Original Paper

Characterization in Chemical Composition of the Oil Palm
(*Elaeis guineensis*)

Masashi SHIBATA, Mahendra VARMA, Yosuke TONO, Hisashi MIYAFUJI, and Shiro SAKA

(Received March 12, 2007)

アブラヤシの化学成分組成分析

芝田正志, バーマン マヘンドラ, 東野陽介, 宮藤久士, 坂 志朗

As the worldwide production of palm oil is increasing, concomitant wastes of unutilized parts of the oil palm is also increasing. Thus, effective utilization of these wastes is expected. In this paper, therefore, the chemical composition of cellulose, hemicellulose, lignin and other minor cell wall components was studied for six different parts of the oil palm such as trunk, frond, mesocarp, shell, kernel cake and empty fruit bunch (EFB). As a result, it was shown that cellulose is in a range between 20-40wt% with hemicellulose being 10-35wt%, whereas lignin in a range between 23-52wt%. More in detail, the shell contained the highest lignin about 52wt% but the kernel cake no lignin, while the rest in a range between 23-35wt%, being composed of guaiacyl and syringyl moieties without p-hydroxyphenyl residue. This is very similar to the hardwood-type lignin, rather than softwood-type lignin. On hemicellulose, mannan was rich in kernel cake, while glucuronoxylan rich in the other parts, with 1.8-8.5 xylose units per one uronic acid.

These lines of information are useful for the efficient utilization of the whole parts of the oil palm which is necessary for the sustainable development of the biomass resources.

Key Words

Oil palm, Trunk, Frond, Mesocarp, Endocarp (Shell), Kernel cake, EFB, Chemical composition, Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Extractives, Ash, Neutral sugar, Uronic acid

1. 緒 言

アブラヤシは、マレーシアやインドネシアをはじめ東南アジアで広く栽培され、パーム油やパーム核油の採取に用いられている。パーム油の生産量は1995年からの10年間で倍増し、2004年には年間3,000万tに達し、世界総油脂生産量の23%にも及んでいる¹⁾。しかし、このパーム油を製造する過程で、大量の副産物が排出され、それらの有効利用が望まれている²⁾。

たとえば、アブラヤシは25～30年で植え替えられるため、植え替え時の廃棄物としてマレーシアにおいては年間500万tの幹(Trunk)と110万tの茎葉(Frond)が産出している^{3) 4)}。また、工場におけるパーム油、パーム核油の生産工程で、年間700万tの中果皮(Mesocarp)、410万tの果実殻(Shell)、190万tのパーム核粕(Kernel Cake)、1,340万tの空果房(EFB: Empty Fruit Bunch)が産出している⁵⁾。

これら副産物は、飼料やパーム油製造工場でのボイラーの燃料として利用されているが、物理的、化学的特性を生かした有効利用が充分になされていないのが現状である。したがって、その有効利用を推し進めていくことが、バイオマス資源の総体利用の観点から、また環境問題の改善の観点から重要である。

さて、バイオマス資源の有効利用を進めていく上で重要なことは、バイオマスの植物分類上の位置付けとその化学的、物理的、さらには物理化学的特性との関連を明らかにしておくことである。アブラヤシは植物分類学上、被子植物の単子葉類に分類され、同じ被子植物の双子葉類に属する広葉樹とは異なる。さらには、裸子植物の針葉樹類とは大きく異なる⁶⁾。

そこで、本研究ではバイオマス資源の大半を占める針葉樹や広葉樹とは異なる、アブラヤシの化学成分組成分析、特にヘミセルロースの構成糖及びリグニンの構成核に関する分析

を行うことにした。また針葉樹や広葉樹での知見と比較しながら、今後のアブラヤシの総体利用のための単子葉植物アブラヤシの基礎的知見を得ることにした。

2. 実験

2.1 試料

試料として、マレーシア産アブラヤシ (*Elaeis guineensis* Jacq.) を用い、Fig. 1 に示す幹 (Trunk)、茎葉 (Frond)、中果皮 (Mesocarp)、内果皮 (Endocarp) (本研究では、以降 Shell (果実殻) と表記する)、核 (Kernel) (本研究では、Kernel からパーム核油を搾り出した残渣を対象とするため、以降 Kernel Cake (パーム核粕) と表記する) および空果房 (EFB: Empty Fruit Bunch) に当たる 6 部位を取り出した。これらの試料を、別々にウィーラー型粉碎機 (1029-C, 吉田製作所製) を用いて

φ0.5mm以下に粉碎後、エタノール：ベンゼン (1:2 (v/v)) (共に、ナカライテスク製、特級) を用いて 8 時間のソックスレー抽出を行い、実験に供した。

2.2 化学成分組成分析

2.1での抽出済試料に対し、定法⁷⁾に従い、ホロセルロース、α-セルロース、クラークソンリグニン、酸可溶性リグニンおよび灰分について、それらの化学成分分析を行った。分析手順を Fig. 2 に示す。

2.3 ヘミセルロースの構成糖分析

2.2で得たホロセルロース約300mgを2Mトリフルオロ酢酸 (TFA, ナカライテスク製、特級) 30mlに加え、オートクレーブにて 120℃、1 時間加熱処理した。その後試料中の TFA を

Fig. 1 Various parts of the oil palm²⁾

Fig. 2 A flowchart of the oil palm for the chemical composition analysis of its various parts

蒸発乾固させ、残渣を水20mlに溶解させた後に水可溶部と水不溶残渣に濾別した。水可溶部に対してはイオンクロマトグラフィー（ダイオネクス ICS-3000）により、以下の条件で中性糖の分析を行った（カラム：CarboPac PA10, カラム温度：35℃, キャリア：H₂O, 流速：1.0ml/分）。

また、2.1での抽出済試料50mgを用いて、定法⁸⁾に従いウロン酸の定量を行った。

2.4 クラーソンリグニンのリグニン構成核分析

定法⁹⁾に従って、2.1での抽出済試料10mgに対し、アルカリ性ニトロベンゼン酸化を行い、得られたサンプルをガスクロマトグラフ（GC）分析装置（Shimadzu GC-18A）を用いて、以下の条件でGC分析した。カラム：Shimadzu CBP5 25m × 0.25mmφ, 試料気化室：250℃, 検出器：FID; 250℃, カラム温度：100℃（1分間保持）, 100℃→270℃（10℃/分）, 270℃（10分間保持）, キャリアガス：He, 流速：1.5ml/分。

2.5 フーリエ変換赤外吸収スペクトル（FT-IR）分析

2.2で得た絶乾状態のクラーソンリグニン2mgを200mgの絶乾KBrと混合して錠剤とし、フーリエ変換赤外分光光度計（Shimadzu, FT-IR8000）を用いてFT-IR分析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 化学成分分析

Table 1に、化学成分分析により得られたアブラヤシ6部位（Trunk, Frond, Mesocarp, Shell, Kernel Cake および EFB）でのセルロース、ヘミセルロース、リグニン、抽出成分および灰分の含有率を示す。ここでShellはFig. 1におけるEndocarpであり、果実内部に存在する種子の外側を覆っている硬い殻状物質である。一方、Kernel Cakeとは種子内部に存在する物質であり、パーム核（Kernel）からパーム核油を取り除いた残渣である。

この成分分析結果より、セルロースの含有率はShellで20.5wt%と低いが、その他の部位では30～40wt%の範囲にあることがわかる。一方、ヘミセルロースについては、Mesocarp

で9.8wt%と低いが、その他の部位では22～35wt%の値を示している。リグニンは、総リグニン＝クラーソンリグニン＋酸可溶性リグニンで求まるが、部位により含有率が大きく異なり、Shellが最大で51.5wt%（＝49.9wt%＋1.6wt%）を占めている。

クラーソンリグニンとは72%硫酸に不溶のもので、それをリグニンとみなしている。日本のような温暖地域の樹木については、ポリフェノール類のような、濃硫酸の処理で縮合して不溶化するものがほとんどないため、クラーソンリグニンは、ほぼリグニンそのものを示すといえる。しかし熱帯材には、上述のリグニン以外にも濃硫酸により縮合し不溶化する成分があるため、クラーソンリグニン量からリグニン量そのものを推定することはできない場合がある¹⁰⁾。

酸可溶性リグニンについては、わが国における針葉樹材で0.1-0.3wt%程度、広葉樹材では2-4 wt%である¹¹⁾。一方アブラヤシではTable 1に示すように、最大3.8wt%と広葉樹と同様の大きな値を示している。これはアブラヤシのリグニンが、広葉樹と同様、シリングル核などからなる非縮合型リグニンを多く含有することを示唆している。

次に抽出成分について、MesocarpおよびKernel Cakeでは、その含有率が他の部位に比べて高い値を示している。これは、MesocarpとKernel Cakeがそれぞれパーム油（Palm Oil）およびパーム核油（Palm Kernel Oil）の搾油後に得られる廃棄部位であるため、残留油分が含まれるためであると考えられる。ここでは搾取した油については化学成分組成の対象としていない。

灰分については、わが国における針葉樹材、広葉樹材共に0.3-0.6wt%程度¹²⁾であることと比べると、その値は格段に大きいことがわかる。しかし、このような事例は熱帯広葉樹材では多く見られ、アブラヤシも熱帯広葉樹材に近い含量を示すものと考えられる。

これらアブラヤシの各部位に対し、いくつかの化学成分分析結果が報告されている。たとえば、Mac¹³⁾らは、Shellのセルロース、ヘミセルロース、リグニンの割合をそれぞれ31, 20, 49wt%としており、本研究と同様、リグニン含有率が高

Table 1 Chemical composition of various parts of the oil palm (wt%)

Part	Cellulose* ¹	Hemicellulose* ²	Lignin		Extractives* ³	Ash
			Klason	Acid-soluble		
Trunk	30.6	33.2	24.7	3.8	3.6	4.1
Frond	39.5	29.8	21.2	2.1	1.7	5.7
Mesocarp	39.5	9.8	32.8	0.1	8.6	9.3
Shell	20.5	22.3	49.9	1.6	4.7	1.0
Kernel Cake	35.7	30.3	15.6* ⁴	0.1* ⁴	11.7	6.7
EFB	37.9	35.0	22.9	1.1	2.7	1.5

*¹ Cellulose = α -Cellulose,

*² Hemicellulose = Hemicellulose - α -Cellulose,

*³ Ethanol : Benzene = 1 : 2 (v/v)

*⁴ Although these values could be obtained by the method with 72%H₂SO₄, they do not represent true lignin content as described later

いことを報告している。Wan Rosli¹⁴⁾らは、Frondの成分としてホロセルロース86.5wt%、 α -セルロース62.3wt%、(両者の差より、ヘミセルロース24.2wt%)、リグニン14.8wt%を報告しており、本研究よりも α -セルロースの割合が高い。Sun¹⁵⁾らは、Trunkに対してセルロース41.4wt%、ヘミセルロース34.4wt%、リグニン16.5wt%および灰分3.4wt%、EFBに対してそれぞれ44.4、30.9、14.2wt%および2.8wt%と報告しており、本研究での数値とおおよそ一致している。

3.2 ヘミセルロースの構成糖分析

Table 2に、アブラヤシの6部位における、ヘミセルロースを構成する中性糖および酸性糖としてのウロン酸の割合を示す。ただし、ヘミセルロースを構成する中性糖とウロン酸の全量をヘミセルロースと考え、それぞれの糖成分を重量%で示している。これより、ヘミセルロースは、主にキシロースから構成されており、例外的にKernel Cakeはマンノースが主要構成糖であることがわかる。また、Trunk及びFrondは、アラビノースの割合が他の部位よりも高いが、その絶対量は低く、Trunk及びFrondでそれぞれ2.7wt%、1.5wt%である以外は1wt%以下である。

さらに、ウロン酸はキシロースの含有率が高いほど高いことがわかる。Timellらは、針葉樹のモミ (*Abies amabilis*) キシランを構成するキシロース6個に対して1個のウロン酸を含んでいると報告している¹⁶⁾。広葉樹でのシラカバ (*Betula papyrifera*) キシラン¹⁷⁾では10個のキシロースに対しウロン酸1個の構成比であると報告している。アブラヤシでは、キシロース1.8~8.5個、平均6個に対しウロン酸側鎖の割合が1個と針葉樹並みに高くなっているのが特徴である。

Akmarら¹⁸⁾は、アブラヤシのTrunkおよびEFBを、水、熱水および2 mol/l TFAで処理し、その残渣をTFAでさらに処理して得られた溶液をGC分析した結果、それぞれの溶解液から、アラビノース、ガラクトース、グルコース、マンノース、キシロースなどの糖が検出された。また定量分析の結果、グルコースが最も多く、次いでキシロースが多量に存在することを明らかにしている。グルコースは、主にセルロース由来と考えられることから、TrunkやEFBのヘミセルロースの主な構成糖はキシロースであることが示されている。Wan

Rosliら¹⁹⁾は、アブラヤシのFrondの構成糖について、グルコース66.6wt%、キシロース28.9wt%、マンノース2.2wt%、アラビノース1.5wt%、ガラクトース0.9wt%を報告しており、キシロースが多く含まれていることを明らかにしている。この結果は本研究結果とも一致している。Daudら²⁰⁾は、¹³C NMRを用いてKernel Cakeの糖の分析を行い、ヘミセルロースの主要成分がガラクトマンナンであるとしている。本研究でも、Kernel Cakeのヘミセルロースはマンノースが84.8wt%、ガラクトースが4.8wt%とDaudらの結果に近い値が得られている。

以上の結果から、Kernel Cake以外の5つの部位でのヘミセルロースはウロン酸残基を比較的多く含むグルクロノキシランであると推定される。Table 2に示すように、アブラヤシ各部位の構成糖が明らかとなり、それらの特徴を生かした有効利用への展開が考えられる。たとえば、キシロースが多い部分ではキシロースの人工甘味料であるキシリトールへの変換が期待でき、マンノースの多いKernel Cakeはエタノール発酵の基質などとして利用が期待できる。

3.3 リグニン構成核分析

Table 3に、アルカリ性ニトロベンゼン酸化により求めたアブラヤシの6部位におけるリグニンのグアイアシル (G) 核、シリングル (S) 核および

-ヒドロキシフェニル (P) 核の構成モル比を示す。

アルカリ性ニトロベンゼン酸化では、G核、S核およびP核

Table 3 Molar ratio of syringyl and *p*-hydroxyphenyl residues to guaiacyl residue in the lignin of the various parts of the oil palm

Part	Lignin (wt%)	G : S : P (mol/mol)
Trunk	28.5	1.0 : 3.5 : 0.0
Frond	23.3	1.0 : 1.4 : 0.0
Mesocarp	32.9	1.0 : 1.2 : 0.0
Shell	51.5	1.0 : 0.7 : 0.0
Kernel Cake	0	n.d.
EFB	23.0	1.0 : 2.8 : 0.0

G: Guaiacyl unit, S: Syringyl unit, P: *p*-Hydroxyphenyl unit, n.d.: not detected

Table 2 Hemicellulose and its neutral sugars and uronic acid of various parts of the oil palm

Part	Hemicellulose* ¹ (wt%)	Sugars and uronic acid in hemicellulose (wt%)						Xyl/UA (molar ratio)
		Ara	Xyl	Man	Glc	Gal	UA	
Trunk	33.2	8.2	55.7	1.2	18.8	4.9	11.3	6.3
Frond	29.8	4.9	52.0	6.3	20.5	4.8	11.6	6.1
Mesocarp	9.8	1.7	48.9	5.8	23.2	4.0	16.5	3.8
Shell	22.3	0.6	63.4	n.d.	21.8	2.3	13.7	6.0
Kernel Cake	30.3	0.9	4.3	82.4	4.0	4.8	3.1	1.8
EFB	35.0	1.5	63.0	n.d.	23.1	2.7	9.6	8.5

*¹ Based on the original wood, *² Based on hemicellulose

Ara: Arabinose, Xyl: Xylose, Man: Mannose, Glc: Glucose, Gal: Galactose, UA: Uronic acid

n.d.: not detected

リグニンより、それぞれバニリン、シリンガアルデヒドおよび p -ヒドロキシフェニルアルデヒドを与える²¹⁾。これによって、リグニンを構成する核の種類を明らかにすることが可能となる。得られた結果はTable 3の通りであるが、各部位のリグニンに対しバニリンやシリンガアルデヒドを与えたものの p -ヒドロキシフェニルアルデヒドはほとんど確認されなかった。このことより、各部位にはG核および多量のS核リグニンが存在することが明らかになった。しかしKernel Cakeからは、バニリン、シリンガアルデヒド、 p -ヒドロキシフェニルアルデヒドのいずれもが検出されなかったことから、Kernel Cakeにはリグニンはほとんど存在しないものと推察される。したがってKernel Cakeのクラソンリグニン量は15.6wt%であるが、他の5部位とは異なり、これはリグニン以外の硫酸不溶性物質であると考えられる。したがって、Table 3でのKernel cake のリグニン量は0 wt%とした。

Run-Cangら²²⁾はアルカリニトロベンゼン酸化を用いてEFBおよびTrunkのリグニンを処理した結果、主要酸化物がシリンガアルデヒド、バニリンの順に多く得られ、これらのリグニンの主要構成核はS核及びG核であると報告している。これは本実験の結果と一致している。

3.4 フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 分析

Fig. 3に、アブラヤシの6部位から得られたクラソンリグニンの波数 1270cm^{-1} 近辺でのFT-IR スペクトルを示す。波数 1270cm^{-1} ではリグニンのメトキシ基に起因する吸収が存在するが、このFT-IRスペクトルよりTrunk, Frond, Mesocarp, ShellおよびEFBではその吸収が確認できるのに対し、Kernel Cakeでは同波数での吸収がほとんど確認できない。したがってTrunk, Frond, Mesocarp, ShellおよびEFBの5部位にはリグニンが存在するものの、上述の通り、Kernel Cakeではほとんどリグニンが存在しないことが示唆される。

Fig. 3 FT-IR spectra of the lignin in the various parts of the oil palm

4. 結 言

本研究では、アブラヤシ未利用部の有効利用を目的として、幹 (Trunk)、茎葉 (Frond)、中果皮 (Mesocarp)、内果皮 (Endocarp) の果実殻 (Shell)、パーム核粕 (Kernel Cake) および空果房 (EFB) の計6部位の化学成分組成の分析、特にヘミセルロースの構成糖の分析およびリグニンの構成核の分析を行った。その結果、以下の3点が明らかになった。

1. リグニンはKernel Cakeには存在せずShellに最も多く含まれ、その構成はG核およびS核からなっており、P核をほとんど含まない。このリグニンは針葉樹よりもむしろ広葉樹型リグニンに類似の構造を示すものである。
2. ヘミセルロースは、Kernel Cakeにおいて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り、およそウロン酸残基1個に対しキシロースを3.5-8.5個有している。

3. Trunk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²³⁾ため、構造成材料としての利用には不向きである。

以上の結果は、6部位に関する重要な基礎的知見であり、現在有効利用されずに廃棄されている部位を有効に活用し、アブラヤシの総合利用を可能にする上で有益である。持続可能なバイオマス資源の利活用を可能にするためにもこれらの知見が活用されることが望まれる。

謝 辞

本研究で用いた試料は、マレーシア工科大学のFarid Nasir Bin Hj Ani教授、マレーシア科学大学のAbdul Rahman Mohamed教授およびIr Mohd Omar Ab Kadir教授より供与いただいたものであり、ここに御礼申し上げます。

文 献 : References

- 1) "Malaysian Oil Palm Statics," Malaysian Palm Oil Board, Selangor, Malaysia, 1-145 (2005)
- 2) 坂志朗, バイオディーゼルのすべて, (アイピーシー出版), 坂志朗編著, p.4 (2006); Saka, S., All about Biodiesel, (IPC Publisher), ed. by Saka, S., p. 4 (2006)
- 3) Lim, K. O., Ahmaddin, F. H., Vizhi, S. M, *Biores. Technol.*, **59**, 33 (1997)
- 4) Lim, K. O., *Renewable Energy Review Journal*, **8**, 55 (1986)
- 5) Pusat Tenaga Malaysia, Malaysia biomass-based power generation and cogeneration in the palm oil industry, (phase1), <http://www.ptm.org.my/>
- 6) 岩槻邦夫, 馬渡峻輔, 植物の多様性と系統, (裳華房), p.267-274 (1998); Iwatsuki, K., Mawatari, S., Syokubutsu no Tayousei to Keitou, (Syokubou), p. 267-274 (1998)
- 7) 黒田健一, 木質科学実験マニュアル, (文永堂出版), p.92 (2000); Kuroda, K., Mokushitsu Kagaku Jikken Manual, (Buneido), p. 92 (2000)
- 8) 日本木材学会編, 木材科学実験書II. 化学編, (中外産業調査会), p.164-165 (1990); Nihon Mokuzai Gakkai, Mokuzai

- Kagaku Jikken Syo II, Kagakuhenn, (Tyugaisangyou Tyousakai), p.164-165(1990)
- 9) 日本木材学会編, 木材科学実験書Ⅱ. 化学編, (中外産業調査会), p.200-201(1990): Nihon Mokuzai Gakkai, Mokuzai Kagaku Jikken Syo II, Kagakuhenn, (Tyugaisangyou Tyousakai), p. 200-201(1990)
- 10) 日本木材学会編, 木材科学実験書Ⅱ. 化学編, (中外産業調査会), p.156(1990): Nihon Mokuzai Gakkai, Mokuzai Kagaku Jikken Syo II, Kagakuhenn, (Tyugaisangyou Tyousakai), p. 156(1990)
- 11) 坂井克己, 木材の化学, (文永堂出版), p.126(1993): Sakai, K., Mokuzai no Kagaku, (Buneidou), p. 126(1993)
- 12) 原口隆英, 木材の化学, (文永堂出版), p.4(1993): Haraguchi, T., Mokuzai no Kagaku, (Buneidou), p. 4(1993)
- 13) Mae, K., Hasegawa, I., Sakai, N., Miura, K., *Energy Fuels*, **14**, 1212(2000)
- 14) Wan Rosli, W. D., Law, K. N., Zainuddin, Z., Asro, R., *Biores. Technol.*, **93**, 233(2004)
- 15) Sun, R. C., Fang, J. M., Mott, L., Bolton, J., *Holzforschung*, **53**, 253(1999)
- 16) Timell, T. E., *Svensk Papperstidn.*, **64**, 748(1961)
- 17) Marchessault, R. H., Liang, C. Y., *J. Polym. Sci.*, **59**, 357(1962)
- 18) Akmar, P. F., Kennedy, J. F., *Wood Sci. Technol.*, **35**, 467(2001)
- 19) Wan Rosli, W. D., Zainuddin, Z., Law, K. N., Asro, R., *Ind. Crops Products*, **25**, 89(2007)
- 20) Daud, M. J., Jarvis, M. C., *Phytochem.*, **31**, 463(1992)
- 21) 諸星紀幸, 木材の化学, (文永堂出版), p.131(1993): Moroboshi, N., Mokuzai no Kagaku, (Buneidou), p. 131(1993)
- 22) Sun, R. C., Fang, J. M., Tomkinson, J., Bolton, J., *Agric. Food Chem.*, **47**, 2930(1999)
- 23) 野淵正, バイオマス・エネルギー・環境, (アイピーシー出版), 坂志朗編著, p.118(2001): Nobuchi, T., biomass・Energy・Environment, (IPC Publisher), ed. by Saka, S., p.118(2001)
-