

氏名（本籍）	張 翼 (Yi ZHANG) (中国)
学位の種類	博 士 (生物資源工学)
学位記番号	博 甲 第 6931 号
学位授与年月日	平成26年 3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	Enzymatic Hydrolysis of Bamboo Alkaline Sulfite Pulp for Glucose Production (グルコース生産のためのタケ稈アルカリ性サルファイトパルプの酵素的加水分解)

主査	筑波大学教授	農学博士	大井 洋
副査	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	東京大学准教授	博士 (農学)	横山 朝哉

論 文 の 要 旨

原油はエネルギー需要を満たすために使用される主な資源となっている。しかし、1997年に合意された京都議定書により、二酸化炭素放出を制限するために他のエネルギー源が必要となった。化石燃料と比較すると、バイオマス系燃料は地理的な分布が均等であり、その活用により気候変動への影響を減少することが期待できる。リグノセルロース系と他のバイオマスからは、主にグルコースなどの六単糖の発酵によりエタノールを得ることができる。しかし、グルコースを得るためのセルロースの加水分解効率は、バイオマス中のリグニンおよびヘミセルロース含有量に影響される。リグニンは糖化酵素のセルロースへの接近を制限し、酵素的加水分解の効率を低下させると考えられている。しかし、リグニンの作用機構は明らかでない。リグニンを除去する処理により、リグノセルロース系バイオマス中のセルロースの加水分解を大幅に高めることが期待できる。

製紙産業で用いられる木材蒸解法は、クラフト蒸解に代表されるアルカリ性蒸解法と酸性サルファイト蒸解などの酸性蒸解法に大別される。アルカリ性蒸解法は、プロセスとして確立されている点からも、リグノセルロース系バイオマスからバイオエタノールを製造するための前処理として有利であると考えられる。アルカリ性サルファイト (AS) 蒸解は、非木材原料からパルプを製造する時に使用されている。しかし、AS蒸解をエタノール生産の前処理として用いた研究は少ない。AS蒸解法を適用する上で、それに適した材料および蒸解条件を明らかにすることが求められる。

本研究では第一に、カラマツ (*Larix leptolepis*) 材およびタケ (*Phyllostachys pubescens*) 稈の酵素糖化の前処理としてアルカリ性サルファイト・キノン (AS-AQ) 蒸解に着目し、それぞれの材料に適する蒸解条件について検討を行った。特に、蒸解液中の NaOH と Na₂SO₃ の比率がパルプ収率および脱リグニンに与える影響を明らかにした。第二に、ろ紙分解活性試験法に従って、リグニン含有量の異なる AS-AQ パルプと様々のパルプの酵素糖化挙動を明らかにした。第三に、酵素的加水分解で得られる残さのリグニン含有量を評価するため、アセチルブロミド法と熱分解ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー (Py-GC/MS 法) を用いることについて検討を加えた。

第二章では、カラマツ材とタケ稈の AS-AQ 蒸解を行い、蒸解液中の NaOH と Na₂SO₃ の比率が 60%対40%のとき、リグニン含有量が低く収率の高いパルプが得られることが示された。

第三章では、ろ紙分解活性試験法に従って、AS-AQ パルプおよびソーダ・アントラキノン (Soda-AQ) 蒸解パルプをセルラーゼで処理するとき、パルプのリグニン含有量が高いと酵素糖化が抑制されることを示した。同一のリグニン含有量で比較すると、カラマツ材 AS-AQ パルプは Soda-AQ パルプよりも高い酵素糖化率を示すことが見出された。さらに、タケ稈 AS-AQ パルプはカラマツ材 AS-AQ パルプよりも酵素糖化率が高いこと、リグニン含有量が 6.8% のタケ稈 AS-AQ パルプはろ紙よりも酵素糖化率が高いことが見出された。前処理として、AS-AQ 蒸解法は Soda-AQ 蒸解法よりも効果的であることが明らかとなった。タケ稈 AS-AQ パルプはバイオエタノール生産の原料として有望であることが明らかとなった。

タケ稈パルプの糖化率は、カラマツ材パルプとセルロースろ紙の糖化率よりも高いという新規な知見に関して、パルプの糖化挙動をさらに詳しく調べるためには、酵素的加水分解後の残渣のリグニン含有量を精確に定量することが重要である。

第四章では、これらのパルプの加水分解と残留リグニンの挙動を調べるために、酵素的加水分解後の残さのリグニン含有量を精確に定量する方法について検討を加えた。リグニン定量で広く使用されている方法の一つであるアセチルブロミド法については、タケ稈パルプ中のキシランが紫外吸収を持つ物質に変質するために、リグニン定量値が過大評価となることが示された。一方、Py-GC/MS 法を用いると、酵素加水分解後のパルプのリグニン含有量を精確に評価できることが示された。また、酵素糖化の過程で溶出したリグニンはタケ稈パルプの酵素糖化率を高める効果を有することが示唆された。

以上をまとめると、本研究は、タケ稈からのグルコース生産に適する脱リグニン処理法として AS-AQ 法を提案し、また、タケ稈パルプの糖化挙動を解明すると共に、Py-GC/MS 法による糖化残渣中のリグニン定量法を提案した。

審 査 の 要 旨

本論文は、リグノセルロースからのグルコースとエタノール生産について概説し、タケ稈と針葉樹材の脱リグニン処理法として、アルカリ性サルファイト蒸解の優位性を明らかにしている。また、酵素糖化処理方法と脱リグニン処理した材料の糖化挙動を詳細に検討し、糖化処理残渣中のリグニンの精確な定量法を提案している。有用で信頼性のある新規な科学的知見が示され、また信頼性の高い方法が提案されており、その内容の発展と社会的貢献が期待できる。

平成26年1月23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。