

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14040

研究課題名(和文)光触媒を用いたセルロース系少糖からの有用糖生産技術の開発

研究課題名(英文)Production of useful sugars from cellobiose using photocatalysis

研究代表者

中田 一弥 (Nakata, Kazuya)

東京理科大学・理工学部応用生物科学科・准教授

研究者番号：70514115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光触媒がしめす酸化分解力に着目し、光触媒を用いてセルロース系少糖を分解し、グルコースや希少糖といった有用糖を生産する技術の確立に成功した。具体的には、二糖であるセロビオースを光触媒で処理することにより、グルコースが生成するのを確認したとともに、セロビオースの片側のグルコースが減炭したグルコースとアラビノースからなる希少な二糖が生成していることが明らかになった。反応機構を詳細に検討した結果、糖のアルファ炭素が求核的に反応し、脱炭酸をともなう減炭反応がしていることが推察された。また、セロビオースが分解した際に有機酸やアルデヒド類が生成して売ることも確認された。

研究成果の概要(英文)：In this work, we focused on photocatalysis showing strong oxidative reaction for organic chemicals, which used for degradation of cellobiose to produce useful sugars such as glucose and rare sugars, After photocatalytic treatment for cellobiose, glucose was produced. And also, rare disaccharide composed of glucose and arabinose was obtained. From the detailed analysis of the photocatalytic reaction for sugars, alfa-carbon in sugar was reacted, resulting in decarboxylation to convert another sugars. Furthermore, organic acids and aldehydes were generated.

研究分野：光触媒

キーワード：希少糖 光触媒

1. 研究開始当初の背景

グルコースは食料として生物に必須であるだけでなく、最近では、発電用途やバイオエタノール、ポリ乳酸の原料としても期待されており、その需要が格段に高まっている。しかし、グルコースは元来デンプンを原料として生産されているため、その需要の高まりによって食糧問題を引き起こす問題があった。一方、セルロースはグルコースの高分子であるため、原理的にはセルロースの分解によってグルコースを得ることができる。しかもセルロースは地球上で最も量の多い有機物と言われており資源として申し分ない。しかし、セルロースの分解は難しく、一般的にはセルラーゼを用いた酵素分解に頼らなければならないが、セルラーゼは高価であり、工業的に使用することはこれまで出来なかった。またセルラーゼを用いない代替法として、酸・アルカリ処理や熱処理などによるセルロースの分解方法が検討されてきたが、いずれも環境への負荷が大きいことや高価な装置が必要なこと、生産コストが割高になる等の問題を抱えていた。そのため、コストが安く環境にやさしいセルロース分解によるグルコースの生産法が強く求められていた。

これまで我々のグループでは、酸化チタン光触媒がもつ強い酸化分解力を利用して、難分解性有機物に対する分解実験を行ってきた。例えば、酸化チタン光触媒を用いると、フッ素系有機物を分解できることを報告した。そのため、セルロースも同様に光触媒によって分解することができるのではないかと考えた。実際に、酸化チタン光触媒を用いてセルロース系少糖であるセロビオース(二糖)分解を行った結果、セロビオースは経時的に分解し、グルコースが生成した。このことはセルロースからグルコースが生成しうることを暗示している。さらに、セロビオース分解によって生成した糖はグルコースの他に、アラビノースと希少糖に分類されるエリスロースも生成していることがわかった。つまり、光触媒によるセルロース系少糖(ここでは、セロビオースを含むセルロース由来の少糖をさす)の分解により、希少糖が生成しうることを意味している。

2. 研究の目的

本研究では光触媒を用いたセルロース系少糖の分解により、グルコースや希少糖等の有用糖の生産を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

15 mM セロビオース溶液 50 ml に 0.025 g TiO_2 (Degussa 社製) を加え、10 mW/cm^2 の UV を照射し、0, 24, 48, 72, 96 h 後のサンプルを採取した。その後、それぞれのサンプルを ABEE 標識し、HPLC によって定性した。また HPLC で得られたピークをそれぞ

れ分取し、遠心エバポレーターで乾固試料を作成した。MALDI-TOFMS によって乾固試料の分子量を測定した。

ABEE 標識は糖標識化キット(株式会社 J-オイルミルズ)を用いて行った。ABEE 溶液に酢酸 170 μL 加え、約 45°C のお湯で溶解させた。その後、還元剤(ピリジンボランコンプレックス)を 145 μL 加えて混合し ABEE 化試薬を調整した。試薬調整後、サンプル 10 μL に対し、ABEE 化試薬を 40 μL 加えて攪拌し遠心分離を行った。その後 80°C で 60 分間保温し、再度遠心分離を行った。次に、純水 200 μL とクロロフルム 200 μL 加え、1 分間攪拌し、遠心分離した後、上層を回収した。

HPLC 分析条件は下記のとおりである。カラムは資生堂 CAPCELL PAK C18(150 $\text{mm} \times 4.6 \text{ mm I.D.}$)、キャリア溶液は 20 mM 酢酸アンモニウム:アセトニトリル混合溶液(vol%: 87:13)を用いて、カラム温度 40°C の条件下で流速 1 ml/min にて行った。検出器は UV(305 nm)を用いた。

MALDI-TOFMS による分析手順は下記のとおりである。乾固試料に 0.01M NaCl 水溶液を 50 μL 加えた。また 10 mg/ml の DHB(Sigma-Aldrich)を用いたマトリックス溶液を作製した。サンプル 10 μL とマトリックス溶液 10 μL を混合し、それを 10 μL 分取してプレートへ滴下した。ドライヤーにより乾燥後、分子量を測定した。

4. 研究成果

初めに、HPLC 分析から求めた UV 照射下で TiO_2 を作用させたセロビオースの濃度変化を図 1 にしめす。 TiO_2 を添加したセロビオース溶液ではセロビオースの濃度が光照射することにより減少したため、光触媒効果によってセロビオースが分解されたことが示唆された。

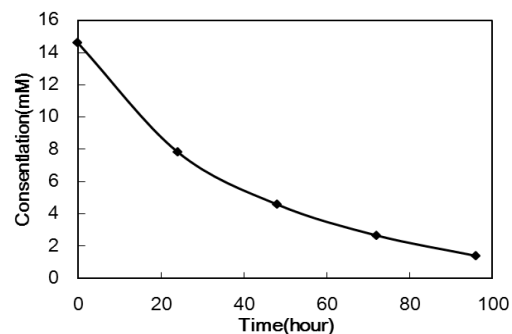


図 1. TiO_2 添加セロビオース溶液の光照射によるセロビオース濃度の経時変化

次に ABEE 標識後サンプルの高速液体クロマトグラムを図 2 にしめす。 TiO_2 添加セロビオース溶液に光照射をするとセロビオースのピークが減少し、新しいピークが 5 つ現れた。左から未知試料を A-E とする。光照射時間を長くするとセロビオースのピ

ークがさらに減少し、A-E のピークが増加したことから A-E の生成物はセロピオース分解することにより生成したものと考えられる。標準物質と比較した結果、B はヘキソースのグルコースのピークと一致し、D はピラノースのピークと一致した。

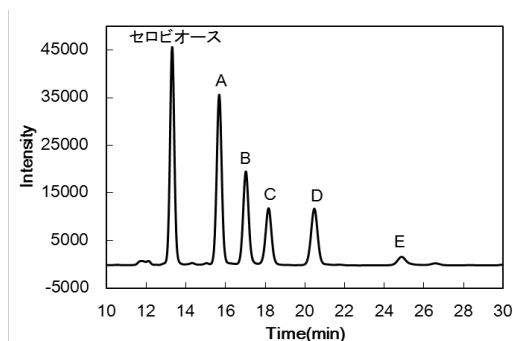


図 2. TiO₂ 添加セロピオース溶液分解後の HPLC クロマトグラム(光照射 72 時間後)

B と D の乾固試料を MALDI-TOFMS で測定した結果を図 3 と 4 に示す。B はグルコースの分子量と D はピラノースの分子量と一致した。

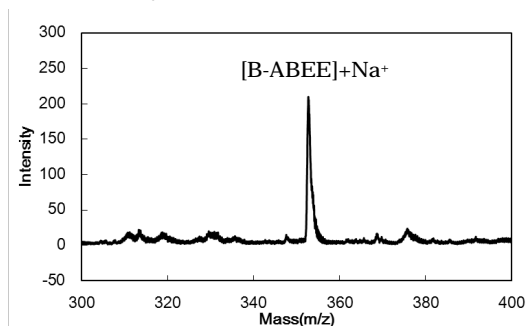


図 3. B の MALDI MS スペクトル

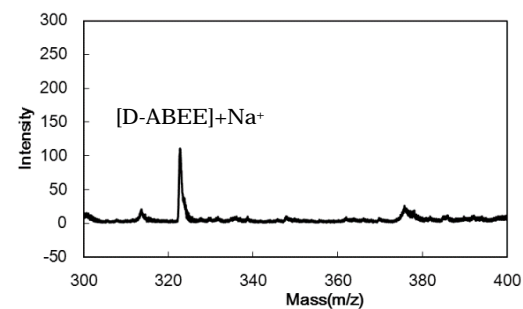


図 4. D の MALDI MS スペクトル

以上から本研究ではセロピオースを光触媒で分解することにより、グルコース等の有用化合物が生成したことが示唆された。

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. 中田一弥, "光触媒のバイオ応用" 理大

科学フォーラム, 5, 10-15, 2016, 査読無

[学会発表](計 17 件)

1. K. Nakata, Applications of Photocatalysis in Biology, SIEMME'22, 蘇州・Element Suzhou Science and Technology Town, 2016 年 9 月 23 日.
2. 中田一弥, 光触媒を新規素材・新規システムとして産業応用するために、知っておくべき勘所, サイエンス&テクノロジー セミナー, 東京・東京流通センター, 2016 年 5 月 27 日.
3. 中田一弥, 環境浄化および有用物質生産に向けた光触媒のバイオ応用, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 東広島・広島大学東広島キャンパス, 2016 年 9 月 7 日.
4. 中田一弥, 光触媒利用による環境浄化および有用物質生産, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 東京・タワーホール船堀, 2016 年 11 月 16 日.
5. Y. Takahashi, K. Yamatoya, Y. Yoshimi, K. Nakata, M. Ikekita, Pharmacology of Rare Sugars in Hypoxic Conditions, The Joint meeting of the 22nd International Congress of Zoology & the 87th meeting of the Zoological Society of Japan, Okinawa・Okinawa Convention Center, 2016 年 11 月 17 日.
6. T. Takeuchi, Y. Yamamoto, Y. Kanai, C. Terashima, K. Katsumata, K. Yamatoya, M. Abe, K. Sakaguchi, M. Ikekita, A. Fujishima, K. Nakata, Decomposition of Disaccharide by Photocatalysis Toward Production of Disaccharide Rare Sugars, 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, Venice, Italy, 2016 年 9 月 4 日.
7. T. Tsutsumi, Y. Yamamoto, Y. Kanai, C. Terashima, K. Katsumata, K. Yamatoya, K. Sakaguchi, M. Abe, M. Ikekita, A. Fujishima, K. Nakata, Photocatalytic Decomposition of Monosaccharide Ketose Toward Production of Rare Sugars, 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, Venice, Italy, 2016 年 9 月 4 日.
8. Y. Yamamoto, K. Nakata, Y. Kanai, C. Terashima, K.-i. Katsumata, N. Suzuki, K. Sakaguchi, M. Abe, K. Yamatoya, M. Ikekita, A. Fujishima, Decomposition of Monosaccharides by Photocatalysis Toward Generation of Rare Sugars, SIEMME'22, Suzhou・Element Suzhou Science and Technology Town, 2016 年 9 月 23 日.
9. 山本泰広, 中田一弥, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 坂口謙吾, 阿部正彦, 大和屋健二, 池北雅彦, 藤嶋昭, TiO₂ 光触媒を用いた単糖類の分解による希少糖の生成, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東

- 京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
10. 中村悠基, 山本泰広, 津々美友恵, 武内環実, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 坂口謙吾, 大和屋健二, 中田一弥, 池北雅彦, 藤嶋昭, 光触媒を用いた糖アルコール分解による有用物質生成, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
 11. 津々美友恵, 山本泰広, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 坂口謙吾, 大和屋健二, 中田一弥, 池北雅彦, 藤嶋昭, TiO₂ 光触媒を用いたケトヘキソース分解による有用物質の生成, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
 12. 武内環実, 山本泰広, 中田一弥, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 大和屋健二, 阿部正彦, 坂口謙吾, 池北雅彦, 藤嶋昭, 光触媒を用いた二糖類の分解による希少物質の生成, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
 13. 廣嶋駿, 山本泰広, 武内環実, 津々美友恵, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 坂口謙吾, 大和屋健二, 中田一弥, 池北雅彦, 藤嶋昭, 光触媒反応を用いた L 体希少糖の生成, 第 23 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 東京・東京理科大学葛飾キャンパス, 2016 年 12 月 2 日.
 14. 中村悠基, 山本泰広, 津々美友恵, 武内環実, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 藤嶋昭, 大和屋健二, 池北雅彦, 中田一弥, 光触媒を用いた糖アルコールの酸化による希少糖生成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜・慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日.
 15. 津々美友恵, 山本泰広, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 坂口謙吾, 藤嶋昭, 大和屋健二, 池北雅彦, 中田一弥, TiO₂ 光触媒を用いたケトヘキソース酸化による有用物質の生成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜・慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日.
 16. 武内環実, 山本泰広, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴木孝宗, 阿部正彦, 坂口謙吾, 藤嶋昭, 大和屋健二, 池北雅彦, 中田一弥, 光触媒を用いた二糖類の酸化による希少物質の生成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜・慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日.
 17. 廣嶋駿, 山本泰広, 武内環実, 津々美友恵, 金井良博, 寺島千晶, 勝又健一, 鈴

木孝宗, 阿部正彦, 藤嶋昭, 大和屋健二, 池北雅彦, 中田一弥, 光触媒反応を用いた L 体希少糖の生成, 日本化学会第 97 春季年会, 横浜・慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 17 日.

〔図書〕(計 1 件)

1. 中田一弥, 触媒年鑑「触媒技術の動向と展望 2017」, 一般社団法人触媒学会: 2017、593.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

1. 名称: 光触媒反応によるアルドテトロース(四炭糖)の製造方法
 発明者: 金井良博, 類家竜司, 松本勇記, 坂口謙吾, 菅原二三男, 阿部正彦, 中田一弥
 権利者: 同上
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-223604
 出願年月日: 2016 年 10 月 29 日
 国内外の別: 国内

2. 名称: 光触媒反応による糖アルコールからの希少糖製造法
 発明者: 金井良博, 類家竜司, 松本勇記, 坂口謙吾, 菅原二三男, 木戸茂, 阿部正彦, 中田一弥, 藤嶋昭
 権利者: 同上
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-243773
 出願年月日: 2016 年 11 月 30 日
 国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中田 一弥 (Kazuya Nakata)
 東京理科大学・理工学部・准教授
 研究者番号: 70514115