目　　次

Ⅰ　重点共同研究（実施：４テーマ　※：一部非公開）

- ＣＦＲＰと軽金属のスタック穿孔加工※(航空宇宙・自動車分野)・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 次世代電気自動車の EMI 高速計測システムの開発(自動車分野)・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
- 高気孔率・低熱膨張性セラミックスフィルターの開発(環境分野)・・・・・・・・・・・・・・・ 7
- 県産農産物に含まれる機能性物質を用いた新規高付加価値食品の開発※(食品分野)・・・・・・ 11

Ⅱ　共同研究（実施：２４テーマ　※：一部非公開）

- 任意形状付シームレス極細パイプの高精度加工技術の確立
  及び高効率製造装置の開発（第２報）・・・・・・・・ 17
- プロトラクタ標準校正方法の構築・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21
- 有害物質フリー高機能めっき技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25
- ガラス製マイクロレンズアレイ用ダイヤモンド金型の開発（第２報）※・・・・・・・・・・・ 29
- CVD ダイヤモンド合成用シーディング剤の開発（第２報）※・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32
- 二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発・・・・・・・・・・・・・ 35
- 生姜漬物の抗酸化性等機能性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 39
- 抗酸化能測定を用いた発酵食品の品質評価法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 42
- 化学発光を利用した製麹工程モニタリング技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 45
- 生酛用優良酵母の開発（第１報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 48
- 輸出用清酒の品質安定化技術の開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 50
- トーションレースを用いた建築用部材の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53
- 新しい織り組織等を取り入れた結城紬の機能性と感性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58
- ナノサイズ板状蛍光体の特性向上※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64
- 人工股関節シュウ動面の高品位加工技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 69
- 内視鏡手術トレーニングシステムの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 73

非公開：８テーマ

Ⅲ　受託研究（実施：5 テーマ　※：一部非公開）

- 高効率伝達システムによる極小径先端外科手術ロボットハンド実用化の研究開発※・・・・・・ 75

非公開：４テーマ

Ⅳ　重点研究（実施：3 テーマ）

- いちご摘果果実状態評価システムの開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 77
- 県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動（第３報）・・・・・・・・・・・・ 81
- 県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動（第４報）・・・・・・・・・・・・ 87

Ⅴ　経常研究（実施：１６テーマ）

- 炭素繊維強化プラスチックのレーザー微細加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 93
- Ｘ線ＣＴスキャンによるリバースエンジニアリング技術の高精度化・・・・・・・・・・・・・・ 97
- 振動試験における共振箇所発見へのインテンシティ技術転用・・・・・・・・・・・・・・・・・100
- 外装用木質建材の耐久性に関する調査Ⅱ（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・104
- 益子焼の抗菌化に関する研究（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110
- テキスタイルにおける花粉リリース効果因子の検討（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・113
- 編物組織分解の効率化に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・117
- 天然ゼオライトの改質による高機能化に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・120
- 県産資源を利用した揮発性有機化合物(VOC)の吸着・分解特性に関する研究・・・・・・・・・・124
- 電気炉ダストを含む集塵ダストからの有価物分離に関する研究（第１報）・・・・・・・・・・128
- 画像解析による黒鉛球状化率測定に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131
- 結城紬絣くくり及び糸つむぎ技術のビジュアル化したマニュアルの作成（第２報）・・・・・134
- 益子焼伝統釉の陶磁器顔料を用いた多色化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・137
- 牛における体温の非接触的測定技術に関する研究（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・141
- 漬物加工用原料に求められる規格・品質に応じた野菜生産技術の確立・・・・・・・・・・・・145
- 新規酒造好適米の開発に関する研究（第１報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・148

本研究報告における研究区分については、次により分類したものとなっております。

Ⅰ　重点共同研究：県の重点振興産業分野(自動車、航空宇宙、医療機器、光、環境産業)及びフードバレーとちぎプロジェクトの食品産業分野において、企業、大学などと課題を分担して重点的に行うもの。

Ⅱ　共 同 研 究　：企業、大学などと課題を分担して行うもの。

Ⅲ　受 託 研 究　：企業や団体などからの委託を受けて行うもの。

Ⅳ　重 点 研 究　：県内産業の振興のため県が単独で特に重点的に行うもの。

Ⅴ　経 常 研 究　：上記以外にて実施したもの。

また、知的財産権の保護等の観点から、非公開、一部非公開となっている研究テーマがございますので、ご了承ください。

Contents

Ⅰ Selected Cooperative Research

- Drilling of Composite Material Stacked Carbon Fiber Reinforced Plastic and Titanium Alloy・・・・・・・ 1
- Development of EMI fast Measurement System for the Next Generation Electric Vehicle・・・・・・・・・・ 3
- Preparation of Ceramics Filter Having High Porosity and Low Thermal Expansion・・・・・・・ 7
- Development of New Foods Improved of the Quality Using Functional Materials Contained Farm Products of Tochigi Prefecture・・ 11

Ⅱ Cooperative Research

- The Establishment of the Highly Precise Processing Technique of the Arbitrary Shape Seamlessness Extra-Fine Pipe Dated and the Development of the High Efficiency Production Device (2nd Report)・・・・・ 17
- Construction of the Standard Calibration Method for the Protractor・ 21
- Development of Toxic-Substances Free and Advanced Functional Plating Technology・・・・・・ 25
- Development of Diamond Mold for Glass Microlens arrays(2nd Report)・・・ 29
- Development of Seeding Diamond for CVD Diamond Synthesis(2nd Report)・ 32
- Development of Utilization and Anti-Metabolic Syndorome Foodstuffs from Two-rowed Barley・・・・・・・ 35
- Antioxidative Property of Ginger Pickles in Tochigi・・・・・・・・・・・ 39
- Development of Quality Evaluation of Fermented Food by Determination of Antioxidant Capacities・・・・・ 42
- Development of Monitoring Technology in Koji Making by Chemiluminescence ・・・・・ 45
- Development of New Yeast for Kimoto (1st Report) ・・・・・・・・・・・・・ 48
- Study on the Development of Techniques for Quality Stabilization of the Export Sake(2nd Report)・・・・・ 50
- Material for Buildings using The Torchonlace・・・・・・・・・・・・・・・ 53
- Functionality and Sensitivity Evaluation of the Yuki-Tsumugi Incorporating Different Weave・・・・・ 58
- Improvement of Luminescence Property of Plate-like Nano-phosphors・・・ 64
- Development the Finish Processing for Sliding Surface of the Artificial Hip Joint Replacements・・・・・ 69
- Development of Endoscopic Surgery Training System・・・・・・・・・・・・・ 73

Ⅲ Contract Research

- Research of Microscopic-Robot-Hand with Efficient Transmission System for the Advanced Surgical Operation Use・・・・・ 75

Ⅳ Selected Research

- Development of Evaluation System for Harvested Strawberry・・・・・・・ 77
- Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these in the Heating etc (3rd Report)・・ 81
- Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these in the Heating etc (4th Report)・・ 87

Ⅴ General Research

- Laser Microfabrication of Carbon Fiber Reinforced Plastic・・・・・・・・・ 93
- Improvement of Reverse-Engineering with X-ray Computed Tomography・・・・・ 97
- Detection of Resonance Point by Sound Intensity in Vibration Test ・・・100
- Evaluation of Exterior Paint film by the Weathering Tests in Utsunomiya Ⅱ(2nd Report)・・・・・・・・104
- Fabrication of the Antibacterial Mashiko Ware (2nd Report)・・・・・・・110
- Study of Pollen Release in the Textile (2nd Report)・・・・・・・・・・113
- Research on the Increase in Efficiency of Warp Knit Analysis・・・・・・・117
- Hydrothermal Modification of Natural Zeolitic Tuffs・・・・・・・・・・・120
- Study of Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOC) Adsorption and Decomposition by Utilizing Local Resources・・・124
- Method of Separation Valuables from Collected Dust containing Electric Furnace Dust(1st Report) ・・・128
- Study on Measurement of Graphite Spheroidizing Rate by Image Analysis・・・・・131
- The Manual of the Kasuri Pattern Tying Process and Spinning Technique of *Yuki-Tsumugi* with a Video (2nd Report)・・・・・・・134
- Multi-Coloring of Traditional Graze on Mashiko Ware・・・・・・・・・・137
- Studies on Wireless Measurement Technology of Cattle Temperature (2nd Report) ・・・・141
- Study of Vegetable Cultivation Technique for Satisfying the Standard and Quality Demanded as Ingredients for Pickles Processing・・・145
- Development of New Sake Rice of Tochigi(1st Report) ・・・・・・・・・・148

Ⅰ　重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究

ＣＦＲＰと軽金属のスタック穿孔加工

田村　昌一*　　近藤　弘康*　　瀬川　軍市**

Drilling of Composite Material Stacked Carbon Fiber Reinforced Plastic and Titanium Alloy

Shoichi TAMURA*, Hiroyasu KONDO*, Gunichi SEGAWA**

軽量化に有効な材料の炭素繊維強化プラスチックとチタン合金を重ね合わせた(スタック)複合材部品の穴あけ品質の向上を目指し小型な装置を開発した。穿孔装置はステップ機構を有し工具一回転あたり任意にステップ回数を変更できる機構を付加した。

Key words:　CFRP，チタン，スタック，ドリル，ステップ加工

１　はじめに

近年，航空機や自動車業界ではボディの軽量化による燃費向上により，燃料コスト削減と二酸化炭素排出削減を試みている。そのため炭素繊維強化プラスチック（以下 CFRP; carbon fiber reinforced plastics）やアルミ合金，チタン合金等は軽量化に大変有効な部材として考えられている。最近の旅客機ボーイング 787 では主要構造部の質量の約 50%を CFRP が占め，次いでアルミ合金，チタン合金となっている(1)。また，これらの材質の異なる部品間はファスナを用いて締結され，そのファスナ用通し穴を加工するとき，穴位置精度を向上する目的で，異種材料を重ねてドリル加工するスタック加工が用いられることがある。また一般的に異種材間の電蝕を避けるため，表面に不動態酸化被膜を形成するチタン合金と CFRP の組み合わせが拡大している。しかし CFRP とチタン合金の重ね合わせ複合材料は難削材であり，工具材質，工具形状，切削条件等の検討がされている(2)(3)(4)。また図１に示すとおりチタン合金の切削中にチタンの切り屑が CFRP の仕上げ加工面と擦れながら排出されるため，穴内面に損傷が発生する。そこで著者らは，マシニングセンタにて金属の深穴加工に用いられるステップ送り加工法を用い，工具一回転あたりのステップ回数を多くし，さらに送り速度を小さくすることで，CFRP の仕上げ面が良好になる結果を得た(5)。しかし，ステップ加工法は一般的にマシニングセンタ等の大型装置が必要となるため，手穿孔の多い加工現場では，利用できる範囲が限定されてしまう。

本年度の研究では，携行可能なステップ機構付き穿孔装置の試作を行い，開発した装置での穿孔実験と装置問題点について検討したので，報告する。

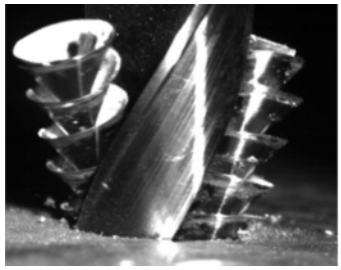


図１　チタン合金切り屑排出による CFRP 穴内面損傷

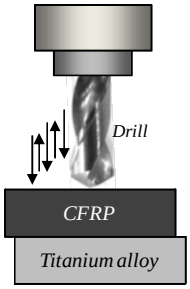


図 2 ステップ加工

２　穿孔装置

２．１　穿孔装置試作

本研究では図２に示す矢印のように，CFRP とチタン合金のスタック材を送り軸にステップ移動しながら加工する作業を対象とする。工具を送り方向にステップ移動すると，チタン合金の切り屑が分断され，加工面損傷を抑制することができ，表面粗さが良くなる。この効果に基づき，図３に示す CFRP とチタン合金のスタック穴あけ加工を行うステップ機構の付いた加工装置を開発した。図４(a), (b)はステップ機構の最小突出と最大突出したものである。同機の仕様を表１に

表１　仕様

ステップ駆動範囲	9mm
最大主軸回転数	3,150rpm
最大ｽﾃｯﾌﾟ回転数	250rpm
重量	10kg

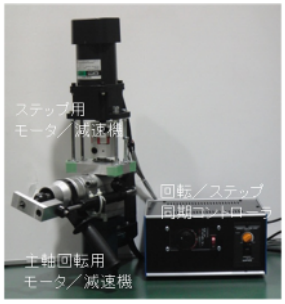
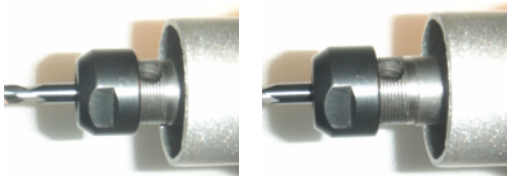


図 3 穿孔装置

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
**　株式会社　ツール工房



(a)　　(b)

図 4 ステップ機構

示す。同機の特徴を以下に記す。

①ステップ駆動にクランク機構を採用した。

クランク機構を用いたため，マシニングセンタによるステップ加工と動きが異なる。主軸回転数 60rpm，一分間あたりのステップ回数を 120 回，工具一回転あたりの送り速度を 0.05mm/rev としたときの送り速度変動と加工位置変動を図５に示す。送り速度変動が大きいことがわかるが，工具一回転あたりの送り速度が小さいため，加工中の速度変化は 6.6mm/sec 以下になっていた。また切れ刃位置がステップ移動に伴って徐々に進行していることがわかる。

②ステップ駆動と主軸回転数を独立制御方式にした。

主軸回転モータとステップ駆動用モータそれぞれの回転速度を制御するため図３に示すコントローラを製作した。

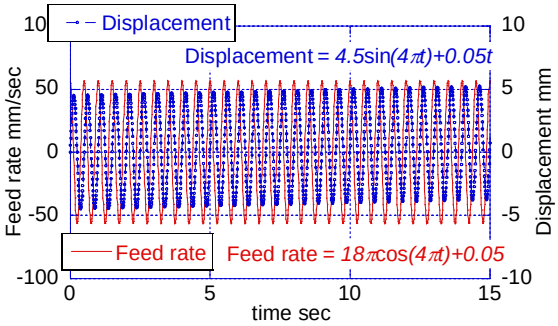


図 5 ステップによる送り速度と工具先端位置

２．２　穿孔装置による穴あけ加工

表２に示す板厚 4mm，表層部に平織り材，内部に一方向材（UD 材）を 0 度，90 度に交互積層された CFRP と板厚 4mm のチタン合金（ASTMF136，Ti6Al4V）のスタック材に対し，直径 6mm の超硬ドリルを穿孔装置に取り付け，図６のように穴あけ加工を行った。ドリル食付き時にステップ駆動している場合，工具振動が大きくなり，CFRP 表面でチゼル部の食付きと離脱が繰り返されることが分かった。そのため，CFRP 表面のドリル食付きはステップ機能をキャンセルしているほうが良い。また，チタン合金切削中のスラスト力が大きくなるため，図７に示すとおり人力では穴あけが困難であった。今回の穿孔装置は主軸の振れが大きいことと，被削材と穿孔装置固定ジグが良くないことから，加工品質が悪かったため，より高精度な部品と高精度な組み立て精度が装置製作に必要とされる。

表2 材料仕様

Surface layers	W3101 Tohotenax
Middle layers	Q-111 1950 Tohotenax
Number of layer	Suerface, 2ply; middle, 19ply
Direction of fiber	0deg, 90deg, alternation

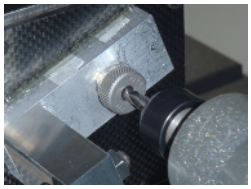


図 6　穴あけ実験

図 7　穿孔装置による穴 (直径 6mm)

３　まとめ

ステップ加工機構付きの装置を製作し，工具回転数とステップ回数を独立でコントロールできる機構を付加した。

CFRP に対する穿孔能力はあるが，チタン合金のドリル加工はスラストが大きいため，手による穴あけは困難であったが，ステップ加工機構付き穿孔装置の試作ができた。

謝　辞

本研究を行うにあたり，東京電機大学 工学部　松村隆教授，株式会社フォトロン相沢様には実験においてご協力をいただき深く感謝いたします。また同室，藤沼技師，中野技師には実験補佐感謝いたします。

４　参考文献

1) www.boeing.com/companyoffices/financial/ozimek060223.ppt

2) Richard Garrick, Drill Advanced Aircraft Structures with PCD (Poly-Crystalline Diamond) Drills

3) Islam Shyha, Sein Leung Soo, David K. Aspinwall, Sam Bradley, Stuart Dawson, Cornelius J. Pretorius, Drilling of Titanium/CFRP/Aluminium Stacks, Key Engineering Materials Vols. 447-448(2010) 624-633

4) E. Brinksmeier, R Janssen, Drill of Multi-Layer Composite Materials consisting of Carbon Fiber Reinforced Plastics(CFRP), Titanium and Aluminum Alloys, CIRP Annals-Manufacturing Technology Vol.51, Issue1, (2002)87-90

5) 田村 昌一，　近藤 弘康，CFRP と軽金属のスタック穴あけ加工，栃木県産業技術センター研究報告 No.8(2011)49-51

KEIRIN

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

重点共同研究

次世代電気自動車のＥＭＩ高速計測システムの開発

長嶋　一晋*　黒内　利明*　坂本　憲弘*　松井　大介**

Development of EMI fast Measurement System for the Next Generation Electric Vehicle

Kazuyuki NAGASHIMA, Toshiaki KUROUCHI, Norihiro SAKAMOTO and Daisuke MATSUI

電気自動車には，国際的な電磁波規制が発効されており電磁的な安全適合が義務付けられている。この合否判定にかかる１回の試験時間が長いことから，正確な測定が出来ない問題が発生している。そこで，高速スキャン機能をもつスペクトラム・アナライザを活用して，従来法の計測時間を１／１０，約５分まで短縮可能な「ＥＭＩ高速計測システム」を開発したので報告する。電気自動車のＥＭＩ計測の効率化に寄与する実用化アプリケーションの開発及びシステム構築を実現した。

Key Words : EMI，電気自動車，電波暗室，インバータ回路

１　はじめに

電気自動車の技術的課題のひとつとして電磁波障害の問題がある。電気駆動用モータは，本体やインバータ回路から強力なノイズが発生するため，走行中に誤動作をひき起こす危険性がある。このため主要各国では，ノイズによる事故を未然に防止するため電気自動車に対する電磁波規制（米国 SAEJ551-5）が発効されている。

すでに市販されているハイブリッド型電気自動車は，エンジンの出力不足を電気モータでアシストする方式である。そのため，小型低容量タイプのリチウムイオン電池を搭載しているが，その持続時間は約１０分程度と極めて短い。ところが，電気自動車の放射性エミッション適合試験（以下，「ＥＭＩ計測」という）には，１回あたり計測時間が約５０分（４面×３成分で約１２時間）を要することから，測定中に電池が容量不足となり正確な測定ができない問題が発生している。そこで，電気自動車を短時間で高速かつ高精度に測定できるＥＭＩ計測技術の開発が求められている。

２　研究の方法

本研究は，電気自動車のＥＭＩ計測に要する計測時間の短縮を目的とし，米国自動車協会規格 SAE J551-5 JAN 2004『電気自動車における電磁界強度の測定方法及び実行レベル』に準拠し，これを中華人民共和国が国家基準GB/T 18387-2008として修正した規格をベースとして開発を行う。

２．１　計測システムの開発

本研究に用いる当センターの大型電波暗室と測定器室を下記に示す。直径５ｍ，耐荷重３トンのターンテーブルを装備し，自動車をはじめ大型機器も測定可能である。この電波暗室内に被測定用の電気自動車を配置し，周波数９ｋＨｚ～３０ＭＨｚの範囲における電界・磁界強度規制値を判定するシステムを構築する。また，電磁界波を検出するためループ型，ロット型アンテナとスペクトラム・アナライザを用いる。

図１　大型電波暗室

図２　測定器室

* 栃木県産業技術センター機械電子技術部
**協立電機株式会社

２．２　高速化の手法

ＥＭＩ計測の規格では，分解能バンド幅（ＲＢＷ）を２００Ｈｚ（９ｋＨｚ～０．１５ＭＨｚ）と９ｋＨｚ（０．１５ＭＨｚ～３０ＭＨｚ）の間隔で，周波数ポイント数４０２４個を測定することとなっている。計測時間の短縮には，この周波数のポイント数を効率良く計測する必要がある。

ところが，従来のスペクトラム・アナライザは，１回の掃引ポイント数が，１０００個程度と仕様で決められており４０２４個の周波数を自動計測するには，述べ５回も分割して測定を繰り返す必要がある。ここが本測定において最も非効率的なところである。このため，ＲＢＷを規格値以上に設定したり，周波数を間引くなどして測定時間の短縮をはかる方法がある。しかし，こうした方法では，測定値そのものの信頼を損なうなどの欠点がある。

そこで，高速スキャン機能をもつスペクトラム・アナライザ Agilent 製Ｅ７４０５Ａを活用する。当該機器は，従来型と比較し，約５倍（最大８．１倍）のスキャン性能がある。つまり，従来５回に分けて測定していたところを１回の掃引で４０２４個を計測する手法である。

次にスペクトラム・アナライザの待機時間の最適化を行う。通常，アナライザは，計測データを使用可能な形式のデータに生成するために複数のステップを実行している。また，非常にさまざまな機能や性能のレベルを備え，自動モードで精度の監視とデータの蓄積・更新を常時行っている。測定時間の短縮には，アナライザをＥＭＩ計測に必要な機能だけで動作させる必要がある。

そこで，最小構成のデバイスで起動するようにセットし，かつ時計やグラフィックス，あらゆる自動化機能を停止させる処置を施し，測定器自体のパフォーマンスを通常の約２０％まで向上させる。

さらに，ソフトウェアの効率化として，アンテナファクター･ケーブルロスのなどの補正係数処理を，スペクトラム・アナライザのスキャンごとに行うのではなく，計測の最終過程で１回のみ算術処理する手法により効率化を行う。

従来法と新システムの計測時間の比較を図３に示す。図の縦軸は，計測時間，待機時間，及び処理時間にかかる所要時間（ｓｅｃ）である。

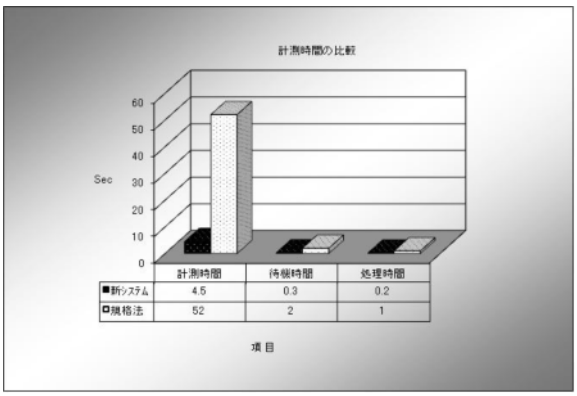


図３　計測時間の比較

３　結果及び考察

３．１　計測システムの構成

本研究により開発したシステムの全体構成とアプリケーションの実施例を下記に示す。図４の入力系には，受信アンテナを用途別に接続する。ループ型アンテナ：テセック製ＨＬＡ６１２０，ロット型アンテナ：ＥＭＣＯ製３３０１Ｂを使用した。スペクトラム･アナライザはAgilent製Ｅ７４０５Ａで計測を行うこととした。制御コントローラでは，計測結果の表示・印字，アナライザの計測条件変更，動作状況の監視，及びターンテーブルの位置制御の一括管理を行う。

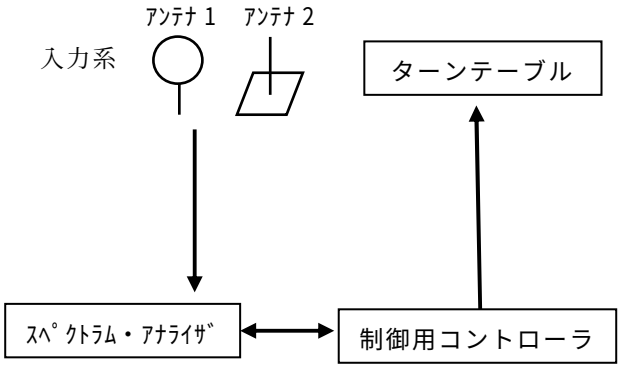


図４　システム構成図

図５は，電気自動車向けに開発した「ＥＭＩ計測アプリケーション」の外観である。環境設定画面の測定条件より１ｋＨｚ当たりのスキャン時間を変更することができようにした。最短測定モードでは４分５０秒で，１００ｍｓ／ｋＨｚモードでは規格に準じた測定が可能となった。次に，このアプリケーションを活用してＥＭＩ計測の誤差の検証を行った結果を述べる。

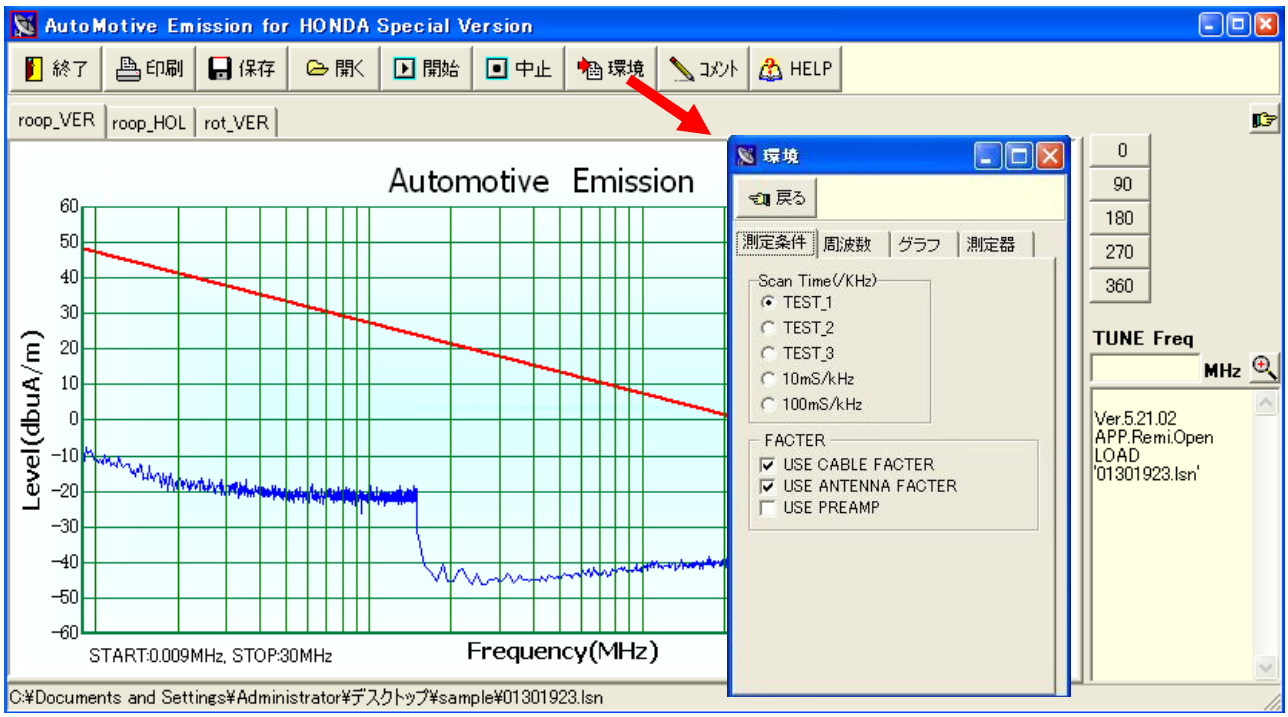


図５　ＥＭＩ計測アプリケーション

３．２　誤差の検証

標準信号発生器の出力を直接スペクトラム・アナライザＥ７４０５Ａへ入力し，従来法と新システムで比較をした結果を図６に示す。図の横軸は，周波数０．１５ＭＨｚ～３０ＭＨｚで，縦軸は磁界強度（ｄＢμＡ／ｍ）である。なお，試験条件として，アナライザの１ｋＨｚ当たりのスキャン時間を，従来法：１００ｍｓ／ｋＨｚ，新システム：０．２５ｍｓ／ｋＨｚとした。標準信号発生器は，確度±１ｄＢの Agilent 製８６５７Ａを用いた。

比較データから平均誤差が－１ｄＢ以下であることがわかった。この結果から，ＥＭＩ計測時間を短縮しても，許容範囲内の精度が得られると考えられる。

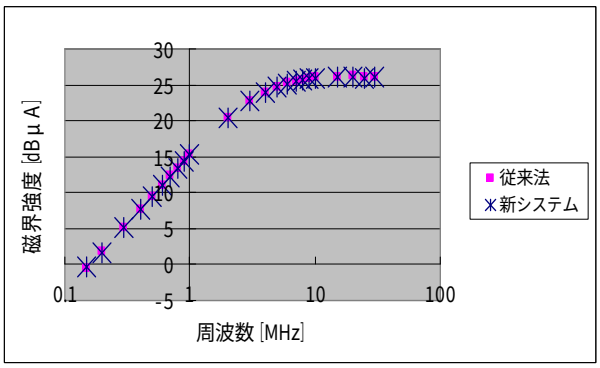


図６　従来法と新システムの検証

３．３　ソフトウェアの６４ビット化

現在の新オペレーションシステムが，６４ビットに移行していることをふまえ，ＥＭＩ計測アプリケーションの６４ビット化を試みた。

まず，今回開発したボーランド系３２ビット言語仕様のソースプログラムをもとに，マイクロソフト系６４ビットのビジネス仕様に変更する移植作業を行った。

そのための開発言語は，Microsoft Visual Studio 2010 を選択するものとした。次の移植作業には，ボーランド系のコンパイラに標準添付される「グラフ」及び「印刷」に関するビジュアルコンポーネントを使用しているため，これを代用させるための新たな方法を開発する必要がある。そこで，独自開発のＧＵＩ（Graphical User Interface）に変更し置き換えるものとした。さらに，文字列操作関数，例えば AnsiStrings 他は，すべてが ISO/IEC C++2011 に方言の統一をはかった。

しかし，制御に係わるＧＰＩＢ関数は，やや動作が不安定なところがあり，市場にて成熟していないことから他社製６４ビット版ドライバの性能依存には苦労している。図７は，開発したグラフ印刷結果を示す。

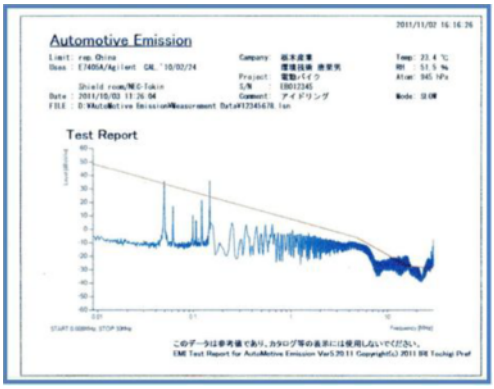


図７　グラフ印刷の結果

４　おわりに

電気自動車のＥＭＩ計測の効率化をはかり，試験時間の短縮をはかった。

次に，その成果を要約すると

１）　高速スキャン機能をもつスペクトラム・アナライザを活用したＥＭＩ高速計測アプリケーションを開発して大型電波暗室に適用した。

２）　ＥＭＩ計測の試験時間を従来法の１／１０・約５分まで短縮した。

３）　当該システムの平均誤差は，－１ｄＢ以内であり実用上許容範囲内である。

今後は，共同研究者の製品化モデル（マイクロソフト系６４ビット）での実機試験を行い，完成度を高めていきたい。また，アナライザのＦＦＴ機能を活用して１回の計測時間をさらに短縮したいと考えている。

謝　　辞

この研究にあたり，ＥＭＣアナライザの高速制御についてプログラミングの指導をしていただいたアジレント・テクノロジー㈱の池原司益氏に深く感謝いたします。

参考文献

1)“研究報告”栃木県工業技術センター
89(1990), 73(1991), 32(1992), 1(1993), 1(1994)
12(1994), 101(2002),91(2004)
黒内，清水，島田，坂本，大根田，荷見，山崎
2)電子情報通信学会
Vol.94 No82, EMCJ94-12(1994-06)
3)“成果普及講習会”中小企業庁，静岡県，栃木県
2-1(1993) 技術開発研究費補助事業
4) Noise Technical Report ㈱ノイズ研究所
Vol 21 No3～5

重点共同研究

高気孔率・低熱膨張性セラミックスフィルターの開発

松本　健一*　加藤　栄*　松本　泰治*　川島　健**　岡村　達也**　佐藤　渉**　荻原　俊夫***　横室　隆***

Preparation of Ceramics Filter Having High Porosity and Low Thermal Expansion

Kenichi MATSUMOTO*, Sakae KATO*, Taiji MATSUMOTO*, Takeshi KAWASHIMA**
Tatsuya OKAMURA**, Wataru SATO**, Toshio OGIWARA*** and Takashi YOKOMURO***

ゼオライト ABW の柱状結晶を用いてβ-ユークリプタイト多孔体を作製した。シリカ-アルミナ混合ゾル，メタカオリン，Li 交換ゼオライト A の３種類の出発原料からゼオライト ABW の合成を行い，シリカ-アルミナ混合ゾルから幅 0.1～0.5μm, 長さ 2～10μm の最も異方性が高いゼオライト ABW 粒子が得られた。その粒子から作製した多孔体を 1000～1250℃で焼成することで，気孔率 70%以上，耐熱性 1250℃，熱膨張係数 10^{-6} オーダー，均一な細孔径を持つβ-ユークリプタイト多孔体が得られた。また，焼成温度が多孔体の強度特性等に及ぼす影響を検討した。

Key Words: 低熱膨張性，高気孔率，多孔体，β-ユークリプタイト

１　はじめに

多孔質セラミックスは，熱や応力に強い性質を有するセラミックスに気孔の特性を持たせた材料であり，広範囲の分野で利用されている。代表例として，フィルター・耐火材・バイオリアクター・電池電極等が挙げられる。特に，フィルターとしては，セラミックスの耐熱特性から，高温排ガス中の微粒子除去に用いられている。高温排ガス浄化用セラミックスフィルターは，単に高耐熱性だけでなく，温度変化（サーマルショック）に耐えるため，熱膨張が限りなくゼロに近いことが求められる。また，粉塵除去容量と軽量化の点から，十分な強度を保ちつつ気孔率が大きいことが求められている。しかし，フィルター材料として従来から使用されているアルミナ，低熱膨張性セラミックスのコーディエライトでは，熱膨張係数が大きいこと，気孔率の増加に伴い強度が急激に下がることが報告されており，高気孔率・低熱膨張性の２条件を共に満たしていない。

針状や板状の異方性粒子によって成形された多孔質セラミックスは，空隙が多くなるため気孔率が極めて高くなるとともに，粒子同士の絡み合いにより高強度も発現する。β-ユークリプタイトは，結晶軸ごとに異なる熱膨張係数（αa=8.21，αb=－17.6（$\times10^{-6}$/K）（20－820℃））[1] を持つため，バルク材料としては熱膨張係数 10^{-7} オーダーが報告されている低熱膨張材料である。この材料は，ゼオライト ABW の加熱による非可逆的相変化（ゼオライト ABW→Anhydrous ABW→γ-ユークリプタイト→β-ユークリプタイト）により得られることが知られている [2) 3)]。

*産業技術センター　材料技術部
**吉澤石灰工業株式会社
***足利工業大学

そこで，本研究では柱状のゼオライト ABW を合成し，多孔体に成形，焼成することで，高気孔率を有し，かつ低熱膨張性の多孔質セラミックスを作製する。

２　研究の方法

２．１　ゼオライト ABW の合成

既報 [4] の合成方法にしたがい，次のとおりゼオライト ABW（以下，Li-ABW）を合成した。出発物質には，シリカゾル（日産化学:スノーテックス O）- アルミナゾル（日産化学:アルミナゾル 200）混合物（以下，ゾル），メタカオリン，Li 交換ゼオライト A（以下，Li-A）の 3 種類を用いた。メタカオリンは，栃木県関白鉱山産のカオリナイトを水ひ精製後，600℃で 4h 加熱処理したものを用いた。Li-A は粉末のゼオライト A（東ソー:A-4）を 1mol･dm^{-3} の $LiNO_3$ 水溶液により数回イオン交換して調製した。これらの出発原料に，LiOH 水溶液を撹拌しながら加え，バッチ組成 $2.5Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 275H_2O$ の水和ゲルを調製した。反応容器としてテフロン製密閉容器を用い，所定温度，所定時間，反応後，ろ過洗浄し，生成物を得た。生成物は X 線回折法により結晶相を同定し，走査型電子顕微鏡により形態観察を行った。

２．２　多孔質セラミックスの作製

ゾルから得られた柱状結晶の Li-ABW を使用した。Li-ABW を蒸留水に加え，スラリーを調製した。スラリーを脱水，成形，乾燥後，Li-ABW 成形体を作製した。成形体を大気雰囲気，900～1300℃で 1h 焼成することで，β-ユークリプタイト多孔体を作製した。

２．３　多孔質セラミックスの評価

得られた多孔質セラミックスについて，結晶構造をＸ線回折法（XRD）（RIGAKU;RINT2510H），形態観察を走査型電子顕微鏡（SEM）（JEOL; JSM-5410LV）及び電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）（JEOL; JSM-7400F），細孔径分布を水銀圧入式全自動細孔分布測定装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック; PASCAL140/240)，強度を万能材料試験機（島津製作所; AG-M1），熱膨特性を熱膨張試験機（マックサイエンス; TD5000S）により評価した。

３　結果及び考察

３．１　Li-ABW の合成

ゾル，メタカオリン，Li-A の 3 種類の出発原料から合成された生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。ゾルを出発原料とした場合，反応温度 110℃，反応時間 72h で Li-ABW の単相が得られた。メタカオリンから合成された生成物の XRD パターンより，反応温度 100℃，反応時間 48h の合成条件で Li-ABW の単相となることを確認した。Li-A を出発原料として得られた生成物の XRD パターンより，反応温度 100℃，反応時間 48h で Li-ABW の単相が得られることを確認した。

3 種類の出発原料から得られた Li-ABW の SEM 像を Fig.2 に示す。本研究で得られた結晶は出発物質により，粒径，異方性に大きな差が見られた。ゾルから生成された Li-ABW は，幅 0.1～0.5μm，長さ 2～10μm のアスペクト比が高い柱状結晶であった。メタカオリンから生成された Li-ABW は, 幅 0.1μm, 長さ 1μm 程度の一次粒子が凝集し，数十～数百 μm の大きさの塊状の結晶が得られた。Li-A から生成した Li-ABW は，幅 1μm，長さ 2～3μm の異方性の低い角柱状の結晶が得られた。

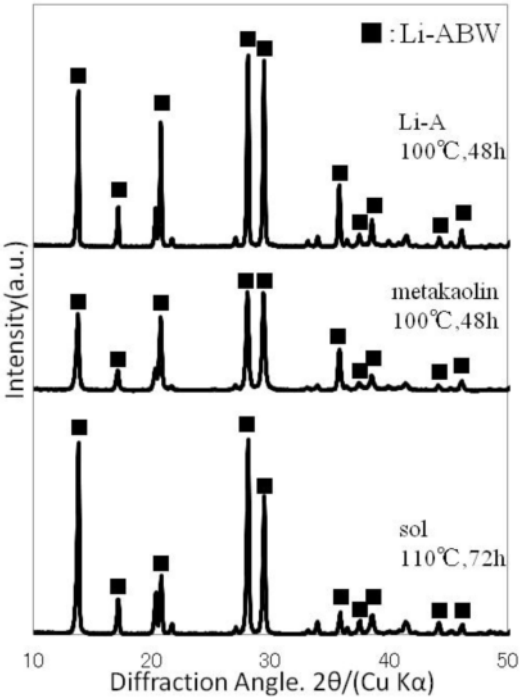


Fig.1 X-ray diffraction patterns of products from silica - alumina mixture sol at 100 for various times.

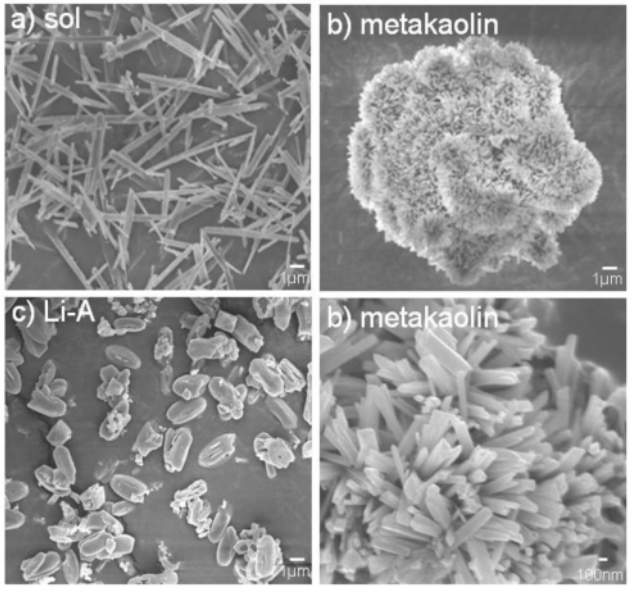


Fig.2 SEM images of zeolite ABW obtained from a) sol, b) metakaolin, and

３．２　多孔質セラミックスの焼成過程

ゾルを出発物質として合成された Li-ABW を用いて作製した Li-ABW 多孔体，及び 900～1300℃で焼成した多孔体の XRD パターンを Fig.3 に示す。焼成温度 900℃の試料では，Li-ABW の結晶構造は完全に分解し，主に γ-ユークリプタイトが生成され，わずかに β-ユークリプタイトの回折線が確認できた。950℃で焼成した試料では，γ-ユークリプタイトの生成量は減少し，β-ユークリプタイトが主生成物となることが確認できる。1000℃～1300℃の焼成試料では γ-ユークリプタイトの回折線は完全に消失し，β-ユークリプタイトの単相となることを確認した。これは, 既往の研究[2)3)]の Li-ABW の相変化結果とよく一致している。

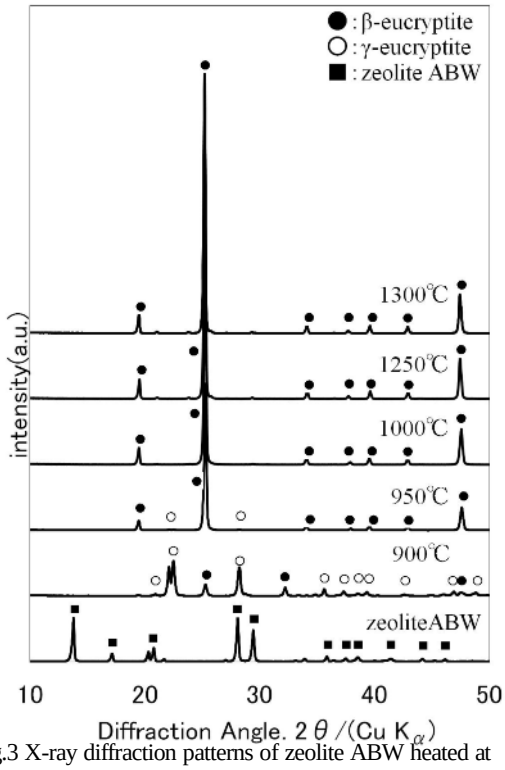


Fig.3 X-ray diffraction patterns of zeolite ABW heated at various temperatures for 1h.

焼成前の Li-ABW 成形体，焼成温度 1250℃で得られた β-ユークリプタイト多孔体の外観写真を Fig.4 に示す。外観からは焼成試料には，大きな変形は見られず，成形体の形状及び，大きさを保持することが確認された。

多孔体を形成する粒子の FE-SEM 像を Fig.5 に示す。原料の Li-ABW の粒子形態は柱状であり，焼成温度 1000～1200℃では形態に変化はなく，柱状を保っている。焼成温度 1250℃では粒子形態は丸みを帯びるものの, 結晶は柱状を保持する。しかし，焼成温度 1300℃では粒子は丸く変形し，形状を保持できないことが確認された。これは，β-ユークリプタイト粒子の耐熱温度が 1250℃までであることを示唆しており，β-ユークリプタイトの柱状粒子を維持した多孔体作製は，焼成温度 1000～1250℃で可能であることが確認された。

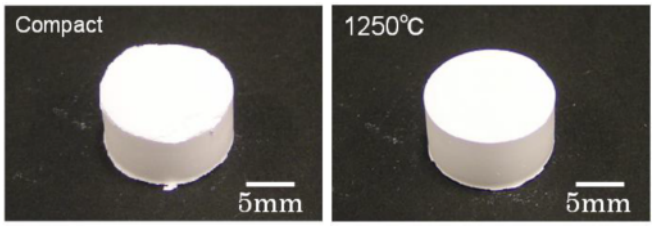


Fig.4 Photographs of Zeolite ABW porous compact and β-eucryptite porous ceramics heated at 1250℃ for 1h.

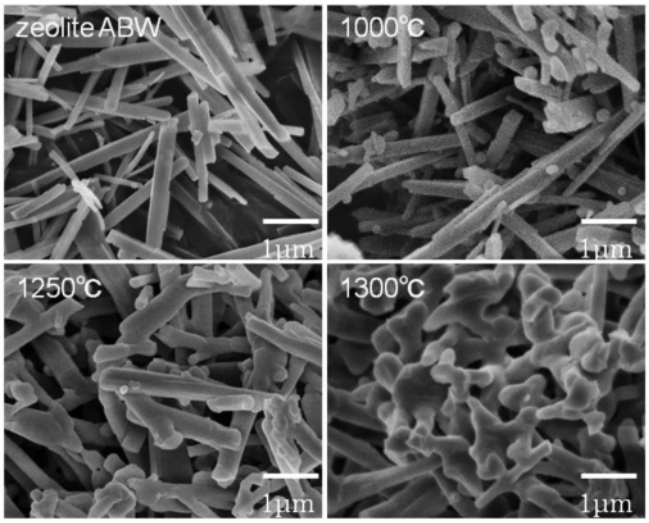


Fig.5 FE-SEM images of zeolite ABW heated at various temperatures

３．３　多孔質セラミックスの細孔特性

作製した試料の嵩密度, 気孔率, 平均細孔径を Table1 に示す。気孔率は嵩密度と β-ユークリプタイトの真密度を用いて算出した。作製試料の嵩密度は，焼成温度 1200℃以上でわずかに増大するものの 0.4～0.7g/ml 程度，気孔率 70～80%であり，加熱温度による大きな差がないことが分かる。平均細孔径は焼成温度によらず，0.53～0.62μm の範囲であった。これは，焼成温度の上昇によっても，粒子間の空隙が保持されていることを示唆している。焼成温度 1000℃，1250℃で作製した試料の FE-SEM 像を Fig.6 に示す。両焼成温度試料ともに 1μm 以下の細孔が多数存在し，粒子間の細孔が閉塞することなく，また，明らかに大きな空隙も存在しないことが FE-SEM 像から分かる。この結果は水銀圧入式全自動細孔分布測定装置による測定結果と良く一致しており，均一な細孔径を持つ多孔質セラミックスが作製できたことを示している。

Table1 Bulk density and porosity, pore diameter of products.

Heating temperature [℃]	Bulk density [g/ml]	Porosity [%]	Pore diameter [μm]
1000	0.47～0.57	75.7～79.7	0.62
1050	0.49～0.59	74.7～78.8	0.53
1100	0.48～0.59	75.0～79.2	0.54
1150	0.48～0.58	75.3～79.4	0.56
1200	0.49～0.62	73.5～79.0	0.57
1250	0.53～0.67	70.8～77.6	0.60

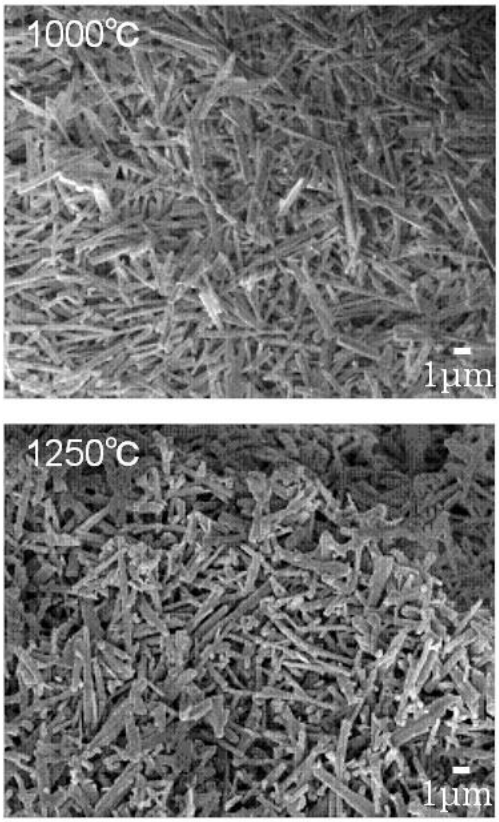
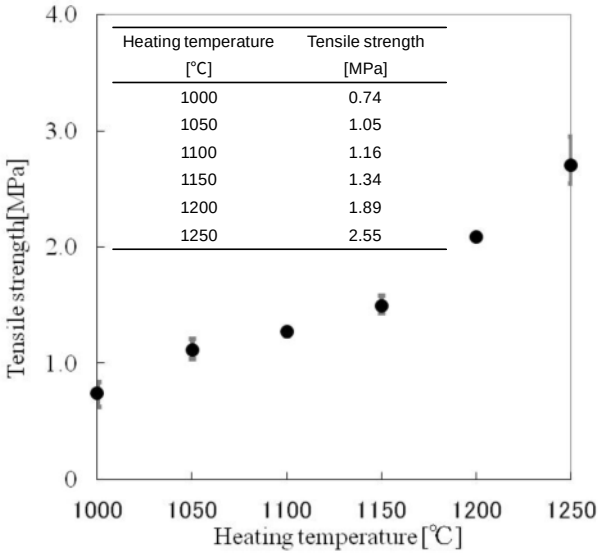


Fig.6 FE-SEM images of products obtained at 1000 and

３．４　多孔質セラミックスの強度

Fig.7 に作製試料の引張強度を一軸圧縮試験により評価した結果を示す。ここで，横軸は焼成温度，縦軸は引張強さを示す。また，各焼成温度で得た試料の FE-SEM 像を Fig.8 に示す。試料の引張強さは焼成温度の上昇に伴い増加し，焼成温度 1250℃で最大値を示した。これは，FE-SEM 像から分かるように，焼成温度の上昇につれ，粒子同士の接触部分における焼結が進行したためと考えられる。焼成温度 1000℃，1150℃では，粒子同士の接触点で焼結しているが，焼成温度 1200℃では，焼結が進行することで接触部分が面に拡大している様子が確認できる。さらに，焼成温度 1250℃においては，粒子同士が面により焼結し

ている部分が多数確認された。焼成温度による細孔径への違いが見られなかったことからも，1250℃までの粒子同士の焼結は，空隙が閉塞せず，粒子接触部分に限定して進行していることを示唆している。



Heating temperature [℃]	Tensile strength [MPa]
1000	0.74
1050	1.05
1100	1.16
1150	1.34
1200	1.89
1250	2.55

Fig.7 Tensile strength of products as a function of heating

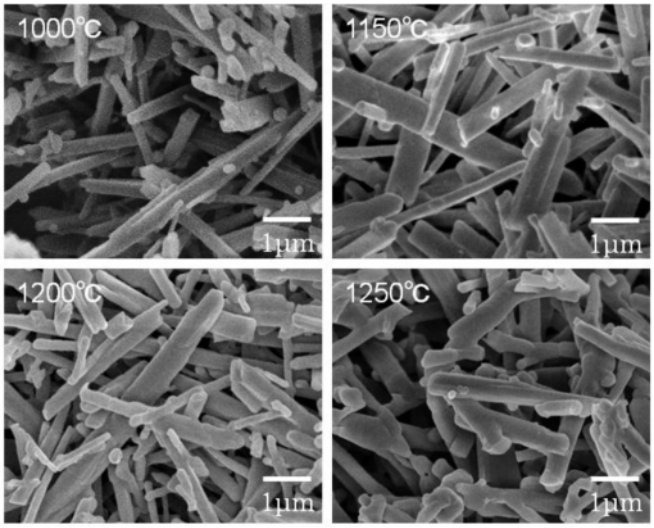


Fig.8 FE-SEM images of zeolite ABW heated at various temperatures

３．４　多孔質セラミックスの熱膨張特性

β-ユークリプタイト多孔体を加工し，Fig.9 に示すように方向の異なる熱膨張特性評価用試料①・②とした。焼成温度 1000～1250℃で作製した試料の熱膨張係数の測定結果を Table2 に示す。試料焼成温度による熱膨張係数への大きな差は確認されなかった。熱膨張係数は，測定温度 100℃以下では 10^{-7} オーダー示し，測定温度の上昇に伴い増加し，材料としては 10^{-6} オーダーのセラミックスであることが分かった。

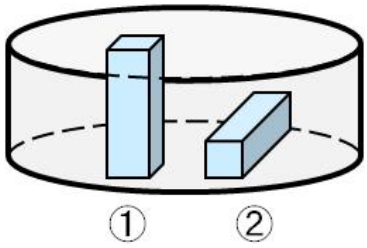


Fig.9 Thermal expansion test sample.

Table2 Thermal expansion coefficient of β-eucryptite porous ceramics. (calculate temperature:30-1000℃)

Heating temperature [℃]	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}$ [/K]	
	①	②
1000	-0.6～2.3	1.4～4.5
1050	0.5～3.8	1.8～4.9
1100	1.1～3.2	1.7～4.3
1150	-0.6～2.5	2.3～3.9
1200	-0.6～3.6	0.9～4.4
1250	0.9～2.4	1.5～4.2

４　おわりに

合成により得た Li-ABW の柱状結晶を用いて，β-ユークリプタイト多孔体を作製し，以下の結論を得た。

（1）ゾル, メタカオリン, Li-A の 3 種類の出発物質から Li-ABW の単相が合成され，粒子のアスペクト比は，ゾル＞Li-A＞メタカオリンであった。

（2）焼成温度 1000～1250℃において，気孔率 70%以上，耐熱性 1250℃，熱膨張係数 10^{-6} オーダー，均一な細孔径分布を持つβ-ユークリプタイト多孔体を作製した。また，焼成温度の上昇に伴い，粒子接触部での焼結が進行した。

（3）β-ユークリプタイト多孔体の引張強度は，焼成温度の上昇に伴い，増加した。

参考文献

1) Gillery, F.H and Bush, E.A.(1959) J. Am.Ceram.Soc., 42, 175-177

2) Kosorukov, A. A., Nadel, L. G., and Chirkov, A.S., Russian J. Inorg. Chem., 31, 503-506 (1986).

3) Newsam, J.M. ,J. Phys. Chem., 92, 445-452 (1988).

4) 佐藤隆恒，上原元樹，水野清，松本泰治，後藤義昭: 無機マテリアル学会第 119 回学術講演会要旨集，14-15 (2009)

重点共同研究

県産農産物に含まれる機能性物質を用いた新規高付加価値食品の開発

- イチゴペーストの色調及び機能性保持技術の開発-

伊藤　和子*　　阿久津　智美*　　宮間　浩一*　　山﨑　公位*　　風見　大司**

Development of New Foods Improved of the Quality Using Functional Materials Contained Farm Products of Tochigi Prefecture

Kazuko ITOH, Satomi AKUTSU, Koichi MIYAMA, Kimii Yamazaki, Daishi KAZAMI

生産量全国第一位を誇るイチゴの加工食品への利用拡大を目指し，イチゴペーストの色素安定化方法について検討を行い，イチゴ色素カリステフィン含有量が遮光条件で 20℃４週間保存後に 50%以上残存する安定化技術を確立した。また，確立した技術により，抗酸化性（ＯＲＡＣ値）・ポリフェノール量等の機能性には大きな変化はみられなかった。

この技術を用いて, イチゴあん及びイチゴドレッシングを作製し, 遮光条件において 20℃４週間保存し, 色調の変化を調査したところ，イチゴドレッシングでははっきりとした効果は得られなかったが，イチゴあんでは色調向上に有効な結果が得られた。

Key Words : イチゴ,カリステフィン,シクロデキストリン,ミョウバン,ＯＲＡＣ

１　はじめに

栃木県は，イチゴの生産量全国第一位を誇っている[1)]。

イチゴは豊富なポリフェノール成分が由来と思われる抗酸化活性が高いことが知られているが，その中でもアントシアニン色素は，機能性はもちろんであるが，食品の外観にも影響を与える重要な物質である。

イチゴペーストは鮮やかな赤色を有しており，天然色素資源として有望であると考えられるが，色調の安定性が低いという問題点があり，商品の付加価値向上や新製品開発等に現状ではほとんど活用されていない。

一方，消費者の天然嗜好，安全性に対する意識の高まり等により近年天然着色料が注目を浴び，食品・化粧品分野などにおいて天然色素の需要が高まっている。これらの背景から, イチゴペーストの有効利用技術の開発は, 市場が求める嗜好と安全性を両立した新規商品開発や付加価値の向上につながることが期待される。

そこで，イチゴペースト色調の安定化に取り組むとともに，色と機能性を保持した試作品の開発を行ったので報告する。

２　研究の方法

２．１　原料

イチゴは, 平成 23 年栃木県宇都宮産とちおとめを供試した。

２．２　試薬

イチゴペースト色調安定化に用いたα－シクロデキストリン，β－シクロデキストリン及びγ－シクロデキストリンは，㈱パールエースのデキシーパールを用いた。硫酸カリウムアルミニウム（以下ミョウバン），塩化ナトリウム及び塩化カルシウムは関東化学製を用いた。イチゴ色素カリステフィンはエクストラシンターゼ社のものを用いた。フェノール試薬は和光純薬製を用いた。没食子酸は Sigma 製を用いた。酢酸，炭酸ナトリウム，エタノールは関東化学製を用いた。

２．３　イチゴペースト色調安定化条件検討

２．３．１　前処理条件検討

イチゴの加熱処理と磨砕について，どちらを先に行うと色調が安定化するか検討した。加熱処理は電子レンジを用いてイチゴ 120g に対して 3 分間行い, 磨砕処理はフードプロセッサーを用いた。処理後，遮光条件下 20℃に保存し，１週間おきに４週間色調の変化を調査した。色調の測定は, 日本電色工業製の多光源分光測色計(SZ-ｼｸﾞﾏ　90)を用いて測定した。また，以下に述べる色調測定はすべて L*a*b*表色系を用いた。イチゴペーストの色調劣化は赤色度の低下と褐色度の増加が相まって進むことから, 赤色度は a*値で評価するとともに, 褐色度は b*/a*

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　株式会社カザミ

値で評価し，検討を行った。

２．３．２　各種塩及びシクロデキストリンを用いた色調安定化条件検討

塩化ナトリウム，塩化カルシウム，ミョウバン及びシクロデキストリン（α，β，γ）の割合を変えてイチゴに添加して磨砕を行った。その後密封して 98℃以上５分間加熱処理し，氷水中で急速に冷却した。その後，遮光条件下 20℃に保存し，１週間おきに４週間色調の変化を調査した。

２．３．３　カリステフィン量の測定

色調安定化条件での保存前後のイチゴペーストについて，阿久津らの方法[2)]にしたがってイチゴ色素量（カリステフィン量として評価）を測定し，安定化条件の妥当性について検討した。

イチゴペースト 4g 前後を精秤し，50%酢酸 20ml を加え，超音波洗浄装置（シャープ製）で 10 分間抽出を行った。１昼夜室温放置後，高速遠心機（日立製 CR22GⅢ）で 12,000rpm 15 分間遠心し上清を採取した。残渣に 50%酢酸 15ml を加えて同様に超音波処理及び遠心処理を行って上清を採取し，50ml に定容し測定試料とした。

抽出液及びカリステフィン溶液の 510nm における吸光度を分光光度計（島津製作所製 UV-2450）で測定し，カリステフィンを用いた検量線より濃度を算出した。

２．４　色調安定化条件による機能性評価

イチゴ色調安定化条件で保存前後のイチゴペーストについて，ポリフェノール量及びＯＲＡＣ法による抗酸化性を評価した。

２．４．１　ポリフェノール量の測定

イチゴペースト 3g 前後を精秤し，エタノール 12ml を加えてボルテックス後，超音波洗浄装置で 10 分間抽出を行った。高速遠心機で 12,000rpm 15 分間遠心し上清を採取した。残渣にエタノール 5ml と蒸留水 1.25ml を加え，同様の抽出操作を行った。上清を合わせ，25ml に定容し測定試料とした。

フォーリンチオカルト法[3)]により，没食子酸相当量としてポリフェノール量を算出した。

２．４．２　ＯＲＡＣ値の測定

食品機能性評価マニュアル集Ⅱ[4)]に準じ，マイクロプレートリーダー（TECAN 製 Infinite F200）を用いて測定した。

２．５　イチゴ色調安定化技術を用いた試作品の作製

確立した安定化技術を用いて，イチゴあん及びイチゴドレッシングを試作した。試作品を遮光条件下 20℃に保存し，１週間おきに４週間味噌用測色計（ミノルタ製 CR-13）を用いて色調の変化を調査した。

また，試作品の色調と味について，対照品と比較する形で１０人による官能評価を行った。

３　結果及び考察

３．１　イチゴペースト色調安定化条件検討結果

３．１．１　前処理条件検討結果

前処理条件を検討した結果，磨砕を行った後に加熱処理を行う方が，赤色度（a*値）の低下が少ないことがわかった。(図 1)。

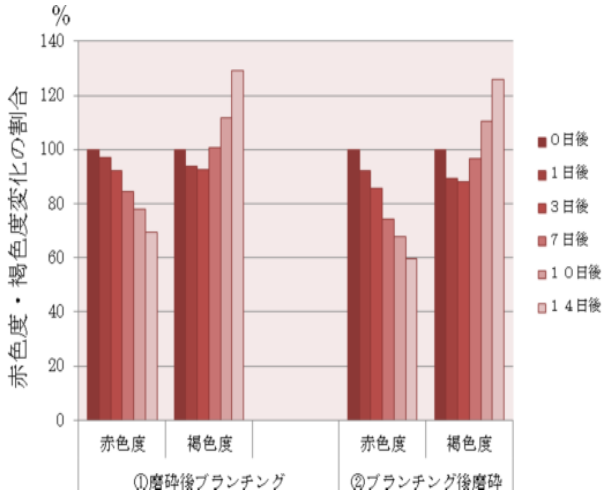


図１　前処理条件の違いによる赤色度・褐色度の変化（保存前の値を 100%として表示）

３．１．２　各種塩及びシクロデキストリンを用いた色調安定化条件検討結果

３．１．２．１　シクロデキストリンによる安定化検討

イチゴ色素カリステフィンは，主に共存するアスコルビン酸の酸化で生じたデヒドロアスコルビン酸及び 2,3-ジケトグロン酸によって分解される[5)]。アスコルビン酸は水溶性が非常に高いため，シクロデキストリン包接による安定化はできないが，アントシアニンなどの抗酸化物質側を包接して両者を安定化させる作用があることが報告されている[6)]。また，カリステフィンの糖鎖が自動酸化されることにより褐色化が進み，赤色度の低下とともにイチゴの色調劣化を引き起こしている[7)]。褐変防止にもシクロデキストリンが有効である可能性があることから，赤色度の低下抑制効果及び褐色化防止効果の２つの面から効果を検討した。

はじめにα，β，γ－シクロデキストリン単体による安定化検討を行った。その結果，α－シクロデキストリン（以下α－ＣＤ）は４週間後の赤色度安定化及び褐変抑制に，大きな効果は認められなかった。また，β－シクロデキストリン（以下β－ＣＤ）は，褐変抑制効果が認められるがイチゴペーストに対する比率が 0.25%を

越えると，作製直後から赤色度の減少が認められた。γ－シクロデキストリン（以下γ－ＣＤ）は，イチゴペーストに対する比率の上昇に伴って，赤色度安定化効果及び褐変抑制効果の上昇が認められた。しかし，コストの面から，1%以上の検討は行わなかった。

以上のことから，イチゴペーストに対してβ－ＣＤ0.25%，γ－ＣＤ1%を添加して色調評価した結果，単体で添加した場合よりも色調保持に大きな効果が得られた（図２，３）。

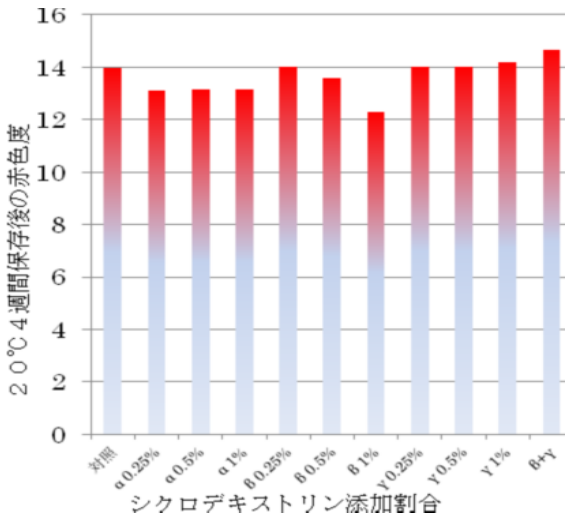


図２　シクロデキストリン添加割合の違いによる２０℃４週間保存後の赤色度

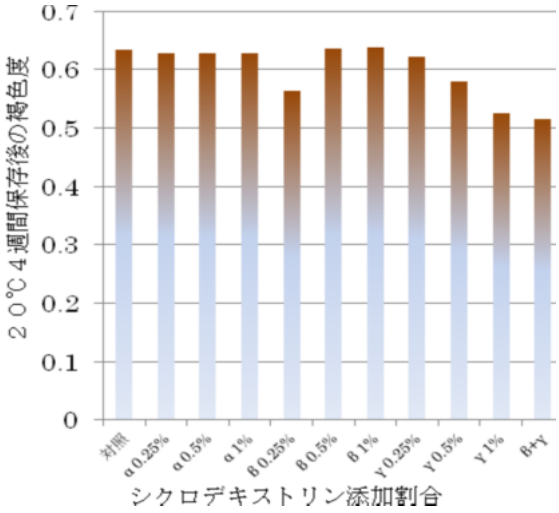


図３　シクロデキストリン添加割合の違いによる２０℃４週間保存後の褐色度

３．１．２．２　塩類による安定化検討

アントシアニン色素は無機塩類によって赤色度が増加するという報告[8]があり，食品に添加することが許可されている３種類の塩（塩化ナトリウム，塩化カルシウム，硫酸アルミニウムカリウム（以下ミョウバン））による安定化を検討した。

その結果，塩化ナトリウムをイチゴペーストに対して 5%添加した場合には，赤色度安定化効果及び褐変抑制効果が見られたが，2%では赤色度安定化効果は認められず，また褐色度が増加する傾向があった。

また，塩化カルシウムでは 2%及び 5%で赤色度安定化効果が見られたが，イチゴ果肉が固まってしまうという難点があった。

ミョウバンでは，0.1，0.2，0.5，1，2，5%において赤色度安定化効果及び褐変抑制効果が見られ，赤色度安定化効果については添加量が増えるにしたがって，効果が大きくなった。しかし，0.5%以上では，色調はオレンジ色に近くなる傾向があった。

３．１．２．３　シクロデキストリンとミョウバンによる安定化検討

３．１．２．１及び３．１．２．２の結果をもとに条件を絞り，β－ＣＤ0.25%，γ－ＣＤ1%を添加した場合（以下ＣＤ添加）において，ミョウバンの量を0.1，0.2，2%と変えた場合で色調がどのように変化するかを検討した。その結果，ミョウバンの量が増加する

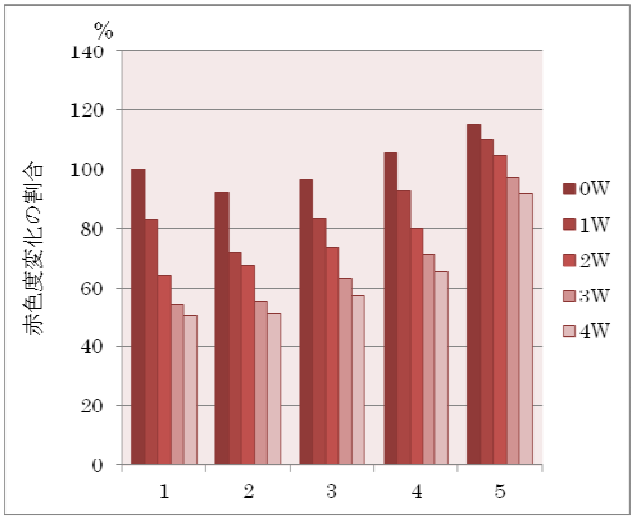


図４　シクロデキストリンとミョウバンによる赤色度安定化効果

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン 0.1%

４：ＣＤ＋ミョウバン 0.2%

５：ＣＤ＋ミョウバン 2%

対照０週の値（a*）を 100%として表示

にしたがって安定化効果も大きくなった(図４，５)。しかし，上述したように色調がオレンジ色に近くなる傾向も認められ，イチゴペーストとしては，0.2%が最もイチゴに近い色調であると思われた（図６）。

以上のことから，イチゴペースト色調安定化には，β－ＣＤ0.25%，γ－ＣＤ1%及びミョウバン 0.2%添加

する条件が最適と考えられた。

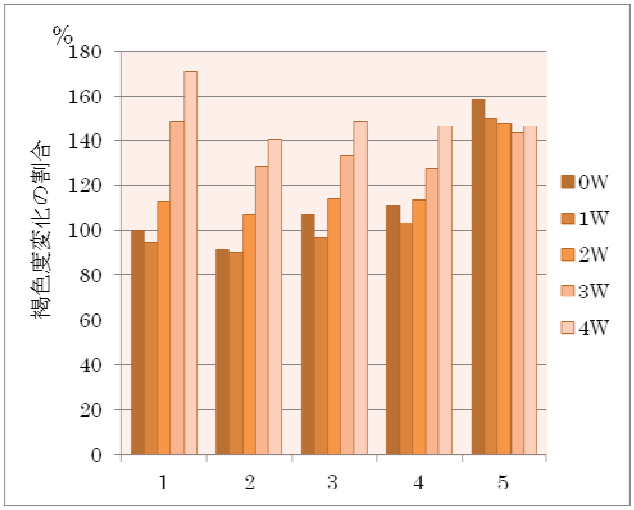


図５　シクロデキストリンとミョウバンによる褐変抑制効果

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン 0.1%

４：ＣＤ＋ミョウバン 0.2%

５：ＣＤ＋ミョウバン 2%

対照０週の値（b*/a*）を 100%として表示

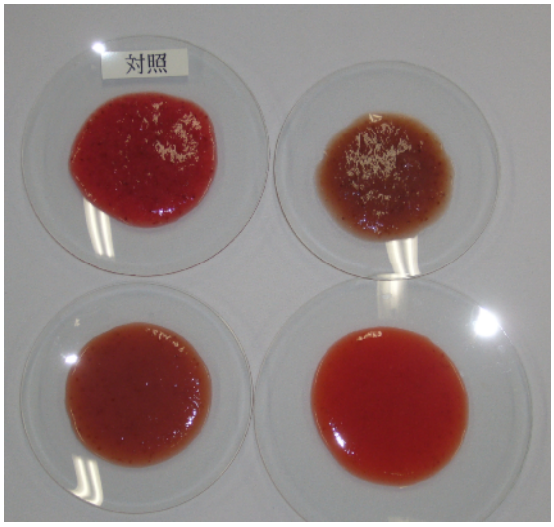


図６　イチゴペースト色調変化

左上：対照（作製直後）　右上：対照（４週保存後）

左下：ＣＤ＋0.2%ミョウバン（４週保存後）

右下：ＣＤ＋2%ミョウバン（４週保存後）

３．１．３　カリステフィン量残存率評価

イチゴペースト（対照）作製直後と 20℃４週間保存後の試料，またＣＤ添加及びＣＤとミョウバンを 0.2%添加した試料について，20℃４週間保存後の試料についてカリステフィン量を測定し，作製直後からの残存率を算出した。その結果，ＣＤ添加及びＣＤとミョウバン添加試料は，４週間保存後も 50%以上色素が残存していることがわかった（表１）。

表１　カリステフィン含有量及び４週間後残存率

	保存前	保存後	残存率
	(mg/100g)		(%)
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ	4.51	1.94	43.0
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ	4.74	2.60	54.9
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ＋ﾐｮｳﾊﾞﾝ	4.79	2.56	53.4

３．２　安定化条件によるイチゴ色素機能性評価

イチゴペースト（対照）作製直後と 20℃４週間保存後の試料，またＣＤ添加及びＣＤとミョウバンを 0.2%添加した試料について，20℃４週間保存後の試料についてポリフェノール量を測定して作製直後からの残存率を算出するとともに，ＯＲＡＣ法による抗酸化能を測定し，保存前後での変化を把握した。その結果，ポリフェノール量残存率（表２），ＯＲＡＣ値（表３）ともに，処理法による大きな変化はみられなかった。

表２　ポリフェノール含有量及び４週間後残存率

	保存前	保存後	残存率
	(mg/100g)		(%)
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ	5.23	4.10	78.4
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ	5.11	4.04	79.1
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ＋ﾐｮｳﾊﾞﾝ	4.98	4.01	80.5

表３　ＯＲＡＣ値の４週間後変化

	保存前	保存後	変化率
	(mg/100g)		(%)
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ	24.4	20.7	84.8
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ	23.6	20.3	86.0
ｲﾁｺﾞﾍﾟｰｽﾄ＋ＣＤ＋ﾐｮｳﾊﾞﾝ	23.9	19.9	83.3

３．３　イチゴペースト色調安定化技術を用いた試作品の作製

３．３．１　イチゴあんの作製

イチゴペースト色調安定化技術を一部変更した方法を用いてイチゴジャムを作製し，それを用いてイチゴあんを試作した。遮光条件下 20℃に保存し，１週間おきに４週間色調の変化を調査した。（予備試験で検討した結果，

イチゴペーストと比較して加熱工程が長いため，ミョウバンの量をより多くした方が色調安定効果があったことから，確立した条件よりミョウバンの量を 10 倍に増やして試作を行った。）

その結果，ＣＤとミョウバンを添加したあんでは，作製当初から赤色度が増加した（図５）。また，ＣＤを添加したあん，ＣＤとミョウバンを添加したあんで４週間後の褐色度が減少した（図６）。

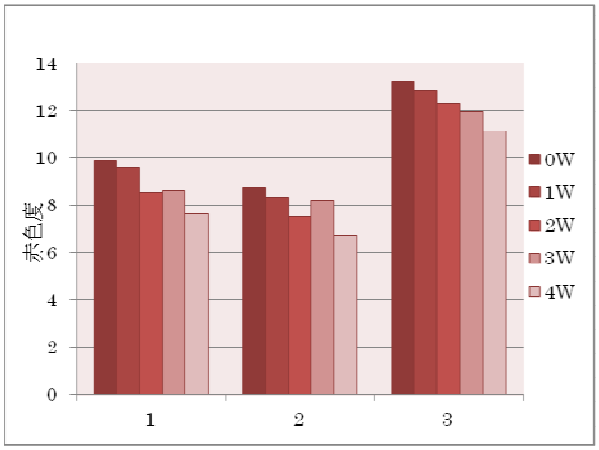


図７　イチゴあんの赤色度変化

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン　2%

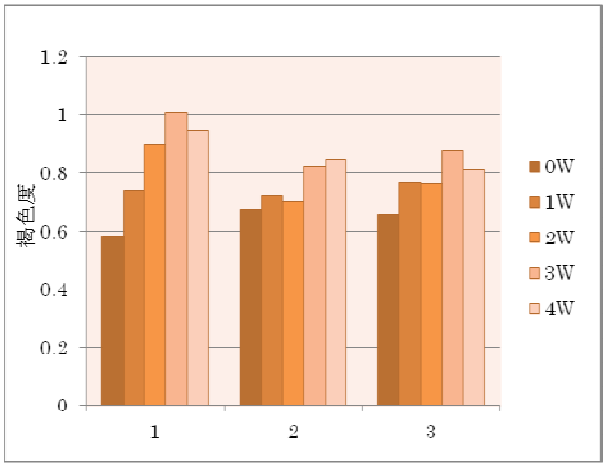


図８　イチゴあんの褐色度変化

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン　2%

また，試作したイチゴあんの色調と味に関する官能評価を 10 人で行ったところ，ＣＤ添加したあんは，対照と比較して色調は悪いが味は良いという評価が得られた。ＣＤとミョウバンを添加したあんは，対照と比較して色調が良く，味は同等という評価が得られ，イチゴあんの色調向上に有効と思われた。

表４　イチゴあんの官能評価結果

	色調	味
CD 添加	2．5	3．4
CD･ﾐｮｳﾊﾞﾝ添加	4．0	2．9

対照を３（標準）として５段階評価

（１：悪い　２：やや悪い　３：普通

４：やや良い　５：良い）

３．３．２　イチゴドレッシングの作製

イチゴペースト色調安定化技術を用いてイチゴドレッシングを試作した。遮光条件下 20℃に保存し，１週間おきに４週間色調の変化を調査した。

その結果，ＣＤとミョウバンを添加したドレッシングでは赤色度が若干増加した（図７）。また，ＣＤを添加したドレッシング，ＣＤとミョウバンを添加したドレッシングで４週間後の褐色度が若干減少した（図８）。

また，試作したイチゴドレッシングの色調と味に関する官能評価を 10 人で行ったところ，ＣＤ添加したドレッシング，ＣＤとミョウバンを添加したドレッシングともに，対照とほぼ同等という評価が得られた（表５）。

イチゴドレッシングはｐＨが 2.8～2.9 と低く，アントシアニン色素が比較的安定な状態であることと，糖類が少なく褐変が起こりにくいことから，今回の安定化技術では色調向上の効果が少なかったものと思われる。

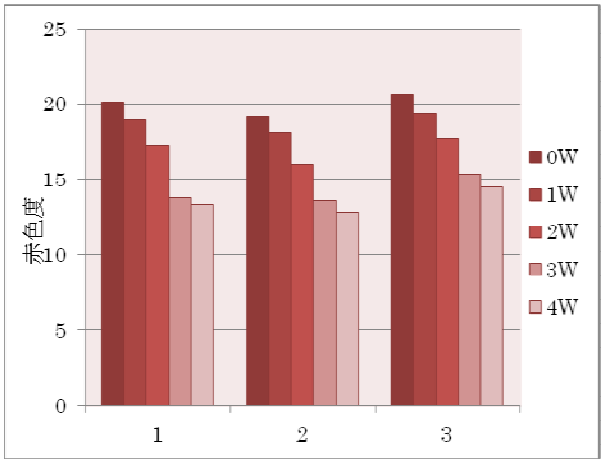


図９　イチゴドレッシングの赤色度変化

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン　0.2%

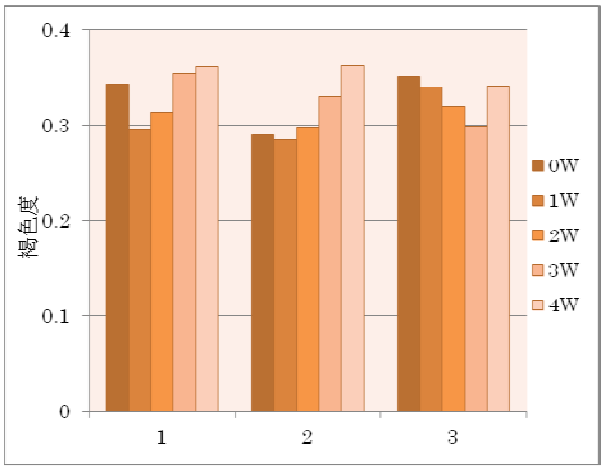


図１０　イチゴドレッシングの褐色度変化

１：対照　　２：ＣＤ添加

３：ＣＤ＋ミョウバン　0.2%

表５　イチゴドレッシングの官能評価結果

	色調	味
CD 添加	3．1	3．4
CD･ﾐｮｳﾊﾞﾝ添加	3．2	3．2

対照を３（標準）として５段階評価

（１：悪い　２：やや悪い　３：普通

４：やや良い　５：良い）

４　おわりに

シクロデキストリンとミョウバンを用いたイチゴペースト色素安定化技術を確立した。この技術を用いることにより，機能性（抗酸化性及びポリフェノール量）に大きな影響はみられなかった。

謝　　辞

本研究を行うにあたり，御指導いただきました宇都宮大学工学部　池田宰教授に深謝いたします。

参考文献

1) 栃木県　生産振興課編：2009 まるごと栃木の農水産物

2) 阿久津智美他：県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動，栃木県産業技術センター研究報告 No.7(2010)，75-79

3) 食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編：“食品機能性評価マニュアル集　第　集”，1-7，(2009)

4) 食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編：“食品機能性評価マニュアル集　第　集”，79-86，(2008)

5) 大庭理一郎他編：アントシアニン－食品の色と健康－，建帛社(2000)

6) 寺尾啓二：食品開発者のためのシクロデキストリン入門，日本食糧新聞社(2004)

7) 木村進他編：食品の変色の化学，光琳(1995)

8) 津久井亜紀夫：フィリピン産紫ヤム塊根粉末中のアントシアニン色素の安定性，日本家政学会誌，Vol.40, No.1(1989), 15-22

Ⅱ 共同研究

Cooperative Research

共同研究

任意形状付シームレス極細パイプの高精度加工技術の確立及び高効率製造装置の開発（第２報）

柏崎親彦*　相馬一美**　石川篤一***　碓井雄一****

The Establishment of the Highly Precise Processing Technique of the Arbitrary Shape Seamlessness Extra-Fine Pipe Dated and the Development of the High Efficiency Production Device(2nd Report)

Chikahiko KASHIWAZAKI, Kazumi SOUMA, Tokuichi ISHIKAWA, Yuuichi USUI

糖尿病で治療を受けている患者は全国に247万人おり，治療を受けていない「潜在」糖尿病患者も含めると740万人と推定されており，その増加振りが際立っている。糖尿病はすい臓で作り出されるインスリンの作用が不足して起こり，インスリン注射は，患者自ら1日数回行う自己注射型が一般的である。そのため，自ら注射するという心理的恐怖心も加わってインスリン自己注射治療に抵抗感を抱く患者が大変多い。注射針はその外径が細くなるほど注射の際の苦痛の軽減につながる。そのため，より針先径の小さな低痛型の注射針の登場が望まれていると伴に，治療費の低減にもつながる低コストなインスリン自己注射用の極細注射針の提供が，患者ならびに医療関係者，医療器具・医薬品メーカーから課題として挙げられている。本研究は，ステンレス製シームレス極細パイプを素材として用い，外径0.18㎜（34ゲージ）以下の任意テーパー形状付極細パイプにつぼめ成形できる加工技術の開発，ならびにその量産製造技術の開発を行い，現在ではまだ製品化されていない針先外径が0.18㎜以下のより低痛型インスリン自己注射用注射針の提供を実現する。本研究では，試作品の強度試験等を試験・測定し信頼性の評価を行ったので，この結果を報告する。

Key words : 糖尿病，インスリン，注射針

1　はじめに

糖尿病で治療を受けている患者は全国に 247 万人おり，治療を受けていない「潜在」糖尿病患者も含めると 740 万人と推定されている。急速な高齢化に加えて，食べすぎ，運動不足，ストレス，アルコールの飲みすぎなど，現代社会が抱える生活習慣そのものが糖尿病の大きな原因になっている。そのため，糖尿病患者数は H14 から H17 の 3 年間で 8%も増加しており，同じ期間における高血圧性疾患(2.8%減)，脳血管疾患(6.8%減)，悪性新生物(0.8%増)などの主な傷病と比較すると，その増加振りが際立っている。

糖尿病はすい臓で作り出されるインスリンの作用が不足して起こる。糖尿病治療の大きな柱の一つとして薬物療法が挙げられ，なかでもインスリンを注射で補充するインスリン療法が代表的治療法である。インスリン注射は，患者自ら１日数回行う自己注射型が一般的である。そのため，

自ら注射するという心理的恐怖心も加わってインスリン自己注射治療に抵抗感を抱く患者が大変多い。

注射針はその外径が細くなるほど注射の際の苦痛の軽減につながる。そのため，より針先径の小さな低痛型の注射針の登場が望まれている。しかも，全世界的に増え続ける患者に対して苦痛の低減のみならず，治療費の低減にもつながる低コストなインスリン自己注射用の極細注射針の提供が，患者ならびに医療関係者，医療器具・医薬品メーカーから課題として挙げられている。

本研究は，板材に代えて継ぎ目が現れる心配のないステンレス製シームレス極細パイプを素材として用い，外径 0.18㎜（34ゲージ）以下の任意テーパー形状付極細パイプにつぼめ成形できる加工技術の開発，ならびにその量産製造技術の開発を行い，現在ではまだ製品化されていない針

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
**　株式会社　共伸
***　株式会社　チュウリツ
****　独立行政法人　産業技術総合研究所

先外径が0.18mm以下のより低痛型インスリン自己注射用注射針の提供を実現する。産業技術センターでは，素材，製品，金型等の形状精度や機械的強度等を試験・測定し信頼性を評価する。本年度は，素材の改良やつぼめ金型の形状決定の参考データとするため，成形後のパイプの表面性状や耐破損性の評価を行った。

２　研究の方法

インスリン自己注射用注射針は，ＪＩＳ　Ｔ３２２６：２００５で規定されている。事業化を進める上で，つぼめ成形した極細パイプが，その基準を満たしているか評価することは重要なことである。この研究では，簡易な方法として，外観の評価はデジタル顕微鏡で行った。また，表面粗さや耐破損性の評価も行った。

２．１　デジタル顕微鏡

図１にデジタル顕微鏡の外観を，表１にその仕様を示す。

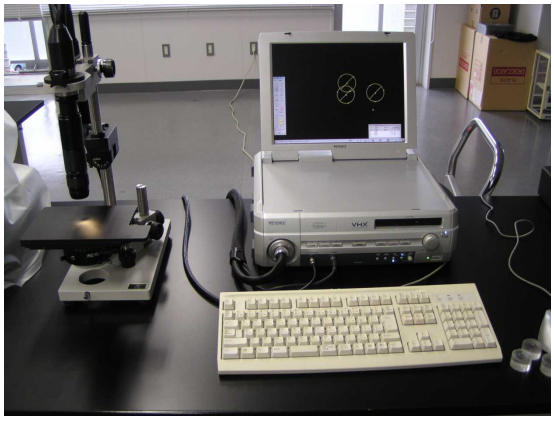


図１　全体外観

表１　デジタル顕微鏡の仕様

項目	仕様
メーカ	キーエンス社
型式	VHX-100
倍率	25～3000倍
画素数	211～1800万

２．２　表面粗さ測定験

図２に表面粗さ測定機の外観を，表２にその仕様を示す。

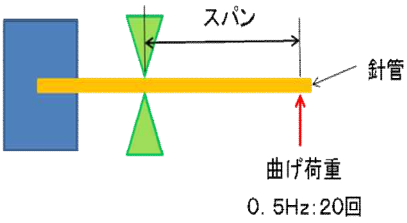
図２　全体外観

表２　表面粗さ計の仕様

項目	仕様
メーカ	テーラーホブソン
型式	フォームタリサーフ　Ｓ６
分解能	13nm
測定範囲	10mm

２．３　耐破損性及び曲げ強さ試験

針管の耐破損性について，その評価方法は，医療用具製造用ステンレス鋼ニードルチュービング　ＩＳＯ　９６２６－２００１　に規定されている。試験方法の概要を図３に示す。



タイプ	曲げ角度(度)
標準	25
薄肉	20
超薄	15

ミリサイズ	スパン(mm)
0.2	6±0.1
0.23	6±0.1
0.25	8±0.1

図３　耐破損性試験方法

曲げ強さについて，その評価方法は，ＪＩＳ　Ｔ　３２０９－２００５　滅菌済み注射針 に規定されている。試験方法を図４に示す。針管を曲げ半径5.0㎜で90°曲げて折れないことが規定されているものである。

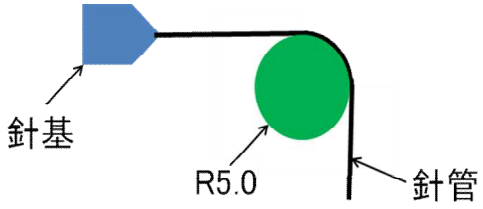


図４　曲げ強さ試験方法

３　結果及び考察

３．１　市場品の寸法測定

デジタル顕微鏡を使用して，市場品の外径，表面の状態について測定・観察した。測定状況を図５，６に示す。外径は0.20㎜，表面にキズ等はなく，テーパ状に緩やかに径が変化していることがわかる。

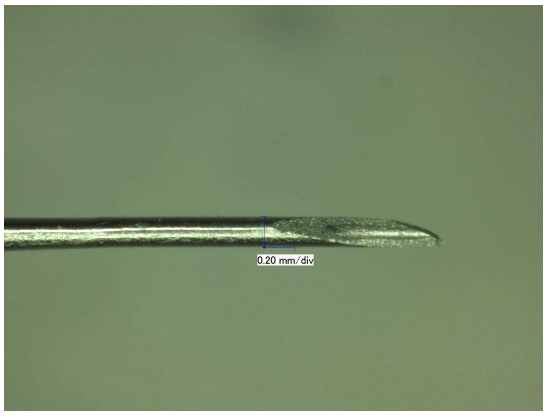


図５　市場品の外径

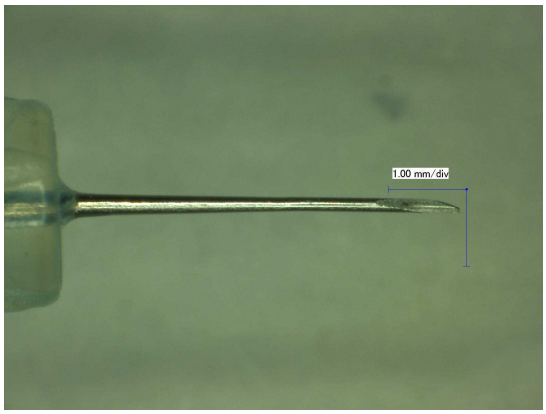


図６　市場品の外観

試作品の表面状態について観察した。測定状況を図７，８に示す。市場品と違い，ストレート部とテーパ部に分かれ，表面にはダイスによる，引目が見られる。

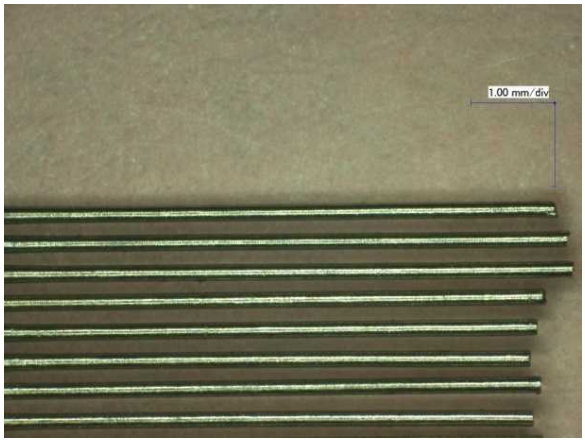


図７　試作品の全体外観

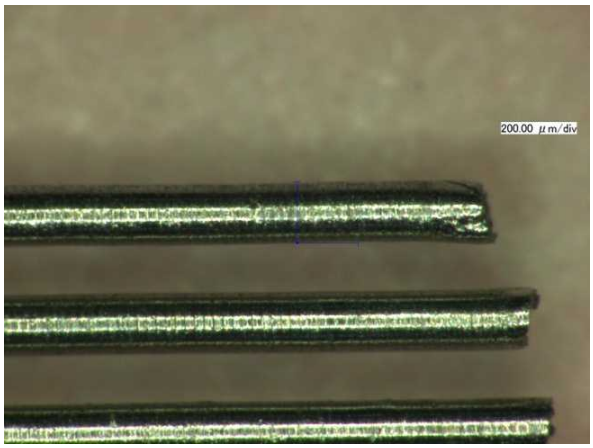


図８　試作品の外観

３．２　表面粗さ測定

表面粗さ計を使用して，素材表面と試作品の表面の粗さを測定した。粗さ方向は，パイプの軸方向である。

測定状況を図９，10に示す。素材表面の粗さは，Ra:0.1146μm，Rz:1.2614μm であった。試作品の表面粗さは，Ra:0.2435μm，Rz:1.8925μmであり，加工により，1.5～２倍程度の増加となった。今後は，粗さの低下に向け，つぼめ加工用潤滑油をスピンドル油（粘度３０番）から高粘度に変更し試みる。

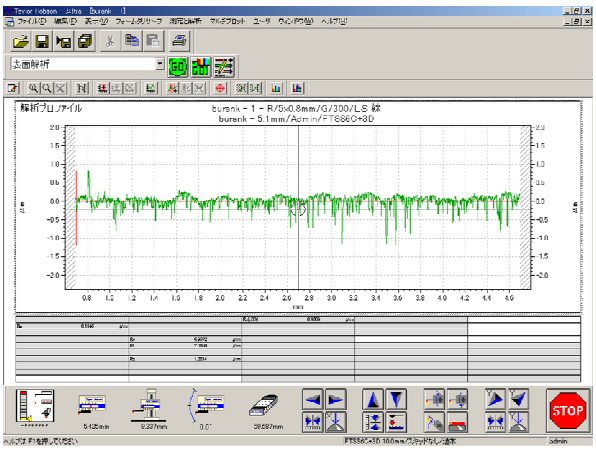


図９　素材表面の粗さ

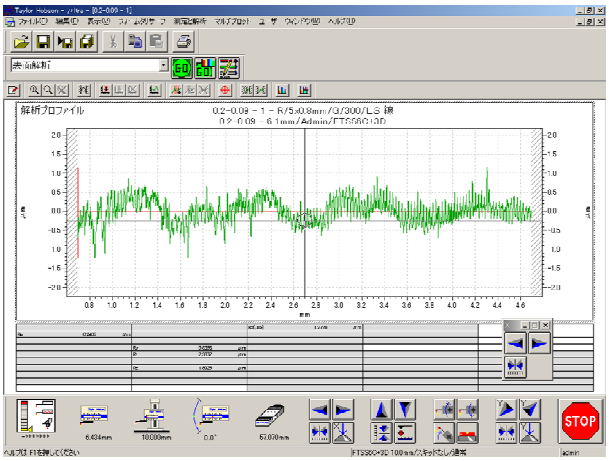


図10　試作品表面の粗さ

３．３　耐破損性及び曲げ強さ試験

試作品のストレート部や素材について，耐破損性及び曲げ強さ試験を行った，表面には，亀裂，破損は見られなかった。強度の信頼性が確認できた。

４　おわりに

つぼめ成形後のパイプの評価を行い，以下の点が明らかとなった。

(1) つぼめ加工により，表面粗さが1.5～２倍程度増加することがわかった。

(2) 試作品の耐破損性や曲げ強さを評価し，信頼性が確認できた。

KEIRIN

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

共同研究

プロトラクタ標準校正方法の構築

松本　公巳子*　長嶋　一晋*　倉澤　安行**　牛久　栄二**

Construction of the Standard Calibration Method for the Protractor

Kumiko MATSUMOTO,Kazuyuki NAGASHIMA,Yasuyuki KURASAWA and Eigi USHIKU

角度測定器「プロトラクタ」の，角度標準を満たした校正方法の提案を行った。従来の校正方法では，計量法校正事業者認定制度（以下，ＪＣＳＳ）で認定された範囲での方法ではないため，既に認定を受けている自己校正機能付きロータリエンコーダ（以下，ＳｅｌｆＡ）が内蔵されたテーブルを用いて校正し，角度標準を満たすことを可能にした。

key words :　プロトラクタ　SelfA　角度標準　JCSS

１　はじめに

プロトラクタは，図１のように角度計にブレード２本を装着させ，ブレードのなす角度を表示する角度測定器である。産業界において，板金加工，材木加工などの加工分野や建築分野など幅広い業種で使用されている。㈱マルイテクノはプロトラクタの製造・販売をし，また独自の方法で校正事業を行っているが，ＪＣＳＳの角度区分の種類には「プロトラクタ」が無いこともあり，角度トレーサビリティ体系に則した評価方法ではない。しかし，ユーザからのＪＣＳＳ登録への要望が高いため，本研究ではＪＣＳＳ認定可能な範囲での校正方法を構築する。

図１　プロトラクタ

計測標準における角度標準は，２００２年に産業技術総合研究所が図２の「等分割平均法を用いた自己校正機能付きロータリエンコーダ」の開発に成功した1)2)3)。開発機器は，世界最高測定能力０．０１秒を達成し国家標準器となった。近年，校正事業者による校正サービスが可能となり，㈱マルイテクノは，２００９年に図３のＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルでＪＣＳＳの認定を受けた実績がある（当時は丸井計器㈱）。そこで，同社が既存技術として所有する校正技術を発展させ，角度トレーサビリティ体系に則したプロトラクタ校正が可能であると考えた。

図２　角度の国家標準器（産総研保有）

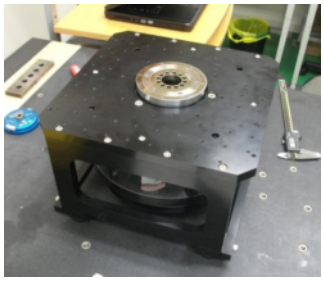


図３　SelfA内蔵回転ﾃｰﾌﾞﾙ（㈱マルイテクノ保有）

２　研究の方法

プロトラクタ標準校正方法として，２つの提案を行った。

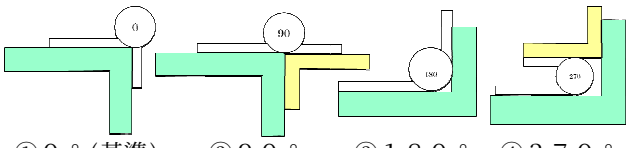
提案１：ＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルとオートコリメータを用いてスコヤを校正し，そのスコヤを用いてプロトラクタを校正する２段階の校正方法。

提案２：ＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルを用いてプロトラクタを直接校正する方法。

提案１，２ともに，不確かさ６０秒以内を目標とした。

２．１　提案１

現在プロトラクタの社内校正方法は，図４のようにスコヤを用いて９０°ごとに校正を行っているが，購入メーカで校正されたスコヤを用いているため，角度標準を満たしていない。そこで，ＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルを用いてスコヤを校正すれば，従来の方法を活かしたまま角度標準を満たすことが可能となる。



①０°(基準)　②９０°　③１８０°　④２７０°

図４　従来の校正方法

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
**　株式会社マルイテクノ

提案１では，事前にＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルでオートコリメータ校正する。

そして，図５のようにＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブル上にスコヤを固定する。次に，ミラー台を準備する。ミラー台は底面を３点支持にし，安定性を持たせる。ミラー台の側面に付いている２つの突起をスコヤ面に押し当て，ミラーの傾き角度をオートコリメータで測定する。ミラー台をスコヤの面に沿って移動させ，オートコリメータの読み値からスコヤ１辺の真直度を測定する。更に，ＳｅｌｆＡ回転テーブルを９０°回転し，同様にもう１辺の真直度測定する。２辺の真直度よりスコヤの直角度を算出する。

その後，校正した複数のスコヤを用いて，図４の従来方法でプロトラクタを校正する。

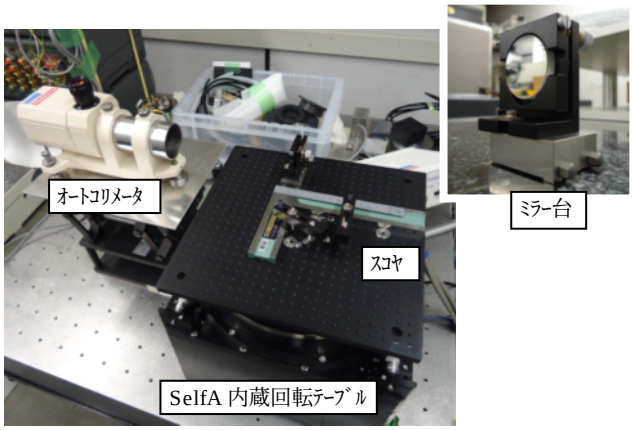


図５　提案１の方法

２．２　提案２

提案１では，プロトラクタを校正できる角度が９０°ずつの４カ所のみで，それ以外の角度は校正できない。そこで，プロトラクタを直接ＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルに設置し，様々な角度において校正可能とする方法を提案した。

図６のように，ＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルに２本のバーを配置させる。１本はＳｅｌｆＡ内蔵回転テーブルの筐体に固定し，もう１本は回転テーブルと一緒に回転する。２本のバーがなす角度にプロトラクタを挟み，校正を行う。

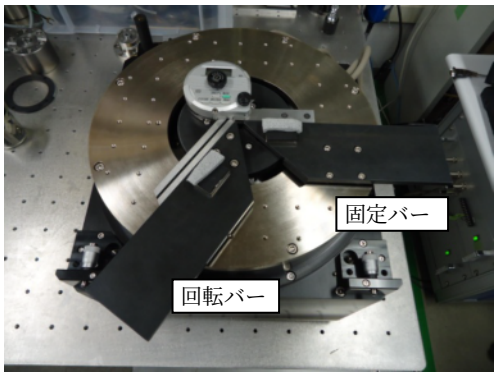


図６　提案２の方法

２．３　不確かさの算出

上記の提案でプロトラクタ校正を行った場合，角度トレーサビリティ体系は図7のようになる。

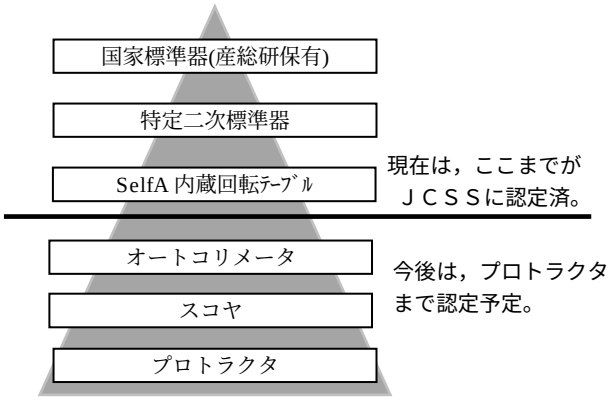


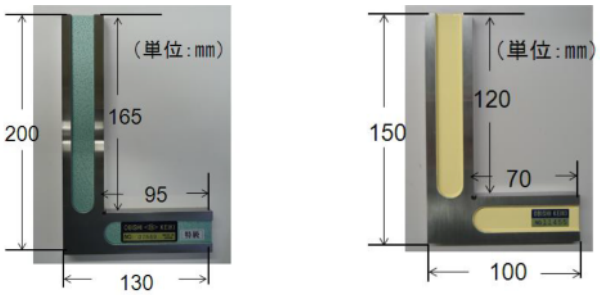
図７　角度トレーサビリティ体系

校正値は，様々な要因により誤差が生じ，ばらつきを持って算出される。このばらつきを不確かさといい，値が小さいほど校正値が正確である4）。ＪＣＳＳ申請には，不確かさの算出が必須になるため，それぞれの提案において不確かさを求める。プロトラクタの不確かさには，国家標準器からスコヤまでの不確かさも含まれる。

３　結果及び考察

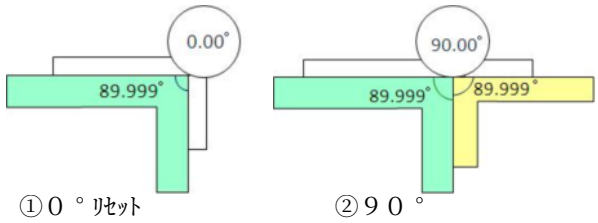
３．１　提案１の結果と不確かさ算出

図８の２本のスコヤを提案１により校正を行い，直角度を算出した。その後校正したスコヤを用い，プロトラクタの校正を行った。

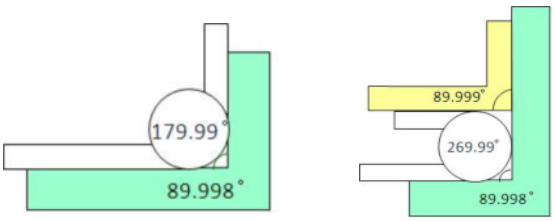


内側：89.998°（−6.616″） 外側：89.999°（−3.455″）	89.999°（−2.587″） 89.999°（−3.788″）

図８　スコヤの直角度（()内は直角度からの狂い）



①０°ﾘｾｯﾄ　　②９０°



③１８０°　　④２７０°

図９　プロトラクタ校正

図９①で，プロトラクタを０°リセットとした。②は，①にもう１本のスコヤを配置し，プロトラクタを89.999°回転させた。その時プロトラクタは，90.00°を示しており，基準としているスコヤとプロトラクタの表示のずれは，90.00－89.999＝0.001°であった。

③は，①から360－89.998－89.999＝180.003°回転しており表示のずれは，179.99－180.003＝－0.013°であった。④は，③から89.999°回転しており表示のずれは，269.99－（180.003+89.999）＝－0.012°であった。

提案１において，不確かさの算出を行った。プロトラクタの不確かさは，国家標準器，特定二次標準器，Ｓｅｌｆ A内蔵回転テーブル，オートコリメータ，スコヤの不確かさを含んでいる。表１に国家標準器からスコヤまでの不確かさを示す。Ｓｅｌｆ A内蔵回転テーブルの不確かさは，昨年の共同研究実績5)により，１．３秒から０．３６１秒に低減した。表２に，プロトラクタの不確かさを示す。提案１での不確かさは４７秒程度であり，目標の６０秒以内は達成した。

表１　スコヤまでの不確かさ

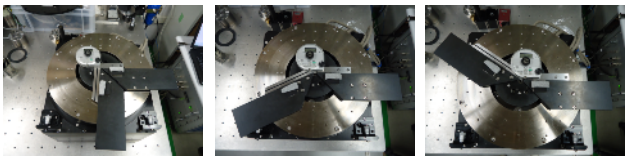
機器	不確かさ[秒]
①国家標準器の不確かさ(k=2)	0.01
②特定二次標準器までの不確かさ(k=2)	0.013
③SelfA回転ﾃｰﾌﾞﾙまでの不確かさ(k=2)	0.361
④ｵｰﾄｺﾘﾒｰﾀまでの不確かさ(k=2)	0.384
⑤ｽｺﾔまでの不確かさ(１本分)（k=2)	0.608

表２　提案１のバジェット表

不確かさ要因	不確かさ[秒]
①スコヤの合成標準不確かさ(2本分)	0.608
②プロトラクタ分解能	20.785
③測定の再現性	10.392
④測定の繰り返し性	0.0015
不確かさ(k=2)	**46.492**

３．２　提案２の結果と不確かさ算出

提案２により校正した結果を図１０に示す。



SelfA：０°　　SelfA：60°回転　　SelfA：120°回転

ﾌﾟﾛﾄﾗｸﾀ:0°ﾘｾｯﾄ　　ﾌﾟﾛﾄﾗｸﾀ:59.99°　　ﾌﾟﾛﾄﾗｸﾀ:119.99°

図１０　提案２での校正

この方法は，高価なオートコリメータを必要とせず，また様々な角度において校正することが可能となる利点があると考えられた。しかし，図１１のようにバー２本では設定できない角度が存在したため，スコヤを併用することで測定可能な角度範囲を確保することが可能であった。スコヤを用いるとスコヤの校正時に，結局オートコリメータが必要となる。

更に，プロトラクタに付いている２本のブレードは同一線上にないため，プロトラクタを図１２のように設置した場合，固定バーと回転バーが平行移動しないため，校正ができないことが分かった。

以上より，一部の角度については校正できないものの，Ｓｅｌｆ A内蔵回転テーブル上に直接校正するため，直感的に理解しやすい方法であった。提案２においても不確かさを算出し，表３に示す。提案１と比べて２本のバーの真直度の不確かさが追加されるため，不確かさが大きくなったが，６０秒以内であることを確認した。

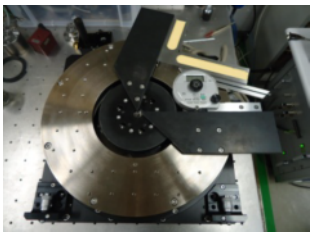


図11　ｽｺﾔが必要な角度

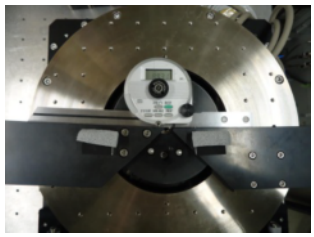


図12　校正できない角度

表３　提案２のバジェット表

不確かさ要因	不確かさ[秒]
①スコヤの合成標準不確かさ(1本分)	0.304
②バーの不確かさ	13.380
③プロトラクタ分解能	20.785
④測定の再現性	10.392
⑤測定の繰り返し性	5.692
不確かさ(k=2)	**53.633**

４　おわりに

今回，２つのプロトラクタの標準校正方法の提案し，検討を行った。提案１では，スコヤをＳｅｌｆ A内蔵回転テーブルで校正し，そのスコヤでプロトラクタを校正する，

従来方法を活かしながら角度トレーサビリティを満たす方法である。提案２は，Ｓｅｌｆ Ａ内蔵回転テーブルの回転を利用し，プロトラクタを直接校正する方法である。

㈱マルイテクノとの打ち合わせ結果，提案２では図４の９０°付近での校正ができないため，ＪＣＳＳの申請の際は，提案１で行うこととした。ＪＣＳＳ申請には，様々な技術マニュアルがあり, 今後も実証実験により必要なデータの蓄積を行っていく。更に，現在ＪＣＳＳの角度分野において，プロトラクタの項目が存在しないため，新たな登録項目として追加しなくてはならない。しかし，認定されれば日本初ＪＣＳＳ認定のプロトラタ校正の登録事業者になり, 他企業との製品の差別化や校正事業者としての信頼性向上が期待できる。

謝辞

本研究を実施するにあたり，多大なご指導をいただいた産業技術総合研究所計測標準研究部門渡部司主任研究員に深く感謝申し上げます。

参考文献

1) 渡部司ら：”ロータリエンコーダの高精度校正装置の開発” 精密学会誌,vol.67,No.7,1091-1095(2001)

2) T.Watanabe, H.Fujimoto, T.Masuda :Self-Calibratable Rotary Encoder .,Journal of Physics :Conference Series13.,240-245,(2005)

3) 渡部司：”ロータリエンコーダに角度標準は必要か”産業技術総合研究所 Synthesiology.,vol1.,No.4,(2008)

4) JCSS：”測定の不確かさに関する入門ガイド ”

5)栃木県産業技術センター　研究報告No.8(2011),13-16

共同研究

有害物質フリー高機能めっき技術の開発

伏木　徹*，柳田　治美*，飯塚　一智*，桑名　朗**，
斎藤　哲男**，大和　亜矢**，鈴木　幸恵**，上野　小百合**

Development of Toxic-Substances Free and Advanced Functional Plating Technology

Toru FUSEGI, Hiromi YANAGITA, Kazutomo IIZUKA, Akira KUWANA,
Tetsuo SAITO, Aya YAMATO, Sachie SUZUKI, Sayuri UENO

パルス電解 Ni-Co-W 合金めっき，鉛フリー無電解 Ni-P 及び Ni-W-B めっきについて，量産に向けた浴管理と皮膜特性の詳細な評価を行った。パルス電解 Ni-Co-W について，パルス条件及びめっき浴組成の検討により，W 含量 40wt%以上で無クラックの Ni-Co-W めっき膜を再現性良く作製できた。この皮膜のめっき時の硬さは Hv820 と工業用 Cr めっきと同等で，摩擦係数は 0.23 と工業用 Cr めっきの 1/4 程度であった。また，熱処理を行なうことでこの皮膜の硬さは Hv1350 まで増大した。Ｘ線回折の結果から，硬さの増大は，めっき皮膜中に Ni-W，Co-W 等の金属間化合物が生成したことによると考えられる。一方，鉛フリー無電解 Ni-P めっきでは，浴の大型化を検討し，現在，８００ℓのめっき浴でも概ね安定にめっきできることを確認している。鉛フリー無電解 Ni-W-B めっきについても応力緩和剤の添加条件を検討し，硬さと耐摩耗性に優れ，表面状態が良好なめっき皮膜を得ることができた。また，膜厚はこれまで１０μｍが最大であったが，３０μｍの厚付けを実現した。

Key Words:有害物質フリー，電解パルスめっき，無電解めっき，鉛フリー無電解めっき

１　はじめに

自動車のエンジン部品や自動車用金型の表面処理には，従来，クロムめっきや無電解ニッケルめっきが多用されてきた。しかしながら，クロムめっきでは六価クロムによる環境汚染，ガスによる腐食と摩耗，皮膜の不均一性などの問題が，無電解ニッケルめっきは安定剤として使う鉛による環境汚染などの問題がそれぞれ指摘されている。更に欧州における環境負荷物質に対する規制強化もあり，川下産業からはこれら問題点の改善が強く要求されてきている。このような川下産業の要求に応えるため，平成 18 年度から 20 年度の 3 年間，戦略的基盤技術高度化支援事業の採択を受け，パルスめっきや無電解めっきの手法を応用して，有害物質を排除しためっき技術の実現を目標に研究に取り組み，クロムよりも優れた耐摩耗性や耐食性を有する均一な高機能めっき皮膜の開発で，一定の成果を上げることができた。本研究は，それらを補完し，更に量産レベルで実用化を図るとともに，機能性を向上させることを目的とした。

* 栃木県産業技術センター
** 桑名商事㈱

平成 23 年度は,前年度までに開発しためっき技術をもとに，パルス電解 Ni-Co-W 合金めっきと鉛フリー無電解 Ni-W-B 合金めっきについて,めっき膜の硬さやクラックの発生などのめっき外観の向上を目的として，めっき条件及び界面活性剤の添加について詳細に検討した。あわせて，得られた皮膜について，熱処理を行い，皮膜特性の詳細な解析を行った。また，鉛フリー無電解 Ni-P めっきについては,量産に向けた浴管理に重点を置いて検討した。あわせて，プラスチック射出成型用のスクリューなどにめっきを成膜して，実機テストを継続して行った。

２　研究の方法

２．１　パルス電解 Ni-Co-W めっき

冷間圧延鋼板上に，めっき皮膜中の W 含量 40wt%となるよう，パルス電解 Ni-Co-W 合金めっきを行った。得られた皮膜に 200℃から 600℃まで 100℃刻みでそれぞれ２時間，大気下で熱処理を行い，それぞれの皮膜のビッカース硬さと摩擦係数を測定した。また，比較のため，工業用クロムめっきに同様の熱処理を行い，硬さと摩擦係数の測定を行なった。

２．２　無電解 Ni-P めっき

無電解 Ni-P めっきについては，すでに鉛フリー浴，

ビスマスフリー浴からの機能性に優れるクロム代替技術を確立している。今年度は，めっき浴を大型化しても安定してめっきできるよう，浴管理方法を重点的に検討し，安定性の向上に努めた。

２．３　無電解 Ni-W-B めっき

無電解 Ni-W-B めっきについても,内部応力に起因すると考えられるクラックの発生があり，外観上の問題となっていたため，パルス電解 Ni-Co-W 合金めっきと同様，応力緩和剤の添加を検討して表面状態の改善を試みた。

３　結果及び考察

３．１　パルス電解 Ni-Co-W 合金めっき

めっき浴組成及びパルス条件を検討することにより,表面にクラックが発生せず，金属光沢のある皮膜が得られた。このめっき皮膜の外観写真を図１に示す。

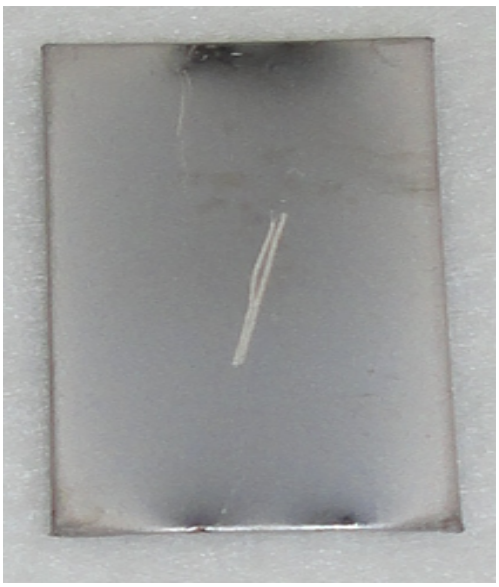


図１　Ni-Co-W 合金めっき皮膜の外観
（中央部の白線は，試料番号を示す）

また,このめっき皮膜及び工業用 Cr めっき皮膜の熱処理前後のビッカース硬さ測定結果を図２に示す。得られた Ni-Co-W 合金めっきの硬さは，熱処理無しで，クロムめっき皮膜と同程度の約 Hv８２０となったが，熱処理温度の上昇に伴い硬さは増大し,５００℃では，Hv１３５０となった。一方，Cr めっきは，熱処理温度の上昇とともに硬さが減少し，５００℃では Hv６５０とパルス電解 Ni-Co-W めっきの１／２以下となった。

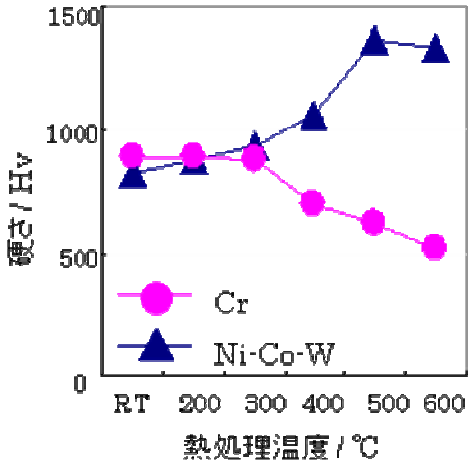


図２　熱処理を行った Ni-Co-W 合金めっき皮膜の硬さ

また,同様に,熱処理を行っためっき皮膜について,摩擦係数を測定した結果を表に示す。Cr めっきの値は,0.8 程度であるが，得られた Ni-Co-W 合金めっき皮膜の値は,いずれの熱処理温度でも,0.8 未満であった。

表　めっき皮膜への熱処理温度と摩擦係数

熱処理温度（大気中）	無	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
摩擦係数	0.234	0.279	0.288	0521	0596	0.764

硬さとめっき皮膜の構造との関係を詳細に検討するため，これらの皮膜についてＸ線回折パターンを測定した。この結果を図３に示す。

熱処理温度が４００℃までは，ニッケルあるいはコバルトに由来するブロードなピーク以外に顕著なピークは観測されなかったが，熱処理温度が５００℃以上では，ニッケルとタングステンの金属間化合物やコバルトとタングステンの金属間化合物に由来すると考えられるピークが観測された。この結果から，熱処理温度が上がるに従い，硬さが上昇するのは，めっき皮膜中に金属間化合物が発生したことによると考えられる。

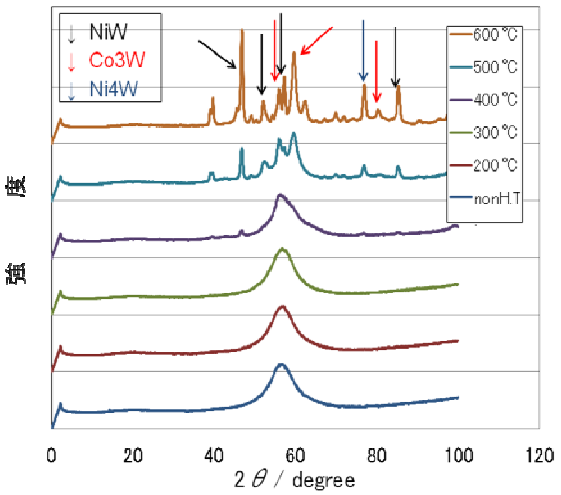
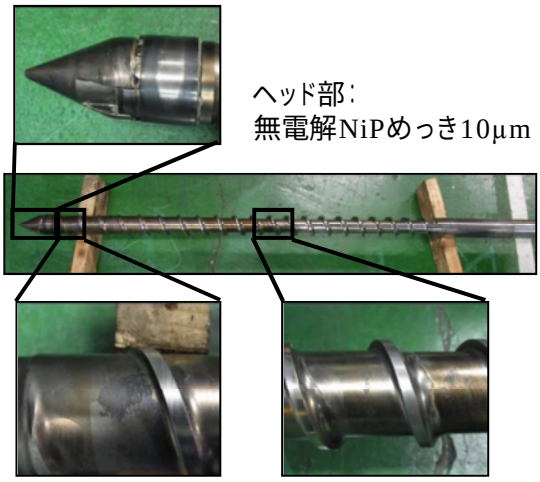


図３　Ni-Co-W 合金めっき皮膜のＸ線回折パターン



スクリュー部：Ni-P10μm + BN分散Ni-P10μm

図４　Ni-P めっきと BN 分散 Ni-P めっきを成膜して実機テストを行ったプラスチック射出成形用スクリュー

３．２　無電解 Ni-P めっき

めっき液の補充方法等を変えながら，めっき浴の安定性を検討した結果，８００ℓの比較的大きな浴でも，３ターン程度まで，概ね安定してめっきできるようになった。

３．３　鉛フリー無電解 Ni-W-B めっき

鉛フリー無電解 Ni-W-B めっきについても,これまでに鉛フリー，ビスマスフリーで機能性に優れる代替クロムめっき技術を確立しているが，めっき皮膜中の内部応力に起因すると考えられるクラックの発生など，めっき外観に課題が残っていた。皮膜中に発生する応力の低減を目的に，めっき浴への応力緩和剤の添加を検討したところ，クラックの発生を抑えることに有効で,外観の良好な有害物質フリーの無電解 Ni-W-B めっき皮膜が得られた。

また，無電解 Ni-P めっきと無電解 Ni-W-B めっきについては，プラスチック用射出成形機のスクリューなどにめっき皮膜を成膜し，協力会社において実用条件下での実機テストを継続して行った。特に，無電解 Ni-P めっきを成膜して,昨年３月に実機搭載したものは，数か月に一度の割合でメンテナンスを行ってきたが，従来品のスクリューと比較して，プラスチック樹脂の焼けや焦げ付きなどが大幅に低減し，それに伴う作業時間が短縮したことによるメンテナンス性が格段に向上した。約１年間の実機テスト期間後の射出成型用スクリューの写真を図４に示す。

４　おわりに

パルス電解 Ni-Co-W 合金めっき，有害物質フリー無電解 Ni-P めっき及び有害物質フリー無電解 Ni-W-B めっきについて，皮膜特性の評価と量産に向けた浴管理の詳細な評価を行ない，以下の成果を得た。

１．パルス電解 Ni-Co-W 合金めっきについては，これまで，めっき皮膜中の大きな内部応力によって，クラック等が生じてしまい，外観状態に課題があったが，応力緩和剤の添加についての詳細な検討を行い，外観状態の良好なめっき皮膜を得ることができた。このめっき皮膜の硬さは析出状態で Hv８２０と工業用クロムめっきと同等であったが，熱処理を行うと，熱処理の温度上昇に従い，硬さが増大した。また，摩擦係数の値は，熱処理温度が高くなるに従い，摩擦係数が大きくなるが，いずれの熱処理温度でも，工業用クロムめっきの値である０．８より小さい値であった。Ｘ線回折パターンを測定したところ，５００℃以上の熱処理によって，金属間化合物が出現し，硬さの増大との相関を認めることができた。

２．鉛フリー無電解 Ni-P めっきは，すでに有害物質フリー条件で，優れた特性を維持しながら工業用クロムめっきの代替技術として確立しており，めっき浴の大型化を検討してきた。めっき浴の容量が比較的大きい８００ℓでも,概ね安定してめっきができることを確認できた。

３．無電解 Ni-W-B めっきは，めっき皮膜の表面にクラックが発生するという外観状の課題を，めっき浴に応力緩和剤を添加することによって改善した。また，これまで，めっき厚は最大で１０μｍであったが，３０μｍの厚付けに成功した。

また，有害物質フリー無電解 Ni-P や，BN を分散した有害物質フリー無電解 Ni-P をプラスチック射出成形用のスクリューやスクリューヘッドに成膜し，協力会社にて実機テストを実施してきた。従来のスクリューと比較して，樹脂材料のスクリューへの焼きつきなどが少ないため，作業時間の著しい短縮化に貢献しており，メンテナンス性について高い評価を得ている。

有害物質フリー無電解 Ni-P,BN 分散鉛フリー無電解 Ni-P および鉛フリー，ビスマスフリー無電解 Ni-W-B めっきなど，これまでに開発した皮膜の一部は工場ライン規模での浴管理を確立し，商業ベースでの生産に入っている。

参考文献

1) 大和小百合ら:表面技術協会第 122 回講演大会講演要旨集，p.110（2010）
2) 飯塚一智ら:表面技術協会第 123 回講演大会講演要旨集，p.172（2011）
3) 鈴木幸恵ら:表面技術協会第 125 回講演大会講演要旨集，p.125（2012）

本研究は，平成１８年度から平成２０年度まで実施した戦略的基盤技術高度化支援事業を補完するものです。

共同研究

ガラス製マイクロレンズアレイ用ダイヤモンド金型の開発（第２報）

山ノ井　翼*　井田　恵司*　平出　孝夫*
吉川　博道**　安藤　豊**　三田　正弘***　吉本　護****

Development of Diamond Mold for Glass Microlens arrays(2nd Report)

Tsubasa YAMANOI, Keiji IDA, Takao HIRAIDE
Hiromichi YOSHIKAWA, Yutaka ANDO, Masahiro MITA, Mamoru YOSHIMOTO

直径10μmのマイクロレンズの精密なパターンを描画したSi基板上に，熱フィラメントCVD法により多結晶ダイヤモンド膜を形成し，その後Si基板を溶解除去することでガラスインプリント用ダイヤモンド金型を作製した。ダイヤモンド金型の表面粗さは，CF_4ガスを用いたRIE（エッチング）処理及び成膜温度の低下により，52.9nmから0.5nmまで低減し，その表面は非常に平滑となった。得られたダイヤモンド金型はFIBで断面観察，ラマン分光で構造解析を行った。このダイヤモンド金型を用いて，耐熱性ガラスおよび石英ガラスへインプリントすることで，ガラス製マイクロレンズアレイを作製することができ，この金型は良好な離型性および転写性を示した。

Key Words: ダイヤモンド，インプリント，離型性，マイクロレンズアレイ

１　はじめに

情報化社会の進展に伴い，次世代モバイル型液晶プロジェクターは携帯電話機のサイズまで小型化が進むと言われている。このようなプロジェクターの実現には，高い集光特性(高実効開口率)を有するガラス製マイクロレンズアレイが求められている。その製造技術には，レンズ形状の高精度な制御が不可欠である。これに対応すべく，近年，石英やグラッシーカーボン等の耐熱材料を金型素材とする，ホットプレス成形によるマイクロレンズアレイ製造技術の開発が精力的に行われているが，金型自体の実用硬度不足や，離型不良等の欠点があり，実用化に至っていない。

そこで，本研究では，硬度と自己潤滑性に優れるダイヤモンドを金型素材とし，モバイル型液晶プロジェクター用ガラス製マイクロレンズアレイの量産を可能とするダイヤモンド金型について，実用化に必要となる周辺技術も含めた開発に取り組んだ。

２　研究の方法

２．１　ダイヤモンド金型作製方法

ダイヤモンド金型作製法のフローを図１に示す。直径 10mm のマイクロレンズの精密なパターンを描画したシリコン基板をマスターモールドとして，トーメイダイヤ㈱が開発したダイヤモンド合成装置を用いてこの基板上へダイヤモンドを成膜（基板温度 630℃~850℃，膜厚約 100~300μm）した。また，成膜後，得られたダイヤモンド膜について，フッ酸溶液により基板成分であるシリコンを溶解除去したものをダイヤモンド金型とした。

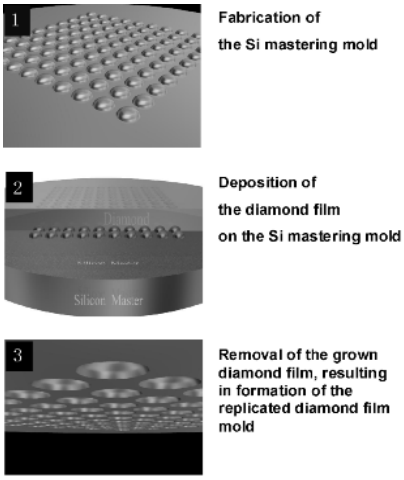


図１　ダイヤモンド金型作製法

２．２　インプリント性能評価

作製したダイヤモンド金型を用い，ホットエンボス装置(ENGINEERING SYSTEM CO.LTD: ASHE0201)により，耐熱性ガラス及び石英ガラスへのインプリント性能を評価した。インプリント条件は，加圧温度 650℃~1330℃，加圧時間~2000sec とした。

２．３　評価

*産業技術センター　材料技術部
**トーメイダイヤ㈱
***㈱協同インターナショナル
****東京工業大学

ダイヤモンド膜の構造は，顕微ラマン分光装置(RENISHAW JRS-SYSTEM1000)（Ar レーザー：515nm)，X 線光電子分光装置（以下，XPS）（KRATOS　AXIS ULTRA）により評価した。また，ダイヤモンド金型と試作したガラス製マイクロレンズアレイは, 原子間力顕微鏡（以下, AFM）（キーエンス　VN-8000)，走査型電子顕微鏡（以下，SEM）（日本電子　JSM2300）による表面観察と走査型イオン顕微鏡（以下，FIB）（SII　SMI2050）による断面観察により評価した。

3　結果及び考察

3．1　ダイヤモンド金型の作製

3．1．1　表面粗さの改善

ダイヤモンド金型は高い平滑性が要求されるが，図２（a）に見られるようにSi マスターモールドを除去しただけのダイヤモンド金型の表面粗さは Ra=52.9nm と非常に荒れた状態であった。この荒れの原因として Si マスターとダイヤモンド金型との界面生成物の存在が考えられ，Si マスター除去後のダイヤモンド金型の表面をXPS により分析した結果, SiC の存在が確認された。この界面生成物を除去することで金型表面の平滑性が得られると考え，フッ素系ガスを用いたプラズマ処理により Si のピークが消失し，表面粗さも Ra=8.5nm まで低減した。しかしこの数値は目標の Ra＜5nm には達しておらず，更なる平滑化が必要であった。そこで，レンズの形状を損なうことなく表面の微小領域を除去する手法として，CMP 処理を行い Ra=0.5nm を得ることが出来た。（図２(b)）上記２つの表面処理プロセスを組み合わせることにより，マイクロレンズアレイ用の金型に求められる表面粗さが達成可能であることが示された。しかしながら，本質的には界面生成物の抑制が求められる。基板温度が 600℃を超えると，温度の上昇とともに SiC の生成が促進するため [1) 2)]，成膜温度を850℃から630℃に低下させてダイヤモンド合成を行った。表面状態を評価したところ，ウエットエッチング後の表面残留 Si は 32at%から 2at%まで減少し，上記の後処理を行わなくても平滑面を得ることが出来た。（図３）

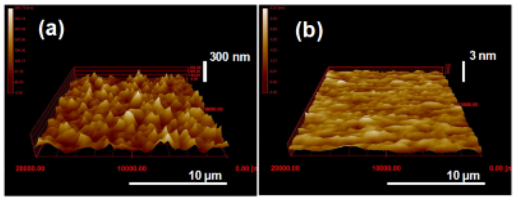


図２　ダイヤモンド金型表面の AFM 像
（a：Si 除去直後　b：表面処理後）

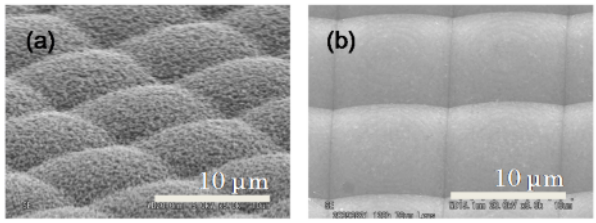


図３　ダイヤモンド金型の SEM 像
（基板温度 a：850℃　b：630℃）

3．1．2　ダイヤモンド金型の結晶特性

ダイヤモンド金型のラマン散乱分光測定した結果を図４に示す。図４(a)のシリコンを除去したダイヤモンド金型の転写面側には，1333.9cm^{-1} に半値幅が 10.4 cm^{-1} のピークが確認される。一方，このダイヤモンド金型の断面を出し，中心部のラマン散乱分光測定をしたところ，ピーク位置は 1332.6 cm^{-1} となり，強度は表面に比べて著しく大きくなった。また，半値幅は 6.0 cm^{-1} と表面に比べ狭くなった（図４(b)）。ダイヤモンドの結晶粒径が大きくなるにしたがい，このピークの半値幅は狭くなることが知られていることから [3)]，この結果はダイヤモンド金型の転写面側においてダイヤモンド粒子はより微結晶であることを示しており，自形による形状荒れが抑制されていると推察される。これは，ダイヤモンドは転写面から中心部に向かって結晶成長したためと推察される。

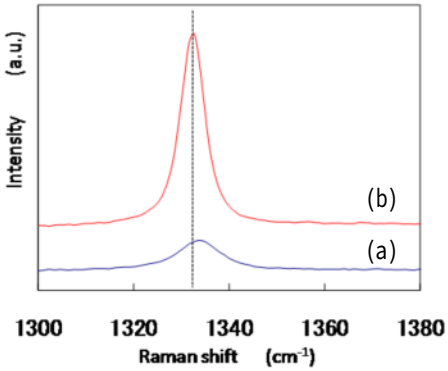


図４　ダイヤモンド金型のラマンスペクトル
（a：転写面　b：金型内部）

また，図４に示すとおり，金型の転写面と中心部とのピーク位置の比較したところ，金型の転写面側におけるダイヤモンドのラマン線は+1.3 cm^{-1} の高波数側へのシフトが観察された。このピークシフトは金型の転写面に生じた圧縮応力のためと考えられる。ダイヤモンド結晶に歪みが生じるとラマン線のピーク位置がシフトすることが知られており，Jagannadlham ら [4)] により 1 cm^{-1} のシフトあたり 1.2GPa 程度の応力値が見積もられてい

ることから，　ダイヤモンド金型表面においては約 1GPa の圧縮応力が作用していると考えられる。一般に膜における内部応力の存在はそりやクラックの発生をもたらすため，今後内部応力を制御するより適切な膜設計が必要と考えられる。

３．２　インプリント性能評価

作製したダイヤモンド金型（図５(a)）を用いて，耐熱性ガラスへのインプリント性能（650℃，10MPa）を評価した結果を図５に示す。この結果より，良好な離型性で金型形状を正確に転写可能であることが確認された。また，図６(a)に示すダイヤモンド金型を用いて, 石英ガラスへのインプリント性能（1330℃, 1MPa）を評価した。こちらも良好な離型性及び転写性を示し，優れたインプリント性能を有することが確認できた。また図６(b)に示すとおり，ほぼ設計値（6μm）に近い SAG 量 5μm のマイクロレンズアレイの作製を実現できた。今後はインプリント条件を検討し，更なる SAG 量の向上を図る。

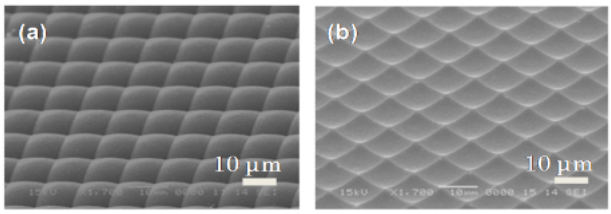


図５　ダイヤモンド金型 (a)，転写した耐熱性ガラス (b) の SEM 像

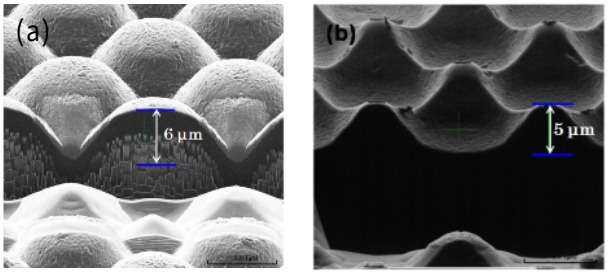


図６　ダイヤモンド金型断面（a），石英ガラス製マイクロレンズアレイ断面（b）の FIB 像

４　おわりに

ガラス製マイクロレンズアレイ用ダイヤモンド金型の開発をテーマとし，Si マスターモールドを用いたダイヤモンド金型の作製及び，作製した金型のインプリント性能を評価し，次のような成果が得られた。

1) ダイヤモンド金型の表面粗さは RIE, CMP の表面処理及び成膜温度の低下により 52.9nm から 0.5nm まで低減し，金型表面の平滑性を得ることができた。

2) 作製したダイヤモンド金型は耐熱性ガラス，石英ガラスどちらについても良好な離型性及び転写性を示し，石英ガラスではほぼ設計値（6μm）に近い SAG 量 5μm のマイクロレンズアレイの作製を実現できた。

今回開発したダイヤモンド金型製造技術は，その他の微細ガラス製素子への展開も容易で，例えば回折格子や，1/4 波長板素子，反射防止機構を有するレンズ，マイクロ TAS 用ガラス製反応容器など，新規市場への応用範囲が極めて広い。ダイヤモンド金型によるガラスプレス成形技術が実用化されれば，正に世界でも唯一の技術であり，イノベーションを引き起こすキーテクノロジーである。

参考文献

1) G. Li, J. Zhang, Q. Meng, W. Li, Applied Surface Science 253 (2007) 8428.

2) H. Yan, B. Wang, X.M. Song, L.W. Tan, S.J. Zhang, G.H. Chen, S.P. Wong, R.W.M. Kwok,Leo W.M. Lau, Diamond and Relatad Materials 9 (2000) 1795.

3) I. H. Campbell and P. M. Fauchet : Solid State Communications, 58, 10, 739-741(1986)

4) K. Jagannadlham, T. R. Watkins and J. Narayan : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 459-464, 458 (1997)

本研究は，平成２１年度経済産業省地域イノベーション創出研究開発事業（平成２０～２１年度）「ガラス製マイクロレンズアレイ用ダイヤモンド金型の開発」にかかる補完研究として実施したものである。

共同研究

CVDダイヤモンド合成用シーディング剤の開発(第2報)

井田 恵司* 山ノ井 翼* 松本 泰治* 山室 勝司** 山中 博** 森野 志津香**
粂川 勝美** 白澤 寿男** 大崎 雅則** 吉川 博道** 安藤 豊**

Development of Seeding Diamond for CVD Diamond Synthesis (2nd Report)

Keiji IDA, Tsubasa YAMANOI, Taiji MATSUMOTO, Katsuji YAMAMURO,
Hiroshi YAMANAKA, Shizuka MORINO, Katsumi KUMEKAWA, Toshio SHIRASAWA,
Masanori OOSAKI, Hiromichi YOSHIKAWA and Yutaka ANDOU

CVDダイヤモンド合成において，複雑形状な基板に緻密かつ均一な核形成を可能とするシーディング剤を指向した単結晶ナノダイヤモンドの表面処理技術を開発した。鋼材基板との濡れ性を改善させるため，ナノダイヤモンド表面への金属コバルト担持を試みた。表面処理として，新規な手法によるダイヤモンド表面被覆とそれに続く還元処理を施し，構造の変化をXRDやTEM等により評価した。この結果，本手法により作製したナノダイヤモンド粒子は，約10mass%の金属コバルトを担持していることがわかり，シーディング剤としての活用が期待される。

Key Words：ナノダイヤモンド，コバルトナノ粒子，表面処理，分散性

1 はじめに

ダイヤモンドはその優れた性質（物質最高硬度，高熱伝導性）から，工具や研磨剤，熱特性改善剤等，様々な分野に用いられている。また，近年 CVD 法による大面積のダイヤモンド膜（以下，CVD ダイヤモンド）の製造[1,2]が実現しつつある。これにより，従来の用途において飛躍的な性能向上が期待されるとともに，パワーデバイスやモールド等，ダイヤモンドをバルクとして利用する新たな応用展開が注目されている。しかしながら，CVD ダイヤモンドの合成には，基材の材質に制約があり，超硬等工具鋼への核形成は困難とされている。

そこで本研究では，これらの基材に適した CVD ダイヤモンド合成用シーディング剤の開発を試みた。

昨年度は，ナノダイヤモンド粒子表面への金属ニッケル粒子担持を行った。本年度は，ニッケルと同様に鋼材基板との濡れ性が良いコバルトに着目し，金属コバルト粒子を，ナノダイヤモンド粒子の表面に担持させるための単結晶ナノダイヤモンド粒子の表面処理技術について検討した。

2 研究の方法

2．1 試料

静的超高圧法(5GPa，1300℃)により合成した単結晶質ダイヤモンド(公称粒度 2-6 μm：トーメイダイヤ製 IRM 級単結晶質ダイヤモンド粉)を出発原料とし，既報[3]の独自技術により粉砕，洗浄，親水化処理，分級処理を行い，得られた平均粒径 100nm のナノダイヤモンド粒子（MD100）を原料とした。

2．2 評価

表面処理したナノダイヤモンドは，X 線回折装置(以下，XRD と記載)（リガク RINT)にて構造解析を行った。また，電界放射型走査型電子顕微鏡（以下，FE-SEM と記載）（日本電子 JSM-7400F）及び透過型電子顕微鏡(以下，TEM と記載)(日本電子 JEM-2010)にて，ナノダイヤモンド表面の観察を行った。さらに，還元後のコバルト量は，表面処理したナノダイヤモンドを酸分解し，誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所 ICPS-8000）にて定量した。この数値を反応前のコバルト塩中のコバルト質量で除したものを定着率とした。レーザー回折式粒度分布測定装置（堀場製作所 LA-920）で粒度分布を測定した。

*産業技術センター 材料技術部
**トーメイダイヤ㈱

3　結果及び考察

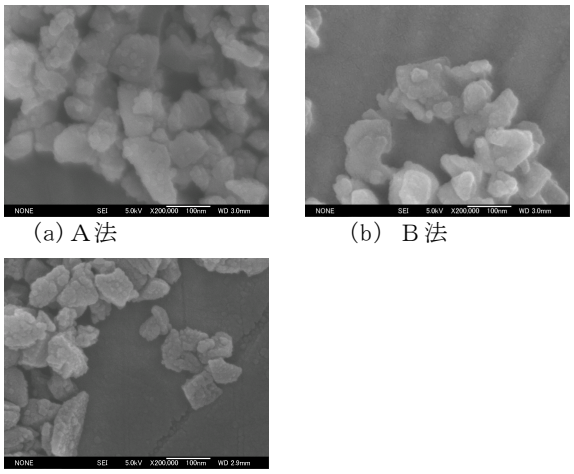
3．1　ナノダイヤモンド表面へのコバルト担持

表面被覆方法として，A法，B法，C法の3種類を検討した。

表1　各反応法におけるコバルト担持量と粒度

表面被覆法	Co仕込量 (mass%)	還元後 Co量(mass%)	定着率 (%)	粒度 (μm)
A法	9.98	7.94	79.6	4.40
B法	9.93	8.60	86.6	2.07
C法	9.96	9.27	93.1	2.21

A～Cの各法で得られた金属コバルト担持ナノダイヤモンド（以下，還元後ナノダイヤモンドと記す。）の粒度とコバルト担持量及び定着率を表1に示す。



(a) A法　(b) B法　(c) C法

図1　還元後ナノダイヤモンドのFE-SEM画像

各方法において 79.6 ～ 93.0 %の定着率でダイヤモンド表面にコバルトを担持できた。

図1に各方法で得られた還元後ナノダイヤモンドのFE-SEM画像を示す。

図1の(a)～(c)を比較すると，(b)及び(c)の写真は，ダイヤモンドが比較的分散している状態が確認できる。これに対して(a)は，粒子同士の凝集が強く，大きな固まりを形成していることがわかる。この点に関しては，粒度分布測定の結果においても，A法の試料の平均粒径は，B法,C法の試料の約2倍程度であり，凝集状態にあることが確認された。また，(a)には一部ダイヤモンド表面にコバルトが担持されていない部分も観察された。

3．2　金属コバルト担持ナノダイヤモンド

3．2．1　XRDによる構造評価

C法で得られた還元後ナノダイヤモンドのXRDパターンを図2に示す。XRDパターンからは，金属コバルトに帰属されるピークが確認でき，この表面被覆法により，ナノダイヤモンド表面のコバルト沈殿物が金属コバルトに還元されていることがわかった。

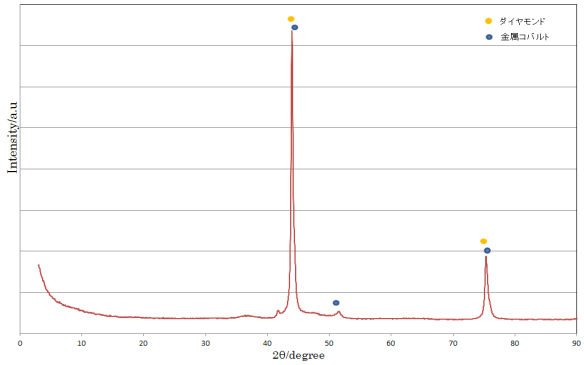


図2　還元後ナノダイヤのXRDパターン
（コバルト原料：硝酸コバルト・六水和物）

3．2．2　コバルトの存在状態

TEMによりC法で得られた還元後ナノダイヤモンドを観察した結果を図3に示す。

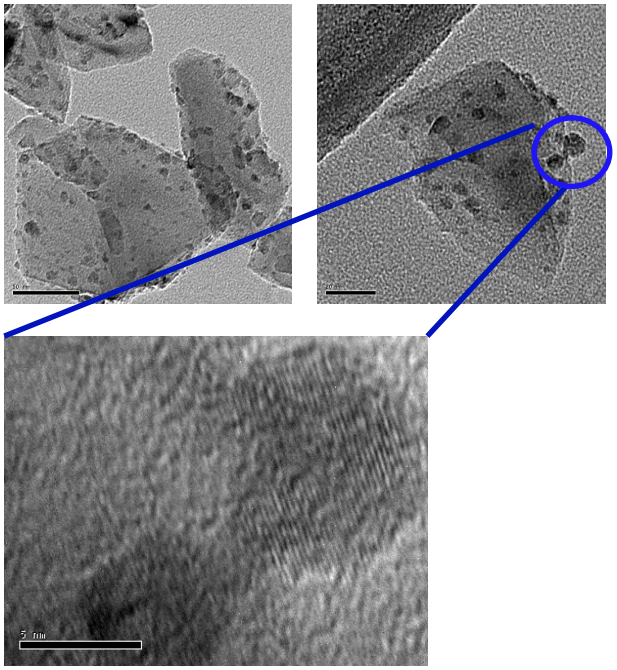


図3　C法で得られた試料のTEM画像

図3からダイヤモンド表面にコバルト粒子が均一に分散して担持されていることが確認できる。担持された金属コバルトの粒子径は，約10nm程度である。

4　おわりに

CVDダイヤモンド合成におけるシーディング剤を指向した単結晶ナノダイヤモンドの表面処理技術を開発した。具体的には，新規な手法により平均粒径100nmのナノダイヤモンド粒子表面にコバルト沈殿物を担持させた後，還元処理を行うことにより，約10nmの金属コバルト粒子を分散担持させることができた。

本研究により，ナノダイヤモンド粒子表面にコバルトを分散担持することができたことから，シーディング材用途に留まらず，微細な粒子からなるダイヤモンド焼結体を製造するための焼結用材料として利用が期待できる。

本研究は，とちぎコンソーシアム事業（平成１８年度～１９年度）「単結晶ナノサイズダイヤモンド超微粉の創製及び分散・分級技術の開発」にかかるフォローアップとした共同研究である。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導とご助言をいただきました東京工業大学大学院総合理工学研究科 吉本 護教授に深く感謝いたします。

参考文献

1)佐伯和彦,山田秀雄,竹澤信隆,吉川博道,平原康成,細見暁：栃木県産業技術センター研究報告(2007)
2)佐伯和彦,山田秀雄,竹澤信隆,吉川博道,平原康成,細見暁：栃木県産業技術センター研究報告(2008)
3)細見暁, 山中博：高圧力の科学と技術,13,1,31-35(2003)

共同研究

二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発

（地域資源活用型研究開発事業フォローアップ）

渡邊　恒夫*　筒井　達也*　前野　優哉*　山本　夏美*　佐藤　輝明**　上武　裕**
笠原　真吾***　牧野　光弘***　前原　亨次***　浅沼　誠司**

Development of Utilization and Anti-Metabolic Syndorome Foodstuffs from Two-rowed Barley

Tsuneo WATANABE, Tatsuya TSUTSUI, Yuya Maeno, Natsumi Yamamoto, Teruaki SATO, Yutaka UETAKE, Shingo KASAHARA, Mitsuhiro MAKINO, Kyoji MAEHARA and Seiji ASANUMA

地域資源活用型研究開発事業（平成19・20年度 経済産業省委託）において二条大麦の浸漬条件によるGABA（γ-アミノ酪酸）20倍富化，GABA減少を抑制した乾燥条件の検討を行った。また，同事業参画企業において，製粉方法等の検討，スケールアップ・レシピ開発を行い，大麦GABAクッキーの商品開発に至っている。しかし，浸漬条件が15℃24時間と長く，グルタミン酸ナトリウム(MSG)残量が多いことから，浸漬時間の短縮・MSG残存量の低減（効率化）を目的として，平成21・22年度で浸漬条件の検討を実施し，至適な条件を明らかにした。本年度は，この条件でGABA富化大麦を調製し，篩分けした大麦粉を入手し，菓子・麺を試作し，GABA等の加工・調理による消長を把握した。

Key Words ： 二条大麦，γ-アミノ酪酸,GABA，静水圧，浸漬条件

1　はじめに

内臓脂肪型肥満に高血糖，高血圧等が合併したメタボリックシンドロームの該当者は，厚生労働省「平成19年国民健康・栄養調査」によると，「40～74歳において約1,070万人，予備群者数は約940万人，併せて約2,010万人と推定されており，平成16年からの推計でも増加傾向がみられる。

二条大麦は，水溶性及び不溶性食物繊維をバランスよく含み，含有量は少ないが血圧上昇抑制作用をもつGABA（γ-アミノ酪酸）も100gあたり10～15mg含んでいる。これらには，血糖値やコレステロールを下げる働きがあり，メタボリックシンドローム抑止に有効と考えられる。

平成19・20年度の研究[1)2)]により，従来2倍程度であったGABA富化を20倍200～300mg/100g)以上にした。

また，生成したGABAの損失を最小限に抑える乾燥条件を検討し，一定の成果を得た。しかし，MSGからGABAへの変換効率が低くMSG残量が多い，浸漬時間が長い等の問題も残された。

平成22年度までの研究[3)4)]で，浸漬条件の検討を行い，MSG残存量の低減（GABA変換効率の向上），浸漬時間の短縮を図った。

本年度は，改良した条件でGABA富化大麦を調製し，篩別した大麦粉を入手し，菓子・麺を試作し，GABA等の加工・調理による消長を把握した。

2　研究の方法

2．1　原料

二条大麦は，平成23年栃木県足利産スカイゴールデンを85%精麦したものを供試した。水分は，13.9%であった。また，米粉は，麺推奨品を県内企業より提供いただいた。

2．2　浸漬・乾燥処理

浸漬液として，0.6%MSG水溶液（p H5.0）を用い，二条大麦：浸漬液（重量比）を1：0.7とし，30℃で7時間まで浸漬した。

浸漬後の大麦は，真空凍結乾燥機（共和真空㈱RLEⅡ-103トレイ面積：0.4m^2（30×45cm, 3段））で棚温を80～40℃で適宜調整して，乾燥し分析および試作に用いた。

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　株式会社大麦工房ロア
***　笠原産業株式会社

なお，製粉および試作に用いた試料の浸漬には，食品添加物用グルタミン酸ナトリウム及び高酸度酢を使用した。

2．3　分析方法

大麦粉，試作品等について，GABA 及び Glu（グルタミン酸）含量，水分，β－グルカン含量を測定した。GABA 及び Glu は高速アミノ酸分析計（日本電子㈱　JLC-500V）で測定した。水分は，粉砕後常圧 135℃3 時間乾燥法により測定した。β－グルカンは，Mixed-Linkage β-Glucan Assay Kit(Megazyme 社製)を用いて分析した。

また，粒度分布はレーザー回折式粒度分布測定装置 (堀場製作所 LA-920)で，水を分散媒として測定した。色差は，味噌用測色計(COLOR READER CR-13，ミノルタ)で，L*a*b*を測定した。

2．4　製粉方法および菓子・麺の試作

GABA 富化乾燥二条大麦は，石臼（オストローラー社製 Mola A-700MSMJ）を用い，156rpm で間隙を 0 点から 1/4 回転緩に変えて製粉し，118，118，600μm のふるいを用い，粒度分布の異なる 3 種の粉を入手した（図 1 参照）。

また，3 種の大麦粉を適宜使用し，菓子（クッキー，GABA 富化大麦粉 34%使用），大麦粉：米粉 100:0，50:50，加水量 45%で麺を試作した。製麺は県内製麺企業の協力により，卓上型押出製麺機を用いて行った。麺は，10 倍量の水で 2 分間ゆでて，麺・ゆで汁の GABA，β－グルカン量を測定した。

図 1 石臼

右上部の石臼で製粉された粉がふるい部 3 室で適宜取付けたふるいにより，ふるい分けられ，矢印部分より分取する。Over は，ふるい分けされなかった部分。今回は，①，②：118μ，③：600μ のふるいを用いた。

3　結果及び考察

3．1　凍結乾燥による GABA 富化大麦の調製

浸漬して GABA 富化した大麦を棚温度 80～40℃で適宜変えて乾燥を実施した。棚温 40℃では，21 時間で水分 11.4%まで乾燥可能であった。また，80～40℃で段階的に棚温を換えた場合，15 時間（水分 9.2%）まで時間短縮可能でであったが，GABA 量の低減傾向が見られた。

品温は，40℃以下であったが，棚との接地面での分解等が考えるため，注意を要する。棚温を上げて，乾燥時間を短縮する場合は，浸漬液 Glu 濃度を上げて，GABA 生成量を増やす等工夫が必要と思われた。

また，実用規模での調製について，県内企業の協力により確認を行った。

3．2　ふるい分けした GABA 富化大麦粉の特性

図 2 に調製した大麦粉の粒度分布を示す（以下，図 1 のふるい室①のふるいを通過した大麦粉を①118μ とする。）原料の 85%精麦 60 kg から，①118μ→ 8.72 kg(水分 9.9 %)，②118μ→23.23 kg（水分 9.8%），③600μ→19.25 kg(水分 9.6%)および Over 3.42 kg(水分 9.8%)が得られた。

①118μ の平均粒度は，48μm であり，従来品の 88μm の約半分であった。

また，②118μ 及びは，それぞれ異なる粒度分布を示した（データは示していない）。GABA 含量を見ると，①118μ (222 mg/100g dry)，③600μ (204 mg/100g dry)，②118μ (189 mg/100g dry)順で多かった。Over 部分は，若干 GABA 含量が少なかった(165 mg/100g dry)。目視すると，①118μ は均一な白色であったが，②118μ 及び③600μ は，中心溝（へそ）等の混入が認められた。

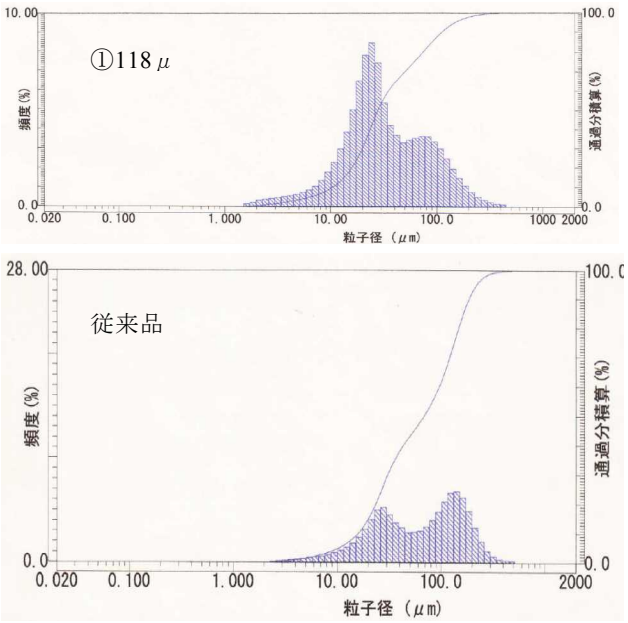


図 2　大麦粉の粒度分布

３．３　試作・加工および調理条件によるGABA等成分変化

3種の大麦粉を用い，クッキー（図3，，③600μ），麺(図4，①118μ，　③600μ＋米粉)を試作した。

クッキーについては，従来品(38mg/100g)と同等のGABA含量(③600μ：37mg/100g，②118μ：35mg/100g)を有することが分かった。

また，麺については，押出しによる温度上昇により，着色は見られたが，GABA減少はなかった。また，ゆでることにより，GABAの損失があったが，③600μ100%の場合，48%の残存があり，一食で有効量を摂取可能と推察された。一方，β-グルカンの減少は殆ど認められなかった。

しかし，製麺性については③600μ100%＞③600μ50%米粉50%＞①118μ100%の順でよく，米粉の添加は今回の押出し製麺では効果がなかった。大麦粉のβ-グルカン含量は，③600μ＞②118μ＞①118μの順で多く，製麺性への影響の一因と考えられた。①118μは，押出しでの製麺性は低かったが，GABA含量も多く，粒度が細かく舌触りがよく，製麺時の変色が少ない（表１）ことから，ロール製麺での使用が適していると思われた。押出し製麺においても，温度条件等の検討により製麺性の向上が図れるものと思われる。

③600μ　　②118μ

図３　クッキー

図４　大麦麺（押出し製麺）

左から600μ100%,600μ50%米粉50%,118μ①100%

表１　押出し大麦麺(生)の色調

試　料	色　調			
	L*	a*	b*	ΔE*ab
600μ100%	55.1	5.2	15.1	－
600μ50%米粉50%	64.6	4.0	14.8	0.0
①118μ100%	66.3	3.8	14.6	1.7
米粉100%	86.1	−8.9	4.5	25.6

①118μ100%は，600μ50%米粉50%とほぼ同等の色調である。L*:明度，a*b*:色相/彩度，ΔE*ab:色差

４　おわりに

平成22年度までの浸漬・乾燥条件の検討結果を基に，GABA富化二条大麦を調製し，粒度分布の異なる3種の大麦粉を取得した。この3種の粉を用いて，クッキー及び麺を試作し，加工によるGABA等成分変化を把握した。その結果，以下のことが分った。

(1)凍結乾燥によるGABA富化大麦（粒）の調製は，実用規模でもあることが分かったが，コスト上昇は否めないため，検討の余地がある。

(2)GABA富化大麦を石臼粉砕し，ふるい条件を換えることにより，従来の約半分の平均粒度の粉を得ることができた。また，粒度によりGABA,β-グルカン等の成分が異なることが分かった。

(3)クッキーとして使用した場合のGABA含量は，35,37mg/100gで従来品とほぼ同等であった。また，麺では，加工・調理により，GABAの減少は見られたものの，残存量も十分あることが分かった。β－グルカンの変動は少なかった。

(4)ふるい分けした大麦粉でも,クッキーでは品質上影響は少なく，ふるい分けした微細な粉を麺用等と用途を分けることが可能であることが分かった。

謝　辞

本研究を実施するにあたり，凍結乾燥の適用可能性を検討いただきました仙波糖化工業株式会社　張替監査役，開発部，平井部長並びに関係各位，麺の試作に御協力いただきました政木屋食品株式会社　代表取締役井上良明氏，また，米粉を提供いただきました日の本穀粉株式会社　北島，神田両氏に深謝いたします。

参考文献

1)（財）栃木県産業振興センター：「二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発」：平成19年度地域資源活用型研究開発事業成果報告書

2)（財）栃木県産業振興センター：「二条大麦を活用した

抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発」：平成 20 年度地域資源活用型研究開発事業成果報告書
3）渡邊恒夫他：“二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発”栃木県産業技術センター研究報告，43-45, (2010)
4）渡邊恒夫他：“二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発”栃木県産業技術センター研究報告，23-26, (2011)

共同研究

生姜漬物の抗酸化性等機能性評価

筒井　達也*　　伊藤　和子*　　亀山　大輔**

Antioxidative Property of Ginger Pickles in Tochigi

Tatsuya TSUTSUI,　Kazuko ITO,　Daisuke KAMEYAMA

ORAC 法により生姜原料および生姜漬物製造工程の各段階における抗酸化能について評価した。製造工程が進むにつれて抗酸化能が低くなったことから，製造工程において抗酸化能に寄与する成分が損失している可能性が示唆された。また下漬け液が製品の抗酸化能に与える影響について調べ，抗酸化能の損失が少ない漬物の製造条件検討を行った。

Key Words : 生姜，漬物，抗酸化性，ORAC 法

1　はじめに

体内に取り込まれた酸素の一部は活性酸素種となり，生体成分(脂質・タンパク質・核酸など)を損傷し生活習慣病の発病や老化の促進をもたらすと考えられている。抗酸化性とは，そうした活性酸素種による酸化を抑制する働きで,生体にはスーパーオキサイド・ディスムターゼ（SOD）やカタラーゼといった活性酸素種を除去するメカニズムが備わっている。しかし現代では大気汚染や紫外線などの環境要因や喫煙等の生活習慣,精神的ストレスなどにより生体内でのバランスが崩れ活性酸素種が十分に消去されていない状況にある。また，加齢によっても消去能が減少するとされている。そのため生体に備わったメカニズムに加え,食事由来の抗酸化活性成分の摂取が健康維持に重要と考えられるようになり,抗酸化物質は第７番目の栄養素として積極的な摂取が奨励されている。

一方，抗酸化性の評価方法は，多種多様な測定方法が用いられてきたため,相互比較が困難な状況であった。しかし，近年，アメリカで開発されたORAC（Oxygen Radical Absorbance Capacity）法は，生体内での評価に適合し，水溶性・脂溶性どちらの試料も測定できる等の長所を持つため,アメリカにおける抗酸化性測定法の標準的な手法となっており,日本国内でも，標準法とするための検討が始まっている。

県内には漬物を生産する会社が多数あり,県内産生姜漬物は全国１位のシェアを誇る。しかし近年生姜漬物の消費量は減少しており,新たな消費拡大のために更なる高付加価値化が求められている。生姜には抗炎症作用や鎮痛作用などの機能性に加え,上記で述べた抗酸化性も高いという報告があるが生姜漬物については分かっていない。

以上のことから，本研究では，ORAC 法を用いて生姜漬物の抗酸化性評価を行い製品の抗酸化性を高めるための製造工程改善を行うことで,より市場価値を高め需要拡大を図ることを目的とする。

* 栃木県産業技術センター　食品技術部
** 株式会社　シオダ食品

2　研究の方法

２．１　ORAC 法を用いた生姜漬物製造工程における抗酸化性評価

測定に用いた生姜原料および製品に至るまでの各製造工程における試料は㈱シオダ食品より提供を受けた（図1）。通常生姜漬物は，収穫した生姜原料を下漬け，加工する際に脱塩を行い，調味液を加えて製品化する。

抗酸化性の評価には，沖らの方法[1]を用いた。生姜原料及び加工品は，凍結乾燥後ミキサーを用いて粉砕した。試料の抽出は，既報[1]を参考にして行った。すなわち,凍結乾燥粉末 0.1g とヘキサン：ジクロロメタン（1：1）を混合し遠心分離をかけ，上清は溶媒を蒸発・乾固後アセトンを加えて脂溶性抗酸化能(L-ORAC)測定試料に，沈殿物は一晩ドラフト内に置き溶媒を揮散させた後，メタノール：水：酢酸（90：9.5：0.5，以下 MWA とする）による抽出を行い，遠心分離をかけ上清を水溶性抗酸化能(H-ORAC)測定試料とした。

図１　生姜漬物の各製造工程

２．２　抗酸化性を高めるための下漬け液の検討

下漬けは原料生姜を長期保存するために行われるものであり，用いられる下漬け液は水，塩，食酢，梅酢等を用いて最終的に食塩濃度 5%に調整される。

抗酸化性を高めるためのアプローチとして，2 つの方法を試みた。ひとつは下漬け液の塩濃度を低くし脱塩回数を減らすことで，脱塩に伴う抗酸化性の損失を抑える方法，二つ目は下漬け液中における梅酢の抗酸化性が高いことから，通常の製造工程より梅酢濃度を高めた条件について検討を行った。

以上より本研究では，①下漬け液の塩濃度を低く（3%）した処理区，②下漬け液中の梅酢濃度を 2 倍にした処理区，③下漬け液の塩濃度を低くし，梅酢濃度を 2 倍にした処理区の計 3 つの処理区について，試作を行い抗酸化能を評価した。

３　結果及び考察

３．１　ORAC 法を用いた生姜漬物製造工程における抗酸化性評価

ORAC 法を用いて評価した生姜原料および各製造工程における抗酸化能測定結果を図 2 に示す。

測定結果より生姜の抗酸化能への寄与としては，脂溶性成分の方が水溶性成分よりも高いことが分かった。また生姜原料の抗酸化能は加工品の抗酸化能よりも高いことから，抗酸化能は漬物製造工程が進むにつれて低くなることが示唆された。

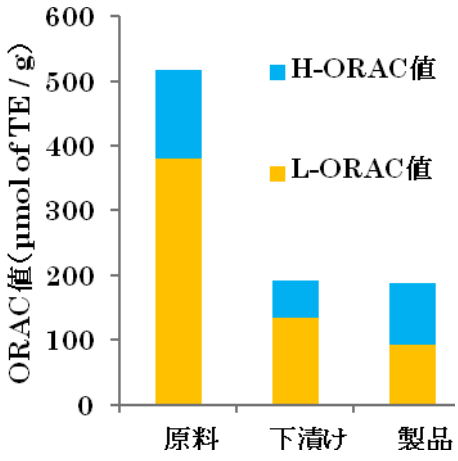


図 2　生姜漬物製造工程における抗酸化性評価

３．２　抗酸化性を高めるための下漬け液の検討

続いて抗酸化性を高めるための下漬け液の条件を表 1 に，各下漬け液条件にて試作した製品の抗酸化能測定結果を図 3 に示す。

結果を見てみると塩濃度を低くした処理区 1，処理区 3 が通常の製造工程である対象区と比べ，約 30%抗酸化能が高くなることが分かり，付加価値の高い製品作りに適用できると考えられた。

また梅酢濃度を 2 倍にした処理区 3 については，製品の抗酸化能が対象区とほぼ同じであったことから，梅酢濃度が製品の抗酸化能に与える影響は少ないと考えられた。

表 1　下漬け液条件（対照区は通常の製造工程）

	塩濃度	梅酢濃度
処理区１	３％	通常
処理区２	５％	２倍
処理区３	３％	２倍
対照区	５％	通常

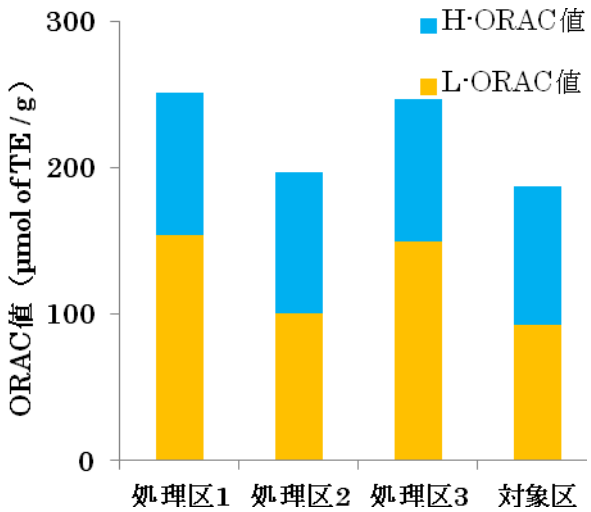


図 3　下漬け液の違いによる製品の抗酸化能比較

4　おわりに

本研究により生姜漬物製造工程における抗酸化性の変動を明らかにした。原料の抗酸化性が高く，下漬け，製品と工程が進むにつれて抗酸化能が低下することが分かった。

また，下漬け液の違いによる製品の抗酸化能を比較したところ，下漬け液の塩濃度を低くすることで製品の抗酸化能が高くなることが分かった。これは塩濃度を低くしたことによって脱塩に伴う抗酸化能の損失を抑えられためと考えられた。

今後は，本研究で得られた抗酸化性を高める製造方法にてスケールアップを行っていく予定である。

参考文献

1) 食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編：“食品機能性評価マニュアル集　第Ⅱ集”，（社）日本食品科学工学会，79-86，（2008）

共同研究

抗酸化能測定を用いた発酵食品の品質評価法の開発

星　佳宏*　　佐々木　隆浩*　　岡本　竹己*　　齋藤　高弘**

Development of Quality Evaluation of Fermented Food by Determination of Antioxidant Capacities

Yoshihiro Hoshi, Takahiro SASAKI, Takemi OKAMOTO and Takahiro SAITO

ORAC 法，化学発光法（NaClO 発光法）と既存の評価法（TBA 法，DPPH 法，3-DG 法，着色度測定）により強制劣化させた清酒を分析することで，清酒の熟成・劣化と抗酸化能の関係を調べた。その結果，生もと造りの清酒の抗酸化能が高いことと化学発光の変化量が小さいことが明らかになった。評価法の相関関係に関しては，NaClO 発光法と既存の評価法（TBA 法，DPPH 法，3-DG 法，着色度）の相関が高いこと，NaClO 発光法と ORAC 法との相関は低いことが分かった。このことから，抗酸化能と清酒の熟成・劣化は相関関係が低いと考えられた。

Key Words : 化学発光法，ORAC 法，清酒，品質評価

１　はじめに

発酵食品現場では熟練者の官能に頼った貯蔵出荷管理や品質評価が行われているが，製造工程の管理を経験豊富な技術者の主観的な評価に依存しており，より客観的な品質評価法の開発が望まれている。

本研究では抗酸化能を様々な食品との比較可能な ORAC 法，熟成・劣化の程度を測定可能な化学発光法（NaClO 発光法）と既存の清酒劣化の評価法（TBA 法，DPPH 法，3-DG 法，着色度）により強制劣化させた清酒を分析することで，清酒の熟成・劣化と抗酸化能の関係を調べた。それにより，熟成・劣化と抗酸化能の両方を勘案した総合的な発酵食品，特に清酒の品質評価法の開発を目標とした。

２　研究の方法

２．１　測定法及び測定条件

ORAC 測定は，食品機能性評価マニュアル集Ⅱ[1)]により，マイクロプレートリーダー（TECAN 製 infinite F200）を用いて測定した。

清酒 1g に AWA 溶液 5ml を加え，遠心分離し，上清の採取を 2 回繰り返したものの上清を測定試料とした。透明な 96 穴プレートにブランク，測定試料を 20μl 入れ，さらにフルオレセイン溶液 200μl を添加し，37℃に保温したのち，初期発光量を測定した。初期発光量を測定したのち，37℃の Assaybuffer15ml に AAPH0.129mg を添加した溶液を 75μl 添加し，1 分 30 秒毎に発光量を測定した。なお，測定試料の希釈倍率は 5 倍と 10 倍として行った。

化学発光法（NaClO 法）の測定は阿部[2)]の方法に従った。清酒 480μl を 0.5mlPCR チューブに分注し，C9692-05(浜松ホトニクス)の計測部に設置し測定を開始し，計測開始 10 秒後に 0.44M 次亜塩素酸ナトリウム溶液 12μl を試薬注入部から注入した。測定は 5 回行い，得られた最大発光量の最大値と最小値を除いた 3 つの平均値を値とした。

また，比較に用いた指標は，着色度（OD^{430}）[3)]，3-DG 値[4-6)]，TBA 反応値[7-9)]，DPPH ラジカル消去能（DPPH 法）[10,11)]とした。なお，DPPH 法で得られた吸光度は Trolox 当量に換算し，清酒 100mL 当たりのラジカル消去能活性として示した。

２．２　試料清酒

測定対象とする清酒は H22 年製で栃木県産の速醸造りの純米吟醸酒(精米歩合 50%)，本醸造酒(精米歩合 60%)，普通酒(精米歩合 65%)と生もと造りの清酒(精米歩合 60%)を用いた。それぞれ 50ml の透明なガラス製の瓶に分注し，暗所にて 70℃で 7 日間の加速劣化を行った。24 時間ごとに 1 本ずつ取り出し-25 度の冷凍庫で冷凍保存し，加速劣化 0 日目から 7 日目まで，各清酒 8 サンプルを作成した。

３　結果及び考察

３．１　NaClO 発光法による測定結果

本法の原理は，次亜塩素酸ナトリウム溶液を試料に

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　宇都宮大学　農学部農業環境工学科

添加することによって，油脂の第 1 次酸化生成物であるヒドロペルオキシド(hydroperoxide)を分解し，一重項酸素($^1O_2$)を主体とする活性酸素種や，ペルオキシドラジカルの 2 分子停止反応によって生ずる励起カルボニルなどの励起物質を発生させ，この励起物質が基底状態に戻る際に放つ微弱な光を微弱発光検出器で計測することで，酸化生成物であるヒドロペルオキシドを測定するものである [12,13]。これにより清酒保存中の酸化劣化生成物を捕捉すると考えられる。

図 1 に純米吟醸酒，本醸造酒，普通酒，生もと造りの清酒の強制劣化による発光量の変化を示す。純米吟醸酒，本醸造酒，普通酒は発光量が直線的に増加していたが，生もと造りの清酒は 3~5 日までの発光量が同程度，6 日目の発光量の減少がみられるものの全体的に上昇傾向であった。0 日目から 7 日目にかけての発光量の増加量は本醸造が 28107cps，純米吟醸酒が 23530cps，普通酒が 21198cps，生もと造りの清酒が 17832cps であった。

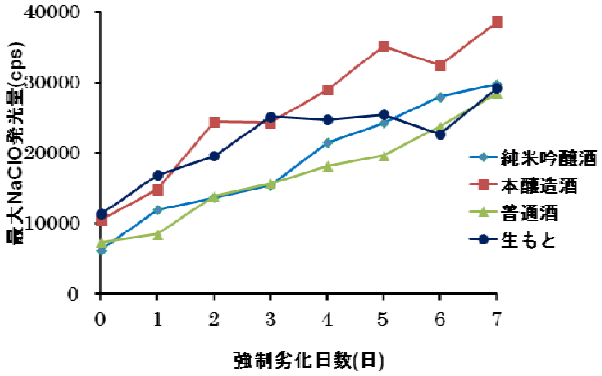


図 1　各清酒の強制劣化による最大 NaClO 発光量

また，図 2 に 0 日目の値でそれぞれの発光量を除した NaClO 発光量増加率を示す。NaClO 発光量の増加率は，値が最も大きいものが純米吟醸酒，次に本醸造酒と普通酒が同程度の増加率を示し，生もと造りの清酒が最も小さかった。発光の増加量，増加率はともに生もと造りの清酒は変化量が最も小さく，生もと造りの清酒は劣化にしにくいという既存の知見と一致した [14]。

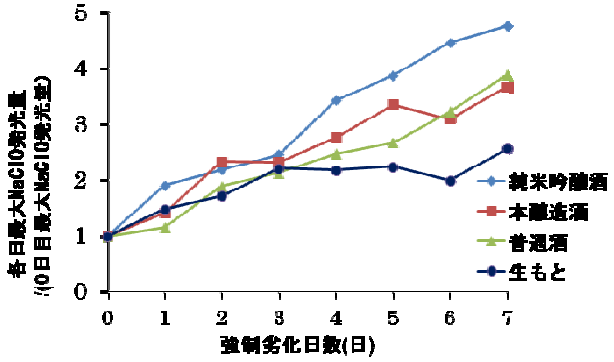


図 2　各清酒の強制劣化による NaClO 発光量増加率
(各日 NaClO 発光量/0 日目発光量)

3．2　ORAC 法による測定結果

ORAC 法とは，蛍光物質であるフルオレセインとラジカル発生剤 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane)dihydrochloride を含む系に試料を加えて，一定温度に加温し蛍光強度の変化を計測することにより，試料の抗酸化能を測定する方法である。

強制劣化させた清酒の ORAC 値の変化を図 3 に示す。全ての清酒において ORAC 値はほぼ横ばいであり，清酒の ORAC 値は種類によらず強制劣化によってほとんど変化しない結果となった。また，速醸造りの純米吟醸酒，普通酒，本醸造酒は値が近いが，生もと造りの清酒は ORAC 値が高かった。

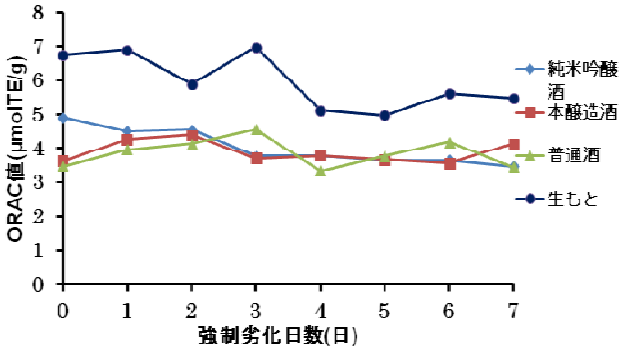


図 3　各清酒の強制劣化させた清酒の ORAC 値の変化

3．4　ORAC 法と NaClO 発光法と TBA 法，3-DG 法，着色度及び DPPH 法との相関関係

ORAC 法と NaClO 発光法と既存の清酒の熟成・劣化の評価手法である TBA 法，3-DG 法，着色度及び DPPH 法による Trolox 換算量について，これらの相互関係（決定係数）を表 1 に示す。

NaClO 発光法は抗酸化能測定法の ORAC 法及び DPPH 法とは相関が低かったが，TBA 法，3-DG 法，着色度測定法と高い相関関係を示していた。特に NaClO 発光法と最も高い相関を示しているのは 3-DG 法であった。TBA 法，3-DG 法，着色度測定といった既存の清酒劣化評価法は全て分光光度計を用いた測定方法であり，測定原理も清酒中の 3-deoxyglucoson（3-DG）の反応が含まれている [4-12]ことから各清酒間で値が近く，変化の傾向が似たためであると考えられた。

また，ORAC 法と DPPH 法といった抗酸化能評価法は NaClO 発光法，TBA 法，3-DG 法，着色度測定法と比べると相関が低かった。これは強制劣化日数が増すにつれ NaClO 発光法，TBA 法，3-DG 法，着色度は熟成・劣化により値が増加するが，　ORAC 法や DPPH 法は値がほ

ぼ横ばいの傾向を示すためである。

以上の結果から，NaClO 発光法は既存の清酒の熟成・劣化の評価法（TBA 法，3-DG 法，着色度）と高い相関を示し，ORAC や DPPH 法といった抗酸化能評価法は NaClO 発光法や既存の清酒の熟成・劣化の評価法と相関が低いことが明らかになった。

このことから，清酒の抗酸化能と熟成・劣化は相関が低いと考えられた。

表１　全清酒における ORAC 法と NaClO 発光法と TBA 法，3-DG 法，着色度法及び DPPH 法との相関関係
(70℃での強制劣化)

	NaClO発光法	TBA法	3-DG法	着色度法	DPPH法	ORAC法
NaClO発光法	―	0.467	0.626	0.410	0.022	0.011
TBA法	0.467	―	0.840	0.887	0.103	0.002
3-DG法	0.626	0.840	―	0.788	0.130	0.015
着色度法	0.410	0.887	0.788	―	0.204	0.000
DPPH法	0.022	0.103	0.130	0.204	―	0.313
ORAC法	0.011	0.002	0.015	0.000	0.313	―

４　おわりに

本研究では 70℃で強制劣化を行った清酒に対し NaClO 発光と既存の評価法である TBA 法，DPPH 法，3-DG 法，着色度測定法及び ORAC 法との関係を明らかにした。

70℃による強制劣化は，10℃上昇すると熟成・劣化速度は約 3 倍となるということが知られている [15]。この事から 25℃を常温と仮定すると，70℃1 週間の劣化は約２年の清酒の熟成・劣化と考えることができる。

強制劣化日数が多くなるにつれ，NaClO 発光法，TBA 法，3-DG 法，着色度の値は増加した。これらの変化は既存の知見と一致していた [2),4)～12)]。

また，DPPH 法，ORAC 法による清酒の抗酸化能測定では，強制劣化日数を多くしても値にほとんど変化がなかった。

評価法の相関関係に関しては，NaClO 発光法と ORAC 法との決定係数は非常に低いことから，抗酸化能と清酒の熟成・劣化は相関関係が低いことが分かった。

NaClO 発光法は TBA 法，3-DG 法，着色度のいずれとも非常に高い相関関係を示していた。このことから NaClO 発光法は清酒の熟成・劣化を非常によく捉えていることが考えられた。

生もと造りの清酒は，TBA 法，DPPH 法，3-DG 法，着色度，ORAC 法，アミノ酸分析で値や変化量が最も大きかった。TBA 法，3-DG 法，着色度は清酒のアミノ酸量との相関が高いため [16]生もと造りの清酒は高い値を示したと考えられる。

抗酸化能を示すORAC値は生もと造りの清酒が最も高く，同様に抗酸化能を示す DPPH 法でも最も大きい値を示していることから，生もと造りの清酒は速醸造りの清酒に比べて抗酸化能が高いと考えられた。NaClO 発光法に着目してみると，発光量の増加量，増加率では生もとが最も小さく，劣化しにくい清酒であることを示していた。

今後については，生もと造りの清酒は劣化しにくいという既存の知見 [14]もあり，生もと造りの製造工程における抗酸化能の変化や生もと造りの清酒の詳細な成分分析をすることで，生もと造りの清酒の高い抗酸化能を有することと NaClO 発光量の変化が小さいことの関連を調べたい。

また，NaClO 発光法と ORAC 法，それぞれの測定法においていかなる成分が影響を与えているか調べ，清酒の熟成・劣化や抗酸化能とこれらの成分との関係を把握したい。そして，熟成・劣化と抗酸化能を勘案した清酒製造工程における客観的な品質評価法の開発に繋げられるようにさらに研究を深めていきたい。

参考文献

1) 食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編：“食品機能性評価マニュアル集　第Ⅱ集”, 79-86，(2008)
2) 阿部恭幸：NaClO 発光による清酒の熟度評価法の開発,宇都宮大学農学部,卒業論文(2010)
3) 注解編集委員会編： “第四回改正国税庁所定分析法注解 ” 財団法人　日本醸造協会,p28(1993)
4) 岩野ら：日本醸造協会誌,65 巻(1),p.59-62
5) 岩野ら：日本醸造協会誌,65 巻(1),p.63-65
6) 岩野ら：日本醸造協会誌,74 巻(2)，p.141-145(2003)
7) 野村ら：日本醸造協会誌,98 巻(6),p.449-455(2003)
8) 野村ら：日本醸造協会誌,99 巻(7),p.521-525(2003)
9) 野村ら：日本醸造協会誌,100 巻(2),p.141-145 (2003)
10) H.Kitagaki,M.Tsugawa:*J.Biosci.Bioeng.*,87,(3),328-332(1999)
11) 北垣ら：日本醸造協会誌,98 巻(8),p.589-593(2003)
12) 山口ら：日本醸造協会誌, 104 巻（4）, p.303-311(2009)
13) 五十嵐脩，島崎弘幸：過酸化脂質フリーラジカル実験法，東京学会出版センター，(1995)
14) 岡本ら：平成２１年度栃木県産業技術センター研究報告，7，67-69(2010)
15) 東京国税局鑑定官室：やさしい清酒の貯蔵・出荷管理,日本醸造協会,5 版,p.4-6,36(1995)
16) 財団法人日本醸造協会：清酒製造技術，日本醸造協会，第 8 版，p.371(1998)

共同研究

化学発光を利用した製麹工程モニタリング技術の開発

佐々木　隆浩*　　岡本　竹己*　　齋藤　高弘**

Development of Monitoring Technology in Koji Making by Chemiluminescence

Takahiro SASAKI, Takemi OKAMOTO, Takahiro SAITO

蛍光プレートリーダーを用いて製麹工程モニタリング技術の開発を目標とする研究を行った。米麹測定に適した励起波長は 410nm，測定波長は 630,690nm であった。蛍光強度が増加するにしたがい麹菌体量や酵素量の増加が認められた。種麹量を調整した普通麹と吟醸麹では出麹時の蛍光強度が普通麹のほうが約 1.7 倍高くなり，菌体量や酵素量の影響が推察された。

Key Words : 化学発光，麹菌，清酒，品質評価

1　はじめに

清酒製造過程において製麹（麹造り）工程は品質を左右する最も重要な工程として知られている。しかし多くの清酒製造場が本工程の管理を経験豊富な酒造技術者の主観的な評価に依存しており，製造現場では客観的な評価管理法の開発が求められている。

一方宇都宮大学では励起状態の物質から放出される微弱な光をとらえる化学発光測定技術を有しており[1)]，これは物質変化を網羅的にとらえるのに適した技術である。

そこで本研究では化学発光測定技術を用いて製麹工程における複雑な成分変化を簡易にモニタリングすることにより，麹菌活性や生産する代謝生産物を網羅的に捕らえ数値化する検討を行う。さらに，化学発光法により得られた数値と麹菌の菌体量，酵素活性，温度，水分，そして得られた清酒の品質との関係を探ることにより，これまで経験則に依存してきた製麹工程を本法により数値管理する技術を開発することを目標とする。

2　研究の方法

２．１　測定条件

測定には蛍光プレートリーダーを使用し麹菌の測定に適した励起波長および測定波長の検討には infinite M200（TECAN 社），製麹に伴う蛍光強度の経時変化の測定には infinite F200（TECAN 社）を用いた。測定モードは蛍光測定(Fluorescence Top Reading)とし測定室の温度は 37℃, マイクロプレートは 96well 黒色マイクロプレート(costar 社)，検出感度(Gain)は infinite M200 使用時で Gain110, infinite F200 使用時で Gain75～85 の間に設定した。試料は目標培養時間に達したものを随時測定に供した。

２．２　励起波長および測定波長の検討

試料とする米麹は標準製麹試験法[2)]に準じて培養した。すなわち α 米（吟風，精米歩合 60%）5g が入ったシャーレ(直径 9cm)に，麹菌の胞子を 10^5 個/ml に調整した胞子けん濁水 7.5ml を加え混合した。種麹は市販の醪用麹（㈱樋口松之助商店）を用い，温度 36℃，湿度 90%以上の恒温庫にて培養した。またシャーレからマイクロプレートに試料を移動する際の米麹の破損を防ぐため，マイクロプレート上にて培養した物も試験に供した(図 1)。

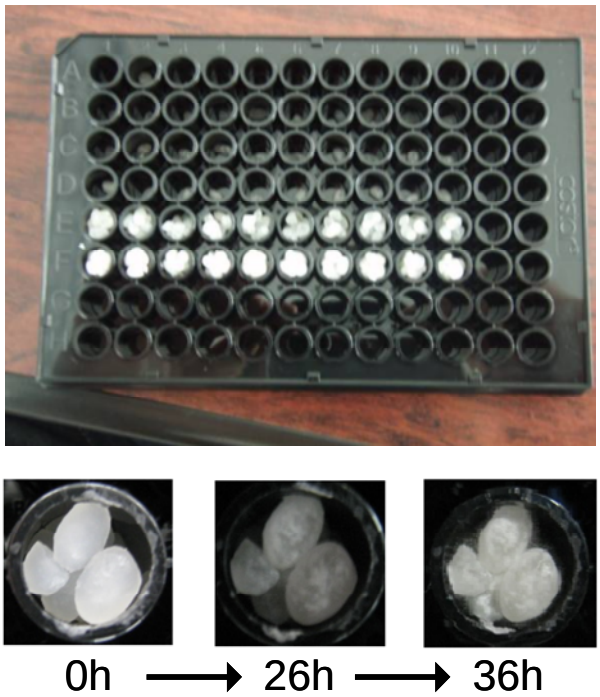


図 1　96 穴マイクロプレートとウェル内の麹

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　宇都宮大学　農学部農業環境工学科

２．３　麹酵素力価および菌体量分析

シャーレで製造した麹について酵素力価分析としてα-アミラーゼ活性，グルコアミラーゼ活性，α-グルコシダーゼ活性，酸性カルボキシペプチダーゼ活性と麹菌体量の分析を行った。各酵素活性の測定にはα-アミラーゼ測定キット，糖化力分別定量キット，酸性カルボキシペプチダーゼ測定キット(KIKKOMAN)を使用し測定した。麹菌体量の測定は五味ら[3)]の報告に従い，麹菌細胞溶解酵素(Yatalase)を用いて得られたN-アセチルグルコサミン(GlcNAc)量から麹菌体量(mg/g麹)を算出した。

２．４　製麹工程モニタリング

製麹は当センターの麹室にて行い箱麹法により行った。原料米は精米歩合５０％の栃木県産ひとごこち（平成２１年度産）を用い，種麹はひかみ吟醸用（㈱樋口松之助商店）を用いて白米１００ｋｇ当たり１００ｇ，１０ｇ使用し種麹使用量の異なる麹を製造した。浸漬時の吸水率は３２％を目標とし盛りは３０～３１℃，仲仕事は３５～３６℃，仕舞仕事は３８～３９℃，最高温度は４２～４４℃とし最高温度を１０時間以上保持後出麹した。製麹時間０，６，２１，２４，２７，３０，３３，３６，４２，４５時間にサンプリングを行い測定した。

３　結果及び考察

３．１　励起波長と測定波長の検討

麹菌の測定に適した励起波長および測定波長の検討を行うため，培養48時間の蒸米と米麹について励起波長365，400，425，450nmにて測定を行った。その結果，測定波長470nm付近で蛍光強度は最大値を示し，その後緩やかに減少する傾向を示したが，励起波長400,425nmにおいて測定波長630,690nm付近で麹菌由来と考えられる特異的な蛍光強度が認められた。励起波長425nmにおける蒸米と米麹の蛍光強度スペクトルを図2に示す。

測定波長630nmが690nmと比較し蛍光強度の増加が大きいため，測定波長を630nmに固定し測定に最適な励起波長の検討を行った。培養48時間の米麹について励起波長400～426nmにおける蛍光強度スペクトルを図3に示す。励起波長410nmにおける蛍光強度が最大となったことから，励起波長410nm，測定波長630nmにて米麹の測定を行うこととした。

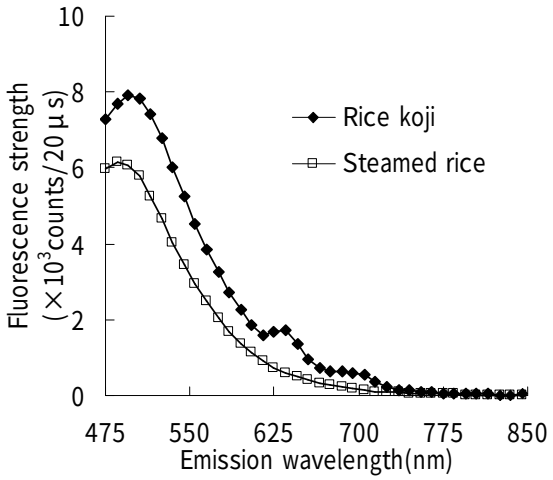


図2　励起波長425nmにおける蒸米と米麹の蛍光強度スペクトル

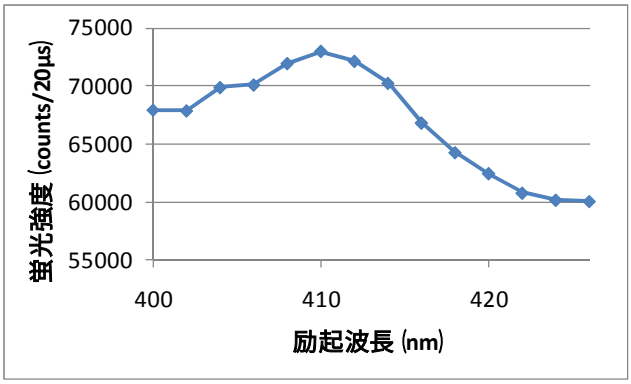


図3　励起波長400-426nmにおける測定波長630nmの米麹の蛍光強度スペクトル

３．２　蛍光強度と麹菌体量，酵素力価について

シャーレで製造した麹の蛍光強度と麹菌体量，酵素力価の関係をそれぞれ図4, 5に示す。蛍光強度と麹菌体量は培養時間が長くなるに従い値の増加が認められほぼ同様の傾向を示した。麹菌の生産するα-アミラーゼ，グルコアミラーゼについては，麹菌の生育が盛んになる盛り（23時間）から液化酵素であるα－アミラーゼの生産が盛んになり，遅れて糖化酵素であるグルコアミラーゼの生産が始まった。仲仕事（32時間）から酵素の生産が急激に増加し出麹前（44時間）には緩やかとなった。また，GA比（グルコアミラーゼ/α－アミラーゼ）のグラフを図6に示す。GA比も同様に盛りまでは緩やかに増加し，仲仕事後急激に増加し出麹時（47時間）に最高値を示した。GA比の高い麹は吟醸造りに重要であり，吟醸麹製造には最高温度到達後（40時間）の時間を長く保持することによりGA比を高められることが示唆された。

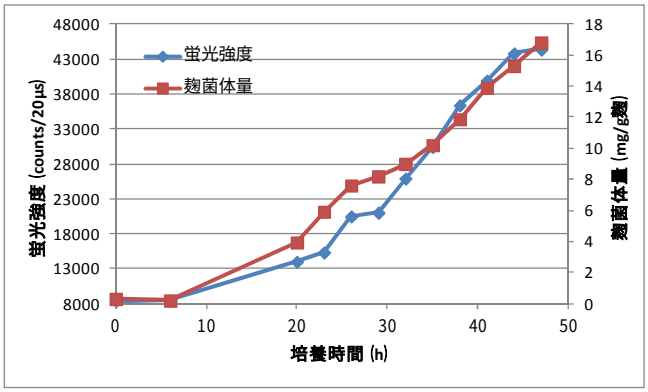


図 4　蛍光強度と麹菌体量

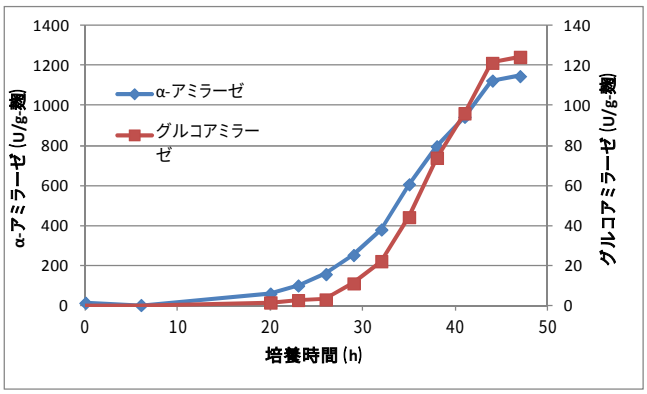


図 5　酵素力価

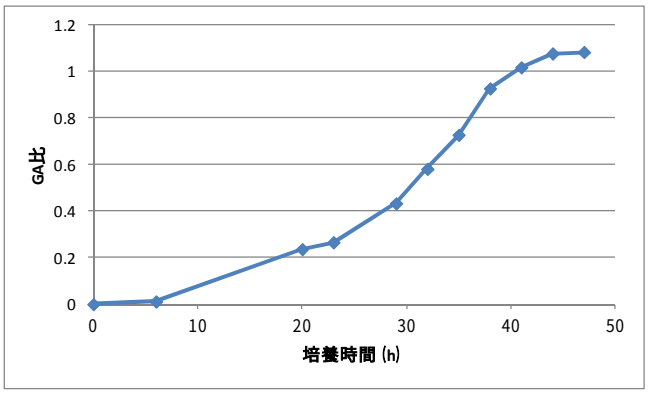


図 6　GA 比

３．３　製麹工程モニタリング

種麹使用量が異なる麹における蛍光強度の変化を図 7 に示す。種麹 10g，100g ともに製麹時間が長くなるに従い蛍光強度は高い値を示したが，種麹 10g の蛍光強度について製麹時間 36 時間（仕舞仕事）以降は緩やかな増加となり, 種麹使用量の異なる麹は異なった挙動を示した。製麹時間 45 時間の蛍光強度は種麹 100g, 10g はそれぞれ約 21000，12000 counts/20s となり，種麹 100g は種麹 10g の約 1.7 倍の蛍光強度であった。これは種麹の使用量が 10 倍多く, 菌体量や酵素生産量が多かったためであると推察された。以上のことから化学発光を利用することで製麹時の麹菌の生育状況や生産酵素のモニタリングが可能であることが示された。

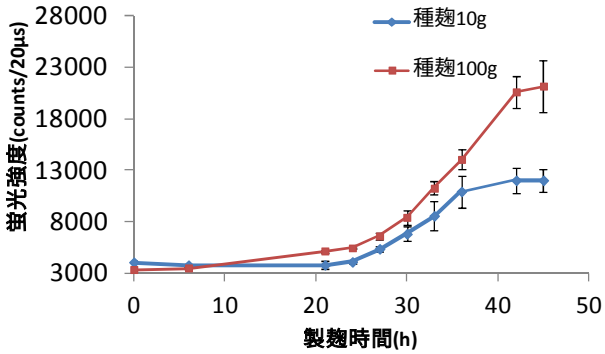


図 7　種麹使用量が異なる麹の蛍光強度

4　おわりに

蛍光プレートリーダーを用いた米麹測定に最適な励起波長は 410nm，測定波長は 630,690nm であった。蛍光強度が増加するにしたがい麹菌体量や麹菌が生産する酵素量も増加した。GA 比は仲仕事後に急激に増加し最高温度到達後の時間を長時間保持することで GA 比の高い麹を製造可能なことが示唆された。種麹使用量を調整した麹では，出麹時の蛍光強度について種麹 100g は種麹 10g の約 1.7 倍の値となり，菌体量や酵素生産量が影響していると推察された。

参考文献

1）片岡ら:平成２１年度日本醸造学会大会講演要旨集
2）岡崎直人:日本醸造協会誌，74，（11），738-739(1979)
3) 五味勝也，岡崎直人，田中利雄，熊谷知栄子，井上博，飯村穣，原昌道：醸協，82，（2），130-133（1987）

共同研究

生酛用優良酵母の開発（第１報）

佐々木　隆浩*　　岡本　竹己*　　牛久　和規**

Development of New Yeast for Kimoto (1st Report)

Takahiro SASAKI, Takemi OKAMOTO and Kazuki USHIKU

生酛を製造し生酛の特性を活かした優良酵母の分離，選抜を行った。生酛から分離した酵母はＴＴＣ染色により野生酵母ではないことを確認し小仕込み試験を実施した。小仕込み試験により吟醸香が高い株を選び小規模発酵試験を行い香味の整った酵母を選抜した。

Key Words : 生酛，酵母，TTC 染色，アミノ酸組成

１　はじめに

消費者のし好性の多様化から様々なタイプの清酒が市販されている。清酒ベースリキュール，低アルコール酒，発泡性清酒などあるが，近年伝統的な酒母製造方法である生酛がにわかに注目をあびている。生酛は現在主流の速醸酛に比べ時間や労力を要する酒母であり，また硝酸還元菌や乳酸菌などの酵母以外の微生物を操作するので製造には微生物学的知識や経験が不可欠である。生酛で醸造された酒は独特な香りや厚みのある味，キレのよさが特徴であり県内の酒造企業でも挑戦する蔵が増加傾向ではあるが，一方現代ではあまり製造されていなかったため生酛の酒質に適した酵母の開発は行われていない。

そこで本研究では生酛の風味に適した酵母の開発を行った。

２　研究の方法

２．１　生酛系酒母の製造

惣誉酒造㈱にて生酛の製造を行った。原料米は精米歩合６０％の山田錦（平成２３年度産，兵庫）を用い生酛の製造は定法により行った。使用時の一般成分を表１に示す。

表１　使用時の一般成分

ボーメ	７．０
アルコール分（％）	１２．０
酸度（ｍｌ）	９．０
アミノ酸度（ｍｌ）	５．８

２．２　酵母の分離，選抜

製造後枯らし中の酒母から酵母の分離，選抜を行った。酒母をサンプリングし，生理食塩水で適宜希釈後ＹＰＤ平板培地にプレーティングした。酵母を釣菌し麹エキス（Ｂｒｉｘ１０．０）にて培養し１次スクリーニングを行った。正常な発酵が認められた株をＴＴＣ下層培地（日本醸造協会）にプレーティングし，コロニー形成後ＴＴＣ上層培地（日本醸造協会）にて重層を行った。正常な酵母を用いて以下の小仕込み試験を行った。

２．３　小仕込み試験

掛米は精米歩合７０％のα米，麹米は精米歩合６０％の乾燥麹（ともに徳島製麹㈱）を用い，総米１５０ｇの小仕込み試験を行った。仕込み配合を表２に示す。コントロールとして惣誉酒造㈱の酵母を用いた。仕込みは酒母省略の酵母仕込みに準じ，添仕込みの汲み水に酵母をスラントから一白金耳で麹エキス（Ｂｒｉｘ１０）に接種し２０℃で３日間静置培養したものを約10^6/ｍｌとなるように加え，醸造用乳酸を汲み水１００Ｌあたり１１０ｍｌ加えた。仕込み温度および発酵温度は１５℃一定とし踊りは２日間とした。質量減少量４５ｇを目安に遠心分離により上槽した。一般成分は国税庁所定分析法[1)]，香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフ法により分析を行った。

表２　小仕込み試験仕込み配合

	添	仲	留	計
総米 (g)	30	50	70	150
掛米 (g)	20	40	60	120
麹米 (g)	10	10	10	30
汲水 (ml)	45	55	110	210

２．４　実地醸造試験

小仕込み試験にて選抜した株を用いて惣誉酒造㈱にて総米６００ｋｇの実地醸造試験を行った。仕込み配合

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　惣誉酒造株式会社

を表３に示す。原料米は精米歩合４５％の山田錦（平成２３年度産，兵庫）を用いた。添仕込みと踊りは１２℃，仲仕込みは８℃，留仕込みは６℃で仕込んだ。アミノ酸分析については，清酒とスルホサリチル酸を１：１で混合し，０．４５μmのフィルターを通して，アミノ酸分析計(日本電子株式会社，JLC500/V)にて測定した。

表３　実地醸造試験仕込み配合

	酛	添	仲	留	計
総米 (kg)	36	100	180	284	600
掛米 (kg)	24	70	140	236	470
麹米 (kg)	12	30	40	48	130
汲水 (L)	40	110	270	420	840

３　結果及び考察

３．１　酵母の分離，選抜

ＹＰＤ平板培地より２０株釣菌し麹エキスにより培養を行った。それらはＴＴＣ染色により選抜酵母は赤く染色され野生酵母ではないことを確認した。

３．２　小仕込み試験

表４に小仕込み試験の一般成分および香気成分を示す。一般成分についてＮｏ．２はコントロールに比べほとんど変わらなかったが，香気成分は吟醸香の主成分であるカプロン酸エチルが約１．６倍に増加していた。また，オフフレーバーである酢酸エチルがコントロールに比べ約４割減少しており，コントロールに比べスッキリとした香りであった。

表４　小仕込み試験の一般成分および香気成分

	コントロール	Ｎｏ．２
日本酒度	＋１．５	＋５．８
アルコール分（%）	１８．０	１８．３
酸度（ｍｌ）	１．８	１．９
アミノ酸度（ｍｌ）	２．６	２．２
カプロン酸エチル（ｐｐｍ）	５．３	８．３
酢酸イソアミル（ｐｐｍ）	３．４	２．４
酢酸エチル（ｐｐｍ）	１０２	６３

３．３　実地醸造試験

一般成分および香気成分の分析結果を表５に示す。小仕込み試験同様で一般成分はＮｏ．２とコントロールでほとんど変わらなかったが，カプロン酸エチルはコントロールに比べ約１．２倍に増加していた。アミノ酸分析結果を図１に示す。アミノ酸分析の結果，コントロールに比べＡｌａが増加していた。Ａｌａは甘味アミノ酸として清酒中では存在が良いと評価されていて，[2] また官能評価の結果コントロールは華やか，カルイとの評価であったのに対し，Ｎｏ．２は香りが高い，味ありとの評価を得たことから，香味に優れた酵母を選抜したことが明らかとなった。

表５　実地醸造試験の一般成分および香気成分

	コントロール	Ｎｏ．２
日本酒度	＋３．０	＋２．０
アルコール分（%）	１７．７	１７．７
酸度（ｍｌ）	１．４	１．５
アミノ酸度（ｍｌ）	１．１	１．１
カプロン酸エチル（ｐｐｍ）	４．４	５．５
酢酸イソアミル（ｐｐｍ）	１．３	１．３
酢酸エチル（ｐｐｍ）	４４	３６

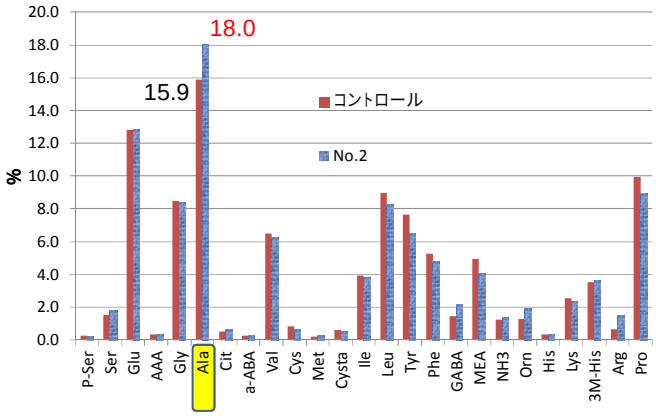


図１　アミノ酸組成

４　おわりに

生酛を製造し生酛の特性を活かした優良酵母の分離，選抜を行った。生酛から分離した酵母はＴＴＣ染色により野生酵母ではないことを確認し小仕込み試験を実施した。小仕込み試験により吟醸香が高い㈱を選び小規模発酵試験を行い香味の整った酵母を選抜した。来年度はさらに酵母の選抜を進め実地醸造試験を行う予定である。

参考文献

1) 注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解”財団法人　日本醸造協会(1993)
2) 岩野ら：日本醸造協会誌, Vol.99, No.9, p659-664(2004)

共同研究

輸出用清酒の品質安定化技術の開発(第２報)

岡本　竹己*　　佐々木　隆浩*　　上吉原正人**

Study on the Development of Techniques for Quality Stabilization of the Export Sake (2nd Report)

Takemi OKAMOTO , Takahiro SASAKI and Masato KAMIYOSHIHARA

高温糖化乳酸菌添加酒母による，輸出用清酒を視野に入れた品質安定性の高い清酒の保存試験，添加乳酸菌によるスムーズな酸度の誘導条件について検討を行った。NaClO 発光法による 30℃暗所における劣化度評価を行ったところ，本法により得られた清酒は対象と比較し酸化劣化が進み難い傾向であった。また，麹歩合 50%，ボーメ 11 が乳酸菌添加後のスムーズな酸度増加に適していた。

Key Words : 清酒，品質安定,乳酸菌，輸出

１　はじめに

国内の清酒需要が減少傾向の中，北関酒造㈱においては海外輸出の割合が年々増加してきており，総出荷量の１０％以上を占めるに至っている。清酒は他の酒類に比較し熟成劣化が生じやすく，流通時にデリケートな管理が要求されるが,海外輸出商品はその多くが船便であり,消費地まで長時間を要し，かつ出荷先で想定以上の過酷な環境下での流通が予想され，品質安定性の高い清酒の商品化が望まれる。

筆者らは，通常の高温糖化酒母製造時と同様に糖化を行ったものに培養乳酸菌を添加し，常法と同様に育成した酒母を用いた清酒の酸化劣化が生じ難いことを確認している[1,2]。さらに昨年度（平成 22 年度）の研究において，パイロットスケール規模（総米 100Kg）で製造した乳酸菌培養添加高温糖化酒母による清酒が，５０℃における加速劣化試験において，比較酒（山廃酒，酵母仕込酒）よりも安定性が高いことを確認した[3]。

今年度は，パイロットスケール製造により得られた提案酒と比較酒を用い，３０℃暗所における酒質安定性の再確認を行うとともに，高温糖化乳酸菌添加酒母製造において最も重要と考えられる添加乳酸菌の最適な培養条件について検討を行った。

なお，本研究は「平成２２年度ものづくり技術強化支援補助事業」のフォローアップ研究として実施したものである。

＊　栃木県産業技術センター
＊＊北関酒造株式会社

２　研究の方法

２．１　試験酒の製造法

昨年度の試験結果の確認を行うため，酒母製造法のみを変え，他の条件をほぼ同一とした清酒製造を行い保存試験に供した。今回提案しているＡ区（提案酒：培養乳酸菌添加酒母）及びＢ区（山廃酒母）は１００Ｋｇ規模，Ｃ区（従来法）は実製造規模（１５ｔ仕込）より得られた純米酒である。Ａ区の高温糖化乳酸菌添加酒母の製造フローを図１に示す。原料米には精米歩合５５％の「とちぎ酒１４」，酵母はＫ７０１を使用し純米酒規格とした。

高温糖化による米の溶解，殺菌
↓
培養乳酸菌を添加し，増殖・代謝による酸度上昇
（雑菌汚染リスクの少ない安全な酵母培養環境の調整）
↓
酵母添加
↓
通常の酒母と同様の経過後仕込みに用いる

図１　乳酸菌添加高温糖化酒母の製造フロー

２．２　貯蔵熟成試験

上記の３区分の清酒を，上槽後素ろ過によりオリを除去し，720ml 瓶に満量詰め瓶火入れした。その後，北関酒造㈱において３０℃暗所にて保存した。

２．３　乳酸菌培養に適した酒母条件の検討

高温糖化の麹歩合，乳酸菌添加前の糖化液のボーメ（Be）を変え，培養乳酸菌を糖化液 1ml あたり約１０^{6}個になるよう添加し，３０℃培養時の滴定酸度の増加を経時的に測定した。原料米には五百万石（精米歩合６０％）を用い，総米２～５Kg の規模で適宜実施した。

２．４　分析等

一般成分は国税庁所定分析法[4]，劣化度は NaClO 化学発光法[5]により評価した。なお，本法は酸化物生成による劣化度の指標として筆者らが用いている方法である。

３　結果及び考察

３．１　試験酒の保存試験

各区分の製造法により得られた生成酒の一般成分を表１に示す。提案酒は昨年度のものとほぼ同様の成分値のものが得られ高温糖化乳酸菌添加酒母による清酒製造の再現性を確認することができた。

表１　生成酒の一般成分等

	Ａ区(提案)	Ｂ区(山廃)	Ｃ区(比較)
日本酒度	＋２．５	＋３．０	+２．５
ｱﾙｺｰﾙ分(%)	１８．４	１８．５	１８．４
酸度(ml)	２．０	２．１	２．０
ｱﾐﾉ酸度(ml)	１．９	１．７	１．８

これらの清酒を保存試験に供した結果を図２に示す。

発光量の増加はＡ区（提案酒）が最も小さく，次いでＢ区，Ｃ区の順となり，清酒にとって過酷と考えられる保存環境において，乳酸菌添加酒母を用いた清酒は従来酒と比較し保存中における安定性が高いこと再確認できた。また，自然界の乳酸菌を誘導することを特徴とするＢ区（山廃酒母）も，保存後の発光量はＣ区（比較）よりも低く，生酛系清酒の酸化による劣化の生じ難さを実製造レベルで確認できた。

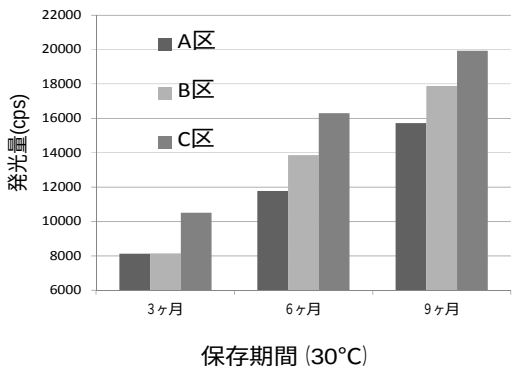


図２　３０℃保存試験による NaClO 発光量の変化

３．２　乳酸菌培養に適した酒母条件の検討

高温糖化乳酸菌添加酒母製造においては，乳酸菌添加後のスムーズな酸度増加を誘導することが雑菌汚染防止のために極めて重要となる。そこで，添加乳酸菌の酸度生成に適した条件を把握するため，酒母の麹歩合，高温糖化後のボーメが培養乳酸菌添加後の酸度上昇に与える影響について検討を行った。

図３に麹歩合１００％，５０％，３０％における培養乳酸菌添加後の滴定酸度の変化を示した。

麹歩合５０％区が最も順調な酸度増加を示し，安全な酒母誘導のためには麹米：掛米＝１：１の仕込配合が適切と考えられた。

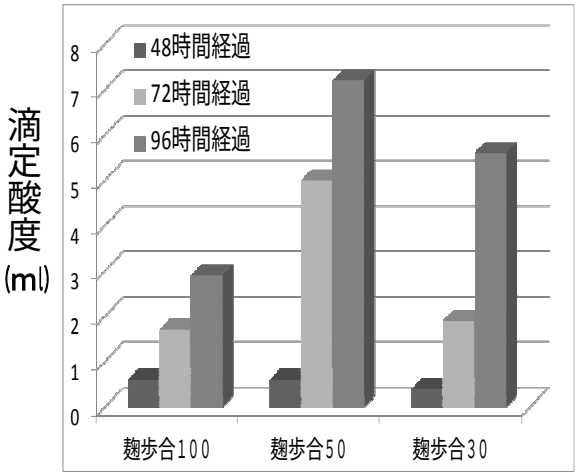


図３　麹歩合と滴定酸度増加量の関係

図４に糖化後の Be（ボーメ）と経時的な滴定酸度増加との関係を示す。Be　11.0 において最も順調な酸度増加が認められた。

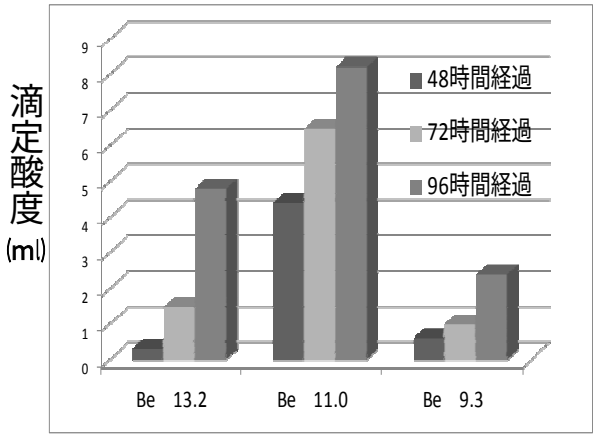


図４　糖化後のボーメ(Be)と滴定酸度増加量の関係

以上の結果より，汲水を適宜調整し高温糖化後のボーメを１１前後にすることが適切と考えられた。

4　おわりに

現在，得られた結果をもとに順次スケールアップ試験を行っており，最終的に数トン規模での製造を目指している。

今後は，他の醸造区分（吟醸酒など）への本製造手法の適用について検討を行っていく予定であり，過酷な流通環境下においても高い品質安定性が担保できる清酒により海外市場における清酒の品質安定性の担保につなげていきたい。

参考文献

1) 岡本ら：平成 21 年度栃木県産業技術センター研究報告, 67-69 (2010)

2) 岡本ら: 日本醸造協会誌，106, （8），506-514(2011)

3）岡本ら:平成 22 年度栃木県産業技術センター研究報告, 34-35 (2011)

4）注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解 ” 財団法人　日本醸造協会(1993)

5）山口ら：日本醸造協会誌，104, （4），303-311(2009)

共同研究

トーションレースを用いた建築用部材の開発

堀江　昭次*　　尾内　俊夫**

Material for Buildings using The Torchonlace

Shouji HORIE,Toshio ONAI

木造建築物の補強材としての利用を想定して，レース用の糸素材の選定，レースの設計及び編成，レースの物性試験，レースを木材に接着した状態での強度試験を行った。糸素材としてポリプロピレンを選択して，３軸と４軸をそれぞれ３種類で合計６種類のレースの設計・編成を行い,それぞれの物性値として引張強さ及び伸び率の測定を行った。その後，当所では３軸各糸２本で撚りの入ったレースを,足工大では全６種類のレースについてゴム系用材形接着剤を用いて木材と接着し，接着強度の試験を行った。その結果，木材とトーションレースの接着特性を確認することができた。

Key Words:トーションレース，建築用部材

１　はじめに

近年，耐震補強・耐震改修の重要性が高まっており，様々な手法が提案されつつあるが，多くの手法は耐震補強もしくは耐震改修のための費用が高い，手間がかかる，等の理由により多くの住宅や学校施設に適用されるに至っていない。そこで，本研究では安価で効果的な耐震補強手法の開発を目的として，トーションレースを用いた耐震補強及び耐震改修のための建築用部材に関しての基礎的な研究を行うことを目的に研究を行った。

２　研究の方法

２．１　レース用糸素材の選定

本研究におけるレース用の糸素材として，産業用資材としての利用実績や物性値，及び価格等を考慮して選定を行った。

２．２　レース組織の設計及び編成

建築用部材として使用するために必要な物性値を得ることのできるレース組織で，生産性も計算する必要がある。それらのことを考慮してレース組織の設計を行い，設計したレース組織について当所所有のトーションレース機による編成を行った。

２．３　レースの評価試験

レース自体の物性値を確認するために，当所所有の万能材料試験機（インストロン）を使用して，編成したレースの引張強さ及び伸び率試験を行い，レースの評価を行った。

２．４　木材に接着させての評価試験

当所では，評価試験の結果から１種類のレースを選定して，足工大では全６種類のレースについて，選定した接着剤を使用して木材に直接接着させ，力を加えてレースと木材が剥離するまでの強度を測定し，接着強度の評価試験とした。

３　結果及び考察

３．１　レース用糸素材の選定

本研究で編成するレースは，産業用資材に分類される用途で使用するので，使用する糸も産業用資材としての利用実績，資材として使用するのに十分な物性を有することが求められる。また，本研究の目的の中に経済性に優れていることが含まれるので，この点も考慮する必要がある。そこで，低融点以外は繊維総合特性として産業用資材としては最適であり，軽さ・耐薬品性に優れ，価格的な面でもポリエステルと比較して５％優位とされるポリプロピレン（以下ＰＰ）[1)]を糸素材として選択した。

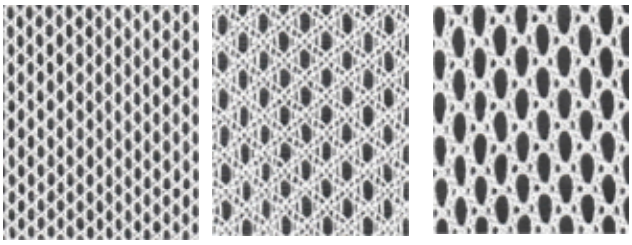
３．２　レースの設計及び編成

建築用部材として，特に木材の接合材として使用することを想定して３軸レースを３種類と４軸レースを３種類，計６種類のレースの設計及び編成を行った。表１にレースの種類を，図１～２に編成したレースを示す。

*　栃木県産業技術センター繊維技術支援センター
**　足利工業大学建築学科

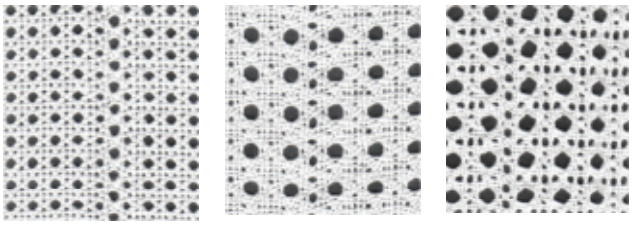
表１　レースの種類

３軸レース
①たて糸・バイアス糸各１本
②たて糸・バイアス糸各２本
③たて糸・バイアス糸各２本撚有
４軸レース
①たて糸・よこ糸・バイアス糸各１本
②たて糸・よこ糸・バイアス糸各２本
③たて糸・よこ糸・バイアス糸各２本撚有



①　②　③

図１　３軸レース



①　②　③

図２　４軸レース

３．３　レースの評価試験

設計・編成を行った６種類のレースについて当支援センター所有の万能材料試験機で引張強さ及び伸び率試験を行いレースの評価とした。表２に試験条件を示す。

表２　試験条件

試　験　機：インストロン５５６９
試　料　幅：５cm
つかみ間隔：５cm
引 張 速 度：２０cm／min

各レースともにたて・よこ・バイアス方向についての引張強さ及び伸び率試験を行った。その試験結果を表３に示す。３軸に関しては，よこ方向には物性を示すことができなかったが，各糸２本で撚りを加えた組織については，物性を示すことが出来る結果となった。

表３　レース物性試験結果

レース組織	たて糸（N/50cm・%）	よこ糸（N/50cm・%）	バイアス糸（N/50cm・%）
３軸各１本	1354.2・58.3	測定不可	997.5・52.2
３軸各２本	1298.6・51.8	測定不可	1022.6・52.4
３軸各２本撚有	1500.8・51.7	162.3・64.4	1083.6・55.3
４軸各１本	1328.0・41.8	1012.2・50.2	861.1・66.9
４軸各２本	1455.9・46.6	1420.0・72.7	809.1・59.8
４軸各２本撚有	1333.5・47.3	1127.3・68.5	1384.0・88.2

３．４　木材に接着強度試験

３．４．１　支援センターでの試験

レースの物性試験の結果から，生産性の優れた３軸レースの中では最もバランスの良い物性を示した各糸２本で撚りの入ったレース（フレンチグラウンド）[2)]を選定して，万能材料試験機（インストロン）による接着強さの測定を行った。今回行った測定の試験条件は，表４に示すとおりである。

表４　試験条件

試 験 機：インストロン５５６９
木　　材：アガチス材
木材寸法：１０×６×０．３（cm）
レース幅：１１cm
接 着 剤：ゴム系溶剤形接着剤
接 着 幅：１cm･２cm･３cm･４cm･５cm(5種類)
木材間隔：１０cm
引張速度：２０cm／min

試験片形状を図３に，試験片を万能材料試験機に装着した状態を図４に示す。

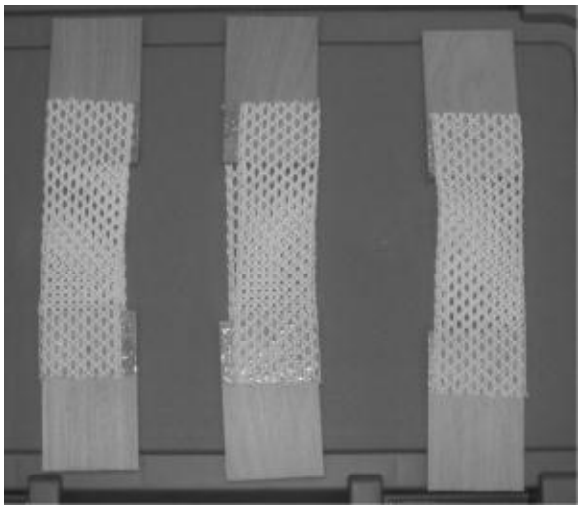


図３　試験片形状

図４　試験片装着状態

試験結果を表５に示す。

表５　試験結果

接着幅	引張強度(N)	N／cm^2
10mm	271.0	24.6
20mm	490.2	22.3
30mm	854.5	25.9
40mm	873.6	19.9
50mm	925.9	16.8

いずれの試験片もレース部分での破断ではなく，接着箇所の剥離したときの値となっている。接着幅が大きくなるに連れて引張強度は大きくなっているが，単位面積あたりの値にすると，接着幅３０㎜までは同じような値であるが，４０㎜と５０㎜では弱くなる結果となっている。接着幅が大きくなると引張強度が安定しない傾向にあるが，接着の技術及び養生時間に依存することが考えられる。

３．４．２　足工大での接着強度試験結果

試験体は規格木材のツーバイフォー材 SPF スタンダードを用い，仕口形式の接合部を製作し，レース材をゴム系溶剤形接着剤で 2 材を表裏面に塗布して接合部を成型した。

実験は加力用の木材はりの中央部に試験体を水平を保持するよう設置し，てこの原理によりはり端部の一方に加力用ジャッキを用いて静的に加力した。他方の支点位置で荷重計により反力を読み取ることにより，試験体に加わる力を計測した。加力は単調一方向加力を行い，接合部のズレ量を 1/100mm 変位計を用いて計測した。

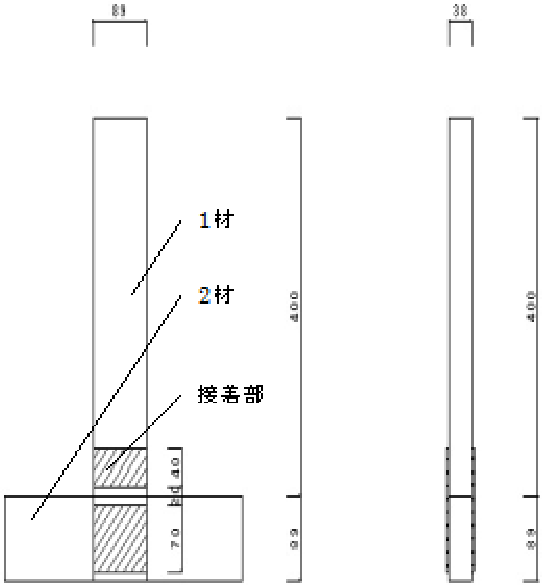


図５　試験片寸法

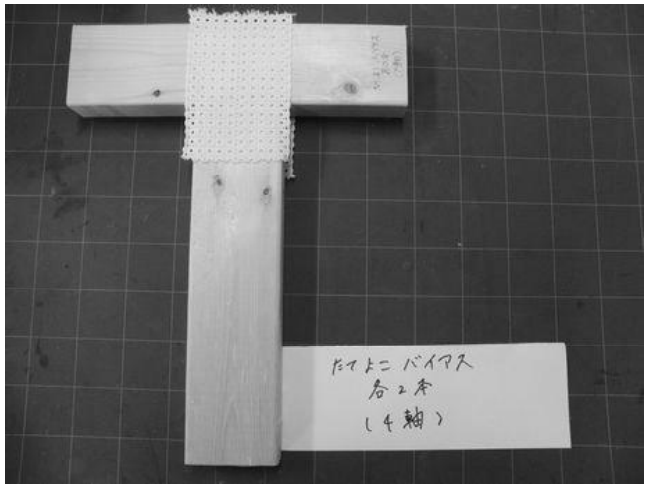


図６　試験片形状

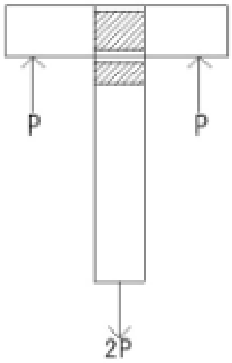


図７　加力システム概念

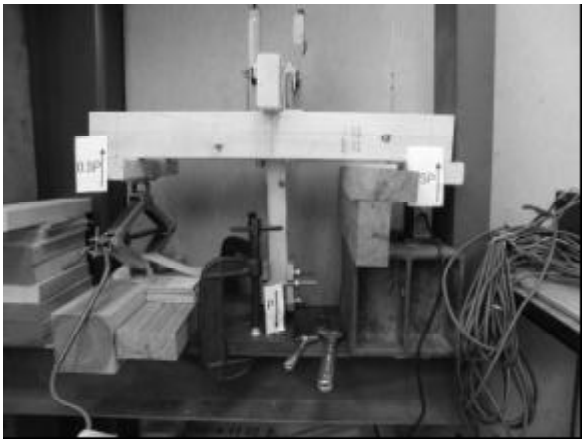
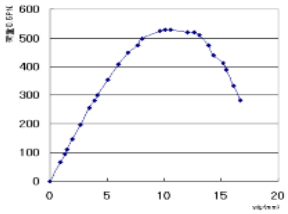


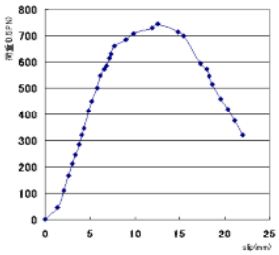
図８　実験状況

結果の荷重－変位(slip)履歴を図９a)からf)示す。加力初期のスリップの発生はたてバイアス各２本３軸タイプに見られるがその他の試験体では比例関係のグラフが荷重中期程度まで続いているものがほとんどで設置時の接着したレースのたるみ等による履歴への影響は少ないと考えられる。

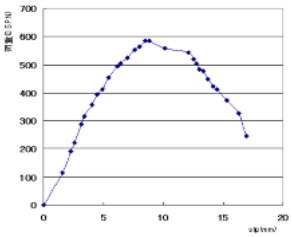
最大荷重の３分の１の割線剛性を初期剛性として比較するとたてバイアス各１本３軸のタイプがやや低い値であるが，そのほかは顕著な差は見られない。



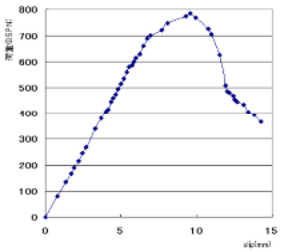
a)たて・バイアス各1本(3軸)



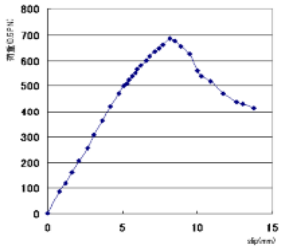
b)たて・バイアス各2本(3軸)



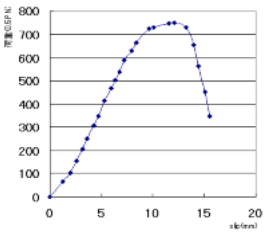
c）たて・バイアス各2本(3軸)撚有



d)たて・バイアス各1本(4軸)



e)たて・バイアス各2本(4軸)



f)たて・バイアス各2本(4軸)撚有

図９　結果グラフ

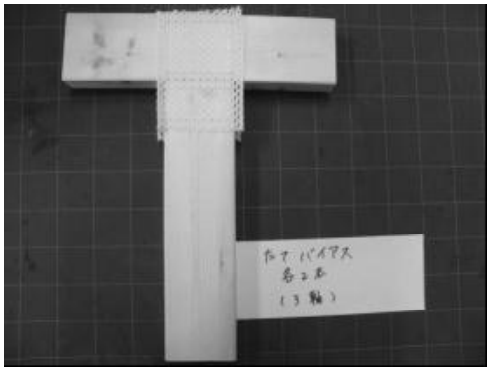


図１０　破壊時接着部状況１

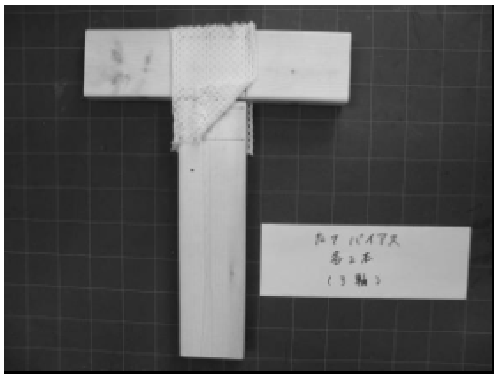


図１１　破壊時接着部状況２

表６　実験結果一覧

レース種	1/3Pmax (N)	δ (mm)	最大荷重 Pmax(N)	δ (mm)	初期剛性 K(N/mm)
a)	177	2.42	530	10.08	73.30
b)	248	3.38	745	12.58	105.00
c)	195	2.33	585	8.49	106.25
d)	262	2.60	785	9.55	100.00
e)	228	2.38	685	8.14	95.86
f)	250	3.62	750	12.07	81.00

※レース種は図９と同じ

最大荷重はたてよこバイアス各１本４軸タイプとたてよこバイアス各１本４軸タイプ，およびたてバイアス各２本３軸タイプが高い値となった。たてバイアス各１本３軸，たてバイアス各２本撚り有３軸が最も低く約１．５倍の結果となった。

接着面積１㎟あたりの最大荷重の３分の１のときの荷重，最大荷重を換算した値を表７中のσ１およびσmaxとして示す。

最大荷重では接着力が１㎠あたり15Nから２０Ｎ程度期待できる。

全試験体履歴を図１２に示す。最大荷重以降の耐力低下はたてよこバイアス４軸タイプのものが脆性的な接着面の剥離が発生している。接着法を更に検討したい。

表７　単位接着面積あたりの力とエネルギー吸収量

レース種	σ１*	σmax*	エネルギー吸収量*1
a)	0.05	0.15	4437.5
b)	0.07	0.21	9097.5
c)	0.05	0.16	5318.0
d)	0.07	0.22	5664.5
e)	0.06	0.19	4212.5
f)	0.07	0.21	6692.5

*σ1，σmax:1/3Pmax及びPmax時単位接着面積あたりの力(N)　*1:エネルギー吸収量（N・mm）

接合部の性能を剛性，強度，じん性を総合的に考慮してエネルギー吸収量として最大強度以降８０％程度低下した履歴の包絡線により x 軸とで囲まれた面積を計算すると表７中に示すような結果となった。

これらを比較すると，たてバイアス各２本３軸タイプのものが吸収量が大きく強度や粘り強さがある結果となった。

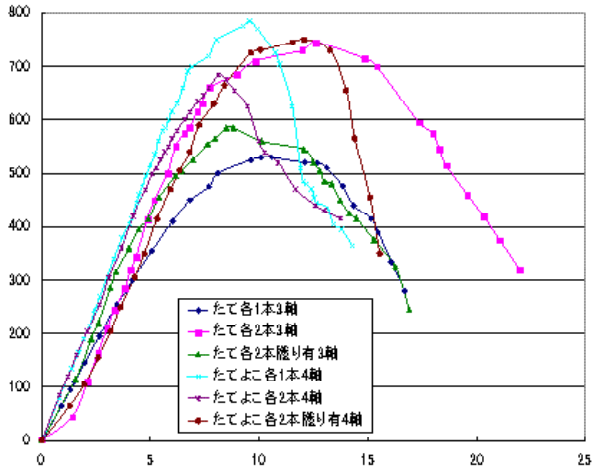


図１２　全試験体荷重－変位履歴

４　おわりに

今年度は，建築用部材としての利用を考えて素材の選定（ＰＰ）と６種類のレース（３軸と４軸それぞれ３種類）の設計及び編成，レースの評価試験，ゴム系溶剤形接着剤を用いての木材とレースの接着強度の測定をい，それぞれの物性値を得ることができた，レース繊維と木材同士の接着接合部に用いた力学的性質について，基礎的な知見を得た。木材への接着作業にはある程度の熟練度が必要であり，その養生には２４時間以上かけることが十分な接着強度を得るために必要であることも確認できた。来年度の計画として，今年度の研究結果を考慮して，建築用部材としての認可を得るために基礎的なデータを収集すること，レースの用途について，より多くのレースを必要とする用途を検討すること，接着方法については接合部を均一な状態にするための接合手法や更に面積の大きな接着部について実験を行い性能を確認すること，４軸レースの生産性向上[3]を図ること，スピンドルを検討すること，これらのことを合わせて行っていきたいと考えている。

参考文献

1)　㈱東レリサーチセンター：テクニカル・テキスタイルの全容(2007)
2)　松島四郎：トーションレース工業Ⅱ(1982)
3)　栃木県産業技術センター研究報告 № ８（２０１１）

共同研究

新しい織り組織等を取り入れた結城紬の機能性と感性評価

金子　優*　　嶋田　和正*　　永田　順子*　　佐々木和也**　清水　裕子**

Functionality and Sensitivity Evaluation of the Yuki-Tsumugi Incorporating Different Weave

Masaru KANEKO, Kazumasa SHIMADA, Junko NAGATA, Kazuya SASAKI and Hiroko SHIMIZU

織り組織を変えた紬織物を地機織りにより試作し，平織りの本場結城紬生地を加えた計４種類の紬織物について，一対比較法による官能評価と物性評価を行い，結城紬の機能性と感性を評価した。

大学生を対象とした官能評価の結果，織り組織がもじり織りよりも細かい平織りは，「暖かい」「すべりやすい」「しやなか」「さらっとしている」などの評価が大きい傾向が見られた，物性評価における通気度は，官能評価の「すべりやすい」「しなやか」「さらっとしている」の評価と負の関係性が認められた。また，本場結城紬の「手触りのよさ」は，実際に手で触って目で見ることにより，若者にも十分伝わることが明らかとなった。

Key Words : 結城紬,本場結城紬,官能評価，手触り,織り組織

１　はじめに

平成 22 年 11 月 16 日に「結城紬」がユネスコの無形文化遺産の代表一覧表に記載されて以来 [1),2)]，産地内外の結城紬に対する関心が高まってきている。こうした中で，産地においては，本場結城紬ユネスコ無形文化遺産登録 1 周年記念事業 [3)]を開催するなど，結城紬の PR に努めている。さらに，栃木県・茨城県等の関係自治体や，産地組合，商工団体等により，本場結城紬振興協議会が組織され，平成 24 年 2 月に本場結城紬振興のための産地振興計画 [4)]を策定したところである。

結城紬の需要・用途拡大を図っていくためには，消費者の求める特性に適した織物や商品を提案していくことが必要である [5)]。こうしたことから，紬織物等について，消費者の嗜好を評価して産地企業にフィードバックするとともに，消費者の感性を取り入れた新たな織り組織の可能性について検討することとした。

また，結城紬は手作りのために出来上がった紬織物の性能等は一定ではない。結城紬の特徴を消費者に理解してもらうためには，その特性をわかりやすく説明する必要がある。そこで，結城紬が有する保温性などの特性を把握するための官能評価による測定技術についても検討したので，併せて報告する。

*栃木県産業技術センター　紬織物技術支援センター
**宇都宮大学　教育学部

２　研究の方法

２．１　異なる織り組織を取り入れた紬織物の製織

センターでは，平織りとは異なる新しい織り組織[6),7),8),9)]を取り入れた紬織物を開発してきた。これら紬織物の機能性を評価するため，織り組織を変えた紬織物生地を地機により製織することとした。今回は，平成16及び平成18年度にセンターで着尺を試作し，産地企業に技術移転した実績がある「もじり織り」[6),7)]を取り入れた紗，五越ほら絽を織り組織として採用し，比

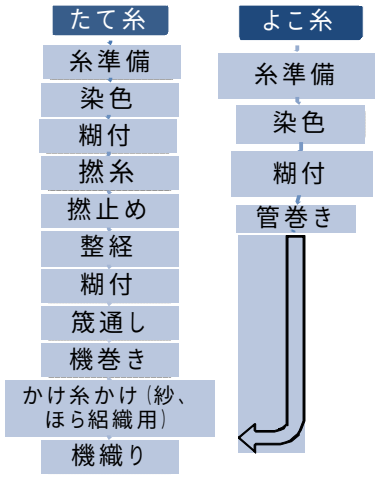


図１　試作した紬織物評価用生地の製作工程

較対象として平織りを加えた計3種類の組織について，地機により紬織物評価用生地を作製することとした。

今回の評価用生地試作の製作工程を図１に示す。

２．１．１　色柄及び染色

今回の糸は，草木染め[10),11)]で染色することとし，センターで試作した「もじり織り」の色彩[6)-9)]及び染色堅ろう度等を考慮して，紬織物デザインシステムにより，紬織物生地の色柄を図2のように決定した。

たて糸とよこ糸の染色処方は表1に示す。

表１　手つむぎ糸の染色処方

	色 種	染料・媒染剤	染色法
たて	黄 緑色	葛をｱﾙｶﾘ抽出 銅媒染	200%o.w.f. 30分(60℃)抽出，60℃30分染色
たて	水色	藍染	藍かめ(PH10.8)に手つむぎを1分2回浸漬
たて	紫色	紫根 椿灰汁	50%o.w.f. 30分,60℃抽出　30分（40℃）で染色
よこ	黄 緑色	葛をｱﾙｶﾘ抽出 銅媒染	200%o.w.f. 30分(60℃)抽出 60℃30分染色
よこ	水色	藍染	藍かめ(PH10.8)に手つむぎ糸を1分2回浸漬

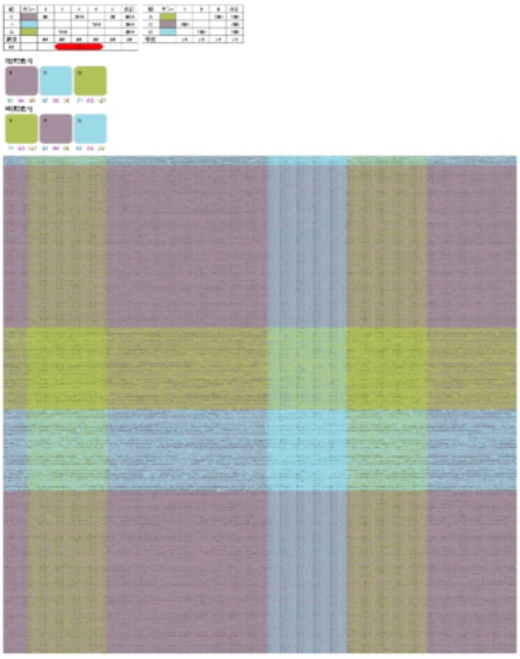


図２　紬織物評価用生地縞デザイン

２．１．２　撚糸

紬織物の評価用生地を作製するにあたり，組織の異なる試料生地の条件を可能な限り統一することとした。

そして，当センターの試作開発において，「もじり織り」の製織性を高めるためにたて糸に300～400回/mの撚り[6),7)]をかけていたことから，3種類の紬織物評価用生地は，イタリー式撚糸機（久保田兄弟鉄工所製）により，たて糸全てに300回/mの撚りを入れた。

２．１．３　製織

もじり織用に改良した地機により，次の条件で製織を行った。

糸使い　たて　手つむぎ糸　160～170デニール
　　よこ　手つむぎ糸　211～218デニール
筬密度　63羽/3.8cm
通し幅　40cm
羽　数　660羽
整経長　5.4m

なお，製織後の糊抜きは，専門業者に依頼した。

２．１．４　評価用生地

２．１．３で製織した紬織物評価用生地3種類と，本場結城紬生地を加えた計4種類の試料を官能評価に用いることとし，その試料を図３～６に示す。

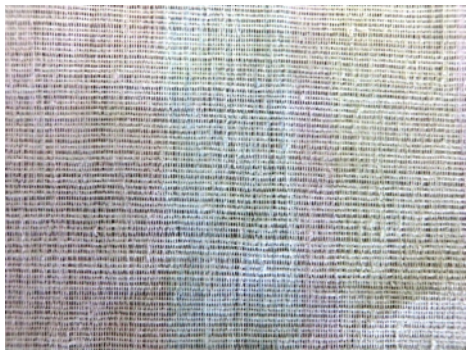


図３　A1：本場結城紬（平織り）

図４　A2：紗織り（もじり織り）

２．１．５　物性評価

4種類の評価用生地の通気性及び保温性を次の機器により測定した。

（１）通気度(cm³/cm²・秒)

東洋精機製作所㈱製フラジールバーミヤメーター

（２）保温性試験

大栄科学機器製作所㈱製 保温性試験機（恒温法ASTM型，試験条件：21.4℃，RH65%）により，それぞれの試料について，2枚ずつ測定して平均値を求めた。

図５　A3：平織り（たて撚糸）

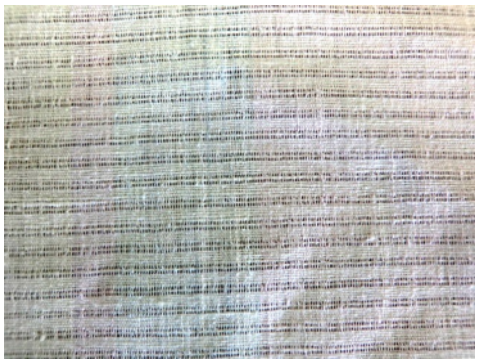


図６　A4：五越しほら絽（もじり織り）

２．２　官能評価

２．２．１　紬織物の触覚による官能評価

２．１で試作した紬織物評価用生地3種類と，従来の平織りの本場結城紬を加えた計4種類の生地について，触覚に関する9種類の形容詞を用いて，手触りによる官能評価（一対比較法）を実施した。一対比較法の質問紙は，表2に示す布の風合いに関する形容詞6種類と主観的な価値についての形容詞3種類で，5段階評価で行った。評価者は，宇都宮大学の家政学専攻の大学生約30名と産地の結城紬製織技術者13名である。

表２　一対比較法による官能評価（触覚）

風合いに関する形容詞	暖かい	ざらざらしている	さらっとしている
	ふっくらしている	しなやか	すべりやすい
主観的な価値に関する形容詞	癒される	手触りが良い	好き

２．２．２　異なる検査法による官能評価

触覚と視覚による官能評価の違いを検討するため，大学生約30人に，２．２．１で用いた紬織物生地4種類と質問紙を用いて，一対比較法による次のような官能評価を行った。

（１）触覚のみ・・・２．１．１にて実施

（２）視覚のみ

評価用生地を手で触らずに視覚のみで，一対比較法により評価

（３）触覚＋視覚

評価用生地を視覚で観察しながら，手触りで一対比較法にて評価

３　結果及び考察

３．１　紬織物の触覚による官能評価

大学生が4種類の紬織物生地を，触覚により一対比較法で評価した結果を図7に示す。

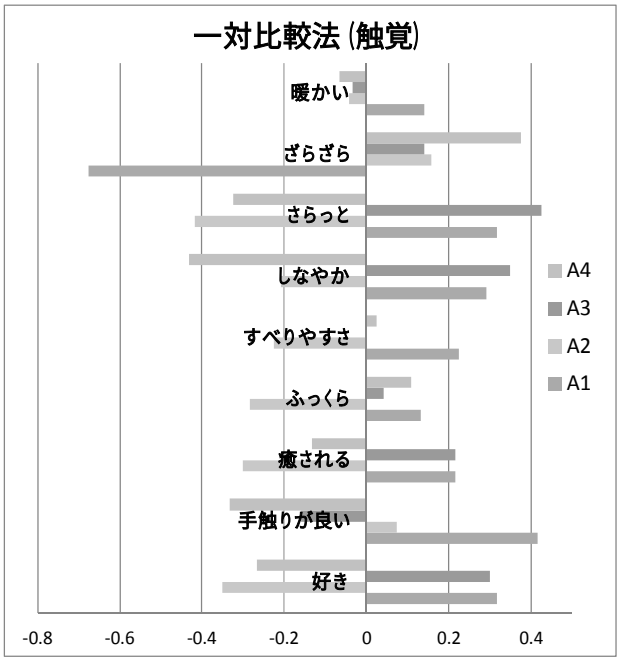


図７　触覚による大学生の官能評価結果

図7より，A1（本場結城紬）が際立って「ざらざらしている」，つまりA1が他の紬織物と比べて最もなめらかであると評価荒れている。さらに，A1は「暖かい」「すべりやすい」とも評価されていることから，A1は暖かくなめらかでかつ手触りが良いと評価されていることがわかる。また，平織り組織であるA1とA3が，もじり織り組織のA2及びA4よりも，「さらっとしている」，「しなやか」で癒される，好ましいと評価されている。A1がA2～A4の評価と差が見られたことから，触覚による官能評価では，本場結城紬の特性である「暖かさ」「なめらかさ」「手触りの良さ」は，普段結城紬に触れることがない大学生のような若い世代にも十分受け入れられ好まれることがわかった。

また，産地技術者による評価は，有意差がなかった。

３．２　視覚を考慮に入れた官能評価

３．１と同様に視覚のみで評価した官能評価の結果を図８に示す。

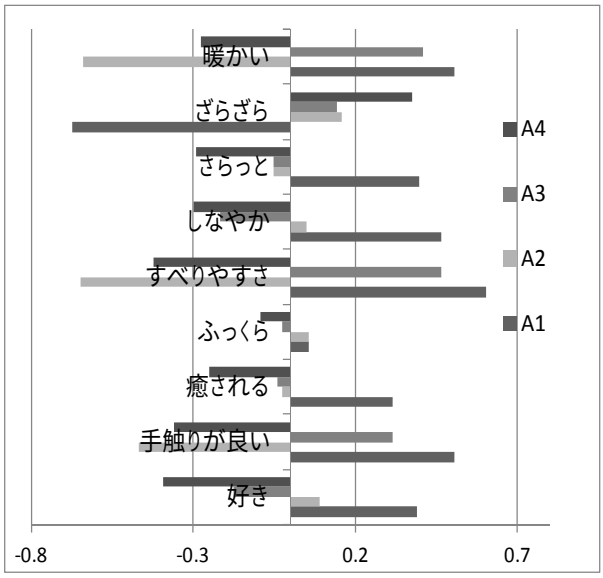


図８　視覚による官能評価結果

視覚のみによる官能評価では，「暖かい」「すべりやすさ」「手触りが良い」などで，織り組織が平織りであるA1及びA3と，もじりであるA2及びA4の差が顕著に現れている。特に「暖かい」と「すべりやすさ」では，触覚よりも評価差が大きい。平織りは，織り密度がもじり織りよりも大きく隙間が小さいため，触覚のみの評価と比べて差が大きくなったと考えられる。

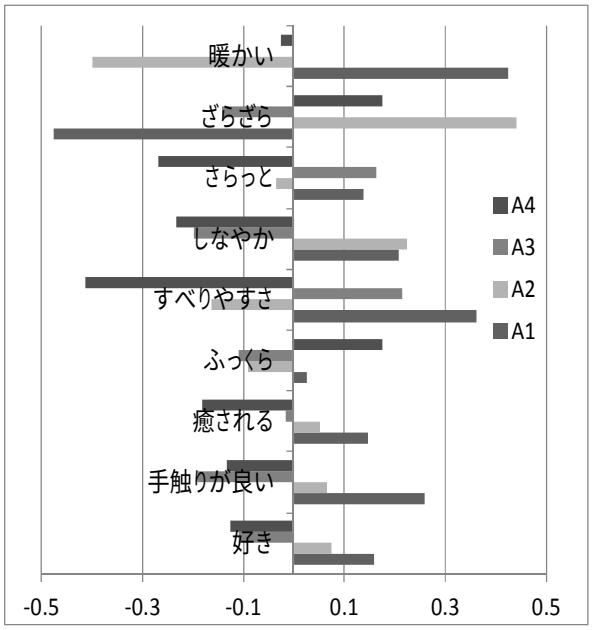


図９　触覚及び視覚による評価

次に視覚と触覚を併用して評価した結果を図9に示す。試料の評価差が大きかったのは，「暖かい」「ざらざらしている」「すべりやすい」の3項目であり，いずれの項目も，A1及びA3と，A2及びA4の差が大きく現れている。平織りの紬織物が，もじり織などの組織を変えた紬織物よりも，暖かく，なめらかですべりやすいという評価を受けたことがわかる。

同じ試料でも，「暖かい」や「ざらざらしている」など，触覚のみのときよりも，視覚のみ及び触覚＋視覚による評価の方が差が見られた項目が多かった。

さらに，「暖かい」「ざらざらしている」「すべりやすい」の3項目は，触覚のみでは差が小さかった項目であり，視覚のみで差が大きくなっていることから，視覚が触覚の評価に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

また，「癒される」「手触りがよい」「好き」の主観的項目は，平織りの本場結城紬A1が最も好まれる傾向があるが，他の3試料については，評価法の違いによる差はあまり見られなかった。

これらのことから，手触りの官能評価は，触覚よりも視覚の影響が大きいことがわかる。また，本場結城紬の特徴が「暖かく，なめらかで，すべりやすく，手触りがよい」ということにあることが浮き彫りとなった。その中でも，「暖かさ」と「手触りのよさ」は，結城紬になじみのない若者でも，直接目で見て，手で触れば感じることができる本場結城紬の特性であると考えられる。

３．３　物性評価

紬織物評価用生地の物性として，通気度及び保温性を測定した結果をそれぞれ図10と図11に示す。

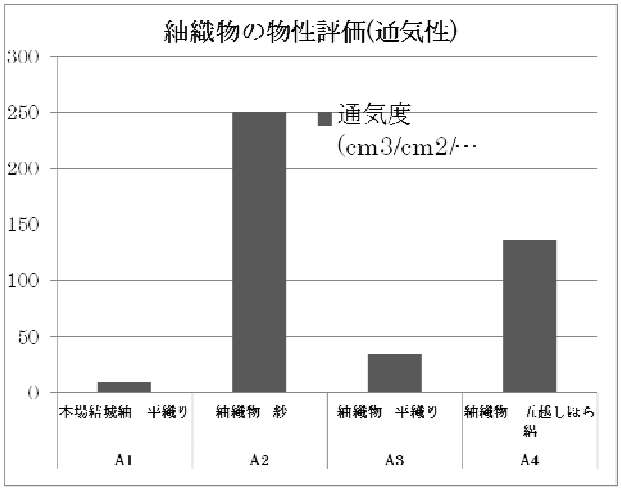


図１０　紬織物の通気度

織り組織が粗いもじり織り（A2及びA4）においては，通気度が平織り(A1及びA3)の5～10倍以上の高い結果が得られた。特に，A2もじり織りの紗織は，A1本場結

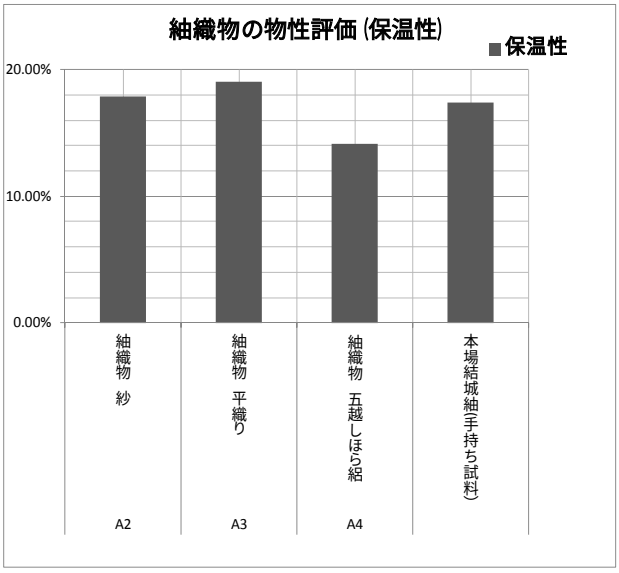


図１１　紬織物の保温性

城紬平織りの20倍以上の値であり，とても通気性が良いことがわかる。平成16年度に試作した紹の通気度679（今回のA4と同じと組織）と平成18年度に試作した紗（今回のA2と同じ組織）の通気度926と比較すると1/4から1/5程度の値となっている。今回はよこ糸に撚りを入れていないため，通気度が平織りの100倍まで至らなかったものと考えられる。これらのことから，紬織物におけるよこ糸に対する撚糸は，通気度を大きく高める効果があることが改めて示された。

また，紬織物の保温性は，A4の紹が14.13%とやや低い値を示したものの，平織りと紗では組織の違いによる差は小さかった。

３．４　官能評価と物性評価の関係

官能評価の結果を総合すると，もじり織りよりも織り組織が細かい平織りは，「暖かい」「すべりやすい」「しなやか」「さらっとしている」など風通しや保温性に関する官能評価が大きい傾向がみられた。

そして，物性評価の通気度と，上記の「暖かい」など4種類の官能評価の結果の相関係数を表3にまとめた。

通気度は，「すべりやすい」(-0.889）及び「さらっとしている」(-0.92)と大きな負の相関が認められる。さらに，「しなやか」(-0.765)とも明確な負の相関性があることがわかる。また，「暖かい」(-0.613)とはやや負の関係性が認められる。

表３　通気度と官能評価との相関係数

	暖かい	すべりやすい	しなやか	さらっとしている
通気度	-0.613	-0.889	-0.765	-0.920

４　おわりに

織り組織が異なる紬織物の官能評価法について，触覚等の評価手法や物性との相関について調査することにより，「暖かい」「手触りが良い」等の消費者が好む結城紬の特徴を明らかにした。今後は，他産地の絹織物や生産者，着物愛好家等を対象とした官能評価を行い，データを蓄積して，結城紬の風合いの特徴を明らかにしていきたい。

謝　　辞

本研究を進めるにあたって，大学生の官能評価で御協力いただいた宇都宮大学教育学部の小澤理沙さん[1 2)]をはじめ，宇都宮大学教育学部清水研究室，佐々木研究室の皆様に深く感謝いたします。

また，紬織物の物性測定に御協力いただいた茨城県工業技術センター繊維工業指導所紬技術部門の本庄恵美氏に感謝いたします。

参考文献

1) ユネスコWebサイト：ユネスコ無形文化遺産代表一覧表 http://www.unesco.org/culture/ich/index.php?lg=en&pg=00011
（平成24年3月22日現在）
2) 文化庁Webサイト：文化庁報道発表資料 ユネスコ無形文化遺産保護条約「人類の無形文化遺産の代表的な一覧表」への記載に関する第5回政府間員会における審議結果について,(2011) http://www.bunka.go.jp/kokusaibunka/bunkazaihogo/pdf/5_daihyoichiran.pdf
3) 小山市工業振興課編：本場結城紬ユネスコ無形文化遺産登録1周年記念誌,(2011)
4) 本場結城紬振興協議会編：本場結城紬産地振興計画（平成23年度～平成27年度）,(2012)
5) 財団法人伝統的工芸品産業振興協会編：平成20年度伝統的工芸品産地調査・診断事業報告書―結城紬―，(2009)
6) 小嶋一夫,金子優,永田順子,渡辺智文：栃木県産業技術センター研究報告,N0.2,57-60(2005)
7) 小嶋一夫,金子優,永田順子：栃木県産業技術センター研究報告,N0.4,154-157(2007)
8) 小嶋一夫,金子優,永田順子：栃木県産業技術センター研究報告,N0.3,132-134(2006)
9) 小嶋一夫,金子優,永田順子：栃木県産業技術センター研究報告,N0.5,161-164(2008)
10) 金子優,嶋田和正,永田順子,佐々木和也,清水裕子：栃木県産業技術センター研究報告,N0.8,43-47(2

011)
11) 山崎和樹：草木染講習会資料,高崎市染料植物園,(2010)
12) 小澤理沙：宇都宮大学教育学部学校教育教員養成課程平成23年度卒業論文,(2012)

共同研究

ナノサイズ板状蛍光体の特性向上

加藤　栄*　松本　泰治*　松本　健一*　川島　健**　岡村　達也**　小林　範浩**

Improvement of Luminescence Property of Plate-like Nano-phosphors

Sakae KATO, Taiji MATSUMOTO, Kenichi MATSUMOTO,
Takeshi KAWASHIMA, Tatsuya OKAMURA and Norihiro KOBAYASHI

リンデ Q ゼオライトを母結晶とし，Tb^{3+}でイオン交換，加熱することによって作製される緑色発光板状蛍光体の Ce^{3+}共付活による発光強度増大を検討した。Ce^{3+}は Tb^{3+}との混合溶液で同時にイオン交換し，かつ混合溶液の濃度を変えることでイオン交換率を制御して導入し，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q ゼオライトを調製した。Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q ゼオライトを還元雰囲気で，900℃加熱した試料は非晶質であるが，リンデ Q ゼオライトの六角板状形態を維持した。また，その加熱試料の発光特性を評価した結果，Ce 共付活による緑色発光強度の増大が明らかとなった。

Key Words: 板状蛍光体，ナノ粒子，リンデ Q ゼオライト，イオン交換，発光強度増大

1　はじめに

光源，ディスプレイ及びセンサーなどの新規デバイス材料の発展に伴い，新規特性や高機能特性を持った蛍光体粒子の需要が拡大している。無機系蛍光体は発光性希土類イオンと無機結晶およびガラス材料から構成されるため，色純度が高く，耐久性に優れることから，様々なデバイス材料で使用されている。これらの蛍光体粒子は，高密度充填される傾向があり，より微細なナノサイズで，かつ高エネルギー効率であることが望まれている。

現在，市場で流通している蛍光体粒子は，主に固相法により合成されており，その粒子径はミクロンサイズである。粉砕などによる従来の蛍光体の微細化では，表面積の増大による発光強度の減少が避けられない。そこで，蛍光体を厚み方向がナノサイズである板状形態とすることが有効であると考えられる。

著者らは，これまでに陽イオン交換能を有する結晶質アルミノケイ酸塩であるゼオライト中に，Eu^{3+}をイオン交換し均一に分散させたのち，加熱することによって赤色蛍光体を作製している。この方法はゼオライトの結晶構造，形態，粒径を保ったまま蛍光特性の付与ができる。この特徴を利用して，ゼオライト種として六角板状形態を有するリンデ Q ゼオライト（以下，「リンデ Q」とする）を用い[1]，厚み方向が 100nm 以下，アスペクト比が 10 以上であるナノサイズ板状蛍光体の作製に成功した[2]。さらに，既報の方法により，イオン交換する希土類元素イオンに Tb^{3+}，Ce^{3+}，Nd^{3+}を用い，緑色，青色，赤外線発光の板状蛍光体を作製した[3), 4), 5)]。

*産業技術センター　材料技術部
**吉澤石灰工業㈱

蛍光体はプラスチックや有機溶媒へ分散して使用することから，希釈されても十分な発光を示すことが求められており，板状蛍光体の実用化には発光効率の向上が課題となっている。そこで，本研究では，緑色板状蛍光体の発光特性向上を目的として，発光中心である Tb^{3+}と，テルビウム系蛍光体の増感剤として使用されている Ce^{3+}をイオン交換して板状蛍光体を調製し，Ce^{3+}共付活による発光強度の変化を調べたので報告する。

2　研究の方法

2．1　試料

K 型リンデ Q（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$）は平均粒径が 0.88 μm，厚さが約 100nm の試料を合成した。

2．2　Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の調製

テフロン密閉容器に K 型リンデ Q を 12 g 量り取り，$TbCl_3$, $Ce(NO)_3$ 混合イオン交換溶液（$TbCl_3$ 濃度：0.1 mol・dm^{-3}, $Ce(NO)_3$ 濃度：0, 0.01,0.025,0.05,0.075,0.1 及び 0.125 mol・dm^{-3}）を 90ml 加え，90℃の恒温槽中にて 24 時間イオン交換処理を行った。イオン交換試料は濾過，洗浄後，50℃で乾燥した。

イオン交換によって得られたイオン交換試料を，所定の温度(800～1000℃)で一時間加熱し，加熱試料を得た。雰囲気は加熱による Ce^{3+}の酸化を防ぐために還元雰囲気（5%H_2-He）とした。

2．3　Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q 評価

イオン交換試料をそれぞれ酸分解し，誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所 ICPS-8000）で Tb, Ce 及び K を定量し，イオン交換率を求めた。

イオン交換試料及び加熱試料は，粉末 X 線回折(XRD)（理学電機 RINT2550）で結晶相を同定し，走査型電子顕微鏡（SEM）

（日本電子 JSM-5410LV）により形態を観察した。

加熱試料を分光蛍光光度計（日立製作所 F-2500）で，励起波長 310nm における蛍光スペクトル及び蛍光波長 544nm における励起スペクトルを測定した。

3　結果及び考察

3．1　キャラクタリゼーション

表１にイオン交換試料の定量分析結果を示す。リンデ Q 構造内の K^+は Tb^{3+}及び Ce^{3+}と交換することを確認した。また，Tb^{3+}と Ce^{3+}は混合溶液を用いることにより，同時にイオン交換処理できることが分かった。

図１に，Tb^{3+}，Ce^{3+}混合溶液を使用したイオン交換処理と，Tb^{3+}及び Ce^{3+}をそれぞれ単独でのイオン交換処理のイオン交換溶液濃度とイオン交換率について示す。Tb^{3}，Ce^{3+}単独でのイオン交換処理の場合，リンデ Q の Tb^{3}，Ce^{3+}イオン交換率はイオン交換溶液の濃度に比例する。Tb^{3+}，Ce^{3+}混合溶液を用いたイオン交換処理においても，イオン交換率は混合イオン交換溶液の濃度に概ね比例し，単独イオン交換処理と同程度のイオン交換率を示した。このことは，リンデ Q のイオン交換において，Tb^{3+}と Ce^{3+}のイオン交換選択性に大きな差がないことを示す。

表１　定量分析結果

$TbCl_3$ conc.	$Ce(NO_3)_3$ conc.	Tb	Ce	K	Tb-ex.ratio	Ce-ex.ratio
(mol･dm^{-3})	(mol･dm^{-3})	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(%)	(%)
0.1	0	11.3	-	10.7	43.8	-
0.1	0.01	11.4	0.99	10.1	43.4	4.28
0.1	0.025	10.4	2.22	8.94	41.6	10.1
0.1	0.05	10.5	4.30	7.45	41.1	19.2
0.1	0.075	9.73	5.79	6.30	39.2	26.4
0.1	0.1	9.74	7.44	5.24	38.5	33.4
0.1	0.125	9.01	8.44	4.78	35.9	38.2

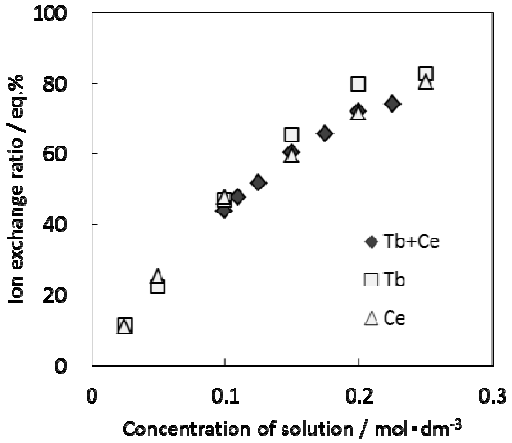


図１　イオン交換溶液濃度とイオン交換率

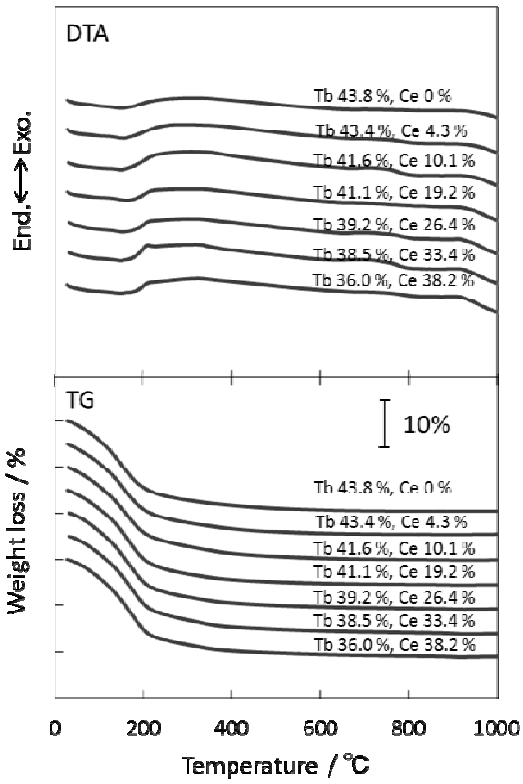


図２　イオン交換試料の TG-DTA 曲線

希土類元素は各元素の化学挙動が類似すると言われているが，リンデ Q のイオン交換においてもそのことを示す結果となった。Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の Tb^{3+}及び Ce^{3+}含有量は，イオン交換処理の混合溶液濃度で制御できることが分かった。

表１に示す Tb^{3+},Ce^{3+}イオン交換率の異なるイオン交換試料の TG-DTA 曲線を図２に示す。イオン交換率の異なる試料において，その熱挙動に大きな相違はみられなかった。200℃付近までにみられる重量減少を伴う緩やかな吸熱ピークは，物理吸着水とゼオライト水の脱水によるものである。重量減少は 800℃付近まで認められ，800℃以上でほぼ一定の重量となる。板状蛍光体は，試料が完全に脱水して発光特性を示すことから，加熱温度は 800℃以上とした。

3．2　加熱温度の影響

イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%のイオン交換試料及び加熱試料について，図３に XRD パターン，図４に SEM 写真を示す。

イオン交換試料は，ゼオライト構造を維持していることが分かった。イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%の Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の 800℃加熱試料は，イオン交換試料と比較すると回折ピークの減少がみられる。このことから，800℃の加熱においては結晶構造が壊れはじめているが，ゼオライト構造を維持していることが推測される。K 型リンデ Q は 400℃の加熱で構造が分解する [6]。これまでに，Eu^{3+}，Tb^{3+}，Ce^{3+}及び Nd^{3+}イオン交換によりリンデ Q の熱安定性が向上することが明らか

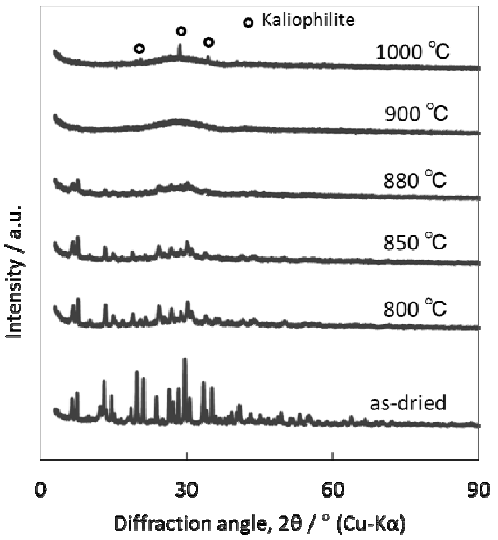


図３　イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%のイオン交換試料及び加熱試料の XRD パターン

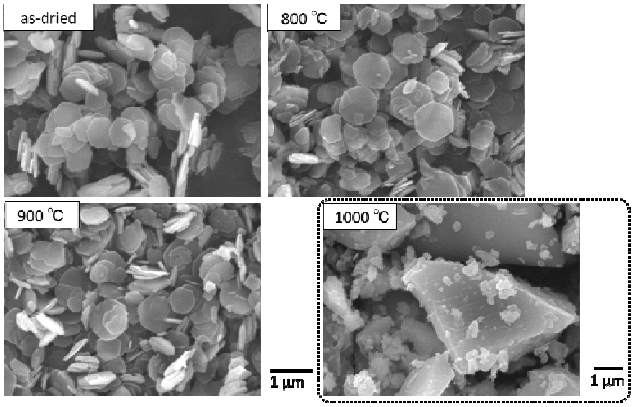


図４　イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%のイオン交換試料及び加熱試料の SEM 写真

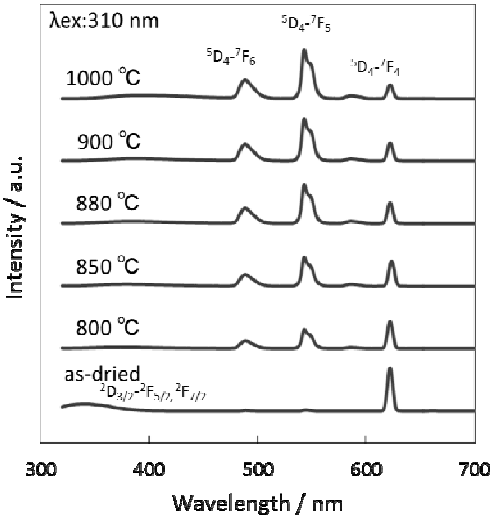


図５　イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%のイオン交換試料及び加熱試料の蛍光スペクトル（励起波長 310nm）

となっているが [2)~5)]，その挙動は Tb^{3+}，Ce^{3+}共付活においても同様であった。加熱温度が高くなると結晶構造の分解が進み，900℃では非晶質となった。さらに，1000℃の加熱では，カリオフィライトが生成した。

また，SEM 写真から，900℃までの加熱において，結晶構造の維持，分解にかかわらずリンデ Q の六角板状形態を維持することが分かった。1000℃加熱試料は不定形の焼結体となった。

次に, 図５にイオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%のイオン交換試料及び加熱試料の励起波長 310nm における蛍光スペクトルを示す。800℃から 1000℃の加熱試料において，490nm 付近，544nm 付近，及び 587nm 付近に発光ピークがみられた。これらのうち，544nm 付近の発光ピークが最も強く，緑色発光であることを示した。これらの発光は，Tb^{3+}の $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$，$^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 及び $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ 遷移に起因する発光である。これらの発光ピークは，加熱前のイオン交換試料では極めて微弱であった。この現象は，Ce^{3+}を共付活しない Tb イオン交換リンデ Q でもみられており [3)]，イオン交換試料のゼオライト構造内に存在する水分が原因であると思われる。加熱温度が高くなると，これらの発光強度は大きくなる。六角板状形態を有する加熱試料では，900℃の発光強度が最も高いことが分かった。また，ゼオライト構造である試料に含有する Ce^{3+}は，大気中，酸化されてイオン状態を保てないため，Ce^{3+}を付活するリンデ Q は非晶質となるまで加熱する必要がある [4)]。これらのことから，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の加熱温度は 900℃が最適である。

一方, イオン交換試料では, 350nm 付近に Ce^{3+}の $^2D_{3/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ 遷移によるブロードな発光ピークがみられる。この発光ピークは加熱試料でみられない。Ce イオン交換リンデ Q の加熱試料では，350～410nm 付近に加熱温度の上昇に伴って長波長側にシフトする Ce^{3+}の遷移による発光ピークが出現する [4)]。このことは，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q 加熱試料においては，Ce^{3+}は Ce イオン交換リンデ Q と同様の発光挙動を示さないことを示唆している。

３．３　イオン交換率と発光強度

Tb^{3+},Ce^{3+}イオン交換率の異なる 900℃加熱試料について，図６に XRD パターン，図７に SEM 写真を示す。

すべての 900℃加熱試料は非晶質となるが，リンデ Q の六角板状形態は維持していることが分かった。表１に示すイオン交換率の範囲において，イオン交換率の相違にかかわらず 900℃加熱試料は同様の結晶性及び形態を示すことが明らかとなった。

次に，Tb^{3+},Ce^{3+}イオン交換率の異なる 900℃加熱試料について，図８に励起波長 310nm における蛍光スペクトルを示す。

すべての加熱試料から，490nm 付近，544nm 付近，及び 587nm 付近に Tb^{3+}の遷移に起因する発光ピークがみられた。これらの試料の Tb^{3+}イオン交換率は同程度であるが，Ce^{3+}を共付活していない試料の発光は極めて微弱であった。Ce^{3+}イオン交換率が大きくなると，発光強度が増大することが分かった。こ

のことから，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q において，Ce^{3+}が Tb^{3+}の増感剤として作用していることが明らかとなった。また, 380nm 付近に Ce^{3+}の遷移によるブロードな発光ピークがみられる。この発光は極めて微弱であるが，Ce^{3+}イオン交換率の増大に伴って強度が大きくなっている。Ce^{3+}存在量の増加により， Tb^{3+}の増感剤として作用しない Ce^{3+}が余剰となり，Ce^{3+}の発光特性を示したものと考えられる。

次に，Tb^{3+},Ce^{3+}イオン交換率の異なる 900℃加熱試料について，図９に蛍光波長 544nm における励起スペクトルを示す。

Ce^{3+}を共付活しない Tb イオン交換リンデ Q は 245nm 付近にピークがみられるが，発光は微弱である。一方，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q は，励起光の波長幅が大きいブロードなピークを有するスペクトルを示した。Ce^{3+}共付活により，励起バンドが広がり，励起光の波長幅が大きくなることが明らかとなった。

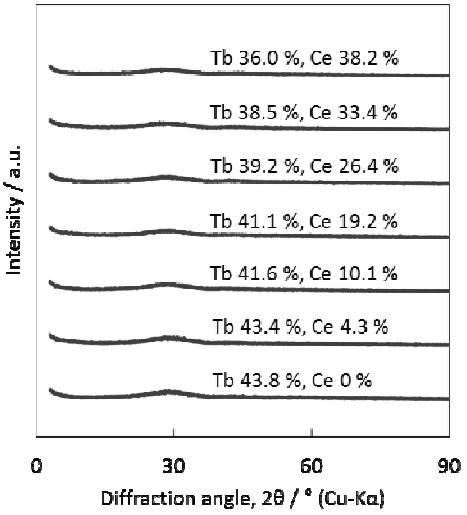


図６　加熱試料（900℃）の XRD パターン

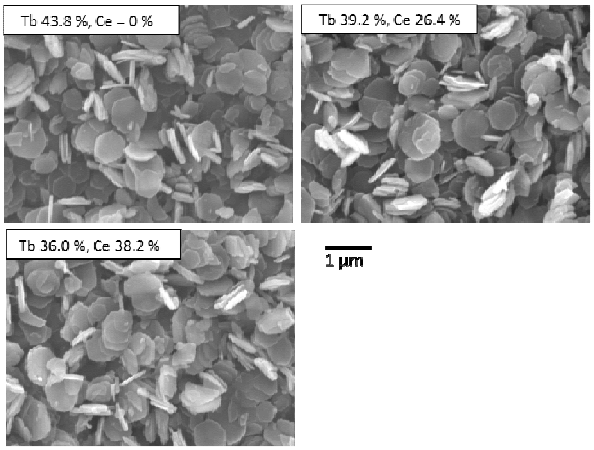


図７　加熱試料（900℃）の SEM 写真

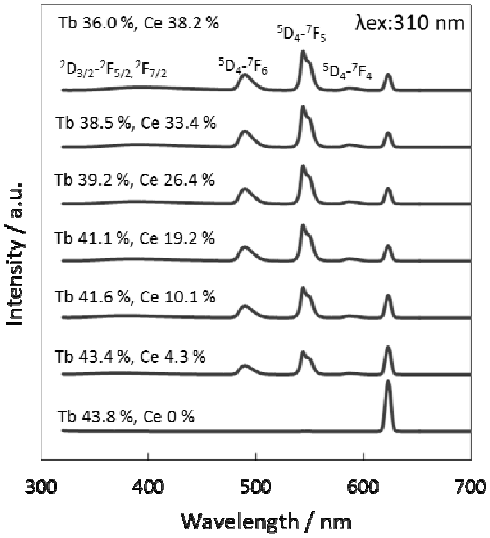


図８　加熱試料（900℃）の蛍光スペクトル（励起波長 310nm）

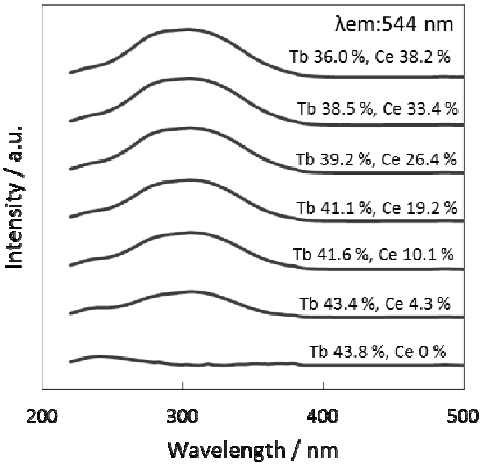


図９　加熱試料（900℃）の励起スペクトル（蛍光波長 544nm）

４　おわりに

リンデ Q を母結晶とし，Tb^{3+}と同時に Ce^{3+}をイオン交換し，加熱することによって Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q を調製し，発光特性を調べた。その結果，Ce 共付活による発光強度の増大効果が確認された。ナノサイズ板状蛍光体の紫外線励起による緑色発光度増大に成功した。

本研究において，明らかとなった主な知見は次のとおりである。

1) Tb^{3+}，Ce^{3+}混合溶液を使用したイオン交換処理によって，リンデ Q 構造内に Tb^{3+}及び Ce^{3+}を均一に分散することができた。Tb^{3+}及び Ce^{3+}イオン交換率は混合イオン交換溶液の濃度に比例する。このことから，Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の Tb^{3+}含有量，Ce^{3+}付活量はイオン交換時のイオン交換溶液濃度により制御することが可能である。

2) Tb^{3+}及び Ce^{3+}イオン交換によってリンデ Q の熱安定性が向上する。イオン交換率 Tb39.2% Ce26.4%の Ce 共付活 Tb イオ

ン交換リンデ Q は 800℃の加熱においてゼオライト構造を維持することが分かった。900℃の加熱では非晶質となる。

3) Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の 900℃までの加熱試料は結晶構造の維持，分解にかかわらず，出発原料であるリンデ Q の六角板状形態及び粒径を維持する。

4) 800℃から 1000℃の加熱試料において，544nm 付近に発光ピークを有する緑色発光を確認した。

5) Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の加熱温度は, 六角板状形態を維持し，発光強度が高く，Ce^{3+}の酸化防止に効果のある非晶質となる 900℃が最適である。

6) Ce 共付活 Tb イオン交換リンデ Q の発光特性を調べた結果, Ce 共付活による発光強度の増大効果が確認された。900℃加熱試料は共付活する Ce^{3+}イオン交換率の増加に伴い，緑色発光の強度が増大した。

参考文献

1) J.D.Sherman:Molecular Sieves-Ⅱ,Am.Chem.Soc.,30-42, (1977)

2) 加藤栄，松本泰治，伊東裕恭，山田隆之，後藤義昭．日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム講演予稿集，70, (2006)

3) 加藤栄，松本泰治，伊東裕恭，山田隆之，後藤義昭．日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム講演予稿集，349, (2007)

4) 加藤栄，松本泰治，伊東裕恭，岡村達也，山田隆之，後藤義昭. 日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム講演予稿集, 366，(2009)

5) S.Kato，T.Matsumoto，H.Itoh，T.Okamura，T.Yamada，Y.Goto. 3rd International Congress on Ceramics Abstracts, 481, (2010)

6) R.M.Barrer,J.F.Cole,and H.Sticher:J.Chem.Soc.(A),2475-2485,(1968)

共同研究

人工股関節シュウ動面の高品位加工技術の開発

江面 篤志*，大森 整**

Development the Finish Processing for Sliding Surface of the Artificial Hip Joint Replacements

Atsushi EZURA , Hitoshi OHMORI

人工股関節の長寿命化のためにはシュウ動面の表面粗さだけではなく，高い形状精度が必要であり，高品位な加工が要求されている。特に，ソケットのシュウ動面は深い凹球面を有しており，難易度の高い加工が求められている。そこで，本報では，カーブジェネレータ方式を導入し，Co-Cr 合金製凹球面形状加工を試みたが，通常のカップ砥石ではその負荷に耐えられないことがわかった。さらに高品位仕上げを行うため ELID 研削法を導入し，Co-Cr 合金製摩擦摩耗試験用ピンに対し，適用実験を行った。その結果，Ra10nm 以下を達成することができた。

Key words : カーブジェネレータ方式，ELID 研削法，Co-Cr 合金，人工股関節，表面粗さ

1　はじめに

医療技術の発達とともに，リウマチや変形性関節症などによる歩行困難者への治療として，人工関節置換手術を施す症例が増加している。とくに人工股関節の症例数は多く，高齢者だけでなく，若年者への適用も少なくない。人工股関節は凸球面を有する骨頭と凹球面を有するソケットで構成されている [1)]。現在では，骨頭に Co-Cr 合金，ソケットに超高分子量ポリエチレン(以下，UHMWPE)を用いた組み合わせが主流となっている。ただし，この組み合わせの場合，長期間の使用により，UHMWPE がすり減り，摩耗粉が生成され，周囲の骨を溶解させる現象が生じるなどの問題も懸念されている。

この問題を解決するため，ソケットを構成する材料をUHMWPEではなく，骨頭と同じCo-Cr合金に置き換えるMetal on Metalと呼ばれる組み合わせが注目されている。ただし，この組み合わせの課題として，Co-Cr合金の難加工性が挙げられ，人工股関節ソケットに使用されるような深い凹球面形状を高精度・高品位に仕上げることは困難を極める。特にシュウ動面の耐摩耗性に大きく影響を及ぼす仕上げ面粗さは，数ナノメートル程度の鏡面仕上げが要求されている。さらに金属同士がシュウ動することで，人体に有害な金属イオンが溶融する可能性がある。

そこで本研究では，加工品質とコストの両立を目指し，光学レンズの荒加工に用いられるカーブジェネレータ方式（以下，CG方式）[2)]による凹球面加工を目指す。CG方式を用いた研削加工は，5軸制御の汎用加工機において実現可能であり，凹球面だけでなく凸球面加工も行えるため，コスト面で非常にメリットが大きい加工法である。

また，さらなる高品位加工・加工効率向上を目指し，ELID研削法を併用する。ELID研削法は難加工材に対して高精度・高効率加工が可能である[3)]。さらに，ELID研削法を用いることで，加工表面に不導体が生成され[4)]，体内への金属イオン溶出を防ぐことも期待できる[5)6)7)]。

本研究では，CG方式とELID研削法を組み合わせた新たなシステムの適用を目指し，これまで高品位加工が困難であったCo-Cr合金凹球面形状の創製を試みた。

2　研究の方法

2．1　カーブジェネレータ方式の概要

CG 方式は，前述のとおり光学レンズの荒加工に用いられる加工法で，図１(a)のように斜軸に固定したカップ形状の砥石を被削材に当て，砥石と被削材を回転させることで球面形状を創製することができる。また，図１(b)のように砥石の角度を変化させることで，凹球面形状にも

*　栃木県産業技術センター 機械電子技術部
**　理化学研究所 基幹研究所　大森素形材工学研究室

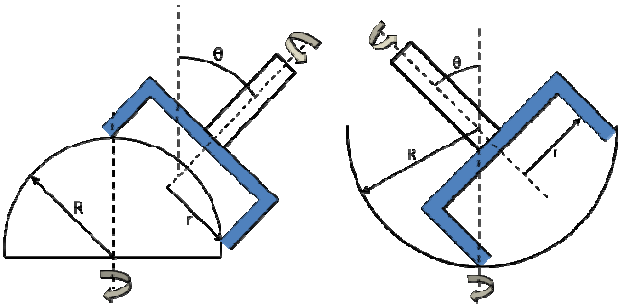
対応できる。

CG 方式で創製された球面の半径 R は，砥石半径 r と砥石角度 θ とで次式のとおり表され，球径の制御も容易である。

$$R = r\sin\theta \qquad (1)$$

本研究におけるCG方式では，5軸制御のマシニングセンタ（㈱牧野フライス製作所 MC56-5XA）を用いて図２のように第4軸をチルトさせることで必要な砥石角度θを生み出した。加工条件を表１に示す。今回の加工では，ワークを旋削により荒加工したものに対し，CG方式研削加工を施した。

本研究で用いた被加工物はφ38.9mmの凹球面を持つCo-Cr合金鋳物である。用いたカップ砥石外径は27.04mmであったので，式(1)により第4軸のチルト角度は44.367°として加工を行った。



(a)凸球面加工　　(b)凹球面加工

図１　カーブジェネレータ方式の模式図

２．２　ELID研削法の概要

また，本研究のコア技術であるELID研削法は，共同研究先である独立行政法人理化学研究所大森素形材工学研究室において開発された技術である。

通常の研削法では，砥石の切れ味を確保するため，ドレッシングと呼ばれる作業を行っている。砥石は加工に携わるダイヤモンドや酸化セリウムなどの砥粒とそれらをつなぎとめるボンド材を焼結して作製されている。砥石表面には砥粒が突出し，ポーラスが分散しており，砥粒により削られた切りくずはポーラスをポケットとして排出される。加工が進捗すると，砥粒の摩耗とポケットの目詰まりにより，砥粒が突出していない状態に陥り，切れ味が悪い状態となる。この状態で加工を継続すると，面粗さや加工能率が低下するばかりか，研削面の焼けを引き起こすため，ドレッシングが必要となる。通常研削では，ドレッサーとして，単結晶ダイヤモンドや，ロータリドレッサを用いてドレッシングを行う[7]。

一方，ELID研削法は，電気分解を利用してドレシングを行う技術である[3]。具体的には，鋳鉄などの可電解物質をボンド材とした専用砥石を使用し，図３のように砥石を陽極に電極を陰極に接続し，電圧をかけ，砥石を電気分解する。電気分解と同時に砥石表面には酸化被膜が生成され，一定の厚さまで成長すると，砥石と電極間の電流が遮断される。この状態の砥石表面は砥粒が突出した状態となっているおり，ドレッシングが完了し，加工を行うと砥粒の摩耗と共にボンド材も削られ表面の酸化被膜が徐々に薄くなるが，同時に電解が再開し，ドレッシングが自動で行われる。これがELIDサイクルであり，常にドレッシングされた状態で加工することができ，高精度・高能率での加工が可能となる（図４）。

本研究では, Co-Cr合金に対してELID研削法の有用性を示すため，人工股関節耐摩耗性試験用ピン（図５）に対し，ELID研削法を適用し，人工股関節シュウ動面に要求されている算術平均粗さ Ra10nm以下の鏡面仕上げを目指した。摩耗ピンは先端にR5mmの試験面を有しており，摩耗試験に影響を及ぼさないよう，人工股関節と同等の仕上げ面が要求されている。そこで，図６のように摩耗ピンを回転テーブルに設置し，陽極ブラシ，負極を設置し，ELID研削法を適用できるよう段取りを行った。摩耗ピンの加工条件を表２に示す。

表１　CG法適用加工条件

砥　石	SD325N100M 形状：カップ 外径φ27.04mm
砥石回転数	3000rpm
ワーク回転数	5rpm
ワークチルト角度	44.367°
切り込み深さ	1.414μm/pass

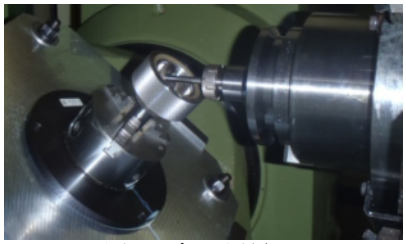


図２　加工風景

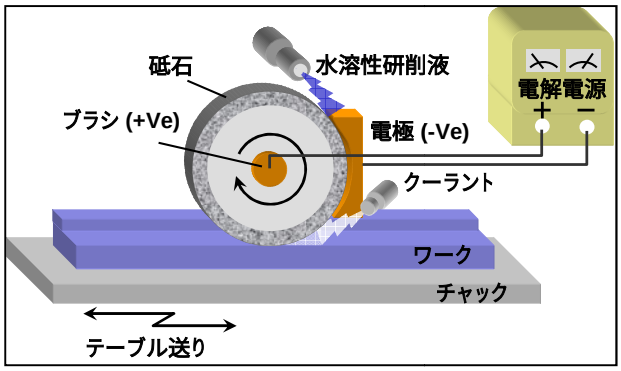


図３　ELIDシステム概略図

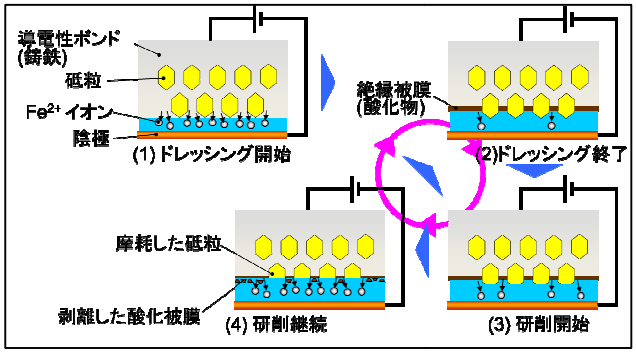


図４　ELIDサイクル概略図

図５　摩耗試験用ピン外観

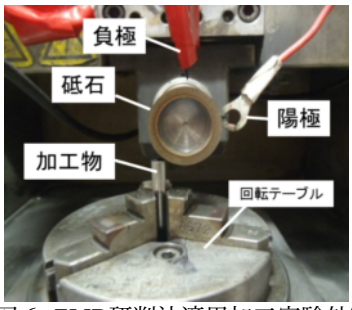


図６　ELID研削法適用加工実験外観

表２　ELID研削法適用加工条件

砥　石	SD4000M100M 形状：ストレート 外径 φ30mm,幅 3mm
砥石回転数	3000rpm
ワーク回転数	500rpm
切り込み量	粗加工：1.0μm/pass 中仕上げ：0.3μm/pass 精仕上げ：0.1μm/pass
電解条件	E_0:60V, I_p:10A

３　結果および考察

３．１　カーブジェネレータ方式の適用

加工前後のワークの外観図を図７に示す。同図(b)より，被加工面全体が砥石と接触せず，凹球面の頂点部分のみが加工できていることがわかる。これは，加工範囲の広がりにともない，エッジが摩耗し，砥石の実効外径が小さくなってしまったためと考えられる。そこで，砥石をツルーイングし，形状修正を行ってから再度加工したところ，加工負荷の増大とともに，砥石軸が湾曲してしまい，加工続行が不可能となってしまった。この時，使用していた砥石の軸の材質は SUS304 であり，強度不足が懸念されたため，超硬製軸の砥石に置き換え，強度不足の補強を試みたが，これも加工負荷の増大とともに砥石破壊が起こってしまい，凹球面全面への加工はできなかった。

次に研削面の算術平均粗さについて調べた結果を図８に示す。測定には，表面粗さ測定機（テーラーホブソン製　フォームタリサーフ S6）を用いた。図９より，加工前の Ra が 512nm であったのに対して，研削加工後は 40nm となっており，良好な加工面が得られていることが分かる。しかし，要求されている仕上げ品質に劣るものである。この点については，仕上げ加工に用いる砥石の砥粒径を小さくすることにより解決可能であると考えている。

加工形状精度を調査するため，三次元座標測定機（㈱ミツトヨ製 LEGEX9106）を用いて，円弧プロファイルを測定した。その結果を図９に示す。これにより，加工された範囲での円弧プロファイルは真円度で 1.1μm 程度となっており，用いた 5 軸制御マシニングセンタの位置決め分解能が 1μm であることと併せて考えると，CG 方式では良好な形状精度が得られることがわかった。

(a) 加工前　　(b)加工後

図７　加工前後のワークの外観

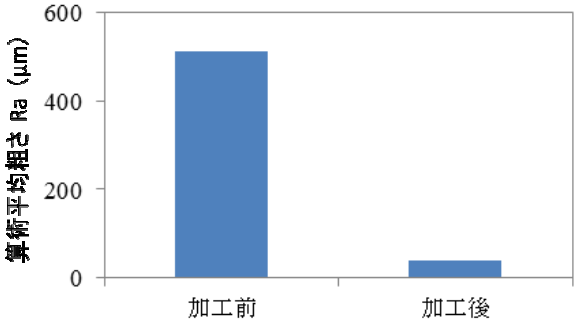


図８　Co-Cr 凹球面の表面粗さ測定結果

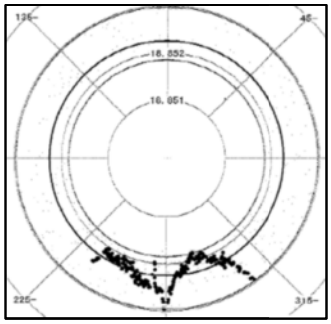
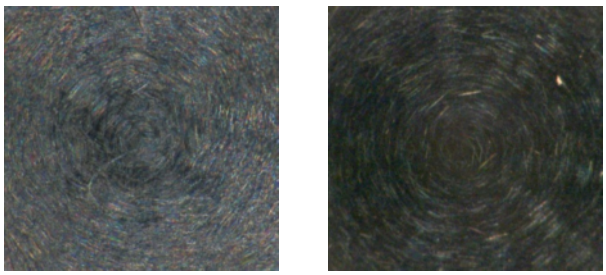


図９　形状測定結果

３．２　ELID 研削法の適用

Co-Cr 合金製摩擦摩耗試験用ピンへの ELID 研削法の適用結果について報告する。比較対象として，通常研削にて加工をしたものを用意し，加工面観察と表面粗さ測定を行った。175 倍での加工面の観察図を図１０に，表面粗さ測定の結果を図１１に示す。通常研削を行ったものの算術平均粗さが 27μm であったのに対して，ELID 研削法を適用したものが 7μm であった。これにより，ELID 研削法を用いることで，Co-Cr 合金に対し，鏡面仕上げが可能であることが分かり，人工股関節のシュウ動面に要求されている仕上げ粗さを満足できることもわかった。



(a)ELID 無し　　(b)ELID 有り

図１０　摩擦摩耗用ピンの表面観察図

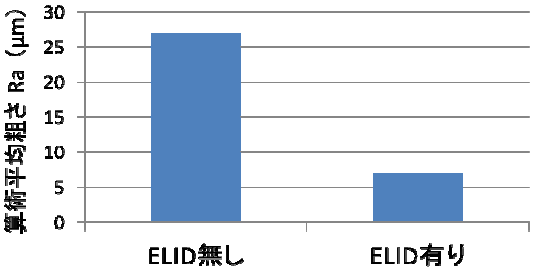


図１１　摩擦摩耗試験用ピンの表面粗さ比較

４　おわりに

本研究では，CG 方式と ELID 研削法を組み合わせた新たなシステムにより Co-Cr 合金製の凹球面に対して仕上げ加工を行い，加工面の表面粗さ測定を行った。

以下に，得られた結論をまとめる。

(1) CG 法による加工の結果，凹球面全体を加工することができなかった。これは，加工の進行による砥石とワークとの接触面積の増大により，砥石が負荷に耐えられなかったためである。

(2) 加工表面の算術平均粗さを測定した結果，加工前と比較して改善が認められた。ただし，その値は人工股関節の要求品質を満たすものではなかった。これは，砥粒径が大きいことが原因であると考えられる。

(3) ELID 研削法を摩擦摩耗試験用ピンの試験面に対し，適用した結果，切込量を調整することにより，10μm を下回る表面粗さを達成することができ，人工股関節に要求されている仕上げ水準を満たすことができると考えられる。

参考文献

1) Z.M.Jin, D.Dowson, J.Fisher : Analysis of Fluid Film Lubrication in Artificial Hip Joint Replacements with Surfaces of High Elastic Modulus, Proc. ImechE, PartH:J.Engineering in Medicine, 211(1997), 247

2) K.NISHIZUKA, A.ARAI: The Succession of the Polishing Skill to the Super-high Precision lens, J. Jpn. Soc. Precis. Eng.,72,1(2006), 17

3) 大森整: ELID 研削加工技術―基礎開発から実用ノウハウまでー，工業調査会, (2000) 1

4) M.MIZUTANI, K.KATAHIRA, J.KOMOTORI, and H.OHMORI:Control of surface modified layer on metallic biomaterials by an advanced ELID grinding system (EG-X),International Journal of Modern Physics B, 20, 25-27, (2006), 3605

5) M.MIZUTANI, H.KOTANI, T.NARUSE, J.KOMOTORI, K.KATAHIRA, H.OHMORI, K.SUMIYA, M.WASA, M.FUJITA and T.HASEGAWA: Mirror Surface Finishing of Hemispherical Inside Surface by Newly Developed ELID Grinding System, J. Jpn. Soc. Precis. Eng.,77,6(2011),576

6) M.MIZUTANI, N.HISAMORI, T.MIZUNO, A.EZURA, I.OHUCHI, H.OHMORI, K.FUJIWARA, K.TSUCHII, K.KURAMOTO: Corrosion Wear Characteristics of Applying Abrasion by Ultra High Molecular Weight Polyethylene, Adv. Materials Research , 325(2011), 201

7) 超精密加工編集委員会編: 超精密加工の基礎と実際, 日刊工業新聞社,(2006),57.

KEIRIN

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

共同研究

内視鏡手術トレーニングシステムの開発

藤沼誠人* 柏崎親彦* 鈴木庸介** 川田明** 手塚博之** 麦島弘文**

Development of Endoscopic Surgery Training System

Masato FUJINUMA, Chikahiko KASHIWAZAKI, Tsuneyoshi SUZUKI, Akira KAWADA, Hiroyuki TEDUKA, Hirofumi MUGISHIMA

内視鏡手術では手術者に高度な技術と修練が求められている。市販のトレーニングボックスは海外製のものが多く，高価である。また，実診療とかけ離れた基本操作の練習にとどまる。そこで，本研究では㈱スズキプレシオンと共同で，鉗子による臓器への加圧力をモニターする機能を有する内視鏡手術のトレーニングシステムを開発した。

Key Words : 内視鏡手術，疑似臓器，接触センサ，加圧力モニターソフトウェア，オートトレーニング

1 はじめに

胃腸，食道，胆のう等の内臓疾患切除手術において，近年患者の負担の少ない低侵襲手術法である内視鏡手術（腹腔，単孔式，ニードルサージェリー）に大きな期待が寄せられている。しかし開腹手術に比して視野が狭いうえ，細径デバイスを使用することから，臓器損傷の危険が高く，手術者には高度な技術と修練が求められている。現状，内視鏡手術のトレーニングをする際には，市販のトレーニングボックスで練習するが，海外製のものが多く，高価である。また，実診療とかけ離れた基本操作の練習にとどまる。

本研究では，手術者が臨床前に効果的に医療技術を習得できるよう，㈱スズキプレシオンと共同で，鉗子による臓器への加圧力をモニターする機能を有する内視鏡手術のトレーニングシステムを開発することとした。

2 研究の方法

2．1 トレーニングボックスの製造

トレーニングボックスは患者の胴体を模擬したものである。手術デバイスを挿入するポートを有し，ボックス内には疑似臓器を格納する。

2．2 疑似臓器の製造

疑似臓器は実物の臓器の CT スキャンデータをもとに金型を作製し，シリコンで成形する。今回は肝臓と胆のうの 2 種類を製造する。

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部
** 株式会社スズキプレシオン

2．3 疑似臓器への加圧力センシング方法の検討

製造した疑似臓器に接触センサを付与する。疑似臓器のセンサが付いている部分を鉗子でつかむことで，加圧力を計測することができる。接触センサは信州大学工学部が開発したもので，荷重を加えると抵抗値が変化する可変抵抗型のセンサである。図 1 に使用した接触センサのデータシートを示す。電圧変化量と荷重の関係は式(1)に示す近似式で表せる。これにより，センサの信号を加圧力へ変換することが可能である。

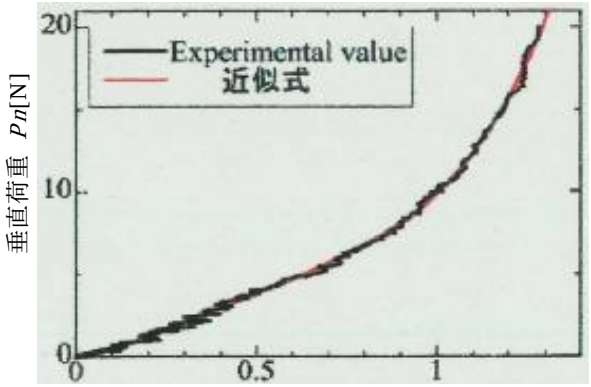


図 1 垂直荷重 Pn と電圧変化量 dV の関係
電源電圧 3.3V 固定抵抗値 1kΩ

$$Pn = -1.753dV^5 + 23.090dV^4 - 36.663dV^3 + 22.370dV^2 + 2.811dV + 0.024 \quad \cdots(1)$$

２．４　A/D 変換ユニットの開発

疑似臓器に付与した接触センサの電圧アナログ信号をマイコンに入力し，デジタルデータに変換する。変換したデータはシリアル通信で PC へ送信する。

２．５　加圧力モニターソフトウェアの開発

加圧力モニターソフトウェアでは A/D 変換ユニットから受信したデジタルデータから式(1)により加圧力を計算し，PC の画面上に表示する。また，ソフトウェアには本システムで効果的にトレーニングを行うためのオートトレーニング機能を組み込む。

３　結果及び考察

図 2 に開発した内視鏡手術トレーニングシステムの外観を示す。図中の CCD カメラは内視鏡を模擬したものであり，練習者はモニターに映し出されたボックス内の映像を見ながらトレーニングを行う。

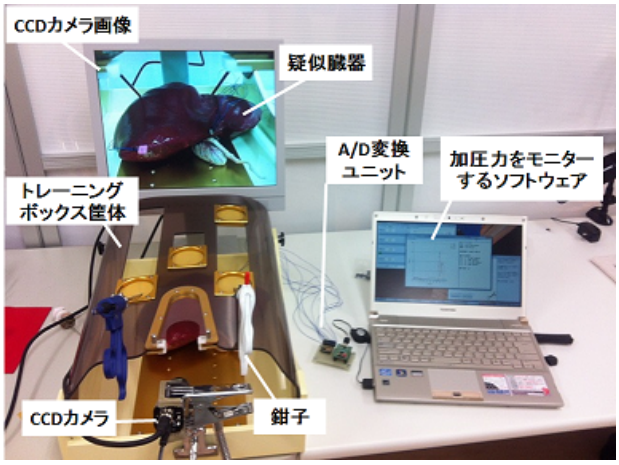


図 2　内視鏡手術トレーニングシステムの外観図

図 3 に製造した疑似臓器を示す。接触センサは肝臓に 3 つ，胆のうに 1 つ，臓器の表面に取り付けた。

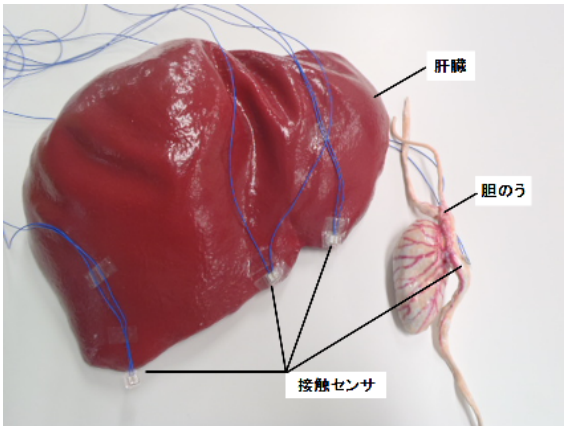


図 3　接触センサを取り付けた疑似臓器

図 4 に開発した A/D 変換ユニットの回路概略を示す。マイコンは Microchip 社製「PIC24FJ256GB106」を使用した。A/D 変換の分解能は 10bit とした。

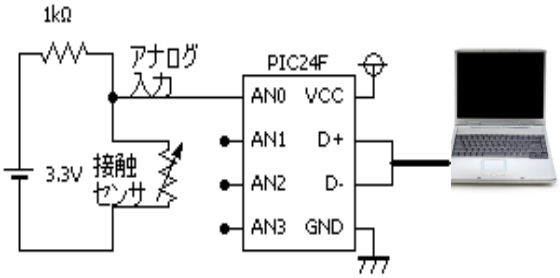


図 4　接触センサ信号処理回路

図 5 に加圧力モニターソフトウェアを示す。疑似臓器への加圧力はソフトウェア上で数値とレベルゲージ，及び経時変化を表すグラフで表示する。数値表示の背景色は，適正な加圧力で臓器をつかんでいる時は黄色，過剰な加圧力を検出すると赤色になるものとした。これにより加圧力の加減を学習しやすくなった。また，決められたトレーニングメニューを順番に実施するオートトレーニング機能を組み込んだ。トレーニングの内容をアニメーションで説明し，指示通りにトレーニングを行った後，トレーニング結果と点数が表示される。これにより，練習者の習熟度が確認できる。

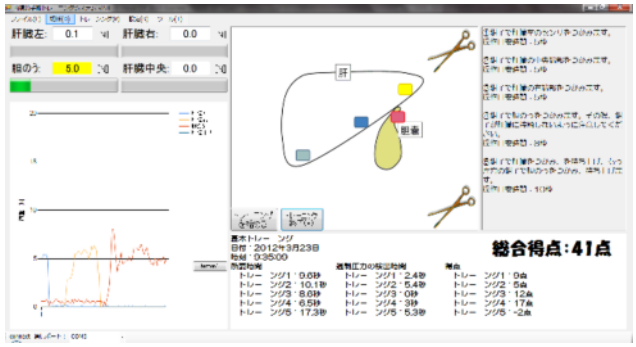


図 5　加圧力モニターソフトウェア

４　おわりに

内視鏡手術トレーニングシステムの開発を行い，以下の結果を得た。

1. 臓器への加圧力をモニターするトレーニングシステム実現の可能性を示すことができた。
2. ソフトウェアにさまざまな機能を組み込むことができるため，拡張性があることがわかった。
3. 今後，事業化に向けては，疑似臓器の充実，センサの取り付け方法の最適化，ソフトウェア機能の充実化を検討する必要がある。

謝　　辞

本研究を実施するにあたって，信州大学工学部中山准教授，九州大学医学部大平教授には多大なる支援を受けたので，ここに感謝の意を表する。

Ⅲ 受託研究

Contract Research

高効率伝達システムによる
極小径先端外科手術ロボットハンド実用化の研究開発

22年度採択
［一般枠］

契約期間　平成22年度～平成23年度

分　　野　動力伝達

川下の抱える課題及びニーズ

⊙その他に関する事項
歯車等の高精度化／強度・耐久性の向上

高度化目標

高精度化／高強度化又は長寿命化

研究開発の背景及び経緯

近年、我が国における医療機器市場はおおよそ増加傾向にあり、新たな産業として医療機器産業は注目を浴び始めている。しかし､世界における日本製品のシェアは低く（約10%）、医療機器の貿易収支でも毎年大きな赤字を抱えている。国内ニーズは高いが、海外製品が市場の大部分を占めるのが現実である。

しかしながら、医療機器自体は部品の微細加工や極小部品の組立てによる動力伝達など、我が国に優位性がある多様な基盤技術のコラボレーションから成る。技術的に決して諸外国に比べて劣位にあるものではない。しかし、現状では高い事業コスト・不十分な市場環境・高い規制関連のコスト・低い診療報酬等の各経済的理由にて、日本では製品の承認申請を控える傾向が強い。そのため、日本では欧米諸外国と比較して2～3世代遅れと言うデバイスラグが発生している。

一方で、近年の医療サービスの方向性として、患者に対してより「低侵襲」な外科手術に注目が集まっている。中でも、20年前から開始された内視鏡による腹腔鏡下手術は、開腹手術のようにメスで体を切ることなく、より患者の負担を軽減し、術後の早期回復・早期退院につながり、医療費も抑えることができる。特に近年は、開口部を1つにした「単孔式腹腔鏡下手術（以下、SPS）」が登場し、さらには口腔等を利用することで腹部を開口しない「経管腔的内視鏡手術（以下、NOTES）」へと進化している。このように有望な外科手術方法であるが、活用するデバイス（鉗子、ロボットハンド）は海外製品が多く、①使い捨て（ディスポーザブル）製品が台頭し、それによる医療廃棄物の増大、②海外製品は形状が大きく、③日本人にとって扱い難いため高度な訓練が不可欠、④基本的に高額である等の問題がある。低侵襲な外科手術の普及と国民生活の質向上（Quality of Life）のためにも、それらの解決が求められている。特に、現在の鉗子はSPSやNOTESを前提としていないため、直径が10mmで鉗子同士の接触の恐れがあり、操作性の観点からも屈折・把持・回転の３軸制御によって、十分な駆動域の確保が必要である。

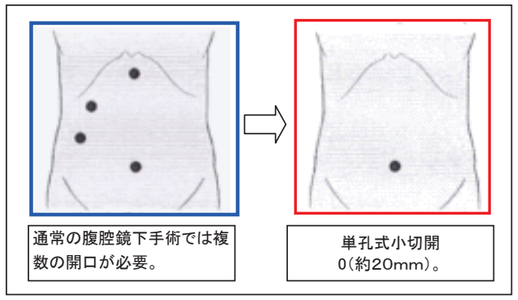


図１　腹腔鏡下手術の発展

研究開発の概要及び成果

前述のような背景とニーズから、（株）スズキプレシオンでは以前、試作品として小径3mmの手術用デバイスを開発したが実用化には問題があった。

現状の手術デバイスは海外製品が多い。

①使い捨て（ディスポーザブル）製品の台頭による医療廃棄物の増大。
②形状（鉗子直径）が大型（φ10㎜）。
③操作性が悪く、高度な訓練が必要。
④高額
（リユーザブル製品の場合１個350万円）

このままでは最新の腹腔鏡下手術（SPSやNOTES）が安全・効率的に普及できない。

↓

課題から導かれるニーズ

①再利用可能な製品
②鉗子の直径小型化（5㎜以下を目指す）
③操作性の向上
④低価格化

図２　海外製品の課題とそこから導かれるニーズ

具体的には、開発済みの試作品はすでに小径と３軸駆動を実現していたが、A.把持力が弱い、B.部品結合技術が未確立のため動力ロスが多い、C.術者が操作するハンドル部分が未開発等の実用化への課題があった。

そこで本研究開発では、小径でも十分な把持力と操作性を有するデバイスとするため、微細歯車部品を利用した動力伝達機構を開発した。そのためにも、効率的に動力を伝達する機構設計、CNC自動旋盤を用いた高精度な微細歯車部品等の切削加工技術の確立、要素部品アッセンブリのためのレーザー溶接技術の確立について研究を行なった。

図３　伝達機構全体の3D モデリング

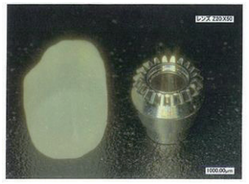


図４　切削加工した微細歯車部品（一例）

図4の歯車部品の基準内径寸法はφ1.45、基準外径寸法はφ2.16である。外径内径とも誤差の平均は3μm以内、外径内径とも誤差の最大値は6μmである。

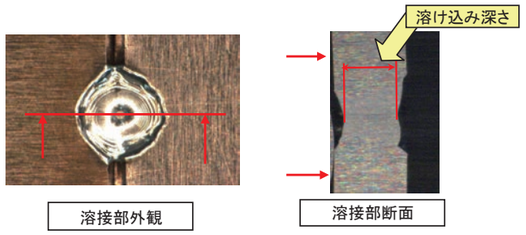


図５　レーザー溶接技術

特殊仕様のレーザー溶接機による溶接技術の研究により、溶け込み深さ500μm以上の溶接と微小薄肉部の強固な溶接という、相反する溶接条件の確立に成功し、ロボットハンドの組立に必要な適切な溶接技術を開発した。

開発された製品･技術のスペック

開発された外科手術用デバイスは、目標どおり小径３mmで３軸駆動（80°屈曲、360°回転、200g以上の十分な力を持つ把持）が可能である。また、操作性向上としてハンドル部分を改良し、再利用可能な金属製品かつ販売価格も既製品の半額以下（約100万円）である。

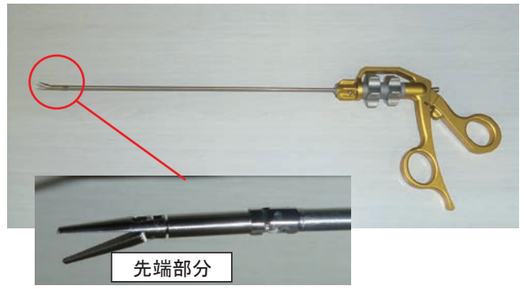


図６　完成した外科手術用デバイス

この研究へのお問い合わせ

事業管理機関名　**鹿沼商工会議所**

◎所在地：〒322-0031　栃木県鹿沼市睦町287-16
◎担当者：入江　史朗
◎TEL：0289-65-1111　◎FAX：0289-65-1114　◎E-mail：f_irie@kanumacci.org
◎プロジェクト参画研究機関（大学、公設試等）：栃木県産業技術センター
◎プロジェクト参画研究機関（企業）：（株）スズキプレシオン、（株）橋本精機
◎主たる研究実施場所：（株）スズキプレシオン

Ⅳ 重点研究

Selected Research

重点研究

いちご摘果果実状態評価システムの開発

岡　英雄*

Development of Evaluation System for Harvested Strawberry

Hideo OKA

摘み取られたイチゴの果実状態測定にデジタルマイクロスコープを用い，時間経過による品質の変化を評価する装置を開発した。得られた果実近傍画像から算出した明度・彩度の消失と果実重量の減耗による相関を調べ，彩度消失との相関が強いことを確認した。また，画像から算出したRGB平均値を簡易変換して得られる値と経過日数との関係をグラフ化し，摘果後の状態変化の傾向を簡易に評価する指標として使用できることを確認した。貯蔵状態15℃90%において，長持ちした果実とそうでない果実では摘み取り後3日目までは値に差があり，その後は同じ傾向となることが分かった。この指標により，数値的に品質を3段階に評価するハンディ測定装置をマイコンベースで開発した。

Key Words : イチゴ，デジタルマイクロスコープ，画像処理

1　はじめに

イチゴ果実は，早朝に摘果されると厳重な温度管理のもとその日のうちにパック詰めされ，早ければ同日中に産地の出荷場に集められ品質検査を受けることになる。検査を受けて合格となれば市場へ出荷されるが，不合格のパックは生産者に返品されることになる。現在の主流は，果肉の柔らかい“とちおとめ”であり，果実表面に傷が付かないようにパック詰めをする。さらにその作業中に，過熟果をより分ける必要があるため，熟練の作業者でも判定が難しい場合がある。イチゴは青果物であるため，貯蔵時間の経過によって品質が変化することから，パック詰めの際に簡易に過熟果を判定する方法が求められている。

本研究では，イチゴ果実の摘果からの変化を画像により測定し，その果実の状態を簡易に判定するハンディ装置を開発することを目的とする。

2　研究の方法

2．1　研究実施方法

（1）摘果したイチゴは設定15℃90%の恒温恒湿槽の中で貯蔵する。果実状態の変化を24時間経過するごとに測定し，その時の果実状態として保存する。

（2）イチゴの状態測定には，マクロ撮影が可能なデジタルマイクロスコープ「DinoLite」を採用し，通常のカメラで果実全体を撮影するよりも顕著に表面状態を捉えられることを確認する。

（3）撮影により取得したデータから，イチゴ果実の状態評価に使えるパラメータを画像処理により導出し，果実状態を3段階に評価する。

（4）画像測定から状態判定までを一貫して行えるハンディ測定装置を開発する。

2．2　測定用カメラの選択

今回の測定には，果実表面の微妙な変化を測定する必要がある。測定画像をQVGA(320×240)に設定し，デジタルマイクロによる撮影とデジタルカメラによるイチゴ果実全体撮影からの切出し画像を図1(a)に，測定画像から水平断面のRGB階調を比較したグラフを図1(b)に示す。

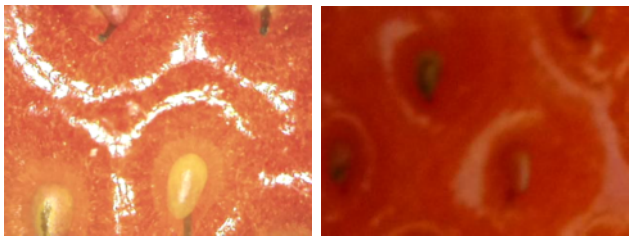


図1(a)　測定画像

左：デジタルマイクロ，右：切出し画像

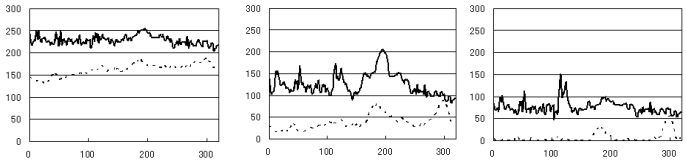


図1(b)　水平断面RGB階調比較：左側からR・G・B

実線：デジタルマイクロ，破線：切出し画像

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

図1(b)より，デジタルマイクロによる撮影の方がより顕著に表面状態を確認できるため，測定手法として採用する。

２．３　果実状態変化の確認

イチゴ果実は青果物であり，摘果後から呼吸と蒸散作用によって品質が劣化する事が知られている。本研究では，果実の品質劣化の判断基準として，果実重量の減耗率[1)]によって確認した。減耗率の導出式を式(1)に示す。

$$\text{減耗率}(\%)=\frac{\text{収穫直後の重量}-\text{保存後の重量}}{\text{収穫直後の重量}}\times 100 \quad (1)$$

実際の果実状態の変化をモニタするため，経過日数におけるイチゴの全体画像を図2(a)に，式(1)より計算した減耗率平均値のグラフを図2(b)に示す。

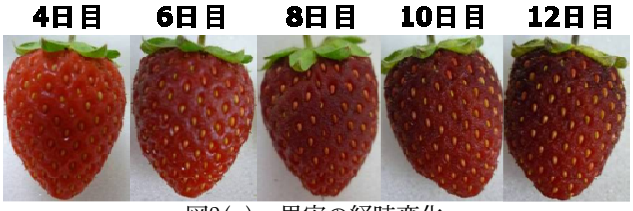


図2(a)　果実の経時変化

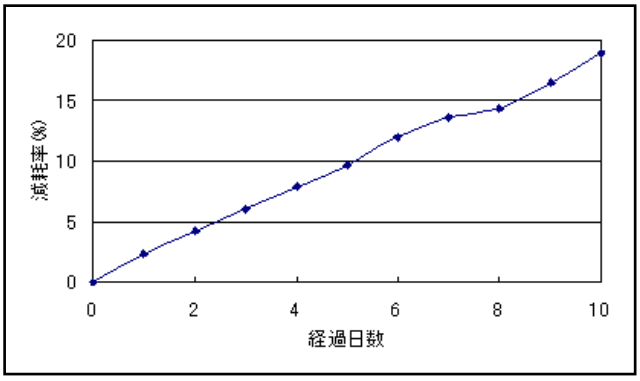


図2(b) 経過日数と減耗率平均

図2(a)(b)より，摘果後の日時の経過により果実外観が変化していくこと，果実重量の減耗率が増加し，果実の重量は減少することが確認できた。

２．４　ハンディ測定装置の開発

イチゴの摘果作業やパック詰めなどは農家の作業場で行われる場合が多く，パック詰めされたイチゴの検査が行われる選果場においても測定用の大規模な装置を組んでの検査を実施するのは難しい。そのため本研究では，現場で簡単に持ち運べるサイズでハンディ測定装置を開発し，摘果からパック詰めの作業の間で判定が難しい熟度を簡易に判定する。

今回の開発には，ルネサスエレクトロニクス社製のSH-2Aマイコン基板[2)]とT-SRS社製4.3インチタッチパネル付きTFT液晶付き開発ボードを使用した。SH-2Aマイコン基板のCPUは，R5S7260W144FPU(SH72620)が搭載されており，最大クロック周波数は144MHz，64Kバイトの高速RAMと1Mバイトの大容量RAMを内蔵している。

３　結果及び考察

３．１　イチゴ果実の時間変化測定

本手法により測定した，イチゴ果実の表面画像からRGBの平均値を算出し，縦軸にRGB値，横軸に経過日数とする経時変化グラフを図3に示す。

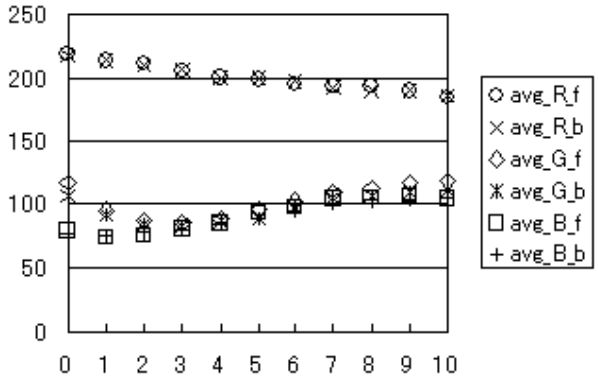


図3　RGB平均値と経過時間変化

イチゴは，必ずパッケージに接触する側が裏面となるように固定し，果実の表裏両面の測定を実施した。図3より，グラフ_f(表)とグラフ_b(裏)がほぼ同じ特性を示すためパッケージ接触の影響は無いと確認できた。

この経過日数ごとのRGB平均値からL*a*b*を計算により導出し[3)]，その経時変化を図4に示す。

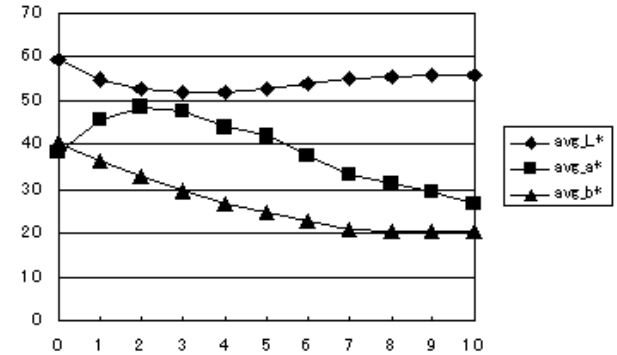


図4　L*a*b*値と経過時間変化

図4より，明度を示すL*はほぼ横ばい，赤色を示すa*はいったん増加しその後減少，黄色を示すb*はずっと減少するということが確認できた。

３．２　明度と彩度による判定

3.1で測定したRGB，L*a*b*より，果実の減耗率と同様に明度と彩度の消失率を式(2)により計算し，重量減耗率との関係を調べた。そのグラフを図5(a)(b)に示す。

$$\text{明度消失率}(\%)=\frac{\text{収穫直後の明度}-\text{保存後の明度}}{\text{収穫直後の明度}}\times 100 \quad (2)$$

$$\text{彩度消失率}(\%)=\frac{\text{収穫直後の彩度}-\text{保存後の彩度}}{\text{収穫直後の彩度}}\times 100$$

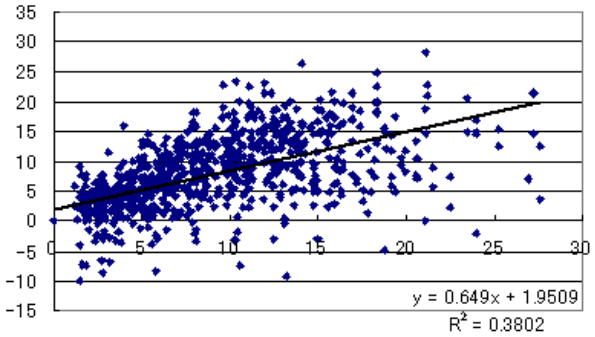


図5(a)　明度消失率と重量減耗率の関係グラフ

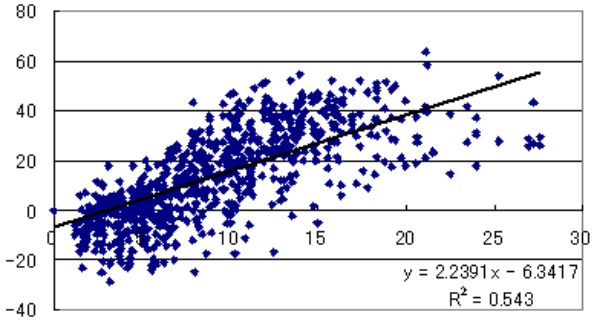


図5(b)　彩度消失率と重量減耗率の関係グラフ

図5(a)(b)より，明度消失と重量減耗には，相関係数が0.6となることより相関があり，彩度消失と重量減耗には，相関係数が0.73となることより強い相関がある事が確認できた。重量の減耗に関しては，明度よりも彩度において強い相関が確認できたので，彩度の測定により重量の減耗が推定できる可能性を確認できた。

３．３　果実の状態評価

測定画像のRGB平均値を，トマトの等級判別などで使用された式(3) [4]を用いて簡易変換を行い，R’G’B’を求め横軸にR’，縦軸にG’とB’をプロットし，その値に経過日数のラベルで表示したグラフを図6に示す。

$$R'=\frac{R}{R+G+B}\times 255 \quad G'=\frac{G}{R+G+B}\times 255 \quad B'=\frac{B}{R+G+B}\times 255 \qquad (3)$$

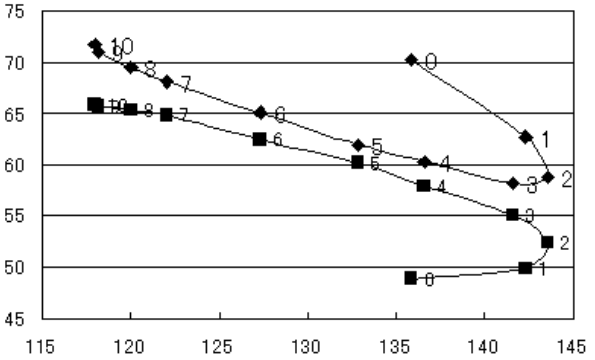


図6　経過日数グラフ

図6の上側のグラフがG’で，下側がB’である。この2つのグラフの傾向を比較することで，摘果後果実の状態を評価する事が可能になると考えた。まず，G’とB’が10以上離れている場合は，摘果後間もない可能性が高く，まだ十分に新鮮であるため“BETTER”と評価できる。次に，B’とG’の差が10以下でも，R’の値が130以上であれば，摘果後3～4日以内である可能性が高く，まだ新鮮であるため“GOOD”と評価できる。最後に，B’とG’の差が10以下で，かつR’も130以下の場合には，摘果後7日以上経過している可能性が高く，鮮度は落ちているため“POOR”と評価できる。この方法により，摘果後の果実状態を3段階に評価できる。

３．４　ハンディ測定装置

本研究で開発したハンディ測定装置の全体を図7(a)に，使用したSH-2Aボードを図7(b)に，測定装置の画面表示を図7(c)に示す。

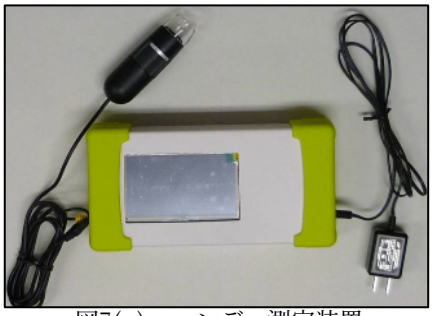


図7(a)　ハンディ測定装置

図7(b)　SH開発基板

図7(c)　測定画面

図7(a)，(b)より，目標としていた30cm角に対して，ケースサイズで約70%，基板サイズで約80%の小型に開発した。小さい液晶とマイクロSD出力，タッチパネル入力等の採用により入出力関係を大幅に省略できた。また，今回開発したハンディ測定装置のプログラムはSD内で管理しており，簡単にプログラムの改良やアップデートが可能となる。

図7(c)画面中の各ボタンの機能を表1にまとめる。

表1　測定装置の機能一覧

INPUT	カメラ画像ON
OFF	カメラ画像OFF
SAVE	画像保存(*.BMP)
IMAGE	選択画像の表示
SLIDE	画像のスライド表示
RESULT	果実評価結果の表示

表1の様に，実際に農家や選果場などで使用するのに必要最小限の機能を実現し，あまり複雑な操作にならないように操作がワンタッチで完了する操作性とした。

以上の結果より，イチゴ果実の状態測定にデジタルマイクロスコープを採用し，果実の経過時間変化を測定し，画像からRGB階調の平均値を求め，彩度消失率を導出し重量減耗率との強い相関を確認した。さらに，簡易変換することで果実の状態を3段階に評価できることを確認した。最後に，それらの測定を可能とするハンディ測定装置を開発した。

本研究では，デジタルマイクロスコープでの近接測定によってイチゴの挿花や凸凹による影響はキャンセルできたが，果実の一部を画像測定することで全体の品質を決定するには更なる検証が必要であり，また今回の貯蔵条件は加速試験で行ったため，実際の日持ち性を検証するには長期保存下でのデータ収集が必要である。

４　おわりに

本研究では，デジタルマイクロスコープを使用したイチゴ果実の状態評価システムの開発を行い。測定画像から以下の結果を確認した。

１）可視波長域の画像測定から，彩度消失率を導出し重量減耗率との強い相関を確認した。

２）測定画像のRGB平均値を簡易変換し，摘果後の経過日数をラベルとするグラフを作成すると，その傾向から果実状態を3段階に評価できることを確認した。

３）携帯できるサイズとして目標の30㎝角に対してケースサイズで約70%，基板サイズで約80%小型化することに成功した。

今後，県内のイチゴ選果場５ヶ所，農家２０６９戸への導入・活用が望まれる。さらに，地域のブランド化，他の産地との差別化につながるため大きな経済効果となることが期待できる。

参考文献

１）門馬ら：野菜試験場報告 B2,1-10 (1978)
２）CQ出版: Interface2010.6 (2010)
３）浦野ら：土木学会論文集C Vol62 No.4 (2006.12)
４）栗田ら：植物環境工学(J.SHITA) 18(2) (2006)

重点研究

県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動

― イチゴのポリフェノール成分と加熱挙動（第３報）―
ポリフェノールを高めたイチゴジャムの試作

阿久津　智美*　　筒井　達也*　　大山　高裕**　　伊藤　和子*

Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these in the Heating etc.
-Polyphenol Composition and Heating Behavior in Strawberries (3rd Report).-

Satomi AKUTSU, Tatsuya TSUTSUI, Takahiro OYAMA and Kazuko ITO

イチゴ規格外品等の未利用資源（未熟果・痩果）を用い，イチゴジャムの試作を行った。試作したジャムは，外観・物性等に特徴があり，加工前後で総ポリフェノールやアントシアニン量が減少するものの，通常ジャムと比較し，エラグ酸・総ポリフェノール・抗酸化力等が高かった。廃棄される未熟果や痩果は，ポリフェノール成分が豊富で抗酸化力の高い原料・素材として活用できると考えられた。

Key Words ：イチゴ，ジャム，ポリフェノール，エラグ酸，未熟果

１　はじめに

イチゴは栃木県の主要農産物であり，平成21年の収穫量は28,900tで，昭和43年産から平成21年産まで42年連続収穫量日本一となっている。イチゴの消費は生食用が主であるが加工品等へのさらなる利用が進められている。

イチゴの主要ポリフェノール成分としては，エラジタンニン・エラグ酸やアントシアニン等があり，これらは，抗酸化効果や抗がん作用等様々な機能性が知られている[1)]。そこで，イチゴの高付加価値化及び未利用資源の有効利用のため，機能性成分であるポリフェノールに注目し，栃木県産イチゴの含量把握及び加熱加工での挙動を追うこととした。

第１報[2)]では，とちおとめ規格外品・規格品及び熟度の異なるイチゴについて，ポリフェノール等の成分分析を行い，規格外品や未熟果でエラグ酸等ポリフェノールが多いこと等がわかった。また，イチゴペーストの加熱処理では低温・短時間の処理が総ポリフェノールの減少を抑えること等成分挙動についても把握した。

第２報[3)]では，イチゴ５品種（県育成品種４（夏秋２，県外１））について,エラグ酸やアントシアニン含量・組成等ポリフェノールの品種特徴を把握した。総エラグ酸が高い品種は抗酸化力（ORAC値）が高い傾向であった。また，“とちおとめ”の痩果（種）部分は，全果と比べエラグ酸等ポリフェノールが有意に高く，抗酸化力が高いこと等もわかった。

今回は，これまでの試験結果を元に，エラグ酸等ポリフェノール含量を高めたジャムの試作試験を行ったので報告する。

２　研究の方法

２．１　試料

イチゴは平成22年5月17日栃木県農業大学校圃場から“とちおとめ”を採取し凍結保存した。ヘタを除いた後，イチゴの表面色により処理区を分けた。完熟果は表面がほぼ100%赤色，未熟果Ⅰは赤色が約50%～80%のもの，未熟果Ⅱは赤色の度合いが50%未満のものとした（写真１）。また，痩果は完熟果をミキサーで粉砕し遠心分離後，沈殿物中の痩果部分を回収し用いた。

２．２　ジャムの試作

完熟果，未熟果Ⅰ，未熟果Ⅱの各原料イチゴ1kgをそれぞれ約750gまで煮詰めた後，しょ糖を原料重量の35%（350g），クエン酸を0.15g（1.5g）添加し，最終重量が1kgになるまでさらに煮熟しジャムを試作した。

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　栃木県産業技術センター　技術交流部

完熟果　　未熟果Ⅰ

未熟果Ⅱ　　そう果

写真１　原料イチゴの外観

また，上記処理区の他，完熟果1kgにそう果60g（果実重量の6%）を添加した原料についても，同様の行程で作成した。

２．３　分析方法

２．３．１　屈折糖度，pH，滴定酸度，表面色，物性

屈折糖度（Brix%）は，屈折糖度計（ATAGO製DBX-55），pHはpHメーター（TOA製）を用い測定した。滴定酸度は試料を希釈ろ過後，pHメーターを用い0.1mol/l水酸化ナトリウムでpH8.0まで滴定し，クエン酸相当量として求めた。

原料イチゴの色は粉砕後，ジャムはそのまま測色色差計（日本電色工業㈱製SZ-Σ90）により測定した。

試作ジャムの物性は，テクスチャーアナライザー（Stable Micro Systems 社製 TA.XT plus)により測定した。測定条件は試料を直径 40mm，高さ 15mm の容器に入れ，直径 20mm プラスチックシリンダーを用い速度 1mm/sec で 80%圧縮した。

２．３．２　総ポリフェノール量

前報[2)]と同様，試料の70%アセトン（0.5%酢酸含）抽出溶液をフォーリン - チオカルト法により測定し，没食子酸相当量として求めた。

２．３．３　ポリフェノール各成分

前報[2)]と同様，アントシアニンは50%酢酸抽出溶液を吸光光度法（510nm）により測定し，Pelargonidin 3-glucoside相当量としてアントシアニン総量を求めた。また，アントシアニン主要４成分（Pelargonidin 3-glucoside，Cyanidin 3-glucoside，Pelargonidin 3-rutinoside，Pelargonidin 3-malonyl-glucoside）の含量を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定した。この時Pelargonidin 3-rutinosideとPelargonidin 3-malonyl-glucosideについてはPelargonidin 3-glucoside相当量として求めた。

遊離エラグ酸，(+) - カテキンは前報同様，80%メタノール抽出物をSimirgiotisら[4)]の方法に準じHPLCで測定した。また，エラジタンニン等分析のためHakkinenら[5)]の方法に準じメタノール含塩酸溶液で加水分解後，前述遊離エラグ酸等と同条件でHPLCにより総エラグ酸を測定した。

２．３．４　抗酸化力（ORAC値）

食品機能性評価マニュアル集Ⅱ[6)]に準じ，マイクロプレートリーダー（TECAN製infinite F200）を用い測定した。

２．３．５　統計処理

JMP8を用い，原料及び試作ジャムについてそれぞれ多重比較（Tukey-Kramer法）を行った。

３　結果及び考察

３．１　原料イチゴ

供試した原料イチゴの個体重量・屈折糖度等を表１に示す。未熟果は完熟果と比べ個体重量が有意に軽く，屈折糖度は低く，滴定酸度が高かった。より未熟なものほど甘みが弱く酸味が強く感じられた。

表２に原料イチゴ（粉砕品）の色を示す。L^*値（明度）は，完熟果で低く，未熟果で高かった。a^*値（＋で赤，－で緑）は完熟果で高く，色相角度（赤が0°，黄が60°，緑が120°，紫が300°等）は完熟果で0°に近く赤色で，彩度も完熟果が高かった。

表１　原料イチゴの個体重量・屈折糖度等

(Fresh weight)

種類	個体重量 (g)	屈折糖度 (Brix%)	pH	滴定酸度 (ｸｴﾝ酸換算 g/100g)
完熟果	10.6±3.9[a]	9.4	3.6	0.67
未熟果Ⅰ	8.9±3.5[b]	7.9	3.5	0.79
未熟果Ⅱ	6.2±2.4[c]	7.9	3.4	0.87

（個体重量：平均値±標準偏差，n≧300,同じ文字でつながっていない処理区 $p<0.05$）

表２　原料イチゴの色

種類	L^*	a^*	b^*	色相角度 ($H°=\tan^{-1}(b^*/a^*)$)	彩度 ($C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$)
完熟果	38.6	35.3	20.0	29.5	40.6
未熟果Ⅰ	49.7	22.5	14.6	33.0	26.8
未熟果Ⅱ	56.1	11.1	13.6	50.8	17.6

図１に原料イチゴの総ポリフェノール量を示す。より未熟な果実ほど総ポリフェノール含量が高く，完熟果と未熟果Ⅱ（赤色50%未満）では，有意な差がみられた。また，痩果は完熟果の約4倍と高濃度のポリフェノールを含んでいた。

図２に原料イチゴの総エラグ酸を示す。総エラグ酸も総ポリフェノールと同様の傾向で，より未熟な果実で含量が高く，痩果では完熟果と比べ7.2倍とエラグ酸の存在割合が非常に高かった。また，総エラグ酸は，量的にも今回測定したポリフェノール成分の中で，最も高い含量であった。

図３に原料イチゴの各ポリフェノール成分（アントシアニン総量，(+)‐カテキン，遊離エラグ酸）を示す。カテキンと遊離エラグ酸は，総エラグ酸と同様の傾向で，より未熟な果実ほど含量が高く，痩果は全果と比べ非常に含量が高かった。

遊離の形で存在しているエラグ酸は，総エラグ酸と比較すると僅かであったが，処理区間で有意な差があった。アントシアニン総量は，他のポリフェノール成分と異なり，熟度が進むほど含量が高かった。イチゴの果実着色後期には果肉内部にもアントシアニンが蓄積する[7]と考えられ，完熟果はその外観以上に多くのアントシアニンを含んでいた。また，痩果はとちおとめを粉砕・遠心分離し，沈殿物中の痩果部分（全果の約1.9%）を回収したものであるが，痩果以外にもペクチン質等も沈澱するため，一部これらも含んでいる状態であったが，アントシアニンが比較的多く含まれていた。

この時のアントシアニン組成を図４に示す。未熟果Ⅱ及び痩果は，完熟果と比較しCyanidin 3-glucosideの

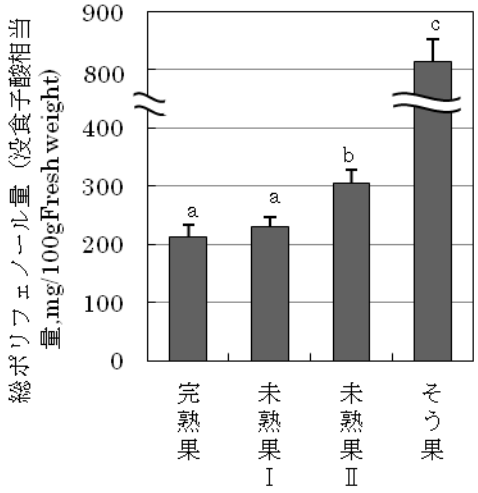


図１ 原料イチゴの総ポリフェノール量

平均値±標準偏差, n=4,同じ文字でつながっていない処理区p<0.05

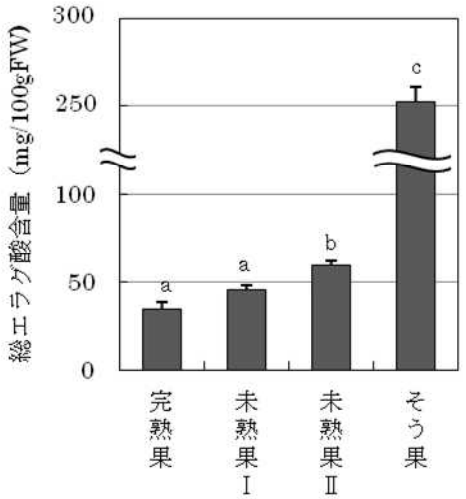


図２ 原料イチゴの総エラグ酸

平均値±標準偏差, n=3,同じ文字でつながっていない処理区p<0.05

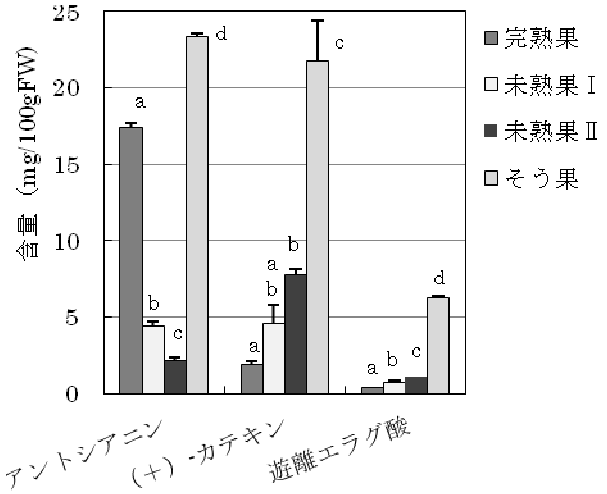


図３ 原料イチゴの各ポリフェノール成分

平均値±標準偏差, n=3,同じ文字でつながっていない処理区p<0.05

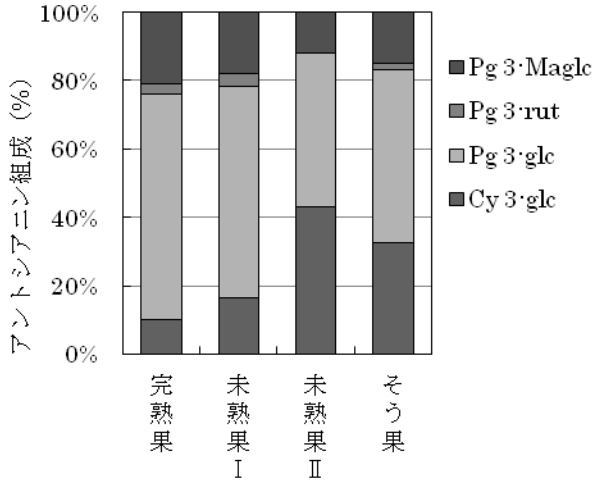


図４ 原料イチゴのアントシアニン組成

割合が高く，Pelargonidin 3-glucosideの割合が低くなっており，パターンが異なっていた。

図５に原料イチゴの抗酸化力（ORAC値）を示す。イチゴのORAC値は他の多くの野菜と比較し高いことが知られているが，今回も比較的高い値だった。また，L-ORACはわずかで，ほとんどがH-ORACであった。ORAC値は総ポリフェノールや総エラグ酸と同様に未熟果で高い傾向で，痩果では有意に抗酸化力が高かった。一方，総ポリフェノールのように熟度の違いで有意な差まで得られなかった理由としては，完熟果でアントシアニン含量が高いことや今回分析していないビタミンCなどが抗酸化力に影響したものと考えられた。

以上より，イチゴポリフェノール成分は，アントシアニンを除き未熟果で含量が高く，また，部位では痩果部分に多く，痩果では抗酸化力も有意に高かった。イチゴの痩果はジュース等加工時の絞りカス中にも多く存在する。抗酸化力が高いこと，つぶつぶ感によりイチゴらしいテクスチャーを付与できること等から有効利用ができると考えられた。

３．２　試作ジャム及び加工前後での変化について

未熟果や痩果で総エラグ酸等ポリフェノールが高いことがわかったが，実際これらを機能性の高い素材として加工利用した場合，どのような特徴や成分変化があるかについてイチゴの加工品として代表的なジャムを用い試験した。

試作ジャムの外観を写真２に，屈折糖度・物性等を表３に，表面色を表４に示す。試作したジャムの屈折糖度は，完熟果＋痩果（6%）ジャムを除き約46%で，pH及び酸度は原料イチゴと同様の傾向であった。応力は，より未熟な果実を用いたジャムで高く，完熟果で

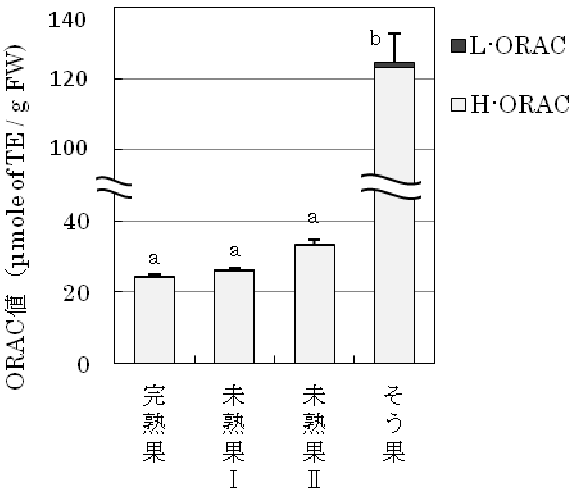
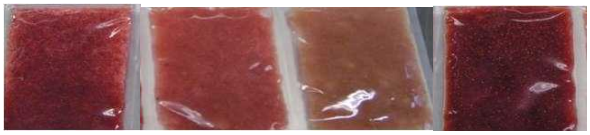


図５　原料イチゴの抗酸化力（ORAC値）

平均値±標準偏差, n=3,同じ文字でつながっていない処理区p<0.05



完熟果　　未熟果Ⅰ　　未熟果Ⅱ　　完熟果＋痩果

写真２　試作イチゴジャムの外観

表３　試作イチゴジャムの屈折糖度，物性（応力）等

（Fresh weight）

処理区	屈折糖度 (Brix%)	pH	滴定酸度 (ｸｴﾝ酸換算 g/100g)	応力 (N/m^2)
完熟果	46.1	3.4	0.80	678±115[a]
未熟果Ⅰ	46.4	3.3	0.92	900±194[ab]
未熟果Ⅱ	46.8	3.2	1.02	1122±245[b]
完熟果＋痩果	49.8	3.4	0.81	845±122[ab]

（応力：平均値±標準偏差(n=6),同じ文字でつながっていない処理区 $p<0.05$）

表４　試作イチゴジャムの表面色

処理区	L^*	a^*	b^*	色相角度 ($H°=\tan^{-1}(b^*/a^*)$)	彩度 ($C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$)
完熟果	27.6	31.1	18.3	30.5	36.0
未熟果Ⅰ	32.8	23.3	14.1	31.2	27.2
未熟果Ⅱ	38.3	11.4	12.8	48.1	17.1
完熟果＋痩果	20.1	27.2	16.4	31.1	31.8

はやわらかい物性を持っていた。未熟果ではペクチン含量が高いためか，これにより違いが生じたと考えられた。完熟果＋痩果では，完熟果と比べ応力が高かった。痩果を遠心分離で採取する際ペクチン様の沈殿物を完全に除くことが困難であったため，これらの混入により完熟果＋痩果で応力が高くなったと考えられた。ジャムの表面色は，原料の色を反映し完熟果ジャムでa^*値・彩度が高く赤色で，未熟果Ⅰではピンク，未熟果Ⅱではややピンク色であった。完熟果＋痩果は，完熟果と比べa*値がやや低いが，L*値が低いためより濃厚な赤に見えた。また，つぶつぶ感も強く感じられた。

図６に試作ジャムの総ポリフェノール量を示す。試作ジャム100gあたりのポリフェノール量を没食子酸相当量（mg）として示すと共に，ジャム100gを作るのに使用した原料中のポリフェノール含量を計算し示した。

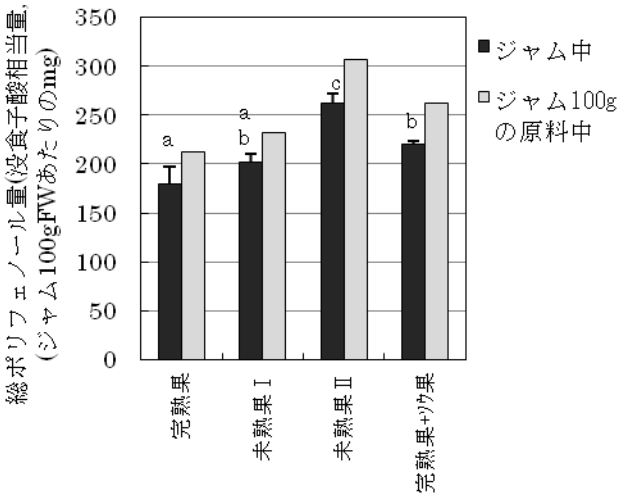


図６　ジャムの総ポリフェノール量

平均値±標準偏差,n=4,同じ文字で
つながっていない処理区p<0.05

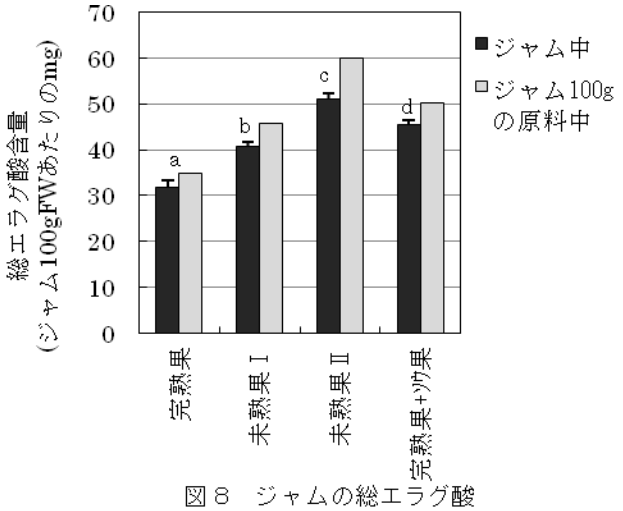


図８　ジャムの総エラグ酸

平均値±標準偏差,n=3,同じ文字で
つながっていない処理区p<0.05

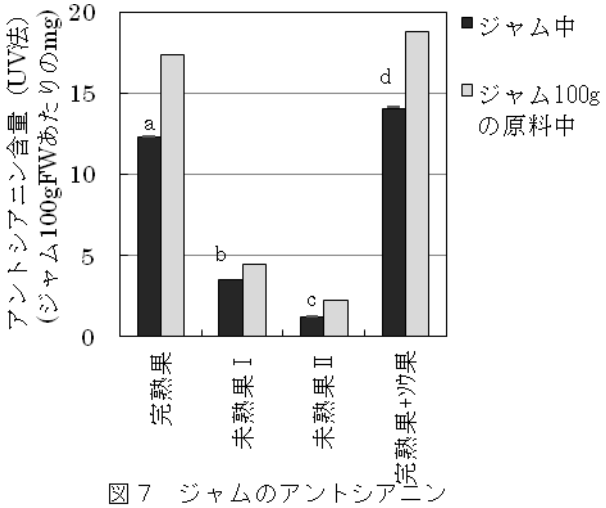


図７　ジャムのアントシアニン
(UV法)

平均値±標準偏差,n=3,同じ文字で
つながっていない処理区p<0.05

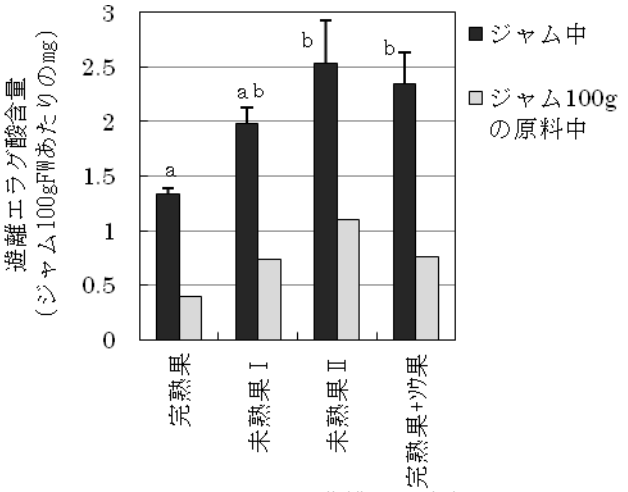


図９　ジャムの遊離エラグ酸

平均値±標準偏差,n=3,同じ文字で
つながっていない処理区p<0.05

ジャム中のポリフェノール含量は原料中のポリフェノール量を反映し，未熟果Ⅱジャムで高く，次いで未熟果＋痩果に多く含まれ，完熟果を用いた通常ジャムと比較し有意な差があった。ジャム加工時の加熱処理はトータルで約30分行ったが，ポリフェノールは加工により約15%の減少がそれぞれ見られた。

図７にジャムのアントシアニン総量を示す。完熟果及び完熟果＋痩果ジャムに多く含まれていた。しかし加工による減少が大きく，原料中の22%～45%のアントシアニンが減少していた。元々の含有量が少ないためか，未熟果Ⅱで最も減少率が大きかった。

図８にジャムの総エラグ酸を示す。未熟果Ⅱジャムで最も含量が高く，ついで完熟果＋痩果で高い値で，それぞれの試料間に有意な差があった。加工により総エラグ酸は約10%～15%の減少がみられた。イチゴペーストの加熱では総エラグ酸はほとんど変化がなかった[2)]ことから，加工での糖や酸の添加がなんらか影響したものと考えられた。

図９にジャムの遊離エラグ酸を示す。遊離エラグ酸も総エラグ酸と同様に未熟果Ⅱジャムで最も含量が高く，ついで完熟果＋痩果で高く，完熟果で低い値だった。また，遊離エラグ酸は，加工により2.3～3.4倍に上昇していた。これは，イチゴの加熱加工中にエラジタンニンなどが加水分解され，遊離のエラグ酸が生成したためと考えられた。

図１０にジャムの抗酸化力（ORAC値）を示す。ORAC値は加工前と比較し4%から14%減少していたが，未熟果Ⅱジャムで最も高く次いで完熟果＋痩果で，原料含量の大小を反映しており，全体的にも高い値だった。

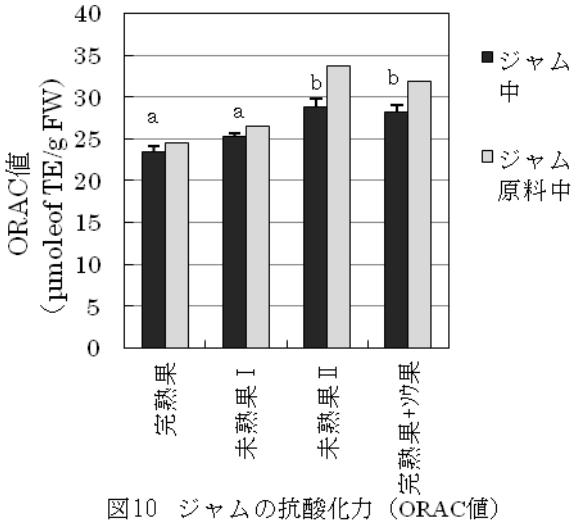


図10　ジャムの抗酸化力（ORAC値）
平均値±標準偏差, n=3,同じ文字でつながっていない処理区p<0.05

以上より，未熟果や痩果を用い試作したジャムは，外観・物性に特徴があり，加工前後で総ポリフェノール等がやや減少するものの，原料イチゴのポリフェノール量を反映し，ポリフェノール含量が高く，高い抗酸化力があった。

4　おわりに

イチゴ規格外品等の未利用資源（未熟果・痩果）を用い，イチゴジャムの試作を行ったところ，通常ジャムと比較しエラグ酸・総ポリフェノール・抗酸化力等が高いジャムができた。

廃棄される未熟果や痩果は，ポリフェノール成分が豊富で抗酸化力の高い原料・素材として様々な加工品に活用できると考えられた。

参考文献

1) Hannum S.M. : Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 44, 1-17 (2004)
2) 阿久津智美,筒井達也,大山高裕,伊藤和子：栃木県産業技術センター研究報告,7,75-79 (2010)
3) 阿久津智美,筒井達也,大山高裕,伊藤和子：栃木県産業技術センター研究報告,8,57-61 (2011)
4) Simirgiotis Mario J. et al : Food Chem., 113(2), 377-385 (2009)
5) Hakkinen S.H. et al. : Eur Food Res Technol, 212 (1) , 75-80 (2000)
6) 食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編: "食品機能性評価マニュアル集　第Ⅱ集" , 79-86 (2008)
7) 吉田裕一ら：園芸学雑誌,73(別1),105 (2004)

重点研究

県産農産物の成分把握と加熱等各種処理条件における挙動（第４報）
― 青トウガラシの色・香気成分と乾燥処理 ―

阿久津　智美*　　前野　優哉*

Effective Compounds of Farm Products in Tochigi Prefecture and Behavior of these in the Heating etc (4th Report).
-Effect of Drying on Color and Volatile Compounds of Green Chile Pepper.-

Satomi AKUTSU, Yuya MAENO

栃木県産青トウガラシ（栃木三鷹）について，香気成分・色・辛味の特徴把握及び乾燥加工での変化を測定した。栃木三鷹の香気成分は日光と比べ，フローラル様・グリーン様の成分がより多く検出されトータル含量も高かった。乾燥品は従来品（天日乾燥）と比較し真空凍結乾燥・マイクロ波減圧乾燥・通風乾燥を行うと香気成分や色が保持されることがわかった。特に真空凍結乾燥では，色及び香気が良好であった。また，これら乾燥によりカプサイシノイド含量の変化はほとんどみられないと考えられた。

Key Words :青トウガラシ，栃木三鷹，乾燥，香気成分，カプサイシノイド

１　はじめに

トウガラシは，現在輸入品がほとんどを占めているが，栃木県は昭和30年代頃，全国でも有数の産地で，当時は輸出も行っていた[1)]。その頃八房群の品種・栃木三鷹が作出され，現在でも七味唐辛子には欠かせないものとなっている。また，お土産としては，昔日光参拝が盛んに行われた頃，日光巻（しそ巻きトウガラシ）が相当量販売されていた。これには伏見群の品種・日光が使われている。現在，国産トウガラシの生産量は年間約200tと少ないが，いまでも栃木，茨城が産地となっており，栃木三鷹を中心に生産され，その歴史等も考えると非常に魅力的な栃木の地域資源である。

また，トウガラシのほとんどは赤トウガラシとして利用されており，青トウガラシは旬の時期に生を料理に用いることは多いが，色・香気等が変化しやすいことなどにより加工品としての製品展開が少ない現状である。しかし，青トウガラシは赤トウガラシにない香気・色をもっておりそれらを保持した素材加工ができれば，様々な展開が期待できると考えられる。

そこで本報では，栃木県産トウガラシの香気成分・色・辛味等の特徴把握を行うとともに，最も使用しやすい形態である乾燥品を試作し，加工での変化を追い，青トウガラシの特徴を保持した加工のための基礎データを得ることとした。

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部

２　研究の方法

２．１　試料

乾燥トウガラシ作成のための原料は，平成22年8月及び9月に栃木県大田原市で採取した青トウガラシ（品種：栃木三鷹）を用い，洗浄後幅1cmにカットし供試した。処理区により乾燥処理前にブランチング（沸騰した0.3%炭酸水素ナトリウム水溶液で30秒後冷却）やサイクロデキストリン（CD）又はトレハロースを添加混合した。乾燥処理は，通風乾燥は㈱いすゞ製作所製通風乾燥機（SKM-219S）を用い60°Cで乾燥，マイクロ波減圧乾燥は新日本無線㈱製マイクロ波減圧加熱乾燥装置（NJE2010A）を用い50°C乾燥，凍結乾燥は共和真空技術㈱製真空凍結乾燥機（RLEⅡ-103）を用い棚加温30°Cで行い，それぞれ乾燥品を作成した。天日乾燥品は，吉岡食品工業㈱から入手した平成21年産栃木三鷹粉末を用いた。

トウガラシの熟度と品種による香気成分の違いを測定するための試料としては，平成21年産青トウガラシ（品種：栃木三鷹，日光），赤トウガラシ（品種：栃木三鷹）を冷凍保存後用いた。

２．２　分析方法

２．２．１　表面色

表面色は測色色差計（日本電色工業㈱製SZ-Σ90）により測定した。

２．２．２　香気成分

香気成分は，head space sorptive extraction （HSSE）加熱脱着 GC/MS により分析を行った。HSSE 法による抽出は，Gerstel 社 Twister（PDMS 0.5mm, 10mm）を用い，20ml バイアルに試料（生試料 3g，乾燥試料 1g）及び内部標準（IS）n‐ヘプタンを添加し，ヘッドスペース相を Twister で 40°C，2 時間サンプリングした。その後，Gerstel 社 TDS（加熱脱着システム），Agilent 社 GC/MS（6890/5973）により測定を行った。TDS 条件は，熱脱着温度：20°C(1min)‐60°C/min‐280°C(4min)，CIS 温度：-150°C(0.01min)‐12°C/sec‐280°C(5min)とした。GC/MS 条件は，カラム：HP-5MS(30m,0.25mm,0.25μm)，オーブン温度：40°C (3min)‐10°C/min ‐150°C(0min)‐20°C/min‐280°C (5min)，キャリアガス：ヘリウム 1.0 ml/min，トランスファーライン温度：250°C，イオン源温度：230°C，イオン化モード：EI，イオン化電圧：70 eV で測定した。また，同時にスニッフィングも実施した。

各香気成分の同定は，NISTデータベースによるマススペクトルと標準物質とのリテンションインデックスの一致，マススペクトルと文献のリテンションインインデックスの一致，データベースによるマススペクトルの一致のいずれかにより行った。

香気成分量は，各化合物のピーク面積をISの面積値で除した値を算出した。

２．２．３　カプサイシノイド含量

カプサイシノイド含量は，カプサイシン，ジヒドロカプサイシン，ノルジヒドロカプサイシンについて伊藤らの方法[2)]に準じ定量を行った。すなわちメタノール抽出後高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定をした。HPLC条件は，装置：Prominence（島津製作所製），検出：蛍光検出器（RF-20A）Ex280nm Em325nm，カラム：L-column2 ODS 4.6×150mm，カラム温度：40°C，移動相：アセトニトリル：1%酢酸＝1：1（V/V），流速：1ml/minとした。試薬は各カプサイシノイドについては，長良サイエンス㈱製，その他は和光純薬工業㈱製を用いた。

また，カプサイシン含有量を乾物あたりに換算するため，水分含量を70°C減圧5時間乾燥により測定し求めた。

３　結果及び考察

３．１　青トウガラシの乾燥及び色について

青トウガラシを利用しやすい乾燥品として用いるため，様々な乾燥処理条件を検討した。また，乾燥トウガラシとして，外観の色は重要な要素と考えられるため，各処理による色の違いを比較した。

表１に乾燥方法と青トウガラシ粉末の表面色，写真１に青トウガラシ乾燥粉末の外観を示す。天日乾燥はa^*値がプラス（＋）側（赤）で全体的には褐色であったが，他の乾燥処理ではa^*値がマイナス（－）側で緑色であった。通風，マイクロ波減圧，凍結乾燥は，従来の天日乾燥と比べ緑色を保持していた。天日乾燥は光にさらされている時間が長いため，緑色のクロロフィルが分解退色しやすいと考えられた。 凍結乾燥は，通風・マイクロ波減圧乾燥より明度が高く，a*がより－側（緑）であった。マイクロ波減圧乾燥は通風乾燥より乾燥時間が少なくてすむ利点があり，また色はより鮮やかで緑色が強かった。

表２にブランチングと青トウガラシ乾燥粉末の表面色を示す。乾燥前のブランチング処理により，L^*値（明度）が低く暗く濃い色に感じた。凍結乾燥処理区では，ブランチングにより彩度が高くなった。

表３に糖質の添加と青トウガラシ凍結乾燥粉末の表面色を示す。香気成分や色の保持等

表１　乾燥方法と青トウガラシ粉末の表面色

乾燥方法	乾燥温度	乾燥時間	色				
			L^*	a^*	b^*	彩度	色差
天日乾燥	常温	(2-3ヶ月)	53.5	7.2	28.9	29.8	対照(0)
通風乾燥	60°C	7 時間 30 分	65.6	-7.0	30.4	31.2	14.2
ﾏｲｸﾛ波減圧乾燥	50°C	50 分	65.9	-8.7	32.2	33.3	16.2
凍結乾燥	30°C	54 時間	72.7	-10.4	31.5	33.2	17.8

彩度 ($C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$), 色差:天日乾燥との色差
乾燥後粉末(1.5μメッシュ)にして測定

天日乾燥　通風乾燥

ﾏｲｸﾛ波減圧乾燥　凍結乾燥

写真１　青ﾄｳｶﾞﾗｼ乾燥粉末の外観

表２　ブランチングと青トウガラシ乾燥粉末の表面色

乾燥方法	ﾌﾞﾗﾝﾁﾝｸﾞの有無	色			
		L^*	a^*	b^*	彩度
通風乾燥	無	65.6	-7.0	30.4	31.2
通風乾燥	有	60.4	-4.2	31.3	31.5
ﾏｲｸﾛ波減圧	無	65.9	-8.7	32.2	33.3
ﾏｲｸﾛ波減圧	有	60.7	-6.5	30.8	31.5
凍結乾燥	無	72.7	-10.3	31.2	32.9
凍結乾燥	有	70.6	-10.7	33.3	35.0

彩度 $(C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2})$
乾燥後粉末（1.5μメッシュ）にして測定

表３ 糖質の添加と青ﾄｳｶﾞﾗｼ凍結乾燥粉末の表面色

糖質の添加	色				乾燥時間
	L^*	a^*	b^*	彩度	
なし	72.7	-10.3	31.2	32.9	54 時間
α-CD	76.2	-8.8	27.9	29.2	34 時間
β-CD	79.3	-8.6	26.6	28.0	34 時間
γ-CD	79.2	-8.8	25.9	27.4	34 時間
ﾄﾚﾊﾛｰｽ	75.9	-8.1	26.3	27.5	34 時間

彩度 $(C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2})$
糖質は，サンプル重量の 10%添加
乾燥後粉末（1.5μメッシュ）にして測定

表４ 青トウガラシ凍結乾燥品の保存と色

（約１年保存）

保存方法	ﾌﾞﾗﾝﾁﾝｸﾞ	糖の添加	色			
			L^*	a^*	b^*	彩度
コントロール	無	無	59.7	-7.4	24.2	25.3
常温遮光開放	無	無	62.0	1.8	28.4	28.5
常温遮光密封	無	無	66.1	-5.1	26.7	27.2
コントロール	有	無	63.0	-6.7	24.1	25.0
常温遮光開放	有	無	60.5	1.2	26.5	26.5
常温遮光密封	有	無	64.1	-2.9	24.1	25.4
コントロール	無	CD	61.3	-6.5	22.2	23.1
常温遮光開放	無	CD	64.3	0.3	27.5	27.5
常温遮光密封	無	CD	67.6	-4.9	24.9	24.2

彩度 $(C^*=(a^{*2}+b^{*2})^{1/2})$。1cm カットの凍結乾燥品を測定。
CD は α-CD をサンプル重量の 2%添加

のために糖質の添加を凍結乾燥で検討したところ，添加によりL^*値（明度）が高くなった。また，糖質の添加により乾燥時間が短縮された。糖質2%添加でも同様の傾向であった。

表４に青トウガラシ凍結乾燥品の保存と色について示す。乾燥品を袋に入れ遮光密閉保存すれば，緑色はやや弱くなりL^*値も高く明るくやや退色するが，常温でも１年間緑色が残っていた。しかし，開放の状態であると，a^*値が＋側となり褐変がすみやかに進んだ。緑色の成分はクロロフィルであることから，常温開放により乾燥品が吸湿しクロロフィルの分解が進む[3)]ことや，酸素存在下で褐変も進んでいること等が原因として考えられた。糖質添加の有無による色の変化の違いは見られなかった。

３．２　青トウガラシの香気成分について

３．２．１　トウガラシの品種・熟度と香気成分について

表５にトウガラシの品種・熟度と香気成分を示す。栃木三鷹の青トウガラシは，Hexanal，2-Isobutyl-3-methoxypyrazine等のグリーン様，β-Himachalene等のフローラル様などの香気成分が多数検出された。また，スニッフィングでは保持時間16.5分～19.0分付近でフローラル様の成分が多数検出された。

栃木三鷹の赤は青と比べグリーン様の成分が少なくなっていた。全体的には含量の増減はあるものの構成成分としてはほぼ同様の成分が検出された。

日光の青は，香気成分の種類及び含量とも栃木三鷹と比較し少なかった。グリーン様の香りがメインであり，フローラル様・甘い等の香り成分が少ない又は検出されなかった。栃木三鷹はより香気が強く，香りも豊富であった。

３．２．１　青トウガラシの乾燥と香気成分について

表５に青トウガラシ乾燥品と香気成分を示す。天日乾燥は他の乾燥と比較し，Limonene含量が高くなっており，主要なグリーン・フローラル様の成分等は少ない又は検出されず，全体的にも青トウガラシの香気が感じられなかった。天日乾燥以外の乾燥方法では，新鮮試料と比較すると香気のトータル含量は減少するもののグリーン・フローラル様の成分が比較的残存していた。通風乾燥・マイクロ波減圧乾燥・真空凍結乾燥では，その乾燥温度の影響か，乾燥温度の高い通風乾燥ほど干し草的な香気が感じられた。凍結乾燥品では干し草的香気は感じられず良好であった。

ブランチングの有無では，ブランチングを行うと(E)-2-Hexenal等のグーリン様の香気が減少した。また，CD添加し凍結乾燥したものについては，添加していないものと比較し成分によっては含量が高いものがみられたが，全体的な香気としては大きな違いがみられなかった。

３．４　青トウガラシのカプサイシノイドについて

トウガラシの辛味成分であるカプサイシンをはじめとしたカプサイシノイドは，香辛料としてのトウガラシの重要な成分である。また，辛味の付与のみでなくカプサイシンの体熱産生作用や減塩効果・ダイエット効果・抗酸化作用等の生理作用[7)8)]も報告されてい

表５　トウガラシの品種・熟度と香気成分及び青トウガラシ乾燥品と香気成分

No	化合物名	保持時間（分）	定性※1	香りの特徴※2	栃木三鷹青	栃木三鷹赤	日光青	青トウガラシ乾燥品				
								天日乾燥	通風乾燥	マイクロ波乾燥	凍結乾燥	ブランチング後FD
1	Hexanal	5.84	a	grass,	0.51	―	0.36	0.20	0.28	0.36	0.40	0.15
2	4-Methyl-1-pentanol	6.57	a	―	1.51	2.27	0.31	0.69	0.84	0.70	0.89	―
3	(E)-2-Hexenal	6.86	a	green, leaf	0.86	―	0.68	―	0.38	0.70	1.24	0.05
4	(z)-3-Hexenol	6.94	a	grass	0.08	―	―	―	―	―	―	―
5	1-Hexanol	7.20	b	resin, flower, green	0.17	―	0.06	0.28	―	―	0.20	―
6	α-Pinene	8.34	b	pine, resin	0.01	0.03	―	―	―	―	―	―
7	Camphene	8.62	b	camphor	0.03	―	0.01	―	―	―	―	―
8	β-Pinene	9.32	b	pine, resin	―	0.04	―	0.08	―	―	―	―
9	2-Pentylfuran	9.34	a	green bean, butter	0.17	―	0.18	―	0.06	0.15	0.05	0.03
10	Decane	9.44	a	―	―	―	―	―	1.12	1.75	1.20	0.99
11	Limonene	10.00	a	lemon, orange	0.05	0.01	0.16	17.30	―	0.07	0.08	0.03
12	(E)-β-Ocimene	10.11	b	sweet, herb	0.14	0.07	0.10	―	―	―	0.08	―
13	(Z)-β-Ocimene	10.30	b	citrus,herb,flower	3.40	3.22	1.59	0.37	―	0.19	0.47	0.24
14	Pentyl Butyrate	11.00	b	banana	0.28	0.14	0.01	―	0.04	0.09	―	0.10
15	Isopentyl 2-methylbutanoate	11.13	b	―	2.55	2.53	0.06	―	0.17	0.25	0.21	0.26
16	Isopentyl Isopentanoate	11.19	a	―	1.52	1.26	―	―	0.14	0.19	0.14	0.19
17	2,6-dimethyl-,2,4,6-Octatriene	11.61	c	―	0.18	0.15	0.04	―	―	―	―	―
18	Pentyl 2-methylbutanoate	11.70	b	apple	0.62	0.58	0.02	―	0.04	0.07	0.03	0.10
19	n-Hexyl isobutanoate	12.04	b	―	3.83	4.05	―	―	0.47	0.70	0.13	0.84
20	(E)-2-Nonenal	12.06	a	cucumber, fat, green	0.51	―	0.31	―	―	―	―	―
21	2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	12.38	a	earth, spice, green pepper	0.13	―	0.12	0.02	0.09	0.09	0.11	0.07
22	(Z)-3-hexenyl-2-methylbutanoate	12.43	b	herb, sweet	0.43	0.22	―	―	0.05	0.08	―	0.11
23	Dodecane	12.61	a	―	―	―	―	0.44	2.85	4.05	1.95	―
24	Methyl Salicylate	12.67	b	peppermint	0.17	―	0.97	0.03	―	―	0.46	―
25	(Z)-3-Hexenyl 2-methylbutyrate +(Z)-3-Hexenyl isovalerate	13.11	b	herb,sweet	1.65	1.65	―	―	0.12	0.31	0.05	0.27
26	Hexyl isovalerate	13.22	b	―	0.32	0.38	―	―	0.02	―	0.03	―
27	Hexyl n-valerate	13.87	b	―	0.15	0.14	―	―	―	―	―	―
28	Tridecane	14.01	a	―	0.11	0.12	―	0.01	―	0.01	―	―
29	Hexyl hexanoate	14.24	b	apple peel, peach	3.33	3.98	0.05	―	0.12	0.27	0.03	0.59
30	2-Methyltridecane	14.82	c	―	3.45	3.33	0.20	0.21	0.41	0.39	0.12	0.28
31	ylangene	15.05	c	―	1.61	2.26	―	0.08	0.25	0.23	0.03	0.19
32	Tetradecane	15.19	a	―	0.56	0.71	0.01	0.11	0.54	0.94	0.38	0.44
33	Unknown	15.38	―	―	0.23	0.21	―	0.07	0.02	0.04	0.02	0.04
34	Longifolene	15.46	c	woody	0.13	0.14	―	―	―	―	0.01	―
35	2-methyltetradecane	15.85	c	―	2.01	3.87	0.10	0.07	0.21	0.26	0.04	0.21
36	α-Himachalene	15.92	b	―	―	2.77	0.03	0.02	0.20	0.23	0.04	0.34
37	γ-Himachalene+Unknown	16.14	b	―	18.76	20.01	―	0.98	2.88	3.56	0.97	2.93
38	β-himachalene	16.31	b	flower、wood	0.68	1.41	0.03	―	0.25	0.30	0.06	0.11
39	10s,11s-Himachala-3(12),4-diene	16.40	c	―	2.80	4.18	―	0.16	0.47	0.58	0.11	0.50
40	2-Methylpentadecane	16.63	b	―	0.87	0.80	0.04	0.06	0.09	0.12	0.02	0.07
41	(Z)-7-Hexadecene	16.79	c	―	0.08	0.21	―	―	―	―	―	―
42	Hexadecane	16.91	a	―	0.35	0.40	0.01	0.03	0.07	0.09	0.04	0.04
43	Isoamyl Decanoate	16.98	c	banana fruity green	0.29	0.45	0.01	―	―	―	―	―
44	Oxacyclotetradecan-2-one	17.30	c	―	0.07	0.07	―	―	―	0.01	―	0.01
45	Octadecanal	17.47	c	―	0.07	0.07	―	―	―	―	―	―
46	1-Heptadecanol	17.51	c	―	―	0.06	―	―	―	―	―	―
47	Diisobutyl adipate	17.52	c	―	0.08	0.04	0.02	0.03	0.01	―	0.02	―
48	Heptadecane	17.59	a	―	0.32	0.33	0.03	0.09	0.06	0.04	0.02	0.02
49	2-Methylheptadecane	17.98	c	―	0.05	0.02	―	0.01	0.01	―	―	―
50	Octadecane	18.20	a	―	0.03	0.04	0.01	0.02	0.07	0.01	0.05	―
51	Nonadecane	18.75	a	―	0.03	0.04	0.01	0.06	0.04	―	0.09	―
52	Eicosane	19.27	a	―	0.02	0.03	0.01	0.01	0.04	―	0.09	―
53	Heneicosane	19.75	a	―	0.03	0.08	0.01	―	0.08	―	―	―
54	Docosane	20.21	a	―	0.02	0.04	0.02	0.01	―	―	0.02	―
55	Tricosane	20.65	a	―	0.02	0.04	0.01	―	0.04	―	0.06	―

・乾燥品以外の試料は生鮮試料。数値の香気成分量は，各化合物のピーク面積を IS の面積値で除して算出。

※1　a:NIST データベースによるマススペクトルと標準物質のリテンションインデックスの一致，b:マススペクトルと文献[4]のリテンションインデックスの一致，C:NIST データベースによるマススペクトルの一致

※2　文献[5)6)]より

表６　供試試料のカプサイシノイド含量
（mg/100g dry weight，平均値±標準偏，n=3）

試料名	ﾉﾙｼﾞﾋﾄﾞﾛｶﾌﾟｻｲｼﾝ	ｶﾌﾟｻｲｼﾝ	ｼﾞﾋﾄﾞﾛｶﾌﾟｻｲｼﾝ	計
栃木三鷹・青（乾燥用試料，H22.8 月採取）	24±1	166± 1	125± 2	316± 2
栃木三鷹・青（乾燥用試料，H22.9 月採取）	37±2	224± 8	163± 6	425±15
栃木三鷹・青（香気成分用試料，H21 産）	15±2	191±22	98±12	304±35
栃木三鷹・赤（香気成分用試料，H21 産）	17±1	171±11	99± 6	287±18
日光・青（香気成分用試料，H21 産）	4±1	25± 4	15± 2	45± 7

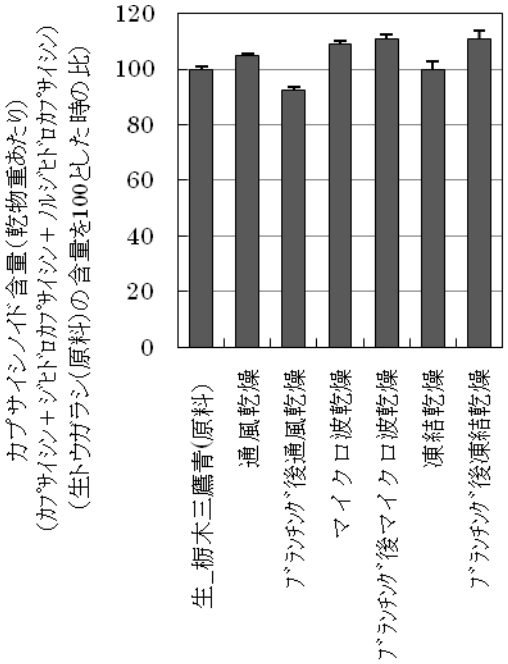


図１　青トウガラシの乾燥とカプサイシノイド含量の変化（1cmカット乾燥、n=3）

る。そこで，各試料のカプサイシノイド含量と乾燥での変化を測定した。

表６に各供試試料のカプサイシノイド含量を示す。栃木三鷹は，日光と比べ含有量が高かった。また，栃木三鷹の赤は青に比べやや低い値であった。同族体の含有比率は，サンプル間でほとんど変わらなかった。トウガラシのカプサイシノイド含量は，採取時期，栽培条件や品種等により違いがある[8)9)]といわれている。

図１に青トウガラシの乾燥とカプサイシノイド含量の変化を示す。ブランチングの有無，乾燥処理の違いによる明らかな増減の傾向が見られなかった。今回の乾燥方法や温度での含有量の変化はわずかであると考えられ，値の大小は果実内部の種子が着生している胎座表面組織でカプサイシノイドが合成される[9)]ことから，トウガラシを1cmカットし乾燥したことによる，内容物の処理のばらつきの影響などが考えられた。

４　おわりに

栃木県産トウガラシの香気成分・色・辛味の特徴把握を行うとともに，青トウガラシ乾燥品を試作し評価した。乾燥方法を選択すれば，原料の色・香気を保持した乾燥品ができ，様々な加工食品等へ添加利用できると考えられた。

参考文献

1) 栃木県輸出とうがらし生産販売連絡協議会：栃木の唐がらし，10-12 (1971)
2) 伊藤和子，吉岡航平，山﨑公位：栃木県産業技術センター研究報告，3，39-42 (2006)
3) 木村進，中林敏郎，加藤博通　編著：食品の変色の化学，光琳，176-177(1995)
4) Foreo M.Daniel et al: Flavour Fragr,24 (1) ,25-30 (2009)
5) http://www.flavornet.org/flavornet.html
6) Luning Pieternel A. et al: J Food Sci ,60 (6) ,1269-1276 (1995)
7) 岩井和夫，河田照雄：辛味成分の食品機能，幸光生館，97-129(2000)
8) 岩井和夫，渡辺達夫編：トウガラシ 辛味の科学，幸書房(2000)
9) 南峰夫ら：信州大学農学部紀要，35(1)，45-49(1998)

V 経常研究

General Research

炭素繊維強化プラスチックのレーザー微細加工

近藤　弘康*

Laser Microfabrication of Carbon Fiber Reinforced Plastic

Hiroyasu KONDO

優れた比強度・耐薬品性を持つ炭素繊維強化プラスチックは，その優れた特性により航空宇宙産業・自動車産業などに利用が拡大している。しかし，現在加工方法として主に用いられている切削加工やウォータージェット加工では，工具摩耗やノズル径の制約により微細部位の継続的な加工は困難である。そこで本研究では，微小領域に継続した加工を行えるレーザー加工に着目し，CO_2 レーザーと YAG レーザーを用いて，炭素繊維強化プラスチックのレーザー加工実験を行った。その結果，各レーザーの加工特性の知見が得られ，厚さ 0.4mm の CFRP に対して 0.3mm 幅の良好な加工を実施することが出来た。

Key Words : CFRP，レーザー加工，CO_2レーザー，YAGレーザー

１　はじめに

近年，環境負荷低減の要求により，製品の軽量化を目的とした新材料の研究が進められている。その中でも炭素繊維強化プラスチック（以下，CFRP）は，優れた比強度・耐薬品性を持つため，航空宇宙産業や自動車産業などに利用が拡大している。現在，CFRP の加工は主に超硬工具やウォータージェットを用いて行われている。しかし，超硬工具による加工では，工具摩耗の進行により加工面にバリ・剥離が生じるため，小径の工具を用いたとしても微細部分の精度に問題が生じる。また，ウォータージェットの加工では，高圧の水を 0.2~1.0mm のノズルから噴射し切断を行うため，ノズルの径よりも小さい部位の加工は不可能である。加えて水に研磨剤であるガーネット粉末を混合し材料に噴射するため，排液処理の問題も生じる。

そのため本研究では，0.2mm 以下の加工を継続的に行えるレーザー加工に着目し，CO_2 レーザーと YAG レーザーを発振機に持つ二種類のレーザー加工機を用いて加工実験を行い，各レーザーの加工特性の評価を行った。そして，加工実験の結果，熱影響の少ない良好な加工面が得られた YAG レーザーを用いて，0.4mm 厚の CFRP の切断手法の検討を行ったため，その内容を報告する。

２　研究の方法

CO_2 レーザーを発信機に持つ三次元レーザー加工機（㈱日平トヤマ製 TLM-408C-40F）と，YAG レーザーを発信機に持つ短波長レーザー加工機（シグマ光機㈱製，発信機 コヒレントジャパン㈱製 Avia 355-7HP）を用いて，厚さ 0.4mm，1.0mm，2.0mm の熱硬化性 CFRP に対して直線加工を行った。各加工機の仕様を表１，２に示す。そして，デジタル顕微鏡（キーエンス㈱製 VHX-100）を用いて加工面の観察を行い，付属の寸法測定機能を用いて，加工幅・熱影響幅などの計測を行った。

表１　三次元レーザー加工機仕様

最大出力	4000W
送り速度	最大 30000mm/min
繰り返し周波数	1 ～ 2000Hz
デューティ	1 ～ 100 %
レーザー発振器	CO_2 レーザー

表２　短波長レーザー加工機仕様

平均出力	7W
送り速度	最大 18000mm/min
繰り返し周波数	50kHz 以上
パルス幅	35ns 以下(60kHz 時)
レーザー発振器	YAG レーザー
波長	354.7nm

３　結果及び考察

３．１　CO_2レーザーのCFRP加工

３．１．１　送り速度と熱影響幅の関係

三次元レーザー加工機を用いて，送り速度を変えて厚さ 0.4mm の CFRP を加工した結果を図１に示す。ま

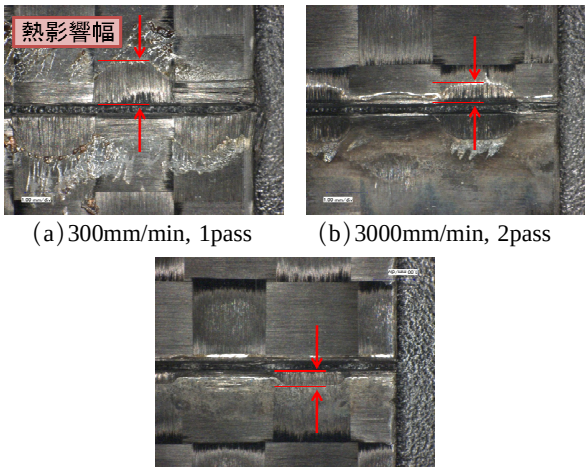
*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

た，その時の加工条件を表３に示す。

図１の加工面に着目すると，レーザーが通過した近傍で樹脂が蒸発し炭素繊維の露出が見られる。これは加工に用いた CO_2 レーザーでは，レーザーの入射時間であるパルス幅が 250μs と長く，加工面に過度の熱が加わったためと考えられる。そのため加工面の入射エネルギーを抑えるため，送り速度を大きくして加工を行ったところ，切断まで複数回の加工が必要であったが熱影響の低減を行うことができた。また，図１のとおり樹脂が蒸発し炭素繊維が露出した部分を熱影響幅とし，送り速度と熱影響幅の関係を図２に示す。その結果，送り速度が大きいほど熱影響幅を小さくできることがわかる。

３．１．２　被削材の厚さと加工条件

1.0，2.0mm 厚の CFRP を表４の条件で加工した結果を表５に示す。厚さ 1.0mm の CFRP に対して 900W, 300mm/min の条件で加工を行ったところ 1 回の加工で切断が行えたが，3000mm/min に送り速度を大きくすると 20 回以上繰り返し加工を行っても切断はできなかった。これはレーザー出力に対して板が厚いため，焦点位置からレーザー光が遠ざかる時，レーザー光が拡散し CFRP の切断に十分な熱量が得られなかったためと考えられる。そのため，繰り返し加工を行っても切断が行えなかった条件に対して，切断が可能な出力の検討を行った。その結果送り速度 15000mm/min では，厚さ 1.0mm の CFRP に対して出力 1500W，厚さ 2.0mm の CFRP に対して出力 2500W が必要であった。また，切断が行えた条件を用いて送り速度と熱影響幅の関係を図３に示す。その結果，大きい送り速度では切断に高出力が必要となるが，送り速度小・低出力の条件よりも熱影響幅は低減できることがわかる。



(a)300mm/min, 1pass　(b)3000mm/min, 2pass

(c)15000mm/min, 7pass

図１　0.4mm 厚 CFRP の CO_2 レーザー加工面

表３　0.4mm 厚 CFRP の CO_2 レーザー加工条件

レーザー出力	900W
送り速度	300, 3000, 15000mm/min
アシストガス	窒素 0.7MPa
ノズル径	3mm
繰り返し周波数	2000Hz
パルス幅	250μs
焦点位置	0mm

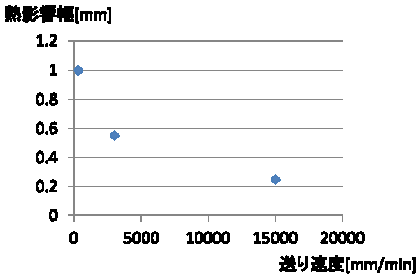


図２　送り速度と熱影響幅の関係（厚さ 0.4mm）

表４　1.0，2.0mm 厚 CFRP の CO_2 レーザー加工条件

レーザー出力	900, 1500, 2000, 2500W
送り速度	300, 3000, 15000mm/min
アシストガス	窒素 0.7MPa
ノズル径	3mm
繰り返し周波数	2000Hz
パルス幅	250μs
焦点位置	0mm

表５　1.0，2.0mm 厚 CFRP の加工結果

板厚 [mm]	加工条件			切断の可否
	送り速度 [mm/min]	出力 [W]	加工回数 [回]	
1.0	300	900	1	○
	3000	900	20	×
	3000	1500	3	○
	15000	900	50	×
	15000	1500	10	○
2.0	300	900	3	○
	3000	1500	10	×
	3000	2000	5	○
	15000	2000	40	×
	15000	2500	12	○

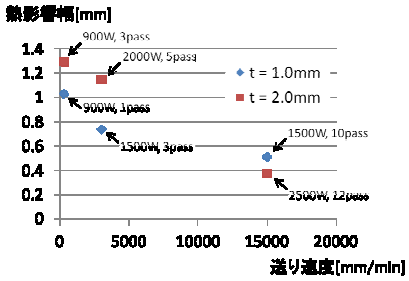
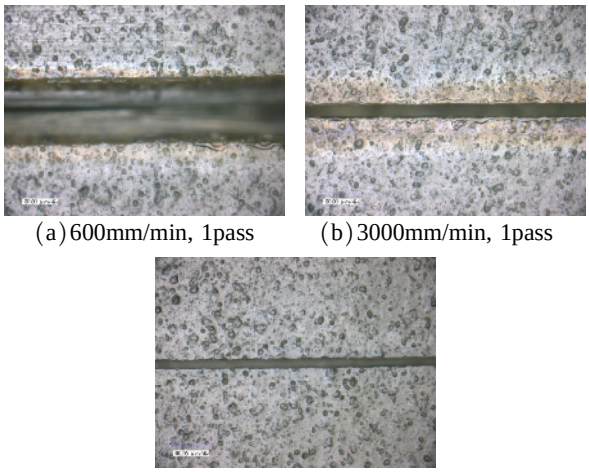


図３　送り速度と熱影響幅の関係（厚さ 1.0，2.0mm）

３．２　YAGレーザーのCFRP加工

短波長レーザー加工機を用いて，送り速度を変えて厚さ 0.4mm の CFRP を加工した結果を図４に示す。また，その時の加工条件を表６に示す。加工結果を見ると送り速度に関わらず，繊維の露出のない良好な加工が行われていることがわかる。これは，加工に用いた YAG レーザーのパルス幅が 35ns と短く，熱拡散が起こる前にレーザー照射が終わるためと考えられる。また，レーザー出力[W]÷送り速度[mm/s]で単位距離あたりの入射エネルギー[J/mm]を算出し，入射エネルギーと加工幅・加工深さの関係を図５に示す。それにより，YAG レーザーを用いて，加工幅・加工深さともに入射エネルギーに比例した加工が行えることが確認できる。

しかし，今回の加工では焦点位置のズレによる熱影響部の出現や，ステージの振動による加工ラインの乱れが見られた。製品加工を行う場合はこの問題を考慮する必要があると考えられる。



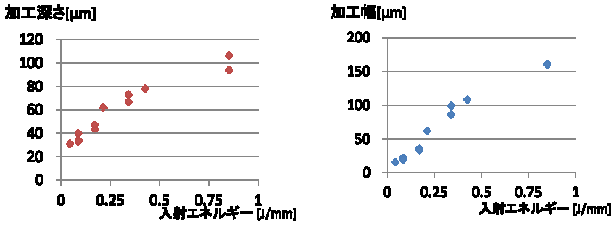
(a)600mm/min, 1pass　(b)3000mm/min, 1pass

(c)6000mm/min, 1pass

図４　0.4mm 厚 CFRP の YAG レーザー加工面

表６　0.4mm 厚 CFRP の YAG レーザー加工条件

レーザー平均出力	900W
送り速度	600, 1200, 1500, 2400 3000, 6000, 12000mm/min
アシストガス	なし
繰り返し周波数	60kHz
パルス幅	35nsec
焦点位置	0mm



(a)入射エネルギーと加工幅　(b)入射エネルギーと加工深さ

図５　入射エネルギーと加工幅・加工深さの関係

３．３　微細加工手法の検討

熱影響の少ない良好な加工面が得られた YAG レーザーを用いて，0.4mm 厚の CFRP の切断手法の検討を行った。YAG レーザーの加工実験結果では，レーザー出力が低く，繰り返し加工を行っても 0.1mm 程度の加工深さしか得られなかったため，図６に示すようにレーザーの照射位置を少しずつずらし加工入り口を広げ，段階的に深溝を加工できる多段加工手法を考案し，加工を行った。その結果を図７に示す。5pass を 1 セットとし上から 5，4，3，2，1 ラインの 5 段合計 20 ラインの加工を行い，0.4mm 厚の CFRP に対して入口側 0.30mm，出口側 0.13mm の加工を実施できた。また，熱影響幅は 0.02mm 程度であり，CO_2 レーザーと比較して良好な切断面が得られた。

しかし，今回の結果では，入口側と出口側で加工幅に 2 倍以上の差が出る加工となった。これはレーザー照射のオフセット距離や，各段の深さを検討することで，改善できると考えられる。

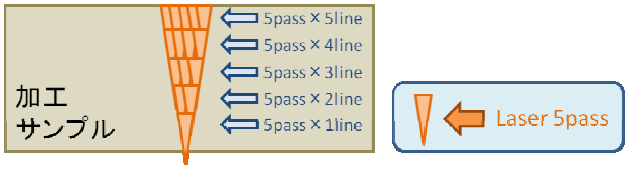


図６　多段加工模式図

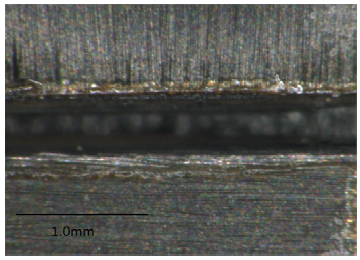


図７　多段加工結果

４　おわりに

本研究では，CO_2 レーザーと YAG レーザーを発振機に持つ二種類のレーザー加工機を用いて CFRP の加工実験を行い，各レーザーの加工特性の評価を行った。そして良好な加工面が得られた YAG レーザーを用いて微細加工手法の検討を行った。

得られた結果は下記の通りである。

・CO_2 レーザーでは，送り速度は大きく，レーザー出力はサンプルの切断が可能な範囲で最も低くすることで，熱影響を低減できる。

・YAG レーザーでは，送り速度に関わらず熱影響の

少ない加工が行える。加えて，入射エネルギーに比例した加工幅・加工深さが得られる。

・YAG レーザーを用いて多段加工を行い，厚さ 0.4mm の CFRP に幅 0.3mm の良好な切断加工を行えた。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり，短波長レーザー加工機の借用にご協力いただいた光融合技術イノベーションセンターの皆様，そして装置の操作方法や加工条件についてご指導いただいた宇都宮大学オプティクス教育研究センター早崎教授と研究室の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

1）新井武二： "レーザー加工の基礎工学" 丸善，(2007)

2）加工事例ネットワーク： "CO_2 レーザーによる CFRP の切断-炭化層幅の減少-" 加工事例ネットワーク，(2011)

KEIRIN

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

経常研究

Ｘ線ＣＴスキャンによるリバースエンジニアリング技術の高精度化

江面　篤志*

Improvement of Reverse-Engineering with X-ray Computed Tomography

Atsushi EZURA

これまでの依頼試験や技術相談，持ち周り測定結果により，Ｘ線ＣＴスキャンを用いた寸法測定の誤差要因として，撮影された断面データから３Ｄモデルを作成する際の二値化にかかわるしきい値設定が大きく占めていることがわかっている。しきい値は３Ｄ変換ソフトウエアの自動設定機能により決定しているが，その場合の誤差は100μm程度にも及ぶ。本研究では，ボール状の基準器を用いて逆算的にしきい値を求める手法を提案した。その結果，測定誤差が10μm以下となる高精度測定が実現した。

Key words ： リバースエンジニアリング，X線CTスキャン，測定精度，３Ｄモデル生成

１　はじめに

近年，自動車や航空産業界などで先進的な意匠を盛り込んだ製品が目立つようになってきている。そういった意匠を設ける目的には，使い勝手を追求したものや，機能を付加したもの，新たな消費者の獲得を狙ったものなど様々であるが，より複雑な形状を持った部品が要求されている。このため，従来の２次元的な発想ではその要求に応えきれなくなっており，３次元的な発想，考え方がより重要となってきている。さらに，近年のＩＴ化，デジタル化と相まって３ＤＣＡＤの普及が進み，３次元モデルの利用も急速に進んでいる。具体的には，ＣＡＭを用いた加工プログラムの作成や，ＣＡＥを用いたシミュレーションなど，加工機や試験機を占有せずに実行できるため生産コストを削減するための有効な手段として取り入れられている。

通常，３次元モデルは３ＤＣＡＤ上で設計され，作成されてきた。しかし，モデル化対象物が実物しか存在しない場合は実物を測定することでモデル化を試みてきたが，前述のとおり部品が複雑化するにつれて，測定にかかる時間は増大し，コスト削減に繋がらないケースが出てくるようになった。そこで，ステレオカメラやレーザーを用いた非接触多点測定機の出現により，短時間での測定が可能になった。これが実物から図面を作製し同じ物を製作するリバースエンジニアリングと呼ばれる技術の発祥である。

しかし，従来，リバースエンジニアリングに用いられる測定機は光学式のものが多く，表面に現れない内部や，レーザーの当たらない入り組んだ形状など，測定できない案件が多い。そこで，近年注目を浴びているＸ線を用いた非破壊測定を導入することで，従来，モデル化が不可能であった製品の測定が行われ始めているが，その測定精度や測定条件など，確立していない要素は多く，本格的な普及には至っていない状況である[1)]。

そこで，本研究では，図１に示すＸ線ＣＴスキャン（㈱島津製作所　SMX-225CT/SV）を用いたリバースエンジニアリング技術の確立を目指し，その測定精度の検証を行う。さらに三次元座標測定機を併用することで測定の高精度化を図り，当センターでのリバースエンジニアリング技術の向上を目指す。

図１　Ｘ線ＣＴスキャン外観図

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

2　研究の方法

Ｘ線ＣＴスキャンを用いた測定では，取得した断面データを３Ｄモデルに変換する際に，モデルの二値化のためのしきい値による誤差が大きく影響する。現状では，

そこで，三次元座標測定機（㈱ミツトヨ　LEGEX9106，以下，CMM）を使用し，高精度に値付けされた基準器に合わせ，しきい値を決定することで，高精度測定につなげることを試みた。

用意した基準器は，図２(a)に示すような単結晶ルビー製球である。CMMによる直径値は4.0003mmであった。この基準器により決定したしきい値を用いて，図２(b)に示す，ルビーと類似の組成を持つアルミナ（Al_3O_2）製円柱（CMMによる直径の測定値は5.011 mm）と，図２(c)に示す鉄製円柱（CMMによる直径の測定値は6.213mm）を測定した。

(a)ルビー製基準球　(b)アルミナ製円柱　(c)鉄製円柱

図２　本研究で用いた試料

3　結果と考察

３．１　しきい値の決定

基準器として用意したルビー製球を，しきい値を34800から35650まで変化させて直径値の測定を行った。この結果に基づいた測定値の変動を図３に示す。図４に示すように，しきい値を34800としたときの３Ｄモデルでは，球の輪郭がはっきり表示されず，測定不能となってしまった。一方，図５に示した，しきい値を35650とした場合の３Ｄモデルは球が消失してしまい，前述と同様に測定不可能となってしまった。しかし，図６に示すように，しきい値を35000とした場合には，球形が表示され測定を実施することができた。この時，測定値は4.076mmであり，CMMでの測定値の差異は76μmとなった。また，しきい値を35600とした場合には測定値が3.915mmとなり，CMMによる測定値とは85μmも小さくなってしまった。この時の３Ｄモデルを図７に示す。このように大きく見た目が変わらなくても測定値が161μmも変動してしまうことがわかった。

一方，図３より，しきい値と測定値は比例の関係があり，Ｘ線ＣＴスキャンから得られる測定値とCMMにより得られる測定値が一致するしきい値が35200であることが分かった。

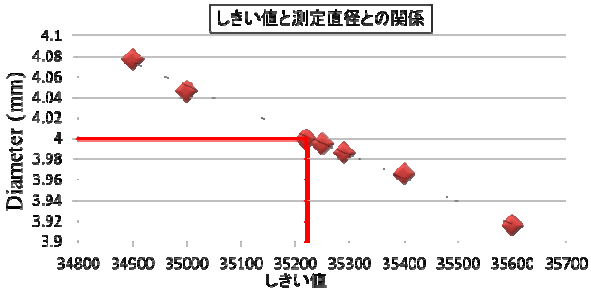


図３　しきい値が測定値に及ぼす影響

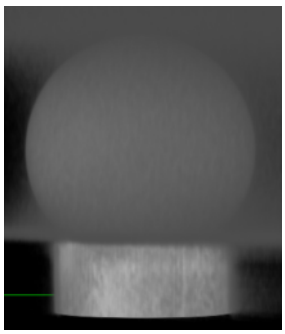


図４　しきい値を34800とした時の３Ｄモデル

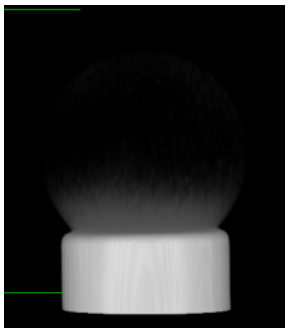


図５　しきい値を35650とした時の３Ｄモデル

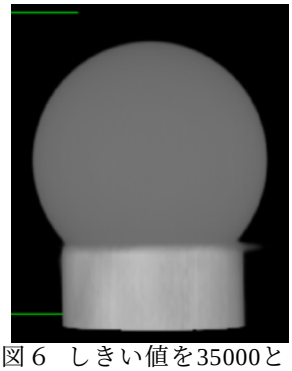


図６　しきい値を35000とした時の３Ｄモデル

図７　しきい値を35600とした時の３Ｄモデル

３．２　アルミナおよび鉄製円柱の測定

前章で求めたしきい値を用いて，アルミナおよび鉄製円柱の測定を行った。

その結果，アルミナ製円柱は，5.003mmであった。CMMによる測定値が5.011mmであったので，測定値の差異は8μmであり，非常に高精度な測定が可能となることがわかった。

同様に鉄製円柱の測定を行ったところ，測定結果は6.254mmとなり，CMMによる測定値が6.213mmであったので，その差異は41μmとなってしまい，高精

度測定は実現しなかった。これは，アルミナの密度が3.9g/cm^{3}であるのに対して，鉄はおよそ2倍の7.9 g/cm^{3}である。Ｘ線ＣＴスキャンによる断面画像は，物質の持つＸ線の吸収率の差異の分布をグレースケールで表示したものである。Ｘ線吸収は，物質中の電子とＸ線の相互作用の結果であり，電子数が多くなるほど，Ｘ線吸収率は増加する。つまり，物質の密度よって，断面画像に表示される濃淡が異なってしまう。このことにより，基準器と密度の異なる物質に対しては，本研究で提案したしきい値決定法は適用できないことが分かった。よって，異なる密度を持つ測定物に関しては，類似の組成を持つ基準器を用意しなければならないことが分かった。

４　おわりに

本研究では，Ｘ線ＣＴスキャンを用いて，リバースエンジニアリングを行う際の３Ｄモデルを取得する際の二値化のためのしきい値の設定方法について，提案を行い，測定精度の検証を行った。

以下に得られた結論をまとめる。

1) 基準器としてルビー球を準備し，既知である直径値に合わせてしきい値を決定することができた。
2) 前述で決定したしきい値を用いて，アルミナ製円柱の測定を行ったところ，CMMとの測定値差が8μmとなり，高精度測定が達成できた。
3) 同様の手法を用いて鉄製円柱を測定したところ，CMMとの測定値差が41μmとなり，測定精度の向上は見られなかった。これは，測定物の密度差によるＸ線の吸収率の差によるものと考えられる。

参考文献

1) J.P.Kruth, M.Bartscher, S.Carmignato, R.Schmitt, L.Chiffre, A.Weckenmann: Computed Tomography for Dimensional Metlogy, CIRP Annals - Manufacturing Technology,60(2011), 821

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

経常研究

振動試験における共振箇所発見へのインテンシティ技術転用

上 野　貴 明 *

Detection of Resonance Point by Sound Intensity in Vibration Test

Takaaki UENO

振動耐久試験は，自動車産業，航空宇宙産業では必要不可欠な試験であり，その他，輸送や地震等による揺れへの対策として，あらゆる製品に必須項目となる。一般的に振動時の共振現象は，加速度センサを構造体に取り付けて測定する。本研究では，マイクロフォンを使用することで非接触に共振現象を捉えることが可能か，また音響インテンシティ測定により共振箇所を検出できるかを検討したので，この結果を報告する。

Key Words ： 音響インテンシティ，マイクロフォン，FFT

１　はじめに

振動試験はISO，JIS等の規格で定められており，自動車産業，航空宇宙産業，その他の製品においても重要な試験の一つである。また近年の地震被害により，その関心はより高まっている。

この振動試験で問題となるのが共振現象である。共振時には大きな力が構造体にかかることで，騒音を発したり破損したりする恐れもあり，大きな事故に繋がる深刻な問題となっている。企業では，共振時の力にも耐える剛性や，共振を避ける構造体など多くの対策が練られている。当センターの振動試験（依頼試験）において，依頼された構造体への加速度センサの取り付けは，試験依頼者の指定箇所となる。しかし，共振箇所の選定が困難な場合も多く，共振箇所を検出したいという声が非常に多い。

構造体の共振箇所の検出には，インパルスハンマと加速度センサを用いた手法が一般的である。しかし構造体の大きさによっては測定箇所が多く，加速度センサの取り付け，取り外しが大変であること，インパルスハンマの取り扱いに知識と技術を要することなど，企業現場で導入するとなると時間やコスト，人材育成が必要となる。また，当センターで行っている振動試験と加速度センサの組み合わせによる手法においても，加速度センサの取り付け，取り外しの問題は変わらないため，共振箇所を検出するとなると多くの時間と手間を要する。

本研究では，共振時に発生する振動からの異音に注目し，マイクロフォンを用いることで設置作業を簡素化する。また，集音した波形を信号解析することで共振の特徴音を捉えることが可能か，また三次元音響インテンシティプローブを用いて音をベクトル化することで，構造体の共振箇所が検出できるかを検討する。

２　研究の方法

２．１　片持ち梁モデルによる測定環境の構築

本研究は半無響室内に測定環境を構築して測定を行う。実験にはエミック製の加振機を用い，加振対象として幅300mm，厚さ1mmのSUSを使用して片持ち梁モデルを作製する。試験条件を表１に示す。

表１　測定環境と試験条件

加振機	小型振動試験装置 514－A（エミック）
加振対象	SUS（幅300mm，厚さ1mm）
取り付け方法	片持ち梁
梁の長さ	100mm，300mm，500mm
加振周波数	10Hz～1000Hz
掃引時間	10min（対数掃引）
加振加速度	9.8m/s^2（片持ち梁の固定端加速度）
加振方向	垂直方向

共振時の加速度測定は，片持ち梁の自由端で行う。設置状況を図１に示す。

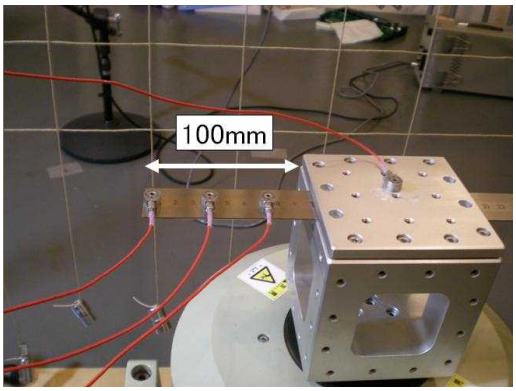


図１　構築した片持ち梁モデル（梁の長さ100mm）

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

２．　２　マイクロフォンによる集音環境

共振時の振動から発生する異音を解析するためにマイクロフォンを用いる。実験条件は表１から以下の項目を変更し実験条件とする。

梁の長さ：梁無し，100mm，300mm，500mm

梁の自由端から50mmの位置にマイクロフォンを設置する。設置状況を図２に示す。

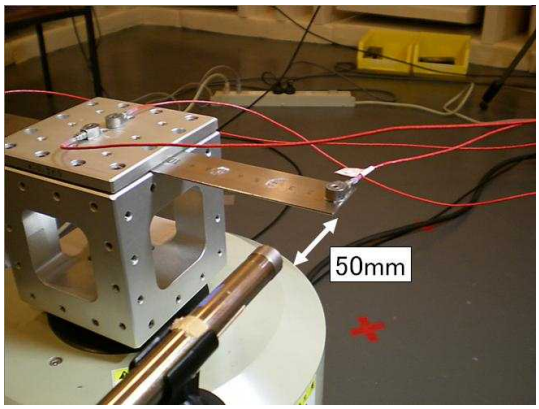


図２　マイクロフォンの設置（梁の長さ100mm）

２．　３　三次元音響インテンシティ測定の環境

三次元音響インテンシティ測定を行うために梁の側面から300mm離した位置に測定面を構築する。

測定面を縦400mm，横500mmとし，100mm間隔で区切ることでインテンシティプローブの測定点を20箇所とした。設置状況を図３に示す。実験条件はマイクロフォンで集音した結果から採用する。

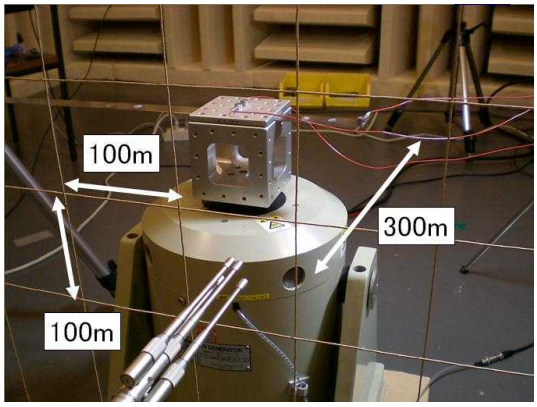


図３　三次元音響インテンシティ測定の環境

３　結果および考察

３．　１　加速度センサによる片持ち梁の共振測定結果

片持ち梁の自由端に取り付けた加速度センサの測定結果を図４に示す。

梁の長さ100mm，300mm，500mmにおける共振周波数を以下に示す。

- 100mm：52.9，336.7，972.1　　（数値の単位：Hz）
- 300mm：49.6，139.8，278.1，466.8，705.5，993.3
- 500mm：18.2，52.8，104.3，173.0，259.9，364.8，487.4，627.5，788.3，966.1

10Hz～1000Hz間で加振した場合，100mmで3箇所，300mmで6箇所，500mmで10箇所の共振周波数を確認することができた。

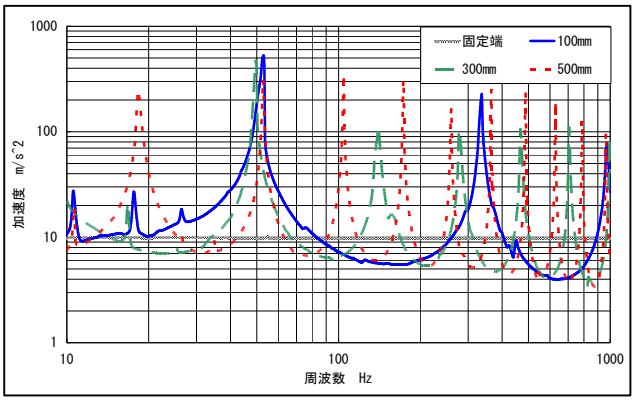


図４　片持ち梁の共振加速度測定結果

３．　２　マイクロフォンによる振動音の周波数解析

片持ち梁から発生する振動音をマイクロフォンで集音し，FFT解析結果を時系列化した。結果を図５～８に示す。縦軸を周波数，横軸を時間，カラーで音圧レベルを表示した。

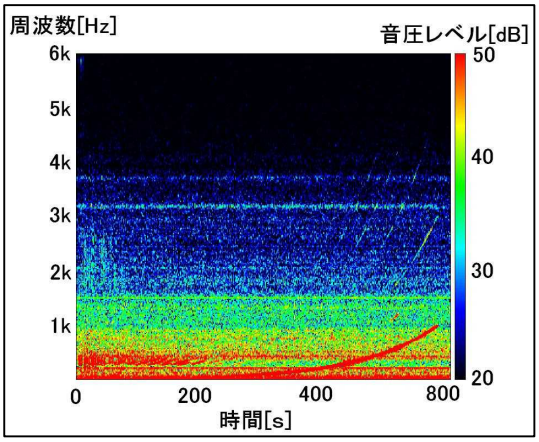


図５　梁無しのFFT解析

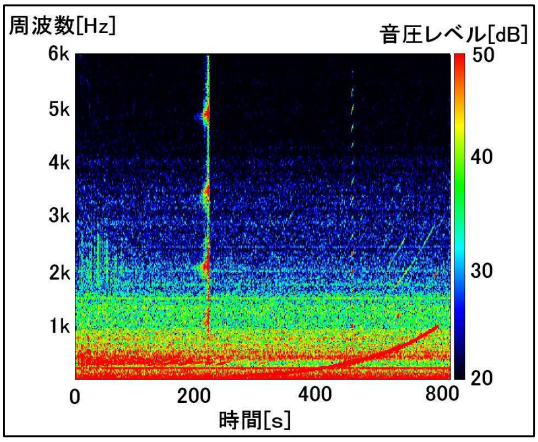


図６　梁100mmのFFT解析

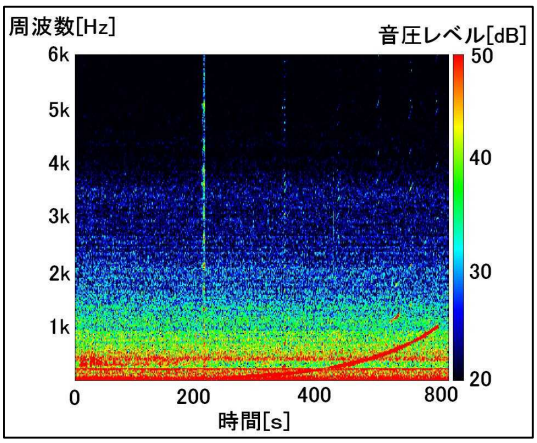


図７　梁300mmのFFT解析

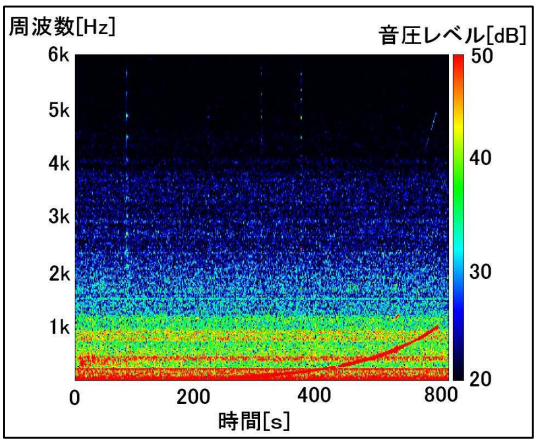


図８　梁500mmのFFT解析

図５の梁無し測定は測定環境における暗騒音を測定した。加振機を10Hz～1000Hzまで掃引した振動音（50dB以上）が，時間経過と共に1000Hzへと向かい曲線を描いている。その他，測定器の冷却ファンや，駆動音が定常音として2kHz以下に集中している。

図６～図８には解析グラフには，音圧レベルが密集し縦線を構成する時刻が数箇所確認できる。特に図６の240s（振動周波数50Hz）付近では，50dB以上のレベルの高い縦線がはっきりと確認できる。

縦線が確認された時刻における加振周波数と３．１の測定結果で得られた共振周波数が一致することが認められた。よって，梁が共振している時の振動音であると推測される。ただし，マイクロフォン測定で確認できる共振周波数は，100mmで2箇所，300mmで6箇所，500mmで4箇所となり，直接振動を検出する加速度センサに比べ，空間を伝わる音波では信号の減衰が問題となる。

ここで重要となる点は，共振時の振動音が2kHz以上においても音圧レベルが高いということである。2kHz以下においては定常音の音圧レベルが高く，共振時の振動音が埋もれている。しかし，2kHz以上であれば定常音の音圧レベルが低く，共振時の振動音を検出することが可能である。よって，三次元音響インテンシティの測定条件では2kHz以上の周波数を対象とする。

３．３　三次元音響インテンシティ測定

３．２の測定結果より，表１から以下の項目を変更し実験条件とする。

- 梁の長さ：100mm
- 加振周波数：51.9Hz（周波数一定）
- 掃引時間：なし（周波数一定で測定中の稼動とする）

三次元音響インテンシティ測定の結果による音圧マップを図９，ベクトルマップを図１０に示す。

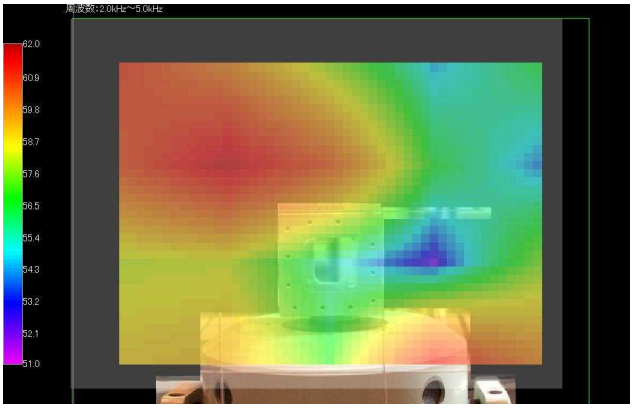


図９　インテンシティ測定による音圧マップ

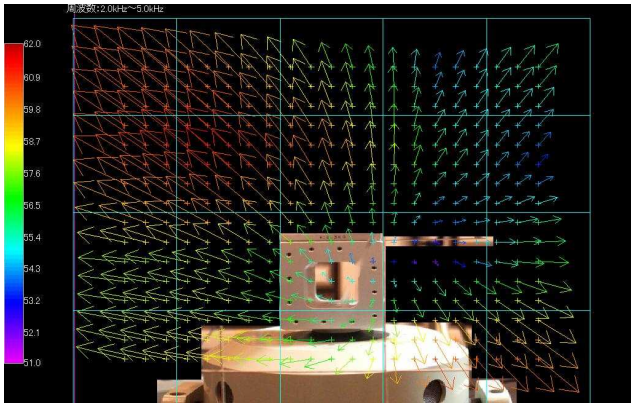


図１０　インテンシティ測定によるベクトルマップ

図９の音圧マップからは，マップ左上と右下に62dB以上の高い音圧レベルを確認できるが，梁の存在する付近は音圧レベルが小さい。しかし，図１０のベクトルマップからは音圧レベルの強弱に関わらず，ベクトルが梁から放射状に伸びていることが分かる。よって，梁が共振箇所であることが一目で確認することができた。

４　おわりに

本研究では振動における共振現象と共振箇所を，マイクロフォンを用いた信号解析と三次元インテンシティプローブを用いたインテンシティ測定により検出可能かを検討し，以下の結果が得られた。

１）片持ち梁が共振で発生する振動音は，加振周波数以外にも幅広い周波数が内包されていることが解析結果から得られた。よってFFT解析を時系列化することで，共振現象を

捉えることができた。

２）FFT解析結果から2kHz以上の周波数のみを測定対象にしたところ，インテンシティ測定によるベクトルマップが梁を中心に放射状を描いており，共振箇所が梁であると推察される。

参考文献

1) F.J.Fahy　著者，橘秀樹　訳者：〝サウンドインテンシティ″㈱オーム社(1998)

2) 藤田勝久：〝振動工学″森北出版㈱，(2005)

経常研究

外装用木質建材の耐久性に関する調査Ⅱ（第２報）

常盤　茂*

Evaluation of Exterior Paint film by the Weathering Tests in Utsunomiya Ⅱ (2nd Report)

Shigeru TOKIWA*

外装用木質建材に使用される保護塗料の耐久性について調査を行った。本県気象下での暴露試験による劣化状況を把握するとともに，促進耐候試験との対応を検証した。油性塗膜の耐久性を継続調査するとともに，水性塗膜の試料を追加して耐久性を調査した。その結果１）油性塗料との優劣差は認められず，塗料の種類による性能差が目立って見られた。２）保護機能の限界時期は，色彩変化とはっ水度の低減傾向から推定できると見られた。

Key Words 木材保護着色塗料,水性塗料,屋外暴露耐候性,促進耐候性

１　はじめに

木質材料の表面保護に使用される塗料は，屋外用においても低VOC化が求められ，油性塗料に加えて水性塗料の供給が増えつつある。こうした傾向の中で，保護材の耐久性を客観的に示した資料の提供は少ない。このため，用途に適合する塗料選択や保守への対応指針が得にくい状況にある[1)]。前報に続き，本県の気象下での使用に指針を得るため，暴露試験および促進耐候試験による耐久性能を調査した[2)3)4)]。

前年度に水性塗料を主に追加選択して暴露試験を開始した試料について，キセノンランプ法による促進耐候試験を実施し，双方の劣化の傾向を比較検討した。

また，これまでに実施した油性塗料を主とする試料の色差，はっ水度，表面観察による劣化傾向を踏まえて，塗料ならびに塗膜の種類による影響，劣化の促進効果，塗り替え時期の評価等について検証を行った。

２　研究の方法

２．１　供試材料

ヒノキ（chamaecyparis obtusa ENDL.）柾目材を基材とし，Table １に示す油性塗料を主とする木材保護着色塗料について継続して調査した。Table 2に示す水性塗料を主体とする５種類の木材保護着色塗料を追加選択し，２回の刷毛塗り塗装により試料を作成した。各塗料につき５試験片を塗装して試料とした。キセノンランプ法による促進耐候性試験に用いた試験片の試験片寸法は，70mm（R:半径方向）×150mm（L:繊維方向）×12mm（T:接線方向）である。

Table 1.　Wood protection paint mainly Oil Paint

No.	Type	Diluent	Coat	Enviroment
A	Film forming	Water-based emulsion	1package/2coat	F☆☆☆☆
B	Semi film	Water-based	1package/2coat	F☆☆☆☆
C	Semi film	Natural Oil	1package/2coat	―
D	Semi film	Natural Oil	1package/2coat	F☆☆☆☆
E	Semi film	Oil paint	1package/2coat	―
F	Penetrating	Oil paint	1package/2coat	F☆☆☆☆
G	Penetrating	Oil paint	1package/2coat	―
H	Semi film	Oil paint	under+finish coat	―
I	Base-wood : HINOKI Nofinished			

Table 2.　Wood protection paint mainly Water-based Paint

No.	Type	Diluent	Coat	Enviroment
J	Semi film	Water-based	1package/2coat	JASS18M-307
K	Film forming	Water-based	1package/2coat	JASS18M-307
L	Penetrating	Natural Oil	1package/2coat	F☆☆☆☆
M	Semi film	Oil paint	1package/2coat	
N	Semi film	Water-based	1package/2coat	
O	Base-wood : HINOKI Nofinished			

２．２　劣化試験

促進耐候性試験は，JIS K 5600-7-7 促進耐候性（キセノンランプ法）の試験方法に準じて行った。光照射条件は，前報と同様に波長300～700nm，放射エネルギー1.35kW/m^{2}を採用し，高放射照度による促

*　栃木県産業技術センター　材料技術部

進試験とした。ぬれサイクルは前回同様とし，照射時間は2000時間まで行った。

屋外暴露試験は，直接暴露とし，暴露架台の傾斜角度は30°と45°の双方について継続調査した。JIS K 5600-7-6 屋外暴露耐候性の試験方法に基づいて，経時変化を観察した。場所は，北緯36度34分，東経139度59分に位置する当所屋上に暴露架台を設置した。Table 2の試料については2010年11月より南面45°傾斜角での暴露を行い，Table 1の試料については2009年11月より南面45°傾斜角での暴露を行い，2008年11月より南面30°傾斜角での暴露を行っている。この間の気象観測値（宇都宮地方気象台）をFig.1に示す。

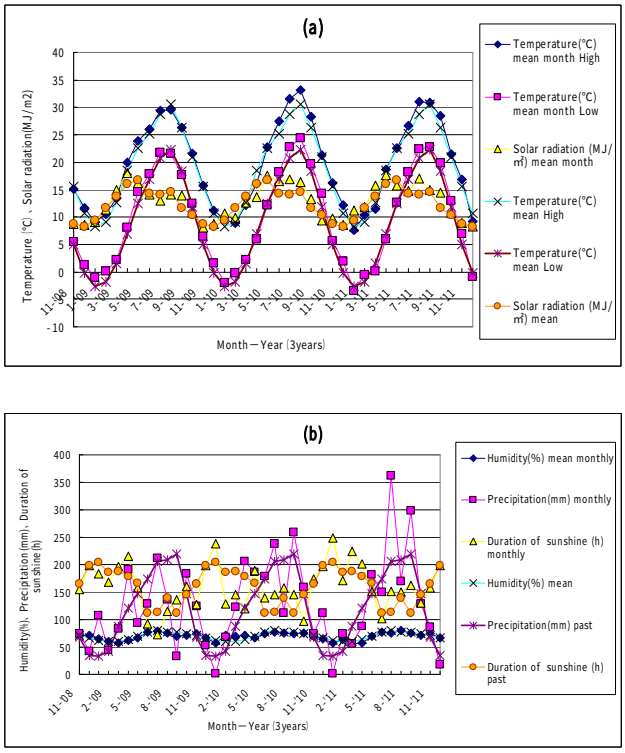


Fig.1. Weather condition (a) temperature (highest・lowest), solar radiation (b) humidity, precipitation, duration of sunshine.

２．３　劣化評価

色差，はっ水度による測定及び写真撮影による観察を行った。色差，はっ水度とも前回報告と同様の方法により測定を行った。

３　結果及び考察

３．１水性と油性

３．１．１屋外暴露試験

１）色差

水性塗料による塗膜と油性塗料による塗膜の劣化の程度は，同時期の色差に明瞭な差異は見られない。Fig.2にTable 1およびTable 2試料の色差の経時変化を示す。塗料の種類による差が見られ，水性と油性の溶剤別による差は明確ではない。造膜系の水性塗料は，色差の変化が小さい傾向が見られる。

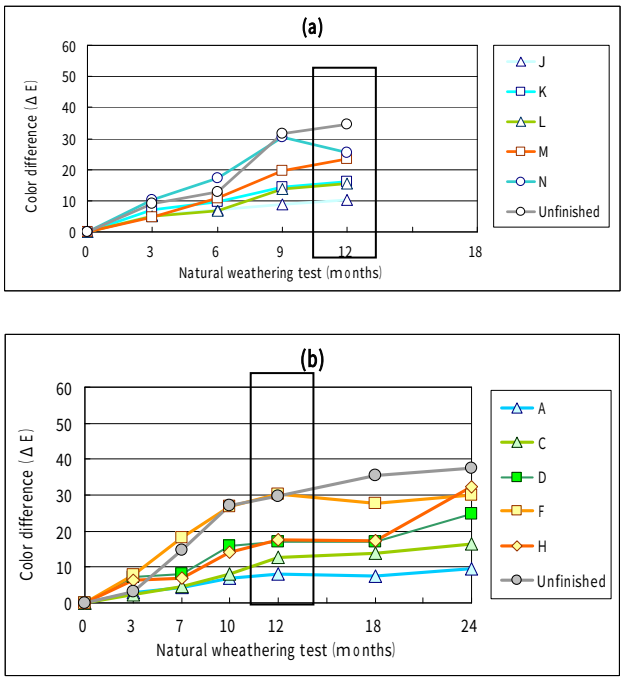


Fig.2. Change of color difference in natural weathering(45°) (a) samples from Table.2. (b) samples from Table 1.

２）はっ水度

色差同様に，同時期のはっ水度に明瞭な差異は見られない。Fig.3にTable 1およびTable 2試料のはっ水度の経時変化を示す。はっ水度においても，個別の塗料による差が見られた。１年を経過した頃から性能の低下が現れるが，低下時期の違いは塗料による差が大きい。塗膜表面の割れから基材の割れに進行することにより，はっ水度の低下は著しく進む。

３－１－２促進耐候性試験

１）色差

Fig.4にTable 1およびTable 2試料の塗料別の経時変化を示す。Table 2の水性塗料に変化の大きいものが見られるが，他はおおむね2000時間経過時で20～40の値となっている。無塗装のヒノキ表面は，屋外暴露と促進試験では劣化に伴う色彩変化が異なる。屋外暴露では灰色に変色するが，促進試験では白色

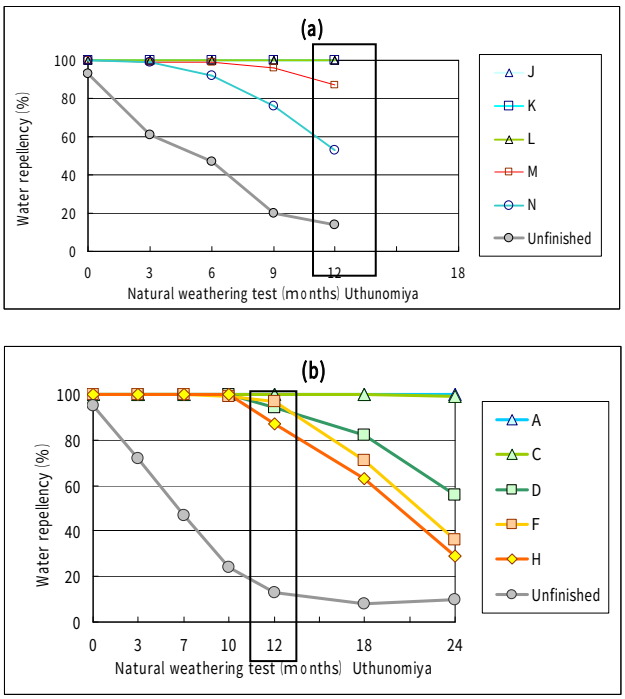


Fig.3. Change of water repellency in natural weathering (45°). (a) samples from Table.2. (b) samples from Table 1.

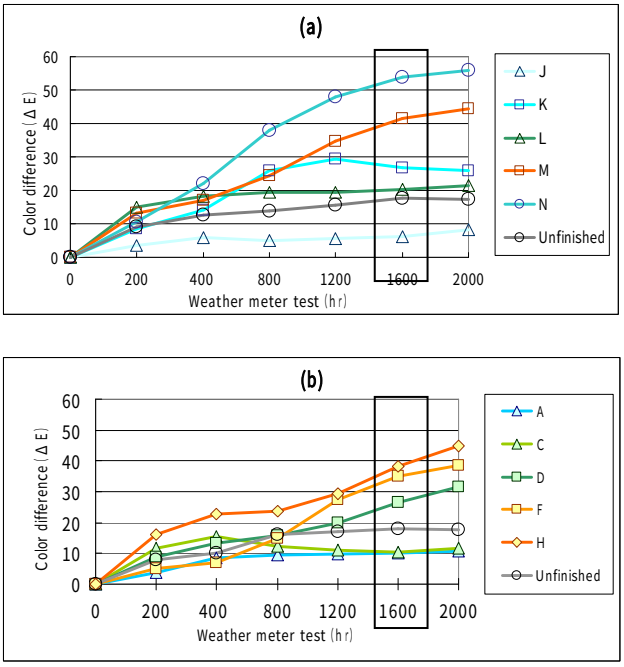


Fig.4. Change of color difference to accelerated weathering. (a) samples from Table.2. (b) samples from Table 1.

に変色する。含浸系塗料では塗膜の溶脱の進行により，基材の露出が発生しやすい。劣化が進んでからの色差の値は，塗膜と基材の双方の色が混在していると見られる。

２）はっ水度

Fig.5にTable 1およびTable 2試料のはっ水度の経時変化を示す。水性塗料，油性塗料ともに800時間経過した頃からはっ水性の低下が始まる。無塗装表面は，照射初期から変色が急激に進行するが，800時間前後から大きな変化は見られず，横ばい状態となる。表面に変色による劣化層ができあがり，次に光劣化と加温および水溶脱劣化に移行するためと見られる。カビ変色が出ない，灰色化が気にならないのであれば，無塗装での使用も選択の一つとなる。

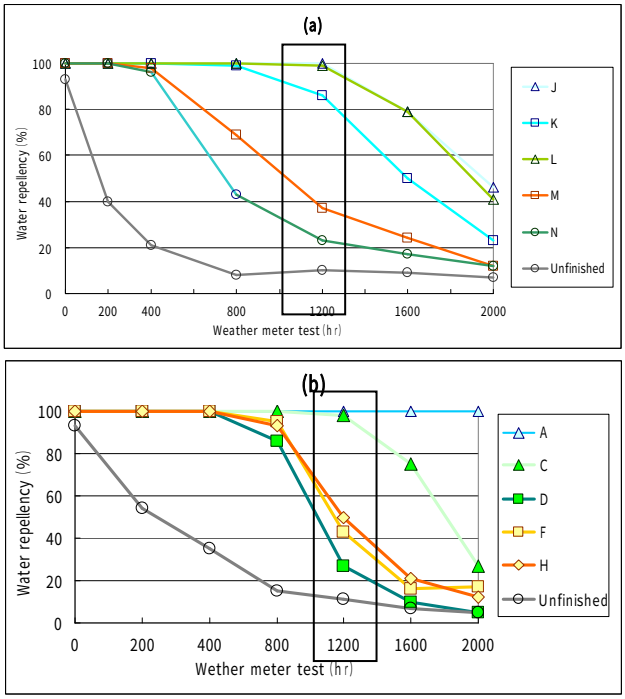


Table 5. Change of water repellency to accelerated weathering. (a) samples from Table.2 (b) samples from Table 1.

３）外観の変化

塗料表面に細かい割れが発生すると水滴の浸透が進行する。割れが進行して塗料の脱落が始まると色変化が進み，はっ水度の低下が急激に表れる。はく離，脱落傾向は水性塗料に発生しやすいが，塗料の適切な選択を行えば保護性能の持続は期待できる。

３．２保護機能

保護機能の限界時期は，色彩変化とはっ水度の低減傾向からおおむね予測が可能である。Fig.6にTable 1からの屋外暴露試験での色差とはっ水度の経時変化を示す。

色差は１年を経過すると変化は緩慢となる。この

時期に変化の大きい試料が目立ちはじめ，最初の塗り替え時期と見ることができる。

はっ水度もこの時期から低下する試料が目立ちはじめる。低下する試料は，色差の変化が増大する試料とほぼ一致している。このため，色差が増大する試料ではっ水度の低下が表れはじめ，およそ80%を切る値を示した場合は，塗料は塗り替えの時期と見ることができる。その後は，どの試料も無塗装のはっ水度と同等の値まで低下をすると見られる。

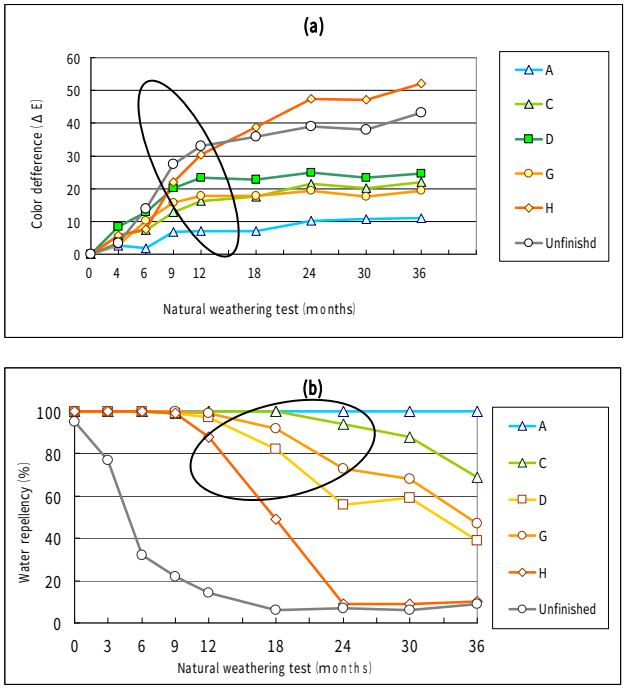


Fig.6. Comparison of color difference and water repellency. (a) change of color difference (b) change of water repellency.

３．３暴露と促進

暴露試験と促進試験の照射条件による時間の対応は，屋外暴露期間の12ヶ月が340nm，0.5W/m^{2}の照射エネルギー下では2000時間，３倍の強さにした300～700nm，1.35kW/m^{2}では1000時間に相当するものと見られる。

Fig.7はTable 1の試料の色差変化を，前項で示した暴露試験結果（ａ）と340nm，0.5W/m^{2}での促進試験結果（ｂ）とで比較したものである。マーカー部分の値から推定して，暴露時間12ヶ月での色差値は促進時間の2000時間に相当する値を示している。

Fig.8はTable 2の試料での色差変化を，暴露試験結果（ａ）と照射エネルギー３倍にした300～700nm，1.35kW/m^{2}促進試験結果（ｂ）とで比較したものである。マーカー部分の値を比較して，暴露時間12ヶ

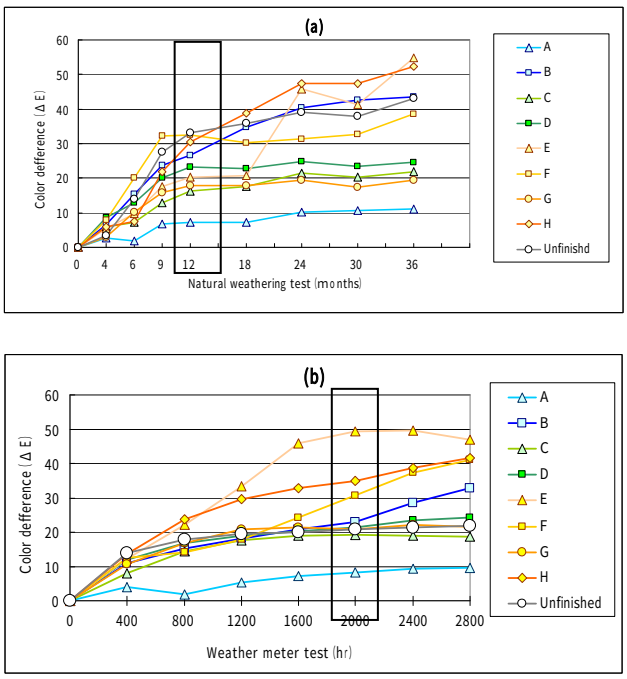


Fig.7. Comparison of the color difference between natural weathering and low-energy accelerated weathering. (a) natural weathering from Table 1. (b) low-energy accelerated weathering 340nm：0.5W/m^2.

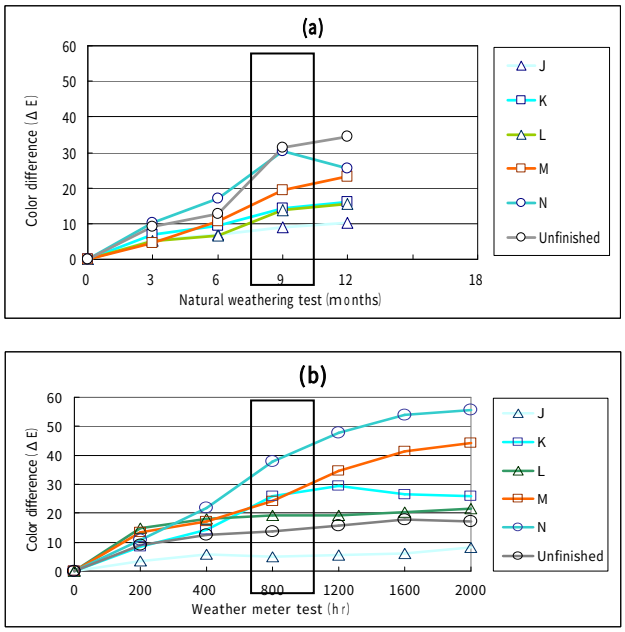


Fig.8. Comparison of the color difference between natural weathering and low-energy accelerated weathering. (a) natural weathering from Table 2. (b) high-energy accelerated weathering 300～700nm：1.35kW/m^2.

月は促進時間1000時間に相当すると見られる。

３．４造膜と含浸

選択した造膜系塗料は長期にわたり性能を維持し，耐久性は良好である。一方，半造膜，含浸の差は明確ではない。塗膜の種類ごとの差が表れると見てよい。

Fig.9はTable 1の試料の暴露試験における色差とはっ水度の経時変化を塗膜の種類別に示したものである。

含浸系の塗料は劣化の推移が比較的緩慢で，塗料の選択によって良好な耐久性が得られると見られる。造膜系の塗膜では，促進試験の照度エネルギーの大小で劣化の差が顕著に表れる傾向が見られる。これに対し半造膜，含浸系の塗料では，色差の低下が緩慢であるため，環境条件への柔軟な対応という点では有利といえる。

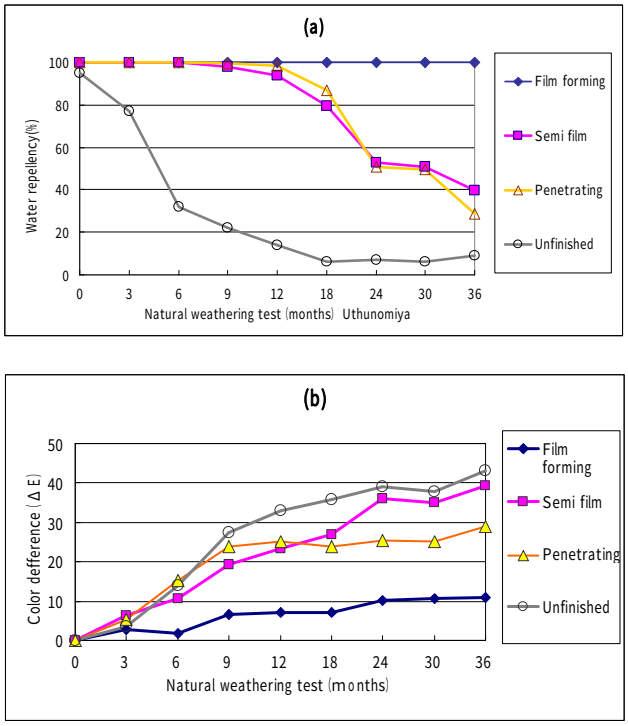


Fig.9. Long-period performance in different film forming. (a) water repellency to natural weathering(30°). (b) color difference to natural weathering(30°).

自然塗料の耐久性は造膜系塗料に準ずる性能を示した。Fig.10にTable 1から半造膜試料の色差の経時変化を示す。植物系油性塗料である自然塗料は，色差の変化が小さい値で推移していて，時間が経過しても安定した保護機能を維持している。試料はドイツ製のものであるが，普及すれば市場の確保は十分にあると見られる。

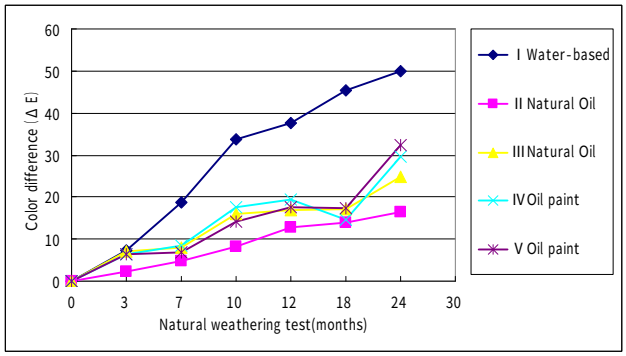


Fig.10. Change of color difference of semi film forming.

３．５照射の促進効果

促進試験による試験時間の短縮効果は，340nm，0.5W/m^{2}の照射エネルギー下で測定値に対し，３倍の300～700nm，1.35kW/m^{2}で1/2程度に時間短縮されると見られる。

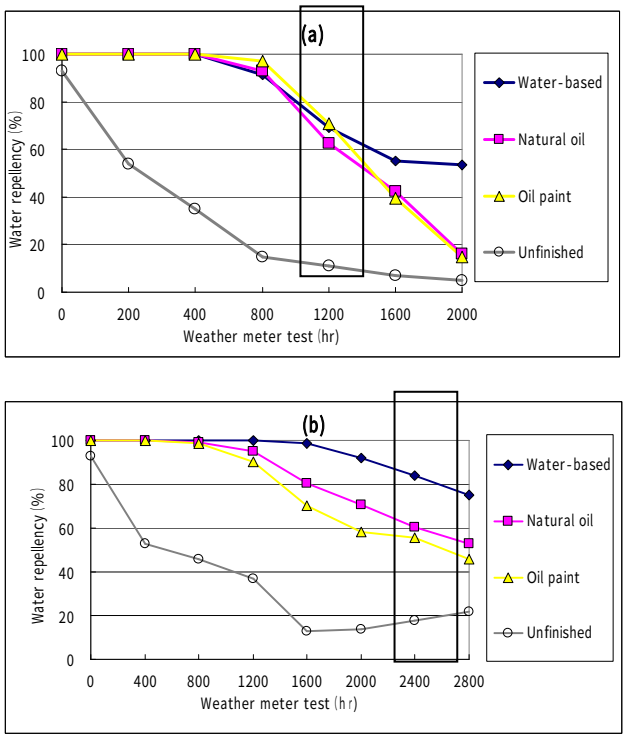


Fig.11. Water repellency changes by different radiant exposure. (a) high-energy 300～700nm：1.35kW/m^2. (b) low-energy 340nm:0.5W/m^2.

劣化が始まると顕著な進行が見られるはっ水度に

ついて，照射エネルギーの差による変化を比較した。Fig.11はTable 1の試料について溶剤別に高照度である300～700nm，1.35kW/m²（ａ）と1/3のエネルギー照度である340nm，0.5W/m²（ｂ）のはっ水度の経時変化を表す。促進試験としての時間短縮の効果は認められるが，照射エネルギーの差である３倍の促進効果は得られない。促進試験時間の比較では２倍程度と見られ，促進効果は1/2程度と推定できる。

４　おわりに

水性塗料と油性塗料の色彩変化は，暴露試験と促進試験ともに劣化傾向に優劣差は見られず，耐久性の持続傾向にも差異は見られない。ヒノキ基材表面は，暴露試験と促進試験では差が生じるため，環境の違いを考慮して評価する必要がある。

１）保護機能の限界時期は，色彩変化とはっ水度の低減傾向から予測が可能で，塗り替え時期を判断する上で有効である。

２）劣化の推移は塗料の種類による差異が大きい。このため，使用したい塗料については，地域の気象条件下で実測値を確認することが求められる。

参考文献

１）木口，鈴木，木下，川村：木材保護着色塗料の新しい塗り替え基準による耐候性評価．木材工業，Vol.52，No.12，1997

２）常盤，伊澤：外装用木質建材の耐久性に関する調査，栃木県産業技術センター研究報告，No.６，95-98(2009)

３）常盤，伊澤：外装用木質建材の耐久性に関する調査（第２報），栃木県産業技術センター研究報告，No.７，85-88(2010)

４）常盤：外装用木質建材の耐久性に関する調査Ⅱ（第１報），栃木県産業技術センター研究報告，No.８，77-80(2011)

KEIRIN

この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

益子焼の抗菌化に関する研究（第2報）
－抗菌性粘土及び釉薬の調製－

仁平　淳史*　　松本　泰治*　　佐伯　和彦**　　興野　雄亮**

Fabrication of the Antibacterial Mashiko Ware (2nd Report)
—Preparation of Clay and Glaze Containing Antibacterial Metal—

Atsushi NIHEI, Taiji MATSUMOTO, Kazuhiko SAEKI and Yusuke KYOUNO

銀ゼオライトを益子並土や益子並白釉に添加した際の焼成性状や銀存在量ならびに抗菌性を評価した。酸化焼成において釉薬層中に銀が均一に存在していることが確認された。また大腸菌による抗菌性試験の結果，酸化焼成後の釉薬に抗菌性が確認された。一方で，還元焼成においては銀の存在量が極めて少ないために抗菌性が確認できなかった。

Key Words : 銀ゼオライト，抗菌性，大腸菌，益子焼

１　はじめに

益子焼に使用される坏土は，砂粒を含む粗い素地のため，本焼成後も5%ほどの吸水率を示す。また益子焼伝統釉の一つである並白釉は焼成後に貫入が入る特徴を有するため，貫入からの素地への吸水が起こる。吸水に伴い食品由来の汚れ等が付着しやすく，細菌の繁殖による臭気発生の一因となることもあり，この点についての消費者からの相談も多い。

一方，製品をより衛生的に保つために，様々な身の周りの製品に抗菌剤が使用されている[1)]。抗菌性を発現できる物質の一つとして金属が知られており，中でも銀は人体への安全性が高く，低濃度で広範囲の細菌に抗菌作用を示す[2)]ことから広く利用されている。金属の抗菌メカニズムは金属イオンが直接細菌に働きかける金属イオン溶出説と，金属が触媒として作用し酸素や水から生成されたヒドロキシラジカル等が細菌に働きかける活性酸素説の両説が提唱されている。銀の抗菌性についてはすでに実証されていることから，銀がイオン状態もしくは金属状態で製品中に存在できれば，抗菌性の発現が期待できる。

第１報[3)]ではイオン交換反応を利用して３種の銀ゼオライトを調製した。銀ゼオライトを1280℃で酸化及び還元焼成したところ抗菌性が期待される金属銀の存在が確認された。そこで本報では調製した銀ゼオライトを益子焼に使用する粘土と釉薬にそれぞれ添加し，焼成した際の銀の残存量と，大腸菌に対する増殖抑制効果を検討したので報告する。

*栃木県産業技術センター
**栃木県産業技術センター窯業技術支援センター

２　研究の方法

２．１　銀ゼオライト添加による粘土及び釉薬の焼成性状評価

第１報[3)]にてA型，X型，L型の３種類のゼオライトを用いてAg^{+}(AgNO3)/Cation(Zeolite)=1（モル比）の条件で調製した銀ゼオライト（AgA，AgX，AgL）を益子焼協同組合製の益子並土（以下，粘土という。）及び益子並白釉（以下，釉薬という。）に添加し焼成した際の焼成性状を検討した。粘土を乾燥・粉砕後，銀ゼオライトを0.5，1.0，5.0 mass%の３条件で添加し，水を適量加えて混練した。60×30×7mmの金型を用いてテストピースを成形し，室温にて乾燥後1280℃で酸化焼成し性状を評価した。釉薬についても，銀ゼオライトを0.5，1.0，5.0 mass%添加し，あらかじめ用意した素焼きの粘土ピースに施釉し，1280℃で酸化焼成し性状を評価した。

２．２　釉薬層中の銀存在量の評価

焼成した釉薬テストピースをサンプルホルダーにセットし，波長分散型蛍光Ｘ線分析装置（WD-XRF：リガク製ZSX PrimusⅡ）を用いて，釉薬層中の銀の存在量を調べた。

２．３　釉薬層の銀の分散性評価

釉薬テストピースを切断し，釉薬層断面をEDS付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDS：日本電子製JSM-5410LV）にて分析し釉薬層中の銀の分散性を調べた。

２．４　焼成後の色調評価

分光測色計（コニカミノルタセンシング製CM-2600d）を用いて，焼成後の釉薬テストピースの色差を調べた。測定は目視に近い色の評価ができるＳＣＥ色差方式で行った。

２．５　大腸菌による抗菌性評価

大腸菌MG1655株を用いて，釉薬テストピースの抗菌性を調べた。500倍希釈ＬＢ液体培地にコロニーを懸濁し，1.0×10^{6} CFU/mlに調整後，滅菌プラスチックシャーレの内部に釉薬テストピースを配置し，50μlの菌懸濁液をのせ，サンプルからこぼれ落ちないようにパラフィルムを被せた。パラフィルムでシャーレを密閉し，30℃で24時間保温した。パラフィルムとサンプルの接触面を中心に，1mlＬＢ液体培地で洗浄した。洗浄液を100, 1000, 10000倍に希釈して，50μlを新しいＬＢ培地に植菌し，30℃で15～18時間ほど保温後，コロニー数をカウントすることで生菌率を算出した。

３　結果及び考察

３．１　銀ゼオライト添加粘土及び釉薬の焼成性状

写真１及び写真２にAgAを添加した粘土と釉薬の焼成結果の写真をそれぞれ示す。AgAを粘土に添加したところ添加量に比例して粘土にふくれが発生し，テストピースの寸法も膨張した。同様にAgX，AgLを添加した粘土についてもふくれと膨張が確認された。粘土の熱膨張が大きくなるとシバリングによる製品欠陥に繋がる恐れがあるため，粘土への銀ゼオライト添加は不適と判断した。一方，釉薬に銀ゼオライトを添加した結果，銀ゼオライトの種類や添加量によらず，焼成性状に大きな変化は確認されなかった。そこで以後の実験では釉薬への銀ゼオライト添加に焦点を絞り，検討を行った。

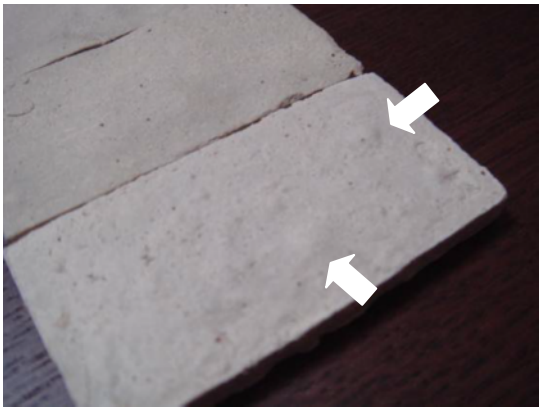


写真１　AgA添加粘土の焼成性状

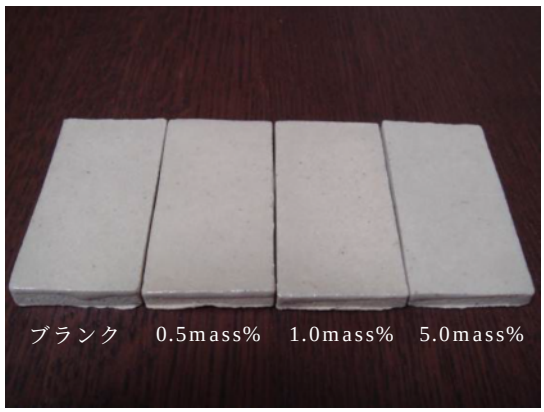


写真２　AgA添加釉薬の焼成性状

３．２　釉薬層中の銀存在量

図１に３種の銀ゼオライトの添加量を変化させたときの酸化焼成後の銀存在量を示す。銀ゼオライトの添加量が増えるに従い，銀の存在量も増加した。一般的には，銀ゼオライトの黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性値が陽性となる下限濃度は0.1mass%程度であることから，各種銀ゼオライトを5mass%添加した条件において，抗菌性が期待できる結果となった。一方で，還元焼成ではすべての条件において銀が検出限界以下となった。これは還元雰囲気により，ゼオライト中の銀イオンが金属銀に変化する割合が増加し，かつ1280℃の高温によって金属銀が揮発してしまったためと考えられる。

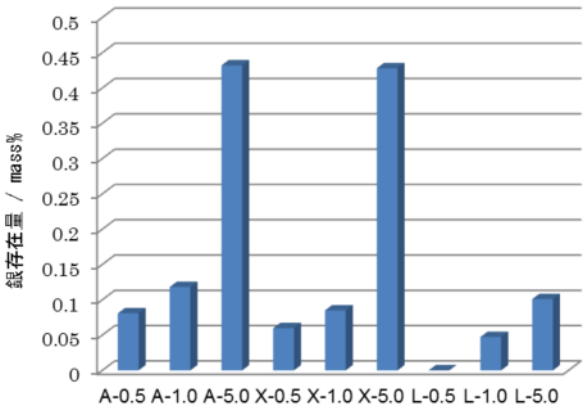


図１　酸化焼成後の銀存在量

３．３　釉薬層の銀の分散性

SEM-EDSを用いて酸化焼成した釉薬ピースの断面を分析したところ，ここには結果を示してはいないが銀が均一に分散していることがわかった。

３．４　釉薬の焼成呈色

図２に酸化焼成した釉薬テストピースのSCE色差を

示す。すべての条件において色差は2.0以下となった。一般的にΔE*abの値が2.0以下であれば目視では識別不可能なレベルであることから，銀ゼオライト添加による着色の影響はほとんどないことがわかった。

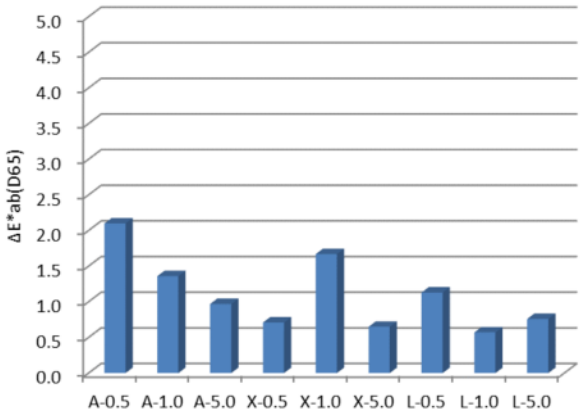


図２　釉薬のSCE色差値

３．５　釉薬の抗菌性

釉薬の大腸菌による抗菌性試験結果を写真３に示す。銀ゼオライトの添加量を5.0mass%にすると，AgA ，AgX ，AgLを添加し酸化焼成した釉薬の大腸菌生菌率はそれぞれ0.1%未満，0.1%未満，1.4%となり，抗菌性が確認された。一方で，還元焼成した釉薬では銀の存在量が極めて少ないために生菌率がブランクを上回る結果となり，抗菌性が確認されなかった。

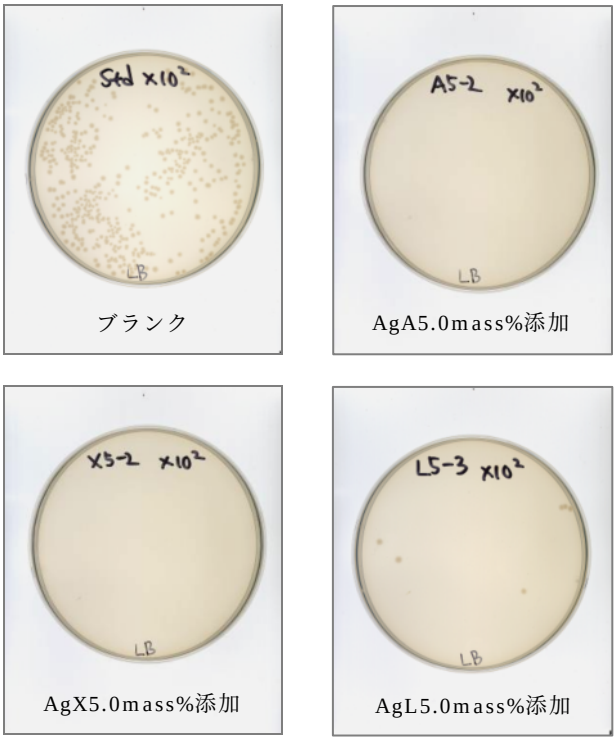


写真３　大腸菌による釉薬の抗菌性試験結果

４　おわりに

A型，X型，L型の３種のゼオライトからなる銀ゼオライトを粘土及び釉薬に添加し，酸化及び還元焼成した際の焼成性状や銀存在量ならびに抗菌性を評価したところ，次の結果を得た。

１）銀ゼオライトを粘土に添加し焼成した結果，ふくれや膨張が確認された。一方釉薬へ添加した場合には，焼成後の性状に大きな変化は確認されなかった。
２）銀ゼオライトを5.0mass%添加することで，酸化焼成後の釉薬中に黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性値が陽性となる0.1mass%以上の銀を存在させることができた。一方で，還元焼成ではすべての添加条件において釉薬層中から銀を検出することができなかった。
３）銀ゼオライトを添加し酸化焼成した釉薬の焼成呈色は，ブランクと比較して識別不可能なレベルであることがわかった。
４）大腸菌による抗菌性評価により，銀ゼオライトを5.0mass%添加し酸化焼成した釉薬において，抗菌性が確認できた。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり，宇都宮大学工学部　池田教授，諸星助教には大腸菌による抗菌性評価においてご協力をいただき，深く感謝いたします。

参考文献

1) (社)日本セラミックス協会：これだけは知っておきたい　ファインセラミックスのすべて　第2版　，日刊工業新聞社，142-143(2005)
2) 小野嘉夫・八嶋建明：ゼオライトの科学と工学，講談社サイエンティフィク，229-237(2007)
3) 仁平淳史他：益子焼の抗菌化に関する研究（第1報），栃木県産業技術センター研究報告，No.8 ,81-84 (2011)

KEIRIN
この事業は，競輪の補助金を受けて実施したものです。

経常研究

テキスタイルにおける花粉リリース効果因子の検討　－第２報－

田中武*　飯沼友英*　佐瀬文彦*

Study of Pollen Release in the Textile (2nd Report)

Takeshi TANAKA　Tomohide IINUMA　Fumihiko SASE

第１報では疑似花粉(石松子）を用いて，繊維素材の表面特性値が花粉の付着性とどのように関わっているか検討した。今回はスギ花粉を使用し，素材を綿織物に特化し，特性因子として通気性，含気性等について検討を行った。

その結果，通気性，カバーファクター及び生地の重さについてはスギ花粉付着量との相関がある可能性が高いことが判明した。

key words :スギ花粉，着脱性，綿織物，空気の移動特性，通気性，含気性

１　はじめに

花粉症は今や国民病とまでいわれている。予防法としては，花粉のばく露を防ぐ方法(マスクやメガネの着用）や薬物による予防法がある。本研究は衣服に付いた花粉の付着性，また付着した花粉の離脱性について繊維素材及びテキスタイル構造から検討するものである。

花粉の着脱性に関する試験方法はＪＩＳ規格に統一されたものがなく，評価方法の確立と基準が必要であると思われる。現状では２～３の機関が独自の規格を設けているか，あるいは企業独自に評価基準を設けて評価しているものと考えられる。

第１報では疑似花粉（石松子）を用いて繊維素材の表面特性値が花粉の着脱性とどのように関わっているか検討した。その結果，天然繊維においては平均摩擦係数ＭＩＵ及び表面粗さの平均偏差ＳＭＤと花粉の付着量に相関関係が見られることが判明した。

今回は疑似花粉ではなくスギ花粉を使用し，衣料素材として最も使用されている天然繊維の綿素材織物に対する花粉着脱因子について検討した。

２　研究の方法

２．１　試料

綿素材に対する花粉着脱因子を検討するため，シャツやブラウスなどに使用されている素材を選定し，平織りを中心とする綿100%の織物１５種類（表１　生地の種類と組成）を試料とした。

＊栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

２．２　特性因子について

第１報では表面特性を特性因子として試験を行った。

今回は繊維素材を綿素材だけに絞り込み，特性因子として，空気の移動特性である通気性，含気性を取り上げた。通気性はフラジール形法(JIS L 1096 A法)，含気性は素材の見かけの比重と綿繊維の比重(1.58)から求めた。

その他の因子としてカバーファクター等についても検討した。

２．３　スギ花粉

スギ花粉の粒子径は２０μm～４０μmの大きさである。花粉の集合体は黄色い粉のように見える。特長としては花粉にツノの様な部分があることである。

なお，スギ花粉は(社)林木育種協会から購入した。

写真１は当センターで撮った電子顕微鏡写真（日本電子　JSM-5310LV）である。

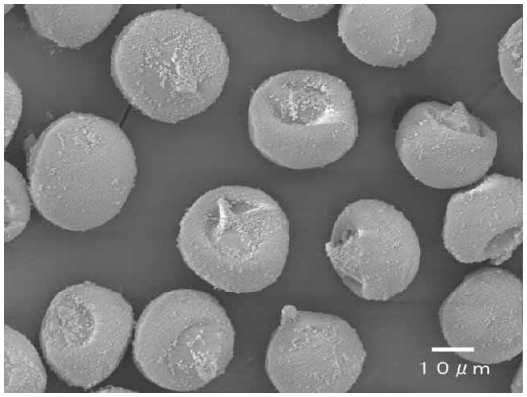


写真１　スギ花粉

２．４　花粉付着量の測定方法

繊維素材に対するスギ花粉の着脱性を測定する方法は，第１報と同じであるが試験条件を変えて行った。図１のとおり全自動振とう機（ＳＪＫ振とう機）を利用し，三角フラスコに試料片とスギ花粉２００ｍｇを投入し，５秒間振とうさせ，スギ花粉の着脱を繰り返し行い，振とう後の試料片へのスギ花粉の付着量(花粉の個数）を測定した。

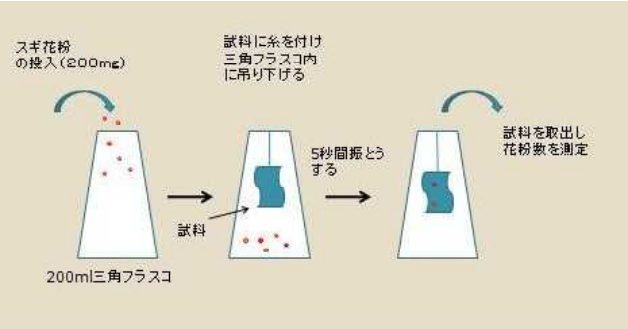


図１　花粉付着量の測定方法

（試験条件）

試験布の種類　：１５種類
試験布のサイズ：２０ｍｍ×６０ｍｍ
スギ花粉量　　：２００ｍｇ
三角フラスコ　：２００ｍｌ
振とう時間　　：５秒間（100回／分）

なお，花粉量の測定はデジタルマイクロスコープ（(株)ハイロックス　ＫＨ－７７００）を用いた。各種綿素材の花粉付着量は単位面積当たりの付着個数をカウントした。測定するにあたってはデジタルマイクロスコープの倍率を１４０倍と設定し，単位面積（１０００μｍ×１０００μｍ）当たりの付着個数を異なる５カ所について測定しその平均値で表した。また，スギ花粉を見やすくするため，０．２５％メチレンブルー水溶液で試料を染色した。

表1　生地の種類と組成

試料	素材	目付 (g/m²)	厚さ (mm)	組織	見かけの比重	含気率 (%)	通気性 (cm³/cm²・s)	密度(本/cm) たて	密度(本/cm) よこ	ｶﾊﾞｰﾌｧｸﾀｰ
No.1	綿100%	128	0.22	平織	0.58	63.2	23.0	139.7	76.2	99.10
No.2	綿100%	132	0.23	平織	0.57	63.7	23.0	114.3	63.5	99.33
No.3	綿100%	112	0.19	平織	0.59	62.7	13.4	152.4	88.9	99.72
No.4	綿100%	52	0.11	平織	0.47	70.1	306.6	101.6	94.0	79.31
No.5	綿100%	185	0.63	平織	0.29	81.4	135.6	33.0	30.5	95.99
No.6	綿100%	244	0.81	平織	0.30	80.9	135.6	21.6	25.4	95.95
No.7	綿100%	95	0.32	ﾄﾞﾋﾞｰ織	0.30	81.2	229.0	127.0	177.8	90.40
No.8	綿100%	72	0.16	平織	0.45	71.5	176.5	118.1	82.6	89.10
No.9	綿100%	182	0.46	平織	0.40	75.0	49.0	71.1	38.1	96.78
No.10	綿100%	277	0.73	平織	0.38	76.0	89.2	27.9	27.9	96.02
No.11	綿100%	165	0.39	ﾄﾞﾋﾞｰ織	0.42	73.2	55.0	95.3	47.0	97.30
No.12	綿100%	72	0.17	平織	0.42	73.2	396.0	80.0	68.6	72.89
No.13	綿100%	125	0.28	平織	0.45	71.7	152.3	92.7	41.9	87.39
No.14	綿100%	143	0.47	平織	0.30	80.7	152.3	95.3	50.8	95.36
No.15	綿100%	139	0.26	ななこ織	0.53	66.2	57.2	110.5	77.5	94.29

３　結果及び考察

３．１　花粉付着量の測定について

花粉付着量はデジタルマイクロスコープで測定したが，落射光だけではあくまで生地表面に付着しているスギ花粉だけを測定していることになる。

花粉の一部は繊維間や糸間に入り込んでいる可能性もある。より正確な花粉付着量を測定するため画像処理ソフトのレイヤー機能を利用し検討した。

写真２はデジタルマイクロスコープの透過光によって取った３枚の写真をそれぞれ，レイヤー１，レイヤー２，レイヤー３とし，それぞれを重ね合わせ合成を行った。

使用した画像処理ソフトはフリーソフトの「ＮＡＶＥＲ　フォトエディター」を使用した。

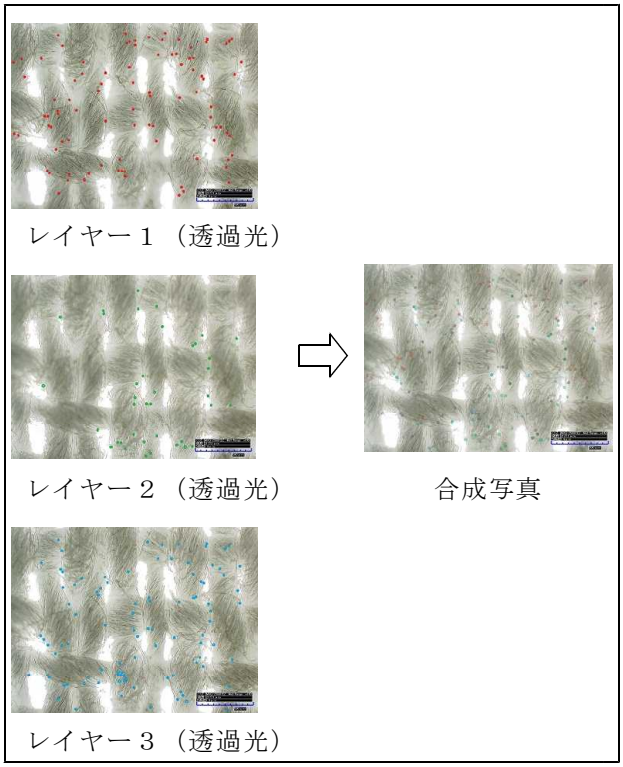


写真２　レイヤー機能による合成写真

その結果，デジタルマイクロスコープの透過光画像を用い，画像処理ソフトのレイヤー機能を利用することにより，合成写真を作成し，より正確な花粉付着量を測定することが可能であることが確認できた。

３．２　綿織物におけるテキスタイル構造からみた花粉着脱性について

スギ花粉は空気中に飛散し衣服に付着するものである。したがって，花粉の付着量は各繊維素材における空気の移動特性に影響されるものと考え，繊維素材における空気の移動特性である通気性と含気性の２つの特性因子を軸に花粉付着量との関係を検討した。

また，その他の特性因子としてカバーファクター（単位面積当たりの織物生地の占める割合）や，生地密度，生地厚さなどについても併せて検討した。

各因子と花粉付着数の関係については近似曲線を描き，Ｒの２乗値を相関関係の目安とし評価した。一般的にＲの２乗値は決定係数といわれ 0.5～0.8は相関関係がある可能性が高いと言われている。0.8 以上は相関関係があると言われている。

３．２．１　通気性

生地は繊維間と糸間に空隙をもち，多孔性のために，布の表裏面に空気の圧力差があるとき，布を通して空気の流れが生じる。布を通しての空気の流れやすさを通気性という。図２は通気度と付着花粉量の関係を示したものである。通気度の少ない生地ほど花粉付着量が多い傾向が見られた。これは，空気の移動量が少ない方が花粉の着脱回数が少ないためではないかと思われる。

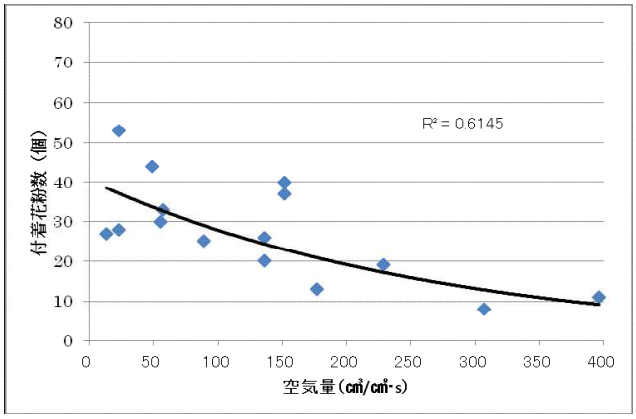


図２　空気量と花粉付着量の関係

３．２．２　含気性

生地は繊維間，糸間に空隙を持つのが特長で，その空隙に含まれる空気の量は空気の移動特性を支配している。したがって含気率は花粉が繊維の隙間部分から繊維内に入り込むことに影響があるものと考えられる。図３は布の含気率と付着花粉量の関係を示したものである。含気率と花粉付着量には相関関係は見られなかった。

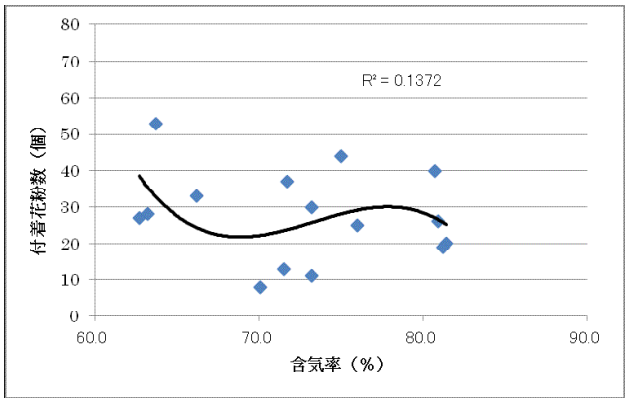


図３　含気率と花粉付着量の関係

３．２．３　カバーファクター

図４は織物生地のカバーファクターと花粉付着量の関係を示したものである。カバーファクターは織物生地をスキャナーで取り込み二値化し求めた。カバーファクターは単位面積当たりにおける織物生地が占める割合を示したものである。カバーファクター値が大きいほど花粉付着量が多い傾向が見られた。これは花粉に触れる織物生地の表面積が大きいほど花粉に接触する可能性が高いためだと思われる。

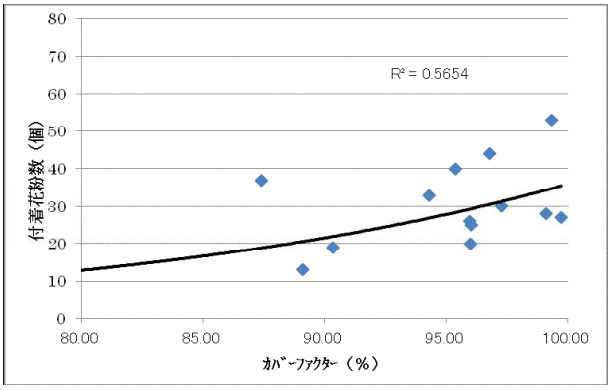


図４　カバーファクターと花粉付着量の関係

３．２．４　密度

密度をひとつの因子と捉えるひとつの方法として，単位間（２ｍｍ）のたて糸とよこ糸の交差点数を密度因子として考えた。図５は織物生地の交差点数と花粉付着量の関係を示したものである。交差点数と花粉付着量には相関関係が見られなかった。密度をひとつの因子として表すことは今後の課題ではないかと考えられる。

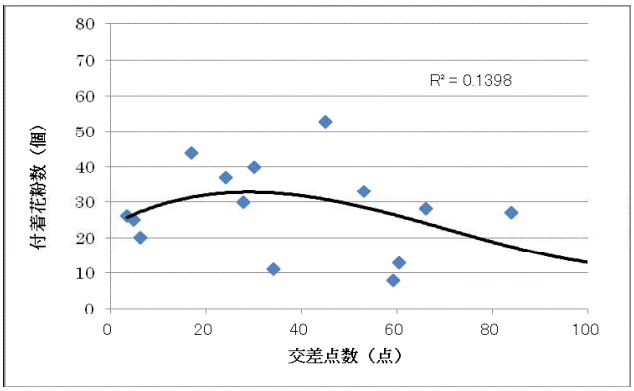


図５　交差点数と付着花粉量の関係

３．２．５　厚さ

図６は織物生地の厚さと花粉付着数の関係を示したものである。厚さと花粉付着数には相関関係は見られなかった。

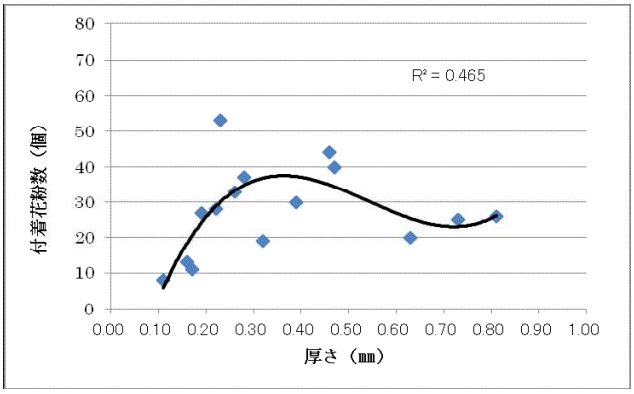


図６　厚さと付着花粉量の関係

３．２．６　目付

図７は織物生地の目付と花粉付着数の関係を示したものである。目付と花粉付着数には相関関係がある可能性が高い傾向が見られた。

生地の目付は組織や糸の太さ等に影響されるためより具体的な因子は何なのか検討する必要があるものと考えられる。

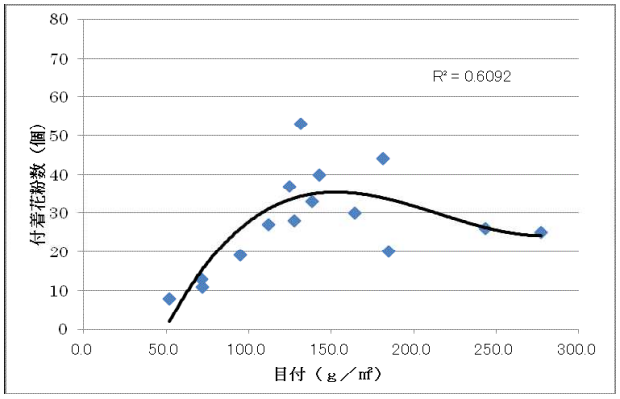


図７　目付と花粉付着量の関係

４　おわりに

今回は綿織物において，空気の移動特性のひとつである通気性やカバーファクターなどの因子が花粉付着量との相関がある，あるいは相関がある可能性が高いことが確認できた。

今後の発展性の見通しとして次のことが考えられる。

①花粉の付きにくさや花粉の落ちやすさ，落としやすさを化学的な処理に求めるのではなく，繊維素材特性やテキスタイル構造から解明することで環境にやさしいものづくりが可能になる。

②テキスタイルにおける花粉の着脱性にどのような因子がかかわっているのか判明することにより，衣服等繊維製品の花粉付着予防策に寄与することが可能になる。

③簡便な花粉の着脱性に関する性能評価試験方法の検討により，花粉対策機能を付与した新製品開発に取り組みやすくなると思われる。

参考文献

1)藤本綾子，花粉リリース性試験方法について
ボーケン Report(2003)　P 115-120
2)花粉脱落性能の試験方法，東レ(株)(2006)
3)川端季雄，風合い評価の標準化と解析
4)田中武，テキスタイルにおける花粉リリース効果因子について)(2010)
5)繊維製品消費科学ハンドブック，日本繊維製品消費科学会 編

編物組織分解の効率化に関する研究

関口　康弘*

Research on the Increase in Efficiency of Warp Knit Analysis

Yasuhiro SEKIGUCHI

編物組織分解の効率化を目的とし，たて編生地について，交錯した編地糸の可視化を試み，表面撮影画像による簡便で正確な組織分解方法について検討した。その結果，従来の編地表面観察法に屈折率調整剤を用いることで，交錯した編地糸の可視化撮影が可能となった。その撮影画像を画像編集ソフトで合成することで，交錯した糸の動きが画像から判断できるようになり，組織分解作業の効率化を図ることができた。

Key Words : たて編，組織，可視化，

１　はじめに

組織分解は，編物のループがどのような状態で連結し構成しているかを解析する作業であり，サンプル生地をベースとした高付加価値な製品を設計開発する場合や，品質苦情を受けた検査の解明には極めて重要な作業である。その作業内容は，実体顕微鏡を覗きながら，分解道具（針，ピンセット等）により編地の糸経路を追跡し解析する方法で，昔から今日まで広く行われている。しかしながら，分解道具を使って根気よく観察する作業は，分解時間が非常にかかるため作業者の負担が大きく,豊富な知識と経験を必要とするため,作業方法の改善が強く望まれている。また，熟練工の老齢化が進み，作業者の不足が問題となっている。そのため，簡便で正確な分解方法が必要とされている。

本研究では，たて編生地について，交錯した編地糸の可視化を試み，表面撮影画像による簡便で正確な組織分解方法について検討したので報告する。

２　研究の方法

２．１　サンプル生地

実験に使用するたて編のサンプル生地を図１に示す。組織はハーフトリコット編（二重組織），素材はポリエステル100%，黒色，繊度と密度にわずかな違いがある３種類の生地を使用した。

２．２　屈折率調整剤による編地糸の可視化

繊維表面に付着した異物の観察をする際，繊維の屈折率に応じた屈折率調整剤（試薬）に浸漬させることで繊維を視野から消去できることが知られている[1)]。このことを応用し，表１に示す各種試薬に生地を浸漬させ，自記分光光度計（日本分光㈱V-670DS）により分光透過率を測定した。試薬名の空気とは，生地を浸漬させない何も無い状態を意味する。また，測定波長域は可視光（360～740nm）の範囲で行った。

図１　サンプル生地（３種類）

表１　各種試薬

試薬名	屈折率
サリチル酸メチル	1.538
o-ジクロロベンゼン	1.549
1-ブロモナフタレン	1.658
ジヨードメタン	1.74
水	1.33
空気	1.00

２．３　編地の表面観察撮影

デジタルマイクロスコープ（㈱ハイロックスKH-7700）を使用し，図２に示すように，メタルハライドランプの光源をサンプル生地の下から照明し,CCDカメラで観察，撮影した。光源とサンプル生地の間には，特定された波長以上を透過するSCフィルターを取り付け，

*　栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

撮影波長を変えられるようにした。

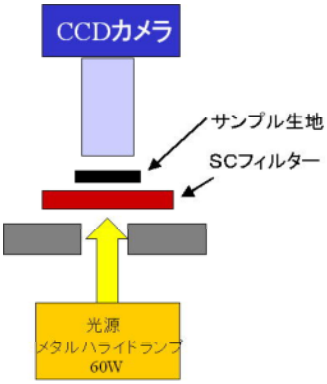


図２　透過照明略図

サンプル生地の観察時は，スライドグラス上に生地を設置し，試薬とともにカバーグラスの下に封入し，プレパラートとした。

２．４　撮影した画像の編集

従来の観察で行う生地の上からの落射照明及び今回実験で行う生地の下からの透過照明で撮影した画像について，画像編集ソフトPhotoshopCS5を用いて，２つの画像を重ね合わせ，交錯した糸の画像調整を行い，糸の動きが画像から判断できる可視化画像を得た。

３　結果及び考察

３．１　各種サンプル生地の分光透過率

図３に各種サンプル生地の分光透過率の測定結果を示す。全ての生地において，光の波長が長くなると，透過率が高くなった。これは，光が散乱しにくくなり，直進性がよくなるため当然の結果であるが，650nm付近から急激に高くなることがわかった。

生地Ａを見ると，試薬に浸漬しても透過率に変化は見られなかった。生地Ｂ，Ｃについては，試薬に浸漬することで透過率は空気と比べ増大し，740nmで透過率は70%となった。ここで，生地を透過する光について，編目の隙間を透過する光，糸の内部を透過する光の２つが考えられるが，各生地の組織は同じであり，繊度，密度の違いもわずかである。各生地の繊維をブロモナフタレンに浸漬し観察したところ，生地Ａの繊維は，Ｂ，Ｃと比べて明らかに黒く見えた。これは，繊維の染色濃度が高く，光の吸収が大きいためではないかと考えられる。すなわち，同じ黒でも染色濃度の違いにより，試薬に浸漬してもその効果は見られないと考えられる。

各種試薬による透過率の違いはわずかであった。各生地の素材はポリエステル100%であり，その屈折率は，繊維軸方向で1.706，繊維軸に直角方向で1.546，平均で1.626である[2)]。これに近い屈折率1.658であるブロモナフタレンに浸漬する時，最も透過率が良くなる

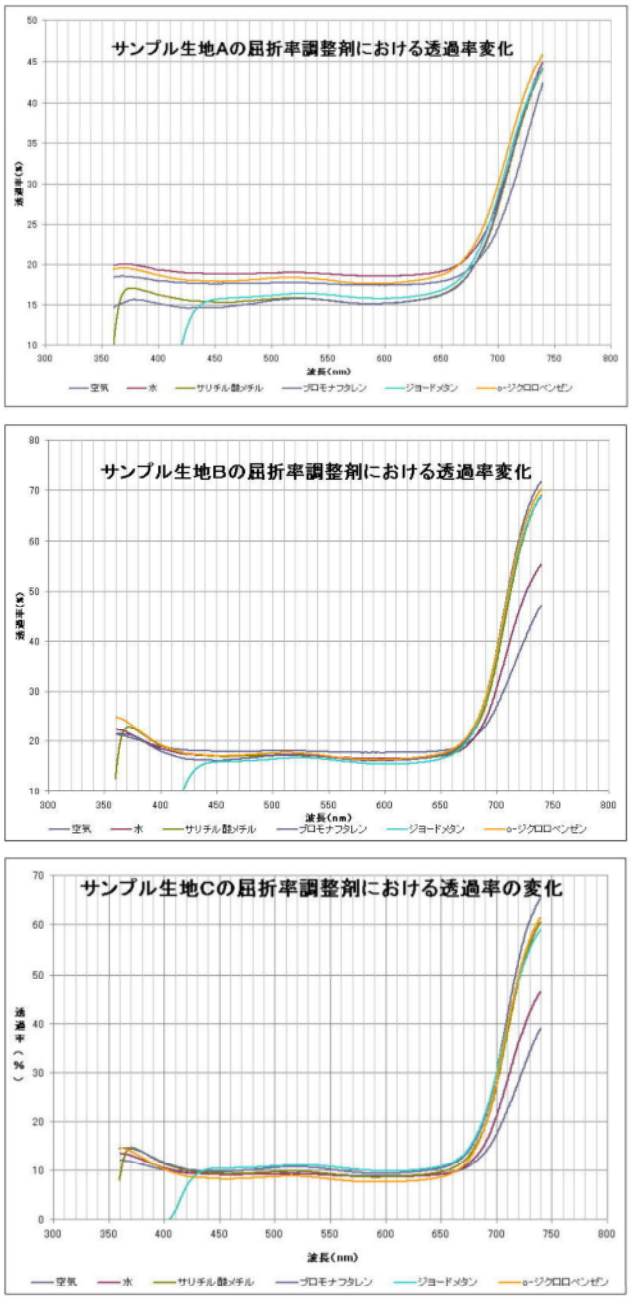


図３　各種サンプル生地の分光透過率

ことが推測されたが，期待どおりの結果となった。

３．２　サンプル生地の撮影画像

ブロモナフタレンに浸漬した時の透過率が最も高かったため，図４に画像の一例を示す。ＳＣフィルターなしの透過画像を見ると，下からの入射光に対し，不透明な糸が黒い影で観察できる。浸漬することで影の濃度に変化が見られるが，交錯した糸の動きは見えにくく不透明である。ＳＣフィルターで可視光の透過範囲を680nm以上にすると，交錯した糸が透明に見えた。これは，分光透過率の結果とほぼ一致するが，糸の内部に吸収され濃い影をつくる可視光の波長成分をフィルターで取り除き，糸の内部を透過した光により透明

に見えるものと考えられる。

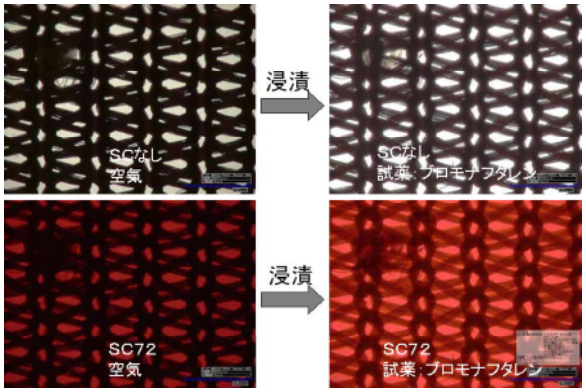


図４　サンプル生地Ｂの透過撮影画像

３．３　透過撮影画像の編集

図５に落射照明及び透過照明で撮影した画像を合成した画像の一例を示す。落射照明による表面画像からでは，交錯した糸の動きが見えない。一方，透過画像では糸の動きが見えるものの,コントラストが少なく，交錯した糸の上下が判断しにくい。そこで２つの画像情報を合成し，糸の動き，交錯した糸の上下を見やすくするように編集した。編集ソフトの高度な機能は用いず，色調補正を調整し，レイヤーの描画モードを変化させることで簡単に作成できた。合成画像は図６に示す２つの組織を重ねたものであり，ループの開き目と閉じ目はわかりにくいものの，アンダラップ交錯点の上下が色の違いで判断できるため，組織を判定できる。

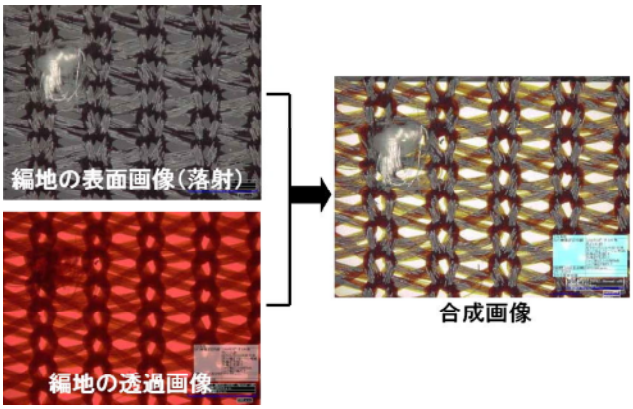


図５　サンプル生地Ｂの合成画像

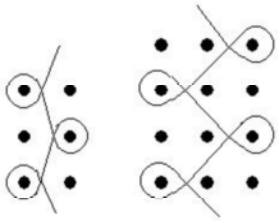


図６　組織図

４　おわりに

交錯した編地糸の可視化を試み，表面観察画像による簡便で正確な分解方法について検討した。結果は以下のとおりである。

(1)　屈折率調整剤（試薬）に生地を浸漬すると，680nm以上から透過率が高くなり，740nmでおよそ70%であった。

(2)　染色濃度の高い生地では，屈折率調整剤（試薬）の効果は見られなかった。

(3)　生地素材の屈折率1.626に近い屈折率であるブロモナフタレンに浸漬した時の透過率が最も高い数値を示した。

今回の実験に使用した屈折率調整剤（試薬）は，毒劇物に該当しないが，人体に有害であり，環境に優しくないものが多い。また，糸と糸とが重なる部分や染色濃度の高い糸に対して光の透過が少なく，糸の動きが見えにくいなどの問題がある。一方，表面からの観察法として，近赤外光を利用した非破壊・非接触検査技術が知られている。

次年度は，屈折率調整剤（試薬）を使用しない方法として，近赤外光を用いた編地の可視化について検討する予定である。

参考文献

1) 東京都立産業技術研究センター Web サイト：テクニック～各試験共通の技法 http://www.iri-tokyo.jp/joho/kohoshi/archives/complaint/technique/index.html

2) 陰地威史，浅澤英夫："加工技術"Vol.46,P42-46,(2011)

経常研究

天然ゼオライトの改質による高機能化に関する研究
－水熱合成によるゼオライト含有量の増大化－

金田健*　松本泰治**

Hydrothermal Modification of Natural Zeolitic Tuffs
－Increment of Zeolite Content in Natural Zeolite Rock by Hydrothermal treatment－

Takeshi KANEDA*,　Taiji MATSUMOTO**

天然ゼオライト(主としてクリノプチロライト)を 50%程度含む大谷石粉のアルカリ水熱処理条件の検討を行い，クリノプチロライト量の増大を図った。大谷石粉に NaOH，KOH やシリカゾル等を加え組成を調整した後，水熱処理によって大谷石粉に含まれるクリノプチロライトを種結晶として利用しつつ不純物のガラス質等をゼオライトへ転換することを目指した。この処理により未処理の大谷石粉に比べ Cs イオン吸着量を約 20%増大させることができた。

Key Words : ゼオライト，水熱合成，イオン交換

１　はじめに

ゼオライトは組成・構造に基づく独特の三次元細孔構造を持ち，吸着・触媒・イオン交換などの多機能材料であることから幅広く工業的に利用されている。一般的に産業分野においては物性・特性の面で均一な製品が求められるため，工業的に製造される合成ゼオライトが広く用いられている。これに対し，天然ゼオライトは不純物の存在，結晶度の不均一性等の問題から，その利用範囲は水処理や土壌改質材等の低次利用に限定されている。天然ゼオライトの工業的利用を目指した化学処理や熱処理等はまだ試験研究段階か，またはごく小規模の利用の域を脱していないのが現状である [1)]。

鉱物としての天然ゼオライトはこれまでに 40 種類以上が知られており，世界各地にゼオライト産地が存在する。日本においてもゼオライト岩は存在し，特に北海道南西部から東北･北陸･山陰にまたがるグリーン･タフ(緑色凝灰岩)層において，主にクリノプチロライト，モルデナイトとして産出される。栃木県内においても，県産資源の一つである大谷石にはゼオライト(主としてクリノプチロライト)が含まれていることが知られている。しかし，ゼオライト含有量のばらつきが大きいこと等からゼオライトとしての有効利用はあまり進んでいない。

また，クリノプチロライトは天然に大量に存在するものの合成例 [2)]は少なく，しばしばモルデナイトなどの副生成物を伴い生成し，クリノプチロライト単相で得られる条件範囲は非常に狭い。前報 [3)]においては，天然ゼオライト岩に含まれるゼオライト(クリノプチロライト)について，純物質を試薬から Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O 系からの水熱法により合成することに成功した。

本報では，その試薬からの合成条件に基づき天然ゼオライト(大谷石粉)にアルカリ水熱処理を施すことで，天然ゼオライトのゼオライト含有量の増大化を目指した。簡易法として X 線回折積分強度比での比較とともに，Cs イオン交換量から生成物の評価を行った。

２　研究の方法

２．１　試料

天然ゼオライトとしては，採取場所の異なる 2 か所の大谷石を粉砕し，目開き 150μm のふるいを通過したものを 1:1 で混合した試料を用いた。既往の研究 [4)]により，この大谷石粉のクリノプチロライト含有量は 50mass%，化学分析値は表 1 と求められている。

表１　Chemical composition of natural zeolite[4)] [mass%]

SiO_2	66.50	CaO	2.26
Al_2O_3	12.93	Na_2O	2.55
Fe_2O_3	2.45	K_2O	1.78
MgO	0.69	Ig.loss	12.64
		Total	101.80

*　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター
**　栃木県産業技術センター　材料技術部

２．２　合成

シリカ原料にはアンモニア安定型シリカゾル（日産化学，スノーテックス N）を用いた。このシリカゾルに所定量の NaOH, KOH 水溶液をスターラーで撹拌しながら少量ずつ加えた。数分間撹拌し続けた後，さらに大谷石粉を加え約一時間混合することで原料ゲルを調合した。原料ゲルのモル比は文献[5]を参考に，Si/Al=5.5, (Na+K)/Si=0.3,　H_2O/Si =25 とし，大谷石粉比が最大になるよう試薬は最小限にした。用いた大谷石粉はこの比より Al が多いため，試薬として Al は添加していない。このときの原料ゲルにおける大谷石粉の固形分重量比は 76%程度となった。

アルカリ水熱処理はステンレス製のオートクレーブを用い，テフロン内筒容器（容積 100ml）に原料ゲルを約 30ml 入れ反応温度 150℃で行った。水熱反応後の試料はメンブランフィルターを用いてろ過，洗浄を行い，40℃に保持した乾燥機により乾燥させた。

２．３　試料の評価

試料の結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD)（マックサイエンス，MXP-3)により調べた。また，合成クリノプチロライトとの積分強度比を求めることで，簡易法としてクリノプチロライト含有率を推定した。形態観察は走査型電子顕微鏡(SEM)(日本電子，JSM-6510LA)により行った。試料は導電性を付与するため Au コーティングし観察した。

Cs イオン吸着で試料の特性評価を行った。クリノプチロライトはイオン半径の大きなイオンを吸着しやすく，陽イオン選択性は $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$であると報告されている[6]。塩化セシウムを用い Cs 濃度 0.10, 0.25g/L の水溶液を調製し，この溶液に試料を固液比 0.1g/100ml で加え，24 時間，25℃に設定した恒温振とう水槽でイオン交換を行った。イオン交換後の溶液の Cs を炎光光度法(日立ハイテクノロジーズ，Z-8200)を用いて定量した。なお，測定においてはイオン化干渉抑制のために Li 濃度が 1g/L となるよう塩化リチウムを添加した。

３　結果及び考察

３．１　天然ゼオライトのアルカリ水熱処理

今回用いた天然ゼオライト(大谷石粉)と前報[3]で合成したクリノプチロライトの XRD パターンを図１に示す。天然ゼオライトにはクリノプチロライト以外にも長石，石英，クリストバライトが同定される。ほかにも 18°から 25°にハロー(X 線の散乱)がみられることから，ガラス質等の非晶質成分を含んでいると推定される。また，6°のピークは，粘土鉱物であるモンモリロナイトによるもので，大谷石中のいわゆる“みそ”の部分にモンモリロナイトが存在すると報告されている[7]。また，合成クリノプチロライトを 100 としたときの XRD 積分強度比は 69 であった。

図２に K/Na 比を変え, 反応時間 7days の改質で得られた試料の XRD パターンを示す。K/(K+Na)=0.1, K/(K+Na)=0.8 はそれぞれ添加するアルカリとして NaOH, KOH のみとしたときの試料である。改質の結果，クリストバライトのピークの減少と非晶質成分によるハローの低下がみられた。K/(K+Na)=0.5, 0.8 ではモンモリロナイトのピークも消失している。これらのことは，相対的にクリノプチロライトの含有量が増大したこと示している。また，K/(K+Na)=0.1, 0.5, 0.8 それぞれの XRD 積分強度比は 73, 64, 59 であり，Na 量が大きい方が改質の効果が大きいことが明らかになった。

図３(a)～(c)にそれぞれの SEM を示す。どの試料にも 1μm 未満の板状形態の結晶が多くみられる。これらの微細な結晶が生成する理由としては，大谷石粉中の溶解したクリノプチロライトの断片が種結晶の役割を果たし，

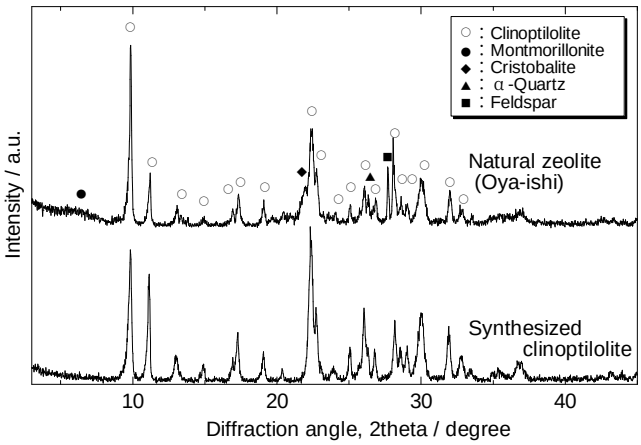


図１　XRD patterns of natural zeolite (Oya-ishi) and Synthesized clinoptilolite.

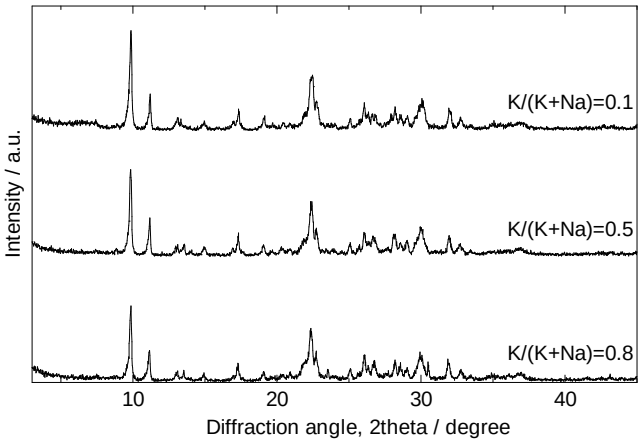
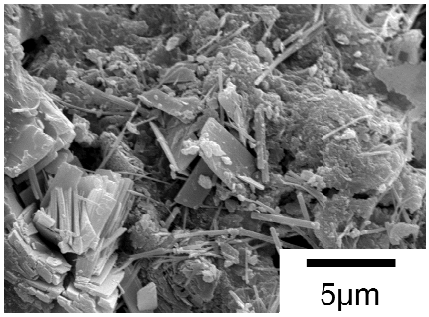


図２　XRD patterns of the obtained products from hydrothermal modification of natural zeolite for 7days.

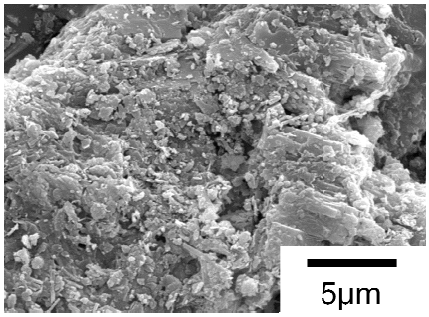
原料ゲルから多数の結晶が水熱反応によって新たに生成したものと推察される。

また，K/(K+Na)=0.1, 0.5 の試料には 2～3μm の板状結晶が比較的多く存在し, その割合は K/(K+Na)=0.1 の方が高かった。この数μm の板状結晶は反応時間を長くするほど減り，短時間ではより大きな 10 μm 程度の結晶が観察されることから，大谷石粉中に含まれるクリノプチロライトの結晶そのものであり，反応時間の増大とともに溶解していると推測される。種結晶を加えてのクリノプチロライト合成において，K を含む原料ゲルに Na を加えることで生成するクリノプチロライトの安定性が向上し，他のゼオライトへの転換が抑えられたとの報告[8)]もあることから, K/Na 比の違いが大谷石粉に含まれるクリノプチロライトの溶解過程に影響したのではないかと考えられる。つまり，Na が多いほど大谷石粉のクリノプチロライトの溶解度が低いか，あるいは溶解速度が遅いため残存し，かつ新たに生成したクリノプチロライトもより安定であるため結果として，改質の効果が高められた可能性がある。

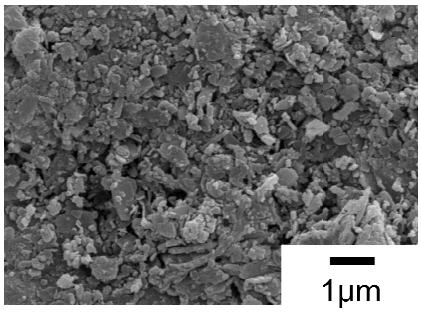
(a)



(b)



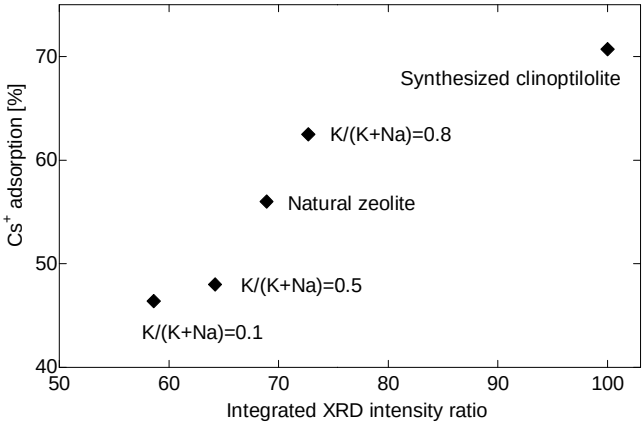
(c)



from
e for 7days,
c) K/(K+Na)=0.8.

３．２　改質ゼオライトの吸着特性評価

XRD 積分強度でのクリノプチロライト含有量の推定は精度に問題があるため, Cs イオン吸着による性能評価を行った。Cs 濃度 0.10g/L での試験では合成クリノプチロライト，今回用いた天然ゼオライトともに 90%を超える吸着率を示し，高い Cs 選択性を持つことを確認した。そこで試料に対し十分な Cs 濃度として 0.25g/L を設定し，Cs イオンの吸着率による比較を実施した。図４に Cs イオン吸着測定結果と XRD 積分強度の関係を示した。両者には相関関係がみられ，XRD 積分強度が高ければクリノプチロライト量も増加していることを支持している。また，大谷石粉に含まれるモンモリロナイトも陽イオン交換性を持つことが知られており，図１及び図２の XRD に示すようにモンモリロナイトのピークが認められる大谷石粉と K/(K+Na)=0.1 については，Cs イオン吸着率がその分高められていると考えられる。さらに K/(K+Na)=0.1 についてアルカリ水熱処理時間を検討した結果，11days で XRD 積分強度，Cs 吸着率ともに最大となった。表２に今回得られた改質ゼオライト，本研究で使用した大谷石粉，合成ゼオライトの比較を示した。



orption and integrated XRD

l XRD intensity ratio and Cs^+
of zeolites used in this study

Cs^+ adsorption [%]	Cs^+ adsorption amount [g/g]
65	0.16
56	0.14
71	0.18

atural zeolite for 11days,

4　おわりに

天然ゼオライト（大谷石粉）のゼオライト含有量増大による高機能化を目指した改質の検討を行った。試薬からのクリノプチロライトの合成条件に基づきアルカリ水熱処理条件を検討した結果, Na/K 比率を高めることでクリノプチロライト量を増大できた。また，Cs イオン吸着による性能評価を行い，未処理の大谷石粉に比べ改質ゼオライトは Cs イオン吸着量は約 20%増大し，合成クリノプチロライトの約 90%にまで高めることができた。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導とご助言をいただきました龍谷大学 後藤 義昭名誉教授に深く感謝いたします。

参考文献

1) "ゼオライトの科学と応用" 富永博夫 編, 講談社, (1987)

2) Y. Goto, *Am. Miner.*, **62**, 330 (1977)

3) 金田健, 松本泰治, 栃木県産業技術センター研究報告, No.8, 108 (2011)

4) F. Iso, Y. Goto, O. Machinaga and Z. Osawa, *Inorganic Materials*, No.254, 40 (1995)

5) S. Satokawa and K. Itabashi, *Microporous Mater.*, **8**, 49 (1997)

6) L.L. Ames, *Am. Mineral*, **45**, 689 (1960)

7) T. Sudo and S. Ota, *J. Geol. Soc. Jpn.*, **58**, No.685, 487 (1952)

8) D. Zhao, R.Szostak and L. Kevan, *J. Mater. Chem.*, **8**(1), 233 (1998)

経常研究

県産資源を利用した揮発性有機化合物（VOC）の吸着・分解特性に関する研究

－大谷石への光触媒機能付加－

金田治彦※　吉葉光雄※

Study of Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOC) Adsorption and Decomposition by Utilizing Local Resources

－Photocatalyst Added Oya Stone－

Haruhiko KANEDA, Mitsuo YOSHIBA

県産資源である大谷石に光触媒である二酸化チタンを付加し，紫外線を照射することで，大谷石の面影を残しつつ，揮発性有機化合物(VOC)であるホルムアルデヒドの除去機能をさらに高めることができた。また，トルエンの除去機能についても検討した。

Key Words : 大谷石，光触媒，揮発性有機化合物

１　はじめに

揮発性有機化合物（VOC：volatile organic compounds）は光化学スモッグの原因物質のひとつであり[1)]，一部の物質はシックハウスの原因物質とも考えられている[2)]。一方，県産資源は新たな利用価値を見いだすことで，一層の需要拡大につながることが期待される。これらの状況をふまえ，県産資源を利用した，小規模事業場あるいは住居等で使える安価な VOC 処理装置及び建材の実用化を目指して，大谷石の VOC 吸着特性と光触媒を付加した大谷石の VOC 吸着・分解特性について基礎研究を行ったので報告する。

２　研究の方法

２．１　試料

試料は粒状の大谷石(粒径はふるい 4.75mm メッシュを通過し，2.36mm メッシュにとどまる大きさのもの）を用いた。大谷石に光触媒を付加する方法は長野らの報告[3)]を参考にした。コロイダルシリカ(日産化学(株)，スノーテックス 30）に二酸化チタン（石原産業(株)，ST-21）を 10%(w/v)となるように分散させ，そこに粒状大谷石を 30 分間浸漬後，分散液を除き，110℃で 1 時間乾燥させた。比較対照として二酸化チタンを入れないで同様に処理したものを作製した。

また，粒状大谷石とは別に入手した 9 種の大谷石については，粉末 X 線回折（(株)マックサイエンス，MXP-3）により，クリノプチロライト含有量の比較を行い，最も含有量が高かったものについて，ブロック状（5cm×10cm×3cm）に切断し，一面だけを上記分散液に数秒間浸し，引き上げたのち，110℃で 1 時間乾燥させた。比較対照として二酸化チタンを入れないで同様に処理したものと，大谷石を 110℃で 1 時間乾燥させただけのものを作成した。前処理した試料はシリカゲル及び粒状活性炭を入れたデシケーター中で保存した。

２．２　試料の評価

前処理した粒状大谷石については，10g を時計皿にとり，気体採取袋（近江オドエアサービス(株)，flek-sampler 固形物用 5L）に入れた。これにパーミエーター（(株)ガステック，PD-1B）を用いてホルムアルデヒド液（関東化学(株)，特級）を揮発させ，純空気（太陽日酸(株)，圧縮空気 G1 grade）で希釈して 30ppm としたガスを 3L 封入し，紫外線（フナコシ(株)，UVGL-58 中心波長 366nm）を照射し，室温 23℃で 1 時間静置した（図１）。試料表面の紫外線強度は 34W/m^2 であったが，JIS R-1701-4（光触媒材料の大気浄化性能試験方法）に規定されている紫外線強度（10W/m^2）に比べて強度が大きいことに留意する必要がある。ホルムアルデヒドを封入してから 1 時間後，2 時間後に検知管（(株)ガステック，No.91L 及び No.91LL）によりホルムアルデヒド濃度を測定した。また，ホルムアルデヒドガスの封入から 1 時間静置後，ガスを抜くと

※　栃木県産業技術センター県南技術支援センター

ころまでを１サイクルとして,繰り返しガスを封入し，2サイクル目,4サイクル目のガスを抜く前に測定を行った。

前処理したブロック状の大谷石については，1mM メチレンブルーエタノール溶液に浸漬し，紫外線を照射することで，退色の有無を確認した。また，アルミホイルで上面を 9cm×4cm だけ残して覆い,粒状大谷石と同様の試験を行った。表面の紫外線強度は 42W/m^{2}であった。トルエンについても同様の試験を行った。さらに，走査型電子顕微鏡（日本電子(株)，JSM-6510LA）による観察も行った。

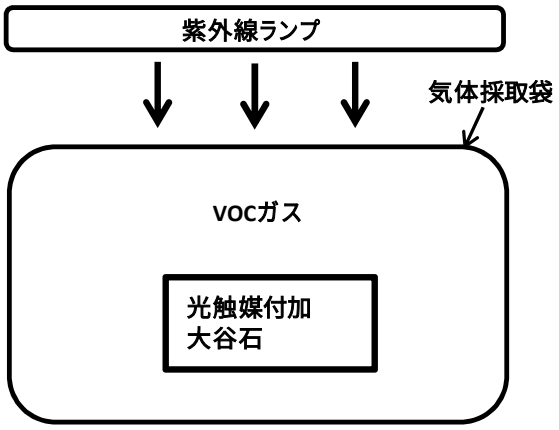


図１　VOC ガス吸着・分解試験模式図

３　結果及び考察

３．１　クリノプチロライト含有量比較

θ=9.8°付近のピーク強度は表１のとおりとなった。試料 D のピーク強度が最も大きかったため，ブロック状の大谷石はこれを用いて作成した。なお，試料 C はピーク強度が小さい代わりに，ゼオライトの一種であるモルデナイトが検出されている。

表１　粉末 X 線回折測定による種々の大谷石のクリノプチロライトのピーク（θ=9.8°付近）強度比較

試料名	ピーク強度
A	713
B	741
C	186
D	1026
E	976
F	413
G	798
H	810
I	948

３．２　外観及びメチレンブルー退色試験

粒状，ブロック状とも，二酸化チタンを付加すると若干白色がかった色となった。ブロック状大谷石のメチレンブルー試験では，二酸化チタンを付加したもので青色の退色が確認でき，比較対照では退色が確認されなかった。

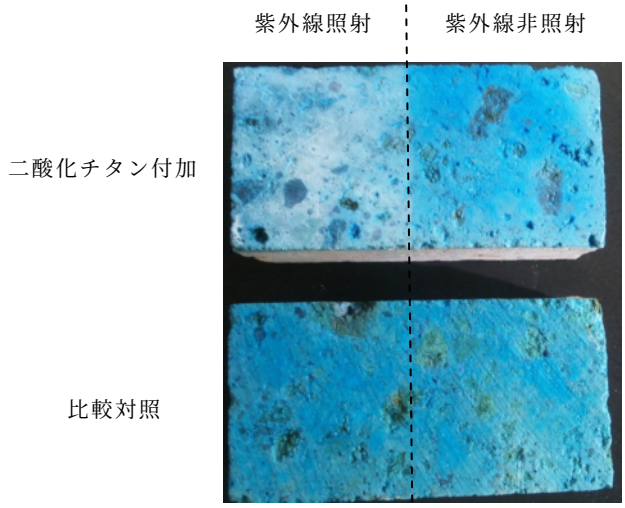


図２　メチレンブルー退色試験

３．３　光触媒を付加した大谷石の VOC 吸着・分解特性

３．３．１　ホルムアルデヒド

粒状大谷石での残留濃度変化は，図３のとおりであった。高濃度のガスを封入しても，１時間で検知管での検出下限付近まで濃度下がってしまい，比較が困難であったことから，負荷量を大きくするため繰り返しガスを封入し濃度変化を見ることにした。

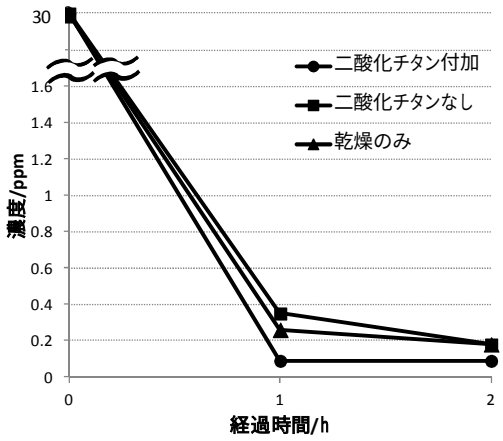


図３　ホルムアルデヒドガス封入後の残存濃度変化（粒状大谷石）

繰り返し封入試験では，図４のとおりとなった。二酸化チタンを付加していないものは，ホルムアルデヒドガスを入れると，大谷石のホルムアルデヒド吸着機能により，濃度が大きく減少するが，繰り返し封入・静置するとともに，試料採取袋に残存するホルムアルデヒドの濃度が上昇し，大谷石の吸着機能が徐々に下

がっていることが分かった。一方，酸化チタン付加した粒状大谷石では，比較的低濃度に抑えられており，ホルムアルデヒドの除去機能が高まったと考えられた。

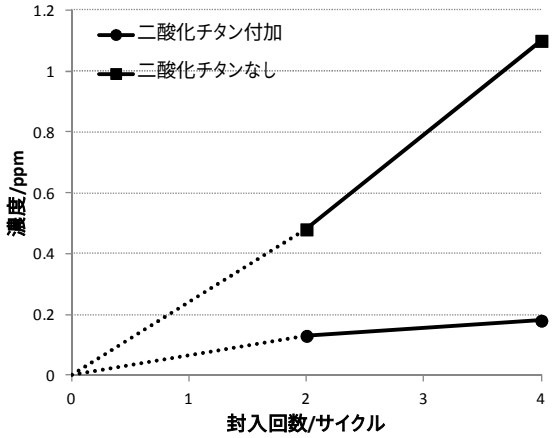


図４　ホルムアルデヒドガス繰り返し封入・静置後の残存濃度変化（粒状大谷石，封入濃度 30ppm）

ブロック状の大谷石では，粒状大谷石と同様，二酸化チタンを付加したものの方がホルムアルデヒド除去機能がよい結果となった（図５）。また，乾燥のみと二酸化チタンなしは残存濃度にあまり違いが見られなかった。なお，ホルムアルデヒド残存濃度の差が粒状のものと比べて大きいのは，ブロック状大谷石が粒状に比べ，表面積が大きくなったことと，ブロック上面と紫外線ランプとの距離が近くなり，紫外線強度も大きくなった影響と考えられた。

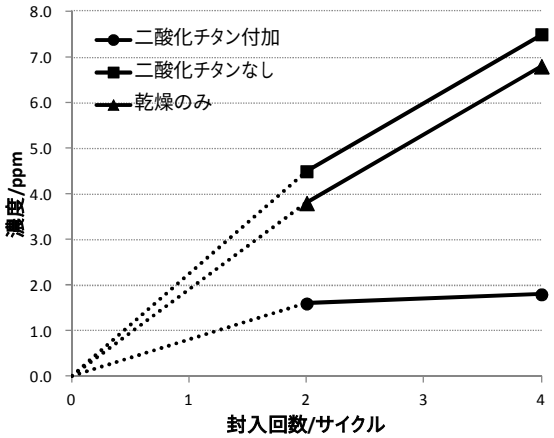


図５　ホルムアルデヒドガス繰り返し封入・静置後の残存濃度変化（ブロック状大谷石，封入濃度 30ppm）

３．３．２　トルエン

トルエンは工場排ガスを想定し，封入濃度を 100ppm とした。結果は図６のとおりとなった。

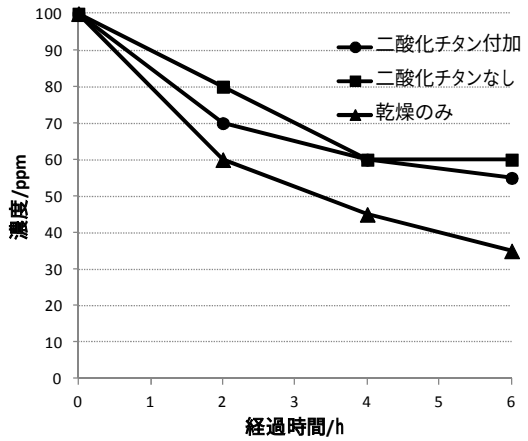


図６　トルエンガス封入後の残存濃度変化（ブロック状大谷石）

乾燥処理のみの大谷石で，トルエンにある程度の吸着を示した。また，二酸化チタンあり，二酸化チタンなしでは，トルエンの除去機能が乾燥のみに比べ低かった。そこで，それぞれのブロックの表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ，図７のとおり表面がコロイダルシリカで覆われていたことから，多孔質の大谷石が前処理により表面積が減少したためにトルエンの除去機能が低下したものと考えられた。二酸化チタンありとなしで比べると残存濃度にあまり差が見られず，この条件では光触媒付加の効果は確認できなかった。

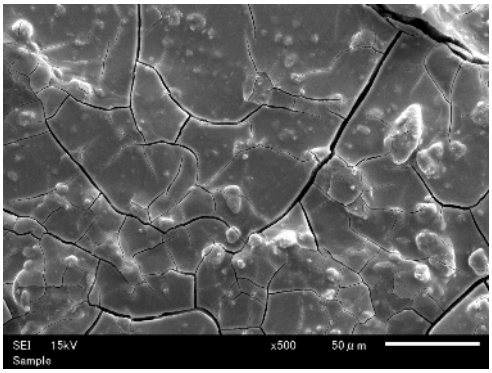


図７　二酸化チタンを付加した大谷石表面

４　おわりに

大谷石に二酸化チタンを付加し，紫外線を照射することで，ホルムアルデヒドガスの除去機能が上がることが分かった。ただし，大谷石の多孔質である特徴を活用できていないことから，光触媒の付加方法については検討の余地がある。また，大谷石がトルエンに対しても一定の吸着機能があることが分かった。以上のことから，大谷石に光触媒を付加することで，新たな利用方法が期待できると思われる。既に可視光応答型光触媒をコーディングするスプレーなどが既に実用化

[4]されており，これらの利用についても検討の余地がある。今後，大谷石の新たな可能性を見いだすための様々な研究がなされることを期待する。

謝　　辞

本研究を実施するにあたり，試料の提供や多大なるご指導とご助言をいただきました大谷石材協同組合及び協力いただいた組合員，バーンストーン(株)の皆さまに深く感謝いたします。

参考文献

1) 環境省ウェブサイト 揮発性有機化合物(VOC)対策
http://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html

2) 厚生労働省ウェブサイト 生活環境におけるシックハウス対策
http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/seikatsu-eisei/sick_house.html

3) 島根県産業技術センター研究報告 第 40 号
光触媒の天然ゼオライトへの固定化について（2003）

4) 例えば，丸昌産業(株) M-クリーン
http://www.marusyosangyo.jp/mclean/

電気炉ダストを含む集塵ダストからの有価物分離に関する研究（第１報）

相馬　宏之*　阿部　雅*　諏訪　浩史*

Method of Separation Valuables from Collected Dust containing Electric Furnace Dust(1st Report)

Hiroyuki SOMA , Masashi ABE and Hiroshi SUWA

電気炉ダストを構成している主な化合物としてグラファイト，炭酸カルシウム，酸化亜鉛の標準試料を用いてサイクロン方式による分粒試験をした結果，グラファイト，炭酸カルシウムでは大部分が真空ポンプ側のトラップに吸引されたが，酸化亜鉛の約 60%は瓶に残留した 。標準試料を用いた試験では，サイクロン方式による分粒は有効であった。電気炉ダストを用いてサイクロン方式による分粒試験をした結果，試験前後で亜鉛含有率はどちらも約 15%と大きな変化はなかった。これは，酸化亜鉛粒子が炭酸カルシウム粒子に付着しているためと考えられる。なお，酸化亜鉛粒子は物理的な刺激では炭酸カルシウム粒子から容易に脱離しなかった。

Key Words：電気炉ダスト　分粒　リサイクル

１　はじめに

電気炉で製造される鋳鉄の熔解時に煤や煤塵が発生し，年間約 50 万 t のダストが発生している [1)]。このダストは集塵装置などで収集されて大半は産業廃棄物として処理されていた。近年リサイクルに関心が高まり，廃棄物中から有価物を抽出する動きが起きている。その一つに，集塵ダスト中の亜鉛含有量が比較的高いことから，亜鉛などの有価物を回収する研究がおこなわれている。その多くは溶融還元法によるもの [2)3)4)]で，設備投資や処理量の確保などの負担が多く中小企業としては導入が難しい。そのため従来通り産業廃棄物として処理している場合が多い。

金属リサイクル業者には，亜鉛を多量に含む集塵ダストであれば有価で引き取る所があるので，集塵ダスト中から簡易な方法で亜鉛分を抽出できれば，産業廃棄物として処理されていた集塵ダストの一部を亜鉛源としてリサイクルが可能になると考え，サイクロン方式による分粒方法を検討した。

２　研究の方法

２．１　試料

試料には，県内企業から提供された電気炉ダストと標準試料を用いた。なお標準試料は，電気炉ダストを構成しているグラファイト，炭酸カルシウム，酸化亜鉛及びそれら 3 種を重量比 1:1:1 で混合した混合物(以下，混合物)の 4 種類とした。

走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-6601LV）で粒子の形状を観察し，EDS（日本電子製 JED-2201）でその成分を分析した。さらに，X 線回折(マックサイエンス製 MXP-3)で粒子を構成している化合物を分析した。また，粒度分布測定装置(堀場製作所製 LA-300)で電気炉ダストの粒径を測定した。

２．２　分粒試験

分粒装置は，図 1 に示すように瓶 1，瓶 2，瓶 3 と集気瓶を 6mm のチューブと組み合わせて構成したサイクロン分粒装置に真空ポンプを組み合わせたものを用いた。瓶の形状を表 1 に示す。なお真空ポンプの吸引量は 16L/min とし，標準物質では 5 分,10 分,20 分毎に，電気炉ダストでは 1 分毎に 10 分まで瓶 1～3 の残留物の重量を測定した。

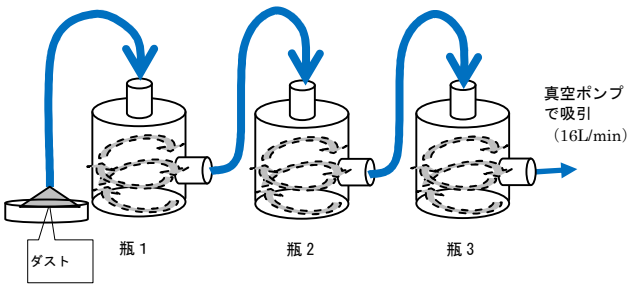


図 1　サイクロン分粒装置　外観

表 1　瓶の寸法

内径	42mm
内部高さ	65mm
排出口中心までの高さ	25mm
チューブ直径	6mm

＊　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

３　結果と考察

３．１　電気炉ダストの性状

図２に電気炉ダストの SEM 像を示す。提供された電気炉ダストは SEM 像から，50～100μm の大きな粒子，5～10μm の粒子及び 1μm の細かい粒子が混合された状態で構成されていた。

図３に分粒試験前の電気炉ダストの EDS による成分分析結果を示す。電気炉ダストには C,O,Na,Al,Cl,Fe,Cu,Zn が含まれていて，主要な成分は C,O,Ca,Zn であった。

図４に電気炉ダストの SEM 像と Fe,Ca,Zn の成分分布を示す。10μm 程度の大きな粒径は Ca を，2μm 程度の小さく綺麗な球状の粒子が Fe を，1μm 程度の細かい粒子が Zn を主成分としていて，かつ別々に分布していた。それらをＸ線回折にかけたところ，グラファイトや炭酸カルシウム，酸化亜鉛などが確認された。

図５に電気炉ダストの粒度分布を測定した結果を示す。10μm 付近をピークにした分布を示した。成分分析の結果では，亜鉛はカルシウムと同程度存在している事から 1μm 付近の粒子も多く存在しているはずだが，この分布ではあまり存在していない。この事から細かい亜鉛粒子は他の粒子に付着して大きな粒子を形成している可能性が高いと考えられる。

３．２　分粒試験

図６に標準物質を用いたサイクロン方式による分粒試験を行った際の時間毎の残留量変化を示す。グラファイトや炭酸カルシウムは時間と共に大部分が真空ポンプ側のトラップへ吸引され，酸化亜鉛や混合物は大半が瓶 1 に残留した。

標準試料を用いた試験では，サイクロン方式による分粒は有効であった。

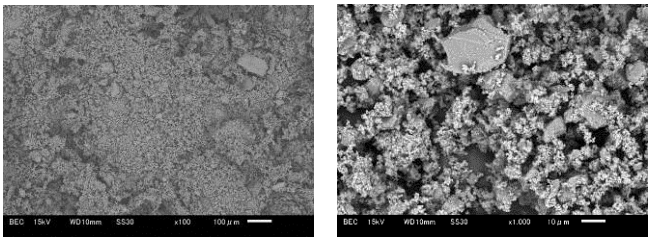


図２　電気炉ダスト SEM 像

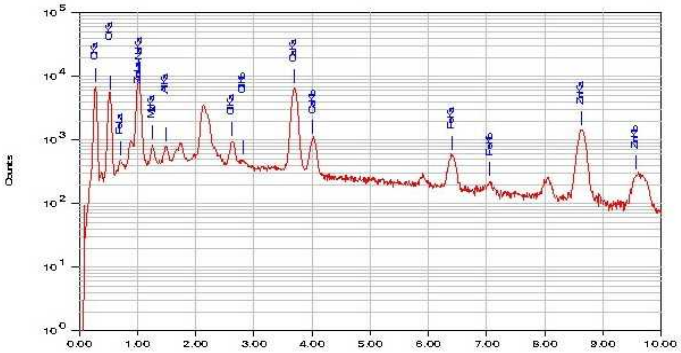


図３　分粒試験前の電気炉ダストの EDS 分析結果

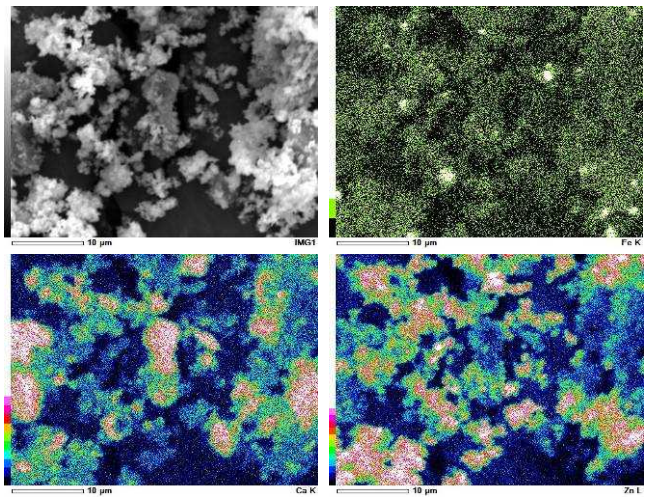


図４　電気炉ダストの成分分布

（左上：SEM 像　右上:Fe　左下: Ca　右下: Zn）

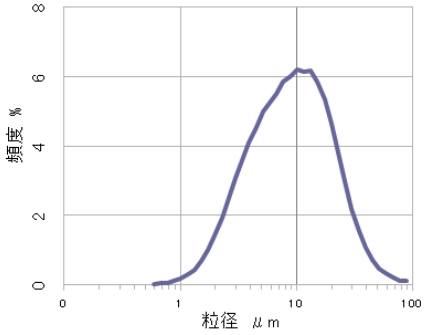


図５　電気炉ダストの粒度分布

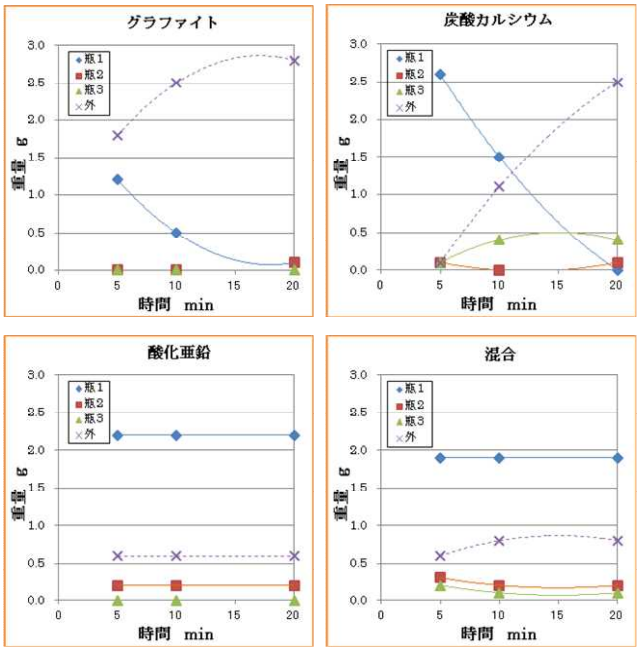


図６　標準物質の分粒試験による残留量変化

図７に電気炉ダストを用いたサイクロン方式による分粒試験を行った際の時間毎の残留量変化を示す。瓶２と瓶３では，ほんど変化は生じていなかった。瓶１では，７分までは残留量が減り，その分トラップに吸引される量が増えていった。その後，残留量の変化はほとんど無くなったので，この方式では５～７分以上試験を行っても，大きな変化は起きなかった。また，瓶３の残留物は量が少なくて十分な分析ができなかったので，分粒試験前と分粒試験後の瓶２の残留物で成分の比較をした。

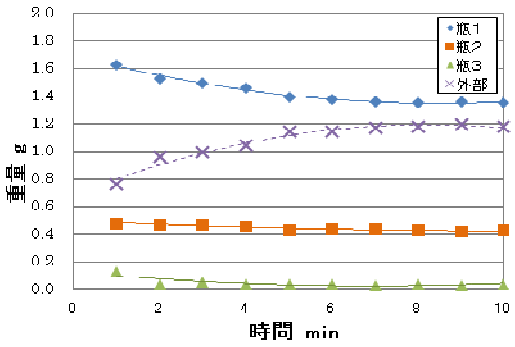


図７　電気炉ダストの分粒試験による残留量変化

図８に分粒試験前の電気炉ダストと試験後の瓶１～３の残留物の SEM 像を示す。分粒試験前と分粒試験後の瓶１～３で，炭酸カルシウムを構成していると考えられる中くらいの粒子も酸化亜鉛を構成していると考えられる細かい粒子も同様に残留して大きな変化はなかった。

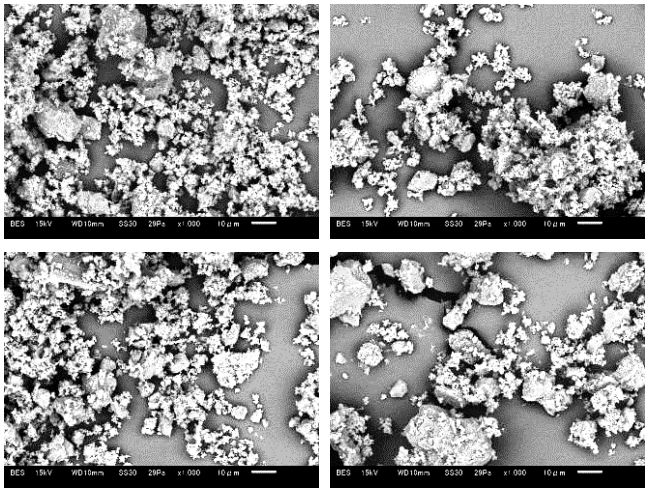


図８　分粒試験前後の SEM 像
（左上：試験前　右上: 瓶１　左下: 瓶２　右下：瓶３）

図９に分粒試験前の電気炉ダストと試験後の瓶２の残留物との EDS による成分分析結果の比較を示す。どちらの結果にも C,O,Na,Al,Cl,Fe,Zn が含まれていて，波形も大きな変化はなかった。

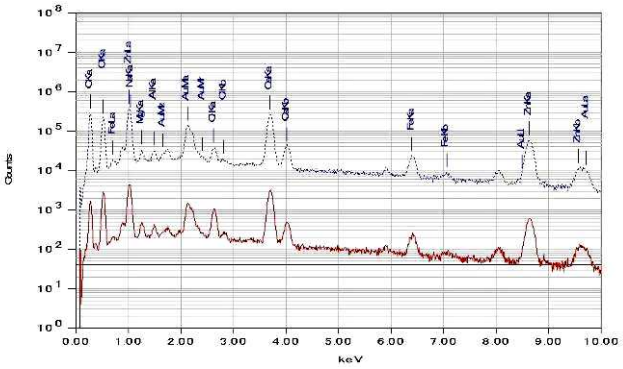


図９　分粒試験前後の EDS 分析結果比較
（上：試験前　下：分粒後）

表２　定量分析結果

	C	Zn
分粒前　wt%	25.4	15.2
分粒後　wt%	15.2	16.3

表２に分粒前と分粒後の瓶２の残留物で C と Zn について，定量分析した結果を示す。C 量については分粒により減少したものの，Zn 量は分粒前後で大きな差はでなかった。これは，酸化亜鉛粒子が炭酸カルシウム粒子に付着しているためと考えられる。なお，酸化亜鉛粒子は物理的な刺激では炭酸カルシウム粒子から容易に脱離しなかった。

４　おわりに

今回提供された電気炉ダストの粒径は 10μm を中心に 1～100μm で分布しており，C,O,Ca,Zn を主成分としている。

C,Ca,Zn,Fe でそれぞれ粒径の異なる粒子が混合した形状である。

電気炉ダストを主に構成しているグラファイト，炭酸カルシウム，酸化亜鉛の標準試料を用いてサイクロン方式による分粒試験をした結果，グラファイト，炭酸カルシウムでは大部分が真空ポンプ側のトラップに吸引されたが，酸化亜鉛の約 60%は瓶に残留した。標準試料を用いた試験では，サイクロン方式による分粒は有効であった。

電気炉ダストを用いてサイクロン方式による分粒試験をした結果，試験前後で亜鉛含有率はどちらも約 15%と大きな変化は無かった。これは，酸化亜鉛粒子が炭酸カルシウム粒子に付着しているためと考えられる。なお，酸化亜鉛粒子は物理的な刺激では炭酸カルシウム粒子から容易に脱離しなかった。

参考文献

1)　(株)三菱総研　「省エネルギー型金属ダスト回生技術の開発に関する周辺動向」,9,(2001)

2)　中山,谷石: “新日鉄エンジニアリング技報”, Vol.2,25,(2011)

3)　織田，茨木：”高温学会誌”,Vol.34,No.3,111-116,(2008)

4)　水藤，原：”川鉄製鉄技報”,Vol.32,No.4,312-317,(2000)

経常研究

画像解析による黒鉛球状化率測定に関する研究

阿部　雅*　　渡部　篤彦*　　諏訪　浩史*

Study on Measurement of Graphite Spheroidizing Rate by Image Analysis

Masashi ABE, Atsuhiko WATANABE and Hiroshi SUWA

画像解析のソフトウェアを用いた黒鉛球状化率測定結果は，演算方法としきい値に明確な指標がないことから，目視による測定結果と大きく異なることがある。そこで本研究では，目視による測定結果と同等な結果が得られる演算方法としきい値について検討を行った。その結果，本研究の試験条件では，黒鉛球状化率が未知の試料に対しＪＩＳの規定にある黒鉛球状化率 80%以上であるか否かを画像解析で判定する場合，演算方法を面積比，しきい値を 0.500 で黒鉛球状化率を測定すれば，目視による測定結果と同等の結果が得られることがわかった。

Key Words : 球状黒鉛鋳鉄，黒鉛球状化率，画像解析，自動測定

１　はじめに

球状黒鉛鋳鉄（以下ＦＣＤ）は，内部の黒鉛形状によって製品の性質が左右される [1)]。そのため，ＦＣＤ製品の黒鉛形状の良否を判定する一つの指標として黒鉛球状化率があり，日本工業規格（以下ＪＩＳ）にも黒鉛球状化率が規定されている。

ＪＩＳにおけるＦＣＤの黒鉛球状化率は，黒鉛形状によって I～VI に分類した形状分類図を基に，顕微鏡組織観察で得た任意の視野内において，球状に近い形状（分類 V 及び VI）の黒鉛粒数が全黒鉛粒数に占める割合を目視又は画像解析により求め，5 視野の平均値が 80%以上であることとしている。

画像解析のソフトウェアを用いて黒鉛球状化率を測定する場合,黒鉛形態を数値化するための演算方法(表示法とも呼ぶ [2)]）と，黒鉛粒数をカウントするためのしきい値の組み合わせ次第で，目視による測定結果と大きく異なることがある。しかし，最適な演算方法としきい値の基準が明らかになっていない。そのため，画像解析を用いても，最終的に目視で黒鉛球状化率 80%以上か否かを確認することが多く,画像解析が有効に機能しているとは言い難い。

そこで本研究では，目視及び画像解析の両方で黒鉛球状化率の測定を行い，それぞれの結果の差異から，目視と同等な結果が得られる演算方法としきい値について検討したので報告する。

*　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

２　研究の方法

２．１　試験片及び測定視野

様々な黒鉛球状化率の試料を 50 個用意した。顕微鏡観察面はエメリー紙で粗研磨後，ダイヤモンド研磨剤（粒度 9μm及び 3μm）で中仕上げ，アルミナ液体研磨剤（粒度 0.05μm）で琢磨を行った。

測定視野は，倍率 100 倍の顕微鏡組織観察において 1 試料当たり 20 視野を任意の箇所で撮影した。また，黒鉛の輪郭が測定視野からはみ出している粒子（以下周辺粒子）は，測定対象外とした。

２．２　目視による測定方法

職員 5 人（測定者 1～5）がＪＩＳに基づく手法で測定視野の黒鉛球状化率を求めた。

２．３　画像解析による測定方法

２．３．１　演算方法としきい値

黒鉛形態を表現する手段として，撮影した視野から測定可能なパラメータは，面積，周長，最大長などであり，これらを用いた演算方法はいくつか提案されている [3)]。本研究では，その中から面積比と真円度の 2 種の演算方法により，黒鉛形態の数値化を行った。

面積比 S は，黒鉛の最大長を直径とする円の面積で黒鉛面積を除した時の割合であり，図 1 に示す記号を用いると $S=4A/\pi D^2$ で表され，黒鉛形態が円の時 1 となり，円から遠ざかるほど 0 に近い値となる。真円度 K は形状係数とも呼ばれ，黒鉛面積と周長の関係式 $K=4\pi(A/P^2)$ で表し，黒鉛形態が円の時 1 となり，

円から遠ざかるほど 0 に近い値となる。

しきい値は，上述の演算方法で求めた数値を用い，測定対象とする黒鉛形態がＪＩＳの分類Ⅴ及びⅥ相当であるか否かの境界を定めるための値である。2 種の演算方法いずれの場合も，しきい値は 0 より大きく 1 より小さい範囲の値を取る。

画像解析では，このしきい値を超える黒鉛粒数を全黒鉛粒数で除して，黒鉛球状化率を測定した。

P：黒鉛の周長
A：黒鉛面積
D：黒鉛の最大長

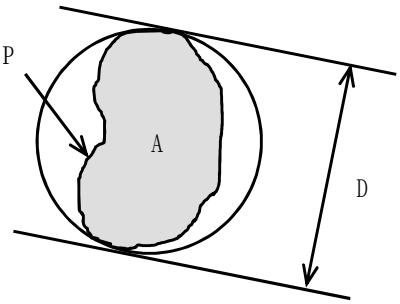


図 1　黒鉛粒のパラメータ

２．３．２　ソフトウェア

測定に用いたソフトウェアは，演算方法としきい値を任意に変更可能な市販の黒鉛球状化率測定ソフトを使用し，二値化や周辺粒子除去などの画像編集も同ソフトを使用した。

２．４　比較検討に用いる視野

球状黒鉛鋳鉄の良否判定に画像解析を用いる場合，黒鉛球状化率が 80%近傍の測定視野に対して，目視と同等な結果を画像解析で得られることが重要である。

そこで，目視と画像解析の比較検討に用いる視野が黒鉛球状化率 80%近傍となるよう，経験的に使用していた演算方法としきい値を用いて，用意した全測定視野の黒鉛球状化率を画像解析で測定し,70～90%を示した視野の中から 2%毎に 1 視野(70%,72%,74%,…,90%)，計 11 視野（A～K）を選び出し，これらを比較検討に用いる視野とした。

３　結果及び考察

３．１　目視測定結果

図 2 は測定者 5 人が目視で A～K の 11 視野の黒鉛球状化率を測定した結果であり，その結果の平均値とばらつきを図 3 に示す。

図 2 より，各測定者の測定結果の傾向はほぼ一致することがわかり，図 3 より，相対的に測定者間で測定結果のばらつきの大きい視野，小さい視野があることがわかる。

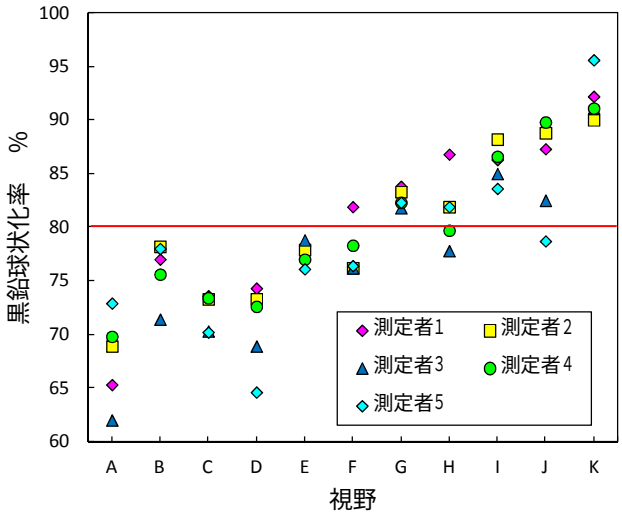


図 2　測定者 5 人による目視測定結果

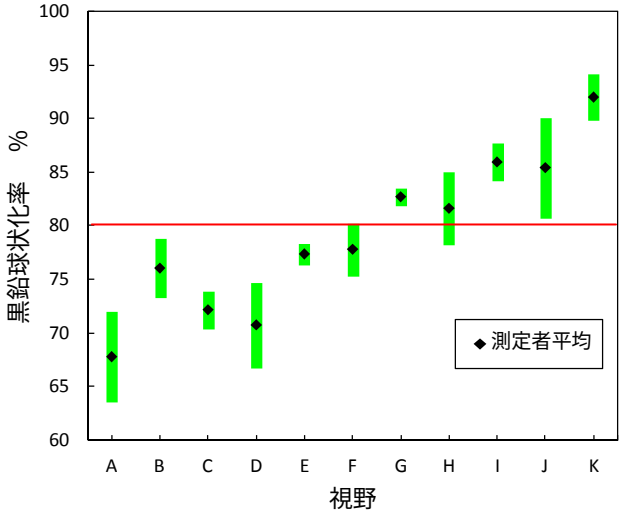


図 3　目視測定結果の平均とばらつき

３．２　各演算方法でのしきい値の検討

目視測定結果のばらつきが小さい 5 視野 C,E,G,I,K を用いて，目視測定結果の平均値と画像解析の測定結果の差が最小となるしきい値を各演算方法で求めた。

その結果，演算方法に面積比を用いた場合しきい値 0.500，演算方法に真円度を用いた場合しきい値 0.649 の時に目視測定結果の平均値と画像解析の測定結果の差が最小となった。

図 4 は，演算方法に面積比を，しきい値に 0.500 を用いて A～K の 11 視野の黒鉛球状化率を画像解析で測定し，図 3 上にプロットした結果である。同様に図 5 は，演算方法に真円度を，しきい値に 0.649 を用いた結果である。

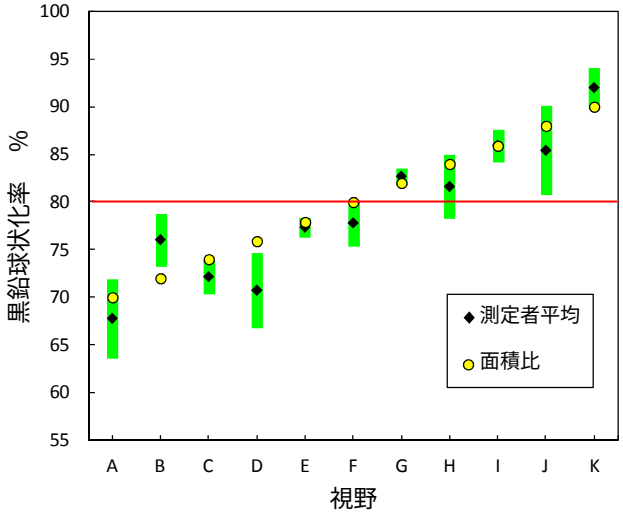


図 4　画像解析測定結果（面積比，しきい値 0.500）

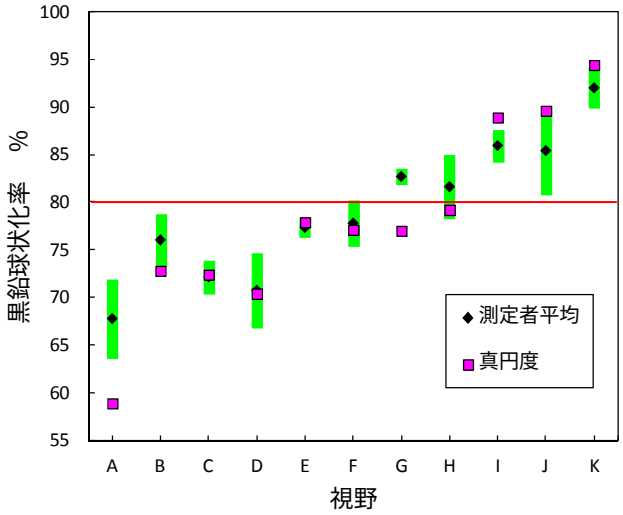


図 5　画像解析測定結果（真円度，しきい値 0.649）

図 4 より，演算方法に面積比を用いてしきい値 0.500 で測定を行った時，黒鉛球状化率 80%近傍の視野 E～H において，画像解析の測定結果が目視測定結果のばらつき範囲内となり，測定者の目視による測定結果と同等の結果が得られていると考えられる。

図 5 より，演算方法に真円度を用いてしきい値 0.649 で測定を行った時，画像解析の測定結果と目視測定結果の傾向はほぼ一致するが，黒鉛球状化率 80%近傍の視野 E～H において，画像解析の測定結果が目視測定結果より大きく下回る結果を出す可能性があることがわかり，球状黒鉛鋳鉄の良否判定に用いた場合，誤判定の要因となり得ると考えられる。

4　おわりに

本研究の結果では，黒鉛球状化率が未知の試料に対しＪＩＳの規定にある黒鉛球状化率 80%以上であるか否かを画像解析で判定する場合，演算方法を面積比，しきい値を 0.500 で黒鉛球状化率を測定すれば，測定者の目視による測定結果と同等の結果が得られることがわかった。

参考文献

1) 藤田忠男：鋳物 40(3)，日本鋳造工学会，152-156，(1968)

2) 井川克也：“球状黒鉛鋳鉄の基礎と応用”，丸善，(1992)

3) 井川克也：“新版球状黒鉛鋳鉄品の標準顕微鏡組織写真集”，日本強靭鋳鉄協会，12-13，(1996)

結城紬絣くくり及び糸つむぎ技術のビジュアル化したマニュアルの作成（第２報）

嶋田　和正*　　金子　優*　　永田　順子*

The Manual of the Kasuri Pattern Tying Process and Spinning Technique of *Yuki-Tsumugi* with a Video (2nd Report)

Kazumasa SHIMADA, Masaru KANEKO and Junko NAGATA

結城紬の産地では生産者の廃業や高齢化が進む中で，生産技術の次世代への伝承が危ぶまれる状況にある。そのため後継者育成用の生産技術に関係する資料の作成が急務となっている。

本研究では，結城紬の生産技術のうち絣くくり及び糸つむぎ技術について，それぞれの作業内容をビデオ撮影することで映像資料の収集を行い，併せてそれらの技術要素の解析を行った。これらを基に結城紬の生産を担う熟練技術者の確保・育成するための絣くくり及び糸つむぎ技術のビデオマニュアルを作成した。

Key Words : 結城紬，糸つむぎ，絣くくり，マニュアル

１　はじめに

結城紬の生産技術は，国の重要無形文化財及び伝統的工芸品に指定されているだけでなく，平成22年11月にユネスコの無形文化遺産に登録されなど，国の内外から注目を集めている[1)]。

しかし，結城紬の産地では生産反数の減少，生産者の廃業や高齢化が進む中で，新たな後継者が不足し，技術の伝承が危ぶまれている。

結城紬を代表する工程としては糸つむぎ,絣くくり,地機による製織等があげられるが，これらはすべて手作業で行われ，いずれも熟練した技術によって裏付けられている。

それらを支える高度な技術の習得には長い年月を必要とするため，後継者の育成には多くの時間が必要となる。

しかしながら，産地における技術の伝承方法は作業現場において直接指導するという口伝による場合が多いため，産地には生産技術に関する詳細な文献は見られない[2)]。

本研究では結城紬の産地において糸つむぎ，絣くくりの作業内容をビデオ撮影し，併せて熟練技術者の持つ技術要素について調査・解析を行った。これらを基に後継者育成のための資料とするべきビデオマニュアルを作成した。

２　研究の方法

２．１　撮影及び取材方法

絣くくりに関連する技術については，当支援センターが結城紬着尺の試作開発の一環として製作している100亀甲飛柄及び100亀甲総柄の反物（平成２２年度と２３年度各１点づつ計４点）について設計図案を作成し，それぞれの図案について，栃木県内の産地の織元4名に絣くくりを依頼して,その作業風景をビデオ撮影した。絣くくりを依頼した産地の織元4名は結城紬の染色部門（絣くくり）の伝統工芸士で熟練した技術者である。産地織元が行っている絣くくりに必要な下拵えから絣くくり，絣合わせまでの一連の工程についてビデオ撮影し映像資料として収集した。

糸つむぎについては結城紬の製糸部門の2名の伝統工芸士が，栃木県主催の糸つむぎ講習会（小山市東出張所，下野市公民館）で実演指導している様子をビデオ撮影し映像資料として収集した。

その他に絣くくり及び糸つむぎ技術でマニュアル作成に必要と思えるものについては当支援センターにおいてもビデオ撮影し映像資料とした。

また，取材にあたって作業工程におけるコツや勘どころといったノウハウに関係する事項については，予め質問票やアンケート用紙を用意するというのではな

*　栃木県産業技術センター　紬織物技術支援センター

く，作業現場おいて撮影しながらその都度質問するという会話方式で行った。

撮影に用いたビデオカメラは，ハンディタイプのソニーデジタルカメラDCR-TRV70Kである。

２．２　編集

編集にあたって,工程ごとにその作業の持つ意味,注意点及び動作等について解説するナレーションや字幕等を挿入した。ナレーション・字幕等では産地での表現（言葉や名称等）を尊重した。

なお，ビデオマニュアル作成にあたっては，産地において新たに結城紬の絣くくりや糸つむぎを目指す後継者の参考となるように編集した。

編集はパソコンで行い，用いた編集ソフトはコーレル㈱Ulead Videostudio12である。

３　結果及び考察

３．１　絣くくり技術マニュアルの作成

産地で行われている絣くくりの工程の主なものを図１に示す。

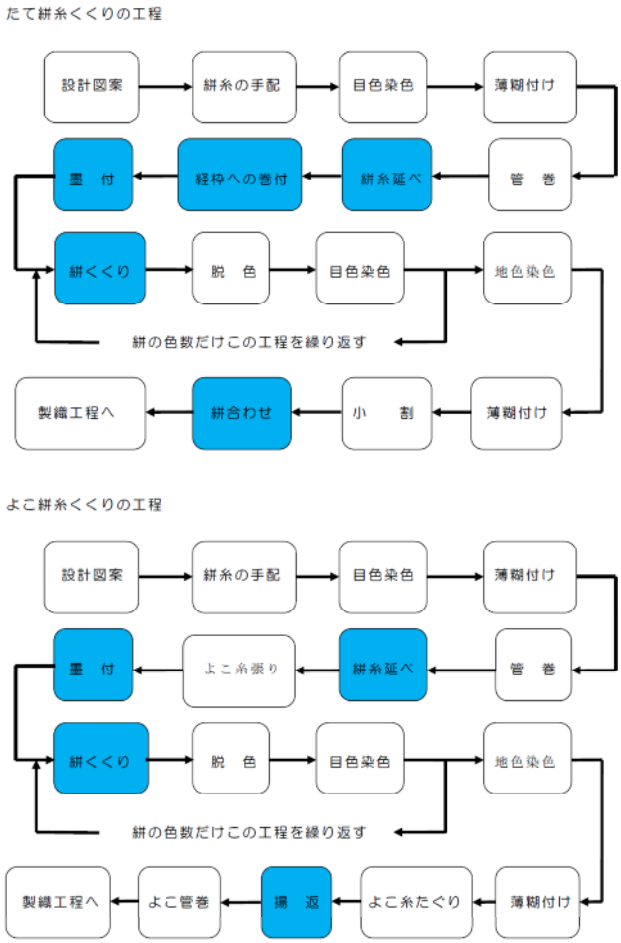


図1　絣くくりの主な工程

産地で撮影した映像資料は工程ごとに編集し，映像資料とした。これらを基にビデオの製織技術のマニュアルを作成した。

なお，これら工程の内，染色及び脱色に関係するものは，織元ではなく専門の染色業者が行うので除外した。

また，薄糊付け，管巻，よこ管巻工程のように平成21年度作成した「結城紬製織技術のビジュアル化したマニュアルの作成」の下拵え工程と内容がほぼ重複するものは今回は作成しないこととした。

今回作成した絣くくりに関連するマニュアルは，図1の工程の内枠を塗りつぶした絣糸延べ，たて枠巻付け，墨付け，絣くくり，絣合わせ，揚返しの6工程である。

また，図１の工程で作業内容が少なく他の工程と併せて説明した方が分かりやすいと思われるものについては，特に項目立てせず，それぞれ関係する工程の中にまとめた。例えば，絣糸の手配は絣糸延べの工程，小割は絣合わせの工程，よこ糸張りは墨付の工程，よこ糸たぐりは揚返し工程とした。作成したマニュアルの工程タイトルを図２に示す。

絣糸の延べ方
（絣糸延べ工程）

経枠への巻き付け方
（経枠への巻付工程）

墨の付け方
（墨付工程）

絣のくくり方
（絣くくり工程）

柄の合わせ方
（柄合わせ工程）

絣糸の揚げ方
（揚返工程）

図2　作成したマニュアルのタイトル

結城紬の産地で行われている絣くくりは大きく分けて口くくりと手くくりがある。今回作成したマニュアルでは主に縛り糸である綿糸を口でくわえて絣糸をくくる口くくりを中心に説明した。

今回取材した結果及び産地織元への聞き取り調査結果では，本場結城紬の生産技術が国の重要無形文化財や伝統的工芸品として指定されていることもあり，産地では絣くくりは綿糸を使って手でくくるという昔ながらの技術を踏襲している。その一方で結城紬の熟練した技術者は，より良いもの，よりが能率的になるようにそれぞれが使用する器具や作業内容を様々に創意工夫し，改善することで絣くくりを独自の技術として進化させていることが分かった。

産地織元が行っているこれらの様々な方法については補完的な資料として極力マニュアルに取り入れることにした。

３．２　糸つむぎ技術のマニュアルの作成

糸つむぎの作業は袋真綿を「つくし」と呼ばれる産地特有の台に絡ませて，その端から繊維を手で引き出し，唾を付けながら捻って糸状にし，これを「おぼけ」と呼ばれる桶に入れて作る。糸つむぎの作業は動作的にはこれだけであり，絣くくりのように様々な工程がないので，マニュアルは１つとした。

作成したマニュアルのタイトルを図3に示す。

図3　糸つむぎのマニュアルタイトル

糸つむぎ技術のマニュアルでは糸つむぎ時に起きやすい糸切れ，つむいだ糸の太さ斑への対応等のトラブル対策など作業初心者にも分かりやすい内容となるようにした。

4　おわりに

本研究で作成した絣くくり技術及び糸つむぎ技術のビデオマニュアルは産地における後継者育成のための技術資料として活用する予定である。

さらに，使用する目的に合わせてマニュアルを編集し直すことで，結城紬の高度な生産技術を具体的にＰＲする資料としても活用する予定である。

また，平成21年度に作成した「結城紬製織技術のビデオマニュアル」と本研究で作成した「絣くくりと糸つむぎのビデオマニュアル」により，重要無形文化財及び伝統的工芸品の指定要件である三つの技術のマニュアルが揃うことになり，結城紬の製作技術について系統的な技術指導ができるようになる。

謝　　辞

本研究を行うにあたって絣くくり及び糸つむぎ技術についての御指導及びビデオ撮影に御協力いただいた栃木県内の伝統工芸士の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

1)　嶋田和正，金子　優，永田順子：栃木県産業技術センター研究報告 №8,(2011)

2)　嶋田和正，金子　優，永田順子：栃木県産業技術センター研究報告 №7,（2010）

益子焼伝統釉の陶磁器顔料を用いた多色化

佐伯　和彦*　塚本　準一*　村沢　清*　興野　雄亮*

Multi-Coloring of Traditional Graze on Mashiko Ware

Kazuhiko SAEKI, Junichi TUKAMOTO, Kiyoshi MURASAWA and Yusuke KYOUNO

近年の消費者ニーズの多様性に対応するため益子焼においても素材，デザイン等においてさまざまな試みが行われている。本研究では，陶磁器の装飾材料である顔料について，県内産のアロフェン及び関白カオリンを主原料とした検討を行った。その結果，これらの原料中のアルミナ分を有効に活用されたスピネル構造を有した顔料の合成が可能となり，数種の色に発色した顔料が得られた。

Key Words: 顔料，アロフェン，関白カオリン，スピネル

１　はじめに

陶磁器釉は，陶磁器の表面を装飾するものとして用いられている。益子焼では，柿釉のように落ち着いた雰囲気の釉が伝統的な釉として用いられてきた。

昨今では，生活様式の変化や消費者ニーズの多様化により，伝統的釉に変化を与えたり，多彩な色釉を用いて，これらの需要に応えようとする試みがなされてきた。

色釉は，透明釉に発色のもととなる金属を添加して色付けしたものである。また，陶磁器の彩色材料の代表的なものとして顔料がある。素地に混ぜて色素地，下絵具，上絵具，釉に混ぜて色釉等，多様な彩色材料として使用されている[1)]。

本研究では，陶磁器の装飾材料である顔料について，県内産のアロフェン及び関白カオリンを主原料とした検討を行った。

これらの原料はアルミナの含有量が高いことから，アルミナを構成成分としたスピネルの顔料の有効な材料となりえる[2),3),4)]。スピネル系の顔料は化学的安定性が高く顔料として幅広く利用されている。そこで，アロフェン，関白カオリン及び種々の金属酸化物と調合してスピネル顔料の合成について検討した。

２　研究の方法

２．１　使用原料

表１に原料として用いた関白カオリン及びアロフェンの組成を示した。アロフェンは栃木県から産出した鹿沼土を水ひ精製し砂分等の不純物を除いたものを用いた。

青色顔料は $CoAl_2O_4$，茶色顔料は $Zn(Al_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3})_2O_4$，黒色顔料は $Co_{2/3}Zn_{1/6}Mn_{1/6}(Al_{1/3}Cr_{1/3}Fe_{1/3})_2O_4$，緑色顔料は $Zn(Al_{1/3}Cr_{2/3})_2O_4$ とスピネルの組成になるように乳鉢を用いて混合した。ZnO, CoO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, MnO_2 は試薬を用いた。焼成条件は1200℃に２時間保持した後，放冷とした。

２．２　測定方法

原料及び調整した顔料の熱特性は，ブルカーエイエックス製熱分析装置 TG-DTA2000 を用いて大気中，昇温速度 10 ℃ / 分で測定した。得られた粉末は，リガク製粉末 X 線回折装置 RINT-2100 を用いて結晶相の同定を行った。また，合成した顔料の色彩測定は日本電色工業製 ND-300A を用いて行った。

表１　原料の組成　　mass%

サンプル	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Ig.Loss
関白カオリン	45.9	40.8	-	-	0.2	13.0
アロフェン	34.7	31.4	2.3	0.5	0.6	30.4

３　結果及び考察

３．１　使用原料

表１に使用した関白カオリン及びアロフェンの組成を示した。量試料ともシリカ及びアルミナが主成分である。アロフェンには少量の酸化鉄を含有し，後述するように顔料の色に影響する。

図１に関白カオリン原料単独の熱分析を示した。約 500℃に構造水の脱水，その後に非晶質となった構造の結晶化が約 900℃に確認できる。熱分析における熱特性は一般的にみられるカオリンと同様である。図２にカオリン及び酸化コバルトをスピネルの組成に調整混合した試料の熱分析結果を示した。約 500℃にカオリンの構造水の脱水が確認できる。約 940℃に吸熱ピーク及び重量減少がみられる。これは酸化コバルトの原料中に少量含有している Co_2O_3 の分解と考えられる。約 990℃の発熱ピークは，結晶化したスピネルの生成と考えられる。

熱分析の結果，約 1000℃以上でスピネルが生成することから，

*産業技術センター　窯業技術支援センター

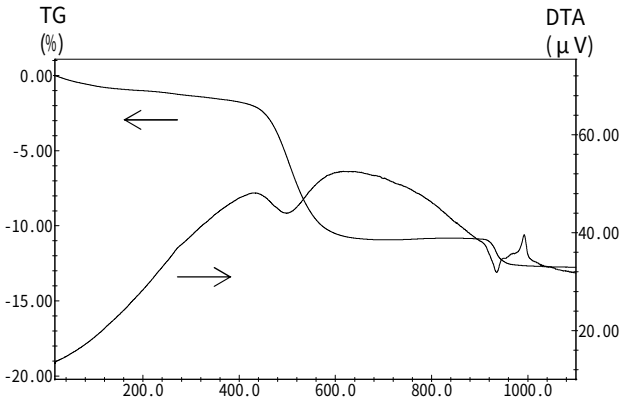


図１　関白カオリンの熱分析結果

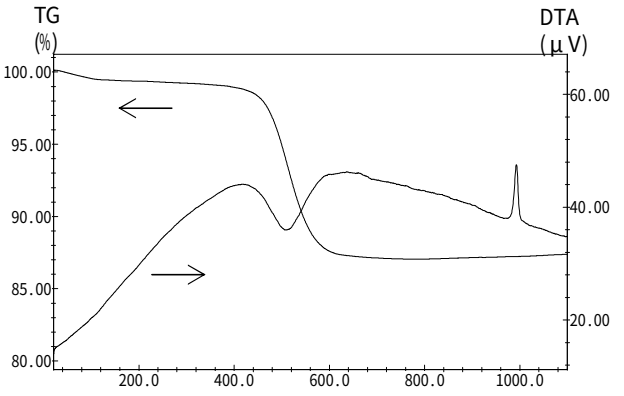


図２　関白カオリン及び酸化コバルトの調整物の熱分析結果

生成反応をより進めるために焼成温度は1200℃とした。アロフェンにおいても同様な熱特性を示したため，同じ焼成条件とした。

青色の顔料の合成について，図３にアロフェン，関白カオリン及び酸化コバルトをスピネルの生成する組成に調整して得られた生成物のXRD図を示した。両試料ともスピネルとクリストバライト(SiO_2)の回折ピークが認められる。したがって，関白カオリン及びアロフェン中のアルミナは，ほぼスピネルの生成に寄与し，他のアルミナを成分とした生成相はほとんど生成しなかった。

表２にアロフェン原料顔料(No.1)及び関白カオリン原料顔料(No.2)の測色結果を示した。外観は，アロフェン原料顔料の方が少し暗い青色であるが，測色結果においても，L^*が小さく暗い青であることを確認できる。アロフェンに含有される鉄分の影響と考えられる。

図４に茶色顔料の生成物のXRD図を示した。アロフェン原料の方はスピネルが主成分で，クリストバライト(SiO_2)の回折ピークがわずかに認められる。また，青色の顔料では，原料中のシリカ成分はクリストバライトに結晶化したが，茶色の顔料合成について，アロフェン原料の方はクリストバライトの結晶化はわずかであり，カオリン原料ではほとんど結晶化しなかった。この要因は明らかでないが，顔料の原料に加えられた酸化クロム及び酸化鉄がクリストバライトの結晶化の抑制に影響したものと推測される。カオリン原料顔料の方は酸化クロムの回折ピ

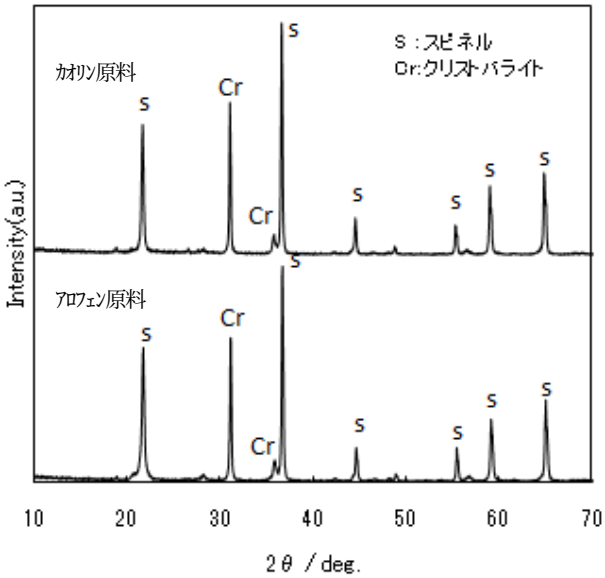


図３　青色顔料のXRD測定結果

表２　顔料の測色結果

No.	L^*	A^*	B^*
1	34.9	-12.3	-15.0
2	41.8	-13.5	-27.4
3	28.5	12.0	18.1
4	31.3	13.3	20.7
5	14.5	-1.0	3.6
6	15.1	-0.8	3.1
7	45.0	-2.6	17.0
8	54.2	-11.0	15.4

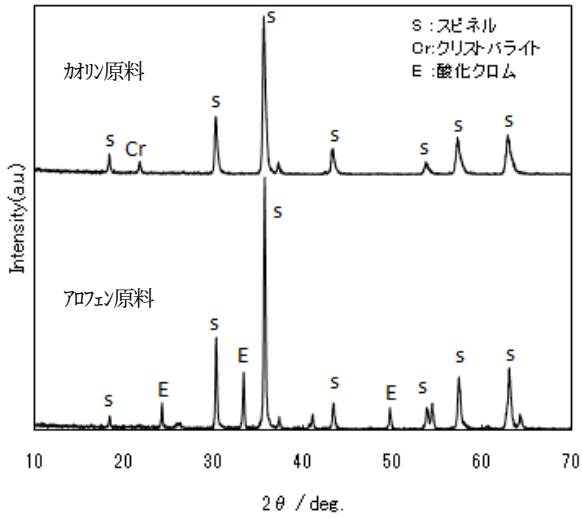


図４　茶色顔料のXRD測定結果

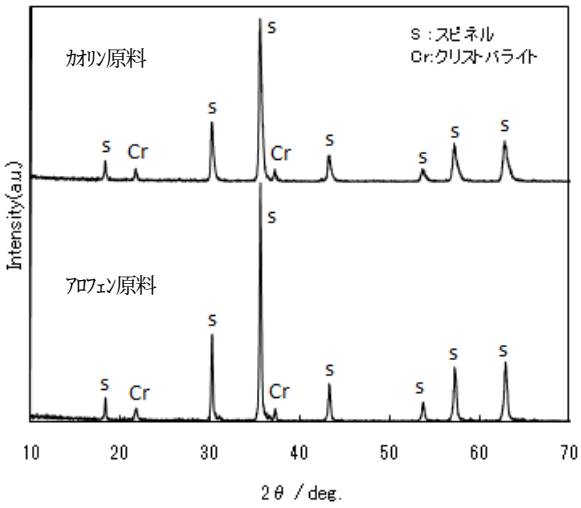


図５　黒色顔料の XRD 測定結果

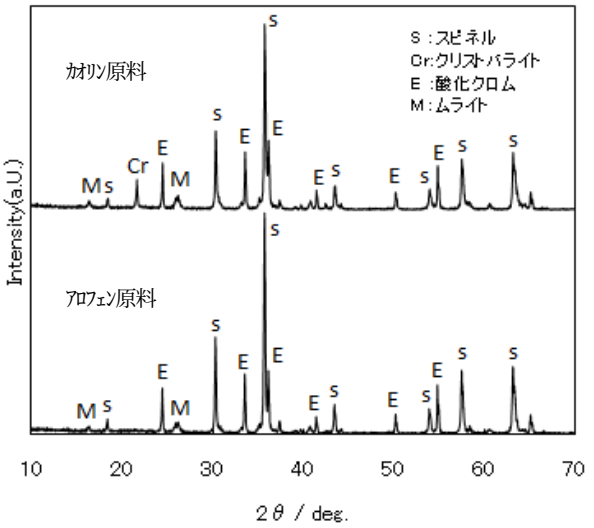


図６　緑色顔料の XRD 測定結果

ークがみられるが，酸化クロムは安定性が高いため，全て反応せず少量残ったと考えられる。したがって，アロフェン原料の方が反応の良く進んだ結果となった。

表２にアロフェン原料使用顔料(No.3)及び関白カオリン原料使用顔料(No.4)の色の測色の結果を示した。色の外観は，アロフェン原料顔料の方が黒色を帯びている。測色の結果においても，L^*の値が低く黒色方向の値となっている。アロフェンに含有される鉄分の影響と推察される。

図５に黒色顔料の生成物の XRD 図を示した。アロフェン及びカオリン原料の生成物共にスピネルが主生成物で，クリストバライトがわずかに結晶化した。茶色顔料の生成物では未反応の酸化クロムが残ったが，未反応物は残らず全て生成物の反応に使われた。また，クリストバライトの結晶化は茶色顔料の場合と同様結晶化が抑制された。

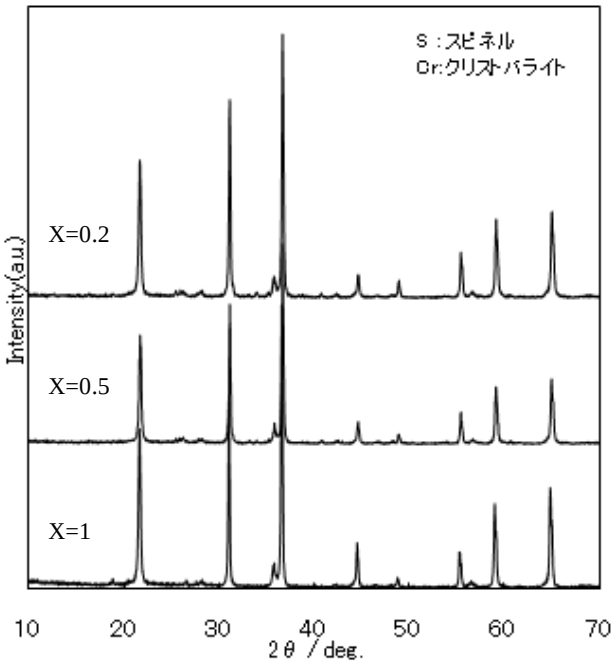


図７ Zn(1-x)CoxAl2O4 の XRD 測定結果

表２にアロフェン原料顔料(No.5)及びカオリン原料顔料(No.6)の測色の結果を示した。２つの顔料の外観とも同等な黒色をしているが，表２のとおり，測色結果においても同様な値であった。

図６に緑色顔料の生成物の XRD 図を示した。アロフェン及びカオリン原料ともスピネルが主生成物で，茶色顔料の場合と同様に反応性の小さい酸化クロムの未反応物が確認できる。クリストバライトについては，茶色の顔料の生成物と同様に，カオリン原料の方は生成せず，アロフェン原料の方はわずかに結晶化し，クリストバライトの生成が抑制されていることが確認できる。さらに，アロフェン及びカオリン原料の両方の生成物ともに，原料中のシリカ及びアルミナの反応生成物であるムライトがわずかに生成していることが確認できる。

表２にアロフェン原料顔料(No.7)及びカオリン原料顔料(No.8)の測色の結果を示した。他の色の顔料の場合と同様に，含有鉄の影響によってアロフェン顔料原料の方が暗い緑であるが，測色結果においても同様な結果であった。

図７に青色顔料のスピネルの組成式 $Zn(1-x)CoxAl_2O_4${X=0.2, 0.5,1} になるようにスピネルの Co 及び Zn の組成比の異なる生成物の XRD 測定結果を示した。Co 単独と組成比を変えた２種について，ほぼ同様な回折パターンであり，スピネル及びクリストバライトの生成が確認できる。つまり，Co と Zn はスピネルの構造中に共に固溶した顔料が得られた。

Co と Zn の組成比を変えて得られた生成物の測色結果を表３に示した。外観は，アロフェン原料及びカオリン原料とも Co と単独と Zn：Co＝１：１の顔料を比較すると後者の方が明るい青色であるが，測色の結果においても，L^* が大きい値を示し

表３　$Zn(1-x)CoxAl_2O_4$の測色結果

No.		組　成	L^*	a^*	b^*
1		Co	34.9	-12.3	-15.0
2	ｱﾛﾌｪﾝ原料	$Zn_{0.5}Co_{0.5}$	29.5	-10.8	-13.9
3		$Zn_{0.8}Co_{0.2}$	42.6	-10.8	-16.6
4		Co	41.8	-13.5	-27.4
5	ｶﾛﾘﾝ原料	$Zn_{0.5}Co_{0.5}$	36.6	-9.0	-30.9
6		$Zn_{0.8}Co_{0.2}$	47.0	-5.2	-36.3

ていることから，明るい青色が得られたことが確認できる。

４　おわりに

県内産のアロフェン及び関白カオリンを主原料に用いてスピネル構造を有した顔料について検討を行った。

青色，茶色，黒色及び緑色について得られた顔料は，スピネルが主構成鉱物であった。また，アロフェン及び関白カオリン中に含有されているアルミナ成分は，ほとんどスピネルの生成に寄与しその他の相の生成はわずかであったことから，アロフェン及び関白カオリンはスピネル系顔料の有用な原料となることが明らかとなった。

アロフェンは鉄分を含有するため，関白カオリンを原料に用いた顔料に比べて，全てにおいて暗い方向の明度が低い色を有した顔料が得られた。

参考文献

1) 伊藤征司郎編，”顔料の辞典”，p213-214，朝倉書店，(2000).

2) 高嶋廣夫著, ”陶磁器釉の科学”, p241-243, 内田老鶴圃, (1994).

3) Z.-Z. Chen, E.-W. Shi, W.-J. Li, Y.-Q. Zheng, N.-C.Wu, and W.-Z. Zhong,, J. Am. Ceram. Soc.,p2949-2955, 85 (2002).

4)Z.-Z. Chen, E.-W. Shi, Y.-Q. Zheng, B. Xiao, and J.-Y. Zhuang, J. Am. Ceram. Soc., p1058-1060, 86(2003).

経常研究

牛における体温の非接触的測定技術に関する研究（第２報）

上野　貴明*　枝野　龍之*　荒井　訓子**　野沢　久夫**

Studies on Wireless Measurement Technology of Cattle Temperature (2nd Report)

Takaaki UENO, Tatsuyuki EDANO, Noriko ARAI and Hisao NOZAWA

家畜の体温をモニターすることは，疾病管理を行うために有効な手段である。しかし，固体の大きい牛の体温の測定では，保定設備を使用しなければ少人数での捕捉は不可能である。特に生産者が高齢化している現状では，疾病に対する対応が遅れ，事故の増加による経営悪化が懸念される。本研究はH22～H23年度の2年間，畜産試験場と共同で，疾病の早期発見による事故率低減を目的とし，個体を捕捉することなく，また性別に関係なく体温を計測できる技術開発を行う。本年度では，温度センサモジュールの改良，体温モニタリング用サーバの構築，データ通信手段の確立について行ったので報告する。

Key Words : 牛体温，非接触，温度センサ

１　はじめに

家畜の体温測定は，健康管理を行う有効な手法の１つとして農家で行われている。しかし体温測定では，個体を捕捉し，一定時間静止させなければならない。牛など大きな固体になると，保定設備を使用しなければ少人数での捕捉は不可能である。一方，生産者が高齢化している現状では，牛体の捕捉が重労働となり体温測定が疎かになる。これに伴い，疾病への対応が遅れ，口蹄疫など事故の増加に繋がり，農家の経営悪化も懸念されている。そこで疾病の早期発見による事故率の低下を目的とし，H22～H23年度の2年間，県畜産試験場と共同で研究を行う。

体温測定に伴う牛体捕捉の労力を軽減するため，非接触での体温測定を検討する。現在の技術では赤外線を利用したサーモグラフィによる非接触的体温測定も考えられるが，非常に高価な機械であり，生産現場での利用は困難である。よって，非接触的体温測定を安価で性別に関係なく行える牛体温測定システムの技術開発を目標とした。

昨年度の研究により，牛体温を測定する温度センサモジュールの送信機と受信機を試作した。本年度は牛舎における運用を視野に入れ，センサモジュールの改良と牛舎に設置する体温モニタリング用サーバの構築，また事務所から牛舎までの通信インフラが整備されていないため，データ通信手段の確立について検討を行った。また，畜産酪農研究センター芳賀分場では，春，夏，秋，冬の季節における牛の体温を測定し，外気温と牛の体温の関係について検討した。

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
**　栃木県畜産酪農研究センター　芳賀分場

２　研究の方法

２．１　牛体温測定用センサモジュールの再検討

本年度は牛舎での運用を目標とする。よって，昨年度の牛体温測定システム用センサモジュールの送受信機で問題となっているサイズ，通信距離を再検討する。

試作で使用した電子部品と無線通信を見直し，低電圧で駆動できるよう回路を検討する。特に試作受信機では，温度確認を行う必要があったためLCDを使用したが，本年度は温度データをサーバに送信するのでLCDを必要としない。

２．２　体温モニタリング用サーバの機能

センサモジュール（送信機）から受信した牛体温データを事務所で監視するためのサーバを構築する。必要な機能は，

- 受信したデータをサーバに取り込む。
- 牛体温データを保存しデータベース化する。
- データベースの情報を用いてWebページを作製する。
- 事務所PCで牛体温情報のWebページを閲覧する。

となる。以上の条件を満たすサーバ構築を検討する。

２．３　事務所と牛舎間のデータ通信手段

事務所と牛舎の間には通信インフラが整備されていない。そこで，事務所と牛舎間の通信手段を検討し，畜産酪農研究センター芳賀分場内にLANを構築する。

無線LAN親機を事務所に設置し，ネットブックを用いて場内の通信範囲を確認しつつ，無線LAN中継機を設置することで牛舎までの通信経路を確立する。

２．４　季節における牛体温の比較測定（畜産酪農研究センター芳賀分場）

水銀体温計及びセンサモジュールを用いて，春夏秋冬の各季節における体温を測定し，外気温と牛の体温との関係について検討した。測定方法は，水銀体温計を用いた直腸内体温，センサモジュールを用いた尾根部及び直腸内体温の３方法とした。

３　結果および考察

３．１　センサモジュールの改良

改良したセンサモジュールの送信機，受信機を図１に，主な変更点を表１に示す。

図１　改良したセンサモジュール（左：受信機，右：送信機）

表１　センサモジュールの変更点

部品	変更前	変更後
無線モジュール	ﾅﾋﾞｼｽﾃﾑ 微弱無線 315MHz NVT200B① NVR220②	ﾊﾟｲｿﾌﾄﾗﾌﾞ 特定小電力 2.4GHz RFS24N1C-05-A
マイコン	Microchip Technology PIC16F877A	Microchip Technology PIC16F688
温度センサ①	National Semiconductor LM35DZ	Analog Devices TMP37
表示機②	Sunlike Display Tech SC1602BS-B	なし
三端子 レギュレータ	National Semiconductor LM2940CT-5.0	ﾄﾚｯｸｽｾﾐｺﾝﾀﾞｸﾀ XC6202P332TB
基準電圧IC	National Semiconductor LM336Z2.5	National Semiconductor LM385Z1.2
電源	9V電池	単5電池① ｽｲｯﾁﾝｸﾞｱﾀﾞﾌﾟﾀ3V2A②

①：送信機のみの部品　②：受信機のみの部品

改良の結果，サイズを50mm×50mm×20mm，通信距離を50mに改善し，電子回路を低電圧の3V駆動にすることができた。試作品と比較するとサイズが約1/10に小型化，通信距離は約5倍に延長，5V駆動から3V駆動に改良された。受信機はRS232Cシリアル通信ポートを備えており，受信した温度データをパソコンに転送する仕様となっている。

３．２　体温モニタリング用サーバの構築

機能の検討結果を表２に示す。本サーバではWindowsをベースとしたWAMP環境を構築した。

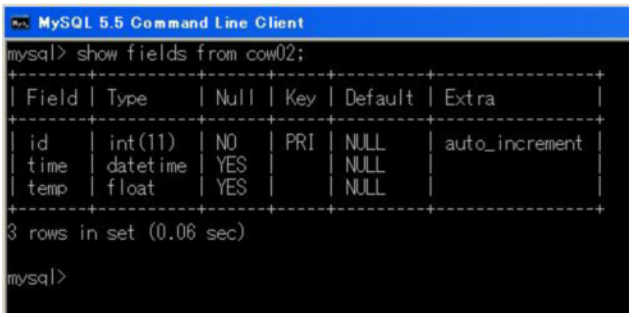
表２　モニタリング用サーバの検討結果

必要な機能	検討結果
データの取り込み	JavaプログラミングによりRS232Cシリアル通信からのデータを受信し，データベースに保存する。
データベース化	オープンソースデータベースであるMySQLを実装し，日時と体温を管理する。
Webページの作製	サーバサイドスクリプト言語であるPHPを利用し，データベースの情報を取り出す。
牛体温情報の閲覧	オープンソースのWebサーバソフトウェアであるApache HTTP Serverを実装し，作製したWebページを公開する。

使用したソフトウェアは全てフリーウェアである。

センサモジュール（受信機）から転送されるデータは，RS232C経由でサーバに取り込む仕様とする。よってJavaプログラミングでシリアル通信を行うためにJava Communications APIと互換性を持つRXTXライブラリを使用した。受信機からの転送データは，ハイパーターミナルによるシリアル通信で確認した。

受信した温度データはMySQLに保存し，データベースを構築する。MySQLで作成したフィールドの設定を図２に示す。



```
MySQL 5.5 Command Line Client
mysql> show fields from cow02;
+-------+----------+------+-----+---------+----------------+
| Field | Type     | Null | Key | Default | Extra          |
+-------+----------+------+-----+---------+----------------+
| id    | int(11)  | NO   | PRI | NULL    | auto_increment |
| time  | datetime | YES  |     | NULL    |                |
| temp  | float    | YES  |     | NULL    |                |
+-------+----------+------+-----+---------+----------------+
3 rows in set (0.06 sec)

mysql>
```

図２　MySQLのフィールド設定

MySQLのデータを元に，PHPを用いてWebページを作製する。表示データは日付と温度データとした。Apacheを起動し，localhost経由でWebページを確認した。作製したWebページを図３に示す。

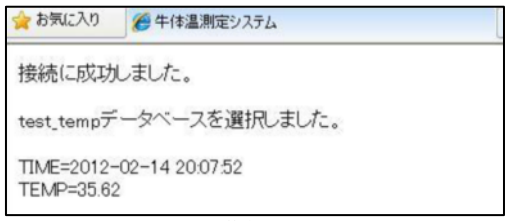


図３　PHPにより作製されたWebページ

３．３　データ通信手段の確立

畜産酪農研究センター芳賀分場内にLANを構築する。

事務所に設置する無線LAN親機としてBUFFALO製WHR-HP-G300N，中継機（リピータ）としてBUFFALO製WLAE-AG300Nを設置した。地上では樹木や建物等の障害物が多く，中継機が複数必要となった。これでは，通信障害が発生した場合に原因追求が複雑になる。よって事務所二階と牛舎の屋根裏との空間を繋ぐこととした。

事務所と牛舎の直線距離約200mをBUFFALO製WLE-2DA指向性アンテナを用いて通信した結果, pingによる通信を確認した。Pingによる通信結果を図４に，芳賀分場における事務所，牛舎間の通信経路を図５に示す。

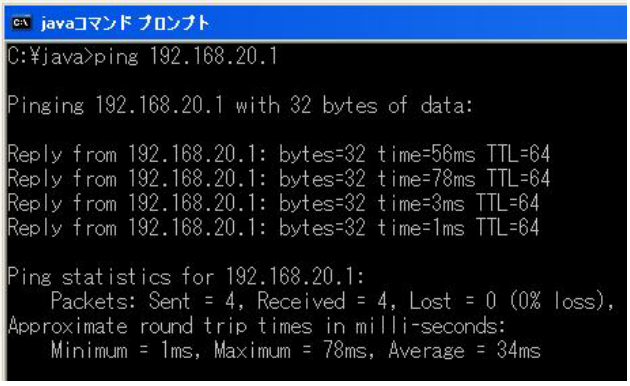


図４　Pingによる無線LAN親機との通信確認

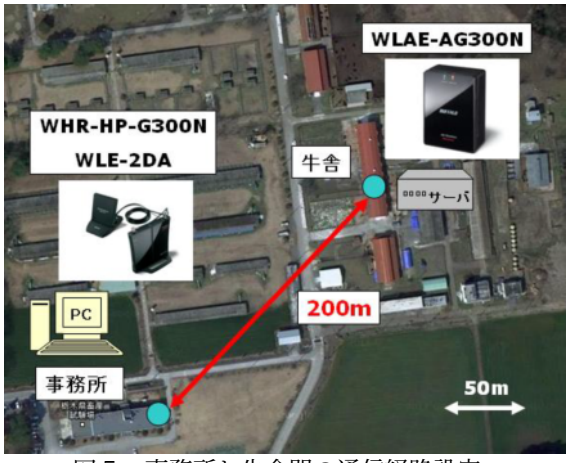


図５　事務所と牛舎間の通信経路設定

３．４　牛体温の測定結果

慣行法での直腸内体温とセンサによる尾根部体温とは正の相関（0.51）があった（図６)。外気温と牛体温の相関係数は，慣行法で0.57，センサ直腸で0.72，センサ尾根で0.74であった。いずれの測定部位・方法においても，外気温と体温との間に正の相関がみられた（図７~９）。

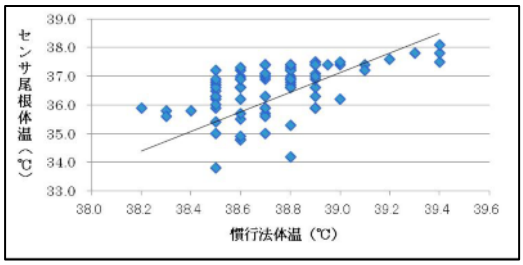


図６　慣行法とセンサ（尾根）による体温の関係

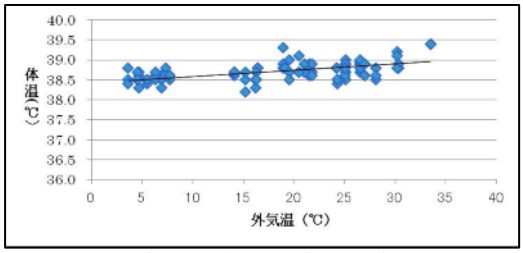


図７　外気温と牛体温（慣行法）の関係

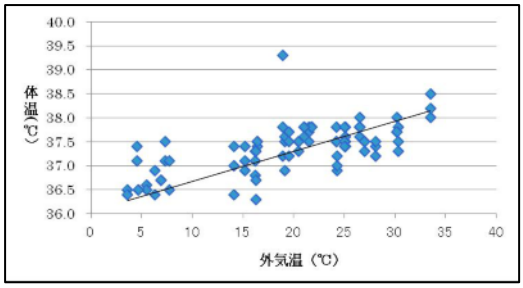


図８　外気温と牛体温（センサ直腸）の関係

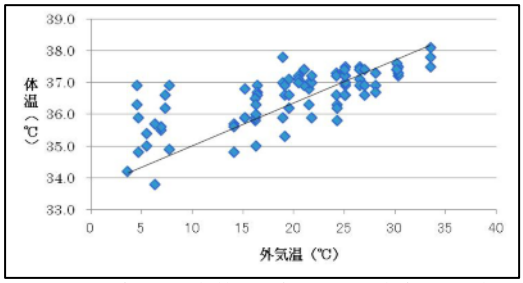


図９　外気温と牛体温（センサ尾根）の関係

４　おわりに

昨年度のセンサモジュールを改良し，サイズを約1/10に小型化, 通信距離を約5倍に延長, 回路を3V駆動に改善した。

体温モニタリング用サーバを検討した結果，JAVAプログラミングによるシリアル通信とWAMP環境の構築により，体温データのデータベース化と体温データ表示用Webページの作製が可能となった。

無線LANを用いて畜産酪農研究センター芳賀分場内にLANを構築したことで，牛舎サーバにあるWebページを事務所PCで確認した。

謝　　辞

本研究の実施において御指導･御助言を頂きました宇都宮大学大学院教授　尾崎功一先生に深謝いたします。

参考文献

1) 内村 誠，松岡 恭二，武石 秀一 他：〝大分県家畜保健衛生並びに畜産関係業績発表会集録″大分県農林水産部，Vol.58，P102-104，(2009)

2) ㈳計量管理協会　編者：〝温度の計測″㈱コロナ社，(1988)

3) 後閑哲也：〝PICで楽しむネットワーク接続機器の自作″㈱技術評論社，(2008)

経常研究

漬物加工用原料に求められる規格・品質に応じた野菜生産技術の確立

前野　優哉*　　筒井　達也*　　渡邊　恒夫*　　佐藤　隆二**　　奥野　裕子**　　吉田　剛**

Study of Vegetable Cultivation Technique for Satisfying the Standard and Quality Demanded as Ingredients for Pickles Processing

Yuya MAENO, Tatsuya TSUTSUI, Tsuneo WATANABE,
Ryuji SATO, Yuko Okuno, and Tsuyoshi YOSHIDA

ショウガ原料について，収穫時期やかん水停止時期等栽培条件を変えることによって収量に差が表れた。さらに，機能性成分含有量やテクスチャーに差がでることを確認し，評価した。また，試作漬物加工品についても試験した。試作加工品の官能試験を行い，収穫時期の異なる原料で差が表れた。

Key Words :ショウガ，栽培条件，漬物，機能性成分，テクスチャー

１　はじめに

栃木県内には漬物製造業が多く，野菜漬物製造出荷額は約248億円で全国3位[1)]である。また，品目別に見ると，ショウガ，ラッキョウの出荷額が全国屈指である。ショウガにはジンゲロール等辛味成分が含まれており，抗炎症作用や抗酸化性[2)]など食品機能性を示すことが知られている。しかし，漬物原料は価格等の理由で輸入野菜が多く使われており，さらに近年は漬物消費量が減少していることから新たな消費拡大のために更なる高付加価値化が求められている。

そこで，本県産の漬物原料野菜を活用した高品質漬物と原料の生産技術の開発・分析・評価を行い，オールとちぎブランド漬物の生産拡大を目指すことを目的に，本研究を行ったので報告する。

２　研究の方法

２．１　試料

２．１．１　栽培条件

畝間80cm，株間30cmで平成23年4月26日に定植した。施肥は，基肥を窒素成分で2.0kg/a，追肥は中耕培土を兼ねて窒素成分で0.5kg/aずつを，7月25日，8月29日の2回に分けて行った。

また，地下15cmの土壌がpF値2.0以上になった時点で，10mm/回（10L/m^2）かん水した。

２．１．２　処理区

ショウガ原料については平成23年9月27日，10月18日，11月8日に栃木県農業試験場で収穫したものを用いた。さらに，それぞれの収穫時期において，かん水停止時期を収穫日から30日前まで，15日前まで，収穫直前までの3区分，計9処理区に分けた。

２．２　分析方法

２．２．１　試料

それぞれの栽培処理区について，ショウガ原料と原料を株式会社シオダに下漬け，及びガリに加工したものを試料とした。下漬け，及びガリにそれぞれ試作加工したものを図1に示す。

２．２．２　機能性成分（6-gingerol）

6-gingerol分析用試料として，若い塊茎を使用した。原料及び試作漬物加工品の前処理として，ホモジナイズした試料を0.1g採取し，メタノール15mL加え10分間超音波抽出した。3,000rpmで30分間遠心分離後，上清を0.45μmフィルターでろ過したものを高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用試料とした。

図1　ショウガの下漬け及び試作加工したガリ

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　栃木県農業試験場　園芸技術部

表 1　HPLC 分析条件

装置	日本分光社製 LC-2000 シリーズ
カラム	Crestpak C18T-5 (4.0×10mm，4.6×250mm)
移動相	A:0.1%ギ酸水溶液 B:0.1%ギ酸アセトニトリル溶液
グラジエント	0min(30%B)→20min(90%B)→ 30min(90%B)→35min(30%B)
流速	0.5mL/min
カラム温度	40°C
注入量	10μL
PDA 検出波長	280nm

分析条件は飯島らの方法[3)]に準じて定量を行った。測定条件を表1に示す。ガードカラム及び分析用カラムとして，日本分光社製Crestpak C18T-5（4.0×10mm，4.6×250mm）を用いた。定量値は乾物換算した。

２．２．３　テクスチャー（破断応力）

原料ショウガ及び漬物にした試作加工品の特性は，テクスチャーアナライザー（Stable Micro Systems 社製 TA. XT plus）により測定し，破断応力（MPa）で評価した。測定条件は，ショウガ原料では塊茎を縦10mm，横10mm，厚さ5mmに切断し，テクスチャー用試料とした。試作加工品では，ガリを5枚重ねたものをテクスチャー用試料とした。直径3mmのステンレスプローブを用い，繊維方向に速度1mm/secで90%まで等速圧縮した。また，試験の様子を図2に示す。

２．３　官能試験

官能試験は，試作加工品について，外見，香味，肉質の 3 項目，それぞれ 5 点満点で評価した。

３　結果及び考察

３．１　収量，乾物率

それぞれの栽培条件処理区における，収量及び乾物率の結果を表2に示す。収量は，栽植株数4166株/10aで算出した。収穫時期及びかん水停止時期が遅いほど，収量が多い傾向がみられた。また，乾物率については

図2　テクスチャー測定及び1cm角に切断したショウガ

表2　収量及び乾物率

収穫時期	かん水停止時期	収量 (kg/10a)	乾物率 (%)
9月27日	収穫30日前	2304	5.7
	収穫15日前	2225	5.6
	収穫直前	2639	5.3
10月18日	収穫30日前	2713	9.5
	収穫15日前	3289	9.0
	収穫直前	4335	8.2
11月8日	収穫30日前	3639	11.5
	収穫15日前	4093	11.4
	収穫直前	4443	11.3

収穫時期が遅いほど高くなる結果となった。

３．２　機能性成分（6-gingerol）含量

結果を図3に示す。原料ショウガにおける6-gingerol含量は，収穫時期で比較すると11月上旬収穫で高かった。しかし，かん水停止時期においては，収穫時期ごとにバラつきがみられた。試作加工品で比較すると，収穫時期が遅くなると若干多くなる傾向はあったが，かん水停止時期の違いで大きな差はみられなかった。また，ショウガの機能性成分である6-gingerolは漬物に加工すると，少なくなることが報告[2)]されているが，それを支持する結果となった。

３．３　テクスチャー（破断応力）

結果を図4に示す。破断応力については，原料ショウガでは収穫時期が遅いほど高かったが，かん水停止時期の違いによる差はなかった。試作加工品では収穫時期が遅いほど，また，かん水停止時期が早いほど高くなる傾向にあった。

特に，破断応力が高かった11月上旬収穫のショウガ原料については，繊維質が強く，スジっぽさが目立った。

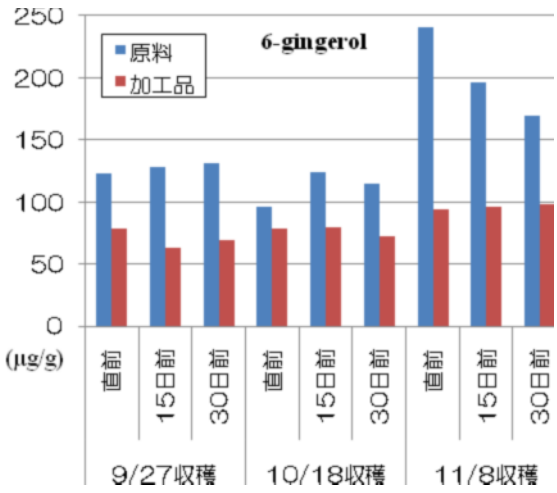


図3　6-gingerol含有量

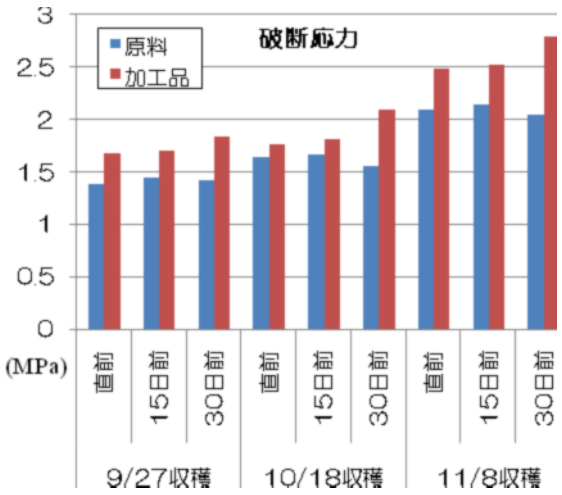


図4　テクスチャー測定結果

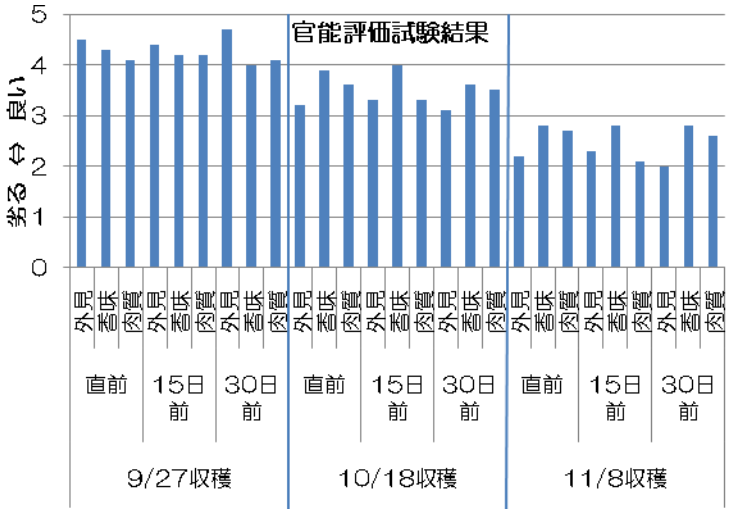


図5　官能評価試験結果

３．４　官能試験

官能試験の結果を図5に示す。収穫時期が遅くなるほど外見，香味，肉質全ての評価が低くなったが，かん水停止時期の差は現れなかった。

特に，収穫時期が遅いものほど，「スジっぽい」，「辛すぎる」など低い評価となり，乾物率結果やテクスチャー測定結果，及び辛味成分である6-gingerol含有量試験結果を反映していた。

４　おわりに

本研究では，収穫時期およびかん水時期の違いが収量やテクスチャー等に与える影響について検討を行った。その結果，収穫時期が遅く，直前までかん水を行うことで収量が増加することが明らかになった。また，収穫時期が遅くなるほど乾物率及び破断応力が上昇し，硬くなることが明らかになった。機能性成分（6-gingerol）含有量は，11月上旬収穫で高くなる傾向にあったが，かん水停止時期が6-gingerol含有量におよぼす影響については判然としなかった。

今後は本研究で得られた成果をもとに，農業試験場と協力し，目的に応じた栽培方法の普及を図っていく予定である。

謝　　辞

本研究を行うにあたって，ショウガを加工していただき，ご協力を賜った㈱シオダ様に感謝の意を表します。

参考文献

1) 経済産業省経済産業政策局調査統計部：工業統計調査，平成21年確報品目編
2) 筒井達也，伊藤和子：栃木県産業技術センター研究報告, 8, 92-94 (2011)
3) 食品機能性の科学編集委員会：“食品機能性の科学”，株式会社産業技術サービスセンター，1086-1088 (2008)

経常研究

新規酒造好適米の開発に関する研究（第１報）

佐々木　隆浩*　　岡本　竹己*　　山崎　周一郎**

Development of New Sake Rice of Tochigi(1st Report)

Takahiro SASAKI, Takemi OKAMOTO and Shuichiro YAMAZAKI

農業試験場で育成試験中のＴ酒３２，３３について製麹試験，小規模発酵試験，官能評価を行い品種間の酒米適性について検討を行った。製麹試験ではＴ酒３２，３３はひとごこちと比べ手触りが良好であったが，官能試験ではひとごこちよりも評価は劣っていた。また，精米試験により３品種を選抜し次年度試験へ進めた。

Key Words ： 新規酒造好適米，精米試験，製麹試験，醸造試験

１　はじめに

近年地産地消の流れから県産米を用いた酒造りが増加しており，栃木県オリジナル酒造好適米に対する酒造企業の期待も年々高まっている。その中，新酒造好適米「とちぎ酒１４」が栃木県の産地品種銘柄に指定され，県内各地で栽培されるようになった。しかしとちぎ酒１４は純米酒やレギュラー酒にも使用されるような酒米として育種・選抜されたため，県内の大吟醸酒の原料米は主に県外産品種に依存している。そこで本研究では酒造メーカーが待ち望んでいる高精白が可能な新規酒造好適米の開発を目的に，昨年度精米試験により選抜した[1)]Ｔ酒３２，３３について製麹試験，小規模発酵試験，官能評価を行った。また，精米試験によりＴ酒３５，３６，３７を選抜し次年度試験へすすめたのであわせて報告する。

２　研究の方法

２．１　次候補酒米

試料として農業試験場の圃場で栽培された平成２２年度産の新品種酒造好適米候補６品種を使用した。また，対照試験として同圃場の五百万石，とちぎ酒１４，山田錦を用いた。

２．２　精米試験

精米機はＳＡＴＡＫＥ製のテストミル（ＴＭ０５Ｃ）を使用し玄米試料５０ｇを精米試験に供した。精米条件を表１に示す。

精米試験後のみかけ精米歩合[2)]，真精米歩合，無効精米歩合は表２のとおり算出した。また，本研究ではみかけ精米歩合５０％程度における精米試験後の白米の無効精米歩合５％未満を○，５％以上１０％未満のものは△，１０％以上を×と評価し，評価が○のものについては次年度試験に進めることとした。

表１　精米試験条件

メーカー	ＳＡＴＡＫＥ
型番	ＴＭ０５Ｃ
ロール	＃６０
電圧	５０Ｖ

表２　精米適性評価方法

みかけ精米歩合(%)＝白米重量(g)/玄米重量(g)×100
真精米歩合(%)＝白米千粒重(g)/玄米千粒重(g)×100
無効精米歩合(%)＝真精米歩合(%)－みかけ精米歩合(%)

２．３　製麹試験

製麹試験は当センターの麹室で箱麹法により行った。原料米は精米歩合５０％のＴ酒３２，３３を使用し対照としてひとごこちと一昨年度選抜したＴ酒３０[3)]（平成２１年度産）を用いた。種麹はヒグチの「吟醸用ひかみ」を用い白米１００ｋｇ当たり５０ｇ相当を使用した。浸漬時の吸水率は３０％を目標とし盛りは３０～３１℃，仲仕事は３５～３６℃，仕舞仕事は３８～３９℃，最高温度は４２～４４℃とし最高温度を１０時間以上保持後出麹した。麹の品質評価は堀江らの方法[4)]により行った。

２．４　小規模発酵試験

製麹試験により製造した麹を用いて総米５ｋｇの小規模発酵試験を行った。仕込み配合を表３に示す。仕込みは酒母省略の酵母仕込みに準じ，添仕込みの汲み水に酵母Ｔ－Ｓ（１０号系）をスラントから一白金耳で麹エキス（Ｂｒｉｘ１０）に接種し２０℃で３日間静置培養

*　栃木県産業技術センター　食品技術部
**　栃木県農業試験場　作物技術部

したものを約１０^{6}/ｍｌとなるように加え，醸造用乳酸を汲み水１００Ｌあたり１１０ｍｌ加えた。添仕込みを１３℃，踊りを１４～１５℃，仲仕込みを９℃，留仕込みを６℃とし踊りは２日間とした。留仕込み後室温を１日１℃ずつ上昇させ１２℃一定とし，日本酒度±０を目安に遠心分離により上槽した。一般成分は国税庁所定分析法[2)] グルコース濃度はグルコースＣⅡテストワコー（和光純薬），香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフ法により分析を行った。

表３　仕込み配合

	添	仲	留	計
総米(g)	980	1600	2420	5000
掛米(g)	700	1300	2000	4000
麹米(g)	280	300	420	1000
汲水(ml)	1500	1800	3700	7000

２．５　官能評価

第４６回栃木県清酒鑑評会県産米純米酒の部にて官能評価を行った。審査員は関東信越国税局鑑定官や県内の酒造技術者など１１名で行った。評価は３点法で行い優：１，劣：３とした。

２．６　栽培性試験

育成中の７系統については，農業試験場本場（宇都宮市瓦谷町）において，生産力検定に供試した。なお，供試年は平成 19 年から平成 23 年までで，育成開始年により供試年数は異なる。移植は，5 月上旬～中旬に，4 本植え，栽植密度は㎡あたり 22.2 株で手植えした。10a あたり基肥窒素は 4～6kg，追肥は出穂前 20 日に NK202 で 3kg 施用した。

調査は，苗調査，生育観察（最高分げつ期，出穂期，成熟期），成熟期調査（稈長，穂長，穂数），形態諸特性（稈質，芒，粒着密度，ふ先色），諸障害（葉いもち，穂いもち，白葉枯，紋枯，縞葉枯），収量（全重，精籾重，玄米重，精米重，屑米重，千粒重），外観品質について実施した。

３　結果及び考察

３．１　次候補酒米の評価と選抜

表４に精米試験の結果を示した。６品種の次候補酒米試料のうち，精米適性の良好な○の評価の試料から，３品種の試料を選抜しＴ酒３５，３６，３７とし次年度試験に進めることとした。

表４　次候補酒米の精米試験結果

評価	品種系統名	みかけ精米歩合(%)	真精米歩合(%)	無効精米歩合(%)
○	山田錦	48.8	53.5	4.7
△	とちぎ酒 14	44.0	52.5	8.5
×	五百万石	49.3	59.4	10.1
○	よ80	49.6	51.0	1.4
○	よ75	48.7	50.7	1.9
○	よ73	48.6	53.3	4.7
△	よ74	49.4	54.6	5.3
△	よ76	46.7	52.7	6.0
△	よ79	43.8	51.9	8.1

３．２　製麹試験

図１に製麹試験により得た麹の品質評価結果を示す。Ｔ酒３２，３３は対照米のひとごこちに比べ総合力価や消化性，糖化性，グルコース比がほぼ同等であったが，アミノ酸度がひとごこちに比べ低いことが示唆された。またＴ酒３２，３３のさばけは良好に感じられた。Ｔ酒３２，３３に比べＴ酒３０のほうが総合力価やグルコース比が高いことから高い製麹適性が予想された。

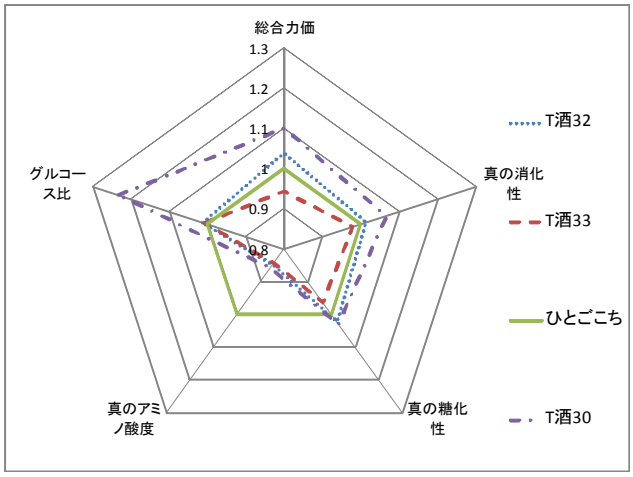


図１　麹の品質評価

３．３　小規模発酵試験

一般成分および香気成分の分析結果を表５に示す。昨年度は夏の気温が例年に比べ高かったため，原料米に高温障害が見られ全体的に米の溶解が悪くアルコール分が低かった。香気成分はＴ－Ｓ特有の酢酸イソアミル主体の吟醸香が感じられたが，ひとごこちと比較して香りが乏しい印象であった。

表５　一般成分および香気成分

	Ｔ酒 32	Ｔ酒 33	ひとごこち
酸度(ml)	1.6	1.3	1.5
アミノ酸度(ml)	1.1	0.7	1.0
日本酒度	+1.4	+2.7	+3.8
アルコール分(%)	15.9	15.4	15.6
酢酸イソアミル(ppm)	2.3	1.7	3.1
カプロン酸エチル(ppm)	1.4	1.1	1.8

３．４　官能評価

Ｔ酒３２，３３に関してツワリ香や酸臭，酸が浮くとの評価が多く，原料米の溶解が悪いことが影響したと考えられた。また，審査員１１名の平均点はＴ酒３２，３３，ひとごこちはそれぞれ 2.7，2.8，2.3 であり，ひとごこちよりも評価は劣った。

３．５　栽培性試験

現在，育成試験中の各系統について，農業試験場における評価（栽培性）を以下の表６に示す。

Ｔ酒３０は，吟吹雪を母に，美郷錦を父として 2003 年に交配した組合せの後代で，2011 年の世代は F8 である。山田錦に比べて，やや早生である。稈長はやや短く，倒伏は少ない。穂数はやや少なく，玄米千粒重はやや小さいが，粒着はやや密で，収量は山田錦よりもやや多い。心白発現がよく，玄米品質は優れる。

Ｔ酒３１は，Ｔ酒３０と同様の組合せで，2011 の世代は F8 である。山田錦に比べて，やや早生である。稈長はやや短く，倒伏は少ない。穂数は並だが，玄米千粒重はやや小さく，穂長はやや短く，収量は山田錦並である。心白発現がよく，玄米品質は優れる。

Ｔ酒３２は，当場育成のＴ酒１７を母に，美郷錦を父として 2004 年に交配した組合せの後代で，2011 年の世代は F7 である。山田錦に比べて，稈長はやや短く，倒伏はやや少ない。玄米千粒重は山田錦並で，やや多収であるが，玄米品質は同程度である。

Ｔ酒３３は，Ｔ酒３２と同様の組合せで，2011 年の世代は F7 である。山田錦に比べて，稈長はやや短く，倒伏はやや少ない。玄米千粒重は山田錦並で，やや多収である。玄米品質はやや優れる。

Ｔ酒３５は，山田錦を母に，当場育成のＴ酒２５を父として 2005 年に交配した組合せの後代で，2011 年の世代は F6 である。山田錦に比べて，稈長はやや短く，穂長はやや長い。玄米千粒重は同程度であるが，穂数は少なく，収量はやや多い。玄米品質はやや劣る。

Ｔ酒３６は，Ｔ酒３５と同様の組合せで，2011 年の世代は F6 である。山田錦に比べて，稈長はやや短く，穂長はやや長い。玄米千粒重は同程度であるが，穂数は少なく，収量は並である。玄米品質は同程度である。

Ｔ酒３７は，Ｔ酒３５と同様の組合せで，2011 年の世代は F6 である。山田錦に比べて，稈長はやや短く，穂数は同程度で，玄米千粒重はやや小さい。収量はやや多い。玄米品質は同程度である。

以上より，有望と考えられた，Ｔ酒３０に栃木酒２４号，Ｔ酒３１に栃木酒２５号の地方番号を付した。また，Ｔ酒３２，Ｔ酒３３，Ｔ酒３５は廃棄とし，Ｔ酒３６，Ｔ酒３７を継続検討とした。

表６　栽培性試験

系統名	出穂期	成熟期	稈長	穂長	穂数	倒伏	玄米収量	玄米千粒重	等級
			cm	cm	本/m²	0:無～5:甚	kg/a	g	特上～3下
Ｔ酒30	8月15日	10月9日	102	21.7	287	1.2	61.6	25.6	1上
Ｔ酒31	8月15日	10月13日	100	18.7	352	1.2	57.2	25.9	特上
山田錦	8月19日	10月17日	115	21.4	367	3.3	58.0	27.0	2上
とちぎ酒14	8月16日	10月11日	90	20.1	305	0.3	68.6	27.5	1中
Ｔ酒32	8月13日	10月1日	100	20.3	330	2.5	55.6	26.6	2上
Ｔ酒33	8月10日	10月1日	99	19.6	333	2.5	53.6	26.8	1下
山田錦	8月18日	10月8日	115	21.2	358	3.3	49.9	26.9	2上
とちぎ酒14	8月15日	10月5日	91	20.8	286	0.5	61.7	27.5	1下
Ｔ酒35	8月16日	10月4日	103	23.9	238	1.4	47.5	26.7	2上
Ｔ酒36	8月15日	10月1日	105	24.0	239	0.9	45.7	26.8	1下
Ｔ酒37	8月19日	10月6日	102	21.1	336	2.5	52.0	25.7	1下
山田錦	8月20日	10月2日	115	21.0	356	3.8	45.4	26.7	1下
とちぎ酒14	8月17日	10月3日	91	20.9	271	0.8	55.7	27.1	1下

注1)供試年　Ｔ酒30･Ｔ酒31･･･2007～2009年･2011年　Ｔ酒32･Ｔ酒33･･･2009～2011年　Ｔ酒35･Ｔ酒36･Ｔ酒37･･･2010年～2011年
注2)交配組合せ　Ｔ酒30･Ｔ酒31･･･吟吹雪/美郷錦　Ｔ酒32･Ｔ酒33･･･Ｔ酒17/美郷錦　Ｔ酒35･Ｔ酒36･Ｔ酒37･･･山田錦/Ｔ酒25

４　おわりに

農業試験場で育成試験中のＴ酒３２，３３について製麹試験，小規模発酵試験，官能評価を行い酒米適性について検討を行った。製麹試験ではＴ酒３２，３３はひとごこちと比べ手触りが良好であったが，小規模発酵試験や官能試験ではひとごこちよりも評価が劣った。来年度以降も引き続き県農業試験場と協力して研究を進めていく予定である。なお次候補米Ｔ酒３５，３６，３７については来年度玄米で３０ｋｇ以上の収穫が見込めることから製麹試験を行う予定である。また，一昨年度に選抜したＴ酒３０，３１についてはスケールアップし６００ｋｇ程度の実地醸造試験を行う予定である。現在育成中の系統は稈長が長く倒伏しやすい山田錦に比べて，稈長はやや短く，耐倒伏性はやや改善されており，収量性は山田錦並～やや多いことから，栽培性の面でも有望度が

高いと考えられる。

参考文献

1）佐々木ら:平成２２年度栃木県産業技術センター研究報告，8，95-96(2011)

2) 注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解” 財団法人　日本醸造協会(1993)

3) 佐々木ら:平成２１年度栃木県産業技術センター研究報告，7，89-90(2010)

4) 堀江ら：日本醸造学会誌　87，1，57-61(1992)