

寒天ボールからの色素放出制御

板屋智之*¹・山村俊貴*²・唐澤有太郎*³

Release Control of Dye from Agar Ball

ITAYA Tomoyuki ・ YAMAMURA Toshiki ・ KARASAWA Yuutaro

Agar is a special product of Nagano prefecture. To utilize agar gel as adsorbing or releasing material of dyes or drugs, spherical agar gel “agar ball” was prepared by dropping aqueous agar solution into salad oil. And releasing behavior of a dye (rhodamine B) from agar ball was studied. The dye is released easily from agar ball, but the release can be controlled by hybridization of agar and galatin. In addition, it was found that agar ball could extract the dye from oil phase containing the dye.

キーワード：寒天，ゲル，色素，放出

1. ま え が き

科学同好会では、これまで人工イクラを環境汚染物質吸着材料として利用するために、人工イクラへの色素の取り込み挙動について検討してきた¹⁾。しかし、人工イクラの場合、柔らかすぎて材料としては扱いにくい、内部に導入された水溶性色素はすぐに放出され抜け出してくるといった問題点があった。そこで、我々は人工イクラより固いゲル材料で、そのゲル内部に水溶性色素を閉じ込め、さらにあるきっかけでその色素を放出、すなわち、ゲルからの色素の放出挙動を制御できれば、面白いと同時にドラッグデリバリーシステムへの応用も可能になるのではないかと考えた。

人工イクラより固いゲル材料には長野県の特産物である寒天を用いることにした。また、ゲルの形状は球形が好ましいと考えた。そこで、まず人工イクラのように球状の寒天（寒天ボールと名付ける）をつくることに挑戦した。そして、得られた寒天ボールの内部に陽イオン性の水溶性色素（ローダミン B）を入れ、寒天ボールからの色素の放出挙動（寒天ボールからどのような時間経過で色素が放出されるのか？）を調べ、寒天ボールからの色素の放出を制御できるかを検討した。

*1 一般科准教授

*2 環境都市工学科 48 期生

*3 電気電子工学科 48 期生

原稿受付 2013 年 5 月 20 日

実際に、色素入りの寒天ボールを水の中に入れると、すぐに色素の放出が始まり、90 分後には放出されるべき色素はすべて放出され、寒天ボールの中に色素を閉じ込めることは簡単ではなかった。しかし、寒天ボール中にポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を共存させ、さらにゼラチンゲルで包んだゲルでは、ゲル中に色素を閉じ込めることができ、水温をゼラチンゲルが溶ける 40℃ に上げると、ゼラチン層の溶解とともに色素を放出させることができた。これらの結果について報告する。

2. 実験

2-1 試薬

寒天は、“かんでんクック”（伊那食品）をスーパーで購入して用いた。その他の試薬は試薬メーカーから購入したものをそのまま用いた。

2-2 実験方法

(1) 寒天ボールの作成

はじめは寒天ゲルをつくってから丸く切り出そうとしたが、寒天ボールをつくることはできなかった。しかし、図 1 に示すように、寒天水溶液を食用油中に 1 滴ずつ滴下させることにより、寒天ボールをつくることができた。実際には、0.5 g のかんでんクックに水 50 mL を加えた後、さらに加熱して用意した寒天水溶液を注射器に入れ、氷で冷やした食用油中に 1 滴ずつ寒天水溶液を滴下することにより、食用油中に寒天ボールを得ることができた。得られた

寒天ボールの中から直径 5 mm ほどの寒天ボールを選び出し、実験に用いた。

(2) 寒天ボールからの色素の放出実験

色素の濃度が 1.0×10^{-4} mol / L となるように色素を加えて寒天水溶液を調製し、その後、上記の方法と同様にして色素入りの寒天ボールをつくった

(図2)。得られた色素入り寒天ボール 10 個を水 20 mL 中に入れて、寒天ボールから放出されてくる色素を吸光度 (波長:554 nm) により追跡した。なお、吸光度測定には紫外可視分光光度計 (Jasco V-530) を用いた。

3. 実験結果・考察

3-1 寒天ボールからの色素放出挙動

色素入りの寒天ボールを水中に入れてから時間経過とともに色素がどのように放出されるかを調べた結果を図3に示す。色素の放出は寒天ボールを水中に入れるとすぐに始まり、90分ぐらいで放出量は飽和した。比較のために色素を入れた人工イクラを用いて同様に人工イクラからの色素の放出実験を行ったが、人工イクラから色素が放出されるよりも寒天ボールから色素が放出される方がゆっくりであった。寒天濃度を2倍に希釈した水溶液を用いてつくった寒天ボールで実験を行ったり、色素入りの寒天ボールを水ではなく10%の食塩水中に入れて実験を行ってみたが、寒天ボールからの色素の放出にはほとんど差は見られなかった。以上のことから、寒天ボールの中に親水性色素を閉じ込めることは非常に困難であることがわかった。

3-2 寒天ボールからの色素放出制御

寒天ボールからの色素の放出を制御するには、まず色素を寒天ボールの内部に閉じ込める必要があると考え、色素と反対電荷を有する陰イオン性高分子 (ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS)) をあらかじめ色素と PSS のイオン性基のモル比が 1:100 の比で寒天ボールの中に入れておき、PSS に色素をイオンの結合させることにより、寒天ボールの内部に色素を閉じ込めることができるかどうかを調べた(図4)。結果は予想通りとはいかず、色素は寒天からすぐに放出され始め、PSS を加えた方が色素の放出量が増えてしまった。この結果は、普通の寒天ボールからの色素の放出が飽和に達しているが、寒天ボールの中に存在した色素すべてが放出されていなかったことを示唆している。寒天の成分は中性のゲル化能に富むアガロースとイオン性のゲル

化能を持たないアガロペクチンからなることが知られている²⁾。このイオン性基は硫酸エステル基やカルボキシル基のような陰イオン性基であり、放出されてこない色素はこれらのイオン性基とイオン結合していると考えられる。しかし、PSS を寒天ボール

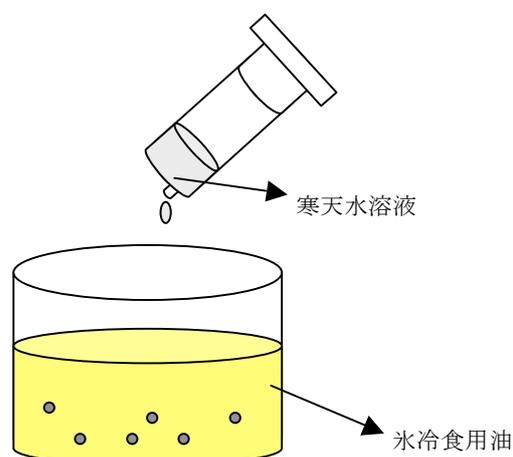


図1 寒天ボールのつくり方

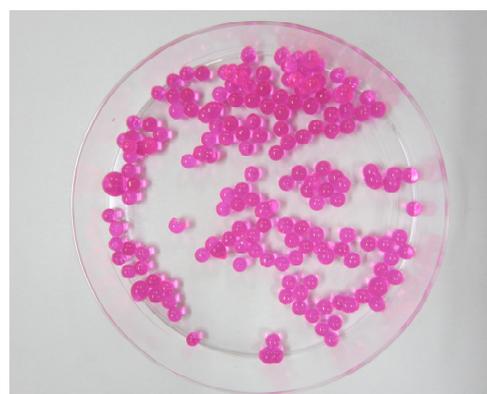


図2 実際の寒天ボールの写真

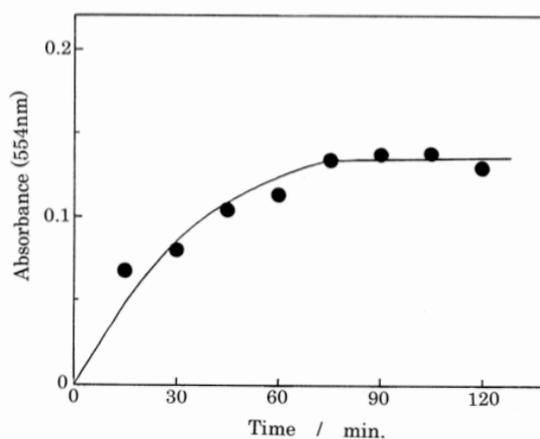


図3 寒天ボールからの色素の放出

に加えたことにより、これまでアガロペクチンのイオン性基に結合していた色素が加えた PSS の方にも結合し、さらに、PSS が寒天ボール内部から水相に移るために PSS に結合した色素も同時に寒天ボールから水相に移り、色素の放出量が増えてしまったと考えられる。

そこで、PSS を寒天ボールから出さないために、人工イクラの外皮で包んだ寒天ボールをつかった。これは、色素は人工イクラの外皮を通過するが、分子量の大きい高分子は通過しないと考えたためである。人工イクラの外皮で包んだ寒天ボールは、寒天ボールをアルギン酸ナトリウム水溶液に浸した後、すぐに塩化カルシウム水溶液に入れることによってつくることができた。実際に色素の放出実験を行ったところ、人工イクラの外皮で包んだ寒天ボールからの色素放出はかなりゆっくりとなり、PSS の添加効果が現れたものと考えられる。

人工イクラの外皮で寒天ボールを包むことで色素の放出を抑えることができたので、次に、PSS を加え、さらに寒天ボールをゼラチンで包むことにした。ストローの中に 0.4 mL のゼラチン水溶液と 1 個の寒天ボールを入れ、同時に氷冷した油の中に落とし入れることにより 1~2mm のゼラチン層に包まれた寒天ボールを作ることができた。PSS が寒天ボール内部に存在しない場合には、寒天ボールからゼラチン層へ色素が移動する様子が観測されたが、PSS が存在するときには、寒天ボールからゼラチン層への色素の移動は見られず、ほぼゼラチン層が水に溶けるまでは寒天ボールの中に色素を閉じ込め放出を抑えることができた(図5)。さらに、PSS が存在しゼラチンで包まれた色素入りの寒天ボールを室温で水中にしばらく放置してから、水温を 40℃に上げると、ゼラチン層が急激に溶け始め色素を放出させることができた。この結果は、寒天ボールに PSS を共存させることと、寒天ボールをゼラチンで包み込むことで、色素の寒天ボール中への閉じ込めと、色素の放出制御を達成できたことを示している。

3-3 寒天ボールによる油中からの親水性色素の吸着

ここまで寒天ボールからの色素の放出挙動について報告してきたが、それら実験を進めて行く中で、色素入りの寒天ボールを食用油中でつくったときに、すぐに油の中から取り出さず、そのまま油の中に放置すると、色素によりピンクに着色した寒天ボールの色が薄くなっていくことに気がついた。このとき、油に色素の色がついていることは目視ではわからな

かった。すなわち、色素が油の中に放出されてしまったとは思えなかった。しかし、色が薄くなった寒天ボールを取り出して、その油の中に新しくつくった色素が入っていない無色の寒天ボールを加え入れ 1 日放置したところ、新しく加えた寒天ボールが薄いピンク色に変化した(図6)。この結果は、寒天ボールが油相に移ったわずかの色素を再び油相から吸

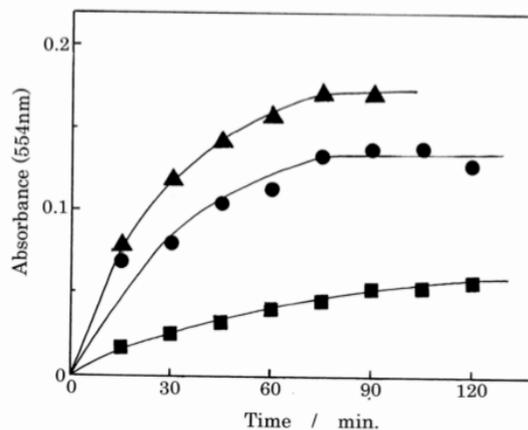


図4 寒天ボール (●), PSS 入り寒天ボール (▲), 人工イクラで包んだ PSS 入り寒天ボール (■) からの色素の放出

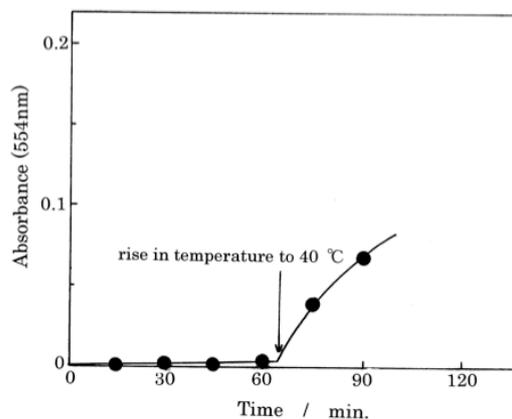


図5 ゼラチンで包んだ PSS 入り寒天ボールからの色素の放出

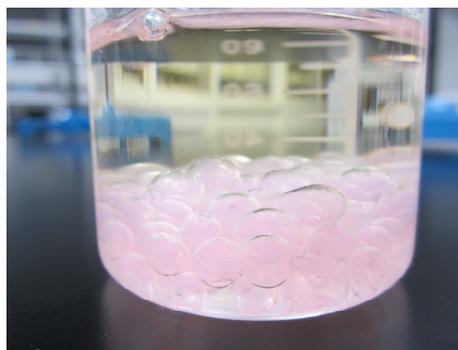


図6 油相から色素を吸着した寒天ボールの写真

着できることを示している。したがって、寒天ボールには油にわずかに溶け込んだ親水性色素を吸着（回収）する機能があると考えられる。

4. まとめ

本実験から次のことが明らかとなった。

- (1) 寒天水溶液を食用油中に1滴ずつ滴下することにより、球状の寒天ゲル、“寒天ボール”をつくることができた。
- (2) 寒天ボール内部に入れた親水性色素は水相に抜け出してしまうが、寒天ボールへのPSSの添加と寒天ボールをゼラチンゲルで包み込むことで、寒天ボール内部に色素を閉じ込めることができた。さらに、水温を上げることで、ゼラチンゲルを溶かすことで色素を放

出させることができた。すなわち、寒天ボールから色素の放出を制御することができた。

- (3) 寒天ボールには、油相に溶け込んだ親水性色素を吸着する機能があることがわかった。

以上の結果は、食品として利用されている寒天を機能性材料としても利用できる可能性を示していると思われる。最後に、本研究論文は、山村さんと唐澤さんの科学同好会での活動（研究）の成果であり、その成果を筆者がまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) 高校生・化学宣言5（高校化学グランドコンテストドキュメンタリー），pp. 97-109，遊タイム出版，(2012)
- 2) 機能性高分子ゲルの開発技術，pp. 25-37，シーエムシー（1995）