

2008 年度日本熱測定学会奨励賞

多糖物理ヒドロゲルの熱的性質

飯島美夏

(受取日：2009 年 4 月 11 日，受理日：2009 年 5 月 7 日)

Thermal Properties of Polysaccharide Physical Hydrogels

Mika Iijima

(Received April 11, 2009; Accepted May 7, 2009)

Thermal properties of polysaccharide hydrogels formed by physical crosslinking are reviewed. Attention is especially paid for change in gelling mechanism affected by thermal history. The effect of thermal history on gel-sol transition was investigated with highly sensitive differential scanning calorimetry (DSC) in order to clarify the non-equilibrium state of κ -carrageenan hydrogels. Thermal histories markedly affect on the junction zone formation. The effect of annealing on xanthan gum molecules was investigated with DSC and atomic force microscopy (AFM). Oscillational change in nonfreezing water content (W_{nf}) observed with DSC suggests that molecular chains of xanthan gum aggregate and dissociate as a function of time. AFM images provide direct information concerning oscillational change in the network structure. These AFM images accord well with variation of W_{nf} measured with DSC. Low-methoxyl pectin forms various kinds of hydrogels when divalent cations are added. Calcium-pectin hydrogels were prepared with annealing the sol state of the aqueous solution of pectin. Viscoelastic properties of calcium-pectin hydrogels are measured by thermomechanical analysis (TMA) in water. Dynamic modulus (E') of calcium-pectin hydrogels decreases with increasing annealing temperature and time.

Keywords: polysaccharide; hydrogel; thermal analysis; DSC; AFM

1. はじめに

多くの水溶性多糖類は水溶液を昇温，冷却，イオン添加等により物理ヒドロゲルを形成する。これらは多糖分子鎖の相互作用による水素結合の形成，疎水性相互作用，イオン結合による分子鎖の会合による高次構造の形成によるものである。多糖類は植物，海草，動物等広く地球上に存在する天然高分子であり，最近では微生物生産多糖も多種類生産されている。また，各種多糖誘導体も生産され，工業的にも広範な分野で利用されている。高分子は熱履歴が高

次構造形成に影響を及ぼし，熱履歴により異なる性質を示すことがある。多糖は構造上の相違はわずかであるにも関わらず，そのゲル化機構は多彩なため，ゲル化に及ぼす熱履歴の影響も生じると考えられる。

我々はこれまでに低水分率領域での各種多糖-水系の熱的性質について検討してきた。¹⁻¹⁰⁾ 不凍水領域での多糖-水系では水分子は多糖分子鎖に束縛され，ガラス転移が急激に低下すること，このガラス転移の低下は，多糖-水系の熱履歴により異なることを報告してきた。¹⁻⁴⁾ 多糖-水系を急冷すると，アモルファスアイスが形成され，ガラス転移の

低下が大きく観測されるが、徐冷した場合はその低下が小さく、アモルファスアイスの形成が少ないことを示す。これは、水の融解前に観測される低温結晶化ピークの変化からも示唆される。

多糖-水系の熱履歴に及ぼす高次構造の影響は、低水分率領域に限らず、多量に水を含有した多糖ヒドロゲルの物性にも影響を及ぼす。本稿では、主に多糖物理ヒドロゲルの物性に及ぼす熱履歴の影響について述べる。

2. 温度変化による多糖水溶液のゲル化

カラギーナンは紅藻類から抽出される多糖類である。カラギーナンは硫酸基を有する酸性多糖類であるが、硫酸基の結合位置等により κ -, ι -, λ -型等に分類される。 κ -カラギーナンは水溶液を冷却すると、代表的な熱可逆性物理ヒドロゲルを形成する。^{11,12)} κ -カラギーナンのゲル-ゾル転移は示差走査熱量分析 (DSC) で測定することが可能である。¹³⁻¹⁵⁾ κ -カラギーナン水溶液を高感度DSCで冷却すると、18~47 °C付近にゾル-ゲル転移に基づく発熱ピークが明瞭に観測される。この発熱ピークは、濃度の増加とともに高温側へ移動し、ブロードになり、3 % 以上では低温側にサブピークが観測される。また、 κ -カラギーナンヒドロゲルを高感度DSCで昇温すると、昇温とともにベースラインは25 °C付近から緩やかに低下し、32~69 °C付近にゲル-ゾル転移に基づく吸熱ピークが観測される。冷却の発熱ピークと同様に、吸熱ピークは濃度の増加とともにブロードになり、3 % 以上では低温側にショルダーピークが観測される。ゾル-ゲル転移とゲル-ゾル転移の間には、約18 °Cのヒステリシスが認められる。この結果は、3 % を境に異なったジャンクションゾーンを形成することを示している。低濃度のヒドロゲルのシングルピークおよび3 % 以上の時のメインピークは、隣接した分子で規則的にヘリックスを形成した κ -カラギーナン分子の会合を示している。 κ -カラギーナンのゲル化機構に関しては諸説ある。 κ -カラギーナン分子がシングルヘリックスを生成し会合する説、 κ -カラギーナン分子がダブルヘリックスを生成して会合する説があり論争が続いているが、いずれもヘリックスが会合してジャンクションゾーンが形成され、ゲル化すると考えられている。^{11,12)} 3 % 以上に観測される低温側のサブピークは、濃度の増加とともに過剰な κ -カラギーナン分子が出現し、その過剰な κ -カラギーナン分子鎖が不規則なサイズのヘリックスを形成し、会合していることを示している。

冷却速度を変えてゲル化させ、0.5 °C min⁻¹で昇温すると、2 % κ -カラギーナンヒドロゲルのDSC昇温カーブには冷却速度による変化は認められず、ゲル-ゾル転移温度 (T_{g-s}) は一定になる。しかし、**Fig.1**に示すように5 % κ -カラギーナンヒドロゲルのDSC昇温カーブには、冷却速度

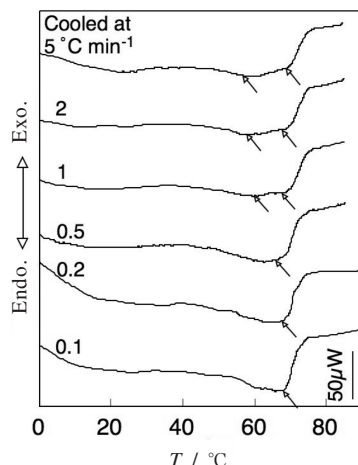


Fig.1 DSC heating curves of 5 % κ -carrageenan hydrogel around the gel-sol transition temperature. Numerals in the figure show cooling rate (°C min⁻¹). Heating rate was 0.5 °C min⁻¹.

の増加とともに低温側にショルダーピークが観測される。高温側のピーク温度は冷却速度に関わらず約66 °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へ移動する。また、ゲル-ゾル転移エンタルピー (ΔH_{g-s}) は冷却速度の増加とともに2.3~1.9 J g⁻¹と減少する。上述したように、 κ -カラギーナンヒドロゲルは3 % を境に異なったジャンクションゾーンを形成するが、3 % 以上の κ -カラギーナンヒドロゲルはジャンクションゾーンの形成に熱履歴の影響を受けることを示唆している。つまり、過剰な κ -カラギーナン分子鎖の形成するヘリックス構造が熱履歴の影響を受ける。急冷した時は多数の小さなジャンクションゾーンを形成し、徐冷した時は大きなジャンクションゾーンを形成していると考えられる。

κ -カラギーナンヒドロゲルをゲル-ゾル転移中で熱処理後、冷却しゲル化させゲル化に及ぼす熱処理の影響を検討した。**Fig.2**に熱処理した5 % κ -カラギーナンのDSCカーブを示す。5 % κ -カラギーナンをゲル-ゾル転移中の50~70 °Cで60分熱処理すると、熱処理試料のDSC冷却カーブでは、高温側の発熱ピークは熱処理温度の低下とともに減少し、熱処理温度65 °C以下でシングルピークになる。熱処理試料のDSC昇温カーブには、矢印に示すように吸熱ピークが2つに分割された。吸熱ピークを分割する温度は、熱処理温度と一致する。ゲル-ゾル転移の開始温度および終了温度は、熱処理の影響は受けず、それぞれ25 °C, 77 °Cと一定になるが、高温側のピークは熱処理温度の増加とともにシャープになり、ピーク温度は高温側へ移動する。ピークを分割する温度は、熱処理温度と一致する。これは、

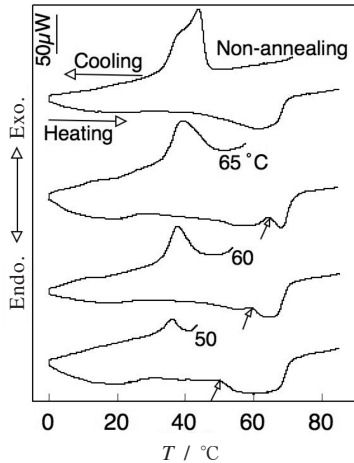


Fig.2 DSC curves of 5 % κ -carrageenan hydrogels annealed at various temperatures for 60 min. Numerals in the figure show annealing temperature ($^{\circ}\text{C}$). Upper curves are cooling and lower curves are heating curve. Cooling and heating rate was $0.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

熱処理温度を境に2種類の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。低温側のピークは熱処理中にゾルになり、冷却によりゲル化した部分のゲル-ゾル転移現象を示し、高温側のピークは熱処理してもゲルのまま残った部分のゲル-ゾル転移現象を示している。吸熱ピークの分割点で低温側と高温側のピークに分割し、それぞれエンタルピーを求めた。**Fig.3**に ΔH_{g-s} と熱処理温度の関係を示す。低温側の ΔH_{g-s} (ΔH_{g-s1})は、熱処理温度の増加とともに直線的に増加し、高温側の ΔH_{g-s} (ΔH_{g-s2})は、熱処理温度の増加とともに減少する。 ΔH_{g-s1} と ΔH_{g-s2} の合計である ΔH_{g-s} は、熱処理温度に関わらず、 2.1 J g^{-1} と一定になり、未熱処理試料の ΔH_{g-s} の値と一致する。また、DSC冷却カーブに観測されるゾル-ゲル転移エンタルピーは、熱処理温度の増加とともに増加する。この結果は、熱処理温度を境に異なるジャンクションゾーンが形成されていることを示している。 ΔH_{g-s} は熱処理温度に関わらず一定になったため、熱処理により異なる構造が形成されるが、形成されるジャンクションゾーンの全体量は一定であることが分かる。熱処理時間を変化させて同様の測定を行なったが、熱処理時間による違いは、さほど観測されなかった。

16)

ジェランガムは微生物生産多糖である。¹⁷⁾ 水溶液は高温では κ -カラギーナンと同様に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ヒドロゲルを形成すると報告されている。¹⁸⁻²⁰⁾ ジェランガム水溶液をゾル状態で熱処理後、冷却

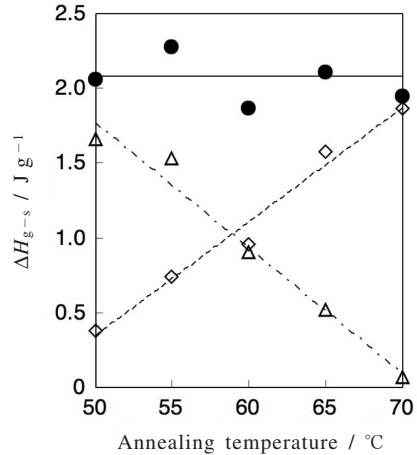


Fig.3 Dependence of the gel-sol transition enthalpy (ΔH_{g-s}) on the annealing temperature of 5 % κ -carrageenan hydrogels annealed for 60 min. ●; ΔH_{g-s} , ◇; low temperature side peak enthalpy (ΔH_{g-s1}), △; high temperature side peak enthalpy (ΔH_{g-s2}).

すると、未熱処理試料と比較して弾性率の高いヒドロゲルが得られる。^{21,22)} ジェランガムヒドロゲルの貯蔵弾性率 (E') は、熱処理時間の増加とともに増加し、その後低下する。 E' の変化は、熱処理温度の増加とともに早くなる傾向がある。これはゾル状態での熱処理が、ゲルの架橋構造をより強固にするような溶液の構造変化をもたらしていることを示唆している。熱処理温度が高いほど、溶液の構造変化が急激に生じるため、 E' の変化も早く現れたと考えられる。熱処理過程で生じる構造変化を小角X線散乱 (SAXS) で測定すると、ピーク強度は熱処理時間の短時間側で一度減少した後、増加し、その後初期値より増大する。²¹⁾ これは熱処理により溶液の初期の構造が壊れ、系内の濃度の空間的なゆらぎが小さくなったことを示している。このような溶液の構造が、ゲル構造にも反映したためと考えられる。

3. 熱処理により形成されるゼンタンガムのゲル化

ゼンタンガムは微生物生産多糖である。従来、単独ではゲル化せず、ガラクトマンナンやコンニャクグルコマンナンと混合すると相乗効果でゲル化すると報告されてきた。²³⁻²⁵⁾ しかし、我々はゼンタンガムをゾル状態で熱処理後、冷却すると熱可逆性物理ゲルが得られることを見いだした。^{22,26-34)} ゾル状態での熱処理効果は、上述し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溶液をもゲル化させる効果がある。40～60 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理したゼンタンガム水溶液を冷却して得られたゼンタンガムヒドロゲルのゲル-ゾル転移を

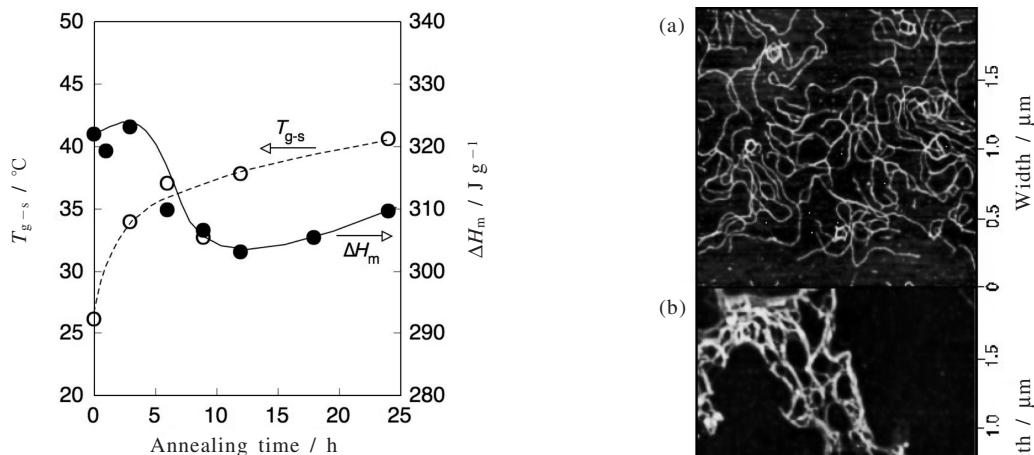


Fig.4 Dependence of the gel-sol transition temperature (T_{g-s}), melting enthalpy (ΔH_m) on the annealing time at 40 °C for 2 % xanthan gum hydrogels. ○; T_{g-s} by falling ball method, ●; 3 data were averaged for each ΔH_m by DSC.

DSCで測定しても熱量変化が小さく、 T_{g-s} を測定することは困難である。そのため、落球法でゲル-ゾル転移を測定した。 T_{g-s} は熱処理時間の増加とともに高温側へ移動し、一定値に収束する (Fig.4)。Fig.4には示していないが、 T_{g-s} が一定値に収束する時間は高温で熱処理した時の方が早い。また、溶液の粘弾性測定でも、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。²⁸⁾ この結果から、熱処理により溶液の構造変化が生じ、熱処理温度、熱処理時間の増加とともに構造的に安定なゲルを形成し、強固なゲル形成に寄与していることを示唆している。

DSCでザンタンガム水溶液を熱処理後、冷却、昇温して溶液中の水の状態を測定すると、ザンタンガム水溶液の水の融解エンタルピー (ΔH_m) は、純水の ΔH_m である 334 J g⁻¹ より小さくなり、熱処理時間に関わらず、不凍水が存在する。Fig.4に示すように、 ΔH_m は熱処理初期に一度増加し、その後再び減少し、減衰振動的に変化し、その後一定値に収束する。濃度の異なるザンタンガム水溶液を用いた測定も行なったが、異なる濃度でも同様の傾向が観測された。このことは、系中に存在する不凍水量が熱処理により変化することを示しており、熱処理による溶液の構造変化が生じていることを示唆している。

熱処理過程の構造変化をSAXSで検討すると、ピーク値から求めたゲルの長周期 (d) は、熱処理時間が短時間の時は小さくなり、その後増加し、未熱処理試料より大きな値になる。²⁶⁾ この結果は、溶液が熱処理により、ゲル形成に適した安定な構造が形成されていることを示している。

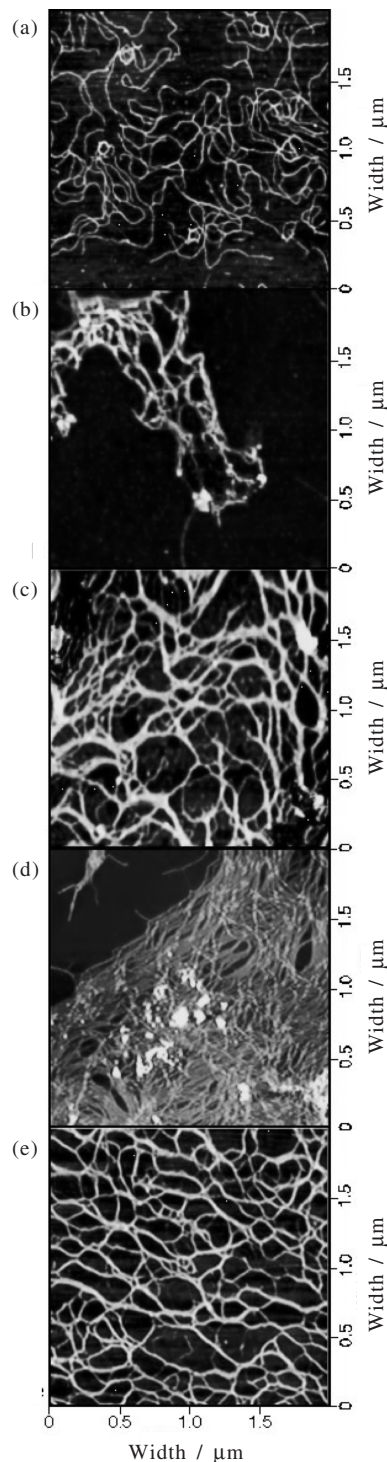


Fig.5 AFM images of annealed xanthan gum with various annealing times at 40 °C (image size = 2 × 2 μm). (a) non-annealed, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 6 h and (e) 24 h.

熱処理過程の形態変化を原子間力顕微鏡 (AFM) で直接観察した。ゼンタンガム水溶液を 40 °C で 1 ~ 24 時間熱処理後、マイカに滴下し、乾燥して試料とした。多糖分子等の生体高分子はやわらかいため、タッピングモードで測定した。Fig.5 に熱処理時間の異なるゼンタンガムヒドロゲルの AFM 写真を示す。未熱処理試料 (Fig.5(a)) では、ランダムなゼンタンガム分子が観察された。AFM を用いてゼンタンガム分子の高さと幅を計測することができる。10 本程度の分子鎖サイズを計測したが、あまりばらつきはなく、高さ、幅ともに約 1 nm だった。この値は、既に報告されている X 線によるゼンタンガム分子サイズの値とほぼ一致しており、^{35,36)} ゼンタンガム分子 1 本が観察されたと考えられる。熱処理試料 (Fig.5(b)~(e)) には、未熱処理試料には認められないネットワーク構造が観察された。このネットワーク構造は、熱処理時間 1 時間と熱処理初期の過程では不均一な会合構造を形成し、3 時間後には全体にネットワーク構造が広がり、6 時間後には細かいネットワーク構造が部分的に形成され、24 時間後には全体に均一な細かいネットワーク構造が形成される。つまり、熱処理時間の増加とともに、会合、解離を繰り返し、24 時間後には均一なネットワーク構造が形成されることを示している。

Fig.6 に AFM で計測したゼンタンガム分子の高さおよび幅と熱処理時間の関係を示す。ゼンタンガム分子の高さおよび幅は ΔH_m と同様に、熱処理初期に増加し、その後低下し、減衰振動的に変化し一定値に収束する。未熱処理試料と比較して、高さの値にはばらつきが大きいことから、分子鎖の会合によるネットワークが形成されていることを示唆している。熱処理初期に ΔH_m が増加したのは、分子鎖の会合により、分子鎖間に束縛される水分子が少なくなるため、不凍水量の減少を示し、その後、ネットワークが全体に形成されるため、 ΔH_m が再び低下し、ネットワーク構造中にも水分子が束縛されるため未熱処理試料よりも不凍水量が増加していることを示している。熱処理試料の分子の幅および高さの値は、未熱処理試料と比較して、ばらつきが大きい、これは、計測箇所により、会合している分子鎖数が異なるためと考えられ、ネットワーク構造の形成を示唆している。AFM の結果は、DSC の結果を形態学的に裏付ける結果となった。³³⁾

以上の実験事実を基に、熱処理過程における不凍水量の減衰振動的変化を理論式で導き、説明することができた。²⁹⁾

鶏冠やウシの硝子体等から抽出され、近年では微生物生産されているアミノ多糖であるヒアルロン酸も、ゼンタンガムと類似の現象が観測される。ヒアルロン酸は従来ゲル化しない多糖と報告されてきた。しかし、ヒアルロン酸水溶液をゾル状態で 40 ~ 60 °C で熱処理後、冷却すると熱可逆性のヒドロゲルが得られる。^{31,37)} 落球法で測定したヒア

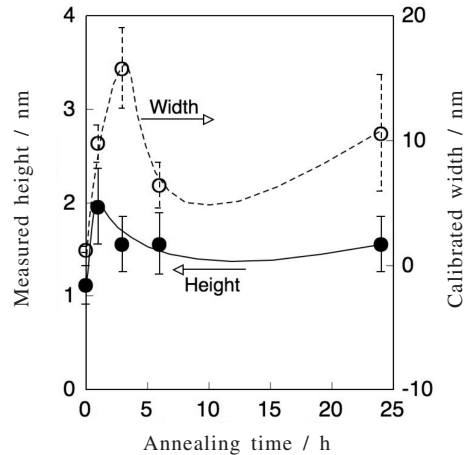


Fig.6 Dependence of the measured height on the calibrated width of xanthan gum molecules by AFM and annealing time at 40 °C. ●; 11 data were averaged for each measured height, ○; calibrated width.

ルロン酸ヒドロゲルの T_{g-s} は、熱処理時間の増加とともに高温側へ移動する。60 °C で 15 時間以上熱処理すると、 T_{g-s} は低下するが、ヒアルロン酸は比較的熱処理による分子鎖の切断が生じやすい多糖のため、60 °C で長時間熱処理すると分子鎖の切断が生じ、 T_{g-s} が低下したと考えられる。DSC による不凍水量の測定では、不凍水量はゾル状態での熱処理初期の段階では熱処理時間の増加とともに低下し、その後増加し、また低下する減衰振動が観測された。この現象は、熱処理温度が高いものほど短時間に観測され、不凍水量が一定に収束するまでの時間も、熱処理温度が高いものほど早かった。これらの結果からゼ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。

4. イオン架橋型多糖ヒドロゲル形成に及ぼす熱処理の影響

ゾル状態での熱処理効果は水素結合により形成される多糖ヒドロゲルだけではなく、イオン架橋により形成される多糖ヒドロゲルにも影響を及ぼす。

ペクチンは広く植物組織中に存在する多糖類であり、水溶液を冷却してもゲル化しない。ペクチンはガラクトuron酸の一部がメチルエステル化した化学構造をしており、メチルエステル化度により物性が異なる。³⁸⁾ メチルエステル化度の低いペクチン (低メトキシルペクチン) は、カルシウム等 2 価カチオンとイオン結合によるジャンクションゾーンを形成する。^{39,40)} 特に、Ca 架橋により形成されるジャンクションゾーンは非常に密な構造であり、egg box 構造

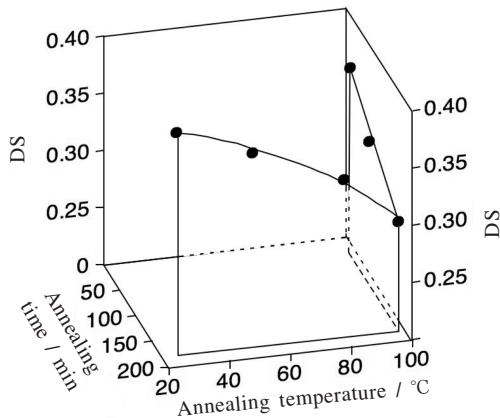


Fig. 7 Three dimensional plot of the degree of substitution (DS) of calcium pectin hydrogels against the annealing temperature and the annealing time in the sol state.

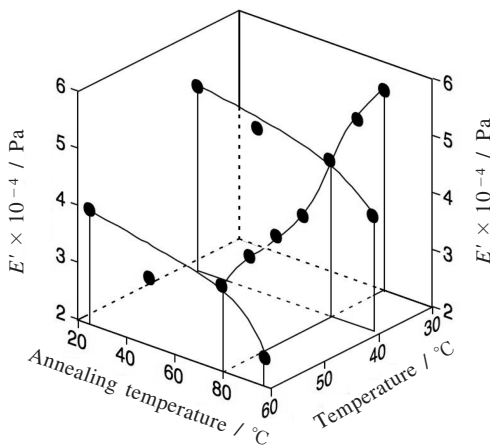


Fig. 8 Three dimensional plot of the dynamic modulus (E') of calcium pectin hydrogels against the annealing temperature in the sol state and the measured temperature.

と呼ばれている。Ca-ペクチンヒドロゲルは、熱的に安定な熱不可逆性ゲルである。

ペクチン水溶液をゾル状態で25℃、50℃、80℃、98℃で熱処理後、塩化カルシウム水溶液を添加し、脱塩処理を行ない、Ca-ペクチンヒドロゲルを調製した。⁴¹⁾ **Fig. 7**にCa置換度 (DS) とペクチン水溶液のゾル状態での熱処理温度、熱処理時間の関係を示す。DSは原子吸光分析でヒドロゲル中のCa量を定量し、全てのCOOH部がCa架橋されたと仮定した場合の値から求めた。DSはゾル状態での熱処理温度、熱処理時間の増加とともに低下する。これはゾル状態での熱

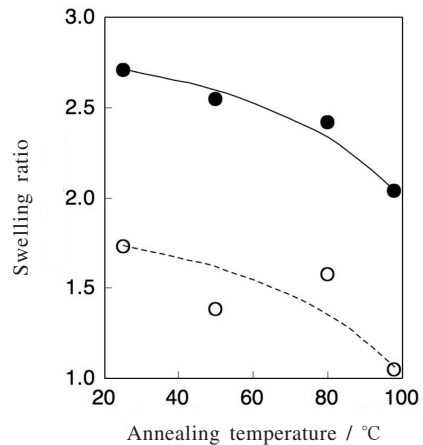


Fig. 9 Dependence of the swelling ratio on the annealing temperature at sol state of Ca-pectin hydrogels. ●; swelling ratio by TMA, ○; swelling ratio at 60 °C by tea bag method.

処理温度が高く、熱処理時間が長いほどペクチン分子鎖が広がり、イオン架橋が形成しにくくなるためと考えられる。

熱機械分析 (TMA) のプローブ先端部を水中に浸漬し、圧縮振動モードで、水中での液中測定用加熱炉を用い、循環式恒温槽を装着して試料浸漬部の水温を一定にコントロールしてヒドロゲルの弾性率を求めることができる。⁴²⁻⁴⁵⁾ 測定で得られたサイン波カーブからリサージュ図形を描き、各温度下での E' を求めた。**Fig. 8**に水中でのTMAで得られたCa-ペクチンヒドロゲルの E' とゾル状態での熱処理温度、TMA測定温度の関係を示す。 E' は測定温度の増加とともに低下し、ヒドロゲルが膨潤し、含水量が増加したことを示唆している。また、 E' はゾル状態での熱処理温度の増加とともに低下する。この結果は、ゾル状態で熱処理するとCa架橋点が減少し、DSが低下したため、 E' も低下し、やわらかいゲルが形成されたことを示している。

Ca-ペクチンヒドロゲルの膨潤挙動を水中でのTMAで検討した。⁴⁶⁾ 弾性率の時と同様に、循環式恒温槽で水温をコントロールした液中測定用加熱炉を用いて、各温度下でのヒドロゲルの厚さの変化を圧縮モードで測定し、膨潤率を求めた。ヒドロゲルを一定温度下の水中で荷重をかけると、時間の増加とともに膨潤する。この時の時間に対する厚さの変化を膨潤係数とした。膨潤係数を測定温度に対してプロットすると、膨潤係数は約50℃までは直線的に増加する。膨潤係数は、50℃以上では、ほぼ一定になる。30～50℃の時の直線の傾きから膨潤率を求めた。**Fig. 9**に膨潤率とゾル状態での熱処理温度の関係を示す。Tea bag法はポリエステル不織布製袋にヒドロゲルを入れ、40℃または60℃の水で10～180分膨潤させ、飽和膨潤後のヒドロゲルの質

量から膨潤率を求めた。膨潤率はゾル状態での熱処理温度の増加とともに低下した。TMAで測定した膨潤率とtea bag法により測定した静的状態での60℃の時の飽和膨潤率は同様の傾向を示した。ゾル状態での熱処理温度が高い時、ペクチンの分子鎖が広がった状態で架橋領域を形成しているため、再び膨潤させても膨潤は小さく、熱処理温度の増加とともに膨潤率は低下したと考えられる。一方、ゾル状態での熱処理温度が低い時は、ペクチンの分子鎖が絡まり合ったまま架橋領域を形成するため、ゾル状態での熱処理温度より高温で膨潤させると、大きく膨潤すると考えられる。これらの結果は、イオン架橋型ヒドロゲルにおいても溶液での熱処理がヒドロゲルの構造に影響を及ぼしていることを示唆している。ゾル状態での熱処理による構造変化をCaイオンで固定できることが明らかとなった。

5. まとめ

多糖水溶液をゾル状態で熱処理後、冷却やイオン架橋で物理ゲルを調製すると、得られるヒドロゲルは熱処理の影響を受けることが分かった。熱履歴が多糖ヒドロゲルのジャンクションゾーン形成に影響を及ぼすため、熱分析は物性測定法として非常に有用な方法である。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、共同研究者の方々の多くのご協力を得ました。特に、リグノセルリサーチの畠山立子先生には多大なるご指導ならびにご協力を頂きました。また、福井工業大学教授の畠山兵衛先生、信州大学准教授の高橋正人先生には多数の貴重なご助言を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

文 献

- 1) H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **308**, 3 (1998).
- 2) 畠山立子, 中村邦雄, 畠山兵衛, 高分子論文集 **53**, 795 (1996).
- 3) T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 131 (2004).
- 4) 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).
- 5) K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. J.* **23**, 253 (1991).
- 6) T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, and K. Nakamura, *Thermochim. Acta* **253**, 137 (1995).
- 7) T. Hatakeyama, F. X. Quinn, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **30**, 155 (1996).
- 8) T. Hatakeyama, K. Nakamura, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **114**, 98 (1999).
- 9) M. Iijima, K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **41**, 101 (2000).
- 10) M. Iijima, K. Nakamura, 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, 303 (2001).
- 11) D. A. Rees, *Pure & Appl. Chem.* **53**, 1 (1981).
- 12) O. Smidsrød and H. Grasdalen, *Carbohydr. Polym.* **2**, 270 (1982).
- 13) M. Watase and K. Nishinari, *Makromol. Chem.* **188**, 2213 (1987).
- 14) K. Nishinari, M. Watase, P. A. Williams, and G. O. Phillips, *J. Agric. Food Chem.* **38**, 1188 (1990).
- 15) R. Tanaka, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, and G. O. Phillips, *Food Hydrocolloids* **10**, 441 (1996).
- 16) M. Iijima, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **452**, 53 (2007).
- 17) V. J. Morris, *Food Science and Technology* **67**, 341 (1995).
- 18) Y. Ogawa, H. Matsuzawa, and M. Iwahashi, *Food Hydrocolloids* **16**, 1 (2002).
- 19) Y. Ogawa, R. Takahashi, H. Yajima, and K. Nishinari, *Biopolymers* **79**, 207 (2005).
- 20) Y. Yuguchi, H. Urakawa, S. Kitamura, I. Wataoka, and K. Kajiura, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **114**, 41 (1999).
- 21) F. X. Quinn, T. Hatakeyama, H. Yoshida, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Polymer Gels and Networks* **1**, 93 (1993).
- 22) 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集 **55**, 760 (1998).
- 23) E. Pelletier, C. Viebke, J. Meadows, and P. A. Williams, *Biopolymers* **59**, 339 (2001).
- 24) P. A. Williams and G. O. Phillips, *Food Science and Technology* **67**, 463 (1995).
- 25) T. M. B. Bresolin, M. Milas, M. Rinaudo, and J. L. M. S. Ganter, *Int. J. Biol. Macromol.* **23**, 263 (1998).
- 26) F. X. Quinn, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Polymer* **35**, 1248 (1994).
- 27) T. Yoshida, M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polymer* **39**, 1119 (1998).
- 28) J. Fujiwara, T. Iwanami, M. Takahashi, R. Tanaka, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **352-353**, 241 (2000).

- 29) M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **41**, 91 (2000).
- 30) T. Iseki, M. Takahashi, H. Hatano, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Food Hydrocolloids* **15**, 503 (2001).
- 31) 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, 321 (2001).
- 32) 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, *Netsu Sokutei* **30**, 131 (2003).
- 33) M. Iijima, M. Shinozaki, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *Carbohydr. Polym.* **68**, 701 (2007).
- 34) 飯島美夏, 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, *Netsu Sokutei* **34**, 104 (2007).
- 35) R. Moorhouse, M. D. Walkinshaw, and S. Arnott, *ACS Symposium Series* **45**, 90 (1977).
- 36) K. Okuyama, S. Arnott, R. Moorthose, M. D. Walkinshaw, E. D. T. Atkins, and Ch. W. Ullish, *ACS Symposium Series* **141**, 411 (1980).
- 37) J. Fujiwara, M. Takahashi, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Int.* **49**, 1604 (2000).
- 38) J. P. V. Buren, *The Chemistry and Technology of Pectin*, (R. H. Walter ed.) Academic Press Ltd., London, UK, 1 (1991).
- 39) G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees, P. J. C. Smith, and D. Thom, *FEBS Letters* **32**, 195 (1973).
- 40) E. R. Morris, D. A. Rees, D. Thom, and J. Boyd, *Carbohydr. Res.* **66**, 145 (1978).
- 41) M. Iijima, T. Hatakeyama, K. Nakamura, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **70**, 815 (2002).
- 42) 飯島美夏, 高橋正人, 畠山立子, 畠山兵衛, *Netsu Sokutei* **35**, 19 (2008).
- 43) M. Iijima, T. Hatakeyama, M. Takahashi, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **64**, 617 (2001).
- 44) M. Iijima, T. Hatakeyama, K. Nakamura, and H. Hatakeyama, *J. Therm. Anal. Cal.* **70**, 807 (2002).
- 45) 飯島美夏, 畠山立子, *Netsu Sokutei* **29**, 226 (2002).
- 46) M. Iijima, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Thermochim. Acta* **431**, 68 (2005).

要 旨

物理的会合により形成する多糖物理ゲルの熱的性質に関する一連の研究について解説する。特に、ゲル化メカニズムに及ぼす熱履歴の影響について注目する。ゲル-ゾル転移に及ぼす熱履歴の影響を非平衡状態の κ -カラギーナンを用いて高感度示差走査熱量分析 (DSC) で検討した。熱履歴はジャンクションゾーン形成に影響を及ぼした。ザンタンガム分子に及ぼす熱処理の影響をDSCと原子間力顕微鏡 (AFM) で検討した。DSCで観測された不凍水量 (W_{nf}) は減衰振動的に変化し、これは熱処理時間に伴うザンタンガム分子鎖の会合、解離を示唆している。AFM画像では、ネットワーク構造の減衰振動的な変化を直接観察することができた。これらのAFM画像では、DSCで測定した W_{nf} の変化を裏付ける結果が得られた。低メトキシルベクチンは2価カチオンを添加した時にヒドロゲルを形成する。ベクチン水溶液をゾル状態で熱処理後、カルシウム架橋型ベクチンヒドロゲルを調製した。カルシウム架橋型ベクチンヒドロゲルの粘弾性的性質を水中での熱機械分析 (TMA) で測定した。カルシウム架橋型ベクチンヒドロゲルの貯蔵弾性率 (E') は、熱処理温度および熱処理時間の増加とともに低下した。



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-ijima@
 nagasaki-u.ac.jp
 研究テーマ: 多糖ゲルの物性
 趣味: 手芸