凝集作用への寄与率が変化し、一定以上の良好な性能を示す。

以上から、不分離型凝集剤の凝集性能は、水可溶部と水不溶部が混合された状態で使用することによって、一定以上の高い凝集性能を保持できることが示唆された。

4.2. 今後の課題

4.2.1. 水不溶部が凝集に関わる証拠を得る

本研究から水不溶部が凝集作用を発揮している可能性が示唆されたが、実際に作用している証拠を得ることが出来なかった。したがって、更なる凝集機構の解明のためには水不溶部が持つ凝集機構を解明する必要がある。そのための方法として、筆者は凝集試験後のフロック観察や水不溶部の顕微鏡観察が適切であると考えた。本研究では、凝集性能評価試験によって水不溶部の凝集作用の検証を試みた。凝集試験によって水不溶部だけの効果を観察するためには、水可溶部を完全に除去する必要がある。しかし、その工程によって水不溶部中の凝集作用成分が除去されてしまう可能性があり、凝集試験から水不溶部の凝集作用について観察することは不可能である。そこで、直接水不溶部の構造を観察することにより、水不溶部の凝集作用について観察・考察する方法を考えた。凝集試験後のフロックを観察すれば、懸濁粒子と水不溶部の結合していることが示され、水不溶部が凝集に関与していることが証明される。また、水不溶部の構造を顕微鏡観察によって特定できれば、どのように水不溶部が凝集作用を発揮するかについて考察することが可能である。

4.2.2. ホンダワラ凝集剤の情報 (M/G 比やブロック比) を得る

3.6.2.3 にて、凝集性能と凝集剤中の M/G 比に相関がある可能性を論じた。したがって、各調製条件におけるアルギン酸の M/G 比を $^1\text{H NMR}$ 法によって調べ、凝集性能との相関を調べる必要があると考えられる。M/G 比は、FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) [23, 24] や $^1\text{H NMR}$ (核磁気共鳴) [25, 26, 27] によって算出することが可能である。FTIR による測定では、M/G 比の算出は可能であるが、M, G, MG ブロックなどの画分比を直接決定する方法は筆者の知る限り存在しない。一方で $^1\text{H NMR}$ では、アルギン酸の M/G 比や M, G, MG ブロック比、MMM, MMG, MGG, GGG, MGM ブロック比を算出することが可能である [25, 26, 27]。3.6.2.3 では、M/G 比の他にも各画分の存在比率が凝集性能と相関があることを示唆した。したがって、アルギン酸の各ブロック比を算出できる $^1\text{H NMR}$ 法を用いることが最適であると考えられ、測定によって得られた結果と、凝集性能との相関について調べる必要がある。

4.2.3. ホンダワラ凝集剤中のアルギン酸以外の化合物の同定

3.5.3 にて、ホンダワラ凝集剤中の低分子量化合物が凝集性能を低下させていることが示唆された。したがって、各凝集剤中の低分子量化合物を調べ、凝集性能との相関を調べる必要がある。凝集剤中の化合物同定には、GC/MS (ガスクロマトグラフィー質量分析法) が適切であると考えられる。実際に、文献 [28] では、褐藻類の一種である *Ascophyllum nodosum* の中性糖分析に GC/MS が用いられており、ホンダワラ凝集剤にもこの方法が適用できると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導くださいました、東京海洋大学機能材料化学研究室、榎牧子准教授に深く感謝申し上げます。

本研究および修士論文の遂行にあたり、多大なるご助言とご指導を賜りました東京海洋大学海洋無機化学研究室准教授高橋美穂先生に心よりお礼申し上げます。

本研究および修士論文の遂行にあたり、多大なるご助言とご指導を賜りました東京海洋大学生体機能利用学研究室教授任恵峰先生に心よりお礼申し上げます。

終始研究の提案やアドバイスなど、熱心にご指導くださいました、東京海洋大学機能材料化学研究室博士後期課程、佐藤駿佑氏に深くお礼申し上げます。

研究を通して多くの意見を与えてくださった、門松美里さん、渡辺兼樹さん、心より感謝致します。

また、共同実験として実験を一緒に進めてくださった、海野真樹さん、心より感謝致します。

最後に、日頃から私を支えてくださった両親・兄弟に感謝致します。

参考文献

- [1] 森山登著：分散・凝集の科学, 産業図書 (1995)
- [2] 横浜市水道局ホームページ：浄水場の仕組み,
<http://www.city.yokohama.lg.jp/suidou/os/suidou-suishitsu/suidou/jyosuijyo.html> (2018.1.19)
- [3] 藤田賢二著：水処理薬品ハンドブック, 技報堂出版 (2003)
- [4] 大森英三著：高分子凝集剤 高分子系を中心とした沈澱凝集剤, 高分子刊行会 (1973)
- [5] 大野正夫編著：有用海藻誌 海藻の資源開発と利用に向けて, 内田老鶴圃 (2004)
- [6] 大石圭一編：シリーズ「食品の科学」海藻の科学, 朝倉書店 (1993)
- [7] 國崎直道・佐野征男著：食品多糖類 乳化・増粘・ゲル化の知識, 幸書房 (2001)
- [8] 山田信夫著：海藻利用の科学 (改訂版), 成山堂書店 (2001)
- [9] 佐藤駿佑：ペクチンのリジン処理による水中カオリナイトの高凝集能化機構の解明, 平成 26 年度東京海洋大学大学院修士学位論文 (2015)
- [10] 澤田清・大森大二郎著：緩衝液 その原理と選び方・作り方, 講談社 (2009)
- [11] Tullia M. C. C. Filisetti-Cozzi and Nicholas C. Carpita : Measurement of Uronic Acid without Interference from Neutral Sugars, ANALYTICAL BIOCHEMISTRY 197, 157-162 (1991)
- [12] 日本食品科学工業会・新食品分析法編集委員会編：新・食品分析法, 光琳 (1996)
- [13] 菅原龍幸・前川昭男監修：新食品分析ハンドブック, 建帛社 (2000)
- [14] D. Manns, A. L. Deuschle, B. Saakec and A. S. Meyer : Methodology for quantitative determination of the carbohydrate composition of brown seaweeds (Laminariaceae), RSC advances 4, 25736 (2014)
- [15] Nanna Rhein-Knudsen, Marcel Tutor Ale, Fatemeh Ajalloueiian, Anne S. Meyer : Characterization of alginates from Ghanaian brown seaweeds:Sargassum spp. and Padina spp., Food Hydrocolloids 71, 236-244 (2017)
- [16] 森定雄著：サイズ排除クロマトグラフィー—高分子の高速液体クロマトグラフィー, 共立出版 (1991)
- [17] 中村洋著：液クロを上手に使うコツ—誰も教えてくれないノウハウ, 丸善 (2004)
- [18] Peggy Vauchel, Abdellah Arhaliass, Jack Legrand : DECREASE IN DYNAMIC VISCOSITY AND AVERAGE MOLECULAR WEIGHT OF ALGINATE FROM LAMINARIA DIGITATA DURING ALKALINE EXTRACTION, J. Phycol. 44, 515-517 (2008)
- [19] 植村英之著：海藻凝集剤における成分組成と凝集性能との相関に関する研究, 平成 21 年度東京海洋大学大学院修士学位論文 (2010)
- [20] 荒井健一郎, 石渡勉, ほか共著：わかりやすい高分子化学, 三共出版 (1994)
- [21] 鐸木啓三, 斎藤隆英著：基礎化学選書 11 高分子科学, 裳華堂 (1978)
- [22] 永沢満編：化学増刊 37 生体高分子とイオン, 化学同人 (1968)

- [23] Celine Sartori, Dudley S. Finch, Brian Ralph and Keith Gilding : Determination of the cation content of alginate thin films by FTi.r. spectroscopy, Polymer Vol. 38 No. 1, pp. 43-51 (1997)
- [24] Sellimia, Islem Younesa, Hanen Ben Ayeda, Hana Maaleja, Veronique Monterob, Marguerite Rinaudoc, Mostefa Dahiad, Tahar Mechichia, Mohamed Hajjia, Moncef Nasri : Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed, International Journal of Biological Macromolecules 72, 1358-1367 (2015)
- [25] Henrik Max Jensen, Flemming Hofmann Larsen and Søren Balling Engelsen : Characterization of Alginates by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Vibrational Spectroscopy (IR, NIR, Raman) in Combination with Chemometrics, Natural Products From Marine Algae: Methods and Protocols, vol 1308 (2015)
- [26] Bjorn Larsen, Dalia M.S.A. Salem, Mohammed A.E. Sallam, Morcos M. Mishrikey, Ali I. Beltagy : Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast, Carbohydrate Research 338, 2325-2336 (2003)
- [27] ASTM International : Standard Test Method for Determining the Chemical Composition and Sequence in Alginate by Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) Spectroscopy, ASTM International (発行年不明)
- [28] 小林蒼馬著 : ヒバマタ凝集剤の調製条件が成分組成及び凝集性能に与える影響, 平成 26 年度東京海洋大学大学院修士学位論文 (2015)

圖 表

表 1. ジャーテスターを用いた凝集性能評価試験タイムテーブル

time	action
--:--	30℃に調整した対象液A-FをJTに設置 (JT No.1, 2, 4, 5, 7, 8)
75:00	タイマースタート / 攪拌棒を対象液に挿入し、攪拌開始 (175 rpm;高速攪拌)
72:00	対象液 A (JT No.1) に助剤を投入
71:51	対象液 B (JT No.2) に助剤を投入
71:42	対象液 C (JT No.4) に助剤を投入
71:33	対象液 D (JT No.5) に助剤を投入
71:24	対象液 E (JT No.7) に助剤を投入
71:15	対象液 F (JT No.8) に助剤を投入
71:00	対象液 A (JT No.1) に凝集剤を投入
70:51	対象液 B (JT No.2) に凝集剤を投入
70:42	対象液 C (JT No.4) に凝集剤を投入
70:33	対象液 D (JT No.5) に凝集剤を投入
70:24	対象液 E (JT No.7) に凝集剤を投入
70:15	対象液 F (JT No.8) に凝集剤を投入
66:00	JT No.1, 2, 4 の攪拌速度を変更 (50 rpm;低速攪拌)
65:33	JT No.5, 7, 8 の攪拌速度を変更 (50 rpm;低速攪拌)
61:00	対象液 A (JT No.1) から攪拌棒を抜去
60:51	対象液 B (JT No.2) から攪拌棒を抜去
60:42	対象液 C (JT No.4) から攪拌棒を抜去
60:33	対象液 D (JT No.5) から攪拌棒を抜去
60:24	対象液 E (JT No.7) から攪拌棒を抜去
60:15	対象液 F (JT No.8) から攪拌棒を抜去 / 各処理液を移動・静置
56:00	対象液 A から5分後の上澄み液を採水
55:51	対象液 B から5分後の上澄み液を採水
55:42	対象液 C から5分後の上澄み液を採水
55:33	対象液 D から5分後の上澄み液を採水
55:24	対象液 E から5分後の上澄み液を採水
55:15	対象液 F から5分後の上澄み液を採水
54:00	対象液 A の様子を写真撮影
53:51	対象液 B の様子を写真撮影
53:42	対象液 C の様子を写真撮影
53:33	対象液 D の様子を写真撮影
53:24	対象液 E の様子を写真撮影
53:15	対象液 F の様子を写真撮影
01:00	対象液 A から60分後の上澄み液を採水
00:51	対象液 B から60分後の上澄み液を採水
00:42	対象液 C から60分後の上澄み液を採水
00:33	対象液 D から60分後の上澄み液を採水
00:24	対象液 E から60分後の上澄み液を採水
00:15	対象液 F から60分後の上澄み液を採水
JT test 終了→上澄み液の吸光度測定	

表 2. 塩酸洗浄時の塩酸濃度と洗浄後の収率の関係

塩酸濃度 (mol/L)	0	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	1.8	2.4
塩酸洗浄前粉末乾燥重量 (g)	50.0004	200.0000	200.0001	200.0006	200.0006	200.0003	200.0003	200.0004
塩酸洗浄前粉末含水率 (%(w/w))	10.6	10.6	10.3	10.4	10.3	10.8	11.0	11.0
塩酸洗浄後粉末乾燥重量 (g)	32.6624	125.6868	113.7267	109.8542	106.8100	108.3531	107.8185	105.5486
塩酸洗浄後粉末含水率 (%(w/w))	82.3	73.9	71.1	72.9	72.5	71.8	74.5	75.3
塩酸洗浄による収率 (%(w/w))	65.32	62.84	56.86	54.93	53.40	54.18	53.91	52.77

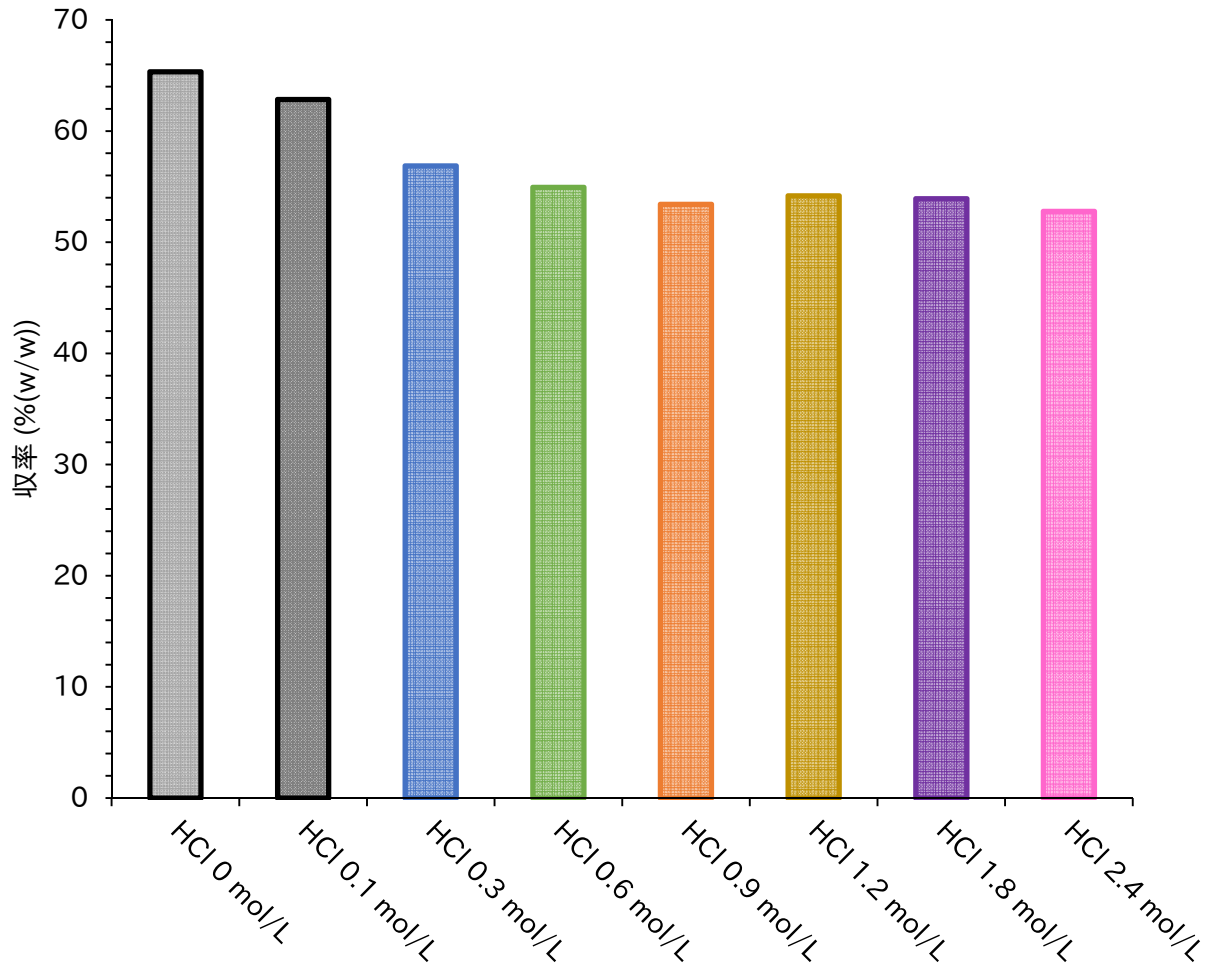


図 1. 塩酸洗浄時の塩酸濃度と洗浄後の収率の関係

〈条件〉

- ・ 塩酸濃度 ; 0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.8, 2.4 mol/L
- ・ 洗浄時液比 (ホンダワラ ; 塩酸) ; 1 : 20 (w : v)
- ・ 最終 pH ; 4.0 以上

表 3. カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の各濃度における吸光度 (600 nm)

カオリン濃度 (ppm)	HITACHI_U-3000				SHIMADZU_UV-1280			
	1回目	2回目	3回目	average	1回目	2回目	3回目	average
5	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
10	0.016	0.017	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	0.016
25	0.04	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041
50	0.083	0.083	0.083	0.083	0.084	0.085	0.084	0.084
100	0.161	0.162	0.162	0.162	0.164	0.166	0.164	0.165
200	0.33	0.331	0.33	0.330	0.345	0.346	0.347	0.346
300	0.496	0.5	0.496	0.497	0.523	0.52	0.521	0.521
400	0.667	0.669	0.67	0.669	0.695	0.698	0.697	0.697
500	0.825	0.828	0.826	0.826	0.857	0.86	0.862	0.860
750	1.187	1.194	1.19	1.190	1.233	1.243	1.234	1.237
1000	1.506	1.513	1.51	1.510	1.553	1.564	1.565	1.561

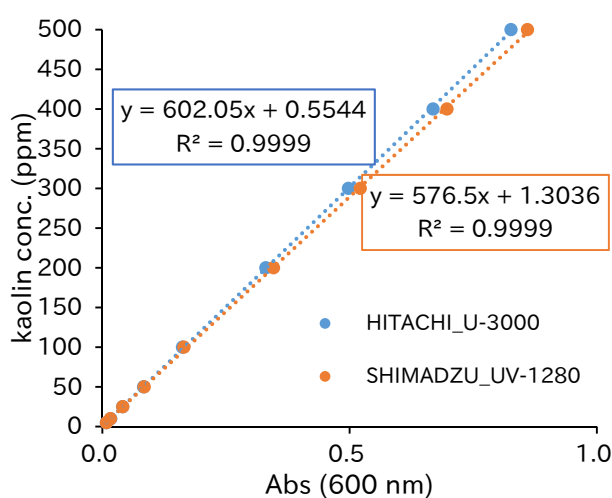


図 2. カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の吸光度検量線 (600 nm)

表 4. 各装置における、カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液の検量線式

検量線範囲	HITACHI_U-3000			SHIMADZU_UV-1280		
	傾き	切片	R ²	傾き	切片	R ²
0-500 ppm	602.05	0.5544	0.9999	576.50	1.3036	0.9999
0-500 ppm (式)	SS(mg/L)=602.05×Abs+0.5544			SS(mg/L)=576.50×Abs+1.3036		

〈条件〉

- ・懸濁液；カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液
5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 ppm
- ・測定波長；600 nm
- ・光路長；1 cm
- ・スリット；1 nm
- ・測定機器；HITACHI 製 U-3000, SHIMADZU 製 UV-1280

表 5. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果 (5分静置時上清吸光度 600 nm の値)

実験者	分光光度計	記号	No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
				0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
休波	U3000	●	0-0.01	0.755	0.693	0.629	0.717	0.565	0.437
休波	U3000	●	0-0.025	0.644	0.658	0.527	0.455	0.471	0.484
休波	U3000	●	0-0.075	0.565	0.307	0.12	0.119	0.14	0.193
海野	U3000	●	0-0.5	0.368	0.113	0.094	0.095	0.106	0.13
休波	U3000	●	0-1	0.203	0.148	0.106	0.111	0.112	0.127
海野	U3000	●	0-2	0.336	0.119	0.083	0.073	0.113	0.125
休波	U3000	▲	0.3-0.01	0.575	0.546	0.184	0.163	0.189	0.181
海野	U3000	▲	0.3-0.025	0.276	0.167	0.113	0.117	0.1	0.149
休波	U3000	▲	0.3-0.075	0.155	0.108	0.085	0.09	0.124	0.136
休波	U3000	▲	0.3-0.5	0.135	0.095	0.079	0.085	0.113	0.129
休波	U3000	▲	0.3-1	0.167	0.159	0.118	0.106	0.146	0.159
海野	U3000	▲	0.3-2	0.361	0.159	0.09	0.083	0.132	0.146
海野	U3000	■	0.9-0.01	0.464	0.358	0.223	0.193	0.172	0.139
海野	U3000	■	0.9-0.025	0.431	0.263	0.141	0.114	0.138	0.154
海野	U3000	■	0.9-0.075	0.275	0.155	0.084	0.1	0.101	0.135
海野	U3000	■	0.9-0.5	0.305	0.221	0.098	0.1	0.106	0.132
休波	U3000	■	0.9-1	0.164	0.111	0.11	0.093	0.112	0.136
海野	U3000	■	0.9-2	0.238	0.154	0.081	0.098	0.153	0.152
休波	U3000	×	2.4-0.01	0.709	0.657	0.431	0.359	0.27	0.193
休波	U3000	×	2.4-0.025	0.507	0.34	0.118	0.1	0.113	0.109
海野	U3000	×	2.4-0.075	0.468	0.272	0.11	0.095	0.09	0.121
休波	U3000	×	2.4-0.5	0.373	0.221	0.12	0.114	0.136	0.139
休波	U3000	×	2.4-1	0.246	0.171	0.132	0.107	0.129	0.152
海野	U3000	×	2.4-2	0.363	0.278	0.109	0.116	0.128	0.162

表 6. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果 (吸光度→SS(mg/L)変換)

実験者	分光光度計	記号	No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
				0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
休波	U3000	●	0-0.01	455	418	379	432	341	264
休波	U3000	●	0-0.025	388	397	318	274	284	292
休波	U3000	●	0-0.075	341	185	73	72	85	117
海野	U3000	●	0-0.5	222	69	57	58	64	79
休波	U3000	●	0-1	123	90	64	67	68	77
海野	U3000	●	0-2	203	72	51	45	69	76
休波	U3000	▲	0.3-0.01	347	329	111	99	114	110
海野	U3000	▲	0.3-0.025	167	101	69	71	61	90
休波	U3000	▲	0.3-0.075	94	66	52	55	75	82
休波	U3000	▲	0.3-0.5	82	58	48	52	69	78
休波	U3000	▲	0.3-1	101	96	72	64	88	96
海野	U3000	▲	0.3-2	218	96	55	51	80	88
海野	U3000	■	0.9-0.01	280	216	135	117	104	84
海野	U3000	■	0.9-0.025	260	159	85	69	84	93
海野	U3000	■	0.9-0.075	166	94	51	61	61	82
海野	U3000	■	0.9-0.5	184	134	60	61	64	80
休波	U3000	■	0.9-1	99	67	67	57	68	82
海野	U3000	■	0.9-2	144	93	49	60	93	92
休波	U3000	×	2.4-0.01	427	396	260	217	163	117
休波	U3000	×	2.4-0.025	306	205	72	61	69	66
海野	U3000	×	2.4-0.075	282	164	67	58	55	73
休波	U3000	×	2.4-0.5	225	134	73	69	82	84
休波	U3000	×	2.4-1	149	104	80	65	78	92
海野	U3000	×	2.4-2	219	168	66	70	78	98

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL
最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

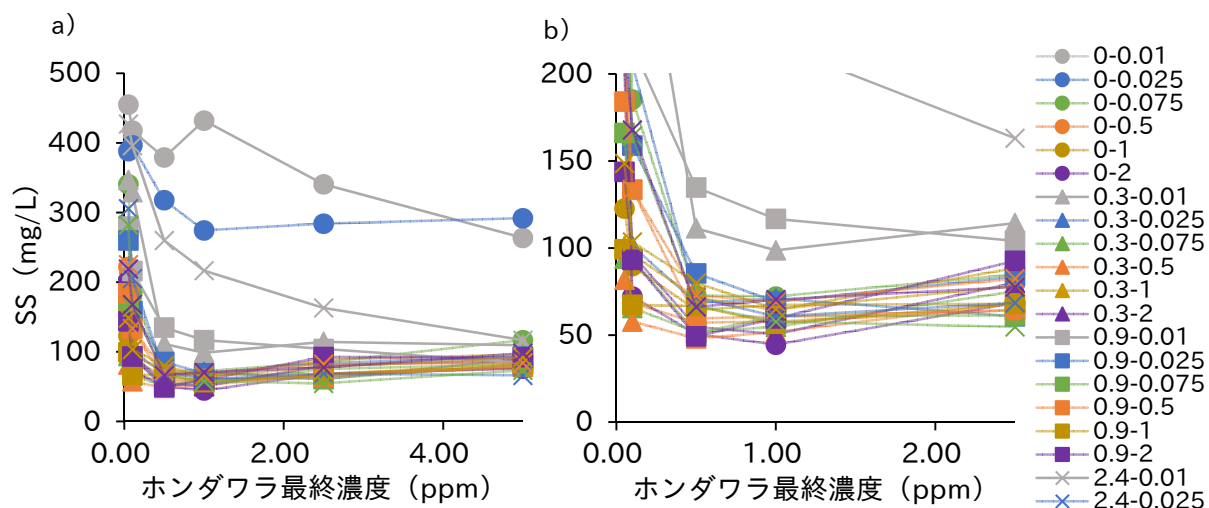


図 3. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清 SS)

a) 拡大なし b) 拡大 (横軸 ~2.5 ppm, 縦軸 ~200 ppm)

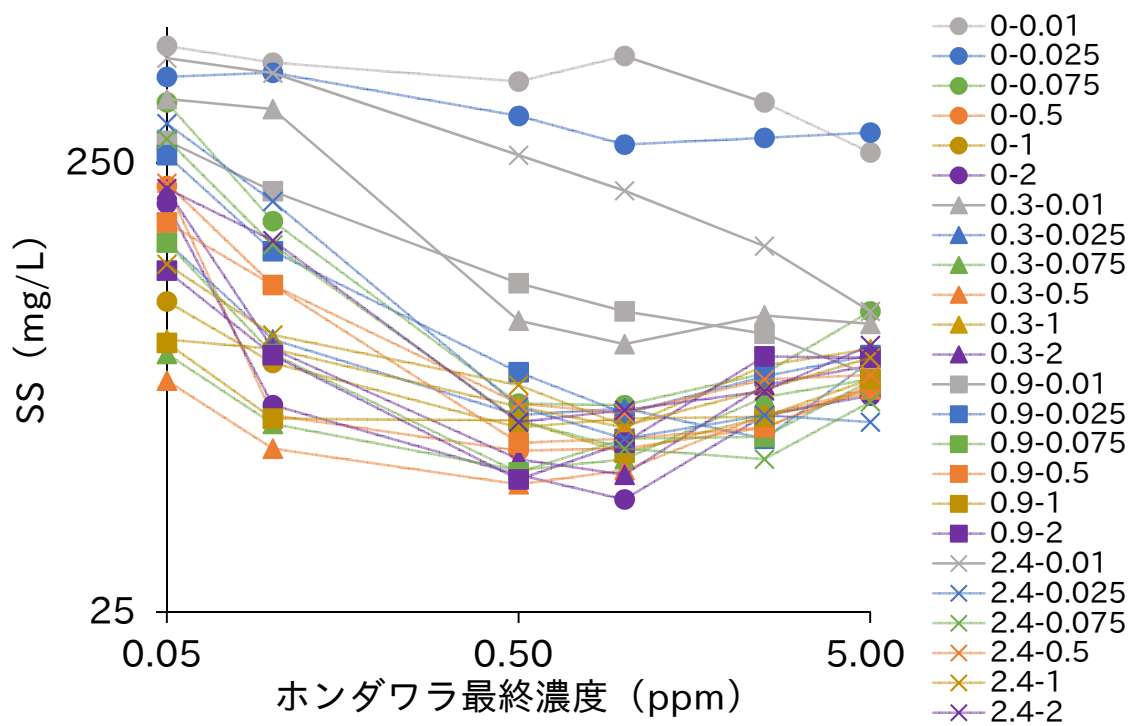


図 4. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清 SS)

縦軸、横軸対数表示

<条件>

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL,
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 7. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果（試験後の処理液 pH）

No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
0-0.01	8.47	8.49	8.48	8.49	8.49	8.50
0-0.025	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.51
0-0.075	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50
0-0.5	8.46	8.47	8.49	8.49	8.50	8.52
0-1	8.49	8.52	8.52	8.53	8.55	8.58
0-2	8.50	8.52	8.53	8.54	8.58	8.64
0.3-0.01	8.48	8.50	8.49	8.49	8.49	8.50
0.3-0.025	8.59	8.59	8.57	8.47	8.50	8.56
0.3-0.075	8.60	8.59	8.59	8.59	8.58	8.60
0.3-0.5	8.57	8.57	8.58	8.59	8.60	8.60
0.3-1	8.52	8.52	8.52	8.52	8.54	8.57
0.3-2	8.56	8.55	8.57	8.57	8.61	8.67
0.9-0.01	8.61	8.60	8.60	8.60	8.60	8.61
0.9-0.025	8.51	8.53	8.53	8.53	8.53	8.54
0.9-0.075	8.57	8.57	8.58	8.47	8.47	8.49
0.9-0.5	8.58	8.57	8.57	8.58	8.58	8.59
0.9-1	8.50	8.50	8.50	8.50	8.52	8.55
0.9-2	8.60	8.59	8.59	8.61	8.64	8.69
2.4-0.01	8.61	8.62	8.63	8.63	8.63	8.63
2.4-0.025	8.63	8.62	8.62	8.62	8.62	8.62
2.4-0.075	8.58	8.59	8.59	8.46	8.46	8.46
2.4-0.5	8.51	8.51	8.51	8.52	8.52	8.53
2.4-1	8.50	8.50	8.50	8.50	8.52	8.54
2.4-2	8.59	8.59	8.60	8.60	8.64	8.69

表 8. 各濃度における不分離型ホンダワラ凝集剤の pH

a) 0.1%(w/v), b) 0.01%(w/v), c) 0.001%(w/v)

a)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	10.11	5.99	6.39	5.74
	0.025	10.38	7.83	7.83	7.63
	0.075	10.7	10.34	10.04	10.02
	0.5	11.28	11.04	10.98	11.01
	1.0	11.38	11.17	11.16	11.17
	2.0	11.69	11.51	11.48	11.48

b)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	8.36	6.21	6.45	5.95
	0.025	9.22	7.47	7.09	6.97
	0.075	10.18	10.1	9.56	9.56
	0.5	10.62	10.86	10.51	10.41
	1.0	10.92	10.84	10.93	10.93
	2.0	11.09	11.08	10.99	10.99

c)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	6.22	5.75	5.8	5.37
	0.025	6.56	6.65	6.43	6.02
	0.075	8.66	7.35	7.04	7.19
	0.5	10	10.44	9.87	9.76
	1.0	10.24	10.16	10.39	10.46
	2.0	10.47	10.46	10.34	10.33

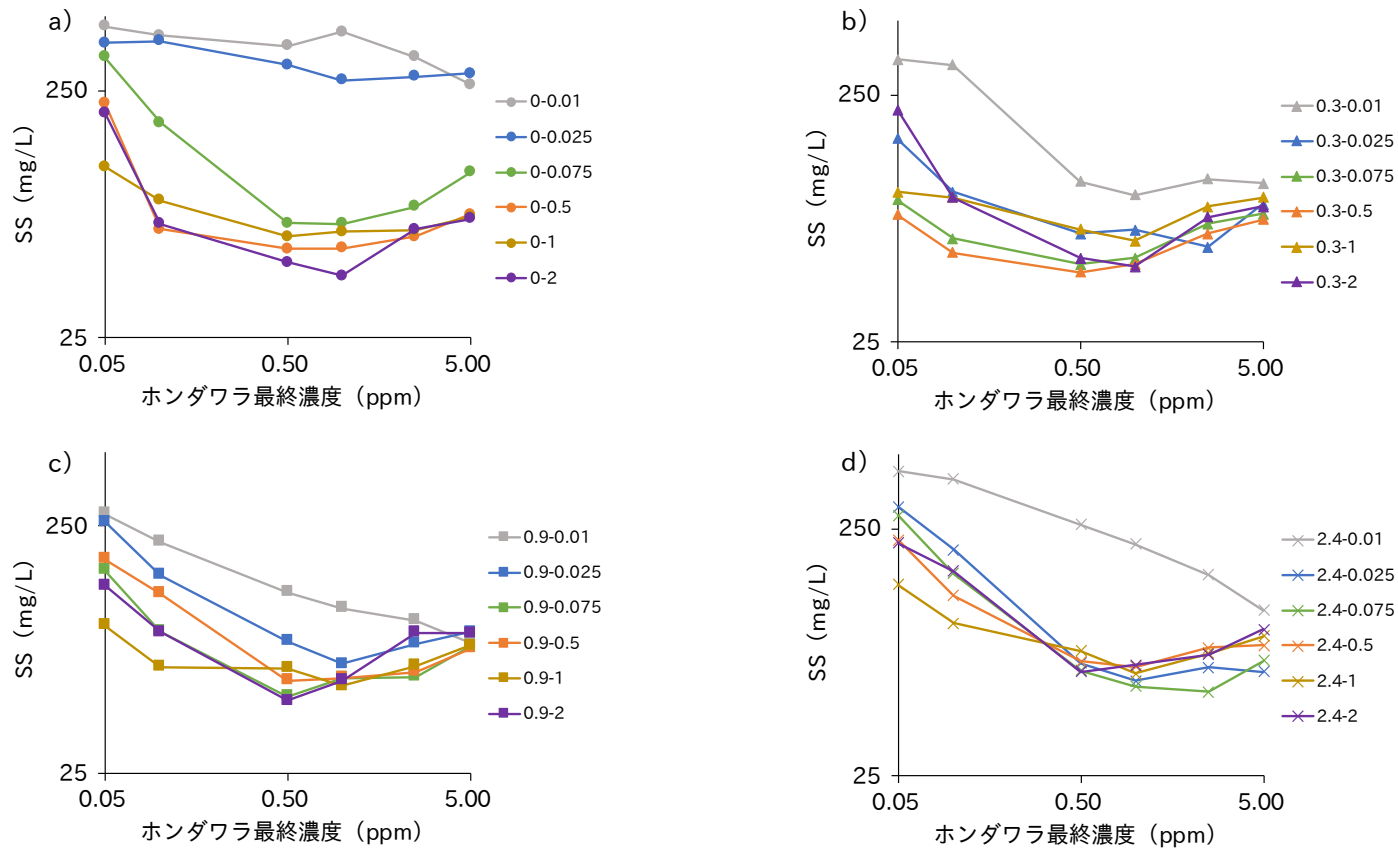


図 5. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 0.9 mol/L, d) HCl 2.4 mol/L

〈条件〉

- ・ 対象液 ; 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・ 助 剤 ; 凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・ 凝集剤 ; 凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

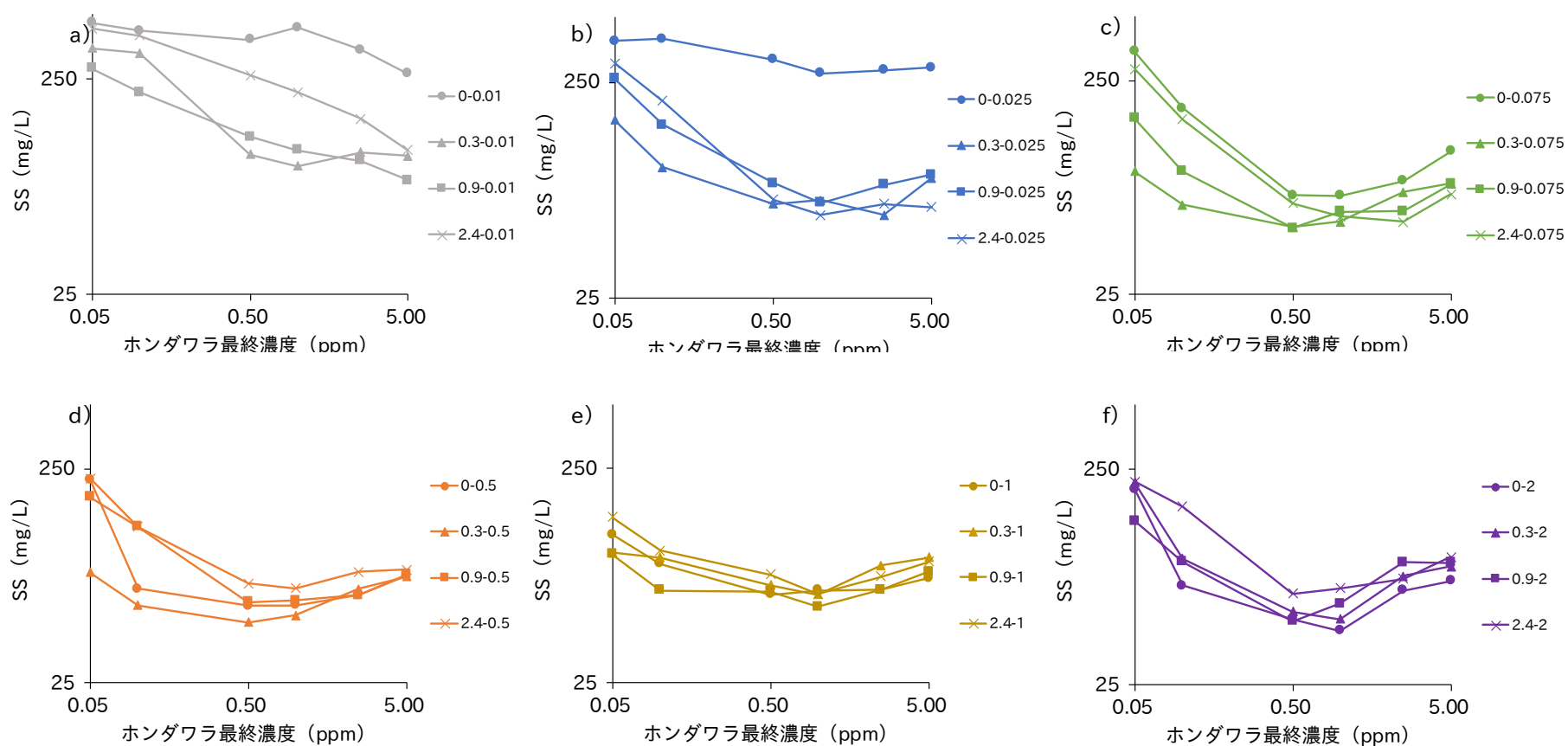


図 6. 不分離型ホンダワフラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS(mg/L), 横軸縦軸対数表示)

a) Na_2CO_3 0.01 mol/L, b) Na_2CO_3 0.025 mol/L, c) Na_2CO_3 0.075 mol/L, d) Na_2CO_3 0.5 mol/L, e) Na_2CO_3 1.0 mol/L, f) Na_2CO_3 2.0 mol/L

〈条件〉

- ・対象液 ; 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤 ; 凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤 ; 凝集試験用不分離型ホンダワフラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 9. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果（5分静置時上清吸光度 600 nm の値）

実験者	分光光度計	記号	No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
				0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
休波	UV1280	●	0-0.01	0.718	0.493	0.517	0.524	0.388	0.25
休波	UV1280	●	0-0.025	0.68	0.647	0.617	0.321	0.162	0.085
休波	UV1280	●	0-0.075	0.507	0.297	0.038	0.039	0.042	0.046
休波	UV1280	●	0-0.5	0.332	0.053	0.025	0.025	0.032	0.026
休波	UV1280	●	0-1	0.218	0.055	0.027	0.027	0.03	0.013
休波	UV1280	●	0-2	0.324	0.073	0.027	0.028	0.03	0.018
休波	U3000	▲	0.3-0.01	0.536	0.523	0.168	0.068	0.048	0.047
休波	U3000	▲	0.3-0.025	0.288	0.093	0.031	0.034	0.035	0.035
休波	UV1280	▲	0.3-0.075	0.162	0.062	0.03	0.032	0.036	0.036
休波	UV1280	▲	0.3-0.5	0.169	0.066	0.026	0.024	0.032	0.026
休波	UV1280	▲	0.3-1	0.196	0.045	0.027	0.024	0.044	0.022
休波	UV1280	▲	0.3-2	0.155	0.058	0.03	0.027	0.034	0.022
休波	UV1280	■	0.9-0.01	0.478	0.469	0.112	0.049	0.048	0.025
休波	U3000	■	0.9-0.025	0.277	0.084	0.038	0.031	0.033	0.019
休波	UV1280	■	0.9-0.075	0.247	0.058	0.024	0.025	0.027	0.028
休波	UV1280	■	0.9-0.5	0.247	0.067	0.024	0.021	0.029	0.026
休波	UV1280	■	0.9-1	0.217	0.054	0.022	0.024	0.029	0.019
休波	UV1280	■	0.9-2	0.219	0.056	0.022	0.023	0.028	0.023
休波	U3000	×	2.4-0.01	0.595	0.587	0.227	0.125	0.057	0.032
休波	U3000	×	2.4-0.025	0.344	0.138	0.032	0.025	0.023	0.017
休波	UV1280	×	2.4-0.075	0.263	0.109	0.03	0.027	0.028	0.011
休波	UV1280	×	2.4-0.5	0.328	0.09	0.027	0.031	0.027	0.011
休波	UV1280	×	2.4-1	0.443	0.142	0.028	0.03	0.027	0.006
休波	UV1280	×	2.4-2	0.431	0.151	0.02	0.029	0.029	0.017

表 10. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果（吸光度→SS(mg/L)変換）

実験者	分光光度計	記号	No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
				0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
休波	UV1280	●	0-0.01	415	286	299	303	225	145
休波	UV1280	●	0-0.025	393	374	357	186	95	50
休波	UV1280	●	0-0.075	294	173	23	24	26	28
休波	UV1280	●	0-0.5	193	32	16	16	20	16
休波	UV1280	●	0-1	127	33	17	17	19	9
休波	UV1280	●	0-2	188	43	17	17	19	12
休波	U3000	▲	0.3-0.01	323	315	102	41	29	29
休波	U3000	▲	0.3-0.025	174	57	19	21	22	22
休波	UV1280	▲	0.3-0.075	95	37	19	20	22	22
休波	UV1280	▲	0.3-0.5	99	39	16	15	20	16
休波	UV1280	▲	0.3-1	114	27	17	15	27	14
休波	UV1280	▲	0.3-2	91	35	19	17	21	14
休波	UV1280	■	0.9-0.01	277	272	66	30	29	16
休波	U3000	■	0.9-0.025	167	51	23	19	20	12
休波	UV1280	■	0.9-0.075	144	35	15	16	17	17
休波	UV1280	■	0.9-0.5	144	40	15	13	18	16
休波	UV1280	■	0.9-1	126	32	14	15	18	12
休波	UV1280	■	0.9-2	128	34	14	15	17	15
休波	U3000	×	2.4-0.01	359	354	137	76	35	20
休波	U3000	×	2.4-0.025	208	84	20	16	14	11
休波	UV1280	×	2.4-0.075	153	64	19	17	17	8
休波	UV1280	×	2.4-0.5	190	53	17	19	17	8
休波	UV1280	×	2.4-1	257	83	17	19	17	5
休波	UV1280	×	2.4-2	250	88	13	18	18	11

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液，400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液，5 mL，最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤，5 mL，最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

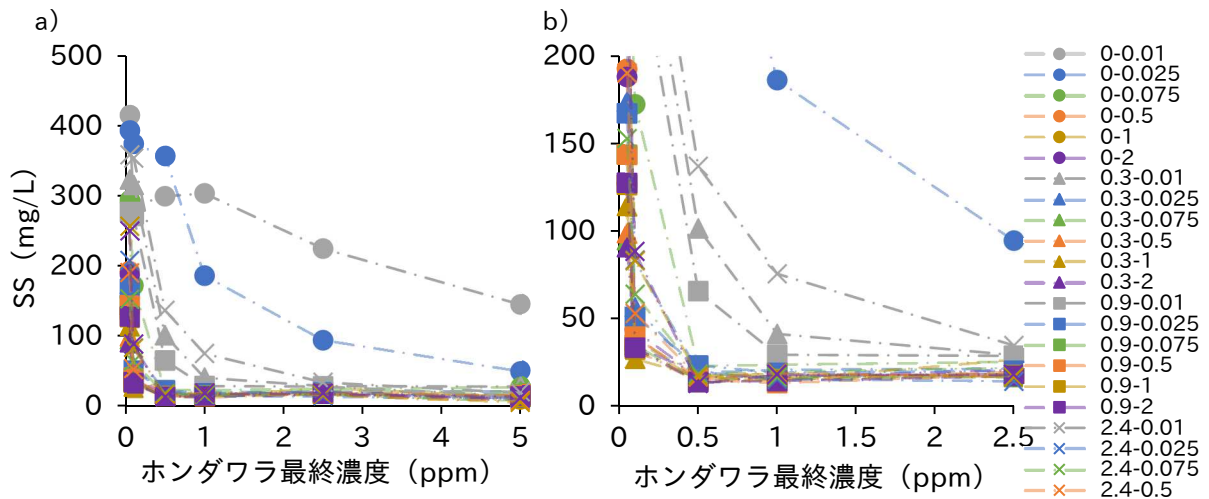


図 7. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS)

a) 拡大なし, b) 拡大 (横軸 ~2.5 ppm, 縦軸 ~200 ppm)

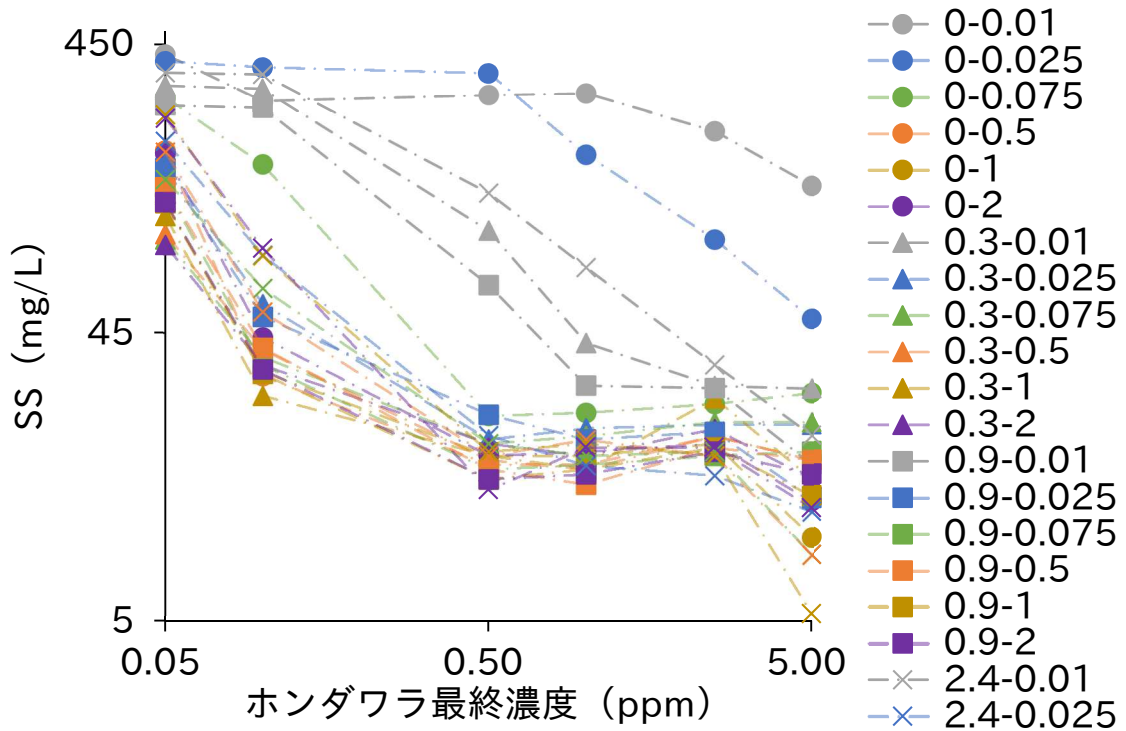


図 8. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

〈条件〉

- ・ 対象液 ; 500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・ 助 剤 ; 凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL
最終濃度 300 ppm
- ・ 凝集剤 ; 凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 11: 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果 (試験後の処理液 pH)

No.	ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
0-0.01	8.47	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48
0-0.025	8.48	8.48	8.48	8.48	8.49	8.48
0-0.075	8.47	8.47	8.47	8.47	8.47	8.47
0-0.5	8.48	8.49	8.49	8.49	8.50	8.52
0-1	8.49	8.50	8.51	8.51	8.53	8.55
0-2	8.48	8.48	8.49	8.50	8.52	8.58
0.3-0.01	8.46	8.46	8.47	8.47	8.48	8.48
0.3-0.025	8.46	8.46	8.46	8.46	8.46	8.46
0.3-0.075	8.47	8.48	8.48	8.49	8.49	8.50
0.3-0.5	8.47	8.48	8.48	8.48	8.50	8.52
0.3-1	8.46	8.47	8.47	8.47	8.49	8.52
0.3-2	8.47	8.48	8.48	8.50	8.56	8.60
0.9-0.01	8.47	8.47	8.47	8.47	8.48	8.49
0.9-0.025	8.49	8.49	8.50	8.50	8.51	8.52
0.9-0.075	8.47	8.47	8.46	8.46	8.48	8.48
0.9-0.5	8.45	8.45	8.46	8.47	8.47	8.47
0.9-1	8.48	8.49	8.49	8.5	8.53	8.56
0.9-2	8.48	8.48	8.49	8.49	8.53	8.58
2.4-0.01	8.50	8.49	8.49	8.49	8.49	8.49
2.4-0.025	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	8.49
2.4-0.075	8.50	8.50	8.50	8.51	8.51	8.51
2.4-0.5	8.50	8.50	8.50	8.50	8.51	8.52
2.4-1	8.47	8.48	8.49	8.50	8.52	8.55
2.4-2	8.48	8.48	8.49	8.51	8.54	8.59

表 12. 各濃度における不分離型ホンダワラ凝集剤の pH

a) 0.1%(w/v), b) 0.01%(w/v), c) 0.001%(w/v)

a)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	10.22	6.14	6.08	6.4
	0.025	10.56	7.91	7.83	7.75
	0.075	10.87	10.22	10.17	10.14
	0.5	11.3	11	11.02	10.98
	1.0	11.43	11.19	11.19	11.18
	2.0	11.56	11.38	11.37	11.35

b)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	7.71	6.15	6.65	6.22
	0.025	9.52	7.06	7.09	6.71
	0.075	10.28	9.79	9.95	9.83
	0.5	10.86	10.78	10.8	10.77
	1.0	11.02	10.96	10.98	10.97
	2.0	11.18	11.12	11.13	11.11

c)	Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)	HCl conc. (ppm)			
		0	0.3	0.9	2.4
	0.01	6.15	5.67	5.92	5.77
	0.025	6.41	6.35	6.43	6.28
	0.075	7.3	7.24	7.16	7.6
	0.5	10.25	10.25	10.17	10.2
	1.0	10.52	10.49	10.5	10.47
	2.0	10.73	10.7	10.7	10.69

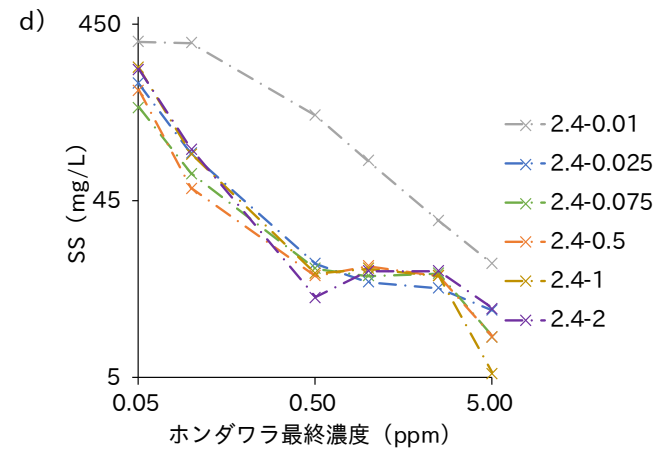
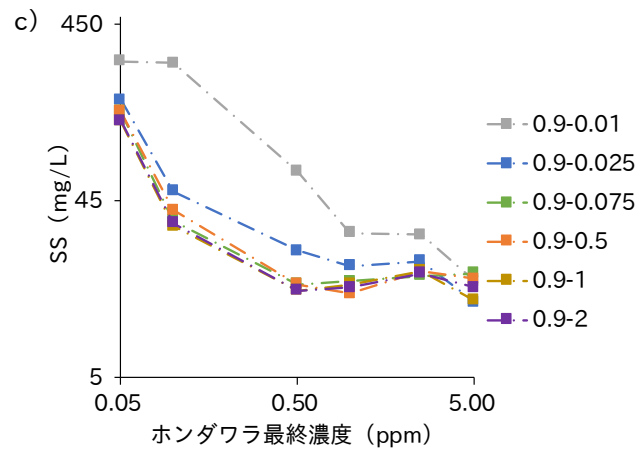
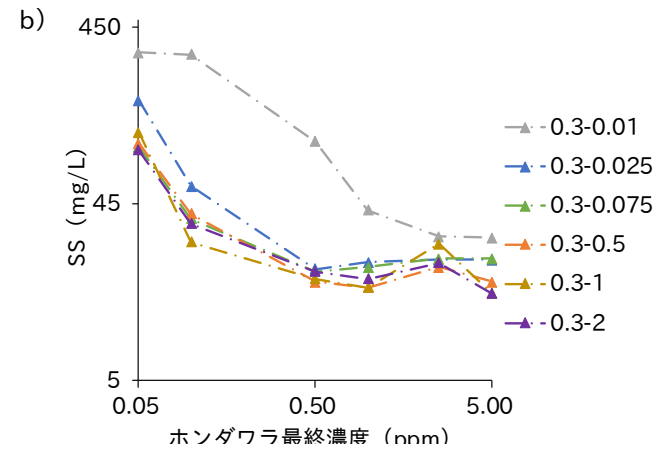
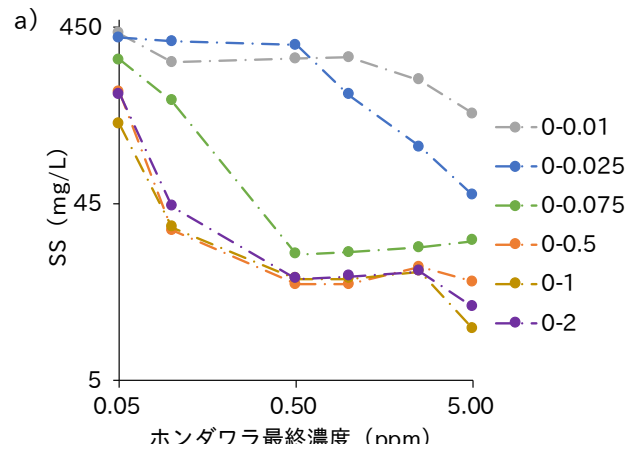


図 9. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 0.9 mol/L, d) HCl 2.4 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

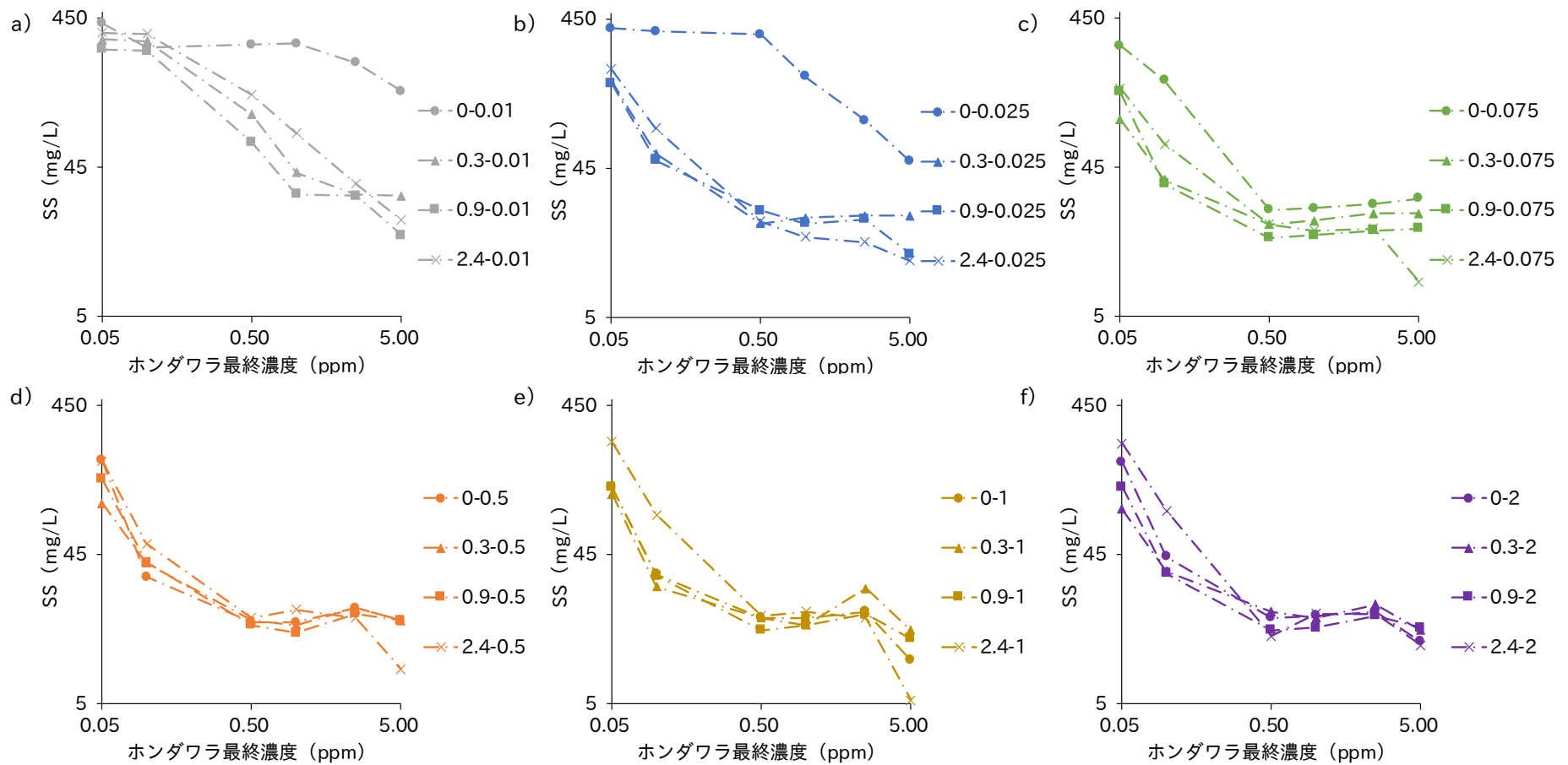


図 10. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) Na_2CO_3 0.01 mol/L, b) Na_2CO_3 0.025 mol/L, c) Na_2CO_3 0.075 mol/L, d) Na_2CO_3 0.5 mol/L, e) Na_2CO_3 1.0 mol/L, f) Na_2CO_3 2.0 mol/L,

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

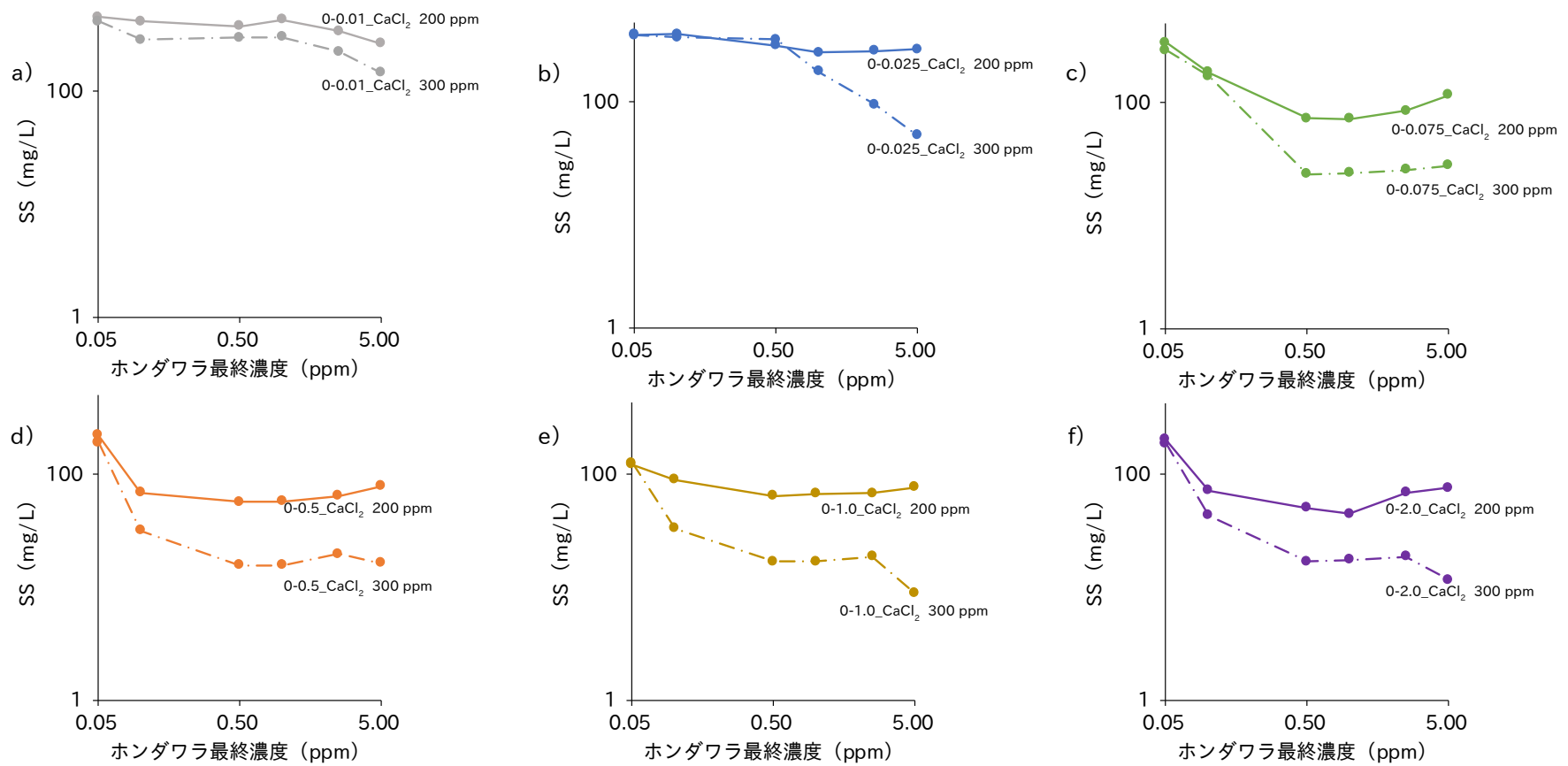


図 11. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) 0-0.01, b) 0-0.025, c) 0-0.075, d) 0-0.5, e) 0-1.0, f) 0-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200, 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤 0-0.01, 0-0.025, 0-0.075, 0-0.5, 0-1.0, 0-2.0, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

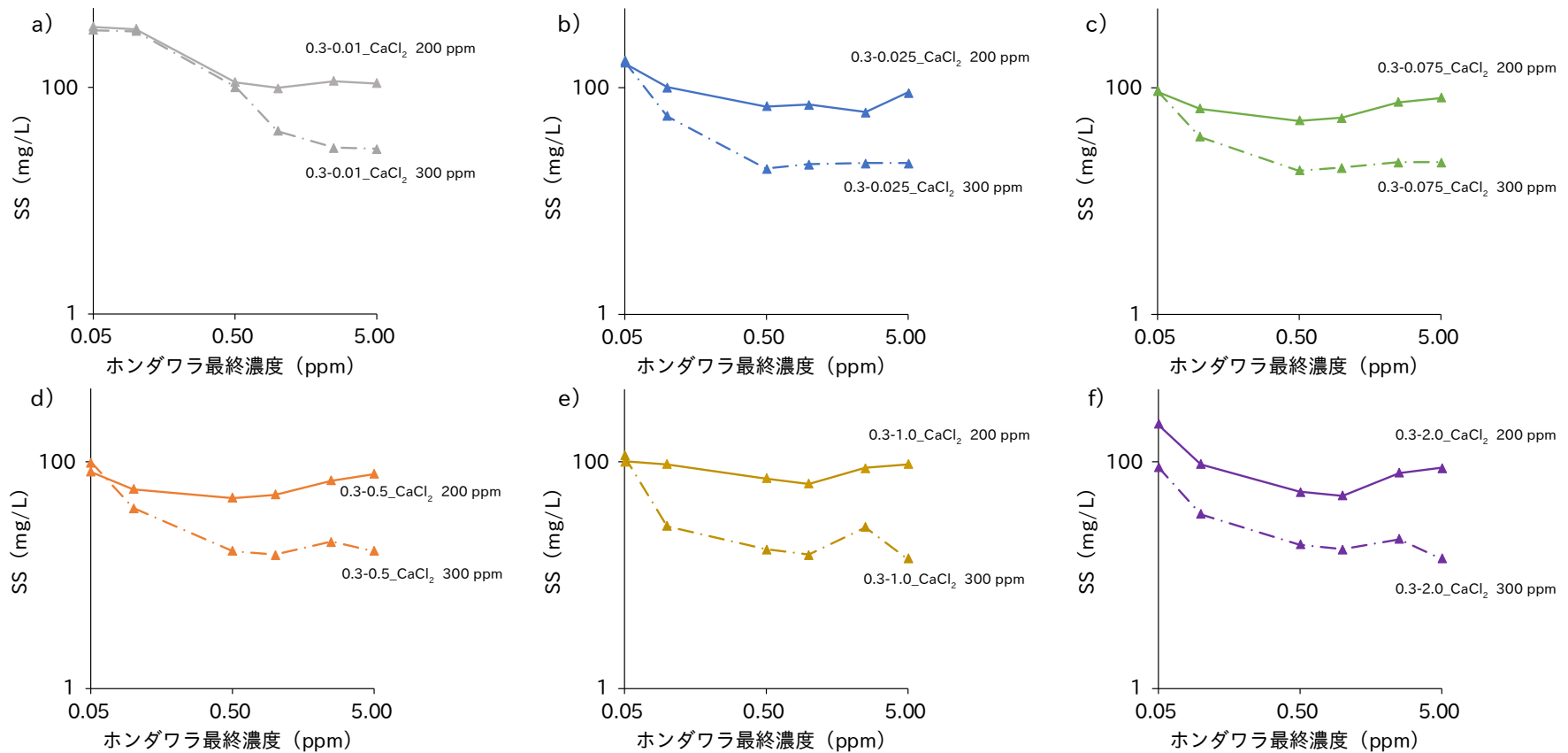


図 12. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) 0.3-0.01, b) 0.3-0.025, c) 0.3-0.075, d) 0.3-0.5, e) 0.3-1.0, f) 0.3-2.0

<条件>

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200, 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤 0.3-0.01, 0.3-0.025, 0.3-0.075, 0.3-0.5, 0.3-1.0, 0.3-2.0, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

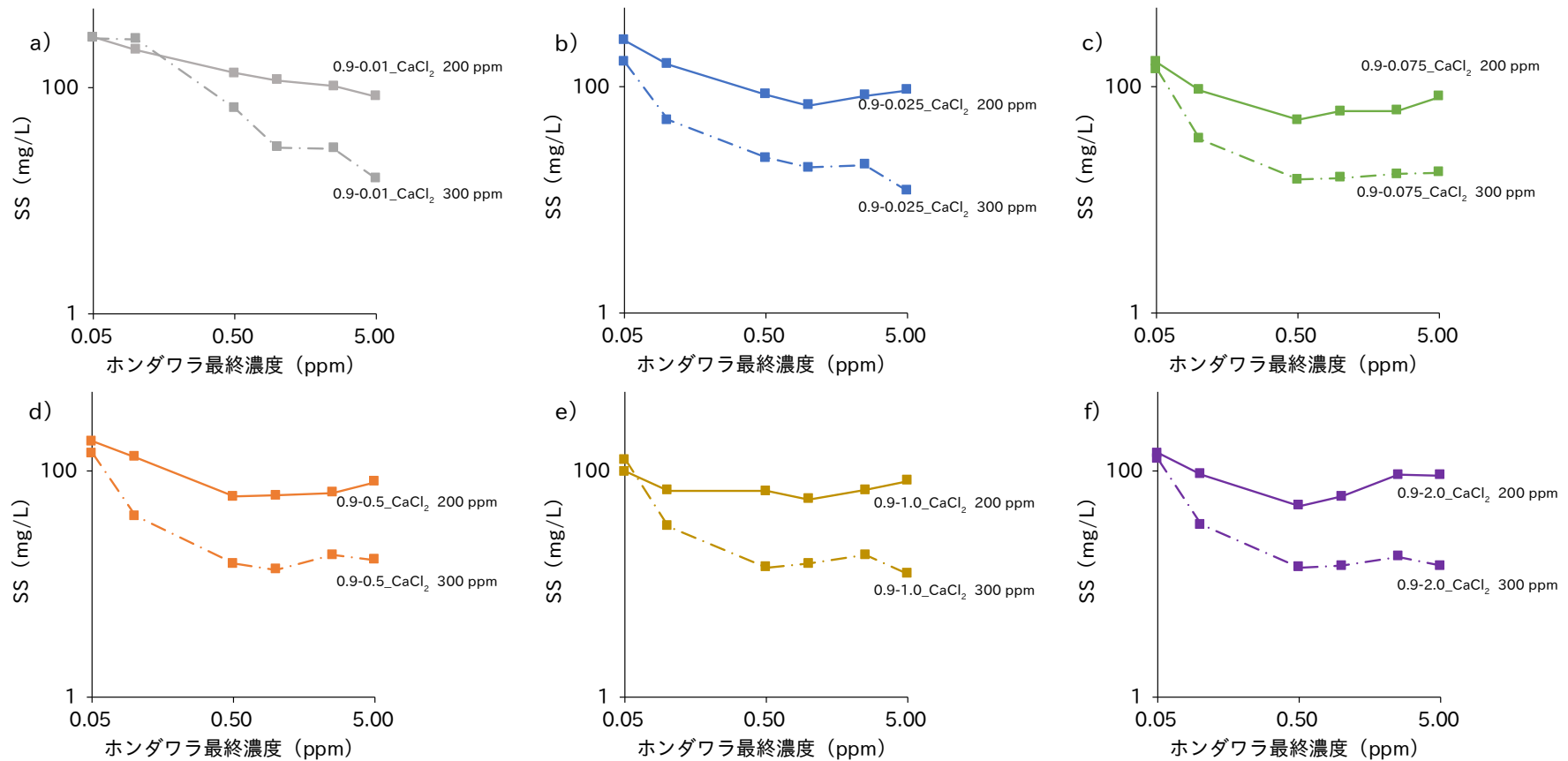


図 13. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清SS, 横軸縦軸対数表示)

a) 0.9-0.01, b) 0.9-0.025, c) 0.9-0.075, d) 0.9-0.5, e) 0.9-1.0, f) 0.9-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200, 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤 0.9-0.01, 0.9-0.025, 0.9-0.075, 0.9-0.5, 0.9-1.0, 0.9-2.0, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

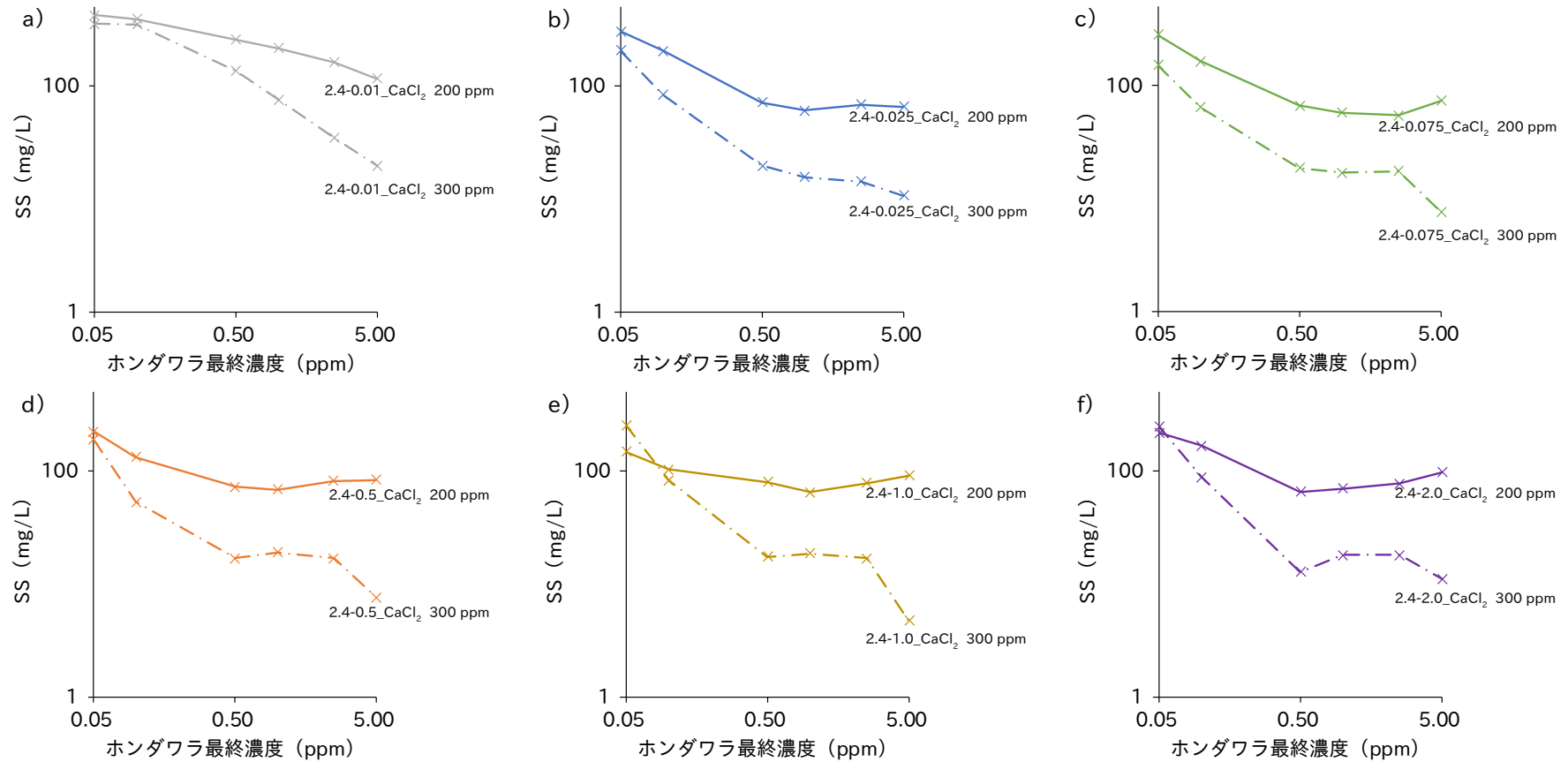


図 14. 不分離型ホンダワラ凝集剤による性能評価試験結果 (5 分後上清 SS, 横軸縦軸対数表示)

a) 2.4-0.01, b) 2.4-0.025, c) 2.4-0.075, d) 2.4-0.5, e) 2.4-1.0, f) 2.4-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200, 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤 2.4-0.01, 2.4-0.025, 2.4-0.075, 2.4-0.5, 2.4-1.0, 2.4-2.0, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 13. ホンダワラ粉末中のウロン酸量の測定

	単位	サンプルNo.								
		未処理	0-粉末	0.1-粉末	0.3-粉末	0.6-粉末	0.9-粉末	1.2-粉末	1.8-粉末	2.4-粉末
塩酸濃度	mol/L	/	0	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	1.8	2.4
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	/	/	/	/	/	/	/	/	/
測定1回目	/	0.273	0.389	0.404	0.457	0.443	0.463	0.485	0.473	0.465
測定2回目	/	0.266	0.393	0.407	0.476	0.425	0.467	0.491	0.471	0.481
測定3回目	/	0.267	0.387	0.391	0.48	0.426	0.451	0.504	0.472	0.491
平均値吸光度	/	0.269	0.390	0.401	0.471	0.431	0.460	0.493	0.472	0.479
検量線No.	/	38	39	39	40	41	42	43	44	45
ガラクトuron酸 0 ppm	/	0.05	0.026	0.026	0.039	0.052	0.061	0.083	0.072	0.055
ガラクトuron酸 10 ppm	/	0.189	0.19	0.19	0.181	0.18	0.197	0.24	0.225	0.187
ガラクトuron酸 30 ppm	/	0.434	0.421	0.421	0.46	0.43	0.446	0.485	0.475	0.472
ガラクトuron酸 50 ppm	/	0.715	0.707	0.707	0.748	0.687	0.724	0.735	0.74	0.717
検量線傾き	/	75.85	74.88	74.88	70.64	78.88	75.91	77.57	75.65	74.86
検量線切片	/	-3.82	-2.66	-2.66	-2.72	-4.10	-4.60	-7.42	-6.10	-4.28
検量線R ² 値	/	0.9992	0.9971	0.9971	1.0000	1.0000	0.9995	0.9982	0.9991	0.9989
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	16.56	26.52	27.34	30.55	29.92	30.34	30.84	29.61	31.58
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	13.25	21.21	21.87	24.44	23.94	24.28	24.68	23.69	25.26

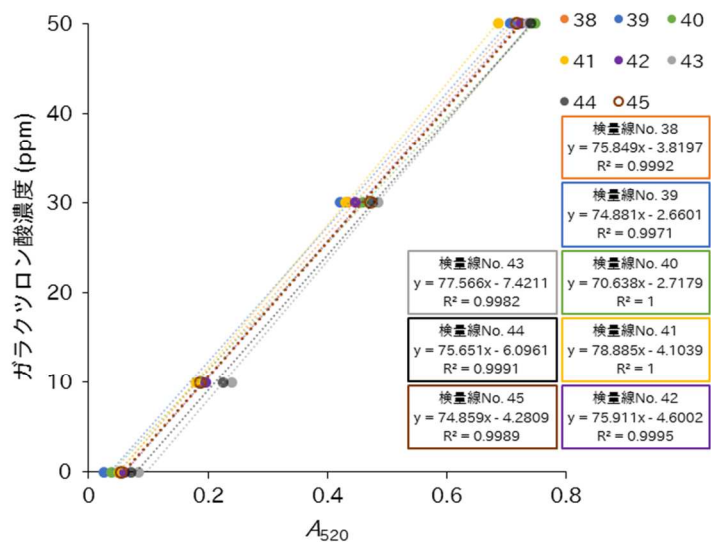


図 15. ガラクトuron酸検量線（粉末中ウロン酸量測定時）

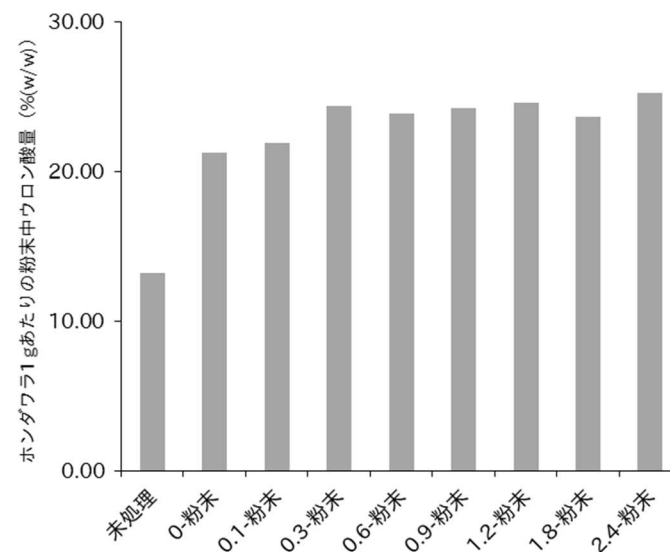


図 16. 凝集剤調製時の HCl 濃度と粉末中ウロン酸量の関係

表 14. 塩酸洗浄時の塩酸濃度と洗浄後の収率、ウロン酸量の関係

含有率 (%(w/w))	調製時塩酸濃度 (mol/L)								
	未処理	0	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2	1.8	2.4
ウロン酸	13.25	13.86	13.75	13.90	13.15	12.96	13.37	12.77	13.33
その他	86.75	51.47	49.10	42.96	41.78	40.44	40.81	41.14	39.44
塩酸洗浄でのロス	0.00	34.68	37.16	43.14	45.07	46.60	45.82	46.09	47.23

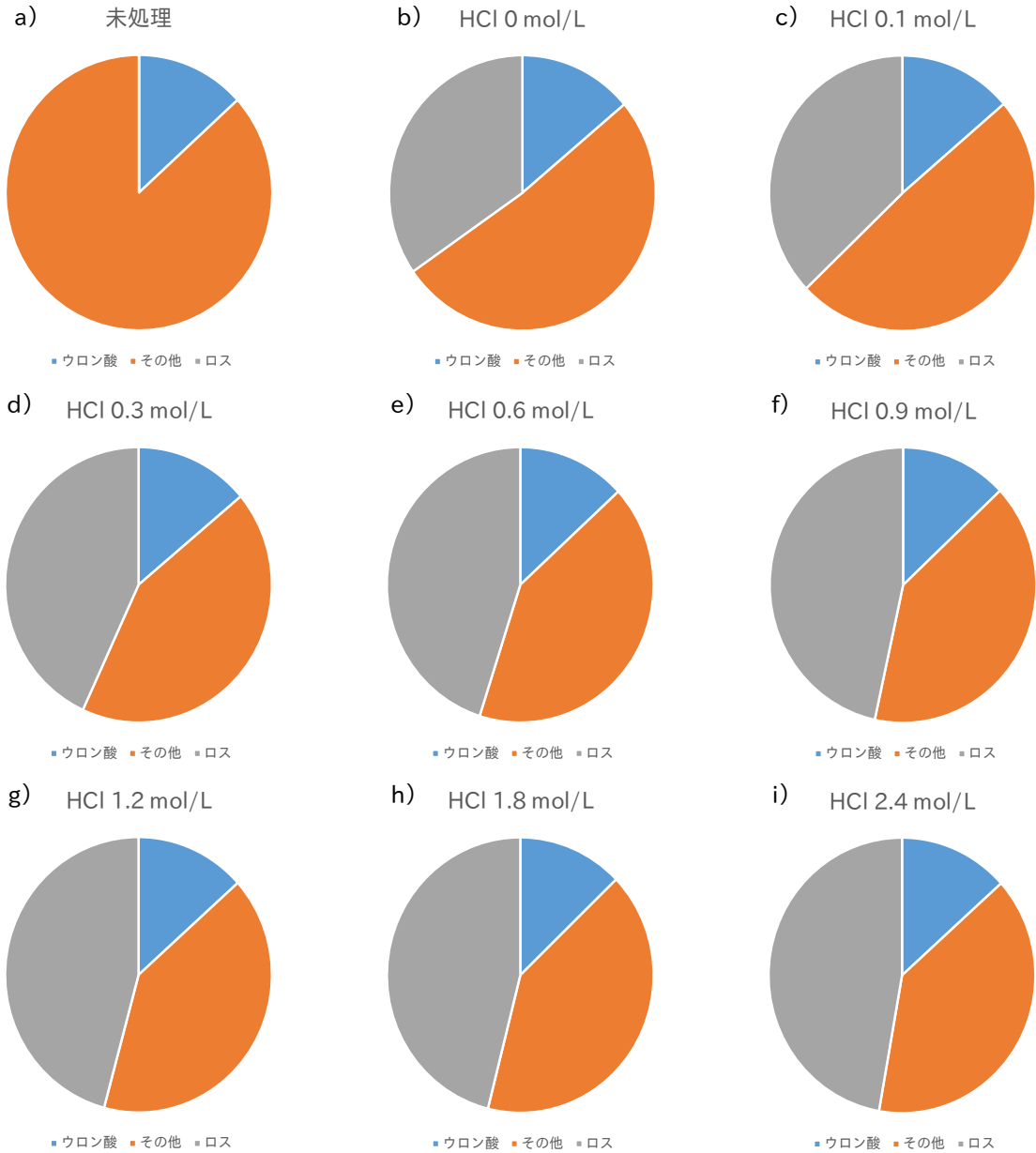


図 17. 塩酸洗浄時の塩酸濃度と洗浄後の収率、ウロン酸量の関係

a) 未処理, b) HCl 0 mol/L, c) HCl 0.1 mol/L,

d) HCl 0.3 mol/L, e) HCl 0.6 mol/L, f) HCl 0.9 mol/L,

g) HCl 1.2 mol/L, h) HCl 1.8 mol/L, i) HCl 2.4 mol/L,

〈条件〉

- ・ 塩酸濃度 ; 0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.8, 2.4 mol/L
- ・ 洗浄時液比 (ホンダワラ ; 塩酸) ; 1 : 20 (w : v)
- ・ 最終 pH ; 4.0 以上

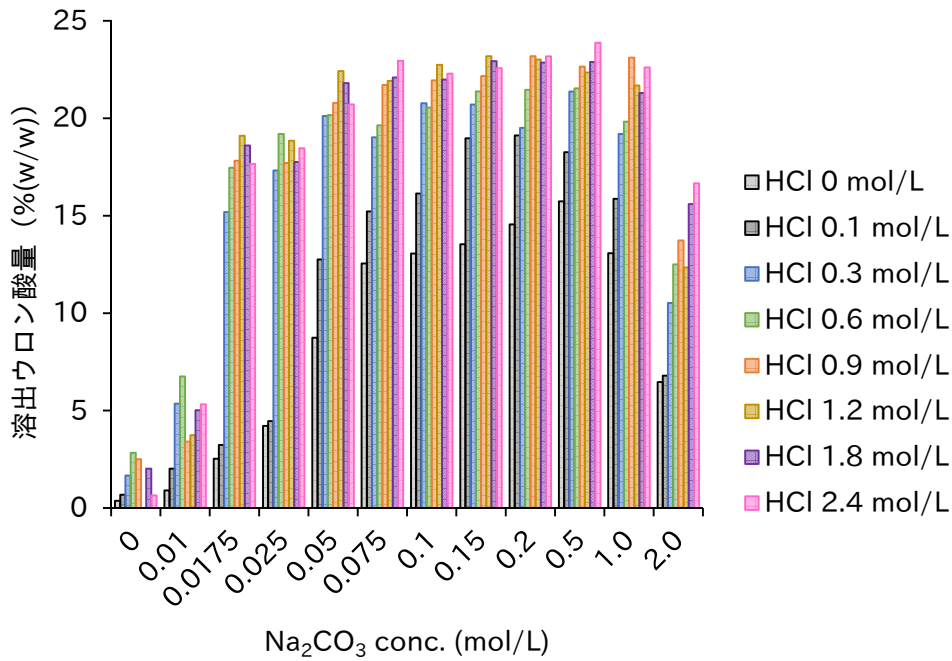


図 18. 各調製条件における溶出ウロン酸量 (%(w/w)) , 横軸炭酸ナトリウム濃度

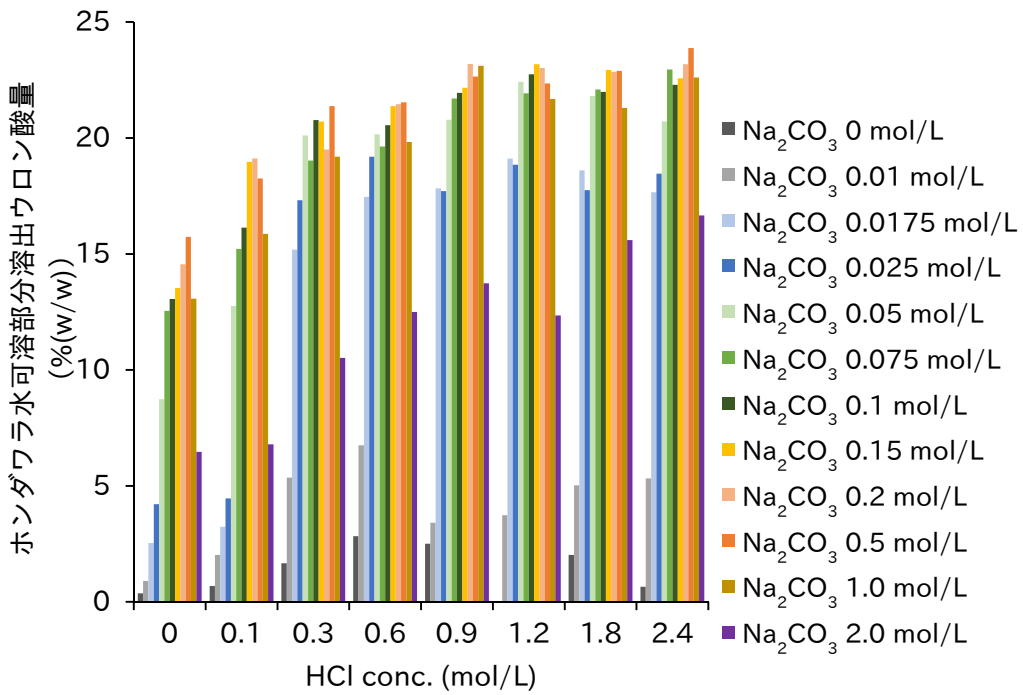


図 19. 各調製条件におけるウロン酸量 (%(w/w)) , 横軸塩酸濃度

〈条件〉

- ・測定時凝集剤濃度；ホンダワラ濃度 0.0125%(w/v)
- ・測定時吸光度波長；520 nm
- ・標準試料；ガラクトuron酸標準溶液 (0, 10, 30, 50 ppm)

HCl conc. (ppm)	2.4	0.65	5.32	17.66	18.46	20.72	22.95	22.29	22.57	23.18	23.87	22.61	16.66
	1.8	2.02	5.02	18.60	17.75	21.81	22.09	21.98	22.93	22.85	22.89	21.30	15.60
	1.2	N.D.	3.74	19.11	18.85	22.42	21.92	22.74	23.18	23.01	22.35	21.68	12.35
	0.9	2.51	3.41	17.83	17.71	20.79	21.70	21.94	22.17	23.19	22.65	23.11	13.73
	0.6	2.83	6.75	17.46	19.20	20.16	19.63	20.55	21.37	21.46	21.53	19.83	12.50
	0.3	1.67	5.36	15.19	17.32	20.11	19.02	20.77	20.71	19.50	21.37	19.19	10.52
	0.1	0.69	2.02	3.24	4.46	12.75	15.22	16.14	18.97	19.12	18.25	15.87	6.79
	0	0.37	0.90	2.54	4.21	8.74	12.55	13.06	13.54	14.55	15.73	13.08	6.47
		0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
		Na ₂ CO ₃ conc. (ppm)											

図 20. ホンダワラ溶出ウロン酸量 (%(w/w)) , 塩酸、炭酸ナトリウム濃度による関係

表 15. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 0 mol/L)

	単位	サンプルNo.												
		0-0	0-0.01	0-0.0175	0-0.025	0-0.05	0-0.075	0-0.1	0-0.15	0-0.2	0-0.5	0-1	0-2	
塩酸濃度	mol/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0	
測定1回目, 吸光度	/	0.063	0.051	0.078	0.133	0.198	0.293	0.27	0.293	0.297	0.323	0.28	0.152	
測定2回目, 吸光度	/	0.077	0.083	0.115	0.092	0.222	0.273	0.267	0.276	0.293	0.345	0.283	0.194	
測定3回目, 吸光度	/	0.062	0.096	0.123	0.188	0.226	0.276	0.281	0.274	0.306	0.33	0.301	0.185	
平均値吸光度	/	0.067	0.077	0.105	0.138	0.215	0.281	0.273	0.281	0.299	0.333	0.288	0.177	
検量線No.	/	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	
ガラクトン酸 0 ppm	/	0.068	0.068	0.068	0.062	0.062	0.062	0.043	0.043	0.043	0.067	0.067	0.067	
ガラクトン酸 10 ppm	/	0.201	0.201	0.201	0.2	0.2	0.2	0.189	0.189	0.189	0.21	0.21	0.21	
ガラクトン酸 30 ppm	/	0.466	0.466	0.466	0.492	0.492	0.492	0.462	0.462	0.462	0.461	0.461	0.461	
ガラクトン酸 50 ppm	/	0.772	0.772	0.772	0.743	0.743	0.743	0.74	0.74	0.74	0.745	0.745	0.745	
検量線傾き	/	71.22	71.22	71.22	72.84	72.84	72.84	72.00	72.00	72.00	74.40	74.40	74.40	
検量線切片	/	-4.33	-4.33	-4.33	-4.76	-4.76	-4.76	-3.31	-3.31	-3.31	-5.08	-5.08	-5.08	
検量線R ² 値	/	0.9987	0.9987	0.9987	0.9989	0.9989	0.9989	0.9999	0.9999	0.9999	0.9993	0.9993	0.9993	
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	0.46	1.13	3.17	5.27	10.92	15.68	16.32	16.92	18.19	19.67	16.34	8.09	
ホンダワラ1 gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	0.37	0.90	2.54	4.21	8.74	12.55	13.06	13.54	14.55	15.73	13.08	6.47	

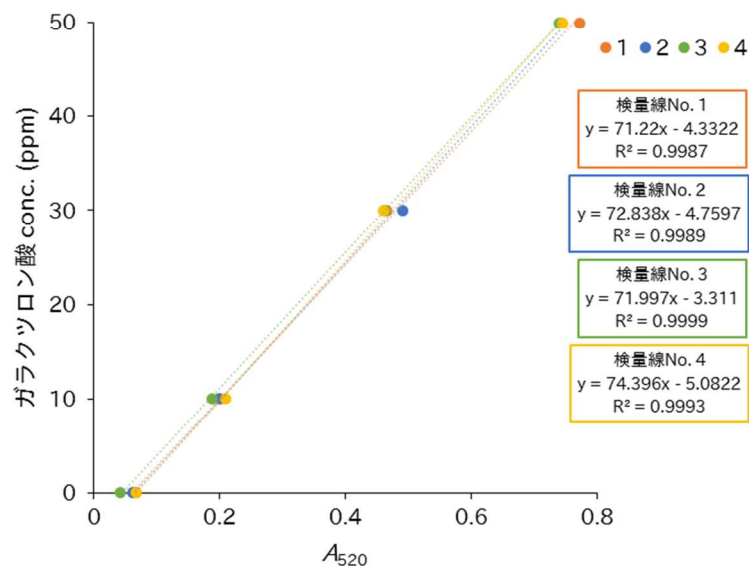


図 21. ガラクトン酸検量線 (HCl 0 mol/L 測定時)

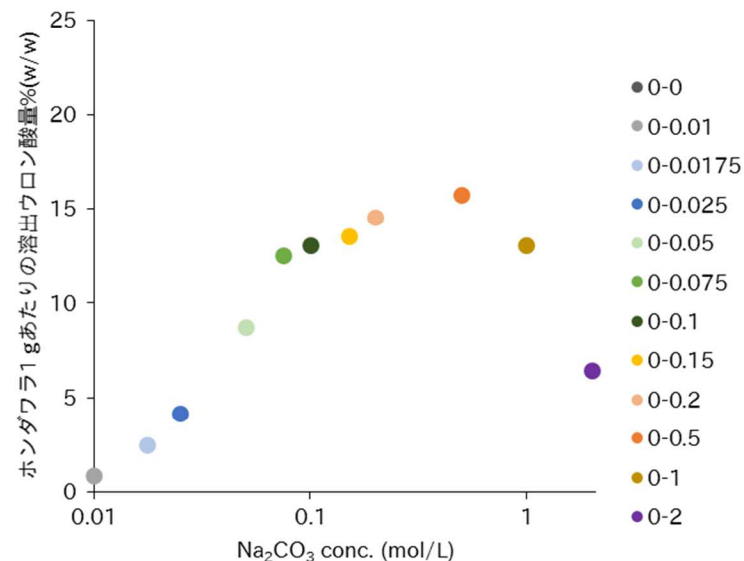


図 22. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 0 mol/L)

表 16. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 0.1 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		0.1-0	0.1-0.01	0.1-0.0175	0.1-0.025	0.1-0.05	0.1-0.075	0.1-0.1	0.1-0.15	0.1-0.2	0.1-0.5	0.1-1	0.1-2
塩酸濃度	mol/L	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.085	0.12	0.142	0.165	0.301	0.335	0.313	0.361	0.382	0.382	0.341	0.184
測定2回目, 吸光度	/	0.089	0.112	0.138	0.187	0.314	0.344	0.33	0.392	0.38	0.378	0.321	0.168
測定3回目, 吸光度	/	0.112	0.121	0.134	0.146	0.3	0.36	0.341	0.368	0.366	0.357	0.333	0.179
平均値吸光度	/	0.095	0.118	0.138	0.166	0.305	0.346	0.328	0.374	0.376	0.372	0.332	0.177
検量線No.	/	5	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8	8
ガラクトン酸 0 ppm	/	0.092	0.092	0.092	0.09	0.09	0.09	0.065	0.065	0.065	0.069	0.069	0.069
ガラクトン酸 10 ppm	/	0.22	0.22	0.22	0.217	0.217	0.217	0.201	0.201	0.201	0.185	0.185	0.185
ガラクトン酸 30 ppm	/	0.463	0.463	0.463	0.516	0.516	0.516	0.454	0.454	0.454	0.477	0.477	0.477
ガラクトン酸 50 ppm	/	0.765	0.765	0.765	0.749	0.749	0.749	0.712	0.712	0.712	0.741	0.741	0.741
検量線傾き	/	74.71	74.71	74.71	74.55	74.55	74.55	77.58	77.58	77.58	73.35	73.35	73.35
検量線切片	/	-6.26	-6.26	-6.26	-6.80	-6.80	-6.80	-5.27	-5.27	-5.27	-4.49	-4.49	-4.49
検量線R ² 値	/	0.9973	0.9973	0.9973	0.9972	0.9972	0.9972	0.9999	0.9999	0.9999	0.9990	0.9990	0.9990
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	0.86	2.53	4.05	5.58	15.94	19.02	20.17	23.72	23.90	22.82	19.84	8.49
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	0.69	2.02	3.24	4.46	12.75	15.22	16.14	18.97	19.12	18.25	15.87	6.79

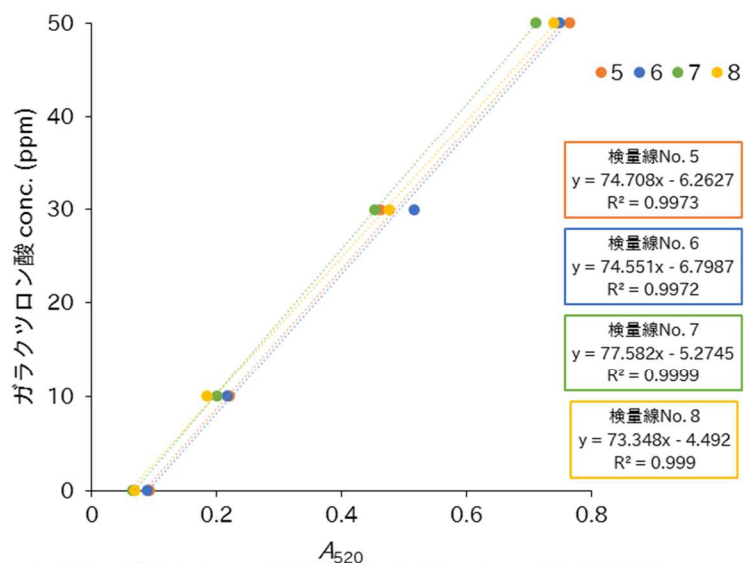


図 23. ガラクトン酸検量線 (HCl 0.1 mol/L 測定時)

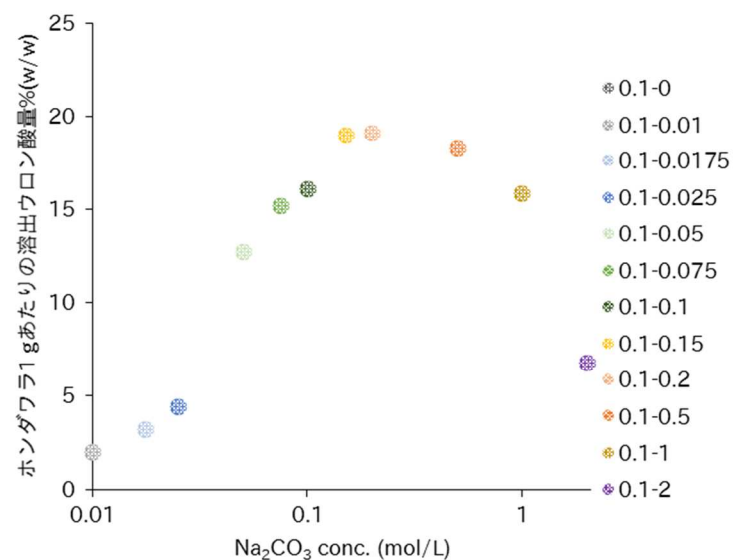


図 24. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 0.1 mol/L)

表 17. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 0.3 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		0.3-0	0.3-0.01	0.3-0.0175	0.3-0.025	0.3-0.05	0.3-0.075	0.3-0.1	0.3-0.15	0.3-0.2	0.3-0.5	0.3-1	0.3-2
塩酸濃度	mol/L	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.113	0.108	0.299	0.302	0.352	0.332	0.336	0.344	0.385	0.362	0.385	0.246
測定2回目, 吸光度	/	0.04	0.108	0.291	0.292	0.353	0.3347	0.38	0.355	0.322	0.39	0.402	0.255
測定3回目, 吸光度	/	0.051	0.104	0.281	0.318	0.358	0.339	0.38	0.388	0.373	0.367	0.417	0.242
平均値吸光度	/	0.068	0.107	0.290	0.304	0.354	0.335	0.365	0.362	0.360	0.373	0.401	0.248
検量線No.	/	9	10	11	10	12	13	12	13	11	13	14	14
ガラクトuron酸 0 ppm	/	0.039	0.029	0.053	0.029	0.017	0.028	0.017	0.028	0.053	0.028	0.054	0.054
ガラクトuron酸 10 ppm	/	0.181	0.146	0.16	0.146	0.153	0.153	0.153	0.153	0.16	0.153	0.212	0.212
ガラクトuron酸 30 ppm	/	0.46	0.398	0.443	0.398	0.427	0.428	0.427	0.428	0.443	0.428	0.487	0.487
ガラクトuron酸 50 ppm	/	0.748	0.688	0.687	0.688	0.68	0.666	0.68	0.666	0.687	0.666	0.768	0.768
検量線傾き	/	70.64	75.78	77.42	75.78	75.20	77.63	75.20	77.63	77.42	77.63	70.52	70.52
検量線切片	/	-2.72	-1.39	-3.49	-1.39	-1.51	-2.24	-1.51	-2.24	-3.49	-2.24	-4.31	-4.31
検量線R ² 値	/	1.0000	0.9981	0.9984	0.9981	0.9996	0.9991	0.9996	0.9991	0.9984	0.9991	0.9995	0.9995
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	2.09	6.69	18.98	21.65	25.14	23.78	25.97	25.88	24.38	26.71	23.99	13.15
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	1.67	5.36	15.19	17.32	20.11	19.02	20.77	20.71	19.50	21.37	19.19	10.52

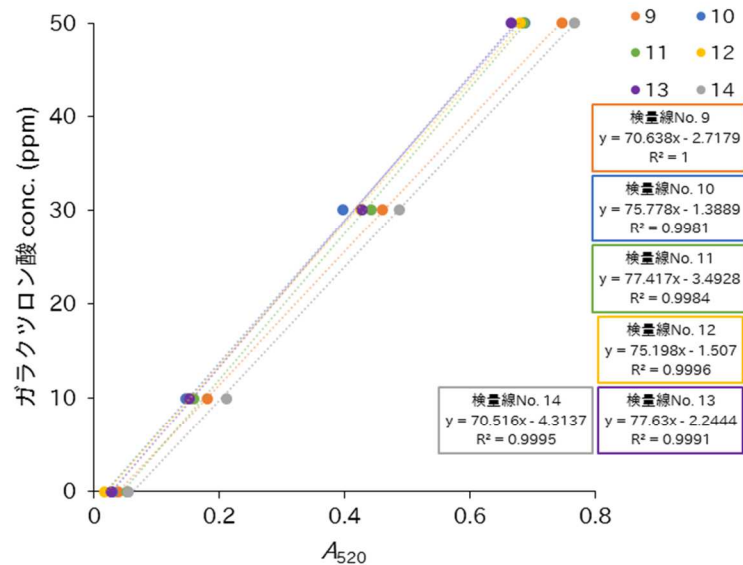


図 25. ガラクトuron酸検量線 (HCl 0.3 mol/L 測定時)

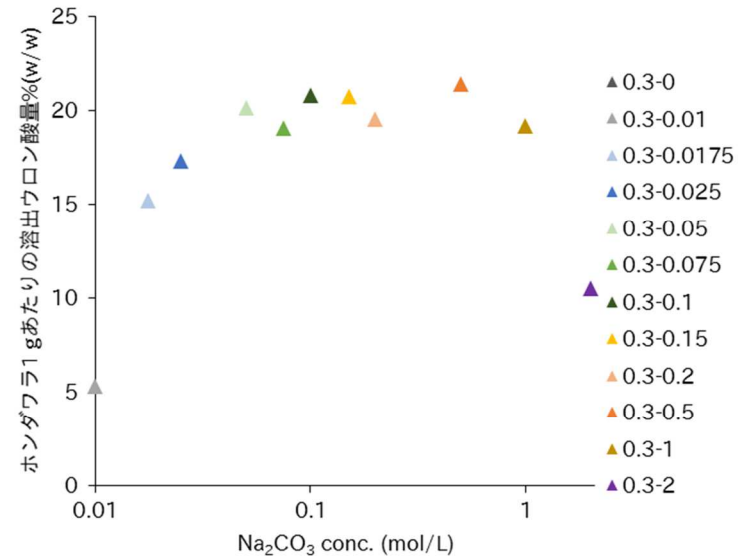


図 26. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 0.3 mol/L)

表 18. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果（凝集剤調製条件 HCl 0.6 mol/L）

	単位	サンプルNo.											
		0.6-0	0.6-0.01	0.6-0.0175	0.6-0.025	0.6-0.05	0.6-0.075	0.6-0.1	0.6-0.15	0.6-0.2	0.6-0.5	0.6-1	0.6-2
塩酸濃度	mol/L	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.101	0.105	0.331	0.34	0.391	0.361	0.386	0.404	0.37	0.394	0.41	0.282
測定2回目, 吸光度	/	0.07	0.148	0.333	0.364	0.387	0.365	0.384	0.371	0.411	0.375	0.428	0.254
測定3回目, 吸光度	/	0.061	0.126	0.317	0.331	0.365	0.357	0.395	0.395	0.37	0.409	0.4	0.325
平均値吸光度	/	0.077	0.126	0.327	0.345	0.381	0.361	0.388	0.390	0.384	0.393	0.413	0.287
検量線No.	/	15	16	11	16	17	18	19	18	20	18	14	21
ガラクトuron酸 0 ppm	/	0.032	0.011	0.053	0.011	0.042	0.039	0.064	0.039	0.04	0.039	0.054	0.078
ガラクトuron酸 10 ppm	/	0.16	0.148	0.16	0.148	0.176	0.153	0.16	0.153	0.187	0.153	0.212	0.198
ガラクトuron酸 30 ppm	/	0.453	0.422	0.443	0.422	0.44	0.451	0.47	0.451	0.433	0.451	0.487	0.483
ガラクトuron酸 50 ppm	/	0.726	0.715	0.687	0.715	0.72	0.692	0.693	0.692	0.661	0.692	0.768	0.776
検量線傾き	/	71.43	71.13	77.42	71.13	73.90	75.00	76.60	75.00	80.93	75.00	70.52	71.08
検量線切片	/	-1.98	-0.55	-3.49	-0.55	-2.96	-2.53	-4.06	-2.53	-4.23	-2.53	-4.31	-4.78
検量線R ² 値	/	0.9996	0.9997	0.9984	0.9997	0.9998	0.9977	0.9941	0.9977	0.9980	0.9977	0.9995	0.9990
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	3.54	8.44	21.82	23.99	25.20	24.54	25.69	26.72	26.82	26.92	24.79	15.62
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	2.83	6.75	17.46	19.20	20.16	19.63	20.55	21.37	21.46	21.53	19.83	12.50

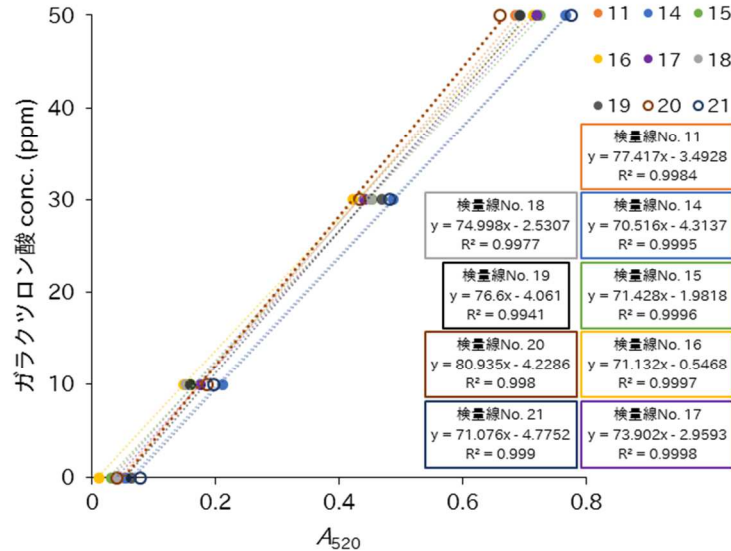


図 27. ガラクトuron酸検量線（HCl 0.6 mol/L 測定時）

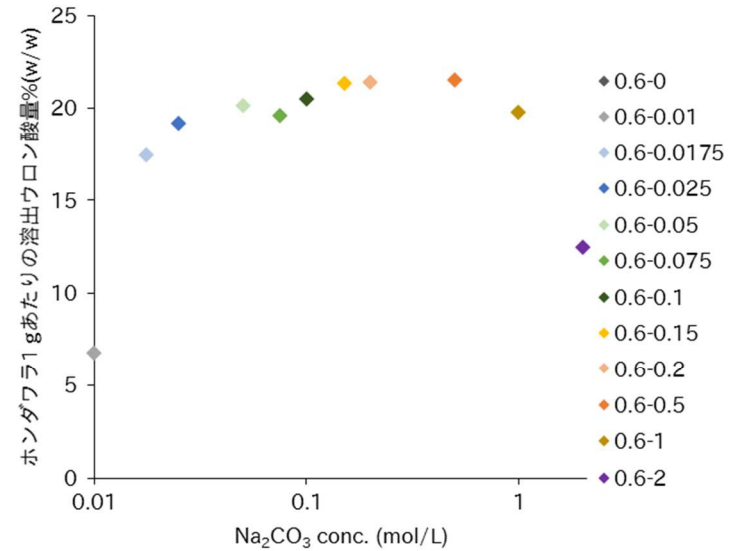


図 28. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量（HCl 0.6 mol/L）

表 19. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 0.9 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		0.9-0	0.9-0.01	0.9-0.0175	0.9-0.025	0.9-0.05	0.9-0.075	0.9-0.1	0.9-0.15	0.9-0.2	0.9-0.5	0.9-1	0.9-2
塩酸濃度	mol/L	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.072	0.104	0.325	0.358	0.401	0.388	0.347	0.414	0.41	0.399	0.467	0.297
測定2回目, 吸光度	/	0.068	0.121	0.324	0.329	0.374	0.402	0.4	0.425	0.407	0.394	0.493	0.294
測定3回目, 吸光度	/	0.075	0.101	0.327	0.339	0.4	0.403	0.404	0.376	0.428	0.445	0.461	0.335
平均値吸光度	/	0.072	0.109	0.325	0.342	0.392	0.398	0.384	0.405	0.415	0.413	0.474	0.309
検量線No.	/	15	19	22	19	17	23	24	23	22	23	21	21
ガラクトン酸 0 ppm	/	0.032	0.064	0.043	0.064	0.042	0.048	0.033	0.048	0.043	0.048	0.078	0.078
ガラクトン酸 10 ppm	/	0.16	0.16	0.151	0.16	0.176	0.187	0.163	0.187	0.151	0.187	0.198	0.198
ガラクトン酸 30 ppm	/	0.453	0.47	0.412	0.47	0.44	0.431	0.431	0.431	0.412	0.431	0.483	0.483
ガラクトン酸 50 ppm	/	0.726	0.693	0.707	0.693	0.72	0.689	0.659	0.689	0.707	0.689	0.776	0.776
検量線傾き	/	71.43	76.60	74.75	76.60	73.90	78.59	79.30	78.59	74.75	78.59	71.08	71.08
検量線切片	/	-1.98	-4.06	-2.04	-4.06	-2.96	-4.12	-2.99	-4.12	-2.04	-4.12	-4.78	-4.78
検量線R ² 値	/	0.9996	0.9941	0.9972	0.9941	0.9998	0.9997	0.9986	0.9997	0.9972	0.9997	0.9990	0.9990
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	3.14	4.26	22.28	22.14	25.99	27.13	27.43	27.71	28.98	28.31	28.89	17.16
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	2.51	3.41	17.83	17.71	20.79	21.70	21.94	22.17	23.19	22.65	23.11	13.73

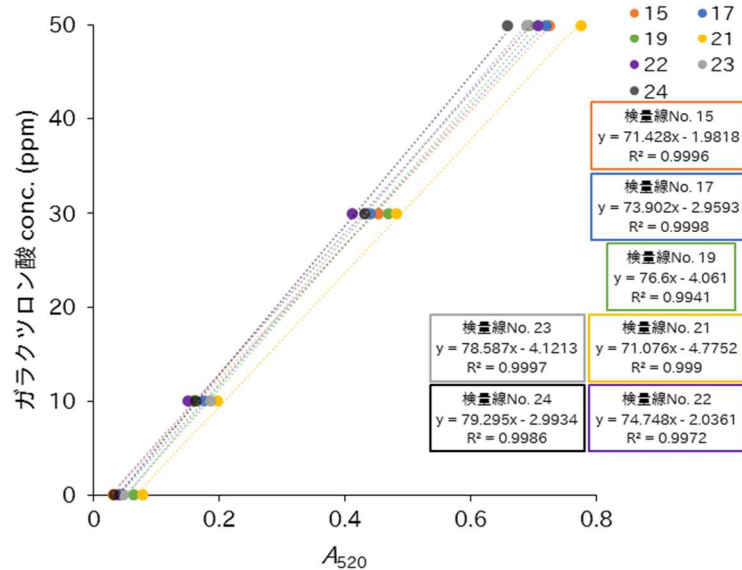


図 29. ガラクトン酸検量線 (HCl 0.9 mol/L 測定時)

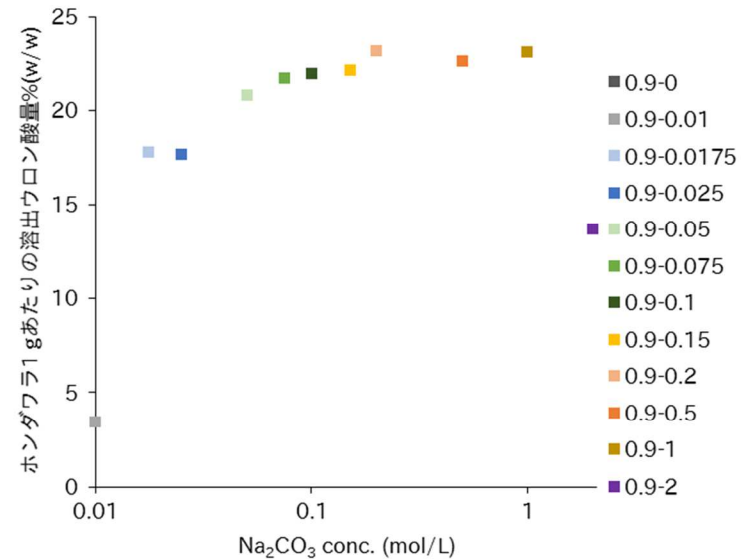


図 30. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 0.9 mol/L)

表 20. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 1.2 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		1.2-0	1.2-0.01	1.2-0.0175	1.2-0.025	1.2-0.05	1.2-0.075	1.2-0.1	1.2-0.15	1.2-0.2	1.2-0.5	1.2-1	1.2-2
塩酸濃度	mol/L	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	N.D.	0.114	0.35	0.336	0.412	0.425	0.43	0.45	0.406	0.41	0.473	0.315
測定2回目, 吸光度	/	N.D.	0.085	0.349	0.33	0.437	0.411	0.427	0.43	0.414	0.386	0.496	0.321
測定3回目, 吸光度	/	N.D.	0.091	0.343	0.34	0.421	0.411	0.431	0.43	0.403	0.417	0.476	0.3
平均値吸光度	/	N.D.	0.097	0.347	0.335	0.423	0.416	0.429	0.437	0.408	0.404	0.482	0.312
検量線No.	/	N.D.	24	20	25	26	27	27	27	20	28	29	
ガラクトツロン酸 0 ppm	/	N.D.	0.033	0.04	0.028	0.04	0.044	0.044	0.044	0.04	0.02	0.066	0.066
ガラクトツロン酸 10 ppm	/	N.D.	0.163	0.187	0.165	0.192	0.192	0.192	0.192	0.187	0.181	0.25	0.25
ガラクトツロン酸 30 ppm	/	N.D.	0.431	0.433	0.424	0.449	0.449	0.449	0.449	0.433	0.425	0.551	0.551
ガラクトツロン酸 50 ppm	/	N.D.	0.659	0.661	0.67	0.716	0.716	0.716	0.716	0.661	0.7	0.792	0.792
検量線傾き	/	N.D.	79.30	80.93	77.96	74.61	74.96	74.96	74.96	80.93	74.65	68.80	68.80
検量線切片	/	N.D.	-2.99	-4.23	-2.58	-3.56	-3.76	-3.76	-3.76	-4.23	-2.25	-6.03	-6.03
検量線R ² 値	/	N.D.	0.9986	0.9980	0.9996	0.9994	0.9996	0.9996	0.9996	0.9980	0.9983	0.9936	0.9936
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	N.D.	4.67	23.88	23.56	28.03	27.40	28.43	28.98	28.77	27.94	27.10	15.43
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	N.D.	3.74	19.11	18.85	22.42	21.92	22.74	23.18	23.01	22.35	21.68	12.35

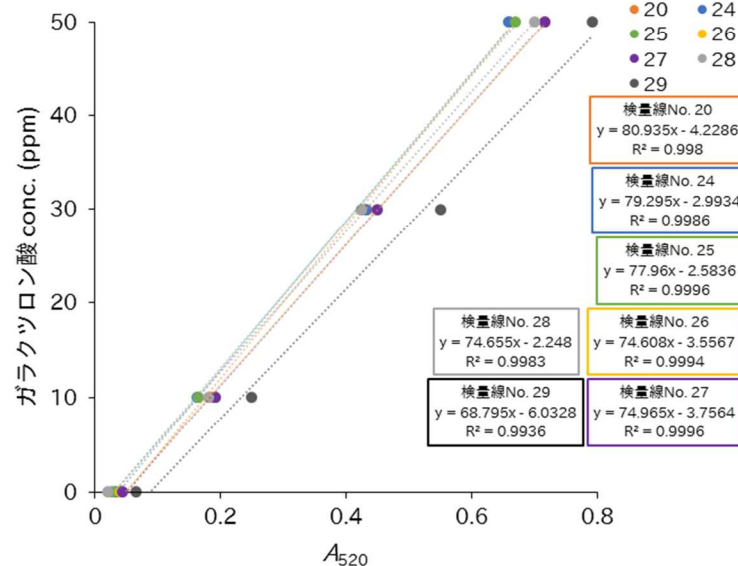


図 31. ガラクトツロン酸検量線 (HCl 1.2 mol/L 測定時)

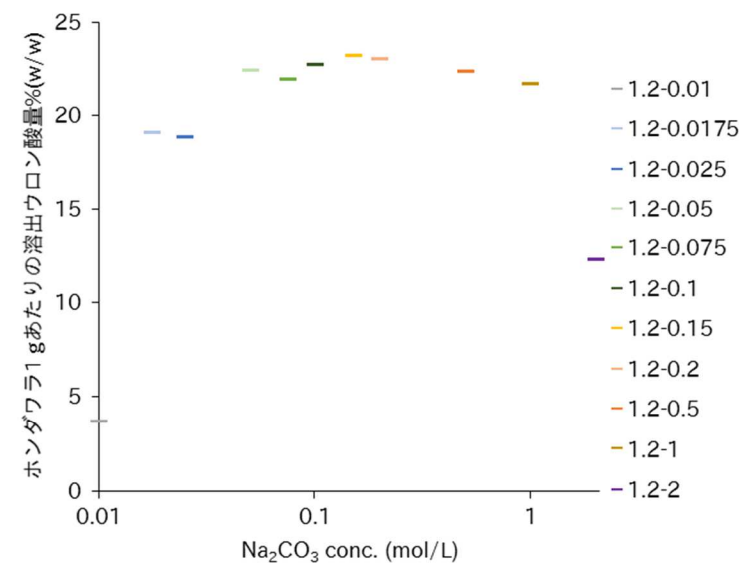


図 32. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 1.2 mol/L)

表 21. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 1.8 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		1.8-0	1.8-0.01	1.8-0.0175	1.8-0.025	1.8-0.05	1.8-0.075	1.8-0.1	1.8-0.15	1.8-0.2	1.8-0.5	1.8-1	1.8-2
塩酸濃度	mol/L	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.085	0.113	0.364	0.347	0.41	0.461	0.427	0.444	0.425	0.44	0.46	0.342
測定2回目, 吸光度	/	0.101	0.128	0.368	0.347	0.409	0.418	0.417	0.425	0.44	0.438	0.491	0.368
測定3回目, 吸光度	/	0.156	0.134	0.335	0.33	0.41	0.468	0.418	0.442	0.442	0.436	0.473	0.36
平均値吸光度	/	0.114	0.125	0.356	0.341	0.410	0.449	0.421	0.437	0.436	0.438	0.475	0.357
検量線No.	/	30	17	31	31	31	32	33	33	33	34	29	35
ガラクトツロン酸 0 ppm	/	0.072	0.042	0.036	0.036	0.036	0.061	0.019	0.019	0.019	0.057	0.066	0.097
ガラクトツロン酸 10 ppm	/	0.225	0.176	0.194	0.194	0.194	0.216	0.206	0.206	0.206	0.196	0.25	0.23
ガラクトツロン酸 30 ppm	/	0.475	0.44	0.43	0.43	0.43	0.476	0.465	0.465	0.465	0.44	0.551	0.487
ガラクトツロン酸 50 ppm	/	0.74	0.72	0.722	0.722	0.722	0.76	0.718	0.718	0.718	0.732	0.792	0.775
検量線傾き	/	75.65	73.90	74.15	74.15	74.15	72.26	72.53	72.53	72.53	74.77	68.80	74.04
検量線切片	/	-6.10	-2.96	-3.12	-3.12	-3.12	-4.83	-3.03	-3.03	-3.03	-4.14	-6.03	-6.91
検量線R ² 値	/	0.9991	0.9998	0.9976	0.9976	0.9976	0.9993	0.9947	0.9947	0.9947	0.9985	0.9936	0.9993
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	2.53	6.28	23.25	22.19	27.26	27.61	27.48	28.66	28.57	28.61	26.62	19.50
ホンダワラ1gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	2.02	5.02	18.60	17.75	21.81	22.09	21.98	22.93	22.85	22.89	21.30	15.60

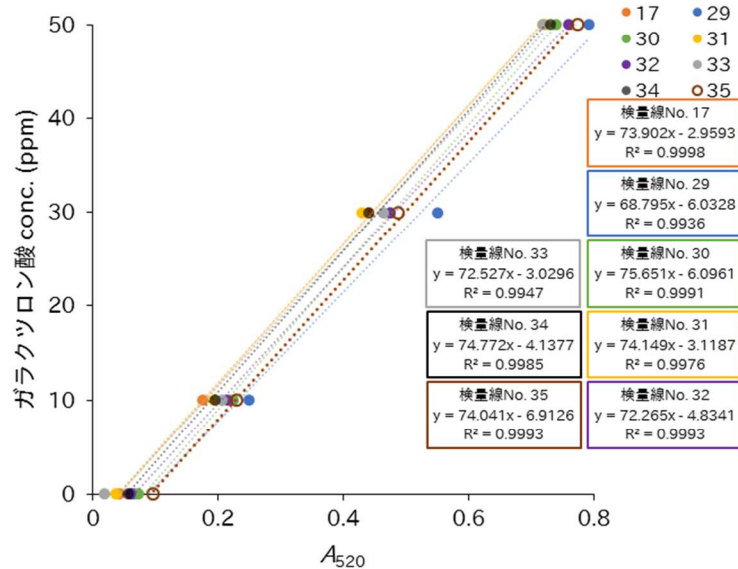


図 33. ガラクトツロン酸検量線 (HCl 1.8 mol/L 測定時)

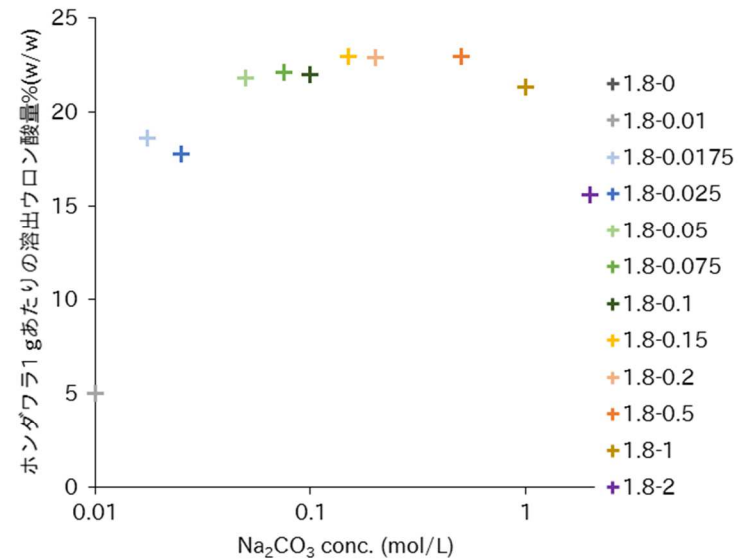


図 34. 凝集剤調製時の Na₂CO₃ 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 1.8 mol/L)

表 22. ホンダワラ水可溶部のウロン酸量の定量実験結果 (凝集剤調製条件 HCl 2.4 mol/L)

	単位	サンプルNo.											
		2.4-0	2.4-0.01	2.4-0.0175	2.4-0.025	2.4-0.05	2.4-0.075	2.4-0.1	2.4-0.15	2.4-0.2	2.4-0.5	2.4-1	2.4-2
塩酸濃度	mol/L	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
炭酸ナトリウム濃度	mol/L	0	0.01	0.0175	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.5	1.0	2.0
測定1回目, 吸光度	/	0.077	0.17	0.383	0.384	0.421	0.459	0.437	0.42	0.433	0.455	0.472	0.384
測定2回目, 吸光度	/	0.055	0.154	0.377	0.366	0.401	0.456	0.426	0.447	0.436	0.428	0.493	0.37
測定3回目, 吸光度	/	0.082	0.153	0.357	0.394	0.433	0.45	0.421	0.431	0.439	0.46	0.46	0.37
平均値吸光度	/	0.071	0.159	0.372	0.381	0.418	0.455	0.428	0.433	0.436	0.448	0.475	0.375
検量線No.	/	36	32	32	37	37	37	34	34	26	26	35	35
ガラクトツロン酸 0 ppm	/	0.061	0.061	0.061	0.075	0.075	0.075	0.057	0.057	0.04	0.04	0.097	0.097
ガラクトツロン酸 10 ppm	/	0.197	0.216	0.216	0.21	0.21	0.21	0.196	0.196	0.192	0.192	0.23	0.23
ガラクトツロン酸 30 ppm	/	0.446	0.476	0.476	0.48	0.48	0.48	0.44	0.44	0.449	0.449	0.487	0.487
ガラクトツロン酸 50 ppm	/	0.724	0.76	0.76	0.73	0.73	0.73	0.732	0.732	0.716	0.716	0.775	0.775
検量線傾き	/	75.91	72.26	72.26	76.15	76.15	76.15	74.77	74.77	74.61	74.61	74.04	74.04
検量線切片	/	-4.60	-4.83	-4.83	-5.96	-5.96	-5.96	-4.14	-4.14	-3.56	-3.56	-6.91	-6.91
検量線R ² 値	/	0.9995	0.9993	0.9993	0.9996	0.9996	0.9996	0.9985	0.9985	0.9994	0.9994	0.9993	0.9993
0.0125%(w/v)中の可溶部ウロン酸量	mg/L	0.81	6.66	22.07	23.08	25.90	28.69	27.86	28.21	28.97	29.84	28.26	20.83
ホンダワラ1 gあたりの溶出ウロン酸量	%(w/w)	0.65	5.32	17.66	18.46	20.72	22.95	22.29	22.57	23.18	23.87	22.61	16.66

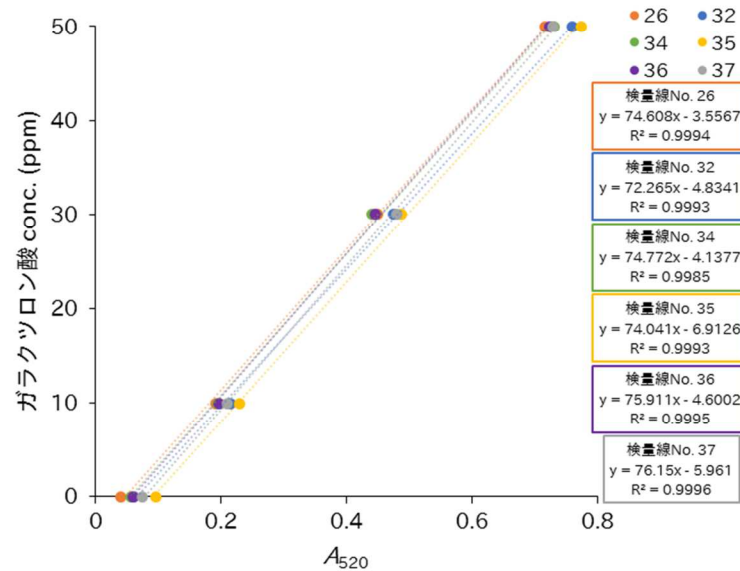


図 35. ガラクトツロン酸検量線 (HCl 2.4 mol/L 測定時)

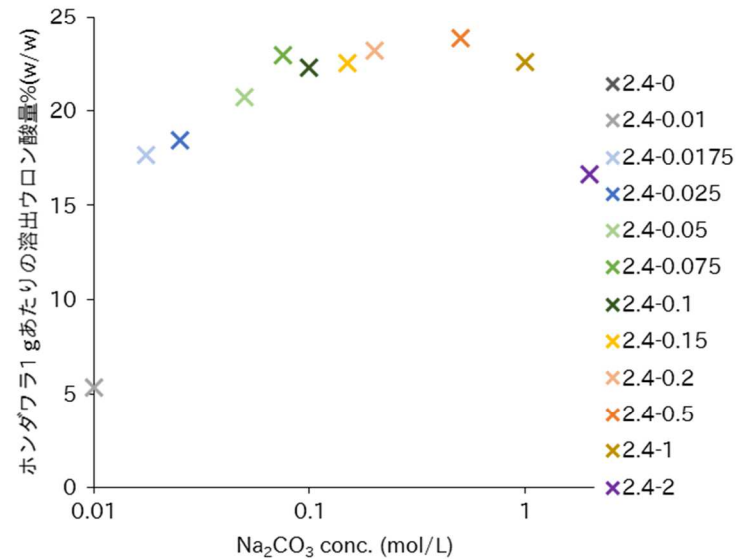


図 36. 凝集剤調製時の Na_2CO_3 濃度と溶出ウロン酸量 (HCl 2.4 mol/L)

表 23. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果とその時のウロン酸濃度

分光光度計 記号	No.	溶出 ウロン酸量	試験 5 分後上清SS (ppm)							各ホンダワラ濃度時におけるウロン酸濃度 (ppm)					
			ホンダワラ最終濃度 (ppm)							ホンダワラ最終濃度 (ppm)					
			0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	
U3000	●	0-0.01	0.90	455	418	379	432	341	264	0.0005	0.0009	0.0045	0.0090	0.0226	0.0451
U3000	●	0-0.025	4.21	388	397	318	274	284	292	0.0021	0.0042	0.0211	0.0421	0.1054	0.2107
U3000	●	0-0.075	12.55	341	185	73	72	85	117	0.0063	0.0125	0.0627	0.1255	0.3137	0.6273
U3000	●	0-0.5	15.73	222	69	57	58	64	79	0.0079	0.0157	0.0787	0.1573	0.3933	0.7867
U3000	●	0-1	13.08	123	90	64	67	68	77	0.0065	0.0131	0.0654	0.1308	0.3269	0.6538
U3000	●	0-2	6.47	203	72	51	45	69	76	0.0032	0.0065	0.0323	0.0647	0.1617	0.3234
U3000	▲	0.3-0.01	5.36	347	329	111	99	114	110	0.0027	0.0054	0.0268	0.0536	0.1339	0.2678
U3000	▲	0.3-0.025	17.32	167	101	69	71	61	90	0.0087	0.0173	0.0866	0.1732	0.4330	0.8659
U3000	▲	0.3-0.075	19.02	94	66	52	55	75	82	0.0095	0.0190	0.0951	0.1902	0.4756	0.9512
U3000	▲	0.3-0.5	21.37	82	58	48	52	69	78	0.0107	0.0214	0.1068	0.2137	0.5342	1.0685
U3000	▲	0.3-1	19.19	101	96	72	64	88	96	0.0096	0.0192	0.0959	0.1919	0.4797	0.9595
U3000	▲	0.3-2	10.52	218	96	55	51	80	88	0.0053	0.0105	0.0526	0.1052	0.2630	0.5260
U3000	■	0.9-0.01	3.41	280	216	135	117	104	84	0.0017	0.0034	0.0171	0.0341	0.0853	0.1705
U3000	■	0.9-0.025	17.71	260	159	85	69	84	93	0.0089	0.0177	0.0885	0.1771	0.4427	0.8854
U3000	■	0.9-0.075	21.70	166	94	51	61	61	82	0.0109	0.0217	0.1085	0.2170	0.5426	1.0852
U3000	■	0.9-0.5	22.65	184	134	60	61	64	80	0.0113	0.0226	0.1132	0.2265	0.5662	1.1324
U3000	■	0.9-1	23.11	99	67	67	57	68	82	0.0116	0.0231	0.1156	0.2311	0.5778	1.1556
U3000	■	0.9-2	13.73	144	93	49	60	93	92	0.0069	0.0137	0.0687	0.1373	0.3433	0.6865
U3000	×	2.4-0.01	5.32	427	396	260	217	163	117	0.0027	0.0053	0.0266	0.0532	0.1331	0.2662
U3000	×	2.4-0.025	18.46	306	205	72	61	69	66	0.0092	0.0185	0.0923	0.1846	0.4615	0.9231
U3000	×	2.4-0.075	22.95	282	164	67	58	55	73	0.0115	0.0229	0.1147	0.2295	0.5737	1.1475
U3000	×	2.4-0.5	23.87	225	134	73	69	82	84	0.0119	0.0239	0.1194	0.2387	0.5969	1.1937
U3000	×	2.4-1	22.61	149	104	80	65	78	92	0.0113	0.0226	0.1130	0.2261	0.5651	1.1303
U3000	×	2.4-2	16.66	219	168	66	70	78	98	0.0083	0.0167	0.0833	0.1666	0.4166	0.8331

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

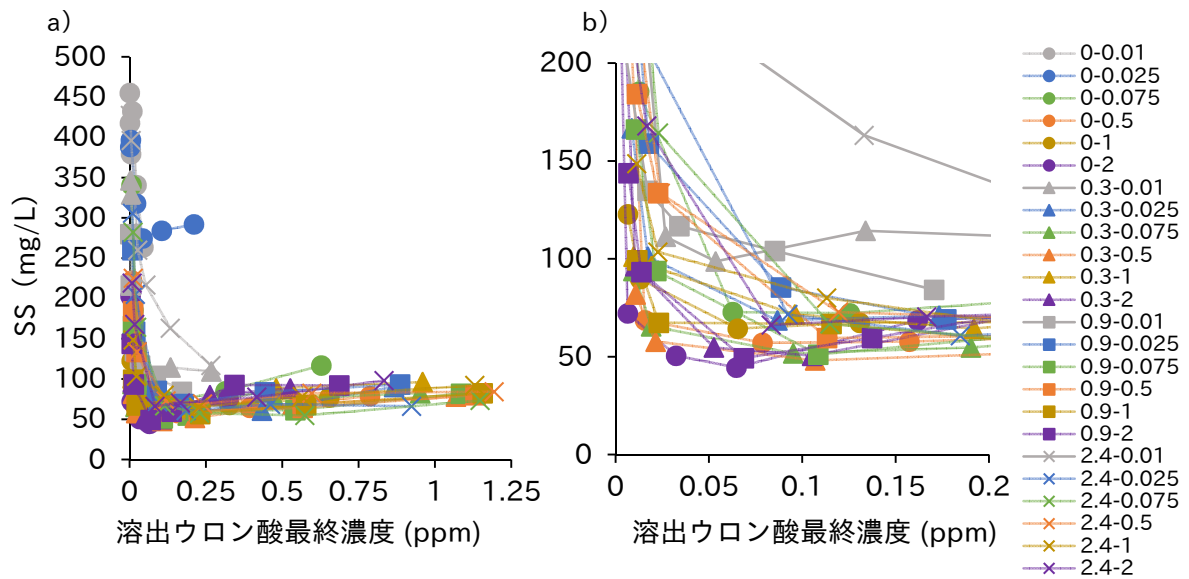


図 37. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸最終濃度との関係

a) 拡大なし、b) 拡大 (横軸 ~0.2 ppm, 縦軸 ~200 ppm)

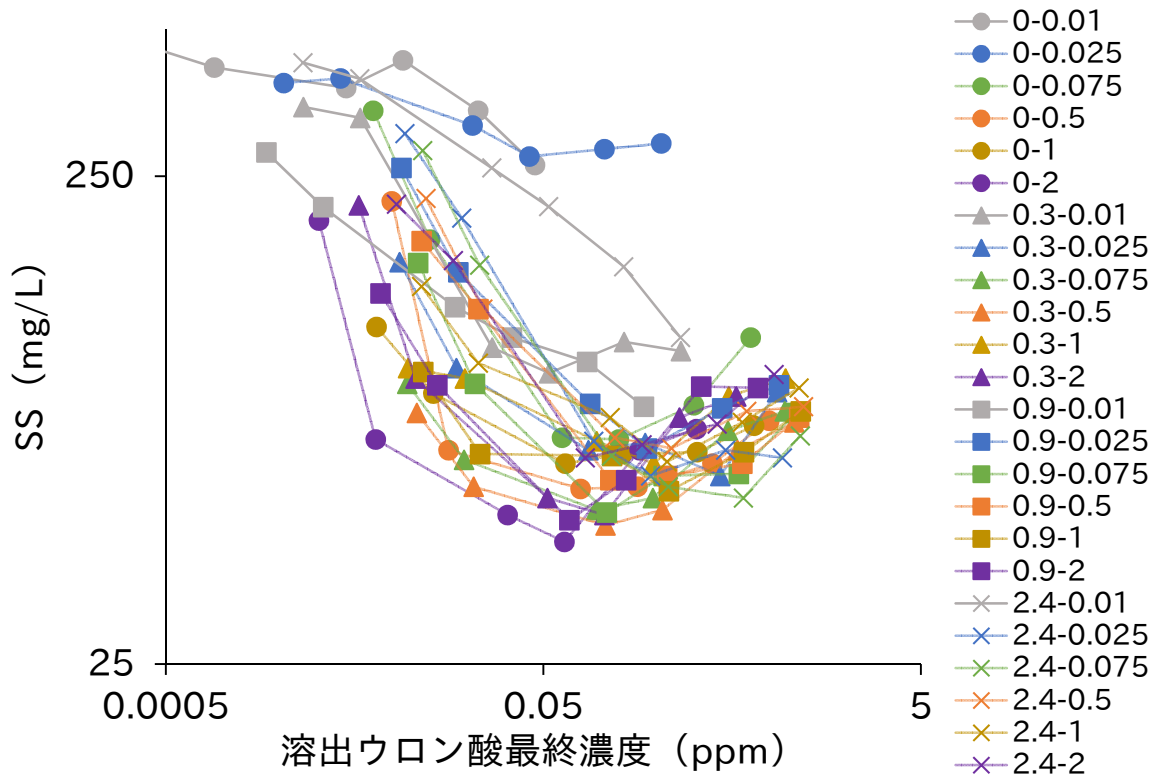


図 38. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸最終濃度との関係

横軸・縦軸；対数表示

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

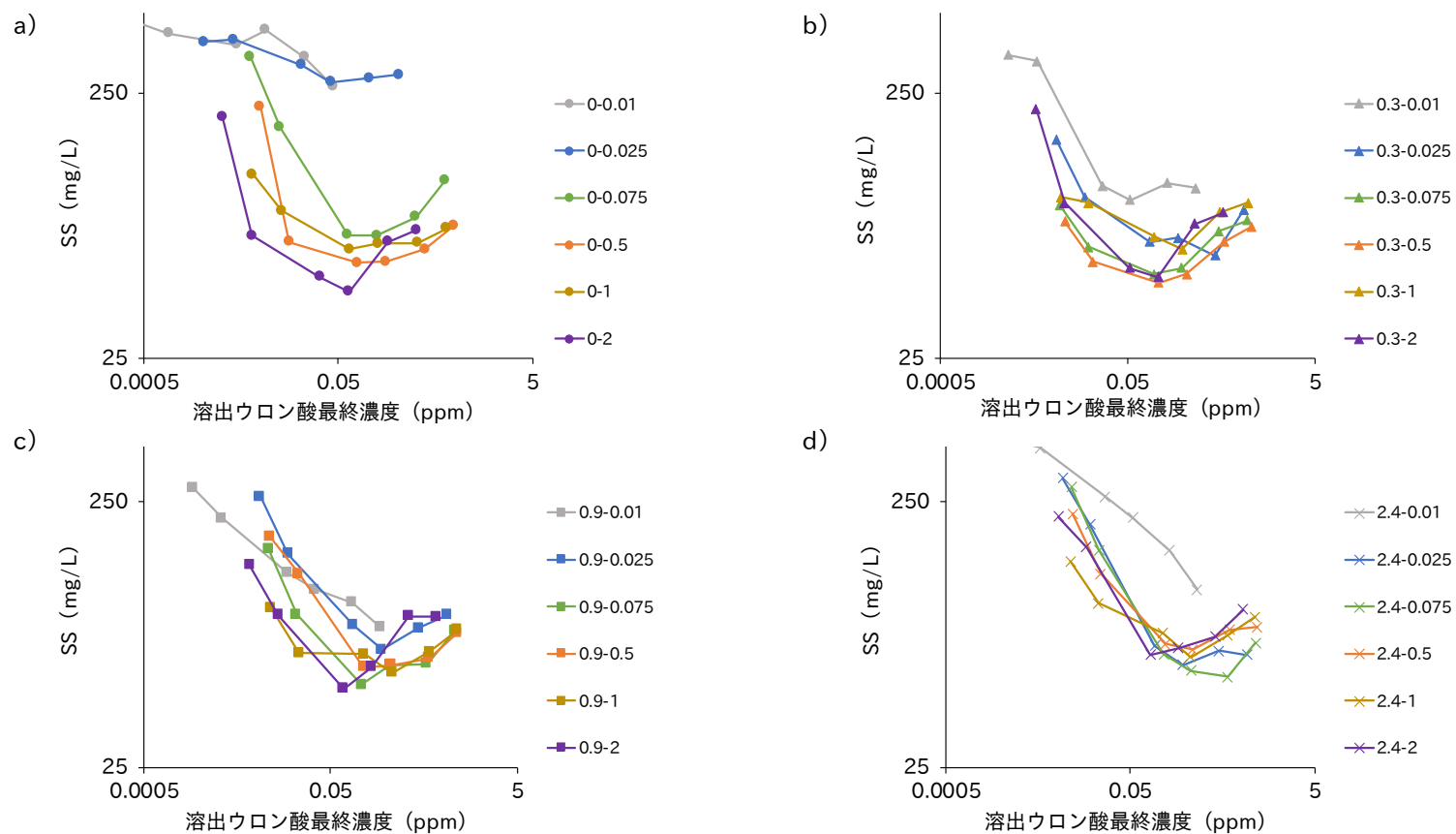


図 39. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸の関係 (横軸縦軸対数表示)

a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 0.9 mol/L, d) HCl 2.4 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

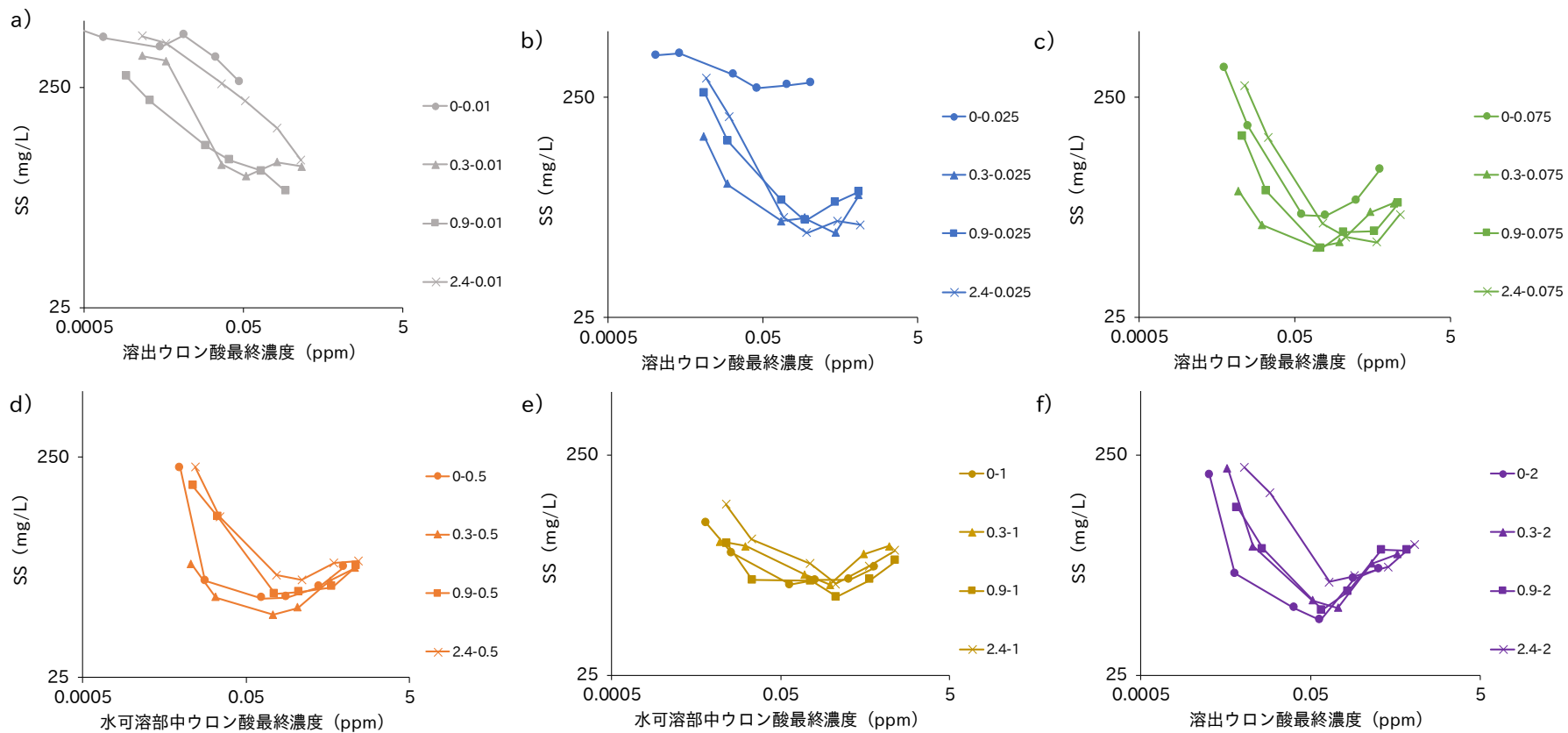


図 40. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸の関係 (横軸縦軸対数表示)

a) Na_2CO_3 0.01 mol/L, b) Na_2CO_3 0.025 mol/L, c) Na_2CO_3 0.075 mol/L, d) Na_2CO_3 0.5 mol/L, e) Na_2CO_3 1.0 mol/L, f) Na_2CO_3 2.0 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 24. 不分離型ホンダワラ凝集剤による凝集性能評価試験結果とその時のウロン酸濃度

実験者	吸光度計	No.	溶出 ウロン酸量	試験後5分上清SS (ppm)						各ホンダワラ濃度時におけるウロン酸濃度 (ppm)						
				ホンダワラ最終濃度 (ppm)						ホンダワラ最終濃度 (ppm)						
				0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	
休波	UV1280	●	0-0.01	0.90	415	286	299	303	225	145	0.0005	0.0009	0.0045	0.0090	0.0226	0.0451
休波	UV1280	●	0-0.025	4.21	393	374	357	186	95	50	0.0021	0.0042	0.0211	0.0421	0.1054	0.2107
休波	UV1280	●	0-0.075	12.55	294	173	23	24	26	28	0.0063	0.0125	0.0627	0.1255	0.3137	0.6273
休波	UV1280	●	0-0.5	15.73	193	32	16	16	20	16	0.0079	0.0157	0.0787	0.1573	0.3933	0.7867
休波	UV1280	●	0-1	13.08	127	33	17	17	19	9	0.0065	0.0131	0.0654	0.1308	0.3269	0.6538
休波	UV1280	●	0-2	6.47	188	43	17	17	19	12	0.0032	0.0065	0.0323	0.0647	0.1617	0.3234
休波	U3000	▲	0.3-0.01	5.36	323	315	102	41	29	29	0.0027	0.0054	0.0268	0.0536	0.1339	0.2678
休波	U3000	▲	0.3-0.025	17.32	174	57	19	21	22	22	0.0087	0.0173	0.0866	0.1732	0.4330	0.8659
休波	UV1280	▲	0.3-0.075	19.02	95	37	19	20	22	22	0.0095	0.0190	0.0951	0.1902	0.4756	0.9512
休波	UV1280	▲	0.3-0.5	21.37	99	39	16	15	20	16	0.0107	0.0214	0.1068	0.2137	0.5342	1.0685
休波	UV1280	▲	0.3-1	19.19	114	27	17	15	27	14	0.0096	0.0192	0.0959	0.1919	0.4797	0.9595
休波	UV1280	▲	0.3-2	10.52	91	35	19	17	21	14	0.0053	0.0105	0.0526	0.1052	0.2630	0.5260
休波	UV1280	■	0.9-0.01	3.41	277	272	66	30	29	16	0.0017	0.0034	0.0171	0.0341	0.0853	0.1705
休波	U3000	■	0.9-0.025	17.71	167	51	23	19	20	12	0.0089	0.0177	0.0885	0.1771	0.4427	0.8854
休波	UV1280	■	0.9-0.075	21.70	144	35	15	16	17	17	0.0109	0.0217	0.1085	0.2170	0.5426	1.0852
休波	UV1280	■	0.9-0.5	22.65	144	40	15	13	18	16	0.0113	0.0226	0.1132	0.2265	0.5662	1.1324
休波	UV1280	■	0.9-1	23.11	126	32	14	15	18	12	0.0116	0.0231	0.1156	0.2311	0.5778	1.1556
休波	UV1280	■	0.9-2	13.73	128	34	14	15	17	15	0.0069	0.0137	0.0687	0.1373	0.3433	0.6865
休波	U3000	×	2.4-0.01	5.32	359	354	137	76	35	20	0.0027	0.0053	0.0266	0.0532	0.1331	0.2662
休波	U3000	×	2.4-0.025	18.46	208	84	20	16	14	11	0.0092	0.0185	0.0923	0.1846	0.4615	0.9231
休波	UV1280	×	2.4-0.075	22.95	153	64	19	17	17	8	0.0115	0.0229	0.1147	0.2295	0.5737	1.1475
休波	UV1280	×	2.4-0.5	23.87	190	53	17	19	17	8	0.0119	0.0239	0.1194	0.2387	0.5969	1.1937
休波	UV1280	×	2.4-1	22.61	257	83	17	19	17	5	0.0113	0.0226	0.1130	0.2261	0.5651	1.1303
休波	UV1280	×	2.4-2	16.66	250	88	13	18	18	11	0.0083	0.0167	0.0833	0.1666	0.4166	0.8331

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

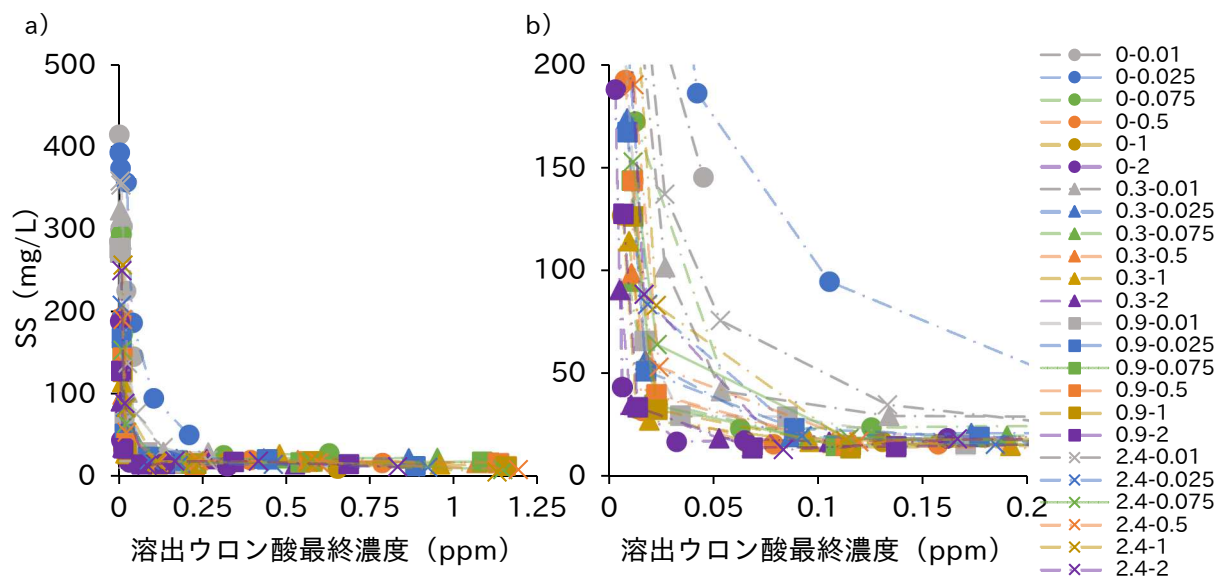


図 41. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸最終濃度との関係

a) 拡大なし, b) 拡大 (横軸 ~0.2 ppm, 縦軸 ~200 ppm)

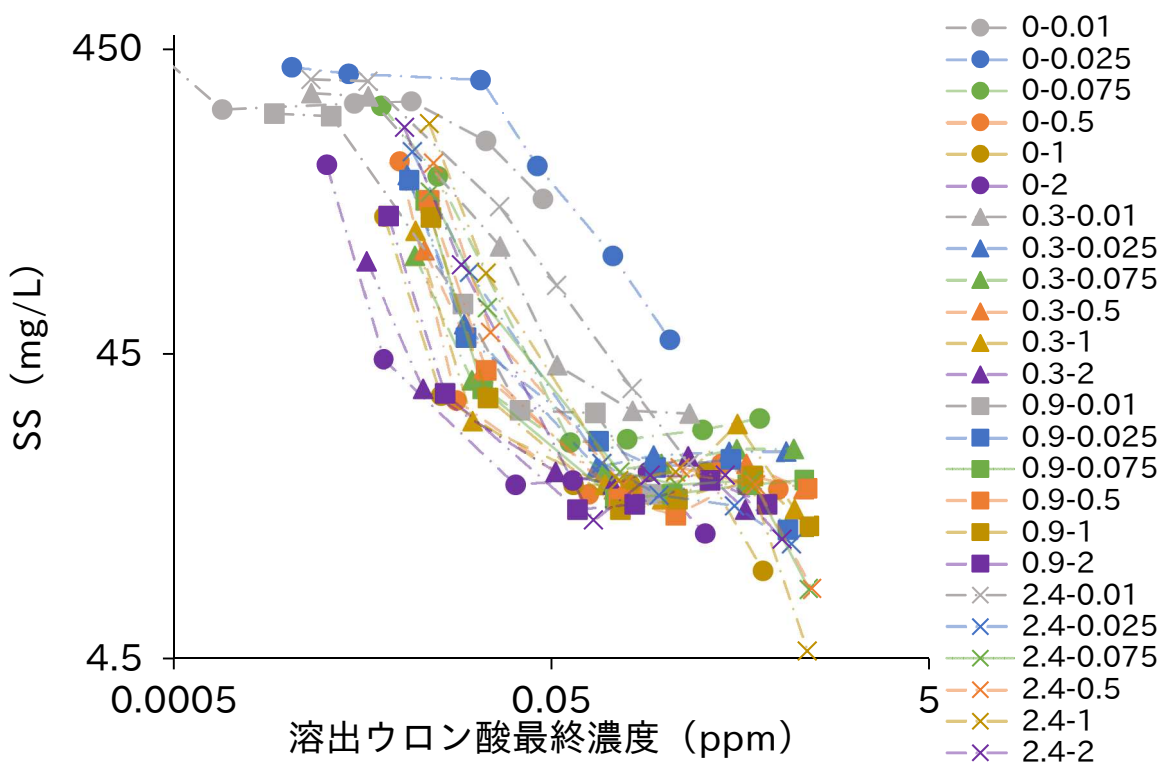


図 42. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸最終濃度との関係

横軸・縦軸；対数表示

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

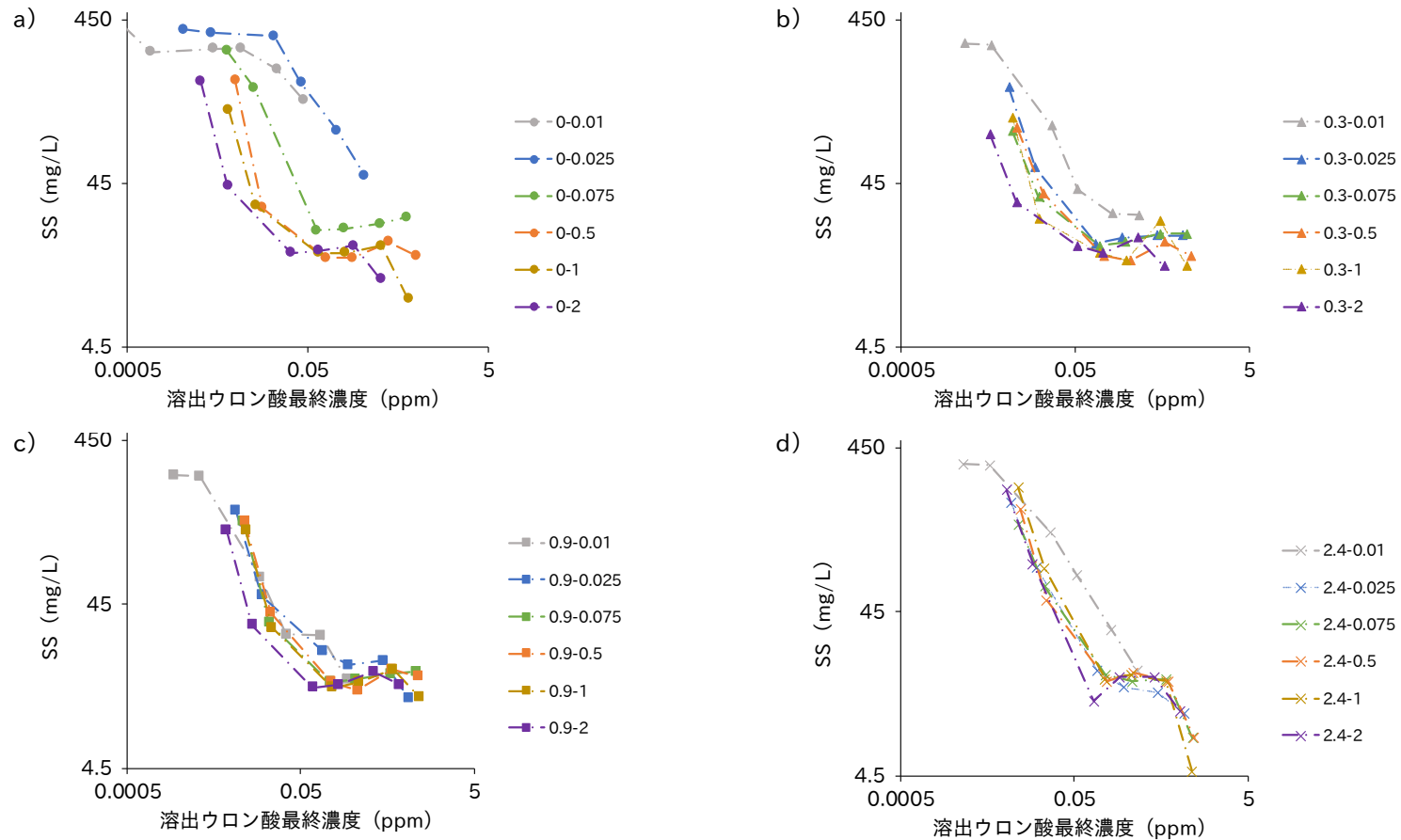


図 43. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸の関係（横軸縦軸対数表示）

a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 0.9 mol/L, d) HCl 2.4 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

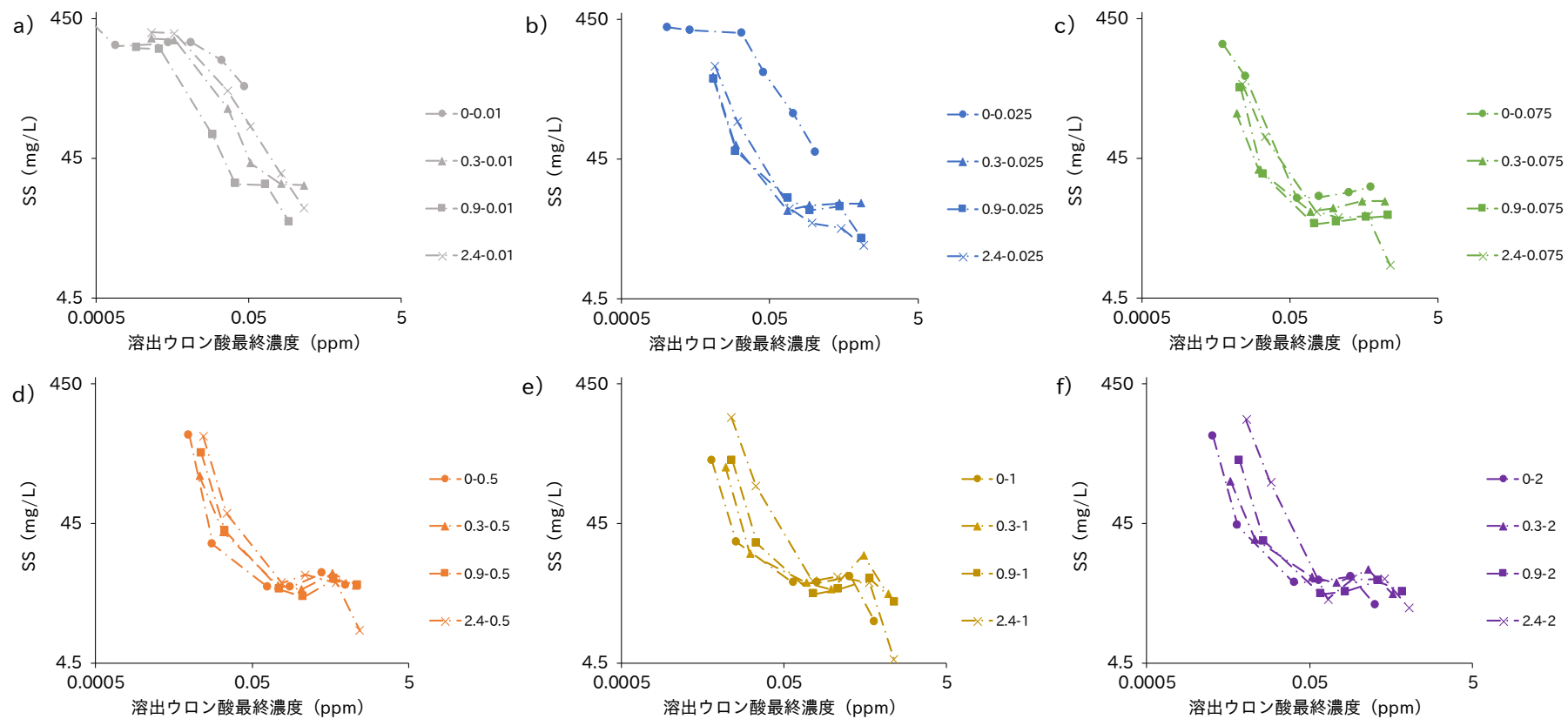


図 44. 不分離型ホンダワラ凝集剤の凝集性能と溶出ウロン酸の関係 (横軸縦軸対数表示)

a) Na_2CO_3 0.01 mol/L, b) Na_2CO_3 0.025 mol/L, c) Na_2CO_3 0.075 mol/L, d) Na_2CO_3 0.5 mol/L, e) Na_2CO_3 1.0 mol/L, f) Na_2CO_3 2.0 mol/L
 <条件>

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL ・最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

表 25. 各凝集剤の不溶部重量収量

	サンプルNo.											
	0-0.075	0-0.5	0-1	0-2	0.3-0.075	0.3-0.5	0.3-1	0.3-2	2.4-0.075	2.4-0.5	2.4-1	2.4-2
不溶部含水率%(w/w)	94.1	94.4	95.5	94.9	96.9	96.4	96.2	96.0	97.9	96.4	96.4	97.2
不溶部重量収率	77.24	51.08	70.09	62.22	49.18	49.19	51.98	52.92	47.99	49.64	45.76	34.45

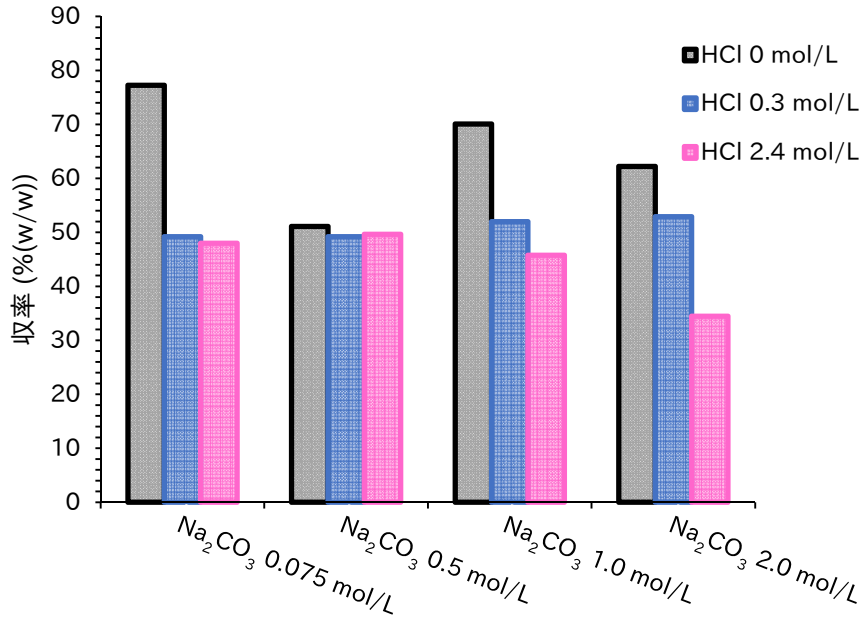


図 45. 塩酸処理済ホンダワラ粉末に対するホンダワラ凝集剤中不溶部収率, 横軸; 炭酸ナトリウム濃度

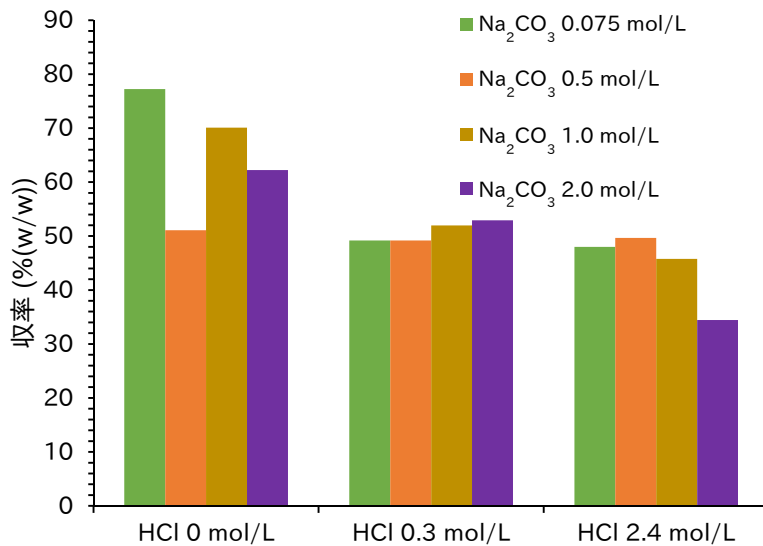


図 46. 塩酸処理済ホンダワラ粉末に対するホンダワラ凝集剤中不溶部収率, 横軸; 塩酸濃度

<条件>

- ・ 塩酸濃度; 0, 0.3, 2.4 mol/L
- ・ 不溶部洗浄方法; 遠心分離洗浄

表 26. 不分離型ホンダワラ凝集剤、ホンダワラ水可溶部凝集剤およびホンダワラ水不溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果（吸光度→SS変換）

凝集剤の形状	実験者	分光光度計	記号	凝集剤名	5分後の上清吸光度					吸光度→SS変換						
					ホンダワラ conc. (ppm)					ホンダワラ conc. (ppm)						
					0.05	0.1	0.5	1	2.5	5	0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
不分離	休波	U3000	●—	0-0.075, 不分離	0.565	0.307	0.12	0.119	0.14	0.193	341	185	73	72	85	117
不分離	海野	U3000	●—	0-0.5, 不分離	0.368	0.113	0.094	0.095	0.106	0.13	222	69	57	58	64	79
不分離	休波	U3000	●—	0-1, 不分離	0.203	0.148	0.106	0.111	0.112	0.127	123	90	64	67	68	77
不分離	海野	U3000	●—	0-2, 不分離	0.336	0.119	0.083	0.073	0.113	0.125	203	72	51	45	69	76
不分離	休波	U3000	▲—	0.3-0.075, 不分離	0.155	0.108	0.085	0.09	0.124	0.136	94	66	52	55	75	82
不分離	休波	U3000	▲—	0.3-0.5, 不分離	0.135	0.095	0.079	0.085	0.113	0.129	82	58	48	52	69	78
不分離	休波	U3000	▲—	0.3-1, 不分離	0.167	0.159	0.118	0.106	0.146	0.159	101	96	72	64	88	96
不分離	海野	U3000	▲—	0.3-2, 不分離	0.361	0.159	0.09	0.083	0.132	0.146	218	96	55	51	80	88
不分離	海野	U3000	×—	2.4-0.075, 不分離	0.468	0.272	0.11	0.095	0.09	0.121	282	164	67	58	55	73
不分離	休波	U3000	×—	2.4-0.5, 不分離	0.373	0.221	0.12	0.114	0.136	0.139	225	134	73	69	82	84
不分離	休波	U3000	×—	2.4-1, 不分離	0.246	0.171	0.132	0.107	0.129	0.152	149	104	80	65	78	92
不分離	海野	U3000	×—	2.4-2, 不分離	0.363	0.278	0.109	0.116	0.128	0.162	219	168	66	70	78	98
可溶部	海野	U3000	○—	0-0.075, 可溶部	0.584	0.286	0.17	0.137	0.09	0.156	352	173	103	83	55	94
可溶部	海野	U3000	○—	0-0.5, 可溶部	0.613	0.455	0.263	0.181	0.187	0.193	370	274	159	110	113	117
可溶部	海野	U3000	○—	0-1, 可溶部	0.728	0.759	0.463	0.447	0.454	0.414	439	458	279	270	274	250
可溶部	海野	U3000	○—	0-2, 可溶部	0.724	0.707	0.54	0.353	0.497	0.537	436	426	326	213	300	324
可溶部	海野	U3000	△—	0.3-0.075, 可溶部	0.459	0.174	0.105	0.129	0.125	0.139	277	105	64	78	76	84
可溶部	海野	U3000	△—	0.3-0.5, 可溶部	0.575	0.375	0.153	0.137	0.208	0.207	347	226	93	83	126	125
可溶部	海野	U3000	△—	0.3-1, 可溶部	0.647	0.558	0.304	0.288	0.255	0.287	390	337	184	174	154	173
可溶部	海野	U3000	△—	0.3-2, 可溶部	0.781	0.722	0.697	0.59	0.563	0.608	471	435	420	356	340	367
可溶部	海野	U3000	×—	2.4-0.075, 可溶部	0.343	0.272	0.13	0.1008	0.131	0.097	207	164	79	61	79	59
可溶部	海野	U3000	×—	2.4-0.5, 可溶部	0.403	0.34	0.164	0.124	0.137	0.122	243	205	99	75	83	74
可溶部	海野	U3000	×—	2.4-1, 可溶部	0.71	0.699	0.442	0.275	0.355	0.287	428	421	267	166	214	173
可溶部	海野	U3000	×—	2.4-2, 可溶部	0.685	0.726	0.507	0.559	0.487	0.499	413	438	306	337	294	301
不溶部	海野	U3000	●●	0-0.075, 不溶部	0.759	0.74	0.727	0.699	0.715	0.785	458	446	438	421	431	473
不溶部	海野	U3000	●●	0-0.5, 不溶部	0.742	0.638	0.669	0.719	0.673	0.776	447	385	403	433	406	468
不溶部	休波	UV1280	●●	0-1, 不溶部	0.687	0.689	0.637	0.665	0.734	0.744	397	399	369	385	424	430
不溶部	休波	UV1280	●●	0-2, 不溶部	0.703	0.758	0.769	0.797	0.712	0.744	407	438	445	461	412	430
不溶部	海野	U3000	▲▲	0.3-0.075, 不溶部	0.695	0.645	0.616	0.522	0.399	0.292	419	389	371	315	241	176
不溶部	休波	UV1280	▲▲	0.3-0.5, 不溶部	0.744	0.75	0.707	0.637	0.484	0.226	430	434	409	369	280	132
不溶部	休波	UV1280	▲▲	0.3-1, 不溶部	0.754	0.72	0.758	0.746	0.634	0.319	436	416	438	431	367	185
不溶部	海野	U3000	▲▲	0.3-2, 不溶部	0.716	0.647	0.635	0.403	0.361	0.238	432	390	383	243	218	144
不溶部	海野	U3000	××	2.4-0.075, 不溶部	0.484	0.468	0.381	0.384	0.221	0.202	292	282	230	232	134	122
不溶部	海野	U3000	××	2.4-0.5, 不溶部	0.541	0.459	0.334	0.451	0.287	0.28	326	277	202	272	173	169
不溶部	休波	UV1280	××	2.4-1, 不溶部	0.782	0.863	0.763	0.772	0.782	0.505	452	499	441	446	452	292
不溶部	海野	U3000	××	2.4-2, 不溶部	0.481	0.369	0.4	0.208	0.292	0.224	290	223	241	126	176	135

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 300 ppm
- ・凝集剤；凝集試験用不分離型ホンダワラ凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm

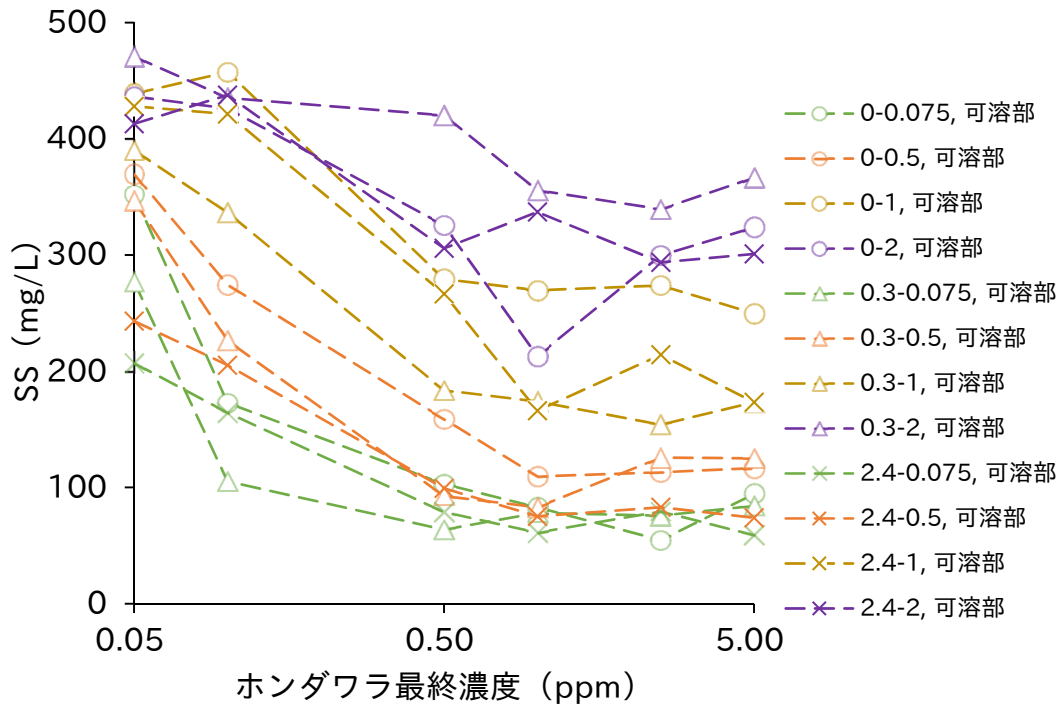


図 47. ホンダワラ水可溶部凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清 SS)

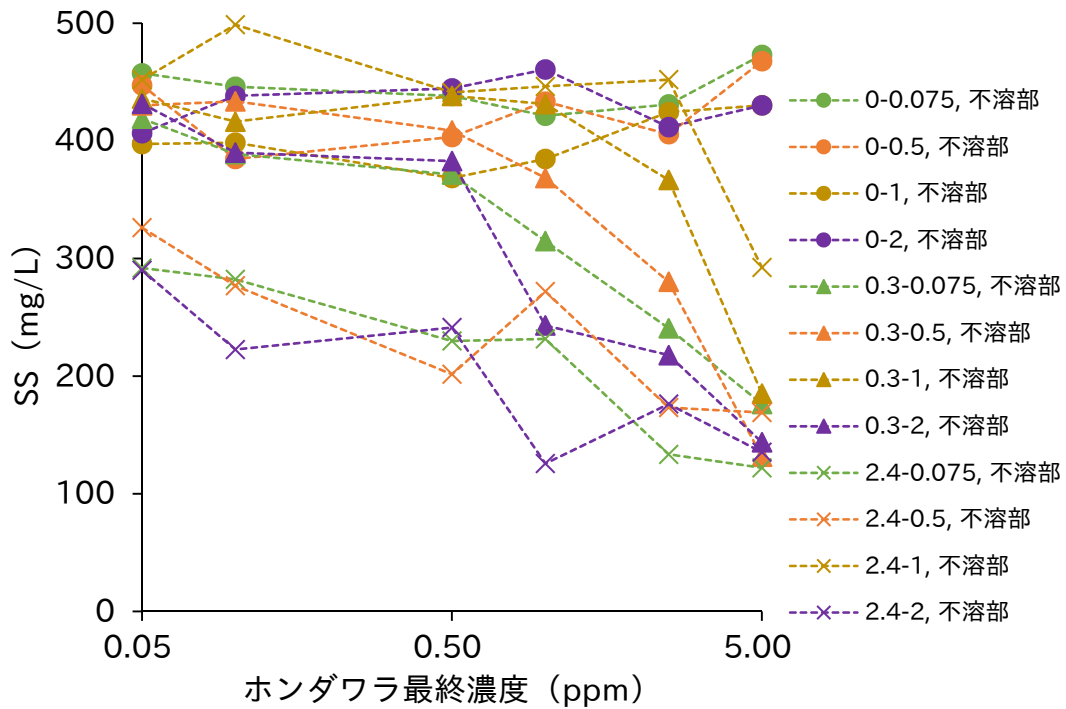


図 48. ホンダワラ水不溶部凝集剤による性能評価試験結果 (5分後上清 SS)

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
 - ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 終濃度 200 ppm
 - ・凝集剤；ホンダワラ水可溶部凝集剤 or ホンダワラ水不溶部凝集剤, 5 mL
- 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

表 27. ホンダワラ水可溶部凝集剤およびホンダワラ水不溶部凝集剤による凝集試験結果 (処理液 pH)

凝集剤の形状	実験者	分光光度計	記号	凝集剤名	ホンダワラ conc. (ppm)					
					0.05	0.1	0.5	1	2.5	5
可溶部	海野	U3000	---○---	0-0.075, 可溶部	0.584	0.286	0.17	0.137	0.09	0.156
可溶部	海野	U3000	---○---	0-0.5, 可溶部	0.613	0.455	0.263	0.181	0.187	0.193
可溶部	海野	U3000	---○---	0-1, 可溶部	0.728	0.759	0.463	0.447	0.454	0.414
可溶部	海野	U3000	---○---	0-2, 可溶部	0.724	0.707	0.54	0.353	0.497	0.537
可溶部	海野	U3000	---△---	0.3-0.075, 可溶部	0.459	0.174	0.105	0.129	0.125	0.139
可溶部	海野	U3000	---△---	0.3-0.5, 可溶部	0.575	0.375	0.153	0.137	0.208	0.207
可溶部	海野	U3000	---△---	0.3-1, 可溶部	0.647	0.558	0.304	0.288	0.255	0.287
可溶部	海野	U3000	---△---	0.3-2, 可溶部	0.781	0.722	0.697	0.59	0.563	0.608
可溶部	海野	U3000	---X---	2.4-0.075, 可溶部	0.343	0.272	0.13	0.1008	0.131	0.097
可溶部	海野	U3000	---X---	2.4-0.5, 可溶部	0.403	0.34	0.164	0.124	0.137	0.122
可溶部	海野	U3000	---X---	2.4-1, 可溶部	0.71	0.699	0.442	0.275	0.355	0.287
可溶部	海野	U3000	---X---	2.4-2, 可溶部	0.685	0.726	0.507	0.559	0.487	0.499
不溶部	海野	U3000	---●---	0-0.075, 不溶部	0.759	0.74	0.727	0.699	0.715	0.785
不溶部	海野	U3000	---●---	0-0.5, 不溶部	0.742	0.638	0.669	0.719	0.673	0.776
不溶部	休波	UV1280	---●---	0-1, 不溶部	0.687	0.689	0.637	0.665	0.734	0.744
不溶部	休波	UV1280	---●---	0-2, 不溶部	0.703	0.758	0.769	0.797	0.712	0.744
不溶部	海野	U3000	---▲---	0.3-0.075, 不溶部	0.695	0.645	0.616	0.522	0.399	0.292
不溶部	休波	UV1280	---▲---	0.3-0.5, 不溶部	0.744	0.75	0.707	0.637	0.484	0.226
不溶部	休波	UV1280	---▲---	0.3-1, 不溶部	0.754	0.72	0.758	0.746	0.634	0.319
不溶部	海野	U3000	---▲---	0.3-2, 不溶部	0.716	0.647	0.635	0.403	0.361	0.238
不溶部	海野	U3000	---X---	2.4-0.075, 不溶部	0.484	0.468	0.381	0.384	0.221	0.202
不溶部	海野	U3000	---X---	2.4-0.5, 不溶部	0.541	0.459	0.334	0.451	0.287	0.28
不溶部	休波	UV1280	---X---	2.4-1, 不溶部	0.782	0.863	0.763	0.772	0.782	0.505
不溶部	海野	U3000	---X---	2.4-2, 不溶部	0.481	0.369	0.4	0.208	0.292	0.224

表 28. 各濃度における

ホンダワラ水可溶部凝集剤の pH

a) 0.1%(w/v), b) 0.01%(w/v), c) 0.001%(w/v)

a) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	10.47	10.18	10.14
0.5	11.40	11.10	11.00
1.0	11.42	11.28	11.20
2.0	11.66	11.60	11.34

b) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	9.80	9.90	9.88
0.5	11.05	10.95	10.83
1.0	11.05	11.07	11.06
2.0	11.29	11.16	11.12

c) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	8.85	8.41	8.16
0.5	10.36	10.42	10.24
1.0	10.49	10.57	10.57
2.0	10.79	10.58	10.68

表 29. 各濃度における

ホンダワラ水不溶部凝集剤の pH

d) 0.1%(w/v), e) 0.01%(w/v), f) 0.001%(w/v)

d) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	7.01	7.80	7.09
0.5	6.16	7.20	6.98
1.0	6.52	7.27	7.74
2.0	6.96	7.47	8.31

e) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	5.99	6.47	6.36
0.5	5.86	6.37	6.23
1.0	5.99	6.31	6.54
2.0	6.07	6.33	7.25

f) Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)	HCl conc. (mol/L)		
	0	0.3	2.4
0.075	5.62	5.74	5.77
0.5	5.67	5.72	5.78
1.0	6.24	5.73	5.68
2.0	5.87	5.68	6.55

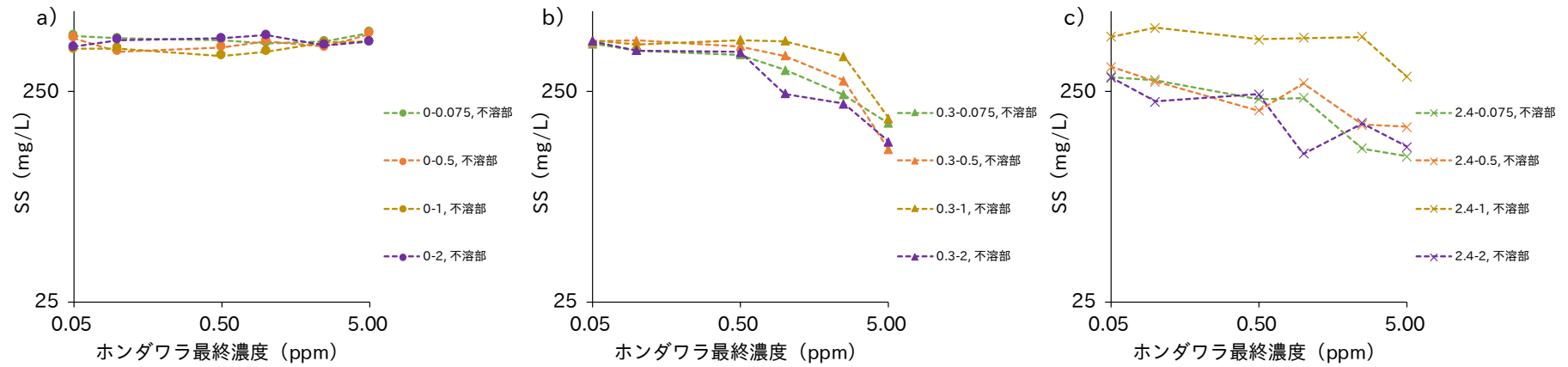


図 49. ホンダワラ水可溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果, a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 2.4 mol/L

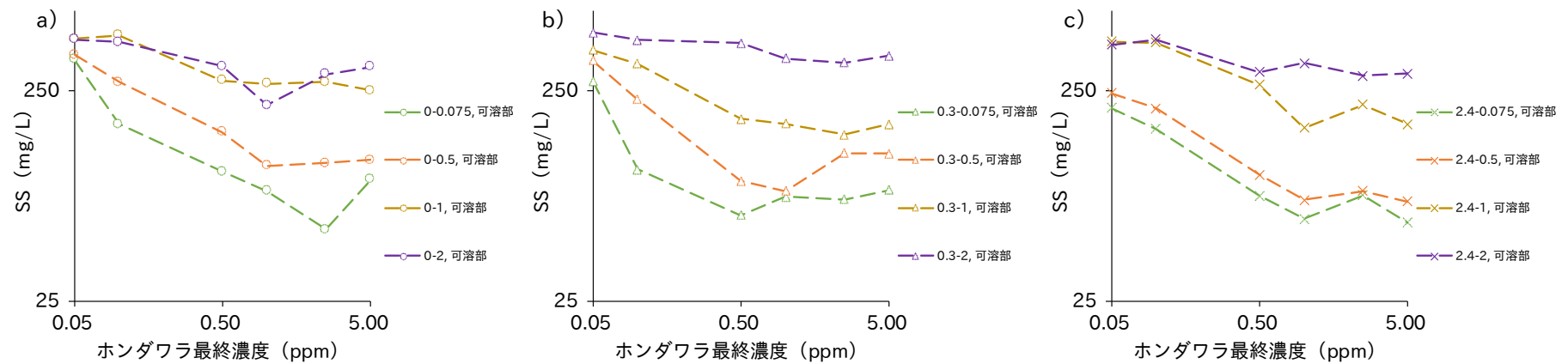


図 50. ホンダワラ水不溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果, a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 2.4 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；ホンダワラ水可溶部凝集剤 or ホンダワラ水不溶部凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

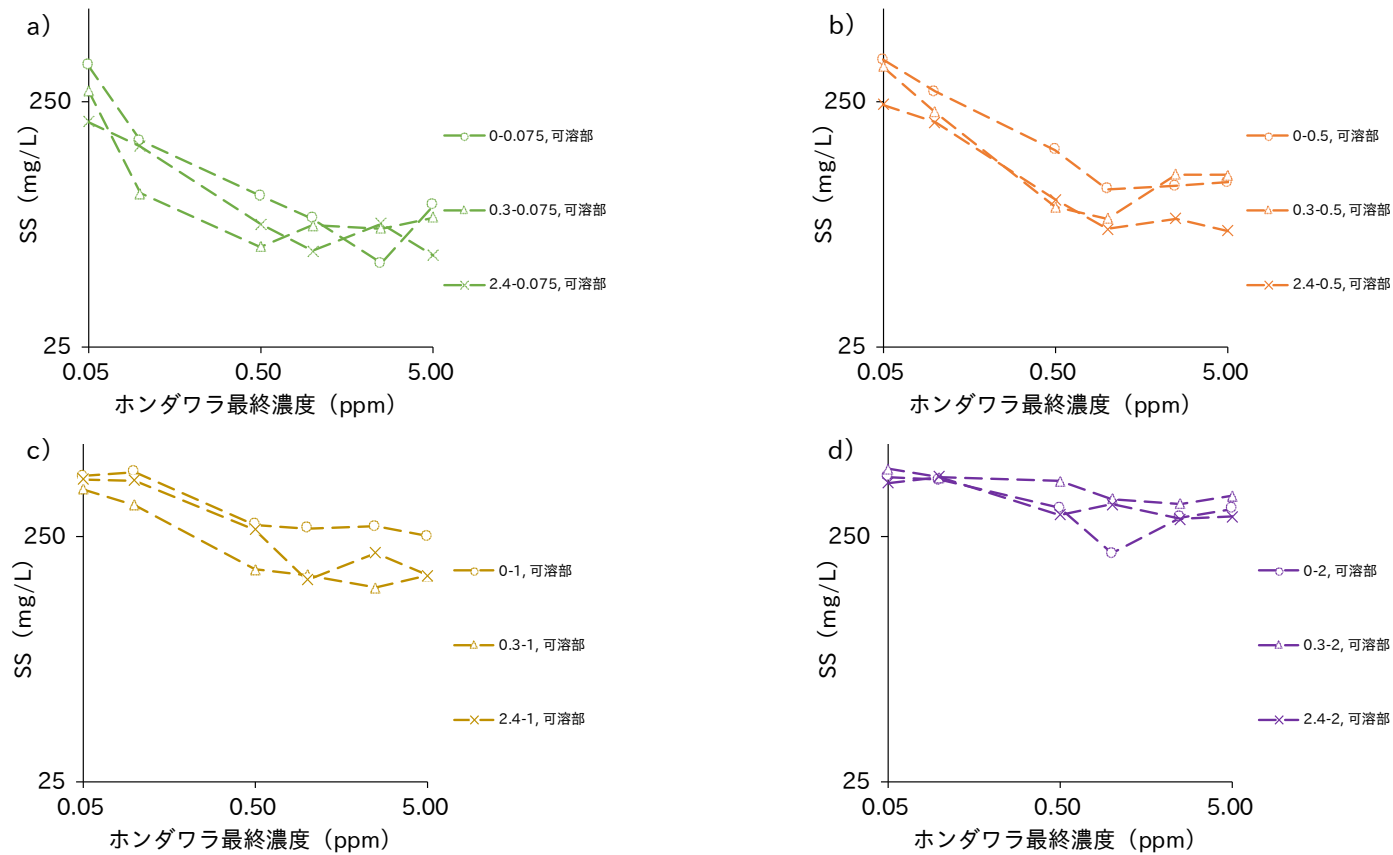


図 51. ホンダワラ水可溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果（横軸縦軸対数表示）

a) Na_2CO_3 0.075 mol/L, b) Na_2CO_3 0.5 mol/L, c) Na_2CO_3 1.0 mol/L, d) Na_2CO_3 2.0 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液（pH 8.50）懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；ホンダワラ水可溶部凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm（不分離型ホンダワラ凝集剤換算）

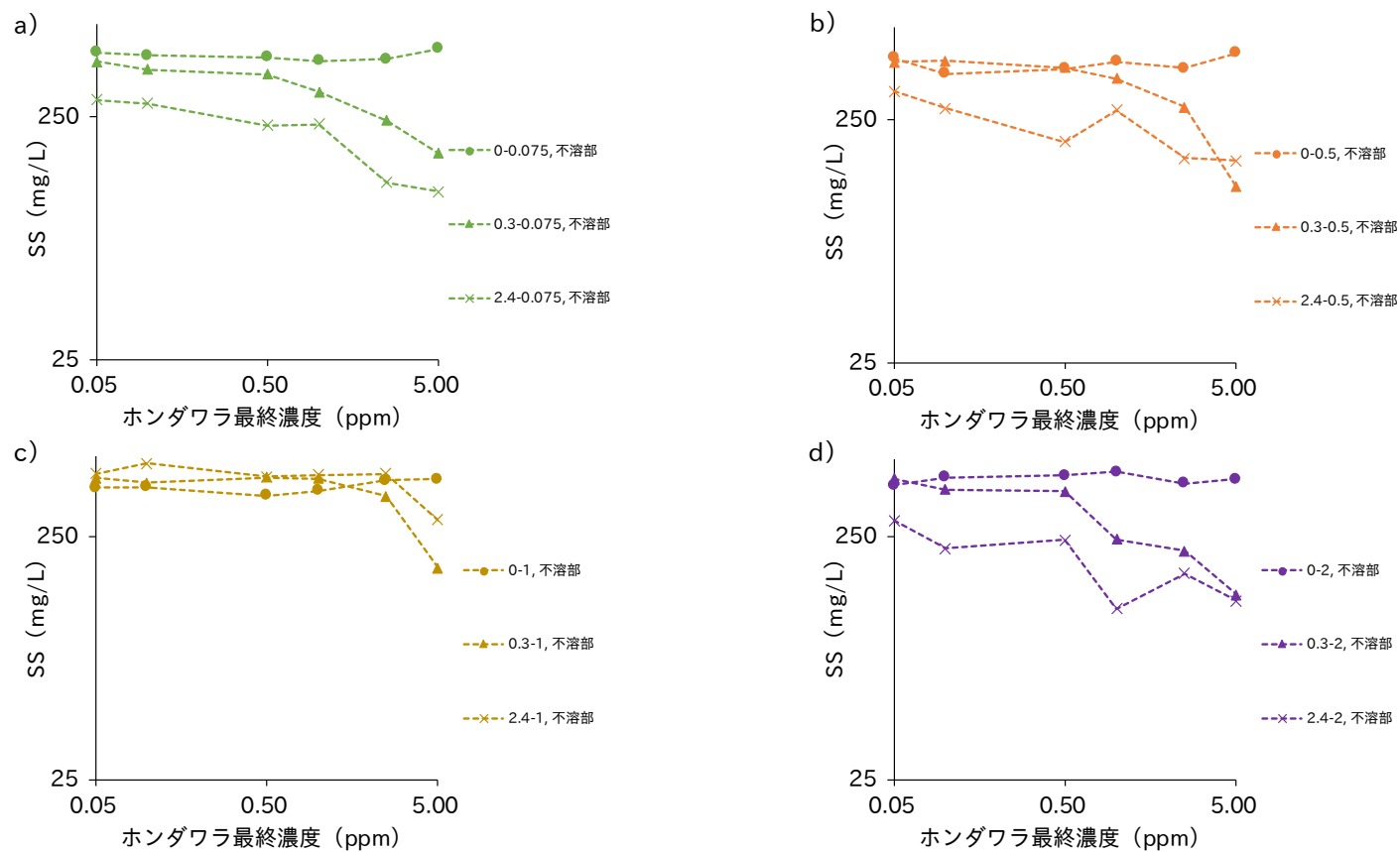


図 52. ホンダワラ水可溶部凝集剤による凝集性能評価試験結果 (横軸縦軸対数表示)

a) Na_2CO_3 0.075 mol/L, b) Na_2CO_3 0.5 mol/L, c) Na_2CO_3 1.0 mol/L, d) Na_2CO_3 2.0 mol/L

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；ホンダワラ不可溶部凝集剤, 5 mL, 最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

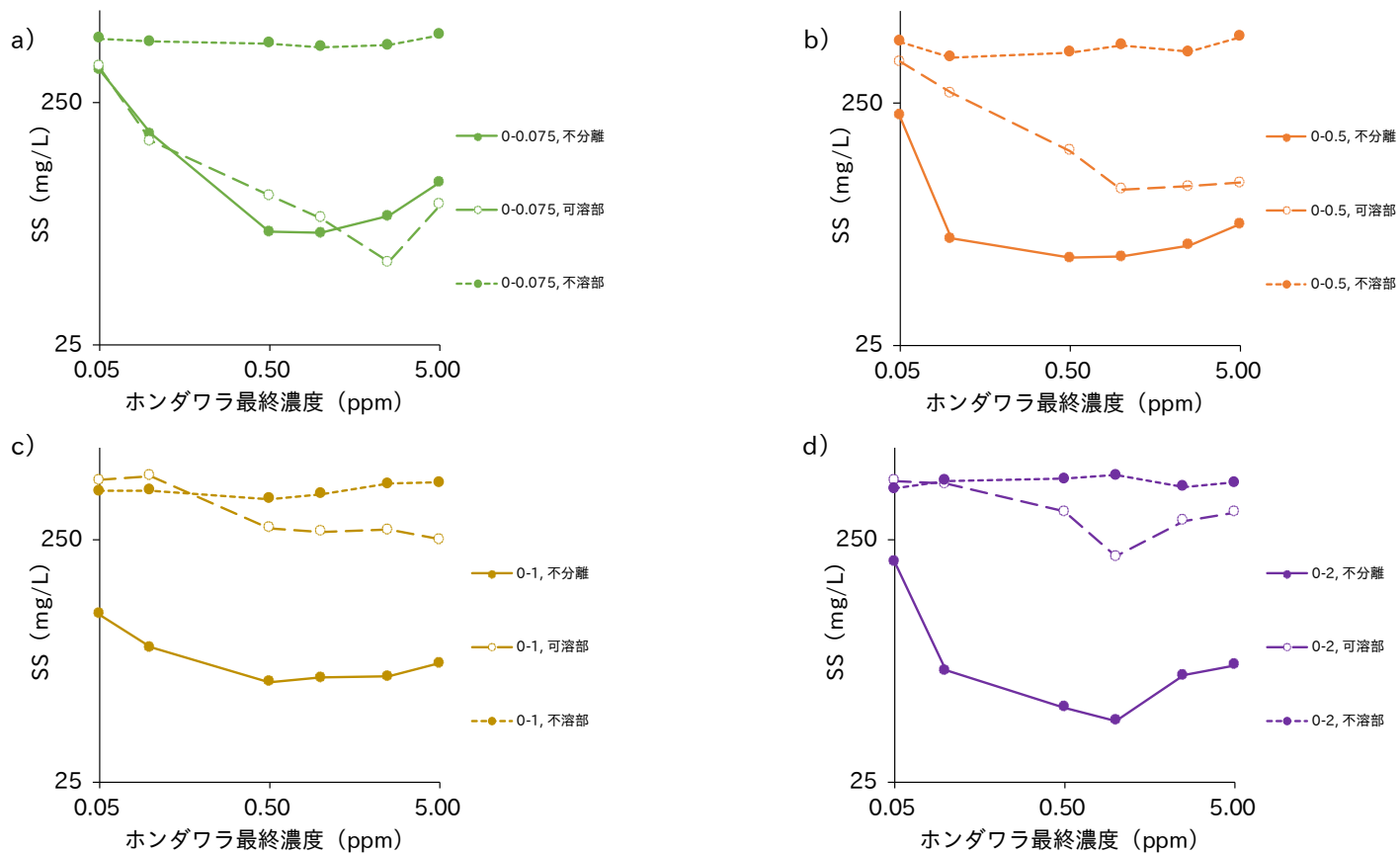


図 53. ホンダワラ水凝集剤成分ごとによる凝集性能評価試験結果 (横軸縦軸対数表示)

a) 0-0.075, b) 0-0.5, c) 0-1.0, d) 0-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；不分離型ホンダワラ凝集剤, ホンダワラ水可溶部凝集剤, ホンダワラ不可溶部凝集剤, 5 mL, 0-0.075, 0-0.5, 0-1.0, 0-2.0
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

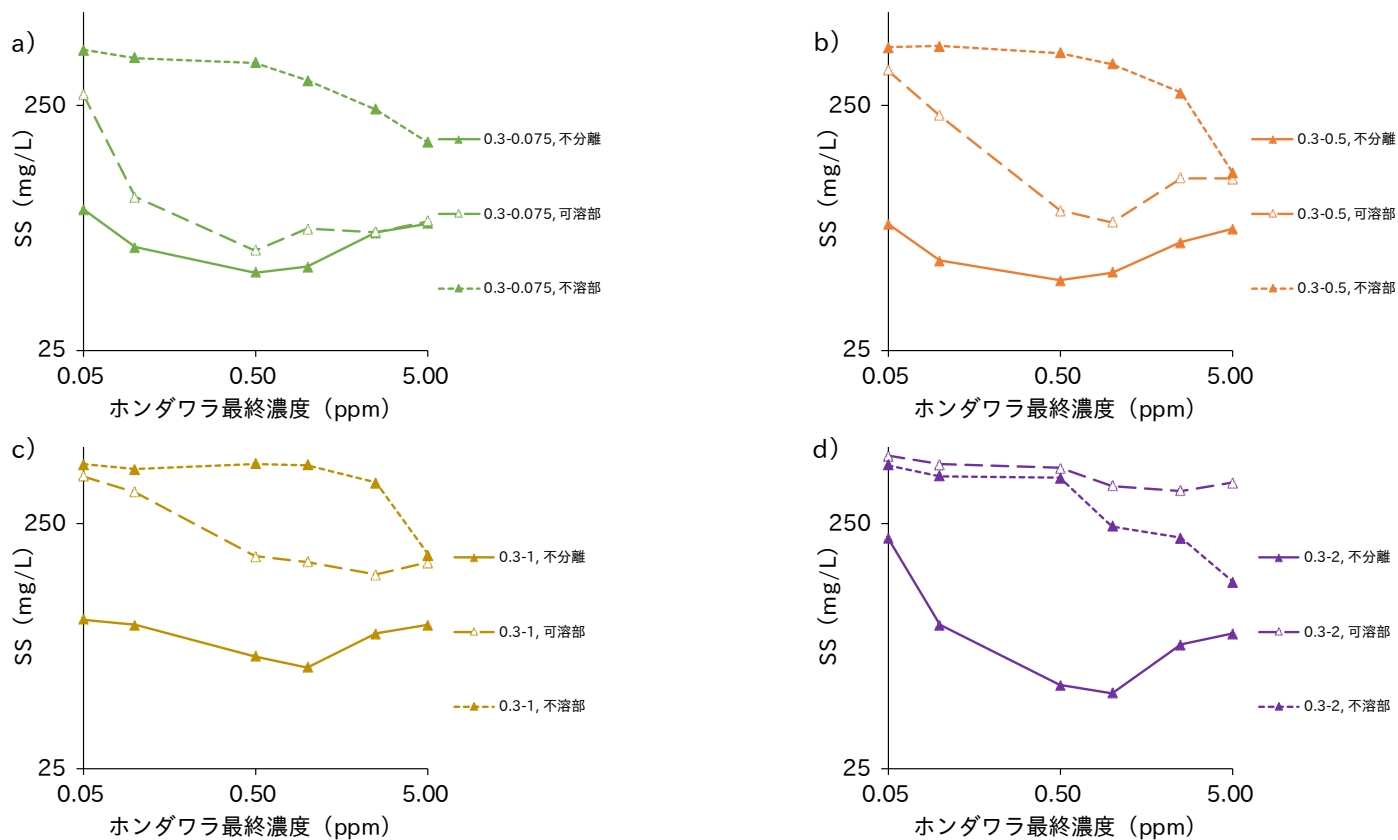


図 54. ホンダワラ水凝集剤成分ごとによる凝集性能評価試験結果 (横軸縦軸対数表示)

a) 0.3-0.075, b) 0.3-0.5, c) 0.3-1.0, d) 0.3-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；不分離型ホンダワラ凝集剤, ホンダワラ水可溶部凝集剤、ホンダワラ不可溶部凝集剤, 5 mL, 0.3-0.075, 0.3-0.5, 0.3-1.0, 0.3-2.0
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

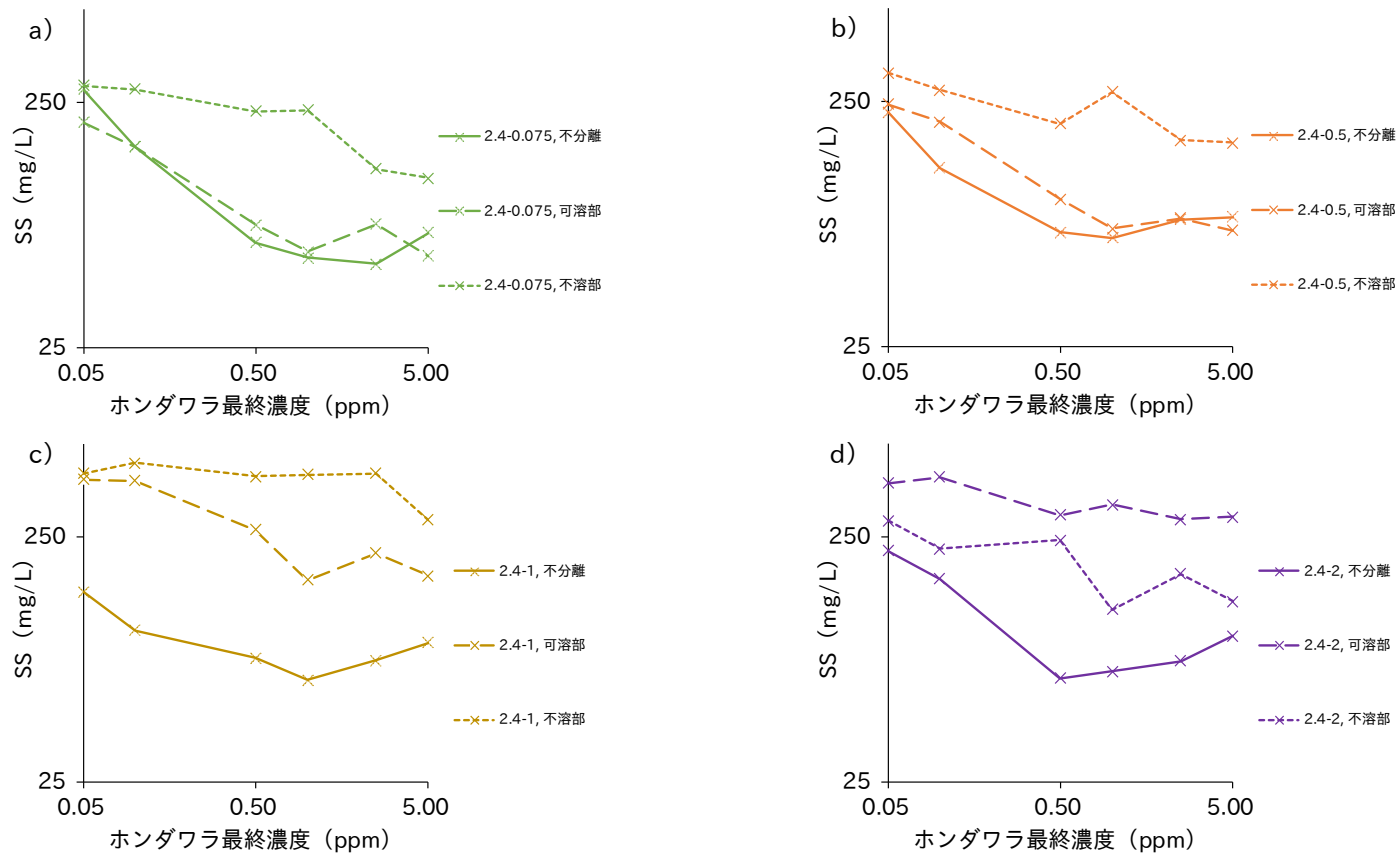


図 55. ホンダワラ水凝集剤成分ごとによる凝集性能評価試験結果 (横軸縦軸対数表示)

a) 2.4-0.075, b) 2.4-0.5, c) 2.4-1.0, d) 2.4-2.0

〈条件〉

- ・対象液；500 ppm カオリン/ホウ酸緩衝液 (pH 8.50) 懸濁液, 400 mL scale
- ・助 剤；凝集試験用助剤塩化カルシウム水溶液, 5 mL, 最終濃度 200 ppm
- ・凝集剤；不分離型ホンダワラ凝集剤, ホンダワラ水可溶部凝集剤、ホンダワラ不可溶部凝集剤, 5 mL, 2.4-0.075, 2.4-0.5, 2.4-1.0, 2.4-2.0
最終濃度 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ppm (不分離型ホンダワラ凝集剤換算)

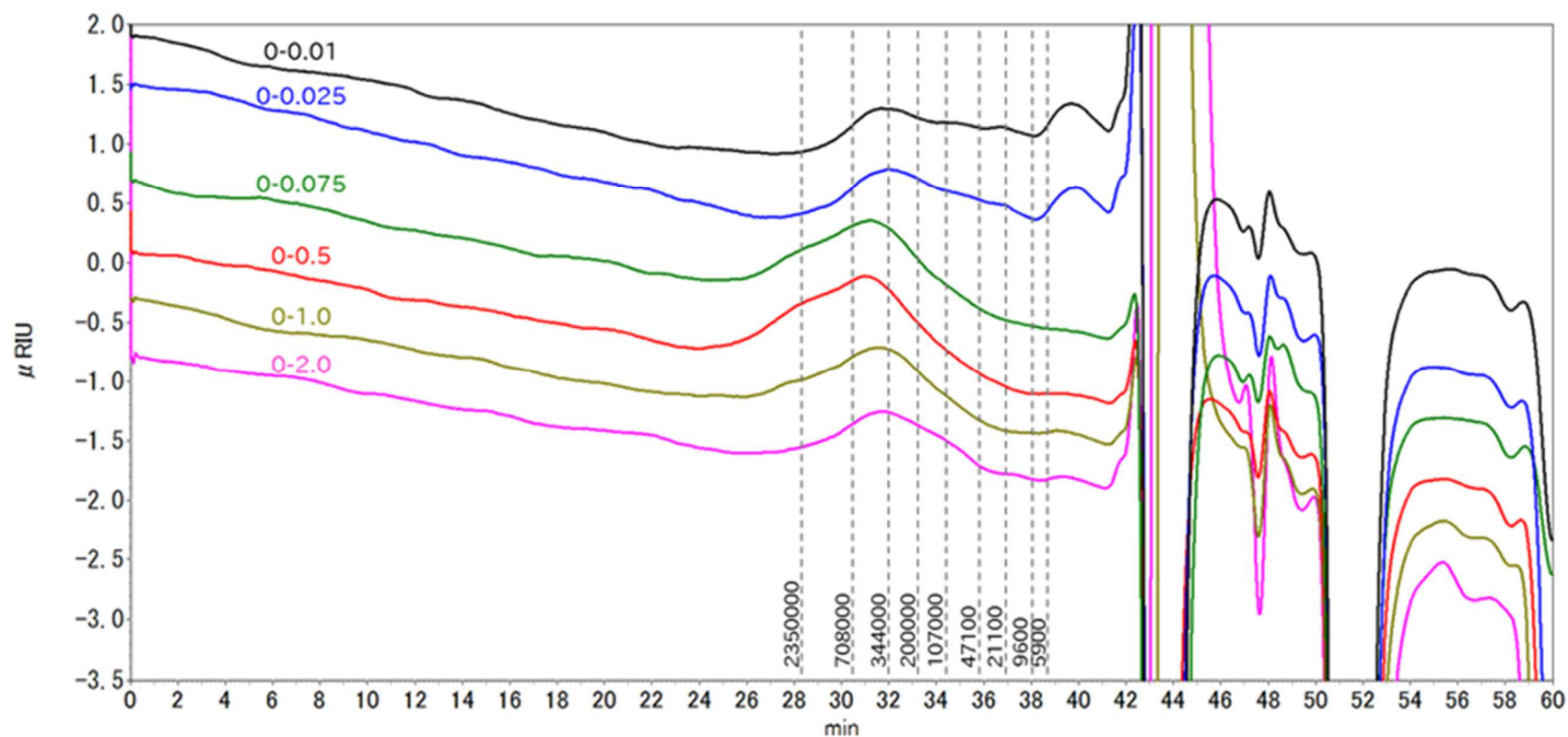


図 56. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.01, 0-0.025, 0-0.075, 0-0.5, 0-1.0, 0-2.0 水可溶部
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

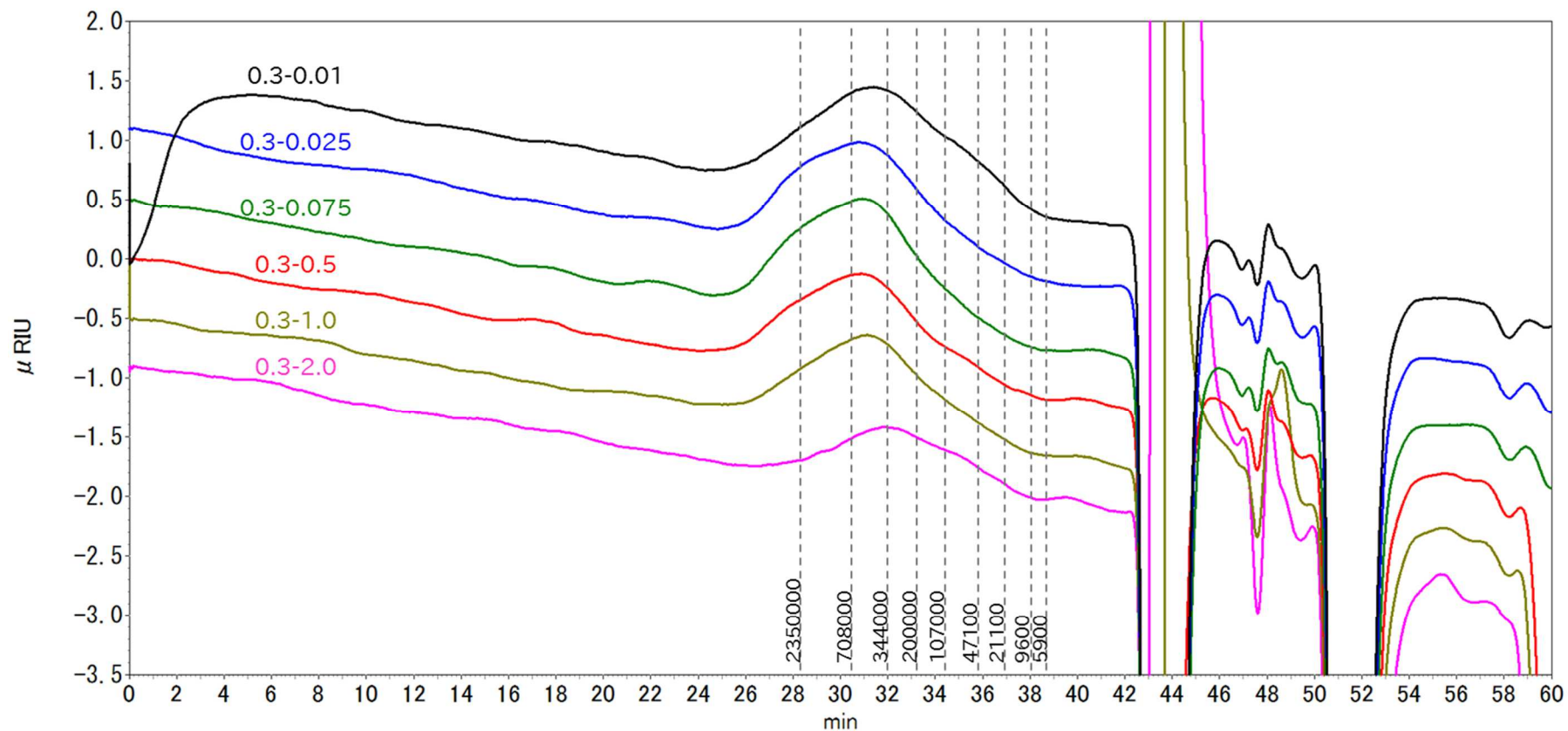


図 57. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.3-0.01, 0.3-0.025, 0.3-0.075, 0.3-0.5, 0.3-1.0, 0.3-2.0 水可溶部
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

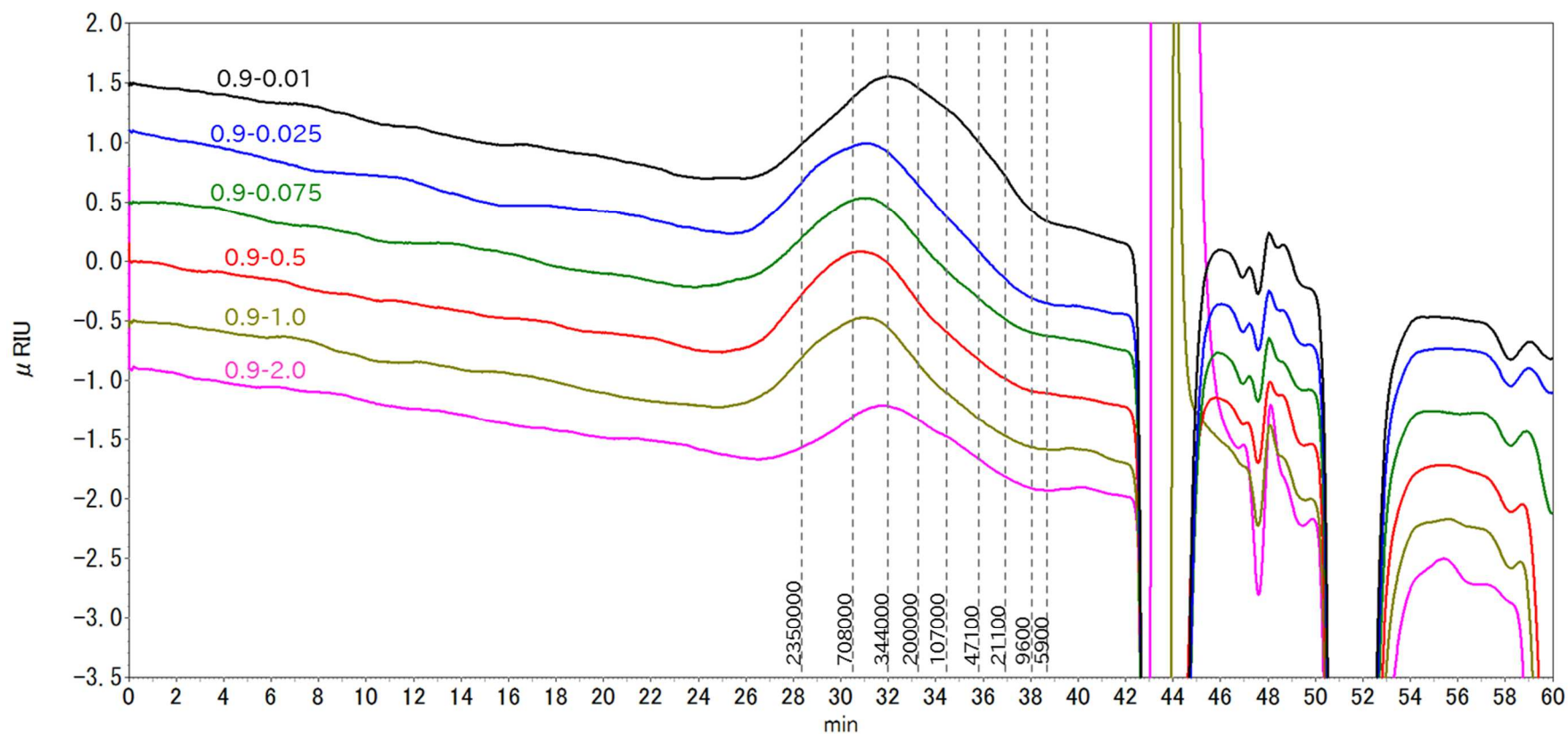


図 58. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-0.01, 0.9-0.025, 0.9-0.075, 0.9-0.5, 0.9-1.0, 0.9-2.0 水可溶部
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

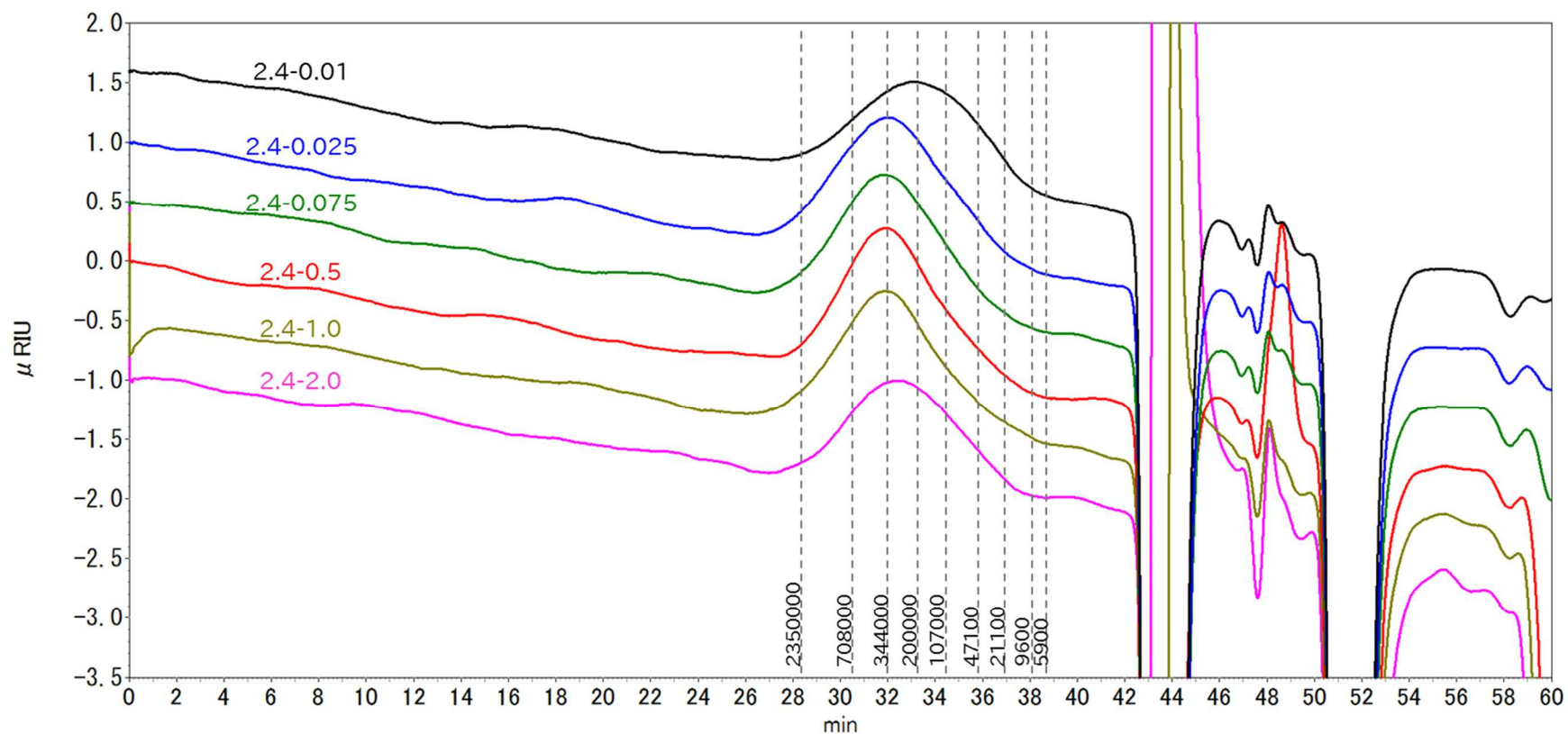


図 59. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-0.01, 2.4-0.025, 2.4-0.075, 2.4-0.5, 2.4-1.0, 2.4-2.0 水可溶部
- ・ 標準試料 ; プラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

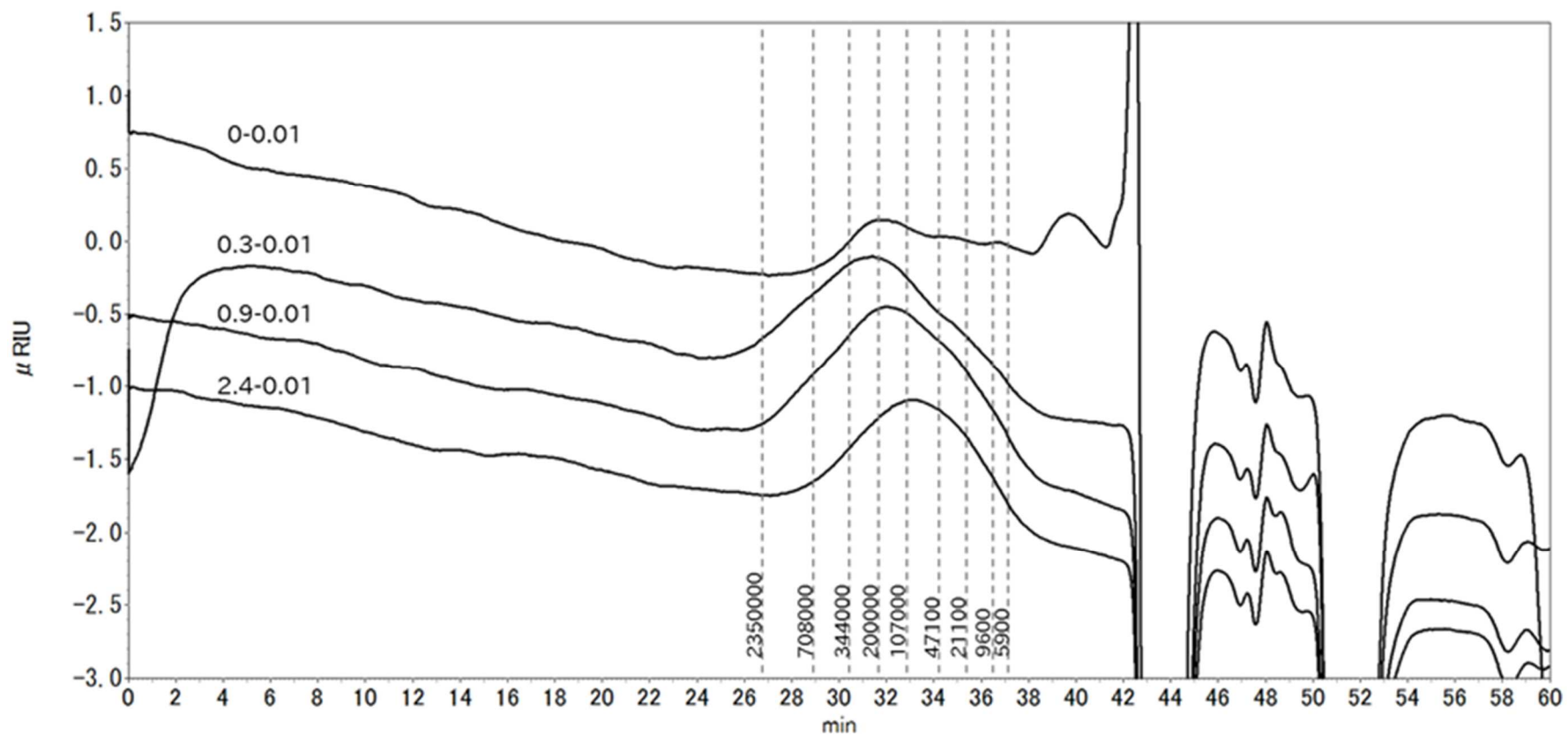


図 60. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオーブン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.01, 0.3-0.01, 0.9-0.01, 2.4-0.01 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

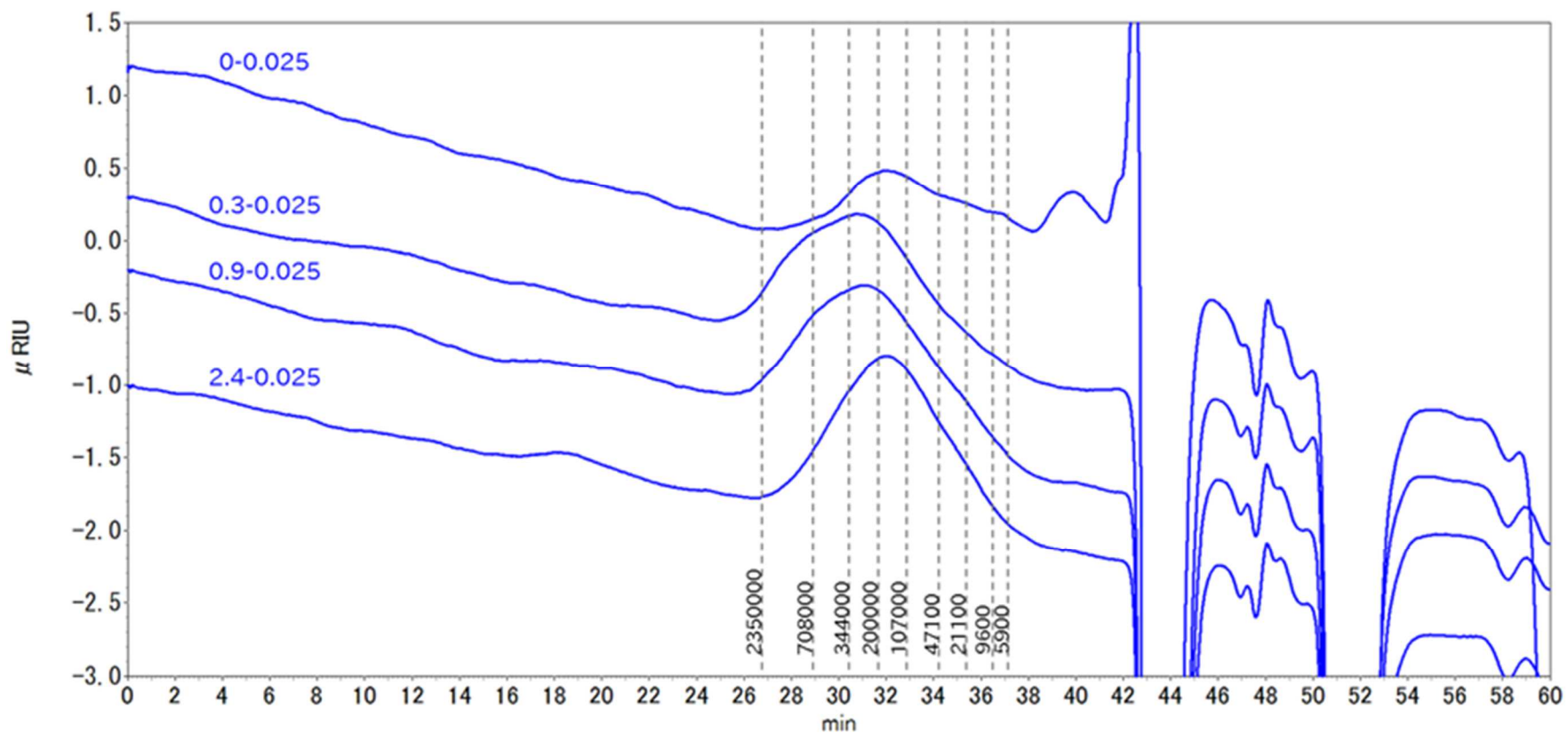


図 61. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.025, 0.3-0.025, 0.9-0.025, 2.4-0.025 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

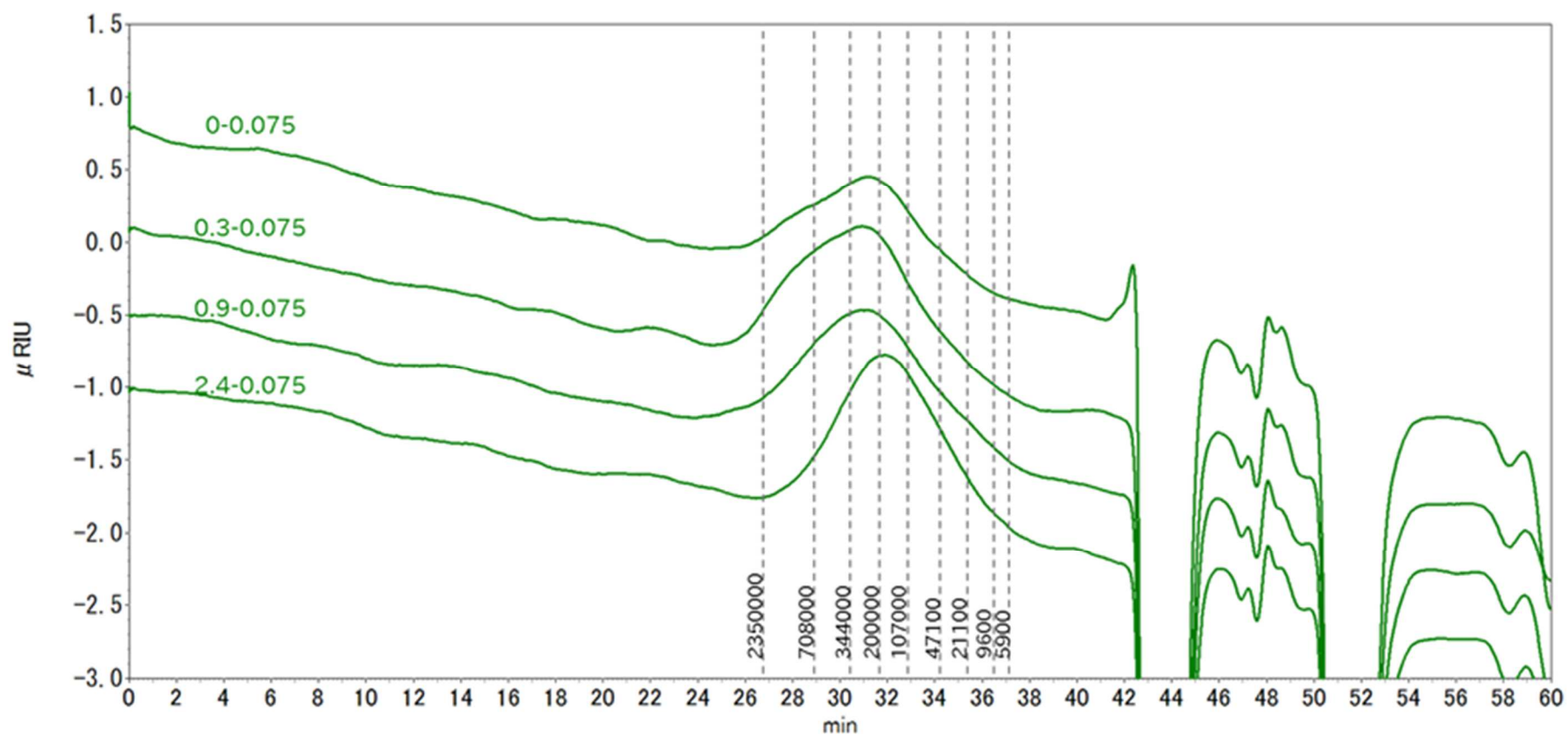


図 62. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

<条件>

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μL ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.075, 0.3-0.075, 0.9-0.075, 2.4-0.075 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

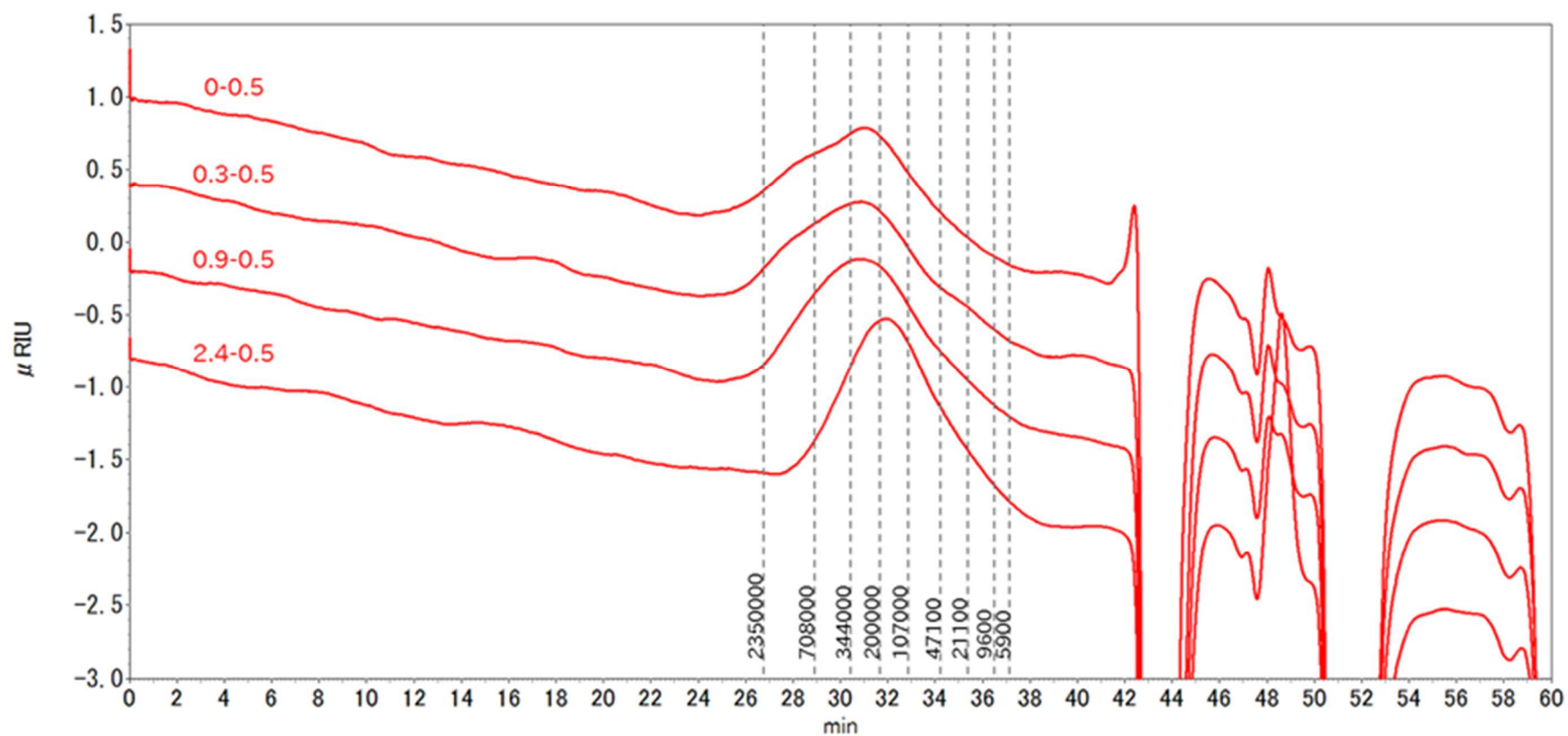


図 63. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオーブン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.5, 0.3-0.5, 0.9-0.5, 2.4-0.5 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

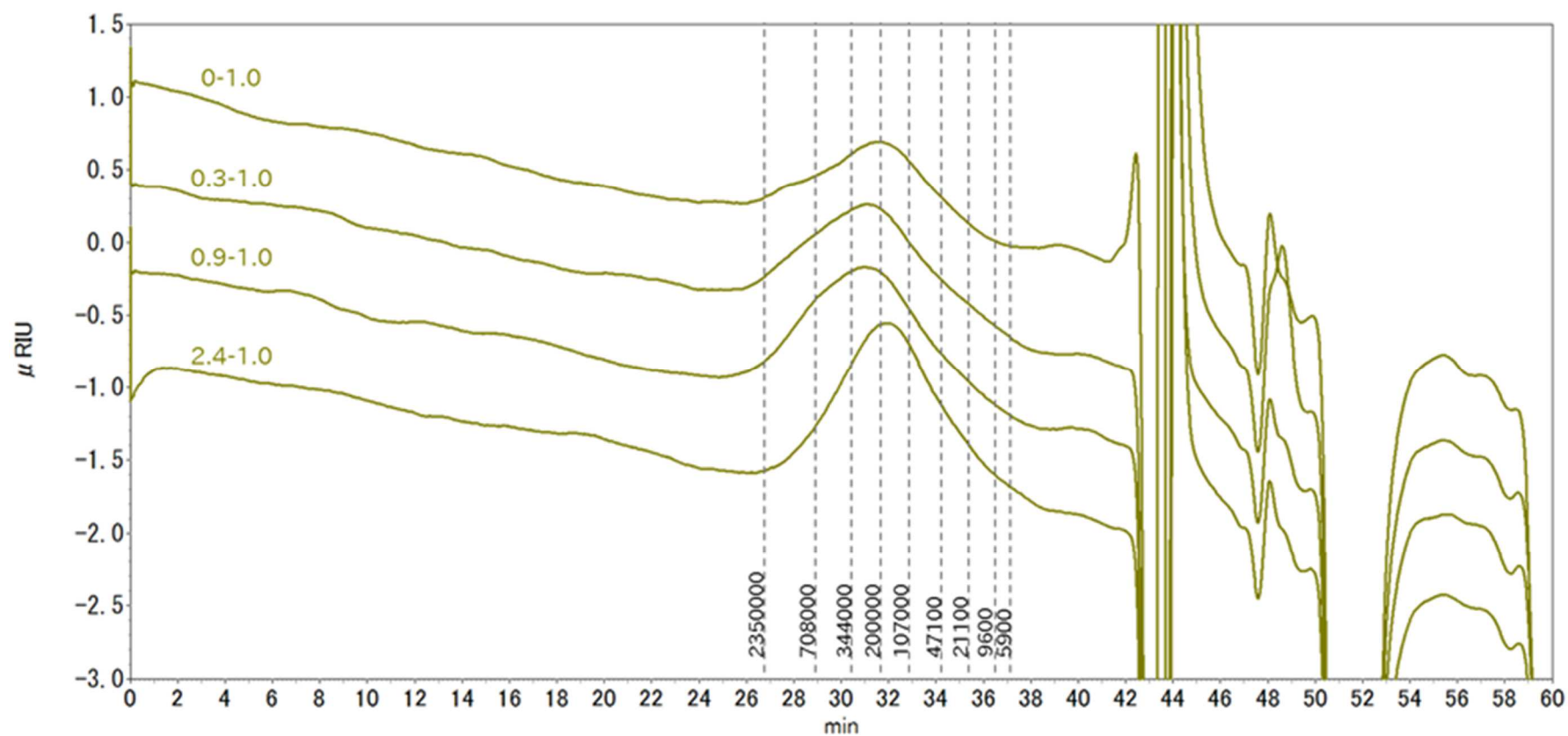


図 64. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル ; ホンダワラ 0-1.0, 0.3-1.0, 0.9-1.0, 2.4-1.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

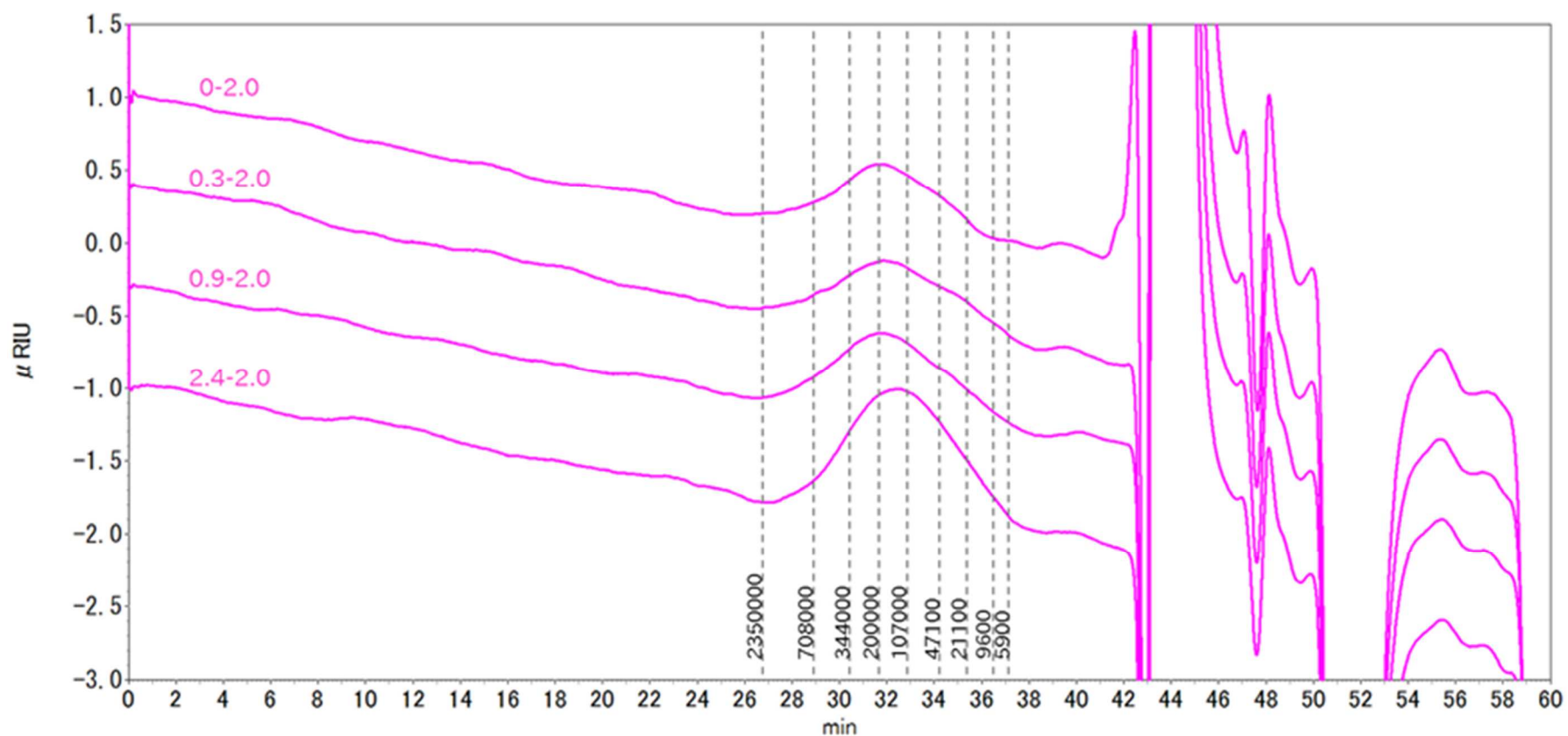


図 65. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル ; ホンダワラ 0-2.0, 0.3-2.0, 0.9-2.0, 2.4-2.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

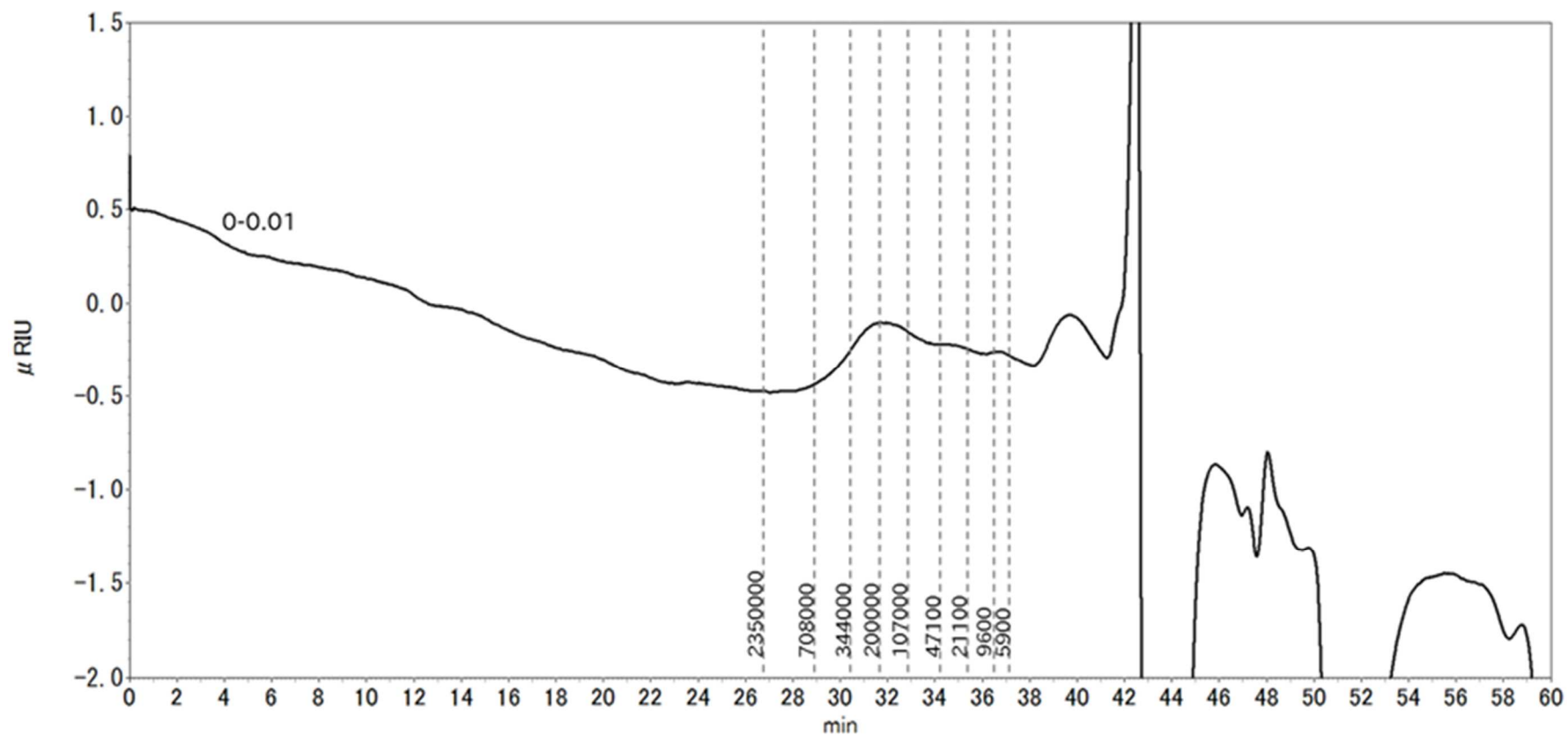


図 66. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.01 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

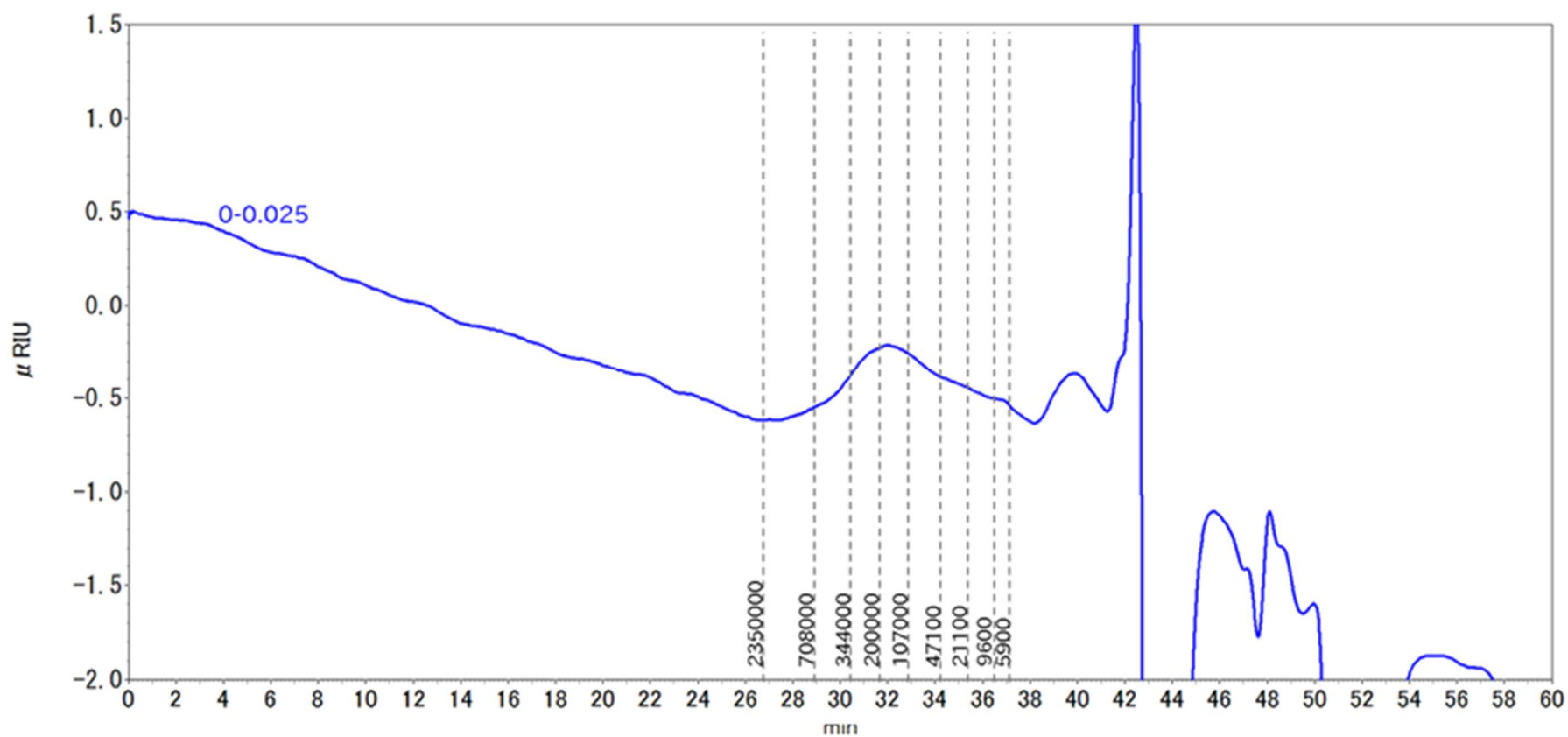


図 67. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.025 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

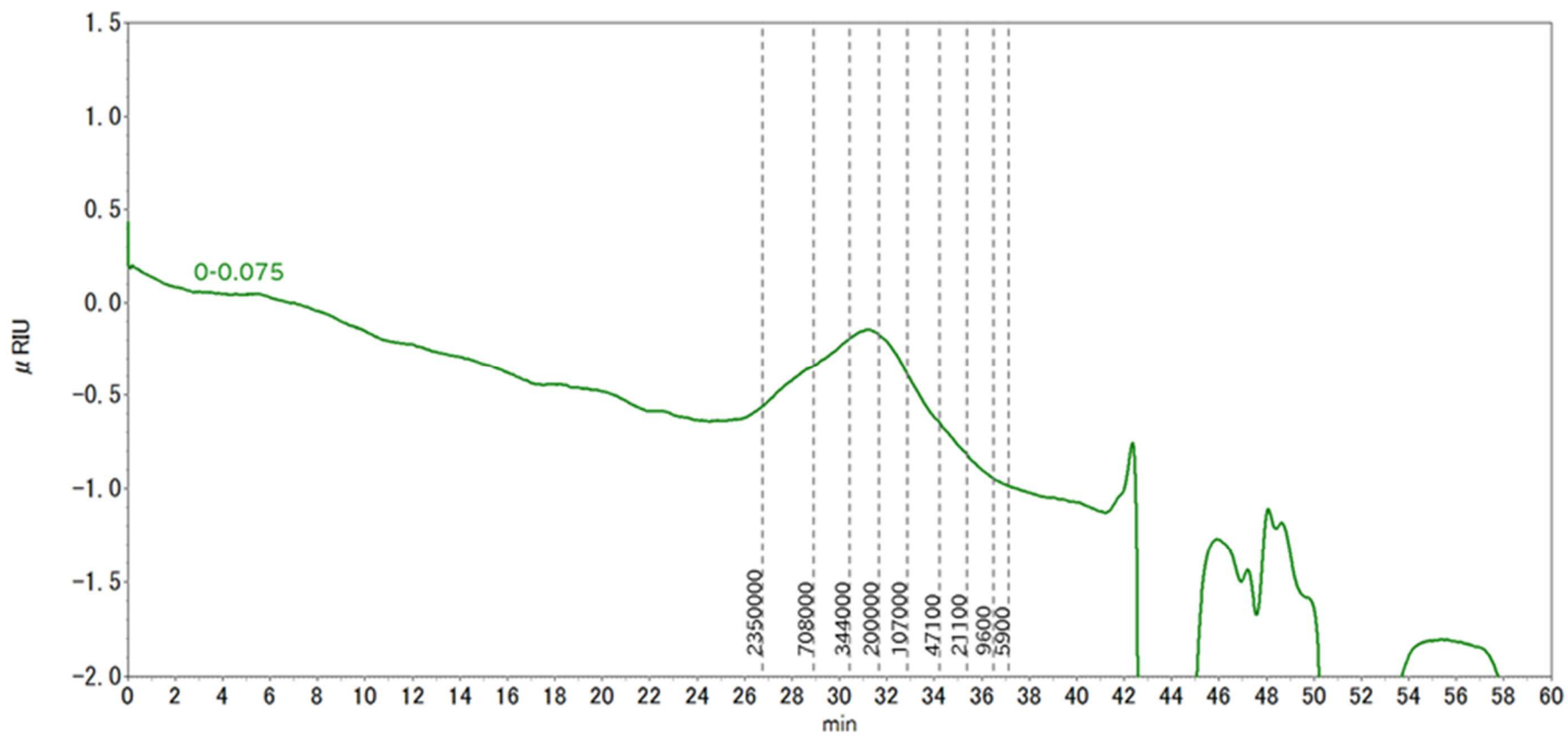


図 68. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

<条件>

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μL ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル ; ホンダワラ 0-0.075 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

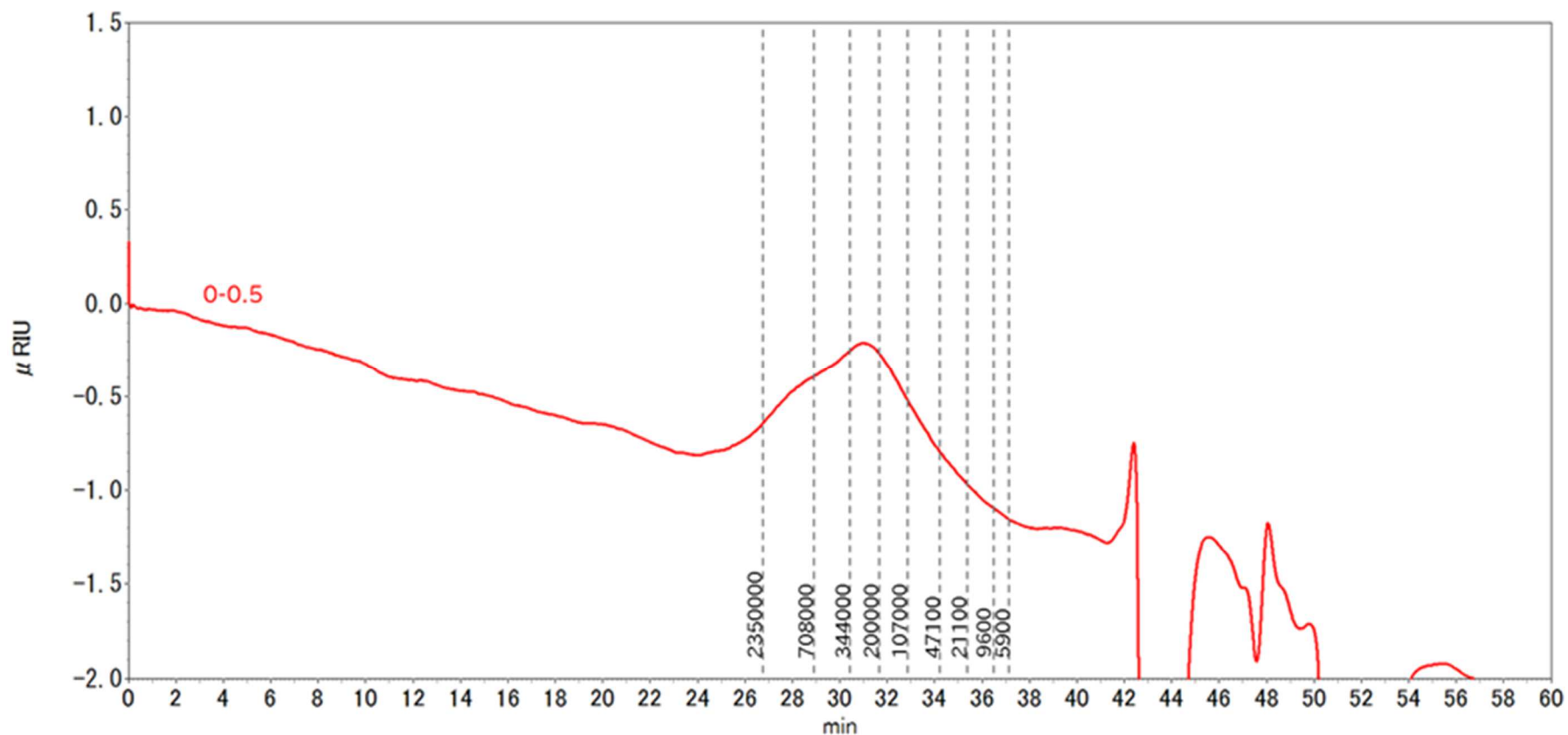


図 69. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-0.5 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

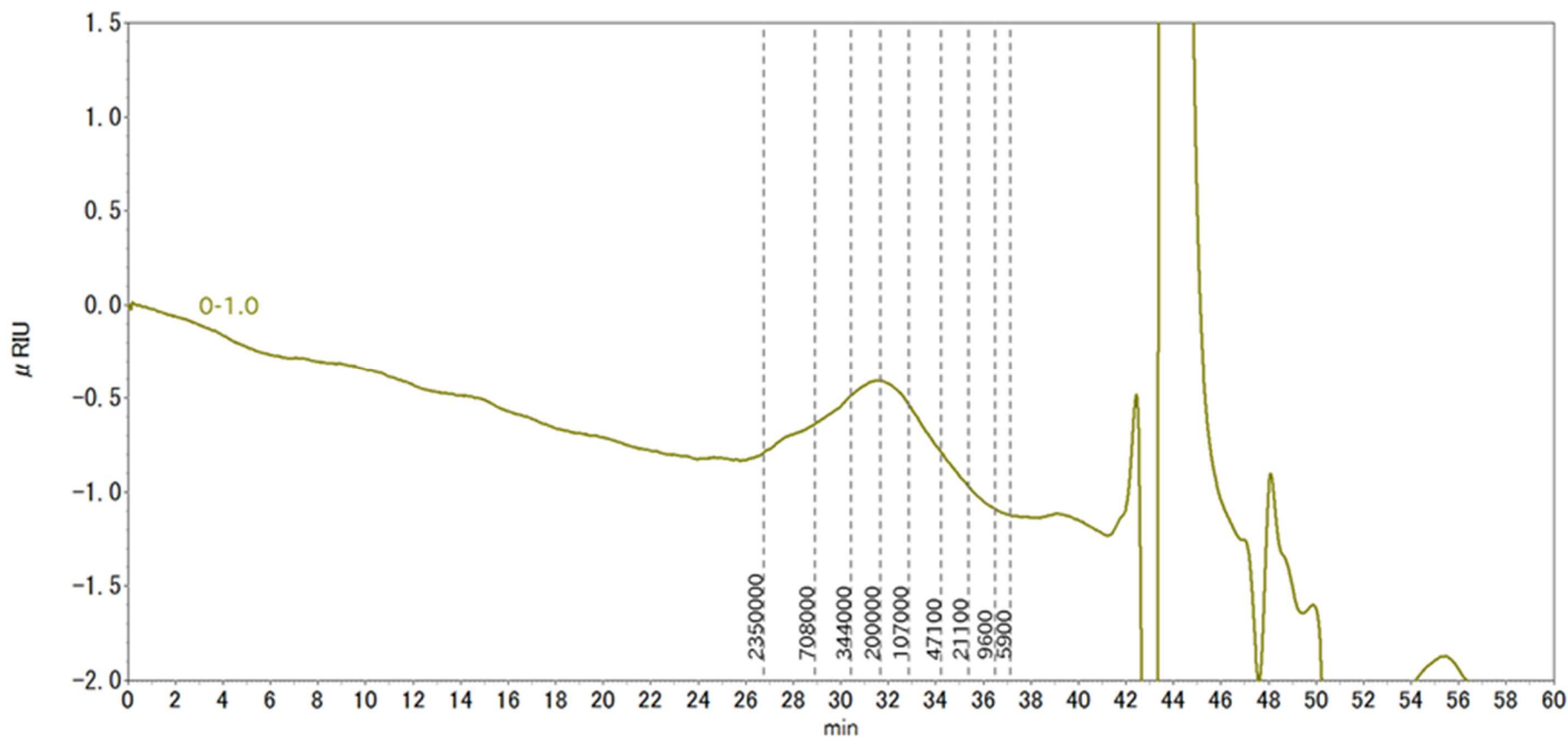


図 70. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-1.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

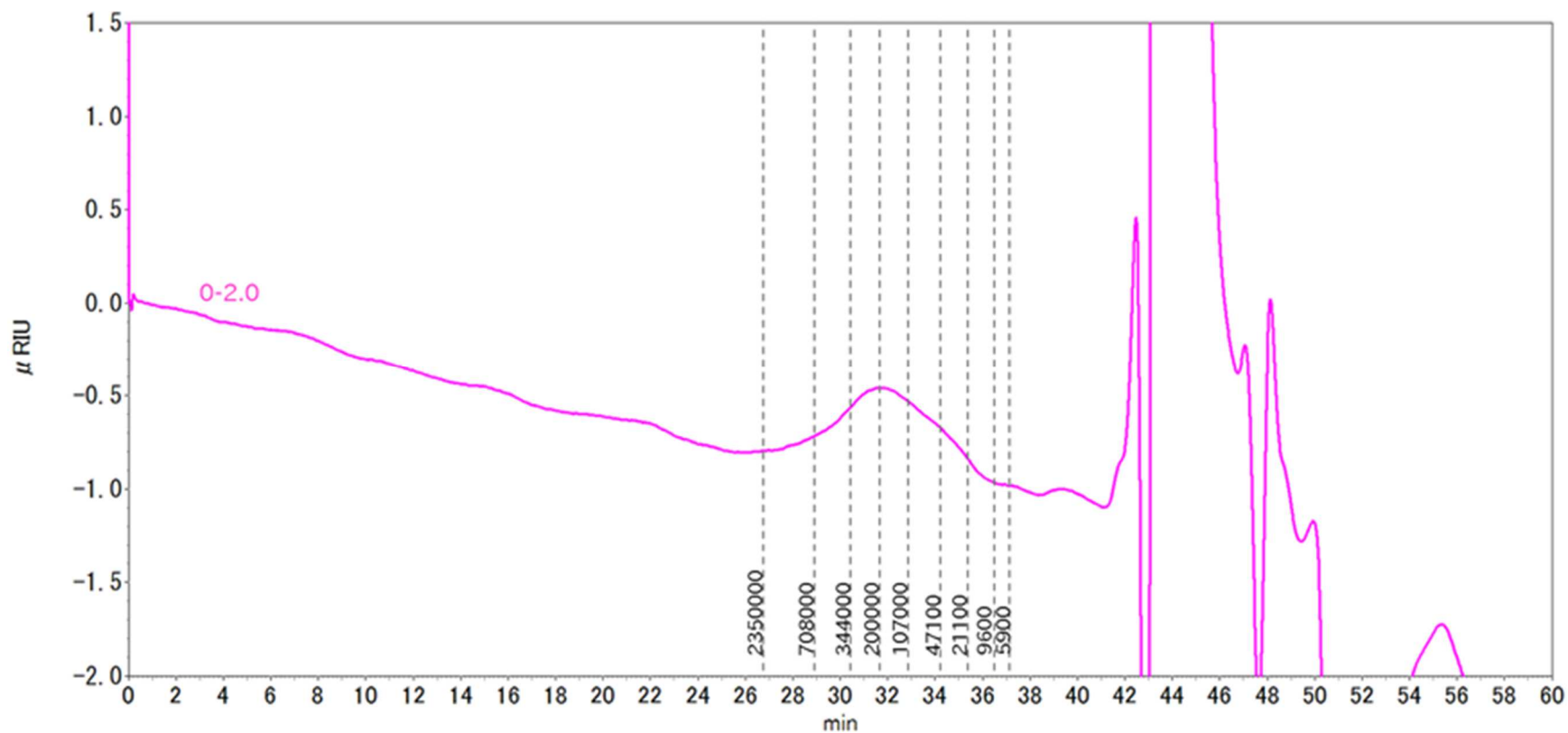


図 71. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0-2.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

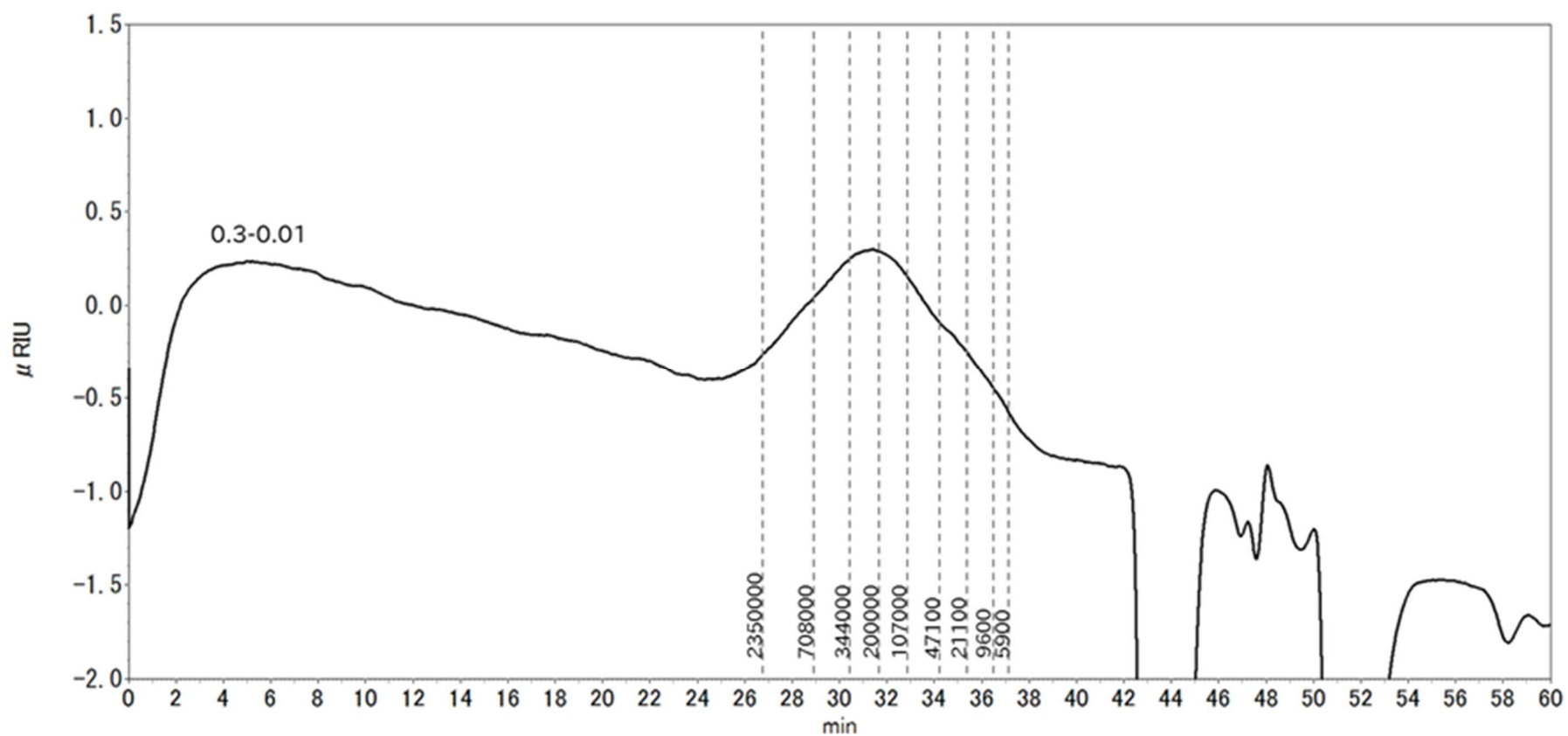


図 72. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.3-0.01 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

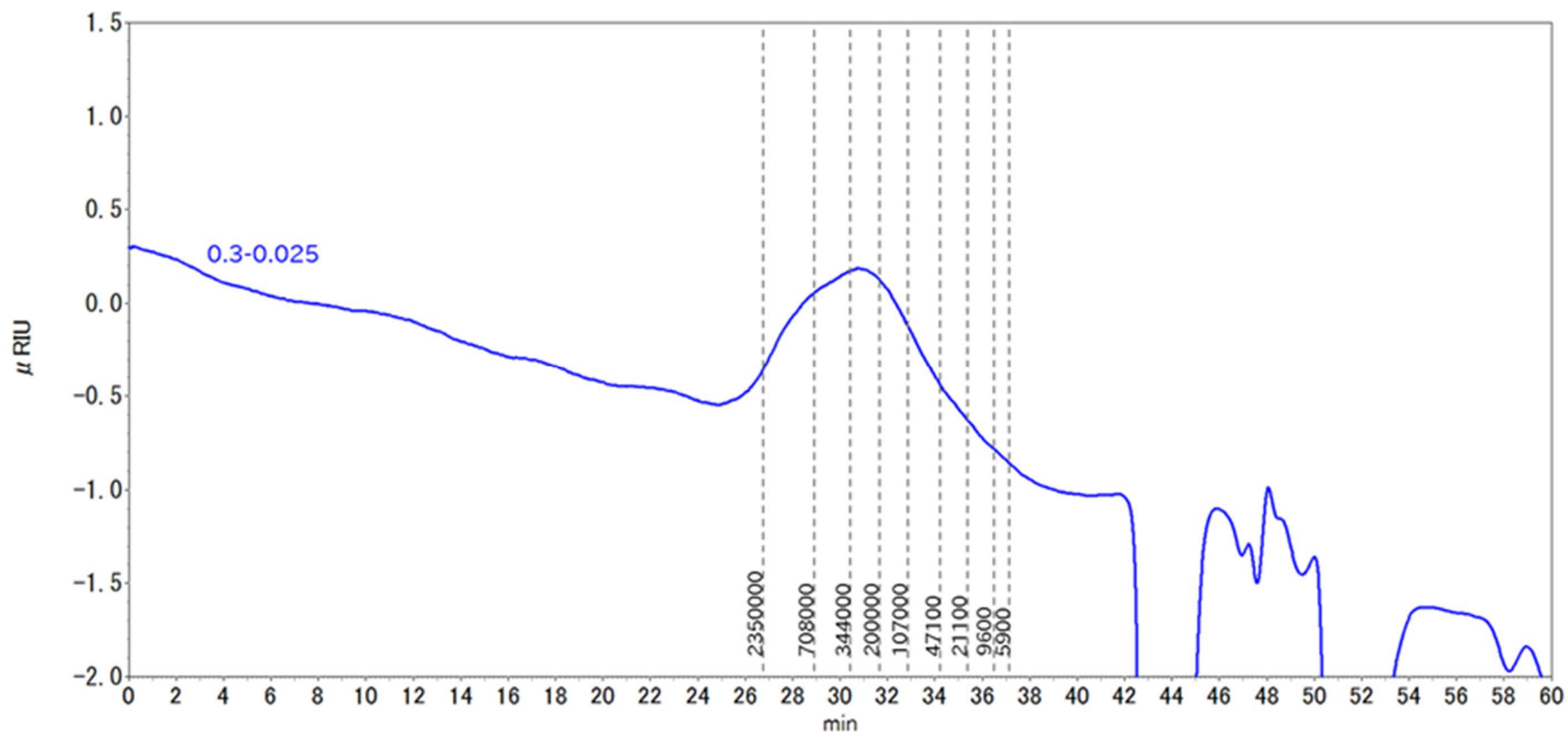


図 73. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.3-0.025 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

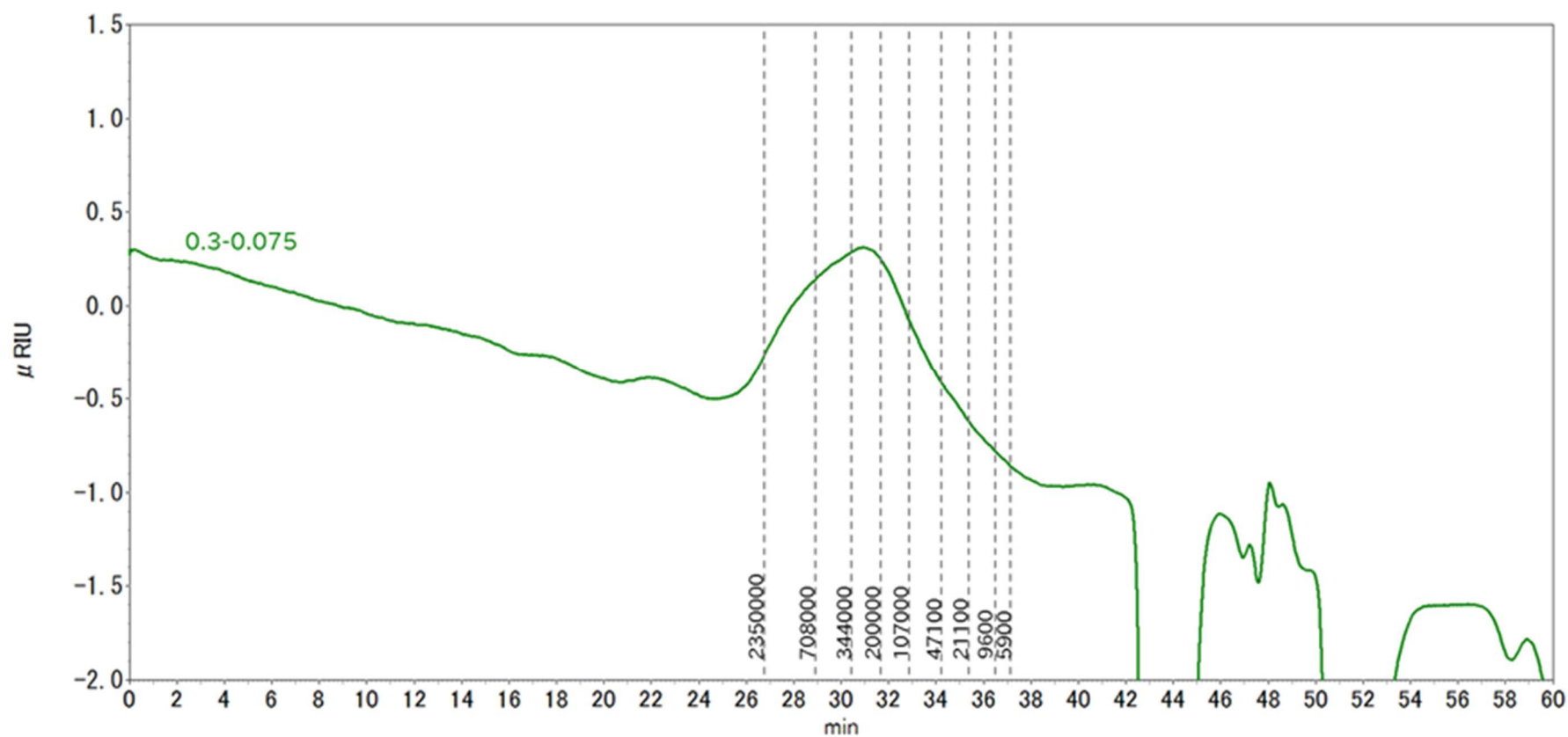


図 74. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル ; ホンダワラ 0.3-0.075 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

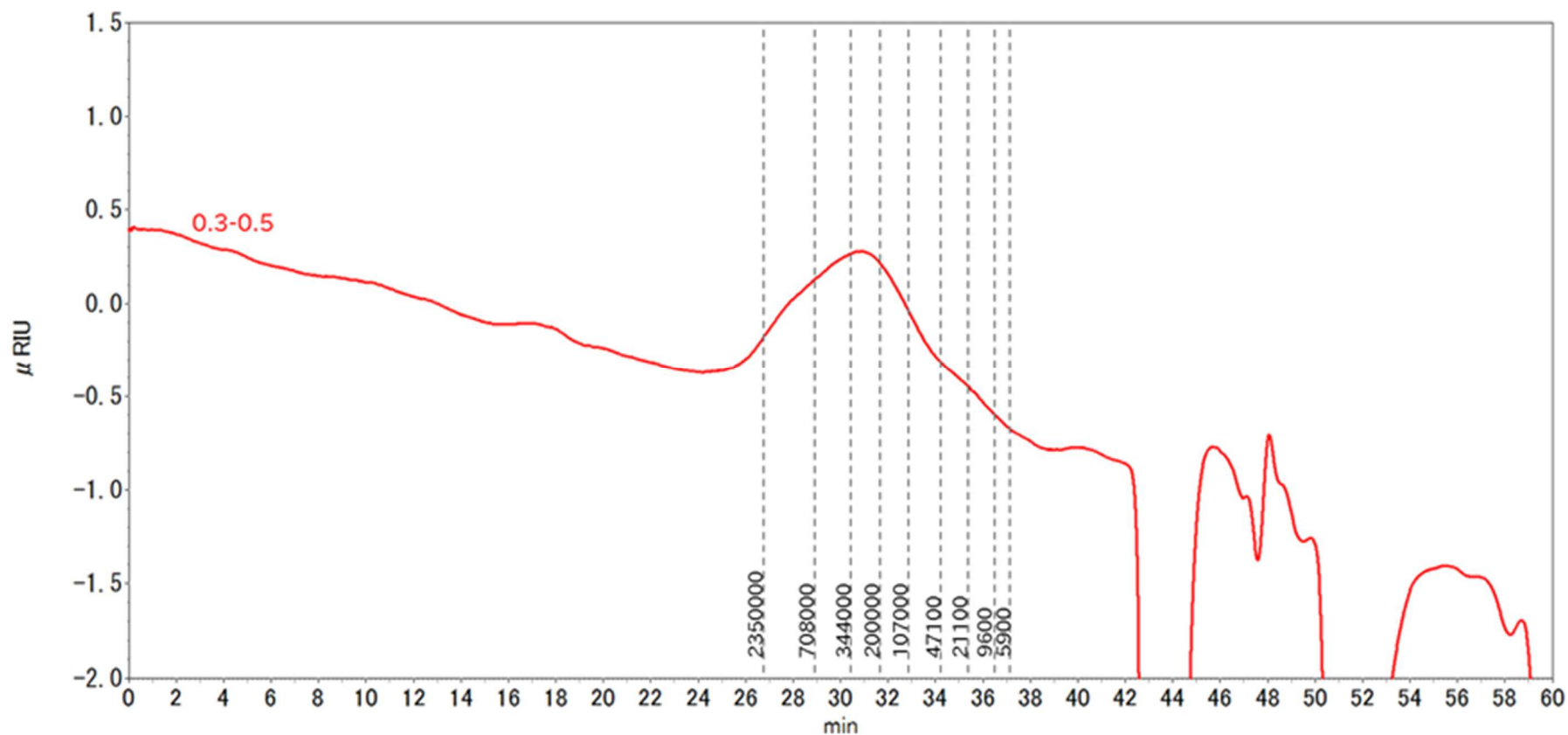


図 75. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流速 ; 0.5 mL/min ・ 温度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル ; ホンダワラ 0.3-0.5 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

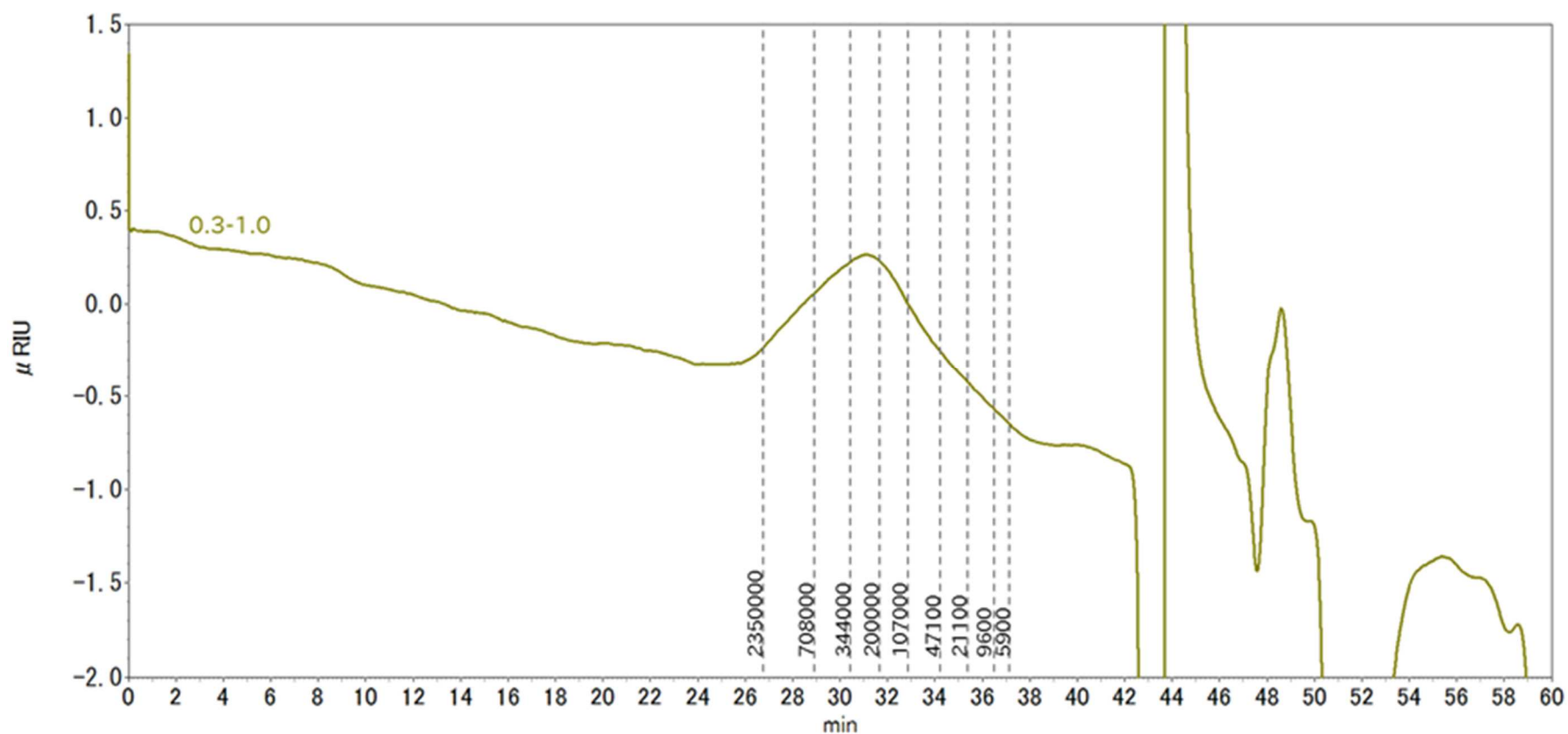


図 76. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.3-1.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

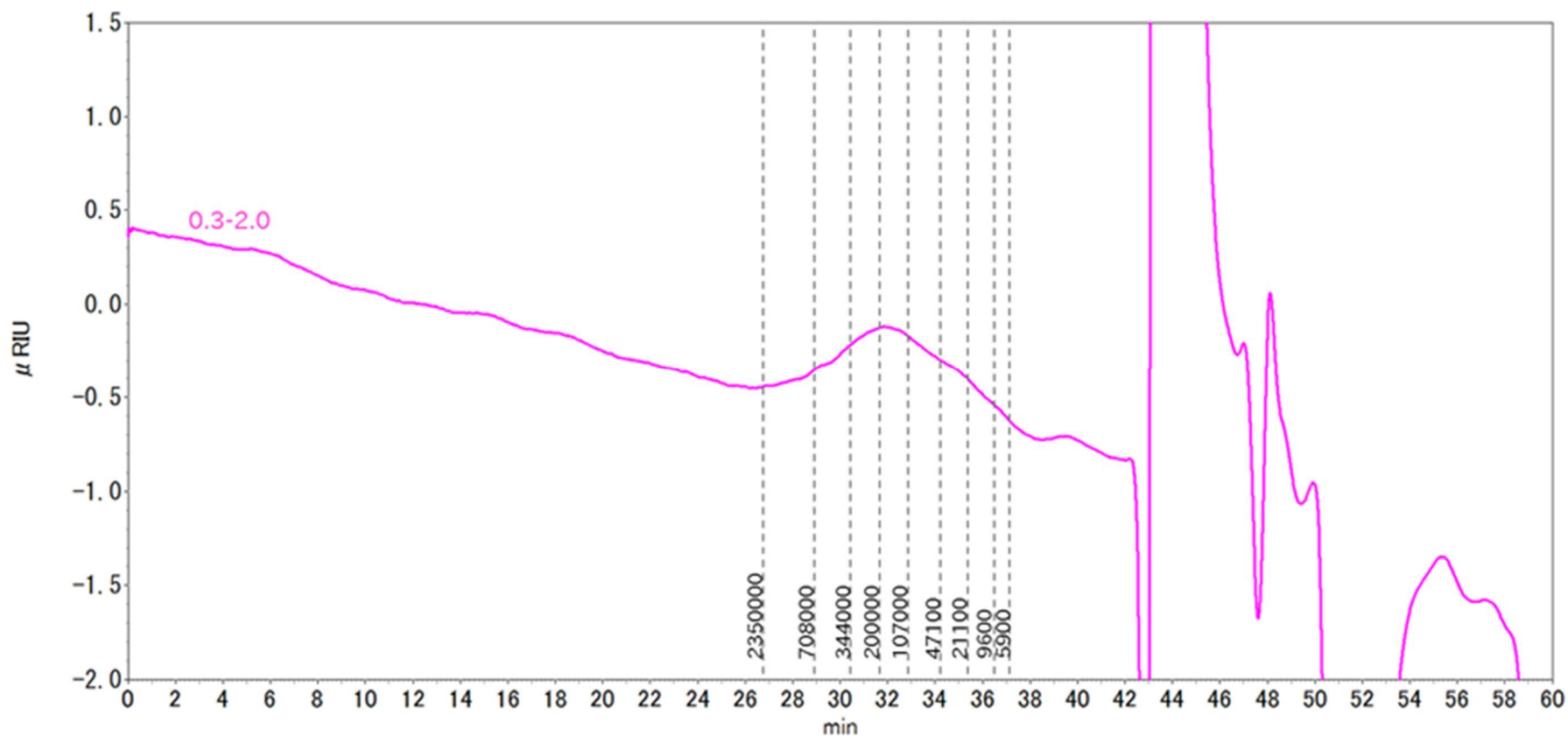


図 77. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.3-2.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

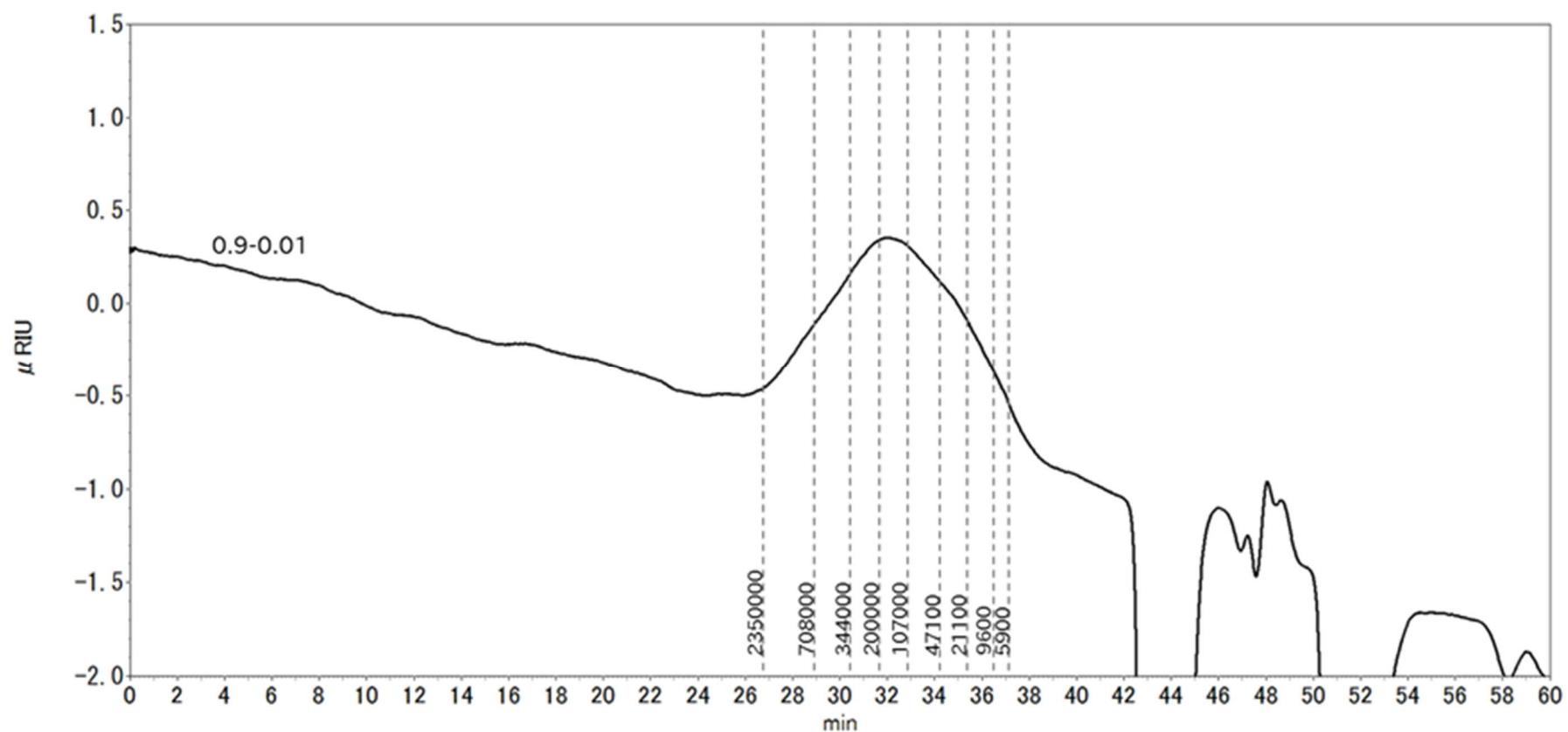


図 78. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-0.01 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

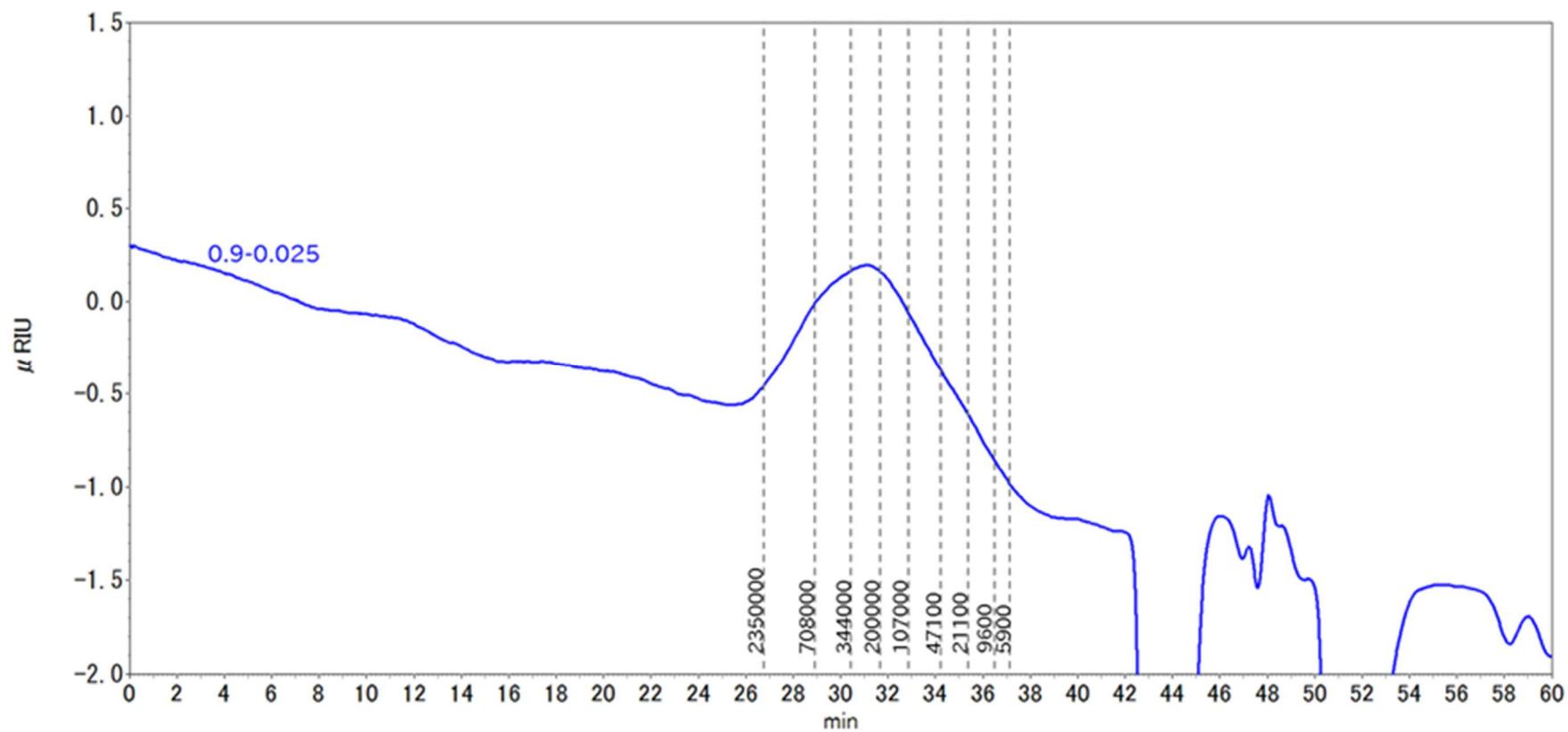


図 79. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 ; 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-0.025 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

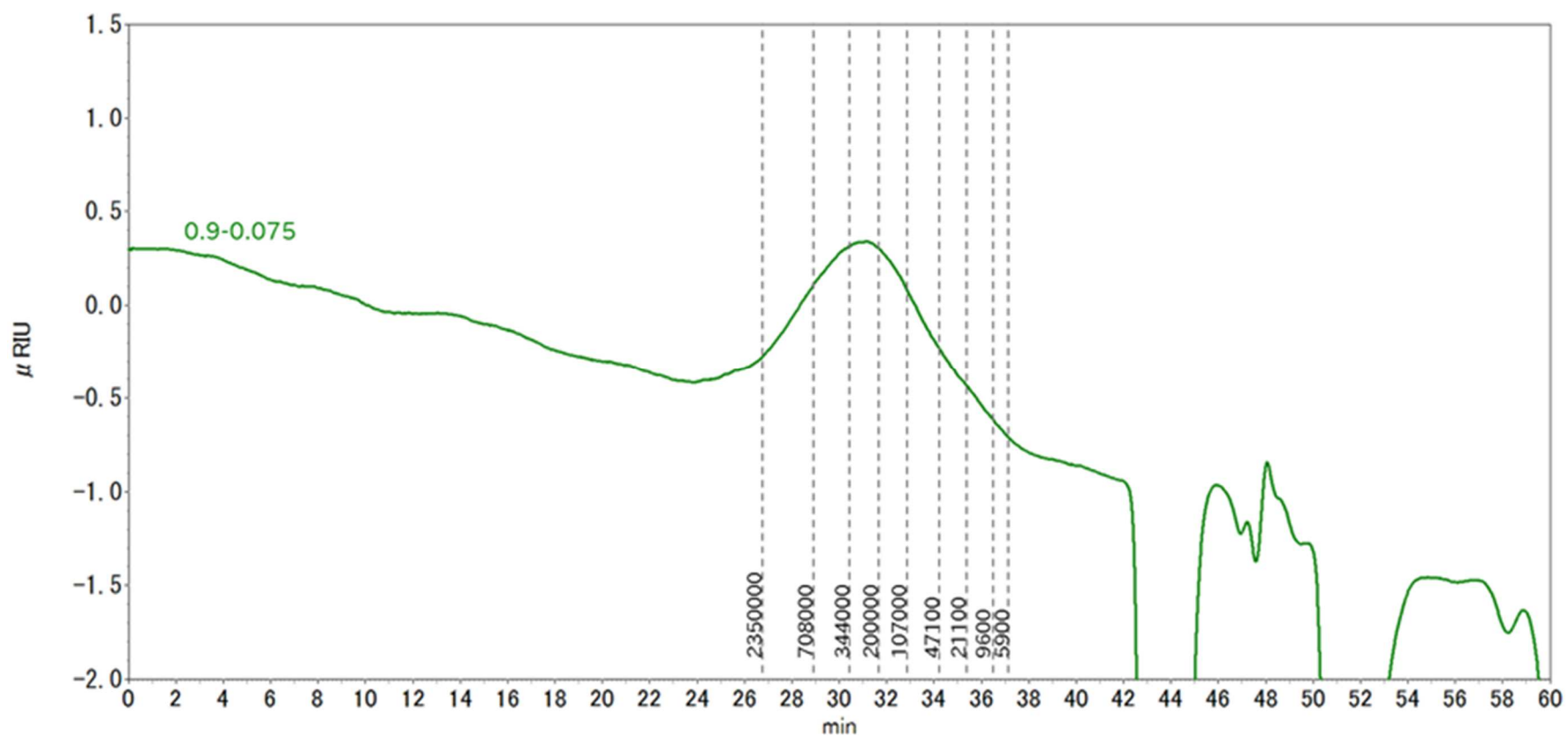


図 80. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-0.075 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

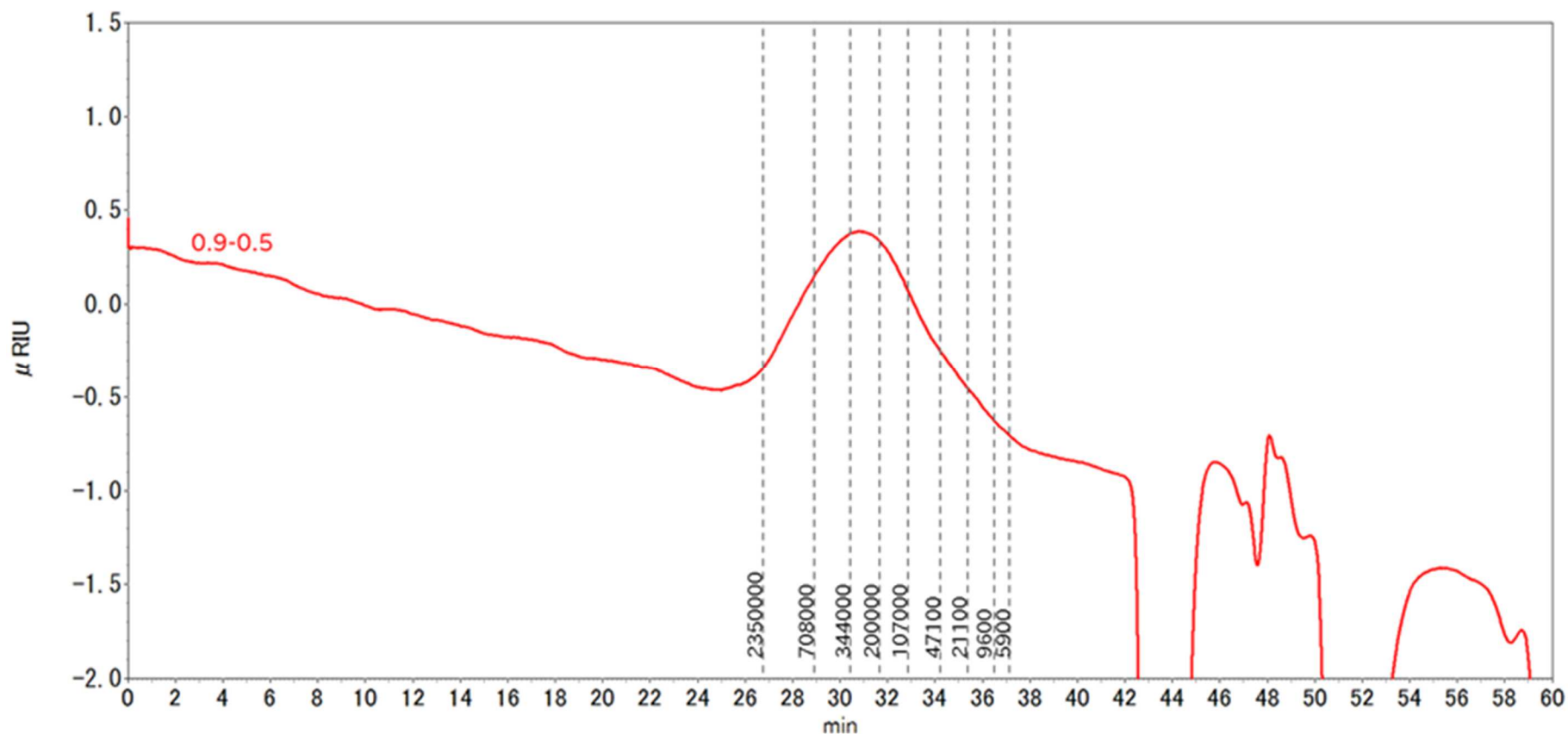


図 81. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

<条件>

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-0.5 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

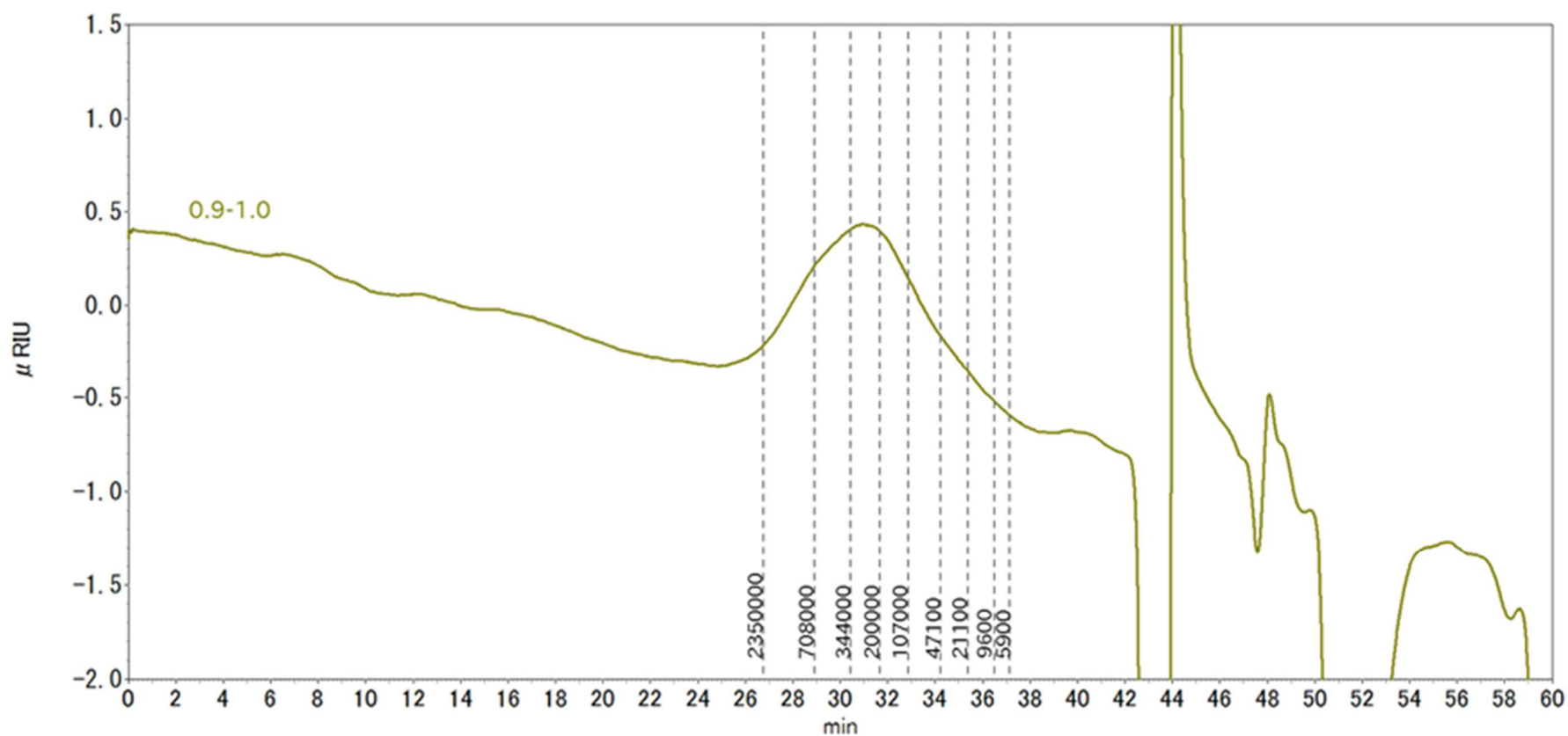


図 82. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-1.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

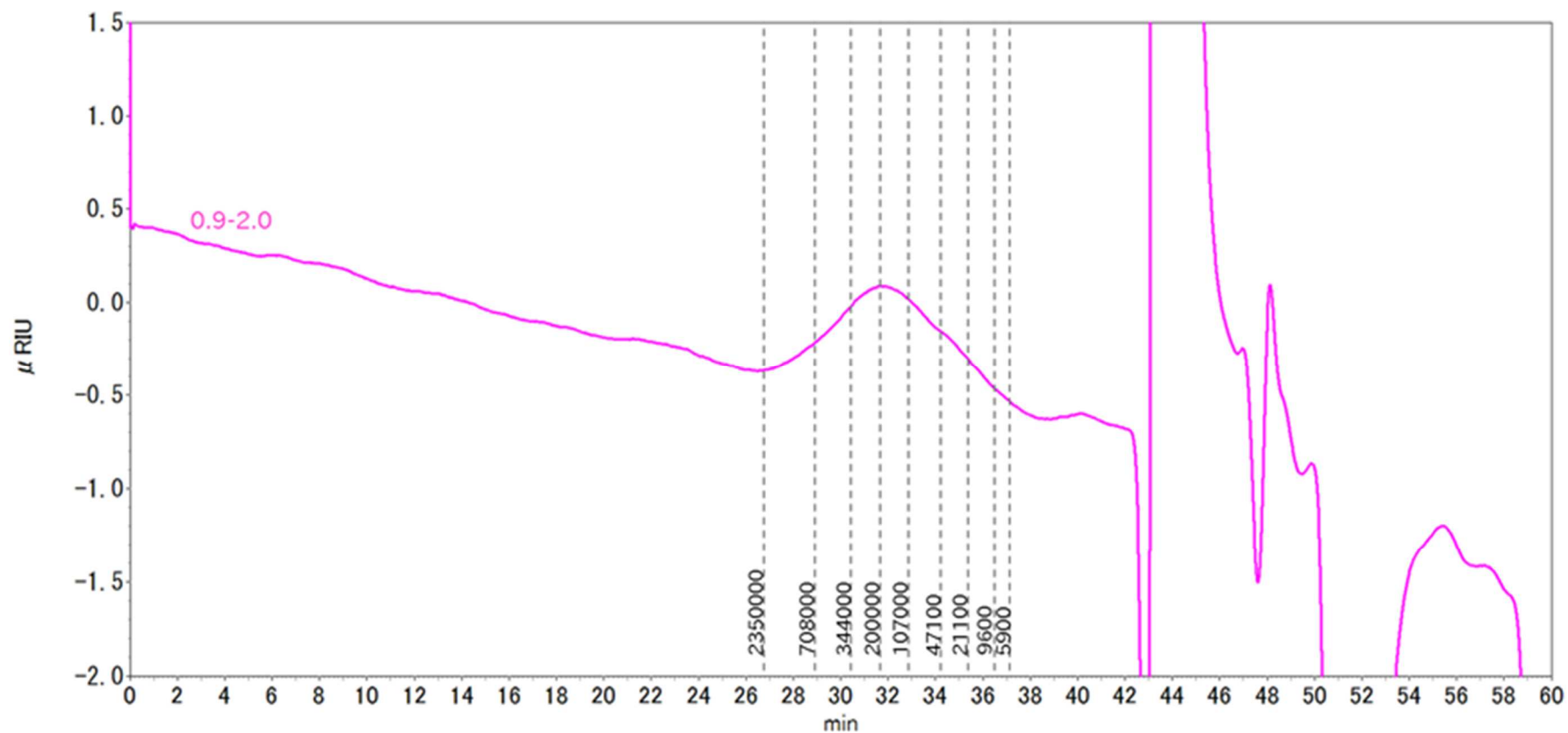


図 83. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 0.9-2.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

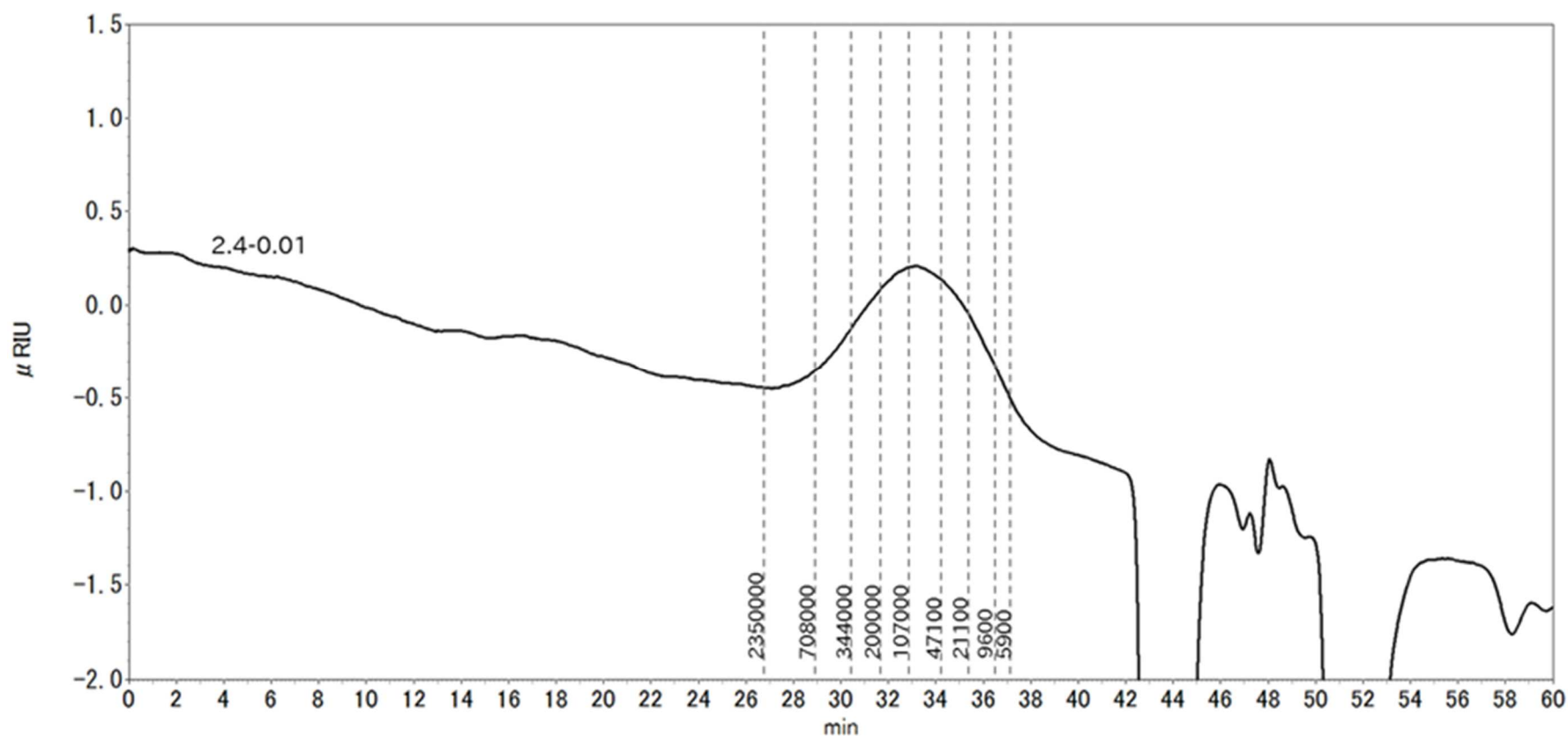


図 84. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-0.01 水可溶部 ・ 標準試料 ; プラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

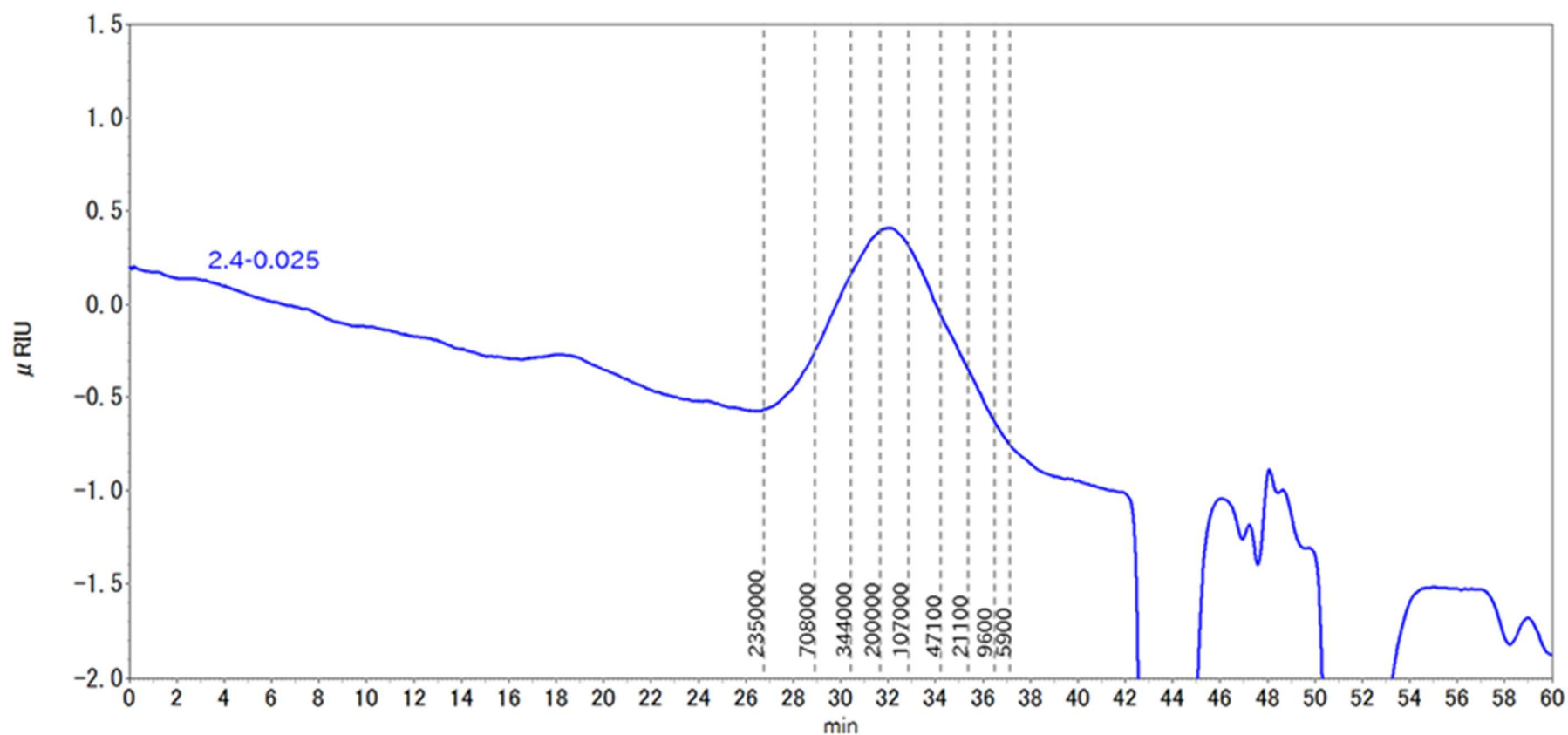


図 85. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオーブン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-0.025 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

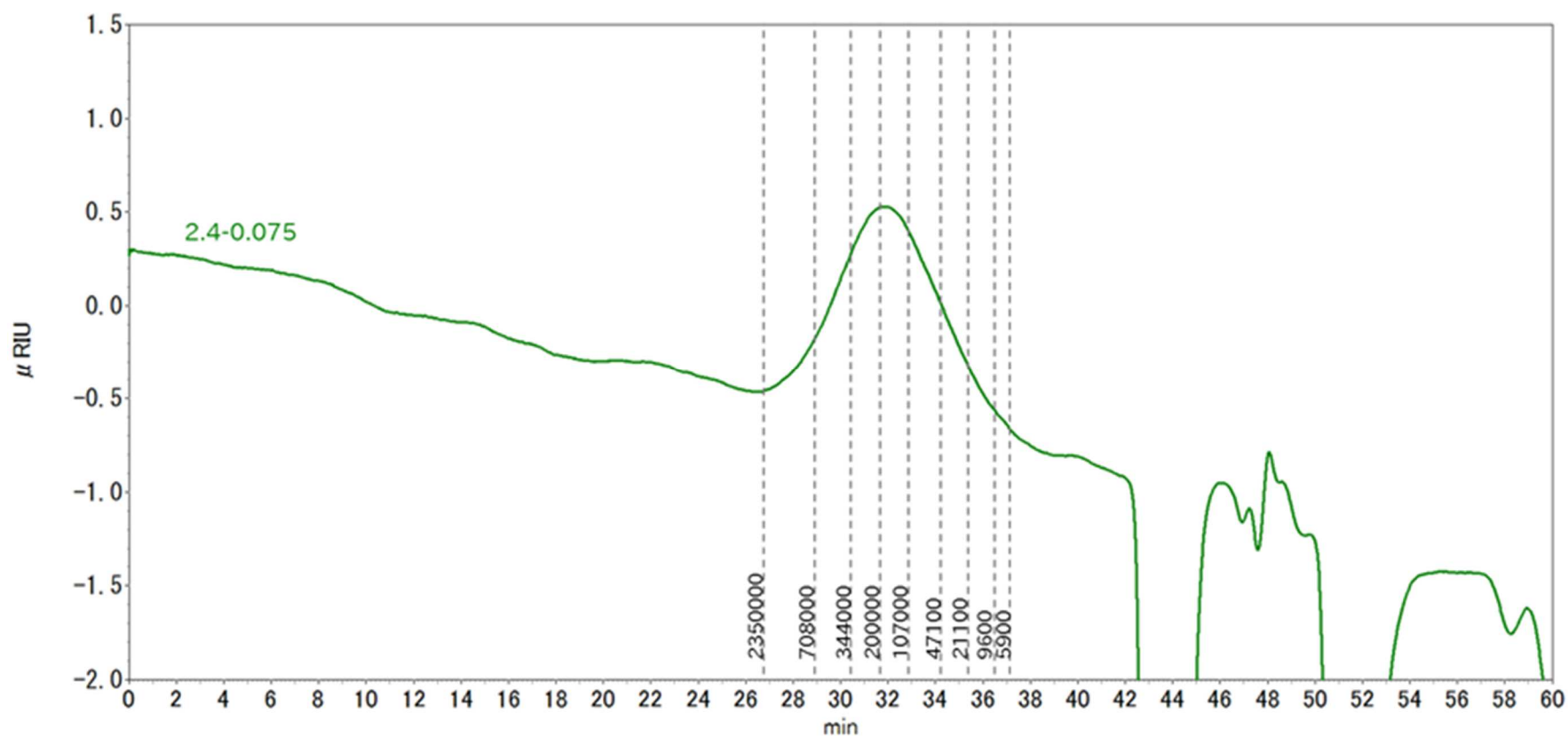


図 86. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-0.075 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

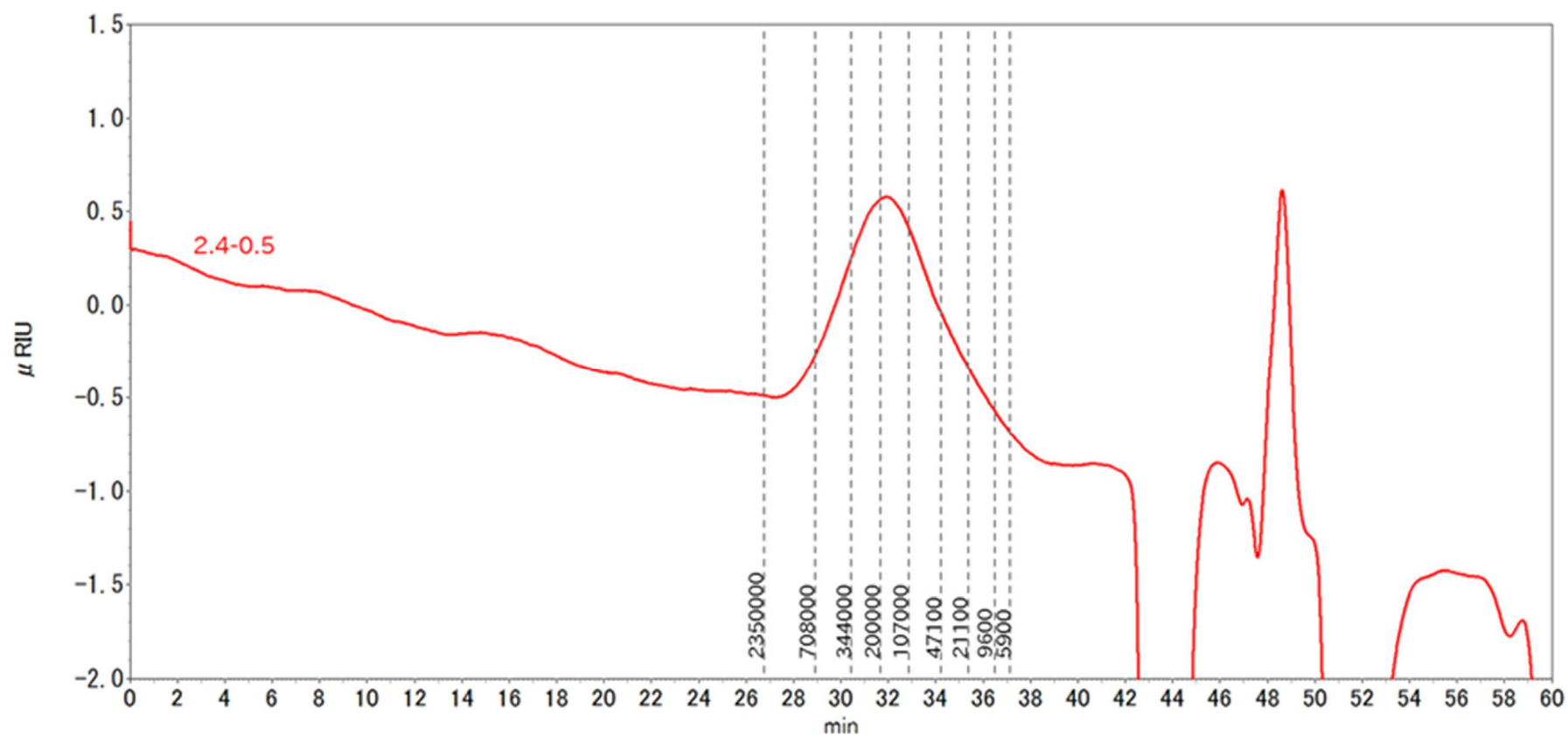


図 87. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオーブン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-0.5 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

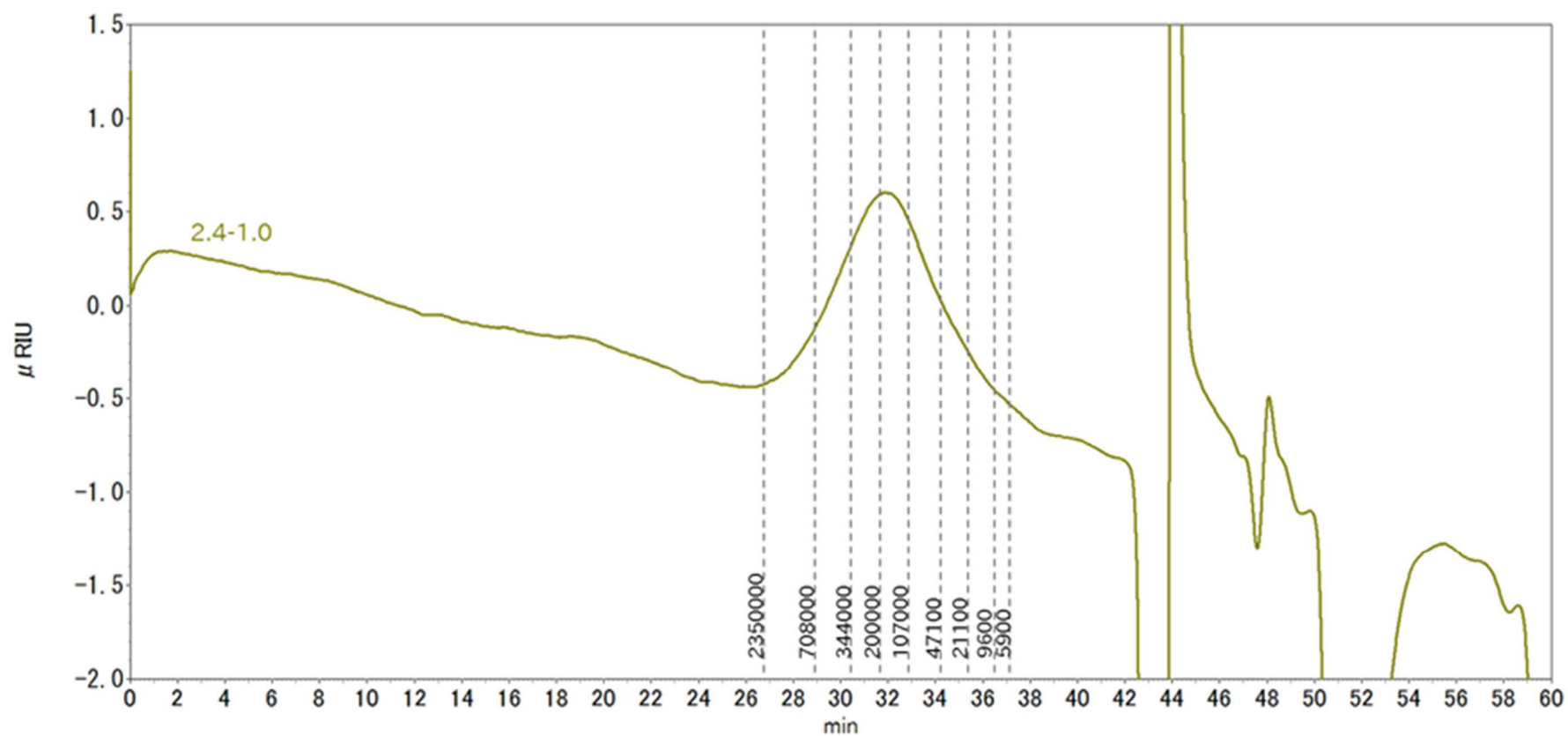


図 88. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μL ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-1.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

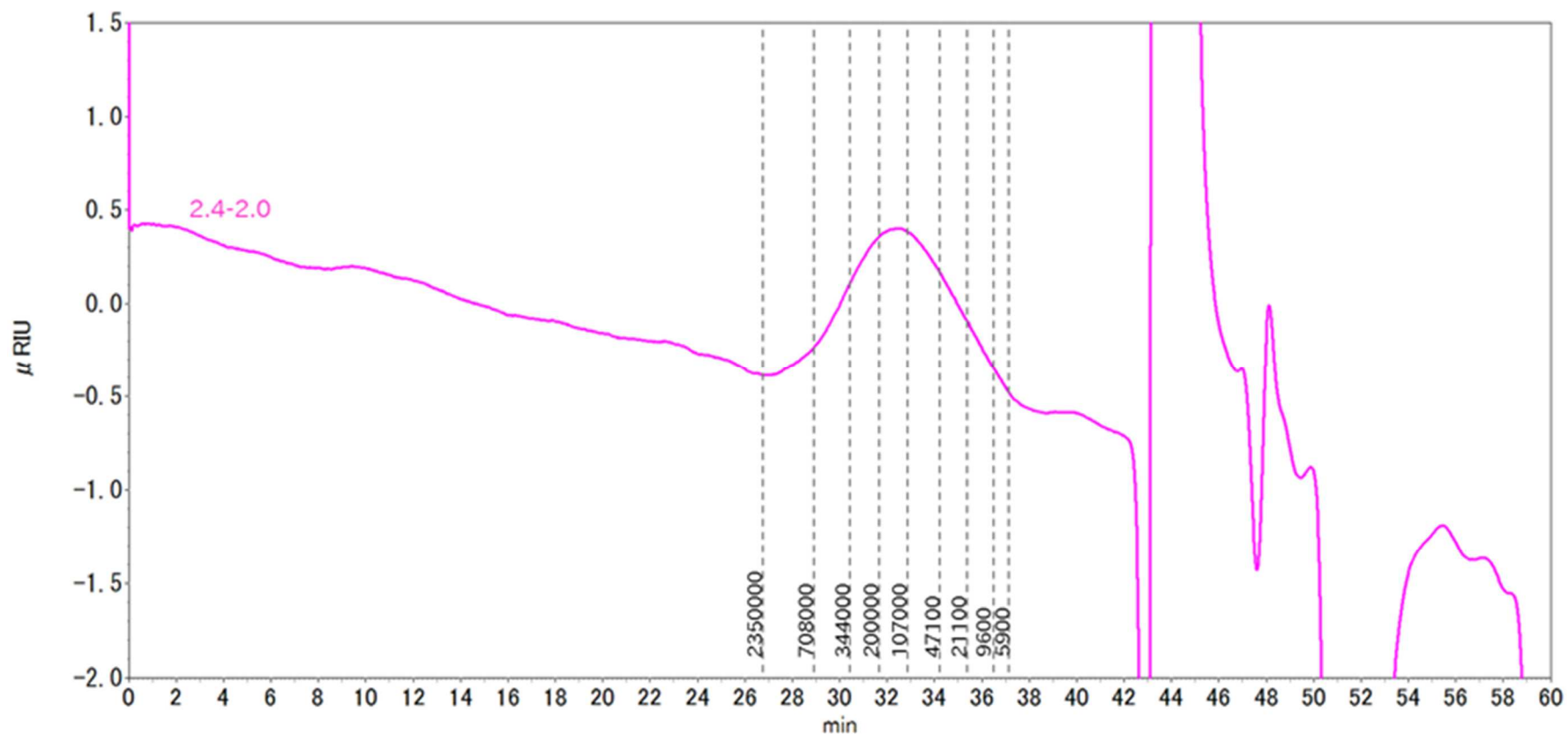


図 89. ホンダワラ可溶部による SEC 測定結果 (クロマトグラム)

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L ・ 検出器 : 示差屈折計検出器 (RID-10A)
- ・ 測定サンプル : ホンダワラ 2.4-2.0 水可溶部 ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

表 30. ホンダワラ水可溶部分子量測定結果

測定日	凝集剤	凝集剤条件					Peak 情報						分子量			
		HCl濃度	Na ₂ CO ₃ 濃度	測定時pH	測定時濃度	溶出ウロン%	start(min)	top(min)	end(min)	start(m.w.)	top(m.w.)	end(m.w.)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
17.12.06	0-0.01	0	0.01	8.47	2.216	0.9024	26.917	32.020	38.167	6165300	336521	10140	62022	349218	1114060	5.631
17.12.05	0-0.025	0	0.025	8.28	0.475	4.2142	27.500	31.998	38.250	4421850	340831	9670	105846	403226	1000040	3.810
17.12.01	0-0.075	0	0.075	8.40	0.159	12.5469	25.083	31.251	38.500	17523700	521762	8386	259005	1218160	36863900	4.703
17.12.05	0-0.5	0	0.5	8.31	0.127	15.7334	24.000	30.970	37.917	32486700	612362	11693	275707	1742840	6642840	6.321
17.12.05	0-1	0	1.0	8.45	0.153	13.0750	25.500	31.340	37.417	13820400	495962	15547	254510	998551	3151880	3.923
17.12.05	0-2	0	2.0	8.19	0.309	6.4687	26.250	31.680	36.833	9014180	408459	21677	206815	636782	1841470	3.079
17.11.30	0.3-0.01	0.3	0.01	5.24	0.373	5.3552	24.417	31.383	39.000	25621100	483866	6307	128094	1116870	4714380	8.719
17.11.30	0.3-0.025	0.3	0.025	8.05	0.115	17.3180	24.833	30.776	39.250	20206500	683805	5470	202249	1387200	4264730	6.859
17.11.30	0.3-0.075	0.3	0.075	8.10	0.105	19.0237	24.750	30.929	38.500	21189100	626836	8386	238265	1457200	4409800	6.116
17.12.05	0.3-0.5	0.3	0.5	8.36	0.094	21.3691	24.250	30.883	38.667	28173500	643483	7627	208835	1538150	5371230	7.365
17.12.05	0.3-1	0.3	1.0	8.45	0.104	19.1894	25.333	31.115	38.417	15197200	563588	8794	195870	1102800	3325750	5.630
17.11.30	0.3-2	0.3	2.0	8.30	0.190	10.5206	26.500	31.852	38.250	7817390	370327	9670	118423	548169	1743620	4.629
17.12.01	0.9-0.01	0.9	0.01	5.28	0.586	3.4103	24.500	32.022	41.667	24433000	336202	1380	68006	752468	4013970	11.065
17.12.01	0.9-0.025	0.9	0.025	7.85	0.113	17.7089	25.417	31.152	38.667	14492400	552040	7627	172940	1023440	3111520	5.918
17.12.01	0.9-0.075	0.9	0.075	8.36	0.092	21.7041	23.917	31.145	38.583	34066500	554036	7997	200581	1472640	6611620	7.342
17.12.01	0.9-0.5	0.9	0.5	8.35	0.088	22.6471	24.833	30.792	39.583	20206500	677728	4524	205542	1175480	3715830	5.719
17.12.01	0.9-1	0.9	1.0	8.43	0.087	23.1127	24.917	30.963	38.417	19269500	614576	8794	212987	1177200	3747790	5.527
17.12.01	0.9-2	0.9	2.0	8.37	0.146	13.7307	26.583	31.661	38.333	7454870	413062	9222	136495	582716	1651060	4.269
17.12.01	2.4-0.01	2.4	0.01	5.46	0.376	5.3248	27.083	33.179	41.667	5606750	173930	1380	63003	338626	1108500	5.375
17.12.01	2.4-0.025	2.4	0.025	7.88	0.108	18.4620	26.583	32.095	39.417	7454870	322504	4974	133418	565777	1563850	4.241
17.12.01	2.4-0.075	2.4	0.075	8.29	0.087	22.9497	26.583	31.890	39.000	7454870	362532	6307	150585	569278	1517130	3.780
17.12.01	2.4-0.5	2.4	0.5	8.59	0.084	23.8741	27.333	31.915	38.667	4862360	357337	7627	138605	478563	108870	3.453
17.12.01	2.4-1	2.4	1.0	8.62	0.088	22.6053	26.167	31.862	38.917	9452520	368363	6614	139778	601107	1710790	4.300
17.12.01	2.4-2	2.4	2.0	8.26	0.120	16.6623	27.083	32.470	38.583	5606750	260508	7997	123223	434713	1168970	3.528

<条件>

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) ・ サンプル注入量 ; 50 μL
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

表 31. ホンダワラ水可溶部の数平均分子量

数平均分子量		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
		Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)					
HCl conc. (mol/L)	0	62022	105846	259005	275707	254510	206815
	0.3	128094	202249	238265	208835	195870	118423
	0.9	68006	172940	200581	205542	212987	136495
	2.4	63003	133418	150585	138605	139778	123223

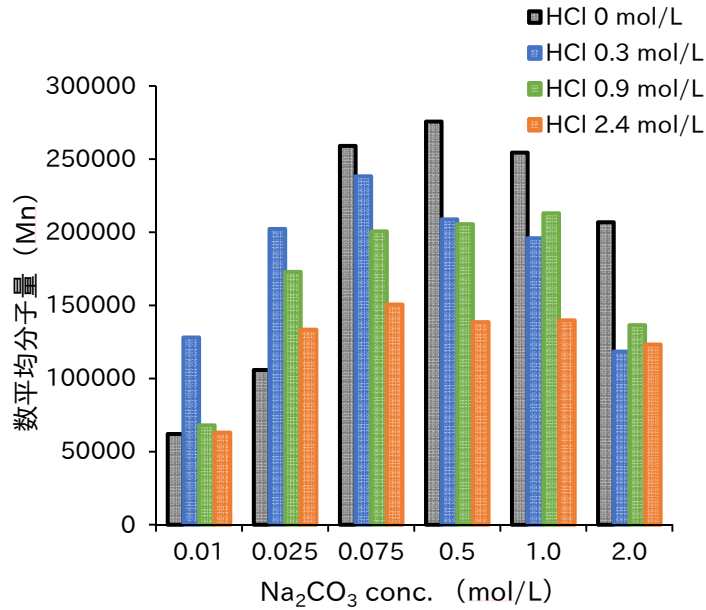


図 90. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる数平均分子量の変化

横軸；凝集剤調製時炭酸ナトリウム濃度

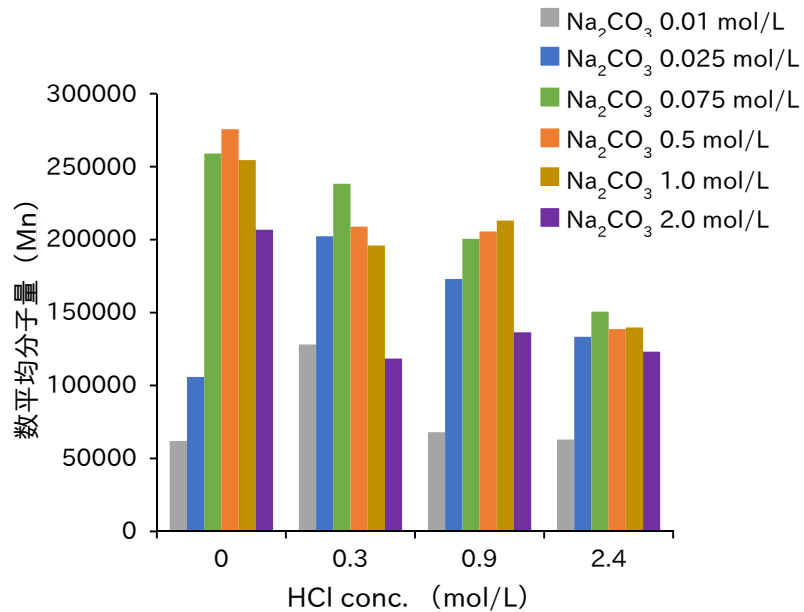


図 91. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる数平均分子量の変化

横軸；凝集剤調製時塩酸濃度

表 32. ホンダワラ水可溶部の重量平均分子量

重量平均分子量		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
		Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)					
HCl conc. (mol/L)	0	349218	403226	1218160	1742840	998551	636782
	0.3	1116870	1387200	1457200	1538150	1102800	548169
	0.9	752468	1023440	1472640	1175480	1177200	582716
	2.4	338626	565777	569278	478563	601107	434713

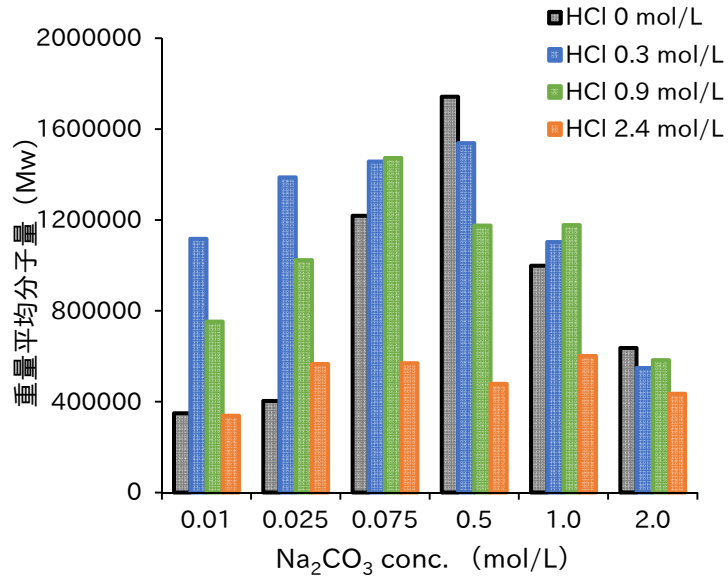


図 92. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる重量平均分子量の変化
横軸；凝集剤調製時炭酸ナトリウム濃度

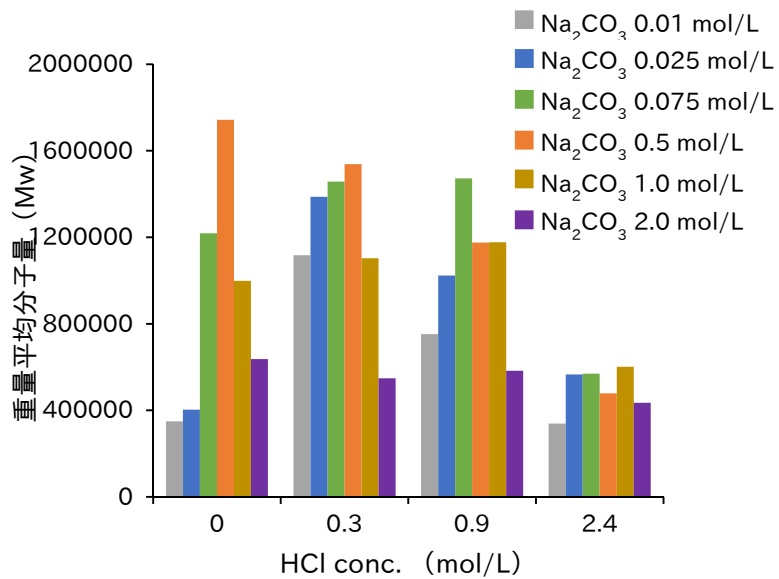


図 93. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる重量平均分子量の変化
横軸；凝集剤調製時塩酸濃度

表 33. ホンダワラ水可溶部のピークトップ分子量

ピークトップ分子量		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
		Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)					
HCl conc. (mol/L)	0	336521	340831	521762	612362	495962	408459
	0.3	483866	683805	626836	643483	563588	370327
	0.9	336202	552040	554036	677728	614576	413062
	2.4	173930	322504	362532	357337	368363	260508

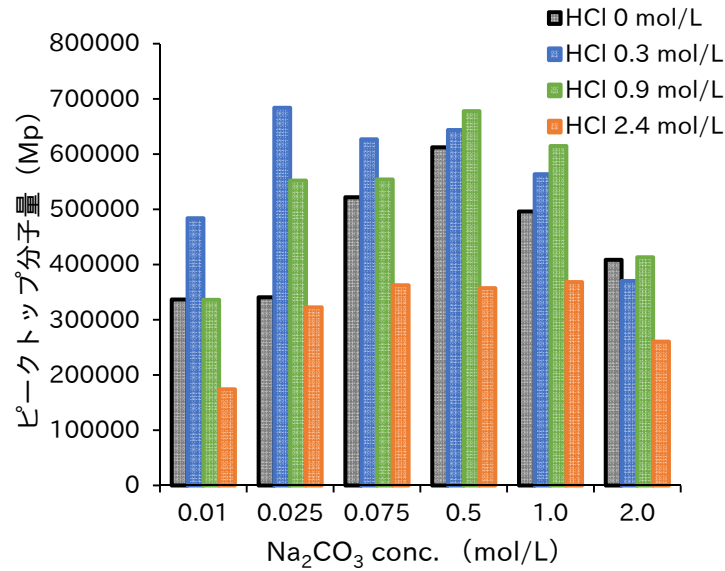


図 94. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによるピークトップ分子量の変化

横軸；凝集剤調製時炭酸ナトリウム濃度

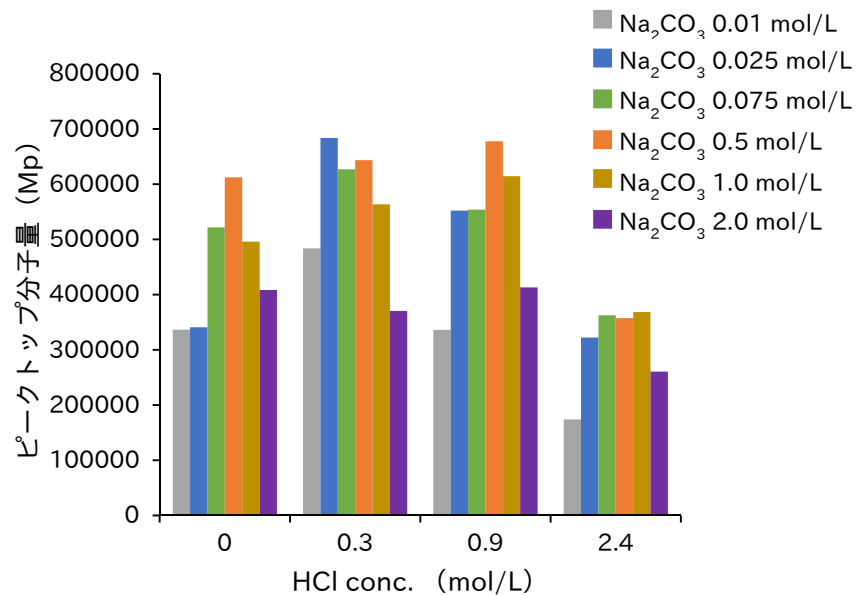


図 95. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによるピークトップ分子量の変化

横軸；凝集剤調製時塩酸濃度

表 34. ホンダワラ水可溶部の Mw/Mn

Mw/Mn		0.01	0.025	0.075	0.5	1.0	2.0
		Na ₂ CO ₃ conc. (mol/L)					
HCl conc. (mol/L)	0	5.63	3.81	4.70	6.32	3.92	3.08
	0.3	8.72	6.86	6.12	7.37	5.63	4.63
	0.9	11.06	5.92	7.34	5.72	5.53	4.27
	2.4	5.37	4.24	3.78	3.45	4.30	3.53

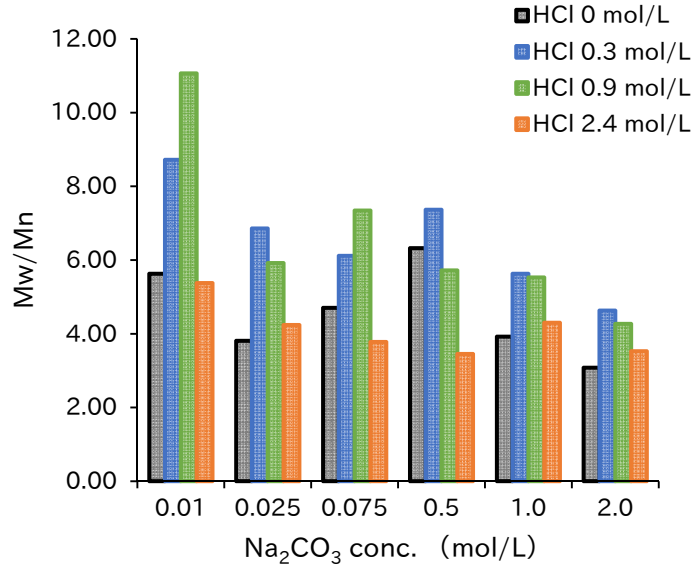


図 96. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる Mw/Mn の変化

横軸；凝集剤調製時炭酸ナトリウム濃度

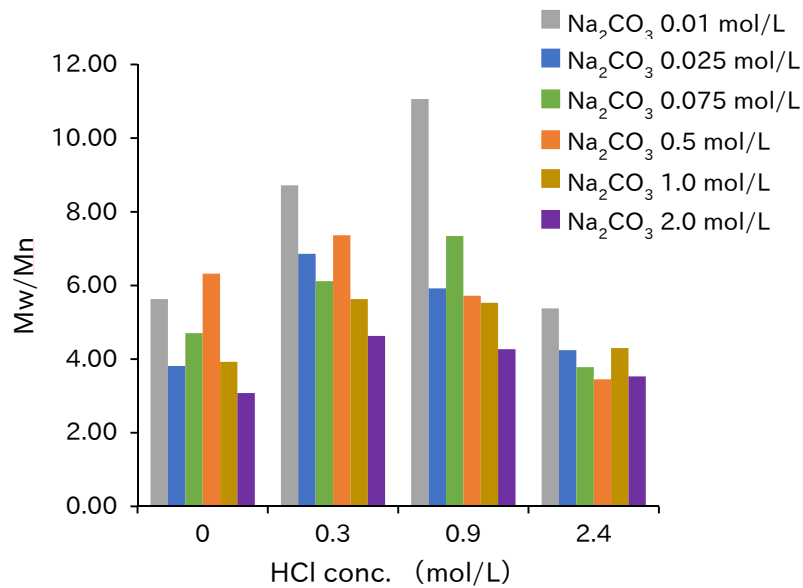


図 97. ホンダワラ水可溶部の調製条件の違いによる Mw/Mn の変化

横軸；凝集剤調製時塩酸濃度

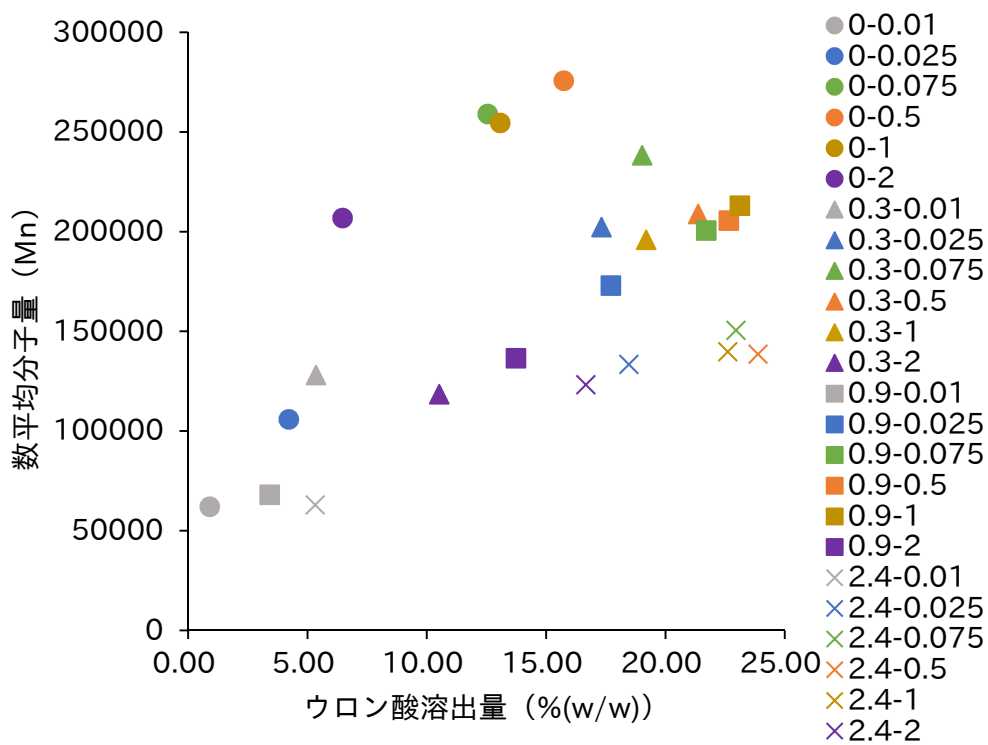


図 98. ホンダワラ水可溶部数平均分子量とウロン酸溶出量の関係

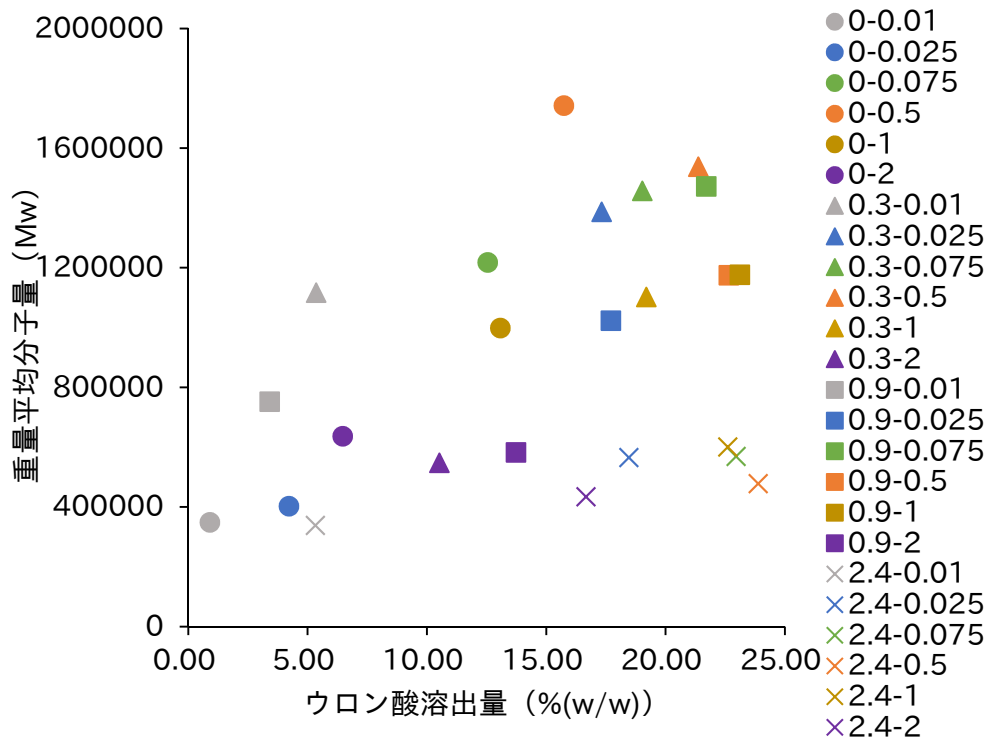


図 99. ホンダワラ水可溶部重量平均分子量とウロン酸溶出量の関係

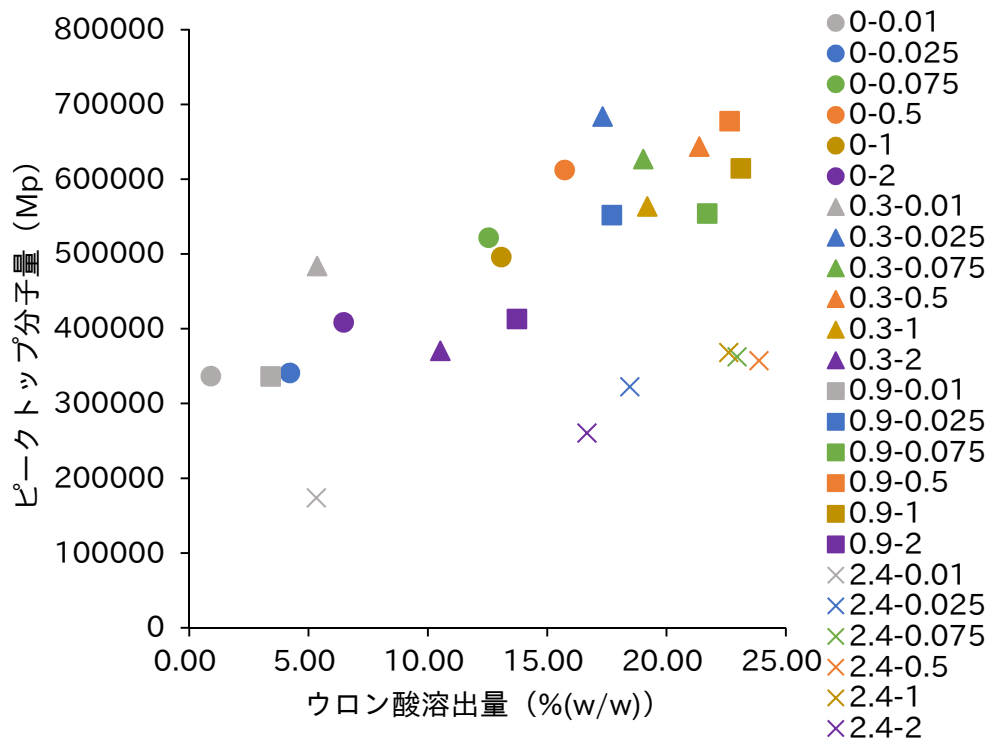


図 100. ホンダワラ水可溶部ピークトップ分子量とウロン酸溶出量の関係

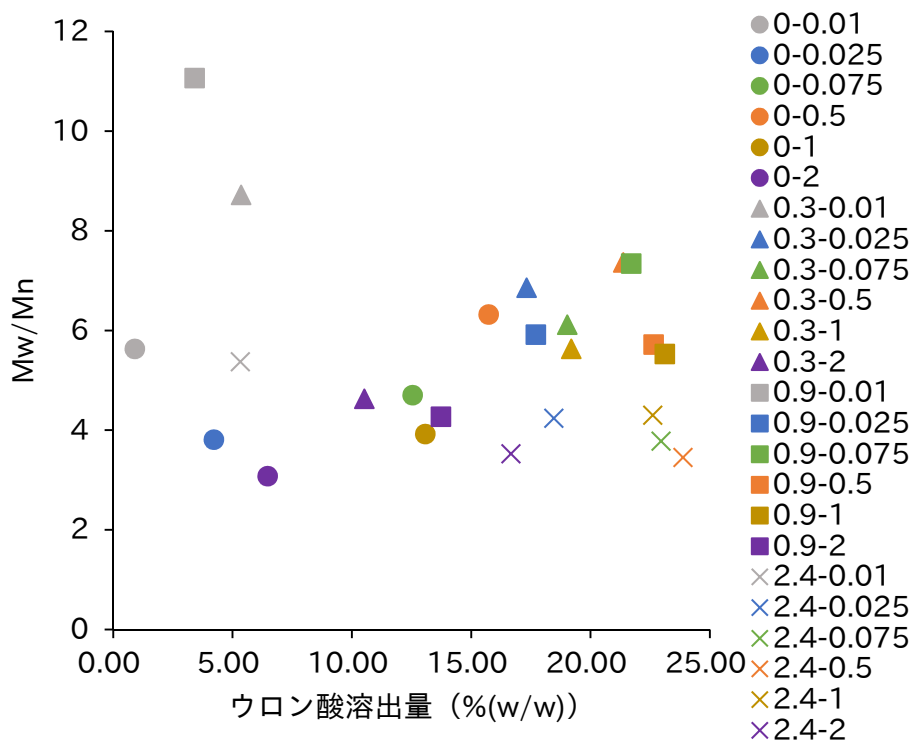


図 101. ホンダワラ水可溶部 Mw/Mn とウロン酸溶出量の関係

表 35. 各調製条件における水可溶部中分子量分布（各区分における割合）

サンプルNo.	分子量分布 (各分子量区分におけるピーク面積比)															
	~10400	10400 ~26000	26000 ~52000	52000 ~76000	76000 ~101000	101000 ~207000	207000 ~302000	302000 ~402000	402000 ~510000	510000 ~820000	820000 ~1040000	1040000 ~2020000	2020000 ~3100000	3100000 ~5220000	5220000 ~10200000	10200000 ~33300000
0-0.01	27.19	9.85	9.06	5.28	3.93	10.89	7.23	5.72	4.58	7.86	2.76	4.10	1.02	0.48	0.04	0.00
0-0.025	15.83	3.89	7.54	5.00	4.66	15.00	10.34	8.18	6.45	11.21	3.79	5.69	1.49	0.42	0.00	0.00
0-0.075	0.01	0.48	2.29	2.90	3.06	11.66	9.45	8.30	7.21	14.56	6.41	15.07	7.50	6.65	3.80	0.65
0-0.5	0.00	0.47	2.55	2.69	2.75	10.41	8.08	7.21	6.46	13.57	6.13	15.12	8.11	7.83	5.76	2.85
0-1.0	3.68	0.15	1.93	2.98	3.44	13.58	10.53	8.92	7.57	14.73	6.10	13.23	5.59	4.46	2.78	0.33
0-2.0	3.67	0.00	2.26	4.89	5.25	17.82	12.00	9.77	8.02	14.41	5.44	10.02	3.53	2.18	0.75	0.00
0.3-0.01	0.17	3.53	7.22	5.18	4.39	13.26	8.63	6.86	5.86	11.26	5.27	12.21	6.05	5.33	3.57	1.19
0.3-0.025	0.09	1.65	3.77	3.27	3.05	10.92	8.05	6.90	6.03	12.67	5.98	15.46	8.41	7.88	4.80	1.06
0.3-0.075	0.00	1.03	3.16	2.97	2.89	10.35	7.94	7.09	6.31	13.23	6.16	15.83	8.49	8.08	5.31	1.18
0.3-0.5	0.79	1.50	3.98	3.35	2.95	10.00	7.70	6.76	6.03	12.78	6.01	15.27	8.00	7.70	5.37	1.81
0.3-1.0	0.00	1.37	4.43	3.79	3.54	12.06	8.85	7.68	6.70	13.69	6.15	14.86	7.15	6.05	3.28	0.38
0.3-2.0	2.68	2.94	8.46	6.89	5.77	16.89	10.69	8.21	6.49	11.65	4.59	9.03	3.16	2.04	0.51	0.00
0.9-0.01	2.11	5.60	9.57	6.77	5.58	15.52	9.06	6.79	5.41	10.02	4.22	9.56	4.30	3.24	1.63	0.62
0.9-0.025	0.01	1.71	5.24	4.52	4.09	13.21	8.87	7.31	6.23	12.68	5.82	14.58	7.09	5.56	2.82	0.26
0.9-0.075	0.01	1.32	4.26	3.71	3.48	11.96	8.60	7.19	6.22	12.85	5.97	14.75	7.16	6.04	4.07	2.41
0.9-0.5	0.05	1.26	3.91	3.54	3.37	11.58	8.62	7.43	6.49	13.57	6.42	15.99	7.69	6.18	3.16	0.74
0.9-1.0	1.34	1.11	3.69	3.47	3.31	11.63	8.67	7.51	6.56	13.53	6.26	15.46	7.52	5.95	3.25	0.75
0.9-2.0	1.80	2.15	6.81	6.03	5.48	16.79	10.94	8.55	6.93	12.82	5.15	10.32	3.75	2.13	0.35	0.00
2.4-0.01	1.75	6.10	12.52	9.18	7.56	20.13	10.45	7.11	5.22	8.74	3.23	5.71	1.62	0.66	0.01	0.00
2.4-0.025	0.12	2.37	6.49	5.82	5.36	17.65	11.56	8.91	7.08	12.91	5.28	10.73	3.60	1.86	0.29	0.00
2.4-0.075	0.03	1.80	5.28	5.21	5.17	17.75	12.03	9.44	7.63	14.00	5.55	10.63	3.41	1.79	0.27	0.00
2.4-0.5	0.40	2.26	6.06	5.33	5.07	17.71	12.60	10.03	8.03	14.38	5.48	9.67	2.40	0.61	0.00	0.00
2.4-1.0	0.09	2.64	5.53	4.94	4.71	16.67	11.93	9.48	7.63	13.85	5.48	10.78	3.68	2.05	0.53	0.00
2.4-2.0	1.35	2.10	7.92	7.02	6.50	20.22	12.12	8.87	6.84	11.86	4.46	7.66	2.13	0.92	0.02	0.00

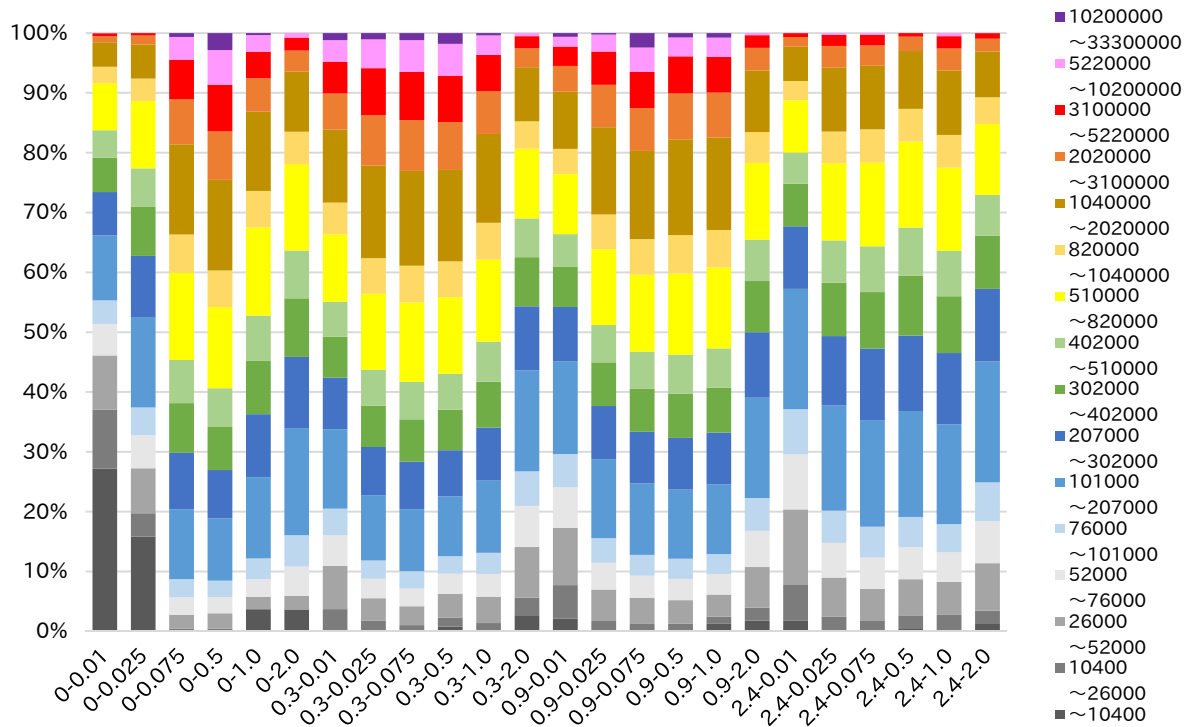


図 102. 各調製条件における水可溶部中分子量分布

〈条件〉

- ・ 溶離液, 流速 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49) , 0.5 mL/min
- ・ 温度, 測定時間 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) , 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) ,
カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μL
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)
- ・ 検出器 ; 示差屈折率検出器 (RID-10A)

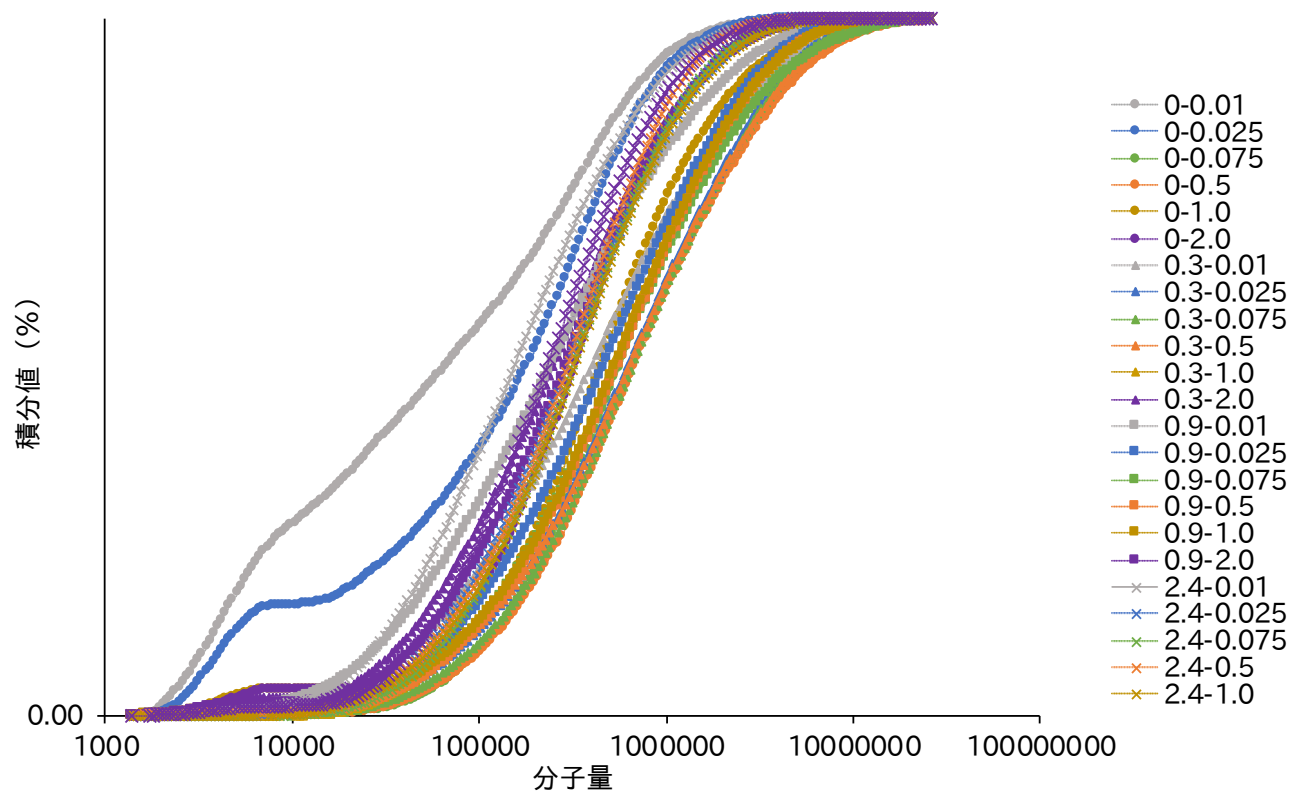


図 103. ホンダワラ水可溶部 Mw/Mn とウロン酸溶出量の関係

〈条件〉

- ・ 溶離液 ; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49)
- ・ 流 速 ; 0.5 mL/min ・ 温 度 ; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) ・ 測定時間 ; 60 min
- ・ カラム ; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度 ; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) ・ サンプル注入量 ; 50 μ L
- ・ 標準試料 ; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500) ・ 検出器 ; 示差屈折率検出器 (RID-10A)

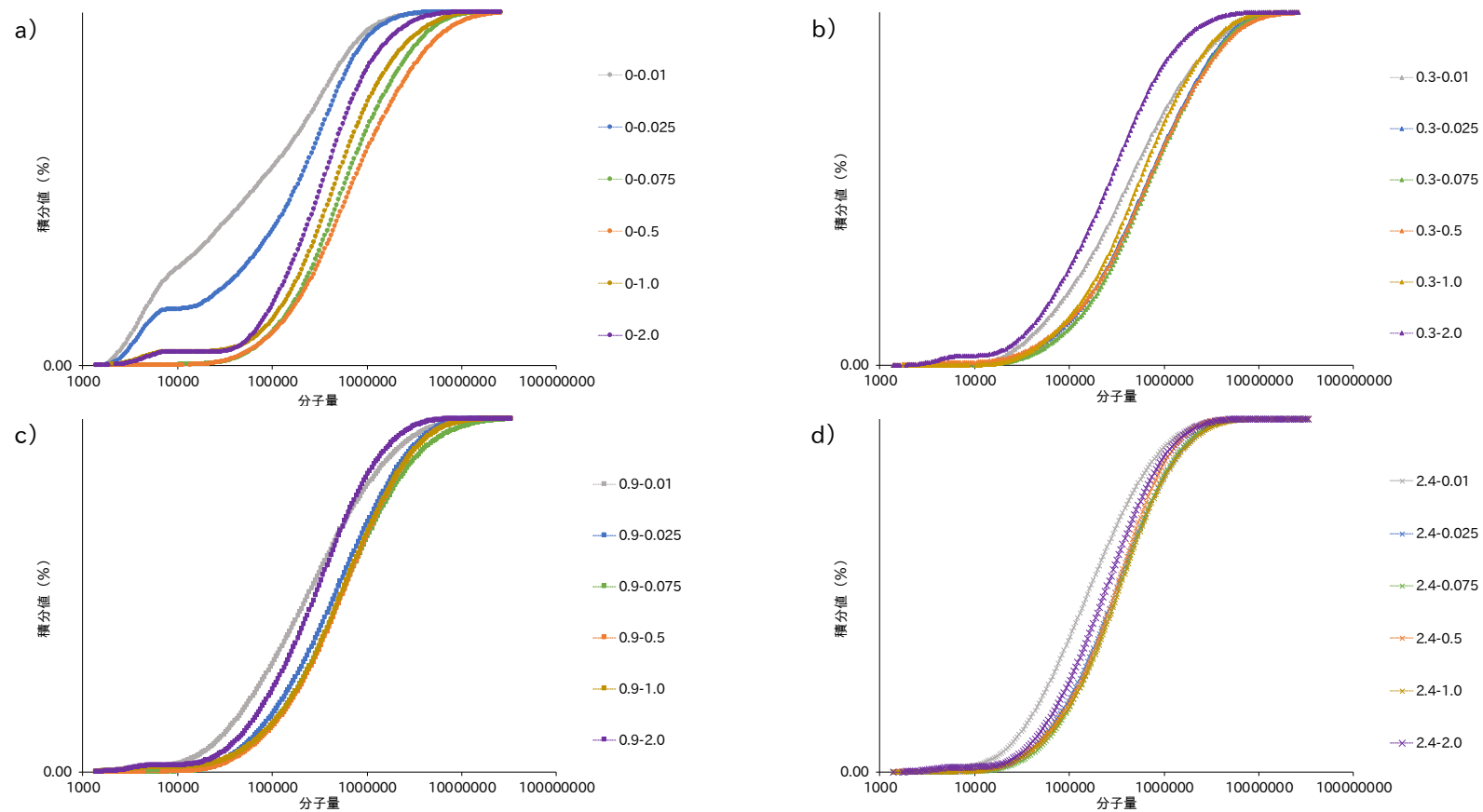


図 104. ホンダワラ水可溶部 Mw/Mn とウロン酸溶出量の関係, a) HCl 0 mol/L, b) HCl 0.3 mol/L, c) HCl 0.9 mol/L, d) HCl 2.4 mol/L
 〈条件〉

- ・ 溶離液, 流速; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49) , 0.5 mL/min
- ・ 温度, 測定時間; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度) , 60 min
- ・ カラム; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm) , カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算) , 50 μ L 検出器: 示差屈折率検出器 (RID-10A)
- ・ 標準試料; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

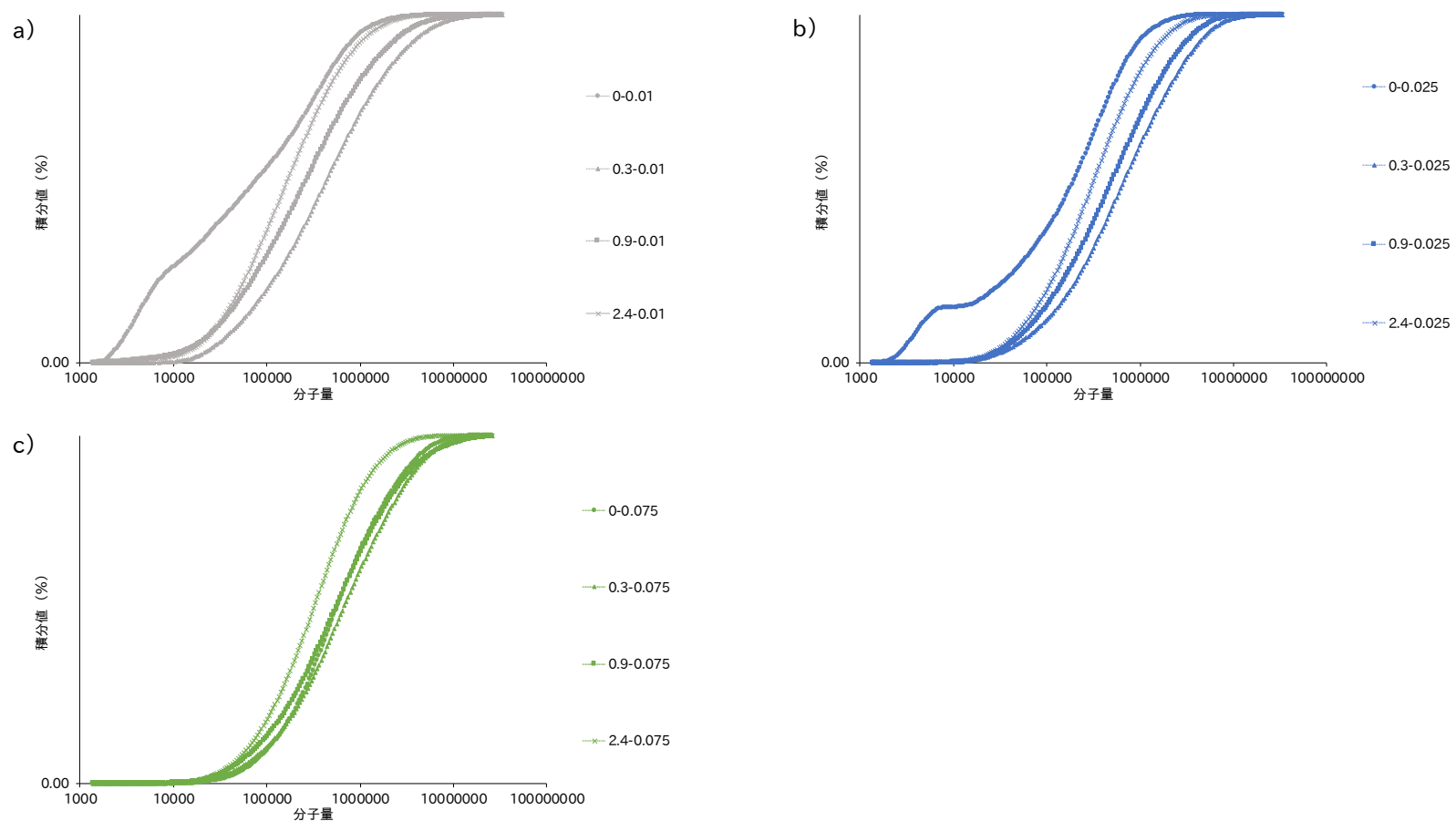


図 105. ホンダワラ水可溶部 Mw/Mn とウロン酸溶出量の関係, a) Na_2CO_3 0.01 mol/L, b) Na_2CO_3 0.025 mol/L, c) Na_2CO_3 0.075 mol/L
 〈条件〉

- ・ 溶離液, 流速; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49), 0.5 mL/min
- ・ 温度, 測定時間; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度), 60 min
- ・ カラム; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm), カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算), 50 μL ・ 標準試料; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)

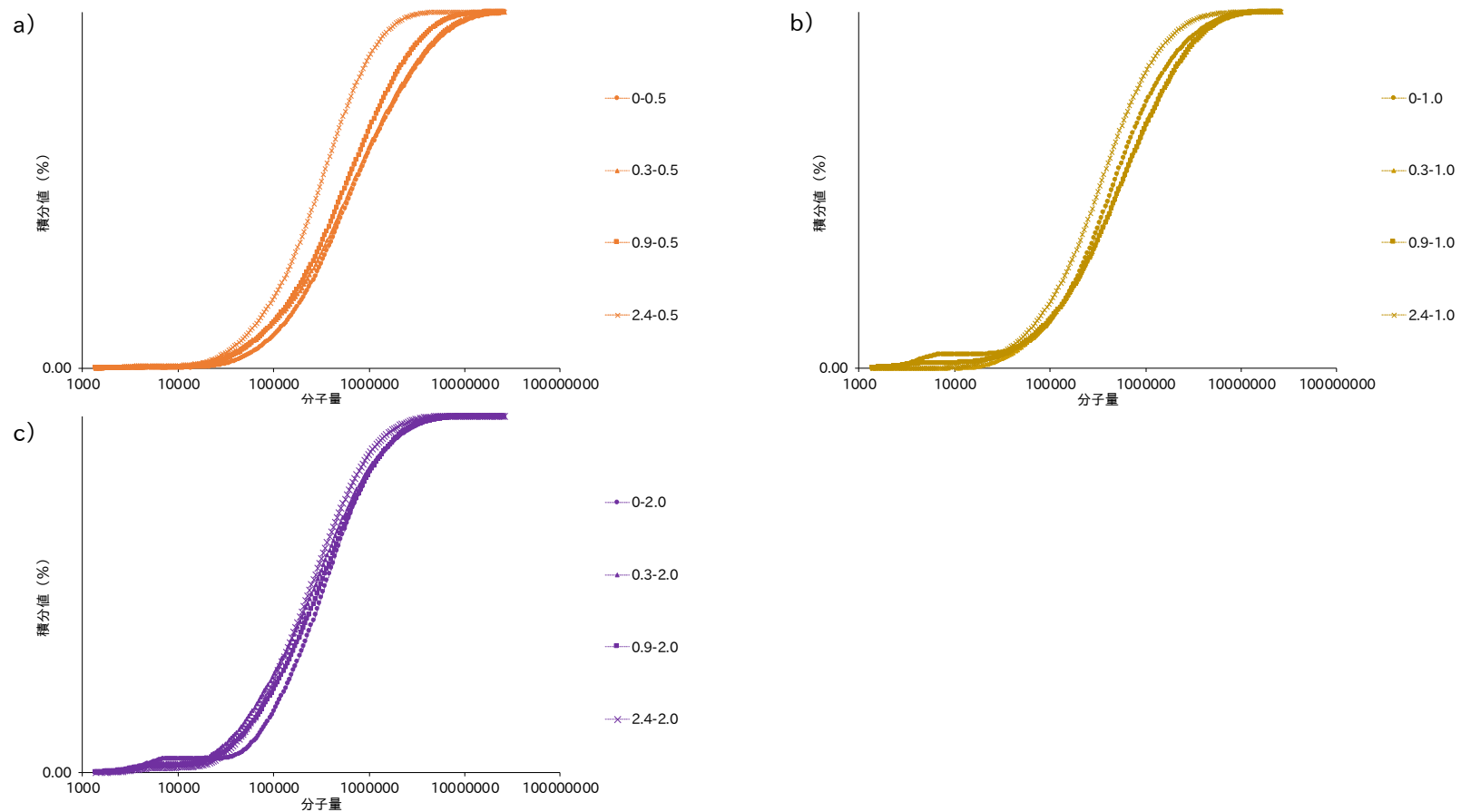


図 106. ホンダワラ水可溶部 Mw/Mn とウロン酸溶出量の関係, a) Na_2CO_3 0.5 mol/L, b) Na_2CO_3 1.0 mol/L, c) Na_2CO_3 2.0 mol/L
 <条件>

- ・ 溶離液, 流速; 0.3 mol/L 酢酸 (酢酸ナトリウム) 緩衝液 (pH 4.44-4.49), 0.5 mL/min
- ・ 温度, 測定時間; 60°C (カラムオープン, 検出器示差電導率計セル温度), 60 min
- ・ カラム; ガードカラム SB-G (Shodex, 6 mm×50 mm), カラム SB-806M HQ×2 本 (Shodex, 8 mm×300 mm)
- ・ サンプル濃度, 注入量; 0.02%(w/v) (ウロン酸換算), 50 μL ・ 標準試料; プルラン標準試料 (P-5, 10, 20, 50, 100, 200, 400, 800, 2500)