研究論文

超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材の耐朽性評価

松永 正弘^{*1}, 松永 浩史^{*1}, 石川 敦子^{*1}, 小林 正彦^{*1},
神林 徹^{*1}, 片岡 厚^{*1}, 木口 実^{*2}

Decay durability of heat-treated wood produced in supercritical carbon dioxide

Masahiro MATSUNAGA^{*1}, Hiroshi MATSUNAGA^{*1}, Atsuko ISHIKAWA^{*1},
Masahiko KOBAYASHI^{*1}, Toru KANBAYASHI^{*1}, Yutaka KATAOKA^{*1},
Makoto KIGUCHI^{*2}

In this study, decay durability of heat-treated wood produced in supercritical carbon dioxide was investigated. Specimens were prepared from sugi heartwood for soil-buried test and sugi sapwood for fungal resistance test. The specimens were conditioned at 0% or 11% moisture contents and heated in supercritical carbon dioxide. The heat-treated specimens were buried in soil for 5 years at two test sites in Japan, and their weight loss was measured. The weight loss resulting from decay decreased with increasing treatment temperature and specimen moisture content. The results suggest that decay durability improved owing to the high treatment temperature and moisture content that accelerated the thermolysis of wood components leading to low equilibrium moisture content. From fungal resistance test, results showed that the wood specimens heat-treated in supercritical carbon dioxide featured higher decay durability compared with those treated in steam or nitrogen gas at atmospheric pressure. Heat treatment in supercritical carbon dioxide is performed under high temperature and pressure condition, and high reactivity of the water molecules in the specimen might be induced to accelerate the thermolysis of wood components.

Keywords ; heat-treated wood, supercritical carbon dioxide, decay durability, fungi, moisture content.

* 1 国立研究開発法人森林研究・整備機構森林総合研究所
Forestry and Forest Products Research Institute, Forest Research and Management Organization
* 2 日本大学生物資源科学部
College of Bioresource Sciences, Nihon University
Corresponding author : Masahiro MATSUNAGA (cla@ffpri.affrc.go.jp)

本研究では超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材の耐朽性を評価した。実験試料は土中埋設試験にはスギ心材試片を、室内強制腐朽試験にはスギ辺材試片を用いた。試片を全乾または含水率11%に調整し、超臨界二酸化炭素中で熱処理を行った。そして、熱処理試片を二箇所の試験地に埋設し、5年間の質量変化を測定した。その結果、処理温度と処理時の含水率が高い熱処理試片ほど、腐朽による質量減少率は小さくなった。この結果から、高い処理温度と試片に含まれる水分が木材成分の熱分解を促進し、平衡含水率が低下することで耐朽性が向上することが示唆された。また、室内強制腐朽試験の結果、超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の方が常圧の水蒸気中や窒素中で熱処理した試片よりも高い耐朽性を示した。超臨界二酸化炭素中での熱処理は高温高压下で行われるため、試片中の水分の反応性が高まり、木材成分の分解が速やかに進行したものと推測される。

1. 緒言

木材を無酸素状態で加熱して製造される熱処理木材は、ノンケミカル処理でありながら高い寸法安定性や耐朽性が得られる^{1, 2)}ことから、ウッドデッキやルーバーなど、エクステリアの分野において国内外での利用が拡大している。そのメカニズムは、ヘミセルロースを中心とした多糖類の分解^{3, 4)}やセルロースの結晶化度の増加⁵⁻⁷⁾、リグニンの再縮合や安定なラジカルの生成⁸⁻¹⁰⁾など、木材主要成分の変化による木材の平衡含水率低下や耐朽性成分への変性に因るものと推測されている。薬剤を使用しない安心感がユーザーに受け入れられており、今後も需要拡大が見込まれている。

一方、筆者らは超臨界二酸化炭素を用いた木材改質処理法の開発を進めてきた。超臨界二酸化炭素とは、温度が31.0℃以上、圧力が7.4MPa以上の二酸化炭素のことであり、気体並の高い拡散浸透性と液体並の高い溶解力を有することから、新たな溶媒として様々な分野で活用されている。例えば、食品や香料の分野では抽出溶媒として、繊維の分野では染色溶媒として既に実用化されており^{11, 12)}、木材工業分野においても、木材保存剤の注入に超臨界二酸化炭素を用いた商用プラントがデンマークにおいて現在稼働している (<http://www.superwood.eu/>)。

筆者らはこれまでの研究で、超臨界二酸化炭素を用いることで高い寸法安定性を持つアセチル化木材が製造できること¹³⁻¹⁶⁾や、生材の高速脱水が可能であること^{17, 18)}などを見出してきた。そして、超臨界二酸化炭素処理の新たな適用法として、超臨界二酸化炭素中での熱処理を実施したところ、

処理温度と処理時の試片含水率が高い熱処理試片ほど寸法安定性は向上し、寸法安定性を示す指標である抗膨潤能 (ASE) が最大で約70%に達することが明らかとなった¹⁹⁾。また、超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の成分分析を実施したところ、含水率の高い状態で熱処理した試片ほどセルロース及びヘミセルロースの比率が低下し、相対的にリグニン及び抽出成分の比率が増加することが明らかとなった²⁰⁾。熱処理中、試片に含まれている水分は有機物を高速に加水分解する“亜臨界水”と呼ばれる温度・圧力域に達している^{21, 22)}。熱処理中における実際の水分の状態については明らかではないが、水分の反応性が高まることでセルロース及びヘミセルロースの分解が促進され、水分吸着点となる木材成分が減少することで寸法安定性が向上したものと推測される。

このように、超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材は優れた寸法安定性を有することが明らかとなったが、耐朽性に関する性能評価はこれまで行われなかった。そこで本研究では、超臨界二酸化炭素中で熱処理した木材について、土中埋設試験及び室内強制腐朽試験を実施し、他法による熱処理木材との比較を通して耐朽性の性能評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片の調製

木材試片は、土中埋設試験にはスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 心材部を、室内強制腐朽試験にはスギ辺材部を用いた。試片寸法は、土中埋設用試片を50mm×20mm×20mm (繊維方向×放射方向×接線方向)、室内強制腐朽用試片を

10mm×20mm×20mm とした。熱処理前には試片を60℃で48時間減圧乾燥し、全乾質量を測定した。そして、一部試片は全乾状態のまま熱処理に供し、その他の試片は20℃・60% R.H. 前後に制御された恒温恒湿室内で3週間以上静置し、含水率を約11%に調整してから熱処理に供した。

2.2 熱処理

超臨界二酸化炭素中での熱処理の概略図を図1に示す。全乾試片または含水率が11%の試片4本（土中埋設用）もしくは9本（室内強制腐朽用）を脚付きのステンレス製網カゴに乗せ、容量0.9ℓの耐圧容器内に入れた。そして、炭酸ガスボンベから容器内へ二酸化炭素を注入し、圧力10MPaを維持しながら容器外周に設置されているバンドヒーターで処理温度まで加熱した。所定温度に達した後、マグネチックスターラーを用いて回転速度300rpmで耐圧容器内を攪拌しながら一定時間熱処理を行った。処理温度及び処理時間は、土中埋設用試片が180℃・1時間、200℃・1時間、220℃・1時間、200℃・6時間の4種類、室内強制腐朽用試片が240℃・1時間の1種類で行った。

超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片との比較のため、水蒸気中及び乾燥窒素中で熱処理した試片を準備した。水蒸気中での熱処理では、内容積2.5ℓの圧力容器に水2.0ℓを入れ、土中埋設用試片では220℃、室内強制腐朽用試片では240℃に加熱した。次に、圧力容器と配管接続された内容積27ℓの乾燥器を加熱し、乾燥器内温度が220℃または240℃に達した時点で配管のバルブを開栓して水蒸気を送り、乾燥器内を水蒸気で充填させた。乾燥器内の温度が220℃または240℃で安定したところで、含水率が11%の試片4本（土中埋設用）もしくは9本（室内強制腐朽用）を乾燥器に入れ、引き続き水蒸気を注入させながら1時間の熱処理を行った。なお、1時間の熱処理で使用された水量は平均して1.02ℓであった。

窒素中での処理では、内容積30ℓの真空乾燥器に含水率が11%の試片4本（土中埋設用）もしくは9本（室内強制腐朽用）を入れ、乾燥器内を真空にした後、窒素ガスボンベから窒素を常圧まで注入し、加熱を開始した。乾燥器内温度が土中埋設用試片では220℃、室内強制腐朽用試片では240℃に達した時点で処理開始とし、1時間の熱処理を

図1 超臨界二酸化炭素処理装置の概略図

1：炭酸ガスボンベ、2：バルブ、3：圧力計、4：耐圧容器、5：試片、6：電気ヒーター、7：マグネチックスターラー、8：背圧弁

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for heat treatment using supercritical carbon dioxide.

1 : Carbon dioxide cylinder, 2 : Valve, 3 : Pressure gauge, 4 : Pressure-resistant container, 5 : Specimen, 6 : Electric heater, 7 : Magnetic stirrer, 8 : Back-pressure regulator

行った。熱処理中、窒素の追加注入は行わなかった。

超臨界二酸化炭素中、水蒸気中及び窒素中で熱処理した試片について、再度60℃で48時間減圧乾燥して全乾質量を測定し、熱処理による質量減少率を求めた。

2.3 土中埋設試験

土中埋設試験は鹿児島県日置市の鹿児島森林管理署管理地吹上試験地（北緯31度30分、東経130度19分、砂地土壌）及び茨城県つくば市の森林総合研究所第2樹木園木質暴露試験区（北緯36度02分、東経140度05分、黒色畑土壌）で実施した。試験期間は、超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片は日置市で2011年12月～2016年12月の5年間、つくば市では2012年5月～2017年5月の5年間であり、窒素中及び水蒸気中で熱処理した試片は日置市で2012年12月～2017年12月の5年間、つくば市では2013年5月～2018年5月の5年間であった。試片は各試験地に設置されている暴露試験用

ウッドデッキの下に繊維方向約40mm までを埋設した(図2)。そして1年毎に試片を回収し、付着物等を除去した後に60℃で48時間減圧乾燥して全乾質量を測定し、質量減少率を求めた。測定後、

図2 土中埋設試験前の熱処理試片 (a) と試片を覆うウッドデッキ (b)

Fig. 2 Heat-treated specimens before soil-buried test (a) and wooden decks covering the specimens (b).

試片は再び各試験地に埋設し、5年間の測定を継続した。なお、日置市及びつくば市における試験期間の気象データは気象庁のウェブサイト (<http://www.jma.go.jp/jma/>) (日置市(東市来), つくば市(館野)) から取得した。

2.4 室内強制腐朽試験

室内強制腐朽試験は「JIS K 1571 木材保存材の性能試験方法及び性能基準, 4.2 防腐性能試験, 4.2.1 室内試験, 4.2.1.1 注入処理用」に準拠して実施した。各試片は保存処理木材と同様、規定の耐候操作を行った後、腐朽操作に供した。供試菌はオオウズラタケ (*Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt) Gilbn. & Ryv. FFPRI 0507) を使用し、耐朽性は試験前後の試片の質量減少率で評価した。

3. 結果と考察

3.1 超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の土中埋設試験結果

日置市及びつくば市での土中埋設試験に用いた全試片の熱処理による質量減少率を表1に示す。処理温度が高い試片ほど質量減少率が高くなる傾向が見られた。また、処理温度が同じでも処理時間を長くすることで質量減少率は増加した。処理温度と処理時間が同じ場合、全乾試片よりも含水率11%の試片の方が高い質量減少率を示した。以上の傾向は以前筆者らが報告した内容と同様であり^{19, 20)}、処理温度の高さ、処理時間の長さ及び試片内に含まれる水分の存在が主としてセルロース及びヘミセルロースの分解反応を促進しているも

表1 超臨界二酸化炭素中での熱処理による試片の質量減少率

Table 1 Weight losses of heat-treated wood specimens produced in supercritical carbon dioxide.

熱処理条件 Heat treatment condition				質量減少率 Weight loss	
熱処理前含水率 Moisture content before heat treatment (%)	温度 temperature (℃)	時間 time (h)	本数 Number	平均 Mean value (%)	標準偏差 Standard deviation
11	180	1	8	3.0	0.49
0	200	1	4	4.1	0.16
11	200	1	8	7.2	0.53
11	200	6	8	11.2	0.39
0	220	1	4	7.5	0.54
11	220	1	8	12.8	0.51

のと推測される。

次に、土中埋設試験による熱処理試片の質量減少率の推移を図3に、埋設5年後の試片の状態を図4に示す。含水率が11%の状態での熱処理した試片では、処理温度が高くなるほど質量減少率は小さくなり、220℃・1時間処理では埋設5年後の質量減少率が日置市で3.6%、つくば市で2.3%と、高い耐朽性を示した。また、全乾状態で熱処理した試片との比較では、同条件で熱処理した場合、つくば市及び日置市のいずれについても含水率11%の状態での熱処理した試片の方が低い質量減少率を示した。より高温・高含水率状態で熱処理された試片はセルロース及びヘミセルロースの比率が低下し、水分吸着点が増加するため、土中埋設試験中における平衡含水率も低く抑えられ、腐朽の進

行が抑制されたものと推測される。これらの結果から、超臨界二酸化炭素中での熱処理では、木材中に水分が一定量含まれている状態で、ある程度高温で熱処理することで、高い耐朽性が付与されることが明らかとなった。

日置市とつくば市の試験結果を比較すると、つくば市の方が全体的に低めの質量減少率となる傾向が見られた。特に、200℃・6hの熱処理試片では5年後の質量減少率が1.6%で、非常に高い耐朽性を示した。土中埋設試験期間における日置市及びつくば市の月平均降水量及び月平均を図5に示すが、つくば市は日置市と比較して降水量が少なく、冬の平均気温も低かったため、木材腐朽菌の活動が抑えられていたと推測される。また、日置市の試験地はつくば市と比較してヤマトシロ

図3 超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の土中埋設試験による質量減少率

記号：×：コントロール

□：MC＝11%，180℃・1時間処理

◆：MC＝0%，200℃・1時間処理

▲：MC＝11%，200℃・1時間処理

○：MC＝11%，200℃・6時間処理

◇：MC＝0%，220℃・1時間処理

■：MC＝11%，220℃・1時間処理

注) MC：熱処理時の試片含水率

Fig. 3 Weight losses of wood specimens heat-treated in supercritical carbon dioxide by soil-buried test.

Symbols：×：Control

□：MC＝11%，treated in 180 °C for 1 h

◆：MC＝0%，treated in 200 °C for 1 h

▲：MC＝11%，treated in 200 °C for 1 h

○：MC＝11%，treated in 200 °C for 6 h

◇：MC＝0%，treated in 220 °C for 1 h

■：MC＝11%，treated in 220 °C for 1 h

Note：MC：Moisture content before heat treatment

図4 超臨界二酸化炭素中で熱処理した後に土中埋設試験を5年実施した試片

注：MC：熱処理時の試片含水率

Fig. 4 Specimens heat-treated in supercritical carbon dioxide and soil-buried for 5 years.

Note：MC：Moisture content before heat treatment

図5 土中埋設期間中における月平均降水量及び月平均気温

注) 気象データは気象庁ウェブサイト (<http://www.jma.go.jp/jma/>) から引用した

Fig. 5 Monthly average rainfall and temperature during soil buried-test.

Note：Weather data were quoted from Japan Meteorological Agency website (<http://www.jma.go.jp/jma/>).

アリの活性が非常に高いため、シロアリの影響が質量減少率の差に繋がった可能性も考えられる。

3.2 水蒸気中及び窒素中で熱処理した試片との土中埋設試験の比較

超臨界二酸化炭素中での熱処理については、含水率11%の試片を220℃で1時間熱処理したときに日置市及びつくば市のいずれにおいても高い耐朽性を示すことが明らかとなった。そこで、無酸素状態での他の熱処理方法との性能比較を行うため、水蒸気中及び窒素中の熱処理を同条件（220℃・1時間・処理時含水率11%）で実施し、日置市及びつくば市での土中埋設試験を5年間行った。なお、熱処理による質量減少率の平均値は、水蒸気が6.2%、窒素が6.3%であった。

土中埋設試験による試片の質量減少率の推移を図6に、埋設5年後の試片の状態を図7に示す。水蒸気中での熱処理試片では日置市で31.9%、つくば市で12.0%、窒素中での熱処理試片の埋設5年後における質量減少率は日置市で12.6%、つくば市で7.4%となった。超臨界二酸化炭素中での熱処理試片との試験期間とは1年間ずれているた

め、気象条件等が全く同一ではない点については留意が必要であるが、図3に示された結果と比較すると、同じ熱処理条件であれば超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の方が低い質量減少率を示した。

超臨界二酸化炭素中での熱処理は高压処理のため、木材中に含まれる水分の反応性が高まり、多糖類の分解を促進すると考えられるが、水蒸気中や窒素中での熱処理は常圧で行われており、水分の存在による木材成分の分解促進効果は低いと考えられる。また、水蒸気中での熱処理の場合、237.5℃で5時間熱処理した試片をJIS K 1571：2004に準拠した野外耐朽性試験に供した結果、3年弱の試験期間による平均腐朽度は1.0未満だったと報告されている²³⁾。窒素中での熱処理の場合においても、スギ辺材部を220℃または240℃で24時間熱処理した試片をJIS K 1571：2004に準拠した野外耐朽性試験に供したところ、4年経過時の試片には木材腐朽菌による分解痕は確認されず、8年経過時の平均被害度も1.0未満であったとの報告がある^{24, 25)}。従って、本実験の処理条件では

図6 水蒸気中または窒素中で熱処理した試片の土中埋設試験による質量減少率

記号：×：コントロール

△：水蒸気，MC＝11%，220℃・1時間処理

●：窒素，MC＝11%，220℃・1時間処理

注）MC：熱処理時の試片含水率

Fig. 6 Weight losses of wood specimens heat-treated in steam or nitrogen gas by soil-buried test.

Symbols：△：Steam, MC＝11%, treated in 220℃ for 1 h

●：Nitrogen gas, MC＝11%, treated in 220℃ for 1 h

×：Control

Note：MC：Moisture content before heat treatment

図7 水蒸気中または窒素中で熱処理した後に土中埋設試験を5年実施した試片
Fig. 7 Specimens heat-treated in steam or nitrogen gas, and soil-buried for 5 years.

熱処理木材としての耐朽性を発揮するためには温度及び時間が十分ではなく、超臨界二酸化炭素中での熱処理試片ほど耐朽性が向上しなかったものと推測される。

なお、日置市及びつくば市のいずれの試験地においても、窒素中での熱処理試片の方が水蒸気中の熱処理試片よりも高い耐朽性を示した。これは、水蒸気中での熱処理では無酸素状態での熱処理を実施するために水蒸気が乾燥器中に充填されてから試片を入れたのに対し、窒素中での熱処理では試片を乾燥器に入れて窒素置換してから加熱を開始したため、220℃に達するまでに要した時間の分、長時間の熱処理になったことが影響した可能性も考えられる。

3.3 室内強制腐朽試験による耐朽性評価

室内強制腐朽試験用の試片を11%の平衡含水率に調整し、240℃の超臨界二酸化炭素中、水蒸気中及び窒素中で1時間熱処理した。熱処理による質量減少率の平均値は、超臨界二酸化炭素が9.6%、水蒸気が7.0%、窒素が5.7%であった。

次に、各雰囲気中で熱処理した試片を室内強制腐朽試験に供した。その結果を図8に示す。なお、コントロール試片の平均質量減少率は57.7%で、本試験は有効であった。熱処理試片の腐朽試験による平均質量減少率は、超臨界二酸化炭素中が12.2%、水蒸気中が38.2%、窒素中が40.4%とな

図8 オオウズラタケで12週間処理した熱処理木材の質量減少率

Fig. 8 Weight losses of heat-treated wood exposed to *F. palustris* for 12 weeks.

った。超臨界二酸化炭素中の熱処理試片でも質量減少率が3%を上回ったため、JIS K 1571に定められている防腐性能の基準は満たされなかったが、水蒸気中の窒素中や熱処理試片と比較すると高い耐朽性を示した。本研究では「240℃・1時間・処理時含水率11%」の1条件のみによる熱処理で室内強制腐朽試験を行ったが、処理時間や処理時

含水率について最適な条件を探索することで、より高い耐朽性が得られる可能性もあり、今後、更なる検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、超臨界二酸化炭素中で熱処理したスギ心材試片について、つくば市及び日置市の試験地で5年間の土中埋設試験を実施し、耐朽性の評価を行った。その結果、処理温度が高く、熱処理時の含水率が高い試片の方がより高い耐朽性を示した。超臨界二酸化炭素中では試片に含まれる水分の反応性が高まってセルロース及びヘミセルロースの分解反応が促進され、水分吸着点が減少して土中埋設試験中の平衡含水率が低下したことや、成分自体が耐朽性の高いものに変性することによって腐朽が抑制されたものと推測される。水蒸気中及び窒素中で同条件で熱処理した試片との比較においても、超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片の方が高い耐朽性を示した。超臨界二酸化炭素中では水分の反応性が高まり、短時間の処理でも高い耐朽性を付与するのに十分な木材成分の分解反応が生じたものと考えられる。スギ心材試片を用いた室内強制腐朽試験では、防腐性能の基準は満たされなかったものの、超臨界二酸化炭素中で熱処理した試片は高い耐朽性を示した。

以上の結果から、超臨界二酸化炭素を用いることで、寸法安定性だけでなく、耐朽性にも優れた熱処理木材が製造可能であることが明らかとなった。今後、高耐朽性の熱処理木材を製造するために最適な処理条件について、さらに詳細な検討を進めていく予定である。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金（課題番号15K07520）の助成を受けて行われました。また、土中埋設試験では京都大学生存圏研究所の試験地を使わせていただきました。関係各位に謝意を表します。

引用文献

1) Esteves, B. M., Pereira, H. M. : Wood Modification by Heat Treatment : A Review, *BioResources*, **4** (1), 370-404 (2009).

2) 桃原郁夫:熱処理と耐久性, 木材保存, **31** (1), 3-11 (2005).

3) Alén, R., Kotilainen, R., Zaman, A. : Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C, *Wood Science and Technology*, **36** (2), 163-171 (2002).

4) Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S., Viitaniemi, P. : Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance raman spectroscopies, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **24** (1), 13-26 (2005).

5) Bhuiyan, M. T. R., Hirai, N., Sobue, N. : Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose, *Journal of Wood Science*, **47** (5), 336-341 (2001).

6) Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä S., Viitaniemi, P. : Magnetic resonance study of thermally modified wood, *Holzfor-schung*, **56** (6), 648-654 (2002).

7) Hakkou, M., Pétrissans, M., Zoulalian, A., Gérardin P. : Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis, *Polymer Degradation and Stability*, **89** (1), 1-5 (2005).

8) Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., Militz, H. : Characterisation of thermally modified wood : molecular reasons for wood performance improvement, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **56** (3), 149-153 (1998).

9) Jinzhen, C., Guangjie, Z. : Dielectric relaxation based on adsorbed water in wood cell wall under non-equilibrium state. Part 3. Desorption, *Holzfor-schung*, **56** (6), 655-662 (2002).

10) Tjeerdsma, B. F., Militz, H. : Chemical changes in hydrothermal treated wood : FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **63** (2), 102-111 (2005).

11) 三島健司 : “超臨界流体の最新応用技術”, (株) エヌ・ティー・エス編集企画部編, 2004, pp. 259-286.

12) 堀照夫, 奥林里子 : 染色化学の発展と現状, 繊維と工業, **70** (9), 579-588 (2014).

13) Matsunaga, M., Kataoka, Y., Matsunaga, H., Matsui, H. : A novel method of acetylation of wood using supercritical carbon dioxide, *Journal of Wood Science*, **56** (4), 293-298 (2010).

14) 松永正弘, 片岡厚, 松永浩史, 木口実, 松井宏昭 : 超臨界二酸化炭素を用いた新規アセチル化処理の主要国産材への適用, 木材工業, **69**(1),

- 14-18 (2014).
- 15) 松永正弘, 片岡厚, 石川敦子, 松永浩史, 小林正彦, 木口実: 超臨界二酸化炭素中でアセチル化した木材の繊維方向における質量増加率の分布, 木材工業, **70** (3), 106-111 (2015).
- 16) Matsunaga, M., Hewage, D. C., Kataoka, Y., Ishikawa, A., Kobayashi, M., Kiguchi, M.: Acetylation of wood using supercritical carbon dioxide, *Journal of Tropical Forest Science*, **28** (2), 132-138 (2016).
- 17) 松永正弘, 瀬戸山幸一, 片岡厚, 松永浩史, 藤原健, 小林功, 吉田貴紘, 松井宏昭: 超臨界二酸化炭素を用いた高含水率木材の高速脱水処理, 木材工業, **65** (12), 576-581 (2010).
- 18) 松永正弘, 瀬戸山幸一, 片岡厚, 松永浩史, 藤原健, 小林功, 吉田貴紘, 松井宏昭: 超臨界二酸化炭素を用いた高含水率木材の高速脱水処理 (第2報) — 試片形状および処理条件が脱水挙動に及ぼす影響 —, 木材工業, **67** (3), 108-113 (2012).
- 19) 松永正弘, 片岡厚, 松永浩史, 石川敦子, 小林正彦, 木口実: 超臨界二酸化炭素雰囲気下で製造された熱処理木材の評価, 木材学会誌, **62** (1), 1-8 (2016).
- 20) 松永正弘, 片岡厚, 石川敦子, 松永浩史, 小林正彦, 神林徹, 木口実: 超臨界流体中での熱処理による木材主要成分の組成変化, 木材工業, **72** (12), 534-539 (2017).
- 21) Ando, H., Sakaki, T., Kokusho, T., Shibata, M., Uemura, Y., Hatate, Y.: Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39** (10), 3688-3693 (2000).
- 22) Matsunaga, M., Matsui, H., Otsuka, Y., Yamamoto, S.: Chemical conversion of wood by treatment in a semi-batch reactor with subcritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, **44** (3), 364-369 (2008).
- 23) 森田珠生, 莊保伸一, 山口秋生, 今村祐嗣, 桃原郁夫: 熱処理木材の耐朽性, 耐蟻性について, 日本木材保存協会年次大会論文集, 25, 2-7 (2009).
- 24) 酒井温子, 岩本頼子, 伊藤貴文, 佐藤敬之: 窒素雰囲気下で熱処理された木材の耐朽性, 耐蟻性および吸湿性, 木材保存, **34** (2), 69-79 (2008).
- 25) 酒井温子, 佐藤敬之, 金沢吉昭: 窒素雰囲気下で熱処理された木材の野外耐久性, 木材保存, **38** (3), 111-116 (2012).
- (2018.7.5 受付)
- (2018.8.20 受理)