

平成21年 6月 22日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19580136
 研究課題名（和文） 高温高压下での pH が亜臨界水による食品成分分解動力学に及ぼす影響
 研究課題名（英文） Effect of pH of subcritical water under high pressure and temperature on hydrolytic kinetics of some substances which are component of food
 研究代表者
 木村 幸敬（KIMURA YUKITAKA）
 岡山大学・大学院環境学研究科・教授
 研究者番号：70211878

研究成果の概要：

100℃以上で臨界点（374℃）以下の温度領域で、液体状態が保たれた亜臨界水は常温常圧の水に比べて、比誘電率が低く、またイオン積が500～1000倍程度大きい。これらの性質によって、亜臨界水は疎水性物質の抽出への利用や酸または塩基触媒としての利用が可能である。本研究では、亜臨界水中での食品成分の分解速度がpH変化および電気伝導度に影響する塩に影響を受ける現象に関して、亜臨界水中での五単糖、ウロン酸、アミノ酸分解を試み、そのpHと分解動力学について反応機構を検討した。また、糖の加水分解について、塩が分解速度に影響することを見出した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：食品化学工学

科研費の分科・細目：農芸化学・食品工学

キーワード：亜臨界水、分解動力学、食品成分、pH、塩、糖、ウロン酸、アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

100℃以上で臨界点（374℃）以下の温度領域で、加圧することによって液体状態が保たれた亜臨界水は常温常圧の水に比べて、比誘電率が低く、またイオン積が500～1000倍程度大きい。前者の性質によって、亜臨界水は有機溶媒に近い性質を示すようになり、疎水性

物質の抽出に利用することが可能である。一方、後者の性質では、亜臨界水そのものが酸または塩基触媒としての作用を示す。これらの性質から、亜臨界水を利用しようとする研究が国内・国外を問わず注目され、盛んに研究され始めている。しかし、その研究のほと

んどは、実用指向が強く、亜臨界水中で生起する現象を解明しようとする研究は少ない。

申請者らは、亜臨界水中で生起する現象の解明の端緒として、亜臨界水中での単糖やオリゴ糖および脂肪酸エステル分解についての反応速度論の研究を行ってきた。そしていくつかの研究論文を国際誌に発表した。それらの研究の中で、分解中に変化するpHが反応速度に影響を与えるという知見を得た。

本研究課題では、このことについて、さらに知見を深め、さらには、pHだけでなく亜臨界水中の電解質濃度が加水分解動力学に影響を与えることを明らかにしたいと考えた。

2. 研究の目的

前述したような背景から、本研究課題では、亜臨界水中のpHが食品成分の分解過程に影響を与えることについて、さらに知見を深めるため、まず、五単糖およびアミノ酸等についての亜臨界水中での分解のpHが分解反応速度に及ぼす影響について検討することを目的とした。さらには、糖の酸性誘導体であるウロン酸の分解過程についても詳細な解析を行うことを目的とした。分解過程にpHが影響するということは、亜臨界水中の電解質濃度が加水分解動力学に影響を与えることがおおいに考えられる。そこで、異なる塩濃度での亜臨界水中における食品成分動力学について、以前に詳細な解析を行った単糖の分解過程と比較検討することを目的とした。

3. 研究の方法

食品成分の亜臨界水中での分解過程を知るために、流通型の実験装置を用いて実験を行った。典型的な実験として以下の様な条件で行った。まず、実験に供する物質を0.5% (w/v) の濃度になるように蒸留水に溶解し、超音波で脱気しヘリウムガスバックを装着して実験用溶液とした。高速液体クロマトグラム

(HPLC) 用ポンプを用いて、流通型反応器へ所定の速度で送液を行った。内径0.8 mmのステンレス管 (SUS316製) は正確に測定した長さを油浴に浸し、油浴の温度を制御することで所定の温度とした。送液された溶液が所定の温度に速やかに到達することは、熱電対を用いた予備実験で確認した。所定の温度と圧力での水の密度を考慮し、送液速度を制御して溶液の平均滞留時間を変化させた。ステンレス管の後部は、氷冷されている水浴中に1 m浸され末端には背圧弁が装着されている。この背圧弁を制御することで、反応器全体の圧力を制御した。供与された実験溶液は、油浴に浸されてステンレス管内で熱せられ、水浴に浸された管内で冷やされ安全な状態で背圧弁を経て、反応系外に排出される。定常状態が得られるまで、装置を運転し、その状態でサンプリングされた溶液中の物質濃度をHPLCで、溶液のpHをpHメーターで測定した。

実験に供与した食品成分は以下の通りである。五単糖：キシロース、アラビノース、リキソース、リボース。アミノ酸：フェニルアラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン。ウロン酸：グルクロン酸、ガラクトuron酸。塩と共存させた糖：ガラクトース、グルコース、ソルボース、マンノース、フルクトース、スクロース。

4. 研究成果

(1) 五単糖の亜臨界水中での分解過程

流通型反応器を用いて、4種類の五単糖 (キシロース、アラビノース、リキソース、リボース) の亜臨界水中 (200~240℃) での分解過程を解析した。いずれの糖でも温度が高いほど同じ滞留時間では分解率が高くなった。また、糖の種類によって、分解速度が異なった (図1)。分解過程はWeibullの式で整理でき、形状係数は0.7~1.3の値をとった

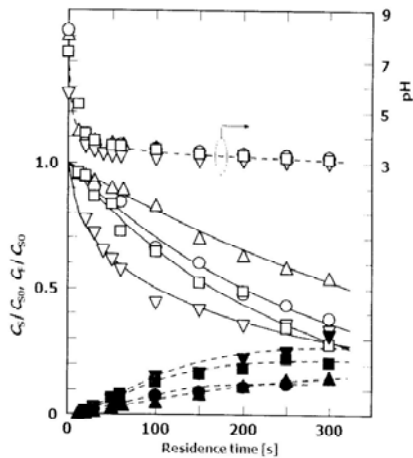


図1 220°Cでの五単糖の分解

白抜きは残存率, 黒塗りはフルフラールの合成率を示す。
また, 点線のシンボルはpHを示す。
アラビノース(△, ▲), キシロース(O, ●), リボース(▽,
▼), リキソース(□, ■)

。速度定数はアレニウスプロットで整理でき、分解反応の活性化エネルギーは100~150 kJ/molの値をとった。また、いずれの五単糖の場合も短い滞留時間で溶液のpHが速やかに低下し、その値は3~4の値をとった。しかし、二糖の分解の再にと考えられたpH低下による分解速度の加速は観察されず、溶液のpHが五単糖の分解には大きな影響を与えないことが示唆された。分解の際には、六単糖で生成されるヒドロキシフルフラールとは異なり、フルフラールが生成し、その変換率はいずれの五単糖でも0.3程度であった。この成果は国際ジャーナルに掲載された。

(2) 疎水性アミノ酸の亜臨界水中での分解

中性の疎水性アミノ酸であるフェニルアラニンと分岐鎖アミノ酸の亜臨界水中での分解動力学を解析した。分岐鎖アミノ酸であるバリン、ロイシン、イソロイシンは1次反応に従って分解した。種類によって、温度に対する感受性が異なった。一方、フェニルアラニンは0次反応および自触媒型反応を組み合わせた反応機構が現象をよく説明した。他の論文

でもこのような報告は無く、分岐鎖アミノ酸と異なる反応機構で分解が進むことを示唆するこの結果は興味深い。また、反応器出口のpHは、糖の場合と逆に上昇した。これらの結果は、学会でそれぞれ報告した。国際誌への投稿を準備している。

(3) ウロン酸の亜臨界水中での分解過程の解析

糖の類縁体であり、酸性物質であるウロン酸のうち、グルクロン酸、ガラクチュロン酸の分解を試みた。糖よりもかなり低い温度

(140~160°C)でも分解反応が進行した。分解反応中のpHは低いまま維持された。これらの結果は、国際誌に一部発表した(Usuki *et al.*)が、さらに詳細な研究を進め、グルクロン酸とガラクチュロン酸では反応機構が異なることを明らかにした。その詳細な反応機構の報告については国際誌への投稿を準備中である。

(4) 共存させた塩の糖の分解過程への影響

亜臨界水中のpHとともに亜臨界水中での電解質濃度も食品成分の分解過程に影響を与える可能性がある。そこで、濃度の異なるNaClを共存させて、単糖の分解過程の解析を行った。0~0.2 mol/Lの濃度のNaClを共存させた際のガラクトースの分解速度はNaCl濃度が高いほど高くなった(図2)。グルコース、フルクトース、ソルボースの分解もNaClの共存によって促進された(図3)。しかし、マンノースは影響を受けなかった。また二糖のショ糖も影響を受けなかった。

以上、亜臨界水中での食品成分の分解によって、pHが変化することが確認された。しかし、その挙動は糖とアミノ酸では異なることが明らかとなった。また、亜臨界水中の電解質濃度が、食品成分である糖の分解過程に

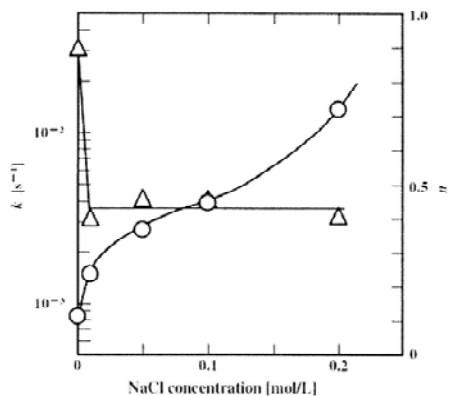


図2 220°Cでのガラクトースの分解速度定数 $k(\Delta)$ および形状係数 (O) に及ぼすNaCl濃度の影響

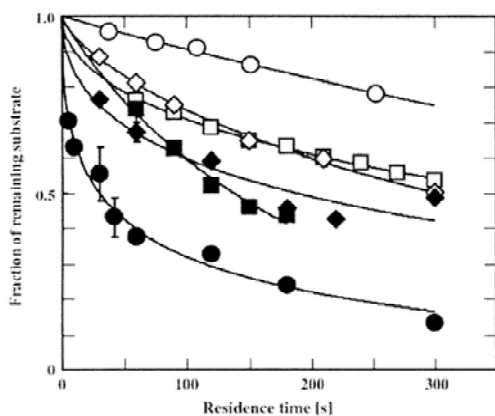


図3 220°Cでの0.2 mol/L NaCl共存下(黒塗り)と非共存下(白抜き)での単糖の分解
グルコース(■, □), マンノース(◆, ◇), ガラクトース(●, ○)

影響を与える場合とそうでない場合が明らかとなった。その理由については解明できなかったが、亜臨界水の利用において、基礎となる知見を蓄積できたと考えられる。今後は、さらに研究を進め、亜臨界水中のpHおよび電解質濃度と亜臨界水中での分解過程の関係を明らかにしていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) J. Ohshima, S. Haghight Khajavi, Y. Kimura, S. Adachi, Effects of sodium

chloride on the degradation of hexoses and the hydrolysis of sucrose in subcritical water. Eur. Food Res. Technol. vol. 227, 799-803 (2008), 査読有.

(2) C. Usuki, Y. Kimura, and S. Adachi

Degradation of pentoses and hexouronic acids in subcritical water Chemical

Engineering Technology vol. 30, 133-137

(2008) 査読有.

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 藤田遼, 高瀬功志, 木村幸敬, 安達修二 亜臨界水中でのフェニルアラニンおよび分岐鎖アミノ酸の分解動力学、食品工学、構造、物性に関する京都フォーラム学生発表会、平成 20 年 11 月 15 日、京都テルサ

(2) 大寫 臣, S. Haghight Khajavi, 木村幸敬, 安達修二 亜臨界水中での単糖の分解に及ぼす塩の影響、日本食品工学会、平成 19 年 8 月 2 日、関西大学

(3) 高瀬功志, 木村幸敬, 安達修二 亜臨界水中でのフェニルアラニンの分解 日本食品工学会、平成 19 年 8 月 2 日、関西大学

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 幸敬 (KIMURA YUKITAKA)

岡山大学・大学院環境学研究科・教授

研究者番号：70211878

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし