

# TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

ネイティブジェランのゲル化機構に関する基礎研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2009-12-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 安藤, 暢毅 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/818">https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/818</a>

修士学位論文  
ネイティブジェランのゲル化機構  
に関する基礎研究

平成 21 年度  
(2009 年 9 月)

東京海洋大学大学院  
海洋科学技術研究科  
食機能保全科学専攻

安藤 暢毅

## 修士学位論文内容要旨

## Abstract

専攻 Major	食機能保全科学専攻	氏名 Name	安藤 暢毅
論文題目 Title	ネイティブジェランのゲル化機構に関する基礎研究		

ジェランガムは *Sphingomonas elodea* が産出する高分子多糖類で  $\beta$ -グルコース、グルクロン酸、 $\beta$ -グルコース、ラムノースを1ユニットで構成し、これの繰り返しにより構成されている、ネイティブジェランはこの始めの  $\beta$ -グルコースのヒドロキシル基がアセチル、グリセチル化された構造をしている。両者の性質は大きく異なり、ネイティブジェランはゲル化能が強く少量の水に溶かしてゲル化するのに対して、ジェランガムのほうは水に溶かしてもゲルを形成せずに2価のカチオンを加える事で始めてゲル化する。ジェランガムについてはこれまでのところ多く研究され比較的その特性が明らかになっているがネイティブジェランについてはまだ分かっていないことが多い。そこで本研究では、ネイティブジェランのゲル化機構とゲルの構造について、NMR、GPC および物性測定により明らかにしていくこととした。

ネイティブジェラン(ケルコゲル HT(三栄源 FFI)を透析処理により Na 型に置換をした試料を用いた。試料を1%(w/w)に溶解した後、40°C1 晩、70°C2 時間加熱をした後、90°Cで1、2、4、6、8、10、12 時間加熱を行った試料について動的粘弾性測定、GPC 測定、および<sup>1</sup>HNMR 測定を行なった。また、12 時間加熱した試料を凍結乾燥した後、2%(w/w)に溶解し、40°C1 晩、70°C2 時間、90°Cで0.5、2.5、5.5 時間加熱をした後 10mM CaCl<sub>2</sub> を添加し 90°C30 分加熱攪拌をして、動的粘弾性測定、GPC 測定、<sup>1</sup>HNMR 測定を行なった。

動的粘弾性測定は ReoStress RS50(HAAKE)を用い周波数 0.1Hz、0.5°C/min で温度降下させ測定した。GPC 測定は HLC8020GPC(TOSOH)を用い、カラムは Tsk-gelG4000PWXL/G6000PWXL を用い移動相は 0.1M NaCl、流速は 1ml/min で行った。<sup>1</sup>HNMR 測定は Bruker Avance DRX-400(Bruker)を用い 1.3ppm 付近に現れるメチル基のピークと 2.1ppm 付近に現れるアシル基のピークの信号強度比よりアシル化度を評価した。

GPC の結果より加熱時間が長くなると分子量分布が狭くなりながら Mw ≈ 20 万付近にピークを持つ様になり、脱アシルジェランの分子量分布に近づくことが分かる。<sup>1</sup>HNMR 測定より 12 時間までの加熱では脱アシル化は起こらないことが分かる。しかしさらに加熱時間が増加すると脱アシル化が進行していくことが分かる。また GPC の結果より 90°Cで合計 30 時間以上加熱した試料については分子の分解が認められた。この時の動的粘弾性の結果より加熱時間の増加に従いゲル強度の低下が見られた。

12 時間加熱処理した 1%ネイティブジェランに 5mM CaCl<sub>2</sub> を添加した試料(90°Cで合計 13 時間)の動的粘弾性測定結果及び 1%脱アシルジェランに 5mM CaCl<sub>2</sub> を添加した結果より、脱アシルジェランは 40°C付近にゾルゲル転移が見られる一方でネイティブジェランでは 60°C付近に G',G'' の上昇が見られるが十分な弾性を持つゲルを形成するには至っていない。これはアシル基が Ca<sup>2+</sup>によるジェラン鎖同士のイオン架橋を阻害することによると考えられた。

これらの結果より、ネイティブジェランは絡み合った非常に大きな凝集体を形成しており、それら凝集体が絡み合うことで3次元ネットワークを形成し、強いゲル化を形成するが、加熱によって凝集がほどけていくとゲル化能が失われると考えられる。また、凝集のほどいたネイティブジェランは 2 価カチオンを添加しても脱アシルジェランに見られるゾルゲル転移は起こらないことが分かった。

## 目次

第1章 序論	
1-1, ネイティブジェランとは	1
1-2, 動的粘弾性によるゲルの物性評価の原理	4
第2章 ネイティブジェランの分子量変化と物性への影響	
2-1, 実験方法	5
2-1-1 試料調製	
2-1-2 測定方法	
2-2, 結果および考察	8
第3章 高アシルジェランのカチオンへの影響	
3-1, 試料調製および測定方法	13
3-2, 結果および考察	15
第4章 総括	20
参考文献	24
謝辞	26

## 第1章 序論

### 1-1 ネイティブジェランとは

ネイティブジェランはエロデア属の水草(北米原産のトチカガミ科の植物)から分離した *Sphingomonas elodea* により産出される高分子多糖類である<sup>1)</sup>。この多糖類は 1)  $\beta$ -D グルコース、 $\beta$ -グルクロン酸、2)  $\beta$ -D-グルコース、L-ラムノースを1単位とする繰り返しにより構成されている。また、1)  $\beta$ -D グルコースの2位、および6位がグリセリル化、アセチル化されており、アセチル基は繰り返し単位2つに1つの割合で修飾されている(図 1-1)<sup>2,3)</sup>。一般的には脱アシル化して用いられており(図 1-2)、両者の性質は大きく異なる。

ネイティブジェランは弾力のある離水性の少ないもち状のゲルを形成する、またゲル化温度が高く凍結解凍耐性を有し、低濃度の使用で不溶性固形分の分散効果がある等の特徴を有している。一方脱アシル型ジェランは非常に透明性が良好で、フレーバーリリースの良い堅く脆いゲルを形成する。また溶解性が高く、低濃度ではゾル状態であるが少量のカチオン存在下ではゲル化する<sup>4)</sup>。

ジェランガムは安全性についても保障されており、1991年にFAOおよびWHOの関係機関であるJACFAが動物実験で急性および慢性毒性を調べたところ、ほとんど体内に吸収されることなく排泄されるため多量に摂取しても問題ないことが確認されているため、1992年にFDAに認可された<sup>1-5)</sup>。

ジェランガムのゲル化機構についてはNMR、DSC、CD測定、光散乱、原子間力顕微鏡<sup>6,7,8,9)</sup>など多くの測定機器により研究が行われ、以下のように考えられている。ジェランガムは熱水で水和することによりランダムコイル状態を形成し、温度低下によりダブルヘリックス構造を形成する。カチオンの種類によっても反応性が異なり、一価カチオンの存在下ではダブルヘリックスの外側に配位したグルクロン酸のカルボキシル基の電荷が中和されダブルヘリックス同士が水素結合により会合し弱いゲルを形成する。これに対して二価カチオンの存在下ではカルボキシル基同士でイオン架橋を形成することにより少量でも強固なゲルを形成することが分かっている。さらにpHもゲル強度に大きく影響し、pHを下げるだけでゲルを形成する。これはグルクロン酸由来のカルボキシル基の解離が抑制されことにより、ダブルヘリックス同士の水素結合によってゲルが形成されるようになるためである<sup>10)</sup>。

一方ネイティブジェランガムはカチオンを必要とせず、冷却するだけでゲル化する。これはダブルヘリックスの外側に位置するグリセリル基がその相互作用によりダブルヘリックス構造を安定化させるように作用する為、高い温度でもカチオンに関係なくゲル化すると考えられている。またダブルヘリックスの外側に位置するアセチル基はダブルヘリックス同士の強固な会合を阻害すると共に、ダブルヘリックス会合時の立体障害となる。この結果ネイティブジェランはダブルヘリックスの会合が脱アシルジェランガムよりもゆるく、非常に弾力あるゲルを形成すると考えられている<sup>11)</sup>。

このような両者のまったく異なるゲル特性を利用して、ネイティブジェランとジェランガ

ムを組み合わせ、その配合比率を変化させることにより幅広い食感のゲルを得ることができる。ジェランガムの配合比を増やすことにより、堅くてもろい食感を生むことができ、ネイティブジェランの配合比を増やすことにより、より柔らかく弾力ある食感を生むことができる。以前は脱アシルジェランのみの単調な食感しか作る事ができなかったが、ネイティブジェランと組み合わせるようになったことで、その食感に幅を持たすことができるようになった。

ネイティブジェランの持つ特徴の一つとしてタンパク質の安定性があり、この特徴を利用してミルクプリンに利用されている。ミルクプリンは加熱殺菌し冷却、ゲル化という工程に時間がかかると、タンパク質の凝集性が起こってしまう問題点があった。しかしネイティブジェランの高いゲル化温度と安定性により、冷却によるタンパク質の凝集が起こりにくく滑らかな組織のミルクプリンを作ることができる。またネイティブジェランが持つ特有の柔らかく弾力のある食感が喉越しや滑らかさを更に向上させるのである。二つ目としては高い冷凍耐性がある。脱アシルジェランやカラギーナンなどは凍結、解凍により離水しゲルの凝集が起こってしまうのに対してネイティブジェランはわずかな離水が起こるだけでゲルももとの特性を保持するのである。三つめとしては粘性である、脱アシル型ジェランガムでは、カチオン存在下では低濃度でもゲル化するため増粘剤の利用は難しいのに対してネイティブジェランはなめらかさを与えることができ、既存の増粘剤よりも優れた機能を発揮する場合がある。四つめとしては優れた安定分散性がある、低濃度のネイティブジェランは固形分を分散、安定化させることができ、粘性を感じさせない為、クラッシュゼリー飲料に利用することができる<sup>12),13),14)</sup>。

上記のような応用研究がなされている中でネイティブジェランについての基礎的な研究は必要不可欠である。一般的に脱アシル型ジェランガムについては安定なゲルを形成しカチオンによりゲルの特性を制御しやすい為、扱い易くニーズも高い。その為よく研究されており、そのゲル化機構についても明らかにされている。一方ネイティブジェランについては不安定なゲルを形成しゲル化温度も高く扱いづらいことからこれまでのところほとんど研究がなされておらず、そのゲル化機構についてもあまりよく分かっていない。そのため本研究ではネイティブジェランのゲル化機構の解明を試みた。当初ネイティブジェランの分子拡散により、ゲル化によってどのような変化が見られるかについて検証してきた。その結果ネイティブジェランは非常に巨大分子を有することが示唆され、また加熱調製時間の増加により分子量が低分子化する傾向が見られ、そのことがネイティブジェランの高いゲル化能に大きく影響をしていることが示唆された。そのためネイティブジェランのゲル化機構について分子量、分子構造、物性の変化から明らかにすることとした。

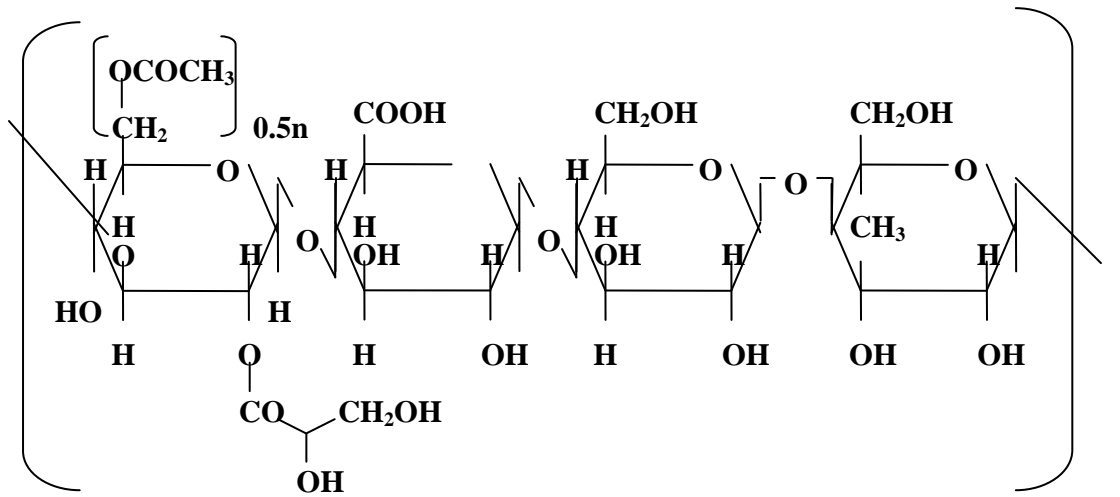


図1-1 ネイティブジェランの分子構造

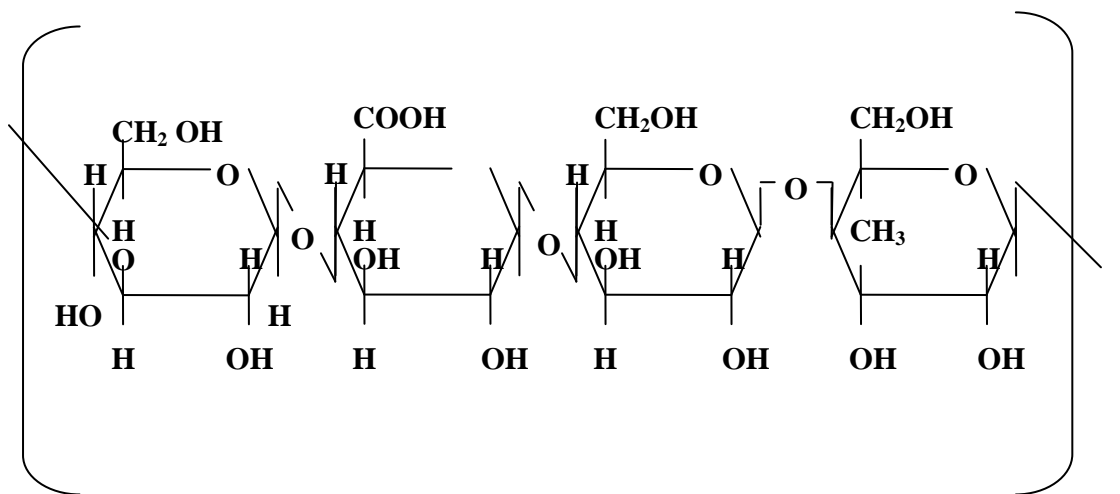


図1-2 ジェランガムの分子構造

## 1-2 動的粘弾性によるゲルの物性評価の原理

本題に入る前に本研究で用いた動的粘弾性測定による物性評価の原理について説明する、動的粘弾性測定は液体の弾性、固体の粘性を簡便に測定できるため高分子ゲルの物性評価に多く用いられる。物体に力を加えると変形しもとにもどろうとする力を弾性、流体に力を加え流れが変形速度に比例する現象を粘性という。つまり弾性を個体の特性を示し、粘性は液体の特性を示すのである。

粘弾性の物体に周期的な外力を加えると、それに対応する応力や変形も周期的に変化する。このとき変形と応力はずれて現れる。このときの周期的な挙動は複素数を用いて表せられる、周波数 $\omega$ とすると応力 $P$ 、及びひずみ $e$ は次式で表せる。

$$P = P_0 \exp(i \omega t) = P_0 \cos(\omega t) + i P_0 \sin(\omega t)$$

$$e = e_0 \exp(i \omega t) = e_0 \cos(\omega t) + i e_0 \sin(\omega t)$$

ここでフックの法則より応力 $P$ 、複素弾性率 $G^*$ 、ひずみ $e$ の間に以下の式が成り立つ。

$$P = G^* e$$

ここで次のように実数部と虚数部に分けてあらわすことができる

$$G^* = G' + i G''$$

このときの $G'$ はエネルギーの貯蔵に関する部分で動的弾性率、虚数部は粘性によるエネルギー損失に関する動的損失を表す。完全弾性体では $G'$ のみ、完全粘性体では $G''$ のみとなる。ゾル状態では $G', G'' < 1 \text{ Pa}$ で $G' < G''$ 、ゲル状態では $G', G'' > 1 \text{ Pa}$ で $G' > G''$ であり、弾性率が大きく変化し $G'$ 、 $G''$ が逆転する温度からゲル化温度を求める<sup>15),16)</sup>。



## 第 2 章

### ネイティブジェランの分子量変化と物性への影響

#### 2-1 実験方法

##### 2-1-1 試料調製

ネイティブジェラン(ケルコゲル HT(三栄源 FFI)を透析処理により Na 型に置換をした試料を用いた。透析はセルロース膜(和光純薬工業)を用いて 0.3%に溶解した試料を加熱溶解後、一方を結束した透析チューブに充填し 1 週間透析した後、凍結、真空凍結乾燥を行ったものを用いた。

他の実験と比較をするため、一般的に日本で定められているジェランガムの調製方法に従うこととした。透析済みの試料を蒸留水を用い 1%(wt/wt)に溶解した後、40°C1 晩、70°C2 時間加熱し十分に分散させた後、90°Cで 1、2、4、6、8、10、12 時間加熱を行い、各試料について、動的粘弾性測定、GPC 測定、および  $^1\text{H}$ NMR 測定を行なった。また、12 時間加熱した試料(この試料を便宜的に高アシルジェランと呼ぶ)を凍結乾燥した後、2%(w/w)に溶解し、40°C1 晩、70°C2 時間、90°C1、3、6 時間加熱し GPC 測定、 $^1\text{H}$ NMR 測定を行った(図 2-1)。

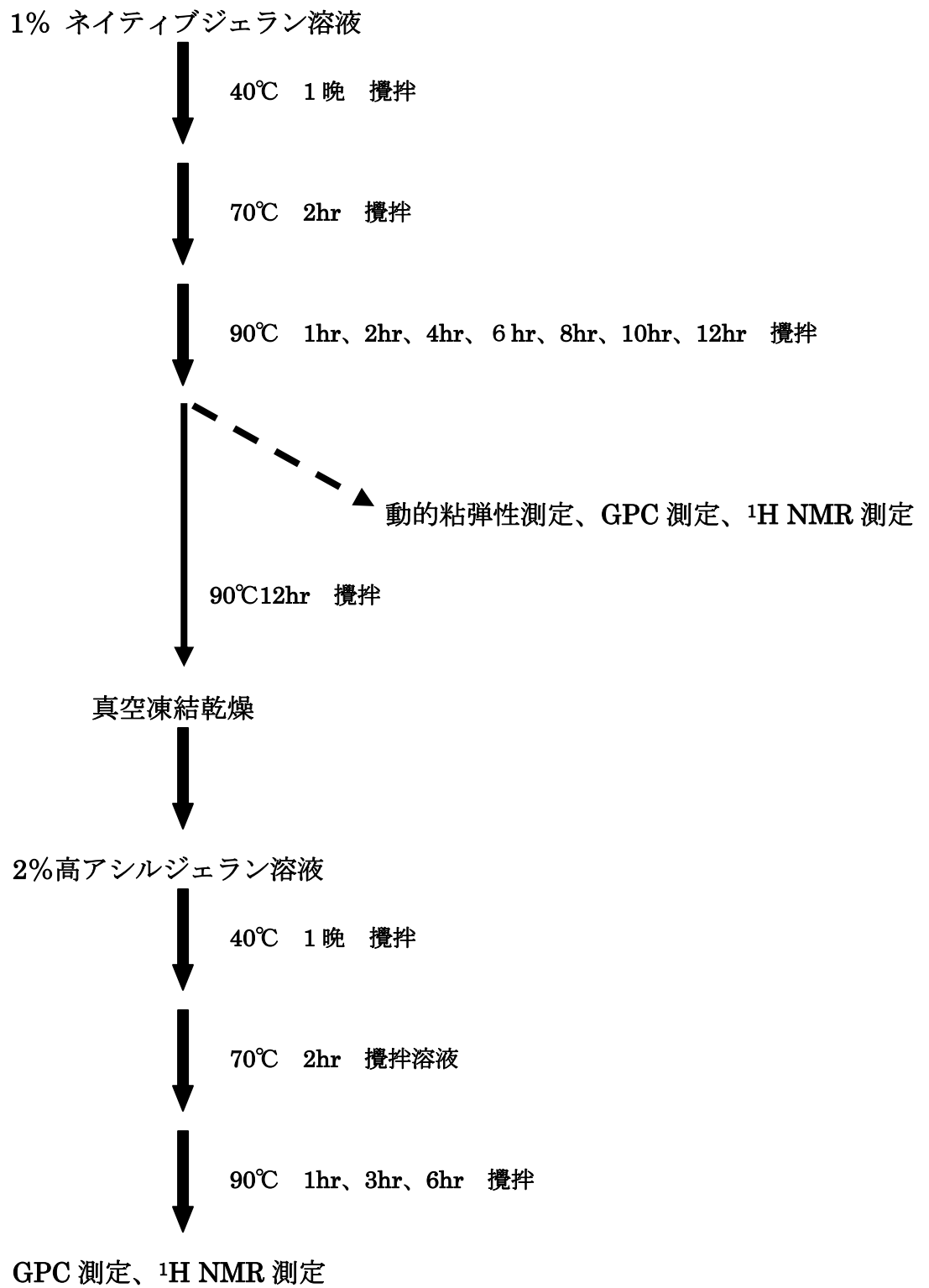


図 2-1 試料調製のフローチャート

### 2-1-2 測定方法

動的粘弾性測定は ReoStress RS50(HAAKE)を用い周波数 0.1Hz、0.5°C/min で温度降下させ測定した。GPC 測定は HLC8020GPC(TOSOH)を用い、カラムは Tsk-gelG4000PWXL/G6000PWXL を用い移動相は 0.1MNaCl、流速は 1ml/min で行った。試料は 0.1%に希釈をして GPC に供した。<sup>1</sup>HNMR 測定は Bruker Avance DRX-400(Bruker)を用い 1.3ppm 付近に現れるラムノースのメチル基由来のピークと 2.1ppm 付近に現れる  $\beta$  グルコースの 6 位のヒドロキシル基に結合したアセチル基のピークの信号強度比よりアシル化度を評価した<sup>17)</sup>(図 2-2)。

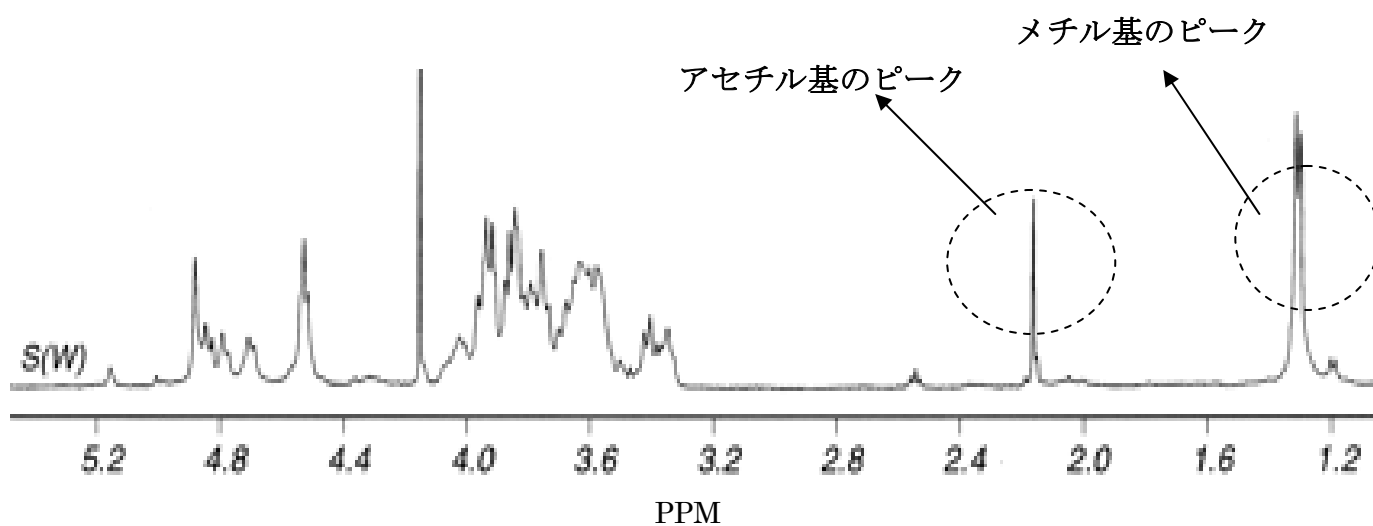


図 2-2 ネイティブジェランの<sup>1</sup>HNMR スペクトル

## 2-2 結果および考察

### 2-2-1 ネイティブジェランの分子量変化

図 2-3 は加熱時間の増加によるネイティブジェランの分子量分布の変化を示している。脱アシルジェラン(三栄源 FFD)を比較として示している。加熱時間が長くなると分子量分布が狭くなりながら  $M_w \approx 20$  万付近にピークを持つ様になり、脱アシルジェランの分子量分布に近づくことが分かる。さらに加熱していった試料についても脱アシルジェランガムとほぼ一致した(図 2-4)。一般的に、高分子はモノマーの構造にもよるがランダムコイル状態を形成してこの結果より、もとのネイティブジェランは凝集構造を有し加熱によりほどけたことが考えられた。

### 2-2-2 ネイティブジェランの脱アシル化への影響

図 2-5 はネイティブジェランのメチル基とアシル基との信号強度比を示している。ここでは縦軸にラムノース由来メチル基に対する  $\beta$  グルコースの 6 位のヒドロキシメチル 12 時間までの加熱(□)では脱アシル化は起こらないことが分かる。しかしさらに加熱時間が増加すると(■)脱アシル化が進行していくことが分かる。また GPC の結果より 90°C で合計 30 時間以上加熱した試料については分子の分解が認められた。このことから、状態を保持したまま完全に脱アシル化させることは加熱処理では不可能であることが明らかとなった。

### 2-2-3 ネイティブジェランの粘弾性変化

図 2-6 は各加熱時間での動的粘弾性の結果である。加熱時間の増加に従いゲル強度の低下が見られた。また加熱時間が 8 時間を越えると温度低下によるゲル化は見られなかった。

これらのことより、ネイティブジェランの凝集がゲルの強度に大きく影響をしていることが示唆された。

今実験で得られた凝集を解いたネイティブジェランを高アシルジェランと呼ぶことにした。この高アシルジェランについての 2 価カチオン存在下での物性変化について明らかにすることとした。

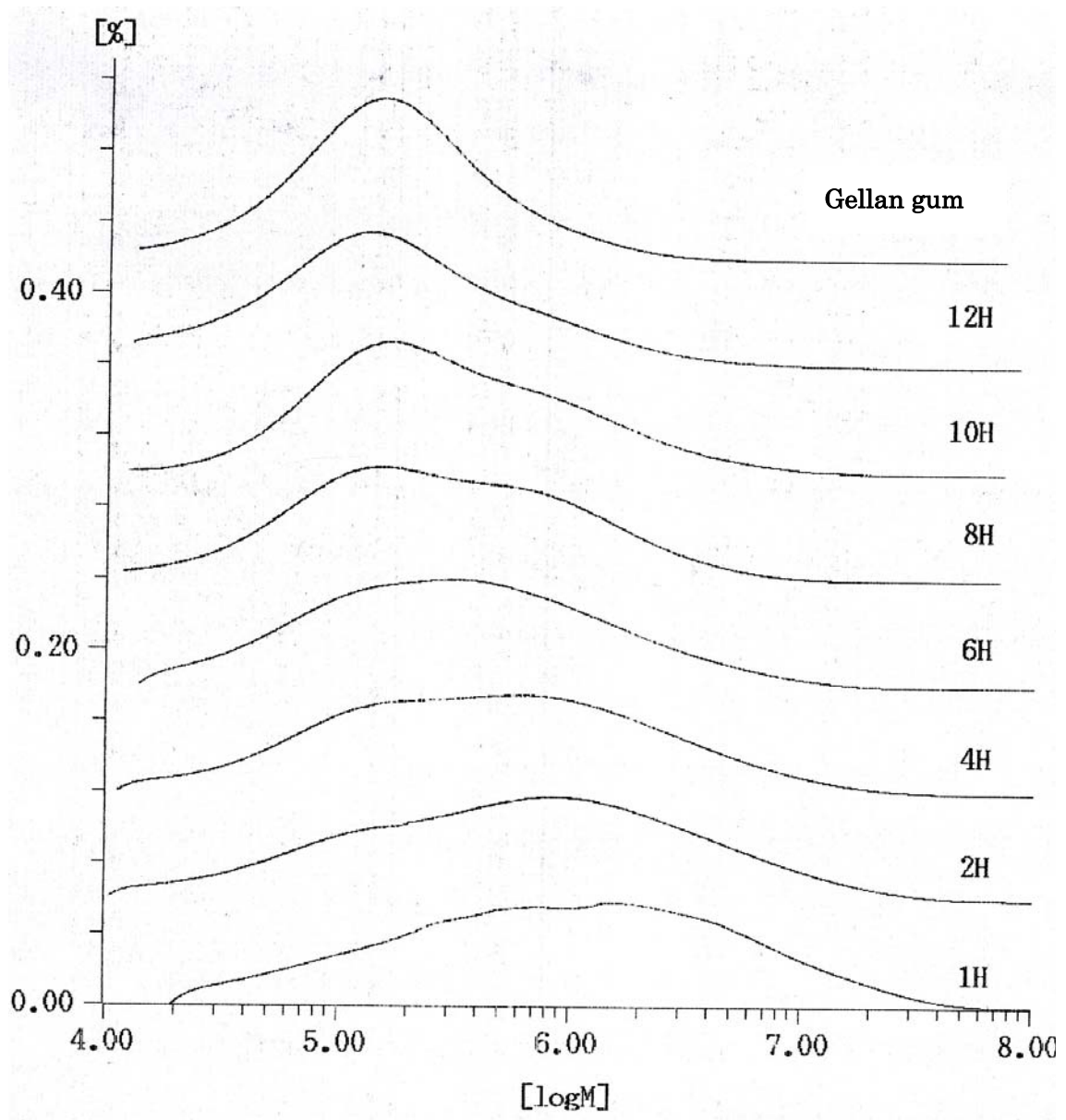


図 2-3 加熱時間と分子量分布の変化(凍結乾燥前)

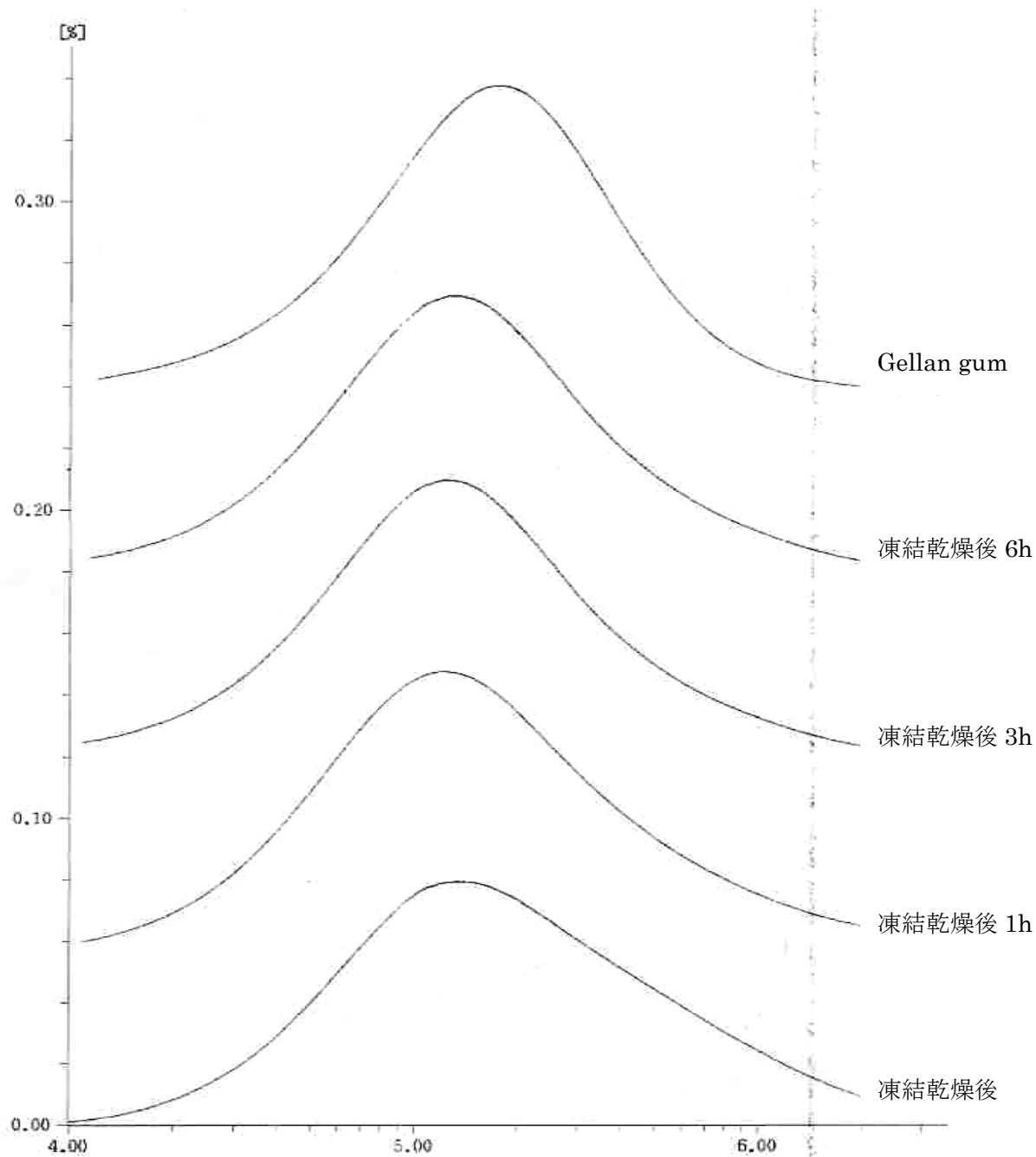


図 2-4 加熱時間と分子量分布の変化(凍結乾燥後)

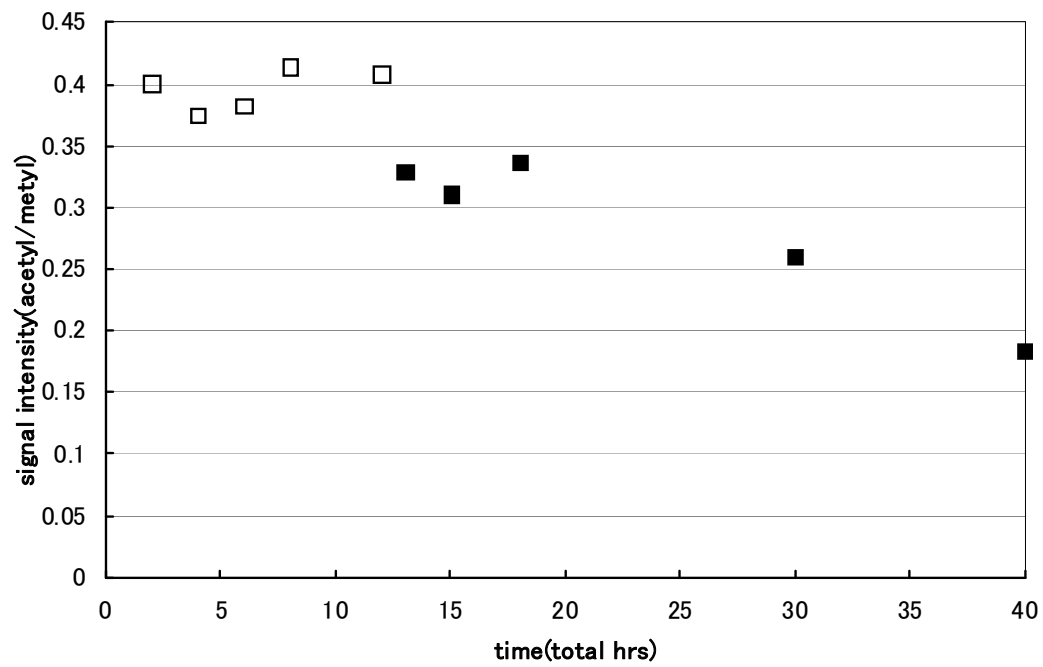


図 2-5  $^1\text{HNMR}$  によるアシル化度の変化

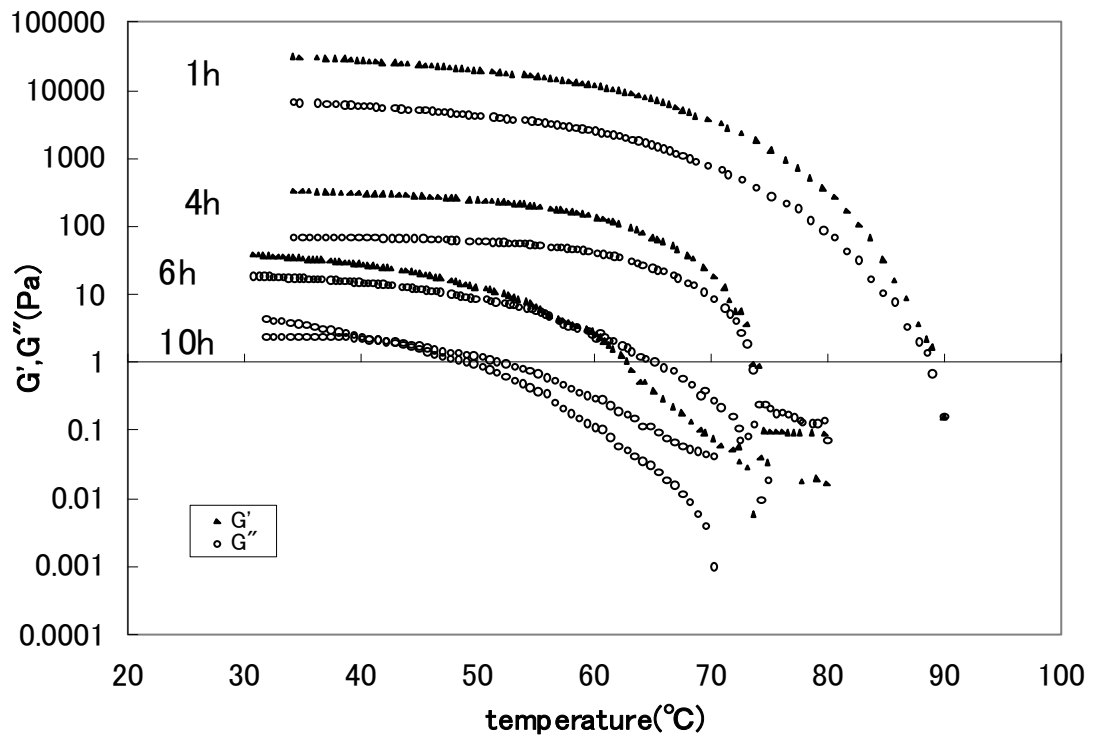


図 2-6 加熱による粘弾性の変化



## 第 3 章

### 高アシルジェランのカチオンへの影響

#### 3-1 試料調製および測定方法

高アシルジェラン(ネイティブジェランを 90°C で 12 時間加熱処理をしたものを真空凍結乾燥した)を、蒸留水を用いて 2%(wt/wt)に調製後、40°C 1 晩、70°C 2 時間、90°C 30 分加熱した後、等量の 10mM CaCl<sub>2</sub> 溶液、80mM KCl 溶液を添加し再び 90°C で 30 分加熱をしたものについて動的粘弾性測定を行った。対照として Gellan gum(三栄源 FFI)(Na 置換をしたもの)についても同様の条件で測定を行った。

動的粘弾性測定は ReoStress RS50(HAAKE)を用い周波数 0.1Hz、0.5°C/min で温度降下させ測定した。またネイティブジェランについては、ゲルを形成しているかを確認するため 30°C で周波数 0.1~10Hz の範囲で変化させた時の G',G'' の変化の測定も行った。

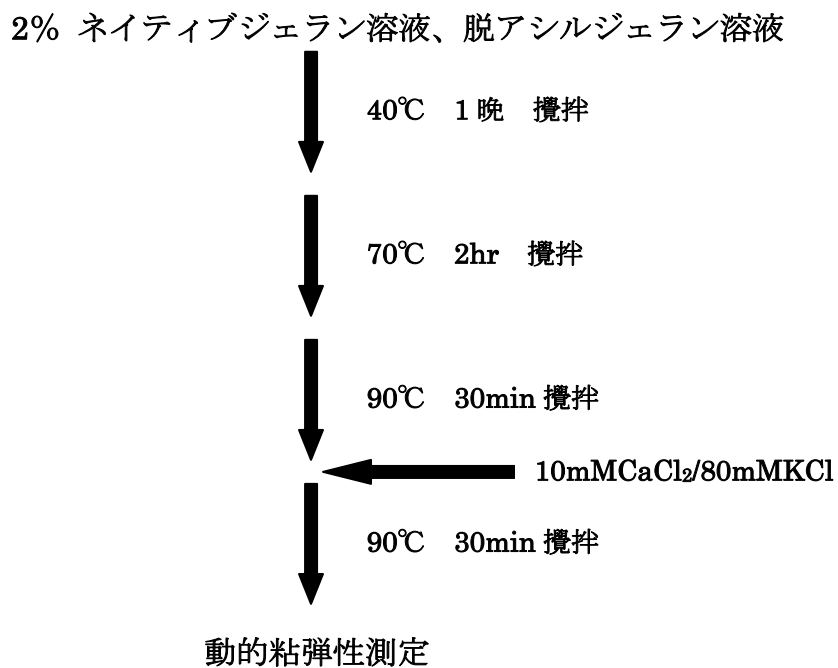


図 3-1 カチオン添加実験でのフローチャート

### 3-2 結果および考察

図 3-2 は 5mM CaCl<sub>2</sub> 存在下での 1%高アシルジェラン、脱アシルジェランの動的粘弾性の測定結果を示している。脱アシルジェランは 40°C 付近にゾルゲル転移が見られる一方でネイティブジェランでは 60°C 付近に G',G'' の上昇が見られるが十分な弾性を持つゲルを形成するには至っていない。図 3-3 では 5mM CaCl<sub>2</sub> 存在下での 1%高アシルジェランの 30°C における周波数 0.1~10Hz での G',G'' の変化を示している。一般的にゾル状態では周波数の増加に従い G',G'' の値も増加する。それに対してゲルでは周波数が増加しても G', G'' は高い値を示し変化は見られないことがわかっている<sup>22)</sup>。高アシルジェランはカチオン非添加での結果と比べて若干周波数依存性が小さい。このことから高アシルジェランは 2 価カチオンによる架橋の影響を受けているが、アシル基が Ca<sup>2+</sup> によるジェラン鎖同士のイオン架橋を阻害することにより脱アシルジェランのような強固なゲルを形成できないことが考えられた。

図 3-4 は 40mMKCl 存在下での 1%高アシルジェラン、脱アシルジェランの粘弾性の測定結果を示している。脱アシルジェランは 45°C 付近にゾルゲル転移が見られる一方、ネイティブジェランは G', G'' の変化は見られない。図 3-5 は 40mMKCl 存在下での 1%高アシルジェランの 30°C における周波数 0.1~10Hz での G',G'' の変化を示している、周波数の変化に伴い粘弾性に大きな変化が見られる。このことから 40mM 存在下では、高アシルジェランはゲルを形成していないことが分かる。脱アシルジェランは 1 価カチオンによりカルボキシル基のイオン反発が遮蔽されることでゲル化することが考えられている。このことから高アシルジェランがゲル化しないのはカルボキシル基の反発が遮蔽されるが、アシル基の立体障害となる事でジェラン鎖同士の凝集を妨げゲル化を阻害しているのではないかと考えられた<sup>18),19)</sup>。

ジェランガムは高分子多糖類の中では珍しく 1 価、2 価両方のカチオンの存在下でゲル化する。これまでの研究で、ネイティブジェランは温度低下によりランダムコイル状態からダブルヘリックスを形成し、その際ダブルヘリックスの外側にアシル基が配座する。このときアセチル基がヘリックス間の架橋を阻害する作用を有するのに対してグリセリル基はヘリックス分子内、および分子間のグルクロン酸のカルボキシル基と水素結合を形成することでゲル化に起因していることが言われてきた<sup>20)</sup>。しかし今回の研究からネイティブジェランガムはある程度の凝集構造を有した状態で熱水溶解時に存在し、それらが絡みあうことでゲルを形成するのではないかと考えられた。そして凝集構造を解くことで温度低下によるヘリックス架橋はアセチル基の作用により阻害されることが考えられた。

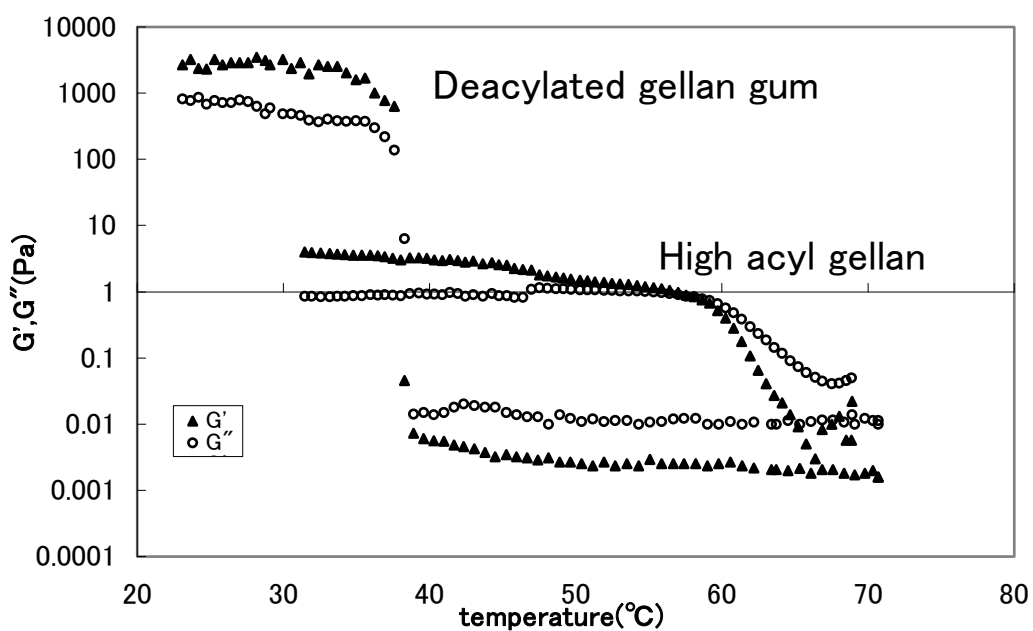


図 3-2 高アシルジェラン、および脱アシルジェランの 2 価カチオン添加における粘弾性変化

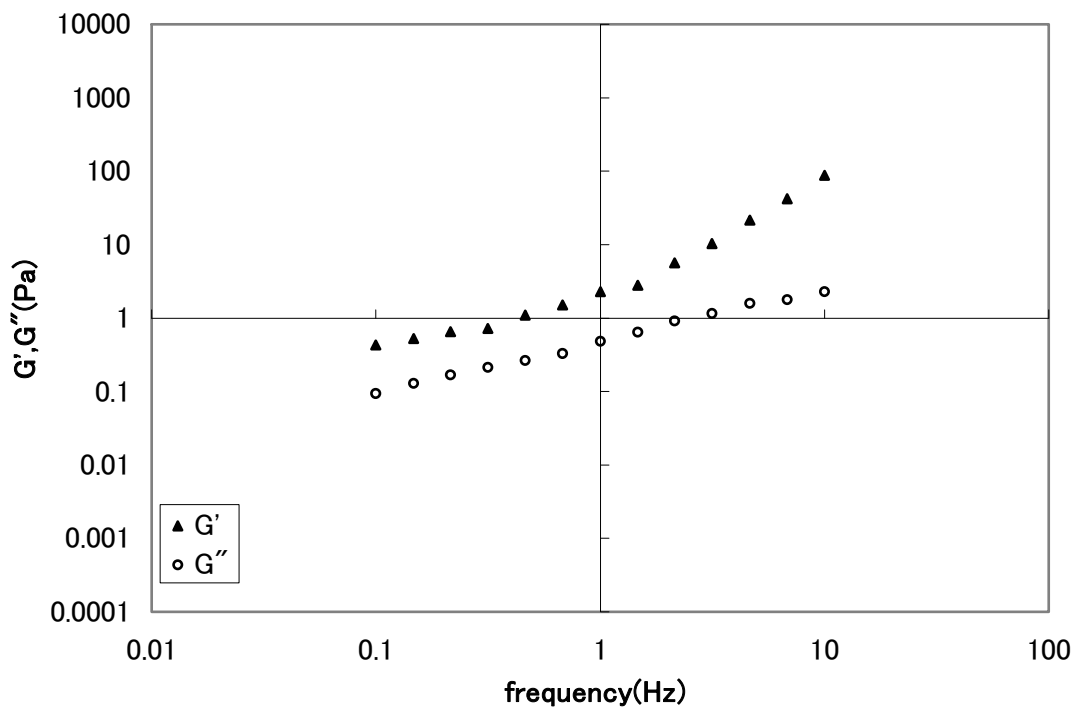


図 3-3 2価カチオン添加における高アシルジェランの 30°Cにおける周波数変化での粘弾性変化

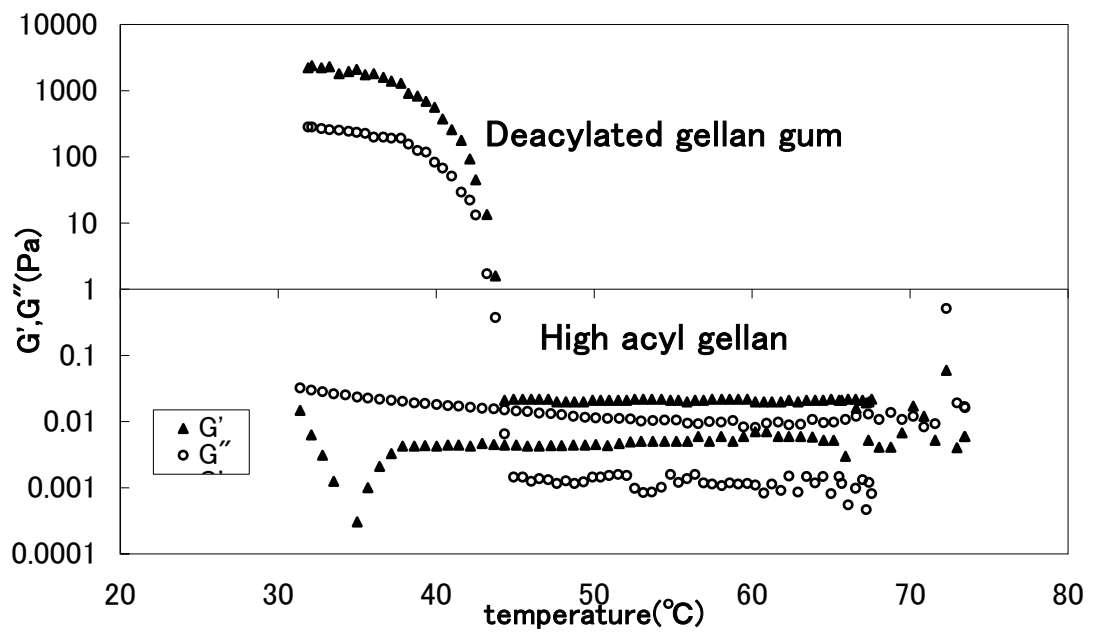


図 3-4 高アシルジェラン、および脱アシルジェランの 1 価カチオン添加における粘弾性変化

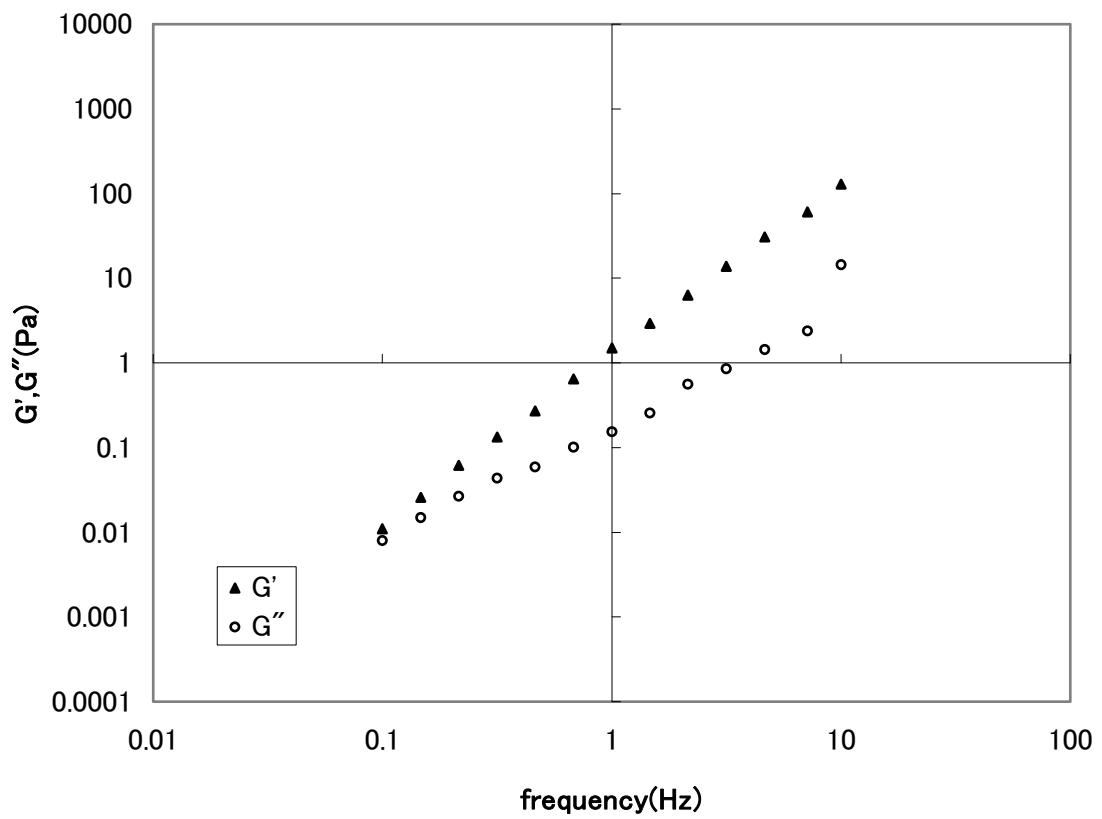


図 3-5 1価カチオン添加における高アシルジェランの 30°Cにおける周波数変化での粘弾性変化

## 第4章、総括

第2章より、ネイティブジェランは非常に大きな凝集体を形成していることが分かった。これはネイティブジェランの強いゲル化能および柔らかなゲル形成に大きく影響をしていることが示唆された。また第3章より、凝集をほどいた高アシルジェランは2価カチオン存在下ではジェランガムのようなイオン架橋によるゲル化が見られなかった。

これまでの研究からジェランガムのゲル化は2価カチオンによるヘリックス間のイオン架橋およびヘリックス末端間での絡み合いにより3次元網目構造を形成することが考えられている(図4-1)。またネイティブジェランのゲル化機構はグリセリル基がジェラン鎖のグルクロン酸のカルボキシル基と水素結合をすることで安定化し高いゲル化能に起因する一方でアセチル基がヘリックス間の会合を阻害することで特有の弾力性に起因すると考えられてきた<sup>9),20)</sup>。

これら考察と本実験から考えられるネイティブジェランのゲル化機構としては、ネイティブジェラン分子はある程度の物理的な凝集を形成しており、熱水溶解時には凝集構造を形成したまま溶解している。一方温度低下によりジェラン凝集体の末端部間における絡み合い及びグリセリル基とグルクロン酸のカルボキシルにおける相互作用により安定した網目構造を形成する。しかし加熱時間の増加に伴い分子の凝集は低下し、熱水溶解時にはジェラン鎖が単独でランダムコイル状態で溶解する。そして温度低下によりダブルヘリックスを形成する、このときアセチル基がダブルヘリックスの外側に配座し2価カチオンによるヘリックス間でのイオン架橋を阻害しグリセリル基がグルクロン酸のカルボキシル基と水素結合を形成しヘリックスを安定化する。これによりジェランガムのような強固な3次元網目構造を形成しないと考えられる。しかしヘリックス末端部での絡み合い及びヘリックス内のアセチル基の割合の少ない部位間でのヘリックス間イオン架橋により若干の強度が生まれると考えられる(図4-2)。こうした特性がネイティブジェラン特有の増粘性や不溶固形分の分散、安定性に大きく寄与していることが考えられる。

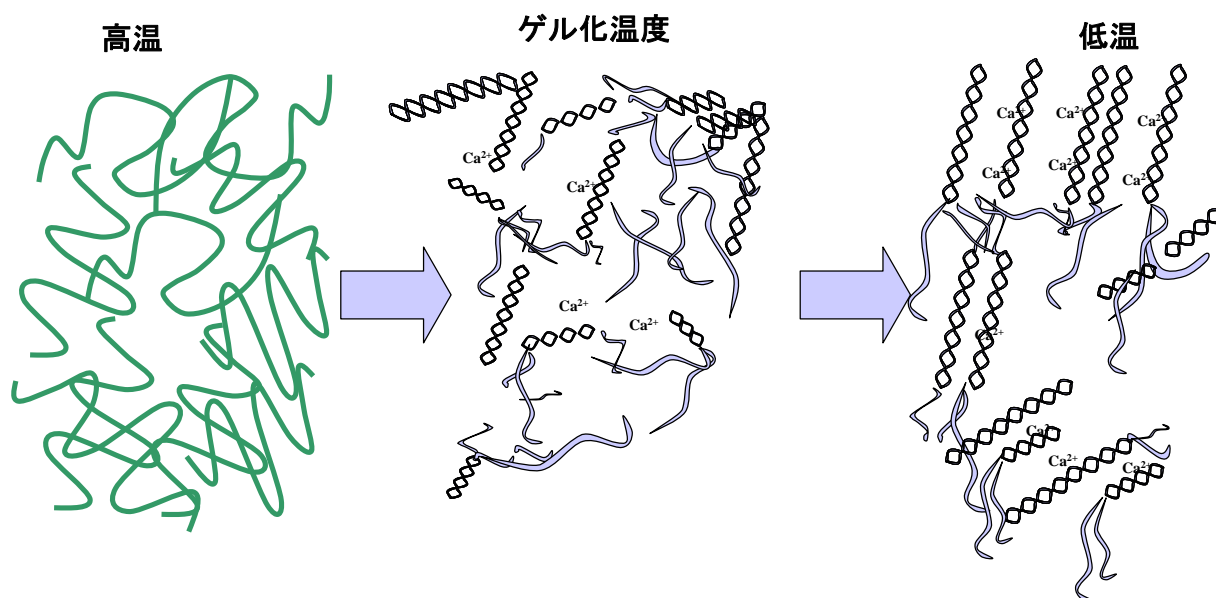
以前にDSCを用いてのジェランガムのゲル化温度測定の実験が行われた。このときの実験では、脱アシルジェランはゾルゲル転移でのエンタルピーの変化が狭い温度帯に大きく見られるのに対して、ネイティブジェランのエンタルピー変化は広い温度帯にブロードに見られたことが確認されている<sup>21)</sup>。そうしたことを踏まえても、ネイティブ、脱アシルジェランのゲル化機構が異なることがわかる。脱アシルジェランは温度低下によりランダムコイル状態からダブルヘリックスを形成する過程でエンタルピーの大きな吸収が見られる一方で、ネイティブジェランは凝集構造の絡み合いによる構造の安定によりブロードなエンタルピー吸収に反映されたのではないかと考えることができる。

近年ではこうしたネイティブジェランの特性は一部報告されており、超音波やクエン酸Naなどで凝集構造の減少が促進されることも分かっている<sup>22)</sup>。ネイティブジェランのこうした特性はゲルの強度をコントロールすることができるため食感に幅を持たすことができゼリーなどのハイドロコロイド食品や嚥下食品に応用することができると考えられる。ま



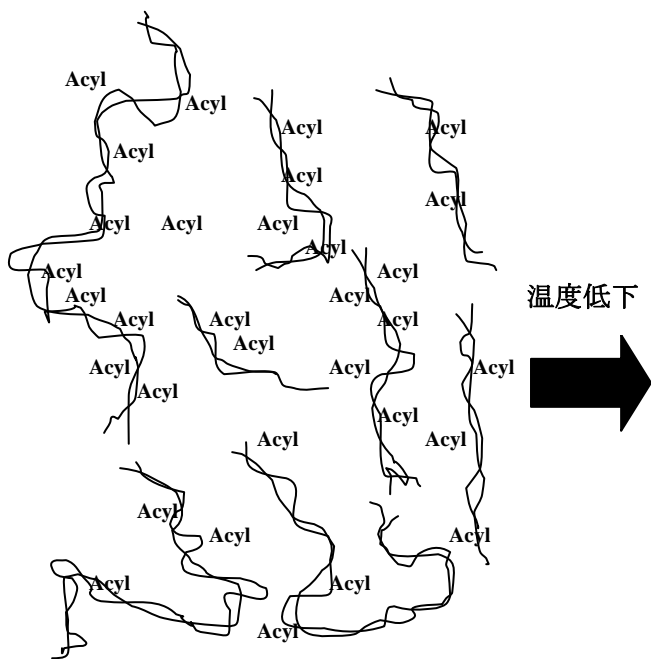
た脱アシルジェランはダブルヘリックス形成したジェラン鎖が 2 価カチオンにより規則正しく配列した結晶性網目構造を形成するのに対してネイティブジェランは凝集体の絡み合いによる不規則な網目構造であることから両者を組み合わせることで DDS などにも応用できるのではないかと考えられる。

他にも *Aeromonus*, *Klebsiella* がネイティブジェランと同様に 2 価カチオンによる結晶性網目構造をとらないアシル化多糖類を産出することが報告されている<sup>43)</sup>。こうした多糖類を微生物が産出する理由としては自己防御の為ではないかと考えられる。微生物は乾燥や熱、他の微生物から身を守るため抗生物質や芽胞、莢膜などで身を守っている。こうした微生物が産出する多糖類も身を守るためと考えると理にかなう。こうした多糖類は微生物の培養環境によって構造に違いが現れ、新しい機能を持つ多糖類を産出することが最近になって分かってきた。今後新たな微生物由来の多糖類ができることでわれわれの生活の向上につながることを期待したい<sup>23)</sup>。

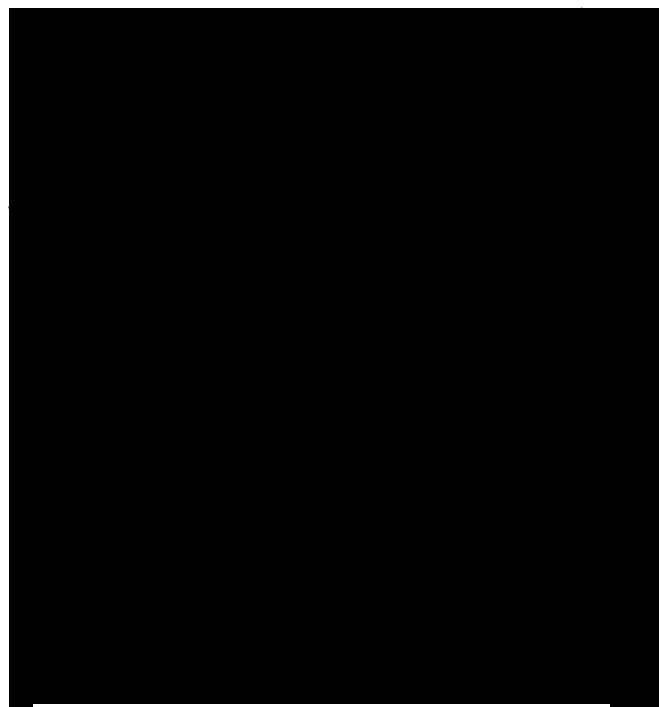


高温でランダムコイル状態であるのが温度低下によりダブルヘリックスを形成し、さらに $\text{Ca}^{2+}$ によるイオン架橋によりゲル化を引き起こす。

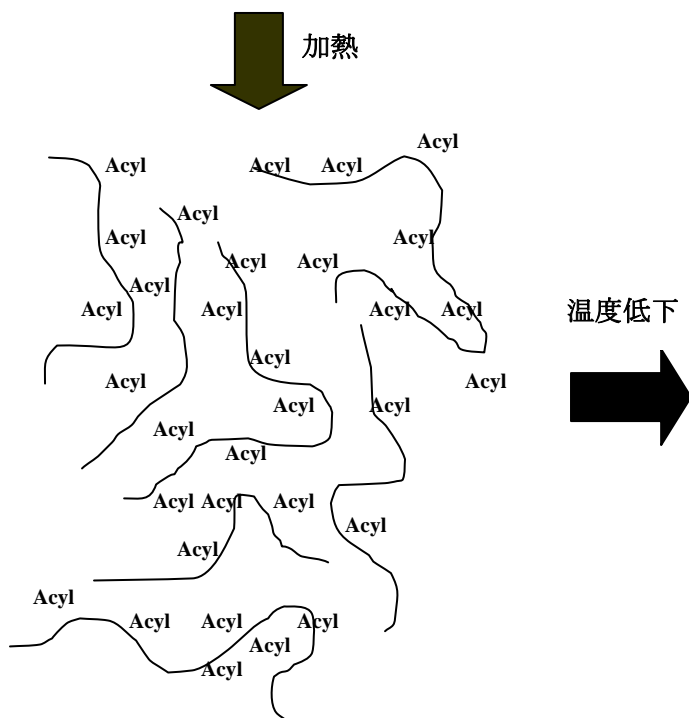
図 4-1 ジェランガムのゲル化機構のモデル



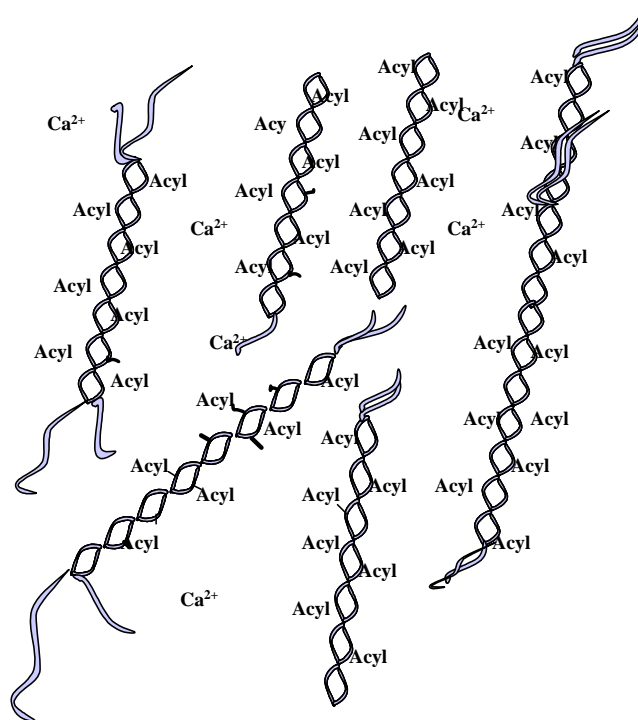
高温では分子は凝集構造を持ちながらランダムコイル状態を形成している。  
(ネイティブジェラン)



温度低下によりジェラン鎖凝集体の絡み合いにより容易にゲル化する。



加熱により凝集がほどけて、ランダムコイル状態で溶解している。



アシル基が立体的な障害となり2価カチオンによるイオン架橋を阻害することでゲル化しない。

図4-2 ネイティブジェランのゲル化機構のモデル

- 1).Kang, K.S., & Veeder, G.T. (1982). Polysaccharide S-60 and bacterial fermentation process for its preparation. US Patent 4,326,053.
- 2).O'Neill, M. A., Salvadoran, R. R., & Morris, V. J. (1983). Structure of the acidic extracellular gelling polysaccharide produced by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Research*, 124, 123±133.
- 3).Kuo, M. -S., Mort, A. J., & Dell, A. (1986). Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum. *Carbohydrate Research*, 156, 173±187.
- 4).国崎直道、佐野幾男、食品多糖類、乳化、増粘、ゲル化の知識、幸書房2001
- 5).Jigar N. Shah.(2007).Gellan gum and it's application-a review
- 6).Shingo matsukawa, Tokuko watanabe (2007) Gelation mechanism and network structure of mixed solution of low- and high-acyl gellan studied by dynamic viscoelasticity, CD and NMR measurements, *Food Hydrocolloids*, 21, 8, 1355-1361
- 7).Stefan Kasapis, Persephoni Giannouli, (1999) . Structural aspects and phase behavior in deacylated and high acyl gellan systems. *Carbohydrate polymer*, 38, 145-156
- 8).Kelvin K.T. Goh, Derek R. Haisman, Harjinder Singh (2006) Characterisation of a high acyl gellan polysaccharide using light scattering and rheological techniques, *Food Hydrocolloids*, 20, 176-183
- 9).Takahiro Funami, Sakie Noda, Makoto Nakauma, Sayaka Ishihara, Rheo Takahashi, Saphwan Al-Assaf, Shinya Ikeda, Katsuyoshi Nishinari, Glyn O. Phillips(2008) Molecular structures of gellan gum imaged with atomic force microscopy (AFM) in relation to the rheological behavior in aqueous systems in the presence of sodium chloride, *Food Hydrocolloids*, 23, 548-554
- 10).R. Chandrasekaran, R. P. Millane, S. Arnott and E.D. T. Atkins, *Carbohydr. Res.*, 175,(1988).
- 11).J. K. Baird, T. A. Talashek and H. Chang, *Gellan Gum, Gums and Stabilizers for the Food Industry 6*, G. O. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams, eds., IRLPRESS, p. 479(1992).
- 12).森田康幸, 大本俊郎, 浅野広和, ネイティブ型ジェランガムの特性と食品への応用について, *月刊フードケミカル*, 3, 110-11 (1997)

- 13) 浅野広和, 大本俊郎, “ネイティブジェランガムの特性とその機能”, 食品と科学, 39(1)104-107 (1997) .
- 14)浅野広和, 大本俊郎, 小川賀透, 新素材利用による新しいゲル化剤, 安定剤の開発, 月刊フードケミカル, **5**, 116-11 (1998)
- 15)磯直道, 水野直緒, 小川広男, 食品のレオロジーー食の物性評価ー(1998)
- 16)松田寛, 長谷川章, 高分子科学の基礎, 東京化学同人(1994)
- 17).Arsénio M. Fialho, Lígia O. Martins (1999) Structures and Properties of Gellan Polymers Produced by *Sphingomonas paucimobilis* ATCC 31461 from Lactose Compared with Those Produced from Glucose and from Cheese Whey, Applied and Environmental Microbiology, June 1999, 65,6. 2485-2491
- 18).Atkins, E. D. T.; Atwood, P. T.; Miles, M. J.; Morris, V. J.; O'Neil, M. A.; Sutherland, I. W. Effect of acetylation on the molecular interactions and gelling properties of a bacterial polysaccharide. *Int.J. Biol. Macromol.*(1987), 9, 115-117
- 19).E. R. Morris, M. G. E. Gothard, Conformational and rheological transitions of welan, rhamosan and acylated gellan, Carbohydrate Polymers, (1996) 30, 2-3, 165-175
- 20).J. K. Baird, T. A. Talashek and H. Chang, Gellan Gum, Gums and Stabilizers for the Food Industry 6, G. O. Phillips, D. J. Wedlock and P. A. Williams,eds., IRLPRESS, p. 479(1992).
- 21).Asano, Hirokazu , Adachi, Norifumi, Omoto, Toshio , REDUCED MOLECULAR WEIGHT NATIVE GELLAN GUM BACKGROUND OF THE INVENTION(2006)
- 22).A. J. Jay, I. J. Colquhoun, M. J. Ridout, G. J. Brownsey, V. J. Morris, Analysis of structure and function of gellans with different substitution patterns, Carbohydrate Polymers (1998) 35, 179-188
- 23).O. Guetta, M. Milas, and M. Rinaudo, Structure and Properties of a Bacterial Polysaccharide from a Klebsiella Strain (ATCC 12657), Biomacromolecules (2003), 4, 1372-1379

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、御指導、御助言をしていただいた松川真吾准教授、小川廣男教授に心から感謝いたします。

また研究活動全般におきまして多くの面で御指導していただいた田代有里助教に感謝いたします。

さらにご多忙のなか、修士論文の審査をしていただいた食品物性学の鈴木徹教授に感謝いたします。

そして研究室生活で多くの御指導、御面倒を見てくださいました天貝一花さんおよび多くの研究室の方々に心から感謝の意を表します。

最後に大学院から食品物性、高分子を学ぶにあたり至らない所も多く、大変に迷惑をかけてしまいましたが、暖かく見守り丁寧に御指導くださいましたことを繰り返しますが心より感謝いたします。