

助成番号 0647

## 亜臨界水による食品成分の分解に及ぼす塩の影響に関する基礎的検討

安達 修二, 木村 幸敬

京都大学大学院農学研究科

**概要** 【目的】 常圧での沸点である 100°Cから 374°C(臨界温度)の範囲で加圧することにより液体状態を保った水は、比誘電率が低く極性有機溶媒のそれと同程度であり、またイオン積が大きく酸または塩基触媒として作用するという特徴をもつ。後者の性質から亜臨界水の食品残渣などの処理への応用が検討されている。食品等の残渣は種々のレベルの塩を含むが、それが各種成分の分解に及ぼす影響についてはほとんど知見がない。そこで本研究では、各種ヘキソースの分解<sup>1)</sup> およびスクロースの加水分解<sup>2)</sup>に及ぼす NaCl の影響について検討した。

【方法】 水または所定濃度の NaCl 水溶液で溶解した 0.5%(w/v) ヘキソース(グルコース, マンノース, ガラクトース, フラクトース, ソルボース)またはスクロースを HPLC 用ポンプにより所定の滞留時間になるように管型反応器に供給し、反応液中に残存または生成した糖を HPLC で定量した。また、生成した 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)と pH についても測定した。なお、ヘキソースの分解は 220°C、スクロースの加水分解は 170°Cで測定し、系の圧力は 10 MPa に保った。

【結果と考察】 NaCl の存否にかかわらず亜臨界水(220°C)中での各ヘキソースの分解過程は Weibull 式で表現できた。NaCl の存在はいずれのヘキソースの分解反応も促進し、分解速度定数が大きくなった。ことにガラクトースの分解速度定数は NaCl 濃度に大きく影響され、NaCl 濃度に依存して増大した。しかし、NaCl の存在は各ヘキソースの分解により生成する HMF 量には影響を及ぼさなかった。一方、亜臨界水(170°C)中でのスクロースの加水分解速度に対しては、NaCl の添加はほとんど影響を及ぼさなかった。また、NaCl の存否にかかわらずスクロースの加水分解過程は、反応速度が未反応基質(スクロース)濃度と反応により消失した基質濃度の積に比例すると考える自触媒型速度式により表現できた。

このように、分解反応の種類により NaCl の影響は異なっていた。しかし、NaCl が亜臨界水中でのヘキソースの分解を加速する理由は不明であり、今後の課題である。

1) Haghighat Khajavi, S. *et al.*, Degradation kinetics of monosaccharides in subcritical water. *J. Food Eng.*, 68, 309-313 (2005).

2) Haghighat Khajavi, S. *et al.*, Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water. *LWT-Food Sci. Technol.*, 38, 297-302 (2005).

## 1. 研究目的

高温高压の水は特異な性質を有しており、さまざまな分野への利用が検討されている。それらの水のうちで、常圧の沸点である 100°Cから臨界点(374°C, 22.1 MPa)の温度範囲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。亜臨界水は次の二つの特徴をもつ。一つは、比誘電率が低く、常温におけるメタノールやアセトンの値に近い。この性質から亜臨界水を用いた天然物からの疎水性物質の抽出などが検討されている<sup>1-3)</sup>。もう一つの特徴はイオン積が大きいことである。常温常圧では水のイオン積は  $10^{-14}(\text{mol/L})^2$  のオーダーであるが、亜臨界水では  $10^{-11}(\text{mol/L})^2$  のオーダーになる。したがって、亜臨界水は通常の水に比べて、水素イオンおよび水酸化物イオンの濃度

が高い。このことと高温であることが相俟って、亜臨界水は加水分解<sup>4-9)</sup> や分解反応<sup>10-12)</sup> に加えて、異性化<sup>13,14)</sup> や縮合反応<sup>15)</sup> に対する触媒として機能する。後者の性質は、食品残渣などの未利用または低利用生物資源の資源化など<sup>16-18)</sup> に利用されている。食品残渣などは多糖やタンパク質のみならず塩などの多様な成分の混合物である。しかし、それらの成分またはその分解物が他成分の分解に及ぼす影響はほとんど知られていない。

そこで本研究では、亜臨界水中での各種ヘキソースの分解反応<sup>11)</sup> に及ぼす NaCl の影響について検討した。また、加水分解反応の例として、甘味料として食品に広く用いられ、また分解され易いスクロース<sup>7,19)</sup> を取り上げ、NaCl の影響を検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 実験材料

D-グルコース、D-ガラクトース、D-フルクトース、D-マンノース、スクロース、D-マンニトールおよび塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)からより購入した。L-ソルボースは和光純薬工業(株)または関東化学(株)、*meso*-エリスリトールは東京化成工業(株)、5-ヒドロキシメチル-フルフラール(HMF と略記)はシグマ-アルドリッチ・ジャパン(株)より購入した。

### 2.2 ヘキソースの分解

各種ヘキソースの分解に使用した流通式管型反応器の概略を Fig. 1 に示す。水または所定濃度の NaCl 水溶液で溶解した 0.5%(w/v) ヘキソースを超音波により脱気したのち、ヘリウムバッグを装着して空気中の酸素が水に溶解しないようにした。その溶液を高速液体クロマトグラフ(HPLC)用のポンプ(LC-10ATvp, 島津製作所(株))を用いて所定の流量で反応器に送液した。

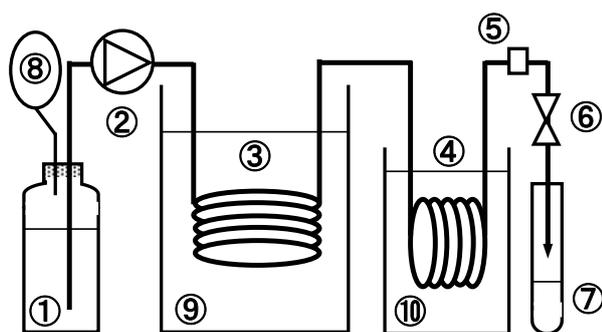


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus. (1) reservoir of substrate (saccharide) solution; (2) pump; (3) tubular reactor (coiled stainless steel tube); (4) cooling coil; (5) in-line filter; (6) back-pressure regulator; (7) sampling tube; (8) helium gasbag; (9) oil bath; (10) iced water bath.

シリコンオイル(SRX 310, 東レ・ダウ・コーニング・シリコン(株))を満たした油浴に浸した外径 1/16 インチの SUS316(内径 0.8 mm)、シリコスチール(内径 0.76 mm)またはハステロイ C276(内径 0.98 mm)製チューブ(いずれもジーエルサイエンス(株))を反応器とした。チューブの長さは 0.5 m から 3 m とし、素材と長さは塩による腐蝕の程度と滞留時間(5~300 s)に基づいて選定した。油浴は 220°C の定温に保ち、スターラ(HM-19G, 小池精密機械製作所(株))で攪拌した。反応器を出た液は直ちに冷却槽に浸したチューブ(長さ 1.0 m)に導入して反応を停止した。冷却槽は投げ込みクーラ(TRL -107NH, トーマス科学器(株))または氷水により約 0°C に保った。冷却槽を出た液は、イン

ラインフィルタ(6310F2Y, Hoke, USA)を通ったのちに背圧弁(26-1761-24, Tescom, MN, USA)を経て反応液貯槽に流出させた。系の圧力は背圧弁により 10 MPa に保った。背圧弁の容量などを考慮して、操作開始後、反応器内の平均滞留時間の 25 倍以上の時間が経過してから、反応液を採取し分析に供した。

NaCl の濃度は、グルコースとフルクトースは 0.2 mol/L、マンノースとソルボースは 0.1 と 0.2 mol/L とし、塩を含まない水中での分解と比較した。ガラクトースの分解では NaCl 濃度を 0.01, 0.05, 0.1 および 0.2 mol/L として、濃度の影響を詳細に検討した。

反応液中に残存する各ヘキソース濃度はエリスリトールを内部標準とする HPLC により定量した。反応液と 0.5%(w/v) エリスリトール水溶液を 1 : 9 の体積比で混合したのち、その 10  $\mu$ L を Asahipak NH<sub>2</sub> P-50 4E カラム(4.6 mm $\phi$   $\times$  250 mm, 昭和電工(株))と示差屈折計(RI-101, 昭和電工(株))を装着した HPLC(LC-10ATvp)に負荷した。溶離液にはアセトニトリルと水の混合液(体積比 7 : 3)を用い、流量は 0.5 mL/min とした。

ヘキソースの分解生成物の一つである HMF は、YMC-Pack ODS-A カラム(4.6 mm $\phi$   $\times$  100 mm, ワイ・エム・シー(株))と UV 検出計(SPD-10AVvp, 島津製作所(株), 284 nm)を装着した HPLC(LC-10ADvp)により定量した。溶離液はメタノール・水混合液(体積比 1 : 9)で、流量は 0.5 mL/min とした。

また、反応液の pH を pH メータ(F-13, 堀場製作所(株))により室温で測定した。

### 2.3 スクロースの加水分解

0.2 または 0.5 mol/L NaCl を用いて 0.5%(w/v) スクロース溶液を調製した。対照として純水に溶解した同濃度のスクロースを使用した。ヘキソースの分解と同じ実験装置を使用し、油浴の温度は 170°C に保った。また、反応器内の滞留時間は 60~244 s とした。

反応液中に残存するスクロースの濃度と加水分解により生成するグルコースとフルクトースの濃度は、反応液に内部標準である 0.3%(w/v) マンニトールを 1 : 1 (体積比)に混合したのち、HPLC(LC-10ATvp, 島津製作所(株))により定量した。分離カラムは Supelcogel K(7.8 mm $\phi$   $\times$  300 mm, Supelco, Bellefonte, PA, USA)を、溶離液は 15 mmol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液(流量 0.5 mL/min)を使用した。

反応液中の HMF と pH は、ヘキソースの場合と同様の方法で測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 アルドヘキソースの分解に及ぼす NaCl の影響

純水および0.2 mol/L NaCl に溶解した0.5% (w/v) グルコース、マンノースおよびガラクトースの 220°C での分解過程を Fig. 2 に示す。

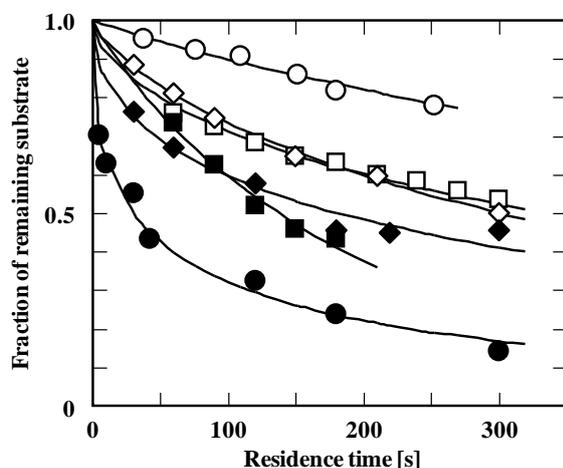


Fig. 2 Degradation processes of aldohexoses, (□, ■) glucose, (◇, ◆) mannose and (○, ●) galactose, in subcritical water at 220°C. The concentrations of sodium chloride in subcritical water were (open symbols) 0 and (closed symbols) 0.2 mol/L.

純水中では、ガラクトースがもっとも分解され難く、グルコースとマンノースはほぼ同じような分解挙動を示した。これらは著者らの前報<sup>11)</sup>と同様であった。一方、NaCl が存在する場合には、いずれの単糖も純水中より速く分解された。とくにガラクトースの分解に対する NaCl の影響は顕著であり、純水中では3種のアルドヘキソースのうちでもっと

も分解され難かったが、0.2 mol/L NaCl 水溶液中ではもっとも速く分解された。0.1 mol/L NaCl 中でも同様に、塩が存在すると速く分解された。

亜臨界水中での分解過程は単純な一次反応速度式では表現できなかったため、次式の Weibull 式を適用した<sup>11)</sup>。なお、Weibull 式は速度定数  $k$  と形状係数  $n$  という二つのパラメータを含み、種々の劣化や分解過程を表現できる<sup>20)</sup>。

$$C_{\text{Sub}} / C_{\text{Sub}0} = \exp[-(k\tau)^n] \quad (1)$$

ここで、 $C_{\text{Sub}}$  は分解液中に残存しているヘキソースの濃度、 $C_{\text{Sub}0}$  は供給液中のヘキソース濃度、 $\tau$  は管型反応器内での平均滞留時間である。各分解過程に対する速度定数  $k$  と形状係数  $n$  の値は Microsoft 社 Excel<sup>®</sup> の Solver 機能を用いて<sup>21)</sup>、実測値と計算値の残差二乗和が最小になるように決定した。推定した速度パラメータを Table 1 に示す。いずれの単糖も形状係数  $n < 1$  であり、短い滞留時間でかなり分解が進行するが、滞留時間が長くなると分解が減速した。

ガラクトースの分解に対する NaCl の影響は顕著であった。そこで、NaCl 濃度が 0.01 mol/L および 0.05 mol/L での分解過程を測定し、式(1)のパラメータ  $k$  と  $n$  の値を算出した。それらと NaCl 濃度の関係を Fig. 3 に示す。純水中を除き、形状係数  $n$  は NaCl の濃度に依存せず、0.4 前後であった。一方、速度定数  $k$  は NaCl の濃度に大きく依存し、理由は不明であるが、NaCl 濃度が高いほど大きかった。

Table 1 Kinetic parameters for the degradation of hexoses in subcritical water at 220°C

Hexose	NaCl Conc. [mol/L]	0	0.1	0.2
		$k$ [ $s^{-1}$ ]	$1.60 \times 10^{-3}$	—
Glucose	$n$	0.590	—	0.914
	$k$ [ $s^{-1}$ ]	$2.01 \times 10^{-3}$	$2.20 \times 10^{-3}$	$2.61 \times 10^{-3}$
Mannose	$n$	0.730	0.595	0.488
	$k$ [ $s^{-1}$ ]	$8.26 \times 10^{-4}$	$3.86 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-2}$
Galactose	$n$	0.899	0.455	0.409
	$k$ [ $s^{-1}$ ]	$4.80 \times 10^{-3}$	—	$6.33 \times 10^{-3}$
Fructose	$n$	1.41	—	0.731
	$k$ [ $s^{-1}$ ]	$5.91 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-2}$	$1.18 \times 10^{-2}$
Sorbose	$n$	0.787	0.574	0.751

“—”: Decomposition process was not observed.

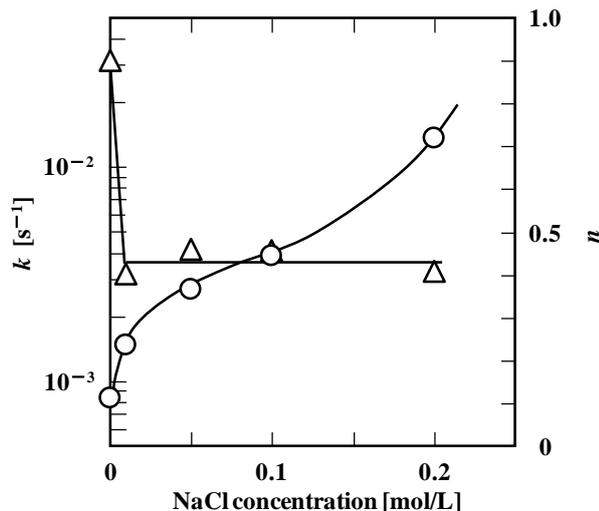


Fig. 3 Effects of the concentration of sodium chloride on the kinetic parameters, (O)  $k$  and ( $\Delta$ )  $n$ , for the degradation of galactose in subcritical water at 220°C.

### 3.2 ケトヘキソースの分解に及ぼす NaCl の影響

ケトヘキソースであるフルクトースとソルボースの純水中および 0.2 mol/L NaCl 中での分解過程 (220°C) を Fig. 4 に示す。ソルボースは 0.1 mol/L NaCl 中でも分解過程を測定した。いずれの分解過程に対しても式(1)を適用して速度定数  $k$  と形状係数  $n$  の値を求めた。それらを Table 1 に示す。アルドヘキソースの場合と同様に、NaCl 水溶液中では速く分解される傾向が認められた。しかし、ソルボースの分解に対する NaCl 濃度の影響は顕著ではなかった。

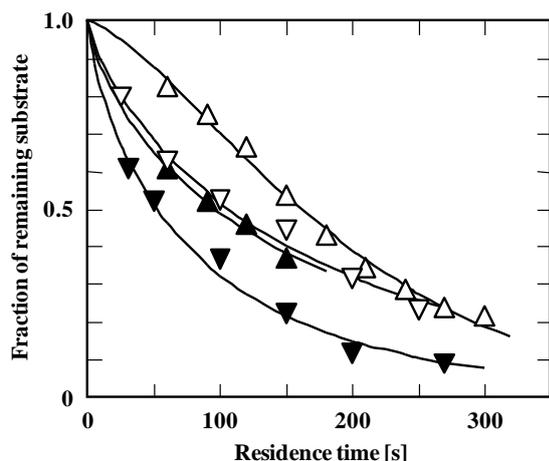


Fig. 4 Degradation processes of ketohexoses, ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) fructose and ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ) sorbose, in subcritical water at 220°C. The concentrations of sodium chloride in subcritical water were (open symbols) 0 and (closed symbols) 0.2 mol/L.

### 3.3 5-ヒドロキシメチルフルフラールの生成

5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) は亜臨界水中でのヘキソースの主要な分解生成物の一つである。純水中および 0.2 mol/L NaCl 中での各ヘキソースの減少量と HMF の生成量の関係を Fig. 5 に示す。HMF が生成し易いことが知られているフルクトース<sup>11)</sup>を除いて、すべてのプロットは一つの曲線(実線)で表現できた。また、NaCl の存否に係わらずフルクトースの減少量と HMF の生成量も一つの曲線(破線)で表された。このようにヘキソースの分解に伴う HMF の生成には NaCl の存在は影響を及ぼさなかった。

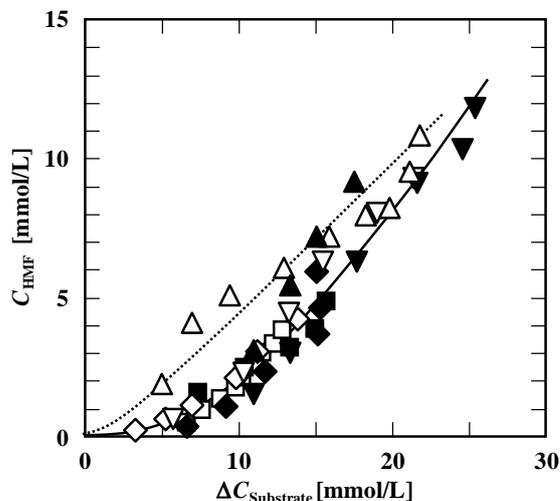


Fig. 5 Conversion of hexoses to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) in subcritical water at 220°C. The symbols are the same as those in Figs. 2 and 4.  $\Delta C_{\text{Substrate}}$  is the difference in the hexose concentration between the feed and sample, and  $C_{\text{HMF}}$  is the HMF concentration in the sample.

### 3.4 スクロースの分解に及ぼす NaCl の影響

各種の二糖のうちでスクロースは亜臨界水中でもっとも加水分解され易い<sup>7)</sup>。そこで、170°C でスクロースの加水分解に及ぼす NaCl の影響を検討した。純水および 0.2 mol/L NaCl 中でのスクロースの加水分解過程と、それに伴って生成されるグルコースとフルクトース量を Fig. 6 に示す。0.1 mol/L NaCl 中でも同様の測定を行った。

亜臨界水中でのスクロースの加水分解過程は、系に存在する酸性物質の濃度を考慮したうえで、残存基質(スクロース)濃度と減少した基質濃度の積に比例すると仮定した自触媒型速度式で表現できる<sup>19)</sup>。

$$dX/d\tau = k(1-X)(X+A) \tag{2}$$

ここで、 $X$  はスクロースの反応率であり、供給液と反応液の

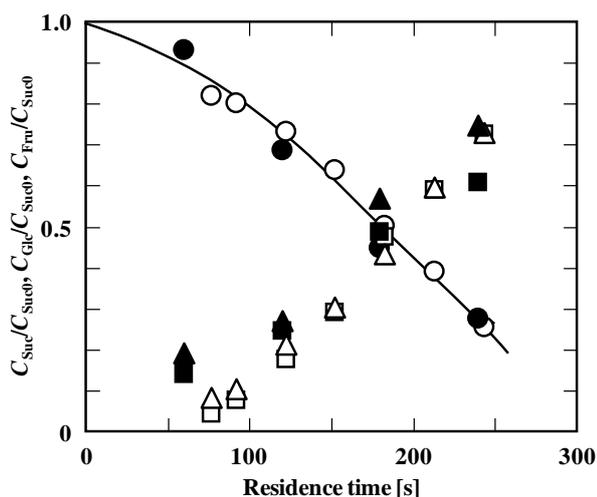


Fig. 6 Relationships between the sucrose, glucose and fructose concentrations in the sample and the residence time. The symbols (○, ●), (□, ■) and (△, ▲) indicate sucrose, glucose and fructose, respectively. The concentrations of sodium chloride were (open symbols) 0 and (closed symbols) 0.2 mol/L, respectively. The sucrose, glucose and fructose concentrations,  $C_{\text{Suc}}$ ,  $C_{\text{Glc}}$  and  $C_{\text{Fru}}$  are normalized by the sucrose concentration in the feed,  $C_{\text{Suc}0}$ .

スクロース濃度  $C_{\text{Suc}0}$  と  $C_{\text{Suc}}$  を用いて、 $X = (C_{\text{Suc}0} - C_{\text{Suc}}) / C_{\text{Suc}0}$  と定義される。また、 $A$  はスクロースの供給液濃度で規格化した供給液中の酸性物質の濃度  $C_{\text{Acid}0}$  である ( $A = C_{\text{Acid}0} / C_{\text{Suc}0}$ )。なお、供給液は pH 調整などを行っていないので、 $C_{\text{Acid}0}$  はスクロースの加水分解過程を式(2)の自触媒型速度式で表現するために便宜的に導入した一つのパラメータと解釈するのが妥当である。 $\tau = 0$  で  $X = 0$  の初期条件のもとに式(2)を解くと、任意の滞留時間  $\tau$  におけるスクロースの残存率  $C_{\text{Suc}} / C_{\text{Suc}0}$  は次式で表される。

$$\frac{C_{\text{Suc}}}{C_{\text{Suc}0}} = \frac{1+A}{A} \frac{1}{1/A + \exp[k(1+A)\tau]} \quad (3)$$

ヘキソースの分解の場合と同様に、Microsoft 社 Excel<sup>®</sup> の Solver 機能を用いて、実測値にもっとも適合する速度定数  $k$  と初期酸性物質の無次元濃度  $A$  を推算した。Table 2 に示すように、 $k$  と  $A$  はいずれも NaCl の添加の影響を受けなかった。したがって、ヘキソースの分解とは異なり、NaCl はスクロースの加水分解に対しては顕著な影響は及ぼさなかった。

スクロースの加水分解によりほぼ同濃度のグルコースとフルクトースが生成した。また、その濃度はスクロース濃度の低下量に相当した。これは反応温度が 170°C と低いた

め、生成したグルコースとフルクトースの過分解がほとんど起こらなかったことを示す。また、HMF の生成量は極めて少なかった。

Table 2 Kinetic parameters for the hydrolysis of sucrose in subcritical water at 220°C

NaCl Conc. [mol/L]	0	0.1	0.2
$k$ [ $s^{-1}$ ]	$1.30 \times 10^{-2}$	$1.35 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-2}$
$A$	0.0914	0.0945	0.111

#### 4. 結論

3 種のアルドヘキソース(グルコース、マンノースおよびガラクトース)と 2 種のケトヘキソース(フルクトースとソルボース)の 220°C の亜臨界水中での分解反応に及ぼす NaCl の影響を検討した。NaCl の存在はいずれのヘキソースの分解反応も促進した。ことにガラクトースの分解速度は NaCl 濃度に大きく影響された。しかし、NaCl は各ヘキソースの分解により生成する HMF 量には影響を及ぼさなかった。

一方、亜臨界水(170°C)中でのスクロースの加水分解に対しては、NaCl の添加はほとんど影響を及ぼさなかった。

このように、分解反応の種類により NaCl の影響は異なっていた。しかし、NaCl が亜臨界水中でのヘキソースの分解を加速する理由は不明であり、今後の課題である。

#### 引用文献

- 1) Miller, D. J. and Hawthorne, S. B. (1998). Method for determining the solubility of hydrophobic organics in subcritical water. *Anal. Chem.*, 70, 1618-1621.
- 2) Basile, A., Jiménez-Carmona, and Clifford, A. A. (1998). Extraction of rosemary by superheated water. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 5205-5209.
- 3) Rodríguez-Meizoso, I., Marin, F. R., Herrero, M., Señorans, Reglero, G., Cifuentes, A., and Ibáñez, E. (2006). Subcritical water extraction of nutraceuticals with antioxidant activity from oregano: Chemical and functional characterization. *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, 41, 1560-1565.
- 4) Holliday, R. L., King, J. W., and List, G. R. (1997). Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 932-935.

- 5) Sasaki, M., Kabyemela, B., Malaluan, R., Hirose, S., Takeda, N., Adschiri, T., and Arai, K. (1998). Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*, 13, 261-268.
- 6) Kramer, P. and Vogel, H. (2000). Hydrolysis of esters in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids*, 16, 189-206.
- 7) Oomori, T., Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Adachi, S., and Matsuno, R. (2004). Hydrolysis of disaccharides containing glucose residue in subcritical water. *Biochem. Eng. J.*, 18, 143-147.
- 8) Haghghat Khajavi, S., Ota, S., Nakazawa, R., Kimura, Y., and Adachi, S. (2006). Hydrolysis kinetics of trisaccharides consisting of glucose, galactose, and fructose residues in subcritical water. *Biotechnol. Prog.*, 22, 1321-1326.
- 9) Haghghat Khajavi, S., Ota, S., Kimura, Y., and Adachi, S. (2006). Kinetics of maltooligosaccharide hydrolysis in subcritical water. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 3663-3667.
- 10) Yang, Y. and Hilderbrand (2005). Phenanthrene degradation in subcritical water. *Anal. Chem. Acta*, 555, 364-369.
- 11) Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., and Adachi, S. (2005). Degradation kinetics of monosaccharides in subcritical water. *J. Food Eng.*, 68, 309-313.
- 12) Fujii, T., Khuwijtjaru, P., Y. Kimura, and Adachi, S. (2006). Decomposition kinetics of monoacyl glycerol and fatty acid in subcritical water under temperature-programmed heating conditions. *Food Chem.*, 94, 341-347.
- 13) Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., and Arai, K. (1997). Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1552-1558.
- 14) Usuki, C., Kimura, Y., and Adachi, S. (2006). Conversion of linoleic acid to its conjugated isomers in subcritical water. *Jpn. J. Food Eng.*, 7, 147-150.
- 15) Asano, T., Maeda, A., Kimura, Y., Takahashi, T., Nakamura, A., Maeda, H., and Adachi, S. (2005). Condensation reaction between angiotensin II and dicarboxylic acid in water at high temperature without any catalytic agent additive. *Biotechnol. Prog.*, 21, 1169-1174.
- 16) Yoshida, H., Terashima, M., and Takahashi, Y. (1999). Production of organic acids and amino acids from fish meat by subcritical water hydrolysis. *Biotechnol. Prog.*, 15, 1090-1094.
- 17) Sasaki, M., Fang, Z., and Arai, K. (2000). Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2883-2890.
- 18) Wiboonsirikul, J., Hata, S., Kimura, Y., Tsuno, T., and Adachi, S. (in press). Production of functional substances from black rice bran by its treatment in subcritical water. *LWT-Food Sci. Technol.* (doi:10.1016/j.lwt.2007.01.003)
- 19) Haghghat Khajavi, S., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., and Adachi, S. (2005). Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water. *LWT-Food Sci. Technol.*, 38, 297-302.
- 20) Cuhha, L. M., Oliveira, F. A. R., and Oliveira, J. C. (1998). Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by Weibull probability distribution function. *J. Food Eng.*, 37, 175-191.
- 21) Harris, D. C. (1998). Nonlinear least-squares curve fitting with Microsoft Excel Solver. *J. Chem. Educ.*, 75, 119-121.

No. 0647

## Effect of Salt on the Decomposition of Saccharides in Subcritical Water

Shuji Adachi and Yukitaka Kimura

Graduate School of Agriculture, Kyoto University

### Summary

Water that maintains its liquid state in the temperature range of 100°C to 374°C is called subcritical water. The water has two features: one is a low relative dielectric constant and another is a high ion product. The latter indicates the possibility that the water acts as an acid or base catalyst due to high concentrations of hydrogen and hydroxyl ions. It has been known that monosaccharides are degraded in the subcritical water and that the subcritical water catalyzes the hydrolysis of di- or oligosaccharides. However, the effect of salt on the degradation or hydrolysis has not been elucidated. The purpose of this study is to examine the effects of NaCl on the degradation of aldo- and ketohexoses and on the hydrolysis of sucrose.

Glucose, mannose or galactose were dissolved in distilled water at 0.5% (w/v), and its degradation was observed at 220°C using a tubular reactor. The degradation was also measured for the aldohexoses dissolved in water containing NaCl at various concentrations. The degradation processes were analyzed based on the Weibull equation, and the rate constant  $k$  and the shape constant  $n$  were evaluated for each degradation process. The presence of NaCl accelerated the degradation for all the aldohexoses. For the degradation of galactose, the  $k$  value increased with increasing NaCl concentration. Degradation of ketohexoses, fructose and sorbose, were also accelerated by the presence of NaCl. However, the formation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from both aldo- and ketohexoses was not affected by the presence of NaCl.

The hydrolysis of sucrose by the subcritical water was also examined at 170°C in the absence or presence of NaCl. The hydrolytic process was not significantly affected by the presence of NaCl, and it could be described by the rate expression of autocatalytic type. Because no significant degradation of glucose and fructose, which were produced through the hydrolysis, occurred at the temperature, the monosaccharides were formed in the concentration corresponding to the decrease in the sucrose concentration.