

コンニャクおよび $\kappa$ -カラギーナンゲルの溶質選択的膨潤  
Solute-specific swelling of konjak and  $\kappa$ -carrageenan gels

0230105 木村 英里

Eri KIMURA

【目的】

多様な機能を持つ高分子ゲルは、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、生分解性に優れ、環境や人体に対して無害である天然高分子が重要な役割を果たす可能性は大きい。しかし、合成高分子ゲルに比べて、天然高分子ゲルは架橋構造や膨潤挙動に未知の部分が多く、まだ研究例は少ない。

本研究では、親水性の天然高分子である、コンニャクグルコマンナン (KGM) と $\kappa$ -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) KGM ゲルの調製

所定量の KGM 粉末 (和光一級) をビーカーに秤り取り、蒸留水を加えて 1.5 時間攪拌または放置し、粒子を膨潤させた。このゾルに KGM 粉末重量の 30% の凝固剤  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  を含む水溶液を添加し、直ちにガラス棒で激しく攪拌した。混合物をガラス板に挟んで、厚さ 1~2 mm の膜状に形成し、1 時間放置して 2.5wt% の KGM ゲルを調製した。凝固剤を除去するために約 1 時間水中で煮沸した後、ミキサーで細かく崩した。ゲルは約 6 °C の蒸留水中で保存した。

2)  $\kappa$ -カラギーナンゲルの調製

所定量の  $\kappa$ -カラギーナン粉末 (和光一級) を三角フラスコに秤り取り、蒸留水を加え、5wt% 溶液を調製した。スターラーを用いて攪拌しながら完全に溶解するまで加熱を続けた。溶液が固まらないように湯煎をかけながら、試験管に溶液を入れ、内径 0.2 mm のガラスキャピラリー (Drummond Scientific) を約 10 本入れた。溶液がキャピラリー中に完全に入るまで、

試験管を湯煎にかけ、キャピラリー中に溶液が入ったことを確認後、自然冷却してゲル化させた。

3) 塩溶液の調製

$\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$  はすべて 2mol/L 溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

4) ゲルの膨潤度測定

KGM ゲルについては、蒸留水中 25°C で平衡膨潤とした KGM ゲルをガラスろ過器に約 2~3g 取り、30 秒間吸引ろ過して余分な水を取り除き、蒸留水膨潤時のゲル重量 ( $w_w$ ) を測定した。ゲルを所定の溶液に浸せきし、25°C で 1 日間放置して膨潤平衡に達した後、吸引ろ過し重量を再び測定した ( $w$ )。塩溶液中での膨潤に達したゲル重量 ( $w$ ) を蒸留水中でのゲル重量 ( $w_w$ ) で割ったものを膨潤度 ( $w/w_w$ ) として表すこととした。

$\kappa$ -カラギーナンゲルについては、ゲルとキャピラリーを試験管から取り出し、キャピラリーにやすりで軽く傷を付け、中のゲルを切らないようにキャピラリーのみを切断し、ピンセットでキャピラリーの両端を引っ張って、ゲルを取り出した。取り出したゲルを所定の溶液に 1 日間浸せきし、膨潤平衡に達した後、ゲルの直径 ( $d$ ) を測定した。塩溶液中での膨潤に達したゲルの直径 ( $d$ ) を蒸留水中でのゲルの直径 ( $d_w$ ) で割ったものを膨潤度 ( $d/d_w$ ) として表すこととした。

【結果と考察】

塩溶液中での KGM ゲルと  $\kappa$ -カラギーナンゲルの膨潤度の塩濃度依存性を、それぞれ、Fig.1 と Fig.2 に示す。

Fig.1 は KGM ゲルの塩溶液に対する膨潤度を示しており、横軸が塩濃度、縦軸が膨潤度で

ある。塩化物塩ではいずれも KGM ゲルに膨潤収縮挙動は見られなかったが、LiBr ではわずかに収縮し、一方、NaBr と KBr では塩濃度が高くなるにつれて膨潤した。Cl<sup>-</sup>イオンは、KGM 分子と特異的な働きはないが、Br<sup>-</sup>イオンは、KGM 分子に相互作用するとともに KGM 分子間の水素結合を弱め架橋点を減らす働きがあり膨潤したものと思われる。膨潤度は、LiBr<NaBr<KBr の順で、カチオンの結晶学的半径の小さいものほど収縮していることから、KGM ゲルとカチオンの水和の競合が膨潤収縮挙動に関与していると考えられる。

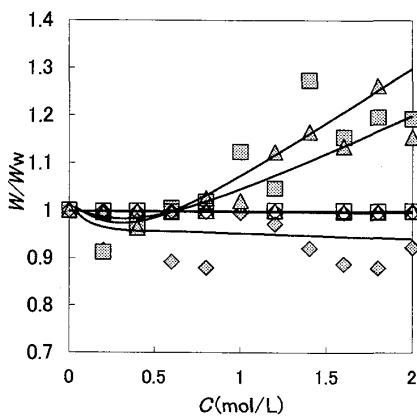


Fig.1  $w/w$  vs. salt concentration for KGM gels

◆ LiBr ■ NaBr ▲ KBr ◇ LiCl □ NaCl △ KCl

Fig.2-1, 2-2 に、 $\kappa$ -カラギーナンゲルの膨潤度の塩濃度依存を示す。この実験では、高塩濃度から低塩濃度の順に測定を行った。Fig.2-1 の高塩濃度では、いずれの塩溶液中でもゲルは収縮していた。これは、 $\kappa$ -カラギーナンには硫酸基が含まれているため、塩から生じたイオンが硫酸基相互の静電的反発をしゃへいし、らせん構造を安定化させ、らせん状分子の会合を促進したためだと考えられる。塩濃度が低くなるにつれて、アルカリ金属塩では膨潤するが、アルカリ土類金属塩では収縮したまま変化は見られなかった。また、アルカリ金属塩の中でも、K 塩のみは膨潤度の増加の程度が異なった。このような低塩濃度範囲での膨潤度が塩の種類に依存するのは、高塩濃度溶液中で、ゲルの構造がカチオン種の特異的相互作用により異なっていることを反映していると考えられる。

Fig.2-2 のハロゲン化ナトリウムの中では、NaI は他よりも膨潤度が大きかった。KGM ゲル

ル-Br 塩の系と同様に、ヨウ素は水素結合を弱める働きがあるため、らせん構造量が減少したためと考えられる。

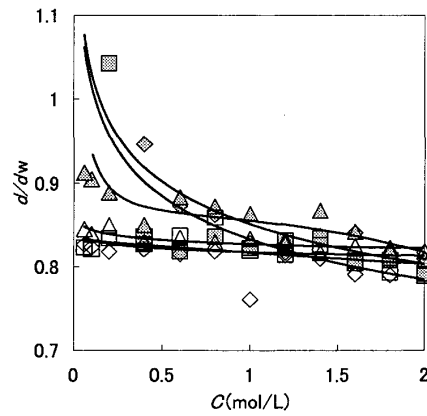


Fig.2-1  $d/d_w$  vs. salt concentration for  $\kappa$ -carrageenan gels

◆ LiCl ■ NaCl ▲ KCl ◇ MgCl<sub>2</sub> □ CaCl<sub>2</sub> △ SrCl<sub>2</sub>

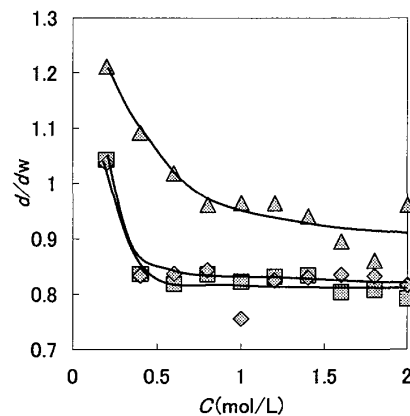


Fig.2-2  $d/d_w$  vs. salt concentration for  $\kappa$ -carrageenan gels

■ NaCl ◇ NaBr ▲ NaI

【まとめ】

KGM と  $\kappa$ -カラギーナンゲルに対し、興味深い膨潤挙動が観察された。どちらも多糖類からなるゲルであるが、膨潤の塩特異性が異なっており、それぞれの架橋構造の違いが最も大きな要因であると考えられた。今後、膨潤メカニズムや架橋構造を明らかにしていくことが、天然高分子ゲルの新たな可能性を見出し、新たな機能性高分子ゲルとしての利用を広げるものと考えられる。

(指導教員 仲西 正)