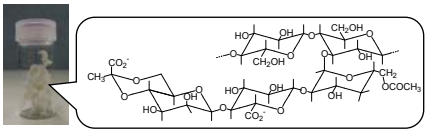
二重らせん多糖類の熱変性・再性に伴う構造・物性変化の解明

松田研究室

キサンタンとは?

- キサンタンは増粘多糖類 (粘度を上げる目的で食品などに添加される多糖類) の一種。微生物が産出し、二重らせん構造をとっている。増粘剤「キサンタンガム」として使用されている。
- 二重らせんによってキサンタンは非常に剛直となり、高い増粘作用をもたらす。
- 2重らせんは低イオン強度下で加熱すると解け (変性)、高イオン強度・低温にすると巻き戻す (再性)。

⇦ それに伴い粘度も変化するので、変性・再性は実用上も重要



増粘多糖類が入っていないドレッシングは皿の底に溜まるだけ。増粘多糖類が入るとサラダとよく絡んで味が付けられる。

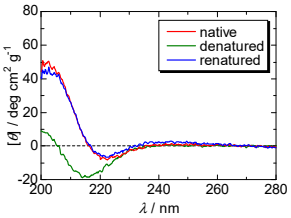
※ キサンタンが使用されている日用品の例

円偏光二色性 (CD) 測定

右円偏光と左円偏光の紫外・可視吸光スペクトルの差 (円偏光二色性) を測定する。

- キラリティーを持つと (キサンタンの場合、二重らせんを巻くと) 円偏光二色性が現れる。
- ➡ キサンタンを含む水溶液のCDスペクトルを測定することで、どの程度らせんを巻いているか、ランダムな構造になったかが分かる。

高分子の局所的な構造を調べる測定 (木を見る)



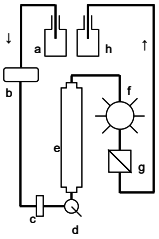
- 変性に伴って円偏光二色性スペクトルは変化したが、再性時には元に戻った。
- ➡ キサンタンの局所的構造 (二重らせん構造) は非変性体と再性体でほぼ等しい。

Matsuda et al. *Polym. J.* **2009**, *41*, 526.

サイズ排除クロマトグラフィー多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定

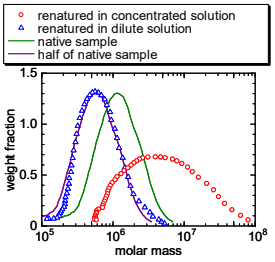
普通のSECで用いている検出器は溶出する高分子の濃度だけを検出。SEC-MALSでは、検出器に多角度で測定できる静的光散乱計 (multi-angle light scattering meter, MALS) を追加する

- ➡ **高分子の絶対分子量M_w、分子量分布と回転半径$<S^2>_z^{1/2}$ (溶液中の高分子の広がり) を測定できる。**

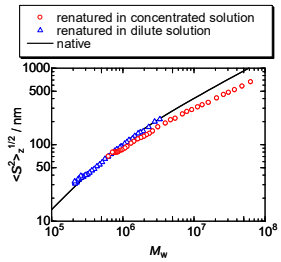


a: 溶離液, b: ポンプ, c: 溶離液フィルター, d: インジェクター, e: SECカラム, f: 多角度光散乱計, g: 屈折率計, h: 廃液溜め, 矢印: 溶離液が流れる方向, 太線: ステンレスチューブ

高分子鎖全体の構造を調べる測定 (森を見る)



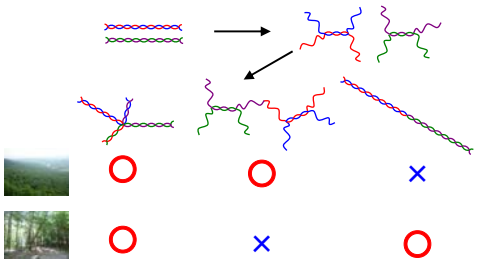
- **希薄溶液の変性・再性 (キサンタン0.1 g L⁻¹, NaCl 0.01M): モル質量がほぼ半減した。**
- **濃厚溶液の変性・再性再性 (キサンタン5.0 g L⁻¹, NaCl 0.1M): モル質量が増加し、分布が広がり、会合体が形成された。**



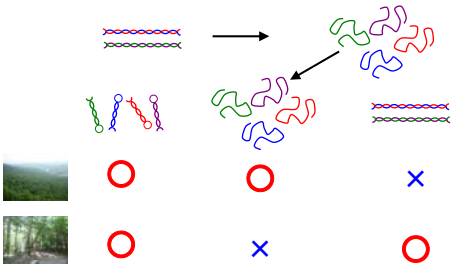
- **希薄溶液の変性・再性: M_wも$<S^2>_z^{1/2}$も減少しているが、基本的に非変性 (実線) と同じM_w依存性を示す。**
- **濃厚溶液の変性・再性: M_wも$<S^2>_z^{1/2}$も増加しているが、非変性と比べてM_wが増えた割に$<S^2>_z^{1/2}$の増加が鈍い**
- ➡ **分岐構造を持った再性体の形成を示唆**

考えられる構造変化

高キサンタン濃度での変性・再性



低キサンタン濃度での変性・再性

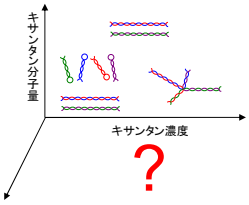


高分子の局所的構造と高分子鎖全体の構造の両方を調べることで、考えられるモデルを絞り込める。

○ 実験結果に合致　× 実験結果と矛盾

様々な条件下でのキサンタンの変性・再性

実際にキサンタンが使用される条件は複雑で、異なるpHや添加剤の存在下での構造変化を調べています。



実際にキサンタンが利用される環境はもっと複雑 (pH、添加剤…)

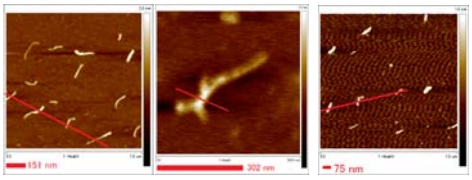
- **多価カルボン酸**: 野菜に含まれるシュウ酸 (2価)、柑橘類に含まれるクエン酸 (3価) など

- **色素**: 食品や化粧品においてキサンタンが色素と共に使用される例は多い。

- **変性剤** (水素結合阻害剤): 尿素はハンドクリームなどの保湿剤の成分、また界面活性剤は歯磨き粉、ボディーソープなどの成分

原子間力顕微鏡観察

非変性時　　高キサンタン濃度で再性　　低キサンタン濃度で再性



高分子鎖全体の構造を調べる測定 (森を見る)

非変性時の経路長 (高分子鎖の長さ) は151 nm

➡ モデルと矛盾しない画像が得られた