

ゲル化する多糖類の分子集合構造

大阪電気通信大学 工学部 応用化学科

湯口宜明

yuguchi@isc.osakac.ac.jp

緒言

食品は水分を大量に保持し構造を保ったゲル状態のものがほとんどである。ゲルは元来アモルファス状態であると考えられており、その構造は曖昧で評価するのは複雑である。ゲルの基本構造は分子鎖が網目構造を形成し、その中に溶媒分子が保持されたものであり、架橋構造などの特性によって様々な物性を呈すると考えられる。食品においては、ナタデココやグミなど一言でゲル（ゼリー）といっても、様々な食感がある。これらはマイクロ構造においても多様性があることを意味している。とりわけ本研究では多糖類を扱うが、その物性は多糖類の種類、濃度、添加塩などの添加成分、異種多糖類の混合などでも異なってくる。多糖類の場合ナノレベルにおいて特徴的な凝集構造を示す場合が多く示されている。例えば海藻より抽出されるカラゲナンは、硫酸エステル基を有する電解質多糖類であるが、その水溶液は冷やすことによってゲル、温めることによって流動性をもったゾルに転移する。この転移は熱可逆的なもので、再び冷やすことによりゲルに至る。そのゲル化機構は図1に示されるごとく、部分的に2重らせん構造が形成され、さらにはそれらが並んで凝集することによって架橋領域が形成され、系全体としてゲルに至ると考えられている。

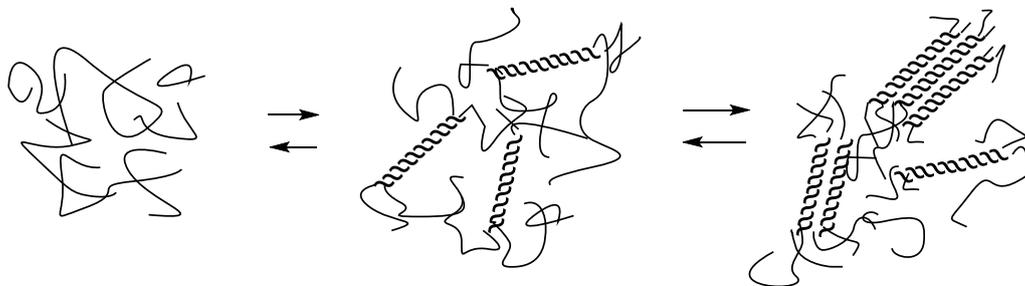


図1. カラゲナンのゲル化モデル

上述のようなナノレベルにおける多糖類の構造観察ための手法として小角X線散乱法がある。この手法によれば溶液やゲル試料を前処理することなく直接測ることができる。従って実際のゲル構造を反映したデータを得ることが可能である。通常水溶液やゲルの散乱測定は微弱でありシンクロトロン放射光を利用しなければ測定できない場合が多い。現在日本にある放射光として兵庫県にある SPring-8 とつくば市にある高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーが代表的である。輝度は SPring-8 が最強であり、希薄溶液などこれまで十分な精度で測定できない試料も測定することが可能となった。対象物が液体などの等方的なものに対する散乱の場合、得られるデータは一次元の散乱曲線が得られるの

みで、詳細な解析をするためにはいくつかの異なる条件を測定して、その変化を追跡することや他の測定手段を補足すると有効である。また SPring-8 ではその強力な X 線ビームを利用してマイクロオーダーサイズの X 線ビーム（マイクロビーム）を利用することができる。これにより純物質でなく、様々な個体そのもののマイクロオーダーでのマイクロ構造分布をとらえることができる。

キシログルカンについて

本研究では多糖類キシログルカンを用いたゲルを対象とした。キシログルカンはタマリンド種子より抽出したもので、セルロース骨格にガラクトースあるいはガラクトキシロースを側鎖に有している（図 2 参照）。セルロースの場合は結晶化によって不溶性であるが、キシログルカンは側鎖の立体障害によって水溶性を示す。タマリンド種子キシログルカンは、すでにドレッシングなどの増粘剤として食品添加物に広く使用されている。この水溶液は様々な第 3 成分を添加することによりゲルを形成する。例えばアルコール、色素であるコンゴレッドを添加するとゲル化する。またヨウ素呈色反応を示し、それと同時にゲルを形成する。さらに酵素である β -ガラクトシダーゼを作用させると側鎖にあるガラクトース基が切断されてゲルを形成する。これらの様々なゲル化について小角 X 線散乱測定によって構造を観察し、そのメカニズムを検討することができた。それらのうちのいくつかの例を示す。

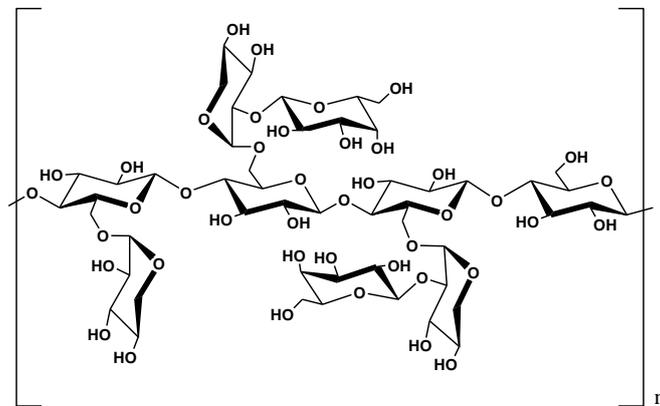


図 2. キシログルカンの化学構造.

コンゴレッド添加によるキシログルカンのゲル化

染料分子であるコンゴレッド（図 3 参照）をキシログルカン水溶液に添加すると、特異的に相互作用を起し、ゲル化するかゲル状の沈殿を生じる。この分子レベルでの相互作用メカニズムは十分な理解が示されているわけではない。このゲルの構造を小角 X 線散乱法により観察した。

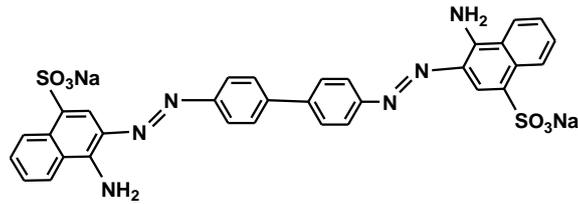


図3. コンゴレッドの化学構造

図4はキシログルカン 0.75%に対してコンゴレッドの濃度を 0~0.5%まで変化させた時の小角X線散乱曲線である。 $I(q)$ は散乱強度、 q は散乱ベクトルの大きさを、以下の式により定義される。

$$q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \quad (1)$$

ここで λ は入射X線の波長、 2θ は散乱角である。小角度領域では q は散乱角に比例していると近似できる。得られた散乱強度はコンゴレッド添加濃度が大きくなるにつれて増していることがわかる。これは何らかの凝集ドメインが形成されたことを示す。この場合、コンゴレッド 0.01%では粘性のある溶液状態、0.02%、0.05%ではゲル状態、それ以上では強いゲル状態で、0.5%以上では離水を起こす。

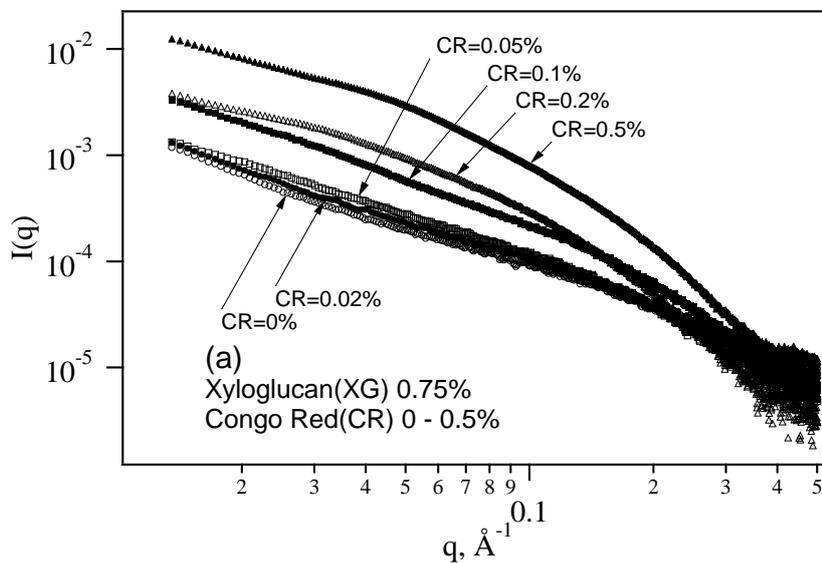


図4. コンゴレッド添加によるキシログルカングルからの小角X線散乱

さらにマイクロ構造の詳細をみるために、各種 Guinier プロットを行う。単純な形状の散乱体であるなら Guinier の近似式により散乱関数を表すことができる。以下粒状体、棒状体、平板状体の散乱近似式である。

$$I(q) \approx \exp(-R_G^2 q^2 / 3) \quad (\text{粒状体}) \quad (2)$$

$$q \cdot I(q) \approx \exp(-R_{GC}^2 q^2 / 2) \quad (\text{棒状体}) \quad (3)$$

$$q^2 \cdot I(q) \approx \exp(-R_{GT}^2 q^2) \quad (\text{平板状体}) \quad (4)$$

ここで R_G 、 R_{GC} 、 R_{GT} はそれぞれ粒状体の慣性半径、棒状体の断面の慣性半径、平板状体の厚みの慣性半径である。散乱体が棒状体と仮定できる場合、(3)式より、断面の Guinier プロット ($\ln(q \cdot I(q))$ vs q^2) を行うことにより、直線領域が得られ、その傾きから断面の慣性半径を評価することができる。小角 X 線散乱での観測領域でみる限り、キシログルカン鎖は剛直性があるため、コンゴレッドの添加濃度の低いところではそれらが凝集して棒状構造を形成している可能性ある。そこで図 5 (a) のように断面の Guinier プロットに変換した。予測通り直線領域が示され、断面の慣性半径 R_{GC} は 3.7 Å から 6.0 Å 程度まで太くなることが確認できた。これはキシログルカン鎖が 2~3 本程度平行に並んで会合したためと考えられる。高いコンゴレッド濃度の系では、小角度領域にいくに従って立ち上がったプロファイルを示し、より高度な会合形成を示唆した。そこで散乱体として平板状体を仮定した(4)式に基づく厚みの Guinier プロット ($\ln(q^2 \cdot I(q))$ vs q^2) を行った (図 5 (b) 参照)。より高濃度のコンゴレッドを添加したキシログルカングルについて直線領域が現れ、平板構造が示唆された。厚みの慣性半径 R_{GT} は約 4 Å と評価できる。従って、キシログルカン鎖がコンゴレッドを介して平行に並んで 1 方向に凝集積層し、全体として平板構造を形成したものと考えられる。厚みのサイズから、図 6 のようにキシログルカン鎖が 1 層状に、並んで会合したものが、主として形成しているモデルに至ることができる。

このようなモデルは、X 線散乱法から出てくるいくつかの解のうちの 1 つの有力な可能性と考えられるが、それに至った背景を説明したい。これは本質的にはセルロースの特性に起因していると考えている。セルロースは D-グルコースが β -1-4 結合により重合した構造をとっている。従って分子鎖は図 6 のような伸びたりボン状構造をイメージすることができる。グルコースの水酸基はすべてエカトリアル側に出ているため、リボン表面は側面よりも疎水性が高くなる。このため芳香環を多数もつコンゴレッド分子はこのセルロース鎖表面に van der Waals 力によって接着し、さらに互いに多くの水素結合サイトをもっているため水素結合により会合は強化されると考えられる。従って図 6 に示された「キシログルカン-色素-キシログルカン-サンドイッチモデル」が考えられる。1 枚の平板構造が他の平板構造と面で会合がみられないのは、おそらくコンゴレッド分子のもつ硫酸基およびキシログルカン側鎖が平板構造の表面に出てくるため、会合を阻害しているものと推測できる。

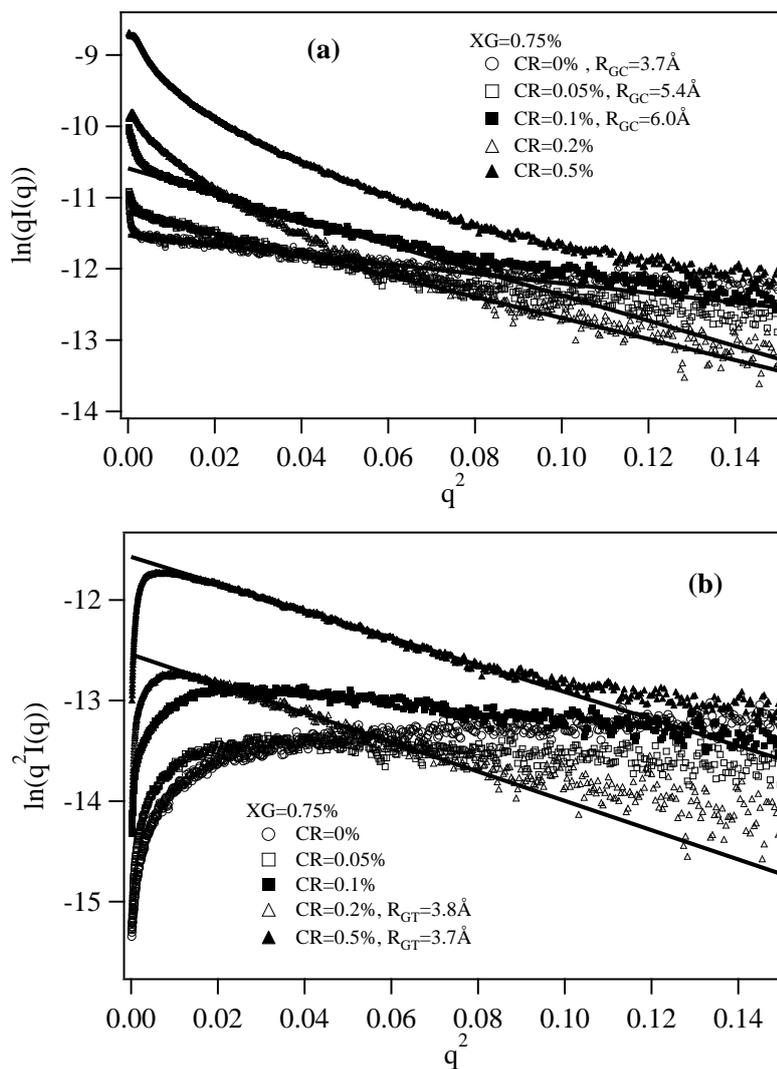


図5. 図4に対応する断面の Guinier プロット(a)および厚みの Guinier プロット

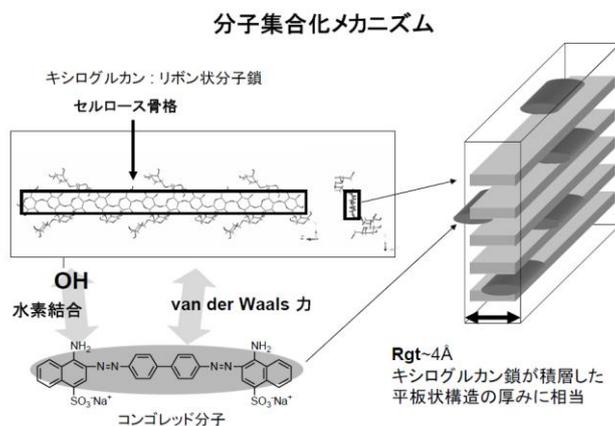


図6. キシログルカンとコンゴレッドの分子集合化メカニズム

ヨウ素溶液による呈色キシログルカンゲル

澱粉のヨウ素呈色反応はよく知られているが、セルロースやセルロース誘導体についてもヨウ素呈色反応を示す。澱粉の場合、アミロース分子がらせん構造をとり、その内部にヨウ素分子が直線状に並んで、発色するメカニズムである。それではセルロース系分子はどのようにヨウ素錯体を形成しているのか。キシログルカンについてもヨウ素呈色反応をするのは古くから知られている。キシログルカンとヨウ素溶液の濃度条件を調整すると呈色と同時にゲルを形成することを見出した。この呈色ゲルはユニークで、加熱によりゾル化し、同時に呈色が消える。再び冷やすと呈色しゲルを示すといった熱可逆性のゾルゲル転移を示す。このゲル化挙動について小角X線散乱法を用いて調べた。キシログルカン-ヨウ素錯体構造を考察し、セルロース系分子のヨウ素呈色反応についての主要なメカニズムについて提案した。

キシログルカン-ヨウ素錯体構造は断面の慣性半径などの解析により、コンゴレッド添加系ほどの凝集能は示さず、おそらくキシログルカン鎖が2~3本程度並んで凝集しているものと判断できた。このことからアミロース鎖のようならせん構造をとりにくいセルロース骨格鎖をもつキシログルカンは複数本の分子鎖が平行に並び、図7のようなヨウ素イオンクラスターを包接し錯体を形成している分子モデルを提案できる。従ってこれらが架橋領域をなし、系全体としてネットワーク構造をとるものと考えられる。またヨウ素イオンクラスターを包接しているため、この錯体間での会合は静電反発によって抑制され、高度な凝集は起こらないと推測できる。

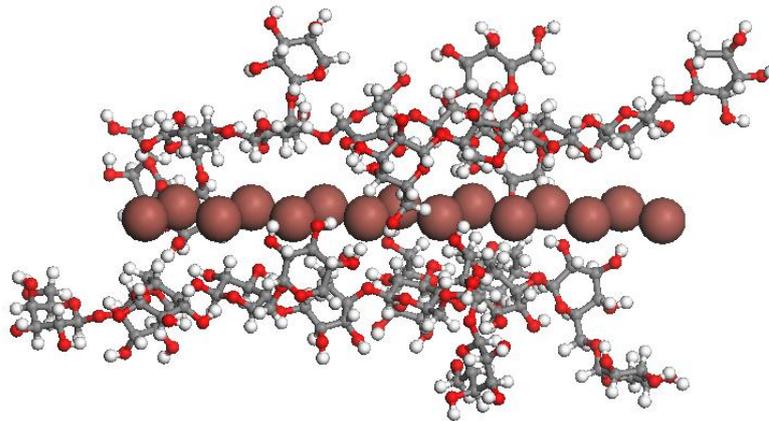


図7. キシログルカン-ヨウ素錯体モデル

参考文献

- 1) Y. Yuguchi, T. Hirotsu, and J. Hosokawa; *Cellulose*, **12**, 469-477 (2005)
- 2) Y. Yuguchi, T. Fujiwara, H. Miwa, M. Shirakawa, and H. Yajima; *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1315-1319 (2005)