The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Time scale evaluation for formation processes of humic-like substances simulated by the Maillard reaction
Author(s)	中屋, 佑紀
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72682
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　中　屋　佑　紀　）	
論文題名	Time scale evaluation for formation processes of humic-like substances simulated by the Maillard reaction （メイラード反応により模擬した腐植様物質生成過程の時間スケールの評価）

論文内容の要旨

本論文は，メイラード反応により模擬した腐植様物質の生成時間スケールを推定するため，グリシン・リボース混合水溶液の加熱変化を追跡し，また，水酸化鉄（ゲーサイト）との相互作用についても検討した．

まず，メイラード反応の水熱その場分光測定システムの開発を行い，独自に設計した水熱その場分光セル及びスペーサーにより試料溶液の漏出のない安定した測定を実現した．開発したセルを用いて0.5 mol l^{-1}グリシン・リボース混合水溶液の60-80 ℃におけるその場赤外・紫外可視分光測定を行ったところ，反応物（グリシンとリボース）の減少と試料溶液の褐色化（420 nm吸光度の増加）について90-100 kJ mol^{-1}の活性化エネルギーおよび1.2×10^{9}-4.8×10^{9} s^{-1}の頻度因子が得られた．

次に，紫外領域におけるスペクトル変化を詳細に追跡するため，0.1 mol l^{-1}グリシン・リボース混合水溶液の60-80 ℃におけるその場紫外可視分光測定を行った．80 ℃で0-168時間加熱したバッチ試料を紫外可視・3次元蛍光スペクトルとサイズ排除クロマトグラフィーにより測定し2次元相関分光法により分析したところ，280 nm吸収帯面積（UV_{280}）がフルフラール様中間生成物の指標，254 nm吸光度（UV_{254}）が腐植様生成物の指標として使えることが示唆された．60-80 ℃における水熱その場紫外可視分光測定を行ったところ，両指標はある導入時間ののちに見かけの1次反応により増加した．また，その速度論的解析によりフルフラール様中間生成物・腐植様生成物の増加についてそれぞれ87・88 kJ mol^{-1}の活性化エネルギーおよび1.2×10^{9}・4.8×10^{9} s^{-1}の頻度因子が得られた．

ゲーサイト添加有・無の0.1 mol l^{-1}グリシン・リボース混合水溶液を60-80 ° Cで加熱したバッチ試料の420 nm吸光度変化を速度論的に解析したところ，110・137 kJ mol^{-1}の活性化エネルギーおよび2.0×10^{10}・9.1×10^{13} s^{-1}の頻度因子が得られた．また，ゲーサイト添加による反応の促進が見られ，0.5 mol l^{-1}グリシン・リボース混合水溶液の60-80 ℃におけるその場紫外可視分光測定の解析結果と比較して，初期濃度が高いほど反応が早く進むことが示唆された．

さらに，メイラード反応の反応物（グリシンとリボース）と生成物（80 ℃196時間加熱）のゲーサイトへの吸着（室温）を減衰全反射赤外分光法により測定した．この吸着過程は室温で数時間程度であり，60-80 ℃でゲーサイト添加により促進された褐変の時間スケール（数日程度）に比べて早い過程であった．このことは，ゲーサイトにより促進される褐変過程が，ゲーサイト表面に反応物・生成物が迅速に吸着した後の表面での反応過程により律速される可能性を示唆している．このような表面での反応過程は，新規開発中の水熱その場減衰全反射赤外分光セルによる室温から80℃での追跡と解析により調べることができると期待される．

メイラード反応による腐植様物質の生成模擬過程の時間スケールを代表する指標として420 nmの吸光度変化（褐変）の半増期を用い，実験結果をアーレニウスの式により低温へ外挿し，15 ℃での半減期を見積もると，最小で5年，最大で2000年程度となった．これは英虞湾水底堆積物の蛍光強度増加（腐植様物質増加に対応）の数十年の時間スケールと調和的であった．今後は，本研究で開発した水熱その場分光測定システムを様々な反応条件でのメイラード反応に用いることができ，腐植様物質生成時間スケールのより良い理解につながると考えられる．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　中屋　佑紀　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	中嶋　悟
	副 査　教授	佐々木晶
	副 査　教授	梶原康宏
	副 査　教授	橋爪章仁
	副 査　准教授	久冨　修

論文審査の結果の要旨

腐植物質とは，生体有機分子の部分的な分解や重合によって生じた不定形有機高分子の総称であり，生成機構や速度は複雑でよくわかっていない．

そこで中屋佑紀氏は，グリシン・リボース混合水溶液の反応により腐植様物質生成過程を模擬し，独自に開発した水熱その場分光測定システムにより追跡・解析した．また，水酸化鉄（ゲーサイト）との相互作用についても検討した．

まず，高濃度（0.5 mol l^{-1}）でのグリシン・リボース混合水溶液の60-80□におけるその場赤外・紫外可視分光測定では，反応物の減少と試料溶液の褐色化について90-100 kJ mol^{-1}の活性化エネルギーおよび1.2×10^{9}-4.8×10^{9} s^{-1}の頻度因子が得られた．低濃度（0.1 mol l^{-1}）でのグリシン・リボース混合水溶液の60-80□におけるその場紫外可視分光測定では，フルフラール様中間生成物，腐植様生成物の増加についてそれぞれ87・88 kJ mol^{-1}の活性化エネルギーおよび1.2×10^{9}・4.8×10^{9} s^{-1}の頻度因子が得られた．

次に，ゲーサイト添加有・無の0.1 mol l^{-1}グリシン・リボース混合水溶液を60-80 °Cで加熱したバッチ試料の褐変過程を解析したところ，ゲーサイト添加による反応の促進が見られた．また，高濃度（0.5 mol l^{-1}）での解析結果との比較から，初期濃度が高いほど反応が早く進むことがわかった．さらに，減衰全反射赤外分光法により反応物（グリシンとリボース）と生成物（80□196時間加熱）がゲーサイトへ室温で迅速に吸着することが示され，ゲーサイト表面での反応過程が律速している可能性が示唆された．

最後に，腐植様物質の生成模擬過程の時間スケールを代表する指標として褐変過程の半増期を用い，高濃度・低濃度（ゲーサイト添加有・無）での結果をアーレニウスの式により低温へ外挿し，15□での半増期を見積もると，最小で5年，最大で2000年程度となった．これは英虞湾水底堆積物の蛍光強度増加（腐植様物質増加に対応）の数十年の時間スケールと調和的であった．

以上のように，中屋佑紀氏は，開発した水熱その場分光測定システムを用いた実験により，腐植様物質生成時間スケールを初めて予測することに成功した．

よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める．