

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710094

研究課題名(和文)非可食バイオマスから脂肪族・芳香族カルボン酸類の新規環境軽負荷合成技術の創出

研究課題名(英文)Creation of novel environmentally-friendly synthetic technology of useful carboxylic acids from non-edible biomass

研究代表者

佐々木 満 (SASAKI, MITSURU)

熊本大学・学内共同利用施設等・准教授

研究者番号：40363519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：非可食バイオマスからの化成品等の新規合成技術の創出を目指した。海洋バイオマスの水熱マイクロ波加水分解では、抗腫瘍活性を有する低分子量フコイダンを水熱処理よりも低温かつ短時間で得られることを見出した。また、バイオマス水熱処理における中間生成物の一つである5-HMFの水熱電解処理では、加水分解生成物であるレブリン酸とギ酸を高収率で得ることができたものの、5-HMFの酸化体であるフランジカルボン酸生成速度は遅いことがわかった。以上、非可食バイオマスの迅速加水分解による分子量制御が可能であり、化成品素材の選択合成し得ることもわかった。今後、さまざまな化成品素材等を選択合成技術の創出が期待できる。

研究成果の概要(英文)：I aimed to develop a new synthesis technology for producing chemicals from non-edible biomass. The hydrothermal microwave-assisted hydrolysis of marine biomass (Wakame), it was found that low molecular weight fucoidan having an antitumor activity was obtained at lower temperature and shorter treatment time than those at the conventional hydrothermal degradation treatment. Next, in the hydrothermal electrolysis of 5-HMF, which is one of the intermediate products in the biomass hydrothermal treatment, it was possible to obtain a high yield of formic acid and levulinic acid as hydrolysis products, but the production rate of furandicarboxylic acid was quite slow under these conditions. In future the development of novel synthesis technology for high and selective production of useful chemicals and fuels can be realized with hydrothermal-based atmosphere.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：非可食バイオマス 水熱技術 マイクロ波 水熱電解 5-HMF 加水分解 部分酸化 有用化成品素材

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、非可食バイオマスから有用な化成品素材を高効率で誘導する新規な物質変換プロセスの創出を目指すものである。本研究では、まず第一に、水産加工品の製造において規格外となった残渣バイオマスの一種「ワカメ」を出発原料として用い、その中に多く含有する硫酸多糖“フコイダン”を効率的に低分子量化する技術の開発を実施した。

次に、バイオマスから有用な化学原料素材を高効率で回収するプロセス実現の可能性を調査するために、糖類から工業的に有用なジカルボン酸類を誘導する技術の創出を試みた。通常、ジカルボン酸に代表される多価ジカルボン酸類の生産には石油系の化学原料であるベンゼンやシクロヘキサンが利用され、それらを水素気流中で水素化し、開環、硝酸などの触媒を用いた酸化処理を経て回収してきた。これらは、危険性が高い薬剤や後処理を複雑にする触媒を利用していること、また多段階の製造工程となり、多くの種類・量の廃液を生み出してしまふ、などの課題があった。

一方、残渣系バイオマスの処理において、柑橘類の搾汁残渣（果皮、種子など）はフラボノイドや精油やペクチン、多糖類など多くの有用成分が残存しており、有価成分の製造ソースとして高いポテンシャルを有している。近年では、超臨界二酸化炭素（SCCO₂）抽出や水熱抽出といった環境への負荷を極力軽減した技術を、芳香性に優れた成分の抽出や抗菌作用や抗腫瘍活性などを有するオリゴ糖などの回収に盛んに利用するようになってきた。しかしながら、芳香性成分に限定すると、従来技術では抽出対象が芳香性の優れた成分（柑橘系果皮中の10~50%）であり、それ以外の多量に含まれるリモネンは、その微弱な芳香のために利用価値が低く抽出後に廃棄されるのが現状である。

それに対し、本研究では、バイオマス多糖の低分子化においては「水熱加水分解法」および「マイクロ波水熱加水分解法」を提案し、また糖類の化成品素材への変換に関しては「水熱または超臨界二酸化炭素処理法」、「水熱電解酸化法」を、さらにリモネンの芳香性に優れた物質への改質には「超臨界二酸化炭素中での酸化処理」を利用し、それぞれ効率的に反応生じ得るか調査するとともに、既存法に対する優位性を評価した。

2. 研究の目的

本研究課題は、非可食バイオマスから有用な化成品素材を高効率で誘導する新規な物質変換プロセスの創出を目指すものである。本研究では、まず第一に、水産加工品の製造において規格外となった残渣バイオマスの一種であるワカメを出発原料として用い、その中に多く含有する硫酸多糖“フコイダン”を効率的に低分子量化する技術の開発を進

めた。この目的のために、無触媒でありながら酸触媒効果を発現する温度100~300℃程度、圧力は飽和蒸気圧以上の領域にある水を用いた「水熱分解処理法」、および水熱分解処理においてマイクロ波照射を施す「マイクロ波水熱分解処理法」の二種類の処理法を採用し、それらの分子量制御性およびエネルギー効率について比較・検討した。

第二に、バイオマスの糖化、有用化成品化における中間体である糖類（単糖や二糖）を出発物質として工業的に有用なジカルボン酸類を誘導する技術の創出を試みた。ジカルボン酸に代表される多価ジカルボン酸類の生産には石油系のベンゼンやシクロヘキサンを原料として生産することが一般的であるが、私はバイオマスの糖化により得られる単糖（グルコースやフルクトース）を水熱環境下で温度や圧力の調整、また電気化学的作用の導入などによりジカルボン酸類へ変換することを目指した。具体的には、[a] グルコースをフルクトースへ互変異性化する工程、[b] フルクトースを分子内脱水反応により5-ヒドロキシメチル-2-フルフラール（5-Hydroxymethyl-2-furfural; 5-HMF）を得る工程、および[c-1] 5-HMFの加水分解によるレブリン酸とギ酸の生成工程、または[c-2] 5-HMFの部分酸化による2,5-フランジカルボン酸（2,5-Furandicarboxylic acid; FDCA）の生成工程、それぞれにおける反応条件の最適化を目指した。具体的には、実験装置として攪拌槽型反応器および水熱電解用攪拌槽型反応器を用いて実験を行った。

3. 研究の方法

3.1 バイオマス多糖の低分子化

本実験では、予め脱脂後のワカメを原料として用い、Fig. 1に示す半回分式反応器（原料の充填セル内容積：10 mL）を用いた水熱抽出を行った。



Fig. 1 半回分式装置の概略図

水流量 1-4 mL/min、抽出温度 140-180 °C、送液する水の量 100 mL の条件下で抽出を行った。まず、充填セル内に原料 0.25-1.0 g および蒸留水 8 mL を加えた。オープンおよ

びBPRを使用して所定の昇温・昇圧し、蒸留水を送液した。送液は合計で150 mLとし、抽出液は10 mL毎に分画した。

処理後、分子量をHPLC、抗酸化活性をDPPHにより測定した後、タンパク質と炭水化物、フェノール類の定量を行い、炭水化物およびタンパク質の定量を通じて抽出挙動について考察した。

3. 2 糖類からの化成品素材の生成

Fig. 2に本研究で使用した水熱分解および水熱電解オートクレーブ装置の概略を示す。まず、0.03 M NaCl+NaOH水溶液 (pH=8) 270 mLをチタンビーカー(内容積500 mL)に入れて封入し、オートクレーブ内の空気をアルゴンガスで置換後、系内の圧力を2 MPaにまで昇圧し、昇温を行った。所定温度(120~160°C)に到達後、0.2 M 5-HMF+NaOH水溶液 (pH=8) 30 mLを高圧ポンプで10 mL/minで送液した後、通電(0~3A)し、実験を最低3時間行った。実験中、所定時間ごとに回収した反応溶液を、高速液体クロマトグラフィー(HPLC-UV/RI)を用いて定性、定量分析を行った。

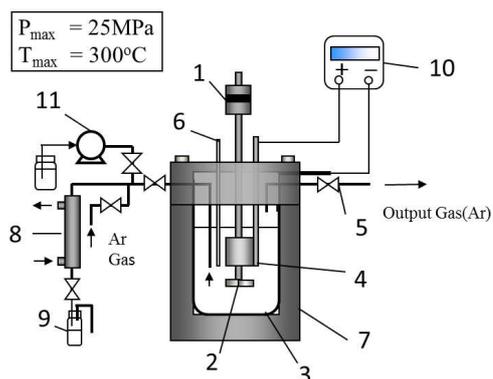


Fig. 2 高温高圧オートクレーブの概要

1. 攪拌モーター, 2. 攪拌翼, 3. チタンビーカー (陰極), 4. 筒状イリジウム電極 (陽極), 5. バルブ, 6. 熱電対, 7. 電気炉 (SUS316), 8. 二重管式冷却管, 9. サンプル瓶, 10. 直流電源装置, 11. 高圧ポンプ

3. 3 リモネンの分子変換

試料には、リモネン (純度 95.0%)、触媒として酸化チタン、GC-MS 分析の内部標準試薬としてヘプタン (純度 99.0%) (以上、全て和光純薬工業(株)製)を用いた。実験には内容積 8.8 mL のステンレス製回分反応器 (株 AKIKO 製) を使用した。まず、回分反応器にリモネン、酸化チタンおよびステンレスボール (直径 2mm) を仕込み、この反応器をあらかじめ所定温度 (100~200°C) に昇温した振とう式加熱炉内 (株 AKIKO 製) に設置後、高圧ポンプを用いて二酸化炭素を 10 MPa まで

圧入した。1~3 時間振とうしながら反応させた後、反応器から生成物を取り出しメタノールに溶かした。また、減圧時にはメタノールで反応器内のガスをトラップした。同様の方法で、反応器内に水を仕込んだ実験も行った。分析は内部標準試薬にヘプタンを用い、生成物対メタノールが約 1 : 20 の溶液 0.5 μ L を使用して GC-MS で行った。リモネンの転換率は、GC-MS 分析によって得たエリア値から残存リモネン量を算出することで求めた。

4. 研究成果

4. 1 バイオマス多糖の低分子化

Fig. 3に水熱加水分解法、マイクロ波水熱加水分解法それぞれによって回収したフコイダンの重量平均分子量と処理温度の関係を示す (反応時間は30分で一定とする)。この結果、生理活性が高い分子量域 (5~30 kDa) まで低分子化するためには、水熱加水分解法では温度 140°C 程度まで昇温しなければならないのに対し、マイクロ波水熱加水分解法では 120°C 程度で同程度の低分子量フコイダンを得られることがわかった。これは処理温度を低温化できるだけでなく、高温・短時間での低分子量フコイダンの回収も示唆された。

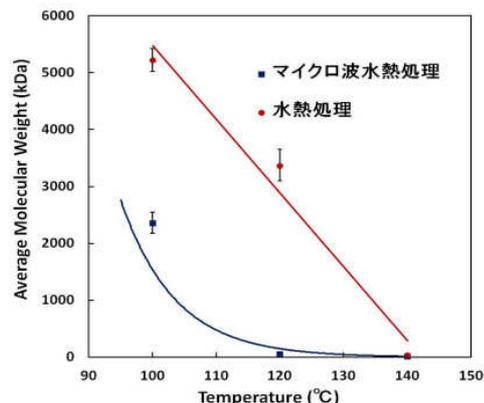


Fig. 3 回収されたフコイダンの重量平均分子量と処理温度の関係 (反応時間: 30分)

また、マイクロ波水熱加水分解において、マイクロ波の照射出力がフコイダンの加水分解にどの程度影響を及ぼすか調査した。その結果、Fig. 4に示すように、反応時間1分の場合、出力300 Wでは平均分子量が3000 kDa以上であるのに対し、出力900 Wでは5~30 kDaにまで低分子化し得ることがわかった。すなわち、反応時間1分という短時間でも出力の操作により加水分解速度を飛躍的に増大し得ることが明らかとなった。

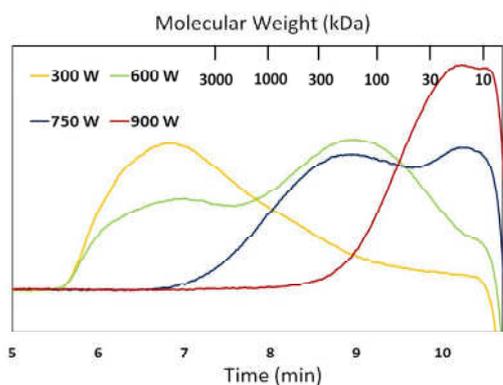


Fig. 4 温度 140°C でのマイクロ波水熱加水分解処理におけるフコイダン分子量とマイクロ波照射出力の関係 (反応時間: 1 分)

4. 2 糖類からのカルボン酸類の生成

種々の操作条件下で単糖（グルコースおよびフルクトース）を水熱処理および水熱電解酸化処理し、それらの生成物を詳細に分析した結果、糖に生起するそれぞれの素反応過程が良好に進行する反応環境（反応形態および操作条件）をある程度限定することができた。また、糖に生起する反応と主たる生成物が Fig. 5 のように整理できることもわかった。ただし、ジカルボン酸であるグルカル酸および FDCA については、水熱電解酸化法では選択的に合成することが困難であることも明らかになった。今後、既に提案されている固体酸触媒を利用するジカルボン酸の生成方法よりも優れた当該化合物の製造方法について鋭意検討したい。

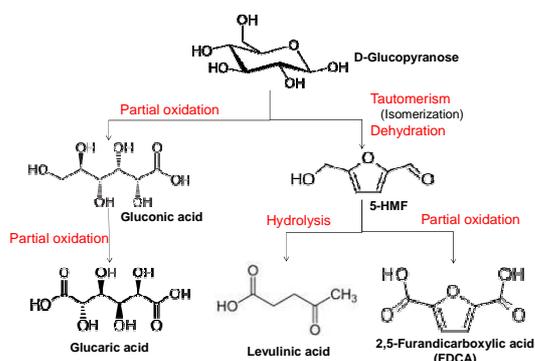


Fig. 5 主たる反応経路

4. 3 リモネンの改質

リモネンを水熱処理および超臨界二酸化炭素中での酸化処理した結果、生成物が異性化物、酸化体、テルピネオールに分類することができた。種々の温度、反応時間、水（または酸化剤）添加量の有無・混合比の効果を調べた。水熱酸化では、温度 150~175 °C、反応時間 1 時間ではリモネンを 70%以上転化させ、かつ酸化体または水酸化体を比較的高選択的に生成し得ることを見出した。また、

反応時間、酸化剤濃度の増大とともに、それらの生成率は低下した。これは、生成した酸化体や水酸化体が、水熱条件下において脱水反応や脱炭酸反応が進行して、炭化水素化合物（リモネンの異性体等）が生成するためである。一方、超臨界二酸化炭素中では、温度 100 °C で 2 時間処理した場合、水の添加効果によりリモネン転化率が高くなった。この場合も水熱処理と同様に、高温で処理をすると転化率が高くなるものの、異性化物も高選択的に存在した。酸化体の選択率は最大 32% に達した。今後、より高いリモネン転化率および高いリモネン酸化体収率を得るための操作条件の策定が完了すれば、従来にない芳香性に優れた精油等を世界に先駆けて提案できるであろう。

以上、本研究課題では非可食バイオマスから有価成品を環境溶媒を利用して効率的に生産する新規プロセスの創出を目指し、それらの基礎的検討を中心に研究した。その結果、次の事項を明らかにした。

- (1) 規格外品のため市場に出回らない海洋バイオマスからの低分子量フコイダン回収は、パルスマイクロ波水熱加水分解法を利用することで、比較的低温かつ短時間で所望のフコイダンを回収し得ることを明らかにした。
- (2) 糖の水熱処理により、工業的に有用なカルボン酸であるレブリン酸およびギ酸を高収率で得られる操作条件を見出した。ただし、ジカルボン酸を高収率で得ることはできなかった。
- (3) リモネンの改質では、水熱処理、超臨界二酸化炭素処理いずれを用いても酸化体を得られることを見出した。今後、最下体の高収率生成条件の策定を目指すとともに、改質した成分の芳香性の測定、実際の柑橘果皮残渣からの抽出精油への適用について検討する必要がある。

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 3 件)

- ① Lailatul Qadariyuh, Siti Machmudah, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki, Comparison Glycerol Degradation by Microwave Heating and by Hydrothermal Treatment, *Industri*, 査読有, 10, 2013, 83-88.
- ② Armando T. Quitain, Takahisa Kai, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, Microwave-Hydrothermal Extraction and Degradation of Fucoidan from Deoiled *Undaria pinnatifida* in Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 査読有, 52, 2013, 7940-7946.

- ③ Asli Yuksel, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, Electrolysis of Alcohols in High Temperature-High Pressure Water, MRS Proceedings, 査読有, 1491, 2013 (4 pages).

[学会発表] (計 2 件)

- ① Ozturk Bulent, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki, Motonobu Goto, Synergistic Effect of Coupling Pressurized CO₂ and H₂O for Extraction of Alkaloids from Sophora flavescens, 第50回化学関連支部合同九州大会, 2013年7月6日, 北九州国際会議場, 北九州.
- ② Matsubara Teruaki, Hideo Iwai, Masahiro Tanaka, Munehiro Hoshino, Armando T. Quitain, Mitsuru Sasaki, Development of conversion technology to useful compounds from food processing residue under hydrothermal condition, 9th World Congress on Chemical Engineering, 2013年8月18日~8月23日, ソウル・韓国.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~sasaki/lab.4.html>

http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~sasaki/sasaki_index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 満 (SASAKI, Mitsuru)
熊本大学・パルスパワー科学研究所・准教授