

ISSN 0919-6676  
CODEN: SFHPFE

# 試 験 研 究 報 告

平成 2 0 年 度

福島県ハイテクプラザ



# 平成20年度 福島県ハイテクプラザ試験研究報告 目次

## ○研究開発事業

### 公募型新事業創出プロジェクト研究事業

- 1 新エネルギー用マイクロ発電システムの開発…………… 1  
研究開発部電子・情報科 高橋 淳 大内繁男  
東北大学大学院工学研究科 一ノ倉理 中村健二 後藤博樹  
有限会社エイチ・エス・エレクトリック 関本英雄  
株式会社ジーエスピー 鈴木 実 高藤恭胤 稲本勝彦  
株式会社中川水力 穴戸俊一 杉内隆一郎

### 地域活性化共同研究開発事業

- 1 組込み応用製品の高機能化・高信頼性に関する研究(第2報)…………… 5  
研究開発部電子・情報科 高樋 昌 尾形直秀  
株式会社アイ・イーエス 浜尾和秀 吉田英一  
後藤田憲夫 佐藤正一 蓬田隆志  
田中精機株式会社 玉川允男 土屋 明  
株式会社ジークルー 須藤勝広 藤原広征  
有限会社フロンティア・オンライン 佐々木陽 土屋 喬 大川原善俊  
酒井克裕 江花光広 渡辺俊枝

### 産業廃棄物減量化・再資源化技術支援事業

- 1 酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル…………… 9  
いわき技術支援センター機械・材料科 加藤和裕  
株式会社オプトネクス 蒲生金太郎 宗像優博 坪井 忠  
株式会社アサカ理研 安田紀彦 笹崎克之  
福島大学共生システム理工学類 佐藤理夫

### 受託研究事業

- 1 過熱水蒸気等による生鮮果実の高品質殺菌技術の開発…………… 13  
((独)食品総合研究所 平成20年度「病原微生物の迅速検出技術および効果的な  
殺菌・制御技術の開発」委託事業)  
会津若松技術支援センター醸造・食品科 小野和広 菊地伸広

### 試験研究機関ネットワーク共同研究事業

- 1 桐の成長促進や病害虫抵抗性を発現する土壌微生物の解明…………… 16  
研究開発部生産・加工科 渡邊 真 大野正博  
2 良質ソバ安定供給技術の確立による県産ソバブランド化の推進…………… 18  
会津若松技術支援センター醸造・食品科 小野和広 菊地伸広  
農業総合センター 会津地域研究所 渡部 隆

- 3 県産果実(カキ、ニホンナシ類)の利用用途を拡大する素材化技術の開発・・・ 21  
 会津若松技術支援センター醸造・食品科 後藤裕子 山下慎司 関澤春仁  
 衛生研究所 河野裕子 菅野奈美  
 農業総合センター会津地域研究所 斎藤裕一 大竹真紀  
 農業総合センター果樹研究所 佐久間宣昭

---

## ニーズ対応型研究開発事業

---

- 1 難分解性有機質を分解する酵素の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24  
 研究開発部生産・加工科 大野正博 渡邊 真
- 2 微細電気配線を持つマイクロプラスチック部品の開発・・・・・・・・・・・・ 28  
 研究開発部生産・加工科 安齋弘樹 三瓶義之 市川俊基  
 株式会社コンド電機 小林好之 近藤善一  
 株式会社竹内技術研究所 竹内 忍
- 3 フェノール系有機資源の物質選択性を利用した高機能エコ製品の開発・・・・・・ 31  
 研究開発部工業材料科 宇津木隆宏 植松 崇 渡部 修
- 4 拡散容器における機能性膜の支持体用織物の開発(第2報)・・・・・・・・・・・・ 34  
 福島技術支援センター繊維・材料科 長澤 浩 三浦文明 野村 隆  
 東瀬 慎 佐々木ふさ子  
 富士システムズ株式会社 佐藤耕司郎 片山正徳
- 5 機能性アパレル衣料副資材の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 37  
 福島技術支援センター繊維・材料科 東瀬 慎 佐々木ふさ子  
 永山産業株式会社  
 東北撚糸株式会社川俣工場  
 株式会社シラカワ二本松工場
- 6 福島県オリジナル吟醸酒の高品質化(第1報)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 40  
 会津若松技術支援センター醸造・食品科 高橋 亮 佐藤奈津子  
 榎田長子 鈴木賢二
- 7 伝統工芸技術の融合によるユニバーサルデザイン製品の開発(第2報)・・・・・・ 43  
 会津若松技術支援センター産業工芸科 出羽重遠 小熊 聡  
 須藤靖典 山崎智史  
 水野善幸

## ○技術相談・移転事業

---

### 戦略的ものづくり技術移転推進事業

---

#### 公募型ものづくり短期研究開発事業

- 1 小型低電力UVインク硬化装置の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46  
 研究開発部工業材料科 植松 崇 渡部 修  
 研究開発部電子・情報科 尾形直秀  
 東洋エレクトロ株式会社 加藤友和
- 2 ガラスの強化方法の検討・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48  
 研究開発部生産・加工科 市川俊基 安齋弘樹 伊藤嘉亮  
 研究開発部工業材料科 深倉宏崇 光井 啓  
 工藤弘行 杉内重夫  
 株式会社吉城光科学 田中浩巳

3	会津桐材の製造に関する処理と組成成分との解析.....	50
	研究開発部工業材料科	植松 崇 渡部 修
	会津若松技術支援センター産業工芸科	大堀俊一 橋本春夫
	滝谷建設工業株式会社	五十嵐善徳
4	スポーツ用品の強度試験方法・評価方法の確立.....	52
	研究開発部工業材料科	工藤弘行
	株式会社カイザー	馬上篤也
5	会津身不知柿の新たな渋戻抑制技術の試行.....	54
	研究開発部工業材料科	渡部 修
	会津若松技術支援センター醸造・食品科	後藤裕子
	株式会社河京	佐藤富次郎
6	青ひび向け加飾クレヨンの開発.....	56
	会津若松技術支援センター産業工芸科	山崎智史 水野善幸

## ○その他の関連事業

---

### 科学研究費補助金事業

---

1	ポリオレフィン表面への機能性微粒子の簡便な固定法の開発.....	58
	いわき技術支援センター機械・材料科	吉田正尚

---

### 調査研究開発事業

---

1	新規シルク意匠糸の開発.....	60
	福島技術支援センター繊維・材料科	長澤 浩 佐々木ふさ子
		東瀬 慎
	曳地メリヤス有限会社	
	和田善行機業場	

※「公募型新事業創出プロジェクト研究事業」、「地域活性化共同研究開発事業」、は電源立地地域対策交付金により実施しました。

# 新エネルギー用マイクロ発電システムの開発

— Development of a Micro Power System for New Energy Resources —

福島県ハイテクプラザ  
東北大学大学院工学研究科  
有限会社エイチ・エス・エレクトリック  
株式会社ジーエスピー  
株式会社中川水力

高橋 淳 大内 繁男  
一ノ倉理 中村 健二 後藤 博樹  
関本 英雄  
鈴木 実 高藤 恭胤 稲本 勝彦  
宍戸 俊一 杉内隆一郎

地球環境の保護やエネルギー資源の有効利用のため、風力や小水力などの新エネルギー発電への期待が高まっている。本研究では、住環境下で利用可能な低風速領域の風力や、落差の少ない小水路を利用した発電システムの開発を行う。平成 20 年度は、風力発電システムと水力発電システムを構成するマイクロ風車、マイクロ水車、発電機、電圧変換器の開発を行った。平成 21 年度は、20 年度の結果を基に水力発電システムを構築し、水路での実証試験を行い、性能評価をする予定である。

Key words: マイクロ水車、マイクロ風車、スイッチトリラクタンسジェネレータ、FPGA、可変速運転、インバータ、電力変換器

## 1. 緒言

化石燃料の枯渇による代替燃料への期待や、環境問題に対する意識の高まりにより、太陽光、風力、小水力、バイオディーゼルなどによる新エネルギー発電が注目されている。太陽光発電とバイオディーゼル発電に関しては、事業規模が大きいため、取り組むのは大きな投資が必要となる。風力や水力で大規模な発電量を得るためには、一般に住宅地から離れた場所での発電となり、消費地までの送電設備が必要となる。

このような現状より本研究では、大規模な投資を必要としない住環境下で使用可能な風力や小水路を利用したマイクロ発電システムの開発を行っている。本研究の研究期間は、平成 19 年度から 21 年度までの 3 年間である。

以下、2.では、発電システムを構成するマイクロ風車、マイクロ水車、永久磁石リラクタンسジェネレータ (Permanent magnet reluctance generator, 以下 PMRG と略記)、スイッチトリラクタンсジェネレータ (Switched reluctance generator, 以下 SRG と略記)、電力変換器の平成 20 年度の成果について述べる。3.では、低回転領域の発電に適した SRG のシミュレーションについて、4.では電力を効率よく、安定供給可能な電力変換器の制御プログラム開発について述べる。

## 2. マイクロ発電システムの開発

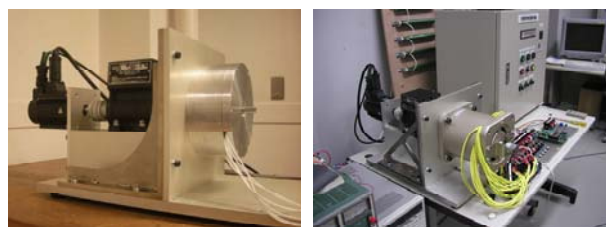
本研究で開発する発電システムは、住環境下で得られる小規模な自然エネルギーを使用するため、低コスト化と効率性が求められる。

「マイクロ風車」では、強風時に風を逃がし、軸や発電機への負荷軽減のためブレードの根本に切れ込みを入れた改良型ブレードを開発した。「マイクロ水



(a) マイクロ水車 (株)中川水力  
(b) 改良型ブレード (株)ジーエスピー

図1 マイクロ水車とマイクロ風車



(a) 永久磁石リラクタンсジェネレータ 東北大学  
(b) スイッチトリラクタンсジェネレータ ハイテクプラザ

図2 小型発電機



(a) 電力変換器 (有)エイチエスエレクトリック  
(b) 電力変換制御ボード ハイテクプラザ

図3 エネルギー貯蔵機能付き電力変換装置

車」では、設置が容易な下掛け水車のモデルを作り実験水路で基礎データの取得、ランナの改良を行った。改良型ブレードとマイクロ水車のモデル水車を図1に示す。

「PMRG」では、低回転でも効率よく発電するために多極化を行い、1000 rpm で、発電効率 81.7 %を得た。発電機はアウターロータ型の構造を採用し、多極化により体格が大きくなるのを防いだ。発電機の軸の振動を防ぐためトルクリプルの低減も行った。

「SRG」においても多極化、多相化による低回転域での発電効率の向上と、トルクリプルの低減をシミュレーションで確認した。詳細は、3. で述べる。図2にPMRGとSRGを示す。

「電力変換器」では、発電機から効率よく電力を取り込む最大電力追従を行う昇圧チョッパや電力供給を安定化するためのバッテリーの充放電回路などの電力変換器の各変換モジュールの制御プログラムを開発し、動作確認を行った。詳細は、4. に示す。図3に、電力変換器と電力変換器を制御する電力変換制御ボードを示す。

### 3. 同一の固定子を使用した3相SRGと4相SRGの発電特性

低速回転時にも出力を大きく取れ、効率がよい発電機を設計するために、3相SRGと4相SRGの発電特性を比較した。<sup>(1)-(3)</sup>2つの発電機としては、同一の固定子を用い、回転子の形状だけが異なる3相24/16SRGと4相24/18SRGのモデルを設計し<sup>(4)</sup>、2次元有限要素法を用いたシミュレーションによってSRGの動作を解析し、発電特性を比較した。

図4にSRGの諸元を示す。固定子の突極にはそれぞれ30turnの集中巻の巻線をほどこし、各相ごとに直列に接続している。電磁鋼板は50H290を使用し、積厚は60mmである。シミュレーション時の発電機の負荷抵抗は10Ωとした。

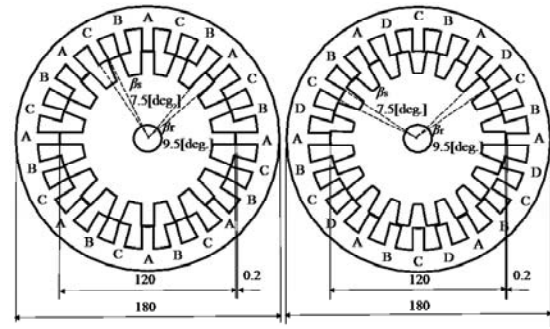
図5に24/16SRGと24/18SRGのインダクタンス特性を示す。固定子の突極とA相の突極が対向した場合を $\theta = 0 \text{ deg.}$ としている。1相あたりの巻線数は、3相24/16SRGが240turn、4相24/18SRGは180turnになる。3相24/16SRGのほうがインダクタンスの最大値が16mH大きくなっている。

図6にSRGのトルク特性、図7に発電特性を示す。SRGの効率 $\eta_i$ は、励磁入力 $P_e$ 、機械入力 $P_m$ 、発電出力 $P_o$ として、

$$\eta_i = P_o / (P_e + P_m) \times 100 [\%] \quad (1)$$

で求めた。

図7を見ると、2つのSRGの回転数が1000rpmで出力が等しくなっている。出力が等しくなる励磁電圧60V、回転数1000rpmの場合のトルクリプル



(a)24/16 SRG (b)24/18 SRG  
図4 24/16 SRGと24/18 SRGの諸元

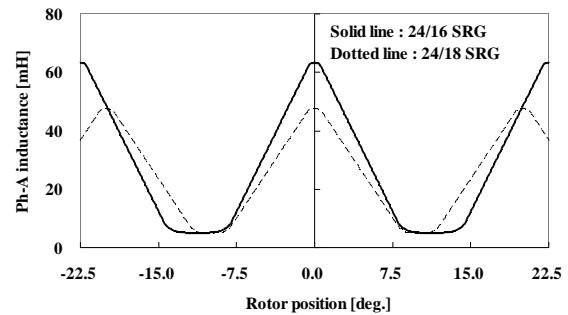


図5 SRGのインダクタンス特性

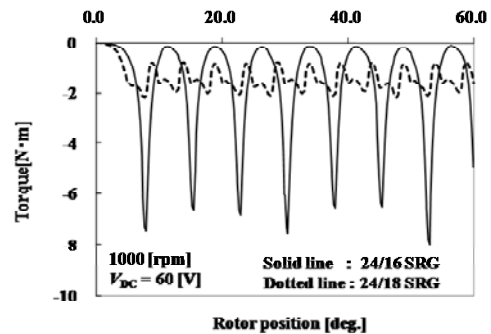


図6 SRGのトルク特性

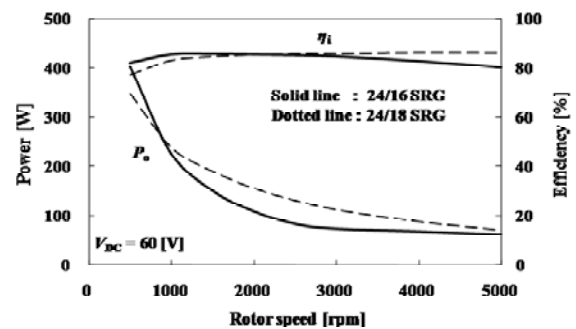


図7 SRGの発電特性

を比較した。回転数が 1000 rpm 近辺では 2 つの SRG の出力、効率、は、ほぼ同等であるが、トルクリプルは、4 相 24/18 SRG が 3 相 24/16 SRG の約 1/4 であった。

低速回転時にも効率よく発電し、トルクリプルが小さい SRG を製作するためには多極化と多相化が有効な手段である事がわかった。今後は、SRG の巻線インダクタンス特性と回転速度の関係などを解析し、小型水車や小型風車に適用できる安価で効率のよい発電機の試作を目指す。

## 4. 電力変換器の制御プログラム開発

### 4. 1. FPGA を使用した電力変換

風力や小水力を利用して発電する電力は、商用電力のように電圧や周波数が一定ではないので、電力変換器を使って、電圧や周波数を一定にする必要がある。

本研究で製作した図 3 に示す電力変換器は、図 3 に示す電力変換制御ボード上の FPGA で電力変換制御を行う。制御回路を FPGA のプログラムで組めるため、制御回路の作製、変更が効率的に行えるという特徴がある<sup>(5)</sup>。

本研究で作製した電力変換器は、発電機からの電力を効率よく取り出す為の最大電力追従回路と、電力を安定供給するためにバッテリーへの充電回路を持つ。図 8 に示した電力変換器の全体ブロックを示す。平成 20 年度は、FPGA 上で動作する電力変換器の個々の電力変換モジュールの制御プログラムの開発を行い、動作の検証を行った。本報告では、発電機からの電力を効率よく取り出す昇圧チョップを使った最大電力追従と、充電回路の制御を中心に報告する。

### 4. 2. 最大電力追従回路

発電機の電力特性は、図 9 に示すような出力電圧の変化に対して凸型の特性を持つ。発電機から最も効率よく電力を取り出すためには、出力電力が最も大きくなる電圧で取り出す事が必要となる。最大の出力電力を取り出す手法である最大電力点追従法 (MPPT:Maximum-Power-Point Tracking) について検討し昇圧チョップの制御プログラムを作った。昇圧チョップの入力端の電圧値は、昇圧チョップのスイッチングを行っているトランジスタのオン時間  $T_{on}$  とオフ時間  $T_{off}$  のデューティ比  $d$

$$d = T_{on} / (T_{on} + T_{off}) \quad (2)$$

で決まる。昇圧チョップのデューティ比が大きくなるほど昇圧チョップの入力端の電圧は低くなり、デューティ比を小さくすると昇圧チョップの入力端の電圧は高くなる。最大電力追従の手法として、チョップの動作電圧を変化させながら、より高い出力電力を得ることができる昇圧チョップの入力電圧を求めていく山登り法を用いた。図 9 で、昇圧チョップの動作ポイントが P のとき、隣接する動作ポイント a, b のときの電力

値と比較し、大きな電力値を示す動作ポイントの方向に移動する。この動作を繰り返す事で、最大電力点を見つける事が可能である。山登り法による最大電力追従を確認するため、定電圧電源と昇圧チョップ間に抵抗  $R_s$  を入れ、昇圧チョップの出力に負荷抵抗  $R_L$  を入れて最大電力追従の動作を確認した。定電圧電源の電圧値：100 V、抵抗  $R_L$ :30  $\Omega$  とし、負荷抵抗  $R_L$  は 30,50,70,100,200,300,400  $\Omega$  でそれぞれデータを取った。抵抗  $R_s$  を定電圧電源の出力インピーダンスとみなせば、昇圧チョップの入力端から見た昇圧チョップのインピーダンスが抵抗  $R_s$  の時に最大電力を得る事ができる。つまり、昇圧チョップの入力端の電圧値が定電

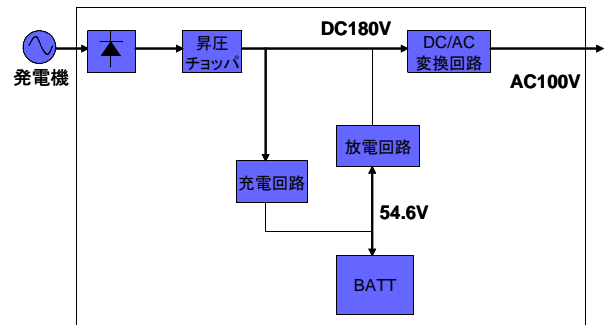


図8 電力変換器の全体ブロック

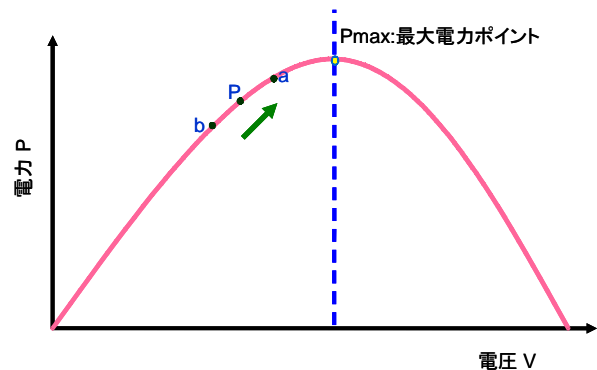


図9 発電機の電力特性

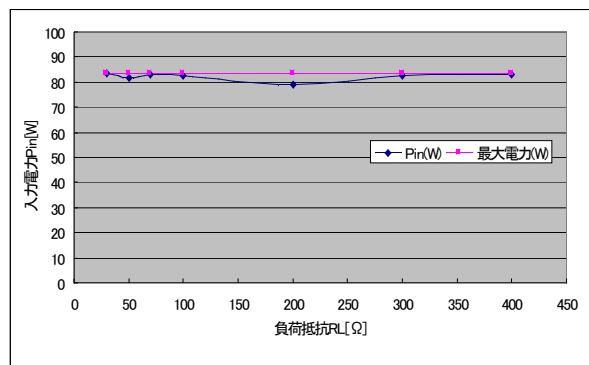


図10 山登り法による最大電力追従結果



圧電源の 1/2 の 50V の時が最大電力点である 83.3W を得る事が出来る。図 10 に実験結果を示す。図 10 から負荷抵抗  $R_L$  を変更した場合でも最大電力を取り出しており、最大電力追従が機能している事を確認した。

### 4. 3. 充放電回路

製作した電力変換器には、電力を安定に供給するため、蓄電池を入れている。使用している蓄電池は価格を考慮して、鉛蓄電池を使用している。鉛蓄電池を充電するには、満充電になるまでは定電流で充電し、満充電になった時は定電圧で充電する定電流定電圧充電方式を用いる。充電回路は、降圧チョップパを使用している。降圧チョップパのスイッチング素子である FET を ON/OFF するデューティ比を変えて、定電流、定電圧でバッテリーに充電を行う。FPGA 内に組んだ PI 制御回路により、満充電になるまでは定電流値：1.23A で定電流制御を行い、満充電後は定電圧値：54.6V で定電圧制御を行った。図 12 に定電流定電圧制御を行った充電回路の出力値を示す。図 12 から、満充電時の電圧である 54.6V に達するまでは、1.23A の定電流が流れており、満充電に達した後は 54.6V の定電圧になっており、定電流定電圧制御が問題なく機能している事を確認した。

放電回路は、最大電力追従を行う入力段の昇圧チョップパと同じ回路で、鉛蓄電池の電圧を 180V 一定に昇圧している。放電回路の制御は、電力変換制御ボードの FPGA に組み込んだ放電回路用の PI 制御回路で行っている。

### 4. 4. DC/AC変換回路

DC/AC 変換回路は、フルブリッジ型のインバータを使用している。DC/AC 変換回路も、FPGA に組み込んだ DC/AC 変換回路用の PI 制御回路で制御している。フルブリッジ回路の短絡防止のためのデッドバンドを設ける回路も FPGA に組み込んだ。図 12 に出力 100W 時の DC/AC 変換回路の出力波形を示す。商用電力と同じ 100V の正弦波となっている。周波数が 50Hz からずれた 48.8Hz となっているが、制御系内の基準信号のずれによるものであり、今後修正を行う。

## 5. 結言

平成 19 年度、20 年度は住環境下の低速な風力、低落差の小水路で使用可能な風力発電システム、水力発電システムを構成するマイクロ水車、マイクロ風車、発電機、電力変換器の開発を行ってきた。

当初、風力発電システムと水力発電システムの実証試験を行う予定であったが、持続的な発電が可能であり、県内の市町村や市民グループから要望の高い水力発電システムの実証試験に注力することとした。実証試験を行う水路は、平成 20 年度に県内の複数箇所の水路を調査し決定した。

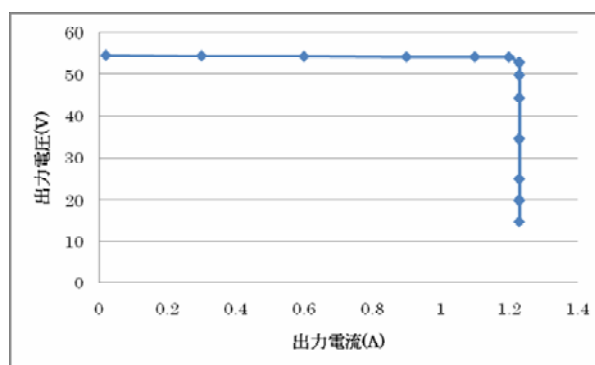


図11 充電回路の出力特性

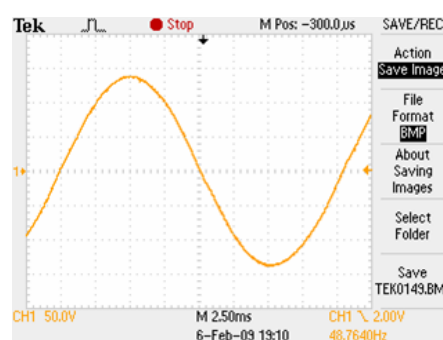


図12 DC/AC変換回路出力波形

平成 21 年度は、昨年までに開発した発電システムの要素技術をまとめ、選定した水路に水力発電システムを設置し、実証試験を行う予定である。

### 参考文献

- 1) "固定子に永久磁石を配置したリラクタンسジェネレータの多極化の検討", 一ノ倉理, 大野友也, 田代敏彰, 中村健二, 高橋淳, 平成 18 年度電気学会全国大会講演論文集, 2-153, p.174, 2006.3
- 2) "SR ジェネレータの回転子極幅と発電効率に関する考察", 高橋淳, 後藤博樹, 中村健二, 渡辺忠昭, 一ノ倉理, 第 29 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 19pE-7, p.95, 2005.9
- 3) "Characteristics of 8/6 Switched Reluctance Generator Excited by Suppression Resistor Converter", Atsushi Takahashi, Hiroki Goto, Kenji Nakamura, Tadaaki Watanabe, Osamu Ichinokura, IEEE International Magnetic Conference (INTERMAG2006), HU-05, 2006
- 4) "同一の固定子を使用した 3 相 SRG と 4 相 SRG の発電特性に関する一考察", 高橋淳, 後藤博樹, 中村健二, 一ノ倉理, 平成 21 年度電気学会全国大会, 2-134, p.???, 2009.3
- 5) 大内, 吉田, 関本: "FPGA を使用したフルデジタル電力変換器の開発", 平成 19 年度電気関係学会東北支部連合大会講演論文集, p. 353, (2007)

# 組込み応用製品の高機能化・高信頼性化に関する研究（第2報）

Research on High Performance and High Reliability of the Embedded Computer Application Products

研究開発部 電子・情報科 高樋昌 尾形直秀 浜尾和秀 吉田英一  
株式会社アイ・イーエス 後藤田憲夫 佐藤正一 蓬田隆志 玉川充男 土屋明  
田中精機株式会社 須藤勝広 藤原広征  
株式会社ジークルー 佐々木陽 土屋喬 大川原善俊  
有限会社フロンティア・オンライン 酒井克弘 江花光広 渡辺俊枝

本研究は、県内の企業が組込み応用製品を開発するにあたり自由に利用できるハードウェア、ソフトウェアの開発、開発環境の構築を行い、これらの成果を用いることで既存製品への新たな機能の付加、組込み分野への新規参入の支援を行うことを目的とする。平成20年度は、具体的な製品ターゲットを念頭に置き、開発プラットフォームや開発プラットフォームで利用する周辺装置の開発を行った。また、プラットフォームで動作するカーネルや通信スタックなどの基本ソフトウェア開発を進めた。

Key words:組込み、プラットフォーム、 $\mu$ ITRON、TOPPERS プロジェクト、FPGA、MPU

## 1. 緒言

近年、組込み開発産業の状況として組込み技術者の不足が言われており、経済産業省の2008年版組込みソフトウェア産業実態調査<sup>1)</sup>によると、必要とされる技術者数が約24万2千人のところ、不足する技術者が8万8千人と報告されている。ここ数年、不足数は減少傾向にあるものの、依然慢性的な技術者不足は解消されておらず、この状況は県内でも同様である。

さらに、県内の中小企業では組込み応用製品の開発について次のような問題を抱えている。

### ① 製造業関連企業において

- ・組込み応用製品は製品毎に異なるハードウェアが必要であり、品種が多くなると保守用として確保しなければならないハードウェアも多くなり、負担が大きくなる。
- ・自社製品の中に使用していたある部品が製造中止になった場合、新しいハードウェアへ移行するため新たな製品開発が必要となる。また、保守部品として入手できなくなるので、現行自社製品の保守性が保てなくなる。

### ② IT関連企業において

- ・ITシステムを請け負った企業において、ソフトウェアばかりでなく、ハードウェアを含んだトータルの組込みシステムの開発依頼がある。しかしながら、ハードウェアに関しての技術的蓄積がほとんどないため新規参入が困難である。
- ・新たに組込み応用製品開発に取り組みたいが、ハードウェア技術の修得や組込み開発特有の開発環境・プログラミング手法があるため敷居が高い。

本研究は、これらの問題点やニーズを踏まえ、組込み応用製品の開発に必要な要素であるハードウェア、ソフトウェア、開発環境からなるプラットフォームの開発を行い、この成果をもって組込み応用製品の開発支援を行うことを目的としている。

平成20年度は、平成19年度<sup>2)</sup>に開発したハードウェアおよびソフトウェアの利用方法を考慮し、新たに組込み応用製品のベースとなるMPU (Micro Processing Unit) ボードを開発した。また、平成19年度に開発したMPUボードやFPGA(Field Programmable Gateway Array)ボードでも利用可能な周辺ハードウェアの開発を行い、開発したハードウェアで動作する基本ソフトウェアおよび分散ネットワークプロトコルの開発・実装を行ったので報告する。

## 2. ハードウェア開発

### 2. 1. 開発ターゲット

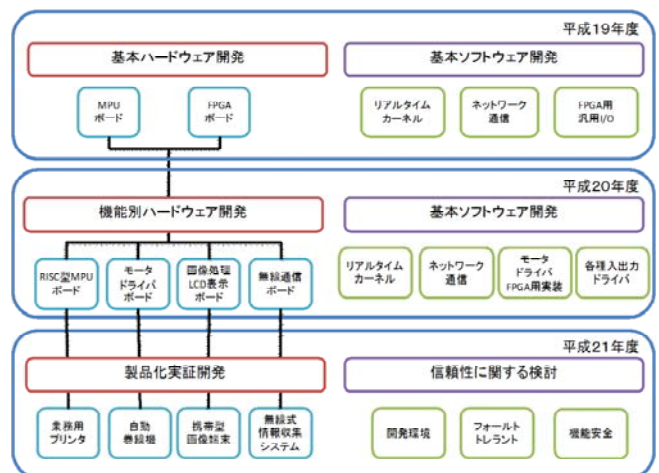
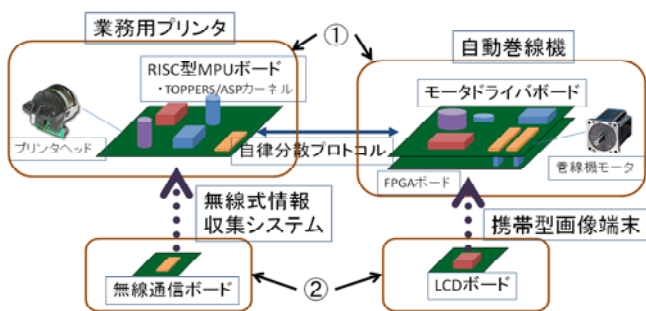


図1に示した研究計画に従い、平成20年度は共同研究各社において開発プラットフォームや機能別ハードウェアの開発実装を行った。

共同研究各社では具体的な製品ターゲットがあるため、ハードウェアの仕様はその製品ターゲットを考慮のうえ決定した。共同研究各社における製品ターゲットは図1の平成21年度部分に示したとおりである。なお、本研究において開発するハードウェアの位置付けは図2のとおりである。



- ①業務用プリンタ・自動巻線機はハードウェアプラットフォームの実装本体  
 ②携帯型画像端末・無線式情報収集システムはプラットフォーム上で利用する周辺機器

図2 ハードウェア関連図

## 2. 2. 製品ターゲットによる各ハードウェア仕様

製品ターゲットに対するハードウェアの仕様（概要）を、汎用性、開発の容易性などを考慮し次のように決定し、実装することとした。

なお、共同研究企業と打合せの上、ハイテクプラザで仕様を決定したが、各共同研究企業において追加したい機能が合った場合、仕様を満足する限り追加することとした。

### 2. 2. 1. プリンタ制御用RISC型MPUボード

業務用プリンタをターゲットとして、下記のように仕様を決定した。

- MPU：SH-2A シリーズ
- 外部メモリ：FlashROM、SRAM、SDRAM
- イーサネット：10/100Mbps
- CAN
- シリアルインタフェース×外部 2ch
- USB コントローラ
- リアルタイムクロック
- SD カード、MMC カード接続
- PC/104 コネクタによるローカルバス接続

### 2. 2. 2. 巻線機制御用モータドライバボード

自動巻線機をターゲットとして、下記のように仕様を決定した。

- 3相 200V 400W モータ駆動
- 平成 19 年度に開発した FPGA ボードによる制御

### 2. 2. 3. 画像処理LCD表示ボード

携帯型画像端末をターゲットとして、下記のように仕様を決定した。

- 640 × 480 ドット LCD
- SD カード、MMC カード接続
- フラットコネクタによる外部 PIO

## 2. 2. 4. 無線通信ボード

無線式情報収集システムをターゲットとして、下記のように仕様を決定した。

- Bluetooth 通信
- ZigBee 通信
- シリアル接続

## 2. 3. 開発ハードウェア

仕様に従って委託製作したハードウェアは以下のとおりである。これらのハードウェアは、それぞれ単独で動作確認し、実装されているデバイスの機能が満たされていることを確認した。

### 2. 3. 1. プリンタ制御用RISC型MPUボード

図 3 に開発した MPU ボードを示す。仕様に合わせて選定したデバイスなどは以下のとおりである。

- MPU：ルネサス社 SH7286
- 外部メモリ：16MByte FlashROM  
：4MByte SRAM  
：16MByte SDRAM
- イーサネット：AXIS 社 AX88796B
- CAN：MPU 内蔵
- シリアルインタフェース×9ピン 2ch
- USB ターゲット内蔵
- リアルタイムクロック：リコー社 R2025S
- SD カード、MMC カード接続：内部 SSU 接続

このほか、単独で機能確認できるように PIO (LED およびボタンスイッチ) を実装した。また PC/104 コネクタ (16 ビットデータ、20 ビットアドレス) により他 MPU ボード等と接続できる構成とした。さらに汎用外部入出力端子として 40 ピン汎用コネクタを装備した。

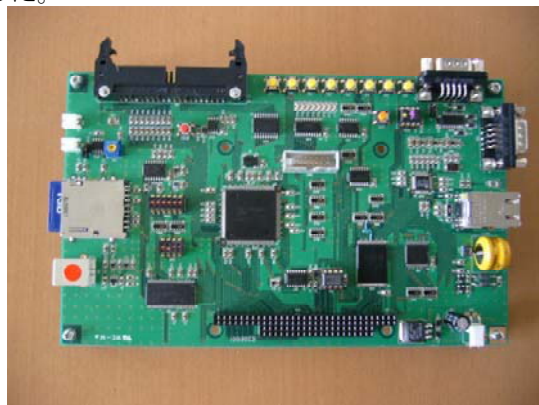


図3 RISC型MPUボード

### 2. 3. 2. 巻線機制御用モータドライバボード

図 4 に開発したモータドライバボードを示す。仕様に合わせて選定した構成などは以下のとおりである。

- 3相 200V 400W モータ駆動：IGBT モジュールの利用 (IGBT モジュールを変更することによりモ

ータ定格変更可能)

- ・平成 19 年度に開発した FPGA ボードによる制御  
：FPGA ボード上のコネクタを経由した制御信号の取り込み

これにより、巻線機制御用モータドライバボードと FPGA ボードを 30 ピン専用コネクタにより接続し、3 相 200V、400W インダクションモータの周波数制御による駆動に対応できる構成とした。

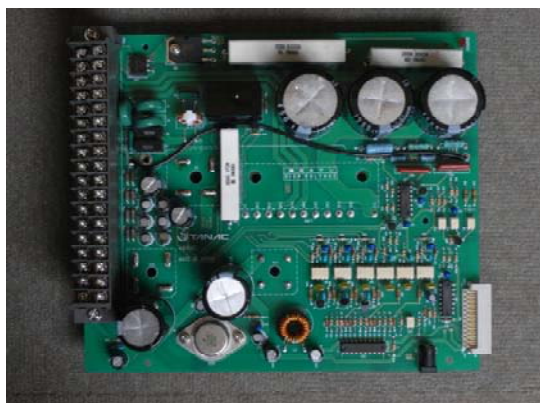


図4 モータドライバボード

### 2. 3. 3. 画像処理LCD表示ボード

図 5 に開発した LCD ボードを示す。仕様に合わせて選定したデバイスなどは以下のとおりである。

- ・LCD : Optrex T-5175GD065J-FW-AB
- ・SD カード : ヒロセ DM1AA-SF-PEJ
- ・外部 PIO : 40 ピン汎用コネクタ

このほか、HSMC(高速メザニン・コネクタ)を備え、アルテラ社製 FPGA ボードとの接続性を持たせた。



図5 LCDボード

### 2. 3. 4. 無線通信ボード

図 6 に開発した ZigBee 通信ボードを、図 7 に Bluetooth 通信ボードを示す。仕様に合わせて選定したデバイスなどは以下のとおりである。

- ・Bluetooth : Amp'edRF 社 BT-22A
- ・ZigBee : XBee 社 XBee-Pro

これらの通信ボードと MPU ボードとは 9 ピンシリアルにより接続される。また、電源は MPU ボード上

の電源ピンから直接供給するほか、MPU ボードを直接接続しない場合を考慮し、ジャンパピンにより AC アダプタによる外部供給も選択可能とした。

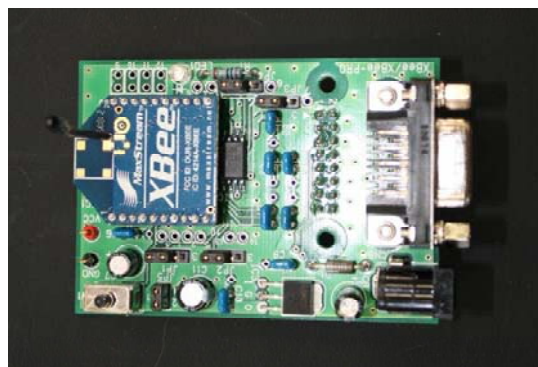


図6 ZigBee通信ボード



図7 Bluetooth通信ボード

## 3. 基本ソフトウェア開発

### 3. 1. カーネル移植

平成 20 年度に開発した MPU ボードに対して、TOPPERS/ASP<sup>3</sup>カーネルの移植を行った。また、動作確認用のアプリケーションを作成し、TOPPERS/ASP カーネルにおける MPU ボードの基本動作を確認した。なお、TOPPERS/JSP の移植・動作確認は、平成 19 年度に委託開発した H8S ボードに対して行っている。

### 3. 2. 自律分散プロトコル

自律分散プロトコル<sup>4</sup>)とは、共通バスであるフィールドバスに接続する各ノード(組込み応用製品)が、フィールドバス上に流れる情報を選択・取得して動作することにより、その系全体が機能するようになるプロトコルのことである。

組込み応用製品では、装置の取り付け、取り外しに伴い、少なくともコントロール機器に関しては取り付けられた装置の情報を収集する必要がある。同様にどの機器が取り外されたかを情報として保持していなければならない。これを実現するには自律分散プロトコルを導入することが最適である。しかしながら、組込み分野で利用するためには利用できるリソースが限られているなどの非常に厳しい条件がある。そこで、本

研究では図 8 に示すトポロジ、すなわち各装置 (MPU ボード) をノードとした場合において装置間の通信を行う構成を想定し、下記の機能を盛り込んだ自律分散プロトコルを実装した。

- ・ノードの生存確認
- ・ノードからの情報収集
- ・ノードへの指令

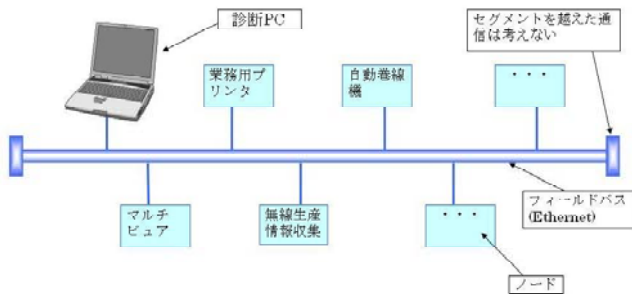


図8 自律分散プロトコルトポロジ

### 3. 3. 自律分散プロトコルメッセージ

自律分散プロトコルは、組込み応用製品におけるリソース制限を考慮に入れ、図 9 のように非常にシンプルなメッセージ構造とした。id は接続機器ごとに持つ固有の番号、priority は各メッセージの優先順位、node は接続ボード名 + (OS 名あるいは機能名)、messg は送受信データである。

なお、ノードの生存確認は id、情報収集および指令は id と messg で行う。

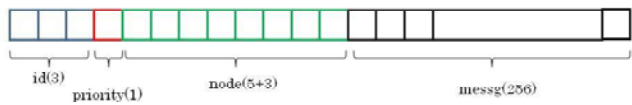


図9 メッセージ構造

### 3. 4. 送受信実験

本研究で開発した MPU ボードにおいて、開発したプロトコルの能力を測るために送受信実験を行った。実験は、プロトコルメッセージを内包した 1,000 個の

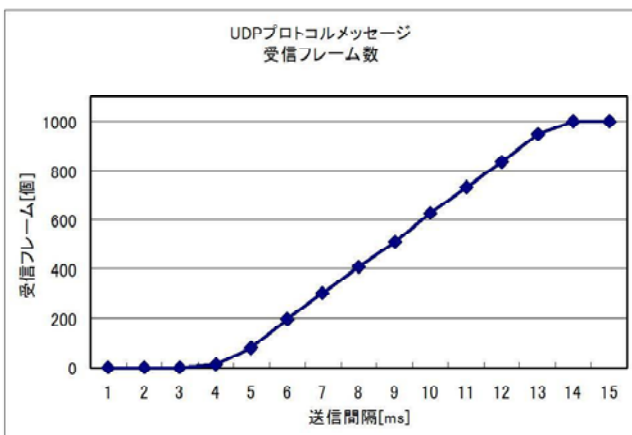


図10 送信間隔の確認実験

イーサ・フレームを送信する際、送信間隔の違いによりどの程度のフレーム数を受信できるかを測定した。物理ネットワークにはイーサネットを用い、イーサネットデバイスには 10Mbps の能力を持つものを用いた。結果を図 10 に示す。

この結果から、本研究で用いた 10Mbps の能力を持つデバイスであれば、送信間隔が最低 14ms 以上であれば取りこぼしなく送受信できることがわかった。

## 4. 結言

組込み応用製品の開発支援を行うことを目的としたプラットフォームの開発を行うために、共同研究各社における具体的な製品ターゲットを考慮し、ハードウェアの仕様を決定した。その仕様に従い下記のハードウェアを開発し、それぞれの動作を確認した。

- ・プリンタ制御用 RISC 型 MPU ボード
- ・巻線機モータ制御用モータドライバボード
- ・画像処理 LCD 表示ボード
- ・無線通信ボード

これにより、ハードウェアプラットフォームが完成し、実製品をターゲットにした製品開発のプロトタイプ製作・実験が可能になった。

また、開発した MPU ボードで動作させるために、TOPPERS/ASP カーネルの移植を行い、アプリケーション開発プラットフォームを整えた。これによりソフトウェアプラットフォームおよびソフトウェア開発環境が整備された。

さらに、組込み応用製品間の通信を行うために、自律分散プロトコルを開発し実装した。開発したプロトコルは、10Mbps のデバイスであれば 14ms 以上の送信間隔で取りこぼしのない送受信が可能であることがわかった。これにより、ハードウェアプラットフォーム間 (実製品ターゲット間) の安定した通信が可能になった。

最終年度は、業務用プリンタと自動巻線機をターゲットとし、開発したハードウェア、ソフトウェアを組み込み、具体的な製品のプロトタイプを完成させる予定である。

## 参考文献

- 1)2008 年版組込みソフトウェア産業実態調査 報告書,経済産業省,独立行政法人情報処理推進機構,2008/7
- 2)尾形直秀他：“組込み応用製品の高機能化・高信頼性に関する研究”、平成 19 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.13-16、2008
- 3)TOPPERS プロジェクト,http://www.toppers.jp
- 4)自律分散プロトコル仕様書 R3.0 (ADS-net),F A オープン推進協議会,(財)製造科学技術センター,1999/9

# 酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル

## Recycle System of Ceria based Glass Polishing Powder

いわき技術支援センター 機械・材料科 加藤 和裕  
株式会社オプトネクサス 蒲生 金太郎 宗像 優博 坪井 忠  
株式会社アサカ理研 安田 紀彦 笹崎 克之  
国立大学法人福島大学 共生システム理工学類 佐藤 理夫

平成19年度の試験結果から、酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクルには、沈降分離法が有効であることがわかった。そこで最大で50Lの廃研磨スラリーの処理ができる研磨材沈降装置を試作、これを使用し、廃研磨スラリーから沈降回収した研磨材で研磨試験を行い良好な結果を得た。しかし廃スラリーの状態により再生研磨材が回収できない場合があることが分かった。

Key words:酸化セリウム、研磨材、リサイクル、希土類、沈降分離

### 1. 緒言

酸化セリウム系ガラス研磨材はレンズやプリズムなどの光学部品、液晶ガラス、ガラス製ハードディスクなどの精密研磨に使用されており、その使用量は年々増加している。この研磨材の原料の希土類鉱石の生産は現在、ほぼ中国の独占状態にある。昨今では中国の内需優先策あるいは環境・資源保護政策で輸出量が制限され、研磨材の価格が高騰し研磨事業者の負担となっている。また研磨廃棄物は含水率が高く廃棄コストが嵩むという問題もあり、使用量、廃棄物量の削減が求められている。

一方、希土類元素は研磨材以外にも蛍光体や磁性体、触媒、鉄鋼やガラスへの添加剤など広い分野で使用される工業的に重要な元素群である。そこで希土類資源の安定供給のため、鉱物以外の廃棄物からの原料確保も重要となってきている。

そこで我々は産学官が連携し、平成19年度から21年度の3カ年の計画で、酸化セリウム系ガラス研磨材のリサイクル技術の開発に取り組んでいる。リサイクル技術の開発にあたっては、次の2点からの検討を行う。

一つ目は「廃研磨材からの再生研磨材回収」である。ハイテクプラザでは平成9～12年度に水酸化ナトリウム処理によるガラス研磨材のリサイクルを検討し、廃研磨材からガラス成分、凝集剤成分を除去すると、研磨能力を有する再生研磨材が回収できることを確認した<sup>1)</sup>。これに基づいた回収プロセスを提案したが、高濃度アルカリを使用するため大規模な設備が必要となる問題があった。そこで本研究では研磨事業者が自社で発生した廃研磨材が容易に処理できる、酸やアルカリなどの薬品や大がかりな設備が不要な再生研磨材回収プロセスの開発を検討する。

二つ目は「廃研磨材を原料とした研磨材以外の希土類製品の開発」である。酸化セリウム系研磨材はセリ

ウム以外にもランタンやプラセオジムなどの希土類元素を含んでいる。この希土類元素をそれぞれ高純度で抽出し、研磨材以外の希土類製品の原料とすることを検討する。

以上の2通りのリサイクルループを組み合わせ、投入エネルギー、コストが小さく効率のよいリサイクルプロセスの構築を目標とする。

昨年度の検討により廃研磨材スラリーを静置すると、研磨材が沈降してガラス分と分離すること、沈降した研磨材はガラス研磨能力を有していることがわかった。本年度ハイテクプラザでは、これを利用し、廃研磨材スラリーから再生研磨材を回収する研磨材沈降装置を試作し、これにより沈降回収した研磨材で研磨試験を実施したので報告する。

### 2. 実験

#### 2.1. 研磨材沈降装置の試作

本研究の共同研究者である(株)オプトネクサスでは、研磨機1台あたり20Lの研磨スラリーを循環させながら使用しているので、研磨現場で廃研磨材の処理を行う事を想定し、最大処理容量50Lの廃研磨ス

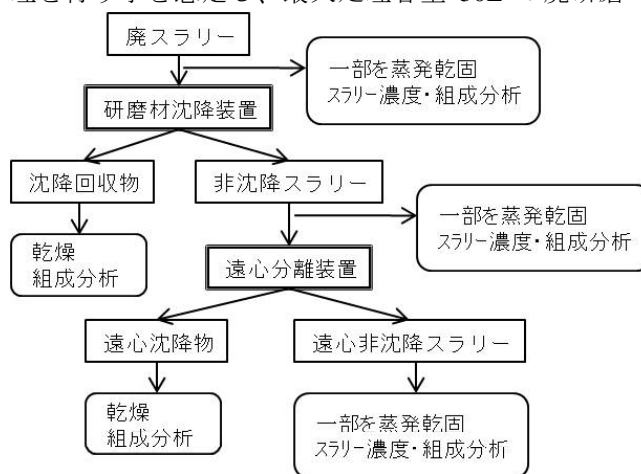


図1 廃スラリーの分析フロー

ラリーが処理できる研磨材沈降装置を試作した。

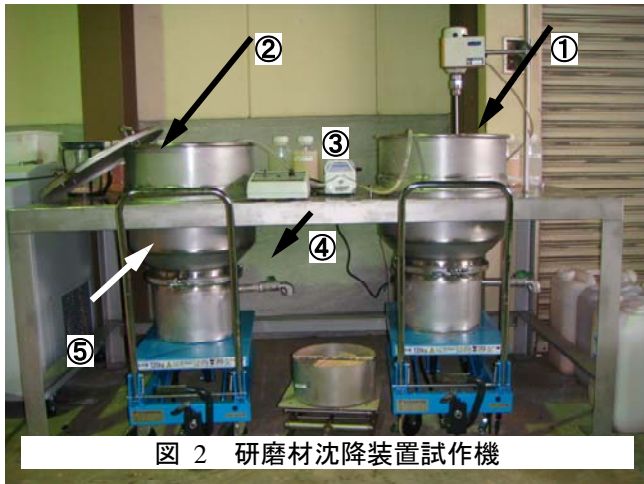


図 2 研磨材沈降装置試作機

## 2. 2. 廃研磨スラリー分析

共同研究企業の研磨工程で発生した廃スラリーを図1のフローに従い各成分に分離し分析した。廃スラリーを研磨材沈降装置に投入し、3日間静置し、沈降回収物と非沈降スラリーを分離した。非沈降スラリーはさらに遠心分離装置で処理し、遠心沈降物と遠心非沈降スラリーに分離した。沈降回収物および遠心沈降物は乾燥し、重量測定と波長分散型蛍光X線分析装置による簡易定量分析をおこなった。廃研磨スラリーと非沈降スラリーは、約300cm<sup>3</sup>を重量測定後蒸発乾固して蒸発残留物の重量測定と簡易定量分析を行った。

## 2. 3. 研磨性能評価

2. 2で得た沈降回収物を使用して、(株)オプトネクスで研磨試験をし、新品の研磨材と研磨性能を比較した。被研磨物には、同社で一般に研磨している硝種のレンズを選択した。研磨はレンズの凸面、凹面を片面ずつ行い、研磨の前後で中央付近のレンズ厚を測定し、その変化量(減耗量)で研磨能力を評価した。また外観検査でキズなど不良の有無を確認した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1. 研磨材沈降装置

図2に試作した研磨材沈降装置を示す。本装置は2槽からなっており、第1槽①に廃スラリーを投入、十分攪拌後10分間静置して、スラリー中の粗大粒子を沈降させる。次に第1槽の底に沈降した粗大粒子を乱さないよう留意しながら、第1槽から第2槽②へチューブポンプ③でスラリーを移送する。第2槽では

移送したスラリーを3日間静置し、研磨材を沈降させる。その後非沈降スラリーは排液バルブ④から排出、沈降物は沈降槽底部から回収する。回収が容易にできるよう沈降槽は⑤の位置で上下に分割できる構造とした。この装置により廃スラリーを処理し、分析、研磨試験に供した。

### 3. 2. 廃研磨スラリーの分離・分析

図1に従い、廃研磨スラリーを各成分に分離し、分析したうち、特徴的であった2種の廃研磨スラリーA、Bについての結果を示す。

廃研磨スラリーAは、通常研磨に使用しているスラリーと外観上目立った違いはなかったが、廃研磨スラリーB中には白色の浮遊物が認められた。

表1に廃研磨スラリーA、Bの処理スラリー量、未処理スラリー濃度、非沈降スラリー濃度および沈降物回収量、回収率を示す。ここで回収率はスラリー中の固形分に対する沈降回収物の重量割合として求め、スラリー中固形分は、廃研磨スラリー処理重量とスラリー濃度から見積もった。Aのほうが未処理スラリー濃度と非沈降スラリー濃度の差が大きく、回収率も大となり、廃研磨スラリーの状態が研磨材回収率に影響することがわかった。

表2に廃研磨スラリーA、Bの乾固物と、それぞれの廃スラリーを図1のフローに従って分離した各成分の波長分散型蛍光X線分析結果を示す。

廃研磨スラリーAから得られた沈降回収物は、廃研磨スラリー乾固物より、SiO<sub>2</sub>含有量が低い値を示す一方、廃研磨スラリーBでは処理前後でほとんど変化が見られなかった。

非沈降スラリー乾固物については、廃研磨スラリーAでは処理前と比べ、SiO<sub>2</sub>量が大幅に増えており、ガラス成分の大部分は沈降せず廃研磨スラリー中に浮遊していることが分かる。

遠心沈降物と遠心非沈降スラリー乾固物を比較すると、A、Bいずれも、前者に研磨材成分が多く、後者にガラス成分が多く検出された。特にNa、Kは、遠心沈降物側にほとんど出ていないことからこれらの元素はスラリー中に溶解していると思われる。

以上のように廃研磨スラリー中の物質の沈降速度には違いがあるので、各物質がどのような形態で存在するのかを明らかにすることがより精度よい研磨材再生

表1 廃スラリー処理量、スラリー濃度および沈降物回収量

	処理スラリー量 (kg)	処理前スラリー濃度 (w/w%)	スラリー中固形分量 (kg)	沈降物回収量 (kg)	処理後スラリー濃度 (w/w%)	回収率 (%)
廃スラリーA	17	9.0	1.5	1.3	1.8	87
廃スラリーB	9	7.8	0.7	0.4	5.5	57

表2 廃研磨スラリーと各生成物の蛍光X線分析結果

		組成 (wt%)								
		F	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A	廃研磨スラリー乾固物	11.2	0.4	5.5	0.3	0.5	24.7	49.2	3.5	2.7
	沈降回収物	11.6	trace	1.9	trace	0.3	27.3	50.8	3.9	2.9
	非沈降スラリー乾固物	4.3	4.3	41.3	2.6	2.4	6.4	30.6	1.6	1.0
	遠心沈降物	8.7	0.4	22.7	0.7	1.4	13.4	44.6	2.7	1.8
	遠心非沈降スラリー乾固物	1.2	10.5	63.0	6.9	3.1	1.8	3.5	0.3	0.2
		組成 (wt%)								
		F	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B	廃研磨スラリー乾固物	12.9	1.4	7.5	1.5	3.3	22.6	44.4	2.8	2.0
	沈降回収物	11.9	0.7	6.8	1.3	3.1	23.5	46.3	2.8	2.0
	非沈降スラリー乾固物	10.1	2.5	12.7	2.4	4.7	17.8	43.4	2.5	1.9
	遠心沈降物	12.5	0.6	8.9	1.3	3.6	20.5	46.5	2.7	2.0
	遠心非沈降スラリー乾固物	3.1	28.8	28.5	6.2	14.4	10.8	2.0	2.6	0.2

につながると考えられる。

### 3. 3. 廃研磨スラリーのゲル化について

3. 2で示したよう廃研磨スラリーBでは研磨材とガラス分の分離ができなかった。これは次のように推測される。

廃研磨スラリーを数週間放置するとゲル状になる。ゲル状となったものの外観を図3に示す。沈降処理後の非沈降スラリーでも同様の現象が見られる。(図4) 廃スラリー B ではすでにゲル化が始まっていたと考えられる。未使用の研磨材スラリーではこの現象は起こらないので、ゲル化にはケイ酸の重合によると思われる。ゲル化することでガラス分の沈降速度が大きくなり、研磨材との分離ができなくなったと考えられる。この現象の解明は、リサイクルプロセスを安定に、効率よく操業するために重要である。

さらに、このゲルを乾燥すると図5のようなガラス状となった。これを走査型電子顕微鏡で拡大観察したものを図6に示す。一方図7は廃研磨スラリー中に存在していた粗大粒子の電子顕微鏡写真である。両者は



図3 ゲル化した廃研磨スラリー



図4 ゲル化した非沈降スラリー



図5 非沈降スラリーゲルの乾燥物

いずれも数 100nm 程度の粒子の凝集体でよく似た形態を示している。これからスラリー中粗大粒子は被研磨物の破損等で発生した単なるガラス片ではなく、ケイ酸の重合により生じたことが考えられる。

スラリー中の粗大粒子は良好な研磨を阻害するので、この点からも研磨スラリー中でのケイ酸の挙動解明は重要である。

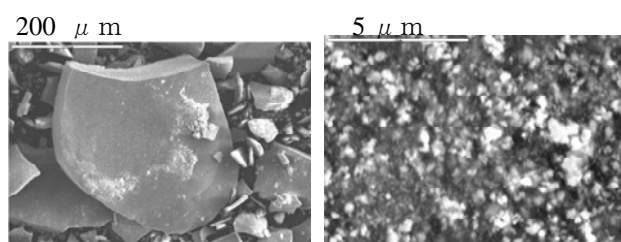


図6 非沈降スラリーゲル乾燥物の電子顕微鏡写真

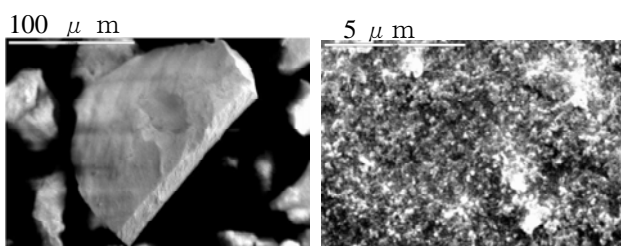


図7 スラリー中粗大粒子の電子顕微鏡写真

### 3. 3. 研磨試験

廃スラリー A を使用したとき再生処理が良好に進行したので、このとき得られた沈降回収物をオプトネクサスに提供して研磨試験をした。比較として、バージン研磨材でも研磨試験を行った。

バージン研磨材での試験結果を図8に示す。減耗量は、200枚(400面)研磨した付近から減耗量が緩やかに低下していることが分かった。

沈降回収物による研磨試験結果を図9に示す。バー



ジン研磨材よりも減耗量がやや小さいものの、使用可能な範囲であった。また外観検査では傷等不良も見られず、沈降回収物は再生研磨材として使用できる事が確認された。

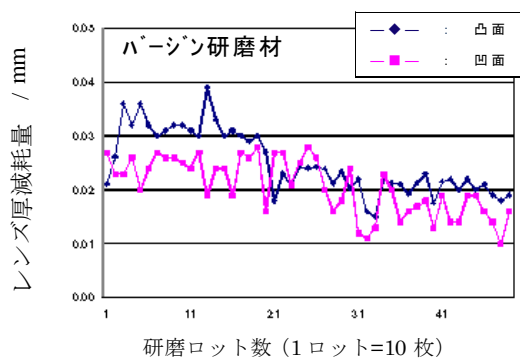


図 8 バージン研磨材による研磨試験結果

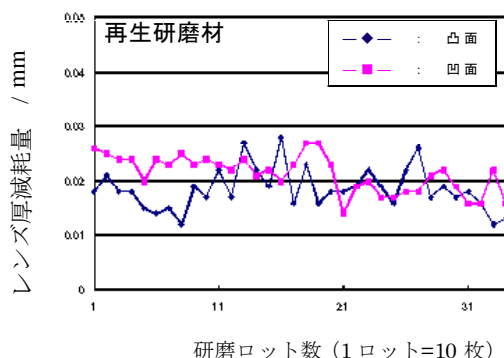


図 9 再生研磨材による研磨試験結果

#### 4. 結言

研磨事業者の研磨工程で発生する廃研磨スラリーの処理ができるよう、最大処理量 50 L の研磨材沈降装置を試作した。これを使用し研磨材回収試験を行い、分離成績の良かった再生研磨材で研磨試験を実施、良好な評価結果を確認した。一方で廃研磨スラリーの状態により、ガラス分-研磨材の分離が進まない場合もあり、操業上での注意が必要であることが明らかとなった。

今後は再生研磨材とバージン研磨材とを混合しての研磨試験とを行い、より効果的な再生研磨材の使用方法を検討する。研磨材再生プロセスを効率よく操業するために、特に廃研磨スラリー中でのガラス成分の挙動を明らかとする必要があると考える。

#### 参考文献

- 1) 加藤和裕：“酸化セリウム系ガラス研磨材廃棄物の有効利用”、平成 12 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.78-81,2000

# 過熱水蒸気等による生鮮果実の高品質殺菌技術の開発

## Development of Sterilizing Technology by Superheated Steam on Fresh Fruits

会津若松技術支援センター 醸造・食品科 小野和広 菊地伸広

生鮮果実の高品質な殺菌技術の開発を目的に、熱効率が高く、湿熱状態での迅速な表面加熱に特徴のある常圧過熱水蒸気処理を応用し、果実に付着する微生物への殺菌効果を検討した。その結果、果実表皮に130℃で10秒間、過熱水蒸気処理することにより、果実に付着する一般細菌、大腸菌群等の低減に顕著な効果のあることがわかった。これより過熱水蒸気処理は果実の常在微生物低減に有効であることが示唆された。

Key words : 過熱水蒸気、果実、表皮、殺菌

### 1. 緒言

果実類は、野菜類と同様に、栽培中に土壌や野生動物等、外的環境由来の微生物が果皮表面に付着しており、このためカット果実、生ジュース等への加工の際、果肉や果汁と、果皮との接触による微生物汚染が懸念される。こうしたことから、生鮮果実加工品の微生物汚染を低減するためには果皮を原料の段階で殺菌することが重要と考えられる。

農作物においては、その種類によって、表面のワックス成分や複雑な表面構造から、水洗や次亜塩素酸ナトリウム等の洗浄殺菌処理では十分な効果が得られない場合がある<sup>1)</sup>。一方、著者らはこれまで、常圧過熱水蒸気 (Superheated steam 以下 SHS) を利用したソバ等の殺菌技術について検討し、SHS 処理はソバの微生物数低減に有効であることを明らかにした<sup>2)</sup>。SHS は飽和水蒸気を常圧のまま 100℃以上に加熱した熱放射性ガスであり、熱効率が高く、食材表面を湿熱の状態ですぐに加熱できることから、新たな食品の加工・殺菌技術として注目されている<sup>3)~8)</sup>。

そこで本研究では、これまでソバ等の殺菌への有効性が明らかとなっている SHS 処理を応用し、生鮮果実に付着する微生物の低減に SHS 処理が有効かどうか検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1. 供試材料

市販または JA より入手した果実 (リンゴ、ナシ、メロン、モモ、カキ) を供試した。

#### 2. 2. 果実の部位別の微生物の測定

果実の表皮部および果肉部、果心部の微生物数を測定した。表皮部の試料は表面をナイフで剥いだ部分を、また果肉部と果心部は 20 倍量の 37%ホルムアルデヒド液 (和光純薬) で 1 分間浸漬して表面殺菌後、20 倍量の滅菌水で 1 分間洗浄した後に表皮部を剥ぎとった残部を供試した。

#### 2. 3. 洗浄殺菌剤および SHS 処理

各果実を水洗、洗浄殺菌剤および SHS 処理後、残存微生物を測定して殺菌効果を比較した。水洗および洗浄殺菌剤処理は、果実をそれぞれ 20 倍量の滅菌水および次亜塩素酸ナトリウム (以下 NaClO) 溶液中でスターラーにより攪拌しながら室温で 10 分間浸漬した。洗浄殺菌剤処理後の果実は 20 倍量の滅菌水で 1 分間洗浄した。

SHS 処理は(株)小名浜製作所が試作した SHS 処理装置を用い、SHS を飽和させた 30 (幅)×20 (高さ)×50 (奥行) cm の処理室内で加熱処理した。

#### 2. 4. 微生物の計数方法

無処理、水洗、洗浄殺菌剤および SHS 処理後の果実の微生物を下記の方法で計数した。

一般細菌は標準寒天、大腸菌群はデスオキシコレート培地 (ともに栄研化学)、また真菌数はポテトデキストロース寒天培地 (日水製薬) を用い常法<sup>9)</sup>により計数した。好気性芽胞菌は 80℃・10 分間の温浴処理後、標準寒天培地を用い計数した。これらの測定は 3 反復で行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1. 市販果実の微生物

図 1-1 にリンゴ、ナシ、モモ、カキ、図 1-2 にメロン表皮の微生物数を測定した結果を示した。

モモ、リンゴ、ナシ、カキ表皮の一般細菌は 3 ~ 5logCFU/g の範囲で検出され、野菜類<sup>10)</sup>と同様、菌数が多いことがわかった。また真菌も 3 ~ 5logCFU/g で、一般細菌とほぼ同じオーダーで検出された。今回測定した果実のうち、カキの一般細菌は約 3logCFU/g で、他の果実に比べ、少ない傾向があった。

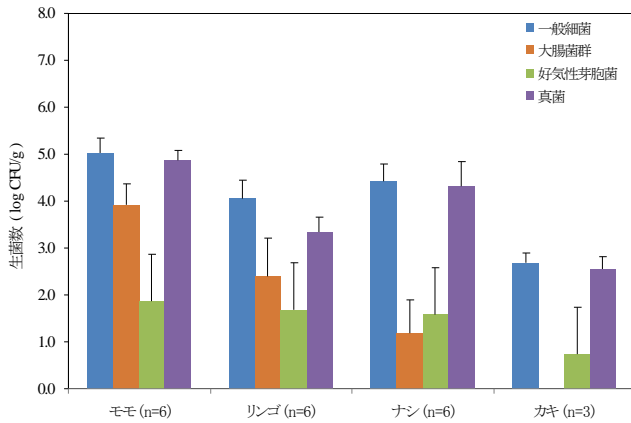


図1-1 果実（モモ、リンゴ、ナシ、カキ）表皮の微生物数

1) 生菌数はそれぞれの平均値と標準偏差を示した。

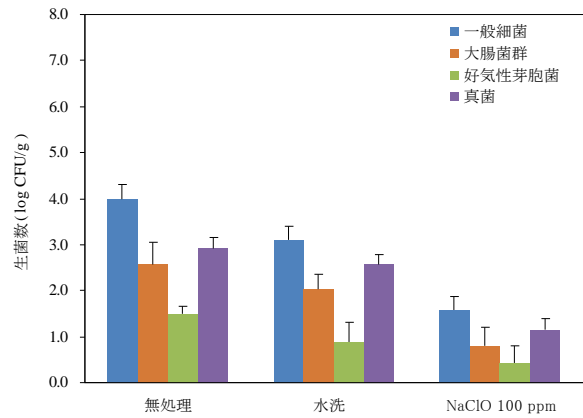


図2-1 洗浄殺菌処理によるリンゴ表皮の菌数変化

1) 水洗、NaClO 処理は滅菌水および NaClO(100ppm)溶液に 10 分間行った。  
2) 生菌数は 3 反復の平均値、標準偏差を示した。

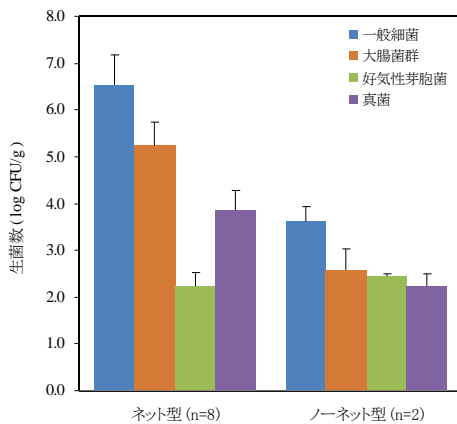


図1-2 メロン表皮の微生物数

1) 生菌数は平均値と標準偏差を示した。

一方、メロン表皮の一般細菌、大腸菌群、好気性芽胞菌、真菌数は、ネット型 (n=8) では、それぞれ 6.6、5.2、2.2、3.9logCFU/g で、同様にノーネット型 (n=2) では各 3.6、2.6、2.4、2.2 だった。ネット型、ノーネット型ともメロンの一般細菌の約 10%は大腸菌群だった。またネット型はノーネット型に比べ、一般細菌、大腸菌群は約 3logCFU/g、真菌は約 2logCFU/g 多く、ネットの有無により両者の微生物数には顕著な差が認められた。

また、データは示していないが、今回測定した果実の果肉および果心部から微生物は検出されず、これにより、果実の常在微生物のほとんどは表皮部に付着しており、内部には侵入していないことが判明した。以上の結果から、SHS による表面処理は、果実に付着する微生物の低減に有効と考えられた。

### 3. 2. 果実の付着微生物に対するNaClO処理の殺菌効果

図 2-1、2-2 に水洗、NaClO 処理後のリンゴ、ネット型メロン表皮の生菌数を測定した結果を示した。

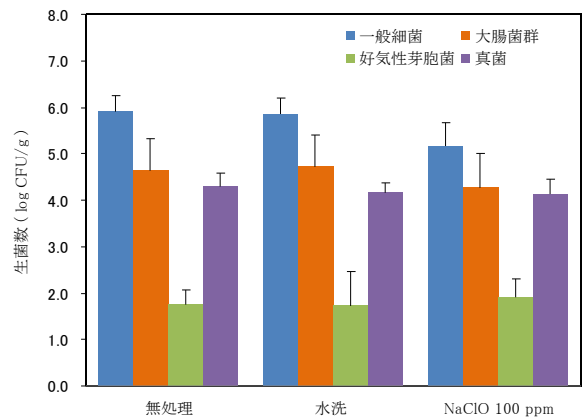


図2-2 洗浄殺菌処理によるネット型メロン表皮の菌数変化

1) 水洗、NaClO 処理は滅菌水および NaClO(100ppm)溶液に 10 分間行った。  
2) 生菌数は 3 反復の平均値、標準偏差を示した。

無処理のリンゴ表皮の一般細菌、大腸菌群、好気性芽胞菌、真菌数は、4.0、2.6、1.5、2.9logCFU/g で、水洗処理により 0.3 ~ 1logCFU/g 減少した。NaClO 処理 (100ppm) の場合、一般細菌、大腸菌群、真菌は、無処理より約 2logCFU/g、水洗処理より約 1logCFU/g 減少した。

これより、リンゴへの NaClO 処理は、洗浄による除菌効果と併せて 2logCFU/g 程度の付着菌を低減できることがわかった。

一方、無処理のネット型メロンの一般細菌、大腸菌群、好気性芽胞菌、真菌数は各 5.9、4.6、1.7、4.3 で、同様に、水洗処理後は、各 5.9、4.7、1.7、4.2、NaClO 処理後は、各 5.2、4.3、1.9、4.1 だった。

ネット型メロンの場合、水洗、NaClO 処理いずれも、殺菌効果はほとんど認められなかった。

### 3. 3. 果実の付着微生物に対するSHS処理の殺菌効果

図 3-1、3-2 にリンゴ、ネット型メロンに対し SHS 処理した時の表皮の菌数変化を示した。

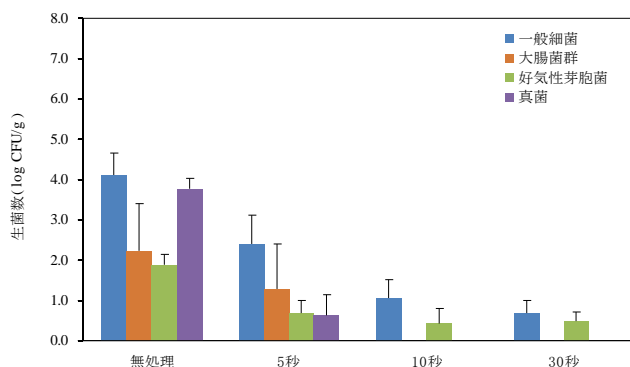


図3-1 SHS処理によるリンゴ表皮の菌数変化

- 1) SHS 処理はいずれも 130℃で行った。
- 2) 生菌数は 3 反復の平均値、標準偏差を示した。

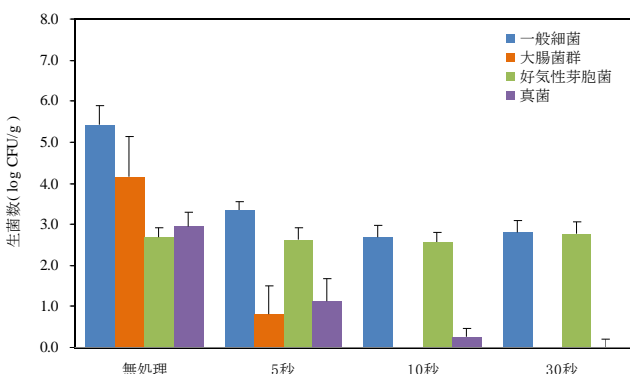


図3-2 SHS処理によるネット型メロン表皮の菌数変化

- 1) SHS 処理はいずれも 130℃で行った。
- 2) 生菌数は 3 反復の平均値、標準偏差を示した。

130℃・10秒間の SHS 処理により、リンゴでは一般細菌、真菌は 3logCFU/g 以上減少し、2logCFU/g 以下に、また大腸菌群は陰性となった。

一方、ネット型メロンの場合、処理前 5.4logCFU/g だった一般細菌は、130℃・10秒間の SHS 処理により 3logCFU/g 程度減少し 3logCFU/g 以下に、また 4.1logCFU/g だった大腸菌群は、リンゴと同様に陰性となった。

以上の結果、リンゴおよびネット型メロンへの SHS 処理は、果実に付着する微生物の殺菌に顕著な効果のあることが明らかとなった。

## 4. 結言

安全性が高く品質変化の少ない生鮮果実の殺菌技術の確立を目的として、果実の常在微生物の存在部位を調査するとともに、SHS 処理が果実の微生物の低減

化に有効かどうか検討した。

その結果、果実の常在微生物のほとんどは果皮表面に存在し、果肉及び果心部には侵入していないことが判明した。以上の結果を踏まえ、果実への SHS 処理を行ったところ、果実の菌数低減に顕著な効果のあることが明らかとなった。

以上の結果から、果実表面への SHS 処理は付着微生物の殺菌に顕著な効果のあることがわかり、カット果実等への加工の際の微生物汚染低減への有効性が示唆された。

なお本研究は、農林水産省委託プロジェクト「生産・流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発」の一課題として行われた。

## 参考文献

- 1) 名塚英一、稲津康弘、M.L.Bari、川崎晋、宮丸雅人、川本伸一：レタス、キャベツおよびキュウリに接種した大腸菌 O157:H7 の次亜塩素酸ナトリウム溶液による洗浄殺菌効果、日本食品微生物学会誌、(2005)
- 2) 小野和広、遠藤浩志、山田純市、庄司一郎、五十部誠一郎：常圧過熱水蒸気処理が生そばの保存性と食味に与える影響、食科工、**54**、320-178 (2007).
- 3) 保坂秀明：常圧過熱水蒸気の利用、食品工業、**8.30**、46-55 (1999).
- 4) 西岡不二男、浅岡大介、山崎雅夫：過熱水蒸気を用いたホタテ白干し製品の品質化、食科工、**51**、167-171 (2004).
- 5) 五月女格、鈴木啓太郎、小関成樹、坂本晋子、竹中真紀子、小笠原幸雄、名達義剛、五十部誠一郎、微細水滴を含む過熱水蒸気によるジャガイモの一次加工処理、食科工、**53**、451-458 (2006).
- 6) 鈴木寛一、雨坪知音、羽倉義雄：過熱水蒸気を用いた野菜のブランチング、日本食品工学会講演要旨集 **69**、(2002).
- 7) 五十部誠一郎：過熱水蒸気を用いた食品の殺菌技術、フードケミカル、**11**、57-62 (2005)
- 8) 阿部茂、宮下和夫：過熱水蒸気および高温空気による水産乾燥品の表面殺菌、食科工、**53**、373-379 (2006).
- 9) 厚生労働省監修、食品衛生検査指針 (社団法人日本食品検査協会) P159 (2004).
- 10) 泉秀実：青果物およびカット青果物の微生物学的安全性に関する研究、日本食品保蔵科学学会誌、**34**、85-95 (2006).

# 桐の成長促進や病害虫抵抗性を発現する土壌微生物の解明

Research of the soil microbe which promotes growth of a paulownia

研究開発部 生産・加工科 渡邊 真 大野正博

会津桐の生育適地は長年桐栽培に供され、植栽苗を健全に育成させる土壌の管理法を確立する必要がある。その判断材料の一つとして、土壌の微生物特性について調べることとした。桐栽培地における土壌微生物群集を PCR-DGGE 法により調べ、土壌や施肥条件により非根圏・根圏に存在する細菌相が異なっていることがわかった。また、桐の根を採取し、根面・菌根の微生物を調べたところ、ほとんどすべての検体に共通のバンドが存在し、バンドの塩基配列を決定・データベース検索をしたところ、アーバスキュラー菌根菌の一種 *Glomus* sp. であることがわかった。

Key words: 桐、微生物群集解析、PCR-DGGE 法 アーバスキュラー菌根菌

## 1. 緒言

全国的ブランドである会津桐の生産地では、植栽苗の生育障害等による生産者の植栽意欲の低下に伴い、資源の枯渇が危惧されている。しかし、会津桐の生産適地は長年桐栽培に供されており、新植地はほとんど残されていない状況にある。

これまで、桐栽培地の土壌管理法確立のため、福島県林業研究センターでは土壌物性等を調べてきたが、桐畑の土壌微生物相を分析した研究は行われていなかった。そこで、我々は桐の生育に寄与している微生物を特定するため以下の試験を行った。

## 2. 試験方法

### 2. 1. サンプリングおよび DNA 抽出

試験区は福島県三島町川井（桐連作地）と福島県三島町名入（新植地）に設定した。施肥条件は堆肥のみと堆肥+鶏糞とし、それぞれの試験区から、施肥前（平成 20 年 5 月）と施肥後（平成 20 年 10 月）に非根圏土壌をサンプリングした。また、平成 20 年 9 月には桐の根をサンプリングし、根の洗浄液から回収した土壌を根圏土壌として試験に供した。

土壌からの DNA 抽出には DNA 抽出キット ISOIL for Beads Beating（株式会社ニッポンジーン社製）を用いた。桐の根からの DNA 抽出には、まず、冷凍状態の根を粉砕し、その後 DNA 抽出キット Genome Isolation Kit（BIO 101 社製）を用いた。

### 2. 2. PCR-DGGE 法

細菌類は 16SrDNA 領域内に、真菌類は 28SrDNA の D2 領域内にプライマーを設定し、その PCR 産物を電

気泳動サンプルとした。

DGGE(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)条件は、6%アクリルアミドゲル・35-50%グラジエント変性剤・60°C・130V・3.5 時間で行った。

電気泳動後のゲルは銀染色にてバンドの検出をした。

### 2. 3. DNA シーケンスと微生物同定

銀染色した DGGE ゲルより、特徴的なバンドを切り出し、E.Z.N.A. Poly-Gel DNA Extraction Kit(OMEGA bio-tek 社製)を用いて DNA の抽出を行った。抽出した DNA を鋳型とし、BigDye Terminator Cycle Sequencing Kit（株式会社アプライドバイオシステムズ社製）で反応させ、ABI PRISM 310 ジェネティックアナライザで検出した。

決定した塩基配列は、DDBJ（日本 DNA データバンク）の BLAST(Basic local alignment search tool) により相同性検索を行った。

## 3. 試験結果と考察

### 3. 1. PCR-DGGE 結果

図 1 に PCR-DGGE 法による土壌細菌群集解析結果を示す。バンドの一つ一つが細菌の種類を表しており、バンドの多さからも細菌類の多様性がうかがえる。土壌や施肥条件の違いによって細菌の構成を示すバンドパターンが異なっており、それぞれに特徴的なバンドが存在している。桐栽培を繰り返すことで微生物相がどのように変化していくのか興味深いところであるが、桐連作地内でも多様な微生物が存在していることから、桐栽培が微生物に与える影響は少ないように思われた。

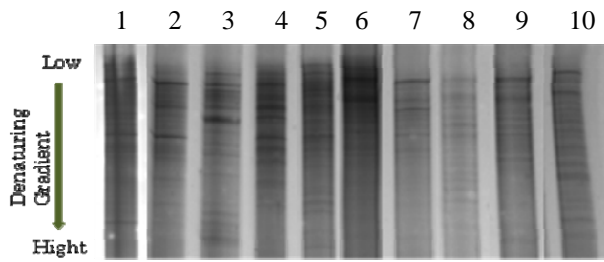


図1 PCR-DGGE 法による土壌細菌群集解析結果

- 1: 連作地・施肥前・非根圏、
- 2: "・施肥後(堆肥)・非根圏
- 3: "・" (" )・根圏
- 4: "・" (堆肥+鶏糞)・非根圏
- 5: "・" ( " )・根圏
- 6~10: 新植地・以下1~5と同様

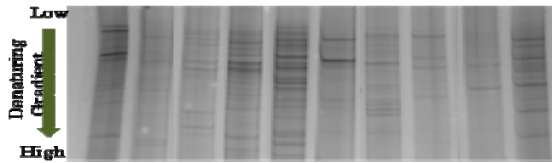


図2 根面・菌根の DGGE 結果 (細菌類)

非根圏土壌の結果と比較するとマイナーバンドが減少していた

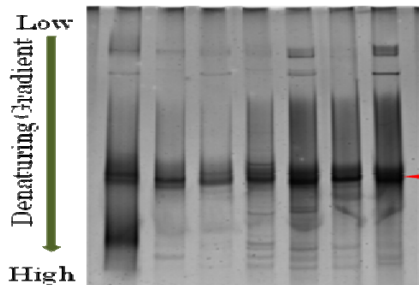


図3 根面・菌根の DGGE 結果 (真菌類)

土壌条件に関係なく矢印に示すバンドが共通に現れていた

一方、桐の根の表面に付着していた微生物(根面の微生物)、そして根と菌類の共生体である菌根に存在している微生物(菌根菌)についても PCR-DGGE 結果を得た。図2に示す細菌類の結果は図1の結果と比較すると DNA バンドの数が減少していることから、特定の細菌類が桐の根の表面に付着または共生していることがわかる。

図3に示す真菌類については、細菌類と比較するとバンドの数も少なく、また、どの根にも共通の DNA バンド(真核生物)が存在していることがわかった。

### 3. 2. DNA シーケンスと微生物同定結果

非根圏・根圏土壌から抽出した DNA を鋳型とした DGGE ゲルから DNA バンドを切り出し細菌の同定を試みた。しかし、マイナーバンドが多過ぎ均一な鋳型 DNA が抽出できず、良好な DNA シーケンス結果を得ることができなかったため、どのバンドがどのような細菌であるかを特定するには至らなかった。

根から抽出した DNA を鋳型とした PCR-DGGE 結果は、土壌から抽出した DNA を鋳型としたものよりもマイナーバンドが少なかったため、DNA シーケンスするための均一な鋳型 DNA を得ることができた。

細菌類については、広く環境中に存在するもの(*Sphingomonas* 属細菌、*Methylobacterium* 属細菌、*Pseudomonas* 属細菌、*Agrobacterium* 属細菌、等)や、植物の窒素吸収に関与していると思われるもの(*Azospirillum* 属細菌、*Beijerinckia* 属細菌、等)などが同定された。

真菌類については、いくつかの糸状菌類(*Smittium* 属、*Ceratocystis* 属、*Apodus* 属、*Isaria* 属など)のほか、堆肥由来と思われる担子菌類が同定された。また、図3の桐の根に共通に現れたバンドは、相同性検索の結果アーバスキュラー菌根菌(以下、AM 菌根菌)の一種 *Glomus* sp. であることがわかった。

### 4. 結言

桐の生育に関与している微生物を特定するため、桐栽培地の土壌や桐の根から DNA を抽出し、PCR-DGGE 法により解析を行った。非根圏・根圏土壌では微生物相の違いは確認できたが、DNA バンドが多過ぎたため微生物の同定には至らなかった。また、桐の根から抽出した DNA を鋳型とした PCR-DGGE 解析では細菌類や糸状菌類を同定することができた。真菌類の中でも、ほとんどすべての桐の根に共通した DNA バンドは AM 菌根菌の一種であることがわかった。

会津桐を栽培している地域は火山灰土壌すなわち黒ボク土壌が多いと言われており、リン酸吸収係数が高く可給態リン酸が少ない場所が多い<sup>1)</sup>。AM 菌根菌はリン吸収促進などの作用で宿主である植物の生育を改善する働きを持つ。今回同定された AM 菌根菌は *Glomus* 属の菌であったが、他の科に属する菌が同時に共生している可能性もある。今後は、良好に生育している会津桐に共生している菌根菌や、施肥条件の違いにより共生する土着 AM 菌根菌に違いがあるか調べ、施肥工程の検討に反映させていく予定である。

### 参考文献

- 1) 五十嵐政人ら：“日本一の桐の里づくり”、平成19年度都市再生プロジェクト推進調査報告書

# 良質ソバ安定供給技術の確立による県産ソバブランド化の推進

—ソバの品質に及ぼす収穫、乾燥条件の影響—

## Promotion of the Buckwheat Branding by Establishment of Stable Supply Technology

- Effect of Harvest Time and Drying Condition on the Quality of Buckwheat -

会津若松技術支援センター 醸造・食品科 小野和広 菊地伸広  
農業総合センター 会津地域研究所 渡部 隆

品質の良い玄ソバの安定供給技術を確立するため、福島県オリジナル品種「会津のかおり」を栽培し、収穫時期や収穫後の調製方法の違いがソバの収量特性や成分に与える影響について調査した。その結果、収穫期別の子実収量は玄ソバの黒化率 80～100%が最も多かった。また、ルチン含量は黒化率 50%が最も高く、収穫時期が進むにつれ減少した。また玄ソバを脱皮した抜き実の色調は、収穫期が早いほど  $a^*$  の値が負で数値が大きく（緑色が強く）、黒化率 80%から 100%にかけて急増（急激に緑色が弱まる）する傾向が認められた。さらに糊化特性は、収穫時期が早いほど、最高粘度、最終粘度が高い傾向があった。以上の結果を併せ考えると黒化率 80%前後が収穫適期であると考えられた。

Key words : ソバ、黒化率、ルチン、色調、糊化特性

### 1. 緒言

著者等はこれまで、品種の異なるソバのルチン含量および、栽培、加工適性について検討し、「会津のかおり」（平成 21 年 3 月に品種登録）が高い機能性を有するとともに、生産性や製麺性に優れていることを報告<sup>1)~3)</sup>した。「会津のかおり」は現地農家の栽培結果でも高い評価を受け、作付面積は順調に増加している。

一方、近年ソバに対する消費者の関心が高まり、実需者からは、より品質のばらつきが少ない良質な玄ソバの供給が求められている。良質な県産ソバの安定供給技術を確立することは、ソバの産地化を進める上で重要であり、また消費拡大の一役を担うと考えられる。しかしながら、収穫時期や収穫後の調製方法がソバの品質に与える影響について検討した報告は少ない。

以上のような背景から本研究では収穫時期や収穫後の調製方法の違いがソバの収量や成分にどのような影響を与えるかについて調査した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1. 供試材料

ソバは 2008 年に会津坂下町大字見明の福島県農業総合センター会津地域研究所内圃場（以下、坂下）で「会津のかおり」を栽培に供試した。栽培は 1 区面積を 17.5m<sup>2</sup> とし、3 反復で行った。播種期は 8 月 9 日、開花期は 9 月 6 日だった。播種後に降雨が続いたことにより初期生育はやや不良で、一部で湿害による生育抑制が見られたが、その後は次第に回復した。収量は平年よりやや低かった。

#### 2. 2. 分析試料の調製

ソバ粉は玄ソバを脱皮（国光社 SP-M）した抜き実を振動粉碎機（HEIKO TI-100）により粒径 355  $\mu$ m 以下に粉碎して全層粉を調製後、5℃の冷蔵庫に保存して供試した。

#### 2. 3. 分析方法

水分は 135℃、1 時間常圧加熱乾燥法、タンパク質はケルダール法、ルチンは前報<sup>1)</sup>と同様な方法で試料を調製後、小原等<sup>4)</sup>の方法に従い HPLC 法で測定した。測色値は色差計（日本電色工業 ZE2000）により測定し、 $L^* a^* b^*$  表色系で表示した。

糊化特性は、大久等<sup>5)</sup>の方法に従い、全層粉乾燥重量 2.5g に全重量 25g となるように蒸留水を加え、10% (w/w) 濃度でラピッドビスコアライザー（Newport Scientific RVA-4）を用い測定した。50℃で 3 分間保持後、0.1℃/s で昇温し、95℃で 7 分間保持した。さらに 0.1℃/s で 30℃まで降温し、30℃で 7 分間保持した。粘度の表示はラピッドビスコアライザー単位 (RVU) とした。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3. 1. 収穫時期の異なるソバの収量特性

表 1 に坂下で栽培した収穫時期の異なるソバの子実重、千粒重、リットル重を示した。

表1 収穫期の異なるソバの子実重、千粒重、リットル重

収穫期	収穫日 (月日)	子実重 (kg/a)	千粒重 (g)	リットル重 (g)
黒化率50%	10.6	8.9	29.4	616
黒化率80%	10.10	12.1	32.1	642
黒化率100%	10.14	12.6	33.6	650
落葉期	10.20	10.8	33.4	646
落葉期7日後	10.27	9.5	32.7	643

1) 3反復の平均値を示した。

子実収量が最も多かったのは、黒化率 100 % (12.6kg/a) で、次いで黒化率 80 % (12.1kg/a)、落葉期 (10.8kg/a) 落葉期 7 日後 (9.5kg/a)、黒化率 50 % (8.9kg/a) の順だった。子実収量は玄ソバの黒化率が高まるにつれ多くなり、落葉期以降は脱粒により低下する傾向が認められた。

千粒重、リットル重も子実収量と同様の傾向を示し、黒化率 100 % (各 33.6g、650g) が最も大きかった。黒化率 50 % は子実収量、千粒重、リットル重いずれも最も小さく、未熟な粒が多かった。

以上の結果から、収量特性からみた収穫適期は黒化率 80 % から 100 % 付近と考えられた。

### 3. 2. 収穫時期の異なるソバのルチン含量、測色値

図1に坂下で栽培した収穫期の異なるソバのルチン含量を示した。

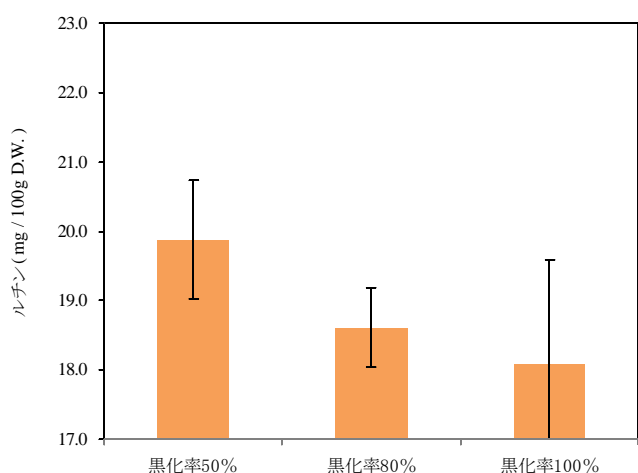


図1 収穫期の異なるソバのルチン含量

ルチン含量は黒化率 50 % が 19.9mg/100g (乾物換算) で最も多く、黒化率 100 % (18.1mg/100g) までは黒化率が高まるにつれ、漸減する傾向があった。機能

性成分の摂取の観点からは、収穫期が早い方が望ましいと考えられる。しかしながら、データは示していないが、落葉期以降の玄ソバのルチン含量は再び増加する傾向も伺え、今後さらなる検討が必要である。

図2に収穫期の異なる玄ソバを脱皮した抜き実の測色値 (a\* 値) を測定した結果を示した。

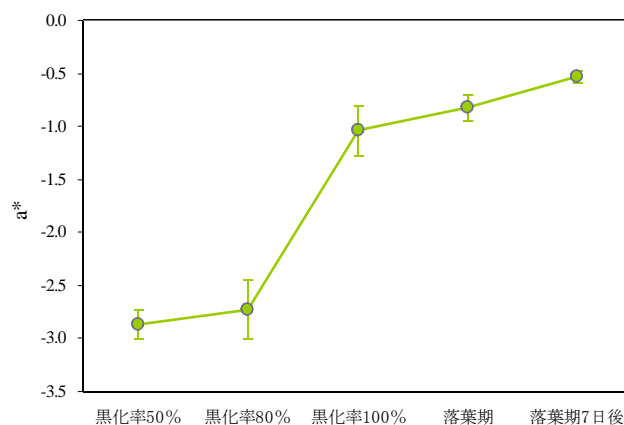


図2 収穫期の異なるソバ抜き実の測色値 ( a\* )

ソバ抜き実の a\* 値は、玄ソバの黒化率 50 % が -2.87 で、同様に黒化率 80 % が -2.73、黒化率 100 % が -1.04、落葉期が -0.83、落葉期 7 日後が -0.53 だった。収穫時期が早いほど a\* の値が低く (緑色が強く)、黒化率 80 % から 100 % にかけて急増 (急激に緑色が弱まる) し、それ以降漸増する傾向が認められた。

ソバは a\* の値が負で数値が大きいほど (緑色が強いほど) 官能評価が高い<sup>9)</sup>とされており、黒化率 80 % までに収穫されるソバは少なからず官能評価に好ましい影響を及ぼすと考えられる。

なお、データは示していないが、L\* 値、b\* 値は収穫時期との間に明確な差は認められなかった。

### 3. 3. 収穫時期の異なるソバの糊化特性

表2に坂下で栽培した収穫期の異なるソバの糊化特性を示した。

表2 収穫期の異なるソバの糊化特性

収穫期	糊化開始温度 (°C)	最高粘度 (RVU)	最低粘度 (RVU)	最終粘度 (RVU)
黒化率50%	65.4±0.1	202.5±2.1	178.7±2.1	447.7±3.5
黒化率80%	65.9±0.2	201.3±1.6	174.2±1.2	439.5±3.0
黒化率100%	65.8±0.2	197.2±2.5	172.9±2.2	436.7±6.1
落葉期	65.9±0.1	198.8±2.8	165.4±3.3	425.8±7.5
落葉期7日後	65.8±0.2	198.5±1.5	164.3±1.8	425.7±5.0



糊化開始温度は 65.4 ~ 65.9 °C の範囲で、いずれの収穫期も大差なかった。

一方、最高粘度、最低粘度、最終粘度は、玄ソバの黒化率 50 % が各 203、179、448 で、同様に黒化率 80 % が各 201、174、440、黒化率 100 % が各 197、173、437、落葉期が各 199、165、426、落葉期 7 日後が各 199、164、426 だった。収穫期が進むにつれ、いずれも低下する傾向が認められた。

#### 4. 結言

品質の良い玄ソバの安定供給技術を確立するため、福島県オリジナル品種「会津のかおり」を栽培し、収穫時期や収穫後の調製方法の違いがソバの収量や成分にどのような影響を与えるか調査した。その結果、子実収量は玄ソバの黒化率が 80 ~ 100 % で最も多いことが明らかとなった。一方、ルチン含量は収穫時期が進むにつれ減少する傾向があった。また玄ソバを脱皮した抜き実の色調は、収穫期が早いほど  $a^*$  の値が負で数値が大きく（緑色が強く）、黒化率 80 % から 100 % にかけて急増（急激に緑色が弱まる）し、それ以降漸増する傾向が認められた。

さらに RVA による糊化特性は、収穫時期が早いほど、最高粘度、最低粘度、最終粘度が高い傾向が認められた。

以上の結果を併せ考えると、子実収量が多く、色調良く、ルチン含量も高いことから、黒化率 80 % 前後が収穫適期であると考えられた。

今回の試験では乾燥・調製方法の違いによる明確な品質の差は認められなかったが、貯蔵条件も含め、今後さらに検討する。

#### 参考文献

- 1) 遠藤浩志、小野和広、渡部隆：ソバの機能性に及ぼす品種および栽培条件 ~ 播種期および栽培地の異なるソバ品種の収量とルチン含量 ~、福島県ハイテクプラザ試験研究報告、39 ~ 41 (2006)
- 2) 遠藤浩志、小野和広、渡部隆：ソバの機能性に及ぼす品種および栽培条件 ~ 育成系統の栽培特性とそば切りへの加工適性 ~、福島県ハイテクプラザ試験研究報告、36 ~ 38 (2007)
- 3) 遠藤浩志、小野和広、渡部隆：ソバの機能性に及ぼす品種および栽培条件 ~ 優良系統の選抜およびそばの調理に伴う機能性成分の溶出 ~、福島県ハイテクプラザ試験研究報告、38 ~ 40 (2008)
- 4) 小原忠彦、大日方洋、村松信之、松橋鉄治郎：高速液体クロマトグラフィーによるそばルチンの定量、日食工誌、36、114 ~ 120 (1989)
- 5) 大久長範、大能俊久、進藤昌、Yi Wang、明石信廣：低温気流粉碎したソバ粉の性質、食科工、49

46-48 (2002).

- 6) 大日方洋、唐沢秀行、村山敏：ソバの客観的品質評価法について、長野県工業技術総合センター研報 No.1、F12-F17 (2006)

# 県産果実（カキ、ニホンナシ類）の利用用途を拡大する素材化技術の開発

## Development of technology for making to material that expands usage of prefecture fruits (Japanese persimmon and pear)

会津若松技術支援センター 醸造・食品科 後藤裕子 山下慎司 関澤春仁  
衛生研究所 河野裕子 菅野奈美  
農業総合センター会津地域研究所 斎藤祐一 大竹真紀  
農業総合センター果樹研究所 佐々木宣昭

県産果実のうち、カキ、ニホンナシについては加工用途が限定されており、用途の拡大が求められている。このうち、カキにはタンニン等の有用成分が含まれている。会津身不知柿の摘果果実の用途開発を目指して、摘果時期ごとにタンニン含有量を調査するとともに、摘果果実抽出物の抗菌性試験を衛生研究所で行った。その結果、摘果時期が早いほどタンニン濃度が高いことが確認され、また、摘果果実搾汁液を用いた試験で表皮ブドウ球菌の生育阻止円が認められた。

Key words:カキ、会津身不知、タンニン、抗菌性

### 1. 緒言

カキ、ニホンナシ等の果実は、当県の主要な地域資源であり、生産業界は利用用途の拡大を求めている一方、食品加工業界では、県産果実を利用した食品の開発に意欲的である。しかし、カキ、ニホンナシについては、現状加工用途が限定されており、余剰果実や規格外果実、摘果果実や果皮は機能性成分を多く含んでいるにも関わらず、未利用のまま廃棄されている。

本研究では、カキ、ニホンナシを各種機能性素材や機能性食品素材として有効活用する技術を開発し、利用用途の拡大を図る。20年度は、カキ(会津身不知)の摘果果実の用途開発を目指して、摘果時期ごとにタンニン含有量を調査し、摘果果実から調製したタンニン素材の抗菌性試験を衛生研究所で実施した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1. 供試原料

農業総合センター会津地域研究所で栽培されている会津身不知柿の摘果果実(摘果日 20年7月29日、9月1日、9月16日)を用いた。

#### 2. 2. 原料処理

摘果果実は水洗いし、ヘタを除去後、重量あたり1%のL-アスコルビン酸を添加し、果ジュース(マキ製作所)により搾汁した。得られた搾汁液を遠心分離(9000rpm,15min,4℃)し、上清を脱脂綿、ろ紙 No.1、ろ紙 5A、ろ紙 5C で順次ろ過して得られた濾液を試験区①とした。

上記と同様に搾汁し、得られた搾汁液を75℃、15分間加熱した後、上記と同様に遠心分離、ろ過して得られた濾液を試験区②とした。

#### 2. 3. カキタンニンの粗精製

前項と同様に搾汁し、得られた搾汁液を加熱(75℃,15分間)した後、遠心分離(3000rpm,10min,室温)し、上清を脱脂綿ろ過して得られた濾液を合成樹脂であるダイヤイオン HP20(三菱化学)を充填したガラスカラムに供し、カキタンニンを吸着させた。その後、タンパク質や糖類を除去するために蒸留水で洗浄し、続いて99.5%エタノールによって吸着したカキタンニン画分を溶出した。得られたカキタンニン画分はロータリーエバポレーターによりエタノールを除去し、得られた水溶液を試験区③とした。

#### 2. 4. 可溶性タンニンの定量

試料1gに80%メタノール25mlを加えて攪拌後、遠心分離(15000rpm,10min,4℃)して上清を回収した。試験区①、②は上記の操作を2回反復し、上清を蒸留水で100mlにメスアップしたものを測定に供した。試験区③は上記の操作1回の上清を50mlにメスアップしたものを測定に供した。測定はFolin-Denis法<sup>1)</sup>により、標品にはタンニン酸を使用して、分光光度計(UV-2550,島津製作所)で760nmの吸光度から求めた。

#### 2. 5. 抗菌性試験

衛生研究所において、ペーパーディスク法<sup>2)</sup>により、大腸菌、表皮ブドウ球菌、枯草菌に対する抗菌性試験を行った。ブランクは試験区①、②については、搾汁液と同濃度のL-アスコルビン酸水溶液、試験区③については、滅菌水を用いた。ブランクと比較して阻止円が認められない場合は効果無し、と判断することとした。

#### 2. 6. 搾汁液等の安定性試験

各試験区について、4℃で保存し、1ヶ月毎に可溶性タンニンの定量と抗菌性試験を行い、安定性を確認

した。

## 2. 7. 摘果果実の長期保存

コンテナに入った摘果果実を5℃で保存した。また、ポリエチレン袋に入れた摘果果実を-40℃で保存した。5℃保存51～86日後、-40℃保存178～195日後に-40℃保存のものは解凍してから、2.2項と同様に榨汁し、可溶性タンニンの定量と榨汁率の算出を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1. 摘果時期ごとの可溶性タンニン濃度

摘果時期ごとの各試験区の可溶性タンニン濃度を図1に示す。摘果時期が遅くなるほど、各試験区とも可溶性タンニン濃度が低下することが明らかになった。また、加熱(75℃,15min)による可溶性タンニン濃度への影響はほとんどないことが確認された。

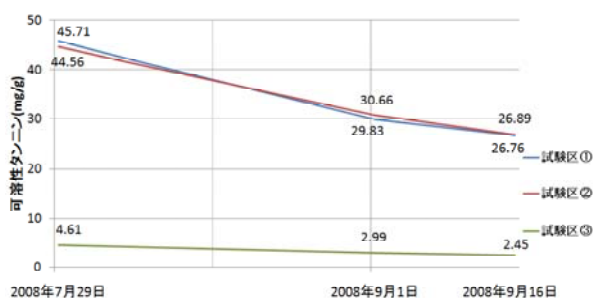


図1 摘果時期ごとの可溶性タンニン濃度

### 3. 2. 抗菌性試験の結果

いずれの摘果日でも試験区①、②のディスクでは表皮ブドウ球菌の培地で阻止円を形成した。7月29日摘果分のブランク(阻止円なし)を図2-1、試験区①(阻止円15mm)を図2-2に示す。



図2-1 ブランク



図2-2 試験区①

一方、試験区③では阻止円が形成されなかった。しかし、試験区③と同様に調製し、減圧濃縮によって試験区①、②と同等の可溶性タンニン濃度にしたものについては抗菌性が認められた(データ示さず)。このことから、表皮ブドウ球菌の生育を阻害する作用は、

可溶性タンニン濃度の影響を受けると考えられる。

### 3. 3. 搾汁液の安定性

各摘果日の試験区①、②を4℃で保存し、1ヶ月ごとに可溶性タンニンの定量、表皮ブドウ球菌への抗菌性試験を行った結果を表1に示す。

表1 摘果果実搾汁液の保存(4℃)

摘果日	試験区		初発	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後	4ヶ月後	5ヶ月後	6ヶ月後
7.29	①	可溶性タンニン(mg/g)	45.71	44.69	44.18	45.46			
		阻止円(mm)	15	14	12	13	13.5	13	13
	②	可溶性タンニン	44.56	44.05	47.5	46.61	41.76	41.37	36.65
		阻止円(mm)	18	17	13	14.5	14	16	14.5
9.1	①	可溶性タンニン	29.83	30.21	27.15	28.74	27.72	25.81	
		阻止円(mm)	13	±	12	13	13.5	±	
	②	可溶性タンニン	30.66	30.08	26.38				
		阻止円(mm)	17	14	14	14.5	14	13	
9.16	①	可溶性タンニン	26.76	26.96	22.62	25.42	23.77	23.89	20.77
		阻止円(mm)	12	±	14	無			
	②	可溶性タンニン	26.89	27.34	23.51	25.17	23.51	23.57	20.00
		阻止円(mm)	14	13	14.5	13	13	14	無

空欄は実施せず。阻止円±はディスク周囲の発育がやや弱まっているが、明瞭な阻止円ができていないことを示す。

### 3. 4. 摘果果実の長期保存による影響

5℃あるいは-40℃で保存後、得られた搾汁液の可溶性タンニン濃度と榨汁率を表2-1、2-2に示す。5℃、-40℃いずれも長期保存すると、搾汁液の可溶性タンニン濃度および榨汁率が摘果直後と比べて低下する傾向が認められた。このことから、摘果後は速やかに搾汁した方が効率的に可溶性タンニンを多く得られると考えられる。

表2-1 摘果果実の長期保存(5℃)

摘果日	保存日数	可溶性タンニン(mg/g)	榨汁率(%)
2008.7.29	1	43.80	62.32
	86	31.00	30.11
2008.9.1	1	30.08	70.74
	66	22.83	54.36
2008.9.16	86	16.92	42.93
	2	25.49	70.79
	51	27.42	59.16

表2-2 摘果果実の長期保存(-40℃)

摘果日	保存日数	可溶性タンニン(mg/g)	榨汁率(%)
2008.7.29	保存前	43.80	62.32
	195	34.74	14.42
2008.9.1	保存前	30.08	70.74
	178	15.22	17.12
2008.9.16	保存前	25.49	70.79
	180	8.01	27.76

#### 4. 結言

カキ（会津身不知）の摘果果実は、栽培面積 10 アール当たり 100kg 以上あると推定されるが、現状、用途がなく廃棄されている。この摘果果実の用途開発を目指して、摘果時期や摘果後の保存方法による可溶性タンニン濃度への影響を調査し、摘果果実搾汁液等の抗菌性試験を衛生研究所で実施した。その結果、摘果時期は初期の方が可溶性タンニン濃度が高いことが明らかとなり、搾汁液を用いた試験で表皮ブドウ球菌の生育阻止円が認められた。既知の抗生物質等には、阻止円の大きさから抗菌性の有無を判定する基準があるが、摘果柿搾汁液のような天然物には基準がないため、本研究で得られた結果のみから表皮ブドウ球菌に対する抗菌性がある、と結論づけることはできないが、阻止円が形成されたことから何らかの活性があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 津志田藤二郎：食品機能研究法(光琳),p318～321
- 2) 石黒幸雄・岡本賢治・園田洋次：日食工誌, 40,353 (1993).

# 難分解性有機質を分解する酵素の開発 (II)

## —好熱性コラーゲン分解酵素生産菌の特徴づけと機能性—

### Development of the Digestive Enzyme for Difficult Digestive Organic Matter (II)

-Characterization of the Thermophilic Bacteria Producing Collagenolytic Enzyme and Functionality of the Enzyme-

研究開発部 生産・加工科 大野正博 渡邊真

コラーゲン高含有有機質をバイオマスとして利用するため、コラーゲン高分子を効率よく低分子化するコラーゲン分解酵素の開発に取り組んでいる。そこで、バイオプロセスへの利用に適する、至適pHが弱アルカリ性領域であり高温に耐性を持つという条件を備えたコラーゲン分解酵素生産菌を分離し、微生物分類学的解析を行った。また、コラーゲン分解酵素のコラーゲン基質に対する機能性について調べた。

Key words: バイオマス, バイオプロセス, コラーゲン分解酵素, 好熱性

## 1. 緒言

皮膚や骨、軟骨、腱、血管壁などに存在するコラーゲンは主要構造タンパク質であり、哺乳動物が持つタンパク質の中では最も含有量が高い。コラーゲンは生体内で細胞増殖や分化などの生命現象に深く関係するため、盛んに研究が行われてきた。現在、コラーゲン高分子を化学的に分解した分解物が化粧品や健康補助食品へ広く利用されている。一方、畜肉加工場や水産加工場では大量のコラーゲン含有廃棄物が排出されているが、そのほとんどは利用されずに焼却などにより廃棄処分されている。その廃棄物をバイオプロセスにより発酵分解し、コンポストあるいは生理機能性物質として利用するには、コラーゲンを速やかに分解する必要があるが、コラーゲンは強固な線維構造をもつため一般的なタンパク分解酵素は直接作用することができない。

バイオプロセスへの利用を目的として分離されたコラーゲン分解酵素生産菌の例として、Tsuruokaらは酸性に至適pHを持つ耐熱性コラーゲン分解酵素生産菌を土壌から分離した<sup>1)</sup>。また、Okamotoらは至適pHが中性域であり至適温度が60℃であるコラーゲン分解酵素を生産する細菌を土壌中から分離した<sup>2)</sup>。

微生物による発酵分解プロセスにおいては発酵熱により発酵物が高温になる上、アンモニア等アミン類の生成により発酵物pH環境が弱アルカリ性領域で推移することが多い。従来、高温かつ弱アルカリ性領域という条件に適したコラーゲン分解酵素に関する報告はなかった。そこで、至適pHが弱アルカリ域であり、かつ高温に耐性を持つコラーゲン分解酵素を取得することを目的とし、その生産菌を各種環境中から検索し、発酵分解条件に適したコラーゲン分解酵素生産菌を取得した<sup>3)</sup>。今回、この菌の微生物分類学的解析結果と培養液中のコラーゲン分解酵素の機能性について報告する。

## 2. 材料と方法

### 2. 1. 微生物及び培養条件

Nutrient Broth 培地にさらに酵母エキスを加えたNB 改変培地 (0.5 % Bacto Yeast Extract, 0.5 % 肉エキス, 1.0 % Bacto Peptone, 0.5 % NaCl, pH 8.5 に調整) を用いて 170 rpm の振盪培養を行った。培養する際には、培地に1白金耳植菌して前培養した後、対数増殖期の培養物から本培養培地に 1/500 量植菌した。*Thermobifida fusca* NBRC 14071<sup>T</sup> 株及び *Thermobifida alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株は (独) 製品評価技術基盤機構から購入して使用した。

### 2. 2. 分離微生物の分類同定

取得した微生物の分類同定を、16S rRNA をコードする DNA (16S rDNA) の塩基配列相同性を指標として以下の方法で実施した。PrepMan Ultra Reagent (Applied Biosystems 社製) を用いて、分離株のゲノム DNA を抽出した。抽出した DNA を鋳型とし、16S rDNA 用のプライマー<sup>4)</sup>を使用して 16S rDNA 遺伝子を増幅した。PCR 増幅産物の塩基配列を CEQTM2000XL DNA Analysis System (Beckman Coulter 社製) を用いて解析し、BLAST<sup>5)</sup>による相同検索結果から微生物を分類同定した。微生物細胞壁ペプチドグリカンの精製と精製試料の分析は、内田<sup>6)</sup>及び鈴木<sup>7)</sup>の手法に従って分析した。

### 2. 3. コラーゲン基質分解試験

コラーゲン分解活性の測定のために、アゾ色素結合性のコラーゲン粉末である Azocoll (Calbiochem 社製) を基質として使用した。Azocoll 25 mg, 4 mM Tris-HCl (pH 8.5), Tween 80 2.5 mg, 適宜希釈した培養上清を混合し、最終液量が 2.5 ml となる反応溶液組成とした。あらかじめ反応温度で保持しておいた反応溶液に酵素溶液を加え、反応を開始した。指定しない限り 60 分間インキュベートした後、直ちに反応液を氷冷するとともに 1 M 酢酸バッファー (pH 4.5) を 5 ml 加え反応を停止させた。コラーゲン分解活性は、反応後の上清の 540 nm における吸光度の増加 (dA<sub>540</sub>) から見積もり、1 分間に Azocoll 1 µg を

分解する酵素量を 1 Unit とした。

クラゲを基質とした分解試験では、一般に食用として流通している塩蔵クラゲ（見永物産株式会社製）をもとにクラゲ基質を調製した。すなわち、塩蔵クラゲを蒸留水で数回洗浄し、0.8%の食塩水に一晩浸漬した後、3 mm 角のステンレスメッシュで水切りしクラゲ基質とした。クラゲ基質 1 g に対し培養上清 5 ml を作用させ、固形物分解の様子を目視で観察した。ブランクにおいては、培養上清の代わりに、菌を接種していない未使用の培地を加えた。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1. 好熱性コラーゲン分解酵素生産菌の分離と同定

環境中から純粋分離した好熱性微生物を NB 改変培地で培養し、各培養液上清中のコラーゲン分解活性を測定した。分離株のうち、70℃から 80℃の酵素反応温度領域においてコラーゲン分解活性が高かった 4-2-1 株について、16S rDNA の塩基配列（約 1500 bp）による分類同定を試みた。その結果、4-2-1 株は *T. fusca* NBRC 14071<sup>T</sup> 株と 98.6%、*T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株と 97.6% の相同性を示し、放線菌 *Thermobifida* 属に分類されると推定された（図 1）。また、細胞壁アミノ酸を分析したところ、グルタミン酸、アラニン、meso-ジアミノピメリン酸が検出され、このことは *Thermobifida* 属の化学分類学的特徴と合致していた。*T. fusca* を始め *Thermobifida* 属はコンポスト中に一般的に存在する菌であり、好熱性セルラーゼや好熱性プロテアーゼを生産する。しかし、特異的なタンパク質であるコラーゲンを分解するという酵素活性について今まで報告がなかった。我々の報告<sup>9)</sup>は *Thermobifida* 属の菌の培養液中にコラーゲン分解活性が存在するという初めての報告である。

#### 3. 2. 培養液上清のコラーゲン分解活性の消長

4-2-1 株について、NB 改変培地を用いて 50℃で振盪培養し、培養液上清中の 80℃におけるコラーゲン分解活性を測定し、*T. fusca* NBRC 14071<sup>T</sup> 株及び *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株の培養液上清の活性と比較した（図 2）。4-2-1 株の活性は培養 6 日間で活性が最大になり、その後 30 日間にわたって徐々に減少していった。

一方、4-2-1 株の乾燥菌体重量は培養 4 日前後で最大となり、8 日後にはその約 1/3 に減少し、溶菌が進んでいると考えられたが、コラーゲン分解活性は培養 8 日後でも大きな低下はなかった。一方、*T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株では、培養 6 日間で活性が最大になり、その活性値は 4-2-1 株の約 7 倍だった。しかし、培養 8 日間で活性が急激に減少し、これは *T. alba*

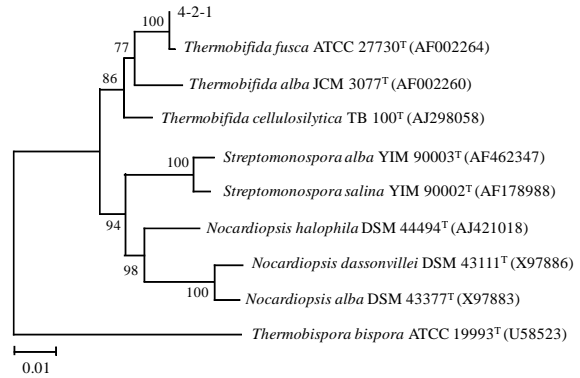


図 1 分離株 4-2-1 株の分類学的位置を示す進化系統樹

4-2-1 株の 16S rDNA 塩基配列を基に neighbour-joining 法<sup>9)</sup>により作製した。数値はブートストラップ値、スケールバーは進化的な距離を表す。

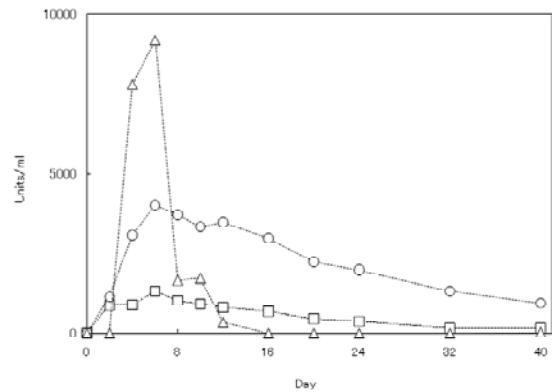


図 2 4-2-1 株及び *Thermobifida* 属株の培養液上清中のコラーゲン分解活性の推移

□, 4-2-1 株 ; ○, *T. fusca* NBRC 14071<sup>T</sup>  
△, *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup>

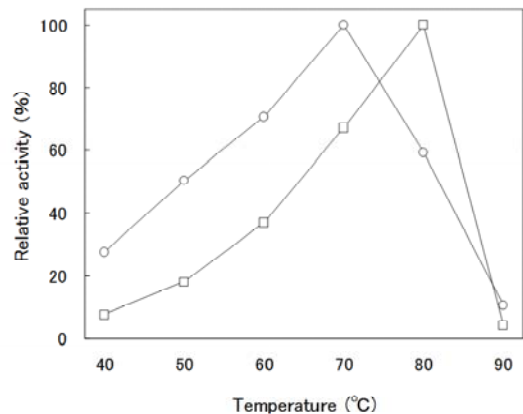


図 3 4-2-1 株及び *T. alba* 培養液上清中のコラーゲン分解活性に対する温度の影響

□, 4-2-1 株 ; ○, *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup>

NBRC 15853<sup>T</sup> 株により生成されたプロテアーゼによりコラーゲン分解酵素が消化されたことによるものと推測する。 *T. fusca* NBRC 14071<sup>T</sup> 株では培養 6 日間で活性が最大になり、その活性値は *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株の約 44% だったが、急激な活性の減少は見られなかった。

### 3. 3. コラーゲン分解活性の反応温度依存性と反応 pH 依存性

4-2-1 株について、GY 改変培地を用いて 60℃で 12 日間培養し、培養上清中の pH 8.5 におけるコラーゲン分解活性の反応温度依存性を測定した。また、*T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> について、NB 改変培地を用いて 50℃で 3 日間培養を行い、培養上清中の pH 8.5 におけるコラーゲン分解活性の反応温度依存性を測定し、4-2-1 株と比較した (図 3)。 *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> においては至適温度が 70℃付近であるのに対し、4-2-1 株では 80℃付近と高かった。一般に、至適温度の高い酵素は温度安定性や保存安定性が高い傾向があるとされており、本酵素についても安定性の高いことが期待された。

4-2-1 株及び *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株について、80℃での反応 pH 依存性を図 4 に示す。 *T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株では、NB 改変培地を用いて 50℃で 3 日間培養を行った培養液上清中の pH 依存性を調べたところ、至適 pH は 6.6 付近だった。一方、4-2-1 株では NB 改変培地を用いて 60℃で 12 日間培養を行った培養液上清中の至適 pH は 7.6 から 8.7 の領域にあり、*T. alba* NBRC 15853<sup>T</sup> 株と比較して高かった。一般に、有機性廃棄物を発酵分解させた際には発酵物の pH が 8 前後の弱アルカリ域で推移することが多い。4-2-1 株の培養液のコラーゲン分解活性の至適 pH は有機性廃棄物発酵分解環境と合致する弱アルカリ性領域であり、発酵分解システムへの利用が期待できる。

### 3. 4. クラゲ基質に対する分解活性

コラーゲンはその形状と機能によって 20 種類以上の型に分類されているが、そのうち最も代表的なコラーゲンである I 型コラーゲンに対して 4-2-1 株由来の酵素が 70℃から 80℃の高温領域で分解活性を持つことを既に報告した<sup>3)</sup>。そこで今回、コラーゲン含有性有機質であるクラゲを用いて分解試験を行った。4-2-1 株について、NB 改変培地を用いて 60℃で 8 日間培養し、その培養上清を用いてクラゲ基質に対する分解試験を行ったところ、70℃で 15 時間後にはクラゲ基質の分解残渣がわずかになり、30 時間後には固形物が目視で確認できない状態まで崩壊した (図 5)。

4-2-1 株培養上清中のコラーゲン分解活性に関する

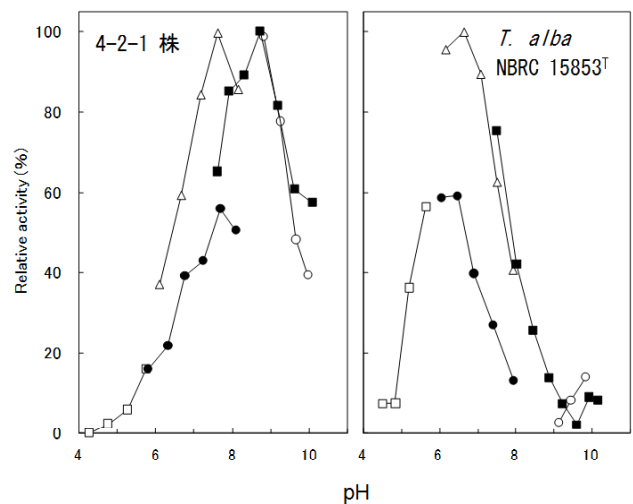


図 4 4-2-1 株及び *T. alba* 培養液上清中のコラーゲン分解活性に対する pH の影響

□, 酢酸バッファー; ●, リン酸バッファー  
 △, トリス塩酸バッファー; ■, グリシンバッファー  
 ○, 炭酸ナトリウムバッファー

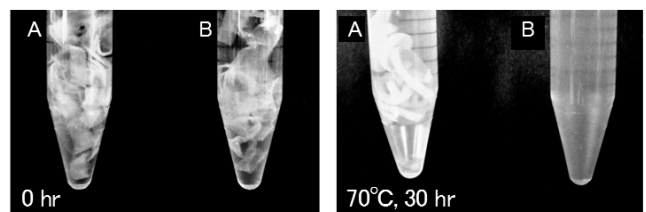


図 5 4-2-1 株培養液上清によるクラゲの分解

A, ブランク (菌を接種していない培地)  
 B, 4-2-1 株

以上の結果から、4-2-1 株が生産する酵素が高温弱アルカリ性条件下でコラーゲン含有性有機質を分解する酵素として利用できることが示唆された。

## 4. 結言

バイオプロセスに利用可能なコラーゲン分解酵素生産菌を探索し、4-2-1 株を選抜した。この 4-2-1 株を分類学的に解析したところ、好熱性放線菌である *Thermobifida* 属に分類され、*T. fusca* と *T. alba* にもコラーゲン分解活性が存在することを確認した。4-2-1 株の培養液上清は 80℃の高温においてコラーゲン分解活性が高く、さらに至適 pH は 7.6 から 8.7 の弱アルカリ領域であった。これらの特徴は、コラーゲン高含有有機質を発酵分解させる際の条件として好ましいものであった。

微生物酵素を大量に生産する際には、酵素が菌体外に分泌されれば細胞の破碎が不要となり、酵素の精製工程が簡略化される。今回供試した株では、いずれも細胞を破碎することなく培養液上清に高い酵素活性を

示したので、細胞外に分解酵素が分泌されていると考えられ、酵素を工業的に大量生産する上で有利である。また、4-2-1 株及び *Thermobifida* 属菌の培養液中のコラーゲン分解活性の消長については、培地の組成や培養環境等の条件を検討することで、さらに酵素の生産効率を高めることができる可能性がある。

今回の試験では、粗酵素液である培養上清を用いて試験を実施したが、今後、4-2-1 株及び *Thermobifida* 属菌が生産する好熱性コラーゲン分解酵素を精製し、酵素工学的に詳しく解析するとともに、バイオプロセスへの応用を検討する予定である。将来、本酵素がコラーゲン含有廃棄物のリサイクル化に利用され、バイオマス利活用推進の一助となることを期待したい。

#### 参考文献

- 1) Tsuruoka N., Isono Y., Shida O., Hemmi H., Nakayama T., and Nishino T.: *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **53**, 1081-1084 (2003).
- 2) Okamoto M., Yonejima Y., Tsujimoto Y., Suzuki Y., and Watanabe K.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 103-108 (2001).
- 3) 大野正博, 池田信也: 福島県ハイテクプラザ試験研究報告書(平成 19 年度), 62-64 (2007).
- 4) 中川恭好, 川崎浩子, 日本放線菌学会編: 放線菌の分類と同定, 日本学会事務センター, 88-117 (2001).
- 5) Altschul S.F., Gish W., Miller W., Myers E.W. and Lipman D.J.: *J.Mol.Biol.*, **215**, 403-410 (1990).
- 6) 内田欣哉, 駒形和男編: 微生物の化学分類実験法, 学会出版センター, 5-45 (1982).
- 7) 鈴木健一郎, 日本放線菌学会編: 放線菌の分類と同定, 日本学会事務センター, 49-81 (2001).
- 8) Saitou N., Nei M.: *Mol. Biol. Evol.*, **4**, 406-425, (1987).
- 9) 大野正博, 山口晴彦, 高橋征司, 中山亨: 環境バイオテクノロジー学会誌, **8**, 99-103 (2008).



# 微細電気配線を持つマイクロプラスチック部品の開発

Development of Micro Plastic Parts with fine electrical wire

研究開発部 生産・加工科 安齋弘樹 三瓶義之 市川俊基  
(株) コンド電機 小林好之 近藤善一  
(株) 竹内技術研究所 竹内忍

DNAチップ等のマイクロバイオチップのウエル部底面に電気配線を配置した電極付チップを量産化する方法として、インサート成形による作製方法を検討した。これは、予め電極を形成した基板の上に、インサート成形により樹脂容器部を作製する方法であり、インサート材と金型との精密位置合せ機構を有する金型の開発により、 $\phi 200 \mu\text{m}$ 、深さ  $200 \mu\text{m}$  の樹脂容器底部に電極を配置したマイクロバイオチップの作製が可能となった。

Key words: インサート成形、フローティング機構、電極付マイクロバイオチップ

## 1. 緒言

幅  $100 \mu\text{m}$ 、深さ  $50 \mu\text{m}$  程度の溝や穴を多数配置したDNAチップに代表されるマイクロバイオチップ（以下、 $\mu\text{BC}$ と略）は、研究段階から実用化の段階に移行してきている。これに伴い、簡易な $\mu\text{BC}$ の素材はガラスから量産化が可能なプラスチックに移行してきており、市販の段階まできている。加えて、底面に櫛歯電極を作製し、それに交流を流すことによるチップ内の液体攪拌や、電極間の電気抵抗の変化による微生物数の検査用途に電極付 $\mu\text{BC}$ （以下、 $e-\mu\text{BC}$ と略）が開発されている（図1）。現在は研究室レベルでの使用が中心であるが、研究の広がりとともに、量産が切望されている。

現行の $e-\mu\text{BC}$ は、図2に示すように、溝や穴の容器形状を加工した基板と、電気配線を形成した基板を別々に作製し、最後に貼り合せて作製されており、素材にはガラスが用いられている。この方法では、貼り合せ時に容器部と電極との位置合せが必要となるが、現在は手作業により行っている状態である。また素材にガラスを用いた場合は、研究等の少量多品種の生産には対応できるが、大量生産時の工程削減が難しく、この点からも量産化は困難である。

量産方法としては、図3に示すように、予め電気配線を形成した基板の上に、プラスチック射出成形（インサート成形）により樹脂容器を作製する方法が考えられるが、成形時に数十から数百 $\mu\text{m}$ の容器（ウエル）部底面に電極を位置決めする機構が必要となる。

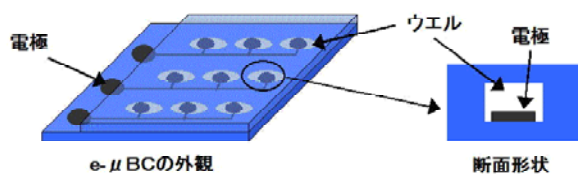


図1  $e-\mu\text{BC}$ の構造例

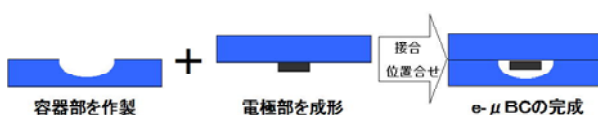


図2 現行の $e-\mu\text{BC}$ の作製方法

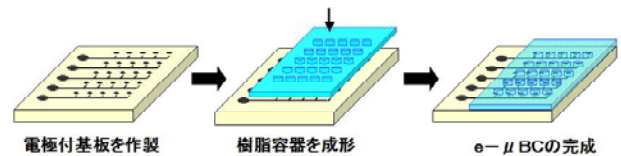


図3 インサート成形による $e-\mu\text{BC}$ の作製方法

精密微細成形用の成形機は横型が主流であり、インサート材を垂直に保持するため、保持および精密位置決めが難しく、実現していない状況である。そこで本研究では、インサート材を垂直に保持し、さらに金型とインサート材の高精度位置決め機構を有するインサート成形用金型の開発を行うことにより、プラスチック成形による $e-\mu\text{BC}$ の量産化技術の検討を行った。

## 2. 研究内容

### 2. 1. 金型構造の検討

本研究で解決すべき位置合わせ技術として、次の2つが挙げられる。

まず固定側金型と可動側金型の位置合わせである。金型の位置合わせは通常ガイドピン等により行われるが、金型温度を上昇させた際の熱膨張により位置ずれが発生し、これが高精度な位置合わせの妨げになっている。

次にインサート材を取り付けた際の、金型とインサート材との位置合わせである。通常のインサート成形では、インサート材を金型に設置するが、その時のクリアランス量が大きければ、繰り返し位置合わせ精度が悪くなり、逆にクリアランス量が小さければインサート材の固定に時間がかかり、熱膨張率の違いによりインサート材が破損することもある。

本研究では、位置決め精度を向上させる方法として、フローティング機構を応用することを検討した。フローティング機構とは、金型内のキャビティ部を固定せずに数十 $\mu\text{m}$ の自由度を持たせて固定する機構である。平成18年度にハイテクプラザで行った研究においても、フローティング機構を用いることで、固定側金型と可動側金型の位置決め精度 $\pm 5.7 \mu\text{m}$ を達成して

いる<sup>1)</sup>。

そこで、この機構を応用し、図4に示すような自動位置決め機構を有する金型を作製し、位置合せ実験を行った。これは、金型に発生した位置ずれ(図(a))を、キャビティ部が移動することで位置ずれを吸収し(図(b))、インサート材の電極部とウエル形成用ピンの位置決めを行う(図(c))機構である。実験には射出成形機 Microsystem50 (Battenfeld 社製)、PMMA 樹脂、アルミナセラミック基板を用いた。成形機の外観を図5に、作製した金型を図6に示す。成形品は、図7に示すような  $30 \times 20 \times 1\text{mm}$  の基板上に、 $\phi 200 \mu\text{m}$  のウエル部を4箇所配置した  $10 \times 10 \times 0.2\text{mm}$  の樹脂部を有する形状である。

基準位置からウエル部中心の座標を測定したところ、位置決め精度は  $\pm 21 \mu\text{m}$  であった。この結果より、フローティング機構を応用することで、高精度位置決め機構を有するインサート成形用金型が作製可能であることが確認出来た。

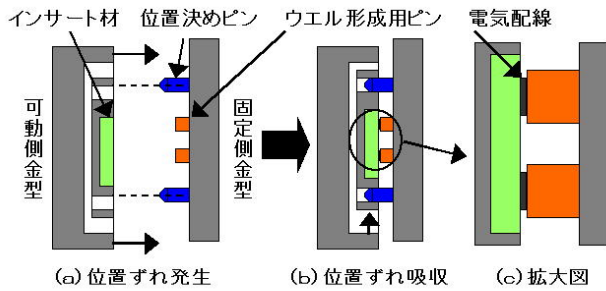


図4 位置決め機構の概念図



図5 Microsystem50の外観図



図6 作製した金型

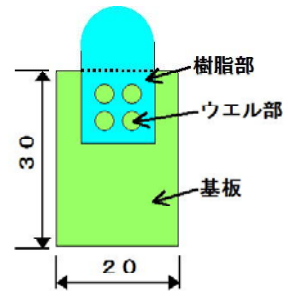


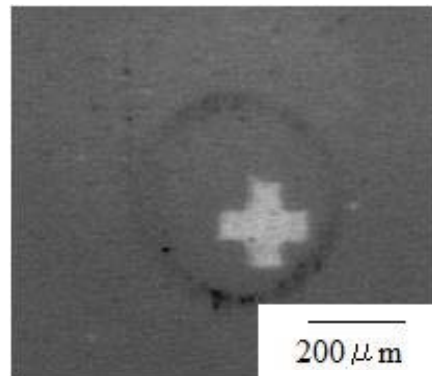
図7 成形品形状

次に幅  $40 \mu\text{m}$ 、長さ  $100 \mu\text{m}$  のクロスマークを形成したセラミック基板上に成形を行い、ウエル部とクロスマークとの位置合せ確認を行った。クロスマークは基板にRFスパッタ装置 (SPT-4STD、(株) 東栄科学産業製) によりタングステンを製膜後、フォトリソグラフィにより作製した。成形品の外観図を図8に、容器部の拡大図および走査型レーザー顕微鏡 (OLS1100、(株) 島津製作所製) により測定した結果をを図9に示す。

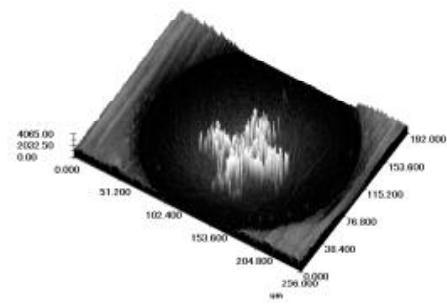
これより、樹脂ウエル部底面にクロスマークが位置決めされていることが確認できた。ここで、クロスマークの位置が中心からずれているのは、成形時の位置決め精度以外に、基板にクロスマークを作製する時の精度も影響しているためと考えられる。



図8 成形品外観図

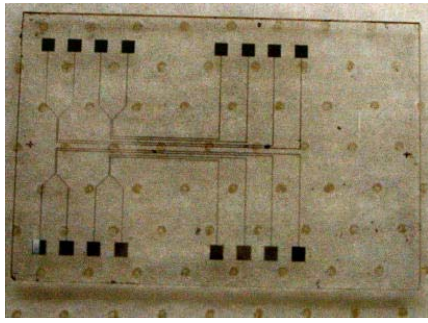


(a) 容器部拡大図

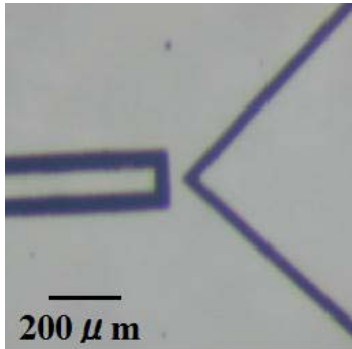


(b) 走査型レーザー顕微鏡像

図9 容器部とクロスマークの位置合せ結果

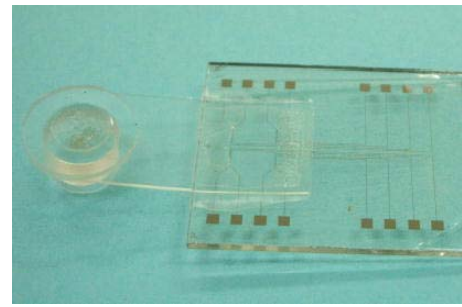


(a) 外観図

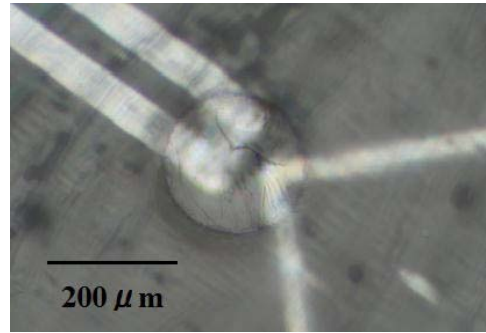


(b) 拡大図

図10 電極を形成した基板



(a) 外観図



(b) 拡大図

図11 作製したe-μ BC

## 2. 2. インサート成形による電極付チップの試作

これまでの実験結果を用い、インサート成形によるe-μ BCの作製を行った。基板には内部の様子を観察できるようにガラス基板を用いた。電気配線は、クロムをRFスパッタ装置により成膜後、フォトリソグラフィにより作製した。作製した基板の外観図および拡大図を図10に示す。この形状は容器内の温度を個別に制御するための熱電対とヒータを想定したものである。

この基板の上に樹脂部を成形し、作製したe-μ BCの外観図および拡大図を図11に示す。これより、電極がφ 200 μ m、深さ 200 μ mのウエル部の中心付近に位置決めされており、e-μ BCをインサート成形により作製可能であることが確認できた。しかしながら、成形時に電極上に樹脂が回り込んでしまい、電極が露出していない。そのため、温度制御や加熱等には使用できるが、電極と液体の接触を必要とする計測への使用には、樹脂の除去が必要である。今後電極の露出したe-μ BCをプラスチック射出成形により作製するために、成形方法等の改良が必要となる。

## 3. 結言

インサート成形による、電極付マイクロバイオチップの量産化方法の検討を行った。フローティング機構を応用することで、インサート材と金型を精密に位置合せする金型を開発した。これにより、φ 200 μ m、

深さ 200 μ mの樹脂ウエル部底部の中心付近に電極を配置したマイクロバイオチップの作製が可能となり、量産化技術の確立に近づいた。

今後は、インサート成形による電極が露出した電極付マイクロバイオチップの作製方法を検討する予定である。

## 参考文献

- 1) “マイクロ構造を持つ微細プラスチック部品成形技術の開発”、福島県ハイテクプラザ研究報告書、pp.41-44、平成19年3月

# フェノール系有機資源の物質選択性を利用した高機能エコ製品の開発

## —不溶化柿渋を利用した吸着剤の開発—

Development of High Performance Eco-product using Material Selectivity with Phenolic Organic Resources.

-Development of Adsorbents using Insolubilized Persimmon Tannin-

研究開発部 工業材料科 宇津木隆宏 植松崇 渡部修

ポリフェノールの一種である柿渋を利用して、ガスや金属イオンの吸着剤の開発を行った。その結果、空気中からシックハウス症候群の原因となるホルムアルデヒドを吸着して除去、および水中から ppm オーダーの金イオンを吸着して回収できる高選択性乾燥ゲル（多孔質乾燥品）を開発することができた。

Key words:ポリフェノール、柿渋、吸着、ホルムアルデヒド、金

## 1. 緒言

樹木や果実から抽出されるタンニン酸などのポリフェノール類はタンパク質・アルデヒドなどの有機物や、亜鉛・鉄などの金属といった特定の物質に対して、凝集沈殿や錯体形成をすることが知られている。こうした物質選択性を利用し、表面処理剤や吸着剤として既存の素材を置き換えることができれば、環境対応、省資源および県内資源の活用の観点からも非常に有意義である。そこで我々はポリフェノール類の特性を利用した高機能エコ製品の開発に平成 19 年度から取り組み、平成 19 年度はフェノール活性を残したままポリフェノール類を不溶化させる技術を確認した<sup>1)</sup>。今年度はこの技術を改良し、アルギン酸ゲルに不溶化柿渋を担持させた吸着剤の性能向上に取り組んだ。その結果としてシックハウス症候群の原因となる VOC（揮発性有機化合物：Volatile Organic Compounds）の一つであるホルムアルデヒドを吸着除去するゲルや水中から金イオンを吸着回収する乾燥ゲル（多孔質乾燥品）を試作した。本報ではこれらの作製方法と性能について報告する。

シケーターに 1.5 g の各種吸着剤を入れ、容器内を真空引した。ここにテドラーバッグを用いて約 50 ppm に調製したホルムアルデヒド（乾燥空気バランス）を大気圧になるまで入れ、暗幕中で室温静置しながら、一定時間経過ごとにホルムアルデヒド濃度をガス検知管により調べた。吸着剤には、不溶化柿渋を含む乾燥ゲル、活性炭（比表面積約 300 m<sup>2</sup>/g）、市販の吸着消臭剤を真空凍結乾燥させたものを用いた。

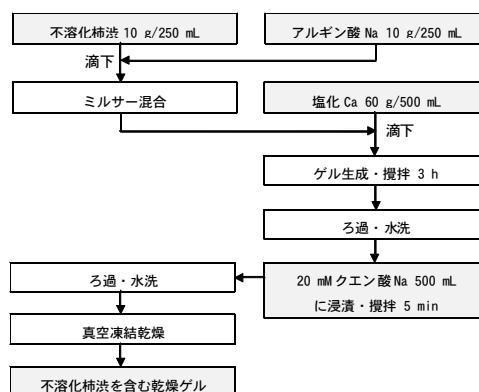


図1 不溶化柿渋を含む乾燥ゲルの作製手順

## 2. 実験

### 2. 1. 不溶化柿渋を含む乾燥ゲルの作製

不溶化柿渋を含む乾燥ゲルの作製手順を図1に示す。柿渋の不溶化およびアルギン酸ゲルの作製方法については昨年度確立した技術を利用した<sup>1)</sup>。まず、不溶化柿渋を水に分散させたものとアルギン酸ナトリウム水溶液を混合・攪拌し、これを塩化カルシウム水溶液に滴下してアルギン酸ゲルを形成させた。次にアルギン酸ゲルの結合状態を調整するためにゲルをクエン酸ナトリウム水溶液に浸漬した後、真空凍結乾燥を行い、不溶化柿渋を含む乾燥ゲルを作製した。作製したゲルについては走査型電子顕微鏡による形態観察を行うとともに、各種吸着実験の吸着剤として利用した。

### 2. 2. 吸着実験

#### 2. 2. 1. ホルムアルデヒドの吸着実験

ガス吸着実験に用いた器具を図2に示す。6 L のデ

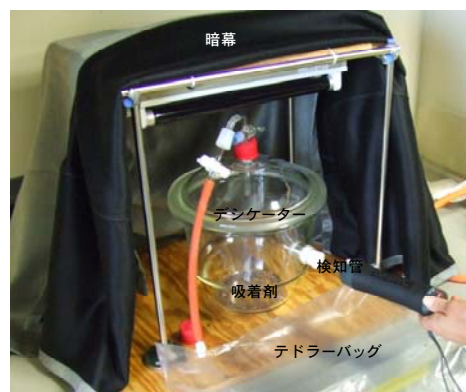


図2 ガス吸着実験器具

#### 2. 2. 2. トルエンの吸着実験

ホルムアルデヒド吸着実験と同器具、同条件下でトルエンの吸着実験を行った。

### 2. 2. 3. 金の吸着実験

原子吸光用金水溶液 (Au:1000 mg/L HAuCl<sub>4</sub> in 1M HCl) を所定量分取・希釈し、Au : 4 mg/L を調製した。ポリエチレン容器にこの溶液を 50 mL 分取した後、吸着剤を 0.15 g 投入し、24 時間振とう後の Au 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES) により定量した。吸着剤には不溶化柿渋を含む乾燥ゲル、市販のイオン交換樹脂 (スルホン酸系)、キレート樹脂 (アミン系) を用いた。

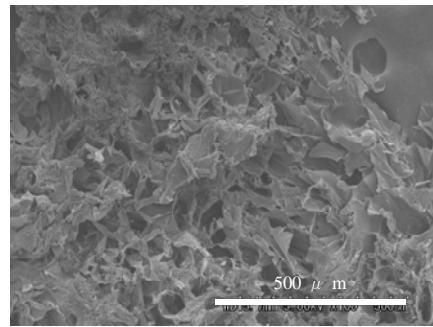


図3 乾燥したゲルの電子顕微鏡写真

### 2. 2. 4. 重金属類の吸着実験

原子吸光用標準液を所定量分取・希釈した後に、沈殿を防止するために総金属物質量の 2 倍の EDTA・4Na を添加し、更に水酸化ナトリウムにより pH=7 とした。以上の操作により、表 1 に示す初期濃度の重金属混合溶液を調製した。ポリエチレン容器にこの溶液を 50 mL 分取した後、吸着剤を 0.15 g 投入し、24 時間振とう後の各重金属イオンの濃度を ICP-AES により定量した。吸着剤には、金の吸着実験と同じ不溶化柿渋を含む乾燥ゲルを用いた。

表1 重金属混合溶液条件

元素	液性	初期濃度 (mg/L)
Cu	Cu 1000 mg/L Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 0.1 M HNO <sub>3</sub>	6
Zn	Zn 1000 mg/L Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 0.1 M HNO <sub>3</sub>	10
Fe	Fe 1000 mg/L Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> in 0.1 M HNO <sub>3</sub>	20
Mn	Mn 1000 mg/L Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in 0.1 M HNO <sub>3</sub>	20
Cr	Cr 1000 mg/L K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> in 0.1 M HNO <sub>3</sub>	4

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 不溶化柿渋を含む乾燥ゲルの外観

電子顕微鏡による形態観察結果を図 3 に示す。乾燥したアルギン酸カルシウムによる薄い膜が 50 μm 程度の発泡体のような構造を形成している様子が観察され、柿渋粉末の凝集は見られなかった。そのため、ゲル中への柿渋の分散は良好であると考えられる。

### 3. 2. 吸着実験

#### 3. 2. 1. ホルムアルデヒドの吸着実験

ホルムアルデヒド濃度の経時変化を図 4 に示す。不溶化柿渋を含む乾燥ゲル (図中では柿渋ゲルと略記) と活性炭は、実験開始直後から急激な濃度減少を示したのに対し、市販の吸着消臭剤の濃度変化は緩やかであった。一般的にフェノール類はホルムアルデヒドと縮合反応することが知られているが、今回の不溶化柿渋を含む乾燥ゲルについても同様な反応が起こったと考えられる。更に、電子顕微鏡で観察されたように柿渋の分散が良好であったことが原因となって、ホルムアルデヒドが十分に吸着除去されたと考えられる。

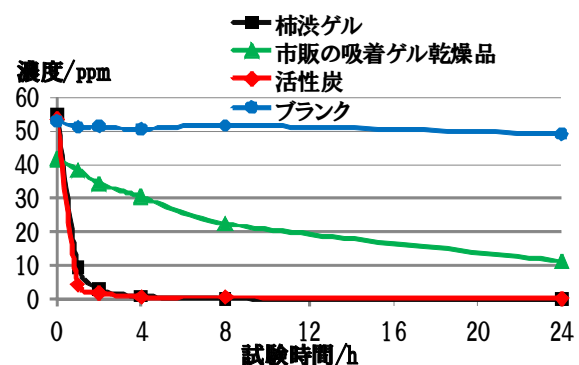


図4 ホルムアルデヒド濃度の経時変化

#### 3. 2. 2. トルエンの吸着実験

トルエン濃度の経時変化を図 5 に示す。活性炭においてはホルムアルデヒドの時と同様に開始直後から急激な濃度減少を示したが、不溶化柿渋を含む乾燥ゲルの濃度減少はブランクよりも若干早い程度であった。トルエンはホルムアルデヒドのようにフェノール類とは縮合反応を起こさないため、十分な吸着除去が起こらなかったと考えられる。

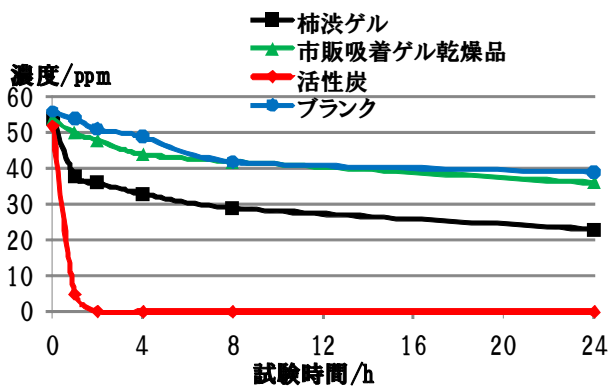


図5 トルエン濃度の経時変化

### 3. 2. 3. 金の吸着実験

実験開始から 24 時間後の Au 濃度を表 2 に示す。

不溶化柿渋を含む乾燥ゲルにおいては Au 濃度は 0.073 mg/L であり、比較のために用いたアミン系のキレート樹脂の 0.083 mg/L と同じオーダーまで Au 濃度が低下した。一方、強酸性における一般的なイオン交換樹脂であるスルホン酸系樹脂では、ほとんど Au 濃度は低下しなかった。

NAKAJIMA らによる柿渋の皮を用いた Au の吸着に関する報告<sup>2)</sup>では、Au が柿渋の効果で還元・吸着を起こすとされており、本実験においても同様の反応が起こったと考えられる。

表2 各種吸着剤に対する実験開始から24時間後のAu濃度

吸着剤の種類	24時間後の濃度 (mg/L)
不溶化柿渋を含む乾燥ゲル	0.073
イオン交換樹脂 (スルホン酸系)	3.9
キレート樹脂 (アミン系)	0.083
ブランク	3.9

### 3. 2. 4. 重金属類の吸着実験

実験開始から 24 時間後の重金属 5 種類の濃度を表 3 に示す。Cu,Zn,Fe,Mn については初期濃度から 10 %程度の減少であり、Cr については 60 %程度の減少であった。Cu,Zn,Fe,Mn については EDTA と錯体を形成しているため、吸着除去できなかったと考えられ、六価 Cr については、EDTA と錯体を形成しないためある程度の吸着除去が起こったと考えられる。柿渋を利用した六価 Cr 除去については NAKAJIMA らにより酸性条件下での報告<sup>3)</sup>がなされており、条件次第で

は十分な吸着除去ができると考えられる。

表3 実験開始から24時間後の重金属5種類の濃度 (吸着剤: 柿渋を含む乾燥ゲル)

元素	24時間後の濃度 (mg/L)
Cu	5.4
Zn	8.8
Fe	18.0
Mn	18.0
Cr	1.7

## 4. まとめ

今回は不溶化柿渋をアルギン酸カルシウムのゲルに担持させた吸着剤を作製し、VOC および重金属類の吸着実験を行った。その結果、VOC ではホルムアルデヒド、重金属類では金が比較的良好な吸着を示した。

こうした物質選択性を有する吸着剤は目的とする吸着質以外の共存成分の影響により失活する可能性が低くなるため、特定の成分を対象とした吸着剤としての利用が期待される。

## 参考文献

- 1) 内田達也 植松崇 宇津木隆宏 渡部修: “フェノール系有機資源の物質選択性を利用した高性能エコ製品の開発”、平成 19 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告書、pp.59-61、2008
- 2) Akira NAKAJIMA, Kaoru OHE, Yoshinari BABA, Tsuyoshi KIJIMA, Mechanism of Gold Adsorption by Persimmon Tannin Gel *Analytical Sciences* July 2003, Vol.19 1075-1077.
- 3) Akira NAKAJIMA, Yoshinari BABA, Mechanism of hexavalent chromium adsorption by persimmon tannin gel *Water Research* July 2004, Vol.38 2859-2864.

# 拡散容器における機能性膜の支持体用織物の開発（2）

## Development of cloth for support body of functionality film in diffusion chamber（2）

福島技術支援センター 長澤浩 三浦文明 野村隆 東瀬慎 佐々木ふさ子  
富士システムズ株式会社 佐藤耕司郎 片山正徳

昨年度より、富士システムズ㈱と共同で、細胞培養や人工臓器に用いられる拡散容器の機能性膜（以下シリコン薄膜という）に用いる支持体織物の研究開発を行ってきた。1年目は、支持体織物の製織技術を確立し、最終年度になる2年目には、2種類の支持体織物を作り、それぞれのシリコン薄膜を作成した。今後は、これらのシリコン薄膜の評価試験を共同研究企業で行い、拡散容器の製品化に向けて取り組んでいく。

Key words:シリコン薄膜、拡散容器、機能性膜

### 1. 緒言

シリコンは、液体や気体の透過性を利用して医療分野に利用されている。これから模索されている利用用途の一つとして拡散容器の機能性膜が挙げられる。拡散容器の機能性膜とは、容器の中の細胞と外界とを隔てる膜をいい多孔質の膜である。

拡散容器の用途としては人工臓腑などがあげられる。これまでのところ肝臓、膵臓などの高度な機能を持っている臓器そのものの再生は実現されていないが、肝細胞、膵細胞などを幹細胞から分化誘導する技術は確立されつつある。分化誘導された細胞を移植するだけで治療できる患者もいるが、この種の細胞移植で常に問題になるのは拒絶反応である。拒絶反応を引き起こすのは免疫担当細胞や抗体などの分子量が10万以上と比較的大きい物質である。一方で、細胞の育成に必要な酸素、

栄養分、生理活性物質などは分子量が小さいので、高分子量の物質の透過を選択的に阻止する膜が必要になっている。現在、研究されている多孔質の膜素材では、長期間の使用において剥離などの現象が起きるために使用時間に限界がある。シリコン薄膜は均質膜で物理的な処理により任意の大きさの孔を開けることができ、素材そのものは非常に安定的で隔離膜として非常に優れた性能を持つが、柔らかいため孔径が安定しない欠点がある。そこで、孔径を安定させるためにシリコン薄膜に支持体が必要となる。支持体に要求される条件として、生体適合性のある素材が望ましく、身体の動きに耐えられる強度があり薄いこと、などが挙げられる。

福島技術支援センター（以下、ハイテク福島）では、富士システムズ株式会社と共同でこの拡散容器の開発

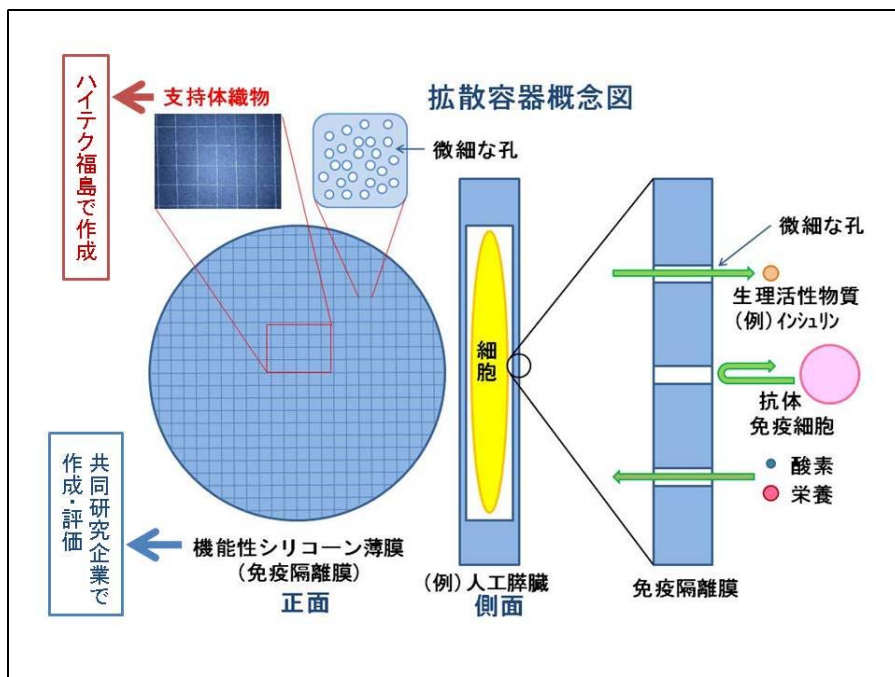


図1 拡散容器概念図

に取り組み、ハイテク福島の担当として産地の薄地製織技術とハイテク福島の糸加工技術を活かした支持体織物の開発に取り組んだ。(図1参照)

## 2. 研究内容

### 2. 1. 支持体用織物の条件

1年目は、支持体織物の条件として素材、糸の間隔、厚さの3点を基に支持体織物の製織技術を確認した。(福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成19年度参照)

最終年度になる2年目は、小動物実験用になる拡散容器を作成するために、糸と糸との格子間隔が異なる支持体織物を2種類作成し、共同研究企業でシリコン薄膜をキャスト(溶液製膜法)し、支持体織物入りのシリコン薄膜を作成した。小動物実験に使用する支持体織物の格子間隔としてシリコン薄膜の伸び、強度の弱さを補強するためには、1.0~2.0mmが望ましいと言われている。そこで、その間の①1.2mmと②1.6mmの格子間隔を採用することにした。また、機能性膜として理想の膜厚は10 $\mu$ mということなので膜厚10 $\mu$ mを目標とした。

### 2. 2. 支持体織物の試織方法

支持体織物の試織方法は前年度と同じく、試織の際にタテ、ヨコのシルク繊維間にダミー糸を挿入し、製織後にこのダミー糸を除去することにより、メッシュ状の支持体織物を作成する方法である。

この方法をイメージ化したのが図3~図6である。

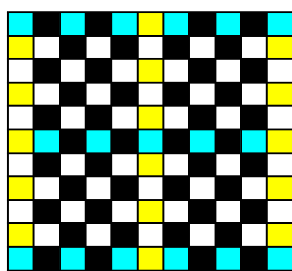


図3 ダミー糸の入った織物組織図  
(黄色:シルク経糸、水色:シルクの緯糸、黒色:ダミー糸)

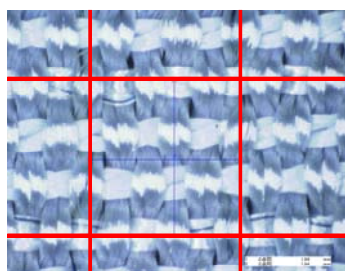


図4 ダミー糸(レーヨン)の入った織物写真  
(赤色部分にシルクが入っている)

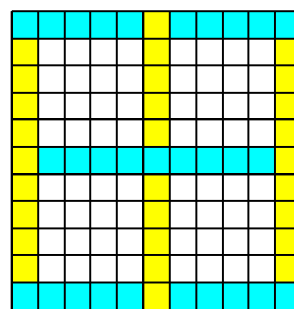


図5 ダミー糸除去後の織物組織図  
(黄色:シルク経糸、水色:シルクの緯糸)

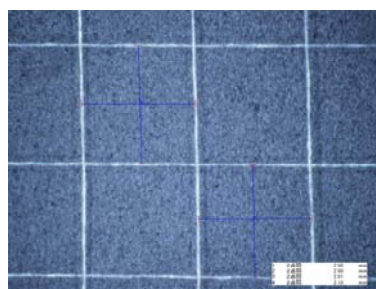


図6 ダミー糸除去後の織物写真

### 2. 3. フィブロイン糊吹き付け工程

図6のようなメッシュ状の織物になると、糸が動きやすくなり、シリコン薄膜をキャストする際に糸がスリップし、糸間隔が不均一なシリコン薄膜になってしまう。これにより、膜の機能効率や強度に支障が出てくる。そこで、糸のスリップを防止するために、図6の状態ではフィブロイン糊を吹き付けた。フィブロイン糊は、絹糸(生糸)を精練した後に塩化カルシウム水溶液で溶解し、透析膜に入れて中性塩を除去し、最後に不純物を濾過することで作成した。また、この状態でのフィブロイン糊は脱塩処理のみであることから、夾雑物、芽胞菌等が含まれていると考えられるために、さらに、遠心分離器による濾過を行っている。

このフィブロイン糊の吹き付けにより、経糸と緯糸の接結箇所が固定され糸がスリップしにくくなった。

ただし、吹き付けるフィブロイン糊の量が多いと接結箇所が強固にはなるが、繊維の中にフィブロイン糊が入り込み、シリコン薄膜をキャストする際にシリコンが繊維の表面だけにしか付着せず、織物とシリコン薄膜の剥離の原因になるのでフィブロイン糊の吹き付ける量には注意を要する。

## 3. 支持体織物入りシリコン薄膜作成

### 3. 1. 支持体織物試織条件

①、②の織物設計規格以下のとおりである。



表1 支持体織物設計表

素 材	経糸、緯糸 (共通) シルクカバリング糸 芯糸 生糸10 (中) レーヨン100 (d) 鞘糸 レーヨン100 (d) × 2 ダミー糸 レーヨン 300 (d)
使用箆	47.4 (羽/鯨寸) (12.5 (羽/cm))
通し巾	120.0 (cm)
総羽数	1,500 (羽) 地 1,500 (羽)、耳 0 (羽)
一羽引込本数	地 2 (本)
経糸本数	総本数 3,000 (本) シルクカバリング糸 875 (本) レーヨン 2,125 (本)
組織図	①図7、②図8
緯糸密度	①166 (本/cm) ②188 (本/cm)

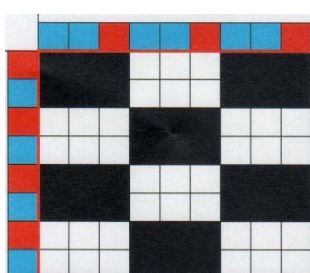


図7 組織図①  
格子間隔1.6mm  
(赤色:シルクカバリング糸、青色:レーヨン)

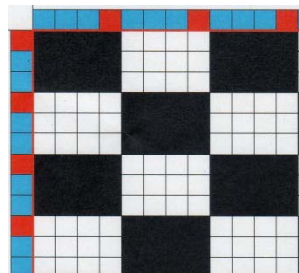


図8 組織図②  
格子間隔1.2mm

### 3. 2. 支持体織物入りシリコン薄膜写真

3. 1. の条件で試織した支持体織物に共同研究企業でシリコン薄膜のキャストイングを施した。

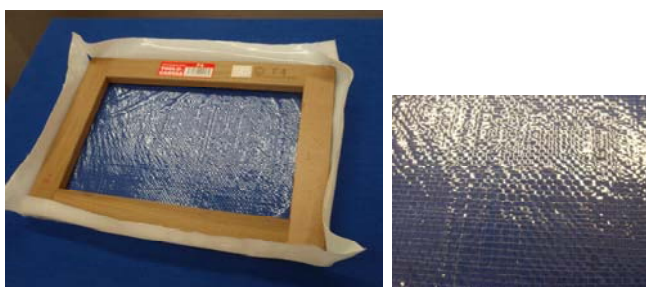


図9 支持体織物入りシリコン薄膜写真

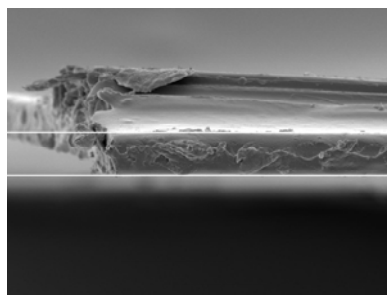


図10 シリコン薄膜断面の顕微鏡写真  
膜厚: 14.9 μm

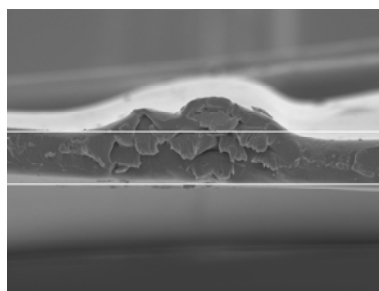


図11 シリコン薄膜シルク繊維部分の断面写真  
膜厚: 16.9 μm

図10のシリコン薄膜の厚さは14.9 μmであった。また、図11のように支持体織物のシルク繊維がある部分の厚さは16.9 μmである。接结点部分の膜厚の計測結果は、約40 μmとなった。機能性膜としての理想の膜厚は、10 μmなのでそれぞれの膜厚は目標値よりかなり厚くなっている。膜が厚いということは、ガスや生理活性物質の透過率が悪くなることである。膜厚が厚くなった原因として、支持体織物自体の厚さの問題やシリコン薄膜作成時のキャストイング条件等が考えられる。今後は、シリコン薄膜厚10 μm作成に向けた新たな取り組みを行う必要がある。

## 4. 結言

1年目は、ダミー糸にレーヨンを使用した支持体用織物の製織技術を確認した。最終年度になる2年目は、小動物実験用として2種類の支持体織物を試織し、支持体織物入りシリコン薄膜の作成を行った。また、今年度は、支持体織物がシルク特性から糸がスリップしやすいことから、スリップ防止対策としてフィブロン糊を吹き付ける工程を加えた。

今後共同研究企業でこのシリコン薄膜を機能性膜としての評価試験を行い製品化に向けたデータの蓄積を行っていく。

今年度で支持体織物の研究は終了となるが、膜厚10 μmの課題や今後の動物実験による評価試験結果への対応もあることから共同研究企業と協力して商品化に向けた取り組みを行っていきたいと考えている。

# 機能性アパレル衣料副資材の開発

The development of flexible clothing for protection against knife stab and slash

福島技術支援センター 繊維・材料科 東瀬 慎 佐々木ふさ子

永山産業株式会社 東北撚糸株式会社川俣工場 株式会社シラカワ二本松工場

身の回りに起こりうる、様々な外界からの危険(自然災害、社会的事件、労働安全分野など)から身体を守る衣料用材料のニーズが現在広く切望されております。従来の防刃用衣料素材においては、刃物に対する耐切創性には優れているものの耐突き刺し性に対しては十分な防刃性能が達成されていません。そこで積層材料縫合機を使用したユニークな解決方法を提案しました。

Key words:防刃、労働安全、突き刺し、衣料素材

## 1. 緒言

本技術は、テキスタイルまたは一方向引き揃え材を芯材とし、この芯材を複数枚積層しその垂直方向から高密度に縫合することにより、突き刺しに対する抵抗性に優れ、かつ軽量で柔軟な防刃用衣料素材を提供するものです。従来、耐突き刺し性に優れた防刃用衣料としては、金属やセラミック等の硬質の平板を組み込んだ衣料や、超高分子量ポリエチレン等などの高強力繊維からなる布帛に樹脂含浸や硬質材料を併用した衣料などが提案されていますが、防刃性と軽量性及び柔軟性は相反する性能であることから各々問題点があり、未だ両性能を兼ねそろえた防刃用衣料素材は提供されていません。

## 2. 目的

本技術の目的は、従来の防刃用衣料素材において解決されていない、「突き刺し」に対する防護性が低いという問題を解決すること、及び防刃用衣料素材の軽量性と柔軟性を向上させることです。

## 3. 従来技術

従来技術として、防刃性を高めるために、

- ①硬質の平板
- ②高強力繊維からなる布帛
- ③高硬度セラミック粒子と②の結合

などが以前より提案されています。①硬質の平板等を用いたタイプ(鉄板、チタン板、ステンレス板、セラミック板、または各種樹脂板などを布帛で被覆したものは、比重が大きいため重量が重く柔軟性を持たないため、衣料用としては着用性に問題があります。

一方で、②高強力繊維を用いた布帛タイプは、軽量かつ柔軟ではあるが、実用上許容される厚みでは十分な防刃性能は得ることが出来ないため、布帛の利点(軽量性と柔軟性)を犠牲にして、硬質材料の併用、金属加工、または各種樹脂を含浸または被覆する必要があります。

また、③高硬度セラミック粒子と②を結合したタイプは、

軽量性と柔軟性に優れる一方で、刃物などがその布帛表面を横にスライドする場合の「切れ」に対しては実用に耐え得る防刃性を発揮しますが、垂直方向からの「突き刺し」に対しては衣料用途としては未だに満足できる防刃性能は達成されていません。このように、防刃性と軽量性及び柔軟性とは相反する性質を持つため、両性能を兼ね揃えた防刃用衣料素材の提供が広く求められています。

## 4. 解決手段

画像処理付き積層材料縫合機を活用した高密度積層縫合を手段としました。これは織物等を複数枚積層し、芯材の繊維の太さの1~2.5倍の太さで、かつ引張強度が12g/d以上の縫合糸を用い、積層面方向に対し垂直方向から、縫合密度60~200本/cm<sup>2</sup>で縫い合わせたことを特徴とします。

### 4. 1. 試験方法

まず積層縫合の条件を絞るために下記の構成要因について突き刺し抵抗性試験をおこないました。(Test⑤~Test⑪)また比較例としてTest①~④を測定。

- ①縫合糸織度の依存(縫合糸の太さの依存比較)
- ②縫合密度の依存(縫合密度の違いによる比較)
- ③積層織物の角度依存(疑似等方性材料との比較)
- ④縫合糸の切創性依存(縫合糸の切創強度による比較)

組織：平組織、経糸：200d、緯糸：400d

織物素材：超高分子量ポリエチレン(ダイニーマ)

密度：経緯20本/cm

積層枚数：5枚、積層角度：0度または45度

縫合方式：本縫い(ロックステッチ)

縫合糸：テクノーラまたはナスロン

突き刺し抵抗性試験については、万能高張力試験機(島津 AGS-10KNG)を用い圧縮速度100mm/min、#24ミシン針を使用し貫通時の最大強度を測定。

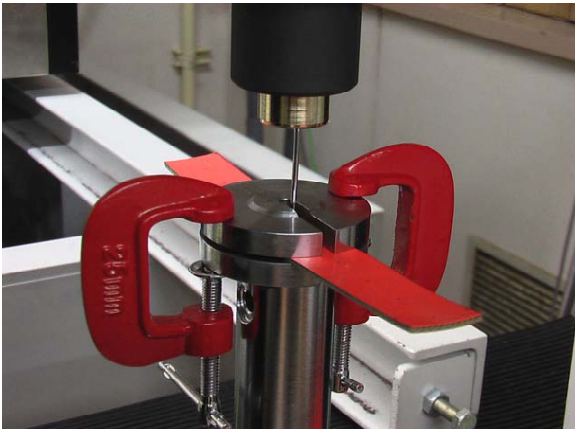


写真 1 突き刺し抵抗試験

試験種	材質	縫糸	縫合ピッチ 間隔	縫合数 n/cm <sup>2</sup>	貫通強度 TON	貫通強度 Tkgf	厚み (mm)	断面強度 T/D	積層 角度	積層枚 数
Test①	作業着-綿	-	-	-	8.8	0.9	0.4	21.0	-	-
Test②	ゴミ袋-塩ビ	-	-	-	2.8	0.3	0.6	4.7	-	-
Test③	軍手-綿	-	-	-	3.0	0.3	1.5	2.0	-	-
Test④	救命ボート 複合材	-	-	-	58.7	6.0	1.6	36.7	-	-
Test⑤	テクノラ①	200d/1*3	1.5-1.0	67	65.2	6.7	2.1	31.0	cross	5
Test⑥	テクノラ①	200d/1*3	1.0-0.8	125	113.5	11.6	2.2	51.6	cross	5
Test⑦	テクノラ①	200d/1*3	1.0-0.8	125	127.8	13.0	2.0	63.9	-	5
Test⑧	テクノラ②	400d/1*2	1.5-1.0	67	102.1	10.4	2.2	46.4	cross	5
Test⑨	テクノラ②	400d/1*2	1.0-0.8	125	173.7	17.7	2.2	79.0	cross	5
Test⑩	ナスロン	12/100*3	1.5-1.0	67	82.2	8.4	2.0	41.1	-	5
Test⑪	ナスロン	12/100*3	1.0-0.8	125	150.6	15.4	2.0	75.3	-	5

表 1 突き刺し抵抗試験結果

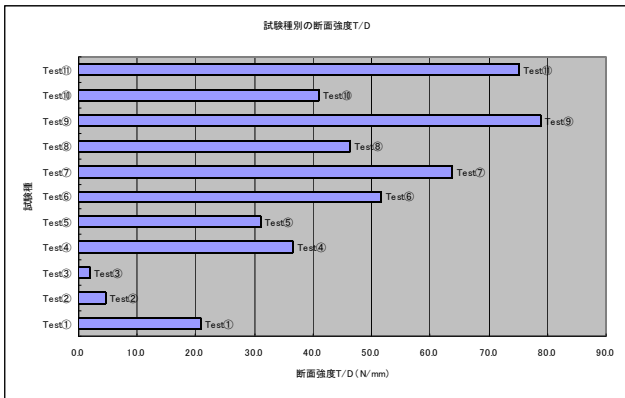


図 1 単位厚みあたりの突き刺し抵抗比較

#### 4. 2. 試験結果

表 1. 図 1 の結果より

<①縫合糸織度依存性>

Test⑥とTest⑨は縫合糸の太さのみ違う

Test⑥ーテクノラ200d/1\*3

Test⑨ーテクノラ400d/1\*2

→縫合糸織度に比例し突き刺し抵抗が向上

<②縫合密度依存>

Test⑤とTest⑥は縫合密度のみ違う

Test⑤ピッチ1.5mm-間隔1.0mm(67針/cm<sup>2</sup>)

Test⑥ピッチ1.0mm-間隔0.8mm(125針/cm<sup>2</sup>)

→高密度に縫合すると突き刺し抵抗が向上

<③積層時の織物角度の依存>

Test⑥とTest⑦は積層角度のみ違う

Test⑥ー45度毎に回転して積層(疑似等方性)

Test⑦ー0度方向に配置

→0度方向に配置が突き刺し抵抗は高い

<④縫合糸の耐切創性依存>

(耐切創性Test⑦<Test⑪)

Test⑦ーテクノラ (パラ系アラミド)

Test⑪ーナスロン (ステンレス)

→耐切創性が優れる縫合糸は突き刺し抵抗が高い傾向



写真 2 高密度積層縫合の様子

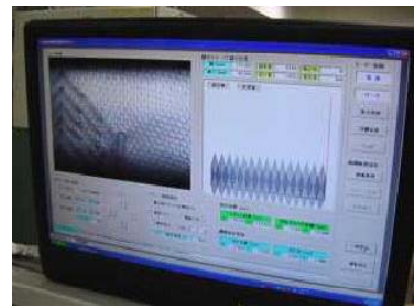


写真 3 高密度積層縫合パターンの作成

#### 4. 3. 高密度積層縫合の仕様

4. 2 の結果を踏まえ、基本となる積層の仕様を下記のように設定し、縫合密度20~167本/cm<sup>2</sup>において貫通時の突き刺し抵抗を測定しました。

組織：平組織、経糸：200d、緯糸：400d

織物素材：超高分子量ポリエチレン (ダイニーマ)

密度：経緯 20 本/cm

積層枚数：5 枚、積層角度：0 度

縫合方式：本縫い (ロックステッチ)

縫合パターン：千鳥

縫合糸：テクノーラ 400d (ナスロン：高密度積層縫合が難のため今回はテクノーラを使用)

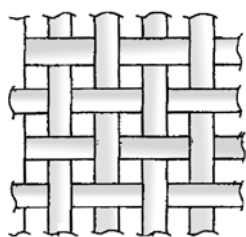


図2 織物 (平組織)

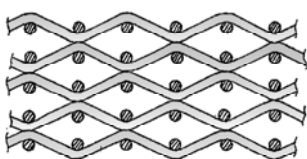


図3 織物積層 (5層)

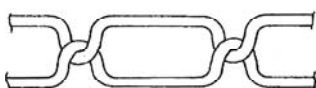


図4 縫合方式 (ロックステッチ)



図5 縫合パターン

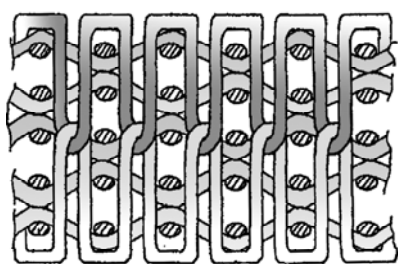


図6 高密度積層縫合 (イメージ)

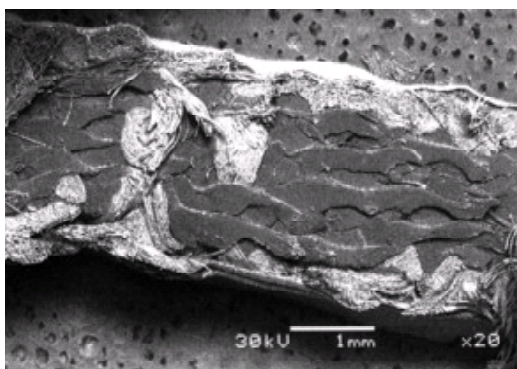


写真4 SEM断面(縫合密度 167 本/cm<sup>2</sup>)

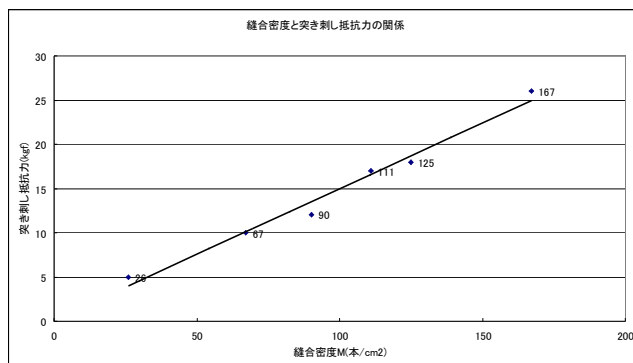


図7 縫合密度と突き刺し抵抗力の関係

## 5. 研究成果

### 5. 1. これまで得られた研究開発成果

本技術を用いることで、縫合密度 60 本/cm<sup>2</sup>以上の場合、突き刺し抵抗 10Kgf 以上得られることが可能です。また現時点においては縫合密度が 167 本/cm<sup>2</sup>の防刃用衣料素材について、その単位厚み当りの突き刺し抵抗は 13Kgf/mm を確認できました。

### 5. 2. 従来技術との比較

比較例として従来技術① (ステンレス) の突き刺し抵抗は 36Kgf/mm (引用 特開 2000-119906「防刃衣」東レ株式会社)、また従来技術③ (セラミック粒子) では 1Kgf/mm (引用 特許 3634652「防護材料」帝人株式会社)。

	突き刺し抵抗 (kgf)	厚み (mm)	単位厚み抵抗 (kgf/mm)
新技術(M167)	26	2	13
従来技術① (ステンレス板)	220	6	36
従来技術③ (セラミック粒子)	10~75	5.4~10.1	1.1~7.4

表2 突き刺し抵抗試験結果

従来技術①のステンレス板を組込んだタイプの突き刺し抵抗は高いが、衣料として着用する場合には非常に重く、しかも柔軟性がありません。また従来技術③のセラミック粒子を固着したタイプは、突き刺し抵抗が小さく、着用時に厚くなる問題があります。

## 6. 結言

本技術の防刃用衣料素材は、従来の硬質平板等や樹脂含浸等の加工工程を必要としない特徴があります。また突き刺し抵抗性の向上に対し、柔軟性と軽量性を大きく犠牲にしないことから、衣料用途として新しい素材展開が期待されます。一方で衣料用副資材 (芯地、補強パーツ等) として提案も可能であるため汎用衣料に組み込み可能となれば、機能性衣料として付加価値を生むことも予想されます。今後は共同研究企業とより一層の協力を図り防刃素材が必要とされる分野へ広く素材、製品の提供ができるよう研究開発を進めてゆきたいと考えております。

# 福島県オリジナル吟醸酒の高品質化（第1報）

Qualitative improvement of original Ginjyousyu in Fukushima prefecture. (Part I)

会津若松技術支援センター 醸造・食品科 高橋 亮 佐藤奈津子 榎田長子 鈴木賢二

福島県では醸管理方法として適切な追水や品温管理を行える独自の理想的なA-B直線利用を推奨しているが科学的裏付けが少ないのが現状である。そこで本研究では理想的なA-B直線を描く醪に対し、意図的にA-B直線から外れるよう管理した醪を対照として各成分の推移を比較検討した。

Key words : 清酒、A-B直線、BMD値、ピルビン酸

## 1. 緒言

清酒の醸管理方法としてアルコール度数(A)とボーメ度(B)との関係をグラフ上に直線で表した「A-B直線」があり、適切な追水や品温管理を行う指標となる。福島県では独自の理想的な福島流A-B直線の利用を推奨しており、業界からも好評を頂いている。しかし科学的裏付けが少ないのが現状である。そこで本研究では理想的な福島流A-B直線を描く醪に対し、意図的にA-B直線から外れるよう管理した醪を対照として各成分の推移を比較検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 試験醸造

原料米は麴米に兵庫県産「山田錦」、掛米に福島県産「夢の香」を使用し、(株)チヨダ製HS-20 II CNCを用い精白50%まで精米し、総米90kgで試験醸造を行った。1号を理想的A-B直線から濃い方向に外れた「濃厚醪」、2号を理想的A-B直線を描く「理想醪」、3号を理想的A-B直線から薄い方向に外れた「希薄醪」と設定した。表1に仕込配合を示した。留め仕込時の汲水量を段階的に調整し、汲水歩合を130、140、166%とし、1号はボーメ4まで追水を行わず、2、3号は適宜追水対応を行うこととし、汲水と追水以外は同じ仕込み条件、品温経過とした。仕込みは酒母省略の3段仕込で行い、醪は大吟醸として低温管理を行い、アルコール分15.5~16%でアル添上槽した。なお、麴は天幕法にて製麴した。表2に使用した麴の酵素活性を示した。酵母はカプロン酸エチル高生成株の福島県オリジナル酵母「701-15」株を使用した。

### 2. 2. 成分分析・酵母数測定

一般成分分析は国税庁所定分析法<sup>1)</sup>に従い行った。香気成分分析はヘッドスペースガスオートサンプラー7050 (Tekmar製)、及びガスクロマトグラフ (GLサイエンス製)を用い、ヘッドスペース法にて常法<sup>2)</sup>に従い行った。酵母数はモロミを適宜希釈し、平板培養法により測定した。ピルビン酸測定は高速液体クロマトグラフ (日本分光製)を使用し、カラムにdC18 (150mm×3mm, 3μm Atlantis製)を用いた。

### 2. 3. 麴酵素活性分析

麴の酵素活性分析は(株)キッコーマン製測定キットに

て測定した。

### 2. 4. 官能評価

平成21年度福島県春季鑑評会に出品し、官能評価を行った。審査はアンバーグラスを用い、当所酒造担当職員3名を含む15名で行い、5点法(1:優~5:難)にて平均点を算出した。

表1 基本仕込み配合

	添	仲	留	1号(濃厚)	X=53
総米(kg)	16	30	44	2号(理想)	X=62
掛米(kg)	11	24	37	3号(希薄)	X=85
麴米(kg)	5	6	7		
水(L)	24	40	X		

## 3. 試験結果及び考察

それぞれの醪のA-B直線を図1に示した。2号については理想A-B直線と重なるように推移し、1、3号も想定するA-B直線を描いた。BMD経過と追水量について図2に示した。1号はBMDが非常に高い値で推移し、後半に大量の追水によりかろうじて減少したが長期醪となった。2号は前半の追水対応によりほぼ理想的な経過となった。3号は前半追水が入らずBMDがやや低めで若干短期醪となった。

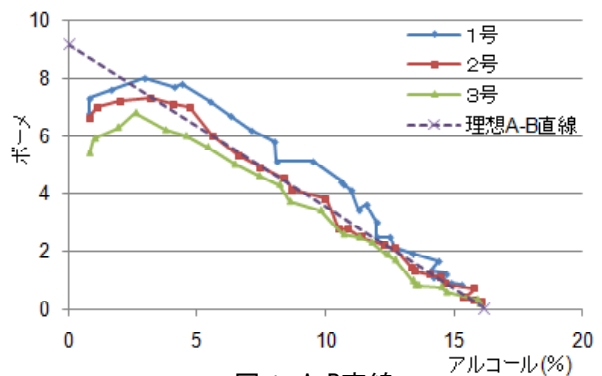
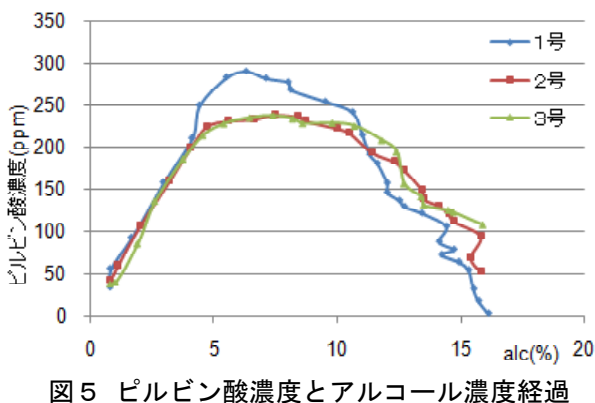
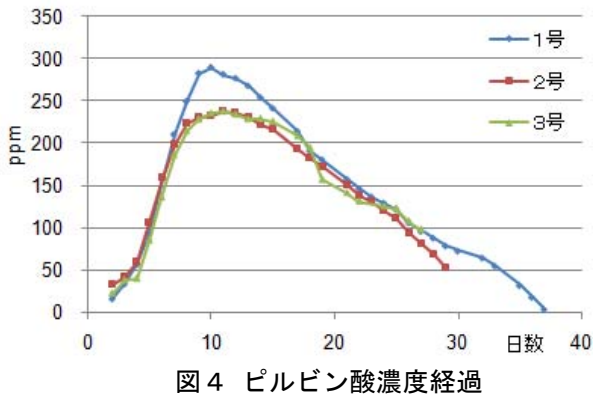
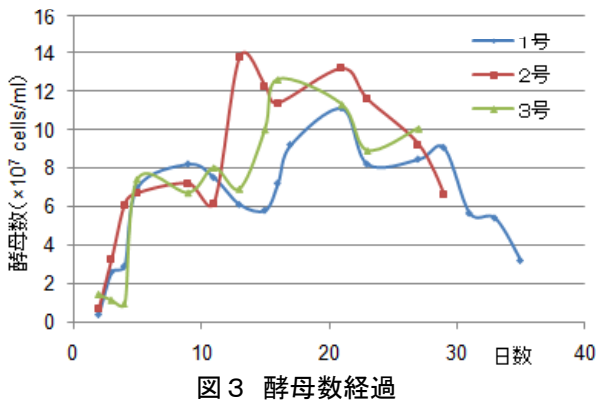
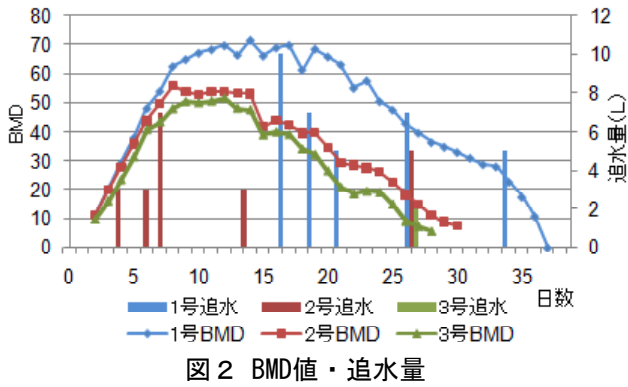


図1 A-B直線

表2 麴酵素活性

グルコミラーゼ	236
α-アミラーゼ	552
酸性カルボキシペプチダーゼ	2096

(U/g koji)



酵母数は全ての醪で最高BMD値から5日程度経過後に最大となり、1号は醪前半の濃糖圧迫により増殖が遅れ、後半は濃糖及び高アルコール濃度により大きく減少する経過となった(図3)。酵母活性や上槽時期決定の指標となるピルビン酸濃度経過はどの醪についても留め仕込後10日目程度で最大値を示し以降減少した。1号のみ最大値が他の醪より高い値を示したが、増減の傾きに差は見られなかった(図4)

一方、アルコール濃度とピルビン酸濃度との関係では、ピルビン酸濃度の経過は前半アルコール濃度に比例するように増加した後、アルコール濃度5%程度で停滞し、10%程度から減少傾向を示し、3号を除き15%を超えると大きく減少傾向を示した。極端に醪が薄いとピルビン酸濃度が下がりきらない場合があることが再確認できた(図5)。

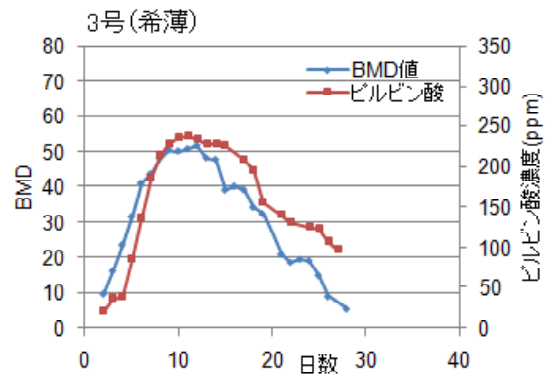
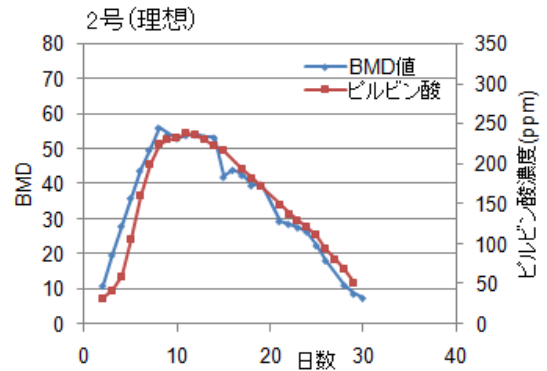
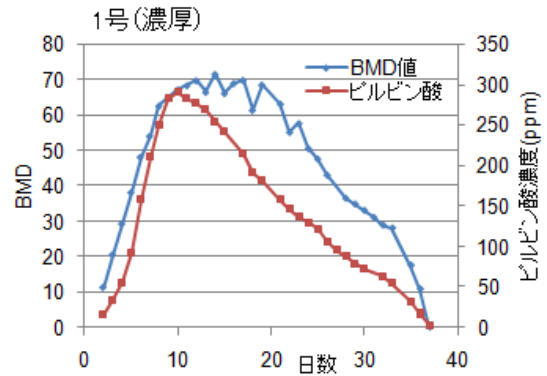


図6 BMD値・ピルビン酸濃度の経時変化

ピルビン酸濃度とBMD値の経時変化を各醪で比較したところピーク位置に特徴が確認できた(図6)。1号はピルビン酸濃度のピーク後、遅れてBMD値のピークが表れ、逆に2号、3号はBMD値のピーク後、遅れてピルビン酸濃度のピークが表れた。また、1号は醪後半のBMD値減少が緩やかで、ピルビン酸濃度減少が先行し、ポーメが切れず、醪末期にピルビン酸濃度が極端に低下した。このような場合、酵母の自己消化により硫黄系のオフフレーバー付与や雑味となるアミノ酸増加の危険性が示唆される。逆に3号醪はピルビン酸濃度減少が緩やかで、BMD値減少が先行し、上槽時ピルビン酸濃度が高い状態となりやすい。このような場合、ピルビン酸がアセトアルデヒドに変換され木香様臭を生じる危険性があり、さらにピルビン酸濃度が高いと $\alpha$ -アセト乳酸濃度も高い場合が多く、 $\alpha$ -アセト乳酸がジアセチルに変換されジアセチル臭を生じる危険性が示唆される。一方、2号はBMD値とピルビン酸濃度減少がほぼ重なる傾向を示し、安定した管理しやすい経過となり上槽時期について容易に見極めることができた。

香氣成分に関してはカプロン酸エチルのみ大きな差が認められ、醪が濃いほど高い値を示した(図7)。

官能評価では3号が最も高い評価となった。醪末期にかろうじて理想A-B直線に重なったことで、軽快で美しい酒質にまとまったと考えられる。しかし上槽時のピルビン酸濃度も100ppm程度とオフフレーバー付与の可能性があり、さらに、今回より、わずかでも酒米が溶け難かったり、酵素活性が低い場合、上槽目標値に至らない可能性が高い。2号は僅差で3号に次ぐ高い評価が得られた。1号は醪前半の濃糖圧迫により長期醪となったため後半の品温が下げられず溶けが進み、酵母の自己消化等も加わり最終汲水歩合は高いが結果的に味が最も重くなり官能評価も低い結果となった。製成酒の一般成分分析では醪が濃いほどアミノ酸度が高い値を示した。

表3 製成酒の成分分析・官能評価結果

	1号	2号	3号
日本酒度	+6	+5.5	+6
酸度(ml)	1.60	1.54	1.60
アミノ酸度(ml)	1.10	0.90	0.80
直接還元糖(%)	2.96	3.00	2.98
アルコール(%)	17.1	17.3	17.1
イソamilアルコール*	90	92	94
酢酸エチル*	36	36	37
酢酸イソamil*	1.3	1.3	1.4
カプロン酸エチル*	7.9	6.4	5.7
仕込時汲水歩合(%)	130	140	166
最終汲水歩合(%)	173	163	168
醪日数(日)	37	30	28
官能評価(5点法)	2.47	2.27	2.13
順位(103点中)	70	41	30

\*(ppm)

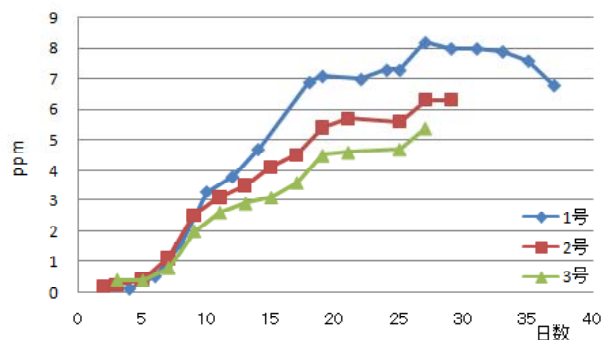


図7 カプロン酸エチル濃度経過

#### 4. 結言

福島県では醪管理方法として適切な追水や品温管理を行える独自の理想的なA-B直線利用を推奨しているが科学的な裏付けが少ないのが現状である。そこで理想A-B直線を描く醪に対し、意図的にA-B直線から外れるよう管理した濃厚醪と希薄醪を対照として各成分の推移を比較検討した。その結果、酵母活性や上槽時期決定の指標となるピルビン酸濃度経過は増減の傾きに差は見られなかった。しかし、ピルビン酸濃度とBMD値の経時変化において、濃厚醪ではピルビン酸濃度減少が先行し、希薄醪ではBMD値減少が先行したことからオフフレーバー付与の危険性が示唆され、さらに上槽時期の判断も見極め難いことが確認された。一方、理想醪ではBMD値とピルビン酸濃度減少がほぼ重なる傾向を示し、安定した管理しやすい経過となり上槽時期について容易に見極めることが可能であった。

#### 参考文献

- 1) 西谷尚道監修：第4回改正国税庁所定分析法注解，日本醸造協会，(1993)
- 2) 吉澤 淑：醸協，68，59 (1973)

# 伝統工芸技術の融合によるユニバーサルデザイン製品の開発(第2報)

## Development of universal design product by uniting traditional craft technology II

会津若松技術支援センター産業工芸科

出羽 重遠 小熊 聡 須藤 靖典  
山崎 智史 水野 善幸

ユニバーサルデザイン、健康指向・安全指向から自然由来の素材・加工技術による製品が社会的ニーズとして高まってきている。この状況を受けて、県内の伝統工芸産地の潜在技術や立地条件を活かし、単一素材・技術では製造不可能だった高機能ユニバーサルデザイン製品を実現するため、陶磁器と漆器・木製品の融合技術の開発研究や技術蓄積と共に新しいデザイン展開について提案することができた。

Key words : 伝統工芸技術、ユニバーサルデザイン、サスティナブルデザイン、二重鑄込み技術、陶胎漆器

### 1. 緒言

県内の伝統工芸産地（図1、本研究では南会津編組品産地は除く）では、需要の低迷を続けている一方、それぞれの産地では化学合成物質とは無縁の自然由来の素材・加工技術が根幹になっている。この潜在技術を活かしたユニバーサルデザイン、健康指向・安全指向のものづくりによる製品を要望する社会的ニーズが深まっている。特に、伝統技術によるものづくりの確かさに加え、最新テクノロジーによる生産性やユニバーサルデザインを取り入れた商品等の開発が望まれており、漆工・窯業・木工など県内に散らばる産地間における伝統工芸技術の新連携による融合技術を研究し、確立することによって高品質のユニバーサルデザインやサスティナブルデザイン製品が実現でき、需要喚起が可能となる。

従来から、木と漆は密接な関係を持ち、盛んに商品開発がなされているが、陶磁器と漆、陶磁器と木を組み合わせた商品は、素材同士の密着性や膨張率、加工精度の違い等から積極的な商品開発が行われないうまま今日まできている。

平成19年度は、陶磁器の成形性や焼成後の陶磁器表面の機能性を最大限に活かしながら、漆の加飾性や木質材の温もり感を併せ持つ製品開発のための技術の確立を行った。さらに、木質材との組み合わせによって機能性と温もりのある触感や加飾性を併せ持った製品展開が可能となった。このデザイン展開コンセプトを「Myしよく器」と名付け、家族の中の個人、施

設等多人数の中の個人に対して「自分(My)だけ毎回(My)の食・触・色・飾器」を提案することができた。

本年度は二重構造や異素材組み合わせにおいて有利な従来より軽量で高精度な陶磁器を実現する鑄込み技術や「Myしよく器」コンセプトによるアイテム展開について検討を行った。

### 2. 研究内容

陶磁器の成形性、焼成後の機能性を活かしながら、漆の加飾性や木質材の温もり感を併せ持つ製品開発のため、次の項目について研究を進めた。

- ①陶磁器（釉薬）表面と漆の密着技術の確立
- ②陶磁器の活用範囲を広げる二重構造の高精度鑄込み技術の確立
- ③これら①②の技術を活かし、ユニバーサルデザインを念頭に木質材と陶磁器を組み合わせた製品の開発を検討

#### 2.1. 陶磁器（釉薬）表面と漆の密着技術の確立

陶磁器に塗装すること自体は漆、化学塗料を問わず大変困難なものであり、施釉磁器表面に均一な塗膜を作ることと塗膜乾燥後に塗膜がはがれない密着状態を形成できるかが鍵となる。平成19年度の研究においては、ここにプライマーを用いる方法を採用した。各種類の塗装条件および乾燥条件を試行した結果、図2に示すとおり良好な密着状態を得るための塗装条件を導くことができた。



図1 県内伝統的工芸品産業産地指定箇所

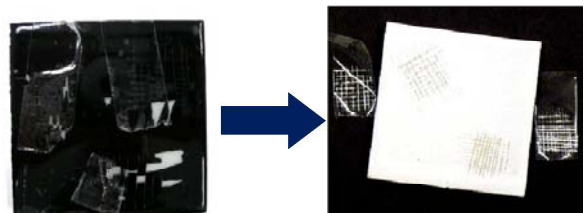


図2 プライマー処理による塗膜密着



## 2.2. 陶磁器の活用範囲を広げる二重構造の高精度鑄込み技術の確立

### 2.2.1. 高精度鑄込み用加圧装置の開発

本年度の研究においては、より肉薄かつ高精度の二重鑄込み成型を実現するべく、特殊な治具（図3、4）を製作した。



図3 鑄込み用治具



図4 泥しょうタンク

装置の概略としては以下ようになる。

- ①泥しょうタンクを加圧するとタンクから射込み型に泥しょうが流入する。加圧することで型の隅々に泥しょうが行き渡る。
- ②泥しょうが型内部に行き渡る頃合いをみてメインバルブを泥しょうから、エアに切り替える。ここでさらに加圧することで均一かつ高密度な肉付けを行う。またより短時間で水分を排出できるメリットもある。
- ③リターンバルブを開くと型内部の不要な泥しょうが排出され、再びタンクへと戻される。

これら装置による製品において、昨年度に比べ薄肉で約50%の軽量化を実現した。

### 2.2.2. 鑄込み型における改良

鑄込み方法と併せて鑄込み型についても改良を加えた。



図5 改良型

従来の鑄込みにおいては、泥しょうを排出するため型底部に比較的大きい穴を設ける必要があり、これが焼成後もそのまま残ることが問題となっていた。

昨年度ではこの穴を隠すためと美観の向上を狙い漆の可飾技法を用いて装飾を行った。

本年度は、前述の加圧鑄込み治具の開発により、図5に示すとおり型の穴の数を従来より少なく、また直径も約10分の1に小さくすることが可能になった。

## 2.3. ユニバーサルデザインを念頭に木質材と陶磁器を組み合わせた製品の開発

### 2.3.1. 基本コンセプトの検討

陶磁器と木製器に注目し、ユニバーサルデザインを念頭に、使用者にとって最良の形状や素材、使用される環境や設備について総合的に検討した結果、次の項目の基本コンセプトを設定した。

- ①密着性や膨張率、加工精度の違い等から問題があり、衛生面や使い勝手から接着はしない。
- ②内側の陶磁器は他の使用者（施設等）と一緒に洗浄・乾燥することができる。
- ③内側・外側の素材（陶磁器・漆器・木製器）、色加飾等は自分好みの組み合わせができる。
- ④家族の中の個人、施設等多人数の中の個人に対する自分（My）だけの食器を提供を基本に「自分（My）だけ毎回（My）の食・触・色・飾器」を提案する。

これまでの研究成果を展示会等（図6）で発表していく中で、消費者からは「自分用の器であればこだわりたい」という声が多く得られた。また昨今の「エコ」意識の高まりから、デスクサイドに自分用のカッ



図6 ふくしまUDフェア

プを置く人が増えているということもあり、昨年度は木のぬくもりと磁器の機能性を併せ持った「Myカップ」の試作を行った。

本年度は「Myカップ」のデザインを活かし食事の

場面にとって欠かすことができない食器アイテムとして「ボウル」と「プレート」の開発を行った。

### 2.3.2. My ボウルのデザイン検討

ユニバーサルデザインを基本に、スープ、サラダ等様々な料理シーンに使用可能な「My ボウル」(図7)の提案を行った。



図7 My ボウル



図8 手がかり部



図9 スタッキング状態

外形はユニバーサルデザインを意識し、指にかかる部分にデザイン上のアクセントを兼ねた手がかり(図8)をつけた。内外別々に二つの器として用いることも可能である。また製品として展示、販売を行うことを想定し「見栄え」のする魅力を付加することを狙い、大中小3つ組でスタッキング(図9)を可能とし、重ねたときの美しさも考慮した。

### 2.3.3. My プレートのデザイン検討

「ボウル」と並んで食卓に欠かすことができない食器として「プレート」についても検討を行った。プレートとしての機能を考えると手による把持・保持や持ち上げる動作はほとんどしない。そこで、「My



図10 My プレート

しよく器」としての基本は変えず、内側、外側とも陶磁器を組み合わせた場合の利便性について注目し、検討を加えた。外側の器にお湯や氷・冷水を入れ、内側の器の保温・保冷を図る機能を持つ



図11 保温・保冷皿として利用

「My プレート」(図10、11)の提案を行った。

## 3. 結言

陶磁器(釉薬)表面と漆の密着技術の確立については、随時確認は必要であるが、技術的に問題はなく、陶胎漆器、あるいは陶磁器の漆加飾として製品開発に活用する予定である。

陶磁器の二重構造の高精度鑄込み技術の確立については、焼成時における精度の維持が課題と思われ、製品開発におけるデザインの検討、試作をとおして確立を目指す考えである。

木質材と陶磁器を組み合わせた製品の開発については、「My しよく器」のコンセプトを基に一般家庭を含め、介護施設や医療施設等での需要に対応すべく研究を進めたいと考える。

技術移転については、陶磁器、漆器関連企業において、これまで手がけていない商品となるので、急速な技術移転は無理と思われるが、市場性のある製品にするための研究を重ねることにより、スムーズな技術移転は可能になると考えている。

## 参考文献

- 1) 「食卓回りを中心とした食器・家具の開発」  
出羽重遠、福田寿寛 福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成16年度 pp.80-82 2005
- 2) 「食卓回りを中心とした食器・家具の開発」  
(第2報)  
出羽重遠、福田寿寛、須藤靖典、山崎智史、水野善幸 福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成17年度 pp.57-59 2006
- 3) 「伝統工芸技術の融合によるユニバーサルデザイン製品の開発」  
出羽重遠、福田寿寛、須藤靖典、山崎智史、水野善幸 福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成19年度 pp.68-70 2008

# 小型低電力 UV インク硬化装置の開発

Development of Compact and Low Power Consumption UV-Curable Device

研究開発部 工業材料科 植松 崇 渡部 修  
研究開発部 電子・情報科 尾形直秀  
東洋エレクトロ株式会社 加藤友和

小型で低電力な UV インク硬化装置を開発するため、光源に UV-LED を用いた装置を試作し、照射特性の評価および UV インクの硬化実験を行った。照度測定を行った結果、UV-LED の設置面下 10mm では、おおよそ一定の面照度であった。また、数種類の UV インクについてこの装置を用いて硬化実験を行ったところ、種類によっては硬化不良が生じたものの、適切な UV インクを選定することにより、約 2 秒で良好に硬化できることが判明した。

Key words: UV インク, UV-LED, プリンター, 小型, 低電力, 硬化度

## 1. 緒言

UV 印刷は、素地を選ばずプラスチックや金属などへ直接印刷でき、また被膜強度が高いなど多くの特徴を有していることから、近年広く普及が進んでいる。

一方で UV 印刷に必要なプリンタは、瞬時にインクを硬化する目的で高出力な UV 照射装置を備えているため、熱やオゾンの発生に対処する必要があり大型で大変高価である(図 1)。そのため、大量印刷などの用途以外では装置の導入は難しく、また印刷コストも高いことから、低価格で扱いやすい小型プリンタの開発が望まれている。



図 1 現行の UV インク硬化プリンタ

これに対し、昨年度は光源に殺菌灯やブラックライトを用いた小型低電力な UV 硬化装置を試作し、硬化性能の評価を行っている。そこでは、これらの光源を用いても良好な硬化が可能であることがわかったが、一方、硬化時間は 10 秒以上を要し、照度の向上が必要との結果であった。

そこで、本研究では小型低電力で照度が高く、集積化も可能な UV-LED を新たな光源として採用することを試み、UV 硬化装置の試作と、その照射特性の評価、および各種 UV インクを用いて硬化実験を行った。これにより、今後プリンタを製品化する際に必要な基礎的データを収集した。

## 2. 実験

### 2. 1. UV 硬化装置の試作

試作した UV 硬化装置を図 2 に示すが、高い照度と

広い照射面積を得るため、UV-LED モジュールを 25 個搭載した。

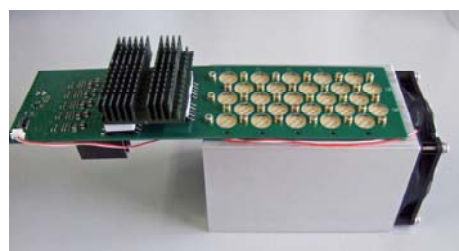


図 2 試作した UV 硬化装置

### 2. 2. 照度測定

センサーは、浜松ホトニクス(株)製 GaAsP フォトダイオード(G5842)を用いた。測定位置は、照射距離と照度の関係を求める際は、照射面の中央をとり、面照度を求める際は、図 3 に示す斜線部分を XY ステージを用いて 5mm 間隔でとった。

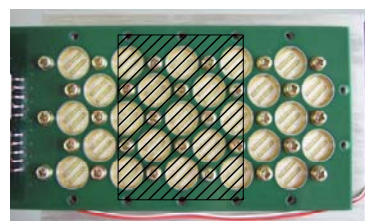


図 3 面照度測定範囲

### 2. 3. 硬化実験

UV インクは、メーカーや硬化機構の異なる 4 種類を用い、これらを 10 $\mu$ m のバーコーターを用いて PET フィルム上に塗布して試料を調製した。また、事前に各 UV インクの吸光光度測定を行い、UV-LED の照射光波長に対応しているかどうかを確認した。また、照射台は、図 4 に示すとおり、照射距離や位置を調整できるものを作製した。

硬化実験は、各 UV インクについて照射距離を変えて行い、照射距離と硬化時間との関係を探したが、この際硬化度の評価には、表 1 に示すとおり、指触、メタノールラビング試験および FT-IR により行った<sup>1,2)</sup>。

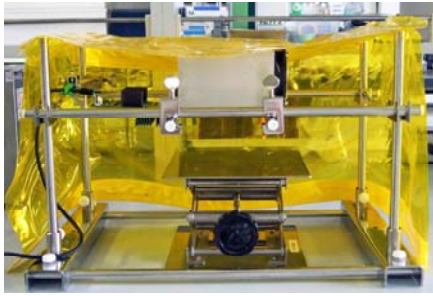


図 4 UV 照射装置を設置した実験台

表 1 硬化度評価方法と評価基準

指触	メタノールラビング試験	FT-IR
◎：全く残らない	◎：曇りなし	(硬化度) = Abs1 / Abs2 ここで、Abs1は硬化に伴い強度が減少するピークの吸光度、Abs2は強度の変わらないピークの吸光度とする。
○：薄く残る	○：やや曇り	
△：はっきり残る	△：曇り	
×：液体状態	×：液体状態	

### 3. 結果と考察

#### 3. 1. 照 度

照度測定結果について、照射距離と照度との関係を図 5 に示す。照射距離 10mm で最大値 33mW/cm<sup>2</sup> を示し、昨年度の試作装置と比べて約 3 倍の照度であった。

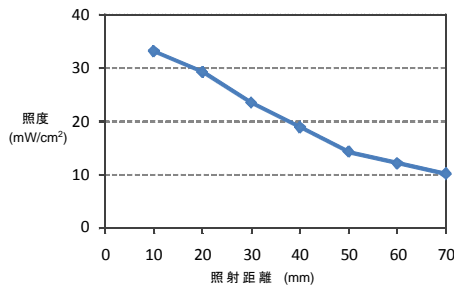


図 5 照射距離と照度の関係

また、照射距離 10mm に固定して面照度を測定した結果を図 6 に示す。UV-LED の設置面下では、おおよそ 30mW/cm<sup>2</sup> で一定であったが、ここから外れると大きく減少し、UV-LED の高い指向性を反映したものとなった。

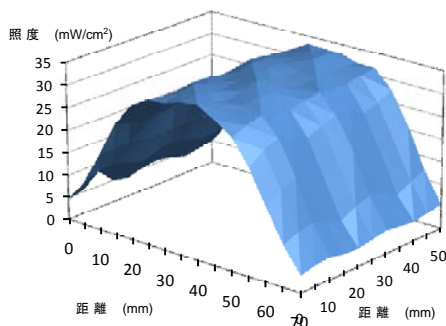


図 6 照射距離 10mm での面照度

#### 3. 2. 硬化実験

図 7 に、照射距離 10mm で硬化実験を行った結果について、最も結果が良好であった UV インクのものとして示す。2 秒後には各評価ともに一定となり、この時間が硬化時間であることがわかる。

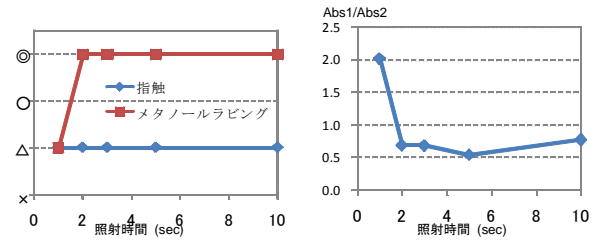


図 7 照射距離 10mm での硬化度評価結果  
(左:指触, メタノールラビング試験, 右:FT-IR)

さらに、照射距離を幾つか変えて硬化時間を測定し、照射時間と硬化時間との関係を求めた結果を図 8 に示す。照射距離と硬化時間とはきれいな比例関係にあることが認められ、10mm の時が最も早く 2 秒で硬化することがわかった。

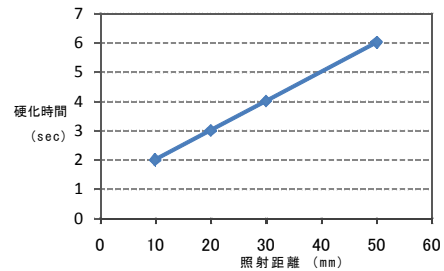


図 8 照射距離と硬化時間の関係

### 4. 結 言

本研究では、小型で低電力な UV 硬化装置を開発することを目標に、UV-LED を新たな光源として採用することを試み、これを用いた UV 硬化装置の試作、照射特性の評価および硬化性能の評価に取り組んだ。

その結果、照度に関しては、UV-LED の設置面下 10mm ではおおよそ一定の面照度が得られることがわかった。また、硬化性能に関しては、種類によっては硬化不良が生じるものの、適切な UV インクを選定することにより約 2 秒間の照射で良好に硬化できることが判明した。

以上により、UV-LED を光源に採用した場合でも実用に足る十分な性能が得られることがわかったことから、今後は、企業におけるプリンタ全体の試作や製品化に繋がっていくものと期待される。

#### 参考文献

- 1) 樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法; サイエンス&テクノロジー社.
- 2) 最新 UV 硬化樹脂の最適化; (株) 情報技術協会.

# ガラスの強化方法の検討

Consider how to strengthen the glass

研究開発部 生産・加工科 市川俊基 安齋弘樹 伊藤嘉亮  
研究開発部 工業材料科 深倉宏崇 光井 啓 工藤弘行 杉内重夫  
株式会社吉城光科学 田中浩巳

携帯電話、PDA等のタッチパネルの普及に伴い薄型の強化ガラス材の要望が高くなってきている。しかし、薄型ガラス材は従来の風冷強化法では強化できなかったため、熔融アルカリ金属塩中でのガラス表面のイオン交換による化学強化法の検討を行った。その結果、未処理材と比較して3~5倍の強度を得ることを確認できた。

Key words: 風冷強化法 化学強化法

## 1. 緒言

近年、携帯電話やPDA等のタッチパネルの普及に伴い、市場ではディスプレイに使用する薄板ガラス材の薄型化と高強度化の要望が一層強くなってきている。

ガラス強化は、一般的にガラス表面への圧縮応力の付与による表面部の傷拡大の防止により行われ、その方法は熱処理法（風冷強化法）と化学強化法に大別される。熱処理法は、ガラスを700℃程度に加熱後、急冷固化させることで、表面と内部に密度差を発生させ、表面に圧縮応力層を形成する方法である。一方、化学強化法はガラスを熔融塩に浸漬させることで、ガラス中のナトリウムイオンをイオン半径の大きいカリウムイオン等と交換することで、表面に圧縮応力層を形成する方法である。

一般的な自動車や建築資材、食器等の大型ガラス原板では、安価で処理時間の短い熱処理法により行われている。しかし、厚さ3mm程度以下の薄板ガラス材では、内部まで均一に冷却されてしまうため圧縮応力層が形成されない。そのため、薄板ガラス材の強化は化学強化法で行わなければならないが、化学強化法は風冷強化法に比べ、処理に時間を要しコスト高になるため一般的に行われておらず、熱処理条件やカリウムイオンの浸透深さ等については十分な検討がされていなかった。

そこで本研究では、熔融塩への浸漬時間を変化させた場合のイオン浸透深さ及びガラスの強度変化について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 試験方法

試験方法は、ガラスをステンレス製のかごに同時に4枚保持し、オーブンで加熱した後、イオン交換浴槽の熔融硝酸塩中に浸漬させる。一定時間浸漬後、浴槽から引揚げ、徐冷した後にオーブンから取出し、温湯洗浄、水洗い後、乾燥を行った。熔融塩には、処理温度が低く安価な硝酸カリウムを使用した。

表1に実験条件、図1に実験装置の概要、図2に化

学強化法によるガラス表面層のイメージを示す。

表1 実験条件

使用ガラス	白板スライドガラス (MATSUNAMI製) (76mm × 26mm × 1.2mm)
熔融温度	380℃
浸漬時間	1.5、3、6h
冷却方法	徐冷
熔融塩	硝酸カリウム (和光純薬製)

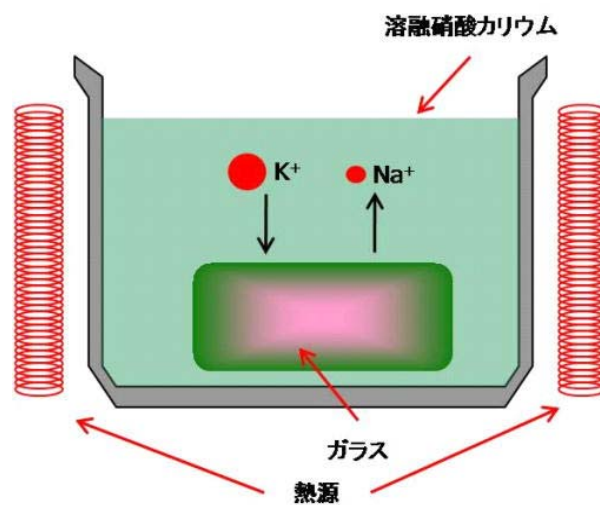


図1 実験装置の概要

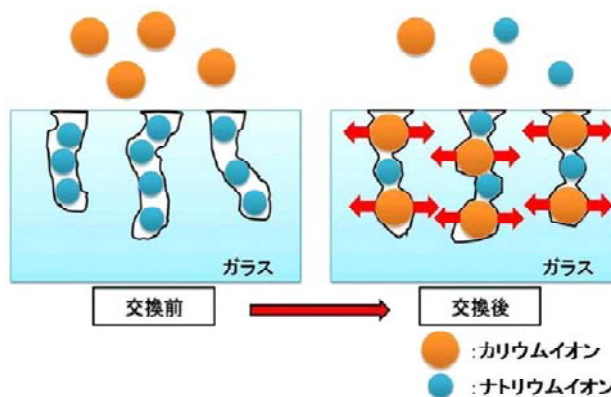


図2 化学強化法によるガラス表面層のイメージ

## 2. 2 カリウムイオンの浸透深さの測定

表1の条件で、ガラスに浸透したカリウムの深さについて検討を行った。浸透深さはEPMA分析により、試料ガラス断面において、表面層から内部にかけてのカリウム分布を調べた。分析装置には(株)島津製作所(EPMA-1610)を使用した。その結果、浸透深さは1.5時間が若干浅く、3~6時間では概ね10 $\mu$ m程度で浸漬時間では大きな差はなかった。

## 2. 3 浸漬時間と強度の測定

表1の条件で同時に処理した各4試料を用い、硝酸カリウム浴に浸漬させた場合のガラスの強度変化について検討した。強度評価は、(株)島津製作所の精密万能試験機(AG-10kN)を用い、3点曲げ試験を行った。また、強化ガラスは内部に高い引張り応力が発生しており、破壊した場合数mmの微粉砕片となる特徴がある。そこで、3点曲げ試験後のガラス片の観察も同時に行った。図3に3点曲げ試験の結果を示す。横軸に浸漬時間[h]、縦軸に応力[MPa]を表し、各条件の平均値とそのバラツキを示した。

ガラスを硝酸カリウム浴に浸漬させることで未処理時のガラスより3~5倍程度の強度を得ることが確認できた。各浸漬時間の最大値を比較すると、浸漬時間が長いほど高強度を得ることが確認できる。しかしながら、強度に大きくバラツキがあることもわかる。これは、ガラス基板の強度等のバラツキや浴の温度むら等が原因として考えられるため、より精密な実験は大型の装置を用いて、試料数を増やして行うことが望ましい。

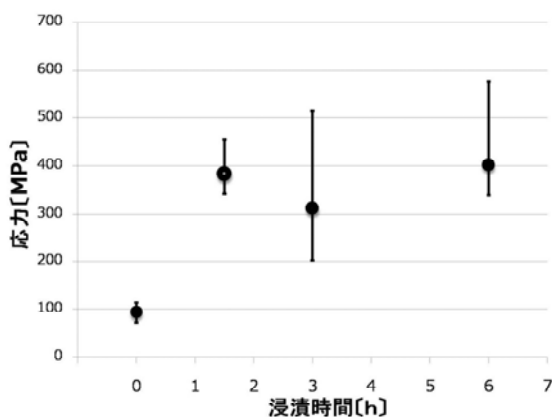


図3 3点曲げ試験結果

次に図4に3点曲げ試験後のガラス片を示す。3点曲げ試験では強度のバラツキが大きく現れていたが、処理後の試料はすべて強化ガラスの特徴である微粉砕状になっており、本処理によりガラスが強化されていると確認できた。

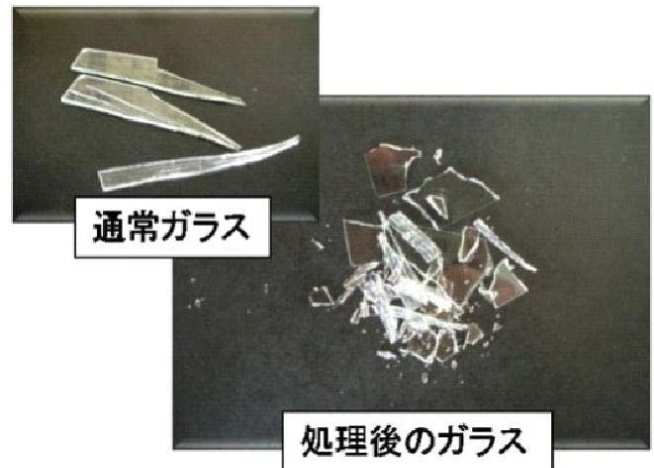


図4 3点曲げ試験後のガラス片

## 3. 結言

本研究では化学強化法による薄板ガラス材の高強度化について検討を行った。その結果、得られた結果を下記に示す。

- (1) 浸漬時間3、6時間の時、カリウムがガラス表面から10 $\mu$ m程度浸透し、浸漬時間1.5時間の時は若干浅いことが確認できた。
- (2) 3点曲げ試験で、未処理時と比較して3~5倍の強度が得られた。最大値の比較では、浸漬時間が長いほど大きかった。また、強度のバラツキが大きいことも確認できた。
- (3) 処理時間等を考慮すると本条件では浸漬時間3時間程度で行うことが望ましいと考えられる。

化学強化法によるイオン交換ではカリウムの浸透深さが大きく、圧縮応力層が大きいことがガラスの高強度を得るために非常に重要な要素である。これらの要素はガラスの組成、浸漬時間、温度、熔融塩に大きな影響を受けると考えられる。今回は化学強化法の簡易な手法の検討を実施したため具体的な論議にはならなかったが、今後実用性を見据えた場合、市場の要望を踏まえ使用用途に応じた薄板ガラス材の強度、強度評価を実現していくことにより、より実用性のある薄板ガラスの強化に繋がっていくと期待できる。

## 参考文献

- 1) セラミックスの機械的性質：社団法人窯業協会

# 会津桐材の製造に関する処理と組成成分との解析

Analysis of Relationship between Manufacture Treatments and Components on Kiri Wood Produced in Aizu Area

研究開発部 工業材料科  
会津若松技術支援センター 産業工芸科  
滝谷建設工業株式会社

植松 崇 渡部 修  
大堀俊一 橋本春夫  
五十嵐善徳

会津桐に関連する産業の振興を図るには、会津桐と他産地産の桐との差別化や、経時で木材表面が変色する問題などへの取り組みが欠かせない。本研究では、様々な産地や処理がなされた桐材を収集し、抽出成分の分析や変色促進試験などを実施することで、これらの課題解決に取り組んだ。その結果、抽出成分量は処理によって差があること、また高温高湿下での変色促進試験では天然暴露処理を行った桐材では変色が抑制されていることがわかった。ただし、抽出成分量と変色量とは相関関係は認められなかった。

Key words: 会津桐, 木材分析, 抽出成分, 桐材の変色, 変色促進試験

## 1. 緒言

桐は、日本を代表する広葉樹材であり、銀白色の美しい材色と多くの優れた性質から高級材として扱われている。一方で、桐材には時間とともに表面が褐色に変色する性質があるため、これを抑制するため長期間屋外で暴露処理を行う方法が伝統的にとられてきた。しかしながら、近年は中国や北米からの輸入材が増加するに伴い、このような製造コストの高い方法を続けていくことは困難になりつつある。

そのため、会津桐の産地である三島町では、これまで製造方法の見直しや輸入材との差別化などに積極的に取り組み、桐産業の振興を図ってきたが、桐材の変色原因や成分などに関しては科学的に不明な点が多く、依然として様々な課題が残っている現状がある。



図1 三島町の桐

そこで、本研究ではこれらの課題解決に繋がるよう、産地や処理の異なる桐材について、成分分析、揮発成分分析、色彩の比較および各種変色促進試験などを行い、科学的知見の収集に取り組んだ。ここでは、一連の研究の中から熱水抽出試験と高温高湿下での変色促進試験の結果について報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. 供試材

三島町からは、強制乾燥材、生材、天然暴露1年材、同2年材および同2年後煮沸した桐材を用い、国内他産地からは、金山町、柳津町、喜多方市および新潟県津南町の桐材を用いた。また、輸入材としては中国および北米の桐材を用いた。サンプリングは、可能な限

り樹木に対して同一部位から板目材を採取するようにし、サンプリング後は素早く密閉し供試材とした。

### 2. 2. 熱水抽出

試料は気乾状態とした木粉を用い、木材分析の常法に従い分析した。丸底フラスコに試料約2gを正確に秤量し、蒸留水100mLを加え、沸騰水浴中で3時間加熱した。これを、恒量としたガラスフィルターでろ過し、木粉をガラスフィルターごと105℃で加熱乾燥し恒量とした。抽出物量は、全乾重量に対して抽出前後の木粉の減量により算出した。なお、各試料に対して1回分析とした。

また、抽出液は凍結乾燥を行い、粉末化した。

### 2. 3. 高温高湿下での変色促進試験

試料は、100×65×8mmの板を用いた。また、変色は、ミノルタ(株)製の分光測色系(CM-508d)を用い、24時間毎にL\*a\*b\*表色系により測色し、試験前を基準とした変化量により観察した。なお、木目による影響を減らすため、8カ所を測色して平均値を求めた。

高温高湿条件は、日立製作所(株)製の恒温恒湿槽(EC-10MHPS)を用い、既報<sup>1)</sup>を参考に温度40℃、湿度75%RHに保持し、120時間試験した(図2参照)。



図2 変色促進試験の様子

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 熱水抽出物

結果を表1に示す。天然暴露材は生材と比べて熱水抽出物量が少ないことから、雨ざらしによる抽出作用が働いたものと考えられる。一方、抽出操作のない強制乾燥材も同様に生材より少ないが、これは乾燥過程での加熱によって抽出成分の重合が起こり、溶出され難い成分に変化したことが原因だと考えられる。

表1 熱水抽出量の分析結果

試料	熱水抽出物(%)	
三島町	強制乾燥	13.7
	生	16.4
	天然暴露 1年	13.9
	天然暴露 2年	15.7
	天然暴露 2年+煮沸	11.6
金山町	強制乾燥	13.6
柳津町	強制乾燥	11.6
喜多方市	強制乾燥	15.8
新潟県津南町	天然暴露	14.1
中国	天然暴露	13.7
北米	天然暴露	11.6

また、凍結乾燥して得られた熱水抽出物の外観を図3に示す。これらについて赤外分光分析により成分分析を行ったところ、ポリフェノール、リグナンおよび脂肪酸塩などの存在が確認された。



図3 熱水抽出物(凍結乾燥品)の外観

### 3. 2. 変色

$\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ および $\Delta b^*$ を総合した変化量である $\Delta E^*$ について、暴露時間との関係を図4に示す。なお、個々の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ の中では、 $a^*$ の変化が最も大きく、試料の赤色化が顕著であった。

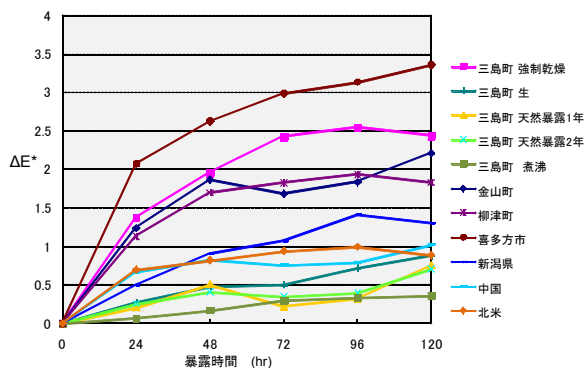


図4 高温高湿下での $\Delta E^*$ の推移

強制乾燥材の4試料はいずれも $\Delta E^*$ が大きく、天然暴露材や生材と比べて明確な差異が認められた。これ

により、天然暴露処理には強制乾燥処理と比べて変色を抑制する作用があることが確認された。また、生材でも変色の程度が小さかったが、これは、短時間の加熱で乾燥する強制乾燥処理と比べ、生材では試験中に徐々に乾燥が進むことから、このような乾燥条件の差が変色に影響したのと考えられる。

### 3. 3. 熱水抽出物量と変色との関係

一般に、高温高湿下での変色は、水分による木材中の抽出成分の移動と酸化によるものと考えられている。そこで、本研究で得られた熱水抽出物量と変色量( $\Delta E^*$ )とから、図5に示すとおり、各々に対してプロットして互いの関係を考察した。

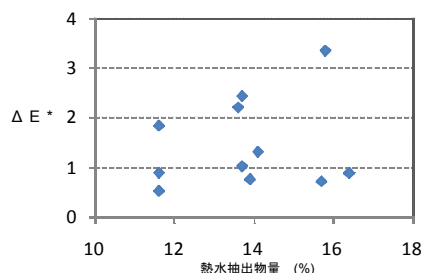


図5 熱水抽出量と $\Delta E^*$ の関係

その結果、相関係数は0.20であり直接の関係は認められなかった。これは、熱水抽出物が全て変色の原因となるのではなく、そこに含まれる特定化合物が原因であり、またその量は必ずしも熱水抽出物量とは比例しないことが理由として考えられる。

## 4. 結言

本研究では、会津桐材の製造に関して科学的知見が不足している様々な課題の解決を図るため、産地や処理の異なる桐材を収集し、これらについて熱水抽出試験や変色促進試験を実施した。

その結果、熱水抽出物量は生材が最も大きく、強制乾燥材と天然暴露材はともに同程度であり、処理による差が認められた。また、変色促進試験では、天然暴露材と比べて強制乾燥材の変色量が大きく、天然暴露処理による変色抑制効果が認められた。

また、熱水抽出物量と変色量との関係の調査では、これらの間には相関関係は認められず、変色原因化合物の量は必ずしも熱水抽出物量と比例しないことがわかった。

## 参考文献

- 1) 大賀雅司, 佐野友康, 古川郁夫, 岸本潤; 鳥取大学農学部研究報告, Vol.35, 1983, p55-56.



# スポーツ用品の強度試験方法・評価方法の確立

## Establishment of strength test method and evaluation method of sporting goods

研究開発部 工業材料科 工藤弘行  
株式会社カイザー 馬上篤也

スポーツ用品は安全性が重視されるため、製品全体としても、また部品単体としても、強度面において厳しい要求を受ける。本研究では、荷重負荷による部品単体の試験と、トルク負荷による製品試験の関連性を明らかにするため、応力解析手法として、材料力学的検討・CAE解析・ひずみ測定との3手法を効率的に併用する試験・評価手法を検討した。

その結果、製品試験で要求される強度要件を、単体部品の強度試験に置き換えることが可能となり、従来より適切なユニット毎の試験を提案する可能となった。

Key words: 応力解析、製品試験、CAE解析、ひずみ測定

### 1. 緒言

製品の安全性を適切に評価するためには、「製品中の負荷応力がどうか」という力学的な側面と、「材料の破壊応力すなわち強度がどうか」という材料強度的な側面について把握し、両者の比較により、安全裕度を吟味することが必要となる。

スポーツ用品は、一般の機械部品と比べると、形状がや荷重形態が複雑になること、複数部品の接触状態が大きく変動すること、使用者の体格や使用方法が様々であることなどから、力学的な検討や評価を行うことが困難である。一方、主要な使用材料となるプラスチック材料は、添加剤などの製造条件の他、環境温度やひずみ速度など使用条件によっても大きく特性変化するため、機械部品で主に使用される金属材料に比べると、特性のバラツキが大きく材料の強度評価も困難とされる。

本研究の対象となるスノーボードのビンディング部品であるが、ISOで規格化されている試験は、製品全体に対してブーツを経由して規定のトルクを負荷するという特殊な試験であるため、従来、部品メーカーで実施していた部品単体の荷重試験との整合性が無いという問題点がある。

本研究では、上記の問題点を解決するために、荷重負荷による部品単体の試験と、トルク負荷による製品試験の関連性を調査し、評価基準の設定を行った。応力解析手法としては、材料力学的検討・CAE解析・ひずみ測定との3手法を併用する試験・評価手法を試験準備、実施、評価の各局面に適用し、その有効性について検討した。

### 2. 試験方法および評価手法

#### 2. 1. 試験体

本研究で対象とする試験体は、スノーボードのソフトブーツ用ストラップタイプのビンディング部品である。(図1参照)ビンディング部品は主に(a)本体、(b)ディスク、(c)リア部、(d)ベルトの4部分からな

る。



図1 ソフトブーツ用ストラップタイプのビンディング部品

#### 2. 2. 荷重試験

ISO規格では、ビンディング部品の強度試験が指定されているが、その内容は、スノーボード製品全体を実使用と同様に設置して、足模型を用いて規定のトルクを負荷するという特殊なもので、各部品にかかる荷重の程度は不明である。

この問題を解決するため、図2に示すような材料力学モデルによる検討や、図3に示すようなCAE解析可能であるが、荷重条件、接触条件により大きく応力分布が変わるという傾向が確認された。このような場合、実測による検証が必須となる。



図2 材料力学モデル

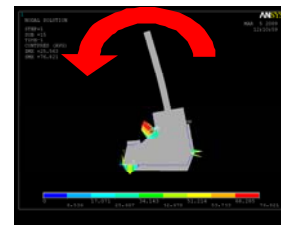


図3 CAE解析結果

#### 2. 3. 実動作模擬試験

本研究では、各部品にかかる荷重を明らかにするために、実動作模擬試験を実施する。本試験では、使用

者がブーツを装着し、最大努力で実使用を模擬した動作を行う。ISO規格試験同様、ブーツを介してのトルク負荷をかけた時の変形挙動の把握を目的とする。両試験の負荷の程度は異なるが、模型と人体の足の構造と動作の類似性から、各部品に加わる荷重の割合についてはほぼ同一と見なせる。

また、事前の応力解析より、足底における荷重のやり取りが重要であることが明らかであったため、荷重試験機に取り付けた状態で試験実施し、垂直方向の荷重変動を記録した。

## 2. 4. 評価基準の設定

評価基準を設定するためには、安全裕度の程度を捉える必要があり、破壊の危険性がある最大応力位置と応力値の把握が必要である。

本製品のベルト部は断面が単純形状であるため、材料力学的な評価による把握で十分であるが、本体部は複雑形状である他、ベルト部、リア部とねじで連結し、踵部においてリア部突起物に接触しているため、複数部品から荷重を受ける。このような場合、各部位の詳細な応力状態を材料力学のみで把握するのは不可能であり、図2のようなCAE解析を適用することが有効である。本研究では、この結果を基に図3に示すようなひずみ測定位置、方向を決定することにより、通常、数回の測定が必要なひずみ測定の効率化を図ることが可能となった。

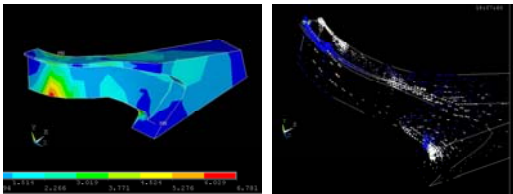


図4 応力分布と主応力ベクトル分布



図5 ひずみ測定位置

## 3. 試験結果および評価方法の検討

### 3. 1. 部品単体強度試験

本体、ベルト部、リア部は基本荷重を負荷した際のひずみを測定し、基本特性を明らかにした。また、本体部品については、踵部周辺の10点の測定点とした。その結果、踵部根本後面が最も大きいひずみであることが分かった。この2点を踵部の変形の代表位置とする。

### 3. 2. 実動作模擬試験

試験の結果、負荷トルクの方向に応じて、負荷が大きくなる場所が確認できた。おおむね、材料力学、CAE解析で推定した位置と一致しており、解析の妥当性を裏付けられた。

また、垂直方向の荷重変動は見られず、自重による影響は、重心の移動に伴う集中荷重の中心の移動として表れることが明らかとなった。

### 3. 3. トルク負荷から荷重条件への変換

前述した部品単体試験ならびに、実動作模擬試験の結果より、試験条件の変換が可能となる。両試験では、同一のサンプルの同一位置でのひずみ測定とすることで、整合性を高めている。また、測定位置は、試験の過程で判明した変形挙動の代表位置とした。

図6が前傾した時のモデル図である。単体試験と実動作模擬試験の結果を用いて換算すると、足首ベルト発生する荷重は500Nであることが分った。同様に、つま先での荷重は自重により700Nである。回転中心を正確に求めることはできないが、ある範囲を持って合計の前傾トルクを計算すると、94から135Nmとなる。ISO規格での指定は250Nmであり、実使用模擬試験の2倍から2.5倍程度の負荷がISO規格と同等になると考えられる。



図6 前傾した時のモデル図

### 3. 4. 評価基準の設定

以上で得られた結果より、足首ベルトの荷重試験の基準としては $500\text{N} \times (2 \sim 2.5\text{倍}) = 1000 \sim 1250\text{N}$ とすることで、ISO規格同等の安全率とすることができる。また、破壊試験や材料試験との比較により、安全裕度を判断する可能となる。

## 4. 結言

以上の結果から、最終的にISO規格件と整合性があるユニット毎の試験を提案する可能となった。

本試験で実施した応力解析手法は汎用的のものであり、運動・変形・破壊に関する諸問題について、製品が実際に受ける様々な荷重形態に対して、定量的な試験・評価が可能となる。特に、測定・観察が困難な微小部品、複雑形状・構造の製品や、動的現象や接触現象への適用に有効である。

# 会津身不知柿の新たな渋戻抑制技術の試行

Examination of new depression technique to astringency-back on "AIZU MISHIRAZU" persimmon fruit

研究開発部 工業材料科 渡部 修  
会津若松技術支援センター 醸造・食品科 後藤裕子  
株式会社 河京 佐藤富次郎

会津身不知柿（渋柿）にタンパク質由来物質を極少量添加して、常温で均一に混合することにより、短時間で柿の味を損ねずに渋味を抜き、加熱による渋戻りもし難い新しい渋抜き技術を開発した。この技術により、渋柿をベースにして様々な食品への利用が可能になった。

Key words: 渋柿、渋抜き、渋戻り、柿タンニン、食品加工

## 1. 緒言

柿は、その種類と産地によって様々なものがあるが、大きく分けて甘柿と渋柿とに分けられる。甘柿は成熟した実の段階で既に渋（柿タンニン）が不溶性の化合物に変化していることで渋味はないが、渋柿は渋が水溶性のまま存在するために渋味が強くそのままでは食用にはならない。従って、渋柿は渋抜きと呼ばれる処理をすることで食用にされる。

渋抜きには古来より様々な方法がとられてきた。焼酎などのアルコールを吹きかけ一定期間密封することで渋を抜く方法、同様にアルコールではなく二酸化炭素を使う方法、皮をむいて長期間、天日や遠赤外線にさらす方法などがあり、いずれも柿渋の分子構造を変化させて不溶化し不活性にするものである。

しかしながら、これらの方法は渋抜きに数日から数ヶ月と長期間を要することと、渋を抜いてから加工する際に、特に加熱を伴う場合には渋戻りという渋味が戻ってしまうという現象が頻繁に起こることから、食材としての加工性に少なからぬ障害があった。

この研究では、タンニンとアミノ基の化学反応のメカニズムに基づき、タンニンである柿渋に対してアミノ基を有する適当な食用化合物とを選択し、少量の添加で柿の味を損ねずに、短時間で簡単な操作により渋味を無くし、さらに渋戻りの抑制効果を有する方法を開発することにある。

## 2. 実験

### 2. 1. 試料

試料の柿は、前年度収穫してそのまま冷凍保存をした未脱渋および脱渋したものを使用した。使用時に実験に応じて皮とヘタと種を取り除き、適宜に切断、粉碎した。

反応性添加剤は、粉末または顆粒の市販のタンパク質由来化合物などを用いた。

### 2. 2. 実験方法

柿を適当な大きさに切り分けて秤量して粉碎機（食品用小型ミルサー）の専用容器に入れ、柿の量に応じて重量比 1%前後を目安に秤量した各種添加剤を柿に直接振りかけた。粉碎機で 20 秒間ほどかけて均一に混合するように粉碎した。

渋抜き効果の確認については、前述のように調製した試料をすぐに分析および官能評価の対象とした。

渋戻り効果の確認については、前述のように調製した試料を容器のまま沸騰水中に浸漬し、中心温度 85℃達温 30 分間で加熱した後、室内で放冷した試料を分析および官能評価の対象とした。

調製した試料について、渋味の原因となる残留柿タンニンの量を Folin-Denis 法にて定量した。また分析の数値で補えない微妙な渋味の判定については、試食による官能評価を併せて行った。図 1 に試料の外観を示す。



図 1 各試料外観

未脱渋柿の未処理品(左)、同柿の添加剤処理品(中)、脱渋柿の未処理品(右)

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 脱渋の仕組み

渋柿の渋味の元となっている柿渋は、一般にタンニンと呼ばれる化合物の 1 つであり、図 2 のような分子構造を持っている。

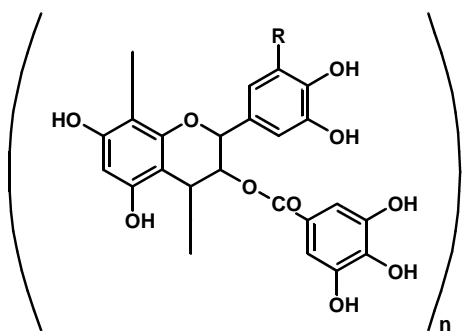


図2 柿タンニンの主成分 Shibuo の分子構造

タンニンの性質の1つにタンパク質と良好に反応するという特徴を持っている。その反応機構は、タンニンと加えるタンパク質の組み合わせにより様々であると考えられているが、その1つとしてタンニンのフェノール性水酸基とタンパク質のアミノ基が静電的に強固な結合をして絡み合うというものがある。すなわち、図2の水酸基(-OH)が $\text{O}^-$ となり、タンパク質のアミノ基が $\text{NH}_3^+$ となり結合するというものである。一般にタンニンの渋味はフェノール性水酸基に由来するものとされているため、この反応により脱渋ができることとなる。

渋柿への添加剤として、アミノ基を有する有効な分子構造を持つ食用となる天然物由来の化合物を選択し、柿渋との化学反応が効率的に働くように調製することで、短期間に渋味を無くすことができる。

### 3. 2. 実験結果

渋抜き効果の実験結果を表1に示す。

この実験では、当初、柿タンニンを10.14 mg/g含む渋柿に対して1.7%の反応性添加剤を加えることによって柿タンニンの量が1.18 mg/gに減少して渋味を感じなくなっている。

このことから、含まれる柿タンニンの量に合わせた反応性添加剤の量を計算して、常温で両者が反応しやすい環境を整えてやるだけでよいことが分かる。

同様に渋戻り効果の実験を行った。アルコール脱渋柿(加熱無し、無添加)を基準として、加熱後に残留柿タンニン量の変化を比較したところ、渋戻りして溶出してくる柿タンニンの量に対して、それに合わせた反応性添加剤を加熱前にあらかじめ加えておくことによって渋戻りして溶出する柿タンニンの量が抑えられた。

### 3. 3. ジャムの試作

この脱渋方法を使って脱渋した柿を使って柿ジャムを試作した。その結果、加工時の加熱による渋戻りもなく、美味しく食べることができた(図3参照)。

表1 反応性添加剤の添加量に対する渋柿中に残留する柿タンニンの量

反応性添加剤添加量 (%)	残留柿タンニンの量 (mg/g)	官能評価
0 (無添加)	10.1	後味渋い
0.2	6.1	後味渋い
0.3	3.9	後味渋い
0.5	1.5	後味渋い
0.7	1.2	後味やや渋い
1.0	1.2	後味弱い渋み
1.5	1.1	後味弱い渋み
1.7	1.1	渋み無し
2.0	1.1	渋み無し
2.5	1.1	渋み無し



図3 未脱渋柿のジャム(左側)と脱渋柿のジャム(右側)

## 4. 結言

この技術は、これまで渋柿の食品加工において大きな障害になっていた脱渋工程の手間と脱渋後の熱加工などによる渋戻りの現象による不具合を大きく改善するものである。

操作は、柿タンニンを反応性添加剤で中和する要領で行えばよい。そのため、過不足無く反応させれば、特別な設備や技術を必要とせず、安全に容易に実施できるのが特徴である。

また、渋柿のみならず柿タンニンと類似の構造を持つタンニンを含む食品に対しても応用することが可能である。

### 参考文献

- 1) 内田達也、植松 崇、宇津木隆宏、渡部 修；平成19年度 福島県ハイテクプラザ試験研究報告書(2008)：フェノール系有機資源の物質選択性を利用した高機能エコ製品の開発。
- 2) 渡部 修、後藤裕子；特許出願中(2009)。

# 青ひび向け加飾クレヨンの開発

Development of crayon to Underglaze painting for AOHIBI.

会津若松技術支援センター産業工芸科 山崎智史 水野善幸

陶芸教室などで、用いるための下絵用クレヨンを開発した。その結果、「青ひび」と呼ばれる独特の青磁釉でも発色することを確認した。また、クレヨンを用いることにより、一般の顧客でも簡単に下絵が施せることを確認した。

Key words:大堀相馬焼、青ひび、クレヨン

## 1. 緒言

飲食器を中心に、安価な陶磁器類が急速に普及し、生活必需品としての陶磁器類は既に飽和状態となっている。300年の伝統を持つ大堀相馬焼の場合、趣味性の高い高級品としての地位は確立している。しかし、陶磁器への理解とこだわりを持った顧客でなければ、高価な商品を購入することは少ない。

こうした中にあっても、単に仕上がった製品にではなく、体験という時間や空間には、顧客は大きな価値観を見いだす傾向がある。大堀相馬焼の産地でも、焼物製作の体験ができる陶芸教室には根強い人気がある。

陶芸教室で、作陶の経験を持った顧客は、陶磁器への価値観を見だし、商品の買い入れ客となることもある。子供の受講者には教育目的だけではなく、将来の焼物ファンを育てることに繋がる。

陶芸教室は、産地にとって重要な意味を持っており、手捻りを中心とした成形(形づくり)は、従来からさかんに行われている。しかし、「絵付け」については、あまり多くは行われていない。

顔料を筆によって描画する「絵付け」には、経験と高度な技能が必要である。このため、陶芸教室などの顧客が下絵を施すことは、簡単ではない。

また、大堀相馬焼では「青ひび」と呼ばれる独特の青磁釉が多用されており、この釉の下絵で様々な色に発色させるためには、顔料の選定も必要であった。

大堀相馬焼の陶芸教室にとって、「絵付け」の指導は難しい仕事ではあった。しかしこの「絵付け」は、一般受講者からの要望も多く、特に「下絵付け」は、美しく実用的な仕上がりで人気があった。また、常連の顧客が、長期間に渡って陶芸を楽しむためにも「絵付け」は、重要なアイテムである。

そこで大堀相馬焼協同組合では、陶芸教室で使用するための独自のクレヨンを開発することとした。

本案件は、平成20年度公募型ものづくり短期研究開発事業において、大堀相馬焼協同組合(以下提案者という)より応募のあった課題である。ハイテクプラザでは、提案に基づいてクレヨンの開発を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. 顔料の選定

提案者の要望により、開発するクレヨンは5色(青、赤、緑、黄、紫)を目標とした。

このため、市販の顔料の中で、青ひび釉の下で還元焼成されても比較的発色の良いものを選定した。

図1に選定した顔料の発色状況を示す。変色や、発色の状況について、十分実用に耐えることを確認した。

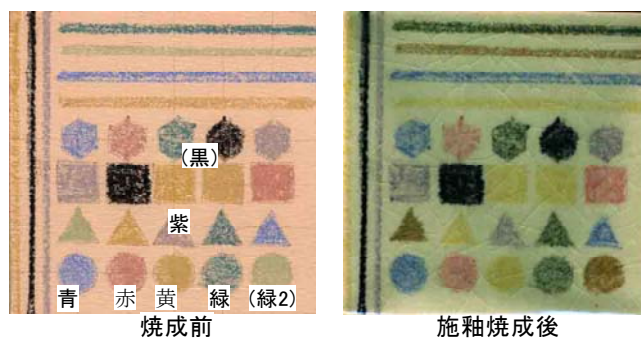


図1 顔料の発色

### 2. 2. 成形方法の検討

クレヨンの形状に成形するにあたって、以下の点を重視した。

- ・新たな設備が不必要であること
- ・特殊な技能がいらぬこと
- ・手間がかからず、片手間でも成形できること。

ここでは、「石膏型を用いた鋳込成形」、「手びねり」、「押し出し機を用いた押出成形」を試した。

その結果、作業性がよく、均質にクレヨンを仕上げられることから、「石膏型を用いた鋳込成形」を用いることにした。



図2 成形に用いた石膏型

## 2. 3. クレヨンの組成

クレヨンの組成については、選定した顔料や水の他、粘土類やバインダーの類を加えた。

クレヨンは折損しにくいことや十分濃く描画できることが重要である。これに加え今回は、筆で描画したものとは違う、クレヨンらしい独特の書き味を大切にしたい。大堀相馬焼の場合は、「ろくろ目」や「たたら布の目」が比較的残っているため、図3のような風合いが出しやすい。

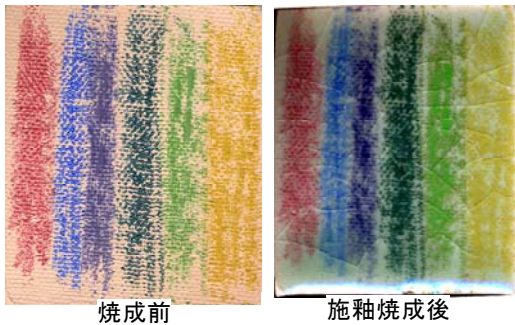


図3 クレヨンによる描画

また、落下等により折損したクレヨンや、使い古して短くなったものを集め、再生できるように焼成などの必要のない組成とした。



図4 開発したクレヨン

## 3. 提案者の試作状況

開発したクレヨンを用いた提案者の試作品を、図5、図6に示す。

伝統的な馬の絵のような、精細な描画は困難であるものの、陶芸教室の顧客などでも扱いやすく、特有のタッチで現代的な加飾が出来ることがわかった。

また、クレヨンで描画されても、伝統的な青ひび釉を用いたものについては、従来どおりの「大堀相馬焼らしさ」を主張することができた。

また、エクステリア向けの陶板(30cmのタイル)に顧客の手によって描画できるサービスも進行中である。これにもクレヨンが使えるものと考えられ、試作を行っている。図7は、左半分はクレヨンを用い、右半分は従来の筆で描画した試作品である。学校や病院などでの採用も期待される。



図5 器の試作例(焼成前)



図6 器の試作例(焼成後)



図7 陶板の試作例

## 4. 結言

大堀相馬焼特有の釉薬である「青ひび」で用いる下絵用のクレヨンを開発した。

### 1 顔料の選定

5色の顔料を選定し、良好な発色が得られることを確認した。

### 2 成形方法の確認

「石膏型を用いた鋳込成形」、「手びねり」、「押し出し機を用いた押出成形」を試し、「石膏型を用いた鋳込成形」を用いることとした。

### 3 クレヨンの組成

クレヨンらしい独特の書き味を大切にしたい組成とした。

### 4 試作状況と今後展開

クレヨンを用いても、「青ひび」を用いることにより従来どおりの「大堀相馬焼らしさ」を主張した作品となることがわかった。

今後、エクステリアなどへの応用も期待される。

# ポリオレフィン表面への機能性微粒子の簡便な固定法の開発

## —微粒子固定における表面状態と結合基の影響—

### Development of a Facile Method for the Fixation of Functional Fine Particles to Polyolefin Surfaces

-Effect of Substrate Surface State and Linkage Group of a Binding Material on the Fixation of Fine Particles to Polyolefin Surfaces-

いわき技術支援センター 機械・材料科 吉田正尚

本研究の目的は表面修飾が困難なポリオレフィン基材が何故シラン系結合剤と微粒子を分散した攪拌液相中に基材を浸漬すると微粒子が基材表面に固定されていくのかを検討することである。今回は微粒子固定において基材表面の状態と結合剤分子の末端結合基の影響を中心に検討した。その結果、結合剤の分子末端の結合基は微粒子固定において大きな影響を与えており、また微粒子が固定可能な基材の表面状態には高分子の整列が存在することがわかった。更に本現象は非極性基を有する結合剤分子が極性溶媒中で同じ非極性であるポリオレフィン基材表面に集まる性質の疎水性相互作用を駆動力とし微粒子固定されると思われた。

Key words:ポリオレフィン、表面修飾、微粒子固定、シラン系結合剤、液相法、疎水性相互作用

## 1. 緒言

ポリエチレン(以下PEと略す)等のポリオレフィン(以下POと略す)類は一般にその化学構造から表面不活性であり、後加工による着色等の表面修飾が非常に困難な材料である。しかし、シラン系結合剤と機能性微粒子を含む攪拌液相中にPO基材を浸漬し基材表面に微粒子を固定する独自の手法であれば表面修飾が可能である<sup>1)</sup>。また、この手法では基材の結晶性の高低が微粒子固定に大きく影響することを前回報告した<sup>2)</sup>。

今回は何故本手法でPO基材に表面修飾できるのかを更に考察する為、結合剤分子の末端結合基の官能基種と微粒子付着性の関係及び微粒子が固定可能なPO基材の表面状態の特徴、更に溶媒の極性を変化させて本現象の駆動力について検討した。

## 2. 実験

### 2. 1. シラン系結合剤分子の末端結合基の影響

微粒子固定においてシラン系結合剤分子の末端結合基の官能基種類を変化させてその影響を調べた。即ち微粒子としてタングステン(W)微粒子(高純度化学(株)製、平均粒径 0.6 μm)を用い、結合剤には結合剤分子の主鎖は同じで末端の結合基の官能基がそれぞれ異なる4種類のシラン系結合剤(信越シリコン(株)製、図1)(a)~(d)を用い、それら1%水溶液200mlの攪拌中にPE平板(作新工業(株)製ニューライトNL-W、4cm角)とW微粒子を同時に投入(以下この操作を高比重化処理とする)し、時間毎にどの程度W微粒子がPO基材表面に固定されるかを調べた。尚、定量には超音波洗浄3分後の試料を用いXRF(波長分散型蛍光X線分析装置)によりW量はW-Lα線強度で、シラン系結合剤量はSi-Kα線強度で半定量した。

### 2. 2. 基材の表面状態の影響

W微粒子が固定可能なPO基材の表面状態と固定困難な表面状態にはどのような特徴や違いがあるのかを走査型プローブ顕微鏡(島津製作所(株)製SPM-9600)により観察した。ここでW微粒子が固定可能なPO基材

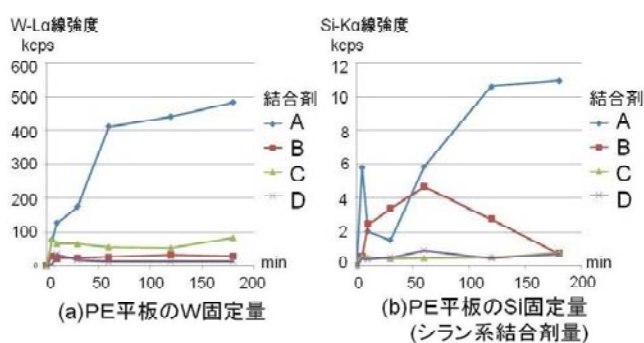
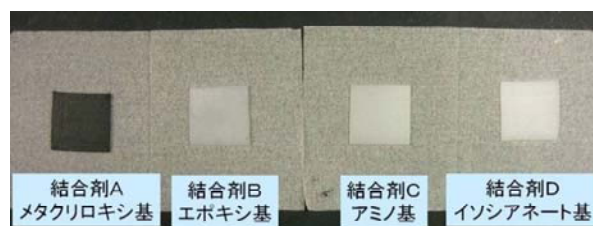
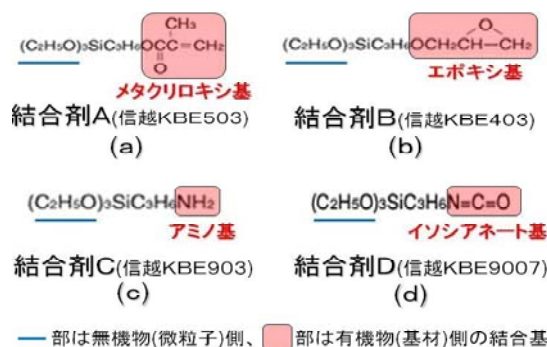


図3 各種シラン系結合剤によるW固定量(a)とSi固定量(b)

としてPE糸(東洋紡績(株)製ダイニーマ)及びPE平板(前述)を用い、一方、固定困難な基材としては熱処理(真空中 180 °C 2hr)を行ったPE平板及び顔料フィラーを含有したPE平板(作新工業(株)製NLスーパーニューLF)を用いてそれらの基材の表面状態を評価した。

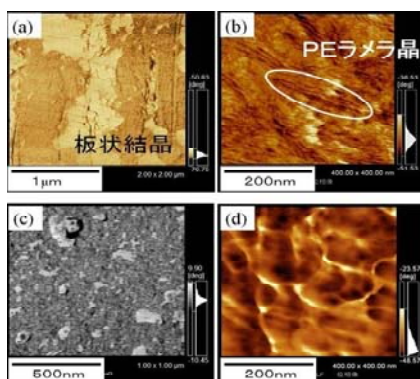


図4 各基材表面のSPM位相像 (a)PE糸、(b)PE平板、(c) (b)を熱処理したPE平板、(d)顔料フィラーを含有したPE平板

### 2. 3. 溶媒極性の影響

本現象を発現させるその駆動力は何であるのかを検討するため、溶媒の種類をいくつか変えて実験した。即ち溶媒極性を、溶媒1 水(比誘電率  $\epsilon_r=80$ )、溶媒2 メタノール( $\epsilon_r=33$ )、溶媒3 エタノール( $\epsilon_r=24$ )、溶媒4 n-プロパノール( $\epsilon_r=21$ )、溶媒5 n-ブタノール( $\epsilon_r=18$ )と段階的に低下させた溶媒を用いて高比重化処理を行い、8時間後の溶媒1~5のそれぞれのW微粒子固定量をXRFにより評価した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. 末端結合基の影響

図2に各種シラン系結合剤A~DによるW微粒子固定後の様子を、また図3にはシラン系結合剤によるW微粒子固定量(a)とシラン系結合剤由来のSi固定量(b)を示す。この結果、結合基がメタクリロキシ基の時に他3種類の結合基に比べてW微粒子固定量、及びSi固定量が共に最多であった。即ち結合基メタクリロキシ基はPE基材との親和性が高いことがわかった。

### 3. 2. 基材の表面状態の影響

SPMで観察した結果(位相像)を図4に示す。この結果、微粒子が固定可能な基材の表面状態の特徴として(a)や(b)の様に板状結晶やラメラ晶等の高分子の整列した部分が多数観察された。一方、微粒子が固定困難な基材(c)(d)には高分子が整列した部分は見られなかった。ゆえにW微粒子を固定するには基材表面に高分子の整列した部分が必要なのではないかと考えられた。

### 3. 3. 本現象の駆動力について

極性の異なる各種溶媒を用いた時の結果を図5に示す。その結果、溶媒極性が最も高い水を用いた時がW固定量が最多であった。一方、W微粒子を投入せずシラン系結合剤のみ投入し結合剤自体の固定量を調べたブランク実験の結果(図6)では末端の結合基が非極性基である結合剤Aの固定量が最多であった。これらの結果から結合剤Aは分子間に水素結合が強く働く水の水素結合ネットワーク(図7)に入って行けず、W微粒

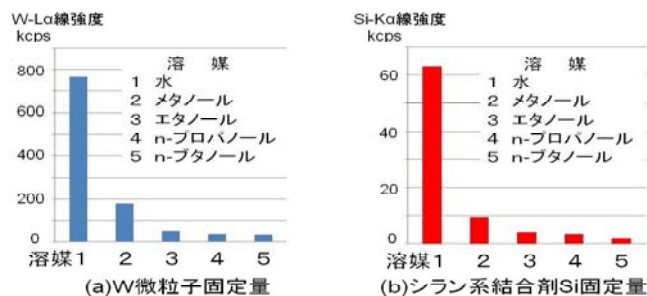


図5 極性の異なる各種溶媒のW固定量(a)とSi固定量(b)

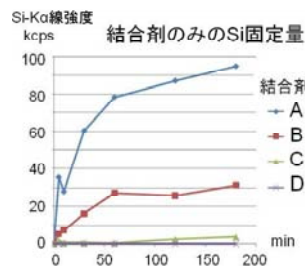


図6 ブランク実験

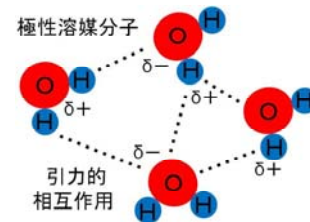


図7 水素結合ネットワーク

子を引き連れながら水からはじかれる形で同じ非極性の材質であるPE基材表面に次第に集まり微粒子固定されていくものと推察された。即ち極性溶媒中で非極性分子が極性溶媒と分離し非極性同士凝集する現象の疎水性相互作用により表面修飾されると思われた。

## 4. 結言

以上を検討した結果、下記の知見を得た。

- 1) シラン系結合剤の結合剤分子の末端結合基はPO基材への表面修飾に大きな影響を与える。
- 2) 微粒子が固定可能なPO基材の表面状態は板状結晶やラメラ晶などの高分子の整列部分が存在する。
- 3) シラン系結合剤の末端結合基が疎水性の時、極性溶媒中でW微粒子をPO基材に疎水性相互作用により表面修飾することが出来る。即ちPO基材の非極性な性質を逆に利用することで極性溶媒中で微粒子による表面修飾が可能である。

今後は疎水性相互作用を利用した本技術によりPO基材以外の他の高分子材料についても適用できるかどうか<sup>3)</sup> 検討が必要である。

## 謝辞

本研究でご指導ご協力頂きました福島大学共生システム理工学類の佐藤理夫教授に深謝致します。

## 参考文献

- 1) 吉田正尚：平成18年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.51-53、2007
- 2) 吉田正尚：平成19年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.83-84、2008
- 3) 特許出願：特願2008-79513号



# 新規シルク意匠糸の開発

The development of new design silk fancy yarn.

福島技術支援センター繊維・材料科 長澤 浩 佐々木ふさ子 東瀬 慎  
曳地メリヤス、和田善行機業場

現在、産業廃棄物として処理されている絹織物製織の際に生じる「捨て耳」を再利用するためにシルク意匠糸の開発を行った。また、「捨て耳」の欠点を克服した量産型の新規シルク意匠糸の開発も行い、この素材を用いたニット製品を試作し商品化への目処を付けた。捨て耳型シルク意匠糸で試作したニット製品（ベスト）は全国の展示会にて優秀賞を受賞し高い評価を得ることが出来た。

Key words:リサイクル、産廃、再利用、シルク、意匠糸

## 1. 緒言

現在、県内の絹織物製造業では、製織時に生ずる両端の「耳」と呼ばれる部分が産業廃棄物として有料で処理されております。高速織機（レピア織機）は緯糸の端部分を処理するために両端に抑え用の「耳組織」が必要となりますが、「耳組織」は生地の部分にはならず、産廃として破棄されている。



図1 高速織機（レピア織機）  
赤部分：「耳」部分

そこで県内ニット企業（有限会社曳地メリヤス）がこれに着眼し、廃棄している「捨て耳」を再活用したニット製品を考案した。出来上がった試作品を見ると、毛足が40ミリあり、シルク素材で毛足40ミリを超えるニット製品は市場に見あたらず、また独特な柔らかい風合いを付与し、新規シルク意匠糸としての素材開発とその素材を用いた新商品開発の両面から研究を行うことにした。

## 2. 技術的問題点

### 2. 1. 捨て耳型の問題点



図2 捨て耳型のシルク意匠糸

捨て耳型使用の問題点として、

- ①花糸（緯糸）が経糸により、抜け防止用の処理がされていないため、容易に抜け落ちてしまう。
- ②経糸がポリエステルのため、絹の染色にポリエステルは染まらず商品としての見栄えが悪い。
- ③捨て耳は、「耳」の原料となる絹織物の生産量に左右されるために供給量が不安定である。
- ④「リサイクル」「再利用」と言ったマイナスイメージにより商品価値が低下する不安感がある。

### 2. 2. 捨て耳型の問題点克服

量産型のシルク意匠糸開発



図3 量産型のシルク意匠糸

そこで、捨て耳型の①～④の問題点を解決するために、新たに量産型シルク意匠糸の開発に取り組んだ。

①の花糸の毛羽が抜け易い問題は、抜け防止用として織物組織を「平織」から「模紗」へ変更し、経糸本数を増加すると共に、さらにナイロン糸の熱収縮性を活用することで花糸を固定化し解決した。

②の経糸がポリエステルで絹と一緒に染まらない問題は、経糸にナイロン糸を用いることにより、絹と一緒に染まることで問題を解決した。

③のシルク意匠糸が絹織物の生産量に左右される問題は、シルク意匠糸専用の織物として製織し、織布全てに対し、捨て耳と同様な意匠糸を数十本単位で配置することにより、いつでも必要な量が供給出来るようにして問題を解決した。

④の「再利用」、「リサイクル」から来るイメージによる商品価値が下がってしまう問題は、③で書いたように再利用ではなく、新たにシルク意匠糸専用の織物を作ることで懸念されているイメージは無くなる。

これらの条件を考慮した新規の量産型シルク意匠糸の試作を行った。



図4 量産型シルク意匠糸の試織  
使用筈:110羽/鯨寸、組織:模写組織  
素材 :経 スパークナイロン16(d)  
偉 生糸24(中)

### 2. 3. シルク意匠糸生産性の向上化

量産型シルク意匠糸生産性の向上化として加工工程の省力化を図るために、織機上に裁断用カッターを配置し、シルク意匠糸を一本単位で裁断しながら巻き上げる方法へ改良した。(図4参照) このことにより、従来は反物の状態から意匠糸を裁断するためにセッティングやカッティングに時間が掛かっていたが、今回の改良により裁断と巻き上げが一度の工程で済むために生産性の向上化を図ることが出来た。



図4 織機上にカッターを配置し裁断している様子

## 3. ニット製品(ベスト)の試作

### 3. 1. 捨て耳型ニット製品の試作

捨て耳型シルク意匠糸を用いてニット製品(ベスト)の試作を行った。(図5参照)  
この試作品を全国繊維技術交流プラザ(平成19年度)に出展し、優秀賞を受賞した。(審査の結果8位(優秀賞)/69点出品)  
試作品は、県ニット組合主催「ニット即売会」でも展示され、ニット購入者からは試作品の購入を希望する方もあり、好感触を得ている。



図5 捨て耳型シルク意匠糸のニット試作品  
(全国繊維技術交流プラザ 優秀賞受賞)

### 3. 2. 量産型ニット製品の試作

量産型シルク意匠糸を用いてニット製品(ベスト)の試作を行った。(図6参照)



図6 量産型シルク意匠糸のニット試作品

現在はニット企業の強い要望により手動機のみの商品展開(1.5G、3G針抜き)を視野に入れている。

## 4. 結言

現在環境問題が注目される中、県内絹織物業で廃棄物として処分されている「捨て耳」が県内ニット企業により活力的に再生化(ベスト等)に向け取り組まれている。一方で、「供給不安定、再生品」の欠点克服を目的に「量産対応、高品質化」を目指した新規シルク意匠糸の開発を今回ニット、織物企業の協力を得て試作品の提案に至った。今後は新規シルク意匠糸について多方面からの評価、反応を見ながら製造コストの問題、自動機の問題(自動機で編成可能なシルク意匠糸(3G、5G)の開発)等の解決に向け進めることで、共同研究企業から県内発の素材及び商品開発に結びつく情報を市場へ発信することが期待される。

# **福島県ハイテクプラザ試験研究報告**

平成20年度（2008年度）

平成21年10月発行

発行

## **福島県ハイテクプラザ**

〒963-0215 郡山市待池台1丁目12番地

代 表	024-959-1741
企 画 管 理 科	024-959-1736
産 学 連 携 科	024-959-1741
工 業 材 料 科	024-959-1737
生 産 ・ 加 工 科	024-959-1738
プロジェクト研究科	024-959-1739
フ ァ ク シ ミ リ	024-959-1761

## **福島県ハイテクプラザ福島技術支援センター**

〒960-2154 福島市佐倉下字附ノ川1-3

代 表	024-593-1121
織 維 ・ 材 料 科	024-593-1122
フ ァ ク シ ミ リ	024-593-1125

## **福島県ハイテクプラザ会津若松技術支援センター**

〒965-0006 会津若松市一箕町大字鶴賀字下柳原88-1

代 表	0242-39-2100
醸 造 ・ 食 品 科	0242-39-2976・2977
産 業 工 芸 科	0242-39-2978
フ ァ ク シ ミ リ	0242-39-0335

## **福島県ハイテクプラザいわき技術支援センター**

〒972-8312 いわき市常磐下船尾町字杭出作23-32

機 械 ・ 材 料 科	0246-44-1475（代表）
フ ァ ク シ ミ リ	0246-43-6958

編集

福島県ハイテクプラザ 企画管理科

URL <http://www.fukushima-iri.jp>

E-mail [info@fukushima-iri.jp](mailto:info@fukushima-iri.jp)