

NaCl含有 κ -カラギーナンのマイクロレオロジー特性

(明治大院理工*・東京医科歯科大院**)

○勝又 友裕*, 森久保 諭*, 関根 由莉奈**, 深澤 倫子*

【序論】

κ -カラギーナンは、寒天と同じく紅藻類より抽出される天然多糖類で、構造中に硫酸基を多く含むという特徴を持つ。 κ -カラギーナンを水に溶解させて冷却すると、分子鎖がダブルヘリックス構造を介して三次元網目構造をとり、熱可逆性のハイドロゲルを形成する[1]。この性質により、 κ -カラギーナンは主にゲル化剤や増粘剤として食品分野で利用されている。

Wataseら[2]は、レオロジー法により、 κ -カラギーナンハイドロゲルの粘弾性が少量の陽イオンを混入することにより著しく増加することを示した。このことから、陽イオンには κ -カラギーナン中の硫酸基間の反発を抑制する効果があることが指摘されているが、陽イオン周辺の局所構造や、陽イオンがゲル化の過程に及ぼす効果については明らかではない。そこで本研究では、イオン添加に伴うゲルの構造変化をミクロな視点から解明することを目的として、NaClを含有した κ -カラギーナンハイドロゲルのマイクロレオロジー測定を行った。ゲル化に伴う粘弾性の経時変化から、粘弾性のNaCl濃度依存性を解析した。

【実験】

まず室温下で、直径 $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン製マイクロビーズ0.01gと超純水10 mlを混合した後に、NaClを溶かし、NaCl水溶液を調整した。このとき、NaCl濃度は0.0–3.0 Mとした。調製したNaCl水溶液を70°Cまで加熱した後に、 κ -カラギーナン0.5030 gを加えて約20分間攪拌し、NaClを含有した0.5wt% κ -カラギーナン溶液を調製した。この溶液から約0.005 mlをプレパラート上に滴下し、粒子追跡法により、マイクロビーズの軌跡を観測した。観測は、光学顕微鏡 (MEIJI TECHNO, MT-6300H)を用いて、温度 $26 \pm 3\ \text{°C}$ の条件下で行った。150秒間の観測画像を用いてマイクロビーズの軌跡を解析し、複素粘弾性スペクトルを求めた。粘弾性の経時変化を解析するため、実験開始後12時間は3時間毎に、それ以降は12時間毎に同様の観測を行った。観測の合間、試料は27°Cに設定した恒温器中で保存した。

【結果・考察】

図1に、試料調整から60時間経過した後の κ -カラギーナン水溶液の粘弾性周波数スペクトル $G^*(\omega)$ を示す。この図より、ハイドロゲルの $G^*(\omega)$ は周波数 ω の増加に伴って増加することが分かる。また、NaCl濃度0.3–1.0 Mのハイドロゲルの $G^*(\omega)$ は、全周波数域において、NaClを含まないゲルに比べて大きな値をとる。これは、少量のNaClの添加により、粘弾性が著しく増加し、ゲル化が起こることを示す。この結果は、 κ -カラギーナン構造中の硫酸基間の静電反発力が陽イオンによって抑制されることでダブルヘリックスの会合が促進され、三次元網目構造がより強固に形成されることを示した Wataseら[2]の結果と一致している。

さらに、異なるNaCl濃度の試料を用いて解析を行った結果、NaCl濃度が1.2 Mを越えると $G^*(\omega)$ 値が急激に減少することが明らかになった。これは、NaCl濃度1.2 M以上では、試料がゲルとゾルに分離した状態になることに起因する。粘弾性の空間分布を解析した結果、周波数 1.0 s^{-1} において、ゾル部分の粘弾性は 0.01 dyn/cm^2 以下の小さな値をとるが、ゲル部分の粘弾性は 50 dyn/cm^2 以上となることが分かった。この結果は、一定のイオン濃度を越すと、 κ -カラギーナンがイオン周辺に凝集し、クラスター構造が形成されることを示す。

以上の結果を基に、ゲル化過程におけるイオンの効果について議論する。

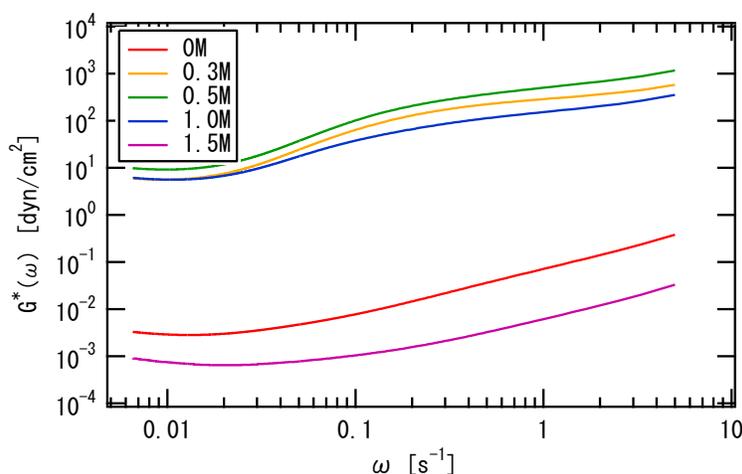


図1 NaCl含有0.5wt% κ -カラギーナンハイドロゲルの粘弾性周波数スペクトル

【参考文献】

- [1] Edwin R. Morris, David A. Rees, Geoffrey Robinson, J. Mol. Biol. 138, 349–362(1980)
- [2] M. Watase, K. Nishinari, Rheol. Acta 21, 318–324(1982)