

爆砕法による森林バイオマスの変換と総合利用*

棚 橋 光 彦**

Conversion and Total Utilization of Forest-Biomass by Explosion Process

Mitsuhiko TANAHASHI**

1. はじめに

石油資源の逼迫に伴い^{1,2)}、これに代るエネルギー及び資源の開発が世界的に重要な課題になってきている。石油代替エネルギーとしては石炭の液化³⁾。ガス化⁴⁾、原子力^{2,5,6)}、LNG、水素^{7,8)}、水力、地熱³⁾、波⁹⁾、風¹⁰⁾、太陽熱^{9~14)}、バイオマス^{15~18)}など多くの分野で検討されている。中でもバイオスは再生産が可能で、エネルギー及び物質原料としての利用が期待されるため、近年世界各国において急速に研究が進められている^{19~25)}。

地球上のバイオマス総蓄積量は表1²⁶⁾に示すように $1,841 \times 10^9$ ton と推定され、このエネルギー換算量は 7.4×10^{18} Kcal で石油確認埋蔵量の約7倍にあたり、石炭を含めた化石資源確認埋蔵量にほぼ等しい。しかもバイオマスには年間 172.5×10^9 ton もの再生産力があり、そのエネルギー固定量は石油の年間消費量の約10倍にあたる。さらにこれはバイオマス総蓄積量の約1/10に相当し、一方化石資源の未確認埋蔵量

表1 世界の植物の現存量と紙生産量

大生態系群	面積 (10^6 km^2)	現存量(乾重)		生産量(乾重)	
		平均 (ton/ha)	総量 (10^9 ton)	平均 (ton/ha/yr)	総量 (10^9 ton/ry)
熱帯多雨林	17.0	450	765	22	37.4
熱帯季節林	7.5	350	260	16	12.0
温帯常緑林	5.0	350	175	13	6.5
温帯落葉林	7.0	300	210	12	8.4
亜寒帯林	12.0	200	240	8	9.6
森林小計	48.5	50	1,650	14	69.5
疎林・草原・砂漠	82.0	27	222	2.8	22.9
農耕地	14.0	11	14	6.5	9.1
湿地	2.0	150	30	30	6.0
陸水	2.5	0.2	0.05	5	1.3
全陸地小計	149.0	123	1,836	7.8	117.5
海洋	361	0.01	3.9	1.6	55.0
総計	510	3.61	1,840	3.4	172.5

* 第38回木研公開講演会（昭和58年5月13日、大阪）において講演

** リグニン化学部門 (Research Section of Lignin Chemistry)

は確認埋蔵量のほぼ10倍とされているので、バイオマスはほんの100年間の光合成によって全地球上に貯蔵された化石炭素総量に相当するエネルギーを生産してしまうことになる²⁷⁾。これらの関係をCO₂バランスとして模式的に示したものが図1であり、バイオマス以外のエネルギー資源と比較する為にその炭素量を石炭に換算し表示してある²⁸⁾。植物の再生産力はこのように非常に大きい、このうちの40%は森林生態系によって年間生産されており、その蓄積量はバイオマス総蓄積量の約90%を占めている。

このように森林バイオマスは非常に大きな再生産力と蓄積量をもっており、将来の有力な資源となり得るが、現在のところ世界での森林バイオマスの利用の大半は直接燃料とされている²⁹⁾。この森林バイオマスを生態系との調和の中で総合的、効率的に利用する技術開発が最も緊要な問題であると思われる。

我が国の場合、国土の68%が森林で覆われ、森林の保有する資源量は2,186百万m³ (1.7×10^9 ton)、エネルギーとして $7,650 \times 10^{12}$ kcal と極めて大きく、一年間の一次エネルギー供給量 $3,900 \times 10^{12}$ Kcal の2倍近い値である²⁶⁾。しかし、これらをすべてバイオマス変換用の資源として利用するわけにはいかない。なぜなら保安林や開発困難な奥地林がその大半をしめ、また利用し易い条件の所ではすでに用材用として十分利用されているからである。しかし、我が国の年間木材消費量は約1億m³ (5.2×10^7 ton) もあり、このうち約30% (1.7×10^7 ton) は林地残材、工場廃材として捨てられている。したがってバイオマス変換のための資源としては、これらの残材や未利用あるいは低利用の里山広葉樹林、その他用材と競合しない土地に導入するバイオマス用の初期成長力の旺盛な短伐期多収獲の新樹種、ササ及びタケ、さらに住宅廃材などが考えられている(表2)。³⁰⁾

このように木材は現在地球上に存在する最も豊富な有機資源であるが、これらの木質系資源を構成する細胞壁のセルロース及びヘミセルロースはリグニンによって強固に保護されているため(図2)、³¹⁾微粉砕するか何らかの方法で脱リグニン処理を行わない限り、飼料化、糖化・アルコール発酵、パルプ化及びその他の化学工業原料として利用することが困難である³²⁾。木材の酵素糖化に対する前処理法として以前からボー

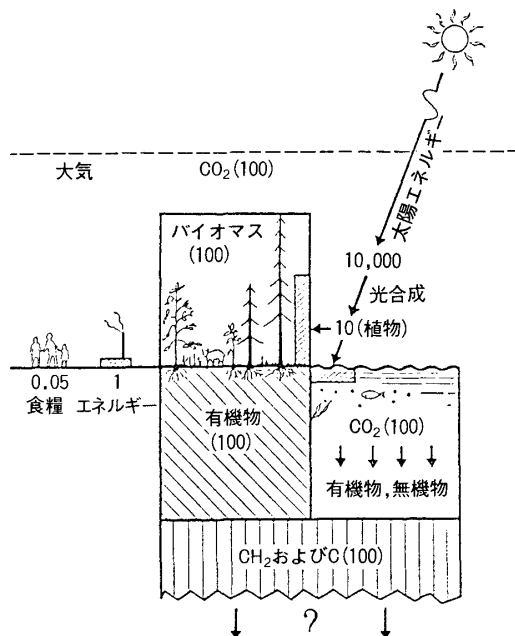


図1 地球生物圏におけるバイオマス量とその他のエネルギー資源との相対値
単位: 1×10^{10} ton C (石炭換算), CH₂ および C は石油、石炭などの化石資源の総和

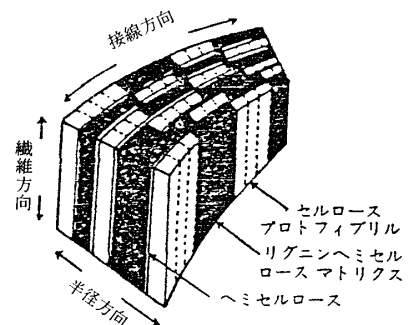


図2 木材中のリグニン、セルロース、ヘミセルロースの分布配置を示す不連続ラメラモデルの模式図

表2 森林バイオマスの蓄積量

	面積 (10 ⁴ ha)	蓄積 (10 ⁴ m ³)
林地	2,526	218,592
人工林	933	79,395
天然林	1,342	130,742
その他	251	
針葉樹		121,473
人工林	919	78,361
天然林	331	40,525
広葉樹		97,118
人工林	14	1,034
天然林	1,011	90,217
ササ		
全国	700	20,000*
北海道	400	10,149*
竹林		
マダケ	5	235
モウソウ	5	314
ハチク	—	3
その他	1	41

* 10⁴ ton (生重)

表3 酵素分解に対するセルロース性物質の前処理法

	方	法
物理的処理	粉 砕	ball mill 振動 mill 2本 roll mill 3本 roll mill 凍結粉砕
	照 射	電子線 γ 線
	蒸 煮	アスプルンド
	爆 砕	
	酸	濃 硫酸 希 硫酸 亜 硫酸 リン 酸
化学的処理	アルカリ	濃 NaOH 希 NaOH アンモニア カドキセン
	オ ズ ン	
生物的処理	白色朽菌	

ルミル³³⁾、ロールミル^{34,35)}、凍結粉砕^{36,37)}、γ線照射^{38,39)}、電子線照射^{40,41)}、等の物理的処理や、酸^{42,43)}及びアルカリ^{44,45)}等の化学的処理、さらには白色腐朽菌⁴⁶⁾による微生物処理について多くの研究が試みられているが(表3)、大量かつ短時間処理、消費エネルギー及びコストの低さ、後処理の容易さ及び各成分の利用性などから考えて、爆砕処理^{47~49)}が最も優れているものの一つと考えられる。

爆砕法に関する総説は森川⁵⁰⁾、岡村等⁵¹⁾によって一部紹介されているが、開発されてまだ日が浅く報文もあまり出ていないため、両者の総説は Marchessault 等によって行なわれた爆砕材の物性を中心としており^{52~54)}、応用に関するものはまだないものと思われる。また爆砕法とよく似たオートヒドロリシスについては Wayman 等によって詳しく研究されており^{55~58)}、岡村等によって解説されているので参考されたい⁵¹⁾。

以下、爆砕装置、爆砕木材の物性、爆砕木材の有効利用について、主に当研究室を中心に行なわれた協同研究の成果について紹介し、最後に爆砕法による木材の総合利用の可能性について検討したい。

2. 爆砕法について

爆砕法 (Explosion process) とは、試料を耐圧容器中で高温 (200~270℃)、高压 (14~60 kg/cm²) の飽和水蒸気によって短時間 (20秒~20分) 蒸煮し、急激に大気圧下に放出して、断熱膨張により急速に 100℃ 以下に冷却する操作であり、いわゆるポップコーンやボン菓子を作るのと同じ原理である。蒸煮の間に活性な水による急速なヘミセルロースの加水分解と、ヘミセルロース中に存在しているアセチル基の加水分解により酢酸が生成し、これが触媒となってヘミセルロースやリグニンの解重合反応が短時間に進行する (化学的処理)。またこの間にヘミセルロースとリグニンは含水状態で高温にさらされるため熱軟化し^{59~61)}、木材組織は柔らかくなっている。このような状態で急速に細いノズルを通して受槽中に放出されるため、試料間及び装置の内壁との衝突や摩擦により解繊される。さらに細胞壁や内腔中に存在する水のフラッシングのために、壁中のリグニンの溶出及び細胞構造の部分的な破壊が起こるので、木材チップはよく解繊された形態

この方法を応用して木材成分の分離法を提唱し、カナダの IOTECH 社によって1975年にバッチ式のメソナイトガンが木材の飼料化装置として再び開発された⁶⁴⁾ (IOTECH 法：最近では Tigney 法とも呼ばれている⁵¹⁾) (図3)⁶⁵⁾。

で排出される (物理的処理)。得られた爆砕材は糖の焦げたような甘い独特の芳香を持ち、褐色の湿った繊維状から泥状を呈している⁶²⁾。

爆砕法は約40年前にファイバーボード製造装置として開発されたメソナイト法⁶³⁾を改良したものである。メソナイト法はパルプ収率及び強度などの点から我が国ではほとんど使用されていなかったが、Delong は

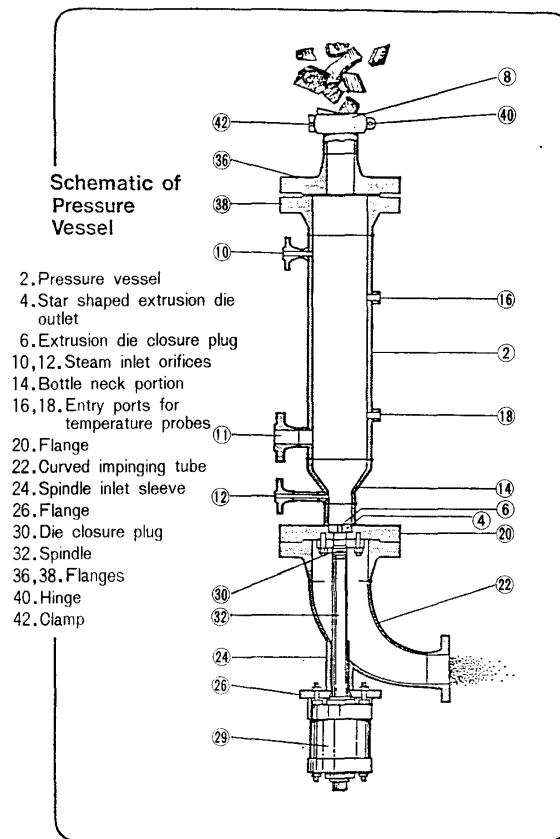


図3 IOTECH 法の爆砕装置模式図
(Marchessault, 1982)⁶⁵⁾

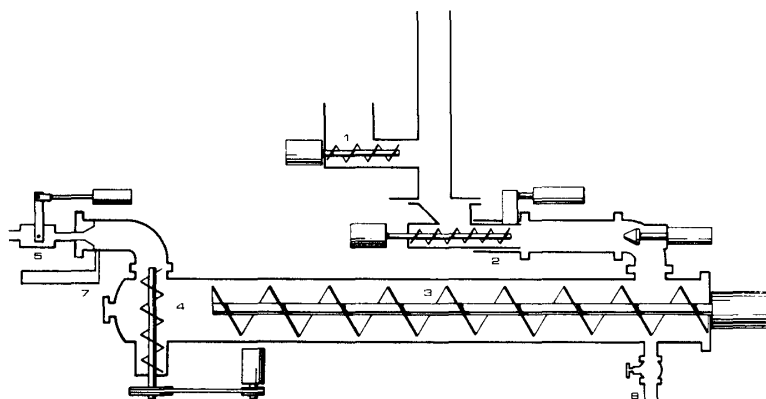


図4 Stake Technology 法の爆砕装置模式図

続いて同じくカナダの Stake 社によって連続式の爆砕装置が開発され、反芻家畜への飼料化装置として実用化された⁶⁶⁾(Stake Technology 法)(図4)。

我々は宝酒造(株)、月島機械(株)との共同により、独自の爆砕装置(図5)を試作した⁶⁷⁾。本装置はバッチ式であり、反応時の温度を一定に保つために加温用のジャケットを備えている。

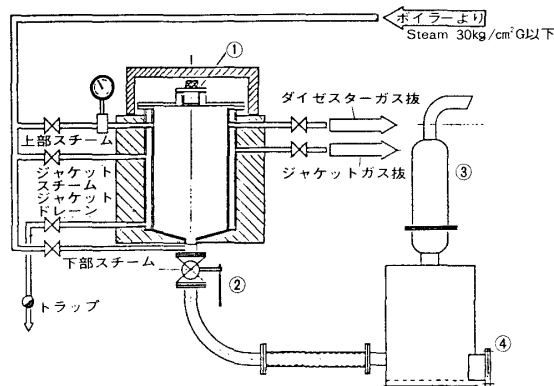


図5 木材研究所爆砕装置の模式図

表4 各種爆砕法の操作条件

	時 間	温 度 (°C)	圧 力 (kg/cm²)
IOTECH 法 (Tigney Technology 法)	20 ~ 80秒	210 ~ 240	38.0 ~ 52.0
Stake Technology 法	5 ~ 20分	200 ~ 210	14.8 ~ 17.6
General Electric 法	5 ~ 20分	195	14.1
木材研究所法	1 ~ 16分	200 ~ 230	16.0 ~ 28.0

表4に各種爆砕法の処理条件を示す。これらの条件下における蒸煮時の水は常圧時の水とは非常に異なった性質を持っている。即ち ゲージ圧 28 kg/cm² (絶対圧で 29 kg/cm²) の飽和水蒸気の温度は 232°C で、飽和水蒸気のもち得る最も高いエネルギー (669 kcal/kg) の状態であり⁶⁸⁾(表5), これより高温高压にするとその飽和水蒸気のエネルギーは逆に減少する。また水の解離度は常温常圧下では 10^{-14} と非常に低いが 29気圧 (絶対圧), 232°C では水は約 10^{-7} も解離する⁶⁹⁾(図6)。即ちイオン濃度は通常の水の 10^7 倍にも達する。これは pH 3.5 に相当するが、 H^+ ばかりでなく OH^- も同様に増加している。したがってこの高濃度の H^+ と OH^- とによる協奏反応が急速に進行するものと思われる。このように爆砕条件下における水は非常に活性な状態にある。これまでの文献や総説ではこのオートヒドロリシスに対する水分子の活性化の寄与はあまり考慮されていないが、これが爆砕法の最も特徴的な点の一つであると考えられる。

3. 爆砕木材の特性

広葉樹 (シラカバ) のチップ (30×30×5 mm) をゲージ圧 28 kg/cm² (以下、圧力はすべてゲージ圧で表わす) で 1~16分処理したものを中心にして、針葉樹 (カラマツ) の場合と比較しながら、爆砕材の特性を概説する。

3.1 組織形態

処理圧 (20~28 kg/cm²) 及び 処理時間 (1~16分) を変えて爆砕した場合の爆砕材の粒度は表6に示し

表 5 飽和水蒸気表 (温度基準)⁶⁸⁾

温度 °C t	飽和圧力 kg/cm ² ps	比 体 積 m ³ /kg		全熱量 kcal/kg		蒸発熱 kcal/kg r	エントロピー kcal/°kg		
		飽 和 水 v'	乾き飽和 蒸気 v''	飽和水 i'	乾き飽和 蒸気 i''		飽和水 S'	乾き飽和 蒸気 S''	S''-S' =r/T
0	0.006225	0.001000	206.4	0	596.22	596.22	.0	9.1824	2.1824
10	0.01251	0.001000	106.5	10.02	600.75	590.73	0.0359	2.1218	2.0859
20	0.02382	0.001002	57.84	20.01	605.27	585.26	0.0705	2.0666	1.9961
30	0.04326	0.001004	32.93	30.00	609.76	579.76	0.1039	2.0160	1.9121
40	0.07521	0.001008	19.55	39.98	614.22	574.24	0.1362	1.9697	1.8335
50	0.1258	0.001012	12.05	49.96	618.62	568.66	0.1675	1.9270	1.7595
60	0.2032	0.001017	7.677	59.94	622.97	563.03	0.1978	1.8876	1.6898
70	0.3178	0.001023	5.047	69.94	627.24	557.30	0.2275	1.8513	1.6238
80	0.4830	0.001029	3.410	79.95	631.39	551.44	0.2561	1.8174	1.5613
90	0.7149	0.001036	2.362	89.98	635.42	545.44	0.2841	1.7859	1.5018
100	1.0332	0.001043	1.674	100.0	639.3	539.3	0.3115	1.7565	1.4450
110	1.4609	0.001052	1.210	110.1	643.0	532.9	0.3381	1.7288	1.3907
120	2.0245	0.001060	0.8917	120.3	646.6	526.3	0.3642	1.7028	1.3386
130	2.754	0.001070	0.6681	130.4	649.6	519.5	0.3898	1.6782	1.2884
140	3.685	0.001080	0.5083	140.7	653.1	512.4	0.4148	1.6549	1.2401
150	4.854	0.001090	0.3922	150.9	655.9	505.0	0.4393	1.6326	1.1933
160	6.302	0.001102	0.3065	161.3	658.6	497.3	0.4633	1.6114	1.1881
170	8.076	0.001114	0.2423	171.7	661.0	489.3	0.4871	1.5911	1.1040
180	10.224	0.001127	0.1936	182.2	663.1	480.9	0.5104	1.5716	1.0612
190	12.798	0.001141	0.1561	192.8	665.0	472.2	0.5334	1.5528	1.0194
200	15.86	0.001156	0.1270	203.5	666.5	463.0	0.5562	1.5346	0.9784
210	19.46	0.001172	0.1041	214.4	667.7	453.3	0.5787	1.5169	0.9382
220	23.66	0.001190	0.08599	225.4	668.5	443.1	0.6010	1.4995	0.8985
230	28.53	0.001208	0.07144	236.5	668.9	432.4	0.6232	1.4825	0.8593
240	34.15	0.001229	0.05967	247.9	668.9	421.0	0.6452	1.4656	0.8204
250	40.56	0.001251	0.05006	259.5	668.4	408.9	0.6672	1.4487	0.7815
260	47.87	0.001275	0.04215	271.1	667.3	396.2	0.6886	1.4317	0.7431
270	56.14	0.001302	0.03560	282.8	665.5	382.7	0.7100	1.4145	0.7045
280	65.4	0.001332	0.03011	295.1	663.0	367.9	0.7318	1.3968	0.6650
290	75.92	0.001365	0.02549	307.8	659.6	351.8	0.7540	1.3785	0.6245

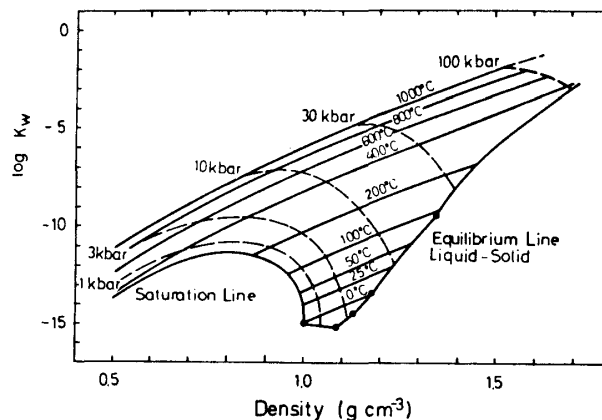


図 6 種々の温度及び圧力下における水のイオン生成量

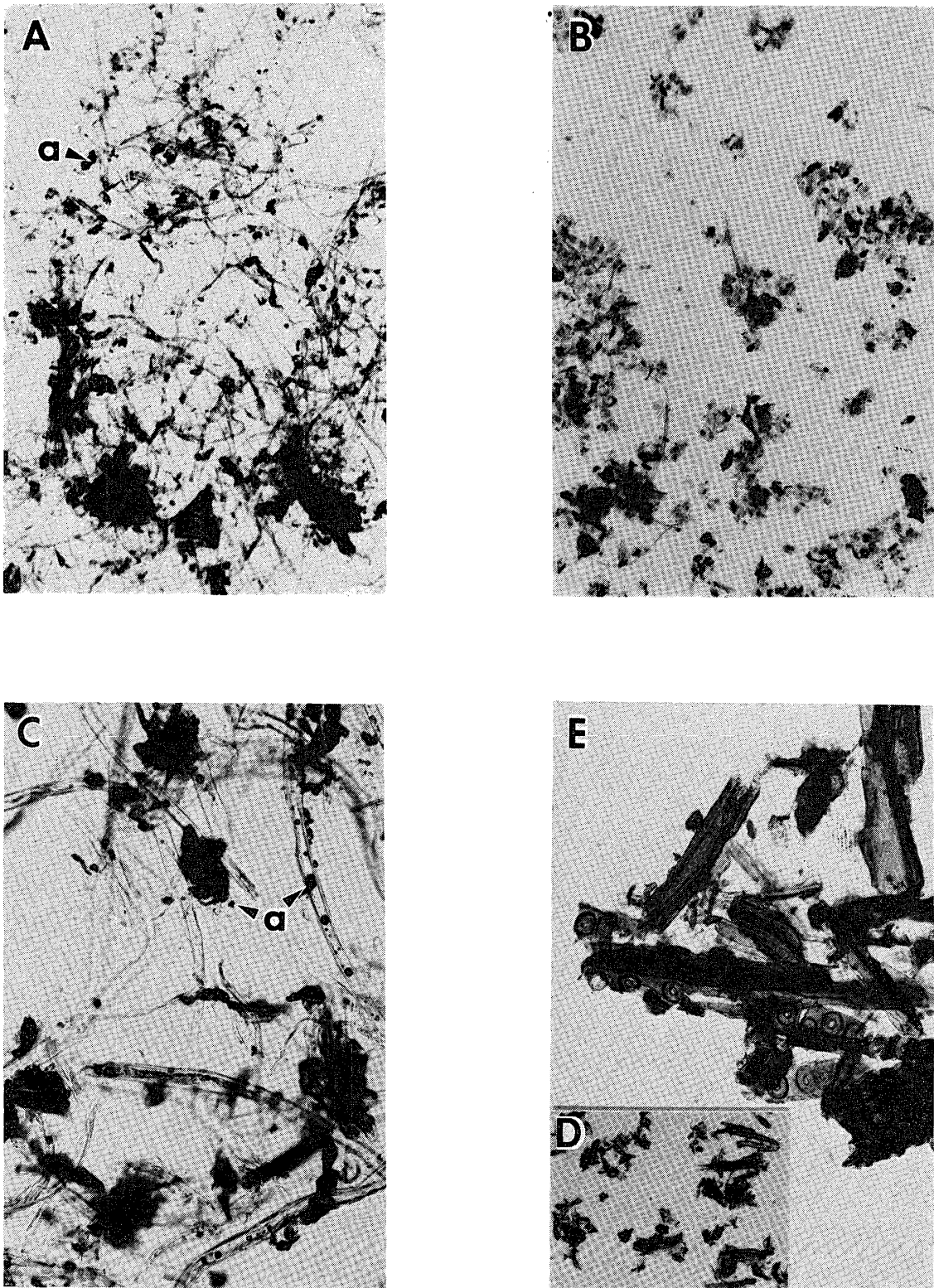
表6 爆砕材の粒度分布

sample	size of sieves		Weight % of fragment on sieves						average size of EXWs (mm)
	mm	meshes	7 on	14 on	28 on	42 on	80 on	80 pass	
			kg/cm ²	min	2.830	1.190	0.590	0.350	0.117
SIRAKABA	28	1	14.0	54.7	21.1	5.1	3.1	2.0	1.74
	28	2	8.9	55.0	25.8	6.0	2.7	1.6	1.64
	28	4	4.1	60.4	16.3	10.7	4.6	3.9	1.55
	28	8	0.7	12.5	22.9	20.1	20.4	23.4	0.65
	28	16	0.0	4.2	8.9	17.9	18.9	50.1	0.34
	20	16	8.7	40.9	22.9	12.6	8.9	6.0	1.38
	24	16	2.3	23.0	25.5	18.3	18.9	12.1	0.91
	28	16	0.0	4.2	8.9	17.9	18.9	50.1	0.34
	28	16	0.0	4.2	8.9	17.9	18.9	50.1	0.34
KARAMATSU	28	1	16.1	49.4	22.7	6.8	3.8	1.3	1.72
	28	2	12.5	55.4	22.7	5.3	2.5	1.6	1.72
	28	4	5.2	43.4	31.1	9.4	5.5	5.4	1.37
	28	8	2.0	27.1	32.3	13.9	11.2	13.5	1.00
	28	16	2.2	28.3	30.4	14.2	10.9	14.0	1.01
	20	16	9.8	47.3	31.6	7.2	2.8	1.3	1.57
	24	16	4.6	34.8	29.9	12.1	11.6	7.0	1.20
	28	16	2.2	28.3	30.4	14.2	10.9	14.0	1.01
	28	16	2.2	28.3	30.4	14.2	10.9	14.0	1.01

た通りで、処理条件が強くなるほど細かく粉碎され、褐色に着色する⁶²⁾ (表6)。

シラカバの場合は処理条件が28 kg/cm²、1分～4分と強くなるにつれて単繊維化が進み、リグニンが細胞壁から遊離する (図7A-a, C-a)。しかし8分以上の処理では繊維はあまり観察されず、ほとんどフィブリル化している(B)。カラマツの場合は、微粉碎されるが細胞内の結合が強くどの条件においても単繊維化されにくく、細胞壁からのリグニンの溶出も悪い (D, E)。図8にシラカバ爆砕材 (28 kg/cm², 2分) の走査電子顕微鏡写真を示す。繊維は座屈が多く (A-d), 細胞壁は層状に剥離や破裂しており (B, C), また熱によって軟化したリグニンが爆砕により細胞壁表面でドーム状にふくらんだ形態をした繊維が多く見られる (D)。図A-cは細胞壁あるいは中間層から溶出されたリグニンである⁶²⁾。このようなリグニンの溶出過程はKMnO₄で染色することにより明瞭に観察される⁷⁰⁾ (図9)。写真で黒く見えるのがリグニンで、層状に白く光って見えるのがセルロースのラメラである。高温高圧の水蒸気により急速に加水分解されたヘミセルロースは水に可溶となり、リグニンも部分的に加水分解されて軟化、融解して油滴となり、爆砕によって細胞外に排出される (図9A→)。その結果セルロース骨格だけが分解されずに残され、一部の油滴状リグニンがセルロースのラメラ間に残り、二次壁 (S₂) は少し膨潤している (図9A)。また中間層 (I) のリグニンも同様に融解し、爆砕によって微粒子となって飛散し、細胞壁から剥がされている。さらに一次壁あるいは二次壁の一部は部分的にフィブリル化を起こしている (図9B)。

従来、細胞壁中のセルロースやリグニンの分布については、Goring等の模式図 (図2) に示されているようなラメラ構造が最も有力であったが³¹⁾、図9から明らかなようにセルロースのラメラはGoringの仮説のように不連続ではなく、リング状に連続したラメラ構造をしており、リグニン及びヘミセルロースがその間を埋めていると考えられる。このようにセルロースとリグニンは細胞が成長してゆく過程で順次内腔に沿ってラメラを構成しながら肥厚していくものと推定される。これまではっきりと確認されていなかった細胞壁のラメラ構造がこのように明瞭に観察されたことは興味深く、爆砕法は細胞壁の構築に関する基礎研究に対しても有効に利用できよう。



A. シラカバ, 28 kg/cm², 2 分処理 B. シラカバ, 28 kg/cm², 16 分処理
C. A の拡大図 D, カラマツ, 28 kg/cm², 2 分処理 E, D の拡大図

図 7 爆砕材の光顕写真

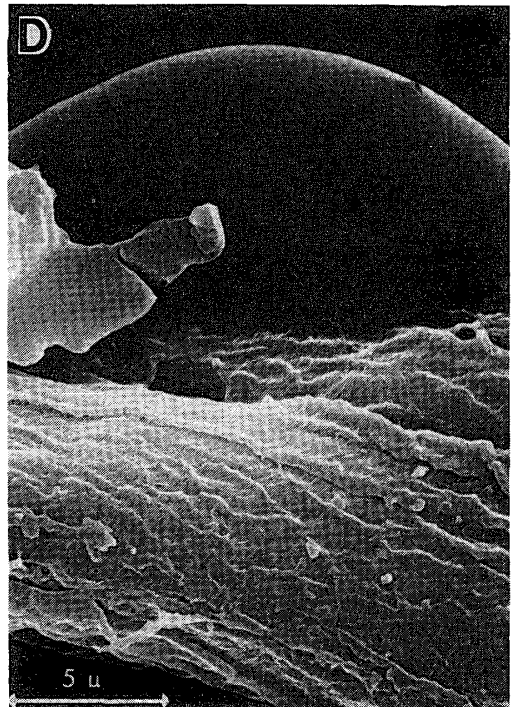
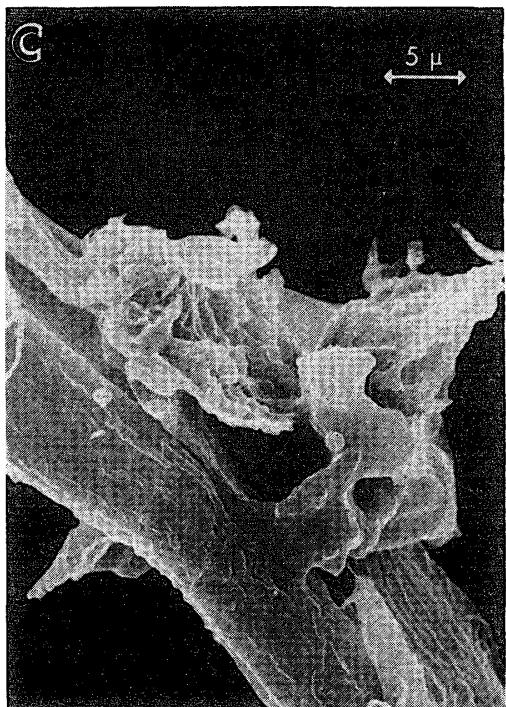
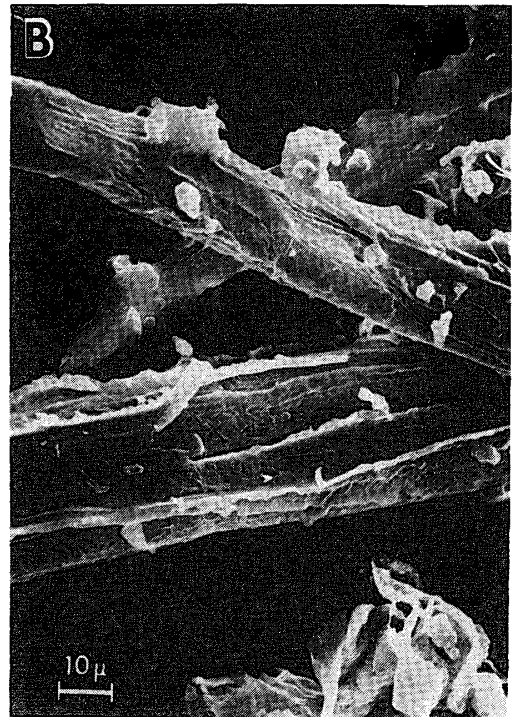
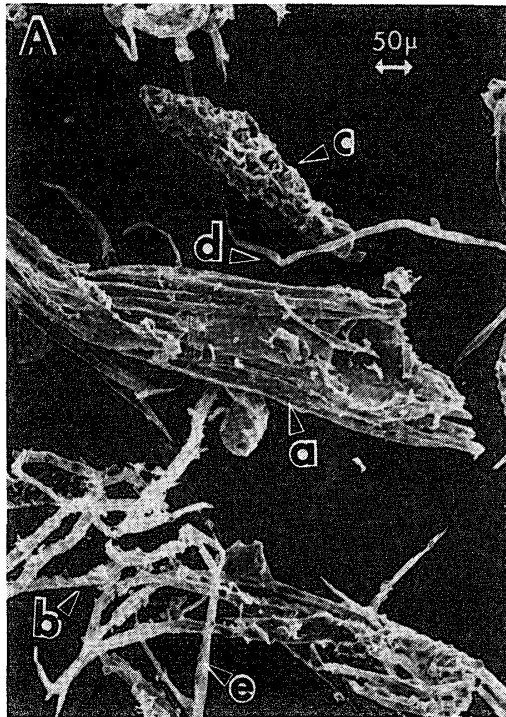


図8 シラカバ爆砕材の走査電顕写真 (28 kg/cm², 2分処理)

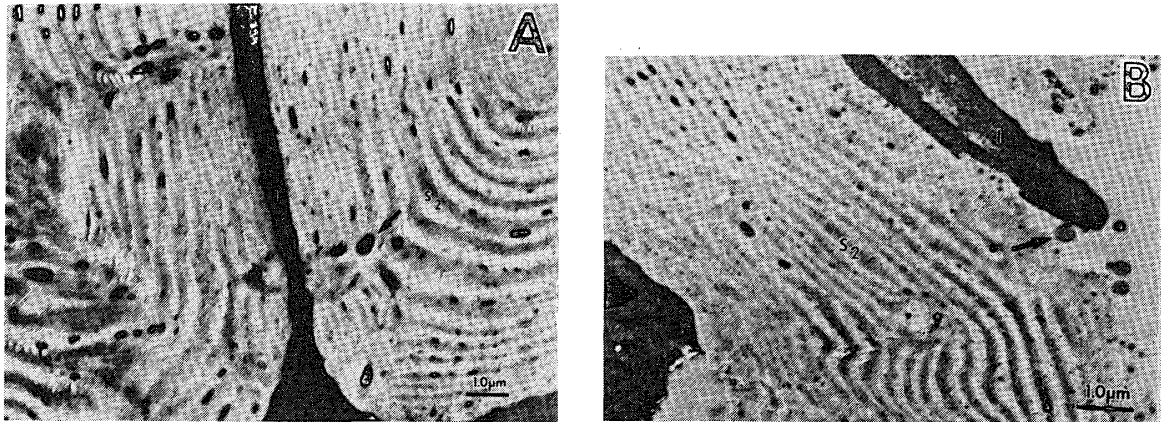
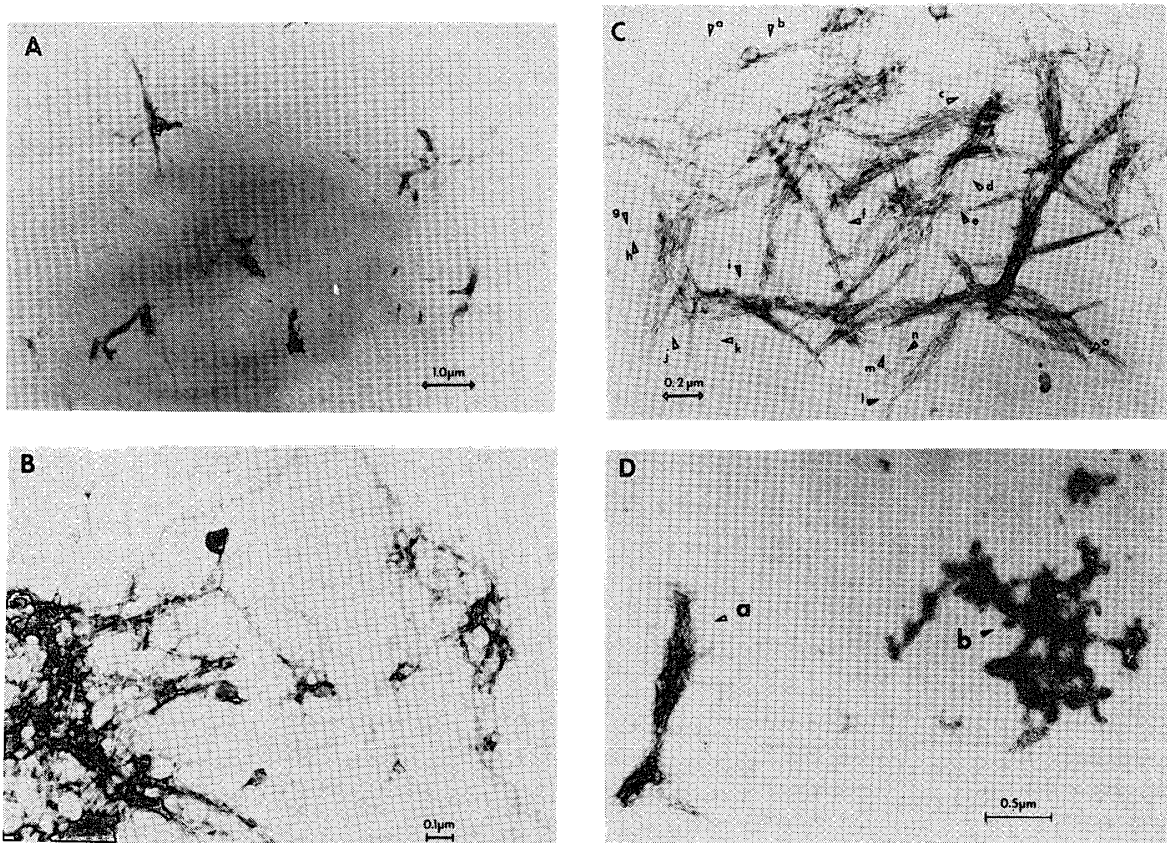


図9 シラカバ爆砕材中の残存リグニンの分布状態
(28 kg, 16分処理, KMnO_4 染色した超薄切片の透過電顕写真)



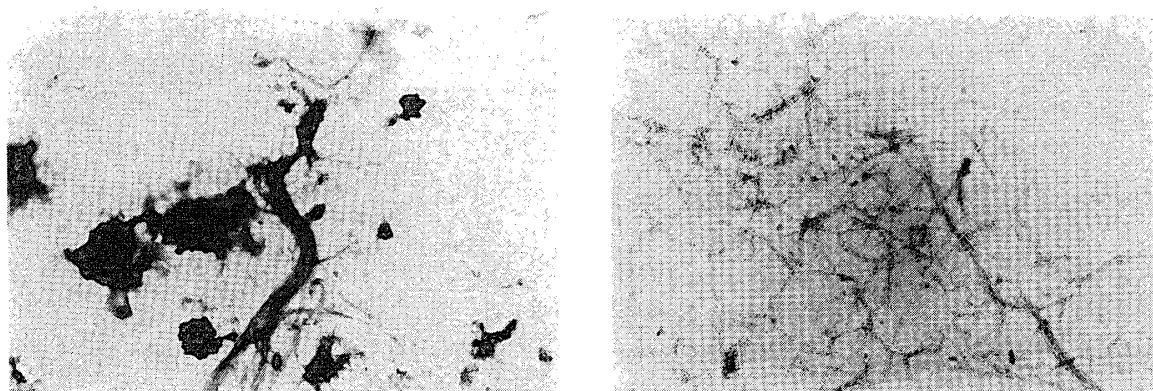
A. カラマツ, 28 kg/cm², 16分処理 (低倍率) B. シラカバ, 28 kg/cm², 1分処理
C. シラカバ, 28 kg/cm², 8分処理 D. カラマツ, 28 kg/cm², 4分処理

図10 爆砕材上澄中のセルロースマイクロフィブリルの透過電顕写真
(サク酸ウラニルによる負染色処理)

二次壁中のマトリクスであるリグニン及びヘミセルロースがほとんど除去されるために細胞壁はもろくなり、爆砕によってセルロースマイクロフィブリルが容易に得られる。図10は爆砕材を水に懸濁し、その上澄を一滴取って酢酸ウラニルにより負染色し観察したものである^{62,71)}。28 kg/cm², 8～16分処理した爆砕材

上澄中にはセルロースマイクロフィブリルが多量に浮遊している (図10-A)。このマイクロフィブリルは処理時間の延長に伴って順次長さが短くなり (分子量の低下), 幅が太くなる (結晶性増大) (図10B~C)。このマイクロフィブリルの幅は8分処理のもので平均 $63\text{\AA}$ あり, 未処理材のセルロースマイクロフィブリル ($32\text{\AA}$)⁷²⁾ の約2倍に成長している (図10C)。図10-D(b)は同様に爆砕処理によって微粒子状 (約 $100\sim 1000\text{\AA}$) となり爆砕材上澄中に浮遊したリグニンである。したがって爆砕材の水抽出物中には可溶化したヘミセルロースだけでなくこれらの不溶性微粒子が混入してくる。

このように爆砕のみによっても多量のマイクロフィブリルが得られるが, 図9及び図10からもわかるように, 爆砕材はホモジナイザー等による解繊に対して抵抗性が少なく, 容易に多量のマイクロフィブリルを得ることができる (図11-B)。しかし未処理材ではリグニンがマイクロフィブリルの表面を覆っているために, このようなフィブリル化は困難である (図11-A)。⁷⁰⁾ このことは爆砕法による可溶化セルロースやセルロース誘導体等への木材に対する新しい利用の道が開けたことを意味している。



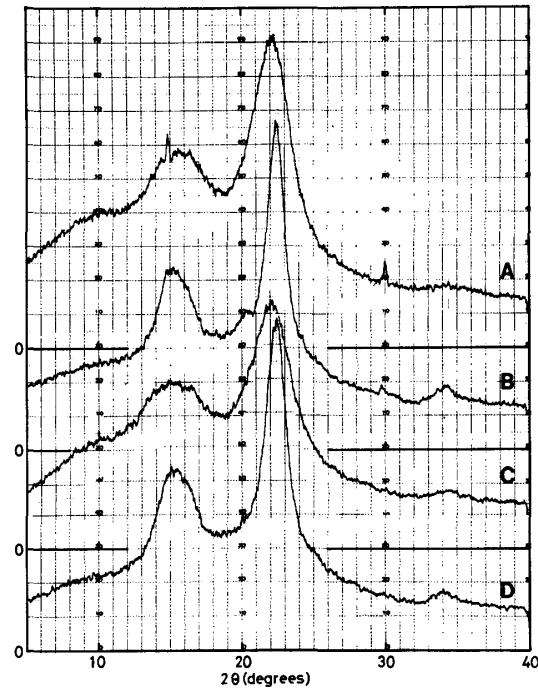
A. 未処理材 ホモジナイズ処理8時間 B. 爆砕材 (28 kg, 2分), ホモジナイズ処理1時間

図11 ホモジナイザーによる繊維のフィブリル化

3.2 物理的特性

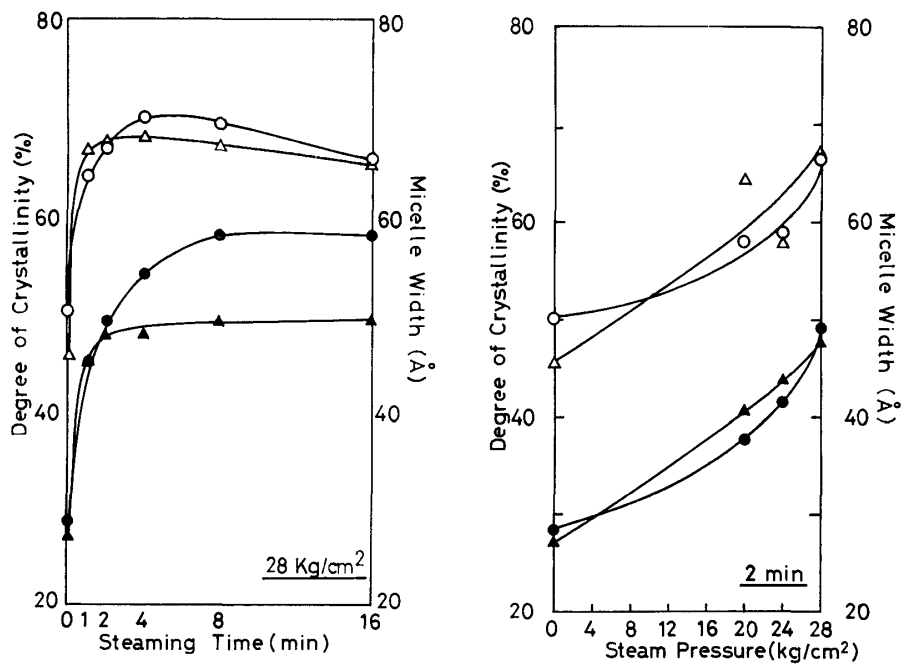
Marchessault 等の報告によれば爆砕処理によっても木材中のセルロースの結晶化度はほとんど変化しないとされていた^{50~54)}。しかし透過電子顕微鏡による観察結果, ミクロフィブリル幅が増加 (図10-C) していることから, セルロースの結晶化度及びミセル幅の増大が予想される。爆砕材のX線回折曲線 (図12) から, このセルロースの結晶形はセルロース I の状態を保っていることがわかるが, 結晶化指数 (CrI) の増加より, 爆砕材の結晶性は未処理材に比較して増加する傾向を示す。また (002)面のピークの半価幅から求めたセルロースのミセル幅もかなり増大することが認められた (図13)^{62,71)}。この結晶性及びミセル幅の増大が何に起因するかを調べるために, 蒸煮後の試料の取り出し方法を三通りに変えて得た処理材のX線回折を測定した (図14)。取り出し方は①爆砕, ②急冷 (爆砕せずに約2分間で徐々に水蒸気を除き常圧にもどす), ③徐冷 (蒸煮後, 密閉して放冷によって徐々に冷却し, 反応槽内の水蒸気の凝縮によって徐々に大気圧にもどした後取り出す) である。この結果, 結晶性の増加は爆砕時によるのではなく, 高温高压の水蒸気蒸煮の間に起っていることが明らかにされた。このことは, 蒸煮処理の間に水が可塑性として作用し, パラクリスタリン領域の一部が熱再配列することにより結晶へ転換されたものと思われる⁷³⁾。

爆砕処理により木材各成分の低分子化とそれらの分離が起こるため, 爆砕材の熱力学的性質に変化が生じる。したがって爆砕材の熱軟化挙動を測定することにより, 容易に爆砕処理の効果を調べることが可能である。荷重下, 真空中で $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温による試料の変形量 (図15-A) 及び変形速度 (図15-B, 図16) を求



A. シラカバ未処理材 B. シラカバ爆砕材 (28 kg/cm², 16分)
C. カラマツ未処理材 D. カラマツ爆砕材 (28 kg/cm², 16分)

図12 爆砕材のX線回折



A. 処理時間による変化 B. 処理圧による変化
シラカバ材の結晶化指数 (○) とミセル幅 (●)
及びカラマツ材の結晶化指数 (△) とミセル幅 (▲)

図13 X線回折法による爆砕材の結晶化指数とミセル幅

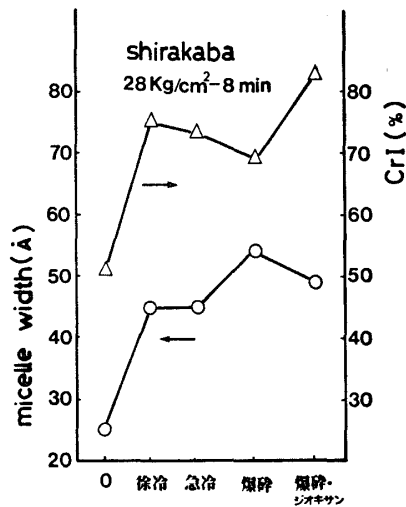


図14 爆砕条件によるセルロース結晶化指数及びミセル幅の変化

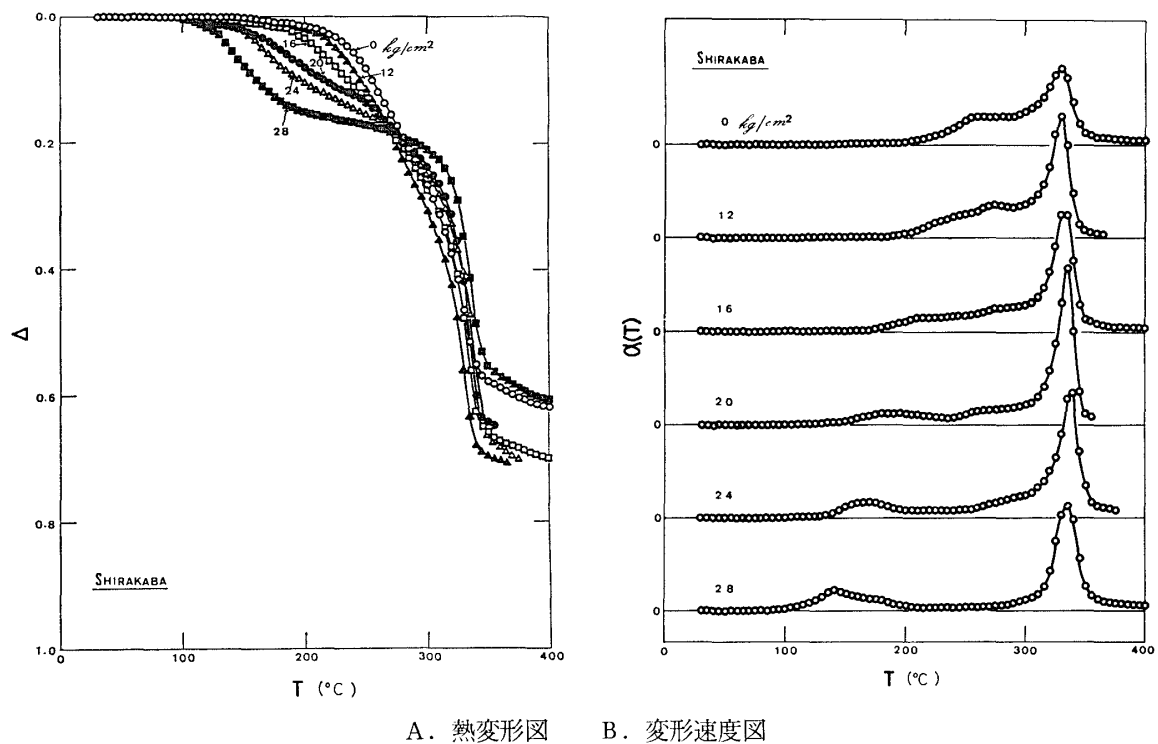


図15 爆砕材の熱軟化挙動 (処理圧力による変化, 処理時間1分)

めた。高温側 (330℃) の大きい変形はセルロース結晶に由来するものであり、未処理材の220℃～300℃における肩はリグニン及びヘミセルロースに由来するものである (図15)。未処理材では200℃以下にピークを持たないが、爆砕処理によりこの肩は徐々に低温側に移行し (図15-B)、シラカバの場合では130℃ (図16)⁶²⁾。このピークは注意深く観察すると二つの部分、即ち130℃のヘミセルロースに由来するピークと160℃のリグニンに由来する小さいピークから成り (図17)⁷⁴⁾、図15-B よりまずヘミセルロースが急速に低分子化 (低温側に移行) し、リグニンの低分子化は徐々に起こっていることが解る⁷⁵⁾。またセルロースに由来

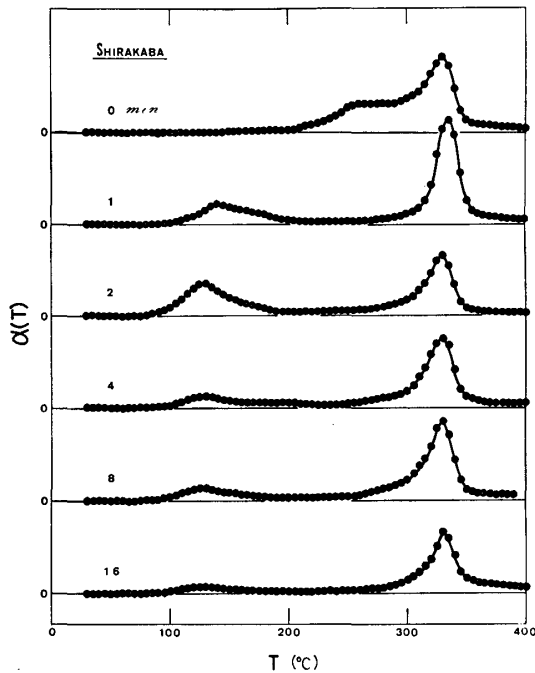


図16 爆砕材の熱軟化挙動（処理時間による変化，処理圧力 28 kg/cm²）

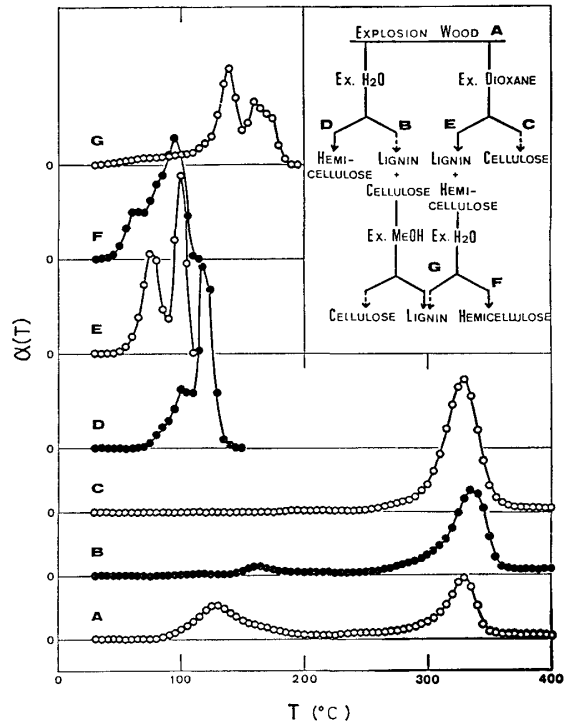


図17 爆砕材各抽出フラクションの熱軟化挙動（シラカバ材，28 kg/cm²，2分処理）

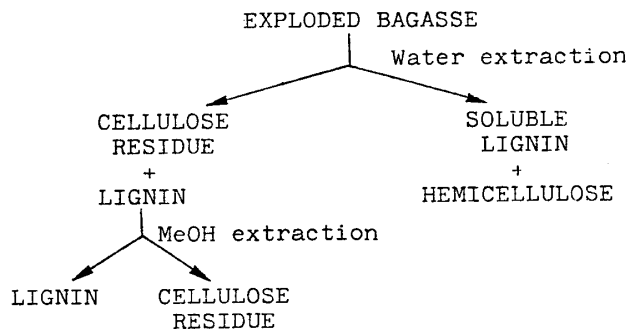


図18 爆砕材の成分分画フローチャート

するピークは少し高温側に移動しており，これは結晶化度の増加を示していると推定されるが，その変化は明瞭ではない（図15-B，図16）。

3.3 化学的特性

爆砕処理により木材中のヘミセルロース及びリグニンは加水分解されて低分子化し，抽出され易い状態になっている。図18は爆砕材の水及びメタノール抽出による成分分画のフローチャートを示したものである。まず水抽出によりヘミセルロースの大部分が溶出し，一部水可溶のリグニン低分子フラクションが溶出される。水抽出物の収量は28 kg/cm²の場合1～4分の処理ではほぼ一定であり，このような短時間の処理でヘミセルロースのほとんどが水可溶性になっている。これ以上長時間処理すると水抽出物量が減少するが，これは生成した単糖がさらに二次的変化を受けてフルフラール等に変化するためと考えられる。この水抽出物は28 kg/cm²，2分～4分のものではほとんど単糖から成り，その約55%はキシロースである（図19）⁷⁶⁾。

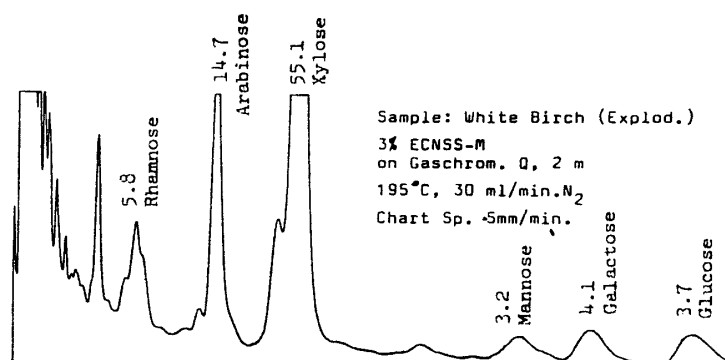


図19 シラカバ爆砕材水抽出物（還元アセチル化）のガスクロマトグラム

表7 爆砕材の抽出物収量と残存リグニン量

SUMPLES			EXTRACTIVES		EXT. 90%	RESIDUAL
SPECIES	PRESSURE (kg/cm ² G)	TIME (min)	H ₂ O (%)	MeOH (%)	DIOXANE (%)	LIGNIN (%)
SHIRAKABA	28	1	29.3	13.7	47.1	20.7
	28	2	29.2	18.3	58.7	16.8
	28	4	29.4	23.7	58.1	9.4
	28	8	18.8	29.2	56.0	6.4
	28	16	22.0	26.1	54.8	5.5
SHIRAKABA	20	2	23.9	10.3	38.1	22.7
	24	2	26.5	15.1	45.8	21.6
	28	2	29.2	18.3	58.7	16.8
KARAMATSU	28	1	25.2	9.1	32.8	30.1
	28	2	27.0	10.3	36.3	27.2
	28	4	23.1	11.0	35.9	17.7
	28	8	18.8	11.3	33.2	11.5
	28	16	22.4	10.4	31.9	8.7

表8 爆砕リグニン(メタノール抽出物)の平均分子量

SAMPLE	PRESSURE	TIME	Mw	Mn	Mw/Mn
SHIRAKABA	28kg/cm ²	1min.	2199	783	2.81
	28	2	2111	803	2.63
	28	4	1890	882	2.14
	28	8	1872	895	2.09
	28	16	1125	776	1.45
	20	4	2301	855	2.69
	24	4	1897	729	2.60
	28	4	1890	882	2.14
KARAMATSU	20	4	1628	738	2.20
	24	4	1333	688	1.94
	28	4	1456	689	1.16
	28	16	1215	632	1.92
MOSOUCHIKU	20	4	6602	5583	1.18
	24	4	6406	5439	1.18
	28	4	5426	4664	1.94
	28	16	5039	4530	1.11

したがって爆砕法により木材からキシロース等の単糖の生成・分離が容易であり食品添加物等への利用が可能である⁴⁸⁾。

メタノール抽出物収量は処理時間とともに順次増加し、28 kg/cm²、8分の処理で最高に達する(表7)⁴⁸⁾。即ちヘミセルロースの場合と比較すると、リグニンの分解速度が遅いことがわかる。GPCによる分子量測定の結果、爆砕リグニンの重量平均分子量は処理時間とともに順次低分子化するが(表8)、シラカバの場合で $\overline{Mw}$ = 約2200~1100である。これはリグニン分子中の主要な結合様式である α -及び β -エーテル結合が順次解裂するためであり、この様子は ¹³CNMRにおける β -エーテル結合に由来する吸収強度の減少からも理解できる(図20)⁷⁰⁾。これにともなってフェノール性水酸基が順次増加し(約0.3~0.5/C₆-C₃)、カルボニル基はほとんど生じていないが、カルボキシル基が少し増加してくる。16分以上の長時間処理ではメタノール抽出物量が少し減少するが、これは一度分解されたリグニンが高温・酸性条件下で再縮合を起こすものと考えられる。爆砕法の特徴の一つは高温高圧によって短時間に高速反応を起こさせ、爆砕によって急速に減圧冷却し反応を停止することによりこのような縮合反応をできるかぎりおさえているところにある。

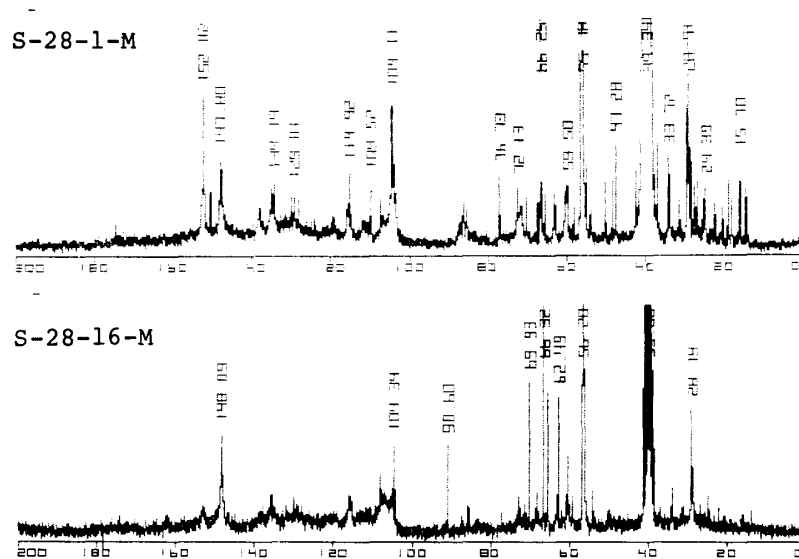


図20 シラカバ爆砕材メタノール抽出物の ^{13}C -NMR
(28 kg/cm², 1 分及び16分処理)

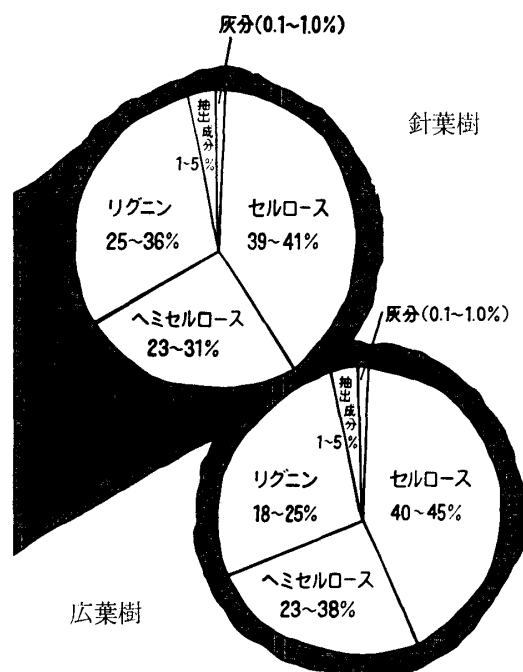


図21 木材の構成成分

木材の各構成成分の割合は図21⁷⁷⁾のようであり、広葉樹の場合はほとんど完全にリグニンが抽出されるが、針葉樹ではリグニン含量が約30%あるにもかかわらず爆砕によって10%程度しか抽出されておらず、針葉樹に対して爆砕処理が困難であることがわかる。

このように爆砕法によってフェノール性水酸基の多い、反応性に富む低分子リグニンが多量に得られることから、この工業原料への有効利用の可能性は高いものと考えられる。

ジオキサン-水(9:1)抽出物は加水分解されたヘミセルロース及びリグニンから成るが、この ^1H -NMR

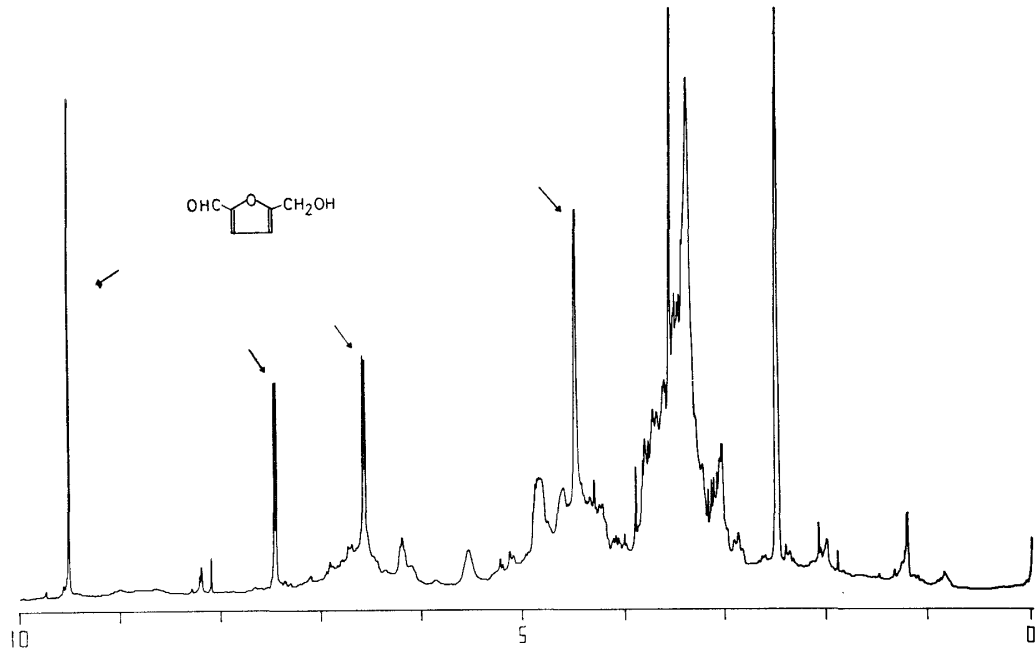


図22 カラマツ爆砕材ジオキサン抽出物の ^1H -NMR (28 kg/cm², 16分処理)

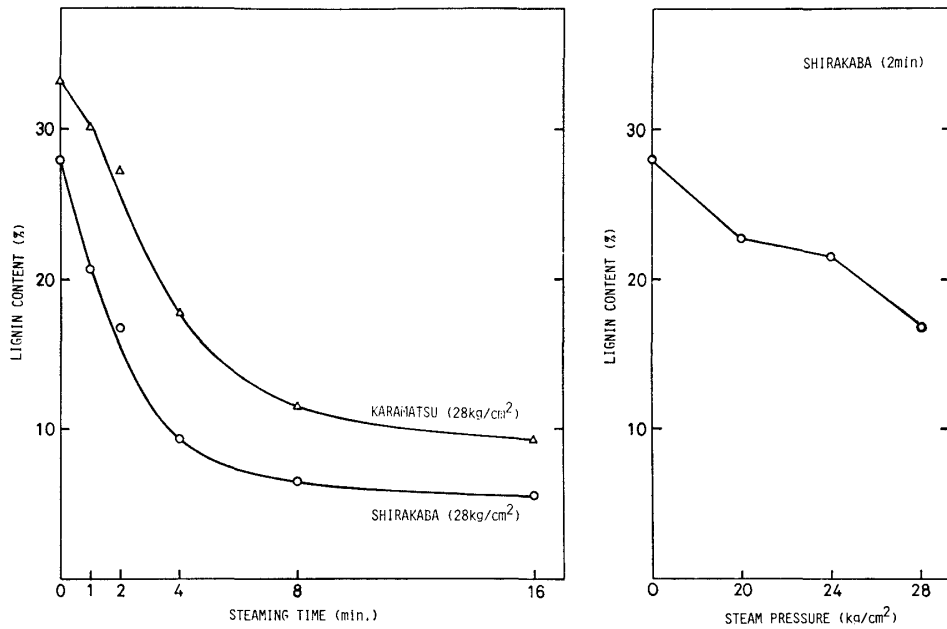


図23 ジオキサン抽出残渣中の残存リグニン量

スペクトル中にはヘキソースの脱水によって生成したと考えられる 5-ヒドロキシメチルフルフラールが処理時間の増加とともに多量に生成してくる。特にこの生成は針葉樹の方が多く、針葉樹のヘミセルロースがヘキソースに富むことを反映している (図22)⁴⁸⁾。ペントースからもフルフラールが多量に生成しているが、爆砕時に一部揮発成分として、また一部は凍結乾燥時に気化してしまうため、NMR 中にはそれによる吸収は表われていない。これらのフルフラールやヒドロキシメチルフルフラールは化学工業原料として有用である。

ジオキサン抽出残渣中の残存リグニン量は爆砕処理時間とともに急速に減少し16分処理ではシラカバで5.5%であり、全リグニンの約90%が抽出されたことになる(図23)⁴⁸⁾。このように爆砕処理は短時間処理にもかかわらず脱リグニンが容易であり、木材の酵素糖化、飼料化、パルプ化等に対して有効であると考えられる。

4. 爆砕木材の変換と有効利用

4.1 酵素糖化及びアルコール発酵

石油代替エネルギーや工業原料の製造として再生産可能な有機資源である木材の糖化とそれに続くアルコールの製造が古くから研究されてきた⁷⁸⁻⁸³⁾。

木材糖化は酸加水分解法及び酵素加水分解法に大別される。前者については多くの方法が提案されているが主として濃酸法^{78,79)}と希酸法^{80,81)}とに大別される。しかし酸加水分解法は装置の腐蝕が激しく、セルロース結晶を完全に分解することが困難で、さらに生成した単糖の二次的変質が生じやすく、この時の残渣であるリグニンは酸縮合を起こし反応性に乏しく有効利用がむづかしい等の点で問題が多い。

最近になってセルラーゼ系酵素による木材の加水分解法が注目されてきている。序論でも述べたが、木材細胞壁は図2のようにセルロース・ヘミセルロースがリグニンによって強く保護されているため、酵素糖化に先立って細胞壁を破壊し、リグニンを多糖から分離するための何らかの前処理を必要とする。これまで木材糖化の前処理法に関して多くの研究が試みられたが、大きく物理的方法、化学的方法、生物学的方法に分けられる(表3)。

微粉碎処理には多大の時間とエネルギーを必要として大量処理ができない。またかなり微粒子にまで粉碎しないとこの処理単独では糖化率が向上しない³²⁻³⁷⁾。 γ 線^{38,39)}や電子線照射^{40,41)}は巨額の設定投資を要し一般的でなく微粉碎あるいはアルカリ処理との併用が必要である。アルカリによる膨潤処理で十分な糖化率を得るには10%以上の高濃度のNaOHが必要であり、過剰のアルカリの回収、中和、洗浄などにコストがかかり、その上ヘミセルロースが溶出するためその回収が困難である。

以上のような理由で木材の酵素糖化に対する前処理法としては、大量かつ短時間に処理ができ、水以外の薬

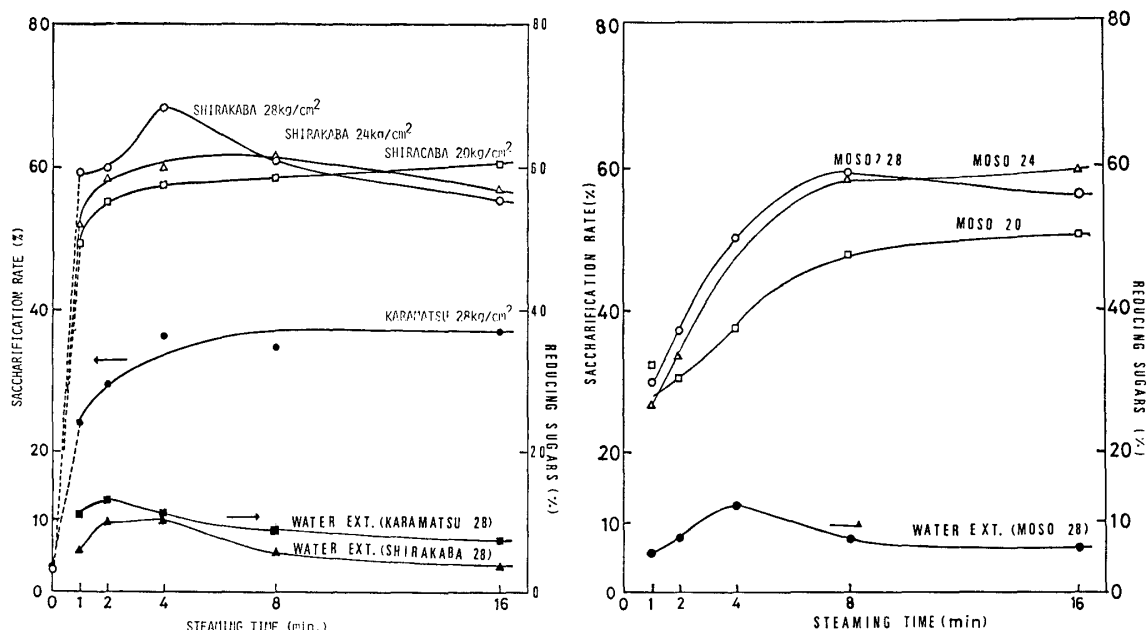


図24 爆砕材の酵素糖化率

品をほとんど使用しない、無公害で省エネルギー的な処理方法である爆砕法が最も有効であると考えられる。

以下爆砕法による酵素糖化試験について当研究室で得られた結果を説明する。

シラカバ(広葉樹)及びモウソウ(竹)の爆砕材による糖化試験では、爆砕材当たり60%近い糖化率が得られた。材中の多糖含量が約70%であるから、この値は多糖の約90%が糖化されたことを示す⁴⁹⁾。カラマツ(針葉樹)の場合はシラカバに比べて糖化率は悪く37%(多糖の約56%)であったが、無処理材(4%)に比べるとかなり糖化率が向上した(図24)。しかし針葉樹についてはさらに爆砕条件の検討が必要である⁴⁹⁾。

一般的に木材の糖化率は、広葉樹に比べて針葉樹は悪い。その理由としては、針葉樹のリグニンはグアヤシルリグニンから成り、分子量が大きく、酸によって再縮合しやすいため、脱リグニンされにくいことに由来する。最近 Wayman 等は針葉樹(マツ)材を SO_2 や鉍酸を加えて爆砕し、水およびアルカリ抽出残渣を同じ酸を用いて酸糖化することにより、多糖当りの糖化率を80%にまで向上させている(表9)⁷⁸⁾。しかしこれは酸糖化の値であり我々の酵素糖化の結果とは比較し難い。

表9 マツ爆砕材抽出残渣の酸糖化 (Wayman, 1983)⁷⁸⁾

Acid	% on Fibre	Conc. %	%H ⁺ Carbo-hydrate	Yield of Reducing Sugars	
				% on pine wood	% of theory
HCl	1.0	0.25	0.041	52.7	71.4
HNO ₃	2.0	0.5	0.048	51.5	69.8
SO ₂	2.0	0.5	0.047	60.6	82.1
H ₂ SO ₄	3.0	0.75	0.047	59.8	81.0

注. 試料はオガクズを同じ酸を用いて150°C, 20分爆砕し、水及びアルカリ抽出した残渣である。
酸糖化条件は190°C, 10分間4回行なった。

糖化率と爆砕処理時間との関係はジオキサン抽出残渣中のリグニン量とよい相関を示しており、ジオキサン等の溶媒で抽出できる状態であればリグニンが存在していても糖化率にはそれほど影響しないと考えられる。また一般的にはセルロースの結晶化度が糖化率に影響すると言われているが³⁶⁾、爆砕法においては、結晶化度が増加しているにもかかわらずメイセラーゼによる糖化率は逆に増大している。従って結晶化度の増加による負の効果はセルロースからのリグニンの離脱による正の効果に比べてほとんど無視できるもの

表10 バガス爆砕材抽出残渣のアルコール醗酵

Medium		Alcohol	Rate of alcohol produced	Remaining direct sugar	Insoluble solid	Soluble rate (%)
Cellulose residue	Meicelase					
15.0	2.0	4.8	58.9	0.34	6.7	72.9
15.0	1.5	4.6	56.5	0.39	7.4	66.7
15.0	1.0	3.7	45.4	0.38	8.1	60.6
20.0	2.0	5.8	53.4	0.34	9.8	67.2

と思われる。

次にアルコール醗酵について示す。表10⁴⁸⁾はバガス爆砕材のジオキサン-水（9：1）抽出残渣の醗酵の結果を示したものである。メイセラ-ゼによる糖化（50℃，48時間，pH 4.2）の後，イーストエキスと硫酸アンモンを加え，*Saccharomyces cerevisiae* を接種して30℃で並行複醗酵を行なうことにより，原料濃度15%のもので58.9%の醗酵歩合を示し，残直糖は0.4%以下で良い結果が得られた。この時のアルコール濃度は4.8%である。原料濃度20%の場合アルコール濃度5.8%を示したが，原料の可溶化率が低いいためメイセラ-ゼをさらに加えた実験ではアルコール濃度8.2%と比較的高濃度のアルコールが得られ，醗酵歩合も75%と良い結果を示した⁷⁹⁾。

4.2 飼料化試験

反芻動物は牧草中のセルロースを消化することができるが，稲作の副産物でもあり，我国では比較的豊富

表11 稲わらともみ殻爆砕処理物の飼料化試験

	Chemical composition						<i>in vitro</i> digestibility			soluble ¹⁾ cor. ²⁾			cor. OM ³⁾ digestibility
	DM	OM	crude protein	crude fat	crude ash	OCW	DM	OM	OCW	DOM	OM	DOM	
	%		%	DM.....				%			%	DM.....	%
Rice straw	86.1	85.1	5.2	1.8	14.9	60.9	43.6	43.7	20.9	37.1	15.9	21.2	30.6
Explo. rice straw (air-dry)	90.2	84.6	4.5	2.2	15.4	56.8	69.1	75.0	64.2	63.4	26.0	37.4	63.8
Explo. rice straw (wet)	18.6	—	—	—	—	—	76.8	83.6	74.4	70.7	31.2	39.5	74.0
Rice hulls	88.2	83.5	2.4	0.4	16.5	79.5	8.4	5.4	0.7	4.5	5.2	0	0
Explo. rice hulls (air-dry)	91.9	83.0	2.3	0.5	17.0	67.3	24.6	25.7	7.6	21.3	15.8	5.5	8.2
Explo. rice hulls (wet)	30.7	—	—	—	—	—	26.0	28.9	12.6	24.0	13.5	10.5	15.1
Orchardgrass-timothy mixed hay	85.8	90.9	18.1	2.0	9.1	61.9	70.2	68.5	53.7	62.2	23.0	39.2	57.7
Alfalfa hay	86.5	89.9	20.1	2.4	10.1	46.4	64.0	64.4	31.1	57.9	37.6	20.3	38.8

1) Synthetic saliva soluble organic matter. 2) Corrected DOM; DOM — synthetic saliva soluble OM.
3) Corrected OM digestibility; corrected DOM/(OM — synthetic saliva soluble OM) × 100

表 12 シラカバ爆砕材の飼料化試験

		Chemical Analysis					In vitro Digestibility (%)		
		DM*	OM*	CM*	OCW*	ash*	DM	OM	OCW
Untreated	28/42 meshes	95.78	94.45	89.32	87.45	1.33	10.15	10.62	3.46
Wood Powder	42/80 meshes	94.88	93.65	85.23	83.47	1.23	13.28	13.35	2.78
Explosion Woods at any Steamig Time	1 min.	95.37	94.88	61.53	60.62	0.49	39.96	40.10	6.25
	2 min.	91.11	90.40	55.23	54.44	0.71	57.26	57.29	29.08
	4 min.	87.42	86.78	51.90	51.38	0.64	76.47	76.70	60.64
	8 min.	89.99	89.37	54.33	53.61	0.62	78.77	78.98	64.97
	16 min.	89.85	89.12	56.40	55.65	0.73	75.90	75.99	61.56

*Values expressed on a Air Dry Matter basis.

に得られる稲わらやもみがらは可消化成分が少なくその飼料価値はかなり低い。木材もまた多量の糖質を含み潜在的には飼料としての価値があるがリグニンがこれらを保護しているため、反すう家畜にはほとんど消化できない。飼料の90%以上を輸入に頼っている我が国では、未利用の里山広葉樹、間伐材、残廃材等の木材や竹、笹、稲わら、もみがら、パガス等の飼料化には高い関心が寄せられている。稲わらやモミガラの飼料化への試みは、従来から主としてアルカリ等の化学的処理が試みられてきたが飼料化の前処理としては、時間やコストなどの点で問題が残されていた^{80,81)}。表11は、稲わらとモミガラの爆砕処理による飼料化適性を調べるために *in vitro* 消化率を測定したものである⁸²⁾。これより爆砕処理を行なった稲わらとモミガラは無処理のものに比べ著しく改善されており (*in vitro* OM (有機物当りの消化率) で稲わら 43.7%→83.6%, モミガラ 5.4→28.9%), 標準的な牧草であるオーチャードグラス・チモシー混播牧乾草 (68.5%) やアルファルファ乾草 (64.4%) よりも高い値であった。さらに注目されるのは、爆砕物の OCW (細胞膜有機物) に対する消化率 (これはセルロースの消化率に相当する) が74.4%と非常に高くなっており、爆砕処理がセルロースの消化に効果的であることがわかる。木材についても同様の実験を行なった (表12)。^{48~83)} 無処理の10.2%に比べ 28 kg/cm², 8分処理で79.0%と著しく向上した。これは標準家畜飼料の消化率を上回っており木質系残渣の飼料化法として爆砕処理がきわめてすぐれていることが実証された^{83,84)}。

4.3 プラスチック化

木材はリグニン分子間の C-C 及びエーテル結合や LCC 結合、セルロースの結晶性のために、熱圧し

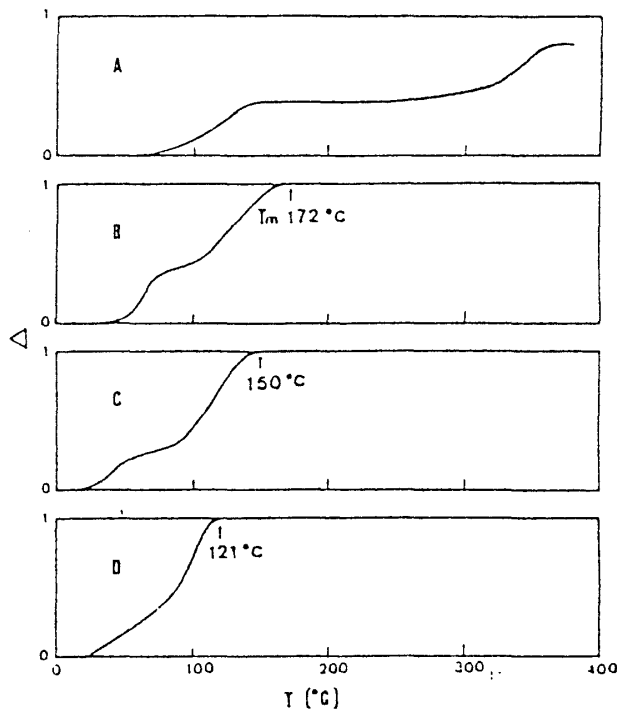


図25 無処理および爆砕処理 (28気圧, 1分) 木粉を PF・DMSO 処理後アセチル化したものの熱変形図 (則元等, 1983)⁸⁵⁾
A: 無処理木粉, B~D: 爆砕処理 (木粉 PF・DMSO 処理, B: 120°C 180分, C: 120°C 40分, D: 110°C 60分)

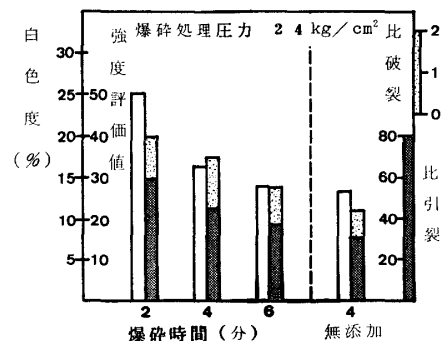


図26 5% Na₂SO₃ 処理南洋材爆砕パルプの白色度及び強度評価値

でも流動することはない。さらに木材をパラホルム・DMSO系のセルロース溶剤で処理した後、アセチル化等のエステル化を行なっても完全には流動しない。しかし28気圧1分のように短時間爆砕処理しただけで同様のアセチル化処理により木材は完全に流動性を持つ(図25)。これは、爆砕処理によってヘミセルロースが加水分解されLCC結合が分解し、リグニン中の α -及び β -エーテル結合が解裂するために、リグニンの三次元構造が切断されることによる。またオキシメチレン基の長さが長いほど(ホルマル化の条件が弱いほど)低温側で熱軟化点及び流動点(融点)を持つようになる。脂肪酸の鎖長が長いほど同様に低温側で流動が見られた⁸⁵⁾。このようにセルロース及びリグニンのOH基に導入されたオキシメチレン及び脂肪酸の鎖長が長いほど低温側で流動が見られ、それにとまって伸度の大きい柔らかいプラスチックが得られる。またオキシメチレンをつけずに直接トリフルオロ酢酸触媒によるアセチル化爆砕材は爆砕処理時間、処理圧の増加とともに低温側で軟化点及び融点を示した⁸⁶⁾。このように爆砕処理を行なうことにより木材の完全なプラスチック化が可能である。

4.4 パルプ化

爆砕法によるパルプ化についてはいくらか報告はあるが⁸⁷⁻⁹⁰⁾、処理条件がかなり異なっており、またNa₂OやNaOH等のパルプ化試薬を使用しているため比較し難いので、当研究室で行なった結果についてのみ示す。表13はシラカバ材を糖化や飼料化の時と同様の条件下(28 kg/cm², 1~16分)で爆砕した試

表13 シラカバ爆砕材のパルプ化試験

試 料		28-1	28-2	28-4	28-8	28-16	G P	28-5 ¹⁾
パ ル プ 濃 度		25.70	19.28	15.93	16.46	19.28		
pH		2.7	2.5	2.5	2.5	2.6		
フ リ ー ネ ス ml		787	747	410	110	135		
8 cut スクリー ン	Fine ²⁾ パ ル プ 率 (%)	18.55	55.57	44.68	17.58	15.66		
	Reject 率 (%)	58.30	17.60	5.94	4.66	4.32		
	150 mesh ワイヤース (%)	23.15	26.83	49.38	77.76	80.02		
パ ル プ の 物 性	処 理 方 式	ファイン・リジ ェクト混合 ³⁾		ファインパルプ			混合	ファイン パルプ
	白 色 度	14.1	14.7	13.4	—	—	56.8	15.7
	未 叩 解 フ リ ー ネ ス	690	685	665	—	—		280
	節 分 け	24 mesh 残 (%)	13.7	13.4	0.3	0.8	6.3	—
		42 mesh //	40.2	37.3	3.6	4.2	14.7	—
		80 mesh //	24.4	23.7	51.1	30.6	20.7	—
		150 mesh //	8.0	8.2	21.7	38.0	15.8	—
		150 パス (%)	13.7	17.4	23.3	26.4	42.5	—
	P F I 2500回転処理フリーネス (ml)	240	355	50	—	—	8.1	—
	坪 量 (g/m ²)	92.8	92.6	109.7	—	—	103.6	119.3
	厚 さ (mm)	0.196	0.177	0.229	—	—	0.218	0.220
	緊 度	0.473	0.523	0.479	—	—	0.475	0.542
	比 破 裂	0.82	1.09	0.37	—	—	1.21	—
性	断 長 (km)	2.49	2.76	1.36	—	—	2.65	3.30
	伸 び (%)	1.8	2.0	1.1	—	—	1.88	2.5
	比 引 裂	24.4	42.1	14.6	—	—	32.8	62.0
	比 圧 縮	7.7	8.0	6.2	—	—		

1) 材の樹齢およびチップの配向が異なる。

2) 離解条件：濃度1.5%，処理時間5分。

3) リジェクトのリファイニング処理条件：回転数 2000 rpm，濃度 3～4%，クリアランス 0.125 mm，処理回数1回。

料についてのパルプ化試験の結果である⁷⁶⁾。処理時間が長くなると白色度が低下し、微細セニが多くなり、ワイヤーロスが多く、パルプ化には不向きであるが短時間処理でも爆砕材は即解抵抗が小さく、省エネルギー的に解繊が可能であり、また GP 程度の強度を持つため、検討の余地がある。しかし白色度が低い点問題である。したがってパルプ化に対しては糖化や飼料化とは異なり、もっと弱い爆砕条件が適当である。白色度及び強度の改善策として 1) 低圧、単時間による爆砕処理、2) Na_2SO_3 の添加による白色度の改善

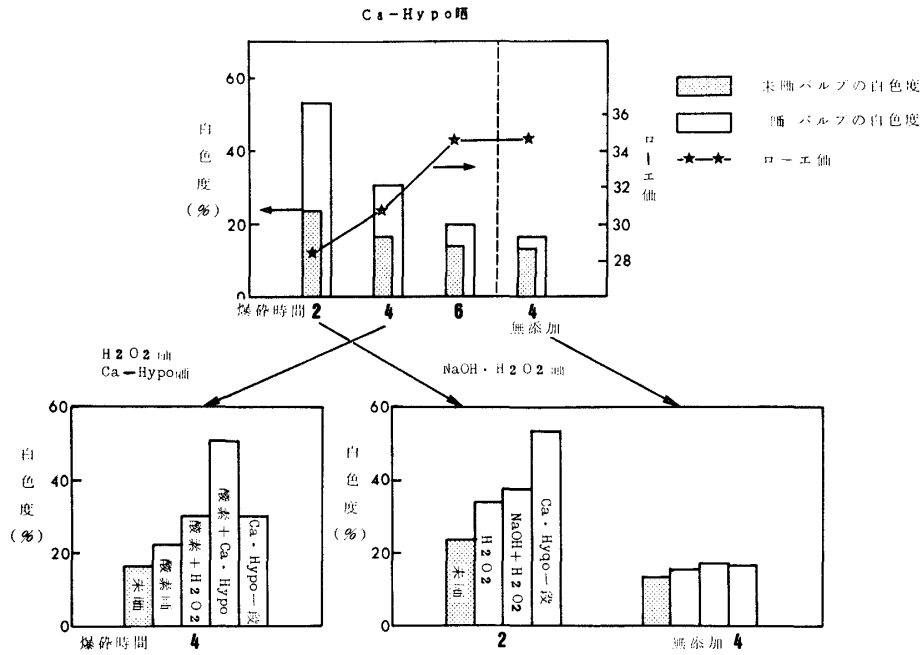


図27 5% Na_2SO_3 処理爆砕パルプの白色度及び漂白性

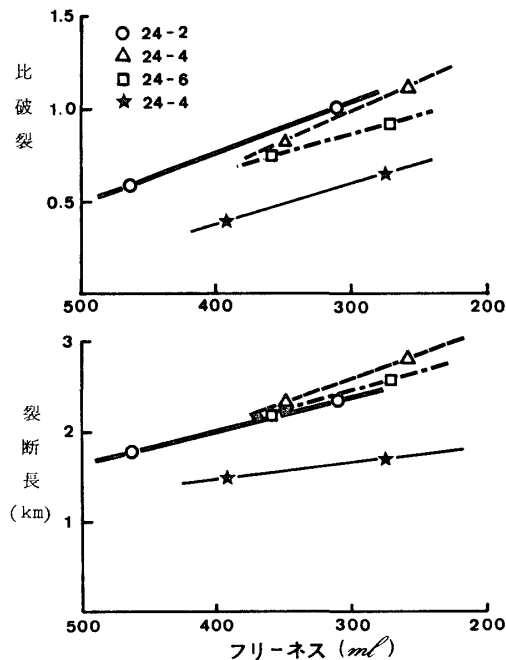


図28 5% Na_2SO_3 処理爆砕パルプの物性

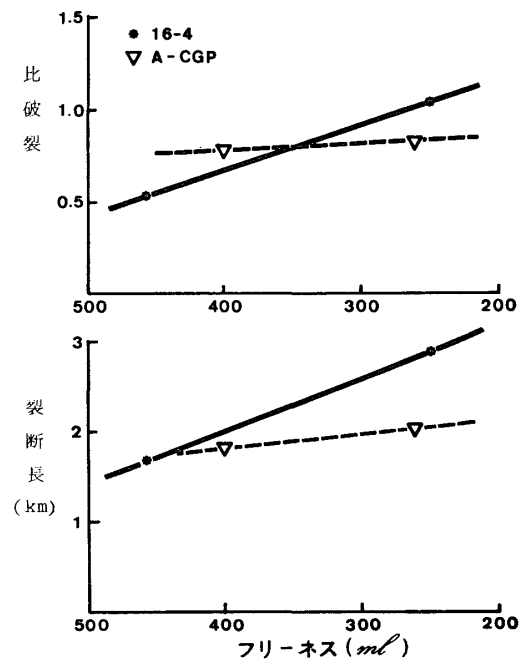


図29 低圧爆砕パルプの物性

3) 有機溶媒前処理による脱リグニンの促進の三項目が考えられ検討された。

低圧処理 (16 kg/cm^2 , 4 分) により白色度は20%と幾分改善され、強度も幾分良くなるが(図29) 漂白性が悪いために何らかの前処理が必要である。図26は5% Na_2SO_3 添加した南洋材の爆砕パルプの白色度及び強度評価値を示している。 24 kg/cm^2 , 2 分の処理で白色度25%, 強度評価値 40 とかなり改善された。さらにこのパルプの Ca-Hypo による漂白性も良くなり、晒パルプの白色度は53%にまで上昇した(図27)。しかし処理時間が長くなるにしたがい、白色度及び漂白性が低下する。パルプ強度は Na_2SO_3 無添加のものと比較するとすべての強度がかなり向上し、CGP の各強度(図29) よりも良くなる(図28)。また 25% Na_2SO_3 で処理(添加率10%)した材の爆砕パルプの白色度及び強度は28%及び55と5% Na_2SO_3 処理の

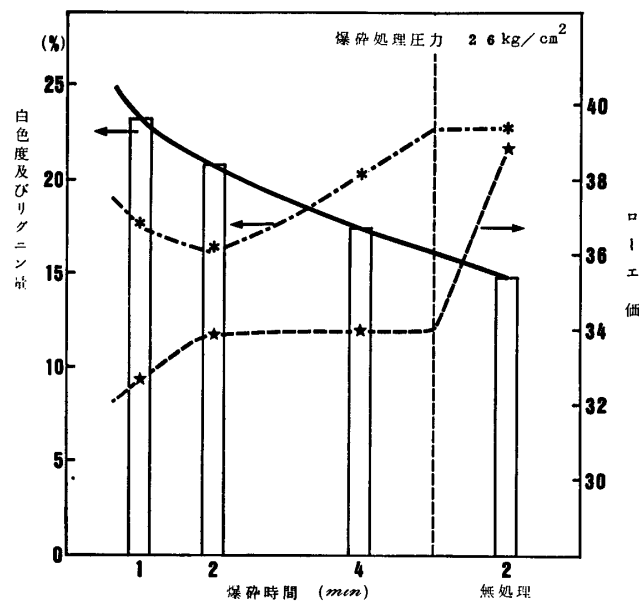


図30 クロマツ材ジオキサン前処理爆砕パルプの白色度、一ロエ価及び残存リグニン量

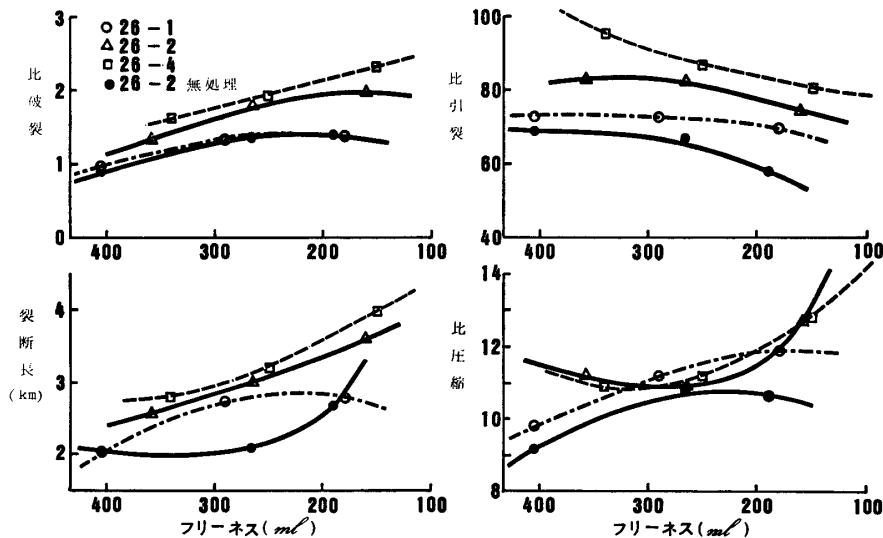


図31 クロマツ材ジオキサン前処理爆砕パルプの物性

表14 シラカバ材メタノール前処理爆砕パルプの物性

No.			134			135			136			137			138		
材 種			シ ラ カ バ														
前処理薬品			MeOH														
爆砕条件	圧 力	(kg/cm²)	24														
	爆 砕 時 間	(分)	1			2			4			8			16		
	濾 液 P H		3.95			3.75			3.65			3.45			3.35		
バルブ化条件	1次リファイニング	クリアランス(mm)	0.375														
		回 数 (回)	1														
		クリアランス(mm)	0.125														
		回 数 (回)	1														
	スクリーン処理	8 cut (0.2mm) 振動スクリーン (ファインは、バケツでキャッチ)															
	リ ジ ェ ク ト	クリアランス(mm)	0.025									処理せず					
	リ ファ イ ニ ン グ	回 数 (回)	3														
	8 cut Fine 白色度	(%)	32.0			32.9			31.1			25.3			17.9		
8 cut Fine Roe V		25.6			25.3			25.1			24.7			23.2			
8 cut Fine フリーネス	(ml)	647			697			687			486			560			
篩分け	24 mesh 残	(%)	13.10			16.65			15.55			15.32			4.63		
	42 mesh 残	(%)	31.00			38.68			40.97			38.64			46.08		
	80 mesh 残	(%)	20.12			20.63			20.46			21.98			21.48		
	150 mesh 残	(%)	11.24			10.86			10.78			9.07			8.54		
	150 mesh Pass	(%)	24.54			13.18			12.24			14.99			19.27		
バルブの物性	P E I 回転数	(回)	8700	12000	17000	19000	25000	35000	16000	25000	43000	7000	10000	20000	2500	7000	12000
	フ リ ー ネ ス	(ml)	385	340	304	340	300	230	380	270	200	260	195	130	360	250	170
	坪 量	(g/m²)	60.5	61.8	60.7	60.0	59.1	60.2	61.7	60.0	61.4	60.5	61.0	61.7	59.9	61.1	60.4
	厚 さ	(mm)	0.195	0.194	0.184	0.173	0.168	0.172	0.157	0.148	0.145	0.142	0.141	0.135	0.109	0.100	0.098
	緊 度	(g/m³)	0.310	0.319	0.330	0.347	0.352	0.350	0.393	0.405	0.423	0.426	0.433	0.457	0.550	0.611	0.616
	比 破 裂 長	(km)	0.16	0.18	0.18	0.32	0.42	0.48	0.81	0.83	1.29	1.88	2.13	2.30	3.02	3.73	4.11
	伸 び	(%)	1.05	1.07	1.73	1.59	1.85	1.92	2.59	3.01	3.18	4.40	4.93	5.02	5.68	6.70	6.93
	比 引 裂 縮	(%)	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4	1.5	0.7	0.7	0.9	1.5	1.5	1.6	2.0	2.5	2.8
	比 圧 縮		22.2	24.3	26.5	25.0	25.7	37.8	37.3	37.8	50.5	49.6	49.2	51.9	59.4	60.6	56.1
	透 気 度	(秒)	6.9	8.3	10.1	8.4	9.2	10.5	10.2	13.7	9.8	15.1	15.5	15.9	13.5	15.0	14.4
	白 色 度	(%)	1	2	2	2	4	5	6	12	17	60	110	332	94	460	1200
			35.0	35.3	35.5	36.0	36.4	36.7	32.8	33.3	33.8	23.7	23.2	23.1	15.9	15.2	14.7

備考 1次 Refining の処理濃度は3.0~3.4%で、スクリーンファインパルプはバケツにキャッチし、デカンテーション後金巾にて脱水する。

時よりも改善されたが、亜硫酸ソーダを添加した場合は水抽出物（ヘミセルロース）の利用は困難になり、リグニンもベンジル位等がスルホン化され反応性に乏しく有効利用されにくい等の点で問題がある。これらの点を考慮して、脱リグニンの促進をはかりさらに多糖の分解及び二次的变化を抑制し、白色度とパルプ強度の向上をはかったものが、有機溶媒前処理による爆砕法である。（図30）はジオキサンによる前処理の結果である。白色度は時間とともに減少するが、無処理の場合（14.8%）と比べ、いずれもかなり向上しており、処理時間1分の場合で23.1%までに上昇した。またパルプ強度は処理時間とともに向上する（図31）⁹¹⁾。表14はシラカバ材のメタノール前処理した爆砕パルプについての結果である。白色度は1分から4分までは約32%とほぼ変化せずかなり高い値を示した。またローエ価が低くなっており、今までの爆砕処理とは逆に処理時間とともに減少し、漂白性がかなり良くなっている。パルプ強度も処理時間とともに急速に上昇し cocking の効果が現われている⁹²⁾。したがってこの前処理法が最も効果的であり、今後の研究が期待される。

爆砕法によるパルプ化は摩砕や蒸解を必要とせず、使用する水蒸気量も液化で1～4倍であるため消費エネルギーが非常に少ない。水やメタノール抽出により、ヘミセルロースの分離回収が容易に行なえ、これらは加水分解以外の反応をほとんど受けていないため、その有効利用が可能であり、これからの省エネルギー、省資源、多目的時代に適合したパルプ化法であると考えられる。

4.5 その他の有効利用

爆砕処理は上述したように糖化、飼料化、プラスチック化及びパルプ化に対して有効であることが明らかにされたが、その他の利用として次のような事が考えられる。爆砕材及び爆砕樹皮の堆肥化や土壤改良剤への応用、インシュレーションボードへの利用、セルロース誘導体やヘミセルロースからキシロースの単離、リグニンからのフェノール類への分解、さらには生理活性物質の分離等の研究が現在進行中である。なお諸外国においても、これらの目的に対する研究がいくらか進められているので少し紹介しておく。

表15 爆砕材ハードボードの強度特性(Marchessault, 1982)⁶⁵⁾

Test Variable	Value for Test Specimen	Value for High Density Hardboard
1. Moisture Content (%)	4.3%	
2. Density (p.c.F.)	56.2 ± 5.1	50 - 80
3. Basis Weight (kg/m ²)	3.151	
4. Thickness (mm)	3.30 ± 0.10	
5. Thickness Swelling upon 24-hr Water Soaking (%)	9.4	10 - 25
6. MOR - Machine Direction (psi)	4109 ± 153	*3000 - 7000 psi
Cross Direction (psi)	2824 ± 132	
7. MOE - Machine Direction (1000 psi)	634	*650 - 1100 psi
Cross Direction (1000 psi)	347	
8. Internal Bond (psi)	2.69 ± 0.92	160 - 450 psi

* Since hardboard is usually isotropic in its strength properties, panel direction was not taken into consideration.

表16 爆砕リグニンとラクチュロースによるハムスターのコレステロール及び胆石の予防効果 (Wayman, 1981)⁹⁴⁾

	Control	Lignin	Lactulose	Lignin plus lactulose
Number of animals ^a	14	13	15	14
Bile sample obtained	7	11	11	13
Bile sample not obtained	7 ^b	2 ^b	4 ^b	1 ^c
Composition ^d (mmol/dl)(SEM)				
Bile acids	6.30 (1.86)	6.98 (1.12)	4.69 (0.34)	5.36 (0.33)
Phospholipids	0.95 (0.33)	0.88 (0.16)	0.55 (0.11)	0.45 (0.06) ^c
Cholesterol	0.34 (0.08)	0.24 (0.06)	0.21 (0.04)	0.11 (0.01) ^c
LI	1.08 (0.13)	0.69 (0.05) ^c	0.89 (0.10)	0.49 (0.05) ^c
LI > 1.0 ^e	4	2	4	0
stones	4	2	1	—
no stones	0	0	3	—
LI < 1.0	3	9	7	13
stones	2	3	3	0
no stones	0	6	4	13

LI = Lithogenic index. ^a This does not include animals in second part of study in which only bile mucopolysaccharides were measured. ^b Gallbladders completely packed with stones; no bile available. ^c Gallbladder injured during surgery resulting in bile in bile. ^d Differences in total solute concentrations, g/dl (not shown) were not significant by analysis of variance, $p > 0.05$. ^e $p < 0.05$ when compared to control by analysis of variance. ^f Six animals in groups not receiving lactulose had bile with LI > 1.0. All had stones. Four animals in groups receiving lactulose had bile with LI > 1.0. One of four had stones. This is significantly different, by χ^2 test, $p < 0.05$, and all expected values were greater than 1 (23).

表15は Marchessault 等によって行なわれたハードボードへの応用例である⁶⁵⁾。爆砕材で作られたボードの強度特性は高密度ハードボードと比較して少し劣るが、その特徴としては厚さ方向の膨潤性が非常に良く、MOE (Modulus of elasticity) は低い MOR (Modulus of Rigidity) が良い。含水率を減少し圧てい速度を遅くすれば強度はもう少し改善されるであろう。

一方、爆砕によって抽出物が得やすくなるため、これら抽出物の利用の研究も多い。Battelle's Columbus Laboratory では guayale からのゴムや有用樹脂の収集のために爆砕法が用いられている⁹³⁾。

爆砕リグニンの有効利用について特に興味ある研究としてその生理活性に関するものがある。表16は Wayman 等の研究結果を示す⁹⁴⁾。ハムスターの胆汁のコレステロールの低下やタン石の蓄積に対する予防策として爆砕リグニンの効果について示したものである。飼料にリグニンやラクチュロースを混入すると胆汁酸の分泌が高くなって血液中のコレステロールの濃度が低くなり胆石ができなくなる。リグニンやラクチュロース単独でもかなり効果的であるが、両者を混合して与えると最も効果があり、コレステロール濃度は約 1/3 に減少し、胆石に関しては実験に供したハムスター13頭すべてがタン石を持たなくなる。このように爆砕リグニンは医薬品としても充分可能性があり、我々も爆砕リグニンの抗変異原性⁹⁵⁾について検討が加えられている。

木材の利用に対して、リグニンの有効利用が最も重要な課題であるが、上述のような付加価値の高い用途に利用される可能性が出てきたことは爆砕法による木材の総合利用も夢から一歩現実に近づいたと言える。

5. 爆砕法による木材の総合利用

前章において色々と個別に爆砕材の有効利用についてみてきたが、これらを取りまとめて一つのフローダイアグラムとして組立ててみた¹⁰⁰⁾。我国の木材需要のうち建築用材を除けば大部分がパルプ用として用いられており、このパルプ化工程から排出される多量のリグニンは燃焼されているのみでほとんど利用されていない。爆砕法を用いてパルプ化工程を変改し、各成分の有効利用が可能になれば今まで薬剤回収のために燃焼されていた大量のバイオマスの資源化が実現されるであろう。したがってパルプ化の工程を主軸として爆砕法による木材の総合利用のシステム化を考えてみた (図32)。まず木材チップを連続式の爆砕装置で処理し、この時発生する揮発性生成物 (フルフラール、酢酸、ギ酸等) は医薬品や化学工業原料として用いられ、ポリアミド等の合成に利用される^{96,97)}。得られた爆砕材はそのまま反芻家畜の飼料として有効であり、キノコの生産やファイバーボードの生産に、さらにはホルマル化やエステル化によってプラスチックに利用できる。また爆砕材をトルラ酵母などで発酵し、Single Cell Protein を多量に含んだ濃厚飼料として利用できるであろう。爆砕材の水抽出によってヘミセルロースの大部分が抽出されるが、これはほとんど単糖化しており主としてキシロースから成る。キシロースは還元してキシリトールとし医薬品や食品添加物として現在利用されている。またキシロースはそのままではアルコール醗酵できないため、異性化酵素によりキシロースに変え、醗酵用に用いることができる^{98,99)}。水抽出された材は続いてルメタノー抽出され、リグニンが多量に得られる。このリグニンは低分子でフェノール性 OH が多く反応性に富むため、還元によって液化燃料やフェノールへの変換、ホルマリン等との共重合反応によりプラスチックや接着剤に、炭火して炭素繊維に、さらに低分子フラクションの分離によりバニリン等の香料や医薬品を得ることも可能である。リグニン抽出用に用いたメタノールはもちろん回収可能であり再利用できる。

これらの抽出により脱リグニンされた爆砕材は次にパルプ化の工程に入る。即ちセパレーターにより水やメタノールを除き、8カット振動スクリーンによってファインとリジェクトに分ける。リジェクトはリファイナーによって解繊されるか直接素飼料として用いることができる。この振動スクリーンとリファイナーの処理は逆転させることも可能である。こうして得られたファインパルプは 150 mesh ワイヤーによって汙過

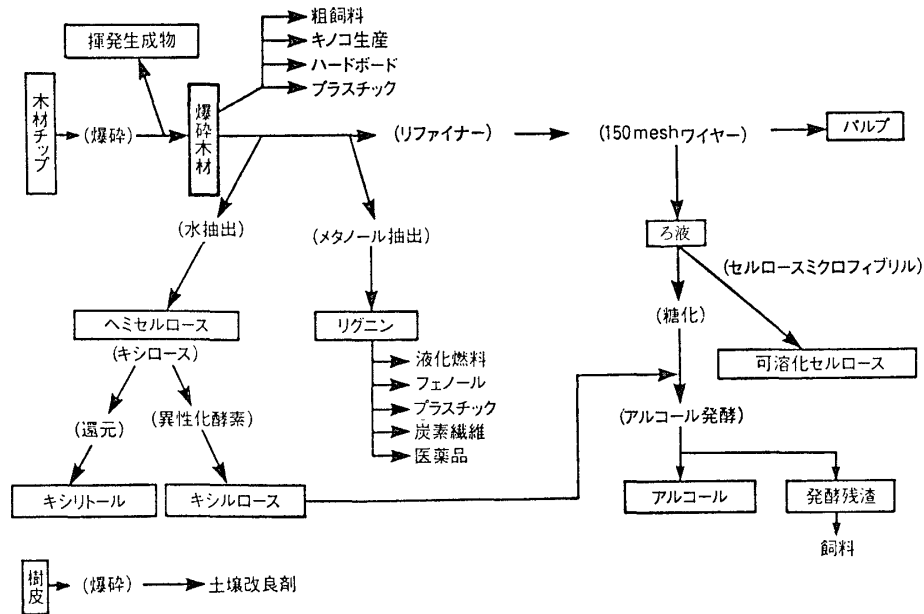


図32 爆砕法による木材の総合利用システムのフローダイアグラム

され未晒パルプが得られる。このパルプは漂白し、紙やセルロース誘導体の合成原料として用いられる。一方ワイヤーを通過した汙液中には微細繊維が多く含まれているが、これはほとんどフィブリル化しているため反応性が高く酵素糖化の原料としては最も好都合であり、醗酵によりアルコールが得られる。醗酵残渣は酵母を多量に含むために濃厚飼料として有効である。このマイクロフィブリルはセルロースゾルとして食品添加物や化粧品に利用できるであろう。

樹皮や葉も爆砕処理により、抽出成分の溶出が容易になり、医薬品等に用いられる。抽出残渣は未処理のものに比べて醗酵が短時間に行なえ、飼料や肥料、土壌改良剤等に有効に用いることができよう。

このように爆砕法はこれからの省エネルギー、省資源時代に適合した処理方法であり、この方法による木材の総合利用の早期実現化が期待される。

6. お わ り に

これらの夢を実現するためにはまず装置の連続化がぜひ必要であり、さらに多方面の研究機関による協同研究が必要である。

この総説を書くに当り、我々との協同研究に加わり、心よく貴重な資料を提供していただきました各研究機関の皆様にご心から感謝致します。さらに本研究の一部は農林水産省の“生物資源の効率的利用技術の開発に関する総合研究（バイオマス変換計画）”の補助金、及び文部省科学研究費、エネルギー特別研究“生物エネルギーの利用と開発”の補助金により成された。

最後に本総説の校閲を賜ったリグニン化学部門樋口隆昌教授、木材化学部門越島哲夫教授に深謝すると共に御批判と討論を戴いた多くの方々に深謝します。

文 献

- 1) 生井俊重：OPEC とメジャー，教育社（1978）
- 2) 中東経済研究所監修：石油情勢 '82，教育社（1982）
- 3) 清和会政策委員会編：これからの日本，新エネルギー時代の開幕，旭屋出版，（1979）
- 4) サンシャイン計画「石炭液化パイロットプラント」「地熱水利用発電プラント」，電源開発社パンフレ

ット

- 5) 跡部行：核エネルギー開発と原子力問題，教育社（1978）
- 6) 熊谷寛夫：原子力，筑摩書房（1970）
- 7) 第51回東北大学金研夏季講習会（1980）：金属水素化合物，2-1
- 8) クリーンエネルギー開発と機能材料，日本金属学会セミナー（1978）
- 9) ポピュラーサイエンス 日本版（週刊ダイヤモンド別冊）ダイヤモンド社（1980）
- 10) 別冊サイエンス特集エネルギー（日本経済新聞社）（1974）
- 11) 谷下市松：太陽エネルギーの利用，恒星社（1974）
- 12) 向坊 隆編者：明日のエネルギーを求めて，学陽書房（1977）
- 13) 日本太陽エネルギー学会編：太陽エネルギー読本，オーム社（1975）
- 14) 藤中正治：第15回熱測定討論会講演要旨集，p. 4（1979）
- 15) 柴田和雄，木谷収編：バイオマスー生産と変換ー＜上＞，＜下＞（1981）
- 16) M. スレッサー/C. レウィス著，須之部淑男／増川重彦訳：バイオマスー生物エネルギー資源ー，共立出版（1982）
M. SLESSER and C. LEWINS: "Biological Energy Resources" E. & F.N. Spon Ltd, London (1979)
- 17) 速水昭彦他訳，宇井勝昭監修：バイオマスエネルギー，学会出版センター（1980）
UK Section of the International Solar Energy Society: "Biomass for Energy", London (1979)
- 18) H. MISLIN and R. BACHOFEN: "New Trends in Research and Utilization of Solar Energy through Biological Systems" Birkhauser Verla Basel, Boston, Stallgart (1982)
- 19) I.S. GOLDSTAIN: "Organic Chemicals from Biomass", CRC Press (1981)
- 20) D.A. STAFFORD, D. L. HAWKES and R. HORTON: "Methane Production from Waste Organic Matter", CRC Press (1980)
- 21) K. SARKANEN and D.A. TILLMAN: "Progress in Biomass Conversion, Vol. 1, Vol. 2 and Vol. 3, Academic Press Inc. (1979), (1980) and (1982)
- 22) C. R. WILKE: "Cellulose as a Chemical and Energy Resource", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toront (1975)
- 23) A. FIECHTER: "Advances in Biochemical Engineering" Vol. 17 (1980) and Vol. 20 (1981)
- 24) 文部省科学研究費補助金エネルギー 特別研究ー“生物エネルギーの利用と開発”昭和57年度研究成果報告（班代表山本武彦）（1983）
- 25) 生物資源の効率の利用技術の開発に関する総合研究（バイオマス変換計画）昭和57年度研究報告，農林水産技術会議事務局（1983）
- 26) 佐々木恵彦：バイオマスー生産と変換ー（上），学会出版センター，p. 69（1981）
- 27) D.O. HALL: Solar Energy, 22, 307 (1979)
- 28) 柴田和雄：バイオマスー生産と変換ー（上），学会出版センター，p. 3（1981）
- 29) D.O. HALL: Fuel, 57, 322 (1978)
- 30) 林野庁（監修）：林業統計要覧，林野弘済会（1979）
- 31) A. J. KERR and D.A.I. GORING: Cellulose Chem. Technol., 9, 563 (1975)
- 32) A.J. BAKER, M.A. MILLETT and L.D. SATTER: Cellulose Technol. Research, ACS Symp. Ser. 10, 75 (1975)
- 33) M.A. MILLETT, M.J. EFFLAND and D.F. CAULFIELD: Hydrolysis of Cellulose and Mechanism of Enzymatic and Acid Catalysis, Adv. Chem. Ser., 181, 71 (1979)
- 34) T. TASSINARI, C. MACY, L. SPANO and D.D.Y. RYU: Biotechnol. Bioeng., 22, 1689 (1980)
- 35) 村木永之介，夜久富美子，田中龍太郎，越島哲夫：木材学会誌，28, 122 (1982)
R. TANAKA, F. YAKU and T.KOSHIJIMA: Cellulose Chem. Technol., 14 859 (1980)
- 36) 佐々木堯：日食工誌，28, 508 (1981)
- 37) 武藤文男：バイオマスとバイオテクノロジー'83，日本能率協会，4, 19 (1983)
- 38) D.H. BEARDMORE, L.T. FAN F and Y.H. LEE: Biotechnol. Letters, 2, 435 (1980)
- 39) Y.W. HAN, J. TIMPA, A. CIEGLER, C.WF. CURRY and E.N. LAMBREMINT: Biotechnol. Bioeng., 23, 2525 (1981)

- 40) M. KUMAKURA K and I. KAETSU: *Biotechnol. Bioeng.*, **20**, 1309 (1978)
- 41) 小島慶一: バイオマスとバイオテクノロジー '83, 日本能率協会, **4**, 9 (1983)
- 42) 志水一允, 宇佐見国典: 木材学会誌 **24**, 632 (1978)
- 43) Y.Y. LEE, C.M. LIN, T. JOHNSON and R.P. CHAMBERS: *Biotechnol. Bioeng., Symp.* **8**, 75 (1979)
- 44) N. TOYAMA and K. OGAWA: *Proc. IVIFS Fermentation Today*, p. 743 (1972)
- 45) W.C. FEIST, A.J. BAKER and H. TARLOW: *J. Animal Sci.*, **30**, 832 (1970)
- 46) 広居忠量: 木材学会誌, **27**, 684 (1981)
- 47) R.H. MARCHESSAULT, S. COULOMBE, T. HANAI and H. MORIKAWA: *Transactions*, **6**, TR 52 (1980)
- 48) 棚橋光彦: バイオマスとバイオテクノロジー '83, 日本能率協会, **4**, 1 (1983)
- 49) 棚橋光彦, 高田信輔, 樋口隆昌, 花井四郎: 第33回木材学会大会要旨集, p. 292 (1983)
- 50) 森川弘道: 化学と生物, **19**, 286 (1981)
- 51) 岡村圭三: ウッドケミカルの先端技術と展望, R & D レポート, **40**, p. 39 (1983)
- 52) R.H. MARCHESSAULT and J. St-PIERRE: in "Future Sources of Organic Raw Materials CHEMRAWN I" edited by L.E. St-BROWN, G.R. BROWN, Pergamon Press, p. 613 (1980)
- 53) R.H. MARCHESSAULT, S. COULOMBE, H. MORIKAWA M and D. ROBERT: *Can. J. Chem.*, **60**, 2372 (1982)
- 54) M.G. TAYLOR, Y. DESLANDES, T. BLUHM, R.H. MARCHESSAULT, M. VINCENDON and J. SAINT-GERMAIN: *TAPPI*, **66**, (6), 92 (1983)
- 55) J.H. LORA and M. WAYMAN: *TAPPI*, **61**, (12), 88 (1978)
- 56) M. WAYMAN and M.G.S. CHUA: *Can. J. Chem.*, **57**, 2599 (1979)
- 57) J.H. LORA and M. WAYMAN: *Can. J. Chem.*, **58**, 669 (1980)
- 58) M. WAYMAN and J.H. LORA: *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2187 (1980)
- 59) M. TANAHASHI, T. AOKI and T. HIGUCHI: *Holzforschung*, **36**, 117 (1982)
- 60) M. TANAHASHI, T. AOKI and T. HIGUCHI: *Mokuzai Gakkaishi*, **27**, 116 (1981)
- 61) 青木 務, 白石信夫, 棚橋光彦, 横田徳郎, 山田 正: 木材研究・資料, **15**, 61 (1980)
- 62) M. TANAHASHI, S. TAKADA, T. AOKI, T. GOTO, T. HIGUCHI and S. HANAI: *Wood Research* **69**, 36 (1983)
- 63) W.H. MASON: U.S. pat. 1 655 618 (1928); W.H. MASON: *Paper Trade J.*, **55**, 131 (1927)
- 64) IOTECHE Corp.: *Ottawa On Can. Energy Res. Abstr.* **34** 662, 5 (22) (1980) E.A. DELONG: *Can. Pat.*, 1 096 374.
- 65) R.H. MARCHESSAULT, S.L. MALHOTRA, A.Y. JONES and A. PEROVIC: ACS Meeting, Kansas City (1982) Division of Cellulose, Paper and Textile Chemistry.
- 66) R. BENDER: U.S. Pat. 4 136 207 (1979)
- 67) 木材研究所: 京大広報, No. 244, 9303 (1982). 紙パ技術タイムス編集部; 紙パ技術タイムス, **52** (9), 21 (1982)
- 68) 本多紀元: アルコールハンドブック, 発酵工業協会, p. 364 (1950)
- 69) K. TODHEID: In, "Water - A Comprehensive Treatise" ed. by F. FRANKS, Vol. **1**, Chapter **13**, p. 463 (1972)
- 70) 棚橋光彦他: 未発表論文 (一部第33回日本木材学会大会要旨集, p. 282 (1983))
- 71) 後藤俊幸, 原田浩, 棚橋光彦, 樋口隆昌, 高田信輔: 第33回木材学会大会要旨集, p. 38 (1983)
- 72) T. GOTO, H. HARADA and H. SASAKI: *Wood Sci. Technol.*, **12**, 223 (1978)
- 73) 後藤俊幸, 棚橋光彦他: 未発表論文
- 74) 青木 務, 棚橋光彦他: 未発表論文
- 75) 青木 務, 棚橋光彦, 樋口隆昌, 高田信輔: 第33回木材学会大会要旨集, p. 281 (1983)
- 76) 棚橋光彦, 樋口隆昌, 高田信輔, 花井四郎: 第27回リグニン化学討論会要旨集, p. 81 (1982)
- 77) 木材研究所パネル
- 78) M. WAYMAN: 1983 International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, **3**, 72 (1983)
- 79) 花井四郎, 矢野忠徳, 清藤幸一, 大野 修, 安藤真吾, 樋口隆昌, 棚橋光彦: 日本醸酵工学会大会 (大阪) p. 179 (1982)
- 80) M.G. JACKSON: *Feed Sci. Technol.*, **2**, 105 (1977)
- 81) T. KLOPFENSTEIN: In, "Upgrading Residues and By-products for Animal" ed. by J.H. HUBER,

- CRC Press Inc. Flodia, p.40 (1981)
- 82) 棚村恭子, 宮崎 昭, 川島良治, 樋口隆昌, 棚橋光彦, 清藤幸一：日本畜産学会報, **54**, 206 (1983)
 - 83) 棚村恭子, 宮崎 昭, 川島良治, 樋口隆昌, 棚橋光彦：日本畜産学会要旨集, p.45 (1983)
 - 84) 亀岡喧一他：日本畜産学会関東支部大会 (宇都宮), p.11 (1982)
 - 85) 則元 京, 師岡淳郎, 山田 正, 白石信夫：第33回木材学会大会要旨集, p.208 (1983)
 - 86) S.V. ロニカー, 白石信夫, 横田徳郎, 棚橋光彦, 樋口隆昌：第33回木材学会大会要旨集, p.207 (1983)
 - 87) H. MAMERS, D. MENZ and J.P. YURITTA: Appita, **33**, 201 (1979)
 - 88) H. MAMERS, J.P. YURITTA and D.J. MENZ:TAPPI, **64**, (7), 93 (1981)
 - 89) J.J. O' CONNOR: TAPPI, **55**, (3), 353 (1972)
 - 90) T.N. KLEINERT: TAPPI, **48**, (8), 447 (1965)
 - 91) 棚橋光彦, 樋口隆昌：第50回紙パルプ研究発表会要旨集, p.86 (1983)
 - 92) 棚橋光彦, 樋口隆昌：未発表論文
 - 93) Battelle's Columbus Laboratories 私信
 - 94) O.D. ROTSEIN R, R.M. KEY, M. WAYMAN and S.M. STRASBERG: Gastroenterology, **81**, 1098 (1981)
 - 95) K. MORITA, H. YAMADA, S. IWAMOTO, M. SOTOMURA and A. SUZUKI: J. Food Safety, **4**, 139 (1982)
 - 96) R.H. LEITHEISER, B.R. BOGNER and F.C. GRANT-ACQUAH: Proceedings of 1980 Symposium "Wood Adhesives Research, Application, and Needs", USDA Forest Products Laboratory, p. 59 (1980)
 - 97) 岡村圭造：“有機資源の化学” 化学増刊 **90**, 化学同人, p.7 (1981)
 - 98) 阪本礼一郎, 林裕隆, 森山康司, 村尾沢夫：醸工, **60**, 333 (1982)
 - 99) P.Y. WANG,C. SHOPSIS and H. SCHNEIDER: Biochem. Biophys. Res. Commun., **94**, 248 (1980)
 - 100) 棚橋光彦, 樋口隆昌：高分子加工, **32**, 595 (1983)