

## 機能性を有する人工いくらに関する基礎研究

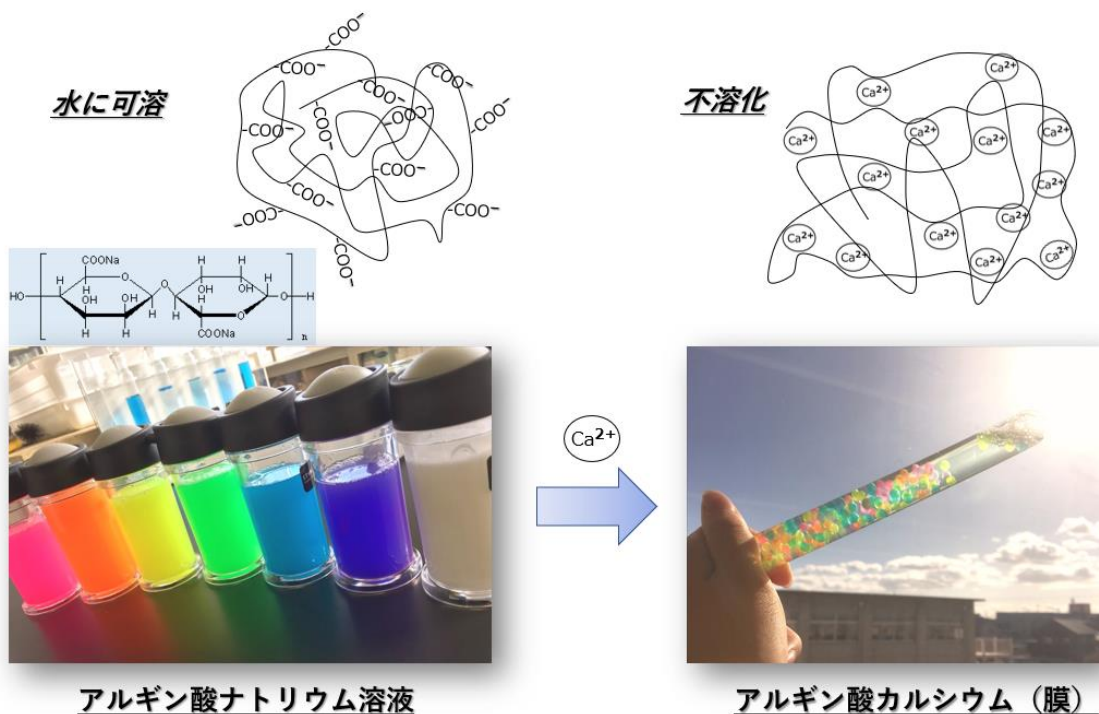
愛知県立岡崎工科高等学校（科学技術部）

壁谷宗汰・小早川泰輝・齋藤拓矢・堅本悠吾・山田允紀・永田真那斗

指導教員：馬場昭充

### 研究概要

化学実験で有名な「人工いくら」の原料としてお馴染みの“アルギン酸ナトリウム”。このアルギン酸ナトリウムを用いて、機能性を有する人工いくらやカラフルな人工いからの作製を試みた。バタフライピー色素を人工いくらの中に閉じ込め、そのいらを pH の異なる水溶液中に浸すことで様々な色に変化を起こすことが確認された。外的環境の変化がトリガーとなり化学的変化を起こす、いわゆるドラッグデリバリーシステム (Drug Delivery System ; DDS ) の原理をモチーフにした人工いくらを作製できることが示された。また、還元剤であるアスコルビン酸を閉じ込めた人工いからの作製にも成功した。さらに、いからの膜形成に關与する陽イオンの種類に関する新規な知見が得られた。



## 1. 背景と目的

本校の科学技術部では、地域の小学生や中学生向けの科学実験ショーを定期的で開催させていただいている。いくつかある簡単な科学実験の中に「人工いくら」というものがあり、とても人気のプログラムである。食紅で橙色に着色したアルギン酸ナトリウム水溶液を、塩化カルシウム水溶液の中にスポイトで滴下すると、瞬時に球体が形成される。見た目は本物のいくらと区別がつかない。小学生や中学生に科学の魅力を伝えるツールとして、この「人工いくら」は有効である。食品添加物など口に入れても安全な試薬を用いて、且つ簡単に実験が行えることも大変都合がよい。

この「人工いくら」をただ作って楽しむだけでなく、科学的な観点から原理を追究したり、付加価値を持たせるようなアイデアを話し合ったりする中で、「機能性」というキーワードが挙げられた。ドラッグデリバリーシステム(DDS)の原理のように外的環境の変化で人工いらが化学変化を起こしたり、還元性を有する試薬がいくらの中に入っていたり、新規性のある「人工いくら」の作製に挑戦した。また、膜形成時の条件の違いが与える影響についても明らかにしたいと考えた。そこで、本研究では以下に示す3つのことを目的として研究活動を進めた。

- (1) 外的環境で色変化を起こす人工いらの作製
- (2) アスコルビン酸を含む人工いらの作製
- (3) いらの膜形成に与える陽イオンの影響を明らかにする。

## 2. 原理

アルギン酸は、コンブ、ワカメに代表される褐藻類に特有な天然多糖類である。含有量は感想藻体の30~60%を占め、いわばコンブやワカメの主成分で天然の食物繊維である。藻体中でのアルギン酸は、海中に含まれる様々なミネラルと塩を形成し、ゆるやかなゼリー状態で細胞間隙を満たしている。波に揉まれ海水中を揺らめきながら生長する海藻のしなやかさは、このアルギン酸がもつ独特な物性によるものと言われている。

アルギン酸のカルボキシ基の水素がナトリウムに置換されている化合物を「アルギン酸ナトリウム」という。Naはイオン化しやすく、アルギン酸ナトリウムは水中で電離し溶解する。そこへ2価の陽イオンであるCaイオンが反応すると、プラスとマイナスの電荷が相互作用により電荷を失い不溶化する。多糖類である構造は会合体を形成し、弾力のある膜になる。これが人工いらの原理である。

## 3. 方法

### 3-1. 外的環境で色変化を起こす人工いらの作製

本研究では、pHによって色変化を起こすアントシアニンに着目し、最近SNSで注目を浴びている「バタフライピー」を用いて実験を行うこととした。バタフライピーとは、マメ科の植物でアントシアニンを含む青色の鮮やかな花を咲かせ、チョウマメとも呼ばれる。花のしぼり汁を使ってお菓子にしたり、花茶として青いハーブティーなどが作られる。ハーブの葉っぱから色素を抽出してもよいが、今回は濃度のばらつきを防ぐ目的で市販の『バタフライピーソーダ[アサヒ]』を用いた。

バタフライピー飲料を用いて、1%の濃度になるようアルギン酸ナトリウムを溶解させた。その液を1%塩化カルシウム水溶液の中へ滴下して人工いらを作製した。

まず、作製した青色の人工いくらに、レモン汁を10滴滴下して色変化の様子を観察した。また、pHの異なる4種類の水溶液を調製した。クエン酸を用いてpH2.6、炭酸ナトリウムを用いてpH9.5の水溶液を調製した。pHの測定にはpHメータを用い、電極の校正液(緩衝液)も実験に用いた(pH4.01およびpH6.86)。それぞれの水溶液に、青色の人工いさを各10粒ずつ添加し15分静置して観察した。



Fig.1 バタフライピー飲料といくら作製の様子



Fig.2 pHの異なる水溶液4種と人工いくら試料

### 3-2. アスコルビン酸を含む人工いからの作製

1%アルギン酸ナトリウム水溶液にアスコルビン酸粉末を混ぜたものを、1%塩化カルシウム水溶液に滴下し、人工いからの形成を行った。実験に用いたアスコルビン酸は、薬局等で購入できるサプリメント『ビタミンC(ハードカプセル)[DHC]』を用いた。



Fig.3 アスコルビン酸(ビタミンC)



Fig.4 アルギン酸ナトリウムに溶解後

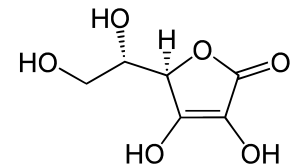


Fig.5 アスコルビン酸の構造式

### 3-3. いからの膜形成に与える陽イオンの影響

1%アルギン酸ナトリウム水溶液を以下に示す各種水溶液に滴下させて、いからの膜形成の有無を検証した。膜形成の様子が分かりやすいようにアルギン酸ナトリウム水溶液は緑色に着色をした。検証には、硝酸カリウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液、塩化カルシウム水溶液、硝酸バリウム水溶液、硝酸銅(II)水溶液、塩化鉄(III)水溶液を用いた。

## 4. 結果

### 4-1. 外的環境で色変化を起こす人工いからの作製

バタフライピー色素を含んだ青色の人工いからが調製できた(Fig.6 参照)。レモン汁を滴下した人工いからは5分後にはピンク色に完全に变色した(Fig.7 参照)。また、pHの異なる水溶液に浸した青色人工いからは、それぞれのpHによって異なる色に変化した(Fig.8 参照)。人工いからの外観は、pH2.6では『ピンク色』、pH4.01では『紫色』、pH6.86では『青色』、pH9.5では『緑色』のように見えた。さらに、pH9.5の水溶液に浸漬させていたいからの膜強度は弱く、1日後には膜が破壊されて液状になっていた。

### 4-2. アスコルビン酸を含む人工いからの作製

Fig.9に示すように、アスコルビン酸を含む黄色い人工いからを作製することができた。膜を触るとネチネチして粘着性がみられた。作製した人工いからを純水中に浸水させ続けていると、黄色い色が抜

け出て、無色透明の球体となった。

#### 4-3. いくらの膜形成に与える陽イオンの影響

検証結果を Table1 に示す。1価のイオンは会合体が形成されなかった。また、2 価以上のイオンでは、マグネシウムイオン以外すべての条件で会合体が形成され、人工いくらが作製できた。作製したいくらを指で触ると、鉄イオンで作製したものは脆く崩れた。

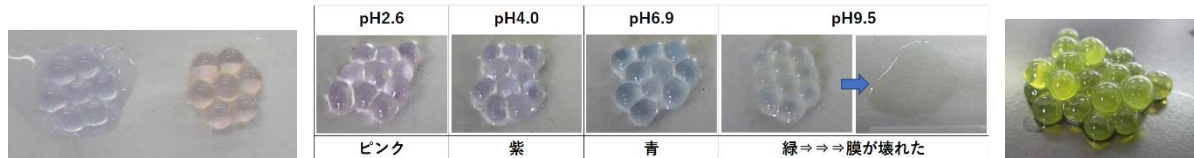


Fig.7 色変化

(左;blank,右;レモン汁滴下後)





Fig.8 バタフライピー色素

人工いくらの色変化

Fig.9 アスコルビン酸

人工いくら

Table1 いくらの膜形成に与える陽イオンの影響

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
陽イオン	p.w.	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
価数	-	1	2	2	2	2	3
膜形成	×	×	×	○ 	○ 	○ 	○ 
膜の脆さ	-	-	-	○	○	○	×

## 5. まとめと考察、今後の課題

外的環境の変化(pH の違い)によって人工いくらが化学変化して、色変化を起こすことが確認された。このことは、いくらの膜が生体膜同様に半透膜であることが考えられる。各種イオンが出入りすることによってバタフライピーの色が変化したのであろう。pH9.5 の条件では、膜が壊れるという現象が確認できた。しきい値のようなものがあり、それがトリガーとなって膜が崩壊したのであれば DDS への応用展開も期待できる。

また、アスコルビン酸をいくらの中に入れることができたが、現状では保持できない。アスコルビン酸を還元剤ととらえ、いくらの状態で還元能を発揮できるような仕掛けを見つけていきたい。最後に、膜形成に与える陽イオンの影響であるが、2価以上であれば会合体を形成すると予想していたが、マグネシウムイオンだけ例外であった。原因は解明中であるが、まだまだ人工いくらには奥が深いと考えさせられる結果であった。今後の課題としては、より具体的に DDS 分野に対して人工いくらが応用できるように研究を進めていきたい。

## 6. 参考文献

- ・アルギン酸・アルギン酸ナトリウムなら株式会社キミカ (kimica.jp)