

なぜカゼインは過冷却を持続させるのか～氷晶の形成・成長と疎水基の関係～ Why casein extend supercooling ～Relations of the ice crystal and the hydrophobic group～

四海 成々実 安田 有花
SHIKAI Nanami, YASUDA Yuka

We did experiments with our devising device and got accurate data. Also we could observe mupenba effect and found that casein has a role to extend supercooling. In addition, We researched the relation between the time of supercooling and hydrophobic group. We did experiment which used ethanol and propanol in order to identify the rightness of our consideration. As a result, we found it right.

1. はじめに

過冷却とは、水溶液を冷却したときに凝固点を過ぎてても状態変化が行われない状態のことである。水分子が正四面体構造の配列 (図. 1) を取ることに時間がかかり、氷晶が十分に生成されないことで起こる。私たちはこの過冷却という現象に注目し、過冷却継続時間が長くなれば、食品をより低温で保ち、新鮮な状態で届けることができるのではないかと考えた。

これを達成するために、データ精度向上のための実験装置の開発、ムペンバ効果の確認、カゼインが過冷却継続時間延長の役割を果たすことの検証、水分子の結合と氷晶の生成・成長の関係性の考察を目的として研究を行った。

ここで、ムペンバ効果とは、低温の水の方が高温の水よりも過冷却継続時間が長い現象のことである。その理由として、低温の水において熱運動が小さいために水分子が水素結合によってクラスター構造 (図. 2) という構造体を形成しており、凍る際にこの構造を壊すエネルギーが必要なためだと考えられている。

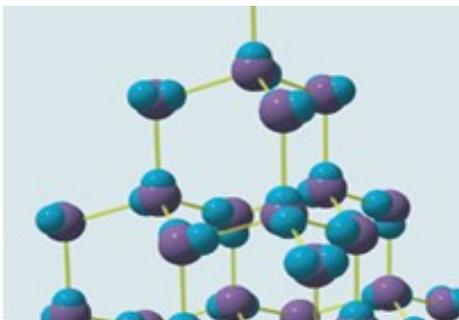


図. 1 水の結晶構造

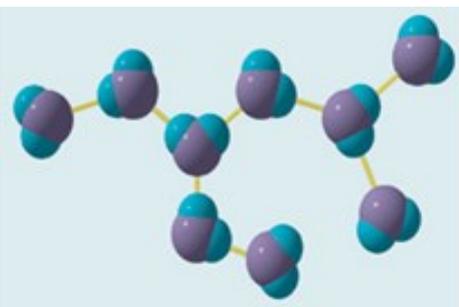


図. 2 低温の水のクラスター構造

イン (牛乳に含まれているリンタンパク質、熱変性しにくい) を用いて過冷却継続時間の測定を行った。カゼインは分子内に親水基と疎水基の両方を持つ両親媒性分子である。カゼインが過冷却継続時間延長の役割を調べるために、両親媒性分子であり親水基と疎水基の割合が分かっているエタノールとプロパノールの水溶液を用いて過冷却継続時間の測定を行い、疎水基と氷の生成・成長の阻害についても考察する。

＜過冷却継続時間の定義＞

液体を冷却した際にはじめに凝固点に達した点を過冷却開始とし、凝固点以下から再び凝固点に達した点を過冷却終了として過冷却継続時間を求めた。

過冷却継続時間
＝過冷却終了点の数値－過冷却開始点の数値

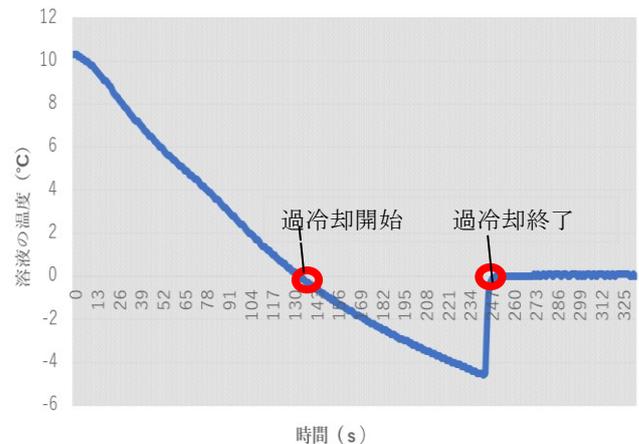


図. 3 冷却曲線 (純水, 測定開始温度: 10°C)

2. 方法

〈器具〉

薬包紙, 薬さじ, ビーカー, 駒込ピペット, 試験管, 試験管立て, ゴム栓, ガスバーナー, セラミック金網, 三脚台, 氷, ハンマー, 温度センサー, SPARK, スポンジ, 緩衝材, ラップ, 発泡スチロール

〈試薬〉

カゼイン, リン酸二カリウム, 塩化ナトリウム, エタノール, プロパノール, 塩化ナトリウム

この研究では不凍タンパク質として知られているカゼ

〈実験 1〉

- ① カゼインの 1% 水溶液をつくった。
- ② ①を 1 mL 試験管に測り取り、ゴム栓を用いて SPARK につなげた温度センサーを取り付けた。
- ③ ②の溶液の温度を調節した。(低温: 10°C, 高温: 40°C)
- ④ 図. 4 の実験装置に③の溶液を入れ、過冷却終了まで冷却した。
- ⑤ 過冷却継続時間を求めた。
- ⑥ 純水の高温と低温, カゼインの高温と低温で 10 回ずつ行った。

〈カゼイン溶液 (1%, 50 g) の作り方〉

- ① ビーカーに純水を入れ、ガスバーナーで 85°C まで加熱した。
- ② ①にリン酸二カリウム (0.865 g) とカゼイン (0.500 g) を加え、完全に溶けるまで加熱した。
- ③ 加えたリン酸二カリウムとカゼインの質量を考慮し、溶液に含まれる純水が 48.64 g になるように純水を加えた。

〈実験 2〉

- ① エタノールとプロパノールの水溶液 (0.5 mol/L) をつくった。
- ② ①を 1 mL 試験管に測り取り、ゴム栓を用いて SPARK につなげた温度センサーを取り付けた。
- ③ ②の溶液の温度を調整した。(低温: 10°C, 高温: 40°C)
- ④ 図. 4 の実験装置に③の溶液を入れ、恒温器 (図. 7) で過冷却終了まで冷却した。
- ⑤ 過冷却継続時間を求めた。
- ⑥ エタノールの高温と低温, プロパノールの高温と低温で 4 回ずつ行った。

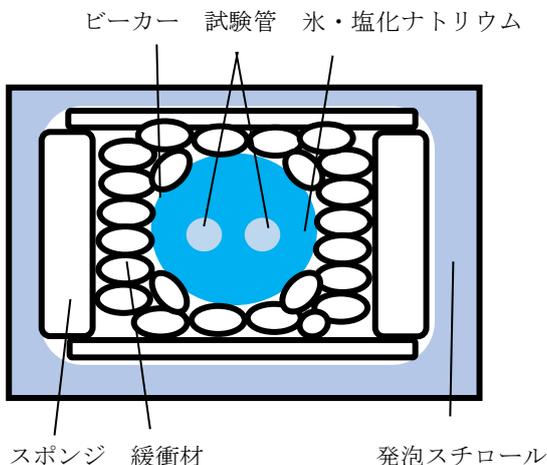


図. 4 実験装置



図. 5 実験装置 (内部)



図. 6 実験装置 (蓋)



図. 7 恒温器

3. 結果

〈実験 1〉

実験 1 の結果を表. 1 と図. 8 に示す。また、温度や溶液の違いによる過冷却継続時間を比較を、表. 2~4 に示す。

表. 1 純水とカゼイン溶液の過冷却継続時間

溶液の種類	純水		カゼイン	
	10	40	10	40
温度 (°C)				
過冷却継続時間 (s)	203	193	322	250

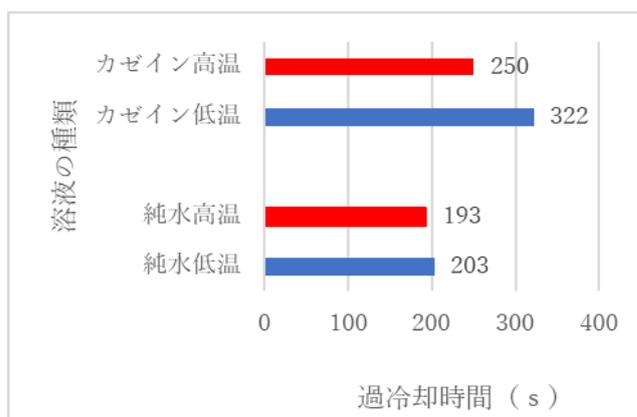


図. 8 純水とカゼイン溶液の過冷却継続時間

表. 2 高温 (40°C) を 1 としたときの過冷却継続時間の比

溶液の種類	純水		カゼイン	
	10	40	10	40
温度 (°C)				
過冷却継続時間の比	1.05	1	1.29	1

表. 3 純水を 1 としたときの過冷却継続時間の比 (低温 10°C)

溶液の種類	純水	カゼイン
温度	10	10
過冷却継続時間の比	1	1.59

表. 4 純水を 1 としたときの過冷却継続時間の比 (高温 40°C)

溶液の種類	純水	カゼイン
温度	10	10
過冷却継続時間の比	1	1.30

- 過冷却前の温度が、低温の方が高温に比べて過冷却継続時間が長い。特にカゼイン溶液に大きな変化が見られる。
- カゼインを加えると過冷却継続時間が長くなる。特に低温の溶液で大きな変化が見られる。

〈実験 2〉

実験 2 の結果を表. 5 と図. 9 に示す。また、温度や溶液の違いによる過冷却継続時間を比較を、表. 6～8 に示す。

表. 5 純水とアルコール溶液の過冷却継続時間

溶液の種類	水		エタノール		プロパノール	
温度 (°C)	10	40	10	40	10	40
過冷却継続時間 (s)	203	193	283	559	336	832

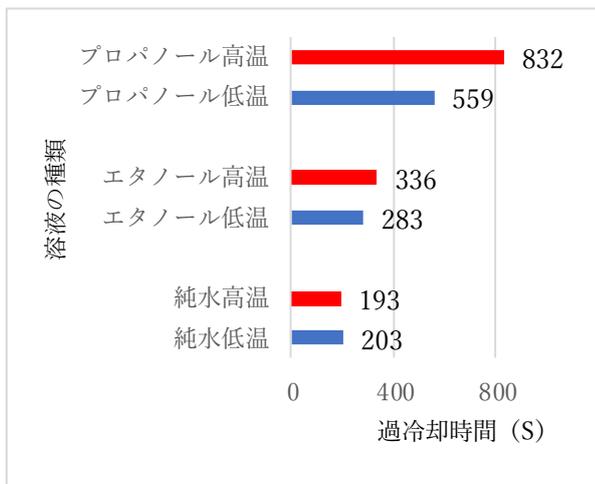


図. 9 純水とアルコール溶液の過冷却継続時間

表. 6 高温 (40°C) を 1 としたときの過冷却継続時間の比

溶液の種類	水		エタノール		プロパノール	
温度 (°C)	10	40	10	40	10	40
過冷却継続時間の比	1.05	1	0.842	1	0.672	1

表. 7 純水を 1 としたときの過冷却継続時間の比 (低温 10°C)

溶液の種類	純水	エタノール	プロパノール
温度	10	10	10
過冷却継続時間の比	1	1.39	2.75

表. 8 純水を 1 としたときの過冷却継続時間の比 (高温 40°C)

溶液の種類	純水	エタノール	プロパノール
温度	40	40	40
過冷却継続時間の比	1	1.74	4.31

- 純水では、過冷却前の温度が、低温の方が高温に比べて過冷却継続時間が長くなるが、エタノールやプロパノールの水溶液では高温の方が低温に比べて過冷却継続時間が長くなる。
- エタノールよりプロパノールを加えた溶液の方が、過冷却継続時間が長い。

4. 考察

〈実験 1〉

- 過冷却前の温度が、低温の方が高温に比べて過冷却継続時間が長くなっていることから、ムペンバ効果を確認することができた。その理由として、先にも述べたが、低温の水では水分子がクラスター構造をとっており、氷の正四面体構造を形成するために、固体になる際、この構造を壊す必要があるためであると考えられる。

- カゼイン溶液のほうが純水に比べて過冷却継続時間が長くなることから、カゼインは過冷却継続時間延長の役割を果たすことを検証することができた。カゼインそのような役割を果たす理由として、カゼインが親水基と疎水基を持つ両親媒性分子であることが関係していると考えられる。水分子と接近することのできない疎水基が、氷の正四面体構造が形成しにくくするため、氷晶が生成しにくくなると考えた。もしくは、たとえ氷晶が生成されたとしても氷晶が成長しにくくなると考察した。

氷晶生成阻害効果

- カゼインの方が純水よりムペンバ効果が大きく現れ、さらに低温の方が高温に比べて過冷却継続時間がより長いことから、カゼインにはクラスター構造が破壊されるのを阻害する効果があると考えた。

クラスター構造破壊阻害効果

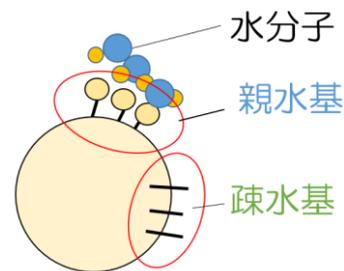


図. 10 カゼイン分子の構造 (両親媒性分子)

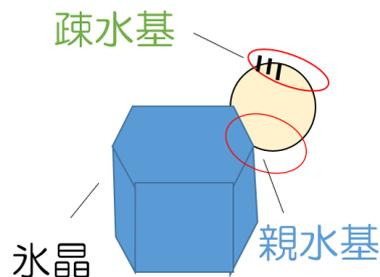


図. 11 氷晶に結合するカゼイン分子 (氷晶生成阻害効果)

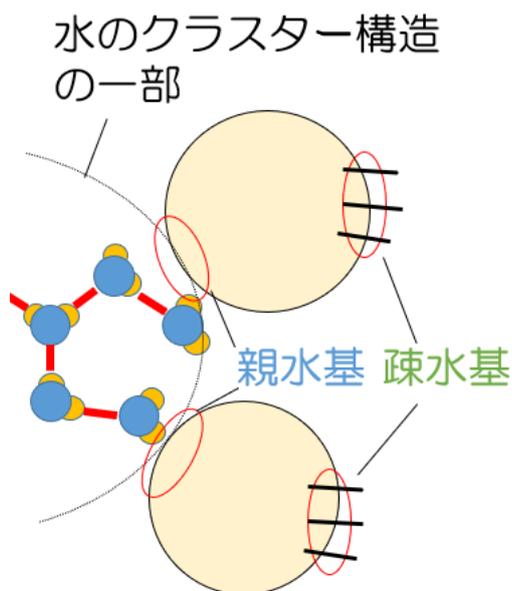


図. 12 クラスタ構造を取り囲むカゼイン分子
(クラスタ構造破壊阻害効果)

〈実験 2〉

- 純水にエタノールを加えた溶液では高温から凍らせた溶液のほうが低温から凍らせた溶液に比べて過冷却継続時間が長くなり、ムペンバ効果が起きない事が確認できた。プロパノールを加えた場合でも同様の結果が得られたため、エタノールやプロパノールと水分子の間で水素結合を形成し、水分子間のクラスター構造が破壊されていると考えられる。
- エタノールよりプロパノールを加えた溶液の方が、純水よりも過冷却継続時間が長いのは、疎水基の存在で水分子が氷晶を生成するのが阻害されたためである。エタノールとプロパノール分子は親水基が等しく、プロパノールの方が疎水基の長さが長く、プロパノールを加えた溶液の方が過冷却継続時間が長くなったことから、疎水基があることで水分子の接近が阻害でき、水分子が正四面体構造を形成しにくくし、氷晶を生成しにくくしていると考えられる。さらに、氷晶を成長しにくくしていると考えられる。したがって水と結合しやすく、疎水基の割合が大きい両親媒性分子が特に過冷却継続時間を延長させると考えられる。

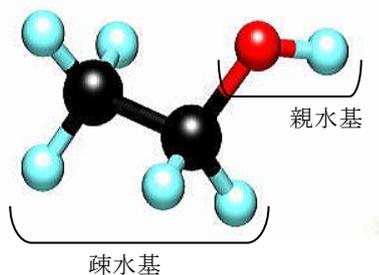


図. 13 エタノール分子の構造

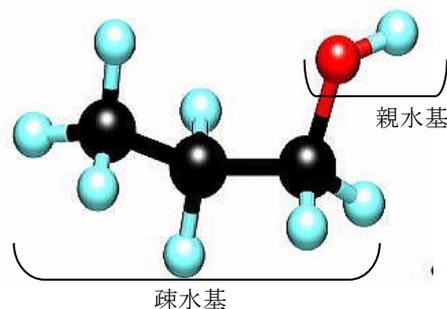


図. 14 プロパノール分子の構造

5. 結論

〈実験 1〉

- 実験装置の改良により、正確なデータを得られるようになった。
- ムペンバ効果が確認でき、カゼインがクラスター構造を強くすることが確認できた。
- カゼインが過冷却を継続させることの原因について考察することができた。

〈実験 2〉

- 恒温器を使用することで外気温の影響を軽減し、より正確なデータを得ることができた。
- 水分子のクラスター構造をエタノール、プロパノール分子が壊し、ムペンバ効果が観察されないことが確認できた。
- エタノールとプロパノールを加えた実験により、実験 1 の両親媒性分子が過冷却継続時間を延長させる性質をもつことや、疎水基の役割の考察について確認することができた。

〈今後の課題〉

- 食品に直接使用してもよい過冷却を継続する物質を見つけること。
- 実験回数を増やしより正確なデータを得ること。

6. 参考文献

- 水が結晶化を始めるまでの時間に影響を与えるムペンバ効果の条件
- 佐賀県立佐賀西高等学校 過冷却を継続させるには？～タンパク質の量と種類による変化～
- 福岡県立香住丘高等学校科学部 ムペンバ現象について (平成30年度)
- 天然カゼインの水溶液化及びこれを利用した粉末コーヒークリーマーの製造方法
- 改訂 化学 東京書籍
- 三訂版 フォトサイエンス化学図録 数研出版
- 第68章 アルコールとエーテル (osaka-kyoiku.ac.jp)

7. 謝辞

本研究を行うにあたって、担当の小島先生を始め多くの先生方にお世話になりました。

研究を行うことが出来たのは、放課後の時間まで実験に付き添ってくださったり、実験の器具の使い方から研究に対する助言まで多くのことを教えてくださった先生方のおかげです。本当にありがとうございました。