

増粘多糖類キサンタンの熱変性・再性に与える pH の影響

(静岡大院工) ○松田靖弘, 齋木領河,
(静岡大工) 河本尽, 坂本恵利香, (静岡大院工) 田坂茂

<序> キサンタンは二重らせん構造を持つ多糖類である。非常に高い剛直性 (持続長 120 nm)¹ とモル質量のために、キサンタンの水溶液は高い粘性を持ち、食品や化粧品の増粘剤として利用されている。キサンタンは低イオン強度下で加熱すると二重らせんが解れ (変性)、高イオン強度下で冷却すると巻き戻す (再性)。

これまでに、測定が比較的容易な低分子量化したキサンタン試料に対してサイズ排除クロマトグラフィー (SEC)-オンライン多角度光散乱 (MALS) 測定²、円偏光二色性 (CD) 測定²、原子間力顕微鏡観察³を行い、高いキサンタン濃度で変性・再性させると、変性時に二重らせんが部分的に解け、異なる二量体間で巻き戻すことで会合体を形成することが分かった。また、低い濃度で変性・再性させると、変性時に二重らせんが解れて 2 本のコイル構造になり、再性時にコイル内で二重らせんを巻き戻すことでヘアピン構造を形成することが分かった。

上記の研究は全て中和したキサンタンを中性条件で変性・再性・測定している。しかし、酢入りのサラダドレッシングなど酸性条件下でキサンタンが使用されることも多く、酸性での変性・再性挙動を調べることは実用上重要である。本研究では、キサンタンを酸性で変性、再性させて、その構造を調べた。

<実験> 東京化成から購入したキサンタン試料 (重量平均モル質量 4.55×10^6) を 0.2 M の NaCl 水溶液に十分に溶解させ、等量の 0.02 M の HCl と混合することで「非変性試料」を得た。「変性試料」あるいは「再性試料」を作成する際には、NaCl 水溶液の代わりに純水を用いて溶液を調製した。これを 80°C で加熱した試料を「変性試料」とした。80°C で 1 時間加熱した後、0.01 M になるように NaCl を加えて 24 時間攪拌した。各溶液の HCl と NaCl の濃度が変わらないように希釈後に CD 測定、静的光散乱測定、固有粘度測定を行った。

<結果と考察> Figure 1 に各溶液の CD スペクトルを示す。図中の $[\theta]$ は比楕円率を示す。非変性と再性試料は 25°C、変性試料は 80°C で測定している。中性条件²と同様に変性によって大きく変化したスペクトルは再性時にはほぼ元通りに戻っている。このことから、酸性条件下においてもキサンタンの局所的構造である二重らせん構造は変性によってほどけるが、再性時にほぼ元通りに巻き戻ることが確認できた。

Figure 2 に非変性試料と再性試料の静的光散乱測定データを無限希釈状態に外挿した値の角度依存性を示す。 $K, c, R_\theta, k, \langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ はそれぞれ光学定数、キサンタン濃度、過剰 Rayleigh 比、散乱ベクトルの絶対値、 z 平均回転半径を示す。図中の切片から得られた、再性時の重量平均モル質量は 6.00×10^6 であり、1.31 倍に微増している。 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ も 215 nm から 257 nm に、別途測定した固有粘度も $2970 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ から $3600 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ にそれぞれ微増している。この傾向は中性条件²での変性・再性挙動と類似しており、溶液中で少量の分岐会合体を形成しているためだと考えられる。

変性・再性時のキサンタン濃度や pH を変えた場合の変性・再性挙動に関しては発表当日に示す。

<参考文献> (1) Sato et al. *Polym. J.* **1984**, *16*, 341. (2) Matsuda et al. *Polym. J.* **2009**, *41*, 526. (3) Matsuda et al. *Polym. J.* **2015**, *47*, 282.

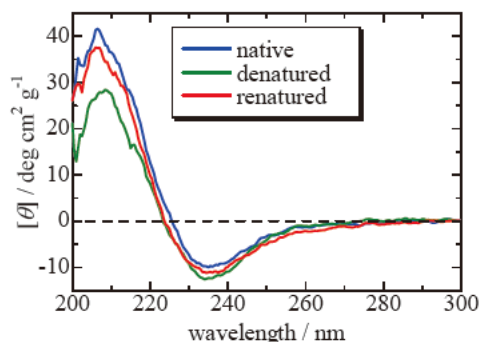


Figure 1 CD spectra of native, renatured, and renatured xanthan.

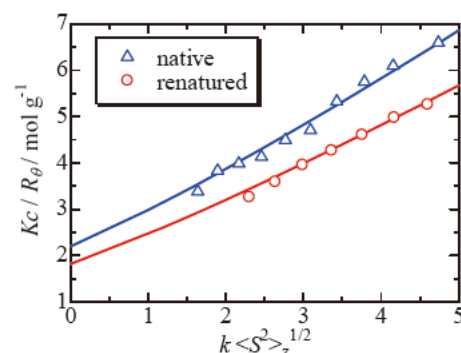


Figure 2 Results of static light scattering for native and renatured xanthan.

Thermal Denaturation and Renaturation of a Polysaccharide Xanthan in Solutions with Various pH. Yasuhiro MATSUDA, Ryoga SAIKI, Jin KAWAMOTO, Erika SAKAMOTO and Shigeru TASAKA: Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan, Tel & Fax: 053-478-1154, E-mail: matsuda.yasuhiro@shizuoka.ac.jp