[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol.66, No.5, pp.911~915, 1992]

高温高圧下のアルカリ水溶液中におけるマルトオリゴ糖の分解反応

高野 良, 斎藤公恵, 田家史郎*, 百崎勝彦*

丸田 勲**, 寺田彰友**, 亀井加恵子, 原 三郎

(京都工芸繊維大学工学学部, *栗田工業総合研究所, **三和澱粉工業研究部)

平成3年11月22日受理

Degradation of Maltooligosaccharide in Aqueous Alkaline Solution at High Temperature and Pressure

Ryo TAKANO, Kimie SAITO, Shiro TAYA*, Katsuhiko MOMOZAKI*, Isao MARUTA**,
Akitomo TERADA**, Kaeko KAMEI, and Saburo HARA

*Department of Chemistry and Materials Technology, Faculty of Engineering and
Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606*

**Kurita Central Laboratories, Kurita Water Ltd., 7-1 Wakamiya, Morinosato,
Atsugi, Kanagawa 243-01*

***Research Laboratory, Sanwa Cornstarch Co., Ltd., 594 Unatec-ho, Kashihara,
Nara 634*

Glucose is useful as an anti-oxidant to prevent the corrosion of industrial boilers. The use of glucose, however, causes odors to arise from volatile degradation products, such as diacetyl, formic acid, and acetic acid, resulting in difficulty in use of the waste water. To overcome this, the reactions of maltooligosaccharide in boilers were investigated.

Alkaline aqueous solutions of maltooligosaccharide (DP 14), and of glucose as the control were heated under the same conditions as those in industrial boilers. Maltooligosaccharide was as effective as an anti-oxidant as glucose. The production of odor forming volatile substances was partly inhibited.

Non-volatile organic acids and partly degraded oligosaccharide chains (DP 10) were found among the reaction products. All of the 17 non-volatile mono- and di-carboxylic acids identified and two lactones derived from them were the substances found among the alkaline degradation products of 1,4-linked polysaccharides during the peeling reaction, suggesting that the degradation of the oligosaccharide occurs in a way similar to the degradation of polysaccharides. With maltooligosaccharide, hydroxyl groups are blocked by glycosidic linkages, which may limit reaction courses leading to odor formation.

(Received November 22, 1991)

緒 言

アルカリ水溶液中における糖類の分解反応は古くからよく研究されている⁽¹⁾。この反応系では酸素が消費されるので、糖は一種の還元剤として作用すると解釈される。その応用例として、ボイラの酸化による腐食を防止するため、脱酸素剤としてグルコースを弱アルカリ性のボイラ水に添加する方法の有効性がすでに知られてい

る⁽²⁾。しかし、脱酸素剤としてグルコースを使用した場合、分解生成物であるジアセチルや揮発性有機酸が蒸気中に混入し、ドレン水に特有の臭気が生ずるという欠点がある。

マルトオリゴ糖はグルコースと同様、酸素存在下でアルカリ分解を起こすが、末端基を除いて1位および4位の水酸基がグルコシド結合に関与しているためグルコースの場合とは異なった反応経路をとると考えられ、異な

った分解生成物を与えると期待される。そこで今回、テストボイラを用いて高温高圧下のアルカリ条件下でマルトオリゴ糖を反応させ、脱酸素剤としての有効性を検討し、さらにその反応経路を明らかにするため、アルカリ分解生成物の分析を行った。

実 験

1. 一般実験法 ゲル濾過には島津製作所製高速液体クロマトグラフ LC-5A を使用し、カラムには TO-SOH 製 G-OLIGO PW (7.8 mm×30 cm) を用い蒸留水で溶出した。検出は示差屈折計 (島津製作所 RID-2A) により行った。

ガスクロマトグラフィー (GLC) は島津製作所ガスクロマトグラフ GC-8A (検出器 FID) により、キャリアーガスとして窒素、カラム *a* として 3%-Carbowax 1540 を Chromosorb W AW をコートした充填カラム (3 mm×2 m, ガスクロ工業社製, カラム温度 110°C, 流速 40 ml/min) またはカラム *b* として OV-1 Bonded 溶解シリカキャピラリー (0.25 mm×25 m, ガスクロ工業, カラム温度は Fig. 2 の説明に記載, 流速 2 ml/min, スプリット比 20:1) を用いて行った。

ガスクロマトグラフィー-質量分析 (GC-MS) には島津製作所 GCMS-QP 1000 を用いた。キャリアーガスがヘリウムであるほかは上記カラム *b* と同様の条件で分離後、イオン化電圧 70 eV, イオン源温度 250°C で測定した。

反応生成物のトリメチルシリル化 (TMS 化) は文献⁽⁹⁾と同様の方法で行った。

2. 反応装置および反応条件 Fig. 1 に示した内容積 5 l の SUS-316 L 製テストボイラ (栗田工業製) を用いた。グルコースとマルトオリゴ糖の揮発性分解産物の比較には、工業用軟化水にグルコースまたはマルトオリゴ糖混合物 BP-112 (平均重合度 14, 三和澱粉工業) を 60 mg/l の割合で溶かし NaOH を加えて pH 11.7~11.9 とした。このものを上記のテストボイラにより、215°C, 20 kg/cm² の条件下で 10 時間反応させ、得られた缶水中の溶存酸素量、ドレン水中のジアセチルおよびブロー水中の揮発性有機酸を分析した。またテストボイラ中の伝熱面にはあらかじめ 15% 塩酸で処理した SB 42 鋼製のチューブをセットし、その腐食の進行を観察した。不揮発性分解生成物の調整にはマルトオリゴ糖を 550 mg/l とし、同様の条件で 24 時間反応させた缶水を

Fig. 1. Diagram of Test Boiler. 1, main valve; 2, pressure regulator; 3, blow leak valve; 4, heater; 5, condenser; 6, electrode for oxygen meter; a, water supply; b, maltooligosaccharide supply; c, drain; d, blown water.

実験に用いた。今回用いた工業用軟化水の 1 l 当たりの成分の組成は以下のとおりである: Na, 500 mg; Cl, 70 mg; SiO₂, 260 mg; SO₄, 250 mg; 全 Fe, 0.2 mg; PO₄, 40 mg.

3. 溶存酸素量の測定 溶存酸素電極 (オービスフエア社製, 27165 型) を用いた。グルコースまたはマルトオリゴ糖をアルカリ中高温高圧下に反応させ、前後の溶存酸素量を比較した。いずれの場合も反応前は 3.5 mg/l であり反応後は 0.2 mg/l であった。

4. 揮発性有機酸およびジアセチルの定量 ジアセチルの生成量は反応後のドレン水を直接 GLC (カラム *a*) に導入し、内部標準としてブタノールを用い定量した。ギ酸および酢酸の生成量は、缶水を同様に定量した。

5. 全有機酸量の定量 アルカリ分解により生じた有機酸のため反応液の pH は低下するので、フェノールフタレインを指示薬とし、反応前後の溶液の中和滴定値を比較することにより、生成した有機酸の量を求めた。

6. マルトオリゴ糖不揮発性分解物の分画 反応液 3 l をカチオン交換樹脂 IR-120 のカラム (20×160 mm) およびアニオン交換樹脂 IR-45 のカラム (20×160 mm) に通し、通過液を凍結乾燥し中性画分 (342 mg) として回収した。カチオン交換樹脂に交換吸着されたものは 1 M ギ酸により溶出し凍結乾燥し酸性画分 (962 mg) として回収した。

7. 酸性画分の分析 酸性画分をアンモニウム塩に

Fig.2. Gas-liquid Chromatogram of Trimethylsilylated Derivatives of Acidic Fraction of Alkali Degraded Maltooligosaccharide. The temperature program was 5°C/min from 60°C to 250°C and 2min at 250°C. For assignments of the peaks see Table I.

変換した後 TMS 化し GLC (カラム b) および GC-MS により分析した (Fig.2). それぞれのピークの保持時間およびマススペクトルにより, Table I に示す 17 のカルボン酸 (1~15 および 18, 19) およびカルボン酸 18, 19 に由来する 2 種のラクトン (16 および 17) を同定した. 同定は報告されている保持時間^(9,4)およびマススペクトル^(5~8)に基づいて行い, 定量は, 内部標準として加えたキシリトールとのピーク面積比により行った.

8. 中性画分のメタノリシス 中性画分を 1N 塩化水素メタノールにより 70°C で 18 時間反応させ, メタノールを留去した後 TMS 化して GLC 分析 (カラム b) を行った. その結果, メチルグルコシド誘導体が同定された.

結果および考察

テストボイラ内でグルコースおよびマルトオリゴ糖を反応させ, 前後の溶存酸素量を比較した. その結果それぞれ糖残基 1 モル当たり 0.30 モルおよび 0.29 モルの酸素分子が消費されたと計算された. また, いずれの場合も伝熱面上の銅製チューブ上に腐食は認められなかった. したがって, 両者は脱酸素剤としてはほぼ同等の能力を持つことがわかった.

ドレン水の臭気官能試験では, 臭気はグルコースの場合に著しく, マルトオリゴ糖の場合にはわずかであることが認められた. これらの臭気の原因物質としてジアセ

Table I. Assignments and Yields* of Products Detected in GLC of Acidic Fraction from Alkali Degraded Maltooligosaccharide

Peak No. in GLC	Assignment	Yield (mg)
1	Lactic acid	82.5
2	2-Hydroxy-2-methylpropanoic acid	3.2
3	Glycolic acid	58.3
4	2-Hydroxybutyric acid	trace
5	3-Oxobutyric acid	8.7
6	2-Hydroxy-2-methylbutanoic acid	trace
7	2-Hydroxy-4-pentenoic acid	6.5
8	2-Hydroxy-3-pentenoic acid	3.5
9	Succinic acid	7.8
10	Glutaric acid	3.3
11	3-Deoxytetronic acid	6.6
12	3,4-Dideoxypentonic acid	40.4
13	2,3-Dideoxypentonic acid	16.4
14	Anhydroisosaccharinic acid	7.3
15	2,3,4-Trideoxyhexaric acid	3.9
16, 17	α - and β -Glucosaccharinolactons	6.2
18	β -Glucosaccharinic acid	45.1
19	α -Glucosaccharinic acid	13.4
	Total amount	313.1

* Values are based on 1 g of maltooligosaccharide.

チル, ギ酸および酢酸が考えられているので, ドレン水中のジアセチルの生成量およびブロー水中的ギ酸と酢酸の生成量を GLC により定量した. 出発物質 1mg 当たりの各物質の生成量は, グルコースの場合それぞれ

0.24 μg , 160 μg , 72 μg であり、マルトオリゴ糖の場合それぞれ 0.11 μg , 81 μg , 22 μg であった。マルトオリゴ糖の場合、いずれの物質の生成量もグルコースの場合よりも少なく、臭気官能試験の結果と一致した。したがって、ボイラ水への脱酸素添加剤としてマルトオリゴ糖はグルコースよりも有利であることがわかった。

缶水の全有機酸量はグルコースの場合 0.60 meq/l、マルトオリゴ糖の場合 0.69 meq/l であり、揮発性物質の生成量の傾向とは反対に、缶水中の有機酸の生成量はマルトオリゴ糖のほうがやや優勢であった。したがって、マルトオリゴ糖の場合には不揮発性の有機酸が多く生じたものと考えられる。反応中に系内で消費された酸素量はいずれも同程度であるから、グルコースの場合は揮発性物質、マルトオリゴ糖の場合は不揮発性物質の生成に酸素が消費されたとみなせる。

この機構を考察するため、次にマルトオリゴ糖の反応により生じた不揮発性物質の同定を行った。缶水中の反応混合物をイオン交換により中性および酸性の2画分に分離した。

中性画分はメタノリシスによりメチルグルコシドを与え、かつゲル濾過によりグルコオリゴ糖として重合度 10 付近を中心とする幅広いピークが認められた。これらのことから中性画分は比較的高分子量のマルトオリゴ糖混合物であると考えられる。

酸性画分の GLC (Fig. 2) および GC-MS 分析により Table I の 17 種のカルボン酸および 2 種のラクトンが同定・定量された。これらの同定されたカルボン酸は、いずれもセルロースなどの多糖のアルカリ分解反応により生成することが報告されており^(3,4,9)、かつ今回の各成分の生成比の傾向はこれらの報告値とよい一致を示している。したがって、ボイラ水中でのマルトオリゴ糖の挙動は多糖のアルカリ分解で考えられているのと類似であると考えられる。すなわち、化合物 3 は還元末端基の C2-C3 の開裂、化合物 1 は末端基が糖鎖より脱離した後の C3-C4 の開裂、また分枝構造を持つ化合物 2, 6 および 14 などは中間体としてジカルボニル化合物がベンジル酸転移することにより生成すると考えられている^(10,11)。化合物 1, 2 などが生成する際には新たな還元末端が遊離し、この分解が繰り返されるので、結局この過程では、反応は還元末端より逐次進行することになる。

ボイラ中では、酸素は無制限に供給されるものではない

ので、生成物は初期段階での反応経路に左右されると考えられる。マルトオリゴ糖の分解物が還元末端の逐次分解により生じたものに限定されるのは、グルコース残基の O-4 位がグルコシド結合により封鎖され、酸化反応の初期の段階での C3-C4 の開裂が制限されるためと考えられる⁽¹⁾。この C3-C4 の開裂により生ずる C_3 化合物はピルビン酸やピルブアルデヒドを生じ、これらの隣接カルボニル基間がさらに開裂して臭気の原因となる酢酸やギ酸を生成するという機構が知られている⁽¹²⁾。単糖であるグルコースは、このような反応経路で生じた物質により臭気を発生するが、マルトオリゴ糖の場合にはこの経路が制限され、臭気の発生が抑制されると考えられる。ジアセチルの生成機序は明らかではないが、C2-C3 の開裂を開始点とする反応経路に由来すると考えられる。グルコースの場合には、この開裂により生じた C_4 化合物がジアセチルへ変換されるのに対し、マルトオリゴ糖の場合、このものは糖鎖に結合しているために容易にジアセチルに変換されないものと考えられる。

これらの反応は還元末端が関与する反応であるが、そのほか、糖鎖内のグルコース残基の加水分解あるいは酸化的開裂などの、還元基の関与しない反応による分解も予想される反応である。しかし、このような糖鎖の開裂は糖鎖の低分子化を伴うのに対し、今回得られた中性画分が比較的高分子量のオリゴ糖であったことは、反応系全体ではこのような反応の起こる頻度は少ないことを示している。したがって、酸素の消費を伴うマルトオリゴ糖のボイラ内における分解反応には、還元末端が逐次分解する経路の寄与が優勢であると思われる。糖アルコールやシクロデキストリンなどの化合物では還元基が存在しないので、これらの化合物が、同様の反応条件下では、上記の反応経路に代わって、どのような反応を起こすか興味の持たれるところである。

要 約

グルコースに代わるボイラ用脱酸素剤としてマルトオリゴ糖の有効性を検討するため、テストボイラ中でグルコースおよびマルトオリゴ糖水溶液の脱酸素能力、防食効果および反応生成物を比較した。

マルトオリゴ糖の脱酸素能力および防食効果はグルコースと同等であることが示された。臭気の発生および臭気の原因となる揮発性物質の生成はマルトオリゴ糖の場合に少なく、このものの利点と考えられた。

17 種の不揮発性有機酸および比較的高分子量の中性オリゴ糖がマルトオリゴ糖の反応液より同定された。この不揮発性有機酸は 1, 4 結合多糖のアルカリ分解生成物として従来知られていたものであったので、ボイラ内の反応は従来の多糖のアルカリ分解と類似であると考えられた。これらのことから、マルトオリゴ糖の場合に臭気が抑制される機構を考察した。

-
- (1) R. L. Whistler and J. N. BeMiller : *Adv. Carbohydr. Chem.*, **13**, 289—329 (1958).
 - (2) 日本規格協会 : 「ボイラの給水及びボイラ水の水質, JIS B 8223」, 1989, pp. 85—86.
 - (3) R. Alén, K. Niemelä, and E. Sjöström : *J. Chromatogr.*, **301**, 273—276 (1984).
 - (4) K. Niemelä : *Carbohydr. Res.*, **204**, 37—49 (1990).
 - (5) G. Petersson : *Tetrahedron*, **26**, 3413—3428 (1970).
 - (6) G. Petersson : *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 577—592 (1972).
 - (7) L. Löwendahl, G. Petersson, and O. Samelsson : *Cell. Chem. Technol.*, **10**, 471—477 (1976).
 - (8) O. A. Marmer, J. C. Crawhall, and S. S. Tjoa : *Clin. Chim. Acta*, **32**, 171—184 (1971).
 - (9) K. Niemelä and E. Sjöström : *Holzforschung*, **40**, 9—14 (1986).
 - (10) K. Niemelä and E. Sjöström : *Carbohydr. Res.*, **144**, 87—92 (1985).
 - (11) K. Niemelä and E. Sjöström : *Carbohydr. Res.*, **144**, 241—249 (1985).
 - (12) W. Pigman and E. F. L. J. Anet : "The Carbohydrates," Vol. IB, ed. by W. Pigman and D. Horton, Academic Press, New York, N. Y., 1972, pp. 165—194.