

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21580038

研究課題名（和文）：各種バイオマスから高分子タンニンの架橋反応を利用したエコ茶碗の製造技術の開発

研究課題名（英文）：(Development of processing technology of eco-bowls from various biomass fibers by applying cross-linking reaction of high molecular weight tannins)

研究代表者：松尾 友明 (MATSUO TOMOAKI)

鹿児島大学・農学部・教授

研究者番号：90041673

## 研究成果の概要（和文）：

木粉や竹粉に柿の渋み成分（カキタンニン）とタンパク質（ミルクカゼイン）を加えて、酵素類似触媒を利用して新規素材を作成して、それらを加熱、圧縮することによって、エコ茶碗等の成型品を作成することに成功した。更に、それら以外に現在の食品や飲料産業から産業廃棄物として排出されていた多量のバイオマスの利用を検討した。それらは各種の特性から4種類に分類することができ、相互にブレンドすることによって、タンパク質や酵素類似触媒を添加することなく、従来品に近い、天然物100%の成型品ができることを実証した。現在、鹿児島県の民間企業に試作委託をした半自動の成型装置を用いて、量産化の問題点を洗い出している。

## 研究成果の概要（英文）：

In our recent society, various plastic products have been used and disposed by each home, each company, each industry. So, recently it is pointed out that the construction of new society and life which are not dependent on various plastics products derived from petrochemistry has been urgently demanded. And, a lot of industrial plant fibrous wastes have been disposed and exhausted in our living activities day after day. This research project is to produce "New Wood Material" of 100% natural products which are made, without plastic materials of the oil origin, from various biomasses exhausted by harvesting and processing of primary products in agriculture and other natural industry. The prototypes of the eco-bowl are produced by applying our research seed to three plant fibrous wastes and a manufacturing technique is developing to form various tableware and living goods from natural materials using a crosslinking reaction of tannin polymers.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	100,000	30,000	130,000
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農学・園芸・造園学

キーワード：バイオマス、カキタンニン、エコ茶碗、植物繊維残渣、廃棄物再資源化、渋柿、脱プラスチック社会

## 1. 研究開始当初の背景

日本の現状を鑑みれば、我々の社会における、農林水産業、あるいは、輸入された食品素材から排出される未利用生物資源の活用は重要な研究課題である。現在、様々な未利用生物資源（バイオマス）が利用されず、あるいは利用されていても、その資源の特性が十分に生かされていない場合がほとんどである。たとえば、ペットボトル用の茶飲料の製造の際に排出される茶殻、豆乳の生産時の大豆かす、種々の果汁飲料の製造に出る果実残渣、それら以外にデンプン滓、焼酎滓などのほとんどは、家畜の飼料として利用されているだけである。

また、高品質の果実を安定して生産する技術として汎用されている「摘果処置」に際して排出される摘果果実の有効利用も社会的に求められている。

一方、日本全国では年間 520 万トン以上のプラスチックごみが各家庭から排出され、かさばり、分解や燃焼が難しく、処理方法や環境汚染の問題として、多くの地方自治体で大きな行政課題となっている。特にごみの減量化が急務である。近年、環境への深刻なプラスチック汚染が指摘されていると同時に、石油由来のプラスチック製品に依存しない社会、生活の構築が求められている。我々の生活の中で、利用、廃棄して処分に困窮しているプラスチック製品があふれているのが深刻な現状である。

## 2. 研究の目的

現在、社会で利用されている使い捨てプラスチック容器は膨大な数のものが生産され、廃棄されており、深刻な環境汚染を引き起こしている。これらの一部、あるいは、かなりの部分を天然物 100% の素材で製造されたものと入れ替えることができれば、地球環境に優しい社会に近づくと考えられる。

本研究では、未熟果実から精製したカキタンニン（高分子タンニン）をお茶がら、コーヒーがら、焼酎滓、デンプン滓、木粉などの植物繊維残さ（バイオマス）と混合して酵素的あるいは酵素類似反応により架橋して、新しい産業素材を作製することを目指している。この新素材は成型することで、天然物 100% から成る新規成型品として日常生活で高度に活用できる可能性があり、たとえば、スーパーマーケットやコンビニエンスショップで使われているトレー、弁当箱、コップなどの使い捨ての容器への応用を目指している。新素材の粉体を用いた成型品（お茶碗型成型品：エコ茶碗）の試作品は一部完成しているが、強度や撥水性においてばらつきが見られ、今後の改良が求められている。この素材は、天然物 100% で作られているため、また、石油由来の化学成分を全く含まないため、成

型品が使用後破損しても燃料や、土壌改良剤として再利用できる特徴もある。

## 3. 研究の方法

カキ未熟果実から部分精製したカキタンニンと各種植物繊維残渣に各種の酸化酵素あるいは酵素類似反応を作用させて分子間に架橋を作り、新規素材を作成する最適条件を探索した。その後、得られた素材の様々な特性を検討して、日常の生活化成品や使い捨ての容器作りへの利用を検討した。

(1) 渋柿未熟果実からカキタンニンを大量に部分精製する安価な方法を検討した。

(2) 牛血清アルブミン、卵白アルブミンを対照にしてカキタンニンと種々の酸化酵素の結合および沈殿反応を調べ、できるだけ沈殿を生じない酵素、あるいは溶液条件を選抜する。

(3) 市販のペルオキシダーゼ、ポリフェノールオキシダーゼ、ラッカーゼを中心に調べ、カキタンニンとの結合および沈殿反応を阻害し、かつ活性に影響を与えないか、活性化する低分子化合物を添加補助剤として検索する。

(4) カキタンニンの酵素反応液の生成物は反応液を反応後濾紙を用いてろ過して、濾紙上の生成物（ゲル）を乾燥後、乾物重を測定して酵素生成物とする。この乾物重の増加を指標にして各種酸化酵素の最適反応条件を調べる。

(5) より強度の高いゲルができた場合は、円筒形のゲルを作成して、レオメーター（今年度の予算申請の中で、設備備品費として要求している）により、ゲルの特性（硬さ・柔らかさ・粘性・弾性・脆さ・粘性・引っ張り度合い・応力緩和など）を詳細に調べ、比較検討する。

ゲルの特性によって用途を選択する。

(6) 基質濃度（カキタンニン濃度・過酸化水素濃度あるいは酸素濃度）、pH、温度、時間、ゲル化補助剤などの添加物を詳細に調べる。

(7) 各種産業副産物、あるいは、未利用生物資源とカキタンニンの反応性を検討する。木粉、竹粉、焼酎滓、デンプン滓、飲料製造過程で排出される、お茶がら、コーヒーがら、豆乳のかすを利用する。

(8) 酸化反応を停止させるため、および、新規素材に粘りと弾力性を持たすためにタンパク質を添加する。このタンパク質も産業副産物、あるいは、未利用生物資源を利用する。

(9) 反応後の素材の強度を調べる。

(10) 予備実験では、新規素材を凍結乾燥後、ステンレスの密閉型の鋳型を用いて、エコ茶碗を作製してその特性を調べる。現在、杉の 100メッシュの木粉を使用した場合

には、写真のように、陶器のような質感と肌触りを持った茶碗を作ることに成功している。しかし、強度や撥水性に製品間でばらつきが見られ、この新素材の作製から検討の余地がある。

ステンレスの鋳型で成型したエコ茶碗の特性をバイオマスごとに比較して、成型品としての適正を検討する。

#### 4. 研究成果

原料となるカキタンニンの品質管理方法を検討した。市販の4種類の柿渋及び精製カキタンニンをベースにして、当該研究室で限外ろ過方法で精製した、無色透明のカキタンニンを分析した。電気伝導度、酸化還元電位、pH、可視光紫外分光スペクトラム測定、粘度測定等の分析結果を比較、検討したところ、各サンプルを明確に区別することが可能であり、各種のタンニン標品や試料の品質比較、品質管理ができることを実証できた。

溶液中のカキタンニンの分子挙動を明らかにして、新規な高粘性カキタンニン溶液の調製法の確立及びゲル化法の開発を目指した。

精製した無色透明のカキタンニンは濃度に依存して、急激な粘度上昇が観察された。一方、温度依存的に粘度は減少した、このことから、カキタンニン分子は相互に水素結合を基に分子間相互作用を持つことを明らかにした。更に、極性の異なる5種類の有機溶媒を加えて、粘度変化を観察したが、濁度を生じない濃度範囲では、大きな変化は観察されなかった。若干の低下が認められた。

6種類の界面活性剤の添加効果を調べたところ、NLSが0.5%から3%の濃度範囲で、濃度依存的に急激な粘度上昇が見いだされた。最大、100倍の粘度となり、高粘性溶液を作り出す事に成功した。産業的にも各種の利用が考えられるので、特許の出願を行なった。現在、この粘度増加の分子レベルのメカニズムを検討中である。

木粉や竹粉に加えて柿の渋み成分(カキタンニン)とタンパク質(ミルクカゼイン)および酵素類似触媒を利用して、作成し、それを加熱、圧縮することによって、エコ茶碗等の成型品を作成していた。予備実験では、それら以外に緑茶がら、ウーロン茶がら、コーヒーがら、豆乳残さ、柑橘ジュース残さ、サツマイモのデンプン滓、焼酎滓などが利用できることが示された。平成21年度の研究では、それらの残さを大雑把に分析すると、

(1)セルロースなどの多糖類が主成分のもの(木粉、竹粉など)、(2)それに加えて、タンパク質を多く含むもの(緑茶がら、豆乳かすなど)、(3)それに加えて、クチクラや油脂を多く含むもの(コーヒー滓や豆乳かすなど)、(4)酸化酵素の活性が強く残っ

ているもの(ウーロン茶がら、緑茶がらなど)に分類することができた。このことは、食品や飲料産業から排出される各種の植物残さを相互にブレンドすることによって、従来のように新ためて、タンパク質や酵素類似触媒を添加することなく、従来品に近い、天然物100%の成型品を作る可能性が見いだされた。このことは、廃棄された多様な植物残さを有効利用できることに加えて、この成型品のコストを大幅に下げることが可能となった。そして、それぞれのブレンド割合を検討し、新素材を有効的に作製するとともに、新しいミニプラントタイプの加熱圧縮成型試験機でエコ茶碗をより効率よく作製する条件を検討した。その結果、従来は凍結乾燥粉末を用いると、180℃で80MPa 20分間という高温熱圧縮で処理をしないと、望ましい成型品はできなかつたが、本実験で、乾燥粉末に乾燥重当たり30%の水を加えることによって、95℃で12MPa 10分間という温和な条件で成型品ができることを新たに見いだした。これは製造コストと時間を大幅に削減できることにつながる。現在、両者の条件で作製したものの特性試験を行っている。

最終年度では、鹿児島県の加治木産業で試作していただいた、半自動の連続成型装置を用いて、主に緑茶の茶がらをベースにしたエコ茶碗を製造して、その特性を検討した。2年度の研究成果から、緑茶の茶がらのような貯蔵もしくは構造タンパク質の含量の高い、バイオマスを原料として用いたときには粉末に粘りがでて、新たにタンパク質を添加せずとも成型品を作製することができた。特に、手動の熱圧縮装置による単体成型法では緑茶茶がらベースの成型品は、光沢、肌触り、強度とも優れたエコ茶碗を作製する事に成功したが、半自動の連続成型装置で同等の成型品が作れるかどうかは不明だった。結果として、前年度に見いだした条件(95℃、12MPa、10分間)で茶がら粉末に、カキタンニン30%と水を30%添加した原料を成型することによってエコ茶碗を作製することに成功した。この加治木産業の装置を使うことによって、労力と時間を三分の一に軽減できることが解った。

しかし、30%の水の添加は原料に湿り気を与えて、ステンレス鋳型に粉末を供給するパイプ部分でしばしば固まりができてストップしてしまった。同様に、ステンレスの鋳型にこびりついた粉末の滓を4回に一度ぐらいの頻度で手動で除かないと、装置が動かなくなった。また、最大の問題は、装置のコンプレッサー部分の材料強度の関係で予想以上に熱圧縮時に圧力がかけられずに、成型品、エコ茶碗の強度に大きく影響した。

各種の特性試験では、電子レンジの加熱試験では、十分な熱水耐性がなく、大きく破損が生じた。物性試験でも手動の熱圧縮成型で作製した方が強度的に優れていた。生分解性と燃焼実験の試験結果は良好な結果が得られ、再利用が可能なことが示された。以上の結果から、量産化に向けての問題点を明らかにして全自動化の装置の製造を目指している。

以下は、半自動のエコ茶碗製造装置と緑茶の茶がらで作製したエコ茶碗の一部を示した写真である。



## 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1件)

(1) J. Kadokawa, K. Kodzuru, S. Kawazoe, M. Matsuo:

Preparation of natural rubber/condensed tannin semi-interpenetrating polymer network composites by hematin-catalyzed cross-linking.

J. Polymer & the Environ. (2011) 19: 100-105. (査読有)

〔学会発表〕(計3件)

(1) 松尾友明, 山口美紗子, 白石 優, 重田友明, 中村考志, 岡本繁久:

カキタンニンの溶液中での分子挙動-粘度変化をベースにした解析-, 日本農芸化学会平成23年度大会, 京都, 2011年3月26-28日

(2) T. Matsuo, M. Shiraishi, M. Yamaguchi, Y. Nakamura, S. Okamoto: Characterization of high molecular tannins with several chemical and physical methods to establish a quality control for medical and food uses.

7<sup>th</sup> Tannin Conference and 58<sup>th</sup> International Congress and Annual Meeting of the Society for Medicinal Plant and Natural Product Research, Berlin, Germany, August 31 - September 4, 2010.

(3) 白石 優, 中村考志, 岡本繁久, 松尾友明: 微生物ラッカーゼによる高分子タンニンの褐変とゲル化に関する研究

日本農芸化学会平成21年度大会, 福岡, 2009年3月27-29日

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計1件)

(1)

名称: 高分子タンニンの高粘性溶液及びゲルの製造方法

発明者: 松尾友明

権利者: 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-046507

出願年月日: 平成23年3月3日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計2件)

(1)

名称: 高分子タンニンの酵素的架橋反応

発明者: 松尾友明

権利者: 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 第4892727号

取得年月日: 平成24年1月6日

国内外の別: 国内

(2)

名称: タンニンのゲル及び高粘性溶液の製造方法

発明者: 松尾友明

権利者: 鹿児島大学

種類: 特許

番号: 第4677567号

取得年月日: 平成23年3月30日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松尾 友明 (MATSUO TOMOAKI)

鹿児島大学農学部・教授

研究者番号: 90041673