（ 続紙 １ ）

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	Natthanon Phaiboonsilpa
論文題目	CHEMICAL CONVERSION OF LIGNOCELLULOSICS AS TREATED BY TWO-STEP SEMI-FLOW HOT-COMPRESSED WATER （半流通型２段階加圧熱水処理によるリグノセルロースの化学変換）		

（論文内容の要旨）

本論文は、半流通型２段階加圧熱水処理によるリグノセルロースの化学変換に関してまとめたもので、序論、結論を含む７章で構成されている。

第１章（序論）では、セルロース系バイオマス資源のバイオエタノール生産への前処理に関する問題点や既往研究を挙げ、本研究の背景、目的および意義を述べている。

第２章では、被子植物の双子葉類である広葉樹の一種、ブナ（*Fagus crenata*）の脱脂木部試料に対して１段目処理（230°C/10MPa/15分）および２段目処理（270°C/10 MPa/15 - 30分）からなる半流通型２段階加圧熱水処理を施し、得られた化学物質について検討した。その結果、１段目処理ではほとんど全てのヘミセルロースとリグニンの一部が、２段目処理では結晶セルロースの大部分が効果的に分解され、種々の分解生成物に変換されることを明らかにした。これらの知見を基に、広葉樹の主要ヘミセルロース、*O*-アセチル-4-*O*-メチルグルクロノキシランとセルロースの加圧熱水による分解経路を提案した。

第３章では、裸子植物である針葉樹の一種、スギ（*Cryptomeria japonica*）の脱脂木部試料に対してブナと同様の検討を行い、針葉樹ヘミセルロース、*O*-アセチル-ガラクトグルコマンナンおよびアラビノ-4-*O*-メチルグルクロノキシランの分解経路を提案した。

第４章では、被子植物の単子葉類であるニッパヤシ（*Nypa fruticans*）の茎葉に対して同様の検討を行った結果、ブナやスギとは異なり、細胞壁化学組成以外にグルコース、フルクトース、スクロースから成る樹液が茎葉から得られた。また、茎葉にはブナやスギの木部に比べ、極めて多くの無機成分が含まれていることを明らかにした。

第５章では、ブナおよびスギに対し半流通型2段階加圧熱水処理による加水分解の酢酸添加の効果について検討した。その結果、いずれの場合もセルロースの加水分解に効果が見いだせたものの、ブナではヘミセルロースの加水分解に顕著な効果は見いだせなかった。しかし、スギでは酢酸添加が有効であることを明らかにした。これは針葉樹ヘミセルロースにアセチル基が少なく、広葉樹ヘミセルロースに多いためであり、スギのアセチル基が加水分解して生成する酢酸を酢酸添加が補って加水分解を効果的に促進したためであるとの結論を得た。

第６章では、分類学上異なる、スギ（裸子植物・針葉樹）、ブナ（被子植物・双子葉類・広葉樹）、ニッパヤシ（被子植物・単子葉類）の３種のリグノセルロースに対し、２段階加圧熱水処理による化学変換挙動について詳細な比較を行い、細胞壁の化学組成の違いから、それらの化学変換挙動に違いが生じることを明らかにした。

第７章（結論）では、本研究で得られた成果についてまとめ、２段階加圧熱水法はリグノセルロースを化学変換するのに有力な手法であり、リグノセルロースからバイオ燃料を含むバイオケミカルスを効果的に得るための処理法として新規な知見を提供する事を明らかにした。

（ 続紙 ２ ）

（論文審査の結果の要旨）

本論文は、裸子植物の針葉樹としてスギ（*Cryptomeria japonica*）、被子植物の双子葉類である広葉樹としてブナ（*Fagus crenata*）、被子植物の単子葉類としてニッパヤシ（*Nypa fruticans*）の３種のリグノセルロースに対し２段階加圧熱水処理を行い、それらの化学変換挙動についてまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

１）それぞれの脱脂試料に対し１段目処理（230°C/10MPa/15分）および２段目処理（270°C/10MPa/15－30分）からなる半流通型２段階加圧熱水処理を行った。その結果、１段目処理ではほとんど全てのヘミセルロースとリグニンの一部が、２段目処理では結晶セルロースの大部分が効果的に分解され、種々の分解生成物に変換されたが、細胞壁の化学組成の違いから３種のリグノセルロース間で変換挙動に違いがあることが明らかになった。

２）1段目処理では、ブナの場合、*O*-アセチル-4-*O*-メチルグルクロノキシラン由来のキシロースやキシロオリゴ糖、グルクロン酸、酢酸、メタノールが加水分解物として得られ、リグニンからはグアイアシルおよびシリンギルリグニン単量体や縮合型二量体が見出された。２段目処理では、グルコースやセロオリゴ糖、グルコースの異性化物であるフルクトースやマンノースがセルロースの加水分解物として見出された。これら加水分解物は、さらにレボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラール、フルフラール等の脱水化物、グリコールアルデヒド、メチルグリオキザール、エリトロース等の断片化物、さらに処理が続くと、グリコール酸、蟻酸、酢酸、乳酸等の有機酸へと変換されることが明らかになった。これらの知見を基に、広葉樹の主要ヘミセルロース、*O*-アセチル-4-*O*-メチルグルクロノキシランとセルロースの加圧熱水による分解経路を提案した。

３）スギにおいても同様の検討を行い、針葉樹ヘミセルロース、*O*-アセチル-ガラクトグルコマンナンおよびアラビノ-4-*O*-メチルグルクロノキシランの分解経路を提案した。

４）ニッパヤシにおいては、ブナやスギとは異なり、細胞壁化学組成以外にグルコース、フルクトース、スクロースから成る樹液が茎葉から得られた。また、茎葉にはNa、Mg、K、Cl、Ca、Siなどの多くの無機成分が10.2重量%も含まれ、ブナやスギの0.3～0.6重量%に比べ極めて高い値を示した。これはニッパヤシの生育地が海水を含む熱帯湿地帯であることによるものであると考えられる。

５）半流通型2段階加圧熱水処理による加水分解の酢酸添加の効果についても検討した結果、ブナおよびスギいずれの場合にもセルロースの加水分解に効果が見出せたものの、ブナではヘミセルロースの加水分解に顕著な効果は見出せなかった。一方スギでは酢酸添加が有効であることが明らかになった。これは針葉樹ヘミセルロースにアセチル基が少なく、広葉樹ヘミセルロースに多いためで、スギのアセチル残基が分解してできる酢酸を酢酸添加が補って、加水分解を効果的に促進したためであるとの結論を得た。

６）分類学上異なる、スギ（裸子植物・針葉樹）、ブナ（被子植物・双子葉類・広葉樹）、ニッパヤシ（被子植物・単子葉類）の３種のリグノセルロースに対する一連の研究結果から、リグノセルロースを構成する細胞壁の化学組成の違いが、２段階加圧熱水処理による化学変換挙動に違いを生じさせることが明らかになった。

以上のように、本研究において、2段階加圧熱水法はリグノセルロースを化学変換するのに有力な手法であることを明らかにした。また、種々のリグノセルロースからバイオ燃料を含む多くのバイオケミカルスを効果的に得るための処理法として新

規な知見を提供したものであり、学術上、実際上、寄与するところが少なくない。
　よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成２２年８月１８日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

　論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。
　要旨公開可能日：　　年　　月　　日以降