

$\kappa$ -カラギーナンゲルの塩選択的膨潤Salt-specific swelling of  $\kappa$ -carrageenan gels

0330109 柴山 ゆかり

Yukari SHIBAYAMA

## 【目的】

高分子ゲルは多様な機能を持ち、医薬、食品、工業製品、建築など生活の様々な場面で用いられている。これからの高分子ゲル材料として、環境や人体に対して無害であり、生分解性に優れた天然高分子ゲルが重要な役割を果たす可能性は大きいと思われる。しかし、天然高分子ゲルは、合成高分子ゲルに比べて、膨潤挙動や架橋構造に関する研究例は少なく、未知の部分が多い。

本研究では、硫酸基を持つ天然高分子である、 $\kappa$ -カラギーナンからなるゲルを調製し、種々の塩を含む水溶液中で膨潤挙動を観察し、基礎的な知見を得ることを目的とする。

## 【実験】

## 1) ゲルの調製

所定量の $\kappa$ -カラギーナン粉末（一級、和光純薬）を、蒸留水中に加え、スターラーで攪拌しながら加熱し、完全に溶解させた。試験管に溶液を入れ、数本のガラスキャピラリー（内径0.2 mm）を入れた。試験管を湯煎にかけ、溶液がキャピラリーの中に入ったことを確認した後、自然冷却し、約6°Cでゲル化させた。

## 2) 膨潤度測定

調製したゲルをキャピラリーから取り出し、長さ約1 cmに切り、蒸留水、種々の濃度の塩溶液を入れたスクリーン管に入れて、室温（約25°C）で保存した。数時間おきに円柱状ゲルの直径を測定し、測定値を $d$ とした。キャピラリー内径を $d_0$ とし、膨潤度は、測定したゲルの直径とキャピラリー内径の比 $d/d_0$ で表すこととした。

## 【結果と考察】

## 1) ゲルの調製

高分子濃度5wt%の場合、固い、わずかに濁りのある透明なゲルが得られた。また、キャピ

ラリー中で作成した細い円柱状のゲルも得られた。キャピラリーから取り出したゲルを室温で蒸留水に浸すと、ゲルは溶解した。カラギーナンはアニオン性の硫酸基を持つため、室温では高分子鎖の静電的反発によって架橋構造が壊れると考えられる。

## 2) ゲルの膨潤度

Figs.1~4 はそれぞれ LiCl, NaCl, KCl, CsCl 溶液に浸漬したゲルの膨潤度の時間変化を示した図である。横軸はゲルを浸漬した時間、縦軸は膨潤度  $d/d_0$  である。LiCl 溶液では 0.3 mol/L 以下、NaCl 溶液では 0.1 mol/L 以下の濃度で浸漬したゲルは、各溶液に浸してから約1分で完全に溶解した。ゲルが溶解しなかった場合、約100分後にゲルの膨潤は平衡となった。

塩溶液中での $\kappa$ -カラギーナンゲルの膨潤度の塩濃度依存を Fig.5 に示す。横軸はゲルを浸漬した溶液の塩濃度  $C$ 、縦軸は膨潤度  $d/d_0$  である。 $d/d_0$  の値は、塩溶液に浸漬してから約8時間後に測定した値を用いた。いずれの塩溶液中でも、塩濃度が高くなるにしたがって膨潤度は小さくなった。硫酸基間の静電的反発の遮蔽と、ゲル内外の可動イオンの濃度差による浸透圧変化の影響が考えられる。

膨潤度は、NaCl<LiCl<KCl<CsCl の順で大きくなり、カチオンの結晶学的半径の大きさには対応しない結果となった。KCl, CsCl 溶液に浸漬したゲルは、他の塩溶液に比べて収縮しなかった。予備実験として行った、高分子と塩溶液から調製したゲルも、KCl, CsCl 溶液を用いると蒸留水を使用したときよりも堅いゲルができた。この予備実験の結果と併せて考えると、水和した  $K^+$ ,  $Cs^+$  の大きさが $\kappa$ -カラギーナンのらせん構造の空隙およびらせん構造間の大きさと適合し、架橋構造を安定させたと考えられる。

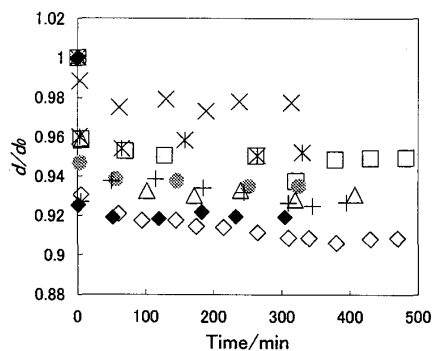


Fig.1  $d/d_0$  of  $\kappa$ -carrageenan gels vs. time of soaking in LiCl solution.  
 ×0.4, □0.5, \*0.6, ◇0.75, ●0.8, +1, △1.5, ◆2 mol/L

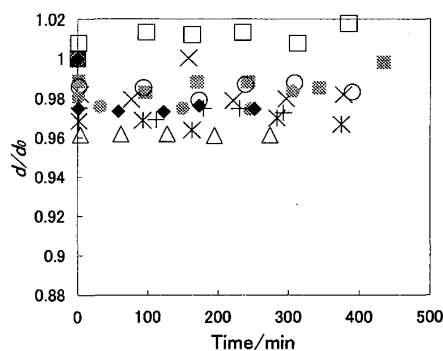


Fig.4  $d/d_0$  of  $\kappa$ -carrageenan gels vs. time of soaking in CsCl solution.  
 -0.025, □0.05, ■0.1, ○0.2, ×0.4, \*0.6, ●0.8, +1, △1.5, ◆2 mol/L

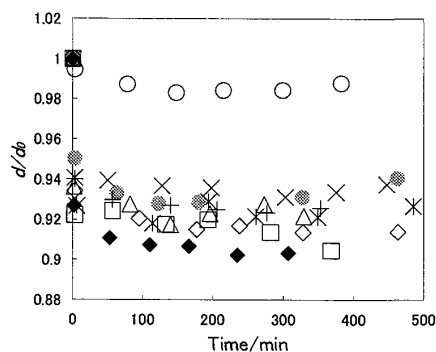


Fig.2  $d/d_0$  of  $\kappa$ -carrageenan gels vs. time of soaking in NaCl solution.  
 ○0.2, □0.3, ×0.4, \*0.6, ◇0.75, ●0.8, +1, △1.5, ◆2 mol/L

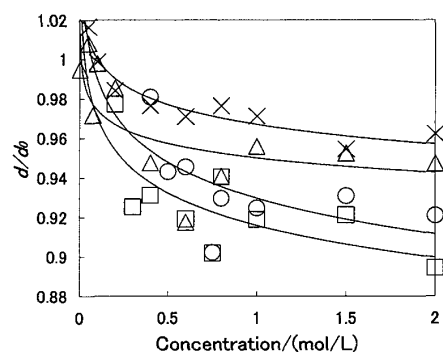


Fig.5  $d/d_0$  of  $\kappa$ -carrageenan gel vs. salt concentration.  
 ○LiCl, □NaCl, △KCl, ×CsCl

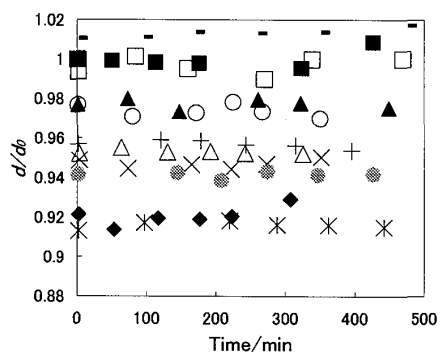


Fig.3  $d/d_0$  of  $\kappa$ -carrageenan gels vs. time of soaking in KCl solution.  
 -0.025, □0.05, ○0.2, ×0.4, \*0.6, ●0.8, +1, △1.5, ◆2 mol/L

【まとめ】

$\kappa$ -カラギーナゲルはカチオン種により、一般の合成高分子ゲルよりも、大きな膨潤挙動の違いを示した。天然高分子ゲルの様々な分野への応用が期待できる。

【文献】

- 1) 須藤まり, 寒天およびコンニャクマンナンゲルの溶質選択的膨潤, 平成 16 年度卒業論文, お茶の水女子大学, 2005.
- 2) 木村英里, コンニャクおよび  $\kappa$ -カラギーナゲルの溶質選択的膨潤, 平成 17 年度卒業論文, お茶の水女子大学, 2006.

(指導教員 仲西 正)