低温生物工学会誌〔Cryobiology and Cryotechnology〕，Vol. xx, No. x, xxx～xxx, 20xx

**親水性高分子におけるガラス転移温度の予測**

1広島大学大学院生物圏科学研究科

2サンエイ糖化株式会社

3東京工科大学応用生物学部

川井清司1，深見 健2, Pariya Thanatuksorn3, Chotika Viriyarattanasak3, 梶原一人3†

**Prediction of Glass Transition Temperature for Hydrophilic Polymer**

Kiyoshi KAWAI1, Ken FUMAKI2, Pariya THANATUKSORN3, Chotika VIRIYARATTANASAK3, Kazuhito KAJIWARA3†

*1Department of Biofunctional Science and Technology, Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, 1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8528, Japan*

* **連絡著者のe-mailアドレス**

*2San-ei Sucrochemical Co., Ltd., 24-5 Kitahama-cho, Chita, Aichi 478-8503, Japan*

*3School of Bioscience and Biotechnology, Tokyo University of Technology, 1404-1 Katakura, Hachioji, Tokyo 192-0982, Japan*

(†Corresponding author, e-mail: kajiwara@stf.teu.ac.jp )

* **英語の要旨（200 words以内）**
* ）

Inulin was employed as a typical hydrophilic polymer, and glass transition temperature (*T*g) of various types of inulin was investigated by using differential scanning calorimetry. The *T*g of inulin samples decreased with increasing water content and decreasing molecular weight. The effect of water content on the *T*g of inulin samples could be described by the Gordon-Taylor equation. Furthermore the effect of molecular weight on the *T*g of anhydrous inulin samples could be described by a stretched exponential equation. From these results, the *T*g of amorphous inulin can be predicted.

(Received Xxx. xx, 20xx; Accepted Xxx. xx, 20xx)

緒　　　　　言

　イヌリンはフルクトースがβ(2-1)結合によって重合した非晶質或いは半結晶質高分子であり（但し、還元末端にはグルコースを含む），チコリ，菊芋，ユリ根などの貯蔵性多糖として知られている．ヒトに対しては血糖値の上昇抑制効果，プレバイオティクス，カルシウム吸収促進効果などの機能性が認めら

れることから，機能性食品素材として注目されている1-5)．

非晶質素材の物理化学的性質はガラス転移によって著しく変化するため，そのガラス転移温度（*T*g）を把握することは重要である．親水性高分子の*T*gは水分含量，分子量，結晶化度に依存することが知られており，イヌリンについてもこれらの因子と*T*gとの関係を調べた研究が幾つか報告されている6-13)．しかし，それらを系統的に整理し，*T*gの予測を検討した報告はこれまでになかった．

研究報告

[Key words: Glass transition temperature, Inulin, Molecular weight, Water plasticizing, crystallinity; ガラス転移温度，イヌリン，分子量，水の可塑効果，結晶化度]

* **脚注はテキストボックスとして挿入**

**（Key wordsは英語・日本語両方必要）**

本研究では様々なタイプのイヌリンの*T*gを示差走査熱量計（DSC）によって調べ，文献値と併せてデータを整理することで，イヌリンの*T*gの予測について検討した．



**Fig. 1.** Effect of water content on the *T*g of inulin samples.

* **図と図の説明をグループ化する**

材料および方法

**１．試料調製**

平均分子量及び結晶化度の異なる4種類のイヌリン試料（サンエイ糖化株式会社）を用意した（表1）．イヌリンの物理的性状はX線回折によって，平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーによって，それぞれ確認した．これらの試料を60℃で48時間減圧乾燥した後，様々な湿度条件下にて水分調節した．得られた試料の水分含量は常圧乾燥法（105℃，12時間以上）によって調べた．

**Table 1.**Title

**in﷽﷽﷽﷽﷽﷽﷽﷽﷽﷽o FUJIKAWA,and**



**２．ガラス転移温度**

示差走査熱量計（DSC822, Mettler Toledo International, Inc., Tokyo, Japan.）によって試料の*T*gを決定した．DSC装置は蒸留水及びインジウムによって校正し，窒素雰囲気下で測定を行った．試料（2～10mg）をアルミニウム製DSC耐圧パンに封入し，0～180ºCの範囲を5ºC/minで昇温走査した．無水試料の*T*gを決定するため，減圧乾燥した試料をDSCパンに採り，蓋をしない状態で105℃の恒温器に12時間以上保持した．DSCパンにカバーを被せた後に恒温器から取り出し，直ちにシーラーにて封入した．試料調製による熱履歴の効果をキャンセルするため，本研究では*T*g以上へ昇温測定した後，直ちに*T*g以下へ冷却し，再び*T*g以上へ昇温測定した際に得られる吸熱シフトのオンセットを*T*gとして読み取った．

結果および考察

各種イヌリンの*T*gを水分含量に対してプロットした結果を図1に示す．いずれの試料においても，*T*gは水分含量の増加と共に低下した．これは水の可塑効果によるものと理解される．同じ水分含量において各種イヌリンの*T*gを比較すると，平均分子量が高いほど，分子間相互作用が強くなるため，*T*gが高くなることが確認できた．また，半結晶質の方が非晶質よりも高い*T*gを有することが分かった．これは，結晶領域が架橋点として作用することで，分子運動が抑えられるためと考えられる．

*T*gの水分含量依存性を整理するため，Gordon–Taylor式（1）による解析を行った．

　　　　　　　　　　（式1）

ここで，*W*1及び*W*2はイヌリン及び水の重量分率を，*T*g1及び*T*g2はイヌリン及び水の単成分でのガラス転移温度を，それぞれ示す．また，*k*はイヌリンと水との相互作用を表す定数であり，*k*が高いほど水分含量増加に伴う*T*g低下の度合いが大きい（水の可塑効果が大きい）ことを意味する．この式は合成高分子を対象とした基礎研究から得られたものであるが，親水性成分と水との二成分系における*T*g変化を良好に表すことができるため，これまでに多くの親水性素材に適用されてきた14-16)．この式の適用範囲は，水分含量が20%程度までと見られている16)．式1を実験結果にフィッティングすることで，図1の実線と*k*の値を得た．更に*T*g1と*k*との相関を検討するため，*k*を*T*g1に対してプロットした（図1挿入図）．その結果，非晶質イヌリンにおいては*T*g1の増加と共に*k*は直線的に低下すること，半結晶質イヌリンは高温度側へシフトすることが明らかとなった．

*T*g1と平均分子量との関係を文献値と共に図2に示す．一般に*T*g1の分子量依存性はFox-Flory式（2）によって表される．

　　　　　　　　　　　　（式2）

ここで*B*（g/mol）及び*T*g∞（K）は定数である．式2を図2のデータにフィッティングしたところ，*B* = 31016，*T*g∞ = 421.5のとき破線で示す曲線（R2 = 0.9341）が得られた．しかし，結果から明らかなとおり，イヌリンに対する式2の適用性は低いことが分かった．そこで新たなアプローチとして，拡張型指数関数（式3）に着目した．

　　　　　　　　（式3）

ここで*A*（g/mol），*T*g∞（K），*n*（無次元）は定数であり，*n*は0から1の間で変動する非指数関数パラメーターを意味する．式3を図2のデータにフィッティングしたところ，*A* = 102.8，*T*g∞ = 446.6，*n* = 0.27のとき実線で示す曲線（R2 = 0.9849）が得られ，イヌリンの*T*g1の分子量依存性を良好に表すことができた．

以上の結果より，イヌリンの分子量から*T*g1を，*T*g1から*k*を知ることが可能となり，様々な分子量及び水分含量でのイヌリンの*T*gを予測することが可能となった．



**Fig. 2.** Effect of MW on the *T*g1 of inulin samples.

ま　　と　　め

本研究により，様々な分子量及び水分含量でのイヌリンの*T*gを予測することが可能となった．今後，本解析式の汎用性や各パラメーターの物理的意味を明らかにしていく必要がある．

謝　　　　　辞

　本研究は，文部科学省科学研究費補助金事業（課題番号21780126）により行われた．

文　　　　　献

1. Rao VA: The prebiotic properties of oligofructose at low intake levels, Nutr Res, **21**, 843-848 (2001)
2. Fooks LJ, Gibson GR: In vitro investigations of the effect of probiotics and prebiotics on selected human intestinal pathogens, FEMS Microbiol Ecol, **39**, 67-75 (2002)
3. Corradinia C, Bianchia F, Matteuzzib D, Amorettib A, Rossic M, Zanonic S: High-performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection and capillary zone electrophoresis with indirect ultra violet detection as powerful tools to evaluate prebiotic properties of fructooligosaccharides and inulin, J Chromato A, **1054**, 165-173 (2004)
4. López-Molina D, Navarro-Martínez MD, Melgarejo FR, Hiner ANP, Chazarra S, Rodríguez-López JN: Molecular properties and prebiotic effect of inulin obtained from artichoke (*Cynara scolymus* L.), Phytochemistry, **66**, 1476-1484 (2005)
5. Buriti FCA, Cardarelli HR, Filisetti TMCC, Saad SMI: Synbiotic potential of fresh cream cheese supplemented with inulin and *Lactobacillus paracasei* in co-culture with *Streptococcus thermophilus*, Food Chem, **104**, 1605-1610 (2007)
6. Hinrichs WLJ, Prinsen MG, Frijlink HW : Inulin glasses for the stabilization of therapeutic proteins, Int J Pharm, **215**, 163-174 (2001)
7. Zimeri, JE, Kokini JL: The effect of moisture content ion the crystallinity and glass transition temperature of inulin, Carbohydr Polym, **48**, 299-304 (2002)
8. Zimeri JE, Kokini JL: Phase transitions of inulin-waxy maize starch systems in limited moisture environments, Carbohydr Polym, **51**, 183-190 (2003)
9. Ronkart S, Blecker C, Fougnies C, Van Herck, JC, Wouters J, Paquot M: Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study, Carbohydr Polym, **63**, 210-217 (2006)
10. Chiavaro E, Vittadini E, Corradini C: Physicochemical characterization and stablity of inulin gels, Eur Food Res Technol, **225**, 85-94 (2007)
11. Ronkart SN, Deroanne C, Paquot M, Fougnies C, Lambrechts J-C, Blecker C: Characterization of the physical state of spray-dried inulin, Food Biophys, **2**, 83-92 (2007)
12. Ronkart SN, Paquot M, Fougnies C, Deroanne C, Blecker CS: Effect of water uptake on amorphous inulin properties, Food Hydrocol, **23**, 922-927 (2009)
13. Ronkart SN, Deroanne C, Paquot M, Fougnies C, Blecker CS: Impact of the crystallisation pathway of inulin on its mono-hydrate to hemi-hydrate thermal transition, Food Chem, **119**, 317-322 (2010)
14. Roos YH: Food components and polymers, *In* “Phase Transitions in Foods”, Roos YH, eds, Academic Press, London, p109-156 (1995)
15. Crowe LM, Reid DS, Crowe JH: Is trehalose special for preserving dry biomaterials? Biophys J, **71**, 2087-2093 (1996)
16. 川井清司, 羽倉義雄：親水性高分子のガラス転移温度に及ぼす単糖の影響，低温生物工学会誌, **56**, 151-154 (2010)

* **高さをそろえる**