

氏名	SYELVIA PUTRI UTAMI		
学位の種類	博士（生物資源工学）		
学位記番号	博 甲 第 10544 号		
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 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	Biorefinery of Plantation Hardwoods in Indonesia for Isolation of Cellulose and Lignin (インドネシア産植林広葉樹のバイオリファイナリーのためのセルロースとリグニンの単離)		
主査	筑波大学准教授	博士（農学）	中川明子
副査	筑波大学准教授	工学博士	梶山幹夫
副査	筑波大学教授	博士（農学）	江前敏晴
副査	筑波大学名誉教授	農学博士	大井 洋

論 文 の 要 旨

第1章において著者は、早生広葉樹のバイオリファイナリーについて概説している。本研究で用いた *Acacia crassicalpa* は、インドネシアに存在する泥炭地で生育可能であり、早い成長と高い材密度という特長を有し、植林単位面積当りのパルプ収率も悪くないため近年インドネシアにおいて植林が進んでいる早生広葉樹である。また *Eucalyptus pellita* は、インドネシア・スマトラ島において代表的な植林広葉樹の一つである *Acacia mangium* が病原菌による問題が起きているため、成長が速く害虫や病気に強いために植林がすすんでいることを著者は述べている。溶解パルプは、レーヨンなど繊維製品の工業原料として用いられるが、非常に高いセルロース純度が求められることから、植林広葉樹を用いて製造する場合は主要なヘミセルロースであるキシランの除去が重要な課題となる。水のみで蒸煮する前加水分解を行うことでキシランをあらかじめある程度除去することが可能である。木材のパルプ化はクラフト蒸解が主流であるが、バイオリファイナリーの観点からは蒸解黒液からリグニンを精製する過程において生じる硫黄系化合物が問題となるため、水酸化ナトリウムのみを用いるソーダ蒸解法が見直されつつある。しかしソーダ蒸解は蒸解効率が悪いために蒸解助剤が必要となる。アントラキノン (AQ) は自身の酸化・還元サイクルにおいて、セルロース還元性末端の酸化によるセルロース分解反応の抑制およびリグニンの還元反応によるリグニン分解を促進するため、微量で有効な蒸解助剤として知られ、工業的には可溶性アントラキノン (1,4-ジヒドロ-9,10-ジヒドロキシアントラセンのナトリウム塩、SAQ) が用いられている。しかしAQ誘導体は製造法によっては含まれる不純物が原因と考えられる発がん性が問題視されている。チーク材の抽出成分でもある2-メチルアントラキノン (2-MAQ) は発がん性を示さないこと、AQと同様の蒸解助剤としての効果を示すことを著者は述べている。

第2章において著者は、*A. crassicalpa* からの溶解パルプ製造を目的として、150℃・3時間の前加水分解処理および160℃・3時間のソーダ蒸解（活性アルカリ添加率：17, 20, 23）または硫化度30のクラフト蒸解におけるSAQの蒸解助剤としての効果を検討した。ソーダ蒸解にSAQを添加した場合、同一のカッパー価（11近辺）で比較するとクラフト蒸解よりもパルプ収率が1.8%向上した。モノ過硫酸を用いた無塩素漂白（O-D0/Psa-Ep-D1シーケンス）に対し、ソーダ・SAQパルプの漂白性は良好であり、 α -セルロース含有量94.1%、白色度88.1%ISO、パルプ粘度10.3 mPa・s、灰分含有量0.02%である溶解パルプが得られたことを

著者は示した。

第3章において著者は、工業的に用いられているアントラキノン誘導体は発がん性が問題視されてきたことから、チーク材に抽出物として含まれており発がん性が無いことがすでに報告されている2-MAQを蒸解助剤として検討した。*A. crassicarpa*の前加水クラフト蒸解（活性アルカリ添加率：17-23）において、2-MAQ添加率0.1%のパルプのカッパー価および白色度はSAQ添加率0.12%のパルプよりも良い結果を示した。次に前加水分解ソーダ蒸解における2-MAQ添加率を*A. crassicarpa*と*E. pellita*を用いて検討したところ、2-MAQを0.06%添加した*E. pellita*から最も低いカッパー価で収率および白色度が最も高い未漂白パルプが得られただけでなく、無塩素漂白（ECF）においても、白色度90.4%ISO、 α -セルロース含有量95.2%、粘度9.8 mPa・s、灰分0.07%の溶解パルプが得られたことを明らかとした。続いて著者はソーダ蒸解黒液中に溶解したリグニンを、蒸解黒液を酸性（pH2.5）に調整して沈殿物として回収した。回収したリグニンをゲルパーミネーションクロマトグラフィーにより分子量分布を分析したところ、*A. crassicarpa*の重量平均分子量は2-MAQの添加により1950から1415に、*E. pellita*では1296から1059に減少したことを示した。*A. crassicarpa*および*E. pellita*の前加水分解液をイオンクロマトグラフィーにより分析したところ、前加水分解条件下でキシランが単糖まで分解されたキシロースだけでなく、キシロオリゴマーと推測される複数のピークを検出し、前加水分解ソーダ2-MAQ蒸解はセルロースとリグニンの単離だけでなくフルフラール製造原料として低分子化したキシランの単離にも有効であることを著者は示した。

第4章において著者は、インドネシア産植林広葉樹のバイオリファイナリーのためのセルロースとリグニンの単離について総括した。インドネシア産植林広葉樹である*A. crassicarpa*と*E. pellita*は、前加水分解処理およびソーダ2-MAQ蒸解法を適用することにより、セルロース純度の高い溶解パルプおよびリグニンをバイオリファイナリー原料として効率的に得ることが可能であると結論付けた。

審 査 の 要 旨

本論文は、インドネシア産植林広葉樹のバイオリファイナリーにおいて原料となるセルロースとリグニンを単離するための手法を検証したものである。セルロース系化学製品の原料となる溶解パルプは、針葉樹を原料とした酸性サルファイト蒸解により製造されてきたが、近年は製紙需要の低迷に伴い植林広葉樹を原料としたクラフト法に移行しつつある。しかしクラフト法を含むアルカリ蒸解は本来、製紙用パルプの製造法であるために規格を満たす溶解パルプ製造は容易ではない。またクラフト法は硫黄を含む蒸解法であり、バイオリファイナリーの観点からは硫黄系化合物を用いないソーダ蒸解が求められている。本論文は、ソーダ蒸解による溶解パルプ製造のために蒸解助剤および無塩素漂白法を検討し、高品質の溶解パルプを得ることに成功しておりその意義は大きい。更に、薬品回収およびエネルギー利用のために燃焼されているリグニンを利用するために、蒸解黒液から沈殿・回収し蒸解助剤の違いによるリグニンの分子量分布の変化を丹念に検証しており、今後のリグニン単離に重要な知見を提供する非常に価値ある成果として評価できる。

令和4年7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（生物資源工学）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。