

氏 名	佐 橋 裕 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3242 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ハイブリッド膜プロセスによる食品成分の分離・精製に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 渥 夫 教 授 岡 崎 守 男 教 授 今 中 忠 行
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

食品の機能に対する社会的な要望が高まり、食品の多様化が求められるにつれ、食品製造における分離・精製技術の開発が益々必要とされている。分離・精製技術としてハイブリッド膜プロセスを取り上げ、従来法と膜との組み合わせによる食品成分の分離・精製技術の開発を目的として研究を行った。すなわち、酵素反応を分離の前処理として用いた液液抽出／膜分離複合化システムによる高度不飽和脂肪酸の濃縮・分離、および、反応と分離を同時に行ったグルコアミラーゼ固定化膜による連続糖化反応を検討したものであり、序論、総括及び本論 2 編 5 章よりなる。

第 1 編では、生理活性の注目されている n-3 系高度不飽和脂肪酸 (PUFA) に富んだグリセリドを、品質の劣化なしに低コスト、低消費エネルギーで大量に濃縮・分離できるシステムの構築を目指し、液液抽出／膜分離複合化システムによる高度不飽和脂肪酸の濃縮・分離を提案した。第 1 章では、リパーゼによる選択的加水分解により PUFA をグリセリドとして残すために、グリセリド中の PUFA に作用しにくい *Candida* 属由来のリパーゼ OF 360 を選択した。PUFA のグリセリドへの濃縮と回収率について、本酵素法と従来法である低温溶剤分離法を比較した結果、本酵素法により PUFA が高収率で回収できる可能性を示唆した。第 2 章では、加水分解魚油から PUFA に富んだグリセリドを分離するための液液抽出／膜分離技術を開発した。まず、液液抽出により加水分解魚油中の遊離脂肪酸 (FFA) を抽剤相に移動させ、膜分離を用いてこの抽剤相を透過液として除去することにより、PUFA に富んだグリセリドを濃縮液として分離した。透過液はイオン交換樹脂または低阻止率逆浸透膜で処理後、再度抽剤として膜分離に用いた。抽剤として 75(v/v)%エタノール水溶液がグリセリドと FFA の分離に適しており、親水性ポリイミド UF 膜との組み合わせにより FFA を効率良く分離できた。本膜分離法では、ほぼ予想値通りグリセリド中に PUFA を回収することができ、従来法に比べかなり高い回収率を得ることができることを明らかにするとともに、膜・抽剤ともに繰り返し使用しうることを示した。第 3 章では、液液抽出／膜分離複合化システムについて、実用的な大量分離方法を検討している。従来型クロスフロー方式と回転平膜方式の比較を行い、回転平膜方式では、透過流束の低下はなく分離も良好であるとの結果を得た。循環液の

エマルジョンの粒子径は従来型クロスフロー方式の方が回転平膜方式のものより小さくなっており、エマルジョンの状態変化が膜透過に影響を及ぼすことを示すとともに、回転平膜方式は、PUFAのような品質を損ないやすい生理活性物質を分離するスケールアップ方法として有効であることを明らかにした。

第2編では、グルコアミラーゼ固定化膜による連続糖化反応を検討している。すなわち、反応と分離を同時に行い、生成物を系外に出すことで生成物阻害を抑制し、高純度なグルコースを連続的に得ることを試みている。第4章では、グルコアミラーゼ固定化膜の諸特性と膜リアクターの性能について評価した結果、多価アミノ基を含有する非対称性キャピラリー膜の多孔質層に、グルタルアルデヒドを介して共有結合法によりグルコアミラーゼを固定化する方法が良いことを明らかにした。基質としてマルトースを用い、強制透過法により連続反応を行った際の酵素固定化膜の諸特性を調べた結果、単位膜面積当り高密度な固定化が可能であること、活性収率は20%、固定化による酵素の至適 pH や至適温度の変化はみられないこと、 K_m および K_i 値は遊離酵素に比べ、低固定化量の時低下し、固定化量の増加とともにこれらの値は増加することなどを明らかにした。活性は600時間の運転中安定に保持され、透過流束もほぼ一定であった。また30(w/v)%マルトース溶液による反応では、短時間反応を繰り返し二段階で行った結果、透過液中のグルコース純度96%ではイソマルトースの生成はみられず、透過液中のグルコース純度97.5%でもイソマルトースは0.2%に抑えることができることを示した。第5章では、工業的レベルを考慮して、酵素固定化膜リアクターによる連続糖化反応について検討している。一段階目の反応では、UF 膜を多孔質化し、低分子化した液化澱粉 (DE20) を用いることで、高分子の阻止はみられなくなり、また、最終段にグルコアミラーゼとともにプルナーゼを固定化することで、透過液中のグルコース純度は97%まで上昇し、生成物阻害を抑制した効率的な連続糖化反応が行われることを明らかにした。

以上のように、ハイブリッド膜プロセスは、複雑な食品成分の分離・精製技術として今後の発展が期待できる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ハイブリッド膜プロセスによる食品成分の分離・精製技術の開発を目的として、高度不飽和脂肪酸 (PUFA) の濃縮・分離とグルコアミラーゼ固定化膜による連続糖化について検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. リパーゼの選択的加水分解を利用して、グリセリド中に PUFA を濃縮する方法を検討した。グリセリド中への PUFA の濃縮とグリセリドの回収率について、本法と低温溶剤分別法を比較した結果、低温溶剤分別法より PUFA を高収率で回収できる可能性が示唆された。

2. PUFA に富んだグリセリドを品質の劣化なしに分離する方法として、液液抽出／膜分離複合化システムを提案した。本システムは、PUFA を高収率で回収でき、効率的な PUFA の分離濃縮方法であることが示された。

3. より実用的な膜分離方法として、従来型クロスフロー方式と回転平膜方式の検討を行った。回転平膜方式は、透過流束と分離性能において従来型クロスフロー方式よりも優れており、品質を損ないやすい生理活性物質を大量分離する方法として有効であることを見出した。

4. 多価アミノ基を含有する非対称性キャピラリー膜に、共有結合法でグルコアミラーゼを固定化して、その酵素固定化膜の特性とリアクターとしての性能を調べた。高濃度溶液の反応では、強制透過による短時間反応を繰り返し多段階で行うことが有効であることが明らかとなった。

5. さらに連続糖化反応を検討した。膜を多孔質化し、基質をやや低分子化し、最終段にプルラナーゼを併用することで、透過液中のグルコース純度は97%となり、生成物阻害を抑えた連続糖化を可能にした。

以上のように、本論文はハイブリッド膜プロセスを食品成分の分離・精製に応用したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成9年2月6日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。