

平成 28 年度

神戸女子大学大学院家政学研究科

修士論文要旨

乳酸生成菌に関する研究 — 豆類オリゴ糖のプレバイオティック活性の検討 及び 玄徳茶由来乳酸生成菌の種類同定とその応用

博士前期課程（食物栄養学専攻） 赤松 美由紀

【背景・目的】

昨今の健康志向の高まりのなかで、プロバイオティクス、プレバイオティクスによる腸内フローラの改善を介した整腸作用、免疫の活性化、感染防御、アレルギーの予防などの機能が期待されている。そこで本研究では、天然の食品素材からプレバイオティクス、プロバイオティクスの探索を行った。

プレバイオティクスの探索として、研究例の少ない雑豆（大豆、落花生以外の豆類の総称）由来オリゴ糖に着目し、小豆および手亡（いんげん豆の一種）からオリゴ糖を調製し、HPLCによる糖組成分析、雑豆オリゴ糖のプレバイオティック活性の測定を行った。

プロバイオティクスの探索として、二段発酵茶（発酵に微生物が関与する）である玄徳茶に着目した。玄徳茶茶葉よりヨーグルトが生成されたことから、その乳酸生成菌の分離同定を行った。

【方法】

小豆と手亡の脱脂粉末から各種クロマトグラフィーを組み合わせた手法により、オリゴ糖画分を精製し（AE (-)-II, AE (-)-III, AE (+)-II, AE (+)-III）、HPLC法によって糖組成分析を行った。

各オリゴ糖画分を0.1%含むPY液体培地で *Bifidobacterium longum* JCM 1217, *Lactococcus lactis* NBRC 12007, *Lactobacillus plantarum* NBRC 3070, *Bifidobacterium bifidum* JCM 1254, *Streptococcus thermophiles* NBRC 13957 を培養し、培養開始から0時間、20時間、24時間、48時間後の濁度を測定することにより、増殖促進活性（プレバイオティック活性）を調べた。

玄徳茶により生成したヨーグルトから乳酸生成菌を単離し、DNAを抽出した。その後、PCR法により16S rRNA遺伝子を増幅し、アガロースゲル電気泳動によりDNAを分離し、塩基配列解析を行った。

【結果及び考察】

糖組成分析の結果、小豆、手亡オリゴ糖にはガラクトース、マンノース、グルコースが共通の糖として検出された。このことから、雑豆オリゴ糖はラフィノース属オリゴ糖を主成分として含有していることが推定された。また、小豆のAE (-)-IIIと手亡のAE (+)-IIIからは、N-アセチルグルコサミンが検出された。

プレバイオティック活性測定の結果、各オリゴ糖の増殖促進活性は、使用した菌株により違いがみられた。特に、*L. plantarum* NBRC 3070 に対してはN-アセチルグルコサミンが検出された小豆のAE (-)-IIIおよび手亡のAE (+)-IIIが高い増殖促進活性を示した。これらの画分は、植物N-グリカン微量成分として含有していることが示唆され、*L. plantarum* が選択的に利用したと考えられる。

玄徳茶分離菌の16S rRNA遺伝子塩基配列解析の結果、茶葉からは *Bacillus coagulans*, *Bacillus ginsengihumi*, *Bacillus subtilis* が、ヨーグルトからは *B. coagulans* のみが同定された。*B. coagulans* は有孢子性乳酸菌といわれていることから、胞子を形成することによって玄徳茶の製造工程である天日乾燥の条件下で生き延び、ヨーグルトの生成に関与したと考えられる。

【まとめ】

小豆、手亡オリゴ糖により、ビフィズス菌や乳酸菌の増殖促進がみられたことから、雑豆に含まれるオリゴ糖はプレバイオティクスとなる可能性が示された。

また、玄徳茶より分離同定された *B. coagulans* は、胞子を形成することで酸に耐性をもつことや、乳酸を生成することから、ヒトや動物の腸内で有益に作用できる可能性が考えられた。

昆布の継続的経口摂取による 血圧上昇抑制効果のメカニズムの検討

博士前期課程（食物栄養学専攻） 丸山 紗季

【背景・目的】

真昆布 (*Laminaria japonica*) は褐藻綱の藻類であり、機能としては血清コレステロール値低下作用、血圧上昇抑制作用などが知られている。

私たちは、腎血管性高血圧モデル (2-kidney, 1-clip Goldblatt hypertension; 2K1C) ラットにおける昆布単独及び昆布と食酢の組み合わせの継続的経口摂取による血圧上昇抑制効果を観察し、現在、この効果について細胞間粘質多糖であるアルギン酸の関与に焦点を当ててメカニズムを検討している。昆布と食酢を共に別々の経路で摂取する場合、体内での血圧調節機構に対するそれぞれの作用の相乗効果が起こる可能性が考えられるが、これとは別に、食酢による加工食品として摂取する場合は、食酢による昆布成分の分解・変性による影響が起こる可能性がある。その影響が明らかになれば、昆布単独摂取による血圧上昇抑制効果のメカニズムの解明の手掛かりになる可能性もある。そこで、本研究では、この影響の有無を検証するために、2K1C ラットに昆布と食酢をそれぞれ飼料と飲水に混ぜ個別に摂取させた場合と、それらと各々同量を用いて昆布を食酢に浸漬したうえで併せて投与した場合との血圧上昇抑制効果を比較した。さらに、食酢による昆布成分の分解・変性として、アルギン酸の低分子化に焦点を当て、昆布、及び食酢に浸漬した昆布中のアルギン酸をアルギン酸ナトリウムとして抽出し、その分子量分布を比較検討した。

【方法】

SD 系雄ラット 6 週齢時に 2K1C 群を作成し、コントロール食 (CTL) 群、5% (w/w) 昆布添加食 (K) 群、5% (v/v) 食酢添加水 (V) 群、K+V (KV1) 群、食酢浸漬昆布添加食 (KV2) 群とした。KV2 群の飼料は、標準粉末飼料に対して 5% 量の昆布を 5% 食酢添加水 (V 群、KV1 群と同量) に 14 時間浸漬した後に凍結乾燥したものを添加して調製した。対照として SHAM 群を作製し、CTL を与えた。飼料を術後 6 週間摂取させ、期間中週 1 回 tail-cuff 法にて収縮期血圧 (SBP) を測定した。飼料投与終了時、麻酔下にて平均血圧 (MAP) の測定を行った。また、昆布および、食酢に浸漬した昆布からアルギン酸ナトリウムを抽出し、ゲル浸透クロマトグラフィーにて分子量分布を測定した。統計分析は分散分析後、多重比較 (Tukey 法または Holm 法) を行った。分子量分布については重み付き平均値による比較を行った。有意水準は 0.05 未満とした。

【結果】

SBP では、2K1C-CTL 群は SHAM-CTL 群と比較して有意に高い値を示した ($P < 0.001$)。また 2K1C-CTL 群と比較して 2K1C-K 群 ($P < 0.005$)、2K1C-KV1 群 ($P < 0.001$)、2K1C-KV2 群 ($P < 0.001$) では有意に低下したが、2K1C-V 群では有意な低下は見られなかった。2K1C-K 群と比較して 2K1C-KV1 群、2K1C-KV2 群では有意に低下した ($P < 0.001$)。さらに 2K1C-KV2 群は 2K1C-KV1 群と比較して有意に低い値となった ($P < 0.01$)。

これらの結果及びこれと同様の傾向を示した MAP の結果から以下のことが観察された。①コントロール食で

は2K1C群の血圧はSHAM群に比べて上昇した。②2K1Cではコントロール食群に比べて、昆布単独摂取群では血圧が低下し、血圧上昇抑制効果が見られたが、食酢単独摂取群ではこの効果は見られなかった。③昆布と食酢をそれぞれ飼料と飲水から摂取した群は、昆布単独摂取群よりも血圧上昇抑制効果が強かった。④食酢に浸漬した昆布を摂取した群の方が、昆布と食酢をそれぞれ飼料と飲水から摂取した群よりも強かった。

昆布、食酢浸漬昆布から抽出したアルギン酸ナトリウムの分子量分布には、明確な違いを認めることができなかった。

【考察】

私たちの先行研究における観察と同様に、2K1Cラットにおいて、昆布と食酢をそれぞれ飼料と飲水から摂取したKV1群では有意な血圧上昇抑制効果が見られたことから、昆布と食酢の同時摂取による血圧上昇抑制効果が、昆布と食酢それぞれの異なる経路の血圧調節機構に対する相乗効果による可能性があるものと考えられた。また、食酢に浸漬した昆布を摂取したKV2群の方が、昆布と食酢をそれぞれ飼料と飲水から摂取したKV1群よりも血圧上昇抑制効果が強かったことから、食酢に浸漬した昆布を摂取させた場合の血圧上昇抑制効果のメカニズムには、昆布と食酢それぞれの異なる経路の血圧調節機構に対する相乗効果に加え、食酢による昆布成分の分解・変性による作用増強が関与している可能性があると考えられた。この昆布成分の分解・変性としては、アルギン酸の低分子化の可能性が高いと考えたため、昆布及び食酢浸漬昆布のアルギン酸ナトリウムの分子量分布を調べた。しかし、本実験からは、アルギン酸の低分子化が確認できず、メカニズムの特定には至らなかった。今後は他の成分についての検討を行うが、アルギン酸の抽出方法に再検討の余地があるとも考えられるため、アルギン酸についても引き続き検討していきたい。

【結論】

2K1Cラットに食酢に浸漬した昆布を摂取させると、同量の昆布および食酢をそれぞれ飼料と飲水から摂取した群よりもさらに強い血圧上昇抑制効果が見られた。

銘仙大流行の原因を時代背景から探る

博士前期課程（生活造形学専攻）内山 恵理

【はじめに】

銘仙はくず繭、玉繭を用いた平織で、模様は縞のみであった。しかし、曲線的な模様を表現出来る解し織の開発により、高級品であった絹が1920年代に一般大衆の手の届く贅沢品という地位づけ¹⁾で提供され、太平洋戦争前に一世を風靡し、今日なお若い女性達に人気を博している。大正末期の恐慌から、昭和2年昭和金融恐慌と恐慌が続き、やがて太平洋戦争へと向かう不況下における銘仙生産量の推移を見ると、昭和元年～5年の上昇期、昭和5年～11年の減少期、昭和12年からの上昇期と、3期あることが分かる。²⁾本研究では、この期間の銘仙流行の背景を明らかにすることによって、低迷する今日の着物業界の在り方の一助に繋げたい。

【研究資料】

書籍として、『原糸及織物商況概要』²⁾『染織之流行』³⁾『実用 織物の研究 第一部』⁴⁾『伊勢崎織物史』⁵⁾『グラフィックカラー昭和史』⁶⁾『物価変動要覧：欧州大戦以降最近に至る日本重要商品相場』⁷⁾『商工省統計表』⁸⁾『京都商工会議所統計年報』⁹⁾『婦人画報』¹⁰⁾『主婦之友』¹¹⁾『婦女界』¹²⁾『丹後縮緬作業読本』¹³⁾を用いた。

そして、検索資料としては『朝日新聞社 聞蔵Ⅱビジュアル』¹⁴⁾『国立国会図書館デジタルライブラリー』¹⁵⁾で検索した資料を使用した。

【結果および考察】

1 昭和元年から5年までの銘仙生産量増加の背景

○**経済・社会情勢**：大正9年の戦後恐慌に関東大震災が拍車をかけ、昭和2年、昭和金融恐慌、4年には世界大恐慌が始まり、ストライキが頻発する。また、昭和5年から昭和農業恐慌、昭和東北大飢饉が始まり農村においても過酷な生活が強いられていた。

このような状況下で、銘仙が生産量を増加させた背景として山内氏が明らかにした「大衆の手に届く価格帯で、曲線的な意匠を表現できるようになったこと」¹⁾以外に、次に挙げる事柄が関係していることが推察された。

○**マスメディアによる合理的な家計運営の勧め**：経済的な衣生活のため、銘仙着用を勧めたことで、それまで銘仙に見向きもしていなかった層からの需要が喚起されたこと。

○**新しい需要を喚起する染織技術の開発**：製織後の加工により高級品に似た風合いを安価に表現したこと。安い化学染料の普及により色彩が自由になり、意匠が発展したこと。

2 昭和6年から11年の銘仙生産量減少の背景

○**経済・社会情勢**：この時期には、さらに昭和東北飢饉と称される飢饉にも見舞われ、東北以外でも自然災害が多発した時代でもあった。

上記の経済・社会情勢下で、銘仙は生産量を減少させることになるが、銘仙の生産量減少には以下の事柄が直接的に関係していることが明らかになった。一方で銘仙独自の意匠を研究する等の産地の努力によって

さらなる減少を食い止めたことも認められた。

○**後染めきものの流行**：生糸価格の暴落により、後染めきもの（格式の高いきもの）が薄利多売の大量生産の状況に陥り、後染めきものが大流行したが、銘仙の原料である絹紡糸の価格はほぼ一定で、銘仙価格は割高になったこと。さらに絹紡糸よりも価格の安い人絹を用いた後染めきものも出回ったこと。

○**京物の模倣による銘仙の画一化**：銘仙が時代の流行を追い過ぎた結果、各産地の個性が無くなり消費者から飽きられるようになったこと。

○**品質の低下**：物価の低落、百貨店等の価格競争の材料に利用され、粗悪品が多産されるようになり、中でも人絹糸を使用した銘仙は実用性に欠けるもの多かったこと。

3 昭和 12 年からの銘仙生産量増加の背景

○**経済・社会情勢**：昭和 16 年太平洋戦争に向けて二・二六事件、日中戦争と戦争色が濃くなり、国家総動員法公布、国民精神作興週間開始へと国民を戦争に協力させる流れがあった。銘仙が生産量を増加させた背景には、このような状況下における特殊条件である以下の事柄により需要が喚起されたと考えられる。

○**先染めきものの流行**：時局の影響で、服飾界は色柄本位の後染め物から実用的な先染めの織物を求めるようになったこと。

○**戦争の銘仙への影響**：戦時下で、銘仙が本来備えていた実用性を発揮できるようになり、また、色柄、地風に時代思潮を敏感に反映し、当時の嗜好に合うものを供給したこと。

○**社会運動、国策による銘仙着用の勧め**：学校や婦人会、国策によって銘仙着用在が勧められたこと。

【まとめ】

低迷する今日の着物業界の在り方の一助とするために、戦前の不況下における銘仙大流行の背景を 3 期に分けて探った。その結果、以下のことが明らかになった。昭和元年～5 年の生産量上昇期では、①マスメディアによる合理的な家計運営の勧め②染織の新技术の開発により需要が喚起されたこと。5 年～11 年の減少期では①後染めきものの流行②京物の模倣による銘仙の画一化③品質が低下したこと。昭和 12 年からの上昇期では、①先染めきものの流行②社会運動、国策による銘仙着用の勧めで、需要が喚起されたこと。

【参考・引用文献】

- 1) 山内雄希：絹の大衆化と昭和モダン流行商品「銘仙」の誕生，2012-07
- 2) 主婦之友：『伊勢崎銘仙に就て 伊勢崎織物同業組合 組長 下城雄策』，1927-10
- 3) 伊勢崎織物協同組合：『伊勢崎織物史』，財団法人伊勢崎銘仙会館，群馬，1966-10-01，グラフ
- 4) 西村益：『実用 織物の研究 第一部』，日本織物研究会，1950
- 5) 村上文芽：『近代友禅史』，友禅協会，1927
- 6) 老川慶喜ら：『日本経済史—大関検地から戦後復興まで—』，大坪嘉春，2002
- 7) 中川達二：『グラフィックカラー昭和史 第 1 巻 大正から昭和へ』，研秀出版株式会社，1977
- 8) 中川達二：『グラフィックカラー昭和史昭和史 第 10 巻 風俗と世相』，研秀出版株式会社，東京，1977
- 9) 甲賀忠一制作部委員会：『明治・大正・昭和・平成 物価の文化史辞典』，株式会社展望社，東京，2008-07-28
- 10) 東京朝日新聞：「田舎娘のふだん着に絹づくめ 今年も夢見る絹織業者」，1931-02-11
- 11) 東京朝日新聞：「どか落ち相場に百貨店秋と冬物の煩悶」，1930-08-01
- 12) 婦女界：「呉服常識 緊縮時代には銘仙を着ませう」，1929-10
- 13) 伊勢崎織物協同組合：『伊勢崎織物史』，財団法人伊勢崎銘仙会館，48 1966-10-01
- 14) 伊勢崎織物協同組合：『伊勢崎織物史』，財団法人伊勢崎銘仙会館，57-58 1966-10-01
- 15) 東京朝日新聞：「木綿以上に歓迎される銘仙」，1929-09-21

セルロース/アルカリ水溶液中の溶媒の局在化に関する研究

博士前期課程 (生活造形学専攻) 奥川 あかり

【序 論】

極めて濡れやすい親水性の表面を有する再生セルロースの親水性を制御するためには、溶液からの初期構造を制御しなければならない。したがって、その直前の状態であるセルロースの溶解状態を明らかにする必要がある。セルロースの溶媒については最もシンプルで環境負荷の少ない水酸化ナトリウム水溶液を用いてセルロースの溶解状態について検討した。コンピューターシミュレーションによる研究は、8 %の水酸化ナトリウム水溶液中のセルビオース近傍に、溶液の平均的な密度の2倍のナトリウムイオン Na^+ と 1.25 倍の水分子が局在化していることを明らかにしている¹⁾。しかし、これはあくまでシミュレーションの中での話であり、実験的には確認されていない一方、近年、清水らは統計力学を用いて、たんぱく質の尿素による変性や、その溶解に関して共溶剤の重要性を説明した²⁾。この理論は共溶剤であるアルカリの存在が不可欠な、水酸化ナトリウム水溶液へのセルロースの溶解にも展開できると考えられる。

そこで、本研究では、この理論をセルロース/アルカリ水溶液系に適用し、セルロースをアルカリ水溶液中に溶解したときの溶媒の局在化を、実験的に明らかにすることを試みた。

【理 論】

セルロース溶解時の水酸化ナトリウム溶媒の局在化を明らかにするため、本研究では、Kirkwood-Buff(KB)パラメータを用いて、溶媒分子の局在状態を表す I_{ij} を求めることを目的とする。

まず、統計力学から、KBパラメータ I_{ij} は、次の式(1)と式(2)のような関係を持つ。

$$I_{ij} = 4\pi \int_0^{\infty} [g_{ij}(r) - 1] r^2 dr \quad (1)$$

$$N_{ij} = c_j I_{ij} \quad (2)$$

ここで、 N_{ij} はバルク部分と比較してセルロースの近傍にアルカリが過剰に存在している分子の数であり、 c_j はモル濃度を示す。バルクとは溶媒の平均を指す(図1)。すなわち、KBパラメータ I_{ij} は溶媒分子の局在状態を表す。これらの式は図2の動径分布関数から説明できる。これは、溶媒の分布を表しており、1が平均的なバルクの存在状態を、赤は溶質の分布、黒の1より大きい部分がセルロースの近傍に高密度にアルカリが分布していることをあらわす。すなわち、このKBパラメータ I_{ij} とは分子の局在、排斥の程度を体積で置き換えたものである。

このKBパラメータ I_{ij} より得られた値は負の場合はセルロース分子の周辺からアルカリが排斥されていることを示し、正の場合はセルロース近傍にアルカリが濃縮していることを示す。

一方、熱力学のGibbs-Duhemの代表的な式(3)より(4)が、統計力学より式(5)が誘導される。

$$-d\Delta G_u \equiv -d(\mu_u - RT \ln c_u) = N_{u1} d\mu_1 + N_{u2} d\mu_2 \quad (3)$$

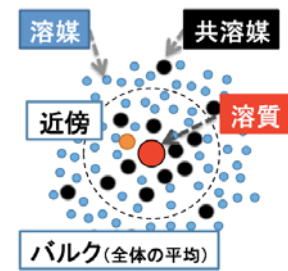


図1. 局在化の例

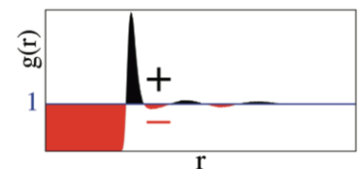


図2. 動径分布関数 $g(r)$ の例

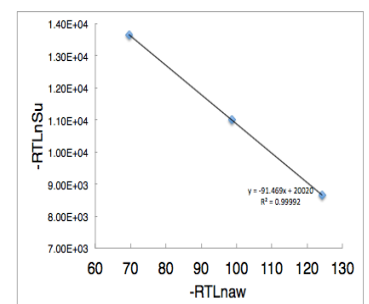


図3. 式(6) $\Delta G_{dissolution}$ と(7) μ の関係

$$-\left(\frac{\partial \Delta G_{dissolution}}{\partial \mu_1}\right) = N_{u1} - \frac{c_1}{c_2} N_{u2} \quad (4)$$

$$V_u = -V_1 \cdot N_{u1} - V_2 \cdot N_{u2} \quad (5)$$

この式(4)(5)の連立方程式を解けば、 N が導かれ、KBパラメータが求められる。ここで G_u はセルロースの溶解自由エネルギーの変化を指し、添字の u はセルロース、1は水、2はアルカリを示す。また、式(5)の V_u はセルロースの部分モル体積を示し、密度測定から求められる。 V_1 と V_2 は、それぞれ水、アルカリの部分モル体積であり、文献値である。

次に $\Delta G_{dissolution}$ と化学ポテンシャル μ は式(6)(7)より求められる(図3)。Fig.4のようにセルロースの溶解度を縦軸にし、水活性を横軸としてプロットした直線の傾きから求められる。このうち、水活性 a_w は文献³⁾から求められる(図4)が、セルロースの溶解度 S_u は実験から求め必要がある。

$$\Delta G_{dissolution} = -RT \ln S_u \quad (6)$$

$$\mu_1 = -RT \ln a_w \quad (7)$$

このように、溶質(セルロース)近傍の過剰溶媒(水)分子数 N_{u1} と、溶質近傍の過剰共溶媒(アルカリ)の分子数 N_{u2} の2つが未知数であり、次に示す実験より、式(6) $\Delta G_{dissolution} = -RT \ln S_u$ を求めるための飽和溶解度(S_u)と、式(5) $V_u = V_1 \cdot N_{u1} - V_2 \cdot N_{u2}$ のセルロースの部分モル体積(V_u)を求めるために、実験より密度を明らかにすることにより、KBパラメータ V_{ij} を導き出しすことが、すなわち、溶媒の局在化の確認となる。

【実験】

(1) 試料の調整：再現性が得られ、履歴が確認できる試料を得るため、まずは、磯貝白田法(85%リン酸による加水分解法)⁴⁾により、低分子量セルロース(重合度15)を調整した。次に、アルカリによる重合度の低下を阻止するため、文献⁵⁾を参考に水素化ホウ素ナトリウムにより還元し、還元末端をアルコール置換した。そして、還元末端の残留の可否を定量するため、文献⁶⁾を参考に、フェリシアン化カリウムで還元後、フェナントロリンで発色させ、吸光度(505 nm)から還元末端がアルコールに置換されたことを確認した。

(2) 再析出法による飽和溶解度の測定：過飽和のセルロース試料と1, 1.5, 2 molの水酸化ナトリウム水溶液を用いて、5日間25℃で攪拌しながら溶解し、上澄みを中和・洗浄・凍結乾燥後、重量から飽和溶解度を求めた。

(3) 二次元法の係数の算出：0, 0.5, 1, 1.5, 2%のセルロース試料を1, 1.5, 2, 2.5, 3 molの水酸化ナトリウム水溶液で5日間25℃で溶解し、溶液の密度(Anton Paar DMA4500M)と屈折率(Anton Paar Abbemet 350)からの二次元の検量線により係数を求めた。

(4) 二次元法による飽和溶解度測定：過飽和のセルロース試料を0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 molの水酸化ナトリウム水溶液を5日間25℃で適宜攪拌しながら溶解し、遠心分離後、上澄みを回収し、溶液の密度と屈折率を測定し、(3)の係数を用いて飽和溶解度を算出した。

【結果と考察】

まず、再析出法による飽和溶解度の測定について、水酸化ナトリウム水溶液1 molの溶解度は、0.56%、1.5 molの溶解度は、2.99%、2 molの溶解度は、6.74%であった。次に、濃度既知の調整した低分子量セルロースと水酸化ナトリウム水溶液から得られた密度(ρ)と屈折率(n)からの係数より、下記の連立方程式を導きだした。

$$\rho = (-10^{-4} \cdot C_{NaOH} + 0.0036) \cdot C_{cellulose} + 0.0403 \cdot C_{NaOH} + 0.9985, \quad n = (0.0014) \cdot C_{cellulose} + 0.0096 \cdot C_{NaOH} + 1.333$$

この式を用いた二次元法による飽和溶解度は、水酸化ナトリウム1 molで1.69%、1.5 molで5.77%、2 molで7.84%、2.5 molで7.95%、3 molで5.89%と、2.5 molを最大として、溶解度は下がった。この二次元

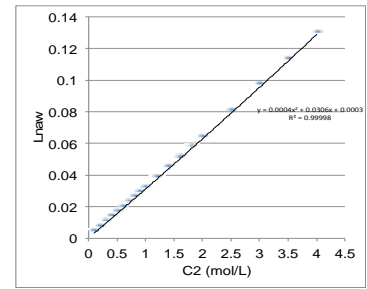


図4. 水活性 a_w : 文献値

法の導入は従来法と比較して、ハンドリングの誤差や実施過程での流出を最小限に留め、わずか500 μ lと少量、かつ簡便、スピーディーで、正確なセルロース濃度と水酸化ナトリウム濃度が求められるようになった。

一方、密度測定の結果より、セルロースの水酸化ナトリウム水溶液中での部分モル体積 $V_u(\text{mL/mol})$ を求めた。

これを基に KB パラメータ、 Γ_{ij} を計算したところ、 N_{ui} の溶質近傍の過剰溶媒(水)の分子数(Γ_{ui})は -155.9 ml/mol で、水酸化ナトリウム (Γ_{u2}) は-41.1 ml/mol であった。これらは、セルロース分子の排除体積(156.2 ml/mol)を含む値であり、これを補正すると、水の分子数(Γ_{ui})の値は0.3 ml/mol と、ほぼゼロと言ってよく、全体の平均であるバルクと大差はないが、水酸化ナトリウム(Γ_{u2})の場合は、115.0 ml/mol と大きく正の値となり、水酸化ナトリウムはセルロース近傍に濃縮(局在化)していることが判明した。これらの結果から、水酸化ナトリウムがセルロースに強く溶媒和し、セルロースが溶解したことが推測される。これは、セルロースの水酸化ナトリウムへの溶解が、低温溶解の発熱反応であることを合理的に説明できる。

文献：1) Miyamoto, H., Schnupf, U., Ueda, K., Yamane, C. (2015): Nordic Pulp & paper Research Journal, Vol.30, no (1), 67-77. , 2) Shimizu, S., et.al. (2013): Phys.Chem.Chem.Phys., 15, 20625-20632. , 3) Robinson and Stokes, Trans. Faraday Soc. 1949, 45, 612-624. , 4) Isogai, A., Usuda, M. (1991): Mokuzai Gakkaishi, 37(4), 339. , 5) Sakamoto, R., Arai, M., Murano, S. (1989): Agric.Biol.Chem., 53, 1407-1409. , 6) F. E. Prado, J. A. Gonzalez., C. Boero, A. R. Sampietro. (1998): Phytochemical analysis, vol. 9, 58-63.

【背景・目的】

再生セルロースとは、天然のセルロース原料を一度溶解し、再び凝固させ得たものである。世界的な人口の増加により近い将来発生するであろう綿の需要と供給量の差(コットンギャップ)を解消するためには、綿に代わる繊維が必要となり、再生セルロース繊維が有力であると考えている。しかし、再生セルロースは最も親水性な高分子の一つであり、今までの研究で、再生セルロース(キュプラ)は水分率 40% 温度 25°C のときにガラス転移温度が室温まで低下すること、ガラス転移温度の低さは結晶化度の高さに相関しているということが分かっている。そこで、コットンギャップを埋めるため再生セルロースの構造的な基盤を得ることを目的とし膨潤挙動や結晶性について追求した。

【方法】

試料として、ニューセル、キュプラ、レーヨン、綿、麻(ラミー)を使用し、繊維を膨潤させる溶媒として比誘電率 80.4 の蒸留水、1.9 のヘキサン、2.0 のシクロヘキサン、20.7 のアセトン、24.6 のエタノール、32.6 のメタノールを使用した。

結晶化度・微結晶サイズ、そして膨潤度を測定し、繊維の膨潤状態を検討するために高輝度放射光 X 線(SPring-8)を利用した。サンプル条件は、上記の溶媒と Wet(試料重量の 2 倍の水を添加)、Dry(絶乾状態)、標準(水分率 11%)とニューセルは(水分率 100%からの)乾燥過程で行った。

【結果・考察】

結晶化度は微結晶サイズ(綿>ニューセル>キュプラ>レーヨン)と、膨潤度は極性の高さと正の相関があった。

SPring-8 から得たニューセル繊維の小角二次元散乱像を Fig1 に示す。赤道線上に違いが表れた。水で膨潤した繊維(Wet)と次いで極性の高いメタノール膨潤の繊維には赤道線上に強度のふくらみが表れ、標準状態やメタノールより極性の低い溶媒で膨潤した繊維は中心部が最も強く徐々に弱くなるプロファイルが観察された。

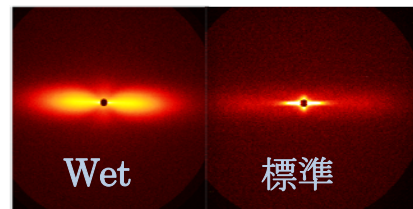


Fig1. SPring-8 小角二次元散乱像

この強度を赤道線上でスキャンし、ビームの中心からの距離である散乱ベクトル(= q)と回折強度の関係をもとめた。

現れた回折のふくらみは、結晶と非晶に電子密度の差ができたことを表しており、ふくらみの頂点の位置(= q)による $(2 \times \pi \times n) / q$ の式により結晶と結晶の間隔(周期)を求めた。

Fig2 に乾燥過程を追跡したニューセルの結晶周期を示す。水分率 30%あたりまでは結晶周期に変化があまり変化はなく、水分率 40%以上で結晶周期が急激に大きくなることが分かった。これは、水分率 40%以上でガラス転移温度が室温以下になり分子運動が起こっていることに対応していると考えられる。

Fig3 に膨潤にもなう結晶周期を示す。

ニューセルは膨潤度の低下に伴い結晶周期が小さくなるのに対し、麻は膨潤度が低下しても再生セルロースほど極端に周期が小さくならないことが分かった。

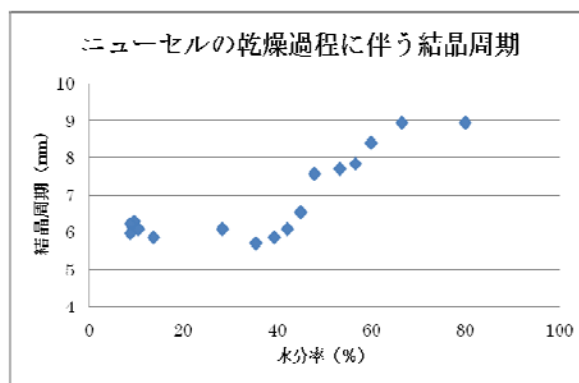


Fig2. ニューセルの乾燥に伴う結晶周期

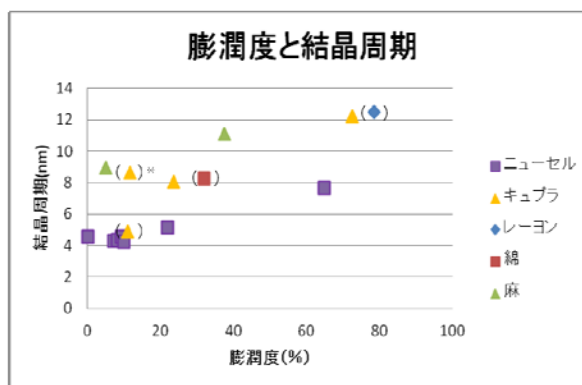


Fig3. 膨潤に伴う結晶周期

【まとめ】

再生セルロース繊維がウォッシュブルな繊維に近づくためには分子運動を抑制する方法が必要であり、繊維が濡れた時と乾いた時の結晶周期の差がポイントになると考えられる。