

氏名(本籍)	よしのともゆき 吉野智之(千葉県)		
学位の種類	博士(農学)		
学位記番号	博甲第2529号		
学位授与年月日	平成13年3月23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	ゼインフィルムの物理特性と農業資材化技術に関する研究		
主査	筑波大学教授	農学博士	前川孝昭
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	農学博士	石川豊
副査	筑波大学教授	工学博士	田中秀夫
副査	食品総合研究所室長	博士(農学)	五十部誠一郎

論文の内容の要旨

これまで、大量生産、大量消費、大量廃棄といった消費活動が行われてきた。しかも、化学合成系プラスチック素材が安価で、「強く、軽く、腐らない」等の特性により好まれて使用され廃棄されている。プラスチックの焼却は大気汚染の原因となり、埋立ては埋立地用地の不足に拍車をかけている。また、環境中へ拡散したプラスチックは、半永久的に海洋や土壌中にとどまり、分解されずに自然環境中に蓄積され、生態系へ影響を与える。

そこで、本研究では、とうもろこし種子から澱粉や油の製造において大量に発生し、その活用が模索されている蛋白分画(グルテンミール)に着目した。その主成分である水不溶性かつ含水有機溶媒可溶性のゼイン(またはツェイン:Zein)を原料とし、生分解性、耐水性、透明性等を有する均一なゼインフィルムを作製し、その物理特性の評価、および、物理特性とフィルムの分子構造との関係を解明することを目的とした。また、実用化に向け、リサイクルが困難である農業資材への応用の検討を行った。

ゼインを80(v/v)%エタノール溶媒または70(v/v)%アセトン溶媒の含水有機溶媒に、攪拌して均一に分散させ、50℃の温浴中で10分間加熱し完全に溶解させた(ゼイン溶液の濃度:5~35(w/v)%)。ゼイン溶液は、温湿度調節チャンバー内に設置した自動塗布装置を用いて、10ml当たり200cm²の面積になるように、ポリエチレン基盤上に均一に塗布した(乾燥温度:308K(30℃)~318K(45℃)、乾燥湿度:5~90%RH)。

その結果、酸素透過係数は、エタノール系ゼインフィルム6.5 [fmol・m/m²・s・Pa]が最も低く、アセトン系ゼインフィルム303.3 [fmol・m/m²・s・Pa]が最も高かった。一方、二酸化炭素透過係数は、エタノール系ゼインフィルムの1.0 [fmol・m/m²・s・Pa]が最も低く、アセトン系ゼインフィルムの1514.0 [fmol・m/m²・s・Pa]が最も高かった。ゼインフィルムの作製条件を制御することにより、希望するガス透過性を有するゼインフィルムが容易に作製できることがわかった。特に、アセトン系ゼインフィルムにおいて、作製時の乾燥湿度を変化させることにより、選択的に酸素対二酸化炭素の透過係数比を乾燥湿度5%RHの1.5、90%RHの10.0のように変化させることができ、酸素・二酸化炭素の選択ガス透過性のあることが認められた。

接触角が大きいゼインフィルムの表面には、直径200nm以下の突起構造物が存在していることが原子間力顕微鏡観察でわかったが、蒸気透過係数(WVPC)は、撥水性(接触角)が高い場合、水分子とゼインフィルムでは接触しにくくなり、最終的にはWVPCが小さくなる。一方、撥水性(接触角)が小さいと、水分子とゼインフィル

ムは接触しやすく濡れやすくなり、最終的にはWVPCが大きくなると考えられる。ゼインフィルムには、水に関して、一定の方向性があることが認められた。

添加剤付与ゼインフィルムの物理特性は、無添加ゼインフィルムに比べ改善された。特に、課題となっていた柔軟性が改善された。添加剤の分子鎖の長さに影響していると考えられる。球状蛋白質であるゼインは、直鎖状蛋白質に比較して弾性がほとんどない。そこに添加剤が加わることにより、添加剤はスプリングの役目をすると考えられる。また、酸素および蒸気透過係数については、無添加ゼインフィルムに比べ、乳酸付与ゼインフィルムは、それぞれ30.2%、56.4%に減少した。これは、添加剤自身の酸素および水の吸着性やゼイン分子との結合の状態によるためと考えられる。

次に、実用化に向けて、ゼインフィルムの生分解性試験や耐候試験を行った。また、経済性の立場から、キャスト法により安価で安定的に作製できる連続作製技術の検討も行った。生分解性試験において、ゼインフィルムは迅速に生分解されることが確認され、耐候試験においては、太陽光に比べて放射熱量の約40%が削減され断熱効果が認められた。連続作製技術に関しては、精製ゼインフィルムの連続作製の条件を見つけることができたが、経済性では、既存の化学合成フィルムに劣るため、クルード蛋白質を利用した。その結果、可溶化が困難だと考えられていた蒸留水でも押出機の加熱・加圧により溶解し、連続的にゼインフィルムが作製できることがわかった。これにより、内分泌攪乱物質（環境ホルモン）の溶出等による環境や人体への影響を考慮しなくて良い、有害成分等の溶出の危険性が全くないゼインフィルムが作製でき、農業分野におけるマルチ等のフィルムや食品の包装材への応用が期待できることが示唆された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

とうもろこし種子から澱粉や油の製造時に発生する水不溶性かつ含水有機溶媒可溶性の蛋白質ゼインを原料とし、均一なゼインフィルムを作製し、その物理特性の評価および物理特性とゼインフィルムの分子構造との関係を解明することを本論文目的とした。また、実用化に向け、リサイクルが困難である農業資材への応用の検討を行っている。

ゼインを含水有機溶媒に加温溶解し、様々な温度および湿度で乾燥させ、透明性を有するゼインフィルムを作製した。その結果、作製時の乾燥湿度を変化させることにより選択的に酸素対二酸化炭素の透過係数比を1.5~10に変化させることができ、選択ガス透過性のあることが認められた。蒸気透過係数は、撥水性（接触角）が高い時、小さくなり、撥水性が小さい時、大きくなることがわかり、水に関して、一定の方向性（表裏）があることが認められた。これらの撥水性は、ゼインフィルムの表面に存在する直径200nm以下の突起構造物に依存していることが原子間力顕微鏡で観察された。また、各種の添加剤を付与することにより、ゼインフィルムの柔軟性が改善された。以上より、ゼインフィルムの製作条件を制御するだけで、様々な物理特性が得られるという知見は独創的である。

次に、実用化に向けた試験の結果、ゼインフィルムは迅速に生分解され、太陽光に比べて放射熱量の約40%が削減される断熱効果が認められた。また、連続作製において、可溶化が困難だと考えられていたクルード蛋白質と蒸留水でも二軸押出機により溶解し、連続的にゼインフィルムが作製できることがわかった。これにより、内分泌攪乱物質の溶出等による環境への影響が少ないゼインフィルムが製作でき、農業分野におけるマルチ等への応用が期待できることが示唆された。

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。