

## ジェランガムのDSC測定

食品には種々のゲル化剤が用いられています。多糖類であるジェランガムもその一つであり、かなり強いゲルを形成するのが特長です。ジェ

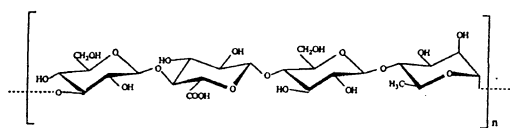


Fig.1 Structure of gellan

ランは図1のようにD-グルコース-D-グルクロン酸-D-グルコース-L-ラムノースが単位となって重合した直鎖状の多糖です。カルボキシル基を持っていますのでゲル化特性には陽イオンの種類や濃度が大きく影響します。ここでは、対イオンとして $\text{Na}^+$ を持ったNa型ジェランを用いました。ゾル・ゲル転移の測定にDSCが以前より使用されていますが、低濃度でも測定可能な断熱型DSC (DASM-4)により主としてゾル状態における構造転移を観測しました。

ジェランの濃度を変えて測定した結果を図2に示します。昇温速度は $0.5 \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$ です。

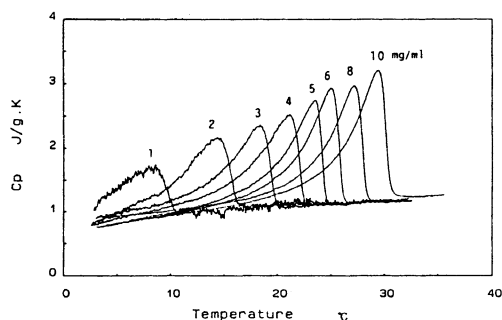


Fig.2 Concentration dependence of the thermal transition of  $\text{Na}^+$ -gellan in water

昇温速度を $1 \sim 0.12 \text{ K min}^{-1}$ の範囲で変えま

したが、ピークにはほとんど変化はありませんでした。すなわち、この測定条件下では各温度で平衡状態を追跡していることになります。水に溶解させて調製しましたので、この濃度範囲では粘稠ではありますが、全くゲル化はしません。濃度の変化とともにピークが移動します。ジェラン分子は二重らせんを形成しており、それらが凝集し、ネットワークを作ってゲルになるモデルが提唱されています。DSCピークの非対称性から、この転移は会合しているジェラン分子の解離過程を含むことが示唆されます。

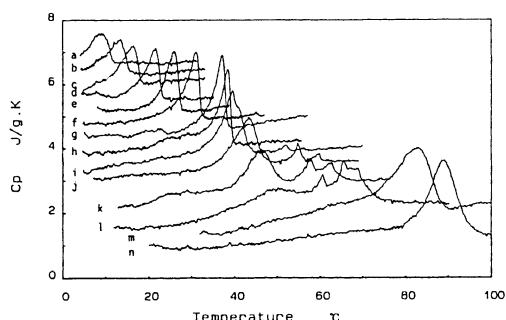


Fig.3 Effect of NaCl concentration on the thermal transition of  $\text{Na}^+$ -gellan.

Gellan concentration is  $1 \text{ mg ml}^{-1}$ . The NaCl concentrations are 0 (a), 1 (b), 2 (c), 5 (d), 10 (e), 20 (f), 50 (g), 60 (h), 70 (i), 80 (j), 90 (k), 100 (l), 150 (m), and 200 mM (n).

次に、ジェラン溶液にNaClを添加して測定しました。その結果が図3です。ジェラン濃度はすべて0.1%です。塩濃度に従ってピークは高温側へ移り、シャープになって行きます。しかし、60mMを越えるあたりから複数のピークが現れ、150mM以上では高温に大きなピークが観測されました。60mMの濃度では室温でゲル状を呈しました。このゲルは柔らかく、少しの衝撃ですぐに‘ゾル’になりました。100mM

になるとかなり強固なゲルを形成しました。200 mM の場合、80°C 付近になってやっと流動性を示しました。このように室温におけるゾル・ゲルの状態が DSC カーブに反映されていることが明かです。Na<sup>+</sup> の添加によりジェラン分子間相互作用が強まり、ゲルネットワークが形成されている様子を見ることができます。60 mM 以上になると局所的に強固なジョイント部が生成し始め、その部分の融解が鋭い小さなピークとして観測されていると推定できそうです。そのジョイント部が多数でき、系全体に広がると大きな一つのピークが高温に出現すると思われます。塩濃度が 50 mM 以下ではゲル形成に至る強いジョイントは構築され得ませんが、分子間相互作用は塩濃度に依存して安定化していることが明かです。

ジェラン構造転移に基づく DSC ピークには、蛋白質の熱変性に見られるような転移の熱容量

変化は観測されませんでした。従って、ジェランの熱転移エンタルピー変化は温度により変化しないはずです。ところがピーク面積から得られたエンタルピー変化は温度に対して直線的に増加していました。塩添加の有無によらずゾル状態の転移でもゲル状態のゲル・ゾル転移でもすべての測定結果が同一の直線上に乗りました。ただし、複数のピークがある場合にはその総和の値を使用しました。このことは巨視的に異なった状態であるゾル・ゲルが同質のものとして取り扱えることを意味しています。直線の傾きは約  $0.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$  となり、g 当たりにして  $0.2 \text{ J}$  相当の相互作用を導入すればその転移温度が 1 K 上昇することになります。転移熱が  $10 \text{ J g}^{-1}$  あるいは転移ピーク温度が 35°C を越えると、より高温に複数のピークが出現し始め、室温で静置するとゲル状を呈するようになります。

(深田はるみ)