

令和 3 年 6 月 15 日現在

機関番号：21102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K02206

研究課題名（和文）植物由来未知多糖を用いた機能性ゲルの熱的性質

研究課題名（英文）Thermal properties of polysaccharide hydrogels derived from plants

研究代表者

飯島 美夏 (Iijima, Mika)

青森県立保健大学・健康科学部・教授

研究者番号：40367876

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：多糖類は地球上に最も多量に存在するバイオマスで、大量に生産され、多方面に利用されている。一部の多糖類は食品、医薬品、化粧品、生体適合材料として利用されているが、未知多糖も多く存在する。多糖類は僅かな化学構造の違いから、水との相互作用が異なる物性を示す物質である。多糖の新たな可能性を明らかにすることは、幅広い食品への利用が進むと考えられる。本研究では植物由来多糖の新たな機能性を主に熱的視点から物性を検討し、応用の途を広げることを目的とする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多糖類は古くからヒドロゲルとして食品に利用されている。多糖類は植物に含まれるものが多く、原料植物により、化学構造やゲル形成能が異なる。バイオマス資源の中にも未知多糖が多く含まれており、これらを用いた機能性物理ゲルを得、最小限のエネルギーで、容易に物性をコントロールできれば、応用分野を広げることが可能である。バイオマスから得られる多糖で、新しいゲルを様々な用途で利用することは、個々に異なるニーズを有する人々の食生活を豊かにすることができる。

研究成果の概要（英文）： Various kinds of polysaccharides found in a wide variety of plants, bacteria, crustaceans and insects form hydrogels via physical aggregation in aqueous media. The major mass of hydrogels is water filled, ca. 95-99.5 %, in a network structure, although the solid shape of the gel is maintained. In this study, the thermal properties of polysaccharide physical hydrogels are introduced.

研究分野：生活科学

キーワード：多糖類 ヒドロゲル 熱的性質

1. 研究開始当初の背景

多糖類は地球上に最も多量に存在するバイオマスで、大量に生産され、多方面に利用されている。海藻等の植物には多くの多糖類が含まれており、水溶性食物繊維として機能が注目されているものも多い。多糖類は古くは食品、近年では医薬品、化粧品、生体適合材料としても利用されているが、未知の多糖も多く存在する。現在、利用されている多糖類は僅かであり、未知多糖の新たな可能性を探ることは、バイオマス有効活用の観点からも非常に意味があると考えられる。多糖類は僅かな化学構造の違いから、水との相互作用が異なる物性を示す興味深い物質である。多糖の新たな可能性を明らかにすることは、幅広い食品への利用が進むと考えられる。ゲルはソフトマテリアルとして特徴的な挙動を示す物質で、多くの分野で応用できる。特に、最小限のエネルギーで、幅広い応用へつながる可能性を検討することは、実用化する際にも有意義であると考えられる。本研究では植物由来多糖の新たな機能性を主に熱的視点から物性を検討し、未知多糖の利用拡大と食品へ応用の途を広げることを目的とする。

2. 研究の目的

各種植物由来未知多糖に微量の水が吸着した時の束縛水の挙動を熱分析で明らかにし、比較検討する。植物由来多糖の熱的性質から、植物由来多糖を用いて種々の条件下でゲルを調製し、熱可逆性(ゲル-ゾル転移温度)、熱不可逆性等の熱的性質を測定する。調製した食品ゲルの熱的性質から、機能性食品多糖ゲルとして食品へ応用の可能性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 植物由来多糖/水系の熱的性質

- ① 各種植物由来多糖/水系の熱的性質を本研究室所有の示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて-150°Cの低温から測定した。相図を確立し、束縛水量を定量した。
- ② 各種植物由来多糖の脱水測定を本研究室所有の示差熱重量分析装置(TG/DTA)を用いて、室温から 200 °C まで測定した。

(2) 微細セルロースを複合した多糖ヒドロゲルの調製と熱的性質

- ① 植物由来多糖(κ -カラギーナン)水溶液に微細セルロース(ナノセルロースファイバー)懸濁液を均一に混合し、冷却し、ゲル化させた。 κ -カラギーナンヒドロゲル中のナノセルロースファイバー含有量の異なるサンプルを調製した。また、重合度の異なるナノセルロースファイバーを用いてゲルを調製した。
- ② 植物由来多糖(アルギン酸)水溶液に微細セルロース(ナノセルロースファイバー)懸濁液を均一に混合し、シリンジを用いて、塩化カルシウム水溶液に滴下し、球状ゲルを得た。
- ③ 調製した微細セルロースを複合した多糖ヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度を本研究費申請の高感度示差走査熱量分析装置(HS-DSC)を用いて測定した。
- ④ 調製した微細セルロースを複合した多糖ヒドロゲルの水中での弾性率を求めた。測定は、本研究室所有の熱機械分析装置(TMA)のプロブ部分を水中に浸漬し、振動測定を行い、リサーチ曲線を描き、弾性率を求めた。

4. 研究成果

(1) 植物由来多糖/水系の熱的性質

植物由来多糖であるカラギーナン(κ 、 ι 、 λ 型)を用いて、微量の水が吸着した時の熱的挙動をDSCで測定した。カラギーナン-水系のDSC冷却曲線には-55 ~ -20 °C 付近に水の結晶化ピークが、-100 °C 付近に束縛水の結晶化ピークが観測された。しかし、水分率が 0.5 g g⁻¹ より低い時は水の結晶化ピークは観測されず、吸着水は不凍水となった。一方、DSC 昇温カーブにはガラス転移に基づくベースラインの移動、低温結晶化による発熱ピーク、吸着水の融解による吸熱ピークが観測された。表1にカラギーナンの硫酸基含有量と不凍水量を示す。吸着水の融解エンタルピーから不凍水量を求めると、 κ -カラギーナンは 0.51、 ι -カラギーナンは 0.43、 λ -カラギーナンは 0.41 となった。硫酸基含有量の低い κ -カラギーナンは不凍水量が多くなり、カラギーナン分子中の硫酸基含有量の影響を受けることが明らかとなった。

表1 カラギーナンの硫酸基含有量と不凍水量(W_{nf})

| Sample | SO ₃ content (%) | W_{nf} (g g ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|-------------------------------|
| κ | 0.26 | 0.51 |
| ι | 0.31 | 0.43 |
| λ | 0.35 | 0.41 |

不凍水領域のカラギーナン/水系の脱水挙動をTG/DTAで測定すると、純水の蒸発挙動と比較して、蒸発挙動はブロードであった。純水の蒸発は100°Cで完全に終了するのに対して、カラギーナン/水系の脱水終了温度は高温側にシフトした。 κ -カラギーナンはゲルを形成している。

ヘリックス構造の会合により架橋領域が形成され、水分子は架橋領域に組み込まれなかったランダムな分子鎖により束縛していると考えられる。一方、 λ -カラギーナンはゲルを形成しないため、水分子は分子鎖に均一に結合していると考えられる。蒸発挙動は、硫酸基含有量だけではなく、糖鎖の高次構造が影響することを示している。

(2) ナノセルロースファイバーを複合した植物由来多糖ヒドロゲルの熱的性質

ゲル-ゾル転移は非常に熱量変化が小さいため、DSC で観測されることは少ないが、冷却によりゲル化する代表的な植物由来多糖である κ -カラギーナンヒドロゲルを DSC でゲル-ゾル転移を測定することが可能である。 κ -カラギーナンヒドロゲルの DSC 昇温カーブには、 60°C にゲル-ゾル転移に基づくブロードな吸熱ピークが観測される。 κ -カラギーナンにナノセルロースファイバーを混合してヒドロゲルを調製すると、 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ 付近にゲル-ゾル転移に基づくブロードな吸熱ピークが観測された。図 1 にナノセルロースファイバー複合 κ -カラギーナンヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度とナノセルロースファイバー含有量の関係を示す。ゲル-ゾル転移温度はナノセルロースファイバーを微量に添加すると低下し、その後、ナノセルロースファイバー含有量の増加にかかわらず、一定となる。重合度の異なるナノセルロースファイバーを混合すると、ゲル-ゾル転移温度は、重合度の低下とともに高温側へ移動した。水中での TMA 振動カーブから弾性率を求めた。図 2 にナノセルロースファイバー複合 κ -カラギーナンヒドロゲルの弾性率とナノセルロースファイバー含有量の関係を示す。弾性率は $10^4\sim 10^5\text{Pa}$ となった。ナノセルロースファイバー含有量の増加とともに、初期はやや低下し、その後、増加し、 κ -カラギーナン単独のゲルよりもやや高い値となった。また、重合度の小さいナノセルロースファイバーを添加した複合ゲルの方が弾性率は高い値となった。

以上の結果から、ナノセルロースを複合して得られる低温でゲル化する物理ヒドロゲルは、ナノセルロースが物理ヒドロゲルの形成を阻害することなく、新たな物性を有するゲル形成に寄与することが明らかとなった。

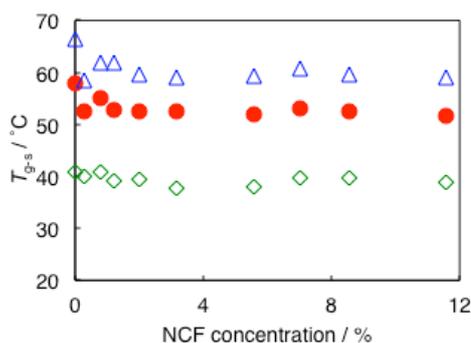


図 1 ナノセルロースファイバー(NCF)複合 κ -カラギーナンヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度(T_{g-s})とナノセルロースファイバー含有量の関係 ◇:ゲル-ゾル転移開始温度, ●:ゲル-ゾル転移ピーク温度, △:ゲル-ゾル転移終了温度

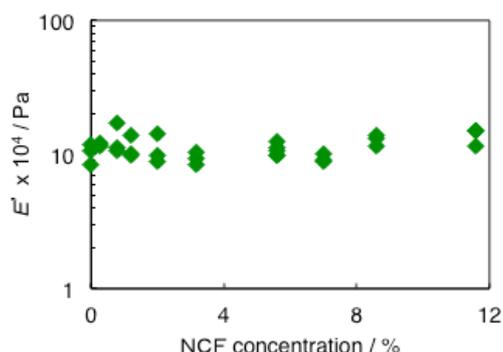


図 2 ナノセルロースファイバー(NCF)複合 κ -カラギーナンヒドロゲルの弾性率(E')とナノセルロースファイバー含有量の関係

アルギン酸を Ca 置換して得られる Ca 置換アルギン酸球状ゲルの直径は、マンニユロン酸/グルロン酸比にかかわらず置換時間の増加とともに減少し、その程度はマンニユロン酸成分リッチのアルギン酸が顕著であった。アルギン酸球状ゲルの Ca 置換度は置換時間の増加とともに増加し、置換時間 5 分以上では一定になった。また、Ca 置換度はグルロン酸成分リッチのアルギン酸ゲルの方が高くなった。この結果から、置換時間の増加とともに Ca 架橋が進行し、置換時間 5 分で飽和状態に達すると思われる。置換時間の増加とともに架橋密度の高いゲル膜が形成され、ゲル内部に水を包括しにくくなり、収縮していると考えられる。グルロン酸成分リッチのアルギン酸ゲルの方が、密な架橋領域を形成するため、得られるゲルも小さくなったと考えられる。図 3 にナノセルロースファイバー複合アルギン酸球状ゲルの Ca 置換度とナノセルロースファイバー含有量の関係を示す。ナノセルロース複合アルギン酸球状ゲルの Ca 置換度は、ナノセルロース含有量の増加とともに増加した。ナノセルロース含有量の増加による Ca 置換度の増加は、グルロン酸成分リッチのアルギン酸ゲルはマンニユロン酸成分リッチのゲルより顕著であり、さらに、ナノセルロース含有量の増加とともにマンニユロン酸/グルロン酸比による Ca 置換度の差が拡大した。この結果からナノセルロースファイバーはアルギン酸分子鎖の広がりを抑え、Ca イオンの置換を促進していると考えられる。ナノセルロースファイバーの抑制作用はグルロン酸成分リッチのアルギン酸にその効果が大きいことから、ナノセルロースがエッグ・ボックス構造を形成促進に関与していると考えられる。

DSC でゲル中の水の状態を測定すると、DSC 昇温カーブには低温側からガラス転移、吸着水の融解の吸熱ピークが観測された。融解エンタルピーから不凍水量を求めると、不凍水量はナ

ノセルロースを添加したゲルの方が低くなった。このことからナノセルロース複合ゲルの方が密な構造を形成することを示唆した。

以上の結果から、ナノセルロースファイバーはアルギン酸分子に絡まり合い、アルギン酸分子鎖の広がりを抑え、Ca イオンの置換を促進し、架橋領域形成を容易にし、密な構造を形成することが明らかとなり、新しいヒドロゲルとして応用の可能性が広がると考えられる。

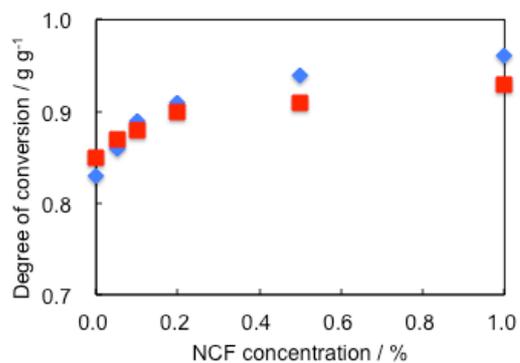


図3 ナノセルロースファイバー(NCF)複合アルギン酸球状ゲルのCa置換度とナノセルロースファイバー含有量の関係 ◆: グルロン酸成分リッチアルギン酸, ■: マンニユロン酸成分リッチアルギン酸

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 IIJIMA Mika, HATAKEYAMA Tatsuko, HATAKEYAMA Hyoe | 4. 巻 37 |
| 2. 論文標題 DSC and TMA Studies of Polysaccharide Physical Hydrogels | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Analytical Sciences | 6. 最初と最後の頁 211 ~ 219 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20SAR10 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 千葉真優, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 ナノセルロース複合 -カラギーナンヒドロゲルのゲル化 |
| 3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 -カラギーナン/セルロース及び関連多糖混合ゲルの熱的挙動 |
| 3. 学会等名 第3会熱分析討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 セルロース複合ヒドロゲルの熱的性質 |
| 3. 学会等名 第55回熱測定討論会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 元藤賢大, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 ゼンタンガム/ローカストビーンガム混合ゲルのゲル-ゾル転移 |
| 3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 多糖混合系より形成されたヒドロゲルの熱的性質 |
| 3. 学会等名 第54回熱測定討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛 |
| 2. 発表標題 酢酸セルロースと糖及びリグニンベースポリカプロラクトンポリマーアロイの熱的および粘弾性的性質 |
| 3. 学会等名 第2回熱分析討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|-----------------------------|-----------------|
| 1. 著者名 日本熱測定学会編 | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 丸善出版 | 5. 総ページ数 1 |
| 3. 書名 熱量測定・熱分析ハンドブック 第3版 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | | | |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|