

氏名	鈴木 大介
審査委員	主査 田村 啓敏 副査 山内 聡 副査 島村 智子 副査 米倉 リナ 副査 高田 悟郎

論文名 A method for extracting aroma compounds from edible oils/fats and high-fat foods  
(食用油脂および高脂肪食品からの香気成分抽出法)

#### 審査の結果の要旨

第1章では、食用油や高脂肪食品に含まれる天然のアロマ成分を抽出する技術の開発の重要性について説明した。油脂が豊富な食品は、一般的に嗜好性が高い。食品中の揮発性化合物（香気成分）は、食品の味や風味に寄与し、嗜好性と摂食行動に影響を与えることが知られている。しかし、油脂含量の高い食品から揮発性化合物を抽出することは容易ではなく、食品中の大量の油脂は、揮発性化合物の抽出と濃縮を妨げる。従来の香気成分抽出法を紹介し、それらの長所と短所を記述した。解決すべき問題が残されているにもかかわらず、抽出法に関する研究は少なく、食用油や高脂肪食品の本来のアロマプロファイルを理解するために効果的な抽出法が求められている。本論文では、ヘキサンとメタノールの二重層を使用して、油脂を多く含む食品から香気成分の分離を可能にする oiling-out（以下“油析”）効果をモデル実験により実証し、油析効果を利用した香気成分抽出法を開発することを目的とした。

第2章では、モデル油脂（脱臭処理ココアバター）及びモデル揮発性化合物を用い、油析効果を実証した。ヘキサンとメタノールの液-液分配クロマトグラフィー（liquid-liquid extraction, LLE）を抽出法の柱とし、これにココアバターを添加することで、香気成分が油脂及びヘキサンと分離され、メタノール層に留まることを確認した。デカン酸の分配係数の対数値である  $\log P$  値は 4.1 であり、メタノールとヘキサンのそれは -0.77 と 3.9 である。デカン酸の  $\log P$  値はヘキサンに近いので、ヘキサン層に留まると予測した。しかし、ココアバター存在下では、メタノール層中のデカン酸の含有量は大幅に増加した。この結果から、ココアバターを添加するとヘキサン層の極性が劇的に低下し、ヘキサン層からメタノール層にデカ

ン酸が押し出されたことを示している。この揮発性化合物が極性溶媒側に押し出される現象を、油析効果と定義した。

第3章では、ダークチョコレート 5.0 g 中の揮発性化合物を抽出するための効果的な方法を提案した。この方法は、チョコレート中の油脂を利用した油析効果に基づく抽出法の実証実験であり、油析効果を活用した液液抽出法 (oiling-out assisted liquid-liquid extraction, OA-LLE) と名付けた。その結果、わずか 5.0 g のダークチョコレートから揮発性成分の濃縮物 (200  $\mu$ L) を得ることができた。溶媒抽出法、ヘッドスペース固相マイクロ抽出法及び OA-LLE によって得られた香气抽出物の GC-MS 分析結果から香气成分の検出数を比較すると、9 成分、38 成分及び 54 成分となり、OA-LLE は格段に多くの揮発性化合物を抽出できた。

第4章では、食用油中の揮発性化合物を抽出する効果的な方法を確立するために、ココナッツオイル (extra virgin coconut oil, EVCO) を使用して食用油に対する OA-LLE の有効性を示した。チョコレートと同様に、アロマ抽出物をわずか 5.0 g の EVCO から調製でき、その香气抽出物は抽出する前の EVCO と同様の香气を維持していた。GC-MS 分析から、EVCO の主要な香气成分として、 $\delta$ -ラクトン類があり、異なる炭素数の  $\delta$ -ラクトン類のエナンチオマーの比率を明らかにした。Odor activity value (OAV) を用いて、EVCO の香りに寄与する成分候補として 14 種類の重要香气成分を選抜できた。オリーブオイルと牛脂にも OA-LLE 法を適用したところ、EVCO と同様の操作でそれぞれの香气抽出物を得ることができた。OA-LLE は、マトリックス効果の強い食用油 (100% オイルマトリックス) から揮発性化合物を効率よく分離する新しい手法であることを示した。

第5章では、エクストラバージンオリーブオイル (extra virgin olive oil, EVOO) を使用して OA-LLE の有効性を示すと共に、OA-LLE を使用して香气成分を抽出すると、抽出溶媒中に色素などの不揮発性物質が混入するが、OA-LLE に続いて SAFE (solvent assisted flavor evaporation) を行う (OA-LLE + SAFE) と、香气抽出物から不揮発性成分を除去できることを実証した。前章では、SAFE 法は、油脂が多い試料に適用すると、油脂のマトリックス効果により揮発化合物の回収率が低下することを示したが、OA-LLE + SAFE では OA-LLE のジクロロメタン層には油脂が含まれていないため、SAFE の本来のパフォーマンスを発揮させることができた。OA-LLE + SAFE によって得られた香气抽出物は着色を示さず、無色透明であり、不揮発性物質が除去されていた。OA-LLE + SAFE を使用すると、5.0 g の EVOO から揮発性物質をから 41 成分同定できた。さらに、OA-LLE を 3 度繰り返し、得られたジクロロメタン層をまとめて SAFE を行うと、香气成分をさらに濃縮でき、微量香气成分も分析できるようになることがわかった。

OA-LLE は、マトリックス効果が強力な油脂中の揮発性成分の分離に最適であり、かつ、普遍性の高い香气成分抽出法である。そのため、さまざまな食用油や高脂肪食品のアロマプロファイルを理解するのに役立つ。今後、食品科学の研究や加工食品開発に役立つものと期待する。さらに、油析は、生化学の分野等で従来より活用されている塩析を補う新たな概念といえる。そのため、今回得られた成果は意義深い成果だと評価できる。

学位論文の公開審査会は令和4年1月31日オンライン方式にてリモートシステムを利用して開催され、口頭発表と質疑応答が行われた。続いて学位論文審査委員会を開催して本論文の内容を審査した。その結果、全員一致して本論文が博士 (農学) の学位を授与するに値するものと判定した。