

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02517

研究課題名（和文）バイオマス多糖を高選択的に有用化合物に変換する新規な触媒プロセスの提示

研究課題名（英文）Catalytic process to selectively convert biomass polysaccharides to useful compounds

研究代表者

恩田 歩武（ONDA, AYUMU）

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号：80335918

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：多糖類から有用化合物への触媒変換プロセスの開発は、持続型社会の実現に向けて重要である。資源量の多い多糖類には、セルロースの他に、海藻の主成分である粘質多糖などがある。本研究では、粘質多糖の変換プロセスを検討し、硫酸基濃度を制御した分子量選択的な加水分解を達成した。また、セルロースなど中性多糖の加水分解に対するスルホン化活性炭触媒表面近傍の多糖濃縮効果を、強酸性陽イオン交換樹脂樹脂と比較することで解明した。また、結晶性セルロースを固体触媒で生成物選択的に変換することを検討し、プロトン型ゼオライトを用いたソルボサーマル条件下でレブリン酸アルキルを高収率で得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多糖類は代表的なバイオマス資源であり、地球上で最大量の有機化合物群である。セルロースに続く資源量の多い多糖類としては、木質のヘミセルロースや海藻固有多糖などがある。それらの多くは、グルコース以外の単糖（ガラクトース、キシロース、ラムノース等）が構成単位である。特に、海藻多糖の化学構造は、酸性官能基や硫酸エステル部位等が修飾されている複数の種類の単糖単位から構成されるヘテロ多糖であることが多い。そのため、多様な化学原料・医薬品原料の供給源として期待される。

研究成果の概要（英文）：The development of catalytic conversion from polysaccharides to useful chemicals is important for the sustainable society in future. In addition to cellulose, polysaccharides with abundant resources include mucopolysaccharides, which are the main components of seaweed. In this study, we investigated the conversion process of mucopolysaccharides and achieved molecular weight-selective hydrolysis with controlled sulfate group concentrations. In addition, the polysaccharide-concentration effects of near the surface of the sulfonated activated carbon catalyst on the hydrolysis of polysaccharides was clarified by comparing with strongly acidic cation exchange resins.

研究分野：触媒化学

キーワード：多糖 セルロース 海藻 水熱反応 固体酸 ソルボサーマル反応 触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多糖は自然界で最も多く存在する有機化合物である。木質系は、セルロースを約 40-50% (乾燥重量当たり)、リグニンとヘミセルロースを各 20-25% (同) 含む。また、マリンバイオマスの海藻は、種固有の細胞間粘質多糖 (海藻多糖) を約 30-50% (同) 含み、セルロース/デンプン等を各 10% 程度 (同) 含む。そのため、様々な多糖を自在に化学変換できることが望ましい。自然界においては全ての多糖に対して微生物による変換システムが確立している、しかし、酵素法によるバイオマス変換は、高い基質適合性や低い耐熱性など、未だに課題が多い。一方、近年、固体酸を用いた多糖の解重合が多く報告されてきた。固体酸触媒は、酵素比較で、基質適合性が低く、耐熱性が高く、また、効率的な反応プロセスで用いやすい等の利点がある。但し、多糖が解重合する反応条件で単糖の過分解など副反応が進行しやすいこと等の課題も多い。固体酸としては、活性、選択性および触媒安定性が求められる。強酸性陽イオン交換樹脂、スルホン酸基やカルボキシ基を有する炭素材料、金属酸化物系のジルコニア、ゼオライトなどが有望であるがそれぞれ課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、触媒ソルボサーマル法における多糖の選択的低分子化機構の解明および固体触媒の特性を解明に取り組む。そして、得られた触媒設計指針をもとに固体触媒を合成し、多糖を高活性かつ高選択的に目的生成物に低分子化する新規触媒化学プロセスを提示する。本提案のソルボサーマル法と固体触媒法を組み合わせた多糖変換は、副反応である過分解やフミン物質生成などを抑制でき、様々な多糖の高選択的変換に有効であると期待される。

3. 研究の方法

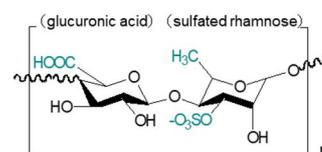
海藻多糖やヘミセルロースから有用化合物への高選択的変換に有効な固体触媒の開発を行う。触媒設計として、糖化酵素を模倣して吸着、2種の加水分解活性の部位をもたせる。水熱法およびソルボサーマル法の技術を基にして、触媒反応条件下で極めて溶出が少ない炭素材料触媒、担持触媒を調製した。触媒の表面物性評価として、分光法や滴定法などによる従来の物性評価、及び in-situ に近い雰囲気下での等温吸着法や FTIR 法、および微量吸着種の指示薬法による定量などを行い、多角的に定量評価する。得られた知見をもとに、副反応抑制を優先した触媒改良を行う。また、炭素材料、樹脂材料、金属リン酸塩の各触媒を組み合わせることで、複合的な長所を有する触媒を調製した。

多糖変換は、主に触媒水熱法で実施した。多糖およびオリゴ糖は、市販試薬を用いた。但し、海藻多糖は、実海藻からエタノール沈殿法で抽出した。典型的には、多糖 50 or 25 mg, 水 5 mL, 固体酸 50 mg をテフロン内張オートクレーブに窒素雰囲気下で密閉し、120 ~ 200 で自然圧の水熱条件下で所定時間加熱した。室温まで冷却後、触媒をろ過または遠心器で分離し、溶液は、HPLC (RI, UV), TOC, IC, GC などで生成物分析した。

ミナミアオリの構成成分

Component (wt% _{dry}) ^[1]	
polysaccharides	57%
cellulose	9%
starch	8%
ulvan	40%
proteins	25%
lips	7%
minerals	9%

[1] S. Tsubaki, M. Hiraoka, A. Onda et al. *Green. Chem.* 16, 2227 (2014)



ウルバンの化学構造^[2]
(重合度≒3000~4000)

[2] M. Lahaye, et al., *Biomacromolecules* 8, 1765, (2007)

4. 研究成果

(1) 固体酸触媒による海藻多糖の触媒変換

金属イオンや塩が共存する反応場での加水分解に活性な触媒として、カルボキシ基を有する樹脂構造材料と炭素材料をそれぞれ調製した。熱安定性、水熱安定性、酸量測定、および触媒活性評価を行った。その結果、炭素材料を基本構造とするシリーズ、樹脂材料を基本構造とするシリーズともに、高い水熱安定性を有し、1 mmol g⁻¹以上のカルボキシ基を有する触媒を得た。また、ウルバン、カラギーナン等の海藻多糖に対するカルボキシ基を有する触媒の触媒活性を評価し、スルホ基を有する強酸性イオン交換樹脂触媒と比較すると長い反応時間が必要であったが、構成単糖であるラムノースやガラクトースを高収率かつ高選択的に得た。また、反応中に触媒の一部が溶出することは無視できる程度であり繰り返し実験(5回)において触媒活性を維持した。さらに、流通系触媒反応装置による触媒水熱反応の検討を行った。海藻多糖を含む反応溶液は粘性が高いことが難点であったが、ある程度の低濃度であれば運転可能な流通装置の試作機を作

成し、その装置を用いて海藻多糖がほぼ 100% 転化することを確認した。炭素材料にカルボキシ基修飾した触媒を用いることにより、海藻多糖を高選択的に低分子化およびモノマー化できること、および触媒寿命の改善を期待できることが示唆された。

(2) 炭素材料の触媒としての優位性の解明

Table 1 に、様々な可溶性多糖の加水分解の結果を示す。セロビオース(二糖)の加水分解に対する固体酸触媒の活性序列は、酸性官能基の酸強度及び量と相関があった。一方、デンプン(多糖)の加水分解に対しては、炭素系触媒が高活性を示し、弱酸性活性炭(AC-COOH)触媒が、強酸性イオン交換樹脂(Resin-SO₃H)より高活性を示した。このような炭素系触媒の特異性は、主に、表面近傍(マクロ細孔内)で多糖・オリゴ糖が濃縮すること起因し、高活性は濃度増加のため、また、逐次反応の抑制は重合度が大きいオリゴ糖ほど濃縮する傾向のためと考察している。イオン交換樹脂触媒と活性炭触媒を比較検討し、活性炭触媒の優位性の主因が、触媒中への基質の濃縮にあることを示した。3)

3) Y. Sakamoto, et al., ASC Omega, 5, 24964 (2020)

Table 1 固体酸による多糖の加水分解 (130 °C, 4 h)

	Blank	AC-COOH	AC-SO ₃ H	Resin-COOH	Resin-SO ₃ H
	Monosaccharides / C-%				
Cellobiose	2	5	25	1	54
Starch	0	12	45	0	7
Ulvan	0	11	10	8	34
Carrageenan	0	15	19	7	39

(3) 様々な多糖の固体触媒変換

固体酸触媒の適度な基質特異性を活かして、セルロース、ヘミセルロース、海藻多糖など様々な多糖の解重合を選択的および高収率で達成するための、ソルボサーマル条件下での化学プロセスの開発を行った。その結果、海藻多糖の解重合できる反応条件、触媒の種類を明らかにし、特に海藻多糖の分子量選択的な加水分解の条件を明らかとした。また、セルロースの酸触媒を用いたソルボサーマル反応により、約 50% 収率でレブリン酸を得た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yuya Hasegawa, Yuto Shimada, Rikiya Nakamura, Tatsuomi Matsuoka, Ayumu Onda, Mikihiro Arikawa	4. 巻 33
2. 論文標題 Soil extract induces excystment and inhibits encystment in the terrestrial ciliate Colpoda cucullus	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Protozoology Research	6. 最初と最後の頁 18-31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.32268/jprotozoolres.33.Vol.1-2_18	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kayo Machihara, Shoma Oki, Yuka Maejima, Sou Kageyama, Ayumu Onda, Yurino Koseki, Yasuyuki Imai, Takushi Namba	4. 巻 26
2. 論文標題 Restoration of Mitochondrial Function by Spirulina Polysaccharide via Upregulated SOD2 in Aging Fibroblasts	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 iSCIENCE	6. 最初と最後の頁 107113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.isci.2023.107113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nakagiri Asato, Imamura Kazuya, Yanagisawa Kazumichi, Onda Ayumu	4. 巻 11
2. 論文標題 The Role of the Surface Acid/Base Nature of Nanocrystalline Hydroxyapatite Catalysts in the 1,6-Hexanediol Conversion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 659 ~ 659
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11030659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zheng Hongjuan, Zhu Kongjun, Onda Ayumu, Yanagisawa Kazumichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Hydrothermal Synthesis of Various Shape-Controlled Europium Hydroxides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 529 ~ 529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/nano11020529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yanagisawa Kazumichi、Onda Ayumu、Takada Shingo、Kuroki Katsuhito	4. 巻 9
2. 論文標題 Preparation of reformed MgO filler with high humidity resistance by a hydrothermal coating technique.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Asian Ceramic Societies	6. 最初と最後の頁 262 ~ 269
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/21870764.2020.1863576	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakamoto Yuki、Imamura Kazuya、Onda Ayumu	4. 巻 5
2. 論文標題 Hydrolysis of Oligosaccharides and Polysaccharides on Sulfonated Solid Acid Catalysts: Relations between Adsorption Properties and Catalytic Activities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 24964 ~ 24972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c03932	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Minamisawa H、Nomura K、Onda A、Umegaki T、Kojima Y	4. 巻 839
2. 論文標題 Properties of fine Sr ²⁺ -substituted hydroxyapatite synthesized using ultrasonication	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012016 ~ 012016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1757-899X/839/1/012016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiraoka Masanori、Kinoshita Yutaro、Higa Motoki、Tsubaki Shuntaro、Monotilla Alvin P.、Onda Ayumu、Dan Akinori	4. 巻 10
2. 論文標題 Fourfold daily growth rate in multicellular marine alga <i>Ulva meridionalis</i>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12606
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-69536-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsubaki Shuntaro, Nishimura Hiroshi, Imai Tomoya, Onda Ayumu, Hiraoka Masanori	4. 巻 10
2. 論文標題 Probing rapid carbon fixation in fast-growing seaweed <i>Ulva meridionalis</i> using stable isotope ¹³ C-labelling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 20399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-77237-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 恩田歩武, 椿俊太郎, 平岡雅規	4. 巻 61
2. 論文標題 海藻バイオマスの効率的な利活用のための触媒変換技術	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 215-221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsubaki Shuntaro, Oono Kiriyo, Onda Ayumu	4. 巻 5
2. 論文標題 Fractionation of plant-cuticle-based bio-oils by microwave-assisted methanolysis combined with hydrothermal pretreatment and enzymatic hydrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heliyon	6. 最初と最後の頁 e01887 ~ e01887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.heliyon.2019.e01887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Tsubaki, K. Oono, A. Onda, T. Kadono, M. Adachi, T. Mitani	4. 巻 130
2. 論文標題 Microwave-assisted solubilization of microalgae in high-temperature ethylene glycol	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomass and Bioenergy	6. 最初と最後の頁 105360
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biombioe.2019.105360	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 渡邊郁也, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 ゼオライトの構造およびアルカリ金属種が乳酸変換に与える触媒特性の解明
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 萩原礼奈, 今村和也, 津野地直, 恩田歩武
2. 発表標題 エタノール溶媒を用いたゼオライト触媒によるセルロースからの選択的レブリン酸合成
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 澁谷信司, 萩原礼奈, 津野地直, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 ゼオライト触媒を用いたセルロースからレブリン酸への変換
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森智恵子, 中桐麻人, 小河脩平, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 1,6-ヘキサンジオール変換におけるCa-アパタイト触媒とSr-アパタイト触媒の比較
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋原礼奈, 恩田さゆり, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 Zr系複合酸化物触媒によるセルロースから乳酸への変換
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 恩田歩武
2. 発表標題 海洋性藻類を中心とした地域バイオマスリファイナリー
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 恩田歩武
2. 発表標題 固体酸による多糖の触媒変換
3. 学会等名 第130回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayumu ONDA, Momoka INUI, Yuki MATSUURA, Kazuya IMAMURA, Shuhei OGO
2. 発表標題 Acrylic acid production from lactic acid over hydroxyapatite solid solution catalysts
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayumu ONDA, Yuka SHIMIZU, Kiriyo OHNO, Masanori, HIRAOKA, Shuntaro TSUBAKI, Kazuya IMAMURA
2. 発表標題 Selective desulfation and depolymerization of algal polysaccharides into oligosaccharides
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 清水優花, 大野桐世, 平岡雅規, 椿俊太郎, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 海藻多糖からオリゴ糖への低分子化および脱硫酸の反応制御
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三金樹生, 今村和也, 渡邊賢, 恩田歩武
2. 発表標題 含酸素官能基を有する炭素触媒を用いたアミノ酸変換
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊郁也, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 ゼオライトにイオン交換または含浸担持したアルカリ金属が乳酸変換の触媒特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井手杏美・恩田歩武・今村和也
2. 発表標題 酸化チタン(IV)光触媒によるカルボニル化合物の光触媒的水素化反応に対する水の影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 萩原礼奈, 恩田さゆり, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 Zr系複合酸化物触媒によるセルロースから乳酸への変換
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森智恵子, 中桐麻人, 小河脩平, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 1,6-ヘキサンジオール変換におけるCa-アパタイト触媒とSr-アパタイト触媒の比較
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayumu Onda, Sayuri Onda, Miyuki Koike, Yuki Sakamoto, Kiriyo Ohno, Kazuya Imamura, Shuntaro Tsubaki, Masanori Hiraoka
2. 発表標題 Developments of activated-carbon catalysts for hydrolysis of polysaccharides derived from seaweeds
3. 学会等名 17th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayumu Onda, Asato Nalagiri, Kazuya Imamura
2. 発表標題 Intramolecular Guerbet reaction of 1,6-hexanediol into cyclopentanemethanol over strontium hydroxyapatite compound catalysts
3. 学会等名 17th INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 恩田歩武
2. 発表標題 海藻多糖ウルバンの低分子化に有効な固体酸触媒の開発
3. 学会等名 第23回日本水環境学会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 錦井希, 寺坂康志, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 弱酸性官能基を有する固体酸触媒による単糖からフルフラール類への変換
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三金樹生, 春木祥, 今村和也, 渡邊賢, 恩田歩武
2. 発表標題 活性炭触媒によるアミノ酸からアミンへの脱カルボキシ化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坂本友樹, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 スルホン化活性炭触媒の加水分解活性と吸着特性の関連性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺坂康志, 恩田さゆり, 今村和也, 恩田歩武
2. 発表標題 ジルコニウム系触媒を用いたセルロース変換
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 12. 恩田歩武, 西浦良紀, 小池美雪, 恩田さゆり, 坂本友樹, 今村和也, 椿俊太郎
2. 発表標題 カルボキシ基を有する活性炭触媒を用いた海藻多糖の加水分解
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayumu Onda
2. 発表標題 Acidic carbonous materials for catalysts in biomass conversion
3. 学会等名 Green Science Joint Seminar 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------