

(様式第5号)

小角 X 線散乱測定を用いた多糖分子鎖の自発的構造変化の解析 およびその応用 (III)

Analysis and application of spontaneous structural change for molecular chains of polysaccharides using small-angle X-ray scattering (III)

巽 大輔

Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院

Faculty of Agriculture, Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

アオサ抽出多糖 ulvan の水溶液に種々の塩を添加し、ハイドロゲルを調製した。このゲルにおける ulvan 分子鎖ネットワーク構造を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により検討した。Ornstein-Zernike 式によるフィッティングの結果、用いた塩の中では $MgCl_2$ 添加系における相関長 ξ が最も小さく、次いで $AlCl_3$ 添加系、 $CaCl_2$ 添加系の順に ξ が大きくなった。このことから、マグネシウム塩の添加が最も密な架橋を形成することが示唆された。

(English)

Hydrogels were prepared from a solution of a polysaccharide, ulvan, extracted from a kind of seaweeds, *Ulva*. The hydrogels were formed by the addition of salts. In order to clarify the difference in the network structures of the ulvan hydrogels, small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements were performed with changing the additional salts. It was found that the correlation length, ξ , obtained from the SAXS profiles of the gels became smaller in the case of $MgCl_2$ addition compared to $CaCl_2$ and $AlCl_3$ addition. This indicates that Mg^{2+} ions forms the densest cross-linking between ulvan molecular chains.

2. 背景と目的

環境への影響を配慮して、セルロースをはじめとする多糖など生体由来高分子の利用に関心が高まっている。多糖を材料として利用するには、その成型加工性についての研究が不可欠であり、そのため申請者らは、天然セルロースの溶液特性およびセルロース繊維分散系の構造と物性に関して検討を行ってきた¹⁾。

2010年 I~III 期の利用においては、由来の異なるセルロースの溶液を小角 X 線散乱測定し、Ornstein-Zernike 式によるフィッティングにより分子鎖の絡み合いに起因する相関長を見積もることができた。また、2011年 I~III 期の利用では、材料への応用展開を念頭においてセルロース溶液から調製したゲルの構造解析を小角 X 線散乱測定により行い、ゲルの物性を大きく左右する数十 nm オーダーの構造を明らかにした。

これらの成果をふまえ、本申請では対象を多糖に広げることにより、多糖が一般的にもつ「らせん」などの自発的構造形成を材料創製へ応用することを目的とする。本課題では、緑藻の一種であるアオサに含まれる電解質多糖 ulvan に着目した。Ulvan はカルボキシル基および硫酸基を含み、これらが多

価カチオンと結合してハイドロゲルを形成することが知られることから、新規材料としての利用展開が期待されている¹⁾。今回は、小角X線散乱によりulvanから調製したゲルの構造解析を行い、添加カチオンがその分子鎖ネットワークの相関距離の大きさに与える影響について検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

絶乾状態のアオサ (博多湾にて採取) を熱水処理し、遠心分離により得られた抽出液をエタノール中に滴下して沈殿させた。この沈殿物を回収して脱イオン水に溶解させ、溶液を透析した。その後、溶液を凍結乾燥し、熱水抽出物を得た。なお、この抽出物は¹H-および¹³C-NMRからulvanであると同定された。添加カチオンの影響を検討するために用いたゲル試料は、緩衝液MES Buffer (10 mM, pH = 6.4) に塩化カルシウム二水和物、塩化マグネシウム六水和物および塩化アルミニウム六水和物をそれぞれ1 Mになるように添加して溶媒を調製し、これに濃度が10 wt%となるようにulvanを加えて調製した。

以上のゲル試料を、カプトンフィルムを窓材とした自作のサンドイッチ型セルに封入し (各ゲルの厚みは1 mm程度)、BL11において $E = 8.0$ keV、カメラ長2,641 mm、検出にはイメージングプレートを用いて小角X線散乱 (SAXS) 測定を行った (図1)。得られたデータはFit2dを用いて円環平均を施し、一次元像とした。

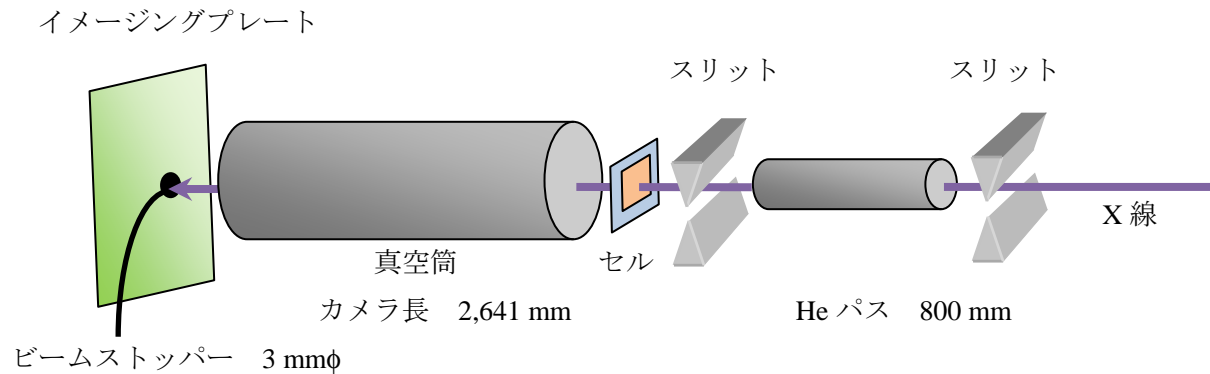


図1 実験レイアウト。

4. 実験結果と考察

図2に、ulvan由来のゲルのSAXS像を示す。分子鎖ネットワークの相関距離を示す相関長を求めるため、一次元像をOrnstein-Zernikeの式でフィッティングを行い、得られたプロットを図3に示した。求めた相関長は表1に表した。Ulvanゲルにおける相関長は $MgCl_2$ 添加系が最も小さく、次いで $AlCl_3$ 添加系、 $CaCl_2$ 添加系となった。このことから、今回用いた添加カチオンにおいては、 $MgCl_2$ 添加系が最も密な架橋構造をとることがわかった。

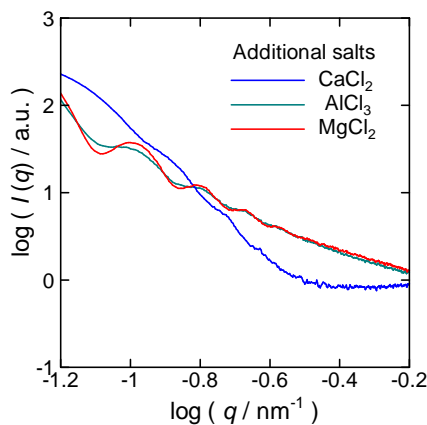


図2 UlvanゲルのSAXS profile.

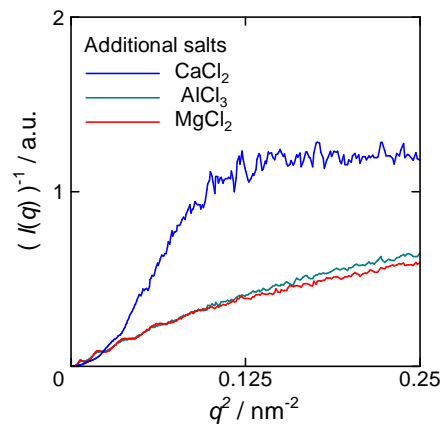


図3 左図のOrnstein-Zernikeプロット。

表1 Ulvan ゲルにおける添加カチオン毎の相関長

添加カチオン	CaCl ₂	MgCl ₂	AlCl ₃
相関長 ξ /nm	14.6	6.0	8.4

5. 今後の課題

今回の測定は、添加カチオンの濃度を一定にして行ったため、得られた結果の有意性に関する検討材料が少なかった。今後は、添加カチオンの濃度を変化させて測定し、添加濃度の変化が相関長に及ぼす影響について検討していきたい。

6. 参考文献

- 1) セルロース繊維分散系及びセルロース均一溶液のレオロジーに関する研究、巽 大輔、*日本レオロジー学会誌*, **35**, 251 (2007).
- 2) A. Robic, J.-F. Sassi and M. Lahaye, *Carbohydr. Polym.* **74**, 344-352 (2008).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

第 61 回レオロジー討論会 (2013 年 9 月 25 日～27 日、米沢) にて発表予定。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

ゲル、小角 X 線散乱、Ornstein-Zernike 式*

*散乱データに次式をフィッティングすることにより、相関長 ξ を見積もることができる。

$$I(q) = I(0)/(1+q^2\xi^2)$$

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい (2012 年度実施課題は 2014 年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期： 2014 年 3 月)