

氏 名	プラモート クーウィジットジャール Pramote Khuwijtjaru
学位の種類	博 士 (農 学)
学位記番号	農 博 第 1392 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	農 学 研 究 科 食 品 生 物 科 学 専 攻
学位論文題目	Solubility of fatty acids and hydrolysis of their esters in subcritical water (亜臨界水への脂肪酸の溶解度と脂肪酸エステルの加水分解)
論文調査委員	(主 査) 教 授 安 達 修 二 教 授 井 上 國 世 教 授 北 畠 直 文

論 文 内 容 の 要 旨

加圧することにより、100℃から374℃（臨界温度）までの温度範囲で液体状態を保った亜臨界水は、常温常圧の水に比べて、比誘電率が低く有機溶媒のそれに近い、また、イオン積が大きく水素イオン濃度及び水酸化物イオン濃度が高いという特徴を有する。

本論文は、このような特徴をもつ亜臨界水を食品加工、とくに油脂加工に利用するための基礎的な知見を得ることを目的として、脂肪酸の亜臨界水への溶解度、亜臨界水に溶解した脂肪酸から微細な水中油滴（O/W）型エマルションを調製する方法、及び亜臨界水による脂肪酸エステルの加水分解の動力学について検討した結果をとりまとめたものであり、3章よりなる。

第1章は、亜臨界条件下で脂肪酸の水への溶解度を測定するための実験装置を作製し、炭素数8から18（偶数のみ）の飽和脂肪酸及び炭素数18の不飽和脂肪酸であるオレイン酸とリノール酸の水への溶解度を、5 MPaまたは15 MPaにおいて60℃から270℃の範囲で測定した結果を示している。5 MPa及び15 MPaにおける脂肪酸の水への溶解度には大差がなく、この範囲では圧力の影響は認められないことを示した。各脂肪酸の水への溶解度は温度の上昇とともに著しく増大し、150℃または160℃以上の高温では各脂肪酸を溶解した水は正則溶液として挙動することを明らかにした。溶解度の温度依存性から、飽和脂肪酸の水への溶解エンタルピーを求め、これが脂肪酸の炭素数に比例して増大することを示した。また、不飽和度の異なるオレイン酸とリノール酸の水への溶解度及び溶解エンタルピーはほぼ同じで、パルミチン酸のそれらと同程度であることを示した。

第2章は、亜臨界条件下で脂肪酸を溶解した水を室温付近まで冷却する際に、親水性界面活性剤を共存させることにより、油滴径が微細で、かつ分散の小さいO/W型エマルションを調製する新たな乳化法を提案している。220℃または230℃でオクタン酸を溶解した水に、非イオン性の親水性界面活性水溶液を合流して冷却することにより、既存の攪拌式乳化法に比べて著しく低い界面活性剤濃度で、油滴のメディアン径（体積基準）が100nmまたはそれ以下の微細なO/W型エマルションが調製できることを示した。また、提案法によるO/W型エマルションの調製においては、界面活性剤の種類が重要であり、イオン性界面活性剤では油滴径が微細なエマルションが調製できないことを示した。さらに、脂肪酸を溶解した水と界面活性剤水溶液を合流する際の温度も重要な因子であり、合流部の温度を100℃以下にすることにより微細なエマルションが調製できることを示した。

第3章では、回分式反応器を用いた均一反応系で、炭素数が8から18（偶数のみ）の飽和脂肪酸メチルエステル及びアルキル鎖長の異なるラウリン酸エステルの亜臨界水による加水分解過程を、210℃から270℃の範囲で測定した結果を示している。検討したすべての脂肪酸エステルの加水分解過程は、いずれの温度においても、一次反応速度式で表現できることを明らかにした。また、反応速度定数の温度依存性はArrhenius式で整理できることを示した。各脂肪酸エステルについて算出した活性化エネルギーと頻度因子の対数値が比例関係にあることから、亜臨界水による脂肪酸エステルの加水分解過程には

熱力学的補償効果が成立し、アシル鎖長及びアルキル鎖長にかかわらず脂肪酸エステルの亜臨界水による加水分解反応は同一の機構で進行することを示唆した。

論文審査の結果の要旨

食品加工にとって水はもっとも安全な溶媒である。高温高压条件下で液体状態を保った亜臨界水は、常温常圧の水に比べて、比誘電率が低く、また、イオン積が大きいという特徴を有しており、食品加工に利用できる可能性がある。しかし、亜臨界水の特性、とくに、油脂加工への利用を図るうえでの特性については、必ずしも十分な知見が蓄積されていなかった。

本論文は、飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸の亜臨界水への溶解度、その知見に基づく新たな水中油滴（O/W）型エマルジョン調製法の開発、及び亜臨界水による脂肪酸エステルの加水分解の動力学について検討したものであり、成果として評価すべき点は以下のとおりである。

1. 5 MPa または 15 MPa における炭素数 8 から 18（偶数のみ）の飽和脂肪酸及びオレイン酸とリノール酸の水への溶解度を、60℃ から 270℃ の温度範囲で測定し、検討した範囲内では溶解度に対する圧力の影響は認められないこと、オレイン酸とリノール酸の溶解度には大差がないこと、及び 150℃ または 160℃ 以上の高温では各脂肪酸を溶解した水は正則溶液として挙動することを明らかにした。また、飽和脂肪酸の溶解エンタルピーは脂肪酸の炭素数に比例して増大することを明らかにした。

2. 亜臨界条件下で脂肪酸（オクタン酸）を溶解した水を室温付近まで冷却する際に、親水性の非イオン性界面活性剤を共存させることにより、低い界面活性剤濃度で油滴のメディアン径（体積基準）が 100 nm またはそれ以下で、かつ分散の小さい O/W 型エマルジョンを調製する新たな乳化法を提案し、その実現性を実験的に検証した。また、本法による O/W 型エマルジョンの調製では、界面活性剤の種類と、脂肪酸を溶解した水と界面活性剤水溶液を合流する際の温度が重要な因子であることを明らかにした。

3. アシル鎖またはアルキル鎖の異なる各種脂肪酸エステルの、210℃ から 270℃ における亜臨界水による加水分解過程は、いずれの脂肪酸エステル及び温度においても一次反応速度式で表現でき、活性化エネルギー及び頻度因子はアシル鎖長及びアルキル鎖長に依存することを示した。また、各脂肪酸エステルの亜臨界水による加水分解過程には熱力学的補償効果が成立することを明らかにした。

以上のように本論文は、亜臨界水を用いた新たな油脂加工技術を開発するうえで有用な、多くの基礎的な知見を得たものであり、食品物理化学、油脂加工学、及び農産製造学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 16 年 1 月 9 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。