

氏名(本籍)	おかもとあきこ 岡本章子(京都府)		
学位の種類	農学博士		
学位記番号	博甲第630号		
学位授与年月日	平成元年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当		
審査研究科	農学研究科		
学位論文題目	Studies on the mechanism of coloring of strach contained in sago palm pith (サゴヤシ髄中に含まれる澱粉の着色に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	新井勇治
副査	筑波大学教授	農学博士	今川弘
副査	筑波大学教授	農学博士	桑原保正
副査	筑波大学教授	理学博士	猪川倫好

論 文 の 要 旨

サゴヤシは、東南アジアに生育するヤシ科の樹木である。本植物は樹幹に大量の澱粉を蓄積し、その土地生産性は他の澱粉作物の3～8倍に達するといわれている。また、サゴヤシは、通常農耕地として利用が困難な熱帯の酸性低温地帯に生育が可能であり、ある程度の耐塩性も有している。これらのことからサゴヤシは、湿潤熱帯地における広大な未開拓地域を経済的に利用し、将来食糧問題に貢献しうる低開発資源として近年注目を集めている。

しかし、サゴ澱粉は、澱粉抽出の際の髄組織の褐変に伴い茶褐色に着色するため、その商品としての価値は低い。サゴヤシを実際に有用な澱粉資源として確立するためには、サゴ澱粉の白度の改善が必要である。

本研究は、サゴ澱粉の着色防止方法の開発を目的として、着色機構の解明を行ったものである。

まず、着色の原因と考えられるフェノール化合物の分離、同定を行った。サゴヤシ髄のメタノール抽出物のうち、水溶性画分の酢酸エチル可溶部をセファデックス LH-20 カラムクロマトグラフィーで分画し、2種類の化合物を結晶として、また1種類の化合物を凍結乾燥標品として得た。一方、水不溶性画分をジエチルエーテルで抽出して、抽出液をシリカゲルクロマトグラフィーで分別し、2種類の化合物を結晶として得た。

各種機器分析および定性反応の結果、水溶性の3種類の化合物は、それぞれD-カテキン、DL-エピカテキン、プロシアニジンであることが、また、水不溶性の2種類の化合物は(2S)-7-ヒドロ

キシ-5-メトキシフラバンと (2S)-5,7-ジメトキシ-4'-ヒドロキシフラバンは新規物質である。

単離した水溶性の3種類のポリフェノール化合物を粗酵素液と反応させ、反応の前と後との差スペクトルを測定した結果、D-カテキンとDL-エピカテキンで可視部に顕著な吸収があらわれた。

以上のことより、サゴヤシ髓の褐変およびサゴ澱粉の着色に直接関与する物質は、D-カテキンとDL-エピカテキンであると推測した。

ついで、着色に関与するフェノール化合物酸化酵素の精製を行った。サゴヤシ髓から2種類のポリフェノールオキシダーゼ (PPO I, PPO III), 1種類の不活性型ポリフェノールオキシダーゼ (POD II), 2種類のパーオキシダーゼ (PPO I, II) を得た。

PPO I と PPO III は、いずれも分子量約40,000で至適 pH も 6.5 であったが、至適温度は PPO I が 35℃ であるのに対し PPO III は 45℃ であった。また PPO I が中性からアルカリ性で安定であるのに対し、PPO III は酸性で安定であった。基質特異性も異なり、PPO I は DL-エピカテキンに、PPO III は D-カテキンに高い特異性を示した。両酵素とも KCN, ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムおよび NaHSO₃ によって強く活性を阻害された。

PPO II は PPO I の不活性型であり、SDS, トリプシン, pH 5 付近での処理によりすみやかに活性化された。PPO II は、分子量が約50,000で、PPO I より大きい値を示し、ポリフェノールオキシダーゼの活性中心阻害剤であるジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによってほとんど阻害を受けなかった。このことから、PPO II は分子量約10,000のフラグメントが酵素の活性中心を覆った形をとっていると推定した。

PPD I と PPD II は至適 pH が共に 5.5~6.0 であったが、至適温度は PPD I が 55~65℃, PPD II が 80~90℃ であった。分子量は PPD I が約165,000, PPD II が約70,000 であった。両酵素とも過酸化水素の非存在下では活性を示さなかった。

以上のことから、サゴヤシ髓の褐変には2種のポリフェノールオキシダーゼが主として関与するものと推測した。

さらに、サゴ澱粉粒の着色機構に関するモデル実験を行った。

カテキン、着色物質とも、澱粉粒と接触後速やかに吸着されること、また、両者の澱粉への吸着量は濃度にはほぼ比例することが判明した。特にアルカリ性でカテキンの発色を強めることがわかった。

鉄イオンは、2価、3価ともポリフェノールオキシダーゼの存在下では、カテキンと複合体を形成し、暗緑色の色素を生じた。このため、鉄イオンの存在下では、澱粉の明度が低下するという結果を得た。

着色した澱粉は、それがまだ湿潤な状態のときは、界面活性剤である程度洗浄することが可能であった。しかし、一旦澱粉を乾燥させた後では、いかなる界面活性剤を用いても洗浄効果はほとんど認められなかった。

以上のことから、サゴ澱粉の着色防止のための具体的対策を提案している。

審 査 の 要 旨

サゴ澱粉の品質低下の主因である澱粉の着色機序を明らかにするため、着色原因物質の検索と酸化酵素系について検討し、サゴヤシ髄中のD-カテキンとDL-エピカテキンがポリフェノールオキシダーゼによって酸化縮合し、着色物質を形成することを明らかにした。また、不活性型ポリフェノールオキシダーゼの存在と活性化について興味深い知見を述べている。

ついで、澱粉粒の着色について2通りの機構を仮定し、それぞれについてモデル実験を行い、併せて関与の考えられる要因について検討している。この結果にもとづいて、サゴ澱粉の着色防止のために、以下のことを提案している。1) 酵素の不活性化… NaHSO_3 の使用, 2) 水質の改善, 3) 多量の水の使用…カテキンおよび酸化着色物質の濃度の低下, 4) 鉄製以外の器具の使用

これらの結果は、東南アジア低湿地帯におけるサゴヤシ澱粉工業の今後の発展に貢献するところ大である。

よって、著者は農学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。