

木質資源のグリーンケミストリー*

桑 原 正 章**

Green Chemistry in the Utilization of Wood Biomass

Masaaki KUWAHARA

(平成13年 9 月受理)

1. グリーンケミストリーとは

1.1 グリーンケミストリーの必要性

最近、工業生産に関わる基本概念において、いくつかのキーワードができつつある。一つはゼロエミッションであり、他の一つはグリーンプロセスである。後者からはグリーンインダストリー、グリーンケミストリー、グリーンバイオなどのことばが派生して用いられている。

グリーンケミストリーは米国で主として化学合成プロセスに対して用いられはじめ、「環境に優しい化学 (Environmentally friendly chemistry)」とも、「クリーンケミストリー (Clean chemistry)」とも呼ばれている。要約すれば、グリーンケミストリー (Green chemistry) という用語は原料、触媒、溶媒、生産物、副産物、廃棄物など、化学合成のすべてのプロセスにおいて、環境に与える負荷をゼロあるいは最小限に抑えようとする概念である。また、ヨーロッパでは「持続可能化学 (Sustainable chemistry)」とも呼ばれている。この概念には、石油に替わる再生資源の利用開発という意味も含まれている。

アメリカ環境保護局 (EPA) の P. Anastas は次の12項目をグリーンケミストリーの定義を満たす条件として挙げている¹⁾。

1. 廃棄物は“出してから処理”ではなく、出さない。
2. 原料をなるべく無駄にしない形の合成をする。
3. 人体と環境に害の少ない反応物・生成物にする。
4. 機能が同じなら、毒性のなるべく小さい物質をつくる。
5. 補助物質はなるべく減らし、使うにしても無害なものを用いる。
6. 環境と経費への負荷を考え、省エネルギーを心がける。
7. 原料は枯渇性資源ではなく、再生可能な資源から得る。
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける。
9. できるかぎり触媒反応を目指す。
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す。
11. プロセス計測を導入する。

* 第56回木研公開講演会 (平成13年 5 月18日) において講演

** 秋田県立大学木材高度加工研究所 (Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University)

Keywords: Green chemistry, Wood biomass, Basidiomycetes, Lignin degradation, Bio-fuel

桑原：木質資源のグリーンケミストリー

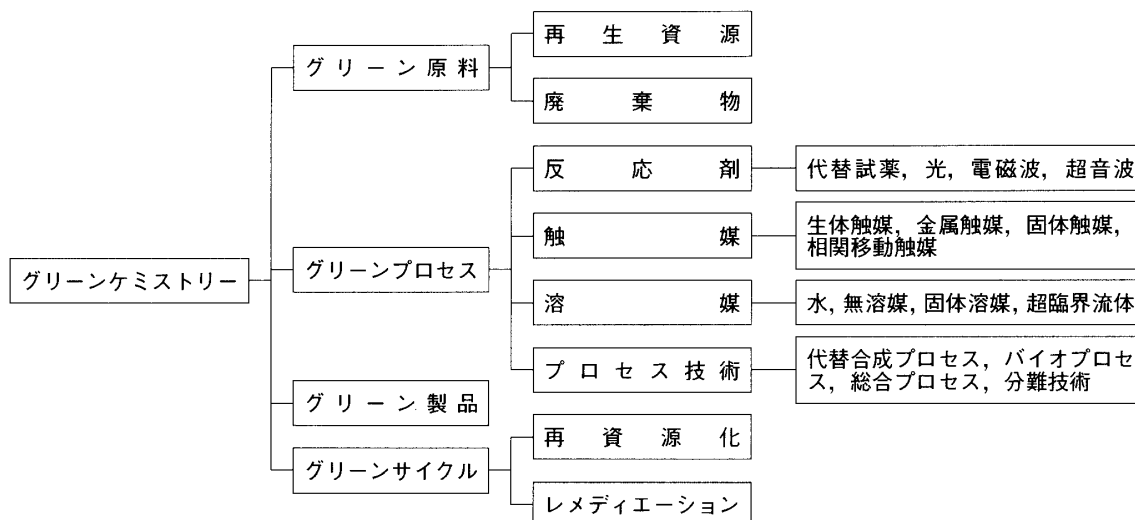


図1 グリーンケミストリーの技術体系¹⁾

12. 化学事故につながりにくい物質を使う。

これらの項目の内、木質資源あるいは生物資源など、バイオマスの利用においては、1, 2, 6, 7などが重要であろう。

1.2 グリーンケミストリーの特徴

次に、グリーンケミストリーにおける出口、すなわち、生産物は化学合成で生産されるすべての化合物であり、大量に生産できる物質、すなわち、エネルギー物質や化学合成原料であろう。また、ポリマーなどの素材も重要な生産物である。

グリーンケミストリーにおける原料は、環境に負荷を与えないような物質であり、再生可能な資源が理想的である。また、種々の工程や使用の終了によって廃棄される物質も原料となり得る。一方、反応に用いられる種々の触媒や溶媒などは毒性の低い物質に変えられる方向にある。また、すべてのプロセスにおいてグリーン化が図られることが求められている。代替プロセスの一つとして、生物や酵素を利用するバイオプロセスの開発が注目されている。このようなグリーンケミストリーの要素技術については種々の提案が行われているが、化学技術戦略推進機構¹⁾によりまとめられたものを図1に示す。

2. 化学資源としての木質バイオマス

2.1 木質バイオマス利用の形態

先述したように、バイオマスは、再生可能・持続可能資源であり、廃棄物も利用することが可能である。この意味でバイオマスは、石油資源にかわる化学原料として用いることが可能であり、グリーンケミストリーの一角を担うことが期待される。バイオマスの利用あるいは変換形態は図2のようにまとめることができる。バイオマスは前処理を加えた後、その全体を利用する形態と、その成分を利用する形態に大別される。全体利用は建築その他の目的のために、物理的な処理あるいは化学修飾などの後、ほぼその原形のままで利用される場合（バルク素材）と、直接燃焼などによりエネルギーとして利用される場合とがある。また、成分は物理的、化学的な処理を加えられた後に合成原料あるいはエネルギーとして利用される。グリーンケミストリーの観点からは、これらの変換過程への生物的なプロセスの導入が重要となる。

当面のバイオマスの利用として実現に近いプロセスはエネルギーへの変換であろう。変換のスキーム

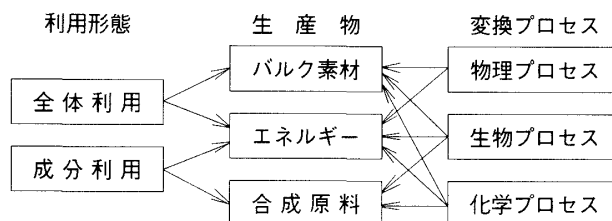


図2 リグノセルロース系バイオマスの変換形態

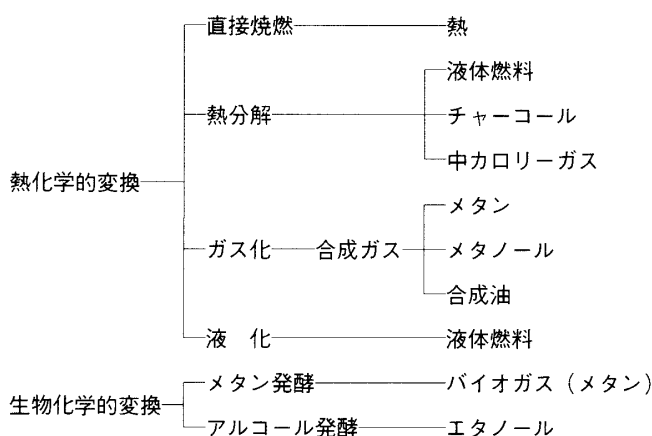


図3 バイオマスのエネルギー化

を図3に示す。これまで、バイオマスのエネルギー物質への変換については極めて多くのプロセスが提案されている。世界で生産される3,300百万立方メートルの林産物のうち約55%は薪炭用に消費され、その90%は発展途上国におけるものである²⁾。直接焼燃は、資源の活用からみれば極めて非効率的であるが、これからも木質系の廃棄物の直接燃焼によるエネルギー獲得は重要になると考えられる。

バイオマス利用においては、熱分解によるエネルギー物質の獲得は焦眉の課題といえる。効率のよい熱分解プロセスを用いるバイオマスの液体燃料への変換やガス化は実用化に近いプロセスとして注目される。とくに、メタノールの生産が注目されている。また、アルコール（エタノール）はアルコール自動車の原料として生産されている。実用化されているプロセスの原料は主としてサトウキビの搾汁であり、ショ糖が発酵原料となる。アルコールの生産については後述する。

一方、ガス状の燃料の生産には、バイオガス（メタン）発酵がある。メタン発酵は、

有機物→(通性嫌気性菌)→有機酸→(メタン細菌)→バイオガス（メタン、二酸化炭素、水素など）というスキームで行われる。この発酵は高濃度の有機性廃液や廃棄物を水系で大量にガス化できる点で有効なプロセスである。また、原料に対する選択性が低く、原料に合わせた処理が可能であり、極めて汎用性が高い。

2.2 成分の利用

木質資源にかぎらず、植物に由来するバイオマスはその成分としてセルロース、ヘミセルロース、デンプンなどの多糖、リグニンやタンニンなどの芳香族ポリマーを含む。これらのポリマーは化学的あるいは生物的なプロセスにより化学合成原料として用いられる可能性を有している。

2.2.1 成分の分離

綿やバロニア（藻類）などではセルロースはかなり高い純度で得られるが、植物の細胞壁中ではセルロースはヘミセルロースやリグニンなどと混在し、マトリクスを形成している。このような状態からセ

ルロースを分離するには、一般にはセルロース以外の成分を薬剤で溶解除去し、残りをセルロースとして得る方法が行われる。工業的にはアルカリ条件下でリグニンを除去するクラフト法、酸性条件下で亜硫酸塩を用いるサルファイト法が用いられる。後者ではリグニンはリグノスルホン酸となって可溶化される。

ヘミセルロースの分離には、一般には原料を脱リグニンして得たホロセルロース（セルロースとホロセルロースを含む）から分離する方法が行われる。ホロセルロースは亜塩素酸、塩素-モノエタノールアミン、過酢酸などでリグニンを除去して調製する。水酸化カリウム抽出により、広葉樹のホロセルロースからはグルクロノキシランが、また、針葉樹ホロセルロースからはガラクトマンナンとキシランが得られる。

リグニンの分離法としては、リグニン以外の成分を溶解してその残渣をリグニンとして得る（不溶性リグニン）方法と、リグニンを何らかの溶媒によって溶解して得る（可溶性リグニン）方法がある。リグニンは種々の有機溶媒を用いて可溶化される。この方法はソルベント法あるいはソルボリシスと呼ばれる。低沸点の溶媒としては、エタノール、メタノール、イソプロパノールなどが、また、高沸点溶媒として酢酸、クレゾール、フェノール、多価アルコール、ジオキサンなどが用いられる。ソルベント法の利点は、3成分の分離が可能になることと、溶媒を回収して繰り返し使用出来ることである³⁾。一方、材料を濃硫酸や濃塩酸で処理すると糖成分が除去される。しかし、残渣のリグニンは激しく化学的な変性を受けている。先述したセルロースの分離の際にも可溶化されたリグニンが得られる。最も天然に近いリグニンはMWL（Milled wood lignin、磨砕リグニン）であり、数十ミクロンにまで微粉碎した試料を水-ジオキサンで抽出して得られる。しかし、リグニンはヘミセルロースと化学的に結合した状態（リグニン炭水化物結合体、LCC）で存在しており、リグニンを糖から分離するためにはさらに溶媒処理が必要になる。

2.2.2 成分の素材化

成分を化成品として利用する場合、それらを高分子として利用する場合と、低分子した後、それらを合成の出発物資として利用する場合の2方法がある。セルロースおよびリグニンの変換法の概要をそれぞれ図4および図5に示す。

(1) 高分子材料としての利用

セルロースそのものはパルプ原料としての用途が主体であるが、アセチル化、エステル化、エーテル化など、化学的な修飾により種々の機能性の素材となり得る。セルロースの化学的修飾と機能化については数々の成書^{4,5)}があるのでそれらを参照されたい。

リグニンはフェノール性ポリマーとしての性質を有する。この性質により、リグニンを接着剤として利用できる。亜硫酸パルプ化による製紙工場で発生するリグニンスルホン酸は、セメントの流動性を高

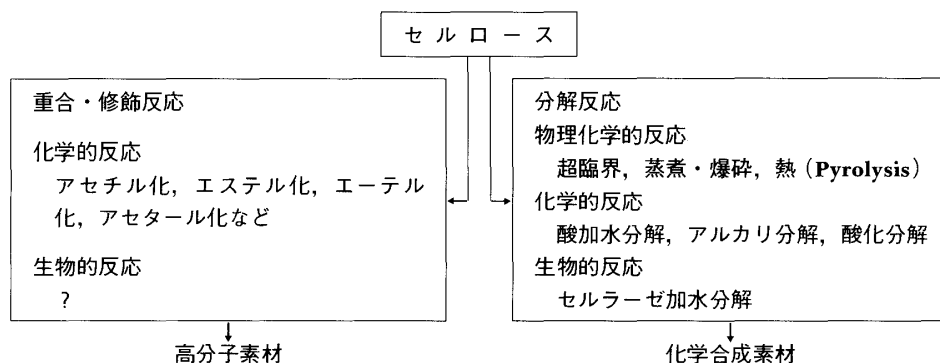


図4 セルロースの変換反応

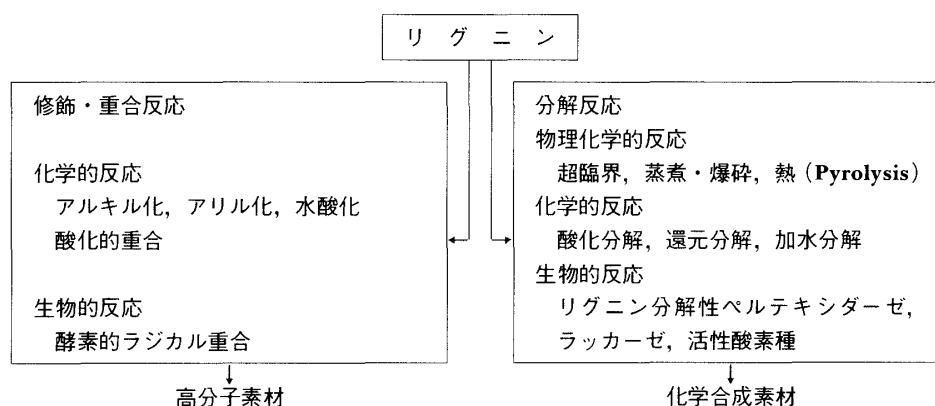


図5 リグニンの変換反応

める作用があるためコンクリート工事の際、減水剤・分散剤として用いられている。さらに、ポリエステル繊維を染色する際の色素分散剤として利用されている。

一方、リグニンのフェノール性およびアルコール性水酸基を化学的に修飾することにより、その機能性を高める試みは広く行われている。その一つがリグニン高分子に対して低分子の芳香族化合物のグラフト重合である⁶⁾。例えば、スチレンやアクリルアミドなどを導入したリグニンが得られ、金属や金属イオンを吸着する機能を持つ。また、イオン交換作用、界面活性作用などを強化することができる。さらに、リグニンをヒドロキシメチル化、フェノール化、エポキシ化をなど行い、さらに分子量の高いリグニンとし、樹脂や接着剤などに利用することができる。

また、リグニン側鎖の $C\alpha$ あるいは $C\beta$ 位の官能基の機能に注目し、木質材料を直接溶媒中で種々のフェノール性ユニットを導入し、反応生成物を効率的に分離するプロセスが開発されている (図6)⁷⁾。たとえば、 $C\alpha$ 位にクレゾールなどのフェノール性の化合物を導入することにより 1,1-ビスアリルプロパン構造が形成される。また、導入するフェノールの水酸基の部位 (オルト位かメタ・パラ位か) により、 $C\beta$ に対する効果は異なるとしている。このような反応により、リグニン構造のネット

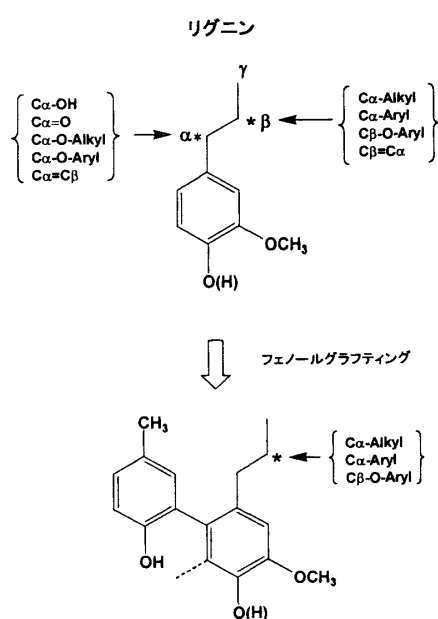


図6 フェノールグラフティングによるリグニンの修飾⁷⁾

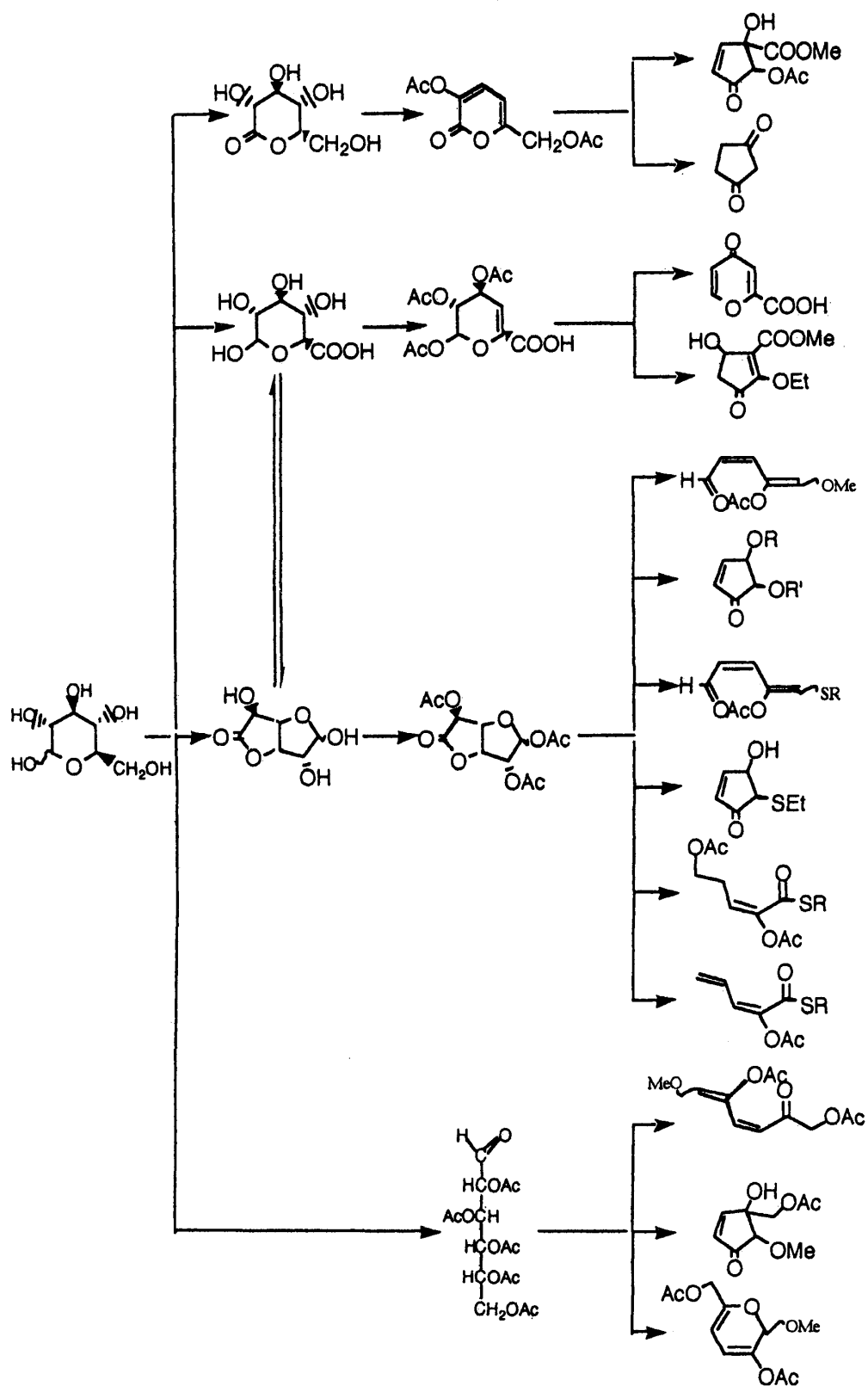


図7 グルコースの合成ビルディングユニットへの変換¹⁰⁾

ワークがゆるめられ、フェノール性の付加されたリグニン高分子が得られている。これらのポリマーは、タンパクの吸着材、生物により生産されるポリエステル系素材に対する可塑剤としての用途がある。特に後者は新しい生分解性ポリマーの開発への道を開くものとして期待されている。

(2) 構成単位の利用

a. セルロースおよびヘミセルロース

セルロースの β -1,4 グルコシド結合は化学的にまた酵素的に加水分解され、グルコースとそのオリゴ糖（セロオリゴ糖）が得られる。化学的な分解では硫酸（55～75%）、硝酸、塩酸（40%以上）、リン酸などの強酸による加水分解法が用いられる。現在、米国を中心に開発が行われているバイオマスからのエネルギー用アルコールの生産においては、濃硫酸や希硫酸が用いられている。また、最近では超臨界水処理によりグルコースを得るプロセスが提案されている。

一方、セルラーゼ標品を用いる酵素的加水分解法についても検討が進んでいる。糸状菌（*Trichoderma reesei* など）の生産するセルラーゼは、エンド型およびエキソ型セルラーゼと β -グルコシダーゼからなり、セルロースの β -1,4 グルコシド結合を分解してグルコースを生成する。また、嫌気性細菌のセルロース分解酵素複合体であるセルロソームを用いる糖化法も検討されている⁸⁾。

セルロースが低分子化されるとグルコース、セロビオース（グルコース分子が β -1,4 グリコシド結合した2量体）およびオリゴマーが生成する。セロビオースは腸内ビフィズス乳酸菌に対する生育促進作用を持つことから、整腸剤として利用できる⁹⁾。また、還元により得られるセロビトールは非消化性の甘味料としての用途が考えられる。ヘミセルロースも化学的あるいは酵素的（ヘミセルラーゼ）により加水分解を受け、構成単糖やそれを含むオリゴ糖を生成する。

各種の糖を出発物質とする化学合成プロセスの構築が試みられている。糖は反応性の高い水酸基を有しているため、化学合成のビルディングユニットとする化学合成系が提案されている（図7）¹⁰⁾。グルコースの化学的変換反応としては、①炭素数の改変を行うアルドール反応、②酸化レベルの改変を行う分子間酸化還元反応、③水和水分子数および炭素数の変換を行う脱離反応および④分子構造の改変を行う分子内酸化還元反応がある。

さらに、強酸存在下では、単糖からは脱水反応によりフラン誘導体を得られ、化学合成原料として用いられるとともに、それらの用途開発も行われている。フラクトースなどのヘキソースからは5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）が得られる。HMPは現在合成原料としての利用範囲は狭いが、将来HMPを出発物質とする変換反応の開発が期待される。HMFはさらに分解してレブリン酸（4-オキシ吉草酸）を生じる。レブリン酸の生産を目的とする場合、フラクトースを酸存在下で加熱する。この反応では、フラクトースから炭素1（ギ酸）が脱離する。レブリン酸は加熱により分子内で脱水し、不飽和 γ -ラクトンを与え、ナイロンや合成ゴムなどの合成の基質として用いられる。グルコースのメチル化により得られるメチルグルコシドはポリマーの合成原料として利用できる。また、ペントース（キシロースなど）からは3分子の水が脱離してフルフラールを生じる。フルフラールは溶剤として用いられ、また、殺菌剤、高分子合成基質などとして用いられている。フルフラールは脱カルボニル反応によりフランに変換される。フランは医薬品、除草剤などの合成に用いられる。フルフラールを接触還元して得られるフルフリルアルコールは樹脂合成の基質となる。フルフラールやフルフリルアルコールの還元により得られるテトラヒドロフルフリルアルコールは洗剤、塗料剥離剤、染色剤などに用いられている。メチルペントースからは5-メチルフルフラールが得られる。ペントースやヘキソースからのフラン誘導体を図8に示す。

一方、グルコースから大量に得られる化成品はアルコールである。アルコールはバイオエネルギーとして、将来ガソリンの代替あるいは補完エネルギーとして重要になると考えられている。このプロセスは、

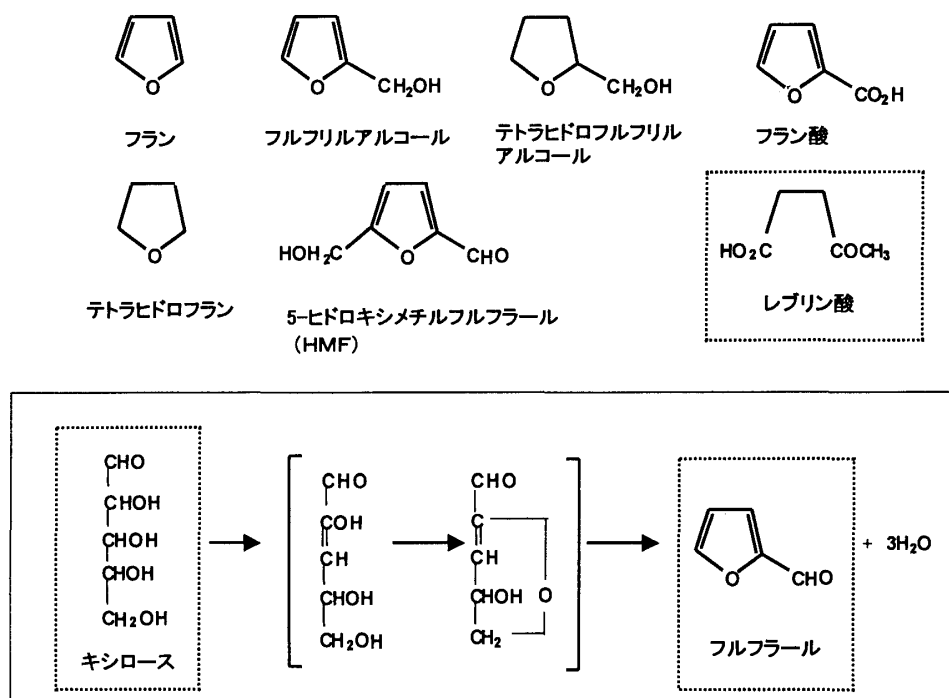


図8 ペントースおよびヘキソースからの低分子化合物の生成

リグノセルロース→(前処理)→セルロース→(糖化)→グルコース→(発酵)→アルコールという工程を経る。従来のように、糖蜜など低価格の原料を用いる場合には生産コストを低く抑えることが可能であるが、セルロースを原料とする場合、如何にセルロースの加水分解を効率よく行うかが技術上のポイントになっている。米国で実用化が図られているプロセスでは酸を用いる糖化が優先されているが、将来的にはセルラーゼ糖化も用いられると考えられている。もう一つの開発課題はキシロースなどアルコール酵母で発酵されない糖からのエタノールの生産である。このためには、アルコール酵母へのキシロース代謝系遺伝子の導入、キシロース発酵性酵母の遺伝的強化、*Zymomonas* sp. など広い糖の資化能をもつ細菌の利用が検討され^{11,12)}、実用化が検討されている。

一方、バイオマスのエネルギー化には多様なプロセスが提案されている。また、エネルギー物質として、メタン、メタノール、ジエチルエーテル、水素ガスなどがある。さらに、熱分解や超臨界流体によるエネルギー物質の生産技術も開発されつつある。

b. リグニン

i) 化学的分解と修飾

リグニンは化学的には、主として酸化と還元反応などにより分解される。また、熱分解によっても低分子化される。リグニンが化学的に分解された場合、多様な構造を持つ低分子化合物を含む分解産物が得られる。リグニンの化学分解によって、種々の構造を持つ芳香族化合物の混合物が得られ、単一の構造を持つ化合物を得ることは極めて困難である。これまで、工業レベルで生産されている物質はバニリン、ジメチルスルフィドなどに限られている。バニリンはアルカリ性ニトロベンゼン酸化により、ジメチルスルフィドはアルカリ条件下で—SHによりリグニンのメトキシル基から生成する。

ii) 生物的分解

担子菌の多くは植物遺体を栄養源として生育する。この過程で、木質など植物の細胞壁成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンを分解する。担子菌はその生活環（ライフサイクル）において担子胞子を形成する一群の糸状菌（あるいは菌類）をいい、その子実体をキノコと呼ぶ。白色腐朽菌

はリグニンを分解する能力が高い。食用として人口栽培されている担子菌、ヒラタケ (*Pleurotus ostreatus*, 商品名シメジ), シイタケ (*Lentinula edodes*), ブナシメジ (*Lyophyllum ulmarium*) など, あるいは最近消費が伸びているマイタケ (*Grifola frondosa*) やエリンジ (*P. eryngii*) もリグニンをよく分解する。

生物的なリグニン分解反応の主体は酸化反応である。*Phanerochaete chrysosporium* による木粉の分解物から百数十に及ぶ分解産物が分離されている¹³⁾。得られた分解産物の主要なものは, ペラトル酸やバニリン酸などの酸性物質であるが, 単一の構造を持つ分解産物を得ることはできない。

これまで, リグニン分解酵素として, リグニネルオキシダーゼ (LiP), マンガンペルオキシダーゼ (MnP) およびラッカーゼ (Lac) が分離され, その反応機構についても詳細に検討されている。これらの酵素を同時に生産する菌種はまれで, LiP よりも MnP を生産する菌種が多い¹⁴⁾。これら酵素の反応の基本は, 基質の1電子酸化である。一般的には, LiP は非フェノール性の, 一方, MnP と Lac はフェノール性の基質を酸化する。しかし, これらの酵素の作用のみではリグニネルオキシダーゼの分解を説明できない現象が見出されてきている。リグニンは分子中にフェノール性水酸基をもつ芳香環と水酸基をもたない芳香環が存在する。リグニンが分解されるためには, 両構造が分解されることが必要である。しかし, LiP を生産しない担子菌でも非フェノール性の構造を分解する。また, MnP や Lac の侵入個所よりも遠距離の個所のリグニンを攻撃することも知られている。このことは, ある種の低分子化合物が菌体あるいは酵素の到達場所よりもさらに遠距離でリグニンと酵素の間の電子伝達を仲介している可能性があることを示唆している。これまで, 上記の機能を持つと推測されている各種の低分子化合物が分離されている。それらはメディエーターやキレーターとしての機能, あるいは, 活性酸素種やその発生に関与する機能を有するものと考えられている。担子菌によるリグニン分解の機構については, 本誌¹⁵⁾に詳細に述べられているので参照されたい。

3. 担子菌機能の利用

先述したように, 担子菌はラジカルを形成する酸化反応によりリグニンを分解する。この反応は工業的なプロセスや農業分野において利用できる。

3.1 バイオバルピングとバイオブリーチング

木材チップやその他のリグノセルロース原料からパルプを製造する場合, その主要な工程は原料組織の破壊と原料からのリグニンの除去である。現在, パルプの製造には多様なプロセスが用いられている。機械的なパルプ (メカニカルパルプ) の製造は, 原料を機械的に磨砕すること (解繊) により行われるが, この工程には大きなエネルギー消費を伴う。ここで, 原料のチップを白色腐朽菌で処理することにより, 解繊工程で使用するエネルギーの約40%が低減されるということが報告されている (図9)¹⁶⁾。このプロセスにおいては, 用いる担子菌はセルロースの分解が低く, リグニンの分解活性の高いものが望ましい。このような選択的リグニン分解菌として, *Ceriporiopsis subvermispota* や *Dichomitus squalens* などが知られている。これらの菌で処理することにより, 細胞間層のリグニンが顕著に除去されるだけでなく, 二次壁中のリグニン含量が減少するが, セルロースの分解は低く抑えられている。一方, パルプの漂白に用いる塩素剤にかわり, リグニン分解酵素やキシランナーゼを用いる方法が開発され, 実用化されている。リグニンはキシランなどヘミセルロースと強固な結合をしており, キシラン鎖を酵素的に切断することによりリグニンを除去する。

3.2 毒性芳香族化合物の分解

リグニン分解性担子菌は多環式, 複素環式芳香族化合物, フェノール性化合物あるいはそれらの塩素化物など, 極めて多様な芳香族化合物を分解する¹⁷⁾。また, リグニン分解性のペルオキシダーゼや

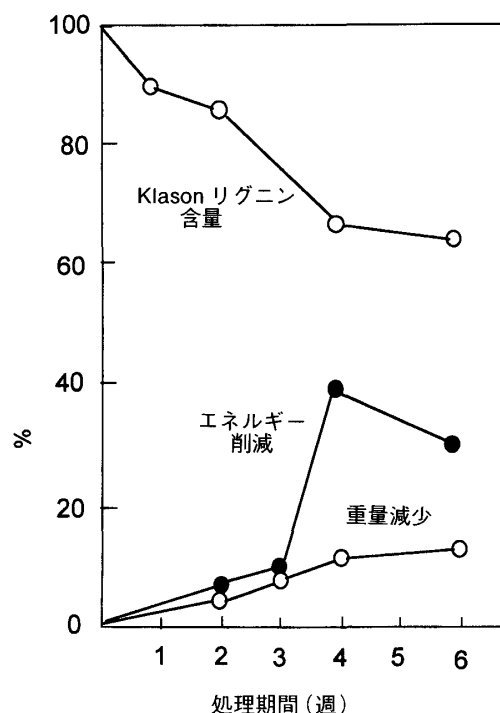


図9 機械パルプ法によるエネルギー節減に及ぼす白色腐朽菌処理の効果¹⁶⁾

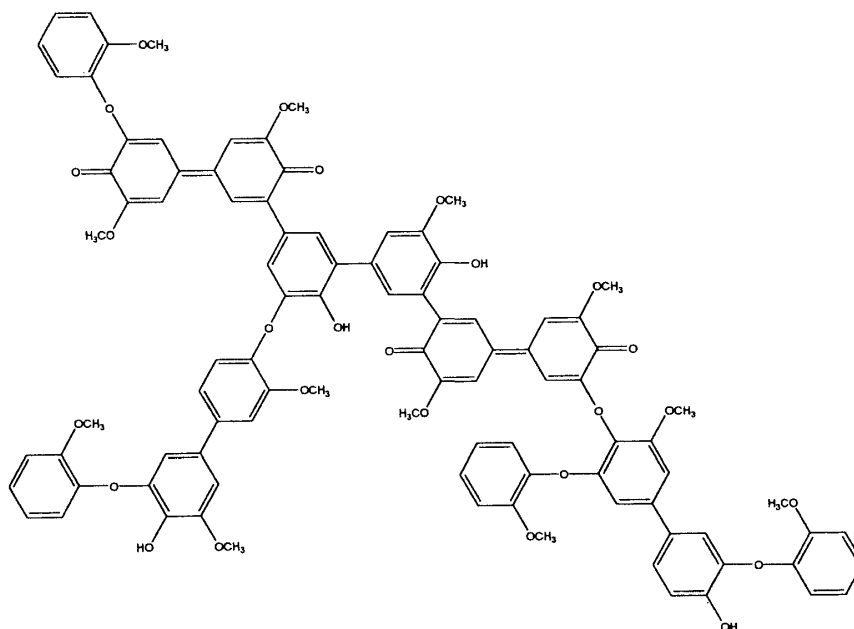
ラッカーゼは一般的な酸化酵素やペルオキシダーゼに比較して高い酸化能を有しており、*in vitro* 反応においてもこれらの化合物を分解する。さらに、MnP はビスフェノールAなどの内分泌攪乱物質として知られるポリマー合成原料を分解することが見出されている¹⁸⁾。このような能力を持つ担子菌はダイオキシンやポリ塩化ビフェニル (PCB) など、毒性の高い物質で汚染された土壌のバイオレメディエーションへ応用することが可能である。

3.3 ポリマー合成

リグニン分解酵素が基質からラジカルを形成することを利用して、種々のフェノールや芳香族アミンからポリマーを形成することができる。これまで、シナピルアルコールやコニフェリルアルコールを基質として、これらの脱水素重合体 (DHP) が合成され、リグニンのモデル化合物として用いられてきた。この反応には Fe (III) や植物起源のペルオキシダーゼ (HRP) が用いられた。一方、われわれはアセトンを含む反応液中で MnP を用いて上記の基質から DHP が合成されること認めた¹⁹⁾。また、合成された DHP 中には、HRP により得られた DHP よりも多くの β -O-4 結合と β - β 結合を含むことから、より天然に近いリグニンが合成されることが示唆された。さらに、50%アセトンを含む反応液中で、MnP によりグアイアコールなど、多種のフェノール性化合物や芳香族アミンからポリマーが合成されることが見出された。合成されたポリグアイアコールは枝分かれ構造を持ち、構造中にはビフェニル結合の他、エーテル結合も融合、末端にはキノン構造が存在することを認めた (図10)²⁰⁾。さらに、アクリルアミドなどビニル化合物からも水溶性のポリマーが合成された²¹⁾。フェノールから化学的に合成されるレゾール樹脂やノボラック樹脂は構造中にはビフェニル結合のみを含み、エーテル結合は形成されない。このように、リグニン分解性ペルオキシダーゼを用いることにより、化学合成では得られないポリマーが合成される可能性がある。

3.4 木質素材製造への利用

リグニン分解酵素を木質素材の製造に用いる試みが行われている。リグニンから化学的に接着剤を製

図10 マンガンペルテクシダーゼにより合成されたポリグアイアコールの構造²⁰⁾

造するという技術については検討が進められている。一方、カワラタケの培養液と磨砕リグニンとの混合液を接着剤としてパーティクルボードを製造する試みが行われている。これはリグニン分解酵素によってリグニン中にラジカルを形成させ、それらの相互の反応により、リグニン間の結合を強化しようとする試みである²²⁾。一方、木粉を熱圧成型して半透明の材料を作ることができる。この際、原料を白色腐朽菌で処理することにより、成型物の強度が増加することが認められている。これはリグニンの反応により木粉の熱可塑性が改良されたためと解釈されている²³⁾。

3.5 その他

農産廃棄物は家畜の飼料として使われている。これらの廃棄物中のリグニンを担子菌で分解し、その消化性を向上させようとする試みが行われている。わら、綿、コーン、バガスなどが検討を対象となっている。ここにおいて、処理された廃棄物だけでなく、担子菌菌体自体も有用なタンパク源として利用される。また、農産廃棄物のコンポスト化において、原料を担子菌で処理することにより、より速やかなコンポスト化が達成できる。

4. お わ り に

繰り返し述べるように、バイオマスは再生可能・持続可能資源であり、バイオマスを如何に資源として利用していくかは人類にとって重要な課題である。しかし、バイオマス資源が石油など化石資源と同じ形態で利用できるとは考えられない。地域資源あるいは地域エネルギーとしての利用法が開発されるべきであろう。また、バイオマス資源の利用においては、直ちに実用化に結びつく技術と、開発に時間を要する技術がある。バイオマス資源の利用なくしては人間生活が成立しない時期はやがて到来するであろうが、それをどこに設定すべきかを真剣に考える時代になったと感じられる。

参考文献および資料

- 1) 平成11年度・循環型基礎素材産業機構対策調査, グリーンケミストリー調査報告書, (財)化学技術戦

略推進機構，2000年3月

- 2) 世界森林白書1999年版：国際食糧農業協会編，2000年5月
- 3) 佐野嘉拓：ウッドケミカルの最新技術，飯塚堯介編，シーエムシー，p. 6-34 (2000)
- 4) 磯貝 明：セルロースの材料化学，東京大学出版会，2001年2月
- 5) セルロース学会（編）：セルロースの事典，朝倉書店，2000年11月
- 6) 畠山兵衛：高効率再生可能資源の創製並びにバイオコンバージョン技術に関する調査（Ⅱ），新エネルギー・産業技術総合開発機構，p. 138-152 (1999)
- 7) 船岡正光：高分子加工，66-73 (1999)
- 8) D.R. LYND: *Rev. Energy Environ.*, **21**, 403-465 (1996)
- 9) 渡辺隆司：ウッドケミカルの最新技術，飯塚堯介編，シーエムシー，66-84，2000年10月
- 10) 田嶋聖彦：高効率再生可能資源の創製並びにバイオコンバージョン技術に関する調査（Ⅰ），新エネルギー・産業技術総合開発機構，p. 134-151 (1998)
- 11) A. HIPKOW, B. SONNLEITNER and A. FICHTER: *J. Biotechnol.*, **4**, 35-41 (1986)
- 12) 築瀬英司：嫌気条件下における微生物反応機構の工業的利用に関する調査，新エネルギー・産業技術総合開発機構，121-140 (2000)
- 13) D. TAI, M. TERASAWA, C.-L. CHEN, H.-M. CHANG and T.K. KIRK: Recent Advances in Lignin Biodegradation Research, ed. T. Higuchi, H.-m. Chang and T.K. Kirk, Uni Publishers, 44-63 (1983)
- 14) A. HATAKKA: Biopolymers, ed. M. Hofrichter and A. Steinbuchel, 129-180 (2001)
- 15) 渡辺隆司：木材研究・資料，No. 36, 34-50 (2000)
- 16) G.F. LEATHAM, G.C. MYERS and T.H. WEGNER: *Tappi J.*, 197-200, May 1990 (1990)
- 17) 伊藤弘道，桑原正章： *Bio Industry*, **15**(2), 5-13 (1998)
- 18) T. HIRANO, Y. HONDA, T. WATANABE and M. KUWAHARA: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1958-1962 (2000)
- 19) S. YOSHIDA, *et al.*: *Holzforschung*, **50**, 282-286 (1998)
- 20) K. IWAHARA, Y. HONDA, T. WATANABE and M. KUWAHARA: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 104-111 (2000)
- 21) K. IWAHARA, M. HIRATA, Y. HONDA, T. WATANABE and M. KUWAHARA: *Biotechnol. Lett.*, 1355-1361 (2000)
- 22) A. HÜTTERMANN, *et al.*: *ACS Symposium Series*, No. 397, 361-370 (1989)
- 23) 山中智子：修士論文，平成12年度