

清酒の劣化臭吸着剤としてのシリカ担持金ナノ粒子の応用

村山美乃

九州大学大学院理学研究院化学部門 〒819-0395 福岡市西区元岡744

磯谷敦子

独立行政法人酒類総合研究所醸造技術研究部門 〒739-0046 東広島市鏡山 3-7-1

徳永 信

九州大学大学院理学研究院化学部門 〒819-0395 福岡市西区元岡744

要旨

短期間の貯蔵や流通の過程で、清酒に発生する劣化臭に老香（ひねか）がある。清酒の品質保持のために劣化臭のみを除く技術が望まれているが、従来から用いられてきた活性炭には吸着の選択性がないために、劣化臭だけでなく吟醸香も除いてしまう課題があった。筆者らは、老香の原因物質である1,3-ジメチルトリスルファン（DMTS）を選択的に除去するシリカ担持金ナノ粒子吸着剤を開発し、モデル溶液だけでなく清酒からも吟醸香を残して、老香のみが除去されることを機器分析と官能評価の両面から実証した。その際に、金ナノ粒子上へDMTSは単分子層吸着し、Langmuir式が成立した。飽和吸着量と金ナノ粒子の被覆率を見積もったところ、Au/S原子比が1/1で吸着していることが明らかとなった。

そこで、シリカ上に微小な金ナノ粒子を担持するための実用性の高い前駆体としてβ-アラニン配位子とした金錯体を新たに合成した。金-β-アラニン錯体の構造をX線吸収微細構造、熱重量示差熱分析などにより解析したところ、3価Auに2座配位のβ-アラニン1分子とヒドロキシ基2分子が配位した平面4配位構造であった。また、金-β-アラニン錯体は塩化物イオンを含まず、一般的に用いられる前駆体である塩化金酸よりも還元温度が約30°C低いことから、金原子の凝集が抑制されて、シリカ上に3 nm以下の粒子径で金ナノ粒子を担持することができた。

1. はじめに

1.1 清酒の香り

食品や飲料を特徴付ける要素のひとつに、香りがある。例えば、フルーツの香料を添加しただけのミネラルウォーターが、あたかもその果汁のように感じられることがあるように、味わいには味覚だけでなく嗅覚の寄与も大きい。そのため、多くの食品や飲料では、様々な香料が使用されている。しかし、清酒は米と水を主原料とした醗酵によって作られており、香料の添加による風味付けは法令で認められていない。長年にわたって培われてきた醸造技術によって生み出される香りが、それぞれの清酒を特徴付けている。

清酒の香りには、華やかでフルーティな吟醸香や、貯蔵中の変化によって発生するキャラメル様の熟成香、品質劣化の一因であるタマネギ様の老香など様々な種類がある。そして、それぞれの香りに寄与する化合物が、官能評価（利き酒）と機器分析の両面から調べられている（Fig. 1）。特に、1,3-ジメチルトリスルファン（DMTS）という化合物は、一般的な清酒の貯蔵・流通期間である数ヶ月から2年程度という、熟成に比べると短期間で発生することがあ

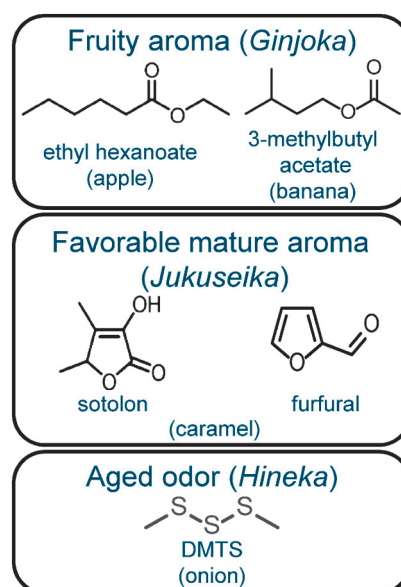


Fig. 1 Several kinds of compounds and their aromas in Japanese sake.

り、これが老香（劣化臭）の原因物質のひとつであることが明らかとなった¹⁾。DMTSの嗅覚閾値は、吟醸香を構成するエステル類などの数100から数1000分の一と格段に低いので、ごく少量が発生しただけで他の香りは感じられなくなり、清酒の品質を大きく損なってしまう。

すでにいくつかの方法でDMTSの発生を抑制したり、もし発生したとしても除去したりすることが行われている。DMTSの発生源のひとつとして、DMTS-P1と名づけられた化合物（1,2-ジヒドロキシ-5-(メチルスルフィニル)ペンタン-3-オン）が同定されている²⁾。DMTS-P1は酵母の酵素反応によって、もろみ中に生成するが、DMTS-P1からDMTSへの変化には酵素は関係しておらず、貯蔵・流通中に室温よりもやや高温下で酸素に触れると進行する反応と考えられる。そこで、DMTSの発生を抑制するために、DMTS-P1を生成しにくい酵母³⁾や低温・低酸素下での貯蔵などが提案されているが、技術面やコスト面での課題もある。最もよく用いられている方法は、活性炭によるDMTSの吸着除去である。しかし、低極性な活性炭の表面にはエステル類も高効率で吸着されて、老香だけでなく吟醸香も除かれてしまい、商品価値が下がってしまうという課題があった。

1.2 シリカ担持金ナノ粒子

活性炭に代わる劣化臭吸着剤として、筆者らは、吟醸香などそのままにDMTSのみを選択的に除去する吸着剤、具体的にはシリカ担持金ナノ粒子（Au/SiO₂）を検討した⁴⁾。金ナノ粒子の担体としては、固体触媒などの分野でチタニアなどがよく知られているが、カルボン酸を多く含む清酒のpHが4程度である⁵⁾ことから味に影響を与えないことを考慮して、同程度に酸性の材料としてシリカを担体とした。また、シリカの表面は高極性であるため、エステル類を吸着しないと期待された。詳細については後に述べるが、シリカ上に金ナノ粒子を担持する方法は多くない。そこで、筆者らは新たに金アミノ酸錯体を合成し、金ナノ粒子の前駆体に用いる手法を開発した。金-アミノ酸錯体の構造をRaman分光法、SPRING-8、BL14B2およびSAGA-LS、BL06にて測定したAu L_{III}端X線吸収微細構造（XAFS）、熱重量-示差熱分析などにより、明らかにするとともに、金の還元過程をSPRING-8、BL14B2でin

situ XAFS測定し、金原子の凝集を抑制する要因について、従来の前駆体であるHAuCl₄との比較から検討を行った。

2. シリカ担持金ナノ粒子によるDMTSの選択的吸着除去

2.1 モデル溶液を用いた選択的吸着

モデル溶液として、エタノールにDMTS（4.7 mg L⁻¹）とヘキサノ酸エチル（EH）（5.2 mg L⁻¹）を溶解した混合液を用意し、モデル溶液4 mLに対して、Au/SiO₂（担持量；1 wt%）52 mgを加えて室温で静置し、競争吸着によるそれぞれの濃度変化をガスクロマトグラフィーで分析した。内部標準にはジグリムを用い、初濃度と一定時間経過後の濃度の差から吸着量を見積もった。活性炭上に1 wt%で金ナノ粒子を担持した吸着剤による比較も行った。Table 1に、吸着によって減少したDMTSとEHの割合（%）を示す。Au/SiO₂では、DMTS濃度は24時間経過後に91%減少し、3日後には100%減少（検出限界濃度以下）となった。一方で、EH濃度はまったく減少しなかった。活性炭では、DMTS濃度が82%減少すると同時にEH濃度も21%減少してしまった。また、シリカよりも活性炭の方が金ナノ粒子の粒子径が大きいため、100%吸着されるまでにかかった時間が4日間と長かった。

Table 1とは別ロットのAu/SiO₂を用いた吸着実験前後に、透過電子顕微鏡で観察し、ヒストグラムから見積もった金ナノ粒子の平均粒子径を比較すると、吸着前に3.3 nm ± 0.9 nmだったのが、吸着後には3.7 nm ± 1.0 nmだった。さらに、吸着実験後の溶液中の金イオン濃度をマイクロ波プラズマ発光分光（MP-AES）分析すると、エタノールにDMTSを溶解したモデル吸着液では、4 mg L⁻¹であったが、清酒では検出限界濃度以下だった。これらの結果から、金ナノ粒子は清酒中では安定に存在し、溶出などはしていないと推察される。

2.2 清酒からのDMTS選択的吸着と官能評価

モデル溶液を用いた吸着実験においてAu/SiO₂にDMTSの選択的吸着能が認められたことを受け、酒類総合研究所に貯蔵されている清酒を用いて、さらに実用的な

Table 1 Competitive adsorption between DMTS and EH by 1 wt% Au NPs supported on SiO₂ and activated carbon^a.

Support	Au particle size ^b /nm	% DMTS adsorbed after 24 h ^c	% EH adsorbed at equilibrium ^c
SiO ₂	3.5	91	0
Activated carbon	6.3	82	21

^a Adsorbents (52 mg, Au: 2.6 μmol) were added to an ethanol solution (4 mL) containing DMTS (4.7 mg L⁻¹, Au/S atom ratio of 5.9), EH (5.2 mg L⁻¹), and diglyme (3.1 mg L⁻¹) as an internal standard and left at room temperature.

^b The mean diameters of Au NPs were determined from the FWHM values of the 111 peak obtained by X-rad diffraction measurements based on the Scherrer equation. ^c The amount of adsorbed was determined by GC analysis.

検討を行った。清酒500 mLに対して Au/SiO₂ を5 g 添加し、室温で24時間静置した後にろ過、分離した。比較として醸造用活性炭では、従来の使用法と同様に清酒500 mLに対して0.5 g を添加し、室温で1時間静置した後にろ過、分離した。ろ過後の溶液について、ガスクロマトグラフィーによる成分分析と専門家による官能評価を行った。

Table 2 に、本実験に用いた清酒の香りに寄与する代表的な化合物の濃度を示す。Control は吸着剤処理を施していない試料における濃度である。DMTS 濃度は吸着前に 0.25 μg L⁻¹ だったものが、Au/SiO₂ による吸着後に 0.01 μg L⁻¹ まで低減し、ここでも EH 濃度はほとんど減少しなかった。すなわち、モデル溶液での結果と同様に、DMTS の選択的な除去が達成されたといえる。一方で、活性炭では DMTS 濃度が 0.09 μg L⁻¹ に減少したのと同時に、EH 濃度も半分以下の 0.6 μg L⁻¹ に減少してしまった。EH 以外の吟醸香に寄与する化合物（酢酸エチル、酢酸 3-メチルブチル）では、Au/SiO₂、活性炭どちらの吸着剤を用いた場合にも、濃度の変化はほとんどみられなかった。

官能評価においても、嗅覚閾値を越える 0.25 μg L⁻¹ の DMTS を含む Control で、老香は 2.17 ポイントとやや強く感じられたのに対して、Au/SiO₂ では 0.83 ポイント、活性炭では 1.00 ポイントと、どちらの吸着剤でも香りが弱まったことが実証された (**Table 3**)。同様に、硫黄様においても Au/SiO₂ 処理による低減が認められた。なお、今回用いた清酒の吟醸香は、Control でも 0.67 ポイントとあまり強くなかったため、Au/SiO₂ と活性炭、どちらの吸着剤で処理した試料の間でも、吸着前後に有意な差

は感じられなかった。この後、吟醸香の強い大吟醸酒などを用いた官能評価を再度実施しており、その場合には Au/SiO₂ 処理の方が活性炭処理よりも、吟醸香を強く感じられるという結果が得られた⁶⁾。

2.3 シリカ担持金ナノ粒子への DMTS 吸着メカニズム

次に、Au/SiO₂ への DMTS 吸着メカニズムを検討するため、吸着等温線を作成した。まず、種々の濃度の DMTS エタノール溶液を用いて、平衡吸着時の DMTS 吸着量と平衡濃度を測定した結果を **Table 4** に示す。DMTS 初濃度を徐々に高くする、すなわち Au/S 原子数比を徐々に減少させると、Au/S が 2.9 以下では DMTS はすべては吸着されず、約 30%–60% 程度が溶液中に残り吸着平衡の状態となった。

初濃度と平衡濃度の差から、Au/SiO₂ に吸着された DMTS の物質質量 (x) を算出して縦軸とし、横軸を平衡濃度 (C) としてプロットした吸着等温線は **Fig. 2(a)** のようになった。この曲線の形状から、Au/SiO₂ 上への DMTS 吸着は単分子層吸着であると推測された。そこで、吸着量 (x) と平衡濃度の逆数 ($1/C$) の関係が、飽和吸着量 (a) と吸着速度定数と脱離速度定数の比 (K) で表される Langmuir 式(1)により解析すると、**Fig. 2(b)** のような直線 ($r^2=0.967$) が得られ、予想通り、単分子層吸着であることが明らかとなった。また、Langmuir 式より算出された飽和吸着量 (a) の値は、吸着剤 52 mg あたり 0.364 μmol となった。

Table 2 Instrumental analysis of Japanese sake with aged odor and treated with adsorbents.

Sample	<i>Hineka</i>		<i>Ginjoka</i>	
	DMTS /μg L ⁻¹	EH /mg L ⁻¹	Ethyl acetate /mg L ⁻¹	3-Methylbutyl acetate /mg L ⁻¹
Control	0.25	1.4	34	0.9
Au/SiO ₂ ^a	0.01	1.2	31	0.9
Activated carbon ^b	0.09	0.6	33	0.8

^a 5 g/500 mL was added and left 24 h, then filtrated. ^b 0.5 g/500 mL was added and left 1 h, then filtrated.

Table 3 Sensory evaluation of Japanese sake with aged odor and treated with adsorbents.

Sample	Aged odor (<i>hineka</i>)		Fruity aroma (<i>ginjoka</i>)		Sulfur smell	
	0: none 4: strong		0: none 4: strong		0: none 4: strong	
	ave.	stdev.	ave.	stdev.	ave.	stdev.
control	2.17 ^A	0.75	0.67 ^A	0.82	1.67 ^A	1.21
Au/SiO ₂ ^a	0.83 ^B	0.75	0.83 ^A	0.75	0.17 ^B	0.41
Activated carbon ^b	1.00 ^B	0.63	0.67 ^A	1.03	0.33 ^B	0.52

^a 5 g/500 mL was added and left 24 h, then filtrated. ^b 0.5 g/500 mL was added and left 1 h, then filtrated. ^{A, B} Values with different letters are significantly different at $p < 0.05$ (p is the probability of obtaining the observed results, or more extreme, under the null hypothesis, *i.e.*, no difference between samples) according to a Tukey-Kramer honestly significant difference (HSD) test.

Table 4 DMTS adsorption by Au/SiO₂ with the various initial concentration of DMTS^a.

Initial conc. of DMTS / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Au/S atom ratio	Adsorbed amount / μmol	Conc. of DMTS at equilibrium / $\mu\text{mol L}^{-1}$ ^b
74(9.4) ^c	2.9	0.22	22(2.7) ^c
112(14.1) ^c	1.9	0.28	42(5.4) ^c
223(28.1) ^c	0.96	0.32	143(18.0) ^c

^a 1 wt% Au/SiO₂ (52 mg, Au: 2.6 μmol , Au mean diameter: 3.5 nm) were added to an ethanol solution (4 mL) containing DMTS (9.4–28.1 mg L^{-1} , Au/S atom ratio of 2.9–0.96) and diglyme (3.1 mg L^{-1}) as an internal standard and left at room temperature.

^b The amount of adsorbed was determined by GC analysis. ^c In parenthesis is mg L^{-1} .

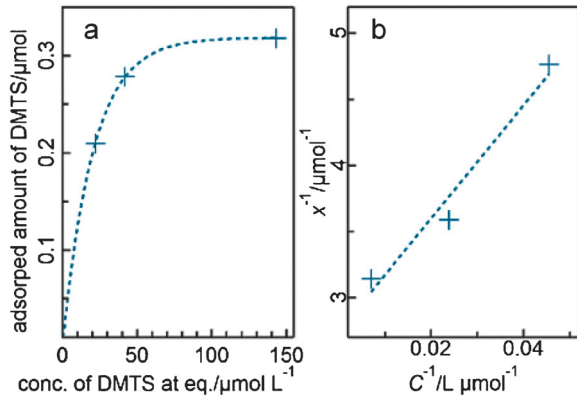


Fig. 2 (a) Adsorption isotherm and (b) Langmuir plot of DMTS adsorption onto Au/SiO₂.

$$x^{-1} = (aK)^{-1} C^{-1} + a^{-1} \quad (1)$$

Table 4 に示した各初濃度における DMTS 吸着量は、Langmuir 式から見積もった飽和吸着量 0.364 μmol を 100% とすると、それぞれ 60%、77%、88% となった。この値は、金ナノ粒子表面の被覆率に置き換えることができる。ところで、この吸着実験に用いた金の平均粒子径は 3.5 nm であり、その形状を立方八面体、密度をバルク状態の金と同じ 19320 kg m^{-3} とすると、ひとつのナノ粒子を構成する金原子数のうち、約 40% が表面に露出していると見積もることができる。つまり、使用した 52 mg の吸着剤の 1 wt% が金重量 (520 $\mu\text{g} = 2.6 \mu\text{mol}$) であり、表面に露出している総金原子はその 40% に相当する 1.0 μmol となる。DMTS には 1 分子あたり硫黄 3 原子があることから、硫黄原子としての各濃度での吸着量は DMTS 吸着量の 3 倍、すなわち、それぞれ 0.66 μmol 、0.84 μmol 、0.96 μmol である。そして、表面に露出した金原子の数に対する吸着した硫黄原子の割合は、それぞれ 62%、81%、93% となる。これらの数値と先に見積もった金ナノ粒子表面の被覆率 (60%、77%、88%) は、ほぼ同一の値となった。このことから、金ナノ粒子表面の金原子と DMTS 分子中の硫黄原子は、1 対 1 で吸着していると考えられる。この吸着様式は、Au (111) 単結晶表面上に DMTS を吸着させて光電子分光法により分析した結果と

もよく一致した⁷⁾。

さらに、24 個の金原子で構成された Au₂₄ クラスタをモデルに仮定し、DMTS 分子が吸着する際のエネルギーを密度汎関数 (DFT) 法により計算した。DMTS 分子の S-S 結合は Au₂₄ クラスタ表面で二段階に解離して、ふたつの CH₃S 基とひとつの S 原子となる。そして、終状態では、金クラスタ上の硫黄がとる構造としてもよく知られているホッチキス型の Au-S-Au-S-Au が形成され、金原子と硫黄原子が 1 対 1 の Au-S 結合によって安定な構造となることが示された。Au₂₄ クラスタへのそれぞれの吸着エネルギーを DMTS と EH で比較すると、ほぼ同程度であった。しかし、DMTS 分子中の S-S 結合が解離して生成する中間体は、Au₂₄ クラスタに吸着した EH よりも安定ということがわかった。このことが EH 濃度は減少せずに、DMTS が選択的に Au/SiO₂ 上へ吸着される要因であると考えられる。これらの DFT 計算の結果について、より詳細には別報に報告している⁸⁾。

3. Au/SiO₂ 調製方法の開発

さて、ここまで述べてきたとおり、DMTS は Au/SiO₂ 上に単分子層を形成して吸着する。つまり、清酒の劣化臭吸着剤としての性能 (吸着剤単位量あたりの DMTS 吸着量) 向上には、金ナノ粒子の粒子径をできるだけ小さくし、表面に露出する金原子の割合を多くすることが求められる。これまでにも、微小な金ナノ粒子を担持する方法は様々に研究されてきているが、シリカ上に担持する実用的な手法は多くない。その理由のひとつに、水に溶解しやすく取り扱い容易な金化合物が少ないことが挙げられる。ほとんどの場合に塩化金酸が用いられるが、塩化物イオンの共存下で金ナノ粒子を担持しようとする、金原子の凝集が促進されて粒子径が大きくなってしまふ⁹⁾。そのため、塩化物イオンを含まない金化合物として、塩化金酸水溶液に塩基を加えて水酸化金を経由する析出沈殿法が最もよく用いられる方法となっているが、シリカのように酸性の担体表面では、Au(OH)₄⁻ が正電反発してしまうため、担持されないという課題があった。そこで、著者らは塩化物イオンを含まず、水溶性が高く、種々の担体表面と親和性のある金化合物としてアミノ酸を配位子とした金錯体 (金-ア

ミノ酸錯体)を新たに合成し、実用性の高い含浸法に適用することを試みた¹⁰⁾。含浸法では、担体を金イオンの水溶液に浸して、担体表面と金イオンの相互作用により固定化させたのち、溶媒を乾燥させてから空气中で焼成すると金が還元され、担持金ナノ粒子が得られる。その過程において、金以外の化合物(配位子、アニオンなど)は速やかに分解除去され、金原子ができるだけ担体と強く相互作用して、金原子同士で凝集せずに担持されると微小なナノ粒子とすることができる。アミノ酸の構成原子はほとんどがH, C, N, Oであるために、空気焼成下で除去されやすいと期待される。また、天然アミノ酸は種類が豊富な上に比較的安価で、容易に入手できるという利点もある。

3.1 金アミノ酸錯体の合成と構造解析

金アミノ酸錯体は、次のような手順で合成した(Fig. 3)。塩化金酸のエタノール溶液にβ-アラニンと水酸化ナトリウムのエタノール溶液を加え、冷凍庫内で12時間静置した後、生成した沈殿をろ過、回収し、水/エタノール=3/7(v/v%)溶液で洗浄、乾燥して金-β-アラニン錯体(Au-β-ala)を得た。Au-β-alaの単結晶作製は非常に難しく、その構造解析にはX線吸収微細構造(XAFS)、熱重量示差熱(TG-DTA)などの各種分析法を用いた。

まず、Raman スペクトル測定より、Au-β-alaの構造中

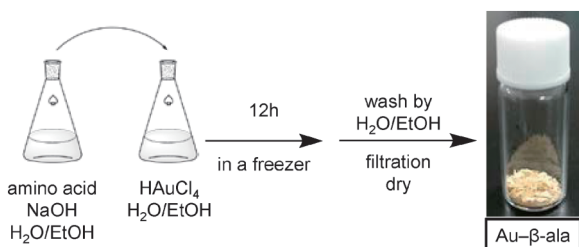


Fig. 3 (Color online) Schematic procedure for the synthesis of Au-β-ala.

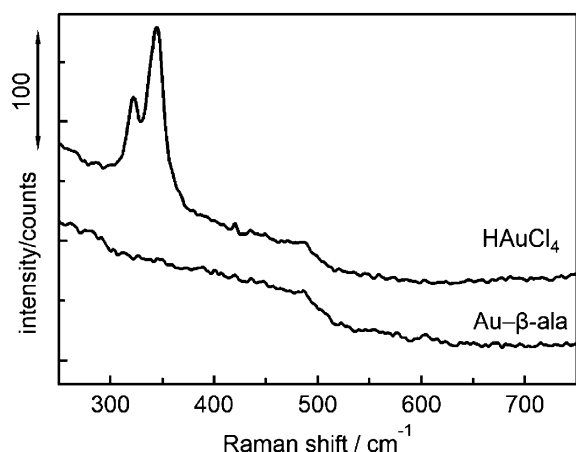


Fig. 4 Raman spectra (excitation 785 nm) of Au-β-ala and HAuCl₄ impregnated on SiO₂.

にAuへの塩化物イオンの配位がないことを検証した。Au-β-ala水溶液と塩化金酸水溶液をそれぞれ含浸したシリカ(未焼成)のスペクトルをFig. 4に示す。Au-β-alaのスペクトルではピークが検出されなかったが、塩化金酸ではAu-Cl振動に由来するふたつのピークが322.3 cm⁻¹と345.0 cm⁻¹に観測された。Au-β-alaは、期待通りに塩化物イオンを含まない金錯体であることがわかった。

次に、Au-β-alaのAu価数ならびに配位構造をAu L_{III}端XAFSにより解析した。測定はSPring-8のBL14B2とSAGA-LSのBL06で行った。ここでは、in situ測定と同じSPring-8 BL14B2で得られたスペクトルを示す。ビームラインに設置されているSi 311二結晶分光器で単色化されたX線をイオンチャンバーで検出し、クイックスキャンにより透過法で測定した。Fig. 5およびTable 5にAu-β-alaのXAFSスペクトルとREX 2000プログラムによるカーブフィッティング解析の結果を示す。標準試料として測定したAu₂O₃のXANESスペクトル(Fig. 5(a))と比較すると、Au-β-alaではAu₂O₃と同程度の強いホワイトラインが観測されたことから、Au-β-ala分子中のAu

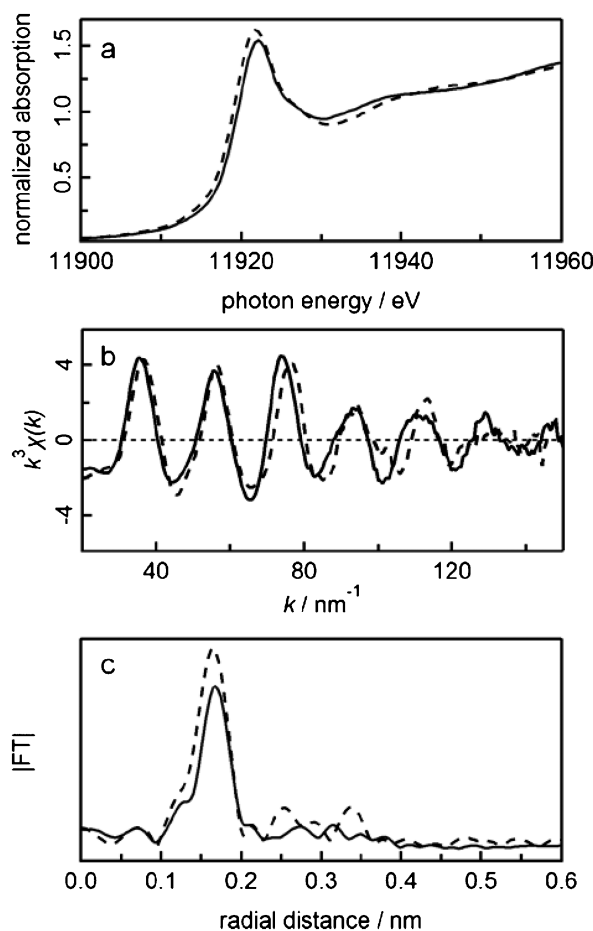


Fig. 5 (a) Au L_{III}-edge XANES spectra, (b) k^3 -weighted EXAFS oscillations, and (c) radial structure functions ($30.5 \leq \Delta k \leq 133.5$ nm were used) of Au-β-ala (solid line) and Au₂O₃ (broken line).

Table 5 Summary of curve-fitting analysis of EXAFS for Au- β -ala.

N^a	r^b/nm	dE^c/eV	$d\sigma^d/\text{nm}$
3.7 ± 0.7	0.204 ± 0.001	-0.13 ± 3.0	-0.001 ± 0.003

^a Coordination number. ^b Coordination distance. ^c Energy difference in the absorption threshold between the reference compound, Au₂O₃, and Au- β -ala. ^d Difference of the Debye-Waller factor between Au₂O₃ and Au- β -ala.

は3価の状態であると考えられる。また、Au- β -alaは $k^3\chi(k)$ スペクトル (Fig. 5 (b)) と動径構造関数 (RSF) (Fig. 5 (c)) も Au₂O₃ とよく類似していた。このことから、Au- β -ala と Au₂O₃ の RSF で 0.13 nm–0.20 nm に観測されたピークは、Au 第一近接の O による散乱と考えられる。これを Au₂O₃ 構造の Au–O 原子間距離 (0.201 nm) と配位数 (4) をパラメータとしてカーブフィッティング解析したところ、Au- β -ala の構造パラメータはよく一致した (Table 5)。XAFS スペクトルの解析結果から、Au- β -ala の Au 局所構造は Au₂O₃ の局所構造とはほぼ同じで、3価 Au が中心金属となった平面 4 配位構造であると推察される。さらに、第二近接原子による散乱はほとんど観測されていないことから、Au- β -ala は単核錯体であると考えられる。

Au- β -ala で、Au に配位した β -アラニン分子の数を調べるため、TG-DTA を焼成過程での昇温速度と同じ 5°C/min で空気雰囲気下で測定した (Fig. 6)。TG パターンより 65°C、135°C、300°C の三段階での重量減少が観測された。室温から緩やかに減少する一段階目の重量減少では、DTA ピークがほとんど観測されず、Au- β -ala に含まれていた水分が乾燥によって失われたものと考えられる。続く二段階目の重量減少では非常に強い DTA ピークが観測され、急激な発熱が見られた。同様に三段階目の重量減少も発熱を伴うことから、これらは配位子である β -アラニンが分解したことを表している。それぞれの重量減少の割合は、低温から順に 10.3 wt%、11.6 wt%、7.7 wt% と読み取られた。これらの値から、TG-DTA 測定に用いた実質の Au- β -ala は水分を除く 89.7 wt% 分であり、 β -アラニンの重量に帰属されるのは、実質の Au- β -ala のうちの 21.5 wt% となる。そして、 β -アラニンの分子量 89.1 より、Au- β -ala には 17.1 mol% の β -アラニンが含まれていると見積もられた。また、MP-AES 分析より、Au- β -ala に含まれる Au 量は 14.0 mol% であった。つまり、Au- β -ala で β -アラニン/金の比は、1.2 (= 17.1/14.0) と見積もられた。XAFS 解析と TG-DTA 解析の結果を合わせて考察した結果、Au- β -ala の構造は Fig. 7 のように、3 価 Au を中心として、2 座配位の β -アラニン 1 分子と 2 分子のヒドロキシ基がほぼ平面状に配位した構造をとる。

3.2 金アミノ酸錯体の分解・還元温度

TG-DTA 測定により、Au- β -ala 中の β -アラニンが 300

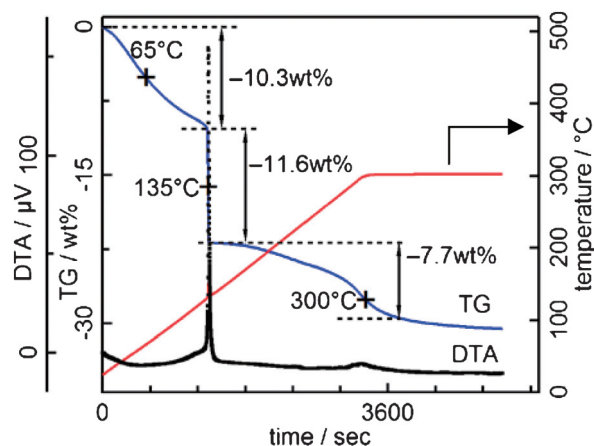


Fig. 6 (Color online) TG-DTA curves for the Au- β -ala. The percentages of mass loss and the temperatures of the centers of the mass-loss steps are indicated.

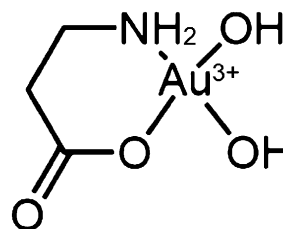


Fig. 7 Molecular structure of the Au- β -ala.

°Cまでに分解することが分かった。しかし、TG-DTA ピークは 135°C と 300°C のふたつの温度で観測されており、どちらで金の還元が進行したのかは明確にならなかった。そこで、Au- β -ala 中の Au が還元する温度を調べ、塩化金酸と比較するため、Au- β -ala および塩化金酸を含浸したシリカをそれぞれ、円筒状のガラスセルに詰めて X 線光路上にセットし、ヒーターで室温から 300°C まで昇温しながら、その過程を in situ Au L_{III} 端 XANES 測定した (Fig. 8)。どちらのスペクトルでも、焼成前には 3 価 Au に帰属した強いホワイトラインピークが観測されていたが、昇温と共にホワイトライン強度は徐々に弱くなり、焼成後の XANES スペクトルは Au foil とよく一致した。これら一連のスペクトル変化では等吸収点が観測されたことから、中間体を経由せずに一段階で 3 価から 0 価に還元が進行したものとみられる。そこで、焼成前のスペクトル

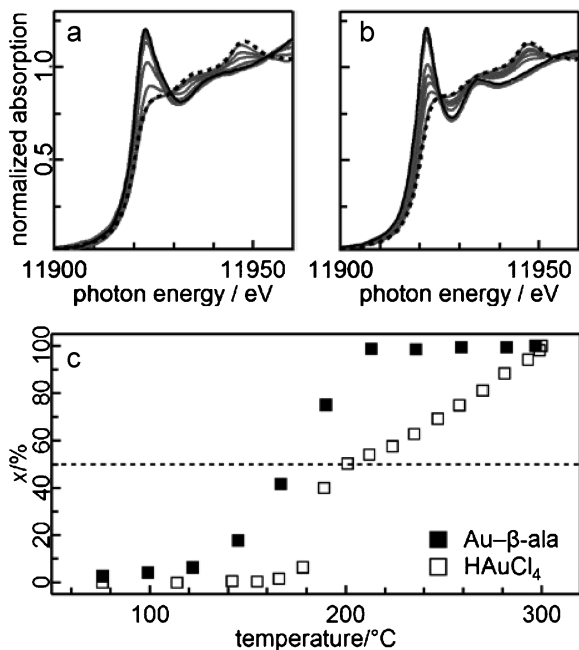


Fig. 8 In situ Au L_{III}-edge XANES spectra of (a) Au-β-ala and (b) HAuCl₄ impregnated on silica (black solid line; initial state, gray solid lines; during calcination, and black dot line; final state) and (c) fraction of Au⁰, *x*, determined by the pattern fitting analyses during the calcination process as a function of temperature in flowing air.

ルを始状態, Au foilのスペクトルを終状態として, in situ 測定した各温度の XANES スペクトルを線形結合解析した。還元された0価Auの割合を*x*% (100% = *x*% Au⁰ + (100 - *x*)% Au³⁺)として, その温度変化をプロットした。金の還元温度を*x* = 50に仮定すると, **Fig. 8(c)**より Au-β-alaでは, 170°C, 塩化金酸では200°Cと見積もられた。塩化金酸と比較して, Au-β-ala中の金は約30°C低温で還元することが明らかとなった。金属ナノ粒子を担持する際に, 高温で焼成するほど金属原子はシンタリングして粒子径は増大してしまう。そのため Au-β-alaは, 塩化物イオンを含まないだけでなく, 還元温度が低いという点でも, 微小な金ナノ粒子調製の前駆体に適しているといえる。

3.3 含浸法によるシリカ担持金ナノ粒子の調製

担体として用いるシリカ (CARIACT Q-15, 富士シリシア化学株式会社) の細孔容積1.2 mL g⁻¹と同量の水に Au 10 mgに相当する Au-β-alaを溶解し, シリカ0.99 gを加えて30分間含浸させた後, 電気炉で300°Cまで昇温速度5°C/minで加熱, さらに30分間保持して焼成し, シリカ担持金ナノ粒子を調製した。比較のため, 塩化金酸を前駆体としたシリカ担持金ナノ粒子も同様の方法で調製した。Au-β-alaから調製した Au/SiO₂を走査透過電子顕微鏡 (STEM) により観察したところ, **Fig. 9(a)**に示す高角環

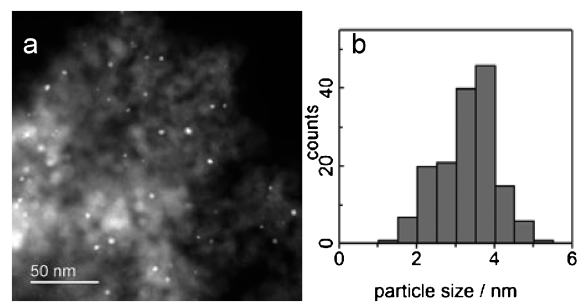


Fig. 9 (a) HAADF-STEM image of Au/SiO₂ prepared by using Au-β-ala and (b) size distribution of Au particles.

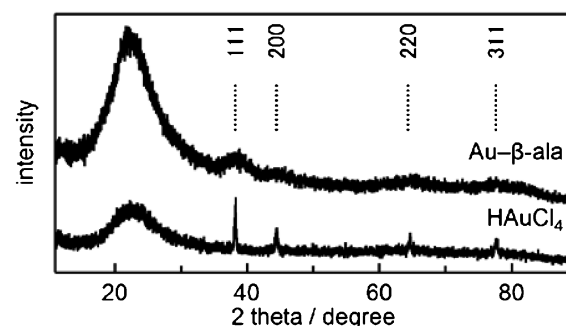


Fig. 10 XRD patterns of Au/SiO₂ prepared by using Au-β-ala and HAuCl₄ collected on a MiniFlex600 (Rigaku Co.) diffractometer using Cu Kα radiation.

状暗視野像が得られた。金ナノ粒子がほぼ球状の白い粒子として多数観察され, それらの粒子径分布をヒストグラム (**Fig. 9(b)**)にして平均粒子径を算出すると2.8 ± 0.8 nmとなった。また, 調製した Au/SiO₂の X線回折 (XRD) パターン (**Fig. 10**)では, Au-β-alaから調製すると, 20-25°のシリカに由来するピーク以外には, わずかにブロードなピークが38.2°に観測されたのみであったが, 塩化金酸から調製した Au/SiO₂では, 38.2°, 44.4°, 64.4°, 77.6°にそれぞれ金属 Auの(111), (200), (220), (311)面に由来する鋭いピークが観測された。これらの結果から, Au-β-alaから調製した金ナノ粒子の粒子径は塩化金酸の場合よりも小さいことが示唆された。シェラー式に従い, 38.2°のピーク半値幅から Au(111)面の結晶子サイズを見積もると, Au-β-alaからは2.6 nmの金ナノ粒子が生成したと算出された。STEM観察による平均粒子径とXRDによる結晶子サイズがほぼ同じであることから, 金ナノ粒子はほぼ単結晶の状態であると思われる。一方で, 塩化金酸では Au(111)面の結晶子サイズは30.8 nmと算出された。Au-β-alaは, 塩化物イオンを含まず, 還元温度が低いという特性のため, 金原子の凝集による粒子径増大が抑制され, シリカ上に3 nm以下という粒子径の金ナノ粒子を担持することができた。

4. おわりに

本稿では、清酒の劣化臭の原因物質のひとつである DMTS を選択的に除去するための技術として、シリカ上に 3 nm 以下の粒子径で金ナノ粒子を担持した Au/SiO₂ の吸着特性とその調製法を紹介した。前駆体として合成した Au-β-ala からは、シリカだけでなくチタニア、ジルコニアや、シリカと同様に微小な金ナノ粒子の担持が難しいとされている活性炭上にも粒子径 3 nm 以下の金ナノ粒子を含浸法により担持することができた。その後の検討により、β-アラニン以外のアミノ酸を配位子とした金錯体も合成されており、担体表面の特性と金アミノ酸錯体の親和性を様々にコントロールするなど、さらに幅広い適用性が期待される。

吸着剤としての Au/SiO₂ の性能評価では、DMTS 以外のポリスルファンなど各種硫黄化合物を吸着することも明らかとなった。食品や飲料中の硫黄化合物は、植物原料の含硫黄アミノ酸を出発物質として生成すると考えられているため、清酒に限らず焼酎やビールなどの酒類や野菜ジュースなどでも好ましくない香りの原因となっている。最近、著者らは特にクセが強いといわれている焼酎を Au/SiO₂ で処理すると、今まで硫黄化合物の香りで隠れていた好ましい香りが際立つことを見出し、Au/SiO₂ の新たな用途展開も期待されている。Au/SiO₂ は、吸着後に空气中で焼成すると繰り返し使用できることも実証されており⁶⁾、調製法のスケールアップや流通式吸着システムなどの検討をさらに進め、実用化を目指していきたいと考えている。

謝辞

本研究の XAFS 測定は、SPring-8 BL14B2 (JASRI)

(課題番号; 2015A1702, 2015B1781) および SAGA-LS BL06 (九州大学ビームライン) (課題番号; 2015IK007, 2015IIK008, 2016IK004) で実施しました。また、本研究は科研費 (挑戦的萌芽研究; 15K13679), 九大学内ギャップファンド, 九州経済連合会ギャップファンド, 宇部興産㈱, 公益財団法人日本食品化学研究振興財団, 豊田理研スカラーの助成を受けたものです。最後に、福島大学 藤井力 教授, 酒類総合研究所 飯塚幸子 博士, 高輝度光科学研究センター 本間徹生 主幹研究員, 大阪大学 奥村光隆 教授, 東京都立大学 石田玉青 准教授, 九州大学 山本英治 助教をはじめとした共同研究者のみなさまに感謝いたします。

参考文献

- 1) A. Isogai, H. Utsunomiya, R. Kanda, H. Iwata and S. Nakanishi: *J. Soc. Brew. Japan* **101**, 125 (2006).
- 2) A. Isogai, R. Kanda, Y. Hiraga, T. Nishimura, H. Iwata and N. Goto-Yamamoto: *J. Agric. Food Chem.* **57**, 189 (2009).
- 3) K. Wakabayashi, A. Isogai, D. Watanabe, A. Fujita and S. Sudo: *J. Biosci. Bioeng.* **116**, 475 (2013).
- 4) H. Murayama, Y. Yamamoto, M. Tone, T. Hasegawa, M. Kimura, T. Ishida, A. Isogai, T. Fujii, M. Okumura and M. Tokunaga: *Sci. Rep.* **8**, 16064 (2018).
- 5) K. Ohtsuka: *J. Brew. Soc. Japan* **75**, 221 (1980).
- 6) A. Isogai, H. Murayama, M. Kimura, T. Shinozaki, E. Yamamoto, T. Tujii, S. Iizuka and M. Tokunaga: *J. Brew. Soc. Japan* **114**, 779 (2019).
- 7) I. Nakamura, H. Murayama, M. Tokunaga, M. Okumura and T. Fujitani: *Surf. Sci.* **677**, 186 (2018).
- 8) A. Sonoura, A. Hayashi, Y. Ato, H. Koga, H. Murayama, M. Tokunaga and M. Okumura: *Chem. Lett.* **49**, 218 (2020).
- 9) M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon: *J. Catal.* **144**, 175 (1993).
- 10) H. Murayama, T. Hasegawa, Y. Yamamoto, M. Tone, M. Kimura, T. Ishida, M. Okumura, A. Isogai, T. Fujii and M. Tokunaga: *J. Catal.* **353**, 74 (2017).

著者紹介



村山美乃

九州大学大学院理学研究院化学部門 准教授

E-mail: haruno9@chem.kyushu-univ.jp

専門：ナノ構造科学，触媒化学

【略歴】

2002年千葉大学大学院自然科学研究科修了，博士（工学）。分子科学研究所，CNRS (Grenoble)，勸高輝度光科学研究センター，中央大学理工学部化学科，京都大学産官学連携本部（NEDO, RISING）を経て，2015年3月より現職。



徳永 信

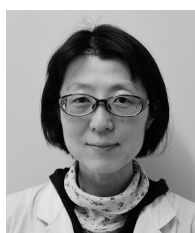
九州大学大学院理学研究院化学部門 教授

E-mail: mtok@chem.kyushu-univ.jp

専門：触媒化学，有機化学

【略歴】

1995年名古屋大学大学院理学研究科博士課程修了。ハーバード大学，理化学研究所，北海道大学触媒化学研究センター助教授を経て2006年から現職。



磯谷敦子

独立行政法人酒類総合研究所醸造技術研究部門 副部門長

E-mail: isogai@nrrib.go.jp

専門：酒類醸造学，食品化学，応用微生物学

【略歴】

1996年京都大学大学院農学研究科修士課程修了。国税庁入庁，広島国税局鑑定官室技官，独立行政法人酒類総合研究所，研究員，主任研究員を経て2017年から現職。

Application of silica-supported Au nanoparticles for selective adsorbent to remove aged odor from *Japanese sake*

Haruno MURAYAMA

Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

Atsuko ISOGAI

National Research Institute of Brewing, 3-7-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, 739-0046

Makoto TOKUNAGA

Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395

Abstract Silica-supported Au nanoparticles (NPs) (Au/SiO_2) were applied as a selective adsorbent for 1,3-dimethyltrisulfane (DMTS), which is the major component of the aged odor in *Japanese sake*. Au/SiO_2 removed DMTS in model solution and *Japanese sake* without reducing ethyl hexanoate (EH) concentration, which is responsible for the fruity aroma, while activated carbon reduced both DMTS and EH. The sensory evaluation of *Japanese sake* demonstrated that the aged odor and the sulfur smell became weaker by Au/SiO_2 adsorbent without significant changes in other sensory properties. Adsorbed DMTS formed monolayer on the Au NPs surface and the adsorption was according to the Langmuir model. Because the adsorbed amount of DMTS depended on the exposed number of Au atoms, chloride-free and water-soluble Au complex coordinated with β -alanine ($\text{Au}-\beta\text{-ala}$) was synthesized to prepare small Au NPs supported on silica. The structure of $\text{Au}-\beta\text{-ala}$ analyzed by XAFS and TG-DTA was the square-planar coordination and mononuclear complex of Au^{3+} . The thermal behavior of $\text{Au}-\beta\text{-ala}$, which is lower decomposition and reduction temperature prevented Au atoms from aggregation and then Au NPs less than 3 nm were supported on silica.