

凍結-解凍法による植物由来多糖のゲル化と熱的性質

飯島美夏

青森県立保健大学

Key Words ①多糖類 ②ヒドロゲル ③熱的性質

I. はじめに

多糖は植物などに多量に存在するバイオマスで、多方面で利用されている。多糖は古くは食品、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。未知多糖も多く存在し、バイオマス利用の視点からもさらなる活用が期待されている。多糖は僅かな化学構造の違いから、水との相互作用が異なる興味深い物質である。多くの水溶性多糖は、温度変化やイオン架橋など種々の条件下でゲルを形成する。ある種の多糖水溶液は、凍結-解凍を繰り返すことでゲル化することを我々は明らかにしてきた[1~4]。この方法は、非常に容易にゲルを得られるため、さらなる知見を深めれば、多くの分野で利用可能であると考えられる。未知多糖の新たな可能性を明らかにすることは、資源循環型社会へも貢献すると期待される。

II. 目的

本研究では、凍結-解凍法により調製したガラクトマンナン多糖ヒドロゲルと、他の物質にナノセルロースファイバーを混合して凍結-解凍法でゲル化して得られたヒドロゲルの熱的性質を測定し、ゲル形成機構を明らかにすることを目的とした。

III. 研究方法

1. 側鎖頻度の異なるガラクトマンナンを用いて水溶液を調製し、 -20°C で凍結、 25°C で解凍した。凍結-解凍を繰り返し、サイクル数の異なるサンプルを調製した。
2. ポリビニルアルコール水溶液を調製し、ナノセルロースファイバーを混合し、 -20°C で凍結、 25°C で解凍した。凍結-解凍を繰り返し、サイクル数の異なるサンプルを調製した。また、ナノセルロース含有量の異なるサンプルを調製した。
3. 示差走査熱量分析(DSC)は日立ハイテクサイエンス社製 DSC7000X を用い、 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ まで昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で測定した。水中での熱機械分析(TMA)は日立ハイテクサイエンス社製 TMA6000 を用いた。石英板の上に石英シャーレに入れたサンプルを置き、サンプル部を水中に浸漬した。 25°C で、石英プローブで圧縮、サイン波振動を加えた。得られた振動カーブからリサージュ図形を描き、貯蔵弾性率等を求めた。

IV. 結果と考察

ガラクトマンナン多糖水溶液を凍結-解凍すると、側鎖頻度の低いガラクトマンナンではヒドロゲルが得られたが、側鎖頻度の高いガラクトマンナンではヒドロゲルが得られなかった。このことからガラクトマンナンの側鎖頻度がゲル形成に寄与していると考えられる。凍結-解凍法で得られたヒドロゲルは、熱不可逆ゲルであった。凍結-解凍法で得られたヒドロゲルを水中 TMA で測

定すると、貯蔵弾性率は凍結-解凍サイクルの増加とともに増加した。凍結-解凍サイクルの増加とともに複雑な高次構造を形成していると考えられる。

ポリビニルアルコールは、凍結-解凍するとゲル化することが報告されているが、本研究でも確認できた。ポリビニルアルコール水溶液にナノセルロースファイバーを混合し、凍結-解凍すると、ゲルが形成された。凍結-解凍法で得られたポリビニルアルコールゲルは熱可逆ゲルであった。DSC でゲル-ゾル転移温度を測定すると、ポリビニルアルコール凍結-解凍ゲルは小さな吸熱ピークが観測されたが、明瞭なピークではなく、ポリビニルアルコール凍結-解凍ゲルのゲル-ゾル転移は熱量変化が小さいことが分かった。一方、ナノセルロースファイバー複合ポリビニルアルコール凍結-解凍ゲルは、DSC カーブのベースライン変化は観測されなかった。ポリビニルアルコール凍結-解凍ゲルおよびナノセルロースファイバー複合ポリビニルアルコール凍結-解凍ゲルを水中 TMA で測定すると、貯蔵弾性率は凍結-解凍サイクルの増加とともに増加した。ナノセルロースファイバーは複合材料として働き、複雑な構造を形成していることを示唆した。

以上の結果から、ガラクトマンナン多糖は側鎖頻度により凍結-解凍ゲル形性能が異なること、多糖であるナノセルロースファイバーは凍結-解凍ゲル中で複合材料的に働くことが明らかとなった。これ等の知見は、用途に応じた多様な食感の食品への応用へつながると期待される。

V. 文献

- [1] M. Iijima, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “Gelation of cassia gum by freezing and thawing”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **113**, 1073–1078 (2013)
- [2] M. Iijima, S. Kosaka, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “Phase transition of poly(vinyl alcohol) hydrogel filled with micro fibrillated cellulose”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **123**, 1809–1815 (2016)
- [3] M. Iijima, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, “DSC and TMA Studies of Polysaccharide Physical Hydrogels”, *Analytical Sciences*, **37**, 211-219 (2021)
- [4] M. Iijima, T. Hatakeyama, M. Takahashi and H. Hatakeyama, “Thermomechanical analysis of polysaccharide hydrogels in water”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 617-627 (2001)

VI. 発表

なし