

博士學位論文

内容の要旨及び審査結果の要旨

(平成21年度3月授与関係分)

第14号

神戸女子大学

は し が き

本誌は、学位規則（平成3年6月3日文部省令第27号）第8条による公表を目的として、平成22年3月16日、本学において博士の学位を授与した者の論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を収録したものである。

目 次

課程修了によるもの（課程博士）

(学位記番号)	(氏 名)	(論文題目)	(ページ)
家博甲第7号	宮本ひとみ	Structure and Properties of Cellulose Blends Prepared from Aqueous Sodium Hydroxide Solutions, and Structural Formation of Cellulose from its Solution 「水酸化ナトリウム水溶液から調製したセルロース複合体の構造と特性、及びセルロースの構造形成機構に関する研究」	1

氏 名 (本 籍)	宮 本 ひ と み (和歌山県)
学 位 の 種 類	博 士 (生活造形学)
学 位 記 番 号	家博甲第7号
学 位 授 与 の 年 月 日	平成22年3月16日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 家政学研究科 生活造形学専攻
論 文 題 目	Structure and Properties of Cellulose Blends Prepared from Aqueous Sodium Hydroxide Solutions, and Structural Formation of Cellulose from its Solution (水酸化ナトリウム水溶液から調製したセルロース複合体の構造と特性、及びセルロースの構造形成機構に関する研究)
論 文 審 査 委 員	主査 教授 山 根 千 弘 副査 教授 上 田 充 夫 副査 教授 平 田 耕 造 副査 京都大学大学院 教授 高 野 俊 幸

論文内容の要旨

【背景・目的】

セルロースはグルコースユニットあたり3つの水酸基を持ち、化学構造的にはアルカリ水溶液や水に溶けてもおかしくはないが、分子内水素結合や分子間水素結合が強固に発達しており水系、有機溶媒系にかかわらず溶媒への溶解性が極めて低い。しかし近年、水酸化ナトリウムを溶媒とするセルロースの溶解方法が確立された。この溶解方法は、溶解過程で水酸化ナトリウムと水しか使用しないため、低コストで環境にも優しい。また、水酸化ナトリウムは、食品のプロセッシングに使用してもよい薬品のため、この方法で得られたセルロース成型体は、世界で初めての可食性セルロース成型体といえる。とはいえ、セルロース単独では食感が悪いため、複合体として展開せざるを得ない。この問題は、セルロースが本来持つ分子の剛直性や高い結晶性に起因するものと考えられる。そこで、構造制御されたセルロース成型体の幅広い食

品展開を目的として、以下のような観点で検討を行った。

(1)まず、構造制御するためには、溶液からのセルロースの構造形成メカニズムを明らかにする必要がある。そこでコンピュータ・シミュレーションを用いた構造形成メカニズムに関する検討を行った。

(2)次ぎに、構造や構成が明らかである分子量を調製されたアミロースとセルロースを複合し、この複合体の構造及び特性を明らかとした。そして、アミロースがセルロースの構造形成に及ぼす影響を明らかとした。

(3)さらに、現実的な複合多糖としてコーンスターチを選定し、セルロース/コーンスターチ複合体の構造と特性を明らかとした。

(4)最後に、市販されている可食性フィルム(デンプン, プルラン, 寒天, コラーゲンなど)とセルロース複合フィルムの温度や湿度に対する影響について、動的粘弾性を用いて比較し、これらの可食性フィルム中でのセルロース複合フィルムの位置づけを明らかとした。またセルロース成型体が食品材料として幅広く使用できる可能性をもつことを提案した。

【方法】

・コンピュータ・シミュレーション

セルロースⅡの特定結晶面から構造形成の初期と考えられる特性の異なる2種類の分子シート(水素結合性分子シート、ファンデルワールス結合性分子シート)を水環境中に設置した。モデルは、セルロースの主鎖・側鎖のコンホメーション、セルロースの分子内・分子間水素結合及び水などの溶媒との水素結合性、キャンバー角の変化について解析を行った。

・実験

爆砕処理を行い分子内水素結合を切断したパルプを、低温の水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、これにデンプンなどの食用多糖を所定の割合で混合し、セルロース/食用多糖/水酸化ナトリウム水溶液とした。この混合液をガラス板上にキャストし、低温の硫酸水溶液で凝固してセルロース/食用多糖複合体を得た。この膜を定長乾燥もしくは凍結乾燥し、測定サンプルとした。セルロース複合体の形態はSEM、結晶領域の検討はX線回折、非晶領域の検討は動的粘弾性を主に用いて検討を行った。

【結果】

(1)水素結合性分子シートは、計算過程でシート構造が大きく変化し、計算後にはファンデルワールス力により形成された分子シートとなった。一方、ファンデルワールス結合性分子シートは計算後もその構造はほとんど変化しなかった。計算前のシート構造が違っても、計算後はファンデルワールス結合性分子シートとなり、構成するセルロースのコンホメーションや水素結合性は非常に類似していた。このことは、水環境下においてファンデルワールス力により形成されたシートが最も安定であり、構造形成を行う際の初期構造は、ファンデルワールス結合性シートである可能性を示唆している。さらに、このシート構造が、得られるセルロースの結晶

性や特性に大きな影響を及ぼす可能性を見出した。

(2)セルロース/アミロース複合体は、X線測定よりセルロースの結晶性の低下と(110)面ピーク位置の広角側へのシフト、(110)と(020)面のわずかな低角側へのシフトが観察された。コンピュータ・シミュレーションより、アミロースは、セルロースの初期構造である分子シート構造の形成を阻害しており、これによりセルロースの結晶性が低下したと考えられる。

(3)セルロース/コーンスターチ複合フィルムは、スターチ含有率の増加に伴い、平均孔径が1から6 μm と微細構造の大きな変化が観察された。この孔は、透水性の低さから孤立孔であると推測され、スターチの複合により保水性・保油性が極めて高くなることに関連する。

(4)一般的な可食性フィルムは、温度や湿度に極めて影響されやすいが、セルロース/コーンスターチ複合フィルムは温度や湿度に影響されにくいことが動的粘弾性測定において観察された。また、複合物質を変化させることで熱水中でのフィルム崩壊性のコントロールが可能である。

【結論】

(1)構造形成はファンデルワールス結合分子シートから始まり、分子シートの状態が結晶性を制御する。

(2)アミロースは分子シートの構造を乱すことができ、セルロースの結晶性を抑制できる。多糖一般においてもセルロースの構造をコントロールできる可能性がある。

(3)現実的な系である、セルロース/コーンスターチ複合体は、食感も良く、吸湿性や吸油性に優れるなど多くの長所を持つ。

(4)商業的に入手可能な可食性フィルムと性能を比べると、セルロース複合フィルムは、水分や熱に影響を受けにくい今までにはない特性を持つ。

以上のように、本研究の目的である「構造制御されたセルロース成型体の幅広い食品展開」については、その科学的基盤は構築されたと考える。引き続き応用研究を重ねることで、水酸化ナトリウム水溶液から得られたセルロース複合体は、近い将来にセルロース食品材料として幅広く適用されるであろう。

論文審査結果の要旨

セルロースはグルコピラノースが β -1,4結合した鎖状高分子であり多くの水酸基を有し、化学構造的には水に溶けてもおかしくはないが、水素結合が高度に発達しているため、アルカリ水溶液に溶解しないと長年信じられてきた。しかしセルロースに、高圧水蒸気処理とそれに続く大気圧下への放出処理(爆砕処理)を行うとセルロースの分子内水素結合が切断し、セルロースが水酸化ナトリウム水溶液に溶解することが見出された。今までセルロースを溶解するには二硫化炭素(レーヨンの製造)、銅アンモニア(キュプラレーヨンの製造)、モルホリンオ

キサイド（リヨセルの製造）などの化学物質が必要であり、これらを使用するため得られた再生セルロースは食品材料として、法律的に適用できなかった。水酸化ナトリウムは食品の加工に使用してよい化学物質なので、水酸化ナトリウム水溶液を溶剤として得られた再生セルロースは世界で初めての法律的に可食なセルロース成形体といえる。

このような背景に基づき、水酸化ナトリウム水溶液を溶剤とした、世界で初めての可食性セルロース成形体を食品材料として展開することが本論文の最終的な目的であり、そのための科学的基盤を構築するのが、本論文の目標である。本論文は6章から構成されている。第1章では本論文に関わる研究の学術的背景を歴史的観点から捉えるとともに、関連する国内外の研究動向及び位置づけを明確にしたうえで、本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義を述べている。同時に本論文の目的・目標を明確に述べ、目標達成の方法論を論文の構成というかたちで記載している。すなわち、先行研究や資料が適切に取り扱われており、さらに研究テーマの設定が学位に対して妥当なものであり、論文作成にあたっての問題意識と研究方法が明確に示されている。

第2章では、セルロース溶液からの再生セルロースの構造形成機構について述べている。先に述べたが水酸化ナトリウムを溶剤とすると法律的には可食ではあるが、食感的には満足のゆくものではない。構造制御を行い食感を改良するためには、構造形成メカニズムをまず明らかにすべきとの問題意識である。長い再生セルロース研究の中でも、構造形成を取り扱ったものはほとんど無い。これは構造形成を取り扱う実験的な方法論がほとんど無いためと思われる。本論文ではこのため構造形成機構の解明のためにコンピュータシミュレーションを採用している。構造形成機構解明の考え方は、次のようにして構造形成の初期構造を決定するというものである。これは、(1)まず溶液からの初期構造としていくつかのミニチュアモデルを水系媒体中に置く；(2)次に系のモレキュラダイナミクス (MD) 計算を行い、ミニチュアモデルの再配列を行う；(3)そして、いくつかのミニチュアモデルから再配列した、安定な構造体を初期構造とする、というものである。このような考え方によるシミュレーションは世界でも始めてであり、研究の独創性がうかがわれる。本論文ではミニチュアモデルとして、水素結合性分子シート（110結晶面に相当）とファンデルワールス結合性分子シート（1-10結晶面に相当）などについて検討を行ったところ、すべての分子シートがほとんど同じ構造を有するファンデルワールス結合性の分子シートに再配列した。これはファンデルワールス結合性の分子シートが、セルロース溶液からの構造形成の初期構造であることを示唆している。そして、セルロース溶液からまず、ファンデルワールス結合性の分子シートが形成し、それが次に水素結合で積層して、最終的な構造にいたるとの構造形成機構を提案している。これは実質的に世界で初めて提案された再生セルロースの構造形成機構といえる。さらにこの考え方は再生セルロースにとどまらず、自己組織化という観点で生体の組織形成の解明やアラミド繊維やザイロン繊維といった湿式系の超強力繊維の構造形成解明にも適用できると考えられ、極めて一般化した

構造形成理論に発展する可能性がある。

第3章では、アミロースをセルロース溶液にブレンドして、その構造形成に及ぼす影響と得られたブレンド物の固体構造を検討している。前章ではファンデルワールス結合性の分子シートが構造形成の初期構造と予想しているが、アミロース分子がどのようにこの分子シートに影響を与え、どのような構造変化をもたらすのかをシミュレーションの観点と実験の観点の両面から検討している。前章と同様なシミュレーションにより、アミロースの存在は、分子シート内のセルロースの分子内水素結合度合いを低下させること、主鎖のコンフォメーションを示すグリコシド結合間の二面角の分布を広げること、本来構造形成初期の分子シートには分子間水素結合はほとんど存在しないが、新たな分子間水素結合を形成させること、などが明らかになった。以上からセルロース溶液からの構造形成初期に形成される分子シートは、アミロースの存在により、その構造が乱される（広い分布を持つ）ことを明らかにした。一方、実験からアミロースをブレンドさせることにより、得られたセルロース/アミロース複合体中のセルロースの結晶化度は低下することがわかった。これは、構造形成初期のセルロース分子シートの状態がセルロースの結晶性などの最終的な構造に大きな影響を及ぼすことを示唆している。すなわち、構造形成初期の分子シートの状態が再生セルロースの構造を決定するという、再生セルロースの構造制御の基本的考え方が、前章と本章で確立されたといえる。長年の再生セルロース研究において初めてセルロース構造制御の基本的考え方が示されたといっても良い。

第4章では、セルロース/コーンスターチ複合体について、食品材料としての可能性を検討している。セルロースそのものは法的には可食性であるが、現実的には食感が悪く大量に食べることは不可能である。これはセルロースの結晶性が高いことに起因していると考えられる。前章では、分子量が制御されたアミロースを用いて、多糖の存在が結晶性の低下をもたらす食品材料として展開できる可能性を示したが、本章では現実的な系としてコーンスターチを用いて検討をしている。コーンスターチをセルロースにブレンドすることにより複合体の湿潤物性は大幅に低下し、ちょうど天然羊腸よりやや低く、コラーゲンケーシングより高い、中間の値を示すようになった。天然羊腸とコラーゲンはハム・ソーセージのケーシングに使用されており、食感的に可食であるので、この結果はセルロース/コーンスターチ複合体は食感的に可食であることを示唆している。また、コーンスターチをブレンドすることにより、5~10 μ m程度の平均孔径を持つ多孔構造体が形成することを発見した。また、この複合体は保水性と保油性が極めて高いことを明らかにしたが、これは多孔構造によるものと考えられる。このことから、食品中の水分と油分を保持することが期待でき、例えば冷凍食品の解凍時のドリップ防止や食品間の食品成分の移動を防止する作用が期待できる。このように本章では、現実的なブレンド成分としてコーンスターチを選定し、その複合体の構造と物性を検討し、食品材料として展開できる可能性を述べている。

第5章では、セルロース/多糖複合の物性を従来の可食性フィルムと比較し、複合体の位置づ

けを明らかにしている。デンプン、プルラン、寒天などの従来の可食性フィルムは、高湿度中で弾性率が数桁低下し、水中では溶解するか、または取り扱えないほど強度は低下した。また、この影響は温度が高いほど顕著であった。これに対しセルロース/コーンスターチ複合体フィルムは、高湿度中でもあまり弾性率が落ちず、高温下でもこの傾向は変わらなかった。また温水中でも容易に取り扱えるものであった。これは、セルロース/コーンスターチ複合体フィルムが、今までにない特徴を持つ可食性フィルムであることを示している。一方、コーンスターチの代わりにカラギーナンやアルギン酸をブレンドすると、熱水崩壊性の複合体フィルムが得られた。すなわち、複合化条件を制御することで、熱水崩壊性から耐熱水性の可食性フィルムが得られることを示唆している。具体的な用途展開は開示されていないが、新しい食品材料としての可能性が大きいことが示されている。

以上のように、本論文の目標、世界で初めての可食性セルロース成形体を食品材料として展開するための科学的基盤を構築すること、は十分に達成されていると考える。さらに、前述したように、研究テーマの設定が学位に対して妥当なものであり、論文作成にあたっての問題意識と研究方法が明確に示されていること、研究に際して、具体的な分析・考察が為されており、学術論文として完成していること、先行研究や資料が適切に取り扱われており、当該研究分野における研究の水準に到達していること、当該研究領域の理論的見地または実証的見地から見て、創造性が認められること、などから、本論文は博士（生活造形学）の学位論文に相当するものと判断する。

試験の結果又は学力の確認の要旨

学位申請者の宮本ひとみは、本学大学院家政学研究科生活造形学専攻博士後期課程の学生であり、家政学研究科博士論文の審査に関する内規第 5 項により課程博士となるため、平成 22 年 2 月 9 日、公開博士論文討論発表会終了後に論文審査委員会により、口頭試験を実施した。そして、博士論文に関する十分な知識と背景となる基礎的、理論的な応答を確認したので合格と判定した。

公開博士論文討論発表会の結果

平成 22 年 2 月 9 日、論文審査委員会の主催により学位論文の発表会を B 館 210 教室において公開にて開催した。多数の出席の下に約 1 時間にわたる、論文内容の発表（40 分）とそれに対する口頭試問（20 分）を行った。試問は次のようなものであった。(1) シミュレーションを実施するにあたり考慮した観点について、(2) シミュレーションで平衡状態に達したことへの確認方法について、(3) 水素結合の取り扱い方について、(4) エントロピーの寄与が考慮されているかについて、(5) アミロースとセルロースとの相互作用について、(6) セルロースの結晶性を下げるための方法論について、(7) セルロースの分子量の影響について、(8) 食品材料と

しての具体的な展開分野について、(9) 被服分野への展開の可能性について、などである。このように幅広く、また本質的な試問が為されたが、適切な回答が得られ、当該領域における博士としての十分な知識を修得し、適切なプレゼンテーション能力を有していることが確認された。

総合結果

平成22年2月9日、主査1名、副査3名による論文審査委員会を開催した。学位論文の審査結果、試験の結果、および公開博士論文討論発表会の結果を総合して審議したところ、提出された論文は博士（生活造形学）の学位に相当するものと判断した。