

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 水 野 晶 徳

低水分食品の保存中に起こる品質劣化に影響する力学特性（食感、固結性など）や各種反応性（酸化、酵素反応など）の変化は、その食品またはその構成要素のガラス転移（流動性の少ないガラス状態と流動性を持つラバー状態間の転移）と深い関係があることが、近年多くの研究により明らかとなってきた。しかしながら、ガラス転移という現象を実際に食品産業において応用する際に必要となるガラス転移の制御に関する研究は、これまでほとんどなされていないのが現状である。例えば、ガラス転移のしやすさを表す指標として、ガラス転移温度（Tg；昇温によってガラス状態からラバー状態に変化する時の温度）がしばしば用いられるが、一般の食品素材のTgを制御するための情報、すなわちTgの変動を支配する因子に関する知見は、現在のところ非常に少ない。本論文は、各種低水分食品のTgを制御する手法を開発するための予備検討として、代表的な食品高分子である澱粉や蛋白質を取り上げ、そのTg変動のメカニズムについて解析した結果を述べたもので、6章より構成されている。

第1章では、ガラス転移の理論についてその概要を説明するとともに、本研究におけるガラス転移の評価・解析法について述べている。

第2章では、澱粉中の分子構造を直接反映すると考えられる結晶化度とTgとの関連性について述べている。試料としては、小麦および馬鈴薯澱粉を用い、示差走査熱量計（DSC）によりTgを、さらにX線回折により結晶化度を測定した。その結果、同一水分含量においても、糊化後ただちに凍結乾燥して調製した試料よりも、5℃で保存した後に凍結乾燥した試料の方が、Tgの値はやや高くなる傾向が認められた。また、同じ糊化条件の試料間で比較すると、馬鈴薯および小麦といった澱粉の種類に関係なく、結晶化度の増加（すなわち老化）とTgの上昇の程度には正の相関が認められた。一般に澱粉は非結晶領域に結晶領域が混在した系となっているが、結晶化度の増加したものでは、結晶領域が物理的架橋点として働き、非結晶領域の運動性が制限されるためにTgが高くなったものと推察された。

第3章においては、蛋白分子間または分子内に架橋を形成するトランスグルタミナーゼ（MTGase）処理が蛋白質のTgに及ぼす影響について、カゼインを用いて検討している。Tgの水分依存性を調べたところ、MTGase処理をしていないカゼイン試料に比べて、MTGase処理して架橋高分子化したカゼイン試料は、高水分域（20%以上）において高いTgを示すことがわかった。この結果は、MTGaseによって架橋高分子化されたカゼインでは、その運動性が束縛され、Tgが高くなったことを意味すると考えられる。すなわち、MTGase処理による架橋高分子化がカゼインのTgの向上に有効であることが示された。

第4章においては、大豆蛋白質のTgに対するMTGaseの影響について検討している。DSCによるTg

測定の結果、大豆蛋白試料のTgはMTGase処理によって低下する傾向が認められ、この結果は動的機械測定（DMA）による動的粘弾性の測定結果と一致した。さらに、MTGase処理と未処理試料中の水の運動性を¹H-NMRによる半値幅測定から求めたところ、MTGase処理試料中の水の運動性が未処理のものに比べて抑制されていること、すなわち、処理試料にはより多くの結合水が含まれていることがわかった。

第5章においては、第4章で述べたようなMTGase処理によるTgの変化が、どのような機構により生じたかを明らかにするため、MTGase処理による蛋白質構造の変化について検討を行なっている。まず¹³C-固体NMRによって、MTGase処理による大豆蛋白質の分子構造変化を調べたところ、 α 位の炭素付近のシグナルに変化が認められた。さらに円二色性（CD）測定によりMTGase処理した大豆蛋白質の二次構造変化を調べたところ、 β 構造の崩壊が生じていることがわかった。一方、大豆蛋白質とは逆にMTGase処理によってTgが上昇したカゼインについては、処理前後において二次構造の大きな変化は認められなかった。このようなカゼインと大豆蛋白質間でみられた構造の変化の相違が、両蛋白質のMTGase処理によるTg変化の違いに関与している可能性が考えられた。

第6章は総括であり、本論文から得られた知見を要約してある。

以上、本論文は各種食品高分子のガラス転移の制御を目的に、各種処理が澱粉および蛋白質（カゼイン・大豆）のTgに及ぼす影響を明らかにしたもので、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は、本論文が、博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。