


 解説

熱可逆性多糖ヒドロゲルの熱的性質

飯島美夏, 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛

(受取日: 2007年4月19日, 受理日: 2007年5月12日)

Thermal Properties of Thermoreversible Polysaccharide Hydrogels

Mika Iijima, Masato Takahashi, Tatsuko Hatakeyama, and Hyoe Hatakeyama

(Received April 19, 2007; Accepted May 12, 2007)

Aqueous solution of polysaccharides forms hydrogel in a characteristic concentration and temperature range. Polysaccharides, such as agarose, κ -carrageenan, gellan gum, form thermoreversible gel by cooling and gel-sol and sol-gel transition can be detected by thermal measurements. In contrast, polysaccharides, such as methylcellulose and curdlan form hydrogel by heating. The former is thermo-reversible and the latter is thermo-irreversible. Besides the above polysaccharides, it is found that "non-gelling" polysaccharides, such as xanthan gum and hyaluronan, form hydrogel, if aqueous solution is annealed at a temperature higher than gel-sol transition and subsequently cooled. In the present paper, recent studies on thermal properties of polysaccharide physical hydrogels are reviewed. Attention is especially paid for change of gelling mechanism affected by annealing in the sol state.

Keywords: polysaccharide; hydrogel; thermoreversible gel; sol-gel transition

1. 緒言

多糖類は動植物, 微生物等, 広く地球上に存在する天然高分子である。セルロース誘導体をはじめ, 各種多糖誘導体は広く利用されている。多くの水溶性多糖類は種々の条件下でヒドロゲルを形成する。冷却や昇温と温度変化で物理ゲルを形成するもの, イオン架橋によりゲル化するもの, 複数の多糖を混合することにより相互作用が生じ, 相乗効果 (synergistic effect) で物理ゲルを形成するもの, 凍結-解凍により物理ゲルを形成するものなどがある。また, 従来, 単独ではゲル化しないと報告されていた多糖をゾル状態で熱処理することにより物理ゲルを形成できることを我々は見いだした。化学架橋により化学ゲルを形成することもできる。Fig.1に本稿で述べる多糖の化学構造を示す。

本稿では, 多糖が形成するヒドロゲル (多糖ヒドロゲル) を主に熱的性質に注目して分類し, 冷却や昇温によりゲル化するヒドロゲルのゲル-ゾル転移と特徴について述べる。

2. 冷却によりゲル化するヒドロゲルのゲル-ゾル転移

2.1 アガロース

アガロースは紅藻類 (*Gelidium* など) から抽出される多糖である。アガロースの化学構造式を Fig.1 に示す。1,3-結合の β -D-ガラクトースと1,4-結合の3,6-アンヒドロ- α -L-ガラクトースの繰り返しからなっており, ほとんど硫酸基を含んでいない。¹⁻³⁾ アガロースは冷却によりゲルを形成する代表的な多糖であり, できたゲルは熱可逆性を示す。アガロース粉末の水溶液を100℃で加熱しながら攪拌し, 溶

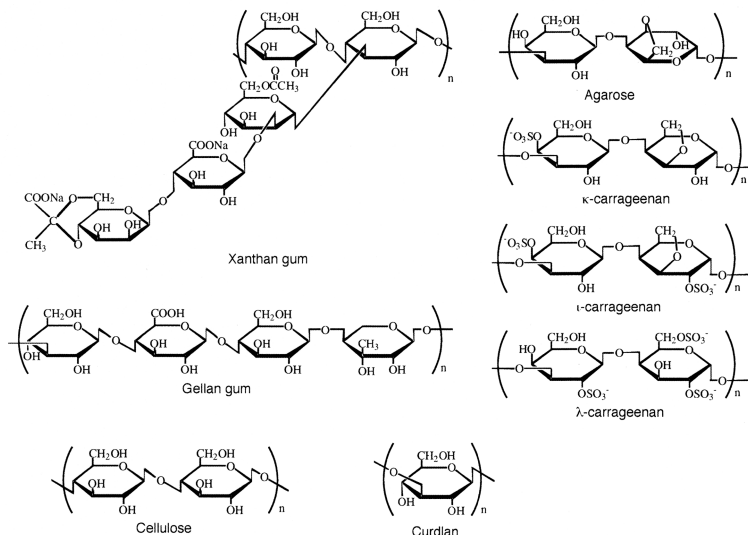


Fig.1 Chemical structure of polysaccharides.

解して得たゾルを約30～40℃に冷却し、等温保持することによりゲルを形成する。一方、ゲルを昇温すると約80～90℃でゾルに戻る。アガロースのゾル-ゲル、ならびにゲル-ゾル転移温度のヒステリシスが大きいことはよく知られている。⁴⁾ アガロースのゲル化メカニズムは、以下のように考えられている。アガロース分子は高温ではランダムコイルであるが、徐々に冷却していくと分子鎖間に水素結合による架橋が生じ、二重らせんのミセルを形成する。これが初期のゲル化機構で、さらに冷却が進むにつれて二重らせんの凝集が生じ、三次元構造のゲルが形成される。⁵⁾

アガロースのゲル-ゾル転移に関しては、レオロジー、高感度示差走査熱量分析 (DSC) などで研究されている。⁶⁻¹⁰⁾ アガロースヒドロゲルのゲル-ゾル転移温度は分子量の増加とともに高温側へ移動するが、濃度による変化はあまり認められない。Fig.2 に濃度範囲0.1～2 wt%において、落球法により我々が測定したゲル-ゾル転移温度の測定結果を示す。ゲル-ゾル転移温度は濃度0.1 wt%で51.2℃となったが、0.2～2 wt%では78～89℃と濃度の増加とともに徐々に高温側へ移行した。高感度DSCによる測定では、ゲル-ゾル転移は濃度の増加とともにシャープな転移となった。

2.2 カラギーナン

カラギーナンは紅藻類のスギノリ科に属する海藻 (*Chondrus Crispus*, *Gigartina Stellata*, *Chondrus Ocellatus* 等) から抽出される多糖である。カラギーナンはFig.1 に示すように、1-3結合のβ-D-ガラクトースと1-4結合の3,6-アンヒドロ-α-D-ガラクトースが連なった構造を持ち、硫酸基を有する酸性多糖類である。カラギーナンは硫酸基の結

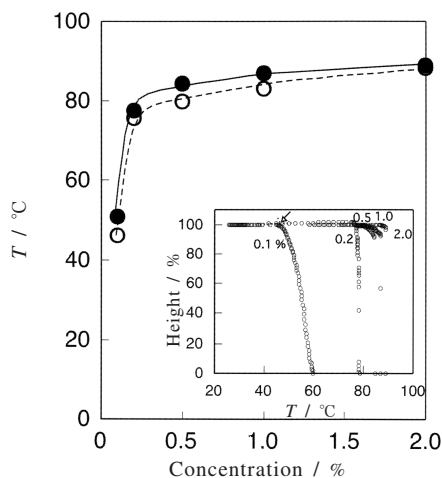


Fig.2 Relationship between gel-sol transition temperature (T_{g-s}) by falling ball method (FBM) and concentration of agarose hydrogel. ●; T_{g-s} , ○; $T_{i,g-s}$ Curves in the figure show representative falling ball curves. T_{g-s} was determined from the cross sectional point of tangent lines.

合位置や3,6-アンヒドロ-α-D-ガラクトースの有無によってκ-, ι-, λ-などに分類される。^{11,12)} κ-, ι-カラギーナンはゾルを冷却するとゲル化し、熱可逆性のゲルを形成するが、λ-カラギーナンはゲル化しない。κ-カラギーナンヒドロゲルは、かたくてもろいが、ι-カラギーナンヒドロゲルはやわらかい。^{13,14)} κ-, ι-カラギーナンのゲル強度はカチオンの影響を受けることが既に報告されている。¹⁵⁾

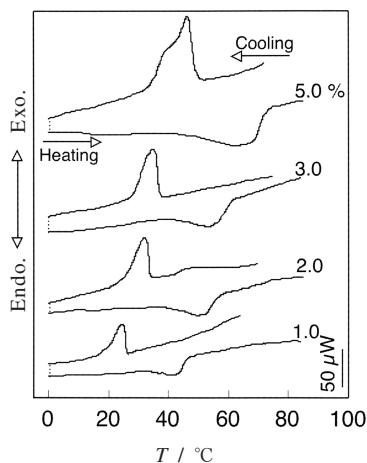


Fig.3 DSC curves of κ -carrageenan near gel-sol or sol-gel transition. Numerals in the figure shows concentration (wt%). Upper curves are cooling and the lower curves are heating curve. Heating rate = $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

多くの多糖ヒドロゲルでは、ゲル-ゾル転移の熱量変化は非常に小さいため、一般に、示差走査熱量分析 (DSC) でゲル-ゾル転移を測定することは困難である。しかし、 κ -カラギーナンのゲル-ゾル転移はDSCで測定可能である。¹⁶⁻¹⁸⁾ **Fig.3**に高感度DSCで測定した濃度の異なる κ -カラギーナン水溶液の転移近傍のDSCカーブを示す。DSC冷却カーブにはゾル-ゲル転移に基づく発熱ピークが、昇温カーブにはゲル-ゾル転移に基づく吸熱ピークが明瞭に観測される。DSC冷却カーブのゾル-ゲル転移の発熱ピークは濃度の増加とともにブロードになり、3 wt%以上ではダブルピークとなる。昇温カーブは、濃度に関わらず25 $^{\circ}\text{C}$ 付近からわずかに吸熱方向にシフトし、ゲル-ゾル転移の吸熱ピークが観測される。冷却ピークの場合と同様ゲル-ゾル転移の吸熱ピークは濃度の増加とともにブロードになり、3 wt%以上では低温側にショルダーピークが観測される。以上の結果は濃度3 wt%を境に、異なった分子架橋領域 (ジャンクションゾーン) が形成されていることを示唆している。いずれの濃度の場合も約18 $^{\circ}\text{C}$ のヒステリシスが認められる。

冷却速度を変えてゲル化した時、2 wt% κ -カラギーナンヒドロゲルのDSC昇温カーブに冷却速度による変化は認められず、 T_{g-s} は約50 $^{\circ}\text{C}$ と一定になる。**Fig.4**に5 wt% κ -カラギーナンの T_{g-s} とゲル-ゾル転移エンタルピー (ΔH_{g-s})の冷却速度依存性を示す。いずれの場合も昇温速度は0.5 $\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ と一定である。冷却速度0.2 $\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以下でゲル化した濃度5 wt% κ -カラギーナンヒドロゲルの昇温カーブで

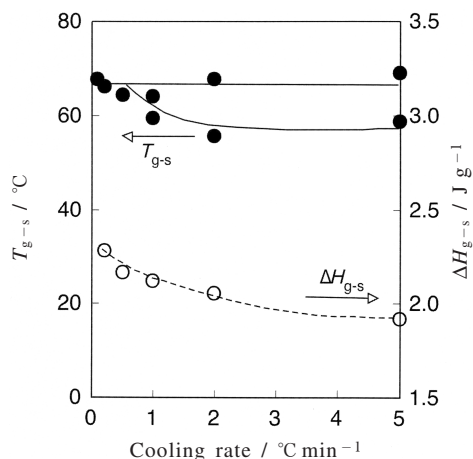


Fig.4 Relationships between gel-sol transition temperature (T_{g-s}), gel-sol transition enthalpy (ΔH_{g-s}) and cooling rate of 5% κ -carrageenan hydrogels. Heating rate = $0.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. ●; T_{g-s} , ○; ΔH_{g-s} .

は、ゲル-ゾル転移のピークはシングルピークとなる。冷却速度0.2 $\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ より速いと、高温側のピーク温度は冷却速度に関わらず約66 $^{\circ}\text{C}$ と一定になるが、低温側のショルダーピークは冷却速度の増加とともにやや低温側に移動する。また、 ΔH_{g-s} は ΔH_{g-s} より大きくなり、冷却速度の増加とともに低下する。このことからジャンクションゾーンの形成が、熱履歴の影響を受けることは明らかである。濃度3 wt%以上の κ -カラギーナンは、急冷すると小さなジャンクションゾーンを多数形成し、徐冷すると大きなジャンクションゾーンを形成することが示唆された。¹⁹⁾

2.3 ジェランガム

ジェランガムは米国ペンシルバニア州で自生するエロデア属の微生物 *Pseudomonas Elodea* を用いた発酵法により生産される微生物生産多糖である。**Fig.1**に示すように1,3- β -D-グルコース、1,4- β -D-グルクロン酸、1,3- β -D-グルコースおよび1,4- α -L-ラムノースを繰り返し単位とする直鎖状の分子構造をしている。^{20,21)} カラギーナンと同様、高温ではランダムコイルであり、温度低下に伴いラセンに転移し、さらにラセンが凝集することにより透明性の高いゲルを形成すると報告されている。²²⁻²⁷⁾

ジェラン水溶液をゲル-ゾル転移点以上の温度で熱処理した後、冷却すると熱処理しない試料に比べて弾性率の高いゲルが得られる。熱処理の影響に関しては、次節ゼランガムで詳細を述べる。**Fig.5**に熱機械分析装置 (TMA) で測定したジェランガムヒドロゲルの貯蔵弾性率 (E') と熱処理時間の関係を示す。図に示すように熱処理後冷却し

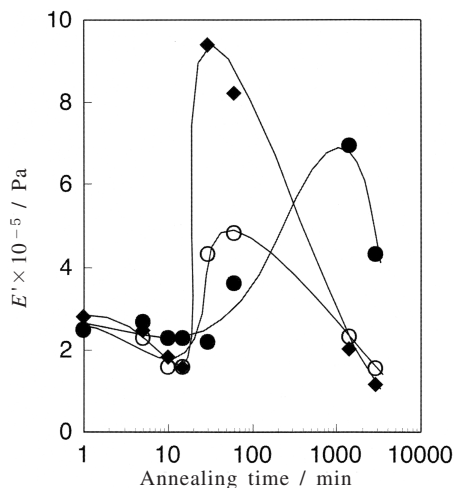


Fig.5 The variation in elastic modulus (E') with holding time of 1.2 % gellan hydrogel annealed at various annealing temperatures. ●; 92 °C, ○; 77 °C, ◆; 67 °C.

た試料は熱処理しない試料に比べて弾性率の高いゲルを形成する。 E' は、熱処理時間の増加とともに増加し、その後、減少する。この E' の変化は熱処理温度が高くなるほど速くなる傾向にある。これは溶液状態での熱処理が、ゲルの架橋構造をより強固なものにする溶液構造変化をもたらしていることを示している。^{28,29)}

2.4 ザンタンガム

ザンタンガムは *Xanthomonas Campestris* 由来の微生物生産多糖である。³⁰⁾ 主鎖はセルロースと同様β-D-グルコースが1,4結合したもので、側鎖はグルコース一つおきのグルコース基にD-マンノース、D-グルクロン酸、D-マンノースからなる側鎖が結合している (Fig.1)。³¹⁻³⁹⁾ 従来、ザンタンガムは単独ではゲル化せず、ローカストビーンガムやコンニャクグルコマンナンと混合すると相乗効果によりゲル化すると報告されてきた。⁴⁰⁻⁴²⁾ しかし、我々はザンタンガム水溶液をゾル状態で熱処理し、冷却すると熱可逆性のゲルを形成することを報告した。⁴³⁻⁵¹⁾ 熱処理効果に関しては、ジェランガムの節で述べたように強固なゲル形成に対して有効であるだけでなく、ゲル化しないとされている多糖/水系をもゲル化させる効果がある。

Fig.6に落球法で測定したゲル-ゾル転移温度 (T_{g-s}) と熱処理時間の関係を示す。 T_{g-s} は熱処理時間の増加とともに高温側へ移動し、熱処理時間10時間以上ではほぼ一定値に収束している。また、粘弾性測定でも、ゾルの貯蔵弾性率 (G') は熱処理時間の増加とともに増加し、その後ほぼ一定値に収束し、 T_{g-s} と同様の傾向を示す。このことは、

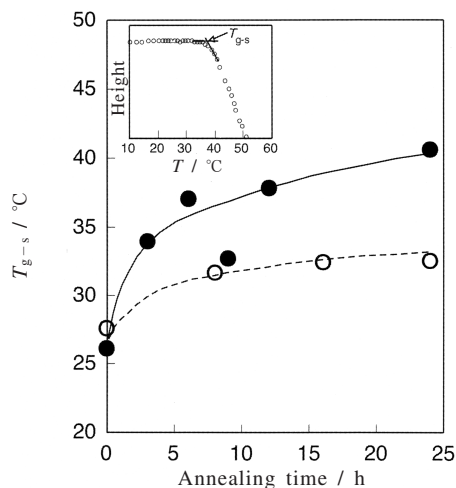


Fig.6 Relationships between gel-sol transition temperature (T_{g-s}) and annealing time of xanthan gum hydrogels annealed at 40 °C. T_{g-s} was obtained by falling ball method Concentration ●: 1 % , ○: 2 %. Graph in the figure shows representative falling ball curve.

熱処理が熱的に安定な架橋点を形成し、強固なゲル形成に寄与していることを示している。

熱処理により、高弾性ゲルの形成を可能にする溶液の構造変化が起こることが明らかとなった。生体高分子の一種である多糖は、溶液の調製直後には、多糖同士が会合体を形成して、これらが孤立して分散している状態にあると考えられる。このような溶液がゲルを形成するためには、多糖分子鎖からなる会合体が壊れて、溶液が均一化することにより、系全体に及ぶ網目構造が形成される必要がある。このような構造変化が起こるためには、駆動力として熱処理による多糖分子鎖の分子運動の活発化が寄与していると考えられた。一般に生体高分子は水とも相互作用し、多糖分子鎖との相互作用により、多糖分子鎖と強く結合して、結晶化することのない不凍水が系内に存在する。溶液の構造変化が進めば、溶液中の不凍水量が構造の形成に伴って変化すると考えられる。そこで、2 wt% ザンタンガム水溶液を40°Cで熱処理し、DSCで-80°Cまで冷却、80°Cまで昇温して系中の水の融解エンタルピー (ΔH_m) を測定した。

Fig.7にDSCで測定した ΔH_m と熱処理時間の関係を示す。純水の ΔH_m は334 J g⁻¹のため、ザンタンガム水溶液およびヒドロゲル中には熱処理時間に関わらず、不凍水が存在している。⁴⁵⁾ ΔH_m は熱処理時間とともに減衰振動的に変化し、その後一定値に収束した。不凍水量は熱処理初期に一度減少し、その後再び増加している。これは上に述べた構

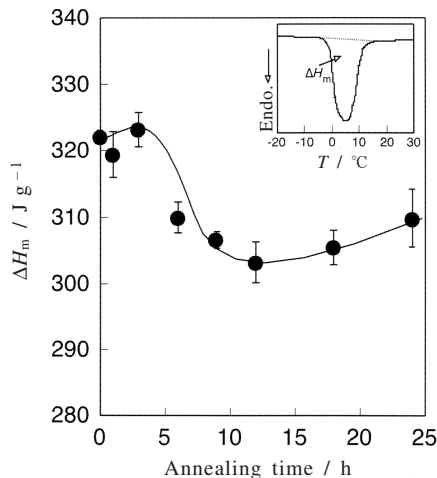


Fig.7 Relationship between melting enthalpy (ΔH_m) obtained by DSC and annealing time at 40 °C for 2% xanthan gum hydrogels. Three data were averaged for each enthalpy value. Graph in the figure shows DSC heating curve.

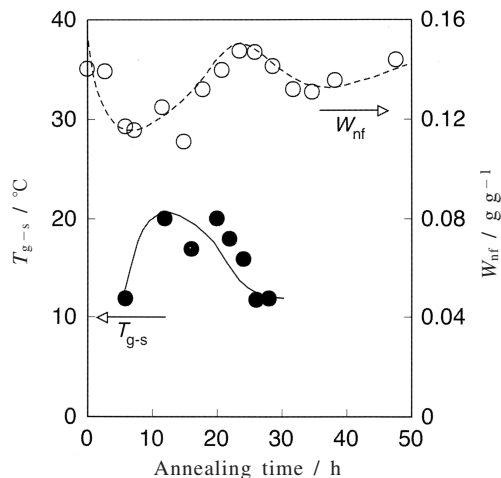


Fig.8 Relationships between gel-sol transition temperature (T_{g-s}) obtained by falling ball method (FBM), non-freezing water content (W_{nf}) by DSC and annealing time. Annealing temperature = 60 °C, concentration = 3 %.

造変化に対応して、熱処理初期に、系内にあった構造を一度壊すため不凍水量は一度減少し、再び別の構造形成を行なうため不凍水量は増加するものと考えられる。不凍水量の減衰振動的な変化は溶液の構造変化を示唆していると考えられる。熱処理過程の構造変化を直接推定するために小角X線散乱 (SAXS) を行なうと、長周期およびピーク強度は熱処理初期に減少し、再び増加し、その後、未熱処理試料の値より大きくなる。この結果は熱処理により溶液の初期の構造が壊れ、その後、架橋点形成に適した構造が形成されるという上記の構造変化が起こったことを支持する結果である。さらに、熱処理によるザンタンガム水溶液のゾル状態における構造変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で直接観察することにより、上記の構造変化を支持する結果を我々は得た。⁵¹⁾

以上の実験事実を基に、我々は、熱処理過程における不凍水量の減衰振動的な変化を理論式で導き、説明することに成功した。⁴⁷⁾

2.5 ヒアルロン酸

ヒアルロン酸はウシの硝子体や鶏冠等から抽出される動物由来の多糖であるが、最近では微生物生産が主となっている。アミノ糖を含有する酸性ムコ多糖類の一つである。⁵²⁾非常に多量の水を含み、保湿効果の高い多糖で医薬品や化粧品として注目されている。ヒアルロン酸の特異な物性はさまざまな分野で報告されている。ヒアルロン酸-水系のDSC測定では、ヒアルロン酸は他の多糖に比べて多量の

凍結可能な束縛水を有することを報告してきた。⁵³⁻⁵⁶⁾

ヒアルロン酸は従来ゲル化しないと報告されてきた。しかし、我々はヒアルロン酸水溶液をゾル状態で熱処理し、冷却するとゲル化することを明らかにした。^{57,58)}ヒアルロン酸のゲル化に関しては熱測定を含めて多くの議論があり、各種の手法で検討されている。⁵⁹⁻⁶¹⁾ **Fig.8**に落球法で測定したゲル-ゾル転移温度 (T_{g-s})、DSCで測定した不凍水量 (W_{nf}) と熱処理時間の関係を示す。3 wt% ゼルを60℃で熱処理した時の結果である。 T_{g-s} および W_{nf} は熱処理時間の増加とともに減衰振動的に変化していることが分かる。これはザンタンガムと同様に、熱処理による溶液の構造変化が生じていることを示している。AFMによる構造解析も報告されており、現在ではヒアルロン酸はゲル化する多糖とも考えられている。

3. 昇温によりゲル化するヒドロゲルの熱的性質

3.1 メチルセルロース

メチルセルロース (MC) はセルロースの一部をメチル化したセルロース誘導体である。セルロースは水に不溶だが、MCは冷水に可溶である。置換度 (DS) 約1.4以上で水に溶解するため、一般的に置換度は1.6~2.0のものが多。⁶²⁾ MCゾルを昇温していくと、白濁し、さらに高温になるとゲル化する。⁶³⁻⁸²⁾ このゲルは、再び冷却するとゾルに戻る熱可逆性ゲルである。温度の上昇とともに、疎水基の会合が生じ、ゲル化すると考えられている。⁷⁷⁾

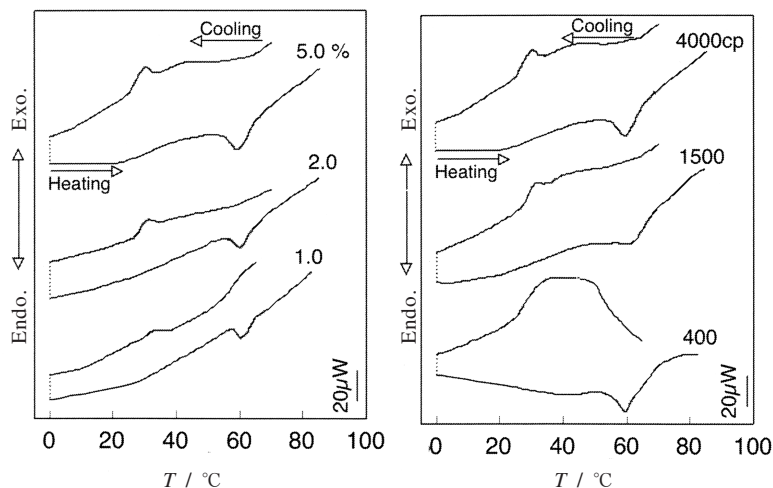


Fig.9 DSC curves of methylcellulose near sol-gel or gel-sol transition. Left side figure shows samples having various concentrations (wt%) and right side figure shows various molecular weights.

Fig.9に濃度および分子量の異なるMC水溶液のゾル-ゲル転移点近傍のDSC昇温カーブおよびゲル-ゾル転移点近傍のDSC降温カーブを示す。この図に示すように、MCのゾル-ゲル転移に基づくDSCカーブ（昇温）のシグナルは吸熱ピークで観測される。一方、ゲル-ゾル転移に基づくDSCカーブ（降温）のシグナルは発熱ピークで観測される。アガロース、カラギーナンなど低温でゲル化する多糖と逆の現象であるが、アガロースやカラギーナンはヘリックスが水素結合により会合して架橋領域を形成し、三次元的な網目構造を形成することによりゲル化するため、ゾル-ゲル転移のエンタルピー変化は負の値となる。それに対し、MCのゲル化はメチル基間の疎水性相互作用によるゲル化と考えられており、昇温に伴って、疎水基に結合している水分子の解離が起り、その後疎水基同士の会合によってゲル化すると考えられている。MCのゾル-ゲル転移に伴う転移エンタルピーは疎水基に結合している水分子の解離に伴うものであるとの指摘があり、このため、正の値になると考えられる。⁸³⁾

3.2 カードラン

カードランは土壌菌の一種 *Agrobacterium Biovar I* によって生産される微生物多糖で、 β -D-1,3 グルコシド結合のみからなる直鎖状のグルカンである。⁸⁴⁻⁸⁸⁾ カードランは水に不溶だが、懸濁液を昇温するとゲル化する。カードラン懸濁液を60~80℃に加熱した後、40℃以下に冷却するとゲルを形成する。このゲルは熱可逆性ゲルである。また、カードラン懸濁液を80℃以上に加熱すると硬い弾力のあるゲルを形成する。このゲルは熱不可逆性ゲルであり、加熱温度の上昇に伴いゲル強度は増加する。⁸⁹⁻⁹⁵⁾ ゲル化温度に

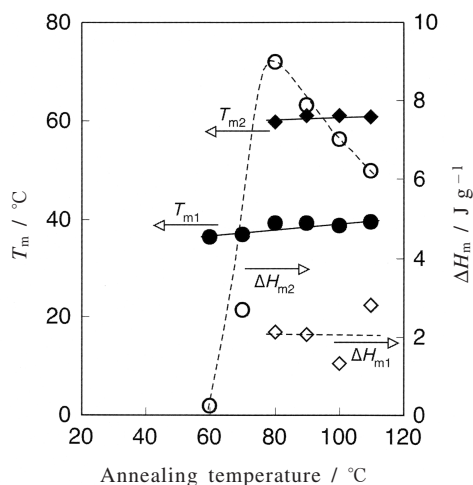


Fig.10 Relationships between T_m and ΔH_m , and annealing temperature for curdlan hydrogels. T_{m1} ; peak temperature of the low temperature side, T_{m2} ; peak temperature of the high temperature side, ΔH_{m1} ; transition enthalpy of the low temperature peak, ΔH_{m2} ; transition enthalpy of the high temperature peak.

より、異なったゲルが形成されると報告されている。

最近の熱測定による研究によると、これまでの研究結果では説明の不可能な現象が見つかっている。すなわち、カードランを水中で長い時間膨潤させると、膨潤時間に比例して、ゲル化するカードランの絶対量が変化すること、さらに、カードラン懸濁液中の水の構造変化から、熱処理に

よって、架橋構造の変化がおこることなどが明らかにされている。⁹⁶⁾ 水分率0.77 g g⁻¹の高濃度カードラン懸濁液を20~110℃で熱処理後、DSCで昇温すると、60℃以上で熱処理した時、氷の融解ピークより高温側に二つの吸熱ピークが観測される。**Fig.10**にDSC昇温カーブから読んだ吸熱ピーク温度 (T_m) およびエンタルピー (ΔH_m) と熱処理温度の関係を示す。低温側のピークを T_{m1} 、高温側のピークを T_{m2} と示す。 T_{m2} は熱処理温度80℃以上の時に観測され ΔH_{m2} もほぼ一定値となるが、 ΔH_{m1} は熱処理温度80℃までは増加し、その後、低下する。この熱測定による結果からも、60~80℃で熱処理した時と、80℃以上で熱処理した時では異なったゲルを形成されていることが、明らかである。

4. 結 言

温度変化によりゲル化する各種多糖の熱的性質をDSC, TMAなどを用いて検討した我々の最近の研究を中心に紹介した。多糖ヒドロゲルは熱処理、熱履歴などにより異なったジャンクションゾーンを形成するため、熱分析は物性測定として非常に有用な方法である。次報においては、イオン架橋ゲル、凍結解凍ゲルなどの熱的性質について述べる予定である。

本研究の一部は平成18年度~19年度科学研究費補助金若手研究(B)課題番号18700574によって行なわれた。

文 献

- 1) N. F. Staniey, *Food Science and Technology* **67**, 187 (1995).
- 2) W. Burchard, *Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility Second Edition*, (S. Dumitriu ed.), Marcel Dekker, New York, p.189 (2005).
- 3) M. Djabourov, A. H. Clark, D. W. Rowlands, and S. B. Ross-Murphy, *Macromolecules* **22**, 180 (1989).
- 4) K. te Nijenhuis, *Adv. Polym. Sci.* **130**, 194 (1997).
- 5) M. Yalpani, *Polysaccharides Syntheses, Modifications and Structure/Property Relations*, Elsevier, Amsterdam, p.113 (1988).
- 6) M. Watase, K. Nishinari, A. H. Clark, and S. B. Ross-Murphy, *Macromolecules* **22**, 1196 (1989).
- 7) M. Watase, K. Nishinari, P. A. Williams, and G. O. Phyllips, *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1181 (1990).
- 8) M. Watase and K. Nishinari, *Makromol. Chem.* **188**, 1177 (1987).
- 9) K. Nishinari and M. Watase, *Carbohydr. Polym.* **3**, 39 (1983).
- 10) P. Aymard, D. R. Martin, K. Plucknett, T. J. Foster, A. H. Clark, and I. T. Norton, *Biopolymers* **59**, 131 (2001).
- 11) M. Yalpani, *Polysaccharides - Syntheses, Modifications and Structure / Property Relations*, Elsevier Science, New York, p.16 (1988).
- 12) T. J. Painter, *The Polysaccharides Volume 2*, (G. O. Aspinall ed.), Academic Press. Inc., Orlando, p.215 (1983).
- 13) D. A. Rees, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **24**, 267 (1969).
- 14) K. te Nijenhuis, *Adv. Polym. Sci.* **130**, 203 (1997).
- 15) E. R. Morris, D. A. Rees, and G. Robinson, *J. Mol. Biol.* **138**, 349 (1980).
- 16) M. Watase and K. Nishinari, *Makromol. Chem.* **188**, 2213 (1987).
- 17) K. Nishinari, M. Watase, P. A. Williams, and G. O. Phyllips, *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1189 (1990).
- 18) R. Tanaka, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, and G. O. Phillips, *Food Hydrocolloids* **10**, 441 (1996).
- 19) M. Iijima, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **452**, 53 (2007).
- 20) V. J. Morris, *Food Science and Technology* **67**, 341 (1995).
- 21) R. Chandrasekaran, *Macromol. Symp.* **140**, 17 (1999).
- 22) A. Atkin, R. M. Abeysekera, E. C. Kronstedt-Robards, and A. W. Robards, *Biopolymers* **54**, 195 (2000).
- 23) M. Bosco, S. Miertus, M. Dentini, and A. L. Segre, *Biopolymers* **54**, 115 (2000).
- 24) P. M. Burne and D. B. Sellen, *Biopolymers* **34**, 371 (1994).
- 25) Y. Ogawa, H. Matsuzawa, and M. Iwahashi, *Food Hydrocolloids* **16**, 1 (2002).
- 26) Y. Ogawa, R. Takahashi, H. Yajima, and K. Nishinari, *Biopolymers* **79**, 207 (2005).
- 27) Y. Yuguchi, H. Urakawa, S. Kitamura, I. Wataoka, and K. Kajiwarra, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **114**, 41 (1999).
- 28) T. Hatakeyama, K. Nakamura, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **114**, 98 (1999).
- 29) F. X. Quinn, T. Hatakeyama, H. Yoshida, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Polymer Gels and Networks* **1**, 93 (1993).
- 30) V. J. Morris, *Food Science and Technology* **67**, 341-375 (1995).
- 31) P. E. Jansson, L. Kenne, and B. Lindberg, *Carbohydr. Research* **45**, 275 (1975).
- 32) R. Moorhouse, M. D. Walkinshaw, and S. Arnott, *ACS Symp. Ser.* **45**, 90 (1977).
- 33) K. Okuyama, S. Arnott, R. Moorhouse, M. D.

- Walkinshaw, E. D. T. Atkins, and C. Rolf-Ullish, *ACS Symp. Ser.* **141**, 411 (1980).
- 34) L. S. Hacche, G. E. Washington, and D. A. Brandt, *Macromolecules* **20**, 2179 (1987).
- 35) G. Holzwarth and E. B. Prestridge, *Science* **197**, 757 (1977).
- 36) M. Milas and M. Rinaudo, *ACS Symp. Ser.* **150**, pp. 367 (1981).
- 37) M. Milas, M. Rinaudo, B. Tinland, and G. D. Murcia, *Polymer Bulletin* **19**, 567 (1988).
- 38) M. J. Miles, I. Lee, and E. D. T. Atkins, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1206(1991).
- 39) M. Renaudo, M. N. Belgacem, and M. Rinaudo, *Polymer* **46**, 12348 (2005).
- 40) P. A. Williams and G. O. Phillips, *Food Science and Technology* **67**, 463 (1995).
- 41) T. M. B. Bresolin, M. Milas, M. Rinaudo, and J. L. M. S. Ganter, *Int. J. Biol. Macromol.* **23**, 263 (1998).
- 42) M. Takahashi, M. Iijima, K. Kimura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **85**, 669 (2006).
- 43) F. X. Quinn, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Polymer* **35**, 1248 (1994).
- 44) T. Yoshida, M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polymer* **39**, 1119 (1998).
- 45) 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集 **55**, 760 (1998).
- 46) J. Fujiwara, T. Iwanami, M. Takahashi, R. Tanaka, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **352-353**, 241 (2000).
- 47) M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **41**, 91 (2000).
- 48) M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers*, (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams and H. Hatakeyama eds.) Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp.321 (2001).
- 49) T. Iseki, M. Takahashi, H. Hatano, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Food Hydrocolloids* **15**, 503 (2001).
- 50) 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, *Netsu Sokutei* **30**, 131 (2003).
- 51) M. Iijima, M. Shinozaki, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **68**, 701 (2007).
- 52) M. Milas and M. Rinaudo, *Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility Second Edition* (S. Dumitriu ed.), Marcel Dekker, New York, pp.535 (1998).
- 53) 吉田博久, 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, 高分子論文集 **46**, 597 (1989).
- 54) H. Yoshida, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Cellulose Structural and Functional Aspects* (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams eds.), Ellis Horwood Limited, Chichester, pp.305 (1989).
- 55) H. Yoshida, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal.* **40**, 483 (1992).
- 56) 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, 高分子論文集 **53**, 795 (1996).
- 57) J. Fujiwara, M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Int.* **49**, 1604 (2000).
- 58) M. Takahashi, T. Iseki, H. Hattori, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Hyaluronan, vol1 Chemical, Biochemical and Biological Aspects* (J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, and V. C. Hascall eds.), Woodhead, Cambridge, pp.205 (2002).
- 59) S. Al-Assaf, G. O. Phillips, A. P. Gunning, and V. J. Morris, *Carbohydr. Polym.* **47**, 341 (2002).
- 60) M. K. Cowman, C. Spagnoli, D. Kudasheva, M. Li, A. Dyal, S. Kanai, and E. A. Balazsy, *Biophys. J.* **88**, 590 (2005).
- 61) I. Gatej, M. Popa, and M. Rinaudo, *Biomacromolecules* **6**, 61 (2005).
- 62) 磯貝 明, 手塚有志, セルロースの事典, セルロース学会編, 朝倉書店, 東京, pp.140 (2000).
- 63) D. G. Coffey, D. A. Bell, and A. Henderson, *Food Science and Technology* **69**, 123 (1995).
- 64) J. Desbrieres, M. Hirrien, and M. Rinaudo, *Carbohydr. Polym.* **37**, 145 (1998).
- 65) J. Desbrieres, M. Hirrien, and M. Rinaudo, *ACS Symp. Ser.* **688**, 332 (1998).
- 66) J. Desbrieres, M. Hirrien, and S. B. Ross-Murphy, *Polymer* **41**, 2451 (2000).
- 67) J. L. Ford, *Int. J. Pharm.* **179**, 209 (1999).
- 68) M. Hirrien, C. Chevillard, C. J. Desbrières, M. A. V. Axelos, and M. Rinaudo, *Polymer* **39**, 6251 (1998).
- 69) M. Rinaudo and J. Desbrieres, *Hydrocolloids Part I* (K. Nishinari, ed.) pp.111 (2000).
- 70) A. Haque and E. R. Morris, *Carbohydr. Polym.* **22**, 161 (1993).
- 71) A. Haque, R. K. Richardson, E. R. Morris, M. J. Gidley, and D. C. Caswell, *Carbohydr. Polym.* **22**, 175 (1993).
- 72) T. Kato, M. Yokoyama, and A. Takahashi, *Colloid & Polymer Sci.* **256**, 15 (1978).
- 73) K. Kobayashi, C-I. Huang, and T. P. Lodge, *Macromolecules* **32**, 7070 (1999).
- 74) W. Kuhn, P. Moser, and H. Majer, *Helvetica Chimica*

- Acta* **44**, 770 (1961).
- 75) L. Li, P. M. Thangamathesvaran, C. Y. Yue, K. C. Tam, C. Hu, and Y. C. Lam, *Langmuir* **17**, 8062 (2001).
- 76) L. Li, *Macromolecules* **35**, 5990 (2002).
- 77) K. Nishinari, K. E. Hofmann, H. Moritaka, K. Kohyama, and N. Nishinari, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1217 (1997).
- 78) N. Sarkar, *Carbohydr. Polym.* **26**, 195 (1995).
- 79) N. Sarkar and L. C. Walker, *Carbohydr. Polym.* **27**, 177 (1995).
- 80) Q. Wang and L. Li, *Carbohydr. Polym.* **62**, 232 (2005).
- 81) Q. Wang, L. Li, E. Liu, Y. Xu, and J. Liu, *Polymer* **47**, 1372 (2006).
- 82) H. Hatakeyama, T. Endo, T. Onihsi, and T. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.*, in press.
- 83) 西成勝好, 食品物理学, 松野隆一, 矢野俊正編, 文永堂出版, 東京, pp.90 (1996).
- 84) N. Kasai and T. Harada, *ACS Symp. Ser.* **141**, 363 (1980).
- 85) W. S. Fulton and E. D. T. Atkins, *ACS Symp. Ser.* **141**, 385 (1980).
- 86) H. Takeda, N. Yasuoka, N. Kasai, and T. Harada, *Polym. J.* **10**, 365 (1978).
- 87) T. Harada, *Biochem. Soc. Symp.* **48**, 97 (1983).
- 88) T. Harada, A. Misaki, and H. Saito, *Arch. Biochem. Biophys.* **124**, 292 (1968).
- 89) Y. Kanazawa, T. Harada, A. Koreeda, A. Harada, and K. Okuyama, *Carbohydr. Polym.* **10**, 299 (1989).
- 90) S. Ikeda and Y. Shishido, *J. Agric. Food Chem.* **53**, 786 (2005).
- 91) M. Hirashima, T. Takaya, and K. Nishinari, *Thermochim. Acta* **306**, 109 (1997).
- 92) T. Funami, M. Funami, H. Yada, and Y. Nakao, *Food Hydrocolloids* **13**, 317 (1999).
- 93) H. Zhang, L. Huang, K. Nishinari, M. Watase, and A. Konno, *Food Hydrocolloids* **14**, 121 (2000).
- 94) T. Funami, M. Funami, H. Yada, and Y. Nakao, *Food Hydrocolloids* **14**, 509 (2000).
- 95) Y. Jin, H. Zhang, Y. Yin, and K. Nishinari, *Carbohydr. Res.* **341**, 90 (2006).
- 96) T. Hatakeyama, C. Ueda, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **85**, 661 (2006).

要 旨

多糖水溶液は濃度や温度によってヒドロゲルを形成する。アガロース, κ -カラギーナン, ジェランガムのような多糖類は冷却により, 熱可逆性ゲルを形成し, ゲル-ゾルおよ

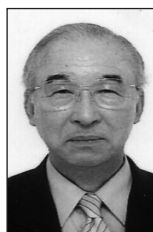
びゾル-ゲル転移は熱測定により測定することができる。一方, メチルセルロースやカードランのような多糖類は昇温によりゲル化する。メチルセルロースヒドロゲルは熱可逆性ゲルであるが, カードランヒドロゲルは熱処理温度により異なる熱不可逆ゲルを形成する。これらの多糖類とは別に, ゼンタンガムやヒアルロン酸のように従来単独ではゲル化しないと報告されていた多糖も, ゲル-ゾル転移温度以上で水溶液を熱処理後, 冷却するとゲル化する。本報では, 多糖物理ヒドロゲルの熱的性質に関する最近の研究について述べる。特に, ゲル化メカニズムに及ぼすゾル状態での熱処理の影響に注目する。



飯島美夏 Mika Iijima
長崎大学教育学部, Faculty of Education, Nagasaki Univ., TEL. 095-819-2371, FAX. 095-819-2265, e-mail: m-ijijima@nagasaki-u.ac.jp
研究テーマ: 多糖ゲルの物性
趣味: 手芸

高橋正人 Masato Takahashi
信州大学繊維学部, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ., TEL. 0268-21-5461, FAX. 0268-21-5461, e-mail: mhataka@giptc.shinshu-u.ac.jp

畠山立子 Tatsuko Hatakeyama
リグノセルリサーチ, Lignocel Research, TEL. 0776-89-2885, FAX. 0776-89-2884, e-mail: lignocel@mx3.fctv.ne.jp
研究テーマ: 高分子と水の相互作用
趣味: 油絵



畠山兵衛 Hyoe Hatakeyama
福井工業大学工学部, Faculty of Engineering, Fukui Univ. of Technology, TEL. 0776-22-8111, FAX. 0776-29-7891, e-mail: h-hatake@ccmails.fukui-ut.ac.jp
研究テーマ: 環境適合性高分子の合成と物性
趣味: テニス, ガーデニング