

氏 名	川 瀬 眞 市 朗
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学 位 記 番 号	農 博 第 1129 号
学位授与の日付	平 成 12 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 食 品 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Antioxidative Activity of Cereal Prolamins (穀類プロラミンの抗酸化能に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 森 友 彦 教 授 松 野 隆 一 教 授 内 海 成

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、穀類貯蔵タンパク質の主要成分であり、70% エタノール可溶性というユニークな性質を持つプロラミンについて、その粉末状態における脂質酸化抑制能(抗酸化能)が、どのような構造的要因によって発現しているのか、明らかにすることを目的としたものであり、2章より構成される。

第1章では、不飽和度の異なる複数の不飽和脂肪酸エチルを用いて、アミノ酸組成・アミノ酸配列の異なる3タイプのプロラミン(sulfur-rich タイプのコムギ α/β -グリアジン, sulfur-poor タイプのオオムギCホルデイン, その他のタイプのトウモロコシ α -ゼイン)の抗酸化能を比較・検討した。粉末状態のプロラミンと不飽和脂肪酸エチルを単純混合して調製した粉末化物を、40℃、水分活性0.9の条件下で保存し、未酸化不飽和脂肪酸の残存率と過酸化値について経時的な変化を調べた。 α/β -グリアジン、Cホルデイン、 α -ゼインどれもが、7日間、ほぼ100% リノール酸エチル(不飽和度:2)からアラキドン酸エチル(同:4)の酸化を抑制出来た。同様にアラキドン酸エチルを用いて他のタンパク質、すなわち、 β -カゼイン(疎水性の高いタンパク質の代表)、リゾチーム(アミノ酸単体で高いラジカル消去能を持つアルギニンを多く含むタンパク質)、さらにはCホルデインまたは α -ゼインのアミノ酸組成と同じ比率で混合したアミノ酸混合物の抗酸化能も検討したが、どれも1日以上、アラキドン酸エチルの酸化を抑制できなかった。以上の結果より、プロラミンの高い抗酸化能は、タンパク質の疎水性の強さや構成アミノ酸残基の側鎖のラジカル消去能に由来するものではなく、脂質をその分子の分子間に包接することにより発現されるものであると思われる。エイコサペンタエン酸エチル(同:5)を用いた場合、Cホルデインは5日間その酸化を抑制したのに対し、 α -ゼインは3日間、 α/β -グリアジンは2日間しかその酸化を抑制できなかった。どのタイプのプロラミンもドコサヘキサエン酸エチル(同:6)の酸化を抑制することは出来なかった。Cホルデインが他のプロラミンよりも高い脂質酸化抑制能を発揮したのには、以下の理由が考えられる。Cホルデインは分子量が他の2つのプロラミンより大きく、かつ、分子の90%が β -スパイラル構造から成るという特徴を有している。このようなCホルデインの特徴的な分子構造が、高い抗酸化能発現の原因ではないかと考えられる。

第2章では、プロラミン(α -ゼインとCホルデイン)を脱アミド化、または断片化したとき、抗酸化能がどのように変化するのか検討した。 α -ゼインは70% エタノール-0.05 M 塩酸に溶解させ、70℃で4, 8, 12時間加温処理し脱アミド化した。Cホルデインは、リジン残基をシトラコニル化により保護し、トランスグルタミナーゼを作用させ脱アミド化した。以上の脱アミド化処理によって断片化は起こっていなかった。 α -ゼイン、Cホルデインは、N-ブロモスクシンイミドを作用させることで断片化した。 α -ゼインは脱アミド化により抗酸化能が向上した。また α -ゼインを断片化すると抗酸化能が低下した。一方、Cホルデインは、脱アミド化、または断片化どちらの場合も抗酸化能が低下した。 α -ゼイン、Cホルデインの脱アミド化前後、断片化前後のCDスペクトルの変化を測定したところ、 α -ゼインは脱アミド化後も断片化後も α -ヘリックス構造を形成できたのに対し、Cホルデインは断片化後は β -スパイラル構造を形成できたが脱アミド化後は形成できなかった。これらのことから、Cホルデインの場合には脱アミド化によって β -スパイラル構造が部分的に維持できなくなるため、その

脂質酸化抑制能は低下するものと思われる。一方 α -ゼインの場合は、 α -ヘリックスに富んだドメインのつなぎ目に主として存在するグルタミン残基が脱アミド化されることにより、分子全体のリジッドさが減少し、脂質の α -ゼイン分子内あるいは分子間への包接が、より効果的に起こるものと考えられる。

論文審査の結果の要旨

不飽和脂質を食品高分子と混合または複合体化させ、不飽和脂質を酸化されにくい状態にした新規食品用素材の開発が求められている。その一例として、穀類貯蔵タンパク質の70% エタノール可溶画分であるプロラミンを不飽和脂質と混合し、粉末状態にすることにより、脂質の酸化を抑制できることが報告されている。本論文は、sulfur-rich, sulfur-poor, その他の3タイプのプロラミンを用いて、酸化抑制効果と構造との関連を詳細に解析したものである。評価すべき主な点は以下の通りである。

1. プロラミンは他の蛋白質と比較して高い脂質酸化抑制能を示した。プロラミンの高い脂質酸化抑制能は、その分子内あるいは分子間への包接現象という物理的メカニズムが働いていることを明らかにした。

2. 不飽和度が2から6までの不飽和脂肪酸エチルを用い系統的な解析を行うことにより各タイプのプロラミンの抗酸化能の上限を明らかにした。

3. 各タイプのプロラミンの間には、脂質酸化抑制能に差異のあることが判明した。最も抑制効果の高かったのはオオムギ由来のCホルデインであった。

4. 適切な脱アミド化条件を確立することによって、プロラミンの脂質酸化抑制能に対する脱アミド化、断片化が及ぼす影響を個別に評価することが出来た。

5. 断片化したプロラミンを調製し抗酸化能を評価することで、プロラミン分子サイズの減少は、抗酸化能を低下させることを明らかにした。

以上のように本論文は、プロラミンの抗酸化能が、その分子構造と密接に関連していることを明らかにし、その高次構造を変化させることで抗酸化能を改変する可能性を示したもので、食品化学及び食品製造工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12年2月14日、論文並びにそれ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。