

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	王 榮 春
論文題目	Degradation Kinetics of Uronic Acids in Subcritical Water (亜臨界水中でのウロン酸の分解動力学)		
(論文内容の要旨) 常圧での沸点である100℃から臨界温度の374℃までの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、常温常圧の水に比べて、比誘電率が低く、イオン積が大きいという特徴をもつ。イオン積が大きいことより、室温の水中では実質的には進行しない反応が、亜臨界水中では進行することがある。このような点から、農産廃棄物や食品残渣等を亜臨界水で処理することにより、資源化して有効利用を図ろうとする多くの研究が行われている。しかし、処理の過程で生起する現象に関する基礎的な知見は十分とはいえない。そこで本研究では、構成成分としてウロン酸を含む酸性多糖の処理過程で生起する現象に関する基礎的な知見を得る目的で、反応温度と時間が制御し易い管型反応器を用いて、亜臨界水中でのグルクロン酸及びガラクトロン酸の分解過程を測定した。また対照として、塩基性糖であるグルコサミンとそのアセチル体であるN-アセチルグルコサミンの分解過程も測定した。それらの過程を速度論的観点から解析した結果をまとめたもので、4章よりなっている。 第1章では、種々の温度及び濃度でグルクロン酸の分解過程を測定した。反応時間とともに増加し、その後減少する成分を単離・精製して、D-グルクロノ-6,3-ラクトン(グルクロノラクトンと略記)と同定した。その知見に基づいて、グルクロン酸が可逆的にグルクロノラクトンに変換されたのち、それぞれが異なる速度で分解する経路を提案した。各過程に対して1次反応速度式が適用できると仮定して速度解析を行い、速度定数の温度依存性から各過程に対する活性化エネルギーと頻度因子を決定した。また、異なる濃度での分解過程の解析より、各過程に対して1次反応速度式を適用することの妥当性を示した。さらに、グルクロン酸がグルクロノラクトンに変換される可逆反応の平衡定数を算出し、その温度依存性を明らかにした。 第2章では、ガラクトロン酸及びガラクトロン酸ナトリウムの分解過程について検討した。ガラクトロン酸の分解過程は濃度や温度に依らず、いずれも1次反応速度式で表現でき、速度定数の温度依存性から活性化エネルギーと頻度因子を算出した。一方、ガラクトロン酸ナトリウムはガラクトロン酸より分解され易いが、その過程は1次反応速度式で表現できなかった。そこで多くの分解や劣化の過程を表現するのに汎用されるWeibull式を適用して速度解析を行い、速度定数と形状係数を算出した。また、速度定数の温度依存性から活性化エネルギー及び頻度因子を決定した。 第3章では、グルクロン酸とガラクトロン酸を亜臨界水で処理して得られた処理物はいずれも、1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) ラジカル消去能を有することを見出した。凍結乾燥したこれらの処理物をリノール酸に添加して、リノール酸の酸化誘導期を測定したところ、いずれの処理物もバルク系でのリノール酸の酸化に対しては抗酸化性を示さなかった。一方、ドデシル硫酸ナトリウムを含むリン酸緩衝液に溶解したリノール酸水溶液に粉末状の処理物を添加し、そこに2,2'-azobis (2-aminopropane) dihydrochlorideラジカルを加えて酸化を誘導する可溶化系では、いずれの処理物も酸化誘導期を延長し、酸化速度定数も低下させ、リノール酸の酸化を効果的に抑制した。重量濃度を基準とすると、その能力は水溶性抗酸化剤として汎用されるL-ア			

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

スコルビン酸の酸化抑制能より強かった。

最終の第4章では、対照として、ウロン酸とは反対の電荷をもつグルコサミン及びそのアセチル体である*N*-アセチルグルコサミンの分解過程を測定した。温度に関わらず、いずれの分解過程も1次反応速度式に従い、それぞれの分解過程に対する活性化エネルギーと頻度因子を決定した。また、グルコサミンの主要な分解生成物は5-ヒドロキシメチルフルフラールであり、分解生成物は弱いながらもDPPHラジカル消去能を有していた。

(論文審査の結果の要旨)

加圧することにより100℃以上の温度域で液体状態を保った亜臨界水は、高温でかつイオン積が大きいことより、加水分解等の種々の反応を触媒するため、農産廃棄物や食品残渣等の資源化に利用しようとする、実用を指向した多くの研究がなされている。しかし、それらの処理の過程で生起する現象に関する基礎的な知見は比較的少ない。そこで著者は、酸性多糖を含有する残渣等の亜臨界水処理を想定して、構成成分であるウロン酸の分解について速度論的な検討を行った。また対照として、塩基性糖の分解動力学についても検討した。成果として評価すべき点は次のとおりである。

1. 亜臨界水中でグルクロン酸は可逆的にグルクロノラクトンに変換され、それぞれが異なる速度で他の物質に分解される反応経路を提示し、速度解析を行い、各過程の反応速度定数を算出した。また、グルクロン酸とグルクロノラクトンとの間の可逆反応のエンタルピー変化を算出した。

2. ガラクツロン酸は亜臨界水中で1次反応速度式に従って分解することを示し、その過程の活性化エネルギーと頻度因子を決定した。一方、ガラクトン酸ナトリウムの分解過程は1次反応速度式に従わず、Weibull式に基づいて解析できることを示し、速度定数と形状係数を算出した。また、その過程の活性化エネルギーと頻度因子を決定した。

3. グルクロン酸及びガラクトン酸を亜臨界水で処理した反応液はラジカル消去能を有することを見出した。処理物はバルク系でのリノール酸の酸化に対しては抗酸化性を示さなかったが、水に溶解したリノール酸の水溶性ラジカルにより誘導された酸化に対しては、比較的強い抗酸化性を有することを示した。

4. グルコサミン及び*N*-アセチルグルコサミンの分解過程はいずれも1次反応速度式で表現できることを示し、それぞれの分解過程に対する活性化エネルギーと頻度因子を決定した。また、グルコサミンの主要な分解生成物は5-ヒドロキシメチルフルフラールであることを示した。

以上のように本論文は、食品残渣や農産廃棄物等の有効利用法の一つとして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知見を得ることを目的として、酸性多糖の構成成分であるウロン酸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、食品製造工学、食環境学及び生物有機化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23年1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。

注) Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降