MDF 製造時の木材チップ蒸煮工程における 木材チップの含水率及び化学成分の変化^{*1}

高澤良輔^{*2}, 山内秀文^{*3}, 澁谷 栄^{*3}, 林 知行^{*3}

Changes of Moisture Content and Chemical Composition of Wood Chips during the Steaming Process in the Production of Medium Density Fiberboard^{*1}

Ryosuke TAKAZAWA^{*2}, Hidefumi YAMAUCHI^{*3},
Sakae SHIBUTANI^{*3} and Tomoyuki HAYASHI^{*3}

Changes of moisture content and chemical composition of wood were evaluated to determine the optimum conditions for the steaming process in the production of medium density fiberboard. Wood chips with specific moisture contents (10, 30, 60 and 90%) were cooked in a small pressure vessel under a pressure of 0.70 MPa for 1 to 18 minutes. Species used were *Acacia mangium* (*Acacia mangium* Willd.) and sugi (Japanese cedar, *Cryptomeria japonica* D. Don). Changes of moisture content (MC) and chemical composition of the chips were evaluated after the cooking process. The specimens with lower initial MC (10, 30 and 60%) absorbed water during the process. Thickness of the chips did not affect the water absorption per unit area; therefore it is presumed that water diffusion occurred evenly through cell wall, pit membrane and lumen. On the other hand, the specimens with higher initial MC (90%) temporarily released a small amount of water at the beginning of the process, and then absorbed water again to the initial MC. For the chemical composition of *Acacia*, holocellulose decreased by 10% in 12 minutes of steaming regardless of the initial MC of the specimens. This was attributed to degradation of the hemicellulose.

Keywords : MDF, steaming process, moisture content, chemical composition

MDF 製造における最適な蒸煮条件を見出すことを目的として、蒸煮により木材に生じる変化を評価した。初期含水率が10, 30, 60, 90%の試料を圧力容器の中で圧力0.7 MPaで所定時間(1~18分間)蒸煮した。用いた樹種はアカシヤマンガウムとスギであった。蒸煮した試料について含水率、細胞壁構成成分の変化を比較評価した。初期含水率が10, 30, 60%の場合、蒸煮中に含水率が増加した。試験体の厚さは単位面積あたりの吸水量に影響を及ぼさなかったため、細胞壁、細胞壁孔、内腔を通じ濃度差に基づく水の拡散が一樣に生じたものと思われる。一方で、初期含水率が90%の試料については、蒸煮開始初期に含水率は減少するものの、その後初期含水率に戻った。アカシヤの成分の変化については、試料の初期含水率に依らず、ホロセルロース量が低下し、12分の蒸煮では約10%低下した。これはヘミセルロースが分解したためと推察された。

^{*1} Received March 30, 2018; accepted July 13, 2018. 本研究の一部は、第67回日本木材学会大会(2017年3月, 福岡)において発表した。

^{*2} 大建工業株式会社 Daiken Corporation, Toyama, 932-0298, Japan

^{*3} 秋田県立大学木材高度加工研究所 Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University, Noshiro 016-0876, Japan

Corresponding author: R. Takazawa (takazawa@daiken.co.jp)

1. 緒 言

飽和蒸気による木材チップの蒸煮は、解繊の前処理として古くから木質繊維板や紙パルプの製造に利用されてきた。この蒸煮処理では、木材中のヘミセルロース、リグニンが低分子化し、細胞間、あるいはマイクロフィブリル間の結合が弱くなり、次工程のリファイナーによる解繊処理で容易に解繊されることが指摘されている¹⁾。また MDF (Medium density fiberboard, 中密度繊維板) の製造における蒸煮処理についても多くの検討がなされてきた。Cheng らは、ブラックスプルスを用いて蒸煮条件の MDF 物性への影響を検討し、蒸煮圧が曲げヤング率、吸水厚さ膨張率、吸水率に対して大きく影響を及ぼし、蒸煮時間が剥離強度に影響を及ぼすことを示している²⁾。また Kelley らはテーダマツを用いて蒸煮圧の化学成分への影響を調べ、高い蒸煮圧で抽出成分、グルコースの割合が増加し、キシロース、ガラクトース、マンノースの割合が減少することを示している³⁾。一方で、これらの物理的、化学的变化に大きな影響を及ぼすと思われる蒸煮中の木材チップの水分変化については、詳しい報告がない。工業的な MDF 製造に用いられる木材チップの解繊前含水率は、生材 (高含水率) や建築解体材 (低含水率) まで、原材料となる木材によって様々である。また蒸煮により含水率は解繊前のそれから逐次変化し、最終的に解繊繊維の形状や MDF 物性に影響を及ぼすことが予想される。本研究は、種々の条件下で蒸煮を行い、蒸煮中に生じる含水率、化学成分の変化について検討したものである。

2. 実験方法

2.1 蒸煮実験

2.1.1 供試材料およびその調製

供試材料にはマレーシア産の13年生アカシアマンガウム (*Acacia mangium* Willd., 平均気乾密度0.54 g/cm³) 及び秋田県産の60年生スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don, 平均気乾密度0.34 g/cm³) を用いた。これらのひき板から繊維方向 (長さ) 30 mm, 放射方向 (幅) 30 mm, 接線方向 (厚さ) 2.5, 4, 8 mm の柁目面試料を調製した。実際の MDF 製造では切削・破碎チップ等が用いられるが、形状差による影響を避けるため全て同一形状の製材試料を用いた。この試料を袋に入れた状態で所定量の水を均一に添加し、密閉した状態で室内に静置することで、蒸煮を行う前に予め4種類の含水率 (目標含水率10, 30, 60, 90%) に調製した。試料の調製条件 (調製

後の実際の含水率など) を Table. 1 および 2 に示した。スギ材については使用した原料形状の関係から、エンドマッチした厚さが8 mm の試料を十分に採集できなかった。そのため Table. 2 では試験を実施した気乾条件を除き記載を省略した。

2.1.2 蒸煮条件と換算含水率

蒸煮は、小型压力容器 (Fig. 1) 内にて蒸煮圧力0.7 MPa, 蒸煮時間 1 ~ 18分で蒸煮を行った。各条件につき3つの試料について蒸煮を行った ($n=3$)。所定の時間の蒸煮が終わった後、試料中の水分の変動をなるべく少なくするために压力容器から取り出した試料は速やかに秤量びんに移し、常温まで冷却後、重量を測定した。蒸煮後の含水率は、試料である木材構成成分の蒸煮による分解、脱離の影響を差し引いて比較するために、未蒸煮試料を基にした換算含水率を適用した。換算含水率は次式により算出した。

$$\text{換算含水率}(\%) = \frac{(W_2 - W_0')}{W_0'} \times 100$$

$$W_0' = \frac{W_1}{100 + M_c} \times 100$$

ここで W_0 を蒸煮後試料全乾重量, W_1 を蒸煮前試料重量, W_2 を蒸煮後試料重量, M_c を未蒸煮エンドマッチ試料から算出した蒸煮前含水率, W_0' を M_c から算出した試料全乾重量とした。

2.2 細胞壁構成成分の分析

2.2.1 供試材料

蒸煮試験を行ったアカシアマンガウムの試料を振動ボールミルで粉碎して木粉とした。木粉はステンレスふるいを用いて篩目200 μm 通過分かつ100 μm

Fig. 1. Device for the steaming test.

Table 1. Specifications for the steaming tests (*A. mangium*).

Sample thickness (mm)		<i>Acacia mangium</i>											
		2.5 mm				4 mm				8 mm			
Target MC [*] (%)	Steaming (min)	Density ^{**} (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight ^{***} (g)	Actual MC (%)	Density (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight (g)	Actual MC (%)	Density (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight (g)	Actual MC (%)
10	untreated	0.49	0.08	1.02	11.1	0.52	0.11	1.95	12.2	0.62	0.04	4.39	12.5
	1	0.55	0.06	1.18		0.52	0.12	1.89		0.62	0.04	4.43	
	3	0.56	0.11	1.19		0.50	0.10	1.86		0.63	0.01	4.54	
	6	0.57	0.15	1.26		0.54	0.12	1.96		0.60	0.04	4.31	
	12	0.51	0.07	1.10		0.54	0.13	1.99		0.58	0.06	4.19	
	18	0.53	0.10	1.15		0.50	0.06	1.87		0.60	0.03	4.31	
30	untreated	0.48	0.07	1.25	36.7	0.52	0.09	2.21	29.7	0.62	0.03	5.21	32.1
	1	0.56	0.08	1.37		0.51	0.11	2.17		0.62	0.04	5.15	
	3	0.53	0.10	1.33		0.50	0.09	2.12		0.64	0.02	5.36	
	6	0.53	0.11	1.30		0.54	0.12	2.25		0.59	0.04	4.83	
	12	0.51	0.09	1.26		0.52	0.11	2.20		0.57	0.06	4.72	
	18	0.52	0.08	1.23		0.51	0.06	2.16		0.61	0.03	5.08	
60	untreated	0.47	0.08	1.44	60.7	0.53	0.09	2.79	62.1	0.62	0.05	6.31	60.2
	1	0.57	0.09	1.79		0.55	0.09	2.80		0.62	0.03	6.27	
	3	0.54	0.10	1.63		0.52	0.10	2.72		0.63	0.01	6.42	
	6	0.52	0.10	1.64		0.51	0.13	2.81		0.59	0.05	5.96	
	12	0.51	0.09	1.59		0.48	0.10	2.50		0.57	0.07	5.70	
	18	0.54	0.05	1.62		0.52	0.06	2.77		0.62	0.02	6.76	
90	untreated	0.48	0.15	1.81	95.7	0.59	0.07	3.66	95.4	0.60	0.08	6.96	87.2
	1	0.63	0.04	2.32		0.63	0.01	3.73		0.60	0.02	7.23	
	3	0.49	0.13	1.83		0.56	0.08	3.51		0.62	0.03	7.50	
	6	0.63	0.02	2.36		0.64	0.01	3.75		0.57	0.13	6.92	
	12	0.55	0.14	2.07		0.55	0.07	3.40		0.56	0.09	6.75	
	18	0.58	0.12	2.20		0.60	0.08	3.60		0.62	0.03	7.35	

* MC: Moisture content.

** Density at air dry condition. Average value for 3 samples.

*** Sample weight after seasoning. Average value for 3 samples.

Table 2. Specifications for the steaming tests (*C. japonica*).

Sample thickness (mm)		<i>Japanese cedar</i>											
		2.5 mm				4 mm				8 mm			
Target MC [*] (%)	Steaming (min)	Density ^{**} (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight ^{***} (g)	Actual MC (%)	Density (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight (g)	Actual MC (%)	Density (g/cm ³)	Standard Deviation (g/cm ³)	Weight (g)	Actual MC (%)
10	untreated	0.34	0.01	0.79	9.5	0.33	0.01	1.21	9.3	0.33	0.02	2.60	9.3
	1	0.32	0.01	0.71		0.33	0.01	1.23		0.33	0.01	2.34	
	3	0.34	0.01	0.81		0.34	0.01	1.26		0.33	0.01	2.40	
	6	0.34	0.01	0.80		0.33	0.01	1.23		0.34	0.01	2.38	
	12	0.35	0.02	0.82		0.34	0.02	1.25		0.33	0.01	2.36	
	18	0.33	0.01	0.72		0.33	0.01	1.25		0.33	0.01	2.35	
30	untreated	0.33	0.00	0.87	19.6	0.33	0.01	1.33	21.3	0.33	0.01	1.33	
	1	0.33	0.02	0.82		0.34	0.02	1.33					
	3	0.34	0.01	0.89		0.34	0.01	1.38					
	6	0.34	0.01	0.87		0.33	0.01	1.37					
	12	0.35	0.01	0.84		0.34	0.02	1.41					
	18	0.33	0.01	0.78		0.34	0.01	1.38					
60	untreated	0.34	0.01	1.06	50.5	0.33	0.01	1.70	50.1				
	1	0.34	0.01	1.04		0.33	0.01	1.72					
	3	0.35	0.01	1.05		0.34	0.01	1.68					
	6	0.34	0.01	1.07		0.34	0.01	1.71					
	12	0.34	0.01	1.06		0.34	0.02	1.75					
	18	0.33	0.01	1.03		0.33	0.01	1.77					
90	untreated	0.34	0.02	1.25	76.1	0.33	0.01	2.00	76.9				
	1	0.34	0.00	1.25		0.33	0.01	2.03					
	3	0.34	0.01	1.28		0.33	0.01	2.02					
	6	0.35	0.01	1.32		0.34	0.02	2.04					
	12	0.33	0.01	1.22		0.34	0.02	2.02					
	18	0.33	0.01	1.20		0.33	0.01	1.98					

* MC: Moisture content.

** Density at air dry condition. Average value for 3 samples.

*** Sample weight after seasoning. Average value for 3 samples.

非通過分に分級し、得られたものをソックスレー還流式抽出器（エタノール・ベンゼン混液（1：2））で6時間脱脂処理したものを乾燥させて試料とした⁴⁾。

2.2.2 ホロセルロールおよび α -セルロースの定量

ホロセルロースの定量は亜塩素酸塩法に依った。脱脂試料0.5 gに蒸留水30 ml, 亜塩素酸ナトリウム0.2 g, および水酢酸0.04 mlを加え80℃の湯浴中で攪拌しながら1時間加温した。さらに亜塩素酸ナトリウム0.2 gおよび水酢酸0.04 mlを加えて攪拌しながら1時間加温する処理を反復処理とし、これを3回行った。得られた白色残渣をガラスフィルター（GA100, Advantec, 東京, 保持粒子径 $>1\mu\text{m}$ ）で吸引濾過し、冷水200 ml, アセトン20 mlを用いて洗浄し、105℃で恒量になるまで乾燥し秤量したものをホロセルロース量とした⁴⁾。

20℃の恒温水槽中でホロセルロース0.2 gを100 ml容ビーカーに入れ、17.5%水酸化ナトリウム溶液を5 ml加え均一に湿潤させた。30分後、蒸留水5 mlを添加し、さらに5分放置し、蒸留水で洗浄、

上記と同様に吸引濾過した。残渣に10%酢酸8 mlを注ぎ5分間放置した後、蒸留水500 mlで洗浄し、105℃で恒量になるまで乾燥し秤量し、得られた値を α -セルロース量とした⁴⁾。

2.2.3 Klason リグニンの定量

Klason リグニンは硫酸法により定量した。脱脂試料0.5 gに72%硫酸7.5 mlを加えて4時間放置し、次に蒸留水280 mlで11容三角フラスコに移し変えて4時間煮沸した。放冷後、500 mlの熱蒸留水で洗浄し、予め重量を測定したガラスフィルター（GA100, 同上）で吸引ろ過した後、フィルターごと105℃で恒量になるまで乾燥し秤量してKlason リグニン量を算出した⁴⁾。

3. 結果と考察

3.1 蒸煮による含水率変化

Fig. 2 および Fig. 3 に蒸煮時間と蒸煮後の換算含水率の関係を、Fig. 4 および Fig. 5 に単位面積あたりの吸水量の変化を示した。

アカシアマンガウム、スギともに初期含水率が

Fig.2. Changes of moisture content in the steaming test (*A. mangium*).

Notes: Initial moisture content of the sample, $\diamond$: 10%, $\square$: 30%, +: 60%, $\circ$: 90%.

Fig.3. Changes of moisture content in the steaming test (*C. japonica*).

Notes: Initial moisture content of the sample, $\diamond$: 10%, $\square$: 30%, +: 60%, $\circ$: 90%.

Fig. 4. Water absorption for various initial moisture content conditions in the steaming test (*A. mangium*).
Notes: Thickness of sample, ◇: 2.5 mm, □: 4 mm, +: 8 mm

Fig. 5. Water absorption for various initial moisture content conditions in the steaming test (*C. japonica*).
Notes: Thickness of sample, ◇: 2.5 mm, □: 4 mm, +: 8 mm

10, 30, 60%の試料については、蒸煮時間とともに含水率が増加した。蒸煮容器内は完全な閉鎖系ではなく、容器内に設置した試料は水蒸気の流入と蒸気ドレンの排出がバランスを保った飽和水蒸気に曝される環境にあり、試料の含水率が低い場合には試料表面から内部へと水分の濃度差に基づく水の拡散を生じて含水率が増加することが推測された。このとき、高密度であるアカシアマンギウムはスギと比べて含水率上昇の速度が遅い傾向があり、特に初期含水率が10%の試料では顕著に差が現れた。木材中の水の拡散は、壁孔の数などの広葉樹、針葉樹の組織構造差の影響や材密度と負の相関があると言われており⁵⁾、蒸煮条件下でも同様の傾向があることが示唆された。Fig. 2で同じ初期含水率試料で比較すると、試料の厚さが大きいほど蒸煮による含水率の上昇が抑えられていた。一方、これらを単位面積あたりの吸水量で見ると (Fig. 4)、各厚みの試料ともほぼ同様の挙動を示した。このとき、試料の木口面面積は厚さ2.5 mmと8 mmでそれぞれ約150 mm²、480 mm²と3倍以上の差があるにも関わらず、単位面積あたりの吸水量の差が小さいことから蒸煮時の吸水量は表面積に依存すること、表面の異方性による差は小さいことが推測された。

一方で、初期含水率が90%の試料については、アカシアマンギウム、スギともに多くが蒸煮開始初期(1分)に含水率は減少し、その後の蒸煮(3~18分)においても変化は小さかった。高含水率試料の場合、蒸煮開始初期においては試料最外部位に存在する水が高温に曝されることで蒸散するが、試料外部環境が安定(≒水蒸気による飽和)すると、試料と環境間の水分濃度差が低含水率の試料に比べ小さいため変化が小さくなるものと推測された。

本実験で、蒸煮後の含水率が最も低くなる初期含水率10%、蒸煮時間3分という条件においても、蒸煮後の換算含水率は36%と繊維飽和点以上となっ

た。高村らの示した木材主要成分の含水率と熱軟化温度の関係⁶⁾に従えば、十分に軟化温度、水分域に達していることになるが、工業生産の現場では低含水率チップを短時間蒸煮の後に解繊した場合、未解繊の繊維束が多く発生し、MDF成形後、シート貼り加工を行った際に繊維形状が表面に現れるなど問題となっている。このことから、得られた蒸煮後の換算含水率は試料全体の平均値であり、試料内部における水分の分布は様ではないことが予想されるため、水分の影響は否定できないものの、解繊の程度には木材成分の軟化条件(温度・含水率)だけではなく、他の機構も関与していることが推測された。また低初期含水率試料は蒸煮によって含水率が増加し、長時間の蒸煮を行うことで各初期含水率の差は小さくなるが、実際のMDF製造において現実的な蒸煮時間、すなわち3~6分程度では、初期含水率時に見られる試料の含水率の差は依然として存在することが推定された。

3.2 蒸煮による化学成分変化

蒸煮によるアカシアチップ試料の化学成分変化をTable. 3に示す。各値は全乾木粉試料に対する割合である。 α -セルロースは、ホロセルロースから定量した値を試料全体中の値に換算した。表中のホロセルロースと α -セルロースの差をヘミセルロースとしてFig. 6に示す。各初期含水率の試料とも蒸煮時間の経過とともにヘミセルロースは減少する傾向が見られた。蒸気による処理は主としてヘミセルロースの加水分解を引き起こすと言われており^{1, 3, 7)}、また本実験の圧力条件(0.7 MPa)では結晶性セルロースへの影響は小さいことが指摘されていることから⁸⁾、本実験のホロセルロースの減量は主にヘミセルロースであるものと推察される。細胞が連続した木材に対する熱処理や水蒸気処理ではヘミセルロースの低分子化により曲げ強度が低下すると言われており^{8, 9)}、また成形後のMDFに対し水蒸気処理

Table 3. Chemical composition of specimens after steaming tests (*A. mangium*).

Initial MC (%)	Steaming (min)	Ethanol-benzene extractives (%)	Klason lignin (%)	Holocellulose (%)	α -cellulose (%)
-	untreated	3.9	27.2	82.3	48.1
10	3	3.4	26.7	79.5	50.7
	6	3.8	26.3	75.4	48.6
	12	4.3	25.8	71.6	50.3
	30	3.7	26.6	80.6	52.5
30	6	4.0	26.6	78.4	50.9
	12	4.3	25.7	72.8	51.7
	60	2.2	27.2	80.9	52.9
60	3	3.8	27.0	77.3	50.1
	6	3.2	26.3	72.6	49.8
	12

Fig. 6. Changes of Hemicellulose by the steaming test (*A. mangium*).

Note: Steaming time is 3, 6 and 12 minutes for each initial moisture content, 10, 30 and 60%.

を行った場合にも強度の低下が報告されている¹⁰⁾。しかしながら長時間蒸煮によるヘミセルロースの低下を経て MDF が製造されることを考えた場合、セルロースに富む繊維で MDF が形成されることになるため、上記の変化とは異なる可能性もある。Klason リグニンは12分の蒸煮でも3分と比べて1%程度の減少となっておりほとんど変化がなかった。試料の初期含水率の違いによる成分変化の差はほとんどなく、蒸煮における成分変化には蒸煮時間の影響が支配的であることが明らかになった。蒸煮実験における換算含水率の変化についてアカシアとスギを比較すると、アカシアの方がプロット数が多く結果の傾向もはっきりしているため、結果を良く説明できるものと考え成分分析はアカシアについてのみ実施した。リグニンが細胞間層に多いことや細胞壁二次壁内でのセルロース、ヘミセルロース、リグニンの含有率が針葉樹と広葉樹で同様であることから、スギについても同様の傾向が認められるものと推測される。

4. 結 論

各条件下で試料の蒸煮試験を行い、含水率、成分の変化を比較した結果、以下の結論を得た。

1. アカシアマングウムおよびスギについて、初期含水率が10, 30, 60%の試料は、蒸煮時間とともに含水率が増加した。単位面積あたりの吸水量の変化で比較すると試料厚さの差は小さいことから、木材の木取り方向による差は小さく、試料の

表面積に応じて表面から内部へと水分の濃度差に基づく水の拡散を生じることが示唆された。

2. アカシアマングウムおよびスギについて、初期含水率が90%の試料は、蒸煮開始初期に含水率は減少し、その後蒸煮においても変化が見られなかった。高含水率試料の場合、蒸煮開始初期においては試料最外部位に存在する水が昇温により蒸散し、その後の蒸煮では試料外部環境との水分濃度差が小さいため変化が小さくなるものと推測された。
3. アカシアマングウムの成分変化について、試料の初期含水率(10, 30, 60%)による差はほとんどなく、蒸煮時間とともにホロセルロース量が低下する傾向があった。これは、蒸煮によりヘミセルロースが蒸煮の影響を受けて溶脱しやすくなったことによるものと示唆された。

文 献

- 1) 志水一允：木質系資源の蒸煮・爆砕処理. 紙パ技協誌 42(12), 22-38 (1988).
- 2) Xing, C., Deng, J., Zhang, S. Y., Riedl, B., Cloutier, A.: Properties of MDF from black spruce tops as affected by thermomechanical refining conditions. *Holz Roh Werkst* 64, 507-512 (2006).
- 3) Kelley, S. S., Elder, T., Groom, L. H.: Changes in the chemical composition and spectroscopy of loblolly pine medium density fiberboard furnish as a function of age and refining pressure. *Wood and Fiber Sci.*, 37 (1), 14-22 (2005).
- 4) 島田謹爾, 志水一允, 安田征市：第4章 木材分析. “木材科学実験書II 化学編” 日本木材学会・化学編編集委員会編, 内外産業調査会, 東京, 1985, pp. 145-165.
- 5) 横田徳郎：木材中における水の拡散. 材料 21, 58-64 (1971).
- 6) 高村憲男：ファイバーボードの熱圧乾固に関する研究(第3報) ファイバーマットの熱圧による塑性化. 木材学会誌 14(2), 75-79 (1968).
- 7) Hsu, H. E., Schwald, W., Schwald, J., Shields, J. A.: Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. *Wood Sci. Technol.*, 22, 281-289 (1988).
- 8) 東原貴志：水蒸気処理による圧縮木材の変形固定とその機構. 林育研報 23, 255-308 (2007).

-
- 9) Esteves, B. M., Pereira, H. M. : Wood modification by heat treatment : A review. *BioResources*, 4(1), 370-404 (2009).
- 10) 岡本広志, 佐野誠二, 川井秀一, 岡本 忠, 佐々木光 : 高温高压水蒸気を用いた高寸法安定性MDFの製造. 木材学会誌 40(4), 380-389 (1994).