

寒天およびコンニャクゲルの溶質選択的膨潤

Solute-specific swelling of agar and konjac gels

0130117 須藤 まり

Mari SUDO

【目的】

高分子ゲルとは、架橋して三次元網目構造を持つ高分子中に溶媒が保持されたものである。多様な機能をもつ高分子ゲルは、医薬、化学、食品科学など様々な分野で使用されており、今後ますます応用範囲が広がっていくことは確実である。

食品としてなじみのある寒天やコンニャクも、親水性の天然高分子ゲルである。天然高分子ゲルは合成高分子ゲルと比べ架橋構造や膨潤挙動に未知の部分も多く、ゲル材料としては発展途上であるが、近年、合成系と天然系の複合ゲルの開発が行われている例もあり、これからの高分子ゲル材料の発展に天然高分子が大きな役割を果たす可能性は大きい。

本研究では、天然高分子ゲルとして寒天ゲルとコンニャクマンナンゲルを作成し、様々な塩を含む水溶液中で膨潤挙動を観察し、考察する。また、まだ不明な点の多い、寒天とコンニャクのゲル化過程を解明することも目的とする。

【実験】

1) 寒天ゲルの調製

寒天（関東化学）は三角フラスコに1 g 秤り取り、蒸留水を加えて100 g とし、1%溶液を調製した。スターラーを用いて攪拌しながら徐々に加熱し、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にかけながら試験管に溶液を入れ、内径0.2 mmのキャピラリー（Drummond Scientific）約10本を入れた。ゲルの形状は、ゲルの取り扱いやすさや膨潤平衡に達する時間を短縮することを考慮して円柱状とし、直径はできるだけ小さくした。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、そのまま蒸留水で満たしたシャーレに移し、ピンセットでキャピラリーを両側に引っ張って、ゲルを取り

出した。取り出したゲルは蒸留水を入れたスクリーン管に入れ、6℃で保存した。

2) コンニャクマンナンゲルの調製

コンニャクマンナンの粉末（田村靖一商店）はビーカーに2 g 秤り取り、蒸留水を加えて80 gにし、2.5%溶液を調製した。スターラーで攪拌しながら1.5時間放置し、粒子を膨潤させた。ゾル状態になった溶液に、凝固剤として10%りん酸三ナトリウム溶液を12 mL 加え、約2分間よく混ぜた。2時間後、固まったゲルを熱湯に入れ、約1時間煮沸してアルカリを除去した。ゲルの形状は、膨潤平衡に達する時間を短縮することを考慮して、かたまりになっているゲルを崩し、できるだけ細くなるようにした。

3) 塩溶液の調製

LiCl, NaCl, KCl, NaBr, NaI, MgCl₂, MgBr₂, CaCl₂, SrCl₂, はすべて2 mol/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

寒天ゲルについては、ゲルを所定の溶液に約一日間浸漬し、膨潤平衡に達したのち、ゲルの直径を測定した。塩溶液中で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)とした。

コンニャクゲルについては、細かく崩したゲルを所定の溶液に約一日間浸漬し、膨潤平衡に達したのち、ゲルの質量を測定した。余分の溶液は短時間吸引ろ過することによって取り除いた。塩溶液中で膨潤に達したゲルの質量(w)を蒸留水中でのゲルの質量(w_w)で割ったものを膨潤度(w/w_w)とした。

【結果と考察】

塩溶液中での寒天ゲルとコンニャクマンナンゲルの膨潤度の塩濃度依存を、それぞれ、Fig.1とFig.2に示す。

Fig.1-1に示したように、すべての1-1型塩で、塩濃度が増加するにつれて寒天ゲルの膨潤度は低下した。低下の程度はLiClで少し大きかった。寒天の水和とイオンの水和の競合によるものと考えられる。寒天ゲルに対する2価カチオン塩の結果をFig.1-2に示す。MgCl₂で膨潤が観察された。Mgイオンとゲル構成高分子との相互作用が考えられる。他の塩では、1-1型塩と同様に収縮した。

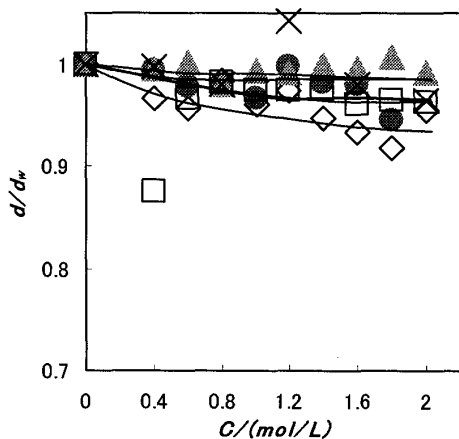


Fig.1-1 d/d_w for agar gel vs. salt concentration
◇LiCl ●KCl ▲NaCl □NaBr ×NaI

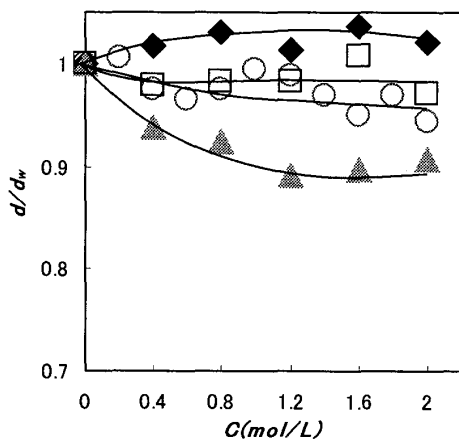


Fig.1-2 d/d_w for agar gel vs. salt concentration
◆MgCl₂ ○MgBr₂ ▲CaCl₂ □SrCl₂

Fig.2-1において、塩化物塩の中での差はほとんど見られないが、ハロゲン化ナトリウムの中では、NaCl < NaBr < NaIの順で膨潤度が大きくなり、アニオンの結晶学的半径の大きさに対応している。Fig.2-2においては、1 mol/Lでの膨潤

度で比較すると、MgCl₂ < CaCl₂ < SrCl₂の順で膨潤度が大きくなり、やはりカチオンの結晶学的半径の大きさに対応している。コンニャクの場合、コンニャクマンナン分子間のOH基同士の水素結合をイオンが切断することが考えられる。イオン半径が大きいほど膨潤度が高くなるのは、コンニャクマンナン分子の持つ連続した複数のOH基がイオンとの相互作用に関係するからだと考えられる。

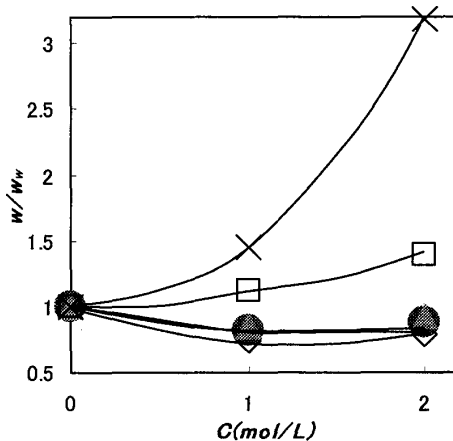


Fig.2-1 w/w_w for KM gel vs. salt concentration
◇LiCl ●KCl ▲NaCl □NaBr ×NaI

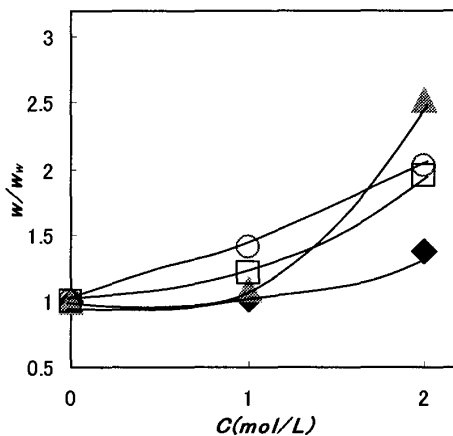


Fig.2-2 w/w_w for KM gel vs. salt concentration
◆MgCl₂ ○MgBr₂ ▲CaCl₂ □SrCl₂

【まとめ】

寒天とコンニャクは同じ多糖類であるが、塩溶液に対するゲルの膨潤挙動は全く異なるものであった。同じ多糖類ゲルであるにもかかわらず高分子構造の違いから膨潤特異性が異なることは興味深い。天然高分子の構造と膨潤挙動との関係が高分子ゲル設計に役立つと思われる。

(指導教員 仲西 正)