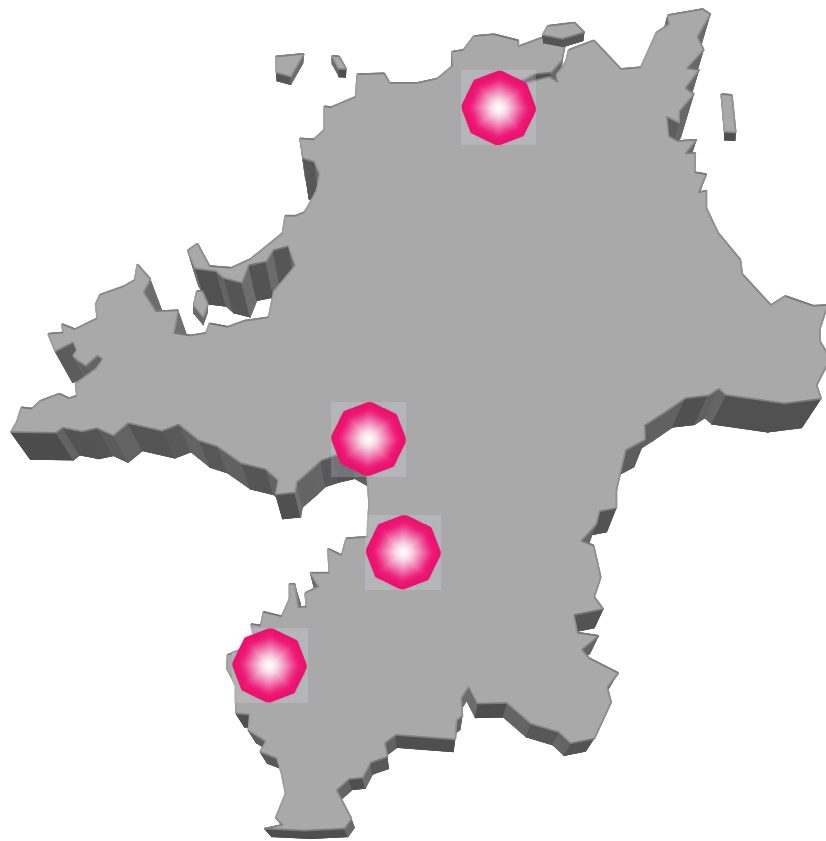


No.28 (2018)

研究報告



福岡県工業技術センター

◆◆研究報告◆◆

紫外線を用いた繊維および染料の表面処理による染色挙動	1
	堂ノ脇 靖巳
透明導電膜成膜用低原子価チタンドープ酸化亜鉛焼結体の開発	4
	藤吉 国孝, 堀田 翔平, 吉川 岳, 中田 邦彦
微細三次元形状測定用極小径光ファイバスタイラスの製作	8
	藤吉 国孝, 永田 良介, 山本 隆彦, 内山 晃介, 村上 洋
高取焼を用いた陶器製スピーカーの開発	12
	藤吉 国孝, 鬼丸 祐輔, 尾本 章
水電気分解反応を利用した新規エチレン分解システムの開発	16
	木村 太郎, 浦川 稔寛, 塚崎 守啓
醤油膜ろ過残液処理法の検討(第1報)	20
—産業用酵素による醤油膜ろ過残液中多糖類の分解—	
	川口 友彰, 植木 達朗, 野田 義治
醤油膜ろ過残液処理法の検討(第2報)	24
—カルシウムイオンによる醤油多糖類の不溶化・除去—	
	川口 友彰, 植木 達朗, 野田 義治

研究報告

紫外線を用いた繊維および染料の表面処理による染着挙動

堂ノ脇 靖巳*1

Dyeing Behavior by Ultraviolet Surface Treatment of both Fibers and Dyestuff

Kiyoshi Donowaki

繊維に機能性材料を加工する際に、その固着は長期の使用でも機能を維持できるような堅牢性を保つ上で、重要な検討事項である。本研究では、繊維のみならず機能性材料の両方を改質制御することで、固着の向上を図った。これらの改質方法は、エキシマランプ（172 nm）を用いた紫外線で行い、繊維と染料との固着である染着挙動を調査したので報告する。

1 はじめに

機能性材料は多くの用途(例えば、色彩付与、紫外線カット等)のために開発され、繊維に固着されており、この機能保持(堅牢性)は重要な検討事項である。この問題の解決策として、機能性材料を繊維と強固に固着できるような分子設計・合成をしたり、繊維の改質¹⁾によって繊維-機能性材料間の固着(相互作用)を高めている。事前の研究で行ったベンゾトリアゾール系紫外線(UV)カット剤(図1)によるポリアミド繊維(ナイロン、毛、絹)の機能化について紹介する。ここでは、**1**と、**1**にスルホン酸を導入した**2**を既報に従ってウェットプロセスで合成し²⁾、これらを各種ポリアミド繊維に固着して洗濯耐久性を検討した。この結果を図2に示す。全体的に**1**よりも**2**のUVカット率が高いことから機能性材料の改質効果が大きいと言える。また、繊維の種類で比較すると、それぞれのUVカット率、および**1**から**2**へ改質した効果が大きく異なることが明らかとなった。これらの結果から、機能保持を図るためには機能性材料の改質だけでなく、繊維の種類によっても制御できることが示唆され、「機能性材料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」という仮説を立てた。

一方、筆者は環境配慮型の加工技術として、ドライプロセスの取り組みを行っている³⁾。表1に機能保持におけるドライプロセスとウェットプロセスの比較⁴⁾を示す。ドライプロセスはUV、コロナ、プラズマ、電子線、火炎処理など様々な手法と用途が開発されており、乾燥工程が必要なく、簡便に処理できる利点がある。しかし、ウェットプロセスよりも材料の組合せ

毎に処理条件が異なり、固着する能力が未知数であるため、多くの知見を蓄積することは重要な研究課題であると考えられる。

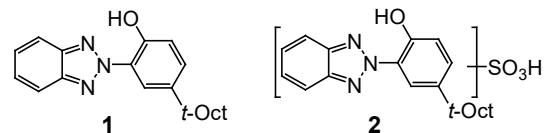


図1 事前検討した紫外線(UV)カット剤

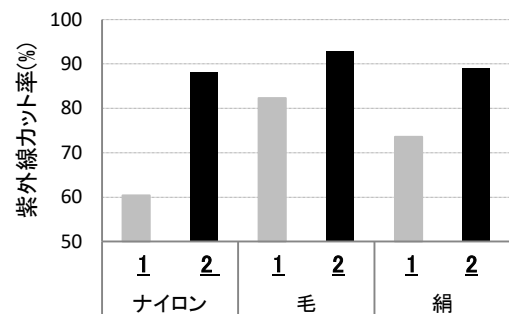


図2 UVカット剤 (**1**, **2**) とポリアミド繊維の固着

表1 ドライプロセスとウェットプロセスの比較⁴⁾

	ドライプロセス	ウェットプロセス
手法	紫外線、コロナ、プラズマ、電子線、放射線、火炎処理 等	薬品処理、プライマー処理、コーティング、電着、グラフト 等
利点	・乾燥工程なし ・不純物や不要物なし ・軽量化	・従来法で実績が多い ・大量生産向き
欠点	材料組合せ、処理条件、接着強度が未知数	・乾燥工程が必要 ・廃液・VOC処理 等

そこで、本研究では改質手法として簡便に処理でき

*1 化学繊維研究所

るエキシマランプ (172 nm)^{1), 5), 6)}に着目し, 上記した仮説の実証を行うと共に, 濃染化において最適な改質条件を明らかにすることを目的として取り組んだ。

2 実験方法

2-1 材料の選定

繊維は反応性が乏しいポリプロピレン布 (PP) ((株) 色染社) およびポリエステル布 (PET) ((一財) 日本規格協会 JIS L 0803準拠 試験用添付白布) を用い, 染料には図3に示すようにアントラキノン系塩基性染料で疎水性が異なる1,4-ジアミノアントラキノン **3** (東京化成工業 (株)) と Oil blue N **4** (SIGMA-ALDRICH®) を用いた。

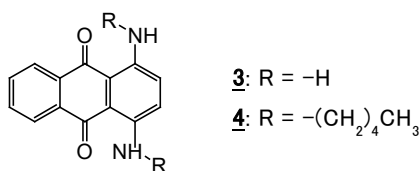


図3 検討した染料の分子構造

2-2 紫外線照射

紫外線照射装置は浜松ホトニクス(株)製小型エキシマランプ光源 EX-mini(波長 172 nm, 照射強度 50 mW/cm²以上)を用い, ランプからサンプル表面間距離が3 mmで, 任意の時間, 照射を行った。このとき, 表面を均一に照射できるようにサンプルを固定するために, 繊維両端にスライドガラスを置いた。

2-3 染色方法

アセトンに0.5 %owfの染料と5 %owf酢酸を溶解させ, PPまたはPETを完全に浸漬する浸染法で, 1時間, 60 °Cで振盪させて染色した。その後, 水洗を行い, 自然乾燥させた。

2-4 染着評価

染着の評価は日本電色工業 (株) 製色差計NF-333を用いて, 未処理のPPまたはPETを標準とした色差値 ΔE*を測定し, 淡色から濃色までを複数段階に分割して評価した。

2-5 表面分析

赤外分光光度計 (IR) はサーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製Nicolet6700を用いて全反射測定 (ATR) 法にて行った。X線光電子分析装置 (XPS) は(株)島津製作所製ESCA-3400にて測定した。

3 結果と考察

3-1 繊維の改質

表2にXPSの結果から求めた酸素 (O) と炭素 (C) の比 O/Cを示すが, PP, PETとも5分の紫外線照射で1.4~1.5倍の酸素量の増加が観測できた。また図4にはPPの照射時間毎のIRスペクトルを示すが, 1分以上の照射で1600, 3000 cm⁻¹付近のピークが観測でき, このことから繊維表面にカルボニル基, 水酸基の導入が示された⁷⁾。

表2 繊維表面改質によるXPSのO/C比変化

	PP	PET
0min(未処理)	0.109	0.293
5min 処理	0.148	0.462

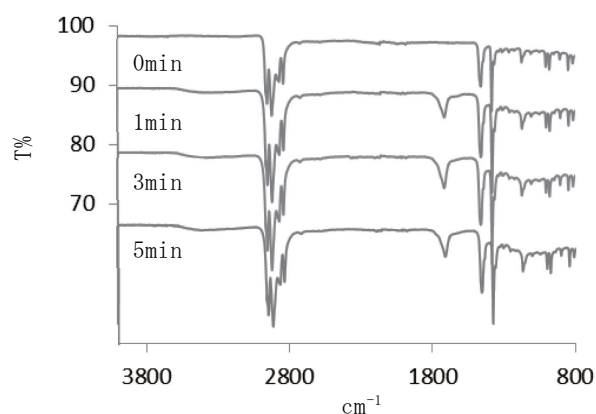


図4 表面改質したPPのIRスペクトル変化

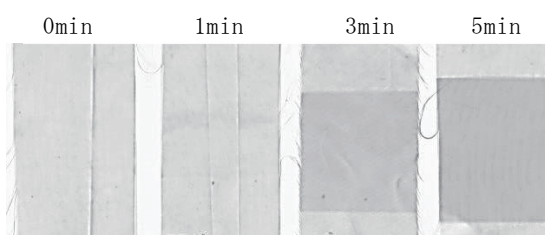


図5 PETの照射時間に対する**3**の染着挙動

これらの改質した繊維と未処理の染料を用いて染色試験を実施した。代表例として **3** で染色した PET を図5に示す。0分 (未処理) および1分処理では染着は見られなかったが, 3分以上では染色でき, 5分では濃染化され, 紫外線照射の表面改質による染色効果が示された。また3分, 5分処理を染色したPETはサ

ンプル両端が防染された。これは照射時にサンプルを固定するためのスライドガラスが原因である。スライドガラスは 400 nm 以下の紫外線を透過しないことから、この染色結果は紫外線表面改質による染着であると言える。

3-2 繊維および染料改質による染着

染料の改質も紫外線照射時間を変化させてサンプルを作製し、上記と同様に処理時間を変化させた繊維との染着性を評価した。これらの結果を図6に示す。染料の処理時間を横軸に、繊維の処理時間を縦軸にし、淡色から濃色までを4段階で表した等高線を示す。この結果から、疎水性が異なる**3**と**4**では濃染化できる改質条件が大きく異なることが示された。

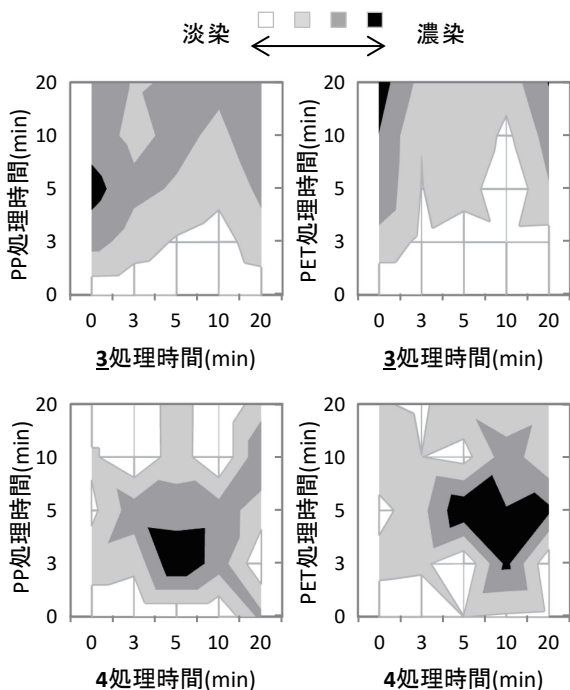


図6 染料**3**、**4**を用いたPPとPETの染色等高線

3では染料の改質効果はなく、繊維の改質にて染着量が向上した。PPが5分処理、PETが20分で最も濃染化でき、繊維の種類によって改質条件が異なることも示された。20分以上照射すると繊維の溶融が観られたため実施しなかったが、PPでは5分以上行っても染着性が低下し、より長く紫外線照射を行えば良い訳ではないことが示され、濃染化に最適な照射時間があることが明らかとなった。これは繊維の改質によってカルボニル基や水酸基を導入して繊維表面がアニオン化されるが、カチオン性のアミノ基を有する**3**と相互作用し

易い最適な改質条件と表面状態が繊維の種類によって異なるためであると考えている。

一方、疎水性官能基を有する**4**でも、繊維の改質効果が観られたが、**3**と異なって染料の改質効果も見られた。最も濃染化した条件は、PPの染色ではPPが3分処理と**4**が5分処理、PETの染色ではPETが5分処理と**4**が5分処理であり、PETの方が広範囲で濃染化できた。ここでも繊維および染料を長く照射すれば良い訳ではなく、それぞれ濃染化に最適な照射時間があることが示された。この結果から濃染化において、繊維と染料の両方を改質する必要があると言える。

4 おわりに

当初、仮説を立てた「染料および繊維の両方を改質制御することで機能保持をコントロールできる」をUV表面改質方法によっても実証でき、濃染化に最適な改質条件を見出した。本稿では染料の分析については割愛したが、上記した繊維のアニオン性と染料のカチオン性とのイオン相互作用の他、疎水性も絡めた機構であると考えており、今後、改質条件による構造変化の解析を行い、同時に表面状態も評価して固着機構の解明を行っていく予定である。

最後に、本研究はJSPS科研費 JP15K00775の助成を活用させて頂きました。

5 参考文献

- 1) 後藤景子：SEN'I GAKKAISHI(繊維と工業)，69(7)，pp. 202-209(2013)
- 2) K. P. Ghiggino, A. D. Scully, S. W. Bigger, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **25**, pp. 1619-1631(1987).
- 3) 堂ノ脇靖巳，野崎裕司：JETI, Vol. 66, No. 4, pp. 88-91(2018)
- 4) 高田忠彦：表面技術，pp. 16-17(1989)
- 5) 遠藤真一，鈴木信二：光技術情報誌「ライトエッジ」，No. 40, pp. 53-62(2014)
- 6) 保坂正喜，浅田匡彦，石森元和：DIC Technical Review, No. 5, pp. 45-49(1999)
- 7) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill: SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, pp. 153-161, (株)東京化学同人(1983)

透明導電膜成膜用低原子価チタンドーブ酸化亜鉛焼結体の開発

藤吉 国孝*1 堀田 翔平*2 吉川 岳*2 中田 邦彦*2

Development of Low Valence Ti Doped ZnO Sintered Compact Used for Making Transparent Conductive Film

Kunitaka Fujiyoshi, Syohei Hotta, Gaku Yoshikawa and Kunihiro Nakata

ITOに代わる透明導電膜として、低原子価チタンドーブ酸化亜鉛に注目し、量産にも使用されているスパッタリング法に適用可能なターゲット用焼結体の作製方法について検討した。スパッタリング時の異常放電回数低減の観点から、焼結体の組織構造は微細であることが好ましく、低原子価酸化チタンをボールミルで粉砕してから使用する事が有効であった。また、ホットプレスを用いると相対密度の高い焼結体を作製でき、スパッタリング法にて成膜したところ、耐熱性に優れた透明導電膜を作製することができた。更に、作製した薄膜は、一般的な透明導電膜であるAZOよりも近赤外域で透過性に優れていた。

1 はじめに

透明導電膜は、透明性と導電性を両立した材料であり、その用途は、液晶ディスプレイ、太陽電池、自動車窓や建築用の熱線反射膜、帯電防止膜、冷凍ショーケース等における防曇用透明発熱体等、多岐に渡っている。現在、材料としては、透明で導電性に優れることから、錫ドーブ酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) が広く用いられている。一方、近年インジウムの枯渇による価格高騰が深刻化しており、しかも毒性を有し環境や人体に対して悪影響を及ぼす可能性があることから、新たな代替材料の開発が急務となっている。

そのような中、酸化亜鉛 (ZnO) 系透明導電膜が注目されており、その導電性能を高めるべく研究が進められている。また、太陽電池用の透明導電膜については、可視光域だけでなく、近赤外域の透過性にも優れた方がエネルギー変換効率上有利であり、可視光域ではITOと同等の透過性かつ近赤外域の透過性はITOより優れる材料として、Alドーブ酸化亜鉛 (AZO) が用いられている。しかし、AZOを含むZnO系材料は、耐溶剤性に難がありエッチング加工しにくく、また、保存安定性にも問題がある。

ここで、鈴木らは、低原子価TiドーブZnO (TZO) が可視光域の透過性はITO、AZOと同等かつ、近赤外域の透過性はAZOよりも優れ、耐溶剤性および保存安定性

に優れることを見出している。しかしながら、これまでは、酸化亜鉛と一酸化チタンの2種類のターゲットを同時に用い、両者へのレーザーの照射面積を制御しながら、パルスレーザーデポジション (PLD) 法で作製した薄膜について検討してきたが、量産に適した方法とは言い難かった。

そこで本研究では、ITO等の量産にも適用されているスパッタリング法で成膜可能な、TZO焼結体の作製について検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 試薬

酸化亜鉛 (ZnO) はハクスイテック製JIS規格酸化亜鉛1種、一酸化チタン (TiO) はフルウチ化学 (株) 製酸化チタン (II) を用いた。

2-2 酸化チタン (II) の微粒化

TiOはボールミルで処理することで微粒化した。具体的には、ポリエチレン製円筒容器中に、外径10 mmもしくは5 mmのジルコニアボール、TiO 320 gとエタノール380 gを投入した。その後、タナカテック製ボールミル架台RELD-1UTを用いて40 h粉砕を行い、スラリーを作製した。なお、ボールミル処理時の回転数は、参考文献1) から引用した式(1)を用いて算出した。作製したスラリーを乾燥させて、TiO微粒子を得た。

$$\text{最適回転数} = \frac{37 - 3.3R}{\sqrt{R}} \quad (1)$$

*1 化学繊維研究所

*2 住友化学株式会社

2-3 焼結体の作製

2-3-1 管状炉を用いた焼結体の作製

ZnO粉とTiO粉を任意の割合で混合し、十分に攪拌した。混合粉を円筒形金型に充填し、直径80 mm、高さ5 mmの円板状に一軸プレス機により40 MPaの圧力でプレス成形した後、扇谷製真空置換式管状炉を用いて、昇温速度10 °C/min、1,200 °C×4hの条件で、大気中もしくはN₂気流中で熱処理を行い、焼結体を作製した。

2-3-2 ホットプレスを用いた焼結体の作製

ZnO粉とTiO粉を任意の割合で混合し、十分に攪拌した。混合粉を直径60 mmの円筒形ホットプレス用カーボン型に充填し、中外炉工業製15tfホットプレスG15×20MT-B-GP-HP15を用いて、Ar気流中で加圧しながら熱処理を行い、焼結体を作製した。

2-4 スパッタリング法を用いた成膜

作製した焼結体を研削した後表面を研磨し、直径59.8 mm、厚さ3 mmの円盤状に加工し、銅板をバックリングプレートとしてインジウムはんだで接着させることでスパッタリングターゲットを得た。このターゲットをキャノンアネルバエンジニアリング製DCスパッタリング装置E-200に装着し、Ar注入量12 sccm、圧力0.5 Pa、電力70 W、基板温度200 °Cの条件下で約3 hスパッタリングを行い、石英ガラス基板上に500 nmの膜厚を有する透明導電膜を形成した。

2-5 分析・評価

2-5-1 X線回折測定

スペクトリス製X'Pert PROを用い、Rh管球、45 kV、40 mAの条件で2θ/θ測定を行った。

2-5-2 粒度分布測定

ベックマン・コールター製レーザー回折式粒度分布測定装置LS230を用いて、粉体の粒度分布及び平均粒子径の測定を行った。

2-5-3 走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光 (SEM-EDX)分析

日立製作所製走査型電子顕微鏡 (SEM) S-4800 を用いて、焼結体の微細構造観察を行った。更に付属のアメリカ製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 Apollo 40+を用いて、組成分析 (ZAF 補正計算による半定量分析) 及びマッピング分析を行った。

2-5-4 焼結体の相対密度の測定

焼結体の密度 (D_m) はアルキメデス法により測定した。理論密度 (D_c) は、ZnO 密度 (D_{ZnO})、ZnO 混合重量比

(R_{ZnO})、TiO 密度 (D_{TiO})、TiO 混合重量比 (R_{TiO}) として、式 (2) から算出した。相対密度は式 (3) に示すように、焼結体密度の測定値 (D_m) と理論密度 (D_c) から、式 (3) を用いて相対密度を算出した。

$$D_c = D_{ZnO} \times R_{ZnO} + D_{TiO} \times R_{TiO} \quad (2)$$

$$\text{相対密度} = (D_m / D_c) \times 100 \quad (3)$$

2-5-5 シート抵抗測定

三菱化学製抵抗率計 LORESTA-GP、MCP-T610 を用いて、4 端子 4 探針法により比抵抗を測定し、膜厚で除することでシート抵抗を算出した。

2-5-6 透過率測定

日立製分光光度計 U-4100 を用い、薄膜の透過率を測定した。

3 結果と考察

3-1 市販TiOを用いた低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

ZnOとTiOをZn:Ti=95:5の割合で十分に混合し、錠剤成形した後、管状炉を用いて、昇温速度10 °C/min、1,200 °C×4hの条件で、大気中で熱処理を行った。焼結体のXRDパターンを測定したところ、ZnO及びZn₂TiO₄の回折パターンが確認された。

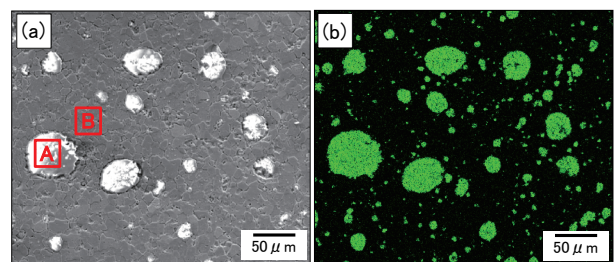


図1 焼結体の(a)SEM像及び(b)Tiマッピング像

焼結体の微細構造を解析するためにSEM観察を実施したところ海島構造が見られ (図1(a))、マッピング分析を行ったところ、島に対応する箇所Tiが多く検出された (図1(b))。更に、EDXを用いた海部分 (図1(a)B)、島部分 (図1(a)A) の原子数比の計算結果 (表1) 及びXRDの結果から、海部分はZnO、島部分はZn₂TiO₄であると考えられた。

表1 焼結体中の海部分と島部分のEDX分析結果

分析位置	組成 (at%)			原子数比	帰属
	Zn	Ti	O	Zn : Ti : O	
A	24	16	61	1.5 : 1 : 3.9	Zn ₂ TiO ₄
B	50	0.21	50	1:0.004:1.0	ZnO

3-2 TiO₂微粒化の検討

スパッタリングターゲット用焼結体の組織構造は、数μm程度の結晶粒径で均一に存在することが好ましい。これは、粗大な粒子が焼結体中に存在する場合、異常放電の基点となったり、膜の均一性を損ねる可能性があるためである。原料であるZnO粉末は、粒径が数十nm～数百μmまで各種市販されている。一方、TiO₂のような低原子価酸化チタンは数十μm以上の粉末しか市販されていない。これは、一般的に低原子価酸化チタンは、酸化チタンを還元雰囲気中で高温熱処理して合成するため、焼結して粒径が増大するためである。そこで、市販のTiO₂を微粒化する方法について検討した。

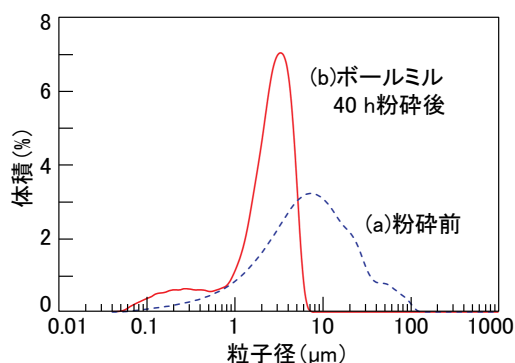


図2 ボールミル粉碎に伴う低原子価酸化チタン粉末の粒度分布の変化

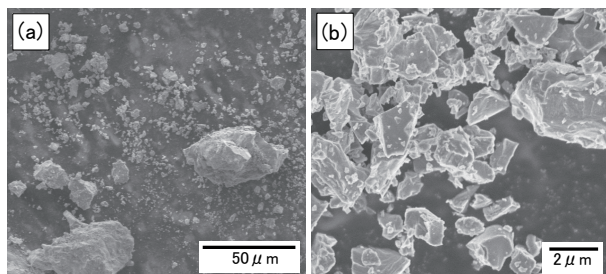


図3 TiO₂粉末のSEM像 ((a) 粉碎前, (b) ボールミル40 h 粉碎後)

TiO₂をボールミル粉碎し、粉碎前後の粒度分布測定およびSEM観察を行った。粉碎前は平均粒径13 μmであり(図2(a)), 50 μmを超える粗大粒子が多数含まれて

いた(図4(a))。そこで、目開き100 μmの篩を通過させて粗大粒子を除去した後、10 mm φのジルコニアボールでボールミル粉碎し、次いで5 mm φのジルコニアボールでボールミル粉碎したところ、平均粒径 2 μmまで微粒化することができた(図2(b), 図3(b))。

3-3 粉碎TiO₂を用いた低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

ボールミルで40 h粉碎したTiO₂を用いて3-1に記載したのと同様の方法で焼結体を作製し、XRDパターンを測定したところ、ZnO及びZn₂TiO₄の回折パターンが確認された。焼結体の微細構造を解析するためにSEM-EDX分析を実施したところ、Tiの粗大粒子はみられず、図1に比べて組織が微細化されていることが確認できた(図4)。この焼結体をターゲットとし、スパッタリングで成膜したところ、透明な薄膜が得られたが、シート抵抗が10万以上の絶縁膜であった。

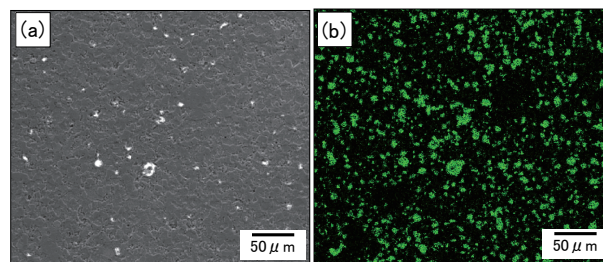


図4 焼結体の(a)SEM像及び(b)Tiマッピング像

3-4 管状炉を用いた不活性雰囲気焼成による低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

前節では大気中で焼成したが、低原子価チタンの酸化によって絶縁膜となったことが懸念されたため、不活性雰囲気中での焼成について検討した。前節と同様の条件でZnO:TiO₂=97:3の混合粉をプレス成形し、窒素気流下、10 °C/minで1,000 °Cまで昇温し、5 h保持してTZO焼結体を作製したところ、相対密度が84 %であった。作製したTZO焼結体を用いてスパッタリングにて成膜したところ、シート抵抗は6.8×10⁻⁴ Ω cmの透明導電膜が得られた。

3-5 ホットプレスを用いた不活性雰囲気焼成による低原子価Tiドープ酸化亜鉛焼結体の作製

前節では不活性雰囲気中で焼成することで透明導電膜作製のスパッタリングターゲットが作製できたが、焼結体の相対密度が低く、異常放電を起こす可能性があった。そこで、焼結密度を高めるために、ホットプ

レスによる焼結体の作製について検討することにした。前節と同様の条件でZnO:TiO₂=97:3の混合粉を作製し、ホットプレスを用いて、図5に示す条件で、Ar気流中にて加圧しながら熱処理を行い、焼結体を作製した。その結果、プレス圧を高めると相対密度が向上し、40 MPaの加圧で相対密度99.9%の焼結体を作製することができた(表2)。

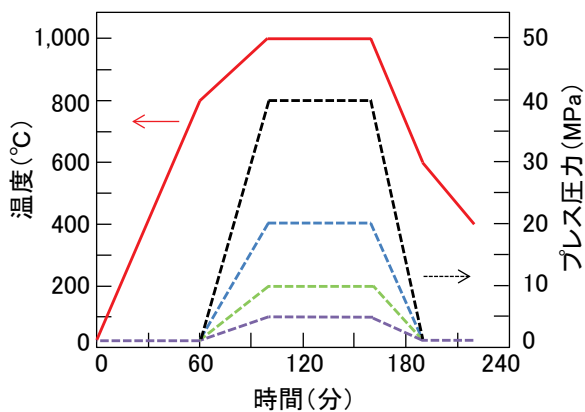


図5 ホットプレスでの焼成曲線

表2 焼成時のプレス圧と作製した焼結体の相対密度

プレス圧 (MPa)	5	10	20	40
相対密度 (%)	79	86	91	99.9

3-6 透明導電膜の作製・評価

前節で作製したTZO焼結体をターゲットとし、スパッタリングによって、石英基板上に厚さ500 nmのTZO膜を作製した。また、比較のために、フルウチ化学(株)製AZO焼結体を用いて同様に成膜を行い、成膜直後及び340 °C×30 min熱処理後のシート抵抗を測定した。

表3 熱処理に伴うシート抵抗の変化

材料	膜厚 (nm)	シート抵抗 (Ω/□)	
		成膜直後	熱処理後
AZO	500	11	249
TZO	500	14	15

その結果、成膜直後のシート抵抗はTZOの方が若干高かったが、TZOの方が熱処理に伴うシート抵抗の変化が少なく、耐熱性に優れていた(表3)。

更に、透過率を測定したところ、可視光域(400~800 nm)の透過性はAZO膜とTZO膜は同等であったが、

近赤外域(800~2,500 nm)では、TZO膜の方が透過性に優れていた(図6)。

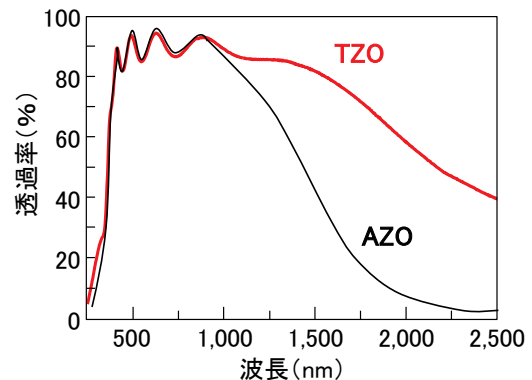


図6 スパッタ成膜した透明導電膜の透過スペクトル

4 まとめ

スパッタリングターゲット用低原子価チタンドープ酸化亜鉛焼結体の作製について検討したところ、以下の知見が得られた。

スパッタリング時の異常放電回数低減の観点から、焼結体の組織構造は微細であることが好ましく、低原子価酸化チタンをボールミルで粉砕してから使用することが有効であった。

ホットプレスを用いると、相対密度の高い焼結体を作製でき、量産も可能なスパッタリング法にて成膜したところ、耐熱性に優れた透明導電膜を作製することができた。更に作製したTZO膜は、一般的な透明導電膜であるAZOよりも近赤外域で透過性に優れていた。

謝辞

本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました、大阪産業大学の鈴木晶雄教授並びに関係各位に深く感謝致します。

5 参考文献

- 1) T. C. Patton: 塗料の流動と顔料分散, pp. 202-222, 共立出版(1971)

高取焼を用いた陶器製スピーカーの開発

藤吉 国孝*1 鬼丸 祐輔*2 尾本 章*3

Development of Original Ceramic Speaker Used by the Technique of Takatori Yaki

Kunitaka Fujiyoshi, Yuusuke Onimarui and Akira Omoto

オーディオの分野では、強いこだわりを持つオーディオマニアと呼ばれる独特の愛好家が存在するが、オーディオマニアからは、一般的なシンプルな外観のスピーカーではなく、芸術性・審美性に優れた外観を有するスピーカーの開発が求められていた。そこで本研究では、オーディオマニアが満足する機能性（高音質）と、芸術性・審美性（高取焼伝統の技を活かした芸術品）を兼ね備えた、陶器製スピーカーを開発した。陶器製のエンクロージャーは焼成時に割れやすかったが、商品に直接火が当たらない構造の対流式薪窯を用いることで、割れの発生率を大幅に低減できた。また、開発した陶器製スピーカーの周波数特性は概ねフラットであり、音質は良好であった。

1 はじめに

高取焼は、文禄・慶長の役から帰国した黒田長政が陶工を渡来させ、福岡県直方市鷹取山麓に築窯させたことに始まる。その後、直方市や飯塚市、小石原へと変遷する中で、茶人小堀遠州の指導を得て茶器の製作をはじめ、遠州の美意識である「綺麗さび」による薄作りで優美な高取焼が生まれ、筑前黒田藩の御用窯となった。その後現在に至るまで、高取焼は、広く茶人に愛されている。

高取焼を製作している鬼丸雪山窯元では、代々引き継いだ「ものづくり」の姿勢や技術を基に、茶の湯の道具（茶入や水指、花入等）はもちろん、料亭で使用される和食器、海外のレストランでも使用されている洋食器など幅広いニーズに対応した商品を製作している。人工的なものではない自然の材料（地元小石原の土・釉薬）や製作方法（伝統の技に裏付けされた蹴ろくろによる成形と薪窯による焼成）にこだわって製作した、芸術性・審美性に優れた作品であることが人気の秘密であると言われている。

ところで、国内外の様々なメーカーから、多種多様なオーディオ用のスピーカーが販売されているが、一般的にシンプルな外観であり、エンクロージャー（筐体）は木製であることが多い。また、オーディオの分野では、強いこだわりを持つオーディオマニアと呼ばれる独特の愛好家が存在する。このオーディオマニア

からは、一般的なシンプルな外観のスピーカーではなく、芸術性・審美性に優れた外観を有するスピーカーの開発が求められていた。

そこで本研究では、オーディオマニアが満足する機能性（高音質）と、芸術性・審美性（高取焼伝統の技を活かした芸術品）を兼ね備えた、陶器製スピーカーを開発することを目的とした。

2 研究, 実験方法

2-1 高取焼陶器製スピーカーの商品企画

鬼丸雪山窯元にて、オーディオマニアを対象に、スピーカーの音質と外観について調査を行った。その結果、開発する陶器製スピーカーは、図1に示した構造とすることとした。具体的には、オーディオマニアが満足する音質を実現するために、スピーカーユニットとしては、高音質と言われている市販品を購入して用いることにした。また、スピーカーに芸術性・審美性を付与するために、エンクロージャーとしては高取焼の陶器を用い、形状は欧米を中心に人気の高いひょうたん型とした（図2）。なお、陶器製エンクロージャーは焼き上がりの寸法に若干のばらつきがあり、スピーカーユニットへの連結が難しいことから、独自に設計したナラ材のアタッチメントを用い、このナラ材アタッチメントを削って微調整することで、スピーカーユニットと陶器製エンクロージャーを連結することにした。また、陶器製エンクロージャーに穴をあけ（図2）、木製のスタンドとボルトで固定し（図1）、自立性を持たせた。

*1 化学繊維研究所

*2 有限会社鬼丸雪山窯元

*3 九州大学大学院芸術工学研究院

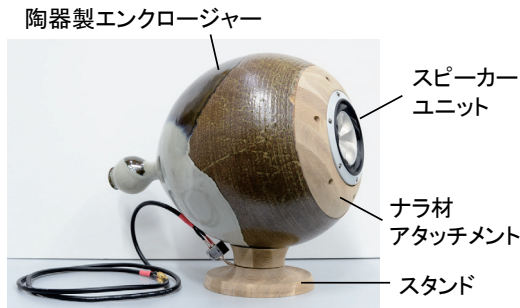


図1 陶器製スピーカーの外観写真

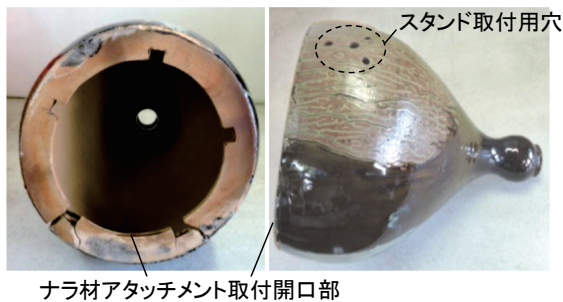


図2 陶器製エンクロージャーの外観写真

ここで、これまで高取焼では、食器、茶器や壺等の作製に関しては実績があるが、スピーカー用の陶器製エンクロージャーを製作したことが無かった。そこで、スピーカー用の陶器製エンクロージャーに適した材料や製作方法について検討することにした。

2-2 粘土の分析

本研究で用いた粘土には、一般的に壺用として高取焼で使用する粘土（2016年頃に小石原で採掘された土を、水簸等により粘土として精製したもの）を用いた。また、一般的に信楽焼で使用する粘土も比較のために用いた。

粘土を十分に乾燥させ、銅ターゲット、45 kV、40 mA の条件で X 線回折（XRD：パナリティカル製 EMPYREAN）測定を行った。更に、蛍光 X 線分析装置（XRF：リガク製 ZSX Primus II）を用いて、ファンダメンタル・パラメータ法による半定量分析を行った。更に、粘土は長石（カリ長石（ $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）、ソーダ長石（ $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）、灰長石（ $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、石英（ SiO_2 ）、カオリナイト（ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ）から構成されると仮定し、ノルム計算¹⁾により、それぞれの含有量を算出した。

2-3 エンクロージャーの成形

高取焼用粘土または信楽焼用粘土を用い、鬼丸雪山

窯元にて、蹴ろくろを用いて、ひょうたん型に成形を行った。なお、前面の大きな開口部分（ナラ材アタッチメント及びスピーカーユニットを接続する）と、音響効果を考慮して後方にも小さな開口部を設けた、一種の筒形構造とした（図2）。

2-4 エンクロージャーの焼成

成形したエンクロージャーは、日陰で乾燥させた後、高取焼で一般的に使用している釉薬をかけ、鬼丸雪山窯元所有の登り窯（図3(a)）もしくは、対流窯（図3(b)）を用い、最高到達温度約 1,300℃ で焼成することで、陶器製エンクロージャーを作製した。

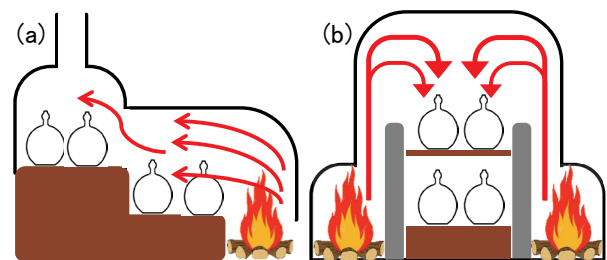


図3 使用した薪窯の概念図（(a)登り窯、(b)対流窯）

2-5 陶器製エンクロージャーの評価分析

焼成後の陶器製エンクロージャーについて、ひびや割れが無いかを目視により評価した。

更に、焼成により割れが発生したもの、および、割れのなかったものについて、釉薬を削って除去した後に、粉碎して粉末状にし、X線回折（XRD：パナリティカル製 EMPYREAN）測定を行った。

2-6 高取焼陶器製スピーカーの作製

スピーカーユニット（FOSTEX 製 MG130HR）をナラ材アタッチメントに取り付け、陶器製エンクロージャーと連結させた。更に、スタンドをボルトで固定し、高取焼陶器製スピーカーを作製した。

2-7 高取焼陶器製スピーカーの音質評価

九州大学の無響室内にて、高さ 600 mm のスピーカー一台上に、製作した高取焼陶器製スピーカー設置して、音質を評価した。測定のブロックダイアグラムを図4に示すが、マイクロホンは NTI Audio 製 MA220、アンプは AMCRON 製 Studio Reference1、オーディオインターフェースは RME 製 Babyface、インパルス応答測定ソフトには ONFTR 製 IR8 を用い、音源としてのスピーカー前面から 1 m 点に設置したマイクロホンまでのインパルス応答を測定し、得られた応答を周波数分析

することで、周波数特性を得た。なお、FFT 分析は 48,000 点で行った。更に、1 kHz の純音を電圧 1 W で入力し、正面から 1 m 点における音圧レベルを測定することで、能率を得た。

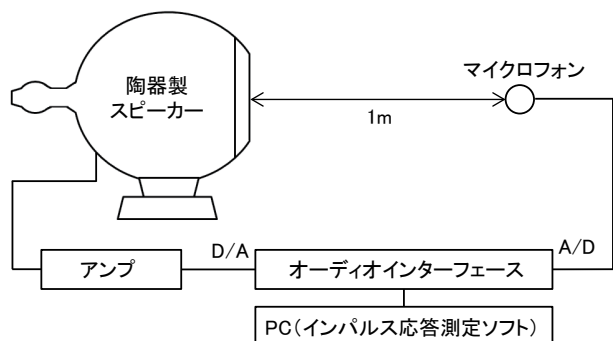


図4 音質評価のブロックダイアグラム

3 結果と考察

3-1 粘土材料の検討

高取焼粘土及び信楽焼粘土について、XRDパターンを測定した。その結果(図5)、信楽焼粘土では、長石、カオリン、石英の3種が検出されたが、高取焼粘土では、長石のピークは見られなかった。

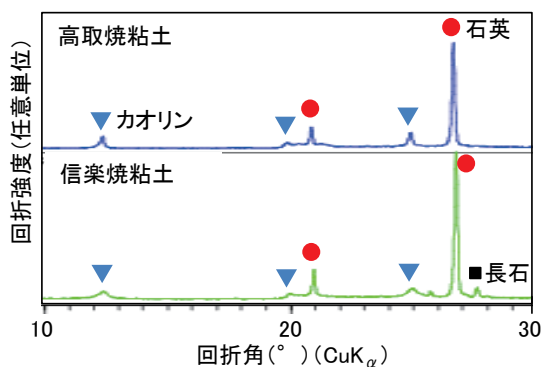


図5 粘土材料のXRDパターン

更に、XRF分析を行ったところ、高取焼粘土には、鉄が多いことが明らかとなった(表1)。ここで、一般的に、粘土の主要成分は長石、カオリン、石英の3種類であるとされている。そこで、表1の結果を用いたノルム計算¹⁾により、長石、カオリン、石英の含有量を算出した。その結果(表2)、高取焼粘土には、石英が少なく、カオリンが多いことが明らかとなった。

次に、高取焼粘土を用いて成形後、登り窯で焼成した陶器製エンクロージャー(焼成時に割れたものと、

表1 粘土材料のXRF分析結果(重量%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
高取焼粘土	59	31	1.8	0.16	0.21	0.57	6.0
信楽焼粘土	69	26	1.7	0.22	0.26	0.30	1.2

表2 カオリン、長石、石英含有割合(重量%)

	カオリン	石英	長石
高取焼粘土	70	17	13
信楽焼粘土	55	32	13

割れなかったものの2種)について、XRD測定を行った。

その結果、ムライト、クリストバライトと石英の回折パターンが確認された。ここで、カオリンを約 1,000 °C以上の高温で熱処理すると、ムライトと二酸化ケイ素が生成することが知られている²⁾。更に、二酸化ケイ素には、クリストバライト、石英やトリジマイト等、種々の結晶系があり、クリストバライトは約 200 °Cで非常に大きな体積変化を起こすことも知られている³⁾。そこで、クリストバライトの量をより正確に算出するため、XRDの標準添加法⁴⁾を用いて検量線を作成し、定量分析を行った。その結果、割れなしではクリストバライトが18%であるのに対し、割れたものは20%とやや多かった(図6)。ここで、クリストバライト含有量が約17%以上では磁器に割れが発生した例^{5,6)}も報告されていることから、高取焼粘土を用いて焼成した陶器は、比較的割れやすい材質であると考えられる。

以上の結果から、陶器製エンクロージャーの焼成時の割れを抑制するには、カオリンの量が少ない粘土を用いるのが良いと考えられた。

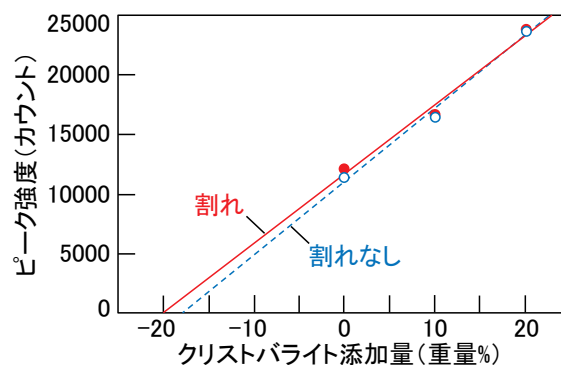


図6 陶器製エンクロージャーへのクリストバライト添加量とクリストバライト由来のピーク強度

3-2 焼成方法の検討

一般的な食器用の登り窯は、製品に直接火が当たる窯構造であることから (図3(a)), 焼成後の製品変形が大きく、また、製品割れも多く発生し (10個中6個に割れが発生)、歩留まりが悪かった。そこで、製品に直接火が当たらない構造の対流窯 (図3(b)) を製作して焼成したところ、窯内の温度ムラも低減され、製品割れは発生せず (6個中割れ発生なし)、焼成後の変形も低減できた。上述したように、粘土組成を変えることで割れの低減も見込めたが、作風が変わることも懸念されるため、粘土組成は変えずに、対流窯で焼成することとした。

3-3 陶器製スピーカーの音質評価

九州大学にて、高取焼粘土から製作したスピーカー及び信楽焼粘土から製作したスピーカーの周波数特性を測定した。その結果 (図7)、周波数特性は概ねフラットで良好であり、加えて低域 (100~500 Hz) と比べて広域 (1,000~4,000 Hz) での出力がやや大きいといった特徴があった。更に、信楽焼粘土の場合より

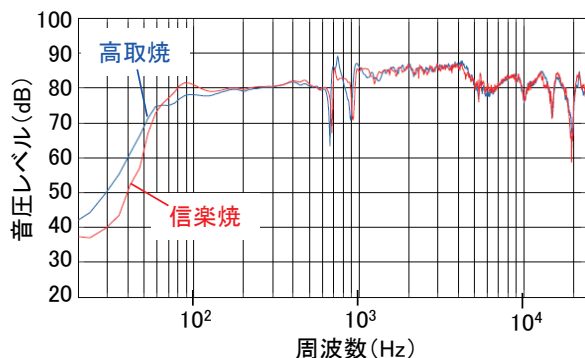


図7 陶器製スピーカーの周波数特性

も高取焼粘土の場合が100 Hz以下の低域での出力が大きく、スピーカー陶器製筐体の材質を変えることで周波数特性が制御できることが明らかとなった。

次に、感度を測定したところ87 dBであった。この値は、スピーカーユニット (FOSTEX製MG130HR) のカタログ値と一致したことから、陶器製エンクロージャーを用いたことによる感度の低減が無いことが明らかとなった。

4 まとめ

伝統的な高取焼の技法を用いることで、陶器製エンクロージャーを作製することができた。スピーカーユニットをナラ材アタッチメントに取り付け、陶器製エ

ンクロージャーと連結させ、更にスタンドをボルトで固定し、高取焼陶器製スピーカーを作製した。

本スピーカーの音質について評価したところ、周波数特性は概ねフラットであり、音質は良好であった。

開発したスピーカーは、機能性 (高音質) と、芸術性・審美性 (高取焼伝統の技を活かした芸術品) を兼ね備えた商品となった。

謝辞

本研究の一部は、平成28年度補正革新的ものづくり・商業・サービス開発支援補助金にて実施した。また、本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました、長崎県窯業技術センターの関係各位に深く感謝致します。

5 参考文献

- 1) 五十嵐俊雄：地質ニュース，1月号，pp. 37-43 (1984)
- 2) 高嶋廣夫：実践陶磁器の科学，pp. 39-40，内田老鶴圃 (1996)
- 3) 文部科学省：セラミック工業，p. 114，p. 198，実教出版，(2013)
- 4) 加藤誠軌：X線回折分析，pp. 212-213，内田老鶴圃 (1990)
- 5) 武内浩一：第54回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集，p. 141 (2016)
- 6) 日本セラミックス協会：セラミック材料，p. 235，技報堂，(1993)

水電気分解反応を利用した新規エチレン分解システムの開発

木村 太郎*1 浦川 稔寛*1 塚崎 守啓*2

Novel Ethylene Destruction System Using Water-Electrolytic Device

Taro Kimura, Toshihiro Urakawa and Morihiro Tsukazaki

エチレンは青果物の成熟・老化を促す植物ホルモンとしての作用があり、農作物の鮮度を落とし商品価値を下げる要因となることが知られている。特に近年は高級青果物の海外輸出が盛んとなっており、輸送中のエチレン除去が品質向上・高収益化の観点から重要な課題となっている。著者らは、電解質膜の両面に白金触媒、電極を接合したシート状素子（以下「電解シート」と記載）が効率的かつ簡便にエチレンを分解することを見出した。電解シートは、通電することで空気中の水分を水素と酸素に電気分解するが、その過程において副次的に生成するヒドロキシラジカルがエチレンを酸化分解していると推測される。電解シートを用いたエチレン分解システムを試作し、青果物の鮮度保持実験を行ったところ一定の効果が確認され、新規エチレン分解システムとしての応用が期待される。

1 はじめに

近年、国内農業を取り巻く情勢が大きく変化する中、中国や東南アジアの富裕層をターゲットとした高級青果物の輸出が試みられている。海外輸出において、鮮度保持および高収益化の観点から輸送中のエチレン除去が重要な課題の一つとされている。エチレンは青果物の成熟・老化を促す植物ホルモンであり、農作物の保存や輸送の際に鮮度を落とし、商品価値を下げるためである。

例えば、福岡県では特産品であるカキの輸出が期待されている。カキは自らエチレンをほとんど出さないが、エチレンに対する感受性は高いため、エチレン放出性の青果物（例えばリンゴ等）と一緒に保存すると成熟（老化）が著しく進行する。カキのみで保存すれば問題はないが、一般に船便における海外への輸出においては、多品目を少量ずつ送る場合が多く、輸送時の混載に対するエチレン対策が求められている。

しかしながら、従来の紫外線やオゾンによるエチレン分解装置は倉庫に据え付ける大型のものが主流であり、また振動に弱いといった欠点があり、輸送コンテナへの応用は困難であった。したがって、輸送コンテナでの使用に耐えうる小型で輸送性に優れた新規エチレン分解システムが求められている。

一方、電解質膜の両面に白金触媒、電極を接合した

シート状素子を用いた除湿装置が開発、市販されている¹⁾。この除湿装置は、通電により水を水素と酸素に電気分解する機能を有し、空気中の湿気を電気分解することで除湿を行うものである。著者らは、この電解シートをチャンバー内で通電するとチャンバー内のエチレンが消失することを偶然発見した。更に、電解シートはコンパクトで軽量、振動に強いという利点があるため、輸送用のエチレン分解装置としての応用が可能ではないかと考えた。そこで本研究では、電解シートを利用した新規エチレン分解システム（以下、電解装置と記載）を試作し、その基本性能の評価、エチレン分解メカニズムの解明、について検討を行った。また、実際に青果物を用いた鮮度保持試験を行ったので報告する。

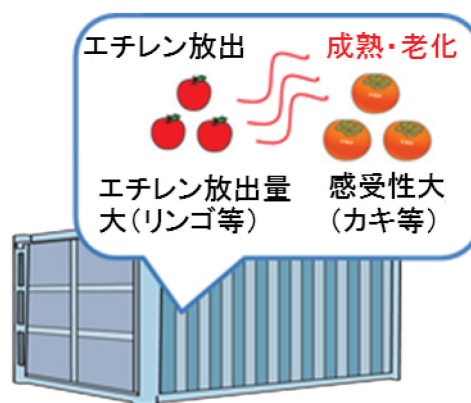


図1 輸送コンテナ内のエチレン除去の重要性

*1 化学繊維研究所

*2 福岡県農林業総合試験場

2 実験方法

2-1 新規エチレン分解装置(電解装置)の試作

電解シートとしてロサル (MDL-5 菱彩テクニカ (株))¹⁾を用い、電源 (PBA15F-3R3, コーセル (株) もしくはAD8735D, (株) エー・アンド・デイ) に接続することにより試作した (図2)。

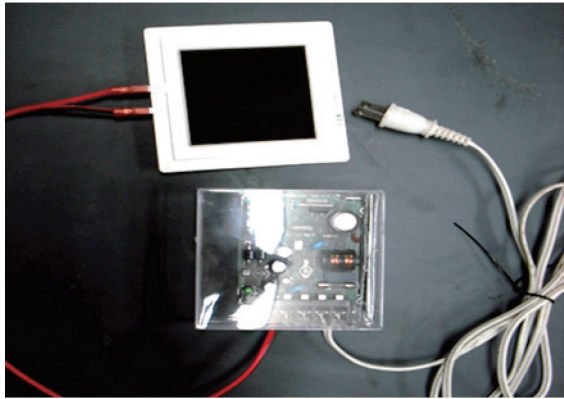


図2 試作した新規エチレン分解装置 (電解装置)

2-2 エチレン分解実験

ガス置換チャンバー (ガス置換デシケーターCR, アズワン, 内容量24 L) 内に試作した電解装置を入れエチレン標準ガス (ジーエルサイエンス (株)) 0.5 ml を注射器にて注入し、内部のエチレン濃度が20~30 ppmとなるように調整した。その後、一定の電圧で通電し、装置を稼働させた。定期的にチャンバー内の空気を採取しエチレン濃度の測定を行った。エチレン濃度はガス検知管 (172L (株) ガステック) にて行った。チャンバー内部の湿度調整は、日本工業規格JIS A1475「建築材料の平衡含水率測定方法」に記載のデシケーター法により行った。

2-3 ヒドロキシラジカル検出実験

ヒドロキシフェニルフルオレセイン (HPF) 5 mmol/l DMF溶液 (五稜化学 (株)) をリン酸バッファー (0.1 mol/l pH 7.4) で1000倍希釈した溶液10 ml を作製した。これをシャーレに入れ液面から約10 mm 離して電解シートをかぶせて通電した。所定の通電時間経過後溶液の蛍光強度 (励起波長490 nm, 蛍光波長515 nm) を測定することでヒドロキシラジカルの検出を行った。

2-4 青果物模擬混載試験

ガス置換チャンバーにほぼ同サイズのリンゴ2個, カキ3個を入れ、電解装置の有無による比較を行った。

エチレン濃度は福岡県農林業総合試験場においてガスクロマトグラフ (GC-2014 (株) 島津製作所) 測定により測定した。

3 結果と考察

3-1 電解装置によるエチレン分解実験

エチレンを注入したチャンバー内に試作した電解装置を入れ、エチレン濃度の推移を観察した (図3)。その結果、装置に通電するとエチレン濃度は徐々に低下し3~7時間程度ではほぼ消失することが明らかとなった。印過電圧が0 Vである場合は、ほとんどエチレン濃度が減少しないため、電解シートへの単なる吸着によるものではないといえる。また、印加電圧を高めるにつれてエチレン減少速度が増加することから、水の電気分解反応に関連してエチレン減少が誘起されていることが明らかとなった。

次に、同様の実験をチャンバー内の湿度を変えて行った (図4)。その結果、湿度がほとんどない場合は、電解装置に通電してもエチレン濃度の減少はほとんど観察されなかった。また、湿度の増加に伴いエチレン減少速度が増加することが明らかとなった。このことから、エチレン減少に水の電気分解反応が関わっていることが示唆された。

更に、電解シートの片面のみチャンバー内の空気に触れるようにして装置を稼働させたときの結果を図5に示す。これによると、放湿側 (陰極側) をチャンバー内空気に触れさせた場合は、ほとんどエチレン濃度の減少は起こらなかった。これに対し、除湿側 (陽極側) を触れさせるとエチレン濃度の減少が見られた。

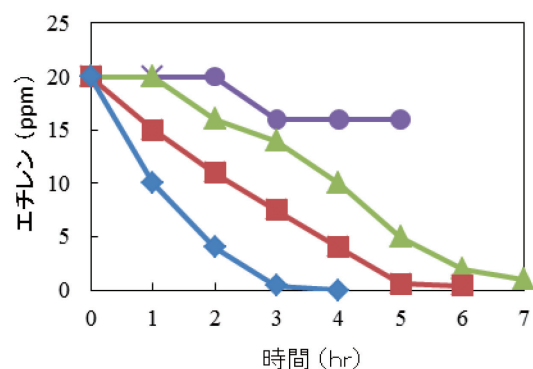


図3 電解装置によるチャンバー内エチレン濃度の推移。印加電圧: 0V (●), 1V (▲), 2V (■), 3V (◆), 湿度53%

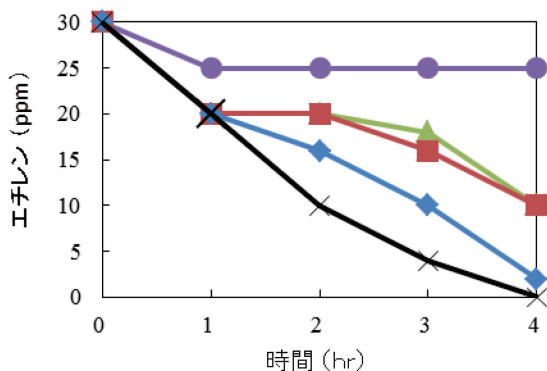


図4 電解装置によるチャンバー内エチレン濃度の推移。
湿度：0% (●), 33% (▲), 53% (■), 75% (◆),
100% (×), 印加電圧2V

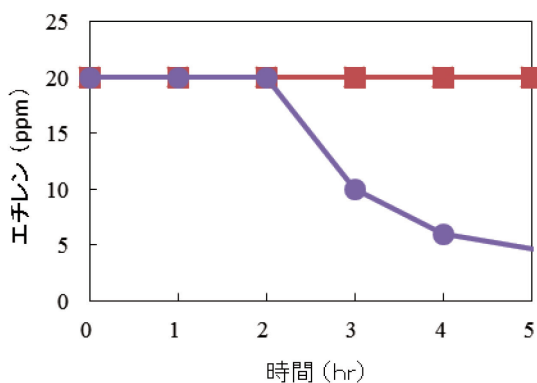


図5 電解シート片面曝露によるチャンバー内エチレン濃度の推移。放湿側 (■), 除湿側 (●)

3-2 電解シートからのヒドロキシラジカル検出実験

上述の結果から、水の電気分解過程において除湿側から何らかの活性物質が放出されてエチレンを分解していることが推測された。そこで、HPF試薬を用いてヒドロキシラジカルの検出実験を行った。HPF試薬は中性水溶液中でほとんど蛍光を出さないが、強力な活性酸素種であるヒドロキシラジカル等と反応すると、強蛍光性化合物であるフルオレセインが生成し、蛍光強度の増大が観測されるものである²⁾。スーパーオキシドアニオンラジカル、一重項酸素等比較的弱い活性酸素種には反応しないため、これらと区別することも可能である。ヒドロキシラジカルの検出結果を図6に示す。これによると、電解シートの放湿側からはほとんどヒドロキシラジカルの発生が認められないのに対し、除湿側からはヒドロキシラジカルの発生が確認されることが明らかとなった。

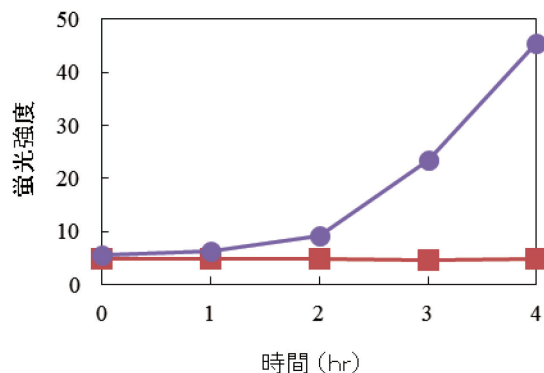


図6 電解シートからのヒドロキシラジカル放出量。
放湿側 (■), 除湿側 (●)

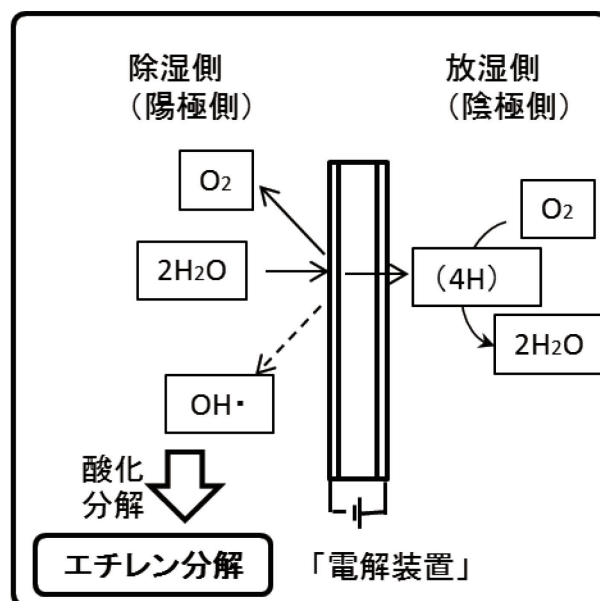


図7 推定される電解装置によるエチレン分解メカニズム

参考までに、ヒドロキシラジカル以外にも、オゾンやエタンの検出も試みたが、これらの発生は確認されなかった。

以上の結果より、電解装置によるエチレン分解のメカニズムを推定した(図7)。電解シートに通電すると、除湿側において水分子が電気分解され酸素と水素に分解する。除湿側で発生するのは基本的には酸素分子であるが、ヒドロキシラジカルも副次的に生成すると考えられる。この高活性なヒドロキシラジカルがエチレンを攻撃し酸化分解することでエチレンを分解するものと推測される。

3-3 電解装置による青果物鮮度保持実験

電解装置が青果物の鮮度保持に有効であるかを検証するために、カキとリンゴをチャンバー内に入れた混

載模擬実験を行った(図8)。内部のエチレン濃度を経時的に測定したところ、電解装置がない場合エチレン濃度は上昇し、5日目には100 ppm以上に達した(図9)。これはリンゴからの放出によるものと考えられる。一方、電解シートを稼働させるとエチレン濃度は常時10 ppm以下に抑制された。

また、電解装置の有無により、目視で最も顕著な差異が認められた3日目のカキの写真を図10に示す。これによると、電解装置がない場合は色味が赤に変化し完全に熟していることが分かる。また、非常に軟らかくなって一部は裂けていた。これに対し、電解装置がある場合、色味は黄色が保たれており、かなり軟らかくはいるものの形は保持されていた。以上の結果より、電解装置が青果物の老化防止に寄与することが示された。

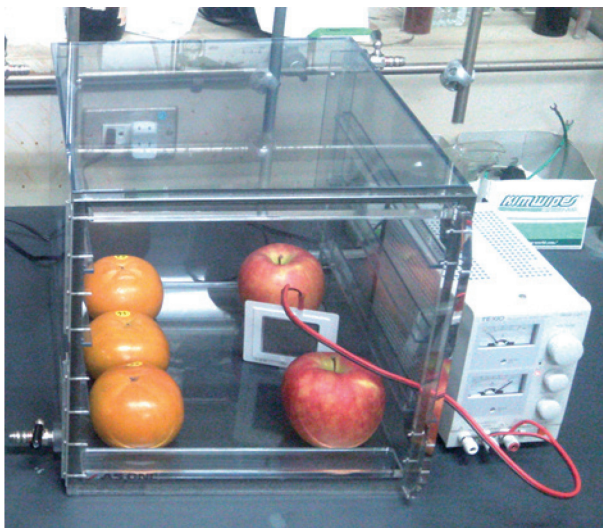


図8 カキ/リンゴ混載模擬試験の様子

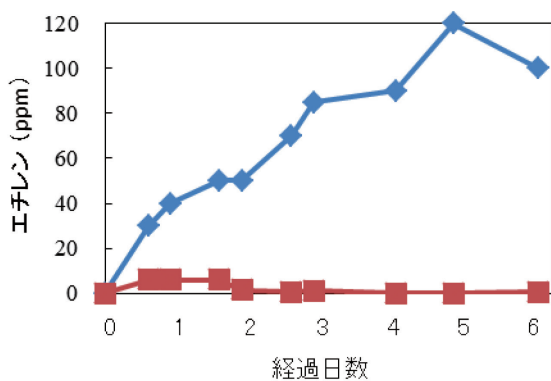


図9 カキ/リンゴ混載模擬試験におけるチャンパー内エチレン濃度の推移。電解装置なし(◆)、あり(■)

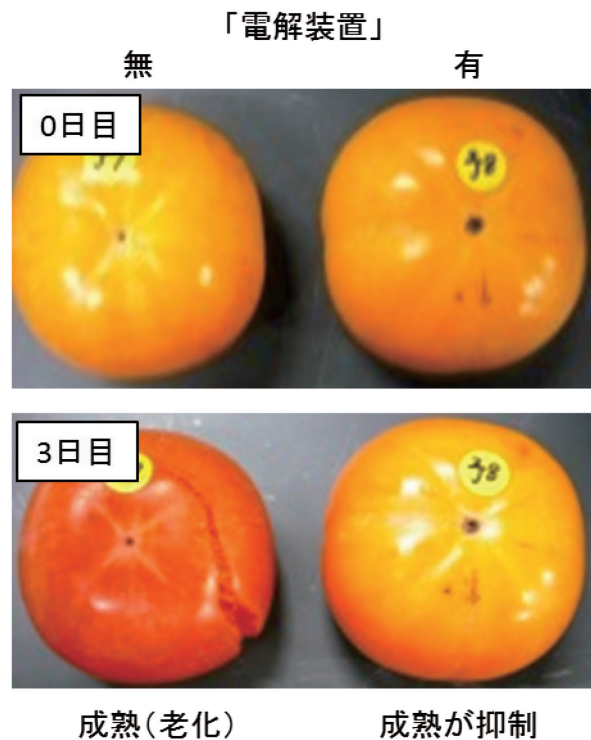


図10 混載模擬試験におけるカキの成熟状況

4 まとめ

本研究では、電解シートを用いた新規エチレン分解システムの確立を行うことが出来た。従来法が紫外線やオゾンによる分解であるのに対し、本システムは水の電気分解過程で副製するヒドロキシラジカルを利用する点でオリジナリティーの高い方式といえる。また、電解シートは既に除湿用として販売されているものが使用可能であり、装置の作製も容易である。実用化に至るまでにはより詳細な検証が必要となるが、コンパクトで軽量の装置となるため、輸送用エチレン分解装置の実現に資する技術となることが期待される。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費 JP16K077630001 “新規水電気分解素子を利用した青果物輸送用エチレン分解システムの開発”の助成を受けたものです。

5 参考文献

- 1) http://www.ryosai.co.jp/products/spec/file/ROSAHL_Japanese_catalog.pdf
- 2) K. Setsukinai, Y. Urano, K. Kakinuma, H. J. Majima and T. Nagano: J. Biol. Chem., 278, pp. 3170-3175(2003)

醤油膜ろ過残液処理法の検討(第1報) —産業用酵素による醤油膜ろ過残液中多糖類の分解—

川口 友彰*1 植木 達朗*2 野田 義治*2

Study on Processing Method of the Shoyu Cross-flow Filtration Retentate

- Enzymatic Digestion of Shoyu-polysaccharides -

Tomoaki Kawaguchi, Tatsuro Ueki and Yoshiharu Noda

醤油の清澄化および無菌化のためクロスフロー膜ろ過処理が行われているが、発生する高粘性・高濁度の濃縮残液（膜ろ過残液）による歩留り低下や処理困難性が問題となっている。膜ろ過残液の主成分で粘性に寄与する多糖類の分解により、これらの問題を解決できる可能性があるがこれまで十分な検討はされていなかった。そこで本研究では、産業用酵素による醤油膜ろ過残液中の多糖類分解を試みた。産業用酵素剤23種について多糖類消化性を分子量分布の変化を指標に調べた結果、2倍希釈した醤油膜ろ過残液中で単独で多糖類を分解し粘度低減効果をしめす酵素剤を1種、粗抽出した多糖類に対して単独で消化性をしめす酵素剤を2種、2種混合で消化性をしめす酵素剤の組み合わせ1種を見出すことができた。

1 はじめに

近年、醤油製造においてクロスフロー方式の膜ろ過が普及している。クロスフロー膜ろ過処理は、醤油もろみを圧搾して得た生揚醤油の清澄化、無菌化、火入れ澱処理不要化等といった利点を有する。一方、膜を通過しない多糖類や菌体を含む高粘性・高濁度の難分解性濃縮残液が処理生揚醤油の5～10%程度発生し、歩留まり低下、排水処理、廃棄コスト等が問題となっている¹⁾。特に、膜ろ過残液中には多量の醤油を含むため、何らかの醤油回収方法が求められている。

膜ろ過残液からの醤油分回収方法としては、野田らによる希釈・加熱処理法、希釈・酵素処理法が報告されている¹⁾。これらは、膜ろ過残液を2倍希釈し85℃1時間加熱あるいはペクチナーゼ剤処理後にセラミック膜で再ろ過することにより80%の醤油分を回収可能とする技術である。また、特別な処理を必要としない、膜ろ過残液を直接もろみに5%程度返送する技術¹⁾は実用化されているものの処理量に限界があるため、異なる処理技術での膜ろ過残液併用処理化が求められている。そこで本研究では、これまで希釈・酵素処理法で検討された特定の酵素剤に加え、種々処理条件で産業用酵素の醤油多糖類分解性を網羅的に調べ、膜ろ過

残液処理法としての有用性を検討した。対象酵素剤としては、膜ろ過残液中の主成分が酸性多糖類であること¹⁾、複雑に分枝した側鎖構造を有し酵素消化耐性を有すること^{2, 3)}、ペクチナーゼおよびヘミセルラーゼ活性により分解されること⁴⁾がこれまでに報告されているため、主にこれらの活性を有すると想定される酵素剤（ペクチナーゼ・ヘミセルラーゼ・セルラーゼ）とした。

2 研究, 実験方法

2-1 試料

醤油膜ろ過残液は福岡県醤油醸造協同組合より提供されたものを使用した。膜ろ過残液の粗抽出多糖類は以下の手順により得た。膜ろ過残液に対して3倍量のエタノールを添加後、遠心分離にて沈殿を回収した。沈殿を純水で溶解後、純水を外液として透析し、初発の膜ろ過残液容量に調整したものを粗抽出多糖類とした。産業用酵素は表1にしめす6社23種を使用した。分子量標準物質としてプルラン（昭和電工(株)）を使用した。

2-2 酵素反応

膜ろ過残液または粗抽出多糖類1 mLを種々条件（40～60℃, 0.1～1%酵素剤, pH 2～7, 1～3倍希釈）で酵素反応に供した。反応終了後、3 mLのエタノールを加え残存多糖類を沈殿させた。沈殿を純水で溶解して

*1 生物食品研究所

*2 福岡県醤油醸造協同組合

1 mLとした後、0.45 μmシリンジフィルターでろ過し分析用試料とした。同一メーカーの酵素剤については、各酵素剤が記載する濃度となるよう全酵素剤を混合して反応を行った。分子量分布に変化が見られたメーカー製の酵素剤については単独、組み合わせでの反応を行った。

2-3 分析

HPLC(Waters Alliance HPLCシステム)により分子量分布を測定した。カラムは東ソー(株)製TSKgel guardcolumn G3000PW_{XL}, G6000PW_{XL}, G3000PW_{XL}を連結して使用した。溶離液20 mM Na-acetate(pH 5.0), 流速0.6 mL/min, 注入量50 μL, カラム温度25 °C, 内部ヒーター30 °C, 検出は示差屈折率で行った。

粘度は東機産業(株)TVB10形粘度計を用いて25 °Cで測定した。

表1 使用した酵素剤

メーカー	商品名
ノボザイムジャパン(株)	Viscozyme L
	Pectinex Ultra SP-L
	Celluclast 1.5L
三菱ケミカルフーズ(株)	スクラーゼN
	スクラーゼS
	スクラーゼC
	スクラーゼX
	スクラーゼA
天野エンザイム(株)	ペクチナーゼ G「アマノ」
	ペクチナーゼ PL「アマノ」
	セルラーゼ A「アマノ」3
	セルラーゼ T「アマノ」4
	ヘミセルラーゼ 「アマノ」90
エイチビィアイ(株)	可溶性ペクチナーゼT
	セルロシン HC100
	セルロシン TP25
長瀬産業(株)	ペクチナーゼXP-534Neo
	セルラーゼXL-531
	セルラーゼSS
ヤクルト薬品工業(株)	マセロチーム
	セルラーゼ”オノズカ”
	ペクチナーゼSS
	セルラーゼY-NC

3 結果と考察

3-1 酵素剤処理による分子量分布変化

醬油膜ろ過残液中には高濃度の食塩(約16%)が存在し、耐塩性を有さない酵素については反応が困難である。そのため、酵素剤の多糖類消化性評価が難しいことが予想された。そこで、膜ろ過残液より多糖類を抽出し、抽出多糖類への消化性を評価することとした。

粗抽出多糖類および同一メーカーの酵素剤を各1%含む溶液で、40 °Cで24時間反応させた後、分子量分布の変化を調べた。その結果、図1に示す三菱ケミカルフーズ(株)製の5種混合酵素剤処理(黒細実線)により粗抽出多糖類(黒太実線)の分子量分布が、低分子側(分子量が大きい順に溶出するため溶出時間が長い方)にシフトすることがわかった。また、酵素剤添加量(0.1, 0.2, 0.5, 1%)の影響を調べた結果、添加量依存的に低分子化することがわかった。また、検討した反応温度における消化性は40>50>60 °Cの順で高かった(データ未掲載)。

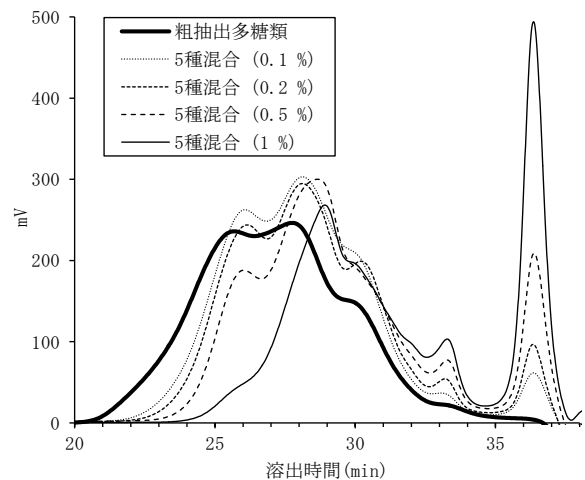


図1 酵素剤(三菱ケミカルフーズ(株)製5種混合)処理による粗抽出多糖類の分子量分布変化と添加濃度の影響

5種混合した酵素剤のどの酵素剤が粗抽出多糖類分解に有効であるかを調べるために、単一酵素剤、複数酵素剤組み合わせで多糖類消化性評価を行った。結果を図2に示す。酵素剤処理前の粗抽出多糖類(黒太実線)は6.2~736 kDa(図中矢印)の範囲を超える分子量分布を有するが、スクラーゼN単独(細実線)およびスクラーゼS, C併用(破線)処理後はいずれの酵素剤の場合もほとんどの高分子量成分が消失しているこ

とがわかる。このことから、スクラーゼN単独およびスクラーゼS, C併用処理に多糖類消化性が認められることがわかった。

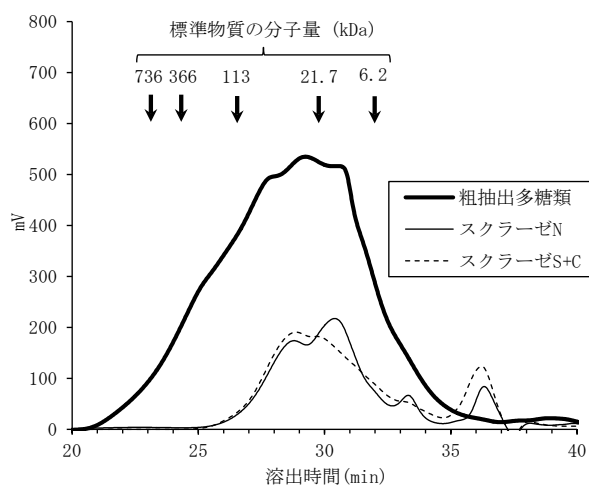


図2 酵素剤(各1%)処理による粗抽出多糖類の分子量分布の変化

これら粗抽出多糖類に対する有効酵素剤の膜ろ過残液あるいは希釈液中での多糖類分解活性を評価したが、低分子化は認められなかった。pH 2~7での反応も行ったが、低分子化は認められなかった(データ未掲載)。

次に、既報の希釈・酵素処理法により酵素処理後のろ過性向上効果が認められたノボザイムジャパン(株)製のViscozyme Lについて、酵素反応による分子量分布の変化を調べた(図3)。

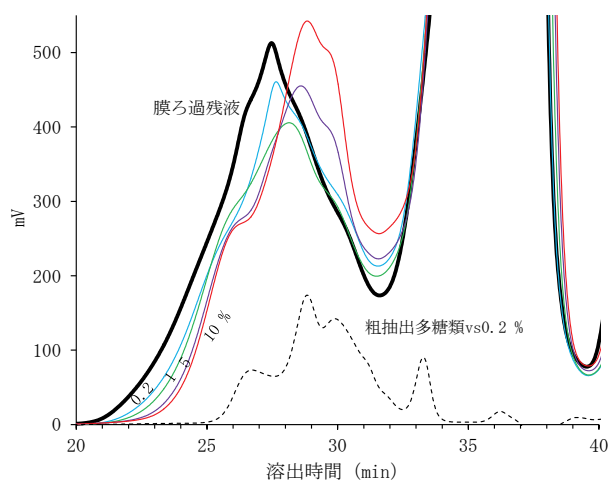


図3 Viscozyme L処理による膜ろ過残液分子量分布の変化

希釈・酵素処理法の条件(2倍希釈, 50℃, 0.2%酵素剤添加)において粗抽出多糖類(黒破線)の低分子化が認められた。さらに、膜ろ過残液の2倍希釈溶液(黒太実線)中においても、0.2% Viscozyme L添加によりわずかではあるが多糖類が低分子化することがわかった。酵素剤添加量(0.2, 1, 5, 10%)の影響を調べた結果、変化量は小さいものの添加量依存的に低分子化することがわかった。

3-2 酵素剤処理による粘度変化

膜ろ過残液2倍希釈溶液において多糖類分解活性をしめしたViscozyme Lの粘度低減効果を評価した(図4)。0.2%添加で粘度が32%低下し、添加量10%で粘度低下率は47%となった。図3でみられた粘性成分である高分子多糖類の低分子化が粘度低下につながったものと考えられる。これらの結果より既報のろ過性向上は、高分子多糖類分解とそれに伴う粘度低下により達成されたものと考えられる。また、膜ろ過残液の原液は50 mPa・s程度の粘度をしめすが、2倍希釈液では図4の通り約8 mPa・sと大きく低下する。希釈による粘度低下も、既報の希釈・加熱法、希釈・酵素処理法の醤油回収効果に再ろ過時のろ過性向上要因として寄与しているものと考えられる。

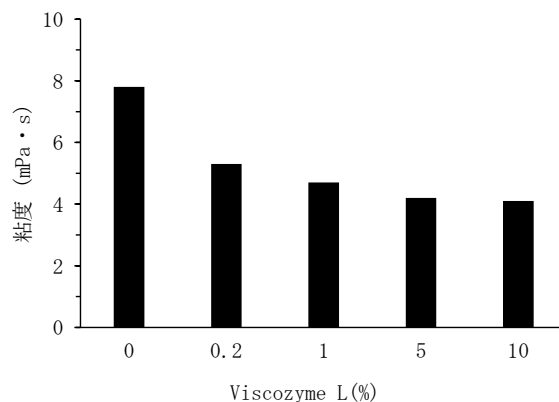


図4 Viscozyme L処理膜ろ過残液(2倍希釈)の粘度

4 まとめ

醤油膜ろ過残液処理法としての有効性を評価するため、産業用酵素による膜ろ過残液中多糖類消化性を調べた。その結果、Viscozyme Lが2倍希釈膜ろ過残液中で多糖類を低分子化し粘度を低下させることを明らかとし、既報の希釈・酵素処理法の効果を裏付ける結果を得ることができた。膜ろ過残液中での多糖類分解活

性はしめさなかったものの、抽出した多糖類に対して分解活性を有する酵素剤を新たに見出すことができた。この知見は、膜ろ過残液を食品素材として使用する際や、抽出除去した多糖の処理方法として活用できる可能性がある。

5 参考文献

- 1) 野田義治, 植木達朗, 大場和徳, 脇山元気: 醤油の研究と技術, 37巻(6号), pp. 365-369(2011)
- 2) T. Kikuchi, T. Yokotsuka: Agr. Biol. Chem., 37巻 (5号), pp. 973-979(1973)
- 3) T. Kikuchi, H. Sugimoto: Agr. Biol. Chem., 40巻 (1号), pp. 87-92(1976)
- 4) 菊地忠昭, 杉本洋, 横塚保: 日本農芸化学会誌, 50巻(6号), pp. 279-286(1976)

醤油膜ろ過残液処理法の検討(第2報) —カルシウムイオンによる醤油多糖類の不溶化・除去—

川口 友彰*1 植木 達朗*2 野田 義治*2

Study on Processing Method of the Shoyu Cross-flow Filtration Retentate - A Method for Separation of the Shoyu-polysaccharides Insolubilized by Calcium Ions from the Filtration Retentate -

Tomoaki Kawaguchi, Tatsuro Ueki and Yoshiharu Noda

醤油の清澄化および無菌化のためクロスフロー膜ろ過処理が行われているが、発生する高粘性・高濁度の濃縮残液(膜ろ過残液)による歩留り低下や処理困難性が問題となっている。膜ろ過残液の主成分で粘性に寄与する多糖類を不溶化し除去することができれば、これらの問題を解決できる可能性がある。そこで本研究では、2価金属イオン添加による膜濾過残液中多糖類の不溶化・除去および醤油分回収を試みた。その結果、pH 13.5条件下でCaCl₂を添加することで不溶物が生じることがわかった。固液分離により不溶物を除去することで、高分子量多糖類と低濁度・低粘性の醤油分に分離することができた。得られた回収醤油分については、オフフレーバーがみられ、直接の調味料利用には適さないことがわかった。

1 はじめに

近年、醤油製造においてクロスフロー方式の膜ろ過が普及している。クロスフロー膜ろ過は、醤油もろみを圧搾して得た生揚醤油の清澄化、無菌化、火入れ澱処理不要化等といった利点を有する。一方、膜を通過しない多糖類や菌体を含む高粘性・高濁度の難分解性濃縮残液が処理生揚醤油の5~10%程度発生し、歩留まり低下、排水処理、廃棄コスト等が問題となっている¹⁾。特に、膜ろ過残液中には多量の醤油を含むため、何らかの醤油回収方法が求められている。

膜ろ過残液からの醤油分回収方法としては、野田らによる希釈・加熱処理法、希釈・酵素処理法が報告されている¹⁾。これらは、膜ろ過残液を2倍希釈し85℃1時間加熱あるいはペクチナーゼ剤処理後にセラミック膜で再ろ過することにより80%の醤油分を回収可能とする技術である。また、特別な処理を必要としない、膜ろ過残液を直接もろみに5%程度返送する技術¹⁾は実用化されているものの処理量に限界があるため、さらなる有効処理法確立による膜ろ過残液の併用処理化が期待されている。

膜ろ過残液中の主成分は粘性に寄与する酸性多糖類である¹⁾ことから、有効処理法として酸性多糖類除去

が考えられる。菊地らは、醤油粕中に含まれる醤油酸性多糖類のカルシウムイオンによる沈殿形成能を評価し、0.1 M CaCl₂条件下で沈殿形成しないことを報告している²⁾。杉浦らは、酸性多糖類がpH 10以上・2価以上の金属塩存在下で沈殿することを見出した³⁾。これは、高pHにより酸性多糖類中カルボキシル基の平衡が解離状態に偏り、2価以上の陽イオンとの架橋反応が起こることによるものと推察される。したがって、酸性下でカルシウムとの低反応性をしめす醤油酸性多糖類²⁾に対しても、高pHで架橋が可能となる程度の解離状態を実現できれば、醤油多糖類を沈殿・除去できる可能性がある。そこで本研究では、2価金属イオンによる醤油多糖類の不溶化・除去および醤油分の回収について調べ、膜ろ過残液処理法としての有効性を検討した。

2 研究、実験方法

2-1 試料

醤油膜ろ過残液は福岡県醤油醸造協同組合より提供されたものを使用した。

2-2 不溶化反応

2-2-1 条件検討

不溶化後の固液分離が容易と思われる膜ろ過残液³倍希釈条件で不溶化条件を検討した。膜ろ過残液に10

*1 生物食品研究所

*2 福岡県醤油醸造協同組合

N NaOHを加えpHを調整 (pH 10.8~13.5) した。膜ろ過残液500 μ L相当量のpH調整済み膜ろ過残液に、2 M CaCl_2 または2 M MgCl_2 を10~375 μ Lを加え、超純水で全量1500 μ Lとした。混合後、遠心分離により上清を回収した。0.45 μ mシリンジフィルターでろ過し分子量分布測定用試料とした。

2-2-2 不溶化・醤油分回収試験

膜ろ過残液20 mLを10 N NaOHでpH 13.5に調整した。2 M CaCl_2 を2.8~4 mL加え混合・不溶化した。不織布で固液分離後、12 N HClにより中和した。中和液を粘度・濁度・色度・アミノ酸分析に供した。

2-3 分析

HPLC(Waters Alliance HPLCシステム)により分子量分布を測定した。カラムは東ソー(株)製TSKgel guardcolumn G3000PW_{XL}, G6000PW_{XL}, G3000PW_{XL}を連結して使用した。分析は溶離液20 mM Na-acetate(pH 5.0), 流速0.6 mL/min, カラム温度25 $^{\circ}$ C, 内部ヒーター30 $^{\circ}$ C, 検出は示差屈折率で行った。

粘度は東機産業(株)TVB10形粘度計を用いて25 $^{\circ}$ Cで測定した。濁度・色度は紫外可視分光光度計 (Thermo Fisher Scientific(株)Evolution220) により, それぞれ430 nm, 660 nmで測定した。アミノ酸は全自動アミノ酸分析機 (日本電子(株)JLC-500/V2) により分析した。

3 結果と考察

3-1 不溶化条件の検討

はじめに、2価金属イオン添加により膜ろ過残液に不溶物が生じる条件を調べた。膜ろ過残液500 μ L相当量のpH調整済み膜ろ過残液 (pH 10.8~13.5) に2 M CaCl_2 あるいは2 M MgCl_2 を100~375 μ L添加したところ、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2$ いずれの場合も不溶物が生じ、遠心分離により固液分離可能であった。一方、固液分離で得られた上清の分子量分布には、以下に示すような顕著な差が見られた (データ未掲載)。 CaCl_2 の場合、pH 13.5以上で膜ろ過残液中の多糖類を含む高分子成分のほとんどが消失した。pH 12.9では2 M CaCl_2 添加量200 μ L以上で高分子成分の減少が認められた。pH 10.8~12.5ではこれら高分子成分の減少は認められなかった。 MgCl_2 では、いずれのpH条件においても高分子成分の減少は少なかった。

そこで、膜ろ過残液中多糖類を除去できたpH 13.5

条件下で詳細に検討することとした。前述の多糖類を除去できた CaCl_2 添加量 (100 μ L ; 400 μ mol/mL-膜ろ過残液) 以下の添加量を中心に不溶化反応を行い、醤油分回収率および多糖類を含む高分子成分の挙動を調べた。

CaCl_2 添加量の増加に伴い、不溶化物が多く生じ、固液分離で回収できる醤油分が減少したが、いずれの条件でも7割程度回収できることがわかった (表1)。

表1 CaCl_2 添加量による醤油分回収率

醤油分回収率 (%)	CaCl_2 添加量 (μ mol/mL-膜ろ過残液)						
	200	240	280	320	360	400	600
	91	87	83	80	73	73	67

各醤油分の分子量分布 (除去対象の醤油多糖類等を含む高分子量部分) 測定結果を図1に示す。 CaCl_2 添加量増加に伴い、pH 13.5調整済み膜ろ過残液のクロマトグラムと比較し、いずれの添加量においても減少・低分子側 (分子量が大きい順に溶出するため溶出時間が長い方) へのシフトがみられた。280 μ mol/mL-膜ろ過残液でピーク高さが半分程度に減少し、>320 μ mol/mL-膜ろ過残液で、特に分子量の大きい成分 (溶出時間23~25分付近) が減少することがわかった。

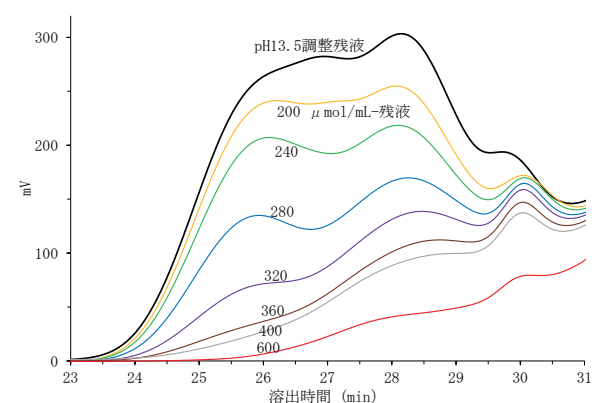


図1 異なる添加量の CaCl_2 処理 (pH 13.5) によって得られた醤油分の分子量分布

3-2 不溶化・醤油分回収試験

不溶化条件検討の結果、pH 13.5条件下で>280 μ mol/mL-膜ろ過残液の CaCl_2 を添加することで約7~8割程度の醤油分および沈殿した多糖類等を回収できることがわかった。しかし上記結果は、膜ろ過残液として3倍希釈条件で行っており、実用上は醤油の希釈お

よび処理規模を可能な限り抑える必要がある。また、操作の簡便性も重要であることから、必要最低限の添加 (NaOH, CaCl₂, HCl) による不溶化・回収試験を、膜ろ過残液処理量を20 mLにスケールアップして実施した。膜ろ過残液1 mLに対するCaCl₂添加量は280~400 μmolとした。試験の結果、いずれの条件においても不溶物が生じた。不溶物は不織布手搾りで固液分離できるものであった。得られた醤油分は塩酸中和後の希釈率が1.5倍以内で、実用上の許容範囲におさまることがわかった (データ未掲載)。ただし、表2にしめすように回収率は遠心分離時 (表1) よりも低く、圧搾機等での追加検討が必要と思われる。醤油分の物性としては、処理前の膜ろ過残液と比較し、いずれの添加量によっても粘度・濁度低下が見られた。

表2 不溶化・醤油分回収試験 (pH 13.5)

	粘度 (mPa・s)	色度*	濁度*	回収率 (%)
膜ろ過残液 (原液)	48			-
膜ろ過残液 (最終希釈率1.5倍) 中和済	12.7	1.70	0.16	-
280 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	10	1.52	0.11	70
320 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	9.37	1.41	0.09	-
360 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	6.16	1.28	0.07	-
400 μmol-CaCl ₂ /mL-残液	3.82	1.20	0.07	55
市販醤油 (原液)	3.6			-

*10倍希釈液を測定

処理前後の成分変化を調べるため、遊離アミノ酸分析を行った (図2)。その結果、アミノ酸に関してはHis, Argに減少が見られるものの大きな変化はないことがわかった。

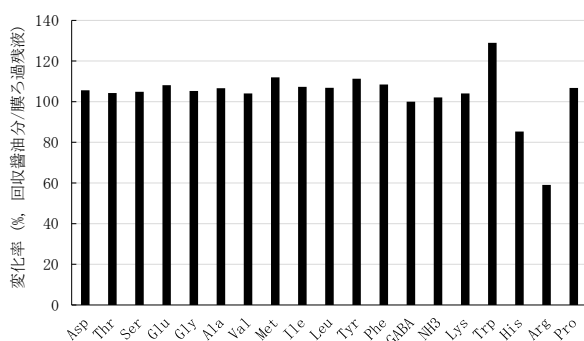


図2 膜ろ過残液と回収醤油分のアミノ酸組成比較

(回収醤油分の処理条件はpH 13.5, 280 μmol-CaCl₂/mL-膜ろ過残液処理)

回収醤油分の官能評価を行ったところ、処理前の膜ろ過残液に比べ「薬品臭」・「刺激臭」・「苦味」が感じら

れることがわかった。

以上の結果から本法は、膜ろ過残液からの多糖類分離方法として有効であると思われた。一方、回収醤油分は直接調味料として利用するには適さず、さらなる検討が必要であることがわかった。

4 まとめ

醤油膜ろ過残液処理法としての有効性を評価するため、2価金属イオンによる膜濾過残液中多糖類不溶化・除去および醤油分の回収を試みた。その結果、pH 13.5以上で一定量以上のCaCl₂を添加することにより多糖除去可能で、粘度・濁度ともに低減した醤油分を得ることができた (MgCl₂では多糖除去はできなかった)。オフフレーバーがみられたため回収醤油分の調味料利用には課題があるが、膜ろ過残液あるいは醤油加工品からの醤油多糖類分離方法として活用できる可能性がある。

5 参考文献

- 1) 野田義治, 植木達朗, 大場和徳, 脇山元気: 醤油の研究と技術, 37巻(6号), pp. 365-369(2011)
- 2) 菊地忠昭, 杉本洋, 横塚保: 日本農芸化学会誌, 50巻(6号), pp. 279-286(1976)
- 3) 花王株式会社: 特開2005-179495(2005)

連絡先

研究報告の内容の他、技術的な課題は各研究所【技術総合支援室】までお問い合わせください

福岡県工業技術センター	
企画管理部 (情報交流課)	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 代表 TEL:092-925-7721【問合せ TEL:092-925-5977】 FAX:092-925-7724
化学繊維研究所	〒818-8540 筑紫野市上古賀 3-2-1 代表 TEL:092-925-7721【問合せ TEL:092-925-7402】 FAX:092-925-7724
生物食品研究所	〒839-0861 久留米市合川町 1465-5 代表 TEL:0942-30-6644【問合せ TEL:0942-30-6213】 FAX:0942-30-7244
インテリア研究所	〒831-0031 大川市上巻 405-3 代表 TEL:0944-86-3259【問合せ TEL:0944-86-3259】 FAX:0944-86-4744
機械電子研究所	〒807-0831 北九州市八幡西区則松 3-6-1 代表 TEL:093-691-0260【問合せ TEL:093-691-0231】 FAX:093-691-0252

Fukuoka
Industrial
Technology
Center

<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>

ISSN 0916-8230

福岡県工業技術センター研究報告

No.28 (2018)

平成 30 年 10 月発行

発行：福岡県工業技術センター
〒818-8540 福岡県筑紫野市上古賀 3-2-1
TEL 092-925-5977 FAX 092-925-7724

印刷：株式会社 印刷



無断複写・転載を禁じます。

このリーフレットは再生紙を使用しています。(印刷用の紙へリサイクルできます)