

担持金ナノ粒子の調製と日本酒の劣化臭吸着剤への応用

村山 美乃

九州大学大学院理学研究院化学部門

【研究背景】

日本酒を室温で数週間から数ヶ月間保存すると、含硫黄アミノ酸から1,3-ジメチルトリスルファン(DMTS)が生成することがある。DMTSは閾値の低い悪臭で、この劣化臭が品質低下の一因として課題になっている。また、現在使われているDMTS脱臭剤の活性炭には香りの選択性がなく、すべて吸着されて香りが薄まるという商品価値の低下も課題となっている。我々は、触媒として知られている担持金ナノ粒子を食品の香り制御へ応用し、日本酒から劣化臭だけを除去する技術を宇部興産(株)、(独)酒類総合研究所と共同で開発してきた。表面が低極性な活性炭とは異なり、高極性なシリカ上に金ナノ粒子を固定化するとエステル類(吟醸香)は吸着されず、金表面にDMTSのみが吸着される¹。このシリカ担持金ナノ粒子によるDMTSの吸着能(速度と吸着量)は、ナノ粒子表面の露出金原子数に比例するため、できるだけ小さい粒子径の金ナノ粒子を調製することが必要であることも明らかとなった¹。そこで我々は、水溶性かつ塩化物イオンを含まない金アミノ酸錯体を新たに合成し、これを前駆体とすることで粒子径の小さい金ナノ粒子をシリカ上に担持させることに成功した²。本研究では、種々のアミノ酸を配位子とした金アミノ酸錯体のAu L_{III}-edge XAFSをSAGA-LSの九州大学ビームライン(BL06)にて測定し、錯体の構造、分解特性と粒子径との相関を調べた。

【結果と考察】

アミノ酸としてβ-アラニン(β-ala)、トリプトファン(Trp)、ヒスチジン(His)を用いて合成した金錯体(Au-β-ala, Au-Trp, Au-His)のXANESスペクトルを比較した。それぞれのスペクトルで、ホワイトライン強度に特徴的な違いが観測された。Au-β-alaのスペクトルは、標準試料として測定したAu₂O₃のスペクトルとよく似ており、Au₂O₃と類似構造の3価Auを中心とする平面4配位構造であった。Au-TrpとAu-Hisのスペクトルは、Au₂O₃よりもホワイトライン強度が弱く、またAu foilよりは強いことから、金の平均酸化数は0価と3価の間であると推察された。

含浸法によりシリカ上に担持された金ナノ粒子の粒子径は、それぞれAu-β-alaでは2.6 nm、Au-Trpでは3.4 nm、Au-Hisでは4.0 nmとなった。これらのなかで、Au-Hisは還元温度が最も高く、熱分解特性が金粒子径に影響しているものと考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasegawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura, M. Tokunaga, *Sci. Rep.* **8**, 16064 (2018).
- [2] H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, T. Honma, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii, M. Tokunaga, *J. Catal.* **353**, 74 (2017).

担持金ナノ粒子の調製と 日本酒の劣化臭吸着剤への応用

第13回
九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

20/05/2019

(九州シンクロトン光研究センター)

村山 美乃
(九州大学 理学研究院 化学部門)

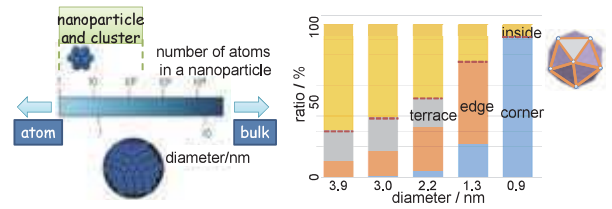
2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

1

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す



Auナノ粒子の特性は
粒子径に大きく依存する

粒子径が小さいほど
不飽和度が高い

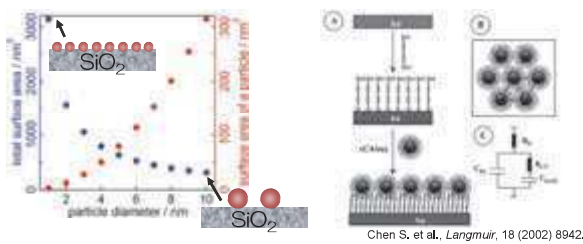
2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

2

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す



Au atoms form Au-S bonds easily

2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

3

日本酒に含まれる香り成分

温度によって劣化した香り

好ましくない香り (老香)

閾値: 0.18 μg L⁻¹

閾値: 7 μg L⁻¹



ジメチルトリスルフィド
(DMTS)

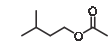
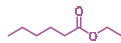
ジメチルジスルフィド
(DMDS)

吟醸酒のフルーティーな香り

好ましい香り (吟醸香)

閾値: 120 μg L⁻¹

閾値: 270 μg L⁻¹



ヘキサノ酸エチル
(リンゴ香)

酢酸 3-メチルブチル
(バナナ香)

古酒の熟成された香り



ソトロン

フルフルール

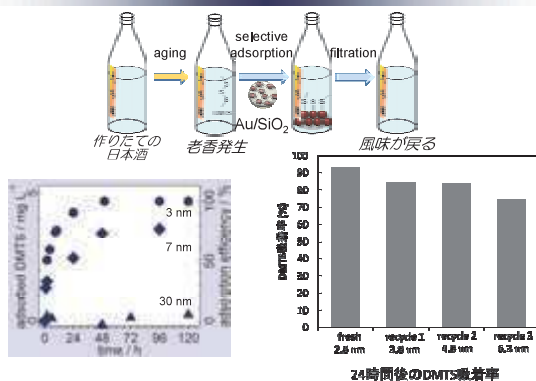
3-メチルブタナール

2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

4

Au/SiO₂によるDMTSの選択的除去



2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

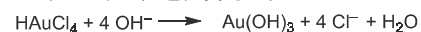
5

担持Auナノ粒子触媒

金ナノ粒子は優れた吸着・触媒作用を示す

微小な金ナノ粒子の担持法には制限がある

➤ 析出沈殿法: 担体が限定される
(× シリカ, 活性炭 など)



➤ 含浸法: 粒子径が大きい

(HAuCl₄など塩化物イオンを含む前駆体では凝集が促進)

| 酸化物の等電点 | 吸着剤の種類 | | |
|--------------------------------|-----------|----------|---------------------|
| | 活性炭 (無毒性) | シリカ (毒性) | Au/SiO ₂ |
| SiO ₂ | 2-3 | × | × |
| TiO ₂ | 6-8 | × | × |
| Fe ₂ O ₃ | 6-8 | × | × |
| ZrO ₂ | 7-9 | × | × |
| Al ₂ O ₃ | 7-9 | × | × |
| MgO | 9-11 | × | × |
| NiO | 9-11 | × | × |

酸性担体上への
担持は難しい

M. Okumura et al., Mol. Phys., 112, 365 (2014)

H. Sakurai et al., Appl. Catal. A, 462, 236 (2013)

2019/05/20

九州シンクロトン光研究センター
研究成果報告会

6

担持Auナノ粒子触媒の調製法開発

含浸法でシリカや活性炭上に
粒子径の小さいAuナノ粒子を固定化

Clイオンフリーで溶解性が高い前駆体による含浸法の開発

金アミノ酸錯体を前駆体としてシリカへ担持

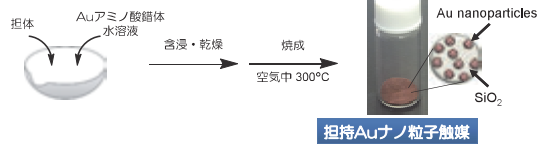
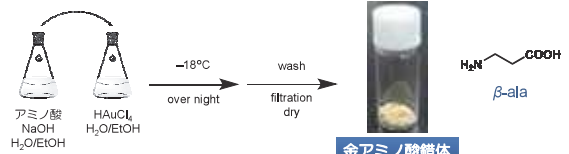
- ・ Clイオンフリー・高溶解度のAuアミノ酸錯体を合成
- ・ 平面4配位構造
- ・ SiO₂上に粒子径が5 nm以下のAuナノ粒子を担持
- ・ HAuCl₄よりも還元温度が低い(170°C)ため、さらに凝集が抑制

2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

7

金アミノ酸錯体と担持Auナノ粒子の調製



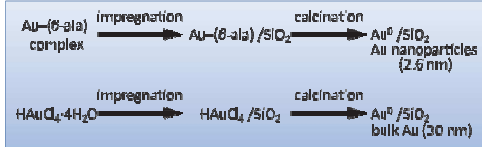
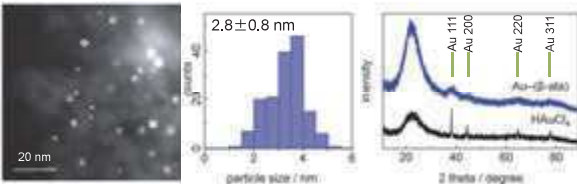
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

8

シリカ担持Auナノ粒子の粒子径

Au/SiO₂ prepared by (Au-(β-ala))

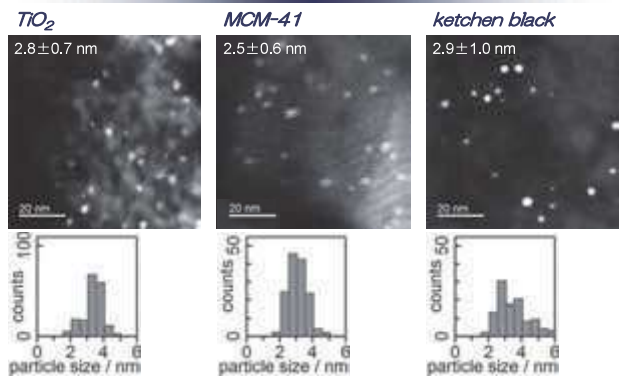


2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

9

含浸法で調製した担持Auナノ粒子の粒子径



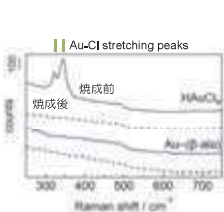
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

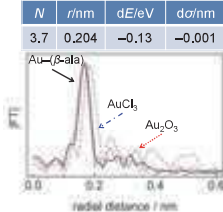
10

Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

Raman



XAFS



- ・ Clイオンフリー・高溶解度のAuアミノ酸錯体
- ・ HAuCl₄よりも還元温度が低い(170°C)ため、さらに凝集が抑制

2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

11

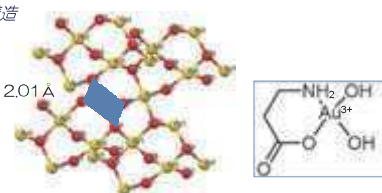
Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

XAFSデータのCF解析

| sample | number | distance /Å | dE /eV | σ /Å |
|----------|--------|-------------|--------|------|
| Au-β-ala | 3.7 | 2.04 | -0.13 | 0.05 |

Au₂O₃の構造

Au-O
4配位, 2.01 Å



平面4配位・Au³⁺

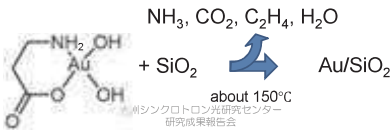
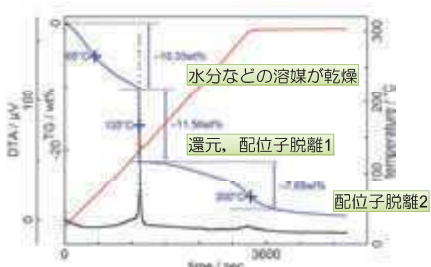
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

12

Au-(β-ala)のキャラクタリゼーション

IG-DTA



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

13

従来のDMTS除去方法

- ◆ 低温貯蔵 効果が高い
- ◆ 溶存酸素除去 発生抑制 高コスト
- ◆ 活性炭処理 吸着除去 選択性なし 低コスト

29年もの熟成古酒の吸着剤処理



貴金属ナノ粒子と硫黄化合物の親和性の高さを
利用した選択的吸着剤

2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

14

大スケールの官能試験



2019/05/20

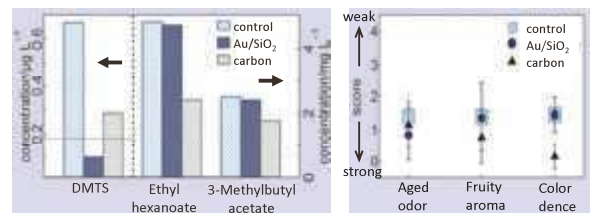
九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

15

Au/SiO₂によるDMTSの選択的除去

機器分析

官能評価



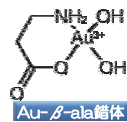
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

16

まとめ

- ◆ Clイオンフリー・高溶解度の前駆体として Au-アミノ酸錯体を合成した
- ◆ Au-アミノ酸錯体を前駆体とした含浸法により SiO₂上へ粒子径5 nm以下のAuナノ粒子を担持できた
- ◆ Au/SiO₂を日本酒中の硫黄臭選択的除去用吸着剤に応用した



2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

17

謝辞



酒類総研
磯谷敦子 先生



九州大学理学部化学科
触媒有機化学研究室



徳永信 教授



長谷川貴之くん



刀禰美紗紀さん



木村朝水さん

2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター
研究成果報告会

18

