

氏 名	シュ 朱	タン 丹
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)	
学 位 記 番 号	農 博 第 1194 号	
学位授与の日付	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	
研究科・専攻	農 学 研 究 科 応 用 生 命 科 学 専 攻	
学位論文題目	Studies on urea-induced polymer formation in the mixed system of soybean and sesame globulins (ダイズおよびゴマグロブリンの混合系における尿素誘起性のポリマー形成に関する研究)	
論文調査委員	(主 査) 教 授 森 友 彦	教 授 廣 瀬 正 明 教 授 北 畠 直 文

論 文 内 容 の 要 旨

尿素溶液中でタンパク質はスルフヒドリル (SH)/ジスルフィド (S-S) 交換反応 (新たな S-S 結合の形成), 水素結合およびイオン結合によるポリマー化あるいはゲル化することが古くから知られている。本研究では, この原理にもとづいて, ダイズ 11S グロブリンとゴマ 13S グロブリンを用いた混合系における高濃度尿素中でポリマー化を行い, ポリマー生成の条件, 生成したポリマーの性質, 乳化性などについて検討を行った。その内容の主な点は次の通りである。

第 1 章では, 混合系におけるポリマーの生成条件と性状の解析を行った。ダイズ 11S グロブリン, ゴマ 13S グロブリンの単独系およびこの両タンパク質からなる混合系におけるポリマー化はいずれの場合も尿素濃度と温度が高いほど, 又イオン強度が低いほど, ポリマー化しやすいことを見出した。ポリマー形成のタイムコースを調べた結果, 混合系において, 両タンパク質はほぼ同調してポリマー化していることが分かった。生成物の溶解性について, 8M 尿素下で生成したポリマーはいずれも可溶性であるが, 尿素を除去すると, ゴマ単独系ポリマーはすべて不溶化するのに対して, ダイズ単独系ポリマーは可溶性を保持することが分かった。一方, 混合系ポリマーは尿素を除去した場合イオン強度の上昇にともなって, 可溶性から, 乳白色の中間状態を経て, ペースト状態となった。生成物のカルシウムによる沈殿性は, ゴマ単独系ポリマーについては, NaCl で希釈する操作によりすみやかに沈殿したので, 観察できなかった。ダイズ単独系ポリマーはカルシウム沈殿性を示さなかったが, 混合系ポリマーは沈殿性を示すことを見出した。粘弾性測定の結果により, 混合系ポリマーはダイズ単独系ポリマーとゴマ単独系ポリマーとは性質が異なることを示した。以上の結果から, 混合系においてはコンボジットポリマーが生成している可能性が高いことが推察された。ポリマー化は主に SH/S-S 交換反応によるものであり, イオン結合も含んでいることが示唆された。

第 2 章では, 混合系で生成したポリマーのミクロ構造とレオロジー性質を調べた。8M 尿素中で生成した直後のポリマーは凝集体状であった。低イオン強度では, ポリマーサイズは小さく, 高イオン強度では大きくなった。2~3 週間経つと, 低イオン強度のポリマーのサイズはさらに小さくなり, 一方, 高イオン強度のポリマーは繊維状になった。このことから, 混合系のポリマーはイオン強度の違いにより凝集体状 (低イオン強度), 繊維状 (高イオン強度) の 2 種類が形成されることが分かった。以上の結果から, 繊維状ポリマーの形成は 2 段階の反応で起こり, 第一ステップから第二ステップの過程で構造再変換が生じることが推察された。

ポリマーのレオロジー性質については, 第一ステップでは, 凝集体状ポリマーはタンパク質濃度に対する依存性を示し, 繊維状ポリマーは非依存性を示した。イオン強度の違いは, これら 2 種類のポリマーのレオロジー性質にほとんど影響を与えなかったが, 尿素を除くと, レオロジー性質に変化が生じた。 G' , G'' , η^* と $\tan\delta$ の周波数依存性を調べた結果は, 2 種類のポリマーが第一ステップと第二ステップでレオロジー性質が違ふことを示した。第一ステップでは, 繊維状ポリマーはニュートン流体, 凝集体状ポリマーは粘弾性体であり, 第二ステップになると, 両ポリマーとも粘弾性体を示すことを認めた。

第3章では、生成物ポリマーの乳化特性について検討を行った。表面疎水性測定では native ダイズ 11S グロブリンは最も疎水度が小さく、ダイズ 11S グロブリン単独系ポリマー、混合系ポリマーの順で疎水度が上昇した。表面疎水性に対応して、混合系ポリマーはダイズ単独系ポリマーよりも界面張力を低下させる性質が強いことを示した。0.1%ポリマー溶液で、5%の methyl oleate あるいは olive oil を乳化して、比表面積、乳化活性度および乳化物の粒度分布を測定した結果から、混合系ポリマーは乳化特性および乳化安定性に関して優れていること、ダイズ単独系ポリマーは native ダイズ 11S グロブリンより乳化特性および乳化安定性が高いことを示した。

論文審査の結果の要旨

尿素溶液中でタンパク質がポリマー化しゲル化することが古くから知られている。また、これに SH/S-S 交換反応をはじめイオン結合や水素結合が関与することが知られている。本論文は、主要な植物性食品タンパク質素材であるダイズ 11S グロブリンとゴマ 13S グロブリンを用いた混合系を対象として、高濃度尿素中でのポリマー化を調べるとともに、生成したポリマーの諸性質について分析を行ったものである。評価される主な点は次の通りである

1. ダイズ 11S グロブリンとゴマ 13S グロブリンからなる混合系において 8M 尿素中でポリマーが形成されることを見出した。尿素濃度、イオン強度、温度のポリマー化への影響を調べた。尿素濃度と温度を上げ、イオン強度を下げると混合系におけるポリマー化が促進されることを見出した。生成したポリマーはいずれも 8M 尿素下で可溶性であり、尿素を除去すると、混合系のポリマーはイオン強度の上昇にともなって、可溶性から、乳白色の中間状態を経て、ペースト状態となることを認めた。生成物ポリマーのカルシウムによる沈殿性について、ゴマ 13S グロブリン単独系のポリマーは NaCl での希釈をするだけで沈殿したので、観察できなかったのに対して、ダイズ 11S グロブリン単独系のポリマーについてはカルシウムによる沈殿性を示さないが、混合系のポリマーは沈殿性を示すことを明らかにした。粘弾性測定の結果により、混合系ポリマーは特徴的な性質を示し、ダイズ単独系ポリマーとゴマ単独系ポリマーとは異なることを見出した。これらの結果から、混合系においてはコンジョイントポリマーが生成していることが示唆された。SH/S-S 交換反応、イオン結合が主としてポリマー化に関与していることを示した。

2. 混合系のポリマーの構造を電子顕微鏡で観察し、粘弾性を測定した結果から、混合系では凝集体タイプ（低イオン強度下）と繊維タイプ（高イオン強度下）の2種類のポリマーが生成することを見出した。混合系における繊維タイプのポリマーの形成には2段階の反応ステップが関わることおよび構造再変換が含まれることを提示した。ポリマーのレオロジー性質については、第一ステップでは、凝集体状ポリマーはタンパク質濃度に依存性であるのに対して、繊維ポリマーは非依存性であるが、イオン強度に対しては両ポリマーともほぼ非依存性であることを示した。 G' 、 G'' 、 η^* と $\tan\delta$ の周波数依存性を調べた結果、両ポリマーは第一および第二のステップで異なっていることを示した。第一ステップでは、繊維状ポリマーはニュートン流体、凝集体状ポリマーは粘弾性体であり、第二ステップでは両ポリマーとも粘弾性体であることを明らかにした。

3. 混合系ポリマーについて、乳化に関わる特性を評価するために各種の測定を行った。表面疎水性について、native ダイズ 11S グロブリンは疎水度が最も低く、ダイズ 11S グロブリン単独系ポリマー、混合系ポリマーの順に疎水度が高くなることを見出した。界面張力に関して、混合系ポリマーはダイズ単独系ポリマーよりも界面張力を低下させる能力が高いことを示した。タンパク質濃度0.1%ポリマー溶液で、5%の methyl oleate あるいは olive oil を乳化して、比表面積、乳化活性度および乳化物の粒度分布を測定した結果から、混合系ポリマーは乳化特性および乳化安定性に関して優れていること、ダイズ単独系ポリマーはダイズ 11S グロブリンより乳化特性と乳化安定性が高くなることを明らかにした。

以上のように、本論文はダイズおよびゴマグロブリンの混合系における尿素誘起性のポリマー形成について反応機作を詳細に調べるとともに、新しい食品材料の創製、食品タンパク質の加工機能特性の改質への道筋をつけたもので、食品加工学ならび食品物性学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成13年2月13日、論文並びに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。