

## 熱測定応用研究の頁

# 種子タンパク質からの生分解性プラスチックの成形条件の決定

馬越 淳, 中村茂夫\*

### 1. はじめに

トウモロコシ, コメ, ダイズ, コムギなどの種子が食料として非常に大切である。種子にはデンプン, タンパク質, 脂質などが含まれ, 生命を維持するために必要不可欠である。しかし, トウモロコシの種子はデンプンやオイルとして使用されるが, タンパク質は必須アミノ酸の含量が少ないので, ほとんど利用されていない。このタンパク質を食料以外に付加価値の高い, 地球環境に優しい生分解性プラスチックに利用するためには, 熱分析でガラス転移や結晶化温度を明らかにし, 成形条件を解明することが重要である。

種子タンパク質は溶解性から次の4種類に分けられる<sup>1), 2)</sup>。アルコール可溶のプロラミン, 塩可溶のグロブリン, 希酸・希アルカリに可溶なグルテリン, 水に可溶なアルブミンである。これらの種子タンパク質の構造と物性についてはほとんど研究されていない。トウモロコシのアルコール可溶性のプロラミンは一般にゼインと呼ばれる。実験材料はこのタンパク質を使用した。

トウモロコシの種子にはデンプンが70%, 貯蔵タンパク質が10%, 脂質が5%, 水分が13%含まれている。脂質にはオレリン酸, リノレン酸, パルミチン酸, ステアリン酸などが含まれている。種子貯蔵タンパク質はプロラミン (ゼイン) 40%, グルテリン30%, グロブリン20%, アルブミン10%から構成されている。

本報告ではトウモロコシからのアルコール可溶性のゼインを熱的性質について検討し, 生分解性プラスチックの成形条件を解明した。

### 2. 実験方法

ゼインの熱的性質の測定にDSC, TMA, TGなどを使用した。DSC測定はセイコー電子工業のDSC-100を用い, 昇温速度10K・min<sup>-1</sup>, 窒素中で測定した。TGの測定は理学電

機のTG-DTA8085E1を用いた。線膨張は理学電機のTMAのCN8095を用いて測定した。昇温速度を10K・min<sup>-1</sup>とし, 一定の張力下で試料フィルムの長さを変えて測定した。X線回折像は理学電機DF3Fを35kV, 20mAでCuK $\alpha$ 線で測定した。FT-IRはニコレの60SCRで測定した。成形には神藤金属工業, 卓上テストプレスを使用した。

### 3. 試料

ゼインはトウモロコシの種子から単離した。トウモロコシを粉碎機で粉末にしたコーンミールをエタノール・水(60または70%エタノール)の混合溶液を用い, 室温で12時間抽出した後, 抽出液を蒸留水で透析した。沈殿したタンパク質は遠心分離し, 凍結乾燥した。このタンパク質を70%エタノールに溶解し, ジクロロエタンまたは石油エーテルで完全に脱色するまで洗浄し, 減圧蒸留によってエタノールを除去して濃縮した。その溶液を1%塩化ナトリウム溶液中に注ぎ, 得られたゴム状の物質を塩化ナトリウムが除去されるまで水を洗浄し, 残留したエタノールを除去して凍結乾燥し, ゼインが得られる。

ゼインをエタノール・水混合溶液に再度溶解し, 20℃で乾燥し, ゼインフィルムが得られた。また, 白色ゼイン粉末を卓上プレスにかけて生分解性プラスチックを成形した。

ゼインのアミノ酸組成はアミノ酸分析によってグルタミン酸(23%), イソロイシン(20%), プロリン(10%), アラニン(12%)からなり, 分子量はSDS-PAGEで24kD, 26kDである<sup>3)</sup>。

### 4. 実験結果

ゼインフィルムのDSC曲線(図1B)には2つのピークと1つの吸熱側へのシフト, 1つの発熱ピークが観察された。100℃に観察されるブロードな吸熱ピークは試料を100℃以上に乾燥すると消失することから, ゼインに含まれている水分の蒸発に起因するもので, 試料中の水分がなくなると現れないことから水の蒸発による吸熱ピークである。320℃に観察される吸熱ピークは, TG曲線から(図1A)に試料の大幅な質量の減少が観察されることからゼインの熱分解によるピークである。210℃の発熱のピークを調べるために, 水-エタノール混合溶液からキャストしたフィルムを190℃で10分間, 210℃で30分間, それぞれ熱処理し, X線回折像を測定した。未処理のフィルムは無定形のハローの回折像が見られるが, 熱処理したフィルムには回折リング像が現れ, ゼインの分子形態が $\beta$ 型に変化したことがわかる。

農業生物資源研究所: 〒305 つくば市観音台2-1-2

National Institute of Agrobiological Resources: 2-1-2, Kan-nondai, Tsukuba 305, Japan.

\* 神奈川大学工学部: 〒221 横浜市神奈川区六角橋3-27-1

Faculty of Engineering, Kanagawa University: 3-27-1, Rokkakubasi, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan

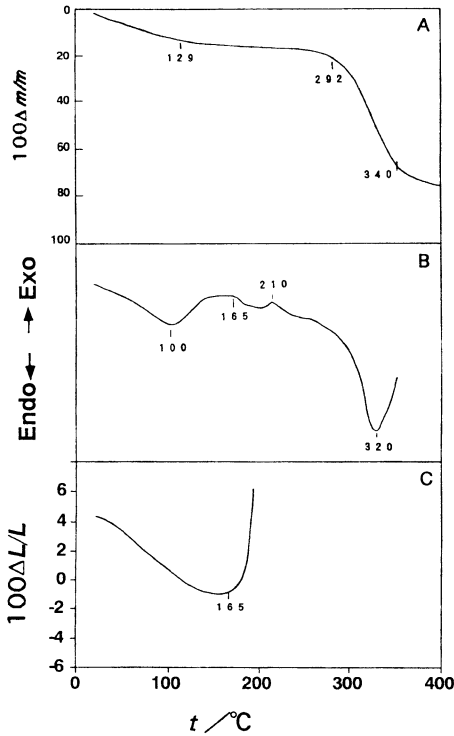


Fig.1 TG, DSC, TMA curves of zein film from corn. A : TG curve, B : DSC curve, and C : TMA curve.

さらに、210℃の前後の発熱ピークの原因を調べるために、IR スペクトルを測定した。未処理のフィルムは1660, 1540, 1240, 650 $\text{cm}^{-1}$ に吸収バンドが見られ、これらはそれぞれ、ランダムコイル状態のアミド I, II, III, Vの吸収を示している。210℃で30分間熱処理したフィルムには、新しい吸収バンドが1630, 1535, 1265, 700 $\text{cm}^{-1}$ に現れた。これはそれぞれ $\beta$ 型の分子運動に由来するアミド I, II, III, Vである。そこで、ゼインフィルムは、常温ではランダムコイルから $\beta$ 型に変化し、 $\beta$ 型の結晶に結晶化する<sup>3)</sup>。そこで、210℃付近の発熱ピークはゼインの結晶化によるものと考えられる。

次に、165℃の吸熱側へのシフトを調べるために、ゼインフィルムの線膨張率の温度変化を調べると(図1C)、未処理の試料は130℃までは温度の増加に伴って徐々に収縮したが、165℃で試料の長さが急激に増加した。100℃で乾燥させた試料の収縮が小さいことから、はじめの収縮は、水分の蒸発によるものと考えられる。165℃からの急激な膨張はゼインのガラス転移であることが推察される。

ゼインフィルムの強伸度曲線(図2)は20℃では非常に脆くヤング率は高いが、160℃で延伸すると水飴のように

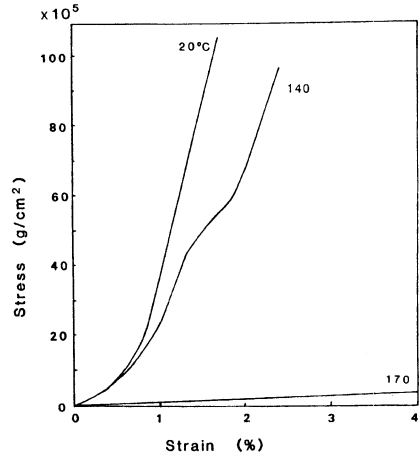


Fig.2 Stress-strain curves of zein film at different temperatures.

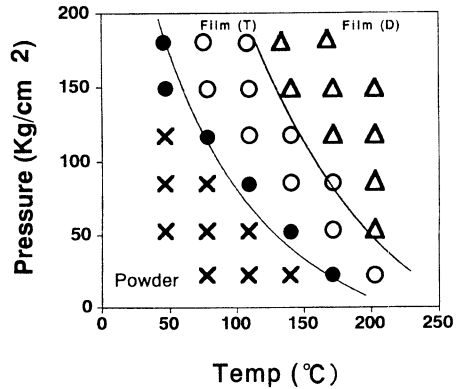


Fig.3 Effect of compression pressure on the appearance of zein film.

× : powder, ○ : transparent film, ● : opaque film, Δ : discolored film.

延伸され、ヤング率は低く現れる。

以上の実験結果からゼインはガラス転移領域で成形が可能で、高圧のもとで成形するとプラスチックフィルムが得られると考えられるので、高温、高圧のもとでの成形を試みた。ゼイン粉末を容器に入れ、温度を変化させながら、高圧でプレスするとフィルムに成形された。25 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、140℃以下ではゼインは固まらずに粉末のままであったが、150℃以上では透明なフィルムに成形された(図3)。しかし、それ以上の温度で成形するとフィルムの内部に気泡が入り、試料も黄変し、フィルムは成形されなかった。50 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、100℃以下では粉末のままであるが、125～

170℃では透明なフィルムが得られた。180℃以上では黄変し、透明なフィルムは得られなかった。さらに、プレス圧力を上げるとゼインフィルムの透明な領域はプレス温度が上昇するとともに低温側に移動した。

このことにより、ゼイン粉末はガラス転移温度以上で成形するとプラスチックフィルムが得られることが明らかとなった。

ゼインフィルムの土中での生分解性を調べるために、夏期に土中に埋めて分解性を調べた結果、2週間で、分解することが分かった。

この研究の一部は、農林水産技術会議事務局の新需要創

出計画（バイオルネッサンス計画、BRP-96-111-A）の一環として行ったものである。

#### 文 献

- 1) 赤堀四郎, 水島三一郎, 蛋白質化学2, 共立出版, 127 (1961) .
- 2) 赤堀四郎, 水島三一郎, 蛋白質化学3, 共立出版, 46 (1961) .
- 3) J.Magoshi, S.Nakamura, K.Murakami, *J. Appl. Polym. Sci.* **45** 2043 (1992) .



### 24th International Thermal Conductivity Conference and 12th International Thermal Expansion Symposium

October 26-29, 1997  
Green Tree Marriott Hotel  
Pittsburgh, PA USA

ITCC/ITES Conferences  
Anter Corporation  
1700 Universal Road  
Pittsburgh PA 15235 USA

<http://www.anter.com/conferences>

### 13th Symposium on Thermophysical Properties

June 22-27, 1997  
Boulder, Colorado, USA

Attn : Ms.Becky Stevenson  
Thermophysics Division, 838  
National Institute of Standards and Technology  
325 Broadway  
Boulder, CO 80303  
U.S.A.

W.M.(Mickey) Haynes  
Thermophysics Division, 838  
National Institute of Standards and Technology  
325 Broadway  
Boulder, CO 80303 U.S.A.  
TEL. 303-497-3247 FAX. 303-497-5044  
e-mail. haynes@micf.nist.gov

R.A.(Tony) Overfelt  
Space Power Insitute  
231 Leach Center  
Auburn University  
Auburn, AL 36849 U.S.A.  
TEL. 334-844-5940 FAX. 334-844-5900  
e-mail. overfra@mail.auburn.edu