

ISSN 0919-6676
CODEN : SFHPFE

試験研究報告

平成16年度

福島県
ノンテクノロジーセンター[○]
FUKUSHIMA TECHNOLOGY CENTRE

平成16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 食品残滓等の高度利用システムの確立と事業展開	1
—有機性廃棄物の高度生物処理に関する新規微生物の検索と 高度化学処理及び素材化技術に関する研究—	
研究開発部プロセス技術グループ	池田信也 渡邊 真 大野正博
常磐興産株式会社	
常磐開発株式会社	
株式会社ジェイ・ケイ・レストランサービス	
いわき明星大学理工学部	
2 ナタデココ類生産菌を用いた新機能性食品の開発	5
—農産物の機能性成分を保持した素材化技術の開発と応用—	
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
河野圭助 根本 彩	
郡山女子大学	
株式会社太田酢店	
トーニチ株式会社	
株式会社かねほん	
旭乳業株式会社	

地域活性化共同研究開発事業

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(第1報)	9
研究開発部プロセス技術グループ	本田和夫 三瓶義之 安斎弘樹
	伊藤嘉亮
フジモールド工業株式会社	菅野裕治 鵜沼修一 西田成之
モルデック株式会社	竹内 忍 小野寺央 加川秀見
2 液晶用ディンプル型反射板製造法の開発(第1報)	13
研究開発部プロセス技術グループ	吉田 智 菅原康則 富田大輔
株式会社アンデス・インテック	馬上幸一 木村龍彦
フガク工機株式会社東北工場	村上正弘 佐々木正喜
パーフェクトン株式会社	佐原二夫 菊池 康 川名英彦
3 常圧過熱水蒸気を利用した食品の微生物制御及び加工技術の開発	16
—常圧過熱水蒸気による白菜付着微生物の殺菌—	
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
	小野和広 遠藤浩志 鈴木英二
株式会社小名浜製作所	三田和男
株式会社天宝デイリーフーズ	高橋善之

4 次世代プラスチックの製造技術の開発(第3報).....	20
—クレー/P Pナノコンポジットによる漁業用フロートの成形—	
研究開発部材料技術グループ	長谷川隆 菊池時雄 高瀬つき子
宇部樹脂加工株式会社	榎戸洋之
クニミネ工業株式会社	秋山恵司
5 亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術.....	22
—密度汎関数法によるMethyl gallateのスペクトル解析—	
企画支援部連携支援グループ	鈴木雅千 大堀俊一
研究開発部材料技術グループ	渡部 修 宇津木隆宏 大河原薰
株式会社サンビックス	室井良一
郡山チップ工業株式会社	斎藤敏雄
6 有機赤外線センサーを利用したマイクロデバイスの開発.....	26
研究開発部プロセス技術グループ	伊藤嘉亮 本田和夫
	三瓶義之 安齋弘樹
システム技術グループ	大内繁男 吉田英一 高橋 淳
株式会社コンド電機	小林好之 近藤善一
株式会社ホロニック	斎藤 宏
7 スーパー繊維を活用した産業資材の開発(第3報).....	28
福島技術支援センター繊維・材料グループ	
	菅野陽一 三浦文明 長沢 浩
	伊藤哲司 吉田正尚 東瀬 慎
	佐々木ふさ子
株式会社ニーズプロダクト	
株式会社シラカワ二本松工場	
電材産業協同組合	
日本素材株式会社	

福島、山形、新潟三県公設試験研究機関共同研究事業

スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発	
—樹脂コーティング処理による機能性付与技術の開発(2)—.....	33
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	
橋本春夫	
—スギ平角材の効率的乾燥スケジュールの確率(1)—.....	37
林業研究センター	遠藤啓二郎 青砥裕輝 高信則男
	山田茂隆 水野俊一
—表面圧密処理技術の開発(2)—.....	39
林業研究センター	遠藤啓二郎 青砥裕輝 高信則男
	山田茂隆 水野俊一

福島県知的クラスター形成事業

ホームケアサービス支援システムにおける セキュア・モバイル・インターネットに関する研究(3).....	41
研究開発部システム技術グループ	浜尾和秀 太田 悟 吉田英一
会津大学	宮本武司
サクシード株式会社	魏 大名
有限会社ジークルー	松浦将文
	佐藤宏美

受託研究事業

1 生分解性プラスチックの適正使用のための 分解菌データベース作成に関する研究.....	44
—土壤および自然水中の分解菌の計測— 研究開発部プロセス技術グループ	大野正博 渡邊 真 池田信也
独立行政法人産業技術総合研究所	
2 光重合性含漆合成樹脂組成物を応用した宗教用具への装飾技術の確立と 新規デザインによる機能性付与の研究(第3報).....	47
会津若松技術支援センター産業工芸グループ 株式会社小野屋漆器店	須藤靖典 出羽重遠 福田寿寛 小野光典 赤城真弓 橋みゆき 弥勒典男 伊坂重春(伊坂デザイン工房主宰)
3 血糖値の改善効果を有する桑葉の製品開発(第1報).....	50
会津若松技術支援センター食品技術グループ	齋藤裕子
東北大学大学院農学研究科	宮澤陽夫 仲川清隆
東北農業研究センター	木村俊之
農業試験場梁川支場	野木照修
ミナト製薬株式会社	小島芳弘
4 アミン硬化剤を用いた常湿度固化型漆粘土の製造.....	53
研究開発部材料技術グループ	渡部 修
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	竹内克己
独立行政法人産業技術総合研究所	船橋正弘 廣瀬重雄

試験研究機関ネットワーク共同研究事業

○共同研究事業

1 自然浄化作用のある水生植物と太陽光によって有機物を分解できる 酸化チタン光触媒を併用した水質保全技術の開発.....	56
研究開発部材料技術グループ	大河原薰 宇津木隆宏
企画支援部連携支援グループ	大堀俊一 杉内重夫
農業試験場	中村孝志
環境センター	大友 宏 八卷孝幸 鈴木 仁 渡辺 稔 柳沼 平

2 県農林水産物の高次活用による健康維持・増進食品に向けた 素材化技術および食品加工技術の開発(第3報).....	60
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
斎藤裕子 河野圭助 小野和広	
水産試験場	
斎藤 健	

ニーズ対応型研究開発事業

1 歯科用材料および虫歯予防技術の開発.....	63
研究開発部材料技術グループ	加藤和裕
奥羽大学歯学部	長岡正博 大橋明石 宮澤忠蔵
2 ニッケルフリー高耐食ステンレス材の開発.....	66
研究開発部材料技術グループ	栗花信介 光井 啓
3 環境対応型加工技術と応用製品の開発.....	69
研究開発部プロセス技術グループ	佐藤善久 渡邊 真 大野正博
いわき技術支援センター材料グループ	藤井正沸 緑川祐二 安藤久人
株式会社光陽社	安部賢一 綱島和郎 添田直樹
4 音響解析による清酒もろみの発酵状態の判定.....	72
研究開発部システム技術グループ	高樋 昌 平山和弘
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
佐藤 正 鈴木賢二 鈴木英二	
高橋 亮	
福島県酒造組合連合会	阿部 淳
5 福島県産ブランド清酒の開発	
—山廃酒母用微生物の検索と山廃酒母および大吟醸酒の試験醸造—	75
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮	
櫛田長子 佐藤 正	
—吟醸酒用優良酵母の育種—	78
研究開発部プロセス技術グループ	大野正博 渡邊 真 池田信也
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮	
櫛田長子 佐藤 正	
6 食卓回りを中心とした食器・家具の開発.....	80
—産業工芸分野におけるユニバーサルデザインの提案—	
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	
出羽重遠 福田寿寛	
7 伝統産業における製造技術の開発と新商品の開発.....	83
—大堀相馬焼の強度向上に関する研究—	
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	
佐竹延明 竹内克己 山崎智史	
水野善幸	
大堀相馬焼協同組合	

ハイテクプラザ研究開発事業

○調査研究開発事業

モバイル機器向け衝撃試験方法の確立.....	8 6
研究開発部プロセス技術グループ	斎藤俊郎 安齋弘樹
企画支援部連携支援グループ	角田 稔 工藤弘行

○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

I 一括公募型

1 ステンレス製シンクのコーナ部内側溶接焼け取り.....	8 8
—電解式焼け取り装置による溶接部の焼け取り技術—	
いわき技術支援センター材料グループ	緑川祐二 藤井正沸 斎藤 宏
有限会社浅川製作所	浅川修一
2 電磁誘導加熱方式厨房用フライヤーの開発.....	9 0
研究開発部システム技術グループ	高橋 淳 大内繁男 吉田英一
3 マルテン化したステンレス鋼へのレーザ表面改質.....	9 2
いわき技術支援センター材料グループ	安藤久人 藤井正沸
有限会社テクノサンショウ	山野辺勝之
4 赤米糖化液の香気成分除去法.....	9 4
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮	
櫛田長子 佐藤 正	

II 隨時公募型

2 UV漆インクの製造に係わる精製技術の確立.....	9 8
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	
須藤靖典 出羽重遠 福田寿寛	
カシュー東北株式会社	清水健夫
3 熱電冷却素子の熱電発電への応用.....	1 0 0
企画支援部連携支援グループ	橋本政靖
研究開発部プロセス技術グループ	佐藤善久
株式会社東北岡野エレクトロニクス	森地 寿
4 生酒の適正熟成条件の把握.....	1 0 2
会津若松技術支援センター食品技術グループ	
高橋 亮 鈴木賢二 櫛田長子	
佐藤 正	
有限会社仁井田本家	仁井田穂彦

5 江持石を用いた焼肉用石板の開発	104
研究開発部材料技術グループ	加藤和裕
会津若松技術支援センター産業工芸グループ	
山崎智史 水野善幸	
有限会社深谷石材	深谷勝博
6 バックアップWEBサーバーシステムの構築について	106
研究開発部システム技術グループ	高樋 昌 平山和弘
エヌケー・テック株式会社	橋本健太郎

○その他の関連事業

バイオマス利用による地域循環システム研究事業

バイオマス利用による地域循環システム研究事業	108
研究開発部プロセス技術グループ	池田信也 渡邊 真 大野正博
福島県いわき養護学校	
いわき市上神谷地区の皆様	

提案型特別研究事業

アルミニウム展伸材の加工後の残留応力が アルマイト被膜に及ぼす影響について	112
—硬質アルマイト被膜のクラック発生に関する考察—	
いわき技術支援センター材料グループ	齋藤 宏

産業技術連携推進会議開催事業

ボールプレートの持ち回り比較試験	115
研究開発部プロセス技術グループ	吉田 智 菅原康則 富田大輔

公募型新事業創出プロジェクト研究事業

食品残滓等の高度利用システムの確立と事業展開

－有機性廃棄物の高度生物処理に関する新規微生物の検索と 高度化学処理及び素材化技術に関する研究－

Establishment and Business Progressing of Advanced use System such as Food Waste Matters

-Research on Retrieval of New Microorganism Concerning Advanced Biological Treatment of

Organic Waste, Upgrade Study Processing, and Technology of Making to Material-

研究開発部プロセス技術グループ 池田信也 渡邊 真 大野正博

常磐興産株式会社 常磐開発株式会社

株式会社ジェイ・ケイ・レストランサービス

いわき明星大学理工学部

県内にある大規模温泉利用施設に付属する、ホテル及びレストランから排出される、単一の綺麗な廃棄物の米飯を材料とし、温泉を熱源として利用したアルコール発酵の方法について検討した。米飯中のデンプンの糖化については、糸状菌を利用する方法や酵素を使った方法を試みた。アルコールの収量を増加させるために、エバボレータを利用してアルコールの蒸留とアルコール発酵を同時行うことを試みた。その結果、アルコールによる生育阻害よりも、糖化液中の残さの濃度が上昇することによる浸透圧ストレスによる生育阻害が起り、糖化液の追加は2回が限度であった。

Key words:リサイクル、アルコール発酵、糸状菌、温泉、酵母

1. 緒言

現在、いわゆる食品リサイクル法の施行に伴い、食品関係の事業所では、廃棄物の減量化の対策に追われている。

我々は、県内の大規模温泉利用施設に付属する、ホテル及びレストランからの廃棄物である、米飯を材料に、温泉水を熱源とすることを想定して条件を設定して、米飯の糖化やアルコール発酵を試み、一定の知見を得たのでここに報告する。

2. 実験

清酒醸造などでは、まず、米飯に糸状菌を生育させて糖化させ、グルコースなどの糖を得る。

更に、その糖を酵母を利用してアルコール発酵を行うという行程をとる。

一般の家庭や食堂などから廃棄される米飯は、他の食品の残さが混入している場合、食用油、調味料などの塩分やわさびなどの抗菌物質などの混入があると、デンプンの糖化や、その後のアルコール発酵に悪影響を与えるため、それを取り除くために、温水で洗浄するなど、前処理が必要であった。

しかし、米飯はデンプンと水分が多く、粘性が高いことから、混合物からの分離は非常に難しかった。

ところが、ホテル及びレストランから排出される米飯は、おひつやジャーの中で賞味期限を過ぎたものであり、他のゴミは全く混入していない単一の廃棄物である。

そのため、ほとんど前処理をせずに利用が可能であると判断し、麹を作り糖化を行う方法と、酵素を利用して糖化する方法について検討した。

また、アルコール発酵試験については、利用しようとする温泉水の温度が、30～50℃と高温のため、当所で保有する酵母のうち、比較的高温で発酵が可能な酵母を利用して、アコール発酵試験を行った。

2. 1. 原料（米飯）について

廃棄された米飯は直ちに冷凍保存（-20℃）されたものを、実験直前に解凍して利用した。

2. 2. 糖化試験

2. 2. 1. 糯状菌を利用した糖化試験

糯状菌を利用する場合、菌体が出す糖化酵素の活性が最も高い温度が糯状菌の最適培養温度と異なることから、ある程度、糯状菌を生育させて、菌体外に排出された酵素を利用してデンプンを糖化させるという方法をとった。

まず、固体培養として、-20℃で凍結した米飯 25g を滅菌後にそのまま糯状菌を接種し、30～37℃で48～144時間培養を行った。

また、液体培養として、米飯 25g と脱塩水 100ml を混合して滅菌後、糯状菌を接種し、固体培養と同じ条件で振とう培養を行った。

培養後、一部をサンプリングし遠心分離した上清の糖濃度を高速液体クロマトグラフィー（アジレント社製 1100 システム）により、生成した糖濃度の分析を行った。また、サンプリングした培養物の残りを 55℃で 6～11 時間酵素処理を行ったものについても、100ml の蒸留水を加えてミキサーにかけたのち、糖濃度の分析を行った。

今回使用した糯状菌は、*Aspergillus niger* Var. *awamori*, *A. niger* var. *usami*, *Rhizopus javanicus* の 3

種類である。

2. 2. 2. 糖化酵素を利用した糖化試験

凍結した米飯 25g と同量の脱塩水を滅菌後、0.05% 量のグルコチーム (NAGASE ENZYMES 製 グルコチーム#20000) を加え、振とうしながら反応させた。

酵素反応は温度の影響を受け、酵素反応にとって最も最適な温度を至適温度という。

糖化酵素の場合、至適温度は 40 ~ 55 °C で、対象物によって反応時間は異なる。

通常は、24 ~ 48 時間反応させるが、今回は、12 ~ 72 時間反応させ、12 時間ごとにサンプリングした。

その後、糸状菌を使った試験と同様、上清の糖濃度を高速液体クロマトグラフィーで分析した。

2. 3. 酵母について

実験には、清酒酵母などに比べ、比較的高温で発酵し、マルトースなども資化することができる、ワイン酵母「KW-3」を利用した。

2. 4. アルコール発酵試験

アルコール発酵試験で使用した酵母は、麹汁培地で前培養したものを作成して糖化液に添加した。

糸状菌においては、*As.usami* を利用し、液体培養で 35 °C 48 時間培養後、55 °C で 6 時間糖化処理した糖化液を使用した。

グルコチームにおいては 35 °C で 48 時間処理したものを使用した。

アルコール濃度の測定は、理研計器社製 アルコメイトを利用した。

2. 5. 連続発酵試験

培溶液中のアルコール濃度が高くなると、グルコースなどの糖が残っていても、アルコールによって酵母自身が死滅し、それ以上のアルコール生成は行われなくなってしまう。

そこで、アルコールを蒸留しながら発酵を行い、アルコールを分取しながら、糖化液を追加して連続発酵させることを試みた。

エバポレータを利用して、糖化後の培地に酵母を添加し、40 °C で減圧しながら培養した。

糖化液については、糸状菌で 35 °C 48 時間、液体培養を行ったものを使用した。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 糸状菌を利用した糖化試験

3 種類の菌体を利用した糖化試験における、培養温度 35 °C の結果を図 1 ~ 3 に示す。

これらの菌体を利用した実験の結果、すべての場合

において、培養後菌体外に排出された酵素によって反応を行う処理を行った方がグルコース濃度が高い傾向が見られた。

また、*As.awamori* は液体培養よりも固体培養の方がグルコース濃度が高かったが、*As.usami* 及び *Rh.javanicus* では液体培養の方がグルコース濃度が高かった。

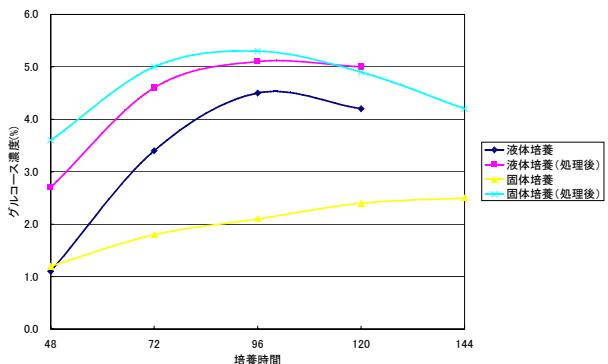


図 1 *As.awamori*による糖化試験 (35°C 培養)

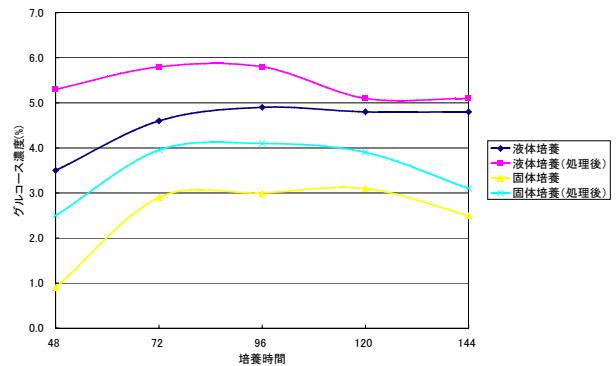


図 2 *As.usami*による糖化試験 (35°C 培養)

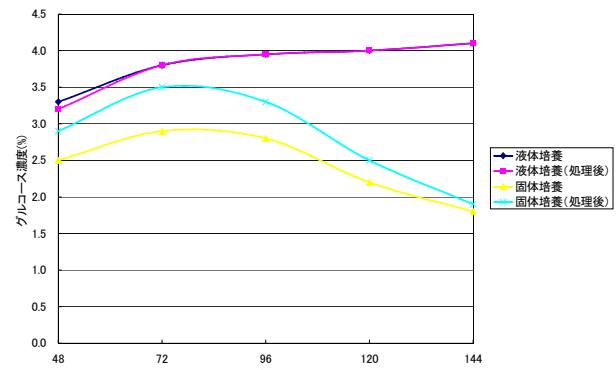


図 3 *Rh.javanicus*による糖化試験 (35°C 培養)

それぞれの菌においては、培養する温度及び時間によってグルコース濃度が最も高い条件が異なっており、なかでも、*As.usami* を利用した培養において、グルコース濃度が最も高く、5.8%を記録した。

これは、*As.usami* の排出する糖化酵素が、他の糸状菌が排出するものと比べて、活性が高いためと考えら

れる。

3. 2. 糖化酵素を利用した糖化試験

グルコチームを利用した糖化試験のうち、45 °Cで処理した結果を図4に示す。

グルコチームによる糖化試験では、どの温度でも同様の傾向を示し、ほぼ48時間で、糖化反応が終了した。

また、グルコース濃度は6.5%で、グルコース濃度が一番高かった、*As.usami*を利用した場合よりも0.7%高かった。

これは、酵素を利用する場合、糸状菌に比べオリゴ糖などの生成が少なく、ほとんどがグルコースに分解されるためである。

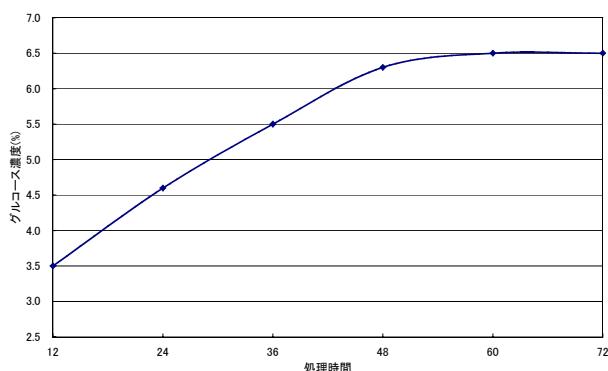


図4 糖化酵素グルコチームによる糖化試験 (45°C)

3. 3. アルコール発酵試験

アルコール発酵試験の結果は表1のとおりとなり、酵素を利用した場合は、糸状菌を利用した場合に比べて低かった。

アルコールの生成量は糖化率の高く、グルコース濃度が高い方が、自ずとアルコール生成量も高くなる。

そのため、グルコチームを利用して糖化した方が計算上はアルコール濃度が高いと考えられるが、酵母はアルコール発酵の際、グルコースの他、ミネラル、窒素、ビタミン類も微量ではあるが必要とする。

糸状菌を利用した場合は、その代謝物として酵素の他、窒素やビタミンを生成するが、酵素による処理の場合、糖以外の物は生成されず、糖濃度は高いものの、アルコールの生成量は劣ること確認された。

表1 アルコール発酵試験

処理	アルコール濃度 (%)
糸状菌+酵母	11.3
酵素+酵母	7.8

これらのこと考慮すると、手間や特にグルコース濃度に関しては、酵素を利用する方が有利であるが、糸状菌を利用した方が高濃度のアルコールを得られる

ものと考えられる。

ただ、糸状菌を利用する場合の特徴として、糸状菌自体が、自らも栄養源としてグルコースを利用してしまって、図1から図3にも見られるように、グルコース濃度が最高濃度に達したあと、時間の経過とともに減少してしまう傾向が見られた。

また、デンプンの全てがグルコースとならず、オリゴ糖が生成されるため、計算どおりのグルコース濃度が得られない場合もある。

工業的には、もろみ法など、糸状菌を利用する方法が一般的になっているが、こういった廃棄物を利用する場合、コストの低減化が課題となってくる。

そのため、可能な限り工程を減らすことを考えれば、酵素による処理が安価で処理も簡易であるため、今後、酵素で処理した糖化液に窒素源やビタミン類、ミネラルなどを加えたものを作製し、コストとの兼ね合いを考えながら、発酵工程を考える必要がある。

3. 4. 連続発酵試験

連続発酵試験において、糖化液に酵母を添加した時点から減圧を行い、アルコールの分取と発酵を同時並行に行なった。

この時の、糸状菌培養後の糖濃度は4.5%であり、酵母添加後も糸状菌による糖化は継続されるものと考えられた。

エバボレータによりアルコールを分取しながら発酵を行い、48時間後に分取されたアルコール濃度を測定したところ31%であった。この時点で糖化液を更に追加したところ、48時間後には25%のアルコール濃度が得られた。

しかし、3回目以降は、糖化液を加えても、アルコール濃度が10%以下という結果となった。

これは、アルコールと同時に水分も分取されてしまうために、培養液の濃度が上昇し、酵母に対して浸透圧によるストレスがかかるために生育が阻害され、菌数の増加が遅れてしまうものと考えられた。

当所の装置では、連続的に糖化液を追加したり、糖濃度を一定に保つ装置もないため、実験をバッチ式で行っているが、この方法では、糖化液の追加は2回が限度であるという結果となった。

また、得られるアルコール溶液のアルコール濃度は、30%前後と低いため、再蒸留が必要となる。

更に、このアルコール濃度は、いくつかのアルコール類の総量であり、自動車用ガソリンの添加剤などとして利用するためには、再蒸留を行うことも重要であるが、エタノールだけを分取することも必要なため、今回の発酵で得られるアルコールは、施設内の食堂の厨房やトイレなどで利用する、消毒用アルコールとしての利用法が考えられる。

その場合、アルコール濃度は70%前後であればよ

いが、アルコール事業法により、一度 95%以上に濃度を高めなければならないため、実験装置を構築する予定である。

4. 結言

県内にある大規模温泉利用施設に付属する、ホテル及びレストランから排出される廃棄物を利用して、温泉の熱を利用するなどを想定したアルコール発酵の方針について検討した。

単一の綺麗な廃棄物として米飯が大量に廃棄されているため、それを材料として、糸状菌を利用する方法と酵素を使った方法を試みて、その糖化液をアルコール発酵させた。

その結果、酵素を使用した処理の方がグルコース濃度は高いものの、同じ培養時間では糸状菌を使用して糖化した糖化液の方がアルコール濃度が高かった。

これは、グルコチームを利用した場合、窒素源やビタミン類、ミネラルなどは生成されず、不足しているため、酵母の生育が糸状菌を利用した場合に比べ、悪かったためと考えられた。

また、アルコールの収量を増加させるために、連続的に糖化とアルコール発酵を行うことを考え、エバポレータを利用してアルコールの蒸留とアルコール発酵を同時に行うことを試みた。

その結果、連続培養試験では、糖化液中の残さのため浸透圧増加により酵母の生育が阻害され、糖化液の追加は2回が限界であった。

今後、更に効率的な糖化及び発酵条件を検討するとともに、米飯からの連続発酵法を確立していく方針である。

5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、実験材料の提供をいただいた、常磐興産株式会社 レジャーリゾート事業部 生田目 武 氏へ深謝いたします。

ナタデココ類生産菌を用いた新規機能性食品の開発

— 農産物の機能性成分を保持した素材化技術の開発と応用 —

Development of new functional food that uses bacterium of "nata de coco" production

-Development and application of technology of making to material that maintains functionality element of farm products-

会津若松技術支援センター食品技術グループ 河野圭助 根本 彩

郡山女子大学 株式会社太田酢店 トーニチ株式会社

株式会社かねほん 旭乳業株式会社

ナタデココをサプリメント効果のある機能性食品として開発することを目的に、食酢製造副産物から酢酸菌の分離を行った。また、ナタデココに機能性を付与するために県産果実類の乾燥微粉末化を行った。その結果、香味・色調を保持するためには果実の原料処理工程で L-アスコルビン酸（以下「VC」）及びサイクロデキストリン（以下「CD」）の添加が有効であり、真空凍結乾燥処理することにより、高品質の県産果実微粉末素材を得ることが出来た。さらにナタデココを物性改良素材として利用するため粉末化を行った。その結果、ナタデココを破碎後 10%以上の CD を加えて包接させ、真空凍結乾燥処理を行うことにより粉末素材が得られることがわかった。

Key words: ナタデココ、酢酸菌、バクテリアセルロース、真空凍結乾燥

1. 緒言

酢酸菌の生産するセルロースはナタデココの名で知られており、植物セルロースと比較して繊維の幅が狭く微細な網目構造を持っている^{1) 2)}。この特徴によりバクテリアセルロース (Bacterial Cellulose : 以下「BC」) は植物セルロースと同様に難消化性であり、糞便量を増加させて腸内細菌の発酵を調節する作用を持つ一方で、植物セルロースには認められない血中コレステロールを低下させる作用³⁾も併せ持っている。そこで本研究は BC に県産農産物の機能性成分を添加することにより新規機能性食品として開発することを目的とする。

本年度はナタデココ生産菌を食酢製造副産物⁴⁾から分離すると同時に、糖質の栄養源として県産果実を用いて BC の生産を行うために県産果実の粉体化を行った。また BC を食品の物性改良素材として利用するために、乾燥技術を応用して素材化を行った。

2. 実験方法

2. 1. 試料

(株)太田酢店の生産するりんご酢製造醪からの副産物を 2004 年 4 月に採取し、分離源として用いた。



図1 りんご酢製造醪副産物採取の様子

2. 2. 酢酸菌の分離

採取したりんご酢製造醪副産物を洗浄後、生理食塩水で 10 倍に希釈し、ヘストリン培地⁵⁾ (HS:グルコース 1%、ペプトン 1%、酵母エキス 0.3%、NaCl 0.2%)、

リン酸水素二ナトリウム 0.14%、クエン酸 0.035%、寒天 1.5%、pH 6.8) に混釀し、30 °C で 10 日間⁶⁾平板培養した。培養後コロニーの形態別に HS 培地 (液体) に植菌し、30 °C で静置培養後、セルロース膜を形成する菌株について再度平板に塗抹し、単離が確認されるまで分離工程を数回繰り返した。

2. 3. 県産果実の粉体化

供試果実として桃「大久保」、柿「会津身不知」、林檎「ふじ」を用いた。供試果実はそれぞれ皮剥き・種取りなどの処理をした後、VC 液溶液 (0.3%) に浸漬し、スーパーマスコロイダー (増幸産業(株)製) 及び果ジューサー (株マキ製作所製 MJ-40) で破碎後 VC を添加した。その後 CD で包接し、真空凍結乾燥機 (株宝製作所製 TFD-550-8SP) を用いて凍結温度 -40 °C、真空度 0.13mbar、乾燥温度 20 °C の条件で乾燥した。乾燥終了後カッターミキサー (株愛工舎製作所製 K55E) で微粉末化し、果実粉末を得た。(図 2) 添加する VC の量を 0 ~ 0.5% に変化させ添加量の違いによる色調の変化 (ハンター L*, a*, b*) を色度計 (Color Meter ZE 2000 日本電色工業(株)製) を用いて測定した。

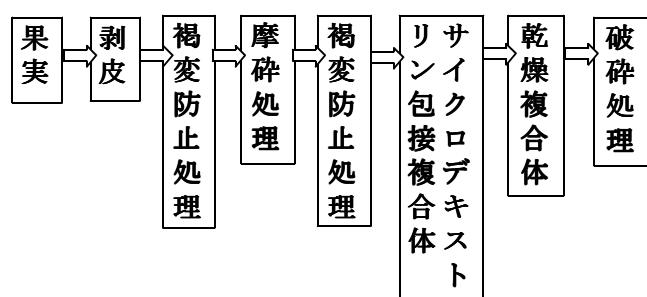


図2 果実乾燥粉末化の製造工程

2. 4. ナタデココの素材化

ナタデココをカッターミキサーで破碎し、CD で包

接後、真空凍結乾燥してナタデココの素材化を行った。このとき CD の添加量を 0 ~ 30% に変化させ、粉体化への影響を調べた。

2. 5. ナタデココ類の電子顕微鏡観察

ナタデココ及び培養した BC を化学的処理(脱水・t-ブチルアルコール置換)後、電子顕微鏡(JEOL 製 JSM-5900)で形態観察した。また、素材化したナタデココと素材化後に化学的処理を施したナタデココについても同様に電子顕微鏡で観察した。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 酢酸菌の分離

(株)太田酢店のりんご酢製造醪副産物から分離した酢酸菌を用いて BC を形成させた。BC の生産能を比較するため酢酸菌 NBRC3277(*Acetobacter pasteurianus*)、NBRC13693(*Gluconacetobacter xylinus* subsp.*Xylinus*)、NBRC14815(*Gluconacetobacter hansenii*)⁷⁾を培養したところ、NBRC13693 及び NBRC14815 のみ BC が形成された。形成された BC の様子を図 3 に示す。また、BC 生産能の詳細を表 1 に示す。

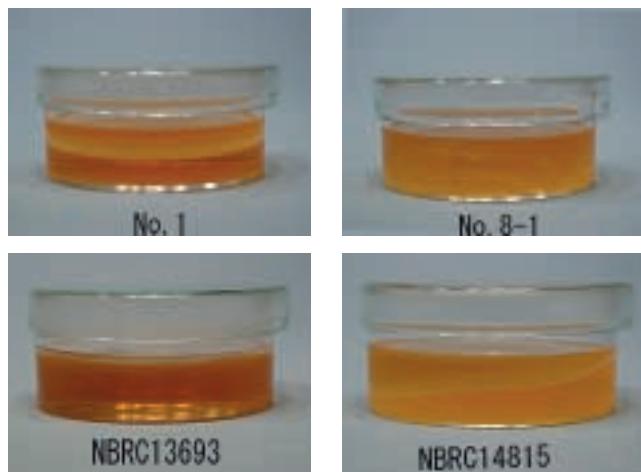


図3 バクテリアセルロースの培養の様子

表1 バクテリアセルロース生産能試験

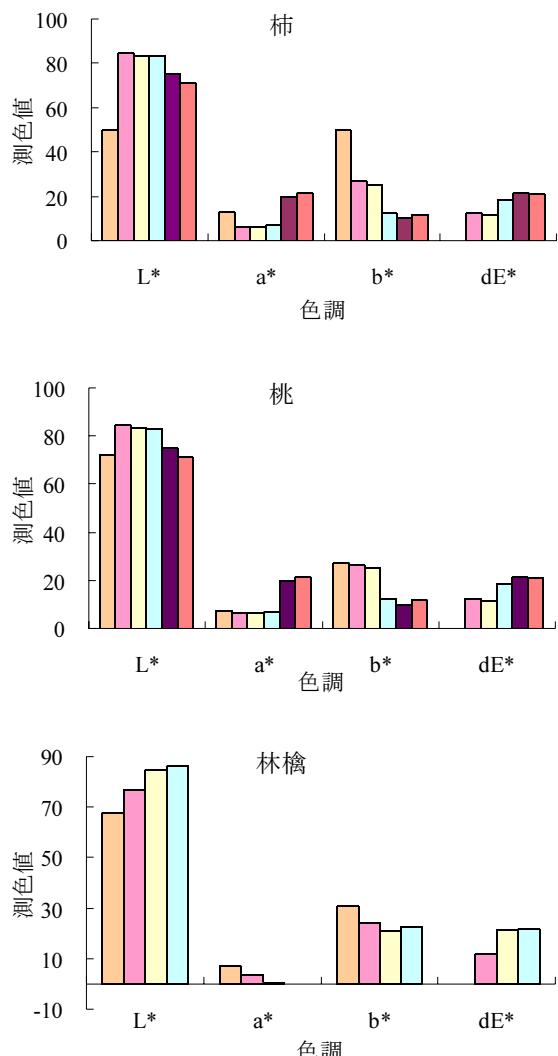
供試菌株		pH	BC 生成状態
りんご酢製造醪から分離	No.1	3.9	5mm 厚
りんご酢製造醪から分離	No.8-1	4.0	3mm 厚
<i>Acetobacter pasteurianus</i>	NBRC3277	4.3	0mm 厚
<i>Gluconacetobacter xylinus</i> subsp. <i>Xylinus</i>	NBRC13693	4.0	3mm 厚
<i>Gluconacetobacter hansenii</i>	NBRC14815	4.1	1mm 厚

表1の結果から試験終了時の pH は 4 前後であった。植菌前の培養液は pH6.8 程度だったので、いずれの試

験区でも培養が進むにつれて酢酸菌が酸を産出したと考えられる。BC の生産が確認された No.1、No.8-1、NBRC13693、NBRC14815 のうち、りんご酢製造醪から分離した No.1 の BC 生産能が最も高かった。従つて現時点では No.1 の酢酸菌を優良株として選抜した。

3. 2. L-アスコルビン酸の添加量と色調の変化

VC の添加量と色調の変化を図 4、果実粉体の様子を図 5 に示した



■ VC0% ■ VC0.1% ■ VC0.2% ■ VC0.3% ■ VC0.4% ■ VC5%
L*(-) → (+) a*(-) → (+) b*(-) → (+)

図4 L-アスコルビン酸と色調保持の関係



図5 果実粉体の様子

この結果から褐変が少なく ($a^* \rightarrow (-)$)、色調が保持されている ($L^* \rightarrow (+)$) のは VC を原料重量に対し 0.3% 添加することが最も有効であることが分かった。

3. 3. サイクロデキストリンの添加量と粉体化への影響

ナタデココを物性改良材として利用するために素材化を行った。表 2 はサイクロデキストリンの添加量を変化させた場合の粉体量への影響、図 6 は CD の添加による粉体化の様子を示した。

表2 サイクロデキストリンの添加量と粉体量

	CD 添加量 (%)	ナタデココ 重量(g)	CD 重量 (g)	乾燥後 重量(g)
試験区 1	0	500	0	3.4
試験区 2	10	500	50	49.8
試験区 3	20	500	100	97.0
試験区 4	30	500	150	144.5

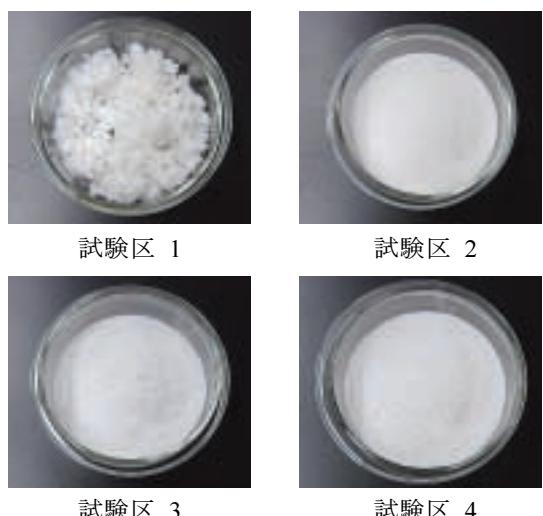


図6 粉体化の様子

表 2 からナタデココの成分は 99%以上が水分であることが分かる。試験区 2 ~ 4 の乾燥後重量がナタデココ重量と CD 重量を加えた量よりも減っているのは、乾燥により CD 中の水分が蒸発したためと考えられる。

図 6 から分かるように試験区 1 では纖維質が絡まり合って綿のようになっていた。実際に食しても抜けた水分が戻らず、口の中に残ってしまった。これは BC に含まれていた水分がなくなることにより纖維質が密になり食品に適さなくなるためと考えられる。一方 CD で包接した試験区 2 ~ 4 は粉体の状態に加工でき、口溶けも良かった。

これらの結果からナタデココの粉体・素材化には 10% 以上の CD の添加が必要であることがわかった。

3. 4. ナタデココの電子顕微鏡写真

ナタデココを電子顕微鏡写真にて観察し、図 7 に示した。

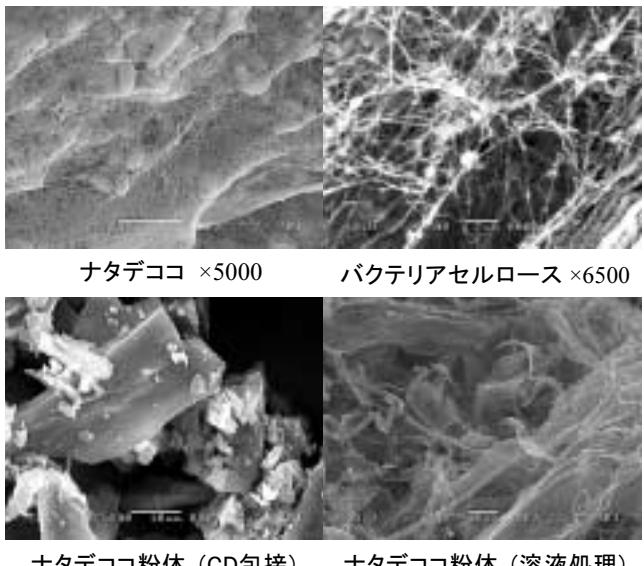


図7 ナタデココ電子顕微鏡写真

ナタデココおよび BC にはたくさんの菌体・纖維質(ミクロフィブリル)が観察された。また、CD により包接した粉体は周囲が CD に覆われていたため纖維の観察が出来なかったが、化学処理することにより纖維質が確認された。その結果、ナタデココ類を素材化しても纖維はそのまま残ることが確認された。

3. 5. ナタデココを用いた機能性食品の試作

ナタデココを用いて機能性食品の試作を行った。
①ナタデココを用いて漬物原料野菜等を組み合わせ、発酵漬物を試作した。(図 8)

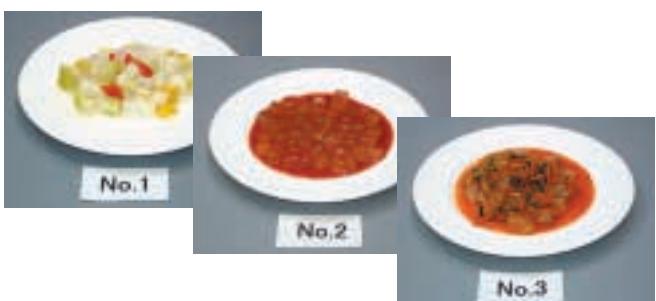


図8 ナタデココ入漬物試作品

No.1 は塩漬大根、ナタデココ、パプリカを酢漬にしたもの、No.2 はナタデココをキムチ原液に漬け込んだもの、No.3 はナタデココと調味料を漬け込んだものである。その他数種類の漬物を試作した。官能試験の結果、味の改良及びナタデココの形を工夫する等の改善点が指摘され、今後の試作の課題となった。

②ナタデココとヨーグルトを組み合わせてパウダーを製造し、乾燥果実をトッピングした。(図9)

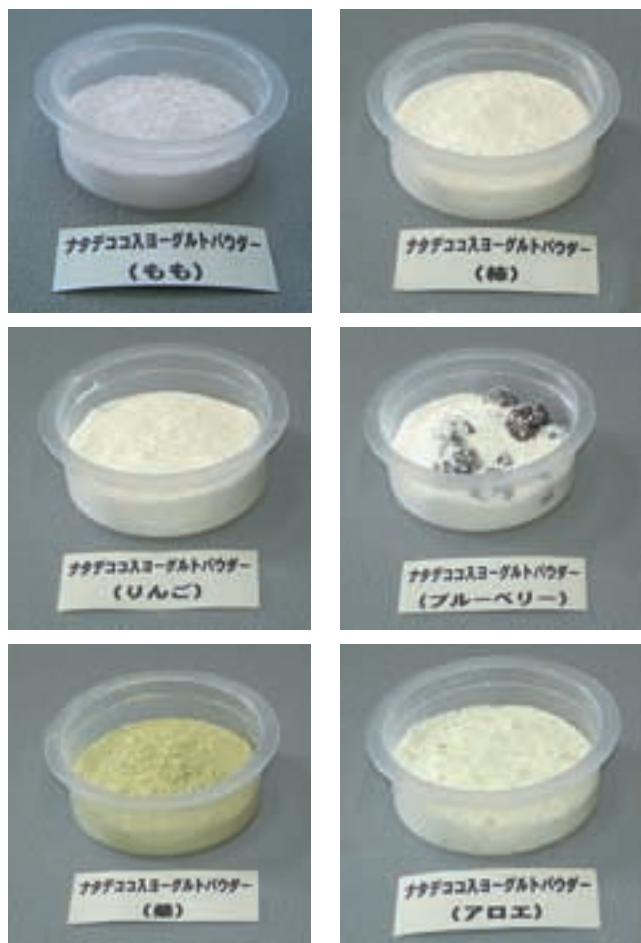


図9 ナタデココヨーグルトパウダー試作品

ナタデココ粉末と他の素材を混合させた食品を開発することにより、様々な食品とナタデココを混合させることができ、新規機能性食品として開発するためには有効であることが分かった。

4. 結言

ナタデココを機能性食品として開発するために食酢製造副産物からナタデココ類生産菌を分離し、同時に県産農産物の粉体化を行った。また、生産されたBCを物性改良材として利用するために素材化を行った。

その結果、りんご酢から分離したNo.1の酢酸菌のBC生産能が高いことが分かった。また、果実の粉体化にはVCとCDを併用することにより高品質の粉体化が可能であった。さらにナタデココを素材化するには10%以上のCDの添加が必要であることが分かった。

今後、BCの大量生産と培養条件の検討、さらに素材化した粉末による製品の試作・改良等が課題となっている。

参考文献

- 1) 山中茂、渡部乙比古、井口正俊、西美緒：バクテリアセルロースの生産、物性の特徴とその利用、日本農芸化学会誌、Vol.72, No.9, 1039～1044 (1998)
- 2) 松永是、本宮達也：おもしろいバイオ新素材のはなし第2版 (日刊工業新聞社) p10～15 (1996)
- 3) 戸田登志也、桑名好恵、桐山修八：ナタデココの新機能・血中コレステロール低下作用と応用開発、食品と開発、29, 8, 16～21 (1994)
- 4) 山本正和：微生物の分離法 (R&D プランニング) p454 (1986)
- 5) 澤田秀雄：生分解性プラスチック研究会編「生分解性プラスチックハンドブック」(エヌティーエス) p213～220 (1995)
- 6) 中山洋ら、静岡県静岡工業技術センター研究報告 p50～54 (2001)
- 7) 高橋匡、平成12年度青森県工業試験場報告 p94～105 (2001)

地域活性化共同研究開発事業

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（第1報）

Development of Micro Precision Plastic Injection Molding Technology (1st Report)

研究開発部プロセス技術グループ 本田和夫 三瓶義之 安斎弘樹 伊藤嘉亮
フジモールド工業株式会社 菅野裕治 鵜沼修一 西田成之
モルデック株式会社 竹内 忍 小野寺央 加川秀見

本研究では、フォトリソグラフィーとめっきによりマイクロ構造を持つ金型を作製し、それを用いた微細プラスチック部品の成形技術の確立を目的とする。平成16年度は、厚膜フォトレジスト（SU-8）の処理条件、ニッケル電気めっき条件の検討を行い、幅100 μm高さ50 μmのニッケルパターンを作製した。また、マイクロ分析流路基板の金型を試作し、精密射出成形機による成形実験を行った。

Key words:MEMS、フォトリソグラフィー、めっき、電鋳、プラスチック射出成形

1. 緒言

マイクロマシン（MEMS）技術の進展により、シリコン基板を用いた微細なセンサやアクチュエータ、化学合成や分析チップなどが多く開発されている¹⁾。これらはフォトリソグラフィーを中心とした半導体プロセス技術を応用し、シリコンウエハや石英、ガラスなどで作られている。これらの技術は微細加工性には優れるが、コストが基板内の個数に依存するため、センサなどの一部の微細部品を除いて試作に留まっており、一般流通品として普及するに至っていない。

しかし、マイクロ分析チップなどプラスチック材料でも十分な機能を有するものも少なくなく、次のステップとして、プラスチック射出成形によるマイクロ部品の量産技術の確立が望まれている。マイクロ分析チップのような、幅と高さのアスペクト比の高い微細構造を持つプラスチック部品の作製については、金型の作製、プラスチックの流動性、マイクロ部の形状転写性、離型性など多くの問題があり、いまだ技術的に確立されていない。現在、めっきによるマイクロパターンの金型は、X線リソグラフィーやシリコンの反応性イオンエッチングなどで作製した樹脂やシリコンを原型にして、ニッケル電鋳で形状を転写した後、金型材にろう付け（裏打ち）して寸法出しをするという工程で作製されている。この方法は、10～30という高アスペクト比構造を作製できるが、コストが非常に高い、工程に長時間を要するという問題がある²⁾。

本研究では、フォトリソグラフィとめっきにより、幅20 μmから100 μm、高さ50 μmから100 μmの金属マイクロ構造作製技術を確立し、それらを精度良く転写するプラスチック射出成形技術を開発することを目的とする。外形を仕上げた金型材に直接厚膜レジストを塗布して位置決め露光し、形成したパターンにめっきすることにより金型材に直接マイクロ構造を作製する方法を提案する。本手法が確立されれば、めつ

き時間も短く裏打ちや寸法出しという煩雑な工程がないため、金型キャビティのリードタイムを大幅に短縮できる。具体例としてプラスチック製マイクロ分析チップ基板の量産技術を開発する。平成16年度は、フォトレジストパターン化条件、めっき法、研磨法の検討を行い金属パターンの作製を行った。また、マイクロ流路基板の金型を試作し、射出成形実験を行った。

2. マイクロ三次元構造の作製について

2. 1. 厚膜フォトレジストのパターン化

レジストはSU-8 2035（マイクロケム）を使用した。レジスト断面形状の観察には、ニッケルを0.1 μm蒸着した50 mm×50 mm×t 1 mmガラス基板を用いた。金型用基板として40 mm×40 mm×t 3 mmのSTAVAX（ウッデホルム社）を用いた。レジストはアクリケータ法³⁾により膜厚100 μmで塗布した。レジストの露光条件を検討するために幅20 μm、50 μm、80 μm、100 μmのライン&スペースパターンのフォトマスクを作製し、露光量を変化させてレジストの断面形状の観察を行った。露光には両面コンタクトアライナーPEM-800（ユニオン光学（株））を用いた。光源は高圧水銀ランプとし、波長300 nm以下の光をカットするロングパスフィルターを併用した。露光量の測定には中心感度365 nmの紫外線照度計を用いた。表1にレジストの処理条件を、図1に露光量を変化させた時のレジスト断面のSEM写真を示す。150 mJ/cm²では露光量不足による硬化不足のため基板との界面に変形が見られた。200 mJ/cm²では断面形状はほぼ目標とした形状を呈しているが、基板との密着性が悪く現像中にレジスト剥離が発生した。断面形状と基板との密着性から今回の処理条件では膜厚100 μmの露光量は450 mJ/cm²付近が適正值であった。

表1 SU-8 2035処理条件

塗布	アプリケータ
プリベーク	65°C 60min 95°C 30min 65°C 30min (ホットプレート)
露光	PEM-800 (500W高压水銀灯) ロングパスフィルタ併用 (ストップバンド 波長300nm)
P E B	65°C 1min 95°C 10min 65°C 180min (ホットプレート)
現像	SU-8 Developer 10min
リシス	IPA 1min

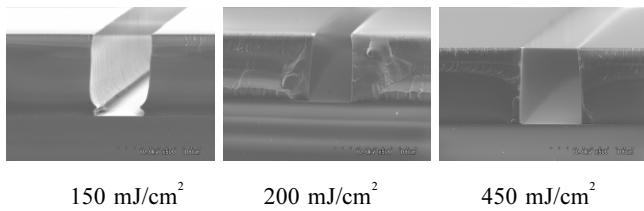


図1 露光量によるレジスト断面形状の違い

2. 2. めっき

めっきは、スルファミン酸ニッケル浴による電気めっき法を用いた。基板には $t = 1 \text{ mm}$ の SUS 304 板（ヘアライン加工済）を用いた。基板の前処理としてアルカリ脱脂液 ELC-4000S（（株）ワールドメタル）により超音波洗浄後、フッ酸と塩酸の混酸に1分間浸漬し不働態膜除去を行った。めっき膜の密着性を向上のためニッケルストライクめっきを行った後、スルファミン酸ニッケル浴による本めっきを行った。表2にニッケルストライクめっきに用いた全塩化物浴とスルファミン酸ニッケル浴の浴組成を、表3にめっき条件を示す。スルファミン酸ニッケル浴による成膜レートは $10 \mu \text{m}/\text{h}$ ($1 \text{ A}/\text{dm}^2$ 換算) であった。

2. 3. 上面研磨

パターン化したレジストに電気めっきを行うと、電界の集中によりパターン縁部が厚くなるため、めっき厚が均一にならない。また、めっき表面は直径 $10 \mu \text{m}$ から $30 \mu \text{m}$ 程度の突起状に成長し梨地状態になる。そこで、めっき上面の平坦と粗さを確保するため、レジスト剥離前にめっきパターンの研磨加工を行った。研磨には精密研磨機マルチプレッピング（アライド社）によるラッピングフィルムによる研磨と、ダイヤモンド砥粒と研磨布による手研磨で行った。

図2に使用した精密研磨機を、表4に研磨工程を示す。

表2 ニッケルめっき浴組成

全塩化物浴	塩化ニッケル 35%塩酸 水	240g/l 120g/l 残
スルファミン酸ニッケル浴	スルファミン酸ニッケル 臭化ニッケル ホウ酸 水	400g/l 40g/l 40g/l 残

表3 ニッケルめっき処理条件

前処理	アルカリ脱脂 室温 超音波洗浄 1min フッ酸+塩酸 室温 浸漬 1min
ストライクめっき	全塩化物浴 室温 $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 3min
本めっき	スルファミン酸ニッケル浴 45°C $2 \text{ A}/\text{dm}^2$



図2 精密研磨機

表4 研磨工程

研磨布	研磨法	時間
アルミニラッピングフィルム $30 \mu \text{m}$	精密研磨機	24 min
ダイヤモンドラッピングフィルム $15 \mu \text{m}$	精密研磨機	6 min
ダイヤモンドラッピングフィルム $6 \mu \text{m}$	精密研磨機	3 min
パンクロス アカダイヤ $6 \mu \text{m}$	手研磨	約50回
パンクロス アカダイヤ $3 \mu \text{m}$	手研磨	約50回
パンクロス アカダイヤ $1 \mu \text{m}$	手研磨	約100回
スモージングクロス アカダイヤ $1/4 \mu \text{m}$	手研磨	約100回

2. 4. 金型キャビティの加工

流路幅 $100 \mu \text{m}$ 高さ $50 \mu \text{m}$ 、直径 $\phi 1 \text{ mm}$ の流入口1ヶ所と排出口4ヶ所を持ったマイクロ流路形状の金型キャビティを試作した。図3にその形状を示す。熱処理 (52HRC) および鏡面研磨を行った STAV

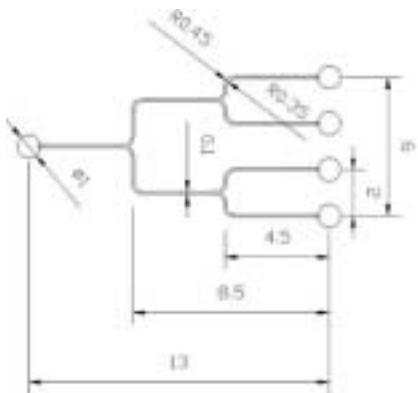


図3 マイクロ流路形状（単位mm）

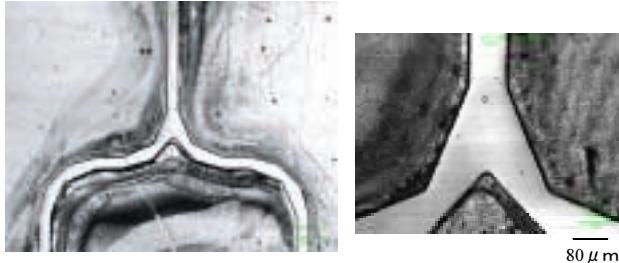


図4 分岐部レーザー顕微鏡写真

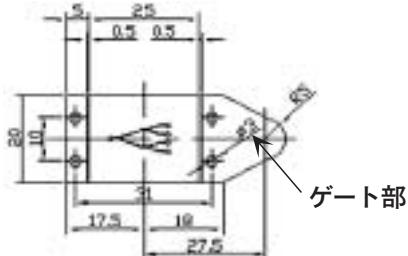


図5 マイクロ流路基板キャビティ形状（単位mm）

AX材 ($40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times t\ 3\text{ mm}$) を基板として、前述のプロセスにより加工を行った。その際、ステンレス系基板と SU-8 2035 の密着性が悪く、現像やめっきの前処理工程でパターン部分にレジストの浮きが見られた。酸洗浄やアルゴンプラズマ洗浄などの前処理を試みたが十分な改善が見られず課題として残った。研磨後のレジスト除去は酸素プラズマエッキングにより行った。

図4に試作したマイクロ流路金型の分岐部のレーザー顕微鏡写真を示す。レジストの浮きのためパターン部付近には基板の荒れが発生しているが、流路パターン上面は研磨により鏡面に近い状態にすることができた。

3. 射出成形について

3. 1. 金型の試作

マイクロ流路基板の金型を試作しアクリル樹脂による射出成形実験を行った。試作したマイクロ流路基板金型のキャビティ形状を図5に示す。製品部は 25 m

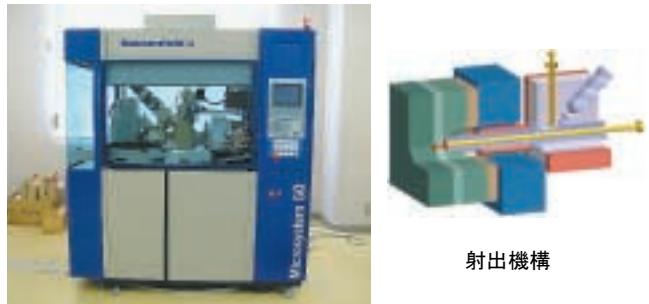


図6 Microsystem50の外観と射出機構

表5 Microsystem50の主な仕様

最大型締力	[kN]	80
最小金型厚さ	[mm]	100
デーライト	[mm]	300
スクリュー直径	[mm]	14
計量プランジャー直径	[mm]	5
射出プランジャー直径	[mm]	5
最大射出圧力	[MPa]	250
最大射出速度	[mm/sec]	760
最大射出容量	[mm ³]	1100

$\text{m} \times 20\text{ mm}$ とし、厚さは 0.2 mm と 0.4 mm の 2 種類とした。ゲート形状は厚さ 0.1 mm のフィルムゲートとし、同じく厚さ 0.1 mm のオーバーフローゲートを設け製品部以外を突き出す構造とした。

3. 2. 射出成形機

マイクロ構造を持つ微細プラスチック部品を安定して成形するためには、製品部以外の樹脂量を最小にしたうえで、必要な樹脂量を高精度に高速で射出する必要がある。本研究では、スクリュープリプランジャー方式により、樹脂の可塑化・計量・射出の各工程を単独で行う小型電動射出成形機を用いた。図6に実験に用いた射出成形機 Microsystem50

(Battenfeld 社) の外観と射出機構図を、表5に主な仕様を示す。本機は、射出ノズル先端を金型のパーティングライン近くまで挿入し、計量した樹脂を毎ショットごとに全量射出する、射出速度の立ち上がり時間 “ゼロ” で射出できるという特徴をもっている。

3. 3. 射出成形実験

アクリル樹脂によりマイクロ流路基板の射出成形実験を行った。樹脂は D E L P E T (旭化成ケミカルズ(株)) 高流動性グレート 560 F と一般耐熱グレード 80 N を用いた。射出条件を安定させるため、保圧切替と保圧は金型内圧のフィードバック制御により行った。金型内圧は、エジェクターピンを介しピエゾ方

表6 成形条件

成形条件	DELPET 560F	DELPET 80N
樹脂温度 [°C]	260	260
金型温度 [°C]	50	55
射出速度 [mm/sec]	700	700
保圧切替圧力 [MPa]	70	950
保圧 [MPa]	50	50
保圧時間 [sec]	3	1
冷却時間 [sec]	10	9



図8 マイクロ流路流入部SEM写真

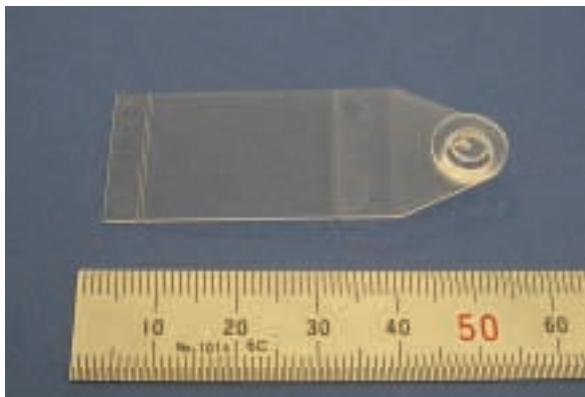


図7 試作したマイクロ流路基板

式の金型内圧センサ 9221A（キスラー社）により測定した。

表6に各グレードの成形条件を、図7に試作した厚さ0.4 mmのマイクロ流路基板を示す。厚さ0.2 mmについては両グレードともオーバーフローゲートの先の部分がショートショットとなった。連続成形が可能であったがマイクロ流路パターンは約50ショットでキャビティ基板界面から剥離した。図8に成型品のφ1 mmの流入部のSEM写真を示す。角部が良好に転写していると思われるが、微細部分の転写性については現在検討中である。金型キャビティ基板とめっきの密着性改善が課題として残った。

4. 結言

厚膜レジストのパターン化、ニッケルめっき、研磨によりマイクロ流路基板金型を試作した。アクリル樹脂による射出成形実験を行い、良好に転写することを確認した。しかし、ニッケルパターンが約50ショットで剥離してしまい、金型基板とニッケルパターンの密着性改善が課題として残った。

5. 今後の予定について

5. 1. マイクロ三次元構造の作製について

レジストについては、基板前処理工程とベーキング条件の見直しにより密着性の改善を行う。また、SU-8以外のレジストについても検討する。ニッケルマイクロパターンについては、基板前処理方法の検討、ストライクめっきの浴組成を含めた条件の見直しを行う。さらに、パターンの微細化と高アスペクト比化のため、レジストの処理条件、微細部へのめっき方法を細かく検討し、多様な形状に対応する。

5. 2. 射出成形について

成形条件と製品部外形寸法から適正条件を検討する。また、幅20 μmから100 μmの溝パターンを作製し、成形条件と製品位置によるマイクロパターンの転写性と離型性の評価を行う。

参考文献

- 1) 藤田博之：“マイクロ・ナノマシン技術入門”、工業調査会、2003
- 2) 中島、梅田監修：“LIGA プロセス”、日刊工業新聞社、1998
- 3) “マイクロマシニング法による微細金型の製作方法の検討”、福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.78-81、2002

液晶用ディンプル型反射板製造法の開発（第1報）

Development of Manufacturing Method of the Dimple Type Reflector

研究開発部プロセス技術グループ 吉田 智 菅原康則 富田大輔
株式会社アンデス・インテック 馬上幸一 木村龍彦
フガク工機株式会社東北工場 村上正弘 佐々木正喜
ペーフェクトン株式会社 佐原二夫 菊地 康 川名英彦

内面拡散方式の半透過型液晶パネルをターゲットとした、理想的な反射特性を持つディンプルパターンを切削加工で作製する方法について検討を行った。その結果、高速ミーリングの応用と単結晶ダイヤモンド工具の使用により、ほぼ理想的な特性を持つディンプルパターンを高速に加工することができた。また、被削材などの検討も併せて行い、2.5in サイズの液晶用マスター板の試作を行った。

Key words: 高速ミーリング、ディンプルパターン、単結晶ダイヤモンド工具

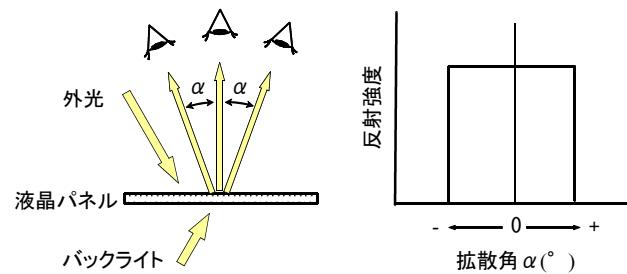
1. 緒言

携帯電話に代表されるモバイル機器の小型・軽量化に伴い、液晶パネルの省電力化が進められている。これらの機器は屋外で使用されることが多いため、現在はバックライトと外光の反射を利用する半透過型液晶パネルが使用されているが、今後は動画などに対応するため、より画像の鮮明な内面拡散反射方式の半透過型液晶が主流となると予想される。この反射板は、表面に微細な凹凸パターンをもつ型を作製して、これを液晶パネルのガラス内表面に転写して製造するが、この型は現在エッチングなどの化学的手法で主に製造されており、反射特性も理想とされる（ある角度範囲で液晶画面の明るさが一定となる）特性を満足していない。また、球状工具の押付け加工により理想的な特性を持つパターンを作製する方法¹⁾や凹面を切削加工で生成する方法²⁾などが考案されているが、いずれも膨大な加工時間を要するために大きなサイズの液晶パネルに適用できないのが現状である。本研究では、当所で従来研究を行ってきた高速ミーリング技術（産官共同研究など）を応用することにより、理想的な反射特性を持つディンプルパターンをより短時間で加工する技術を開発するとともに、県内企業と共同でこのパターンを使用した半透過型液晶パネル用反射板製造技術の確立を目指す。

2. 実験内容

2. 1. 加工形状

前述の半透過型液晶パネルの拡散反射板の理想的な特性として、図1のように、ある一定の角度範囲で反射光の強度が一定となるのが理想とされている。このような反射特性を持つ散乱版の表面形状として、図2のように球面状の凹みが不等間隔に配置されたディンプルパターンが考えられる。本研究では、上記のディンプルパターンを従来考案されている方法に比べて高速に生成する手法について検討を行った。



2. 2. 加工方法

本研究では、低切り込み高送りの高速ミーリングでボールエンドミルによる傾斜面加工を行った際に、凹曲面が規則的に並んだ加工面になることに着目し、工具回転数や送り速度、ピック量などの加工条件を適切に設定することにより、前述のディンプルパターンに近い形状が加工できないかどうかについて検討を行った。

加工実験は図3に示す高速ミーリング機を使用して行った。ディンプルパターン加工方法としては、上記加工機のテーブル上に平板状の被削材を傾斜させた状態で取り付け、その傾斜面を極小径ボールエンドミルで平面加工を行うこととした。傾斜平面の加工条件は、工具送り方向を加工面傾斜方向に対して直角方向、ピックフィード方向を傾斜平面に平行な方向とし、また

一刀あたり送り量とピックフィード量が等しくなる条件を基本として、送り速度、ピックフィードその他の条件の変化による加工面形状および反射特性の変化を調べた。被削材材質としては被削性を考慮してアルミニウム合金(A5052)を使用し、加工方式はミストクラント(植物性油)による湿式切削とした。なお、上記加工条件については、現在研究開発を継続中であるため、本報では詳細な数値の記載を控える。



図3 加工機

3. 実験結果

3. 1. ディンプル加工結果

加工実験は当初図4(a)のような極小径超硬ボールエンドミル($R0.05\text{mm}$ 一枚刃、コーティングなし)を使用して行い、加工条件を調整することにより前節で示した理想形状に近い加工面を得られることが確認で

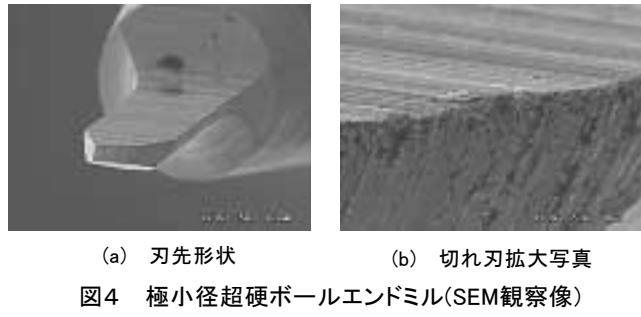


図4 極小径超硬ボールエンドミル(SEM観察像)

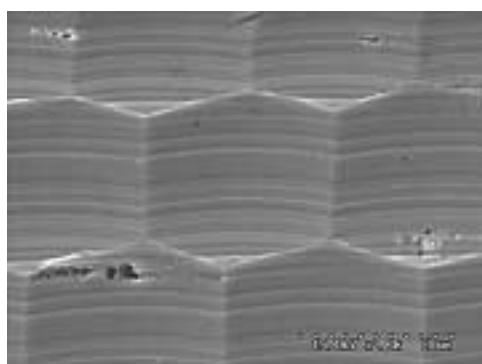


図5 超硬工具によるディンプル加工面の状態
(SEM観察像)

きたが、視角方向により反射特性にばらつきがみられた。この原因は、図4(b)に見られる切れ刃成形時の研削痕や超硬合金微粒子の脱落による切れ刃の凹凸が図5のようにディンプル加工面に転写されたためと考えられる。

そこで加工実験に使用する工具を図6(a)に示す単結晶ダイヤモンドボールエンドミルに変更した。この工具は図6(b)のように切れ刃の銳利さが超硬工具に比べて格段に高く、 R 形状精度も $0.1\mu\text{m}$ 以下となっている。この変更により、加工面形状は図7のように理想的なディンプル形状にかなり近い形状となった。

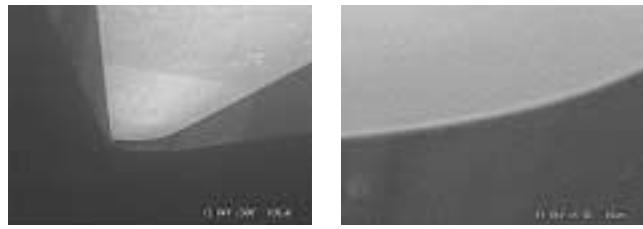


図6 単結晶ダイヤモンドボールエンドミル(SEM観察像)

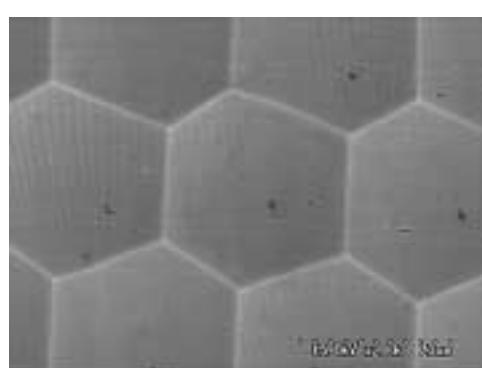


図7 単結晶ダイヤモンド工具による
ディンプル加工面の状態(SEM観察像)

またこの加工面の反射特性も、図8に示すように反射板の理想とされている特性にかなり近いことが確認された。

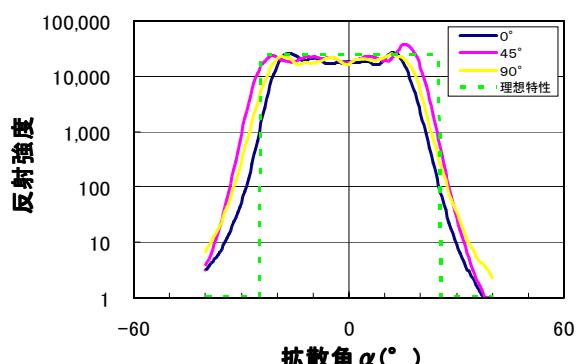


図8 ディンプル加工面の反射特性

3. 2. 加工面の視認性改善

前節において理想に近い反射特性を持つディンプル

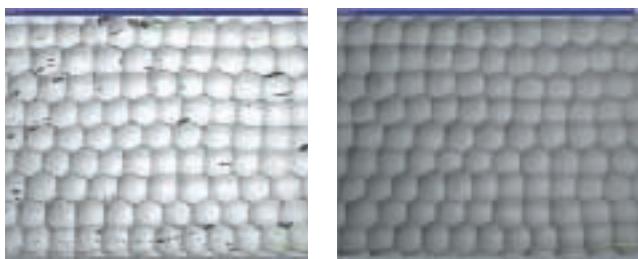
面を加工できることを確認したが、実際に液晶パネルの反射板のマスターパターンとして使用するにはいくつかの問題点があったため、その改善策について検討を行った。

第1の問題点として、パターン加工をNC加工機で行っているため、ディンプルの配置(間隔)に規則性があり、加工面に反射光の干渉色(虹色)や工具送り方向の直線状のスジなどが視認された。これを軽減するため、本研究では平面加工を行う際の工具送り速度を工具パスごとに異なる範囲でランダムに変化させるとともに、図9に示すようなピエゾ素子を使用した揺動装置を作製し、被削材を工具送り方向に対して直角方向に微小振幅で振動させながら加工を行った。これにより、前述の干渉色ならびに送り方向のスジを視認できない程度まで軽減することができた。



図9 微小揺動装置

第2の問題点として、加工面を拡大するとディンプル加工面に数十 μm 程度の微細な傷が多数観察され(図10(a))、これらが反射特性に影響を与えていたことがわかった。この傷は、被削材のアルミニウム合金(A5052)の金属組織中の粒界析出物が切削加工により脱落したものと考えられる。このことから被削材としてはできるだけ不純物や合金元素を含まない材料を使用するのが望ましいため、銅めっきやニッケルめっきの試験片を作製してめっき層にディンプル加工を行った。その結果、これらのめっき試験片では前述のような傷は観察されず(図10(b))、反射特性が大幅に改善されることが確認できた。



(a) アルミニウム合金

(b) 銅めっき

図10 被削材によるディンプル加工面の違い
(LSM観察像)

3. 3. マスター板加工

以上を踏まえて、携帯電話向けの2.5inサイズ液晶パネル用のパターン転写用マスター板の試作を行った。マスター板素材の寸法は $50 \times 40 \times t10\text{mm}$ で、鋼材(SS400)の母材に銅めっきを施したもの用い、めっき層に対してディンプルパターンの加工を行った。

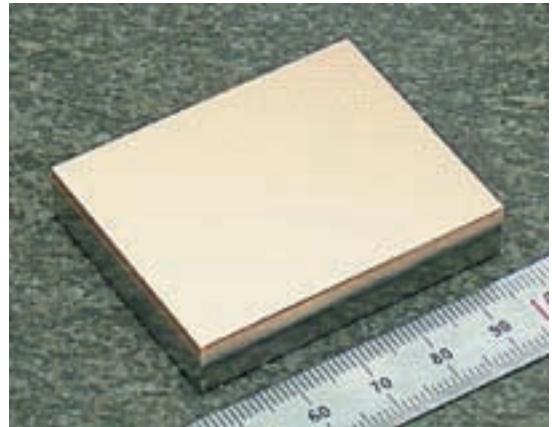


図11 ディンプルパターンマスター板

その結果、図11に示すように $50 \times 40\text{mm}$ の面全体にディンプル加工が施されたマスター板の試作を行うことができた。加工時間は約24時間である。現在、共同研究企業ではこのマスター板を基に、ガラス基板へのパターン転写技術の研究を行っている。

4. 今後の予定

以上、半透過型液晶用反射板の理想的な形状であるディンプルパターンを高速に加工する方法について検討を行い、ほぼ理想に近い特性を持つパターンの加工を行うことができた。また、ディンプルパターン加工面の視認性改善について検討し、2.5in液晶パネル用マスター板の試作加工を行った。

今後は大型液晶パネル用の大サイズマスター板加工技術について検討を加えるとともに、マスター板材質の比較や工具寿命などについての調査・実験を行い、マスター板製造工程を確立する。

参考文献

- 1) アルプス電気株式会社：反射体形成用母型の製造方法及び反射体の製造方法ならびに反射型液晶表示装置の製造方法、特開平11-42649
- 2) 植田正美：微細凹面のミーリング加工法とその装置、特開2002-361510

常圧過熱水蒸気を利用した食品の微生物制御及び加工技術の開発

—常圧過熱水蒸気による白菜付着微生物の殺菌—

Development of food processing technology and microbial control by superheated steam

—Sterilization of microbe on chinese cabbage by superheated steam—

会津若松技術支援センター食品技術グループ 小野和広 遠藤浩志 鈴木英二
株式会社小名浜製作所 三田和男 株式会社天宝デイリーフーズ 高橋喜之

浅漬の製造及び保存中の微生物制御を目的に、熱効率が高く、迅速な加熱に特徴のある常圧過熱水蒸気処理を応用し、白菜に付着する微生物への殺菌効果を検討した。その結果、常圧過熱水蒸気処理は、これまで一般的な方法として採用されている洗浄殺菌剤処理に比べ、白菜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。これにより過熱水蒸気処理は白菜浅漬の製造及び保存中の微生物制御に有効であることが示唆された。

Key words: 過熱水蒸気、白菜、殺菌、浅漬、微生物制御

1. 緒言

常圧過熱水蒸気 (Superheated steam 以下 SHS) は、飽和水蒸気を常圧のまま 100 °C 以上に加熱した熱放射性ガスであり、熱効率が高く、酸化や着色の少ない加熱や乾燥、また短時間での表面殺菌に効果があるとされ¹⁾、近年こうした特徴を農・水・畜産物の加工に応用した研究がさかんに行われるようになった^{2~4)}。

浅漬の製造現場では、従来の方法では原料野菜の除菌や殺菌が不充分であり、病原性菌由来の食中毒事故も否定できず、業界ではより安全な事故防止策の確立が懸案事項とされている。

本研究では浅漬の製造及び保存中における微生物の制御を目的に、原料白菜への SHS 処理が付着微生物の殺菌に有効かどうかを検討した。

2. 実験方法

2. 1. 供試材料

2004 年 7 月～2005 年 3 月に岩手県および茨城県で栽培された白菜を 3 × 3 cm に切りそろえ試料とした。

2. 2. 洗浄殺菌剤およびSHS処理

白菜を洗浄殺菌剤および SHS 処理後、残存微生物を測定して殺菌効果を比較した。対照は 20 倍量の滅菌水で洗浄した白菜とした。

洗浄殺菌剤処理は白菜を 20 倍量の次亜塩素酸ナトリウム (以下 NaClO) および焼成カルシウム製剤 (カイホウ株式会社製 以下カルシウム剤) 溶液中でスターラーにより軽く攪拌しながら 1 分間浸漬した。

SHS 処理は株式会社小名浜製作所が試作した SHS 処理装置を用い、白菜を SHS を飽和させた 30 (幅) × 20 (高さ) × 50 (奥行) cm の加熱槽内で加熱処理した。

洗浄殺菌剤処理後の白菜は 20 倍量の滅菌水で 1 分間洗浄後、また SHS 処理後の白菜は直ちに滅菌水で冷却後、生菌数測定に供した。

2. 3. 白菜の表皮部と内部の微生物の測定

白菜の葉柄部の肉厚部を用い表皮部と内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、また内部はホルマリンに浸漬 (1 分間) 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とした。

2. 4. 微生物の計数方法

無処理、洗浄殺菌剤処理および SHS 処理後の白菜の微生物を下記の方法で計数した。

一般細菌は標準寒天、また大腸菌群はデソキシコレート培地 (ともに栄研化学) を用い常法により計数した。またグラム陽性菌数は 2-Phenylethanol を 0.25% 添加した標準寒天培地⁵⁾ を、グラム陰性菌数は CVT 寒天培地⁵⁾ (日水製薬) を用い、30 °C 2 ~ 4 日間培養後に出現したコロニーをそれぞれ計数した。

硝酸還元菌は SAN (Sulfanilamide Nitrate) 寒天重層法⁶⁾ により 30 °C で 3 日間培養後、出現したコロニーを計数した。

2. 5. 病原菌接種試験

2. 5. 1 供試菌株

VT1/VT2 陰性でリファンピシン耐性自然突然変異株の大腸菌 *Escherichia coli* O157:H7 の血清型株 4 株 (CR-3, MN-23, MY-29, DT-66) および、同様にリファンピシン耐性黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* 4 株 (JCM2179, JCM2413, JCM2874, IFO13276) とした。

2. 5. 2 病原菌液の調製と白菜への接種

Escherichia coli O157:H7 及び *Staphylococcus aureus* のそれぞれ 4 菌株を 37 °C • 18 時間培養し、菌数を調整後、これらを混合して接種用病原菌カクテルを調製した。

白菜を 20 倍量の病原菌カクテル希釀液 (1000 倍) に 5 分間浸漬後、無菌的に 1 時間乾燥したものと NaClO および SHS 処理用の試料とした。

2. 5. 3 病原菌の計数

リファンピシンを $50 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加したトリプティケースソイ寒天培地(栄研化学製、以下TSA-Rif)および、*Escherichia coli* O157:H7、*Staphylococcus aureus*のそれぞれに対応する選択培地の2種の培地を用い、37°C 16～24時間培養後に出現したコロニーを計数した。選択培地は*Escherichia coli* O157:H7はソルビトールマッコンキー培地(日本製薬製、以下SMAC-Rif)、*Staphylococcus aureus*はマンニトール食塩寒天培地(栄研化学製、以下MSA-Rif)を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1. 白菜の表皮部と内部の微生物

図1に白菜の表皮部と内部の微生物分布を示した。白菜の一般細菌は表皮部 2.5×10^6 、内部は検出限界(300CFU/g)以下の 4.7×10^1 で、全体では表皮部とほぼ同じ $1.4 \times 10^6\text{CFU/g}$ だった。また、大腸菌も同様な傾向で、表皮部が 6.9×10^3 、内部では検出されず、全体としては $4.5 \times 10^3\text{CFU/g}$ だった。これにより、白菜の微生物は白菜表皮部に付着しており、内部には進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、白菜に付着する微生物の低減に有効と考えた。

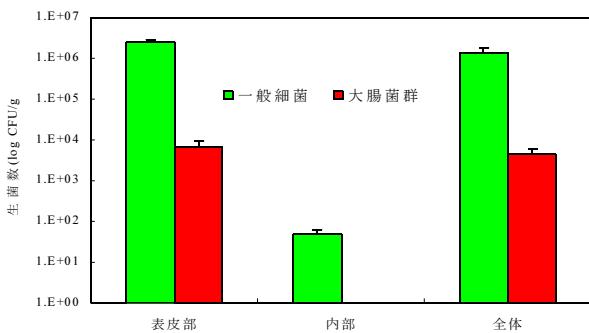


図1 白菜の表皮部と内部の微生物分布

n=3, 2回の平均値と標準偏差を示した。

3.2. 白菜の付着微生物に対する洗浄殺菌剤とSHS処理による殺菌効果の比較

図2に水洗、洗浄殺菌剤(NaClO、カルシウム剤)処理およびSHS処理後の白菜の付着微生物数を測定した結果を示した。

白菜に付着する一般細菌は水洗処理により 1log-CFU/g 、大腸菌群は $1 \sim 2\text{log-CFU/g}$ 程度減少し、大腸菌群は一般細菌に比べ、やや除菌されやすい傾向が認められた。

50～150ppmでのNaClO処理の場合、一般細菌は無処理より 2log-CFU/g 、水洗処理より 1log-CFU/g 程度減少し、また大腸菌群については、無処理より $2 \sim 3\text{log-CFU/g}$ 、水洗処理より 1log-CFU/g 程度減少した。

もっとも高濃度の150ppm溶液で処理後の生菌数は各 $4.4 \times 10^4\text{CFU/g}$ 、 $3.6 \times 10^3\text{CFU/g}$ だった。

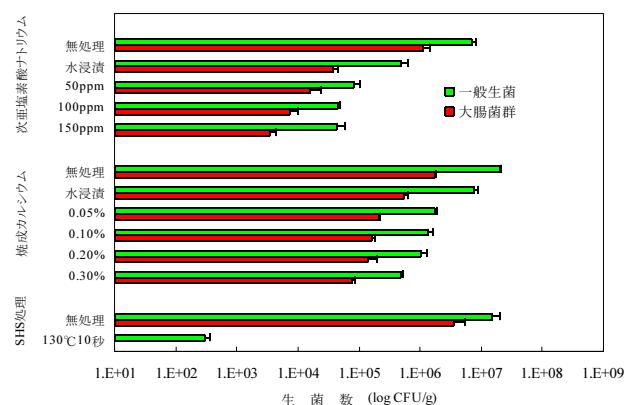


図2 洗浄殺菌剤及び過熱水蒸気処理による白菜の菌数変化

内葉の先(緑葉部)を供試し、20倍量の次亜塩素酸ナトリウム及び焼成カルシウム剤溶液に1分間浸漬した。生菌数はn=3、2回の平均値を示した。

同様に0.05～0.3%でのカルシウム剤処理の場合、一般細菌は無処理より $1 \sim 2\text{log-CFU/g}$ 、水洗処理より 1log-CFU/g 、また大腸菌群については、無処理より $1 \sim 2\text{log-CFU/g}$ 、水洗処理より 1log-CFU/g 程度いずれも減少した。0.3%溶液で処理後の菌数は各 $4.9 \times 10^5\text{CFU/g}$ 、 $7.7 \times 10^4\text{CFU/g}$ だった。

これにより、白菜へのNaClOおよびカルシウム剤処理は 1log-CFU/g 程度の殺菌効果作用が認められ、洗浄による除菌効果と併せて 2log-CFU/g 程度の付着細菌を低減できることがわかった。両処理法とも高濃度ほど低減効果が大きくなる傾向があったが、しかしその差は小さく、本試験で設定した以上に濃度を高める意義は小さいとも考えられた。

一方SHSの場合、処理前 $1.5 \times 10^7\text{CFU/g}$ だった一般細菌は、 $130^{\circ}\text{C} \cdot 10$ 秒処理で 5log-CFU/g 程度減少し $3.1 \times 10^2\text{CFU/g}$ に、また $3.5 \times 10^6\text{CFU/g}$ であった大腸菌群については陰性となった。

以上の結果、SHS処理は、これまで製造現場において一般的に使用されているNaClOや、殺菌効果を目的に利活用が検討されているカルシウム剤^{7) 8)}に比較し、白菜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。

3.3. SHS処理による白菜に付着する一般細菌、グラム陽性菌、グラム陰性菌および硝酸還元菌の変化

表1に、白菜に付着した一般細菌、グラム陽性菌、グラム陰性菌および硝酸還元菌のSHS処理による変化を示した。

無処理の白菜には $1.6 \times 10^6\text{CFU/g}$ の一般細菌が付着していた。その中でグラム陰性菌は $3.5 \times 10^5\text{CFU/g}$ であり、グラム陽性菌 ($1.1 \times 10^5\text{CFU/g}$) よりやや多い傾向があった。また、硝酸還元菌は一般細菌の約7%

表1 白菜に付着した一般細菌、グラム陽性菌、グラム陰性菌、硝酸還元菌の過熱水蒸気処理による変化 (CFU/g)

生菌数 ¹⁾	無処理	110°C		130°C	
		5秒	10秒	5秒	10秒
一般細菌	1.6×10^6	4.9×10^4	<300	1.9×10^4	<300
グラム陽性菌	1.1×10^5	4.7×10^3	<300	2.5×10^3	<300
グラム陰性菌	3.5×10^5	3.5×10^3	<300	1.9×10^3	<300
硝酸還元菌	1.1×10^5	3.0×10^3	<300	2.0×10^3	<300

1) n=3, 2回復の平均値を示した。

2) 内葉の先(緑葉部)を加熱後、直ちに滅菌水にて冷却し測定した。

に当たる 1.1×10^5 CFU/g だった。

グラム陽性菌、グラム陰性菌はともに 110 °C、130 °C・5秒の SHS 処理で 2log-CFU/g 減少し、さらに 10 秒処理では 300CFU/g(検出限界)以下に減少した。

処理前のグラム陽性菌はグラム陰性菌より少なかつたが、5秒処理後は 110 °C、130 °Cともグラム陰性菌よりも多く、既報⁹と同様、やや高い耐熱性を示した。

硝酸還元菌は 110 °C、130 °C 处理とも 5秒では 2 log-CFU/g 程度減少し、10秒処理では 300CFU/g 以下となつた。

以上の結果から、白菜への 110 °C・10秒以上の SHS 处理は、付着するグラム陽性菌、グラム陰性菌および硝酸還元菌を、300CFU/g(検出限界)以下に低減できることがわかつた。

漬物原料野菜に付着するグラム陰性菌の半数が硝酸還元能を有することが報告¹⁰⁾され、一方で健康上の観点から問題視されている亜硝酸¹¹⁾が硝酸還元菌によって生成されることを併せ考えると、白菜への SHS 处理は亜硝酸蓄積や汚染菌の少ない漬物の製造に有効であることが示唆された。

3. 4. 白菜に付着させた病原性細菌に対する NaClO 处理および SHS 处理の殺菌効果の比較

図3に *Escherichia coli* O157:H7 を付着させた白菜を NaClO および SHS 处理し、TSA-Rif と SMAC-Rif により計数した結果を示した。

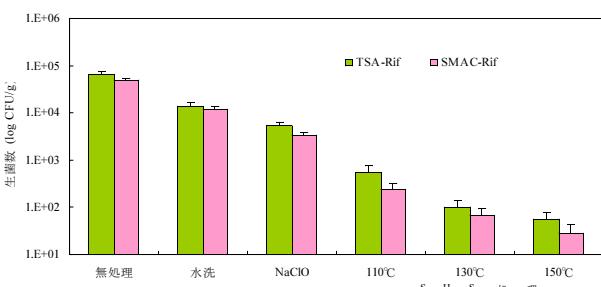


図3 *E. coli* O157:H7に対するNaClOとSHS処理による殺菌効果の比較

1) TSA 及び SMAC 培地で計数した生菌数の平均値および標準偏差を示した。(n=3, 3回復)

2) 水洗、NaClO処理はそれぞれ20倍量の滅菌水およびNaClO(100ppm)溶液に1分間浸漬した。

3) SHS処理はそれぞれの温度で10秒行った。

TSA-Rif で計数した場合、付着菌数は 6.6×10^4 CFU/g だったが、水洗処理では約 1/5 の 1.4×10^4 CFU/g に、NaClO 処理では $1\log$ -CFU/g 程度減少し 5.3×10^3 CFU/g になった。一方、SHS 処理では 110 °C では $2\log$ -CFU/g 程度減少して 5.5×10^2 CFU/g に、さらに、130 °C および 150 °C では $3\log$ -CFU/g 程度減少して検出限界以下となつた。

SMAC-Rif により計数した場合、TSA-Rif に比べ、無処理や水洗処理では 14 ~ 25%、NaClO 処理では 36%、SHS 処理では 33 ~ 56% いずれも少なかつた。しかし、処理による生菌数の変化は TSA-Rif とほぼ同様の傾向を示し、NaClO 処理では $1\log$ -CFU/g 程度減少したのに対し、SHS 処理では処理温度 110、130、150 °C のいずれも $2\log$ -CFU/g 以上減少して検出限界以下となつた。

TSA-Rif による計数では、選択剤として抗生物質を用い、TSA など損傷菌回復力の高い培地を使用することで、効果的に白菜の常在菌由来のバックグラウンドコロニー形成を抑制しつつ、損傷菌の検出効率を上げることが可能である¹²⁾。

以上の結果から、SHS 処理は白菜に付着した *Escherichia coli* O157:H7 を検出限界以下まで低減することが可能であり、損傷菌の回復を考慮しても NaClO 処理では期待できない顕著な殺菌効果のあることが明らかとなつた。

図4に *Staphylococcus aureus* を付着させた白菜を NaClO および SHS 处理し、TSA-Rif と MSA-Rif により計数した結果を示した。

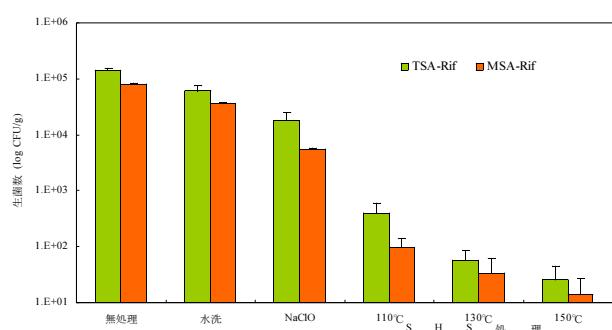


図4 *S. aureus* に対するNaClOとSHS処理による殺菌効果の比較

1) TSA 及び MSA 培地で計数した生菌数の平均値および標準偏差を示した。(n=3, 3回復)

2) 水洗、NaClO処理はそれぞれ20倍量の滅菌水およびNaClO(100ppm)溶液に1分間浸漬した。

3) SHS処理はそれぞれの温度で10秒を行つた。

TSA-Rif による計数の結果、 1.4×10^5 CFU/g だった付着菌数は、水洗処理により $0.5\log$ -CFU/g、NaClO 処理により $1\log$ -CFU/g 程度減少し、それぞれ 6.2×10^4 、 1.8×10^4 CFU/g になった。一方、SHS による 110 °C 处理では $3\log$ -CFU/g 程度減少し 3.9×10^2 CFU/g に、さらに 130 および 150 °C 处理では 300CFU/g(検出限界)以下となつた。

界) 以下に減少した。

MSA-Rif で計数した結果、TSA-Rif よりは、いずれも 40 ~ 75% 少なかつた。しかし、各処理による生菌数の変化は TSA-Rif とほぼ同様の傾向を示し、NaClO 処理では 1log-CFU/g 程度減少したのに対し、SHS 処理では 110、130、150 °C のいずれも 2 ~ 3 log-CFU/g 減少して 300CFU/g (検出限界) 以下となつた。

これにより SHS 処理はグラム陽性の病原菌である *Staphylococcus aureus* に対しても顕著な殺菌効果のあることがわかつた。

4. 結言

浅漬の製造および保存中の微生物を制御することを目的に、白菜への SHS 処理が付着微生物の殺菌に有効かどうかを検討した。その結果、SHS 処理はこれまで一般的な殺菌方法として採用されている NaClO 処理に比較し、白菜の常在菌や付着させた病原性細菌の殺菌に顕著な効果のあることが明らかとなつた。これにより SHS 処理は白菜浅漬の製造や保存中の微生物制御に有効であることが示唆された。

謝辞

本試験を遂行するにあたり、微生物の測定方法や病原菌の接種試験、過熱水蒸気処理方法等についてご指導とご助言を賜りました東京都立食品技術センター主任研究員、宮尾茂雄氏、独立行政法人食品総合研究所食品衛生対策チーム、稻津康弘氏、同製造工学研究室長、五十部誠一郎氏に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 保坂秀明 : 常圧過熱水蒸気の食品への利用, 食品工業, 8.30. 46-55 (1999).
- 2) 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).
- 3) 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高品質化, 食科工, **51**, 167-171 (2004).
- 4) 森下敏朗, 小窪正人, 堂園眞澄, 河野幹雄, 井戸川幸弘, 水光正仁 : 豚レバーの食材化と品質変化, 宮崎県工業試験場・宮崎県食品加工研究開発センター研究報告, **42**, 121-126 (1997).
- 5) 宮尾茂雄, 青木睦夫 : 浅漬けにおける亜硝酸生成と微生物の挙動, 東京都農業試験場研究報告, **19**, 121-136 (1986).
- 6) 宮尾茂雄 : 発酵漬物における微生物制御, 食科工, **44**, 1-9 (1997).
- 7) 峯 裕喜, 栖原 浩, 山中俊介, 一色賢司 : カルシウム製剤の肉製品への応用, 食科工, **42**, 268-272 (1995).
- 8) 一色賢司, 栖原 浩, 水内健二, 德岡敬子 : カルシウム製剤による微生物制御の可能性について, 食科工, **41**, 135-140 (1994).
- 9) 宮尾茂雄, 小川敏男 : 温和過熱が発酵漬物由来細菌の生育に及ぼす影響, 日食工誌, **37**, 433-438 (1990).
- 10) 宮尾茂雄 : 発酵漬物における微生物制御, 食科工, **44**, 1-9 (1997).
- 11) 林 俊郎, 尾上とし子 : 栄養学雑誌, **54**, 353 (1996).
- 12) Inatsu, Y., Md. Latiful Bari., Kawasaki, S. and Isshiki, K. Construction and Validation of Antibiotic Resistance *Escherichia coli* O157:H7 Strains for Acidic Foods. *Jpn.J. Food Microbiol.*, **20**, 177-183 (2003).

次世代プラスチックの製造技術の開発（第3報）

—クレー/PPナノコンポジットによる漁業用フロートの成形—

Nano-Composite Polymer

-Injection Molding and Heat Fusion of Clay/Polypropylene Nanocomposite-
研究開発部材料技術グループ 長谷川隆 菊地時雄 高瀬つぎ子
クニミネ工業株式会社 榎戸洋之
宇部樹脂加工株式会社 秋山恵司

ポリプロピレン／クレイナノコンポジット材料について熱溶着成形による水産用フロートの試作を行ない、試作物の性能や溶着条件について検討した。

Key words:ナノコンポジット、クレー、結晶化、弾性率、核剤

1. 緒言

水産用フロートは漁場、養殖施設、海洋工事現場、ダムといった水産関係の現場において使用されるいわゆる「ウキ」と呼ばれるものであり、漁法・水深・環境・用途の違いにより素材、形態の異なる製品を細分化した形で製造している。

その製法の概要は射出成形によって作製した半球状の成形品を熱溶着装置によって接合し、中空のフロート製品を得るといった形になる。

使用されるプラスチック材料は、ABS樹脂及びオレフィン系樹脂である。一般にABS樹脂は剛性が高く水圧の高い環境で使用される。ただし、耐薬品性には劣るため、海水中で長期使用する際に生じるフロートへの藻の付着を防止するいわゆる耐防藻剤を塗布することができない。オレフィン系の材料は耐薬品性が高く藻の付着を防げるが、剛性はABS樹脂と比較して劣っているため、高水圧下における使用は難しい。またオレフィン系材料は比重が軽く同一形状の成形品でもより大きい浮力が生じるという利点を持つ。

オレフィン系材料の剛性をABS程度まで向上させるには、ガラス・カーボン繊維に代表されるフィラーを添加することが一般的に行われているが、これらはコストが高くかつリサイクルが難しいといった欠点を持つ。また材料の持つ軽量というメリットが失われる。

近年、ナノコンポジット材料と呼ばれるフィラーの分散をナノメートルオーダーで制御する超微細分散系の材料が注目を集めている。均一な分散が実現できれば少量の配合で性能が著しく向上するため経済的に有利であり、軽量というメリットも失うことなく、なおかつ超微細構造が壊れにくいという性質からリサイクルにも耐える材料であるといわれている。

本研究ではナノフィラーとして粘土鉱物（クレー）、ポリマーとしてアイソタクチックポリプロピレン（i-PP）を用いたナノコンポジット材料について、

製造工程から微細構造観察、物性評価、構造材料への応用といった分野までの研究を行ってきた。

第1報では、数種の材料について微細構造観察および結晶化度の測定を行い、微量の核剤とクレーの複合配合が機械的物性に支配的な因子である結晶化度の上昇に有効であるという結果を得た。

第2報では第1報の結果をもとに二軸混練押出機を用いて異なった配合比の試料を数種試作し材料の強度測定を行ない、核剤とクレーの複合配合が材料の剛性向上に有効であるという結果を得た。

本報告では、第1報、第2報の結果をもとに水産フロート試作用のポリプロピレン／クレイナノコンポジット材料を作製し、水産用フロートを製造した結果について報告する。

2. 実験

2. 1. 作製物

通常、ポリプロピレンで作製している水産用フロートタイプCHP-10（外径300mm）と同一の形状を作製した。

2. 2. 原料

以下の材料を配合し、クレイ／PPナノコンポジット材料を作製した。

クレイ：クニミネ工業（株）クニピアD

PP：サンアロマー（株）PM600A

核剤：大日本インキ化学工業（株）AL-PTBBA

配合比は前報の結論を基にし、クレイ配合量10wt%、核剤配合量0.2wt%とした。

2. 3. 射出成形工程

供給された原料について型締め力450トンタイプの射出成形機を用い、熱溶着機に供給される半球状の成形品を作製した（写真1）。

2. 4. 熱溶着成形

2. 3. の射出成形品2個を熱溶着装置に溶着部に向かい合わせた方向に取り付け、あらかじめ所定の温度に設定してある熱板を溶着部の間にはさみ、



写真1 射出成形品



写真3 水中への投与

溶着部を溶融させる。熱板の温度は200°C前後とした。

溶着部が十分溶融したら、熱板をすばやく取り外し溶着部同士を合わせ、両端から空気圧で押し込み密着させる。その状態で均一に溶着させるため試料を回転させ、冷却後製品として取り出した（写真2）。



写真2 水産用フロート試作品

ものに近い。こういった材料については耐衝撃性が十分かどうか厳密な試験を行う必要性がある。

また溶着部の強さについては試作した範囲内では、十分な最適条件を見つけることは難しい。藻の付着の問題も含め、今後製品の耐圧試験や長期の実環境試験を行う必要があると思われる。

4. 結言

ポリプロピレン／クレイナノコンポジット材料について熱溶着成形により、水産用フロート材料の試作を行なった。試作品を得ることには成功したが、材料としての妥当性は、今後の検証が必要である。

3. 結果と考察

2. 3. における射出成形品を水中に投与すると写真3に見られるように水に浮き、比重が1以下であることは確認できた。

成形品に触った感触としてはオレフィン系材料のような弾力を感じず、どちらかといえばポリカーボネートといったような剛直な非晶性樹脂の成形品の

亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術

—密度汎関数法による Methyl gallate のスペクトル解析—

Technology of Chemical Conversion Treatment by Chromium-free Formation for Zinc Plating

-Spectrum Analysis of Methyl Gallate by DFT Calculation-

企画支援部連携支援グループ 鈴木雅千 大堀俊一
研究開発部材料技術グループ 渡部 修 宇津木隆宏 大河原薰
株式会社サンビックス 室井良一
郡山チップ工業株式会社 斎藤敏雄

亜鉛めっきとタンニン酸皮膜との界面構造の解析のためのモデル化合物として Methyl gallate を選定し、実際の赤外吸収スペクトルと XPS スペクトルを測定した。さらに、これに対応した B3LYP/6++31G(d) による量子化学計算を行い、比較、検討した。その結果、この計算法が赤外吸収スペクトルと XPS スペクトルの定性的な理解に利用可能であること、Methyl gallate がタンニン酸の赤外吸収スペクトルの変化を探るのにモデル化合物として利用可能であることが確認された。

Key words: タンニン酸、Methyl gallate、密度汎関数法

1. 緒 言

タンニン酸が亜鉛の化成処理に有効であるという報告は 1978 年に渡辺らによってなされている^{1),2)}。この中では、亜鉛表面酸化層がタンニン酸のガロイル基の水酸基と水素結合で結合し、一部は加水分解で生じた没食子酸 (Gallic Acid) やガロイル没食子酸に溶かされてカルボン酸塩を作つて皮膜中に取り込まれている構造が提案されている。この構造が正しければ加水分解を行えない縮合型タンニンは十分な耐食性を持つ皮膜を作れないはずであるが、我々の調査によれば複数の植物から抽出した縮合型タンニンはタンニン酸とほぼ同程度の耐食性を示している³⁾。また、活性化処理を行い、表面酸化層を除去した方が、皮膜生成性が良いという結果も得ている。

そこで本研究では、亜鉛とタンニン酸皮膜との界面構造を再度検討し、今後の皮膜の改質へ向けての指針を得ることを目的とした。その第 1 段階として、亜鉛の上に作製した Methyl gallate 皮膜について、量子化学計算を用いた構造解析を行うこととした。

2. 実 験

2. 1. 試薬

タンニン酸 (関東化学(株)製)

Methyl gallate (関東化学(株)製)

亜鉛板 (株)ニラコ製)

2. 2. 試験片の作製

10×10 mm の大きさの亜鉛板の表面をバフ研磨し、メタノールで洗浄後 1% のタンニン酸又は Methyl gallate 水溶液に 30 秒浸漬し、引き上げて風乾、測定サンプルとした。

2. 3. 測定

作製した試験片を XPS、FT-IR にて測定した。用いた装置は以下のとおり。

XPS : Quantum 2000 (アルバック・ファイ(株)製)

・X線源 : Al モノクロ (1486.6eV)

・出力 : 25W

・ビーム径 : 0.1mm

・中和銃 : on

・分解能 : 0.8eV (ワイドスペクトル測定時)、0.1eV (ナロースペクトル測定時)

FT-IR:Nexus670+Continuum(サーモエレクトロン(株)製)

・分解能 : 4cm⁻¹

2. 4. 量子化学計算

量子化学計算ソフトは Gaussian03 Revision-B.05 (Gaussian 社) を用いた。計算方法は、密度汎関数法 (DFT 法) を用いた。Functional は B3LYP を用いた。基底系は 6++31G(d) を用いた。計算に用いたコンピュータは自作の Pentium4 (2.8GHz) マシンで、OS は Windows XP professional、メモリーは 2GB、HD は 120GB である。

3. 結果と考察

3. 1. モデル化合物としての Methyl gallate

タンニン酸の主成分はグルコースに没食子酸がエステル結合した構造を持つ。図1はタンニン酸水溶液のMSスペクトル(インフュージョン測定、負イオンモード)である。 $m/z=1000$ 付近を中心に $m/z=152$ 間隔でピークが認められる。この間隔はエステル化した没食子酸の分子量($C_7H_6O_5$ (170)- H_2O (18))に一致し、例えば $m/z=1243$ は、グルコース環1個に没食子酸が7個エステル結合した構造に相当する(図2)。タンニン酸が亜鉛と相互作用を持つとすれば、ガロイル基の水酸基、カルボニル基、ベンゼン環の π 電子であり、立体的にグルコース環は起こりづらいのはあきらかである。そこでグルコース環をメチル基で置き換えた Methyl gallate(図3)をタンニン酸のモデル化合物として選定した。Methyl gallateがタンニン酸と同様に亜鉛板上に皮膜を作製するなら、スペクトルの帰属を含めて構造解析が行いやすくなる。

研磨した亜鉛板をタンニン酸とMethyl gallateに浸漬すると、どちらの板も表面に干渉色が現れ、皮膜の作製が確認された。図4は試薬のタンニン酸と試薬のMethyl gallate、及び試薬が亜鉛板上に作製した皮膜の赤外吸収スペクトルである。試薬のタンニン酸は分子量が大きいため各ピークがブロードではあるが、Methyl gallateとよく対応するピークを持っている。また、 $1400\sim1700\text{cm}^{-1}$ のピークが低波数側へシフトしているように見えるのもタンニン酸とMethyl gallate両者同じである。このことよりMethyl gallateは亜鉛と相互作用を持って皮膜を作製し、その様式はタンニン酸と同様であることが確認された。つまりタンニン酸のモデル化合物としてMethyl gallateが利用できることが確認された。

3. 2. 量子化学計算結果

Methyl gallateの構造最適化、振動数計算をB3LYP/6++31G(d)で行った

3. 2. 1. 赤外吸収スペクトルの帰属

図5に振動数計算結果を実測のMethyl gallateと並べて示した。強度の再現性は一部良くないが、高波数側からのピークの並びがよく再現されている。この計算より、低波数側へシフトした $1400\sim1700\text{cm}^{-1}$ のピークは 1694cm^{-1} がカルボニル基のC=O伸縮、 $1616\sim1443\text{cm}^{-1}$ にかけてのピークはベンゼン環の伸縮と水酸基、 $\Phi-\text{H}$ の面内変角が複合したものと帰属された。

3. 2. 2. XPSスペクトルの帰属

図6にDFT固有エネルギー値より計算されたC1sとO1sのXPSスペクトルを実測のMethyl gallateと並べて示した。 $\pi-\pi^*$ シェイクアップ(実測値で292eV)

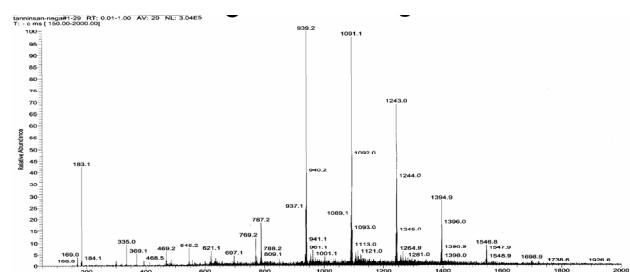


図1 タンニン酸のMSスペクトル

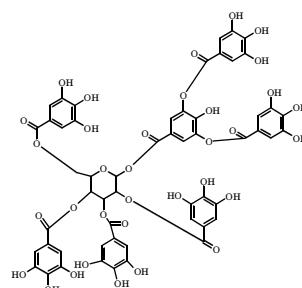


図2 タンニン酸の推定構造



図3 Methyl gallate

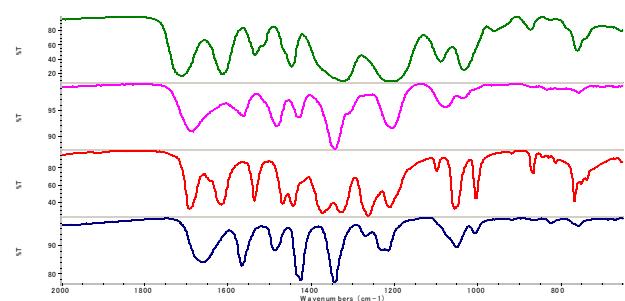


図4 タンニン酸と Methyl gallate のスペクトル変化
上から、タンニン酸、タンニン酸被膜、Methyl gallate、
Methyl gallate 被膜

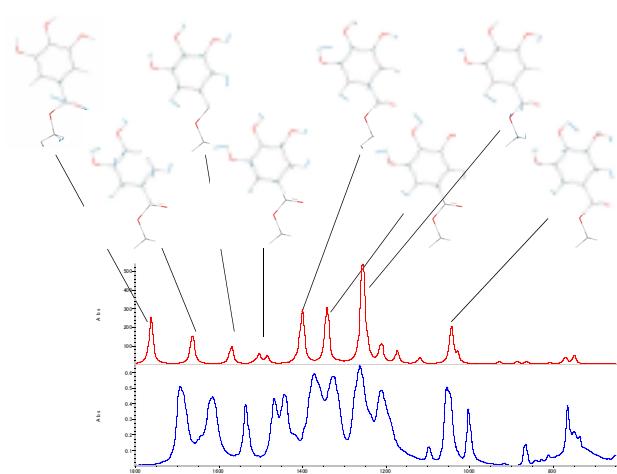


図5 振動数計算結果

上：6++31G(d)計算結果 下：Methyl gallate 試薬

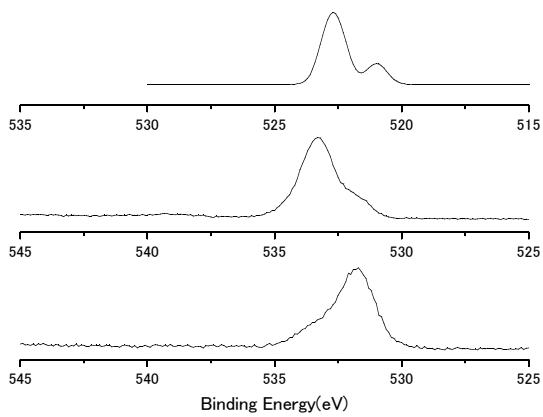


図 6-1 Methyl gallate の O1s スペクトル
上から、計算結果、Methyl gallate 試薬、同被膜

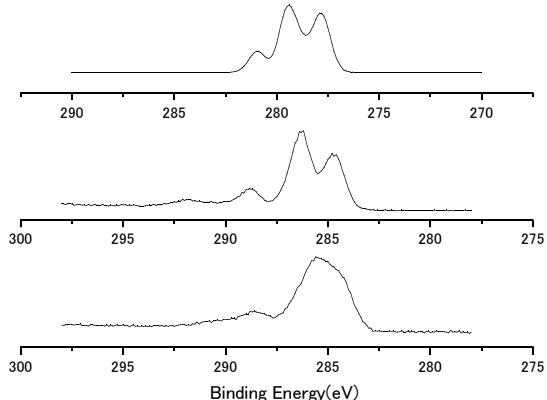


図 6-2 Methyl gallate の C1s スペクトル
上から、計算結果、Methyl gallate 試薬、同被膜

のピークを除けばスペクトルの形状は実測値とよく対応し、定性的理解には十分である。

各ピークは高結合エネルギー側から、C1s はカルボニル基、水酸基と結合した炭素、酸素と結合していないベンゼン環の炭素と、O1s は単結合の、二重結合の酸素と帰属された。従来からのケミカルシフトのデータとも矛盾しない結果で、B3LYP/6++31G(d)によるDFT法がMethyl gallateに対して有効であることがわかつた。

3. 2. 3. 電荷分布

Methyl gallate の各原子上の Mulliken の電荷分布を図 7 に示す。注目すべきは水酸基の 3 つの水素が 0.51~0.55 と高い正の値を示すことである。比較のために同じ方法で計算した没食子酸の電荷分布を図 8 に示す。カルボキシル基の水素の電荷は 0.529 である。このことより Methyl gallate の水酸基の水素は水中で

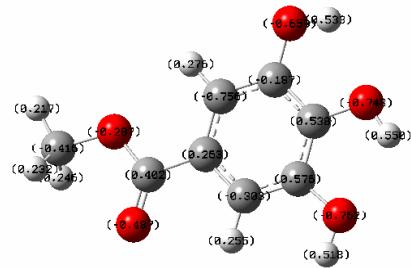


図 7 Methyl gallate の電荷分布

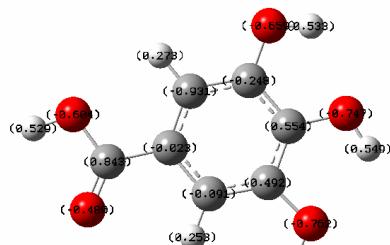


図 8 没食子酸の電荷分布

は没食子酸と同等か、より強い酸として働くことが推察できる。特に中央の水酸基の水素がイオン化しやすいと思われる。

3. 3. 亜鉛上の Methyl gallate のスペクトル解釈

赤外吸収スペクトルにおけるベンゼン環伸縮の低波数シフトは、環のひずみが大きくなつたことを示す。XPS スペクトルは、C1s では $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークが小さくなり全体に低結合エネルギー側へシフトしたように見える。特に水酸基と結合した炭素のシフト量は -0.53eV と大きい。O1s では単結合のピーク高さが小さくなり、二重結合の酸素が増加したように見える。これらの結果はすべて Methyl gallate の水酸基に変化が生じたことを示唆している。エステル結合が加水分解を受けてカルボキシル基を生じ亜鉛と結合する構造からはこの変化の説明はつかない。

3. 4. 亜鉛との界面構造の計算

現在 Methyl gallate と亜鉛クラスターの界面構造を計算している。亜鉛の結晶構造を基に 001 面を持つクラスターを作製し、Methyl gallate やそのイオンを近づけて構造最適化、振動数計算を行っているが、基底関数の数が約 3 倍に増えるため、1 モデルの計算時間は Methyl gallate 単体の 100 倍近くになる。計算は現在も順次進行中である。

一例として水酸基からプロトンが 2 個はずれた”2-“の状態の計算結果(XPS、赤外吸収スペクトル)を図 9 に示す。

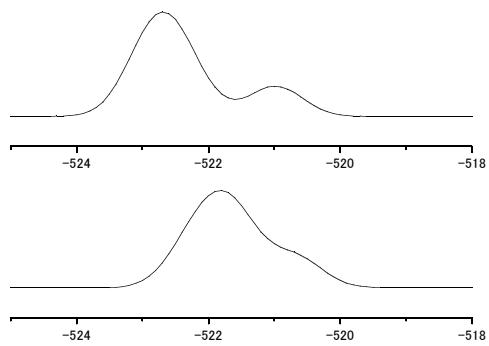


図 9-1 Methyl gallate の O1s 計算結果
上 : Methyl gallate 下 : クラスター モデル

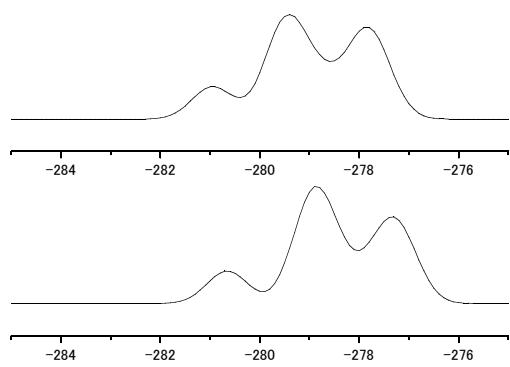


図 9-2 Methyl gallate の C1s 計算結果
上 : Methyl gallate 下 : クラスター モデル

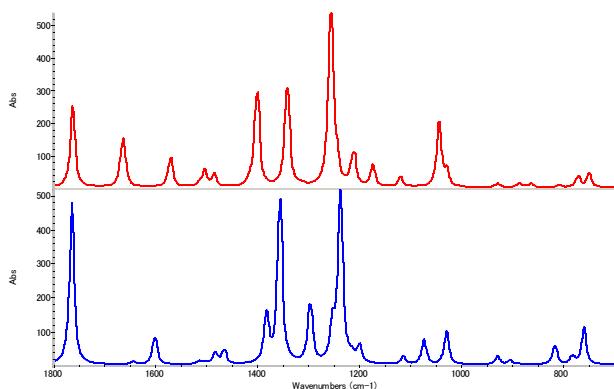


図 10 振動数計算結果
上 : Methyl gallate 下 : クラスター モデル

4. 結 言

亜鉛めっきとタンニン酸皮膜の界面構造の解析のためのモデル化合物として、Methyl gallate を選定し

た。Methyl gallate は亜鉛板上に皮膜を作製し、赤外吸収スペクトル変化よりタンニン酸のモデル化合物として有効であることが確認された。また、B3LYP/6++31G(d)による量子化学計算は、赤外吸収スペクトルと XPS スペクトルの定性的理解に利用可能であることが確認された。亜鉛上の Methyl gallate 皮膜の赤外吸収スペクトルと XPS スペクトルの変化は、亜鉛と Methyl gallate の結合に水酸基の構造が関与していることを示唆していた。

参考文献

- 1) 渡辺 孝, 川崎博信, 垂水英一, 門 智; 金属表面技術, **29**, 38(1978)
- 2) 渡辺 孝, 川崎博信, 垂水英一, 門 智; 金属表面技術, **29**, 523(1978)
- 3) 渡部 修, 室井良一; 福島県ハイテクプラザ試験研究報告－平成 13 年度
- 4) Gaussian 03, Revision B.05,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- 5) Foresman, Frisch, 田崎健三; 電子構造論による化学の探究, Gaussian 社
- 6) 日本化学会編: 第 5 版実験化学講座 12—計算化学, 丸善(株)
- 7) 日本表面科学会編: X 線光電子分光法, 丸善(株)
- 8) 平山令明; 実践量子化学入門, (株)講談社.

有機赤外線センサーを利用したマイクロデバイスの開発

Development of Micro Devices with Organic IR Sensor

研究開発部プロセス技術グループ 伊藤嘉亮 本田和夫 三瓶義之 安齋弘樹

システム技術グループ 大内繁男 吉田英一 高橋 淳

株式会社コンド電機

小林好之 近藤善一

株式会社ホロニック

斎藤 宏

有機薄膜技術と微細加工技術（MEMS）の応用として、室温で使用できる赤外線熱画像センサーの開発を行い、ポイント型の素子、二次元の素子の試作と素子の増幅、駆動回路を作製した。開発した素子は、応答速度が4 KHz以上という高い応答性を持つことがわかった。また、制御ソフトにより、熱源の移動をコンピューターディスプレイ上に表示することに成功した。

Key words:赤外線センサー、焦電、有機薄膜、微細加工、熱画像

1. 緒言

近年、薄膜技術とフォトリソグラフィを組み合させた、いわゆる半導体プロセスを応用して、サブミリやサブミクロンサイズの加工を行う MEMS 技術 (Micro Mechanical Electric System : マイクロマシン技術) により、従来にはないさまざまな微細部品が開発されている。また、それら装置の低価格化、小型化により、これまで主に大企業が行ってきた小型センサーなどの微細部品の開発に中小企業が参入できる環境が広がってきている。特にセンサーなどにおいては、微細構造を積極的に利用して高応答、高感度を実現しているものが開発されている。一方、用途の多様化を反映して少量多品種の生産が望まれており、大企業では商品化が難しいものも少なくなく、中小企業での商品化が期待されている。

しかしながら、MEMS 技術は IC 作製技術を基本としており、中小企業にはなじみの薄い技術であり、プロセス自体も公開されていないものが多い。そのため、中小企業への技術導入が進んでいないのが現状である。

そこで本研究では、比較的構造および製法が単純であり、用途の広い赤外線素子に着目し、MEMS 技術により非冷却で応答速度の速い小型赤外線センサーを開発し、MEMS 技術による微細加工プロセスを確立するとともに、その技術を県内の中小企業に普及することを目的とした。さらにそれらセンサーの応用として、素子を2次元状に配置して画像素子とし、作製した素子をドライブする回路を試作して赤外線熱画像の表示を試みた。

2. 研究体制

研究体制は次のとおりである。

- ・素子の試作開発

プロセス技術グループ、(株) コンド電機

・樹脂基板の開発

(株) コンド電機、プロセス技術グループ

・増幅回路、駆動回路、ソフトウェアの開発

システム技術グループ、(株) ホロニック

3. 研究内容

3. 1. 焦電性有機薄膜の成膜

本研究では、赤外線感応部に有機焦電体を用いた。有機焦電体は、原料が低コストであり、比較的低い温度での成膜が可能であり、無機焦電体よりも高い応答速度をもつなどの特徴がある。有機焦電体には、一般的な蒸着システムで成膜が可能なポリ尿素を用いた。成膜方法としては、MDI、MDA を原料として、蒸着重合法や積層重合法などを用いて、1～数 μ m 厚のポリ尿素薄膜を作製した。焦電性の付与のために配向処理が必要であるが、今回はポリ尿素薄膜を2つの電極ではさみ、電極間に直接電圧を印加するダイレクトポーリング法を試みた。

3. 2. 有機焦電体薄膜の微細化技術の開発

微細素子を作製する際にポリ尿素薄膜も微細化する必要がある。ポリ尿素薄膜が溶媒不溶であること、サブミリサイズになると金属板マスクによるパターン化が難しいことから、ポリ尿素上に金属薄膜を成膜、パターン化し、酸素エッチングを行うことにより、ポリ尿素膜を数十～数百 μ m サイズに微細化することに成功した。

3. 3. 焦電性有機薄膜を利用した赤外線センサーの開発と画像素子化

素子化するための、プロセスの確立を行った。センサー構造としては、シリコン基板上に電極を

形成し、それを下電極としてポリ尿素薄膜を金属薄膜ではさむ構造とした。また、素子の基板下部を空洞にする熱絶縁構造の形成方法について検討をした。それらのプロセスを用いて、ポリ尿素赤外線素子を2次元に配置し、画像センサー用の素子の作製を行った。(図1(a), (b))

3.4. 热絶縁構造をもつ有機赤外線センサー用樹脂フィルム基板の開発

シリコン以外の基板の可能性として、ポリイミドフィルム上へのセンサーの作製を試みた。ポリイミドフィルムに熱絶縁構造をもたせるために、シリコンウェハー上に高アスペクト用レジストにより一定間隔の柱を形成した。これに、蒸着重合法によりポリイミドフィルムを形成した。(図2)

3.5. 有機赤外線センサーの増幅回路の開発とセンサーの評価

焦電型赤外線センサーはハイインピーダンス素子であり、出力信号の増幅には高い低リーク性、

耐ノイズ性が求められる。今回は、その点を考慮して微弱信号の有機赤外線センサーの信号増幅回路を作製し、周波数応答性などの特性を評価した。

また、画像素子用増幅、駆動回路および制御ソフトを開発し、熱源の移動をコンピュータディスプレイ上に表示することに成功した。(図3)

3. 結言

この研究は、平成14年度～16年度の3年間、電力移出県等交付金助成事業として行われた。詳細な内容と結果については、平成17年3月発行の研究成果報告書「有機赤外線センサーを利用したマイクロドバイアスの開発」を参照されたい。

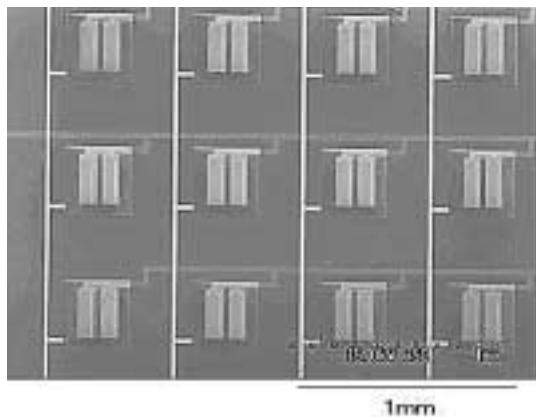


図1(a) 热画像用2次元有機焦電素子

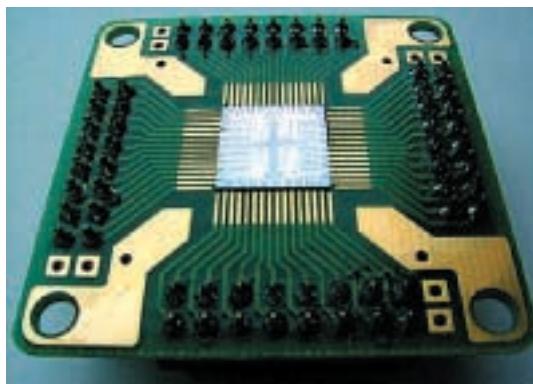


図1(b) 基板に実装した2次元有機焦電素子

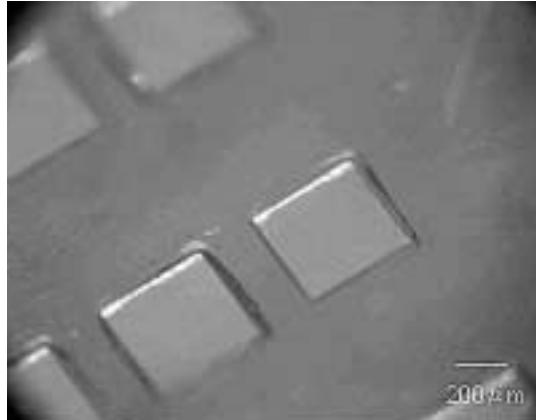


図2 热絶縁構造を持つ樹脂フィルム基板

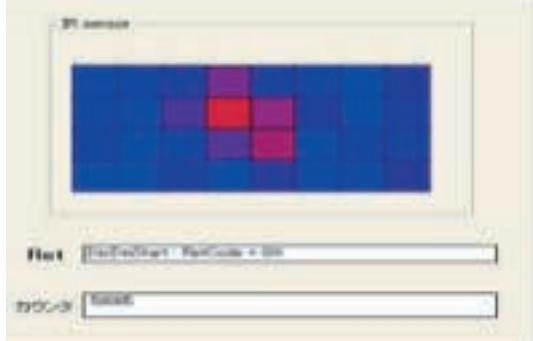


図3 2次元素子による熱源の観察

スーパー繊維を活用した産業資材の開発（第3報）

Development of industrial materials by the use of a super fiber. III

福島技術支援センター繊維・材料グループ 菅野陽一 三浦文明 長沢 浩 伊藤哲司

吉田正尚 東瀬 慎 佐々木ふさ子

株式会社ニーズプロダクト 株式会社シラカワ二本松工場

電材産業協同組合 日本素材株式会社

三次元織物は平面の織物より厚みが加わるために、より強度が増し、軽量、耐熱、強度の点から次世代の産業資材として航空、宇宙、自動車、機械、建築材料などの各分野で関心が高まっています。本研究では炭素繊維織物の積層縫合技術を確立し、今後需要の増大が見込まれる産業資材分野へ市場進出を図るのが目的です。16年度（最終年度）は重ねた炭素繊維織物の強度を損なわずに縫合する技術を確立しました。（現在特許出願中）

そして、平成16年12月に研究成果発表会を開き開発した技術の普及を行い、参加した県内外の企業から好評を得ることが出来ました。今後は開発した三次元織物サンプルを大手メーカーに提案を図りながら用途開発を目指し地場産業の活性化に繋げていきたいと考えております。

Key words:スーパー繊維、三次元織物、産業資材

1. 緒言

近年、炭素繊維を強化材に用いた複合材料は、産業用資材や航空宇宙用資材を中心に需要が拡大傾向にあります。炭素繊維を複合材料用プリフォームとして用いる際に繊維シートを積層することにより所定の厚さに構成しますが、この場合は面内荷重に対しては非常に強度がありますが、積層間の強度に対しては弱い構造になっています。このために航空機等の損傷許容性が重視される1次構造材としての利用には制限があるのが現状です。

これらの背景をふまえて本研究では、ストレッチシルクの開発や自動リンクマシン開発指導で培った技術を駆使し、面内強度を保ちながら積層間を補強し剥離が生じない三次元炭素繊維織物の研究開発を行ってきました。16年度（最終年度）は、積層材料縫合機を使い三次元織物を形成する積層技術を確立しました。

2. 三次元炭素繊維織物製造方法

カバリング加工した炭素繊維を織物にし所定の厚さまで積層したものを自動積層縫合機で縫合する三次元炭素繊維織物製造技術を確立しました。これにより、面内強度が保たれた三次元織物を製造することが可能となり、従来から問題とされてきた積層間剛性力の弱さを克服することができました。

2. 1 炭素繊維織物製造方法

炭素繊維を芯糸に水溶性繊維を鞘糸にカバリング加工を行った糸をミシン針が挿入する隙間を形成した織物を作ります。また、積層した際に一番上になる織物を作る場合は、画像処理用の認識糸も一緒に織込みます。積層の中間に炭素繊維織物には画像処理する



図1 炭素繊維織物組織図（一番上になる織物の組織）



図2 特殊箠（小巾）

必要がないために認識糸は挿入しません。

認識糸の組織は画像でパターンを認識しやすい同一の組織になるよう設計します。（図1参照）

タテ糸は、炭素繊維が4本、認識糸が1本交互になるよう配列し、箠の密度が炭素繊維は5.7（羽/cm）、認識糸は11.4（羽/cm）と異なることから特殊箠を使用しました。（図2、図3、表1、図4参照）

これにより画像処理の際に同一の認識糸の組織が形成され、ミシン針挿入の際に織物の糸に衝突しにくい隙間を作ることができます。



図3 特殊筋（小巾）
(図2の拡大写真)

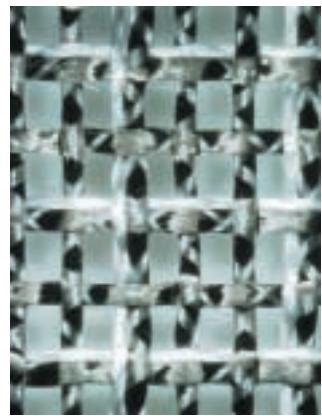


図4 炭素繊維織物 I
(表1 織物設計表)

表1 炭素繊維織物設計表

①小巾（特殊筋Ⅰ）		
カバリング加工糸		
芯糸	炭素繊維	6 (K)
鞘糸	水溶性繊維	28 (dTex)
筋密度	炭素繊維	6.5 (羽/cm)
	水溶性繊維	13.0 (羽/cm)
筋巾	40.0 (cm)	
	地部	24.0 (cm)
	空部	4.0 (cm)
	耳部	12.0 (cm)
筋羽数	総羽数	289 (羽)
	地部	炭素繊維 156 羽
		水溶性繊維 53 羽
	耳部	80(羽) (空羽 2 羽含む)
引込本数	地部	1 (本/羽)
	耳部	2 (本/羽)
タテ糸本数	炭素繊維	312 (本)
	地部	156 (本)
	耳部	156 (本)
	水溶性繊維	53 (本)
整経長	15 (m)	
ヨコ糸打込数	16.5 (本/吋)	
組織	平組織	
糸配列		
タテ糸配列	炭素繊維 3 (本)、水溶性繊維 1 (本) の繰返し	
ヨコ糸配列	炭素繊維 1 (本)、炭素繊維 1 (本)・水溶性繊維 1 (本) 引揃えの繰り返し	

炭素繊維部の筋密度 5.7 (羽/cm) は 6 (K) の炭素繊維が開織した時の巾に合わせた値です。 (表2、表3、図5参照)

表2 小巾炭素繊維織物設計表

②小巾（特殊筋Ⅱ）		
カバリング加工糸		
芯糸	炭素繊維	5 (K)
鞘糸	水溶性繊維	56 (dTex)
筋密度	炭素繊維	5.7 (羽/cm)
	水溶性繊維	11.4 (羽/cm)
筋巾	40.0 (cm)	
	地部	32.0 (cm)
	空部	4.0 (cm)
	耳部	4.0 (cm)
筋羽数	総羽数	252 (羽)
	地部	炭素繊維 182 羽
		水溶性繊維 46 羽
	耳部	24 (羽) (空羽 2 羽含む)
引込本数	地部	1 (本/羽)
	耳部	2 (本/羽)
タテ糸本数	炭素繊維	230 (本)
	地部	182 (本)
	耳部	48 (本)
	水溶性繊維	46 (本)
整経長	15 (m)	
ヨコ糸打込数	14.5 (本/吋)	
組織	平組織	
糸配列		
タテ糸配列	炭素繊維 4 (本)、水溶性繊維 1 (本) の繰返し	
ヨコ糸配列	炭素繊維 4 (本)、炭素繊維 1 (本)・水溶性繊維 1 (本) 引揃えの繰り返し	

2. 2 自動積層縫合システム

自動積層縫合機（図6～図10参照）は、X-Y方向にミシンヘッドと釜が同期制御可能なミシンにCCDカメラが内蔵されており、炭素繊維織物の認識糸を画像認識することで面内糸を損傷することなく正確に面内糸間の隙間にミシン針を挿入することができます。

表3 広巾炭素繊維織物設計表

③広巾（特殊筘III）		
カバリング加工糸		
芯糸	炭素繊維	6 (K)
鞘糸	水溶性繊維	75 (D)
筘密度	炭素繊維	6.5 (羽/cm)
	水溶性繊維	13.0 (羽/cm)
筘巾	110.1 (cm)	
	地部	95.4 (cm)
	空部	11.9 (cm)
	耳部	2.8 (cm)
筘羽数	総羽数	793 (羽)
	地部	炭素繊維 620 (羽)
		水溶性繊維 155 (羽)
	耳部	18(羽) (空羽 2 羽含む)
引込本数	地部	1 (本/羽)
	耳部	2 (本/羽)
タテ糸本数	炭素繊維	636 (本)
	地部	620 (本)
	耳部	16 (本)
	水溶性繊維	155 (本)
整経長	25 (m)	
ヨコ糸打込数	14.5 (本/吋)	
組織	平組織	
糸配列		
タテ糸配列	炭素繊維 4 (本)、水溶性繊維 1 (本) の繰返し	
ヨコ糸配列	炭素繊維 1 (本)、炭素繊維 1 (本)・水溶性繊維 1 (本) 揃えの繰り返し	

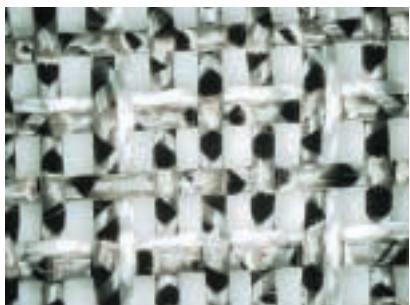


図5 炭素繊維織物Ⅱ
(表2 織物設計表)

これは、三次元織物の一番上になる織物を製造する段階で画像認識の目印となる認識糸を織り込むことにより、予めカメラが認識する認識糸のパターンを記録しておき、縫合の際にCCDカメラがこのパターンを画像認識しミシン針が挿入する位置補正を行います。これにより、織物の隙間を確実に捉えてミシン針が挿入し繊維を傷つけないで縫合できる仕組みになっています。（図11参照）



図6 自動積層縫合機1



図7 自動積層縫合機2



図8 自動積層縫合機（ミシンヘッド部）



図 9 積層縫合中のモニター画面

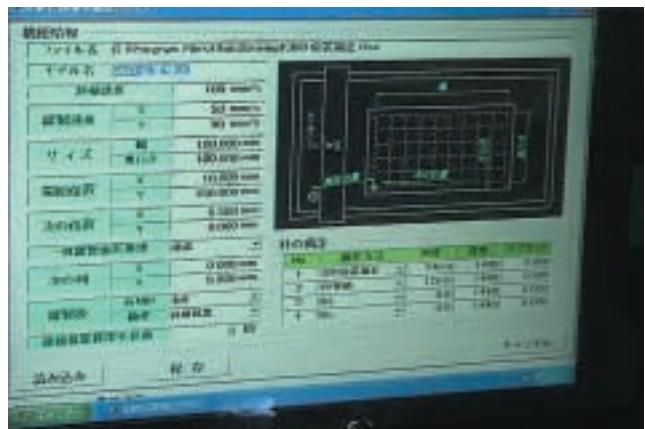


図 12 機種設定画面
(三次元織物のサイズやピッチを設定します)



図 10 積層縫合中のモニター画面
(図 9 の拡大写真)

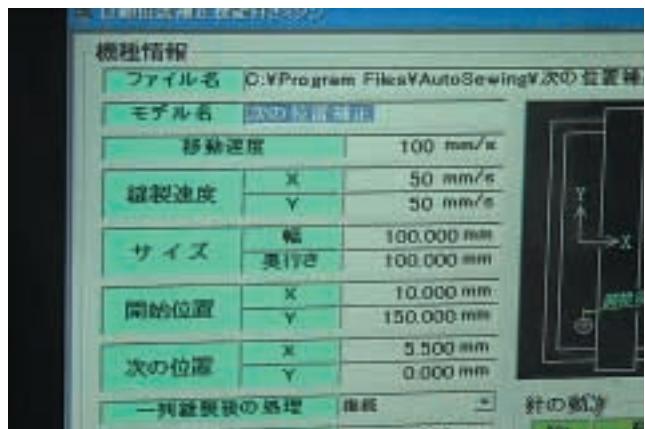


図 13 機種設定画面
(図 12 の拡大写真)

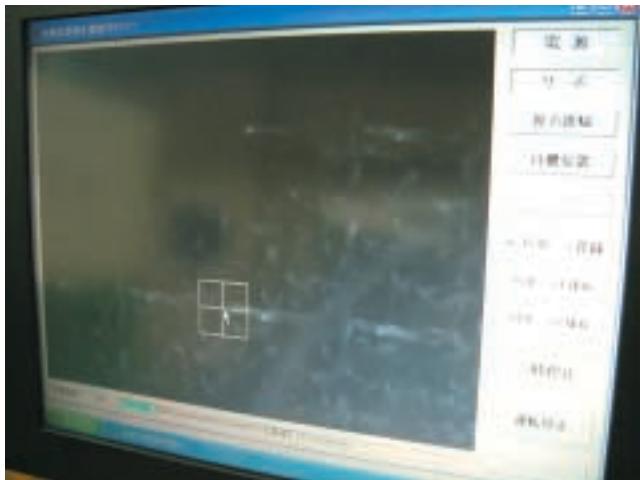


図 11 画像認識用パターン登録設定画面

また、積層した2枚目以降の織物も纖維にミシン針が接触した場合、ミシン針が纖維から逃げて纖維を傷つけないで挿入するようミシン針の先端に特殊加工を施しているために面内強度は保たれます。

自動積層縫合機は織物を縫合するサイズ（巾、奥行き）や縫合を行う開始位置、縫合する間隔をタテ・ヨコ自由に設定できるために様々なパターンオーダーに対応できます。（図12、図13参照）

現段階での三次元織物の縫合可能な厚さは1cm位です。

2.3 後処理加工（開織加工）

積層材料縫合機で作られた三次元織物は、そのままでは炭素繊維に水溶性繊維が巻き付けられている状態なので開織加工により水溶性繊維を溶かして炭素繊維を開織する必要があります。（図14、図15参照）

開織加工する時は、使用した水溶性繊維の規格にあった条件で処理を行います。

また、水溶性繊維を溶かす場合には完全に溶かさないと樹脂のように固く残ってしまうのでよく洗い流すことが大事です。



図 14 三次元炭素繊維織物（開織加工前）

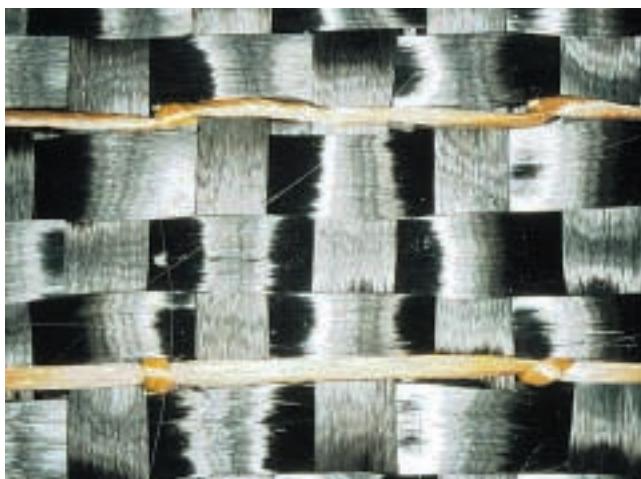


図 15 三次元炭素繊維織物（開織加工後）

2. 4 自動積層縫合機の応用例

画像認識装置を用いて隙間に確実に糸を挿入する縫合機は、織物だけではなく穴の開いた物を縫合することも出来ます。実際にアルミ板に一定間隔で穴を開け炭素繊維織物と縫合を行いました。（図 16～図 17 参照）

このように異素材同士でも縫合出来ることから接着の難しい素材でもお互いを縫合することにより接着と同じ効果を得ることが出来ます。

3. 結言

これまで課題とされていた面内強度を低下させないでZ糸を挿入する三次元織物が平成14年度から平成16年度と3年の月日を経てやっと完成することが出来ました。しかし、基本的な技術は確立しましたが、課題もいくつかあり、織物の組織で現在は平組織だけの織物ですが接結点の少ない綾組織、朱子組織にも対応していきたいと思います。また、物性試験評価によるデータをとり数値的にも本研究の三次元織物が強度的に優れていることを証明する必要があります。

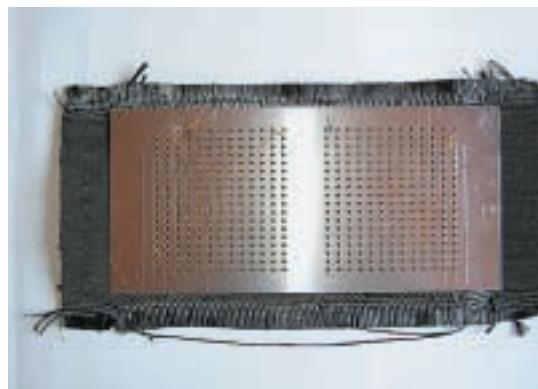


図 16 アルミ板と炭素繊維織物の縫合

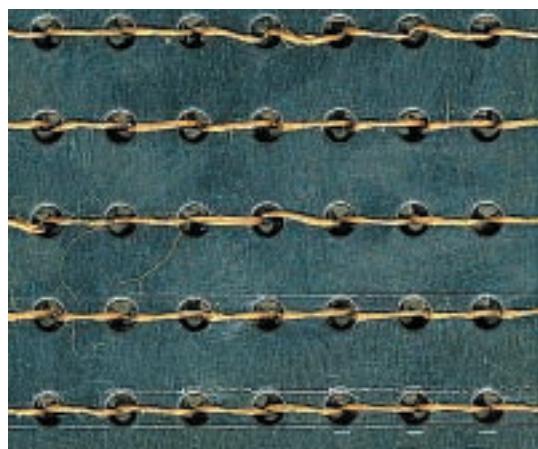


図 17 アルミ板と炭素繊維織物縫合
(アルミ板側拡大図)



図 18 アルミ板と炭素繊維織物縫合
(炭素繊維織物側拡大図)

そして、この三次元織物のサンプルを県内外の企業に提案し、いろいろな意見を伺い、サンプルの改良を加えながら最終的には実用化に向けた用途開発、商品開発に採用していただくよう一層研究開発に取り組んでいきたいと思います。

福島、山形、新潟三県
公設試験研究機関共同研究事業

スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発

—樹脂コーティング処理による機能性付与技術の開発(2)—

New use development by the functional grant to needle-leaf tree material, such as a Japan cedar

— Development of the functional grant technology by resin coating processing .(2) —

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 橋本春夫

スギ材で最も軟質な早材部の表面硬度の向上を目指し、樹脂コーティング処理による表面処理方法の検討を試みた。その結果、下記の知見を得た。

- 1) 不織布シートを補強材とした基材に所定の樹脂量を塗布することにより、スギ材で最も軟質な早材部における表面硬度を3倍前後まで向上させる表面処理方法が得られた。
- 2) 鉛筆硬度で6H以上の硬度を示し、鉛筆による押し傷（重り1kg）でも傷がつき難く非常に硬い表面処理方法が得られた。
- 3) 従って、不織布シートを補強材にし所定塗布量の樹脂を塗布し、加熱・急冷することにより、表面硬度が高く、かつ透明性を有し、木質感を生かした平滑な樹脂コーティング膜を形成させる表面処理方法が得られた。

Key 表面処理方法、表面改質、表面硬化、樹脂処理

1. 緒言

我が国のスギなどの針葉樹人工林資源は、蓄積量が増加して潜在的供給能力を高めつつあるが、安価な輸入木材の台頭などにより市場性を失い、林業経営への意欲が低下し、森林の適正な維持管理が困難な状況に陥っている。そこで、スギ等の針葉樹材による住宅の内外装部材や机等の家具部材としての利活用を目標として集成化・複合化技術の開発を進め、併せて材質改良処理技術の開発による新たな機能性付与を目的に、福島・山形・新潟の三県が連携し、技術開発の研究を実施している。

そこで本研究では、昨年度の樹脂コーティング処理に引き続き、表面硬度の向上を目的に、膜厚の向上、表面硬度の均一性、表面硬度の再現性、樹脂膜の平滑性などを目指し、樹脂膜に不織布シートを補強材として導入し、透明性を有する樹脂コーティング処理による表面処理方法に関する研究を実施し、新たな知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 供試材料

供試材料は、人工乾燥した県産スギ針葉樹材の二方柾目材 (L2000 × W55 × T25 mm) を水性ビニールウレタン系接着剤で柾目板材6枚を幅接ぎし、プレーナ加工後、節やひび割れ、穴等をパテで補修、サンドペーパー仕上げをして、所定の寸法 (L380 × W315 × T20.5 mm) に切断して作製した。

表1 供試材料の材質

平均含水率(%)	気乾比重	平均年輪幅(mm)
12.74	0.33	4.84

2. 2. 供試樹脂

供試樹脂は、下塗り樹脂に水分散型熱可塑性樹脂

(東洋紡績(株)社製水分散型共重合ポリエステル樹脂原液に炭酸カルシウム1%消泡剤0.2%を添加した樹脂)を、上塗り塗料に合成樹脂塗料(サンユーペイント(株)社製硬質ウレタン樹脂塗料)を供した。

2. 3. 供試補強材料

補強材料に不織布シート(東洋紡績(株)社製ポリエステル系長纖維不織布)の目付(坪量)15, 20, 25, 30(g/m²)の4種類を供した。

2. 4. 供試材料の組み合わせ

組み合わせには、予め不織布シートの種類と下塗り樹脂の塗布量による樹脂膜の透明度などについて予備実験から表2に示す、不織布シートと樹脂塗布量の4種類を選択した。

表2 供試材料の組み合わせ

供試材料	種類			
	A	B	C	D
不織布シートの目付(g/m ²)	15	20	25	30
下塗り樹脂の塗布量(g/m ²)	300	400	450	350
上塗り塗料の塗布量(g/m ²)	180	180	180	180

2. 5. 樹脂コーティング処理

スギ集成板材の表面に不織布シートを重ね合わせて、この不織布シートに刷毛またはローラーで水分散型熱可塑性樹脂を塗布(300～450g/m²の4種類)し、下塗り層を形成させた。この下塗り層の表面に合成樹脂塗料を刷毛で塗布(180g/m²)し、上塗り層を形成させた。また、裏面に上塗り層に用いた合成樹脂塗料のみを塗布した。

この供試材を、下塗り層の樹脂流動開始温度以上に加熱保持した熱プレスで圧縮変形させ、直ちに冷却プレスで急冷硬化した。

熱プレス等条件は、蒸気加熱式ホットプレスを用い、加熱温度140℃で、0.3Mpa(3kg/cm²)～2min、0.7Mpa(7kg/cm²)～3minの5min加熱圧縮した。直ちに常温

プレスで 0.7Mpa(7 kg/cm²)、2min 冷却圧縮を行い解放し、樹脂コーティング処理材を作成した。

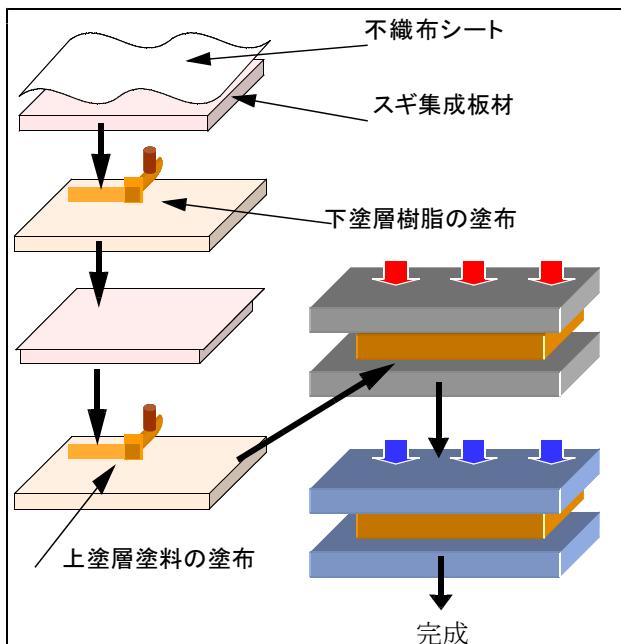


図1 樹脂コーティング処理の工程

2. 4. 物性の評価

温度 40°C 湿度 75% の恒温恒湿槽中に 7 日間放置後、樹脂コーティング処理効果を比較するため、表面硬さ試験、引っ搔き硬度試験を行なった。

2. 4. 1 表面硬さ試験

表面硬さ試験は、万能試験機 AG-2000E・トラベジウム（島津製作所製）を用い、スギ早材部（春材部）に直径 3 mm の鋼球を 3 mm/min の速度で材表面上に圧入（図 2）し、圧入深さ 0.32 mm における荷重 (N) の測定と表面硬さ（硬さ=荷重/3(N/mm²)）を算出した。また、直径 3 mm の鋼球と同一材面に直径 10 mm の鋼球を用い、圧入深さ 0.32 mm における荷重 (N) の測定と表面硬さ（硬さ=荷重/10(N/mm²)）を算出した。

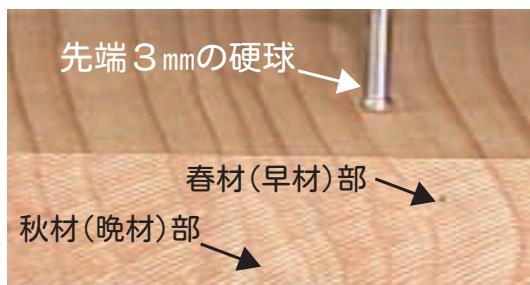


図2 直径3mm鋼球の硬さ試験方法

2. 4. 2 引っ搔き硬度試験

引っ搔き硬度試験は、鉛筆引っ搔き硬度試験機を用い、重り 1.0 kg を載せ、材表面に鉛筆をセットし、引っ搔き試験を行った。その鉛筆による押し傷を表面粗さ・輪郭形状測定機を用い、傷の深さを測定した。

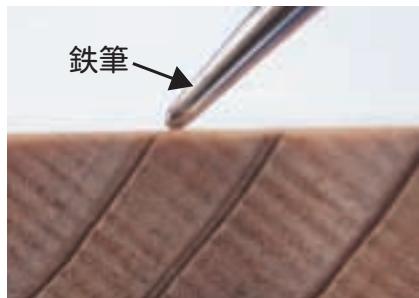


図3 鉛筆による引っ搔き硬度試験方法

3. 結 果

3. 1. 処理材の重量及び断面形状変化

樹脂コーティング処理後における処理材の重量増加率を図 4 に、断面形状変化率を図 5 に示す。

通常の溶剤系ポリウレタン塗装方法より、樹脂コーティング処理材が 2.5 ~ 3.5 倍程度の重量増加率示し、不織布シートの重量と下塗り樹脂の塗布量によるものである。透明な樹脂膜を形成させるためには、樹脂が不織布纖維に浸透や固形分等から、一般的塗装方法より 3 ~ 5 倍の塗布量が必要であった。これは実用的に耐える重量増加率と考えられる。

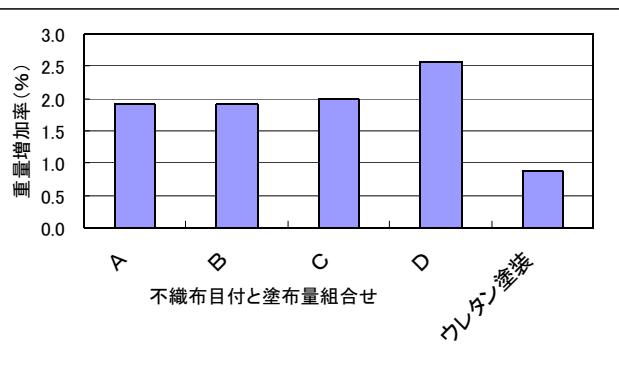


図4 処理材の重量増加率

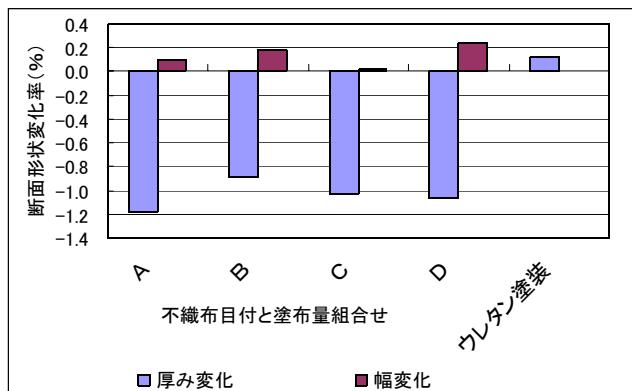


図5 処理材の断面形状変化率

断面形状変化率では、熱プレスなどの処理条件が 0.7Mpa(7 kg/cm²) と低い圧縮力であるため、幅方向の変化率で小さい膨張を示し、厚さ方向の変化率で 1 % 前後の収縮を示した。この変化率は、熱プレス前の寸

法値を基準として算出しているため、板材と不織布シートに塗布した水分散型熱可塑性樹脂の水分により、板材及び不織布シートが膨張したことを考慮に入れると小さな変化率と考えられる。

3. 2. 処理材の材色変化

樹脂コーティング処理前後の材色変化を図6に示す。材色変化は、通常の溶剤系ポリウレタン塗装方法より小さい色差を示した。これは、下塗りに使用した水分散型熱可塑性樹脂に添加した炭酸カルシウムの影響と考えられる。

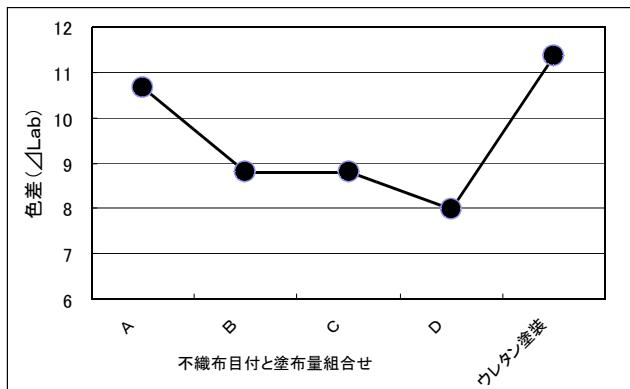


図6 処理材の材色変化

3. 3. 表面硬さ

無処理材及び樹脂コーティング処理材の表面硬さを直径3mm及び10mmの鋼球による硬さとして図7に示し、通常の溶剤系ポリウレタン塗装材と処理材及び広葉樹材（ナラ材、ブナ材）の表面硬さを図8に示す。

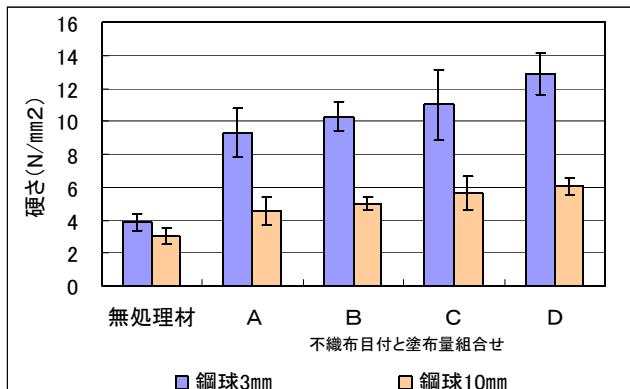


図7 処理材の直径3及び10mm鋼球による表面硬さ

スギ材における最も軟質な早材部の表面硬さは、直径10mm鋼球での測定より、3mm鋼球を使用する測定の方が、より大きな値を示し、また処理方法ごとにおいてもより大きな比較差を示した。

直径3mmの鋼球は、樹脂コーティング処理材の表面硬さが無処理材より2～3倍程度の増加を示した。直径10mmの鋼球では、無処理材より1.5～2倍程度の増加を示した。このことから、木材の塗膜に関する表面硬さを測定するのに、直径3mmの鋼球等を用いることが

最適な手法と考えられる。

組み合わせD処理材の表面硬さは、通常の溶剤系ポリウレタン塗装材より1.5倍程度を示したが、ナラ材（木地）の半分程度の硬さであった。

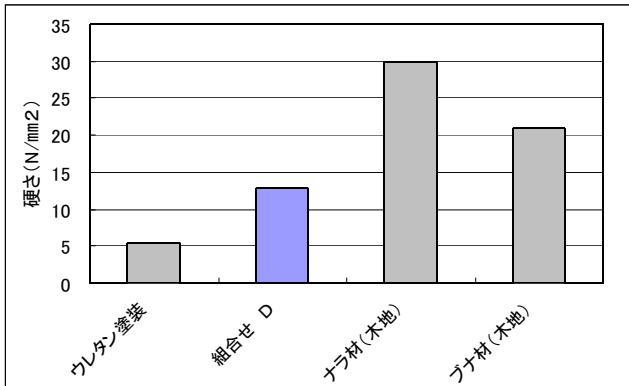


図8 処理方法及び材種の直径3mm鋼球による表面硬さ

3. 4. 引っ掻き硬度試験

通常の溶剤系ポリウレタン塗装材と樹脂コーティング処理材及び広葉樹材（ナラ材、ブナ材）の鉛筆による引っ掻き押し傷深さを図9に示し、溶剤系ポリウレタン塗装材と樹脂コーティング処理材における代表的な押し傷深さのうねり曲線及び溶剤系ポリウレタン塗装材と組み合わせD処理材の表面押し傷状態の写真を図10に示す。

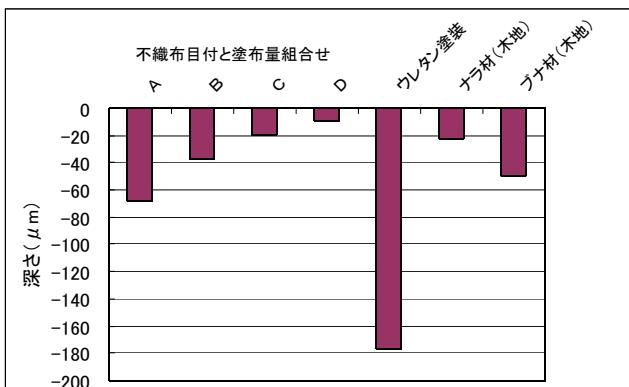


図9 処理方法及び材種の押し傷深さ

樹脂コーティング処理材では、不織布シート目付と樹脂塗布量の増加に比例し、押し傷の深さが浅くなる傾向を示した。特に、不織布シート目付 25g/m²に塗布量 400g/m²と目付 30g/m²に塗布量 450g/m²の組み合せであるC、D処理材では、押し傷の深さが浅く、目視では傷が判断できなかった。更に、この樹脂コーティング処理材では、広葉樹材（ナラ材、ブナ材）より傷がつき難い結果になった。

参考のため鉛筆を用いた硬度では、組み合わせA、B処理材で4H～6H、組み合わせC、D処理材で6H以上を示した。よって、処理効果を数量的に比較するためには、鉛筆硬度で困難であったことから、鉛筆による硬度比較を行った。

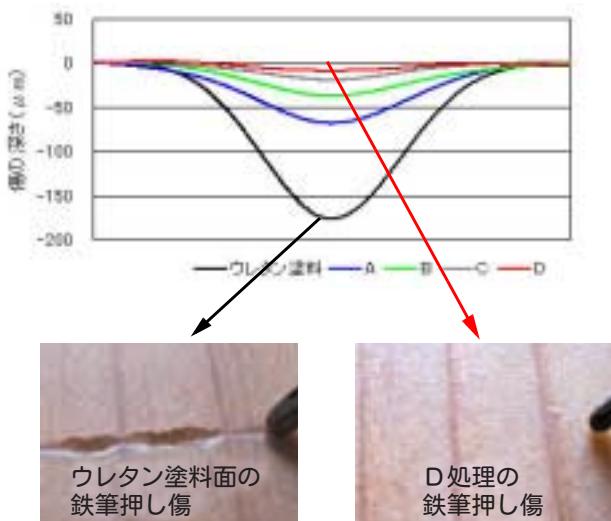


図10 鉄筆の押し傷うねり曲線及び表面押し傷

3. 5. 表面硬さと引っ掻き硬度の関係

樹脂コーティング処理材の不織布シート目付 25g/m²に塗布量 400g/m²と目付 30g/m²に塗布量 450g/m²の組み合せC、D処理材における、直径3mm鋼球の表面硬さと鉄筆の引っ掻き押し傷深さの関係を図11に示す。

表面硬さと押し傷深さの関係は、比例関係を示していると思われる。この結果のバラツキは、スギ材早材部幅(年輪幅)の違いや表面粗さ・輪郭形状測定機のうねり測定位置などによる測定誤差と考えられる。

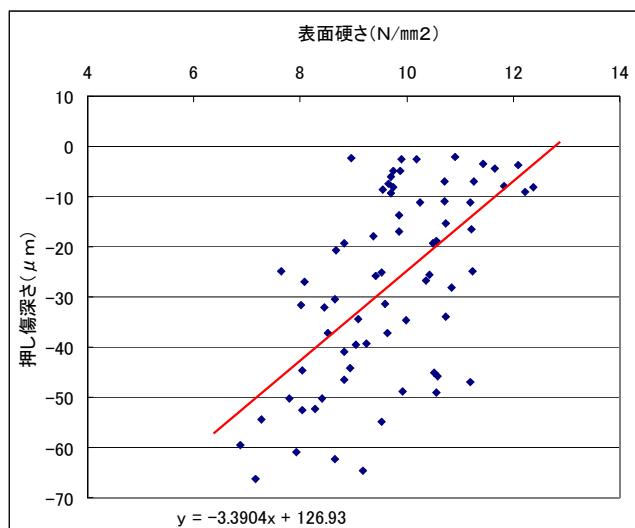


図11 表面硬さと押し傷深さの関係

4. 結言

スギ材で最も軟質な早材部の表面硬度の向上を目指し、樹脂コーティング処理による表面処理方法の検討

を試みた。その結果、下記の知見を得た。

1) 不織布シートを補強材とした基材に所定の樹脂量を塗布することにより、スギ材で最も軟質な早材部における表面硬度を3倍前後まで向上させる表面処理方法が得られた。

2) 鉛筆硬度で6H以上の硬度を示し、鉛筆による押し傷(重り1kg)でも傷がつき難く、非常に硬い表面処理方法が得られた。

3) 従って、不織布シートを補強材にし所定塗布量の樹脂を塗布し、加熱・急冷することにより、表面硬度が高く、かつ透明性を有し、木質感を生かした平滑な樹脂コーティング膜を形成させる表面処理方法が得られた。

今後、用途に対応した樹脂コーティング処理や製造工程の検討など実用化に向けた表面処理方法の確立を目指し、衝撃硬さ、耐久性、耐候性、平滑性など品質面からの検討を実施する。

謝辞

本研究の遂行に当たり、不織布等のサンプルをご提供いただいた、東洋紡績株式会社、旭化成株式会社、石崎商事株式会社、株式会社戸田に感謝いたします。

参考文献

- 1) 木質新素材ハンドブック編集委員会・代表 原口隆英：“木質新素材ハンドブック”
- 2) 「スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発」：福島県ハイテクプラザ研究報告、2003、p31-34

スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発

—スギ平角材の効率的乾燥スケジュールの確立(1)—

New use development by the functional grant to needle-leaf tree material, such as a Japan cedar
-Establishment of effective drying schedule for Sugi rectangular sawn timber (1)-

林業研究センター 山田茂隆 青砥裕輝 高信則男 遠藤啓二郎 水野俊一

県産スギ平角材の効率的乾燥スケジュールを確立する目的で、高温低湿処理による平角材の強度低下の有無について中温乾燥との比較を行った。その結果、高温低湿処理を24時間行った高温乾燥材の曲げ強さは、 35.5N/mm^2 、曲げヤング係数は 6.98kN/mm^2 であり中温乾燥材の曲げ強さ 35.0N/mm^2 、曲げヤング係数 6.92kN/mm^2 と比較して差は認められず、高温低湿処理による材の強度低下は認められなかった。

Key words:スギ平角材、人工乾燥、高温低湿処理、強度性能

1. 緒言

木造住宅の構造材には、部材のプレカット化や工期の短縮、また品確法の施行による瑕疵保証の義務化により、寸法安定性や品質性能の確保が求められている。このため、部材の使用場所・条件に応じ、適切な含水率まで乾燥された部材の使用は不可欠である。しかし、針葉樹人工造林面積の多くを占めるスギは、生材含水率が高く、そのばらつきも大きいといった特徴を有しており、特に柱や梁など、断面の大きな材の乾燥は難しいとされている。

人工乾燥での高温低湿処理は、表面割れの抑制等に効果があるとして、構造材など、断面の大きな部材の人工乾燥を中心に採用されている。しかし、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の処理を伴う高温低湿処理に強度低下を懸念する声も聞かれる。

本研究は、県産材の利用拡大のため、スギ平角材について、効率的な乾燥スケジュールを確立することを目的としている。今回は、スギ平角材の高温低湿処理を含む高温乾燥と中温乾燥とを比較し、強度性能に差が見られるか試験を行ったので報告する。

2. 試験方法

2. 1. 供試材

田村郡船引町（現田村市）で伐採されたスギ原木から製材した平角材（ $135 \times 255 \times 4,000\text{mm}$ ）49本を供試材とした。いずれも心持ち・無背割り材である。

2. 2. 初期測定（ロット分け）

すべての供試材について、寸法、初期重量（乾燥前）およびタッピング法による動的ヤング係数を測定し、初期重量と動的ヤング係数の分布がほぼ等しくなるように各24本づつ2つのロットA、Bに振り分けた。各ロットの初期重量と動的ヤング係数の平均値および標準偏差を表1に示す。なお、全数について重量ソートを行った際に、重量の平均値よりやや重い材を人工乾燥の含水率監視用の試験材とした。

表1 初期重量と動的ヤング係数

ロット	項目	初期重量 (kg)	動的ヤング係数 (kN/mm ²)
A (n=24)	平均値	80.2	6.20
	標準偏差	12.3	0.80
B (n=24)	平均値	80.2	6.20
	標準偏差	11.2	0.84

2. 3. 人工乾燥

両ロットとも当センターの蒸気式IF型人工乾燥装置を用いて、表2に示すスケジュールを適用し、ロットAはタイムスケジュールで、ロットBは含水率監視用の材から長さ60cm程度の試験材を採取し、この試験材の含水率変化をもとにした含水率スケジュールでそれぞれ人工乾燥を行った。棧積み上部には重さ2tの重錘を載荷した。なお、ロットAでも含水率監視用の材から採取した試験材を乾燥機内に置き、含水率の変化を調査した。

乾燥終了後、当センター木材試験棟の資材置き場で4カ月程度養生し、養生期間中は定期的に重量の測定を行った。

表2 人工乾燥スケジュール

ロットA(高温低湿条件を含む)

時間 (hr)	乾球温度 (°C)	湿球温度 (°C)	備考
16	95	95	蒸煮
24	120	90	高温低湿
169	90	60	中温
合計209			

ロットB(中温乾燥)

含水率 (%)	乾球温度 (°C)	湿球温度 (°C)	時間 (hr)	備考
-	95	95	20	蒸煮
~60%	95	90	44	
~50%	95	85	48	
~30%	95	80	144	
~20%以下	95	75	79	
合計			335	

2. 4. 実大曲げ強度試験

供試材は養生終了後、モルダーにより修正挽きを行い、断面寸法を $120 \times 240\text{mm}$ に調整した。その後、重量、寸法、動的ヤング係数を改めて測定し、実大強度試験に供した。

実大強度試験は、日本住宅・木材技術センターの「構造用木材の強度試験法」¹⁾に準じ荷重容量 50t の実大強度試験機を用い、スパン 3600mm の 3 等分点 4 点荷重法により材が破壊するまで加力した。最大荷重より曲げ強さを、材中央部の材のたわみ量から曲げヤング係数を算出した。

試験終了後、供試材の非破壊部より厚さ 2cm 程度の試験片を 3 枚採取し、元口側と末口側から採取した 2 枚の試験片から、心材率と全乾法による試験時の含水率を測定した。この結果と定期的に測定した重量とともに各時点の含水率を推定した。また、残りの 1 枚から標準密度および平均年輪幅の測定を行った。

3. 結果と考察

3. 1. 含水率の経時変化

含水率監視用の材より採取した試験材について、人工乾燥期間中の含水率の変化を図 1 に示す。ロット A の初期含水率は 75.4% であったが、蒸煮と高温低湿処理が終了した 43 時間経過時点の含水率は、約 35% まで大幅に減少していた。その後の中温での乾燥期間では、ほぼ一定の割合で含水率は減少したが、両区間の乾燥速度は大きく異なっていた。一方、ロット B の初期含水率は 83.2% で、人工乾燥期間全体を通して含水率は緩やかな減少傾向を示しており、含水率がロット A の高温低湿処理終了時点と同等まで減少したのは、約 200 時間経過した時点であった。このことから、高温低湿処理を含む高温乾燥では、割れ等の損傷を抑えた、適切な高温低湿処理時間を設定することが、乾燥時間の短縮に繋がると思われる。なお、乾燥終了後の供試材の含水率は、ロット A の平均値が 21.5%、ロット B が 13.2% であり、ばらつきもロット A が大きい結果となった。

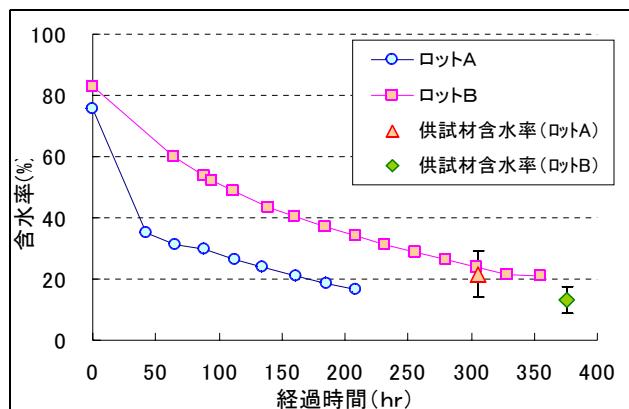


図1 含水率監視用試験材の含水率の経時変化

3. 2. 材質特性と強度性能

表 3 に供試材の材質特性として、含水率、標準密度、(含水率 12% 補正値) 平均年輪幅および心材率を、強度性能として、実大強度試験より得られた曲げ強さと曲げヤング係数を示す。標準密度、平均年輪幅、心材率について、両ロットに差は見られなかった。含水率についても差は 3% であったが、含水率は、木材の強度性能に影響を与える因子²⁾であり、特に材の纖維飽和点以下ではその影響は顕著なことから、強度性能の比較にあたっては、含水率の影響を軽減するため、両ロットの強度性能の値を含水率 15% の値に調整して比較した。調整の方法は、ASTM D-2915 により行った。ロット A の曲げ強さの平均値は 35.5N/mm^2 、曲げヤング係数は 6.98kN/mm^2 でロット B の曲げ強さの平均値 35.0N/mm^2 、曲げヤング係数 6.92kN/mm^2 と比較して差は認められなかった。このことから、今回実施した高温低湿処理の継続時間では、強度低下の恐れがないことがわかった。

表3 供試材の材質特性

ロット記号	項目	試験時含水率 (%)	標準密度 (kg/m^3)	平均年輪幅 (mm)	心材率 (%)	曲げ強さ (N/mm^2)	曲げヤング係数 (kN/mm^2)
A (n=24)	平均値	16.3	364	5.1	91.9	35.5	6.98
	標準偏差	2.9	36	0.9	4.2	4.8	0.78
B (n=24)	平均値	13.3	358	5.3	90.8	35.0	6.92
	標準偏差	2.2	27	1.0	5.0	6.5	0.85

4. 結言

今回、県産スギ平角材を供試材に高温低湿処理を含む高温乾燥と中温乾燥を実施し、乾燥条件が強度性能に与える影響を検討した。その結果、高温低湿処理による強度性能の低下は認められなかった。岩崎ら³⁾はスギ正角材による試験で、65 時間程度の高温低湿処理では強度性能に影響を与えないことを報告しており、今回の試験でも処理時間は 24 時間であるが、同様の結果が得られた。今回の試験で高温低湿処理を行ったロット A には、内部割れの発生はほとんど見られなかった。しかし、高温低湿処理時間が長くなると内部割れが発生が顕著となることから、今後は適切な高温低湿処理時間の把握を踏まえ、効率的なスギ平角材の乾燥スケジュールについて検討していく。

参考文献

- 1) 日本住宅・木材技術センター：“構造用木材の強度試験法”、2000
- 2) 奈良県森林技術センター：“改訂板木材加工技術ハンドブック”、pp.154-157、2000
- 3) 岩崎昌一ほか：“新潟県森林研究所研究報告 No.45”、pp.43-47、2004

スギ等針葉樹材への機能性付与による新用途開発

—表面圧密処理技術の開発(2)—

New use development by the functional grant to needle-leaf tree material, such as a Japan ceder

-The development of Surface Compression technology (2)-

林業研究センター 遠藤啓二郎 青砥裕輝 高信則男 山田茂隆 水野俊一

全乾状態としたスギの辺材部板目板を対象として、高温度域（240 °C～300 °C）における熱ロールを用いた表面圧密処理材の性能評価を行った。

表面硬さはロール温度の上昇に伴って増加する傾向を示し、曲げ強度性能への処理温度の影響は少なかった。また、吸湿による寸法の変化（膨潤率）は、ロール温度の上昇に伴って低下するが、材厚方向においては無処理材と比較して高い値を示した。

Key words: 圧密処理、スギ、表面硬化

1. 緒言

スギ材の住宅用内装材への利用拡大を目的として、軟らかく傷が付きやすい表面性能を改善するため、熱ロールを用いた表面圧密処理技術の検討を行っている。

前年度の報告¹⁾においては、赤枝らがスギ単板で行った高温度域で短時間に圧縮変形を永久固定する手法²⁾をスギ板材の表面圧密処理へ応用した結果、同様にロール温度が高くなるに従って圧密材の回復率は低下する傾向があることや、圧縮変形をほぼ固定する処理条件や得られる表面性能について明らかとなった。

しかしながら、処理温度の高温化に伴う表面硬さや強度性能への影響は明らかではなく、また、板材を対象とした場合、ロール熱処理のみで効率的に回復率の低下を図るには、被加工材の含水率をあらかじめ全乾状態にすることが望ましいこともあり、内装材として利用する場合には圧密後の吸湿に伴う寸法変化量を把握しておく必要がある。

そこで、本稿では、スギ板材を用いて高温度域で表面圧密処理を行い、処理温度が強度性能や表面硬さに与える影響とその後の吸湿に伴う寸法安定性を調査した結果を報告する。

2. 試験方法

2. 1 表面圧密処理材の物性および吸湿に伴う寸法変化

2. 1. 1 供試材

県内産のスギから採取した辺材部板目板（材厚16,17,18,19,20mm×材幅90mm, 気乾比重0.37）を供試材として用いた。なお、含水率は全乾状態とした。

2. 1. 2 热ロールプレスによる表面圧密処理

供試材は、2連式の熱ロールプレス（菱明技研製：入側ロール径Φ400mm, 出側ロール径Φ300mm）により目標仕上がり材厚を15mmとして表面圧密処理を行った。なお、入側と出側において上下のロール間隔は常時運動している。処理条件としてはロール温度を

240,260,280,300 °C、ロール回転速度は5cm/minとしたが、吸放湿による寸法変化の測定については、10,20,50cm/minで処理したものも併せて用いた。

2. 1. 3 性能評価

作成した圧密材から試験片を採取し、以下の項目について調査した。

- (1)表層部硬さ：前報¹⁾と同様に直径3mmの鋼球を材表面から0.3mm押し込み、その時の荷重値から表層部の硬さを求めた。
- (2)曲げ強度試験：万能試験機を用いてスパン200mmで中央集中荷重により3点曲げ試験を行った。
- (3)吸放湿に伴う寸法変化：乾湿繰り返し(20 °C, 90%RH条件下で1週間→105 °C)で3日した時の材厚および材幅方向の膨潤率を調査した。

3. 結果と考察

3. 1 表層部硬さに与える処理温度の影響

図1に表層部の硬さについて示す。表層部の硬さは圧縮量の増大に伴って増加傾向を示すが、240 °Cや260 °Cといった低い温度域においては、圧縮量の増大による硬さの増加割合が低下するのに対して、高い温度域ではその傾向は認められず、結果として圧縮量を大きくするにつれて、処理温度による硬さの差が大きくなつた。

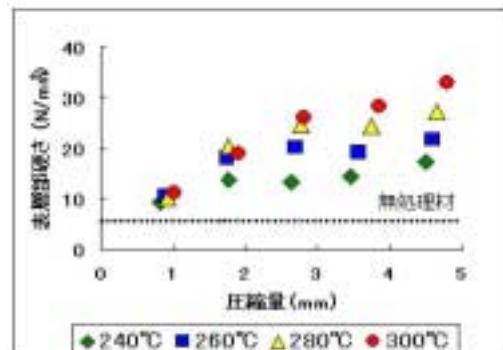


図1 表層部硬さと処理温度、圧縮量との関係

これは、高温下での処理に伴って表層部において炭化や木材構成成分の変化が進んでいることや、ロール通過後のスプリングバック量が減少することが原因と思われ、高温域における表面圧密処理の特徴の1つとして挙げられる。

3. 2 強度性能に与える処理温度の影響

図2には、圧縮量を3mmとした場合の処理温度別の曲げ強度性能について示す。曲げヤング係数、曲げ強度ともに処理温度による大きな影響は認められず、内装材としての利用においては、特に問題ないものと判断された。ただし、300℃処理においては、曲げ強度が若干低下傾向にあり、更なる高温度域での処理は、強度低下の可能性が懸念される。

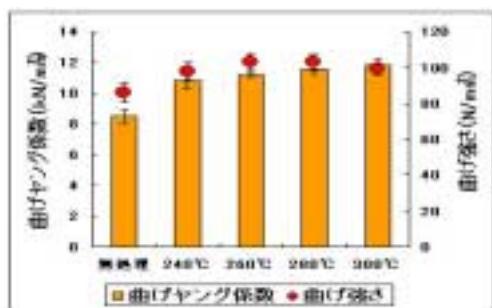


図2 処理温度別の曲げ強度特性

3. 3 吸放湿による寸法変化

図3には吸湿による材厚および材幅方向の膨潤率について示す。材厚方向の吸湿（20℃, 90% RH）における膨潤率は処理温度の増大に伴って低下した。しかし、無処理材との比較においては大きい値となった。

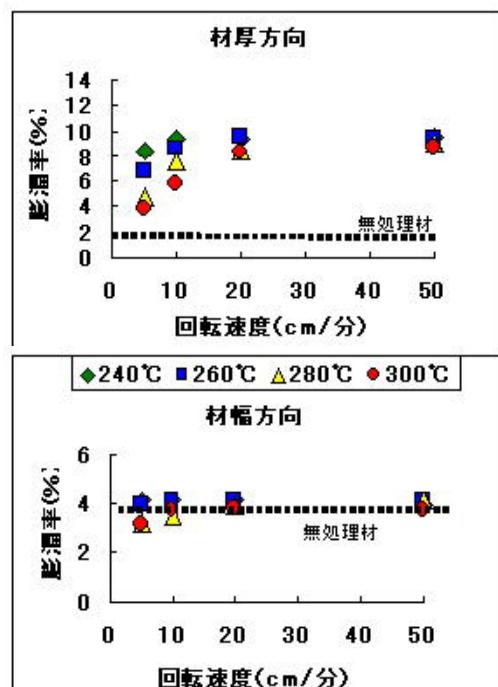


図3 吸湿による膨潤率の変化

なお、処理速度（回転速度）を増加させた場合には、温度上昇に伴う膨潤率の低下割合は少なく、この傾向はほぼ煮沸による回復率¹⁾と同様の傾向を示した。

また、材幅方向については、いずれの処理条件においても無処理材との大きな差は認められなかつたが、材厚方向の膨潤率が低い条件においては無処理材と比較して若干低下していた。

図4には、最も膨潤率に処理温度による差が認められたロール速度を5cm/minとした場合の乾湿5回繰り返しによる材厚の変化について示す。

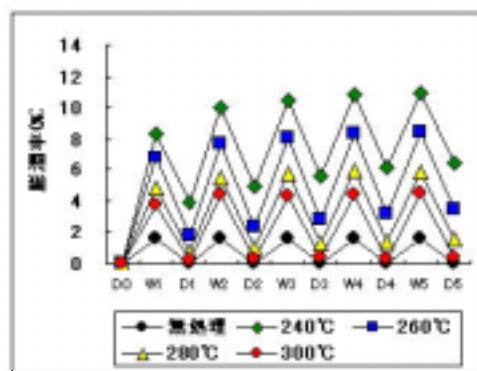


図4 乾湿繰り返しによる材厚の変化

実際の使用環境を想定した室温による吸湿という条件下においても、変形が固定されていない条件においては、煮沸による処理と同様に乾燥時に元の材厚には戻っておらず、湿潤→乾燥の繰り返しによって膨潤率が増加していくのがわかる。

結果として、被加工材の含水率を全乾とした場合のスギ板材の高温域における表面圧密処理において、回復率を中途半端に低減させる条件は、膨潤時における表面割れの発生も認められることから、実際の室内環境を想定した場合には有効ではないと判断された。すなわち高温域の処理によるメリットを活かすためには、変形固定を行う必要があることが改めて示唆される結果となった。ただし、変形を固定するためには、回転速度に課題が残り、今後は、前処理や後処理の検討が必要となる。

4. 結言

スギ板目板を対象とした熱ロールを用いた表面圧密処理において、処理温度の上昇は表層部の硬さの増大と吸湿による寸法変化を抑制させる効果が認められる。

参考文献

- 遠藤啓二郎、青砥裕輝ら、：福島県ハイテクプラザ研究報告、2004、p35-38
- 赤枝幸一、金山公三ら、：第53回日本木材学会大会講演要旨集、2003

福島県知的クラスター形成事業

ホームケアサービス支援システムにおけるセキュア・モバイル・インターネットに関する研究(3)

A study of secure mobile internet in the home care service support system. (3)

研究開発部システム技術グループ 浜尾和秀 太田 悟 吉田英一 宮本武司
会津大学 魏 大名 サクシード株式会社 松浦将文 有限会社ジークルー 佐藤宏美

デジタル署名認証方式を用いた機器認証から、指紋照合を追加した本人特定へ認証強化を行った。異なるメーカー機器を用いた証明書認証には、X.509 の拡張領域にも必須項目が存在し、オープンプラットホーム環境での構築時の注意点が明らかになった。MPLS の効果を IP 網で利用するため VTun による L2VPN 内を通すことにした。QoS の確保は難しいが、安価に MPLS を利用できる環境を提案した。業務支援システムのトライアルを行い、端末操作性、電話機の利用環境による通信の滞り、証明書認証時のシステム運用の問題点が得られ、専用端末の開発を含めた今後のビジネスモデルの方向性を明らかにした。

Key words: 訪問看護、指紋認証、証明書、X.509、モバイル、PHS、携帯電話、MPLS、VTun、L2VPN、べき地医療、医療行政

1. 緒言

高齢化社会から高齢社会へと変遷を続ける日本社会では、2015 年には 65 歳以上人口が 26%を占めると試算されている¹⁾。

高齢社会の現在、事業所・施設における利用者数・在所者数の年次推移²⁾から訪問看護サービス等の居宅サービス事業所需要は増加することが見込まれる。

福島県知的クラスター形成事業では、医療・福祉情報システムの開発プロジェクト「ホームケアサービス支援システム」の中で、遠隔看護業務支援システムの商品化を目指し、平成 14 年 9 月から平成 16 年 3 月まで取り組んできた。

当所は平成 14 年度には、IPsec のスループットの把握及び MPLS の基礎実験を実施し、平成 15 年度には PHS 上の QoS の制御、デジタル証明書の運用について取り組んできた。

最終年度の本稿では、通信の成りすましを防御するための認証の強化方法、看護情報の内容に応じて通信品質を制御できる MPLS の IP 網での実現方法、プロジェクトで開発したシステムを看護センターでトライアルを行いデータを収集し、商品化へ向けた事業性の検討内容について報告する。

2. 認証の強化

IP 網を行き交う看護情報の内、サーバー・クライアントシステムの生体信号テレモニタには IPsec を、Web システムを用いる業務支援システムは SSL を用いた暗号通信によって秘匿性を確保している。

暗号データの解読には、盗聴したデータ量と把握できる事前情報にもよるが、安全性に影響を与える報告が出ていない電子政府推奨暗号リスト³⁾内のアルゴリズム(AES-128bit, RC4-128bit)を用いている。

通信路を暗号化しても、認証部で成りすましが行われてしまえば、通信路の暗号化は意味をなさない。

通常のベーシック認証では、日々の世界中からの接

続攻撃のログからもわかるように辞書攻撃が有効であり、そのツールも流布しているようである。ブロードバンド化が進むにつれ、攻撃の数も大量になってきた。

住民基本台帳ネットワークでも有名なデジタル署名認証方式を昨年用い、当プロジェクト用証明書を設計して異なるメーカーのルータと IPsec の疎通実験を実施した。

デジタル署名認証方式はアルゴリズム上成りすましができない有効な方式である。しかし、使用機器に証明書を登録したままの状態で不特定多数の者が利用できる場合は、機器の認証は可能だが本人の認証には成り得ない課題が残っていた。

昨年度はスマートカードを用いた二要素認証とし、カードと PIN(Personal Identity Number)コード入力で本人認証を実現した。今年度は、本人を特定するバイオメトリクスとして指紋認証を用いることにし、図 1 に示すようにセキュリティ・レベルを高度化することにした。



図 1 セキュリティの強度における比較

デジタル署名認証方式が利用できる指紋認証トークンとして、価格と調達の容易さからソニー(株)製指紋認証トークン PUPPY を用いることにした。

図 2 に示す構成で認証システムの疎通実験を行った。

Web ブラウザによる SSL 認証は容易に実現できたが、IPsec の認証では、機器同士が認証しない問題が発生した。

証明書のプロファイルを変えながら疎通実験ログを分析していくところ、X.509 規定では拡張領域にな

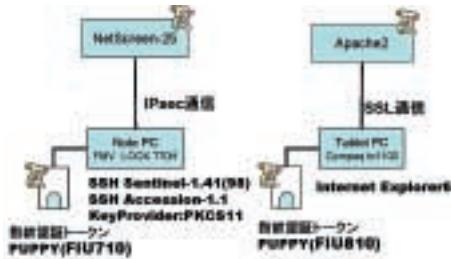


図2 疎通を確認した認証システムの構成

っている subjectAltName プロファイルに、Sentinel 側が値を要求しているため認証ができないことが分かった。今回は、dNSName に FQDN を用いることで対応した⁴⁾。NetScreen 社のリモートクライアント(以下、NRC と言う)では、本問題は生じず疎通は可能であったが、PUPPY を用いることはできなかった。ログを分析したところ、NRC の PKCS#11(Cryptoki)⁵⁾では PUPPY から証明書データを読み込めないためと判明した。

オープンシステムの流れは、選択肢の多さや導入コストを抑制する点から時代の潮流と化していることは間違いない。しかし、各メーカーの規格実装の違いから、容易に組み合わせることができない場合があることが示唆される。

3. MPLSの実現提案

当所では MPLS を用い、看護情報の内容に応じて通信品質を考慮した経路制御を行い、県内あまねく在宅看護サービスを提供するプロバイダーモデルを考えている。

MPLS は OSI 参照モデルの第 2.5 層に SHIM ヘッダを要している。昨今一般的に利用されている NTT 東日本等の接続サービスは、アクセスポイントまでは PPP 接続となるが、その先は第 3 層以上を提供する IP 通信網となる。したがって普及版アクセス線を利用しては相手と MPLS 通信することはできない。

通信を可能とする対策として、イーサフレームをカプセル化して IP 通信網に載せてしまう、SHIM ヘッダの挿入位置を第 3 層以上に変更してしまうことが考えられる。調査の結果、後者は変更できないことがわかつたため、当所は IP 網上に L2VPN を張り、第 2 層以上の情報を流せる事を可能として MPLS を通すことを考えた。

表1に示すように、第 2 層のイーサフレームの送信可能なトンネルは多数存在する。表1の中で 1、2 の比較検討を行い、表2に示される内容から VTun を MPLS の L2VPN に用いることにした。

L2VPN を張ることで、広域イーサ等を用いず安価に MPLS を通すことができ、WAN 間で経路制御を可能とすることことができた。

しかし IP 網上の通信のため、トラフィックの揺ら

表1 L2レベルのフレーム送信可能なトンネル例

名称	特徴
1 SoftEther	Windows,Linux で稼働 カプセル化に TCP(https 等)を使用
2 VTun	Linux 等の UNIX で稼働 カプセル化に UDP,TCP の選択が可能
3 OpenVPN	Windows,Linux で稼働 カプセル化に UDP,TCP の選択が可能
4 TinyVPN	Windows2000 以上で稼働 カプセル化に TCP を使用
5 ng(netgraph)	FreeBSD で稼働 カプセル化に UDP,TCP の選択が可能

表2 性能面の比較

名称	結果
SoftEther-1.0 (RC4-128bit)	TCP カプセルのため、トンネル内が UDP 通信でも TCP のフロー制御が働いてしまう。(最新版は UDP に対応) TCP:25 ~ 27Mbps, UDP:17Mbps
VTun-2.6 (Blowfish)	UDP カプセルを実施。 TCP:約 100Mbps, UDP:70Mbps 程度

条件 : 100Base-T にて P-P 通信にてブリッジ接続。
iperf を用い TCP, UDP 通信速度を測定。

ぎは避けられること、MPLS コアルータが存在しない P-P のエッジルータ間通信にすぎず経路制御とはいえない問題が残っている。

上記に対し当所が IP 網で MPLS を実現することは、将来家電ネットワークやオフィス内ネットワークで経路制御を自前で行う時が来るであろうこと、WAN 間の簡易的な経路制御手法の要望があるだろうことを想定し、一般ユーザー又は企業のシステム管理者が MPLS の利用が必要になることを見越した研究と位置づけている。

4. 業務支援システムのトライアル実施

平成 16 年 2 月 8 日から 3 月 12 日の約 1 ヶ月間、(財)竹田総合病院の協力を頂き、当プロジェクトの業務支援システムのテスト仕様をトライアルして頂いた。トライアル終了時には、看護師にアンケートをお願いし、今後の商品化発展に関する情報を得ることができた。

トライアルの仕様は、看護業務以外の大きな事務作業負担を軽減すること、経営実態調査⁶⁾からできる限り導入・運用コストが安価になることを目標とし、図 3 に示す構成とした。

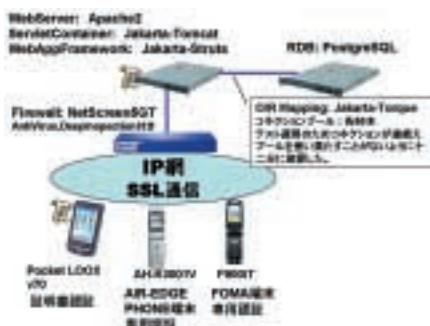


図3 トライアル時のシステム構成

4.1. 認証技術

PDA はデジタル署名認証方式を採用し、PHS 電話機(AH-K3001V)及び携帯電話機(F900iT)は、共同研究企業が作成した発信者番号通知等を用いた独自認証方式とした。プライベート認証局によるサーバー・クライアント証明書の登録設定が電話機の仕様上できなかったためである。

4.2. サーバーとの接続

(1) AH-K3001V

フルブラウザ搭載機のため、PDA と同様の Web 画面にした。ダイヤルアップの接続時利用環境による電界強度の影響から、接続できない問題が発生した。

(2) PDA

Apache との接続時にエラー「Method Not Allowed」が多発する現象が生じた。当初 Apache のバグが解消されていないと判断していたが、PDA のポケット IE が[X]ボタンで画面を閉じてもプロセス上終了していないことに起因していた。プロセス上終了していない場合は、次回のポケット IE 利用時に前回の SSL セッションを引き継ごうとしてしまう。しかしタイムアウト(300 秒)が発生している場合は SSL セッションが引き継がれず、結果的にエラーが発生してしまっていた。

看護の作業と作業の間の時間統計から SSL セッションタイムアウト時間を決定すると共に、ポケット IE 終了方法についての運用検討が重要であることがわかった。

(3) 接続時間

表 3 に示すように、ダイヤルアップに要する時間は、その後の認証処理を含めると看護師には長い印象を与えていた。ログイン画面表示までに時間を要すると、次の看護作業の判断が遅れるとの意見があった。またコンテンツは軽く作成していた(クリック後 8 秒内表示)が、AH-K3001V では 32kbps のために画面遷移が遅いとの印象が多数を占めた。

4.3. システムの高付加価値化

アンケートの結果から、端末は煩雑なものや動作が安定しないもの、動作が遅いものが極力嫌われる。訪問先での利用に抵抗のない安価で安定、簡単な入力端末を指向すべきであることがわかった。

動作時間、必要なセキュリティ性能との兼ね合いから、通信によるリアルタイム性についての是非の決定も必要となる。

看護データベースには、レセプト請求や担当医への報告、患者のトレンド管理を実施できるデータの二次利用の加工処理が望まれる。

試算するイニシャル、ランニングコスト(85 万円、4 万円、5 人スタッフとして)では、事業所のインフラ投資余裕額⁶⁾から市場導入は困難である。今までの研究開発の成果を生かし、公益的ニーズのある分野へのカスタム仕様化を進め、へき地医療行政支援の要素

表 3 ブラウザ起動からログイン画面表示までの経過時間

AH-K3001V 画面遷移 Opera 起動 「SSL 通信を開始しますか？」表示 [接続中 CLUB AirH"32k パケット] 「サーバ証明書のインストールの可否」を表示 SSL 通信 [電話番号送信の指示画面表示] 電話番号認証後職員 ID 入力画面表示	(6 回) 平均 6.71 秒 18.2 秒 28.0 秒 30.3 秒
PocketLOOX v70 画面遷移 ポケット InternetExplorer 起動 AIR-EDGE 4x PRIN へ接続 サーバー証明書表示 [クライアント証明書提示要求画面]表示 文字化け画面(リダイレクト前) 職員 ID 入力画面表示	(8 回) 平均 21.7 秒 24.9 秒 34.0 秒 40.2 秒

ハイテクプラザ研究室による

技術として、継続した研究が必要である。このことは、当県の少子化、過疎地域への対応にもなりうるものと考えている。

5. 結言

本研究では、知的クラスター形成事業最終年として認証の強化を行い、MPLS による通信を IP 網上で実現し、ホームケア業務支援システムのトライアルを行い商品化発展への示唆を得た。異なるメーカー機器間でデジタル署名認証方式を実施するには、仕様実装の違いから、証明書プロファイル設計に注意が必要である。VTun を用い IP 網上に L2VPN を張り、MPLS 通信を実現した。IP 網上で安価に P-P のエッジルータ間 MPLS を実現でき、自前での経路制御が行える環境を提案した。ホームケア業務支援システムのトライアルにより、SSL セッションキャッシュの取り扱い、無線通信の影響から処理の遅い印象を与える現象、端末操作の複雑性が判明した。トライアルの結果をうけ、PDA、SmartPhone、ジャケットフォン等によるコストを抑えての専用端末の開発が、企業化展開時の大きな商品要素と考えている。

本研究開発成果を医療行政支援の要素技術と位置づけ、福島県のへき地医療行政支援を行うビジネスモデルが今後の方向性である。

謝辞

財団法人 竹田総合病院 竹田訪問看護ステーション、竹田ふれあい訪問看護ステーションにはトライアルに全面的に協力を頂きました。

株式会社 ウイルコム 福島営業所、株式会社 NTT ドコモ東北 福島支店には、通信機器の貸与に協力を頂きました。

ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1)高齢社会白書、内閣府、pp4、平成 16 年版
- 2)平成 16 年介護サービス施設・事業所調査結果速報、厚生労働省大臣官房統計情報部、表 1 事業所・施設数の年次推移
- 3)CRYPTREC Report 2004、(独)情報通信研究機構、(独)情報処理推進機構、pp31-p40、2005.3
- 4)PKI 環境下の IPsec 相互接続に関する調査、情報処理振興事業協会、pp36、2001
- 5)セキュリティ API に関する技術調査-Part4-, JNSA、2004、pp8
- 6)平成 14 年介護事業経営実態調査結果、厚生労働省老健局

受託研究事業

生分解性プラスチックの適正使用のための 分解菌データベース作成に関する研究

－土壤および自然水中の分解菌の計測－

Development on Distribution Map of Degrading Microorganisms
for Suitable Application of Biodegradable Plastics

-Measurement of Degrading Microorganisms in Soil and Natural Water-

研究開発部プロセス技術グループ 大野正博 渡邊 真 池田信也
受託先：独立行政法人産業技術総合研究所

生分解性プラスチックを適正に使用するためには、環境中で生分解性プラスチックを分解する微生物の分解挙動や分解菌の分布を把握し、その分解性を的確に予測することが必要である。そこで、生分解性プラスチック分解菌の全国分布データベースを構築することを共同研究の目的とし、分解に関与する微生物の定量分析を行い分解活性を調べた。

今年度は、土壤と河川水等に存在する生分解性プラスチック分解菌について調査した。当所敷地内で採取した土壤中のPEC（ポリエステルカーボネート）分解菌数を調べた。また、福島県内の河川及び湖沼から水を採取し、各種生分解性プラスチックを分解する菌数を調べ、全国試験データベースに供した。

Key words: 生分解性プラスチック、PEC、PBSA、PHB、PCL

1. 緒言

生分解性プラスチックは、環境に対する負荷が小さい材料として注目され、近年各種材料が開発されている。また、それに伴い利用が増加しているものの、分解に寄与する微生物に関する知見はまだ少ない。生分解性プラスチックが広く普及するためには、環境中へ放出された後の生分解性を的確に把握することが求められる。

そこで、我々共同研究グループは、自然環境中での分解性を予測することを目的とし、分解菌に関する全国的な調査を行い、分解菌分布のデータベース作成に取り組んだ。全国調査は、地方公設試験研究機関10機関とともに実施し、当所では福島県内の調査を行った。

当所では、平成14年度に敷地内土壤中の微生物叢とポリL-乳酸（PLLA）の分解性について調査し¹⁾、平成15年度は、PLLAだけでなくポリヒドロキシ・ブチレート／ヴァリレート（PHB/V）、ポリカプロラクトン（PCL）及びポリヒドロキシ・ブチレート（PHB）を用いて土壤中の分解菌数を測定した²⁾。今年度は、敷地内土壤中のポリエステルカーボネート（PEC）分解菌数を測定し、さらに、福島県内河川水及び湖水中のポリブチレンサクシネット・アジペート（PBSA）、PHB及びPCLの分解菌数について調査したので報告する。

2. 実験方法

実験方法は、共同研究参加機関統一の条件のもと、以下のとおり行った。

なお、産業技術総合研究所関西センターによって採取された敷地内の土壤と大阪府猪名川の河川水を比較のための対照とした。

2. 1. 試料の採取及び調製

当所土壤試料の採取は平成16年5月26日に行い、試料は清潔なポリエチレン袋中で攪拌し均一にした後、70%エタノールにて滅菌したアルミホイル上で小石や植物体等を取り除き試験に供した。

水の採取は平成16年12月9日に実施し、表1に示したように福島県内3か所で採取した。試料は清潔なポリエチレン容器に採取し、培地に接種するまでの間4°Cで保存した。

表 1 水の採取場所

試験区名	採取地
阿武隈川	福島県郡山市横塚3丁目、逢瀬川との合流地点
五百川	福島県郡山市熱海町玉川、五百川支流の石筵川
猪苗代湖	福島県猪苗代町山潟、猪苗代湖上戸浜

2. 2. 土壤の水分含有率

土壤の含水率を測定するために、あらかじめ乾燥秤量したアルミカップに調製後の試料を5g精秤し、110°Cで2時間乾燥してデシケータ内で放冷した後、重量を測定した。乾燥前後での重量減少量を水分量とし、水分含有率を求めた。

2. 3. 土壤懸濁液の調製

滅菌した0.8%NaCl（生理食塩水）90mlに調製後の土壤試料10gを加えてよく懸濁し、以下の条件で超音波処理して土壤団粒中の微生物を浮遊分離させた。静置した後、その上澄みを土壤懸濁液とした。

- ・超音波洗浄機：47kHz
- ・処理条件：1分間の超音波処理を3回行ったが、温度の上昇を防ぐため、処理の間は3分間づつ処理を休止した。

2. 4. 培地の組成

各培地の組成は以下のとおりとした。

・土壤中の分解菌用培地

生分解性プラスチック乳化液	1000ml
MgSO ₄ ·7H ₂ O	200mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	10mg
NaCl	100mg
CaCl ₂ ·2H ₂ O	20mg
KH ₂ PO ₄	1g
K ₂ HPO ₄	1g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1g
Yeast extract	100mg
寒天粉末	20g

・水中の一般微生物数測定培地

Yeast extract	100mg
寒天粉末	20g
試験水（河川水または湖水）	1000ml

・水中の分解菌用培地

PBSAまたはPCL乳化液	660ml
PHBの場合は、PHB粉末2gに1%プライサーフ水溶液を10ml添加し懸濁させたものを用いた。	
Yeast extract	100mg
寒天粉末	20g
試験水（河川水または湖水）	1000ml

2. 5. 培養

試料を滅菌した生理食塩水で適宜希釀し、各平板培地に塗抹した。その後、25°Cにおいて、一般微生物数測定の場合は1週間まで、分解菌数測定の場合は4週間まで培養し、一般微生物数測定の場合はコロニー（集落）数を、分解菌数測定の場合はハロー（溶菌斑）数を計数した。

3. 実験結果

3. 1. 産業技術総合研究所土壤中のPBSA分解菌数

共同研究参加機関間での測定データにおけるばらつきを確かめる目的で、産業技術総合研究所関西センターの土壤を試料として各参加機関にて水分含有率とPBSA分解菌数を測定した。平成16年12月7日に産業技術総合研究所関西センターから提供された試料について、当所において測定した水分含有率は20.5%だった。PBSAを添加した培地を用いて測定した分解菌数を表2に示した。平板培地に出現したハロー数は、培養28日後

表2 産業技術総合研究所土壤の
PBSA分解菌数(cells/g)

培養日数	3	7	14	28
	0	5.0×10 ¹	1.0×10 ²	3.5×10 ²

湿重量あたりの菌数で表示した

にほぼ一定となり、 3.5×10^2 cells/gだった。

3. 2. 採取した土壤の水分含有率

当所敷地内で採取した土壤の水分含有率は25.0%だった。一方、平成16年5月25日に産業技術総合研究所関西センターから提供された供試土壤について、当所において測定した水分含有率は19.7%だった。目視で観察したところ、当所敷地内土壤の性状は、産業技術総合研究所のものと比較して粘土質だった。

3. 3. 土壤中のPEC分解菌数

PECを添加した培地上に出現したハローの数を表3に示した。培養日数28日におけるハロー数は、どちらの土壤においても 10^4 オーダーで大きな差はなかった。

表3 土壤のPEC分解菌数 (cells/g)

	培養日数		
	7	14	28
ハイテクプラザ土壤	0	3.3×10^3	2.3×10^4
産業技術総合研究所土壤	0	6.7×10^3	1.3×10^4

湿重量あたりの菌数で表示した

3. 4. 水中の生分解性プラスチック分解菌数

県内3か所で採取した水の濁り度合いを目視により観察したところ、明らかに阿武隈川、猪名川、五百川、猪苗代湖の順で濁っていた。各水試料中の一般微生物数を表4に示した。濁り度合いの低い猪苗代湖の水は一般微生物数も少なかった。

表4 供試水の一般微生物数 (cells/ml)

	培養日数	
	3	7
阿武隈川	1.0×10^4	1.1×10^4
五百川	2.3×10^3	2.6×10^3
猪苗代湖	3.0×10^1	1.0×10^2
猪名川	4.6×10^4	5.3×10^4

また、供試水中の各種生分解性プラスチック分解菌数を調べるために、各生分解性プラスチックを添加した培地に出現したハローの数を測定した。

PBSAを添加した培地上に出現したハロー数を表5に示した。一般微生物数の多かった阿武隈川よりも五百川の方がPBSA分解菌数が多かったが、その数は培養28日で 4.7×10^1 cells/mlと少なかった。また、猪苗代湖では分解菌が検出されなかった。

PHBを添加した培地上に出現したハロー数を表6に示した（猪名川については実施していない）。培養28日後、阿武隈川と五百川では 10^2 オーダーでハローが出現したが、猪苗代湖では 1.0×10^1 cells/mlと少なかった。

PCLを添加した培地上に出現したハロー数を表7に示

した（猪名川については実施していない）。PCL分解菌は、阿武隈川、五百川の順で多かったが、猪苗代湖では検出されなかった。

五百川試料中のPBSA分解菌のように、プラスチックの種類によっては一般微生物数の多い試験区よりも分解活性が高い場合もあり、一般微生物数と生分解性プラスチック分解菌数には、必ずしも正の相関があるとは限らないようである。しかし、分解菌の分布を正確に評価するためには、さらに母集団を増やすとともに、気候の変化や季節変動といった要因の影響を調べる必要があると考えられる。

表 5 供試水のPBSA分解菌数 (cells/ml)

	培養日数		
	7	14	28
阿武隈川	1.0×10^1	1.0×10^1	1.0×10^1
五百川	0	2.7×10^1	4.7×10^1
猪苗代湖	0	0	0
猪名川	2.3×10^1	3.7×10^1	3.7×10^1

表 6 供試水のPHB分解菌数 (cells/ml)

	培養日数		
	7	14	28
阿武隈川	2.5×10^2	3.5×10^2	3.7×10^2
五百川	1.6×10^2	2.0×10^2	2.1×10^2
猪苗代湖	0	7.0	1.0×10^1

表 7 供試水のPCL分解菌数 (cells/ml)

	培養日数		
	7	14	28
阿武隈川	5.7×10^2	7.7×10^2	7.8×10^2
五百川	1.7×10^1	1.7×10^1	2.3×10^1
猪苗代湖	0	0	0

4. 結言

当所及び産業技術総合研究所関西センターの敷地内土壤の水分含有率は、それぞれ25.0%と19.7%で、当所の方が高かったが、湿重量あたりのPEC分解菌数に大きな差はなかった。

また、環境水中の生分解性プラスチック分解菌数を調べたところ、阿武隈川と五百川の水試料において、PBSA、PHB、PCL分解菌が 10^1 から 10^2 オーダーで検出された。一方、猪苗代湖の供試水からはPHB分解菌が 1.0×10^1 cells/ml検出されたものの、PBSA分解菌及びPCL分解菌は検出されなかった。猪苗代湖の水は、目視による観察で濁り度合いが低かったが、どのような要因が分解菌数に影響を与えるのかは明らかになっていない。

今回の試験結果は、産業技術総合研究所に送られ、他地方公設試験研究機関の結果とともに全国試験データベースに供与された。データベースの解析結果から、自然環境中の生分解性プラスチック分解活性に与える要因が明らかになりつつある。環境中での生分解性プラスチックの分解予測が可能になれば、普及に重要な意義をもつと考えられる。

参考文献

- 1) 池田信也：“生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究”、福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成14年度、p. 75-77、2003
- 2) 池田信也ら：“生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究”、福島県ハイテクプラザ試験研究報告平成15年度、p. 21-22、2004

光重合性含漆合成樹脂組成物を応用した宗教用具への装飾技術の確立と 新規デザインによる機能性付与の研究（第3報）

Establishment of the decoration technology that used the ultraviolet cure coating materials which contained urushi and research of new religion equipment development (NO.3)

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 須藤靖典 出羽重遠 福田寿寛
株式会社小野屋漆器店 小野光典 赤城真弓 橋みゆき 弥勒典男
伊坂重春（伊坂デザイン工房主宰）

今年度は受託研究最終年度にあたり、光重合性含漆合成樹脂組成物を印刷インキに変性し、印刷性能試験を行った。その際、インキの硬化にもっとも最適な漆と、アクリレート化合物の変性条件（配合比）の把握と、硬化エネルギーとしての紫外線の積算光量及び、硬化後の印刷塗膜の自動酸化反応の推移を確認した。その結果、光重合性含漆インキ（「UV漆インキ」）を使用した新規な加飾システムの構築ができ、家具調仏壇への応用が可能になった。

Key words: 光重合性含漆合成樹脂組成物、UVインキ、シルクスクリーン、漆、蒔絵、仏壇、仏具

1. はじめに（研究の目的と背景）

1.1 研究の目的と背景

仏壇業界では首都圏を中心として家具調仏壇の需要を伸ばしているが、従来の伝統型仏壇を製造している企業の中には家具調仏壇市場に即応できない企業もある。その第1の理由としては、家具調仏壇をインテリア家具的要素が含まれる仏壇として位置付けるだけの発想の欠如と、厳しい価格競争における現状維持の考え方があり、開発は遅れる傾向にある。本研究では、現状を把握したうえで、他社の家具調仏壇に追随するのではなく、地方企業が持つ地域性・技術力を考慮し、伝統型仏壇の改良と自社独自の家具調仏壇の開発を行うことを目標とした。その手段として、現在開発中の光重合性含漆インキ（以下「UV漆インキ」）を応用し、従来の蒔絵技法の踏襲を図りつつ、仏壇により効果的に加飾を付加させる為の「装飾技術の確立」を目指した。その為、漆とアクリレート化合物の配合比及びシルクスクリーン印刷に使用する際のインキの粘度調整、硬化適正光量の把握、紫外線照射後の金属粉・ナイロン粉の密着性と固着性、印刷塗膜の自動酸化反応による硬化状況など確認すべき項目が山積していることから、変性条件を変えたUVインキを数多く精製しデーターの収集を行った。

2. 研究の展開

2.1 実験方法の検討

UV漆インキを応用した「装飾技術の確立」を図るためのポイントを4つに絞り込み、図1のチャートに沿って実験を行った。

① インキの変性作業

(UVアクリレート化合物と漆の調合、分散の確立)



② 印刷性能の確認

(シルクスクリーン印刷の応用と再現性確認)



③ 乾燥・硬化の確認

(UV照射による積算光量確認と硬化確認・T.L.C分析)



④ 装飾効果の確認

(金属・ナイロン粉などの密着・固着性確認と光沢の保持)

図1 実験手順

2.2 実験1（UV漆インキの変性）

UV漆インキを調合・精製するにあたり、主剤となるUVアクリレート化合物をウレタンアクリレート化合物とした。これは、環境を考慮し溶剤を使用しないノンソルタイプのインキの開発を目指すとともに、過去の変性データから漆と相溶性が良好であり、現段階で入手が容易な樹脂として選択した。さらに、配合する漆は「朱合漆」「素黒目

漆」「なやし漆」の3種類を選択し、その他の添加剤として機能性付与剤に二酸化珪素、弾き防止に炭酸カルシウム、さらにフェニルビス(2,4,5-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドを主成分とする光重合開始剤を加え、分散器(ニーデングミキサー他)を使用して変性・調合作業を行った。

2.3 結果

実験1で変性・調合したUV漆インキを使い、印刷性能及び金粉の密着・固着性試験を行なった。印刷条件は#225ナイロン紗を使用し、3種類のUV漆インキをガラス素地各10枚にシルクスクリーン印刷を使いベタ文様を印刷した。また、インキの硬化条件はコンベアースピード3.4m/min～1.6m/minを行い、その際の積算光量は800～1500mj/cm²であった。その結果、「朱合漆」「素黒目漆」「なやし漆」とともに金粉の密着性が確認出来た。特に積算光量の少ないインキ面には多くの金粉が付着し、積算光量が多くなるにつれて付着性が悪くなる傾向があり、中でも「朱合漆」を配合したUV漆インキでは顕著な結果が確認された。(図2)



図-2 上段「朱合漆」中段「素黒目漆」下段「なやし漆」

2.4 実験2(アセトン可溶成分の薄層クロマトグラフィーによる分析・・T.L.C分析)

実験1において金粉を蒔付けるのに最適なインキの変性条件と積算光量の把握が出来た。しかし、紫外線照射後の印刷塗膜の硬化状況確認が不充分であることから、薄層クロマトグラフィーによる分析(T.L.C分析)においてウルシオールと光重合開始剤の未反応分の検出を行った。その際のイン

キの変性と硬化条件を表1,2に示す。

表-1 インキの変性と印刷

UV種類 漆	UVノンソル100g #300UV塗料30g 朱合漆 重合漆20%
硬化条件	光開始剤2.0% アエロジール2%
紗	UV定格照射 別表-2 メッシュ270 印刷膜20～25ミクロン

表-2 硬化条件と積算光量

試験片	コンベアースピード m/min	単位 mj/cm ²	Peakmw/cm ²
1	3.8	752	105
2	3.4	904	105
3	3.0	1127	105
4	2.6	1476	105
5	2.0	785	105
6	4.0	706	100
7	4.4	645	105
8	4.8	587	110
9	5.2	547	100

2.5 結果

硬化させた印刷塗膜を86日間に渡りT.L.C分析を行なった結果、光重合開始剤は検出されず、ウルシオールが確認された。しかし、実験1日目と86日目を比較すると溶出量が減少していることも確認された。(図3)この減少傾向は、インキ塗膜の中に含まれる漆の自動酸化反応によって硬化が進行しているものと推測出来るが、予想していた結果よりも溶出量が高かったことから、原因を検討した結果、朱合漆に含まれる乾性油の溶出もあり得ると推測される為、乾性油が入らない無油漆「素黒目漆」に変えるとともに、レベリング性を向上させる目的でモノマー(トリメチロールプロパン・エトキシトリニアクリレート)を添加し再び印刷塗膜の硬化状況確認を行なった。

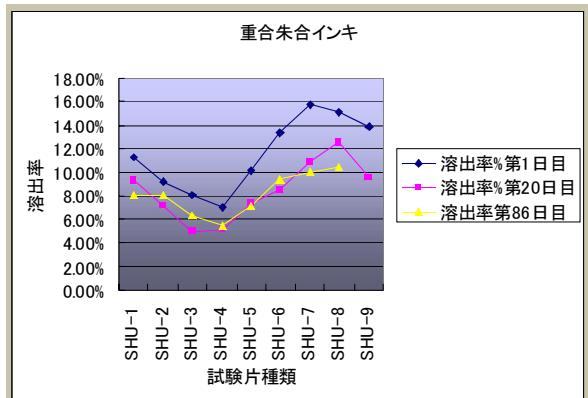


図-3 T.L.C分析結果

2. 6素黒目配合UV漆インキT.L.C分析結果

実験2と同様に71日間に渡りT.L.C分析を行った。その結果、図4に示す様に素黒目漆とモノマー変性のUV漆インキ塗膜からは日を追うごとに未反応分の溶出量が減少していることが解った。この原因を解明する目的で分散状況を顕微鏡写真(図5,6)で確認した結果、気泡は若干見受けられるものの分散状況は良好と推測できた。詳細については今後検討を行う必要性があると考えられる。

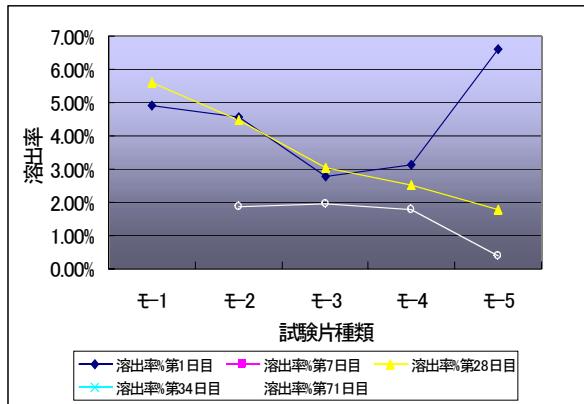
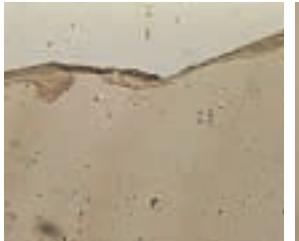


図4 モノマー添加素黒目インキT.L.C分析結果



(モノマー添加インキ)



図5 顕微鏡写真

図6 拡大

3. 試作

実験1～2までのインキの調合及び自動酸化反応の進捗データ等を基に、試作品製作の為のUV漆インキを精製し、シルクスクリーン印刷を行った。その際の硬化条件を表3に示す。その後、紫外線を照射し、本金箔や本金粉を蒔付け、その装飾効果と固着性を検討した。(図7,8,9)その結果、本金箔・アルミ箔・消粉のいずれも密着していることが推測されるが、印刷塗膜の自動酸化反応の進行状況確認については、直ちに結論を出し得ないこともあります。今後T.L.C分析や、引っ掻き硬度試験など

で硬化確認を行う予定である。

表3 試作用インキの変性と硬化条件

素地	シナベニヤ
インキの種類	酵素重合素黒目漆使用UV漆インキ
硬化条件	コンベアースピード 2.7m/min
	積算光量 575mj/cm2
印刷文様	藤
印刷条件	#270ナイロン紗

図7 金箔蒔絵



図8 金箔と金粉蒔絵



図9 桜付板仕上げ卓上仏壇



4.まとめ

平成14～16年度の3年に渡り新規仏壇開発と、それに伴う「装飾技術の確立」を主眼としたUV漆インキの実用化研究（受託研究）を行った。その成果としては、新規の装飾工法が確立できたと思われる反面、今後UV漆インキをどの様に活用していくかが継続課題となるが、インキの特性を考慮すれば、多品種少量生産から、工業生産までの広範囲に渡り品質の向上、価格面での対応は充分可能と判断できるものの、軽視されがちなデザイン性をどの様に付加させて行けるかが、UV漆インキのさらなる機能性を發揮できるものと確信期する。最後に、本研究にご協力いただきました関係各位に厚く御礼申し上げます。

血糖値改善効果を有する桑葉の製品開発(第1報)

Production of mulberry leaves with improvement of the blood sugar level

会津若松技術支援センター食品技術グループ 斎藤裕子
東北大学大学院農学研究科 宮澤陽夫 仲川清隆
東北農業研究センター 木村俊之
農業試験場梁川支場 野木照修
ミナト製薬株式会社 小島芳弘

桑葉には血糖値改善作用のある1-デオキシノジリマイシン(DNJ)が含まれている。DNJを多く含有する桑葉原料の探索を目的として、34品種の桑について、葉のDNJ含量を測定し、DNJを多く含有する品種を見出した。また、葉の採取時期、部位毎のDNJ含量を測定した結果、新芽にDNJが多く含まれていることが明らかになった。

Key words:桑葉、1-デオキシノジリマイシン(DNJ)

1. 緒言

国内の糖尿病患者およびその予備軍の総数は、1620万人にのぼる¹⁾。人口の高齢化に伴い、この数はさらに増加することが予想され、その予防策が急務となっている。

桑葉に含まれる1-デオキシノジリマイシン(DNJ)は、構造がブドウ糖に類似したアザ糖の一種であり、消化管内で糖類分解酵素(α -グルコシダーゼ)の活性を阻害することによって、糖質の消化吸収を遅延させ、摂食後の血糖値上昇を抑制する効果のあることが明らかにされている^{2), 3)}。桑葉の血糖値上昇抑制効果については、マウスの他、ヒトでも確認されており^{4), 5)}、桑葉を利用した血糖値改善は、糖尿病の予防につながることが期待される。平成14年度の調査⁶⁾では、糖尿病医療費は1兆1250億円にのぼり、医療費の削減による経済効果も期待される。

養蚕業の衰退に伴い増加している、遊休桑園の有効活用といった面からも、多くの桑葉加工品(桑茶、パウダー、サプリメント等)が市販されている。しかし、DNJは一般的な分析カラムに保持されず、特徴的な官能基を持たないことなどから、従来の技術では定量分析が難しく、原料段階から製品までのDNJ含量の検討が行われていなかった。

我々は、DNJの新規定量法⁷⁾を開発し、桑葉の原料段階からのDNJ含量の検討を行った⁸⁾。

こうした成果を基に、本研究では、DNJをより多く含有する桑葉製品を開発することを目的としている。

平成16年度は、桑の品種、葉の採取時期、部位毎に葉のDNJ含量を測定し、DNJを多く含有する原料の生産調整技術について検討した。

2. 実験方法

2. 1. 供試原料

当県農業試験場梁川支場で栽培された、34品種の桑

の葉を平成16年6月に採取した。それぞれ株の平均的な新梢約10本を基部で伐採し、全葉を供試した。このうち一ノ瀬については、6月、7月、8月、9月の時期毎、枝の上・下(6月)、上・中・下(7~9月)の部位毎に葉を採取した。

また、きぬゆたかの新芽(枝条先端から10cm)を5月、6月、7月、8月、9月に採取し、それぞれ供試した。

2. 2. 原料の処理

品種、採取時期、部位毎に採取した葉を水洗浄し、真空凍結乾燥機(TFD-550, 宝製作所)で乾燥(凍結温度-40°C, 棚温20°C, 48時間)した後、微粉末化(500μm以下)したものを分析に用いた。

2. 3. DNJ定量分析

木村らの方法⁷⁾で定量した。乾燥粉末について水分を測定し、水分補正して乾燥重量あたりの含量を算出した。

3. 実験結果および考察

3. 1. 品種毎のDNJ含量

6月に採取した、34品種の桑葉のDNJ含量を測定した結果、福島県在来品種の鶴田がDNJを多く含有していることが明らかになった(図1)。

3. 2. 採取時期、部位毎のDNJ含量

一ノ瀬(春切)の葉の採取時期、部位毎のDNJ含量を測定した結果を図2に示す。

採取時期では、6月から7,8月に向かって増加し、9月には大きく減少した。部位毎に見ると、上部、中部に比べて下部では含量が少ない傾向にあった。

きぬゆたかの新芽のDNJ含量を測定した結果を図3に示す。新芽には乾燥重量あたり0.2~0.5%と高濃度のDNJが含まれていることが明らかになった。

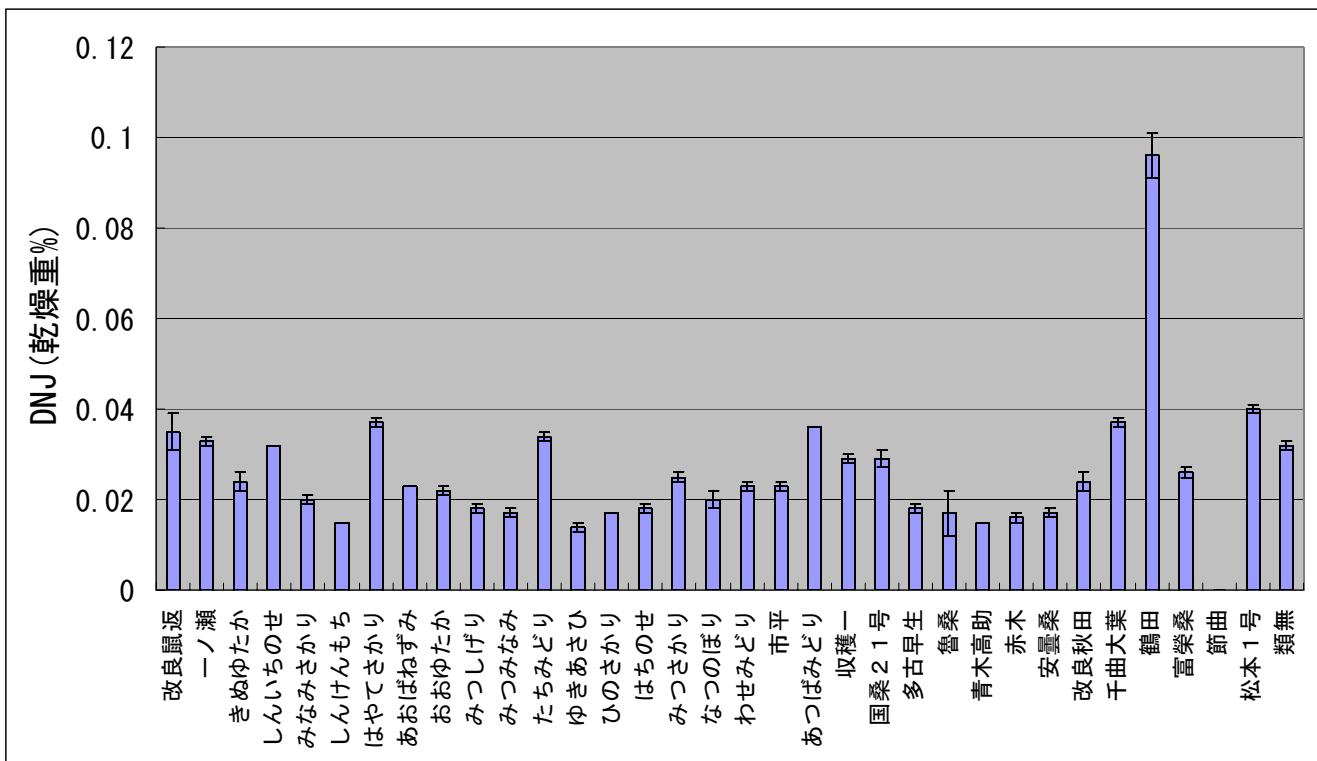


図1 品種毎の桑葉DNJ含量（6月）

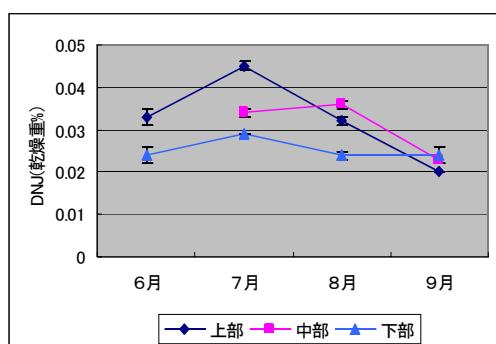


図2 DNJ含量の季節変動（一ノ瀬, 春切）

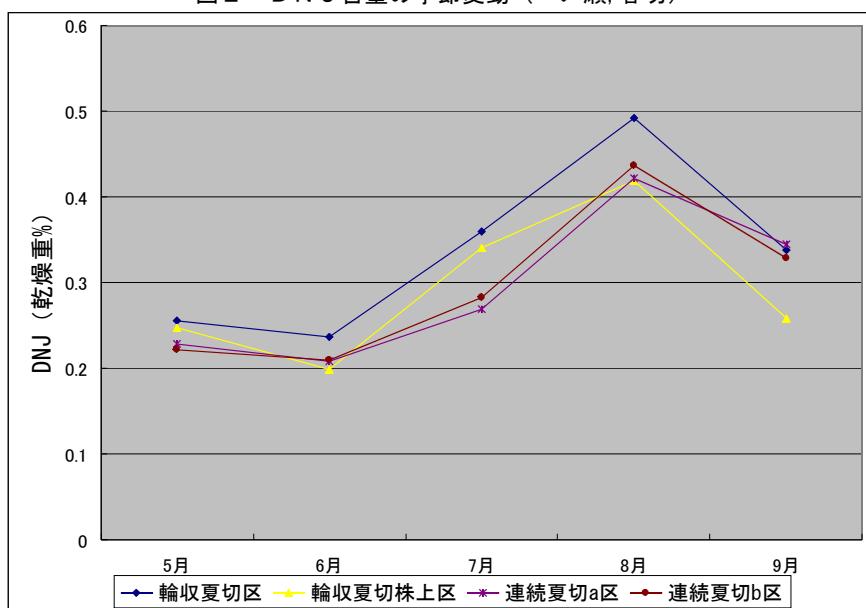


図3 新芽のDNJ含量（きぬゆたか）

4. 結言

血糖値改善作用のあるDNJを多く含有する、桑葉原料の探索のため、品種、葉の採取時期、部位毎に、葉のDNJ含量を測定した。その結果、品種では鶴田、部位では、新芽でDNJを多く含有することが明らかになった。

今後は、桑の品種間差や新芽のDNJ含量について再現性を確認すると共に、同一品種の産地間差を調査し、DNJを多く含有する桑葉原料の安定的な大量供給体制を構築する。

また、新芽等の原料を用いて、DNJを多く含有する加工品の試作を実施する。

共同研究機関においては、それらの試作品や、桑葉から精製したDNJを用いて、血糖値改善効果に関する実証試験を行う。

その結果、桑葉の需要の喚起による産業の活性化と、DNJ高含有桑葉製品による糖尿病予防が期待される。

参考文献

- 1)厚生労働省：平成14年糖尿病実態調査報告,2004
- 2)T.Niwa,et.al : Agr.Bio.Chem.34 pp.996,1970
- 3)Y.Yoshikuni,et.al : Agr.Bio.Chem.52 pp.121,1988
- 4)小島芳弘ら：日本栄養・食糧学会誌.54.6
pp.361-364,2001
- 5)斎藤嘉美：臨床医薬,18.12 pp.1389-1396,2002
- 6)厚生労働省：平成14年度国民医療費の概況
- 7)T.Kimura,et.al : J.Agric.Food Chem.,52.6
pp.1415-1418,2004
- 8)齋藤裕子ら：平成14年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告,pp.63-65,2003

アミン硬化剤を用いた常湿度硬化型漆粘土の製造

Preparation of Ordinary Humidity Curing Type "Urushi-Nendo" with Amine Curing Agent

研究開発部材料技術グループ

渡部 修

会津若松技術支援センター産業工芸グループ

竹内克己

独立行政法人産業技術総合研究所

船橋正弘 廣瀬重雄

当所で開発した“漆粘土”の製造について、需要の伸びに的確に対応するために、スケールアップの研究を行った。その結果、現在の製造スケールを5倍程度（1バッチ=400g → 2kg）まで高めることができた。また、新たにキトサンを添加剤とした“漆粘土”的検討も行い、キトサンの親水性の程度を調製することで反応性添加剤として利用できることが確認できた。

Key words: ジアミン、漆、キトサン、スケールアップ、混練、漆粘土

1. 緒 言

“漆粘土”は、ハイテクプラザが開発した漆をバインダーとした天然コンポジット材料であり、これまでにこの研究は、原料となる漆液、パルプ、粘土、添加剤等の配合比、混合条件とその最適化を中心に行ってきました¹⁾。既に商品化もされ、市場に出ているものの、大量の注文に対しては、現在の製造スケールの1バッチ=400 gでは手間や品質のバラツキ等の点で問題を抱えていた。そこでこの度、独立行政法人産業技術総合研究所の研究開発制度による支援を受け、製造に関する問題解決の研究として受託研究事業を行うことになった。

スケールアップのための一番の問題点としては、混練に伴う発熱で材料温度が高くなり、漆の硬化反応（酵素反応）に関わる酸化還元酵素のウルシオール・オキシダーゼが失活してしまうことがあげられる。この酵素は、およそ 40 ℃以上に長時間さらされると失活する。スケールアップすることは混練の際の材料の摩擦熱、反応性添加剤による反応熱などで極端に材料の温度を上げ、その熱を特に材料中心部にこもらせるのである。このスケールアップの研究では、大量の材料に対して、いかに発熱を押さえて、均一な混練を短時間で実現するかを目的とする。また、加えて反応性添加剤の天然物系化の検討も行った。

2. 実 験

2. 1. 試 料

漆液は、粘口素黒目（ねばくちすぐろめ）漆（藤井漆工藝（株））を使用した。工業技術連絡会議物質工学連合部会塗装工学分科会漆工研究会編集の分析方法により組成分析を行った結果、ウルシオール 77.4 %、含窒素物 10.9 %、ゴム質 8.9 %、水分 2.8 %であった。ウルシオールは、アセトン抽出成分の赤外吸収スペクトルより確認した。

漆液の硬化促進用の反応性添加剤は、従来使用していた 1,12-ジアミノドデカン（ジアミン n=12）とキトサン（n=10／和光純薬製）を使用した。

このうち、キトサンは粉末のまま添加する方法と水溶液を調製して添加する方法の2つを行った（図1参照）。



図1 キトサン水溶液

他のパルプ、粘土等は、従来から使用していたものと同じものを同じ割合で使用した。

2. 2. 実験方法

使用機器は、大容量の混練が可能なミキサー2種を選定し、それぞれを用いて混練試験を行った。「マゼルスター」（（株）クラボウ製）と「あわとり練太郎」（（株）シンキー製）。いずれも、従来使用していた小形のミキサーと同じ、公転自転を利用した原理（遊星式）で攪拌・脱泡を行うものである。

混練方法は、基本的には従来と同様で、指定されたカップに、漆液、添加剤、パルプ、粘土を一度に入れて混練した。マゼルスターは混練条件の公転と自転の速度を独立に変えて組み合わせた設定が可能であり、あわとり練太郎は公転に対して自転が公転の約 0.5 倍に自動的に設定される仕様になっている。

この混練方法は、原理的に、自転を強くすると分散しやすくなるが発泡、発熱し、公転を強くすると脱泡するが分離しやすくなる。マゼルスターでは、混練具合を見ながら最大3ステップで自転、公転の回転数を独自に調整、変更でき、対象となる材料によって混練条件を設定できる。

3. 結果と考察

3. 1. 公転自転の設定と混練状況

マゼルスター（KK-2000）により混練試験を行った。1回の混練でプラスチック製の標準容器（1.1L）2個を使用した。容器1個の仕込量は500gである。添加剤はジアミンn=12、室温は22.4℃だった。材料温度は中心部の温度を測定した。表1に試験結果を示す。

回転の設定は公転が9レベル可変（9～1）、自転が10レベル可変（9～0）で、レベル9で800rpmである。通常、公転に対して自転はその0.3倍の回転数から設定を始め、絞り込んでいく方法をとる。なお1.0～0.0倍の設定が可能である。

“漆粘土”の原料は、粘調な液体である漆液、この中では比較的比重が低く解れやすいパルプ、比重が高く粘調な粘土、漆液に溶解し反応する添加剤と混合、分散が難しい材料がそろっている。しかも空気の巻き込みをなくし、発熱を押さえる必要がある。

試料1～4の試験は、第1段階の混練のみで“漆粘土”をつくりあげようとしたものである。ここでは、温度上昇を抑えるために自転を低めに設定する必要があった。発熱の原因はいろいろあるが、材料自身が関係してくるもので最も影響があるのは、混練時の材料同士による摩擦熱だと考えられる。

試料1の試験では、同じ混練条件で3回の繰り返しを行っているが、その都度、確認のために容器内をかき混ぜて見るため、インターバルの時間とかき混ぜしたことによる混合効果が影響してくる。最終的には40℃以下で混練が完成しているが、540秒（9分）という長時間を要してしまい良好な条件とは言えなかった。

試料2、3の試験は、公転の強さと混練時間とを調整しながら発熱を押さえた混練条件を試みたものであるが、混練が完成した時の材料温度は50℃まで上昇してしまった。材料温度を40℃以下に抑えると壁面に粘土が残ってしまい、良好な混練はできない。また、これらの要因を調整しても50℃以上になり、このことで材料の粘性が低下し攪拌効果は良くなるが、漆中の酵素が失活してしまう危険性があり、これも総合的には良好な条件とは言えなかった。これより混練が完成した時の材料温度は45℃以下が妥当であると考えられる。

試料4の試験は、温度上昇を抑えるための自転の制御の検討であるが、材料温度の調整は前出よりも良くなっているものの、第1段階だけの混練で最終的に温度を45℃以下に抑えることはできず、2ステップ以上の混練条件を検討する必要があることが分かった。

試料5、6の試験は、2ステップで混練条件を検討したものである。かなり良好な結果が出ているものと考えられる。

以上の検討を通じて、“漆粘土”の効率良い混合のイメージを以下のようにつくりあげた。すなわち、混練初期に空気を巻き込みながら固形分を碎き、ブロック表面全体に漆液をなじませ、容器壁面への貼り付きを防ぎながらの各材料の分散を重視した（低速分散）。その後、混練後期に脱泡を強くして最終的な混練をする（高速脱泡）。そして時間設定は各工程の進行状況に応じて混練を完成させるイメージで混練条件の設定をする。最終的な設定は、第1段階を5～5で180秒、第2段階を9～3で270秒を基本とすることとした。

3. 2. キトサン水溶液を添加剤とした混練試験

ジアミンなど、従来使用してきた反応性添加剤は、漆液に溶解したため粉末やオイル状のまま使用することができた。ところがキトサンは、そのままでは漆液にも水にも溶解性が良くない。キトサンを粉末のままウルシオールに対するモル%で添加した実験では、反応性添加剤としての機能は果たしていなかった。

今回の研究では、水に対する溶解性を増したキトサン水溶液の反応性添加剤の可能性を検討した。これは、キトサンを水に溶かすことによって各材料中の分散性の向上、接触面積の増大化、漆液（O/Wエマルション）に溶け込む可能性を高めることで、ウルシオールとの反応性向上を狙ったものである。

使用した混練機はマゼルスター（KK-2000）で、1回の混練でプラスチック製の標準容器（1.1L）2個を使用した。容器1個の仕込量は400gである。

混練の結果、添加剤の量が増えるにつれ、粘度がかなり上昇したが、ウルシオールと添加剤との反応に特有である変色^{2,3)}の度合いが非常にわずかであった。これは、キトサンが反応性添加剤としては有効に働いておらず、単なる増粘材として働いていることを示すものであると考えられた。

ところが、経時的に変色と粘度が増し、数日経過すると効果が現れ、産業技術総合研究所の試験によれば、硬化した材料は、ジアミン系添加剤と同等の曲げ強度があることが判明した。

従って今回の試みでは、キトサンをジアミンと同様のレベルの反応性添加剤としては利用できなかつたものの、遅効性の添加剤としての特徴を活かした新たな種類の“漆粘土”的開発につながるものと考えられた。

表1 公転自転の設定と混練状況

試料	回	プログラム 1st ステップ		プログラム 2nd ステップ		材料温度 [℃]	混練状況
		公転－自転	混練時間 [s]	公転－自転	混練時間 [s]		
1	1	7－5	180	—	—	32.7	容器の底全体に薄く粘土が残る
	2	7－5	180	—	—	36.1	容器の上方に薄く粘土が残る
	3	7－5	180	—	—	39.2	良好
2	1	9－5	180	—	—	39.9	容器の底中心に薄く粘土が残る
	2	9－5	180	—	—	50.0	良好
3	1	7－5	300	—	—	37.3	容器の底周辺に薄く粘土が残る
	2	7－5	300	—	—	50.0	良好
4	1	9－5	240	—	—	45.9	容器の底周辺に薄く粘土が残る
	2	9－3	300	—	—	45.5	容器の下方に薄く粘土が残る
	3	9－3	300	—	—	49.4	良好
5	1	5－5	120	9－3	270	40.4	良好
6	1	5－5	120	9－2	300	36.5	容器の下方に薄く粘土が残る
	2	5－5	120	9－2	180	40.7	良好

4. 結 論

以上のように実験、検討して得られた結果とこの報告では記載できなかったが、幾つか別に検討した結果を含めて、今回の一連の実験で得られた結果を以下に箇条的に示す。これらのことを考慮に入れながら混練をすれば“漆粘土”製造のスケールアップは実現できるものと考えられる。

- また、キトサンの反応性添加剤としての利用も十分に可能であると考えられる。
- ・ “漆粘土”の混練は、初期にブロック表面全体に漆液をなじませ、各材料の分散を重視した低速分散、後期に脱泡を強くした高速脱泡をする。
 - ・ 混練に使用する容器は、高さに対して底面積が大きいほど搅拌半径が大きく、混練効率が良くなる。容器の内面は平滑で側面と底面とのコーナーは R が大きいほど混練効率が良くなる。
 - ・ 混練時には、添加剤（反応性）による反応熱とそれに伴った粘度の上昇による摩擦熱が発生することが確かめられた。
 - ・ 添加剤の分子量が大きいほど混練温度は高くなり、その量が増えるほど同様に高くなることが分かった。
 - ・ できあがった“漆粘土”の混練時の温度は、材料の分散、反応具合や酵素に与える影響を考えると 40 ~ 45 ℃程度が理想的であり、その範囲を超えると材料強度、硬化過程に影響を与える可能性がある。
 - ・ 混練は、材料の粘度が上昇する前に 1 回で混練を終えないと良好にできず、あらかじめ数種の材料を組み合わせて練ってから合わせるよりも、一度に全ての材料を合わせて混練をする方が良好な混練ができた。
 - ・ 連続運転による混練機の温度上昇はわずかであり、

混練に支障をきたすものではなかった。

- ・ キトサンは、遅効性の反応性添加剤として利用できた。

本報に詳細な記載はないが、参考までに、分担研究をした産業技術総合研究所の結果についても箇条的に示す。“漆粘土”を製造、取り扱う上で大変参考になるものと考えられる。

- ・ 反応性添加剤は漆液中のウルシオールに対して 0.3mol%でも十分な硬化促進効果があった。
- ・ “漆粘土”の熱分解は 260 ℃で開始した。熱処理（焼き締め）は 120 ℃-1 時間が適当だった（曲げ試験片ベースで）。

参考文献

- 1) O.Watanabe,K.Takeuchi;Bull.Chem.Soc.J.,77-9,1789 (2004).
- 2) 渡部修, 長井勝利; 日本化学会誌, 2, 103 (2001).
- 3) 渡部修, 長井勝利; 日本化学会誌, 3, 211 (2000).

試験研究機関ネットワーク共同研究事業

自然浄化作用のある水生植物と太陽光によって有機物を分解できる酸化チタン光触媒を併用した水質保全技術の開発

Water quality preservation technology by combination Aquatic Plants and Titanium Dioxide Photocatalysis

研究開発部材料技術グループ 大河原薫 宇津木隆宏

企画支援部連携支援グループ 大堀俊一 杉内重夫

農業試験場 中村孝志

環境センター 大友 宏 八巻孝幸 鈴木 仁 渡辺 稔 柳沼 平

家庭排水が流入する池沼の浄化技術として、水生植物の窒素やリンの固定化能力と酸化チタン光触媒の有機物分解能力に着目し、これらを併用した循環式浄化装置並びに流水式浄化装置を試作して実験を行った。

その結果、循環式処理実験では酸化チタン光触媒の TOC 分解速度は $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ であった。また、光触媒併用による植物の生育障害は観察されなかった。流水式処理実験では循環式に比べて浄化能力は劣るもの、光触媒 \Rightarrow 水生植物の順序で配置した実験系が、最も効果を発揮した。また、環境ホルモンの分解に効果を発揮した。

Key words: 光触媒、酸化チタン、水処理、水生植物

1. 緒言

県内には、急激な都市化に伴い、市街地に取り残された灌漑用ため池や沼が数多く存在している。このような池や沼には、一般家庭から排出される汚水等が流入するため、富栄養化をはじめとする水質汚染が進行し、地域住民の生活にも影響を及ぼしている。

これら池沼の水質改善を行い、自然生態系を回復・再生させるため、水生植物と酸化チタン光触媒を組み合わせた安価な水処理システムについて農業試験場、環境センターとハイテクプラザの3機関が共同で検討を行った。

2. 実験

2. 1. 試験溶液

実験には、表1のような水質の農業集落排水処理施設で一次処理された放流水（以下、集落排水とする）を用いた。

表1 供試した集落排水の水質

項目	TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
平均値	10.3	14.4	2.5
最大値	20.0	25.0	3.1
最小値	7.6	12.3	1.8

2. 2. 水生植物と光触媒併用による循環式処理

2. 2. 1. 実験時期

平成15年9月、10月、12月（12月は水生植物を併用せず）に浄化実験を行った。

2. 2. 2. 循環式処理用実験装置

実験に用いた循環式処理装置を図1に示す。光触媒材として酸化チタンを担持した板状セラミック多孔体（225×225×20mm）9枚を並べて使用した。

また、コンクリート製ピット（1000×1000×400mm）に集落排水 300L を入れ、その中に水生植物であるボタンウキクサ 2kg を浮かせた。この溶液をポンプでピットから汲み上げ、光触媒反応槽に 1.5L/min の速度で送り、処理後はまたピットに返す循環式である。



図1 循環式処理用実験装置

2. 2. 3. 評価法

TOC、COD、BOD による有機物の変化および陰イオン界面活性剤、全窒素量、全リン量の変化を調べることにより、浄化効果の評価を行った。

TOC は全有機体炭素計（島津製作所製 TOC-5000 A）、BOD、COD は JIS K 0102 により測定した。また、全窒素、全リンは環境庁告示により測定した。他のイオン種はイオンクロマトグラフ（米 DIONEX 社製）により測定した。

2. 3. 水生植物と光触媒併用による流水式処理

2. 3. 1. 処理水および実験時期と気象条件

表2 実験当日の気象条件

時 期	紫外線量 ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)			水温 (°C)		
	流速大	流速中	流速小	流速大	流速中	流速小
6月	3050	3550	3120	22.0	22.5	26.7
8月	3170	1540	996	25.5	27.6	23.5
10月	380	1400	1550	10.5	13.0	11.0

実験には2. 2. と同様、表1の集落排水を用い、平成16年6月、8月、10月にそれぞれ3種類の流量で処理実験を行い、季節変動と流速による影響を調べた。なお、実験当日の気象条件は表2のとおりである。

2. 3. 2. 流水式処理用実験装置

実験に用いた流水式処理装置の写真を図2に、その実験フローを図3に示す。

ボタンウキクサを浮かべた桶状水槽(100×85×1800mm)と光触媒(TiO_2)担持板状セラミック多孔体(225×225×20mm)9枚を並べて充填した水槽(900×700×30mm)を連結し、集落排水をポンプにより給水した。

水槽には緩やかな傾斜をもたせ、処理液が次槽をへて系外へと自然に流れ出るように設置した。

装置は水生植物と光触媒の配置順序を替えた2系統とし、集落排水供給速度を大(20 L/h)、中(10 L/h)、小(5 L/h)の3とおりとした。



図2 流水式処理用実験装置

実験系I 原水 → 水生植物 → 酸化チタン → 放水
① ② ③

実験系II 原水 → 酸化チタン → 水生植物 → 放水
① ④ ⑤

図3 実験フロー

2. 3. 3. 評価法

TOCによる有機物の変化および全窒素量、全リン量の変化を調べるとともに陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、 17β エストラジオール、アルキルフェノールの環境ホルモン類についても分解効果を調べた。

評価法の詳細は2. 2. 3. のとおりである。

また、環境ホルモン類については、陰イオン界面活性剤がJIS K 0102、他は酵素免疫測定法(ELISA法)により分析を行った。

水質浄化能は、図3実験フローの①(集落排水=原水)を基準として、②~⑤各点における水質を原水に対する残存率として評価した。なお、環境ホルモン類の原水濃度は次のとおりである。

- ・ 陰イオン界面活性剤 0.06 ~ 0.09 mg/L
- ・ 非イオン界面活性剤 0.00057 ~ 0.007mg/L
- ・ 17β エストラジオール 0.0016 ~ 0.0116 μ g/L
- ・ アルキルフェノール 0.2 ~ 0.95 μ g/L

2. 4 光触媒担持板状セラミック多孔体によるリン吸着試験

2. 4. 1. 試験溶液の調製

リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)和光純薬工業株式会社特級を蒸留水に溶解し、リン濃度が32mg/Lになるように試験溶液を調製した。

2. 4. 2. リンの吸着試験

リン吸着試験溶液30Lの入ったPP製の容器2つに、板状セラミック多孔体(245×295×25mm)または、その表面に酸化チタンを担持したもの(同体積)を入れ、酸化チタン担持の有無による吸着能の違いを調べた。

測定は、0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 24および96時間後に溶液を採取し、ICP発光分析装置(堀場製作所製JY 238 ULRTRACE)にて、溶液中の残存リン濃度を測定した。

3. 結果と考察

3. 1. 循環式処理結果

3. 1. 1. 光触媒の水生植物への影響



図4 2週間経過後の水生植物の育成状況(9月)

光触媒と水生植物の併用時に、光触媒反応が水生植物の生育に悪影響を与えてはいけない。今回、併用実験を行ったところ、光触媒と水生植物の併用区(以後併用区)と光触媒未使用区(水生植物のみ、以後未使用区)に特に大きな差はなく、光触媒は水生植物の生育に影響を与えないことがわかった(図4)。

3. 1. 2. 有機物の分解結果

9月の分解実験によるTOC, COD, BODの変化を図5に示す。分解開始2週間後(9月24日)の減少が大きいのは、雨により薄められたためである。

TOC, CODに関しては併用区が未使用区よりも低値を示し、水生植物と光触媒の併用効果を示している。

今回の実験から、TOC分解速度を計算すると、9月の1週間でTOCは2.8mg/L減少している。処理水は300L、触媒の面積は0.46m²、有効日照時間を8時間とすると、分解速度は9.2 μ g/m²sであった。この排水処理システムをスケールアップする場合には、この分解速度をもとに、排水の有機物濃度、流量から触媒区の面積を求めることができるものと考えられる。

BODに関してはこの傾向が認められず、併用区が未使用区より高い値となっている。

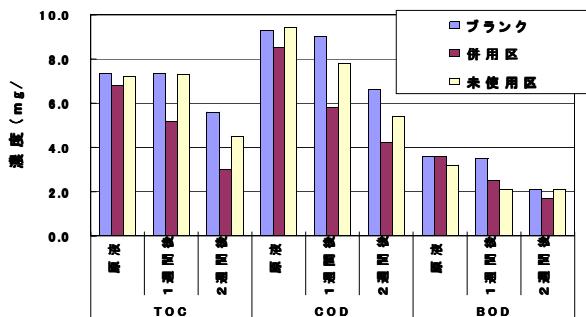


図5 有機物の分解結果(9月)

3. 1. 3. 有機物分解の季節変動

9月、10月、12月の分解実験（1週間ただし12月のみ2週間）によるTOCの変化を図6に示した。紫外線が強く気温が比較的高い9月に分解速度が速くなることがわかる。また、12月は紫外線が弱いため分解速度も遅い。

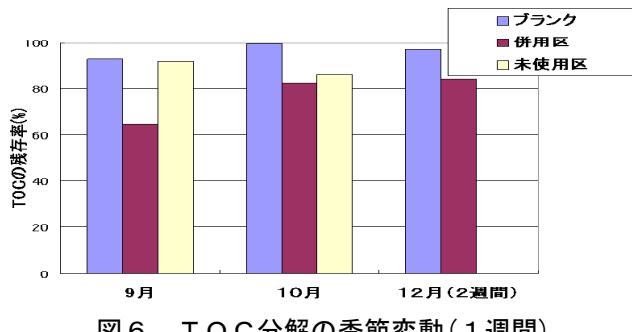


図6 TOC分解の季節変動(1週間)

3. 1. 4. 陰イオン界面活性剤の分解結果

陰イオン界面活性剤の分解結果を図7に示す。難分解性有機物である陰イオン界面活性剤は、自然界での分解はきわめて遅い。未使用区ではほとんど分解されていない。しかし、併用区では1週間で約3割分解されている。このことから、光触媒がCOD源である難分解性有機物の分解に有効であることがわかる。

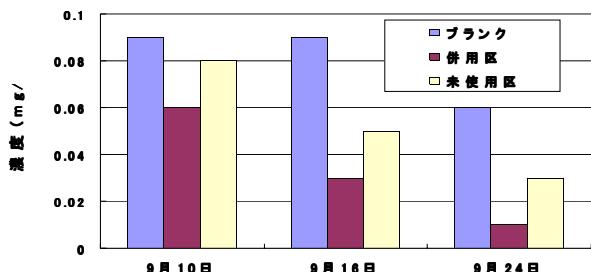


図7 陰イオン界面活性剤分解結果(9月)

3. 1. 5. 窒素、リンの変化

全窒素および全リンの変化を図8、図9に示す。窒素は1週間で、リンは1日でほとんどなくなっている。窒素の減少は、植物の吸収によるためであるが、リンについては、光触媒による吸着も考えられる。

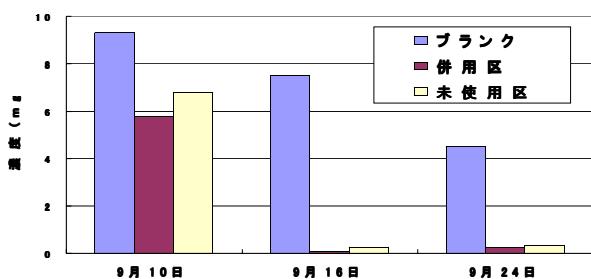


図8 全窒素の変化結果(9月)

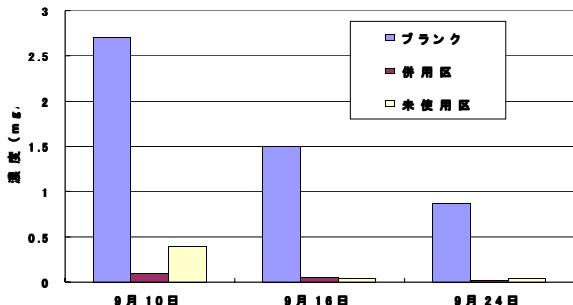


図9 全リンの変化結果(9月)

3. 2. 流水式処理結果

3. 2. 1. TOCの変化

TOCに対しては、水生植物の浄化効果は認められず、むしろ負荷を与える結果となった。光触媒は流速小の場合は残存率87～92%の安定した効果を発揮した(表3)。系統の違いによる優位性は判然としなかった。

3. 2. 2. 窒素、リンの変化

表4に全窒素の残存率を示す。流速小の系ではいずれの時期も92～95%と浄化能が高かつたが、流速が大きくなるにつれ浄化能は低下した。窒素の浄化作用は主に水生植物によるものであり、循環式処理と同じ傾向であった。

水生植物によるリンの浄化能は、6月の流速小において最も高く、88%の残存率となった。流速が中以上になると浄化能は低下した(表5)。また、光触媒によるリンの浄化が、極めて高い値を示した。これは、リンが光触媒に吸着されるためと考えられる。全リンの浄化能については、概ね光触媒→水生植物の順序の実験系が高い値を示した。

陰イオン界面活性剤については、水生植物および酸化チタンとともに著しい効果は認められず(表6)、循環式処理の場合と異なる結果になった。

非イオン界面活性剤については、酸化チタンで流速中および流速小において、春季、夏季、秋季のいずれでも浄化効果が確認できた(表7)。また、水生植物については流速中において浄化効果が確認された。

17βエストラジオールについては、酸化チタンで流速中および流速小において、春季、夏季、秋季のいず

表3 原水に対するTOC残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	106	94	99	94	104	95
	光触媒→植物	95	95	97	96	92	96
8月	植物→光触媒	97	68	98	90	106	91
	光触媒→植物	80	77	89	89	87	86
10月	植物→光触媒	105	99	101	103	102	96
	光触媒→植物	97	97	99	96	92	99

表4 原水に対するT-N残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	102	100	95	98	92	94
	光触媒→植物	103	99	98	94	99	82
8月	植物→光触媒	95	161	93	90	93	89
	光触媒→植物	114	143	96	88	93	88
10月	植物→光触媒	95	95	98	100	95	100
	光触媒→植物	97	94	100	97	101	96

表5 原水に対するT-P残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	96	21	95	13	88	18
	光触媒→植物	22	17	21	14	10	7
8月	植物→光触媒	101	26	99	27	102	18
	光触媒→植物	24	18	34	29	18	15
10月	植物→光触媒	99	61	98	37	94	23
	光触媒→植物	37	32	37	30	23	28

表6 原水に対する陰イオン界面活性剤残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	100	111	89	111	89	89
	光触媒→植物	100	100	100	89	100	89
8月	植物→光触媒	71	129	100	117	117	100
	光触媒→植物	100	129	117	117	100	117
10月	植物→光触媒	100	100	100	117	86	100
	光触媒→植物	100	100	100	117	100	100

表7 原水に対する非イオン界面活性剤残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	欠測		86	57	86	57
	光触媒→植物	欠測		57	71	57	71
8月	植物→光触媒	83	46	69	44	92	64
	光触媒→植物	75	58	63	50	52	52
10月	植物→光触媒	102	121	92	57	148	38
	光触媒→植物	30	81	84	80	59	66

表8 原水に対する17βエストラジオール残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	113	88	83	61	88	38
	光触媒→植物	100	94	70	65	39	58
8月	植物→光触媒	47	66	90	65	101	76
	光触媒→植物	73	61	71	100	79	60
10月	植物→光触媒	165	106	106	50	100	41
	光触媒→植物	129	141	53	69	26	68

表9 原水に対するアルキルフェノール残存率 (%)

時期	実験系	流速大		流速中		流速小	
		前	後	前	後	前	後
6月	植物→光触媒	54	16	54	54	107	40
	光触媒→植物	41	60	87	49	102	48
8月	植物→光触媒	80	100	136	123	48	52
	光触媒→植物	120	120	86	118	81	65
10月	植物→光触媒	51	87	94	106	105	64
	光触媒→植物	96	69	113	72	74	83

注1：水生植物により浄化効果が確認されたものを青太線で、光触媒により浄化効果が確認されたものを赤下線付き斜線で示した。ただし、100を超える数値は対象外とした。

れでも浄化効果が確認された（表8）。

アルキルフェノールについては、酸化チタンおよび水生植物とも流速および季節に関係なく処理効果が認められた（表9）。

3.3. リンの吸着試験結果

セラミック多孔体によるリン酸イオンの吸着試験結果を図10に示す。酸化チタン未担持のセラミック多孔体ではリンの吸着は認められず、むしろ漸増する結果となった。これは、水の蒸発による濃度上昇等のためと考えられる。一方、酸化チタンを担持したものは試験開始後5時間まで急激に溶液中のリン濃度が減少し、96時間経過後も漸減していた。酸化チタンによる吸着が原因と考えられる。

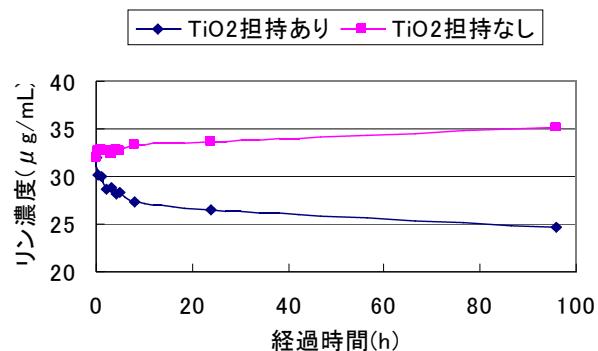


図10 セラミックス多孔体によるリンの吸着試験

4. 結言

今回の研究により、以下のことがわかった

- 1) 水生植物と光触媒との併用により、高い排水浄化能力が認められた。
- 2) 循環式処理の結果、9月の分解実験では、TOC分解速度が9.2μg/m²sであった。
- 3) 循環式処理において、光触媒は難分解性物質である陰イオン界面活性剤の分解に効果を發揮した。
- 4) 硝素の浄化には水生植物が有効で、リンの浄化には光触媒の吸着が大きな効果を示した。
- 5) 光触媒→水生植物の順序で配置した実験系が、効果を発揮した。
- 6) 流水式においても17βエストラジオールやアルキルフェノール等の環境ホルモンの浄化に効果が認められた。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、ご助言並びにご協力をいたいた株式会社明電舎 野口寛博士に感謝いたします。

県農林水産物の高次活用による健康維持・増進食品に向けた 素材化技術および食品加工技術の開発（第3報）

The development of food processing technology for the preservation of human health
by practical use of prefectural crops, forest and marine produce

会津若松技術支援センター食品技術グループ 斎藤裕子 河野圭助 小野和広
水産試験場 斎藤 健

県産農林水産物のうち、海藻ヒトエグサについて、天日乾燥品の加熱による微生物、色調への影響を調べた。その結果、蒸し器で10分間加熱することで一般生菌数が抑えられることが明らかになった。また、天日乾燥したヒトエグサおよびその粉末を用いて、食品等への加工を検討した結果、菓子、麺類、コンニャク、スープ等への利用加工が可能になった。

Key words: ヒトエグサ、カロテノイド、総食物繊維

1. 緒言

食品に対して「安全、安心、健康」志向が高まり、健康の維持・増進等に寄与する食品や高齢者向け機能性食品の開発が求められている。そこで県産農林水産物の生理機能特性を把握し、それらの生理活性機能を強化した食品素材化・食品開発を目的に、本研究を実施した。

平成15年度は、相馬市松川浦産の海藻ヒトエグサについて、乾燥方法による成分の違いを調べた結果、従来行われている天日乾燥で、カロテノイド類を保持していることを確認した¹⁾。それをもとに、16年度は、天日乾燥品およびその粉末を用いて食品等への加工試作を行った。また、天日乾燥品の加熱による微生物、色調への影響を調べた。

2. 実験方法

2. 1. 供試原料

ヒトエグサは、松川浦で16年3月に採取し、産地で天日乾燥したもの、および天日乾燥品を微粉末化したもの用いた。

2. 2. 原料の加熱処理

天日乾燥品を用いて加熱工程のない加工をする場合、微生物が残存する可能性がある。そこで、天日乾燥品の加熱処理による微生物および色調への影響を調べるために、天日乾燥品を蒸し器で5分、10分、15分、20分それぞれ加熱した。また加熱処理後、真空凍結乾燥機(TFD-550, 宝製作所)で真空凍結乾燥(凍結温度-40°C, 棚温20°C, 24時間)し、微粉末化した。

2. 3. 加熱処理後の分析

①微生物検査

蒸し器で加熱した後、食品衛生検査指針²⁾に基づき、

一般生菌数および大腸菌群の検査を行った。

②色差測定

加熱処理後、真空凍結乾燥し、微粉末化したものについて、測色色差計(ZE2000, 日本電色工業)で色差を測定した。

2. 4. ヒトエグサを用いた加工試作

(株)白亜館(会津若松市)、社会福祉法人鮫川福祉会知的障害者授産施設鮫川たんぽぽの家(鮫川村)に委託し、ヒトエグサの天日乾燥品およびその粉末を用いて、加工食品の試作を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1. 加熱処理による微生物および色調への影響

天日乾燥品を蒸し器で加熱した後の微生物検査結果および色差測定結果を表1に示す。

大腸菌群は、無処理でも不検出であった。一般生菌数は、無処理では1gあたり 4.2×10^3 であったが、蒸し器で10分間以上、加熱することにより、1gあたり100個以下に抑えられた。

色差については、L* (明度指数) およびb* (黄一青のクロマティクネス指数)は加熱による影響が見られなかったが、a* (赤一緑のクロマティクネス指数)は、加熱時間が長くなるほど、値が大きくなり、赤色方向に近づくことが分かった。

以上の結果から、一般生菌数を抑え、素材の色調への影響を最小限にする加熱条件としては、蒸し器で10分間、加熱することが適していると考えられる。

3. 2. ヒトエグサを用いた試作品

ヒトエグサ天日乾燥品およびその粉末を用いて、菓子類、麺類、ドレッシング、コンニャク、スープ、茶

漬けなどを試作した。試作品の写真を図1～11に示す。

表1 天日乾燥品加熱処理後の微生物検査結果および色差

試験区 (加熱時間)	微生物検査結果 (CFU/g)		色調		
	一般生菌数	大腸菌群	L*	a*	b*
無処理	4200	ND	30.06	-10.49	15.05
5min	200	ND	30.04	-5.41	15.64
10min	100未満	ND	29.36	-4.41	14.63
15min	100未満	ND	30.63	-3.55	15.16
20min	100未満	ND	29.60	-3.16	15.74



図1 試作品(とろてん)



図2 試作品(ミニシュー)



図3 試作品(焼き菓子)



図4 試作品(クッキー)



図5 試作品(揚げ菓子)



図6 試作品(ドレッシング)



図7 試作品(ふりかけ)



図8 試作品(スープ)



図9 試作品(茶漬け)



図10 試作品(うどん)



図11 試作品(刺身こんにゃく)

4. 結言

松川浦産の海藻ヒトエグサは、主に海苔佃煮の原料として三重県に出荷されているが、その他は地元の民宿で食材とされる程度で、余剰分が年間数十トンも廃棄されており、その利用用途の拡大が求められている。

本研究において、食物繊維やカロテノイド類が多く含まれていること、および従来の天日乾燥法でカロテノイド類が保持されていることを明らかにし¹⁾、天日乾燥したヒトエグサおよびその粉末を利用した加工食品の試作を行った。その結果、菓子類、乾麺、ドレッシングなど幅広い加工の可能性が明らかになり、一部、商品化されている。今後、さらに技術移転をすすめ、ヒトエグサの機能性を生かした商品開発と、原料としてヒトエグサの有効利用を図る。

参考文献

- 1) 斎藤裕子ら：平成15年度福島県ハイテクプラザ
試験研究報告, p39-41 (2004)
- 2) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針微生物編,
p70-88, (社) 日本食品衛生協会

ニーズ対応型研究開発事業

歯科用材料および虫歯予防技術の開発

Development of α -TCP as a Fissure Sealant and a Prevention Method of Tooth Decay

研究開発部材料技術グループ 加藤和裕

奥羽大学歯学部 長岡正博 大橋明石 宮澤忠藏

虫歯予防のため小窓裂溝に充填できる α -TCP 微粉の開発を検討した。さらに小窓裂溝モデルを作製し、これに微粉を充填、微小空間内での水との反応挙動を観察した。その結果 α -TCP 微粉作製にはエタノールを用いた助剤粉碎が有効であった。作製した α -TCP 微粉は開口部が $100\mu\text{m}$ の小窓裂溝モデルに充填可能であり、72時間の反応で固化、モデルに固着した。このときの生成結晶相はハイドロキシアパタイトであった。

Key words: 小窓裂溝、予防填塞、りん酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト

1. 緒言

ヒトの奥歯の噛み合わせ面には小窓裂溝と呼ばれる幅数十 μm の微細な溝があり、虫歯の好発部位となっている¹⁾。現在、小窓裂溝をレジンで塞ぐ、虫歯予防処置法が実施されているが、レジンと歯の密着性が悪いこと、処置時に歯のエッティングが必要なこと、レジンの粘性が高いため裂溝内部までの封鎖が難しいことが問題とされ、新たな填塞材の開発が期待されている。

著者らは α -りん酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (以下 α -TCP) 微粉による小窓裂溝填塞を検討している。 α -TCP は溶解一再析出過程や水和反応によりハイドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (以下 HAp) を生成することが報告されている。HAp は歯表面を構成するエナメル質の主成分であり、小窓裂溝に α -TCP を充填すると、内部で HAp に変化、歯との密着が期待される。平成15年度は湿式メカノケミカル法で得た TCP 前駆体を 1200°C で焼成、 α -TCP を合成した。さらにエタノール中湿式ボールミル粉碎し、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉 TCP が作製可能であることを示した。また α -TCP 微粉を水中で HAp 化し、その挙動は合成法や粉碎法に影響されることを確認した。

本年度は主に粉碎方法が HAp 化挙動に及ぼす影響を調べた。また作製した α -TCP 微粉を小窓裂溝モデルに充填し、微細な空間内での HAp 化挙動を調べた。

2. 実験

2. 1. α -TCP 微粉の作製

α -TCP は前報²⁾ と同様に合成した。合成した α -TCP 10g に 0, 1, 100cm^3 のエタノールを加え、500g のジルコニアボール (径 10mm) とともにポリエチレン製円筒容器 (内径 75mm 、高さ 100mm) に入れ、ポットミル回転台上で 50rpm で回転させ、1日間粉碎した。エタノールを使用した場合は、粉碎後 80°C で乾燥した。粉体の結晶相を粉末 X 線回折法で、形状を走査型電子顕微鏡観察で調べた。

2. 2. HAp 化挙動評価

α -TCP 微粉 0.3g と蒸留水 15cm^3 を内容積 30cm^3 のス

チロール製棒びんに入れて十分攪拌後、栓をして 37°C の恒温槽中で静置した。所定時間経過後粉体をろ別、エタノールで洗浄して水分を除去後 80°C で乾燥した。得られた粉体の HAp 化割合 (HAp %) は X 線回折測定の結果から次式により求めた。

$$\text{HAp\%} = \frac{I_{\text{HAp}}}{(I_{\text{HAp}} + I_{\text{TCP}})} \times 100$$

I_{HAp} : HAp (211) 面回折ピーク強度

I_{TCP} : α -TCP (170) 面回折ピーク強度

2. 3. 裂溝モデルを用いた HAp 化試験

材料に HAp を用い、小窓裂溝モデル (深さ 2.0mm 、狭窄部幅 $100\mu\text{m}$) を作製した。モデル開口部に α -TCP 微粉を乗せ、超音波スケーラーで振動を加えて、微粉をモデル内に導入した。蒸留水は、真空ポンプでモデル内を減圧後、大気圧に開放して内部に注入した。再度超音波スケーラー内でモデルを振動させ、充填物の均一化を図った。 α -TCP および水を充填した裂溝モデルを 36.5°C の恒温槽中に保持した。

所定時間ごとにモデルを取り出し、ダイヤモンドディスクで厚さ $1.0\sim1.5\text{mm}$ の切片とし、アセトンで洗浄後、室温で減圧し乾燥した。断面を耐水研磨して研磨し、走査型電子顕微鏡観察および微小部 X 線回折装置で評価した。

3. 結果および考察

3. 1. HAp 化挙動への α -TCP 粉碎方法の影響

粉碎は大きく湿式粉碎と乾式粉碎に分けられる。昨年度は湿式粉碎法を採用し、 α -TCP 微粉を作製した。しかし湿式粉碎は微粉碎に適しているが、ポットやボールからの不純物混入量が多いことや固液分離工程が必要となることが欠点である。

近年、少量の液体添加物を用いる助剤粉碎法をサブミクロン領域の微粉碎に適用する試みが検討されている。助剤粉碎は、湿式粉碎と乾式粉碎の中間的性格を持ち、不純物混入が少なく、固液分離も容易であると期待できる。そこで本研究では、乾式粉碎、助剤粉碎、湿式粉碎の各手法で α -TCP を粉碎し、HAp 化挙動に対する影響を調べた。

図1に各粉碎方式で作製した α -TCP微粉の電子顕微鏡観察結果を示す。いずれの粉碎方式でも粒径2μm以下程度の α -TCP微粉が得られた。乾式粉碎品では表面が滑らかで、観察されるそれぞれの粒子が一次粒子であるように見える。これに対し、湿式粉碎品と助剤粉碎品は表面が滑らかでなく、さらに細かい粒子が凝集しているように思われる。以上から α -TCPの微粉化には湿式粉碎と助剤粉碎が有効であると推測される。

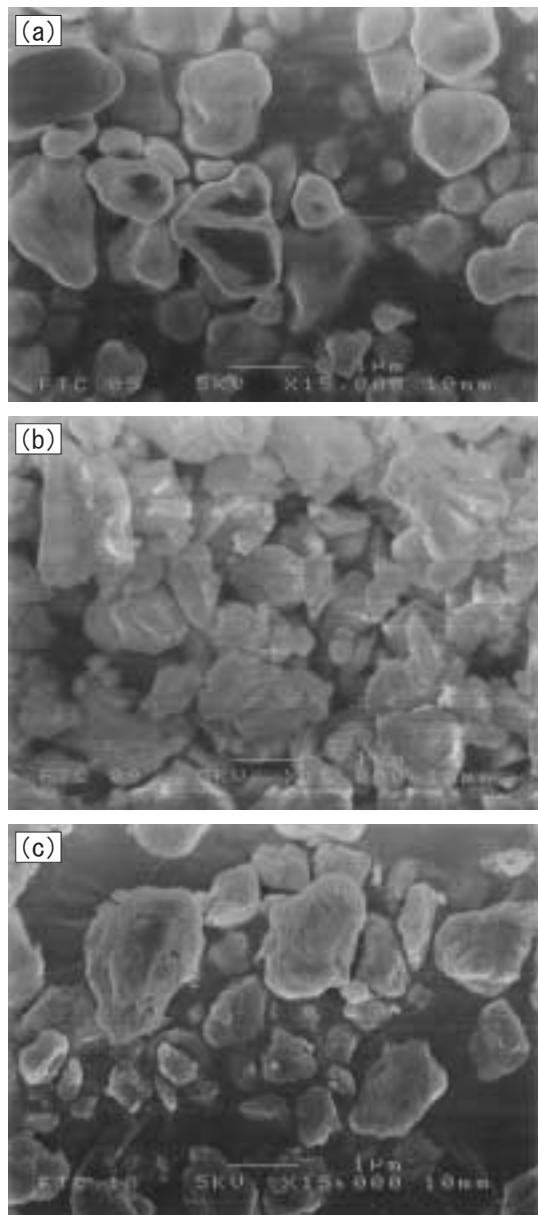


図1 各粉碎方式で作製した α -TCP微粉
(a) 乾式粉碎品 (b) 湿式粉碎品
(c) 助剤粉碎品

図2に各粉碎方式で作製した α -TCP微粉を水と反応させたときのHAp化割合の時間変化を示す。湿式粉碎品と助剤粉碎品とはほぼ同一のHAp化挙動を示した。乾式粉碎品は上の2種に比べて、HAp化速度が

小さかった。これは微粉の比表面積が異なるためと思われる。HAp化速度が同等な助剤粉碎と湿式粉碎を比較すると、分散媒使用量が少なく、固液分離が容易である助剤粉碎が有利であると判断された。

また、いずれの粉碎方式でも曲線は原点を通らなかった。これは使用した α -TCP微粉中にHApが存在していたことを示している。本研究では出発スラリーを仕込む際、目的物質の α -TCPと同じくCa/Pモル比を1.5と設定した。一方出発スラリーのCa/Pモル比を1.67とHApに一致させると湿式メカノケミカル反応-1200℃焼成でHApが生成することを確認した。このことから出発物質のCa/Pモル比を1.5に調製しても、混合が不十分で局所的にCaが多い部分が存在すると、 α -TCP微粉中にHApが混入すると推測される。HAp混入が α -TCPのHAp化挙動に影響する可能性もあり、今後より詳細に検討する予定である。

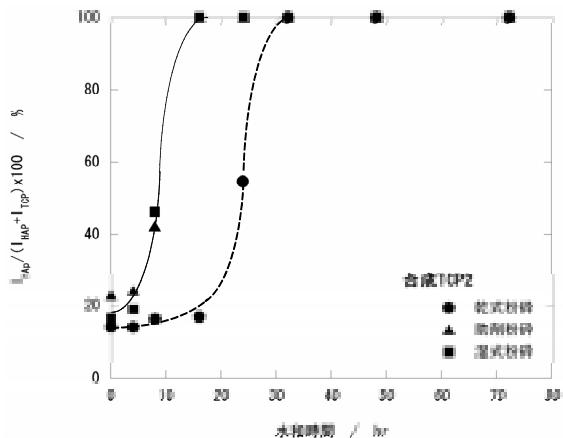


図2 α -TCPの反応時間とHAp化割合の関係

3. 2. 小窓裂溝モデルへの α -TCP充填とHAp化試験

HAp製小窓裂溝モデルへの α -TCP微粉の充填は、歯石除去に使用される超音波スケーラーで裂溝モデル自体を振動させておこなった。また水分は一度裂溝を減圧して内部へ供給した。これを36.5℃の恒温槽中で72時間保持後、切片化したものの走査型電子顕微鏡観察結果を図3に示す。また微小部X線回折装置で径10μmのコリメータを使用して結晶相を調べた結果も併せて示す。

裂溝モデル内部に粉体が十分充填されており、このように切片化できたことから、充填物は裂溝モデルに固着していることがわかった。またX線回折の結果から α -TCPは微小空間内でもHAp化することが確認された。

測定した全ての部位でHApに帰属されるX線回折パターンが得られたが、その強度は測定部位により異なった。この理由として α -TCP微粉の充填が不均一であった可能性が考えられる。また裂溝モデルの形状が複雑で、部位により水の浸透性が異なることも要因にあげられる。

α -TCP の充填密度については、これが不十分であれば、緻密な HAp は得られない。しかし逆に過剰に充填されてしまうと、水の浸透性が悪くなるため、HAp 化が進行しない恐れがある。 α -TCP の充填密度には最適な状態が存在すると思われる所以このことも今後検討する。

4. 結言

小窓裂溝への α -TCP 微粉充填による虫歯予防法を検討している。乾式粉碎、湿式粉碎、助剤粉碎の3方式で α -TCP を粉碎したところ、湿式粉碎品と助剤粉碎品は HAp 化挙動がほぼ同等で、乾式粉碎品よりも大きな速度で HAp 化したことから α -TCP 微粉の作製には助剤粉碎が適していることがわかった。

また小窓裂溝モデルを作製して、 α -TCP 微粉と水を充填したところ、微小空間内で HAp 化が起きることを確認した。

今後は臨床的に実施可能な微粉充填方法、装置の開発をするとともに、より高活性な α -TCP の作製を検

討する。

参考文献

- 永野敏郎：“臼歯咬合面の小窓裂溝の形態と歯の初発部位との関係”、歯科学報、60、pp.1178-1188、1961
- 加藤和裕、関根義孝：“歯科材料粉体の開発”、平成 15 年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告書、pp.90-91

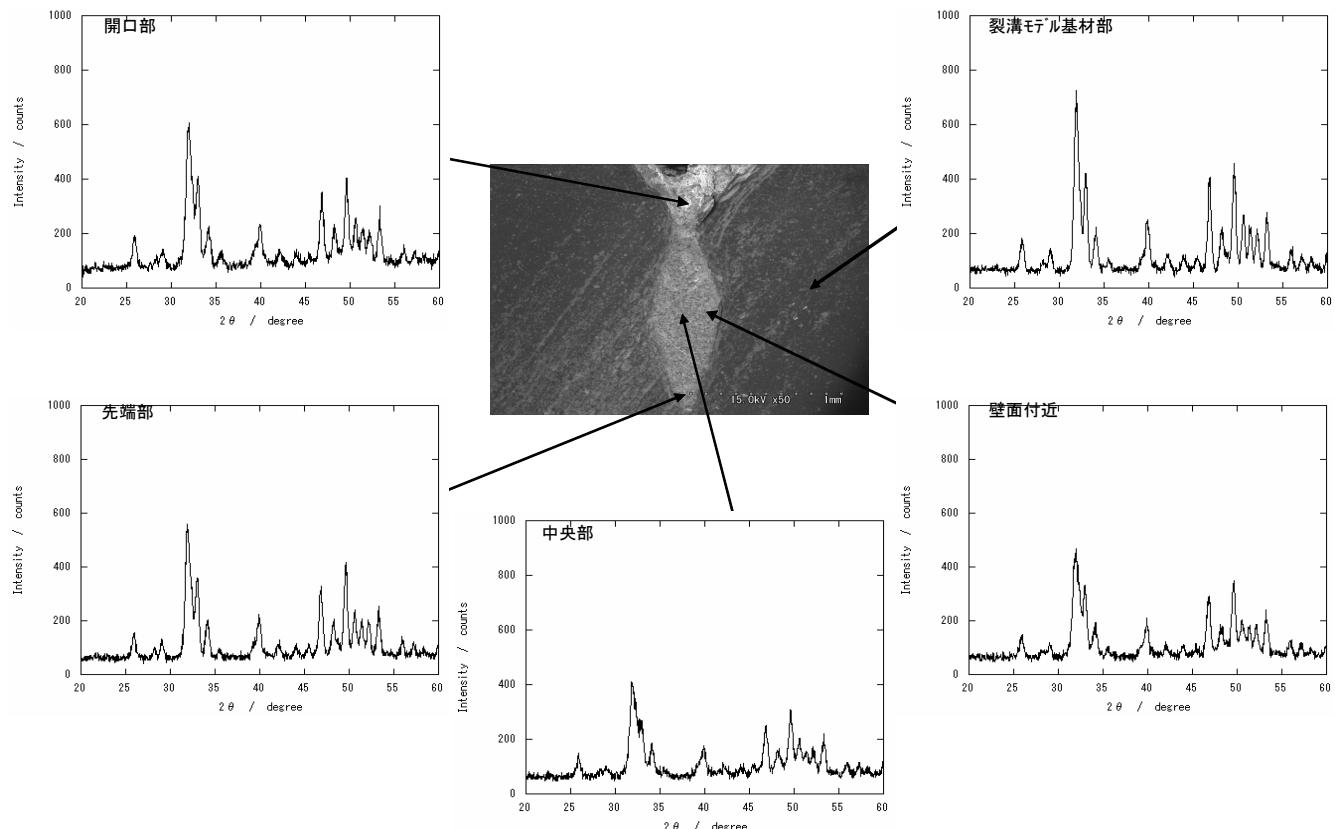


図 3 小窓裂溝モデルへの α -TCP 充填と HAp 化試験生成物の X 線回折分析結果

ニッケルフリー高耐食ステンレス材の開発

Development of High Corrosion Resistant Nickel Free Stainless Steel

研究開発部材料技術グループ 栗花信介 光井 啓

ニッケルを含まない市販のフェライト系ステンレス鋼（SUS430）に対し、真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行い、表面から窒素を固溶・拡散させ、組織をフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させた。窒素の圧力を高くすることにより、表面の飽和窒素濃度が増加し、内部への窒素の拡散が進み、内部まで均一なオーステナイト組織となった。

Key words:ニッケルフリー、ステンレス鋼、高窒素、加圧、真空熱処理炉

1. 緒言

ニッケルアレルギーなどに代表されるように金属イオンが人体に及ぼす影響が問題となっている。高耐食性材料として一般に用いられているオーステナイト系ステンレス鋼はニッケルを8%以上含むことからニッケルアレルギーを引き起こす可能性がある。そこで生体材料分野においてニッケルを使用しないニッケルフリー高耐食ステンレス鋼の開発が求められている。

最近、窒素を積極的に有効利用する研究が行われており、ステンレス鋼においてもニッケルの代わりに窒素を固溶させることにより、従来のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて高強度・高耐食性を有することが明らかになってきた。¹⁾窒素を固溶させる方法としては窒素ガス加圧式エレクトロスラグ再溶解(ESR)法²⁾や窒素吸収処理³⁾などがある。窒素吸収処理はフェライト系ステンレス鋼に後から熱処理で窒素を固溶させる方法で、熱処理前のフェライト組織から耐食性の良いオーステナイト組織に変化させる。窒素吸収処理に関する研究は少なく、熱処理条件が確立されているとは言い難い。

本研究では真空熱処理炉を利用して加圧窒素吸収処理を行い、オーステナイト組織になる最適な熱処理条件を確立するとともに、窒素ガス圧力の影響について検討を行った。

2. 実験方法

実験に用いた試料は市販のSUS430板材で、直径20 mmで肉厚1 mmの大きさに試験片を作製した。試料の化学成分を表1に示す。試料は、真空熱処理炉により窒素雰囲気中で加熱し、1373K・1473K・1573Kの各温度において1～8h加熱保持し、0.7MPaの窒素ガス中で加圧ガス冷却を行った。また加熱時の窒素ガス圧力は50Pa～0.7MPaまで変化させた。熱処理後の試験片について、X線回折測定・EPMA分析・ビックアース硬さ測定・金属組織観察・窒素分析を行った。

表1 試料の化学成分(mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
0.06	0.39	0.77	0.028	0.006	16.21	0.014	0.14	0.035

3. 実験結果及び考察

3.1. 窒素吸収に及ぼす熱処理温度の影響

各温度における断面の組織観察・EPMAによる窒素分析・ビックアース硬さ測定より、1373Kではオーステナイト単相組織は得られず、窒素吸収の進んだ0.7MPaの条件では表面の窒素濃度が高くなり、窒化物が生成し硬くなかった。1473Kでは概ね硬さは350HV程度で、窒素吸収に伴ってオーステナイト単相組織が得られた。1573Kではマルテンサイトとオーステナイトの混合組織となった。各温度で4h処理した試料の窒素吸収量と温度の関係を図1に示すが、各圧力とも温度が高くなるにつれ窒素吸収量は減少した。これらの結果から窒素吸収に伴う組織変化を表2に示す。

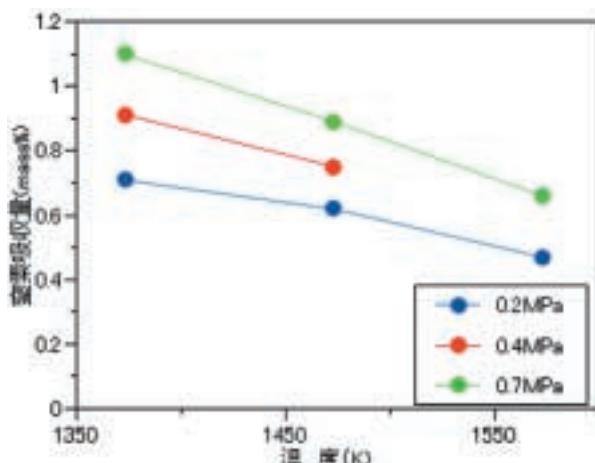


図1 窒素吸収量と温度の関係

表2 窒素吸収に伴う組織変化

温度(K)	窒素吸収に伴う組織変化	窒素吸収量
1373	$\alpha + M \rightarrow M + \gamma \rightarrow \gamma + \text{窒化物}$	大
1473	$M + \gamma \rightarrow \gamma$	中
1573	$M \rightarrow M + \gamma$	小

α :フェライト, M :マルテンサイト, γ :オーステナイト

次にオーステナイト単相組織が得られた1473Kの処理温度の場合について窒素吸収に伴う組織変化を詳しく調べてみた。図2に窒素圧力と時間を変えたときの断面組織の変化を示す。圧力が低い場合は長時間処理しても組織はマルテンサイトとオーステナイトの混合組織でオーステナイト単相にはならない。圧力が高くなると表面からオーステナイト相が現れ、窒素の拡散に伴い、やがてオーステナイト単相組織になった。

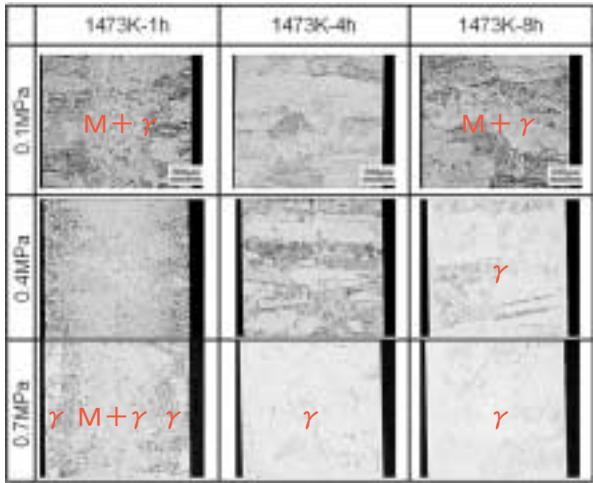


図2 1473Kにおける断面金属組織

図3に1473Kで4h処理した試料表面のX線回折分析結果を示す。未熱処理材及び50Paの処理材ではフェライトのピークが強く、0.1MPaの処理では窒素吸収によりオーステナイトのピークが現れるが、窒素吸収量が少ないため、一部マルテンサイトのピークが現れた。0.7MPaの処理ではフェライトやマルテンサイトのピークは消え、オーステナイトのピークのみとなった。

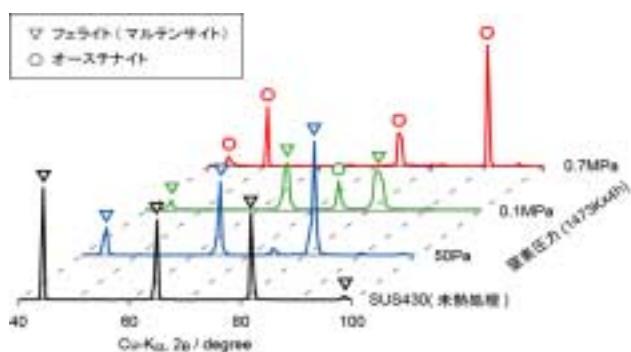


図3 X線回折による結晶構造解析

3.2. 窒素吸収に及ぼす熱処理時間・窒素圧力の影響

1473Kにおける窒素吸収量と熱処理時間の関係を図4に示す。各圧力とも熱処理時間が長くなると窒素吸収量は増加するが、約4hの処理でほぼ飽和状態となった。次に窒素吸収量と窒素圧力の $1/2$ 乗の関係を図

5に示す。窒素雰囲気で熱処理をする場合、一般には固溶窒素濃度は窒素分圧の $1/2$ 乗に比例するというSieveertsの法則が知られているが⁴⁾、今回の実験においてもほぼこの法則が成り立っていると判断される。

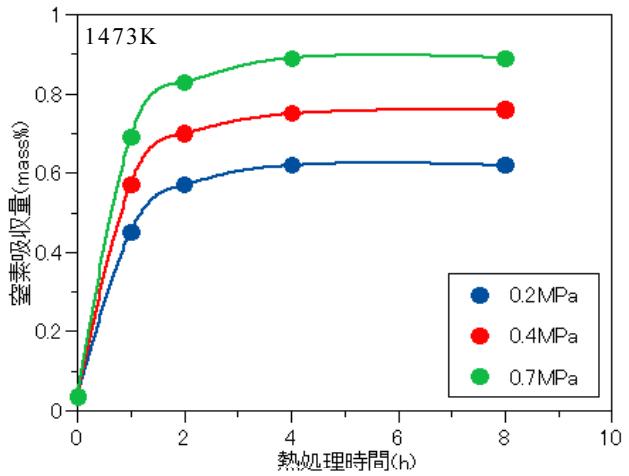


図4 窒素吸収量と熱処理時間の関係

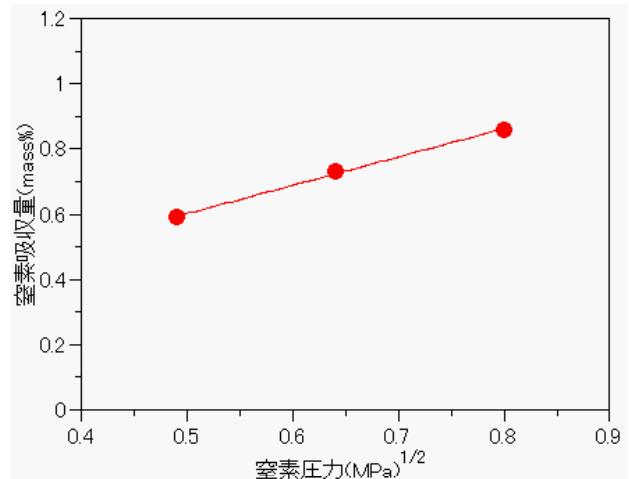


図5 窒素吸収量と窒素圧力の関係

3.3. 深さ方向のオーステナイト格子定数の変化

1473Kにおいて熱処理を行った試料について、電解研磨を施し、深さ方向のオーステナイトのピーク位置を調べてみると、内部に向かってピーク値が変化した。これは窒素は侵入型原子で、オーステナイトへの窒素の固溶が進むにつれ格子面間隔が広がり、格子定数が変化することを意味する。そこでピーク位置から格子定数を計算し、各窒素圧力について調べた結果を図6に示す。熱処理時間が短い場合は内部への窒素の拡散が不十分であり、内部に向かって格子定数は小さくなつた。表面の格子定数の値は時間に関係しないことから、表面の窒素濃度は短時間で飽和し、内部への窒素の拡散が律速段階になっていると考えられる。また、窒素が十分拡散した長時間処理の格子定数の値は窒素圧力によって変化している。その時の格子定数と飽和

窒素濃度の関係を図7に示す。今回の実験で用いたFe-16%Cr合金では、文献値と同様にほぼ直線関係($y=3.590+0.0197x$)が得られた。この式を用いることにより、オーステナイトの格子定数の値からオーステナイト中への窒素吸収量を推測することが可能となる。

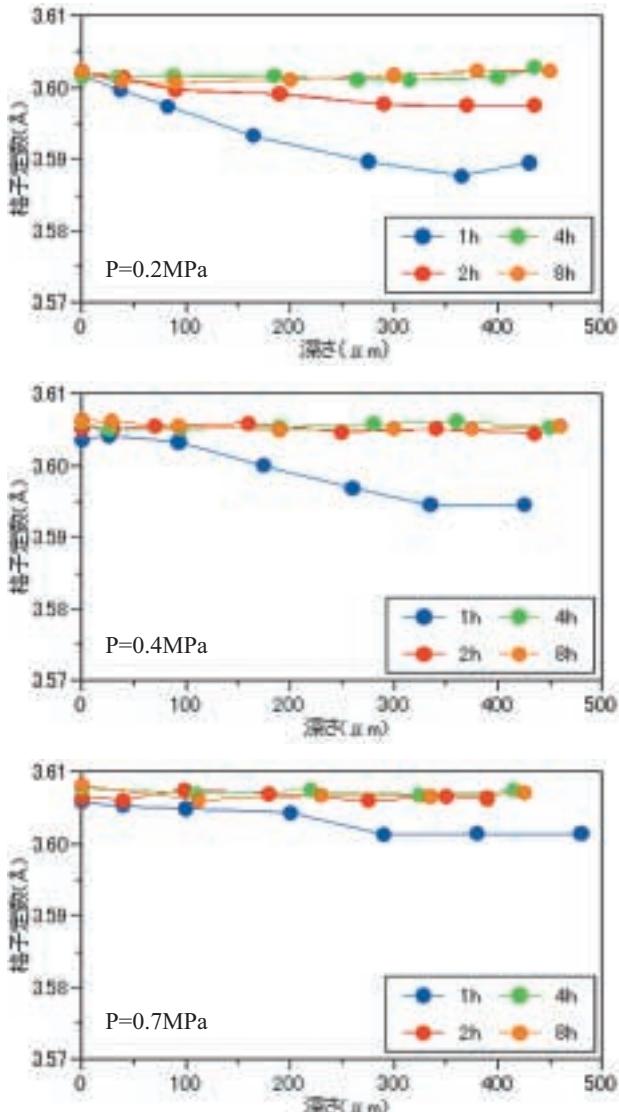


図6 深さ方向のオーステナイト格子定数の変化

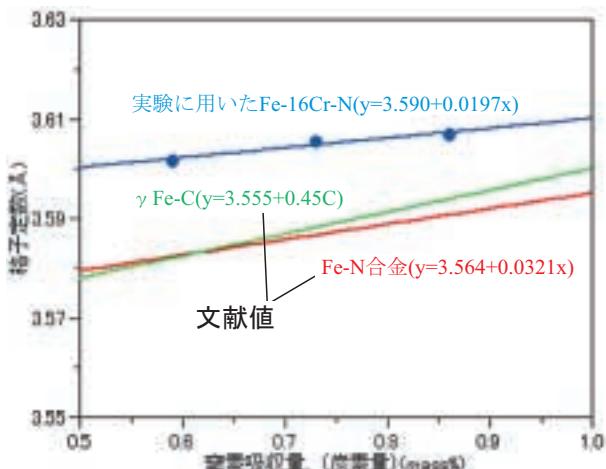


図7 オーステナイトの格子定数と窒素吸収量の関係

3. 4. 冷却速度の影響

窒素吸収処理温度からの冷却は、冷却ファンを回し、加圧ガス冷却によって急冷される。今回の実験で行った冷却条件では内部までオーステナイト組織になっているが、冷却速度を遅くすると粒界に窒化物が析出し、図8に示すように炉冷ではオーステナイト組織は得られず、フェライト組織と窒化物の混合組織となった。窒化物の析出は機械的性質を低下させる。

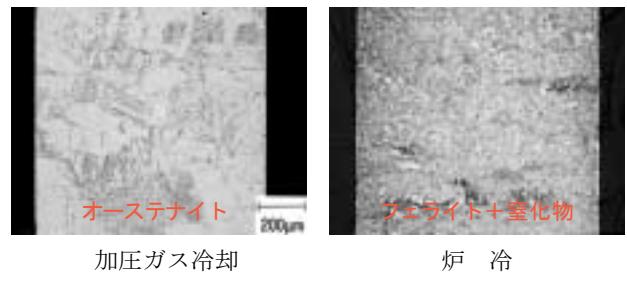


図8 金属組織に及ぼす冷却速度の影響

4. 結言

市販のSUS430フェライト系ステンレス鋼に対して真空熱処理炉を利用した加圧窒素吸収処理を行い、以下のことがわかった。

- (1) 1373Kの処理温度では窒素吸収量が多くなり、表面近傍に窒化物が形成された。1473Kでは窒素圧力を高くすることにより、飽和窒素濃度が増加し、内部までほぼ均一なオーステナイト組織にすることができた。1573Kでは窒素吸収量が少なく、マルテンサイトとオーステナイトの混合組織となった。
- (2) 飽和窒素吸収量と窒素圧力の関係はほぼ Sievertsの法則が成り立った。
- (3) 窒素吸収に伴い、オーステナイトの格子定数が変化する。格子定数(y)と飽和窒素吸収量(x)の関係は $y=3.590+0.0197x$ であった。
- (4) 窒素吸収処理温度からの冷却が遅くなると粒界に窒化物が析出する。

参考文献

- 1) 片田康行他：“高窒素ステンレス鋼の創製と機械的性質”、CHMP-ISIJ(Vol.15)、pp.438-441、2002
- 2) 片田康行：“加圧式ESR法による高濃度窒素鋼の製造”、ふえらむ、pp.12-13、2002
- 3) 黒田大介他：“窒素吸収処理を利用したNiフリーステンレス鋼製品の製造技術の開発”、まてりあ、pp.139-141、2004
- 4) 中村展之：“フェライト系ステンレス鋼の窒素吸収に伴う相変態機構”、鉄と鋼、pp.441-445、1998

環境対応型加工技術と応用製品の開発

Development of Environmentally-Friendly Processing Technology and Applied Product.

研究開発部プロセス技術グループ 佐藤善久 渡邊 真 大野正博
いわき技術支援センター材料グループ 藤井正沸 緑川祐二 安藤久人
株式会社光陽社 安部賢一 綱島和郎 添田直樹

バフ研磨の工程において、ステンレス鋼に表面粗さの調整と同時に抗菌機能を付加し、コストの増加を伴わずに、製品を高品質かつ高機能化する加工技術の開発に取り組んでいた。今年度は、摩耗に関する基礎的な実験を行い、凝着摩耗に伴って発生する Cu 移着粒子で一般的なステンレス鋼板 (SUS304) に抗菌性を与えることが確認できた。同様に、Cu を添加した研磨剤を試作して研磨実験を行い、鏡面光沢 (表面粗さ $0.09 \mu \text{mRy}$) と抗菌性 (抗菌活性値 5.6) を与えられることが確認できた。

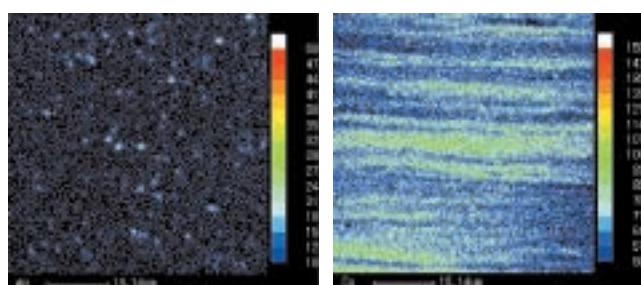
Key words: バフ研磨、ステンレス鋼、凝着摩耗、抗菌性、移着、SUS304、Cu

1. 緒言

細菌や食品衛生による社会不安が増加する中、衛生指向への高まりが抗菌製品の需要を高めている。その中で抗菌ステンレス鋼が開発された。抗菌ステンレス鋼は、表面に大きさ数 μm の Cu や Ag の粒子を析出させることによって抗菌性を示し、それ以外の性質は一般的なステンレス鋼と同等といわれており^{1,2)}、我々が行った昨年までの研究によても、その機械的性質や耐食性および外観において、抗菌ステンレス鋼は、一般的なステンレス鋼とほとんど差が見られなかった。

大腸菌による抗菌性試験 (JIS Z 2801) でも、抗菌性があることを確認した。また、表面には図 1 に示すように、Cu や Ag が濃化している部分や、大きさが数 μm の粒子の分布も確認した。しかし、対費用効果が原因で市場に受け入れられにくいのが現状である。

一般的なステンレス鋼に抗菌性を与える方法としては、めつき・ブラストにより表面に抗菌性がある粒子を付着、分布させる表面処理が報告されている³⁾。しかし、表面処理による方法は、一般的なステンレス鋼にも適用できるが、専用の工程を必要とし、工数増や新規設備の導入による最終製品のコスト増は避けられないことに加えて表面粗さ等の調整が難しい。



(Ag添加型、元素:Ag) (Cu添加型、元素:Cu)

図1 抗菌性ステンレス鋼の面分析

一方、バフ研磨は被加工材と研磨剤との間に生じる摩擦と摩耗を利用して、溶接部の焼け取り・整形・鏡面加工等が可能であり、ステンレス鋼応用製品の仕上

げ工程では、ほとんど不可欠の工程になっている。そのバフ研磨の工程においてステンレス鋼の表面に抗菌性がある粒子を付着・分散させることができれば、工数や設備の導入によるコストの上昇は発生しない。

そこで、バフ研磨の工程において、一般的なステンレス鋼に表面粗さの調整と同時に抗菌性を付加し、コストの増加を伴わずに製品を高品質かつ高機能化する加工技術の開発とその実用化への取り組みを報告する。

2. 実験

2. 1. 摩耗実験

通常、研磨は、Al の酸化物や Si の炭化物等の研磨材を、研磨される素材の表面に擦りつけたときに生じる摩擦と摩耗によって行われる。しかし、一般的に研磨される素材に比べ、研磨材の硬さは非常に大きくて、変形しにくい。その時の摩耗の形態は研磨材に素材が削り取られるように進行するアブレシブ摩耗であり、埋設砥粒のように特殊な場合を除き、研磨材が素材の表面に残存することはない。しかし、Cu や Ag とステンレス鋼を擦りつけた場合の摩耗の形態は、それぞれ塑性変形や弾性変形を伴う相互移着を繰り返し、表面に移着粒子を形成する凝着摩耗である。そこで、ステンレス鋼板と抗菌性がある金属を擦り合わせる摩耗実験を行い、その時の摩擦と摩耗によって発生する移着により、抗菌ステンレス鋼のようにステンレス鋼板上に抗菌性がある元素を濃化・分散させた状態が得られるか調べた。

実験には図 2 に示す摩耗実験装置を用いた。摩耗実験装置はディスクに固定されて回転するステンレス鋼板の試験片に、抗菌性がある金属のピンを押しつけることで摩耗実験ができる。摩耗に影響を与えるピンの押しつけ力は、ブーリーを介してレバーに吊り下げられた錘で調整できる。また、ピンが装着されたレバーを台形ネジで移動することで、ディスク中心からのピン位置を調整して試験片の大きさに対応できる。ピンは、所定の速度と回転数でディスクを回転させた後に 0.5 mm 移動する動作を繰り返し、15 ~ 80 mm の

位置を移動する。ディスクと台形ネジは PLC で制御されたサーボモータで駆動される。表 1 に摩耗実験装置の主な仕様を示す。

表1 摩耗実験装置の主な仕様

ピン位置 (mm)	15 ~ 160
ディスク回転速度 (rpm)	6 ~ 600
ピン移動速度 (mm/min)	0 ~ 10

試験片は、□ 170mm に切り出した SUS304 の 2B 材を用いた。同様にピンには直径 5 mm で抗菌性とコストに優れる Cu を用いた。ピンの Cu の純度は 99.9% (wt.) である。また、摩耗実験によって発生する摩耗痕による試験片表面の損傷を少なくするために、真空焼鈍処理して硬さを 59 HV にした。なお、試験片とピンは、耐水研磨紙 (# 600) による湿式研磨の後にエタノールと清浄な不織布を用い拭き取りを行い、表面を清浄にしてから用いた。

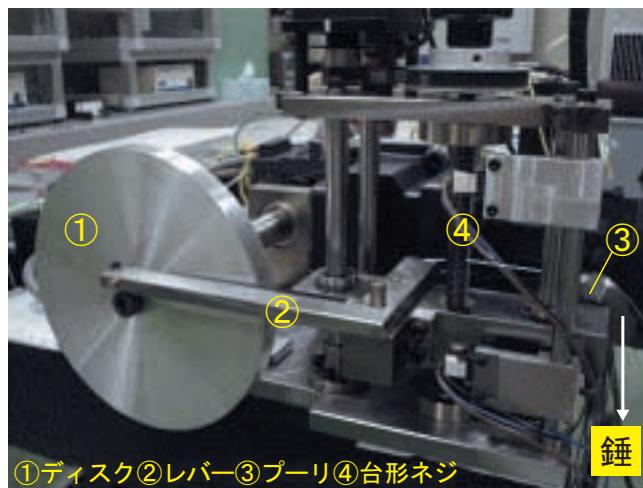


図2 摩耗実験装置

予備実験を行い、試験の前後で試験片の外観にほとんど変化が見られないことを確認した上で、表 2 に示す条件で摩耗実験を行った。特に条件 2 は、それら一連の動作を、ピンを押しつけ力を変えて 2 度行っている。

表2 摩耗実験条件

項目	条件 1	条件 2
ディスク回転速度 (rpm)	80	60
回転数	100	100 100
ピンの押しつけ力 (N)	2.5	2.5 4.6
ピッチ (mm)	0.5	

これらの摩耗試験片から □ 50mm の部分を 3 カ所切り出し、試験の前後の表面状態を確認するために表

面粗さを計測した。また、Cu 移着粒子の存在を確認するために光学顕微鏡観察、半定量イオン試験紙による確認、SEM 観察と表面分析を行った。抗菌性を確認するため、大腸菌による抗菌性試験 (JIS Z 2801) を行い、一般的なステンレス鋼に Cu 移着粒子を利用して抗菌性が与えられるか検討した。

2. 2. 研磨実験

前節の摩耗試験はステンレス鋼と Cu を直接接触させるため、比較的に凝着摩耗が起こりやすい状況である。しかし、それだけでは、試験片の表面粗さを細かくするバフ研磨のような研磨能力は期待できない。Cu の粉末を添加した研磨剤をバフ研磨に用いることで、ステンレス鋼板の試験片に Cu の粒子を擦りつけて、研磨と同時に試験片の表面に移着粒子を形成することができると思った。そこで、Cu の粉末を添加した研磨剤を試作して用い、実際の作業に近いバフ研磨による研磨実験を行い、表面粗さの調整と抗菌性の付加が同時にできるか検討した。図 3 に研磨実験を示す。

試験後に今回行ったバフ研磨の研磨能力を確認するために試験片の表面粗さを計測した。また、試験片の表面の Cu 移着粒子の存在を確認するために表面分析を行った。そして、摩耗実験と同様に抗菌性試験を行い、表面粗さの調整と抗菌性の付加を同時に行う研磨技術の可能性を検討した。



(実験風景) (研磨材) (研磨布)

図3 バフ研磨実験

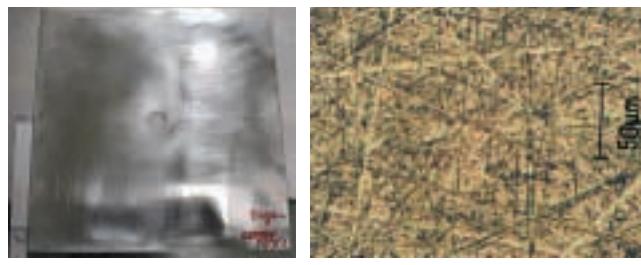
研磨実験には、一般的なステンレス鋼板と純 Cu の粉末を用いた。ステンレス鋼板には摩耗実験同様に、SUS304 の 2B 材を用いて試験片とした。また、研磨剤には、比較的に入手が容易な Cu の粉末を添加して株光陽社が成分を調整した実験用研磨剤を試作して用いた。研磨装置の主軸の回転速度はバフ研磨装置の定格である 2,000 rpm で、その時の研磨バフの接触面と試験片との滑り速度は約 2,000 m/min である。

3. 結果

3. 1. 摩耗実験

試験前後の表面粗さはどちらも 0.4 ~ 0.7 μ mRy で、

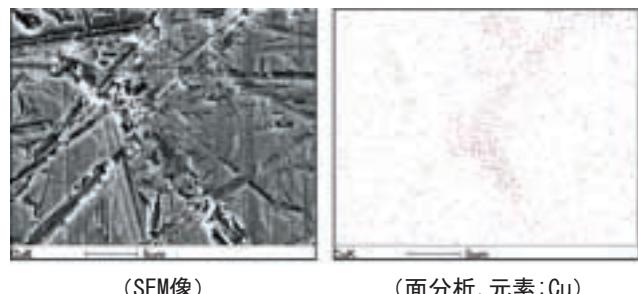
ほとんど変化がなかった。図4に示すように、試験片の外観も特に試験片に変色や異物の付着は認められず、肉眼でCuの移着を確認することはできなかったが、光学顕微鏡観察では、その色によりCuと考えられる粒子の分布が見られた。また、図5に示す半定量イオン試験紙(Quantofix copper)と図6に示す表面分析で、試験片表面へのCu移着粒子の形成が確認できた。



(摩耗試験片の外観) (光学顕微鏡観察)
図4 摩耗実験後の試験片



(Cu含有量のチャート) (3.8% (wt.)鋼での使用例)
図5 半定量イオン試験紙



(SEM像) (面分析、元素: Cu)
図6 摩耗試験片の分析

さらに、抗菌性試験を行った結果、抗菌活性値は5.6を示し、抗菌性があることがわかった。

3. 2. 研磨実験

図7に研磨実験後の試験片を示す。

研磨実験後の試験片の表面粗さは $0.09 \mu\text{m}$ で、鏡面状の研磨が可能であることが確認できた。図8に示すEPMAによるCuの面分析により、研磨試験片にも多数のCu移着粒子が確認できた。また、切り出した抗菌性試験片の抗菌活性値は5.6を示した。

研磨実験においても摩耗試験の場合と同様、試験片上に形成されたCu移着粒子によって抗菌性が発現したことを確認した。



図7 研磨試験片

4. 結言

16年度に得られた結論は次の通りである。

1) 摩耗試験機を作成し、摩耗に関する基礎的な実験を行い、Cu移着粒子により、一般的なステンレス鋼板(SUS304)に抗菌性を与えることが確認できた。

2) 同様に、Cuを添加した研磨剤を試作して研磨実験を行い、一般的なステンレス鋼板(SUS304)に表面粗さを細かくし、同時に抗菌性を与えることが確認できた。

しかし、Cu移着量は、加工条件によって変動が予想される。それに従って抗菌性も変わると考えられる。そこで、Cu移着量と抗菌性との関連を明らかにしてゆく必要がある。半定量イオン試験紙の活用は移着の傾向を知るには有効であるが、試験片表面へのCu移着粒子の大きさは数 μm と微小で、その移着重量も微量で正確な計測は難しい。そこで、今後も試験片上のCuの移着について、より正確に計測する方法を含めて検討している。

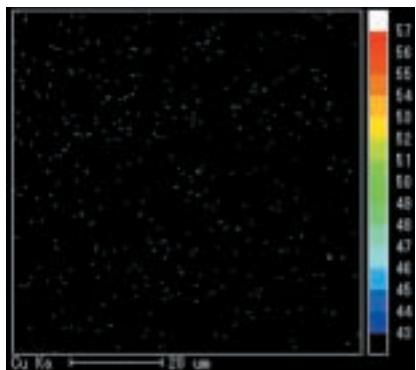


図8 研磨試験片の面分析(元素: Cu)
ことが確認できた。

参考文献

- 1) 大久保直人他4名：“抗菌ステンレス鋼 NSSAM シリーズの抗菌性能と材料特性”、日新製鋼技報・No. 77 p.69～81、1998
- 2) 横田毅他2名：“抗菌性に優れた銀(Ag)微細分散型ステンレス鋼”、川崎製鉄技報別刷・Vol.33・p.30～32、2001
- 3) 福崎智司：“めっきで創る抗菌ステンレス鋼”、岡山県工業技術センター技術情報・No. 453 p.3、2002 等

音響解析による清酒もろみの発酵状態の判定

A study of the fermentation state of Japanese sake Moromi mush
based on sound analysis

研究開発部システム技術グループ

高橋 昌 平山和弘

会津若松技術支援センター食品技術グループ

佐藤 正 鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮

福島県酒造組合連合会

阿部 淳

調査研究において確認された清酒もろみから発生する特定帯域の音の音圧と BMD との相関について、実験室とは音響的な環境が異なる実際の酒造現場での確認実験を行った。また、現場での収音の際に問題となる収音時のマイク位置による相関関係の変化について検討した。その結果、実際の醸造現場においても良好な相関関係が見られ、さらに収音時のマイク位置においても、醸造タンク開放面近傍であれば相関関係に影響しないことがわかった。

Key words: 音響解析、BMD、音圧、状貌、醸造、清酒もろみ

1. 緒言

清酒もろみの状態を判断するための測定項目は、ボーメ度（醸造初期）/日本酒度（醸造後期）、酸度、糖度など¹⁾があるが、杜氏はこれらのデータと併せて、状貌といわれる清酒もろみの泡の出方や音の違い²⁾を長年の経験と勘によって判断し、酒造りを行っている。状貌を判断する基準を数値化し一般化できれば、発酵状態判断のための科学的要素が増え、清酒もろみの管理を容易にすると考えられる。

調査研究では、清酒もろみの発酵時に発生する音（以下、「清酒もろみ発酵音」という。）の特定帯域における音圧と BMD に相関が見られるという知見を得た³⁾。しかし、解析に用いたデータは音が反響しやすい比較的小さな試験醸造室で収音しており、県内醸造メーカに多く見られる広い空間を持つ醸造室とは音響的に異なった環境で得られたものである。そこで、調査研究で得られた知見が酒造現場で一般化できるかどうかを検討した。

また、実際の醸造現場では、清酒もろみ発酵音を収音するためのマイクを常設できない場合があるほか、清酒もろみ液面の高さも日々刻々変化するため、清酒もろみ液面に対する収音時のマイク位置が測定ごとに変動する。そこで、収音位置の変動が、調査研究で得られた知見に対し影響するのかどうかを検討した。

2. 実験

2. 1. 醸造環境および収音手法

醸造環境による音の違いを確認するため会津若松技術支援センターと酒造メーカにおいて収音を行った。

会津若松技術支援センターの試験醸造室を図 1 に示す。壁、天井とも防水パネルが張られており、床はコンクリートの上に防水塗装を施したものである。500L のチタン製開放型醸造タンクが 3 本設置されている部屋で、音が反響しやすい。

収音期間は留仕込から上槽までとし、H15 年 11 月 18 日から 12 月 18 日まで連日収音を実施した。試験醸造室内は空調により温度調整され、醸造タンク内の清酒もろみもウォータージャケットにより温度調整されているが、収音時には空調、ウォータージャケットをともに停止した。

収音作業は毎日 15 時～16 時頃に 30 秒程度行った。



図 1 会津若松技術支援センターの試験醸造室

一方、県中地区にある酒造メーカ N 社の醸造室を図 2 に示す。壁は漆喰、床および天井は板張りでできており、非常に歴史を感じさせる醸造室である。醸造室には、10kL クラスのホーロー製密閉型醸造タンクが 2 列で合計 10 本、2 階床下に設置されている。また、広い空間を持ち、音が反響しにくい。



図2 酿造メーカーの醸造室

収音期間は試験醸造時と同様に留仕込から上槽までとし、平成16年11月16日から12月6日まで連日収音を実施した。醸造室内に空調はなく、醸造タンク内の清酒もろみのみウォータージャケットにより温度調整されている。なお、実際の製品醸造中に収音したため、ウォータージャケットを通常どおり動作させた状態で収音した。

収音作業は、蔵人が作業を行わない16時～17時頃に行い、30秒程度のデータを収音した。

収音手法には収音データをパソコン用USBオーディオインターフェース(EDIROL)を用いた。マイクはTC30K(Earth Works)、USBオーディオインターフェースはUA5(EDIROL)を用いた。使用したマイクの周波数特性が上限27kHzであることからサンプリング周波数を48kHzとした。マイクで収音された音は、USBオーディオインターフェースでA/D変換し、PCのハードディスクにWAVEファイルとして保存した。収音装置のブロック図を図3に示す。

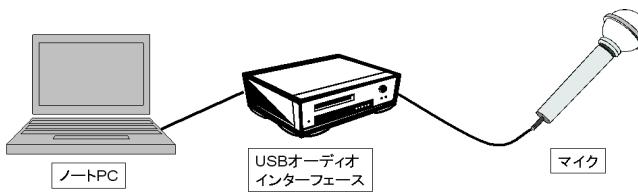


図3 収音装置構成

2. 2. 収音位置

収音位置の変動による影響を確認するため、N社での収音実験において、醸造タンク開放面近傍の異なる2点で測定を行った。醸造タンク開放面での収音の様子を図4に、醸造タンク開放面から30cm内部での収音の様子を図5に示す。



図4 酿造タンク開放面での収音



図5 酿造タンク開放面から30cm内部での収音

2. 3. 解析方法

録音した収音データは音響解析ソフトDSSF3(吉正電子(株))を用いて1/3オクターブ周波数解析した。この音響解析ソフトは、録音したサンプリング周波数48kHzのデジタルデータをWAVEファイルのまま解析することが可能である。

1/3オクターブ周波数解析によって得られた清酒もろみ発酵音の音圧とBMDの相関を、音圧の各中心周波数ごとに求めた。解析データ長は、清酒もろみ発酵音が定常音であるため、30秒程度収音したうち任意の5秒を用いた。

3. 結果

3. 1. 酿造環境による差異

会津若松技術支援センターで得られた清酒もろみ発酵音の音圧とBMDの相関を図6に、N社で得られた清酒もろみ発酵音の音圧とBMDの相関を図7に示す。

会津若松技術支援センターでの試験では4kHz～12.5kHzの周波数範囲で0.802～0.832の相関係数が得られた。一方、醸造メーカー側では同様の周波数範囲で0.874～0.960の相関係数が得られた。

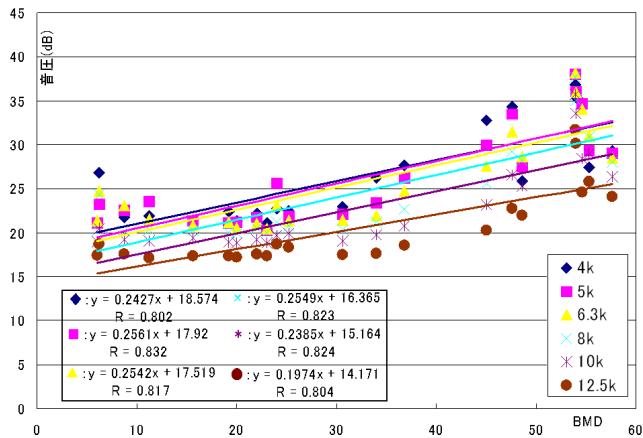


図6 会津若松技術支援センターでの相関

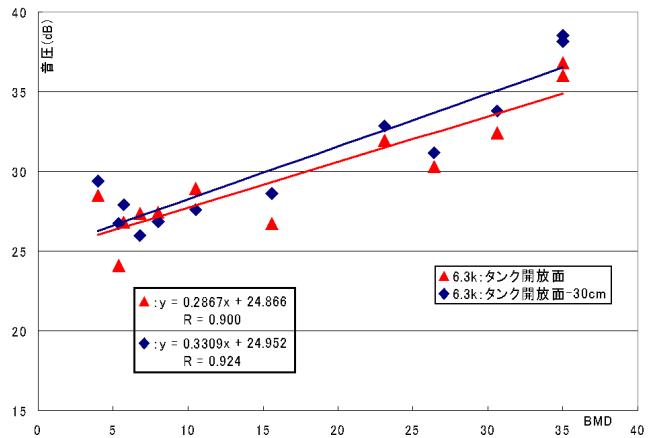


図8 6.3kHzにおける醸造タンク開放面
および30cm内部での相関

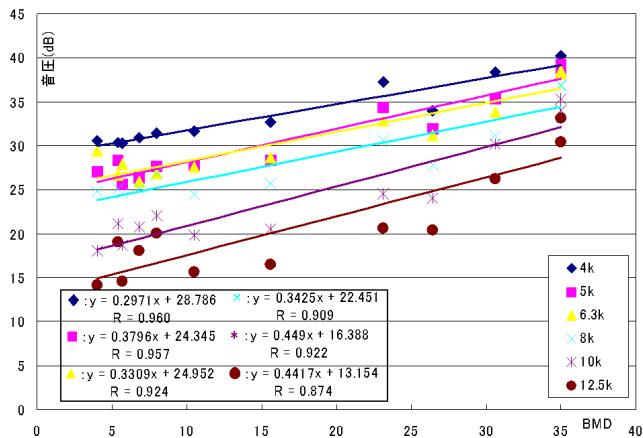


図7 醸造メーカーでの相関

3. 2. 収音位置による差異

タンク開放面での測定とタンク開放面から30cm内部での測定について、相関関係の高かった4kHz～12.5kHzの範囲から、代表として6.3kHzにおける相関関係を抽出し図8に示す。

タンク開放面での相関係数が0.900、タンク開放面から30cm内部での相関係数が0.924といずれの場合も高い相関が得られた。

4. 結言

清酒もろみ発酵音の音圧と清酒もろみの管理指標の一つであるBMDが、醸造環境や収音位置に影響されずに相関するかどうか検討した。

まず、会津若松技術支援センターでの試験醸造環境と醸造メーカーでの醸造環境では、どちらも中心周波数4kHz～12.5kHzにおける音圧とBMDは相関係数0.802～0.960の高い相関を示し、清酒もろみ発酵音の音圧とBMDの相関関係が醸造環境に影響されないということがわかった。

次に、醸造タンク開放面と醸造タンク開放面から30cm内部における清酒もろみ発酵音の音圧とBMDの相関では、どちらの位置でも中心周波数4kHz～12.5kHzにおいて相関係数0.900程度の高い相関を示し、測定位置に大きく影響されないことがわかった。

以上のことから、実際の醸造環境においても4kHz～12.5kHzの清酒もろみ発酵音を発酵状態の判断項目の一つとして利用できることが確認できた。また、収音位置が醸造タンク開放面近傍であれば清酒もろみ発酵音による評価が可能であることがわかった。

よって、清酒もろみ発酵音の音圧を発酵状態判断のための科学的要素として醸造現場に導入できる可能性が広がった。

今後は、杜氏が清酒もろみの発酵状態を耳でも判断していることから、音質解析(サウンドクオリティ解析)を用い心理音響面からのアプローチを行う。それとともに、清酒もろみの発酵状態を判定する基準を数式化あるいは定量化し、あわせて、安価な収音・解析システムの検討を行う。

参考文献

- 1)財団法人 日本醸造協会：増補改訂 最新酒造講本
- 2)財団法人 日本醸造協会：酒造教本 東京国税局鑑定指導室編
- 3)須藤尚子、他：平成15年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、p.87-89
- 4)<http://www5.ocn.ne.jp/~wakaba/index.html>：“酒造用語集”

福島県産ブランド清酒の開発

—山廃酒母用微生物の検索と山廃酒母および大吟醸酒の試験醸造—

Development of branded sake in Fukushima prefecture

-Reference of microbe for Yamahaisyubo and Experiment brewing of Ginjousyu-

会津若松技術支援センター食品技術グループ 鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮 櫛田長子 佐藤 正

本県のオリジナル性を強調した清酒の開発を目的として、山廃酒母の試作ならびに大吟醸酒の試験醸造を行った。今回、山廃酒母を試作するにあたり、昨年度に引き続き、優良微生物の添加を試み、硝酸還元菌、乳酸菌の分離を行い、優良と思われる菌株を取得し、山廃酒母に添加して試験醸造を行ったところ、ほぼ良好な山廃酒母を得ることが可能であった。さらにその酒母を用いて、大吟醸酒の試験醸造を行ったところ、良好な酒質を得る事が可能であった。

Key words: 山廃酒母 硝酸還元菌 乳酸菌 夢の香 大吟醸酒

1. 緒言

福島県産ブランド清酒として本県のオリジナル性を強調した清酒の開発を目的として、昨年度¹⁾は、優良乳酸菌と優良硝酸還元菌を分離し、酒母製造工程において酒母に添加することにより、優良な山廃酒母を安定的に製造する手法を確立した。今年度はさらなる優良な微生物の検索を目的として、昨年度同様、優良硝酸還元菌、優良乳酸菌を検索し、取得した微生物を使用して山廃酒母の試験醸造ならびに大吟醸酒の試験醸造を行い、安定した酒母の製造ならびに良好な大吟醸酒の製造が可能と考えられたので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 硝酸還元菌の取得法

硝酸還元菌は仕込水及び麹から酒母に入ると報告されている²⁾³⁾が、昨年度の結果からそのほとんどが水に棲息していると考えられたため、図1に示したように酒造用水5種類、麹2種類の計10試験区からの分離を行った。最終的に IDTEST「NF-18」(ニッスイ)で同定を行った。

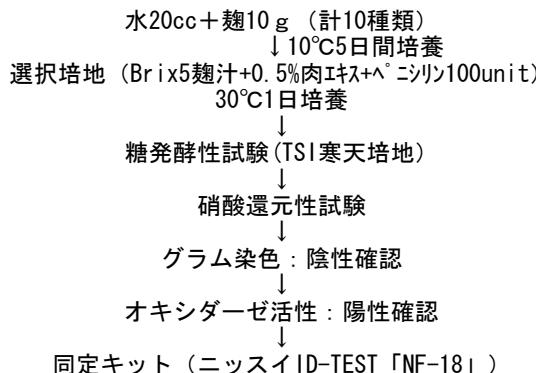


図1 硝酸還元菌の分離取得法

2. 2. 乳酸菌の取得法

乳酸菌は、県内酒造会社の山廃酒母3点より図2に従って分離を行った。また、昨年度は、乳酸生成量を第一の選択基準にしたため、ジアセチル臭の多い菌を

選択する結果となったが、今回は亜硝酸耐性試験、風味も選択の条件に加えた。

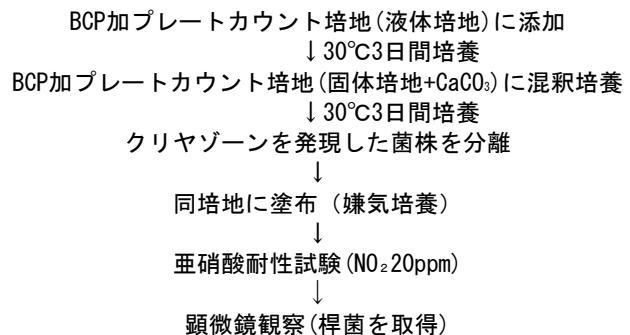


図2 乳酸菌の分離取得法

2. 3. 製麹操作

麹米の原料を蒸きょう後、約40°Cになるまで放冷し、その後、麹室に引き込み、床全体に広げて約1~2時間、時々返しながら放冷した。品温が約35°Cまで下がるのを待ってから種麹として(株)秋田今野商店製吟醸グルコ菌を100kgあたり10gを完全に振り切った。品温が30°Cまで下がってから包み、約14時間後、切り返しを行い、盛の操作から天幕式半自動製麹機に移して製麹を行った。最高品温を43°Cとし、仕舞仕事以降18時間後に出麹とした。また、出来上がった麹の酵素力価を(株)キッコーマン製の測定キットで測定した。

2. 4. 酒母および醪の製造

総米90kg仕込んで酵母仕込区を対照にして、試験醸造を行った。原料米は平成16年会津若松市湊地区産「夢の香」1等米を50%に精米して用いた。精米は、(株)チヨダ製HS-20 II CNCを用いて行った。仕込配合を表1、2に示す。山廃酒母には有用微生物として硝酸還元菌N-N0506株 5×10^6 /ml、乳酸菌L-M0512株 1×10^6 /mlを仕込水に添加した。打瀬を5日間取った後、初暖気を入れ、その後、毎日約2°C上昇するよう暖気入れを行った。さらに亜硝酸反応が消失する直前に活性酵母として、当所保有吟醸酵母(F7-41株)1ℓを添加し、その後、徐々に品温を上げ、十分に湧付

かせた後、枯らし期間を5日以上取り、最終的に山廃酒母は37日目で使用した。途中、亜硝酸反応は、亜硝酸試薬により定量法で測定を行った。さらに発酵中の酒母の硝酸還元菌数、乳酸菌数、酵母数を測定し、TTC染色法により、野生酵母による汚染度を計数した。仕込は従来通り三段仕込の前急型とし、汲水歩合は留添までで、約140%とした。

表1 酒母および醪仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	総量
総米(kg)	7.5	12	27.5	43	90
掛米(kg)	5	8	22	37	72
麹米(kg)	2.5	4	5.5	6	18
水(l)	7.9	16	37	64	125.3
汲水歩合	105.3	133.3	134.5	148.8	139.2

表2 酵母仕込み醪仕込配合

	初添	仲添	留添	総量
総米(kg)	15	30	45	90
掛米(kg)	10	24	38	72
麹米(kg)	5	6	7	18
水(l)	22	35	69	126
汲水歩合	146.7	116.7	153.3	140

2. 4. 菌数の測定

硝酸還元菌数については、芦沢³⁾の方法により、Br ix 5 麹汁+0.5%肉エキス+ペニシリソ100unitの選択培地を用いて測定した。また、乳酸菌については、BCP加プレートカウントアガール培地(ニッスイ)にCaCO₃を1%添加し、クリアゾーンを有した菌を乳酸菌数として計数した。酵母数については、CM培地を使用し、酵母の特徴を有したコロニー数を計数した。

2. 5. 製成酒成分分析

一般成分の分析は国税庁所定分析法⁴⁾により行い、香気成分はTekmar社のヘッドスペースガスオートサンプラー7050装備のGLサイエンス社製ガスクロマトグラフで行った。

2. 6. 官能検査

きき猪口を用い、評価を5点法(1:優 2:良 3:普通 4:やや難 5:難)で行った。なお、パネラーは当所職員の専門パネラー5名で行った。

3. 試験結果及び考察

3. 1. 硝酸還元菌の取得結果

10種類の試験区から選択培地によりコロニー形状の違うものを15菌株分離した。その後、試験により10株が *Pseudomonas* 属と想定され、同定の結果、*P.aeruginosa*、*P.stutzeri*、*P.mendocina* の3種類であることが確認された。また、その中から最もクセの無く風味の良いN-N0506株(*P.aeruginosa*)を優良硝酸還元菌として選択した。

3. 2. 乳酸菌の取得結果

県内酒造メーカーの山廃酒母3点より、最終的に25菌株を分離した。さらに検鏡により確認したところ、桿菌が18株であった。その中から亜硝酸耐性の強い株を2株選択し、最終的に風味の良いと官能検査の結果得られたL-M0512株を選択した。

3. 3. 製麹結果

今回、製造した麹は、予定したよりも破精が廻った感じとなったが、香りは栗香が高く、旨味、甘味ともに高く、良好な出来具合であった。また、これまでの製麹より若目を意識して出麹を行った。酵素力価を表3に示した。この結果、 α -アミラーゼ、グルコアミラーゼとともに良好な値であったが、酸性カルボキシペプチダーゼが高かった事から、麹菌体が多くったと考えられた。

表3 麹の酵素力価

測定項目	酵素力価(U/g)
α -アミラーゼ	750
グルコアミラーゼ	222
酸性カルボキシペプチダーゼ	3755

3. 4. 酒母経過

酒母の温度経過について図5に、菌数の変化を図6に、使用時の分析値を表4に示す。山廃酒母は、打瀬中は穏やかに推移し、初暖気の際、やや酸臭を生じた

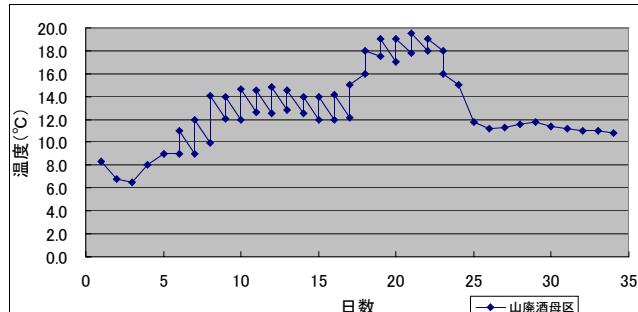


図5 山廃酛の温度経過

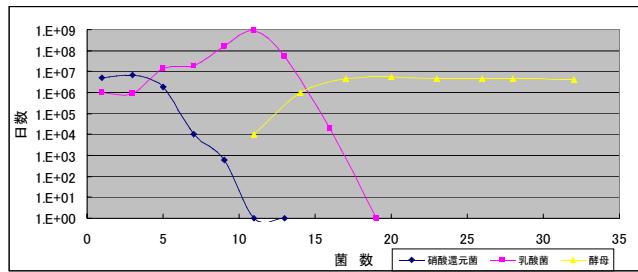


図6 山廃酛の菌数の変化

ものの、以後は香りも穏やかで風味は良好であった。その結果、酸の生成は少なく、亜硝酸反応が消失した時点での酸度は約2と少酸傾向を示し、最終的に山廃酒母としては、酸の少ない結果となった。一方、菌数は、10¹⁰/ml近くまで増殖しており、今回使用した

L-M0512 株は酸生成能が低いものと推測された。その他の分析値としては、ややアルコールが高かったものの、ほぼ良好であった。

表4 酒母の分析結果（使用時）

分析項目	分析値
酸度	6.6
アミノ酸度	2.35
ボーメ	5.2
アルコール (%)	14.1
直糖 (%)	9.55

3. 5. 酵経過

酵の温度経過について図7に、ボーメの経過について図8に示す。昨年同様、山廃酒母は仕込み直後の発酵は緩慢であったが、その後の経過はほぼ順調であった。また、今回も前年度同様「夢の香」を使用したため、酵では溶ける傾向となり¹⁾⁵⁾、数回にわたり、追い水を打ち、最終的に汲水歩合は両試験区とも180%となった。また、今回は留温度が、予定よりも低くなり、その点が長期酵になった原因と考えられた。

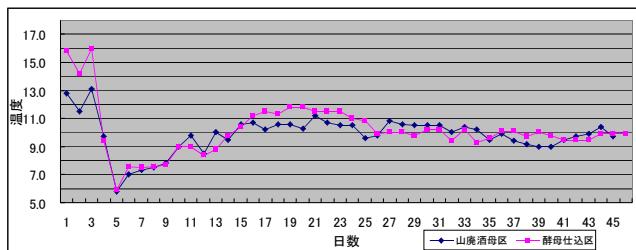


図7 酵温度経過

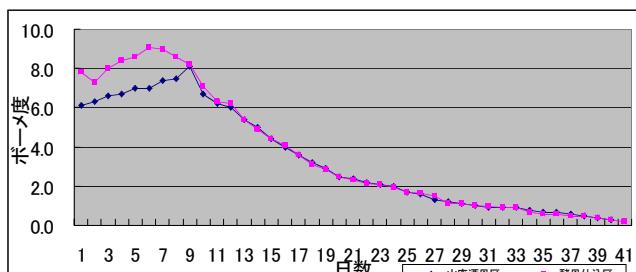


図8 酵ボーメの経過

3. 6. 製成酒分析結果

製成酒の一般成分分析結果を表5に、香気性分析結果を表6に示す。成分的には、直糖分が3%以上とやや甘めの吟醸酒となった。また、当初の酸が少なかつた事とアルコールの添加により、酸度を低めに抑えられる結果となった。

表5 製成酒の一般成分

	山廃酒母区	酵母仕込区
酸度	1.30	1.42
アミノ酸度	1.22	1.21
日本酒度	+1.0	+1.0
アルコール (%)	17.1	17.1
直糖 (%)	3.14	3.12

今回の製成酒の香気成分を比較したところ、吟醸香

の主成分となる酢酸イソアミルについては山廃酒母区が、カプロン酸エチルについては、酵母仕込区が高い傾向を示し、その他の成分では、試験区間には差は認められなかった。

表6 製成酒の香気成分分析結果

香気成分	山廃酒母区	酵母仕込区
ノルマルプ ^{ロヒ} ルアルコール(n-PrOH)	209	185
イソブチルアルコール(i-BuOH)	73	77
イソアミルアルコール(i-AmOH)	151	158
酢酸エチル(EtOAc)	30	24
酢酸イソアミル(i-AmOAc)	1.29	0.93
カプロン酸エチル(EtOCap)	4.41	6.47

(単位はすべてppm)

3. 7. 官能試験結果

官能評価結果を表7に示す。その結果、両試験区ともまことに評価であったが、山廃酒母を使用した区の方が高い評価を示した。

表7 製成酒の官能評価結果

	平均点（5点法）	寸評
山廃酒母区	2.80	甘い、コクあり、旨味、キレイ、苦
酵母仕込区	3.20	調和、甘ウク、甘い、ダレ、漬物臭

4. 結言

本県のオリジナル性を強調した清酒の開発を目的として、本県初のオリジナル酒造好適米「夢の香」を用いて、山廃酒母の試作ならびに大吟醸酒の試験醸造を行った。今回も昨年度同様に山廃酒母の試作にあたって、優良な硝酸還元菌ならびに優良な乳酸菌の分離を試み、取得した菌株を山廃酒母に添加して試験醸造を行ったところ、やや酸が少なかったものの、良好な山廃酒母を得ることができた。さらにその酒母を用いて、大吟醸酒の試験醸造を行ったところ、良好な結果を得、対照区の酵母仕込を使用した区よりも官能評価では優っていた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、山廃酒母をご提供くださいました県内酒造会社に深謝いたします。

参考文献

- 1) 鈴木賢二、高橋幹雄、根本彩、佐藤寿昭、根本秀夫、佐藤正 福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.63-66(2003)
- 2) 原昌道：温故知新第37卷 株式会社秋田今野商店発刊 pp. 1 (2000)
- 3) 芦沢長：醸造協会誌 57, 5, pp.78 (1962)
- 4) 西谷尚道監修：第4回改正国税庁所定分析法注解
- 5) 鈴木賢二、高橋幹雄、佐藤寿昭、塩原富雄、佐藤正 福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.46-49(2002)

福島県産ブランド清酒の開発

—吟醸酒用優良酵母の育種—

Development of Branded Sake in Fukushima Prefecture

-Breeding of Superior Yeast for Ginjo-syu-

研究開発部プロセス技術グループ

大野正博 渡邊 真 池田信也

会津若松技術支援センター食品技術グループ 鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮 櫛田長子 佐藤 正

本県のオリジナル性を強調した清酒の開発を目的とし、香気に優れた高品質な吟醸酒の製造に適した清酒酵母の育種を試みた。カプロン酸エチル生成能の高い株を選抜したところ、有望な株をいくつか取得することができた。これらの株を用いて小仕込み試験を行った結果、発酵後のカプロン酸エチル生成量が高く、その他の評価も良好だった。

Key words:吟醸酒、酵母、カプロン酸エチル

1. 緒言

県内の清酒製造業界は小規模生産の企業が多く、大手酒造会社と価格競争することは困難である。そこで、吟醸酒など特定名称酒と呼ばれる付加価値の高い製品の売り上げを伸ばす必要がある。しかし、他地域との競合も厳しく、差別化のためには高品質で個性を強調した商品づくりが求められる。

吟醸酒は、その香りによって高い評価を得ているが、吟醸香の主要成分の一つであるカプロン酸エチルは、清酒に華々しい香気を付与し、昨今市場ではカプロン酸エチル濃度の高い製品が好まれる傾向にある。そこで、本県のオリジナル性を強調した清酒を開発することを目的とし、カプロン酸エチル生成能の高い吟醸酒用酵母の育種を試みたので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 供試菌株

変異処理の親株として協会701号（以下K-701とする）及び協会901号（以下K-901とする）を使用した。また、比較対照として、セルレニン耐性株でありカプロン酸エチル高生成能をもつ協会1601号（以下K-1601とする）及び当所保有のF7-02株、F7-31株を用いた。

2. 2. 培地

セルレニン耐性株の分離培地として、YPD培地（酵母エキス1%、ペプトン2%、グルコース2%、寒天2%）を用いた。麹汁培地はBrix 8に調整したものを使用した。

2. 3. セルレニン耐性株の分離

セルレニン耐性株の分離は、Ichikawaら¹⁾の方法に準じて行った。すなわち、ethyl methanesulfonateを用いて供試菌株を変異処理した後、25μMセルレニンを含むYPD培地に処理菌体を塗布し、生じたコロニーより耐性株を分離した。

2. 4. 成分分析

香気成分の定量は、ジーエルサイエンス（株）製ヘッドスペースオートサンプラーTekmar 7000を付属した（株）日立製作所製G-5000型ガスクロマトグラフを用いて、ヘッドスペース法²⁾により分析した。アルコール濃度の測定は、理研計器（株）製アルコメイトを使用した。酸度は、国税庁所定分析法³⁾に従って分析した。

2. 5. 官能評価

3点法（1点：良い、2点：普通、3点：劣る）により、7人のパネラーで小仕込み試験製成酒の官能評価を行った。

2. 6. 小仕込試験

小仕込試験は、難波ら⁴⁾の方法に従い、1Lの広口瓶に総米200gの仕込を行い、11℃に保った恒温器内で27日間発酵させた。原料米には、精米歩合50%の夢の香を使用し、蒸し米160g、麹米40g、汲み水300ml、乳酸0.2ml、酵母培養液1mlの仕込配合で試験した。あらかじめ麹汁培地により30℃で48時間静置培養した前培養液1mlを100mlの麹汁培地に接種し、48時間静置培養したものを酵母培養液として仕込時に添加した。

3. 実験結果

3. 1. セルレニン耐性株の分離及び香気成分生成能

セルレニンは脂肪酸の合成を阻害する抗生物質であり、セルレニン耐性株にはカプロン酸エチル高生成能が期待できる¹⁾。そこで、吟醸酒用酵母K-701株とK-901株を用いて突然変異処理を行い、変異処理菌体からセルレニン耐性株を1049株取得した。取得したセルレニン耐性株を麹汁培地に接種し、15℃で静置培養した後、培養液中の香気成分量、アルコール濃度、炭酸ガス生成量（培地の重量減少量）を測定した（結果は示していない）。それらの結果から判断して60株を選抜した。

表1 小仕込み試験結果

菌 株	アルコール (v/v)	酸 度	pH	炭酸ガス生成量 (重量減少率) (%)	官能評価 (点)
親株	K-701	17.1	2.4	4.1	60.3
	K-901	17.3	2.5	4.1	59.9
対照株	K-1601	12.8	1.4	4.1	32.7
	F7-02	14.2	2.1	4.0	53.0
	F7-31	16.5	1.9	4.1	46.1
選抜した株	K701-15	15.8	2.1	4.0	52.7
	K701-a1	12.9	2.0	4.0	49.1
	K701-a23	14.7	2.1	4.0	53.2
	K701-a58	14.6	2.1	4.0	53.1
	K701-b33	14.2	2.2	3.9	56.3
	K701-g28	14.9	2.1	4.0	52.1
	K701-g31	15.6	2.0	4.0	48.8
	K701-g35	15.2	2.6	3.8	67.9
	K701-g37	15.1	2.0	4.1	49.1
	K701-g53	14.8	2.3	3.9	58.3
	K901-A113	16.1	2.0	4.1	48.9
					1.4

官能評価 : n=7、3点法

表2 小仕込み試験後の香気成分(ppm)

菌 株	酢酸エチル	プロピル アルコール	イソブチル アルコール	酢酸 イソアミル	イソアミル アルコール	カプロン酸 エチル
親株	K-701	56.0	194.6	146.6	3.5	270.7
	K-901	59.2	205.1	172.9	3.7	265.7
対照株	K-1601	18.2	121.4	22.0	1.4	200.0
	F7-02	26.4	129.9	110.3	1.6	192.3
	F7-31	31.5	208.9	56.6	1.6	151.6
選抜した株	K701-15	32.0	88.4	88.4	1.5	204.1
	K701-a1	14.9	93.9	37.8	0.7	98.2
	K701-a23	17.2	113.1	39.6	1.1	109.8
	K701-a58	17.6	102.6	53.0	0.7	111.9
	K701-b33	31.7	118.5	85.6	0.9	133.3
	K701-g28	19.0	116.7	57.5	1.1	125.0
	K701-g31	16.7	115.6	43.9	0.8	100.8
	K701-g35	17.7	114.5	75.5	1.2	156.6
	K701-g37	13.2	116.7	49.4	0.7	120.6
	K701-g53	14.7	87.8	49.5	1.3	98.3
	K901-A113	24.1	124.9	65.8	1.1	124.3
						5.5

3. 2. 小仕込試験

選抜したセルレニン耐性株60株を用いて小仕込試験を行った。60株を用いた小仕込試験のうち、発酵後のカプロン酸エチル生成量の高かった11株について、表1に成分分析結果と官能評価を示し、表2に香気成分分析結果を示した。これら11株の中には、K-701株を親株とする変異株が10株、K-901株を親株とする変異株が1株含まれていた。カプロン酸エチル生成量はK-701株を親株とするK-701-a1株とK-701-g35株で最も高く、9.8 ppmだった。これは、親株の生成量の5倍以上であり、対照としたセルレニン耐性株のうち最も低かったF7-02株の約3.4倍、最も高かったF7-31株の約2.0倍だった。その他にも対照株よりカプロン酸エチル生成量の高い株があり、これら11株は、アルコール生成量や他の発酵能、官能評価の結果についても、対照株と比較して遜色のない株がほとんどだった。

4. 結言

清酒中の主要な香気成分であるカプロン酸エチルの生成能の高い酵母を育種するために、変異株からセルレニン耐性株を1049株分離した。これらの株を麹汁培

地で培養し、香気成分生成量や発酵能を調べ、60株を選抜した。これら60株の酵母を用いて小仕込み試験を行い、発酵後のカプロン酸エチル生成量を測定したところ、親株の5倍以上、対照としたセルレニン耐性株の約2.0～3.4倍高い株があった。その他にも有望な株を選抜することができ、これらの中からカプロン酸エチル高生成酵母の実用化が期待される。

今後、さらに仕込のサイズを拡大し、カプロン酸エチル生成能の高い実用株の選抜を進めていく。具体的には、パイロットスケールでの試験醸造を行い、さらに選抜を行った上で、最終的には実用規模での試験醸造を行う予定である。

参考文献

- 1) Ichikawa, E.、Hosokawa, N.、Hata, Y.、Abe, Y.、Suginami, K.、Imayasu, Y. : *Agrie. Biol. Chem.*、**55**, p. 2153-2154, 1991
- 2) 吉沢淑：醸協、**68**, p. 59, 1973
- 3) 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
- 4) 難波康之祐、小幡孝之、萱島進、山崎与四良、村上光彦、下田高久：醸協、**73**, p. 295-300, 1978

食卓回りを中心とした食器・家具の開発

－産業工芸分野におけるユニバーサルデザインの提案－

Development research of the tableware and furniture that a family uses in the central dining room of life.

-Proposal of the universal design in an industrial craftwork field.-

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 出羽重遠 福田寿寛

人や家族のライフスタイルは年月と共に変化をし、季節や昼夜を通して生活シーンも変化する。一生を通じて生活者に負担をかけずに対応できる住宅・什器による暮らしを我々は「やわらかな生活」と名付け、その暮らしの中核をなす食卓回りに注目し、ユニバーサルデザインを考慮した食器・家具の開発と開発を支援するマニュアル作成を目的に3ヶ年計画で研究を行っている。初年度である今年度は、食器のデザイン形状に反映するための用途別適正サイズや形状について測定やモニター調査等を行い、今後の製品開発に有効なデータ資料が得られた。

Key words : ユニバーサルデザイン、食器、食卓、ライフスタイル、生活シーン

1. 緒言

近年、少子高齢化社会や男女障がい者共生社会を反映し、業種を問わず、ユニバーサルデザインの考え方による商品設計やモノづくりを行うことが要望されており、これ無しでは生活者に受け容れてももらえない状況があり、これは今後ますます大きくなる傾向にある。産業工芸分野であっても例外ではなく、ユニバーサルデザインを取り入れた製品開発が急務になっている。この背景を受け、産業工芸分野にユニバーサルデザインを根付かせるため、本研究を実施することとした。

人や家族のライフスタイルは年月と共に変化をし、季節や昼夜を通して生活シーンも変化する。人が生活する住宅、使用する什器もその変化に柔軟に対応するのが理想であるとの考え方から、一生を通じて生活者に負担をかけずに対応できる住宅、什器による暮らしを我々は「やわらかな生活」と名付け、その暮らしの中核をなす食卓回りに注目し、ユニバーサルデザインを考慮した食器・家具の開発と開発を支援するマニュアル作成を目的に3ヶ年計画で研究を行なっている。

初年度である今年度は、食器のデザイン形状に反映するための用途別適正サイズや形状について測定やモニター調査を重点に、公募型ユニバーサルデザイン製品開発支援事業選定品に対する技術支援、若年者（学生）が考える「器デザイン調査」を行なった。これらを通して今後の製品開発に有効なデータ資料が数多く得られたのでその結果を報告する。

2. 研究内容

2.1 食器のデザイン形状測定

食器を考える場合、用途に応じた食器の的確なサイズを把握する必要がある。さらに、サイズによって手指のどこに力が入るかを測定することによって、使いやすいデザイン形状が得られるものと考え各種測定を行なった。

2.1.1 適正サイズの測定

人がモノを把持する時にどのようなサイズに安心感があり、好まれるのか調査を行なった。

測定は、1) 持ちやすい太さ・大きさの感性評価。2) 視覚による持ちやすさの認識具合。3) 手の大きさや性差、年齢による持ちやすさの違いについて調査した。また、手の大きさなどによる違いによる良否を調べるために手のサイズを記録した。

2.1.1.1 測定方法

測定方法は円柱型（片手用）、うつわ型（両手用）の立体（図1）を用意し、被験者に視覚による持ちやすさの評価と実際に手にした持ちやすさの感性評価を1人ずつ面接形式で行なった。



図1 測定用の立体

2.1.1.2 測定結果

「片手で握りやすい太さ」については53mm～75mmという結果が得られた。「両手で持ちやすい大きさ」については125mm～158mmという

結果が得られた。両手での持ちやすさについては性差が認められ、男性よりも女性の方が全般的に許容範囲が広い結果となった。

今回の調査における視覚による持ちやすさの認識具合では片手、両手共に「視覚による持ちやすさ」と「実際の持ちやすさ」はほぼ一致した結果になった。



図2 測定の様子

2.1.2 把持力分布の測定

人がモノを把持し移動させる時の把持力分布を調査した（図3）。把持する対象の太さの違いによって把持力がどのように分布しているのかを調査し、持ちやすい器の形状を考える基礎的な評価データを得た。



図3 把持力分布測定風景

2.1.2.1 測定方法

測定は被験者の利き手に把持力センサー（ニッタ（株）グローブスキャンシステム）を装着（図4）し、着座状態で高さ100mm、直径が50mm、70mm、90mmの3種類の円柱形を移動させる時の手の平の圧力分布を計測しました（図5）。計測は9回。持ち方の指示をしない「意識せずに持つ」と、持ち方を指示する「指先で持つ」、「手の平で握る」の計3パターンについて計測を行った。



図4 把持力センサー



図5 圧力分布状況表示画面

2.1.2.2 測定結果

「意識せずに持つ」時の把持力分布の結果（図6）は、把持力分布図を見ると5名の被験者に個人差はあるものの指先で把持する傾向にあった。

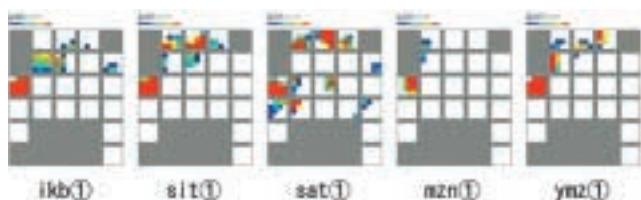


図6 被験者5名の把持力分布

「指先で持つ」場合の把持力分布図（図7）では、持ち方を指示され指先に把持力が集中している。

（図7）では、持ち方を指示され指先に把持力が集中している。「意識せずに持つ」と比較するとほぼ同様の把持力分布であり、意識しないで持つ場合は指先で持っていることが分かった。

「手の平で握る」場合の把持力分布図（図8）は、

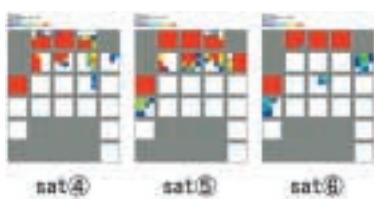


図7 指先で持つ時の把持力分布

意識的に手の平を使って握るため把持力分布が手の平全体に広がっているが、直徑が太くなるほど握りにくいためか指先

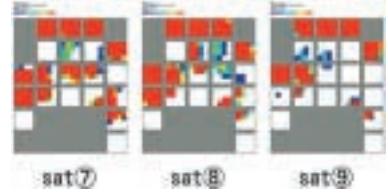


図8 手の平で握る時の把持力分布側に分布が移動することが分かった。

2.1.3 汁椀感性評価と把持位置

汁椀を把持する指先に着目し、その位置と「持ちやすさ、持ちにくさ」の感性評価を行い基礎的データを得た。調査対象は6種類。試作品4種（図9、A～D）と市販品1種、UD商品1種。また、汁椀の高台の使い方についても記録し調査した。



図9 調査用に試作した汁椀

2.1.3.1 測定方法

持ちやすい順に順位（1～6位）を付け、ポイント（1位=1点）として加算し、特に持ちにくいと評価のあったモノについてはさらに2点加算した合計ポイントにより総合的な評価とした。



図10 評価風景

2.1.3.2 測定結果

表1に示した様に試作品Bが合計ポイント28点で1位になった。被験者7名が一番持ちやすいと評価した。2位は市販品であったが、選択理由は「慣れ」をあげる被験者が多かった。

表1 持ちやすさ評価結果

	試作品A	試作品B	試作品C	試作品D	市販品	UD商品
合計ポイント	4.8	28	7.0	6.2	3.5	6.0
1位獲得回数	0	7	0	1	5	0
支持率(%)	19.2	34.6	0	7.7	25.9	11.5
不支持率(%)	12.5	11.8	33.3	26.8	11.4	19.6
評価順位	3	1	6	5	2	4

2.1.3.3 汁椀把持位置調査結果

汁椀の把持位置を調査するため普段通りに汁椀を持ち上げてもらい記録した。汁椀の高台部分の持ち方に



図11 高台に指を添える



図12 高台を指で挟む

着目すると大きく「高台に指を添える」（図11）、「高台を指で挟む」（図12）の2通りに分かれた。高台に指を添える被験者は持ち上げた後指先を高台に移動するが、高台を指で挟む被験者は汁椀を持ちかえることなく安定して把持していた。

2.2 公募型ユニバーサルデザイン製品開発支援事業選定品における食器の開発技術支援

福島県、（財）郡山地域テクノポリス推進機構主催の公募によるユニバーサルデザイン製品開発支援事業において選定された食器開発の技術支援を行なった。

2.2.1 食器開発における技術支援内容

選定品の中でも「お気に入りの器」（図13、あいづUDを考える会）には企画初期段階より支援することで、ユニバーサルデザイン製品開発全般を通した手順（基本デザイン、試作、生活者によるモニター調査、修正等）や手法（モニター調査、評価方法、評価時期等）の蓄積を得ることができた。



図13 お気に入りの器試作品

2.3 若年者による器のデザイン

漆器、陶磁器を問わず食器類に関してはデザインの飽和状態となっている。ユニバーサルデザインとしての機能と同時に従来の形状や製造工程にとらわれない若年者の新しい考え方を生かした商品開発も重要な一つの考え方から、武蔵野美術大学空間演出デザイン学科の学生14名の協力によって、器のデザインの提供を受けた。今後の我々の研究に活かすべきデータを得ることができた。



図14 デザイン検討風景



図15 試作のための施設見学

2.3.1 デザインテーマ

テーマは「熱いモノを飲む器」。デザイン条件は、1) 片手で安心して使用できるうつわ。2) 飲むものは自由に設定。3) 既存の食器にとらわれず機能と美しさを追求することの3項目とした。

2.3.2 アイデアスケッチ

テーマやデザイン条件、適正サイズの測定の結果を

基にアイデアスケッチ（図16）の提案を受けた。

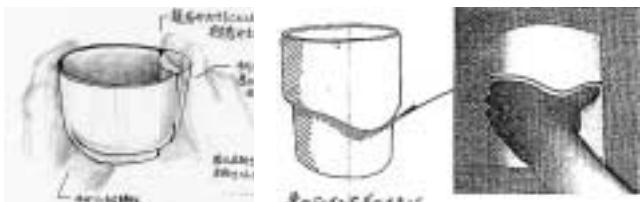


図16 アイデアスケッチの一部

2.3.3 ドローイング図面

幾つものアイデアから一人1点ずつに絞りドローイング図面（図17）を起こした。

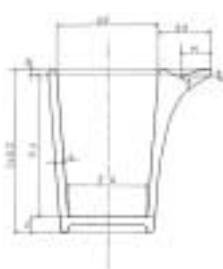


図17 ドローイング図面



図18 CG 3次元データ

2.3.4 試作のためのCG化

試作のためのデータ化図面と積層造形機による試作を行うために3次元化したCG（図18）を得た。

3. 結言

適正サイズ、把持力分布、感性評価等食器に関する基礎的データの収集ができた。また、ユニバーサルデザイン製品開発に有効な手順や手法、新規な器のアイデア等貴重なデータを得ることができた。

最後に、本研究にご協力いただきました武蔵野美術大学教授森豪男氏、森豪男ゼミナール学生諸氏、小瀧商店小瀧禎三氏、武蔵野美術大学空間演出デザイン学科研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 中川聰：「ユニバーサルデザインの教科書」、日経BP社、2002
- 2) 山岡俊樹：「ハード・ソフトデザインの人間工学講義」、武蔵野美術大学出版局、2002
- 3) 日本人間工学会編：「ユニバーサルデザイン実践ガイドライン」、共立出版株式会社、2003
- 4) 出羽重遠・福田寿寛：「産業工芸分野におけるユニバーサルデザインの研究」、福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp. 92-93、平成15年度

伝統産業における製造技術の開発と新商品の開発

—大堀相馬焼の強度向上に関する研究—

Study on development of manufacturing technology and new item production in traditional industry

-Study on strength improvement of OHBORI-SOMA YAKI Porcelain-

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 佐竹延明 竹内克己
山崎智史 水野善幸

大堀相馬焼協同組合

平成14年度から15年度にかけて大堀相馬焼に用いられる素地及び釉薬の改良を試みている。その結果、従来の土味や特徴を活かしながら従来比約3倍の強度を得ている。

本報では、これらの素材を活用して食器類を中心とした商品開発を行った。「凛とした器」をテーマとした直線的なデザインの食器を開発し、テーブルコーディネートを行うことで、新しい大堀相馬焼スタイルの提案を行うことができた。

Key words : 伝統的工芸品、陶磁器、強化食器、釉薬

1. 緒言

大堀相馬焼は"走り駒"の絵付と"青ひび"と呼ばれる貫入緑色釉、底を二重にした"二重焼"を特徴とする陶磁器で、300年の歴史を持つ国指定の伝統的工芸品である。従来は、輸出品も大量に生産しており、加えて冠婚葬祭や贈答品にも広く重宝されたが、現在は伝統工芸品の愛好家や観光客が買い求めることにとどまっている。

こうした大堀相馬焼も強度が低く、欠けやすいこと、手作り品のために徳利などは容量が安定しないこと、などから業務用には殆ど出荷されていない。また、伝統的なデザインも一般家庭で使われる食器等には向いているとは言い難いのが現状である。

出荷・販売量を拡大するには、まず強度や色合いを改善するための素地や釉薬を開発すること、日常生活に使われる食器類を開発してテーブルコーディネート等が可能なライフスタイル提案型商品の展開を図ることが必要である。

このため、素地強度の向上を目的として平成14年度には現在使用されている素地壊土に、県産の強化用原料の添加を試みており、平成15年度には釉薬の調合そのものを見直している。その結果大堀相馬焼の"土味(つちあじ)"を犠牲にすることなく従来比最大3.4倍の曲げ強度を実現している。また、伝統的な"砥山石"の特徴を活かしつつ、明るい色調の釉薬を開発している。

本研究では、平成15年度までに開発した素地及び釉薬を活用し、食器を中心とした新商品の開発とそのテーブルコーディネートを試みた。

なお研究遂行にあたり平成15年3月に発行された(財)電源地域振興センターによる調査書「浪江町伝統工芸品産業活性化方策基礎調査」¹⁾の内容をベースに考察を進めた。

2. 大堀相馬焼の現状と解決すべき課題

2. 1. 大堀相馬焼の現状

大堀相馬焼における近年の生産実績を図1に示す。

これによると、陶磁器においては、多くの場合は売れ筋となるはずの食器類の比率が極端に小さい。反対に湯飲み茶碗や花瓶、灰皿が殆どを占めている。即ち、家庭や飲食店等で常用される食器類ではなく、土産物が産地の売り上げを支えていることが伺える。

このことから、大堀相馬焼においては売れ筋となる食器類の開発が産地の発展に大きく寄与すると考えられる。

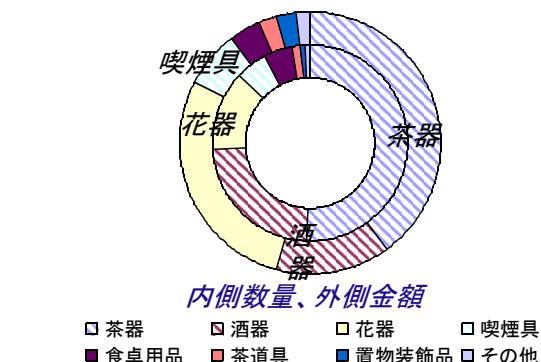


図1 平成13年度における大堀相馬焼きの生産実績

2. 2. 解決すべき課題

大堀相馬焼は、歴史と伝統を感じさせる強い個性のデザインを有している。しかし、伝統的な"走り駒"を用いたデザインもファッショナブルを重視するライフスタイルや日常の「生活シーン」に受け込みにくいのが実情である。日常的に使用する食器を開発するに当たっては、デザインに再検討を加え、新しいスタイルを提案する必要がある。

また、ロクロを使った手作り品ならではの風合いが

感じられる反面、徳利などは内容量が安定しないために飲食店等での使用には向いていない。

このことから、解決すべき問題点は以下に集約して考えることとした。

- ①「強度の改善」
- ②「徳利等容量の安定する成形方法の確立」
- ③「青ひびと馬の絵によるデザインの再検討」
- ④「ライフスタイル提案型商品の展開」

このうち、「強度の改善」については、昨年度までに目標を達成している。

3. 商品開発についての考察

3. 1. 商品の2極化

工業的に生み出される商品は、輸入品との競合や生産効率の向上による低価格化が極限まで進んでいる。陶磁器も例外ではなく、材質デザインともに良質の商品が100円以内で購入することができる。

一方では、数千円～数万円の陶磁器も消滅することなく存在しており、"ものに拘る購買層"が買い支えているものと思われる。

手づくりによって仕上げられる大堀相馬焼はこうした"ものに拘る購買層"に強くアピールするものでなくてはならないと考えられる。

3. 2. 特徴の必要性

単に"よりよい物をより安く"といった商品は既に市場に溢れ出ているのが実情である。このため、単に品質や使い勝手だけではなく、強烈な個性で購買層にアピールしない限り商品は売れにくい。

ものづくりにあたっては、作り手（職人）の個性や産地の特色を活かし、単なる商品ではなく作品と呼べるもの世に送り出す必要がある。これによって作り手（職人）のファンを獲得できれば、繰り返しものが売れる可能性があることが期待される。

3. 3. 使い方の明確化

万能的な用途やあらゆる場面で使用できる良質な陶磁器は数多く存在する。確かにカップも一個でコーヒー、緑茶、ジュース、アルコール飲料にまで全て使用できる。また、同じ食器が普段の食卓から宴席まで万能に使えないことはない。しかしこうした万能食器は安価な物が溢れているうえ、万能であるが故に数多くは必要とされない。

一方で"ものに拘る購買層"は、食器の用途は勿論、使われる場面のファッションまでイメージした上で欲しい商品を選択する。使用される場面を特化した商品であればこそ、様々なものが数多く欲しくなるはずであると考えられる。

3. 4. 購買層の絞り込み

本来、老若男女すべての購買層から支持される商品が作られることは理想である。しかし現実問題として、個性的な高額商品をそれぞれにセンスの違う購買層が求めるのであって、この場合ユニバーサルに売れる商品つくりは困難である。従って、最も厚い購買層に絞り込んだ商品開発を行わざるを得ない。

食器もファッションと同様に、最も拘り、購入し、使いこなすのは女性であることが多い。しかも、購買力のある40歳代から50歳代の"セレブ"に購買意欲が期待される。対象とする"セレブ"の流行や嗜好を情報として取り入れるため、婦人雑誌等の情報を分析することも必要となる。

4. 商品の試作

4. 1. 試作品のテーマ

従来より、大堀相馬焼はロクロによる手作りでやわらかい形状のものをつくっている。

そこで今回は、「凛とした器」をテーマとして直線を基調としたデザインを施し、新しいスタイルを提案することとした。

また、大堀相馬焼の大きな特徴である"走り駒"を描かずして五角形に仕上げ、将棋の駒の五角形を"走り駒"に準えた。

4. 2. 成形方法

本来、大堀相馬焼はロクロ成形による手作りを得意とする産地ではあるが、敢えて石膏型を用いた成形を行った。これは、直線的なデザインの実現と形状や容量の安定化を目的とした。

石膏型を用いた成形の内、今回は以下の3つの成形方法を行った。

- ①「鋳込み成形」
- ②「たたら成形」
- ③「機械ロクロ成形」

4. 3. 試作事例

平成14年度に開発した強化生地はそれぞれの成形方法で良好な成形性を見せた。

従来は、欠けやすいなどの問題があったため、主に厚く丸みを帯びたデザインが多かった。



図2 鋳込み成形による試作例(注器)

今回は薄地で先のとがった形でも良好に作製することができた。

また、たたら成形による大きなものも作製することができた。



図3 たたら成形による試作例(クーラー)



図4 その他の試作品
(テーマ:凜とした器)

4. 3. 試作品によるテーブルコーディネート

テーブルコーディネートは、日常生活の中で家族のお祝い事のような節目に、少し改まった食卓の風景を演出することである。例えばクリスマスやお正月の祝いのような年中行事や、七五三、入学・卒業祝い、就職・退職祝い等の、家族のライフステージのささやかなお祝いを、料理とともにテーブルウェアで、少し華やかにハレの場面を演出し表現することである。



図5 試作品によるテーブルコーディネート事例
(ミント空間の食卓)

日本でのテーブルコーディネートは、10年ほど前から首都圏の主婦等を中心に、女性の世界から広まってきた文化である。これからは伝統的工芸品も、たんに棚に商品を並べるのではなく、産地の作り手みずから生活者の一員として、日本人の年中行事を季節ごとにテーブルコーディネートし、消費者に積極的に「ライフスタイル提案型商品」をプレゼンテーションしていくべきである。

今回は、当所と産地が試作した作品に会津漆器等を加えて無国籍な食卓として"ミント空間の食卓"を演出した。

3. 結言

本研究においては、商品の試作とそのテーブルコーディネートを試みた結果、次の知見を得た。

(1) 平成14年度から開発に取り組んできた大堀相馬焼向けの強化生地は、ロクロ成形だけでなく鋳込成形、たたら成形、機械ロクロ成形等に応用できることを確認した。

また、欠けやすいために従来は作製が困難であった薄地で直線的なデザインの器も、開発した強化生地で作製可能であることがわかった。

(2) 「凜とした器」をテーマとして食器類の開発を行った。その結果、柔らかくて曲線的なデザインが主流の大堀相馬焼において、直線的なデザインを持つ器で新しいスタイルを提案することができた。

(3) 3年間の研究期間を経て、一通りの商品開発を行ってきたが、「商品開発のシステムづくり」が産地にとって最も重要な課題である。産地、行政が一体となった継続的な取り組みが必要である。

参考文献

- 1) (財)電源地域振興センターによる調査書
「浪江町伝統工芸品産業活性化方策基礎調査」
(平成15年3月発行)

調査研究開発事業

モバイル機器向け衝撃試験方法の確立

A Study of Shock Test Methods for Mobile Devices

研究開発部プロセス技術グループ 斎藤俊郎 安齋弘樹
企画支援部連携支援グループ 角田 稔 工藤弘行

モバイル機器の使用環境下で生じる衝撃値を調べるために携帯電話の落下試験を行い、操作面が床面と平行になる落下姿勢の場合に衝撃値が大きくなることを確認した。

また、落下試験の結果を基に部品単独での衝撃試験方法を検討し、部品上面に緩衝ゴムを配置する保持方法で、落下試験での負荷を再現することができた。

Key words: 落下試験、衝撃試験、最大加速度、パルス幅、携帯電話

1. 緒言

携帯電話等モバイル機器は、普及に伴い使用時間が増大しており、衝撃による負荷を受ける回数が増加している。そのため機器本体はもとより部品についても落下などに対する耐衝撃性が求められており、部品メーカーでは部品の耐衝撃性の確認が重要になってきている。しかしモバイル機器は落下・衝撃試験の規格・基準が明確ではないため、落下時に機器・部品が受ける衝撃値や衝撃試験方法の把握が難しく、耐衝撃性の評価や試験が十分に実施できない場合がある。

そこで本研究では、普及の進んでいる携帯電話を取り上げて使用環境下で生じる衝撃値を調べ、その結果を考慮した部品単体での衝撃試験方法を検討した。

2. 研究内容

使用環境下で機器に生じる衝撃値を調べるために携帯電話本体について落下試験を行い、衝撃値に及ぼす落下姿勢、床面材質の影響を検討した。次に本体落下時に部品が受ける衝撃値を調べ、これを基に部品単体での衝撃試験を行い、部品が使用環境下で受ける衝撃値を考慮した部品レベルでの衝撃試験方法を検討した。試験に用いた部品は主要な部品である表示装置LCDとした。

3. 落下試験

3. 1. 試験方法

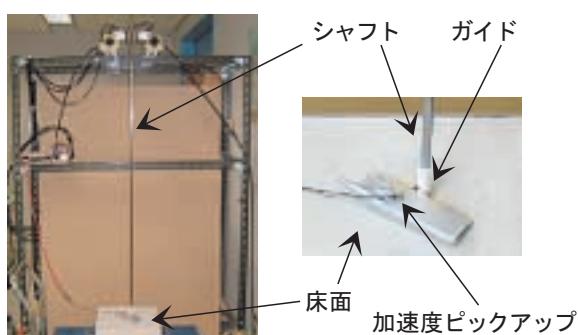


図1 落下試験装置

図1に落下試験装置を示す。落下試験では、シャフ

トを垂直に固定し、シャフトを上下にスライドするパイプ状のガイドを携帯電話に取り付け、シャフトに沿って携帯電話の姿勢を保持したまま落下させ床面に衝突させた。衝撃値は携帯電話に取り付けた加速度ピックアップの信号から測定し、信号の測定はFFTを用いた。測定項目としては最大加速度とパルス幅(加速度の作用時間)とした。落下高さは最大1.35mとし、床面はコンクリート、アスファルト、木の3種類、落下姿勢は縦、斜め45度、横、水平上向き、水平下向きの5つ(図2を参照)とした。

3. 2. 試験結果

衝撃値に及ぼす床面材質の影響については、落下姿勢を縦方向とし重量60~100gの携帯電話を用いた落下試験で検討した。その結果、携帯電話本体の最大加速度はコンクリートが最も大きかった。そのため以後の落下試験の床面にはコンクリートを用いて行った。重量70gの携帯電話を用いた落下試験での落下姿勢の影響を図2に示す。最大加速度は水平下向き、水平上向きで大きくなっている、約40000m/s²程度の大きさとなった。

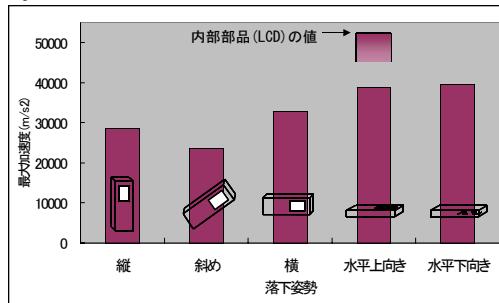


図2 落下姿勢の影響

次に最大加速度が大きい水平上向き、水平下向きの落下姿勢について部品レベルの衝撃値を調べた。部品レベルの衝撃値は本体内部のLCDに小型の加速度ピックアップ(重量0.15g)を取り付け、本体落下時に部品の受ける衝撃値の測定を行った。LCDに生じた最大加速度は水平下向きよりも水平上向きが大きくなり、水平上向きでの値は図2に示すように約52000m/s²となった。水平上向きの落下姿勢では本体の値は約40000m/s²程度であり、本体よりも内部部品であるLCDが受

ける負荷が大きくなることが確認された。

4. 衝撃試験

4. 1. 試験方法

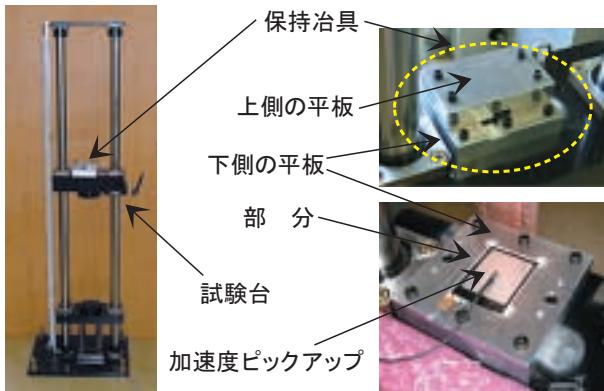


図3 衝撃試験装置

図4 保持治具

衝撃試験は図3に示す衝撃試験装置を用いて行った。試験台に保持治具を介して部品を取り付け、試験台を落下させることで取り付けた部品に負荷を与えた。保持治具は図4に示すように上下2枚の平板(アルミ製)からなり、下側の平板に部品を入れるポケット部を設けた。部品には加速度ピックアップを取り付けて、試験時の衝撃値を測定した。

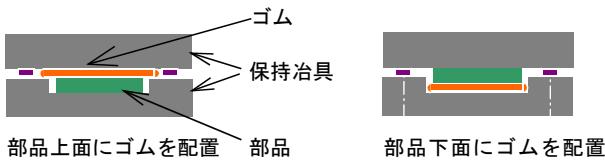


図5 保持方法

保持方法は図5に示すように部品上面に緩衝用のゴムが有る場合、部品下面にゴムが有る場合を検討した。

4. 2. 試験結果

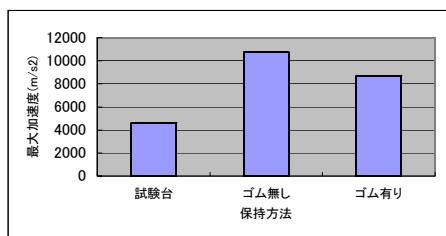


図6 部品上面の影響

図6に落下高さ0.8mでの最大加速度に及ぼす部品上面の影響を示す。部品にはバックライトにガラス板を取り付けたものを使用し、部品上面にゴムがない場合と有る場合および保持治具を取り付けた試験台の値を比較した。最大加速度はゴムがない場合の部品には試験台の最大加速度よりも2倍程度の大きな加速度が生じており、必ずしも試験台に生じる衝撃と同程度の衝撃を保持治具内部の部品が受けるのではないことが分かった。

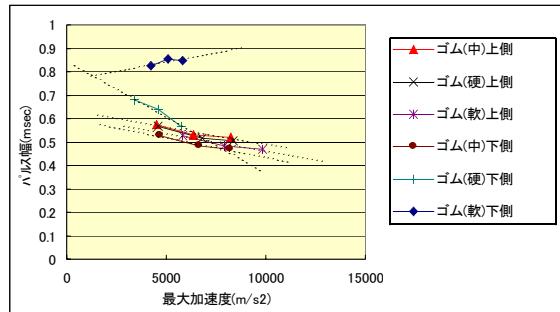


図7 部品上面・下面の影響

図7に部品上面および部品下面にゴムを配置した場合の試験結果を示す。硬さの異なる3種類のゴムを用いて、落下高さを0.4m、0.6m、0.8mと変化させた結果を、最大加速度とパルス幅の関係で示した。ゴムの硬さや配置位置が異なると最大加速度に対してパルス幅の傾きが異なったり、傾きが同じ程度でも同じパルス幅に対して異なる最大加速度となっており、保持方法によって最大加速度とパルス幅の関係が異なることが分かった。そこで実際の製品を用いてLCDについて「本体落下試験時の部品の負荷」と「衝撃試験(部品上面にゴムを配置)での部品の負荷」の最大加速度とパルス幅の関係を調べた結果を図8に示す。

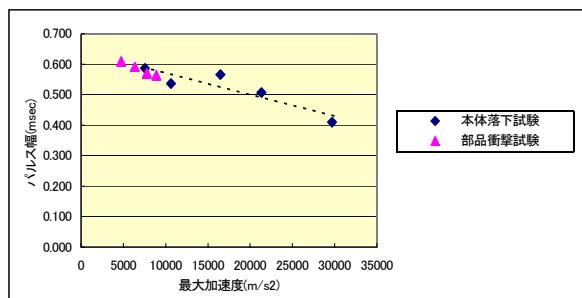


図8 落下試験と衝撃試験の比較

本体落下試験と部品の衝撃試験の結果を比較すると、最大加速度、パルス幅はほぼ同じ値となっており、負荷の低い領域であるが部品上面にゴムを配置する保持方法で衝撃試験を行うことにより、使用環境下での本体落下時の負荷が再現されていることが確認できた。

5. まとめ

使用環境下で携帯電話に生じる衝撃値を調べるために落下試験を行ない、本体が受ける最大加速度の値は40000m/s²程度、部品(LCD)では52000m/s²程度となることを確認した。また部品単体での衝撃試験方法を検討し、部品上面にゴムを配置する保持方法により落下試験での負荷を再現することができた。これにより、部品の耐衝撃性評価に活用できる試験結果が得られた。

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

ステンレス製シンクのコーナ部内側溶接焼け取り

—電解式焼け取り装置による溶接部の焼け取り技術—

A Study of Electrolytic eraser for the Inside Corner of Welded Stainless steel Sink

いわき技術支援センター材料グループ 緑川祐二 藤井正沸 斎藤 宏
有限会社浅川製作所 浅川修一

シンク内側のコーナ部を溶接する場合、内側に溶接ビードと焼けが残る。この内側の谷部及び隅部のような細かい箇所の焼けを除去するため、細かい箇所にも追従するような電極工具を試作し、最適な焼け取り条件を確立した。その結果、SUS430とSUS304において若干、白ボケは発生したが、溶接焼けがほぼ除去できる良好な条件を得ることができた。

Key words:溶接部焼け取り、電解式焼け取り装置、ステンレス製シンク

1. 緒言

ステンレス製のシンクを生産する場合、大量生産をする時には、シンク形状の金型を製作しプレス加工により生産している。しかし、特注生産や単品生産をする時には、部品を1個ずつ切断し曲げ加工をした後、溶接して組み立てる工法が一般的に用いられる。その後、溶接した部分の焼け（酸化スケール）変色部を外観と耐腐食性の向上を目的とし、電解式焼け取り装置やバフ及びヤスリなどを用いて手作業により時間をかけ、除去して仕上げている。

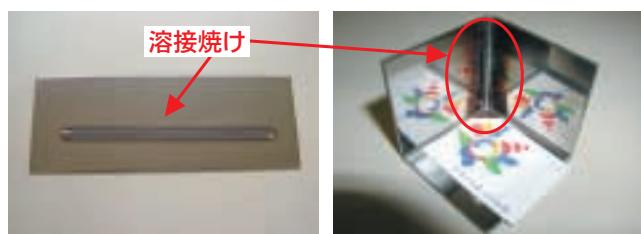
しかし、製品は、多種多様な形状があるため、効率の良い焼け取りができない状態にある。特に、コーナ内側の谷部及び隅部のような細かい箇所については、スペースが狭く焼け取り用の工具などを効率よく当てることができず、苦慮している。

そこで、シンクの材料として多く使用される、フェライト系ステンレス鋼SUS430とオーステナイト系ステンレス鋼SUS304のBA材について、電解式焼け取り装置を用いて、効率的な焼け取り条件を確立することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1. 試験片

図1-(a)に、焼け取りの条件を検討するために製作した平板の試験片を示す。寸法は、 $200 \times 75 \times 2$ mmで、材質はSUS430のBA材を使用し、溶接焼けが大きくなる条件で、TIG溶接した。また、図1-(b)に、製品形状と同等の試験片を示す。寸法は、一辺が40mm角で板厚が1mm、材質はSUS430とSUS304の2種類のBA材を使用し、



(a) 平板試験片 (b) 製品形状試験片

図1 試験片

TIG溶接したものである。

2. 2. 電解式焼け取り方法

電解式焼け取り装置（タイホー工業㈱製スーパーステンブライトTS-705）は、電極工具の先端に中性や酸性の電解液を染みこませた、モップ材を取り付けて焼け取りしたい部分を擦る。その際、直流や特殊な波形の交流電流を流すことにより、電気化学的な作用で強固な焼けを簡易的に除去する一般的な装置である。

2. 3. 電極工具の試作

製品形状試験片の焼けを除去するため試作した電極工具を図2に示す。電極工具は、コーナ内側の谷部及び隅部のような細かい箇所についても追従する形状にした。



図2 試作した電極工具



図3 実験方法

2. 4. 実験方法

図3のように平板試験片を立てかけて溶接ビードにモップ材を巻き付けた電極工具を押しつけて長手方向に焼け取りを行った。その際、ビードと直角方向に電極工具の揺動を与え、焼け取り条件を検討した。①電極工具に機械的に振動を与えて揺動周波数(0~100 kHz)の効果を検討する。②電極工具に取り付けるモップ材の材質を検討する。③モップ材に染みこませる電解液を検討する。④試験片、電極工具との間に電流を流し、その電源の種類を検討する。

焼けを除去する場合、陽極反応による白い酸化膜（白ボケ）を生じるため、外観を損ねてしまう。このため、極力、白ボケを発生させず、ビード部の色が母材部に近づくような条件を検討した。焼け取り前後を分光測色計（日本電色工業㈱製SQ 2000）と表面粗

さ測定機(㈱ミツトヨ製サーフテスト SV 624)で、ビード部及び母材部の2カ所を測定し評価した。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 電極工具の揺動周波数の検討

図4にビード部の焼け取りパス回数と可視光である380 nm～780 nmの分光反射率の平均値の関係を示す。ビード部の場合、焼け取り前の反射率が、25%に対し焼け取り回数を増やすごとに各揺動周波数とも向上していることがわかる。また、母材部の場合、焼け取り前の反射率が、135%に対して焼け取り回数を増やすごとに白ボケが発生し、各揺動周波数とも低下した。ビード部及び母材部とも10 Hz (10 Hz の振幅: 9 mm) の場合、反射率が高い値を示し、また、パス回数が3回の焼け取り時にビード部及び母材部の反射率がともに100%程度になり、有効な揺動が得られたと考えている。

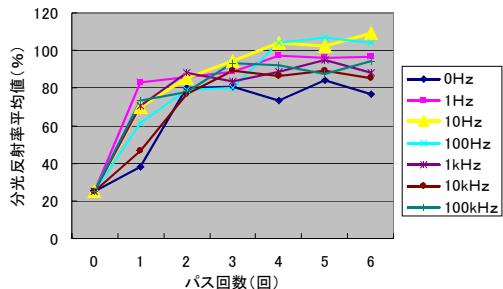


図4 焼け取り回数と分光反射率 (ビード部)

3. 2. モップ材の検討

モップ材は、綿材、耐熱布、ガラスクロスの3種類の材質を検討した。ビード部では、焼け取り前に對して、各モップ材とも反射率が向上した。綿材は、織り方が粗いため焼けが取れたところと取れないところがあり縞模様になった。また、耐熱布は、織り方が細かいため焼けがきれいに取れなかった。一方、ガラスクロスは焼けが均一に取れ、反射率が高い値を示した。これは、綿材と耐熱布の中間の粗さの織り方のためと考えられる。母材部では、各モップ材とも同等であったが、ガラスクロスは反射率が多少高かった。

3. 3. 電解液の検討

モップ材に染みこませる電解液は、pHが中性のA液、B液、C液と強酸性のD液の4種類の液で検討した。C液の場合、白ボケが発生し焼け取り部分の周りが若干、茶色に変色した。また、B液とD液では、ビード部の焼け取りが不十分で母材部が白ボケした。一方、A液は、多少の白ボケはあるが、反射率は他の液より高く光沢面が得られ、ビード部の焼けが除去できた。作業の安全性と光沢の高さを考え、中性のA液を実験に使用した。

3. 4. 電源の検討

電源は、直流と特殊な波形の交流(2種類)の3種類の電源で検討した。直流及び交流-1の場

合、ビード部の焼けは除去できたが、母材部に白ボケが発生した。また、交流-2の場合、ビード部の焼けが除去でき、白ボケが多少発生した程度であった。

以上の最適な条件を表1に示す。

表1 最適な条件

工具揺動周波数	10 Hz
焼け取り回数	3回
モップ材	ガラスクロス
電解液	A液
電源	交流-2

3. 5. 製品形状試験片の検討

製品形状試験片を、試作した電極工具で焼け取りをした結果、コーナ内側の隅部までは十分に除去することはできなかった。そのため、隅部まで追従する方法について検討した。ガラスクロスの上に柔軟性のある不織布(#3000)を巻き付けた場合、ガラスクロスに $\phi 1 \mu m$ の遊離砥粒を添加した場合よりも、隅部まで焼けを除去することができ反射率も向上した。これは、不織布に接着してある砥粒が機械的に表面を削ったため、焼け取りと研磨が複合的に作用したものと思われ処理工程の短縮が可能となる。また、母材部に関しても、不織布を巻き付けた場合、良好な結果が得られた。ビード部は、焼け取り後の反射率平均値が 102 %まで向上し、母材部は、106 %となり均一な表面が得られた。一方、表面粗さは焼け取り前後で同等の値を示した。図5にSUS430の焼け取り前後の写真を示す。焼け取り後は、若干、白ボケが発生しているが、ほぼ焼けは除去できた。また、同条件でSUS304の焼け取りを実施した結果、若干、茶色に変色し白ボケは発生したが、その後、研磨紙で軽く擦ることにより、ほぼ焼けと変色が除去できた。



図5 焼け取り前後の写真

4. 結言

- 溶接部の焼け取りをした結果、若干、白ボケは発生しているが、ほぼ溶接焼けが除去できた。
- 電解式焼け取り装置により、効率的な焼け取り条件を確立することができ、ビード部の分光反射率が約77%向上した。
- コーナ内側の谷部及び隅部のような細かい箇所に対応できる焼け取り方法を確立することができた。
- 従来と比較して、工程を削減することにより、作業時間を短縮することができた。

電磁誘導方式厨房用フライヤーの開発

A Development of Fryer for Commercial-Sized Kitchen Using Induction Heating

研究開発部システム技術グループ 高橋 淳 大内繁男 吉田英一

天ぷらなどを揚げるために使用する厨房用フライヤーで、従来のガスを使った方式に代わって電磁誘導加熱方式の装置を開発したいという要求があった。電磁誘導加熱方式のフライヤーは熱効率が良く、油煙や排煙が少なく温度制御も容易にできるので付加価値の高い商品として期待されている。企業側ではガス方式のフライヤーの油槽を電磁誘導加熱方式に設計変更する部分を担当し、ハイテクプラザでは、電磁誘導加熱に必要なコイルやインバータ、制御回路などの設計を行い、電磁誘導加熱装置を試作した。

Key words:電磁誘導加熱、コイル、温度制御、FPGA

1. 緒言

厨房で使用する天ぷらやフライを揚げるフライヤーはガスを使用したものがほとんどである。ガスに比べて電磁誘導加熱を用いた電磁調理器は熱効率が良いと言われている。電磁誘導加熱は、熱効率が高く省エネルギー効果が大きい。ガスを使用した場合の熱効率は約40%で、電磁誘導加熱では約83%である。

油煙や排熱も少なく、温度制御が容易にできる厨房用フライヤーを開発するために電磁誘導加熱装置を試作した。

電磁誘導加熱に適した構造の油槽と、電磁誘導加熱装置と制御回路を組み合わせ、製品の生産効率も高めて安価で高機能なフライヤーを開発することを目的としている。

2. 電磁誘導加熱

2. 1. 電磁誘導加熱の原理

電磁誘導加熱の原理を図1に示す。コイルに交流電源を接続し、コイル中の磁束を変化させるとコイルの中にある金属棒中を通過する磁束も変化する。金属棒中では変化する磁束の周りに渦電流が流れる。渦電流と金属棒の抵抗によってジュール熱が発生し、金属棒が加熱される。

交流電源の周波数は50Hzや60Hzの商用電源をそのまま使うものと、20kHzから30kHzの高周波を使う方式がある。電磁調理器では高周波が使われている。高周波の交流電源にはインバータが使用される。単相または3相200Vの交流電源を整流して直流を作り、FET等を使って高周波の交流電源を作る。高周波電源は加熱用のコイルに接続される。

2. 2. 電磁調理器の構造

一般的な電磁調理器の構造を図2に示す。電磁調理器で使用できる鍋は底が平らで、材質は鉄や鉄のホーロー、鉄の鋳物、ステンレスなどである。電磁誘導加熱では、金属中を電流が流れ、金属の抵抗によってジュール熱が発生しなければならぬので、抵抗が

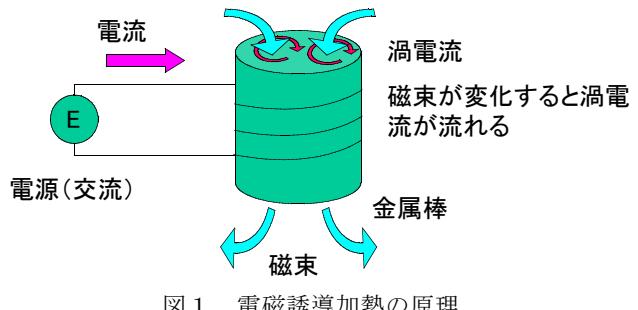


図1 電磁誘導加熱の原理

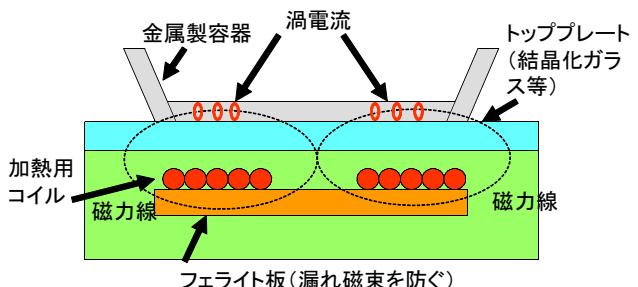


図2 電磁調理器の構造

小さな金属では発生するジュール熱が小さくて十分に加熱されない。鍋の底は、コイルから発生した磁束の大部分が金属中を通過できる構造になっている必要がある。

最近では、コイルの形状を工夫することによって、渦電流が流れる金属中の断面積を狭くして見かけ上の抵抗値を小さくしてアルミ鍋なども使用できるようにした電磁調理器もある。

図2に一般的な電磁調理器の構造を示す。加熱する金属製容器は、トッププレートと呼ばれる結晶化ガラスなどの熱に耐える板の上に置かれる。トッププレートの下に磁束を発生するコイルがある。コイルが発生する磁束漏れを防ぎ、コイルから発生した磁束を金属容器側に集中させるために透磁率の大きいフェライトの板を使用している。

電磁界シミュレーションを行って磁束の分布を調べたところ、扁平な形状のコイルを使用すると金属容器に渦電流が効率よく流れることがわかった。

3. 電磁誘導加熱装置の試作

試作した電磁誘導加熱装置の構造を図3に示す。単相または、3相200Vの交流電源を整流器で直流に変換する。直流を、2個のスイッチと2個のコンデンサを使って30kHzの高周波電流に変換している。共振回路のコイルとコンデンサは30kHzに共振している。共振回路のコイルは電磁誘導加熱を行うコイルである。スイッチにはFETが使用されている。

図3に示すスイッチ1とスイッチ2は30kHzの周期でON、OFFを繰り返している。図4にスイッチのON、OFF信号を示す。温度制御をするためには、2つのスイッチがONになる期間を変化させる。スイッチがONになる期間が長くなれば渦電流が多く流れ温度が上昇する。ONになる期間が短くなれば温度が下降する。温度センサからの信号と指令値を比較して2つのスイッチの制御を行えば温度制御ができる。

FPGAを使ったインバータ制御回路を図5に示す。

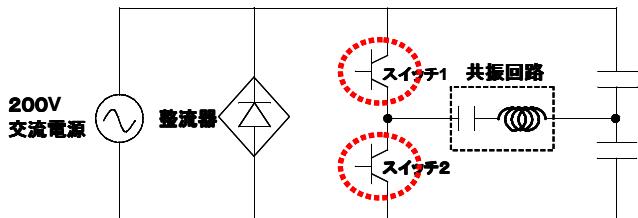


図3 電磁誘導加熱装置の構造

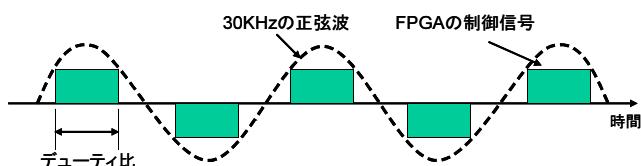


図4 インバータの制御信号



図5 FPGAを使った制御回路

実際に試作した電磁誘導加熱装置は図6である。図6の左側から、制御回路、2個のスイッチに相当するスイッチング回路、三相または単相200Vを直流200Vに変換する整流回路、加熱用のコイルと漏れ磁束を防ぐフェライト板、FPGAを使った制御回路の配置になっている。コイルの大きさは、外径が100mmで内径が45mmである。コイルにはリツツ線を使用している。コイルは、電磁界シミュレータを用いて設計した。インダクタンスは30μH、共振回路のコンデンサは1μF、インバータのスイッチング周波数は30kHzである。

今回の試作では、FPGAの制御回路に安全回路を組み込んでいないので、図6左側の制御回路を使用して電磁誘導加熱装置で実際にお湯を沸かす実験を行った。消費電力は、0～2kWで制御可能である。

今回は汎用品を使用して装置を試作したので、実際に製品化する場合は、制御回路についてはさらに小型化する。

4. 結言

ガスを使用した厨房用フライヤーに代わって、電磁誘導加熱を使った厨房用フライヤーを開発するために電磁誘導加熱を使用した加熱装置の試作を行い動作を確認した。今回の試作では、開発期間を短縮したために汎用品を使用して回路規模が大きくなつたが、専用機として制御回路を設計することによって回路の小型化は可能である。試作した装置には、温度センサの組込を行っていないが、温度センサと操作パネルを組込むことによって温度制御や安全回路を組んだ製品の開発も可能である。

今後は、電磁誘導加熱用の油槽と本装置を組み合わせることによって厨房用電磁誘導フライヤーの製品化を実現したい。

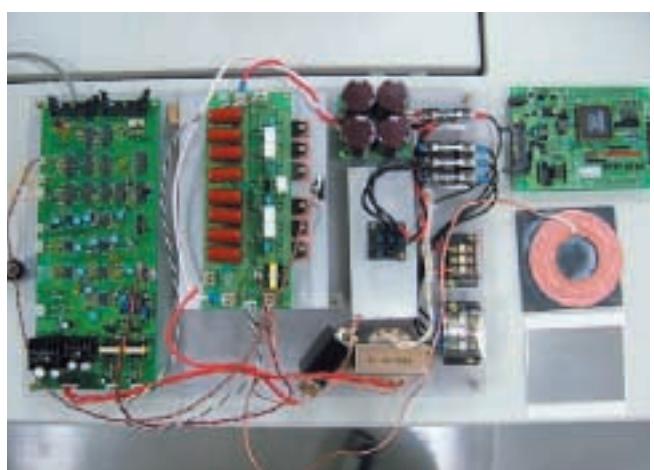


図6 試作した電磁誘導加熱装置

マルテン化したステンレス鋼へのレーザ表面改質

Surface Treatment to Martensited Stainless Steel by CO₂ LASER

いわき技術支援センター材料グループ 安藤久人 藤井正沸
有限会社テクノサンショウ 山野辺勝之

非磁性のオーステナイト系ステンレス鋼に、加工歪みを加えると、有磁性のマルテンサイト組織に変態する（マルテン化）。この特殊ステンレス鋼に、レーザ照射をほどこすことで、機能性材料が開発応用されている。本研究では、レーザ出力、加工速度、加工ガス種を検証し、熱処理による組織変化の裏付け、レーザ加工条件の検証、加工歪み低減のための工夫をおこなった。その結果、アルゴン、窒素、エアー各々において、同等の性能を付与でき、特にエアーを利用することで良好な結果が得られた。

Key words:マルテン化、オーステナイト系ステンレス鋼、マルテンサイト組織、レーザ、熱処理

1. 緒言

産業用鋼材として広く利用されているオーステナイト系ステンレス鋼は、鋸びにくく、一般的に常温では非磁性である。この素材に特殊な加工を施し、マルテンサイト変態させることで、磁性や硬さを付与させた特殊鋼材が開発応用されている。この磁性を付与したオーステナイト系ステンレス鋼にレーザ加工技術で目盛り状に表面処理を施し、再度、一部の磁性を除去することで、新たな機能性材料が製造されている。

しかし、熱処理によるステンレス鋼の組織変化の検証、レーザによる最適条件の検証、長尺ワークの加工歪みの低減などが技術課題としてあった。

今回、これら課題の改善を目的として、物性の評価や加工条件の検証と評価をおこなった。

2. 実験

2. 1. 热処理による組織変化の検証

熱処理によるステンレス鋼の組織変化を検証するため、全自動変態記録測定装置（富士電波工機製、formastor-F）を用い、マルテン化させたステンレス鋼（以下、母材とする）の変態点を測定した。また、これらの試料の熱処理後のビッカース硬度と断面組織の観察もおこない、処理前の母材と比較した。

保持温度 1100 °C、処理時間 900sec（加熱 300sec、保持 300sec、冷却 300sec）で熱処理をおこなった結果、変態開始温度 463 °C、変態終了温度 628 °C であった。

また、短時間（70sec）で処理した場合に於いてもマルテンサイト組織がオーステナイト組織へ変態することを確認した。

また、ビッカース硬度（HV0.01）は、母材部 327 に対し、熱処理後は 202 であった。このとき、母材部の誘起マルテンサイト組織が、熱処理によりオーステナイト組織へと変態したことが組織観察により明らかになった（図 1）。

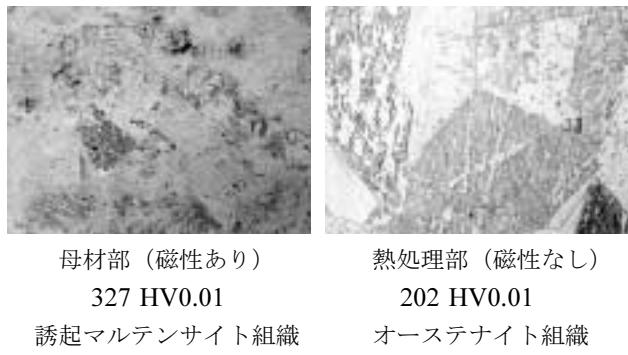


図1 組織観察

2. 2. レーザによる最適条件の検証

炭酸ガスレーザ加工機（三菱電機製、ML806T3-5036D）により、熱処理による脱磁処理をおこなった。直径 10mm のシャフト上に 0.8mm のピッチで目盛り状にレーザを照射する。シャフト表面を 45.84 度回転させ、長さにして 4mm 相当の熱処理ビードを外周上に形成する。このとき、レーザ照射部位の温度は、瞬時に約 1500 °C 近傍まで上昇し、キーホールと呼ばれる溶融部が形成され、凝固する^{1), 2)}。これら溶融凝固部による表面処理部は前項（図 1）の熱処理と同様に、非磁性特性を示し、未処理部は有磁性特性を保持することで、連続的に機能性を持つ表面処理部位を目盛り状に形成する。

ここで、評価方法として、溶融凝固部の溶け込み幅（ $300 \pm 50 \mu m$ ）、溶け込み深さ（ $125 \pm 75 \mu m$ ）を基準寸法とし、1.0 と規定した。レーザの平均出力と加工速度、ガス種（アルゴン、窒素、エアー）を変えることで溶け込み形状の違いを評価した。

その結果、エアー、平均出力 100W、加工速度 1000mm/min、周波数 300Hz、デューティ 30% のとき、基準寸法に最も近い値となった（図 2）。このときの断面形状と外観を図 3 に示す。

平均出力や加工速度など、入熱量に関連する要素では、出力の上昇、加工速度の低下による入熱量の増加

にともない、断面寸法も基準より大きくなる傾向を示した。また、加工ガス種について、不活性ガスのアルゴンの場合、200～300Wの高出力で高速加工が可能となるが、溶け込みが少なく、ワークが高温になるとといった傾向がある。

それに比べ、窒素はフルオーステナイト化の作用もあり¹⁾、溶け込み効果が大きいと考えたが、加工出力の増加が入熱状態に大きく影響してしまうため条件の調整が難しい。

一方、エアーの場合は低速ではあるものの、出力の低い100Wで基準寸法に最も近い値を示した。また、後述するが、このときの加工精度も良好であった。エアーは圧縮空気を利用しているため、コスト的にも優位である。以上から最適条件としてエアーを使用した場合を選定した。

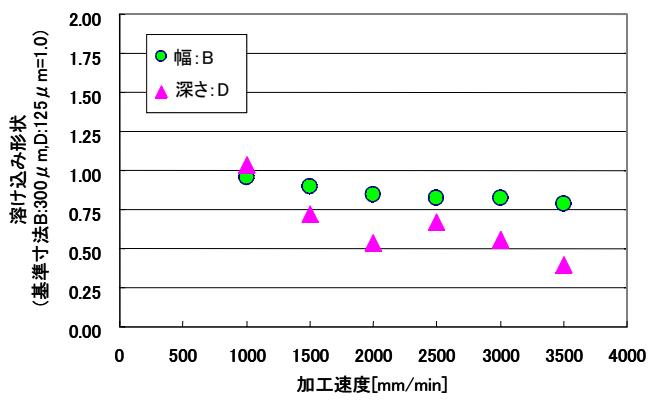


図2 レーザ熱処理による基準寸法比較

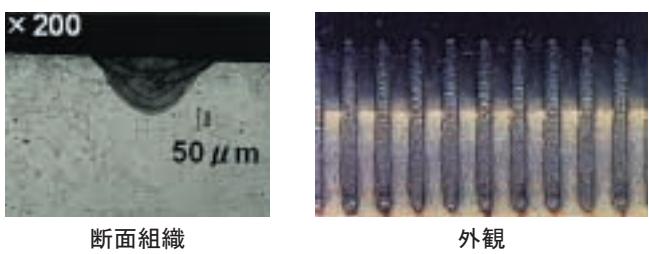


図3 レーザ最適条件（エアー、100W, 1000mm/min）

また、磁性の測定にあたっては、フェライトスコープ（フィッシャーインストルメンツ製、formastor-F）を利用し、未処理の母材を基準片として、比較測定をおこなった。その結果、熱処理部では母材の磁性に対し約20%の脱磁効果が得られた。

2. 3. 長尺ワークの加工歪みの検証

シャフトの局部熱処理による加工歪みの発生が懸念されていたため、改善を試みた。長尺シャフト（直径φ10mm、長さ450mm）に、レーザ表面処理を施したときの、熱歪み低減を検証した。

アルゴンガスで処理をおこなったところ、レーザ平均出力300Wの場合、シャフトの直線軸において0.820mm変位した。原因是、シャフト側面に熱処理を施すことで、処理部に引張方向の歪みが生じ、反りが発生したと考えられる。

そこで、シャフト外周上に回転軸と対称に熱処理を施すことで、反りが抑制されると考え、シャフト両側に同様の熱処理をおこなった。表1にシャフト中央部のたわみ量を示す。このとき、処理前の変位が0.132mmに対し、エアーでの結果は0.225mmであり、その差は93μmであった。

また、シャフト長手方向において、加工開始端、中央部、終端部で、各々8点づつ累積ピッチを測定した結果、いづれのガス種でも、変位は50μm以内に収まっており、ガスによる冷却効果と両側熱処理による歪みの低減効果が得られたと考えられる。

特にエアーの場合、変位、累積ピッチとともに精度が高く、良好な結果となった。エアーは、他のガス種に比べ、溶け込み幅が小さく、溶け込みが深い傾向にあるため、加工表面の熱による影響が、小さかったと推定される。

表1 変位計測結果

条件	処理前	アルゴン 200W	窒素 175W	エアー 100W
変位 [mm]	0.132	0.362	0.347	0.225

3. 結言

研究の目的である、熱処理による組織変化、レーザによる最適条件、長尺ワークの加工歪みの検証をおこないそれぞれ有効な成果を得ることができた。しかし、熱処理製品の機能である磁性の詳細な測定については、今後の課題である。

参考文献

- 1) 佐藤善久、緑川祐二、藤井正沸、酒井勝雄：“高純度ガス配管の高精度レーザ溶接”、福島県ハイテクプラザ研究報告書、pp.27-31、Feb. 2001
- 2) 佐藤善久、安藤久人、藤井正沸：“圧力センサのレーザ溶接技術”、平成13年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、pp.103-106、Aug. 2002

赤米糖化液の香気成分除去法

Removal method of Flavor from Saccharified Solution of Red Rice

会津若松技術支援センター食品技術グループ 鈴木賢二 鈴木英二 高橋 亮 櫛田長子 佐藤 正

呈味性の良い赤色清酒を製造するため、赤米（紫黒米）糖化液の持つ特有な香気の低減を目的として、様々な手法で検討を行った結果、MC 炭を 1kg/kl 使用する事で、やや効果が認められた。また、さらに赤米（紫黒米）を精米することで得られた糠から水及びエタノールで色素を抽出することにより、赤米香気の少ない赤色抽出液を得る事が出来、赤米香気の少ない赤色清酒の製造が可能となった。

Key words:赤米 紫黒米 赤色清酒 香気除去 糖化液

1. 緒言

赤色清酒を造る手法の一つとして赤米や紫黒米（以下、赤米）を糖化して醪に添加するという方法が知られている¹⁾。しかし、この赤米を糖化すると特有の香気を発生し、赤色清酒の呈味性を損ねてしまうという問題が生じるため、赤米糖化液の使用量を制限しなくてはならず、その結果、十分な赤色を出せないという問題がある。そこで、本研究では、この香気を除去または低減させるため、様々な試験を行った結果、ある一定の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 糖化液の作製法

糖化液の作製法について図 1 に示す。今回使用した赤米は、磐梯酒造株式会社で使用しているもので、糯系の紫黒米に近い品種であった。糯系のためか汲水歩合を多めにしても十分な甘さが得られたため、作業性から汲水歩合を 300 とし、酵素剤として天野エンザイム㈱製グルク SBG を 0.1 % 添加して糖化を行い、最終的に遠心分離により上清を得て糖化液とした。

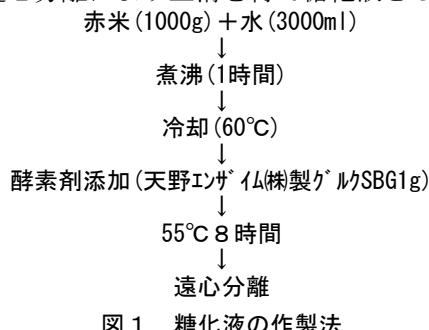


図 1 糖化液の作製法

2. 2. 各種酵素による香気成分低減の検討

赤米 100g に水 300ml を加え、四段用酵素「天野エンザイム㈱製グルク SBG」を原料米に対し 0.1% 添加し、さらにリパーゼ及びセルラーゼの添加により香気の低下を試みた²⁾。酵素はリパーゼ製剤が「リパーゼ M アマノ 10」、セルラーゼ製剤は「セルラーゼ A アマノ 3」（ともに天野エンザイム㈱製）を四段用酵素の 1/10 量ずつ添加した。香りの強弱の判定は、当所の専門パネラー 3 名による官能試験により行った。

2. 3. 活性炭による香気成分低減の検討

図 1 の方法で得られた糖化液を活性炭により処理を行った。使用した活性炭は、香りを主に取る MC 炭として「品川炭素㈱製ツバメ」、通常の活性炭として「武田薬品工業㈱製特撰白鷺」を糖化液 100ml あたり、50,100,500mg を添加して、1 晩放置後 0.45 μ m メンブランフィルターで濾過して、試料とした。香りの強弱の判定は、官能試験により行った。

2. 4. 赤米糠からの色素の抽出

赤米の色素は米の表皮に存在しているため、赤米を精米する事によって得られる赤米糠からの色素の抽出を試みた³⁾。抽出は、熱湯煮沸 3 分後低温下 12 時間静置、低温浸漬下 12 時間静置、40%エタノール常温 12 時間静置の 3 方法で行った。

3. 試験結果及び考察

3. 1. 各種酵素による香気成分の低減結果

各種酵素を用いて糖化した結果を表 1 に示す。

表 1 酵素の違いによる官能評価結果

使用酵素	Brix	液量(ml)	香りの強さ
グルク SBG	18.5	162	++
〃 + リパーゼ	18.3	164	++
〃 + セルラーゼ	18.8	170	++

当初、赤米の香気は脂肪酸化による古米臭と推測されたため、リパーゼによる処理を検討したが、顕著な違いは認められなかった。この事により、赤米の香気は酸化脂肪由来のものではないと推測された。また、セルラーゼの添加は、糖化率の改善にある程度の効果があるものの香気の低減に効果は無かった。

3. 2. 活性炭による香気成分の低減結果

活性炭処理による香気の低減について試験した結果を表 2 に示す。この結果、MC 炭を 1g/ℓ 以上使用した区に低減の効果が見られた。また、活性炭の使用により、赤色が低減する事も考えられたため、処理液を 10 倍希釈し、液の吸光度を 500nm で測定した。その結果を表 3 に示す。その結果、MC 炭処理には、特に退色の弊害は無く、逆に通常活性炭処理区には、顕著に赤色が退色することが理解された。これらの結果から MC 炭の使用には問題ない事が判明した。

表2 活性炭処理による官能評価結果

使用活性炭	使用量(mg)	香りの強さ
対 照	0	++
MC炭	50	++
"	100	+
"	500	+
通常活性炭	50	++
"	100	++
"	500	++

赤米糖化液 100mlあたり

表3 活性炭処理による赤色の度合い

使用活性炭	使用量(mg)	O. D ⁵⁰⁰ ₁₀
対 照	0	0.302
MC炭	50	0.302
"	100	0.305
"	500	0.292
通常活性炭	50	0.260
"	100	0.231
"	500	0.127

※10倍希釈品

3. 3. 赤米糠からの色素抽出結果

赤米を精米して、生じた糠部から色素の抽出を行った結果を表4に示す。その結果、40%エタノールによる抽出区が最も香気が少なく、次に水抽出、熱水抽出の順であった。香りの強さは明らかに違つており、香気の低減化が図れる結果となった。また、これらの抽出液の赤色の度合いについて表5に示した。

表4 抽出法の違いによる香気の強さの違い

抽出法	香りの強さ
対照(糖化液)	++
熱水抽出	+++
水抽出	+
40%エタノール抽出	±

表5 抽出法の違いによる赤色の度合い

抽出法	O. D ⁵⁰⁰ ₁₀
対照(糖化液)	0.302
熱水抽出	2.016
水抽出	0.399
40%エタノール抽出	1.061

※10倍希釈品

その結果、すべての抽出法で対照区の糖化液よりも赤色が上回っており、水抽出、40%エタノール抽出であれば、従来法よりも赤味を増しながら赤米特有の香気を低減させることが可能と考えられた。

4. 結言

呈味性の良い赤色清酒を製造するため、赤米糖化液の持つ特有な香気の低減のを目的として、酵素処理、活性炭処理を行った結果、酵素処理では著効を得ることは出来なかつたが、活性炭処理においてMC炭を1kg / kl 使用する事で、やや効果が認められ、さらに赤米を精米することで得られた糠部から、低温下で水及びエタノールで色素を抽出することにより、赤米

特有の香気の少ない赤色抽出液を得る事が出来、赤米香気の少ない赤色清酒の製造が可能となつた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、酵素を試供していただいた天野エンザイム株式会社、活性炭を試供していただいた品川炭素株式会社に深謝いたします。

参考文献

- 1) 薮山公雄：特許公報 昭 58-31192 日本国特許庁 pp.133(1983)
- 2) 澤井美伯、加島隆洋：食品の試験と研究 37, pp.72 (2002)
- 3) 高橋 仁、渡邊誠衛、佐渡高智：秋田県総合食品研究所報告 1, pp.8 (1999)

UV 漆インキの製造に係わる精製技術の確立

Establishment of refinement technology to affect production of UV lacquer tree ink

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 須藤 靖典 出羽 重遠 福田寿寛
カシュー東北株式会社 清水健夫

技術シーズを移転した企業の光重合性含漆インキの改良化を行った。UV照射による塗膜硬化が非常に早く、シルクスクリーン印刷に於いて紗に目詰まりを起こしやすいという問題解決のため、主原料であるアクリレート化合物と漆の種類を見直すとともに、精製方法及び配合比の検討を行った。その結果、シルクスクリーン印刷を応用した加飾が可能となった。

Key words: 光重合性含漆合成樹脂組成物、UV インキ、シルクスクリーン、漆、蒔絵

1. 現状の把握

1.1 技術移転を行うための問題点

光重合性含漆インキ（以下「UV漆インキ」）の実用化を図る目的で技術シーズを地元の企業に移転した。その移転先では自社のUV樹脂と漆を使い、インキの製造と印刷テストを行っていたが、紫外線を照射した際のインキの硬化が極めて早く、UV漆インキの特徴である蒔絵（漆で絵を描き金・銀粉を蒔付つける技法）を行うための適正な積算光量と照射秒数の把握が難しい他、極細のシルクスクリーン紗（#270及び網点）を使用した際には目詰まりを起こす傾向があることが解った。さらに、レベリング性が悪く印刷塗膜の表面に凹凸が生じやすいことから、本研究ではUV樹脂の改質をメーカーに依頼するとともにUV樹脂と漆の配合比及び精製方法を見直し、製品化に向けた支援としてUV漆インキの変性作業を行なった。

2. 実験

2.1 UV漆インキの変性

インキの主原料は依頼先メーカーが保有するエポキシアクリレート化合物のノンソルタイプを使用した。また、実用化を視野に入れた「UV漆インキの製造技術の確立」という観点から、漆にあっては、自動酸化反応による硬化が顕著である酵素重合漆（素黒目透）を20～30%添加した。さらに、印刷適正粘度は平行板粘度計（スプレッドメーター）の傾斜勾配 $y = \tan \alpha x + h$ のy値が0.4～0.6になる緩やかな搖変性を保持させる為、漆以外の搖変性付与剤として二酸化珪素、ピンホールや樹脂の表

面張力を緩和する目的で多官能のモノマー、印刷時の平滑性と弾きの防止目的で炭酸カルシウムを微量混入した。調合の最終段階では、適量のフェニルビス(2,4,5-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドを主成分とする光重合開始剤を加えた後、分散器（ニーデングミキサー、他）を使用してインキの変性作業を完了させた。

2.2 UV漆インキの硬化と蒔絵実験

2.1で調合したUV漆インキを平面スクリーン印刷機（手刷り）でガラス板に文様を転写し、主波長250～400nmの紫外線を照射するUV照射器を使い、表1の条件のもと、硬化・蒔絵実験を行った。その結果、分散・硬化は良好と考えられるものの、蒔付け実験では漆の配合比が30%のインキ印刷面に於いても金粉の密着が得られていないことが解った。（図-1, 2, 3, 4）

表1 硬化・蒔絵実験条件

インキの硬化条件	UV減光照射
コンベアースピード	2.7m/min
積算光量	575mJ/cm ²
使用金粉	ナイロン粉#600～325



図1 漆30%印刷



図2 蒔付け

2.3 実験の結果分析

実用化に向けて解決すべき課題は多くあり、その中でも特に今回の実験を通して、金粉の密着・固着性能が予想を下回ったことから、早急に改良出来る手段として、漆の配合比を多くし紫外線照射後の金・銀粉の密着と、固着性能を高めることとした。一方、目詰まりの問題は、分散器(ニーデングミキサー、他)により微粒化が図られたことで図3,4の通りシルク紗(ナイロン)にインキの絡みが生じていないことが確認され、問題は解決した。

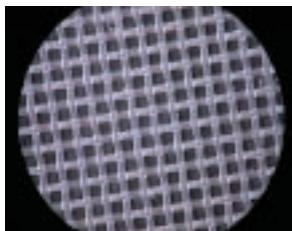


図3 #225



図4 #270

3. 試作

実験データを基に試作を行い、表2の変性条件によってUV漆インキを変性した。今回は、漆の配合比を高めた試作用インキを分散器(ニーデングミキサー、他)で分散し、シルクスクリーン印刷によって文様を転写させ紫外線照射した後に、本金粉を蒔付けして磨き仕上げを最終とする、平極蒔絵(焼金蒔絵)という伝統技法を応用した。この技法はインキの硬化と金粉の固着性が不充分な場合には、磨き仕上げの段階で金粉が擦り落ちてしまう危険性があるものの、この技法が応用可能となれば今後に大きな期待が持てるところから実施した。

表2 試作用インキ調合・硬化条件

主原料	98%UVエポキシアクリレート化合物
漆	酵素重合素黒目35% 光開始剤2.0%
添加剤	アエロジール7~7.5%
	炭酸カルシウム2.5~3%
紫外線照射条件	コンベアースピード 4.4m/min
積算光量	690mj/cm ²
印刷条件	#225ナイロン紗使用 4版刷

結果、図5の通り磨き仕上げを行っても擦り切れることなく、また、金粉に光沢が生じ固着してい

ることが確認された。しかし、まだインキのレベリング性が悪く凹凸が生じていることから、今後技術移転を行う際には下記項目を重視する必要があると考えている。



図5 平極蒔絵

1) インキ精製条件について

インキを精製する上で配合されている樹脂・漆・各種の添加剤等の均一な分散を図る。

2) 印刷条件について

凹凸を防ぐためにはレベリング性の向上が重要であり、漆の配合比を高め、モノマーを添加することで印刷障害を防止する。

3) 積算光量と硬化について

自動酸化反応の進行による塗膜硬度の確認とアセトン可溶成分の薄層クロマトグラフィー分析による硬化状況の把握。

4. 今後の展開

企業が抱える問題を解決し、その内容をフィールドバックすることでより製品化、商品化に近づくものと確信した。また、今後予想される新規用途に活用できるUV漆インキは、改良の必要性も出てくるものと推測されるが、継続的な技術支援を行うとともに、UV漆インキにカラーバリエーションを加え、より広範囲な要望に対応できるインキとして技術の確立をしていきたいと考えている。

熱電冷却素子の熱電発電への応用

Research for applying thermoelectric cooling module to thermoelectric generation.

企画支援部連携支援グループ 橋本政靖

研究開発部プロセス技術グループ 佐藤善久

株式会社東北岡野エレクトロニクス 森地 寿

熱電冷却素子を用いた熱電発電装置を製作し温度差と発電出力の関係を検討した。その結果、素子の発電特性が得られ、最大出力は約4Wであり、熱電冷却素子が熱電発電に応用できることが分かった。

Key Words : 热電変換材料、热電発電、热電冷却素子、廃熱回収

1. 緒言

熱電変換材料は温度差を電気に直接変換する半導体材料である。この素子を用いた熱電発電は、温泉熱などの廃熱を電力として再利用できる発電法として注目されている。現在、熱電発電用の素子はほとんど市販されていない。(株) 東北岡野エレクトロニクスでは、熱電冷却素子を製造しており、その素子の熱電発電への応用を新たに検討している。

そこで本研究では、熱電冷却素子の発電特性の評価を行ない、熱電発電への応用について検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた熱電冷却素子は、(株) 東北岡野エレクトロニクス社製の T4026-127F 型スケルトン素子である。この熱電冷却素子は $1.4\text{mm} \times 1.4\text{mm} \times t1.5\text{mm}$ の Bi-Te 系素子が 127 対直列に接続されており、外形は $46 \times 45 \times t2.6\text{mm}$ である。

熱電冷却素子に温度差を与えるための加熱・冷却ジャケットは、真鍮で外形 $100 \times 170 \times 25\text{mm}$ の大きさで、内側に流路を削りだした。

この真鍮製ジャケットの間に熱電冷却素子を設定した。本実験で用いた熱電冷却素子はスケルトン構造であり、電極が露出しているために真鍮製ジャケットに直接接触させると短絡する。そのため、絶縁のために PTFE シートを挟み、それぞれの界面に熱伝導性シリコーングリスを塗布した。

熱電冷却素子への温度勾配の設定は、ジャケット内に温水および冷却水を向流となるように通水して行った。まず、高温側ジャケットの加熱は、 70°C 以下は恒温水循環装置、 70°C 以上では精密プレートヒーターで行った。低温側ジャケットの冷却は恒温水循環装置で行った。このときの高温端側および低温端側の温度は、加熱および冷却ジャケットの側面に突孔し、シース熱電対を差し込み熱電冷却素子の中心部付近で測定した。低温端側は 10°C 一定に保つように冷却水温度を調整しながら、高温側ジャケットに温水を流して昇温させ熱電冷却素子に温度勾配を与えて電気的特性を測定した。

温度および熱起電力の測定はマルチレコーダーを

用いて高温端および低温端温度、起電力を測定周期 10s で連続的に測定した。また、電流値の測定では、外部負荷としてセラミック抵抗 ($0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0\Omega$ 、定格 10W) を接続して起電力を測定した。

3. 実験結果および考察

まず、今回の実験に用いた熱電冷却素子に温度勾配を与えた際に得られる最大電圧を検討するために、熱起電力を測定した。最大電圧は低温端を 10°C 一定として高温端側の温度を上昇させて熱電冷却素子に温度差を与えて、無負荷時の熱起電力を測定した。Fig.1 に高温端温度と熱起電力の関係を示す。熱起電力は高温端側温度の上昇とともにほぼ直線的に上昇し、本実験の測定における最大温度 156°C では 6.5V の電圧が得られることが分かった。

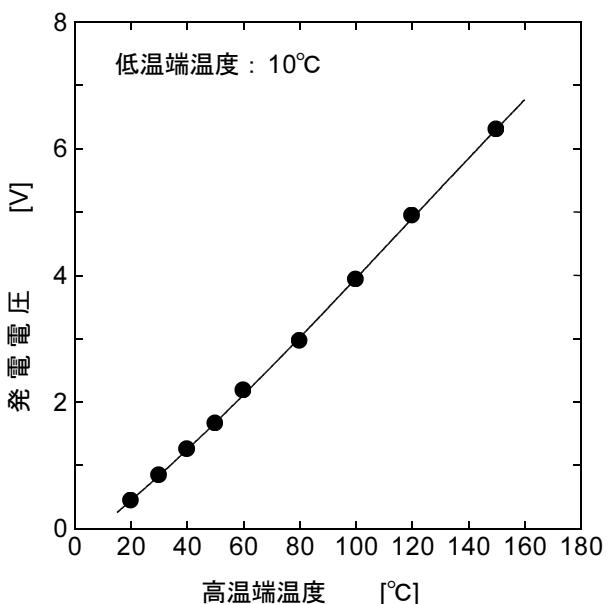


Fig. 1 高温端温度と熱起電力の関係

この熱電冷却素子の 1 素子の性能を検討するため、この熱起電力から見かけのゼーベック係数を算出した。この見かけのゼーベック係数は、p 型および n

型の平均値であり、Fig.1 の傾きから得た $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ あたりの熱起電力を素子数で割って求た。Fig.2 に高温端温度と見かけのゼーベック係数を示す。見かけのゼーベック係数は常温付近では $165\mu\text{V/K}$ であり、温度の上昇とともに緩やかに上昇し $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では $175\mu\text{V/K}$ を示している。一般に Bi-Te 系材料のゼーベック係数は $150 \sim 250\mu\text{V/K}$ であり、今回の測定値は妥当な範囲内と思われる。

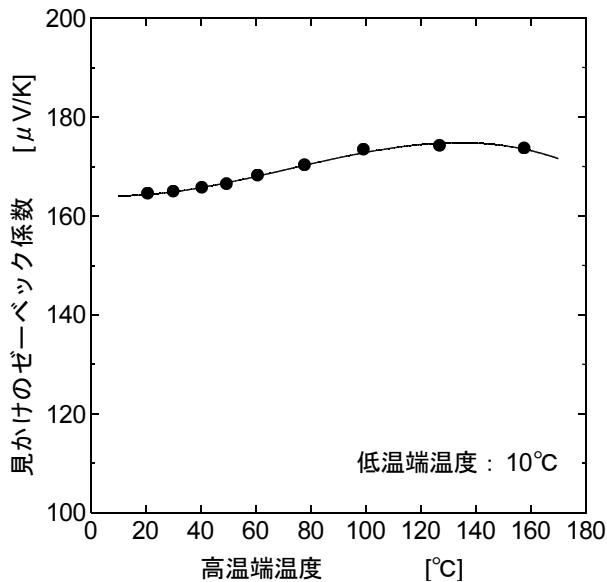


Fig. 2 高温端温度と見かけのゼーベック係数

次に、この熱電冷却素子で得られる最大出力を検討するために温度差と電流値の関係を測定した。電流値の測定は基準抵抗を接続し、電圧と抵抗値から求めた。ここで内部抵抗は 2.05Ω (常温) を用いた。Fig.3 に外部抵抗と最大出力の関係を示す。

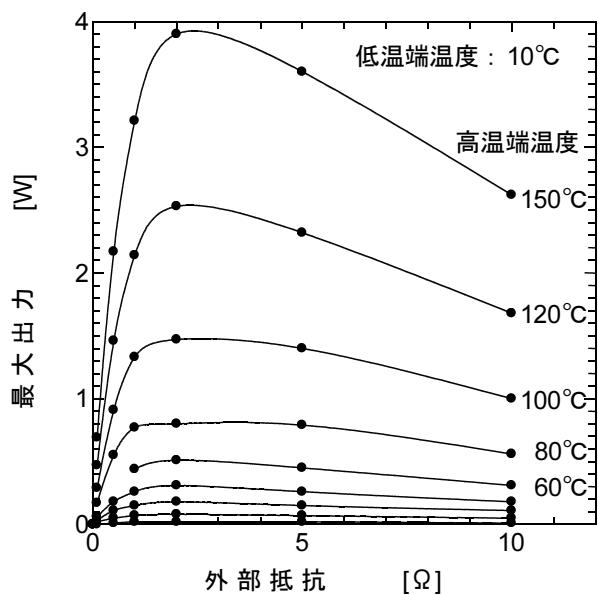


Fig. 3 外部抵抗と最大出力の関係

これより、最大出力は外部抵抗 2Ω のときに最大値を示している。これより、本実験に使用した熱電冷却素子を使用する際には内部抵抗値と同等の負荷を接続することで最も大きい出力を得ることが可能である。この現象は例えば交流回路ではインピーダンス整合が取れている状態の効率が良く、直流回路も同様であることが知られている。

Fig.3 中の外部抵抗が最大値を示す 2Ω についてを高温端温度と最大出力の関係にしたグラフを Fig.4 に示す。先に Fig.1 に示した熱起電力はほぼ直線的に増加したのに対し、最大出力は高温端側温度の上昇とともに急激に増加している。これは、熱電素子は出力が温度の関数であるため、温度が高いほど単位温度差あたりの出力が得られる事を示している。これより、本実験で用いた熱電冷却素子の最大発電出力は、低温端 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -高温端 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (温度差 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) において約 4W を得ることが出来る。また、身近な廃熱としてたとえば温泉熱 (温泉温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) を想定すると約 1.5W の電力が得られることが分かる。

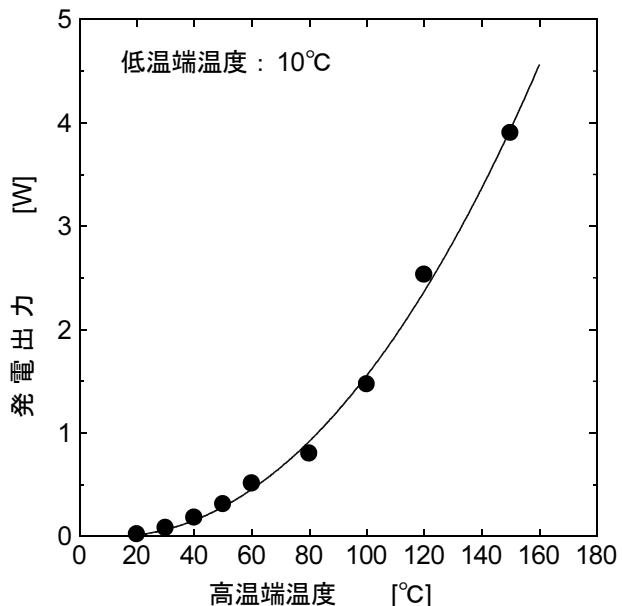


Fig. 4 高温端温度と最大出力の関係

4. 結言

熱電冷却素子を用いた熱電発電装置を製作し温度差と発電出力の関係を検討した。その結果、発電出力は温度差の増にともなって増加した。また、発電出力の最大値と外部負荷の関係については、素子の内部抵抗値と同等の外部負荷を接続した最大値を示すことが分かった。今回用いた素子で得られた最大発電出力は、低温端 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -高温端 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (温度差 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) において約 4W であった。身近な廃熱として温泉熱 (温泉温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) を想定すると約 1.5W の電力が得られる。

以上の結果より、熱電冷却素子を発電用に応用できることが分かり、そのときの発電特性が得られた。

生酒の適正熟成条件の把握

Grasp of suitable storage conditions of non-pasteurized Sake

会津若松技術支援センター食品技術グループ 高橋 亮 鈴木賢二 櫛田長子 佐藤 正
有限会社仁井田本家 仁井田穎彦

清酒は生酒時の貯蔵温度、ならびに火入れ(熱処理)までの期間により香味が損なわれる場合が多いことが問題となっている。そこで本研究では生酒の適正熟成条件の把握を目的とし、火入れの有無、及び各温度条件で貯蔵し、一般分析、香気成分分析、官能評価を経時的に行い、各成分含量の推移について検討した。

Key words : 清酒、生酒、iso-valeraldehyde、生老香、火入処理

1. 緒言

多くの蔵元において、原料米を吟味し、丁寧な醸造管理を行い製造した清酒でも、火入(熱処理)を行っていない生酒時の貯蔵温度、並びに火入の時期により、香味が損なわれる場合が多いのが現状である。誤った管理により香味の劣化が生じるため、貯蔵において品温管理、期間の管理が重要である。特に、生酒の熟成に伴い生成する生老香の原因物質であり、香味の劣化のうちでも官能的に最も重視すべき成分であるイソバレルアルデヒド(iso-valeraldehyde; IVA)は生酒はもとより吟醸酒においても認められ、本来の香味を著しく低下させることが知られている¹⁾。そこで本研究では、IVAを中心とした各成分の貯蔵温度における動向を検討し、生酒の適正熟成条件を把握することで、現場での熟成指標とすることを目的とした。また熟成に伴う成分変化を官能評価により確認した。その結果、若干の知見が得られたので以下に報告する。

2. 実験方法

2. 1. 貯蔵試験酒の仕込配合と麹酵素活性

貯蔵試験には各種成分含有量が多く、熟成変化に富むと考えられる純米酒を供試した。仕込配合は汲水約140%の一般的な配合とし、原料米は夢の香(精米60%)を用いて製造した。なお、仕込配合を表1に、麹酵素活性を表2に示した。

表1 仕込配合

	酒母	添	仲	留	追水
総米[kg]	45	120	225	360	—
掛米[kg]	30	90	180	300	—
麹米[kg]	15	30	45	60	—
汲水[1]	50	130	270	565	45

表2 麹酵素活性

	酒母	添	仲	留
グルコアミラーゼ	198	194	162	138
α -アミラーゼ	1382	1394	1217	1159

[U/g koji]

2. 2. 貯蔵試料の調整

火入処理は63°C達温で行い、貯蔵容器はRビン(ガラス製 500ml)を用いた。

2. 3. 貯蔵条件

貯蔵条件を表3に示した。温度条件を-8, 0, +8 °Cに設定し、対照として火入を行った試料も同様に供試した。30, 60, 90日経過後の試料を分析サンプルとした。

表3 貯蔵条件

Factor	火入 (熱処理)	Temp. (°C)
Sample	1 火入酒	-8
		0
	3 生酒	+8
		-8
		0
		+8
No.		



図1 貯蔵試験酒

2. 4. 成分分析

一般成分分析項目として、日本酒度、酸度、アミノ酸度、アルコール、直接還元糖(DRS)、着色度の測定を行った。なお、一般分析は国税庁所定分析法²⁾に従い行った。香気成分分析項目として、ノルマルプロピルアルコール(n-PrOH)、イソブチルアルコール(i-BuOH)、イソアミルアルコール(i-AmOH)、酢酸エチル(EtOAc)、酢酸イソブチル(i-BuOAc)、酢酸イソアミル(i-AmOAc)、カプロン酸エチル(EtOCap)の測定を行った。香気成分分析はヘッドスペースオートサンプラー7050(Tekmar社製)、及びガスクロマトグラフ(GLサイエンス社製)にて行った。IVAの分析はパージアンドトラップインジェクター(PTI装置)、及びガスクロマトグラフ質量分析計(GC:CP-3800 MS:Saturn2200 VARIAN社製)にて行った。

2. 5. 官能評価

官能評価はきき猪口を用い、評価は3点法にて酒質(1:優 2:普 3:難)、熟度(1:未熟 2:適熟 3:過熟)について行い、平均点を算出した。なお、パネラーは熟練した県内酒造業従業者11名、ならびに当所職員2名の計13名で行った。

3. 試験結果及び考察

3. 1. 一般成分分析及び香気成分分析結果

火入酒、及び生酒の一般成分分析及び香気成分分析結果を表4, 5に示した。火入酒の分析結果では大きな変化は認められなかった。また、IVAも同様の結果となった。生酒はアミノ酸度、DRS、IVAに増加傾向がみられた。増加傾向を示した3成分を図2に示した。これらの成分は熟成期間に伴い増加し、貯蔵温度が高温であるほど増加傾向を示した。アミノ酸度の増加は清酒中のペプチドが残存酵素により分解されたことが考えられ、増加により味が汚く、重くなる傾向となる。直接還元糖の増加は清酒中のデキストリンが分解されたことが考えられ、甘ダレを招く。IVAは貯蔵開始時には殆ど含まれなかつたが「-8°C氷温貯蔵」においても生成されることが確認できた。また、増加傾向は温度、期間に大きく依存し「+8°C・90日貯蔵」では貯蔵開始時の約80倍まで増加した。

表4 火入貯蔵酒の温度別経過分析結果

貯蔵期間	初回			30日			60日			90日		
	-8	0	+8	-8	0	+8	-8	0	+8	-8	0	+8
日本酒度	+1	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
酸度(mL)	1.65	1.60	1.61	1.62	1.46	1.46	1.45	1.60	1.64	1.64	1.64	1.64
アミノ酸度(mL)	1.04	1.02	1.02	1.02	1.04	1.06	1.08	1.03	1.02	1.01	1.01	1.01
alc. (%)	17.7	17.7	17.6	17.6	17.7	17.6	17.6	17.7	17.6	17.6	17.6	17.6
DRS (%)	1.18	1.22	1.26	1.24	1.14	1.18	1.20	1.16	1.16	1.16	1.16	1.18
着色度	0.032	0.037	0.036	0.034	0.037	0.029	0.029	0.035	0.032	0.031	0.032	0.031
n-PrOH*	260	249	261	286	246	244	270	280	282	277	277	277
i-BuOH*	193	192	192	208	199	195	202	202	199	198	198	198
i-AmOH*	272	268	258	277	275	269	268	276	274	272	272	272
EtOAc*	94	100	96	94	101	99	96	98	99	98	98	98
i-BuOAc*	0.24	0.27	0.23	0.21	0.27	0.26	0.24	0.26	0.26	0.23	0.23	0.23
i-AmOAc*	3.31	3.71	3.44	3.25	3.60	3.62	3.37	3.65	3.60	3.49	3.49	3.49
EtOCap*	0.83	0.87	0.97	0.78	0.88	0.93	0.91	0.87	0.87	0.87	0.84	0.84
IVA**	11	13	9	12	10	12	13	33	30	33		

*:(ppm) **:(ppb)

表5 生貯蔵酒の温度別経過分析結果

貯蔵期間	初回			30日			60日			90日		
	-8	0	+8	-8	0	+8	-8	0	+8	-8	0	+8
日本酒度	+1	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
酸度(mL)	1.54	1.60	1.60	1.62	1.47	1.48	1.48	1.62	1.62	1.63	1.63	1.63
アミノ酸度(mL)	1.04	1.02	1.03	1.06	1.08	1.12	1.26	1.12	1.18	1.27	1.27	1.27
alc. (%)	17.6	17.7	17.7	17.6	17.7	17.7	17.6	17.7	17.7	17.7	17.6	17.6
DRS (%)	1.20	1.70	1.84	2.38	1.90	2.36	3.12	1.92	2.46	3.18		
着色度	0.035	0.037	0.031	0.031	0.040	0.024	0.027	0.037	0.034	0.035		
n-PrOH*	247	248	295	283	255	256	266	287	287	290		
i-BuOH*	196	202	212	205	201	204	208	195	204	192		
i-AmOH*	275	279	284	275	274	278	278	272	277	270		
EtOAc*	95	96	101	99	101	100	98	98	97	99		
i-BuOAc*	0.25	0.26	0.27	0.24	0.27	0.26	0.24	0.25	0.24	0.25		
i-AmOAc*	3.38	3.47	3.56	3.49	3.65	3.56	3.30	3.61	3.38	3.20		
EtOCap*	0.88	0.85	0.89	0.94	0.95	0.89	0.89	0.87	0.88	0.92		
IVA**	12	97	118	218	184	286	745	268	473	959		

*:(ppm) **:(ppb)

表6 貯蔵試験酒官能評価結果

期間	火入	温度	酒質	熟度	寸評	
					初回	30日
生酒	火入酒	-8	1.27	1.18	キレイ、ニガシブ、若い、含み香良好、バランス良好	
		0	1.50	1.50	酸ハル、若い、ガス風味、ニガシブ	
		+8	1.70	1.60	酸ハル、ニガシブ、若い、香り低い、まるい	
30日	生酒	-8	2.10	1.50	酸ハル、若い、二方、收れん味、フレッシュ、生香	
		0	1.60	1.50	味やわらか、二方、やや酸ハル、熟、生香、やや生老	
		+8	2.00	2.10	甘め、味やわらか、やや新酒バナ、重、生香、生老	
60日	火入酒	-8	1.58	1.58	やや酸ハル、若い、落ち着き、味バランス良好、ウスイ	
		0	1.67	1.58	やや酸ハル、若い、ニガシブ、落ち着き、キレイ	
		+8	1.92	1.50	酸ウク、ニガシブ、若い、キレイ、味丸い	
90日	生酒	-8	1.50	1.50	ニガシブ、新酒バナ、若い、生香、やや生老	
		0	1.75	2.17	少々ダレ、甘戾りも良好、甘重い、生香、やや生老	
		+8	1.50	2.08	ダレ、もマイルド、バランス良好、ややニガ、生香、生老	
90日	火入酒	-8	1.83	1.42	やや酸ハル、若い、落ち着き、ニガシブ、カタイ	
		0	1.58	1.50	若い、ややニガ、ややダレ、落ち着き、やわらかい	
		+8	2.00	2.00	キレイ、ニガシブ、味丸い	

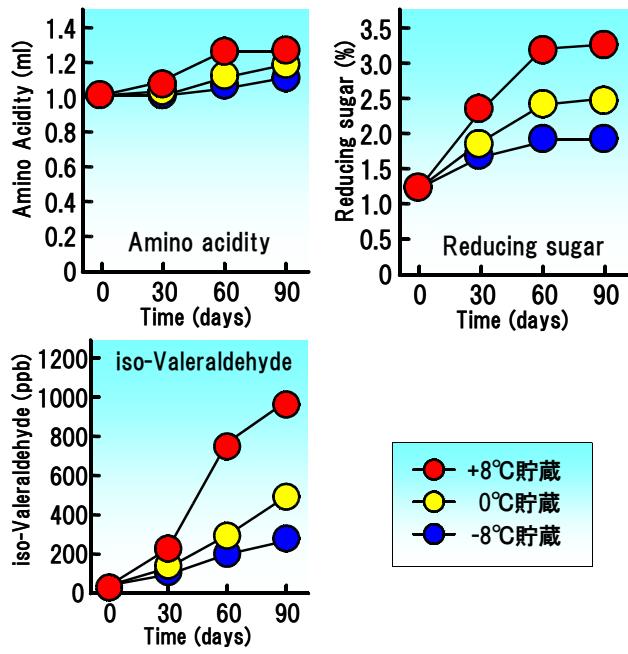


図2 貯蔵温度別アミノ酸度・直接還元糖・IVAの動向

3. 2. 貯蔵試験酒官能評価結果

貯蔵試験酒官能評価結果を表6に示した。生酒30日貯蔵、貯蔵温度0, +8°Cで生老香が指摘され、時間経過に伴い官能的にも増加が確認できた。IVAの閾値は水溶液中で約12ppbとされているが³⁾清酒中では様々な成分によりマスキングされていると考えられる。分析結果、及び官能評価結果から清酒中のIVAの閾値は約200ppb程度であることが推察された。また、アミノ酸度や直接還元糖の増加が官能評価結果にも表れ、甘重い、ダレといった指摘が増加した。以上の結果から酒質が良好で、適度に熟しており、生老香等の指摘が少ない「-8°C・60日貯蔵」「0°C・30日貯蔵」が適正熟成条件であると考えられた。

4. 結言

生酒の適正熟成条件の把握を目的とし、火入れの有無、及び各温度条件で貯蔵試験を行った。貯蔵試験酒の一般分析、香気成分分析、官能評価を経時的に行い、各成分含量推移について検討した。官能評価結果、分析結果から各成分含量推移を把握することができ「-8°C・60日貯蔵」「0°C・30日貯蔵」が適正熟成条件であると考えられた。今後、タイプの異なる生酒について同様に試験し、熟成傾向を把握することにより現場での熟成指標となり得ることが示唆された。

参考文献

- 西村 順：醸酵工学会誌 67, 4, pp. 237-244 (1989)
- 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)
- 西村 順：醸造協会誌 88, 11, pp. 852-858 (1993)

江持石を用いた焼肉用石板の開発

Fabrication of the "Emochi -ishi" Cooking Plate

研究開発部材料技術グループ

加藤和裕

会津若松技術支援センター産業工芸グループ 山崎智史 水野善幸

有限会社深谷石材店

深谷勝博

須賀川市で産出する安山岩質の岩石である「江持石」を用いた焼肉用石板の開発を行った。江持石を高温で焼成すると色合いが変化、1200°C以上で表面が溶融し滑らかとなつた。このことを利用、焼成江持石で焼肉用石板の製作を試みた。その結果1250°Cで焼成した江持石板は、ガスコンロでの加熱、食材の調理、冷却、洗浄の操作で割れずに使用できた。またフラックスの使用により焼成温度の低温化が可能であることがわかった。

Key words: 安山岩、焼成、溶融、フラックス

1. 緒言

「江持石」は須賀川市江持地区で産出する安山岩質の岩石で、従来墓石や敷石、石壙などに使われていたが、近年では需要の低下が問題となっている。須賀川市では商工会議所が中心となり、江持石を地場の素材としてアピールするため、街中へのオブジェ設置や彫刻フェスティバル開催などの事業を行っている。

今回は従来のイメージから離れ、陶板焼きのように、食卓で火にかけて使用できる製品を開発したいとの要望が寄せられた。このような製品を開発する上で次の問題点が想定される。すなわち江持石の熱特性が不明であること、外観が灰色で食卓にはふさわしくないようと思われること、表面に細孔があり使用後汚れが落ちにくく予想されること、などの点である。

江持石を用い、食卓での違和感がなく、汚れ落ちがよい焼肉用石板の開発を目的に研究を行った。

2. 実験

2. 1. 江持石評価

江持石の結晶構造は粉碎後、粉末X線回折装置で調べた。吸水率は105°Cで1日間乾燥した江持石(200mm×200mm×15mm)を蒸留水に3日間浸漬し、重量増加から求めた。

2. 2. 江持石焼成試験

所定の大きさの板状の江持石を電気炉で800~1300°Cで15分間焼成した。焼成雰囲気は大気中または還元雰囲気とした。さらに皿状に加工した江持石の表面にフリット(日陶産業製M-25)またはC-1フラックス(コレマナイト粉碎物、主成分ホウ酸カルシウム)を塗布し、それぞれ1150°C、1200°Cで焼成した。また江持石と同様に吸水率を調べた。

2. 2. 実用試験

焼成江持石板を家庭用ガスコンロで加熱し、肉、野菜等を加熱調理した。また使用後は流水で急冷した。一連の操作による割れの有無を確認した。また洗浄し

汚れの落ち具合を調べた。

3. 結果および考察

3. 1. 江持石

江持石は、図1に示すように灰色の岩石である。X線回折分析の結果、江持石は灰長石とクリストバライトを含むことがわかった。クリストバライトは268°C付近で、大きな体積変化を伴う結晶相転移を起こすため、陶磁器の素地中に存在すると割れの原因となる物質である。この体積変化により江持石をコンロで加熱した場合、割れる恐れがあるため、次の焼成試験を行った。



図1 江持石

3. 2. 焼成試験

20mm×10mm×10mmの大きさの江持石片を電気炉で大気中800~1300°Cで15分間焼成した結果を図2に示す。江持石は高温で焼成すると、色が灰色から褐色~黒色と変化した。1200°C以上では、表面が滑らかとなることがわかった。またすべての温度で割れは発生しなかった。焼成した江持石は陶磁器

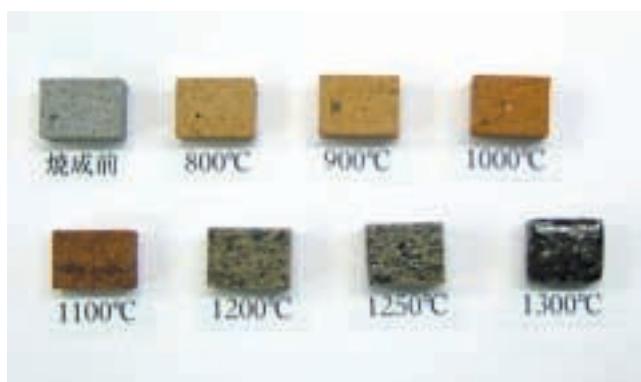


図2 大気中焼成による江持石の変化

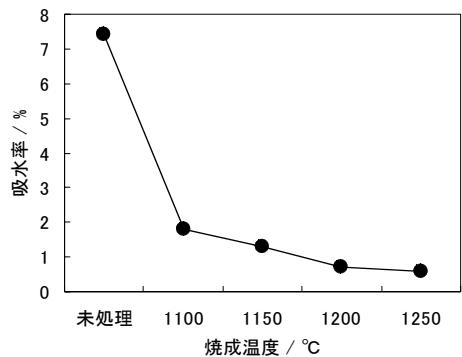
に近い風合いを持つことからこれを食卓で使用しても違和感がないように思われる。以上から江持石を焼成し、性状を変化させ焼肉用石板の作製が可能と考えられる。

次に製品を想定し、 $200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 15\text{mm}$ の石板を $1100\sim1250^{\circ}\text{C}$ 、還元雰囲気で焼成を行った。結果を図3に示す。還元雰囲気で焼成すると、大気中焼成品とは異なる色合いとなった。またいずれの温度でも割れの発生は見られなかった。図4に焼成温度と吸水率の関係を示す。焼成温度が高いほど吸水率は低下した。

以上、外観と吸水率の点で 1200°C および 1250°C の焼成品が焼肉用石板として好ましいと判断した。



図3 還元雰囲気焼成による江持石の変化



3. 3. 実用試験

焼成江持石板を実際に調理に用い、実用性を試験した。ガスコンロで加熱した 1200°C および 1250°C 焼成品上に低温の食材を載せ、調理後には高温の石板を流水で急冷した。どの段階でも割れは起らなか



図5 洗浄後の焼成江持石板

った。図5に洗浄後の石板を示す。 1200°C 焼成品では汚れが残ったが、 1250°C 焼成品では汚れ落ちが良好であった。

以上から石板表面をガラス化し滑らかにすると、汚れ落ちが良好な石板を作製できることがわかった。

3. 4. 焼成温度の低温化

今回提案する焼肉用石板の製造法は焼成炉を必要とする。しかし提案企業では焼成炉を所有していないため、当面は瓦メーカーの焼成炉を借用、試作することにした。瓦用焼成炉は最高温度が 1120°C 程度であり、焼成温度の引き下げが必要である。このためフリットやフラックスを使用、試作した。(図6、7) フリット使用品は表面に低融点のガラス層が形成され、非常に滑らかな仕上がりとなった。一方、フラックスは石表面自体の溶融温度を低下させるため、表面の細かな孔は消滅したが、フリット使用品ほど滑らかな表面は得られなかった。両者を提案企業に提示し、使用してもらったところ、フリット使用品では使用中にガラス層に亀裂が発生した。一方フラックス使用品は、このような問題が起こらず、使用後の汚れの落ちも良好であった。従って焼成温度の低温化にはフラックスの使用が有望であることがわかった。

今後は、提案企業で瓦用焼成炉を用い、さらに条件をつめて試作する予定である。



図6 フリット使用品



図7 フラックス使用品

4. 結言

江持石を用いた焼肉用石板の開発を検討した。その結果、江持石を焼成するとその色や表面状態が変化することがわかった。これを利用して、ガスコンロで加熱しても割れず、肉等食材の調理が可能で、使用後の汚れ落ちも良好な焼肉用石を試作した。またフラックスを使用し、焼成温度の引き下げが可能であることがわかった。今後は瓦用焼成炉での試作を行う予定である。

バックアップ WEB サーバシステムの構築について

Construction of web server back-up system

研究開発部システム技術グループ 高橋 昌 平山和弘
エヌケー・テック株式会社 橋本健太郎

ネットワーク事業者が提供している WEB サービスでは、サーバ本体を自社内に保有せず、外部のレンタルサーバを利用して運用することが少なくない。しかし外部のレンタルサーバを利用した場合、障害発生時に障害に対する対応がとれず、サービスを継続することが難しい。そこで障害発生時には自動的にメインのサーバから緊急用のサーバに切り替えることが可能なバックアップ WEB サーバシステムを構築した。その結果、レンタルサーバ側で障害が発生した場合でも、サービスを継続して運用することが可能となった。

Key words : WEB、レンタルサーバ、障害、Reverse Proxy、バックアップ

1. 緒言

現在多くの企業が自社のホームページを所有しているが、その運用は、サーバを自社内に保有するのではなく、実際の管理・運用を外部に委託する「ホスティング」と呼ばれる方法が多く用いられている。

県内にもホスティングサービスを提供しているネットワーク事業者が存在するが、サービス提供のため高速広帯域なネットワークを自社内に敷設して運用することはコスト的に厳しく、外部の高速ネットワーク上でサービスされているレンタルサーバを利用して事業を実施している例も少なくない。

しかし、レンタルサーバによりホスティングサービスを提供した場合、実際のサーバが手元にないことから、レンタルサーバ側にトラブルが発生した場合に迅速な対応ができないという状況が発生している。

そこで、レンタルサーバを用いても障害発生時に継続的なサービスの提供を可能とすることを目的にバックアップ WEB サーバシステムの構築を行った。

2. バックアップWEBサーバシステム

障害発生時の対策方法として WEB サーバの二重化も考えられるが、ネットワーク的に離れた拠点において、近年の動的で更新の激しい WEB コンテンツを完全に同期させることは難しい。そこで、バックアップ WEB サーバシステムでは、常時メインのサーバの状況を監視し、メインのサーバに障害が発生した場合には臨時にバックアップのサーバに切り替わり、障害が復旧した場合には自動的に復帰する、サーバ切り替え方式によりシステムを構築した。そのサーバを構成する要素は以下の 3 項目である。

2. 1. WEBサーバ切り替えシステム

一般ユーザのネットワーク環境や設定を変更せずに WEB サーバを切り替える手法には、サーバ名の DNS 登録を変更する方法もあるが、ユーザ側に変更が反映

されるまでに時間がかかり障害時の対応に向かない。そこで本システムでは ReverseProxy の技術を応用してサーバの切り替えを行った。

ReverseProxy とは、一般的に、外部に公開するサーバにおいて代理 (Proxy) サーバを使用する手法で、図 1 に示すとおり、負荷分散やコンテンツ毎にサーバを振り分ける場合に用いるものである。

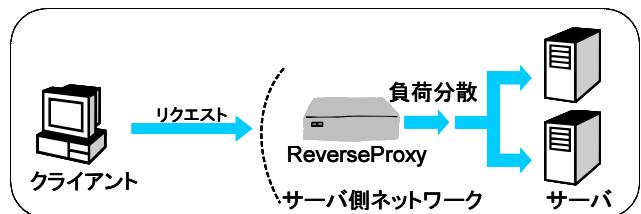


図 1 一般的なReverseProxyの使用方法

本システムでは、ReverseProxy を負荷分散等の振り分けではなく、障害発生時に設定を切り替えて再起動させることで、転送するサーバの切り替えを行った。ReverseProxy のプログラムには、再起動等の動作が高速な「Pound¹⁾」を使用した。(図 2)

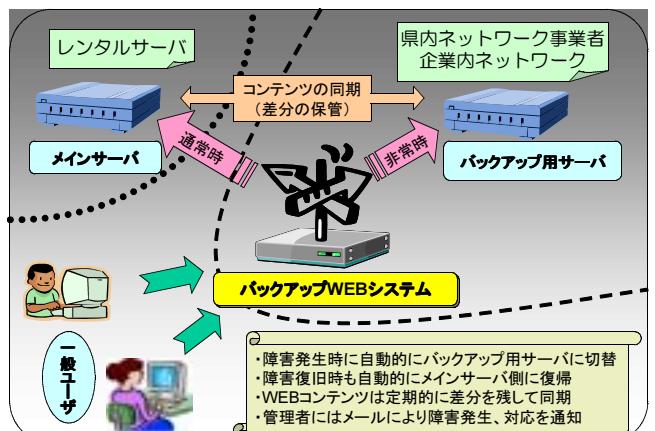


図 2 バックアップWEBシステム概要図

2. 2. コンテンツの同期

サーバの切り替えにより運用する本システムにおいても、極力サーバのコンテンツは同期させなければならぬ。

コンテンツの同期には、ssh により暗号化された通信経路上を、更新された差分のみを転送することで同期させる「rdiff-backup²⁾」を用い、root 権限で定期的に実行した。root 権限での接続および転送は、ssh の機能により、公開鍵方式による認証に加え、指定されたホストおよびコマンドのみ実行可能とした。

2. 3. システムの安定運用

バックアップ WEB サーバシステムを用いることで、これまでと比較してサーバ切り替えシステム本体とバックアップ用 WEB サーバが追加された。

本システムでは、各サーバのみならずシステム全体を定期的に自己確認し、安定動作させた。また、システムの起動に失敗する等、自動的に復旧することが不可能な状況が発生した場合には管理者に通知するようにした。

3. 実験

バックアップ WEB サーバシステムの基本機能であるサーバの切り替えと復帰をシステムの実行により確認したうえで、WEB サーバとしての実力を測定した。

3. 1. 実験環境

ネットワーク環境に依存しないシステム本体の実力を測定するため、高速なネットワーク上で試験を行った。(図 3)

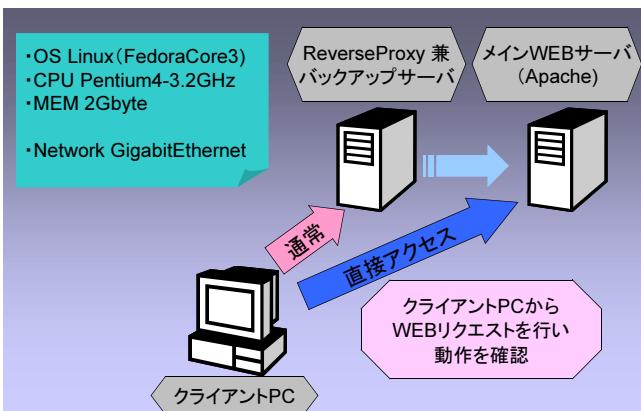


図 3 実験環境

各 PC およびネットワーク環境は以下のとおりである。

- ・ OS Linux (Fedora Core 3)
- ・ CPU Pentium4-3.2GHz
- ・ MEM 2Gbyte
- ・ Network Gigabit Ethernet

3. 2. リクエスト処理能力

バックアップ WEB サーバシステムを使用した場合と使用しない場合による WEB サーバとしての実力の差を、Web サーバ「Apache³⁾」付属のベンチマークツール「ab⁴⁾」を用いて測定した。

実験では代表的な WEB コンテンツのサイズとして 25kbyte を選択し、同時リクエスト数 100 で 2,000 回リクエストしたときにおける、サーバの秒間処理数を測定した。(図 4)

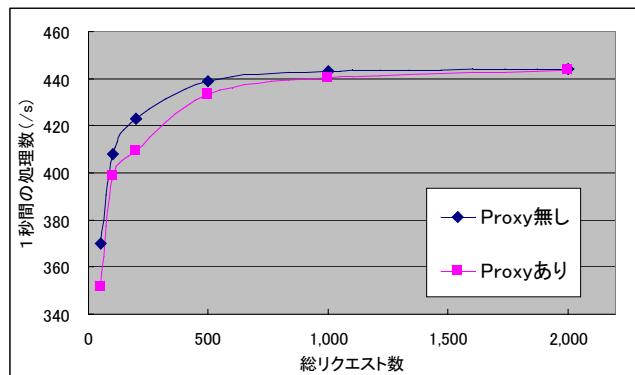


図 4 リクエスト処理能力

3. 3. 実験結果

実験の結果、本システムの利用により若干の能力低下は見られた。しかしこれは、Gigabit Ethernet による LAN 環境で負荷をかけた結果であり、インターネット環境等、実験環境より低速な実際のネットワークにおける負荷を考えれば、WEB サーバとして十分な処理能力を持ったシステムであるといえる。

4. 結言

レンタルサーバを用いた WEB サーバの安定運用のため、障害発生時には自動的にメインのサーバから緊急用のサーバに切り替えることが可能なバックアップ WEB サーバシステムを構築した。結果、レンタルサーバ側で障害が発生した場合でも、バックアップ側のサーバによってサービスを継続して運用することが可能となった。

参考文献

- 1) Pound - Reverse Proxy and Load Balancer : <http://www.apsis.ch/pound/>
- 2) rdiff-backup : <http://www.nongnu.org/rdiff-backup/>
- 3) The Apache Software Foundation : <http://www.apache.org/>
- 4) ab - Apache HTTP server benchmarking tool : <http://httpd.apache.org/docs-2.0/programs/ab.html>

バイオマス利用による
地域循環システム研究事業

バイオマス利用による地域循環システム研究事業

Research Project of Regional Recycling System Based on Biomass Resources

研究開発部プロセス技術グループ 池田信也 渡邊 真 大野正博

福島県いわき養護学校 いわき市上神谷地区の皆様

地域及び学校給食の生ゴミを利用して、地域循環システムの構築を行うことを目的とした実証実験を行った。実験は、福島県いわき養護学校とその近隣地区であるいわき市上神谷地区の住民の協力を得て、当所で開発した発酵槽を利用して、一般家庭の生ゴミの処理について検討した。その結果、比較的安定した発酵が行われているときでも、減少率は、60%程度とあまり良くなかった。その原因として、投入量の変化が大きいこと、成分の偏りがあることなどが、発酵不良の状態が起こる原因であることわかった。

Key words:バイオマス利用、発酵槽、リサイクル

1. 緒言

近年のバイオマスの利活用に関しては、木質系バイオマスのエネルギー変換などが注目を集めているが、家庭系の生ゴミの有効利用も無視できない状態にあると考えられる。

一方、我々は、平成12年度から14年度までの3年間、新潟・山形・福島三県公設試験研究機関共同研究事業によって、食品加工所などから排出される生ゴミ処理について、様々な実験を行い、発酵不良に陥りやすい投入スタート時の投入量の調整方法や、失敗した際の回復方法の確立をした。

更に、DNAシーケンサー等を用いた手法を用いて、発酵不良となる際の微生物の種類及び生育状況を把握することが可能となった。

また、脱臭装置内の腐葉土から、悪臭の原因であるアンモニアを取り込み、分解する菌を同定した。

そして、発酵槽中の処理物の温度、重量及び二酸化炭素濃度の変化をデータ収集し、次回投入時の処理物の状態予測が可能となる成果を得た。

しかし、様々な重量、成分で排出される家庭からの生ゴミに対しては、発酵が不安定となる要因が多いため、本研究では、家庭から排出される生ゴミで、正常な発酵処理を継続させることができると想定した。

2. 実験

2. 1. 生ゴミの収集について

実験を行う地域の選定にあたっては、発酵槽を設置した、いわき養護学校のある、いわき市平上神谷地区を対象とした。

参加家庭数は、全戸90軒が本実験に参加することになった。収集にあたっては、プラスチック製のざるの付いた専用のバケツを各家庭に配布し、地域内の道路脇に収集ボックスを設置して、90リットルの専用のポリバケツを3カ所配置し、住民の方々に投入していただくこととした。

その専用ポリバケツは、いわき養護学校の生徒及び教師が週3回、専用の台車を使って、ポリバケツごと

入れ替えるという方法で収集を行った。

2. 2. 生ゴミ処理機について

今回の実験には、生ゴミを直接投入する1次処理用発酵槽（以下「1次発酵槽」とする）と2次処理用発酵槽（以下「2次発酵槽」とする）を設置した。図1に1次発酵槽の写真を示す。



図1 新規1次発酵槽(手前は投入用リフト)

本実験で製作した生ゴミ処理機は、以前の研究でも用いた方式の、発酵法による処理をする装置とした。

1次発酵槽は、教師や生徒が利用することを考慮し、安全性及び操作性に留意した。

留意点として、以前の発酵槽では手動で開閉していた投入口を、モータを利用し遠隔操作で開閉する方式とした。また、生ゴミが重量物となることから、投入用のリフトを設置して自動的に投入する方式とした。

更に、このリフトは、投入口が開口していない場合には動作しないプログラムで制御をしている。

また、投入量を指示する表示装置を附加した仕様とした。

なお、2次発酵槽は、平成14年度に実証試験を行った際に使用した1次発酵槽を移設し、2次発酵槽として利用することとした。

2. 3. 生ゴミの処理方法について

2. 3. 1. 1次発酵処理について

今回の発酵試験における1次処理とは、生ゴミを連日投入することを基本とし、生ゴミ中の易分解性の有

機物を処理することで、50程度ある炭素窒素比（以下「C/N比」という。）を20程度まで下げる処理のことをいう。

$$\text{炭素窒素比} = \frac{\text{全炭素量} (\%) }{\text{全窒素量} (\%)} \times 100$$

C/N比は、その値が高い処理物を土壤に混入したとき、土壤中の微生物が有機物を分解するために、窒素源を大量に消費するので、植物体が利用する窒素源が欠乏し、いわゆる「窒素飢餓」という状態が起こることが従来より知られている。

また、このC/N比は10以下が望ましいとされているため、1次発酵ではまだ十分ではない。

2.3.2. 2次発酵処理について

2次処理とは、1次処理物を1度に投入することを基本とし、1ヶ月から2ヶ月かけて1次処理物中の難分解性の繊維質などを処理し、C/N比を窒素飢餓のおこりにくい10以下にすることを目的として行う処理のことをいう。2次処理中は、生ゴミを全く加えず、水を加えるだけである。

本法では、生ゴミを直接投入する1次発酵槽と2次発酵槽を連携して使用する必要はあるが、排出物のより一層の減少や、より安全な処理物が得られるというメリットがある。

この2次発酵処理物については、平成14年度の実証試験においても同様の手法を用いて処理し¹⁾、施用試験でも問題がないことを確認している。

2.3.3. 発酵状態の管理方法について

槽内の処理物の発酵状態を管理する方法として、従来の発酵槽では、処理物の温度や重量の変化などを組み合わせて判断する方法があるが、発酵状態が良好な場合には、高温のままで変化が少ない状態になることも多く、また、乾燥した廃棄物を投入した場合、変化が小さくなる傾向から、状態予測が不正確であった。

二酸化炭素の濃度は、生ゴミ中の有機物の分解に伴って上昇するが、その後分解する有機物がなくなれば、急激にその濃度は減少する。

そのため、温度に比べ変化が明確であり、また、温度の上昇による水分の蒸散での重量の減少なのか、分解による重量の減少なのかを判断することが出来る。

そこで今回は、温度、重量の変化と、それに加えて、排気中の二酸化炭素の濃度を把握することで、現時点の発酵状態の推定及び、次回投入時の発酵状態の予測及び投入量の予測を行っている。

設置した発酵槽の、操作部の外観写真を図2に示す。図3に表示部拡大写真を示す。



図2 1次発酵槽操作及び表示部

投入量の指示については、本装置の1日の処理の上限である100kgを超えない範囲で、すべて投入して良い場合は、「全量投入（表示は「全量」）」は青、その半分の場合は「半量投入（表示は「半量」）」は黄色、そして、発酵不良などの状態に移行した場合など、投入が行えない状態であると判断されたときは、「投入不可」は赤で表示するようになっている。

今回、投入量を数値で表示しなかった理由は、いわき養護学校では、細かく生ゴミを計り取ることが難しいと判断したことと、将来、生徒達だけで投入が行われる可能性があったため、3種類の簡易な表示とした。

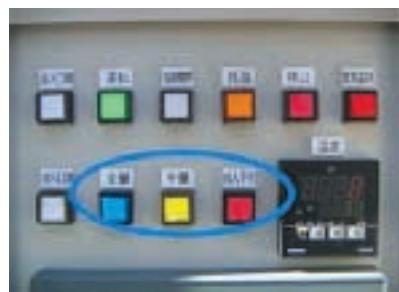


図3 表示部拡大写真

投入者はこの表示を目安に、生ゴミを適正に投入することで、発酵不良を防ぐことが出来る。

2.4. 脱臭について

生ゴミの発酵処理において、従来から問題となっているのは発酵臭であるが、我々は、腐葉土中の微生物を利用した、微生物脱臭法を採用した。

脱臭槽の構造としては、発酵槽からの排気を脱臭槽に取り込み、腐葉土の層を3段通過させることによって、発酵臭を取り除く構造となっている。

今回は、処理機の設置場所が住宅地に隣接していることと、従来のような、比較的均一な生ゴミを処理するのではなく、雑多な生ゴミを処理するため、発酵処理が不安定になることが予想され、同時に発酵臭の発生が多くなることも予想された。

そのため、平成14年度の研究において、2次発酵槽からはほとんど発酵臭が排出されないことが確認済みであったので、更に今回は、1次発酵槽からの排気中のアンモニア濃度を計測し、25ppmを超えた場合、

排気の流路を切り替え、1次発酵槽用脱臭槽を通過した排気が、再度、2次発酵槽用の脱臭槽を通過するように改良を加えている。

2. 5. 処理槽のデータの収集について

1次発酵槽及び2次発酵槽には、前述したとおり、温度計、重量計及び二酸化炭素濃度計と、そのデータを収集するためにデータロガー及びデータ記憶装置を取り付けた。

更に、当所といわき養護学校の間が約100kmと離れていたため、電話回線を接続し、データ収集装置から送信される電子メールにデータを添付して各データの収集を行うこととした。

1次発酵槽においては、24時間分のデータを、毎日送信するように設定し、状態を細かく把握することとした。

2次発酵槽においては、毎日投入ではないため、本体にデータを保存するのみにとどめた。

それぞれの処理槽の仕様は表1及び表2のとおりである。

表1 1次発酵槽の仕様

処理量	100kg/日
攪拌方式	横軸攪拌方式、2軸式。
攪拌時間	正転 20分、逆転 20分、停止 20分
動力トルク	出力軸許容トルク 最大 515N・m
排気能力	プロア吐出空気量 最大 2.0 m ³ /min
パドル回転数	4回転/分(可変可能)
投入部	上部開口式(電動モータにより開閉。)
排出部	本体前面(半自動式)
重量	本体 約1.2 t
寸法	2,700(W)×1,538(D)×1,350(H)mm (処理槽容積約1.3立方メートル。)
電力	交流三相200V 20A
平均電力使用量	約2kW
データ収集装置	二酸化炭素濃度計(0~10%) 重量計(0~1,500kg) 温度計(0~100°C) アンモニア濃度計(0~50ppm)
データ記録および 転送装置	キーエンス社製 DT-100
操作部	運転、停止、強制回転、投入口開、 投入口閉スイッチ各1。
表示	温度、重量、二酸化炭素濃度の表示、 各1。
投入量指示	全量(青色)、半量(黄色)、 投入不可(赤色)
投入装置 最大荷重	150kg 専用ポリバケツ使用
安全装置 動力系	ドアスイッチ(開口時停止) 非常停止スイッチ モーター焼き付き防止装置 休眠モード付き (72時間投入口が開閉されなければ ヒーターおよびモーターの停止)
排気系	プロワモータ焼き付き防止装置
保温系	異常温度検知装置(槽外周が80°C以上になった場合、ヒーター停止。)

表2 2次発酵槽(平成14年度実証試験機)の仕様

処理量	1t(1次発酵槽処理物に限る。)
パドル回転数	0~6回転/分(連続可変可能)
投入部	上部開口式(手動式)
排出部	本体前面に排出口
重量	本体 約1.2 t
寸法	2,420(W)×1,450(D)×1,530(H)mm (処理槽容積約1.2立方メートル。)
データ収集装置	二酸化炭素濃度計(0~10%) 重量計(0~1,500kg) 温度計(0~100°C)
データ記録装置	T&D社 ModemLogger ML-7
操作部	運転、停止、リセット、強制回転、 強制排気のスイッチ、各1。 温度、重量、二酸化炭素濃度の表示、 各1。
表示	運転、停止、搅拌中、異常温度感知、 ヒーター電源オンの各ランプ、各1。

※搅拌方式、搅拌時間、動力トルク、出力軸許容トルク、排気能力、排出部、電力、平均電力使用量、安全装置は1次発酵槽と同じ。また、本装置には、投入量指示表示はない。

3. 実験結果及び考察

3. 1. 排出される生ゴミの量について

収集した生ゴミの量は、投入日数が22日で総計976kgとなった。ただし、1日の収集量が処理量よりも多い100kgを超過する場合もあった。

平均投入量に関しては、1日平均44kg程度と、想定よりは少なかったが、日格差が50kg以上と大きい場合があり、投入量の変動に関しては、想定より大きい場合もあった。

これは、地域から収集する量の変動よりも、学校給食による排出物の量の変動によるものであると考えられた。その理由として、児童、生徒の好き嫌いの傾向が、ほぼ同じような傾向を示すためであって、嫌いなものがいると、排出量が多いという傾向が見られたためである。

3. 2. 排出される生ゴミの成分について

生ゴミの成分に関しては、各家庭から出される生ゴミは、ほとんどが野菜、果物などの残さで、米飯(デンプン質)、魚、肉など(タンパク質)の残さはほとんど見られなかった。

これに対して、いわき養護学校の給食室から排出される生ゴミは、米飯が大部分を占め、日ごとによって給食内容が変わっているにもかかわらず、米飯が出されている日は、米飯の量が多いという観察結果となつた。次に多いのは、果物の皮などで、こちらも地域からの生ゴミ同様、魚、肉などの残さはほとんど見られなかつた。

そのため、以前の研究結果から推測すると、明らかに、タンパク質が不足している傾向が見られ、槽内の微生物の成育に必要な、窒素分の供給が不足すると考えられた。

窒素分に関しては、分解の生産物として、アンモニアガスとなるが、予想どおり、アンモニアセンサーのデータは 25ppm をほとんど越えておらず、脱臭槽が 2 台連結することはほとんどなかった。

槽内の微生物に限らず、発酵に当たっては窒素量と糖質量が重要であり、少ない方が律速となる。

この場合、糖質は十分であるが、窒素量が少ないために発酵が制限され、発酵温度の上昇が少ない、二酸化炭素濃度の増加量が少ないなど、発酵不良が起こるものと予想された。

実際結果を見ると、投入当初から重量の減少率が低く、3月31日には発酵槽内の処理物の重量が限界(1.1t)を超えるようになったため、投入が不可能になり、今回の連続投入期間は約1ヶ月で、予想より1ヶ月程度短いという結果となった。

この成分の偏りについては、事前調査の際の想定とは異なり、特に、給食室からの米飯の排出量の多さは、過剰に供給(購入)されているのではないかという点も含め、無駄となっている部分なので、検討をお願いすることとした。

また、不足している窒素分については、硫安の投入なども考えられるが、次年度、夏場にかけて生ゴミの成分がどのように変化するか確認した上で、対策を講じることとした。

対策としては、硫安などを投入するほか、化学調味料の使用を変更し、煮干しを利用するなどして、窒素源を確保する予定である。

3. 3. 各データの推移について

各データの推移は図4のとおりで、このデータは、比較的安定発酵した時期のものであり、2月21日から3月31日まで約1ヶ月分のデータである。

また、投入期間は2月28日から3月31日となっている。

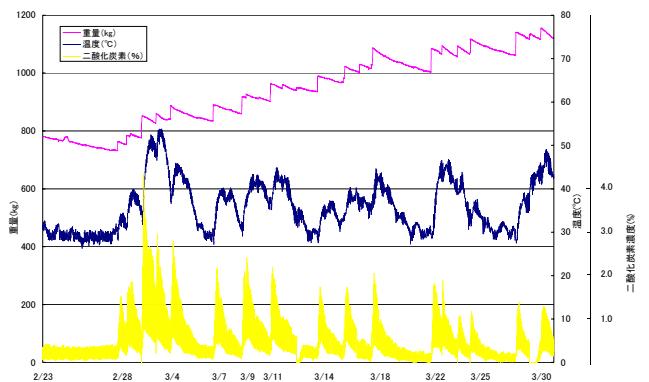


図4 発酵槽内データの推移

投入開始直後から、二酸化炭素濃度の上昇と温度の上昇が起こっており、温度の上昇が大きいほど重量の減少が大きくなっている。

また、投入ごとに、二酸化炭素濃度が上昇し、次の

投入までに、濃度が減少するというパターンを繰り返している。

しかし、投入開始から数日経過すると、温度の上昇が少くなり、それに伴って重量の減少量が少なくなっている。

そして、3月7日頃から温度が保温温度より 15 °C 以上上昇せず、重量及び容積の減少が小さく「発酵不良」の状態に移行しつつあったため、以降、投入を中止しなければならない場合が、3月18日及び3月25日の2回あった。

2月28日から3月31日までの約1ヶ月間における投入実験での最終的な投入量等のデータは表3のとおりである。

表3 投入試験結果

総投入量	976kg
投入日数	22日
1日平均	44.4kg
減少量	552kg
減少率	60.7 %

減少率については、以前の研究では 80 % を越えた場合もあり、処理結果はあまり良くなかったと言える。

これは、3月4日以降、処理物の温度の上昇が小さかつたためで、生ゴミの成分の偏りにより、発酵が不十分であったためである。

4. 結言

いわき市にある福島県いわき養護学校とその近隣地区において、生ゴミの再利用を行う実証試験を行った。

その結果、1日平均の投入量などは予想より少なかったが、日格差が大きく、また、成分の偏りが大きかったため、発酵が不安定になる場合が何度か見られた。

成分の偏りについては、今後検討することとし、次年度は、より長期にわたって安定した発酵処理が出来るよう、今年度の結果を基に取り組むこととした。

5. 謝辞

本研究の遂行にあたり、ご協力をいただいた、いわき市廃棄物対策課、いわき市上神谷地区の住民の方々へ深謝いたします。

参考文献

- 1) 池田信也他：“微生物による未利用資源の高度利用化”、平成14年度福島県ハイテクプラザ試験研究報告、2003

提案型特別研究事業

アルミニウム展伸材の加工後の残留応力が アルマイト被膜に及ぼす影響について

—硬質アルマイト被膜のクラック発生に関する考察—

Effect of the Residual Stress in Aluminum Caused by Processings to the Alumite Film

-A Study on the Development of Cracks on Hard Alumite Films-

いわき技術支援センター材料グループ 齋藤 宏

硬質アルマイト被膜のクラック発生とアルミニウム素材表面に残留する応力との相関を調べるために、素材表面に引張応力、圧縮応力を残留させた試験片をそれぞれ作製し、硬質アルマイト被膜を生成させてクラックの発生を確認した。現在のところ、素材に残留する応力とは無関係に硬質アルマイト被膜のクラックが発生しており、相関は得られていない。

Key words:硬質アルマイト被膜、残留応力、クラック

1. 緒言

機械部品などに使用されるアルミニウム展伸材には、腐食防止などのためにアルマイト処理が一般的に行われる。特に、耐摩耗性が要求される場合には、硬質アルマイト被膜が施される。この硬質アルマイト被膜にはクラックの発生や被膜剥離の問題が多く、当所にも技術相談が寄せられた。相談の中で、展伸材の種類によりクラックが発生しやすいものがあり、さらに調べると素材の加工法とも関係があるように思われた。

このクラック発生の原因としては、一般的に硬質アルマイト被膜に残留する引張応力の存在が指摘されている。引抜加工の展伸材は表面に引張応力が残留するため、素材表面に形成されるアルマイト被膜にも引張応力が作用しクラックが発生するのではないかと予想した。そこで、今回は素材表面に残留する応力に対する被膜クラック発生の検証実験を行った。具体的には素材加工法の違い

(押出加工と引抜加工)によってどのような残留応力がどの程度存在するのかを測定し、硬質アルマイト被膜のクラック発生の方向との相関を調べた。

2. 実験方法

2. 1. 試料作製

以下の2試料を作製した。

1) A5056 丸棒

直径約 60mm 高さ 100mm の押出材丸棒及び引抜材丸棒を図1のように加工し、それぞれ引張試験用、圧縮試験用とした。さらに万能試験機 1000kN にて、127kN の引張荷重、147kN の圧縮荷重とを与える、それぞれ引張試験片、圧縮試験片とした。

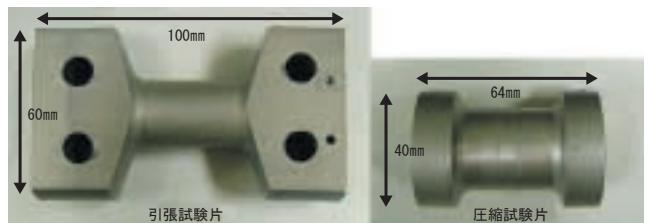


図1 引張試験片及び圧縮試験片の外観

2) A5052 平板

A5052 平板を精密切断機により 30×100×3mm の大きさに切断し、350°Cで1時間焼き鈍しを行った後、炉冷した。さらにその板を図2のとおり曲げて、表面と裏面に残留応力を与えた。

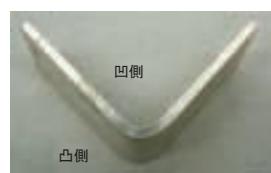


図2 90° 曲げ試験片外観

2. 2. 試験片表面の残留応力測定

エックス線応力測定装置（理学電機製 PSPC/MSF）を用い、図3に示したように A5056 丸棒については試験片円筒部の円周方向及び軸方向を、A5052 平板については長手方向を測定した。なお、A5056 丸棒については、加工前の円柱の状態についても表面の残留応力を測定した。

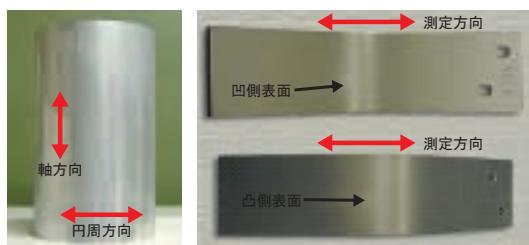


図3 丸棒及び曲げ試験片応力測定方向

2. 3. 硬質アルマイト処理

下記のように前処理をした後、表1のとおり硬質アルマイト処理を行った。被膜の厚さは、50 μm とした。

水酸化ナトリウム→蒸留水→硝酸→蒸留水

表1 電解処理条件

電解浴	硫酸 15wt%
浴 温 度	-5~7°C
電 解 法	定電流電解(直流)
陰 極 材	A5056材、A5052材
電 流 密 度	3.5A/dm ²
電 解 時 間	65.40min

なお、電解処理中は電解液を冷却装置によりビーカーごと冷却し、攪拌機により強搅拌した。実験装置は図4のとおりである。



図4 電解処理装置

2.4. 硬質アルマイト被膜の観察

硬質アルマイト被膜の表面観察には、ビデオマイクロスコープを用い、被膜断面は、走査型電子顕微鏡により観察した。なお、断面観察では、試料を精密切断機で切り出した後、樹脂包埋し鏡面研磨したものの表面に、カーボン蒸着機によりカーボンをコーティングした。

3. 実験結果及び考察

3.1. A5056丸棒試験片による実験

1) 残留応力測定結果

押出材、引抜材の素材について残留応力を測定した結果を表2に示す。

表2 A5056丸棒加工前の残留応力
(MPa)

押出材			引抜材		
試験片	軸方向	円周方向	試験片	軸方向	円周方向
A	1.12	-31.62	D	-8.35	-25.13
B	-16.01	-17.08	E	-19.33	-34.34
C	-38.34	-24.52	F	-20.76	-21.75

正の値は引張残留応力を、負の値は圧縮残留応力を表している。試験片Aの測定を除いては、方向によらず素材表面の残留応力は圧縮の傾向を示していた。引抜材表面にも引張応力は残留していないことが確認

された。これは、一般の引抜材については熱処理が施されていることから、応力が緩和されているものと思われる。

次に引張荷重、圧縮荷重をかけた試験片の残留応力測定結果を表3に示す。

表3 A5056丸棒引張及び圧縮試験片の残留応力
(MPa)

押出材	軸方向	円周方向	引抜材	軸方向	円周方向
①引張荷重0kN	-56.74	28.17	⑤引張荷重0kN	-17.75	48.84
②引張荷重127kN	144.74	-43.51	⑥引張荷重127kN	37.09	-35.31
③圧縮荷重0kN	-31.24	15.68	⑦圧縮荷重0kN	15.79	46.29
④圧縮荷重147kN	-116.83	80.8	⑧圧縮荷重147kN	-83.9	106.72

荷重0kNは荷重をかけない試験片表面の残留応力を表している。押出材の方が荷重負荷に対する変形が大きく生じ、軸方向の残留応力値が引抜材に比べて高くなつた。

荷重をかけると、引張では軸方向に引張応力が残留し円周方向には圧縮応力が残留していることがわかつた。圧縮荷重では軸方向と円周方向で常に残留応力の方向が逆になっている。この結果から、試験片表面に意図する応力を残留させることができたと言える。

2) 硬質アルマイト被膜の観察結果

荷重をかけた表3の試験片②、④、⑥、⑧4体に硬質アルマイト処理を施したところ、すべてにクラックが確認された。クラックはどれも軸方向に平行に生じていた。表3の試験片①、⑥、⑦、⑧について写真を図5に示す。

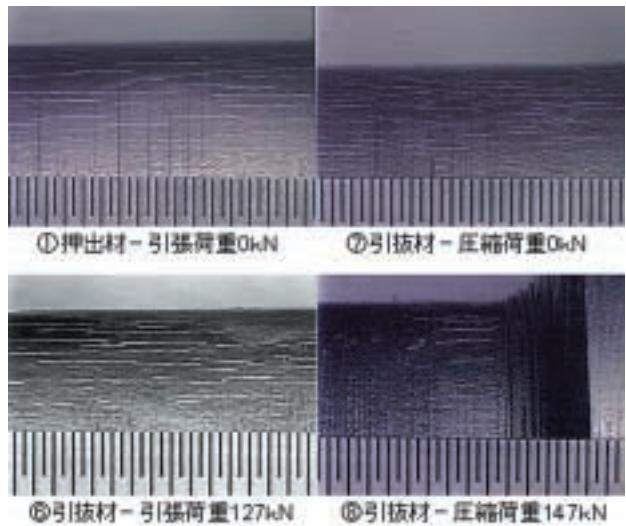


図5 A5056丸棒引張試験片及び圧縮試験片

試験片全てに軸方向のクラックが確認された。この結果は円周方向に圧縮残留応力が存在する試験片においてもクラックが認められ、予測と異なつた。

荷重をかけない試料にもクラックが生じたこともありクラック発生の原因は素材表面の残留応力だけによるものではないと思われた。試料の形状も影響するこ

とが懸念されたため、平板試料で実験することにした。

3. 2. A5052平板試験片による実験

1) 残留応力測定結果

曲げられた平板試験片の長手方向表面の残留応力を測定した結果を表4に示す。

表4 A5052 平板曲げ試験片の残留応力
(MPa)

角度	凹側	凸側
0°	-22.41	-22.41
10°	13.92	-43.23
30°	48.6	-49.93
45°	31.4	-58.64
90°	119.29	-77.23

平板の凹側が引張応力、凸側が圧縮応力が残留していることがわかった。これは、スプリングバックによる曲げが復元する方向に力が作用しているためと思われる。また、曲げ角度が増すと残留応力が増加する傾向にある。

2) 硬質アルマイド被膜の観察結果

前項の試験片のアルマイド被膜の表面にはクラックが発生していた。クラックの発生方向に角度による違いはなかった。0°と90°の凸側、凹側表面の写真を図6、7に示す。

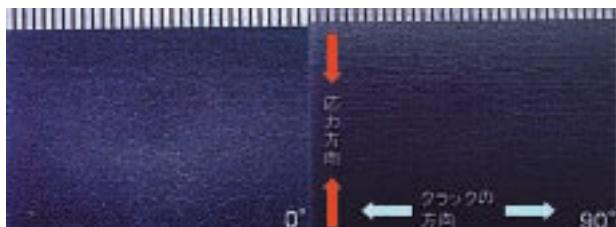


図6 A5052平板曲げ試験片凸側

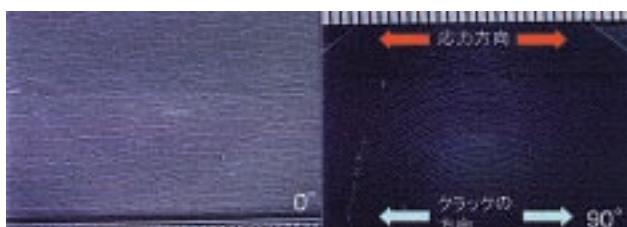


図7 A5052平板曲げ試験片凹側

凸側には素材に圧縮残留応力が存在していたがクラックが発生している。図7に示した90°の凹側はクラックの方向と、素材に残留している引張応力の方向が平行となっており、曲げによって加えた残留応力ではクラックが発生していないことがわかった。

曲げない平板にもクラックが確認されたが、クラック発生の原因は不明である。丸棒、平板ともに外力を作用させないにも関わらずクラックが発生した。これ

らの素材を前述の電解条件で処理した場合、生成する硬質アルマイド被膜にはクラックが常態で発生することが予測される。なお、平板の幅手方向の残留応力は今回測定していないので明確ではない。

次に、被膜断面観察の結果を示す。図8はA5052平板の被膜断面の走査型電子顕微鏡写真である。

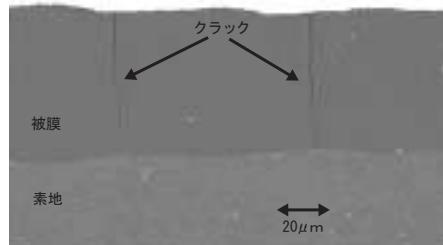


図8 A5052平板断面

被膜の厚さは50μm程度であることが確認できた。クラックは被膜に対してほぼ垂直に発生し、素地まで達していることがわかった。

4. 結言

丸棒、平板とも表面に応力を残留させなかつた試料にもクラックが確認されたことから、今回の実験で用いた素材で、表1の電解条件により生成された被膜にはクラックが発生するものであるように思われた。今回は残留応力のない、基準となる試料の設定ができなかつたため、素材に残留する引張応力が硬質アルマイド被膜のクラックを発生させる原因であるとの確証は得られなかつた。素材の残留応力の方向によらずクラックが発生していることから、素材の残留応力以外の要因でも被膜にクラックが発生するものと思われる。

また、硬質アルマイド被膜の残留応力測定ができないため、クラックの発生との相関についての確認はできなかつた。

クラックの発生要因については、様々な発生因子が関与していることが予想されたため、さらなる詳しい研究が必要であると感じた。

最後に、エックス線応力測定に関して協力していただいたい、ハイテクプラザ材料技術グループ栗花信介主任研究員に感謝いたします。

参考文献

- 1) 前嶋正受、高谷松文：“アルマイド皮膜の剥離現象とその対策”、アルミニウム研究会誌、pp.5-14、2001

産業技術連携推進会議開催事業

ボールプレートの持ち回り比較試験

Round-Robin Comparison of the Ball-Plate

研究開発部プロセス技術グループ 吉田 智 菅原康則 富田大輔

独立行政法人産業技術総合研究所計測標準総合センター（NMIJ/AIST）が中心となって行われたボールプレート（三次元座標測定機校正用ゲージ）の持ち回り測定に参加し、ボールプレート測定および不確かさの推定を行った。当所の測定値と NMIJ/AIST の測定値との差は最大で $0.4\mu\text{m}$ であり、測定の不確かさも NMIJ/AIST の 1.5 倍程度と、他の持ち回り測定参加機関と同程度の良好な結果を得ることができた。

Key words: ボールプレート、三次元座標測定機、校正、不確かさ

1. 緒言

近年 ISO9000 等の品質保証規格の普及に伴い、測定のトレーサビリティの確保ならびに不確かさ評価の要求が高まっている。現在、三次元座標測定機（CMM）の校正にはボールプレートと呼ばれるゲージが有効とされており、また ISO で検討されている三次元座標測定の不確かさ推定法のひとつである計算機シミュレーションによる方法（Virtual CMM method）でも幾何学誤差測定にこのゲージが用いられる。このため、ボールプレートはできるだけ正確に校正（値付け）されている必要があるが、国内では独立行政法人産業技術総合研究所計測標準総合センター（NMIJ/AIST）以外ではトレーサブルな測定ができないのが現状である。今後 ISO9000 の更なる普及によりボールプレートの需要が増加した場合、計量法認定事業者制度による対応が必要となってくるが、全ての認定事業者が NMIJ/AIST と同等の測定装置と環境を整備するのは非常に困難であると考えられる。

そこで、さまざまな測定装置や環境でボールプレートの校正を行った場合に校正值や不確かさがどのようになるかについて基礎データを収集し、認定事業者制度活用の参考とするため、NMIJ/AIST が中心となってボールプレートの持ち回り測定が実施された。当所もこの持ち回り測定に参加してデータ提供を行うとともに、不確かさ算出方法の習得ならびに測定技術レベルの確認をおこなったので報告する。

2. 測定方法

ボールプレートの持ち回り測定は、産業技術連携推進会議 知的基盤部会 計測分科会 形状評価研究会が主催し、独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準研究センター（NMIJ/AIST）が幹事機関となって実施された。持ち回り測定の方法については同所作成のテクニカルプロトコル（測定規約）に詳細に規定されており、これに従って測定が実施された。以下にテクニカルプロトコルの概要を示す。

2. 1. 参加機関および持ち回り方法

持ち回り測定には NMIJ/AIST のほか、計測分科会

形状評価研究会に参加している地方公設試、民間企業など 16 機関が参加した（表 1）。

表1 持ち回り測定参加機関

	機 関 名	担当者
1	NMIJ/AIST	高辻利之
2	岩手県工業技術センター	和合健
3	福島県ハイテクプラザ	吉田智
4	群馬県立群馬産業技術センター	鎌木哲志
5	埼玉県産業技術総合センター	宇野彰一
6	東京都立産業技術研究所	樋田靖広
7	静岡県浜松工業技術センター	山田浩文
8	石川県工業試験場	廣崎憲一
9	鳥取県産業技術センター	木村勝典
10	広島県立東部工業技術センター	竹保義博
11	山口県産業技術センター	池田悟志
12	(財)機会振興協会	高瀬省徳
13	(株)ミツトヨ	阿部誠
14	(株)東京精密	荒井正敏
15	日本電産トーソク(株)	榎本幹雄
16	(株)浅沼技研	今澤宣幸

今回の持ち回りでは参加機関が 16 機関と多かったため、ボールプレートを 2 個使用し、2 つのグループに分かれて測定が実施された。また持ち回り方式は各グループとも NMIJ/AIST を起点及び終点とするペダル方式（中間に一度 NMIJ/AIST での測定を実施）が採用され、各機関の測定期間は原則 4 週間で、'03 年 10 月 20 日から'04 年 9 月 26 日にかけて持ち回り測定が実施された。当所は B ループに所属し、'04 年 7 月 26 日から 8 月 29 日に測定を行った。

2. 2. ボールプレート

ボールプレートは、鋼球（またはセラミック球）が格子状に配置されたゲージで、三次元座標測定機で球の中心座標を測定することにより測定機の校正や幾何学誤差の評価を行うことができる。今回の持ち回り測定では NMIJ/AIST 所有の 2 個のボールプレート（KOBA 社製、RETTER 社製）が使用され、いずれもボール数

は 25 個、検査ボール間距離は $332 \times 332\text{mm}$ ($4 \times 82\text{mm}$) である。当所の所属する B ループでは RETTER 社製 RP 05 400 (図 1) が使用された。



図 1 ボールプレート

2. 3. 測定方法

本持ち回り測定では、各機関においてボールプレート校正を想定した測定(球中心座標の値付け)と NMIJ/AIST の測定値(参照値)との比較が行われた。テクニカルプロトコルに規定されている測定方法は以下のとおりである。まず、図 2 のようにボールプレートを三次元座標測定機の XY 平面に平行な姿勢で設置し、ボール番号 1、5、21 のボール中心座標を基準面、1 番の中心座標を原点、5 番の中心座標を X 軸方向として測定座標系を設定した後、改めて 1 ~ 25 番のボール中心座標を測定する。球中心座標は球の頂点と赤道上の 4 点の計 5 点をプロービングして測定し、測定結果の評価は X 座標、Y 座標についてのみ行い、Z 座標は参考値とする。また、測定値は 20°C における値に補正して比較を行う。

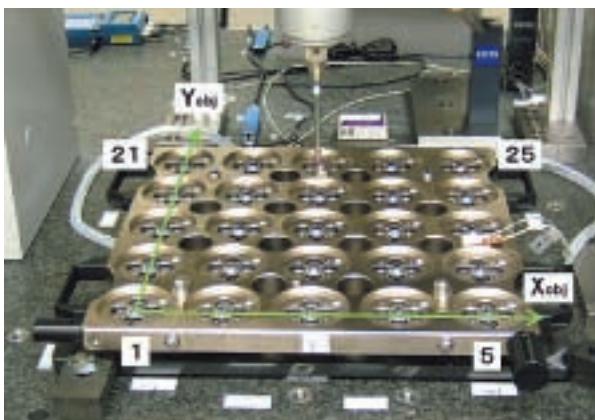


図 2 ボールプレートの測定座標系

上記の測定を単に行なった場合、ボールプレートの測定結果に三次元座標測定機の持つ幾何学誤差(各軸の直角度、真直度、回転運動誤差など)が含まれてしまう。今回の持ち回り測定ではこの幾何学誤差の影響を

測定結果から取り除くため、反転法と呼ばれる方法が用いられている。この方法は前述の姿勢のほかにボールプレートを XYZ の各軸回りに 180° 回転させた合計 4 つの姿勢での測定をほぼ同じ位置で行い(座標系はいずれの姿勢でも 1、5、21 番のボールの中心座標により設定)、4 つの測定結果の平均をとるもので、この方法を用いることにより三次元座標測定機の幾何学誤差をほとんどキャンセルすることができる。

また、ボールプレート測定のトレーサビリティパスの確保については各参加機関に一任されているが、当所の測定ではボールプレートと一緒に持ち回りされたボールステップゲージを使用した。このゲージは NMIJ/AIST 作製のもので、7 個のセラミック球が 1 軸方向に等間隔に配置されており、各球の間隔(82mm)は NMIJ/AIST によりトレーサブルな校正がされている。このゲージを X 軸、Y 軸方向それぞれでボールプレートの中央列とほぼ同じ位置で測定し、校正值と測定結果の差を用いてボールプレートの測定値を補正することにより、トレーサビリティが確保される。

2. 4. 不確かさの推定

測定の不確かさ推定については NMIJ/AIST の算出例を参考に、各機関で独自に不確かさの要因の抽出ならびに大きさの算出を行った。なお算出にあたって、ボールプレートおよびボールステップゲージの線膨張係数、ボールステップゲージ校正の不確かさは NMIJ/AIST から提示された値を使用した。

2. 5. 測定装置

測定は当所に導入されている ZEISS 社製 CNC 三次元座標測定機 UPMC550CARAT (図 3) で行った。同装置は'92 年に導入されたもので、'04 年にプローブシステムおよび制御・解析装置のレトロフィットを行つており、測定範囲は $X550 \times Y500 \times Z450\text{mm}$ 、測定精度(導入時スペック)は以下のとおりである。

$$U_3 = (0.8 + L/600) \mu \text{m} \quad (L = \text{測定長さ mm})$$



図 3 CNC 三次元座標測定機

また、同装置は当所の精密測定室に設置されており、室内環境は室温 $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $55 \pm 5\%$ となっている。

3. 測定結果

3. 1. ボールプレートの測定結果

図4にボールプレート測定の結果を示す。図中横軸はボール番号、縦軸は NMIJ/AIST の測定結果（参照値）と当所の測定結果の差を表している。

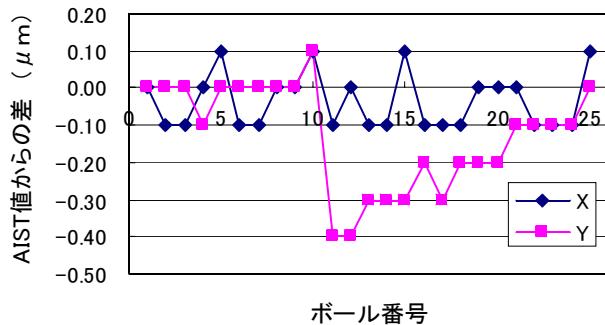


図4 ハイテクプラザの測定結果

各ボールの X 座標については、当所の測定値と参考値との差は $\pm 0.1\mu\text{m}$ 以下で、測定装置の最小表示量と同程度の値であることから、かなり良好な結果が得られていると考えられる。一方、Y 座標についてはボール番号 1 ~ 10 は X 座標と同様に測定値と参考値の差は $\pm 0.1\mu\text{m}$ 以下となっているが、ボール番号 11、12 で $-0.4\mu\text{m}$ と大きくなり、13 以降徐々に小さくなる傾向が見られる。

図5、6 は当所と同じゲージの測定を行った B ループ全体の測定結果で、図5 は各ボールの X 座標の測定結果、図6 は Y 座標の測定結果である。なお、持ち回り測定の規定により、当所(FTC)以外の機関の測定結果については特定できないよう記号による標記とした。

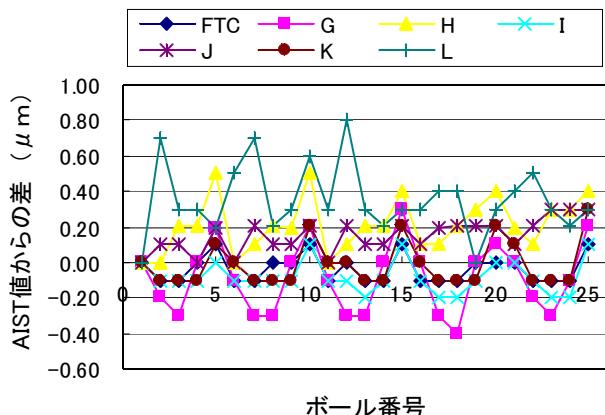


図5 Bループの測定結果(X座標)

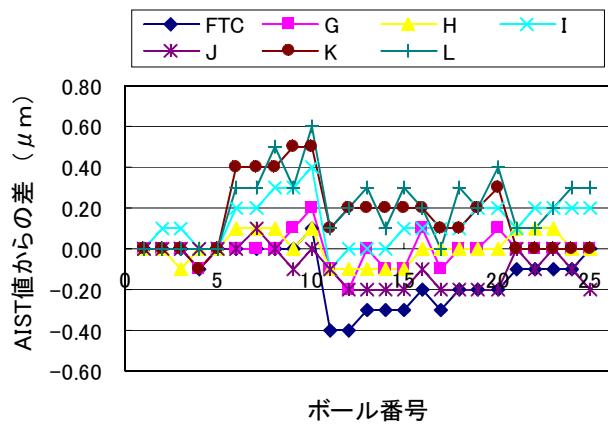


図6 Bループの測定結果(Y座標)

この結果を見ると、X 座標の差は最大 $0.8\mu\text{m}$ で一部の機関の測定結果に周期的な変動が見られる。これはボールステップゲージによる三次元座標測定機の校正時の誤差によると考えられる。また Y 座標の差は最大 $0.6\mu\text{m}$ と X 座標の結果に比べて小さくなっているが、ほとんどの機関で当所の Y 座標測定結果と同様、ボール番号 10 ~ 11 間で大きな変動があることが確認できる。このことから、この変動は当所が所属した B ループの持ち回り測定における系統的な誤差である可能性が高いと考えられるが、要因については現状では特定できない。

3. 2. 不確かさの推定

本測定の不確かさとしては、大きく分けて三次元座標測定機校正のためのボールステップゲージ(BSG)測定時の不確かさと、ボールプレート(BP)測定時の不確かさがあげられる。このうち BSG 测定時の不確かさの要因として、

- ・ BSG の不確かさ
- ・ BSG 測定時の球測定の不確かさ
- ・ BSG 測定時の温度変動
- ・ BSG の線膨張係数の不確かさ

が考えられる。また BP 測定時の不確かさの要因としては、

- ・ 三次元座標測定機の幾何学誤差
- ・ BP 測定時の球測定の不確かさ
- ・ BP 測定時の温度変動
- ・ BP の線膨張係数の不確かさ

が考えられる。さらに両方の測定に共通の不確かさとして、温度測定の不確かさ、温度計の量子化誤差があり、これらの要因を測定長さに依存する項と依存しない項に分けると表2のようになる。

各要因の大きさについてであるが、まず BSG の不確かさおよび BSG、BP の線膨張係数の不確かさは NMIJ/AIST から提示された値を用いた。またそれ以外の要因の大きさについては、以下により求めた。

表2 不確かさの要因と大きさ

	要 因	不確かさ
長さに 依存 しない項	①BSGの不確かさ	150nm
	②BSG測定時の球測定の 不確かさ	80nm
	③BP測定時の球測定の 不確かさ	80nm
	合成不確かさ	188nm
長さに 依存 する項	①三次元座標測定機の 幾何学誤差	0.145nm/mm
	②BSGの不確かさ	0.2nm/mm
	③BSGの温度変動	0.257nm/mm
	④BPの温度変動	0.504nm/mm
	⑤BSGの線膨張係数の不 確かさ	0.0003nm/mm
	⑥BPの線膨張係数の不 確かさ	0.010nm/mm
	⑦温度測定の不確かさ	0.549nm/mm
	⑧温度計の量子化誤差	0.093nm/mm
	合成不確かさ	0.83nm/mm

・球測定の不確かさ

三次元座標測定機の校正球(真球度 $0.085 \mu m$)を複数回測定し、その XY 座標のばらつきから算出した。

・三次元座標測定機の幾何学誤差

反転法による 4 姿勢の測定を複数回行い(今回の測定では 3 回)、その測定結果のばらつきから算出した。

・温度変動

BSG または BP 測定時の時間的な温度変動(測定開始時と終了時の温度変化)のばらつきから算出した。また、時間的な温度変動と同程度の空間的な温度変動(ボールプレートの場所における温度差)もあると見なし、合成した値を用いた。

・温度測定の不確かさ

三次元座標測定機の内蔵温度計で複数回温度測定を行った際のばらつきから算出した。

・温度計の量子化誤差

温度計の最小読み取り量 $0.01 ^\circ C$ の矩形分布として算出した。

なお、これらの要因のうち温度については BSG または BP の線膨張係数により長さに換算している。

以上により、ボールプレート測定の合成標準不確かさ $u_c(l)$ は次式のように求められる。

$$u_c(l) = \sqrt{0.188^2 + 0.00083^2 \cdot l^2} \quad (\mu m)$$

l : 測定長さ (mm)

今回測定を行ったボールプレートの最大測定長さは 332mm であるので、前式よりこの値に対する拡張不確かさは 667nm ($k=2$) となる。NMIJ/AIST における同じ長さ測定の不確かさは 494nm ($k=2$) であり、測定環境や温度測定方法などの違いを考慮すれば、当所の推定値は妥当な値であると考えられる。

3. 3. 測定の整合性

今回実施された測定の整合性について、En 数による評価が行われた。これは認定事業者制度における技能試験や計測標準の国際比較などでも用いられる評価法で、次式により求められる値の絶対値が 1 未満であれば測定結果が整合しているとされる¹⁾。

$$En = \frac{X_1 - X_{ref}}{\sqrt{(U_1^2 + U_{ref}^2)}}$$

X_1 : 各機関の測定値

X_{ref} : 参照機関(NMIJ/AIST)の測定値

U_1 : 各機関の不確かさ ($k=2$)

U_{ref} : 参照機関(NMIJ/AIST)の不確かさ ($k=2$)

当所の測定結果の En 数は最大で 0.69(ボール番号 10、11 の Y 座標)であり、測定値の整合性が取れているとみることができる。

4. 結言

以上、ボールプレートの持ち回り測定に参加し、ボールプレート校正の基礎データの提供を行った。当所の測定では測定値および不確かさの推定値のいずれにおいても妥当な結果であり、持ち回り測定に参加した他の機関と同様、良好な結果が得られたと考えられる。今回の持ち回り測定の成果は、今後 NMIJ/AIST の標準供給体制の整備に活用される予定である。また当所においても持ち回り測定に参加することで、ボールプレート校正手法、測定の不確かさ算出についての知見を深めることができ、今後の試験研究業務における測定技術の向上に役立てていく。

5. 謝辞

本持ち回り測定に参加されたすべての機関ならびに関係者に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) JIS Q 0043-1:1998 (ISO/IEC GUIDE 43-1:1997)、試験所間比較による技能試験 第1部：技能試験スキームの開発および運営

福島県ハイテクプラザ試験研究報告

平成16年度(2004年度)

平成17年7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
企画管理グループ 024-959-1736
連携支援グループ 024-959-1741
材料技術グループ 024-959-1737
プロセス技術グループ 024-959-1738
システム技術グループ 024-959-1739
Facsimile 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
繊維・材料グループ 024-593-1122
Facsimile 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
食品技術グループ 0242-39-2976・2977
産業工芸グループ 0242-39-2978
Facsimile 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
材 料 グ ル ー プ 0246-44-1475(代表)
Facsimile 0246-43-6958

編集

福島県ハイテクプラザ 企画管理グループ

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

E-Mail info@fukushima-iri.go.jp

◆この報告書は再生紙100%を使用しています。