

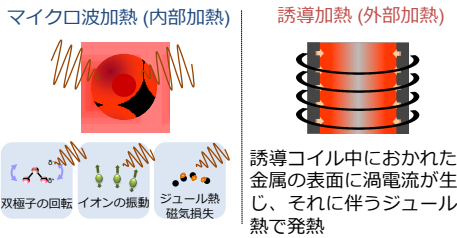
# マイクロ波加熱および誘導加熱を用いた糖質の加水分解

○ 橋 俊太郎、大野 桐世 (高知大総研セ)、東 順一 (京大院農・地域環境)

## 緒言

- 水熱加水分解は酸触媒などを使用しない、環境負荷の小さいバイオマスの前処理および加水分解方法の一つである。
- 急速加熱法であるマイクロ波加熱や誘導加熱を用いることにより、反応効率の向上が期待される。(すでに家庭での調理にも広く利用されている)
- さらに、マイクロ波加熱については、特殊な加熱モードに起因する付加的な効果が期待される。(マイクロ波を吸収する物質が利用可能)
- そこで、マイクロ波加熱と誘導加熱を用いて糖質の水熱加水分解を行い、特にマイクロ波の効果に着目しながら、それぞれの特性を比較した。

## 加熱原理



## 装置

	マイクロ波加熱 (2.45 GHz)	誘導加熱
反応容器	PTFE	HASTELLOY C
オープン	マイルストーン ゼネラル (株) START D	四国理科 (株) SSN-400
攪拌	スターラー	ロッキング
温度制御	PID	PID
熱履歴 (室温 14°C)	氷水冷	空冷

## 実験方法

- 左表に示したマイクロ波加熱オープンおよび誘導加熱オープンを用いて、同一の熱履歴のもと単糖、二糖、多糖の水熱加水分解を行った。
- マイクロ波の吸収特性を高めるために、適宜NaClおよびMgCl<sub>2</sub>を加え、同様の条件にて水熱加水分解を行った。
- マイクロ波の内部加熱特性を調べるため、攪拌のオンとオフの2条件で水熱加水分解を行った。

### 【実験手順】

反応基質; グルコース、マルトース、セロビオース (250 mg/10 mL)、デンプン(コーンスターチ; 1 g/20 mL)  
 塩; NaCl, MgCl<sub>2</sub>  
 塩添加量; 0.1-0.2 M



グルコースの定量; グルコースCIIテストワコー還元糖の定量; DNS法  
 マルトース・セロビオースの定量; HPLC [HPLC条件]  
 カラム; Shodex SC1011 (80°C)  
 溶媒; 水、流速、1 mL/min、検出; RI

## 結果 ① 糖の安定性と選択性

糖化に及ぼすマイクロ波の影響を調べるために、グルコースの安定性と二糖の糖化率を調べ、誘導加熱と比較した。

① マイクロ波加熱ではグルコースの安定性が高い

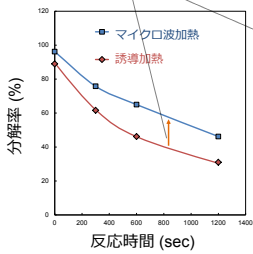


Fig. 1. グルコースの安定性に及ぼすマイクロ波加熱と誘導加熱の効果 (反応条件; 220°C)

② マイクロ波加熱の糖化率の向上への効果は小さい      ③ マイクロ波加熱ではグルコース選択性が高い

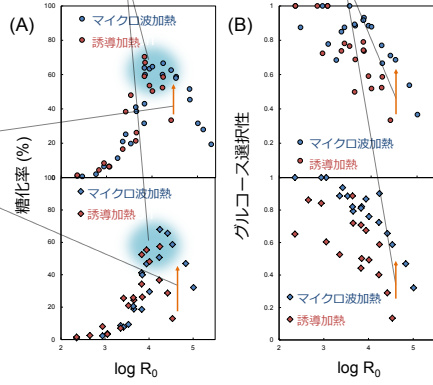


Fig. 2. マルトース (上) およびセロビオース (下) の水熱加水分解による (A) 糖化率、(B) グルコース選択性に対するマイクロ波加熱および誘導加熱の効果。(結果は反応温度と時間を組み合わせたセベリティパラメーターとして表記した。)

セベリティパラメーターの算出;  $R_0 = t \exp\left[\frac{T-100}{14.75}\right]$   
 T; 反応温度 (°C)    t; 反応時間 (min)

## 結果 ② 塩のマイクロ波吸収効果

イオンを含む水溶液がマイクロ波を良好に吸収する特性を生かして、水熱加水分解を行った

カチオンの価数が増えるにつれ、糖化率は向上

塩強度の増加に伴い、糖化率は向上し、かつマイクロ波出力は低下

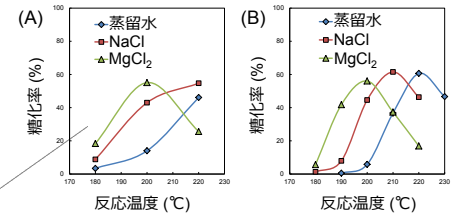


Fig. 3. 塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウムが (A) セロビオースおよび (B) デンプンの糖化に及ぼす効果

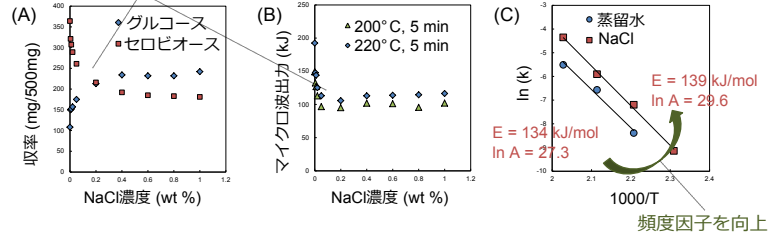


Fig. 4. (A) 塩強度がセロビオースの加水分解に及ぼす効果、(B) 塩強度がマイクロ波出力に及ぼす効果、(C) セロビオースの水熱加水分解反応のアレニウスプロット

## 結果 ③ マイクロ波の内部昇温効果

攪拌のオンとオフの2条件において水熱加水分解を行い、マイクロ波の内部昇温効果を調べた。(基質; デンプン)

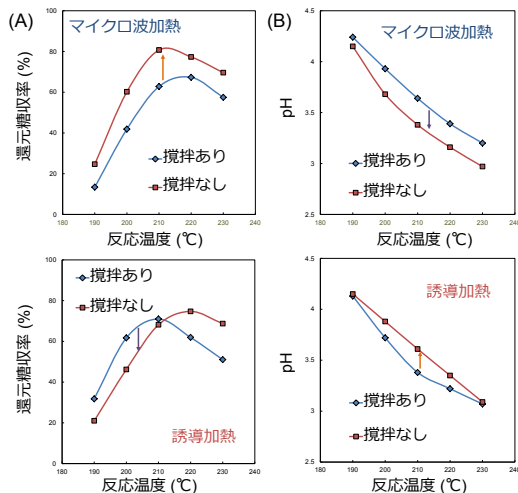
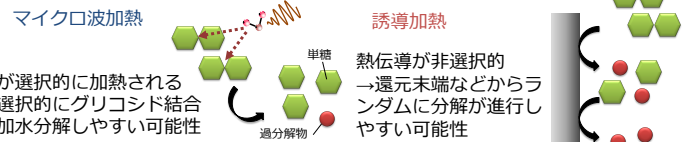


Fig. 5. デンプンの水熱加水分解における (A) 還元糖収率と (B) pHに及ぼすマイクロ波加熱と誘導加熱の効果。

## 考察

① マイクロ波による内部加熱は反応容器壁面での過分解を防ぐ



② 塩は糖の水熱加水分解反応の頻度因子を高める

従来、塩を含んだ水溶液はマイクロ波により良好に加熱されることが知られてきた<sup>1-3)</sup>。イオンはマイクロ波電場内で激しく振動し、その運動が熱に変換される。糖の水熱加水分解においても、塩は頻度因子を高め糖化率を向上した。この利点は海藻バイオマスなど、もともと塩を含んでいるバイオマスの利用に有効である。

③ マイクロ波照射はバイオマスに対して特殊な効果を及ぼすか?

有機合成分野で見出されてきたマイクロ波の反応促進効果は、定在波などによる温度の不均一性が原因である可能性が指摘されている<sup>4)</sup>。加熱ムラは過度なマイクロ波の効果を示す (Fig. 5)。均一な温度条件下において、どちらの加熱方法においても糖化率に劇的な差は見られないことから、マイクロ波照射が加水分解反応を特異的に促進する可能性は薄い。むしろ、内部加熱に起因する生成物選択性の向上や過昇温がメリットになると考えられる。本研究では均一系の反応について報告したが、今後は、実際のバイオマス利用に近い不均一系におけるマイクロ波効果について精査する。

【謝辞】 本研究の遂行にご支援いただきました文部科学省の平成23年度テニュアトラック普及・定着事業および高知大学理学部柳澤和道教授、恩田歩武博士に厚く感謝申し上げます。  
 【参考文献】 1) Carbohydr. Res. 2001. 331, 9-12. 2) Carbohydr. Res. 2005. 340, 2150-2153. 3) J. Food Sci. 2010. 75. C152-C159. 4) J. Org. Chem. 2008. 73, 36-47.