

氏 名	ゆ ぐち よし あき 湯 口 宜 明
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 139 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	Structural Characteristics of Polysaccharides in Aqueous Solution Undergoing Sol-Gel Transition
審 査 委 員	(主査) 教 授 梶 原 莞 爾 教 授 原 三 郎 教 授 野 村 春 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文で研究対象となっている多糖類の水溶液は、隣接糖鎖間の物理結合により、外部条件に従ってゲルと呼ばれる 3 次元構造体を構築する。多糖ゲルは、食品、化学工業及び医用などの分野において伝統的に利用され、流動性をもつゾル状態からゾルゲル転移を経て得られることが広く知られている。このゲルの構造およびゾルゲル転移は、水溶液の温度、pH、添加塩濃度、塩の種類などに著しく依存することにもすでに経験から明らかとなっている。これまでの多糖ゲルに関する研究の多くは弾性率測定に代表されるマクロな性質からの検討にのみ終始している。一方、最近、この多糖類の環境応答性が注目されインテリジェントマテリアル素材としての応用が期待され、分子構造と機能の相関を明らかにする必要性が指摘され始めている。このような背景の下で、本論文は、多糖類水溶液のゲル構造及びゾルゲル転移機構を小角 X 線散乱法により分子の大きさのレベルで検討し、構造と機能（ゲル化）との相関についての研究結果をまとめている。小角 X 線散乱実験は文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設で実施され、他では測定が難しいようなデータが数多く含まれている。

本論文は、以下に述べる 6 章から構成されている。

第一章には上述したような本研究の背景が述べられ、ゲルの構造解析の現状及びこれまでに提案されている構造モデルを紹介し、それらの持つ問題点を指摘するとともに本研究の位置づけを行っている。

第二章は、本研究を通して構造観察の手法として用いた小角 X 線散乱法について一般的な理論を交えながらデータ解析の方法を述べている。さらに放射光を利用した測定装置による実験方法についてのまとめがある。

第三章から第六章までは一次構造を異にする多糖類（ジェランガム、カラゲナン、アルギン酸、メチルヒドロキシプロピルセルロース (MHPC)）について各々論じられている。

ジェランガム、カラゲナンの水溶液をゲル化温度を挟んだ複数の温度で小角 X 線散乱法で観察すると、溶液状態のゾル・ゲルに関わらず、棒状粒子の散乱挙動が現れることを発見している。この棒状粒子の断面径は見かけのゲルの弾性率が大きくなる低温領域ほど大きくなり、ゲル構造の形成が(1)分子鎖の一部が 2 重螺旋構造をとり架橋点となり、さらに(2) 2 重螺旋部分どうしの会合が起こり大きな架橋ドメインとなる、2 段階のゲル化のモデルを示唆した。ジェラン及びカラゲンのゲル糸を用いた X 線結晶構造解析から 2 重螺旋構造をとった場合の分子の原子座標がすでにわかっているため、その座標から架橋ドメインの分子モデルを作成し直接散乱関数を計算した。これと実測散乱曲線と比較することで上記の 2 段階のゲル化モデルが妥当であることを確認した。対イオンの種類及び濃度もジェラン及びカラゲナンのゲル化能

(ゲルの強度、ゲル化温度、ゲル化に必要なポリマー濃度)に強く影響する。そこで対イオン種の異なる試料を調製し、対イオンの役割について小角 X 線散乱法でアプローチしている。その結果、架橋ドメイン構造が対イオンによって大きく異なること、特に 2 重螺旋部分の会合度に対イオン依存性があることが示された。X 線の散乱が電子によるものであることから電子数の異なる種々の対イオンを使用し、コントラストの違いから対イオンを浮かび上がらせ、ゲル中における対イオン分布を検討することに成功した。

アルギン酸は α -L-GulA と β -D-ManA の共重合体であるためその一次構造が大きく物性に影響を及ぼす。ノルウェー工科大学の B. Stokke 博士との共同研究として一次構造を正確に把握した試料を用いてゲル化の研究を進めている。Ca イオンの存在がアルギン酸水溶液のゲル化を引き起こすが、Ca 塩の水溶液を混合するだけでは不均一なゲルが形成されてしまう。そこで Ca-EGTA を均一に溶液中に分散させ、そこへ加水分解速度の緩やかな D-glucono- δ -lactone を添加し、溶液中に均一に Ca イオンを放出させる方法を考案し、構造的に均一なゲルの調整に成功した。こうして得たゲルを小角 X 線散乱実験で観察し、 α -L-GulA の割合あるいは Ca イオン濃度が増えると棒状粒子の断面径が増加することを見つけた。この実験事実は、 α -L-GulA シークエンス部分が横方向に凝集し大きな架橋ドメインを形成すると考えることで説明された。さらに、このシークエンスがいわゆる Egg-box モデル構造をとり易いため、ゲル構造モデルもこれが妥当であると結論している。

セルロース誘導体であるメチルヒドロキシプロピルセルロース (MHPC) の熱可逆的ゲル化挙動を小角 X 線散乱法及び DSC 測定から検討した。DSC 測定から、ゲルは 2 段階で進行することおよび分子鎖回りの水の構造形成あるいは崩壊がゲル転移時に見られることを明らかにした。小角 X 線散乱の測定結果を Debye-Bueche 型関数を用いて不均一さの広がり の程度を表すパラメータで評価するとゲル化の進行とともにこのパラメータは著しく増加した。これらの結果より、MHPC 水溶液では、温度の上昇に伴い分子鎖近傍の水の構造が壊され、分子鎖は疎水性相互作用のためふさ状ミセル構造を形成し、これが架橋点となりゲル化が起こるとするモデルを提案した。

論文審査の結果の要旨

本論文は多糖類水溶液のゲル構造とゾルゲル転移の構造学的研究に関するものである。数多くの研究がこれまでになされている分野ではあるが、小角 X 線散乱法という構造を直接観察できる手法を用いて分子レベルの大きさからゲルあるいはゲル化を検討しようとする、新しい試みがなされている。本論文の独創性は次の点に認められる。

- (1)これまで散乱実験が困難とされていた条件下(ゲル化過程の時分割小角散乱実験)での実験を放射光を X 線源とすることで可能とした。
- (2)X 線散乱の原理を踏まえて、種々の対イオンを用いることでゲル中の対イオン分布の直接観察に成功した。
- (3)分子モデルから直接散乱関数を計算し実測散乱曲線を比較する手法を確立しより詳細なゲル構造を描くことに成功した。
- (4)4 種類の多糖類水溶液のゲル構造及びゾルゲル転移機構についてのモデルを提案した。

以上の諸点はこれまで漠然と想像されてきただけに過ぎない多糖類水溶液のゲル構造モデルについてより明確な答えを与えただけでなく、多糖ゲルの機能を応用していくうえで大きな指針を提示している。

本論文の内容は審査規定のある学術雑誌に以下のように公表されている。

- Structural characteristics of gellan in aqueous solution, Y. Yuguchi, M. Mimura, S. Kitamura, H. Urakawa and K. Kajiwara, *Food Hydrocolloids*, 7, 373-385 (1993)
- Gelation mechanism of methylhydroxypropylcellulose in aqueous solution, Y. Yuguchi, H. Urakawa, S. Kitamura, S. Ohno and K. Kajiwara, *Food Hydrocolloid*, 9, 173-179 (1995)

- Small-angle X-ray characterization of gellan gum containing a high content of sodium in aqueous solution, Y. Yuguchi, M. Mimura, H. Urakawa, S. Kitamura, S. Ohno and Kajiware, *Carbohydrate Polymers*, **28**,25-37 (1996)
- Structural characteristics of crosslinking domain in gellan gum gel, Y. Yuguchi, H. Urakawa and K. Kajiware, *Macromolecular symposia*, in press
- Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels, B. T. Stokke, K. I. Draget, Y. Yuguchi, H. Urakawa and K. Kajiware, *Macromolecular symposia*, in press