

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23580157

研究課題名(和文) 加圧熱水による反応場を用いたデンプン・多糖類のナノ粒子分散系調製技術の開発

研究課題名(英文) Development of the Nano Scale Processing Technology for Starch/polysaccharides Nano Dispersion by the Reaction Field of Compressed Hot Water

研究代表者

清水 直人 (SHIMIZU, NAOTO)

北海道大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70323251

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、耐圧容器と加熱装置を用いてつくられる熱水の反応場で米澱粉のナノスケール微細化を進め、難分解性のモチ米澱粉を分解し、平均粒子径105.4 nmの澱粉ナノ粒子を調製することが可能であることを示した。亜臨界水のイオン積によって、加圧熱水の反応場の特性を評価できることが明らかになり、さらにイヌリン加水分解を試みた、本研究の目的である加圧熱水を用いた澱粉・多糖類のナノ粒子分散系調製技術についての新しい知見を得ることができた。これらの熱水ナノスケール微細化や反応場の評価法は、ナノ粒子調製リアクタの熱水の反応場制御に利用できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We proposed that the nano meter scale processing for starch/polysaccharides dispersion by the reaction field of compressed hot water with pressure vessel and heating equipment was effective for producing nano starch dispersion and we have new attempted to determine the reaction field of subcritical water by the ionic product. The inulin hydrolyzate component also was determined by mass spectrometry. The proposed nanoscale processing method and its measurement of reaction field of compressed hot water by ionic product is feasible to control of the reaction field of subcritical water in reactor for produced starch/polysaccharides nano dispersion.

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農芸科学・食品科学

キーワード：食品工学 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

本研究は、生物資源(バイオマス)の変換技術としての応用をめざして、耐圧容器と加熱装置を用いた熱水の反応場制御によるナノ粒子調製リアクタの開発を目標としている。ナノスケール微細化の手段としては、亜臨界水(大気圧, 100 以上)の圧力・温度の状態にして加圧熱水反応場を形成する。この反応場にて液中の澱粉鎖の加水分解を進めて、澱粉の結晶構造が破壊され、澱粉粒子サイズをマイクロメートル、さらにナノメートルまで小さくさせることが可能になるかもしれない。そこで本研究では、亜臨界水を用いた反応場(圧力: 3.5~5.0 MPa, 温度: 140~180 )を設定し、澱粉・多糖類のナノ分散系調製のための加工基盤技術を構築する。

熱水ナノスケール微細化の特徴としては、水を溶媒として使用する、そのため有機溶媒を使用する方法と比べて環境に負荷をかけない。亜臨界水は、標準状態の水と比べて、誘電率が低く、イオン積が高く、液中の溶質の分解を促進させ易い。このような特性を耐圧容器と加熱装置を組み合わせることで再現して、ナノ粒子調製リアクタを用いて亜臨界水の反応場を制御する。

ナノメートルまで物質が、微細化されることによって、物理化学的性質が大きく変化して、微細化される前のバルクの物質とは、異なる別の性質を発揮する。本研究で対象とする澱粉・多糖類についても、ナノスケール微細化することで、ドラックデリバリシステム、包装資材、ナノコンポジット材料等に利用することが可能な新しい素材の提供が期待される。これまで進められてきた澱粉のナノスケール微細化技術としては、酵素を利用する方法、高圧均質化法、乾式粉碎法、湿式媒体攪拌ミルを用いる方法等がある。これらの方法では、澱粉ナノ粒子の収率が低い、粒子径の制御ができない、さらに、粉碎に長い時間を

要するのが現状である。超遠心粉碎機によるクライオ微粉末化では、平均粒子径 8.8  $\mu\text{m}$  の微粉末、ジェットミル粉碎と精密空気分級を組み合わせることで調製した微粉末は、最小のもので平均粒子径が 3.3  $\mu\text{m}$  である。澱粉の粒子サイズをナノメートルまで微細化させるまで至っていない。単に澱粉を粉碎機に供給して微細化する方法では、澱粉ナノ粒子を調製することは困難である。さらに、引き続いて、この単位操作に精密分級を加えて、工夫しても、既存の考えを延長した技術では、ナノ粒子の濃度を飛躍的に高くすることは望めない。マイクロメートルのサイズまで微細化した平均粒子径の小さな微粉末(6.6  $\mu\text{m}$ )の糊化のエンタルピーは、大きな微粉末(92  $\mu\text{m}$ )の糊化のエンタルピーより小さい。澱粉粒子の結晶構造は、微細化によって破壊されることを、X線回折の測定結果から明らかにしている。そこで、本研究では、亜臨界水を用いて澱粉鎖の加水分解を進めて、澱粉の結晶構造を破壊する、これにより、粒子径をナノメートルのサイズまで小さく微細化する、さらに耐圧容器と加熱装置を組み合わせることで亜臨界水の反応場制御を試みるようにする所が新しい視点である。

### 2. 研究の目的

本研究では、耐圧容器と加圧熱水を用いた熱水の反応場制御によるナノ粒子調製リアクタの開発に必要な基礎的な知見を得るために、澱粉ナノ粒子の微細化、熱水のイオン積と調製された澱粉ナノ粒子の平均粒子径の関係、応用例としてイヌリン加水分解物の性質を明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

澱粉ナノ粒子分散系を下記の操作により調製した。耐圧容器(ステンレス鋼容器: 内径 4.8 cm, テフロン樹脂製内筒: 内径 3.6 cm, 高さ 12 cm)に純水 50 ml とモチ米澱粉を投入した。分散液の澱粉濃度を 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1%(w/w)の 5水準とした。次に、窒素ガ

スを用いて耐圧容器内の空気を置換し、容器内圧力を調整して、2.0, 2.5, 3.0 MPa の 3 水準の初期圧力条件を設定した。有機合成装置を用いて澱粉溶液の加熱、攪拌を行い、反応容器内の温度が 140, 160, 180 になるまで加熱、攪拌した。攪拌は磁気式スターラーにより、回転数 1,000 rpm で行った。反応時間は、容器内の試料が設定温度に達するまでとし、設定温度 140, 160, 180 において 3000, 3600, 4000 秒間であった。加熱、攪拌の後、有機合成装置から耐圧容器を取り出し、5 の水で冷却し、澱粉ナノ粒子分散系を採取した。反応中の温度変化を K 型熱電対により計測し、圧力変化については、圧力計を用いて計測した。

#### 4. 研究成果

モチ米澱粉のナノスケール微細化に関する実験では、澱粉の平均粒子径は圧力・温度条件に依存し、澱粉濃度が低いほど平均粒子径は小さくなり、加圧熱水反応場の圧力と温度が大きいほど平均粒子径は小さくなった。澱粉濃度 0.1 % (w/w)、初期圧力 3.0 MPa、到達温度 180 という調製条件において平均粒子径は 150.4 nm になり、粒子径 100 nm 以下の累積分布が約 30% であり、最小の平均粒子径を持つ試料が得られた。本実験の澱粉濃度、温度、圧力の操作範囲で澱粉を所定の平均粒子径まで微細化することが示唆された。また、大気圧-100 で処理した場合においては 100 nm 以下に分布を確認できず、加圧熱水を用いて調製した場合にはいずれの試料においても 100 nm 以下に分布があった。このことから加圧熱水によるナノスケール微細化は澱粉を粒子径 100 nm 以下の小さな粒子が含まれるように微細化する際に有効な手法であることがわかった。粒度分布の広がりを示す span には、調製条件による規則性は見られなかったが、大気圧-100 で調製した試料に比べていずれの試料も大きく、粒度

分布の広がりが大きくなった。澱粉ナノ粒子分散系には粒子径 100 nm 以下の小さな粒子から 1000 nm 程の大きな粒子まで存在しており、粒子径分布が、より均一な試料の調製が課題のひとつとしてあげられる。加圧熱水の反応場のイオン積と調製粒子の平均粒子径に相関があった。

イヌリン加水分解物の性質についての実験では、水熱反応場を用いて得られたイヌリン分解物を、機能性二糖（ジフルクトース無水物（DFAIII））と比較しながら評価を行った。イヌリン、イヌリン分解物、DFAIII の赤外吸収スペクトルから、水熱処理によりイヌリンが低分子化されていることが確認できた。分解生成物のスペクトルを調べたところ、特に 160~170 の温度条件では、DFAIII のスペクトルに類似していた。イヌリン分解生成物の ESI-MS スペクトルの結果から、165 以上の条件では、DFAIII と同じ分子量の糖のピークが確認された。

本研究において、耐圧容器と加熱装置を用いた熱水の反応場制御による米澱粉のナノスケール微細化を進め、難分解性のモチ米澱粉を分解し、澱粉ナノ粒子を調製することが可能になった。さらに、亜臨界水の圧力と温度から Marshall-Franck の式を用いて求めた水のイオン積によって、加圧熱水の反応場の特性を評価できることが明らかになり、ナノ粒子調製リアクタ開発への知見が得られた。本方式の応用例として、イヌリン加水分解による DFAIII 生産を提示した。

#### 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 2 件)

吉岡泰嗣, 清水直人, モチ米澱粉の熱水ナノスケール微細化, 日本食品工学会誌, Vol.15(3), 2014. (査読有り)

高橋寿明, 清水直人, カテリーナ フジウ, マルコス ネヴェス, 市川創作, 中嶋光敏, 超遠心粉碎機による米のクラリオ微粉末化と各種米澱粉の微細構造, 日本食品工学会誌, Vol.14(2), 2013, 59-67 (査読有り)

〔学会発表〕(計6件)

伊藤貴則, 岩淵和則, 清水直人, 水熱反応場を用いたイヌリン分解生成物の特性評価(第73回農業食料工学会年次大会, 2014.5.18, 西原町, 琉球大学)

清水直人, 菅原幸哉, 吉岡泰嗣, 守谷克哉, 耐圧容器を用いた加圧熱水による糖類ナノ分散系の調製(日本食品工学会第14回年次大会, 2013.8.9, 京都市, 京都テルサ)

吉岡泰嗣, 守谷克哉, 岩淵和則, 清水直人, 加圧熱水を用いたモチ米澱粉のナノスケール加工特性(日本食品工学会第14回年次大会, 2013.8.9, 京都市, 京都テルサ)

Naoto SHIMIZU, Toshiaki TAKAHASHI, Katerina FUJII, Mitsutoshi NAKAJIMA, Pulverisation of rice and its starches by ultracentrifuge cryomilling (C&E Spring Meeting 2013, Auditorium Max Weber & Jean Monnet, 2013.5.29, ルーベン)

守谷克哉, 吉岡泰嗣, 清水直人, 加圧熱水による反応場を用いたデンプン・多糖類のナノスケール加工(化学工学会第78回年会, 2013.3.17, 豊中市, 大阪大学)

清水直人, 加圧熱水による反応場を用いたデンプン・多糖類のナノ粒子調製技術の開発, 農業機械学会北海道支部第63回年次大会, 2012.8.31, 帯広市, 帯広畜産大学)

〔図書〕(計1件)

清水直人, 微粉碎穀物の特性と利用, 安達修二, 中嶋光敏, 杉山滋編著, シーエムシー出版, 食品素材のナノ加工を支える技術, 2013, 133-141.

〔産業財産権〕  
出願状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水直人 (SHIMIZU NAOTO)  
北海道大学・大学院農学研究院・准教授  
研究者番号: 70323251

(2) 研究分担者

木村 俊範 (KIMURA TOSHINORI)  
北海道大学・大学院農学研究院・名誉教授  
研究者番号: 60111241

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: