

Title	デンプン成分に対する放射線の作用とその利用に関する研究
Author(s)	三品, 岡良
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28443
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【 7 】

氏名・(本籍)	三	品	岡	良
	み	しな	あき	ら
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	309	号	
学位授与の日付	昭和37年3月26日			
学位授与の要件	工学研究科 醸酵工学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	デンプン成分に対する放射線の作用とその利用に 関する研究			
	(主査)		(副査)	
論文審査委員	教授 二国 二郎	教授 寺本 四郎	教授 芝崎 勲	
		教授 八浜 義和	教授 照井 堯造	

論文内容の要旨

デンプンの放射線化学の工業的發展を期待してこれらの工業に必要な基礎研究を行なった。

まずジャガイモデンプン粒に γ 線を照射して、その物理化学的および酵素化学的性質の変化を検討し、照射によって生ずる種々の分解物の種類、性質を明らかにした。全線量の増加とともに照射デンプンの極限粘度数、V. I. Viscogram による粘度、ヨード呈色度、 α -アミラーゼによる分解率、グルコアミラーゼによる分解率は減少し、還元値、アルカリ数、カルボキシル基含量、カルボニル数は増加する。また β -アミラーゼによる分解率の変化、紫外線、赤外線吸収スペクトルの変化がみとめられた。つぎに高線量照射を行なったもののペーパークロマトグラフィーにより D-グルコース、マルトース、種々の重合度のデキストリン、D-グルクロン酸、D-グルコン酸、および D-アラビノースを定性的に検出し、このうち比較的多量に生成する D-グルコース およびマルトースをイオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーにより分離定量を行なった。

またデンプンに γ 線照射した場合に発生する気体をガスクロマトグラフィーにより検し、 10^7 r 照射では水素、炭酸ガス、一酸化炭素を確認した。これらの結果デンプンはセルロースと同じように γ 線照射によって主鎖の崩壊をうけることおよび崩壊にもなって酸化も若干おこすことがわかった。

またデンプンの直鎖成分であるアミロースに真空中で γ 線照射を行なった時に生成するラジカルを電子スピン共鳴吸収法によりしらべた。その結果、Schoch の n-ブタノール沈殿法によって調製したラセン構造をもつアミロースでは照射後 330 時間常温に放置してもラジカルが相当量残存することがわかった。重水素化を行なったアミロースの場合の吸収曲線の変化から照射アミロースに生成したラジカル構造を推論した。重水素化アミロースおよび対照加熱アミロースの場合ラジカルの寿命が短いことを知ったが、これは試料の X線解析の結果重水素化の際加熱することによりアミロースのラセン構造がこわれて非晶質化したため、ラジカルがトラップされ難いものと考えた。

つぎにこの γ 線照射によって生成したアミロースラジカルを開始剤としてビニル化合物のグラフト重合を行ない、アミロースを幹とし、異なる枝をもつ新しいデンブン誘導体を合成した。まず共存照射法の場合、アミロース—アクリルアミド—水系ではアミロース 1%、アクリルアミド 2%の水溶液を全線量 $4.6 \times 10^5 \text{r}$ で照射した場合が最も良好な結果が得られた。この場合グラフト収率は 80%に近い。全線量を $8.3 \times 10^5 \text{r}$ にあげた場合には、前の場合に得られなかった架橋化ポリマーが少量生成した。

一方疎水性のアセチルアミロース—スチレン—N,N—ジメチルホルムアミド系の共存グラフト重合の場合は、低線量照射では真空中の場合の方が、空気中の場合よりも良好なグラフト収率を得たが、高線量になるとホモポリマーの生成量は増加するが特に真空中照射の場合にはこれが著しく、全線量 $2.4 \times 10^5 \text{r}$ 以上ではこのため逆にグラフト収率の低下がみられた。ここに得られたグラフトポリマーをアルカリ加水分解とそれにつぐ酸加水分解によって分析した結果、アセチル基からのみならずグルコース残基からも直接ポリスチレンの枝がのびていることがわかった。またこのポリマーの極限粘度数および溶質溶媒間相互作用係数の測定により架橋化ポリマーは生成していないことが推定された。

これら共存照射法に対し、前もってアミロースのみを照射しその後モノマーを添加する真空中前照射法によるアミロース—アクリルアミド—水系の場合は副生するホモポリマーの量は少ないが、アミロースは完全には溶解せず反応が不均一系で行なわれるためにグラフト収率は低く、また前照射中にアミロースの γ 線による崩壊も著しかった。また溶質濃度をあまり高くすると架橋化ポリマーの生成が著しく、グラフト収率、グラフト効率を共に低下させた。また前照射後 330 時間常温に放置したアミロースを用いて同様のグラフト重合を行なったところ、照射直後のアミロースを用いた場合の 50% のアクリルアミド全重合率を得た。真空中前照射法によるアミロース—アクリルアミド—水系の場合は、前照射中におけるアミロースの損傷が真空中の場合よりも著しかった。また真空中照射の場合おもな開始剤と考えられるパーオキシサイドの定量値とアクリルアミド全重合率との間にはあまり良好な定量的対応関係はみられず、 Fe^{++} によってもグラフト収率およびアクリルアミド全重合率が減少したので、真空中前照射の場合も、パーオキシサイド以外のものを開始剤としたグラフト重合もおこっているものと推定した。

最後にデンブン照射物およびグラフトポリマーを工業的に利用する際問題となる性質をしらべた。まず乾電池用電解液保持コロイドとしての性質については、膨潤度測定において共存照射法によるアミロース—アクリルアミド系グラフトポリマーが良好な耐酸、耐電解質性のゲルをつくることがわかった。なかんづく極限粘度数の高い分画 (G-2) は、最近の研究で添加デンブン加工物中最優秀とされているエピクロルヒドリンで橋かけたトウモロコシデンブンに匹敵する好成绩であった。 γ 線照射デンブンや前照射法によるグラフトポリマーは γ 線による崩壊が著しいため、強力なゲルは形成できなかった。陰極亜鉛防食性はいずれも未照射デンブンよりも劣り、特に一般にグラフトポリマーには腐食を促進することがみられた。

レオメーターにより測定したレオロジー的性質については $1.25 \times 10^6 \text{r}$ 照射ジャガイモデンブン、グラフトポリマーは共に未照射デンブンと同様に擬塑性流動を示し、特に共存照射法によるアミロース—アクリルアミド系グラフトポリマーが最も大きいチキソトロピーを示した。また $1.25 \times 10^6 \text{r}$ 照射デンブンは非常に低いチキソトロピーを示し、これ以上の照射量では擬塑性流動を示さなくなることがわかった。

つぎに照射デンプンおよびグラフトポリマーについて、*Aspergillus oryzae*, *Penicillium notatum*, *Rhizopus stolonifer*, *Mucor hiemalis*, および *Bacillus subtilis* の微生物繁殖試験の結果、アミロース-アクリルアミド系グラフトポリマーはいずれの微生物に対してもすぐれた抵抗性を示し、従来のデンプンノリにくらべて腐敗し難い性質のものであることがみとめられた。

以上のごとくデンプン成分に対する放射線の作用を明らかにし、それに基づいて種々のグラフトポリマーを合成し、これらの新しいデンプン誘導体の構造と性質をしらべ、更にこれらの新しい物質の工業的利用の可能性を示した。

論文の審査結果の要旨

わが国のデンプン加工工業は加水分解工業のみがさかんであり、その他の加工デンプンは最近ようやく生産が開始されたに過ぎない。したがって製品の種類、生産高ともにきわめて少ない現状である。最近原子力の平和利用の一環として、放射線の化学工業への応用がさかんに研究されるようになった。しかしデンプンに対する放射線の作用に関する研究は、食品の殺菌、害虫駆除などに放射線を使った場合の副作用をしらべるという二義的な目的で行なわれたものが多く、 γ 線を積極的にデンプンの性質改良に利用したものはこの論文が最初である。

著者はまず γ 線によるデンプン成分の性質の変化を検討し、照射によって生ずる種々のデンプン加工物を得て、その構造を推定した。さらにこれらの基礎的研究の結果から得られたデンプンの分解物、および重合物の特性を検査して、これらを種々の工業的目的に使用する可能性を検討した。これらの結果を本論文4編12章にまとめた。

第1編ではジャガイモデンプン粒に γ 線を照射して、その物理化学的および酵素化学的性質の変化を検討した。照射全線量の増加とともに照射デンプンの極限粘度数、V. I. Viscogramによる粘度、ヨード呈色度、 α -アミラーゼによる分解率は減少し、還元値、アルカリ数、カルボキシル基含量、ルボニル数は増加する。また β -アミラーゼによる分解率の変化、紫外線および赤外線吸収スペクトルの変化がみとめられた。つぎに同じデンプンに $10^7 \sim 10^8$ r程度の高線量照射を行なったもののペーパークロマトグラフィーによりD-グルコース、マルトース、種々の重合度のデキストリン、D-グルクロン酸、およびD-アラビノースを定性的に検出し、このうち比較的多量に生成するD-グルコースおよびマルトースをイオン交換樹脂カラムクロマトグラフィーにより分離定量を行なった。またデンプンに γ 線照射した場合に発生する気体をガスクロマトグラフィーにより検し、 10^7 r照射では水素、炭酸ガス、一酸化炭素を確認した。これらの結果、デンプンはセルロースと同じように γ 線照射によって主鎖の崩壊をうけることおよび崩壊にともなって酸化もいくらかおこることがわかった。

第2編ではデンプンの直鎖成分であるアミロースを抽出し、これに真空中で γ 線照射を行なったときに生成するラジカルを電子スピン共鳴吸収法によりしらべた。その結果、Schochのn-ブタノール沈殿法によって調整したラセン構造をもつアミロースでは照射後330時間常温で放置してもラジカルが相当量(照射直後のラジカルの約40%)残存することがわかった。重水素化を行なったアミロースの場合の吸収曲線の変化から照射アミロースに生成したラジカルの構造は主として $\dot{\text{C}}\text{-O-H}$ 型であろうと推論した。重水素

化アミロースの場合、ラジカルの寿命が短いことを知ったが、これは試料の X線解析の結果、重水素化の際加熱することによりアミロースのラセン構造がこわれて非晶質化したため、ラジカルがトラップされ難いことによるものと考えた。

第3編では第2編の知見に基づき γ 線照射によって生成したアミロースラジカルを開始剤としてビニル化合物のグラフト重合を行ない、アミロースを幹とし、異なる枝をもつ新しいデンブン加工物を合成した。まず共存照射法ではアミロース—アクリルアミド—水系、およびアセチルアミロース—スチレン—N.N—ジメチルホルムアミド系の混合物について照射を行なった。アミロース—アクリルアミド—水系では、アミロース1%、アクリルアミド2%の水溶液を全線量 4.6×10^5 rで照射した場合が最も良好な結果が得られた。この場合グラフト収率（グラフトポリマー量／全幹ポリマー量 $\times 100$ ）は80%に近い。全線量を 8.3×10^5 rにあげた場合には、前の場合に得られなかった架橋化ポリマーが少量生成した。

アセチルアミロース—スチレン—N.N—ジメチルホルムアミド系では、低線量では真空中の場合の方が、空気中の場合よりも良好なグラフト収率を得たが、高線量になるとホモポリマーの生成量は増加し、とくに真空中照射の場合にはこれが著しく、全線量 2.4×10^5 r以上ではこのため逆にグラフト収率の低下がみられた。この疎水系で得られたグラフトポリマーをまずアルカリ加水分解をし、ついで酸加水分解をすることによって、それぞれ異なる末端をもつポリスチレン系鎖状分子2種類を得、この結果、このグラフト重合物の構造を明らかにした。すなわち幹ポリマーアセチルアミロースのグルコース残基およびアセチル基の両方からポリスチレンの枝がのびていることがわかった。またこのポリマーの極限粘度数および溶質溶媒間相互作用係数の測定により架橋化ポリマーは生成していないことが推定された。

これら共存照射法に対し前もってアミロースのみを照射しその後モノマーを添加する真空中前照射法によっては、アミロース—アクリルアミド—水系の場合、副生するホモポリマー（添加モノマーの単独重合物）の量は少ないが、アミロースは完全には溶解せず反応が不均一系で行なわれるためにグラフト収率は低く、また前照射中にアミロースの γ 線による崩壊も著しかった。また溶質濃度をあまり高くすると架橋化ポリマーの生成が著しく、グラフト収率、効率（グラフトした枝ポリマー量／グラフトした枝ポリマー量+ホモポリマー量 $\times 100$ ）をともに低下させた。また前照射後330時間常温に放置したアミロースを用いて、同様のグラフト重合を行なったところ照射直後のアミロースを用いた場合の50%のアクリルアミド全重合率を得た。

真空中前照射法によるアミロース—アクリルアミド—水系の場合、前照射中におけるアミロースの損傷が真空中の場合よりもいちぢるしかった。空気中照射の場合おもな重合開始剤はパーオキサイドと考えられるが、その定量値とアクリルアミド全重合率との間の関係およびホモポリマーの抑制剤と考えられる Fe^{++} の添加実験結果から、空気中前照射の場合はパーオキサイド以外のラジカルも開始剤として関与しているものと推定した。

第4編では第1編および第3編で合成した種々のデンブン加工物を工業的に利用する際問題となる種々の性質をしらべた。まず乾電池用電解液保持コロイドとしての性質については、膨潤度測定において、共存照射法によるアミロース—アクリルアミド系グラフトポリマーが良好な耐酸耐電解質性のゲルをつくることがわかった。なかんづく極限粘度数の高い分画（G-2）は、乾電池用添加デンブン加工物中最優秀と

されているエピクロルヒドリンで橋かけしたトウモロコシデンプンに匹敵する好成績であった。 γ 線照射デンプンや前照射法によるグラフトポリマーは γ 線による崩壊がいちぢるしいため、強力なゲルは形成できなかった。また陰極亜鉛防食性はいずれも未照射デンプンよりも劣ることがみられた。

レオメーターにより測定したレオロジー的性質については 1.25×10^6 r 照射ジャガイモデンプンおよびグラフトポリマーはいずれも未照射デンプンと同様、擬塑性流動を示し、とくに共存照射法によるアミロース-アクリルアミド系グラフトポリマーが最も大きいチキソトロピーを示した。また、 1.25×10^6 r 照射デンプンは非常に低いチキソトロピーを示し、これ以上の照射量では擬塑性流動を示さなくなることがわかった。

つぎに照射デンプンおよびグラフトポリマーについて、*Aspergillus oryzae*, *Penicillium notatum*, *Rhizopus stolonifer*, *Mucor hiemalis*, および *Bacillus subtilis* の微生物繁殖試験の結果、アミロース-アクリルアミド系グラフトポリマーはいずれの微生物に対してもすぐれた抵抗性を示し、従来のデンプンノリにくらべて腐敗し難い性質のものであることがみとめられた。

以上のごとく著者はデンプン成分に対する放射線の作用を明らかにし、それに基づいて種々のグラフトポリマーを合成し、これらの新しいデンプン加工物の構造と性質をしらべ、さらにそれらの工業的利用の可能性を示した。このように著者の研究はデンプンの放射線化学およびその利用工業の発展に貢献するところがいちぢるしい。よって本論文は博士論文として価値あるものとみとめる。