

CLEX 法によるアルギン酸のゲル化 Gelation of Alginate by CLEX

山本郷湖¹, 湯口宜明^{1,*}, Bjørn Torger Stokke² and David C. Bassett^{2,3}

¹大阪電気通信大学大学院, 〒572-8530 大阪府寝屋川市初町 18-8

Kyoko YAMAMOTO¹, Yoshiaki YUGUCHI^{1,*}, Bjørn Torger STOKKE² and David C. BASSETT^{2,3}

¹ Graduate School of Engineering, Osaka Electro-Communication University,
18-8 Hatsu-cho Neyagawa-shi Osaka, 572-8540, Japan

² Dept of Physics, NTNU, The Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim,
Norway

³ School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK

アルギン酸は、カルシウムイオンを加えると瞬時にゲル化する。単純に混合した試料は人工イクラのような、ゾルとゲルからなる不均一な構造体になる。本研究では Competitive Ligand EXchange (CLEX)法を用いて均質なゲルを調製し、小角 X 線散乱(SAXS)法にてゲルの構造を解析した。

1 はじめに

アルギン酸(Alg)は昆布などから採れる、電解質多糖類である。グルロン酸(G)とマンヌロン酸(M)の2種のウロン酸からなる。それぞれが連続して重合した部分は、G または M ブロックと呼ばれている。特に G ブロックはカルシウムイオン(Ca²⁺)と選択的に結合し、それらの部位が会合して、架橋領域となりゲル化する。その結果、ゾルとゲルから成るカプセル状の不均一な構造体になる。

図1のように2液を混合すると、2種のキレート剤とイオンとの親和力の違いによって、キレート剤から Ca²⁺を引抜くことができる。この結果 Alg と結合し素早く均質なゲルを作製することができる。この方法はリガンド交換(Competitive Ligand EXchange; CLEX)法[1]と言われており、数秒から数百秒程度でゲル化する速い系である。

そこで本研究では、CLEX 法でゲル化させた試料の SAXS 測定を行った。

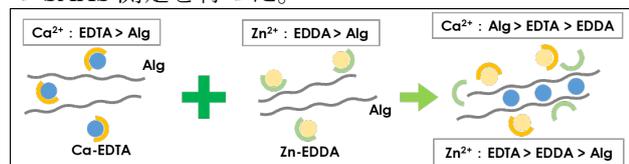


図1: CLEX(EDDA)の模式図。

2 実験

CLEX 溶液は2種類あり、一方には1% Alg と 60 mM Ca-EDTA と混合、もう一方には1% Alg と 60 mM Zn-EDDA を混合させた溶液を調製した。pH によってゲル化速度が変わるため、pH 7.4 の場合は MOPS を、pH 8.0 の場合には HEPES の緩衝液で pH 調整した。そして、それらの2液を混合することによりゲル化させた。

また、EDDA を Glycine(Gly) に置き換えた別の系でも実験を行った。Ca の最終濃度は 30mM であ

る。いずれの試料も同日に調製し、4日程度静置した試料を測定に供した。

小角 X 線散乱測定は Photon Factory の BL-6A にて行った。検出器に Pilatus 1M を用いて、波長は 0.15 nm、カメラ距離は 1 m の設定で、平面型セルにゲルを詰めて測定を行った。測定後は、SAnGLer にて解析を行った[2]。

3 結果および考察

CLEX のいずれの系においても、均質なゲル作製し、測定することができた。CLEX のゲル化速度は pH が低い方が速く、Gly の方がよりゲル化速度が速い[1]。

散乱曲線は、縦軸が強度 $I(q)$ 、横軸が散乱ベクトル q (角度に相当)で表される。図2ではより特徴をとらえやすくするために、Kratky plot($q^2 I(q)$ vs q)で示した。 q が約 0.5 nm^{-1} では、凝集体構造由来のピークが確認された。

pH による違いについては、pH 7.4 の方がより大きなピークとして観測された。これは、文献[1]にもあるように、ゲル強度が EDDA 系では、pH 8.0 より pH 7.4 の方が 10 倍程度、Gly 系ではおよそ 1.6 倍程度、強いことが記されているため、その構造を反映していると考えられる。

系の違いとしては、Gly 系の方が大きなピークとして観測された。これについても同様で、Gly 系のゲル強度が EDDA 系よりも強いためと考えられた。

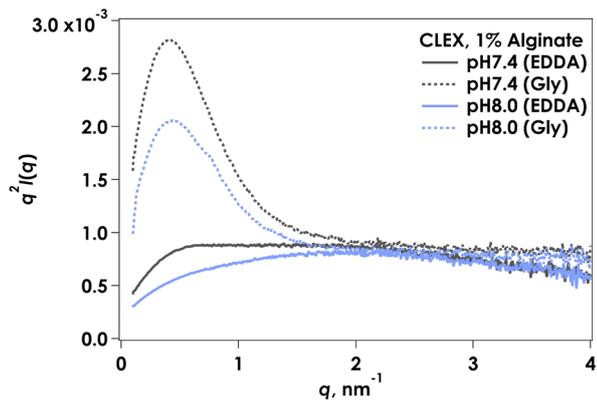


図2： pH の違う CLEX ゲルを SAXS で測定。
(Kratky plot にて表示)

4 まとめ

アルギン酸の Ca^{2+} 添加による均質なゲルを CLEX 法にて調製し、測定することができた。pH による違いや、キレート剤によるゲルの構造の違いについても確認できた。

参考文献

- [1] D. C. Bassett *et al.* *Material chemistry B* 2016, 4, 6157
- T. Tsukuba *et al.*, *PF Highlights* 2015 **1**, 12 (2018).
- [2] N. Shimizu, *et al.*, *AIP Conf. Proc.* 1741, 050017 (2016).

* yuguchi@osakac.ac.jp