

# 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 中 谷 英 樹

本論文は、超臨界二酸化炭素 (SCCO<sub>2</sub>) の抽出溶媒、酵素反応溶媒としての可能性について検討することを目的とし、SCCO<sub>2</sub>の溶媒特性の解析、SCCO<sub>2</sub>中における酵素反応特性の解析、およびその油脂改質への応用について論じたものである。

第1章では超臨界流体 (SCFs) の定義、物性値の特徴を論じ、SCFsの溶液としての性質をマクロ的観点およびミクロ的観点から論じ、SCCO<sub>2</sub>の特徴や今後の可能性について言及した。

第2章ではSCCO<sub>2</sub>の反応溶媒として特性を明らかにするため、その溶媒指標である  $\log P$  を初めて導出することを試みた。 $\log P$  を 1-octanol および水への CO<sub>2</sub> 溶解度の比として近似し、超臨界領域を含む高圧 CO<sub>2</sub> の  $\log P$  値を算出したところ、圧力上昇に伴い、高圧 CO<sub>2</sub> の  $\log P$  値は増加し、その値はベンゼンやフェノールと近く、SCCO<sub>2</sub> は比較的親水的な溶媒であることを明らかとした。

第3章では、lipase (EC3.1.1.3) の基質として脂肪酸、脂肪酸エチル、油脂に着目し、これらの溶解度を実測し、さらに、その推算方法について検討を行った。ベヘン酸 (BA) とベヘン酸エチル (EB) の溶解度には約 1000 倍の差があり、エステル化によって大きく溶解度が増加し、これらは Flory-Huggins 式を用いて正則溶液理論を補正した式により最も良好に相関され、高級飽和脂肪酸については、分子量によって溶解度を予測することが可能となった。

第4章では、SCCO<sub>2</sub> 中における酵素反応特性を明らかにするため、lipase (*Mucor miehei* 由来) の安定性、反応活性の測定を行った。SCCO<sub>2</sub> 中において lipase は水の溶解度以下であれば、活性はほとんど落ちず、安定であった。lipase を用いたステアリン酸 (SA) のエタノール (EtOH) によるエステル化反応においては、反応速度は臨界圧力以上でヘキサンおよびベンゼン中における値よりもはるかに高くなった。ステアリン酸エチル (ES) の加水分解反応においては全ての圧力範囲でこれらの有機溶媒中の値と比べて反応速度が高く、特に、6.8MPa 付近で反応速度は極大値を示した。このように、SCCO<sub>2</sub> 中では  $\log P$  の値は低いものの、有機溶媒中よりもはるかに反応速度は高く、従来からの  $\log P$  の高い低極性溶媒で高活性を示すとされる知見とは異なる興味深い結果を得た。

第5章では、第4章で扱った反応系について CO<sub>2</sub> の臨界点付近の反応挙動に着目した。SA の EtOH によるエステル化反応では、反応速度は圧力の上昇とともに単調に増加し、これは SA の溶解度とその挙動が一致していることから、SA の溶解度が反応の律速因子であると考えられた。これに対して、ES の加水分解反応では、ES 濃度が溶解度以下で十分な水分濃度のとき、活性にピーク圧力が存在し、そのピーク圧力値は温度の上昇と共に CO<sub>2</sub> の気液平衡線の延長線上に沿って変化し、これより、酵素反応と溶媒の密度ゆらぎとの関連性が示唆された。

第6章では、食品、医薬品分野でのSCCO<sub>2</sub>中における酵素反応の応用として、乳化剤、機能性油脂であるモノ、ジグリセリドの合成系の検討を行った。50℃でトリオレイン（TO）を出発物質とするグリセロリシス、エタノリシス、ハイドロリシスの3つの反応系での反応速度の比較を試みた。この結果、ハイドロリシスに対する反応速度が最も高く、10MPa付近にシャープなピークが観察された。

次に、油脂の物性変換を目的として、TOの脂肪酸または脂肪酸エチルによるエステル交換反応について検討した。チョコレートの抗ブルーミング剤であるBOBをTOから合成した結果、50℃、15MPaでTOのBAまたはEBによるエステル交換反応の経時変化を測定したところ、基質としてBAよりも溶解度が約1000倍高いEBを用いた方が反応速度、反応平衡共に有利となることが分かった。

以上、本論文はSCCO<sub>2</sub>の溶媒特性を明らかにし、それを踏まえて、その酵素反応溶媒としての特徴を明確に示したものであり、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。