

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月31日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23700871

研究課題名（和文）植物由来多糖ヒドロゲルの水分蒸発と性能安定性

研究課題名（英文）Water vaporization and stability of plant polysaccharide hydrogels

研究代表者

飯島 美夏 (IIJIMA MIKA)

長崎大学・教育学部・准教授

研究者番号：40367876

研究成果の概要（和文）：様々なマメ科植物由来多糖-水系および多糖ヒドロゲルの熱的性質を検討した。示差走査熱量分析(DSC)を用いて、植物由来多糖である各種ガラクトマンナンおよびサイリウムシードガム-水系の相図を確立した。凍結-解凍法による各種ガラクトマンナン多糖のゲル化機構を明らかにした。さらに、分子量の異なるサイリウムシードガムのゲル化機構およびゲル-ゾル転移を検討した。以上の結果から、植物由来多糖が様々な特性を有することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Thermal properties of polysaccharide-water systems and polysaccharide hydrogels derived from various bean plants was investigated. Phase diagrams of plant polysaccharide-water systems, such as various galactomannans and psyllium seed gum, were established by differential scanning calorimetry (DSC). Gelation mechanism of various galactomannan polysaccharides by freezing and thawing was investigated. Furthermore, gelation mechanism of psyllium seed gum with various molecular mass and gel-sol transition was investigated. From these results, it was found that plant polysaccharides have various characteristics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：被服材料学

科研費の分科・細目：生活科学・生活科学一般

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

多くの水溶性多糖類は、冷却または昇温、イオン添加、複数の多糖類の混合などにより、ヒドロゲルを形成することは広く知られている。多糖ヒドロゲルは食品、化粧品など生活の広範な分野で利用されている。これら多糖ヒドロゲルの性能安定性は、応用分野を広げる上で重要であると考えられる。これまでに示差走査熱量分析(DSC)によりセルロース布に吸湿された水の蒸発に関する研究が行なわれている。この方法は、容易に種々の条件下での水分蒸発機構を明らかにしている。また我々の研究では、セルロース布の熱分解

のキネティクスからその安定性を評価可能であることを報告している。これらの方法は水溶性多糖や多糖ヒドロゲルにも応用可能であると考えられ、ヒドロゲルの水分蒸発機構や性能安定性を評価することは、多糖ヒドロゲルの新たな用途へ広げるためにも必要であると考えられる。

マメ科植物から抽出されるガラクトマンナンには、側鎖頻度によりフェスグリークガム、グアーガム、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガムなどに分類される。これまでの我々の研究では、ガラクトマンナンの側鎖頻度によりゲル形成能等やガラクトマ

ンナン-水系の高次構造が異なることを明らかにしてきた。ガラクトマンナンは安価で工業的にも生産されているため、これらの水分蒸発機構や性能安定性を明らかにすれば、利用分野はさらに広がると期待できる。また、近年では様々な新しい多糖が同定されており、植物種子由来の多糖にもタマリンドシードガム、サイリウムシードガムなどがある。これらの物性を明らかにし、他の多糖と比較検討すれば、新たな天然資源の有効利用へとつながり、石油代替社会へ貢献できると期待できる。

2. 研究の目的

地球上に多量に存在する天然物である多糖類、特にマメ科植物由来多糖を原料として用いる。側鎖頻度の異なるガラクトマンナンを用いて最小限のエネルギーでヒドロゲルを調製する。調製したヒドロゲルの水分蒸発機構および性能安定性を示差走査熱量分析(DSC)および示差熱重量同時測定装置(TG-DTA)により明らかにする。同様の方法で他の植物由来多糖およびそのヒドロゲルに関しても明らかにする。さらにこれらの性質が、ガラクトマンナンの側鎖頻度、植物種子由来多糖の構造や高次構造に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) マメ科植物由来多糖-水系の熱的性質

①マンノース/ガラクトース比(側鎖頻度)の異なるガラクトマンナン-水系および分子量の異なるサイリウムシードガム-水系の熱的性質を示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて-150℃の低温から80℃まで測定した。転移温度、束縛水量から架橋構造を検討した。
②サイリウムシードガムの熱分解温度を本研究費申請の示差熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いて測定した。熱分解のキネティクスから小沢の式を用いて、活性化エネルギー、寿命予測を行なった。

(2) ガラクトマンナン多糖を用いた凍結-解凍法によるヒドロゲルの調製と物性

①ガラクトマンナンを用いて凍結-解凍ゲルを調製した。
②マンノース/ガラクトース比によりゲル形成能の違いを検討した。
③ガラクトマンナン凍結-解凍ヒドロゲルの粘弾性的性質を水中での熱機械分析(TMA)で検討した。
④得られた各種物性データからガラクトマンナン凍結-解凍ヒドロゲルの性能安定性や応用分野を検討した。

(3) サイリウムシードガムヒドロゲルの調製と物性

①濃度および分子量の異なるサイリウムシードガムを用いてヒドロゲルを調製した。
②濃度、分子量および調製条件によるゲル形成能の違いを検討した。
③ゲル-ゾル転移を高感度 DSC および落球法で測定した。
④粘弾性的性質を水中での TMA で検討した。
⑤得られた各種物性データからサイリウムシードガムヒドロゲルの性能安定性や応用分野を検討した。

4. 研究成果

(1) マメ科植物由来多糖-水系の熱的性質

マンノース/ガラクトース比の異なるガラクトマンナン、即ちフェヌグreekガム、グアーガム、タラガム、ローカストビーンガム、カシアガム-水系の相転移挙動を DSC で測定すると、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、さらにフェヌグreekガムおよびグアーガムには液晶転移による吸熱ピークも観測された。ガラス転移温度および低温結晶化ピーク温度は、水分率の増加とともに変化し、水分率が高くなると、消失した。全てのガラクトマンナン-水系には 1 次の相転移を示さない不凍水が存在した。吸着水の融解エンタルピーから不凍水量を求めると、不凍水量は $0.47 \sim 0.59 \text{ g g}^{-1}$ となり、マンノース/ガラクトース比の増加とともに増加した。不凍水量をモル換算すると、不凍水量は親水基の数よりも多くなり、水分子はガラクトマンナンの親水基に束縛されるだけでなく、ガラクトマンナン分子鎖間にも束縛されていることを示唆した。さらに、マンノース/ガラクトース比の増加とともに分子鎖間に束縛される水分子の数が増加することが明らかとなり、マンノース/ガラクトース比の増加とともに複雑な高次構造を形成していることを示唆する結果が得られた。

サイリウムシードガム-水系の DSC 冷却カーブには-50℃～-20℃付近に水の結晶化ピークが観測された。しかし、水分率が 0.6 g g^{-1} より低い水分率では水の結晶化ピークは観測されず、吸着水はすべて不凍水となった。一方、DSC 昇温カーブには、低温側からガラス転移に基づくベースラインの移動、-20℃付近に低温結晶化による発熱ピークが観測され、引き続き水の融解ピークが観測された。水分率が $0.8 \sim 2.0 \text{ g g}^{-1}$ の試料の融解ピークには、低温側-10℃～-5℃付近にサブピークが観測された。

ガラス転移温度は水分率の増加とともに初期に急激に低下し、極小値を示し、その後やや高温側へ移動した。これは吸着水がサイリウムシードガムの分子間水素結合を切断しているためと考えられる。分子量の高いサ

イリウムシードガムのガラス転移は水分率が $0.1 \sim 2.0 \text{ g g}^{-1}$ と広い水分率で観測されたが、分子量の低いサイリウムシードガムのガラス転移は水分率が $0.4 \sim 0.9 \text{ g g}^{-1}$ と狭い水分率でしか観測されなかった。また、ガラス転移温度が極小値を示す値は分子量の高いサイリウムシードガムの方が低くなり、その時の水分率は分子量の高いサイリウムシードガムの方が大きな値になった。この結果から、分子量の高いサイリウムシードガムの方が吸着水の影響を大きく受けることが分かった。低温結晶化は水分率が $0.4 \sim 0.6 \text{ g g}^{-1}$ で観測され、水分率の増加とともにやや低温側へ移動した。低温結晶化エンタルピーは水分率の増加とともに増加した。この結果から、不凍水領域ではアモルファスアイスが多数形成されていることが分かった。図1にサイリウムシードガム-水系の相図を示す。水の融解エンタルピーから不凍水量を求めると、分子量の高いサイリウムシードガムの不凍水量は 0.47 g g^{-1} 、分子量の低いサイリウムシードガムの不凍水量は 0.45 g g^{-1} となった。分子量の高いサイリウムシードガムの不凍水量は分子量の低いサイリウムシードガムより多くなり、分子量の高いサイリウムシードガムの束縛水の方が多くなることが分かった。

TG-DTA で測定したサイリウムシードガムの熱分解温度は、空気雰囲気中および窒素雰囲気中、いずれの場合も、昇温速度の増加とともに高温側へ移動し、分子量の高いサイリウムシードガムの方が高温で分解した。空気雰囲気中と窒素雰囲気中を比較すると、空気雰囲気中の方が熱分解温度が高く、また 500°C での分解残渣も大きくなった。小沢の式を用いて活性化エネルギーを求めると、分子量による違いはさほど認められなかったが、分子量の低いサイリウムシードガムの値の方がやや高くなった。活性化エネルギーの値は雰囲気による差は認められなかった。一方、寿命予測を計算してもばらつきが大きく、あまり傾向は認められなかった。これらの結果から、分子量の高いサイリウムシードガムの方が熱分解しにくいことが明らかとなった。

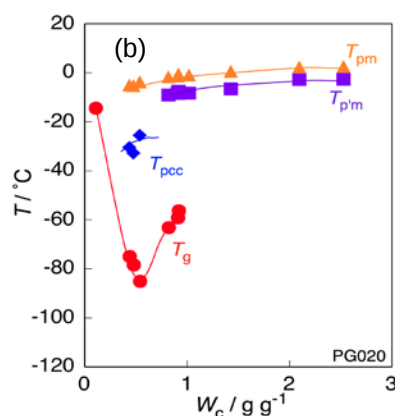
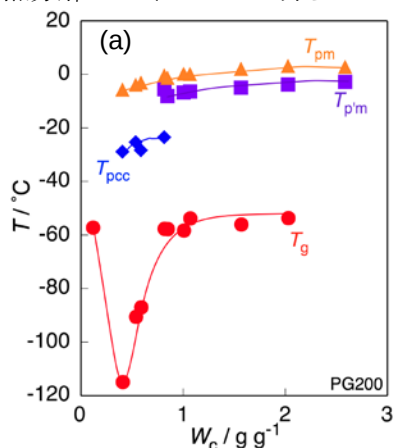


図1 サイリウムシードガム-水系の相図

- (a) 分子量の高いサイリウムシードガム
(b) 分子量の低いサイリウムシードガム

(2) ガラクトマンナン多糖を用いた凍結-解凍法によるヒドロゲルの調製と物性

ガラクトマンナン水溶液を凍結-解凍すると、ローカストビーンガムおよびカシアガムはゲルが形成されたが、フェヌグreekカガム、グアーガムおよびタラガムはゲルは得られなかった。ローカストビーンガムおよびカシアガム凍結-解凍ゲルは、凍結解凍サイクル数(n)の増加とともに小さく、かたいゲルになった。この結果は n の増加とともにシネリシスが生じていることを示唆している。これらのゲルは熱不可逆性ゲルであった。

水中での TMA でカシアガム凍結-解凍ゲルの弾性率を測定すると、貯蔵弾性率(E')は図2に示すように $3,000 \sim 5,000 \text{ Pa}$ となり、冷却速度の増加とともに増加し、冷却速度の増加とともにかたいゲルが得られることが明らかとなった。

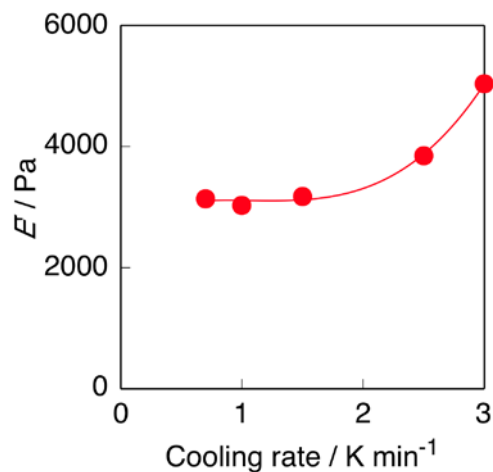


図2 凍結-解凍法により調製したカシアガムヒドロゲルの貯蔵弾性率と冷却速度の関係

(3) サイリウムシードガムヒドロゲルの調製と物性

サイリウムシードガムは一定濃度以上の水溶液を冷却すると、やわらかいゲルが得られた。高分子量のサイリウムシードガムの方が低濃度でゲルが得られた。このゲルは加熱するとゾルに戻ったため、熱可逆性ゲルが得られることが分かった。サイリウムシードガムヒドロゲルを高感度 DSC で測定しても、ゲル-ゾル転移に基づくベースラインの移動は観測されず、サイリウムシードガムヒドロゲルのゲル-ゾル転移の熱量変化は非常に小さいことが明らかとなり、ゲル-ゾル転移を高感度 DSC で測定することは不可能であった。そのため、ゲル-ゾル転移の測定は落球法で行なった。サイリウムシードガムのゲル-ゾル転移温度は、濃度の増加とともに高温側へ移動し、分子量の高いサイリウムシードガムの方が高くなった。

サイリウムシードガム水溶液をゾル状態で熱処理後、冷却し、ゲル化し、ゾル状態の熱処理がゲル形成に及ぼす影響を検討した。サイリウムシードガムヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度は、熱処理時間の増加とともに増加、低下を繰り返し、減衰振動カーブを示し、熱処理時間 18 時間以上では一定になった(図 3)。この現象は既に報告しているザンタンガムと同様の現象であるが、サイリウムシードガムの方がザンタンガムよりも明瞭な変化が観測された。

水中 TMA で貯蔵弾性率を測定すると、貯蔵弾性率は $10^4 \sim 10^5$ Pa となり、熱処理時間の増加とともに増加、低下を繰り返し、減衰振動カーブを示し、熱処理時間 24 時間では収束する傾向が認められた。

ゲル中の水の状態を DSC で測定すると、水の融解温度に変化が認められた。また、いずれの試料でも水の融解エンタルピーは純水の融解エンタルピーである 334 J g^{-1} より小さくなり、全ての系でサイリウムシードガム分子が水分子を束縛し、不凍水が存在することが分かった。融解エンタルピーは熱処理時間の増加とともに増加、低下を繰り返し、減衰振動カーブを示し、熱処理時間 18 時間以上では一定になった。この結果は系中の不凍水量の変化を示しており、熱処理によりサイリウムシードガムの高次構造が変化し、系中に形成される氷の状態が異なることを示唆している。

以上の結果からサイリウムシードガムはヒドロゲルを形成すること、サイリウムシードガム水溶液は熱履歴で構造変化を生じ、この構造変化はゲル形成に影響を及ぼすことが明らかとなった。

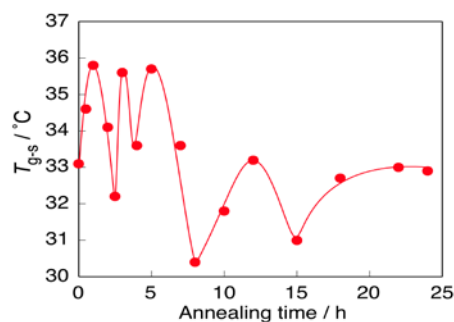


図 3 サイリウムシードガムヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度と熱処理時間の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, “Gelation of cassia gum by freezing and thawing”, J Therm Anal Calorim., 査読有り in press, DOI: 10.1007/s10973-013-3023-5
- (2) Mika Iijima, Masato Takahashi, Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, “Detailed investigation of gel-sol transition temperature of κ -carrageenan studied by DSC, TMA and FBM”, J Therm Anal, 査読有り Calorim, in press, DOI: 10.1007/s10973-013-2953-2
- (3) T. Hatakeyama, Y. Inui, M. Iijima and H. Hatakeyama, “Bound water restrained by nanocellulose fibres”, J Therm Anal Calorim., 査読有り in press, DOI: 10.1007/s10973-012-2823-3
- (4) Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama, “DSC and TMA studies on freezing and thawing gelation of galactomannan polysaccharide”, Thermochimica Acta, 査読有り 532, 83-87 (2012), DOI: 10.1016/j.tca.2011.01.025

〔学会発表〕(計 7 件)

- (1) M. Iijima, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “Effect of side chain on thermal properties of galactomannan polysaccharides”, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC15), Osaka in Japan (2012.8.22)
- (2) T. Hatakeyama, Y. Inui, M. Iijima and H. Hatakeyama, “Role of bound water on structure formation of nano-cellulose fibres”, 15th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC15), Osaka in Japan (2012.8.21)
- (3) 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛, 「 κ -カラ

ギーナン/ローカストビーンガム混合系の熱的性質」, 平成 24 年度繊維学会年次大会, 東京 (2012.6.6)

(4) 飯島美夏, 中尾侑, 畠山立子, 畠山兵衛, 「サイリウムシードガム/水系の熱的性質」, 第 61 回高分子学会年次大会, 横浜 (2012.5.29)

(5) 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛, 「硫酸基含有量の異なるカラギーナン/水系の熱的性質」, 第 47 回熱測定討論会, 桐生 (2011.10.23)

(6) 飯島美夏, 栗戸万里, 畠山立子, 畠山兵衛, 「カシアガム/水系の相転移とゲル形成機構」, 2011 年繊維学会年次大会, 東京 (2011.6.9)

(7) 飯島美夏, 畠山立子, 畠山兵衛, 「フェヌグリークガム/水系の相転移に及ぼす熱履歴の影響」, 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪 (2011.5.27)

〔図書〕(計 1 件)

(1) 飯島美夏, 「ゲルの熱的性質」, (ゲル化剤・増粘剤の特性と利用技術【便覧】), 株式会社技術情報協会, 213-220 (2011.9)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島 美夏 (IJIMA MIKA)

長崎大学・教育学部・准教授

研究者番号: 40367876