

第12回超臨界流体部会サマースクール  
平成25年8月2日

## 高温高圧水を利用した キチン系バイオマスからの 機能性食品素材の開発

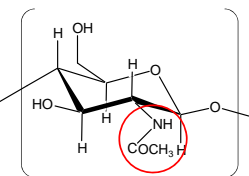
長田 光正  
一関高専 物質化学工学科

### 内容

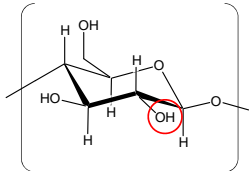
1. 研究背景
2. キチン系バイオマスからのキチン2糖の生成  
Osada et al. *Carbohydrate Polymers*, 88, 308, (2012)  
Ibid. 91, 1573, (2013)  
長田、二階堂、戸谷 特開2011-167185
3. 高温高圧水を利用したキチン単糖誘導体の生成  
長田、戸谷 特開2012-149019

### キチンとは

キチン  
(基本単位は  
N-アセチルグルコサミン)  
地球上で2番目に多い  
バイオマス資源



セルロース  
(基本単位はグルコース)  
地球上で一番多い  
バイオマス資源

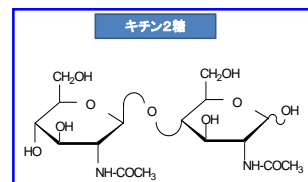


3

### キチン2糖とは

- 正式名: NN'-ジアセチルキトビオース
- カニやエビの殻から精製したキチンが原料
- N-アセチルグルコサミン(単糖)を生成可能
- 糖転移反応により高級キチンオリゴ糖を生成可能

医用材料、医薬品、  
食品材料に利用  
抗ガン作用があると  
いう報告もある

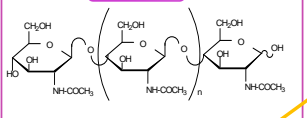


### 従来のキチン2糖製造工程の問題点

カニ殻、エビ殻

- 粗粉碎
- 塩酸処理
- アルカリ処理
- 乾燥 など

キチン



問題点  
• 選択率が低い  
• 廃液処理

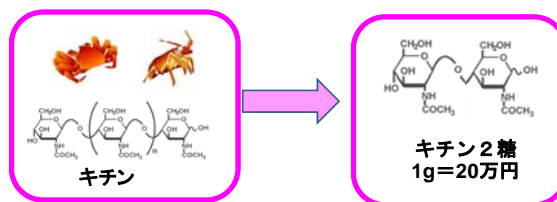
濃塩酸処理

キチン2糖

糖転移

高級キチンオリゴ糖  
(重合度n=6~8)

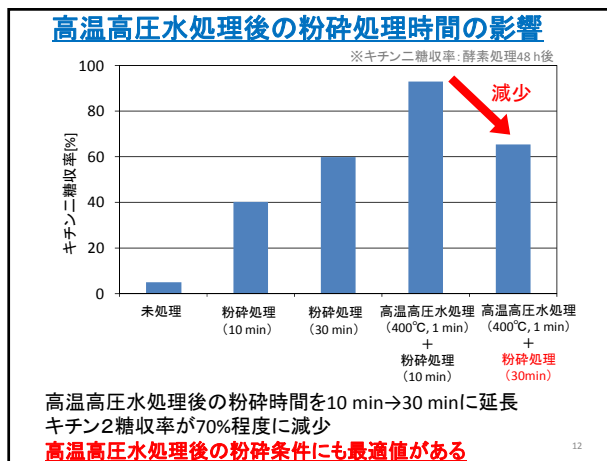
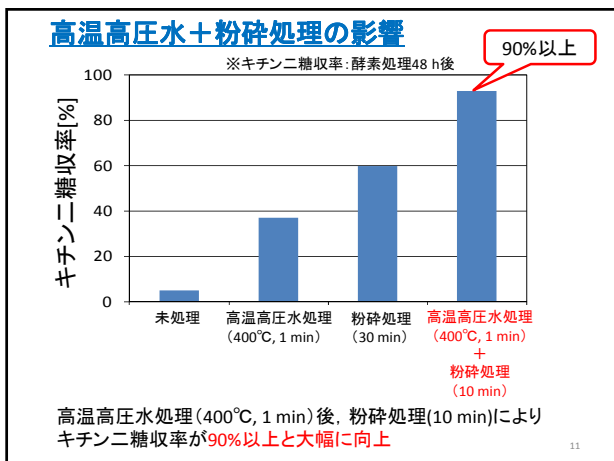
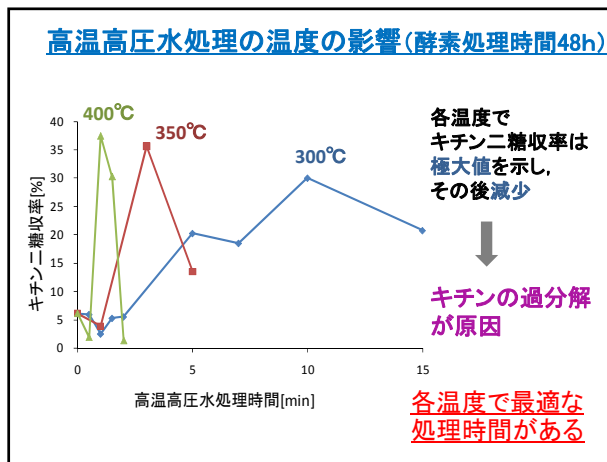
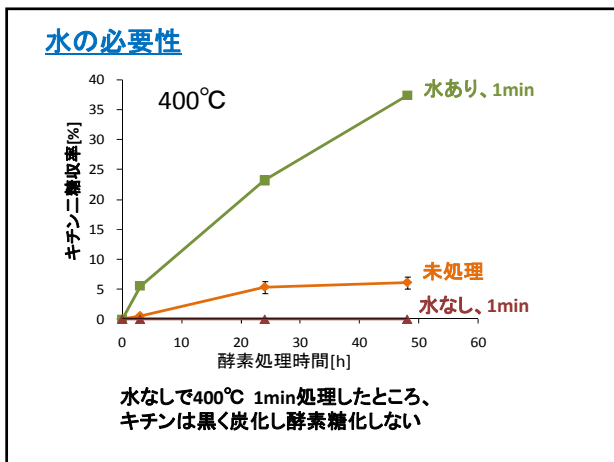
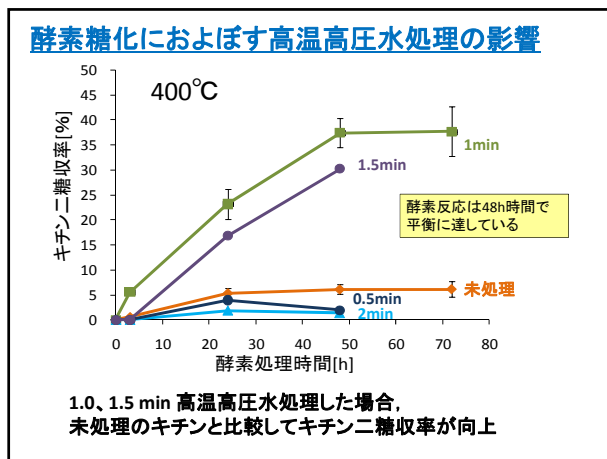
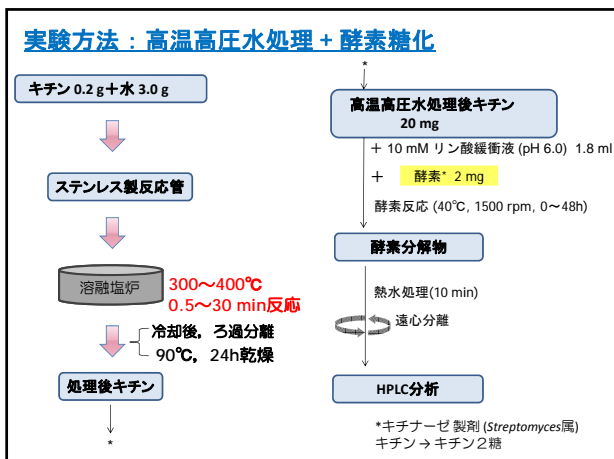
### 異分野融合技術によるキチンからの2糖生成



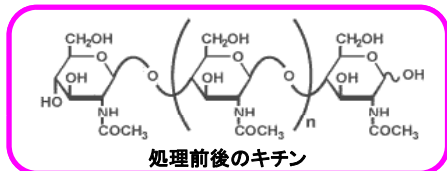
超臨界流体工学

粉体工学

酵素工学

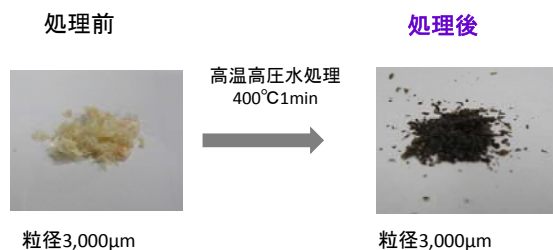


高温高圧水および粉碎処理が  
キチン物性におよぼす影響



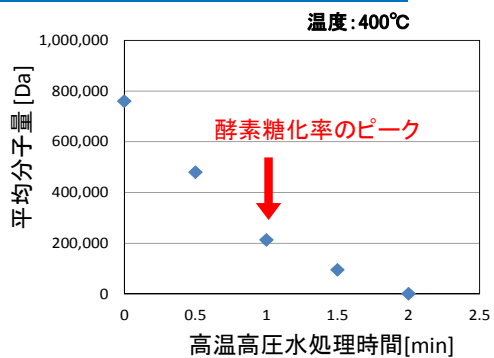
- ・粒子サイズ、表面積
- ・平均分子量
- ・結晶化度、結晶面間隔、結晶子径(X線回折)
- ・近赤外分光法 (NIR)
- ・示差熱-熱重量同時分析 (TG-DTA)

高温高圧水処理の影響① 粒子サイズ



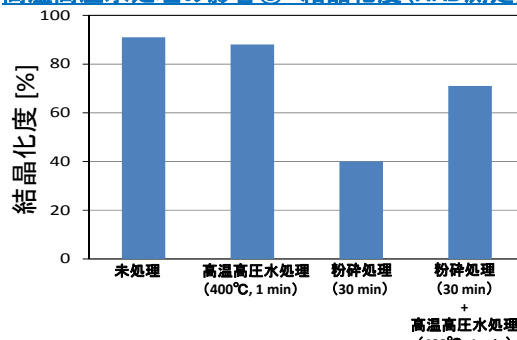
キチンのフレークの形やサイズは維持される

高温高圧水処理の影響② 平均分子量



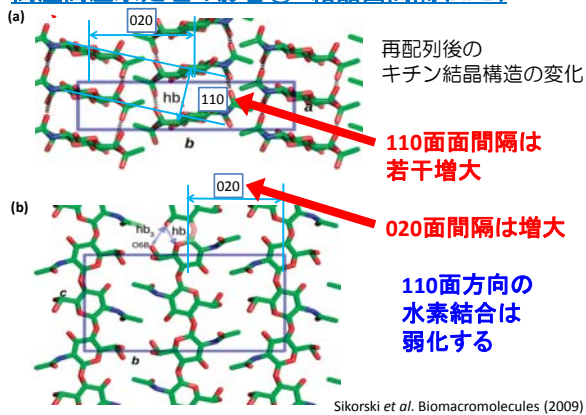
高温高圧水処理により平均分子量が減少

高温高圧水処理の影響③ 結晶化度 (XRD測定)

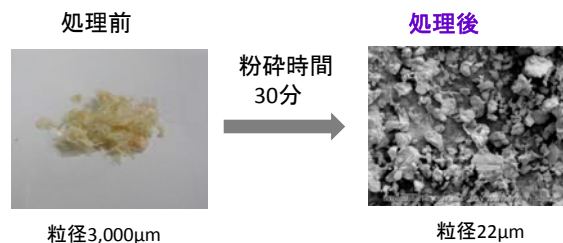


高温高圧水処理により結晶が再配列される  
ただし、未処理のキチンよりは結晶性が低い

高温高圧水処理の影響④ 結晶面間隔 (XRD)



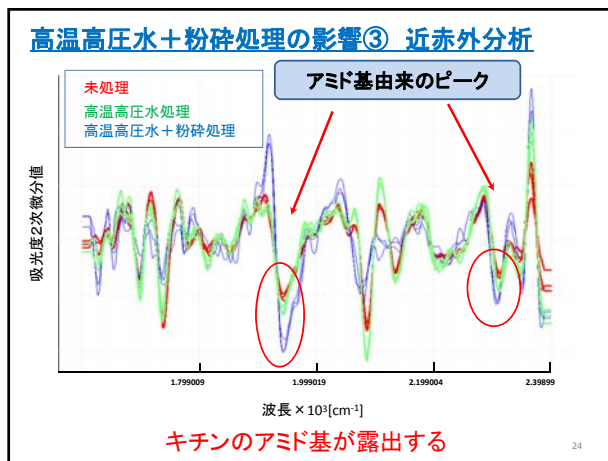
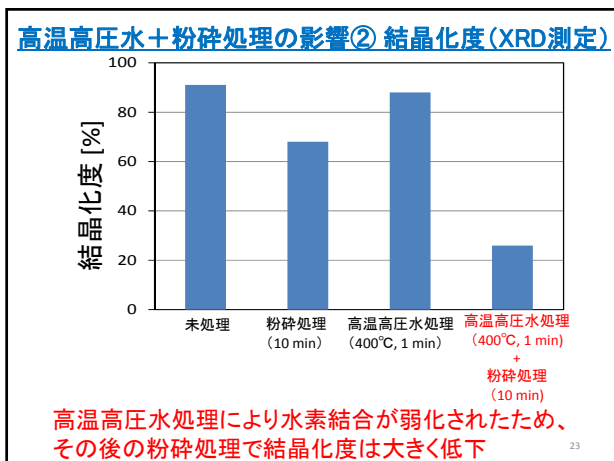
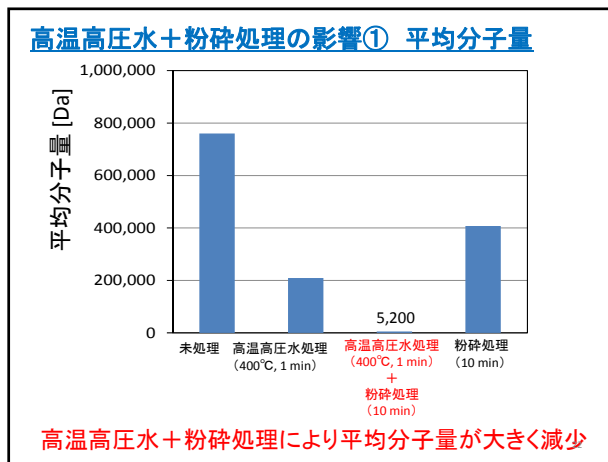
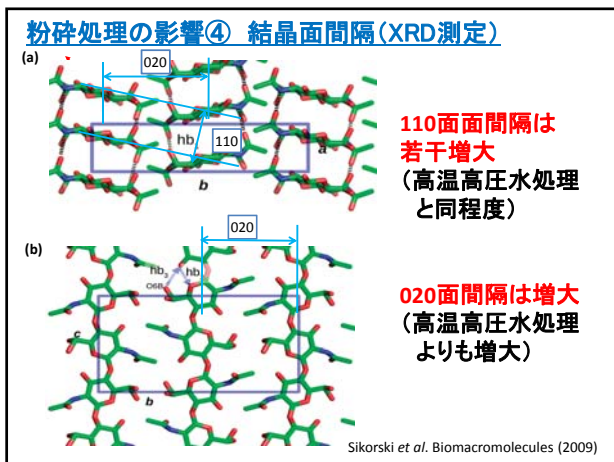
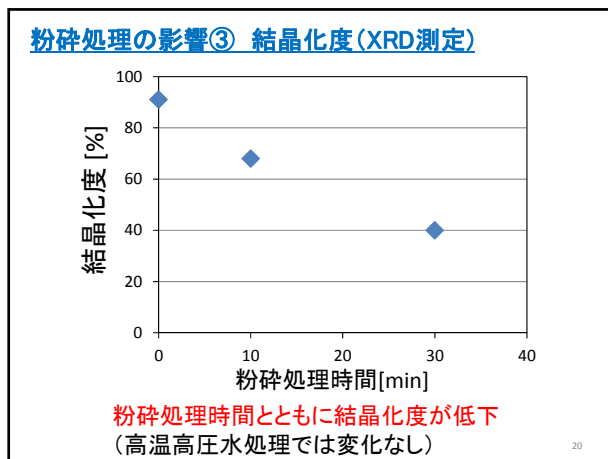
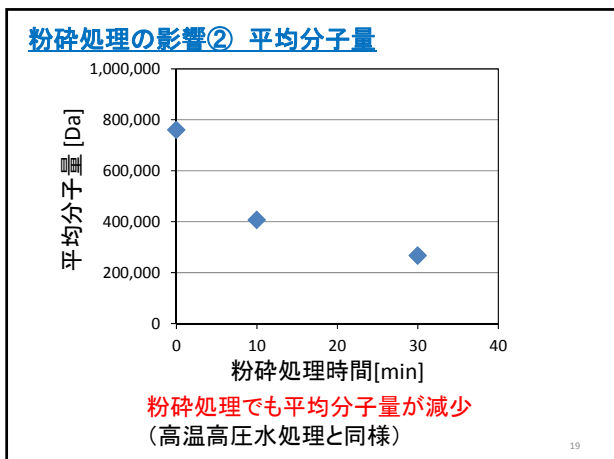
粉碎処理の影響① 表面積 (N<sub>2</sub>吸着)

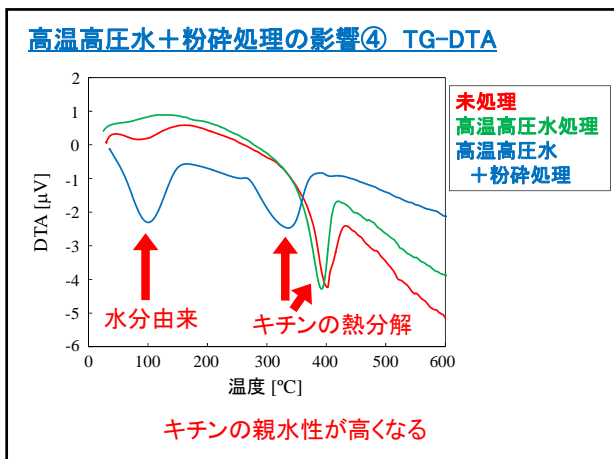


表面積 33m<sup>2</sup>/g

表面積 36m<sup>2</sup>/g

本実験範囲内では、表面積は大きく変化しない





### キチナーゼ酵素の反応機構

キチン

アミド基

アミド基結合部位

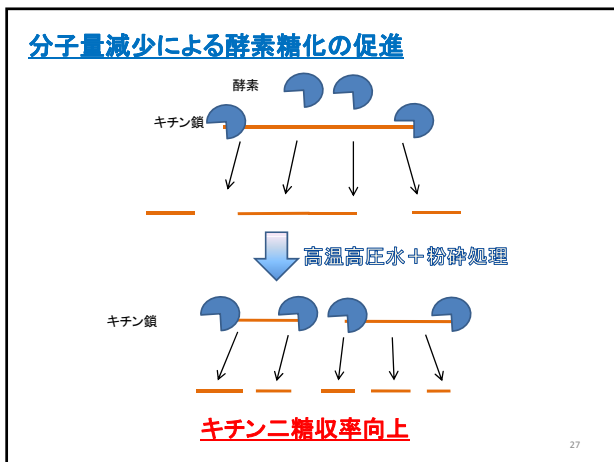
加水分解反応部位

Kezuka Y. et al. J. Mol. Biol. 358, 472-484(2006)

酵素がアミド基を認識しやすくなり、加水分解反応が進行

キチンの親水性が向上したため水中の酵素が吸着しやすくなる

Nakamura T. et al. J. Mol. Biol., (2008) 381:670-680



- ### 高温高压水+粉碎処理の影響
1. 表面積はほぼ一定
  2. 平均分子量の減少
  3. 結晶面間隔の増大 (キチン鎖間の水素結合の弱化)
    - ↓
    - A. キチンの親水性の向上
    - B. アミド基の露出
    - ↓
- 酵素糖化率(キチン二糖収率)が増大

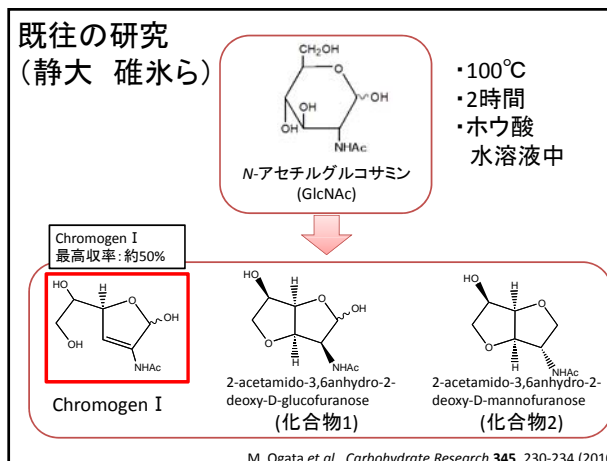
### N-アセチルグルコサミン(キチン単糖)の変換反応

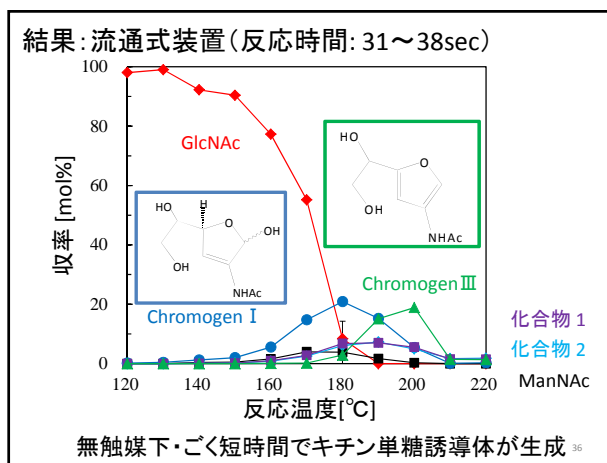
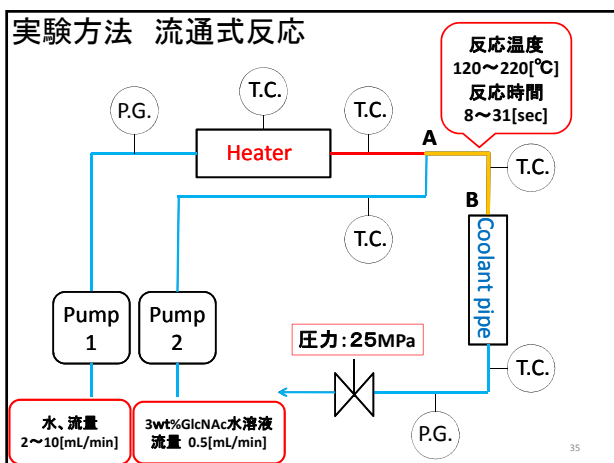
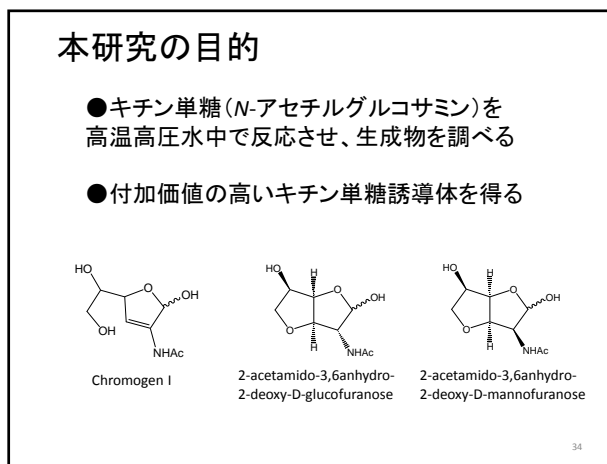
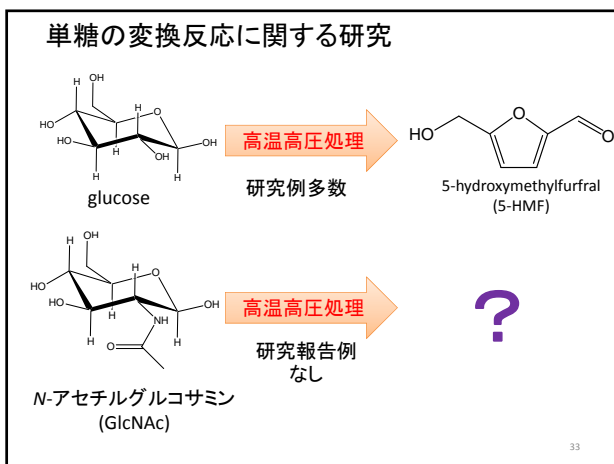
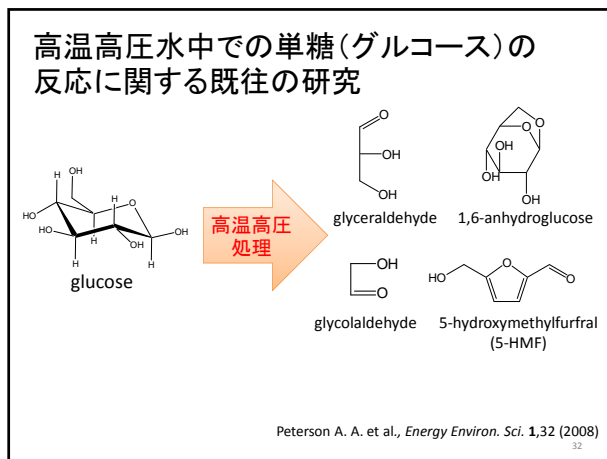
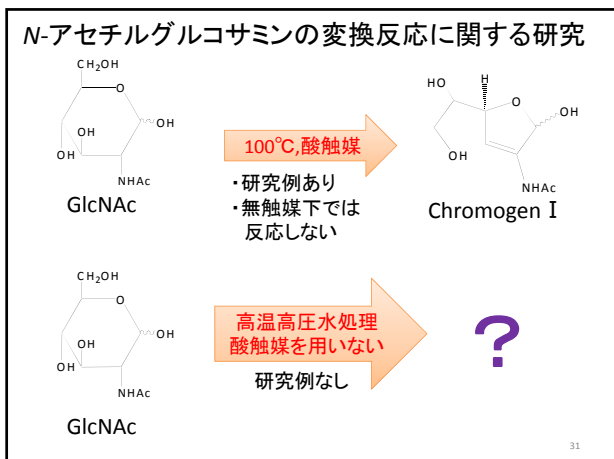
**N-アセチルグルコサミン(GlcNAc)**

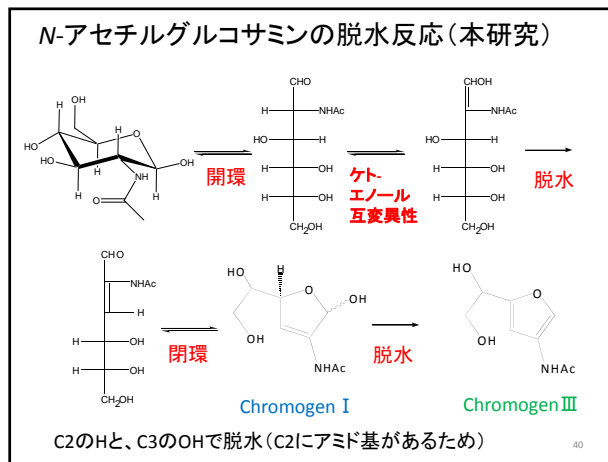
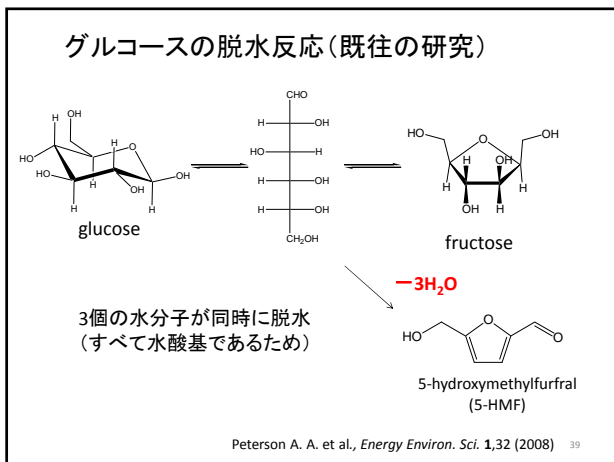
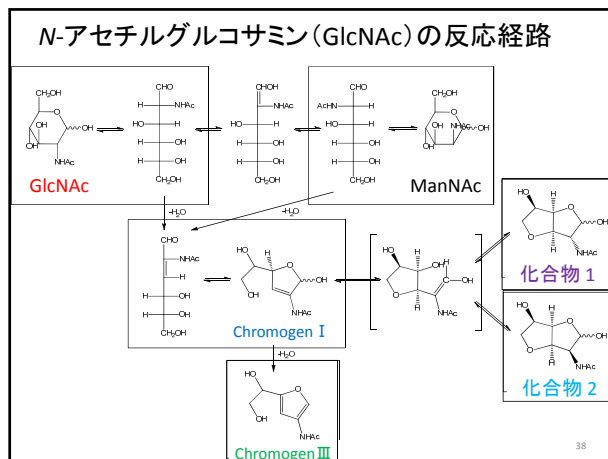
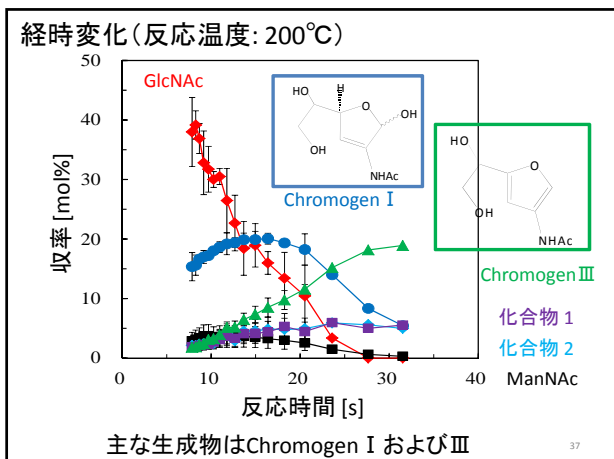
1kg=2万円

- 健康食品：変形性関節症の予防・改善
- 化粧品用：美肌効果

付加価値のより高い物質をつくり出せないか？







高温高压水を利用したキチン単糖誘導体の生成

- 報告例のないGlcNAcの高温高压水中(150~200°C)で無触媒下で誘導体が生成(2時間→数十秒)
- 主な生成物はGlcNAcが脱水したChromogen I とさらに脱水されたChromogen III
- 触媒によって生成物の選択性が変えられる

