

# プラズマで天然物由来 高分子を高速分解する 食品原料製造法

※大阪市立大学  
大学院工学研究科 電子情報系専攻  
教授 白藤 立

※2022年4月より大阪公立大学

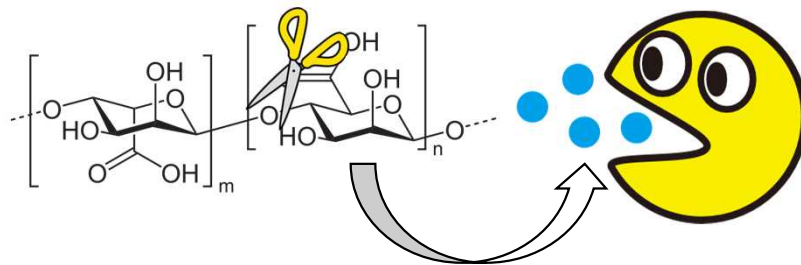
令和4年2月18日

## 背景 1

# 天然物由来高分子の分解（低分子量化，解重合）

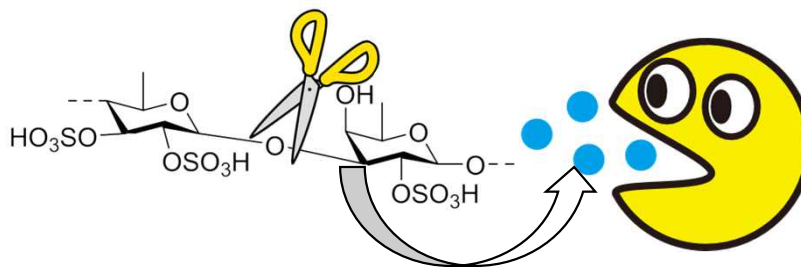
健康・医療食材原料の製造に利用されている

### アルギン酸



抗血栓→高血圧予防  
免疫カアップ

### フコイダン

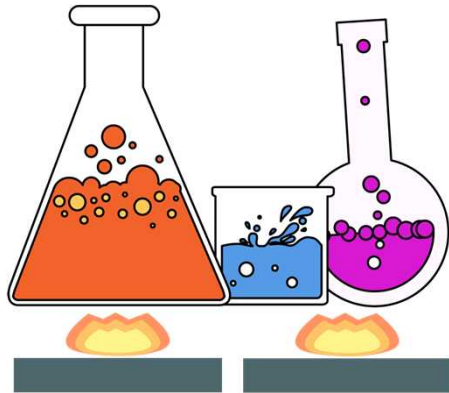


胃潰瘍の修復  
免疫カアップ  
アレルギー耐性工場  
ガンのアポトーシス

## 背景 2

# 解重合のための既存技術とその課題

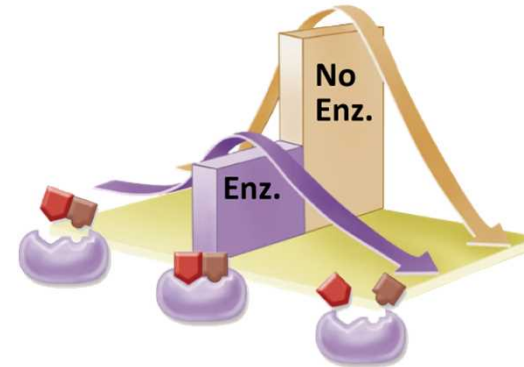
### 加熱分解



利点：簡便である

欠点：長時間加熱プロセスである  
→ エネルギーと時間を費やす  
過剰解離もある

### 酵素分解



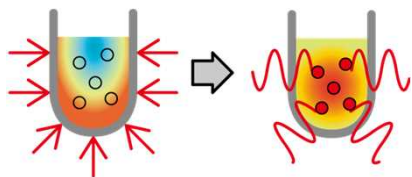
利点：低温である  
過剰解離はない

欠点：超長時間  
酵素の再利用が難しい

## 背景 3

# 解重合のための先端技術は提案されているが.....

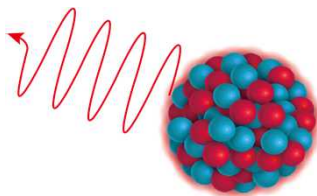
### マイクロ波化学



利点：熱伝導によらない  
直接的な媒質加熱  
→ 高効率加熱

欠点：過剰解離

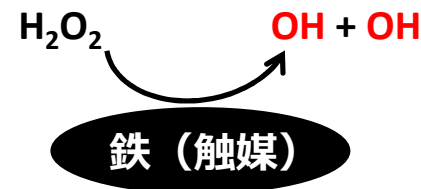
### 放射線化学



利点：非熱的なラジカル反応  
→ 過剰解離抑制

欠点：設備が高価

### 触媒反応



利点：非熱的なラジカル反応  
→ 過剰解離抑制

欠点：触媒が金属，触媒のヘドロ化

### 超臨界・亜臨界

利点：熱反応の高効率化

欠点：過剰解離  
耐圧装置 → 高価

### 超音波化学

利点：非熱的なラジカル反応  
→ 過剰解離抑制

欠点：騒音，超音波による発熱・過剰解離

どれも一長一短だ。  
もっとよい  
技術はないか？

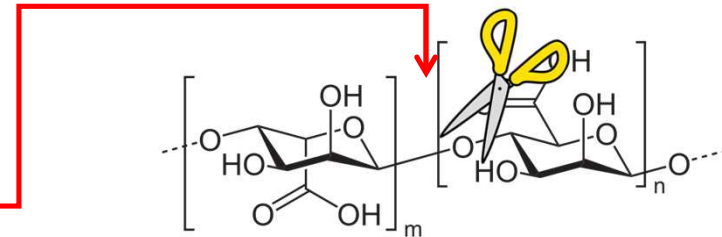
## 背景 3 液中プラズマ解重合

プラズマとは：放電で生成する電離気体

特徴：低温でも高エネルギー電子が生成可能



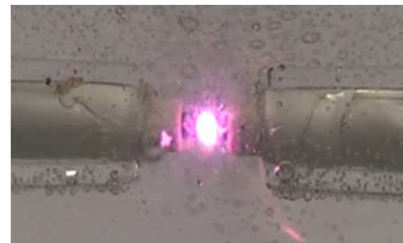
液中プラズマならラジカル解重合の担い手である  
OHラジカルを効率よく低温で生成できる。



名古屋大学 齋藤永広らがアルギン酸分解に適用  
従来の加水分解や酵素分解よりもきわめて高効率  
で低分子量化できることを実証。

A. Watthanaphanit and N. Saito:  
Polym. Degrad. Stab. 98, 1072 (2013).

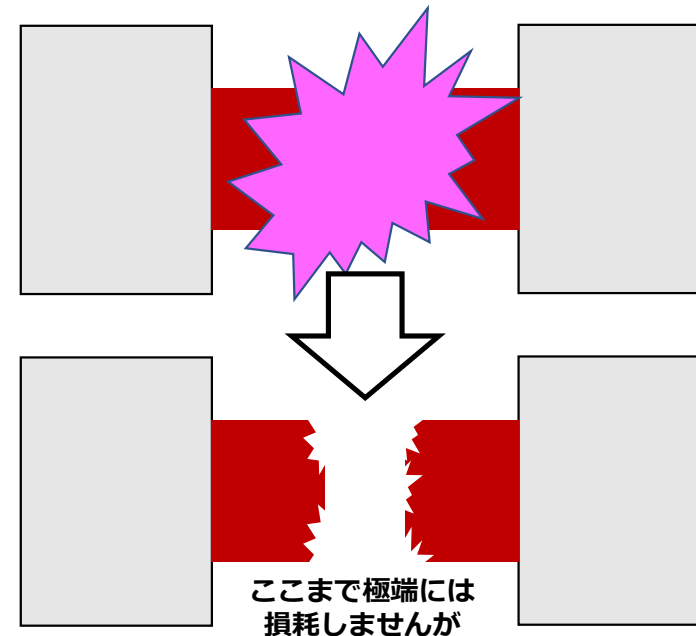
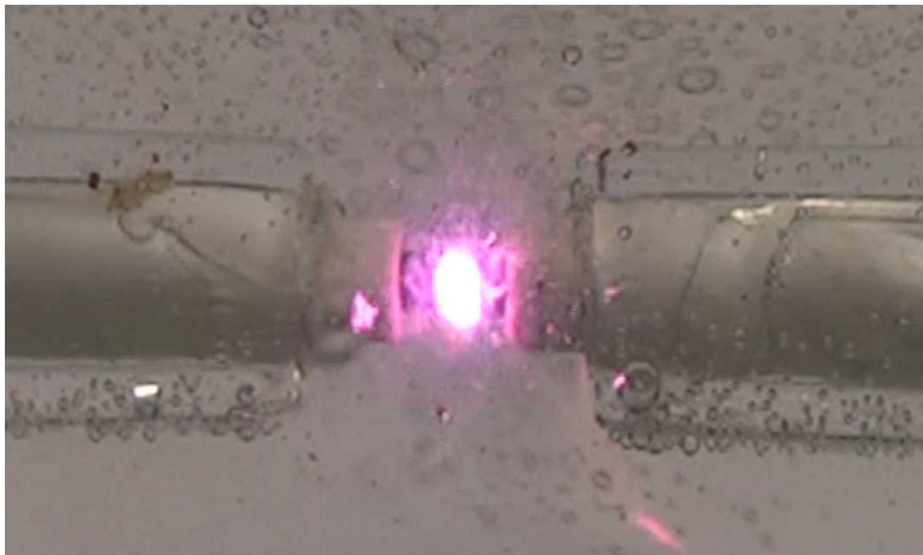
ならば、それをそのまま使えばよい？  
→ 残念ながら、さにあらず．．． 課題あり



# 課題 プラズマ解重合にも課題が...

## 電極損耗による金属汚染の懸念

「食べ物」を扱う企業さんは、これをかなり懸念された



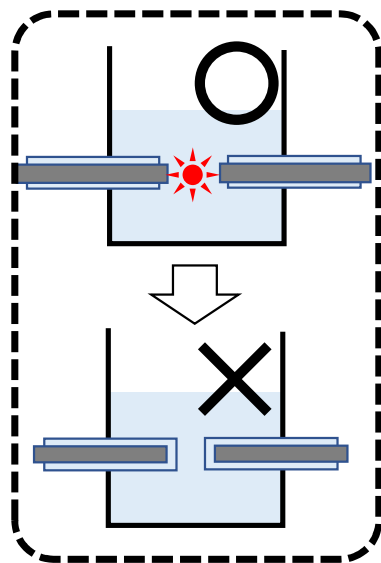
以下の論文に具体的な写真が掲載されている

Š. Potocký, N. Saito, and O. Takai: Thin Solid Films 518, 918 (2009).

## 課題（金属汚染）の解決方法

金属電極を被覆する  
万が一、損耗で汚染しても、問題のない材料で被覆

only "dielectric covering"  
did not work



ガラス ( $\text{SiO}_2$ ) で被覆

しかし

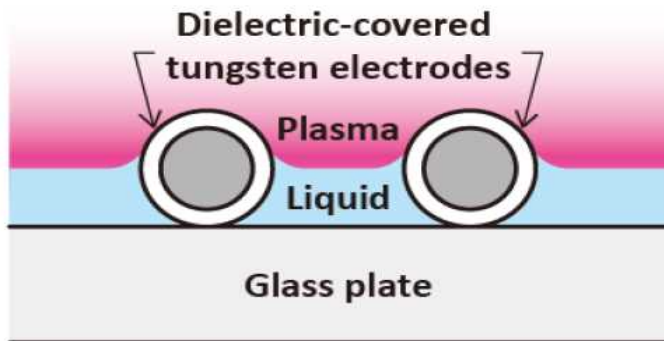
単純に被覆すると、  
これでは放電せず  
プラズマ生成不可能

液体への通電が  
不十分なので、  
ジュール加熱に  
よる気泡生成が  
難しい

ではどうするか？

# 液中プラズマから 液面と接するプラズマへ

放電しやすいガスと液体が接する状態で  
液面上にプラズマを生成



断面の  
概念図

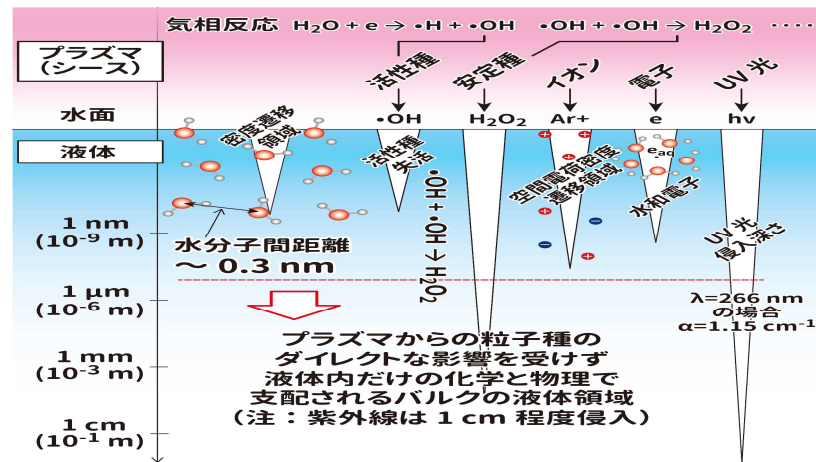
アルゴンガスを吹き付け

上から  
見た  
放電の  
様子

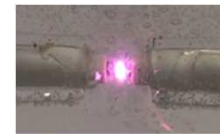


処理対象の液体を薄くした  
メリットも期待される

プラズマからの直接効果が及ぶのは  
液面直下の薄い領域だけだから



では、  
その性能は？



VS.

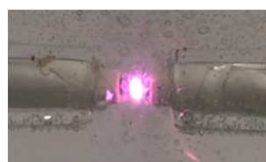




# 新手法による低分子量化の実施例 その1：アルギニン酸



は

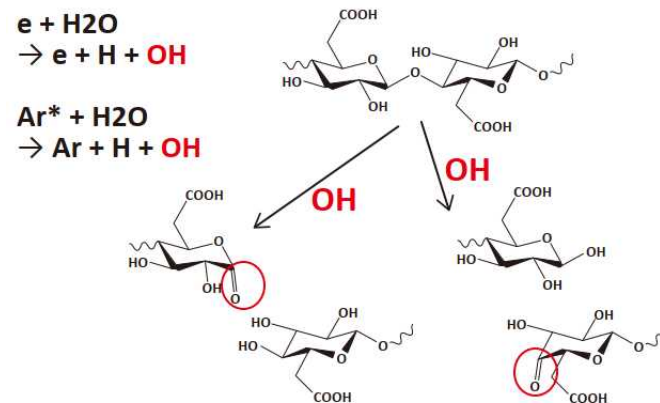
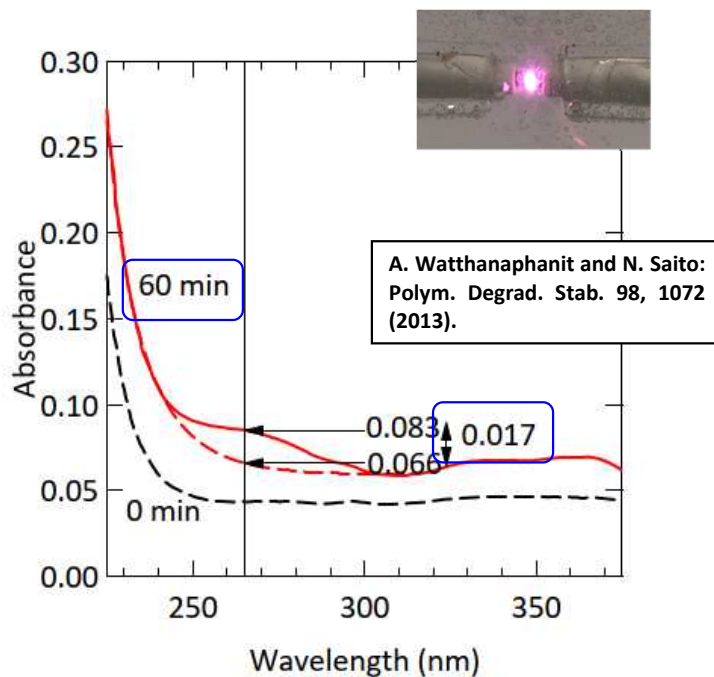
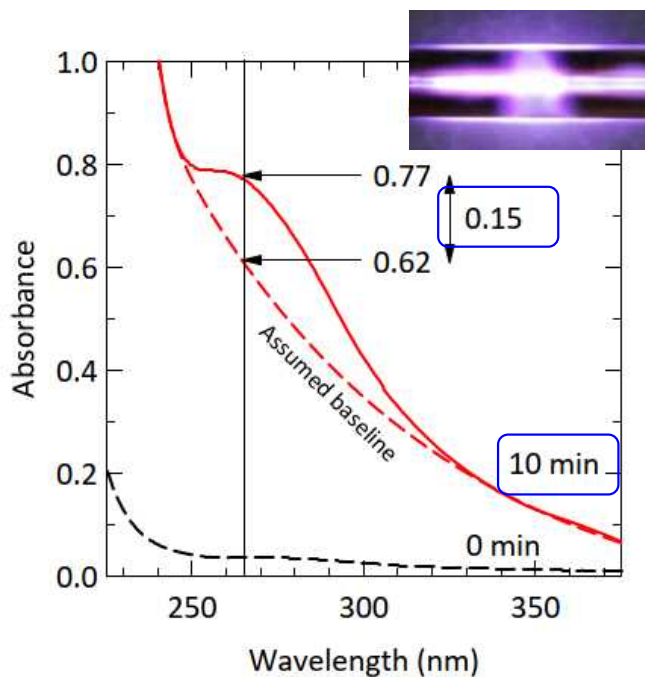


の

**54倍速**

$$0.15/10\text{分} = 1.5 \times 10^{-2}/\text{分}$$

$$0.017/60\text{分} = 2.8 \times 10^{-4}/\text{分}$$

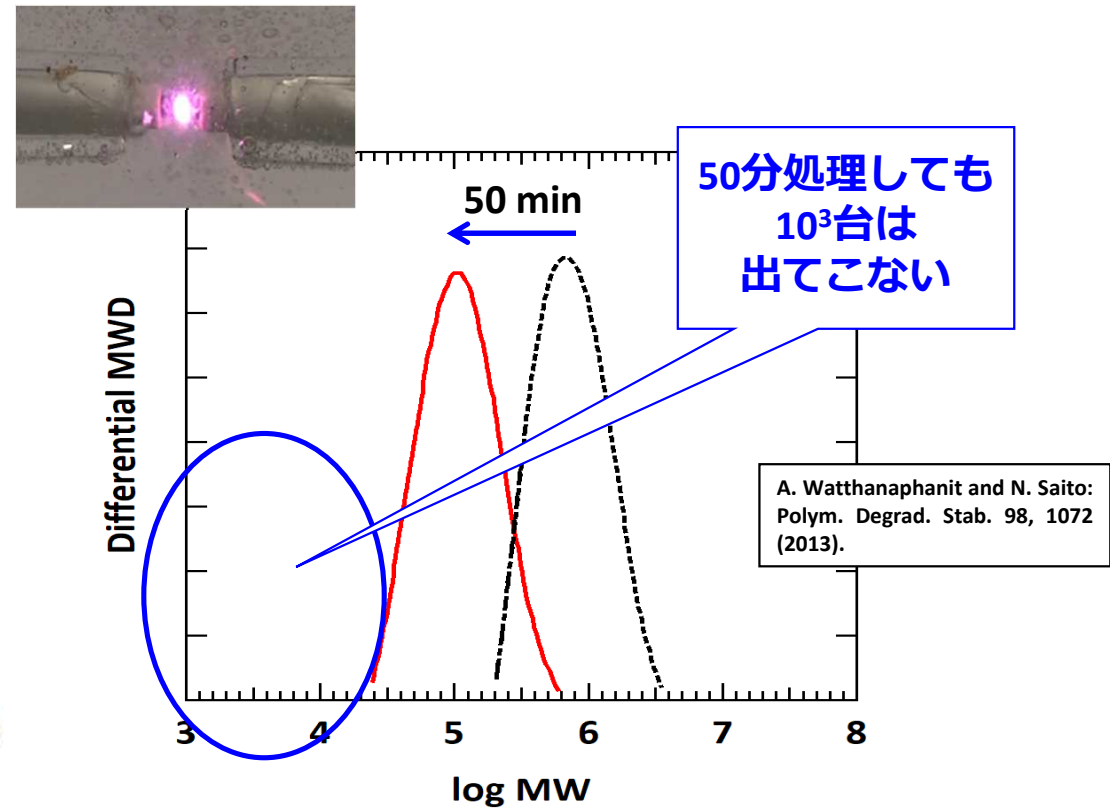
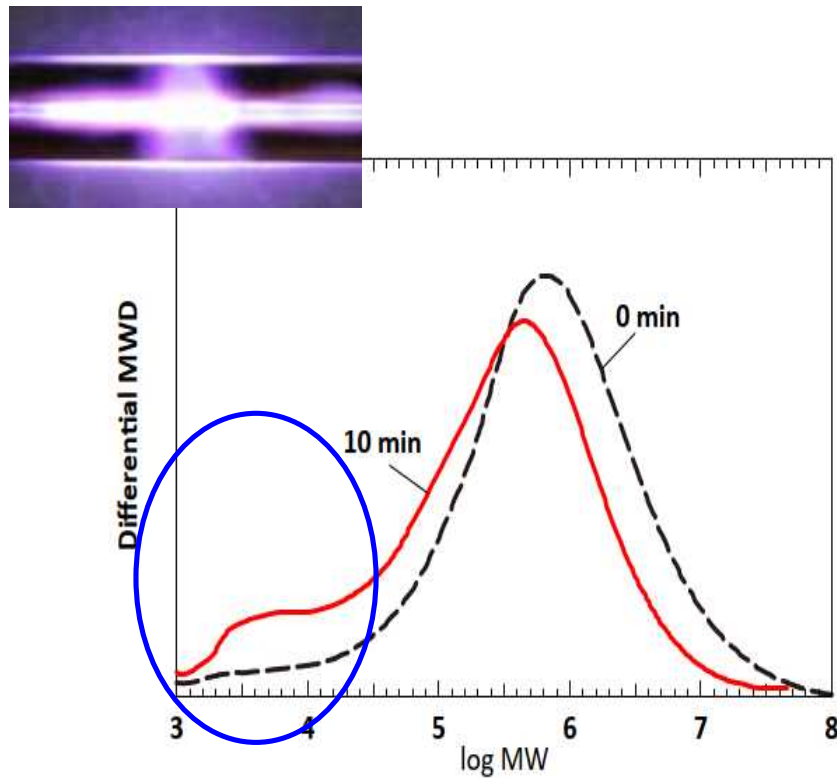


265 nmの吸収はグリコシド結合  
切断で生まれるC=Oに起因する

この吸収の増加率が高い方が効率が良い

# 新手法による低分子量化の実施例 その1：アルギン酸

10分で分子量  $10^3$  台が生成！

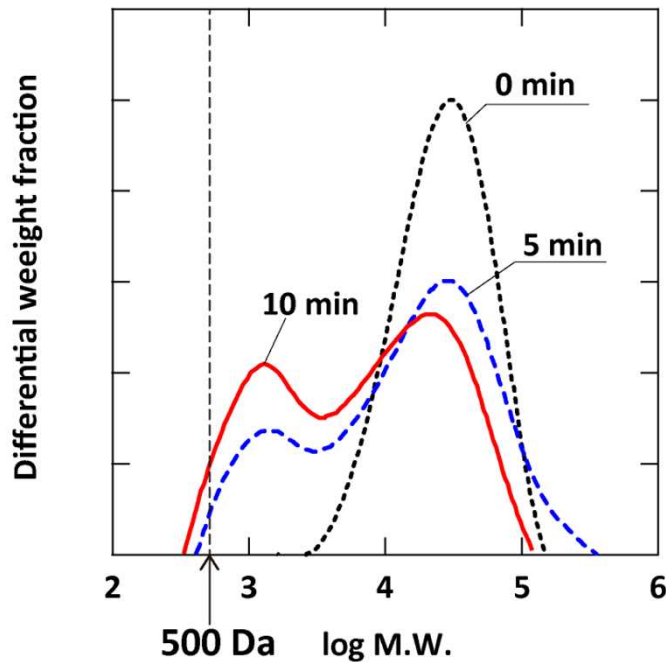


# 新手法による低分子量化の実施例 その2：フコイダン

分子量が300-1000のものを10分程度で効率よく生成

※分子量500以下はガンのアポトーシスに効く  
※その際、硫酸基は15 wt.%以上であればよい

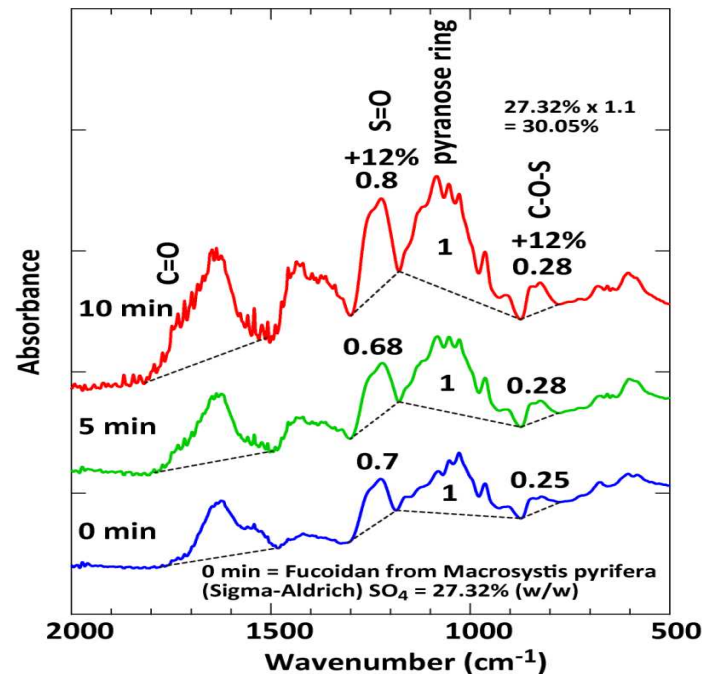
J. Ye, Y. Li, K. Teruya, Y. Katakura,  
A. Ichikawa, H. Eto, M. Hosoi, M. Hosoi,  
S. Nishimoto, and S. Shirahata:  
Cytotechnol. 47, 117-126 (2005).



参考比較

加水分解  
1~3日

酵素分解  
3~10日



生理活性に重要な  
硫酸基の減少は  
ほとんどない。

処理前：27.3%  
処理後：30.1%

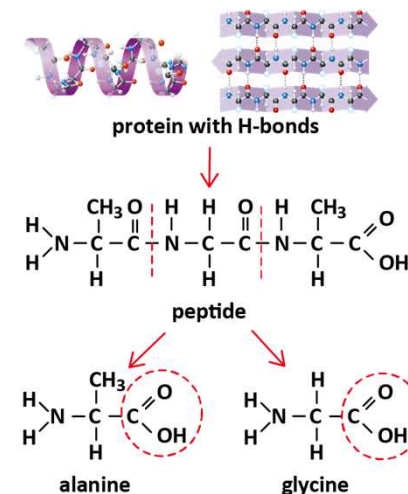
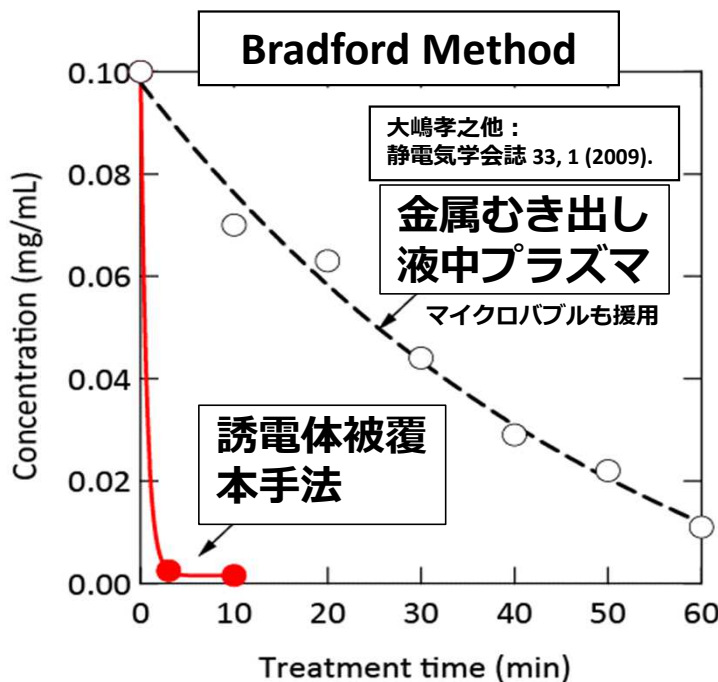
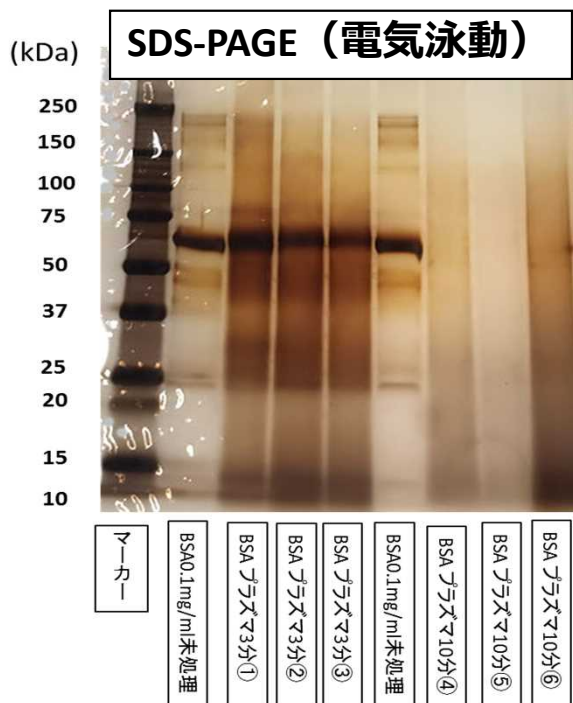
むしろ含有比率  
としては若干だが  
増加している！

# 新手法による低分子量化の実施例 その3：タンパク質

**難分解性の牛血清アルブミンの分解が数分で完了**

※酵素分解（ペプシン, トリプシン）では2～6時間@37℃  
※金属むき出し型プラズマと比べても高速！

(参考)  
加水分解の場合  
酸+100℃以上で  
18～72時間  
を要す



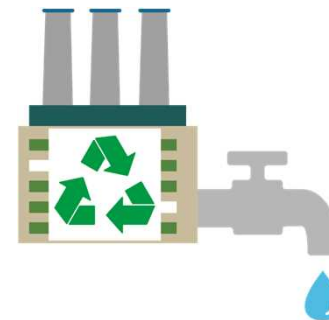
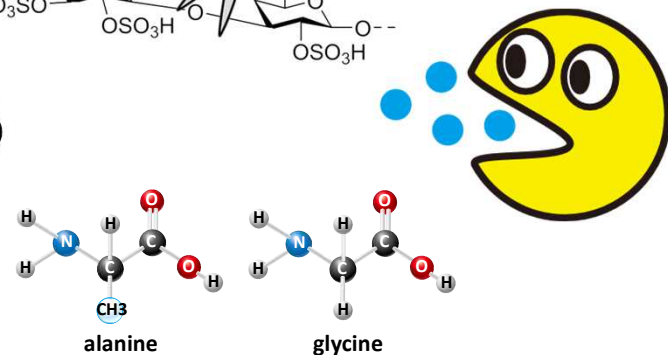
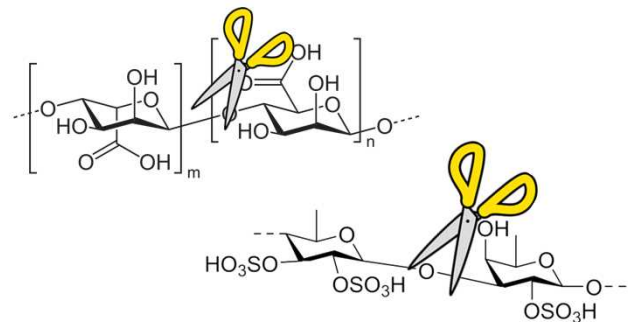
赤外吸収スペクトルとHPLCは、  
ペプチドやアミノ酸の生成を示唆

## 本技術の想定される用途

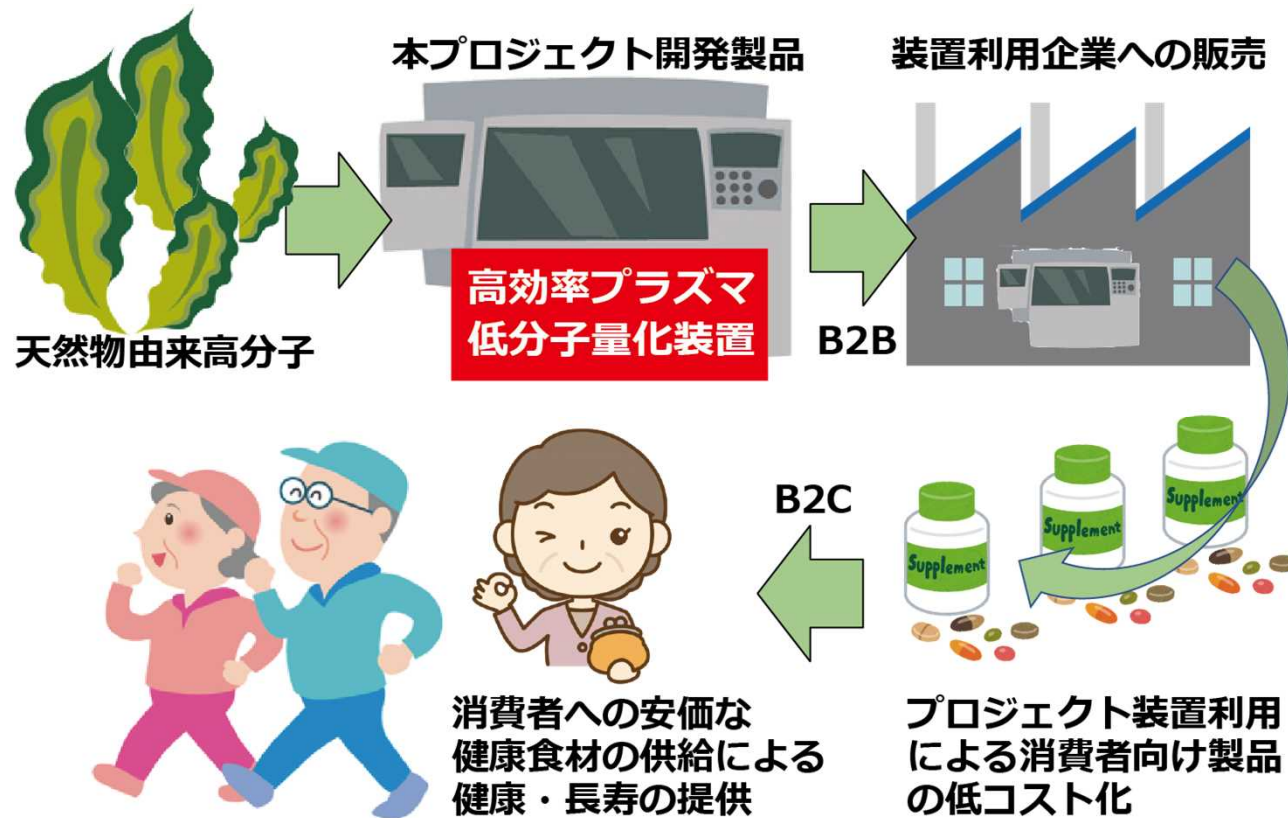
健康サプリメントの原料製造技術

難分解性のタンパク質を分解することによる  
ペプチドやアミノ酸などの食品原料の製造

難分解性タンパク質で汚染された水の浄化



# 実用化に向けた課題 「量産可能な装置化」



以下の無料イラスト素材を使用

<https://publicdomainq.net/kombu-seaweed-0008418/>

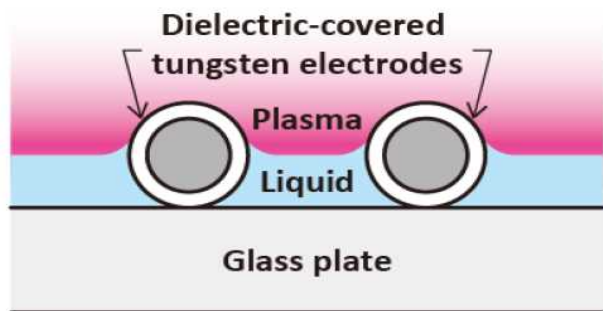
[https://www.irasutoya.com/2014/03/blog-post\\_8576.html](https://www.irasutoya.com/2014/03/blog-post_8576.html)

<https://publicdomainq.net/old-couple-walking-exercise-0017058/>

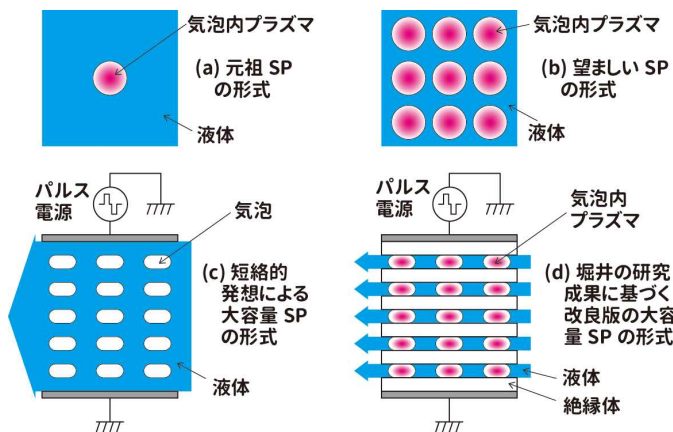
<https://woman-illustr.com/obasan-saifu-ok/>

# 量産に向けた課題とその解決方法

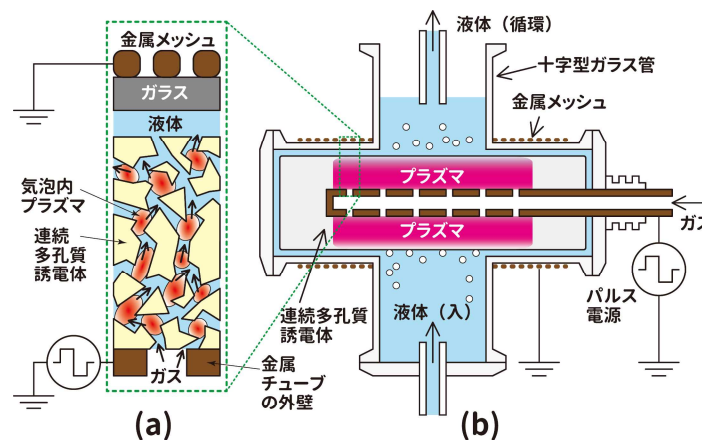
## マイクロなプラズマを多数使う



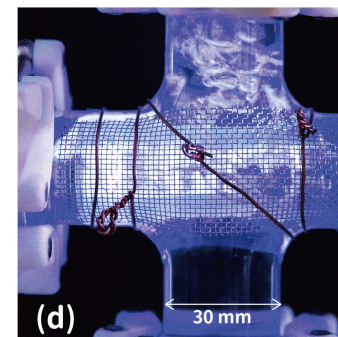
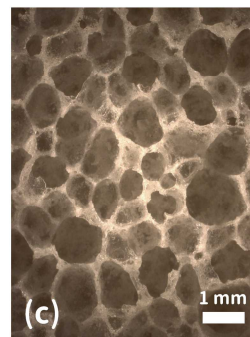
界面が重要 → 界面をたくさん作る



### 集積化マイクロプラズマ方式



実施済みだが  
金属むき出し  
↓  
金属と  
プラズマや  
液体が  
触れない  
ようにする  
必要がある



処理効率 は 元祖SP の 16倍

## 企業への期待

---

- **装置メーカーとの連携**  
応用先で実用可能な装置に仕上げるための  
共同研究を希望。  
※装置メーカー側による市場調査結果に  
応える装置にする。
- **応用先の企業との連携**  
ラボレベルの実験装置を用いた試験的な共同  
研究を希望。  
※提供して頂いた処理対象物を試験的に  
処理し、応用の可否を判定する。



## 本技術に関する知的財産権

---

- **発明の名称：** 液中プラズマ装置
- **出願番号：** 特願2019-157716
- **出願人：** 公立大学法人大阪,  
エア・ウォーター株式会社
- **発明者：** 白藤 立, 呉 準席,  
川原伸哉, 丹下一騎

## 産学連携の経歴

---

- 1991年～ 京都工芸繊維大学工芸学部助手として  
3社と共同研究
- 2001年～ 京都大学国際融合創造センター助教授として  
自身の共同研究実施だけではなく、他の研究者の共同研究  
のアレンジにも従事
- 2007年～ 京都大学産官学連携センター（国際融合創造センターから  
名称変更）准教授として、  
同上の活動を継続し、7社と共同研究
- 2009年～ 名古屋大学大学院工学研究科特任教授として、  
知的クラスター関連にて、14社と共同研究を実施
- 2010年～ 大阪府立大学大学院工学研究科教授として、  
6社と共同研究を実施

## お問い合わせ先

---

※大阪市立大学 URAセンター

URA 山崎 基治

TEL : 06-6605-3550

FAX : 06-6605-2058

EMAIL : [ura@ado.osaka-cu.ac.jp](mailto:ura@ado.osaka-cu.ac.jp)

※2022年4月より大阪公立大学となりますが、  
しばらくの間は、連絡先（メールアドレスなど）は上記のままで大丈夫です。