

氏名（本籍）	Ilyes DAMMAK（Tunisia）		
学位の種類	博 士（学 術）		
学位記番号	博 甲 第 7110 号		
学位授与年月日	平成26年 7月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Development of Integrated Process for the Recovery of Bioactive Compounds from Olive Mill Water (オリーブミル水からの生理活性成分回収のための統合化プロセス開発)		
主査	筑波大学教授	工学博士	中嶋 光敏
副査	筑波大学教授	理学博士	藤村 達人
副査	筑波大学教授	博士（農学）	磯田 博子
副査	筑波大学助教	博士（農学）	マルコス ネヴェス

## 論 文 の 要 旨

オリーブ油精製のためのオリーブ栽培は、主に地中海諸国に集中しており、オリーブ、オリーブ油の年間生産量はそれぞれ1500万トン、300万トンである。オリーブ油精製工程では多くの副産物が排出され、特にオリーブミル水（OMW）は、環境に与える負の影響を小さくするため、特別な管理が必要である。このOMWは大量に生み出されるということだけでなく、その植物毒性のため環境問題を引き起こしている。しかし、OMWは生理活性を持つポリフェノールが多く含まれている。そのため、OMWからポリフェノールを分離精製することによって、生理活性成分を得られるとともに、その植物毒素も取り除くことができる。

本研究ではまず、オリーブ油精製工程の物質動態を解明するため、全工程中のオリーブ成分の物質収支の解析を試みた。世界第4位のオリーブ油生産国であるチュニジアのスファックス近郊のオリーブ油精製工場を対象に選んだ。本工場において油収率は約85.5%であり、工程ごとに、サンプリング、成分分析等を行い、オリーブ中の水分、炭水化物、油、タンパク質、ミネラルについて収支を調べた。またオリーブ実の主な生理活性成分であるポリフェノールの物質収支を解析した。その結果、圧搾工程においてポリフェノール含量の増大が見られた。これは酵素反応と深く関連し最終生産物の組成に影響するものである。2回の遠心分離による油の精製後、ポリフェノールのほとんどは、OMW（73 wt%）とオリーブ残渣（23 wt%）に移行した。OMWにはオリーブ油の20倍もの量のポリフェノールが含まれていた。これは注目すべきことであり、オリーブ油精製における副産物のOMWには有用成分であるポリフェノールが多量含まれていることが物質収支からも確認でき、回収プロセスの開発研究を進めることとした。

OMWからポリフェノールを回収するのに適した、低コストかつ高効率の分離工程を開発するため、常温、省エネを特徴とする膜分離技術の適用性を調べた。ナノろ過（NF）膜におけるポリフェノール分離特性を解明するため、オレウロペインをモデルとして用いた。オレウロペインは、オリーブ実中に多く含まれる（乾燥重量 60~90 mg/g）代表的なポリフェノールである。異なる濃度のオレウロペインのナノろ過実験を行い、得られた透過流束と阻止率の実験結果に対して、濃度分極・浸透圧を基礎とした輸送モデルが適用できること、さらにSpiegler-Kedemモデルを用いた評価、すなわち、輸送パラメータとしての反発係数、物質移動係数を得ることができ、オレウロペインの透過特性のモデル化を確立した。得られたモデルに基づきオレウロペインやその他のポリフェノールの分離効率をシミュレーションすることができる。次に、負電荷を帯びたNF膜を用いてオレウロペインの透過阻止に対して、イオンの不均衡分布、すなわちドナン効果が関係することを明らかにした。NF膜を通したオレウロペインの輸送モデルは、拡張Nernst-Planck式に基づいており、p

Hの違いによる透過特性、特に阻止率の違いを理論的に解釈できるモデルを提案できた。これらの膜に関する基礎研究から、OMWからポリフェノールを濃縮回収のための統合化膜システムの可能性を提案した。このシステムは、精密ろ過（MF）、限外ろ過（UF）、NFの3つの膜技術を含む。OMWの予備遠心分離によって沈殿物の45%を取り除き、上澄みを用いてMF処理により総有機物の8%を取り除く。次にMF透過液のUF処理を行い、ポリフェノールはUFダイアフィルトレーションにより透過液側に回収し、さらにNF処理によるUF透過液の濃縮液を得た。この統合化システムにより総ポリフェノールの88%を回収することができた。

膜プロセスによりOMWからポリフェノールの濃縮液を得ることができるようになったため、さらにエタノールを用いた高度精製を試みた。この工程では、膜分離では困難であった糖類とポリフェノールの効率的分離を図る。すなわちエタノール添加により糖類については溶解度が低下し結晶化する。ポリフェノールは溶解したままであり、高純度のポリフェノール溶液の調製を行うものである。本法は、NF膜処理液だけでなく、OMWに対しても、遠心分離、減圧濃縮、エタノール添加の簡単な工程によりOMW中のポリフェノールを単離することができることも示された。エタノールは蒸発により再利用を図る。すなわちOMWからのポリフェノールを回収する新規な効率的なプロセスが示された。

提案した精製プロセスに対して、シミュレーションによる経済性評価を進めた。統合化プロセスは原材料の前処理と精製に分けられる。ポリフェノール生産性（1回あたり約33kg）をベースとして、1年で約21トンのポリフェノールを処理する場合、設備投資を回収するのに約4年が必要との試算結果を得た。さらに、チュニジア国のオリーブの年生産量、オリーブ油の生産量、そして今回提案したプロセスを考慮して、オリーブ油と回収されたポリフェノールの物質収支から、オリーブ油部門における収益は約3倍に増えることが示された。単純で効率的なプロセスにより、OMWからポリフェノールを精製することができ、得られるポリフェノール製品は食品や化粧品、薬品などの高付加価値製品として様々な利用が期待される。

## 審 査 の 要 旨

オリーブ油精製工場より排出されるオリーブミル水からのポリフェノールの回収技術に関する研究を推進した。精製工程の物質収支を全成分で明確にした上で、ふたつの代表的な分離技術として、膜分離と抽出分離を適用してその特性を明らかにした。膜分離技術としては、精緻な分離を可能とするナノ濾過に焦点をあて、ポリフェノールの透過特性、特にオレウロペインの透過機構を詳細に解析し、pHの影響を解明するなど基礎特性を解析した。またオリーブミル水に含まれるポリフェノールの効率的回収プロセスを開発した。本技術はエタノール添加による溶解特性に基づいて、ミル水の遠心分離、膜分離、エタノール沈殿の統合化プロセスによるポリフェノールの選択的分離が可能となり、高純度のオリーブポリフェノールが得られた。本プロセスは筑波大学から米国特許出願されており、実用化が期待される。

平成26年5月26日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（学術）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。