(日本化学会誌, 1975, (9), p. 1564~1571)

寒天ゲルのレオロジー的性質 — オゴノリおよびマクサ水溶液ゲルのレオロジー的 性質に与えるアルカリ前処理濃度の影響 —

(1975 年 1 月 31 日 受理)

渡瀬 峰男*・赤羽 徹**・荒川 泓***

チリ産およびアルゼンチン産クビレオゴノリ粘質物 (*Gracilaria blogetti* HARVEY 1972 年産; 以下チリ産を $C_{g.b.}$, アルゼンチン産を $A_{g.b.}$ と略記する) と伊豆産マクサ粘質物 (*Gelidium amansii*, 1973 年産; 以下 $I_{g.a.}$ と略記する) をアルカリ前処理として NaOH 0~10% の濃度範囲で処理し抽出分離した各試料として, 1.5, 2.0 および 3.0 wt% の試料ゲルをつくり鎖式応力緩和計を用いて応力緩和実験を行なった。

各試料ゲルについて, 25~55°C の温度範囲でもって 4 時間までの応力緩和曲線を求め, 解析を行なった。

$C_{g.b.}$ の場合, 前処理過程でアルカリ処理をしない場合は (以後「アルカリ無処理」と書く) ゲル化は見られなかった。しかしアルカリ前処理濃度 NaOH 2~4% の範囲では強力なゲルをつくり, NaOH 濃度とともにゲルの主要三次元構造に対応するとみられる弾性率 E_1 は急激に増大するが, NaOH 濃度が 4% 以上になると増大する傾向は緩慢になる。 $A_{g.b.}$ の場合, アルカリ無処理でも強力なゲルをつくり NaOH 4% まで E_1 は増大する。しかし NaOH 4% 以上になると E_1 は徐々に減少する傾向を示した。 $I_{g.a.}$ の場合は $A_{g.b.}$ の場合に類似する。最長緩和時間 τ_1 のアルカリ前処理濃度に対する変化は, 上記の E_1 の場合と類似する。また, τ_1 の温度依存性から求めた活性化エネルギーはすべての試料ゲルともほぼ 5 kcal/mol の一定値を示す。アルカリ前処理濃度の増加とともに試料中の硫酸基は, とくに 1,4 結合の C_6 位の位置の硫酸基が繊維軸に対してアキシアルに配位しているので脱エステル化されて 3,6-アンヒドロガラクトースを生成する。試料中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量が約 28% 以上になると E_1 は急激に増大する。

以上の結果, アルカリ前処理濃度の増加とともに E_1 が増大する要因は, 試料中の硫酸基含量に関係するのではなく, 寒天分子中の硫酸基が寒天分子の立体配座を安定化する位置に配位し, 溶媒である水の寄与を通じて説明される。

1 緒 言

オゴノリ粘質物は前処理としてアルカリ処理を行なうと急激にゲル形成能が増大するといわれているが, その原因についてはいまだはっきりした結論にいたっていない。寒天はアガロースとアガロペクチンの 2 成分からなっているが, アガロースは寒天の大部分を占めており, そして寒天の力学的挙動は主として前者により支配されることがこれまでの研究で明らかになっている^{1)~4)}。

寒天中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量が増加すればゲル形成能がいちじるしく増大するといわれているが, 3,6-アンヒドロガラクトース含量がゲル形成能をいかに高めるかについてのレオロジー的研究はまだ行なわれていない。

紅藻類粘質物中の 1,4 結合の C_6 位の位置の硫酸基はアルカリ前処理によって 3,6-アンヒドロガラクトースを生成する。テングサ, オゴノリなどの粘質物と同様に紅藻類粘質物であるフノリ粘質物は C_6 位の位置に硫酸基をもっているが, アルカリ前処理をしても 3,6-アンヒドロガラクトースを生成しない。

フノリ粘質物を IR 測定すると 820 cm^{-1} に吸収が見られる。これは C_6 位の位置の硫酸基が繊維軸方向に対してエクアトリアルに配位している⁵⁾。しかしマクサ粘質物およびオゴノリ粘質物は 850 cm^{-1} に吸収があり, C_6 位の位置の硫酸基は繊維軸方向に

* 静岡大学教養部化学教室, 422 静岡市大谷

** 沼津高等工業専門学校, 410 沼津市大岡

*** 北海道大学応用電気研究所, 060 札幌市北 12 条西 6 丁目

1) M. Watase, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 1830(1968).2) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 日化, **89**, 383(1968).3) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 日化, **91**, 324(1970).4) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 日化, **92**, 37(1971).

5) 赤羽 徹, 渡瀬峰男, 泉 清一, 高分子学会第 22 年会講演(1973).

対してアキシアルに配位していることが明らかになった。このためアルカリ前処理をすればマクサ粘質物およびオゴノリ粘質物中の C_6 位の位置の硫酸基は脱エステルされて 3,6-アンヒドロガラクトースを生成する。

$C_{g.b.}$ 粘質物は C_6 位の位置に硫酸基を含有しているのでアルカリ前処理によって 3,6-アンヒドロガラクトースを生成するため、ゲル形成能がいちじるしく増大する。一方、 $A_{g.b.}$ 粘質物の C_6 位の位置の硫酸基はほとんど 3,6-アンヒドロガラクトースになっているのでアルカリ前処理をしなくても強いゲルをつくる。 $I_{g.a.}$ は前者より 3,6-アンヒドロガラクトース含量が多いので安定なゲルをつくる。脱エステルした $C_{g.b.}$ はきわめてもろいゲルで、ひずみが約 15% になるとゲルの破壊が起こる。 $A_{g.b.}$ ゲルは、外見的にはゴム状の性質を示し、ひずみが 27% 以上にならないとゲルの破壊は起こらない。

以上のことから、ゲル形成能がアルカリ前処理濃度に対してどのように変化していくかを究明するために、アルカリ前処理濃度を変えて抽出したマクサおよびオゴノリの各試料ゲルについてレオロジー的研究を行なった。

2 実 験

$C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の原藻各 100 g を NaOH 0, 2, 3, 4, 7, 10% の 6 種の水溶液 1500 ml 中に入れ、80°C に加温してかきまぜながら 2 時間アルカリ前処理をした。 $I_{g.a.}$ 原藻についても上記と同様にしてアルカリ前処理をした。アルカリ前処理後流水中で 15 時間浸漬して原藻中の NaOH を洗い流してから、1500 ml の水の中に入れて 135°C に加熱後、加圧抽出した。無処理の試料についても上記と同じ方法でもって抽出した。抽出液はエタノールで沈殿させてから遠心分離した。分離した各試料は真空乾燥器を用いて 40°C に保持して乾燥した。各試料に対する赤外吸収スペクトル測定には日立回折格子 EPI-2 型を用いた。

$C_{g.b.}$, $A_{g.b.}$ および $I_{g.a.}$ 原藻についてアルカリ前処理濃度を変えて抽出した各試料を 0.4 mol/l サリチル酸ナトリウム溶液に溶解し、Ubbelohde 粘度計を用いて極限粘度 $[\eta]$ (100 ml/g) を求めた。その結果を図 1(a), (b) に示す。 $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の場合は、アルカリ前処理濃度とともに $[\eta]$ は増大する。アルカリ無処理の場合 $[\eta]$ は $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ ともに 2.2 であるが、 $C_{g.b.}$ はゲル化しない。しかし $A_{g.b.}$ は強いゲルをつくる。 $I_{g.a.}$ の場合は、 $A_{g.b.}$ と $C_{g.b.}$ に類似するが全体にゆるやかな傾向が見られる。またアルカリ前処理温度が 60°C のとき $[\eta]$ はもっとも大きな値を示した。

試料ゲルの調整は既報⁷⁾と同様にして行なった。試料ゲル濃度は 1.5, 2.0 および 3.0 wt% である。

測定は鎖式応力緩和計を用いて 25~55°C の温度範囲にわたり約 10°C 間隔で温度を変えて測定した。装置、方法の詳細は既報⁷⁾を参照されたい。

3 結果 および 考 察

3.1 応力とひずみの関係

6) 渡瀬峰男, 赤羽 徹, 岩下 清, 荒川 泓, 高分子学会第 22 年会講演(1973).

7) M. Watase, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 472(1967).

Fig. 1(a) Intrinsic viscosities vs. alkaline pretreatment concentrations for $C_{g.b.}$ and $A_{g.b.}$ in 0.4 mol/l sodium salicylate solutions at 35°C
● : $C_{g.b.}$ (Chile), ○ : $A_{g.b.}$ (Argentina)

Fig. 1(b) Intrinsic viscosities vs. alkaline pretreatment concentration for $I_{g.a.}$ in 0.4 mol/l sodium salicylate solutions at 35°C
Extraction temperature (°C)——
△ : 40, ○ : 60, ● : 80

10% NaOH 溶液でもって脱エステル化した $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の 2% の試料ゲルについての応力ひずみ曲線を図 2(a), (b) に示す。マクサ寒天を中心としたこれまでの寒天ゲルの応力ひずみ曲線はほぼ直線関係にあり、ひずみが約 20% のときゲルの破壊が見られた。 $C_{g.b.}$ ゲルの場合はマクサ寒天に類似した傾向が見られ、15~18% のひずみでもってゲルの破壊が起こり始めている。一方、 $A_{g.b.}$ ゲルについてはアルカリ前処理濃度が高くなると、ゲルを破壊するひずみは大きくなり、NaOH 10% 溶液で処理した試料ゲルでは約 27% のひずみのときゲルの破壊が現われた。 $A_{g.b.}$ ゲルの応力ひずみ曲線はコロイド物質や高分子物質に多く見られる挙動である。

3.2 応力緩和曲線および解析

アルカリ前処理した $C_{g.b.}$, $A_{g.b.}$ および $I_{g.a.}$ の 3 種のゲルについて鎖式応力緩和計を用いて応力緩和実験を行なった。その結果のうち $C_{g.b.}$ の場合はアルカリ前処理濃度 NaOH 2% と 10% について、 $A_{g.b.}$ の場合は NaOH 0% と 10% について 4 時間までの応力緩和曲線を図 3(a), (b) に例示した。

以上の緩和曲線について 3 個の Maxwell 模型を並列にした 6 要素力学模型を用いて解析した¹⁰⁾。

緩和ヤング率 $E_r(t)$ はつぎの式 (1) で表わされる。

8) K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 1568(1960).

9) 渡瀬峰男, 日食工誌, 17, 252(1970).

10) 荒川 泓, 竹中信夫, 日化, 83, 1065(1962).

Fig. 2(a) Stress-strain curves for $C_{g.b.}$ at 25°C

Alkaline concentration in pretreatment

NaOH (%) —

□ : 2, ▲ : 3, △ : 4, ● : 7, ○ : 10

Fig. 2(b) Stress-strain curves for $A_{g.b.}$ at 25°C

Alkaline concentration in pretreatment

NaOH (%) —

■ : 0, □ : 2, ▲ : 3, △ : 4, ● : 7, ○ : 10

Fig. 3(a) Relaxation curves for the gel containing 2 wt% $C_{g.b.}$ at various temperatures

● : NaOH 2%, ○ : NaOH 10%

Fig. 3(b) Relaxation curves for the gel containing 2 wt% $A_{g.b.}$ at various temperatures

● : NaOH 0%, ○ : NaOH 10%

Table 1 Constants of mechanical model 2 wt% gel

— C_{g.b.} — (Alkaline concentration in pretreatment; NaOH 2%)

Temp. (°C)	E ₁	E ₂	E ₃	E ₀	τ ₁ (hr)	τ ₂ (min)	τ ₃ (min)
	(10 ⁸ dyn/cm)						
25.1	1.5	0.8	0.4	2.7	36.5	35.4	1.6
35.0	1.2	0.8	0.4	2.4	26.4	34.5	2.2
45.1	1.0	0.7	0.4	2.1	21.7	29.1	2.2
55.0	0.5	0.6	0.4	1.5	15.3	34.0	2.4

— C_{g.b.} — (Alkaline concentration in pretreatment; NaOH 10%)

Temp. (°C)	E ₁	E ₂	E ₃	E ₀	τ ₁ (hr)	τ ₂ (min)	τ ₃ (min)
	(10 ⁸ dyn/cm)						
25.1	3.4	3.5	2.7	9.6	57.2	19.3	2.3
35.0	3.1	3.3	2.0	8.4	45.3	20.3	2.5
45.1	2.5	3.0	1.8	7.3	36.2	20.3	2.3
55.0	1.6	2.5	1.9	6.0	28.4	21.5	2.2

— A_{g.b.} — (Alkaline concentration in pretreatment; NaOH 0%)

Temp. (°C)	E ₁	E ₂	E ₃	E ₀	τ ₁ (hr)	τ ₂ (min)	τ ₃ (min)
	(10 ⁸ dyn/cm)						
25.0	1.4	2.2	1.9	5.5	43.5	18.1	2.6
35.0	1.1	2.1	1.8	5.0	32.0	18.1	2.6
45.0	0.8	2.2	1.5	4.5	25.3	18.5	2.3
55.0	0.5	1.4	1.3	3.2	19.1	20.3	2.5

— A_{g.b.} — (Alkaline concentration in pretreatment; NaOH 10%)

Temp. (°C)	E ₁	E ₂	E ₃	E ₀	τ ₁ (hr)	τ ₂ (min)	τ ₃ (min)
	(10 ⁸ dyn/cm)						
25.0	2.9	4.0	2.1	9.0	51.7	16.0	2.2
35.0	2.4	3.1	2.3	7.8	40.2	17.1	2.3
45.0	2.0	2.5	2.2	6.2	29.4	16.3	2.1
54.9	1.5	2.1	1.7	5.3	24.2	20.4	2.9

$$E_r(t) = \sum_{i=1}^3 E_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

ただし, $\tau_1 = \eta_1/E_1$, $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ E_1 , E_2 , E_3 , η_1 , η_2 , η_3 はそれぞれ各 Maxwell 要素の弾性率および粘性率である。なお瞬間弾性率 E_0 は

$$E_0 = \sum_{i=1}^3 E_i \quad (2)$$

で与えられる。得られた緩和曲線について解析した結果のうち、図3(a), (b)に関するものを表1に示す。

3.3 弾性率 E_1 , 緩和時間 τ_1 および 3,6-アンヒドロガラクトースのアルカリ前処理濃度依存性

弾性率 E_1 は緩和時間のもっとも長い緩和機構に属する弾性率であり、熱可逆性ゲルである C_{g.b.}, A_{g.b.} および I_{g.s.} ゲルの主要三次元構造に対応するものとみられる。 E_1 とアルカリ前処理濃度との関係を図4に示す。C_{g.b.} の場合 NaOH 0% (アルカリ無処理) ではゲル化は見られず、NaOH 2% から急激にゲル化し、NaOH 4% まで E_1 は増大する。NaOH 4% 以上になると E_1 の増大傾向はゆるやかになる。一方、A_{g.b.} の場合は、NaOH 0% でも強力なゲルをつくる。NaOH 0% から 4% までは E_1 はアルカリ前処理濃度とともに増大し、その後アルカリ前処理濃度が増加すると徐々に減少する傾向が見られる。I_{g.s.} の場合は、 E_1 の増大する傾向は前者にくらべて緩慢である。アルカリ前処理濃度が 60°C のとき E_1 はもっとも大きな値を示した。

最長緩和時間 τ_1 についてもアルカリ前処理濃度に対しての変化は E_1 と類似した傾向を示す。図5において τ_1 とアルカリ前処理濃度の関係を示す。

アルカリ前処理した試料について、Yaphe ら¹¹⁾¹²⁾のフルクトー Fig. 4(a) E_1 vs. alkaline concentration curves for the gel containing 1.5, 2.0 and 3.0 wt% C_{g.b.} and A_{g.b.} at 25°C● : C_{g.b.}, ○ : A_{g.b.}11) W. Yaphe, *Anal. Chem.*, 32, 1327(1960).12) W. Yaphe, G. P. Arsenault, *Anal. Biochem.*, 13, 143 (1965).

Fig. 4(b) E_1 vs. alkaline concentration curves for the gel containing 2.0 wt% $I_{g.a.}$ at 25°C

Extraction temperatures (°C) —
 Δ : 40, $\bullet$: 60, $\circ$: 80

Fig. 5 τ_1 vs. alkaline concentration curves for the gels containing 1.5, 2.0 and 3.0 wt% $C_{g.b.}$ and $A_{g.b.}$ at 25°C

$\bullet$: $C_{g.b.}$, $\circ$: $A_{g.b.}$

スを標準物質として比色定量法から求めた 3,6-アンヒドロガラクトース含量を表 2 に示す。

$C_{g.b.}$ の場合は, 3,6-アンヒドロガラクトース含量は NaOH 0% のとき 26.8%, NaOH 2% のとき 28.8% である。NaOH 0% のときゲル化は見られないが NaOH 2% では強いゲルをつくる。試料中における 3,6-アンヒドロガラクトース含量が 26.8~28.8% の間で急激なゲル化が起こる。

$A_{g.b.}$ の場合は, NaOH 0% のとき 3,6-アンヒドロガラクトースは 33.7% 含んでいるので強いゲルをつくる。しかし NaOH 4% 以上では 3,6-アンヒドロガラクトースはわずかに減少する。 E_1 も同様な傾向を示す。

また, アルカリ前処理濃度に対する硫酸基含量の関係も表 2 に示されている。元素分析から求めた硫酸基含量は 3,6-アンヒドロガラクトースの場合とは逆に, アルカリ前処理濃度の増加に対して減少する傾向を示す。さらに大きな相違点は, 3,6-アンヒドロガラクトースがアルカリ前処理濃度に対していちじるしく増加

Table 2 Relationship between sulfate esters or 3,6-anhydrogalactose and alkaline concentrations in pretreatment

NaOH conc. (%)	Density of sulfate esters (mol/ $C_6H_{10}O_5$)		3,6-Anhydrogalactose (%)	
	$C_{g.b.}$	$A_{g.b.}$	$C_{g.b.}$	$A_{g.b.}$
0	0.0451	0.060	26.8	33.7
2	—	—	28.0	—
4	0.0334	0.0568	28.8	34.4
7	0.030	0.0396	33.9	31.4
10	0.0270	0.008	38.0	31.4

するのは $C_{g.b.}$ であり, $A_{g.b.}$ はほとんど変わらない。しかし, 硫酸基含量がアルカリ前処理濃度に対していちじるしく減少するのは $A_{g.b.}$ であり, $C_{g.b.}$ は減少する割合は緩慢である。すなわち, 試料中の硫酸基は, $C_{g.b.}$ では 1,4 結合の C_6 位の位置に多く含むが, $A_{g.b.}$ では 1,4 結合の C_6 位の位置以外のところに多く含んでいるものと考えられる。 $A_{g.b.}$ のアルカリ無処理の場合強いゲルをつくるが, 硫酸基含量は $C_{g.b.}$ のアルカリ無処理 (ゲル化しない) の場合より多い。NaOH 10% で処理した $C_{g.b.}$ は, まだかなりの硫酸基が含まれている。しかし $A_{g.b.}$ の場合はほとんど脱エステル化されている。

3.4 見かけの活性化エネルギー

τ_1 の温度依存性から見かけの活性化エネルギー $\Delta H = R \theta \ln \tau_1 / \theta (1/T)$ が求められる¹³⁾。同様に, E_1 の温度依存性からも $\ln E_1$ の $1/T$ に対して直線性になりたつ場合は見かけの活性化エネルギー $\Delta H_1'$ を求めることができる。NaOH 0~10% の濃度範囲でアルカリ前処理した $C_{g.b.}$, $A_{g.b.}$ および $I_{g.a.}$ の各試料について, 1.5, 2.0 および 3.0 wt% の試料ゲルをつくり, ΔH_1 および $\Delta H_1'$ を求めた。各試料の ΔH_1 および $\Delta H_1'$ の平均値を表 3 に示す。試料の種類, 濃度およびアルカリ前処理濃度に依存することなくほぼ 5 kcal/mol の一定値を示した。

3.5 アルカリ無処理および脱エステル化した $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の IR スペクトル

アルカリ無処理 (NaOH 0%) および脱エステル化 (NaOH 10%) した $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の IR スペクトルを図 6 に示す。

1250 cm^{-1} の吸収は試料中の全硫酸基の吸収である。 $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ ともにアルカリ無処理のとき吸収が見られ, 脱エステル化するとその吸収は減少している。850 cm^{-1} の吸収は試料中の C_6 位の位置 (1,4 結合) の硫酸基が繊維軸に対してアキシャルに配位しているときの吸収である。 $C_{g.b.}$ は吸収は見られるが $A_{g.b.}$ には吸収は見られない。 $C_{g.b.}$ を脱エステル化すると 3,6-アンヒドロガラクトースを生成するので吸収はほとんど消える (表 2 の結果と類似する)。以上の結果から, アルカリ無処理 (Na-

Table 3 The mean value of the apparent activation energy for the specimen gels at various concentrations

	ΔH_1	$\Delta H_1'$
	(kcal/mol)	
$C_{g.b.}$	5.0	5.0
$A_{g.b.}$	5.0	5.0
$I_{g.b.}$	4.7	4.8

13) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 日化, 1973, 1357.

Fig. 6 Conformational analyses of $C_{g,b}$ and $A_{g,b}$ by IR spectra

Fig. 7(a) Model of desulfated $C_{g,b}$ and $A_{g,b}$.¹⁴⁾

Fig. 7(b) Mechanism of desulfation

Fig. 8 Models of formed hydrogen bonds in helical structures of desulfated samples

OH 0%) の $C_{g,b}$ および $A_{g,b}$ の 1,4 結合の C_6 位の位置の硫酸基は図 6 の配位が考えられる。

3.6 考察

図 3 と表 2 を比較してみるとアルカリ前処理濃度に対する 3,6-アンヒドロガラクトース含量と E_1 の変化が類似していることがわかる。これまで寒天のゲル形成能を強める要因は寒天中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量が大きな役割を演ずるものと考えられていた。

紅藻類粘質物に属するマクサ、オゴノリおよびフノリ粘質物のうち、フノリ粘質物以外は C_6 位の位置 (1,4 結合) の硫酸基が繊維軸に対してアキシアルに配位しているの、アルカリ前処理

Fig. 9 Conformations of sulfate esters in the $C_{g,b}$ position of $C_{g,b}$ or $A_{g,b}$.
R: $-\text{SO}_3\text{H}$

Fig. 10 E_1 vs. 3,6-anhydrogalactose relationship for $C_{g,b}$ or $A_{g,b}$.

○: $C_{g,b}$, ●: $A_{g,b}$.

をすると図 7 (b) に示すように脱エステル化されて 3,6-アンヒドロガラクトースを生成する。 $C_{g,b}$ および $A_{g,b}$ のアルカリ無処理の試料中における硫酸基は図 9 に示す配位が考えられる。 C_6 位の位置の硫酸基は、アルカリ無処理の場合 $C_{g,b}$ は含有するが、 $A_{g,b}$ はほとんど 3,6-アンヒドロガラクトースになっている (図 9)。一方、他の位置の硫酸基は $C_{g,b}$ より $A_{g,b}$ に多く含まれている (表 2)。 $C_{g,b}$ はアルカリ無処理のとき、試料中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量は 26.8% であるがほとんどゲル化は見られなかった。アルカリ前処理濃度が 2% になると急激にゲル化し強いゲルをつくった。しかし試料中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量は 28.8% であり、わずか 2% 増加したにすぎない。この関係は図 10 を見ると一層はっきりとする。

$A_{g,b}$ はアルカリ無処理のときでもすでに試料中に 3,6-アンヒドロガラクトースを 33.7% 含んでいるので強いゲルをつくった。 $A_{g,b}$ はアルカリ前処理濃度が増加しても 3,6-アンヒドロガラクトース含量がほとんど変化しないが、 E_1 はいちじるしく増大する。これは二重らせん構造を安定化する位置に配位した硫酸基が脱エステルされて二重らせん構造を一層安定化することを通じて現われたものと考えられる (図 8)。しかし NaOH 4% 以上の濃度になると E_1 はわずかであるが減少する傾向を示す。表 2 から明らかなように硫酸基の配位が寒天分子の立体配座に対して安定化する位置に配位している場合と立体障害等ゲル化に影響をほと

14) M. Ouckworth, W. Yaphe, *Carbohydr. Res.*, 16, 435 (1971).

んど与えない位置に配位している場合を考えると、 $A_{g.b.}$ の場合は表 2 から明らかなように試料中のほとんどの硫酸基が $NaOH$ 4~10% までの間に脱エステル化されるが E_1 の増大が見られないのは、後者の影響が現われてきたものとみられる。 $NaOH$ 10% ではほとんど硫酸基を含んでいないので試料は溶け難くなる。また 3,6-アンヒドロガラクトースがわずかに減少していることは、分子の部分切断によって低分子部分の除去が現われたものと見られる。

$C_{g.b.}$ の場合は、アルカリ前処理濃度が増加すると E_1 は急激に増大する。 $C_{g.b.}$ 中の硫酸基はほとんど 1,4-結合の C_6 位の位置にアキシアルに配位しているのでアルカリ前処理によって 3,6-アンヒドロガラクトースを生成するため D-ガラクトースと 3,6-アンヒドロガラクトースの交互性が増加して二重らせん構造を安定化することを通じて E_1 は増大する (図 8)。表 2 から明らかなように $NaOH$ 10% で処理してもまだ硫酸基がかなり存在するので $NaOH$ 10% 以上の濃度でも E_1 は増大する傾向を示す。

Rees によれば、ゲル化に寄与する硫酸基の配位はつぎの二つの部分にわけられる。1) 寒天分子の二重らせん構造を安定化する働きをする位置に配位している場合、2) 二重らせんした分子が凝集して三次元結合に寄与する位置に配位している場合である^{15)~18)}。

ピラノース環の安定構造から α , L-ガラクトピラノースは C1 立体配座が安定であるが $C1 \rightleftharpoons 1C$ 間の自由エネルギー差は他のピラノース糖などに比べて小さく 3 kcal/mol¹⁹⁾ 以下であるので十分 1C 形をとりうると考えられる。

$NaOH$ 0~10% の濃度範囲でアルカリ前処理した $C_{g.b.}$ および $A_{g.b.}$ の両試料を比較すると図 1 (a) および図 4 (a) はかなり類似した傾向を示しているにもかかわらず図 2 (a), (b) の応力ひずみ曲線がいちじるしく相違していることである。 $C_{g.b.}$ はもろいゲルをつくるが、 $A_{g.b.}$ は見かけ上ゴムのようなゲルをつくった。図 2 (a), (b) から明らかなようにアルカリ前処理濃度に対して限界応力は変わるが応力ひずみ曲線の傾向はあまり変わらない。 $C_{g.b.}$ と $A_{g.b.}$ の応力ひずみ曲線の相違は上記の硫酸基の立体配座のほかメトキシル基やピルビン酸含量などが大きな影響を与えるものと考えられるが、これについては今後の実験において究明

したい。

寒天のゲル化に対して水は重要な役割を果たしている。著者らはこれまでに寒天およびアガロースに対する尿素-水系ゲル²⁰⁾、ジメチルスルホキシド-水系ゲル¹⁹⁾、およびホルムアミド、ジメチルホルムアミド-水系ゲル²⁰⁾におけるゲル形成能の影響を調べてきた。水の液体構造の問題は寒天分子のゲル化への働きに大きな役割をしている。

寒天のゲル化は、寒天分子中の 3,6-アンヒドロガラクトース含量がある割合に達すると図 8 に示したように二重らせん構造は安定化する。3,6-アンヒドロガラクトース含量の増加につれて一層安定化した二重らせん分子は、水中においてたがいに接触して分子間の水素結合を形成し、その結果ミセルが形成される。寒天分子中の硫酸基の配位によって 3,6-アンヒドロガラクトース生成に関係するものや二重らせん分子の凝集に影響するものなどによって寒天分子の立体配座が変わってくる。すなわち、二重らせん分子の凝集によって分子間の水素結合によるミセル領域の安定性は寒天分子の立体配座によって影響される。

4 結 論

鎖式応力緩和計を用いて、 $C_{g.b.}$, $A_{g.b.}$ および $I_{g.a.}$ 粘質物についてアルカリ前処理を行なった試料ゲルについて応力緩和実験を行なった。

アルカリ無処理のとき $C_{g.b.}$ はゲル化しないが、 $A_{g.b.}$ は強力なゲルをつくる。アルカリ前処理を行なうと試料中の C_6 位の位置の硫酸基が繊維軸方向に対してアキシアルに配位しているのが脱エステル化されて 3,6-アンヒドロガラクトースを生成する。 $C_{g.b.}$ は C_6 位の位置に硫酸基を含んでいるが $A_{g.b.}$ は含んでいない、アルカリ前処理濃度が増すと $C_{g.b.}$ および $I_{g.a.}$ とも E_1 は増大する。 $NaOH$ 4% 以上になると $C_{g.b.}$ の増大する傾向はゆるやかになるが、 $A_{g.b.}$ は徐々に減少する傾向を示した。 $I_{g.a.}$ はアルカリ前処理濃度の増加につれて E_1 はゆるやかに増大する。アルカリ前処理温度 60°C のとき、 E_1 はもっとも大きな値を示した。

(1973 年 5 月, 第 22 回高分子学会年次大会(一部)発表)

- 15) D. A. Rees *Chem. Ind.*, 19, 630(1972).
- 16) D. A. Rees, *Biochem. J.*, 126, 257(1972).
- 17) D. A. Rees, I. W. Steele, F. B. Williamson, *J. Polym. Sci., C*, 28, 261(1969).
- 18) D. A. Rees, *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 24, 267 (1969).
- 19) S. J. Angyal, V. A. Pickles, R. Ahluwalia, *Carbohydr. Res.*, 1, 365(1966).
- 20) 渡瀬峰男, 荒川 泓, 未発表.

Rheological Properties of Agar-agar Gels —The Effect of Alkaline Concentration in Pretreatment upon Rheological Properties of Hydrogels of *Gracilaria* and *Gelidium*—

Mineo WATASE*, Touru AKAHANE** and Kiyoshi ARAKAWA***

* Department for Liberal Arts, Shizuoka University; Ohya,
Shizuoka-shi 422 Japan

** Numazu Technical College; Ohoka, Numazu-shi 410 Japan

*** Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido
University; Sapporo-shi 060 Japan

The rheological studies were carried out on the hydrogels obtained from samples from seaweeds *Gracilaria blogettii* of Chile ($C_{g.b.}$) as well as Argentina ($A_{g.b.}$) and *Gelidium amansii* of Izu ($I_{g.a.}$) of Japan under various alkali-pretreatment condition. Alkaline concentration

during pretreatment varied within the range from 0 to 10% NaOH. The concentrations of gels prepared were 1.5, 2.0 and 3.0 wt %.

Relaxation curves up to 4 hrs were obtained within the temperature range from 25°C to 55°C.

These curves were represented by a six-element mechanical model consisting of three Maxwell elements in parallel.

The results obtained are as follows; 1) The elastic modulus, E_1 for the desulfated C_{g.b.} sample is nearly zero, but after pretreatment with a solution containing 2% NaOH it increases rapidly with increasing concentration of NaOH. The desulfated A_{g.b.} sample produces a strong gel in which the magnitude of E_1 increases with increasing concentration of NaOH up to 4%, and then decreases slowly. 2) The magnitude of E_1 increases rapidly, when 3,6-anhydrogalactose content in the samples is more than about 28%. 3) An apparent activation energy obtained from the temperature dependence of the longest relaxation time τ_1 is nearly constant and about 5 kcal/mol. The effect of increase in alkaline concentration during pretreatment upon the ability of gelation in agar gels is explained in terms of the conformation of agar molecules in water.