

人工イクラからの物質の透過挙動 ～小さい分子だけではなく大きな分子も透過するのか～

板屋智之^{*1}・三井孔佑^{*2}

Permeation Behavior of Substances from Artificial Salmon Roe

ITAYA Tomoyuki and MITSUI Kosuke

Permeation behavior of substances such as pyrene derivatives, poly(sodium p-styrenesulfonate) and albumin from artificial salmon roe was examined. The macromolecules (poly(sodium p-styrenesulfonate), albumin) as well as the small molecules (pyrene derivatives) permeated from the outside to the inside of artificial salmon roe in water, although it took longer hours for the macromolecules to permeate. In addition, it was found that the permeation can be controlled by using galatin.

キーワード：人工イクラ，ゲル，透過

1. ま え が き

人工イクラとは、アルギン酸ナトリウムがカルシウムイオンと反応することによって、膜ができ、球状のカプセルとなったものである¹⁾。その名前は、見た目があたかも鮭の卵のような形状になるということからきている。これまで筆者らは、人工イクラの機能化を図ってきており、以前に人工イクラ内部を疎水性にすることで疎水性の物質を取り込ませることに成功してきた²⁾。もし、人工イクラ内部に取り込ませた物質を何らかの刺激で放出させることができれば、人工イクラを使って物質の出し入れが可能になると期待できる。そこで、32℃前後で水への親和性が親水性から疎水性へと変化するポリイソプロピルアクリルアミドを人工イクラ内部に導入し、温度変化によって疎水性物質の出し入れができるかどうか調べたところ、人工イクラ内部に導入したポリイソプロピルアクリルアミドが人工イクラの膜を通して外部水溶液に透過してくることが明らかとなった。この結果から、人工イクラの膜は小さい分子だけではなく分子量の大きい高分子等でも人工イクラの膜を通していけるのではないかと考えた。そして、物質の出し入れのような人工イクラの機能化を図るためには、人工イクラの膜の性質を詳しく調べておく必要があると考え、本研究では、人工イクラ

膜からの物質の透過挙動について検討した。

2. 実 験

2-1 人工イクラの作製

本研究で使用した人工イクラは、0.5 mol/Lの塩化カルシウム水溶液に 0.015 g/mLのアルギン酸ナトリウム水溶液をストローを使って一滴ずつ滴下することによって作製した。

2-2 低分子(ピレン誘導体)の透過

1.5×10^{-3} mol/L の 1-ピレンプロピルアミン塩酸塩 0.25 mL, または、 2.0×10^{-3} mol/L の 1-ピレンスルホン酸ナトリウム 0.25 mL を、アルギン酸ナトリウム水溶液(0.015 g/mL)と混合し 5g にした。それを 0.5 mol/L の塩化カルシウム水溶液に滴下して 1 分間つけて取り出すことによってピレン入りの人工イクラを作った。作製したピレン誘導体入り人工イクラ 5 個を純水 10 mL が入った容器に入れ、室温で人工イクラから透過してくるピレン誘導体の量を分光光度計を用いて 275 nm の吸光度により調べた。

2-3 高分子(ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム、アルブミン)の透過

ポリイソプロピルアクリルアミド 0.05 g, ポリ(p-

*1 一般科教授

*2 機械工学科 50 期生

原稿受付 2016 年 5 月 20 日

スチレンスルホン酸ナトリウム) (平均分子量; 70000) 0.02 g またはアルブミン 0.15 g を, アルギン酸ナトリウム水溶液(0.015 g/mL)と混合し, 5 g にした. それを 0.5 mol/L の塩化カルシウム水溶液に滴下して 1 分間つけて取り出すことによって高分子入りの人工イクラを作った. 作製した高分子入り人工イクラ 5 個を純水 10 mL が入った容器に入れ, 室温で人工イクラから透過してくる高分子の量を分光光度計でポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)の場合は 260nm の吸光度で, アルブミンの場合は 278nm の吸光度により調べた.

2-4 ゼラチンで覆った人工イクラの作製とそれを使った透過挙動

1.0 g のゼラチンを純水 10 mL に加えたものをウォーターバスにより 40 °C 程度に加熱して溶かし, ゼラチン溶液をつくった. 上記のピレンスルホン酸ナトリウムまたはポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)入り人工イクラをストローの先端に詰め, さらにストローにゼラチン水溶液を流し入れ, ストローから人工イクラとゼラチン水溶液を同時に冷やした食用油中に滴下した. このとき人工イクラをゼラチン水溶液が覆った状態で油に滴下されるので, ゼラチンで覆われた人工イクラができる. このようにしてつくったゼラチンで覆われた人工イクラ 5 個を純水 10 mL が入った容器に入れ, 室温でゼラチンで覆った人工イクラから透過してくるピレンスルホン酸ナトリウムやポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)の量を分光光度計で調べた.

3. 結果・考察

3-1 人工イクラからの大きな分子の透過の可能性

前述したように, 人工イクラを使って物質の出し入れを行うためにポリイソプロピルアクリルアミドを内部に含む人工イクラを作製した. ポリイソプロピ

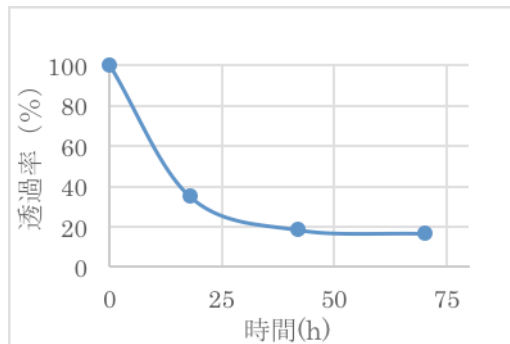


Fig.1 ポリイソプロピルアクリルアミド入りの人工イクラを入れた水の透過率の時間変化

ルアクリルアミドは約 32°C 以上で水への溶解性が低下し溶液が白濁することが知られている. はじめポリイソプロピルアクリルアミドのような高分子は人工イクラ内部からは透過してこないと考えていたが, ポリイソプロピルアクリルアミドを内部に含む人工イクラを水中に入れ, 水の温度を 32°C 以上に上げるとはじめは人工イクラ内部が白濁したが, 時間が経過すると外液の水も白濁するようになった. Fig.1 は外液の水の光の透過率の時間変化を示している. 20 時間後に外液の温度を 32°C 以上に上げる

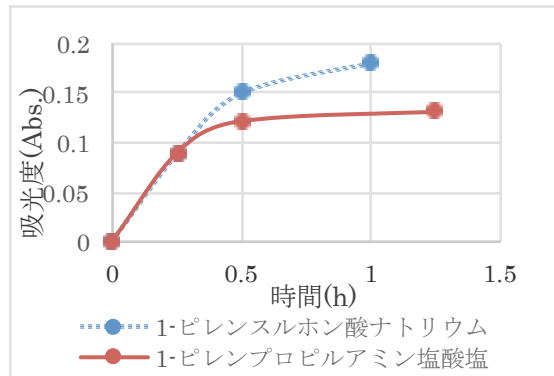


Fig.2 ピレン化合物入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化

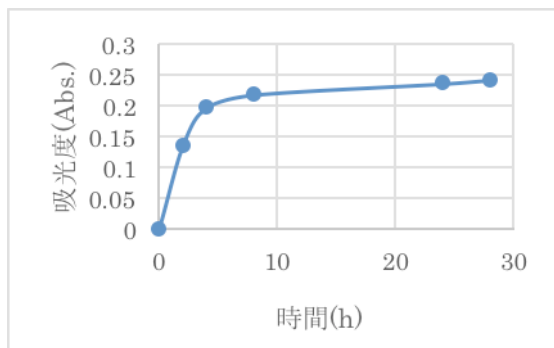


Fig.3 ポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化

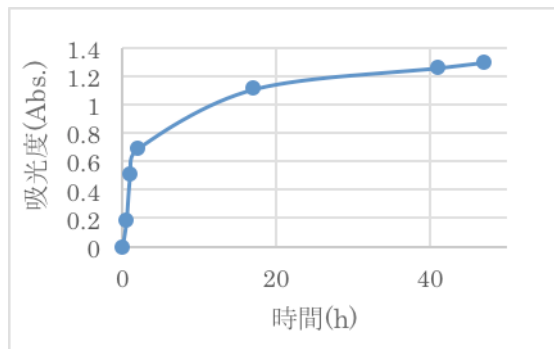


Fig.4 アルブミン入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化

と、外液は白濁し、その透過率は約 35%であった。40 時間以後は透過率が 20%ぐらいで一定となった。このことは、ポリイソプロピルアクリルアミドが人工イクラ内部から外液にゆっくりであるが透過してくることを示している。この結果が、人工イクラからの物質の透過挙動を調べるきっかけとなり、本当に人工イクラ内部から大きな分子が透過してくるのかどうか、また、透過挙動に分子の大きさや形状が影響を及ぼすかどうか、さらに、透過挙動を制御できるかどうかについて調べた結果を以下に示す。

3-2 人工イクラからの低分子の透過挙動

Fig.2 は、ピレン化合物入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化を示している。1-ピレンプロピルアミン塩酸塩または 1-ピレンスルホン酸ナトリウムいずれも人工イクラを水につけてからすぐさま吸光度が上昇し始め、約 1.5 時間で吸光度が飽和に達した。このことから、これら二つのピレン誘導体が人工イクラ内部からすぐに透過してしまうことがわかった。また、正の電荷をもつ 1-ピレンプロピルアミン塩酸塩は人工イクラ内部の負の電荷をもつアルギン酸イオンへのイオン結合によって 1-ピレンスルホン酸ナトリウムに比べて透過がゆっくりになると推測された、透過挙動に対してピレン誘導体の電荷の影響はみられなかった。

3-3 人工イクラからの高分子の透過挙動

Fig.3 と Fig.4 はポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)とアルブミン入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化を示している。ポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)またはアルブミンのいずれも水につけてから吸光度が上昇し始めることは、人工イクラ内部からこれら二つの高分子が透過してくることを示しており、人工イクラ内部から高分子も透過してくることが明らかになった。しかし、吸光度が一定になるまでには低分子に比べて時間がかかることから、人工イクラ内部からの高分子の透過は非常にゆっくりであることがわかった。分子が大きいため人工イクラの膜を通るのに時間がかかると思われる。また、線状高分子であるポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)とある立体構造を有するアルブミンを比べた場合、それほど透過挙動に大きな差は見られず、透過挙動に及ぼす高分子の形状の影響はほとんど無かった。しかし、吸光度を測定するためにポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)に比べ

て多くのアルブミンを用いて人工イクラを作製したことが、人工イクラの膜の状態を変化させた可能性もあり、透過挙動に及ぼす高分子の形状の影響はより詳細に調べる必要があると思われる。

3-4 人工イクラからの透過挙動の制御

これまでの実験結果から、低分子、高分子に関わらず人工イクラ内部から透過してしまうことが分かった。さらに、その透過をコントロールするために、人工イクラを他のゲルで覆うことにより透過を抑え、その後、人工イクラを覆ったゲルを破壊することにより、透過を促進できるのではないかと考えた。実際には、人工イクラをゼラチンで覆った球状ゲルを作製し、そのゲルを用いてピレンスルホン酸ナトリウムとポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)の透過挙動を調べた。

それらの実験結果を Fig.5 と Fig.6 に示す。図からわかるようにゼラチンで覆っても完全にピレンスルホン酸ナトリウムやポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)の透過を完全に止めることはできなかった。

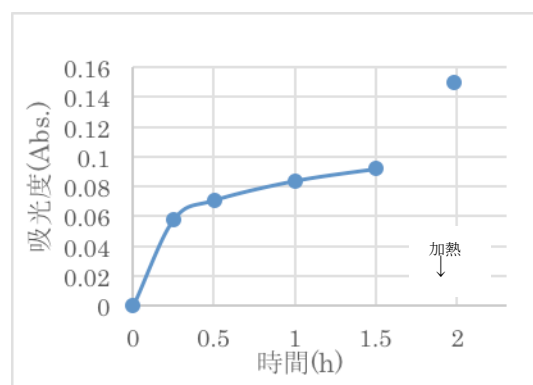


Fig.5 ゼラチンで覆ったピレンスルホン酸ナトリウム入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化

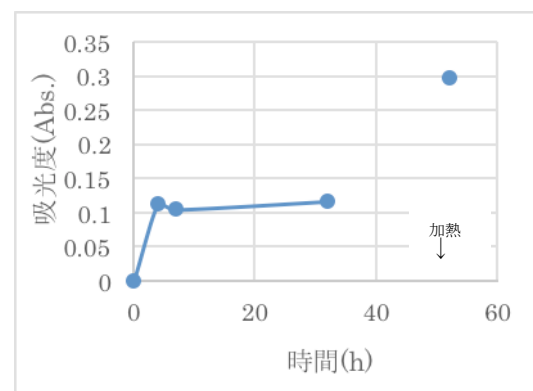


Fig.6 ゼラチンで覆ったポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)入り人工イクラを入れた水の吸光度の時間変化

しかし、いずれの場合も覆っていない場合に比べて透過量を半分程度に抑えることができた、さらに、ある時間経過後、外液の水の温度を約 50℃まで加温すると外液の吸光度が急激に大きくなった。これは、ゼラチン層が溶け出したことと、それに伴ってピレンスルホン酸ナトリウムやポリ(p-スチレンスルホン酸ナトリウム)のさらなる透過が起こったためであると考えられる。このことは、温度によって人工イクラ内部からの物質の透過挙動を制御できる可能性を示している。

最後に、本研究論文は、三井孔佑くんの科学同好会での研究活動の成果であり、その成果を筆者がまとめたものである。

4. まとめ

本研究の結論として以下のことが明らかとなった。

- 1) 人工イクラ内部から低分子だけではなく高分子も透過してくることが分かった。高分子の透過は、低分子の透過に比べ、非常にゆっくりであることがわかった。
- 2) 人工イクラをゼラチンで覆うことで人工イクラ内部からの透過を抑えることができた。さらに、温度変化によってゼラチン層を破壊することにより人工イクラ内部の物質を再び透過させることができると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 実験で学ぶ化学の世界3 (有機・高分子化合物の化学), pp.141-142, 日本化学会, (1996).
- 2) 第 8 回高校化学グランドコンテスト要旨集, pp.26-29.