

インジゴ還元酵素によるロイコ型インジゴ生成能および染色挙動の検討

田村 貞明*1

Study on Leuco Form Indigo Generation Ability and Dyeing Behavior by Indigo Reductase

Sadaaki Tamura

日本の伝統的な染色法である藍染めは、蓼（タデ）科植物の葉を原料として高温・好アルカリ性菌によるスクモの発酵生産工程と、好アルカリ性菌によるスクモの発酵還元（藍建てと呼ぶ。25℃, pH10-12, 約1ヶ月間）と織物の染色工程からなる特異環境微生物（酵素）を巧みに利用する重要な伝統産業である。本研究では、藍建て発酵に関与する好アルカリ性細菌の生産するインジゴ還元酵素によるロイコ型インジゴの生成能および藍染めにおける染色挙動について研究を行った。

1 はじめに

天然藍染め製品は、色相だけでなく防虫効果や保温効果にも優れ、高級織物として人気が高い。この産業は藍師と染色家による長年の経験と勘に基づく従来からの生物学的手法が主に用いられ、近年の分子レベルでの解析はほとんどなされていない。

本研究では、共同研究機関である九州大学農学研究院大島研究室において天然藍染め染色液より単離された好アルカリ性菌およびインジゴ還元酵素を用いて、簡便、多様、環境にやさしい新規な藍（インジゴ）染色法の実用化を図るため、微生物や酵素を利用する新染色法（酵素建て）の開発を主な目的とし研究を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 装置・試薬など

吸光度は日本分光製、紫外可視分光光度計V-550、pHはメトラートレド社DELTA320型pHメーターおよび東亜ディーケーケー社製ポータブルイオン・pH計IM-22Pを用いて測定した。試薬はインジゴ（ALDRICH）インジゴカルミン（東京化成工業）、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、ヒドロサルファイトナトリウム（和光純薬工業、以下ヒドロと略）を用い、スクモは徳島県の新居製藍所製を使用した。染色布は日本工業規格L0803に準拠した染色堅牢度試験用標準添付白布（綿および絹）を使用した。色の測定には日本電色工業社製分光式色彩計SE-2000を使用した。

2-2 ロイコ型インジゴ生成能について

インジゴおよびインジゴカルミン（図1）の紫外・可視（UV-VIS）吸収スペクトルの変化を経時的に追跡することによりロイコ型インジゴの生成能について検討した。インジゴおよびインジゴカルミンは溶液中で微生物（インジゴ還元菌）による還元を受け、図2に示すように構造が変換される（ロイコ型インジゴ）。インジゴの場合、酸化型、還元型いずれも水に溶けにくいという性質を持つが、還元型であるロイコ型インジゴの水酸基がアルカリ溶液中でナトリウム塩となりイオン化することによって水溶性となり、繊維へ染着できると考えられる。

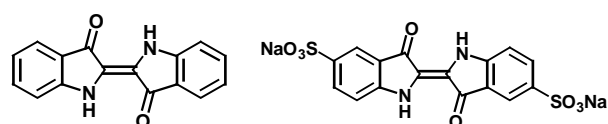


図1 インジゴ（左）およびインジゴカルミン（右）の構造式

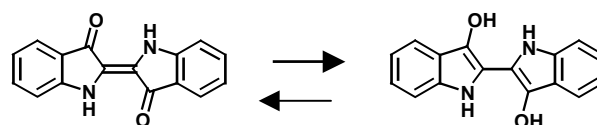


図2 インジゴの還元（右矢印）およびロイコ型インジゴの構造式（右化合物）

まず、インジゴの吸収スペクトルを確認したのち、化学的還元剤であるヒドロを用いて還元を行った。ヒドロによるスペクトル変化を確認した後、還元菌によるインジゴの還元を行い、スペクトルの比較を行っ

*1 化学繊維研究所

た。次にインジゴカルミンを用いて同様の実験を行った。

2-3 天然藍建て法による染色挙動の検討について

試験管レベルでインジゴカルミンに対するインジゴ還元菌のロイコ型インジゴ生成能を確認した後、スクモを用いた天然藍建てに対するインジゴ還元菌の作用および染色挙動について検討した。実際の伝統的な藍染色場では、180Lから360L（一石から二石）と容量の大きな甕やコンクリート製の染色槽を用いて染色が行われており、小容量での藍建てでは液面が空気に接する割合が大きくなることから、pHの維持など管理が難しく、一定の藍建てを行うことができないと言われている。今回は実験室スケールで安定して藍建てが行える最低限の容量であると考えられる15Lの容器で天然藍建てを行い、そこにインジゴ還元菌を添加して、藍建てに要する時間や、染色結果について検討を行った。

天然藍染め実験の概要は15Lのポリプロピレン製容器に、徳島産スクモ1.0kg、水酸化カルシウム30g、水酸化ナトリウム15g、グルコース18g、および水7Lを加え、pHが十分に下がり還元が始まると、更に水と水酸化カルシウムを加える。実験は常時22℃に保たれた実験室で行い、還元の進行具合はpHの変化、外観変化、および簡易的にキムワイプなどの紙を染色し色の変化を観察することにより確認した。

染色テストは染色液の状態が一定になったところで、綿および絹について5分浸漬5分空気酸化を繰り返し10回まで行い、各染色後に十分水洗した。染色布は分光式色彩計にて色の測定を行い、CIE（国際照明委員会）Lab表色系の明度L*の値で評価した。

3 結果

3-1 ロイコ型インジゴ生成能について

3-1-1 インジゴの場合

ハイドロによるインジゴ還元の結果、ハイドロ添加により、690nmの吸収極大が減少することが確認できた（図は省略）。次にインジゴ還元菌の培養液にインジゴを加え吸光度の変化を追跡したが、培養液自体の濁度の大きいことやインジゴが水にほとんど溶解しないため、吸光度の減少を確認することが出来なかった。水溶性の化合物であるインジゴカルミンを用いて実験を行った。

3-1-2 インジゴカルミンの場合

インジゴカルミンは610nmに吸収極大を示し、ハイドロの添加によって即座にその吸収が消失した（図3）。そこでインジゴ還元菌培養液にインジゴカルミンを加えた場合の610nmでの吸光度の変化を120分後まで観測した結果、反応開始後30分後までは吸光度に変化はないがその後徐々に減少し、インジゴ還元菌によってインジゴカルミンが還元されていることが確認できた（図4）。また、吸収スペクトルは分光光度計のセル中で実験をおこなったが、還元の様子を目視するために試験管での還元実験を行った。その結果、インジゴカルミンを添加後1日静置すると、空気に接していない溶液下部においてはインジゴカルミンが還元され溶液が黄色になっていることが確認できた。溶液の上部は空気に接しているため還元されてもすぐに酸化されて青色に戻っていると考えられる。さらに1日静置後、試験管を軽く振盪すると溶液中に空気（酸素）が入りロイコ型インジゴカルミンは酸化されて、もとのインジゴカルミンの青色に戻ることも確認できた。

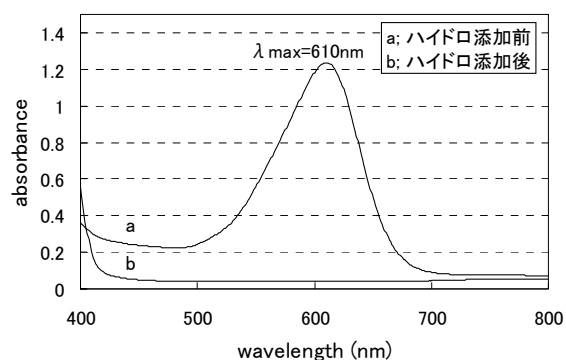


図3 インジゴカルミンにハイドロを加えた場合の吸光スペクトルの変化

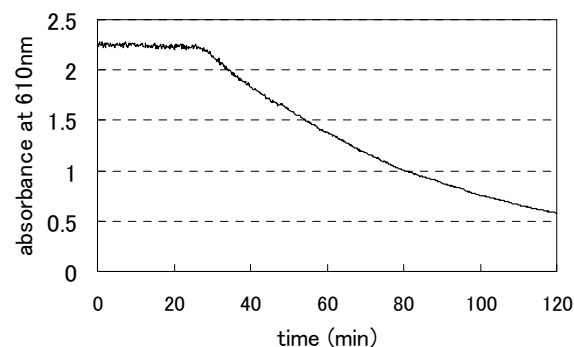


図4 インジゴ還元菌培養液にインジゴカルミンを加えた場合の吸光度の経時変化

3-2 天然藍建て法による染色挙動の検討

3-2-1 藍建てに要する時間の短縮化について

天然藍建てにおけるpHの変化を図5に示す。仕込み時のpHは約12.2であり、その後徐々に減少して14日目にpH=10.26となる。この時点で染色液中のインジゴは十分に還元されているが、この状態ではスクモの割合が多く不溶物がかなりあるために染色ができない。そこでアルカリと水を更に添加し（これを伝統的藍建て法では中石、口上と呼ぶ）、再びpHが減少するのを待つ。更にpHが下がったところで、石灰をさらに加える工程（止石）を行って、pHが下がったところで染色を行うのが従来の方法である。

今回はインジゴ還元菌の添加による染色液の状態変化を見るため、中石までにかかる時間について検討を行った。仕込み後2日目および、4日目にインジゴ還元菌を各100ml加え、コントロールとして菌の培地のみ加えたものについて比較を行った。その結果をpHの変化について図6に示す。pHについては、菌添加の場合、コントロールの場合いずれもほぼ同じように減少しており大きな違いは見られなかった。しかしながら外観変化では菌添加したものは12日目に染色液を攪拌することにより、藍建てが進んでいることを示す泡（藍華）の発生がみられた（図7）。また簡易染色テストでは、菌添加したものが、12日目で青く染められるようになり、コントロールでは13日目となり、約1日早く藍建てが可能となった。

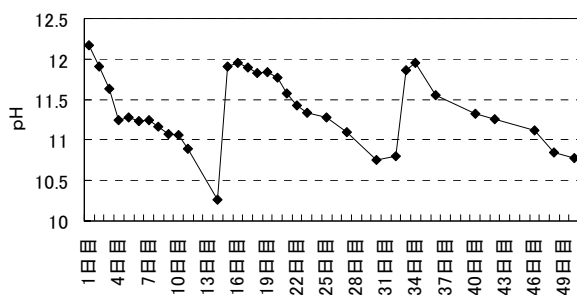


図5 伝統的藍建てにおけるpH変化

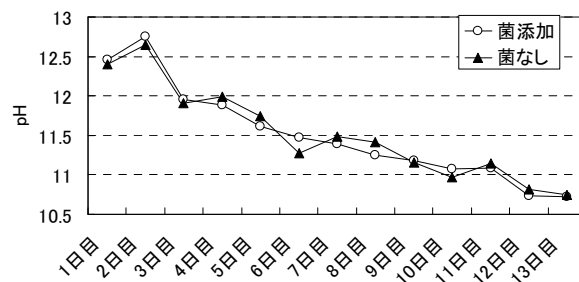


図6 インジゴ還元菌添加の場合のpH変化



図7 12日目の染色液（菌添加）の様子

3-2-2 染色テストについて

染色テストは中石後、pHが十分に下がり染色液の還元状態が一定の状態となった33日目に綿布、35日目に絹布について実験を行った。染色時の染色液のpHはインジゴ還元菌添加の場合がpH=10.56、菌添加なし（コントロール）がpH=10.38であった。絹の染色試験は綿布の染色後、染色液を1日休ませてから行い、pHは菌添加、菌なしの場合でそれぞれpH=10.41、pH=9.99であった。pHは多少異なっているが、紙による簡易染色テストで同じように濃色に染まることを確認している。綿布の染色結果を図8に、絹布の染色結果を図9に示す。L*の値が小さいほど、濃色に染まっていることを示しており、綿、絹いずれの場合においても、染色回数が多いほど濃色に染色されている。また、インジゴ還元菌を添加していないコントロールに対して、インジゴ還元菌の培養液を添加したものが濃色に染色できる傾向が見られる。綿布の場合、染色回数が少ないと色むらができるが、回数を重ねるごとにほぼ均一に染色できた。

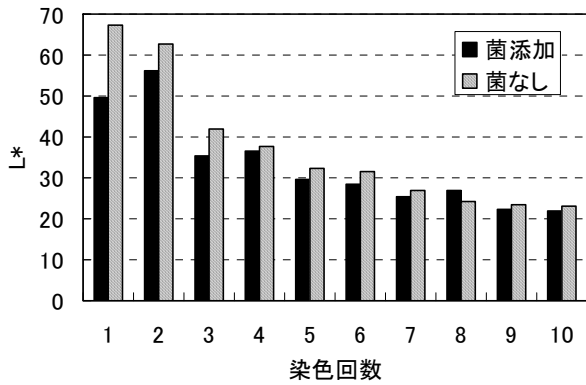


図8 綿の染色テスト結果

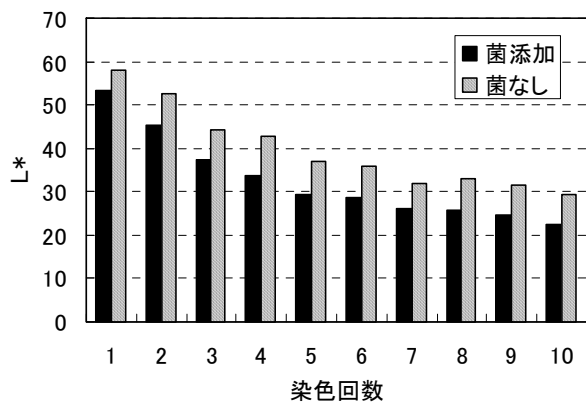


図9 絹の染色テスト結果

4 まとめ

天然藍染め染色液から単離・同定されたインジゴ還元菌を培養し、染色液に添加することにより、藍建てに必要な日数を一日短縮でき、染色について濃色に染色できることが明らかとなった。今後は、インジゴ還元菌を添加する方法、添加量およびタイミングをさらに検討し、最適な条件を見出す必要がある。

5 謝辞

本研究は財団法人福岡県産業・科学技術振興財団、IST研究FS事業『「藍建て」醗酵工程の分子生物学的解析と新規藍染色法の開発』の分担試験項目として研究を行った。

絹繊維リサイクルのための脱色技術の開発

堂ノ脇 靖巳*1 諫山 宗敏*1

Removal of Dyestuffs from Dyed silk Fiber to Recycling Technology

Kiyoshi Donowaki and Munetoshi Isayama

博多織は絹を使った織物業であるが、織工程では多くの絹糸、織り屑などが廃出されている。本研究では絹のリサイクルを目的として染色した絹の脱色条件を検討した。博多織では酸性染料、直接染料が多く使われており、染色布をアルカリ処理することで脱色でき、100℃の0.08%水酸化ナトリウム水溶液で抽出を3回繰り返すことで80%以上の脱色率が得られた。また、リサイクル品には新たな訴求点が必要となるため悪臭物質であるアンモニア、酢酸の吸着試験も行ったので併せて報告する。

1 はじめに

近年、絹フィブロインは吸放湿性、生体適合性など天然由来の高機能性物質として注目されており、食品、化粧品、樹脂コーティング剤などに添加され、幅広い分野で使われている。一方、博多織は絹織物業であり、織時に出る大量の織り屑、糸を廃棄しており、その数量は3トン/年と言われている。そこで、本研究では廃棄する絹を微粉末状の機能材料としてリサイクルすべく、染色した絹の脱色方法の検討を行った。また、回収した絹の用途展開を図るために、絹の機能性についても調査したので併せて報告する。

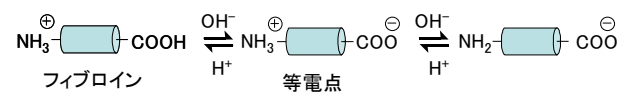
2 実験

2-1 染色した絹生地の脱色

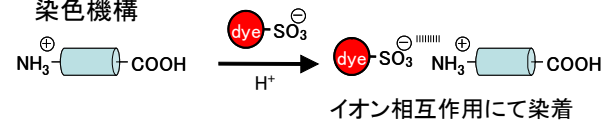
博多織で用いられている染料は主に酸性染料、直接染料である。これらの染料機構は図1に示すように、酸性水溶液中で絹フィブロインがカチオン性になり、アニオン性をもつ染料とイオン結合することで染着することが知られている¹⁾。従って、脱色は染色条件とは逆に、絹フィブロインをアルカリ条件にすることでアニオン性にし、絹と染料との電荷的な反発で脱色できる。

そこで、博多織業界で使われている代表的な染料12種類を選択し(表1)、定法に基づいて日本規格協会の標準添付白布の絹(2-2号)(日本工業規格JIS L 0803)生地をそれぞれの染料で染色した。作製したこれらの染色布を用いてアルカリ条件における脱色を検討した。脱色は浴比1:100のアルカリ水溶液中、ポイ

絹フィブロインの溶液状態



染色機構



染料の除去方法

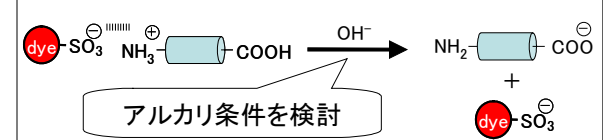


図1 溶液中でのフィブロイン構造と染色機構、および染料の除去方法

表1 本研究で用いた染料

NO.	染料種類	C. I.
1	直接(含金)	Direct Blue 86
2	直接	Direct Yellow 12
3		Direct Red 39
4	酸性	Acid Red 85
5		Acid Green 9
6		Acid Violet 49
7	酸性(含金)	Acid Black 60
8		Acid Black 52
9	酸性	Acid Blue 113
10		Acid Blue 112
11		Acid Violet 48
12		Acid Green 27

*1 化学繊維研究所

ル条件で3回抽出浴を替えて行った。脱色の評価は染色布、脱色布などの可視光領域における最大吸収波長の反射率から以下の式により、脱色率として算出した。

$$\text{脱色率 (\%)} = (R_2 - R_1) / (R_3 - R_1) \times 100$$

R_1 : 可視光領域における染色布の最大吸収波長の反射率

R_2 : R_1 測定吸収波長における脱色布の反射率

R_3 : 添付白布を脱色時と同条件で処理し、このサンプルを用いた R_1 測定吸収波長の反射率}

2-2 悪臭物質吸着評価

吸着剤として日本規格協会の各繊維の標準添付白布0.2gを用いて、テドラーバック中の125ppmアンモニア、および20ppm酢酸ガス0.6ℓを吸着した。評価は検知管法にて残存するガスを測定することにより、吸着率として評価した。

3 結果と考察

3-1 脱色実験

表2に示す①～⑥のアルカリ条件で脱色を行った。代表的な例として染料No. 11を5%アンモニア水溶液(①)で脱色した状態と反射スペクトルをそれぞれ図2, 3に示す。この結果から、繊維を溶解することなく、アンモニアのような弱アルカリ性でも白度が大きく向上した。この反射スペクトルを測定したところ可視光領域の最大吸収波長である600nm付近が著しく高くなっている。そこで、このスペクトル変化から、脱色率を算出したところ70%となった。この他の染料についての脱色結果を表2に示す。この結果から弱アルカリ条件(pH12.5~13)でも全体的に80%以上の脱色率が得られ、染色された絹の脱色が可能であることが示された。また堅牢度が高いと言われる含金染料(No. 1, 7, 8)においても同様な脱色率が得られた。さらに、過酸化水素による脱色を組み込む(表2の条件⑤, ⑥)ことにより全体的に90%以上の脱色率を達成できた。また、図3のスペクトルから未処理絹とこれをアルカリ処理した絹では7%程度反射率の差があり、このことからアルカリ処理だけでも絹の白度が低下することが明らかとなった。これは絹フィブロインの酸化反応による黄褐変現象であり、リサイクルでは白度の低下も考慮した商品展開を考える必要がある。

表2 ①～⑥の条件における各染料の脱色率

	①	②	③	④	⑤	⑥
条件	5%NH ₃	10%NH ₃	0.04% NaOH	0.08% NaOH	③+ 0.1% H ₂ O ₂	④+ 0.1% H ₂ O ₂
pH	12.5	13.0	12.6	12.7	12.6	12.7
1	85.5	81.4	92.4	88.9	95.7	97.9
2	92.8	93.5	97.9	92.5	95.9	98.4
3	88.0	88.9	92.8	88.9	96.4	94.2
4	73.6	82.5	88.1	100		
5	100	100	100			
6	77.9	83.8	82.8	84.7	92.8	100
7	78.7	86.4	95.8		100	
8	89.7	92.5	85.6	88.9	97.7	99.5
9	76.4	80.7	84.9		100	
10	100	100	100			
11	70.9	75.3	82.7	80.3	92.5	88.0
12	93.5	99.8	100			

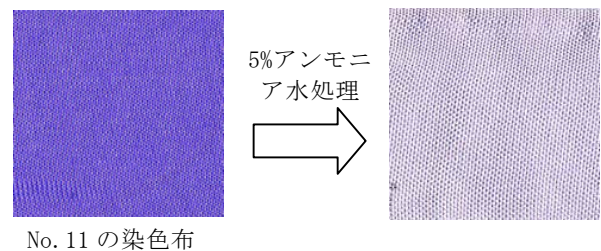


図2 染料No. 11染色布, および脱色後の絹布

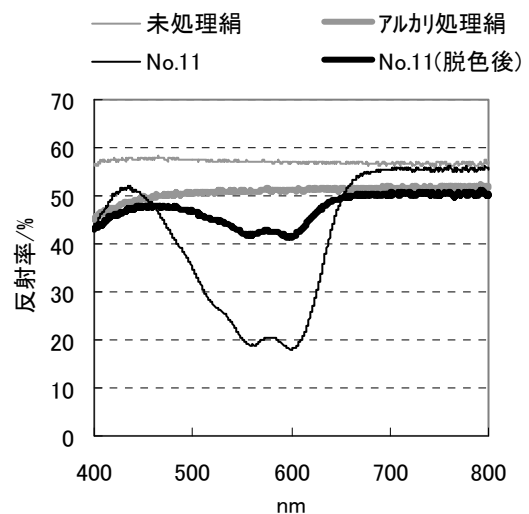


図3 染料No. 11染色布における反射率の結果

3-2 悪臭物質吸着

リサイクルした製品を拡販する際、製品の訴求点は重要な要素と考えられる。そこで、機能の一つとして悪臭物質の吸着機能を検討した。悪臭物質としてはアンモニアと酢酸ガスについて実験を行い、それぞれの結果を図4, 5に示す。これらの図から絹は他の繊維に比べても優位であることが明らかとなった。アルカリ成分であるアンモニアガスでは2時間後に80%以上除去が可能であり、また酸性成分である酢酸ガスを90%以上除去することが示された。このように、アルカリ性、酸性と全く異なる性質をもつ被吸着物質を効率的に除去できる材料は少なく、絹を構成する様々な官能基をもつアミノ酸成分によって得られた結果であると考察できる。

4 今後の展開

以上の結果から、絹のリサイクルにおける脱色は少なくとも80%以上の脱色率が可能であることが示された。スケールアップ実験では、水浴を6回入れ替えたものの問題なく、脱色が可能であった。また、悪臭物質吸着では他の繊維には見られない特異性が示され、同じ動物性蛋白質である羊毛と比べても優位であった。今後、回収繊維、及び脱色後の繊維、微粉化したフィブロインなどでも評価する予定である。

5 参考文献

- 1) 日本繊維工業教育研究会：色染化学2 加工, p. 96, 実教出版

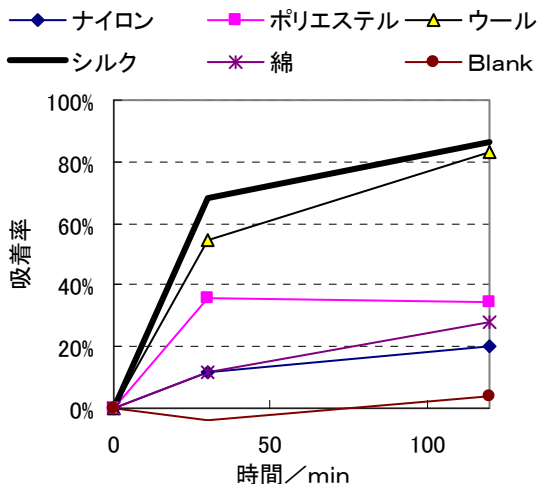


図4 アンモニア(125ppm)吸着結果

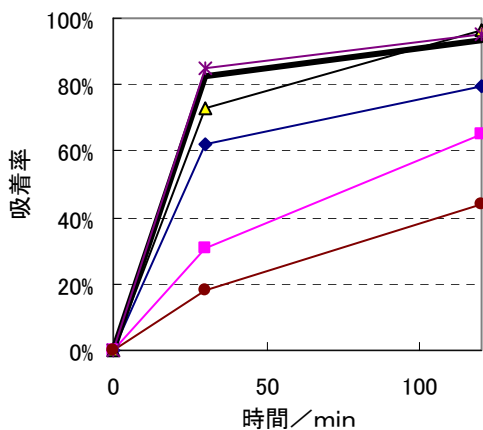


図5 酢酸(20ppm)吸着結果(繊維の線種は図4と同様)

コロイダルシリカ配列構造を有する新規な生体物質反応基板の開発

浦川 稔寛*1 吉永 耕二*2

Adsorption Behavior of Protein to PMMA Plate which Coated SiO₂ Particles

Toshihiro Urakawa and Kouji Yoshinaga

従来に比べて機能が高く安定的に使用できるタンパク質吸着抑制剤の開発を目的として、コロイダルシリカを用いて検討を行った。コロイダルシリカを2次元界面上へ被覆した基板は、粒径を小さくすることで水に対する接触角が下がる傾向が観察され、既存吸着抑制剤のBSAと比較して親水性が高まることが分かった。この被覆界面に抗体を接触させてタンパク質の吸着性を評価したところ、粒径の小さなコロイダルシリカはBSAよりもタンパク質の吸着を強く抑制することが分かり、接触角による評価結果とよく一致した。次に、ELISAの評価系にコロイダルシリカの吸着抑制手法を適用し、免疫反応に関与しない抗体の吸着抑制効果を評価したところ、界面に被覆するコロイダルシリカを適切な密度に調製することで免疫反応を阻害することなく吸着を抑制できることが分かった。

1 はじめに

近年、サブミクロンからナノメートルサイズの高分子や無機微粒子を利用した加工技術に注目が集まっている。これらの材料の多くは、基材の表面特性を改質するための加工剤として用途展開されている。また、より付加価値の高い使用方法も検討されており、医療・バイオテクノロジー分野では、微粒子表面を用途に応じて機能化した材料を調製・利用することで、高感度、高速診断技術へ展開されている。このように、多くの分野において微粒子を用いた技術開発が目覚しく進展しており関心が高まっている。

微粒子を材料の機能化に利用する利点は比表面積の増大である。つまり、微粒子で界面状態を変化させ機能性を付与することは、バルク状態と比較して機能化できる面積が格段に広がることを意味し、機能の向上が実現される。さらに、近年の機器分析技術の発展により、微粒子の構造や粒径、表面電位等を迅速かつ正確に把握する事が可能となり、微粒子の生成技術の進展とあいまって、目的に適した微粒子の評価が容易になってきている。このように、微粒子を利用した材料開発はハード・ソフト共に実用段階となっている。

そこで、我々は微粒子を用いるタンパク質吸着抑制技術に着目した。例えば、生体適合性材料は常に生体内で使用されるため、タンパク質の吸着を少なくする機能が求められている。一般的に、材料界面の親水性

を高めることでタンパク質の吸着を抑制できる事が知られており、多くの生体適合性材料でも界面の親水性を高める事で吸着抑制が図られている¹⁻³⁾。そこで、我々は微粒子化技術が確立しているコロイダルシリカに着目した。コロイダルシリカは粒子表面に親水性のシラノール基を有しており、微粒子化による比表面積の増大効果と相まって高い親水性付与効果が期待できる。それを界面に被覆することでタンパク質吸着制御ができると考えた。

本稿では、粒径の異なるコロイダルシリカを用いて、これらの粒子で被覆した界面のタンパク質の吸着特性がどのように変化するか評価し、タンパク質吸着抑制効果の検証を行った。

2 実験方法

2-1 実験に使用する試薬

コロイダルシリカは触媒化成工業（株）製の粒径が異なる5種（粒径12.5nm, 33.0nm, 64.5nm, 102.5nm, 292.3nm）の材料を用いた。エタノール、りん酸水素二ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、ポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（Tween20）、過酸化水素水、*o*-フェニレンジアミン（OPD）、硫酸はいずれも和光純薬工業（株）製を用いた。ウシ血清アルブミン（BSA）はシグマアルドリッチ製を用いた。ヤギIgG（goat IgG）、ヒト血清アルブミン（Alb.）、ペルオキシダーゼ標識抗ヤギIgG（HRP-Anti goat IgG）、ペルオキシダーゼ標識抗ヒト血清アルブミンIgG（HRP-Anti Alb. IgG）はコスモバ

*1 化学繊維研究所

*2 九州工業大学

イオ(株)製を用いた。96穴マイクロタイタープレートはNunc社製イムノモジュールマキシソープを用いた。

2-2 測定機器

接触角の測定は協和界面科学(株)製接触角計(CA-DT)を用いて行った。接触角評価用基板は松浪硝子工業製マイクロカバーガラス(18mm×18mm)を用いた。粒径測定はシスメックス製粒度分布測定装置(ゼータサイザーナノ Nano-ZS)を用いた。酵素免疫測定法における吸光度測定はデイドベアリング社製プレートリーダー(BEP III analyzer)を用いて行った。インキュベーターはセントラル科学社製(CB-4)を用いて行った。表面状態の観察はSEM(走査型電子顕微鏡:日本電子製 JSM-840F)を用いて行った。

2-3 評価用基板の調製と接触角評価

接触角評価と評価用基板は以下の手順で行った。まず、18mm×18mmのマイクロカバーガラス上にポリスチレンの0.5%酢酸エチル溶液を15 μ l塗布し、3000rpmで15秒間スピコートを行いポリスチレンコート基板(コントロール)を調製した。次に10mg/mlに調製したコロイダルシリカのエタノール分散液をポリスチレンコート基板上に10 μ l塗布し、3000rpmで15秒間スピコートを行った。さらにコロイダルシリカの被覆操作を4回繰り返してコロイダルシリカコート基板を調製した。調製した各々の基板はイオン交換水を用いて水に対する接触角を測定して基板の親水性を評価した。

2-4 タンパク質吸着評価方法と測定用基板の調製

抗原と抗体の特異的免疫反応を利用した測定手法のELISA(酵素結合免疫吸着検定法)を評価手法に応用し、未反応抗体の測定用基板への吸着現象をOPDを用いた発色法により観察した。なお、実験は以下の手順により調製した96穴マイクロタイタープレート(基板)を用いて行った。

PBSおよびPBS-Tweenの調製:りん酸水素二ナトリウム, りん酸二水素ナトリウムを用いて調製した緩衝溶液(pH7.4)に塩化ナトリウムを0.9%となるよう加えて、PBSを調製した。また、PBS溶液にTween20を0.05%となるよう添加し、これをPBS-Tweenとした。

1次抗体処理:抗ヤギIgG, またはヒト血清アルブミンのPBS溶液(50, 0ng/ml)を基板の8ウェルにそれぞれ100 μ l分注し、40 $^{\circ}$ Cに調整したインキュベーター内で1時間静置して一次抗体を基板上に固相化した。その後、PBS-Tweenで3回洗浄して1次抗体処理基板を調

製した。なお、一次抗体固相化処理をしない基板(0ng/ml)は非特異的吸着抑制機能評価用基板として用い、以降の処理を行った。

ブロッキング処理:1次抗体を固相化した基板または非特異的吸着評価用基板にコロイダルシリカのPBS分散液を300 μ l/ウェルの割合で分注し、インキュベーター内で40 $^{\circ}$ C, 1時間静置し測定基板上へコロイダルシリカを被覆処理した。反応終了後、PBS-Tweenで3回洗浄した。また、比較として0.5%ウシ血清アルブミン(BSA)/PBS-Tweenを300 μ l/ウェルで分注し、同様の方法で被覆処理と洗浄を行った基板を調製した。

標識抗体処理:ペルオキシダーゼ標識抗ヤギIgGのPBS-Tween溶液(1000, 500, 250, 100, 50, 25, 10, 0ng/ml)をブロッキング処理した基板の8ウェルにそれぞれ100 μ l分注し、インキュベーター内で25 $^{\circ}$ C, 1時間静置して標識抗体と1次抗体を反応させた後、PBS-Tweenで5回洗浄した。

発色反応:o-フェニレンジアミン(OPD)を0.5mg/ml溶解したクエン酸リン酸緩衝溶液(0.03%過酸化水素含有)(pH4.5)を調製し、標識抗体処理を行った各ウェルに100 μ l/ウェルで分注し、抗体に標識されたペルオキシダーゼとOPDを正確に30分間反応させた。次に2N硫酸を50 μ l/ウェルで分注して反応を停止させ、各ウェル内で発色した溶液の吸光度(492nm)をプレートリーダーで測定した。

3 結果と考察

3-1 新規タンパク質吸着抑制剤の機能評価

コロイダルシリカのタンパク質吸着抑制(ブロッキング)効果を、基板の接触角から求める間接評価、およびELISA用基板上で標識抗体の非特異的吸着量を測定する直接評価によって調べた。

3-1-1 接触角によるブロッキング機能評価

界面に吸着するタンパク質を低減するため、一般的にBSAなどのブロッキング剤を用いて界面の親水性を高める手法が実施されている^{4,5)}。そこで粒径の異なる6種のコロイダルシリカ(SI-15:12.5nm, SI-30:33.0nm, SI-60:64.5nm, SI-80:102.5nm, SI-300:292.3nm)の親水性付与効果を接触角測定により調べ、各々のブロッキング効果を評価した。また、比較としてガラス基板(ガラス)、ELISA用基板としても使用されるポリスチレンをカバーガラス上に被覆した基板

(PS), およびPSに既存ブロッキング剤のBSAを被覆した基板 (BSA) ついても同様に接触角を評価した。結果を図1に示す。

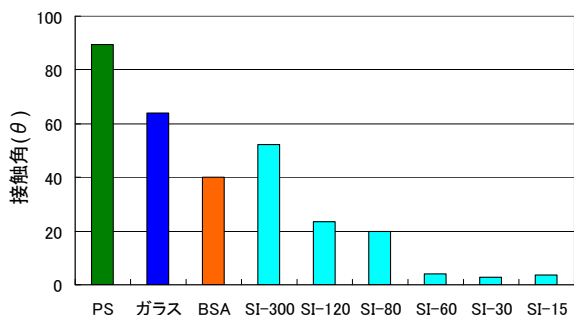


図1 接触角評価結果

評価の結果、PSおよびガラスにBSAを被覆することで接触角が低下 (親水性が向上) することが分かり、BSAがブロッキング剤として機能していることを確認した。一方、コロイダルシリカを被覆した基板は粒径が低下するにしたがって接触角も低下する傾向がある事が分かった。個別ではSI-300はBSAより接触角が大きくなり親水性付与効果が低かったが、その他の粒子ではBSAより接触角が低く親水性が増した。中でもSI-60, SI-30, SI-15についてはBSAと比較して約8~10倍程度の親水性向上効果を発現し、高いブロッキング効果が期待できることが分かった。

3-1-2 非特異的吸着抑制機能評価

3-1-1の評価からコロイダルシリカには既存ブロッキング剤のBSAを上回る高い親水性付与効果があることが確認され、ブロッキング剤としての機能を有する可能性が極めて高いことが分かった。そこで、親水性付与効果の高かったコロイダルシリカ (SI-60, SI-30, SI-15) を被覆したELISA基板を調製し、それにタンパク質 (ペルオキシダーゼ標識抗体) を吸着させ、ペルオキシダーゼとo-フェニレンジアミンの発色反応で着色する反応溶液の吸光度測定からタンパク質の非特異的吸着量を評価し、吸光度の増減からブロッキング効果を直接的に評価する実験を行った (図2)。

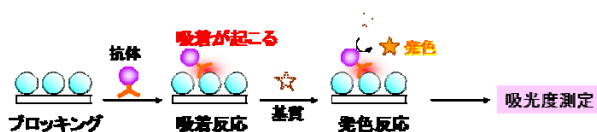


図2 非特異的吸着評価のイメージ

実験はペルオキシダーゼ標識抗ヤギIgG, およびペルオキシダーゼ標識抗ヒト血清アルブミンIgGを用いて評価した。評価結果を図3, 4に示す。

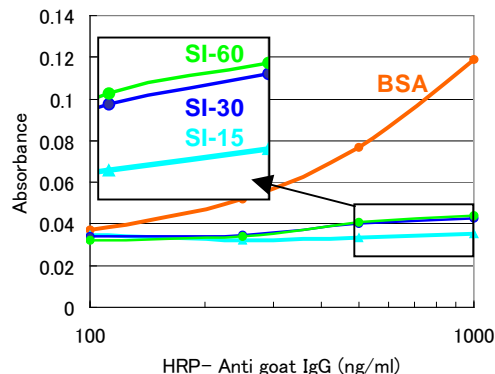


図3 標識抗ヤギ抗体を用いた評価

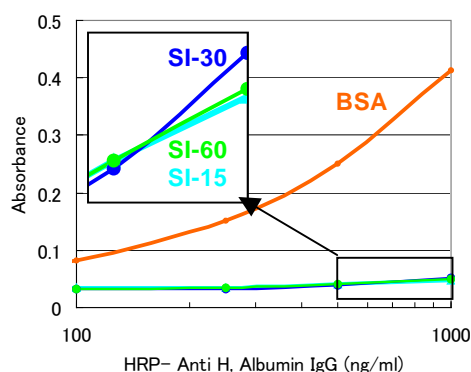


図4 標識抗ヒトアルブミン抗体を用いた評価

標識抗体の濃度を1000ng/mlまで変化させて、各々の濃度で基板上に吸着する抗体 (タンパク質) 量を調べたところ、コロイダルシリカを被覆した基板は評価に用いた抗体2種のいずれについても吸光度がほとんど上昇せず、非特異的吸着を抑制していることが分かった。一方、既存ブロッキング剤のBSAを被覆した基板は抗体濃度が増えるに従って吸着量が増大し、ブロッキング効果はコロイダルシリカより劣ることが分かった。この結果は、接触角による親水性付与効果の評価結果とよく一致した。

3-2 ELISAによるブロッキング機能評価

3-1の評価結果からコロイダルシリカは基板界面の親水性を高め、高いブロッキング効果を発現することを確認した。そこで、コロイダルシリカがELISA用ブロッキング剤として機能するかを確認するために、基板上で免疫反応を行いながら、反応に関与しない未反応物の基板への吸着を抑制できるか調べた。実験は1

次抗体を固相化した基板を調製し、次にコロイダルシリカで被覆した後、1次抗体と反応しうる標識抗体を用いて免疫反応を行い、吸着抑制機能をBSAと比較した。評価結果を図5に示す。

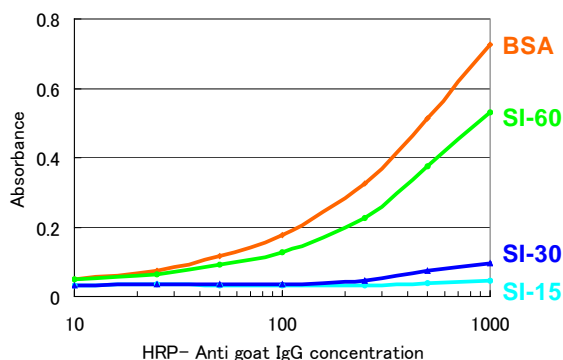


図5 ELISAによる評価結果

評価の結果、SI-60はBSAと比較すると吸光度が低下しており過剰の未反応物の吸着を抑制していることが観察された。一方、SI-30、SI-15は吸光度の減少が著しく、何らかの影響で免疫反応が阻害されていることが示唆された。そこで、原因を究明するため基板表面の状態を観察した(図6)。

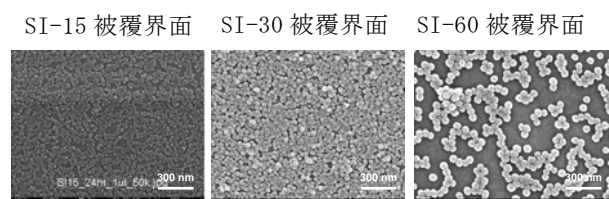


図6 基板表面の観察結果

観察の結果、SI-60を被覆した界面には空隙がみられた。一方、SI-30、SI-15で処理した界面は高密度に被覆されていることが分かった。一次抗体のIgGは分子量が140,000~170,000あり、その大きさは数nm程度である。したがって、IgGを固相化処理した界面へ高密度にコロイダルシリカを被覆した場合、IgGが埋没してしまう事が考えられる。SI-30、SI-15を用いた評価において著しく吸光度が減少した結果は、それを裏付けているものと示唆される。以上の結果から、ELISAにおいてコロイダルシリカを用いてブロッキング処理を行う場合、適切な被覆密度に調整することで免疫反応を阻害することなく未反応物の非特異的吸着を抑制できることが分かった。

4 まとめ

コロイダルシリカを用いるタンパク質吸着抑制剤の開発を目的として検討を行った。コロイダルシリカを被覆した基板は、粒径が細くなるにしたがって水に対する接触角が下がる傾向が観察され、基板の親水性が高まることが分かった。次にコロイダルシリカ被覆界面に抗体を接触させて吸着特性を評価したところ、既存ブロッキング剤のBSAと比較してタンパク質の吸着を抑制することが分かり、接触角による評価結果とよく一致した。次に、ELISAにおいて未反応抗体の非特異的吸着抑制効果を評価したところ、コロイダルシリカを適切な被覆密度に調製することで免疫反応を阻害することなく非特異的吸着を抑制できることが分かった。

5 参考文献

- 1) M. Tanaka et al.: Biomacromolecules, Vol. 3, p. 36 (2002)
- 2) A. R. E. Holmlin et al.: Langmuir, Vol. 17, p. 2841 (2001)
- 3) 高分子学会編: 高分子の物性(3), pp. 159-183, 共立出版(1995)
- 4) Klotz, J. L.: Methods Enzymol., Vol. 84, p. 194 (1982)
- 5) Kozber, D. and Roder, J. C., J. Immunol.: Vol. 127, p. 1275 (1981)

バイオマスからの水素リッチガス化触媒のベンチスケール実証試験

蓮尾 東海*1 内山 直行*1 梅津 太一朗*2 花岡 寿明*3 坂西 欣也*3 持田 勲*4

Demonstration Test of Catalytic Gasification in order to Generate Hydrogen Rich Gas from Biomass

Haruumi Hasuo, Naoyuki Uchiyama, Taichiro Umetsu, Toshiaki Hanaoka, Kinya Sakanishi and Isao Mochida

再生資源であるバイオマスからの水素製造技術の確立を目的として、特殊な形状を有する新規バイオマスガス化反応装置の開発及びカリウム担持触媒を使用した実証試験を行った。セルロースを用いたモデルガス化実験で、600°C、 $[H_2O]/[C]=1$ 、 $[O_2]/[C]=0$ の条件でガス化率75%、水素収率25%と良好な結果を示したKOH/Al₂O₃触媒を新規ガス化反応装置に使用したところ、700°Cの触媒層温度条件でもガス化率90%、水素収率13%（水素生成量：2.5Nm³/10kg-バイオマス）にとどまり、目標であった5Nm³/10kg-BMを達成出来なかった。この原因としては、触媒の円滑な流動のために導入空気（酸素）量を高め、循環ガスを使用したため、反応物、及び生成物が燃焼したためと推察される。

1 はじめに

近年、石油資源の枯渇に伴うエネルギー問題、及び化石燃料の使用による温暖化ガスの排出等の地球環境問題の深刻化に伴い、「次世代のクリーンエネルギー」として水素エネルギーが注目されている。今後の燃料電池の技術開発・普及により水素需要は急速に拡大し、2030年には約400億Nm³/年に達するという試算がなされている。

この需要拡大に対応するためには、効率の良い水素製造方法の確立が重要となるが、環境問題を考慮すると再生可能資源からの水素製造方法の確立が必要で有ると考えられる。バイオマス等の再生可能資源からの熱化学的水素製造方法としては、熱分解等ガス化-水蒸気改質-水性ガスシフト反応を経た後精製分離されるプロセスが一般的であるが、水蒸気改質反応は通常900°C程度の高温を必要とするため、プロセス規模によってはエネルギー効率の著しい低下が懸念される。

本研究では、バイオマス資源の収集・輸送が不要な小規模分散型水素製造システムの開発を目的として、エネルギー効率的に不利である高温反応を省略することによる装置の高効率化、コンパクト化を目指す。

目標達成のためには低温反応でも高い水素収率を達成する高活性ガス化触媒の開発と共に効率の良い装置

の開発が不可欠である。

本研究では、これまでの流動床型ガス化装置に比べ、固体-固体、及び固体-気体間の接触効率の向上が期待できる新規ガス化装置（上部密閉型二重管式噴流床）を設計・作製し、触媒として高いガス化活性を有するカリウム系担持触媒を用いたガス化システムの実証試験を行った。また、本研究における目標を10kgのバイオマスからの水素生成量5Nm³以上に設定した。

2 実験

2-1 小型流動床ガス化装置を用いたモデルガス化実験

反応基質としてセルロース（100~200 μm）を用いたモデルガス化反応実験は、図1に示す小型流動床ガス化装置を用い、既報と同様な手法で行った¹⁾。ただし、今回の実験ではセルロース供給時間を10分とし、生成物組成が定常となる9-10分の1分間生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーにより定性・定量を行った。このとき、H₂、N₂、O₂の分析についてはTCD-GC (Molecular Sieve 13)、CO、CO₂、CH₄はメタンコンバート後FID-GC (AC)、C₂以上の炭化水素はFID-GC (Unipak-S) を使用し、N₂ガスを内部標準ガスとして各生成ガス生成量を算出した。

ガス化率、タール収率、チャー収率は式(1)~(3)により算出した。

ガス化率(mol%) = $\frac{[\text{生成ガス中炭素}(\text{mol}/\text{min})]}{[\text{導入炭素}(\text{mol}/\text{min})]} \times 100$ --- (1)

*1 化学繊維研究所

*2 西日本環境エネルギー(株)

*3 (独)産業技術総合研究所

*4 九州大学

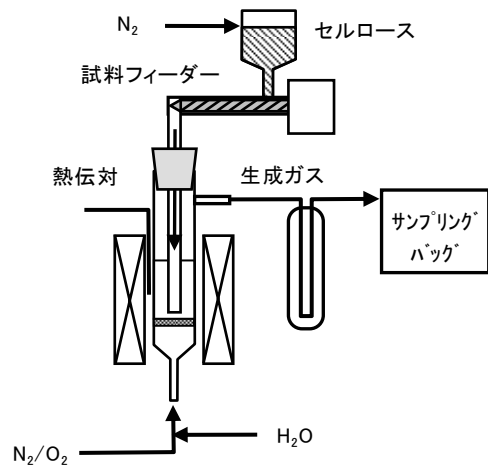


図1 モデル反应用流動床ガス化実験装置の概略図

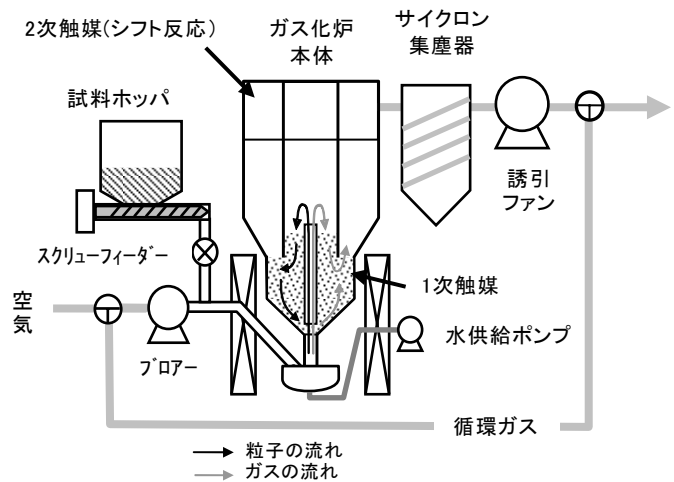


図2 上部密閉型二重管式噴流床ガス化装置（ベンチスケール）の概略図

タール収率 (mol%) = [全導入炭素 - 回収ガス中の全炭素] / [全導入炭素] × 100 --- (2)

カーボン収率 (mol%) = 100 - (ガス化率 + タール収率) --- (3)

また、今回式 (4) で定義される水素収率を算出し、水素生成効率の評価を行った。

水素収率 (%) = [水素生成量 (mol/min)] / [理論水素生成量 (mol/min)] × 100 --- (4)

理論水素生成量とは、水蒸気ガス化反応が理想的に進行した場合に生成する水素量で、導入試料中の炭素モル数の2倍モル量 ($C_6H_{10}O_5 + 7H_2O \rightarrow 6CO_2 + 12H_2$) に相当する。

2-2 ベンチスケールガス化装置を用いたガス化実験

ガス化反応は受託企業である西日本環境エネルギー(株)により設計・作製された上部密閉型二重管式噴流床ガス化装置(最大処理量約3kg/h)を用いて行った。その概略図を図2に示す。ガス化反応は触媒量7000cm³、ガス化炉設定温度700℃に固定し、水蒸気導入量(以下[H₂O]/[C])、及び酸素導入量(以下[O₂]/[C])を変化させ反応を行った。反応条件等最適化試験における1条件での反応時間はバイオマス供給開始から20分間とし、供給開始より約10分経過後の生成ガスを採取し(約30秒間)、ガスクロマトグラフを用いて定性・定量を行った。ここでの各収率の算出は、内部標準ガスとしてヘリウムを5L/minの条件で反応系内に導入することにより各生成ガスの時間あたりの生成量を算出し、ガス化率は式(1)により、水素収率は式(4)により算

出した。

使用した木質バイオマス(杉)は粉碎機(HORAI社製)を用いて2mm以下に粉碎し、120℃-12hr乾燥した物を反応試料として使用した。使用した木質バイオマスの元素分析結果を表1に示す。

表1 木質バイオマス(杉)の元素分析、及び工業分析

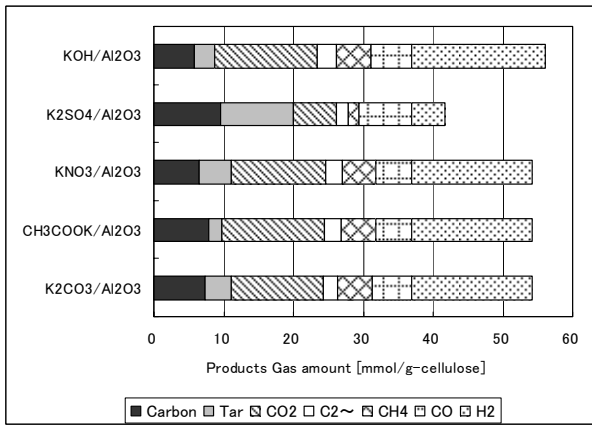
元素分析値 (mass%-d.a.f)				工業分析値 (mass%)			
H	C	N	O	水分	VM	FC	Ash
6.4	54.4	0.0	39.1	8.5	78.5	19.4	2.1

2-3 モデルガス化反应用触媒の調製法

セルロースのモデルガス化反応に用いた触媒は、触媒担体Al₂O₃をK₂CO₃、KNO₃、CH₃COOK、K₂SO₄、KOH水溶液に含浸(40℃-3hr)、溶媒除去することにより所定量担持した後、120℃-12hr乾燥、600℃-3hr焼成(KOHについては焼成無し)することにより調製した。ここで活性金属の担持量は、カリウム金属換算で1.5 × 10⁻³mol/g-担体となるように調製した。なお、使用した触媒担体は粒径106-212 μmに選別した物を用いた。

2-4 ベンチスケールガス化反应用触媒の調製法

触媒担体として粒径1~2mmの球状活性アルミナ(住友化学社製:KH0-12)を使用し、KOH水溶液より蒸発乾固法により所定量担持した後、120℃-12hr乾燥することにより調製した。ここで活性金属の担持量は、カリウム金属換算で1.5 × 10⁻³mol/g-担体となるように調製した。



<反応条件>
 反応温度：600℃， $[H_2O]/[C]=1$ ， $[O_2]/[C]=0$ ，
 触媒充填量： 5cm^3 ，セルロース供給速度： $100\text{mg}/\text{min}$ 。

図3 カリウム金属塩種の影響

3 結果および考察

3-1 カリウム金属塩種の最適化(選定)

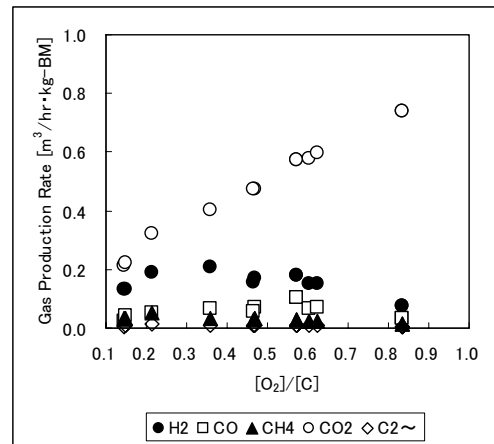
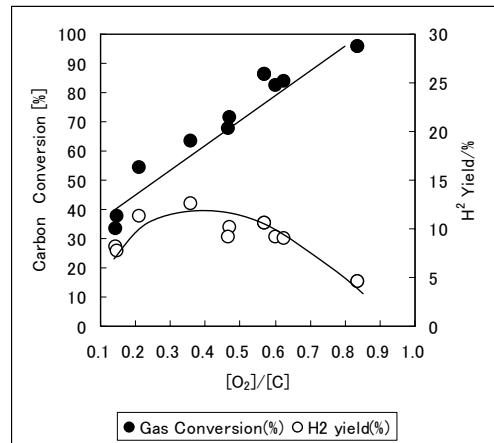
カリウム金属塩種による影響を調べることを目的として、各種カリウム金属塩より調製した触媒を使用し、反応温度600℃， $[H_2O]/[C]=1$ ， $[O_2]/[C]=0$ の条件でセルロースの水蒸気モデルガス化反応を行った(図3参照)。この中で最も良好な結果を示した触媒はKOH/Al₂O₃触媒で、その時の各収率はガス化率75%、カーボン収率、タール収率、水素収率25%であった。しかし、他のカリウム塩種においても、K₂SO₄担持触媒を除き同程度の生成ガス組成、ガス化率、水素収率を示した。KOH/Al₂O₃触媒以外はカリウム担持後に600℃で焼成を行っていることより、反応中のカリウムはK₂O/KOHになっていると考えられ、触媒調製の簡略化の観点からも焼成工程を必要としないKOH/Al₂O₃触媒が最適であると考えられる。

3-2 ベンチスケールガス化装置による運転条件の影響

触媒にモデル反応で最も良い活性を示したKOH/Al₂O₃触媒を調製し、今回設計・作製した上部密閉型二重管式流動床ガス化装置による実木材(杉)のガス化反応における反応条件の影響を調べた。

本装置における変更可能な条件を以下に示す。

- ①誘引ファン周波数
- ②循環ガス流量
- ③バイオマス導入量
- ④水蒸気導入量
- ⑤初期設定温度



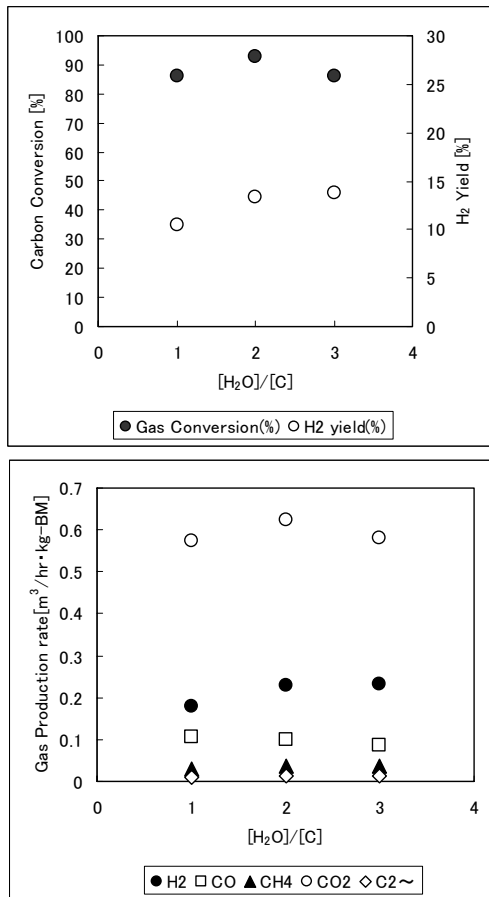
<反応条件>

ガス化炉温度：700℃，触媒充填量： 7000cm^3 ，
 バイオマス供給速度： $1\sim 1.7\text{kg}/\text{hr}$ ，
 $[H_2O]/[C]=1$ ， $[O_2]/[C]=0.15\sim 0.85$

図4 ガス化反応に対する $[O_2]/[C]$ の影響

①～③の条件については主に $[O_2]/[C]$ に影響するが、その他の付随的な効果として、触媒流動・循環、及びバイオマス供給を円滑にすることが確認されている。

まず、 $[O_2]/[C]$ に影響を及ぼす①～③の条件について検討した。誘引ファン周波数、循環ガス流量、バイオマス供給量を変数として $[O_2]/[C]$ の最適化を行ったところ(図4参照)、ガス化率は $[O_2]/[C]$ の上昇に伴いほぼ直線的に増加した。これに対し水素収率は、最適な $[O_2]/[C]$ を有しており、高 $[O_2]/[C]$ でも低 $[O_2]/[C]$ でも収率は低下した。これは、高 $[O_2]/[C]$ では反応が燃焼側に移行するため、低 $[O_2]/[C]$ ではガス化率自体が低くなり水蒸気ガス化反応に関与する副生炭素が少ないためと推察される。今回検討した条件により各部温度は変化し、また流動循環状態に影響が有ると考えられるが、各収率はほぼ $[O_2]/[C]$ で決定される事が明らかとなった。水素収率の観点から見ると $[O_2]/[C]$ を最適値である0.2～0.4程度に設定することが望ましい



<反応条件>

ガス化炉温度:700℃, 触媒充填量:7000cm³,
 バイオマス供給速度:1.5kg/hr,
 [H₂O]/[C]=1~3, [O₂]/[C]≒0.58

図5 水蒸気導入量による各収率, および
 各生成ガス量の影響

と考えられるが, その条件でのガス化率は60%と低いため, 蓄積される未燃炭素(チャー)による流動不良の発生が懸念される。定常運転の観点から言うと, 少なくともガス化率が80%(可能であれば90%)以上となる様な運転条件の設定が必要であると考えられる。

次に, [O₂]/[C]を0.58付近にそろえた時の水蒸気導入量の影響を調べた(図5参照)。水蒸気導入量の増加により, ガス化率は同程度であるが, 水素収率は僅かに向上する傾向が確認された。しかし, その効果はあまり大きくないことより, 水蒸気導入量は1~2に設定することが望ましいと考えられる。また, 本実験において, 水蒸気量導入量の増加に伴い触媒の流動状態が不安定になる傾向が見られ, [H₂O]/[C]=3に設定した時には触媒流動が停止した。また, [H₂O]/[C]=2においても, 流動停止までには至らなかったが, 反応終了時には非常に不安定な状態であった。この原因としては,

空気の供給がストップしたことによるチャー生成増加の影響, もしくは水蒸気導入やガス生成によるガス流速・流動状態の瞬間的な変化による受け皿部への触媒の移行・堆積・閉塞が考えられる。

4 まとめ

今回, 再生可能資源である木質系バイオマスからの水素製造を目的として, 新規のガス化装置(上部密閉二重管式噴流床ガス化装置)の開発, 及びカリウム担持触媒を使用した実証試験, 条件最適化, 及び問題点の抽出等の検討を行った。

その結果は以下の通りである。

- ①水素生成量は最大で2.5Nm³/10kg-BM(水素収率:14%)と目標値には達成しなかった。
- ②予想した正常な触媒の循環・流動が行われていない。また, 反応条件によっては運転(触媒循環)が停止する。
- ③装置の定常運転における問題点が抽出できた。装置定常運転に影響を与える要因として, ガス流量・密度, 装置内圧力, 及びその変化, チャー生成量とその挙動, バイオマス導入箇所等が挙げられる。

しかし, 本実証試験で設計・製造したガス化装置は, 従来の流動床型バイオマスガス化装置では困難であった触媒とチャーの比重差の大きな粒子の攪拌(触媒-バイオマス), 生成ガス中タール濃度の低減が可能であるため, ガス化率(水素収率)の向上, 後段におけるタールトラブルの解消が期待できる。

これらの長所を引き出すためにも, 今後コールドモデルによる流量, 圧力の変化における流動状態等の詳細な把握, チャーの反応性の詳細な検討, 可視化可能なホットモデルによる詳細な検討を行い, 装置形状の詳細な再設計が必要であると考えられる。

本研究は福岡県水素エネルギー戦略会議研究開発支援事業 事業化研究枠「バイオマスからの水素製造技術の開発」の一環として行われたものである。

5 参考文献

- 1) 蓮尾東海, 他4名:福岡県工業技術センター研究報告, No.15, pp.31-34 (2005)

製鋼用フォーミング抑制剤の開発

藤吉 国孝*1 親川 夢子*1 大塚 佳代子*2 岸本 信秋*2 志賀 正敬*2 山口 嘉裕*3 光長 浩*4

Development of the Reagent which Reduce the Generation of Slag Forming in Steel-making Process

Kunitaka Fujiyoshi, Yumeko Oyakawa, Kayoko Otsuka, Nobuaki Kishimoto, Masahiro Shiga,
Yoshihiro Yamaguchi and Hiroshi Mitsunaga

製鉄において、銑鉄予備処理の際にスラグが発泡膨張しあふれることから、フォーミング抑制剤が投入されている。このフォーミング抑制剤の材料としては、製紙工場から排出される製紙スラッジを主体としたものが用いられているが、粘土系の添加剤が加えられるものもある。一方、衛生陶器工場では粘土系の排水汚泥が発生することから、本研究では、この粘土系排水汚泥と製紙スラッジを用いて、製鉄製鋼用フォーミング抑制剤の開発を検討した。その結果、現行品と同等またはそれ以上の物性を示すフォーミング抑制剤が作製可能な条件を見出した。なお、このフォーミング抑制剤自体にも有害重金属類は含有しておらず、かつ産業廃棄物をフォーミング抑制剤として再生することで、環境負担の発生を抑制することができる。

1 はじめに

製鉄において、銑鉄を高炉から転炉へ移す際に、予備処理剤（酸素ガスや酸化カルシウム等）を吹き込んで溶銑中に微量含まれる不純物（ケイ素，リン，硫黄，アルミニウム）を除去する。この際に発生する一酸化炭素などにより、スラグが発泡膨張しあふれることから、スラグの表面張力を低下させ激しい泡立ちを防ぐためにフォーミング抑制剤が投入されている。このフォーミング抑制剤の材料としては、環境負担に配慮した産業廃棄物活用の観点から、製紙工場から排出される製紙スラッジを主成分としたものが用いられている¹⁾が、比重調整や成形性向上の目的で鉍滓²⁾や粘土類³⁾等が添加されているものもある。なお、製紙スラッジとは、古紙再生紙を作製する際に、再生紙にすることが困難なロス分であり、繊維が短い残渣等を示す。

一方、衛生陶器工場では、粘土系の排水汚泥が発生することから、本研究では、この粘土系排水汚泥と製紙スラッジを用いて、製鋼用フォーミング抑制剤を開発することを目的とした。

あらかじめ水分量を調整しておいた製紙スラッジ（写真1左）と粘土系排水汚泥（写真1右）を所定割合で混合・混練し、九州製紙（株）が所有するフォーミング抑制剤製造装置を用いて、長さ約60mm、重量約200gの圧縮成型体を作製し、フォーミング抑制剤とした（図2）。この際、粘土系排水汚泥は微細かつ滑りが良好であることから、混練・成形工程が良好となることが判明した。なお、粘土系排水汚泥の水分調整はTOTO（株）と九州製紙（株）が担当し、製紙スラッジの水分調整、原料の混練ならびにフォーミング抑制剤の作製は九州製紙（株）が担当した。



図1 製紙スラッジ（左）と粘土系排水汚泥（右）の外観写真

2 研究, 実験方法

2-1 フォーミング抑制剤の作製

*1 化学繊維研究所

*2 TOTO(株)

*3 九州製紙(株)

*4 HOKO(株)



図2 フォーミング抑制剤の外観写真

2-2 蛍光X線分析

製紙スラッジ（九州製紙（株）提供）、粘土系排水汚泥（TOTO（株）提供）およびフォーミング抑制剤（九州製紙（株）提供）について、110℃で乾燥後、リガク電機工業（株）製蛍光X線分析装置3270を用いて、印加電圧50kV、印加電流50mAでファンダメンタル・パラメータ法による半定量分析を行った。

2-3 X線回折測定

製紙スラッジ（九州製紙（株）提供）、粘土系排水汚泥（TOTO（株）提供）について、110℃で乾燥後、パナリティカル（株）製X線回折装置X' Pert PROを用いて、印加電圧45kV、印加電流40mAでX線回折パターンを測定し、結晶相の同定を行った。

2-4 比重測定

作製したフォーミング抑制剤についてアルキメデス法による比重測定を行った。110℃で恒量になるまで乾燥させた重量(m_1)、水中重量(m_2)、水温を測定し、式(1)から比重を算出した (d_t : 測定時の水の比重)。なお、任意抽出した5検体について測定を行い、平均値を求めた。

$$\text{比重} = m_1 / (m_1 - m_2) \times d_t \quad (1)$$

2-5 圧縮強度測定

作製したフォーミング抑制剤を110℃で乾燥させた試料について、オリエンテック（株）製テンシロンRTC-1350A、50kNロードセルを用い、クロスヘッド速度1mm/minで圧縮強度測定を行った。なお、任意抽出した5検体について測定を行い、平均値を求めた。

2-6 有意差検定⁴⁾

測定した比重および圧縮強度値について、分散の差の有無に関係なく使える Welch の検定式 (式(2)) を用い、有意水準 5% で有意差検定を行った。なお、 \bar{x}_A : A の平均値、 \bar{x}_B : B の平均値、 V_A : A の分散、 V_B : B の分散、 n_A : A の測定回数、 n_B : B の測定回数とし、t 分布の自由度 ϕ は式(3)と式(4)から求めた。

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{(V_A / n_A) + (V_B / n_B)}} \quad (2)$$

$$c = \frac{V_A}{n_A} / \left(\frac{V_A}{n_A} + \frac{V_B}{n_B} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{\phi} = \frac{c^2}{n_A - 1} + \frac{(1-c)^2}{n_B - 1} \quad (4)$$

3 結果と考察

3-1 原材料の化学分析

製紙スラッジおよび粘土系排水汚泥の蛍光X線分析を行った。製紙スラッジの有機物以外の主な成分はCa, Si, Alであった。粘土系排水汚泥の主成分はSi, Alであり、数%程度のKやCaが検出された。共に、有害重金属類は含有しておらず、また大幅な組成変動は認められなかった。

X線回折測定による結晶相同定の結果、製紙スラッジにはCaCO₃、カオリン、タルク(3MgO·4SiO₂(OH)₂)などが含まれていた。また、粘土系排水汚泥の主成分は石英(SiO₂)であり、それ以外にはカオリン(Al₂O₃·SiO₂(OH)₄)等の鉱物が含まれていることがわかった。

粘土系排水汚泥の構成成分は衛生陶器の原料成分であり、衛生陶器の原料として使用している粘土は、その安定生産のために粒度や組成が厳密に管理されている。よって、鉄の生産工程に悪影響を与えたり環境問題を発生させる恐れのある有害重金属が供給されるおそれが無い。更に粒子が微細であることから、目的とするスラグの激しい泡立ち(フォーミング現象)の鎮静効果が向上することが期待される。

3-2 フォーミング抑制剤の化学分析

フォーミング抑制剤現行品(粘土系排水汚泥を添加していないもの)について、蛍光X線分析を行ったところ、製紙スラッジの組成を反映し、Ca, Si, Alが主成分として検出された。作製時期の異なる数種類について測定したが、大幅な組成変動は認められなかった。廃棄物は組成が不安定であることが多く、再利用を妨げる原因にもなっているが、製紙スラッジの組成は変動が少ないことから、フォーミング抑制剤にも大幅な組成変動は見られなかった。

粘土系排水汚泥を添加した試作品についても、同様に蛍光X線分析を行った。その結果、粘土系排水汚泥の添加率増大に伴い、Si含有量が増加し、Caは減少する傾向が認められ、原料成分を反映した結果が得られた。なお、水銀、鉛、カドミウム等の有害重金属類は検出されなかった。

3-3 フォーミング抑制剤の物性評価

一般に転炉内において、フォーミング抑制剤は、比

重が小さすぎるとスラグと熔融銑鉄の界面に沈降せず、また、比重が大きすぎると沈んでしまっており、目的とするフォーミング現象の防止ができないとされている。よって、フォーミング抑制剤の比重は、フォーミング現象の鎮静化効果にとって非常に重要な物性値である。また、フォーミング抑制剤の強度が小さい場合、運搬時や投入時に砕けて、粉塵となってロスが生じたり、作業環境の悪化を招くため、圧縮強度も重要な物性値である。そこで本研究では、粘土系排水汚泥と製紙スラッジを混合してフォーミング抑制剤を試作し、比重と圧縮強度を測定した。なお、それぞれの試作に対応した参照試料（製紙スラッジのみで作製したフォーミング抑制剤）についても同様の評価を行って、有意差検定を行い比較検討した。

表1に、粘土系排水汚泥と製紙スラッジから作製した試作品と、製紙スラッジから作製した参照試料の比重測定結果を示す。

有意差検定の結果、粘土系排水汚泥の添加率増加に伴い比重は増大する傾向にあり、試作品の比重は参照試料と同等かそれ以上の値であった。この結果は、一般的に、製紙スラッジよりも粘土の方が比重が大きいことから支持される。製紙スラッジのみから作製した参照試料の比重は約1.65であり、転炉中の溶鉄の比重は約4であることから考えると、今回作製した試作品の比重1.57～1.81の範囲内においては、比重が増加した方がフォーミング現象の鎮静化効果がより発揮できると推察される。よって、比重の観点からは、粘土系排水汚泥の添加率が多い方が良いと考えられる。

表1 フォーミング抑制剤の比重

実験 No.	粘土系排水汚泥添加率	試作品 比重	参照試料 比重
1	7～8重量%	1.57	1.63
2	10重量%	1.73	1.65
3	15重量%	1.69	1.69
4	20重量%	1.73	1.67
5	25重量%	1.76	1.67
6	30重量%	1.81	1.67

表2に、粘土系排水汚泥と製紙スラッジから作製した試作品と、製紙スラッジから作製した参照試料の圧縮強度測定結果を示す。圧縮強度は、粘土系排水汚泥

添加率が15%で最大であった。

有意差検定の結果、15%までは粘土系排水汚泥の添加率増加に伴いフォーミング抑制剤の圧縮強度も増大し参照試料と同等かそれ以上の値であった。一方、添加率が20%以上になると圧縮強度は減少し、参照試料よりも小さな値となった。これは、おそらく原料の混練状態の変化に起因しており、即ち、粘土系排水汚泥の添加により、製紙スラッジの繊維分の繋がりや絡みが低下し脆くなったためと推察される。

表2 フォーミング抑制剤の圧縮強度

実験 No.	粘土系排水汚泥添加率	試作品圧縮強度 (MPa)	参照試料圧縮強度 (MPa)
1	7～8重量%	5.3	5.7
2	10重量%	5.8	5.6
3	15重量%	6.0	6.0
4	20重量%	4.3	4.5
5	25重量%	3.9	4.5
6	30重量%	3.9	4.5

4 まとめ

製紙スラッジと粘土系排水汚泥の混合比を変えて作製したフォーミング抑制剤について、蛍光X線分析を用いた組成分析（半定量分析）、比重測定や圧縮強度の測定を行い、フォーミング抑制剤としての有効性を検討したところ、以下の知見が得られた。

- (1) 水銀、鉛、カドミウム等の有害物は検出されず、製鉄の際に有害物を排出することが無いことが確認できた。
- (2) 製紙スラッジから成るフォーミング抑制剤に粘土系排水汚泥を添加可能であり、添加率が15%までであれば、現行品と同等またはそれ以上の物性を示した。
- (3) 比重の大きな粘土系排水汚泥と製紙スラッジの混練比率を変更し、フォーミング抑制剤の比重を調整することで、スラグと熔融銑鉄の界面近傍にフォーミング抑制剤を沈降させることができ、結果、激しい泡立ちを効果的に抑制できると期待される。
- (4) 産業廃棄物である製紙スラッジと粘土系排水汚泥から作製するため、環境負担の発生が抑制できる。

5 参考文献

- 1)特開平8-269521
- 2)特開2001-32007
- 3)特開2003-155513
- 4)鐵健司：品質管理のための統計的方法入門，pp. 90-92，日科技連出版（1977）

6 謝辞

本研究は，（財）福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センター平成19年度研究会事業である「製鋼用フォーミング抑制剤研究会」において行われたものであり，（財）福岡県環境保全公社リサイクル総合研究センター黒川陽一様・服部和孝様・鳥羽峰樹様・渡辺誠様，TOTO（株）笠原慎吾様・山崎洋式様・内田富次郎様・内田照雄様・鎌田敏男様・牛嶋隆様のご助言・ご支援に感謝致します。

博多人形の原材料の調査研究

－粘土材料に関する調査－

有村 雅司*1 田中 裕之*1 藤吉 国孝*1 牧野 晃久*1 柴田 闘夫*2 後藤 達朗*2

Research on Raw Materials of the Hakata Doll

- Investigation on the Clay Materials -

Masashi Arimura, Hiroyuki Tanaka, Kunitaka Fujiyoshi, Teruhisa Makino, Tokio Shibata and Tatsuro Goto

博多人形の販路拡大の為に、従来、小型で室内装飾用であった博多人形を、ホテルのロビーなどの広い空間に対応した大型の装飾品とすることが検討されている。本研究では、博多人形の大型化の為に必要な粘土材料の種類および焼成条件を明らかとするために、各種粘土材料の分析および焼成時の挙動について検討を行った。その結果、古くから博多人形に利用されている油山近辺を原産とする粘土材料は、粘土鉱物の一種であるカオリン鉱物の含有量が多いため成形性は良好であるが焼成時の収縮が著しく、単体では大型人形の作製に不向きであることが予想された。また、これらの粘土材料をカオリン鉱物量が少ない他の産地の粘土材料と混合することで、焼成時の収縮を抑制することが可能となり、大型の博多人形の作製に適した粘土材料となることがわかった。

1 はじめに

博多人形は1600年（慶長4年）に誕生して以来、伝統的な技術・技法を活かしながら、常に時代を取り入れた作品作り等、暮らしの変化に対応して質の高い人形づくりが行われている。博多人形は、日本国内のみならず国際的にも高い評価を得ており、日本を代表する人形として海外へも輸出されている。博多人形の特徴は、800～900℃の比較的低温で焼成した素焼きの人形に彩色を施した落ち着いた感覚であり、釉薬により着色し1000℃以上の高温で焼成を行う磁器人形では得ることができない独特の風合いがある。

従来、博多人形は室内用の小型装飾品として重宝されていたが、現代人の居住環境や生活様式の欧米化に伴い需要が減少している。博多人形商工業協同組合を中心とした博多人形の業界では、販路拡大のため、ホテルのロビーなどの広い空間に対応できる大型の人形の作製に取り組んでいる。

作品の大型化に伴い、従来の小型の作品では問題とらなかった、焼成時の生地収縮および強度不足による作品破損の問題が表面化することが予想され、これらを防止する方法を検討しなければならない。そのため、現在博多人形の作製に用いられている粘土材料の特徴および特性を把握しておくことが重要である。

る。

そこで、本研究では、博多人形の作製に用いられている粘土材料の組成分析に加えて、焼成による生地収縮および強度の変化、そして博多人形の彩色と重要な関係がある吸水率について評価を行い、大型化の為に必要な粘土材料の種類および焼成条件を明らかとすることを目的とした。

2 実験

2-1 試験粘土材料の種類

博多人形商工業協同組合から提供された表1記載の5種類の粘土材料について分析および焼成実験を行った。

大原原型土および大原赤は、福岡市の油山近辺で採取され、古くから博多人形の作製に利用されてきた粘土材料である。島根は島根県産、信楽は滋賀県産の粘土材料であり、比較の為に試験に供した。大原島根信楽はこれらを混合した粘土材料である。

表1 試験粘土材料の種類

No.	粘土材料種
1	大原原型土
2	大原赤
3	島根
4	信楽
5	大原島根信楽

*1 化学繊維研究所

*2 博多人形商工業協同組合

2-2 粘土材料の分析

表1記載の各種粘土材料の含有鉱物種の同定をX線回折装置(パナリティカル製, X' Pert Pro MPD)によって行った。

2-3 粘土の焼成

焼成サンプルは, サンプルの形状を同形とするために幅約20mm, 長さ約100mm, 深さ約10mmの石膏型を用いて作製した。成形したサンプルの焼成は, 伊勢久製電気炉KDF-8RFを用いて, 図1に示す焼成プロファイルにより行った。最終の焼成は, 950, 1050および1150°Cの3種類の温度で行い, この焼成温度に合わせて, 250°C~焼成温度までの加熱時間を調整した。

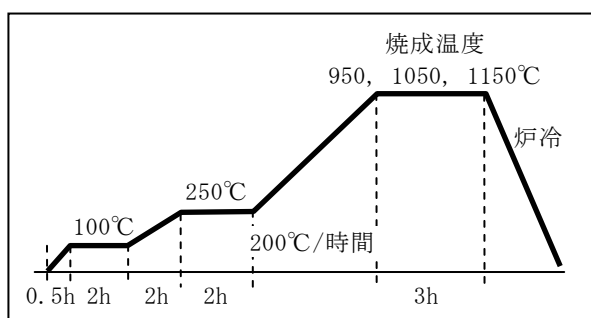


図1 粘土の焼成プロファイル

2-4 焼成品の評価

焼成による各種粘土材料の収縮率は, 成形直後のサンプルの長手方向の長さ(100mm)を初期値として, その変化量から算出した。焼成品の吸水率は, 焼成品を完全に乾燥させた重量(乾燥重量)と焼成品へ完全に水を浸透させた重量(飽水重量)から吸水量を求め, 吸水量と乾燥重量の比から求めた。焼成品の強度の評価は, 3点曲げ試験(オリエンテック製, テンシロンRTC-1350A)により行った。3点曲げ試験の支点間距離は60mmとし, 試験速度は0.5mm/minとした。

3 結果と考察

3-1 各種粘土材料の含有鉱物

表1記載の各種粘土材料のXRDパターンを図2に示す。いずれの粘土材料も石英, 長石およびカオリン鉱物で構成されていた。しかし, 各鉱物種からのX線回折強度は, 粘土材料の種類により異なっていた。そこで, 粘土材料中のカオリン鉱物, 石英および長石の含有割合の大小を検討するために, 各鉱物のピーク強度の比較を行った。カオリン鉱物は12度付近, 石英は26度付近, そして長石は28度付近のピークについて強度を調

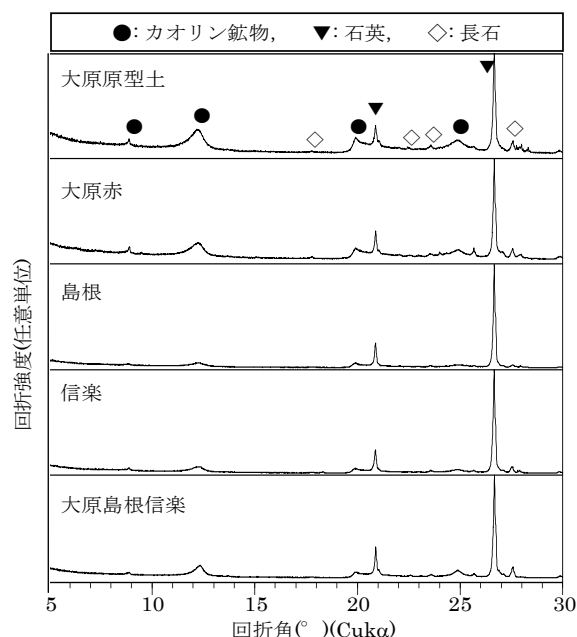


図2 各種粘土材料のXRDパターン

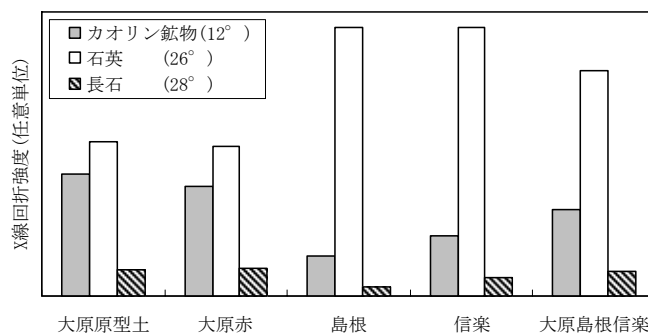


図3 各粘土材料のカオリン鉱物, 石英および長石のX線回折強度の比較

べた。図3にその結果を示す。福岡県産の大原原型土と大原赤は, 他県産粘土材料の島根および信楽と比較してカオリン鉱物の強度が大きく, その含有量が多いと考えられる。一般的に粘土鉱物は, 粘土材料に可塑性を付与し成形性を向上させるが, 結晶中に多くの水分を含むために焼成時の収縮が大きくなる^{1,2)}。

3-2 焼成品の収縮率および吸水率

各種粘土材料の焼成による収縮率の変化を図4に示す。いずれの粘土材料も焼成温度の増加と共に収縮率が大きくなる傾向があった。特にカオリン鉱物を多く含む大原原型土と大原赤は, 他と比較して収縮率が大きくなっている。これらカオリン鉱物の含有量が多い粘土材料で大型の博多人形の作製を行った場合, 収縮による作品の破損あるいは作品イメージの変化が問題となる可能性がある。

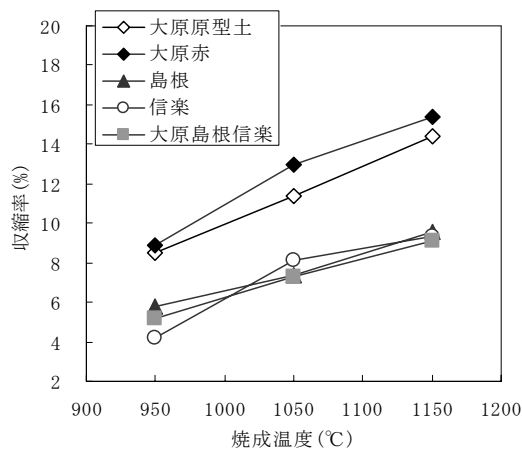


図4 焼成温度による収縮率の変化

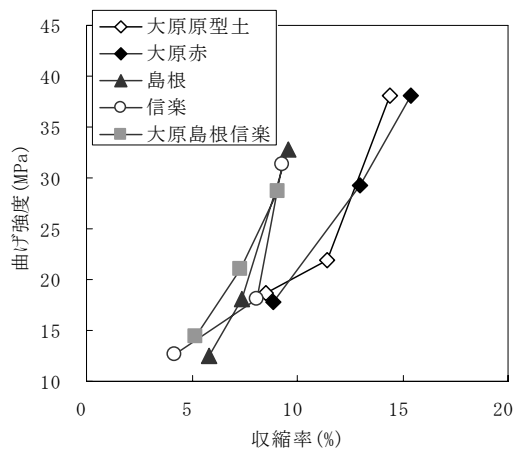


図7 焼成後の収縮率と曲げ強度の関係

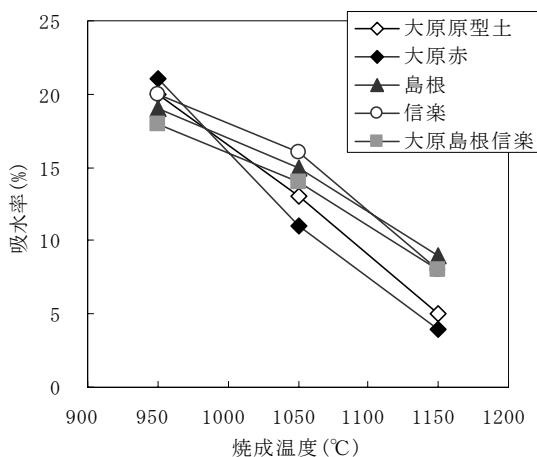


図5 焼成温度による吸水率の変化

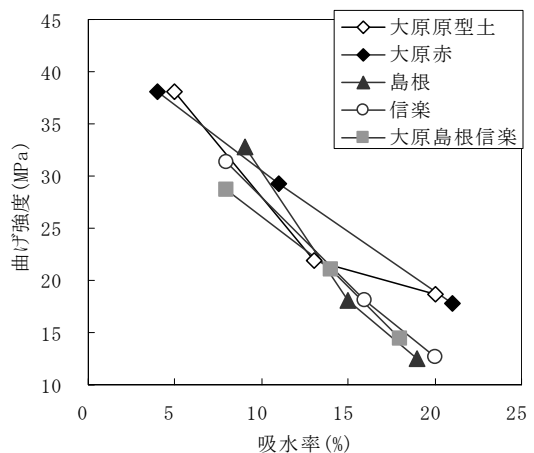


図8 焼成後の吸水率と曲げ強度の関係

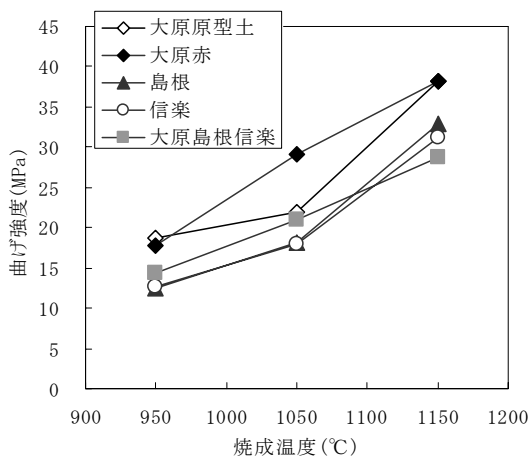


図6 焼成温度による曲げ強度の変化

図5に各種粘土材料の焼成温度による吸水率の変化を示す。いずれの粘土材料も焼成温度が高くなるにつれて焼結が進行し吸水率が減少する傾向があった。収縮率と同様に、カオリン鉱物の含有量が多い大原原型土と大原赤は、他と比較して吸水率の減少割合が大きく、低温焼結性が高いと考えられる。現在、一般的な博多人形の作製に用いられている手法では、大原原型

土や大原赤等のカオリン鉱物を多量に含む粘土材料の低温焼結性を活かし、800~900°Cの比較的低温での焼結が行われていると考えられる。

3-3 焼成品の強度

各種粘土材料の焼成による曲げ強度の変化を図6に示す。いずれの粘土材料も焼成温度の増加と共に強度が増加する傾向があった。低温焼結性が高い大原原型土と大原赤は、他の材料より高い強度が得られている。

しかし、図7に示す収縮率と曲げ強度の関係から、大原原型土および大原赤は、ある一定の強度を得るために必要な収縮率が島根や信楽と比較して大きく、低収縮で高い強度を得ることが難しいと考えられる。

また、図7から分かるように、収縮率と曲げ強度の関係は粘土材料の種類によりバラツキがある。このことから粘土材料の組成および焼成条件を調整することで、低収縮で高強度の博多人形の作製が可能であるとされる。一方、図8に示す吸水率と曲げ強度の関係は、粘土材料の種類に依存せず概ね同一の直線関係となり、吸水率により一義的に焼成品の強度が決定す

ることが判明した。

吸水率と彩色作業性との関係について、本研究では詳細な検討を行っていないが、博多人形作家の経験から、大原原型土や大原赤は1000℃を超える焼成温度では生地の吸水性が低下し彩色が困難になるとされている。

よって、図5から、彩色の為に10%以上の吸水率が必要であることが予想され、図8から得られる最大の曲げ強度は30MPa程度であるといえる。30MPaを得るために必要な収縮率は、図7から大原原型土と大原赤が約13%であるのに対して、島根、信楽および大原島根信楽は約8%である。

以上の結果から、低収縮で比較的高い強度が得られる粘土材料として、大原島根信楽が適していることが判明した。

4 まとめ

古くから博多人形の原材料として用いられてきた福岡市の油山近辺で採取される大原原型土や大原赤等の粘土材料は、粘土鉱物を多量に含むために易焼結性であることに加えて成形性が高く、高度な細工が必要な博多人形に相応しい材料であると考えられる。その反面、焼成による収縮が大きく、大型の作品を作製するには問題がある。

本研究で比較の為に検討した他県産の粘土材料である島根や信楽は、粘土鉱物量が比較的少ないために成形性が劣ることが予想されるが、焼成による収縮が小さい。これら粘土材料を混合した大原島根信楽は、焼成による収縮および吸水率の変化は島根や信楽と同等であり、また、粘土鉱物量が比較的多いために成形性も良好であると考えられる。

本研究結果をもとに、博多人形商工業協同組合は、大原島根信楽の混合粘土材料を用いて、図9に示す1mクラスの博多人形の作製を行った。

5 文献

- 1) 窯業協会編：セラミックの化学, pp. 256-257 (1974)
- 2) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック第二版, pp. 844-847, 技法堂出版 (1987)



図9 作製した大型博多人形の外観写真

6 謝辞

本研究の一部は、経済産業省平成19年度伝統的工芸品産業支援補助金事業の助成を受け実施しました。

微生物由来の細胞傷害性タンパク質パラスポリン4の作用機構解明 —大腸菌組み換え体からのパラスポリン4の精製方法—

奥村 史朗*¹ 齋藤 浩之*¹ 片山 秀樹*¹ 日下 芳友*¹ 井上 國世*² 水城 英一*¹

Study on the Mode of Action of the Parasporin-4, a Cancer Cell-killing Protein Produced by *Bacillus thuringiensis*

- A Novel Method of Purification of Parasporin-4 from Inclusion Bodies by the Recombinant
Escherichia coli -

Shiro Okumura, Hiroyuki Saitoh, Hideki Katayama, Yoshitomo Kusaka, Kuniyo Inouye and Eiichi Mizuki

Bacillus thuringiensis A1470株が産生するパラスポリン4(PS4)はCAC0-2, Sawano, MOLT-4などのヒト培養ガン細胞に対して細胞破壊活性を示すが, ヒトT細胞などの正常細胞には作用を示さず, 溶血活性も示さない¹⁾ことから, ガン細胞特異的なトキシンとしてその応用が期待されている。PS4遺伝子を大腸菌に導入して培養すると, PS4組み換え体を封入体として得ることが出来る²⁾。この封入体を可溶化・活性化後に陽イオン交換クロマトグラフィとゲル濾過クロマトグラフィにより精製を行い, 活性化直後のサンプルに対して比活性21倍の精製物を得ることができた。

1 はじめに

Bacillus thuringiensis (BT)は, 孢子形成時にパラスポラリンクルージョン (PI) と呼ばれる封入体のタンパク質を産生し, このPIが特定の昆虫に対して殺虫活性を示すことでよく知られている。BTはホ乳類, 鳥類, 爬虫類などには病原性を示さず, このためPIから得られた殺虫活性を持つタンパク質はしばしば遺伝子組み換え作物に応用されている。近年殺虫活性を持たないPIからガン細胞特異的に細胞傷害活性を示すタンパク質が発見されパラスポリンと命名されている³⁾。PS4は4番目に発見されたパラスポリンである⁴⁾。

PS4はBTのA1470株が産生するPIに含まれており, プロテアーゼ処理により活性化するとヒト白血病細胞由来であるMOLT-4細胞に対して細胞障害活性を示す¹⁾が, 溶血活性は示さない¹⁾ことから, ガン細胞特異的なトキシンとして期待されている。PS4遺伝子をpET-30a(+)に連結し大腸菌BL21(DE3)株に導入して培養したところ, PS4組み換え体を封入体として得ることが出来る²⁾。この封入体をBT由来タンパク質を調製する際の定法に従い, 炭酸ナトリウム緩衝液 (pH10.5) で可溶化後, proteinase K処理により活性化すると20 μ

g/mL程度の低濃度溶液しか得られない²⁾。そこで, 著者らは封入体を10mM塩酸で可溶化し, ペプシンで活性化することで, より高濃度の溶液が得られる調製方法および精製方法を開発した⁵⁾。こうして得られたPS4精製物はSDS PAGEによる分析において単一なバンドを示したが, 立体構造解明のために結晶化を試みたところアモルファスな凝集体を形成し, 結晶体を得ることができなかった。そこでより高精製なPS4を得るために精製方法の改善を試みた。

2 研究, 実験方法

2-1 組み換え体大腸菌の培養と封入体の精製

PS4遺伝子を導入した組み換え体大腸菌をカナマイシン20 μ g/mLを含むLB培地200mLで120rpmで振とうしながら37°Cで一晩培養した。次に培養液を8,000 \times g, 15minで遠心して集菌し, 菌体を-20°Cで2時間以上凍結しておいた。これを解凍し, 10mLの溶解液 (50mM Tris-HCl (pH8), 25% Sucrose, 1mM EDTA) を加えて分散させ, 10mg/mLリゾチームを0.5mL入れて, 室温で30minインキュベートした。その後, 超音波破碎機 (Branson model 450D) を用いて強度3, 50% dutyで3min超音波処理を行った。次に10mLの界面活性剤液 (0.2M NaCl, 1%デオキシコール酸ナトリウム, 1% Nonidet P-40) を加えて, 室温で30minインキュベートし, 30,000 \times g, 30minで遠心して封入体を回収した。

*1 生物食品研究所

*2 京都大学大学院農学研究科

これを洗浄液（1% TritonX-100, 1mM EDTA）で洗浄し、続いて蒸留水で洗浄した。洗浄は各2回行った。

2-2 封入体からのPS4の可溶化・活性化・精製

2-2-1 封入体の可溶化とPS4の活性化

湿重量にして40mgの組み換え体の大腸菌によるPS4封入体に10mLの10mM塩酸を加え、よく攪拌して37℃で60minインキュベートして可溶化し、4,500×gで15min遠心して上清を回収し、これを可溶化液とした。10mLの可溶化液に10mg/mLペプシンを200μL加え37℃で90minインキュベートして活性化し、1mg/mLペプスタチンを200μL加えて氷冷し反応を停止した。その後4,500×gで15min遠心して上清を回収し、これを活性化液とした。

2-2-2 陽イオン交換クロマトグラフィによる精製

活性化液を20mM Glycine, pH3.0で平衡化した1mLのResouse Sカラム（GEヘルスケア）に通し、活性化したPS4をカラムに結合した後、20mM Glycine, pH3.0, 3M NaClで数回洗浄し、不要なタンパク質をカラムから取り除いた。次にrunning bufferを20mM Glycine, pH10.0に変更し、溶出してくるPS4を回収した。一連の操作は流速0.5μL/min, 4℃で行った。

2-2-3 ゲル濾過クロマトグラフィによる精製

SuperdexG-75担体（GEヘルスケア）を0.1M炭酸ナトリウム, pH10.0, 150mM NaClで平衡化し、XK16/70カラム（GEヘルスケア）に充填し、Resouse Sカラムによる精製により回収したサンプル1mLを投入して、1mL/minで平衡化に用いたものと同じ緩衝液を流してサンプルを分子量により分画した。280nmの吸光度により溶出してくるタンパク質濃度をモニターし、溶出画分を回収してCACO-2細胞による細胞傷害活性を測定した。

2-3 タンパク質の分析方法

2-3-1 CACO-2細胞に対する傷害活性の測定

CACO-2細胞をMEM培地に20%FBSを加えた培地を用いて37℃で5%二酸化炭素存在下で培養し、 2.2×10^5 細胞/mLの濃度で96ウェルマルチウェルプレートに90μLずつ分注した。この96ウェルマルチウェルプレート中で細胞をさらに24時間培養し、試験に用いた。細胞傷害活性については各ウェル中のCACO-2細胞に、サンプル10μLを加え20時間後に細胞を顕微鏡により観察して調べた。半数影響濃度（EC₅₀）は各ウェル中に2倍ずつ段階希釈でサンプル10μLを投入し20時間後の細胞

生存率を市販のMTT試薬（CellTiter96 Aqueous One Solution Reagent [プロメガ製]）を用いてMTT法により測定し、「タンパク質濃度—細胞生存率曲線」からプロビット法により算出した。

2-2-2 その他の測定

タンパク質濃度はウシ血清アルブミンを標準としてBCA法⁶⁾でおこなった。SDS-PAGEはLaemmliの方法⁷⁾により10-20%のグラジエントゲルを用いて行い、銀染色法により染色を行った。

3 結果と考察

図1にSuperdexG-75カラムによるゲル濾過クロマトグラフィの結果を示した。このゲル濾過クロマトグラフィにおいては主に3つのピークが得られた。それぞれのピークについてCACO-2細胞に対する細胞傷害活性を検討したところ、2番目のピークは強い細胞傷害活性を示したが、1番目と3番目のピークについては活性が全く認められなかった。2番目のピークは、通常このカラムにおいて約30kDaのタンパク質が溶出する位置であり、活性化PS4の分子量が約27kDaであることから、これが精製PS4であると考えられた。1番目のピークは溶出位置から分子量は80kDa以上と推定され、また、260nmと280nmの吸光度比がタンパク質と異なっていることから、培養によって生じたなんらかの有機物と推定された。3番目のピークは溶出位置から分子量3kDa以下と推定され、ペプシン処理によって生じたペプチド断片の可能性が高いと考えられた。

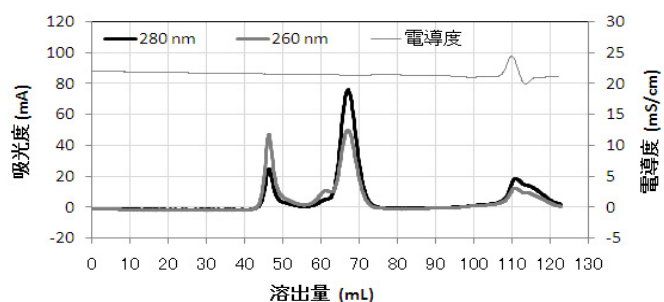


図1 ゲル濾過クロマトグラフィによるPS4の精製

図2に各精製過程におけるサンプルのSDS PAGEによる分析結果を示した。可溶化液で見られる約30kDaのバンドはPS4の前駆体で、そのほかのサンプルで見られる約27kDaのバンドは活性化PS4である。各レーンには総量として300ngのタンパク質を流した。精製過程

が進むにつれて活性化PS4のバンドが太くなっており、サンプル中に含まれる活性化PS4の割合が増加していることがわかる。活性化PS4のバンド以外に目立ったバンドが存在しないという点では活性化液の精製度が高いように見えるが、これはペプシン処理により生じた低分子のペプチド断片が多く含まれ、これらのペプチドが銀染色で染色されないためと考えられた。

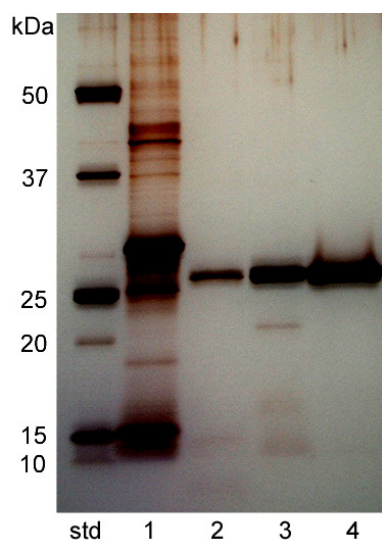


図2 SDS-PAGEによるPS4精製過程の分析

std:分子量マーカー, 1:可溶化液, 2:活性化液, 3:陽イオン交換クロマトグラフィによる精製物, 4:ゲル濾過クロマトグラフィによる精製物。stdを除いて各レーンに300ngのタンパク質を投入した。

表1 PS4の精製過程

Sample	タンパク質濃度 (µg/mL)	容量 (mL)	EC ₅₀ (µg/mL)	比活性
可溶化液	1180	10	—	—
活性化液	1020	10	1.5	1.0
陽イオン交換クロマトグラフィ精製物	450	2.5	0.24	6.3
ゲル濾過クロマトグラフィ精製物	223	0.2	0.075	21

表1に精製過程におけるタンパク濃度, CACO-2細胞に対する細胞傷害活性のEC₅₀, 細胞傷害活性の比活性を示した。最終的にはゲル濾過クロマトグラフィにより活性化液より21倍高い比活性を得ることができた。これは以前の方法による3.9倍⁵⁾と比較して5.3倍高い値であり, この新規精製方法によりPS4の精製度を大きくあげることができたことを示している。

4 まとめ

PS4の遺伝子を導入した組み換え体大腸菌からPS4を可溶化, 活性化, 精製する新規な方法を示した。本精製方法により, 従来法に比較して5.3倍比活性の高いPS4を得ることができるようになった。今後この高精製PS4を用いて, PS4の立体構造の解明や培養ガン細胞における受容体の解明などを試みていき, PS4のガン診断・治療への応用につなげていきたい。

5 参考文献

- 1) S. Okumura, H. Saitoh, T. Ishikawa, E. Mizuki, K. Inouye: *Biotechnol. Annu. Rev.*, Vol. 14, pp. 225-252 (2008)
- 2) S. Okumura, H. Saitoh, T. Ishikawa, N. Wasano, S. Yamashita, K. Kusumoto, T. Akao, E. Mizuki, M. Ohba, K. Inouye: *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 53, pp. 6313-6318 (2005)
- 3) E. Mizuki, Y. S. Park, H. Saitoh, S. Yamashita, T. Akao, K. Higuchi, M. Ohba: *Clin. Diagn. Lab. Immunol.*, Vol. 7, pp. 625-634 (2000)
- 4) K. Inoye, S. Okumura, E. Mizuki: *Food Sci. Biotechnol.*, Vol. 17, pp. 219-227 (2008)
- 5) S. Okumura, H. Saitoh, N. Wasano, H. Katayama, K. Higuchi, E. Mizuki, K. Inouye: *Protein Expr. Purif.*, Vol. 47, pp. 144-51 (2006)
- 6) P. K. Smith, R. I. Krohn, G. T. Hermanson, A. K. Mallia, F. H. Gartner, M. D. Provenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson, D. C. Klenk: *Anal. Biochem.*, Vol. 150, pp. 76-85 (1985)
- 7) U. K. Laemmli: *Nature*, 227, pp. 680-685 (1970)

久留米地域で収穫されるヤーコンを原料にした地域特産品の開発

石川 智之*1 百武 稔郎*1 楠本 賢一*1

Development of Specialty Products Using Yacon Harvested in Kurume Area

Tomoyuki Ishikawa, Toshio Hyakutake and Ken-ichi Kusumoto

久留米市は全国でも有数の農業産出額を誇る自治体の一つである。しかしながら、様々な農産物を生産している一方で、特筆する農業特産物がないという事実である。また、久留米市にはH20年に「道の駅」が新設されることになっており、久留米市としても地域の農作物を用いた地域特産品を道の駅で販売したいというニーズがある。そこで、健康野菜と言われているヤーコンに着目し、久留米市と連携して、地場企業と共同で、久留米産ヤーコンを用いて地域特産品の開発を行い、新設される「道の駅くるめ」にて販売を行う。

1 はじめに

日本の食市場は、25年の間に31.5兆円から80.3兆円と約2.5倍に拡大しているにもかかわらず、日本の農業総生産額は約5兆円で、1.15倍にしか増加しておらず、足踏みの状態が続いている。この原因の一つとして、国際化による流通が発達し、生産者と消費者との距離が解離してしまったことが考えられている。そのため、農業活力の低下、特に日本の食糧自給率は39%と低下の一途をたどっており、福岡県にいたっては22%で全国37位と深刻な社会問題となりつつある。そのような中、全国でも有数の農業産出額を誇る自治体の一つである久留米市も同様の問題を抱えている。久留米市は、福岡県で第1位、全国でも第15位の農業産出額を誇る自治体であり¹⁾、様々な農作物を生産しているものの、特筆する農業特産物を持っていない。また、H20年には久留米市に道の駅が新設されることになっており、地域農業の活性化のために、地域特産の農作物を用いた地域特産品を新設される道の駅で販売したいというニーズがある。そこで、健康野菜として注目されているヤーコンに着目し、久留米で栽培されたヤーコンを用いた地域特産品を開発し、新設される道の駅にて販売することを目標として、本研究を開始した。

ヤーコンはアンデス原産のキク科の植物であり、茎葉や塊根には、整腸作用を示すフラクトオリゴ糖や抗酸化作用を示すポリフェノール類が豊富に含まれており、世界三大健康野菜の一つとして知られている。茎葉はヤーコン茶として飲用されており、血糖値の上昇

を抑制する成分が含まれているといわれている。塊根は生で食べることもでき、ほんのり甘く、シャキッとした食感が特徴である。

2 研究, 実験方法

2-1 ヤーコン茶の試作方法

福岡県農業総合試験場八女分場及びお茶生産農家の協力により、緑茶に準じた製造方法により、ヤーコンの茎葉からヤーコン茶の試作を行った。ヤーコン茶の製造工程については図1に示す。

2-2 ヤーコン塊根のペースト化の検討方法

2-2-1 ヤーコン塊根のペースト化の条件検討方法

ヤーコン塊根をオートクレーブを用いて121℃にて加圧・加熱処理を行った。処理時間は0分（未処理）、1, 10, 20, 40, 60分である。それぞれの時間、加熱・加圧処理を行ったヤーコン塊根は、皮を取り除き、小さく切断してから、ブレンダーを用いて、20,000rpmで3分間、粉碎した。

2-2-2 ヤーコン塊根のペーストの残渣評価方法

それぞれの加圧・加熱処理を行い、作製したヤーコン塊根のペーストを5g量り取り、蒸留水で100mlに希釈してから32メッシュの（一辺が0.5mmの正方形の隙間が空いた）金網に通して、通過できなかった残渣の湿重量を測定した。

2-2-3 ペースト及び残渣の顕微鏡観察方法

作製したヤーコン塊根のペースト及び金網を通過できなかった残渣については、顕微鏡による観察を行った。

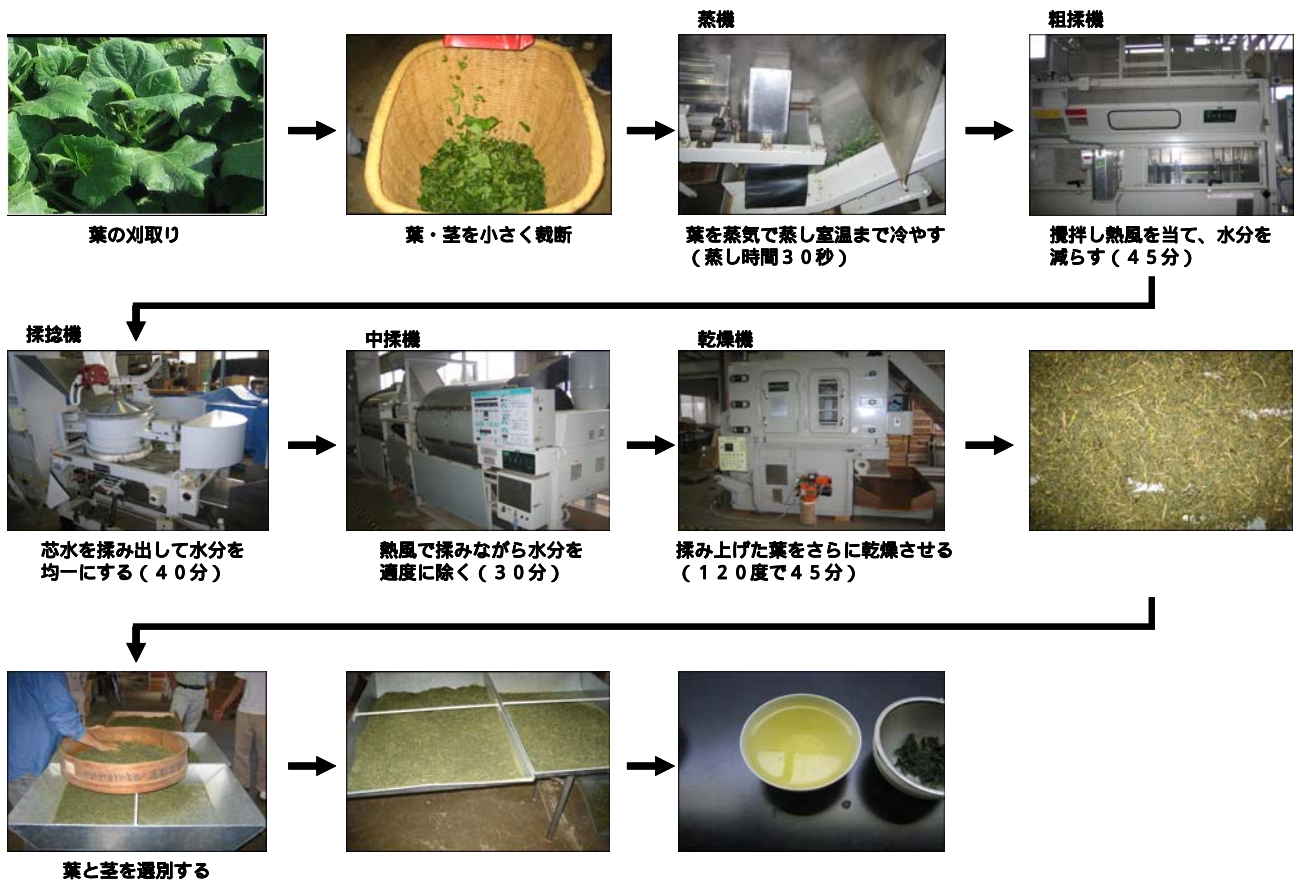


図1 ヤーコン茶の製造工程

3 結果と考察

3-1 ヤーコン茶の試作

ヤーコン茎葉137kgからヤーコン茶35kgを試作した。ヤーコン茶は1パック当たり3g×10個入りで、838パック試作した。試作したヤーコン茶のパックを図2に示す。



図2 試作したヤーコン茶

3-2 ヤーコン塊根のペースト化の条件検討

3-1-1 ヤーコン塊根のペースト作製

それぞれの時間、オートクレーブ処理を行い、ブレンダーにより粉砕して作製したペーストを図3に示す。加圧・加熱処理を行っていない0分では、ブレンダーにより粉砕すると、ポリフェノールオキシダーゼによりポリフェノールが酸化されてすぐに褐変を起こした。



図3 ヤーコン塊根から作製したペースト（加圧・加熱時間：左から0分（未処理）、1、10、20、40、60分）

加圧・加熱処理を行ったペーストでは、ポリフェノールオキシダーゼの大部分が失活し、白色ないしは淡緑色を呈した。加圧・加熱処理時間が長くなるにつれて、ポリフェノールオキシダーゼの活性が低下し、ペーストの色はヤーコン塊根本来の淡黄色になった。

3-2-2 ヤーコン塊根のペーストの残渣測定

それぞれの加圧・加熱時間により作製したペーストについて、32メッシュの金網を通過できなかった残渣の湿重量の測定結果を表1に示す。

加圧・加熱処理の時間を長くするほど、32メッシュの金網を通過できない残渣は減少し、20分以降ではほとんど変化しなかった。20分以降の残渣量は、加圧・加熱処理をしていない0分と比較して、1/60以下になる

表1 各ヤーコン塊根のペーストの残渣測定結果

加熱・加圧時間(分)	残渣量 (g)
0(未処理)	0.669
1	0.235
10	0.014
20	0.009
40	0.010
60	0.011

ことがわかった。

3-2-3 ペースト及び残渣の顕微鏡観察

それぞれの加圧・加熱時間により作製したペースト及び32メッシュの金網を通過できなかった残渣について顕微鏡観察を行った。そのうち、加圧・加熱時間が0分（未処理）及び60分の顕微鏡写真について図4に示す。

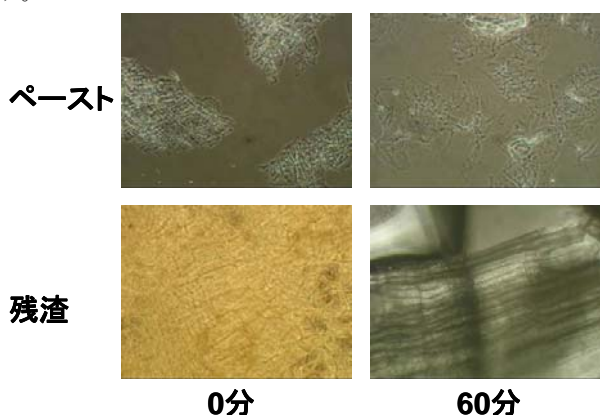


図4 ペースト及び残渣の顕微鏡写真

ペーストの顕微鏡写真について、加圧・加熱処理が未処理の0分では大きな細胞塊が多く見られた。加圧・加熱処理が1分のペーストについても、顕微鏡による観察の結果は未処理の0分と同様であった。一方で加圧・加熱処理が10分以上のペーストの顕微鏡観察による結果は、60分の顕微鏡写真で示している結果と同様に、大きな細胞塊はなく、いくつかの細胞がくっついた小さな細胞塊またはバラバラになった一つの細胞が観察された。しかしながら、完全に単細胞化することはできなかった。

残渣の顕微鏡写真について、加圧・加熱処理が0分の未処理では柔らかい組織塊が多く見られた。加圧・加熱処理が10分以下の残渣についても、顕微鏡による観察の結果は未処理の0分と同様であった。一方で加

圧・加熱処理が40分以上の残渣の顕微鏡観察による結果は、60分の顕微鏡写真で示している結果と同様に、柔らかい組織塊はなく、堅い大きな繊維状のものが観察された。また、加圧・加熱処理が20分の残渣では、柔らかい組織塊と堅い大きな繊維状のもの両方が観察された。

ペースト及び残渣の顕微鏡観察の結果から、加圧・加熱処理が40分以上であれば、ペーストは小さな細胞塊になり、残渣についても柔らかい組織塊はなくなるため、ヤーコン塊根は細かなペーストになっていることが示唆された。

4 まとめ

本研究テーマは、久留米市（農政部・商工労働部）を中心に農工連携を目的として活動を行っている地域農業資源活用産学連携研究会と連携しながら、ヤーコン生産農家、クロボー製菓（株）、（株）藤井養蜂場、（株）久留米リサーチ・パークと共同で、久留米市に新設される「道の駅」での地域特産品の販売を目指して研究を行った。

福岡県農業総合試験場八女分場及びお茶生産農家の協力によりヤーコン茶の試作及び製造を行った。また、中村学園大学栄養科学部の原教授及び福岡県農業総合試験場の馬場チーム長の協力によりヤーコン塊根からペースト化の検討を行った。40分以上の加圧・加熱処理を行って作製した細かなヤーコン塊根のペーストについては、クロボー製菓（株）と共同でヤーコンを用いた黒棒の試作を行っている。さらに、（株）藤井養蜂場と共同でヤーコン塊根の蜂蜜漬けの試作を行っている。これらの製品について、新設される「道の駅」にて販売を行う予定にしている。

ヤーコン茎葉及び塊根の機能性評価についても、in vitro及び細胞を用いた評価を行っている。機能性評価により得られた結果については、今後、地域特産品の販売促進へとつながる広報材料として報告していきたいと考えている。

5 参考文献

- 1)久留米市食料・農業・農村白書（平成18年度）～久留米市食料・農業・農村基本計画の推進状況について～, p. 63

温泉環境からの新規*Bacillus thuringiensis*の分離と性状説明

百武 稔郎*¹ 水城 英一*¹ 樋口 和彦*¹ 齋藤 浩之*¹

Isolation and Characterization of *Bacillus thuringiensis* from Hot Spring Environments

Toshio Hyakutake, Eiichi Mizuki, Kazuhiko Higuchi and Hiroyuki Saitoh

*Bacillus thuringiensis*の探索源として、これまで分離報告例のない酸性環境からの*B. thuringiensis*の分離を試みるため、別府温泉から採取した酸性の7サンプルから、酸性肉エキスブイオン寒天培地を用いて*B. thuringiensis*を分離した。その結果、1つのサンプルから、酸性培地を用いて*B. thuringiensis*9株を分離することができた。さらに、酸性環境での増殖特性を調べた結果、分離株のうち3菌株は酸性培地でも非常に良く増殖したが、対照として用いた*B. thuringiensis*基準菌株は全く増殖することができなかつた。また、分離した*B. thuringiensis*菌株は球状の結晶性タンパク質を産生するものが多く、2株がチカイエカに強い殺虫活性を示した。

1 はじめに

Bacillus thuringiensis (BT)はグラム陽性で好気性の芽胞形成桿菌である。BTは、カイコの病原細菌として分離され、芽胞形成時に産生される結晶性タンパク質 (parasporal inclusion: PI) が殺虫活性の本体であることが明らかにされて以来、人体や環境に安全な微生物殺虫剤 (生物農薬) として40年以上にわたって、世界各国で使用されてきた¹⁾。地球温暖化による感染症媒介昆虫の北上が懸念される現在、BTは特に都市部における大規模な媒介昆虫の防除に極めて有効な手段となると期待されている²⁾。BTは当初は、養蚕農家の塵埃³⁾や、昆虫の生育環境から分離されることが多かったが、様々な自然環境で生育しており、しかも菌株ごとに多様な活性を有するPIを産生することから、多様な自然環境の分離源から新規の菌株の探索分離が続けられてきた^{4,5)}。その結果、カに非常に強力な殺虫活性を示す*israelensis*株⁶⁾や、コガネムシに強い殺虫活性を示す*buibui*株⁷⁾の発見が相次いだ。一方、殺虫活性を持たないBTが産生するPIにヒトがん細胞に対して強い傷害活性を有する新規タンパク質群が存在することが明らかにされ⁸⁾、parasporinと命名された⁹⁾。

以上のように、これまで、多様な活性を有する新規のBTを獲得するため、南極大陸¹⁰⁾を含む地球上のあらゆる地域から分離用のサンプルが集められ、微生物生態学的な観点からも本菌の分離に関する研究が行われてきた。しかしながら、多様な分離源を用いた研究は

なされてきたものの、本菌の分離において培地等の培養条件に関する検討はほとんどなされてこなかった。特に、分離用の培地にはpHを中性付近 (pH7.0~7.6) に調整した中性肉エキスブイオン培地等が用いられることが多かった。本研究では、BTの探索・分離においてこれまで報告のない、酸性肉エキスブイオン培地を用い、温泉環境から採取した酸性サンプルからBTの分離を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 BTの探索・分離

2-1-1 培地

BTの分離には、肉エキスブイオン培地 (1% ポリペプトン, 1% 肉エキス, 0.2% NaCl, 2% 寒天) を硫酸でpH5.5に調整した酸性寒天培地を用いた。

2-1-2 分離源

強酸性環境からBTの分離を行うため、大分県別府市の温泉水と土壌を採取した。分離サンプルは源泉の他、源泉付近の土壌と温水、一般に温泉浴に供する温水、入浴施設からの排水等が含まれていた。採取したサンプルは分離操作を行うまでの間、-20℃で保存した。

2-1-3 分離方法

温泉水および土壌サンプルは、滅菌水で10倍に希釈したのち、芽胞形成細菌を選抜する目的で、パステライズ処理 (65℃で30分間) を行った。パステライズ処理後、階段希釈して中性培地と酸性培地それぞれ塗布し、28℃で3日間培養した。生育したコロニーのうち、セレウス属の特徴 (白色, 無光沢) を示すコロニー数を計測後、位相差顕微鏡を用いて観察を行った。

細胞内に芽胞と共に結晶性タンパク質 (PI) を産生したコロニーを *B. thuringiensis* と同定し分離を行った。

2-2 分離した菌株の増殖試験

角形シャーレ (10cm×14cm) に、肉エキスブイヨン培地 (1% ポリペプトン, 1% 肉エキス, 0.2% NaCl, 2% 寒天) を pH7.6 に調整した中性寒天培地, 又は硫酸で pH5.5 に調整した酸性寒天培地を 40ml 入れて寒天平板を作成した。この寒天平板に BT 分離株及び基準菌株を接種し, 28°C で培養してコロニーの直径を測定した。28°C, 10 日後のコロニーの直径が 0.5~1.0mm を ±, 1.0~10mm を +, 10~20mm を ++, 20mm 以上を +++, 全く生育しなかったものを - と評価した。

2-3 分離した菌株の殺虫活性試験

チカイエカに対するバイオアッセイは, 3ml の蒸留水を分注した 12 穴マルチウエルの各ウエルに, 実験室内で飼育した 4 日齢の幼虫をそれぞれ 5 頭ずつ投入し, BT 菌体懸濁液 (250mg/ml) を 5µl ずつ投与した。25°C で 2 日間飼育し, 24, 48, 72 時間後に観察し, 生死を判定した¹¹⁾。

3 結果と考察

温泉環境から収集した 7 試料の pH は強酸性 (2.7) ~ 弱酸性 (6.6) まで幅広くあった。酸性寒天培地による *Bacillus cereus* 群細菌の分離結果を表 1 に示す。*B. cereus* 群の細菌は, ①海地獄池 (温泉水, pH4.2), ⑥鬼山排水路 (温泉水, pH6.6), ⑦鶴の湯排水路 (土壌, pH3.9) の 3 サンプルから分離された。pH3.7 以下の強酸性サンプルからは, *B. cereus* 群の細菌は全く分離されなかった。一方, 鶴の湯排水路 (土壌, pH3.9) からは, 他のサンプルに比べ非常に多くの *B. cereus* 群細菌が分離され, その 50% 以上が BT であった。*B. cereus* 群細菌中に占める BT の割合 (BT index) は, 一般の土壌では 1~3%¹²⁾, 植物葉面で 1~6%⁴⁾, 淡水で約 4%⁵⁾, 海底堆積物で約 2%¹³⁾ である。今回のように, BT index が 50% を超える例は, 希に活性汚泥で認められているだけである。

鶴の湯排水路 (土壌) から BT を 9 株分離し, 性状を調査した。9 株はいずれも楕円形~球形の PI を産生し (表 2, 図 1), 典型的な BT の菱形 (bipyramidal) の PI ではなかった。さらに, チカイエカに対する殺虫活性を調べたところ, HS9956 株及び HS9961 株 (表 2, 図 1) に強い殺虫活性が認められた。しかし, これらの菌株

表 1 酸性試料からの *B. thuringiensis* の分離結果

サンプル番号	採取場所	サンプル種類	サンプル pH	BT/ml or %	BC/ml or %	BT/(BT+BC) %	菌株番号
①	海地獄池	温泉	4.2	0	20	0	
②	白池	温泉	3.9	0	0	0	
③	鍋山の湯	土	2.7	0	0	0	
④	鍋山の泥湯 1	温泉	3.7	0	0	0	
⑤	鍋山の泥湯 2	温泉	3.0	0	0	0	
⑥	鬼山排水路	温泉	6.6	0	15	0	
⑦	鶴の湯 排水路	土	3.9	340	620	54.8	HS9953-HS9961

※BT: *Bacillus thuringiensis*, BC: *Bacillus cereus*

と同様に球形の PI を産生する菌株 (HS9954, HS9957, HS9958) でも, カにほとんど殺虫活性を示さないものも有り, 今後, PI の構成タンパク質の違いを調査する必要がある。

表 2 分離された菌株の PI 形状と殺虫活性

菌株 No.	結晶性タンパク質 (PI) の形状	チカイエカに対する殺虫活性 (72 時間生存率: %)
HS9953	楕円、球	60
HS9954	球	80
HS9955	球、不定形	40
HS9956	球	0
HS9957	球	80
HS9958	球	80
HS9959	球	40
HS9960	球	60
HS9961	球	20

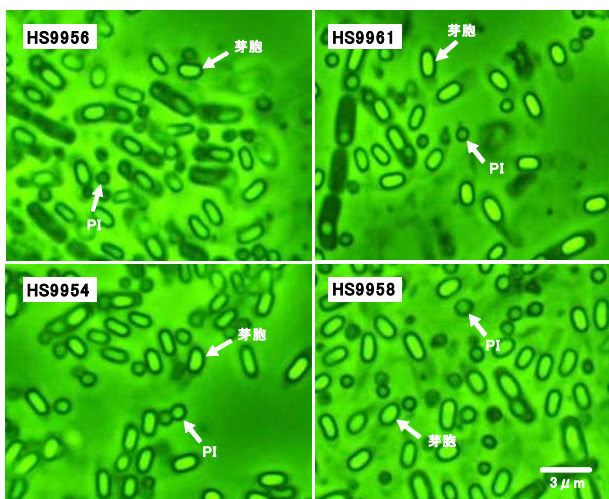


図 1 主な分離菌株の形状

温泉環境から分離された BT9 菌株について, 酸性寒天培地 (pH5.5), 中性寒天培地 (pH7.6) での生育特性を調べた (表 3)。

その結果, 分離された 9 菌株はほとんどが酸性寒天培地で生育し, 特に HS9956, HS9957, HS9961 株は酸性寒天培地でも, 極めて良好な生育を示した。一方, BT 基準菌株 4 株は酸性寒天培地では全く増殖することはできなかった。また, 今回, 分離された 9 菌株は, 全

て中性寒天培地でも良好な生育を示したことから、対照として用いたBT基準菌株等と異なり、酸性環境でも増殖できる“耐酸性”BTではないかと考えられた。HS9956株、及びHS9961株は酸性環境で非常に良く生育

表3 分離菌株の異なるpH条件下での生育特性

菌株No.	寒天培地のpH	
	pH5.5	pH7.6
HS9953	+	+++
HS9954	±	+++
HS9955	+	+++
HS9956	+++	+++
HS9957	+++	+++
HS9958	++	+++
HS9959	±	+++
HS9960	+	+++
HS9961	+++	+++
基準菌株		
血清型 <i>sotto</i>	-	+++
血清型 <i>kenyae</i>	-	+++
血清型 <i>aizawai</i>	-	+++
血清型 <i>morrisoni</i>	-	+++

し、しかもチカイエカに対して強い殺虫活性を示したことから、これまで知られていないユニークな菌株である可能性が高い。今後、これらの菌株の細菌学的特性、殺虫活性、PIの構成タンパク質等を詳細に解析していく予定である。

4 まとめ

酸性環境からBTの分離を行うため、大分県別府市の温泉水と土壌を採取し、酸性寒天培地を用いてBTの探索・分離を行った。その結果、強酸性の土壌1サンプルから、BTが高頻度で分離された。分離したBT9株のほとんどが酸性環境で生育し、そのうち3株は極めて良好な生育を示した。一方、対照として用いたBT基準菌株は酸性環境では全く増殖できなかった。酸性環境で非常に良好な増殖を示したBT分離株のうち2株は、チカイエカに対して強い殺虫活性を示した。今後、これらの菌株の細菌学的特性を詳細に解析していく必要がある。

5 謝辞

本研究は、文部科学省科学技術総合研究委託事業『重要課題解決型研究等の推進』「新興・再興感染症制圧のための共同戦略—媒介昆虫の低環境負荷防除法の開発—」の一環として行われた。深く感謝致します。

6 参考文献

- 1) T. R. Glare, M. O' Callaghan: *B. thuringiensis*: Biology, Ecology and Safety. John Wiley & Sons, Chichester. p. 350 (2000)
- 2) 文部科学省科学技術振興調整費重要課題解決型研究: 「新興・再興感染症制圧のための共同戦略」中間報告書 p. 29 (2007)
- 3) M. Ohba, K. Aizawa, T. Furusawa: *Appl. Ent. Zool.*, Vol. 14, pp. 340-345 (1979)
- 4) E. Mizuki, T. Ichimatsu, S. -H. Hwang, Y. S. Park, H. Saitoh, K. Higuchi, M. Ohba: *J. Appl. Microbiol.*, Vol. 86, pp. 979-984 (1999)
- 5) T. Ichimatsu, E. Mizuki, K. Nishimura, T. Akao, H. Saitoh, K. Higuchi, M. Ohba: *Curr. Microbiol.*, Vol. 40, pp. 217-220 (2000)
- 6) L. J. Goldberg, J. Margalit: *Mosq. News*, Vol. 37, pp. 355-358 (1977)
- 7) M. Ohba, H. Iwahana, S. Asano, N. Suzuki, R. Sato, H. Hori: *Lett. Appl. Microbiol.*, Vol. 14, pp. 54-57 (1992)
- 8) E. Mizuki, M. Ohba, T. Akao, S. Yamashita, H. Saitoh, Y. S. Park: *J. Appl. Microbiol.*, Vol. 86, pp. 477-486 (1999)
- 9) E. Mizuki, Y. S. Park, H. Saitoh, S. Yamashita, T. Akao, K. Higuchi, M. Ohba: *Clin. Diagn. Lab. Immunol.*, Vol. 7, pp. 625-634 (2000)
- 10) N. Wasano, S. Imura, M. Ohba: *Lett. Appl. Microbiol.*, 28, pp. 49-51 (1999)
- 11) H. Saitoh, K. Higuchi, E. Mizuki, M. Ohba: *Microbiol. Res.*, Vol. 151, pp. 263-271 (1996)
- 12) M. Ohba, N. Wasano, E. Mizuki: *Microbiol. Res.*, Vol. 155, pp. 17-22 (2000)
- 13) M. Maeda, E. Mizuki, Y. Nakamura, T. Hatano, M. Ohba: *Curr. Microbiol.*, Vol. 40, pp. 418-422 (2000)

八重山諸島土壌からの新規*Bacillus thuringiensis*の分離

百武 稔郎*¹ 水城 英一*¹

Occurrence of *Bacillus thuringiensis* in Soils of Yaeyama Subtropic Islands

Toshio Hyakutake and Eiichi Mizuki

八重山諸島の石垣島、西表島、竹富島から36の土壌サンプルを収集し、*Bacillus thuringiensis*の探索を行った。すべてのサンプルから*Bacillus cereus*群のコロニーが検出され、8サンプルから*B. thuringiensis*が分離された。検鏡した894個の*B. cereus*群コロニーの3.4%にあたる30株が*B. thuringiensis*であった。石垣島から最も多くの菌株が分離され、採取した17サンプル中5サンプルから17株の*B. thuringiensis*が分離された。分離された*B. thuringiensis*は不定形の結晶性タンパク質を産生するものが多く(80.0%)、典型的な菱形(Bipyramidal)の結晶性タンパク質を産生する菌株は全く分離できなかった。

1 はじめに

Bacillus thuringiensis (BT)は芽胞形成時に巨大な結晶性タンパク質(parasporal inclusion: PI)を産生するグラム陽性の中温細菌である。PIは鱗翅目、双翅目、鞘翅目等の昆虫に選択的な殺虫活性を持つタンパク質を含んでいるため、これまで、人体や環境に安全な微生物殺虫剤(生物農薬)として、世界各国で利用されてきた¹⁾。BTは当初は、養蚕農家の塵埃²⁾や、昆虫の生育環境から分離されることが多かったが、様々な自然環境で生育しており、しかも菌株ごとに多様な活性を有するPIを産生することから、多様な自然環境の分離源から新規の菌株の探索分離が続けられてきた^{3,4)}。また、これらのBTに関する微生物生態学的な研究の結果、自然界に存在するBTの多くは殺虫活性を持たないことも明らかにされてきた⁵⁾。1999年、殺虫活性を持たないBTが産生するPIにヒトがん細胞に対して強い傷害活性を有する新規タンパク質群が存在することが明らかにされ⁶⁾、praspurinと命名された⁷⁾。

一方、地球の温暖化等の地球規模の気候変動の結果、熱帯や亜熱帯地方で流行していたマラリア、デング熱等の感染症が、媒介昆虫の北上とともに、我が国に侵入してくるのではないかと恐れられている。BTにはこれまで、40年以上に渡り世界各国で人体や環境に安全な微生物殺虫剤として利用されてきた実績があるため、特に、都市部での大規模な媒介昆虫の防除に有効な手段となると期待されている⁸⁾。

本研究では、新規のBTの探索を目的に、地理的に隔

離された島嶼であり、しかも我が国本土から南方に遠く離れた亜熱帯の八重山諸島の土壌からBTの分離を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 BTの探索・分離

2-1-1 培地

BTの分離には肉エキスブイヨン培地(1% ポリペプトン, 1% 肉エキス, 0.2% NaCl, 2% 寒天, pH7.6)を用いた。

2-1-2 分離源

八重山諸島の石垣島、西表島、竹富島から36の土壌サンプルを収集した(図1)。採取したサンプルは分離操作を行うまでの間、-20℃で保存した。

2-1-3 分離方法

土壌サンプルは、滅菌水で10倍に希釈したのち、芽胞形成細菌を選抜する目的で、パスチャライズ処理(65℃で30分間)を行った。パスチャライズ処理後、階段希釈して中性培地と酸性培地それぞれ塗布し、28℃で3日間培養した。生育したコロニーのうち、セレウス属の特徴(白色、無光沢)を示すコロニー数を計測後、位相差顕微鏡を用いて観察を行った。細胞内に芽胞と共に結晶性タンパク質(PI)を産生したコロニーをBTと同定し分離を行った。

*1 生物食品研究所

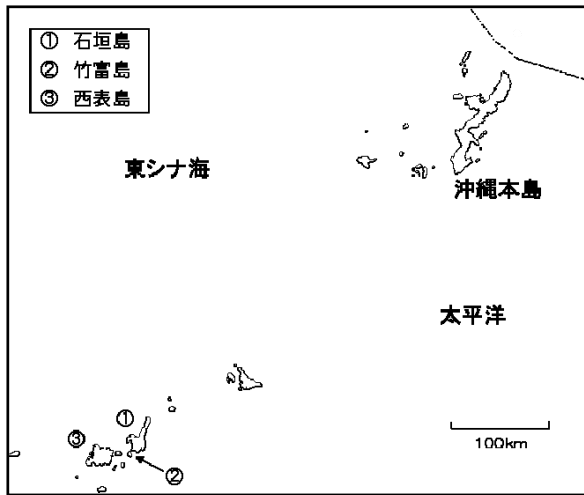


図1 サンプル採集地域

3 結果と考察

八重山諸島から採取した36種の土壌サンプルからBTを分離した。結果を表1に示す。*B. cereus*群の細菌は、36サンプル全てから分離され(894コロニー)、その内、7サンプルからBTが分離された(30株)。今回の実験では、*B. cereus*群に占めるBTの分離頻度(BT index⁹⁾)は3.4%であった。

表1 八重山諸島土壌からの *B. thuringiensis* の分離

No.	採取場所	サンプルの種類	希釈率	出現コロニー数		BT/BC群	BT/g	BC/g	備考
				BT	BC群				
1	石垣島、川平公園	砂	1,000	0	27	0.0%	0	45,000	
2	石垣島、ヤエヤマダケ林	土壌	10,000	0	6	0.0%	0	100,000	
3	石垣島、大浦橋	土壌	1,000	0	25	0.0%	0	41,667	
4	石垣島、西野橋	土壌	1,000	14	53	26.4%	23,333	88,333	B2133-2146
5	石垣島、いしはま橋	土壌	1,000	0	47	0.0%	0	78,333	
6	石垣島、吹通橋	砂	1,000	0	5	0.0%	0	8,333	
7	西表島、野崎橋	土壌	1,000	0	24	0.0%	0	40,000	
8	西表島、ケラ橋	土壌	1,000	0	7	0.0%	0	11,667	
9	西表島、ケラ橋	土壌	10,000	0	4	0.0%	0	66,667	
10	西表島、ゆちん橋	土壌	1,000	0	20	0.0%	0	33,333	
11	西表島、平川橋	土壌	1,000	0	50	0.0%	0	83,333	
12	西表島、船着き場	土壌	1,000	0	1	0.0%	0	1,667	
13	西表島、すおらの木	土壌	1,000	0	37	0.0%	0	61,667	
14	西表島、南風見田の浜	砂	1,000	0	1	0.0%	0	1,667	
15	西表島、大原橋	土壌	1,000	0	6	0.0%	0	10,000	
16	西表島、赤井田橋	土壌	1,000	0	31	0.0%	0	51,667	
17	西表島、後良橋	土壌	100	0	11	0.0%	0	1,833	
18	西表島、与那良橋	土壌	100	0	39	0.0%	0	6,500	
19	西表島、美田良橋	土壌	10	0	4	0.0%	0	67	
20	西表島、星砂海岸	砂	10	1	11	9.1%	17	183	B2154
21	石垣島、眞喜良橋	土壌	1,000	10	84	11.9%	16,667	140,000	B2155-2164
22	石垣島、名蔵大橋	土壌	1,000	0	73	0.0%	0	121,667	
23	石垣島、小谷橋	土壌	1,000	0	26	0.0%	0	43,333	
24	石垣島、崎枝橋	土壌	10	0	19	0.0%	0	317	
25	石垣島、下田原橋	土壌	100	1	37	2.7%	167	6,167	B2165
26	石垣島、荒川橋	土壌	100	0	13	0.0%	0	2,167	
27	石垣島、山門橋	土壌	100	0	54	0.0%	0	9,000	
28	石垣島、鹿原ダム	土壌	100	0	14	0.0%	0	2,333	
29	石垣島、鹿原ダム堰	土壌	1,000	1	31	3.2%	1,667	51,667	B2167
30	石垣島、大蔵竹下	土壌	1,000	0	13	0.0%	0	21,667	
31	石垣島、スターフルーツ下	土壌	100	1	21	4.8%	167	3,500	B2169
32	竹富島	土壌	1,000	1	16	6.3%	1,667	26,667	B2170
33	竹富島	土壌	1,000	0	55	0.0%	0	91,667	
34	竹富島	土壌	1,000	0	5	0.0%	0	8,333	
35	竹富島	土壌	1,000	1	15	6.7%	1,667	25,000	B2172
36	竹富島	土壌	1,000	0	9	0.0%	0	15,000	
				30	894	3.4%	1,260	36,122	

※BT: *Bacillus thuringiensis*, BC: *Bacillus cereus*

大庭らも八重山諸島を含む琉球諸島の土壌からBTの探索を行っているが⁹⁾、そのBT indexは1.1%と今回の結果よりかなり低い値であった。今回、採取した36サンプル中8サンプル(22.2%)からBTが分離された。この値は大庭らが琉球諸島全体で得た結果(13.2%)⁹⁾より高かった。最も多くBTが分離されたのは石垣島であり、採取した17サンプル中5サンプル(29.4%)から、17株のBTが分離された。西表島は14サンプル中1サンプル(7.1%)からBT1株が分離された。竹富島は、5サンプル中、2サンプル(40.0%)から2株のBTが分離された。

分離されたBTのPI形状の解析結果を表2に示した。

表2 八重山諸島土壌から分離された *B. thuringiensis* の結晶タンパク質の形状

Paraspral inclusion morphology	Number of isolates	Ishiaki Jima	Iriomote Jima	Taketomi Jima
Spherical/ovoid	5	2	1	2
Irregularly-shaped	24	24	0	0
Irregularly-pointed	1	1	0	0
Bipyramidal/cuboidal	0	0	0	0

分離されたBT30株の多く(24株)は不定形(Irregularly-shaped)のPIを産生するものであった(80.0%)。球形/卵形(Spherical/ovoid)は5株(16.7%)、角張った不定形(Irregularly-pointed)は1株(3.3%)、典型的な菱形(Bipyramidal)のPIを産生する菌株は全く分離できなかった。

大庭ら⁹⁾が、琉球諸島の土壌を用いて得た結果では、分離したBTの11.9%にあたる分離株が菱形(Bipyramidal)のPIを産生しており、また、53.2%の菌株が球形/卵形(Spherical/ovoid)のPIを産生し、今回の結果と大きく異なっていた。

図2に八重山諸島から分離されたBTの菌体の形状を示した。B2139株は石垣島から分離された株で、今回、分離された多くの菌株と同様に、芽胞に付着した不定形(Irregularly-shaped)の結晶性タンパク質を産生した。

B2154株は西表島から分離された菌株であり、球形のPIを産生した。この菌株は芽胞の形状が通常のBTより丸みを帯びており、パラスポリン-1産生株に類似した形態を示した^{7,10)}。B2155株は石垣島から分離され、不定形(Irregularly-shaped)で大きなPIを形成した。B2167株は石垣島から分離され、不定形(Irregularly-shaped)で板状の特徴的形狀のPIを産生した。

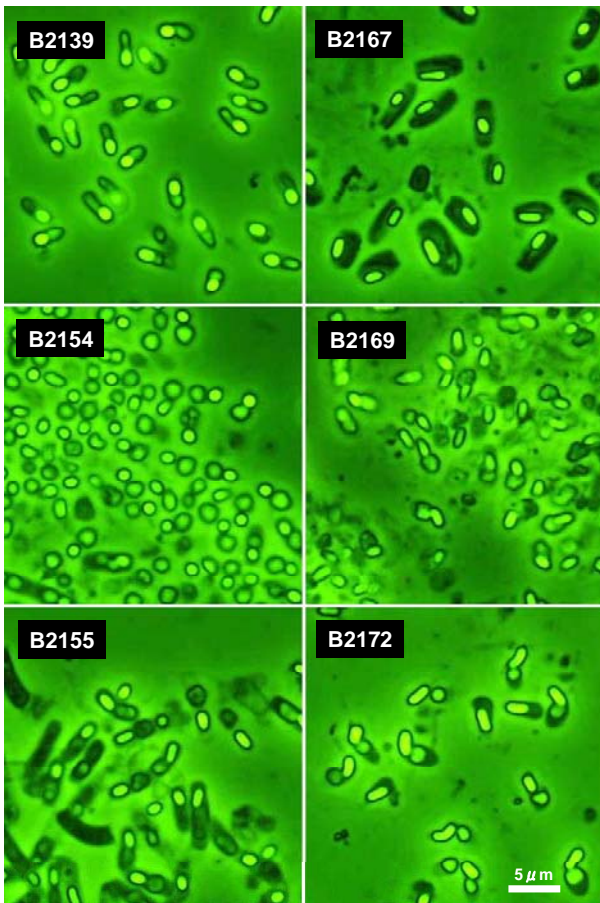


図2 八重山諸島から分離された*B. thuringiensis*の形状

B2169株は石垣島から分離され角張った不定形 (Irregularly-pointed)のPIを産生した。B2172株は竹富島から分離され、特徴的な球形／卵形 (Spherical/ovoid)のPIを産生した。

大庭ら⁹⁾の結果では、分離した菌株のうち、小型の球形／卵形 (Spherical/ovoid)のPIを産生した菌株で、カに対する殺虫活性が検出されている。今後、今回分離された菌株について、チカイエカ、ハマダラカ、ネッタイシマカ等に対する殺虫活性を調査する予定である。

4 まとめ

新規BTの探索・分離を行うため、八重山諸島から土壌を採取してBTの分離を行った。その結果、土壌36サンプルすべてから*B. cereus*群の細菌が検出され、8サンプルから、合計30株のBTが分離された。*B. cereus*群のコロニーに占めるBTの割合は3.4%であった。分離したBTの多く(80.0%)は不定形のPIを産生し、BTの典型的な菱形のPIを産生する菌株は全く分離できなかった。

5 謝辞

本研究は、文部科学省科学技術総合研究委託事業『重要課題解決型研究等の推進』「新興・再興感染症制圧のための共同戦略－媒介昆虫の低環境負荷防除法の開発－」の一環として行われた。深く感謝致します。

6 参考文献

- 1) T. R. Glare, M. O'Callaghan: *B. thuringiensis*: Biology, Ecology and Safety. John Wiley & Sons, Chichester. p. 350 (2000)
- 2) M. Ohba, K. Aizawa, T. Furusawa: *Appl. Ent. Zool.*, Vol. 14, pp. 340-345 (1979)
- 3) E. Mizuki, T. Ichimatsu, S. -H. Hwang, Y. S. Park, H. Saitoh, K. Higuchi, M. Ohba: *J. Appl. Microbiol.*, Vol. 86, pp. 979-984 (1999)
- 4) T. Ichimatsu, E. Mizuki, K. Nishimura, T. Akao, H. Saitoh, K. Higuchi, M. Ohba: *Curr. Microbiol.*, Vol. 40, pp. 217-220 (2000)
- 5) M. Ohba, K. Aizawa: *J. Invertebr. Pathol.*, Vol. 47, pp. 12-20 (1986)
- 6) E. Mizuki, M. Ohba, T. Akao, S. Yamashita, H. Saitoh, Y. S. Park: *J. Appl. Microbiol.*, Vol. 86, pp. 477-486 (1999)
- 7) E. Mizuki, Y. S. Park, H. Saitoh, S. Yamashita, T. Akao, K. Higuchi, M. Ohba: *Clin. Diagn. Lab. Immunol.*, Vol. 7, pp. 625-634 (2000)
- 8) 文部科学省科学技術振興調整費重要課題解決型研究: 「新興・再興感染症制圧のための共同戦略」 中間報告書, p29 (2007)
- 9) M. Ohba, N. Wasano, E. Mizuki: *Microbiol. Res.*, Vol. 155, pp. 17-22 (2000)
- 10) M. Ichikawa, A. Uemori, A. Ohgushi, K. Yasutake, K. Kagoshima, E. Mizuki, N. D. Binh, M. Ohba: *J. Fac. Agr.*, Kyushu Univ., Vol. 52, pp. 307-313 (2007)

清酒関連分析・評価技術に関する研究

－吟醸酒の成分について－

一松 時生*1 末永 光*1 大場 孝宏*1

Analysis and evaluation technology of the sake

- Component analysis of Japanese sake -

Tokio Ichimatsu, Hikaru Suenaga and Takahiro Ohba

吟醸酒の各種成分と酒質の相関を検討することを目的とし、当研究所で開催される春と秋の吟醸酒・純米酒研究会の出品酒（各社最低1品）の成分分析を行っている。今回、平成19年3月29日と9月27日に開催された吟醸酒研究会の成分分析を行った。その結果、吟醸酒（新酒）では、香気成分のカブロン酸エチルが多いほど成績が良い傾向、酢酸イソアミルが少ないほど成績が振るわない傾向を認めた。また高級アルコールであるイソアミルアルコールについては負の相関を認めた。

1 はじめに

吟醸酒・純米研究会（福岡県杜氏組合久留米支部主催）と連携して研究会の成績と成分分析の相関について検討している。

H18酒造年度の吟醸酒・純米酒について、平成19年3月29日及び平成19年9月27日に行われた上記研究会の出品酒の成分分析を行った。

そのデータと官能検査の結果について報告する。

2 方法

吟醸酒の成分分析は、国税庁所定分析法で行った。平成19年3月29日の研究会の出品状況は、場数40場、点数157点であった。平成19年9月27日の研究会の出品状況は、場数43場、点数187点（吟醸酒124点、純米酒63点）であった。

2-1 官能評価

酒造メーカー含め、計10名のパネラーで審査を行った。審査は、吟醸酒は、アンバーグラスを、純米酒はきき猪口を用い、1審で約半数に絞り込み、次に決審を行った。審査は3点法で行い、1点：優、2点：良、3点：可とし、パネラー10名の合計点数で評価した。

2-2 サンプルング

分析サンプルは、官能評価の点数に基づき、3区分（上位・中位・下位）に分けて行った。上位は、決審の点数の少ないもの、中位は決審の点数の多いもの、下位は一審の点数の多いものをそれぞれ10品以上（そ

れぞれの位で同じ酒造場の品は1品のみとした）となるように選んだ。

2-3 成分分析

香気成分¹⁾は、ガスクロマトグラフ（Hewlett Packard 5890 Series II，使用カラム：TC-WAX, GL Sciences）にて、ヘッドスペース法・内部標準法にて分析した。有機酸は、高速液体クロマトグラフ（島津有機酸分析システム，使用カラム：Shim-pack SCR-102H），糖は、高速液体クロマトグラフ（Tosoh 8010，使用カラム：Aminex HPX-87H Ion Exclusion Column, Bio-rad）にて分析した。

3 結果と考察

3-1 吟醸酒（H19.3.29）新酒の成分分析結果

有機酸は、リン酸、クエン酸、ピルビン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酢酸、ピログルタミン酸の8成分を定量し、総酸も算出した。香気成分は、酢酸エチル、酢酸イソアミル、カブロン酸エチル、n-プロパノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの6成分を定量し、E/A比（酢酸イソアミル/イソアミルアルコール×100）を算出した。糖は、グルコースとグリセリンの2成分を定量した。

上位、中位、下位の3区分それぞれでヒストグラム（度数分布）を作成した（図1, 2）。縦軸に頻度（該当したサンプル数）、横軸に、各種成分濃度（ppm）で示している。これらのグラフにより、上位、中位、下位それぞれの分布の傾向が観察できる。図1のリン酸のグラフでは、上位・中位が、300ppm以下に分布し、

*1 生物食品研究所

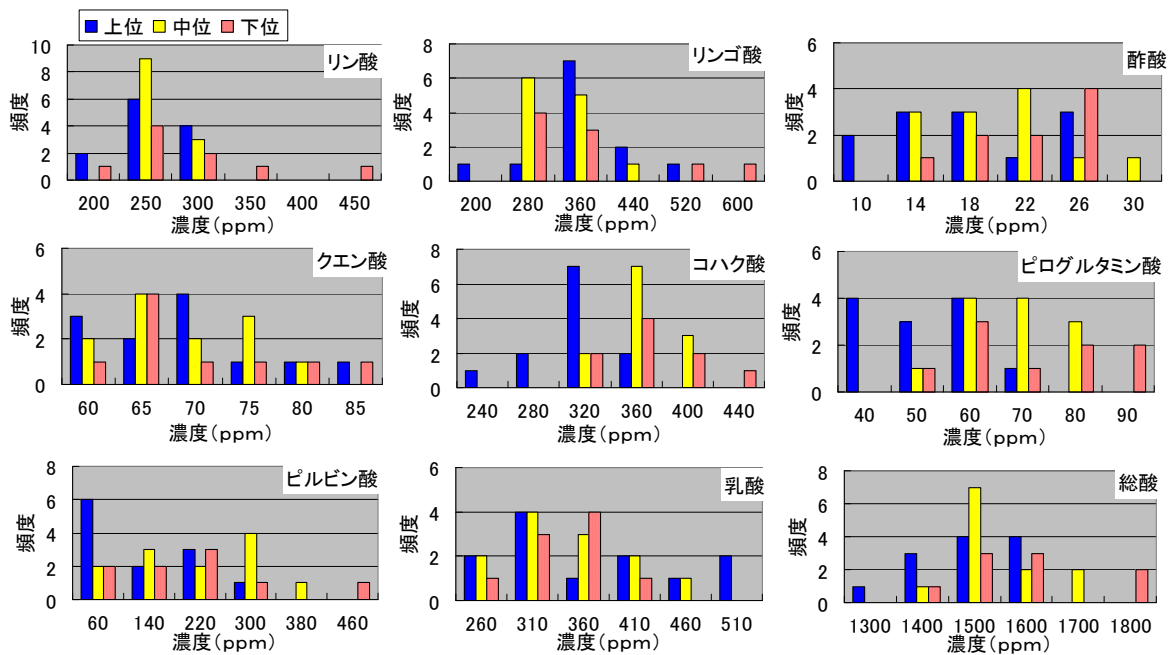


図1 H19.3.29研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

下位は、すべての濃度に広く分布していた。ピルビン酸では、上位のサンプル濃度は少ない傾向にあった。

香気成分 (図2) では、上位のサンプルは、酢酸エチル・イソアミルアルコールが少ない傾向にあり、カプロン酸エチルが多い傾向であった。

糖 (図2) については、グルコース・グリセリンとも、特に傾向はみられなかった。

3-2 吟醸酒 (H19.9.27) の成分分析結果

有機酸、香気成分、糖は上記 (3-1) 成分を定量した。

結果を図3、4に示す。

リン酸・ピルビン酸・酢酸 (図3) において、上位のサンプルの濃度は低い傾向であった。香気成分 (図4) では、上位のサンプルのカプロン酸エチル濃度が高い傾向であった。糖では、グルコースが2ppm前後、グリセリンが0.3ppm前後が上位・中位・下位を問わず、多い傾向であった。

3-3 純米酒 (H19.9.27) の成分分析結果

有機酸、香気成分、糖は上記 (3-1) 成分を定量した。

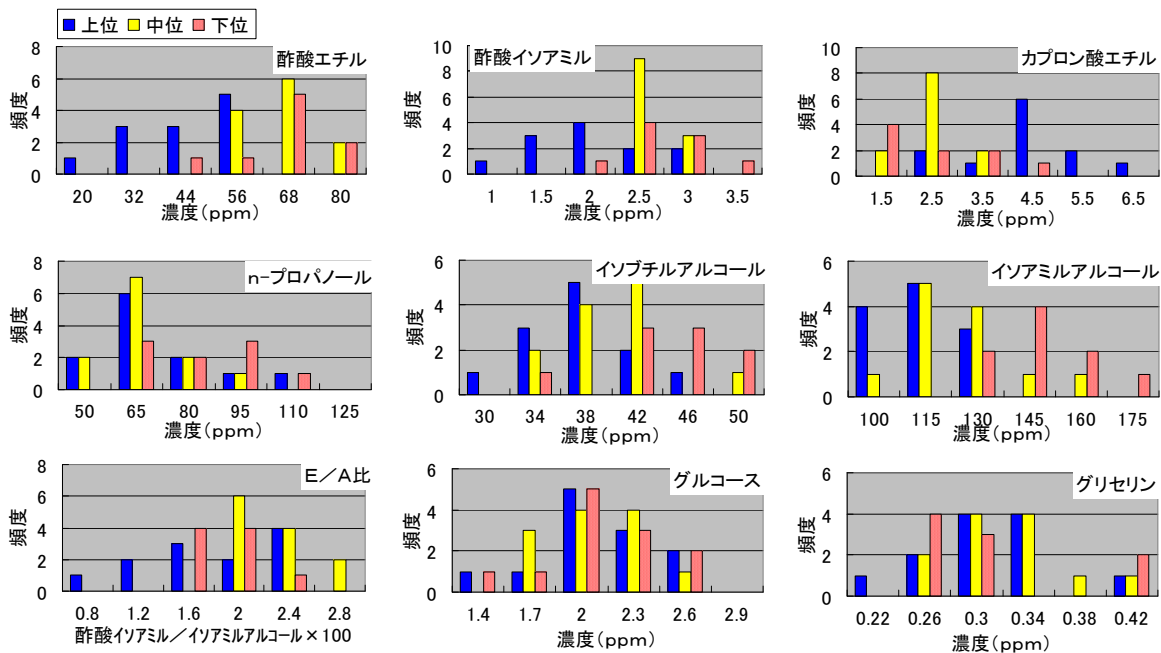


図2 H19.3.29研究会 吟醸酒 香気成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

図5, 6に結果を示す。

上位のサンプルは、リン酸濃度は、350ppm以下であった。また、リンゴ酸の濃度は、300ppm前後であった。香氣成分では、上位サンプルは、カブロン酸エチル濃度が低い傾向であった。他の成分では、特に傾向が見られなかった。

中位・下位に分類し、それらの結果を度数分布（ヒストグラム）で示した。その結果、吟醸酒においては、香氣成分では、上位は、酢酸エチル・イソアミルアルコールが少ない傾向にあり、カブロン酸エチルが多い傾向であった。有機酸では、上位は、リン酸・ピルビン酸が少ない傾向にあった。純米酒においては、明らかな傾向は見られなかった。

4 まとめ

有機酸、香氣成分、糖成分濃度と官能評価との間に見られる傾向を検討した。官能評価の成績で、上位・

5 参考文献

1)酒類総合研究所報告, 178号, pp.1-12 (2006)

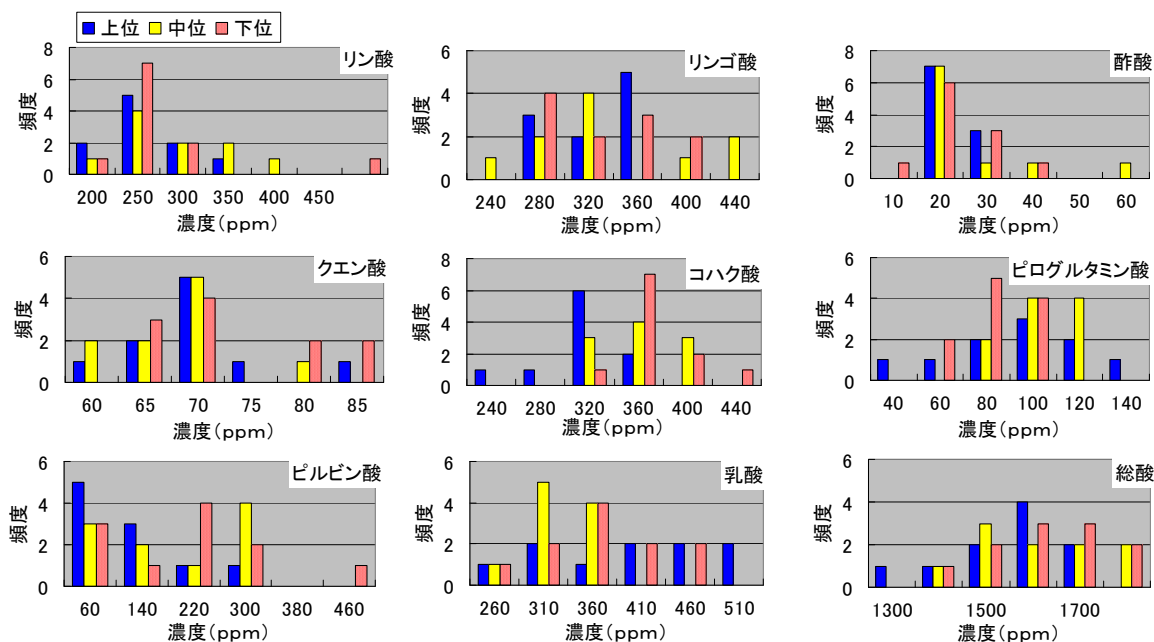


図3 H19.9.27研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

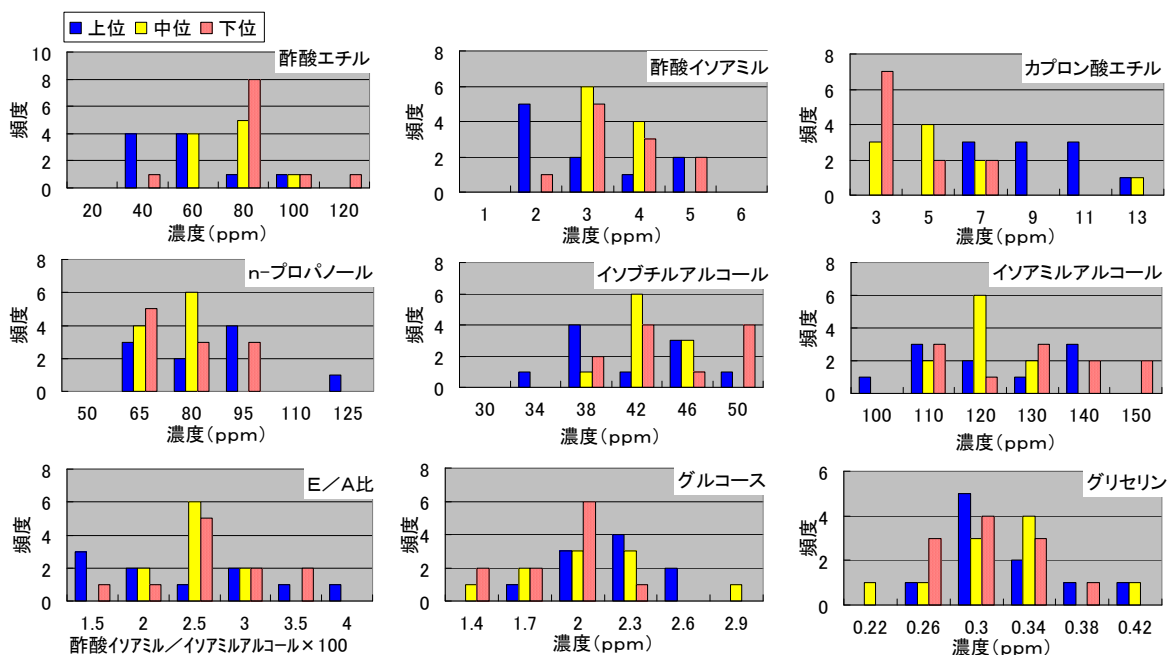


図4 H19.9.27研究会 吟醸酒 香氣成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

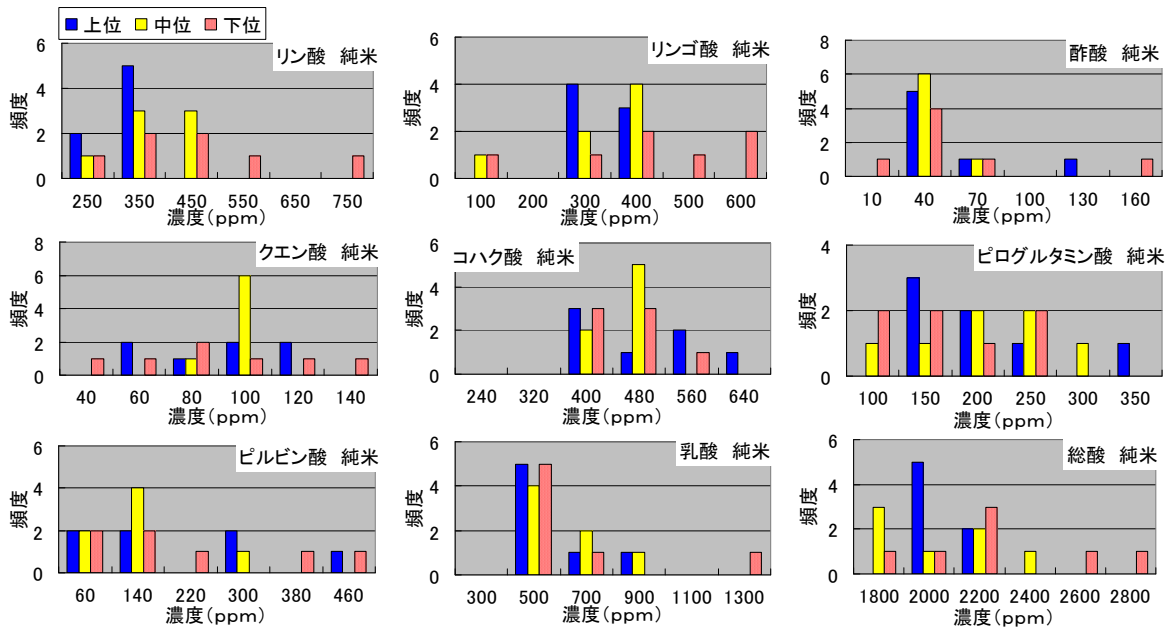


図5 H19.9.27研究会 純米酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

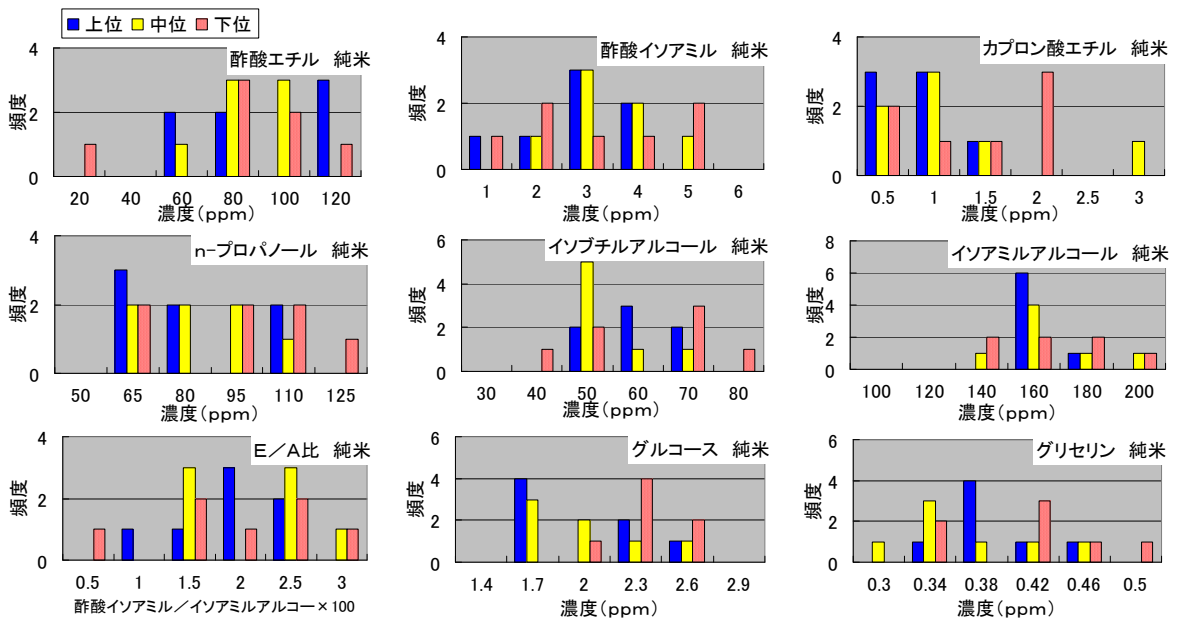


図6 H19.9.27研究会 純米酒 香気成分濃度の上位・中位・下位の度数分布

福岡吟醸酵母の開発

大場 孝宏*1 末永 光*1 一松 時生*1

Breeding of Fukuoka-ginjo sake yeast

Takahiro Oba, Hikaru Suenaga and Tokio Ichimasu

「福岡の酒」の復権を目指し、華やかな香りであるカプロン酸エチルと爽やかな酸味を示すリンゴ酸の両方を多く生産する福岡県オリジナルの吟醸酒用酵母「福岡吟醸酵母」の開発に取り組んだ。福岡県内酒造メーカーの清酒もろみから分離した183株の中から発酵試験及び清酒の小仕込試験により、カプロン酸エチル及びリンゴ酸を高生産する株、15BY16-9株を取得した。県内の酒造メーカーに協力をいただき、実規模での純米吟醸酒醸造試験（総米1t、精米歩合50%、山田錦）を行い、実用性を証明した。できた製成酒は香りが高く酸味に特徴がある酒質となった。

1 はじめに

福岡県はかつて灘、伏見に次ぐ三大酒どころといわれてきたが、現在は全国第17位にまで地位を下げている。平成18年度の福岡県の清酒生産量は前年比88.7%であり、全国平均(104.0%)を大きく下回る。さらに、5年前の生産量との比が33.0%であり、危機的状況にある（全国平均は75.8%）。現在の「福岡の酒」の知名度は全国的に低く、福岡県は「焼酎県」と思われている。このような現状を踏まえ、我々は特徴のある福岡県独自の清酒用酵母を開発し他県産清酒との差別化を図りシェアの回復につなげることで、「福岡の酒」の復権を目標にしてきた。今回、華やかな香りであるカプロン酸エチルと爽やかな酸味を示すリンゴ酸の両方を多く生産する福岡県オリジナルの吟醸酒用酵母「福岡吟醸酵母」の取得に取り組んだ。

2 実験材料及び方法

2-1 供試菌株

福岡県内酒造メーカーの清酒もろみから分離した183株を用いた。また、協会9号酵母(K-9)を対照として用いた。

2-2 発酵試験によるリンゴ酸高生産株の選抜

採取した清酒もろみを滅菌水により適宜希釈した後、YMプレート（0.3%酵母エキス、0.3%麦芽エキス、0.5%ペプトン、1%グルコース、2%寒天）に塗布し、30℃、3日間培養を行った。生育してきた株をそれぞれ30mlのYM-10培地に一白金耳接種し、20℃で3日間静置培養

後、遠心分離した上清を有機酸分析に供した。リンゴ酸の生産性の高い有望株について、30mlの麴エキス培地（ボーメ7）に一白金耳接種し、30℃、3日間静置培養後、遠心分離を行い、上清中の有機酸濃度を測定し、対照酵母よりリンゴ酸の生産量の多い株を選抜した。

2-3 清酒の小仕込試験

清酒の小仕込試験の仕込配合は総米300g、麴歩合20%、汲水歩合140%で行った（表1）。麴米には乾燥麴（徳島金長（株）製TG-50）を使用し、掛米には α 化米（徳島金長（株）製AA-50）を用いた。供試酵母は麴エキス（ボーメ7）10mlに酵母を植菌し、30℃、2日間培養後、酒母として使用した。添仕込、踊の温度は12℃、仲及び留仕込はそれぞれ9℃及び7℃で行い、1日あたり1℃温度を上昇させて最高温度を13℃とし、その後13℃一定で発酵させ、留添後、21日目に上槽した。上槽は5,000gで15分間遠心分離により行った。

表1 仕込配合

	添	仲	留	合計
総米(g)	65	75	160	300
掛米(g)	30	65	145	240
麴米(g)	35	10	15	60
汲水(ml)	80	100	240	420
酒母(ml)	10			
乳酸(ml)	0.3			

2-4 製成酒の一般成分分析

製成酒の一般成分分析は、国税庁所定分析法（第四次改正）¹⁾に従った。

*1 生物食品研究所

2-5 培養上清及び製成酒の成分分析

培養上清及び製成酒の有機酸分析は、高速液体クロマトグラフィー（島津有機酸分析システム、使用カラム：Shim-pack SCR-102H）で行った。また、香气成分の分析は、ガスクロマトグラフィー（アジレント社製、使用カラム：DB-WAX）で行った。

3 結果と考察

3-1 発酵試験によるリンゴ酸高生産株の選抜

福岡県内酒蔵の清酒もろみから取得した183株をそれぞれ30mlのYM-10培地に一白金耳接種し、20℃で3日間静置培養後、遠心分離した上清を有機酸分析に供した。対照のK-9のリンゴ酸生産量より高いリンゴ酸生産性を示した菌株として、14株が得られた（データは示していない）。取得した14株を麴エキス培地（ボーマ7）30mlに一白金耳接種し、20℃で3日間培養後、遠心分離した上清を有機酸分析に供した。結果を表2に示す。

表2 麴エキス培養上清中のリンゴ酸

菌株名	リンゴ酸 (ppm)
K-9	152
15BY7-7	160
15BY8-2	177
15BY8-5	145
15BY8-8	149
15BY8-9	138
15BY9-2	196
15BY9-3	282
15BY14-3	349
15BY14-5	266
15BY14-6	349
15BY14-7	227
15BY14-9	344
15BY16-9	235
15BY27-10	257

K-9に比べ、リンゴ酸を多く生産していた15BY9-2, 15BY9-3, 15BY14-3, 15BY14-5, 15BY14-6, 15BY14-7, 15BY14-9, 15BY16-9, 15BY27-10の9株を選抜した。

3-2 清酒の小仕込試験によるカプロン酸エチル及びリンゴ酸高生産株の選抜

3-1で選抜した株について、表1に示す仕込配合で清酒の小仕込試験を行った。K-9を対照として用いた。発酵温度は13℃であった。留添後、21日目に上槽した。選抜した9株の小仕込試験における炭酸ガス減量の経過は、K-9と比較して差がほとんど認められなかった。製成酒の主な成分は表3に示すとおりである。この結果から、リンゴ酸及びカプロン酸エチルを多量に生産する自然突然変異した株、15BY16-9株を新規な吟醸酒製造用菌株として選択した。

表3 製成酒の主な成分

菌株名	エタノール (%)	リンゴ酸 (ppm)	コハク酸 (ppm)	カプロン酸エチル (ppm)	酢酸イソamil (ppm)
K-9	18.6	363	676	1.3	5.2
15BY9-2	18.4	530	608	1.6	5.9
15BY9-3	18.2	639	460	2.0	6.0
15BY14-3	18.4	740	623	1.5	5.0
15BY14-5	18.6	701	591	1.8	5.2
15BY14-6	18.5	1074	646	1.3	4.1
15BY14-7	18.5	759	615	1.9	4.9
15BY14-9	18.9	977	693	0.9	4.3
15BY16-9	18.1	538	607	3.4	5.4
15BY27-10	18.2	393	582	2.0	4.8

3-3 実規模醸造試験

県内の酒造メーカーに協力をいただき、実規模での純米吟醸酒醸造試験（総米1t、精米歩合50%、山田錦）を行い、実用性を評価した。K-9を使用した同一条件の仕込で製造した純米吟醸酒を対照とした。できた純米吟醸酒の成分分析結果を表4に示す。

表4 製成酒の成分分析結果

	K-9	15BY16-9
エタノール (%)	17.3	17.0
日本酒度	+4	±0
酸度	1.6	2.0
アミノ酸度	1.1	1.5
イソamilアルコール (ppm)	148	151
酢酸イソamil (ppm)	2.2	2.4
カプロン酸エチル (ppm)	1.5	3.1

コハク酸 (ppm)	404	814
リンゴ酸 (ppm)	393	1312
乳酸 (ppm)	285	386
ピルビン酸 (ppm)	164	29
酢酸 (ppm)	23	40
クエン酸 (ppm)	63	133

15BY16-9を用いた製成酒は、K-9を用いたものよりよりカプロン酸エチルを2倍、リンゴ酸を3.3倍多く生産していた。15BY16-9はもろみの後半少しきれが鈍ったが、実用化の上では、それほど問題にならない程度であった。実規模での製造試験でできた吟醸酒について官能評価を行ったが、K-9で製造した吟醸酒より香りが高く酸味に特徴があり評価が高く、「福岡吟醸酵母」としての実用化が可能となった。

4 まとめ

福岡県内酒造メーカーの清酒もろみから分離した183株の中から発酵試験及び清酒の小仕込試験により、カプロン酸エチル及びリンゴ酸を高生産する株、15BY16-9株を取得した。県内の酒造メーカーに協力をいただき、実規模での純米吟醸酒醸造試験（総米1t，精米歩合50%，山田錦）を行い、実用性を証明した。できた製成酒は香りが高く酸味に特徴がある酒質となった。

5 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，日本醸造協会(1993)

福岡県大島産アカモクにおける粘性多糖類含有量の季節変動(第2報)

上田 京子*¹ 黒田 理恵子*¹ 木村 太郎*¹ 赤尾 哲之*¹

篠原 直哉*² 後川 龍男*² 深川 敦平*² 秋本 恒基*²

A Quantitative Analysis of Polysaccharides of Brown Algae Akamoku Collected off the Oshima Island (Fukuoka Prefecture) (second report)

Kyoko Ueda, Rieko Kuroda, Taro Kimura, Tetsuyuki Akao,

Naoya Shinohara, Tatsuo Ushirokawa, Atsutoshi Fukagawa and Tsuneki Akimoto

福岡県の沿岸に多く自生している褐藻アカモクは、食用として利用され始めており、近年販売実績を伸ばしている。今回、安定的にフコイタンを含む加工品を生産するために、アルギン酸、フコイタン含有量を漁場中の定点で雌雄別で評価した。結果として、アルギン酸含有量は雌雄の差、季節変化に関わらず、3.1~4.2g(湿藻体100g当たり)含まれていることが分かった。一方、フコイタンは成熟期以降に含まれ、雄株は1.0~1.7g(湿藻体100g当たり)、雌株は0.4~0.9g(湿藻体100g当たり)含み、雄株の方が多い傾向にあった。雌雄株をバランス良く収穫することで、安定した原料を得ることが出来ると分かった。アカモク加工品にはフコイタンが500~700mg程度含有し、フコイタンを豊富に含むことが明らかとなった。

1 はじめに

アカモクはヒバマタ目ホンダワラ科に属する褐藻の一種であり、日本沿岸一帯の広い地域に生息している海藻である。冬の間成長し、成長すると約10mにまで達する。東北地域では「ぎばさ」と呼ばれ、伝統的に良く食べられている海藻である。福岡県の沿岸においても多く自生しているが、福岡県では食用で利用することは一般的に行われていなかった。しかし、近年、福岡県水産海洋技術センターにおいてアカモクの収穫、加工、保存方法についての研究を行い、地元漁業者への普及を行っている。現在では県内の各漁協、支所に広がりを見せるとともに、順調に販売実績を伸ばしている。アカモク加工品の特徴としては強い粘りがあり、ポン酢や醤油などをかけ、かき混ぜて食べる「もずく」や「メカブ」と同様な市場の商品形態で道の駅等において販売されている。アカモクのねばりの成分として考えられる物質として、フコイタンやアルギン酸がある。フコイタンはフコースを主な構成糖とした硫酸化多糖の1つであり、その水溶液は高い粘性を示すことが知られている。また、アルギン酸は海藻の構成糖として知られており、増粘多糖としてアイスクリームなどの加工食品に多く用いられている。また、フコ

イタンは抗血液凝固作用¹⁾、コレステロール低下²⁾、抗腫瘍効果³⁾、アルギン酸は血圧低下作用、整腸作用^{4,5)}など、様々な機能を有する可能性が多く報告されている。我々は前報において、アカモクの生殖器床の出現に伴い、フコイタン含有量が急増することと、アルギン酸は成長のステージに関わりなく、ほぼ一定に含まれていること^{6,7)}、また、生殖器床について詳細に調べた結果、生殖器床にほとんどのフコイタンが含まれていることについて報告を行った⁸⁾。アカモクは雌雄により生殖器床の形態が大きく異なることから、フコイタンの含有量が雌雄株で異なる可能性がある。そこで、本報では、安定的にフコイタンを含むアカモク加工品を生産するために、漁場中でのアカモクの雌雄に着目し、フコイタン、アルギン酸含有量を雌株、雌株に分けて、定点における季節変動を調べた。また、加工におけるフコイタン含有量の変化を調べるため、アカモク加工品に含まれるフコイタン含有量を測定した。次に、アカモクの特徴を知るために、フコイタンを多く含むとされるモズク類の海藻と、フコイタン含有量を比較した。

2 試料および実験方法

2-1 試料

アカモクは福岡県宗像市大島松ヶ下沖水深3mの定点で2005年2月14日から2005年5月11日の間に採取したも

*1 生物食品研究所

*2 福岡県水産海洋技術センター

のを用いた。雌雄の判別は、生殖器床と呼ばれる配偶子を放出する器官で決定される。生殖器床が長くて細いものが雄株、短くて太いものが雌株である(図1)。試料として雌雄が判定できない時期には20個体、生殖器床を有する雌雄の区別が判定出来る時期には雌雄それぞれ10個体を採取した。

また、比較としたモズクは福岡県志摩町産フトモズク(*Tinocladia crassa*)、福岡県糸島町産モズク(*Nemacystus decipiens*)、沖縄県久米島産オキナワモズク(*Cladosiphon okamuranus*)の3種類をそれぞれ1個体ずつ調べた。

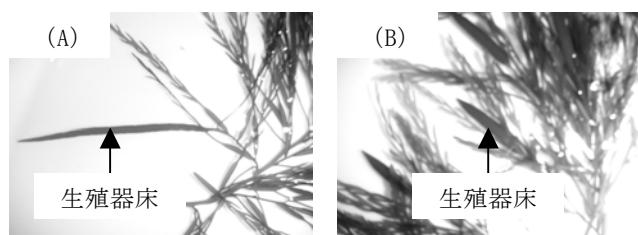


図1 アカモクの生殖器床：アカモク雄株(A)、アカモク雌株(B)

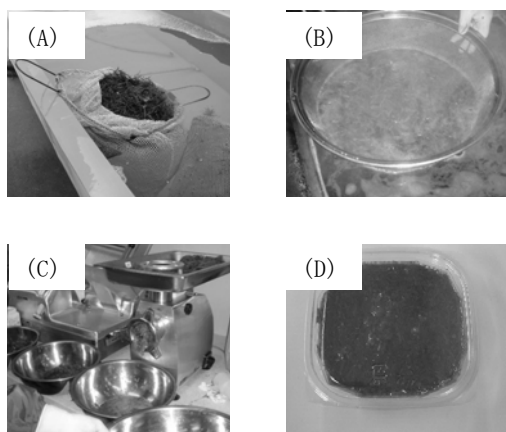


図2 アカモク加工工程：収穫されたアカモク(A)、茹工程(B)、ミンチ工程(C) 及びアカモク加工品(D)

2-2 試料の前処理

採取したアカモクの上部2/3を切り取り、凍結乾燥を行い、粉砕器で粉末化した。モズク類は凍結乾燥し、粉砕した。

2-3 加工品試料作製方法

実際の加工現場では、採取してきたアカモクの異物を水洗いによって、除去した後、薄めた海水(海水：水=2:1)で軽く茹で、水で冷却し、ざるに上げる。水気を切ったアカモクは、ミートチョッパーでミンチ状に裁断した後、パック詰めにする(図2)。今回、これに準じた方法で、採取したサンプルを加工し、分析を行った。

2-4 フコイダン及びアルギン酸の抽出方法

前報^{6,7)}と同様に抽出を行った。

2-5 フコイダンの糖組成分析

精製したフコイダン1mgを蒸留水(100 μ l)に溶解し、トリフルオロ酢酸(200 μ l)を加え、100 $^{\circ}$ Cで3時間加水分解を行った。サンプルを減圧乾燥し、70%アセトニトリルに再溶解したものを測定試料とした。高速液体クロマトグラフにて分析を行い、フコース、グルコース、キシロースの構成糖比を調べた。

2-6 ウロン酸、硫酸基の定量

ウロン酸はカルバゾール硫酸改変法によって定量した⁹⁾。標品はガラクトuron酸を用いた。また、硫酸基はDodgson Price法により定量した¹⁰⁾。

3 結果と考察

3-1 アカモクのフコイダン含有量

アカモクの雌雄株についてフコイダン含有量の季節変化を図3に示す。但し、2月14日採取サンプルは生殖器床を有していない株と有していても雌雄の区別が判定できない株であったため、雌雄の区別を行わず、未分化とした。2月28日以降は雌雄の判別が可能となり、雄株、雌株を分けて分析を行った。未分化の段階においては、フコイダンがほとんど含まれていなかったが、2月28日以降は多く含まれており、雌雄株ともに変動が見られた。また、4月21日採取サンプルを除き、雄株のフコイダン含有量が多い傾向にあること、雄株のフコイダン含有量が最大になる時期(3月28日)と雌株のフコイダン含有量が最大になる時期(4月21日)は約1ヶ月ずれる傾向にあることも明らかとなった。以上の結果により、原藻の雌雄株の違い、季節によるフコイダン量の変動が大きいことが分かった。そこで、雌雄株を平均的に収穫することにより、期間を通じて、フコイダン量のばらつきを少なくすることが可能になると考えられる。

3-2 アカモクのアルギン酸含有量

アカモクの各採取日におけるアルギン酸含有量の変化を図4に示す。アルギン酸は、未分化、雄株、雌株、季節に問わず、3.1~4.2g（湿藻体100g当たり）であり、ほぼ同様の含有量であった。アルギン酸を常に一定量含む原藻が収穫できることが分かった。

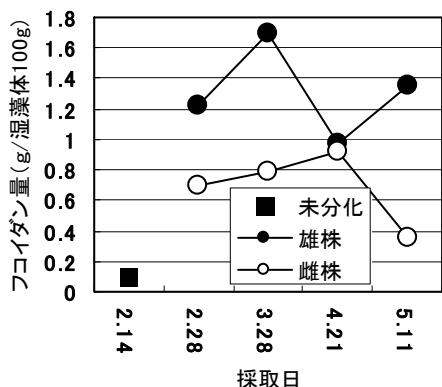


図3 フコイダン含有量の季節変化

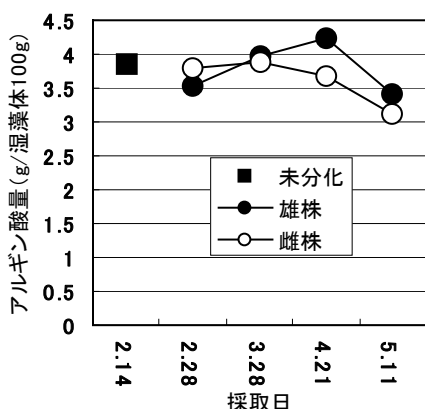


図4 アルギン酸含有量の季節変化



図5 加工時に出る粘性の高い液体

3-3 アカモク加工品中に含まれるフコイダン含有量

アカモクの加工現場において、湯通し工程中に粘性の高い液体が副産物として出来る（図5）。この液体にフコイダンが流出している可能性があるため、アカモク加工品中に含まれるフコイダン量を測定した。結果を図6に示す。今回の結果より、加工品中に含まれる

フコイタン量は500mg~700mg程度であり、原藻と比較して、加工品は7~5割のフコイタンを保持していることが明らかとなった。さらに加工条件を検討することにより、フコイタンをより多く保持したアカモク加工品を生産することが可能になるかもしれない。

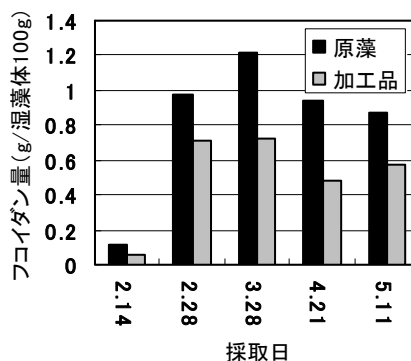


図6 加工品中のフコイタン量

3-4 アカモクとモズク類とのフコイタン含有量の比較

モズク類原藻とアカモクの原藻についてフコイタン含有量を比較した。その結果を図7に示す。アカモクについては、商品として用いる2/28以降の平均を記載した。今回のデータでは、アカモクは他のモズク類よりもフコイタンを多く含むことが示された。モズク類については1試料のみの分析であるため、さらなる解析が必要ではあるものの、アカモクにも同様にフコイタンが含まれていることが明らかとなった。

3-5 アカモク、モズク類の精製フコイタンの化学組成

海藻種・季節によって含まれるフコイタンの組成が異なることが知られている。そこで、モズク類、及びアカモクのフコイタンについて化学組成の検討を行った結果を表1、表2に示す。ここではデータを示していないが、アカモクについては季節を通じて、また雌雄間での化学組成に変動はあまり見られなかった。モズクについては、品種間の差があることが明らかとなり、特にオキナワモズクは、ウロン酸が、多く含まれていることが分かった。硫酸基については、アカモク、オキナワモズクと比較して、フトモズク、モズクの方が高いことが分かった。フコイタンの機能性については、その化学組成により異なるとの報告¹⁾があり、アカモクのフコイタンについても他の海藻と異なる機能を有する可能性がある。フコイタンの組成と機能性については、さらなる研究が待たれる。

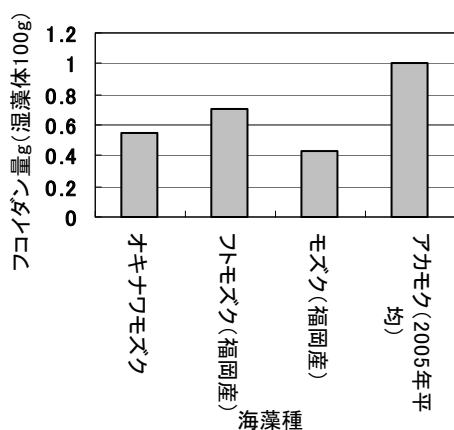


図7 フコイダン含有量の比較

表1 精製フコイダン中のウロン酸，硫酸基含有量

サンプル	フコイダン中の含量	
	ウロン酸/%	硫酸基/%
オキナワモズク	15.9	26.9
フトモズク (福岡産)	4.3	32.9
モズク (福岡産)	2.4	36.4
アカモク (2005年平均)	2.9	28.6

4 まとめ

安定的にフコイダンを含むアカモク加工品を生産するために、雄株、雌株に分けて、定点におけるアルギン酸、フコイダン含有量の季節変動を調べた。アルギン酸は、雌雄、季節ともに含有量の差は見られなかった。一方、フコイダン含有量は、雄株が雌株よりも多い傾向があった。以上の結果から、雌雄株をバランス良く収穫することで安定した原料が得られることが分かった。また、アカモク加工品にはフコイダンが500～700mg程度含まれていることを明らかにした。アカモクはフコイダンを多く含む食材の1つとして、普及することが期待される。また、原藻と比較して、加工によって3～5割フコイダンが減少することが明らかとなった。この結果より、加工方法を検討することにより、フコイダンをより多く含む加工品を生産できることが分かった。また、フコイダンを含む加工副産物についても再利用の検討が必要である。

表2 精製フコイダンの糖組成

サンプル	糖組成		
	フコース : キシロース :		
	グルコース		
オキナワモズク	1.00	0.06	0.30
フトモズク (福岡産)	1.00	0.03	0.11
モズク (福岡産)	1.00	0.08	0.00
アカモク (2005年平均)	1.00	0.02	0.01

5 参考文献

- 1) 酒井武，加藤郁之進：化学と工業，Vol. 58, pp. 580-582 (2005)
- 2) 上原めぐみ，田幸正邦，川島由次，福永隆生，尚弘子，知念功，本郷富士弥：応用糖質化学，Vol. 43, pp. 149-153 (1996)
- 3) 松田太一，佐々木甚一，栗原秀幸，波田野六男，高橋是太郎：北大水産彙報，Vol. 56, pp. 75-86 (2005)
- 4) 山田信夫：海藻利用の化学，pp. 90-104, 成山堂 (2001)
- 5) 浅岡力：New Food Industry, Vol. 43, pp. 1319 (2001)
- 6) 上田京子，木村太郎，黒田理恵子，赤尾哲之，篠原直哉，後川龍男，深川敦平，秋本恒基：福岡県工業技術センター研究報告，No. 17, pp. 31-34 (2007)
- 7) 木村太郎，上田京子，黒田理恵子，赤尾哲之，篠原直哉，後川龍男，深川敦平，秋本恒基：日水誌，Vol. 73, pp. 739-744 (2007)
- 8) 黒田理恵子，上田京子，木村太郎，赤尾哲之，篠原直哉，後川龍男，深川敦平，秋本恒基：日水誌，Vol. 74, pp. 166-170 (2008)
- 9) 福井作蔵：生物化学実験法 I 還元糖の定量法，pp. 62-64, 学会出版センター (1990)
- 10) Dodgson K. S., Price R. G.: Biochem. J., Vol. 84, pp. 106-110 (1962)
- 11) Schaeffer DJ, Krylov VS.: Ecotoxicol. Environ. Saf., Vol. 45, pp. 208-227 (2000)

ナノ繊維を用いた細胞の組織化に関する検討

山口 哲^{*1} 境 慎司^{*2} 渡邊 理恵^{*3} 多羅尾 隆^{*3} 川上 幸衛^{*2}

Development of Electro-spun nanofiber for cell culture engineering

Tetsu Yamaguchi, Shinji Sakai, Rie WATANABE, Takashi TARAO, and Koei Kawakami

近年,多くの分野においてエレクトロスピンングナノファイバー不織布の応用可能性に関する研究が行われている。本研究では,3次元的に細胞を培養可能な担体の開発を目的とし,各素材からなるエレクトロスピンングナノファイバー不織布を作製,その上でヒト株化肝細胞HepG2を培養し,細胞増殖能や細胞機能を評価した。その結果,セルロースアセテート,ポリアクリロニトリル,シリカのそれぞれ異なる成分からなるエレクトロスピンングナノファイバー不織布上で旺盛な細胞増殖能が見られ,一部素材では不織布全体を細胞が覆うなど特異的な現象が見られたことから,エレクトロスピンング法を用いて作製されたナノファイバー不織布は,細胞培養担体として有用可能性が示された。

1 はじめに

近年,ナノオーダーレベルの繊維を作製可能なエレクトロスピンング法が注目されている¹⁾。エレクトロスピンング法とは,原料となる溶液をシリンジから射出させ,同時に高電圧を印加し,溶媒を蒸発させることで繊維を作製するという原理である。本方法は,従来法と比較すると簡便かつ常温・常圧で紡糸が可能なこと,溶媒を用いて可溶な素材であれば繊維化できることなどの特徴から,その応用可能性について多くの研究が行われている²⁻⁵⁾。エレクトロスピンング法を用いて作製される不織布の特徴を以下に示す。①直径50nm~1 μ mのナノファイバーからなる繊維集合体である ②繊維が細いため表面積の増大が期待される ③不織布の単位体積当たりに繊維が占める割合(空隙率)が90%以上である 等の特徴を有している。

一方で,生体由来の一部の動物細胞は,従来の2次元的な培養ではなく,3次元的に培養すると,細胞の増殖性・機能が向上するという特徴がある。この特徴を応用し,再生医療用や有用タンパク質生産および各種分析ツールの開発などの研究が数多く行われている。この細胞を3次元的に培養するためには,細胞の支持体となる「細胞培養担体(スカффールド)」と呼ばれる生体材料が必要不可欠であり,機能性を有した細胞培養担体の開発が切望されている。

本研究では,各素材からなるエレクトロスピンング

ナノファイバー不織布を作製し,その不織布上でヒト株化肝細胞HepG2を培養した。さらに,細胞と不織布との接着性,細胞増殖性および細胞機能の推移を評価することで,本不織布の細胞培養担体開発への応用可能性を検討することを目的とした。

2 研究・実験方法

2-1 ナノファイバー不織布の作製

本検討では,ポリウレタン(PU),ポリビニルアルコール(PVA),シリカ(Si),セルロースアセテート(CA),ポリアクリロニトリル(PAN)の5種類の素材からなるエレクトロスピンングナノファイバー不織布を試作した。

2-1-1 PU 不織布の作製

PU不織布の作製は,PU粉末をN,N-ジメチルフォルムアミド(DMF)に18wt%加熱溶解させた。その後,0.2ml/minで溶液を射出しながら18kVの電圧を印加して不織布を作製した。

2-1-2 PVA 不織布の作製

PVA不織布は,蒸留水に6~14wt%となるようにPVA粉末を溶解し,24kVの電圧を印加してナノファイバー不織布を作製した。その後,細胞培養用として150°C30分の加熱処理を施し水不溶性を付加させた。

2-1-3 Si 不織布の作製

Si不織布は,テトラエトキシシラン(TEOS),エタノール,精製水,塩化水素をそれぞれ1:2:2:0.01のモル比にて混合後,80°C30分加熱して加水分解を促進させた⁶⁾。得られたゾルを-4°Cで冷却後,0.2ml/minの射出を行いながら10kVの電圧を印加させることで不織布を作

*1 生物食品研究所

*2 九州大学大学院工学研究院化学工学部門

*3 日本バイリーン(株) 研究所

製, 常温乾燥を行った。

2-1-4 CA 不織布の作製

CA不織布は, CA粉末をアセトンに6~12wt%になるよう溶解させ, 8kVの電圧を印加して不織布を作製した。

2-1-5 PAN 不織布の作製

PAN不織布はDMFに10.5wt%となるようホモPAN粉末を溶解し, 8kVの電圧を印加して不織布を作製した。

2-2 細胞培養

2-2-1 各不織布の細胞前処理

各素材で作製した不織布は, 1cm²四方, 厚み400 μmに細切し, 蒸留水にて洗浄した。SiおよびCAはオートクレーブ処理を施し, PU, PAN, PVA不織布は70%アルコール滅菌を施した。各不織布片を24wellプレートに移し, 培養操作を行った。

2-2-2 細胞培養条件

24wellプレートにヒト株化肝細胞HepG2を, 5×10⁵cells/mlの濃度で各ウェルに播種した。培養培地にはWilliams's MediumEに10%FBSおよび75 μg/mlペニシリン, 50 μg/mlストレプトマイシン, 1mM NH₄Clを添加した培地を用い, 37°C5%CO₂雰囲気下で1日おきに培養培地交換を行い, 2週間の培養を行った。

2-2-3 細胞数・細胞機能評価

培養期間における細胞数は, クエン酸-クリスタルバイオレット溶液を用いて測定した。また, 肝特異機能の指標である培地中のアンモニア濃度およびアルブミン濃度を, それぞれアンモニアテストワコーおよびALBWELL IIを用いて分析した。

2-2-4 各不織布上の細胞形態

細胞培養前および後の各不織布は, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。走査型電子顕微鏡観察では, 2.5%グルタルアルデヒド溶液固定後, 洗浄し, 上昇系エタノールを用いて脱水, 低温真空乾燥を行った。乾燥したサンプルはイオンスパッタ装置を用いてPt-Pd蒸着を行った。

3 結果と考察

3-1 各素材ナノファイバー不織布の作製

3-1-1 エレクトロスピンニング

エレクトロスピンニング法は, 前述のとおり原材料を溶解させ, 電圧を印加させる手法である。そのため, 素材の分子量, 溶媒, 溶液濃度, 印加電圧, 射出速度の各パラメータが繊維径および目付等に大きな影響を与えて

いると考えられる。そこで, パラメータ毎に条件を設定し, 最適なエレクトロスピンニング条件を検討した。

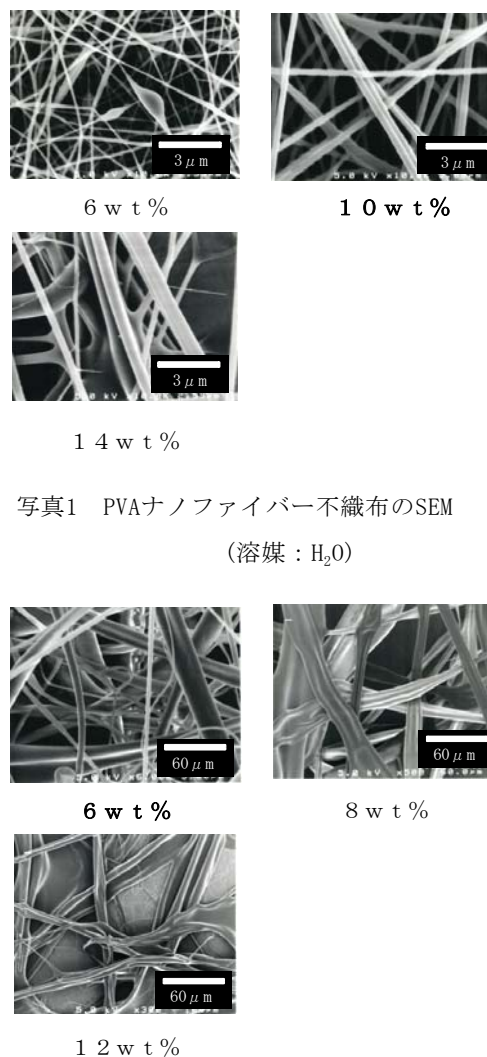


写真1 PVAナノファイバー不織布のSEM
(溶媒: H₂O)

写真2 CAナノファイバー不織布のSEM
(溶媒: アセトン)

一例としてPVAおよびCAのエレクトロスピンニングナノファイバー不織布のSEM写真を写真1及び2に示す。PVAは溶媒としてH₂Oを用いることが可能な素材である。写真1に示すとおり, PVA粉末の分子量にも依存するが, 分子量・印加電圧・射出速度を一定にして溶液濃度に各条件を設定して紡糸した場合, 溶液濃度は10wt%前後で均一なナノファイバーの作製が可能となった。低濃度の場合は液滴が部分的に発生しており, 他研究者の報告では, 紡糸条件次第でエレクトロスピンニング法からナノ粒子の作製が可能である。対照的に高濃度のPVA溶液を用いた場合, 作製されたファイバーは, 径が1 μm以上であり, また, 単一の繊維の集合体ではなく, 枝分れしているファイバーが観察された。

エレクトロスピンニングは、射出された溶液に電子が蓄積され、ある一定量になると表面張力により蒸発・分散される。この瞬間にナノレベルの繊維集合体が作製可能となると言われている¹⁾。そのため、PVAの場合、一定電圧印加条件の下で溶液濃度を低くすると、溶媒の蒸発が不十分となるため、液滴の発生率が向上する。また、濃度を増加させると溶媒の蒸発が瞬時に起こり、ナノファイバー化するまでには至らない傾向が見られた。

一方で、CAの場合も同様の傾向が見られた。溶媒はアセトンを用い、PVA時と同様の条件に設定して紡糸した。濃度を上昇させると共に単一ファイバーになりにくく、ファイバー化可能な溶液濃度は6wt%以下の濃度であった。PVAの10wt%と比較してCAの6wt%以下で紡糸可能であるという知見は、PVAとCAの分子量および溶媒の融点異なることが影響を及ぼしていると考えられる。

3-1-2 各素材ナノファイバー紡糸結果

写真3に各素材からなるエレクトロスピンニングナノファイバー不織布のSEM写真を示す。前項に示す通り、エレクトロスピンニング法にて紡糸する際の各条件を最適化することにより、繊維径が50nm~500nmのナノファイバー不織布を作製した。本不織布を用いて、細胞培養による評価を行った。

3-2 各素材ナノファイバー不織布の細胞接着能

本研究では、HepG2細胞を播種した1日後に、ナノファイバー不織布上の細胞数を計測することで細胞接着能の評価を行った。

細胞接着能評価では、Siナノファイバー不織布が最高値を示し、PVAナノファイバー不織布では細胞接着が全く見られなかった(図1)。各素材の官能基を見ると、特にPVAおよびSiナノファイバー不織布との比較で著しい差が見られており、水酸基を表面に有するナノファイバー不織布ほど細胞接着率が低下する傾向が見られるのではないかと予測される。細胞外マトリクスなどのタンパク質は、疎水面に吸着しやすいと言われているため、水酸基の有無によるファイバー表面の親疎水性が、細胞とファイバーとの接着率に影響を与えていることが示唆された。

3-3 細胞増殖能および細胞機能の比較

各素材からなるナノファイバー不織布上でのHepG2細胞増殖能および細胞機能の比較を図2, 3および4に示

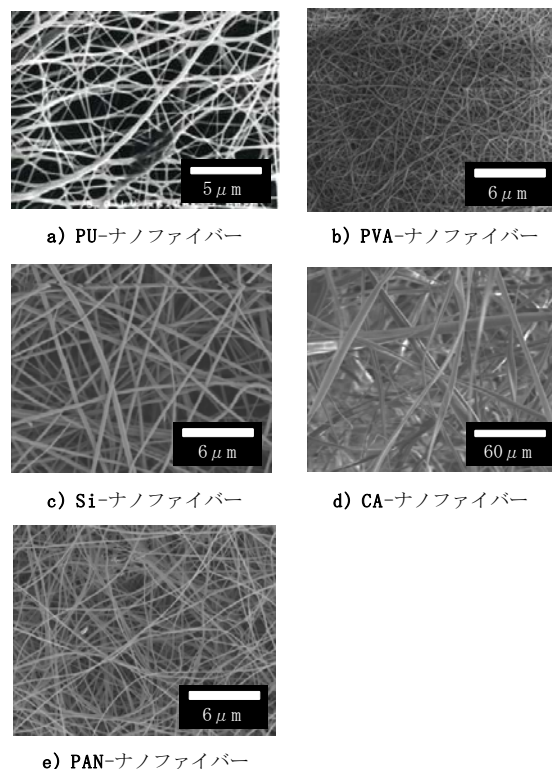


写真3 各素材ナノファイバー不織布のSEM

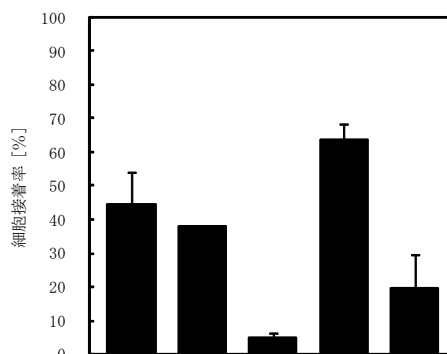


図1 細胞接着能の比較
(シンボルは、左からCA, PU, PVA, Si, PAN)

す。細胞増殖能および細胞機能の比較ともにSiナノファイバー不織布が他の素材と比較すると最高値を示した結果が得られた。また、CA不織布に関してはSi不織布には及ばないものの、PUやその他素材の不織布よりも優位に高い値を示していた。

3-4 細胞形態

写真4に14日培養後の各素材ナノファイバー上のHepG2細胞SEM形態写真を示す。PU, Si, CA各不織布上でHepG2細胞は繊維上で増殖し、不織布全体を覆っていた。

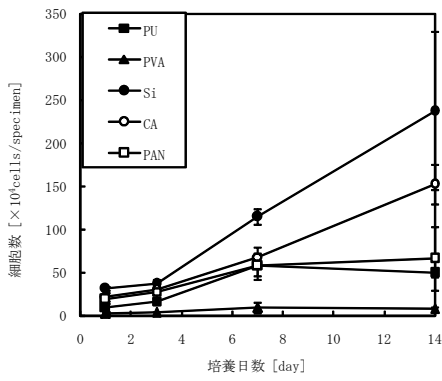


図2 細胞増殖能の比較

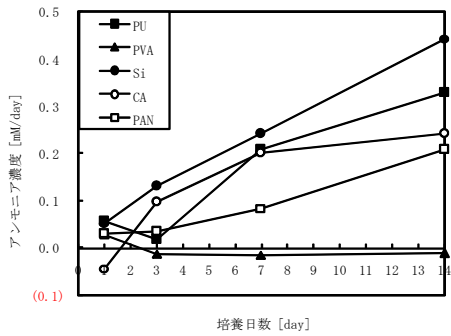


図3 細胞機能の比較

(アンモニア除去能)

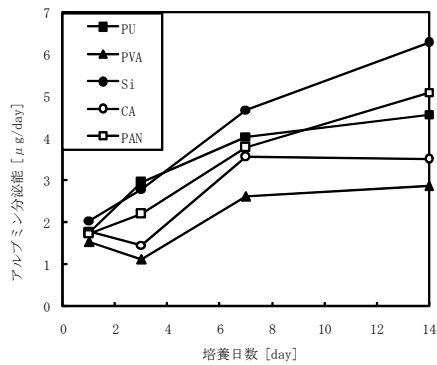


図4 細胞機能の比較

(アルブミン分泌能)

ナノファイバー不織布は、空隙率が90%以上である。そのため、細胞への物質透過性が向上し、更に細胞増殖可能空間が極めて大きい不織布上で細胞が増殖したため、このような現象が見られたものと考えられる。

4 まとめ

本検討により、エレクトロスピンニング法を用いたナノファイバー不織布上でも、素材の検討によりHepG2細胞の増殖性および細胞機能の向上が見られた。これらの結果から、本不織布は3次元培養用細胞培養担体開発に有用である可能性が高いと判断された。

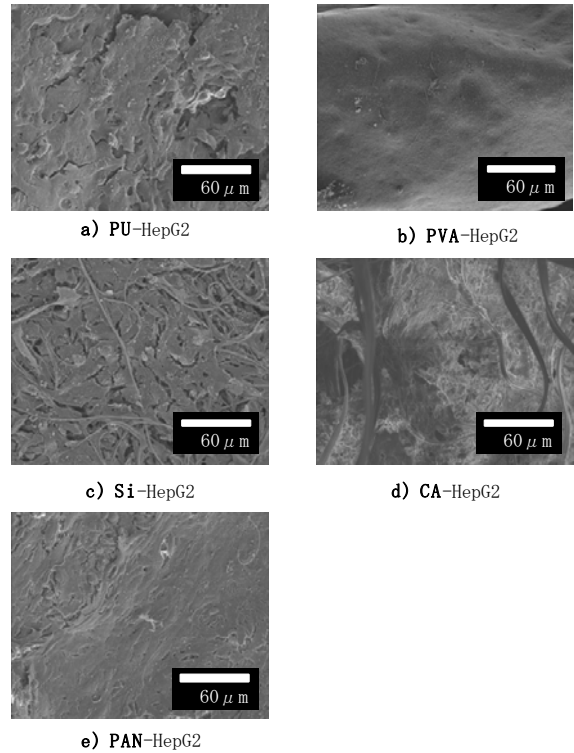


写真4 培養後の各ファイバー不織布のSEM

そこで、今後ファイバー表面特性の解析および成長因子・細胞分化因子等を導入した機能性ナノファイバー細胞培養担体に関する検討を行う予定である。

5 参考文献

- 1) Formahals, A. : US Patent, 1975504, (1934)
- 2) Schnell, E. *et. al.* : Biomaterials, Vol. 28, p. 3012 (2007)
- 3) Li, W.-J. *et al.* : J. Biomed. Mater. Res., Vol. 67A, p. 1105 (2003)
- 4) Chew, S. Y. *et. al.* : Biomaterials, Vol. 29, p. 653 (2007)
- 5) Bin, D., *et. al.* : Eur. Poly. J., Vol. 42, p. 2013 (2006)
- 6) Choi, S. S. *et al.* : J. Mater. Sci. Lett., Vol. 22, p. 891 (2003)

人間工学に配慮した自動車用シート素材の開発(1)

—シート着座時の圧力分布特性について—

石川 弘之*1 本 明子*1 西村 博之*1

The Development of the Seat Material for the Car in Consideration of the Ergonomic Technique

- The Characteristics of the Pressure Distribution while Sitting -

Hiroyuki Ishikawa, Akiko Moto and Hiroyuki Nishimura

本研究は、シート着座時の圧力分布の特性を検証し、優れた座り心地を有するパッドの設計条件を抽出することを目的とした。座り心地の人間工学的手法の確立を目的とし、3種類のシートを用いた安静状態でのシートの座り心地評価実験を行った。主観評価項目の因子分析の結果、大腿部や臀部のフィット感やサポート性、軟らかさといった項目が、シートを評価する上での評価項目として有効であることが分かり、それを裏付ける体圧データを確認した。また、ドライビングシミュレータで実験を行い運転操作時のシートの体圧分布を測定した結果、大腿部接触部位における荷重の左右差と、坐骨結節部における荷重の集中が認められた。

1 はじめに

各自動車メーカーから多種多様な車が開発される中、車内の快適性はどの車においても普遍的に求められる基本的性能であり、シートに関しては長時間のドライブでも疲れの少ないシートの開発が要求されている。上籾¹⁾は、シートの断面構造が、3つの層（上層:表皮布層、中間層:パッド層、下層:フレーム層）から構成されることに着目し、パッド層の性能は体圧分布試験を用いて評価されると報告している。八田ら²⁾は、シートの性能を決める最重要要因はクッション性能であるとして、パッド層とフレーム層の組み合わせによって生じるクッション性能の嗜好調査を行った。これらのクッション性能やサポート性能は、いずれもシートの良し悪しを決定する性能であるとともに座り心地に関わる重要な要因である。一方、シートの開発現場においては従来、シートの評価は座り心地の評価に長けた熟練パネルの官能評価によって行われていたため、客観的な評価指標や設計指針が整備されていないのが現状であり³⁾、これはシートを構成するウレタンフォームのメーカーにおいても同様であると考えられる。よって、ウレタンフォームの物理的特性と座り心地との関連を人間工学的手法を用いて検証する。

現在、座り心地を向上させる手法として、圧縮特性の異なる素材を積層する方法が一般的であるが、製造

コストが高くなるため高価格帯の車種のシートにのみ用いられている。より幅広い車種のシートの座り心地を向上させるためには、極力シンプルな構造でそれを実現するのが望ましい。また、シートは座と背の両サイドの部位が走行時の揺れや振動に対して身体をサポートする役割を持ち、座と背が接触する面積が最も大きい中央部位が身体の荷重の集中を防ぐ役割を担っている。しかし、両サイドの部位と中央部位は各々の部位において、ウレタンフォームは全面が均一な圧縮特性であるのが一般的である。そこで本研究では、シートを構成するパッド（座面）に着目し、運転操作時における身体の動きを検証することで、パッド内の身体が接触する部位毎に最適な圧縮特性を見出し、優れた座り心地を有するパッドの設計条件を抽出することを目的とした。ここでは、安静状態でのシートの座り心地評価実験（実験Ⅰ）と、簡易的なドライビングシミュレータ（以下シミュレータ）を用いた座り心地評価実験（実験Ⅱ）の結果を報告する。

2 研究、実験方法

2-1 方法(実験Ⅰ)

被験者はシートに30分間安静状態で着座した。測定項目は、主観評価と体圧分布とした。体圧分布測定は30分間の着座中に連続して30秒毎に行い、測定箇所は背の接触するバックレスト部とパッド部とした。主観評価は、シートの座り心地に関する23項目について着

*1 インテリア研究所

座終了後に評価した。実験に用いたシートは、市販されている自動車の前席シート3種類とした(図1)。被験者は主観評価の測定は男性9名、女性1名の計10名とし、体圧分布の測定は男性4名、女性1名の計5名とした。これらの測定項目をもとに、シートの座り心地への寄与の大きい評価項目と、客観的な裏づけとなる体圧データとの関連を検証した。



シートL シートG シートR
図1 実験に用いたシート

2-2 方法(実験Ⅱ)

被験者はシートに30分間着座した状態で、シミュレータでの運転操作をおこなった(図2)。シミュレータは、SONY製PlayStation2を用いて、ゲームソフトウェアのGranTurismo3をロジテック製ハンドル及びアクセルペダル、ブレーキペダル(以下ペダル)で、被験者前方に位置するスクリーンに投影される走行路を模擬的に運転するものである。ハンドルとペダルの位置は固定し、バックレスト角度、シート高さ及び、ハンドル・ペダルとの前後方向の位置は被験者の好みの位置に設定した(図3)。実験に用いたシートは、実験Ⅰと同じ3種類とした。測定項目は体圧分布とし、測定方法は実験Ⅰと同様とした。被験者は男性4名、女性8名の計12名とした。体圧分布の測定データをもとに、ハンドルとペダルの操作に伴う身体の動きの、体圧分布データへの影響を検証した。



図2 自動車運転シミュレータ実験の様子

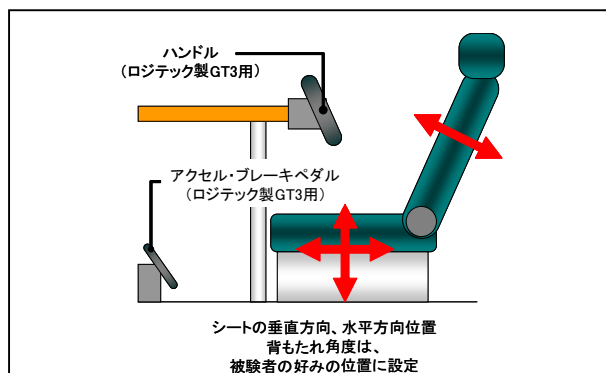


図3 自動車運転シミュレータ概要

3 結果と考察

3-1 座り心地を評価する主観項目について(実験Ⅰ)

座り心地を評価する項目について、因子分析による項目間の関連を検証した。その結果、大腿部や臀部のフィット感やサポート性、軟らかさといった項目が、シートを評価する上での評価項目として有効であることが判明した(表1)。解析結果の詳細は、別報「人間工学に配慮した自動車用シート素材の開発-自動車シートのイメージ評価-」にて報告する。

表1 因子分析結果(因子1)

	因子1
臀部のフィット感	0.869
臀部のサポート性	0.810
大腿部のサポート性	0.807
ホールド感	0.776
フィット感	0.774
スポーティー感	0.732
軟らかさ	-0.582
固有値	7.336
寄与率 (%)	32.0
累積寄与率 (%)	32.0

3-2 主観項目と体圧分布の関連について(実験Ⅱ)

因子分析の結果を裏付ける客観的なデータを抽出するべく、大腿部外側が接触するパッドのサイド部の体圧分布を解析した。その結果、大腿部のサポート性が高く、フィット感があると評価されたシートRの荷重値が他の2種と比して大きい傾向がみられた(図4)。大腿部外側がパッドのサイド部に接触することで、その存在を認識することは、シートのサポート性とフィット感への評価に関与すると考えられる。また、着座直後と着座30分後の臀部が接触する部位の体圧分布の荷重値の差を算出した結果、軟らかいと評価されたシートLが、他の2種と比して差が大きい傾向がみられた(図5)。

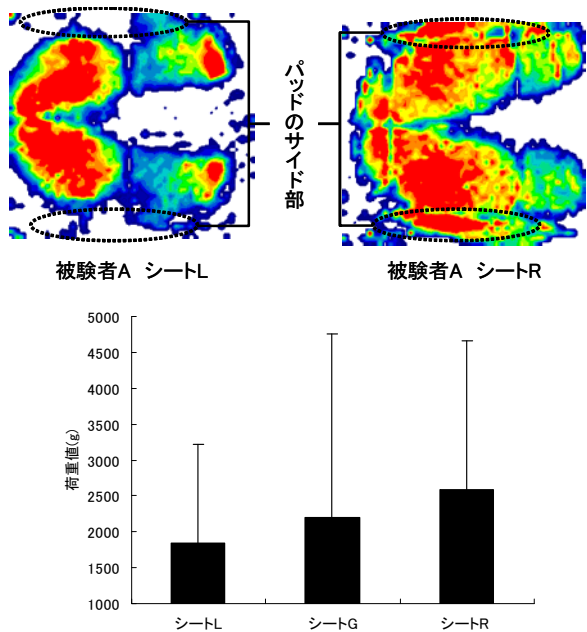


図4 パッドのサイド部の荷重値の比較

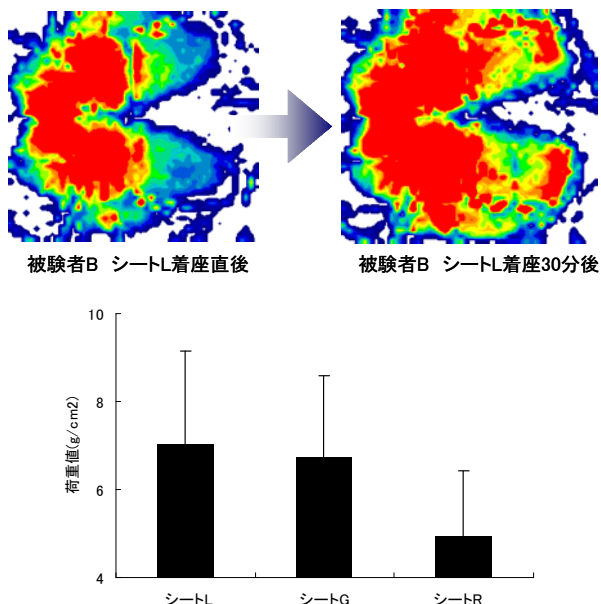


図5 看座直後と看座30分後の荷重値の差の比較

反発性の低いウレタンフォームは、ゆっくりと時間をかけて沈み込む特性を持つ。よって、体圧分布の荷重値の差の結果は、反発性の低いシート素材の物理的特性を裏付けるものであると考えられる。これらより、主観評価項目の有効性を裏付けることができたと考えられる。

3-3 身体の動きと体圧分布の関連について(実験Ⅱ)

シミュレータでのハンドルやペダル操作に伴う身体の動きが体圧分布の荷重値にどのように影響するかを検証した。その結果、左大腿部が接触する部位の荷重値は変動が小さく、右大腿部のそれは変動が大きかつ

た(図6)。また、一般的に身体の動きが少ない着座時において荷重が集中する坐骨結節部において、荷重の集中が認められた(図7)。

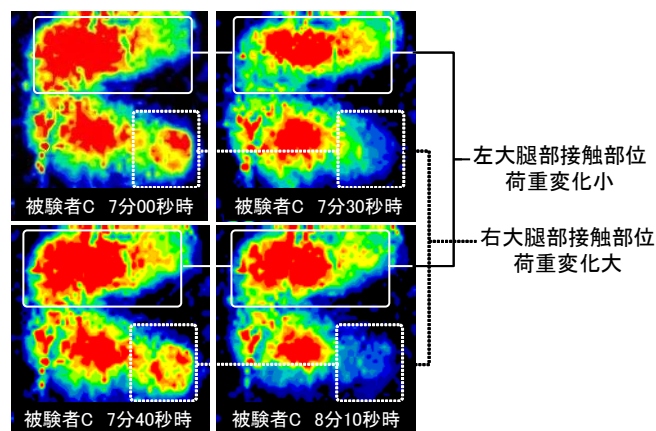


図6 被験者CのシートG着座時の体圧分布の特徴

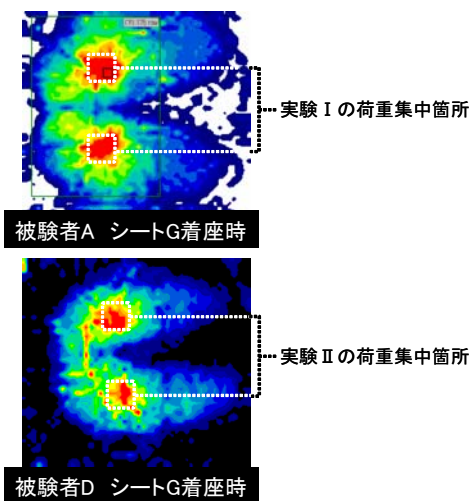


図7 被験者A, DのシートG着座時の体圧分布の特徴

被験者には、実験中左足は動かさず、右足のみでペダル操作するよう指示していた。これにより、左右大腿部接触部位での差がみられたと考えられる。また、坐骨結節部においては、運転操作に伴う身体の動きの荷重変化への影響が少ないと思われる。このことより、パッドにおいて坐骨結節部と左大腿部が接触する部位は荷重の集中を低減させる機能を持たせることが、座り心地の向上へ寄与する設計条件の一つとなると考えられる。

4 まとめ

本年度の研究では、運転操作に伴う身体の動きの体圧分布への影響の検証を行い、人間工学的に座り心地に優れたパッドの設計条件を抽出することを目的とし

た。実施した実験により得られた知見は以下の通りである。

- 1) 臀部や大腿部のフィット感、ホールド感、シートの軟らかさといった主観評価項目が、シートの特性を評価する上で寄与が大きい項目であることが分かった。また、これらの主観評価項目に関連性が高いと思われる体圧分布のデータを確認することができ、評価項目の客観的な裏づけを確認することができた。
- 2) 右足でのペダル操作に伴う右大腿部接触箇所と、左大腿部接触箇所の荷重値の経時変化において、両者の差を確認した。
- 3) 運転操作による身体の動きがある場合においても、坐骨結節部の荷重値は安静状態と同様に、荷重が臀部の他の部位よりも高く荷重が集中する特徴を持つことを確認した。
- 4) パッドにおいて坐骨結節部と左大腿部が接触する部位には荷重の集中を低減させる機能を持たせることが、座り心地の向上へ寄与する設計条件の一つとなると考えられる。

今後は、様々な圧縮特性を持つパッド着座時の体圧等の計測を実施し、データを蓄積していく予定である。

5 参考文献

- 1) 上篠健：自動車技術 36 巻 (12 号)， pp. 1305-1310 (1982)
- 2) 八田一利, 上野由雪, 長島淑行：人間工学 23 巻 (3 号)， pp. 173-180 (1987)
- 3) 金井博幸ら：自動車技術会学術講演会前刷集 2003 83 巻 (3 号)， pp. 11-14 (2003)

人間工学に配慮した自動車用シート素材の開発(2)

—自動車シートのイメージ評価—

本 明子*1 石川 弘之*1 西村 博之*1

The Development of the Seat Material for the Car in Consideration of the Ergonomics Technique

- Sensory Evaluation of the Automotive Seat -

Akiko Moto, Hiroyuki Ishikawa and Hiroyuki Nishimura

ユーザーの要求を満たす快適な自動車シートの開発にあたり、様々なユーザーのシートに対する価値観に対応した評価が必要となる。本研究は、自動車シートの評価に相応しい項目を抽出するとともに、着座時にユーザーがどのようなイメージでシートを捉えるかを把握するために、SD法(Semantic Differential method)による自動車シートの主観評価を行ったものである。その結果、「ホールド感」、「沈み込み感(大腿・背)」、「ボリューム感」、「座り心地」、「フィット感」、「前後の滑りやすさ」に関する6因子が抽出され、本実験におけるユーザーの自動車シートに対するイメージ構造が把握できたとともに、これらが自動車シートの評価の一連のキーワードの一つとなることが示唆された。

1 はじめに

快適な自動車シートの開発にあたり、ユーザーが求めるシートのコンセプトを組み立て、そのシートがユーザーの要求に叶っているものかを評価する必要がある。そのためには、評価に相応しいキーワードを抽出することが重要となる。そして、その評価項目となるキーワードを決めるために、ユーザーが自動車シートに座った際に、シートをどのようなイメージで受けとめ、どのような評価をしているのかを把握する必要がある。

本研究では、ユーザーの価値観に相応しい自動車シートの主観評価を行う項目の検討とともに、ユーザーが自動車シートに座った際の印象を把握する目的で、自動車シート着座時の評価について、SD法による解析を試みた。

2 研究, 実験方法

一般に自動車シートを評価する際に、それがどのように表現されているのかを把握するために、先行のシート研究¹⁻⁶⁾から主観評価に使用されている言語を抽出した。その中で汎用的に使われているものから本実験での評価項目を決定した。使用した評価項目は以下の23項目で表記の順で評価した。

1. 座り心地
2. フィット感
3. 軟らかさ
4. 弾力感
5. ホールド感
6. ボリューム感
7. 高級感
8. スポーティ感
9. 前後の滑りやすさ
10. 左右の滑りやすさ
11. 臀部のフィット感
12. 臀部の沈み込み
13. 臀部の圧迫感
14. 臀部のサポート性
15. 大腿部のフィット感
16. 大腿部の沈み込み
17. 大腿部の圧迫感
18. 大腿部のサポート性
19. 背部のフィット感
20. 背部の沈み込み
21. 背部の圧迫感
22. 背部のサポート性
23. 腰椎部のサポート性

評価尺度は「どちらでもない」を評価の中心とし、「とても悪い(全くない)」から「とても良い(とてもある)」までの7段階とした。

評価に用いたシートは、

- 1) 柔らかめの自動車シート(シートL)、
- 2) 硬めの自動車シート(シートG)、
- 3) スポーツタイプのシート(シートR)

の特性の異なる3種のシートを使用した。シートの座面の高さは実際に自動車に装備されている高さとした。

被験者は20歳代~40歳代の計10名であった。シートの評価の順序はランダムとした。評価に先立ち、

*1 インテリア研究所

直感的に感じたままを記入するように指示を与えた。また、評価にあたっては自由に座り、座り心地を確かめるためにシートの角度の調整などを許可した。

3 結果と考察

3-1 因子分析

データは、「とても悪い（全くない）」から「とても良い（とてもある）」の7段階評価を1~7点で点数化し、すべてのデータを対象とし因子分析（主因子法・バリマックス回転）を実施し、因子負荷量を算出した。因子数の決定については、この解析の目的の一つが、自動車シートを評価する項目を抽出することであることを念頭に行い、固有値が1を超える因子を取り上げ、すべてのばらつきに対し各因子がどのくらいの割合で説明できるのかを示す因子寄与率の合計を考慮した。その結果、各々の因子の固有値の大きさが1を超えたものが6因子で、その寄与率の合計が80.2%であり、高い水準で説明可能であった（表1）。

この因子分析の結果、第1因子は「ホールド感」や「フィット感」、「スポーティ感」とともに「臀部のフィット感」、「臀部及び大腿部のサポート性」、第2

因子は「大腿部および背部の沈み込み」、第3因子は「ボリューム感」と「各部の圧迫感」、第4因子は「座り心地」、第5因子は「背部のフィット感」や「腰椎部や背部のサポート性」、第6因子は「前後の滑りやすさ」に関する因子で構成された。各因子の構成内容から、第1因子は「ホールド感」、第2因子は「沈み込み感（大腿・背）」、第3因子は「ボリューム感」、第4因子は「座り心地」、第5因子は「フィット感」、第6因子は「前後の滑りやすさ」に関する因子として意味づけられた。

更に、6因子を構成している項目をそれぞれみると、臀部のフィット感や臀部および大腿部のサポート性があると感じるものほど、ホールド感やフィット感があると感じる傾向にあった。また、臀部や背部および大腿部に圧迫感があると感じるとボリューム感は少ないと感じる傾向にあった。臀部の沈み込みは少ない方が座り心地は良いと評価された。

この傾向を考慮してそれぞれの項目の相関関係を検討すると、「座り心地」と「高級感」、「フィット感」と「ホールド感」に高い正の相関関係が認められ、「スポーティ感」と「軟らかさ」に高い負の相関関係が認められた。

また、身体各部のサポート性についての項目では、シート座面にあたる臀部と大腿部のサポート性とシートの背面にあたる腰椎部と背部のサポート性に関して、それぞれ異なる因子として抽出されたことから、シートの座面部と背面部とでは異なる特徴をもつものが必要とされると考えられる。

また、今回の評価では、「大腿部のフィット感」に関する評価は、当因子分析には、ほとんど影響を与えていない因子となっている。これは、運転をせずに脚部を自由に動かすことができた本実験では評価が難しかった可能性が高いと考えられる。

3-2 各シートの特徴

次に、それぞれのシートの特性を把握するために、イメージプロフィールを作成するとともに（図1）、各シートおよび評価項目別に平均を求め、さらに同一因子とみなされた各因子を構成する評価項目の平均値を求め、因子得点の平均値として検討を行った（図2）。

図1より、シートGとシートLは同様な評価結果を示す傾向がある項目が多く、シートRは他の2つとは異なる評価結果を示す傾向にあった。シートRは他と

表1 因子分析結果

評価項目	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5	因子6
臀部のフィット感	0.889	0.191	-0.002	-0.035	0.013	0.102
臀部のサポート性	0.810	-0.138	-0.211	-0.218	0.293	-0.051
大腿部のサポート性	0.807	0.044	-0.038	-0.102	0.26	-0.12
ホールド感	0.776	-0.225	0.235	0.06	-0.129	0.048
フィット感	0.774	0.042	0.096	0.364	-0.357	0.169
スポーティ感	0.732	-0.141	0.11	0.268	0.03	-0.02
軟らかさ	-0.582	0.491	-0.13	0.073	0.003	0.078
大腿部の沈み込み	0.092	0.882	-0.25	-0.122	0.181	0.001
背部の沈み込み	-0.215	0.828	0.282	0.135	-0.183	0.113
臀部の圧迫感	-0.152	-0.172	0.856	0.222	-0.001	0.053
ボリューム感	0.298	-0.072	-0.752	0.252	-0.537	0.122
背部の圧迫感	0.172	0.069	0.726	-0.09	-0.048	0.015
大腿部の圧迫感	0.083	0.133	0.691	0.114	-0.1	-0.529
弾力感	-0.369	0.157	-0.607	0.154	0.301	-0.366
座り心地	0.053	0.152	-0.067	0.919	0.07	-0.087
高級感	0.42	-0.174	-0.18	0.658	0.002	-0.061
臀部の沈み込み	0.411	0.371	-0.343	-0.648	-0.163	-0.31
背部のフィット感	-0.118	0.111	0.003	0.307	0.915	0.118
腰椎部のサポート性	0.021	-0.317	0.015	-0.005	0.763	0.043
背部のサポート性	0.408	0.118	0.003	0.012	0.658	-0.007
左右の滑りやすさ	0.073	0.078	0.51	-0.154	0.600	0.527
大腿部のフィット感	0.395	0.304	0.76	0.389	0.423	-0.128
前後の滑りやすさ	-0.006	0.095	-0.001	0.05	0.116	0.930
固有値	7.336	3.459	2.470	2.060	1.957	1.250
寄与率(%)	32.0	15.0	10.7	9.0	8.5	5.4
累積寄与率(%)	32.0	47.0	57.7	66.7	75.2	80.2

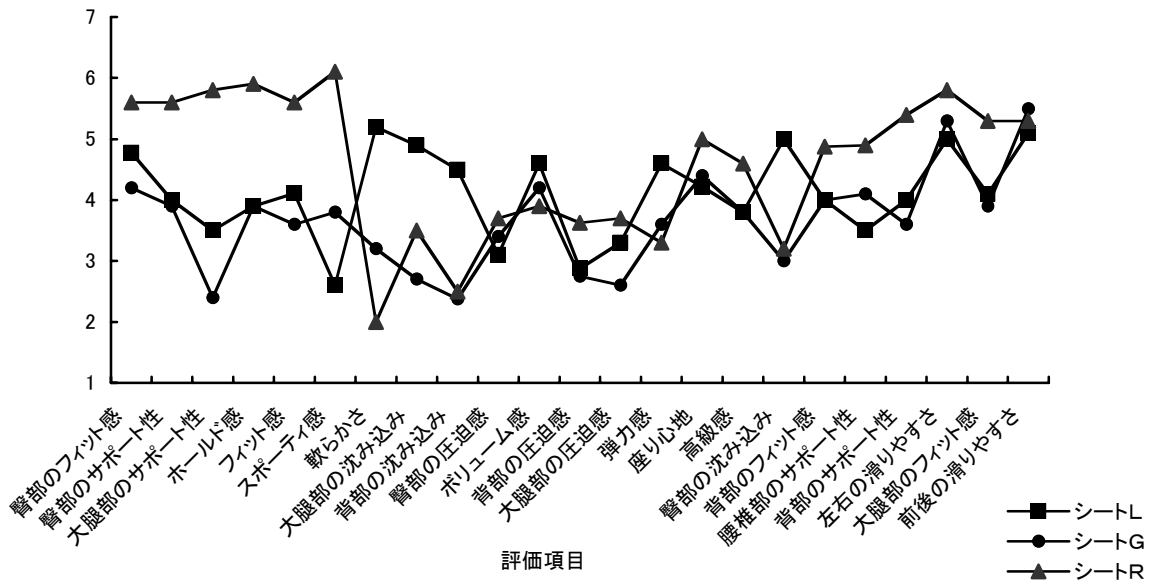


図1 各シートのイメージプロフィール

比較するとスポーツ志向が強いものであり、形状も左右の張り出しがあるなど異なるものであったためと考えられる。この違いはスポーティ感に対する評価にも現れ、分散分析の結果、スポーティ感に関してシート3種による非常に有意な主効果が認められ ($p < 0.01\%$)、シート間で比較してもシートRの評価がシートLおよびGに比べ有意に高かった ($p < 0.01\%$)。また、スポーティ感と同一因子と考えられる(表1)、フィット感やホールド感、臀部のサポート性、大腿部のサポート性についても同様な傾向がみられた。

シートLとシートGの形状は似てはいるが、シートLについては軟らかさに対する評価が高く、これに関連する項目については特徴的な結果となった。この軟

らかさについても分散分析の結果、シート3種による非常に有意な主効果が認められた ($p < 0.01\%$)。また、シート間で比較した結果、シートLとシートG、シートLとシートRには非常に有意な差 ($p < 0.01\%$) が、シートRとシートGにも有意差 ($p < 1\%$) が認められた。同様に臀部や大腿部および背部の沈み込みもシートLはシートGやRに比べ大きく感じる結果となった ($p < 1\%$)。

しかしながら、「軟らかさ」に関する項目は、この項目だけでみると特徴が明白であったにも関わらず、全体の因子分析の結果をみると、第1因子および第2因子に多少の影響を与えているものの全体に与えた影響は少なかった。これは、シートが軟らかいから座り心地が良いと感じる被験者と座り心地が悪いと感じる被験者がいるなど、被験者の捉え方が異なり他の評価項目と関連がとれなかったためである。シートの軟らかさはシートを評価する上で重要な項目の一つだと考えられ、評価方法を検討する必要がある。

図2より、それぞれのシートの特徴を捉えることができる。シートLは沈み込み感が強く座り心地が良いと感じるシート、シートGは沈み込み感が少なく、ボリューム感やホールド感も少ないシート、シートRはホールド感・フィット感が高く座り心地が良いと感じるシートであったことがわかる。前後の滑りやすさに関しては、3種のシートの違いが生じなかった。これも本実験では、シートに着座し運転動作を行っていない

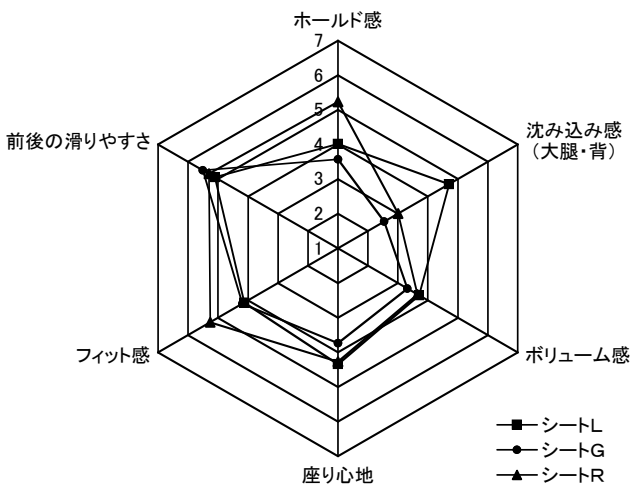


図2 各シートの因子得点

ために違いが現れなかった可能性が考えられる。

4 まとめ

本実験の結果、自動車シートに着座時の評価として「ホールド感」、「沈み込み感（大腿・背）」、「ボリューム感」、「座り心地」、「フィット感」、「前後の滑りやすさ」に関する6因子が抽出された。これらの6つの因子により、今回評価した3つのシートのイメージは説明できる。また、今後、様々な特性をもつシートの評価にあたり、これらの因子をキーワードとし、評価項目を検討できる可能性を見いだした。さらに、それぞれの項目に対する評価を分析することにより、自動車シートの形状とシートの軟らかさにより評価が影響される可能性があることも示唆された。またシート of 身体各部へ与える特性として、臀部や大腿部を支える座面と、背部と脊柱部を支える背面とでは評価の傾向が異なることより、座面と背部では異なる特性を持つことが必要であることが考えられた。

今後は、評価対象を増やしデータを充実させるとともに、主観評価の結果と着座時のユーザーの生理特性およびシート自体の軟らかさなどの物理特性との相関関係を検討することで、ユーザーの価値観を反映した評価手法を検討し、ユーザーにとって快適な自動車シートの開発を進める予定である。

5 参考文献

- 1) 赤津洋介：自動車技術，Vol. 52, No. 3, pp. 47-52 (1998)
- 2) 松井達彦他：(社)自動車技術会 学術講演会前刷集，No. 20-99, pp. 9-12 (1999)
- 3) 稲垣大他：(社)自動車技術会 学術講演会前刷集，No. 91-99, pp. 21-24 (1999)
- 4) 樋口和他：(社)自動車技術会 学術講演会前刷集，No. 95-01, pp. 5-8 (2001)
- 5) 金井博幸他：(社)自動車技術会 学術講演会前刷集，No. 83-03, pp. 11-14 (2003)
- 6) 西松豊典他：(社)自動車技術会 学術講演会前刷集，No. 83-03, pp. 15-18 (2003)

樹脂含浸による広葉樹材の寸法安定化技術の開発

竹内 和敏*¹

Development of Dimensional Stabilization Method by Resin Impregnation for Hardwood

Kazutoshi Takeuchi

木材は周囲の温度・湿度変化によって水分子を吸脱着し、それに伴い寸法変化を生じる。この寸法変化は木材の使用時に反りや割れ等の問題となるため、精度を要求される木製部材では、寸法安定性に優れた木材が求められる。従来、広葉樹材は意匠性が求められる部材に用いられることが多く、寸法安定化処理に関する知見は少ない。そこで本研究では、フェノール樹脂含浸処理およびPEG処理により広葉樹材の寸法安定化処理を行い、それぞれの処理が寸法安定性に及ぼす影響および処理による色差の変化について検討した。その結果、樹種による違いはあるが、寸法安定性に関してはPEG処理の効果が高く、色差についてはフェノール樹脂含浸処理では Δb^* が増加しPEG処理では ΔL^* が減少する等の広葉樹材への寸法安定化処理に関する基礎的な知見を得た。

1 はじめに

近年、広葉樹材はその優れた意匠性を活かし、工業部材としての利用が広がっている。木材を工業部材として利用する場合、高い寸法精度が要求される。一般に木材は周囲の環境の湿度や温度変化によって水分子を吸脱着し、それに伴い寸法変化を生じる。この寸法変化は木材の加工時や使用時に反りや割れ等の問題を引き起こすため、これまでも木材の寸法安定性の向上に関する様々な研究が行われてきた。しかしながら広葉樹材は従来、造作部材として多く用いられてきたため、寸法安定化処理に関する知見は少ない。そこで本研究では、10種の広葉樹材を用いてフェノール樹脂含浸処理およびポリエチレングリコール（PEG）処理による寸法安定化処理を行い、その寸法安定性について検討を行った。また、寸法安定化処理による材色の変化についても検討を行った。

2 研究, 実験方法

2-1 供試樹木

供試樹木として気乾状態のウォルナット、カリン、メープル、アッシュ、ホワイトオーク、マホガニー、チーク、チェリー、ケヤキ、ビーチの10種の広葉樹材を用いた。それぞれの供試樹木から半径方向（R方向）20mm、接線方向（T方向）20mm、繊維方向（L方向）4mmの試験片をL方向に連続して採取した。なお試験片は一試験条件につき3個とした。

2-2 寸法安定化処理方法

本研究では寸法安定化処理として、フェノール樹脂含浸処理およびPEG処理について検討を行った。フェノール樹脂含浸処理ではメチロール化フェノール樹脂を用いた。注入缶中で試験片をフェノール樹脂溶液に浸漬し、減圧のち加圧を行い試験片中にフェノール樹脂を含浸した。フェノール樹脂を含浸した試験片を7日間風乾した後、硬化処理として120℃の水蒸気処理を6時間および130℃の熱処理を6時間の2条件で処理を行った。PEG処理¹⁾では分子量1000のPEGの30%水溶液を用いた。試験片は気乾状態、飽水状態、全乾状態の3条件とし、気乾状態、飽水状態の試験片はそのまま水溶液に浸漬し、全乾状態の試験片は水溶液を減圧注入した。これらの試験片を水溶液に浸漬した状態で80℃まで昇温させ、80℃で180分間処理した後、24時間静置してPEG処理を行った。

2-3 各処理による寸法安定性の評価

樹脂含浸した試験片は105℃の乾燥器で恒量になるまで乾燥し、寸法および重量を測定した。このときの寸法および重量を膨潤率および含水率算出の基準とした。その後、吸湿-乾燥処理を3回繰返し、最後に吸水-乾燥処理を行った。吸湿処理は温度20℃、相対湿度97%に調整したデシケータ中で試験片を7日間静置して1回行い、温度50℃、相対湿度95%の恒温恒湿器で試験片を3日間静置して2回行った。吸水処理は蒸留水を減圧吸水し試験片を24時間静置して行った。いずれの処理においても乾燥は105℃の乾燥器で恒量になるまで行った。吸湿、吸水、乾燥のそれぞれの状態で寸法

*1 インテリア研究所

および重量を測定し、基準の寸法および重量から膨潤率および含水率を算出した。

2-4 寸法安定化処理による色差の変化

寸法安定化処理による材色の変化について検討するため、色彩色差計（MINOLTA製CR-100）を用いて反射色の測定を行った。測定の光源はD65を用い、スポット径は8mmとした。寸法安定化処理を行った試験片について無処理の木材の測定値を基準として色差を算出した。

3 結果と考察

3-1 各処理による寸法安定性

ウォルナット、メープルにおけるフェノール樹脂含浸処理を行った試験片のR方向における吸湿-乾燥および吸水-乾燥繰返しによる膨潤率の変化について図1に示す。どちらの樹種においても熱処理により硬化を行

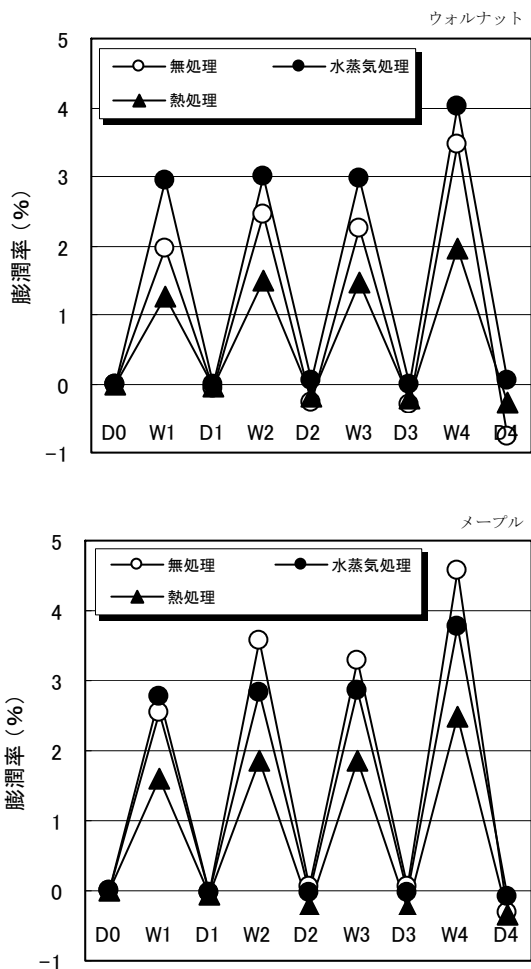


図1 フェノール樹脂含浸材の吸湿-乾燥、吸水-乾燥繰返しによる膨潤率の変化

(D0-D4: 105°Cで乾燥, W1: 20°C, 97%RHで7日間調湿, W2-W3: 50°C, 95%RHで3日間調湿, W4: 減圧吸水24時間静置)

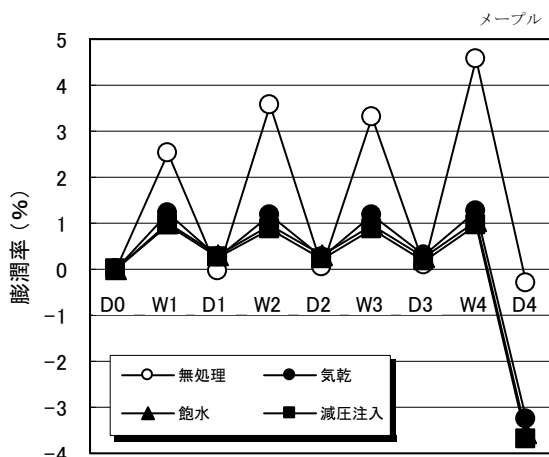
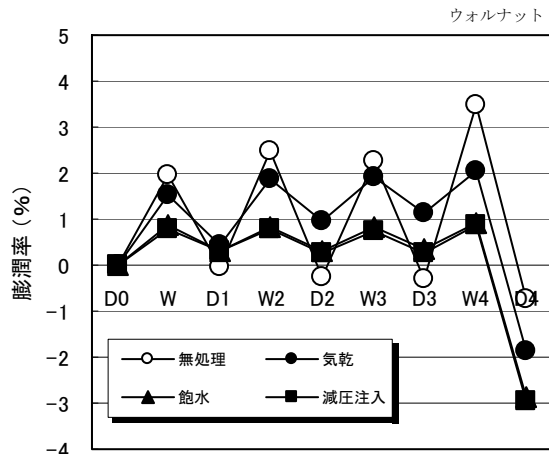


図2 PEG処理材の吸湿-乾燥、吸水-乾燥繰返しによる膨潤率の変化 (記号は図1を参照)

った試験片のほうが水蒸気処理により硬化を行った試験片よりも膨潤率が小さくなった。この傾向はR方向、T方向ともにすべての樹種について認められた。なお樹種によってはウォルナットのように水蒸気処理を行った試験片で無処理の試験片よりも膨潤率が大きくなる傾向を示すものもあった。ウォルナット、メープルにおけるPEG処理を行った試験片のR方向における吸湿-乾燥および吸水-乾燥繰返しによる膨潤率の変化について図2に示す。メープルではすべての条件でPEGを含浸させた試験片はほぼ同程度の膨潤率を示し、ウォルナットでは気乾状態でPEGを含浸させた試験片で他の条件よりも大きな膨潤率を示し、これらの挙動はT方向でも同様であった。他の樹種におけるR方向の膨潤はアッシュ、ホワイトオーク、チェリー、ビーチがメープルと同様の挙動を示し、カリン、マホガニー、チーク、ケヤキではウォルナットと同様の挙動を示した。T方向の膨潤はアッシュ、ホワイトオーク、チーク、チェリー、ケヤキ、ビーチがメープルと同様の挙

表1 寸法安定化処理材のASE

	R方向のASE(%)					T方向のASE(%)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ウォルナット	-22.2	39.9	23.7	66.3	68.6	13.2	42.1	12.8	52.9	52.8
カリン	-34.2	33.4	13.8	39.1	42.6	-7.6	25.3	7.0	21.6	28.1
メープル	20.3	48.0	66.5	73.0	75.6	34.8	48.5	47.1	53.2	57.1
アッシュ	16.7	49.7	55.5	60.3	66.3	28.0	45.1	35.1	47.3	43.9
W.オーク	12.9	34.2	24.1	27.1	30.6	22.5	39.3	16.7	11.3	12.6
マホガニー	-17.6	50.5	28.2	75.6	76.5	11.6	47.6	-9.8	15.5	26.5
チーク	-18.5	28.3	0.5	30.1	12.2	12.0	32.7	0.6	9.0	5.7
チェリー	-31.4	41.3	68.0	58.1	63.3	-1.2	35.9	38.9	32.5	25.9
ケヤキ	-25.7	27.8	34.4	49.4	53.0	22.3	38.4	25.9	33.3	33.9
ビーチ	3.0	55.0	86.2	86.6	87.0	30.5	48.1	68.9	71.0	70.5

1:フェノール樹脂含浸処理（水蒸気硬化），2:フェノール樹脂含浸処理（熱硬化），
3:PEG処理（気乾浸漬），4:PEG処理（飽水浸漬），5:PEG処理（減圧注入）

動を示し、カリン、マホガニーではウォルナットと同様の挙動を示した。また、PEG処理材では吸水の後の乾燥によってPEGの溶脱による収縮が認められた。

各処理における寸法安定性を評価するため、温度50℃、相対湿度95%で3日間調湿後の抗膨潤能（ASE）について表1に示す。フェノール樹脂含浸処理では熱処理の方が水蒸気処理よりもASEは優れていた。水蒸気処理ではASEがマイナスになるなど無処理材よりもASEが劣る樹種もあった。PEG処理では概ね減圧注入した条件が最もASEが高く、気乾状態で含浸した条件が最もASEが低い傾向にあった。また、樹種ごとにみるとビーチのように高い処理効果が認められる樹種がある一方で、チークのように低い処理効果しか認められない樹種もあるなど、樹種によって処理の効果は大きく異なった。R方向とT方向のASEを比べると水蒸気処理のフェノール樹脂含浸処理ではR方向よりもT方向のASEが高く、熱処理のフェノール樹脂含浸処理ではR方向とT方向のASEは概ね同等であった。またPEG処理ではT方向よりもR方向のASEが高い傾向にあった。このようにASEには異方性があり、処理方法や処理条件によって異なることが分かった。

図3にウォルナットとメープルの寸法安定化処理による重量増加とASEの関係について示す。この図からフェノール樹脂含浸処理、PEG処理ともに重量増加が大きいほどASEが高くなるのが分かる。また、R方向のPEG処理で重量増加21.8%のウォルナットが23.7%のASEを示したのに対し、重量増加22.4%のメープルが66.5%のASEを示すように、同程度の重量増加であっても、樹種によりASEの値は大きく異なることが分かる。これは樹種によって密度、組織構成、抽出成分等が異

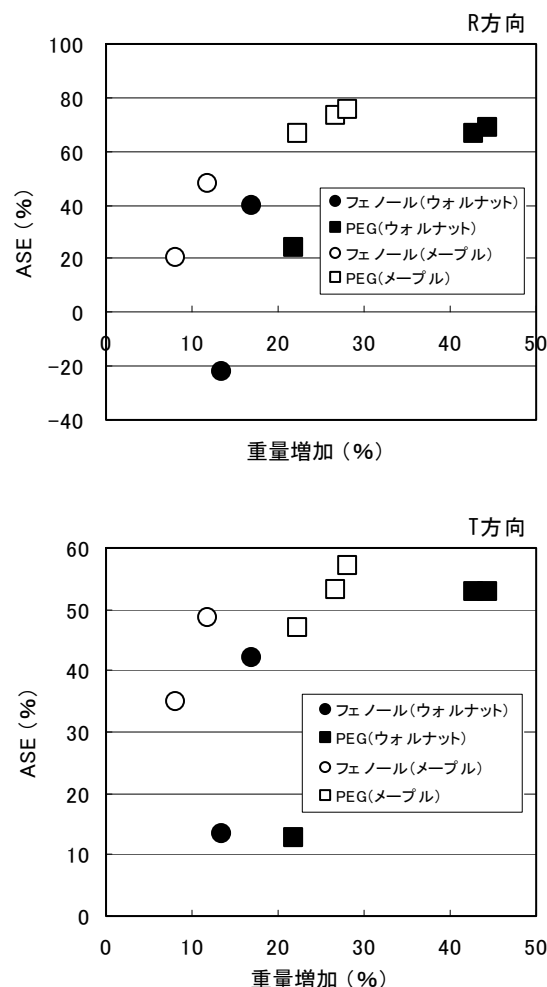


図3 寸法安定化処理による重量増加とASEの関係

なるためであると考えられ、広葉樹材への寸法安定化処理では、それぞれの樹種に対して処理に関する知見の蓄積が必要である。

今回検討したフェノール樹脂含浸処理とPEG処理では多くの樹種でPEG処理の方が高いASEを示した。処理工程もPEG処理の方がフェノール樹脂含浸処理よりも簡易であり、溶脱が問題とならない場面ではPEG処理

表2 寸法安定化処理による色差の変化

		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}
ウォルナット	1	-2.8	4.1	11.4	12.4
	2	-6.4	0.8	4.1	7.7
	3	-6.8	2.4	4.2	8.3
	4	-12.0	1.2	2.0	12.2
	5	-13.2	1.5	1.5	13.4
カリン	1	-3.8	-0.6	-3.6	5.3
	2	-1.7	-0.1	0.5	1.7
	3	-0.1	-1.5	1.3	2.0
	4	-2.0	-1.2	1.1	2.6
	5	-0.6	-0.2	2.3	2.4
メープル	1	-7.1	7.4	17.1	19.9
	2	-8.0	5.5	11.6	15.1
	3	-5.8	0.7	2.6	6.3
	4	-8.1	1.1	2.6	8.6
	5	-9.9	1.3	2.3	10.2
アッシュ	1	-5.0	3.3	9.3	11.1
	2	-5.2	2.7	7.1	9.2
	3	-8.8	-0.2	-0.6	8.9
	4	-9.9	-0.9	-2.5	10.3
	5	-9.4	0.1	-0.8	9.4
W・オーク	1	-2.7	2.1	5.4	6.4
	2	-1.5	1.4	4.2	4.6
	3	-2.6	-1.5	-0.6	3.0
	4	-4.1	-1.6	-1.0	4.5
	5	-3.7	-1.3	-0.7	4.0
マホガニー	1	-3.2	5.0	11.4	12.9
	2	-5.8	3.0	5.1	8.3
	3	-11.3	0.9	0.5	11.3
	4	-14.2	0.8	-1.3	14.3
	5	-15.5	1.6	-1.7	15.7
チーク	1	1.2	3.0	5.4	6.3
	2	-0.5	1.0	3.9	4.1
	3	-3.1	0.4	2.0	3.7
	4	-4.3	0.0	1.2	4.5
	5	-5.6	0.3	0.1	5.6
チェリー	1	-7.9	2.8	7.5	11.3
	2	-5.1	0.5	4.4	6.8
	3	-10.6	-0.4	-0.2	10.6
	4	-8.6	-2.1	-1.2	8.9
	5	-8.1	-2.3	-1.6	8.6
ケヤキ	1	-0.2	2.9	6.4	7.0
	2	-1.8	1.3	2.4	3.3
	3	-4.2	-1.6	-1.9	4.9
	4	-4.9	-1.6	-2.8	5.9
	5	-5.7	-1.0	-2.7	6.4
ビーチ	1	-4.8	4.7	14.6	16.0
	2	-6.9	2.3	7.1	10.2
	3	-17.1	1.8	2.1	17.4
	4	-19.2	1.7	0.8	19.3
	5	-19.0	2.2	1.3	19.2

1-5:表1を参照

による寸法安定化の方がフェノール樹脂含浸処理よりも有利であると考えられる。

3-2 各寸法安定化処理による色差の変化

無処理材を基準とした各処理における色差の変化を表2に示す。フェノール樹脂含浸処理、PEG処理ともにほぼすべての樹種で ΔL^* は減少、すなわち暗色化する傾向が認められた。カリン、メープルを除く多くの樹種でフェノール樹脂含浸処理よりもPEG処理の方が ΔL^* の値が小さく、暗色化の程度が大きいことが認められた。フェノール樹脂含浸処理ではカリンを除いて Δ

a^* 、 Δb^* が増加し、 Δa^* よりも Δb^* の変化が大きかった。 Δa^* の増加は赤み、 Δb^* の増加は黄みが増すことを示すため、フェノール樹脂含浸処理により多くの樹種で材色は黄変するといえる。PEG処理ではウォルナット、メープル、チーク、ビーチで Δa^* 、 Δb^* が共に増加、アッシュ、ホワイトオーク、チェリー、ケヤキで Δa^* 、 Δb^* が共に減少、カリンでは Δa^* は減少、 Δb^* は増加、マホガニーでは Δa^* は増加、 Δb^* は減少する傾向を示し、一定の傾向は認められなかった。ただし、変化の絶対値はフェノール樹脂含浸処理と比較して小さく、PEG処理では色みの変化は少ないといえる。色差 ΔE^*_{ab} はカリンのように変化の小さいものから、ビーチのように変化の大きいものまで樹種によって寸法安定化処理による材色の変化は大きく異なった。

以上のことからフェノール樹脂含浸処理およびPEG処理による色差の変化は樹種により大きく異なるものの、フェノール樹脂含浸処理では材色の黄みが増し、PEG処理では材色が暗色化する傾向にあるといえる。これらの色差の変化は意匠性に大きな影響をおよぼすため、意匠性が求められる部材に寸法安定化処理を施す場合、寸法安定性と同時にこれらの色差の変化を考慮して処理を行うことが必要である。

4 まとめ

10種の広葉樹材を用いてフェノール樹脂含浸処理およびPEG処理による寸法安定化処理を行い、その寸法安定性および色差の変化について検討した結果、以下の知見を得た。フェノール樹脂含浸処理とPEG処理では多くの樹種でPEG処理の方が高いASEを示し、溶脱が問題とならない場面ではPEG処理による寸法安定化の方がフェノール樹脂含浸処理よりも有利であった。また、寸法安定化処理による色差の変化は、フェノール樹脂含浸処理では Δb^* の増加すなわち処理材の黄変、PEG処理では ΔL^* の減少すなわち処理材の暗色化が顕著であった。

5 参考文献

- 1) 日本木材学会：木材化学実験書 II. 化学編, pp. 294-295, 中外産業調査会(1985)

マグネシウム合金への表面処理技術の開発

南 守*¹ 土山 明美*¹ 古賀 義人*¹ 古賀 弘毅*¹ 中野 賢三*¹ 猪口 真規*¹

Development of Surface Treatment for Magnesium Alloy

Mamoru Minami, Akemi Tsuchiyama, Yoshito Koga, Hiroki Koga, Kenzo Nakano and Shinki Inokuchi

マグネシウム合金は、その化学的性質等から鉄鋼材料と比較して使用できる表面処理技術が限定されている。自動車を始めとする輸送機器関連分野への適用拡大を実現するには、従来以上の耐食性、耐摩耗性、意匠性を付与する表面処理技術の開発が必須となっている。本研究では、マグネシウム合金を輸送機器関連分野に対して適材適所に利用できるように、AZ91D鋳造用マグネシウム合金板材を用いて化成処理、めっき前処理、めっき及び溶射について検討した。その結果、各種表面処理技術の特徴、皮膜形成のメカニズム、問題点等に関して有意義な技術的知見が得られた。

1 はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も軽量であり、さらにその合金は、比強度が高く、鋳造性、寸法安定性、振動吸収性、電磁波シールド性、リサイクル性に優れた特性を有している^{1,2)}。そのため各種産業において、マグネシウム合金の適用が拡大しており、特に自動車を始めとする輸送機器関連分野では、省エネルギーに寄与する軽量化材料として大きな期待が寄せられている³⁾。しかしながら、マグネシウム合金は実用金属中最も卑な電位を示し、化学的に活性で他の金属材料よりも耐食性が劣るという欠点を有している¹⁾。そのため、マグネシウム合金を実用部材として用いる場合は、何らかの表面処理を施し耐食性を向上させる必要がある⁴⁾。

ノートPCや携帯電話で使用しているマグネシウム合金製筐体の表面処理は、化成処理後、塗装が行われている。このように、マグネシウム合金への化成処理技術はすでに実用化されているが、九州域内では未だ根付いておらず、技術導入が課題となっている。一方、輸送機器関連分野でマグネシウム合金を適用する場合、適用部位によっては安全性や信頼性を確保するため、マグネシウム合金表面は、従来技術で作製される皮膜が有する耐食性、耐摩耗性を超える性能が求められる。

このような背景を踏まえ、著者らはマグネシウム合金を適材適所に利用できるように、表面処理の基本技術である化成処理と、高耐食性、耐摩耗性に優れる皮膜作製を可能にするめっき前処理、めっき、溶射技術

の研究を同時に進めている。想定しているマグネシウム合金表面処理体系の概略を図1に示す。試験片には、最も汎用的に使用されているAZ91D鋳造用マグネシウム合金材を用いた。試料表面及び断面の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) ((株) エリオニクス製ERA8800) を用いた。表面から深さ方向の組成分析は、グロー放電発光分光分析装置 ((株) 堀場製作所製JY5000RF) を用いることにより評価した。耐食性は、JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験 (スガ試験機 (株) 製CASSER-ISO-3) により評価した。

上述の各種表面処理技術を検討した結果、技術の特徴、皮膜形成のメカニズム、問題点等に関する知見が得られたので報告する。

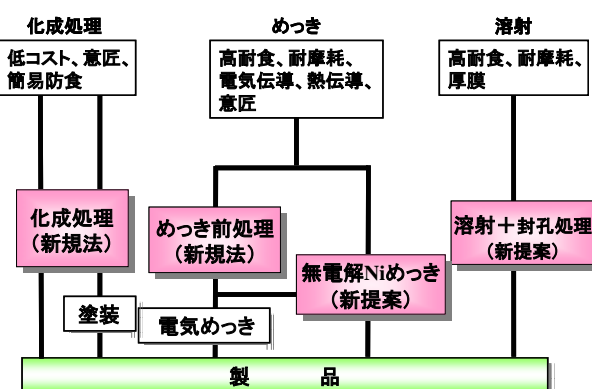


図1 マグネシウム合金への表面処理技術体系

2 研究方法

輸送機器関連分野へのマグネシウム合金の適用拡大を図るには、要求される性能を満足する表面が付与できる表面処理技術の確立が重要である。著者らは、マ

*1 機械電子研究所

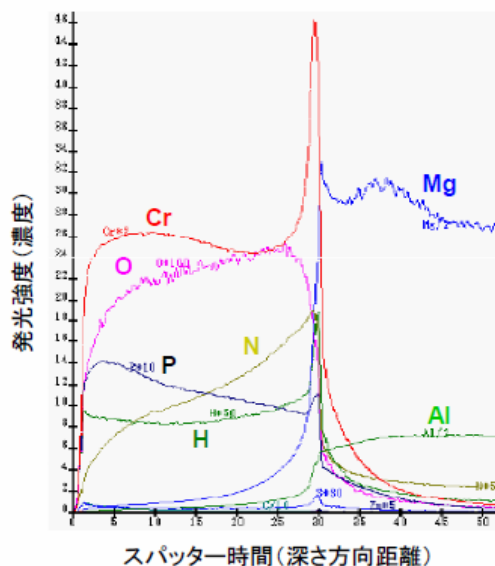


図2 化成処理膜の組成分析

マグネシウム合金への表面処理技術を図1に示すように体系付け、化成処理、めっき前処理、めっき及び溶射技術に関する研究を同時に進めている。化成処理技術は、新規な3価クロム系化成処理技術に関する研究を行った。めっき前処理は、異種金属接触腐食を生じにくい亜鉛下地膜を形成するための新規処理技術に関する研究を行った。無電解めっき技術は、ニッケルめっき用市販浴の問題点及び実用化の可能性に関する研究を行った。溶射技術は、溶射膜と封孔剤の組み合わせの違いによる問題点及び実用化の可能性に関する研究を行った。各技術に関する研究結果及び得られた知見を以下に述べる。

3 結果と考察

3-1 化成処理

化成処理は、金属材料と化成処理剤との間の化学反応により、金属材料表面に化学的に安定な皮膜を形成する手法である。この皮膜を形成することにより、金属材料と塗料の化学反応を抑制し、良好な密着性を得ることができると考えられる。近年施行されている欧州指令（RoHS指令など）により6価クロムの使用が制限されていることから、クロムそのものを嫌う傾向にあり、ノンクロム系化成処理液も開発されている。このように、化成処理技術はすでに実用化されているため、本研究では技術の優位性を確保できる技術移転が行えるように、従来よりも高耐食性化成皮膜の開発を目的とした新規3価クロム系化成処理法に関する検討

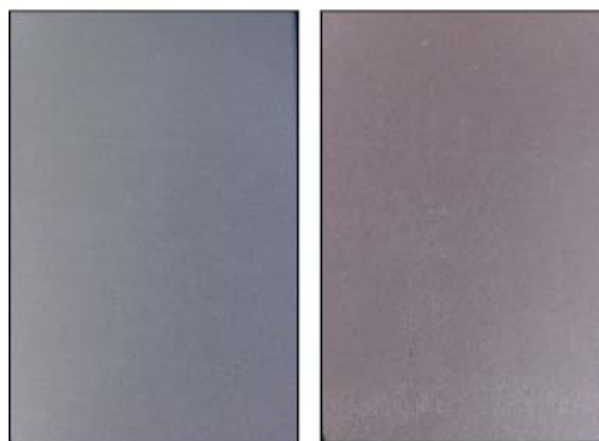


図3 化成処理膜の塩水噴霧試験結果
(試験時間：24時間)

を行った。

新規な3価クロム系化成処理法は、処理液の基本組成を3価クロム、アンモニウムイオン、リン酸とし、pHコントロールにより反応速度を制御しつつ、マグネシウム合金上へ安定皮膜を形成する方法である。本技術により得られた皮膜の元素分析結果を図2に示す。マグネシウム合金上へ厚みのある化成皮膜が生成しており、皮膜構成成分は、クロム、リン、窒素、酸素、水素などが検出された。これを24時間の塩水噴霧試験に供した結果を図3に示す。点錆の発生は皆無であり、優れた耐食性を示していることが分かる。今後、化成液の安定化や塗装密着性等を評価し、化成処理剤としての製品化に結びつけていく予定である。

3-2 めっき前処理

マグネシウムは活性な金属であるため、電気めっき浴中でマグネシウム自身が腐食するとともに、めっき処理中に発生する水素を吸蔵するためフクレやハガレ等が生じ、水溶液系での直接電気めっき処理はほぼ不可能である。このため、電気めっき前に亜鉛置換を行うめっき前処理方法が開発されているが、実際には十分な亜鉛膜を形成することは容易ではない。そのようなことから、マグネシウム合金上への安定した高耐食金属被覆技術は開発されておらず、需要開拓のネックとなっている。

本研究では、溶液を用いない拡散浸透を用いためっき前処理法で亜鉛膜を作製する技術の開発を行っている。開発する技術は、亜鉛粉末を主体とした浸透剤を

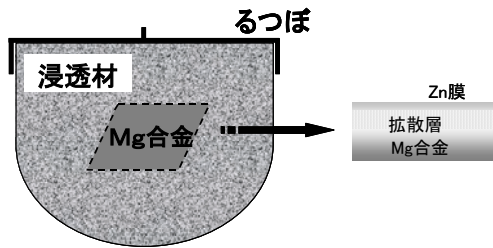


図4 拡散浸透によるめっき前処理概略図

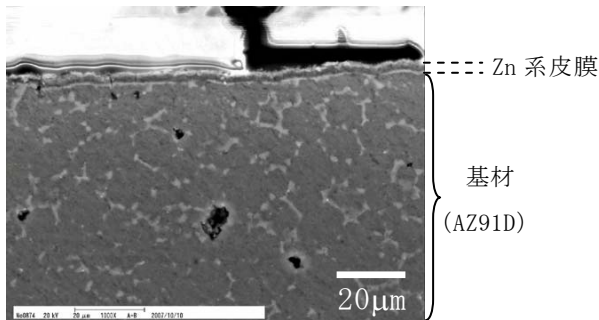


図5 試料断面SEM像

調整した後、マグネシウム合金を浸透剤中に埋没させ、熱処理により亜鉛が拡散浸透することでマグネシウム合金上に亜鉛膜を作製するものである。拡散浸透法による亜鉛膜作製概略図を図4に示す。

図5に処理後の断面、図6に得られた皮膜の元素分析結果を示す。膜厚は、数ミクロン程度であった。基板に達するクラックが観察されたので、今後は作製条件の最適化や膜形成のメカニズムを検討する予定である。

3-3 めっき

表面処理の中でも、金属光沢を有する外観や耐摩耗性付与といった理由から、マグネシウム合金表面へのめっき処理に対する要求は極めて高い。しかし、めっき膜とマグネシウム基材との密着性が低いことや皮膜

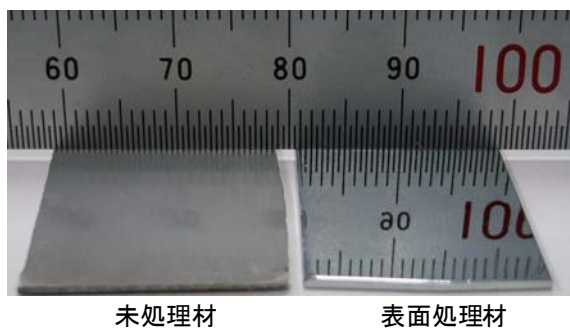


図7 未処理材及びめっき処理後の試料表面外観

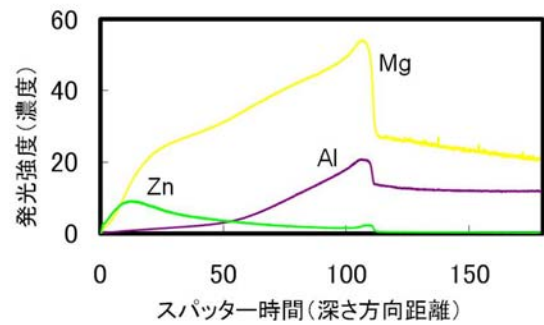


図6 拡散浸透によるめっき前処理で作製した亜鉛膜の組成分析

のピンホール欠陥に起因するマグネシウム素地の腐食といった問題から、マグネシウム合金上へのめっきは実用化が遅れているのが現状である。

本研究では、めっき処理の問題点および実用化の可能性について調査するため、市販されているマグネシウム合金用無電解ニッケルめっき処理液、電気ニッケルめっき処理液、クロムめっき処理液によりめっき皮膜の作製を試み、皮膜特性等の技術データの蓄積を行った。なお、試験片は、エメリー研磨紙にて600番まで研磨後、アセトン中で超音波洗浄したのち表面処理に供した。

未処理材および表面処理材の試料表面外観を図7に示す。一連のめっき処理により金属光沢を呈する皮膜が形成できることが分かる。しかしながら、めっき処理後の試料表面SEM観察からは、図8に示したようなフクレ、素地の腐食といった欠陥が多数観察される。一般的に、 casting materialにはひげ巣やピンホール等の casting defect が多数存在しており、マグネシウム合金は特に casting defect が発生しやすく、これらの欠陥はめっき皮膜のピン

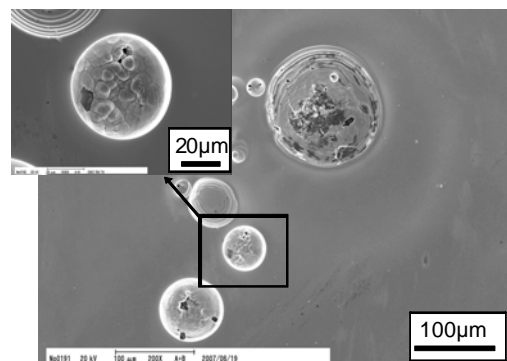


図8 めっき処理後の試料表面SEM像

ホールの原因になると言われている⁵⁾。よって、試料表面にみられる欠陥は、鑄造欠陥に起因した皮膜欠陥を通して基材が容易にめっき液により腐食し形成されたものと推測される。

以上の結果から、市販されている処理液を用いることでマグネシウム合金上へのめっき処理は可能だが、基材の欠陥を低減させる、あるいは無電解めっき皮膜のピンホールを封止する等の対策を講じない限り、その後の電気めっきによる意匠性の高い皮膜を形成させることは難しいことが改めて確認できた。今後は、処理コストをかけずにピンホールを封止し耐食性を確保するマグネシウム合金上へのめっき技術に関して検討を行う予定である。

3-5 溶射

溶射技術は、材料表面に比較的安価に厚膜を形成できる表面技術であり、主として鉄鋼表面への耐食性・耐摩耗性の付与に利用されている。マグネシウム合金では、化成処理後塗装することが一般的な表面処理方法となっているが、高い耐摩耗性を要求される分野においてはより高い耐摩耗性を有する皮膜の形成が求められていくものと考えられる。このため、マグネシウム合金との腐食電位が比較的小さくなりやすい亜鉛系合金を用いて溶射皮膜を形成し、その耐食性の評価を実施した。この結果を図9に示す。今回用いた溶射皮膜は、表面から基材への貫通気孔が存在することから、封孔を実施しない溶射皮膜においては、基材との

異種金属接触による腐食の促進効果により耐食性はむしろ低下し、皮膜の剥離が生じている。その一方で、適正な封孔処理を実施した試験片では、白色の腐食生成物の発生等はあるものの、1000時間経過後も皮膜の剥離等は生じておらず、溶射皮膜がマグネシウム合金への表面処理技術として可能性があることが示唆された。今後、皮膜が異種金属と接触した場合等についても検討を行なう予定である。

4 まとめ

軽量構造部材として非常に期待の大きいマグネシウム合金に各種条件にて表面処理を行い、技術データベースの構築および新規処理法の開発を行った。今後は、実用化に向けて表面処理条件の最適化を図っていく予定である。

5 参考文献

- 1) マグネシウム加工技術, pp. 12-33, コロナ社(2004)
- 2) マグネシウム技術便覧, pp. 55-65, カロス出版(2007)
- 3) 板倉浩二: 金属, 75巻(12号), pp. 36-43(2005)
- 4) 高谷松文: 材料と環境, 48巻(8号), pp. 476-483(1999)
- 5) マグネシウム技術便覧, pp. 201-210, カロス出版(2007)






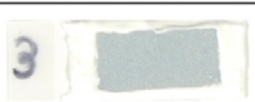

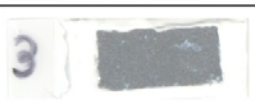
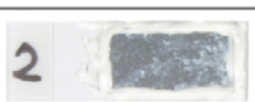
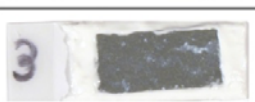
1: フレーム溶射 Zn-Al, 無封孔		2: フレーム溶射 Zn-Al, シリコン系封孔剤		3: フレーム溶射 Zn-Al, アクリルシリコン系封孔剤	
初期状態		初期状態		初期状態	
24時間		24時間		24時間	
		500時間		500時間	
		1000時間		1000時間	

図9 塩水噴霧試験結果

オーステナイト系ステンレス鋼ワイヤにおける 固相窒素吸収処理および伸線加工の検討

小野本 達郎*1 土山 聡宏*2 高木 節雄*2 荒木 信仁*3 山口 淳二*3

Investigation of Solid Solution Nitriding and Cold-drawing in Austenitic Stainless Steel Wire

Tatsuro Onomoto, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Nobuhito Araki and Junji Tamaguchi

市販のオーステナイト(γ)系ステンレス鋼であるSUS304およびSUS316ワイヤに固相窒素吸収処理を施した結果、各鋼種とも延性をあまり損なうことなく強度特性が大幅に改善された。また、窒素吸収処理したワイヤは、伸線加工により顕著な加工硬化を示し、非磁性であるにも拘わらず加工誘起マルテンサイト(α')で強化された従来のSUS304に匹敵する強度特性が得られることが判明した。

1 はじめに

SUS304およびSUS316に代表されるオーステナイト(以下、 γ)系ステンレス鋼ワイヤは、加工性や耐食性に優れており、構造用材料としてだけでなく、生活用品から医療用材料まで幅広い分野で使用されている。一般にワイヤは伸線加工により製造され、その強化機構は転位強化による加工硬化であり、延性の著しい低下、場合によっては加工誘起マルテンサイト(α')の生成による磁性の発現や耐食性の低下などが問題となることがある。一方、固相窒素吸収法とは、ステンレス鋼を高温の窒素ガス雰囲気中に保持することで、材料表面から窒素原子を吸収させて高濃度の窒素鋼を得る手法であり、比較的安価に、かつ極めて高濃度の窒素を含有するステンレス鋼を製造することができる特徴がある。 γ 鋼における固溶窒素は、延性をあまり低下させることなく強度を向上させ、さらに強力な γ 安定化作用により孔食を抑制するなどの効果がある¹⁾。このような固溶窒素による効果と伸線加工を組み合わせれば、従来の伸線加工ワイヤと比べて優れた強度特性や耐食性が期待される^{2,3)}。

本研究は、固相窒素吸収+伸線加工プロセスによる高窒素鋼ワイヤの製造に必要な基礎知見を得ることを目的とし、SUS304およびSUS316ワイヤにおける窒素吸収挙動ならびに伸線加工率と機械的性質の関係について調査した。

2 実験方法

供試材は表1に示す市販の線径 ϕ 0.5mm-SUS304およびSUS316ワイヤを使用した。これらのワイヤに対して1473K-0.1MPaの窒素ガス雰囲気炉にて0.3~3.6ksの窒素吸収処理を施した後、炉内の水冷帯で窒素ガス急冷した。一方、Fickの第二法則を用いて理論的に見積られる窒素の濃度分布⁴⁾を図1に示す。なお、1473K-0.1MPaの窒素雰囲気におけるSUS304の平衡窒素濃度が0.5mass%⁴⁾であることから、これを界面平衡濃度とした。本理論計算から窒素が平衡状態に達するまでは、傾斜的に窒素濃度が変化した状態であると考えられる。そこで、実際に得られた窒素吸収ワイヤについて電子プローブ・マイクロアナライザー/EPMA (Electron Probe(X-ray) Micro Analyzer:日本電子(株)JXA-8200)を用いて窒素吸収挙動(窒素濃度プロファイル)を定量的に確認した。また、機械的性質の変化については引張試験より調査した。次いで、3.6ks-窒素吸収ワイヤについてダイヤモンド穴ダイスを用いて伸線加工を施し、伸線加工率と機械的性質の関係を調査した。さらに、強伸線加工を施したワイヤについてX線回折により相の同定を行った。比較材として、1373K-0.6ksで真空焼鈍したワイヤ(以下、未吸収ワイヤ)を準備し、同様の調査を実施した。

表1 供試材の化学組成(mass%)

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C	S	P	Fe
SUS304	18.06	8.46	1.27	0.39	-	0.07	0.031	0.031	bal.
SUS316	19.22	12.58	1.82	0.39	2.26	0.05	0.004	0.019	bal.

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

*3 安田工業(株)八幡工場

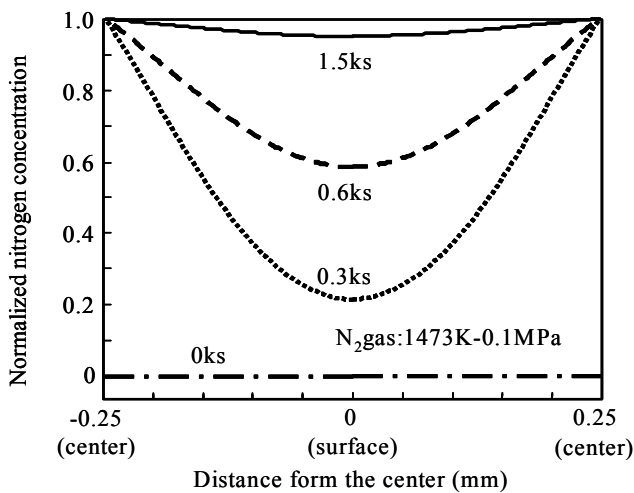


図1 SUS304ワイヤに形成される窒素濃度プロファイル

3 結果および考察

図2はEPMAによるSUS304ワイヤ横断面の窒素分析結果を示す。処理時間の経過に伴いワイヤ表面より中心部に向かって傾斜的に窒素吸収されている様子が観察される。なお、図中にはワイヤ半径方向の線分析結果も併記しており、窒素濃度プロファイルは、前掲図1で示した計算結果と良く対応している。このことは、高窒素鋼ワイヤの製造条件の策定にあたり、理論計算は極めて有効なツールであることを実証するものである。図3はSUS304およびSUS316ワイヤにおける処理時間に伴う機械的性質の変化を示す。いずれのワイヤ共に処理時間の経過に伴って、0.2%耐力と引張強度は上昇する一方で伸びは低下し、約1.8ks以上になると機械的性質はほぼ一定となった。この現象は、窒素吸収によりワイヤ中の平均窒素濃度が徐々に増加することに伴い機械的性質が変化し、最終的に平衡濃度で飽和したことを意味している。なお、窒素の固溶強化で0.2%耐力と引張強度は最大で200MPa程度上昇した。

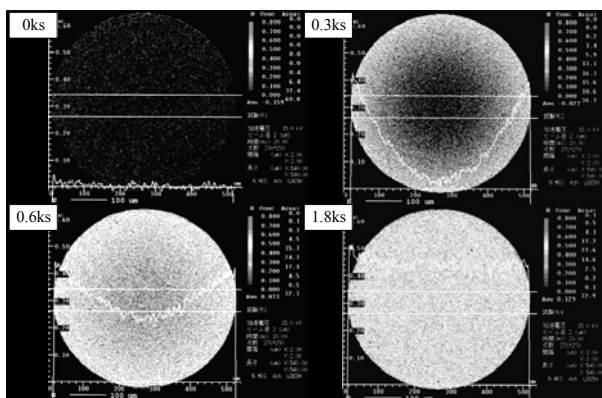


図2 SUS304ワイヤにおける窒素吸収挙動

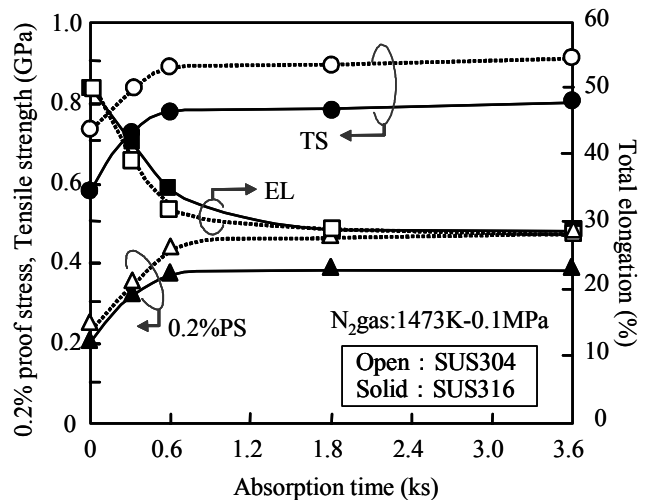


図3 窒素吸収時間に伴う機械的性質の変化

図4は3.6ks-窒素吸収ワイヤにおける伸線加工に伴う0.2%耐力と伸びの変化を示す。窒素吸収の有無に拘わらず伸線加工率の増加に伴い、SUS304およびSUS316ワイヤ共に0.2%耐力は増加し伸びは減少した。特に、窒素吸収したSUS316ワイヤは、未吸収ワイヤと比べて高いレベルで強度が推移しており、伸線加工による高強度化に効果的である。一方、SUS304ワイヤについては窒素吸収の有無に拘わらず、高歪み域における両者の0.2%耐力は同程度に収束する傾向がみられた。

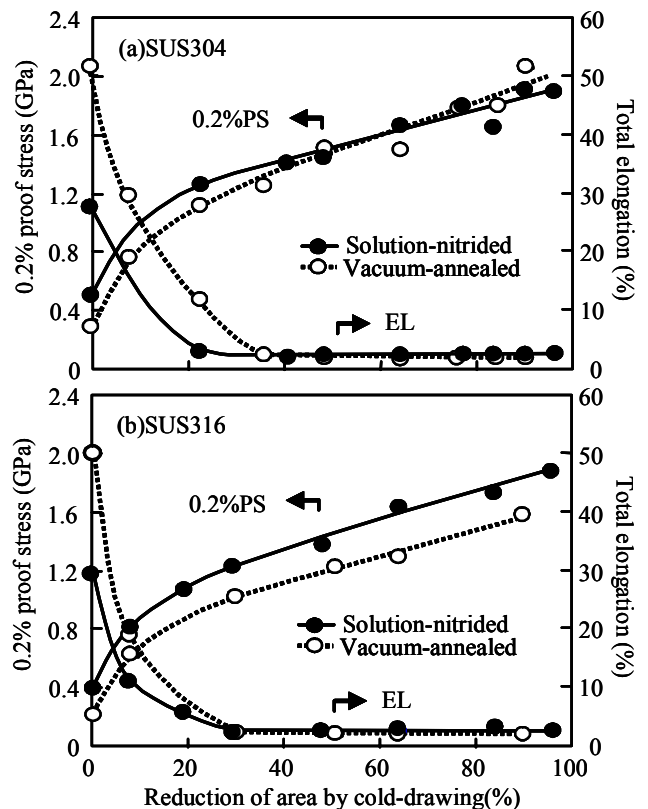


図4 伸線加工に伴う機械的性質の変化

図5は断面減少率 $\Delta 77\%$ の伸線加工を施したSUS304ワイヤ横断面のX線回折結果である。未吸収ワイヤは強ひずみ加工により、加工誘起マルテンサイト(α')単相組織に相変態しているのに対して、窒素吸収ワイヤはオーステナイト(γ)が安定に保たれている。すなわち耐食性に優れ非磁性であるにも拘わらず、加工誘起マルテンサイト(α')で強化されたSUS304に匹敵する強度特性が得られることが判明した。

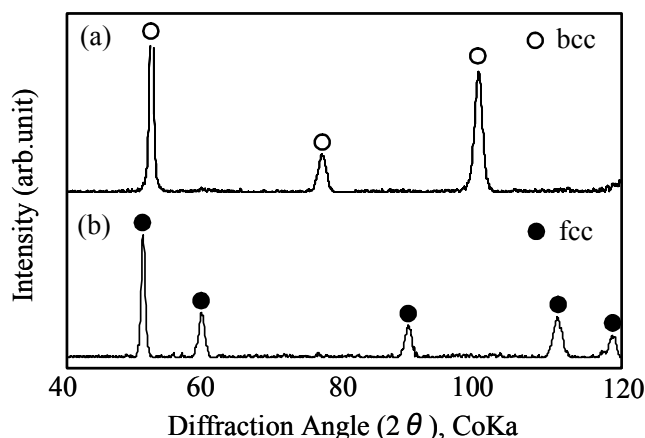


図5 SUS304伸線加工後 ($\Delta 77\%$) のX線回折パターン
(a)未吸収ワイヤ, (b)窒素吸収ワイヤ

4 まとめ

固相窒素吸収における処理時間を変化させて、SUS304およびSUS316ワイヤにおける窒素吸収挙動ならびに機械的性質の変化、次いで窒素吸収ワイヤの伸線加工率と機械的性質の関係について調査し、以下の知見を得た。

- (1) 1473K-0.1MPa (N_2) の窒素吸収処理により、SUS304およびSUS316ワイヤ共に窒素の固溶強化で0.2%耐力と引張強度は最大で200MPa程度上昇した。また、処理時間1.8ksで窒素濃度は飽和状態に達し、機械的性質はほぼ一定となった。
- (2) 窒素吸収処理後に伸線加工すれば、SUS316では窒素の固溶強化と加工硬化の増大させる作用により、高強度化に有効であった。一方、SUS304では、非磁性であるにも拘わらず、加工誘起マルテンサイト(α')で強化されたSUS304に匹敵する強度特性が得られた。

5 現在と今後

本報は実験室レベルでの研究成果のみの記述である

が、4年前より高窒素ステンレス鋼の商用製造を目的に、高品位でかつ低コスト化を実現できる連続線材熱処理装置の開発に取り組んでいる。幸いなことに開発技術は、(財)りそな中小企業振興財団・日刊工業新聞社が主催する第20回「中小企業優秀新技術・新製品賞」において、「優良賞」ならびに「産学官連携特別賞」を受賞し、研究者として非常に大きな励みとなった。現在は、ユーザー企業と連携して本格的な事業化に向けた研究開発を推進しているところである。

6 参考文献

- 1) T. Nakanishi, T. Tsuchiyama, H. Mitsuyasu, Y. Iwamoto, S. Takaki: *Materials Science and Engineering A*, 460-461, pp. 186-194 (2007)
- 2) T. Onomoto, T. Fukumaru, T. Tsuchiyama, S. Takaki, N. Araki and J. Tamaguchi: *CAMP-ISIJ*, Vol. 19, p. 516 (2006)
- 3) 小野本達郎, 福丸大志郎, 土山聡宏, 高木節雄, 荒木信仁, 山口淳二: 第63回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, pp. 29-30 (2006)
- 4) T. Tsuchiyama, T. Fukumaru, M. Egashira, and S. Takaki: *ISIJ international*, Vol. 44, No. 6, pp. 1121-1123 (2004)

7 謝辞

本研究の一部は、平成H16年度中小企業産学官連携開発事業((財)北九州産業学術推進機構)、平成17年度産業技術研究助成(NEDO)ならびに平成18年度地域新生コンソーシアム研究開発事業(経済産業省)のご支援により実施したものであり、ここに謝意を表します。

なお、本研究のSUS304ワイヤ横断面の窒素分析は、(財)JKA補助物品のEPMAを用いて実施しました。

瓦製造技術を応用した筑後川流域潟の活用(第1報)

－潟の基本特性－

阪本 尚孝*1 親川 夢子*2

Application of Liman of the Chikugo River Basin using Roof Tile Production Technology

- Part 1: Fundamental Characteristics of Liman -

Naotaka Sakamoto and Yumeko Oyakawa

干満の差が大きい筑後川沿岸には多量の潟が堆積している。この潟は河川の保全の観点から課題となっているが有効な対応策は講じられていない。一方、筑後川流域に位置する城島町には古くより沿岸部の粘土を利用した瓦産業があり、土と炎の技術を用いた新製品を模索し続けている。そこで、本研究では潟を対象とし、窯業原料としての可能性について検討を行った。その結果、瓦等のような高度な寸法精度を必要とする製品以外であれば、多孔質で滑らかな表面をもつ製品が設計できる可能性を明らかにした。

1 はじめに

筑後川は熊本県に源流をもち、大分県、福岡県を通過して有明海に流れる延長143km、流域面積2860km²の一級河川である。この下流域に位置する福岡県筑後エリアでは、日本最大といわれる有明海の干満差に由来して水面高さが著しく変化するため、治水の上での課題が大きいものの、この特徴により広大で肥沃な筑後平野が形成され豊かな穀倉地帯が広がっている。ただし、沿岸部には大量の「潟」が堆積する傾向があり、近年では護岸整備の課題ともなっている。「潟」とは、遠浅の岸で潮が満ちると隠れ、引くと現れる干潟部、あるいはその土のことを指す。一般には佐賀県鹿島市で開催される有明海「ガタリンピック」のように海岸干潟が知られているが、同様な泥土が筑後川下流域にも多く存在しているのである(写真1)。本研究では、負の堆積物となっている「潟」を有用な資源として捉え、筑後地域にある城島瓦製造技術を応用することにより、



写真1 筑後川流域の潟

筑後川沿岸域の環境改善を目指した「潟」利用方法について検討した。

城島瓦は、江戸時代に丹波の国から伝わり、筑後の粘土と水運を利用して発展した日本の代表的な瓦である。とりわけ、歴史ある職人技で生み出されるいぶし銀の逸品は、10年経って真価がわかるといわれる程の耐寒性、耐久性に優れており、質実剛健な品質として全国に名を馳せてきた。また、城島瓦の代名詞のように知られる鬼面瓦は、芸術的な細工が施されており、福岡県指定特産工芸品のひとつでもある。しかしながら、城島瓦は、日本有数の瓦産地であるにも係わらず、全国的な認知度が低いことや一般のライフスタイルの変化に対応しきれていない等の理由から、近年は慢性的な売上げの低迷が続いているのが現状である。

そこで本研究では、この現状の改善を目指し、瓦産業が有する「土と炎の技術」を活用することで、筑後川流域の「潟」を窯業原料とする可能性について検討を行った。

潟粘土に関する調査は、これまで地質学の見地からは行われているものの、工業原料として取り扱うための検討はほとんどなされていない。そこで本年度(初年度)はまず成分やマイクロ構造を調べるとともに、成形試験体による物性評価を行った。

2 実験方法

2-1 検体採取および分析

本研究では、久留米市城島町沿岸3箇所(①棧橋付近(最も水面に近い部位)、②棧橋付近。水面から5m

*1 機械電子研究所

*2 化学繊維研究所

内陸，③六五郎橋桁の下）の潟を採取し，検体とした。採取作業は城島瓦協同組合（以下，瓦組合と記す）の支援を得て，干潮時に約500kgずつ採取し，蛍光X線分析による化学組成，X線回折による結晶相分析，電子顕微鏡によるミクロ構造観察，レーザー回折式粒度分布計による粒度測定，TG/DTAによる熱分析を行った。



写真2 潟採取の様子

2-2 成形試験および成形体評価

採取した潟を成形し，成形体の物性評価を行った。採取直後の潟は水分を多量に含んでいるため，瓦組合にて乾燥具合を観察し，成形工程に供することが可能と判断した後，小型真空押出機（（株）石川時鐵工所製Y0-5）を用いて成形した。口金サイズは直径24mmとし，円柱棒状に押し出したものを約100mm程度に切断して試料とした。これを110℃で乾燥後，所定の温度条件で焼成し，物性試験に供した。物性試験として，収縮率測定，吸水率測定（JIS R1250に準拠），保水率測定（JIPEA保水性舗装用コンクリートブロックの品質規格に準拠）を行った。

3 結果と考察

3-1 潟

表1に採取した潟の化学組成を示した。これより，

表1 潟の化学組成 (wt%)

成分	試料		
	①	②	③
Na2O	0.88	0.81	0.84
MgO	2.2	2.2	2.2
Al2O3	20.0	20.0	20.0
SiO2	60.0	60.0	61.0
P2O5	0.42	0.33	0.26
SO3	1.1	1.1	0.6
Cl	0.021	0.023	0.018
K2O	2.1	2.0	2.0
CaO	2.7	2.1	1.8
TiO2	1.1	1.0	1.1
Cr2O3	-	0.029	-
MnO	0.38	0.24	0.22
Fe2O3	8.6	9.8	9.5
SrO	0.044	0.036	0.032
ZrO2	0.023	0.025	0.023

特殊な陰イオンが大量に検出されていないことから，潟はケイ酸を主成分とする酸化物系であり，いずれの場所で採取した検体も大きな組成的差異がないことが明らかとなった。また，この組成は一般の瓦製造用粘土と大差はなく，成分的には窯業原料として使用できる可能性が伺えた。なお，この組成分析結果は蛍光X線分析結果を単成分酸化物として表したものであるため，それぞれの元素がどのような形態で含有されているかを判断することはできない。そのため，X線回折測定を行い，図1の結果を得た。ここでも3種の検体はほぼ同様の分析結果であったため，②のプロファイルを表として示した。これより，潟がSiO₂とAnorthite

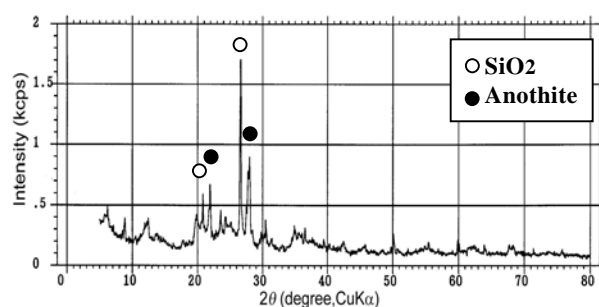


図1 潟②のXRDプロファイル

thite系化合物（(Ca, Na)(Al, Si)₄O₈など）を主成分としており，いわゆるkaoliniteやsericiteといった粘土鉱物は多く含まれていないことがわかる。一般に粘土鉱物は層状構造をとるため平板状の粒子となりやすく，マクロには可塑性を呈するのに有効な成分である。換言すれば，潟中にこのような平板状の粒子が少ないことは，成形性に課題があるものと推察される。

写真3に潟の電子顕微鏡写真を示した。また，参照のために瓦製造用粘土についても合わせ示している。

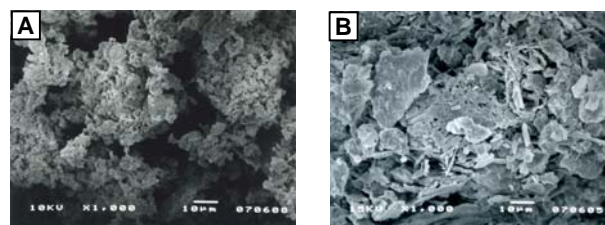


写真3 ミクロ組織 (A:潟②, B:瓦用粘土)

これより，X線回折結果から推定した通り，瓦用粘土に比べて潟のなかに大きな板状粒子はほとんど認められず，数μmサイズの粒子が凝集している様子が確認できた。また，いずれの潟においても粒子形状に大差はなかった。以上の結果から，潟を生地として材料設

計を行う場合、粘土鉱物を利用したイオン交換機能等を期待することは難しいと判断される。むしろ、比較的粒径が揃った粒子であるため、 μm サイズの多孔性等を活用することが重要と推察された。このことを確認するため粒度分布を測定した。その結果を図2に示す。このように濁は約 $10\ \mu\text{m}$ にのみピークをもつ

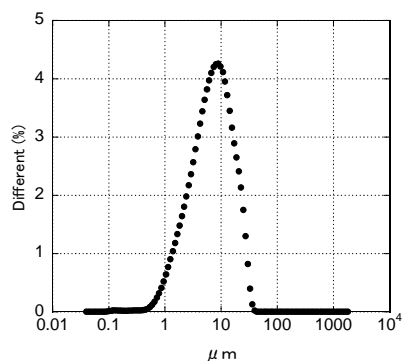


図2 濁②の粒度分布

めて単純な粒度分布となっている。このことは、天然物である濁が筑後川上流の土砂を長時間磨砕しながら下流に運んで堆積した粒子であるため、比較的整った状態になっていることを示唆している。

図3に濁②および瓦用粘土の熱分析結果を示した。

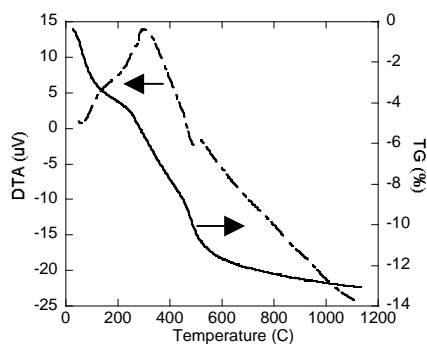


図3 濁②の熱分解

温度の上昇とともに 600°C 付近まで単調に減量する様子から、乾燥および燃焼などによる重量減が著しく大きいことがわかる。また、 $350\text{°C}\sim 400\text{°C}$ にかけて大きな発熱が認められ、含有する有機物の燃焼が起こっているものと考えられる。このように、濁には水分や有機分が多く含まれており、成形性や焼成特性に大きな影響を及ぼすものと推察された。

以上のように、本研究で取り扱う濁について分析を行った結果、採取場所による差異はほとんどなく、比較的どの場所の濁も同様に利用できる可能性があること、濁が上流の岩石などが磨砕されて堆積したもので

あるため、その粒子は粘土鉱物的ではなく、比較的単純な形状で粒度もピークがひとつしかない単純な分布となっていること、細粒の間隙に水分が十分保たれており有機分と合わせ燃焼減量が多いこと等の特徴を明らかにした。

3-2 成形体

本研究では濁のみを使い、成形体を調製することとした。まず、瓦組合にて押出可能と見なされる程度まで乾燥させたが、真空押出機で土練作業をした結果、多くの水分が残留しており、著しく弱い可塑性しか得られなかった。そこで、瓦組合で再度検討し、やや水分不足と判断される程度まで乾燥させた。この場合、表面部のみを極度の乾燥を避けるため定期的な返し（攪拌）を行っている。その乾燥濁を押出して成形体を得た。しかし、なおこの成形体の含水率は瓦製造条件（約20%）に比べ約35%と多く、乾燥が大きな課題であると判断された。

この成形体を 110°C で乾燥させ、 $2\text{°C}/\text{min}$ で所定温度まで加熱・焼成し、2時間保持後炉冷を行った。このときの収縮率を図4に示した。これより、乾燥のみでも収縮率が10%程度と比較的大きいことがわかる。ま

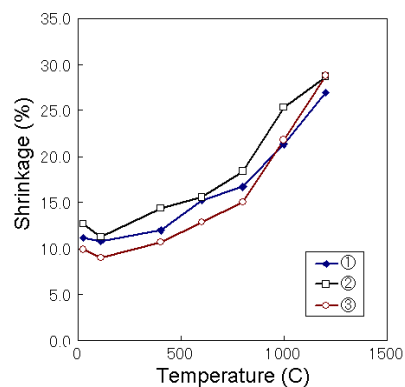


図4 濁の焼成による収縮

た、焼成温度の上昇とともに収縮率も増加する傾向にあり、 1200°C では28%という著しく大きい値となっている。一般的窯業製品の焼成収縮率が約10数%であることからかなり大きな値であるが、 1200°C は粘土系窯業製品を製造する場合には相当な高温での焼成といえる。なお、収縮率は濁②が最も大きい結果となっているが、サンプル種による極端な差異は認められないものと判断した。また、焼成による収縮率の増加は、低温域よりも高温域の方が著しい。これは一般的なセラミックス焼成体と同じ傾向であり、高温域では焼結

現象によって粒子同士の結合が急激に進行するものと推察される。

図5に吸水率の変化を示した。このように、焼成温度が800℃以上になると急激に吸水率が低下すること

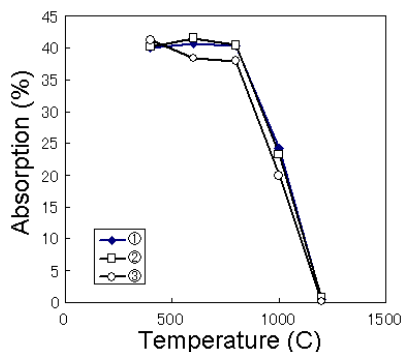


図5 濁焼成体の吸水率

から、800℃以上の温度では焼結現象が著しく進行することがわかる。また、800℃以下での焼成体は仮焼程度の焼結体であるが40%もの吸水率を示しており、一般的な焼成体の吸水率（最大15%程度）に比べ大きな値である。瓦焼成温度域である1000℃での焼成においても20%程度の吸水率を維持していることから、多孔性の大きな構造体を形成できる可能性が示唆される。なお、1200℃で焼成した場合、吸水率はほとんど0%であった。このことは1200℃で焼成した場合、濁のもつ多孔性がほとんど失われることを意味している。

保水性は多孔質部材にとって重要な特性のひとつである。特に屋外で使用される窯業建材に関してはヒートアイランド対策の一環としても期待されており、近年多方面からの要求が高まっている物性といえる。そこで濁で調製した成形体の保水量を評価し、図6の結果を得た。これより、保水性は、吸水率（図5）と同様、800℃以上の焼成で急激に低下する傾向があることが確認できる。ただし、800℃焼成時で0.45g/cm³以

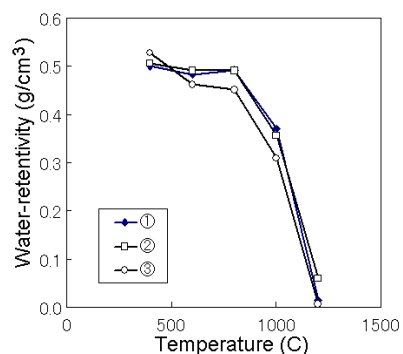


図6 濁焼成体の保水性

上、1000℃でも0.3g/cm³以上の保水量を有しており、保水性舗装用コンクリートブロック規定が0.15g/cm³以上であることを考慮してもきわめて高い保水性の焼成体であることがわかった。

以上のように、濁を原土として調製した成形体について物性評価を行った結果、多孔性を特徴とする製品設計を行なえる可能性があるが、少なくとも1000℃以下の温度で焼成する必要があることを明らかにした。

3-3 試作

濁はきわめて単純な粒度分布をしていることから、乾燥時に粒子の高い充填性が期待できるとして、型押し成形体を試作した。型は直径150mm程度の家紋型（瓦組合提供）を用いた。濁は真空押出機で土練し、余分な気泡や水分を除去したものを扱い、手押しで型取り後、乾燥、焼成（薫蒸）を行った。写真4に試作品の一例を示す。多少従来の瓦用粘土に比べ収縮率は



写真4 濁による型押し試作品

大きいものの、大きな変形などはなく、良好な形状で調製できている。また、通常品は成形後に表面仕上げとして簡単な磨き作業を行なうが、この試作品についてはその必要がない程滑らかな外観を得ることができた。これは濁粒子の充填性が高いことに拠るものと推察され、多孔性と同様、濁を原土として用いる際の利点になると期待される。

4 まとめ

筑後川沿岸に堆積している濁を窯業原料として検討した。その結果、濁のマイクロ構造に由来して可塑性や収縮性に課題があるものの、優れた多孔質と充填性を特徴とする製品設計に利用できる可能性を示すことができた。

なお、現在、城島瓦協同組合の協力を得て、可塑性の改善と乾燥の制御について引き続き検討中である。

射出成形金型内の樹脂挙動追跡技術の開発

池田 健一*¹ 野中 智博*¹ 谷川 義博*¹ 安部 年史*¹

Development of the Resin Behavior Chase Technology in the Injection Molding Die

Kenichi Ikeda, Tomohiro Nonaka, Yoshihiro Tanigawa and Toshifumi Abe

樹脂流動解析の検証を行うには、温度の把握は非常に重要である。これまで、様々な温度測定の研究が行われているが、単純形状金型を対象としている。そこで、本研究では、実製品のような曲面形状金型内の樹脂の温度を測定できる技術を開発した。また、その技術を用いて、樹脂流動解析の検証を行った。

1 はじめに

射出成形とは、「プラスチック（樹脂）を溶かして・流して・形にする」成形法であり、金型内において樹脂は液相から固相へと急激に相変化する。これが、ヒケ・反りおよびフローマークなどの成形不良現象の発生と密接に関わっている。このため、樹脂温度を正確に把握することは、成形プロセスの高精度化に繋がる。そこで、樹脂流動解析を用いて樹脂温度などを計算し、設計の段階で問題点を明確化する方法が普及しつつある。また、試作回数削減・工程削減およびハイサイクル化による経済性向上にも、樹脂流動解析は有効な手段であると考えられている。しかし、曲面形状金型の温度測定技術が確立していないため、樹脂流動解析が実際の現象と一致しているかどうか検証できないのが現状である。

金型内の樹脂温度は、これまで、素線熱電対法^{1,2)}、赤外線放射温度計測法³⁾、超音波温度計測法⁴⁾および蛍光法⁵⁾などにより測定されてきた。しかし、これらの方法では、流動樹脂内部までの温度を正確に測定することは困難であった。このような現状から、集積熱電対による方法⁶⁾や樹脂表面の温度変化から演算する方法⁷⁾が開発されている。また、これら以外に、金型の温度を測定して樹脂流動解析の検証を行った報告⁸⁾も存在する。しかし、実製品のような曲面形状金型内の流動樹脂の内部温度を測定するという報告は存在しない。

そこで、本研究では、曲面形状金型内の樹脂温度を測定できる技術の開発を行った。また、その技術を用いて樹脂流動解析の検証を行った。

2 実験方法

2-1 温度測定方法

金型壁面の近傍では、樹脂はすぐに冷却されるため、低い温度でしか測定されないという報告⁹⁾がある。そこで、本研究では、図1のように金型開閉方向に沿って測定した製品厚さの中央部にシース熱電対（接地型、直径：0.5mm）の先端を配置した。この熱電対の時定数（出力立ち上がりから、63.2%応答に要する時間）は約50ms（20℃→90℃水中で測定）であり、他の報告^{6,7)}と比較して、素早い応答速度を得られた。

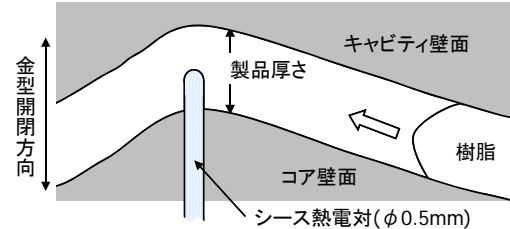


図1 樹脂温度測定原理

図2は、熱電対の取り付け方を示している。熱電対は、3分割されたコアの間に挟んで固定されている。このとき、熱電対の突出し量は、製品形状の厚さの中心になるように設定した。

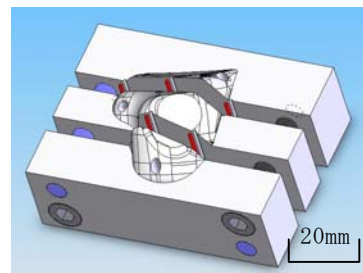


図2 熱電対の取り付け説明図

2-2 実験および樹脂流動解析条件

実験に用いた樹脂はポリカーボネートであり、実験条件は表1に示す通りである。また、測定点は5ヶ所であり、図3に示す通りに配置した。なお、比較のため、市販の日本キスラー(株)製の圧力・温度センサー(型番：6189A, 先端径：2.5mm)も取り付けた。

樹脂流動解析に使用した樹脂流動解析ソフトは、Moldflow Plastic Adviser 8.1 (MPA8.1)である。解析結果の一例を図4に示す。解析条件は、表1に示す通りである。ただし、樹脂流動解析の精度を上げるために、通常の使用法では行わないが、次の2つのことを行った。

- ①外気温度(15℃)を再現するために、金型の外周部に15℃の冷却水を流す。
- ②MPA8.1に収録されているデータベースは、実験に利用した樹脂(Novarex)の物性値データが少なかつたため、他のポリカーボネート(Panlite LS-1250, 帝人)のデータで補足した。

表1 実験および樹脂流動解析条件

	測定実験	樹脂流動解析
樹脂	ポリカーボネート Novarex：三菱	同左 (不足するデータは、 Panlite LS-1250で補足)
樹脂温度	270℃	同左
金型温度	17℃	同左
外気温度	15℃	25℃(変更不可)
冷却水	なし	15℃(外気温度の再現のため、 金型の外周部に)

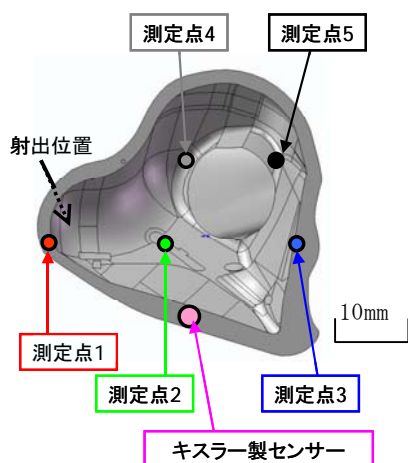


図3 測定点の配置図(コア側から製品を見た図)

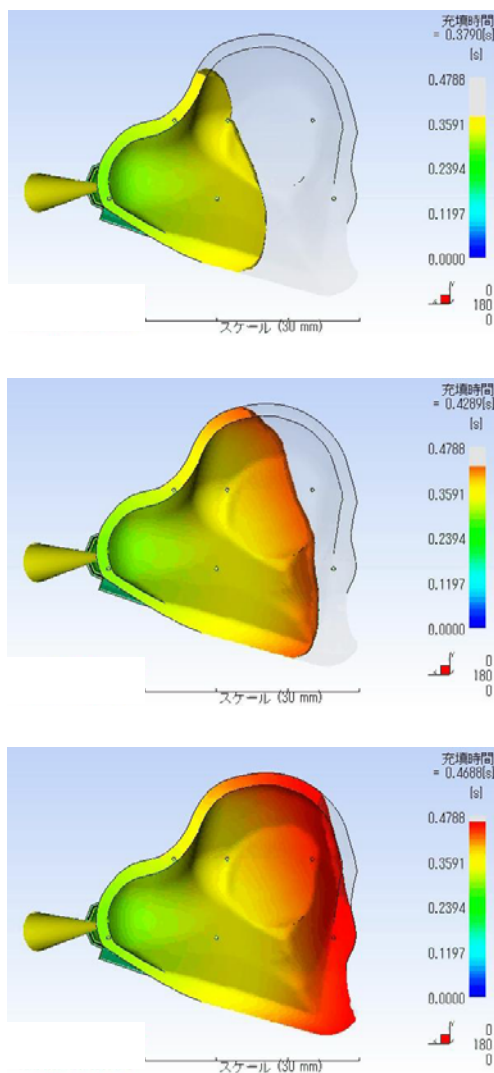


図4 樹脂流動解析結果の一例

(充填時間の結果：射出開始から0.3790s, 0.4289s, 0.4688sの充填状態)

3 結果と考察

3-1 実験結果

樹脂温度測定結果を図5に示す。フローフロント(樹脂流動の先端)温度は270℃程度であるが、測定された温度は最高で180℃程度であった。この原因は、充填時間が短いために、最初に熱電対に到達した樹脂が固化し、付着したためであると考えられる。この現象を軽減するために、充填終端に樹脂溜りを設け、充填時間を長くする方法⁶⁾も存在する。しかし、金型が実製品から解離した形状になるため、本研究ではその方法を行わなかった。それでも、キスラー製センサーよりも温度の変化量が大きく、より詳細な樹脂流動解析の検証が可能になった。

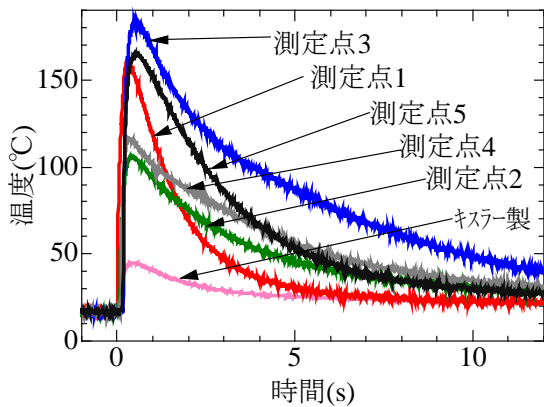


図5 樹脂温度測定結果
(測定点1の立ち上がりを0秒とする)

3-2 充填時間の検証

充填時間について、実験と樹脂流動解析の比較を行った。このときの樹脂流動解析の条件は、測定点1と5の時間差が実験と一致するように充填時間を設定した。その条件で、他の3点がどの程度一致しているかを検証した。その結果を図6に示す。

樹脂流動解析の方が、やや大きい値を示しており、最大で測定点2が0.006s (12%) 大きい値を示している。有効数字が小数点以下第2位までであるため、非常に良く一致しているといえる。このことは、樹脂が金型内に充填される順番を正確に予測できているということであり、ウェルドラインや繊維配向も正確に予測できることを示唆している。

3-3 冷却時間の検証

冷却時間について、実験と樹脂流動解析の比較を行った。その結果を図7および表2に示す。このときの樹脂流動解析の条件は、「突出可能温度」の設定を変化させて、「突出可能温度到達時間」を求めた。

充填初期は、急激な過渡現象のため正確な温度が測定できずに、測定と樹脂流動解析が一致していない。しかし、5秒経過すると、測定点3の差は30.5°Cと大きいですが、5点の差の平均は12.8°Cであり、概ね一致していることが確認できた。また、10秒経過すると、測定点3の差が8.8°Cと大きいですが、5点の平均は3.2°Cであり、非常に良く一致している。このことは、温度全般をほぼ正確に予測できており、温度差による変形や成形サイクルタイム等も正確に予測できているということを示唆している。

4 まとめ

曲面形状金型内の樹脂温度を測定できる技術の開発を行った。そして、その技術を用いて樹脂流動解析の検証を行い、樹脂流動解析ソフト (MPA8.1) に関して、次のような結論を得た。

- (1) 充填時間は、最大0.006s (12%) の差があるが、有効数字が小数点以下第2位までであるため、非常に良く一致している。
- (2) 温度について、5秒経過時点で、平均で12.8°C、最大で30.5°Cの差があった。また、10秒経過時

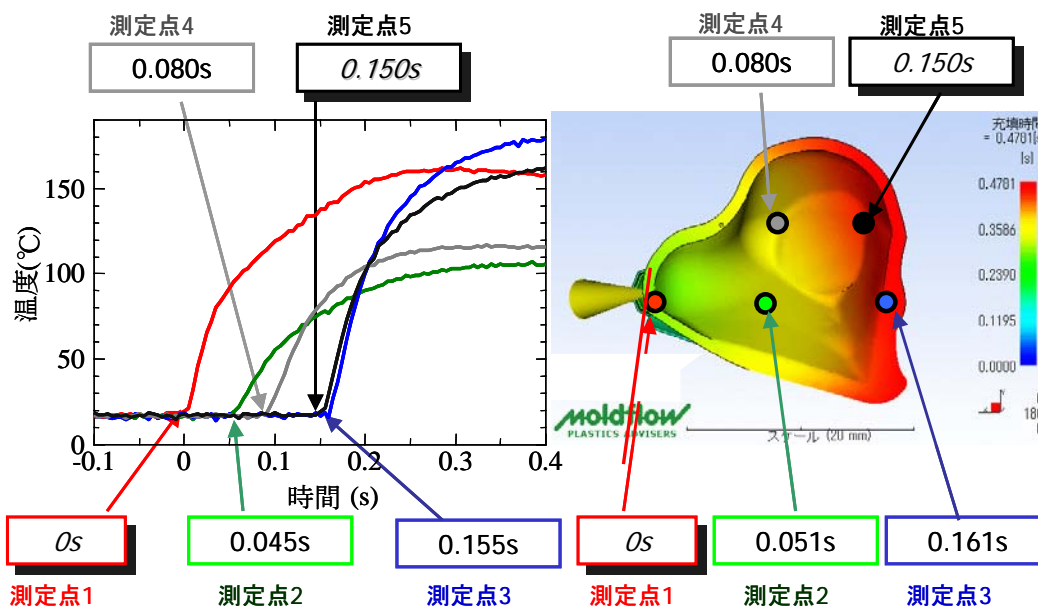


図6 温度測定結果(左)と樹脂流動解析(右)の充填時間の比較

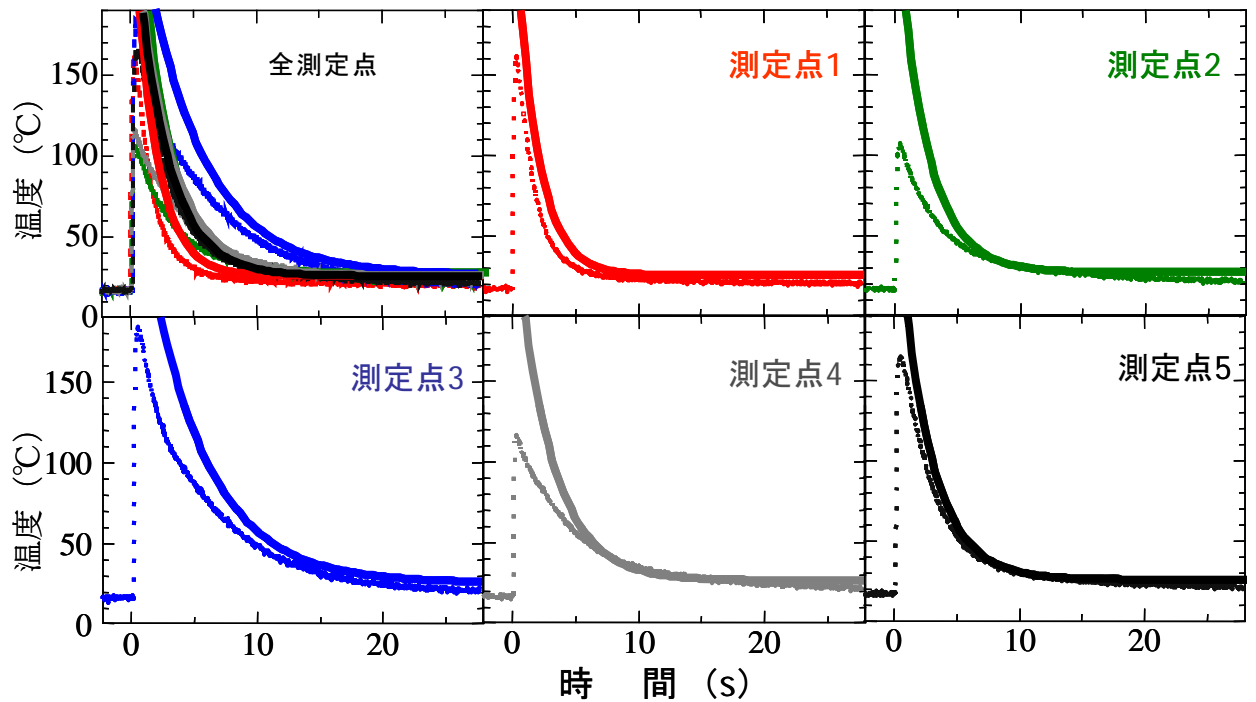


図7 温度測定結果(破線)と「突出可能温度到達時間」を利用した冷却曲線(実線)の比較

表2 温度測定結果と「突出可能温度到達時間」を利用した冷却曲線の比較(5秒後, 10秒後)

	5秒後		10秒後	
	測定値	計算値	測定値	計算値
測定点1	30.3	39.5	22.5	26.1
測定点2	45.5	55.1	31.6	30.3
測定点3	88.1	118.6	48.9	57.7
測定点4	56.3	65.4	35.4	32.9
測定点5	53.1	58.6	30.2	30.2

(単位: °C)

点で, 平均で3.2°C, 最大で8.8°Cの差であり, 概ね一致している。

5 参考文献

- 1) 黒崎晏夫, 佐藤勲, 石井浩一郎: 日本機械学会論文集(C編), 56-522C, pp. 504-511 (1990)
- 2) P. Thienel and G. Menges: Polym. Eng. Sci., 18(4), pp. 314-320 (1978)
- 3) 佐藤勲, 斉藤卓志: 成形加工, 11(11), pp. 874-882 (1999)

- 4) 西脇信彦, 堀三計, 堤正臣: 精密工学会誌, 52(3), pp. 507-513 (1986)
- 5) K. B. Migler and A. J. Bur: Polym. Eng. Sci., 38(1), pp. 213-221 (1998)
- 6) 村田泰彦, 横井秀俊, 阿部聡: 型技術 17(12), pp. 24-29 (2002)
- 7) 高木靖彦, 高橋潔: 型技術 17(12), pp. 30-34 (2002)
- 8) 大井秀人, 坂場克哉, 須賀康雄: 型技術 17(13), pp. 16-17 (2002)

深穴形状精度測定システムの開発

—装置の試作および評価実験—

村上 洋*¹ 徳満 幸夫*² 有田 護*² 甲木 昭雄*³ 鬼鞍 宏猷*³ 佐島 隆生*³

Development of a Deep-Hole Measuring System

- Evaluation of a Fabricated Apparatus and Evaluative Experiments -

Hiroshi Murakami, Yukio Tokumitsu, Mamoru Arita, Akio Katsuki, Hiromichi Onikura and Takao Sajima

本研究では深穴加工機主軸にオートコリメーション方式の測定ユニットを取り付けることで、生産現場で内径30～600mm、穴深さ数mの深穴の形状精度を数 μm 以下の分解能で簡便にオンマシン測定できる測定器の開発を目的としている。本報では、測定装置を試作し、各構成要素の性能評価を目的とした基礎実験の結果について報告する。

1 はじめに

穴深さ l と穴径 d との比が特に大きい深穴加工は切削加工の中でも難しい加工である。穴評価に関しても加工と同様に、評価対象となる穴が深くなるほど測定精度は低下する。一般に穴の真円度、円筒度、真直度などは真円度測定器や三次元測定器で測定される。しかし、船舶エンジンのシリンダライナなどの比較的大きな径で穴深さが数m程度の深穴になると上記測定器では対応できない。これらの深穴の測定では真円度の測定にはシリンダゲージ、真直度の測定にはオートコリメータなどで個別に測定しているのが現状である。この方法では点測定となり、測定点が多くなると作業時間が増大し、また、穴が深くなると測定器の設置が困難になるといった問題が発生する。これまで、超音波探傷器を用いた研究が行われているが、加工穴外部からの測定であり測定の際に基準面を作る必要がある¹⁾。他にも歪みゲージを用いたカンチレバー式変位測定法を用いた研究²⁾、レーザ干渉を用いた研究³⁾が報告されているが、前者は原理上測定誤差が大きくなっており、後者では測定対象面は鏡面で行われており、粗い面で測定精度を維持するのは難しい。

本研究では深穴加工機主軸にオートコリメーション方式の測定ユニットを取り付けることで、生産現場で簡便にオンマシン測定できる測定器の開発を目的としている。本報では、測定装置を試作し、各構成要素の性能評価を目的とした基礎実験の結果について報告する。

2 測定原理

2-1 測定ユニット

図1に測定原理を、図2に測定ユニット外観を示す。測定ユニットには、各種光学系が内蔵されており、オートコリメーション方式によりスタイラス変位の検出を行っている。測定スタイラスには穴壁測定用ミラー(ミラーM)が、回転軸上に回転角度検出用ミラー(ミラーR)が設置されている。レーザ光を偏光ビームスプリッタ(PBS)に入射し、PBSを透過するレーザ光およびPBSにより反射されるレーザ光の2方向に分離する。分離されたレーザ光は1/4波長板を通りミラーMおよびミラーRで反射され、再度1/4波長板を通りPBSに入射する。ミラーMで反射されたレーザ光はPBSにより反射され、ミラーRで反射されたレーザ光はPBSを透過し、測定ユニット前方(+X方向)に照射される。

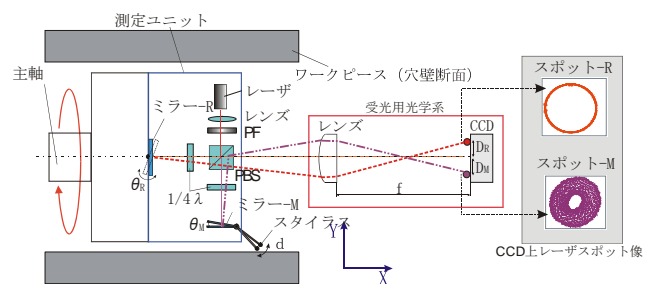


図1 測定原理



図2 測定ユニット



図3 受光用光学系

*1 機械電子研究所

*2 九州電子技研(株)

*3 九州大学

2-2 受光用光学系

受光用光学系は、レンズ(平凸単レンズ、 $f=100$ mm)、CCDで構成されており、測定ユニットから照射されるレーザ光を受光する。図3に外観を示す。ミラーM、ミラーRで反射されたレーザのCCD像をそれぞれスポット-M、スポット-Rとする。スポット-M,Rの受光量は2枚の1/4波長板を調整することにより、約6:4としている。CCDレーザスポット像の画素濃度値60以上(max 255)の領域をラベリングし、輝度値の大きい方からスポット-M、スポット-Rとし、ラベリングされた領域にて重心計算することによりスポット-M,RのCCD座標(x, y)を求める。受光用光学系は、測定ユニットから照射されるレーザ軸が傾くと、CCD上のスポット-M,Rが変位する。これにより、測定ユニットのスタイラスが穴内壁を走査した際に、穴内壁の変化により変位 d が生じるとミラーMに傾きが生じ、CCD上のスポット-Mが変位するために、穴壁の変位 d を求めることができる。同様に、ミラーRを少し傾けた状態で設置しておくことにより、主軸が回転するとスポット-Rが変位するために、回転角度を求めることができる。レンズの焦点距離を f 、レンズの焦点上に結像した点と焦点との距離を、 D_M, D_R とする。この時ミラーMの傾き角を θ_M 、ミラーRの傾き角を θ_R とすると、以下の関係が成り立つ。

$$D_M = 2f\theta_M, \quad D_R = 2f\theta_R \quad (1)$$

3 基礎実験

3-1 測定分解能評価

測定ユニットの測定分解能を評価するために、スタイラス先端部に $1\mu\text{m}$ ピッチで変位を与えた際の測定誤差について検討する。図4に測定分解能評価用基礎実験装置を示す。スタイラス先端部に精密 xy ステージ(P625.2CL, PI Co., Ltd.)に取り付けたジグをあてて、 Y 軸方向に変位を与えた。ステージには静電容量式の変位計が内蔵されており、分解能は 1.4nm である。測定装置によるスタイラス先端部変位測定値とステージ変位量を比較し、その差 $\Delta e (= \Delta h - \Delta p)$ を測定誤差と定義する。測定ユニットと受光用光学系の距離 d は 100mm である。

図5に測定結果を示す。横軸はステージ変位量、縦軸は測定ユニットによるスタイラス変位測定値とステージ内蔵の静電容量式変位計による測定値との差

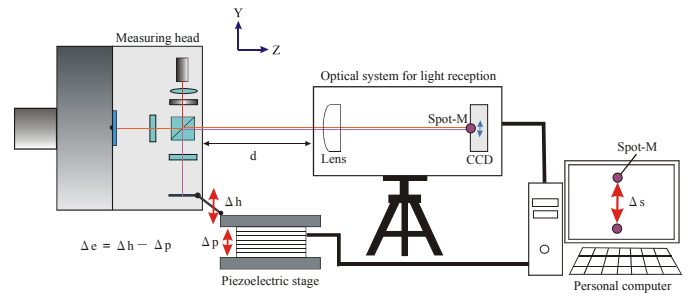


図4 分解能評価用基礎実験装置

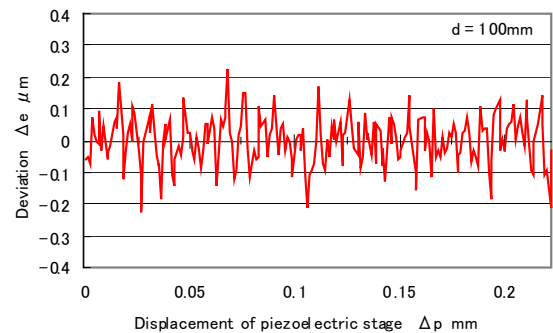


図5 測定結果 ($d=100\text{mm}$)

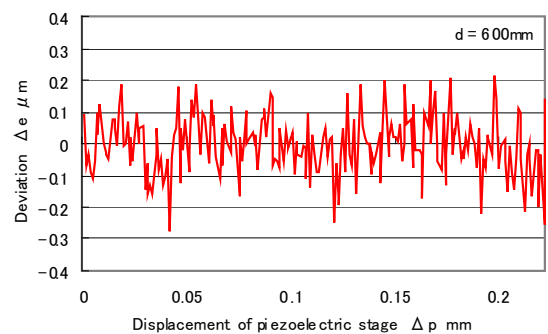


図6 測定結果 ($d=800\text{mm}$)

$\Delta e (= \Delta h - \Delta p)$ を示す。測定誤差は、測定範囲 0.25mm において、最大で約 $\pm 0.22\mu\text{m}$ であった。

次に、測定ユニットと受光用光学系の距離 d を 800mm 離れた状態で同様の実験を行った。図6に測定結果を示す。測定誤差は測定範囲 0.25mm において、最大で $\pm 0.26\mu\text{m}$ であり、測定ユニットと受光用光学系の距離 d が 100mm よりも誤差が増加してはいるが目標精度の許容範囲内であり、測定ユニットと受光用光学系の距離変動の影響は少なく、深穴の測定が可能であることが確認できた。

3-2 主軸回転角度検出精度の評価

図4の基礎実験装置を用いて主軸回転角度検出精度の評価を行った。測定ユニットをベアリングホルダに固定された主軸に設置する。主軸はカップリングを介してサー

ボモータに連結されている。主軸の回転角度は、スポット-Rの点列に対して、最小二乗法により円を当てはめ円の中心座標とスポット-Rの相対座標から角度を算出した。図7に測定結果を示す。横軸はサーボモータの回転角度、縦軸は本装置の主軸回転角度測定値とサーボモータの回転角度との差 $\Delta\theta$ ($=\theta_s - \theta$)を示す。測定範囲 360° において、測定誤差は最大で約 $\pm 0.01^\circ$ であり、実用的に使用可能な誤差であった。

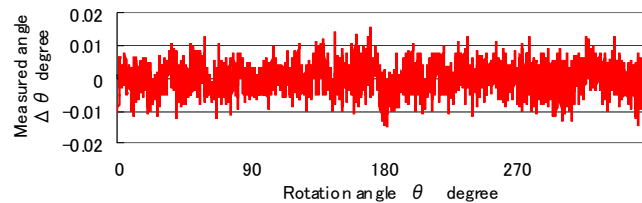


図7 主軸回転角度測定結果

4 深穴の測定実験

測定ユニットの測定精度や再現性などの性能評価を行うため、市販の測定器を用いてリングゲージおよび加工した深穴の真円度、円筒度および真直度の比較測定を行った。

4-1 リングゲージの測定

リングゲージの真円度を評価することを目的とし、NC旋盤 (MAZAK, INTEGEX 200-III) を用いて測定実験を行った。図8に実験装置の概略図を示す。測定ユニットをベアリングホルダに固定された主軸に設置する。主軸はカップリングを介してサーボモータに連結されている。リングゲージはNC旋盤主軸に固定されている。測定に使用するリングゲージの穴の直径は110mmであり、寸法許容差は $\pm 1.5\mu\text{m}$ (測定温度: 20°C , 検査方法: JIS B 7420限界プレーンゲージ) である。

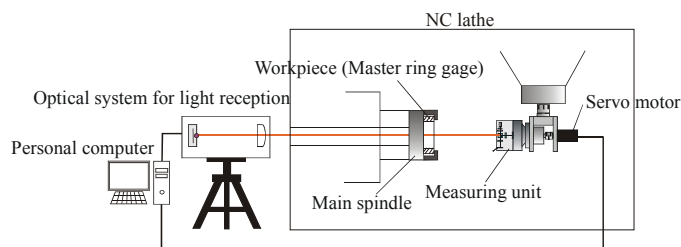


図8 深穴の測定実験概略図

4-1-1 真円度の測定

リングゲージを用いる今回の測定では、主軸の回転精度も測定精度に大きく影響してくるため、回転精度のよい旋盤主軸を回転させ、穴内面一周にわたって測定し、形状を比較した。サンプリング周波数8Hz、主軸回転数 1min^{-1} でデータを取得した。カットオフフィルタは使用していない。測定後に穴の形状および真円度について、真円度測定器 (TALYLOND252, Rank Taylor Hobson) と比較した。図9(a)に穴深さ15mmでの本装置を用いた測定結果を、図9(b)に真円度測定器を用いた測定結果を示す。本装置での真円度は $0.9\mu\text{m}$ であり、真円度測定器での真円度測定結果は $0.5\mu\text{m}$ である。

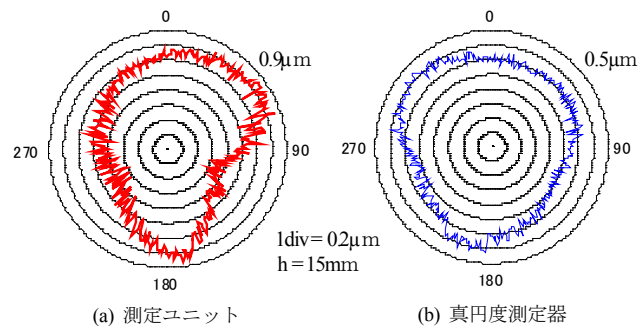


図9 真円度測定結果 (リングゲージ)

4-1-2 測定の再現性

図10はシステムの繰り返し精度を評価するために穴深さ15mmでマスターリングゲージの真円度を10回測定したデータを重ね合わせて表示したものである。これらの結果から、真円度の繰り返し誤差を算出すると最大で約 $\pm 0.1\mu\text{m}$ となる。また、真円度は平均値で $0.8\mu\text{m}$ である。

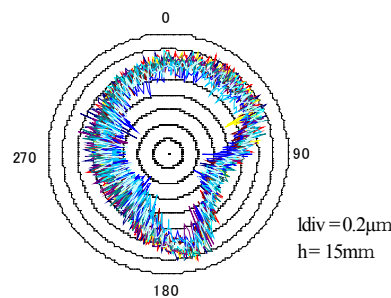


図10 測定の再現性 (リングゲージ)

加工した深穴の真円度、真直度および円筒度を評価することを目的とし、4-1 項と同様の装置を使用して測定実験を行った。図11に測定に用いたテストピース (CC30) を示す。穴の直径は110mm、穴深さは200mmである。また、穴深さ60mmから140mmの+X方向における加工後の肉厚は 0.8mm と薄くなっている。

4-2-1 真円度の測定

図12(a)に穴深さ10mmでの本装置の測定結果を、図12(b)に真円度測定器での測定結果を示す。本装置での真

4-2 加工穴の測定

円度は $5.8\mu\text{m}$ であり、真円度測定器での真円度測定結果は $6.8\mu\text{m}$ である。図12(c)に穴深さ100mmでの本装置の測定結果を、図12(d)に真円度測定器での測定結果を示す。本装置での真円度は $30.6\mu\text{m}$ であり、真円度測定器での真円度測定結果は $31.2\mu\text{m}$ である。全く同一箇所の測定ではないため、詳細な比較はできないが、本装置と真円度測定器による測定結果は形状、値ともによく対応している。

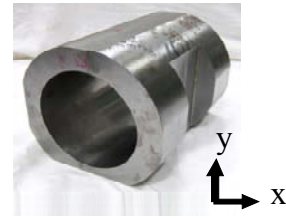


図11 テストピース (CC30)

4-2-2 真直度の測定

真直度の測定では、サーボモータの主軸を停止した状態で穴の深さ方向に送り速度 $100\text{mm}/\text{min}$ 、サンプリング周波数 25.6Hz で直線状に走査する。テストピース (CC30) のX軸、Y軸それぞれの+方向、-方向の4箇所を測定する。X軸方向において、+方向と-方向の測定結果を平均したものを、X方向中心の穴の曲がりと定義する。Y軸方向も同様である。カットオフフィルタは使用していない。測定後に真円度測定器 (TALYLOND252, Rank Taylor Hobson) と比較する。図13(a)に測定ユニットで測定した穴の曲がりを、図13(b)に真円度測定器で測定した穴の曲がりを示す。X方向における穴の曲がりは、測定ユニットの場合で $22.6\mu\text{m}$ 、真円度測定器で $22.2\mu\text{m}$ である。

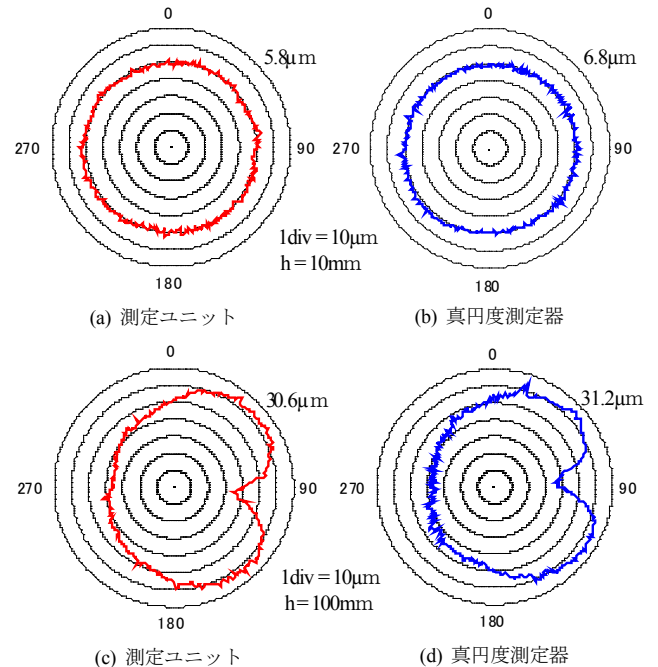


図12 真円度測定結果 (CC30)

4-2-3 円筒度の測定

図14(a)に測定ユニットを用いて深さ10mm毎に真円度を測定した結果および穴形状の3次元表示を示す。図14(b)に真円度測定器の結果を示す。これらの結果から円筒度を算出すると、測定ユニットが $33.6\mu\text{m}$ 、真円度測定器は $32.8\mu\text{m}$ となる。

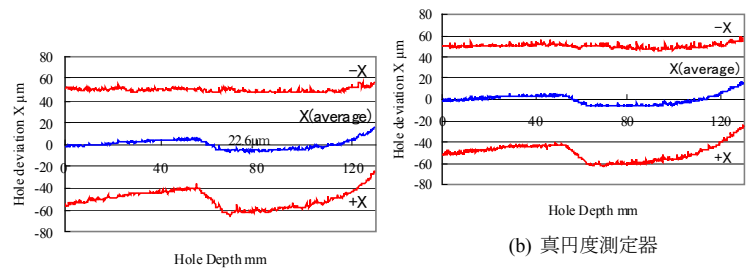


図13 真直度測定結果 (CC30)

5 まとめ

本研究では、深穴の精度を評価する目的でオートコリメーション方式の測定装置を試作した。さらに、測定装置性能評価のため、各構成要素について評価実験を行い、装置の有用性を確認した。

6 参考文献

- 1) H. O. Stürenburg: Industrie Anzeiger, Vol. 104, pp. 96-97 (1982)
- 2) T. Ohba, H. Inoue: Proceedings of the Meeting on Engineering and Technology in Basic Research, Vol. 1, pp. 13-16 (1999)
- 3) M. Ueki, A. Ooiwa: Bull. Japan Soc. of Prec. Engg., Vol. 21, pp. 38-42 (1987)

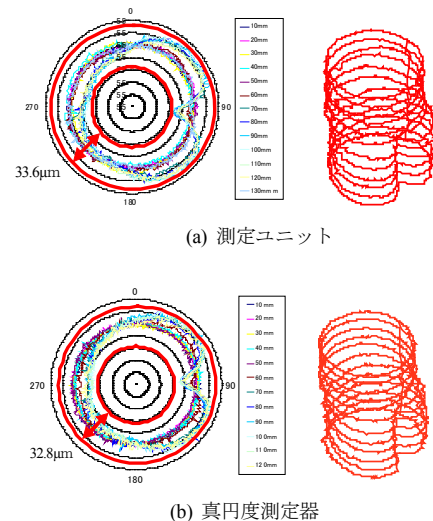


図14 円筒度測定結果 (CC30)

V溝加工光ファイバプローブを用いた微小深穴内径測定器の開発 - 光学的解析 -

村上 洋*1 甲木 昭雄*2 鬼鞍 宏猷*2 佐島 隆生*2

Development of a Micro Hole Measuring System Using an Optical Fiber Probe - Optical Analysis -

Hiroshi Murakami, Akio Katsuki, Hiromichi Onikura and Takao Sajima

微細金型や超精密機器，光通信機器などの微細加工技術の進歩に伴い，微小穴などの細かい幾何形状を測定する重要性は増加している。そこで，微小径の光ファイバプローブを用いることにより，低測定力で高精度な測定システムの開発を目的とする。本報では，幾何光線追跡シミュレーションを用いた光学系設計パラメータの最適化について報告する。

1 はじめに

近年の加工技術の進歩に伴い，微細形状を測定する重要性は増加している。特に，燃料噴射ノズルや化繊ノズルなど各種ノズル穴，フェールールなどの光通信機器，医療機器などの微小径深穴や深溝の高アスペクト比形状の測定技術が各機器の高機能化のために要望されており，これまでに各種方法が提案されている。本研究では，微小径で高アスペクト比のプローブが容易に得られる光ファイバを用いた測定原理を提案する。本報では，幾何光線追跡シミュレーションを用いた光学系設計パラメータの最適化について検討した。

2 測定原理

図1に，光ファイバプローブの概略図を示す。図2に図1の xy 平面の断面図を示し，光ファイバプローブの測定原理を示す。小径の光ファイバに接触子が固定さ

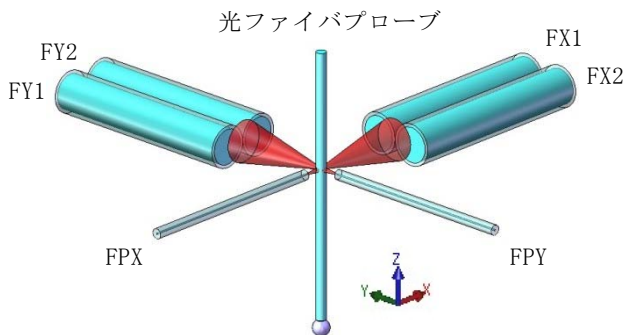


図1 光ファイバプローブ概略図

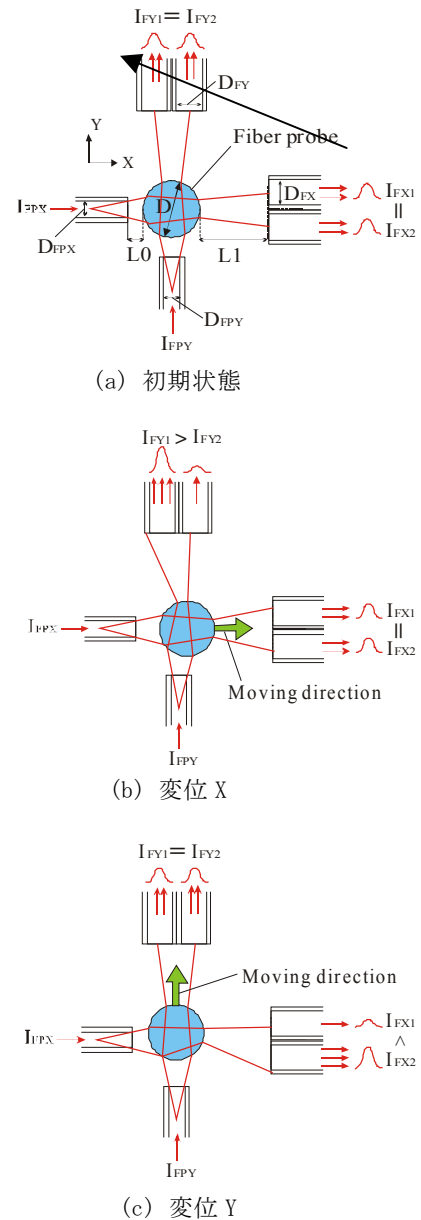


図2 測定原理

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

れたものをプローブ用ファイバ(Fiber probe)として用いる。また、プローブ用ファイバ上方には、プローブ用ファイバに向かってレーザ光を照射する光ファイバ(FPX,FPY)が設置されている。プローブ用ファイバを透過した光は、プローブ用ファイバを間にして反対側に設置された2本2組の光ファイバ(FX1,FX2およびFY1,FY2)で受光する。ここで、プローブ用ファイバはロッドレンズとして利用することで、プローブ用ファイバの変位を拡大している。投光用の光ファイバ(FPX,FPY)には、半導体レーザが接続されており、受光用の光ファイバ(FX1,FX2,FY1,FY2)には、レーザ光の検出素子としてフォトダイオードが接続されている。ここで、各フォトダイオードで検出する光強度値を入射光に対する相対強度で定義し、それぞれ I_{FX1} , I_{FX2} , I_{FY1} , I_{FY2} (%)とする。

接触子が測定対象面に接触していない状態では、 I_{FX1} , I_{FX2} および I_{FY1} , I_{FY2} は同一強度に保たれているが、接触子が測定対象面に接触し、プローブ用ファイバが変位すると I_{FX1} , I_{FX2} および I_{FY1} , I_{FY2} の光強度に差が生じ、接触方向を検出できる。例えば、初期状態では、 $I_{FX1} = I_{FX2}$ および $I_{FY1} = I_{FY2}$ であるが、図2(b)に示すように X 方向にプローブ用ファイバが変位すると、 $I_{FX1} = I_{FX2}$ および $I_{FY1} > I_{FY2}$ となる。測定対象物をピエゾステージを用いて移動させ、プローブで穴内壁を順次走査し、接触検知した座標を記録することにより、穴精度を測定する。ここで、 I_{FX1} および I_{FX2} を用いた X 方向変位の出力 I_X 、 I_{FY1} および I_{FY2} を用いた Y 方向変位の出力 I_Y を式(1)、(2)で定義する。

$$I_X = I_{FX1} - I_{FX2}(\%) \quad (1)$$

$$I_Y = I_{FY1} - I_{FY2}(\%) \quad (2)$$

3 光学的解析

上記原理で、光ファイバプローブ変位の検出を行う場合、投光用ファイバ端面とプローブ用ファイバとの距離 $L0$ 、プローブ用ファイバと受光用ファイバとの距離 $L1$ 、プローブ用ファイバ径 D 、受光用ファイバ径 D_{FX} , D_{FY} などにより、プローブ感度に変化する。そこで、幾何光線追跡シミュレーションを用いた光学系設計パラメータの最適化について検討した。Box-Muller法¹⁾によりガウス分布の乱数を生成し、この分布に基づく光線を、投光用ファイバから射出する。その後、

表1 シミュレーション条件

投光用ファイバ (FPX,FPY)	シングルモードファイバ コア径 ($D_{FPX}=D_{FPY}=4\mu\text{m}$) 屈折率: 1.463, NA: 0.12
受光用ファイバ (FX1,FX2,FY1,FY2)	マルチモードファイバ コア径 ($D_{FX}=D_{FY}=105\mu\text{m}$) 屈折率: 1.457, NA: 0.22
レーザ光源	波長: 633nm
D	10, 30 μm
$L0$	5 μm
$L1$	100, 1100, 2100 μm
変位 X	-2.0~2.0 μm

順次光学系内を光線追跡し、受光用ファイバ端面での結合効率解析を行い、各フォトダイオードで検出する光強度値を算出する。今回のシミュレーションにおいて、投光用のシングルモードファイバの基本モードはガウス分布に近似している。今回のシミュレーション条件を表1に示す。

4 解析結果

幾何光線追跡シミュレーションの解析結果を、図3~5に示す。ここでは、例として、プローブ用ファイバを X 方向に $\pm 2\mu\text{m}$ 変位させた際の解析結果を示す。

図3に直径10 μm のプローブ用ファイバを使用しプローブ用ファイバと受光用ファイバとの距離 $L1$ を100, 1100, 2100 μm に変化させた場合の I_X の変化を示す。 I_X の変化はほとんどなく、 X 方向に対する感度は低い。図4に同条件における I_Y の変化を示す。 $L1=1100\mu\text{m}$ の場合に最大となり、 X 方向変位 $\pm 0.4\mu\text{m}$ の範囲では線形で変位プローブとして利用可能であり、 I_Y の変化割合は、0.0782(%/nm)となる。なお、図には示していないが、プローブ用ファイバの直径が30 μm であれば、 I_Y の変化割合は $L1=2100\mu\text{m}$ の場合に最大となり、 X 方向変位 $\pm 0.4\mu\text{m}$ の範囲で0.19(%/nm)となる。

また、直径10 μm のプローブ用ファイバを使用し、プローブ用ファイバと受光用ファイバとの距離 $L1$ が1100 μm で、プローブ用ファイバがベクトル $(X, Y)=(1, 2)$ の方向に変位する場合の I_X , I_Y の変化の様子を図5に示す。例えば、 I_X の変化割合は X 方向変位0~0.4 μm の範囲で-0.1518(%/nm)であり、 I_Y の変化割合は X 方向変位0~0.4 μm の範囲で0.0782(%/nm)である。これらの値から接触方向を算出すると、 $+X$ 方向からの角度は62.743°となる。理論値からは約0.7°の

誤差であり、今後これら2軸変位検出の相関を明らかにする必要がある。このように、 I_x および I_y の変化割合の比から接触方向の検出が可能である。

5 プローブの試作

今回試作した光ファイバプローブの軸径は $30\mu\text{m}$ 、先端球は約 $50\mu\text{m}$ である。先端球はファイバ軸先端をアーク放電で溶融させることで作成した。今後は、標準微粒子を接着したプローブを製作し、比較検討していく予定である。

6 まとめ

光ファイバプローブを用いた微小径穴形状の測定システムを提案し、幾何光線追跡シミュレーションにより、各光学系設計パラメータの設計を行った。また、シミュレーションによりプローブ用ファイバ変位の検出が可能であることを示した。

7 謝辞

本研究は、科研費若手研究(B)を受けて行ったことを記し、謝意を表す。

8 文献

1) William H. Press. et al: Numerical Recipes in C, Cambridge University Press, p.216 (1988)

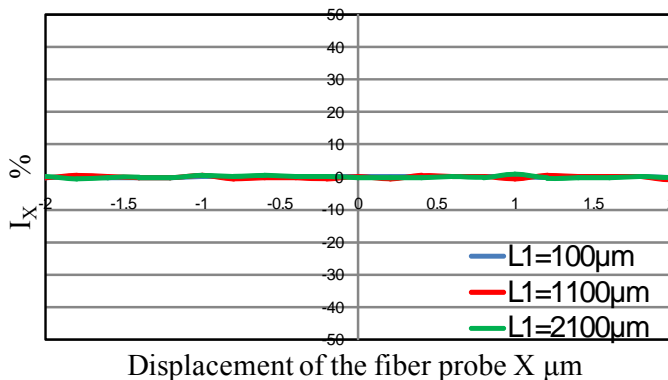


図3 I_x のシミュレーション結果

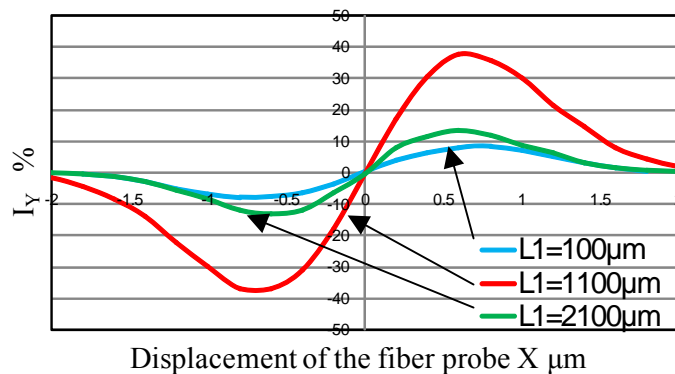


図4 I_y のシミュレーション結果

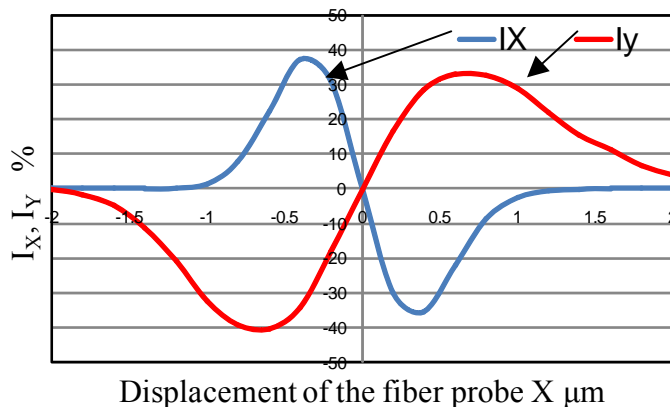


図5 I_x, I_y のシミュレーション結果
(移動方向ベクトル=(1, 2))



図6 光ファイバプローブ

自然冷媒製氷機に関する研究開発

吉村 賢二*1 秋山 知昭*2 小山 繁*3

Research and Development of Ice Making Machine using Natural Refrigerant

Kenji Yoshimura, Tomoaki Akiyama and shigeru Koyama

2005年2月京都議定書の発効により、日本の温室効果ガス6%削減（1990年度比）への対応が緊急の課題となっている。冷凍空調機器で使用されるフロンR22等はオゾン層保護の目的から全廃が決定し、R134a等代替冷媒への切替が進んでいるが、これら代替冷媒も地球温暖化の観点から規制対象となっている。本研究では、フロン系冷媒を使用しない、自然冷媒（アンモニア）を使用した蒸気圧縮式冷凍サイクルに適した製氷・脱氷技術を開発し、その技術を基に自然冷媒製氷機の開発を行った。その結果、製氷効率がよく、環境規制に対応する自然冷媒製氷機を実用化した。

1 はじめに

2005年2月京都議定書の発効により、日本の温室効果ガス6%削減（1990年度比）への対応が緊急の課題となっている。冷凍空調機器で多く使用されてきたフロン系冷媒（CFC12, HCFC22等）はオゾン層保護の目的から全廃が決定し、フロン系代替冷媒（HFC134a等）への切替が進んでいるが、代替冷媒も地球温暖化抑制の観点から規制対象（5%削減義務、1995年度比）となっている。以上の背景より、近年冷凍空調業界では脱フロン化を進めており、自然冷媒を使用した機器の開発が盛んに行われている。しかし、産業用製氷機分野は開発が遅れており、ノンフロンで環境規制に対応する自然冷媒アンモニアを使用した産業用製氷機の開発が必要とされている。アンモニアは、オゾン層破壊係数が0、地球温暖化係数が0、価格が安い、熱伝達率が高い等の利点がある一方、毒性がある、銅および銅合金に腐食性が高い等の欠点がある¹⁾。

これまで、アンモニアは冷媒として使用されてきた実績があるが、冷媒液強制循環（液ポンプ）方式や滴液式が主流であり、この方式は装置が大型でメンテナンス作業が必要で、また、冷媒充填量が多く、漏洩事故が発生した場合に周囲に多大な影響を与える可能性があった¹⁾。そこで、冷媒充填量が少ない蒸気圧縮式冷凍サイクルでアンモニアを使用する技術が開発されているが、アンモニアの圧縮機吐出温度が130～150℃と高く、冷凍機油の劣化による製氷板伝熱性能低下と

いう問題がある。

また、一般的な産業用製氷機においては、冷媒流路に高温高压の冷媒ガスを流すこと（ホットガス脱氷方式）により、製氷板表面の氷を融解させて脱氷を行っている。しかし、ホットガス脱氷方式は、エネルギーロスが大きい、イニシャルコストが大きい、脱氷時間が長い等の問題があり、さらに、アンモニア冷媒でホットガス脱氷方式を使用すると、脱氷時（電磁弁切替時）の圧力変動による、圧縮機故障および冷凍機軸封部からの冷媒漏れが発生し易いという問題がある。

よって、本研究では、アンモニア冷媒を使用する蒸気圧縮式冷凍サイクルにおいて、圧縮機吐出温度を低下させて圧力変動を小さくすることにより製氷および脱氷効率を向上させ、製氷機の故障を抑えるための製氷・脱氷技術を開発し、本技術を用いた自然冷媒（アンモニア）製氷機の開発を行った。

2 研究、実験方法

図1に開発したアンモニアを用いた製氷・脱氷技術の概略を示す。本技術は以下の内容で構成される。

- ①圧縮機出口の冷媒配管に熱交換器および水タンクを設け、製氷運転時はアンモニア高温高压ガスで水タンク内の水を加熱するとともにアンモニアガスの凝縮の一部を行い、脱氷運転時は製氷時に加熱した温水を製氷部へ流して脱氷を行う。
- ②アンモニアの凝縮の一部を水タンクで行うことにより、凝縮器を縮小化でき、また、ホットガス脱氷方式より電磁弁の数を削減できるため、イニシャルコストが低減。

*1 機械電子研究所

*2 アイスマン(株)

*3 九州大学

- ③アンモニアの凝縮を水タンクで行うことにより、約20～30℃の低温でアンモニアを凝縮できるため、圧縮機吐出温度・圧力および凝縮温度が低下し、製氷効率が増進。一般的に夏季の気温上昇に従って冷媒凝縮温度が40℃以上に上昇して冷凍サイクル成績係数が低下するが、水タンク方式では脱水時に温水が冷却されるため、年間を通して約20～30℃の低温で冷媒の凝縮が可能。例えば、蒸発温度-15℃、圧縮機出口過熱度5℃、凝縮器出口過冷度5℃とすると、理論冷凍サイクル成績係数は、開発技術で4.24（凝縮温度35℃）、従来技術で3.78（凝縮温度40℃）で、ランニングコストは12%低減可能。
- ④圧縮機吐出温度・圧力および凝縮温度が低下することにより、冷凍機油の劣化が抑えられメンテナンス頻度が減少可能。
- ⑤圧縮機吐出温度・圧力および凝縮温度が低下および圧力変動の減少により、圧縮機故障と冷凍機軸封部からの冷媒漏れを防ぐことが可能。

図2に本製氷・脱水技術を使用して試作した自然冷媒（アンモニア）製氷機の外観を示す。製氷板の大きさは縦0.55m×横1.5mであり、5枚の製氷板を有する。製氷板材料はアルミニウムを使用する。冷媒配管は、ステンレス（冷媒分配器）および鋼管（その他配管）を使用する。製氷機内のアンモニア充填量は約15kgである。図3に製氷板および製氷状況を、図4に水タンク

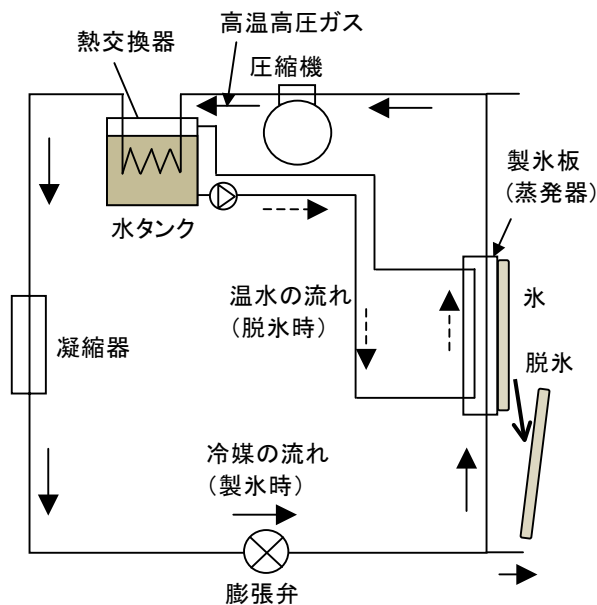


図1 アンモニアを用いた製氷・脱水技術

および熱交換器を、図5に製造した氷を示す。

また、本試作機は、製氷板上部にロードセルを設置して製氷量を測定した。冷媒流量計で冷媒の質量流量を測定した。T型シース熱電対で各部の冷媒および水温度を測定した。ひずみゲージ式圧力計で各部の冷媒圧力を測定した。消費電力計で冷凍機消費電力を測定した。

性能実験では、開発した本製氷・脱水技術の効果を確認するために、開発技術を用いた製氷運転（水タンクを使用して、圧縮機出口高温高圧アンモニアガスの一部を水タンクで凝縮して製氷する）と従来の製氷運転（圧縮機出口高温高圧アンモニアガスの凝縮を全て凝縮器で行う）の比較を行った。また、約2ヶ月間の連続運転を行い、安定して製氷・脱水ができることを確認する。



図2 アンモニア製氷機の外観



図3 製氷板および製氷状況

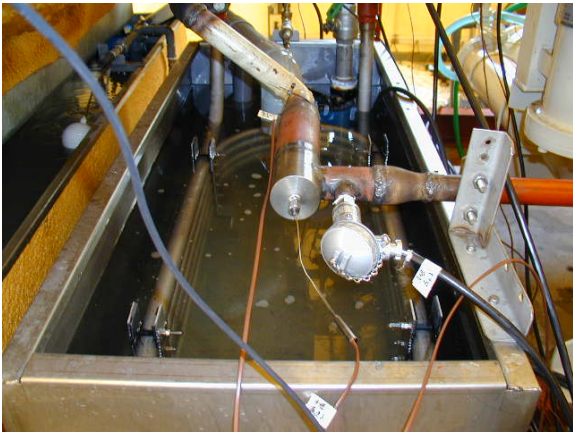


図4 水タンクおよび熱交換器



図5 製造した氷

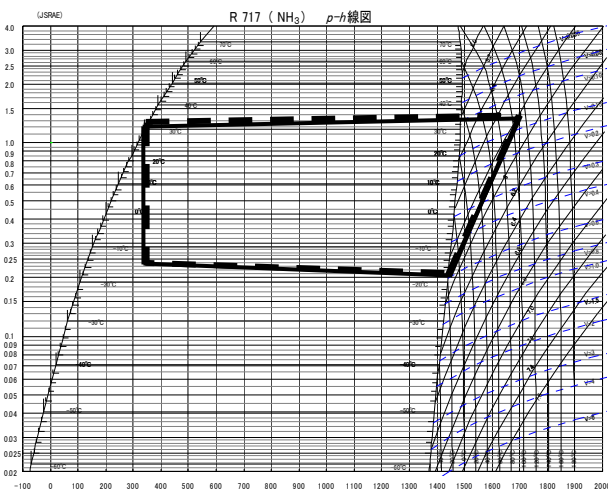


図6 製氷運転状況

3 結果と考察

本製氷・脱氷技術の効果を確認するために、開発技術を用いた製氷運転（水タンクを使用して、圧縮機出口高温高圧アンモニアガスの一部を水タンクで凝縮して製氷する）と従来の製氷運転（圧縮機出口高温高圧アンモニアガスの凝縮を全て凝縮器で行う）のそれぞれの製氷運転状況をp-h線図で表した結果を図6に示す。通常の製氷運転（破線）の方が、若干凝縮温度・圧力が高く、その分冷凍効果が減少し、圧縮機仕事が増加している。冷凍サイクル成績係数COPは、開発技術が4.42、従来技術が4.33であった。本実験は外気温20℃で実験を行ったが、夏季の気温が上昇した環境では、従来技術では冷媒の凝縮温度・圧力が上昇するため、開発技術の効果がより大きく現れると考えられる。また、温水による脱氷のために脱氷時間が約30秒となり、従来のホットガス脱氷方式（脱氷時間約3分）に比較して脱氷時間が大幅に短くなった。

さらに、約2カ月間の連続運転を行い、冷媒温度・圧力、水温度、冷媒流量、製氷量、冷凍機消費電力量を測定した結果、安定して製氷・脱氷ができることを確認でき、実用化できることを確認した。

4 まとめ

- ・自然冷媒（アンモニア）を使用した製氷・脱氷技術を開発し、本技術の効果を確認した。
- ・本技術を用いた自然冷媒（アンモニア）製氷機の試作機を製作し、長期間の連続運転を行った結果、実用化できることを確認した。

5 参考文献

- 1) 五島正雄：アンモニア冷凍技術，p. 36，日本冷凍空調学会（2002）

球状セラミックス微粒子合成のための還元性燃焼ガス生成技術の開発

周善寺 清隆*1

Reduced Flame Assisted by Arc Plasma for Spherical Ceramic Powder Synthesis

Kiyotaka Shuzenji

非酸化物フィラーの合成に好適な還元性燃焼ガスを発生させることを目的として、プロパン/酸素混合気について化学平衡解析、化学反応解析を行った。プロパン/酸素は当量比 $\phi=3.3$ 、温度1200[K]以上の条件において、CO、H₂を主とする還元性火炎を生じる。また、着火後のH₂Oの分解反応は緩慢であるため、還元度の高い燃焼ガスを得るためには反応促進、熱供給が必要である。

1 はじめに

半導体素子の多機能高密度化に伴い、封止材料の放熱特性の改善が求められている。封止材料の大部分はシリカフィラーで構成されているが、シリカの熱伝導率は低いためフィラーの材質を変更することが検討されている。窒化アルミニウムはシリカと比較して100倍以上の熱伝導率特性を有するため有力な代替候補であるが、フィラーに要求される高い球形度、粒子径、粒径分布を満足する窒化アルミニウム粉体の工業製造プロセスは未確立である。このような中で高尾氏らにより高温の還元性燃焼ガス雰囲気中でアルミ粉体から窒化アルミニウム粉体を直接反応合成する製造プロセスが開発された¹⁾。しかし、還元性火炎の温度、ガス組成、安定性が十分ではないため窒化アルミニウムの収率は低く、還元性燃焼ガス生成技術の確立が急務となっている。

炭化水素燃料と酸素を反応させて還元性燃焼ガスを発生させる場合、原料ガスは燃料過多かつ酸素希薄の組成となるため、その燃焼温度は低く多量の煤の発生を伴い、還元性燃焼ガスを安定に発生させることは困難である。そこで本研究では非酸化物フィラーを合成するために必要な還元性燃焼ガス生成技術を開発するために、反応促進効果を有するアーク放電を燃料/酸素混合気に印加する新規な燃焼方法を用いることで、煤の発生が少なく一酸化炭素、水素で主に構成される還元度の高い燃焼ガスの生成を試みる。本年度は、窒化アルミニウム合成に好適な還元性燃焼ガスの組成と温度について、化学平衡解析、化学反応解析により検討した。

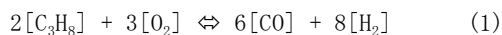
2 研究方法

燃料をプロパン (C₃H₈)、酸化剤を酸素 (O₂) として、CEA (Chemical Equilibrium with Applications) コード²⁾を用いて化学平衡解析を行った。また、化学反応解析には、CHEMKINライブラリ³⁾のSENKINコードを使用し、反応モデルには以下に示す53個の化学種、325個の素反応が考慮されたGRI-Mech3.0⁴⁾を用いた。反応解析は均一混合気、断熱、大気圧定圧条件のもとで行った。

3 結果と考察

3-1 化学平衡解析

プロパン/酸素の当量比に対する温度とガス組成を調べるために化学平衡解析を行った。図1に当量比に対する平衡温度とガス組成を示した。図より当量比 $\phi=1$ すなわち量論比において、組成はH₂O、CO、CO₂、H₂になっており火炎温度は3090[K]である。当量比が大きい、つまり酸素希薄の条件においては、COおよびH₂のモル割合が大きくなり、火炎温度は低くなる。当量比 $\phi=3.3$ において、プロパン/酸素火炎は主にCOとH₂のみを生じ、火炎温度は1360[K]程度となることがわかる。当量比 $\phi=3.3$ における化学反応式は式(1)のようである。



また、 $\phi>3.3$ では、酸素が欠乏している条件であるため、C(gr)の生成が生じる。

図1の平衡解析より得られた $\phi=3.3$ の条件において、温度をパラメータとして平衡組成を求めた結果を図2に示す。図より、1200[K]以上では、COとH₂のモル割合は一定となっており、1200[K]以下ではCO₂、H₂O、C(gr)が生成し、還元度が急激に低下することを示している。したがってCOとH₂の還元性火炎を形成するた

*1 機械電子研究所

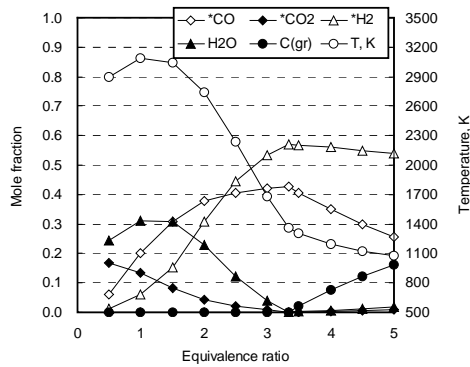


図1 プロパン/酸素火炎の温度と組成

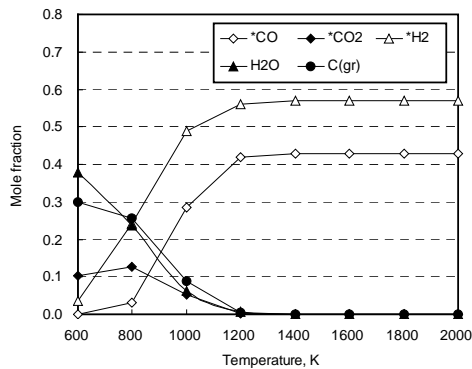


図2 プロパン/酸素火炎の温度に対する組成

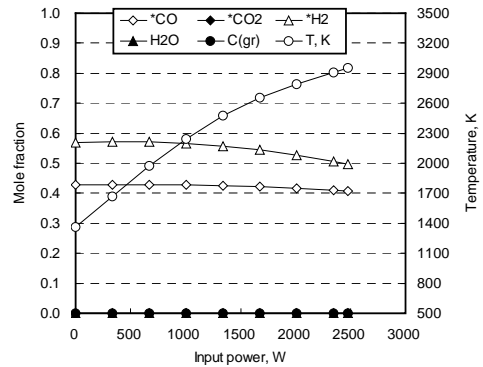


図3 アーク放電の投入における温度と組成

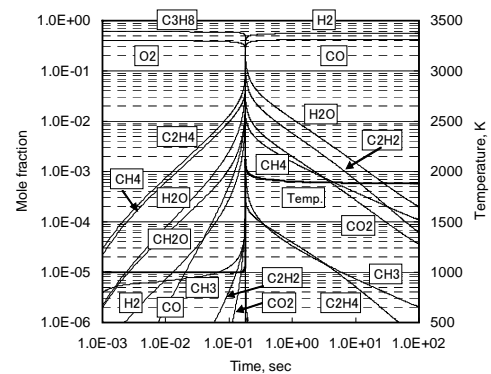


図4 プロパン/酸素の反応過程 ($\phi=3.3$)

めには、当量比 $\phi=3.3$ 、かつ火炎温度が1200[K]以上が必要条件であることがわかった。本研究ではフィルター製造において反応場の温度を制御し、かつ反応促進効果を期待してアーク放電をプロパン/酸素混合気に加する新規な燃焼方法を適用する、そこで、アーク放電の投入電力に対するプロパン/酸素火炎の温度と組成を調べた。解析結果の一例として図3にプロパン、酸素の流量がそれぞれ6, 9[NL/min]における温度と組成を示す。投入電力1000[W] (150[kJ/mol])において火炎温度は2250[K]になる。投入電力に対してCOとH₂のモル割合はほぼ一定であるが、火炎温度が高くなると熱解離が生じ、COとH₂のモル割合は低下する。

3-2 化学反応解析

当量比 $\phi=3.3$ におけるプロパン/酸素の反応過程を調べるために反応解析を行った。図4に初期温度1000[K]における温度と各化学種のモル割合の時間変化を示す。図より、C₃H₈/O₂混合気は反応開始約0.1[s]後に急激な温度上昇を伴い着火し、CO、H₂を生成している。着火後にC₂H₂とH₂Oの反応によりCOとH₂が生成する過程があり、この反応の速度は非常に遅く、H₂Oのモル割合は1[s]後においても1[%]程度存在している。

この反応は温度が高ければ早く進むため、アーク放電による熱供給、反応促進が重要であることを示唆している。

4 まとめ

非酸化物フィルターの合成に好適な還元性燃焼ガスを発生させることを目的として、化学平衡解析、化学反応解析を行った。プロパン/酸素は当量比 $\phi=3.3$ 、温度1200[K]以上の条件において、COおよびH₂を主とする還元性火炎を生じる。また、反応解析より着火後のH₂Oの分解反応は緩慢であるため、アーク放電による反応促進、熱供給は有効である。

5 参考文献

- 1) Y. Takao: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, No. 2, pp. 450-452 (2005).
- 2) S. Gordon: NASA RP-1311 (1994).
- 3) A. E. Lutz: SAND87-8248 (1987).
- 4) G. P. Smith: GRI-Mech 3.0 (1999)

圧力制御式減圧液体濃縮技術の開発

林 伊久*1 平野 吉男*2

Development of Enriched Technology under Reduced Pressure Condition by Pressure Control

Tadahisa Hayashi and Yoshio Hirano

本研究では、圧力制御式減圧液体濃縮法を用いることにより酸化や焦げ付きによる品質低下を生じることなく、様々な液体の特性にあった最適濃縮法の開発を目的として省エネルギーで短時間かつ高品質な濃縮技術を具現化することを目標とした。本稿では、圧力制御による供給熱量および蒸発面積に対する濃縮特性について調べると共に短時間で濃縮できる濃縮技術の確立を行ったので報告する。

1 はじめに

本濃縮法¹⁾は、高品質を維持して短時間での濃縮を可能にした。本濃縮法では、飽和蒸気圧力と飽和蒸気温度の相関関係に注目して常に飽和蒸気温度が液体温度に対して約1~5℃高く維持しながら約1500Pa間で減圧することで沸騰させることなく約10℃で品質を維持しながら連続濃縮できる。圧力制御は圧力変動吸収容器を設けて減圧容器との圧力差を利用して減圧容器で発生した圧力変動を瞬時に吸収することを実現した。また、減圧容器内に濃縮容器を配置して濃縮容器に注入した液体表面に窒素ガスを流し回転させることにより液体表面で湿度差が生じて蒸発が促進される。

本研究では、大量濃縮においても圧力変動吸収容器による高精度圧力制御と濃縮容器の構造による湿度制御によって液体濃縮を減圧状態で沸騰させることなく高品質を維持したまま短時間で濃縮できる新しい濃縮技術を確立することを目的とした。具体的には、圧力に対する濃縮特性とヒーター出力と蒸発面積との相関を調べると共に最適圧力の下でのヒーター出力と蒸発面積に対する濃縮特性についても調べた。さらにこの結果を基に高品質を維持したまま短時間で濃縮できる最適条件について検討を行った。最後に味と香りについては、濃縮実験で得られた濃縮コーヒーの成分分析を行って評価を行った。

収容器と真空ポンプによって構成されている。減圧容器は、径300mm、高さ350mmの円筒形である。減圧容器内部は150mm×150mm×高さ250mmの濃縮容器を設置している。濃縮容器内部には電気ヒーターを設置している。熱供給は電気ヒーターにより行い、出力を0~100Vの間で調整する。減圧容器内の圧力は、0.8kPa~101kPaの間で調整することが出来る。圧力の測定は、ピラニ式真空計で行った。また圧力変動吸収容器は、径140mm、高さ250mmの円筒形であり約2Lの容量を有する。圧力変動吸収容器内の圧力は、デジタル式圧力計で測定を行った。液体等の温度は、濃縮容器の中部と底部の2箇所にK型熱電対を設置して行った。窒素の導入は、減圧容器上部側面に直径5mmの配管により流量計で調整した窒素を減圧容器内のコーヒーマグ表面に回転させるように流入させる。窒素の供給元は、窒素ボンベ(15MPa)を用いた。

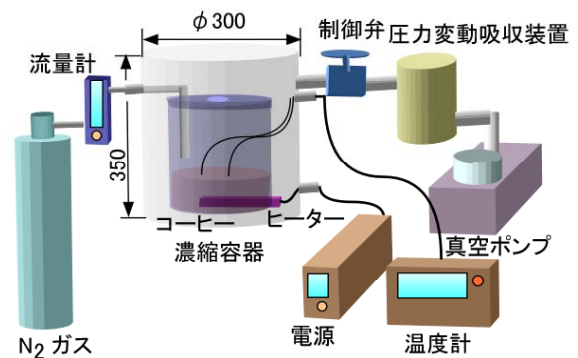


図1 実験装置

2 研究, 実験方法

2-1 実験装置

実験装置は、図1に示したように減圧容器、圧力変動吸

2-2 実験方法

濃縮特性実験では、蒸発面に対する濃縮特性、供給熱量および蒸発面に対する濃縮特性について調べた。実験対象

*1 機械電子研究所

*2 生物食品研究所

の液体はコーヒーを用いた。蒸発面に対する濃縮特性では、圧力1500Pa、ヒーター出力90Wで行った。コーヒーは、初期温度約8°Cおよび初期質量500gに調整した。蒸発面積は0.015m²、0.03m²と0.04m²とした。濃縮実験では、蒸発面積に対するコーヒー温度と質量の過渡変化を調べた。供給熱量と蒸発面積に対する濃縮特性では、圧力1500Paで行った。供給熱量と蒸発面積は、0.015m²と50W、0.03m²と65Wおよび0.04m²と90Wに調整した。濃縮実験では、供給熱量と蒸発面積に対するコーヒー温度と質量の過渡変化を調べた。

本研究ではコーヒー抽出直後の原液と初期温度55°Cから濃縮試験を行った濃縮コーヒーについて成分分析を行い味と香りについて比較による評価を行った。味については、有機酸物であるキナ酸、リン酸、リンゴ酸、コハク酸、酢酸とピログルタミン酸を分析し、アルカロイド及びフェノール性化合物としてトリゴネリン、カフェイン、クロロゲン酸とカフェー酸を分析した。有機酸物の分析条件は高速液体クロマトグラフィー SHIMADZU LC-10Aを用いてカラム：Shim-Pack SCR-102H 300×8mmI.D.（島津製作所）、流速：0.8ml/min、移動相：5mM P-トルエンスルホン酸、温度45°C且つ分析時間40minとした。検出は、ポストカラム緩衝化法（緩衝液：5mM P-トルエンスルホン酸及び100 μM EDTA含有、20mM Bis-Tris溶液；流速：0.8ml/min；Polarity：+；response：slow）で行った。アルカロイド及びフェノール性化合物の分析条件は高速液体クロマトグラフィー Waters600Eを用いてカラム：J' sphere ODS-H80S-4um, 80 Å 250×4.6mm. (YMC CO. Ltd.)、流速：1ml/min、移動相：アセトニトリル／0.1%トリフルオロ酢酸（TFA）系で0:100～30:70のグラジェント条件、分析温度は室温且つ分析時間60minとした。検出は、UV265nmの吸収スペクトルから確認して行った。香りについてはガスクロマトグラフィー質量分析計（アジレント・テクノロジー（株）6890, 5973）によるGCヘッドスペース法を用いてカラム：DB-WAX（J&W：φ0.25mm×60m）、ヘッドスペース温度80°C、トランスファーライン温度200°C、カラム温度150°C、イオン化温度200°Cの条件でコーヒーに含まれる揮発性成分の確認を行った。

3 結果と考察

3-1 蒸発面積に対する濃縮特性

図2は、蒸発面積に対するコーヒー質量と温度の過渡変化を示している。蒸発面積0.015m²（φ130mm）では、

コーヒー温度が初期温度約8°Cから約15°Cに上昇している。コーヒー質量は、初期質量500gから約385gに減少している。蒸発面積0.03m²（φ190mm）では、コーヒー温度が初期温度約8°Cから約13°Cに上昇している。コーヒー質量は、初期質量500gから約370gに減少している。蒸発面積0.04m²（φ220mm）では、コーヒー温度が初期温度約8°Cから約11°Cに上昇している。コーヒー質量は、初期質量500gから約330gに減少している。

コーヒーの蒸発はすべてコーヒー表面で生じるため蒸発面積の増加と共に蒸発量が増加する。これによりヒーターで供給した熱量のほとんどが蒸発潜熱に使われるためにコーヒー温度の上昇の幅が小さい。しかし供給熱量に対して蒸発面が小さく蒸発量が少ない場合は、供給熱量の一部が液体の顕熱に使用されコーヒー温度が飽和蒸発温度近くまで上昇する。図3は熱量に対する蒸発速度である。図3からも供給熱量90Wに対して蒸発面が0.015m²では、蒸発量が約2.0g/minとなり、

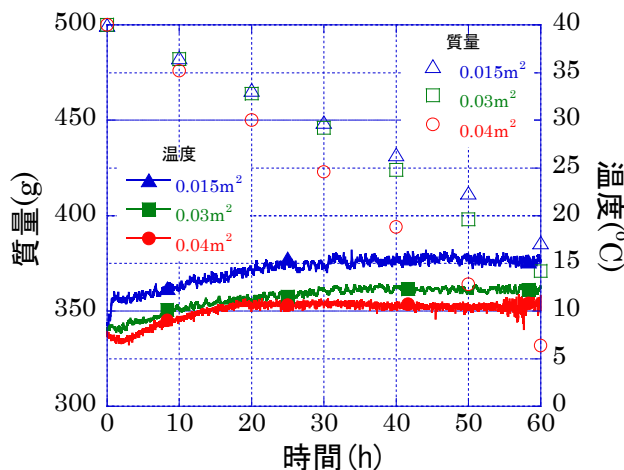


図2 蒸発面積に対するコーヒーの温度と質量の過渡変化

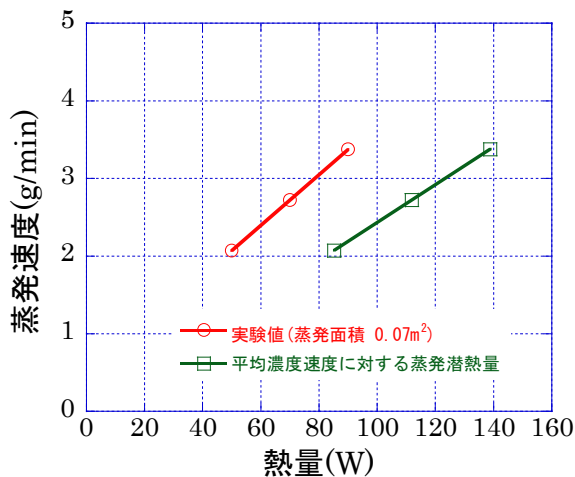


図3 熱量と蒸発速度

ヒーター出力90Wがすべて蒸発潜熱に変換した場合の蒸発量2.8g/minに比べて10%程度低い。これは蒸発面が最適な蒸発面積より小さいため蒸発量も低下している。蒸発面の低下は、コーヒー温度を約15℃まで上昇させている。これはヒーターによる供給熱量がすべて蒸発潜熱に使われずに供給熱量の一部がコーヒーの潜熱に使われてコーヒー温度を上昇させていると考えられる。また、蒸発面積が0.04m²では、蒸発量が2.6g/minでありコーヒー温度は約11℃で安定している。これは蒸発面積0.04m²が最適蒸発量2.8g/minと比べて0.2g/min程度低いいため、コーヒー温度が設定温度10℃より約1℃高い。このことからヒーター出力90Wのほとんどが蒸発潜熱に使用されていると考えられる。図4は蒸発面積に対する蒸発速度とコーヒー温度の関係を示している。したがって蒸発量2.8g/minかつコーヒー温度10℃以下を実現するためには、0.042m²以上の蒸

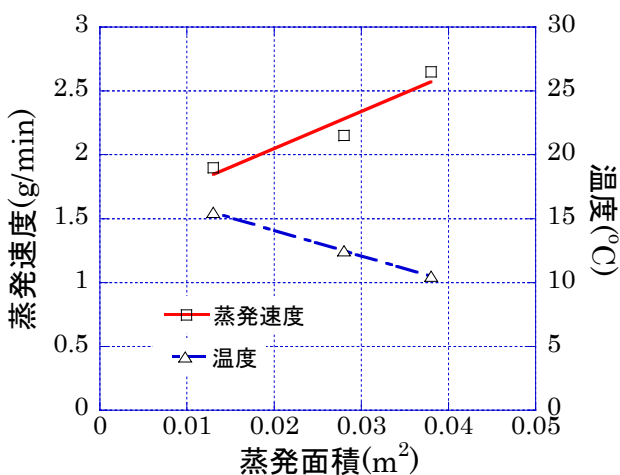


図4 蒸発面積に対する蒸発速度と温度

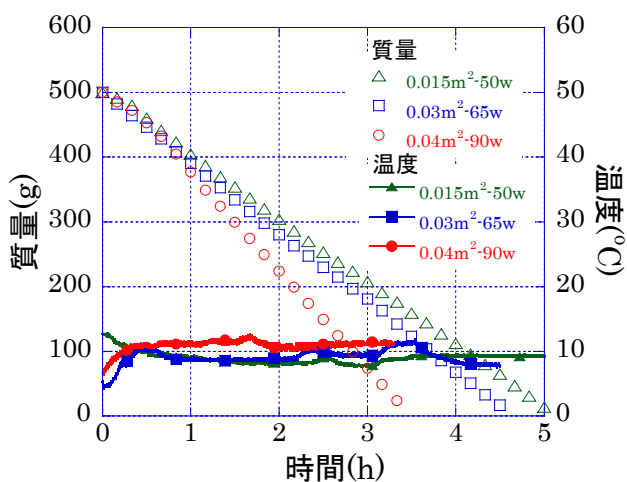


図5 ヒーター出力と蒸発面積に対するコーヒー質量と温度の過渡変化

発面積が必要である。

3-2 供給熱量および蒸発面積に対する濃縮特性

図5は、コーヒー温度を10℃に安定させて濃縮できるヒーター出力と蒸発面積の組み合わせによるコーヒー質量とコーヒー温度の過渡変化である。ヒーター出力50Wおよび蒸発面積約0.015m²の条件での濃縮時間は約5時間であった。コーヒー温度は、約8℃であった。ヒーター出力60Wおよび蒸発面積約0.03m²の条件での濃縮時間は約4.5時間であった。コーヒー温度は約9℃であった。また、ヒーター出力90Wおよび蒸発面積約0.04m²の条件では約3.5時間であった。コーヒー温度は、約10.5℃であった。コーヒー温度を10℃以下に保ちながら濃縮時間を短縮するためにはヒーター出力を大きくすると共に蒸発面積を拡大する必要がある。図6は、図5の実験結果を基にヒーターによる供給熱量と蒸発面積との相関関係を示している。図6から濃縮時間を短くするためにはヒーター出力を上昇させ供給熱量に対して線形的に蒸発面積は直線的に拡大を行う。実験データは少ないが、濃縮処理工程での増量によるヒーター出力の増大に対してこの結果を基に蒸発面積を求めることが可能になった。

図7は蒸発面積に対する濃縮特性の結果を得て蒸発面積を0.076m²まで拡大させて濃縮実験を行った際のコーヒー質量および温度の過渡変化を示している。図7からヒーター90Wに対する最適蒸発面積0.042m²に対して0.076m²に拡大することによりコーヒー温度を約9℃まで低下させて維持しながら濃縮時間を2.4時間まで短縮することができた。濃縮速度の大幅に向上した結果と考えられる。したがって設計では、ヒーター出

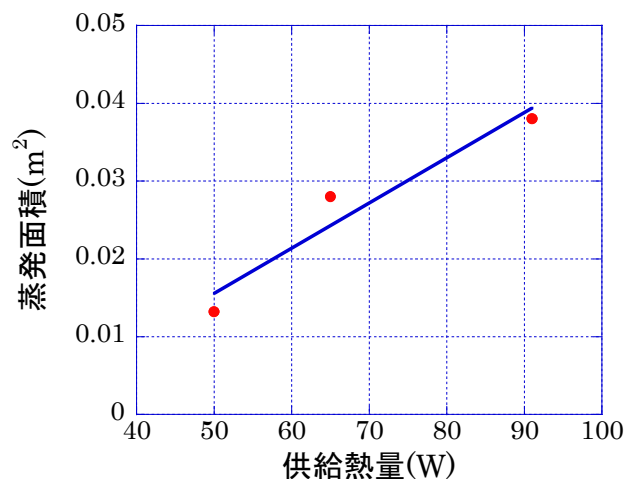


図6 供給熱量と蒸発面積

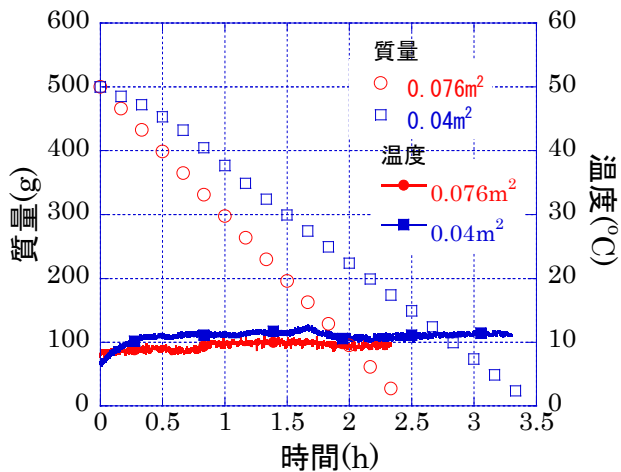


図7 蒸発面の拡大に対するコーヒー質量と温度の過渡変化

力に対する最適な蒸発面積を確保すると共に可能な限り蒸発面積を広く取る必要があり蒸発面積を広く取れば、濃縮時間とコーヒー温度を設計時よりも速くまた低くする事が出来る。

3-3 味と香りの評価について

図8は、味に関する成分分析の結果である。図8から有機酸物で濃縮コーヒーのリン酸が原液コーヒーに比べて約5倍高くなっている。また、フェノール性化合物では濃縮コーヒーのカフェー酸が原液コーヒーに比べて約1/2低い。その他の成分は濃縮コーヒーと原液コーヒーと比べてほぼ等しいことを確認した。濃縮前後の味は、すべての成分で変化がないのが理想である。しかし味は多くの成分の複合作用によって創造されるため、数種類の成分が変化していても影響は小さい。20名に対する官能試験においても15名から味の変化はほとんどないとの回答を得た。図9は、香りに関する

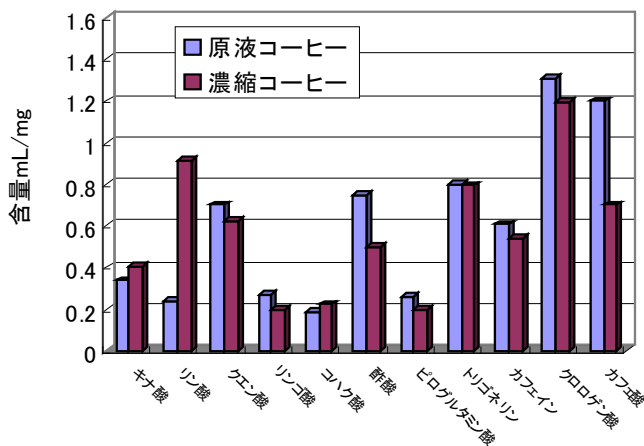


図8 味に関する成分の分析結果

成分分析の結果である。図9から濃縮コーヒーと原液コーヒーとの成分の変化はほとんどない。5-メチル・2-フランアルデヒドと2-フランメタノールは香ばしさに関する香り成分である。したがって本濃縮コーヒーには香ばしさが残っていると考えられる。図9の成分は濃縮工程の後半まで残っている成分であり、濃縮前半で揮発してしまう香り成分も多い。実際に濃縮コーヒーの成分分析では分析時間0~10分までの成分がほとんど検出できなかった。これが本濃縮コーヒーの香りが原液コーヒーよりも薄い原因だと考えられる。官能試験の結果でも20名から香りが薄いとの回答を得た。したがって香りの維持には、さらなる濃縮時間の短縮が必要である。

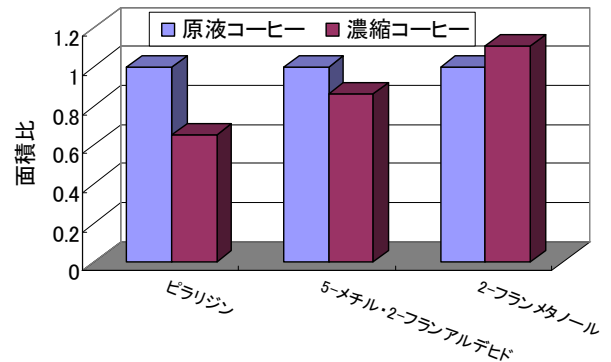


図9 香りに関する成分の分析結果

4 まとめ

- (1) 蒸発面積を拡大すれば蒸発速度が速くなると共に液体温度が低下することを確認した。濃縮実験では、蒸発面積が2倍になれば蒸発速度が約1.25倍速くなり液体温度が約2°C低下した。
- (2) 蒸発面積に対する供給熱量、蒸発速度と液体温度との相関を見いだした。この結果を用いて大型化の設計を行えることを確認した。
- (3) 本研究で濃縮したコーヒーの成分が味と香りとも濃縮前のコーヒーの成分とほぼ等しいことを確認した。

5 参考文献

- 1) 林伊久：福岡県工業技術センター研究報告，No17，pp. 91-94 (2007)

製造現場向き生産管理支援システムの開発と特徴

増野 貢^{*1}

Development and Characteristic of Production Support System for Manufacturing Field

Mitsuki Mashino

多種多様で生産形態の異なる製造現場において次々変化する物流処理は、汎用ソフトでは対応しにくく特注向きという分野である。この場合、「データベース(DB)+プログラム開発言語」は定番であるが、柔軟で自在な処理、論理的な設計・開発になじみやすいとの考えから、データベース構築も含めてプログラム主体で生産管理支援システムを開発した。ここでは、開発事例の特徴である物流データに関連する各DBに即座にアクセスする工夫例およびユーザインタフェースも考慮した応用例を紹介する。

1 はじめに

中堅・中小企業は、事務業務だけでなく製造現場も含めた生産管理システムへの関心は高い。汎用的な生産管理システムパッケージあるいは特定業種向きのパッケージに自社の運用方法を迎合させる導入法は、初期投資は少ないが、自社仕様にカスタマイズする場合には相応の時間と予算も必要である。自社の生産形態にマッチしたシステム開発を指向する場合は、ニーズまとめやIT化への手順など特に重要である。一方、システム開発メーカーが新たに特定現場の物流処理などに取り組む際、蓄積したノウハウだけでなく基本からのシステム構築も必要になる。

今回は、すでに報告した鋳物製造現場の生産管理システム^{1,2)}をベースにして、一般的な生産管理の観点から基本設計と特徴などについて報告する。まずソフト開発の定番は、「データベース(DB)+プログラム開発言語」³⁾であるが、製造現場で次々変化する仕掛品などの物流処理の観点からは、現在主流のリレーショナルDBは必須ではない。そこで、柔軟で自在な処理、論理的で整合性ある設計になじみやすいとの考えから、データベース構築も含めてプログラム主体で生産管理支援システムを開発した。この事例の特徴として、流動的な仕掛品に関連する各DB内のレコード番号を仕掛品コードに追加することによって、各DBに即座にアクセスして所望のデータを得る工夫例を紹介し、その応用例も示す。これらは、比較的シンプルなシステム構成では事足りるが、マルチユーザに対するDB専用ソフト開発の補足として、微妙なDB周辺やユーザ

インタフェースを自作する際、有用と考えられる。

2 生産情報の流れ

受注から完了に至る生産情報の流れを図1に示す。受注後、工場で生産される仕掛品は、顧客DB、製品DB、受注DB、一時的に取掛DBなど経由しており、今の生産状況が仕掛DBに保存される。

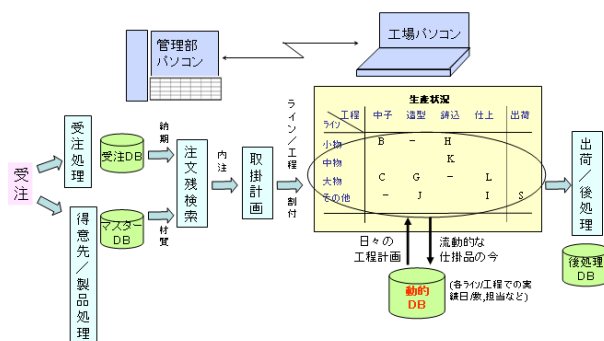


図1 受注から完了までの生産情報の流れ

生産工場内では、仕掛品はいくつかの工程を経て仕上工程に至る。図2に示す生産状況画面の大まかな利用手順は以下である。まず、特定する仕掛品は製造工程と製造ラインを指定して、材質や顧客などで検索する。ついで、特定品に対して、実績日と数、担当者、遅れや不良原因など入力して、チェックを付けたものを次工程に送る。

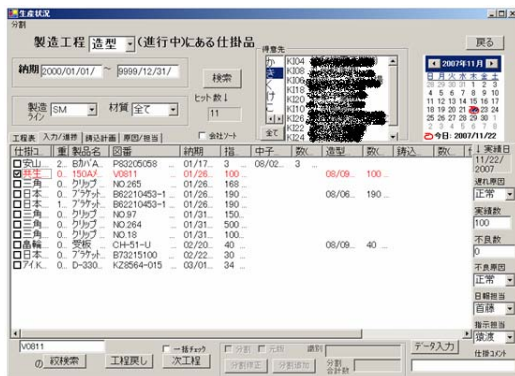


図2 例：生産工場における仕掛品の生産状況

3 開発システムの特徴

データベース構築および全体・細部に渡ってプログラム開発する。基本設計は以下である。

3-1 データベースのアクセス高速化

製造工程において、仕掛品に関する各データベースの系列と親子関係を図3に示す。顧客DBをルートに製品DB、受注DB、仕掛DBに至る各ノードは親1子nのツリー構造である。このような事例は特殊ではない。

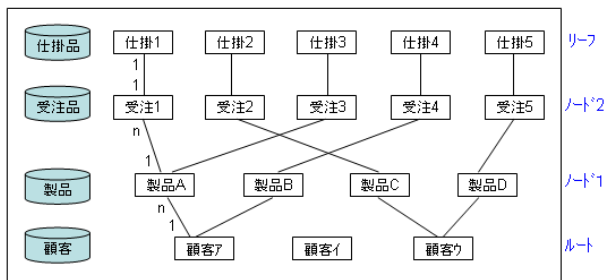


図3 仕掛品に関する各データベースの系列と関連

問題は、上記のような親子関係にあるデータベース群を、速やかに同時アクセスすることである。ここでは、プログラム開発言語 Visual Basic に付属する基本的なデータベースソフトを用いる。その DB ファイル編成は DB 保存先の任意のレコード位置に直接読み・書きするランダムアクセスファイルである。この編成法を利用した工夫は以下である。

a) 製品データベースを顧客別に整理

特定の製品を追加・修正・検索など行う際には、一覧表示された顧客群から特定の顧客を選んだ後、表示された製品DB一覧から選択する。この場合、雑多な顧客が混在した製品DBは避け、顧客別に製品DBに分別することによって、アクセスの高速化を図った(図4参照)。製品DB名を顧客コードにしたので顧客の数だけ製品DB

群がある。

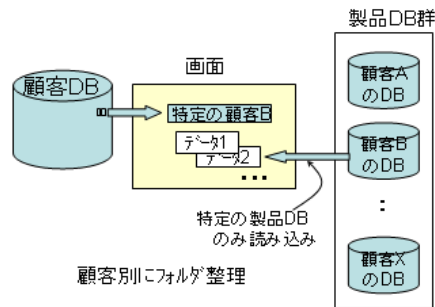


図4 顧客別に分けた製品データベース

b) 仕掛コードにレコード特定情報の追加

仕掛品に関連する各DBからデータ取得や各DBへの読み・書きを速やかに行うため、仕掛コードには顧客DB、製品DB、受注DBおよび仕掛DBの各レコード特定情報(製品DB名含)を追加した(図5参照)。対象とする仕掛コードのレコード特定情報を分析するによって、所望のデータベースに即座にアクセスできる。

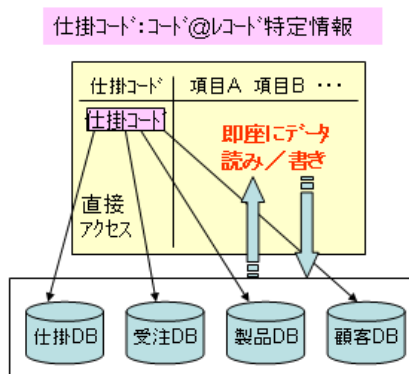


図5 レコード特定情報をもつ仕掛コード

迅速に目的の各DBにアクセスすることは、CPUやハードディスクへの負荷減少の点でも、有益である。

3-2 進捗状況に関する機能と関連する処理

生産状況画面では、次工程への移動だけでなく、工程戻しやデータ修正、在庫計算なども行う。厄介なのは分割出荷であり、この場合は、図3で示すような親1子nのツリー構造が崩れるので工夫が必要である。

なお、工程表タブでは各工程で必要な工程表を表示する。原因・担当者タブでは各工程での不良原因や担当者など登録・削除を行う。これは、シーケンシャルファイルで作った小さなDBで事足りる。

製造ライン・工程における仕掛品は生産進捗一覧画面で状況を見渡せる。履歴画面では特定品について受注、顧客・製品なども含めて詳細に見ることができる。

仕上げの済んだ仕掛品については、請求書、月報などの後処理がある。身近な汎用ソフトExcelを用いて請求書を作成するため、出荷・後処理画面の中で必要なデータテーブルをExcelシートに渡す。月報は品質管理などで活用できる。

3-3 ユーザインターフェース

ユーザインターフェースについての工夫例をいくつか紹介する。

イ) 統一的な操作手順

マウス操作は左上から右下が基本である。また、製造工程、ライン、材質などの検索条件下でリスト表示された仕掛品に対して、絞り検索やチェックしたものが次工程移動など処理対象である。

ロ) タブ切り替えによる画面ページめくり

生産状況だけでなく、原因・担当者や工程表などは関連するタブをクリックすればよい。

ハ) 50音「あ〜わ」から始まる顧客メニュー

キータッチが苦手な担当者でも容易に顧客選択できる。

3-4 考察

以上、生産状況画面の特徴や機能、その周辺について述べたが、データベースのアクセス高速化やユーザインターフェースなどの特徴は他の画面でも同様である。結局、顧客、製品DB、受注処理、進捗別検索、取掛計画などの画面とLAN経由でのデータ共有化、データのバックアップを含めたものが製造現場向き生産管理システムである。現場の各担当者と管理者双方の立場からの見える化を考慮した。

本報告は、データベースのレコード番号を直接操作する基本的な方法で、各DBへ同時にアクセスする工夫例を紹介したものである。企業内で閉じたシステム構成ではこれで事足りる場合もある。しかしながら、マルチユーザに対する保守・セキュリティ機能を十分満足するには、ミドルウェアなどを介するDBMS(Data Base Management System)が適切である³⁾。このような大きなシステム開発の補足として、かゆいところに手の届くDB周辺やユーザインターフェースなど自作する際、本報告の工夫や応用例が役立てば幸いである。

最も時間を費やすのは、生産現場のノウハウなど隠れたナレッジを抽出して仕様まとめすることである。生産現場とのすり合わせが重要である。なお、生産管理システム導入を検討する中小企業にとって、文献^{1,2)}が参考になれば喜ばしい。

4 おわりに

受注から出荷・後処理にいたる一連の生産管理支援システムにおいて、主に製造現場で次々変化する生産情報処理について、生産工場における仕掛品の生産状況を例に基本設計と特徴を述べた。

新分野にアプローチするソフト開発メーカーにとって、基本からシステム構築する場面に遭遇したとき、報告した基本設計など参考になれば幸いである。

5 参考文献

- 1) 増野貢他：福岡県工業技術センター研究報告 No. 16, pp. 111-113 (2006)
- 2) 増野貢他：福岡県工業技術センター研究報告 No. 17, pp. 124-127 (2007)
- 3) 小泉修：図解でわかるデータベースのすべて、日本実業出版社 (2007)

アルデヒドとトリプトファン残基の選択的反応を利用するタンパク質の着色

浦川 稔寛*1 堂ノ脇 靖巳*1 吉永 耕二*2

Coloration of Protein Based on the Selective Reaction of Tryptophan Residues and Aldehydes

Toshihiro Urakawa, Kiyoshi Donowaki and Kouji Yoshinaga

タンパク質に含まれるトリプトファン残基とアルデヒドの選択的発色反応によるタンパク質の着色現象について調べた。トリプトファン残基を有するリゾチームは、アルデヒドとの発色反応によって発色団基を形成し、色素を用いることなく着色することが分かった。その色彩はアルデヒドの構造により変化した。次に、カルボニックアンヒドラーゼ、パパイン、ラクトフェリン、チトクロムC、及びズブチリシンAを用いて着色評価を行ったところ、リゾチームと同様に着色することが分かった。着色強度はタンパク質中のトリプトファン含有率に対してほぼ比例的に増加した。

1 はじめに

アミノ酸のトリプトファンは反応性が高く、アルデヒド化合物と酸を用いた化学的処理により呈色反応を起こすことが知られている。一方、トリプトファンはタンパク質の構成成分にもなっているため同様に着色できるものと考えられる。そこで、タンパク質に外部から色素を付着させて着色する従来法とは異なり、タンパク質中のトリプトファン残基にアルデヒドを作用させて着色する新規なタンパク質着色法の開発を目的として、種々のタンパク質にアルデヒドを作用させた時のタンパク質の着色性について調べた。

2 実験方法

リゾチーム、カルボニックアンヒドラーゼ、パパイン、ラクトフェリン、チトクロムC、及びズブチリシンAを用いて着色評価を行った。着色物は4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒドを作用させて調製した。評価は各着色物をイオン交換水に溶解し、紫外可視分光光度計を用いて可視光域(450nm~800nm)の極大吸収波長および吸光度を計測して行った。

3 結果と考察

各タンパク質にアルデヒドを作用させると、無色の溶液が次第に呈色した。呈色した反応溶液の可視吸収スペクトルを測定したところ、可視光域に新たな吸収帯が現れ、タンパク質内で発色反応が進行しているこ

とを確認した。調査した各タンパク質の可視光域極大吸収波長(λ_{max})、及びリゾチームの着色に対する各タンパク質の着色強度を表1に示す。ここで、着色強度は極大吸収波長における着色リゾチームと各着色タンパク質の吸光度比によって定義される。

表1 タンパク質の着色性評価

Protein	λ_{max} (nm)	Coloring intensity*1	Ratio of Trp residue (mol%)
Lysozyme	600	1.00	4.66
Carbonic anhydrase	587	0.48	2.67
Papain	591	0.47	2.09
Lactoferrin	589	0.47	1.66
Cytochrome C	546	0.16	0.78
Subtilisin A	546	0.08	0.37

Concentration: 0.17 mg/ml, Aldehyde: 4-(dimethylamino)benzaldehyde

*1 Coloring intensity is signified by absorbance ratio of [Colored protein] / [Colored Lysozyme].

測定の結果、発色強度は各タンパク質中のトリプトファン含有率にほぼ比例して増加することが分かった。したがって、この呈色反応はトリプトファン残基を有するタンパク質に対してアルデヒドが作用していることが分かり、染料を必要としない新たなタンパク質着色方法として利用できることが分かった。また、本呈色反応を応用し、トリプトファン残基の有無や含有量の分析手段に利用できることを明らかとした。

4 掲載論文

分析化学, Vol. 56, No. 7, pp. 567-572 (2007)

*1 化学繊維研究所

*2 九州工業大学

ゾルゲル法により合成したチタン酸バリウムナノ粒子の結晶性

牧野 晃久^{*1} 有村 雅司^{*1} 藤吉 国孝^{*1} 山下 洋子^{*1} 桑原 誠^{*2}

Crystallinity of Barium Titanate Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Method

Teruhisa Makino, Masashi Arimura, Kunitaka Fujiyoshi, Yoko Yamashita and Makoto Kuwabara

情報通信機器の小型化，高機能化に伴い，電子デバイスの小型化，高性能化が求められている。そして，電子デバイスに誘電体層として用いられるチタン酸バリウムには，100nm以下の粒径かつ欠陥の少ない粒子が要求される。本研究では，ゾルゲル法により合成したチタン酸バリウムナノ粒子の結晶化挙動をDSC及びXRDにより調査し，ナノ粒子の合成条件と得られるナノ粒子の結晶性について考察した。ナノ粒子内部にある水酸基由来の欠陥はDSCにおける発熱ピーク温度以下でエージングすることにより大幅に低減できた。また，発熱ピーク温度以下のエージングによって結晶化させるためには，前駆体中のアルコキシドの高濃度化が必要不可欠である。

1 はじめに

薄膜コンデンサの高容量化を図るためには，薄膜を構成する材料自身の高誘電率化と薄膜の薄層化が重要になる。本研究では厚み1 μ m以下の誘電体薄膜を連続的に形成する手法について検討している。かかる厚みの誘電体薄膜を実現する上で，原料の微粒化，誘電体組成の均一化が重要となり，100nm以下の粒径及び組成が均一な粒子が要求される。液相を利用するチタン酸バリウム (BaTiO₃) の合成方法は固相反応を利用した方法に比べて均一微細な粒子を合成できるが，液相に含まれる水酸基に由来する欠陥が最終製品の電気特性に影響を及ぼすことが問題となっている。本研究では，高濃度前駆体を用いたゾルゲル法により合成したBaTiO₃ナノ粒子の結晶化挙動をDSC及びXRDにより調査し，ナノ粒子の合成条件と得られるナノ粒子の結晶性について考察し，結晶性の向上について検討した。

2 実験方法

前駆体溶液はジエトキシバリウムを乾燥窒素雰囲気中にてメタノールとエチレングリコールモノメチルエーテルの混合溶媒に溶解した後，テトライソプロポキシチタンを加えて攪拌し，所定の濃度となるように調製した。次いで，水とアルコールの混合溶液を滴下して前駆体溶液の加水分解を行った。得られたゲルは所定の温度で所定時間エージング処理を施し，BaTiO₃ナノ粒子を得た。加水分解後の前駆体溶液の昇温に伴う

吸発熱量を示差走査熱量計 (DSC, Seiko Instruments inc., EXSTAR6220) を用いて測定した。ナノ粒子の結晶子径はX線回折 (XRD, BRUKER AXS, MXP18) を用いて測定した (110) 面の回折ピークの半価幅からシェラーの式により算出した。また，合成したBaTiO₃ナノ粒子は透過電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM-3200EX) を用い，加速電圧300kVで形態観察した。

3 結果と考察

3-1 BaTiO₃ナノ粒子の結晶化挙動

図1は加水分解終了後の前駆体溶液の昇温に伴うDSCプロファイルである。加水分解後の前駆体溶液は，0°C付近で重縮合反応に伴う発熱ピークを示した後，シネレシスにより吸熱側に推移し，30°C以上で吸熱ピークを示した。その後，55°C前後で発熱ピークを示した後，アルコールの気化に伴う吸熱反応を示した。

図2は各エージング温度における結晶子径の経時変化である。エージング温度を発熱ピーク温度以下である20°C及び30°Cとしたサンプルはすぐに結晶化せず誘導期間を経てから結晶化した。その後，結晶成長し，最終的に20°Cでは20nm，30°Cでは17nmの粒子が得られた。これに対し，エージング温度を発熱ピーク温度以上である50°C，90°Cとしたサンプルは保持直後から結晶化した。結晶成長はせず，それぞれ最終的にそれぞれ13nm，11nmのナノ粒子が得られた。エージング温度が低くなるほど粒子径が大きくなる傾向を示した。

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

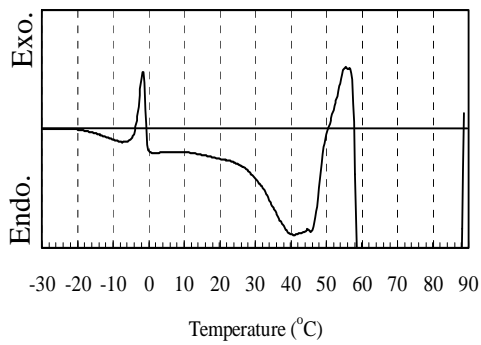


図1 前駆体溶液のDSC曲線

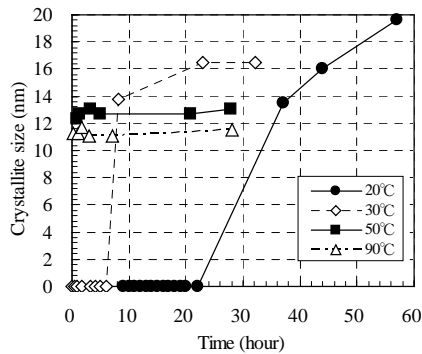


図2 結晶子径エージング温度依存性

3-2 BaTiO₃ナノ粒子の結晶性

このときのエージング温度と得られた粒子内に存在する水酸基量との関係を図3に示す。30°C以下でエージングしたサンプルは水酸基量が2%以下であるのに対し、50°C以上でエージングしたサンプルは6%以上と、約3倍になっていた。図1、図2の結果と併せて考えると、30°C以下でエージングを施した場合には、シネリシスが十分に進行した後結晶化したために、水及びアルコールをゲル骨格外に排出でき、水酸基量を低減できた。一方、発熱ピーク温度以上でエージングを施した場合には、シネリシスが進行する前に結晶化したために水酸基由来の欠陥が粒子内に多く残ったと推測される。2%以下の水酸基量は水熱合成法により合成したナノ粒子を700~800°Cで熱処理した後の粒子内の水酸基量に相当し、熱処理せずに低欠陥の粒子が得られることが判明した。

図4は前駆体濃度を変化させたときのエージング温度と結晶子径の関係をまとめたものである。前駆体濃度を1.0mol/Lとした場合、20°Cで結晶化し、温度上昇とともに結晶子径は小さくなった。これに対し、前駆

体濃度を0.5mol/Lとした場合では、20°C、30°Cでは結晶化せず、0.3mol/Lとした場合には90°Cで保持しても結晶化しなかった。このように欠陥を含まずに高結晶性のナノ粒子を合成するためには低温での結晶化が必要不可欠であり、低温での結晶化は前駆体濃度を高めることにより可能になる。

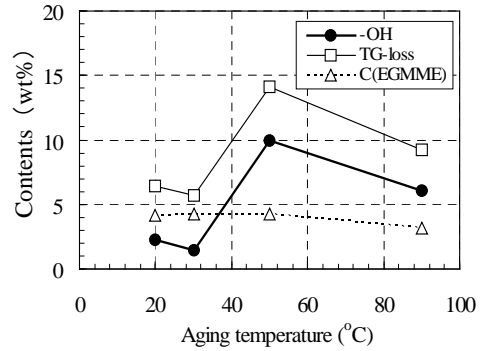


図3 水酸基量のエージング温度依存性

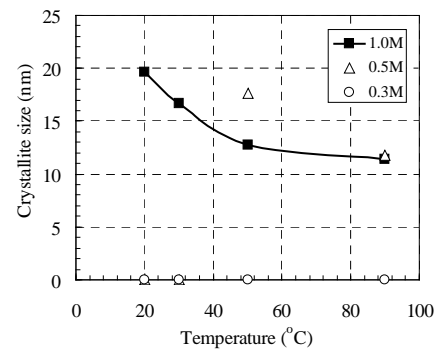


図4 結晶子径のエージング温度依存性

4 まとめ

ゾルゲル法により合成したBaTiO₃ナノ粒子の結晶化挙動をDSC及びXRDにより調査し、ナノ粒子の合成条件と得られるナノ粒子の結晶性について考察した。ナノ粒子内部にある水酸基由来の欠陥はDSCにおける発熱ピーク温度以下でエージングすることにより大幅に低減できた。また、発熱ピーク温度以下のエージングによって結晶化させるためには、前駆体中のアルコキシドの高濃度化が必要不可欠である。

5 掲載論文

Key Eng. Mater., Vol. 350, pp. 31-34 (2007)

チタン酸バリウムナノ粒子分散液への電界印加によるナノ粒子の沈降現象

有村 雅司*¹ 牧野 晃久*¹ 藤吉 国孝*¹ 山下 洋子*¹ 桑原 誠*²

Sedimentation of Barium Titanate Nanoparticles in a Suspension under Application of Electric Field

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Kunitaka Fujiyoshi, Yoko Yamashita and Makoto Kuwabara

ゾルゲル法によって調製したチタン酸バリウムナノ粒子(BT-NP)をエチレングリコールモノメチルエーテル中に分散させたBT-NPサスペンションを調製し、外部電界を印加した。電界を印加することで一部のBT-NPは電気泳動堆積 (EPD) により負極上に堆積し、その他のBT-NPは、沈降して容器下部で高濃度の分散液を形成した。更なる電界印加によって、容器下部のBT-NP濃度は電界除去後も高濃度状態が維持される限界濃度に到達し、その後、容器の底にBT-NPの堆積物が現れた。EPDによる電極上へのBT-NPの堆積も、電極近傍において粒子濃度が限界濃度以上に上昇していると考えられ、限界濃度が高いナノ粒子分散液は、堆積前に電極近傍で粒子濃度が高濃度となり、比重差によってナノ粒子の沈降が起これらと考えられる。

1 はじめに

電気泳動堆積 (EPD) 法は、溶液中に分散した帯電粒子を外部電場によって泳動し電極上に堆積する方法である。近年、EPD法によって、ナノオーダーの粒子によるサブミクロン以下の薄膜の作製が検討されている。その一方で、ナノ粒子はEPDによって安定な堆積物が得られにくいとされている。著者らはこれまで、高濃度の前駆体溶液を出発原料とする高濃度ゾルゲル法によって、チタン酸バリウムナノ粒子 (BT-NP) およびBT-NP分散液を調製し、EPD法によるBT-NP薄膜の作製を検討してきている。この検討の中で、EPD中に電極近傍で下降流が発生し、分散液の濃度不均一化の発生、それに付随して膜厚の不均一化が起これらを観察している。本研究では、EPD中に起これるBT-NPの沈降現象を調べ、電極近傍で起これる下降流の発生原因およびEPDの堆積メカニズムについて考察した。

2 実験

乾燥室素雰気下で調製した1.0mol/lのBaTiO₃前駆体溶液を-50℃において攪拌しながら加水分解を行い、その後80℃でエージング処理を行いBT-NPを調製した。離液を除去後、エチレングリコールモノメチルエーテルを加えて超音波によるBT-NPの分散を行い、約4.8wt%のBT-NP分散液を調製した。調製した分散液の

平均粒径は、A液：14nm、B液：24nm、C液：70nmであった。

BT-NP分散液への電界印加は、図1に示す装置で行った。沈降容器内壁に沿って螺旋状に配置した正極と容器中央に配置した直線状の負極間に、20Vの直流電圧を3~40時間印加した。所定時間電圧を印加した後、沈降容器から負極を抜き取り、分散液を液面から順に所定量ずつサンプリングした。分散液中のBT-NPの濃度は、サンプリングした液の一部を真空乾燥し、乾燥前後の重量変化から求めた。

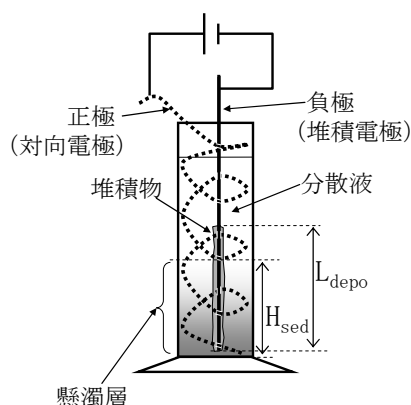


図1 分散液への電界印加装置概略図

L_{depo}: 負極上への堆積物の長さ

H_{sed}: 懸濁層液面高さ

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

3 結果と考察

電圧を印加することで一部のBT-NPはEPDにより負極上に堆積し、堆積に関与できなかったBT-NPは、沈降して容器下部で高濃度化した。8時間以上の電界印加によって、透明層と懸濁層の明瞭な層境界が現れた。図2に懸濁液面高さ (H_{sed}) および容器底部のBT-NP濃度 (C_{bottom}) の電圧印加時間依存性を示す。電圧印加時間の増加とともに H_{sed} は減少し、BT-NPの沈降が進行していた。 C_{bottom} は16時間以上で飽和し、同時に容器底部に堆積物が現れた。分散の限界濃度を超過して濃縮したBT-NPが堆積したと推測され、 C_{bottom} は限界濃度で概ね一定になったと考えられる。この限界濃度は分散液の種類によって異なり、また、負極上へのBT-NPの堆積状態と相関があった。図3に示す負極上への堆積物の長さ (L_{depo}) は限界濃度の増加とともに減少する傾向があった。この関係は、容器底における堆積と同様に、電極上への堆積も、電極近傍において粒子濃度が限界濃度以上となることで起こると仮定すると、次の様に説明できる。限界濃度が高いナノ粒子分散液は、堆積前に電極近傍で粒子濃度が高濃度となり、比重差によってナノ粒子の沈降が起こる。その結果、限界濃度が高い分散液は、電極上部にはナノ粒子の堆積が起こらず負極の下部のみへの堆積となり、堆積物の長さが減少したと推測される。

4 まとめ

EPDによって粒子が電極上に堆積する為には、電極近傍において粒子濃度を限界濃度まで濃縮する必要があると考えられる。限界濃度が高い分散液の場合、電極上に堆積が起こる前に、電極近傍の分散液の比重が増加して、粒子の沈降が発生する。その為、限界濃度が高いナノ粒子は、電極上に堆積しにくいと考えられる。限界濃度は、分散液の特性によって制御可能であると考えられる。よって、EPDによってナノ粒子薄膜を得るためには、分散液の限界濃度を低くする工夫が必要であると思われる。

5 掲載論文

Key Engineering Materials, Vol. 350, pp. 11-14(2007)

6 謝辞

本研究の一部は、NEDO技術開発機構平成19年度産業技術研究助成事業の助成を受け実施しております。

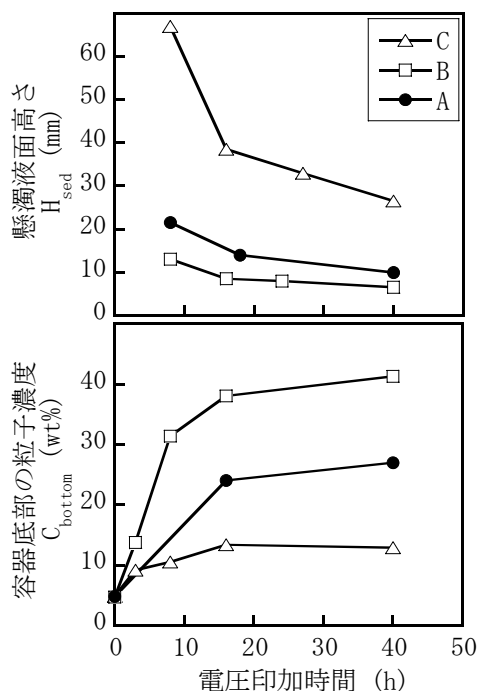


図2 電圧印加時間による懸濁液面高さ及び容器下部における粒子濃度の変化

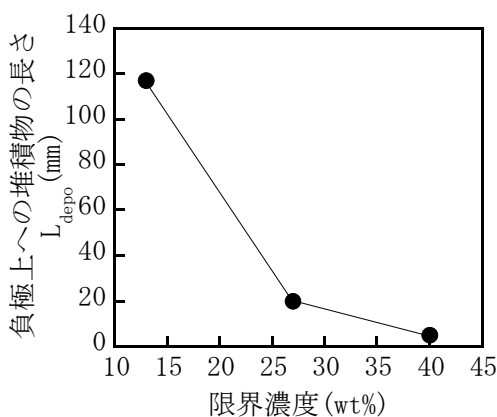


図3 限界濃度と負極上への堆積物の長さの関係

アスコルビン酸リン酸エステルを用いたテトラゾリウム塩還元法による ホスファターゼ活性測定

塚谷 忠之*¹ 井手 誠二*¹ 小野 昌志*¹ 松本 清*²

New Tetrazolium Method for Phosphatase Assay Using Ascorbic Acid 2-Phosphate as a Substrate

Tadayuki Tsukatani, Seiji Ide, Masashi Ono and Kiyoshi Matsumoto

アスコルビン酸リン酸(AsA-P)を利用したアルカリホスファターゼ(ALP)及び酸性ホスファターゼ(ACP)の活性染色法を開発した。テトラゾリウム塩としてNBTを用い、AsA-P/NBT系においてALP活性を、また、フェナジンメトサルフェート(PMS)を共存させたAsA-P/PMS/NBT系でACP活性を選択的かつ定量的に検出することが可能になった。ALP活性染色法は牛乳中のアレルゲンである β -ラクトグロブリンのドットプロット分析へ応用され、従来法であるBCIP/NBT法に比べて感度及び安定性の面で優れていることがわかった。

1 はじめに

骨芽細胞のマーカー酵素であるアルカリホスファターゼ(ALP)と破骨細胞のマーカー酵素である酸性ホスファターゼ(ACP)の活性は、骨代謝のバランスを把握する上で重要な指標である。また、ALPは酵素免疫法に利用される最も一般的な酵素であり、タンパク質やDNAを検出する各種プロット法の検出酵素としても広く用いられている。そこで、安定型ビタミンCとして知られているアスコルビン酸リン酸(AsA-P)を基質として利用したALP及びACP活性染色法を開発した。

2 研究, 実験方法

2-1 ALP活性測定

ALP活性はテトラゾリウム塩としてニトロブルーテトラゾリウム塩(NBT)を用い、0.45mMNBT及び0.7mMAsA-Pを含む0.1MCAPS0緩衝液(pH10.0)で測定を行った。

2-2 ACP活性測定

ACP活性は0.45mMNBT、7.0mMAsA-P及び0.18mMPMSを含む0.1M酒石酸緩衝液(pH4.5)で測定を行った。

2-3 β -ラクトグロブリンのドットプロット分析

β -ラクトグロブリン用ウエスタンブロットキット(森永生科学研究所)及びVECTASTAIN® ABC systemの手順に従って測定を行った。

3 結果及び考察

3-1 ALP活性

ALP活性測定におけるAsA-Pの有効性を検討するため、AsA-Pと既存の基質であるBCIPの比較を行った(図1)。ALP存在下で基質濃度0.04~7.0mMの濃度範囲でNBTの還元速度の比較を行ったところ、AsA-Pにおいては濃度の増加にしたがって還元応速度も増加した。しかし、0.04mMでは反応はほとんど進まなかった。一方、BCIPはAsA-Pに比べて、低濃度0.04mMから高い還元速度が見られたが、0.7mM以上では逆に低下傾向が見られた。Km値は、AsA-P=0.23mM、BCIP=0.02mMであり、BCIPのほうが基質親和性に優れていた。しかし、特に0.7mM以上では、AsA-Pで最終的に得られる吸光度(発色度)はBCIPの約2倍であった。この結果から、AsA-PはBCIPより酵素反応が遅いが、生成した加水分解物(アスコルビン酸)とNBTの反応効率がBCIPより高いものと考えられる。

以上の結果から、AsA-PはALPによる加水分解速度ではBCIPに劣るが、NBTの還元反応を含むトータルの反応ではBCIPより有利であると考えられる。

3-2 ACP活性

酸性条件下において、ALP活性測定で用いたAsA-P/NBT系を適用したが、NBTの還元がほとんどみられなかった。そこで、AsA-P/NBT系に対して電子アクセプター(電子供与体)として働くPMSの適用を試みた。その結果、PMS濃度の増加と共にNBT還元速度は急激に増加した(図2)。ACP活性測定ではAsA-P/PMS/NBT系が効果的に働くことが明らかとなった。

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

3-3 ドットプロット分析

ニトロセルロース膜へ種々の濃度のALP及びACPを吸着させ、上述の測定系において検出を行ったところ、ALP量あるいはACP量と染色度（発色度）の間に直線関係が認められ、ALP活性及びACP活性を選択的に検出することが可能になった。

さらに、ALP活性染色法は β -ラクトグロブリンのドットプロット分析へ応用され、従来法のBCIP/NBT系に比べて感度の面で優れていることがわかった（図3）。

4 まとめ

本法は、既存の基質であるBCIP法と比較して感度のみならず安全性や経済性にも優れた手法であり、様々なバイオアッセイに適用可能であると考えられる。

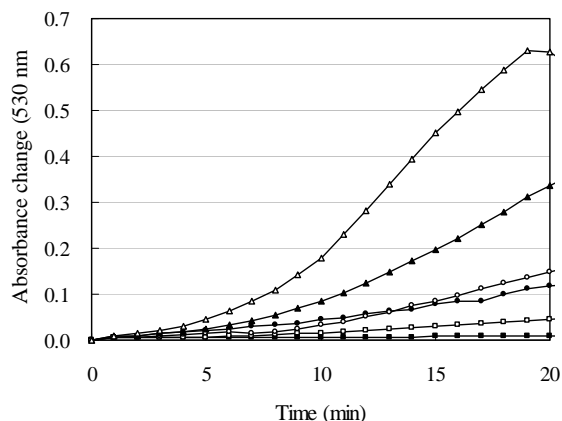
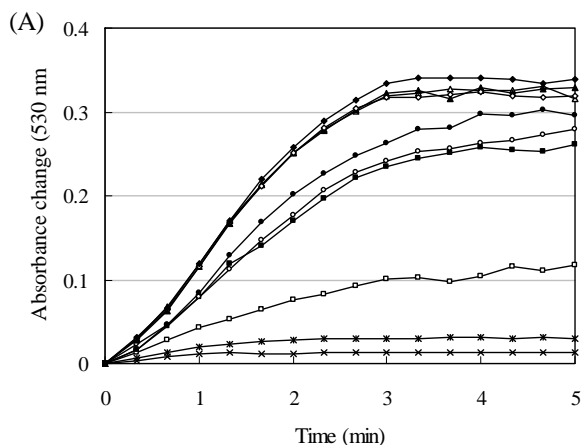


図2 ACP活性測定におけるPMS濃度の検討

PMS concentration (μM): 0, ■; 9, □; 27, ●; 45, ○; 90, ▲; 180, △.



(A) BCIP/NBT



(B) AsA-P/NBT



図3 β -ラクトグロブリンのドットプロット分析

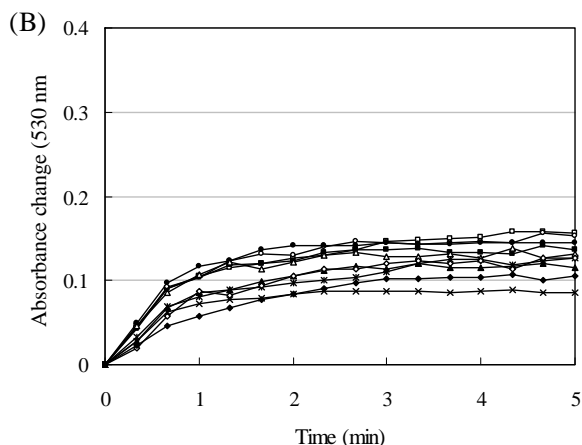


図1 ALP活性測定における基質濃度の検討

AsA-P(A) and BCIP(B) concentration (mM): 0.04, ×; 0.07, *; 0.18, □; 0.35, ■; 0.53, ○; 0.70, ●; 1.75, △; 3.50, ▲; 5.25, ◇; 7.00, ◆.

5 掲載論文

1) Talanta, Vol. 73, pp. 471-475 (2007).

福岡県筑前海産褐藻アカモク *Sargassum horneri* の 成熟と粘質多糖量の変化

黒田 理恵子*1 上田 京子*1 木村 太郎*1 赤尾 哲之*1 篠原 直哉*2 後川 龍男*2
深川 敦平*2 秋本 恒基*2

The Relationship between the Mucilage Polysaccharides Content and the Sexual Maturation of Marine Brown Alga Akamoku *Sargassum horneri* Collected in the Chikuzen Sea (Fukuoka Prefecture)

Rieko Kuroda, Kyoko Ueda, Taro Kimura, Tetsuyuki Akao, Naoya Shinohara, Tatsuo Ushirokawa,
Atsutoshi Fukagawa and Tsuneki Akimoto

これまで我々は、福岡県産のアカモク *Sargassum horneri* についてフコイダン含量の季節変動を検討し、フコイダン含量の変化と生殖器床の出現に密接な関係があることを示唆した。今回、フコイダン含量と成熟の関係について、さらに詳細な検討を行った結果、アカモクのフコイダンは、1)大部分が生殖器床に含まれること、2)生殖器床の生長時期に増加し、配偶子の放出時期以降は減少していくことが明らかとなった。また、アカモクのフコイダンについて糖組成及び硫酸基の量を解析した結果、雌雄間で顕著な差はないことが確認された。

1 はじめに

褐藻アカモクは雌雄異株の大型海藻で、北海道東部を除く日本列島の広い範囲で生育している。しかし、生息地の広さに反して伝統的な食品資源としての利用は秋田県、新潟県など一部の地域のみであった。近年、褐藻に含まれるフコイダンの様々な機能が期待されるにつれ、粘性物質を豊富に持つアカモクも注目され、食用としての利用が進められている。福岡県においても食品資源としての利用に向け、生態に関する調査や藻体の特徴について解析が行われてきた。その中で、福岡県産アカモクにはフコイダンが豊富に含まれることが確認され、多糖量の季節変動の解析から、フコイダン含量は藻体の成長ではなく成熟と相関が強いことが示唆された。そこで今回、アカモク成熟の指標となる生殖器床に注目してフコイダン含量の変動を検討した。

2 研究、実験方法

試料として、福岡県筑前海の定点で2006年2月から5月の間に採取したアカモクを用いた。フコイダン及びアルギン酸の抽出と定量は前報¹⁾の方法に従った。ウロン酸はカルバゾール硫酸法の改良法によって定量し、ガラクトuron酸相当量として算出した。また、硫酸基

はDodgson Price法により定量した。

3 結果と考察

3-1 フコイダン含量の部位特異性

生殖器床とその他の部位（枝葉部）に含まれるフコイダン量を比較し、存在量の部位特異性について検討した。同時に、海藻に含まれる主要な多糖の一つとして良く知られているアルギン酸の量も確認した。解析は配偶子放出開始直前から直後の株について行い、生殖器床または枝葉部の単位乾燥重量（100g）当たりの含量を測定した（図1）。その結果、フコイダンは大部分が生殖器床に存在し、枝葉部には微量しか含まれないことがわかった。一方、アルギン酸は両部位に含まれ、枝葉部の方が生殖器床より2倍程度多かった。

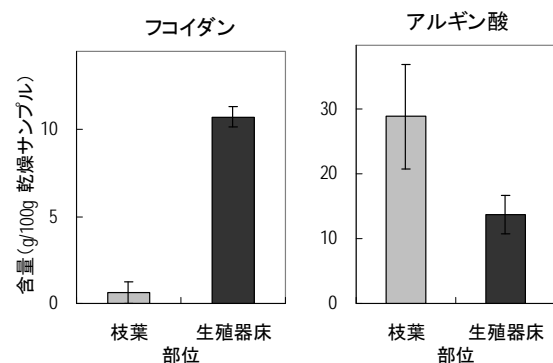


図1 多糖含量の部位特異性

*1 生物食品研究所

*2 水産海洋技術センター

3-2 生殖器床の成熟とフコイダン含量の変動

アカモクのフコイダンは、季節変動の解析より生殖器床の出現・伸長に相関して増加する傾向があることが示され¹⁾、部位特異性の確認によって大部分が生殖器床に含まれることが明らかとなった。そこで、生殖器床に着目して、アカモクの成熟過程によるフコイダン量の変動を解析した(図2)。アカモクの成熟過程は藻体および生殖器床の形態に基づき、I：未成熟期(生殖器床出現前)、II：成熟途上期(未成熟だが雌雄の区別が可能な生殖器床が存在)、III：成熟・配偶子放出期(成熟の最盛期 生殖器床が充分伸長し、雌株から卵の放出が確認される)、IV：衰退期(配偶子の放出が進み、枯死・流出直前)の4つのステージに分けた。アカモクに含まれるフコイダン量は生殖器床の成熟に伴って最大となり、配偶子の放出に伴って減少していくこと、また、全てのステージにおいて大部分が生殖器床に存在することから、フコイダンは配偶子と共に存在し、配偶子の放出や保護などに関与している可能性がある。

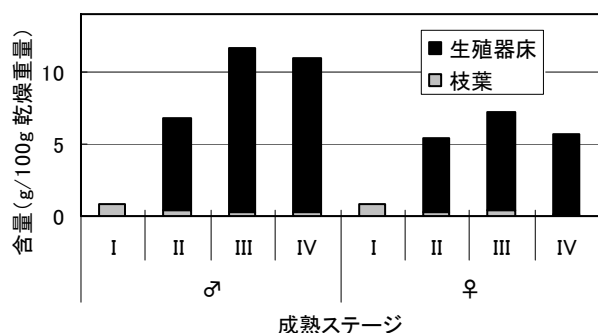


図2 生殖器床の成熟とフコイダン含量の変動

3-3 フコイダンの糖組成解析

アカモクフコイダンの組成には雌雄間で特徴的な差が存在するかを確認するために、糖組成の分析を行った(表1)。

表1 フコイダンの構成成分

	フコイダン中の含有量(%)		構成糖比
	硫酸基 ±SD	ウロン酸 ±SD	フコース:キシロース: グルコース
♂	29.5±3.3	3.3±0.5	1.00:<0.01:<0.01
♀	30.8±1.0	3.5±0.2	1.00:<0.01:<0.01

フコース、キシロース、グルコースについて確認したところ、キシロース、グルコースはほとんど検出されず、雌雄間で違いは確認できなかった。また、ウロン酸や硫酸基の含量にも顕著な差は見られなかった。

4 まとめ

アカモクに含まれるフコイダンは大部分が生殖器床に存在することが明らかになった。さらに、その含量は生殖器床の出現時に増加し、配偶子放出によって減少することがわかり、フコイダンはアカモクの生殖と強い関係があることが示唆された。雌雄生殖器床に含まれるフコイダンの主な糖組成や硫酸基の含有率は雌雄間で差が見られないため、アカモクの食品素材としての機能性にも大きな差は無いと予測できる。

また、以上の結果を踏まえて、アカモクを食品として利用するにあたり、採取時の簡易的な指標として生殖器床を確認することで、フコイダンを多く含む素材を効率よく提供することが可能となると考えられる。

5 掲載論文

日本水産学会誌, Vol. 74, pp. 166-170 (2008)

大川の家具

本 明子*1

OKAWA-Furniture

Akiko Moto

本稿は、デザイン学会誌の特集号「木のものたち」に掲載された論文の概要である。当特集号は、「木」をキーワードに様々な立場から、人間の文化的・生理的要素、加工技術、素材特性、製品開発などのテーマを集めたものである。本論文では、大川の家具産業の過去と現状を歴史背景や統計資料を基に論じた。

1 はじめに

全国有数の家具産地である大川は、福岡県南部の筑後地方に位置する。山林はないが、当時物流の要であった川が流れ、その上流の豊かな森林資源がこの地に産業をもたらした。当地に資源がない故に、時代により手に入る材料に影響を受けながら、家具や製材の技術が発達し、作られる製品も形を変えてきた。大川の家具の変化を時代とともに追っていく。

2 大川家具の発展

大川家具の発展の歴史は、この地が筑後川の物流の拠点であったことに始まる。豊富な資源に恵まれた筑後川流域は多くの人々が住み、上下流の交流が盛んであった。筑後川の下流に位置する大川は、上流域の山林で伐採された木材が日田で筏に組まれて下ってくる木材の集積地であり、更にその材木を筏に積んで有明海に送り出すため木材の集散地であった。

大川家具の開祖・榎津久米之介は、当時の船大工の技術を生かし指物を作らせた（1536年）。榎津指物の流れを汲み、幕末頃には、大工80名、船大工100名ほどが住み、足踏水車・木造船・戸障子・戸棚や箱・桶などを製作した。その後、榎津生れの大工・田ノ上嘉作は、長崎で箱物の技術を習得、榎津筆筒を改良した。それに続き、田ノ上一門の職人達は、唐木細工やオランダ家具等から多くの技術を学び大川家具の礎を築いた。この榎津指物には、釘を使わず木に穴や切り込みを入れ、差し合わせて組み合わせた筆筒、箱物、机等があった。その後も、大川の地で家具は産業として発展し続け、戦後は全国の家具生産の約1割を製造する産地に成長を遂げた。

3 家具づくりの変遷

大川独特の機能を持った衣装筆筒が生まれたのは明治10年頃といわれる。それらは、大型で、杉・桐・樺を使い、素木・透漆・黒塗等で仕上げられていた。金具には鉄・銅・真鍮等を使い、薄いタガネによる細かな透彫りを施す手法も使われた。製材、金具製造、木工、塗装の4つの異なる高度な技術の粋を集め「榎津筆筒」が作り上げられた。家具が庶民のものとなったのは、明治末期以後である。庶民の財産であった着物を入れる「箱」であり、火災等の非常時に持ち出しやすいように丈夫で軽く、担ぐために棒を通す金具が取り付けられ、桐や杉の長持が好まれた。大正期になり、火災に対する整備が整い、家具は座敷を飾る装飾品としての価値が付加され始めた。

大川の木工業は、増大する家具の需要に応え、鋸、鉋、角のみ等の木工機械の導入が進み、徐々に成長を遂げた。組合は、各地の博覧会や品評会等に「大川指物の真価を周知させ、販路を拡張する」目的で、家具の出品を積極的に進め販路を広げた。昭和初期の世界大恐慌の打撃を受けたが、昭和10年頃には国鉄佐賀線の開通により、販路は九州一円へと拡大した。

戦争により家具生産は一時中断されたが、戦後再開した後は、急速に発展した。戦火を受けなかった生産加工施設で、家庭用家具や、駐留軍・公共施設関連の調度品の受注を受け、復興生産が順調に進んだ。しかし、主材料である板材不足により粗悪な材が使用され、加工や仕上がりが未熟な製品があったため、この時期の製品は「安物」「粗悪品」の評価をされた。

国の「重要木工集団」の指定（昭和24年）を受けた頃には、突き板工場ができ、木材乾燥機が導入されるなど機械化が進んだ。翌年には、木材加工協同組合が設立、木材乾燥機を導入、人工乾燥技術が取り入れら

*1 インテリア研究所

れた。また、木工機械が輸入され始め、家具の量産が始まった。東南アジア等から大径木の広葉樹が輸入され、接着剤の開発や合板製造技術が発達したことで、家具作りは手工業品から工業製品へと転換した。製材業は、国内資源の不足もあり外材の製材へと移行し、昭和25年に設立された大川木材事業協同組合は、原木の買い付けや外材の陸揚げ等の体制を整えた。

品質やデザインの向上にも目を向けられるようになり、昭和30年には、大川家具を象徴した河内諒氏デザインによる「引き手なしたんす」が家具展や物産展で高い評価を得た。これを機とした東京への市場拡大により、家具生産者による取引関係者のグループ化が進み、各集散地単位に、契約・出荷・決済を行う組織ができた。輸送手段が、鉄道からトラックへと転換した後もグループ単位の出荷システムは残り、運送会社が家具倉庫を持っている。

高度経済成長の波と使用木材の変化とともに、生産技術の近代化、量産体制が確立した。表面材は突き板や合板へ転換し、デザインや色彩も多様になった。組合組織や研究組織が、地区や業種ごとに多く発足したが、更に強い生産体制が要求され、昭和29年に大川家具工業協同組合連合会が設立され産地全体を取りまとめ牽引した。後に協同組合大川家具工業会が発足し、連合会の業務を引き継ぎ、経営・販売促進・技術等、多面的に大川家具業界を統括・牽引している。業界の近代化へ向け、行政では、金具や二次加工等の関連工業の誘致や家具・建具工場の集団化の推進による生産性の向上へ取り組んだ。昭和40年代には、生産拡大により工場規模の拡大と郊外への移転が進んだ。更に、高速道路へ続く幹線道路沿いに家具工場や配送センター等が進出し、近隣の町村へと産地が拡大した。

とはいえ、昭和40年代当時も、従業員数が10人未満の事務所が85%を占め、転業廃業が後を立たない状況もあった。また、石油ショックによる主材料のベニヤの急騰、原木、接着剤・塗料等の資材不足など深刻な事態に陥った。この頃から産地では、「限られた資材で付加価値の高い家具」、「景気の動向に左右されない家具」を開発することに目が向けられてきた。

4 近年の取り組み

その後、家具の生産高は増加しバブル期にはピークを迎える。統計資料によると、大川地区の家具装備品

の出荷額は、昭和55年1119億5800万円、平成2年1914億1400万円である。昭和47年の大川市の家具出荷額が約272億円で、10数年で産地は急成長した。しかし、バブル後の出荷額は減少、平成16年では約650億円とバブル期の1/3にまで減少した。出荷額の低迷を続けた約10年、様々なプロジェクトによる再生を試みてきた。各プロジェクトは、それなりの成果を上げてきたものの、将来へ繋がるような契機となるものには恵まれなかった。

この状況の中、現在、産地では平成16年より、「大川リバイバルプラン」に取り組んでいる。これは人材育成、新ブランド開発、販路開拓の3つの事業で構成される。バブル崩壊以降、生活様式の多様化や輸入家具の急増による長期にわたる売上高の低迷を打破するために、大川インテリア産業の再生に向けた産学官連携の取り組みである。

平成16年、中小企業庁の「JAPANブランド育成支援事業」の採択を機に、大川商工会議所、(財)大川総合インテリア産業振興センターおよび地域企業を核とし、九州大学やデザイナーが協力体制を築き、新ブランド開発と市場開拓に取り組んでいる。ブランド確立に向け、各者の意識の統一に時間がかかった反面、これまでコラボレートしたことがないデザイナーとの仕事を通して、新しいディテールや素材へ挑戦する機会を得られ、それらをクリアしていくことでモチベーション・技術力の向上につながっている。

5 おわりに

おそらく、どこの家具産地でも同様であろうが、家具産地の現況は楽観できるものではない。しかし、木材を加工し、形づくってきた産業は、長い歴史を持ち、その土地に関連する産業ももたらしてきた。厳しい状況下で、様々な挑戦を続ける中で、新しい技術が生まれ、それを補う道具や機械も生まれてきた。この地に根付いている「木へのこだわり」は簡単に他の産業へ転換が図れるものではなく、この地では、今後も長く木材と向かい合うことになるであろう。

6 掲載論文

日本デザイン学会誌 デザイン学研究特集号第52巻
2号 pp.44-47 (2007)

メカニカルアロイング処理粉末から製造した 超微細粒フェライト系ステンレス鋼極細ワイヤの機械的性質

小野本 達郎*¹ 土山 聡宏*² 高木 節雄*²

Mechanical Properties of Ultrafine Grained Ferritic Stainless Steel Thin Wire Fabricated by Mechanically Alloyed Powder

Tatsuro Onomoto, Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki

Fe-25mass%Cr組成のメカニカルアロイング(以下, MA)処理粉末から作製した固化成形材に高温スエーピング加工ならびに伸線加工を施して, 超微細粒組織を有するフェライト系ステンレス鋼極細ワイヤを製造した。本ワイヤは, サブミクロンサイズの結晶粒径の効果により, 溶製材から製造される一般的なフェライト(以下, α)系ステンレス鋼ワイヤよりも優れた強度-延性バランスを有する。また, 通常粒径を有する金属材料では避けられない材料サイズ微小化に伴う材質劣化も生じないことが判明した。

1 はじめに

近年, 医療器具や精密機械部品の分野では製品の小型化のニーズが高まっており, 使用される金属材料にも極薄・極細化が要求されている。しかしながら, 金属材料をマイクロオーダーにまで微小化すると, 材料特性が著しく劣化して十分な機能を発揮できない。強度特性を維持したまま材料の微小化を図るには, 金属組織サイズを材料サイズよりも十分小さくすることが不可欠である。一方, 超微細な結晶粒組織を有する金属材料を得る手法として, MA法やメカニカルミリング(MM)法などの強歪み加工法が知られており, 得られたナノ結晶MA粉末を適切な温度域で固化成形すれば, サブミクロンレベルの結晶粒径を有する超微細粒バルク材を創製することが可能である。さらに, 超微細組織を維持したまま微小材料へと加工できれば, 材料サイズの微小化に伴う特性劣化の生じない強度-延性バランスに優れた材料が得られると期待される。本研究では, 超微細粒組織を有する α 系ステンレス鋼の極細ワイヤの創製を目的とし, Fe-25mass%(以下, %)Cr混合粉末についてMA処理, 固化成形, 高温スエーピング加工, および伸線加工を試みた。MA処理-固化成形プロセスは, 既に著者らの過去の研究において明らかにしているので, 本報では高温スエーピング加工以後の各段階において形成される組織や機械的性質について報告する。

2 実験方法

還元Fe粉(粒度-100mesh, 純度99.4mass%)と粉碎Cr粉(粒度-200mesh, 純度99.0%)をFe-25%Cr組成に配合した混合粉末についてMA処理(20G-720ks)した。MA粉末は放電プラズマ焼結機を用いて固化成形(1173K-70MPa-0.18k)することで $\phi 8 \times 70$ mmの棒材とした。棒材に高温スエーピング加工(1173K)を施して線径 $\phi 1.9$ mmとした後, 伸線加工と焼鈍処理を繰り返して線径 $\phi 0.2$ mmまでの細線化を試みた。

3 結果および考察

図1は固化成型材(a)と高温スエーピング加工材(b)のTEM組織を示す。両組織とも等軸状の超微細粒 α 組織を呈している。平均結晶粒径はそれぞれ $0.33 \mu\text{m}$ と $0.39 \mu\text{m}$ 程度であり, 1173Kでの加工後も微細な加工前組織を維持している。また, α 組織中に数十nmの微細粒子が均一に分散している様子も観察される。この微細酸化粒子の粒界ピン止め効果により, 高温加工時において α 粒の再結晶や粒成長が抑制されたものと考えられる。

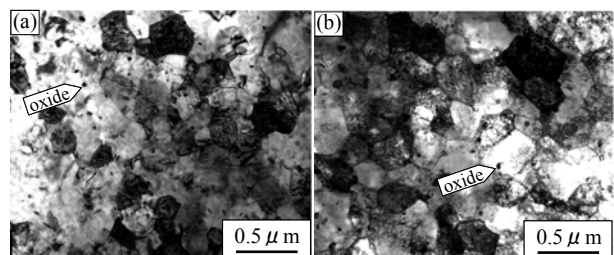


図1 固化成型材(a)と高温スエーピング加工材(b)のTEM組織

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

次に高温スエーシング加工材について、伸線加工と焼鈍処理を繰り返して極細ワイヤを作製した。図2は作製した $\phi 0.2\text{mm}$ -MA極細ワイヤの公称応力-公称ひずみ曲線を示す。なお、本ワイヤの結晶粒径はサブミクロンオーダーであることを確認している。また、比較のために平均結晶粒径 $50\ \mu\text{m}$ のSUS430ワイヤに強伸線加工を施して得た極細ワイヤとこれを 1123K で焼鈍処理を施して得た極細ワイヤ(平均結晶粒径 $50\ \mu\text{m}$)の公称応力-公称ひずみ曲線も併示している。

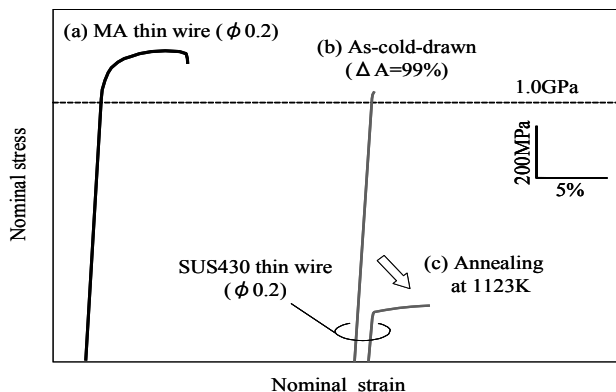


図2 各種極細ワイヤの公称応力-公称ひずみ曲線

MA極細ワイヤは 1.2GPa の引張強さを有しているうえに 5% 程度の十分な延性も兼ね備えている。この特性は極細化前のスエーシング加工材の引張特性とほぼ同等であった。すなわち、極細線化による特性の低下は非常に小さい。また、伸線加工パス間に焼鈍を施したにも関わらず高い強度特性が維持されている点も本材料の大きな特徴であり、十分な曲げ加工性(図3)も有している。それに対して、強伸線加工を施した得たSUS430極細ワイヤは、加工硬化により 1GPa レベルまで高強度化されるものの延性は完全に消失している。延性改善のために焼鈍処理を施すと顕著な強度低下を生じて伸線加工による加工硬化の影響は消失し、十分な特性が得られない。ただし、バルク材の場合と大きく異なる点は、焼鈍により極細ワイヤの延性はあまり回復しておらず、本来のSUS430の引張特性に対して、その強度-延性バランスは極めて劣った値となっていることである。線径 $\phi 0.2\text{mm}$ の極細ワイヤ(c)では、結晶粒径が $50\ \mu\text{m}$ まで粗大化しており、線径方向にはわずかに約4個の結晶粒しか存在しないことになる。著者らの過去の検討結果によると、ワイヤ材がバルク材と同等の性能を発揮するには、線径方向の結晶粒数(D/d値)が最低5個以上でなければならないことが明らかとなって

いる。D/d値がそれ以下になると、試料表面に接する結晶粒の変形が、ワイヤ全体のマクロ降伏や結晶粒単位での顕著なひずみ集中を引き起こすなどして引張特性を著しく劣化させる。結晶粒を超微細化することは、それ自体が材料の強化に寄与するだけでなく、以上のような材料の微小化に伴う材質劣化抑制の観点からも極めて有効である。将来的な材料の極薄・極細化のニーズに対して、結晶粒微細化は重要な位置づけを占める技術になると予想される。

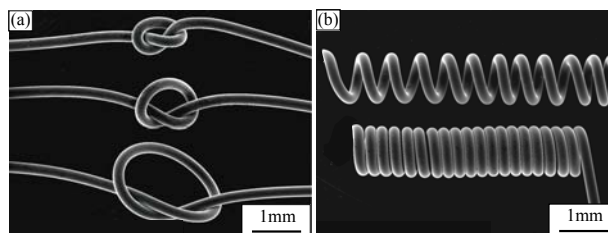


図3 MA極細ワイヤの塑性加工例(線径 $\phi 0.2\text{mm}$)

4 謝辞

還元Fe粉(KIP)をご提供頂いた川崎製鉄(株)(現: JFEスチール(株))、伸線加工にご協力頂いた安田工業(株)八幡工場に深く感謝いたします。

5 掲載論文

日本熱処理技術協会誌「熱処理」: Vol. 47, pp. 378-384 (2007) *平成19年度「論文賞」受賞

平面コイルの相互誘導を利用した磁歪効果型力(ひずみ)センサ

古賀 文隆*1 笹田 一郎*2

Magnetostrictive Effect Type Force (Strain) Sensor Using Mutual Induction of Planar Coils

Fumitaka Koga and Ichiro Sasada

機械構造物に加わる力を把握するには、測定したひずみ量から換算する方法が多くとられている。そのためひずみセンサは力の測定に多く用いられており、磁歪効果を利用すると高感度なひずみ・力センサが実現できる。本稿では、アモルファス磁歪箔と一对の平面コイルを積層した新しい構造を持つ力センサを提案、試作し、評価を行った。本センサは、機械構成要素に接着された磁歪箔に応力が加わることで誘導される磁気異方性の変化を、一对の平面コイル間の相互インダクタンスの変化として検出する。断面が $15 \times 15 \text{mm}^2$ のアルミニウム角棒の側面に接着したMetglas2605SCアモルファス磁歪箔と巻数が16回的一对の平面コイルを用いた力センサの基本特性を評価した結果、励磁条件が1MHz、60mAのときに 38.4mV/Nm ($1.57 \text{mV}/\mu\epsilon$)の感度が得られた。

1 はじめに

機械構造物に加わる力を把握する際、最も直接的に測定可能な物理量であるひずみを測定し、その値から力を換算する方法がとられることが多い。そのためひずみセンサ(ストレインゲージ)は力の測定に多く用いられており、磁歪効果を利用すると高感度なひずみ・力センサが実現できる。本稿では、アモルファス磁歪箔と平面コイルを積層した構造の力センサを提案し、試作及び評価を行ったので報告する。本センサは、被測定物に固定したアモルファス磁歪箔には通電する必要がなく、コイル及び配線は容易に着脱可能である。また2個のコイルの相互誘導を利用するもので、原理上は力が無印加のときに出力がゼロとなり、検出回路系が簡単になる特徴を有している。

2 動作原理

図1に検出ヘッドの構造を示す。検出ヘッドは、一番下に磁歪を有するアモルファス箔、その上に直交させて配置した2つの平面コイルがあり、一番上に励磁効率を高めるためのヨークとして用いるアモルファス箔を密着させて重ねた構造になっている。平面コイルは、一方を励磁コイル、他方を検出コイルとして使用する。磁歪箔のみを被測定物に接着し、平面コイルおよびヨークは近接して配置されていればよく、必ずしも接着する必要はないことから、コイルやそれに付随する配線は着脱可能

となる。

図2に動作原理を示す。白抜き矢印は磁束を表している。応力がゼロのとき、励磁コイルで発生される磁束は図2(a)のようになる。励磁コイルの中心部で発生される磁束は検出コイルには鎖交しないため検出コイルの電圧誘起に寄与しない。また、励磁コイルの外周部で発生される磁束は検出コイルに鎖交するが、全体では相殺されるため検出コイルに電圧は誘起されない。磁歪定数が正であるアモルファス磁歪箔に図2(b)のように横方向に引張応力 σ を加えると、応力誘導磁気異方性により、励磁コイル中心部の磁束は回転して検出コイルに鎖交する成分が発生する。また、励磁コイル外周部の磁束には増減が生じて相殺されていたバランスが崩れ、検出コイルに電圧が誘起される。圧縮応力を加えた場合は、検出コイルに逆位相の電圧が誘起される。検出コイルの誘起電圧を同期整流することで応力印加の向きに対応した出力電圧が得られる。

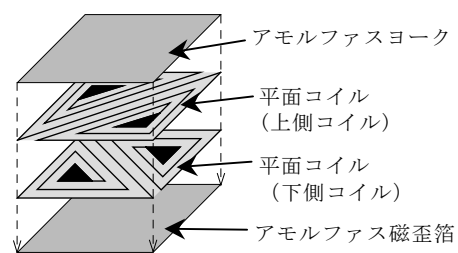


図1 検出ヘッドの構造

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

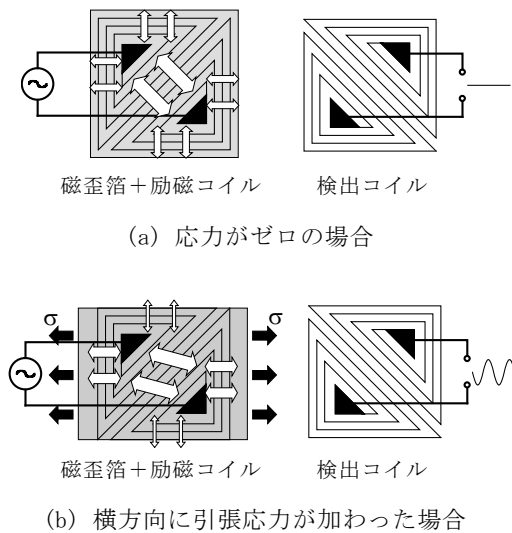


図2 平面コイルによる力の検出原理
(白矢印：磁束 黒矢印 σ ：応力)

3 実験

3-1 実験方法

平面コイルは、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリイミド基板上に厚さ $35\mu\text{m}$ の銅の螺旋パターンを形成したもので、大きさは $10 \times 10\text{mm}^2$ 、巻数は16回である。磁歪箔にはMetglas2605SC、ヨークにはMetglas2705Mを用いた。検出ヘッドのうち磁歪箔のみを断面 $15 \times 15\text{mm}^2$ 、長さ約 150mm のアルミニウム製の角棒の側面に接着剤で固定し、平面コイル及びヨークは両面テープで固定した。アルミ角棒の一端を固定して片持ち梁の状態にし、検出ヘッド装着部に $\pm 0.49\text{Nm}$ の曲げモーメントが生じるように他端に力を印加したときの出力電圧の変化から感度を算出した。このときアルミ角棒の検出ヘッド装着部に生じる変異量 $\delta l/l$ は $\pm 12 \times 10^{-6}$ である。

3-2 実験結果

図3に励磁電流をパラメータとした感度の周波数特性を示す。図3より、感度は励磁周波数の上昇と共に増加し、励磁周波数 1MHz 、励磁電流 60mA のときに 38.4mV/Nm （変位量 $\delta l/l = 10^{-6}$ 当り 1.57mV ）の感度が得られた。しかし単位力あたりの相互インダクタンス変化に着目すると、 $10 \sim 20\text{kHz}$ をピークに励磁周波数と共に減少する傾向が見られた。表皮効果を考慮すると磁歪箔に多くの磁束を集中できる高周波が有利であると考えられるが、高周波では励磁コイルにより発生される磁束が減少するため、力（ひずみ）から出力電圧への変換効率がピークとなる励磁周波数が存在し、今回用いた検出ヘッドでは $10 \sim 20\text{kHz}$ で最大約 $0.41\mu\text{H/Nm}$ の単位力あたりの相互イン

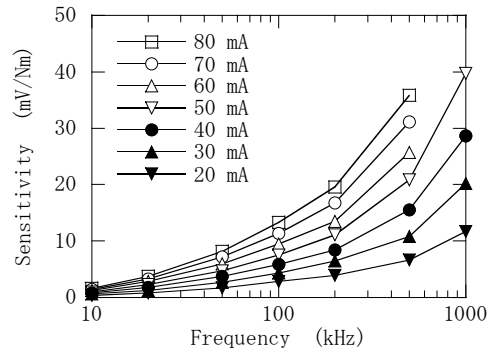


図3 励磁電流をパラメータとした感度の周波数特性

ダクタンス変化が得られた。相互インダクタンス変化が大きかった励磁周波数 20kHz 、励磁電流 80mA のときの入出力特性を図4に示す。ヒステリシスも小さく直線性も良好であった。

4 まとめ

直交させて重ねた2つの平面コイルをアモルファス磁歪箔とアモルファスヨークで挟み込んだ構造の検出ヘッドを持つ力センサを提案、試作した。断面が $15 \times 15\text{mm}^2$ のアルミ角棒に取り付けて曲げモーメントを加えたとき、 38.4mV/Nm （変位量 $\delta l/l = 10^{-6}$ 当り 1.57mV ）の感度が得られた。また、実質的な感度を表す励磁-検出コイル間の相互インダクタンスの変化に着目すると最適な励磁周波数が存在し、今回試作したセンサでは $10 \sim 20\text{kHz}$ が最も効率的で、 $0.41\mu\text{H/Nm}$ の単位力あたりの相互インダクタンス変化が得られた。

5 掲載論文

電気学会論文誌 A, 127 巻(6 号), pp. 355-360(2007)

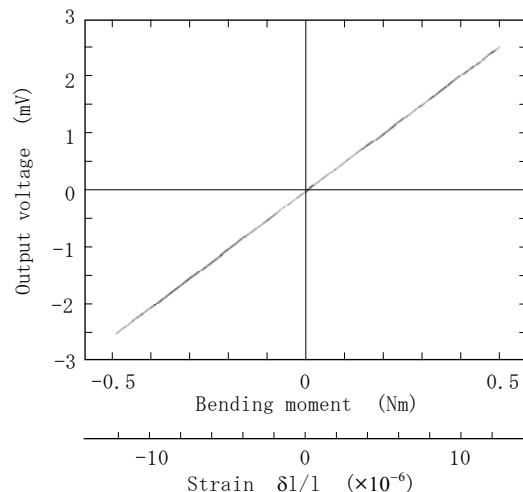


図4 入出力特性