

# Selected Article

一般論文

## 超臨界水技術によるリグノセルロースからのエタノール生産プロセス

江原 克信, 坂 志朗

リグノセルロースは、超臨界水 (>374 °C >22.1 MPa) 中で分解され、水可溶部、沈殿物、メタノール可溶部、及び超臨界水不溶残渣へ分離された。水可溶部には、炭水化物 (セルロース、ヘミセルロース) 由来の加水分解物、脱水化物、断片化物及び有機酸類が含まれていた。沈殿物は、通常の水には不可溶であるが超臨界水に可溶性多糖であった。一方、メタノール可溶部は、エーテル結合が優先して開裂することで得られる縮合型のリグニン由来物質で構成されていた。これらの結果から、超臨界水処理はエタノール生産システムの前処理として適切であると考えられた。

### はじめに

現在、大量のエネルギー、有機化学物質及び合成高分子は、石油に代表される化石資源から得られている。しかしながら、化石資源は枯渇する資源であり、かつその燃焼によって環境中の二酸化炭素濃度を高めてしまう。一方、リグノセルロース<sup>1)</sup>を始めとするバイオマス資源は豊富に存在し、かつカーボンニュートラルであるため環境の二酸化炭素増加に寄与しない。従って、化石資源をバイオマス資源で代用することは、地球温暖化を抑制するために実現されるべきであり、特に食料と競合しないリグノセルロースの利用は重要である。

バイオマスの効率的な利用を実現するために、熱分解<sup>1)</sup>や酸加水分解などの化学変換について検討が続けられている。また、セルロース資源を糖化した後に得られる糖類を発酵させエタノールを得る検討もなされている。炭水化物を糖化する変換手法として酸加水分解法<sup>2)</sup>及び酵素糖化<sup>3)</sup>があるが、前者には酸による反応器の腐食、後者には酵素の生産にコストがかかる<sup>4)</sup>という欠点がある。一方、近年これらとは異なる超臨界水 (>374 °C, >22.1 MPa) を利用した変換技術も注目されている。

超臨界水は、常温常圧<sup>5-7)</sup>の水とは異なる特性を有している。超臨界水のイオン積 $(K_w)$ は、常温常圧の水より3~4桁も大きくすることができるため、酸やアルカリを添加することなく加水分解の反応場を実現できる。更に、常温常圧の水の誘電率は約80であるが、超臨界水

の誘電率は10~20に低下し、疎水性の物質も可溶化することができる。

以上の背景のもと、本稿では超臨界水技術によるリグノセルロースの変換挙動に関する筆者らの研究成果を中心に概説した。また得られた結果から、超臨界水技術によるリグノセルロースからのエタノール生産プロセスについて考察した。

\*1: 構造的な多糖のセルロース及びヘミセルロース、芳香族化合物の重合体のリグニンから構成されるバイオマスの一種で、樹木などの植物に代表される。

\*2: 水中の $H^+$ イオンと $OH^-$ イオンのモル濃度の積 $[H^+][OH^-] = K_w$ 。

### 超臨界水処理

リグノセルロース資源としてスギ (*Cryptomeria japonica*)、ブナ (*Fagus crenata*)、微結晶セルロース及び摩砕リグニンをを用いた。これらをバッチ型及び流通型超臨界水装置 (図1) で処理した。流通型装置では、400 °C 及び40 MPaまでの超臨界水処理が可能である。また、予熱器で調製された超臨界水とスラリー状のリグノセルロースを反応管 (1.9 cm) で混合させ、更に反応管の出口では冷却水を直接反応流体へ混合させるため、昇温と冷却がごく短時間で可能である。従って、0.1秒単位のごく短時間の反応時間を制御することが可能である。なお、処理条件は各図表に記載されており、処理装置の詳細は既報<sup>8)</sup>を参照されたい。

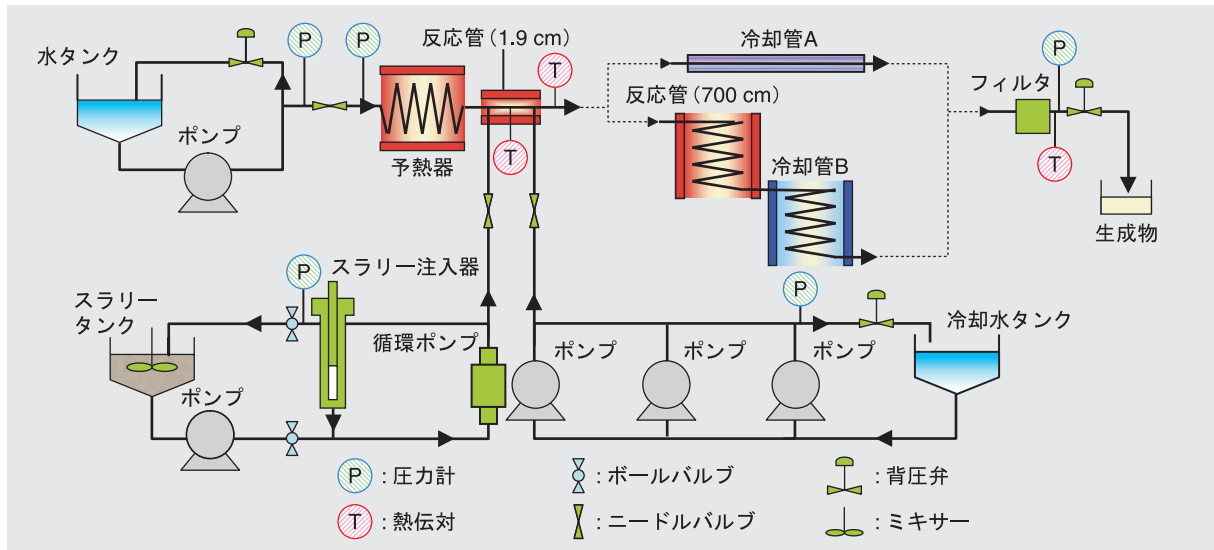


図1 流通型超臨界水処理装置の概略図

図2に、リグノセルロースを超臨界水もしくは亜臨界水<sup>\*3</sup>処理して得られる生成物の分離図を示す。処理試料は、水可溶部、沈殿物、メタノール可溶部及びメタノール不溶残渣<sup>9,10</sup>へ分離される。セルロースを超臨界水中で適切に処理した場合には、メタノール可溶部及びメタノール不溶残渣は得られなかった。一方、摩砕リグニン(MWL)のようなリグニン試料は、主にメタノール可溶部及びメタノール不溶残渣として回収された。従って、

前者の2画分及び後者の2画分は、それぞれ炭水化物(セルロース及びヘミセルロース)由来物及びリグニン由来物で構成されていると考えられる<sup>[11]</sup>。なお適切な処理条件においては、メタノール不溶残渣の生成は無視できるほどであった。

\*3: 明確に定義されていないが、超臨界水よりも低温低圧の加圧熱水をいう。

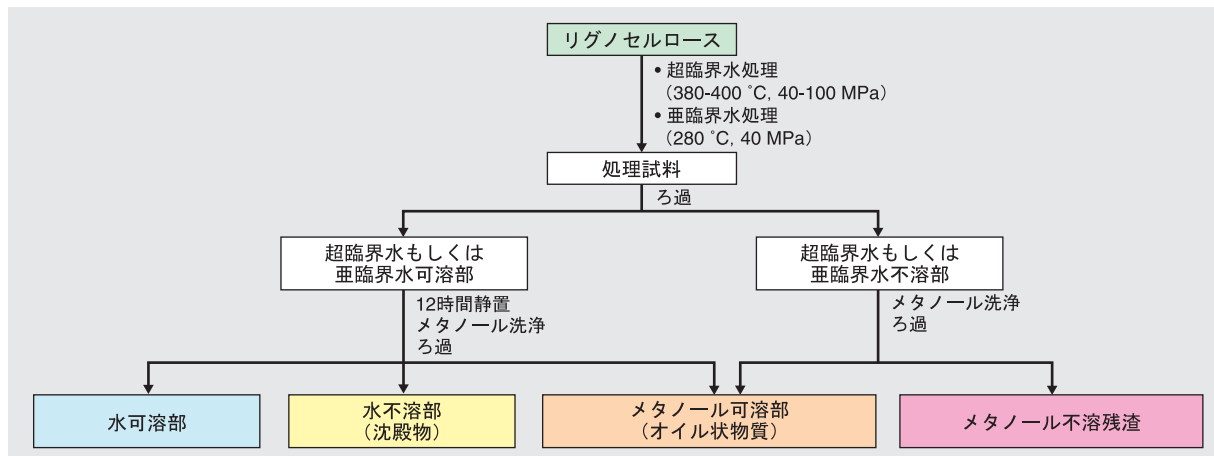


図2 リグノセルロースを超臨界水もしくは亜臨界水処理して得られる生成物の分離図

## セルロースとヘミセルロースの分解 水可溶部

セルロースは超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせた処理により水可溶部へと分解された<sup>[11,12]</sup>。水可溶部には加水分解物としてセロオリゴ糖、グルコース及びフルクトースが含まれていた。また、単糖の脱水化物であるレボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラール(5-HMF)及びフルフラール、更には断片化物であるメチルグリオキサール、グリコールアルデヒド、ジヒドロキ

シアセトン及びエリスロースも存在していた<sup>[10]</sup>。これらの化合物に加えて、ピルビン酸、乳酸、グリコール酸及び酢酸もキャピラリー電気泳動により同定された<sup>[13,14]</sup>。オリゴ糖の分析はMALDI-TOFMS<sup>4</sup>によって行われた。その結果、水可溶部にはセロドデカオース(重合度; DP=12)までのセロオリゴ糖が含まれており、超臨界水処理を施した場合は一部の還元性末端が、レボグルコサン、エリスロース及びグリコールアルデヒド<sup>[10]</sup>に分解していることが確認された。

また、スギ及びブナを処理して得られる水可溶部には、ヘミセルロース由来(グルコマンナンからのグルコース及びマンノース、及びキシランからのキシロース)の加水分解物が含まれていた。

- \*4: MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization:マトリックス支援レーザー脱離イオン化)法とTOFMS(Time of Flight Mass Spectrometry:飛行時間型質量分析法)を組み合わせた分析法。
- \*5: 重合度(Degree of Polymerization)は、重合体分子を構成する繰り返し単位の数。

## 沈殿物

セルロースを超臨界水処理した時に得られる沈殿物については、いくつかの研究グループによって報告されている<sup>[15,16]</sup>。しかし、それらの分子量分布は不明であった。従って、沈殿物をフェニルイソシアネートによって誘導体化した後に、GPC分析<sup>6)</sup>を行った。その結果、沈殿部物のDPIは、13~100であることが明らかとなった<sup>[10]</sup>。一方、一旦乾燥した沈殿物のX線回折図は、セルロース型を示した。セルロース型は、セルロース型が一旦溶解された後に再生されることで得られる。従って、沈殿物は、常温常圧の水には不溶であるが超臨界水に

は可溶性多糖であると考えられる<sup>[10]</sup>。

\*6: ゲル浸透クロマトグラフ分析(Gel Permeation Chromatograph)。

## セルロースの分解反応

表1に、セルロースを超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせて処理して得られる生成物の収率を示す。0.12秒の超臨界水処理(380 °C及び40 MPa)では、沈殿物、オリゴ糖、グルコース及びフルクトースを含む加水分解物の総収率が75.6%に達した。しかし、処理時間が延長されると加水分解物の収率は減少し、脱水化物、断片化物、及びその他物質の収率が増加した(表1の番号1-3)。従って、エタノール生産の原料となりうる加水分解物を高収率で得るためには、0.1秒単位の反応時間を制御する必要がある。更に、380 °C、25 MPa(表1の番号4, 5)及び400 °C、40 MPa(表1の番号6-8)の超臨界水処理においても同様の結果が得られた。これらの結果から、セルロースは超臨界水中で加水分解、脱水及び断片化反応によって分解されることが明らかとなった<sup>[10]</sup>。

表 1 セルロースを超臨界水、亜臨界水及び両者を組み合わせて処理して得られる生成物の収率

処理 番号	時間 (秒)	収率(%)						文献 番号
		超臨界水可溶部				沈殿物 (加水分解物)	超臨界水 不溶部	
		水可溶部	脱水化物	断片化物	その他*			
a) 超臨界水(380 °C, 40 MPa)								
1	0.12	44.4	0.3	4.0	20.1	31.2	0.0	10
2	0.24	49.4	4.3	12.2	22.0	12.1	0.0	
3	0.48	26.4	11.0	25.6	37.0	0.0	0.0	
b) 超臨界水(380 °C, 25 MPa)								
4	0.24	50.5	4.9	13.3	18.1	13.2	0.0	10
5	0.48	28.8	8.0	20.1	43.1	0.0	0.0	
c) 超臨界水(400 °C, 40 MPa)								
6	0.10	30.7	0.7	4.8	5.0	49.0	9.8	20
7	0.20	41.8	2.0	11.2	3.3	41.7	0.0	
8	0.30	46.7	2.2	12.3	32.7	6.1	0.0	
d) 亜臨界水(280 °C, 40 MPa)								
9	120	14.7	2.4	0.6	31.8	0.0	50.5	20
10	180	19.5	5.1	1.9	32.2	0.0	41.3	
11	240	22.7	14.7	3.9	41.4	0.0	17.3	
e) 複合処理**(400 °C, 40 MPa, 0.1秒, その後 280 °C, 40 MPa, 15-45秒)								
12	0.1+15	51.2	1.6	4.9	24.2	18.1	0.0	20
13	0.1+30	66.8	1.7	5.8	14.5	11.1	0.0	
14	0.1+45	52.1	10.7	9.7	27.5	0.0	0.0	

\* その他の物質は同定された物質の総収率を総量から差し引いた値。

\*\* 超臨界水処理の後に15秒、30秒及び45秒の亜臨界水処理を後続した。

亜臨界水処理における(表1の番号9-11)加水分解物の収率は、超臨界水処理の場合より低かった<sup>[17]</sup>。従って、加水分解物を得るには、亜臨界水処理よりも超臨界水処理の方が適していると考えられた。これは、超臨界水中では水素結合が開裂するため<sup>[18]</sup>、セルロースの結晶の構造に“ゆるみ”が生じ、セルロース分子の外部だけでなく内部からも分解が進行するためと推察される<sup>[19]</sup>。また、亜臨界水処理における断片化物の収率は、超臨界水処理よりも低かったことから、超臨界水と亜臨界水ではセルロースの分解機構が異なると推察された。そ

こで、超臨界水及び亜臨界水間のセルロース分解の比較研究を行ったところ、図3に示したような違いが明らかになった。すなわち、超臨界水処理の場合には、グリコシド結合の内部から分解が進むがオリゴ糖の還元性末端の断片化が起こってしまう。また、断片化反応が脱水化反応より起こりやすい。一方、亜臨界水処理の場合には、グリコシド結合の開裂は超臨界水処理の場合よりもセルロース分子の外部から進行し、オリゴ糖の還元性末端は安定である。また、脱水化反応のほうが断片化反応よりも起こりやすい。

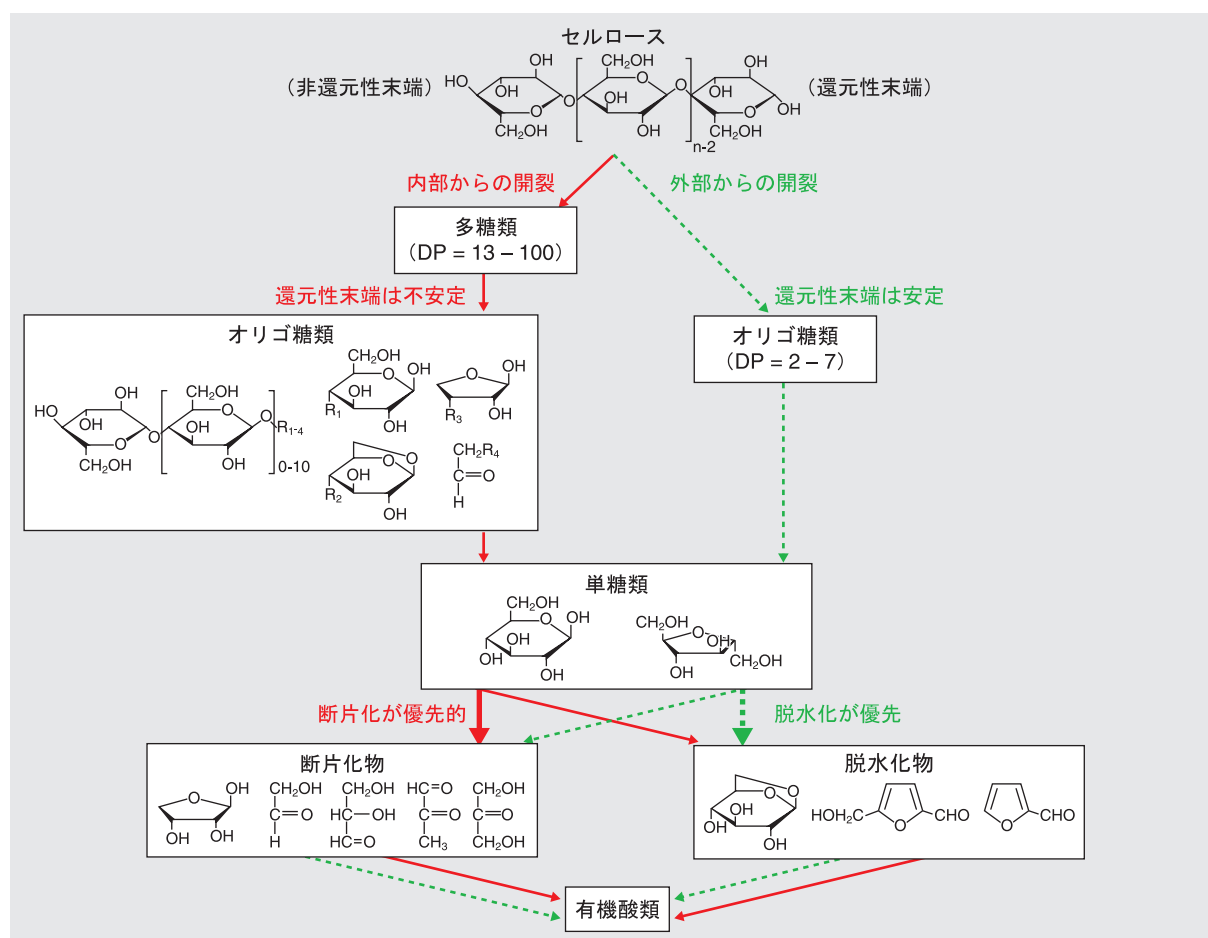


図3 超臨界水と亜臨界水中におけるセルロース分解挙動の違い

\* 実線及び点線はそれぞれ超臨界水及び亜臨界水中での分解経路を示す。

これらの知見をもとに、0.1秒の超臨界水処理の後に、15、30、及び45秒の亜臨界水処理を後続させる複合処理を行った。その結果、セルロースの分解挙動を制御し、水可溶部中の加水分解物を増加させることに成功した(表1の番号12-14)<sup>[17]</sup>。

このように、目標生成物を高収率で得るためには、反応経路を制御することが重要である。従って、多くの研究者によって、セルロースの分解に関して基礎及び応用の両面から研究が続けられている<sup>[15, 20-24]</sup>。

## リグニンの分解

### リグニンモデル化合物の分解

リグニンは、リグノセルロースの約25%を占める主成分のひとつであり、フェニルプロパン単位がβ-O-4、α-O-4、β-1、5-5などで結合した無定形の三次元高分子である。従って、その分解挙動を検討する際には、リグニンモデル化合物がしばしば用いられる。

超臨界水中でのリグニンの反応を追跡するために、β-O-4型(非縮合型)及び5-5型(ビフェニル縮合型)の二量体リグニンモデル化合物を超臨界水処理(380 °C, 100 MPa)した。その結果、β-O-4化合物は容易に分解し、グアイアコールを与えた。一方、ビフェニル型5-5結合のモデル化合物は安定であった(図4)。この結果から、超臨界水中では、リグニンの非縮合型結合は開裂するものの、縮合型結合は安定していると推察された<sup>[9]</sup>。

表2 スギ及びブナを超臨界水処理(400 °C, 115 MPa, 8秒)して得られるメタノール可溶部の収率と、そのフェノール性水酸基量、ニトロベンゼン酸化生成物収率及び平均分子量

		収率(%)	フェノール性水酸基 (個/100個 C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> 単位)	ニトロベンゼン酸化生成物 (mmol/g リグニン)	Mw / Mn
スギ (33.6%)	未処理リグニン	-	16.7	1.9	-
	メタノール可溶部	25.6	31.3	0.5	663 / 335
ブナ (26.3%)	未処理リグニン	-	14.1	2.1	-
	メタノール可溶部	17.8	38.6	0.2	569 / 333

\* 括弧内の値はリグニン量(%)を示す。

表2に、スギ及びブナを超臨界水処理(400 °C, 115 MPa, 8秒)して得られるメタノール可溶部の収率と、そのフェノール性水酸基量、ニトロベンゼン酸化生成物収率及び平均分子量を示す。未処理のスギ及びブナ中のリグニンのフェノール性水酸基は、フェニルプロパン(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>)100個あたりそれぞれ16.7及び14.1個であった。しかしながら、それらを超臨界水処理して得られるメタノール可溶部では、フェノール性水酸基が増加していた。一方、メタノール可溶部のニトロベンゼン酸化生成物の収率は、未処理のリグニンのものより減少していた。更に、GPC分析の結果から、スギのメタノール可溶部の数平均分子量<sup>\*</sup>(Mn)及び重量平均分子量<sup>\*</sup>(Mw)は、それぞれ335と663であった。

フェノール性水酸基はリグニンのエーテル結合が開裂することによって生成する。また、ニトロベンゼン酸化生成物は、主として非縮合型リグニンから得られるためエーテル結合量の目安となる。これらの結果から、リグノセルロース中のリグニンは主に非縮合型結合が優先的に開裂することで分解し、その結果、縮合型結合した

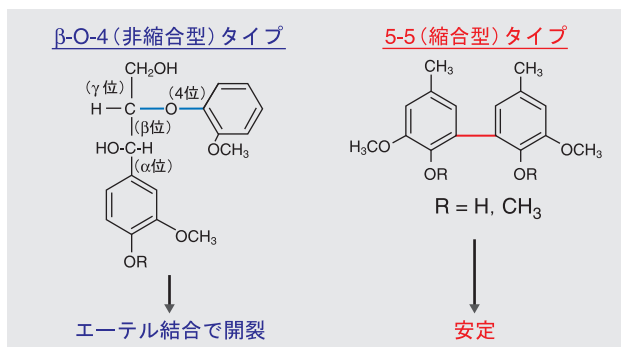


図4 超臨界水処理(400 °C, 115 MPa, 8秒)におけるβ-O-4及び5-5タイプリグニンモデル化合物の反応性

### メタノール可溶部

オイル状物質がメタノールに可溶化された形で得られるこの画分は、リグニンを含んでいる試料からのみ得られた。また、表2に示すように、その収率は試料のリグニン含量と同等であった。従って、メタノール可溶部は主に、リグニン由来物質で構成されると考えられた<sup>[9]</sup>。

二量体や三量体程度のリグニン由来物質がメタノール可溶部に得られてくることが明らかとなった<sup>[9]</sup>。更に、GC-MS分析で低分子のリグニン由来物質を同定したところ、リグニンの基本骨格であるフェニルプロパン(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>)骨格以外にも、C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>骨格及びC<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>骨格を持った物質も含まれていることが確認された。この結果は、超臨界水中ではエーテル結合だけでなく、リグニン中のプロピル基鎖の一部も開裂していることを示している<sup>[25-30]</sup>。

\*7:  $N_i$ 個の分子量 $M_i$ の分子( $i = 1, 2, \dots$ )からなる多分散系について、数平均分子量 $M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$ 、重量平均分子量 $M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$ 。

$M_w$ と $M_n$ の比は、分子量分布の広がりを示す(岩波理化学辞典)。

## おわりに

### 超臨界水処理によるリグノセルロースの効率的利用

以上のように、セルロースが適切な条件下で超臨界水処理されると加水分解物である多糖 (DP 13-100)、オリゴ糖 (DP 2-12) 及びグルコースが得られることが明らかとなった。筆者ら及びSasakiらは、セルロースの超臨界水処理で得られた多糖とオリゴ糖が希硫酸<sup>31)</sup>またはセルラーゼ<sup>32)</sup>によって効率的にグルコースへと加水分解されることを報告している。また、リグニンのエーテル結合は開裂され、さまざまな芳香族化合物として加水分解物から分離される。従って、超臨界水処理はエタノール

生産システムに適切な前処理法であると考えられる。図5に、超臨界水処理を用いたリグノセルロースからのエタノール生産プロセスの概略図を示す。このプロセスにおいては、超臨界水処理の後に水可溶部、沈殿物及びメタノール可溶部が分離され、前者の2画分は酵素糖化された後に醗酵されエタノールへ変換される。一方、リグニンから得られたさまざまな芳香族化合物は、更に水素化分解などの変換を行うことで高付加価値の物質 (ベンゼン、フェノール、カテコール、オクタン価向上剤など) に変換することができる。現在、京都大学エネルギー科学研究科においては、本プロセスを実現するために継続して研究が行われている。

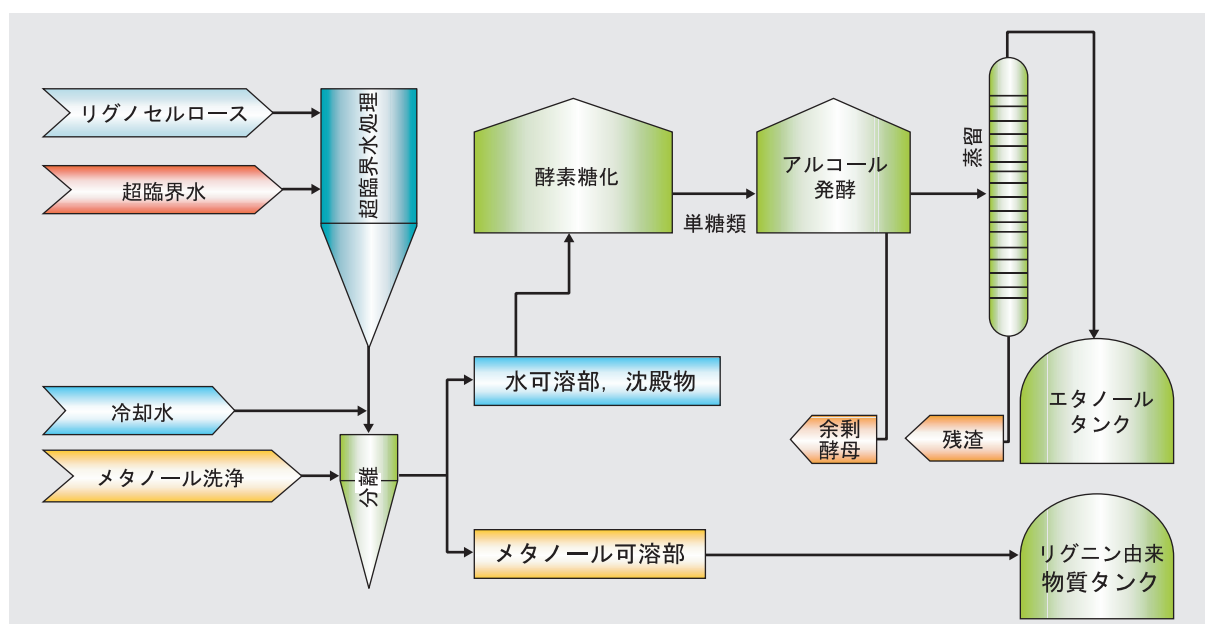


図5 超臨界水処理を用いたリグノセルロースからのエタノール生産プロセスの概略図

## 謝辞

この研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業 (JSPS-RFTF97P01002)、京都大学21 COEプログラム“環境調和型エネルギーの研究教育拠点形成”、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のNEDO産業技術養成事業の研究支援の下に行われた。ここに感謝の意を表す。

## 参考文献

- [ 1 ] A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73 (2000)
- [ 2 ] 江原克信, 坂志朗, 4.2酸加水分解. バイオマス・エネルギー・環境 (坂志朗編), IPC出版, 東京, pp. 251-260 (2001)
- [ 3 ] V. S. Chang, M. T. Holtzaple, Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **84-86**, 5-37 (2000)
- [ 4 ] I. S. Goldstein, The hydrolysis of wood, *Tappi*, **63**, 141-143 (1980)
- [ 5 ] W. B. Holzappel, Effect of pressure and temperature on the conductivity and ionic dissociation of water up to 100 kbar and 1000 °C, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4424-4428 (1969)
- [ 6 ] E. U. Franck, Water and aqueous solutions at high pressures and temperatures, *Pure Appl. Chem.*, **24**, 13-29 (1970)
- [ 7 ] D. Frenandez, A. Goodwin, E. Lemmon, S. Levelt, R. Williams, A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K

- at pressure up to 1200 MPa including derivatives and Debye-Huckel coefficients, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1125-1169( 1997 )
- [ 8 ] D. Kusdiana, E. Minami, K. Ehara, S. Saka, Development of the batch-type and flow-type supercritical fluid biomass conversion systems, In: Proceedings of 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, pp. 789-792 ( 2002 )
- [ 9 ] K. Ehara, S. Saka, H. Kawamoto, Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water., *J. Wood Sci.*, **48**, 320-325( 2002 )
- [ 10 ] K. Ehara, S. Saka, A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water, *Cellulose*, **9**, 301-311( 2002 )
- [ 11 ] S. Saka, R. Konishi, Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment, In: Progress in thermochemical biomass conversion ( Ed. A. V. Bridgwater ) Blackwell Sci., Oxford, pp. 1338-1348.( 2001 )
- [ 12 ] S. Saka, T. Ueno, Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water, *Cellulose*, **6**, 177-191( 1999 )
- [ 13 ] K. Ehara, S. Saka, Recent progress in transformation of lignocellulosics to fuels and chemicals by supercritical water technology, In: ACS Book Ser 889. Lignocellulose biodegradation ( Eds. B. C. Saha and K. Hayashi ) ACS, Washington DC, pp. 69-83( 2004 )
- [ 14 ] K. Yoshida, K. Ehara, S. Saka, Characterization of low-molecular-weight organic acids from wood components as treated in supercritical water, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **121-124**, 795-806( 2005 )
- [ 15 ] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2883-2890( 2000 )
- [ 16 ] T. Sumi, T. Sakaki, H. Ohba, M. Shibata, Application of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry to insoluble glucose oligomers in decomposed cellulose, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **14**, 1823-1827( 2000 )
- [ 17 ] K. Ehara, S. Saka, Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water and their combined treatments, *J. Wood Sci.*, **51**, 148-153( 2005 )
- [ 18 ] W. T. Lindsay, Hydrogen bonding and water structure. In: The ASEME handbook on water technology for thermal power systems( Ed. P. Cohen ) ASEME, New York, pp. 371( 1981 )
- [ 19 ] 坂志朗, 超臨界水による木材のポストペトロケミストリー, *木材工業*, **56**, 105-110( 2001 )
- [ 20 ] M. Sasaki, M. Fukawa, K. Minami, T. Adschiri, K. Arai, Kinetics and Mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6642-6649( 2002 )
- [ 21 ] H. Ando, T. Sakaki, T. Kokusho, M. Shibata, Y. Uemura, Y. Hatate, Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3688-3693( 2000 )
- [ 22 ] G. Garrote, H. Dominquez, J. C. Parajo', Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *Holz als Roh-Werkstoff*, **57**, 191-202( 1999 )
- [ 23 ] A. T. Quitain, M. Faisal, K. Kang, H. Daimon, K. Fujie, Low-molecular-weight carboxylic acids produces from hydrothermal treatment of organic wastes, *J. Hazardous Materials*, **B93**, 209-220( 2002 )
- [ 24 ] L. Calvo, D. Vallejo, Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub-and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6503-6509( 2002 )
- [ 25 ] R. Concini, P. Burtscher, E. Burtscher, O. Bobleter, Separation and identification of monomeric lignin degradation products by G.L.C.-mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **48**, 63-66( 1983 )
- [ 26 ] R. Kallury, T. Tidwell, F. Agblevor, D. Boocock, M. Holysh, Rapid hydrothermolysis of poplar wood: Comparison of sapwood, hardwood, bark and isolated lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, **7**, 353-371( 1987 )
- [ 27 ] F. Agblevor, D. Boocock, The origins of phenol produced in the rapid hydrothermolysis and alkaline hydrolysis of hybrid poplar lignins, *J. Wood Chem. Technol.*, **9**, 1989( 1989 )
- [ 28 ] T. Sato, G. Sekiguchi, M. Saisu, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai, Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Isopropylphenol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3124-3130( 2002 )
- [ 29 ] D. Takada, K. Ehara, S. Saka, Gas chromatographic and mass spectrometric ( GC-MS ) analysis of lignin-derived products from *Cryptomeria Japonica* treated in supercritical water, *J. Wood Sci.*, **50**, 253-159( 2004 )

- [ 30 ] K. Ehara, D. Takada, S. Saka, GC-MS and IR spectroscopic analyses of the lignin-derived products from softwood and hardwood treated in supercritical water, *J Wood Sci.*, **51**, 256-261 ( 2005 )
- [ 31 ] T. Nakata, H. Miyafuji, K. Ehara, S. Saka, Bio-ethanol from cellulose with supercritical water treatment followed by sulfuric acid hydrolysis, Proceedings of Kyoto University 21st Century COE Program, The 1st International Symposium on Sustainable Energy System, Kyoto, pp. 174 ( 2003 )
- [ 32 ] 佐々木満, 岩崎恵子, 阿尻雅文, 新井邦夫, セルロースの超臨界水可溶化による超高速酵素加水分解, 高分子論文集, **58**, 527-532 ( 2001 )

**江原 克信**

Katsunobu Ehara

水質計測開発部  
水質計測チーム  
博士 ( 農学 )

( 2003年4月から2005年3月まで NEDO養成技術者I種として京都大学大学院エネルギー科学研究科へ出向 )

**坂 志朗**

Shiro Saka

京都大学大学院  
エネルギー科学研究科  
エネルギー社会・環境科学専攻  
教授  
Ph.D.