



技報



K O M A K U S A • 2012.11 •



# 水熱処理によるビートファイバーからの フェルロイルアラビノオリゴ糖の製造

物質工学科 佐藤伸明

## | 研 | 究 | 室 | 紹 | 介 |

「乱流の攪乱構造」の解明にむけて  
機械システム工学科 准教授 松原雅春

ワイヤレス電力伝送  
電気電子工学科 教授 水野勉

地震学研究室  
土木工学科 教授 泉谷恭男

都市は何でできているか 都市形成の根拠をさぐる  
建築学科 准教授 早見洋平

分子集合体化学研究室  
物質工学科 教授 奥村幸久

森迫・劉研究室研究紹介  
情報工学科 教授 森迫昭光

環境材料化学研究室(大石・手嶋・我田研究室)  
環境機能工学科 教授 大石修治、教授 手嶋勝弥、助教 我田元



No.10

# 目 次

技報「こまくさ」第10号の発刊にあたって

／一般財団法人信州大学工学部若里会 理事長 神田 鷹久…………… 1

## 研究室紹介

「乱流の攪乱構造」の解明にむけて

／機械システム工学科 准教授 松原 雅春…………… 2

ワイヤレス電力伝送

／電気電子工学科 教授 水野 勉…………… 3

地震学研究室

／土木工学科 教授 泉谷 恭男…………… 4

都市は何でできているか 都市形成の根拠をさぐる

／建築学科 准教授 早見 洋平…………… 5

分子集合体化学研究室

／物質工学科 教授 奥村 幸久…………… 6

森迫・劉研究室研究紹介

／情報工学科 教授 森迫 昭光…………… 7

環境材料化学研究室（大石・手嶋・我田研究室）

／環境機能工学科 教授 大石 修治・教授 手嶋 勝弥・助教 我田 元…………… 8

## 研究助成報告

水熱処理によるビートファイバーからのフェルロイルアラビノオリゴ糖の製造

／物質工学科 佐藤 伸明…………… 11

# 技報「こまくさ」第10号の発刊にあたって

一般財団法人 信州大学工学部若里会  
理事長 神田 鷹久

技術情報誌「こまくさ」10号をお届けいたします。本冊子の発行の法人「若里会」について、一部報告いたします。信州大学工学部同窓会を母体とする本財団は、昭和62年に工学を基盤とした公益性と社会寄与を目的として、財団法人信州大学工学部若里会として発足しました。この度、一般財団法人に関する法律の施行に伴い、従来の財団法人から一般財団法人への移行が義務づけられました。前理事長の故・柳沢武三郎先生のもと、役員、事務局一体となり移行を進めてきました。その間、前理事長が昨年7月に急逝し、大変困乱しましたが、皆様のご尽力により、平成23年10月に法人化の許可を得、正式に長野県知事より一般財団法人の認定を得ることができました。平成24年4月より新たに一般財団法人として出発しました。

本財団の主な事業計画は以下の通りです。

## 1) 技術情報誌の発行

情報誌「こまくさ」を年1回発行し、関係会員並びに産学官を含め、各市町村および関係企業に配布し、もって産学官の共同研究・技術振興に役立てること、さらに県内の高校にも配布し進路指導の一助となることを目的としています。

## 2) 工学に関する研究助成

従来おこなってきた若手教員の研究助成、特に国際学会への参加の補助に代え、平成23年度から新たに工学部および関連する大学院等に在籍し、大学の教育・研究に携わる若手研究者を対象として、主に将来的に発展すると思われる研究課題につき助成することにいたしました。

## 3) 学部助成事業

大学のさらなる発展と、在学生の社会・企業との密接な関係を今後とも継続・発展させるため、学部助成を積極的に行い、また学生の勉学意欲を高めるための環境を創生することを目的としています。

## 4) 講演会および学会の開催助成

学術的な講演会および一般の方々も参加する講演会の開催へ、主催あるいは協賛として助成いたします。さらに、本学部の教員が主催する全国的な学会開催等にも助成することとしております。

## 5) 県内高校生への支援

長野県工業高校の活動である工業高校生のロボットコンテストおよび高校生ものづくりコンテストを支援し、高校生の技術・技能のスキルアップと学力向上を支援します。

以上、主な事業を簡単に記述しました。本冊子「こまくさ10号」には、主に1) および2) に関するものを掲載しております。平成23年度の若手教員の研究助成として選ばれました佐藤伸明先生の研究結果報告と、10号から新たに工学部教員の研究紹介を掲載いたしました。これは従来、同窓会誌「若里」で紹介してきましたが、同窓生はもちろんのこと産学官および公的機関にも広く先生方の研究内容を知ってもらうために技術情報誌へ移行し、掲載することとしました。先端的研究等に関する情報を今後とも続けてまいりたいと考えております。

終わりにりましたが、信州大学工学部同窓会および財団法人若里会の発展に絶大なるご尽力を賜りました前理事長の故・柳沢武三郎先生に深く感謝いたしますと共に、ご冥福を心よりお祈り申し上げます。また、今回ご投稿いただきました方々や編纂にご尽力いただきました編集委員の皆様にご感謝いたします。



# 研究室紹介

## 「乱流の攪乱構造」の解明にむけて

機械システム工学科 准教授 松原 雅春



乱流は身近な流れで、川や大気などの自然な流れもほとんどが乱流で、コーヒーに砂糖を混ぜるときなどはその乱流を利用しています。自動車の空気抵抗を減らしたり、扇風機を静かにしたい場合は流れに起こる乱流の性質が設計で重要になってきます。しかし、まだ乱流を学術的に十分理解していないため、乱流を予測し設計に役立てている例は非常に限られているのが現状です。乱流は様々な渦が乱雑に組み合わせられており、三次元的で複雑な構造が絶えず変化しています。このような渦の構造を一つひとつ実験で捉えるには、小さなセンサーを必要とします。

流体工学研究室では微細センサーでその乱流中の攪乱構造の解明に取り組んでいます。まず、攪乱を直接観察する方法として流れの可視化を用いています。図1は二枚の板の間を通る流れを、細かいフレック状の粒子を入れて、流れの様子を可視化したものです。細かい乱れが塊となっているところが乱流で、その周りに少し大きな構造の攪乱が観察されます。このような流れは全体の速度をうまく調整すると現れ、これよりも流れを速くしていくと流れ全体が乱流となり、遅くしていくと攪乱がほとんどない層流になります。つまり、この写真は流れが乱流でいられる限界の状態を表しています。

また、MEMS マイクを利用して壁面圧力センサーアレイを開発し、そのセンサーによる同時高速測定で、壁面近くの乱流にある渦の構造を調べています。図2は圧力センサーアレイを測定面から撮影した写真で、測定孔は横方向に並んでいます。測定孔は直径0.6mmで間隔は0.8mmです。孔から両側に見える管は、プラグの材料であるアクリル中に空けられている導管で、その先にMEMS マイクが一つひとつ繋がっています。MEMS マイクの数は合計32個で、このマイクの出力信号から瞬間の圧力分布を測定します。圧力孔の間隔は壁付近の乱流にあるストリーク構造のサイズより小さいため、その構造を捉えることができます。

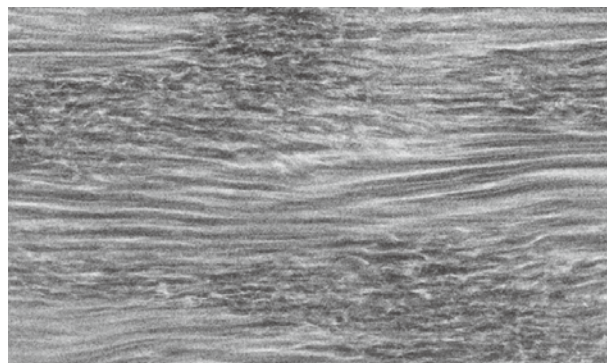


図1 層流と乱流の間欠性を持つ流れ

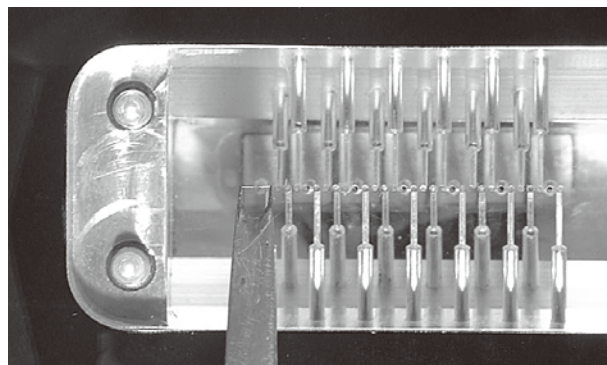


図2 MEMS マイクを利用した圧力センサーアレイ

乱流を別の面から調べる方法として、攪乱が無いきれいな層流から乱流への移り変わる過程である「層流乱流遷移」も研究しています。この層流乱流遷移は乱流の「発生学」とも言え、乱流が生まれるところから、乱流が理解できるのではないかと考えています。

乱流研究の歴史は古く、20世紀初頭には本格的な研究が始められています。逆に言えば一世紀以上取組んでも未解決な問題であるとも言えます。近年はスーパーコンピューターや数100mの長さを持つ大型風洞装置などを用いて、熱心な研究が進められています。その一つとして、「CICLoPE」と名付けられた国際共同研究により、イタリアに巨大パイプ流施設が建設中で、流体工学研究室ではこの共同研究に積極的に参加しています。この施設は流れのスケールが大きいため、乱流構造を捉えやすい利点があり、ここでの研究が乱流の解明に繋がるかもしれません。



# ワイヤレス電力伝送

電気電子工学科 教授 水野 勉



## 1. まえがき

当研究室は、大学院博士課程1名と修士課程13名、および卒業研究学生6名、計20名のメンバーで研究開発に取り組んでいます。研究内容は、大別して、ワイヤレス電力伝送、リニアモータ・電磁アクチュエータ、電磁センサの3テーマからなり、4つのグループに分かれて研究を進めています。また、技術者・研究者として必要となる科学技術の修得だけではなく、将来研究リーダーとして必要とされる「素養」と「躰」の教育も重視しています。本水野研の紹介では、ワイヤレス電力伝送に的を絞って説明します。

## 2. ワイヤレス電力伝送

“離れた場所にある機器に電力を送りたい。”これを可能にする技術がワイヤレス電力伝送です。図1にワイヤレス電力伝送装置を示してあり、離れた位置にある2つのコイル間で電力を伝送できます。ワイヤレス電力伝送は、ICカードなどにすでに用いられており、また携帯機器や電気自動車への実用化が期待されています。ワイヤレス電力伝送とは機械的な接点を持たずに非接触で電力を送電するシステムであり、電磁誘導方式、マイクロ波方式および電磁界結合方式に大別されます。電磁界共振結合方式は伝送距離1mにおいて、効率90%、また伝送距離2mでは効率50%と高効率かつ長距離の伝送できる特徴があります。高効率で伝送を行うためにはコイルのQ値の向上が必要であり、表皮効果に

起因する抵抗の低減効果を有するリッツ線（細い導線を撚った導線）が用いられています。リッツ線はIH調理器のコイルやトランスなどに多用されています。電磁界共振結合を用いたワイヤレス電力伝送では、数MHzの周波数での駆動が有望視されており、高周波領域においてリッツ線の交流抵抗を低減させるためには、表皮効果に起因する抵抗だけではなく、特に近接効果に起因する抵抗を抑制する必要があります。

そこで、当研究室では交流抵抗低減のために磁性めっき線（MPW）を提案しています。MPWは、銅導線（COW）の外周に磁性薄膜をめっきした構造を有しており、近接効果に起因する交流抵抗増加の抑制の特徴があります。近接効果に起因する交流抵抗増加の抑制は、銅に比べて透磁率と抵抗率の両者が大きな磁性薄膜内を交流磁界が通過するために、COWと比較して導線内で生ずる渦電流損を低減できることに起因しています。MPWを用いることによってよりQ値が向上して高効率で電力伝送することができます。

## 3. あとがき

ワイヤレス電力伝送技術が確立すれば、家庭から充電コードが消えたり、医療現場や災害現場などに用いるロボットの電池切れがなくなったりと非常に意義ある研究です。企業の方や学生が一致団結して、夢のコードレス社会実現に向けて日々研究に励んでいきたいと思えます。

当研究室の内容詳細は以下のURLをご参照下さい。

<http://mizunolab.shinshu-u.ac.jp>

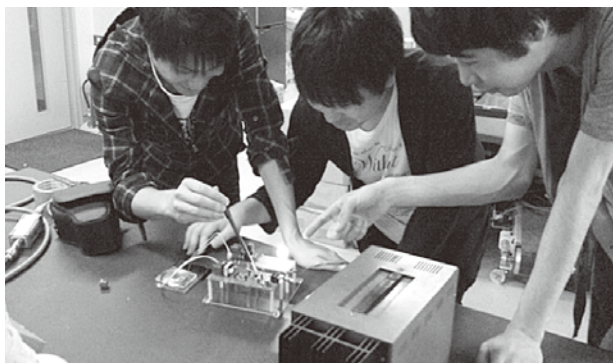


図1 ワイヤレス電力伝送装置



私の研究室では地震学の研究をしています。地震が発生した時の地面の揺れの記録から、地震の震源でどのようなことが発生したのか、観測点まで伝わる間に揺れがどのように変化したのか、観測点直下の地盤によって揺れがどのような影響を受けたのか、についての研究です。ちなみに、今年3月修士生の修士論文は：

「観測点の揺れ易さ推定における震源の破壊伝播特性の影響」(本研究は、最新の強震観測網によって観測された多数の強震記録を解析することによって得られる観測点地盤の揺れ易さ推定の信頼性向上を目的とした研究である。観測される強震記録には、地盤の影響の他に、震源特性の影響と伝播経路特性の影響が含まれている。通常、震源特性は等方的、伝播経路特性は一様という簡単な仮定の下に地盤の増幅特性が推定される。しかしながらこの仮定に基づくと、解析する記録を替える毎に、揺れ易さの推定値が大きく変化し、揺れ易さ推定の信頼性が保証できない。本研究では、震源特性は等方的ではなく、震源断層の破壊伝播の影響を大きく受けていることを実際の観測記録によって明確に示した。ついで、その影響を取り除くことによって地盤の揺れ易さ推定の信頼性を向上させるための手法を開発した。)

「震源スペクトル比法による小地震の応力降下量の推定」(将来発生するであろう大地震の際の地震動を予測するために最近良く使われる手法の一つに、経験的グリーン関数法がある。この手法の最大の問題点は、将来の大地震に伴う強震動を推定する際に要素地震として用いられる小地震の性質が良く知られていないところにある。本研究は、多数の地震記録を解析し、経験的グリーン関数法において重要な役割を果たすパラメータ「小地震の応力降下量」の推定を行ったものである。観測記録には震源特性の影響の他に伝播経路と観測点の地盤の影響が含まれる。震源位置が相対的に近いところで発生した比較的大きい地震と小地震の観測記録のスペクトル比をとることによって、震源特性の影響のみを抽出した。小地震の応力降下量は地震毎にかなりの違いを

持つことが確認された。本論文では更に、このように応力降下量が大きく変化する小地震を要素地震として用いるにはどのような注意が必要かについて考察を加え、経験的グリーン関数法用いるにあたっての小地震の選び方についての指針を示した。)

ところで昨年は、地震学に関係する非常に大きな出来事がありました。東北地方太平洋沖地震と福島第一原子力発電所事故です。私の研究室では、地震学に関する研究を行うだけでなく、地震学の社会的役割などについても、よく話し合っています。

地震学と原子力発電所は、非常に密接に関係しています。私自身も原子力安全・保安院の審議会で、2008年春から2009年春まで、原発の耐震審査に関わる委員をしていました。原発を少しでも安全なものにしたいと思って委員を引き受けたのですが、現実とは全く違っていました。地震による揺れの想定を出来るだけ低くしようとする電力事業者とそれを容認しようとする原子力安全・保安院。ちょうど鳩山元首相が二酸化炭素の排出削減25%、原発稼働率70%、原発14基新設を唱え、福井県に対しては北陸新幹線の延伸着工を取引材料にして、「もんじゅ」の運転再開を急いでいる時期でした。電力事業者が委員の意見を無視し(委員の意見に反論すると議論になるが、そうしないで無視する)、それを容認する保安院。地震による揺れの想定の高さそのものよりも、事業者と保安院の不誠実な態度に怒りを覚え、これでは科学的な安全性審査ではなく政策の追認でしかないと批判し、抗議の意味を込めて辞表を提出したのでした。そして2年足らずのうちに、福島第一原発の大事故が起きました。(福島第一原発の津波想定に関する審査は、私が辞任した翌月の会合で行われたのでした。)先日、原発事故に関する刑事告発状を検察庁が受理したというニュースが流れていました(2012.8.2朝日新聞朝刊)。被告発者の中に、私と同じ審議会で委員をしていた研究者のうちの3名が含まれていました。(危険を知らずながら低い想定を容認したことによる業務上過失致死傷罪。)

30年余り先のことを想像しています。(私は生き



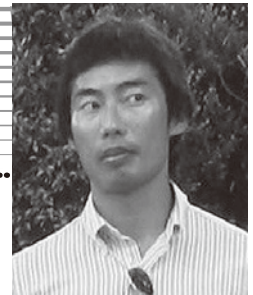
てそういう光景を見ることは無いでしょうが。) 廃炉にするための費用も無く、核廃棄物にまみれて廃墟と化している原発。科学技術ってこういうものを

産み出すための道具だったのでしょか？

最後に、私はあと2年余りで定年退職です。それと同時に、地震学研究室は信州大学から消滅します。

## 都市は何でできているか 都市形成の根拠をさぐる

建築学科 准教授 早見 洋平



### \* 18 till I die

1994年、松本キャンパス・教養部での講義に感銘をうけ、勉強に興味をもちました。単位や成績のためでなく、ただ学ばばよいとの手応えを得ました。その後、教育学部と工学部に通いましたが、どういうわけか、松本キャンパスだけが母校としての感情を起こさせます。いま、年に数日、松本での授業を担当しています。単位と成績のための講義のあいまにまわりを見渡せば、ところどころきれいになっていますが、やみくもに読書ノートをつくった、あの頃の感じがよみがえります。もし機会がありましたら、松本キャンパスもお訪ねください。では、研究概要のご紹介です。

### \* 研究の内容

現代の町並みが一家がたったり壊されたり、道ができたり更地が区画されたりと一日々かわっていくように、歴史的都市も、長い年月さまざまな人の手と意志と技術と地形的・風土的条件などが複合的に作用して、今日にいたったと考えられます。では、現代において細々と輝きを放つ歴史的な都市は、どのようにしてでき、どのような変遷を遂げたのでしょうか。本研究室では、都市、そこにあったモノは何なのか、歴史資料の分析を通じて考えていきます。

### \* 研究の魅力

都市史研究には以下の諸点に魅力があります。

1. 歴史的な都市や建物を見学するのはおもしろい。
2. 都市で練り広げられた活動や行為へ関心をむけることは、建物のたて方ばかりでなく、民俗・考古・経済・法制その他、人文・社会分野への興味を喚起

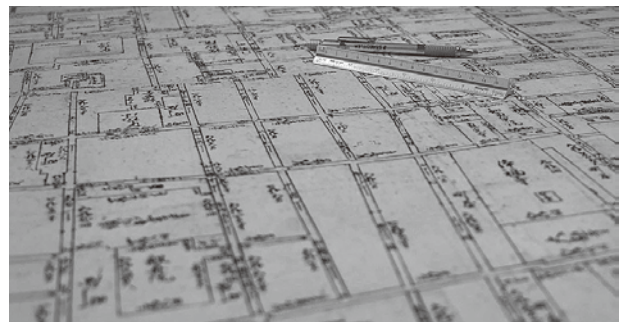
します。3. 記録があり、実際に判明する事柄は都市についてのほんの断片・一側面に過ぎません。この断片から歴史 history を復原する作業には、物語 story を構築するのと同じようなスリル (と苦悩) があります。

### \* 研究の意義

母校が呼び起こす情感は、本学の何かが優れているからでなく、自分が出身したという個人的な経験にもとづいています。母がそうであるように、美し



祭りの行列や商売のにぎわいを描いた近世初頭の「洛中洛外図屏風」からは、屋根の作り方や家のウラ側の土地の様子を読みとる



近世初頭に測量・製作された「洛中絵図」の美しさ。道や街区の描写が、現状と一致する部分に感心、違っていても関心

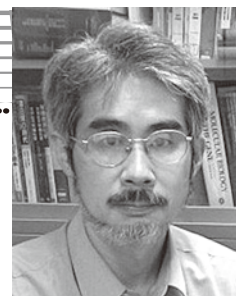


さや機能性とは異なる価値です。一方で、建物や都市の見学を通じて、素晴らしい場所にあうことがあります。そのすばらしさは、出身地に関わりなくその空間を大切に思う感情を引き起こします。このすばらしさに触れなければ、素晴らしい空間を生みだそう、維持しようという意欲が湧きようもなく、

実家や出身地だけがなんとなく大切に、ほかは雑でも適当でもかまわず、気に入らなければよそに引越します。日本の国土がよくなるか否かは、建築や都市の歴史についての勉強を通じて、空間のすばらしさに触れることができるか否かにかかっています。

## 分子集合体化学研究室

物質工学科 教授 奥村 幸久



研究グループでは分子集合体の化学について様々な課題の研究をおこなっています。ここではその中から主要なテーマの1つであるリポソームに関連した研究を紹介します。

### リポソームについて

リポソームは脂質分子が水中で集合して形成する膜小胞体です。通常のリポソームの大きさは数十から数百ナノメートルであり、天然由来の、あるいは人工的に合成された様々な脂質から形成されます。膜小胞内に封じられた水の部分に水溶性の物質を保持し、また脂質膜にも様々な分子を組み込むことができます。このような特長を活かした応用の一例としては、生体に含まれる脂質を主構成成分とし膜部分にセンサ分子を組み込むことで、生体適合性の高いインテリジェントなサブミクロンサイズのカプセルとして体内患部へ薬物を導入するための薬物運搬体 (DDS) に利用する研究などがこれまでに進められています。

### リポソームの担体への固定化

リポソームの利用において問題となる点のひとつがその取り扱い (ハンドリング) です。通常のリポソームはそのままでは極めて小さくかつ脆弱なので、単純な濾別操作を施すことは困難です。そのため濃縮や分離においては時間とコストを要する他の方法が通常使われます。研究グループでは、リポソームを数十から数百マイクロメートルの大きさを持つ高分子ゲル担体に着脱可能な形で固定するシステム

を開発し、このシステムを利用することで単純な濾別操作によるリポソームの濃縮・分離が可能となることを示しました。

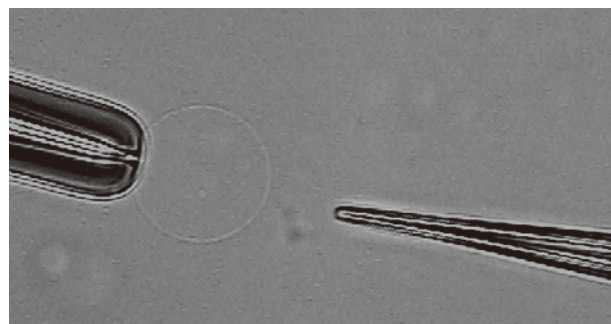
### 巨大リポソームの形成手法の開発・改良

リポソームを大きくすると、内部および膜に保持できる物質の量が著しく増します。しかし通常のサブミクロンサイズのリポソームとは異なり、巨大リポソームと呼ばれる数-数十マイクロメートルの大きさを持つリポソームの形成制御は容易ではありません。研究グループでは巨大リポソームの形成手法の研究もおこなっており、近年有望視されているエレクトロフォーメーション法に関して、未だ詳細が不明である形成機構の解明と手法の改良につながる知見を得ています。

### マイクロ化学システムの構築基盤技術の開発

必要な物質と機能分子をリポソームに組み込むことでマイクロ化学システムを構築することができます。研究グループではリポソームへの物質導入など、リポソームをベースとしたマイクロ化学システムの構築にあたり基盤となる技術の研究をおこなっています。一例としては、内部に小さな膜小胞構造を持つ巨大リポソーム (オリゴベシキュラーベシクル) の形成について検討をおこない、化学物質による形態変化の誘起、あるいは人工授精など細胞の操作に利用されるマイクロマニピュレーションを巨大リポソームに施すことにより不均一 (ヘテロ) な内部構造の構築に成功しています。

極めて高い標的精度を持つ薬物運搬体など、リポソームをベースとした化学システムの発展は新しいナノ・マイクロ装置技術として多くの関連分野における革新的な技術の開発につながると考えられます。世界的にみても巨大リポソームに関連する研究は近年増加しており、このテーマへの興味の集まりを感じます。



巨大リポソームのマイクロマニピュレーション。極めて細いガラス針を通して巨大リポソーム内部に物質を注入する操作などができる。

## 森迫・劉研究室研究紹介

情報工学科 教授 森迫 昭光



ご存知かと思いますが、現在街角には多くの監視カメラが設置されています。この映像情報は保存し、後から見てその威力を発揮します。また、一般家庭にはデジタル家電が普及してきています。その代表格のテレビには録画用のハードディスクドライブ(HDD)と呼ばれる機器が組み込まれています。インターネット上の情報、銀行の顧客情報、放送番組のアーカイブ、そして天気予報などデジタル情報が爆発的に増えてきています。個人で扱う情報量の単位は一昔前は、メガ(10<sup>6</sup>)バイトでしたが、今ではテラ(10<sup>12</sup>)バイト程度と大雑把に言って100万倍の情報量の増加になっています。一方、深刻な問題も生じています。図1は世界中の情報量と保存可能な記憶容量の関係を示したものです。現在、将来ともに圧倒的に保存可能な記録容量が不足することが予測されています。ここで使っている情報量の単位はエキサ(10<sup>18</sup>)バイトです。実際の数字を書いたら一桁二桁簡単に間違ってしまう、まさに天文学的な数字になっています。

私どもの研究室ではこれまで磁気記録に関する研究を中心にしてきました。要は如何に高密度に大容量で記録可能にするかと言うことです。現在、一平方インチあたり一テラ(10<sup>12</sup>)ビットを超える次世代の超高密度磁気記録のために、1ビット/1ドット

記録が可能な「パターン化(図2参照)」媒体の開発に取り組んでいます。このために、いろいろな手法が提案されていますが、我々は自己組織化作用を持つ金ナノドット下地層を用い、ナノドット結晶化という新しい手法で磁性ナノドットの規則配列化に取り組んでいます。図3に研究成果の一例を示します。右図の磁気力顕微鏡の画像から、完全ではな

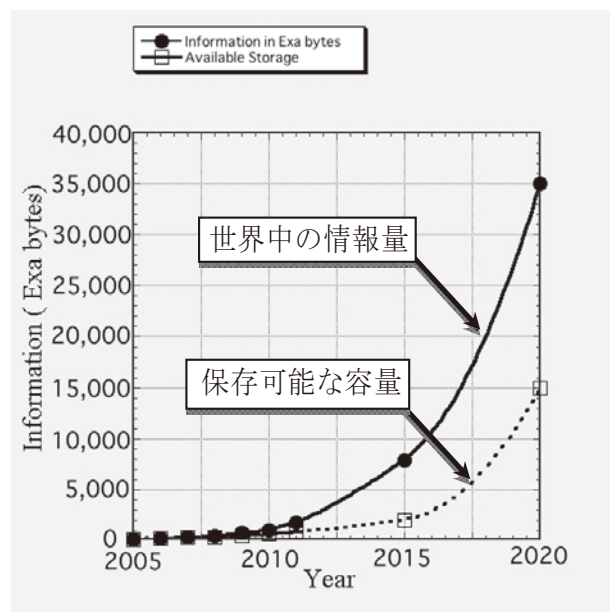


図1 爆発するデジタル情報量と世界中の記録記憶デバイスの保存可能容量 (IDC 他)



いが、白黒のドットが見え1ビット／1ドット記録が可能であることを示しています。

写真1の右端の劉准教授と共同で楽しく研究を行っています。興味のある方は、いつでも情報工学科の方へお越し下さい。

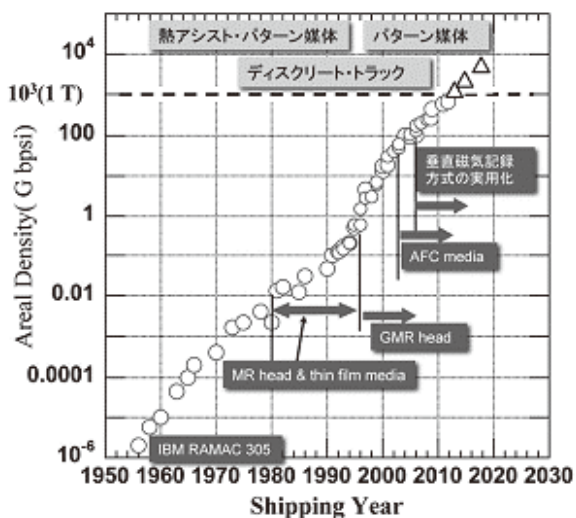


図2 HDDの面記録密度の年次変化  
 現行の磁気記録方式では1T（テラ）bpsi（1平方インチあたり）が限界

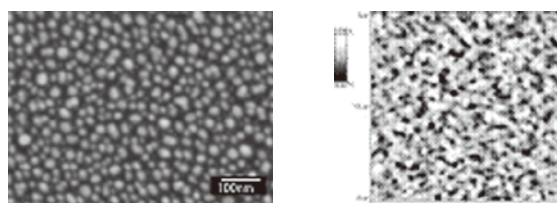


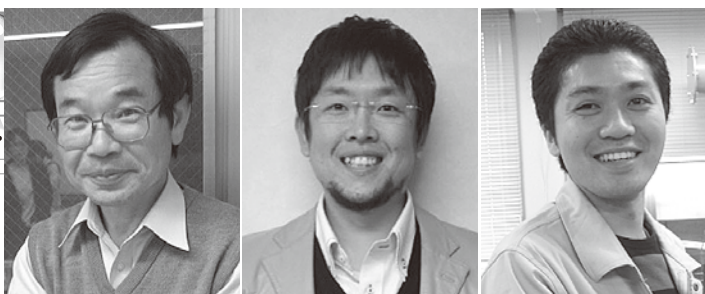
図3 研究の成果：  
 左は電子顕微鏡写真、右は磁気力顕微鏡



写真1 情報ストレージ研究室メンバー

## 環境材料化学研究室 (大石・手嶋・我田研究室)

環境機能工学科 教授 大石 修治  
 環境機能工学科 教授 手嶋 勝弥  
 環境機能工学科 助教 我田 元



### 1. 大石・手嶋・我田研究室とは？

当研究室は、新しい無機材料の創成に軸足を据えて、教育・研究に取り組んでいます。平成23年度までは、大石教授と手嶋教授の2名の教員と4名の事務・技術系補助員で当研究室を運営していました。今年度からは、我田助教が加わり、3名の教員が中心となった新しい研究室体制で教育・研究に注力しています。今年度のメンバーは、大石教授、手嶋教授、我田助教に加え、事務補助員として青木美智恵さんと竹花泉さん、技術補助員として石井久美子さんと椎名智子さん、24名の学生（博士課程：2名、修士課程：9名、学士課程：13名）の総勢31名の大所帯で、とても活発な研究室活動に日々取り組んでいます（写真1）。現在の研究室があるのも、実

は23年前、大石教授（当時助教授）が無機工業化学の研究室を立ち上げ、ある年に手嶋教授（当時学生）が研究室に飛び込んだことに端を発しています。現在では、共同で教育・研究に努めているというの



写真1 今年度の研究室メンバー



もとても不思議な縁です。ちなみに、大石教授は今年度から工学部長を務めています。我田助教は、昨年度までドイツのコンスタンツ大学で研究活動に取り組んでいました。今年度から当研究室のメンバーになり、すでに当研究室にとっては、グローバル社会に資する教育・研究には欠かせない教員となっています。このように、とてもユニークなメンバーで構成される当研究室では、“周期表の端から端まで”をキーワードに、次世代を担うエコマテリアルの研究に“単結晶”という視点で取り組んでいます。“フラックス法”という環境にとても優しい結晶育成プロセスの特長を最大限に活かしながら、さまざまな材料を生み出しています。以下に、我々が取り組む次世代エコマテリアル研究を紹介します。

## 2. 当研究室のオリジナル技術“フラックス法”

近年、環境・エネルギーに注力した研究開発がとても活発です。我々は、フラックス法と単結晶をキーワードにして、多岐に渡る結晶材料を創成しています。まず、フラックス法という耳馴染みのうすい結晶育成法について簡単に説明します。フラックス法とは、溶液から結晶を作る方法の一種で、溶液の過飽和度の変化を利用して目的結晶を晶出させます。なんだか難しい方法に思われるかもしれませんが、原理は至って簡単です。例を挙げて説明します。例えば、水（溶媒）に塩（溶質）を溶けるだけ溶かします（飽和状態をつくる）。長い時間をかけて水をゆっくりと蒸発させます。すると、溶けて居られなくなった塩が結晶として晶出してきます。これがフラックス法の原理です。ちなみに、この塩の結晶はとてもきれいな立方体となって現れます。このようにきれいな形を結晶分野では自形と呼びます。物質そのものの本来の形となって現れることが特長のひとつです。もうひとつ大切な特長があります。塩の結晶を工業的に作製する場合は、通常、塩の融点である 800℃ 以上に加熱し、塩を一旦融解した後で冷却することで得られます。工業的に 800℃ 以上の高温が必要な結晶育成が、水を溶媒にした溶液プロセスでは 100℃ 以下の低温で実現できます。つまり、物質そのものの融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できるのです。地球が産する鉱物（結晶や宝石など）は多くがこのプロセスを経てできています。そのため、当研究室ではフラックス法を“ネイチャーミメティック（自然模倣）プロセス”などと称することもあります。とても簡単な原理をもとに成り立っていることがわかっていただけたと思います。しかし、実はわからないことがたくさん隠され

ています。水に塩が溶ける（他には水に砂糖が溶ける）などは、皆さんも経験的に良く知っていることでしょう。では、次世代蓄電池の正極材料として期待されている  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  ではどうでしょうか？この物質は水には溶けません。どんな溶媒に良く溶けるのかはわかっていません。フラックス法での結晶育成の成否は、フラックス（溶媒）次第です。当研究室では、これまでの膨大な知見をもとに、日々さまざまな結晶を育成していますが、フラックスと溶質の組み合わせを学術的に体系化（学理を確立）することを大学人の使命として研究を推し進めています。

フラックス法ではさまざまな結晶を育成できます。例えば、宝石として名高いルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、図1) やエメラルドをはじめとし、次世代蓄電池に用いられる  $\text{LiCoO}_2$ （正極）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ （固体電解質）あるいは  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （負極）、可視光に応答する光触媒の  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  や  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ 、化合物半導体太陽電池に用いられる  $\text{CuInS}_2$ 、近赤外光を可視光に変換する  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$  や  $\text{YOF}:\text{Ln}$ 、水を浄化する  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ （陽イオン交換体）や  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （陰イオン交換体）など、幅広い分野で用いられるさまざまな結晶材料を育成しています。酸化物・非酸化物を問わず“周期表の隅々まで”を実践しています。

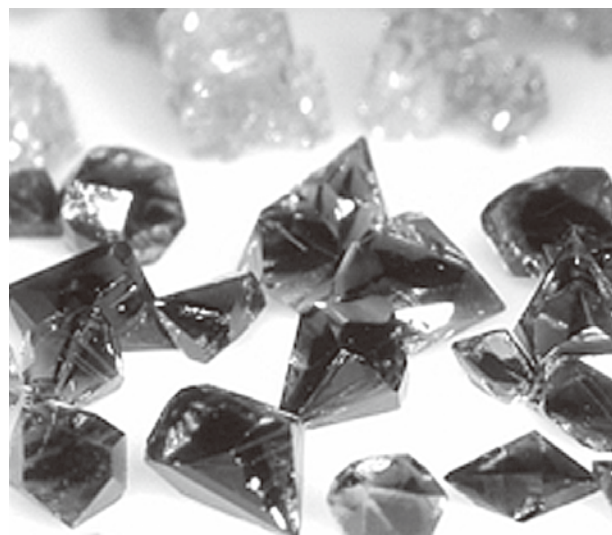


図1 魅惑的なルビー結晶

## 3. ホットトピックス！ 結晶層形成技術の新提案

前の段落では、フラックス法による結晶粒子の作製を説明しました。最近当研究室では、高品質な結晶層（薄膜）を作製する技術として、フラックス概念を導入した“フラックスコーティング法”の研究に力を注いでいます。通常のフラックス法では粉末原料を用いますが、結晶層形成ではわずかな液体を

加えることでインク化あるいは溶液化した原料を使用します。このインク（あるいは溶液）を物質表面に塗布し、その表面で結晶層を作製します。先に述べたエネルギー・環境問題解決に資する結晶材料は、工業的には結晶層（薄膜）として活躍しています。高品質な結晶層（薄膜）は、その性能を最大限に発揮できるためさまざまな分野で熱望されています。例えば、次世代蓄電池のなかでも全固体型リチウム

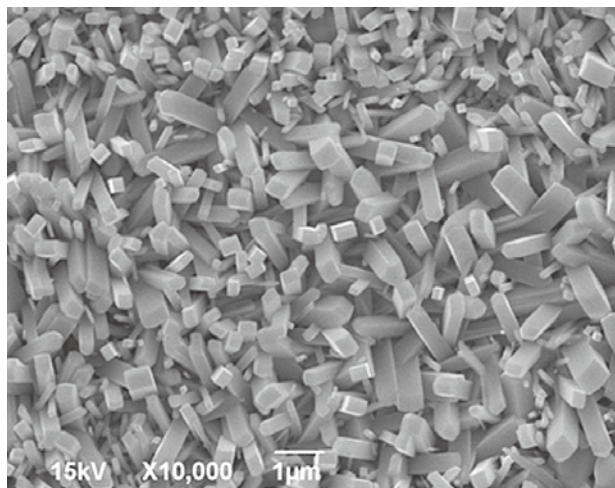


図2 フラックスコーティング法の活用例

イオン二次電池の場合、集電体／電極活物質層／固体電解質層など、界面のデザインがとても重要です。ソーラー水素製造に用いる可視光応答光触媒電極でも、結晶層の表界面のデザインが性能を左右します。フラックスコーティング法を活用すると、金属電極の表面に可視光応答光触媒  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  結晶層を直接形成できます（図2）。このように、通常のプロセスでは実現できない結晶層（薄膜）作製が、低温成膜を特長とするフラックスコーティング法では可能になります。フラックス法で育成できる結晶種であれば、その層（薄膜）を作製できるため、フラックスコーティング法に対する期待はますます高まっています。

#### 4. おわりに

当研究室では、地球の営みから多くを学び、フラックス概念を導入した無機マテリアルイノベーションを通じた教育・研究を実践しています。フラックスイノベーションは、まだまだ多くの可能性を秘めています。信州が得意とする“ものづくり”の視点から、元気な日本復活の一翼を担うべく一歩ずつ前進していきます。今後ご支援をお願いします。

# 水熱処理によるビートファイバーからのフェルロイルアラビノオリゴ糖の製造

## Production of feruloylated arabino-oligosaccharides (FA-AOs) from beet fiber by hydrothermal treatment

佐藤 伸明 (信州大学工学部)

高野 陽平, 梅村 真吾, 水野 正浩, 野崎 功一, 松澤 恒友, 天野 良彦 (信州大学工学部)

槇島 聡 (物産フードサイエンス/信州大学工学部)

第 10 回 超臨界流体国際シンポジウム (ISSF2012)

2012 年 5 月 13 日~16 日

米国, サンフランシスコ, Hyatt Regency San Francisco

**Abstract:** Beet fiber is a fibrous by-product of the beet sugar industry. Efficient production of arabino-oligosaccharides (AOs) and feruloylated arabino-oligosaccharides (FA-AOs), which are AOs esterified with ferulic acid, from beet fiber was investigated. Under hydrothermal conditions at a reaction temperature from 160 to 200 °C for a reaction time of 5–15 min, solubilization of the beet fiber occurred in the range of 54–59 wt%. In the soluble fraction, galactose and arabinose as well as their oligomer have been detected. It is notable that various characteristic glycosides which consist of ferulic acid and AOs or galacto-oligosaccharides (GOs) were obtained from the arabinan or arabinogalactan side chains of the pectin present in the beet fiber. The total yield of AOs and FA-AOs reached 78 %, which were determined as arabinose units contained in the beet fiber. Almost all the ferulic acid present in the beet fiber was recovered as ferulate esters of oligosaccharides such as AOs or GOs via the hydrothermal treatment.

**キーワード:** 水熱処理, フェルラ酸, アラビノオリゴ糖, ガラクトオリゴ糖, ペクチン, ビート繊維

(Keywords: Hydrothermal treatment, Ferulic acid, Arabino-oligosaccharide, Galacto-oligosaccharides, Pectin, Beet fiber)

### 1. はじめに

我々人類は農作物を栽培し食糧とするとともにデンプンや砂糖といった糖質資源を利用してきた。日本国内においてもデンプンや砂糖などの可食性糖質を原料とした糖質素材産業が発展しており、異性化糖やオリゴ糖などが酵素合成法により生産されてきた。これまで可食性糖質原料は比較的容易に入手できていたが、新興国の人口増加と食生活の欧米化にともなうに伴う需給の逼迫、近年の投機目的による食糧価格の高騰などの問題もあり、食品業界のみならず人類全体の懸念材料となっている。

一方、農作物の栽培では食糧以外にも葉や茎など植物体も同時に生産される。これら非可食部の主要構成成分は主にセルロースやヘミセルロースといった多糖類であるが難分解性のため、この非可食性のバイオマス可食性糖質の原料に利用することは困難であった。

著者らはこの課題を解決する手段のひとつとして、セルロース系バイオマスに高温高压水を作用させる水熱反応と酵素反応を複合化した反応プロセス「ハイブリッドリアクター」の開発に取り組んでおり、非可食性のバイオマス原料からβ結合を持つ機能性糖質素材を生産する技術について一定の成果を得てきた<sup>1, 2, 3, 4)</sup>。これまで集積してきた学術的知見やノウハウ

を産業レベルの技術に引き上げることを目的として、平成 23 年 4 月には信州大学工学部物質工学科に「β糖質産業用ハイブリッドリアクターシステム研究部門」(寄附研究部門 物産フードサイエンス株式会社)を設立し、研究活動を開始した。

本稿では、同研究部門で得られた研究成果の一部として、ビート繊維から製造できる新規な糖質素材について紹介する。

### 2. 水熱処理について

対象物質となる物質を密閉容器(オートクレーブ)の中に水と一緒に入れ、温度を上げて高温高压の状態にすることを水熱処理 (Hydrothermal treatment) という<sup>5)</sup>。Fig. 1 に水の状態図を示した。水は大気圧下では 100°C で沸騰してしまうが、密閉容器中で温度を上げれば液体の状態のまま 100°C 以上に行うことができる。水は 374°C, 23.4 MPa の臨界点を超えると気体とも液体とも性質の異なる均一な流体となる。これが超臨界水 (Super-critical water) である。水熱処理の温度範囲は厳密に定義されていないが、臨界点よりさらに低い温度領域を指すことが多い。

水は高温高压状態を保たれるとき、水のイオン積 ( $K_w = [H^+][OH^-]$ ) は温度と共に上昇する。25°C では  $10^{-14}$  [mol/L]<sup>2</sup> 程度であるが、飽和蒸気圧下において 190°C では常温時の約 460 倍の  $4.0 \times 10^{-12}$  [mol/L]<sup>2</sup> レベルとなり、240°C では最大の



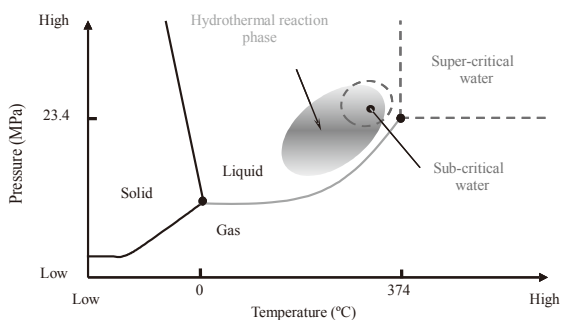


Fig.1 Phase diagram of water

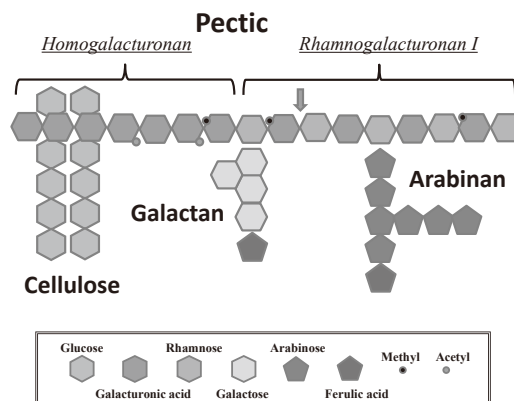


Fig.2 Cell wall structure model of beat fiber

$6.5 \times 10^{-12}$  [mol/L]<sup>2</sup> レベルに達する. このように高温高压水中では水分子の自己解離によって生じる [H<sup>+</sup>] あるいは [OH<sup>-</sup>] の作用により酸/塩基触媒反応場を提供する. つまり, バイオマスの水熱処理とは, 水のみを用いて薬品等を使用することなく植物細胞壁構成多糖類のグリコシド結合を加水分解する技術とも言える. 実際には, 硫酸等を用いる酸処理に比べて, 水熱処理条件の [H<sup>+</sup>] 濃度はそれほど高くないため, 多糖類の完全加水分解よりむしろ部分加水分解によるオリゴ糖の生成に適した反応場であることが分かってきた<sup>1, 2, 3)</sup>.

### 3. ビート繊維 (ビートパルプ) について

砂糖の原料であるテンサイ (甜菜, 別名: 砂糖大根, 学名: *Beta vulgaris* ssp. *vulgaris*) の栽培は, フランスなどの EU 諸国や米国で盛んであり, 世界全体では約 2 億 2700 万トン栽培されている<sup>6)</sup>. 日本国内では北海道のみ栽培されており, 年間 365 万トンである<sup>6)</sup>. ビート繊維 (ビートパルプ) とは甜菜糖製造工程で発生する繊維状副産物である. ビート繊維の発生原単位は, 甜菜根部 1 トンあたり約 200 kg-wet (含水率 75%) と言われており<sup>7)</sup>, 全世界では年間約 1260 万トン (乾物, 含水率 10%), 日本国内では年間約 20 万トン (乾物, 含水率 10%) と推計される. また, ビート繊維の発生場所は, 製糖工場であることから収集コストがかからず, その性状及び供給が安定的しているため, 日本国内で産生するバイオマス原料としては貴重で優良な素材であると考えられる. 現状, ビートパルプは主に家畜飼料として利用されているが, 一部のビート繊維は食物繊維として食品利用もされている.

ビート繊維は, セルロース, ヘミセルロースに加えて多量のペクチンを含有することが特徴である. Fig. 2 にビート繊維の植物細胞壁多糖類の模式図を示した. ペクチンの主要構成要素は, D-ガラクトツロン酸残基が  $\alpha$ -(1→4) 結合した直鎖構造のホモガラクトツロン,  $\alpha$ -L-ラムノース残基と D-ガラクトツロン酸残基が  $\alpha$ -(1→4) 結合および  $\alpha$ -(1→2) 結合で交互に結合したラムノガラクトツロン I, そしてアピオース, フコースなどの複合多糖であるラムノガラクトツロン II などが知られている. また, ラムノガラクトツロン I に存在する L-ラムノース残基にはアラビノース残基またはガラクトース残基からなる多糖類 (アラビナン, ガラクタン), あるいはその両残基から

構成される多糖類 (アラビノガラクトン) が側鎖として結合している. さらに分岐したアラビナンおよびガラクトンにはフェルラ酸が結合しており, 多糖類間の架橋形成に関与している<sup>8, 9)</sup>.

我々は, このような成分構造からなるビート繊維に対して水熱処理を施すことにより, ペクチン由来のオリゴ糖の製造について検討した. その結果, ペクチン側鎖のアラビナンやガラクトンの部分加水分解により生じたアラビノオリゴ糖およびガラクトオリゴ糖が効率的に生成することを明らかにした<sup>10, 11, 12)</sup>. また, その一部にはフェルラ酸が結合したフェルロイルアラビノオリゴ糖が含まれることが明らかとなった. 以降ではその具体的な研究内容を記述する.

### 4. ビート繊維の水熱処理試験

研究初期の基礎検討では, 回分式オートクレーブを使用した. 内容積 50mL の SUS316 製反応容器 (耐圧硝子工業株式会社製) にビートファイバー 3.9 g と蒸留水 35 g (固形分濃度 10wt%) を仕込みよく混合した. 反応容器内の圧力が 0.1MPa になるよう窒素ガスを注入し密閉した. 反応容器を所定温度に加熱した溶融塩槽に浸漬し, 所定時間後, 反応容器を冷水に入れて急冷し反応を停止して, 水熱処理生成物を得た. 試験条件は, 処理温度 160°C から 200°C, 処理時間 5min から 15min の範囲で実施した. また, 商業生産技術へのスケールアップを念頭において, ベンチ規模の連続流通式水熱反応装置 (木村化工機株式会社製,

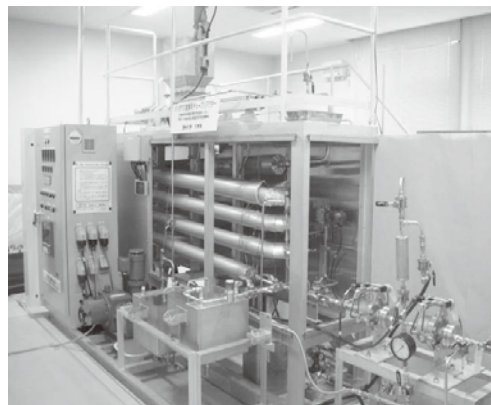


Fig.3 Continuous flow type hydrothermal Reactor

Fig. 3)を用いた量産試験も実施している。この装置は原料供給部、水熱反応部、圧力制御部という3つのパーツからなっている。原料供給部はスラリーポンプ、原料タンクと攪拌機から成っている。水熱反応部は2つの予熱部(H-1, H-2)と4つの反応部(R-1からR-4)、2つの冷却部(C-1, C-2)からなる。水熱反応部はSUS-316製チューブ(外径:25.4mm, 内径:21.2mm, 肉厚:2.1mm)でできており、それぞれの管の長さは予熱部が4.5m(内容積:1.6L)、反応部が10.4m(内容積:3.6L)、冷却部が4.5m(内容積:1.6L)である。加熱管と反応管は電気ヒーターで加熱している。圧力制御部は2つのシリンダーバルブと圧力緩衝容器からなっており、これにより反応装置内の圧力をコントロールしている。

実際の試験方法は、溶媒ポンプで水道水を供給しながら水熱反応部を設定温度にまで加熱し安定させた後、原料タンク内に仕込んだビート繊維/水の混合スラリーをスラリーポンプにより送液し試験を開始した。原料スラリーは昇温部、反応部、冷却部を通過し、圧力制御部より生成物が回収される。

処理時間(反応部の滞留時間)はスラリーポンプ流量を変化させることにより約6~12minの範囲で制御可能である。本装置のスラリー供給能力は最大20kg/hrであり、1時間当たり2~3kgのビート繊維の処理が可能である。

## 5. 水熱処理によるビート繊維の可溶化とオリゴ糖の生成

### 5.1 ビート繊維の可溶化挙動

本研究で使用したビート繊維(日本甜菜製糖, ビートファイバー<sup>®</sup>)には、セルロース:24%, ヘミセルロース:23%, ペクチン:20%, リグニン:3%, タンパク質:10%, 灰分3%, 脂質:1%が含まれている<sup>13)</sup>。

ビート繊維の水熱処理後の生成物は、遠心分離とろ過により可溶化液と固体残渣に分画し、各画分に含まれる生成物について分析評価を実施した。Fig. 4に水熱処理によるビート繊維の可溶化率の変化を示した。処理温度160°Cから190°Cにおいてビート繊維の約54-60wt%が可溶化し、160°C 10min以降、可溶化率の顕著な変化が生じないことが分かった。温度200°C以下の水熱処理条件ではセルロースの分解は生じ難いことから、ビート繊維の構成成分であるペクチンやヘミセルロースの可溶化が速やかに生じているものと考えられた。

### 5.2 ビート繊維から得られた可溶性糖質の組成

Fig. 5にはビート繊維から得られた可溶性糖質の濃度を示した。ペクチンの存在を示すウロン酸とオリゴ糖および単糖が生成していることが分かった。可溶性糖質の濃度は170°C 5minで最大を示した後、処理条件が過酷になるにつれ減少する傾向が示された。これは生成した糖質の過分解による減少を示している。オリゴ糖および単糖の主要成分はアラビノース、次いでガラクトースであり、これらはペクチン側鎖の多糖類(アラビナンやガラクタン)に由来するものと考えられた。また、ビート繊維中のアラビナン、ガラクタンに結合するフェルラ酸の挙動についてもFig. 5に示した。遊離フェルラ酸の生成はわずかであり、その大部分は結合型フェルラ酸として糖質とともに可溶化することが本研究で明らかとなった。

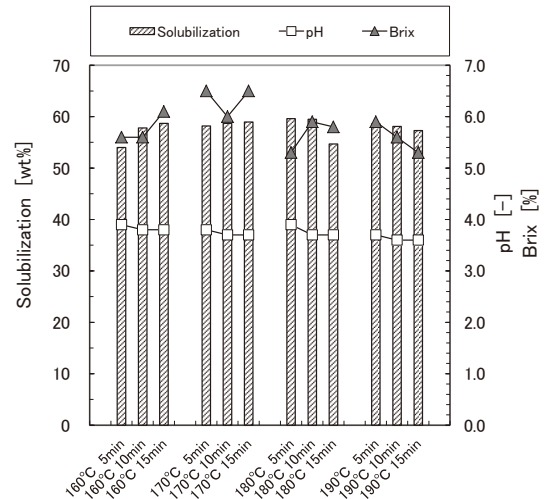


Fig. 4. Solubilization of beet fiber by hydrothermal treatment with batch-type reactor.

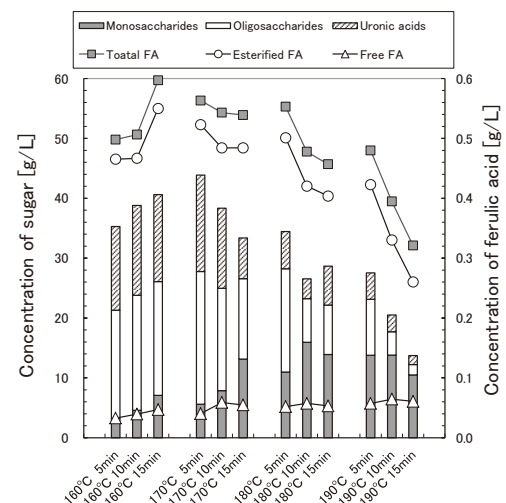


Fig. 5 Concentration of soluble sugars and ferulic acids obtained from beet fiber by hydrothermal treatment with batch-type reactor.

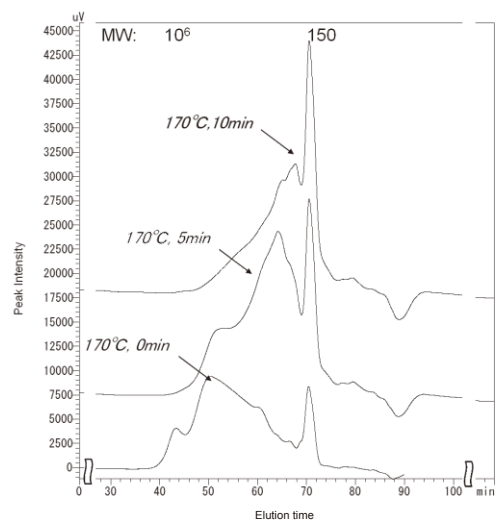


Fig. 6 GPC chromatograms of polysaccharides obtained from beet fiber

Fig. 6, Fig. 7にはゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により測定した可溶性糖質の分子量変化を示した. Fig. 6において温度 170°C 0min の反応初期においても高分子多糖類の可溶化が生じており, その後, 処理時間の経過とともに低分子量側へシフトする挙動が示された. また, アラビノオリゴ糖の重合度分布は二量体: Ara2 から八量体: Ara8 に相当する複数のピークの存在を確認することができ, 時間の経過とともにこれらのオリゴ糖のピークが増加する挙動が確認された (Fig. 7).

Table 1にはビート繊維より得られた可溶性糖質の収率を示した. 170°C 5min の処理条件において, アラビノオリゴ糖の回収率は最大値を示し, ビート繊維重量の 14.1wt%であった. アラビノオリゴ糖の理論収率はアラビナン含量の約 78%に達し, 残り約 14%は単糖のアラビノースとして回収できることが分かった. Table 1にはフェルラ酸の収率も示したが, ビート繊維のフェルラ酸含量のほぼ全量が結合型フェルラ酸として回収できることが分かった. スケールアップを目的として実施した連続式反応装置の場合も, 回分式オートクレーブの場合と同程度のアラビノオリゴ糖ならびにフェルラ酸の収率を達成することができた.

## 6. フェルロイルオリゴ糖の精製

### 6.1 疎水性吸着剤を用いたオリゴ糖の分画

連続式水熱反応装置を用いてビート繊維を 170°C7min 処理して得られた可溶化液をサンプルに用いた. メンブランフィルター (孔径 0.45µm) で精密ろ過した後, 疎水性吸着材 (オルガノ, Amberlite XAD-2) を用いたフェルロイルアラビノオリゴ糖の分画実験<sup>14, 15)</sup>を実施した. 可溶化液サンプル 40mL と

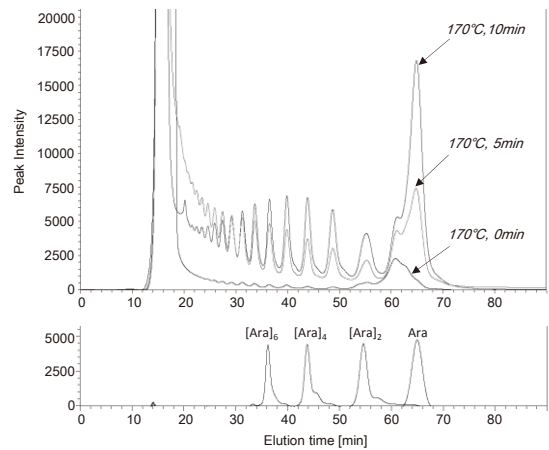


Fig.7 GPC chromatograms of oligosaccharides obtained from beet fiber

疎水性吸着剤 40mL をビーカーに採取し, 恒温水槽 (60°C,90rpm) で 1hr 振とう吸着した. その後, メンブランフィルター (孔径 0.45µm) をセットしたガラスろ過器に注ぎ, 吸引ろ過した. このろ液を「非吸着画分」とした. 次にビーカー内の残留物 (吸着材および可溶化液) は蒸留水を用いてろ過ホルダー全量回収し, 計 400mL の蒸留水で溶出 (吸引ろ過) した. このろ液を「Water 画分」とした. さらに約 400mL のメタノール/水 (1:1) 混合液で溶出 (吸引ろ過) し, このろ液を「MeOH/H2O 画分」とした. 最後に約 400mL のメタノールで溶出 (吸引ろ過) し, このろ液を「MeOH 画分」とした. 各画分はエバポレーターで濃縮し, 以下の分析に供した.

Table 1. Yield of oligosaccharides and ferulic acid/esters obtained from beet fiber by hydrothermal treatment using a batch-type reactor.

Conditions	Product	Total neutral sugars	Content:							Total ferulic acid	Content:			
			Oligosaccharides				Monosaccharides				ester form	free form		
			Total	Ara	Gal	Others	Total	Ara	Gal				Others	
160°C	5 min	21.2	18.0	12.2	5.1	0.7	3.2	1.0	0.3	1.9	0.49	0.46	0.03	
	10 min	23.7	19.1	67.2	92.0			5.7	5.9				92.0	6.5
				12.4	5.8	0.9	4.6	1.9	0.5	2.1	0.50	0.46	0.04	
15 min	26.3	19.0	12.0	68.7	104.7			10.8	9.3				92.8	7.8
				12.0	6.2	0.8	7.2	3.7	0.8	2.7	0.60	0.55	0.05	
170°C	0 min	15.0	13.8	9.4	3.4	1.1	1.3	0.3	0.1	0.8	0.30	0.28	0.03	
	5 min	27.6	22.0	51.7	61.1			1.8	1.9				55.5	5.5
				14.1	6.7	1.2	5.6	2.5	0.6	2.5	0.56	0.52	0.04	
	8 min	27.3	18.8	78.0	122.2			13.8	11.0				103.8	8.0
				11.4	6.3	1.0	8.5	4.8	1.0	2.7	0.54	0.50	0.04	
	10 min	25.1	17.2	63.2	115.0			26.8	18.7				99.7	8.4
				10.6	5.9	0.7	7.9	4.2	0.9	2.8	0.54	0.48	0.06	
	15 min	27.3	13.7	58.4	107.2			23.0	16.6				96.0	11.7
				7.1	6.0	0.6	13.6	8.7	1.6	3.2	0.55	0.49	0.06	
	180°C	5 min	28.6	17.1	9.2	6.7	1.2	11.4	7.0	1.4	3.1	0.55	0.50	0.05
10 min		24.6	7.5	51.0	121.2			38.5	25.2				99.6	10.3
				2.0	5.2	0.3	17.1	11.0	2.3	3.8	0.48	0.43	0.06	
15 min		22.9	8.3	11.0	93.8			60.5	41.7				85.1	11.6
				3.1	4.9	0.4	14.6	9.4	1.9	3.3	0.46	0.41	0.05	
				16.9	89.2			52.0	35.0				81.2	10.7

Upper value: Mass yield [wt%, dry basis of beet fiber]

Lower value: Theoretical yield [mol%]



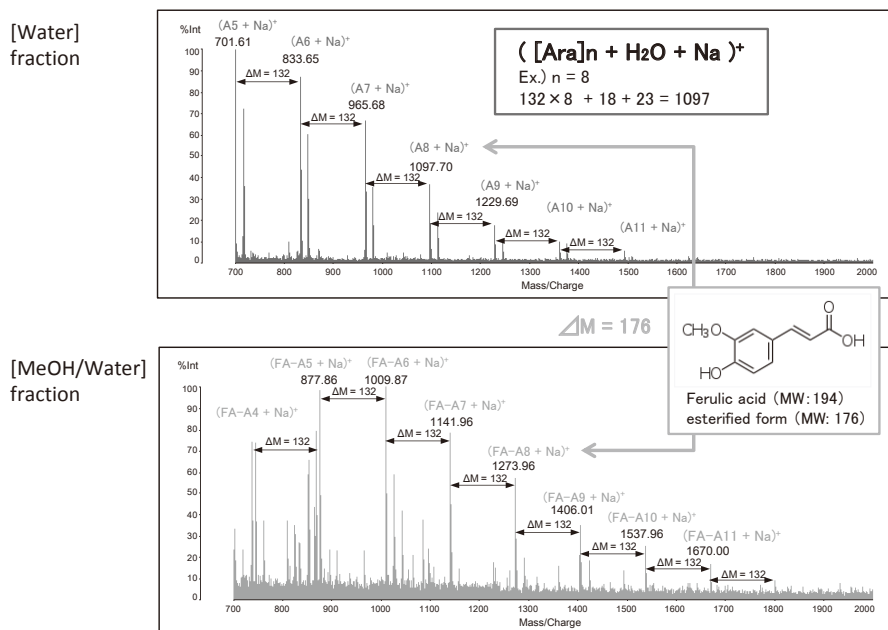


Fig.8 MALDI-TOF mass spectra of each fractionate obtained by Amberlite XAD-2 separation.

## 6.2 フェルロイルオリゴ糖の分析

疎水性吸着材を用いた分画実験により得られた各画分に含まれるアラビノオリゴ糖ならびにフェルロイルアラビノオリゴ糖の分子量分析には、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計 (MALDI-TOFMS, Axima CFRplus, 島津) を用いて分析を行った。Fig. 8 に MALDI-TOFMS により測定した各画分のマススペクトルを示した。Water 画分および MeOH/H<sub>2</sub>O 画分では、ともにアラビノオリゴ糖 (DP5 から DP11) に由来する規則的な分子量ピーク (ΔM=132) がみられた。本研究では、各重合度のアラビノオリゴ糖に Na イオンが付加した分子量ピークが検出された。

また、MeOH/H<sub>2</sub>O 画分と Water 画分のマススペクトルを比較するとピークの位置に規則的なズレ (分子量差 ΔM=176) が観測された。この値はフェルラ酸基がエステル結合した場合の分子量と同じ値であることから、各重合度のアラビノオリゴ糖にフェルラ酸基が結合したフェルロイルアラビノオリゴ糖がビート繊維の可溶化液に含まれることが分かった。

Fig. 9 にはゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により測定した各画分に含まれるオリゴ糖の重合度分布を示した。Water 画分、MeOH/H<sub>2</sub>O 画分ともに重合度 DP2 から DP8 に相当するオリゴ糖のピークが確認された。また DP8 を超える比較的大きなオリゴマーのピークも観測された。両画分を比較した場合、MeOH/H<sub>2</sub>O 画分には、高分子量のオリゴマーが観測された。これは、高分子量のオリゴマーほど疎水性吸着材への親和性が強く、水より極性の低い MeOH/H<sub>2</sub>O 混合溶液によって脱離されたためと考えられた。

Fig. 10 には親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) 分析の結果を示す。各画分の MeOH/H<sub>2</sub>O 画分にはフェルラ酸基の存在に起因する UV 波長 316 nm に吸収を持つ成分のピークが複数観測されたが、Water 画分にはされなかった。

一般にアセトニトリルを移動相に用いる HILIC 分析では、重合度の小さいオリゴ糖が速く溶出する。MeOH/H<sub>2</sub>O 画分に観測される各ピークは重合度の異なるフェルロイルアラビノオリゴ糖である可能性が高い<sup>15)</sup>。

以上の結果より、ビート繊維の水熱処理より得られた可溶性糖質にはアラビノオリゴ糖とフェルラ酸基の結合したフェルロイルアラビノオリゴ糖が混在していることが再確認された。また、Amberlite XAD のような疎水性吸着材に対する親和性の差を利用することで、アラビノオリゴ糖とフェルロイルアラビノオリゴ糖をそれぞれ分離回収できる可能性が示された。

現在、フェルロイルアラビノオリゴ糖の機能性評価に向けて、精製サンプルの量産試作に取り組んでいる。

## 7. フェルロイルアラビノオリゴ糖の可能性

本技術で製造できるフェルロイルアラビノオリゴ糖は、フェルラ酸 (ポリフェノール成分) を含む新タイプのオリゴ糖である。アラビノオリゴ糖には、加齢とともに生じる腸内細菌叢の老化 (腸内有用菌の減少と有害菌の増加) を改善するプレバイオティクス効果として、特にヒト成人の腸内有用菌の優先種 *Bifidobacterium longum* を選択的に増殖し、他の有害菌や常在菌を増殖しない特徴を持つ<sup>16)</sup>。さらに、アラビノオリゴ糖にフェルラ酸基を有することのプラスアルファの機能として認知症予防効果が期待される。ポリフェノールの一種であるフェルラ酸には脳内神経細胞の酸化ストレスから保護する効果が報告されており<sup>17)</sup>、実際に臨床レベルでもその効果が報告されている<sup>18)</sup>。

水熱処理法によって製造が可能なフェルラ酸基を有するアラビノオリゴ糖は、現在市場に流通している他のオリゴ糖とは異なる特徴を持ち、明かに成人、高齢者向けオリゴ糖素材として機能を訴求し、新しい付加価値を創出する可能性が期待される。

## 8. おわりに

前述したフェルロイルアラビノオリゴ糖の可能性については、著者らの推測、願望が多分に入り混じっており、科学的に検証し証明していく必要がある。

この度、財団法人信州大学工学部 若里会（信州大学工学部同窓会）には研究助成として寄付金を頂戴し、フェルラ酸基を有するアラビノオリゴ糖の機能に関する基礎研究を実施する機会を得た。また本報で紹介した製造技術については、超臨界流体国際シンポジウム(ISSF2012)で発表し、その際の渡航費として使用させて頂いた。ここに記して関係各位に感謝の意を表す。

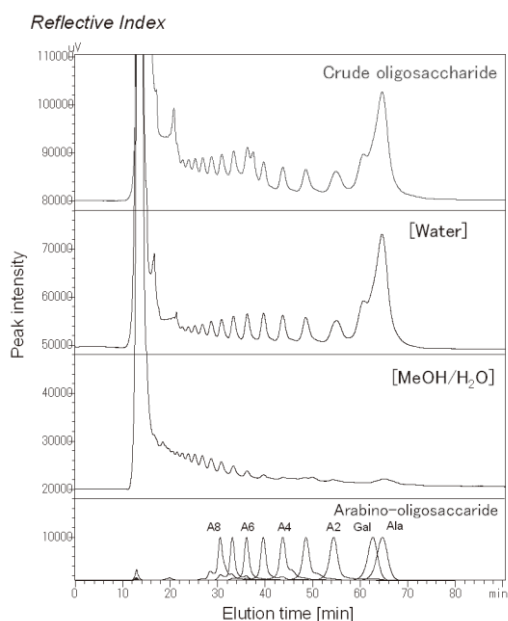


Fig.9 GPC chromatograms of each fractionate obtained by Amberlite XAD-2 separation.

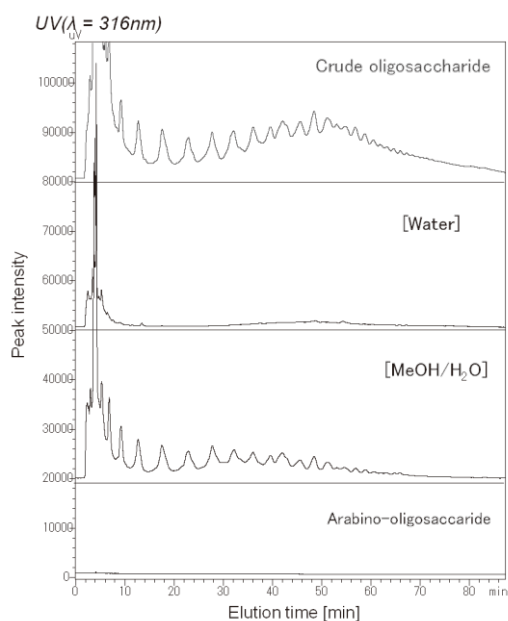


Fig.10 HILIC chromatograms of each fractionate obtained by Amberlite XAD-2 separation.

## 参考文献

- 1) S. Makishima, K. Nozaki, M. Mizuno, E. Netsu, K. Shinji, T. Shibayama, T. Kanda, Y. Amano: *J. Appl. Glycosci.* Vol. 53 (2006) 261.
- 2) S. Makishima, M. Mizuno, N. Sato, K. Shinji, M. Suzuki, K. Nozaki, F. Takahashi, T. Kanda, Y. Amano: *Bioresource Technology*, Vol. 100 (2009) 2842.
- 3) N. Sato, K. Shinji, M. Mizuno, K. Nozaki, M. Suzuki, S. Makishima, M. Shiroishi, T. Onoda, F. Takahashi, T. Kanda, Y. Amano: *Bioresource Technology* Vol. 101 (2010) 6006 .
- 4) 槇島聡, 佐藤信明: *応用糖質科学* 2 (2012) 174.
- 5) 水熱科学ハンドブック編集委員会: 「水熱科学ハンドブック」, 技報堂出版, 1997.
- 6) FAO statics (2009); Available from: <http://faostat.fao.org/>
- 7) M. Martínez, B. Gullón, R. Yáñez, J. L. Alonso, J. C. Parajó: *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 480.
- 8) 桜井直樹, 山本良一, 加藤陽二: 「植物細胞壁と多糖類」, 培風館, 1991.
- 9) L. Saulnier, J.-F. Thibault, *J Sci Food Agric* Vol. 79 (1999) 396.
- 10) Y. Takano, N. Sato, M. Mizuno, K. Nozaki, T. Matsuzawa, T. Kanda, Y. Amano: Abstract- 59th Annual meeting of the Japanese Society Applied Glycoscience, 2010, Bp2-19, Shizuoka, Japan.
- 11) N. Sato, Y. Takano, S. Umemura, M. Mizuno, K. Nozaki, T. Matsuzawa, Y. Amano, S. Makishima, Abstract-60th Annual meeting of the Japanese Society Applied Glycoscience, 2011, Da-2, Sapporo, Japan.
- 12) N. Sato, Y. Takano, S. Umemura, M. Mizuno, K. Nozaki, T. Matsuzawa, Y. Amano, S. Makishima: Proceeding-10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2012), 2012, L-128, San Francisco, USA.
- 13) S.K. Guha, H. Kobayashi, K. Hara, H. Kikuchi, T. Aritsuka, A. Fukuoka, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 980
- 14) J. Holck, A. Lorentzen, L. K. Vignæs, T. R. Licht, J. D. Mikkelsen, A. S. Meyer: *J. Agri. Food Chem.* 59 (2011) 6511.
- 15) L. Saulnier, J. Vigouroux, J.-F. Thibault: *Carbohydr Res.* 272 (1995) 241.
- 16) Y. Suzuki, K. Tanaka, T. Amano, T. Asakura, N. Muramatsu, *J. Japn. Soc. Hort. Sci.*, 73 (2004) 574.
- 17) J-J. Yan, J-Y. Cho, H-S. Kim, K-L. Kim, J-S. Jung, S-O. Huh, H-W. Suh, Y-H. Kim, D-K. Song: *Br J Pharmacol.*, Vol. 133 (2001) 89.
- 18) S. Nakamura et al.: *Geriatric Medicine*, Vol.46 (2008), 1511.

「技報 こまくさ」 第 10 号 平成 24 年 11 月発行  
(非売品)

発行者 一般財団法人信州大学工学部若里会  
〒 380-8553

住 所 長野県長野市若里 4 丁目 17-1  
TEL (026) 266-8209 (FAX 共有)  
E-mail : wakasat@shinshu-u.ac.jp

印刷・製本 株式会社アイデスク  
〒 381-0025 長野市北長池 1263-1  
TEL (026) 244-4551





一般財団法人 信州大学工学部 若里会