

( 続紙 1 )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                |    |                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 博士 (エネルギー科学)                                                                                                                                                                   | 氏名 | Mahendra Varman Munusamy |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | FRACTIONATION AND CHARACTERIZATION OF OIL PALM ( <i>Elaeis guineensis</i> ) AS TREATED BY SUPERCRITICAL WATER<br>(超臨界水処理によるアブラヤシ( <i>Elaeis guineensis</i> )の分画とそのキャラクタリゼーション) |    |                          |
| (論文内容の要旨)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                |    |                          |
| <p>エネルギー・環境問題が深刻化する中、カーボンニュートラルで再生産可能なバイオマス資源が注目を集めている。そこで本研究では、被子植物の単子葉類としてアブラヤシ(<i>Elaeis guineensis</i>)の異なる6部位、幹、茎葉、中果皮、内果皮(果実殻)、パーム核粕および空果房に対し超臨界水処理を行い、それらの化学変換挙動について詳細な検討を行った。得られた成果は以下の通りである。</p> <p>第1章(序論)では、バイオマス資源としてアブラヤシについてまとめた。アブラヤシの組織構造について議論し、樹木との違いを明らかにした。さらにアブラヤシの化学特性についてまとめ、本研究の背景、目的および意義を述べた。</p> <p>第2章では、超臨界水の物理化学的な特性についてまとめ、有用な超臨界水処理技術をまとめた。さらに、リグノセルロースを用いた超臨界処理についてまとめた。</p> <p>第3章では、アブラヤシの異なる6部位について、セルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびその他の化学組成を検討した結果、いずれの部位も、セルロース(20~40重量%)、ヘミセルロース(10~35重量%)、リグニン(23~52重量%)を主要構成成分として含むが、これらの量は部位により大きく異なることが明らかになった。</p> <p>第4章では、アブラヤシ中のフェノール性水酸基量の測定のため、過ヨウ素酸酸化法とアミノリシス法を検討した。さらに他のリグノセルロース試料を用いて測定し、その値を比較した。</p> <p>第5章では、アブラヤシの利用方法を検討する目的で、アブラヤシの6部位に対し超臨界水処理(380°C/100MPa/8s)を施した結果、生成物は水可溶部と水不溶部に、水不溶部はさらにメタノール可溶部とメタノール不溶残渣に分画された。それぞれの画分に対して生成物を分析した結果、水可溶部とメタノール可溶部は、それぞれ、主として糖由来物質、リグニン由来物質より成り、メタノール不溶残渣はその84重量%がリグニンであることが明らかになった。また、アミノリシス法によるフェノール性水酸基量は、未処理のアブラヤシ試料に比べて高い値を示した。これら一連の結果より、水可溶部は有機酸類の生産に、メタノール可溶部とメタノール不溶残渣はフェノール性物質の生産に適していることが示唆された。</p> <p>第6章では、アブラヤシとの比較の目的で、広葉樹(ブナ)、針葉樹(スギ)の辺材の脱脂木粉をそれぞれ超臨界水処理し、それぞれの画分に含まれる生成物をアブラヤシの幹からのものと比較した結果、水可溶部は全ての試料において、有機酸類、糖過分解物およびリグニン由来物質が主であったが、ブナ、スギに比べ、アブラヤシは有機酸類とリグニン由来物質をより多く与えた。一方、メタノール可溶部は、主にリグニン由来物質より成り、アブラヤシではシリングル核とグアイアシル核を持つリグニンから成り、広葉樹のブナと類似することが示唆された。メタノール不溶残渣については99.2%がリグニンであり、ブナおよびスギの92~93.7%に比べて高い含有率を示した。また、アミノリシス法によるフェノール性水酸基量(C<sub>9</sub>単位100個あたりの数)は、ブナ、スギ、アブラヤシで、それぞれ16.9個、36.3個、36.5個であり、針葉樹のスギに近い値を示すことが明らかになった。さらに、アルカリ性ニトロベンゼン酸化において、いずれのメタノール不溶残渣からもバニリン、シリングアルデヒドなどの酸化分解物はほとんど検出されず、縮合型構造に富んだリグニンから成ることが示唆された。</p> <p>第7章(結論) これら一連の研究結果から、超臨界水処理法はアブラヤシなどの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ケミカルスやバイオ燃料を効果的に得るための前処理としての多くの知見を提供したものであると言える。</p> |                                                                                                                                                                                |    |                          |

( 続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、被子植物単子葉類としてアブラヤシ(*Elaeis guineensis*)の異なる6部位、幹、茎葉、中果皮、内果皮、パーム核粕および空果房を取り上げ、それらの化学組成を明らかにした。さらにこれら6部位に対し、超臨界水処理を行い、それぞれの成分の化学変換挙動について詳細な検討を行ったものであり、得られた成果は以下の通りである。

- 1) 化学組成分析の結果、リグニンは、内果皮に最も多く含まれ、その構成はグアイアシル核およびシリングル核からなっており、*p*-ヒドロキシフェニル核をほとんど含まないことが明らかになった。したがって、アブラヤシのリグニン構造は、針葉樹よりもむしろ広葉樹型リグニンに類似していることが明らかになった。
- 2) ヘミセルロースは、パーム核粕ではマンノースを主構成糖とするマンナンであり、それ以外の5部位ではキシロースを主構成糖とするグルクロノキシランからなることが明らかになった。
- 3) 幹では細胞密度が不均一であり、かつセルロースの含量が低いため、構造材料としての利用には不向きであることが明らかになった。
- 4) アブラヤシの6部位に対し、フェノール性水酸基量の測定を行った結果、幹、茎葉、中果皮では、内果皮や空果房に比べ、フェノール性水酸基量が多いことが明らかになった。
- 5) アブラヤシの6部位に対し超臨界水処理を行った結果、生成物は水可溶部と水不溶部に、水不溶部はさらにメタノール可溶部とメタノール不溶残渣に分画された。その結果、水可溶部とメタノール可溶部はそれぞれ、糖由来物質およびリグニン由来物質より成り、メタノール不溶残渣は84重量%以上がリグニンであることが明らかになった。これら一連の結果より、水可溶部は有機酸類の生産に、メタノール可溶部とメタノール不溶残渣はフェノール性物質の生産に適していることが示唆された。
- 6) アブラヤシの幹を超臨界水処理し、ブナおよびスギ辺材と比較した結果、アブラヤシはブナおよびスギに比べ水可溶部中に有機酸類およびリグニン由来物質をより多く与えることを明らかにした。また、アブラヤシのメタノール不溶残渣はほとんどすべてが縮合型構造に富んだリグニンから成ることが示唆された。

以上のアブラヤシ6部位の化学変換挙動の結果から、アブラヤシはパーム油のみならず、これまで副産物とされてきた部位でも十分に利用価値があり、超臨界水処理法がアブラヤシの種々の部位を有効利用する有用な手法であることを明らかにしたもので、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(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23年2月25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