

氏 名	シャブナム ハヒハット コジャビ Shabnam Haghghat Khajavi
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1585 号
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	農学研究科食品生物学専攻
学位論文題目	Decomposition Kinetics of Oligosaccharides in Subcritical Water (亜臨界水中でのオリゴ糖の分解動力学)
論文調査委員	(主 査) 教授 安達修二 教授 井上國世 教授 北嶋直文

### 論 文 内 容 の 要 旨

常圧における沸点 (100°C) から臨界温度 (374°C) の間で加圧することにより液体状態を保った水を亜臨界水という。亜臨界水は、常温常圧の水に比べて比誘電率が低く、かつイオン積が大きいという特徴をもつ。また、水は食品加工にとって安全な溶媒である。そのような背景から近年、亜臨界水を食品加工などに用いるための研究が活発に行われている。本研究は、亜臨界水を食品加工プロセスなどに利用した際に生起する現象に関する基礎的な知見を得ることを目的として、亜臨界水中での各種糖類の分解について、流通式管型反応器を用いて、速度論的観点から検討した結果をまとめたもので、6章よりなっている。

第1章では、多糖またはオリゴ糖を構成する単糖としてグルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース及びソルボースを取り上げ、それらの亜臨界水中での分解過程を180°C から260°C の範囲で測定し、各単糖の分解過程に対して Weibull 式を適用して速度定数を求めた。また、速度定数の温度依存性を Arrhenius 式に基づいて解析し、活性化エネルギーと頻度因子を決定した。これらの値より、亜臨界水中での単糖の分解過程には、熱力学的補償効果が成立することを示した。さらに、単糖の5-ヒドロキシメチル-2-フルフラルへの変換反応の選択率は単糖の種類に依存し、フルクトースが最も高く、約50%であることを示した。

第2章では、2分子のグルコースからなる5種類の二糖、及びグルコースとガラクトースまたはフルクトースからなる6種類の二糖の亜臨界水中での加水分解過程に Weibull 式を適用して速度定数を求めた。これらの値は、半経験的分子軌道計算ソフトを用いて算出したグリコシド結合の酸素原子の静電ポテンシャル電荷と相関することを見出した。また、速度定数の温度依存性を解析して、亜臨界水中での各種二糖の加水分解過程にも熱力学的補償効果が成立することを示した。

第3章では、マルトースの亜臨界水中での分解過程では、反応率が低いときには一次反応速度式が適用できるが、反応率が高くなると加水分解反応が加速されることを見出した。全加水分解過程は Weibull 式で表現できるが、同式から算出される一次反応速度定数に相当する値は、反応液の pH と相関することを見出し、マルトースの加水分解により生成したグルコースがさらに分解して生じる酸性物質がマルトースの加水分解反応を加速することを示唆した。

第4章では、第2章で検討した二糖のうち、亜臨界水中で最も分解され易かったスクロースの消失速度を詳細に検討し、その速度が未分解のスクロース濃度と反応により消失したスクロース濃度の積に比例したことから、自触媒型反応速度式で表現できることを示した。また、亜臨界水中でのスクロースの加水分解反応は比較的低温で進行するため、生成した単糖の分解量が少なく、亜臨界水は転化糖の製造に利用できる可能性を示唆した。

第5章では、グルコース、ガラクトースとフルクトースのうちの2種またはすべてから構成される4種類の三糖(1-ケトース、メレジトース、ラフィノース、ラクトスクロース)の亜臨界水中での分解過程を解析した。三糖は2つのグリコシド結合を有するが、検討した4種類のいずれの三糖も、一方のグリコシド結合が他方の結合に先んじて選択的に加水分解された。すなわち、結合様式によって分解速度が大きく異なり、三糖の加水分解は逐次的に進行することを示した。

最終の第6章では、グルコースのみで構成される直鎖のマルトオリゴ糖（重合度6以下）の亜臨界水中での加水分解過程を測定した。加水分解率が比較的低い領域での各グルコシド結合の加水分解過程に一次反応速度式を適用して、重合度の異なる各種マルトオリゴ糖の分解速度定数を推算し、exo型の結合はendo型の結合よりも加水分解され易いことを示した。

### 論文審査の結果の要旨

100°Cから374°C（臨界温度）の温度範囲で、加圧することにより液体状態を保った亜臨界水は、イオン積が大きいという特徴から、廃棄物の処理と再資源化、食品加工プロセスへの利用などの実用的研究が多くなされている。しかし、それらの過程で生起する現象に関する基礎的な検討は比較的少ない。そこで著者は、亜臨界水による糖質の分解について、系統的な検討を行い、速度論的観点から解析することにより基礎的な知見を得ることを目的とし、亜臨界水中での各種単糖、グルコースを含む各種二糖の分解過程を速度論的に解析した。また、マルトースとスクロースについてはさらに詳細な検討を行った。さらに、異なる糖残基から構成される4種の三糖、及び重合度が6以下のマルトオリゴ糖の分解過程の反応動力学を検討した。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1. 亜臨界水中での各種単糖の分解過程は Weibull 式で表現でき、熱力学的補償効果が成立することを示した。また、各種単糖の5-ヒドロキシメチル-2-フルフラルへの変換反応の選択率は単糖の種類に依存することを示した。
2. グルコースを含む各種二糖の亜臨界水中での分解過程は、結合様式により大きく異なり、その差異がグルコシド結合の酸素原子の静電的ポテンシャル電荷と相関することを示した。
3. マルトースの加水分解速度は、反応の進行に伴い加速されることを見出し、これは反応液の pH の低下に起因することを示した。
4. スクロースの加水分解速度は、未反応の基質濃度と分解により消失した基質濃度の積に比例する自触媒型の速度式でよく表現できることを示した。
5. グルコース、ガラクトースとフルクトースから構成される4種の三糖の加水分解過程は、二つのグリコシド結合のうち一方が選択的に加水分解されたのちに他方の結合が加水分解される逐次反応機構でよく表現できることを見出した。
6. グルコースのみで構成される直鎖のマルトオリゴ糖の加水分解過程では、exo型の結合がendo型の結合よりも加水分解され易い傾向を認めた。

以上のように本論文は、食品加工プロセスへの利用が着目されている亜臨界水処理の過程で生起する現象に関する基礎的な検討を目的として、各種単糖及びオリゴ糖の亜臨界水中での分解過程を速度論的に解析することにより、新たな知見を得たものであり、食品工学、食品物理化学及び食品加工学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成18年7月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。