

アルギン酸/水系の熱処理による不凍水量変化の M/G 比依存性

高橋正人、^A梶原莞爾、^B畠山立子

信州大学、^A京都工芸繊維大学、^B大妻女子大学

1. [緒言]

アルギン酸 (Alg) は海藻から抽出される多糖でマンヌロン酸 (M) とグルロン酸 (G) からなる共重合体である。アルギン酸/水系は水分率によっても異なるが、低温側より、ガラス転移、コールドクリスタリゼーション、プレメルトクリスタリゼーション、水の融解、液晶 - 等方相転移などの転移が観測される。これらの転移挙動は Alg に含まれる M および G の水との相互作用が異なるために、M と G の組成比 (M/G 比) に依存して変化する。本研究では、M/G 比の異なる 3 種類の Alg について、Alg/水系の DSC 測定を行って、M/G 比の異なる Alg と水の相互作用を調べ、M/G 比による Alg/水系の熱的性質の変化との関係を調べることを目的とする。

2. [実験]

測定に用いた 3 種類の Alg は紀文フードケミファ株式会社製である。これらの M/G 比は、それぞれ 1.28, 0.88, 0.18 である。水は和光純薬工業株式会社製の純水をそのまま使用した。DSC 測定は、セイコーインスツルメンツ株式会社製の DSC200 を用いて行った。測定に用いた試料は、簡易密封型のアルミパンに直接 Alg と水を入れ重量を測定しながら水の蒸発によって所定の水分率になったところで密封したものを使用した。密封後、均一になるように 40°C で 48 時間程度熱処理をしてから測定に使用した。DSC 測定は昇降温速度 10°C/min にて行い、測定

終了後は、サンプルパンに小さなピンホールを空け、真空乾燥機に入れて 120°C で 48 時間程度乾燥してから重量測定を行って最終的な試料の水分率 W_c を次式によって決定した。

$$W_c = \frac{\text{水の重量}}{\text{Algの乾燥重量}}$$

3. [結果と考察]

降温過程で測定した水の結晶化の発熱ピークは、昇温過程で測定した水の融解ピークの大きさよりも常に小さくなった。これは、降温過程において存在した過冷却水が昇温過程では凍結水として振舞うために昇温過程で観測される融解エンタルピーの量が大きくなったためであると考えられる。降温過程と昇温過程におけるピーク面積の差は、M/G 比が大きいほど大きくなることがわかった。先に、ガラス転移温度直下の温度で熱処理をすることにより、Alg/水系のガラス転移が消滅することを報告した。そこで、降温過程における水の結晶化を測定した後、ガラス転移温度直下 ($T_g - 10$ °C) で 1 時間熱処理した。その後一旦 -150 °C に降温してから上記の実験と同様に昇温過程における水の融解を測定した。このとき降温過程における水の結晶化と昇温過程における水の融解におけるピーク面積の差が、熱処理をしない場合に比べてさらに大きくなり、この変化も M/G 比の増加と共に大きくなることがわかった。