

氏名(本籍)	やま だ こう じ (広島県)		
学位の種類	博 士 (農 学)		
学位記番号	博 甲 第 1,473 号		
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	農 学 研 究 科		
学位論文題目	タンパク質主体の生分解性包装素材に関する研究		
主 査	筑波大学併任教授	理学博士	野 口 明 徳
副 査	筑波大学教授	農学博士	吉 崎 繁
副 査	筑波大学教授	農学博士	富 田 文一郎
副 査	筑波大学助教授	工学博士	小 嶋 英 一

論 文 の 要 旨

環境問題、コスト、加工特性等の観点から天然物、特に澱粉を主材料とする生分解性包装素材開発に関心が集まりつつあるが、加工時の澱粉糊化が原因で水に弱く用途が限られるため、普及が阻まれている。そこで、本研究は天然物の一つであるタンパク質について、その用途が模索されているゼイン（澱粉製造の副産物コーングルテンミールに含まれるプロラミン系の疎水性タンパク質）に着目し、耐水性生分解性フィルムを作成して先の澱粉主体生分解性包装素材を保護し、両者の用途拡大と普及を目的として、①ゼインからのフィルム作成条件、②得られたフィルムの特性値および③溶液・フィルム内でのゼインタンパク分子の挙動について実験的に検討・解析し、今後の展開について考察したものである。

得られた結論は以下のとおりである。

①ゼインからのフィルム作成条件

良好な耐水性を示すフィルムは、ゼインの10倍容の含水アセトン（水/アセトン=30/70）を溶媒とし、当溶液をプラスチックプレート上に流延して30℃の恒温槽で乾燥したときに始めて得られた。

②フィルムの特性値

僅かに黄色を帯びた透明で自立性のフィルムであり、その厚さ約60 μm の破断強度は市販ポリ塩化ビニリデンフィルム（厚み10 μm ）とほぼ同等の値（ $2.8 \times 10^6 \text{N/m}^2$ ）を示し、かつ、厚みと強度は正の直線関係にあった。厚さ50 μm のフィルムで730 $\text{cm}^3/24\text{h} \cdot \text{atm} \cdot \text{m}^2$ の酸素透過能を示し、同じ厚さの汎用食品包装フィルム低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンと比較するとそれぞれ1/130および1/48の値という良好な酸素遮断性を示した。45cm静水圧で20h後の水透過量が20 $\mu\text{L/cm}^2$ という耐水性が確認され、酵素消化による生分解性試験では、胃液酵素のペプシンでは殆ど消化されないものの腸液酵素の α -キモトリプシンでは時間の経過と共に消化されていくことを確認した。水に弱い膨化でん粉容器にこのフィルムを張り付けた場合には45cm静水圧下で26h経過した後も、膨化でん粉容器は膨潤することなく形状を安定に維持していた。

③溶液・フィルム内でのゼインタンパク分子の挙動

含水アセトン溶液、含水エタノール溶液およびそれぞれから調製したフィルム（アセトン系：耐水性有り、エタノール系：耐水性無し）内でのゼイン分子の挙動について、各種の機器分析による比較を行った。すなわち、溶液中のゼインの挙動はNMRおよびレーザー散乱型粒度分布測定装置を用いて、またフィルム表面の様子は電

界放射型走査電子顕微鏡 (FT-SEM), フィルム内の分子の様子は FT-NMR, 円偏光二色性 (CD), 赤外吸収スペクトル, X線小角散乱 (SAXS) により解析を試みた。溶液中のゼイン集合体 (レーザー散乱装置, 測定範囲: 2~3000 nm) は, アセトン系で形成が速やか且つ大きいことが認められ, 20 MHz の NMR による溶液観察では明瞭な差異を認められなかったが, アセトン系の方が不安定の傾向を認めた。フィルム内でのゼイン分子の三次構造には差異が無く (赤外吸収スペクトル), 配列様式が耐水性を左右することが示唆された。基本構造体 (SAXS) が, アセトン系では規則正しく 69 Å の間隔で配列していること, フィルム内水分子の自由度 (270 MHz の FT-NMR により得られた¹⁷O-スペクトルの線幅) はアセトン系で低いことが認められた。以上より, 耐水性機序としてアセトン系ではゼイン分子の疎水領域を外側に配置したパイル構造を基本としてフィルムが構築され, 接した水はパイル内側の親水領域を通じて拡散するのみでフィルムを崩壊することが無く, 一方エタノール系では構造体表面に親水領域が配位しており, 水は構造体間に容易に侵入・解離させるためフィルム全体が崩壊するものと結論した。

以上の結果から, 本研究で得られたゼインフィルムは, 良好な耐水性および酸素バリア性を具備することが確認され, 生分解性の包装素材として有望であり, ゼイン分子挙動に基づいたフィルム特性の変換でさらなる応用展開が期待できるとしている。

審 査 の 要 旨

近年, 環境問題はより強い関心を集めており, 再生可能な材料として天然物, 特に澱粉を利用した生分解性包装素材の開発研究が各国で活発化している。しかし, 耐水性に問題があるこうした包装素材に生分解性を維持した耐水性付与手段として, 難水溶性植物タンパク質ゼインに着目した本研究は, 同時にトウモロコシ澱粉調製時に大量に産出される副産物でゼインの原料となるグルテンミールに, その有効利用の道を切り開くものとして大きな意味を持つと判断する。本研究は, タンパク質ゼインから耐水性・生分解性を具備するしなやか透明フィルムの作成方法を見出し, 作成したフィルムの強度, 耐水性, 酵素分解性等の特性値を明確にしている。また, フィルム作成の溶液内およびフィルム内でのタンパク質ゼイン分子挙動・配列に関し, レーザー散乱, NMR, FT-NMR, CD, SAXS 等の各種解析手法を用いて詳細に検討・評価を行い, フィルム特性値との関係を明確化している。

本研究により得られた知見は, 低い耐水性ゆえに普及が阻まれている澱粉主体生分解性包装素材にその生分解性を損なうことなく, 実用上十分な耐水性を付与する被覆保護層の形成を可能にするものであり, 可食性耐水フィルム作成の原料として低利用タンパク資源の利活用に大きく貢献し, さらにはタンパク分子配列に伴う特性発現の基礎研究分野にも寄与するものと判断する。

よって, 著者は博士 (農学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。