

|         |   |         |       |
|---------|---|---------|-------|
| 氏名      | Umi Hamidah   |         |       |
| 学位の種類   | 博 士 (生物資源工学)  |         |       |
| 学位記番号   | 博 甲 第 8 5 8 8 号   |         |       |
| 学位授与年月日 | 平成 3 0 年 3 月 2 3 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  | <b>Ionic Liquid Pretreatment of Softwood and Herbaceous Materials for Enhancing Enzymatic Saccharification</b><br><small>(針葉樹および草本材の酵素糖化を促進するためのイオン液体前処理)</small> |         |       |
| 主査      | 筑波大学准教授   | 博士 (農学) | 中川 明子 |
| 副査      | 筑波大学教授  | 農学 博士   | 大井 洋  |
| 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 |

## 論 文 の 要 旨

第1章において、著者は研究の背景を述べた。木材をはじめとするリグノセルロース系バイオマスは年間数十億トンの供給が可能であり、食物と競合しない付加価値を生む原材料を提供する可能性を秘めている。リグノセルロースのバイオリファインリーにおいて、特に課題となるのはセルロースからのグルコース生産である。細胞壁中のセルロースは $\beta$ -D-グルコースを構成単位とする鎖状高分子が水素結合によって規則的に配列したマイクロフィブリルとして存在する結晶性の高分子であり、またヘミセルロースおよびリグニンに取り囲まれて存在するため、化学的・生物学的処理に対して高い抵抗性を持つ。セルロースをグルコースに分解するためにセルロースをバイオマスから取り出した後に酸加水分解や酵素糖化处理が用いられているが、グルコース生成効率を向上させるために様々な前処理法が提案されている。イオン液体はセルロースを溶解する能力を有することが明らかにされているが、高価であるため実用化に向けてはリサイクルする必要がある。そこで著者は、リグノセルロース系バイオマスであるスギ (*Cryptomeria japonica*) およびホテイアオイ (*Eichhornia crassipes*) の酵素糖化前処理にイオン液体を適用することを検討した。

第2章において、著者はセルロースを溶解するイオン液体の1種である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート ([Emim]Ac) により、スギの酵素糖化のための前処理を試みた。[Emim]Acは多くのイオン液体の中でも特にセルロースを溶解する報告が多数あるが、著者が80°Cで72時間処理を行ったところ、再生セルロースは12.6%と低く、残渣は75.3%、未回収試料は12.1%であった。次に酵素糖化处理を行ったところ、未処理のスギ木粉からのグルコース生成率が6.1%であったのに対して、再生セルロースは100%以上、[Emim]Ac処理残渣スギ木粉はリグニンを25.5%含むにも関わらずグルコース生成率が

90.1%と飛躍的に向上した。そこで著者はイオン液体処理をセルロース回収ではなく酵素糖化のための前処理と位置づけて60-100℃、2-8時間の[Emim]Ac処理を行った。[Emim]Ac処理後は再生セルロースと処理木粉を処理残渣として一括で回収することで、合計収率は91.7-98.8%に向上した。処理残渣のリグニンは26.6-32.6%と比較的高く、また[Emim]Acの吸着は0.9-2.7%と低かった。一方、セルロースの結晶化度(CrI)は前処理によって50.9%から28.4-37.1%に著しく低下した。リグニン含量が高いにもかかわらず、酵素糖化によるグルコース生成率は最大で85.9%であったほか、処理残渣のCrIとグルコース生成率に高い相関が見られた。著者は[Emim]Acのリサイクルを検討するために、繰り返し使用で[Emim]Acに蓄積し続けるリグニンを定量し、酵素糖化との関係を検討したところ、3回連続してリグニンが増加しても酵素糖化に影響は無く、蓄積するリグニンを除去する必要がないことをあきらかとした。

次に著者は第3章において、インドネシアにおいて湖沼表面に増殖して問題となっているホテイアオイをリグノセルロース系バイオマスとして用いるために、グルコース生成のためのイオン液体前処理について検討した。ホテイアオイの茎葉部分と根部分を分けて化学組成を検討したところ、リグニン量は茎葉部分で20%（一部灰分含む）、根部分で24.2%、また灰分量は13.3%、25.6%と非常に高かった。著者は希酸加水分解における単糖の収率が低かったことから炭水化物の大部分はセルロースとヘミセルロースであり、またスギよりもCrIは非常に低く、セルロースの加水分解は容易であることを著者は示した。100℃で短時間（30分および60分）の[Emim]Ac前処理を行ったところ、茎葉部分で17.7-21.3%、根部分で8.5-8.9%が溶解した。著者はスギと同じ酵素添加率（45 Filter Paper Units (FPU)）で酵素糖化を行ったところ、比較の未処理ろ紙（セルロース100%）からのグルコース生成量が61.7%であったのに対して茎葉部分が4.9%（未処理）から103.1%（60分）、根部分が1.7%（未処理）から72%（60分）に向上した。次に著者は酵素添加量について検討を行い、10FPUと酵素添加量を抑制した場合のろ紙からのグルコース生成量が34.2%であったのに対して茎葉部分では77.7%であり、また根部分はろ紙からの生成量をいずれの酵素添加量でも上回っていたことから、ホテイアオイがリグノセルロース系バイオマスとして有力であることを示した。

以上の結果、著者はリグノセルロース系バイオマスからのグルコース生成のための前処理としてイオン液体[Emim]Acの有効性を示し、セルロースを単離せずグルコース生成量を飛躍的に向上できることを示した。

## 審 査 の 要 旨

本論文はセルロースを単離することが主目的とされてきたイオン液体処理を酵素糖化処理のための前処理と位置づけて酵素糖化処理効率、リサイクルの検討を行い、得られた知見はリグノセルロース系バイオマスのためのバイオリファイナリーに貢献することが期待される。

平成30年1月25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。