

# 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（吟釀香）は吸着されず、金表面に DMTS のみが吸着される<sup>1</sup>。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<sup>1</sup>。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、これを前駆体として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<sup>2</sup>。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<sub>III</sub>-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  $\beta$ -アラニン( $\beta$ -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- $\beta$ -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- $\beta$ -ala のスペクトルは、標準試料として測定した Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルとよく似ており、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と類似構造の 3 倍 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、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 値と 3 値の中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- $\beta$ -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  
九州シンクロトロン光研究センター  
研究成果報告会

20/05/2019  
(九州シンクロトロン光研究センター)

村山 美乃  
(九州大学 理学研究院 化学部門)

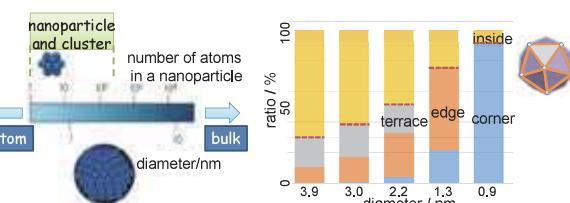
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター  
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

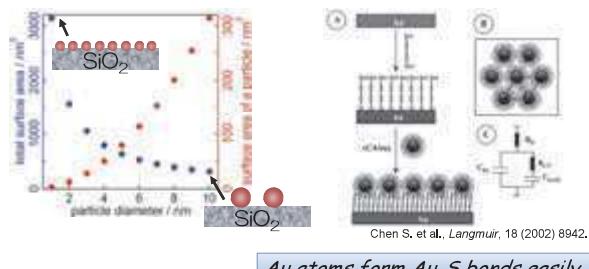
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター  
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



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

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:  $0.18 \mu\text{g L}^{-1}$  閾値:  $7 \mu\text{g L}^{-1}$

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

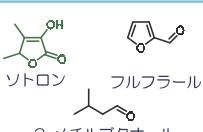
好ましい香り（吟醸香）  
閾値:  $120 \mu\text{g L}^{-1}$  閾値:  $270 \mu\text{g L}^{-1}$

ヘキサン酸エチル (リンゴ香)

酢酸 3-メチルブチル (バナナ香)

分子の種類	吸着剤の種類		
	活性炭 (無機性)	シリカ (有機性)	Au/SiO <sub>2</sub>
エチル類 (吟醸香)	○	×	×
ガラボニル類 (熟成香)	○	×	×
ポリスルフィド (劣化臭)	○	×	○

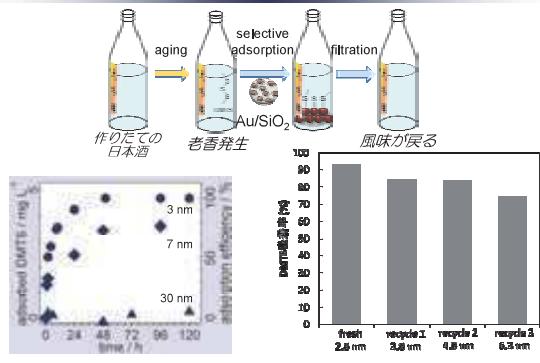
古酒の熟成された香り



九州シンクロトロン光研究センター  
研究成果報告会

4

## Au/SiO<sub>2</sub>によるDMTSの選択的除去



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

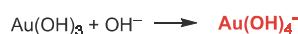
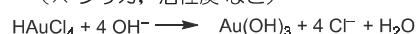
5

## 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

➢ 枝出沈殿法：担体が限定される  
(× シリカ, 活性炭 など)



(pH > 7) 酸性担体上への  
担持は難しい

酸化物の等電点
$\text{SiO}_2$ 2–3
$\text{TiO}_2$ 6–8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 6–8
$\text{ZnO}$ 7–9
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 7–9
$\text{MgO}$ 9–11
$\text{NiO}$ 9–11

➢ 含浸法：粒子径が大きい  
( $\text{HAuCl}_4$ など塩化物イオンを含む前駆体では凝集が促進)

M. Okumura et al., Mol. Phys., 112, 385 (2014)  
H. Sakurai et al., Appl. Catal. A, 462, 236 (2013)

2019/05/20

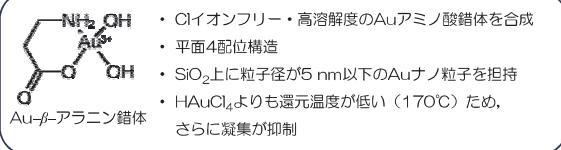
6

## 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

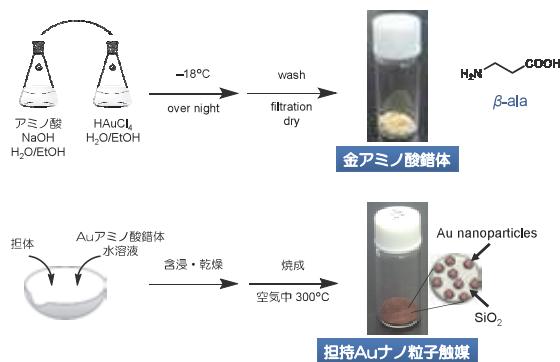


2019/05/20

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



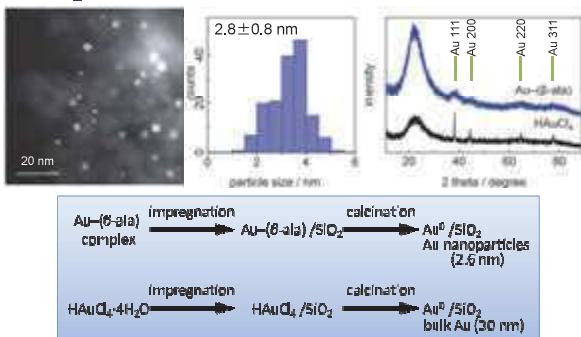
2019/05/20

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/SiO<sub>2</sub> prepared by (Au-( $\beta$ -ala))*

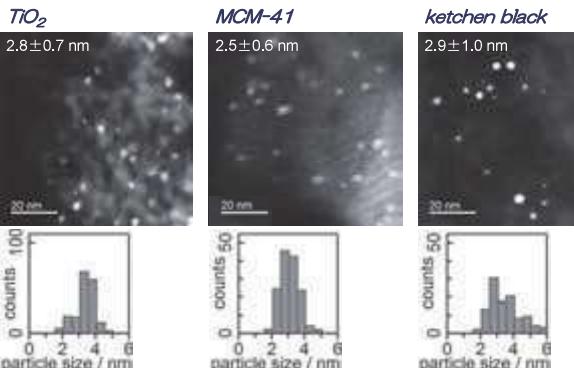


2019/05/20

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



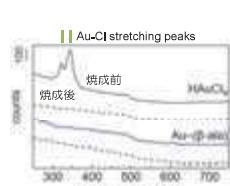
2019/05/20

九州シンクロトロン光研究センター  
研究成果報告会

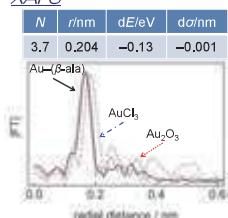
10

## Au-( $\beta$ -ala)のキャラクタリゼーション

Raman



XAFS



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

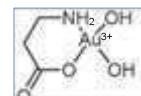
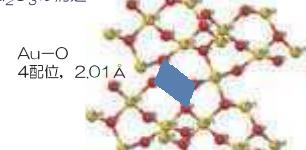
11

## Au-( $\beta$ -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	$\sigma$ / Å
Au- $\beta$ -ala	3.7	2.04	-0.13	0.05

Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の構造



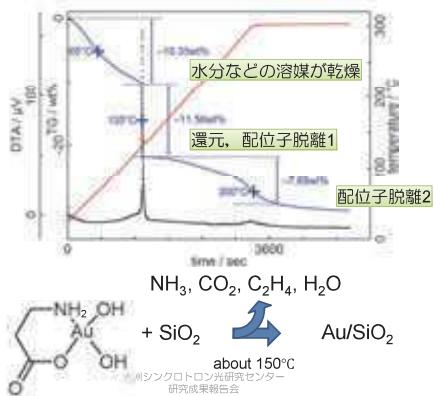
2019/05/20

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-( $\beta$ -ala)のキャラクタリゼーション

TG DTA



2019/05/20

13

## 従来のDMTS除去方法

- ◆ 低温貯蔵 発生抑制
- ◆ 溶存酸素除去
- ◆ 活性炭処理 吸着除去

効果が高い  
高コスト  
選択性なし  
低成本

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性的吸着剤

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



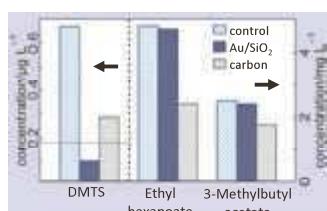
2019/05/20

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/SiO<sub>2</sub>によるDMTSの選択的除去

機器分析

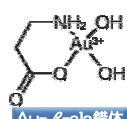


2019/05/20

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  $\text{SiO}_2$ 上へ粒子径5 nm以下のAuナノ粒子を担持できた
- ◆  $\text{Au/SiO}_2$ を日本酒中の硫黄臭選択性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



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

# 金アミノ酸錯体を用いた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・徳永信・杉山武晴（九州大学）

## 研究背景と目的

### 日本酒の香り成分



室温以上で保存中に含硫黄アミノ酸の化学反応によりポリスルフィドが生成

日本酒貯蔵中における劣化の一因

### DMTSの除去法

#### 従来法と課題

- ◆ 低温貯蔵 発生抑制 効果が高い  
高コスト
- ◆ 沈降素酸除去 選択性なし  
低コスト
- ◆ 活性炭処理 吸着除去

### DMTSの選択的吸着剤の開発

#### 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吸着剤

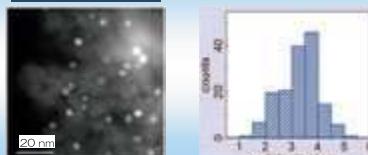
高極性のシリカ上へ金ナノ粒子を担持

- ◆ 含Cl前駆体：粒子径が大きい
- ◆ 析出沈殿法：担体が限定される

#### Clイオンフリーで溶解性が高い前駆体による含浸法

## 結果と考察

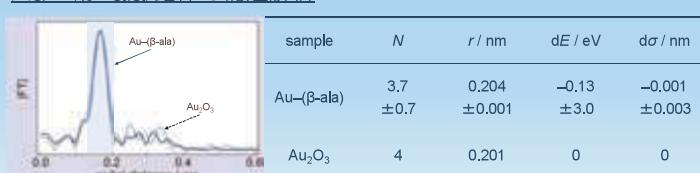
### Au粒子サイズ



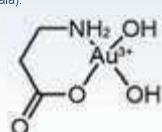
### Auナノ粒子の粒子径

$\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$  ;  $2.8 \pm 0.8 \text{ nm}$   
 $\text{HAuCl}_4$  ;  $30 \text{ nm}$  (XRD)

### Au-( $\beta$ -ala)錯体の構造解析



N : coordination number.  
r : coordination distance.  
dE : energy difference in the absorption threshold between the model compound ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) and the  $\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$ .  
dσ : difference of Debye-Waller factor between the model compound ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) and the  $\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$ .

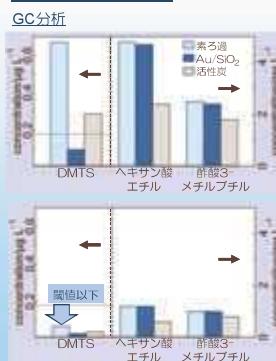


- ◆ XAFS  
3価Au  
正方平面構造

- ◆ Raman  
 $\text{Au-Cl}$ 結合がない

- ◆ TG-DTA  
 $\text{Au: }\beta\text{-ala} = 1:1$

### 日本酒への応用



### 官能試験



## まとめ

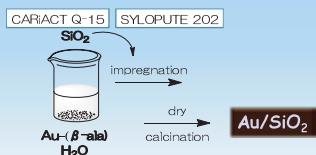
- ◆ シリカ上に粒子径が3 nm以下のAuナノ粒子を担持した
- ◆ Clイオンフリー・高溶解性のAuアミノ酸錯体を前駆体とするとAu原子の凝集を抑制できた
- ◆  $\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$ 錯体は分解・還元温度が低い
- ◆ シリカ担持金ナノ粒子は日本酒中のDMTSのみを選択的に除去した

## 実験方法

### $\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$ 錯体の合成



### シリカ担持Auナノ粒子調製



## Characterization

- ◆  $\text{Au L}_{\text{II}}$ -edge XAFS  
BL06 at SAGA-LS with Si(111) double crystal  
BL14B2 at SPring-8 with Si(311) double crystal
- ◆ TEM (JEM-ARM200F, JEOL)
- ◆ XRD
- ◆ TG-DTA

Air flow, 5°C/min



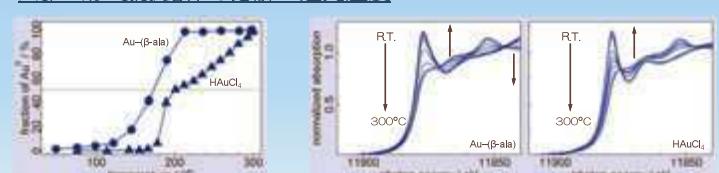
### 日本酒の官能試験



- ◆ 日本酒 5Lに  
 $\text{Au/SiO}_2$  : 12.5 g, 活性炭 : 5 g  
—晚静置後, フィルターろ過



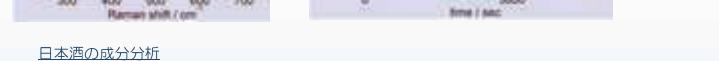
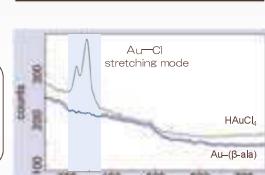
### $\text{Au-(}\beta\text{-ala)}$ 錯体の分解・還元温度



### 還元温度 ( $\text{Au}^0 = 50\%$ )

$\text{Au-(}\beta\text{-ala)}/\text{SiO}_2$  ;  $170^\circ\text{C}$   
 $\text{HAuCl}_4/\text{SiO}_2$  ;  $200^\circ\text{C}$

$\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$   
pattern fitting  
 $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0 = 22/78$



sample	アルコール/%	日本酒度	酸度	アミノ酸度	グルコース/%
大吟醸	$\text{Au/SiO}_2$	16.1	0.7	1.1	2.4
	素ろ過	16.2	0.7	1.1	2.4
純米	$\text{Au/SiO}_2$	14.5	3.5	1.1	1.1
	素ろ過	14.7	3.4	1.1	1.1

(独) 酒類総合研究所 藤谷敦子先生による分析結果

$\text{Au/SiO}_2$ 吸着剤によって日本酒成分は変化しない

