弱酸性濃厚ペクチン溶液中に常温でアルコールを拡散 して作製したペクチンゲルのレオロジー的性質

渡 瀬 峰 男*

Rheological Properties of Concentrated Pectin Gels Made through Diffusion of Alcohol at the Normal Room Temperature in the Concentrated Sub-Acid Pectin Solution

MINEO WATASE

Stress relaxation curves of pectin gels of 5.4~8.5% over the temperature range of about 9~25°C up to 2 hr. have been obtained using a chainomatic balance relaxometer. Those curves were represented using a 6-elements mechanical model consisting of 3 Maxwell elements in parallel, and the following results are obtained.

1) The instantaneous elastic modulus, E_0 , and the elastic constant, E_1 , of the Maxwell element with the longest relaxation time, τ_1 , are approximately proportional to $C^{1.7}$ and $C^{1.8}$, respectively, where C is (wt %) percentage of pectin.

2) An apparent activation energy obtained from the temperature dependence of τ_1 is a nearly constant value of about 7~8 kcal/mol.

From the results described above, it may be said that the concentrated pectin gel which was experimented by this author has a constant three dimensional network structure independent of its concentration.

(Received Mar. 9, 1970)

ペクチンに関する応用的研究は古くから行なわれているが、ペクチンゲルについてのレオロジー的研究はあまりなされていない^{1)~4)}。ペクチンは化学的には D-ガラクトuron酸が直鎖状に重縮合した高分子の酸性多糖類を主体とし、そのカルボキシル基は遊離であることもあり、メチルエステルや金属との塩になっていることもある。そしてつねにアンバンとガラクトタンを伴っている。ペクチン質に化学的に異なった種々の多糖類が包含され、それらの定義と命名は統一されていない。ペクチン質は植物中に存在し、また植物から調製される複雑なコロイド性の炭水化物誘導体で、大部分はガラクトuron酸単位からなり、鎖状結合している。メチルエステル基、水溶性の差違によりプロトペクチン、ペクチニン酸、ペクチン、ペクチン酸に分けられる。

構成成分の大部分をしめる D-ガラクトuron酸はピラノース形となっており α -1,4 結合で直鎖状に重縮合してボ

リガラクトuron酸となり、そのカルボキシル基の一部はメチル基でエステル化されて下式の構造をなすと考えら

れる。メチルエステル基含量は通常 9.5~11% ぐらいであるが低メトキシルペクチンでは 3.5~6.0% 程度である。低メトキシルペクチンでは、ある種の金属塩とゲルを作る。ペクチンに酸と糖を加えて熱するとゲル化することは一般的によく知られている。以上のようにメトキシル基の含量、糖含量、pH、ゲルの作製条件などの相違によってレオロジー的性質が著しく違う。これらの相違がペクチンゲルのゲル形成能にいかに関与するかを調べるために今回は、熱を使わないで脱水力の強いアルコールを用いて、pH 3.0 で濃厚ペクチン溶液を常温でアル

* 静岡大学教養部化学教室 (静岡市大谷 836)

The Department for Liberal Arts, Shizuoka University. Shizuoka.

コールを拡散して作製した濃厚ペクチン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い、得られた緩和曲線から、3個の Maxwell 模型を並列にした6要素力学模型で解析した。

実験方法

1. 実験

ペクチン試料は市販品の粉末試料^{*2}を用い、その内容はつぎのとおりであった。

メトキシル基 5.5%以上, ガラクツロン酸 5.5%以上, 乾燥原料 15%以下, 強熱残分 (Ash) 4%以下。

使用したクエン酸は特級試薬^{*3}を用いた。

東亜電波工業 KK 製ガラス電極 pH 計 HM-5 A を用いて 25°C のペクチン水溶液を pH 3.0 に調製した。試料ゲルの作製は、濃厚ペクチン水溶液を直径 25 mm, 高さ 50 mm の円筒型シリンドラーに流し込み、上部に任意の量 (ペクチン水溶液: エタノール, 約 1:2) のエタノールを加えてペクチン水溶液の表面からゲル化させ、約5時間ほど放置後、型からとりだし一昼夜エタノール中に放置した。刃でゲルを整形して、ペクチンゲル中の水分蒸発を防ぐために、流動パラフィン中に保存した。濃度は試料ゲルの一部をとりだして乾燥法によって決定した。

2. 装置

測定装置は Chainomatic balance relaxometer を用いた。第1図に見られるように装置の動作は、錘に鎖 (B) を用い、それが自動的に調節されつねに balance が平衡状態になるようになっている。この装置では stress relaxation が連続的に測定でき、自動記録も可能である。

第1図 Chainomatic balance relaxometer

A: Specimen, B: Chain, C: Balancing moter, D: Relay
E: Point contact, F: Fulcrum, G: Counter weight, H: Micrometer screw, I: Double jacket, J: Thermostat

^{*2} 和光純薬工業株式会社製 (レモン製)。

^{*3} 和光純薬工業株式会社製。

試料ゲル (A) を cell (a) 中に入れ、その水分蒸発を防ぐために cell 中に流動パラフィンを満たす。温度を一定に保った恒温槽の水をギャーポンで二重壁 (I) の間に循環させる。cell の温度が一定になったら約1時間その温度に保ち、マイクロメーター (H) を廻して cell 中の試料ゲルを上げて抑え板 (b) と接触させる。マイクロメーターによって試料ゲルは上下に調節することができ、また 0.01 mm まで測定することができる。一定ひずみをかけてから電流を通じてリレー (D) を動作させる。荷重の部分は鎖の長さによって調節され、接点 (E) の開閉により balancing moter (c) が作動してつねに chain が平衡に保たれるようになる。sample の応力の緩和は chain の垂直長さ (h) から換算される。

結果および考察

1. 応力緩和曲線およびその解析

第2図 (a) 緩和曲線 5.4%ゲル

第2図 (b) 緩和曲線 6.7%ゲル

第2図 (c) 緩和曲線 7.9%ゲル

第2図(d) 緩和曲線 8.5%ゲル

5.4~8.5%の濃度範囲の5種の濃度のペクチン試料ゲルについて、9.0~25.0°Cの温度範囲で測定した緩和曲線のうち4種の濃度について第2図(a)~(d)に示す。いずれも2時間までの緩和曲線である。

以上の緩和曲線については、荒川、竹中⁶⁾の報告と同様、3個のMaxwell要素を並列にした6要素模型を用いて解析した。

緩和ヤング率 $E_r(t)$ はつぎの式(1)で示される。

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

ただし $\tau_i = \eta_i / E_i$

$E_1, E_2, E_3, \eta_1, \eta_2, \eta_3$ はそれぞれ各Maxwell要素の弾性定数および粘性定数であり、 τ_1, τ_2, τ_3 は各要素の緩和時間である。

なお瞬間弾性率 E_0 は

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

で与えられる。

第2図(a)~(d)の緩和曲線を解析した結果について、第1表(a)~(d)に示す。

この表から明らかなように、 τ_1, τ_2, τ_3 はそれぞれ数時間、数十分、数分の程度である。

2. 瞬間弾性定数 E_0 および弾性定数 E_1 の濃度依存性

弾性定数 E_2 は緩和時間のもっとも長い緩和機構に属する弾性係数であり、ペクチンゲルの主要3次元構造に対応するものである。

第1表の結果から E_0, E_1 の濃度依存性を調べてみると第3図にみられるほぼつぎの関係式が成立することが明らかになった。

瞬間弾性率が濃度のほぼ2乗に比例することについては多くの報告がなされている^{7)~10)}。

3. 最長緩和時間 τ_1 およびその温度依存性から求めた活性化エネルギー

(1) τ_1 の濃度依存性

第1表 6要素模型表示における力学定数

温度 (°C)	E_1	E_2	E_3	E_0	τ_1 (hr)	τ_2 (min)	τ_3 (min)
—5.4%ゲル—							
9.0	1.7	1.4	1.3	4.4	4.4	14.4	1.9
15.1	1.3	1.3	1.5	4.1	3.7	15.3	1.8
19.2	1.0	1.2	1.3	3.5	3.2	13.0	1.8
20.0	0.6	1.0	1.3	2.9	2.6	13.9	2.7
—6.7%ゲル—							
9.0	2.7	1.4	2.0	6.1	5.4	19.1	1.8
15.1	1.9	1.3	2.4	5.6	4.2	17.2	1.7
19.3	1.4	1.3	2.3	5.0	3.7	17.6	1.8
25.1	0.9	1.0	2.0	3.9	2.7	15.1	2.0
—7.9%ゲル—							
9.0	3.3	1.9	2.7	7.9	5.2	17.1	1.7
15.2	2.5	1.9	2.8	7.2	4.6	15.1	1.8
19.6	1.8	2.0	2.9	6.7	3.7	16.5	1.9
25.1	1.4	1.5	2.2	5.1	2.7	15.0	2.2
—8.5%ゲル—							
9.2	3.7	2.3	3.0	9.0	5.3	14.5	1.6
14.8	3.1	2.1	2.7	7.9	4.6	15.4	1.8
19.0	2.5	2.0	2.6	7.1	3.8	12.7	1.6
25.0	1.5	1.7	2.3	5.5	3.0	14.6	1.6

第3図 E_0, E_1 の濃度依存性
○: E_0 , ●: E_1

第2表 見かけの活性化エネルギー

濃度 (%)	ΔH_1 (Kcal/mol)	$\Delta H_1'$ (Kcal/mol)
5.4	6.0	9.0
6.7	6.9	9.7
7.9	6.9	8.0
8.5	7.0	6.9
平均値	6.7	8.4

τ_1 はもっとも長い緩和時間であり、これはゲルの主要3次元構造における緩和過程に対するものとみられる。 τ_1 の濃度依存性をみると、測定温度に若干の差があるためデータのばらつきはあるが、6.7% 以上では全ての温度を通じて濃度に依存せずほぼ同じ値を示している。

(2) 活性化エネルギー

最長緩和時間 τ_1 の温度依存性から、見かけの活性化エネルギー ΔH_1 を求めることができる。

$$\Delta H_1 = R \frac{\partial \ln \tau_1}{\partial (1/T)} \dots \dots \dots (3)$$

E_1 の温度依存性からも、 $\ln E_1$ の $1/T$ に対して直線性となりたつ場合には、 τ_1 の場合と同様、見かけの活性化エネルギー $\Delta H'$ を求めることができる。第2表にそれぞれのペクチン濃度の ΔH_1 , $\Delta H_1'$ が表わされている。これらの値からペクチンの濃度に対して有意の依存性を示さず、ほぼ 7~8 kcal/mol である。

なお、 E_1 の温度依存性から計算した $\Delta H_1'$ もペクチン濃度に依存せずほぼ一定値を示した。なお、 $\Delta H_1'$ が ΔH_1 よりわずかに大きく現われたのは、高温側においてゲルの融解が現われて来たために高温側に E_1 がわずかに低下した結果である。

考 察

第1表であきらかのように弾性定数 E_1 は濃度の 1.8 乗に比例して濃度の増加とともに増大する。しかし最長緩和時間 τ_1 はほとんど濃度に依存せずにほぼ一定値を示した。すなわち、 E_1 などの弾性定数の値は増大するが、 τ_1 が一定値に飽和するということは、その間において鎖状分子間の結合部の数密度は増大するが結合部の構造の本質において変化がないことを示すものであり、このペクチンゲルの濃度範囲内では一定構造を有していることがわかる。今回の弱酸性濃厚ペクチン溶液中に常温でアルコールを拡散して作製したペクチンゲルの場合について、ペクチンゲルの3次元構造においてペクチン分子鎖間の2次結合の切断過程に対する見かけの活性化エ

ネルギーはペクチンの濃度に依存することなくほぼ 7~8 kcal/mol を示したことも上述の見解を支持している。著者らのレオロジー的研究では^{10)~11)} 典型的な熱可逆性ゲルである寒天とゼラチンは化学的にもレオロジー的にもかなりの差がある。今回のペクチンゲルの結果が、ゲルの融解温度の低いゼラチンと似た緩和曲線を示したが、ゼラチンゲルの緩和時間が数十時間に対して、ペクチンゲルの緩和時間が数時間であった。

要 約

弱酸性濃厚ペクチン溶液中に常温でアルコールを拡散させてゲル化した試料ゲルについて、鎖式応力緩和計を用いて応力緩和実験を行なった。ペクチン 5.4~8.5% の濃度範囲の5種の試料ゲルについて、約 9.0~25°C の温度範囲で2時間までの緩和曲線を求めた。

これらの緩和曲線を3個の Maxwell 模型を並列にした力学模型で解析した。その結果、15°C における瞬間弾性率 E_0 および弾性定数 E_1 の濃度依存性は、それぞれペクチン濃度の 1.7 乗、1.8 乗に比例する。最長緩和時間 τ_1 はペクチン濃度に依存することなくほぼ同じ値を示した。 τ_1 および E_1 の温度変化から求めた見かけの活性化エネルギー ΔH_1 および $\Delta H_1'$ はペクチン濃度に関係なくほぼ 7 kcal/mol および 8 kcal/mol を示した。

以上の結果、弱酸性濃厚ペクチン溶液中に常温でアルコールを拡散して作製したペクチンゲルの場合について、ペクチンゲルの3次元構造において主要な役割を演ずるペクチン分子間の2次結合について、その結合部の化学構造はこの濃度範囲内では略一定の構造を有していることを知った。

文 献

- 1) SPEISER, R. and EDDY, C.R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 287 (1946).
- 2) SPEISER, R., COPLAY, M. and NUTTING, G.C.: *J. Phy. Colloid Chem.*, **51**, 117 (1947).
- 3) OWENS, H.S. and MACLAY, W.D.: *J. Colloid Sci.*, **1**, 313 (1946).
- 4) 平井西夫: 日化, **74**, 441 (1953).
- 5) SCHNELDER, G. and BERK, H.: *Ber.*, **70**, 1617 (1937).
- 6) 荒川 泓・竹中信夫: 日化, **83**, 1065 (1962).
- 7) WARD, A.G. and SAUNDERS, P.R.: "Rheology." Vol. II (edited by EIRICH, F.R.), Academic Press Inc., New York, p. 313 (1958).
- 8) 平井西夫: 日化, **72**, 837 (1951).
- 9) FERRY, J.D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2244 (1948).

-
- 10) 渡瀬峰男・荒川 泓: 日化, 88, 317 (1967); 日
化, 90, 658 (1969); *Bull. Chem. Soc. Japan*,
40, 472 (1967); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41,
1830 (1968).
- 11) 渡瀬峰男・荒川 泓: 日化, 90, 996 (1969); 日
化, 89, 383 (1968).
- (1970年3月9日受理)
-