

氏名	菊池 耕士
授与学位	博士(学術)
学位記番号	医博甲第1377号
学位授与年月日	平成26年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	医学系研究科(博士後期課程)応用分子生命科学系専攻
学位論文題目	統計学的推定法を用いた乾燥による食品粉末中のナノ構造形成の解析
論文審査委員	主査 山口大学 教授 山本 修一 山口大学 教授 堤 宏守 山口大学 教授 赤田 倫治 山口大学 准教授 田中 一宏 山口大学 助教 吉本 則子

【学位論文内容の要旨】

本稿では、乾燥による食品粉末中のナノ構造形成の解析を行うにあたり、はじめに統計手法・推定法の数学的再定義のもと、理論の厳密化を行った。測定理論と呼ばれるシステムの統一的理解を行うための体系を定め、その上で統計手法である推定や試験の信頼性についての記述を試みた。測定理論は、量子測定におけるボルの確率解釈の公理とハイゼンベルグの因果律および同時測定の公理の2つに着目し、これを一般の古典測定にも応用したものである。量子測定および測定理論の特徴は、状態(測定対象)、観測量(測定者)を分けた上で、測定および測定値、そしてそれを結ぶ確率解釈を記述するところにある。このように測定対象と測定者を二元論的に分離することで、対象の状態・性質と測定者側の精度・性質をそれぞれ別個に考えることが可能となり、推定手法の一つであるフィッシャーの最尤法の定式化やシステム誤差と測定誤差の再定義、そしてテストの信頼性の明確化が行えるようになった。

水中油滴(O/W)エマルションを乾燥することによって製造される微細化した粉末油脂の表面に露出した油(表面油)の含有量が、粉末中の脂質の体積分率(油率)と油滴の大きさ(油滴径)が及ぼす影響を、2次元および3次元の浸透モデルに基づいたコンピュータ・シミュレーションにより検討した。1辺を N_0 個に分けることで、正方形または立方体を $N_0 \times N_0$ または $N_0 \times N_0 \times N_0$ の格子に分割する。各格子に対して0~1の範囲で乱数を生成し、その値が粉末の油率よりも小さかった場合には、その格子は脂質で満たされているとする。2次元または3次元モデルでは、表面に接する格子の脂質と辺または面に接する格子の脂質は、抽出可能であると仮定した。2次元および3次元両モデルともに、 N_0 値が大きいく(すなわち1つずつの油滴が小さい)場合は、特に油率が低い場合、表面油率は低くなる。シミュレーションより、油滴を微細化することで、脂質の酸化が起りにくくなることが示された。乾燥の仕方によっては、粉末油脂の内部に空隙ができることがある。ここでは、そのような中空粒子の表面油率についても検討した。中空を広げることで、表面油率が大きくなったが、その影響は決して大きくはなかった。

脂質の酸化過程を、自己触媒型の反応速度式で表し、O/Wエマルション系における油滴径と脂質酸化速度の関係を調べた。脂質の酸化のプロセスは、開始、伝播および停止反応の各段階からなり、開始反応ではラジカルの発生によって未酸化の脂質分子が酸化した脂質分子に変換する。油滴径が酸化速度過程に及ぼす影響を、未酸化の分子の酸化した分子への変換が、最初に一斉かつ瞬間的に起こる場合と、徐々に起こる場合の2つのケースについて検討した。変換が最初に瞬間的に起こる場合は、酸化した分子の数が油滴の数以下の場合を除くと、油滴径はほとんど酸化速度過程に影響を与えなかった。一方、変換が徐々に起こる場合は、油滴径を微細化すると、脂質の酸化が遅延させることが示唆された。その効果は、油滴を微細化するほど顕著であった。

【論文審査結果の要旨】

油脂の粉末化は食品産業にとって重要なプロセスである。現在は、油脂粉末は噴霧乾燥により製造されているが、乾燥中に油脂の酸化が生じるので、酸化を抑制した高品質粉末油脂の製造方法が望まれている。特に、原料に含まれる油滴の大きさを最適化することは重要であるが、酸化過程が不明のため、試行錯誤で各種条件を決定しているのが現状である。本論文では、油脂をナノサイズにしたときの粉末油脂の製造における酸化過程について統計学的推定法を用いてシミュレーションを行い、最適条件とナノ構造の関係を解析している。

第1章では、乾燥による食品粉末中のナノ構造形成の解析を行うにあたり、はじめに統計手法・推定法の数学的再定義のもと、理論の厳密化を行っている。測定対象と測定者を二元論的に分離することで、対象の状態・性質と測定者側の精度・性質をそれぞれ別個に考えることが可能となり、推定手法の一つであるフィッシャーの最尤法の定式化やシステム誤差と測定誤差の再定義、そしてテストの信頼性の明確化が行えるようになった。

第2章では水中油滴(O/W)エマルジョンを乾燥することによって製造される微細化した粉末油脂の体積分率(油率)と油滴の大きさ(油滴径)が表面に露出した油(表面油)の存在量に及ぼす影響を、2次元および3次元の浸透モデルに基づいたコンピュータ・シミュレーションにより検討した。1辺を N_0 個に分けることで、正方形または立方体を $N_0 \times N_0$ または $N_0 \times N_0 \times N_0$ の格子に分割する。各格子に対して0~1の範囲で乱数を生成し、その値が粉末の油率よりも小さかった場合には、その格子は脂質で満たされているとする。2次元または3次元モデルでは、表面に接する格子の脂質と辺または面で接する格子の脂質は、表面に露出していると仮定した。2次元および3次元両モデルともに、 N_0 値が大きい(すなわち1つずつの油滴が小さい)場合は、特に含油率が低い場合、表面油率は低くなる。シミュレーションより、油滴を微細化することで、脂質の酸化が起こりにくくなることが示された。乾燥の仕方によっては、粉末油脂の内部に空隙ができることがある。ここでは、そのような中空粒子の表面油率についても検討した。中空を広げることによって、表面油率が大きくなったが、その影響は決して大きくはなかった。

第3章では脂質の酸化過程について O/W エマルジョン系における油滴径と脂質酸化速度の関係を調べている。脂質酸化プロセスは、開始、伝播および停止反応の各段階からなり、活性酸素等により脂質ラジカルが発生し(開始反応)、他の未酸化の脂質分子を酸化する(伝播反応)自己触媒型の反応が進行する。

油滴径が酸化速度過程に及ぼす影響を、未酸化分子から酸化分子への変換が、最初に一斉かつ瞬間的に起こる場合(舜発的酸化モデル)と、徐々に起こる場合(逐次酸化モデル)の2つについて自己触媒型反応速度式を用いて検討した。舜発的酸化モデルは、酸化した分子の数が油滴の数以下の場合を除くと、油滴径はほとんど酸化速度過程に影響を与えなかった。一方、逐次酸化モデルは、油滴径を微細化すると、脂質の酸化が遅延することが示唆された。その効果は、油滴を微細化するほど顕著であった。

公聴会には、本学および他大学の教員・学生、および化学会社の研究者が参加し、多くの質問がなされた。質問は主として以下の3つの観点に分類された。

- [1] 細分化することにより、同じ含油率における表面油率が減少していくが、さらに細分化すると一定値に漸近するのではないか。
- [2] 計算を効率化するためには、表面から計算を開始して、他の格子に影響がない時点で終了するというプロトコルを採用すればよいのではないか。
- [3] 実測値とシミュレーションの定性的な一致があまりよくない場合があるが、その理由を説明できるか。表面からの油脂の連結性を工夫すればどうか。油滴の合一はどう影響するのか。

どの質問に対しても発表者からの確かつ明確に回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、新規性に優れ、博士(学術)論文に十分値するものと判定した。