

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13679

研究課題名(和文)担持貴金属ナノ粒子による日本酒の貯蔵、製成法の開発

研究課題名(英文)Storage and purification of Japanese sake with supported noble metal nanoparticles

研究代表者

徳永 信 (Tokunaga, Makoto)

九州大学・理学研究院・教授

研究者番号：40301767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：日本酒などの飲料で、DMTSなどの硫黄化合物が悪臭の原因となることが知られている。従来技術として、活性炭を吸着剤に用いる手法が使われているが、活性炭は空孔内が低極性で、低極性物質を中心になんでも吸着してしまう。日本酒では、吟醸香の主成分であるヘキサン酸エチルなどのエステル類が活性炭により吸着除去されてしまい、商品価値が低下する。我々は、金、銀、白金などの貴金属をシリカなどの酸化物担体に担持した吸着剤が、硫黄化合物の選択的除去に有効であることを見出した。日本酒では、吟醸香を損なわずに選択的に老香(ひねか)と言われる劣化臭を取り除くことができた。

研究成果の概要(英文)：The flavor of Japanese sake changes during storage. Even after heat sterilization processes, chemical reactions gradually take place as non-biocatalytic manner. As a result, unpleasant flavor called hineka, generated which is a sulfury, onion-like odor. Isogai et al. revealed that dimethyl trisulfide is the primary component of the odor and its threshold is 0.18 microg/L in sake. Conventionally, activated carbons have been used to remove hineka. However, medium-chain fatty acid esters, those are responsible for fruity flavor, were also adsorbed due to less polar character of carbon pore. We present here a study of selective adsorption of DMTS by supported noble metal nanoparticles such as Au, Ag, Pt, Pd, etc. Novel preparation method of Au nanoparticles by impregnation is also developed and applied for this study

研究分野：有機化学

キーワード：日本酒 老香 ジメチルトリスルフィド 選択的除去 担持貴金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

日本酒を、室温からやや高い温度で、数か月～1年程度保存すると老香(ひねか)と呼ばれる劣化臭が発生してしまうことが知られている。研究分担者の磯谷らは、老香への関与が大きい物質が、ジメチルトリスルフィド(DMTS)という硫黄化合物であることを突き止め、報告してきた。DMTSは、硫黄3原子が並んだ化合物で、0.18 μg/L というごくわずかな量で老香を発生させる。ぷーんと、たくあんの様な臭いで、ほかの繊細な香りをかき消してしまう。

一方、日本酒の保存中に発生する香りには好ましいとされている香りもあり、こちらは熟成香と呼ばれている。これには、主にソトロンという化合物が関わっており、その香りは黒糖、カラメル、カレーなどと表現されている。老香と熟成香は混同される場合もあるが、これらの違いを化合物レベルで明らかにすることができた。

老香が発生した場合、酒造会社では一般に活性炭による吸着除去で処理される。これにより DMTS の濃度は半分以下にすることができる。しかし、活性炭処理により香気成分全般がなくなり品質低下につながってしまう。特に、吟醸香を醸し出すカプロン酸エチルや酢酸イソアミルなどのエステル類は減りやすい。これは、これら低極性なエステルが、同じく低極性な空隙を持つ活性炭に取り込まれやすいためである。

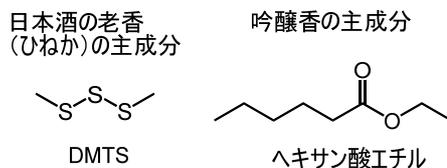


図 1. 日本酒の老香と吟醸香の主成分

2. 研究の目的

金と硫黄が高い親和性を有することはよく知られている。研究代表者らが開発した担持金ナノ粒子の応用として、日本酒からの老香の選択的除去を試みることにした。

3. 研究の方法

清酒のろ過助剤として用いられるシリカゲルに金ナノ粒子を担持したものを、

選択的吸着脱硫を行うこととした。しかし、シリカなどの酸性担体は、最も金ナノ粒子の担持が困難な材料として知られている。我々は、この問題を解決すべく、新しい含浸担持法を開発した。塩化物イオンフリーの含浸担持法としては酢酸金を使ったものが知られているが、酢酸金の合成工程が二段階を要し煩雑であり、さらに酢酸金の溶解性が低く、希薄なコロイド溶液を得るだけで手間がかかり実用的方法とは言えなかった。我々は、一般的に水への溶解性が高いアミノ酸錯体に注目した。ところが、金-アミノ酸錯体は合成例が非常に乏しく、わずかに数例があるのみである。そこで十数種類の天然および人工のアミノ酸を試したところ、多くのアミノ酸から錯体を得ることができた。これら錯体の水への溶解性は高く、必要最小限の量の水での含浸担持(ポアフィリング法)が可能になった。

この金-アミノ酸錯体は適度に分解しやすく、焼成過程で速やかに分解し、同時に金が0価に還元され、ナノ粒子を形成する。金の場合、300 °C 程度に昇温して焼成するのが一般的であるが、X線吸収分光法の in situ 測定や熱重量分析により、塩化金酸よりかなり低く、例えば金-β-アラニン錯体の場合 170 °C 前後で分解し、3 価から 0 価へ還元することが確認できた。これにより金の凝集が抑えられる。また、塩基性や両性の担体だけでなく、シリカなどの酸性担体や、活性炭などにも金ナノ粒子を担持することができた。アミノ基が、担体の水酸基やカルボキシル基と水素結合を形成し、色々な担体と相互作用をするためと推測している。

金の粒子径にばらつきはあるものの、どのような担体を用いても粒子径は 5 nm 以下となった。最適な条件では 3 nm 以下程度で担持することに成功した。

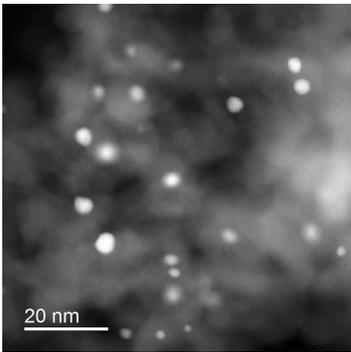


図 2. 金-β-アラニン錯体を用いた含浸担持法で調製した 1 wt% Au/SiO₂ の高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 写真

4. 研究成果

我々は、金、銀、白金、パラジウムなどの各種の担持貴金属ナノ粒子が DMTS の吸着に有効であることを見出したが、詳細な検討は先に述べた方法で調製したシリカ担持金ナノ粒子を用いて行った。図 3 に示したように、粒子径が 2.5 nm の担持金ナノ粒子では、10 時間以内にほぼすべての DMTS が吸着されるが、3.9 nm の金ナノ粒子では 3 日間を要する。粒子径が大きくなると吸着能力が下がり、金箔になるとほとんど吸着能を示さないことがわかった。Au/DMTS の比を変えると吸着量は飽和し、ラング

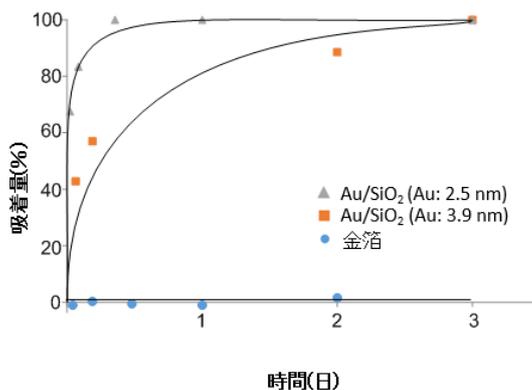


図 3. シリカ担持金ナノ粒子による DMTS の吸着 (DMTS 約 5 ppm、Au/S = 18)

ミュアプロットを取ると直線に乗ることから、ラングミュア型の単層吸着となっていることがわかった。また金の表面原子数と DMTS の飽和吸着分子数の関係から金 1 原子で硫黄 1 原子を吸着していることが予

想された。

吸着剤のシリカ担持金ナノ粒子は再利用が可能である。300 °C で焼成することにより吸着された DMTS を酸化して除去することができ、3 回の再利用には問題なく用いることができた。

次に、シリカ担持金ナノ粒子を用いて DMTS とヘキサノ酸エチルの競争吸着実験を行った。シリカ担持金ナノ粒子では、ほぼ 100% 選択的に DMTS のみを吸着することができたが、活性炭担持金ナノ粒子の場合、ヘキサノ酸エチルの吸着も見られた。

表 1. DMTS とヘキサノ酸エチルの競争吸着

吸着剤	金の粒子径 (nm)	1日後の DMTS の吸着率 (%)	DMTS の吸着率 (%)	DMTS の吸着に要した日数	ヘキサノ酸エチルの吸着率 (%)
1 wt% Au/SiO ₂	3.9	93	100	3日	0
1 wt% Au/C	6.6	82	100	4日	21

日本酒からの吸着脱硫実験も試みた。機器分析と官能試験の両面から確かめる実験を行った。その結果、機器分析でも官能試験でも、シリカ担持金ナノ粒子の有効性が確認できた。0.25 ppb の DMTS を 0.03 ppb および 0.01 ppb に低減できた。

今後、金やほかの貴金属での硫黄化合物の吸着様式や、焼成や還元による再生のされ方の違いなどを詳細に検討し、実用化につなげたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

- (1) 日本酒の香りをナノテクノロジーで制御 - 担持貴金属ナノ粒子による老香の選択的除去 -
徳永 信、村山美乃、磯谷敦子
 現代化学, **2015**, 535 (10), 23-26.
- (2) 金ナノ粒子の新しい含浸担持法の開発と日本酒からの吸着脱硫への応用
村山美乃、徳永 信、磯谷敦子、藤井 力

- Organometallic News, **2016**, 40-43
- (3) 貴金属ナノ粒子を用いる飲料からの吸着脱硫、日本酒や野菜ジュースなどからの劣化臭、悪臭の除去
村山美乃、徳永 信、磯谷敦子、藤井 力
ケミカルエンジニアリング, **2016**, 61, (7), 37-41.
- 〔学会発表〕(計 12 件)
- (1) 山本 裕典・長谷川 貴之・石田 玉青・濱崎 昭行・徳永 信・磯谷 敦子・藤井 力、担持金ナノ粒子による清酒の老香成分の選択的吸着
日本化学会第 95 春季年会、千葉、3 月 29 日 (2015)
- (2) 徳永信、担持金ナノ粒子の新たな機能：C - H アリール化と日本酒の品質向上
統合物質創製化学推進事業、第 6 回統合物質シンポジウム「次世代を拓く新物質創製化学」名古屋、2015 年 4 月 14 日 (2015)
- (3) 山本裕典、長谷川貴之、村山美乃、石田玉青、磯谷敦子、藤井力、徳永信、担持貴金属ナノ粒子による日本酒中のジメチルトリスルフィドの選択的吸着
統合物質創製化学推進事業、第 6 回触媒科学研究発表会(触媒学会西日本支部主催)松山、2015 年 6 月 12 日 (2015)
- (4) 徳永信、担持金ナノ粒子の含浸調製法の開発と日本酒からの選択的脱臭への応用
高知大学集中講義での講演会、高知、2015 年 9 月 3 日 (2015)
- (5) 徳永信、最新ナノテクノロジーによる硫黄臭除去～日本酒の劣化臭(ひねか)を例に～
J S T 九州大学新技術説明会、東京、2015 年 10 月 16 日 (2015)
- (6) 徳永信、金ナノ粒子の新しい含浸担持法の開発と日本酒の品質向上への応用
有機金属部会平成 27 年度第 3 回例会、近畿化学協会有機金属化学部会主催、岡山、2015 年 11 月 27 日 (2015)

- (7) Yusuke Yamamoto, Takayuki Hasegawa, Haruno Murayama, Tamao Ishida, Atsuko Isogai, Tsutomu Fujii, Makoto Tokunaga, Selective reduction of aged odor in Japanese sake by supported noble metal nanoparticles
The International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2015), Dec 18, Honolulu, HI, USA (2015)
- (8) 刀禰 美沙紀・長谷川 貴之・山本 裕典・村山 美乃・石田 玉青・磯谷 敦子・藤井 力・本間 徹生・奥村 光隆・藤谷 忠博・徳永 信、担持金ナノ粒子を用いた日本酒の老香成分の選択的吸着とそのメカニズム
日本化学会第 96 春季年会、京都、2016 年 3 月 26 日 (2016)
- (9) 徳永信、触媒とナノテクノロジー 不斉合成,石油化学から日本酒の香りの制御まで
平成 28 年度九州大学オープンキャンパス、理学部化学科紹介、福岡、2016 年 8 月 6 日 (2016)
- (10) 刀禰美沙紀・村山美乃・山本裕典・長谷川貴之・山本英治・石田玉青・磯谷敦子・藤井 力・本間徹生・奥村光隆・藤谷忠博・徳永 信、担持金属ナノ粒子を用いた日本酒の老香成分の選択的吸着とそのメカニズム解明
第 6 回 CSJ 化学フェスタ、東京、11 月 14 日 (2016)
- (11) 徳永信、担持貴金属ナノ粒子を用いた日本酒の香りの制御
豊田工業大学先進触媒開発研究センター、第 1 回シンポジウムプログラム、名古屋、3 月 10 日 (2017) 名古屋
- (12) 木村萌水・村山美乃・山本英治・磯谷敦子・藤井力・徳永信、芳香性および劣化臭硫黄化合物間の選択的吸着およびスルフィド交換反応
第 27 回 万有福岡シンポジウム、福岡、6 月 5 日 (2017)

〔図書〕(計1件)

- (1) 貴金属ナノ粒子を用いる飲料からの吸着脱硫、日本酒や野菜ジュースなどからの劣化臭、悪臭の除去
徳永 信, opack めーる, **2017**, 40, 5.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：液体中の含硫黄化合物の除去方法
発明者：徳永 信、石田 玉青、山本 裕典、長谷川 貴之、村山 美乃、刀禰 美沙紀、磯谷 敦子、藤井 力
権利者：国立大学法人九州大学、独立行政法人酒類総合研究所
種類：特許出願
番号：特願 2016-036069
出願年月日：2016年2月26日
国内外の別：国内

名称：液体中の含硫黄化合物の除去方法
発明者：徳永 信、石田 玉青、山本 裕典、長谷川 貴之、村山 美乃、刀禰 美沙紀、磯谷 敦子、藤井 力
権利者：国立大学法人九州大学、独立行政法人酒類総合研究所
種類：特許出願
番号：PCT/JP2016/055900
出願年月日：2016年2月26日
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/15/kyushu/kyushu03.pdf

6. 研究組織

(1)研究代表者

徳永 信 (Tokunaga, Makoto)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：40301767

(2)研究分担者

村山 美乃 (Murayama, Haruno)

九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：90426528

磯谷 敦子 (Isogai, Atsuko)
独立行政法人酒類総合研究所・品質・評価
研究部門・主任研究員
研究者番号：20372188