Original Paper

Development of Coffee Residue Products by Wet Extrusion Molding

Takuma MATSUOKA and Hiroshi NONAKA[†]

(Received October 19, 2020)

湿式押出法によるコーヒー抽出残渣成形品の開発

松岡拓磨, 野中 寛[†]

Coffee residue (spent coffee grounds) has been unused biomass resources and discarded as food waste in a large amount. In this study, we aimed to develop all-biomass coffee residue products by wet extrusion molding with a natural molding aid. Coffee residue and hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) were mixed at a ratio of 8:2 to 5:5, water of 70 to 200% of the solid weight was added and kneaded, as a result, the coffee residue obtained fluidity. The amount of water has a great influence on the fluidity, and it was successful to extrude coffee residue into a plate or hollow shape with water of 100% of the solid weight. Unlike wood powder, the larger the ratio of HPMC was used, the higher the extrusion resistance, the lower the shrinkage and the Young's modulus of the molded products were. The difference in the components probably affected the characteristics because coffee residue has a low cellulose content and a large amount of oil and protein. It is epoch-making that coffee residue can be molded three-dimensionally without using thermoplastic resins with poor biodegradability. The products are possible to solve both the food waste problems and the serious environmental problems originated from plastics.

Key Words

Spent coffee grounds, Food waste, Cellulose derivative, Cellulose thickener, Molding, Plastic replacement, Marine biodegradability

コーヒー抽出残渣(コーヒー粕)は、未利用バイオマス資源であり、食品廃棄物として大量に廃棄されている。本研究では、天然の成形助剤を用いた湿式押出成形により、オールバイオマスのコーヒー粕成形品を開発することを目的とした。コーヒー粕とヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)を8:2~5:5で混合し、固体重量の70~200%の水を加えて混練したところ、コーヒー粕は流動性を発現した。流動特性には水分量が大きく影響し、固形重量の100%の水の添加で板状、中空状に押出成形することに成功した。HPMCの使用割合が多い方が、押出抵抗性が大きく、成形品の収縮率とヤング率が小さくなる傾向が認められた。これは木粉を成形するときとは異なる傾向であり、コーヒー粕はセルロース含量が低く、油分やタンパク質が多量に含まれることから、成分の違いが特性に影響を与えたものと推測された。生分解性の乏しい熱可塑性樹脂不使用でコーヒー粕を三次元成形できることは画期的であり、食品廃棄物問題と近年深刻化しているプラスチックごみ問題の双方を解決するものと期待される。

キーワード

コーヒー粕, 食品廃棄物, セルロース誘導体, セルロース系増粘剤, 成形, プラスチック代替, 海洋生分解性

Graduate School of Bioresources, Mie University, Japan
1577, Kurimamachiya-cho, Tsu-shi, Mie 514-8507, Japan

[†] Corresponding author: nonaka@bio.mie-u.ac.jp

三重大学大学院生物資源学研究所
〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

本論文は、日本エネルギー学会バイオマス部会が主催する第14回バイオマス科学会議(東広島, 2019/1/16-17)において、ポスター賞(得票1位)を受賞した内容を精査し、発展的にまとめたものである。
P-39 コーヒー抽出残渣を利用したストローの押出成形
(三重大院生資)○松岡拓磨, 野中 寛, (ザ・バック)阿部羅貴嗣

1. 緒 言

石油系プラスチックは、軽量、低コスト、成形加工のしやすさなどの観点から大量に生産、消費されている。しかし、近年それらの廃棄物が、マイクロプラスチックをはじめとする深刻なごみ問題を引き起こしている。マイクロプラスチックは環境中に存在する微小なプラスチック粒子であり、生物濃縮によって海鳥や人間の健康にも影響することが懸念されている¹⁾。このような問題に対して、我々はプラスチックの代替物として、食品廃棄物であるコーヒー抽出残渣（以下、コーヒー粕）を用いることを検討している。

コーヒー粕は、日本では年間約 60 万 t（水分 65%）²⁾ 発生しており、大部分は産業廃棄物として処分されている³⁾が、工場内で燃料としてエネルギー利用されている事例もある^{2) 4)}。また下水汚泥とコーヒー粕を混合してメタン発酵を行い、得られるメタンガスで発電、消化汚泥を乾燥させて燃料として使う取組もある³⁾。コーヒー粕からバイオコークスを製造し、焙煎工程のエネルギー源として使うコーヒー豆循環システムの検証も行われている⁵⁾。このほかコンポスト化⁶⁾、飼料化⁷⁾、マテリアル利用としては、活性炭の製造^{8) 9)}、ポリプロピレン（PP）との複合材料開発¹⁰⁾、デンプンから作られる生分解性プラスチック・ポリ乳酸にコーヒー粕を配合したコーヒーストローの製造販売¹¹⁾などが行われている。

一方、著者らは、木粉、紙粉、パルプのような木質繊維に木材由来の増粘作用のあるセルロース誘導体：ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）及び水を添加することにより成形自由度が高い新規木質素材を開発した¹²⁾。またこの素材について、定試験力押出形細管式レオメータを用いて成形加工性を評価した結果、押出成形が可能であることを見出し、中空状押出成形品「ウッドストロー」を開発することに成功した^{13) 14)}。押出成形が可能であることから連続生産が可能で、成形品は成形助剤を含めてすべて天然素材で、海洋生分解性があるためマイクロプラスチック発生の心配がない。そこで本研究では、この湿式押出法をコーヒー粕へと応用して成形品を開発し、コーヒー粕の新しいマテリアル利用法を提示することを目的とする。まずコーヒー粕・HPMC 混練物の流動性から押出成形品の作製が可能な条件を探索した。続いて、得られた条件で押出成形を行い、得られた成形品の強度を調査した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 供試試料

コーヒーマシンで使われた抽出済のコーヒー粕を乾燥させ、超遠心粉碎機（ZM200, ヴァーダー・サイエンティフィク株式会社）を用いて微粉化し、孔径 0.25 mm のリングメッシュを通過したコーヒー粕粉末を回収した。得られた粉末について、粒度分布測定（MT3300EXII, マイクロトラック・ベル株式会社）を行った（Fig. 1）。なおコーヒー粕は、含水率 4.7%、灰分 2.3%であった。HPMC にはメトロース®（90SH-4000, 信越化学工業株式会社）を用いた。HPMC の含水率は 4.1%であった。

Fig. 1 Particle size distribution of coffee residue powder used for wet extrusion in this study

2.2 コーヒー粕と HPMC の混練

コーヒー粕粉末と HPMC 粉末を 8:2 ～ 5:5 で予め混合し、コーヒー粕と HPMC の合計固体重量に対して 70 ～ 200 wt% となるように水を加えた。その後、自転公転攪拌脱泡装置（SK-300S, 株式会社写真化学）を用いて、2000 rpm で 2 分間混練した。この装置は、自転に公転の遠心力を加えることで材料を容器の側壁に押し当て、自転作用により容器側壁と材料との間でせん断力を発生させて攪拌するものである。

2.3 コーヒー粕の流動性評価

コーヒー粕・HPMC 混練物の流動性評価は、既報¹³⁾の木粉・HPMC 混練物と同様に行った。混練物 1.5 g を定試験力押出形細管式レオメータ（CFT-500D, 株式会社島津製作所）のシリンダー（30 °C に設定）内に充填し、上部から断面積 1 cm² のピストンによって、一定の荷重（5 ～ 90 kg）を加えながら、口金（ダイ）（細管直径 3 mm, ダイ長さ 10 mm）より押し出した。せん断速度 0 ～ 800 s⁻¹ におけるせん断応力、粘度の値から試料の流動性を評価した。ただし、ここでは細管の入口、出口における圧力損失を無視しているため、求められるのは見掛けのせん断速度、見掛けの粘度と呼ばれるものである¹⁵⁾。試料が細管から流出したときのせん断応力 τ は、試験圧力を用いて式 (1) により、せん断速度 γ は試料の流出速度（フローレート）を用いて式 (2) により、フローレート Q は、ピストン降下位置 3 mm と 7 mm の間における 1 秒あたりの試料押し出し量と規定されており、式 (3) により求められる。各荷重値におけるせん断応力とせん断速度から、式 (4) のニュートンの粘性法則に従って粘度 η を計算することができる¹⁵⁾。

$$\text{Shear stress } \tau \text{ (Pa)} = \frac{PD}{4L} \quad (1)$$

$$\text{Shear rate } \gamma \text{ (s}^{-1}\text{)} = \frac{32Q}{\pi D^3} \cdot 10^3 \quad (2)$$

$$\text{Flow rate } Q \text{ (cm}^3/\text{s)} = \frac{X}{10} \cdot \frac{A}{t} \quad (3)$$

$$\text{Viscosity } \eta \text{ (Pa}\cdot\text{s)} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

P : 試験圧力 (Pa), $1 \text{ Pa} = 1.01972 \times 10^{-5} \text{ (kgf/cm}^2\text{)}$, D : 細管直径 (mm), L : ダイ長さ (mm), t : 計測時間 (s), X : ピストンの移動距離 (mm), A : ピストンの断面積 (cm^2)

2.4 コーヒー粕の押出成形

コーヒー粕粉末と HPMC 粉末を 8:2 ~ 5:5 の比率で予め混合し、混合物の固体重量に対して 100 wt%となるように水を加えた。その後、自転公転攪拌脱泡装置 (SK-300S, 株式会社写真化学) を用いて、2000 rpm で 2 分間混練し、調製した混練物を細管式レオメータのシリンダー内に充填した。

板状成形品を得るためには、平板作製用特注ダイ (幅 7 mm, 厚さ 1 mm, ダイ長さ 10 mm) を取り付け、一定の荷重を加えながら押し出した。試験荷重はコーヒー粕の比率が高い順から 40 kg (8:2), 45 kg (7:3), 55 kg (6:4), 65 kg (5:5) とした。押し出した成形物は 80 mm の長さで均一にカットし、室温 23°C で乾燥させ、強度試験用試験体とした。中空状押出成形は、ストロー作製用特注ダイ (外径 6 mm, 内径 5 mm, ダイ長さ 10 mm) を取り付け、一定の荷重 (25 kg) を加えて行った。その後、24 時間以上、室温 23°C で乾燥させ、中空状押出成形品を得た。

2.5 コーヒー粕押出成形品の機械的特性

2.4 で作製した強度試験用試験体について、ノギスを用いて断面積を計測した後、卓上試験機 (MCT-Logger1150, A&D 株式会社) を用いて引張試験および曲げ試験を行った。引張試験は、標点距離 50 mm, 引張速度 10 mm/min

で行い、5つのサンプルの平均から、最大引張応力 (引張強度, Tensile strength) と縦弾性係数 (ヤング率, Tensile modulus or Young's Modulus) を算出した。曲げ試験は、支点間距離を 40 mm, 曲げ速度 10 mm/min で行い、4つのサンプルの平均から最大曲げ応力 (曲げ強度, Bending strength) と曲げヤング率 (Bending Young's modulus) を算出した。

3. 結果と考察

3.1 コーヒー粕・HPMC 混練物の性状

Fig. 2 (a) (b) に、水分含量の異なるコーヒー粕・HPMC 混練物の外観を示す。コーヒー粕:HPMC:水 = 7:3:7 の混練物 (a) は粉末状となったが、水分量の増加に伴って粘弾性のある粘土質となった。コーヒー粕:HPMC:水 = 7:3:20 の混練物 (b) は、多量の水分により静的状態においても流動性が生じ、木粉使用時¹³⁾に比べて柔らかくなった。7:3:7 の混練物 (a) が粘土状にならなかったのは、HPMC が増粘するための水分量が不足したためであるが、素材自体は湿潤で、加圧すれば流動すると予想された。対して、水分含量が最も高い 7:3:20 の混練物 (b) は、高すぎる流動性ゆえ、流動後の形状維持 (保形) は困難であると示唆された。Fig. 2 (c) (d) (e) に、水分量を固定し、コーヒー粕と HPMC の割合を変えた場合の写真を示す。8:2:10 の混練物 (c) は粘土状になった。HPMC の比率が高くなるにつれ、ひとつにまとまりにくくなり (d), 5:5:10 の混練物 (e) では、大小のそばろ状となった。これは素材内に HPMC が増えて、HPMC が増粘するために必要な水分が不足してくることが要因と考えられる。また木粉使用時¹³⁾と比較すると、HPMC や水が少ない方が粘土状になりやすい傾向にあり、コーヒー粕を使用した方が、HPMC 使用量を減らせる可能性がある。既報¹⁶⁾

Fig. 2 Kneading of coffee residue with HPMC. Effect of water (Coffee residue: HPMC: Water = (a) 7:3:7, (b) 7:3:20) and the ratio of coffee residue and HPMC (Coffee residue: HPMC: Water = (c) 8:2:10, (d) 6:4:10, (e) 5:5:10)

におけるコーヒー粕の飼料分析値は、粗タンパク 14.1%, 粗脂肪 16.8%, NFE (Nitrogen-free extract/可溶無窒素物) 41.8%, 粗繊維 26.1%, ADF (Acid detergent fiber/酸性デタージェント繊維: 主にセルロース, リグニン) 45.7%, NDF (Neutral detergent fiber/中性デタージェント繊維: 主にセルロース, ヘミセルロース, リグニン) 73.6%であり, 木粉にはほとんど含まれず, コーヒー粕には多量に含まれる油分やたんぱく質が影響を与えたと考えられる。

3.2 コーヒー粕の流動性

Fig. 3 (a) に, コーヒー粕:HPMC を 7:3 に固定し, 水分量を変化させた混練物について, セン断速度と粘度の関係を示す。混練物は, セン断速度が 0 s^{-1} 付近では高粘度を示した。セン断速度域 $0 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ ではセン断速度増加とともに急激に粘度が低下し, やがてニュートン流動に近づく挙動を示した。このような挙動は, 一般的に構造粘性と呼ばれており, 静置した状態において試料の内部に形成された弱い構造が, 流動とともに順次破壊し分散するためであると提唱されている。水分量が低く混練後の形状が粘土質でなくとも (Fig. 2 (a)) 流動し, 高いセン断速度域では水分量が高い試料と同様の挙動を示した。

Fig. 3 (b) に, セン断応力とセン断速度の関係を示す。コーヒー粕:HPMC:水 = 7:3:7, 7:3:10 の混練物は, 非ニュートン流体で擬塑性的な流動¹⁷⁾を示した。つまり, 静的状態の場合ではゲルのような振る舞いをするが, 外力を加えることによってゾルのように流動する。降伏値は水分量が高いほど低くなった。これに対して, 7:3:15, 7:3:20 の混練比の場合は, 荷重 (セン断応力) が小さくとも, セン断速度は $650 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ に達し, それ以上荷重を増やしてもセン断速度 (フローレート) が変わらない傾向を示した。これは木粉¹³⁾では認められなかった現象で, ダイラタント流体¹⁸⁾に近い状態であると示唆される。ダイラタント流体とは, 一般に液体と固体粉末粒子の混合物で, ゆっくりと外力を加えると流体のよう

にふるまい, 急激な外力にはまるで固体のような抵抗を示す状態へと移行する。外力が加えられたとき, 粒子が密に充填された状態となり, それ以上の外力に対しては強い抵抗力を生じるためと説明される。

混練物が擬塑性的な流動を示し, かつ, 適度な粘土状素材となったのは, コーヒー粕:HPMC:水 = 7:3:10 であったことから, 水分量を固形分重量に対して 100% に固定し, Fig. 4 (a) に, コーヒー粕と HPMC の混合比を変えた混練物について, セン断速度と粘度の関係を示す。4通りの混合比ではほぼ曲線が重なったため, このグラフからは混合比の影響を見極めることは難しかった。Fig. 4 (b) にセン断応力とセン断速度の関係を示す。いずれの混合比においても, セン断速度域 $0 \sim 650 \text{ s}^{-1}$ において降伏値をもつ擬塑的な挙動を示し, 木粉¹³⁾よりセン断応力が小さく, またコーヒー粕の比率が高い混練物の方がセン断応力が小さくなる (流動性に優れる) という木粉とは逆の傾向を得た。さらに大きな荷重をかけたとき, セン断速度が $650 \sim 700 \text{ s}^{-1}$ で変化がなくなる傾向は, いずれの混合比においても同様だった。

3.3 板状押出成形品の機械的特性

Table 1 に, 幅 7 mm, 厚さ 1 mm で湿式押出成形した板状試験体の寸法を示す。コーヒー粕:HPMC = 8:2 のとき断面積は, 口金断面積の 61.89%, 5:5 のときは 74.32% となり, HPMC が多い方が収縮率は低くなった。これも木粉¹³⁾と逆の傾向である。Fig. 5 (a) に, コーヒー粕成形品試験体の引張強度とヤング率を示す。HPMC の割合が多いときは, 最大引張荷重は大きく増大し, 断面積が大きい (収縮率が小さい) にも関わらず, 引張強度は増大する結果となった。逆にヤング率は, HPMC 増加とともに変化が少ない, しいて言えば小さくなる傾向が認められた。

Fig. 5 (b) に, 曲げ強度試験の結果を示す。曲げ強度も HPMC の割合上昇とともに増加するが, HPMC が最も多い試験体 (コーヒー粕:HPMC:水 = 5:5:10) ではやや強度が

Fig. 3 Effect of water on relationship between (a) shear rate and viscosity, (b) shear rate and shear stress. The ratio of coffee residue and HPMC was fixed to 7:3

Fig. 4 Effect of ratio of coffee residue and HPMC on relationship between (a) shear rate and viscosity, (b) shear rate and shear stress. The weight of water was fixed to 50%

Table 1 Dimension of the plate-shaped test pieces prepared by wet extrusion molding compared with the die size (7 mm width and 1mm thickness). The weight of water was fixed to 50%

	8:2	7:3	6:4	5:5
Width (%)	74.57	77.40	78.94	80.23
standard error (%)	0.40	0.24	0.32	0.66
Thickness (%)	83.00	83.80	90.40	92.60
standard error (%)	0.10	0.05	0.09	0.35
Sectional area (%)	61.89	64.86	71.37	74.32
standard error (%)	0.64	0.22	0.58	2.33

低下した。コーヒー粕と HPMC の混合比は、混練物の流動性にはさほど大きな影響は与えなかったが (Fig. 4), 強度への影響は大きいことが明らかとなった。HPMC は強度を向上させる一方、ヤング率を低下させる、すなわち変形しやすい材料となることが明らかとなった。木粉はセルロース量が多く、HPMC と混練、成形後、乾燥により HPMC との間に強い水素結合を発現して収縮し、強度もヤング率も増加する傾向にある。これに対して、コーヒー粕を用いたときは、コーヒー粕成分と HPMC が相互作用することにより、粘りのある混練物となり、柔軟かつ強いマトリックス層を形成することが示唆された。無水マレイン酸グラフト PP を用いたコーヒー粕と PP の複合では、コーヒー粕に含まれる油分をヘキサン抽出により除去すると、PP マトリックスとの界面接着性が改善され、機械的特性が向上することが報告されており¹⁰⁾、本研究においても油分が何らかの影響を与えている可能性が高い。今後、油分を除去したコーヒー粕を用いて同様の成形を行い、木粉と似た傾向を示すか確認する予定である。

3.4 中空状押出成形と成形品の機械的特性

Fig. 6 に、外径 6 mm、内径 5 mm のストロー作製用ダイを用いて押出成形し、乾燥させた成形品「コーヒー粕ストロー」

Fig. 5 (a) Tensile strength and tensile modulus and (b) bending strength and bending Young's modulus of the plate-shaped test pieces prepared by wet extrusion molding. The weight of water was fixed to 50%.

Fig. 6 “Coffee residue straw” made with the ratio of coffee residue: HPMC: water = 7:3:10

の写真を示す。コーヒー粕は、HPMCを成形助剤として、肉薄の中空状押出成形が可能であることを実証できた。またコーヒー粕:HPMC=8:2～5:5のいずれの混合比においても成形可能で、研磨紙で表面を研磨することにより、平滑な成形品をえることができた。

筆者らは、本手法で製作した木粉押出成形品をタンニン酸水溶液に浸漬することにより、HPMCを不溶化し、成形品に一定の耐水性を付与することに成功している¹⁹⁾。また天然系製紙用薬剤の添加や、天然系架橋剤の利用による耐水性付与の検討も進めており²⁰⁾、使用するうえで必要な適度な耐水性をもつオールバイオマス成形品の完成を目指しているところである。

4. まとめ

本研究では、天然系のセルロース誘導体を用いる湿式押出成形によってコーヒー粕成形品を開発することを目的とした。細管式レオメータを用いて、コーヒー粕の流動性を評価した結果、流動性には水分量が大きく影響し、固形分重量に対して100%の水分添加で、板状のみならず、肉薄の中空状押出成形品を作製することに成功した。木粉を原料としたときと異なり、HPMCの使用量が多い方が素材の粘度があがること、高せん断応力域においてダイラタンシー様の抵抗性を示すことを見出した。得られた押出成形品は、HPMC量の増加に伴い高強度となり、木粉のときとは逆に収縮率もヤング率も低下した。これは木粉には少なく、コーヒー粕には多量に含まれる油分やたんぱく質とHPMCとの相互作用により柔軟で高強度なマトリックス層が形成されたためと考えられる。生分解性の乏しい熱可塑性樹脂と複合することなく三次元成形品を連続生産できることは画期的であり、食品廃棄物の有効利用とともに、バイオマス製品の多様化、さらにはプラスチック問題の解決に資することが期待される。

謝 辞

本研究は、JSPS平成29-31年度科研費・挑戦的研究(萌芽)(17K19287)の助成を受けて実施した。セルロース誘導体をご提供いただいた信越化学工業株式会社、細管式レオ

メータに装着可能な金型を設計・製作してくださった東海アヅミテクノ株式会社に厚く御礼申し上げます。

文 献: References

- 1) Yamashita, R.; Tanaka, K.; Takada, H., *J. Jpn. Soc. Ecology*, **66**, 51-68 (2016): 山下 麗, 田中厚資, 高田秀重, 日本生態学会誌, **66**, 51-68 (2016)
- 2) The Institution of Professional Engineers, Japan, https://www.engineer.or.jp/c_topics/000/attached/attach_116_1.pdf (Last access: October 16, 2020): 日本技術士会, https://www.engineer.or.jp/c_topics/000/attached/attach_116_1.pdf (Last access: October 16, 2020)
- 3) Kamachi, K.; Akiu, J., Water and Sewer Department, City of Kurobe, *Ebara engineering review*, **241**, 35-39 (2013): 蒲池一将, 秋生淳一, 黒部市上水道部, エバラ時報, **241**, 35-39 (2013)
- 4) Nestle Japan Co., Ltd., <https://www.nestle.co.jp/csv/old/environment-s/resourceefficiency/resourceefficiency-j> (Last access: October 16, 2020): ネスレ日本株式会社, <https://www.nestle.co.jp/csv/old/environment-s/resourceefficiency/resourceefficiency-j> (Last access: October 16, 2020)
- 5) Yajima, T.; Matsumoto, Y.; Moriki, K.; Ida, T., *J. Jpn. Soc. Energy and Resources*, **41**, 61-67 (2020): 矢嶋尊, 松本恭一, 森木公朗, 井田民男, エネルギー・資源学会論文誌, **41**, 61-67 (2020)
- 6) Nakasaki, K.; Tsukada, T.; Ohtani, A., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **7**, 167-173 (1996): 中崎清彦, 塚田智隆, 大滝昭仁, 廃棄物学会論文誌, **7**, 167-173 (1996)
- 7) Menicon Co., Ltd., <https://www.menicon.co.jp/company/eco/bean/> (Last access: October 16, 2020): 株式会社メニコン, <https://www.menicon.co.jp/company/eco/bean/> (Last access: October 16, 2020)
- 8) Rattanapan, S.; Srikram, J.; Kongsune, P., *Energy Procedia*, **138**, 949-954 (2017)
- 9) Nakagawa, K.; Fuke, A.; Suzuki, T.; Tamon, H.; Nagano, S., *Jpn. J. Food Engineering*, **2**, 141-146 (2001): 中川究也, 福家彰宏, 鈴木哲夫, 田門肇, 永野智史, 日本食品工学会誌, **2**, 141-146 (2001)
- 10) Wu, H.; Hu, W.; Zhang, Y.; Huang, L.; Zhang, J.; Tan, S.; Cai, X.; Liao, X., *J. Mater. Sci.*, **51**, 10205-10214 (2016)
- 11) Edogawabussan Co., Ltd., <https://edg.jp/work/coffeestraw/> (Last access: October 16, 2020): 江戸川物産株式会社, <https://edg.jp/work/coffeestraw/> (Last access: October 16, 2020)
- 12) Kawamura, K.; Abera, T.; Nonaka, H., *Jpn Tappi J.*, **72**, 321-327 (2018)
- 13) Matsuoka, T.; Nonaka, H., *Jpn Tappi J.*, **74**, 516-524 (2020)
- 14) Nonaka, H., *Nihon Enerugii Gakkai Kikanshi Enernmix*, **99**, 27-32 (2020): 野中 寛, えねるみくす, **99**, 27-32 (2020)

- 15) Konaka, Y., *Shimadzu review*, **54**, 189-199 (1997) : 湖中泰徳, 島津評論, **54**, 189-199 (1997)
 - 16) Hori, M.; Hida, N.; Tokuda, M.; Kashima, A., Oita Industrial Research Institute Fiscal 2007 Research Report, 34-40 (2007) : 堀元司, 樋田宣英, 徳田正樹, 香嶋章子, 大分県産業科学技術センター平成 19 年度研究報告, 34-40 (2007)
 - 17) Shiba, Y.; Nakao, H.; Ueda, S.; Watari, T.; Imaoka Y., *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **108**, 492-497 (2000):志波雄三, 中尾 浩, 植田 成, 渡孝則, 今岡保郎, 日本セラミック協会誌, **108**, 492-497 (2000)
 - 18) Metzner. A. B.; Whitlock, M., *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 239-254 (1958)
 - 19) Matsuoka, T.; Nonaka, H., Fiscal 2019 Annual Meeting of The Chubu Branch of The Japan Wood Research Society, B02, Oct. 3, 2019, Nagoya, Japan : 松岡拓磨, 野中寛, 2019 年度日本木材学会中部支部大会, B02, 2019.10.3, 名古屋
 - 20) Tao, X.; Nonaka, H., *BioResources*, **16**, 2314-2325 (2021)
-