

令和元年6月2日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00645

研究課題名(和文)独自の粉碎技術で製造した粉体状セルロースを用いた水分子移送デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of molecular water transfer system with cellulose powder made by using original milling method

研究代表者

香田 智則 (KODA, Tomonori)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：60261715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は独自の粉碎技術で結晶性を制御したセルロースの粉体を用いて水を移送するデバイスを開発するためのものである。独自の粉碎技術とは温度制御した臼式粉碎装置により処理を施すことで、澱粉やセルロースの結晶構造を解(ほぐ)して非晶化する技術である。粉碎処理を施した非晶性セルロースの粉体、未粉碎の結晶性セルロースの粉体、および非晶性セルロースの粉体を再結晶化させた再結晶性セルロースの粉体を充填した管を水分子移送デバイスとして吸水性の評価を行った。吸水速度については、最も速いのが結晶性セルロース、続いて非晶性セルロース、最も遅いのが再結晶性セルロースの粉体であるという結果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題の成果はセルロースと水の親和性を利用した水の移送法に関するものである。本課題で検討した水分子移送デバイスによる水耕栽培が実現すれば、食料不足や砂漠化などの問題が解決できる可能性がある。セルロースは植物由来の材料であるため、水分子移送デバイスを水耕栽培に利用することは、生態系の中で循環的にセルロースを生産することを意味する。植物は空気中の二酸化炭素を用いて自らの構造を構築する。セルロースの構成元素は炭素と水素と酸素であるため、セルロースの使用量が増えることは直接的に空気中の二酸化炭素を固定化することを意味する。したがって、本研究の成果は将来的には地球温暖化の緩和につながる可能性もある。

研究成果の概要(英文)：This study is for research and development of a spontaneous water transfer device by using cellulose powder crystalline structure of which is arranged by original milling method. This original method was innovated as an effective way to destroy crystalline structure of starch and cellulose to obtain amorphous starch and cellulose. The water transfer device is made of cellulose powder filled in a tube-like container. Native cellulose is crystalline material. We made amorphous cellulose powder by adapting the above milling method for native crystalline cellulose. Finally we prepared three types of cellulose powder: native crystalline type, amorphous type, and re-crystallized type for constituent materials of the spontaneous water transfer device. Water transfer properties of the devices was examined. Results showed that the highest speed of water absorbance was marked for the native crystalline material, and the lowest speed was for re-crystallized material.

研究分野：高分子理論工学

キーワード：セルロース 結晶性 水 水耕栽培 吸水性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

我々は小麦を用いず米だけでパンを製造する技術の開発に関わってきた。米 100%による製パンを実現するには、米粉の結晶構造を制御することが重要であることを明らかにしてきた^①。更には、結晶構造を制御した米粉を製造するために、効率的で汎用性の高い独自の粉砕技術を開発してきた^②。この技術は、粉砕時の温度制御により材料の結晶化度の制御を可能とするものである。従来は米澱粉の結晶構造を制御する技術として開発されたものであるが^②、澱粉と同じく多糖類であるセルロースにも応用できることが分かってきた^③。本技術による研究開発は、米粉の主成分である澱粉の結晶構造の制御だけでなく、植物由来のバイオマス材料であるセルロースの結晶構造の制御へと発展してきている。澱粉やセルロースの結晶構造の制御においては、溶解性や、酵素分解の効率化という観点で、結晶構造を崩すこと、すなわち非晶化が重要であることが知られている。

セルロースは、水との相互作用が非常に強い材料である。その相互作用を利用し、粉体状セルロースの吸水性を制御することができれば、モーターなどの動力を用いずとも、自発的に水を移送できる「デバイス」を開発できると考え、本研究課題を着想した。

図1に、本研究における水分子移送デバイスの基本的な構成を示す。セルロースの粉体を筒状の容器に入れたものを用意し、その下端を水に接触させるとセルロースの粉体間の毛管現象により自発的に水が粉体内を上方へ移動する。下方の水の重量変化を秤で測定することで、セルロースの粉体が吸水する様子进行评估することができる。水の最上面の高さは条件にもよるが水面から1メートル以上になる場合もある。図2には実際に系を構成し吸水させた様子を示す。図2の場合には、水の最上面は指で示された辺りまで到達している。

セルロースの吸水性には、分子構造中の水酸基と水分子の間に形成される水素結合が大きな役割を果たすと考えられる。水の移送を分子レベルで制御するという意味合いから、このデバイスを「水分子移送デバイス」と呼ぶことにした。

本研究は、「水分子移送デバイスの基礎研究」、「水分子移送デバイスの応用展開」、「水分子移送機構の解明に向けた理論展開」、という3つの小テーマで研究を進めてきた。以下の項目では、適宜小テーマごとにまとめることとする。

2. 研究の目的

本研究課題では、独自の粉砕技術で製造したセルロースの粉体を利用し、水分子を移送する機能を有するデバイス(水分子移送デバイス)を開発することを目的とした。独自の粉砕技術とは温度制御した臼(温度制御型臼式粉砕装置)による粉砕で澱粉やセルロースの結晶構造を制御する技術である。この技術のことを温度制御型臼式粉砕法という。以下に小テーマごとの目的についてまとめる。

(1)水分子移送デバイスの基礎研究

この小テーマでは、セルロースの粉体を利用した水分子移送デバイスの吸水性能に関する因子を明らかにすることを目的とした。温度制御型臼式粉砕法による非晶化が水分子移送デバイスの吸水性能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

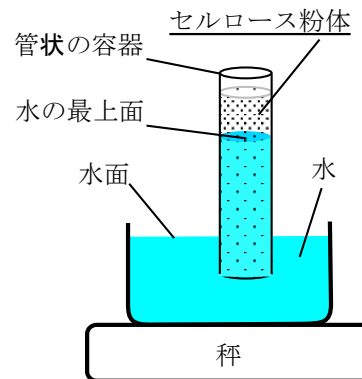


図1 水分子移送デバイスの構成例



図2 実際の様子

(2)水分子移送デバイスの応用展開

この小テーマの目的は、水分子移送デバイスの水耕栽培への応用を検討することである。自発的に水を移送することができる本デバイスを応用することで、効率の良い水耕栽培のシステムを実現できる可能性がある。

(3)水分子移送機構の解明に向けた理論展開

この小テーマの目的は、セルロースと水の相互作用に関する分子的な描像を捉えることである。セルロースと水分子の相互作用の微視的な起源はセルロース界面での水分子の挙動にある。その挙動を捉えることをこの小テーマの目的とした。

3. 研究の方法

(1)水分子移送デバイスの基礎研究

この小テーマでは、図1の実験系を用いてセルロース粉体の吸水挙動を評価することで研究を進めた。セルロースの粉体は純セルロース粉体（レッテンマイヤー社製 B600）を用いた。ウェスト社製マイクロパウダー-KGW-501 をチラーで温度制御したものを温度制御型臼式粉碎装置とし、これにより B600 に結晶構造を非晶化する処理を施した。粉碎温度は 10°C、臼間のクリアランスは 10 μ m とした。粉碎処理を行う前に B600 を 50°C で 24 時間乾燥した。未処理の B600 を結晶性セルロース、粉碎処理後の B600 を非晶性セルロースとした。非晶性セルロースを再結晶化させたものを再結晶性セルロースとした。内径 2cm の管に 5g のセルロースを充填しタッピングすることで空隙率が 73.5% になるように調整した。

(2)水分子移送デバイスの応用展開

①クロレラの培養

水耕栽培の一環として、クロレラの培養を試みた。クロレラの培養は図3の実験系で行った。液肥は花・野菜の液体肥料（住友園芸株式会社）（チッソ：リンサン：カリウムの比が 5:10:5 のもの）を 4000 倍に希釈したものをを用いた。セルロース粉体には、3(1)で述べた結晶性セルロース、非晶性セルロース、再結晶性セルロースを用いることで、各セルロース粉体によるクロレラの育成度合いの違いを調べた。卓上型人工気象器（日本医科機器製作所 LH-80LED-DT）によって気温 25°C とし、日照は連続の条件で検討した。

②チンゲンサイの水耕栽培

チンゲンサイの水耕栽培に用いた実験系の概略図を図4に示す。液肥には協和株式会社製ハイポニカ液体肥料を用いた。培地となるセルロース粉体に種を植えつけ経過を観察した。卓上型人工気象器（日本医科機器製作所 LH-80LED-DT）によって、気温 21°C、1 日の日照は 12 時間の条件で検討した。セルロースの粉体は③(1)で述べた結晶性のものを用いた。

(3)水分子移送機構の解明に向けた理論展開

この小テーマでは、水分子移送デバイスを駆動する微視的な機構を検証するために、セルロース結晶と水が接する界面の分子シミュレーションを試みた。分子モデルには全原子モデルを用いる事とした。全原子モデルの力場として、セルロース分子は GLYCAM を用いた^④。水分子の力場には TIP3P を用いた。分子動力学計算には COGNAC を用いた。セルロース I β 型結晶の (100)面、(110)面、(1 $\bar{1}$ 0)面のそれぞれに水を接触させた系のシミュレーションを行った。結晶学共通データ・フォーマットで公開されているセルロース結晶の構造から初期条件を作製した^⑤。温度は 300K とした。NPT アンサンブルを用いて計算を行った。制御アルゴリズムは、(100)面

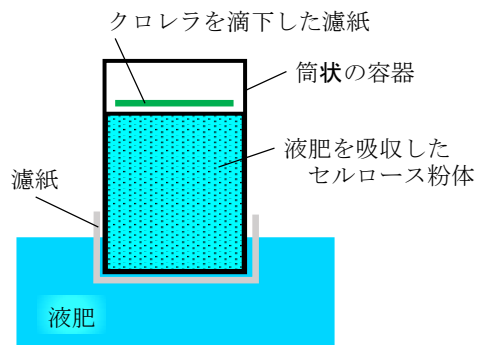


図3 クロレラ培養系の概略図

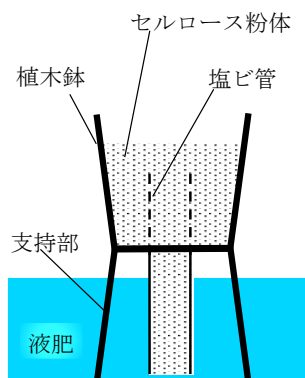


図4 水耕栽培に用いた実験系

のシミュレーションは Berendsen 法、それ以外は、Parrinello-Rahman/Nosé-Hoover 法を用いた。ただし、シミュレーションに用いた周期境界の繰り返しのセル形状は直方体になるようにした。

4. 研究成果

(1) 水分子移送デバイスの基礎研究

図 1 の実験系を用いると粉体が吸収した水の重量 W と時刻 t の関係を求めることができる。 W と t がウォッシュバーンの関係式に従うならば、吸水開始初期の W は t の平方根と比例関係 $W \propto \sqrt{t - t_0}$ にある。ただし、 t_0 は吸水開始時の時刻である。図 1 の状態に実験系を設定し吸水重量が増加し始めたところを時刻の原点 ($t = 0$ [s]) とした。 W の値を管の内半径 r で決まる断面積 $A = \pi r^2$ で割った吸水重量密度 W/A がウォッシュバーンの関係式に従うと仮定し、 t の関数：

$$W/A = a\sqrt{t - t_0} + c$$

として解析を進めた。ただし、 a および c は定数である。時刻 50 s から 150 s 辺りで得られたデータをもとにフィッティングにより定数 a, t_0, c を求めた。図 5 には、横軸に $t - t_0$ を、縦軸に $((W/A) - c)^2$ を直線 $a^2(t - t_0)$ とともに記す。

図 5 より、吸水速度の速い方から、結晶性、非晶性、再結晶性という順になっていることが分かる。再結晶性は非晶性を再結晶化させたものなので、粒子形状とサイズは非晶性のものと同一である。これらに対し、結晶性は繊維状の粉体形状をしている。今回の結果から、結晶化度のみで比較すると結晶性の低い方が吸水速度は速く、結晶性よりも粒子形状の方が吸水速度への貢献が大きいことが分かった。

(2) 水分子移送デバイスの応用展開

① クロレラの培養

クロレラの培養について、粉体の結晶性の効果を検討した。図 3 で示した実験系で検討した結果、非晶性のセルロース粉体はクロレラの培養に適さないことが分かった。図 6 には、図 3 の実験系でクロレラを培養した際の、培養開始から 7 日目の様子を示す。図 3 のように粉体の上に濾紙を置き、濾紙の上で培養を試みたところ非晶性の粉体以外で、クロレラが培養できることが確認できた。濾紙を使わず直接粉体の上でクロレラの培養を試みた場合には、カビの影響で培養には至らなかった。

結晶性のセルロース粉体は繊維状である。非晶性のものと再結晶性のものは粉砕時に繊維状のセルロースが断裂するため、粉砕前の繊維状よりは短い粒子形状をしている。結晶性のものと再結晶性のものでクロレラの育成が確認でき、非晶性のものでは育成できなかったことは、粒子形状ではなく結晶性がクロレラの育成に影響を与えたことを示唆している。

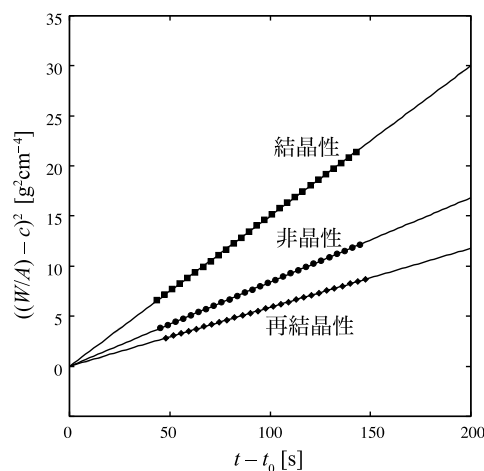


図 5 吸水重量と時刻の関係

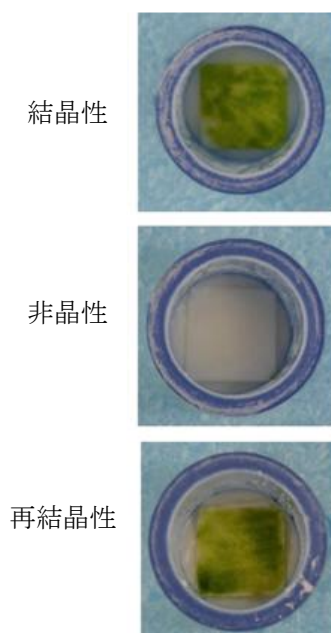


図 6 クロレラ培養 7 日目の様子

②チンゲンサイの水耕栽培

チンゲンサイの水耕栽培においては、図4の実験系にて結晶性のセルロース粉体を用いて検討を行った。種植えから20日前後までは順調に成長が進むものの、30日前後で枯れる場合が典型的であった。培地にカビが発生してしまう場合には、20日に至るころには枯れてしまうという結果になった。セルロースの粉体ではなく、アルファ化米粉を用いた場合には、培地への吸水が進まなかった。アルファ化米粉は図4の実験系での培地には向かないことが分かった。今回の検討で最も育成期間を延ばすことができたのは、セルロースの粉体に培養土を混合した場合であった。図7には、セルロース粉体に培養土を混ぜたものを培地とした場合について、種まきから53日目の様子を示す。



図7 セルロース粉体に培養土を混ぜたものを培地とした場合種まきから53日目の様子。

(3)水分子移送機構の解明に向けた理論展開

水分子移送デバイスの吸水機構の分子的な描像を得るために、全原子モデルによる分子動力学シミュレーションを実施した。図8、9はセルロース結晶の(110)面を界面としたシミュレーションの結果である。図8はシミュレーションのスナップショットの一例である。図8はセルロースの層に水の層が両側から接している様子を示している。図9は水の酸素原子とセルロースの1,4-グリコシド結合の酸素原子の数密度分布を縦軸に、界面に垂直な方向の位置を横軸に表示したものである。数密度分布からセルロースと水がなす界面の厚さは1nm程度であることが推察できる。図9には、水分子がセルロース結晶の第1層と第2層の間に入りこんでいる様子が現れている。

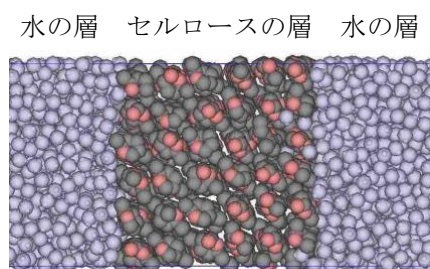


図8 セルロース結晶(110)面に接する水の層 (スナップショット)

<引用文献>

- ① S. Murakami, A. Ota, T. Nishio, K. Miyata, T. Koda, A. Nishioka, "Effect of Strain Hardening Property on Baking Productivity of Rice Batter", *Nihon Reoraji Gakkaishi*, **43**, (2015) 145-149.
- ② K. Katsuno, A. Nishioka, T. Koda, K. Miyata, G. Murasawa, Y. Nakaura, N. Inouchi, "Novel method for producing amorphous rice flours by milling without adding water", *Starch/Stärke*, **62**, (2010) 475-479.
- ③ R. Shimura, A. Nishioka, I. Kano, T. Koda, T. Nishio, "Novel method for producing amorphous cellulose only by milling", *Carbohydrate Polymers*, **102**, (2014) 645-648.
- ④ K. N. Kirschner, A. B. Yongye, S. M. Tschampel, J. G-Outeiriño, C. R. Daniels, B. L. Foley, R. J. Woods, "GLYCAM06: A Generalizable Biomolecular Force Field. Carbohydrates", *Journal of Computational Chemistry*, **29**, (2007) 622-655.
- ⑤ Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, "Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction", *Journal of American Chemical Society*, **124**, (2002) 9074-9082.

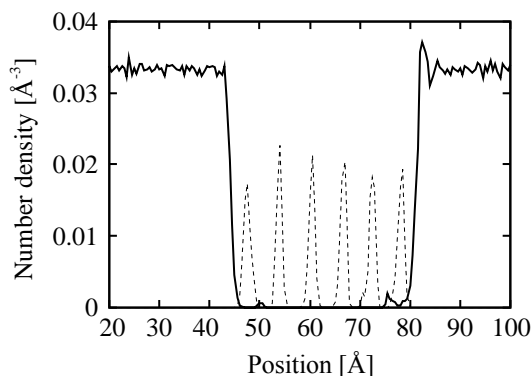


図9 界面に垂直な方向の位置における数密度分布

実線は水の酸素原子、破線は1,4-グリコシド結合の酸素原子の数密度を表す

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ① 香田智則、佐藤恭哉、西岡昭博、セルロースの粉体を用いた水分子移送デバイスの開発、*Mesoscopic Dynamics Of the Interface 2018* (2018年9月・愛知県額田郡幸田町)
- ② Tomonori Koda, Takaya Sato, Akihiro Nishioka, Molecular Structure around the Substrate, *Bridging the Scales in Soft Matter Simulations* (2018年3月・米沢市)
- ③ 今俊基、近藤寛之、香田智則、宮田剣、西尾太一、西岡昭博、セルロース粉体の吸水性を利用した水分子移送デバイスの開発、第9回 日本応用糖質科学会 東北支部会講演会 (2017年7月・仙台市)
- ④ 近藤寛之、香田智則、西尾太一、宮田剣、西岡昭博、セルロース粉体の粒径や結晶性が吸水性に与える影響、平成28年度 繊維学会 秋季研究発表会 (2016年9月・米沢市)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：西岡昭博

ローマ字氏名：NISHIOKA, Akihiro

所属研究機関名：山形大学

部局名：大学院有機材料システム研究科

職名：教授

研究者番号 (8桁)：50343075

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。