

多糖類カードランゲルのナノ構造解析 Structural Characteristics of Curdlan Gels

湯口 宜明^a, 小野 帆南^a, 梯 悦宏^b
Yoshiaki Yuguchi^a, Hanna Ono^a, Yoshihiro Kakehashi^b

^a大阪電気通信大学, ^bMC フードスペシャリティーズ株式会社
^aOsaka Electro-Communication University, ^bMC Food Specialties Inc.

カードランは微生物が産生する多糖類で、グルコースが β 1,3 結合によってつながった直鎖構造をとっている。水に不溶性であるが、水分散液を加熱処理することによりゲルを形成する。約 55–65°C 程度まで加熱後、常温に戻して得られるゲルはローセットゲルとよび、熱可逆性を示す。また 80°C 程度の高温に加熱し続けると熱不可逆性のハイセットゲルを形成する。小角 X 線散乱により各種ゲルを測定したところ、凝集体と結晶性のピークが観測された。散乱ベクトルの大きさ q の 1 から 2 の領域においてハイセット、ローセットゲルからの散乱の相違が明確に観測され、カードラン鎖の絡み合いの形態が異なっていることが示唆された。

キーワード： カードラン、小角 X 線散乱、ゲル、ゲル化

背景と研究目的：

カードランは微生物が産生する多糖類で、グルコースが β 1,3 結合によってつながった直鎖構造をとっている。カードランは水不溶性であるため、均質なゲルを作るためには、ミキサーやホモジナイザーなどによって分散処理を行い、懸濁液としなくてはならない。分散液を加熱すると膨潤し粘度が上がり、約 50°C くらいでゲルを形成する。約 55–65°C 程度まで加熱後、常温に戻して得られるゲルはローセットゲルとよび、熱可逆性を示す。このゲルを再び加熱すると分散状態に戻り、そのまま 80°C 程度の高温に加熱し続けると熱不可逆性のハイセットゲルを形成する。このようにカードランは加熱によってゲルを形成する熱ゲル化挙動を示す。カードランは多糖類であるので、食品添加物として利用することができ、この特性を利用して、レトルトのような高温時でも安定なゲルや安定な力学的な性質を発現することができ、食肉や脂肪代替ゲルなどに応用されている[1]。本研究では、このようなカードランの熱ゲル化挙動のメカニズムを解明することを目的とし、小角 X 線散乱法を適用した。

実験：

小角 X 線散乱測定はビームライン BL19B2 で行った。X 線ビームのエネルギーは 24 keV で、カメラ距離は約 3 m とし、検出器には PILATUS を用いた。露光時間はそれぞれ 30 s とした。カメラ長の較正はベヘン酸銀の周期構造からの回折を利用した。セルはゲル試料を測定する場合平面型のもので、窓枠分離可能なものを用いた。このとき窓剤は雲母である。得られた 2 次元の散乱強度データは、異方性を持たないので、円平均化することにより 1 次元化データに変換した。散乱強度は溶液あるいはゲルの散乱から溶媒の散乱を差し引く事で過剰散乱強度を評価し、カードランの散乱とした。

カードラン試料は MC フードスペシャリティーズ株式会社製のものを用いた。カードラン粉末と超純水適量をミキサーにて混合し、脱気してカードラン分散液を得た。さらに専用のチューブに適量入れ、両端をタコ糸でとめて、ウォーターバスにて加熱し冷却してゲル試料を得た。

結果および考察：

図 1 はカードラン 2%における水分散液とローセットゲルおよびハイセットゲルからの小角 X 線散乱に対する Kratky プロット ($q^2 I(q)$ vs q)[2]である。ここで $I(q)$ は散乱強度を示し、散乱角に相当する散乱ベクトルの大きさ $q(=4 \pi/\lambda)\sin\theta$ を使用している。 λ は入射 X 線の波長、 2θ は散乱角を示している。図中 sol は水分散液からの散乱を示しているが、 q が 0.3 あたりでピークを示し、ナノレベルでの凝集体の存在を示唆した。また比較的広角部の q が 4 あたりでもピークを示し、

結晶性構造があることを示唆した。カードランは3重らせん構造を形成していることが知られており、棒状構造が考えられるが、それらの構造に起因する何らかの規則構造の存在を示唆した。

ゲル試料はローセット、ハイセットともに見かけ上均一な白濁ゲルを作成することができた。ローセットについては、不均一性を確認するため、チューブ内で作成したゲルの端の部位と中央部位を測定した。ここでゲルは適当にセルに入れているため、縦軸の強度比を比較することはできず、プロファイルの形状を見るべきである。ローセットの2種の測定結果を比較すると散乱プロファイルの形状は類似しているため、大きな構造のちがいは無いと考えられた。分散液からゲル化によって q の小さなところの鋭いピークは、若干より q の小さいほうへシフトしている。このことはゲル化により大きなサイズの凝集体形成が起こっている事を示している。各データにおいて q が0.3付近でのピークは凝集体によるものと考えられ、 q が4あたりのピークは結晶性のものであると考えられた。2種のゲルと分散液の相違点は q が1-2の領域におけるプロファイルの立ち上がりの強さとして現れた。勾配が大きくなるほど凝集度が高いと考えられるが、これはおそらく3重らせんを含む、鎖の絡み合いの程度によるものと推測できる。ハイセットゲルは、一端、3重らせん形成やそれらの会合に伴う高度に絡み合った構造形成が示唆され、この部分は熱不可逆性となると考えられた。

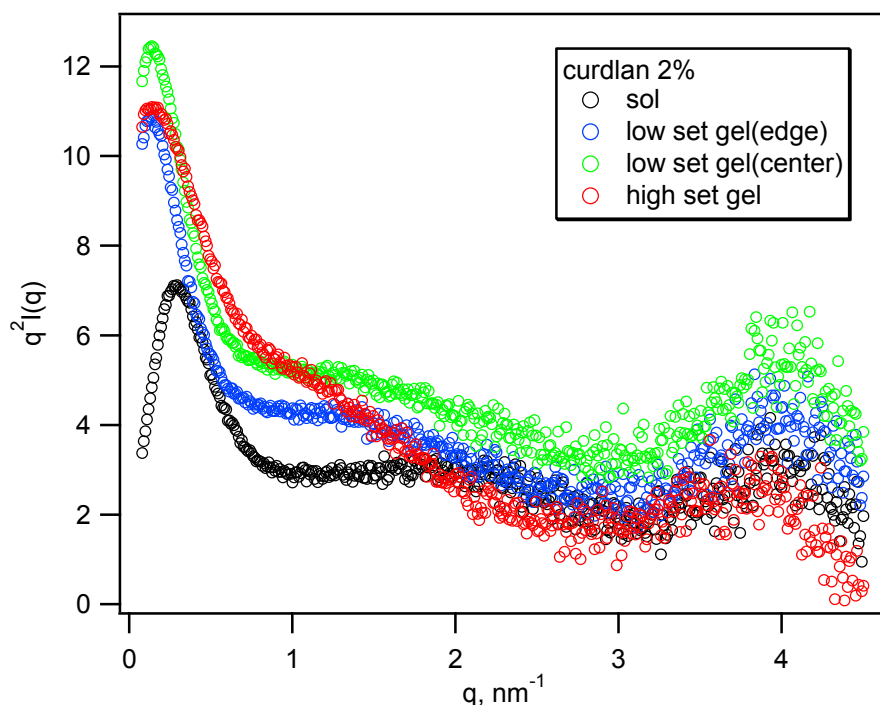


図1. カードラン2%水分散液とゲルからの小角X線散乱に対するKratkyプロット

今後の課題：

q が1-2の領域におけるプロファイルの具体的なモデルの構築をするためにより詳細な解析と追実験が必要と考えられる。

参考文献：

- [1] 国崎直道、佐野征男、「食品多糖類」幸書房, 2001.
- [2] O. Glatter, O. Kratky, “Small angle X-ray scattering”, Academic Press, 1982.