

氏名 高水 新

主論文審査の要旨

柑橘果皮は爽やかな芳香成分の他に、柑橘果皮中には多岐にわたる生理活性物質、生体調節機能性物質など健康に有用な物質を含んでおり、様々な研究事例が報告され、製品化も進んできている。これらの有効成分の抽出は、一般的に有機溶媒や化学試薬を用いた抽出法が主流であるが、近年では環境負荷を低減したプロセスへの転換が強く望まれており、従来手法に代替するグリーン抽出プロセスの創出が求められていた。我々は、その候補技術の一つとして超臨界二酸化炭素抽出法を提案している。二酸化炭素は自然界に多量に存在しており、毒性が無いため人体に無害である。この二酸化炭素を臨界温度(31.1°C)および臨界圧力(8.73MPa)以上に調整した超臨界二酸化炭素は、無極性または低極性物質より高い溶解度を得られ、また固体物質内への拡散性が常態に比べ飛躍的に優れている。そのため、天然物固体中に存在する無極性または低極性物質を有害な転化物質や有機溶剤を共存させなくても効率的に抽出することが可能となる。さらに、常温・常圧に戻すと気体となり、原料固体や抽出物（主として液体）から容易に分離し得る特長を有しており、抽出後の分離工程が従来に比べて格段に簡素化でき、プロセスの低価格化が期待できる。

このような背景の下、本研究では、多量に廃棄されている様々な柑橘果皮（搾汁残渣）から極めて価値の高い精油成分（フラボノイド等）を得るために、超臨界二酸化炭素を抽出溶媒とした抽出試験を種々の操作条件下で実施し、高効率で機能性精油成分を回収しうる装置基本設計を策定することを目指した。特に、従来では果皮が厚く、堅固であるために抽出原料として利用されてこなかった和柑橘類（ユズ、ダイダイ、日向夏、カボスなど）の果皮を対象として、抽出効率に与える果皮厚、果皮の堅さ、および粉砕前処理の効果について明らかにすることを目的とした。また、精油成分を抽出後に残存する繊維質中の抗酸化成分（ポリフェノール類）や糖・有機酸成

分を亜臨界水抽出により回収する技術の開発も検討し、柑橘果皮からのカスケード的な有効成分の抽出・回収プロセスの基本設計も検討した。

本学位論文は5章から構成されており、第1章では柑橘資源が持つ潜在性について概説するとともに、これまで調査されてきた先行研究について整理した。第2章では代表的な和柑橘類であるユズ、カボス、日向夏およびダイダイを対象として、超臨界二酸化炭素抽出（半回分操作）を用いた柑橘果皮精油抽出実験について検討した。抽出効率に影響を及ぼす大きな要因として、溶媒となる超臨界流体の密度や対象物となる原料の様態があげられる。様々な温度圧力条件下において抽出実験を行うことで、柑橘果皮ごとに見られる果皮厚の違いと抽出率とに相関関係を見出し、ユズやカボスなど表面果皮が薄いものほど抽出しやすく、ダイダイの様な回避の厚いものに関してはほとんど抽出されないことを明らかにした。また、一般的には原料を細かく粉砕することで表面積が増加し抽出効率が上昇すると考えられてきたが、柑橘などの含水率が高い原料ではペースト状に変化することで収率が低下する、従来の抽出原理では解決が困難な事例が存在すること

を確認した。第3章では、精油抽出が困難であるダイダイなどの果皮の厚い柑橘類を実際の加工現場で発生する搾汁残渣のモデルとして位置づけ、常法である半回分式抽出法とは異なる新規抽出法の開発を試みた。従来法である半回分式抽出法では、原料を粉砕する前処理法によっても二酸化炭素と原料の接触が不十分であることが示唆され、新規抽出法はこれを解消すべく、回分的処理による二酸化炭素の原料への接触時間を設け、回収においては減圧時の物質移動に任せて精油を回収することとした。新規抽出法を適用することで、95%もの収率でダイダイ果皮精油法の開発に成功した。また、原料となる搾汁残渣の抽出対象としての適性について、形状や様態について検討し、ダイダイ果皮の抽出結果の結果をもとに実際の搾汁残渣に対する適用について試みた。第4章では、果皮精油も含め、残渣の大半を占める果皮部分に含まれる機能性成分（果皮精油、食物繊維やポリフェノール類といった抗酸化成分、色素成分やフラボノイド成分等といった付加価値の高い有価物）を超臨界二酸化炭素または亜臨界水を用いて効率的に抽出する技術開発を試みた。また、最終的な残渣として回収される食物繊維素の分離回収についても検討・考察した。第5章では、以上の結果を総括するとともに、これらの抽出物の製品化についての展望について述べた。

以上、これまでは固体産業廃棄物として廃棄されてきた柑橘類果皮残渣を資源として利用し、食品や医薬品素材として極めて有用な化学物質を回収しうることを見出した今回の基礎研究成果は廃棄物処理および環境軽負荷化の視点から考慮すると、その貢献度は極めて高く、実用化へ向けた重要な学術研究シーズとして高く評価できる。したがって、本論文は博士論文として学位授与に値するものと判定した。

最終試験の結果の要旨

審査委員会は、学位論文提出者に対して、本論文の内容および専門分野についての口頭試問を行った結果、論文提出者は当該研究分野について十分な知識、理解力および研究遂行能力があり、外国語による論文作成能力と口頭発表能力についても研究者として十分な能力を有すると認めた。学位論文提出者は、これらの内容を査読付き国際誌論文1編に掲載済みおよび査読付き国際会議プロシーディング5編に公表しており、査読付き国際誌論文1編を投稿中である。また、これに関連す

る国際会議等での発表7件、国内学会での優秀発表賞1件を受賞しており、本専攻講座の学位審査基準を十分に満たしている。さらに、本研究は九州経済産業局地域イノベーション推進事業にも採択・遂行され、その成果は高い評価を得ている。以上より、審査委員会は、学位論文提出者の最終試験を合格と判定した。

審査委員	複合新領域科学専攻複合新領域科学講座担当准教授	佐々木 満
審査委員	名古屋大学分子化学工学分野教授	後藤 元信
審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座担当教授	井原 敏博
審査協力者	産業創造工学専攻物質生命化学講座担当助教	キタイン アルマンド