

平成12年度

高知県工業技術センター研究報告

REPORTS OF
KOCHI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

No.32 (2001)

平成13年12月

高知県工業技術センター研究報告 第32号 (二〇〇一年)

高知県工業技術センター

目 次

技術第1部

- 1 光触媒を用いた廃水処理 1
- 2 環境に優しい表面処理技術に関する研究 (第1報) 7
～鉛フリーはんだめっきの特性～
- 3 セルロースからの熱可塑性プラスチック 11

技術第2部

- 4 地域資源の高度利用に関する研究 (第2報) 17
機能性 (抗菌性) を有する資源の検索
- 5 米糠と乳を原材料とした発酵食品の開発に関する研究 21
- 6 変異型 α -イソプロピルリンゴ酸合成酵素遺伝子および
ロイシン脱水素酵素遺伝子を導入した高香気性清酒酵母の育種 31

技術第3部

- 7 インターネットにおける地域指向型トラフィック交換モデル 33
- 8 プラスチック製装具部品の機械的特性 39
- 9 特殊機械部品 (カム) の試作加工
カム製品における設計・加工・検査工程の構築 43
- 10 大型構造物を対象とした低歪み溶接技術の開発 (第1報) 47
- 11 ジェットモールドイング法による機能性皮膜の形成 51
- 12 粒体噴流化式身体洗浄装置の開発 55
- 13 Web コンテンツの分類による分散プロキシシステムの開発 57

技術第4部

- 14 ゼロエミッションを目指した未利用木質資源の二次製品化技術の開発
未利用樹皮を原料とする成型材の製造 63
- 15 ロックウールの処理方法及び代替資材の開発と実用化に関する研究 (第1報) 69
未利用資源や新素材を利用した代替資材の開発
- 16 森林資源利用による次世代型住宅の開発 73
ー スギ丸棒の鋼板挿入式ボルト接合性能に及ぼす端距離の影響

技術開発産学官連携促進事業

- 17 石灰系酸性ガス固定化材の開発 (第二報) 75
固定化材の機能評価
- 18 食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発 (第1報) 81
キトサン添加味噌の抗菌性
- 19 デジタルエンジニアリングデータの共有と利用技術 (第2報)
部品設計データと計測結果に基づく加工データの自動生成 83

科学技術庁地域先導研究

- 20 室戸海洋深層水の特性把握および機能解明 91
主要成分の特性把握
- 21 醤油醸造微生物に及ぼす深層水の影響 103

技 術 第 1 部

光触媒を用いた廃水処理

山本 順 河野敏夫

Decomposition of organic compounds in waste fluid by photocatalyst

Jun YAMAMOTO Toshio KONO

光触媒による廃水処理の有効性を検討する目的で、3種類の食品用色素とブチルアルコールについて、その水溶液の処理実験をおこなった。色素は数時間で色が消え、ブチルアルコールも20時間程度でなくなることが分かった。また、光触媒の吸着と分解を理論的な近似式で表すこともできた。

1. まえがき

アナターゼ型の二酸化チタンは紫外線により強い酸化電位を発生する触媒として利用されている¹⁾。すでに大気の浄化用として、たとえば空気清浄機が市販されている。ところが、廃水処理ではいまだ実用化には至っていない。

本研究では、県内企業から、有価金属回収システムで使用するメチルイソブチルケトン (MIBK) が分解して生ずる悪臭成分の処理方法の相談があったので、光触媒を用いて検討することにした。ところが、研究に着手し始めたときに、技術的な問題で当該企業がそのシステムを止めて別の方法に切り替えたので、ブチルアルコールと食品用色素を含む廃水処理実験を行うことにした。

内部に水銀灯を設置し、その外のガラス管に処理液を流す方式がとられている。この方式の市販品もある。しかし、これでは自作できないし、内部の洗浄や取扱が煩雑になるので、自作可能な装置として、外光式とした。(表1、図1、図2)

設計の留意点

- ① 取扱いが簡単なように卓上型とする。
- ② 光エネルギーのコントロールができないので、大小二通りの装置を組み立て、エネルギー効率の判断をする。
- ③ 予算上の制約で、できるだけ自作可能な装置とする。
- ④ 各種の実験をするので分解掃除を容易にする。
- ⑤ 光エネルギーを効率よく使うために、シリコン栓以外の紫外線ランプの反射板や装置内部のすべての表面にアルミ箔を貼る。

2. 実験方法

2.1 装置の試作

一般に、光触媒の実験装置は二重のガラス管容器の

表1 装置の概要

装置 A (小型)	メーカー	諸元
紫外線ランプ ポンプ 石英管	東芝ライテック (株) (株)榎本マイクロポンプ製作所 (株)ビードテック 管の有効長 = 300mm	10W、25.5 φ × 330、peak 352nm、1本 250 ~ 700 ml/min 内径 × 外径 × 管長 = 50 × 54 × 400 mm
装置 B (大型)		
紫外線ランプ ポンプ 石英管	東芝ライテック (株) 名東化工機 (株) (株)ビードテック 管の有効長 = 550mm	20W、32.5 φ × 580、peak 352nm、3本 30 ~ 300 ml/min 内径 × 外径 × 管長 = 50 × 54 × 650 mm

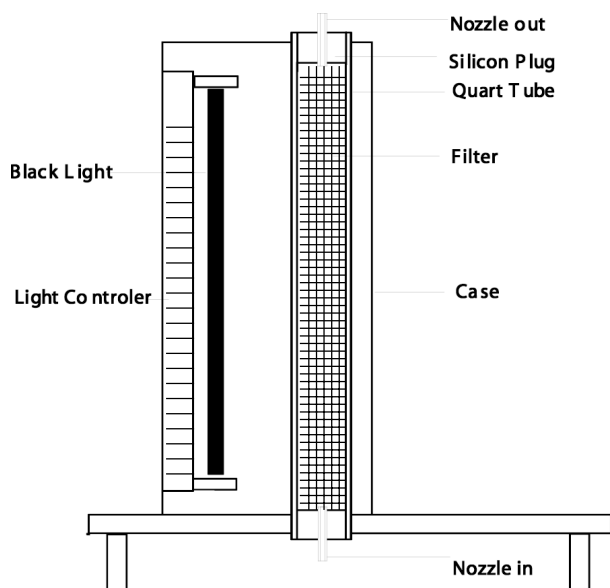


図1 処理装置 A

2. 2 装置の試作

- ① 石英管にフィルターを装着し、ガラス管を通したシリコン栓で両端を塞ぎ、ガラス管にシリコンチューブをつなぐ。
- ② 下部のシリコンチューブをダイヤフラムポンプの出口につなぎ、上部のシリコンチューブは先端を1lの三角フラスコに入れる。
- ③ ダイヤフラムポンプの入口につないだシリコンチューブの先端も三角フラスコに入れる。
- ④ ダイヤフラムポンプをスライダックにつなぎ、流量の調節を行う。

2. 3 触媒

D社製フィルターを使用した。10mmに6本のテフロン繊維がメッシュ状に編まれ、二酸化チタンが担持されている²⁾。比表面積は5.6 m²/g。

このフィルター300(150+150)mm×450mmを長手方向に巻いて石英管に入れる。なお、取り扱い上の制約で2分割した。

2. 4 対象物質

色素はいずれも50mg/lとし、ブタノールは300ml/lの

表2 有機物の種類

物質名	メーカー	分子量
赤色102号 New Coccine	和光1級	604.5
黄色4号 Tartrazine	〃	534.4
青色1号 Brilliant BlueFCF	〃	792.9
Buthanol C ₄ H ₉ OH	和光特級	74.0

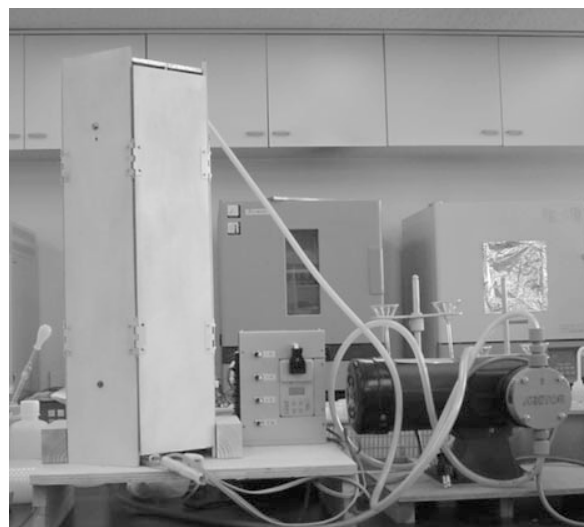


図2 処理装置 B

濃度の水溶液で実験を行った。

2. 5 測定装置

表3 分析装置

機種名	メーカー	型式
分光光度計	日立	U-2001 形ダブルビーム
TOC	島津	TOC-5000
ガスクロ	島津	GC-17A FIDで使用
カラム	GC SCIENCE	TC-FFAP

2. 6 方法

- ① 色素のスペクトル測定。50ml/lの濃度ではいずれも分光光度計の測定レンジを越えてしまうので、適当に希釈した。ニューコクシンは2倍、タートラジンは1.5倍、プリリアントブルーは6倍。結果はいずれもこの希釈倍率で定量した。
- ② 最適な流速を得るために、ダイヤフラムポンプの流量を測定した。
- ③ ポンプの流速とニューコクシンの吸着速度。10分間毎に溶液2mlを抜きとり計時変化を測定した。なお、供試溶液は1lとし、1lの三角フラスコを用いた。分解は酸化反応であるので、吸着実験時も分解実験時も溶液にエアレーションした。ただし、ブタノールの場合はエアレーションすると発泡するので、液面上10cmから液を落として、酸素の補給をおこなった。
- ④ 色素のフィルターの面積と吸着量。300(150+150)mm×300mm=900cm²、300(150+150)mm×450mm=1350

cm²、300(150+150)mm×600mm=1800cm² の3通りの面積のフィルターでニューコキシンの吸着量の計時変化を測定した。

- ⑤ 触媒フィルターの吸着特性。1時間ニューコキシンを循環吸着させたフィルターに、新たに調整したニューコキシ水溶液を循環させる操作を、15回くり返した。
- ⑥ 色素のフィルターへの吸着量の変化。3種類の色素水溶液の吸着量の計時変化を測定した。
- ⑦ 色素の分解特性。3種類の色素水溶液の分解量の計時変化を測定した。
- ⑧ 色素のTOCの計時変化を測定した。溶液の色が消えても、有機物は残っているため、有機物が分解されるのかどうかの検討をおこなう。TOCの定量には50mlほど必要となるため、その都度試料溶液を調整して実験した。
- ⑨ 紫外線エネルギーと色素の分解特性。紫外線ランプの数を変えてニューコキシンの分解量の計時変化を測定した。大型装置は3本の20Wの紫外線ランプを装着しているため、点灯するランプの数を変えて実験をおこなった。また、参考に家庭用蛍光灯での実験もおこなった。大型装置は反応管が小型の約2倍であるため供試溶液を2lとした。
- ⑩ ブタノールの分解の計時変化を測定した。実験は小型の装置を用い、定量はガスクロマトグラフでおこなった。定量は、測定する前に内標準物質として一定量のプロパノールを添加した。なお、分解の過程でプロパノールの生成は認められない。

3. 結果と考察

3.1 色素水溶液の波長スキャン

色素の最大吸収波長を求めた(図3)。

表3 色素のピーク波長

色素名	濃度	強度	ピーク波長
New Coccine	25mg/l	1.111	506nm
Tartrazine	17	1.187	418
Brilliant Blue FCF	8	1.831	628

3.2 ダイアフラムポンプの流量測定

ポンプの吐出速度を求めるために、電圧を20-100Vの間で、500mlを吐出する時間を計測し、毎分の吐出量とした(図4)。

3.3 ポンプの流速と色素の吸着速度

測定はニューコキシでおこなった。あまり顕著な差は認められなかったが、70Vがもっとも吸着速度が大きかった。なお、データはすべてスタート時の濃度を10として計算している。以下の実験はすべて70Vでおこなった。(図5)

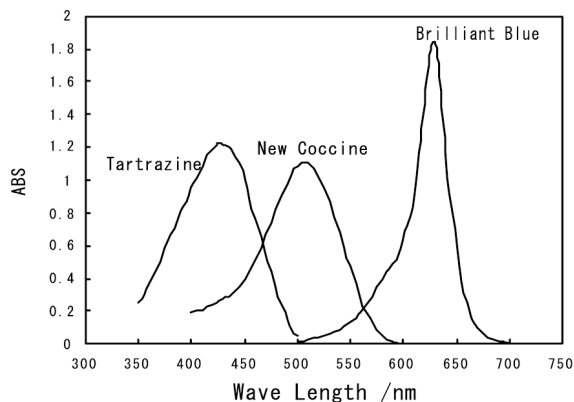


図3 色素の吸収波長

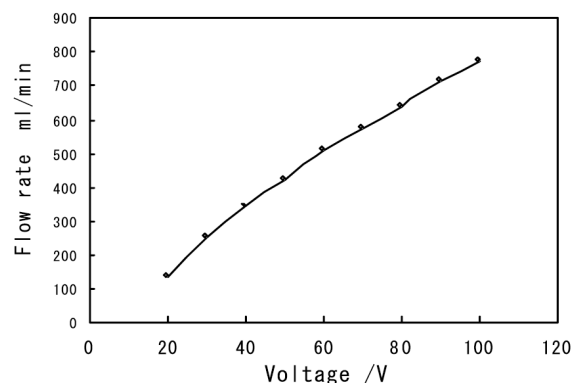


図4 ダイアフラムポンプの電圧特性

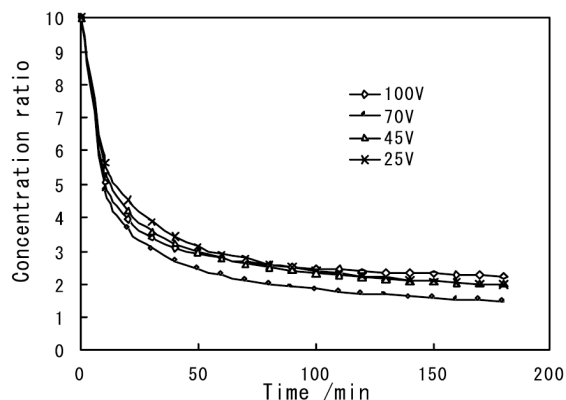


図5 流速とニューコキシンの吸着

3.4 フィルターの面積効果

前の実験では面積が1350cm²の触媒フィルターを用いたが、3種類の大きさのフィルターで吸着速度を測

定した。1時間後では1350 cm²のフィルターは900 cm²の約3倍であったが、1800 cm²のフィルターとは差がなかった。これは、長手方向に巻かれたフィルターが重なりあって、結果的に面積を大きくした効果が出ていないと考えられる。以下の実験ではすべて1350 cm²のフィルターを用いた(図6)。

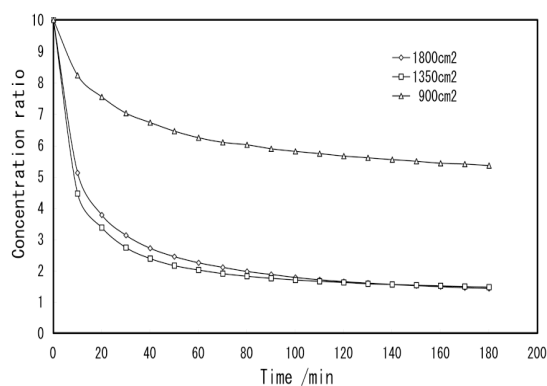


図6 フィルター面積とニューコクシンの吸着

3.5 色素の吸着と分解

3種類の色素の吸着と分解の計時変化を測定した。色素によって吸着速度が異なり、ブリリアントブルーが最も早く、タートラジンが最も遅かった。したがって、分解速度もそれに対応している。

また、紫外線による分解も考えられるので、反応管にフィルターを入れずに、ブリリアントブルーで同じ実験をおこなったが、まったく濃度の変化は認められなかった。(図9)

ブリリアントブルーは吸着速度が大きく、分解実験との差がほとんどなかったが、触媒フィルターの着色の有無で分解が進んだことが分かる。

3.6 TOC測定

ニューコクシンのTOCの計時変化を測定した結果、色素そのものの分解は色の消失の10倍ほどの時間がかかることが明らかとなった。ニューコクシンは両端にナフトール基を持つアゾ結合の構造を持っており、酸化によって構造が変わり色が消え、最終的には二酸化炭素に分解すると考えられるが、その過程の検討はしなかった(図10)。

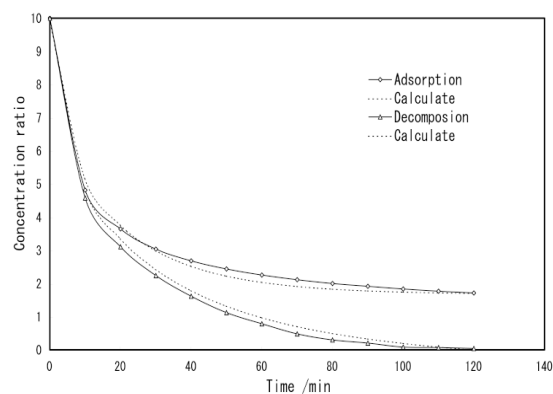


図7 ニューコクシンの吸着と分解

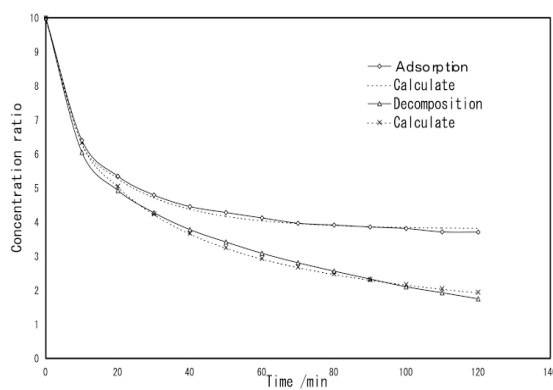


図8 タートラジンの吸着と分解

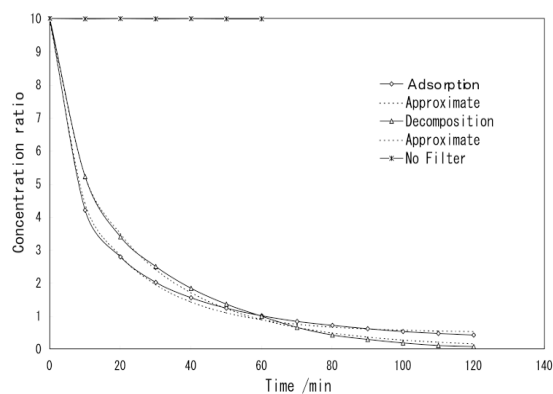


図9 ブリリアントブルーの吸着と分解

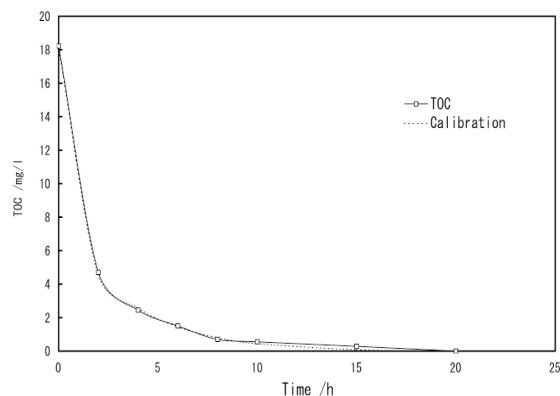


図10 ニューコクシンの TOC 変化

3.7 紫外線エネルギーと色素の分解

大型の装置を用い、紫外線ランプの数を変えてニューコクシンの分解量の計時変化を測定した結果、20W 2本と20W 3本で分解速度にあまり差はなかったが、1本ではかなり小さくなった。また、蛍光灯ではほとんど効果は認められなかった(図11)。

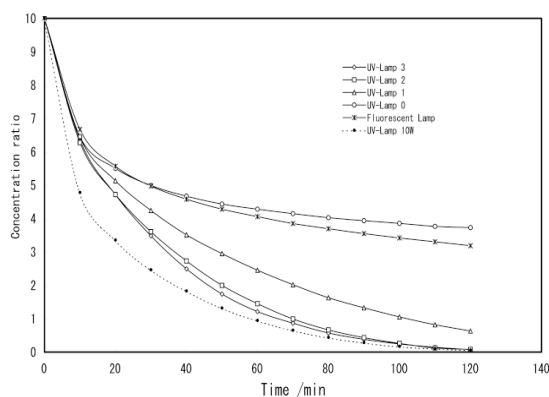


図11 ニューコクシンと紫外線エネルギー

3.8 ブタノールの分解

小型装置を用いて色素と同じ分解実験を行った。ブタノールの分解過程で3種類の間生成物が認められたが同定できなかった(図12)。ブタノールより炭素数の少ない安定な化合物の保持時間のいずれの化合物とも一致しなかった(表4)。また、1週間程度でなくなるなどから、この中間生成物は、安定な化合物ではない構造を持っていると考えられる。また、最終的にはこれらの化合物が反応系から消えるので、炭酸ガスに変化すると考えられる。

色素に比べブタノールの変化率が小さいのは、初期濃度が300ml/lと大きく、吸着量が相対的に小さいた

めと考えられる。近似曲線では吸着の項の平衡濃度Ceが0となった。また、吸着実験で、24時間静置しておくのと元の濃度に戻った(図12)。この現象は色素に比べ、ブタノールの極性が小さく、酸化チタン表面から離脱するためと考えられる。

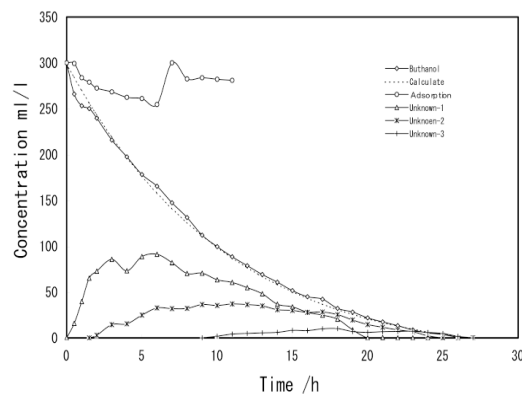


図12 ブタノールの分解

3.9 ガスクロの測定条件

カラム 長さ30m、内径0.53mm

温度 0-10min:50℃、10-20min:200℃

試料気化室 250℃

検出器 250℃

ガスフロー

カラム入口圧 20kPa

カラム流量 4.4ml/min

線速度 29cm/min

全流量 114ml/min

スプリット比 1:25

サンプリング時間 0.5min

表4 ガスクロの保持時間

Molecular	R.T. (min)	Molecular	R.T. (min)
C ₄ H ₉ OH	13.5	HCHO	2.7
C ₃ H ₇ OH	10.1	CH ₃ CHO	2.5
C ₂ H ₅ OH	5.6	Unknown-1	4.4
CH ₃ OH	4.7	Unknown-2	3.2
C ₃ H ₈	1.9	Unknown-3	2.5
CH ₄	1.8		

3.10 近似式の検討

本実験でおこなった吸着と分解反応はいずれも簡単な反応であるので理論的な取扱が可能と考えられる。

A. 吸着反応を Dunwald-Wagner 式で検討した³⁾。

C_0 : 初期濃度 C_e : 平衡濃度

平衡接近率 α は吸着時間 t における濃度を $C(t)$ とすると、次式で表される。

$$\alpha = (C_0 - C(t)) / (C_0 - C_e) \quad (1)$$

吸着速度測定の間も、溶液濃度が一定であるという条件の下では次式で近似できる。

$$\ln(1 - \alpha^2) = -kt \quad (2)$$

式(1)、(2)から次式を得る。

$$C(t) = C_0 - C_e \sqrt{1 - \exp(-kt)} \quad (3)$$

B. 分解反応を1次反応と考え、積分法で検討した⁴⁾。

反応時間 t における各濃度測定から、反応次数および速度定数 k を求める。分解速度 r は次式で与えられる。

$$r = -dC(t)/dt = kC(t)^n \quad (4)$$

1次反応と仮定する。

C の初期濃度を C_0 、 $n=1$ として式(4)を積分する。

$$-\ln C(t)/C_0 = kt \quad \text{したがって}$$

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (5)$$

光触媒による分解は、まず触媒に被分解物質が吸着し、次に光エネルギーで分解が開始すると仮定すると、分解式は式(3)と式(5)の積で表される。

$$C(t) = (C_0 - C_e \sqrt{1 - \exp(-k_1 t)}) \times \exp(-k_2 t) \quad (6)$$

$C_0=10$ 、 $C_e=a$ 、 $t=x$ と書き換え、データ系列 x について、コマンド入力型のデータプロットソフトGNU PLOT[®]を用い、定数 a 、 k 、 k_1 、 k_2 の値を最小自乗フィッティングによって求めた。式(7)が吸着、(8)が分解の

式である。

$$f(x) = 10 - a \times \sqrt{1 - \exp(-k \times x)} \quad (7)$$

$$f(x) = (10 - a \times \sqrt{1 - \exp(-k_1 \times x)}) \times \exp(-k_2 \times x) \quad (8)$$

その結果は図7～図12のグラフの点線で示してあるが、良い一致を示していると考えられる。

4. まとめ

- 1) 3種類の食品用色素は数時間で完全に色が消える。
- 2) 有機物の酸化分解は光触媒への吸着速度に依存する。
- 3) 有機物は最終的に炭酸ガスに分解される。
- 4) 分解は一次反応と考えられる。
- 5) 吸着と分解は理論的な取扱ができる。
- 6) 酸化チタン光触媒は有機物の廃水処理に有効と考えられる。

5. 参考文献

- 1) 安保正一他：最新光触媒技術：(株)エヌ・ティー・エス、(2000)
- 2) 河野敏夫、野津昭二、関田寿一：高知県工業技術センター研究報告31、(2000) 1 - 5
- 3) 近藤精一、石川達雄、阿部郁夫：吸着の化学、丸善株式会社、(1991) 124-125
- 4) 化学便覧基礎編Ⅱ、丸善株式会社、(1984) 361
- 5) 大竹敢：使いこなすGNU PLOT、テクノプレス(1996)、その他GNU PLOT関連のホームページが多数ある。

環境に優しい表面処理技術に関する研究 (第1報)

～鉛フリーはんだめっきの特性～

竹内 宏太郎 浜崎 重広*

Research on the Surface Treatment(Part 1) Characteristic of Lead-Free Solder Plating

*Kotaro TAKEUCHI Shigehiro HAMASAKI **

環境や人体への影響から、鉛を含まないはんだめっきへの移行が進んでおり、鉛フリーはんだの種類も2元系合金から4元系合金まで多種多様である¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁸⁾。本研究では、浴管理や作業性の比較的容易な2元系合金鉛フリーはんだめっきについて各種皮膜の特性を把握し、比較検討を行った。その結果、融点以外の項目では、すず-銅合金めっきが従来のはんだめっきとほぼ同等の性能があることが確認できた。

1. はじめに

現在、すず及びはんだ(すず-鉛合金)めっき(以下Sn-Pb)は、優れたはんだ接合性を有することから、電子部品の実装における要素技術の一つとして、重要な位置を占めてきたが、これらの電子機器は、いずれは廃棄され、金属類は雨水等による腐食によって、地下に浸透し、地下水を汚染する。地下水を生活用水としている人々は、鉛汚染によって、鉛が体内に蓄積され、健康障害を生ずることが指摘されている。環境汚染有害物質の一つとして鉛が注目され、はんだ中の鉛を無くした鉛フリー化が強く求められている。現在、すずをベースとする様々な鉛フリーはんだめっきが開発されていて、代表的なものとしては、すず-ビスマス系合金(以下Sn-Bi)、すず-銀系合金(以下Sn-Ag)、すず-銅系合金(以下Sn-Cu)すず-亜鉛系合金があげられる。

今回は、実用化の期待されるSn-Bi、Sn-Ag、Sn-Cuの2元系合金めっきおよび従来のSn-Pbめっきの皮膜特性¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾について、比較検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

母材として、ハルセル試験用銅板を用い、厚さ約10 μ mの各種めっきを行い、試料とした。

なお、Sn-Pbは高知精工メッキ(株)でめっきしたものを使用し、Sn-Bi、Sn-Ag、Sn-Cuはメーカーテスト品を使用した。

技術第1部*高知精工メッキ(株)(技術パイオニア養成事業研修生)

2.2 皮膜組成

各種皮膜組成を電子線マイクロアナライザー(株島津製作所製・EPMA-8705、以下EPMA)、蛍光X線分光分析装置(理学電気工業(株)製・3270E1、以下XRF)、X線光電子分光分析装置(株島津製作所製・KRATOS AXIS-HS、以下XPS)を用いて、調べた。

2.3 表面観察

走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製・JSM-5800LV、以下SEM)を使用し、試料表面保護のため加速電圧5kV、2000倍の各種めっき皮膜の表面状態を行った。

2.4 耐食性

塩水噴霧試験器(スガ試験器(株)製・CASSER ISO-2 F)を用いて、中性塩水噴霧試験を行った。噴霧条件を表1に示す。

試験片として、十分な大きさを取ることが出来なかったため、プラスチック製の網の上に試験片を水平に置き、試験を行った。

表1 塩水噴霧試験条件

salt water concentration	40g/l
salt water temp.	35 \pm 2 $^{\circ}$ C
mist room temp.	
air pressure	0.098 \pm 0.01MPa
amount of mist	1.5 \pm 0.5ml/hr

2.5 はんだ濡れ性

ソルダーチェッカー(レスカ社製・SAT-5000)を用い、各種皮膜のはんだ濡れ性を調べた。条件を表2に示す。

表2 はんだ濡れ性試験条件

solder composition	Eutectic solder (Sn-Pb30)	
solder temperature	240±5°C	230±5°C 220±5°C
flux	(A)	Phosphoric acid contains
	(B)	Zinc chloride contains
dipping time	10sec	
dipping depth	10mm	
dipping speed	10mm/sec	
angle of contact	90°	

2.6 融点

高性能示差走査熱量計(理学電機工業(株)製・DSC8230B)を用い、各種皮膜の融点を測定した。

2.7 加速エージング試験

JIS C 0050に準じて試験を行った。留意点としては、試料は沸騰蒸留水の表面から25~35mm、容器壁面10mm以上離し、水平に保持した。

また、4・16・24時間でエージング試験を行い、その後はんだ濡れ性試験を行った。ただし、温度240°C、フラックスBについて行った。

3. 結果および考察

3.1 皮膜組成

測定結果およびメーカー参考値を表3に示す。

以上の結果から、分析装置により数値の違いが表れた。EPMAでは、AgおよびCuは測定されず、XRFにおいてもCuが測定されなかった。これは、波長分散型EPMAの感度の問題、波長分散型XRFは感度的には問題ないと思われるが、標準試料を用いず、半定量的に分析したためと思われる。

メーカー参考値と比較してみると、Sn-BiについてはEPMA、Sn-AgについてはXRF、Sn-CuおよびSn-PbについてはXPSが一番近い値を示していることから、合金めっきの種類により分析機器の使い分けが必要になることがわかる。

表3 はんだおよび鉛フリーはんだ皮膜組成

element	EPMA(%)	XRF(%)	XPS(%)	reference*(%)	
Sn-Bi	Sn	95.0	94	79.3	96.0
	Bi	5.0	6	20.6	4.0
Sn-Ag	Sn	99.6	98	93.3	96.6
	Ag	-	2	6.6	3.4
Sn-Cu	Sn	100.0	100	97.5	98.5
	Cu	-	-	2.4	1.5
Sn-Pb	Sn	57.7	55	62.4	70.0
	Pb	42.3	42	37.5	30.0

*メーカーがXRFを用いて測定した値

3.2 表面観察

SEM像を図1に示す。

Sn-Bi、Sn-Agの析出物の表面形態から粒子が確認でき、

Sn-Cu、Sn-Pbの表面は緻密で平滑であることがわかる。このことからSn-Cu、Sn-Pbは光沢があり、Sn-Bi、Sn-Agは光沢が見られないのは表面形態の差から生ずるものだと考えられる。

また、Sn-Bi、Sn-Agを比較した場合、Sn-Biの方が緻密であることがわかる。

3.3 耐食性

24時間後および216時間後の試料表面を図2に示す。

24時間後で腐食は見られなかったが、216時間後では、一部白さびと思われるものが見られた。しかし、目立った腐食はなく、各種皮膜とも耐食性が良いのがわかった。

比較的短期間の耐食性については、光沢の有無は関与せず、膜厚に依存すると思われる。

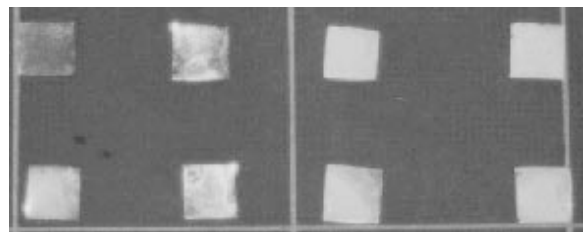


図2 塩水噴霧耐食性試験結果(左からSn-Pb, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Ag、上段は24時間後、下段216時間後)

3.4 はんだ濡れ性

結果を表4に示す。

光沢の有無や粒径の大きさによる違いは、ほとんど見られず、大差は無い。はんだ浴の温度やフラックスの違いによるはんだ濡れ性の差についても、今回は顕著に見られなかった。

各種鉛フリーはんだめっきは従来はんだとほぼ同等の結果から、はんだ濡れ性に関して問題はないと思われる。

表4 はんだ濡れ性試験

Temp. (°C)	flux	time(Sec)	Sn-Bi	Sn-Ag	Sn-Cu	Sn-Pb
240	A	t ₁	0.7	0.8	0.4	0.8
		t ₂	1.4	1.4	0.8	1.4
	B	t ₁	0.6	0.8	0.4	0.8
		t ₂	1.0	1.2	0.7	1.4
230	A	t ₁	0.9	0.9	0.5	1.0
		t ₂	1.8	1.7	1.3	2.2
	B	t ₁	0.9	0.8	0.7	1.5
		t ₂	2.3	1.6	1.3	2.2
220	A	t ₁	1.7	1.3	0.5	1.9
		t ₂	1.9	2.9	2.8	3.3
	B	t ₁	0.8	1.1	0.9	1.0
		t ₂	1.9	2.1	2.0	2.9

t₁:ゼロクロスタイム

t₂:5.0mNまでにかかる時間

3.5 融点

結果を図3に示す。

以上の結果から、代替皮膜は従来のSn-Pbより40~50℃高いことがわかる。はんだコテによる手付け作業では、問題ない温度範囲であるが、フローやリフロー作業においては、既存の設備で対応しうる限界の温度に近く、また、こういった作業は、基板の耐熱性や耐酸化性の問題から出来るだけ低い温度で行うのが良い⁵⁾⁶⁾⁷⁾とされているので、大きな課題である。

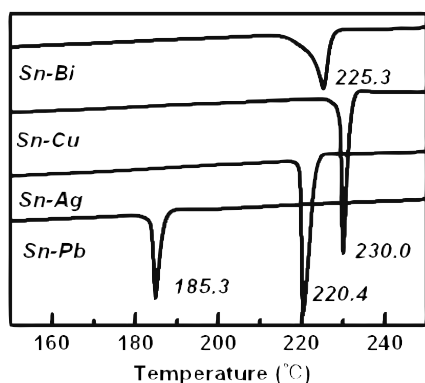


図3 皮膜のDSC曲線

3.6 加速エージング試験

結果を表5および図4に示す。4時間後での差は顕著に見られなかったが、16、24時間後はSn-Bi、Sn-Agのはんだ濡れ性が極端に悪くなっていることがわか

表5 加速エージング試験後のはんだ濡れ性

time(sec)	aging time(hr)				
	0	4	16	24	
Sn-Bi	t ₁	0.6	0.8	1.8	2.4
	t ₂	1.0	1.4	3.4	4.9
Sn-Ag	t ₁	0.8	0.7	1.6	2.8
	t ₂	1.2	1.3	4.6	5.5
Sn-Cu	t ₁	0.4	0.5	0.6	0.6
	t ₂	0.7	0.7	1.1	1.1
Sn-Pb	t ₁	0.8	0.6	0.7	0.7
	t ₂	1.4	0.9	1.0	1.0

る。また、16時間後よりも24時間後のはんだ濡れ性が悪くなっていることから、エージング時間の経過に伴いはんだ濡れ性が悪くなる。また、試験後の試料表面が茶色く変色していた。

それに対して、Sn-Cu、Sn-Pbはエージング時間によってはんだ濡れ性が損なわれることはなく、試料表面も変化はなかった。

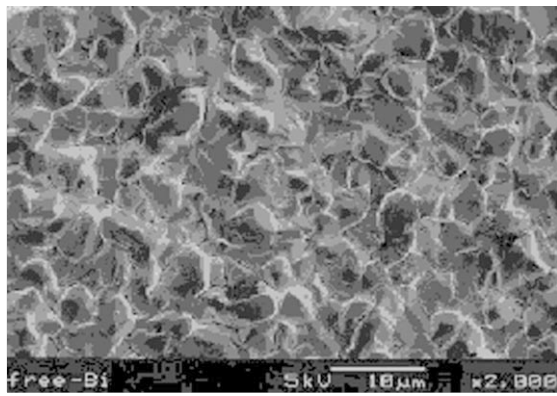
劣化(エージング)に対しては、皮膜光沢のあるものの方が良いとわかる。

4. まとめ

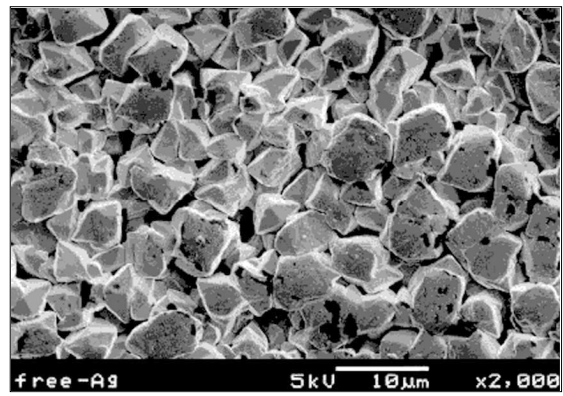
1. 温度及びフラックスは製品や目的に応じて設定、使用する必要があるが、それらにはんだ濡れ性は大きく依存するが、今回は、はんだ濡れ性において、Sn-Pbに劣らないことが確認できた。
2. エージング時間経過と共に、Sn-Bi、Sn-Agははんだ濡れ性が悪くなるため、皮膜は緻密で平滑な光沢のある表面皮膜が望ましい。
3. エージング前後に関わらず、はんだ濡れ性もよく、光沢もあるSn-Cuが実用化に一番向いていると考えられるが、融点においては今回試験した中では最も高く、表面実装部品や特殊機能部品はより低温でフロー、リフローすることが求められているため、今後の大きな課題である。

5. 参考文献

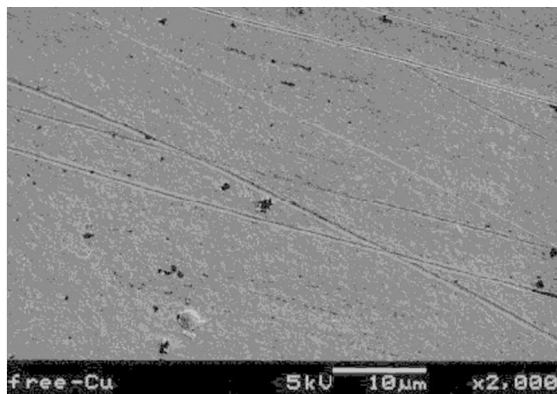
- 1) 福田他：表面技術、Vol.50-12、(1999)1125-1128
- 2) 田中浩和：表面技術、Vol.51-4、(2000)407-408
- 3) 小谷野英勝：表面技術、Vol.49-3、(1998)235-241
- 4) 辻 清貴：表面技術、Vol.50-2、(1999)155-160
- 5) 辻 清貴：表面技術、Vol.40-5、(1989)631-635
- 6) 藤村一正：表面技術、Vol.47-2、(1996)29-34
- 7) 最新表面処理技術総覧編集委員会：最新表面処理技術総覧、(1987)331-337
- 8) 縄舟秀美：METEC2000特別技術講演テキスト1、東京、(2000)64-69



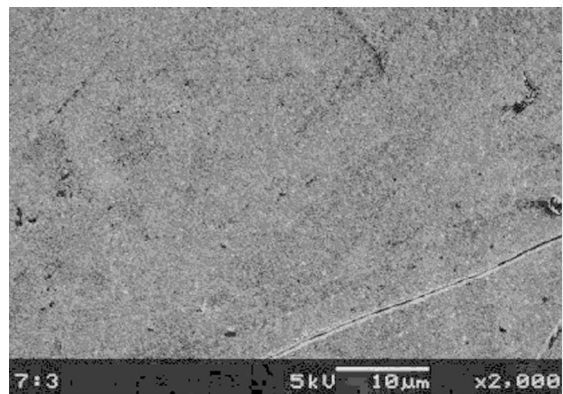
Sn-Bi



Sn-Ag

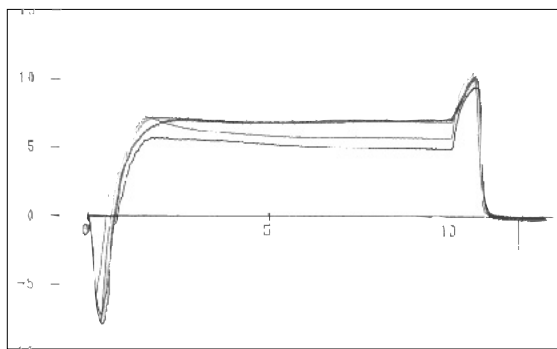


Sn-Cu

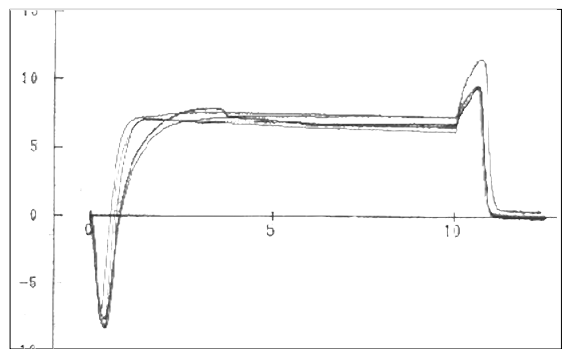


Sn-Pb

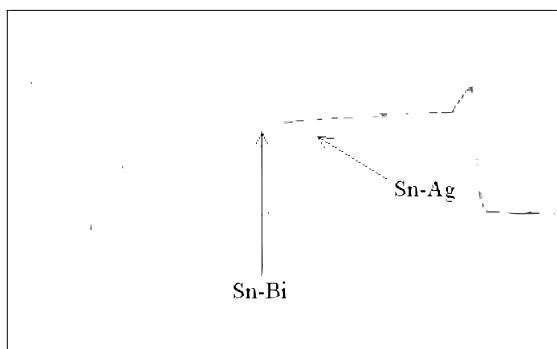
図1 はんだおよび鉛フリーはんだの表面 SEM 像



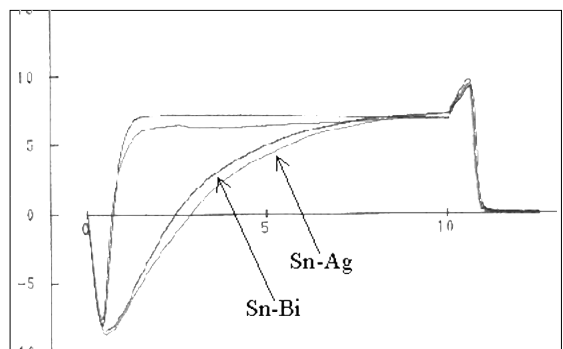
as plating



4 hrs



16hrs



24hrs

図4 加速エージング試験によるはんだ濡れ性の変化

セルロースからの熱可塑性プラスチック

浜田和秀

Thermoplastic from Cellulose

Kazuhide HAMADA

セルロースを出発原料に熱成型できる材料の開発を行った。セリウム（IV）塩を使いメタクリル酸メチルをパルプ、紙、不織布にグラフト重合した。メタクリル酸メチルをグラフト重合したパルプの熱成形体の曲げ強さは成形温度150℃で49MPaあった。試作したセルロース系高分子材料を山林に埋設し生分解試験を実施した。16ヶ月までの結果では、寸法、重量にあまり変化がないが、引っ張り強さは約半分になっており、分解が進んでいると思われる。比較試料として用いた市販生分解性プラスチックは6種類のうち1試料で重量減があった以外ほとんど試作品と同様の挙動を示した。農業用途開発では、苗木育苗用ポットを試作し、森林技術センターで育苗試験を行った。

1. はじめに

セルロースは紙・布等広く使われている材料の構成物質であり、木材等の原料から再生可能な資源である。このセルロースは生分解性があり、セルロースに熱可塑性があると、新しい用途が開けてくる可能性があり、セルロースに熱可塑性を付与することを試みた。

セルロースを構成しているグルコース構造中には側鎖にCH₂OH構造を有している。この構造に注目し、ビニル化合物をグラフト重合の手法で付加した。4価のセリウム塩はアルコール、アルデヒド等のα位のプロトンを引き抜きラジカル重合でビニル化合物をグラフト重合させることが知られている。

ビニル化合物にメタクリル酸メチル（MMA）を使いセルロースにグラフト重合し、農業用等新用途を検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 グラフト重合

2-1-1 パルプへのMMAのグラフト重合

さらしグラフトパルプ（NBKP）1gを500ml三角フラスコに入れ、所定量の蒸留水を加えた後に0.1モル塩酸でpHを調整した。次に、所定量のMMA、硝酸2アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら窒素雰囲気下で反応させた。4時間後ろ過し、ホモポリマーを除去するために多量のアセトンで洗浄し、105℃で乾燥した。グラフト収量は以下の式で求めた。
グラフト率(%) = $\frac{\text{グラフト後のパルプ重量}}{\text{原料パルプ重量}} \times 100$

2-1-2 パルプへのMMAとBAのグラフト共重合

パルプ1gを500ml三角フラスコに入れ、所定量の水、MMA、アクリル酸ブチル（BA）、硝酸2アンモニウムセリウムを加え、スターラーで攪拌しながら窒素雰囲気中で反応させた。2-1-1と同様に処理し、グラフト率を求めた。

2-1-3 抄紙用MMAグラフトパルプの作成

50リットルのステンレス容器にパルプ200g、水40リットル、所定量のMMA、硝酸2アンモニウムセリウムを加え、2-1-1と同様に処理した。

2-1-4 パルプ以外の物質へのMMAのグラフト重合

新聞紙を5cm角に切り1リットルピーカーに水、MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加えスターラーで攪拌しながら、窒素雰囲気中で4時間反応させた後、水洗乾燥させた。レーヨン製の不織布をステンレス製の金具に固定し、所定量の水、MMA、硝酸アンモニウムセリウムを加え、窒素雰囲気中で4時間反応させた。水洗し乾燥させて、MMAをグラフトした不織布を作成した。

2-2 MMAグラフトパルプの熱成形

2-1-1、および2-1-2で作成したMMAグラフトパルプを神藤金属工業製熱プレスで8cm×20cmの金型を使い成形した。成形圧5MPa、成形温度110～150℃で成形時間10分の成形条件で行った。

2-3 育苗用ポットの成形

2-1-4でMMAをグラフトした不織布を用い、深さ

10cm 底面径 8.5cm、上面径 10.5cm の金型を用い、成形温度 165℃、全成形圧 8 トン、成形時間 20 秒で行った。

2-4 生分解性試験

2-2 で成形した MMA グラフトパルプ成形体を幅 20mm に切断して生分解用試料とした。試料は高知県森林技術センター敷地内の山林に埋設した。埋設方法としては表面から 10cm 土壌を掘り起こし、5 cm 埋め戻し試料を置き、土壌を 5 cm 被覆した。試料は 1、2、4、8、12、16 カ月目ごとに掘り出し、試料寸法、重量、引っ張り強さを求め、初期の値に対する残存率で生分解性を評価した。また、比較用に市販生分解性プラスチック 6 種類の生分解性についても検討した。

3. 結果と考察

3-1 グラフト重合

3-1-1 パルプへの MMA のグラフト重合

図 1、2、3 にそれぞれ、水に対するセリウムの量 (セ

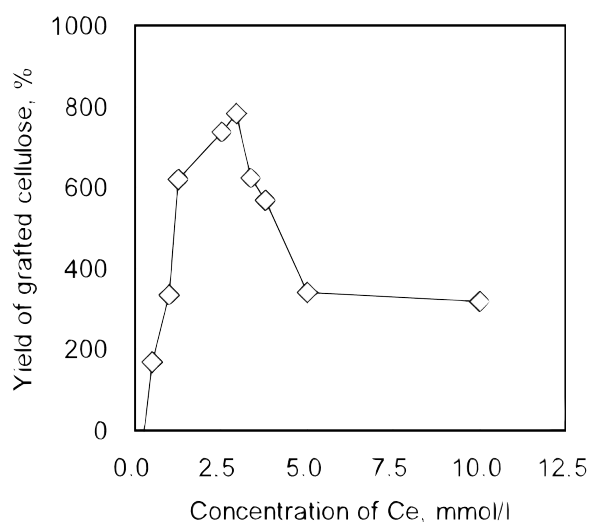


図 1 セリウム塩の量を変化させた時のグラフト収量

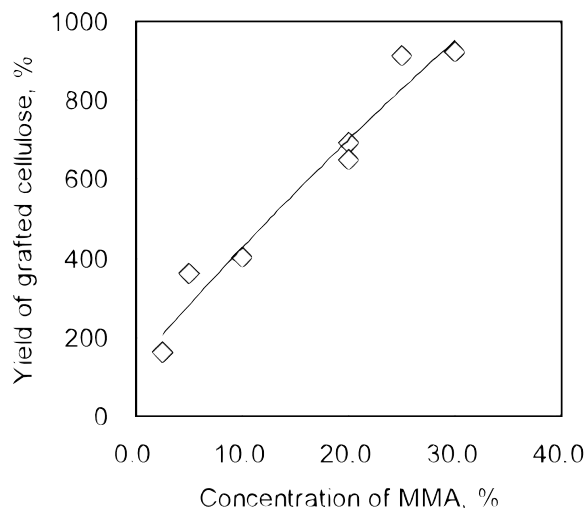


図 2 MMA の量を変化させたときのグラフト収量

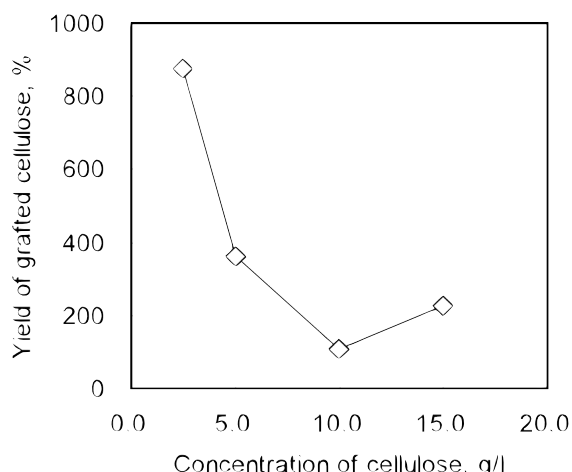


図 3 セルロースの量を変化させたときのグラフト収量

リウムの濃度)、MMA の量 (MMA の濃度)、およびパルプの量 (セルローの濃度) を変化させたときの MMA グラフトパルプのグラフト率を示した。

図 1 からセリウムの濃度に対して、MMA グラフトパルプのグラフト率はピーキーな傾向を示し、セリウム濃度が約 2.7mmol/l のときに最大値をとった。セリウム濃度は最適値を選択する必要があると考えられる。

図 1 から MMA 濃度に対して MMA グラフトパルプのグラフト率は、ほぼ直線状の増加傾向を示すことから、MMA 濃度の調整によって収率をコントロールすることが可能である。

図 3 からセルロース濃度が上昇するに連れて、MMA グラフトパルプのグラフト率は低下する傾向がみられた。この原因は、セルロース濃度の上昇に伴い攪拌能力が低下して、MMA との接触効率が低下するためと考えられる。従って、セルロース濃度は低い方が MMA グラフトパルプのグラフト率は向上する。

図 4 a、4 .b に無処理のセルロース、図 5 .a、5 .b にセルロース MMA グラフト体の SEM 像を示した。

図 4、5 から MMA をグラフト重合することによって、セルロース繊維の直径は約 1.5 倍ほど増加し、MMA によって表面がモールドされた様子が観察された。

BA は塗料原料などに使われ BA を共重合させると成形温度を下げる事が期待される。

セルロースに対する MMA、BA の量及び水量を変えて、グラフト収量について検討した。その結果、BA の量は MMA に対し 20% まで変化させたが、セルロースに対する MMA の量が 20 倍以外は BA を増加させるとグラフト収量は増加した。また、セルロースに対し MMA の量が 20 倍では BA の量が増加するとグラフト収量は減少する傾向がある。次に、セルロースに対する水の量についても検討したが、実験の範囲内ではあまり差がなかった。

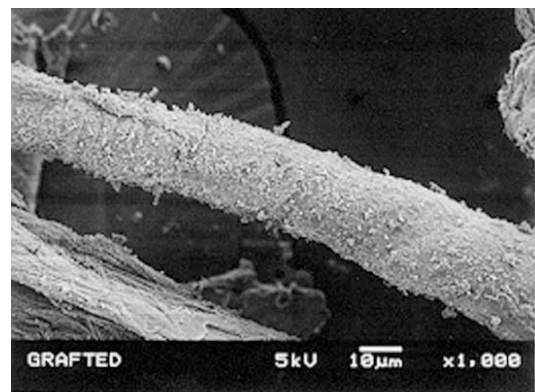
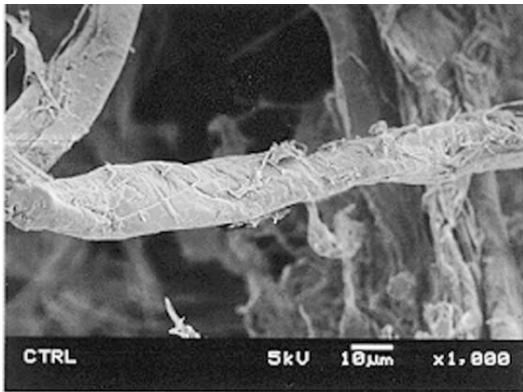
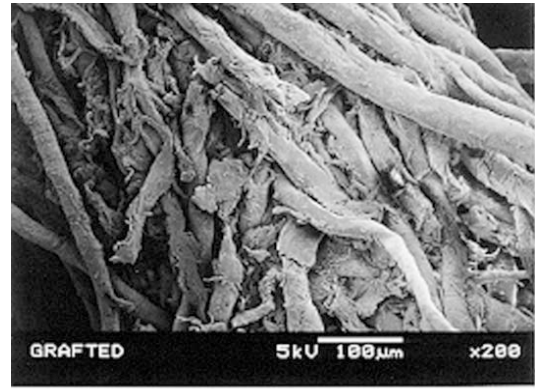
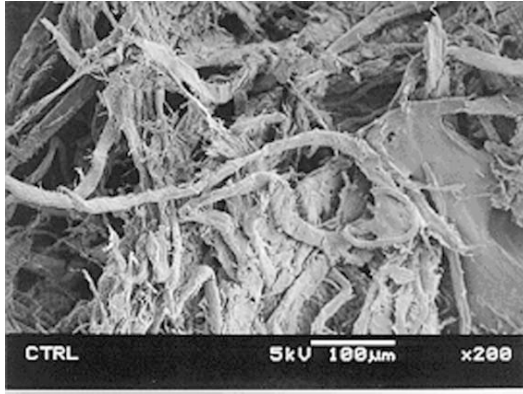


図4 無処理のセルロースのSEM写真

図5 MMAをグラフト重合したセルロースのSEM写真

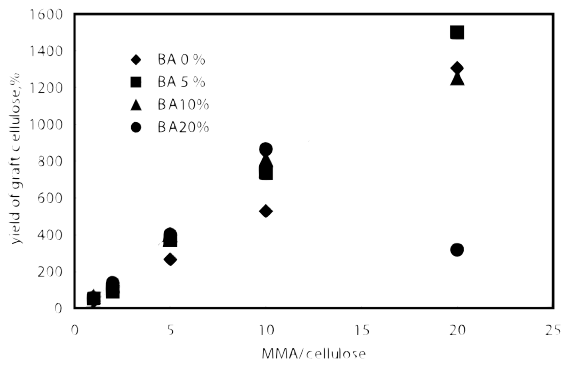


図6 MMAを変化させたときのグラフト収量

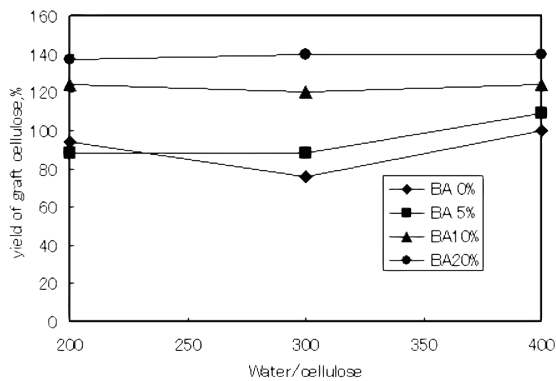


図7 濃度を変化させたときのグラフト収量

3-1-2 抄紙用MMAグラフトパルプの作成

3-1-1の結果により抄紙用パルプの作成を行った。パルプに対するMMAの量を2倍量、パルプ濃度を5 g/lの条件に固定し反応容器を50Lまで変えグラフト収量を求めたが、装置を大型化してもグラフト収量に差は認められなかった。また、パルプに対するMMAの量を変えても問題なくMMAグラフトパルプは得られた。抄紙用に大量生産する場合でも問題ないことがわかった。この試作したMMAグラフトパルプを使い紙産業技術センターで防草紙や熱成型用シートなどを作った。

3-1-3 パルプ以外の物質へのMMAのグラフト重合

古紙利用を考え新聞紙に対するMMAのグラフト重合を検討した。新聞紙へのMMAグラフト重合は、スターラー攪拌で容易に行え、印刷インクの影響もなくグラフトが行えた。

不織布をそのまま、反応容器に入れ攪拌すると、攪拌機の羽への巻き付きを起こす問題があった。そこで、ステンレス製の針金を使い円柱状の治具を作り、その外周に不織布を固定する方法でグラフト重合を行った。不織布の重量と同重量のMMAを添加し、40% MMAをグラフトした不織布を得ることができた。

3-2 MMA グラフトパルプの熱成形体の物性

パルプに対するMMAの量を2倍で、BAの量をMMAに対し0~10%変えた、MMA グラフトパルプを成形温度110~150℃で成形を行った。BAをMMAに対し10%添加したものは、150℃で成形すると金型から流れ出るため、成形体を作ることができなかった。その他の試料は成形体を作ることができた。

BAとの共重合量の違いによる、成形体の曲げ強さと成形温度の関係を図8に示した。

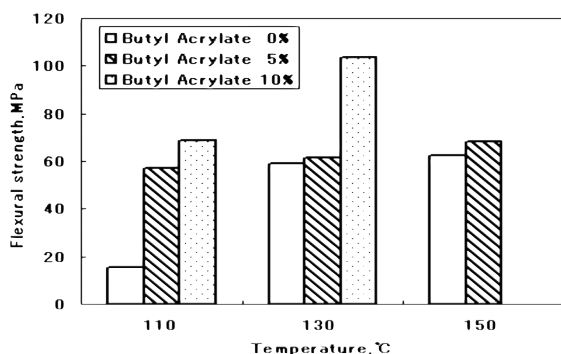


図8 曲げ強さと成形温度の関係

BAと共重合していない試料では110℃の成形温度では曲げ強さが18MPaしかない。しかし、成形温度が130℃以上では60MPaで一定の値を示し、130℃以上の加工温度があればよいことがわかる。BAを5%共重合することで成形温度110℃でも曲げ強さが60MPaあり、BA共重合させていない試料の成形温度130℃と同じ強さを示した。BA10%共重合させた試料は成形温度の上昇により、曲げ強さが向上し、成形温度130℃で曲げ強さ110MPaとほかの試料の2倍の強さを示した。加工温度を下げる目的でパルプにMMAとBAとの共重合させることは、有効な手段であることがわかった。

3-3 育苗用ポットの成形

2-1-4で作成したMMAをグラフト重合させた新聞紙を

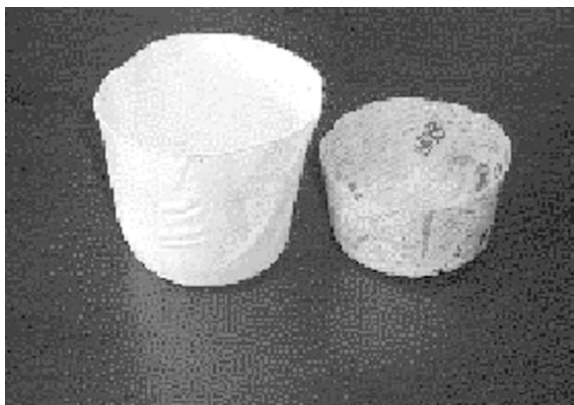


図9 試作した育苗用ポット

使い育苗用ポットを試作した。しかし、新聞紙同士の接着はあるが、底部の角の部分での紙の破れが発生する問題点があり、深いポットの成形材料には向いていない。そこで、MMAをグラフト重合したレーヨン製スパンレース不織布を用いて育苗用ポットを試作した。新聞紙と不織布を用いて試作した育苗用ポットの写真を図9に示した。

試作した育苗ポットを使い、森林技術センターにおいてオガタマの苗木での育苗試験を行った。

3-4 生分解性

生分解性プラスチックを森林技術センター敷地内山林に埋め16ヶ月までの試料の寸法、重量、引っ張り強さの初期値に対する残存率を表1に示した。引っ張り強さは降伏点があるものは降伏点強さ、また切断したものは破壊強度で示した。また、降伏点があつて破壊したものは両方の数値を示した。強さの括弧書きの数値はそれぞれの強さを表している。

大きな寸法変化は全ての試料で見られなかった。また、重量変化は原料にでんぷんを使っているマタービーを除いて大きな変化はなかった。引っ張り強さはMMAグラフトセルロースで2ヶ月目まで88%の強さを示していたが、4ヶ月以降初期値の50%の強度まで低下し、他の試料より強度低下が大きかった。16ヶ月までの試験結果では生分解性は市販の生分解性プラスチックとあまり差がなかった。

4. まとめ

セリウム塩(IV)を用いるセルロースへのグラフト重合について検討した。その結果以下のことがわかった。

セリウム(IV)を用いると容易にセルロースにメタクリル酸メチルをグラフト重合させることができる。また、成形温度を下げる目的でアクリル酸ブチルとの共重合をしても問題はなかった。MMAグラフトセルロースの熱成形体の曲げ強さは成形温度130℃で60MPaあり、アクリル酸ブチルを共重合することで成形温度を下げることができ、曲げ強さも増加した。

また、セルロースからできている紙、不織布もセリウム塩を用いてMMAをグラフト重合できた。MMAをグラフトした不織布を使い育苗用ポットを作成し、苗木の育苗試験を行った。

生分解性試験の結果は重量、寸法は16ヶ月では大きく変化しなかったが、引っ張り強さは16ヶ月で約半分になった。

表1 生分解性試験結果

試料名	平均保持率	0ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	4ヶ月	8ヶ月	12ヶ月	16ヶ月
バイオポール	厚さ	100.0	100.0	99.3	100.0	99.7	101.6	102.0
	幅	100.0	100.0	100.1	99.7	99.8	100.2	100.0
	重量	100.0	99.8	99.2	99.1	98.9	98.8	98.4
	引張降伏強さ	-	-	-	-	-	-	-
	引張り破壊強さ	100(25.1)	96.8(24.3)	81.6(20.5)	90.6(22.7)	81.0(20.3)	61.1(15.3)	60.1(15.1)
マタービー	厚さ	100.0	93.9	94.2	96.2	93.9	96.3	97.3
	幅	100.0	93.2	93.3	97.6	97.5	98.1	97.0
	重量	100.0	81.8	84.1	78.6	77.5	77.0	73.8
	引張降伏強さ	100(15.6)	126.8(19.8)	102.2(16.0)	-	119.7(18.7)	95.4(14.9)	93.1(14.5)
	引張り破壊強さ	-	-	-	(19.8)	-	-	-
ラクティ	厚さ	100.0	99.9	101.2	100.8	101.0	100.7	101.8
	幅	100.0	100.0	100.0	100.2	100.2	100.4	100.2
	重量	100.0	100.0	100.6	100.1	100.0	100.2	100.3
	引張降伏強さ	100(66.6)	96.9(64.6)	96.3(64.2)	113(75.3)	99.6(66.4)	81.7(54.4)	90.3(60.2)
	引張り破壊強さ	100(56.7)	81.2(46.0)	92.3(52.3)	109.7(62.2)	-	-	-
ビオノーレ	厚さ	100.0	100.2	100.2	100.2	100.1	101.1	101.7
	幅	100.0	100.2	100.5	100.5	100.2	101.1	100.8
	重量	100.0	99.7	99.8	99.6	99.1	99.0	98.5
	引張降伏強さ	100(27.5)	95.4(26.2)	84.1(23.1)	93.4(25.7)	91.6(25.2)	77.1(21.2)	83.1(22.9)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
セルグリーン	厚さ	100.0	100.0	100.0	99.7	99.6	99.4	99.3
	幅	100.0	99.7	99.3	99.3	99.2	99.8	99.7
	重量	100.0	99.6	99.9	99.4	99.2	99.0	98.5
	引張降伏強さ	100(38.8)	105.2(40.8)	107.4(41.7)	84.5(32.8)	85.8(33.3)	75.3(29.2)	79.3(30.8)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
ユーバック	厚さ	100.0	99.9	100.1	100.7	100.3	101.4	101.4
	幅	100.0	100.3	100.0	100.0	99.8	100.7	100.5
	重量	100.0	99.9	100.0	99.8	99.7	100.8	99.3
	引張降伏強さ	100(30.2)	93.1(28.2)	90.5(27.4)	97.5(29.5)	97.0(29.3)	84.2(25.4)	84.6(25.6)
	引張り破壊強さ	-	-	-	-	-	-	-
MMA グラフト セルロース	厚さ	100.0	97.3	98.9	97.5	98.9	98.8	97.4
	幅	100.0	106.2	106.5	106.4	106.5	106.1	101.1
	重量	100.0	99.9	99.8	99.7	99.6	99.8	99.8
	引張降伏強さ	-	-	-	-	-	-	-
	引張り破壊強さ	100(26.6)	82.2(21.9)	88.7(23.6)	53.8(14.3)	52.6(14)	57.7(15.3)	50.7(13.5)

5. 参考文献

- 1) A. Youssef, A. Aharna, A. A. Ibbahem, A. A. Ford : Cellulose Chem. Technol., 25, 323 (1991)
- 2) A. Hebeish, M. H. El-Rafie, F. El-Sisi : Angew.

Makromol. Chem., 95, 199 (1981)

- 3) Ismael Casions : Polymer, 35, 606 (1994)
- 4) H. K. Das, N. C. Nayak, B. C. Singh : Cellulose Chem. Technol. 27, 645 (1993)

技 術 第 2 部

地域資源の高度利用に関する研究(第2報) 機能性(抗菌性)を有する資源の検索

杉本篤史 菅野信男 森山洋憲 上東治彦 山崎裕三 久武睦夫

Studies on High Utilization of Regional Natural Resources(Part2)
Research on natural resources having antimicrobial activity

Atsushi SUGIMOTO Nobuo SUGANO Hironori MORIYAMA
Haruhiko UEHIGASHI Yuzo YAMZSAKI Mutsuo HISATAKE

高知県の農林水産資源(食品108点、バイオマス19点、計127点)の抗菌性について、In-Vitroの方法で調べた。グラム陽性菌の *Bacillus subtilis* および *Staphylococcus aureus* に抗菌性を示すのが21点、グラム陰性菌の *Esherichia coli* および *Pseudomonas aeruginosa* では8点、酵母の *Saccaromyces cerevisiae* では11点であり、カビの *Aspergillus nigar*、*Aspergillus oryzae* は、両菌ともに抗菌性を示す試料はなかった。さらに、これらのうち、このグラム陽性菌2種およびグラム陰性菌2種に抗菌性を示すものは3点、グラム陽性菌2種および酵母1種では10点、グラム陰性菌2種および酵母1種では2点であった。また、このグラム陽性菌2種に抗菌性を示したもののうち、比較的強い抗菌性を示したものは9点であった。

1. はじめに

高齢化する社会の中でますます増加する生活習慣病、医療費の負担増は社会問題になり、対策として代替医療、即ち日常の食生活を通じて健康維持を図ることが大切な要件となっている。そのため人は機能性を持った食品への関心が高く、生理的機能性を持つ食品素材の開発が望まれている。

一方、高知県は農林水産資源が豊富であるが、それらは生鮮食品として流通されることが多く、加工度は低い。これらの資源を加工した商品が、既存の商品と販売競争を行っていくには、商品の高付加価値化、高度利用を図る必要がある。そこで、これらの資源につき、1. 抗酸化性、2. 血圧上昇抑制、3. 抗変異原性、4. 抗アレルギー性、5. 脂質代謝改善、6. 血糖値上昇抑制、7. 抗菌性、8. 抗う蝕性等の機能性を調べ、食品素材等に有効活用を図るための研究を行っている。

本報告では、これらの機能性のうち抗菌性について、高知県の特産物である農林資源95点、水産資源7点、林産資源6点、バイオマス関連資料19点、計127点の試料につき検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

前報¹⁾で報告した、農産物食品95点(野菜類47点、果樹類38点、茶類8点、山菜類1点、その他1点)、林産物食品7点(キノコ類6点、木の实1点)、水産物食品6点(海草1点、川海苔5点)、バイオマス19点(農産物4点、林産物13点、水産物2点)計127点。

2.2 供試菌

グラム陽性菌 *Bacillus subtilis* (*B. subtilis* と略)・*Staphylococcus aureus* (*S. aureus* と略)、グラム陰性菌 *Esherichi coli* (*E. coli* と略)・*Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa* と略)、酵母 *Saccromyces cerevisiae* (*S. cerevisiae* と略)、かび *Aspergillus nigar* (*A. nigar* と略)、*Aspergillus oryzae* (*A. oryzae* と略)

2.3 試料の調整

各試料は、水及び80%アルコールによる抽出を行った。乾燥試料は、試料重量に対し、40倍量の抽出溶媒を加え、ホモジナイザーで粉碎し、5℃で2日間抽出後、濾紙ろ過を行い、洗液を合わせて試料重量の40倍量に定容した。生試料に対しては、4

倍量の抽出液で同様に処理し、4倍量に定容した。エタノール抽出液は減圧濃縮後ジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解、水抽出液は減圧濃縮した。水、アルコール抽出とも調整後、ろ過滅菌用フィルター(孔径 $0.2\mu\text{m}$)で調整した。

2.4 方法

検定菌は、*S. aureus*、*E. coli*、*P. aeruginosa*は、前培養して 10^7 個/mlに、また*S. cerevisiae*は 10^8 個/mlに希釈調整した菌懸濁液を用いた。また*B. subtilis*、*A. nigar*、*A. oryzae*は 10^8 個/ml胞子懸濁を調整した²⁾。培地組成は、細菌が、ペプトン10g、肉エキス5g、NaCl2.5g、寒天15g、水1l、真菌は、グルコース40g、ペプトン10g、寒天20g、水1lを基本とし、水の量は添加する試料の量によって調整した。

これらの検定菌、培地を用い、被験試料濃度1、3、5%に調整した培地に植菌、培養した。判定は、コロニーが1つでも形成された場合は菌が発育したとみなした。

3. 実験結果

3.1 グラム陽性菌に対する抗菌性

グラム陽性菌では、*B. subtilis*に抗菌性を示したものは34試料、*S. aureus*に抗菌性を示したものは37試料あった。

この両菌に抗菌性を示したのは23試料であり、なかでも比較的低濃度の培地中試料濃度1%で、両菌に抗菌性を示したものは、茶・代用茶類の碁石茶、グワバ茶、藻類青のり(佐賀産)、林産廃棄物のスギ樹皮、スギ樹皮(天然)、スギおが屑、ヒノキ樹皮、ヒノキ樹皮(天然)、モミ樹皮のエタノール抽出の9試料であった(表1)。

3.2 グラム陰性菌に対する抗菌性

グラム陽性菌では、*E. coli*に抗菌性を示した試料が11試料、*P. aeruginosa*に抗菌性を示した試料が25試料あった。

このうち、両菌共に抗菌性を示したのは、果樹類ではユズ果肉(水、エタノール抽出)、ユズ果汁、種なしデラウエア(水抽出)、茶類では煎茶(1番茶、水、エタノール抽出)、碁石茶(水、エタノール抽出)、林産物では乾燥シイタケ(水抽出)であった(表1)。

3.3 酵母に対する抗菌性

酵母(*S. cerevisiae*)では、14試料が抗菌性を示し

た。野菜類ではラッキョウ(洗いラッキョウ、水抽出)、茶類では煎茶(1番茶、エタノール抽出)、玉緑茶(エタノール抽出)、ギャバロン茶(玉緑茶、エタノール抽出)、藻類では青のり(四万十川産、エタノール抽出)、同(仁淀川産、水、エタノール抽出)、林産廃棄物のサクラ・スギ・天然スギ・ヒノキ・天然ヒノキ・モミの樹皮、スギ・ヒノキのおが屑のエタノール抽出試料であった(表1)。

3.4 カビに対する抗菌性

カビ(*A. nigar*、*A. oryzae*)に対して抗菌性を示す試料はなかった。

3.5 抗菌スペクトル

抗菌スペクトルの広い試料は、野菜類では、ラッキョウ(洗いラッキョウ)が、グラム陽性菌(*B. subtilis*、*S. aureus*)、グラム陰性菌(*P. aeruginosa*)、酵母(*S. cerevisiae*)に抗菌性を示した。果樹類では、ユズの果肉・果汁が、グラム陽性菌(*B. subtilis*、*S. aureus*)、陰性菌(*E. coli*、*P. aeruginosa*)に抗菌性を示した。茶類では、煎茶、玉緑茶はグラム陽性菌(*S. aureus*)、グラム陰性菌(*E. coli*、*P. aeruginosa*)、酵母(*S. cerevisiae*)に、碁石茶はグラム陽性菌(*B. subtilis*、*S. aureus*)、グラム陰性菌(*E. coli*、*P. aeruginosa*)に抗菌性を示し、製茶法によって異なる抗菌スペクトルを示した。藻類では青のりが抗菌スペクトルが広く、四万十川産、仁淀川産はグラム陽性菌(*B. subtilis*、*S. aureus*)、酵母(*S. cerevisiae*)に抗菌性を示した。林産廃棄物では、サクラ、スギ、天然スギ、ヒノキ、天然ヒノキ、モミの樹皮、ヒノキのおが屑が、グラム陽性菌(*B. subtilis*、*S. aureus*)、酵母(*S. cerevisiae*)に抗菌性を示した(表1)。

4. まとめ

調査資料のうち比較的強い抗菌性を示し、抗菌スペクトルの広いものは、茶・代用茶類、青のり、樹皮・おが屑であった。

なお、今報告での抽出試料の濃縮法では、低沸点の抗菌性成分が揮発している可能性がある点を、留意する必要がある。

表1 高知県農林水産資源の抗菌性

試料	抽出溶媒	細菌				酵母 <i>S. cerevisiae</i>	カビ	
		グラム陽性菌		グラム陰性菌			<i>A. nigar</i>	<i>A. oryzae</i>
		<i>B. subtilis</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>			
ニラ	水		5	5	5			
中国産ショウガ	80% エタノール	5						
ミョウガ (ロックウール耕)	80% エタノール	5						
露地ミョウガ	80% エタノール	5						
ラッキョウ (洗いラッキョウ)	水	5	5		5			
ハウスイチゴ	80% エタノール				5			
ユズ (果肉)	水	3	3	5	3			
ユズ (果肉)	80% エタノール	3	3	5	3			
ユズ (じょうのう膜)	80% エタノール				5			
ユズ果汁		5	5	5	5			
文旦 (果肉)	80% エタノール				5			
ポンカン	80% エタノール				5			
ヤマモモ	80% エタノール	5			5			
スモモ	80% エタノール	5			5			
スモモ果皮	80% エタノール	5			5			
キャンベル (果肉+種子)	80% エタノール				5			
種なしデラウエア (果皮)	水		5	5	5			
煎茶 (一番茶)	水		1		5			
煎茶 (一番茶)	80% エタノール		1	5	3	3		
碁石茶	水	3	1	5	3			
碁石茶	80% エタノール	1	1	5	5			
玉緑茶	80% エタノール		1	5	3	3		
ギャバロン茶 (玉緑茶)	水		5					
ギャバロン茶 (玉緑茶)	80% エタノール		1		5	5		
グワバ茶	80% エタノール	1	1					
杜仲茶	水		5					
杜仲茶	80% エタノール		5					
マテ茶	80% エタノール		5					
乾燥椎茸	水		5	5	5			
乾燥アロエ	80% エタノール		5	5				
青のり (韓国)	80% エタノール	1	3					
青のり (佐賀)	80% エタノール	1	1					
青のり (四万十川)	水	5						
青のり (四万十川)	80% エタノール	1	3		5			
青のり (中国産)	水	5						
青のり (仁淀川)	水	5				5		
青のり (仁淀川)	80% エタノール	1	5			5		
醤油粕	80% エタノール		5					
鰹節残さ (魚粉ミール)	80% エタノール	5	5		5			
蒲鉾残さ	80% エタノール	5			5			
スギ樹皮	80% エタノール	1	1			5		
スギ樹皮 (天然)	80% エタノール	1	1			5		
スギおが屑	80% エタノール	1	1					
ヒノキ樹皮	80% エタノール	1	1			5		
ヒノキ樹皮 (天然)	80% エタノール	1	1			5		
ヒノキおが屑	80% エタノール	3	3			5		
マツ樹皮	80% エタノール	1	3					
ケヤキ樹皮	80% エタノール	5	5					
モミ樹皮	80% エタノール	1	1			5		
ツガ樹皮	80% エタノール	5	5		5			
サクラ樹皮	80% エタノール	3	3			5		
イチヨウ黄葉	80% エタノール	5	5		5			

注1) *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*)、*Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)、*Escherichia coli* (*E. coli*)、*Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*)、*Saccharomyces cerevisiae* (*S. cerevisiae*)、*Aspergillus nigar* (*A. nigar*)、*Aspergillus oryzae* (*A. oryzae*)

注2) 数値は、抗菌性が認められた最小濃度。記載のない試料および表中空欄のものは試料濃度5%では抗菌性なし。

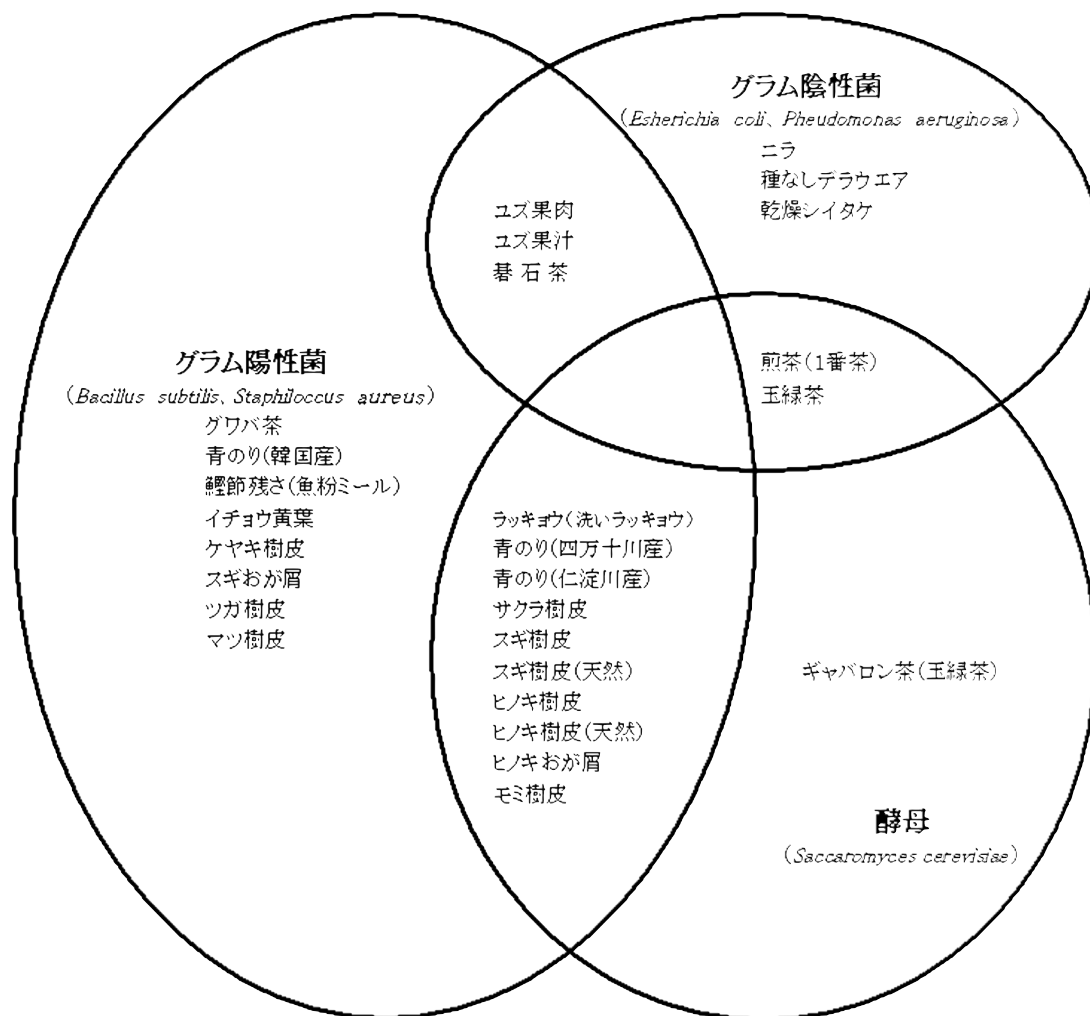


図2 高知県農林水産資源の抗菌スペクトル

5. 参考文献

- 1) 菅野信男 他:高知県工業技術センター報告 第 31号 31-56 (2000)
- 2) 杉山純多 他:新版微生物学実験法 講談社サイエンティフィク 58-59 (1999)

米糠と乳を原材料とした発酵食品の開発に関する研究

(中小食品産業・ベンチャー育成技術開発支援事業)

菅野信男 国沢彰子* 藤井信幸* 上東治彦
田村光政 山崎裕三 久武睦夫 赤木正明**

Study on the Industrialization of New Functional Milk Products Made from Rice Bran and Milk

Nobuo SUGANO Akiko KUNISAWA Nobuyuki HUIII* Haruhiko UEHIGASHI
Mitumasa TAMURA Yuzo YAMAZAKI Mutuo HISATAKE Masaaki AKAGI***

清酒醸造の副産物の米糠には赤糠、中糠、白糠の区分があり、白糠から乳酸菌発酵により風味良好な飲料を造る技術を開発した。この技術を生かして商品化を図る上で、より機能性の高い飲料を造る目的で、赤糠、中糠、或いはこれらの糠の配合から飲料を造る技術を検討した。またこの技術を基本にして米糠と乳を原料にした新しい乳製品を造る技術を開発した。米糠を原料とした乳酸飲料はさまざまな機能性を有することを化学的試験において確認しているが、このうち抗アレルギー性について、動物実験を行い、生理的にも活性を有することを確認した。

1. まえがき

我が国において平成12年65歳以上の高齢者の人口が16.9%で、平成27年には25%に達すると予測され、高齢者社会が現実になってきているが、そこでは老人病や生活習慣病等の増加が大きな社会問題になっている。対策として日常生活における予防が大事で、とりわけ医食同源という言葉があるように毎日の食生活が予防に重要であることがわかってきた。即ち、食品の持つ生体調節機能の研究が進むにつれ、糖尿病、心臓病、高血圧、がん等の生活習慣病の予防に有効な食品成分が明らかになってきて、特定の病気の予防の助けとなる食品の開発が進められている。

清酒製造の副産物である米糠にはでんぷん、蛋白質、ミネラル、ビタミン、食物繊維などが含まれ良好な食品素材であるが、その食品への利用は白糠における煎餅等の菓子類や焼酎の原料に限られている。利用拡大を図る1つとして、米糠を原料として乳酸菌及び酵母の発酵により風味豊かな乳酸飲料を開発した¹⁾。この飲料の機能性をIn-vitro

の試験で調べた結果、抗酸化性、血圧上昇抑制、抗アレルギー性、抗変異原性を持つことが分かり²⁾、生活習慣病に対し有効な健康食品になる可能性を認め、農水省の中小食品産業・ベンチャー育成技術開発支援事業の補助を受けひまわり乳業株式会社においてこの飲料を商品化することになり、実用化に向けて検討した。

さらに、乳を主成分とした乳酸菌による発酵食品には、整腸作用を持つものとして特定保健食品に認定されているものがあるように大変健康に有効な食品として認められているが、この原料である乳と米糠から飲料をつくる技術とを複合化させることにより、より高い機能性を持つ食品を開発することを併せて検討した。

2. 実験方法

2.1 米糠原料の検討

米糠には赤糠、中糠、白糠の区分がある。この区分はそれぞれ精米行程で、精米歩合、90%まで、90%以下80%まで、80%以下ででる糠区分をいう。白糠を原料とした飲料の製造についてはすでに報告した¹⁾。健康飲料として商品化にあたり、より付加価値を高めることを目的に赤糠、中糠を単独に原

*ひまわり乳業株式会社

**徳島文理大学

料とした場合及び白糠を加えた3種の糠を配合したものを原料として乳酸飲料を製造することを検討した。糠の配合は、①白糠8：中糠1：赤糠1，②白糠6：中糠2：赤糠2，③白糠6：中糠4の3通りで行った。

2. 2 米糠成分の抽出

米糠20kgに対し水40リットル加え、45℃に加温後、市販酵素剤の脂肪分解酵素リリパーゼA-10FG(ナガセ生化学工業株式会社)2gと液化アミラーゼRB-II(天野製薬株式会社)20gを加え、攪拌しながら45℃で1時間保った後、1時間かけて80℃まで上げ、その温度で1時間保持した後、1時間かけて98℃まで昇温し、30分保持し液化抽出した。液化終了後、55℃に冷却して、糖化酵素剤グルタザイムAF6(天野製薬株式会社)20gと蛋白分解酵素プロテアーゼA(天野製薬株式会社)5gを加え55℃に保持し攪拌しながら1晩酵素処理し、米糠成分を抽出した。抽出液を圧搾ろ過した後、ろ液をフィルターろ過機で珪そう土をろ過助剤として濾紙ろ過を行い清澄なる液を得た。これを米糠成分抽出液とした。

2. 3 乳酸飲料の製造

(1) 乳酸発酵

乳酸菌は *Lactobacillus acidophilus* IAM10074 (以後 IAM10074 と略記する) を使用した。保存菌株を MRS 培地 (Difco 社) に接種し、37℃、2 日間前培養した後、中糠成分抽出液 (Brix15) に培養した液をスターターとして本培養液 (各種糠成分抽出液) に対し 3.5% (V/V) 加えて 37℃ で 1~2 日間発酵した。

(2) 酵母発酵

乳酸発酵した発酵液を 15℃ に冷却して中糠成分抽出液培地 (Brix15) に培養した清酒酵母を加え、15℃ で 2 日間発酵し、ろ過して清澄な飲料を製造した。清酒酵母は高知酵母を使用した。以下白糠、中糠、赤糠、白糠 8：中糠 1：赤糠 1 の配合、白糠 6：中糠 2：赤糠 2、白糠 6：中糠 4 の配合を原料として製造した乳酸飲料を白糠飲料、中糠飲料、赤糠飲料、配合 1 飲料、配合 2、配合 3 飲料と略記する。

2. 4 米糠飲料の抗アレルギー作用についての動物細胞及び生体内実験

体重 200-250g の Wistar 系雄性ラットを使用した。ラットは静岡県実験動物センターから購入し、一週間恒温、恒湿の徳島文理大学薬学部実験動物センターで飼育した後使用した。Indomethacin (Sigma 社製純末) はエタノールに 5 mg/ml になるように溶解して使用した。Compound48/80 (Sigma 社製純末) は用時必要濃度に調製して使用した。

(1) 細胞レベルでの実験

ラット腹腔肥満細胞は M. Akagi ら³⁾ の方法に準じて単離した。単離した肥満細胞派生利敵食塩溶液 (145mM NaCl、2.7mM KCl、1.0mM CaCl₂、5.6mM glucose、5mM HEPES; pH7.4) に 10⁴ mast cells/ml なるように懸濁した。

抗卵白アルブミン (ovalumin; O. A.) ラット血清は K. Tasaka ら⁴⁾ の方法に準じて作成し、抗体価 250 の抗血清を実験に使用した。

肥満細胞の受動感作は 20 倍希釈した抗 O. A. ラット血清を 1ml/animal 腹腔内注射することにより行った。

ヒスタミン遊離実験は K. Tasaka ら⁵⁾ の方法に準じて行った。試料は、0.1ml を細胞懸濁液 0.9ml に添加し、37℃、15 分間 incubation した後、compound48/80 (以下 48/80 と略記) (最終濃度 0.5 μg/ml) 或いは抗原 (最終濃度 0.420 μg/ml) を添加し、さらに 10 分間 incubation した。氷冷により反応を停止後、遠心分離により上清と細胞に分離し、それぞれのヒスタミン含量を HPLC、蛍光検出により定量した。ヒスタミン遊離率は全ヒスタミン含量に対する遊離ヒスタミン量の割合を計算し % で示した。

(2) 生体内実験

PCA 反応は 64 倍に希釈した抗 O. A. ラット血清を用いて、M. Akagi ら⁶⁾ の方法に準じて行った。被検物質は減食したラットに毎日午前 10 時に 1 回、4 日間 2 mg/kg を経口投与により与えた。最終日は経口投与 2 時間後に実験を行った。Indomethacin は 5 mg/kg を実験開始 30 分前 1 回皮下投与した。効果の判定は皮膚の色素斑の平均径より面積を算出し、溶媒投与群ラットの色素斑の面積割合を算出し、抑制率で示した。

有効性の統計学的有意性は、Student's test により評価を行い、危険率 5% 以下を有意と評価した。

2. 4 米糠成分抽出液と乳との複合化の検討

米糠成分抽出液と乳との複合化における乳成分は牛乳、脱脂乳、脱脂粉乳等があるが、ここでは脱脂粉乳で検討した。米糠成分抽出液に脱脂粉乳を加えて加熱すると乳蛋白の凝固が起こる。そこで凝固が起こらない方法を検討した。

(1) 米糠抽出液の酸度調整

炭酸ソーダーを添加して米糠抽出液の酸度を調整後、脱脂粉乳を加え90℃、8分の加熱殺菌を行い、凝固性を調べた。

(2) 米糠抽出液と脱脂粉乳液を別途加熱殺菌後混合

米糠抽出液と水に溶解した脱脂粉乳液を別途に90℃、8分加熱殺菌後冷却したのち、混合した。混合後の凝固性を調べた。

2. 5 一般成分の分析

一般成分の分析は日本醸造協会の国税庁所定分析法及び(株)光琳の新食品分析法に準じた。

2. 6 機能性の分析

先に報告²⁾した方法に従い、ポリフェノール含量、活性酸素消去活性、ヒアルロニダーゼ阻害活性、ACE阻害活性、抗変異原活性を測定した。

2. 7 生菌数の測定

乳酸菌飲料及び乳製品乳酸菌飲料及び発酵乳(ヨーグルト)を無菌的に殺菌水に10²、10⁴、10⁶、10⁸、10¹⁰倍希釈した試料をシャーレに入れた乳酸菌寒天培地(MRS培地)に0.5ml添加して2日間培養後生育したコロニーを計数した。

3. 実験結果

3. 1 各種糠成分抽出液と乳酸飲料の成分

白糠、中糠、赤糠、配合1、配合2、配合3の糠成分抽出液及びそれらの抽出液から造った乳酸飲料の成分を表1、2に示す。

表1 各種糠成分抽出液の成分

	白糠	中糠	赤糠	配合1	配合2	配合3
酸度(ml)	0.95	1.40	2.70	1.3	1.7	1.2
アミノ酸度(ml)	2.40	2.50	3.70	3.0	3.3	2.6
Brix(%)	28.40	26.30	16.60	25.2	23.4	26.5
グルコース(g/100ml)	23.37	19.55	13.90	18.0	17.6	19.8
全糖(g/100ml)	31.83	23.60	15.80	23.3	21.5	26.8
全窒素(g/100ml)	0.215	0.230	0.247	0.223	0.234	0.218

各種糠成分抽出液の成分を見ると、赤糠及び赤糠を配合した糠において、酸、アミノ酸の生成が多

くなり、逆にグルコース、全糖が少なかった。前報¹⁾で示したように乳酸菌IAM10074菌を用いて乳酸飲料を造った時は、糠成分抽出液の初発糖濃度をBrix22.5にして、発酵液の生成酸度が5~7前後の時に風味の良い飲料になることを認めたことから、各糠区分の乳酸飲料の製造においては、各糠成分抽出液のBrixを22.5(赤糠ではBrixが16.5であったのでそのままとした)に調整し、乳酸発酵による酸の生成量を5~6前後になった時発酵を停止した。そのときの発酵時間は、白糠では49時間、中糠では30.5時間、赤糠では28.5時間、配合1では40時間、配合2では35時間、配合3では44時間であった。発酵終了後、清酒酵母培養液を3.0%量添加して15℃、2日間発酵後、ろ過して乳酸飲料を造った。

表2 各糠区分を原料とした乳酸飲料の成分

	白糠	中糠	赤糠	配合1	配合2	配合3
酸度(ml)	6.8	6.6	8.7	7.4	6.2	7.2
アミノ酸度(ml)	2.2	2.1	4.2	1.6	1.4	1.5
グルコース(g/100ml)	19.3	19.5	11.1	17.9	15.8	18.0
アルコール(%)	0.5	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5
全糖(g/100ml)	22.9	24.4	22.4	21.9	18.9	22.2
全窒素(g/100ml)	0.179	0.183	0.262	0.135	0.162	0.136

乳酸飲料の成分を見ると、酸度は赤糠の場合が8.7と高くなったが、これは赤糠において酵母による生産量が多かったことによる。その他はほぼ7前後であった。

3. 2 乳酸飲料の機能性

(1) 化学的試験の結果

結果を表3に示す。

ポリフェノール含量は赤糠が最も高く、次いで中糠、白糠の順であった。活性酸素消去率は赤糠、中糠で高く、白糠の2~3倍であった。ACE阻害率はいずれの場合も強い活性が見られた。ヒアルロニダーゼ阻害は、赤糠、中糠飲料で比較的強い活性が見られた。抗変異原率においては、赤糠の場合に強い活性がみられた。

表3 乳酸飲料の機能性

	乳酸飲料					
	白糠	中糠	赤糠	配合1	配合2	配合3
ポリフェノール含量(mg/100ml)	53.8	60.8	118.6	69.8	67.4	52.1
活性酸素消去率(%)	34.5	83.9	94.6	85.8	75.0	80.6
ACE阻害率(%)	70.8	89.1	89.6	86.0	91.9	81.4
ヒアルロニダーゼ阻害率(%)	45.1	71.9	74.3	50.3	55.7	60.3
抗変異原率(%)	29.3	55.0	76.0	54.1	58.9	52.4

(2) 細胞レベルでの抗アレルギー性試験の結果

試料はLactobacillus lactis subsp lactis IAM1198の発酵により造った白糠飲料(白糠飲料A) Lactobacillus acidophilus IAM10074により造った白糠飲料(白糠飲料B)、中糠飲料、白糠8:中糠1:赤糠1の配合3飲料(配合3飲料)及び白糠成分抽出液の5を被検試料とした。

試料0.1mlをラットに作用させると、白糠飲料Bは25.0±1.6%、の遊離率を示し、この遊離は自然遊離1.9±0.3%に比較すると統計学的に有意であった。配合3飲料もヒスタミン遊離刺激作用を示したが、有意ではなかった。一方、白糠成分抽出液、白糠飲料A、中糠飲料は全く刺激作用を示さなかった(図1)。

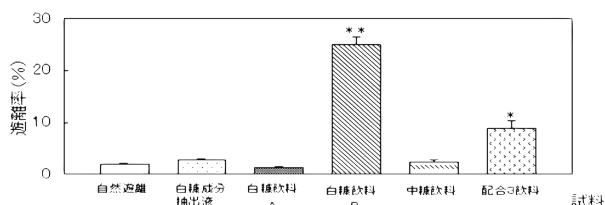


図1 各種飲料のラット腹腔肥満細胞からのヒスタミン遊離に及ぼす影響

*: 自然遊離に対し有意性あり (p<0.05) ** 自然遊離に対し有意性あり (p<0.01)

図2には、代表的なヒスタミン遊離物質である48/80に対する各種飲料の影響を示す。48/80 0.5 μg/mlをラット腹腔肥満細胞に作用させると、45.9±5.9%のヒスタミンが遊離された(対照)。受動感作した肥満細胞に予め各飲料を15分間処置しておく、48/80によるヒスタミンの遊離は、白糠飲料A、中糠飲料及び配合3飲料により有意に抑制された。中糠飲料により最も強く抑制された。

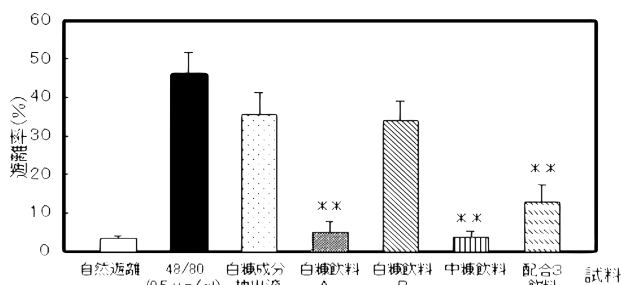


図2 各種飲料のヒスタミン遊離剤 compound48/80 によるラット腹腔肥満細胞からのヒスタミン遊離の及ぼす影響

** ヒスタミン遊離剤 compound48/80によるヒスタミンの遊離に対する抑制効果あり (p<0.01)

図3には、抗原抗体反応における飲料のヒスタミン抑制効果の結果を示す。即ち、受動感作したラット腹腔肥満細胞に抗原である ovalbumin

(O.A.) 20 μg/mlを作用させると、25.6±7.4%のヒスタミンが遊離された(対照)。それに対し、受動感作した肥満細胞に予め各飲料を15分間前処置しておく、O.A. 添加によるヒスタミン遊離は、白糠成分抽出液、白糠飲料Aにより完全に抑制された。白糠飲料B、中糠飲料では、遊離率はそれぞれ13.1±6.1%、11.5±2.0%であり、有意ではないが強く抑制された。それに対して、配合3飲料では抑制傾向はあるがその抑制は弱かった。

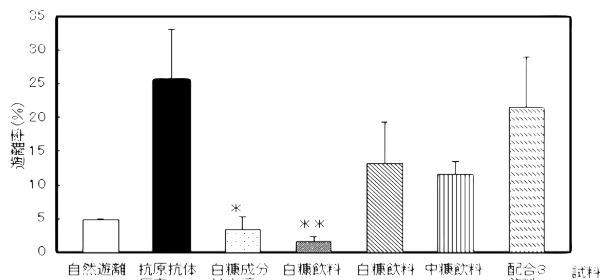


図3 抗原抗体反応によるラット腹腔肥満細胞からのヒスタミン遊離に及ぼす各種飲料の影響

** : 抗原抗体反応によるヒスタミンの遊離に対する抑制効果あり (p<0.01)

図4に生体内実験の結果を示す。ラット受身皮膚アナフィラキシー反応において、各飲料を4日間経口投与すると、抗原であるO.A. 投与により誘発される皮膚血管透過性亢進反応は、白糠飲料A、白糠飲料B及び配合3飲料を経口投与した群では、抑制率はそれぞれ17.4±2.8%、19.8±2.8%、32.3±1.8%、であり、強く抑制された。そして、この抑制率はindomethacin 0.5mg/kgの皮下注射による前処置の27.2±4.9%と比較しても同等のものであった。しかし、白糠成分抽出液及び中糠飲料は弱い効果しか示さなかった。

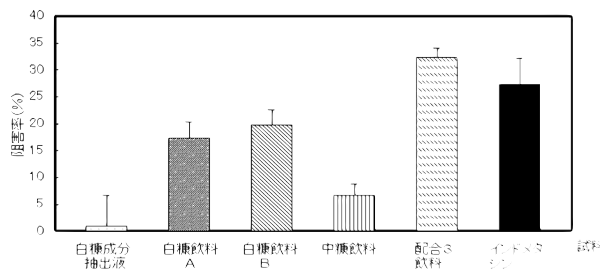


図4 ラットアナフィラキシー反応に及ぼす各種飲料の影響

3. 3 乳酸飲料の官能評価

赤、中、白の糠単独及びそれらの糠を配合して製造した飲料の官能評価を行った。評価は白糠飲料の味、香りの評価をそれぞれ1点としたときに、そ

れより良いと評価したときは0点を、それよりよくないと評価したときはその程度により2点、3点を評価するとし、パネル10名で行った。その結果を表4に示す。

表4 官能結果

	評 価		
	味	香り	コメント
白糖飲料	1	1	酸味強い
中糠飲料	1.1	1.0	味こく甘い
赤糠飲料	2.7	2.4	えぐみ強い
配合1飲料	0.9	1.0	やや甘味
配合2飲料	1.6	1.0	やや味に雑味あり
配合3飲料	0.8	1.0	味のバランス良い

白糖飲料は風味良好な飲料と評価されている¹⁾、ことから、これを基準としてそれより良いか、良くないかを評価した。表の数字はパネル10名の平均点を示す。味の評価が0.8、香りが1.0と配合2の白糖6：中糠4の配合の飲料が最も良く、次いで配合1の白8：中1：赤1の配合、白糖、中糠飲料が良かった。この4点の差はそれほどなかった。赤糠飲料は味、香りとも評価はよくなく（味2.7、香り2.4）、配合の場合も1割までで、配合2の2割になると評価が落ち良い飲料にはならないことがわかった。

3. 4 米糠成分抽出液と乳との複合化

米糠と乳との混合による新規乳製品の製造では、一方の原料の米糠は米糠成分抽出液を原料とし、他方の乳は脱脂粉乳を原料とした。乳製品の規定により、無脂乳固形分3%未満の使用で乳酸菌飲料を、3%以上8%未満で乳製品乳酸菌飲料、8%以上で発酵乳（ヨーグルト）を造ることを検討した。即ち、米糠成分抽出液のBrixを22.5に調整し、それに脱脂粉乳、安定剤を加え、90℃、8分の殺菌後乳酸菌 IAM10074 をスターターとして1～2%添加して37℃で1晩発酵した。安定剤としてはハイメトキシペクチンを用いた。

米糠成分抽出液に脱脂粉乳を加え加熱殺菌すると乳蛋白の凝固が起きたので、凝固を防ぐ方法を検討した。

(1) 米糠成分抽出液の酸度調製

凝固は白糖成分抽出液の酸によるものと考え、米糠成分抽出液の酸度調製を検討した。

炭酸ソーダーを添加して米糠抽出液の酸度を調製したのち脱脂粉乳を9%重量添加溶解後加熱殺菌したときの凝固を調べた結果を表5に示す。

表5 米糠抽出液の酸度調製による乳蛋白の凝固の変化

	酸 度	加熱(90℃、8分) 後の凝固
白糖成分抽出液+脱脂粉乳9%	(原液) 0.8	+
〃	(調製) 0.7	+
〃	(〃) 0.6	+
〃	(〃) 0.5	+
〃	(〃) 0.4	+
〃	(〃) 0.3	+
〃	(〃) 0.2	-
〃	(〃) 0.1	-

結果に示したように、糖化液の酸度を2以下にすることによって乳蛋白の凝固が起こらないことを認めた。この米糠成分抽出液の酸度を調製することにより製造する方法を製造法1とした。

(2) 米糠成分抽出液と脱脂粉乳液を別途加熱殺菌後混合

乳蛋白の凝固を防ぐ他の1つの方法として、米糠抽出液と水に溶解した脱脂粉乳を別々に加熱殺菌し、冷却後無菌的に両者を混合することにより凝固性を調べた。その結果を表6に示す。中糠成分抽出液(A)、白糖成分抽出液(B)と脱脂粉乳の水溶液(C)を混合して加熱殺菌すると凝固が起こったが、それぞれ単独に加熱殺菌した後の凝固は起こらず、かつ冷却後AとC、BとCを混合した後も凝固は起こらないことを認めた。なお、混合後の脱脂粉乳は9%になるようにした。従って、この方法によれば米糠抽出液の酸度を減酸中和する必要がないことがわかった。この方法により製造する方法を製造法2とした。

表6 米糠成分抽出液と脱脂粉乳液の凝固性

	凝固
中糠成分抽出液(Brix22.5) (A) を加熱殺菌	-
白糖成分抽出液(〃) (B)	-
脱脂粉乳(27%水溶液) (C)	-
(A)と(C)を混合して加熱殺菌	+
(B)と(C)を混合	+
加熱殺菌後 (A)と(C)、(B)と(C)を混合	-

3. 5 新規乳発酵食品の製造

(1) 製造法1による乳酸菌飲料の製造

白糖成分抽出液のBrixを22.5に調整し、酸度を測定、酸度0.2になるように炭酸ソーダー(糖化液1lあたり酸度0.1減酸するのに要するNa₂CO₃53mg)と安定剤を0.1～0.3%加え、加熱溶解した。それに脱脂粉乳を2.9%加え攪拌溶解したのち、90℃、8分加熱殺菌し冷却後、乳酸菌 IAM10074 菌(保存菌をMRS培地に前培養したものをBrix15の白糖成分抽出液に培養、スターターとして1%容量)

を添加して、37℃で発酵した。発酵時間と酸の生成の関係を表7に示す。

表7 乳酸菌飲料における酸の生成

発酵時間	酸度
20	4.0
24	6.1
27	7.3
31	8.4
35	9.5

酸の生成と味覚との関係をみると、酸度4.0では甘味が強く、9.5になると酸味が強くなった。酸度7～8前後が甘味と酸味のバランスが良かった。製造後冷蔵庫に保存して生菌数を調べた結果を表8に示す。

表8 乳酸菌飲料の生菌数

日数	生菌数(個/ml)
製造直後	$7.8 \times 10^8 / \text{ml}$
1日後	$7.2 \times 10^{10} / \text{ml}$
4日後	$5.79 \times 10^{12} / \text{ml}$
6日後	$4.98 \times 10^{13} / \text{ml}$
7日後	$1.40 \times 10^{12} / \text{ml}$
11日後	$1.91 \times 10^{11} / \text{ml}$
13日後	$1.56 \times 10^9 / \text{ml}$
15日後	$2.36 \times 10^9 / \text{ml}$
18日後	$1.77 \times 10^8 / \text{ml}$

製造直後 10^8 のオーダーの菌数を示し、それ以後 10^{13} まで増え続け、乳酸菌飲料の製品規格における生菌数は、 $10^6 / \text{ml}$ 以上であるが、18日後においても 10^8 のオーダーの生菌数を維持し、充分規格を満たしていることが認められた。

(2) 製造法1による発酵乳(ヨーグルト)の製造

乳酸菌飲料の製造と同様に白糖糖化液を調製(Brixを22.5、酸度0.2以下に減酸)したのち、脱脂粉乳を9%加え溶解し、90℃、8分加熱殺菌した。乳酸菌飲料の製造と同様に培養した乳酸菌IAM10074をスターターとして2%添加した37℃で発酵した。発酵時間と酸の生成の関係を表9に示す。

表9 発酵乳製造における酸の生成

発酵時間	酸度
17	3.8
21	4.7
24	6.0
28	8.0
32	10.0
36	15.0

発酵時間の経過とともに酸の生成が増加して36時間で酸度15を示した。官能では、酸度10では甘味が勝っていて、酸度14～15程度が甘味と酸味のバランスが良かった。

発酵後の生菌数の変化を表10に示す。

表10 発酵乳(ヨーグルト)の生菌数

日数	生菌数(個/ml)
発酵直後	$1.34 \times 10^{12} / \text{ml}$
3日後	$4.69 \times 10^{12} / \text{ml}$
5日後	$6.46 \times 10^{13} / \text{ml}$
6日後	$1.65 \times 10^{14} / \text{ml}$
10日後	$5.06 \times 10^{11} / \text{ml}$
12日後	$8.14 \times 10^{10} / \text{ml}$
14日後	$1.80 \times 10^{10} / \text{ml}$
17日後	$3.62 \times 10^9 / \text{ml}$

乳製品発酵乳(ヨーグルト)の規格は生菌数は 10^7 以上となっている。発酵直後から品質保証期間の2週間以上にわたってそれを上回っていることが認められた。

多くの発酵乳の賞味期限は一般に10～14日間ぐらいであるので、米糠発酵乳は充分生菌数が確保されることが認められた。

(3) 製造法2による発酵乳及び乳製品乳酸菌飲料の製造

Brixを22.5に調整した中糖成分抽出液200mlと、別に脱脂粉乳を27%重量を水に溶解した100mlをそれぞれ90℃、8分加熱殺菌し冷却後混合した。乳酸菌飲料の製造と同様に培養した乳酸菌IAM10074をスターターとして2%添加し、37℃で発酵した。発酵時間と酸の生成の関係を表11に示す。

表11 発酵時間と酸度の関係

発酵時間	酸度
14	7.5
17	9.0
20	11.0
24	14.5
28	16.0
32	18.0

発酵時間14時間で酸度7.5になり、乳成分は酸により凝固して発酵乳(ヨーグルト)状になり、官能では甘味と酸味のバランスが良好であった。したがって発酵乳を製造するには発酵は14時間程度が良いことを認めた。なお、混合後の無脂乳固形分は9%であり、発酵乳に相当する。

乳製品乳酸菌飲料(無脂乳固形分3%以上8%

未満)を製造するには、32時間まで発酵を続け、酸度18になったとき、ブリックス22.5に調整した中糠成分抽出液600ml(予め0.2%の安定剤ペクチンを添加溶解後90℃、8分加熱殺菌)を添加した。これにより無脂乳固形分含量は3%になる。さらにブリックス15の中糠成分抽出液に培養した高知酵母培養液を2%容量添加して10℃、1日間発酵を続けた。発酵後の酸度は8.0になり、風味良好であった。

なお、製造法2で製造した発酵乳及び乳製品乳酸菌飲料の生菌数は製造法1で示したと同様に発酵直後から18日間の間、規格以上の生菌数を示した。

(4) 製造法1,2により製造した発酵乳、乳製品乳酸菌飲料及び乳酸菌飲料の機能性

上記のとおり製造した発酵乳、乳製品乳酸菌飲料及び乳酸菌飲料の機能性分析の結果を比較対照に行った市販の発酵乳、乳製品乳酸菌飲料の結果と併せて表12、13に示す。

表12 米糠成分抽出液と乳との複合化による製品の機能性

	ポリフェノール	活性酸素
	含量(mg/100ml)	消去率(%)
製造法1による乳酸菌飲料	117.8	60.0
製造法1による発酵乳	126.5	74.8
製造法2による発酵乳	98.2	72.4
製造法2による乳製品乳酸菌飲料	95.4	71.7
発酵乳(E社製品)	40.7	41.9
〃(F社製品)	50.4	35.2
乳製品乳酸菌飲料(G社製品)	52.6	24.2

表13 米糠成分抽出液と乳との複合化による製品の機能性

	ACE	ヒアルロニダーゼ
	阻害率(%)	阻害率(%)
製造法1による乳酸菌飲料	91.3	35.7
製造法1による発酵乳	91.2	38.8
製造法2による発酵乳	92.5	42.6
製造法2による乳製品乳酸菌飲料	91.7	39.9
発酵乳(E社製品)	41.1	0
〃(F社製品)	43.5	0
乳製品乳酸菌飲料(G社製品)	79.9	13.0

ポリフェノール含量は市販の乳製品のほぼ倍量を示した。活性酸素の消去活性は市販の製品に対し約1.8倍から3倍の活性力を、ACE阻害活性、ヒアルロニダーゼ阻害活性でも市販の製品より高い活性力を持つことが示された。

4. 考察

4.1 乳酸飲料の製造について

白糠を原料としたときの乳酸飲料を造った技術

を基にして、原料の幅を広げ中糠、赤糠及びそれらを配合した糠を用いて飲料を造り、実用化を検討した結果、成分で見ると赤糠で、酸、アミノ酸が高く、逆にグルコース、全糖が少ないことが特徴的であったが、これは原料そのものに由来する。即ち燐酸、蛋白質等が多く、逆にでんぷんが少ないことによると考えられる。

機能性から見ると、赤糠は、ポリフェノール含量が最も多く、白糠、中糠の約2倍、活性酸素消去率、ACE阻害率、ヒアルロニダーゼ阻害率、抗変異原率においても高い結果で、機能性の面では最も優れていると考えられる。しかし、中糠、配合1,2,3の飲料においても、ポリフェノール含量では差があったが、その他の機能性では赤糠と比較して遜色なかった。

官能評価から見た飲料としての美味しさでは、白糠、中糠、配合1、配合2のものが良いと考えられた。評点では配合2の白糠6と中糠4の飲料が最も良かったが、これは白糠飲料の淡麗さと中糠飲料の濃さが調和され美味しい味になったものと考えられる。ただし、味の評価は季節によっても変わることも考慮しておく必要があると思われる。一般的に夏の暑い季節では、さっぱりとし、酸味のあるものが良く、寒い季節になると、こくがあり、甘味のある方がよいとされることが知られている。上記の評価は11月に行ったことを参考に記す。

以上から、当初の目的である実用化に向けての付加価値の高い飲料を製造するにあたっての原料の選択では、白糠、中糠、白糠と中糠を配合したもの、或いは赤糠の配合は1割までであるものが良いと考えられる。

4.2 米糠と乳との複合化による新規発酵乳製品について

米糠の持つ機能と乳製品の機能を併せ持つ、より機能の高い乳製品を造ることが目的であり、その複合化には原料段階で合わせる方法、米糠成分抽出液と乳とを合わせる方法、上記に示した乳酸飲料と乳もしくは乳製品と合わせる方法などが考えられるが、ここでは米糠成分抽出液と乳とを合わせそれを乳酸発酵させることを検討した。

米糠成分抽出液と乳とを合わせる上で問題になったことは、両者を混合し加熱殺菌すると乳の凝固が起きてしまう点であった。これを解決する方法は結果で示したように1つは米糠成分抽出液

の酸度を中和剤により減酸させることであり、他の1つは別個に加熱殺菌し冷却後混合することにより凝固が起こらないことを見つけ解決した。中和剤の様な添加物を用いない点で後者の方法がより良い方法であると考えられる。

乳発酵食品には整腸作用があるとして特定保健用食品に認定されているものがあることは良く知られている。乳発酵食品は整腸作用にとどまらず、コレステロール上昇抑制作用、抗変異原作用、免疫力増強作用等多くの有益な機能性をもつとの解説⁷⁾がある。これらの有益性と米糠成分抽出液を発酵したものが持つ機能性を合わせ持つ発酵食品は健康に大変優れた食品であると考えられるが、結果に示したように比較対照に行った市販の発酵乳(ヨーグルト)および乳製品乳酸菌飲料のいずれよりも活性酸素消去率、ACE阻害率、ヒアルロニダーゼ阻害率において米糠成分抽出液と乳を複合化させた乳製品は高い活性を持つことが示された。

4. 3 動物実験による米糠飲料の抗アレルギー性効果について

米糠飲料の機能性は結果に示したように化学的試験法により、活性酸素消去活性、抗アレルギー性、血圧上昇抑制、抗変異原性が認められた。今回はそのうち抗アレルギー性に関し動物実験により効果の確認を行った。その結果、今回使用した試料の抗アレルギー作用には、in-vitroとin-vivoの実験の違いが見られた。つまり、細胞レベルで作用させた際には、白糠飲料Aと中糠飲料が強い抑制効果を示したのに対して、経口投与した際には、白糠飲料A、白糠飲料B、配合3飲料が強い抑制効果を示した。しかも、その抑制作用は、代表的な抗炎症薬のindomethacinが有意な抗炎症作用を発揮する容量に匹敵する程度の抑制効果を示した。従って、これらの飲料は抗アレルギー作用と抗炎症作用を併せ持つ可能性が示唆された。特に、白糠飲料Aは細胞レベルでも生体レベルでも高い有効性を有しており、大変有用な飲料であると考えられる。また、白糠飲料B、配合3飲料が、細胞レベルで弱い効果しか示さなかったが、その原因としては、含有成分の細胞刺激性にあると考えられる。従って、その単独遊離作用を全体の遊離率から差し引くと、48/80或いはO. A. の添加によるその後の遊離に対しては強い抑制効果を示していた。経口投与した際には、肥満細胞と直接接触するとは考えられな

いので、直接的な細胞刺激作用によるヒスタミン遊離作用は発揮されない。従って、抑制効果のみが示されていると推察される。逆に、中糠飲料に含まれているヒスタミン遊離抑制物質は、経口投与により胃腸管内あるいは肝臓で分解されやすい成分であるか、あるいは吸収されにくい成分であるのかは不明であるが、有効な状態で吸収されて生体内で作用できないと考えられる。また、白糖成分抽出液はラット腹腔肥満細胞の抗原-抗体反応によるヒスタミン遊離のみに抑制効果を示したが、経口投与による抗アレルギー作用が発揮されないの、機能性食品としての有用性は低いと考えられる。結論として、飲料として服用し、抗アレルギー作用あるいは抗炎症作用を期待できるのは白糠飲料A、配合3飲料であると考えられる。

5. 要 約

1. 米糠成分抽出液から乳酸飲料を造る糠原料として白糖、中糠、赤糠及び、それらの配合からなる糠を用いて飲料を造った。
2. 造った飲料の機能性をin-vitroの化学試験で調べた結果、活性酸素消去率、ACE阻害率、ヒアルロニダーゼ阻害率、抗変異原率のいずれも赤糠において最も高く、次いで中糠、白糖の順であった。
3. 白糖飲料Aと中糠飲料がラット腹腔肥満細胞からの48/80あるいは抗原-抗体反応によるヒスタミンの遊離抑制効果を示した。
4. ラット生体内での実験では、白糖飲料AおよびBと配合3飲料が、抗炎症薬のindomethacinに匹敵する抑制効果を示した。
5. 飲料の官能評価では、白糖、中糠及びそれらの配合したものが良かった。また赤糠は1割までの配合は良かったが、2割の配合では評価が良くないことが分かった。
6. 米糠成分抽出液と乳とを複合化させた新規な乳発酵製品を造ることを検討した。
7. 複合化させる上で、乳酸菌発酵させる前の原料の加熱殺菌で乳蛋白の凝固が起きることが認められ、それを防ぐ2通りの方法を見つけた。
8. 複合化した後、乳酸菌と酵母の発酵による新規な乳発酵製品を造った。

6. 文 献

- 1) 菅野信男、上東治彦、森山洋憲、久武睦夫：

- 高知県工業技術センター研究報告、30, 87-91 (1999)
- 2) 菅野信男、上東治彦、森山洋憲、山崎裕三、武睦夫：醸協、95, 665-671 (2000)
- 3) M. Akagi、Y. Katakuse、N. Fukuishi、T. Kan and R. Akagi：Biol. Pharm. Bull. 17, 732-734 (1994)
- 4) K. Tasaka、M. Akagi、K. Izushi and I. Aoki：Pharmacometrics、39, 365-373 (1990)
- 5) K. Tasaka、C. Kamei、M. Akagi、M. Mio、T. Shirasaka and M. Chokki：Arzneim. - Forsch. /Drug Res. 43, 1331-1337 (1993)
- 6) M. Akagi、N. Fukuishi、T. Kan、Y. M. Sagesaka and R. Akagi：Biol. Pharm. Bull.、20、565-567 (1997)
- 7) 小田泰士、橋場 炎：New FoodIndustry、38、101-106 (1996)

変異型 α - イソプロピルリンゴ酸合成酵素遺伝子およびロイシン脱水素酵素遺伝子を導入した高香気性清酒酵母の育種

上東治彦 加藤麗奈* 河本織江* 関 美緒*
中川悦子* 小島有理* 永田信治* 味園春雄*

(* 高知大学農学部)

Breeding of sake yeasts that produce enhanced levels of flavor by transformation with a mutated LEU4 gene or leudh gene.

Haruhiko UEHIGASHI Reima KATOH Oriie KAWAMOTO* Mio SEKI*
Etsuko NAKAGAWA* Yuri OJIMA* Shinji NAGATA* and Haruo MISONO*
(*Kochi University)*

酢酸イソアミル生成能の高いTFL耐性株より α - イソプロピルリンゴ酸合成酵素をコードする *LEU4* 遺伝子を抽出し、変異点を解析した結果、グリシン516がアスパラギン酸に変化した点変異であることを明らかにした。この変異型 *LEU4* 遺伝子を野生型清酒酵母に導入することにより酢酸イソアミルの生成量を親株の6倍にまで高めることができた。また、変異部位のアミノ酸残基の変化が香気生成能に及ぼす影響について検討するため、バリン型、アラニン型、セリン型、アスパラギン型変異の α - イソプロピルリンゴ酸合成酵素を作製し、野生型清酒酵母に導入した。その結果、アスパラギン酸型以外の変異でもTFL耐性を示し、イソアミルアルコールと酢酸イソアミルの生成能が高められた株が得られた。また、各種変異型および野生型 *LEU4* 遺伝子の大腸菌高発現株を作成し、 α - イソプロピルリンゴ酸合成酵素活性を測定した結果、酵素活性は変異型により強さが異なったが、ロイシンによるフィードバック阻害はいずれの変異型においても解除されていた。また、酵母には存在しないロイシンから α - ケトイソカプロン酸への反応を触媒する *B. sphaericus* のロイシン脱水素酵素を清酒酵母に導入したが、イソアミルアルコールや酢酸イソアミルの生成量にはあまり変化がなかった。

技 術 第 3 部

インターネットにおける地域指向型トラフィック交換モデル

武市統 今西孝也 松本浩明* 濱崎哲一** 澤本一哲***
今井一雅**** 菊地時夫***** 菊池豊*****

Construction and Experiment on Internet Exchange at Local

Osamu TAKECHI Koya IMANISHI Hiroaki MATSUMOTO Tetsukazu HAMASAKI**
Kazutetsu SAWAMOTO*** Kazuya IMAI**** Tokio KIKUCHI***** Yutaka KIKUCHI******

地域の主体性あるネットワーク構築が地域各所において進められ、また地域指向コンテンツも充実しつつある。そのため、コンテンツの重複転送を抑制するインターネットトラフィック交換を行うPIX (Pseudo IX)モデルを提案し、高知PIXモデルの実用化に向けた研究活動を行っている。

大都市でのIX(Internet eXchange)は他地域の障害や混雑が全通信に影響する問題を持つ。また、コンテンツ交換効率の向上には根本的に寄与しない。そのため、トラフィック交換をアプリケーション層で行うモデルの構築を行い、Squidを用いて実装した。その効果は地域内トラフィックが大きいほど有利になることを示した。

本報告は、通信・放送機構の地域提案型研究開発制度報告書を抜粋した内容である。

1. まえがき

インターネットの構成の中心的役割は大都市に集中し、地方の主体性が活かされるものではない。その主体性を求めるネットワーク構築は、地域各所においてその取組が進められ、本県においても無線LAN機器の利用が活発に行われている¹⁾²⁾。さらに地域において、地方公共団体の提供するコンテンツや、地域指向のコンテンツが充実し、地域の人々の求めるコンテンツは重なる傾向にあると予測される。それらの大部分はHTTPによって占められている。このような状況ではインターネットトラフィックを効率的に交換するよりも、コンテンツの重複転送を抑制する方が、ネットワークへの負荷の軽減が期待できる。

筆者らは、地域の情報化推進のためにPIX(Pseudo IX)モデルを考案し、KPIX実験研究協議会(1998年7月13日)を発足させ、PIXモデルの実用化に向けた研究活動を行っている。

そのPIXモデルは、インターネットトラフィック交

換モデルの1つであり³⁾、地域に閉じたイントラネットを作り、インターネットとイントラネットのトラフィック交換を全てアプリケーション層で行うモデルである。IXとはISP(Internet Service Provider)を相互に接続する仕組みであり、大都市で交換が行われている。このことは別の地域での障害や通信混雑状況が全通信に影響を与え、また通信経路に対する主体性がなく、さらに人的・知識的集積が一極集中するなどの問題点を持つ。そのため、大都市以外にIXを置く動きが活発であるが、問題の一部を解決するものの、IX技術が持つ問題点をそのまま継承する側面もある。つまり、OSI(Open Systems Interconnection model)第3層以下の交換方法ではコンテンツ交換に全く寄与しない、などの問題である。

本研究は、KPIX実験研究協議会メンバーによりそのPIXモデルを地域イントラネットHAN(Harmonizing Area Network)の構築で形作り、その実装はフリーウェアのSquidを用いることにより行った。

PIXモデルであるKPIXは、コストの面で従来手法と比較を行った結果、地域内トラフィックが大きいほど、有利になることを示した。

その開発手法や関連する課題の解決手法を以下に述べる。

技術第3部

* (株)高知システムズ

** (株)富士通高知システムエンジニアリング

*** (株)シティネット

**** 高知工業高等専門学校

***** 高知大学

***** 高知工科大学

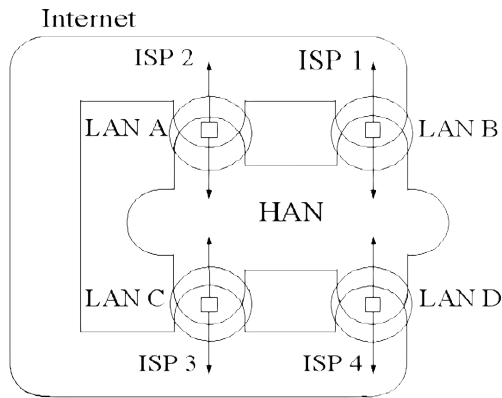


図1 4つのLANを持つHANの例

2. PIXモデルの構築

2.1 HANの構成

PIXモデルとは、地域にイントラネットを構成し、インターネットとイントラネットとのトラフィック交換は全てアプリケーション層で行うモデルである。PIXモデルにおいて経路制御の単位をHANと呼ぶ。HANは地域内でのIPデータグラムの到達可能域であり、1つ以上の組織(LAN)からなる。HANを構成する各LANはインターネットへの通信路とHANの通信路との2つの通信路を持ち。各LANは以下の3つの部分からなる。前2者の重複している部分をHANボーダと呼び、次の条件を満足するものとする。(1)少なくとも1つのホストが存在する。(2)グローバルアドレスを持つ。(3)トランジット(HANボーダを越えるようなIPデータグラムのフォワード)は行わない。

HANを構成する典型的なLANのトポロジを図1に示す。HANボーダにファイアウォールを設置し、LANのその他のホストはHANからもインターネットからもIP不到達であり、IPのトランジットは行わない。このトポロジをもつLANが集まってHAN全体を構成する。図1の場合、LANは、A、B、C、Dの4つより構成される。円や曲線で囲まれた領域がIPの到達可能域を示している。各LANのHANボーダは、ISP1～ISP4を経由してインターネットとIPの交換を行う。インターネットとHAN内のホストとはHANボーダを越えてIPを交換することはない。したがって、インターネット側からはいくつかのHANがIP経路で接続されているようにしか見えず、HANの内側からはいくつかのLANがHANを経由してIP接続されている地域イントラネットのようにしか見えない。

2.2 KPIXの設計

KPIXの下位層の設計と構築について述べる。PIXモデルはネットワーク層以上の概念であるため直接関係するものではないが、地域内でのデータリンクの方法は間接的に関係する。

KPIXでは、HANを構成するインフラに無線LANを使用した。そしてその一部はKCAN(Kochi City-size Area Network)¹⁾を使用している。無線LANをデータリンクとして選択したのは、わずかなランニングコストでの運用が可能であるためである。使用した無線LANユニットは、コーラス社(B10)とアイコム社(BR-200)の2機種である。

KPIXで交換するアプリケーションプロトコルはHTTPであり、その交換はSquidを用いて行う。

2.3 PIXモデルの経路制御の問題点

PIXモデルの経路制御ポリシーでは、HANボーダとHANとはIPreachableである。すなわち、全ての組織内のHANボーダは、互いにIPreachableである。そのため、HANボーダを互いにIPreachableにするために設定を行う必要がある。しかし、PIXで接続される各組織はそれぞれの組織内の経路制御に関するポリシーを持っている場合がある。その場合、ポリシーによってはHANボーダを互いにIPreachableにするための設定が行えない場合がある。このような場合は、ゲートウェイを設置する場所がIPreachableでなくなり、PIXモデルが要求するトラフィック交換のモデルを実現できない可能性がある。

KPIXでは、データリンクにKCANのリンクを利用しておりKPIXの経路情報がKCANに流れるのは好ましくないなどの理由から、PIXモデルの経路制御ポリシーとは異なるものを採用している。

KPIXではPIXモデルにおけるHANボーダを作らず、各組織LANとHANとはIPreachableではない。そこで各組織LANとHANとを繋ぐルータの両側にキャッシュサーバを設置し、その二つのホストの間のみに対する静的経路を設定している。つまり、二台のゲートウェイをセットにして、組織LAN、HAN両方から同様にできるように設定し、あたかも一台のHANボーダが存在するかのように見せている。

3. WWWサーバ群の連携手法

PIXは相互のコンテンツのキャッシュを交換することにより交換効率の向上を図っている。特にWWWの

キャッシュはユーザのコヒーレンシ（アクセス性向）が揃っていることで有効に機能する。キャッシュサーバの運用については、トラフィック解析によるキャッシュサーバの評価が報告されている⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

コンテンツの共有には参加組織の WWW コンテンツの共有と、参加組織以外の WWW コンテンツの共有との2つに大別できる。まず、参加組織の WWW コンテンツを共有する場合における具体的なサーバ間の連携を示す。次に参加組織以外の WWW コンテンツを共有する場合について述べる。

3. 1 参加組織の WWW コンテンツ共有

参加組織のコンテンツの共有は、参加組織の提供するコンテンツを HAN を経由して取得することであり、そのことでキャッシュされたコンテンツを使用したリクエストの解決が可能となる。

PIX モデルにおける WWW サーバ群の構成例を示す（図2）。その構成は、コンテンツを提供するサーバ I、II、III、組織内既存キャッシュサーバ A、B、C、HAN

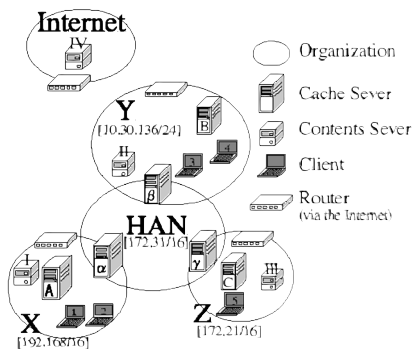


図2 PIXにおけるサーバー群の構成

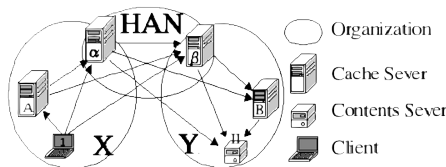


図3 サーバー群の全アクセスパターン

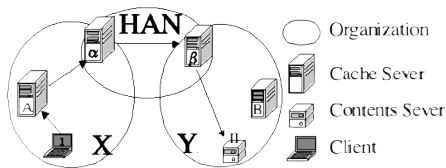


図4 最適なサーバー群のアクセスパターン

キャッシュサーバ α 、 β 、 γ 、各組織のクライアント 1、2、3、4、5である。

Squidの特徴は、他サーバとの連携の際にキャッシュがヒットしない場合は、ParentとSiblingという動作を選択できることである。Parentはリクエストをそのまま他サーバにリレーして、コンテンツを取得してもらい、Siblingは、他サーバのキャッシュを利用し、キャッシュがない場合は自サーバでコンテンツを取得する、という動作を行う。したがって、リクエストに応じてParent、Siblingを使い分けることにより、効率的なサーバ間の連携を実現可能である。

ある組織のコンテンツを別の組織のクライアントが閲覧する場合、12通りのアクセスパターンが存在する（図3）。PIXにおいては、図4を最適なパターンとした。図4の具体的な動作を示す。初期状態としてコンテンツはどのサーバにもキャッシュされていないものとする。図中の矢印はリクエストの流れを、矢印に付した数字は流れの順序を表す。

組織Yクライアント3が、組織XサーバIの公開コンテンツ $i-1$ を閲覧（図5）

クライアント3はサーバBに $i-1$ を要求(1)、サーバBは $i-1$ を持っていないためサーバ β に要求(2)、

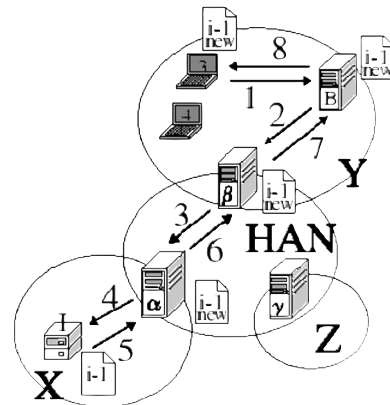


図5 PIX上の公開コンテンツに対するリクエスト

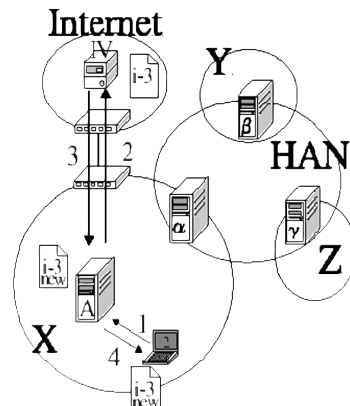


図6 インターネット上の公開コンテンツに対するリクエスト

サーバ α 、 β は要求をリレー(3)(4)、サーバIはサーバ α にi-1を返し(5)、サーバ α はi-1をキャッシュしてサーバ β に返し(6)、サーバ β 、Bはi-1をキャッシュしてクライアント3に渡す(7)(8)。

組織Xクライアント2が、インターネット上サーバIVの公開コンテンツi-3を閲覧(図6)

クライアント2はサーバAにi-3を要求(1)、サーバAはサーバIVに要求(2)、サーバIVはサーバAに返し(3)、サーバAはキャッシュしてクライアント2に渡す(4)。

参加組織のコンテンツの共有はリクエスト先の組織に対応したHAN内のサーバに、リクエストをParentでリレーすることにより実現した。その実装において、自組織の設定が正しければ、他組織の設定に誤りがあっても、他組織からのリクエスト解決に自組織のインターネット経路を利用されることや、非公開コンテンツが公開されるなどの不都合は生じないことが確認できた。

3. 2 参加組織以外のWWWコンテンツ共有

参加組織以外のコンテンツへのリクエストに対してのサーバ間の連携について具体的な動作を示す。

組織Xクライアント2がインターネット上サーバIVの公開コンテンツi-3を閲覧(図7)

クライアント2はサーバAにi-3を要求(1)、サーバAはサーバ α に要求(2)、サーバ α はHAN内サーバ β 、 γ に問い合わせ(3)(3')、サーバ α は否定応答を受け(4)(4')、サーバ α はサーバAにi-3の要求(5)、サーバAはサーバIVに要求(6)、クライアント2はi-3を閲覧できる(7)(8)(9)(10)。

参加組織以外のコンテンツの共有は、組織内のサーバと自組織に対応するHAN内のサーバを複雑に連携させることにより実現し、KPIXにおいて、動作の検証を行っている。そのリクエストはHANサーバにSiblingで問い合わせている。このSiblingに対するキャッシュのヒットを行うためには、HAN内のサーバからのリクエストをすべて許可する必要がある。そのためHAN内サーバからparentでリクエストされた場合は、自組織内のサーバにparentでリクエストをリレーする動作を起こし、HAN内からのリクエストを無条件にインターネット経路を利用して解決しようとする。つまり、自組織以外からインターネット経路を利用される問題を持つことである。これは参加組織で正しく設定されていない場合に起こり、その対処法は、Squidのアクセスログを監視し、不正アクセスに対し

てアクセス拒否の設定をする以外にはない。

4. まとめ

PIXモデルを実装する際のデータリンク層の設計手法として、KPIXは無線LANを用いた。PIXモデルにおけるHANボードは、組織LAN、HAN両方から同様に見える見かけ上一台のHANボードを用いた。これらの手法はネットワーク構成を複雑にし、管理・運用上必ずしも望ましいとは限らない。今後、IPv6を視野にいたれた実装手法が課題である。

WWWコンテンツをHTTPで交換するPIXモデルにおいて、効率的なサーバ間の連携を行えるサーバ群の構成を提案した。参加組織のコンテンツの共有では自組織の設定が正しければ、他のHAN内のサーバの設定に誤りが存在しても、他組織からのリクエストの解決に自組織のインターネット経路を利用されることなど、不都合のないことを確認できた。

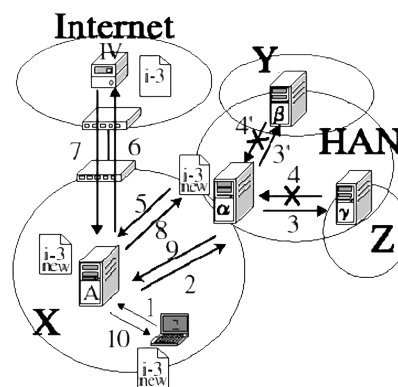


図7 インターネット上の公開コンテンツに対するリクエスト

参加組織以外のコンテンツの共有は、HAN内でのリクエスト解決が増す利点を持つ。しかし、全参加組織の設定が正しくなければ、自組織以外からインターネット経路を利用され、その対処法には有効なものがない。

地域コミュニティの活性化にともない、さまざまなコミュニティに対応できる柔軟なネットワークが不可欠である。今回は、PIXモデルの一つの連携パターンでしか、サーバ間の連携を効率よく行うサーバ群の構成を提案できなかった。しかし、選択できなかった連携パターンにおいての最適なサーバ群の構成の検証も必要である。また、今後、インターネットトラフィックの主流となるであろうストリーム型コンテンツを交換共有する手法の検討も行っていきたい。

謝 辞

本研究は、通信・放送機構の地域提案型研究開発制度により実施した研究であり、KCAN実験研究協議会の協力を頂き、KPIX実験研究協議会メンバーで進めたものである。

参考文献

- 1) 今井一雅ほか, “高速LANシステムによる地域情報化ネットワークの構築と運用,” 信学技報, vol. 99, No. 592, pp 39-44, Feb. 2000.
- 2) 武市統ほか, “無線LANによる情報コミュニティシステムの設計・構築,” 高知県工業技術センター研究報告, No. 31 pp. 61-66, Dec. 2000.
- 3) 菊池豊, 菊池時夫, “応用層によるインターネットトラフィック交換モデル,” コンピュータソフトウェア, Vol. 16, No. 4, pp. 46-58, Jul. 1999.
- 4) 西川記史ほか, “WWWトラフィック分析と分散キャッシュ,” 情報処理学会研究報告, pp. 7-12 分散システム運用技術研究会, May. 1997.
- 5) 笠原義晃ほか, “九州大学におけるWWWキャッシュサーバの運用と評価,” 情報処理学会研究報告, pp. 49-54, 分散システム運用技術研究会, Jun. 1997.
- 6) 安田豊, 中山雅哉, “日蝕中継におけるWWW分散サーバ群の構築とその有効性,” 情報処理学会研究報告, pp. 19-24, 分散システム運用技術研究会, Jul. 1999.

プラスチック製装具部品の機械的特性

刈谷 学 伊野部健吉 日野 工* 森中義広*

Mechanical Characteristics of Plastic Orthosis Parts

Manabu KARIYA Kenkichi INOBE Takumi HINO Yoshihiro MORINAKA

県内のベンチャー企業がプラスチック製装具部品市場での起業を目指しており、その製品を広く市場に出すためには、厚生労働省に義肢補装具等完成用部品の指定認定を受ける必要がある。しかし、その中で必要とされる工学的試験評価は、プラスチック製装具部品に関して日本工業規格などにも規定がなく独自の評価が求められている。そこで、臨床での使用状態を考慮し、静的滑り許容度試験と繰返し負荷試験の2つを行った。本稿で報告する静的滑り許容度試験において足前方制動継手ではストッパー先端に約600N、後方制動継手では約1200Nの荷重までは、制御角度を維持できることがわかった。

1. まえがき

プラスチック製装具部品を、製品として福祉関連市場に出すためには、厚生労働省に義肢補装具等完成用部品の指定申請を行う必要がある。その中では部品概要、工学的試験評価、臨床的試験評価などが必要とされている。しかし、プラスチック製装具部品については日本工業規格(JIS)などに工学的な試験方法は規定されていない。また、JISにおいて規定されている義肢や金属製下肢装具用継手の試験方法は、プラスチック装具継手とは本質的に異なる部分があり、適用することは困難である。^{1)~4)}

ここでは、県内ベンチャーとして装具部品市場に進出を計画しているFLAP技研製のC.C.AD. ジョイント(Concave Convex Adjustable Joint)と呼ばれるプラスチック製装具継手について、同社と共同で工学的評価を行った。この装具継手は、脳卒中片麻痺患者への適用に効果を上げており、関係学会でも高い評価を得つつあり、膝、足関節を任意角度で制動、固定、制限でき、患者の症例や状態にあわせて角度調整が可能である。

継手の使用状態を考慮して、工学的評価として静的滑り許容度試験と繰返し負荷試験を行ったが、本稿では前者についてのみ報告する。

2. 試験方法

C.C.AD. ジョイントを用いたプラスチック製装具を写真1に示す。



写真1 プラスチック製短下肢装具

この装具継手は、関節角度を症例に応じて任意に設定できることを特徴としており、臨床ではどの程度の荷重まで制御角度を維持できるかが重要と考え、静的な滑り許容度の測定をおこなった。

C.C.AD. ジョイントは膝用と足用では、ストッパーを取付けるダイヤル式制御板(材質:A7075)の形状が一部異なるが、制御板のストッパー取付け部分の形状は同じである。また、制御板に取付けるストッパー(材質:A6061)は2種類の形状のものが使用されている。写真2に示す足ダイヤル式制御板を用いて、足前方制動ストッパーと足後方制動ストッパーを用いて試験を行った。

試験は以下の手順で行った。

1) 実際の装具では、プラスチックシートを足の

* FLAP 技研

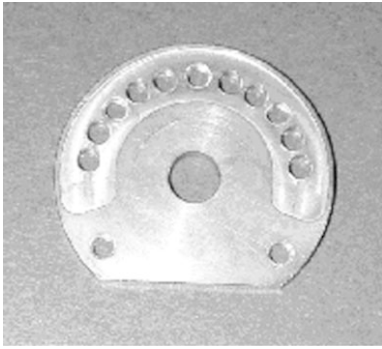


写真2 足ダイヤル式制御板

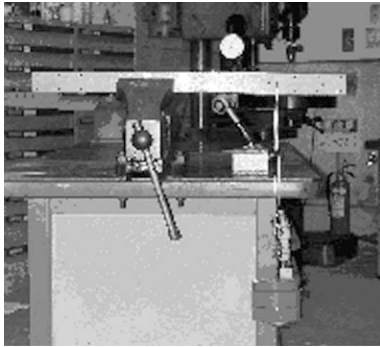


写真3 試験状況

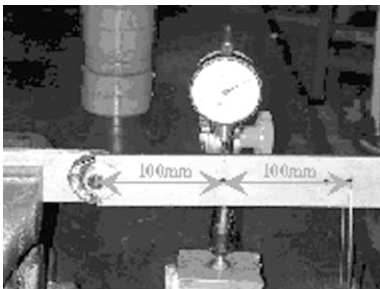


写真4 ストッパー固定状況

形状に合わせて整形し、継手を取付けているが、その形状によりプラスチック部分への荷重の逃げが生じる。そこで、写真3、4に示すように2枚の金属プレート(SUS304 長さ350mm、幅44mm、厚さ3.8mm)をC.C.AD. ジョイントを用いて連結し、吊荷重が直接継手にかかるようにした。

- 2) C.C.AD. ジョイントを締結した片側のプレートを万力に水平に固定。
- 3) 他方のプレートをストッパーに接触させ、水平となるようにストッパーをダイヤル式制御板に固定する。この時、ストッパー固定ネジはトルクドライバ(ヘックスビット2.5mm)を用いて、設定された締付けトルクで締結する。(使用ドライバ:(株)東日製作所製RTD500CN)
- 4) 回転中心の締付けネジを緩め、ストッパーのみで荷重を受ける状態とする。
- 5) ダイヤルゲージを吊荷重側のプレート100mmの位置にセットし変位量を読む。

6) プレートの200mm位置に錘を吊りダイヤルゲージの値を読む。

7) 荷重が大きい時にはストッパー先端に金属プレートが食い込むため、変位量が一定値となるまで、若干の時間を要する。そこで30秒間、変位量が一定となったとき、滑りがないと判断した。

3. 試験結果

3.1 足前方制動継手

試験を行った、足前方制動ストッパーを組んだC.C.AD. ジョイントを写真5に示す。



写真5 足前方制動C.C.AD. ジョイント

錘による回転モーメントと変位量の関係を表1に示す。固定ネジの締付けトルクが250、300cN・mどちらの場合も回転モーメントが980cN・mのときに、ストッパーに滑りを生じた。ストッパー中心半径(16.75mm)で換算して、約600Nの荷重がストッパー先端にかかったときに、滑りを生じたと推察される。

表1 前方制動継手試験結果

回転モーメント [cN・m]	締付トルク 250 [cN・m]	締付トルク 300 [cN・m]
	変位量 [mm]	変位量 [mm]
0	0.00	0
196	0.28	0.25
392	0.68	0.58
588	0.99	0.91
784	1.54	1.3
980	×	×

3.2 足後方制御継手

試験を行った、足後方制動ストッパーを組んだC.C.AD. ジョイントを写真6に示す。

前方制動継手と同様に試験結果を表2に示す。回転モーメントが1960cN・mまでは、滑りは認められなかった。



写真6 足後方制動 C.C. AD. ジョイント

表2 後方制動継手試験結果

	締付けトルク 250[cN・m]
回転モーメント [cN・m]	変位量[mm]
0	0.00
196	0.30
392	0.60
588	0.86
784	1.13
980	1.39
1176	1.68
1372	1.99
1568	2.31
1764	2.66
1960	3.39
2156	×

しかし、モーメントが2156cN・mでは、ダイヤルゲージの変位量が安定しなかった。しかし、ストッパーの位置ずれはなく、ストッパーが制御板と垂直方向に変形したためと推察された。従って、後方制動継手では、

ストッパー先端で約1200Nの荷重までは滑りを生じないが、約1300Nの荷重では変形を生じると推察される。

4. まとめ

プラスチック装具継手にかかる荷重やモーメントについての試験規格や試験結果などの文献を見つけることができなかった。そのため、義肢補装具等完成用部品の指定申請を行うに際し、工学的評価として臨床での使用状態を考慮した独自の試験方法を行った。臨床現場でC.C. AD. ジョイントを試験的に使用したケースでは、制御角度が維持できないという事例はなく、実験結果が一定の目安になると考える。今回の試験結果をもとに、厚生労働省への完成部品として指定申請を行っており、試験方法やその数値が満足できるものかどうかは、その結果を待っている段階である。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS T0111 義肢-義足の構造強度試験
- 2) 日本工業規格 JIS T9212 義足足部・足継手
- 3) 日本工業規格 JIS T9214 金属製下肢装具用足継手
- 4) 日本工業規格 JIS T9216 金属製下肢装具用膝継手
- 5) 角、愛媛医学 Vol. 5 No. 4 (1986)677-695
- 6) 日野他、第16回日本義肢装具学会学術大会講演集 Vol. 16(2000)144-145

特殊機械部品（カム）の試作加工 カム製品における設計・加工・検査工程の構築

山本 浩 澤田勝一* 進木加代子*

*Trial Production of Special Machine Parts (Cam)
Process Development of Design, Machining and inspection for Cam Production*

Hiroshi YAMAMOTO Katsuichi SAWADA Kayoko SINNOKI

特殊機械部品としてカムを取り上げ、設計・加工・検査といった一連の生産プロセスの基礎を確立した。対象としたカムは比較的形状が簡単で、企業が取り組みやすい回転板カムと円筒カムとした。設計と加工データはCAD/CAMを利用し、加工はマシニングセンタで行った。また、検査には三次元測定装置を用いた。

1. まえがき

カム加工産業は、専門にカムを扱う企業数が全国に20数社しかない特殊な産業である。この産業市場は、数百億円余とも言われており、大企業の参入しにくい市場規模であり、中小企業が十分受け持っている分野である。よって、カムを試作することにより、設計から加工・検査といった生産プロセスの基礎を構築し、県内企業に新たな加工産業として創出することを目的として研究を実施した。

2. 実験内容

2.1 実験装置

マシニングセンタ(グライディング仕様YASDAYBM640)
円テーブル(津田駒工業(株)RNCM-251LS)
カム設計支援ツール(テクファージャパン(株))
ME10(Hewlett-Packard)
三次元測定装置(ミットヨ Bright Apex A1220)
タッチプローブ(PH 9 TP200)
倣いプローブ(MPP 4)

2.2 実験方法

2.2.1 カムの設計技術

カム設計に関する理論¹⁾は、古くから確立されており、この理論を用いて設計に取り組んだ。カム本体の形状は、比較的簡単で、企業が取り組みやすい回

転板カムと円筒カムを対象とした。使われるカムの機構とタイミング線図をカム設計支援ツールに入力し、カムの輪郭形状を設計した。作動端の要素は、直動、揺動、ラジアン、タンジェント、サイン、リンク型が設計でき、またカム曲線は、変形正弦、変形台形、変形等速といった確立されている曲線に対して設計が可能である。設計した板カムの機構を図1に示す。

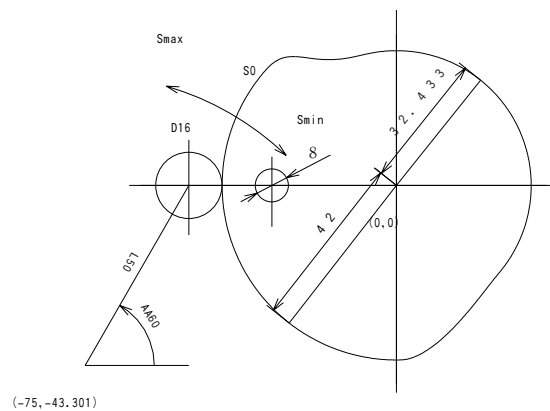
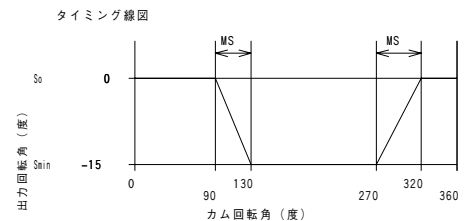


図1 板カムの機構図

2.2.2 カムの加工

カムを設計した形状データからCAD/CAMによりNCデータを作成した。加工機械の動きをできるだけ少

なくするため、加工は、板カムの場合、写真1に示すように円テーブル（C軸）を回転させ、加工機は、直線1軸（X軸）のみの動きとした。工具はフォロア径と同じ16mmのエンドミル（4枚刃）を使用し、被削材はS45Cを用いた。切削条件は、V30m/min、F120mm/ninで仕上げ加工を行った。

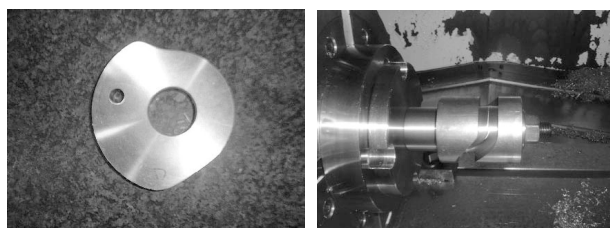


板カム

円筒カム

写真1 加工方法

また、円筒カムの場合、写真1に示すように円テーブル（A軸）を回転させ、加工機は、直線1軸（X軸）のみの動きとした。切削条件は板カムと同様とした。試作したカムを写真2に示す。



板カム

円筒カム

写真2 試作したカム形状

2. 2. 3 加工精度の検査

加工精度の測定は、3次元測定装置を使用し、設計データとの比較照合を行った。測定プローブは、タッチプローブと倣いプローブ（写真3）の2種類を用いた。

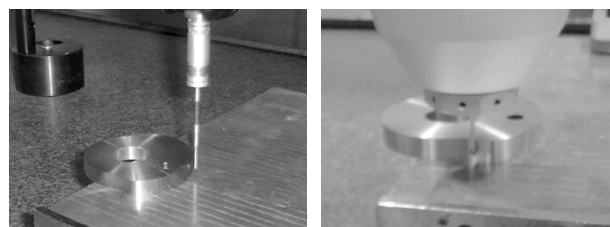


写真3 三次元測定装置による形状測定(板カム)

測定手法を以下に示す。

- ① 手動で仮の座標系を設定する。
- ② 手動の誤差をなくするため CNC 制御
基準平面の設定（XY 平面）で①を再設定する。
基準原点の原点設定（XY 原点）
基準軸の設定（X 軸）

③ 測定開始（CNC 制御）

倣いプローブの場合は、プローブ自体にXYZの座標を持っているため、当たった輪郭の法線方向にプローブが移動する。よって常に法線方向のデータが測定できる。

タッチプローブの場合は、点測定であるため数点前の測定値から輪郭の法線を計算させ常に法線方向から測定するようする。

④ 測定データ処理

カムの測定で最も重要な要素であり、CAD / CAM から得られる輪郭の設計データから照合する。例えば、分かりやすく説明すると図2のように設計データと計測データがずれている場合を考えると、CAD / CAM による設計データは、NC プログラムのもととなるデータであるため絶対的な数値である。しかし計測データは、加工機から取り外されたことにより、何らかの軸設定の誤差が生じる。よって設計データを基にして、軸の回転と原点の移動を行わなければ正確な測定データは得られない。移動の方法は、両者の誤差が小さくなるように最小2乗法計算によって最適な状態に重ね合わせ、移動させる。

設計データとの照合は、0.5度ピッチの720点について行った。その結果を表1に示す。

表1 設計データとの照合結果（板カム）

単位(μm)

偏差	倣いプローブ	タッチプローブ
最大	5	4.5
最小	2	4.0
幅	7	8.5

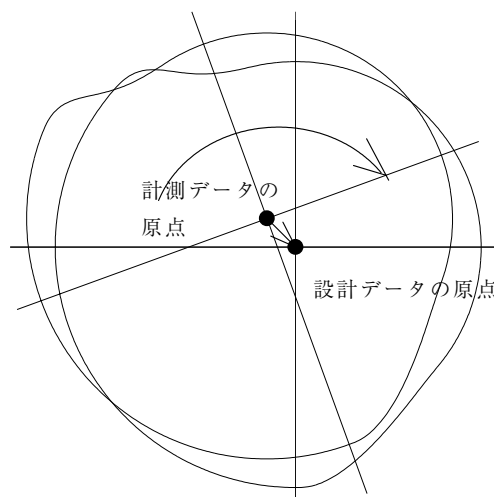


図2 測定座標系の移動

両者とも測定機のもつ誤差を考慮すると、ほぼ同じ結果が得られた。データ処理を含む測定時間は、同じ測定条件で、倣いプローブの10分に対し、タッチプローブでは、1時間を要した。

検査結果として、任意の定角度ピッチで測定データをXY座標、極座標にて印字させるとともに、設計データとの比較照合を行い設計データごとの偏差を印字させる方法にした。また、検査結果が一目で分かるようにプロッタで図形として出力させることにした。

円筒カムの検査も同様の手法を用いて行った。測定プローブは、倣いプローブ(写真4)を用いた。測定したカムは、円筒の端面がカム形状になったものにした。測定結果を図3に示す。図3では、設計値に対する形状誤差を100倍にして表しており、その誤差は幅でドウエルの部分で7 μ m、カム曲線の部分で20 μ mとなった。

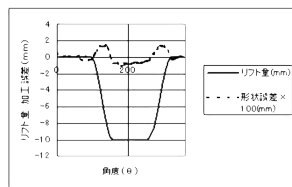


写真4 円筒カムの測定 図3 測定結果(円筒カム)

また、円筒カムでは端面のみがカムの場合は、検査ができるが、溝状になっているカムは、三次元測定装置では検査ができなかった。しかし、検査する手段としては、三次元測定機に円テーブルを取り付ける方法が考えられる。

2.3 カム設計・加工・検査工程

2.3.1 カム設計

カムの設計に関しては、カムの発注図面より、以下に挙げる設計データをCAD/CAMに入力することによりカムの輪郭データを得る。

- ・カムの回転方向

- ・作動端の種類
- ・フォロアの直径
- ・フォロアの初期位置
- ・リンクの長さ
- ・揺動中心
- ・タイミング線図
(角度、リフト量、カム曲線の種類)

得られた輪郭データを基に圧力角、曲率半径の確認を行いNCデータへの変換を行う。

2.3.2 加工・検査

図4に示すように設計データより得られたNCデータより粗加工を行い、要求される熱処理を行う。

次に仕上げ加工を行い、三次元測定機で、輪郭の測定を行い、設計データとの照合を行う。

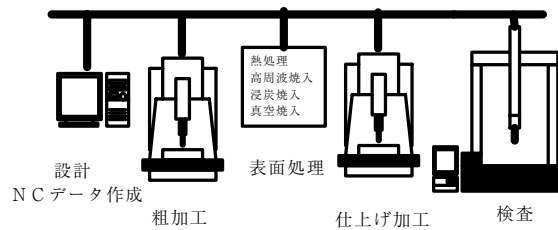


図4 加工・検査工程

3.まとめ

特殊機械部品の試作加工としてカムを対象に取り上げ、生産に関する研究を実施した。設計は、CAD/CAMにより行い、加工は、マシニングセンタ、検査は、三次元測定装置を用いた。その結果、板カム、円筒カム製品に関して、設計・加工・検査といった一連の生産プロセスの基礎を確立することができた。今後の取り組みとして、共役カム、ローラギアカムといった、より付加価値の高い製品に応用し、県内企業へ設計・加工・検査方法の普及を図る。

参考文献

- 1) 牧野洋・自動機械機構学・日刊工業新聞社

大型構造物を対象とした低歪み溶接技術の開発 (第1報)

南 典明 本川高男 細川博英*

Development of the Low-strain Welding Technology for Large-sized Steel Structures (Part 1)

Noriaki MINAMI Takao HONGAWA Hirohide HOSOKAWA*

受注生産品である大型鋼構造物の溶接自動化は、中小企業では殆ど行われていない。今後ますます深刻化する溶接作業不足の問題に対処するため、本研究では県内企業製品の大型部品を一例として取り上げ、その溶接自動化の可能性を検討した。具体的には、自動化のネックになるフレア開先継手の無予熱施工を検討した結果、無欠陥溶接を可能にする溶接条件およびルートギャップの限界を把握でき、溶接自動化が可能であることを明らかにした。

1. はじめに

大型鋼構造物の溶接は、現状では技能者によって長時間かけて手作業で行われることが多いが、過酷な作業のため、若者の定着率が低く、熟練技能者の高齢化や技能者不足が深刻化している¹⁾。これに伴い、重厚長大の業界では、コスト競争力低下、品質低下の問題が表面化し始めている。県内企業が国内トップシェアを有する鋼矢板圧入機や小型船用クレーン等の土木建設機械業界、また、建築鉄骨等の建築関連業界では、特に価格競争が熾烈になっており、これ以上コスト競争力が低下すると、危険な状態に陥る恐れがあるため、今、ロボット溶接あるいは自動溶接専用機の導入が急務となっている。

そこで、本研究では、平成11年度より、鋼矢板圧入機の部品メーカーと共同で、同機の大型部品の溶接自動化を検討しており、SY27マスト(部品名)の無予熱溶接での施工条件、欠陥の防止法等について検討し、溶接自動化のための知見を得た。

2. 実験方法

2.1 実験装置

本実験に使用した溶接ロボットシステムを図1に、その仕様概要を表1に示す。



図1 溶接ロボットシステム

表1 装置概要

溶接ロボット	品名	コマツ RAL06-II	
	軸数	6	
	タイプ	天吊形	
補正機能	サーチセンサ	溶接開始点の検出	
	アークセンサ	溶接線のぬい	
治具装置	品名	垣内スケットロボ	
	軸	ポジショナー3軸 (回転、旋回、上昇) ロボット走行軸1軸	
	最大積載量	3,000kg	
溶接機	品名	ダイヘン CPV600(S2)	
	定格出力	600A、50V	
	トーチ冷却	水冷式	
	使用ワイヤ	神鋼 MG-1、1.4mm	
	使用ガス	CO ₂	

2. 2 溶接継手形状

SY27 マストの溶接自動化を検討する上でネックになるのは、図2に模式図を示すフレア溶接継手である。フレア継手は狭開先であり、かつ対象部材が極厚であるため、溶接割れを起こしやすく、難易度が最も高い。そこで、本研究ではこのフレア継手を対象とし、技術的に克服すべき事項として、また、生産性向上のために、ルート割れ防止および健全溶接とルートギャップの関係について検討した。

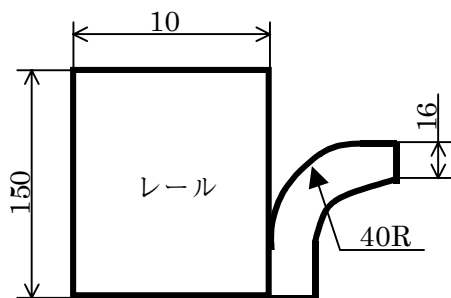


図2 フレア溶接継手

2. 3 溶接条件

炭酸ガスアーク半自動溶接では、厚物の継手施工の場合、溶接入熱量は通常17kJ/cm程度である。本実験では、これを基本とし、生産性をも考慮して、図2のフレア継手を能率的に施工する溶接条件の検討を行った。

3. 結果および考察

3. 1 初層ルート割れの防止策

3. 1. 1 S35C-SM490A の材料組合せ

レール材-曲げ板の材料組合せは、当初、実際の製品の組合せである S35C-SM490A とした。狭開先の場合、特に初層では溶接アークで溶融した溶接金属により、アーク熱集中が阻害され、溶込み不良を起こしやすい。そこで、初層の溶接入熱量は、ある程度低く抑える必要があり、10.3kJ/cm(260A、26.5V)で溶接を行った。

図3に溶接部の断面マクロ組織を示す。初層レール材側溶接ルート部に割れが見られた。この割れは、溶接始端から終端まで、全長にわたっていた。なお、割れは初層で止まっており、2~4層(仕上げ層)は健全であった。割れの原因としては、入熱量不足によるルート部の焼入れ硬化と拡散性水素の放出不足が考えられた。そこで、初層の溶接入熱量を12.6kJ/cm、さらに17kJ/cmと上げた結果、溶込みは問題なかったが、ルート割れを防止することはできなかった。

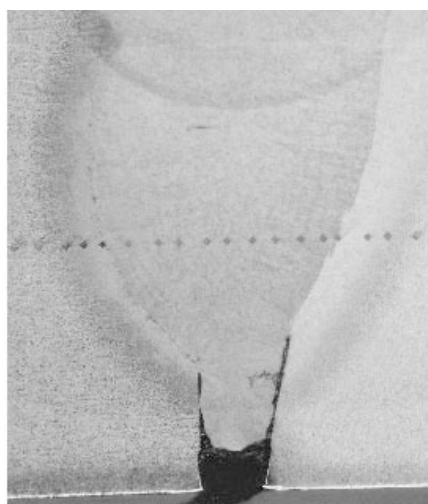


図3 断面マクロ組織(S35C-SM490A)

3. 1. 2 SM490A-SM490A の材料組合せ

前項の結果を受け、S35C-SM490Aの材料組合せでは無予熱溶接は無理と判断し、レール材を焼入れ硬化の危険が少ないSM490Aに替え、SM490A-SM490Aの材料組合せで同様の検討を行った。

図4に溶接部の断面マクロ組織を示す。初層の溶接入熱量は12.6kJ/cmであるが、ルート割れは見られない。17kJ/cmでもルート割れは見られず、溶接入熱量にかかわらず、初層ルート割れを防止できた。

図5に溶接部の硬度分布測定結果を示す。レール材がSM490Aの場合、S35Cに比べ、炭素量が約半分であるため、レール材側ボンド部(ルート部)の焼入れ硬化はHVで80程度低く抑えられ、ルート割れが起らず無予熱溶接が可能になる²⁾。

また、この実験を通して表2に示す最適溶接条件を得た。

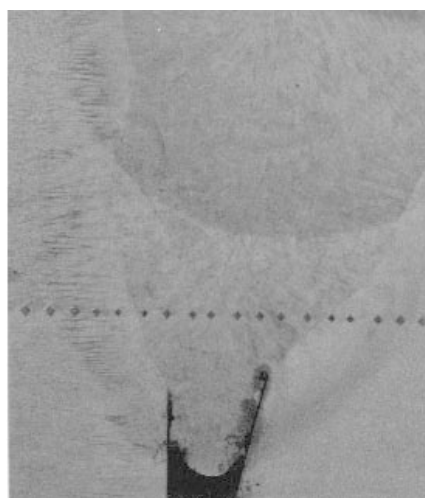
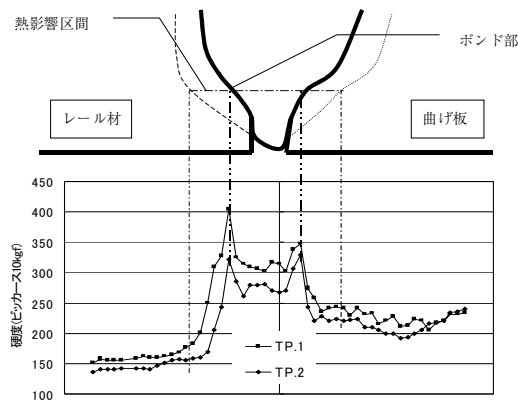


図4 断面マクロ組織(SM490A-SM490A)



TP.1:S35C-SM490A, TP.2:SM490A-SM490A

図 5 硬度分布測定結果

表 2 最適溶接条件(フレア開先継手)

層 No.	1	2	3	4
電 流 (A)	320	300	360	360
電 圧 (V)	35.5	35	40	40
溶接速度 (cm/min)	40	40	35	35
溶接入熱量 (kJ/cm)	17.0	15.8	24.7	24.7
ウィービング幅 (mm)	1	3	5	11

3. 2 溶接部に及ぼすルートギャップの影響

曲げ板の精度管理が現状では十分でないため、フレア継手ではルートギャップができることが多い。熟練溶接業者であれば、多少ルートギャップがあっても、卓越した技量で溶落ち等の溶接欠陥を防ぐことが可能と思われるが、自動溶接システムでは、性能的に難しい。溶落ちは前述のルート割れ同様、著しい応力集中部になる重大欠陥であり、また、生産性の面からも問題になると考えられる。

図6にルートギャップを0~2mmとした溶接継手の断面マクロ組織を示す。ルートギャップが0のTP.Aおよび1mmのTP.Bでは健全な溶接ができている。

(TP.A:ルートギャップ0、TP.B:ルートギャップ1mm、TP.C:ルートギャップ2mm)

しかしながら、ルートギャップ2mmのTP.Cは、溶落ちが著しく、また、それに伴い層数が5層と0、1mmに比べ1層増やす必要が生じている。これより、ルートギャップは1mm以内に抑える必要があることが明らかとなり、また、この結果を基に曲げ板の加工精度基準を定めることで、生産性が向上できることがわかった。

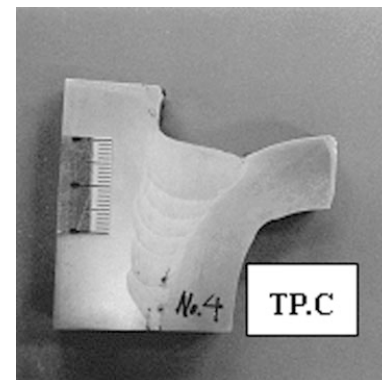
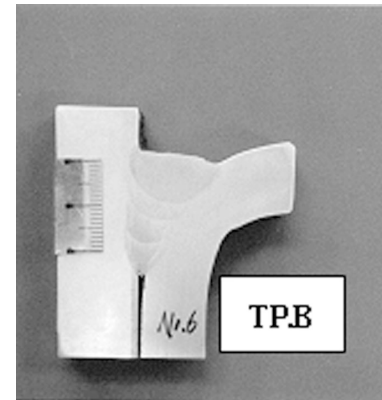
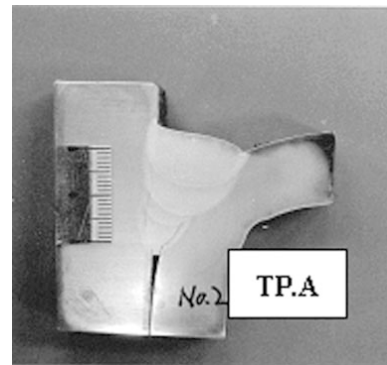


図 6 フレア溶接部マクロ組織

4. まとめ

鋼矢板圧入機の部品メーカーと共同で、同機の大型部品の溶接自動化を無予熱で検討した結果、

- 1) レール材がS35Cの場合、フレア継手のレール材側初層ルート部に、溶接入熱にかかわらず割れが発生したが、レール材をSM490Aに替えることで、初層ルート部の硬化が抑制され、割れを防止できた。
- 2) 溶接歪みの低減について、今後更なる条件検討を要するものの、フレア継手を欠陥なしに溶接するための最適溶接条件は把握できた。
- 3) 曲げ板の精度不足に起因するルートギャップは

1 mm以下であれば、健全な溶接が可能であることがわかり、曲げ板の加工精度基準を定めるためのデータが得られた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜った高知大学地域共同研究センター 助教授 内田 昌克

氏に深謝致します。

参考文献

- 1) 細川博英：平成 11 年度高知県技術パイオニア養成事業 ORT 研修研究報告書、(2000)11-19
- 2) 細川博英他：第 6 回四国地区材料関連学協会支部・研究会連合講演会講演概要集、(2001) 1 - 2

ジェットモールディング法による機能性皮膜の形成

南 典明 保科公彦 右田実雄* 楠木孝章*

Study on Ceramic Coatings by Jet-molding Method

Noriaki MINAMI Kimihiko HOSHINA Jitsuo MIGITA* Takaaki KUSUKI*

県内企業製品の高機能化、高付加価値化を目的として、新しい成膜手法であるジェットモールディング法(以下JM法と略す)を用いて、室温プロセスでセラミックス皮膜を作成し、その特性を評価した。その結果、PZT皮膜は、焼結法よりはるかに低い873Kで熱処理することにより、実用化に繋がるレベルの圧電性が認められた。また、アルミナ皮膜は、耐摩耗性に優れ、産業用磁気ヘッドの読み取り面の耐久性向上にきわめて有効であることが明らかになった。

1. はじめに

JM法とは、ガスデポジション法、超微粒子ビーム法等いろいろの名称で呼ばれる1980年頃に開発された成膜法である。同法では長年、基板を高温に予熱して、金属成膜の研究が行われており、緻密なセラミック成膜は不可能と考えられてきたが、1996年に産業技術総合研究所(旧工業技術院機械技術研究所)が世界で初めてセラミック材料の室温成膜に成功してからは、セラミック成膜の成膜メカニズム解明と大手企業による種々のセラミック皮膜のアプリケーション開発競争が並行して繰り返されている。サブミクロンオーダーのセラミックス超微粒子を搬送ガスにより無予熱のワークに衝突させ、厚さ数 μm ~数百 μm の緻密な皮膜を短時間で作製できることが大きな特徴である。室温プロセスであるため他の熱プロセスとは異なり、原料粉の機能性を損なわずに良質な皮膜の形成が期待でき、また、熱ダメージに極めて弱いワークに対して成膜可能なため、種々のアプリケーションが期待できる。

そこで、本研究では、県内企業製品の高機能化、高付加価値化を目的として、JM法によりPZT(チタン酸ジルコン酸鉛)およびアルミナ皮膜を作成し、皮膜の圧電機能性、耐摩耗性について詳細に検討して、実用に繋がるレベルの結果を得た。

2. 実験方法

2.1 装置構成と成膜方法

図1にJM成膜装置の概要を示す。振騰容器に入れたセラミック超微粒子を、Heガス導入と振動付与によりエアロゾル化し、真空ポンプにより減圧された成膜チャンバー内にHeガスで搬送、スリット状のノズルを通して、1軸往復移動している基板(ワーク)に向けて噴射し、皮膜を作成した。

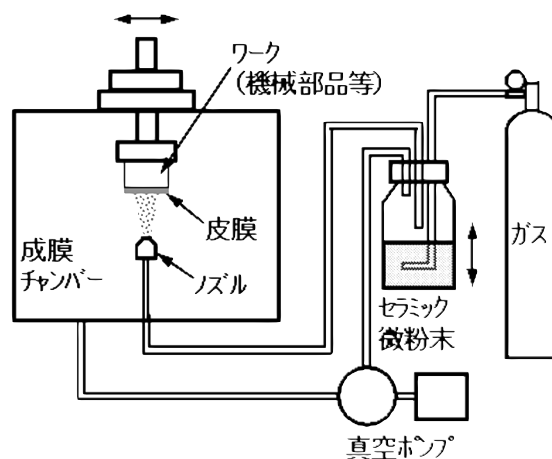


図1 成膜装置概要

2.2 実験条件

表1に成膜条件を示す。基板(ワーク)の予熱は行わず、室温成膜とした。

PZT皮膜の熱処理(アニーリング)については、炉中で773Kおよび873Kに加熱、1時間保持した後、炉冷した。

表1 成膜条件

原料粉 (超微粒子)	PZT (0.20 μm) Al ₂ O ₃ (0.16 μm)	
チャンパー内圧力 (Pa)	成膜前	2 ~ 3
	成膜中	160 ~ 200
ガス流量 (l/min)	5	
ノズル (mm \cdot mm)	5 \times 0.6, 10 \times 0.6	
基板(ワーク)	PZT	Si, SUS304, パーマロイ, 洋白, 真鍮, アルミニウム, ソーダガラス, 磁気ヘッド
	Al ₂ O ₃	
基板移動速度 (mm/sec)	10 ~ 15	
膜厚 (μm)	PZT	10 ~ 20
	Al ₂ O ₃	2 ~ 4

2.3 皮膜の評価方法

PZT皮膜の評価は、外観マクロ観察、JIS H 8666 (セラミック溶射皮膜試験方法)に準じた密着性評価を行うとともに、結晶構造および圧電性の検討により行った。

アルミナ皮膜の評価は、外観マクロ観察および上述の密着性評価により行った。また、読み取り面(接触面)にアルミナをコーティングした磁気ヘッドの耐摩耗性については、図2に示す磁気ヘッド摩耗試験装置を用い、航空券見本(磁気記録部長さ203.5mm)を、加圧250g、摺動速度1 m/secの条件で通して評価した。

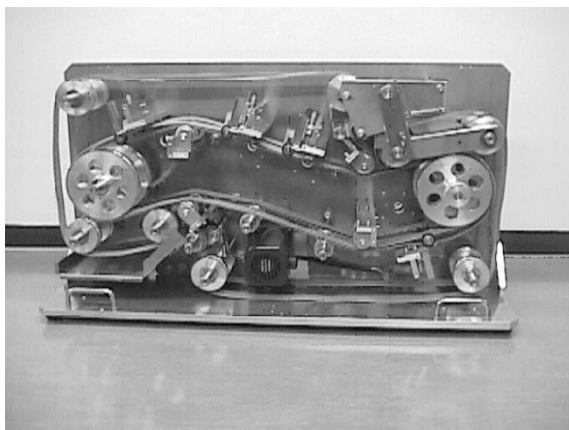


図2 磁気ヘッド摩耗試験装置

3. 結果および考察

3.1 PZT皮膜とその特性

図3は、Si基板上に作成したPZT皮膜の一例を示す。膜厚は20 μm であるが、剥離、割れのない緻密な皮膜になっている。

膜の密着強度は、接着剤と引張治具との間で破断したため正確には定量できていないが、20MPa以上であった。

これらの結果より、膜は強固でバルク状になっていると言え、PZT超微粒子の運動エネルギーが基板に衝突した際に熱エネルギーに変換されるということだけでは、成膜のメカニズムは説明できないと思われる。

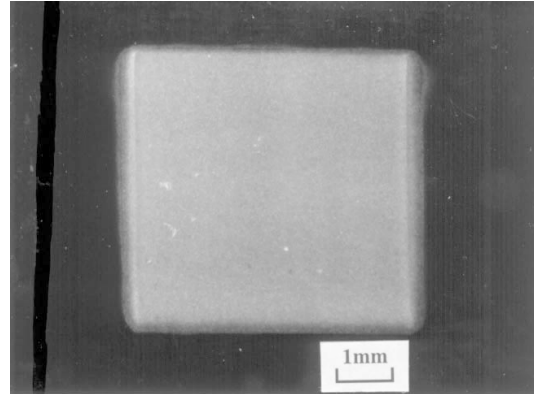


図3 PZT皮膜の外観マクロ写真

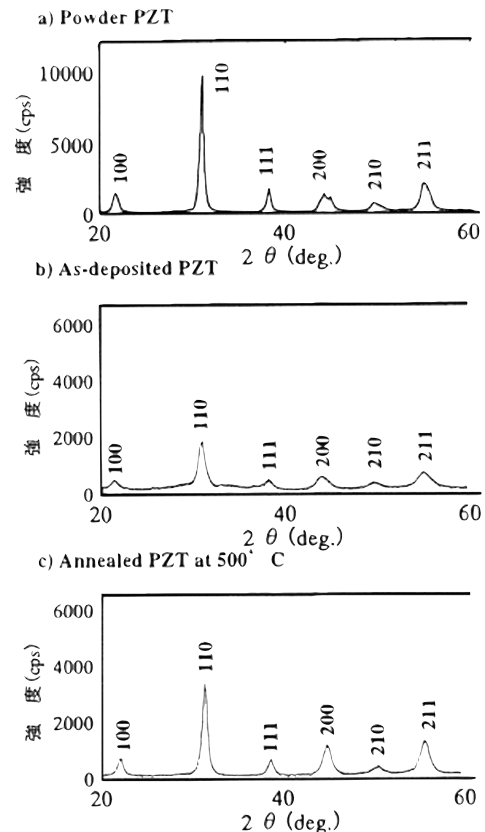


図4 PZT超微粒子と皮膜のX線回折パターン

図4は、皮膜および原料粉のX線回折結果を示す。室温成膜した皮膜は、原料粉の構造を維持していたが、

回折ピークは、原料粉に比べブロードであり、結晶子サイズが小さくなっているか、不均一なひずみが入っている可能性が高いと思われる。しかしながら、773K以上で熱処理すると、回折ピークはシャープになり、結晶性は向上した。

一方、室温成膜した皮膜には、強誘電性が見られたが、バルク材料に比べ、残留分極(Pr)は $4.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とかなり低く、抗電場(Ec)も $103\text{kV}/\text{cm}$ とかなり高く、圧電性は低かった。しかしながら、873K、1hの熱処理を行えば、残留分極(Pr)は $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電場(Ec)も $40\text{kV}/\text{cm}$ と大幅に改善され¹⁾、圧電性が向上することがわかった。

3. 2 アルミナ皮膜の磁気ヘッドへの応用

3. 2. 1 アルミナ皮膜の密着性

洋白、パーマロイおよびソーダガラス上の膜の密着強度は、前述と同様、接着剤と引張治具との間で破断したため正確には定量できていないが、20MPa以上であり、アプリケーションである磁気ヘッドコーティングの実用に供する強度を達成できたと考えられる。しかしながら、真鍮およびアルミニウム上の膜の密着強度は10MPa未満であり、今後更なる成膜条件の検討を要する。

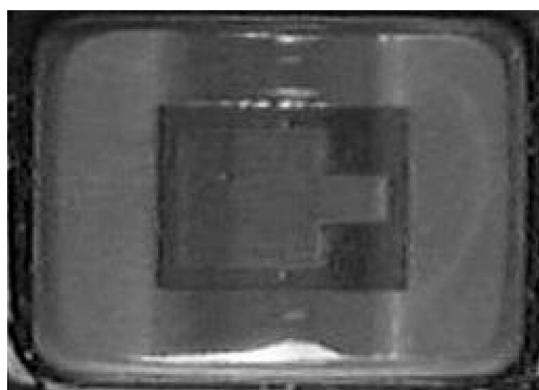


図5 摩耗試験終了後の磁気ヘッド

3. 2. 2 コーティング磁気ヘッドの耐摩耗性

図5は、摩耗試験(摺動回数200万回)終了後のアルミナコーティング磁気ヘッド(膜厚仕様 $2 \mu\text{m}$)の外観を示す。磁気ヘッドは200万回の摺動によって肩部(端部)は最大 $10 \mu\text{m}$ 摩耗し、膜がなくなっていたが、読み取り部はほとんど摩耗していない(摩耗量 $1 \mu\text{m}$ 以下)。

磁気ヘッドの表面改質技術は、読み取り部のコーティングが200万回の摺動に耐え、読み取りのための磁性材料が保護されることが実用レベルとされており、現状では皆無と言っても過言ではない。今回の結果はこのレベルにあり、今後、客先の実機を使つてのフィールドテストに入れる可能性が得られた。

4. まとめ

県内企業製品の高付加価値化を目的として、JM法によるセラミックスの室温成膜を検討した結果、

- 1) 多くの金属あるいはガラス基板上に、実用に供するレベルの密着強度(20MPa以上)でPZTおよびアルミナ皮膜が作成できた。
- 2) 室温成膜のPZT皮膜は、873K、1hの熱処理により、残留分極(Pr)および抗電場(Ec)が大幅に改善され、圧電性が向上することがわかった。
- 3) 産業用磁気ヘッドのアルミナコーティングの耐摩耗性は、実用レベルを達成し、今後実機テストが期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜った独立行政法人 産業技術総合研究所 機械システム部門 プロセスメカニズムグループ長 明渡 純氏に深謝致します。

参考文献

- 1) 明渡 純：応用物理、68(1)、(1999)44-47

粒体噴流化式身体洗浄装置の開発

本川高男 横川明* 山崎敬一* 光森琢真* 山中義也** 松村次展**

Development of Human-Body Cleaner with Plastic Grains carried with Air Jet Stream

*Takao HONGAWA, Akira YOKOGAWA, Keiiti YAMASAKI, Takuma MITUMORI,
Yoshinari YAMANAKA, Tuginori MATUMURA*

入浴介護の労力低減を図るためには、入浴工程の中の洗浄の自動化が不可欠となる。

我々は空気噴流と共に粒体を体に吹き付け、粒体の衝撃及び皮膚との摩擦によって洗浄を行う新しい入浴装置を開発している。ここでは、二次元空気噴流の速度分布と粒体の分布を調べて、通気性の膜に脂肪を塗布したもので洗浄効果を調べて良い結果を得た。また、広範囲かつ均一な洗浄を行うために二次元噴流を制御噴流で揺動させる方法の開発を行い、さらに、弾力性のある粒体を用いた試作入浴装置による官能評価試験の結果、本方式による洗浄方法は好評を得た。

図1のような、入浴装置の開発に当たり、スリット幅10mm×150mmの実験模型を用いて、直径6mmのポリスチレン球を質量流量比1.33の割合で空気噴流に混入させて、粒体分布を調べた。その結果、図2のように中央付近の密度が小さく周辺で高くなる分布となった。またバターを人工垢と見たた洗浄実験で洗浄率は粒体が多く当たる場所程高く、粒体分布との相関が見られた。そして、5分間の洗浄において十分な洗浄力がある事を確認できた¹⁾。

次に、噴流の周囲が壁面である本装置ではコアンダ効果により噴流は壁面に付着して均一な洗浄が出来なくなる。そのため、二次元噴流の両側に制御ノズルを配置させて、壁面噴流となった噴流の外側ノズルから主噴流と平行に制御噴流を流す事で主噴流を揺動させる事ができた。この揺動噴流による洗浄結果は図3に示す通り、広範囲に均一な洗浄が可能となった²⁾。

この様に、本方式の洗浄方法においても十分な洗浄力、均一な洗浄が可能である事が判明した。次に、入浴対象者が高齢者である事を考慮して、弾力性のあるゲル球で洗浄力を評価する事とした。その結果、質量流量比0.68の少ない量でも、ポリスチレン球よりも良い洗浄結果を得た。これは衝突によりゲル球が大きく変形する事で接触面が増大するために洗浄率の向上につながるものと考えられる。

そして、試作機による入浴試験では通常の浴槽入浴と比べて、保温効果が高い事が判明し、また入浴工程

を5段階で官能評価した結果、平均3.7と良い結果が得られた³⁾。

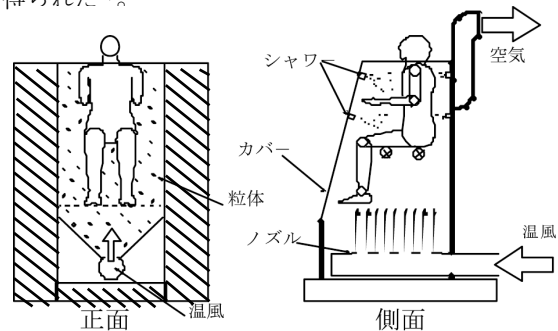


図1 入浴装置概要

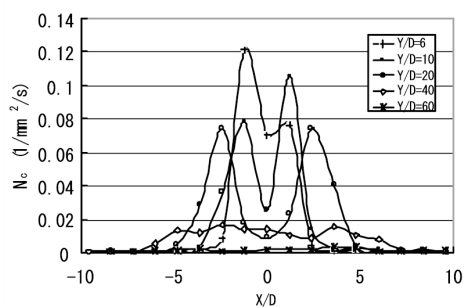


図2 粒体の分布

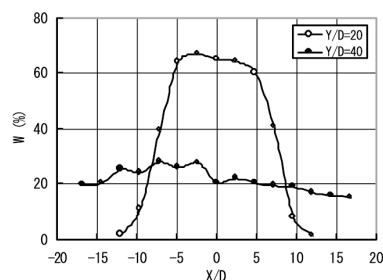


図3 揺動噴流による洗浄率

* 高知工科大学
** 兼松エンジニアリング(株)
参考文献

1) 設計工学 Vol.36, No. 4 (2001) 164-170
2) 噴流工学 Vol.18, No. 1 (2001) 9-15
3) 噴流工学 Vol.18, No. 1 (2001) 16-22

Web コンテンツの分類による分散プロキシシステムの開発

今西孝也 川北浩久*

*The distributed proxy system
by the classification of Web contents*

*Koya IMANISHI Hirohisa KAWAKITA**

県内の企業でもイントラネットからインターネットへ接続しアクセスが頻繁に行われるようになった。より快適に利用するためにはトラフィックを軽減し効率的にWebコンテンツへアクセスする必要がある。Webサーバアクセスによるトラフィックを軽減するための方法として、プロキシサーバでの運用が利用されている。今回の研究ではプロキシサーバの負荷を分散させる自動プロキシ設定(Automatic Proxy Configuration)を使用し、URLの識別子によるプロキシの選択を行う単純で効果的なプロキシ分散方式を提案した。

1. まえがき

近年、インターネットエクスプローラやネットスケープに代表されるインターネットブラウザ技術の進歩とインターネット・イントラネットの発展により、膨大な量のリソースがやり取りされるようになった。なかでも、Webサーバに登録されたコンテンツを取得するためのトラフィックの増加は著しく、今日のインターネット・イントラネット通信の大部分を占めている。

Webサーバアクセスによるトラフィックを軽減するための方法として、プロキシサーバでのコンテンツのキャッシュ化の運用が利用されている。高知県工業技術センター(以下工技センター)においても、インターネット接続の回線容量が制限されているため、Squidをプロキシキャッシュサーバとして運用を行っている。しかし、ユーザ数の増加とともにプロキシサーバにかかる負荷とネットワークのトラフィック量が高くなってきている。

プロキシサーバを利用する場合、コンテンツの内容によりキャッシュの利用内容が異なる。つまり、ニュースや天気予報などのコンテンツは頻繁に内容が更新されるため、プロキシキャッシュはあまり利用できない。一方、会社概要や地域案内などのあまり更新されないコンテンツはプロキシキャッシュの利用が効果的である。Webサーバへのアクセスは、アクセス対象のコンテンツの更新間隔がプロキシキャッシュの利用に影響を与える。

ここではWebサーバアクセスのキャッシュを有効に利用するプロキシサーバの構成方式を提案し、検証を行った。

2. プロキシサーバ

プロキシサーバは多数のクライアントからのコンテンツ参照を中継する目的で開発されたものである。そのプロキシサーバは複数のクライアントから同一コンテンツへの参照要求が生じる可能性があり、同一の参照要求に対しては、目的のWebコンテンツを1回だけ参照し、得られたコンテンツは要求を行った複数のクライアントに対して個々に送られている。一度参照したコンテンツはディスクやメモリなどにキャッシュとして蓄積し、重複した参照要求に対しWebサーバにアクセスせずディスクやメモリなどに蓄積したキャッシュデータを利用している。

このキャッシュ機能により、同一のWebサーバに対するアクセスは減少し、また一度得たデータを再利用できるのでクライアントのコンテンツ参照の即時性にも貢献できることから、以下においてメリットがある。

- ・インターネット接続回線のトラフィックの減少
- ・クライアントへの応答速度の向上

プロキシサーバを介したコンテンツの参照とプロキシサーバを介しない直接接続の方式を図1直接接続によるWebアクセスと、図2プロキシサーバ利用によるWebアクセスに示す。

図1のように、プロキシサーバを介さないブラウザとWebサーバ間の通信は1対1で行われる。

*企画情報室



図1 直接接続による Web アクセス

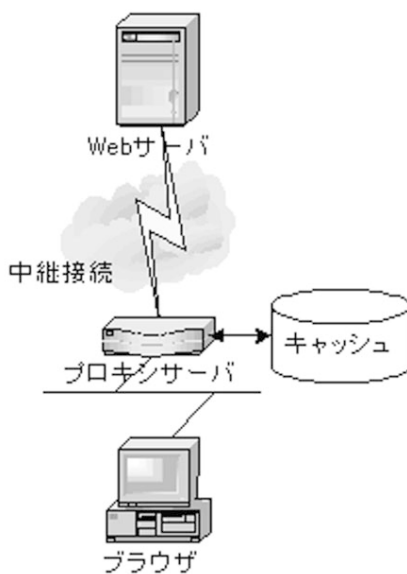


図2 プロキシサーバ利用による Web アクセス

これに対しプロキシサーバが介在する Web アクセスにおいては、ブラウザはプロキシサーバ に対してコンテンツ要求を行い、その要求を再度 Web サーバに送信する方式で通信が行われる。

(図2 プロキシサーバ利用による Web アクセス)

ブラウザから Web サーバに対して行われる要求に対するコンテンツをプロキシサーバがキャッシュして (持って) いない場合、プロキシサーバが Web サーバに対してコンテンツの要求を行う。プロキシサーバは Web サーバからコンテンツを受け取ると、ブラウザに対してコンテンツを送信するとともに、プロキシサーバのディスクやメモリ上にそのコンテンツを蓄積する。

対応するコンテンツをプロキシサーバがキャッシュして (持って) いる場合には、プロキシサーバは Web サーバのコンテンツを参照することなしに、キャッ

シュされているコンテンツをクライアントに送信する。

一度キャッシュされたコンテンツは、他のブラウザからのコンテンツ参照要求に利用される。

実際のプロキシサーバにおいては、ディスク上に蓄積されているコンテンツのタイムスタンプと Web サーバ上のコンテンツのタイムスタンプを比較し、新しいリソースに対してコンテンツの要求を行っている。また、CGI などの Web アクセスごとにコンテンツが異なる場合においてもキャッシュへのアクセスやタイムスタンプの比較なしにコンテンツの要求を行っている。

3. 自動プロキシ設定

(Automatic Proxy Configuration)

今回の研究においてはプロキシサーバの負荷を分散させる自動プロキシ設定 (Automatic Proxy Configuration) を使用した。

自動プロキシ設定はサーバに JavaScript 言語で記述したスクリプトファイルを、Pac 形式等で設定しておく。そのスクリプトファイルは、ブラウザから Web サーバにコンテンツ要求があった時、URL をとって呼び出され、ブラウザはその指示に従い Web サーバへ接続を行う。

たとえば Web サーバがローカルホストかどうか確認し、ローカルホストの場合は直接接続し、ローカルホストでないものはプロキシサーバ経由で接続するスクリプトはリスト 1 のようになる。このスクリプトを自動プロキシ設定用のサーバの URL に登録しておく。

```
function FindProxyForURL(url, host)
{
    if (isPlainHostName( host ))
        return "DIRECT";

    else
        return "PROXY proxy:1080";
}
```

リスト 1 自動プロキシ設定の例

ブラウザはこの自動プロキシ設定用のサーバの URL を自動プロキシ設定用に設定しておく。

このスクリプトはいったんブラウザに読み込まれると常駐してプロキシの選択に使われるようになる。

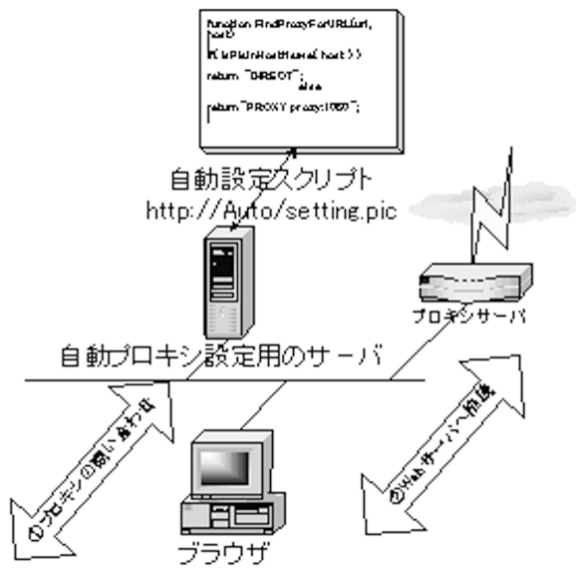


図3 プロキシ自動設定の仕組み

3. 1 自動プロキシ設定によるプロキシ分散の検討

自動プロキシ設定(Automatic Proxy Configuration)を使い、Webサーバへのアクセス経路を分散させる方式を検討した。

まず、コンテンツを種類ごとに分類してみる。その分類ごとに接続方式を決め、異なるタイプのプロキシサーバを割り当てる。

- A キャッシュ無しプロキシ接続
- B ハードディスクをキャッシュにしたプロキシ接続
- C メモリをキャッシュにしたプロキシ接続

図4にコンテンツの分類とそれに対応する接続方式を記述する。

分類するにあたり、現在運用中のプロキシサーバからのアクセスログを解析し分類を行うことは可能であるが、以下の点について問題がある。

- ・ コンテンツを分類する基準があいまいである。頻繁、まれの基準をはっきり示す事が困難である。時間帯によってアクセスパターンは異なるため、ある基準値以上が頻繁であると定義しにくい。
- ・ 分類した後、日々変わるアクセス状況に対応できない。
- ・ 自動プロキシ設定スクリプト内に分類したURLを詳細に記述する必要があるため、スクリプトサイズが大きくなり、プロキシ選択に時間がかかる可能性がある。

これらを検討した結果、複数ブラウザからのアクセ

ス頻度とWebサーバのコンテンツの更新に注目した分類方法は現実的でないため、採用は不可能である。

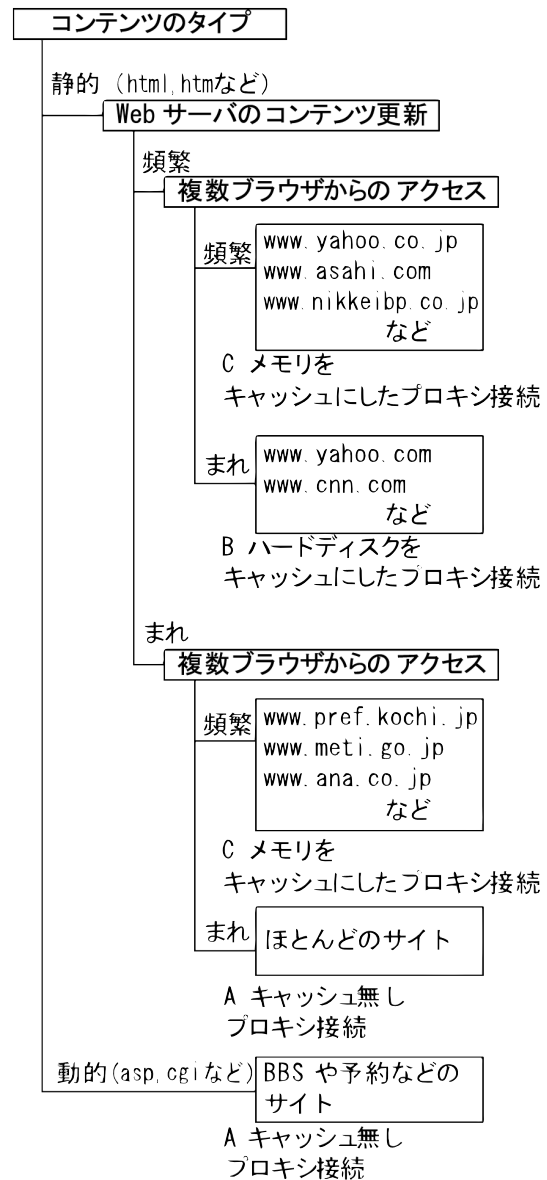


図4 コンテンツの分類と接続方式

ここで自動設定スクリプトについて考えてみる。自動設定スクリプトはブラウザがWebサーバへアクセスする度に呼び出され、実行後、接続方法を決定しブラウザに指示をおくる。したがって、頻繁に実行されるスクリプトはブラウザの要求に対するWebサーバの応答のレスポンスタイムに影響を及ぼす。自動設定スクリプトの実行時間が長いとレスポンスタイムも長くなり、ブラウザ利用者にとって望ましくない。

実行速度のなるだけ早いスクリプトを作成しないと自動プロキシ設定によるプロキシ分散は現実的でないと云える。

そこで、単純なスクリプトで効果的なプロキシ分散方式として、URLの識別子によるプロキシの選択を行うことにした。

コンテンツ図5 識別子による分類と接続方式のように分類する。

CGI や ASP などで作成されているコンテンツやURLがhttps:で始まるコンテンツはアクセスごとに内容は異なる可能性が高いためキャッシュの利用があまり効果的でない。

識別子がzip、exe、lhaなどで示されるURLとftp:で始まるものはファイルのダウンロードである可能性が高い。

識別子がhtm、htmlなどで示されるURLは静的なホームページである可能性が高い。この分類をもとにスクリプトを作成し運用を行った。

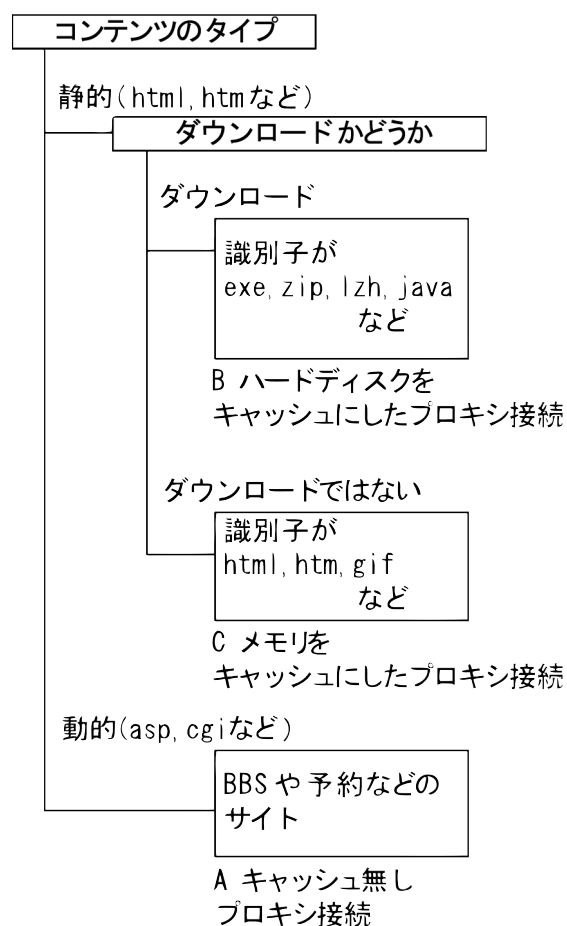


図5 識別子による分類と接続方式

4. システム構成

本研究において構築したシステム構成を図6に示す。OSにLinux(Redhat7, 1J)を使用し、3台のプロキシサーバと1台のプロキシ自動設定用のサーバで構成した。3台のプロキシサーバはそれぞれ図5で示される分類A・B・Cを割り当てた。

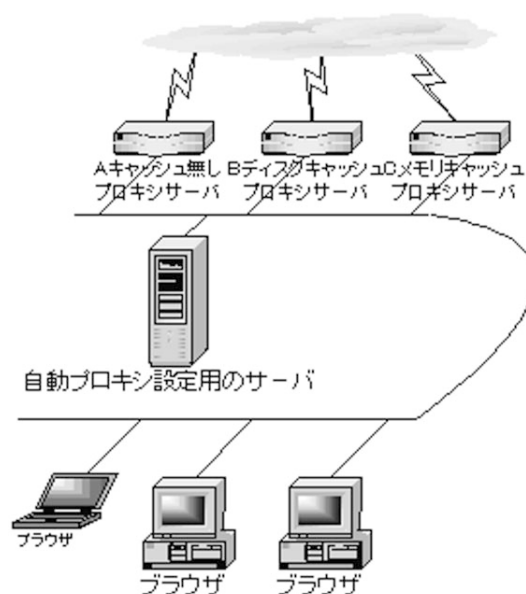


図6 システム構成

4.1 自動プロキシ設定用サーバ

自動プロキシ設定ができるようにWebサーバを構成する。

```

function FindProxyForURL(url, host)
{
var ret = 0;
var s = urlname.toLowerCase();
var reA = /cgi|asp|¥?/i;
var reB =
  /¥.zip|¥.rar|¥.lzh|¥.lha|¥.gzip|¥.tar|¥.bin|¥.mp3|¥.avi|¥.mp
g|¥.mpeg|¥.qt|¥.pdf|¥.exe/i ;

ret = s.search( reA )
if( ret >= 0 ) {
return "PROXY NoCacheProxy:8080; PROXY
DiskProxy:8080; PROXY RamProxy:8080";
}

ret = s.search( reB )
if( ret >= 0 ) {
return "PROXY DiskProxy:8080; PROXY
NoCacheProxy:8080; PROXY RamProxy:8080";
}

return "PROXY RamProxy:8080; PROXY
DiskProxy:8080; PROXY NoCacheProxy:8080";
}
  
```

リスト2 自動プロキシ分類スクリプト

自動プロキシ設定サーバの主な設定を以下に示す。

- (1) apache/conf/mime.types 構成ファイルを編集し、自動プロキシ設定 (Automatic Proxy Configuration) の Pac 形式の設定を追加した。
- (2) リスト 2 の自動プロキシ設定スクリプトを Pac ファイルとして Apache に設定した。

4. 2 キャッシュ無しプロキシ接続

代表的なプロキシサーバであるSquidを使用してプロキシサーバを構成した。主な設定を以下に示す。

- (1) Squid をキャッシュ無しで稼働できるように Squid のコンフィギュレーションの設定を行った。
/usr/local/squid/etc/squid.conf
を編集し以下の項目を追加した。
acl ALL-URL dst 0.0.0.0/0.0.0.0
no_cache deny ALL-URL

4. 3 ハードディスクキャッシュプロキシ接続

キャッシュ無しプロキシ接続と同様にSquidを使用してプロキシサーバを構成した。設定はほとんどデフォルトで行い、標準的な構成とした。

4. 4 メモリキャッシュプロキシ接続

キャッシュ無しプロキシ接続と同様にSquidを使用してプロキシサーバを構成した。

- (1) Squid のキャッシュをメモリで運用するため、ハードディスク上に通常構成するキャッシュディレクトリをRAMディスク上に構成した。今回の実験ではRedhat7.1Jのディストリビューションパッケージを使用した。このディストリビューションにはRAMDISKドライバがすでにインストールされているため、Linux起動の際、使用するRAMDISKの最大サイズを指定した。RAMDISKの設定は/etc/ilo.confファイルに以下の項目を追加・編集し、liloコマンドで登録を行った。
- (2) このRAMDISKにファイルシステムを載せて、squidのキャッシュディレクトリとして運用を行った。

これら3種類のプロキシサーバを起動させた。これらのサーバを自動起動させるため/etc/rc.d/rc.localに起動を記述した。

4. 5 ブラウザの設定

インターネットエクスプローラ等のブラウザにおい

ては下記の設定により自動プロキシ設定用スクリプトのURLを設定しておく。

(図7ではhttp://192.168.0.111/proxy.pacが自動プロキシ設定スクリプトのURL)

各クライアントであるブラウザはそのプログラムの指示どおりに複数のプロキシサーバを経由してWebサーバにアクセスすることにより、Webアクセスが可能となる。

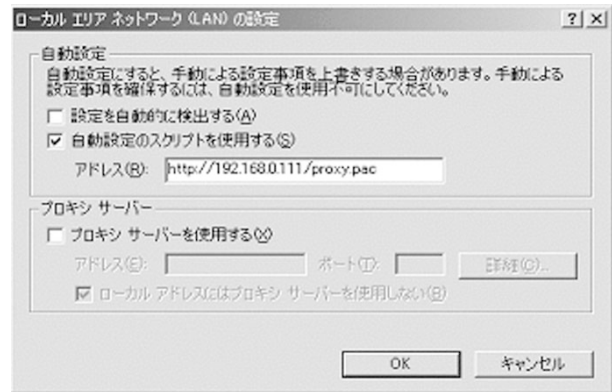


図7 ブラウザの設定例

5. 考察

本手法の定性的評価を以下に述べる。

5. 1 プロキシの拡張性

本システムにおいては、インターネットに接続しWebコンテンツを取得する機能は従来からあるプロキシサーバとしてプロキシ選択機能から切り離して実装されている。したがって、Webコンテンツを分類しなおし等により新たにプロキシサーバが必要とされる場合でも、その処理を行うプロキシサーバの設置とスクリプトの少しの変更だけで対応可能である。

5. 2 プロキシキャッシュのヒット率

プロキシ選択のスクリプトにおいてあらかじめ分類してあるため、キャッシュのヒット率向上が期待できる。キャッシュを必要としないCGIやASPなどの動的コンテンツを持つURLは、最初からキャッシュ無しで運用するため、キャッシュは必要なもののみとなる。

5. 3 プロキシ構成の柔軟性

本システムは任意のプロキシサーバを組み合わせて、スクリプトによりコンテンツを分類し運用を行っているため、スクリプトにコンテンツ分類処理を加えることにより柔軟にプロキシの構成変更が可能である。

5. 4 プロキシの動的追加

本システムは運用中でも、必要に応じて任意のプロキシを追加削除できる。その時、稼動中のプロキシサーバ本体に対して再起動等は必要としない。

5. 5 プロキシのプラットフォーム性

使用するプロキシサーバに今回はSquidを使用した
が、特にSquidにこだわることなく、分類されたコンテンツを適切に処理できるものであればどのようなプロキシサーバでも使用できる。したがって、最適なプロキシを選び、機能性、拡張性、保守性を高めたシステムが構築可能である。

5. 6 耐障害性

使用しているプロキシサーバが障害等で機能しない時、代理のプロキシサーバが変わりに処理を実行するため、プロキシサーバの障害はシステム停止にはならない。

6. まとめ

イントラネットから複数のプロキシサーバを利用し快適なインターネット利用環境を得るための方式について述べた。本手法はプロキシ自動設定スクリプト、Squidの設定、RAMDISKの使用により構成されており、

多くのネットワーク環境で簡単に実現が可能である。

また、工業技術センターのネットワークは今後高知県庁の庁内LAN（イントラネット）へもVPNを使用し接続する予定である。この場合においても庁内LANアクセス用のプロキシを起動させ、プロキシ群にユーザが利用するブラウザ設定の変更なしでスムーズに設定を行いたい。

今後はより並列度が高いシステム構成にし、さらなる性能の向上をはかっていきたい。また、アクセス時間を検証するベンチマークテストを実施し、定量的に評価していきたい。

参考文献

- 1) Microsoft Press Windows2000 Server リソースキット5 ネットワークガイド
- 2) Microsoft Scripting Technologies
<http://www.microsoft.com/japan/developer/scripting/default.htm>
- 3) Super Proxy Script
<http://naragw.sharp.co.jp/sps/indexj.html>
- 4) Squid Web Proxy Cache <http://www.squid-cache.org>
- 5) Apache Server Project <http://www.apache.or.jp>
- 6) 日本のLinux情報 <http://www.linux.or.jp/>

技 術 第 4 部

ゼロエミッションを目指した未利用木質資源の二次製品化技術の開発 未利用樹皮を原料とする成型材の製造

篠原速都 鶴田 望 西内 豊

*Manufacturing of secondary products of unused woody
materials with zero-emission
Manufacturing of products of unused bark*

Hayato SHINOHARA Nozomu TSURUTA Yutaka NISHIUTI

樹皮と酸化マグネシウムを使用した新しい樹皮マット製造方法を開発した。この方法で成型した樹皮/MgO成型体は低比重で木片セメント板と同程度の強度を得ることがわかった。赤外線分光分析結果から、セルロースのヒドロキシル基にMgOが直接反応していると示唆され、新たな化合物を形成した可能性を示唆した。無機を用いた硬化方法としてのセメント構造物よりアルカリ公害が少なく、環境適合性を有していると考えられる。

1. はじめに

高知県森林局のデータによると県内から排出される樹皮の量は4万4千 m^3 に達するが、主な利用方法である燃料や堆肥などとしての利用は年々減少しており、木材加工業者に産業廃棄物としての処理を余儀なくされ、大きな問題となっている。当センターでは促成ナスを始め、果菜類を中心とした施設野菜に使用されるロックウールに替わる新しい有機培地としての利用開発や腐朽にくいスギ・ヒノキの樹皮を使用し、マルチング材や木質舗装板として利用開発の適正と有効性を実証し、樹皮の総合的な利用について検討を行ってきた。

本研究ではさらに付加価値の高い利用方法として樹皮と酸化マグネシウムを主成分とする水硬性硬化方法を考案し、活性度の高い酸化マグネシウムとセルロースの水酸基とを直接反応させることによって石油系バインダーを用いない木質系構造物の成型方法の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 無機質複合化方法の検討

2.1.1 無機質複合化方法と物性評価

粉碎した樹皮に任意の量の酸化マグネシウム（スターマグU；神島化学工業株式会社製）を加えて混合

し、一定量の炭酸水素ナトリウムと蒸留水を加えて攪拌混合した。混合物は、成形枠に均一になるように投入して1 MPaの荷重を加えて板状に成形した。同様の作業により円柱状の成型物も作製し、それぞれ曲げ強度ならびに圧縮強度を測定した。赤外測定用試料には、樹皮の代替物としてセルロース単体を使用した。セルロース、酸化マグネシウム、炭酸水素ナトリウムを10:10:1の割合で混合攪拌し、水を加えてさらに攪拌して反応させた。攪拌後、5分程度放置し、表面が固化してきたことを確認したあと、100℃の恒温器の中で一晩放置し完全に固化させた。固化した試料を取り出し、乳鉢で粉碎したあと、臭化カリウム10に対し粉砕物1を加え均一になるまで混合した。その後、圧縮して板状の試料に加工して島津製の赤外線分光装置JIR-6500で測定した。

3. 結果と考察

3.1 圧縮試験結果

円柱状の各試料は、圧縮試験に使用した。すべての試料において、ただ押しつぶされてしまい、圧縮による降伏は観察されなかった。これは、圧縮成形で試料を作製しても、内在した樹皮の繊維が加圧方向に配向しておらず、またランダムに混合することによって嵩増しの効果があったために試料内に空隙が生じ、この空間が押しつぶされたと考えられる。

3.2 曲げ強度試験結果

各試料の素材の配合比率を表1に示す。ここでは、MgOの配合量が、試料に強度に影響を観察した。各試料の加圧時間は1時間である。

各試料の曲げ強度の測定結果を図1に示す。MgOの配合量が20gまでのNo.1から3の間では曲げ強度が5N程度ではほぼ一定で推移している。しかし、MgOの配合量が25gを越えた試料No.4から強度が急激に増加し、その後、MgO量50gの試料No.9付近から一定の値に収束している。このことから、この素材の組み合わせでは、MgOの配合量が50g以上であれば、一定の強度を持った素材を得ることができる。また、MgOの配合量を制御する事によって、必要な強度をもった材料を得ることができることと示唆される。

表1 各試料の配合量

No.	MgO(g)	NaHCO ₃ (g)	樹皮(g)	水(g)
1	10	5	50	200
2	15	5	50	200
3	20	5	50	200
4	25	5	50	200
5	30	5	50	200
6	35	5	50	200
7	40	5	50	200
8	45	5	50	200
9	50	5	50	200
10	60	5	50	200
11	70	5	50	200

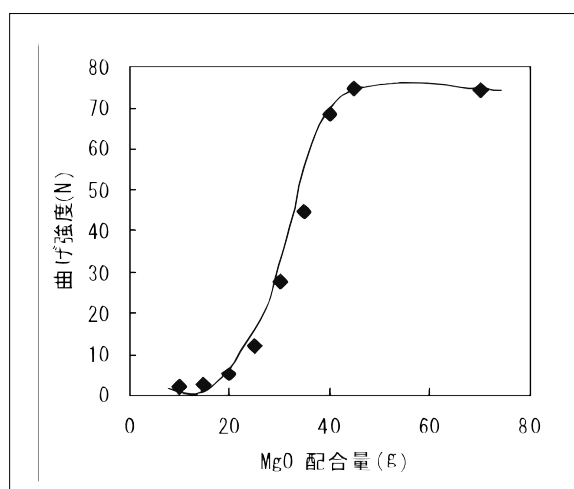


図1 MgO 配合量と曲げ強度の関係

次に、加圧時間と炭酸水素ナトリウムの配合量につ

いて検討した。加圧時間についての結果を図2に示す。図中の塗りつぶした四角が加圧1時間の試料(表1のNO.1の試料に相当)で、白抜きの四角が2時間加圧(配合は、表2.3.5-1のNO.2~4に相当)試料である。加圧時間が増加すれば、強度も増加する傾向が観察された。

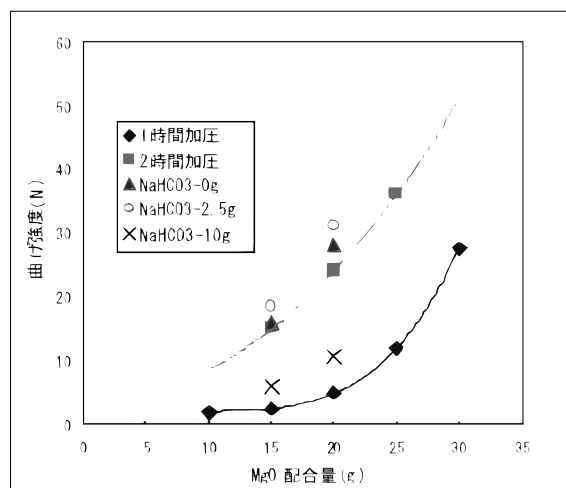


図2 試料の作成条件と強度の相関

2時間加圧試料を対象として、炭酸水素ナトリウムの配合量について検討した。図2中の白抜きのシンボルが比較対象である。樹皮50gに対して、○が炭酸水素ナトリウム0g、△が2.5g、▽が10gで、加圧時間は2時間である。炭酸水素ナトリウム配合量が増加するにつれ強度が低下する傾向が観察された。また配合量0g、2.5gで強度が逆転しているため、炭酸水素ナトリウムについても何らかの相関があると示唆される。図3にその相関関係を示す。横軸に炭酸水素ナトリウム配合量、縦軸に曲げ強度をとった。酸化マグネシウム15g、20gどちらの試料にも炭酸水素ナトリウム配合量2g付近にピークが観察され、炭酸水素ナトリウム配合量にも曲げ強度の対する相関が観察された。

炭酸水素ナトリウムの配合量を過剰にすることは、反応系において、セルロースとマグネシウムの結合反応より、炭酸イオンとの反応をより促進し、炭酸マグネシウム(もしくは、ヒドロキシ炭酸マグネシウム)を生成する。そのため、セルロース(樹皮)は、十分に化学反応できず、生成した木質-無機材料は、セルロースと炭酸マグネシウムの混合物であるといえ、物理的な結合力しか持ち得ないので、十分な強度が発現しない。また、急激に炭酸マグネシウムが生成されるために、体積収縮を起こして自己崩壊する事も強度が向上しない原因と思われる。むしろ、炭酸水素マグネ

シウムが、酸化マグネシウムの量に依存せず一定量必要であることは、反応過程で生じる二酸化炭素もしくは炭酸イオンが一定量存在することで、セルロースとマグネシウムの結合反応が促進されることを示唆している。

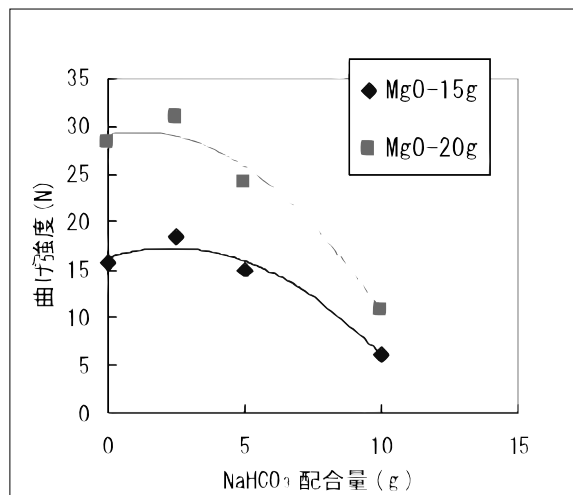


図3 炭酸水素ナトリウム配合量と曲げ強度の相関

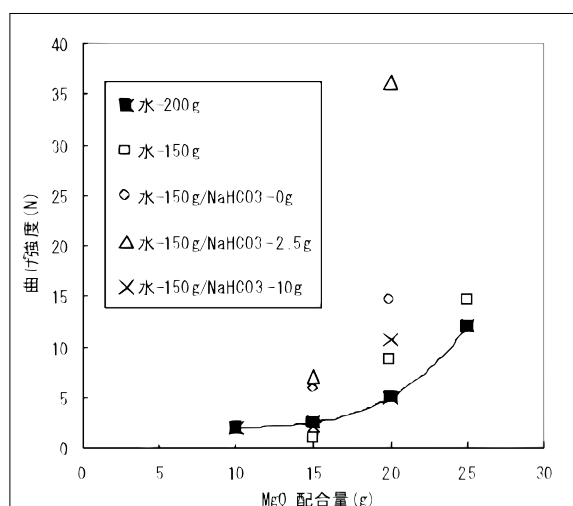


図4 MgO 配合量と曲げ強度との関係 (水 150g)

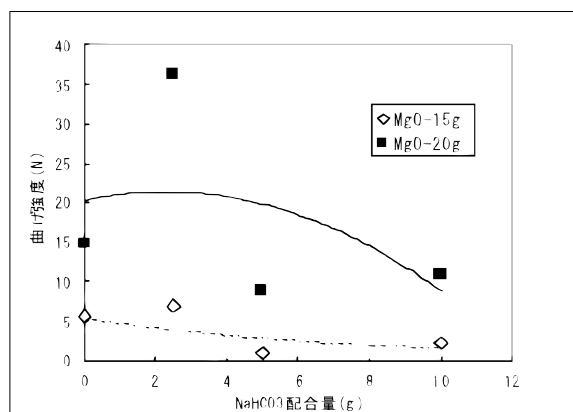


図5 NaHCO₃ 配合量と曲げ強度の相関 (水 150g)

反応の用いる水を200gから150gに減少させた場合、作製した試料の強度は、図4に示すようになった。水200gの試料と比較して、ほぼ同等の性能であるといえる。また、図5に示すように炭酸水素ナトリウムの配合量を変化させた場合でも、曲げ強度に改善が観察されたが、図3の水200gと図5の150gを比較した場合、水の多い反応系の方が曲げ強度が大きくなっており、高強度発現には、適切な水量が必要であるといえる。

3.3 赤外線分光分析の結果と考察

KBr法により測定したMgO-Cellulose反応物(青線)とセルロース単体(赤線)の赤外線分光チャートを図6示す。矢印Aの部分は、セルロースには観察されたが、MgO-Cellulose反応物には、観察されなかった吸収帯である。この領域の吸収帯は、セルロース単体に特有のものであり、ヒドロキシル基(-OH基)の変角振動に起因するが、反応物の方には、明確な吸収ピークが観察されなかった。このことから、セルロースのヒドロキシル基が反応していると示唆され、酸化マグネシウムと反応し、新たな化合物を形成したといえる。

矢印Bの吸収は、酸化マグネシウム未反応物、反応物には観察されたが、セルロースには観察されなかったことから、酸化マグネシウムの水和物が抱えている水(水和水)であると示唆されるので、現段階においては、結合様式を判断するには直接的には関係がない。赤外線分光ではセルロースにあってMgO-Cellにはない吸収帯(矢印A)が確認できたが、もう一つ考慮しなければならないのは、錯化合物の形成である。この反応系では、炭酸水素ナトリウムを使用しているのので、炭酸イオンの存在は無視できない。炭酸イオンはMgと反応し、6個の酸素原子で8面体状に囲まれた硝酸ナトリウム型構造をもった炭酸マグネシウムを生成する。しかしながら、この反応系では、炭酸イオン-マグネシウムイオンの等量反応系ではなく、炭酸イオンの方が少ない。そのため、炭酸マグネシウムは、錯体形成において炭酸イオンがもつ酸素原子以外の酸素原子が必要となる。よって、セルロースのヒドロキシル基を取り込んで8面体構造を形成している可能性がある。

MgO-Cell反応物を水で洗浄したとき、上澄みのpHは10前後であった。これは、硬化促進に使用した炭酸水素ナトリウムが弱酸-強塩基性塩であるために、この反応系ではアルカリ側にシフトしている。水酸化マグネシウムは、強塩基性(pH12以上)では、沈殿物

として析出するが、弱塩基性 (pH9-10) では、水に可溶性を示す。そのため、セルロースに対して未反応の MgO が水酸化 Mg となり、これが溶解してアルカリ性を示したと考えられる。水の洗浄物の FT-IR を測定した結果、図 6 に示すようになった。MgO-Cell 反応物とほぼ同じチャートを示しており加水分解を生じた

傾向は観察されなかった。しかしながら、酢酸で洗浄した試料の赤外線チャートはセルロース単体のチャートとほぼ同等であったため、Mg 化合物がイオン化して溶出していることを示している。結果として、赤外線測定のみでは結合様式を判断できないため X 線光電子分光法 (ESCA) によって測定を試みている。

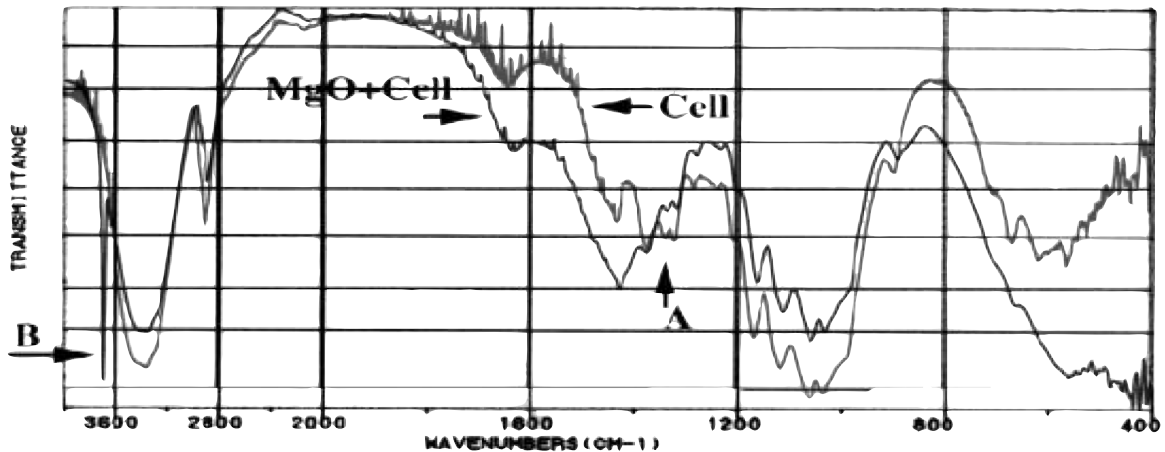


図 6 酸化マグネシウム-セルロース反応物 (MgO-Cell:青線)、セルロース単体 (Cell:赤線) と MgO-Cell 水洗物 (wash:緑線) の赤外線分光分析チャート

3.4 樹皮 / MgO 成型体の試作

3.4.1 成型方法

蒸気式プレス (TA-150-1 W; 山本鉄工所製) を用いて樹皮 / MgO 成型体の成型条件の検討を行った。この蒸気式プレスの特徴はプレス部が 200℃ の飽和蒸気圧までの耐圧設計になっていることと容器内部を急速に減圧できるため、短時間で成型体を取り出せることである。実験に用いた蒸気式プレスと成型体を写真 1、2 に示す。無機質複合化方法の検討から酸化マグネシウムと樹皮の比率は 1 対 1 が適切であるが、コストや概観を考慮し、できるだけ少ない量で高強度を発現できる条件の検討を行なった。供試材および成型方法を下記に示す。

供試材 ヒノキ樹皮 (M.C17%) 800 ~ 1100g

NaHCO₃ MgO 蒸留水

成型条件 熱盤温度 180℃ 金型温度 180℃

蒸気温度 180℃

成型寸法 300 × 300 × 20mm

成型方法

- ①圧縮 (厚さ制御) ②上下蒸気噴射 (30 秒保持; 中心温度 180℃ 確認) ③大気開放 ④吸引 (50kPa になるまで) ⑤大気開放 ⑥試験材取り出し



写真 1 蒸気式プレス装置



写真 2 樹皮 / MgO 成型体

3.4.2 試作品の物性評価

成型体の物性評価として、曲げ強さをJIS A 5908、圧縮強度をJIS A 5406に準拠し評価した。また、試験材を気乾養生後、7日間水中浸漬したときと3日間105℃で乾燥したときの寸法変化量を測定し、寸法安定性を評価した。さらに、乾球温度 27 ± 5 ℃、ミニミストにより高湿度に設定した促進腐朽試験室に6ヶ月暴露し、劣化状況を顕微鏡で観察した。

3.5 試作品の評価結果と考察

3.5.1 圧縮強度および曲げ強さ

圧縮強度および曲げ強さに使用した供試材の配合と分類を表3に、圧縮強度の結果を表4に示す。従来の研究¹⁾でも報告されているようにNO. 1の樹皮のみの成形でも成形は可能であるが、酸化マグネシウムの配合割合を上げることによって圧縮強度、曲げ強さともに格段に向上した。酸化マグネシウムの充填効果であれば比重と比例するはずであるが、比重の上昇分以上に機械的強度が向上しており、前項でも述べたが、マグネシウムのセルロースへの直接反応もしくは錯体形成がこれらの強度向上に寄与していることが考えられる。

表3 供試材の配合と分類

NO.	MgO	樹皮	H ₂ O	NaHCO ₃	成型時間 (min)
1	0	100	0	0	20
2	10	100	10	2	20
3	15	100	0	2	20
4	20	100	100	2	20

表4 圧縮強度および曲げ強さ試験結果

NO.	圧縮強度 (MPa) min~Av. ~max	曲げ強さ (MPa) min~Av. ~max	比重	試料数
1	0.91~1.05~1.34	0.65~0.98~1.24	0.70	6
2	1.32~1.72~2.33	0.63~1.03~1.31	0.80	
3	0.72~1.33~2.25	0.63~1.64~2.53	0.86	
4	2.71~3.07~4.20	3.91~4.62~5.35	0.91	

3.5.2 寸法安定性試験結果

寸法安定性試験に使用した供試材の配合と分類を表5に、寸法安定性試験の幅寸法変化の結果を図7に、厚さ寸法変化の結果を図8に示す。寸法安定性試験結果からも酸化マグネシウムを添加した成型体は幅寸法変化、厚さ変化とも格段に向上しており、マグネシウムのセルロースへの直接反応もしくは錯体形成がこれらの寸法安定性向上に寄与していることが考えられる。

表5 供試材の配合と分類

NO.	MgO	樹皮	H ₂ O	NaHCO ₃	成型時間 (min)
1	0	100	0	0	0.5
2	0	100	0	0	20
3	10	100	100	2	20
4	20	100	100	2	20

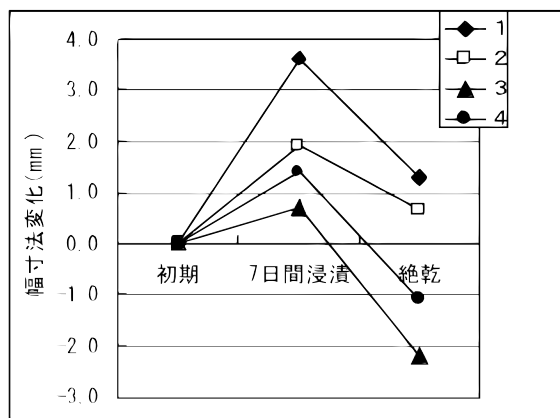


図7 幅寸法変化の結果

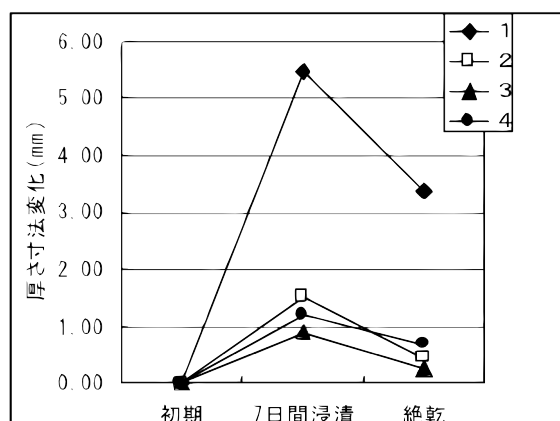


図8 厚さ寸法変化の結果

3.5.3 促進腐朽試験結果

試験前と6ヶ月暴露後のスギ樹皮の外観及び細胞の変化を顕微鏡で観察した。その一部を写真3、4に示す。6ヶ月暴露後のスギ樹皮は、若干黄色に変化しているものの細胞壁厚さは変わっておらず充分使用可能と思われた。



写真3 試験前のスギ樹皮

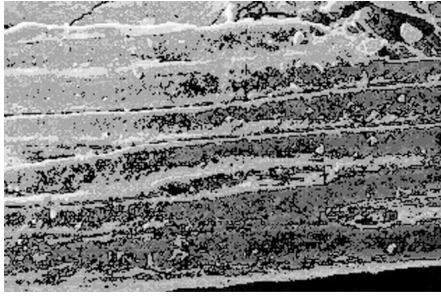


写真4 6ヶ月暴露後のスギ樹皮

4. まとめ

樹皮-MgO 複合材料において、高強度を発現させるためには、重量で樹皮:MgO = 1 : 1 の比率が必要である。また炭酸水素ナトリウムは酸化マグネシウムの配合量には無関係であること、高強度の材料を選ぶには、適切な水量が必要であることがわかった。結合様式は、現段階では断定できないが、Mgのセルロースへの直接反応と錯体形成の2種類が考えられる。

今後は、この反応系における適切な水量、ならびに樹皮に対する炭酸水素ナトリウムの配合量を検討する。ESCAの結果から、結合様式を判断する。

蒸気式プレスを用いて樹皮/酸化マグネシウムの無機成型体作成条件の検討を行った結果、酸化マグネシウムの配合割合を上げることによって圧縮強度、曲げ強さ、寸法安定性ともに優れた木質無機硬化成型体を成型できた。この成型体はpHが低く環境負荷の少ない構造物であり、寸法安定性が良好で、水分の吸排水特性の良好な構造物が得られ、セメント構造物にない特性を有する木質硬化組成物となることがわかった。今回の研究で得た知見をもとに土木資材や農業用資材などの成型技術に応用し、商品化を目指したい。

参考文献

- 1) 棚橋光彦: 接着剤を用いない木質ボード及び積層板と、これらの製造方法、特許番号2912998(1999)

ロックウールの処理方法及び代替資材の開発と 実用化に関する研究 (第1報)

未利用資源や新素材を利用した代替資材の開発

篠原速都 沖 公友 鶴田 望 西内 豊 田岡大史*

*Development of substitute material for rock wool used in
agricultural production (Part 1)*

*Study on substitute materials from bark and other
plant-based materials*

Hayato SHINOHARA Kimitomo OKI Nozomu TSURUTA Yutaka NISHIUTI Hirofumi TAOKA

スギの皮層、バーク堆肥、及び粉碎処理されたヤシガラの中果皮を乾燥する工程と加熱圧縮する工程からなる、水分吸収によって膨張する性能を持つ水耕栽培用成型培地を開発した。この成型培地は、バインダーを使用せずに、熱と圧力のみで成型するため、環境適合性が高く、従来のロックウールと遜色のない収量得ることが可能で、代替培地としての有効性を認めた。

1. はじめに

県内の園芸野菜栽培は臭化メチルの使用規制などの問題から、安定生産のできるロックウール栽培へ面積が拡大しており、2005年には約200haのロックウール栽培が見込まれている。しかし、ロックウールは再利用やりサイクルが困難で、産業廃棄物として処理するしか方法がない。一方、高知県森林局のデータによると県内から排出される樹皮の量は4万4千m³に達するが、主な利用方法である燃料や堆肥などとしての利用は年々減少しており、木材加工業者に産業廃棄物としての処理を余儀なくされ、大きな問題となっている。そこで、高知方式湛液型ロックウールシステム¹⁾に適合したロックウールに替わる樹皮を用いた有機培地の開発とその実用化を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、天然乾燥させたスギバーク・ヤシガラ・バーク堆肥の3種類を使用した。含水率は、スギバークが約14%、ヤシガラが約18%、バーク堆肥が約20%である。このスギバーク、ヤシガラ、バーク堆肥を

材料として3種類の供試培地を圧縮成型した。内容は、スギバーク培地、スギバーク+ヤシガラ培地(容積比 1:1)、スギバーク堆肥+ヤシガラ培地(容積比 1:1)である。

2.2 成型方法

作業の効率化と運搬、保管の容易さ、殺菌を兼ね、供試材を適切な硬さまで圧縮成型し、現場にて水分を含ませることにより培地としての適切な硬さに復元する方法を検討した。この性能をバインダーの使用なしに満たすため、表1の条件で成形を行なった。

表1 成型条件

分類	成型温度(°C)	圧力(kgf/cm ²)	圧縮時間	容積		圧縮率(%)	密度
				試験前	試験後		
スギバーク	180	23	3		1.35	8	0.45
スギバーク+ヤシガラ	180	23	3	10.8	2.70		
バーク堆肥+ヤシガラ	180	23	5			4	0.51

技術第4部

* 森昭木材株式会社

2. 3 物性評価

2. 3. 1 成型材の加熱温度曲線

圧縮成型時における100℃に達するまでの内部熱変化を測定した。測定は、成型時に熱電対を中心部に挿入して行った。

2. 3. 2 培地の強度

培地の物理的強度として、曲げ強さを求めた。曲げ強さはJIS.A.5908に準拠する3点曲げ方法で行った。試験材寸法は幅50mm、厚さ20mm、スパン長150mmの寸法に木取り、平均荷重速度5mm/minの荷重を加え、そのときの最大荷重(P)を測定し、(1)式によって求めた。

$$\text{曲げ強さ (kgf/cm}^2\text{)} = 3PL / 2bt^2 \quad \dots (1)$$

ここに P:最大荷重(kgf)

L:スパン(mm)

b:試験片の幅(mm)

t:試験片の厚さ(mm)

2. 3. 3 圧縮成型培地の復元性

成形材料の復元性を調べるため、比重0.51のバーク堆肥+ヤシガラベッド材(300×300×30mm)、比重0.45のスギバーク(300×300×25mm)を水中に完全に浸せきさせ、一定時間ごとに復元高さを測定し、成型培地の復元性を評価した。

2. 3. 4 樹皮培地の耐久性

試験前と一年間ロックウール栽培に使用した後のスギ樹皮培地の外観及び細胞の変化を顕微鏡で観察した。

2. 3. 5 ヒノキ樹皮の生育への影響

既報²⁾の研究によるとヒノキ樹皮が培地に混入した場合、作物の生育が阻害されることが報告されている。成型培地を製造する計画の森昭木材(株)ではほとんどスギしか製材しないが、ヒノキ樹皮も一部混入することが考えられる。予備試験として農業技術センター施設野菜科の協力を得てスギ樹皮培地におけるヒノキ樹皮の混合割合がキュウリの生育に及ぼす影響を調べた。試験方法は以下のとおりである。

1) 試験場所: ガラス温室

2) 供試作物: キュウリ・なおよし(実生種)

3) 試験区の構成: 各区6株。スギ樹皮とヒノキ樹皮の混合割合(容積比)を離れた次の区を設定。

(1)ヒノキ樹皮0%(対照)(2)ヒノキ樹皮10%(3)ヒノキ樹皮30(4)ヒノキ樹皮50%(5)ヒノキ樹皮70%(6)ヒノキ樹皮100%

4) 栽培容器: 12cm径ポリポット。いずれの区も約700mlの培地をポットに充填した。

5) 耕種概要

(1)はん種日; 6月29日(2)移植日; 7月5日(3)培養液; 山崎キュウリ処方準拠0.6単位(4)給液管理; 1回あたり約100ml

3. 結果と考察

3. 1 成型材の加熱温度曲線

スギバーク培地とスギバーク+ヤシガラ培地は、100℃まで急速に上昇し、100℃からは緩やかな上昇カーブを示した。一方、バーク堆肥+ヤシガラ培地は、終始緩やかな上昇カーブを描いているが、これは、スギバーク堆肥+ヤシガラ培地の真比重が高く、成型厚さが他の2種の培地と比較して2倍程度であることに起因していると考えられる。(第1~2図)

この測定結果から、スギバーク培地とスギバーク+ヤシガラ培地は、約2分程度、つまり3分の加圧時間内に、100℃まで上昇していることがわかる。一方、バーク堆肥+ヤシガラ培地の場合は、加圧時間である5分経過時の平均温度は、約72℃であり、100℃に到達する平均時間は、約10分であった。

いずれにしる成型時間内に70℃以上の高温に達しているため、従来行っている農薬による消毒や蒸気消毒を省略できる可能性があり、この点でも環境負荷が少なくすむと考えられる。

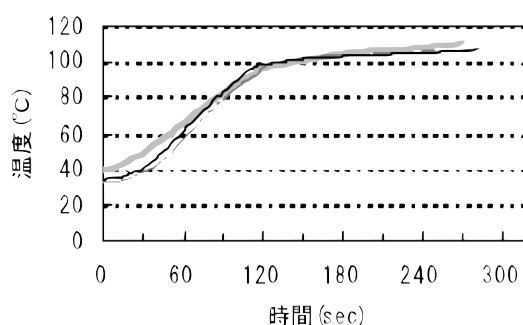


図1 スギバーク培地の内部熱変化

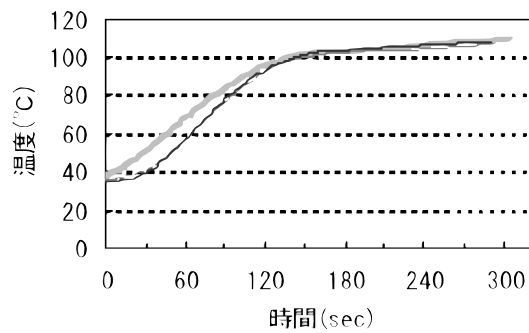


図2 スギバーク+ヤシガラ培地の内部熱変化

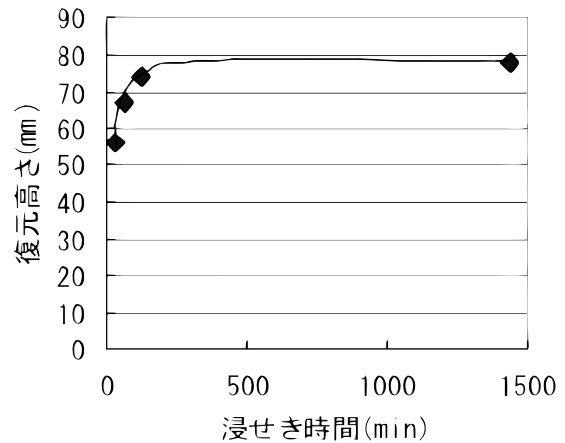


図4 成型体の浸せき時間と復元高さとの関係

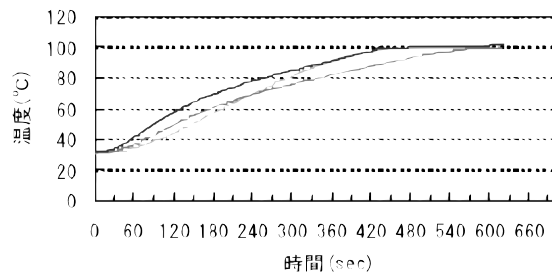


図3 バーク堆肥+ヤシガラ培地の内部熱変化

3. 4 樹皮培地の耐久性

試験前と一年間使用した後のスギ樹皮培地の外観及び細胞の変化を顕微鏡で観察した。その一部を写真1、2に示す。一年使用後のスギ樹皮は水中バクテリアによる食痕が見られたが、細胞壁厚さは変わっておらず充分使用可能と思われた。現在2年目使用中の成型培地の耐久性を評価する予定である。

3. 2 培地の強度

表2に成型培地の曲げ強さを示す。成型培地は輸送、保管、施工時に崩れない程度のハンドリング可能な強度が要求される。成型培地はバインダーを用いていないため、小さな粉クズが落ちやすいが、一番弱いスギバークでも最大破壊荷重が3 kgf/cm²以上あり、持ち運びに破壊する心配はないと思われた。

表2 成型培地の曲げ強さ

分類	曲げ強さ (kgf/cm ²)		
	Min	Av.	Max
スギバーク	3.65	5.57	7.04
スギバーク+ヤシガラ	4.74	6.06	8.04
バーク堆肥+ヤシガラ	5.88	6.93	9.23

3. 3 圧縮成型培地の復元性

ロックウールの代替資材として使用する場合、実際の現場施工では定植1日前に培地を準備し、養液栽培内に徐々に水を灌水させる。その後、一昼夜置く。定植日に排水し、定植する、という工程がとられる。この成型体の浸せき時間と復元高さとの関係を図4に示す。成型体はほぼ2時間以内で目標の復元高さに達しており、復元性について問題はみられなかった。



写真1 未利用樹皮



写真2 1年使用後樹皮

3. 5 ヒノキ樹皮の生育への影響

この結果を図5に示す。図の左からヒノキ混入率が100%、90%、70%、50%、30%、10%、0%となって

いる。この結果、スギ樹皮培地におけるヒノキ樹皮の混合割合が10%の場合には生育にほとんど影響しない

が、30%では生育がやや抑制され、50%以上では著しく抑制されることが明らかとなった。



図5 ヒノキ樹皮混入による生育阻害の発現

4. まとめ

スギの皮層、バーク堆肥、及び粉碎処理されたヤシガラの中果皮を乾燥する工程と加熱圧縮する工程からなる、水分吸収によって膨張する性能を持つ成型培地を開発した。

- (1) この培地は、接着剤等のバインダーを使用せずに、熱と圧力のみで成型するため、使用後に特別な処理が必要なく、循環システムに組み込むことが容易である。
- (2) 1/4～1/8程度まで圧縮することで輸送・保管コストの低減を実現できる。
- (3) 150℃から200℃という高温に熱した金型で圧縮成型することにより、人工培地の内部に70℃以上の熱が加わり、殺菌が可能となるため、土壤消毒の必要のない安全性の高いブロック状の成型培地となることがわかった。
- (4) スギ樹皮培地におけるヒノキ樹皮の混合割合が10%の場合には生育にほとんど影響しないが、30%では生育がやや抑制され、50%以上では著しく抑制される。

これらの有機培地に、高知方式湛液型養液栽培でのキュウリ、ナスの苗を定植し、その収穫果数、収量を調べた結果、従来のロックウールと遜色の無い培地であることがわかった^{3) 4)}。森昭木材(株)の成型培地のコスト試算ではロックウールに比べ割高ではあるが、ロックウールの処理費用や殺菌などの手間など総合的にみると今回の成型培地は非常に有利であると思われる。

参考文献

- 1) 高知県：特許平 11-318244(1999)
- 2) 石井孝昭、門屋一臣：園学雑62(2)(1993)285-294
- 3) 細川卓也、前田幸二：野菜試験成績書、(平成11年) 7-1-7-6
- 4) 細川卓也、前田幸二他1名：第39回園芸学会中四国支部研究要旨集、鳥取、(2000)23-24

森林資源利用による次世代型住宅の開発

— スギ丸棒の鋼板挿入式ボルト接合性能に及ぼす端距離の影響

西内 豊 沖 公友 山下 実 東 博文*

Development on housing construction for next generation using forestry resources

*Effects of end-distances on the strength properties of sugi round timber joint with
ainserted steel plate and bolt*

Yutaka NISHIUCHI Kimitomo OKI Minoru YAMASHITA Hirohumi HIGASHI*

繊維平行方向（0度加力）および繊維直交方向加力（90度加力）ともに、最大荷重と端距離との関係は良好な正の相関関係が認められた。また、ボルト直径の最大荷重に及ぼす影響は、平行方向加力では顕著となったが、直交方向ではその影響は顕著でなかった。

1. はじめに

丸太や丸棒を建築構造部材として利用することは、自然が創り出した構造バランスを損なわず、製材と比較して強度的に優れたものと推測される。しかし、丸太や丸棒を構造材として利用するための強度性能に関する研究は見られるものの、接合部に関する研究は全く見られない。そこで本実験では、円形断面を有したスギ丸棒を主材とした鋼板挿入式ボルト接合部のせん断耐力を把握する目的で、端距離及びボルト直径を実験変数に採り、0度加力と90度加力の2通りを設定し、加力方向の違いによる接合性能特性の把握および降伏荷重の推定を試みた。

2. 実験

2. 1 実験材料

実験にはスギ丸棒を用いた。スギ丸棒は、嶺北木材協同組合にて末口径級16cm～18cm、材長3mの高知県産スギ原木を20本入手し、丸棒加工機にて直径150mmに加工した。丸棒加工後、動的ヤング係数を測定し、動的ヤング係数が70～75Gpaの丸棒8本を選んで供試材とし、これらを必要長さに切断して接合試験体を作成した。

比重および含水率は、試験終了後直ちにボルト打ち込み部荷重負担側から試料を採取して測定した。全試験体の比重は0.28～0.39（変動係数7.4%）で平均

値は0.32、含水率は全ての試験体が28%以上となり平均含水率は61%であった。

2. 2 試験体の種類

試験体は木口の一端から帯鋸を用いて幅8mmのスリット加工を行った。そしてボルトと同寸径の先孔径を丸棒にあげ、厚さ6mmの鋼板を挿入して試験体を作成した。なお、端距離は木質構造設計規準よりも小さい距離を設定した。これは、実際の現場を想定し、端距離が不十分な場合の耐力低減を把握することを目的としたためである。繰り返しは各条件3体とし、合計36体の試験体を作成した。鋼板の先孔径はボルト直径に対し1mmのクリアランス、また鋼板挿入用スリットは鋼板厚さに対し両側に1mm、深さ方向（繊維方向）に約3mmのクリアランスをとった。

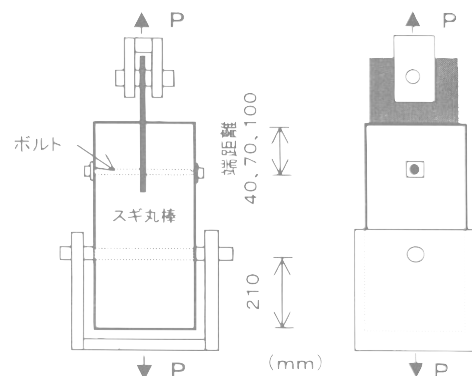


図1 繊維平行方向(0度)加力試験

*高知県立森林技術センター

2. 3 せん断耐力試験

0度加力試験は図1に示す加力方法にて試験を行った。鋼板と主材間のすべり量は、スギ丸棒の両側面に変位計受けをビス留めし、2本の変位計を挿入鋼板に固定して測定し、荷重-相対変位の関係を記録した。

90度加力試験(図2)は挿入した鋼板をピンにて支持し、その下側にボルトに加えられた荷重を測定するために容量10tonfのロードセルを反力台上に設置した。そして、この鋼板に挿入されたボルトから150mmの位置を加力することにより、接合部に繊維直交方向の荷重を加えた。加力は木口側へ割裂破壊が発生した後もすべりが30mm~40mmになるまで加力した。試験機のクロスヘッド移動速度は、5mm/minとした。

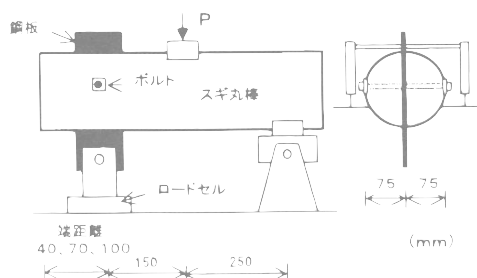


図2 繊維直交方向(90度)加力試験

3. 結果及び考察

0度加力と90度加力における、ボルト直径16mmの特徴的な荷重-すべり曲線を図3に示す。図4には0度加力と90度加力における最大荷重と端距離の関係を示す。図4から、0度、90度加力ともに端距離と最

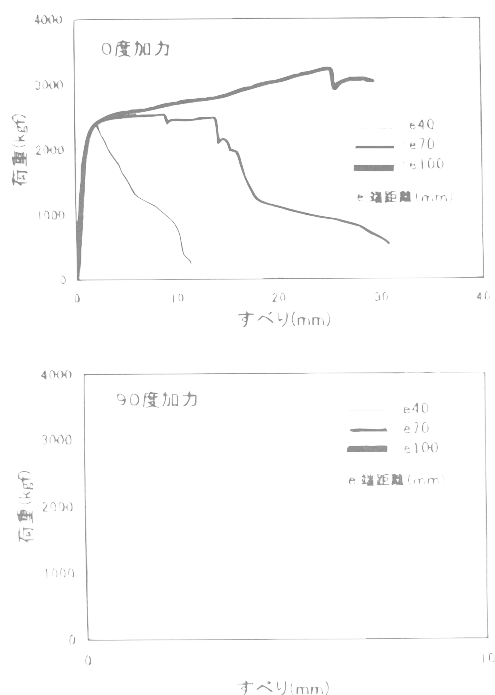


図3 荷重-すべりの関係(ボルト直径16mm)

大荷重の間に0.7以上の高い回帰の決定係数が得られ、回帰式はすべて危険率1%で有意となった。この結果、最大荷重は端距離の影響を受けることが確認できた。また、回帰式から実務的指標としての最大荷重の推定は可能であると思われる。

また図4からボルト直径12mmと16mmの最大荷重差を見ると、その差は0度加力で大きく、90度加力ではほとんど差がないのが分かる。90度加力の場合、最大面圧応力は、ボルト先孔径が大きくなるほど破壊力学的な寸法効果を受けて小さくなることが報告されているが、本実験でもこのような寸法効果により最大荷重が増加しなかったものと推察する。このため、最大荷重はボルト直径に依存せず、端距離や縁距離の値そのもので決まってしまう可能性が高くなることが分かった。

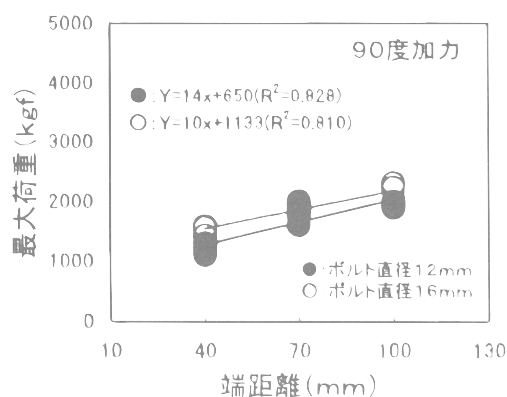
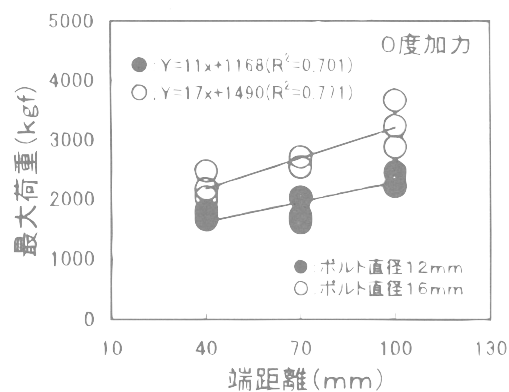


図4 最大荷重と端距離の関係

4. まとめ

- 1) 0度、90度加力ともに、最大荷重と端距離との関係は良好な正の相関関係が認められた。
- 2) 5%オフセット法による降伏荷重と計算から求めた値との適合性は、0度加力は比較的良好であった。
- 3) 安全余裕度は、端距離が大きくなるにつれて0度、90度加力ともに増加する傾向を示した。

なお、本論文の詳細については、木材工業VOL. 56, No. 7, 2001に掲載。

技術開発産学官連携促進事業

石灰系酸性ガス固定化材の開発（第二報）

固定化材の機能評価

河野敏夫 山本 順 浜田和秀 関田寿一

Study on Development of A New Acidic Gas Fixative Made from Lime Compounds (Part2)

Characterization of Acidic Gas Fixatives

Toshio KONO Jun YAMAMOTO Kazuhide HAMADA Toshikazu SEKITA

従来の消石灰（粉末）よりもハンドリング時の危険性の低い酸性ガス固定化材の開発を行った。より多くの比表面積を付与するために、木質系材料との複合化の手法をとった。得られた固定化材は、高い物理的吸着能を示すとともに、リンに対する吸着能を持つことから、水質浄化材料としても応用することが可能である。

1. はじめに

本研究では、石灰系材料と木質系材料の複合化技術を開発し、石灰系材料に起因する化学的ガス吸着性能と、木質系材料に起因する物理的ガス吸着性能の二つの吸着性能を付与させた環境適合機能材料の開発について検討する。この技術の開発によって、火力発電所、ゴミ焼却場等での排煙処理工程での中和処理効率の向上、およびそれに伴う焼却残渣の低減が期待される。また、これら固定化材は、マクロ的には木質系材料であり、飛散性が低く、接触時に人体に与える影響が少なく、酸性ガスの吸着反応に寄与するミクロ的な部分では、石灰質に起因する化学的吸着能および木質系材料に起因する物理的吸着能を併せ持つことから、酸性ガスの固定化について優れた性能が期待される。

本年度は、昨年度開発した石灰系酸性ガス固定化材の機能評価を中心に研究を行い、窒素ガス吸着法による細孔分布等の評価および、副次的な利用形態として水質浄化機能について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 原料調整

昨年度と同様に、石灰系材料のカルシウム源として酢酸カルシウム一水和物（濃度、0.01、0.1、0.5mol/L）を用いて木材（県内産スギ辺材）に含浸し、乾燥後、所定温度で炭化処理を行った。

また、酢酸カルシウム一水和物濃度が0.5mol/Lの試料については、大量調整を目的として、炭化温度、

保持時間を変化させ、酢酸カルシウム一水和物濃度を変化させて調整した試料とは規模の異なる含浸装置、および炭化装置を用いて調整した。

2.2 固定化材の物性評価

得られた固定化材について、比表面積測定装置（ユアサイオニクス（株）製、NOVA2000）を用い窒素吸着による細孔分布測定を行った。

2.3 固定化材の水質浄化機能評価

図1に示す循環型の浄化試験装置を試作した。浄化対象となるリン溶液は、リン酸二水素カリウムを用いてリン濃度50mg/Lの水溶液を作製した。固定化材5.00gに対してリン溶液1Lの割合で実験を行い、系内を流速

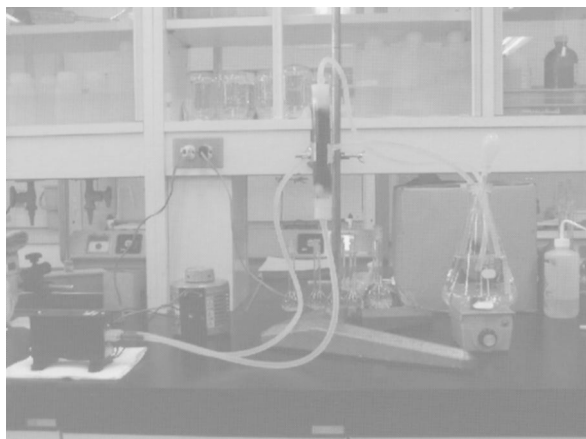


図1 水質浄化試験装置

500ml/minで循環させながら一定時間毎に5ml溶液を分取し、1～50mg/Lの濃度域はICP（高周波プラズマ発光分光光度計、セイコーインスツルメント（株）SPS-1500VR）、1 mg/L未満の低濃度域はIC（イオンクロマトグラフ、日本ダイオネクス（株）、IC20）を用いてリン濃度を測定した。また、同時に溶液中のカルシウム濃度および溶液のpHを測定した。

3. 結果および考察

3.1 固定化材の物理的吸着能について

無処理材およびカルシウム濃度:0.1、0.5、1.0mol/Lの酢酸カルシウム溶液を含浸し、炭化操作を行った固定化材について、比表面積測定装置を用いてそれぞれ吸着等温線を測定した（図2～5）。

図2～5から、それぞれ炭化温度の上昇に連れ、窒素ガスの吸着量が増加する傾向が見られ、700～800℃において最大吸着量を示した。カルシウム溶液含浸の有無に関する比較では、無処理材は炭化温度500℃から吸着量の増加が顕著になった。一方、カルシウム溶

液を含浸した固定化材は、炭化温度600℃から吸着量の増加が顕著になる傾向が見られた。

また、図2～5の結果をもとに相対圧 (P/P_0) において0～0.3の区間においてBET法に基づいて比表面積値を求めた（図6）。

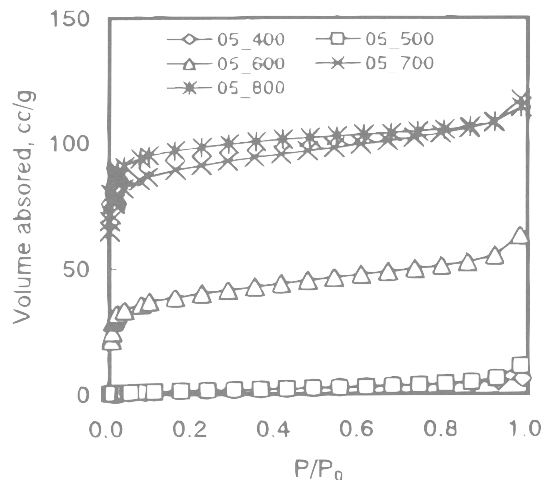


図4 Ca:0.5mol/L 系列炭化温度と吸着等温線の関係

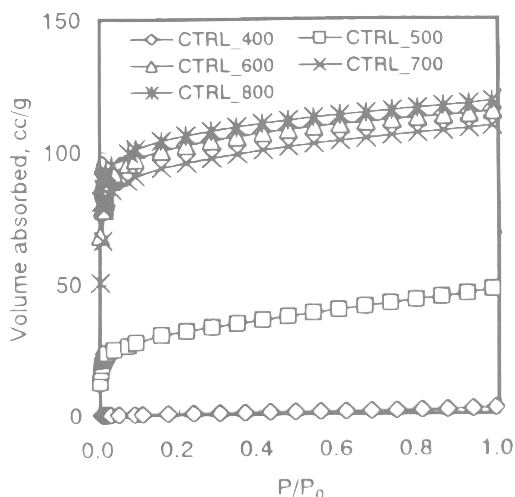


図2 無処理材の炭化温度と吸着等温線の関係

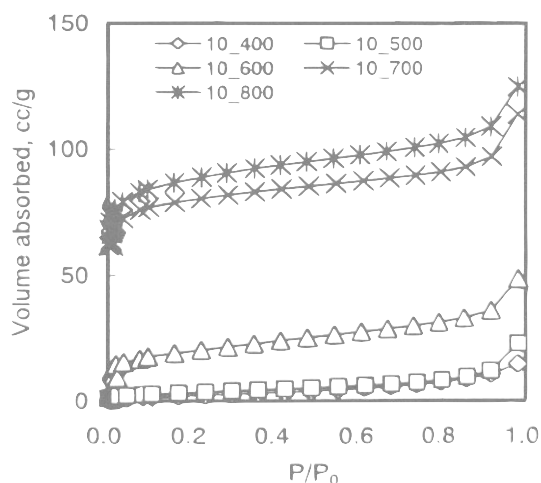


図5 Ca:1.0mol/L 系列炭化温度と吸着等温線の関係

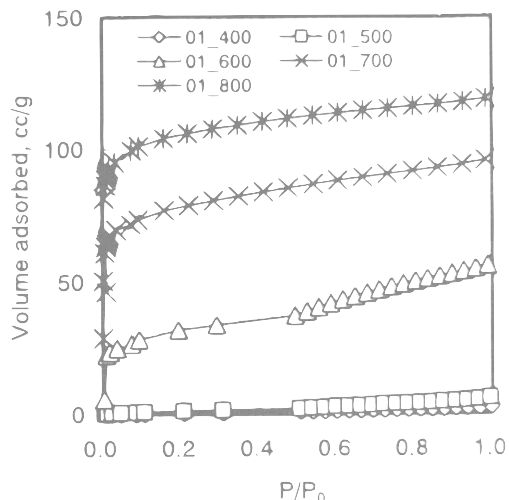


図3 Ca:0.1mol/L 系列炭化温度と吸着等温線の関係

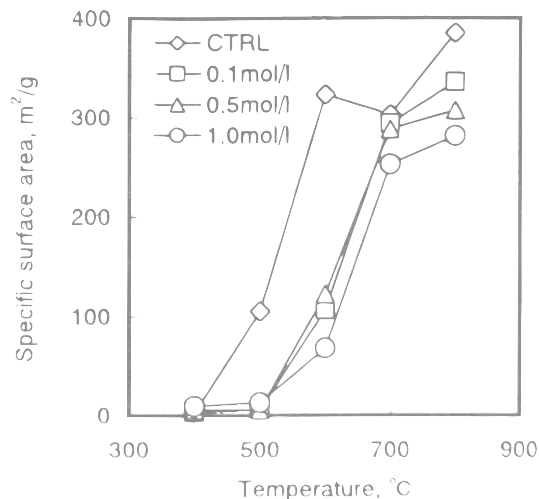


図6 固定化材のBET比表面積値の変化

吸着等温線の結果と同様に、無処理材に対して100℃遅れた炭化温度から、カルシウム溶液を含浸した固定化材の BET 比表面積値は上昇を始め、700～800℃で最大値をとった。また、カルシウム溶液の濃度が高くなるに連れて、BET 比表面積値は低下する傾向が得

られた。

3.2. 炭化条件と物理的吸着能の関係について

酢酸カルシウム一水和物濃度0.5mol/Lの含浸液について、炭化温度および目標温度での保持時間を変化さ

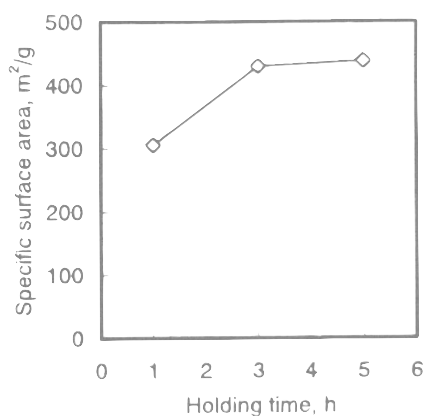


図7 炭化温度を変化させた試料の BET 比表面積値

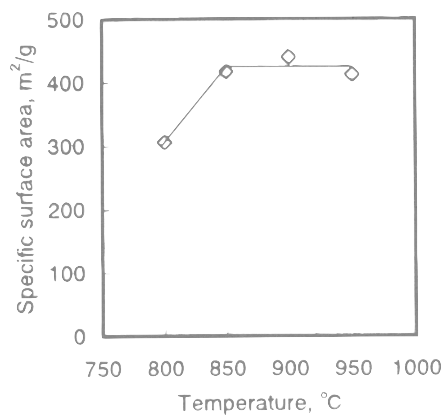


図8 保持時間を変化させた試料の BET 比表面積値

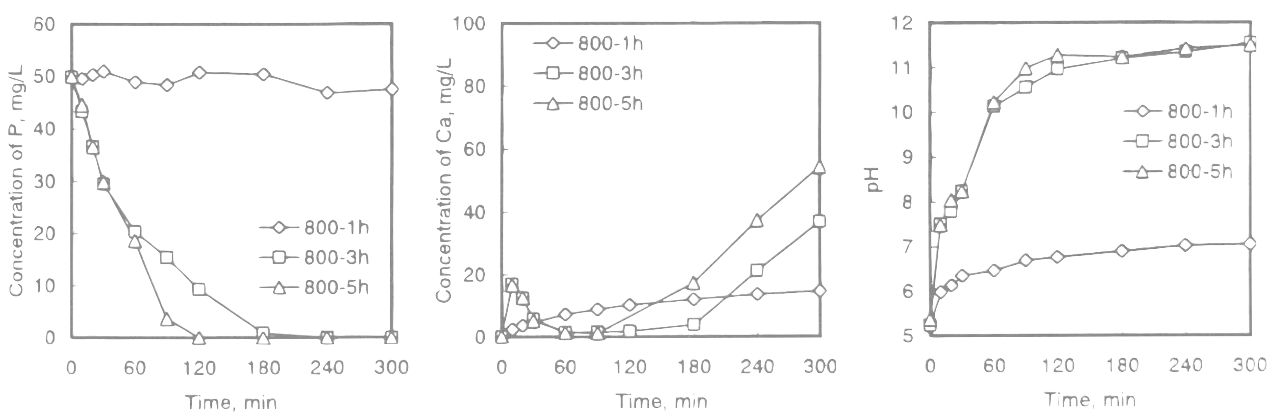


図9 保持時間別の水質浄化試験結果

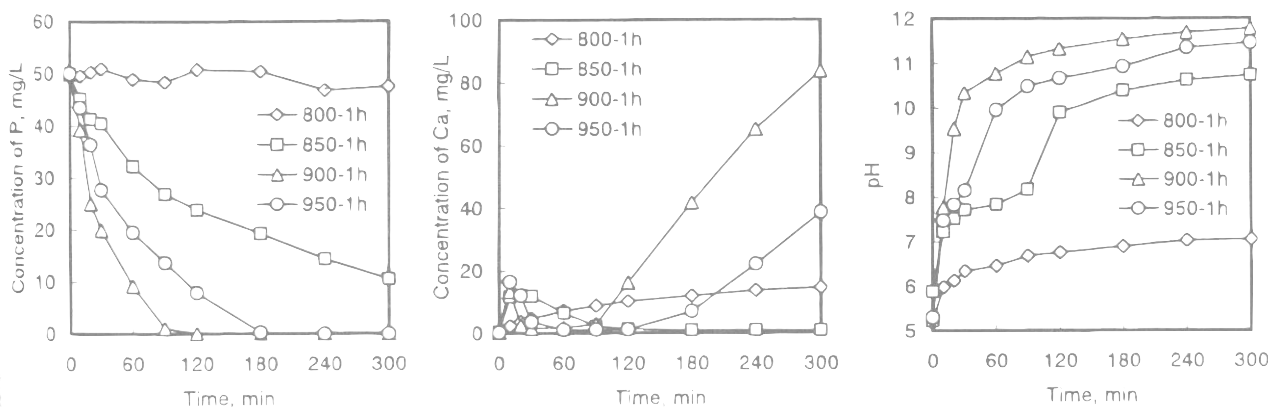


図10 炭化温度別の水質浄化試験結果

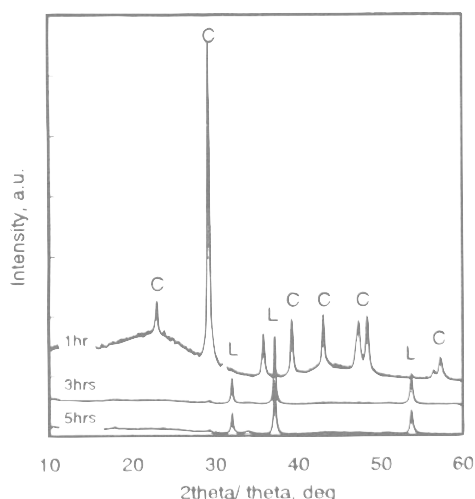


図11 保持時間を変化させた試料のX線回折パターン

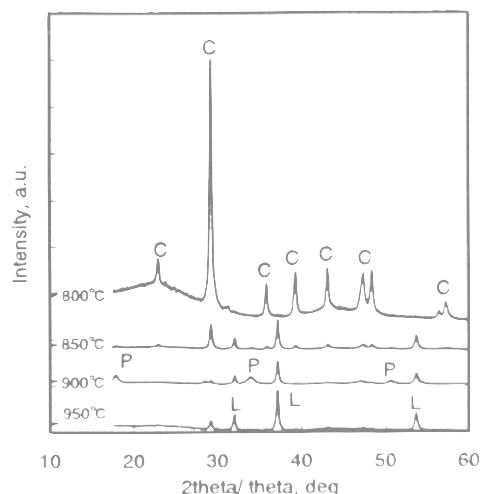


図12 炭化温度を変化させた試料のX線回折パターン

せて調整した試料の BET 比表面積値の変化についてそれぞれ図 7、8 に示す。

試料調整に用いた装置の規模が異なることから、先の結果とは必ずしも一致しないが、傾向的には同様であり、900℃の炭化温度によって最大の BET 比表面積値を示した。保持時間においては三時間以上保持することによって性状が安定する傾向が得られた。

3.3 水質浄化機能について

リン除去について、保持時間別、炭化温度別に調整した試料に対するリン濃度の変化、カルシウム濃度の変化および pH の変化についてプロットしたものを図 9、10 にそれぞれ示す。

図 9 より、800℃で 1 時間炭化を行った試料は、リン濃度の減少が認められず、リンの除去機能がないと言えるが、3 時間、5 時間保持した試料は、時間変化と共にリン濃度は減少し、3 時間の試料は 180 分後、5 時間の試料は 120 分後にリン濃度はゼロとなり完全にリンを除去している。

一方、図 10 より炭化温度 850℃以上の試料はリン濃度の減少が認められ、950℃では 180 分後、900℃では 120 分後にリン濃度はゼロとなり、完全にリンを除去している。炭化温度の上昇につれ、リン濃度が低下する時間は短くなっているが、900℃と 950℃では逆転の現象が見られる。

これら理由を考察するために、各保持時間、各温度で炭化した試料の X 線回折を行った (図 11、12)。

図 11 から分かるように、保持時間が 1 時間の試料は、C: Calcite 相のみが検出され、3 時間および 5 時間の試料は Lime 相が検出された。従って、リンの吸着には L: Lime 相が影響していることが分かる。

さらに、図 12 から分かるように、温度の上昇に連れて Calcite から Lime へ結晶相が転移するが、900℃において一部 P: Portlandite が析出している。リンの吸着に作用するカルシウムイオンは、前述の Lime の水和によって生成した Portlandite の溶解に起因すると考えられるため、Portlandite を元から含有する 900℃の試料がより吸着速度が速かったものと考えられる。また、炭化温度が高くなることによって、Lime の結晶化が促進し、900℃に比べ 950℃の試料は活性度が低下し、水との水和速度が低下することも一つの要因と考えられる。

実験結果に戻り、カルシウム濃度の変化に着目すると、循環開始と共に一旦カルシウム濃度は上昇するが、その後リン濃度の減少に連れカルシウム濃度も減少し、リン濃度がゼロに近づくにつれて再度濃度が上昇し始める。即ち、初期のカルシウム濃度の上昇は Lime の水和によって生成した消石灰の溶解によるカルシウムに起因し、リン濃度低下後 (リン酸水素カルシウムの生成) のカルシウム濃度の上昇は、リン濃度に対して余剰なカルシウムに起因するものと考えられる。実際、初期の水溶液 1 L 中のリンは 50mg であり、固定化材 5.00g 中に含まれるカルシウムは予め行った灰化による試験によって、564mg であることが分かっているため、当量にして 10 倍以上のカルシウムが余剰に存在する。従って、廃水処理においては pH に関する基準 (5.8 ~ 8.6) が存在することから、実際の処理工程においては、対象廃水のリン濃度と固定化材の使用量をコントロールする必要がある。

4. まとめ

石灰系酸性ガスの機能評価について検討を行った結果を以下にまとめる。

- ・固定化材はBET比表面積値で200m²/gを超える値を示すことから、高い物理的吸着能を持つことが明らかとなった。
- ・固定化材は水中に含まれるリンを除去する機能を有する。

- ・リン濃度50mg/Lの1 Lの水溶液に対して、固定化材5.00g用いることにより、約2時間で完全にリンを水溶液中から除去することが可能である。

食品成分分画と抗菌性・機能性評価技術の開発 (第1報)

キトサン添加味噌の抗菌性

森山洋憲 杉本篤史

*Food component-Fractionation, and development
of estimating method for antimicrobial activity
and functional property (Part I)*

Antimicrobial activity of miso by additioning chitosan

Hironori MORIYAMA Atsushi SUGIMOTO

キトサンを添加した味噌の保存試験を行った。試験開始時に *Aspergillus oryzae* と *Aspergillus niger* を各々味噌 1 g 当たり 1×10^4 個接種し、それらの増殖性に対するキトサンの効果を検討した。キトサン無添加区と比較して、添加味噌中での微生物の増殖性が抑制されていた。この傾向は両微生物に対して同様であった。キトサン抗菌性の味噌保存性向上に対する有効性が示唆された。

1. はじめに

キチンは *N*-アセチル-D-グルコサミンが β -1, 4 結合で重合した直鎖状の多糖であり、キトサンはキチンの脱アセチル化したものである。キチン・キトサンの用途として水処理用凝集剤、食品素材、抗菌剤、医療材料そして酵素担体が挙げられる。キトサンが食品素材としてより注目されるようになったのは、この物質についてコレステロール低減作用が示唆されたからである。この作用を有する規格のキトサンに関しては、1993年に厚生省により特定保健用食品申請のための“関与する成分”として認可されている。

他方、食品素材として用いられるキトサンには抗菌性についても期待されている。天然性の日持ち向上剤として浅漬け等にキトサンを添加した例がある。橋本は浅漬けの変敗乳酸菌に対する抗菌性を報告している¹⁾。これ以外にマヨネーズあるいはアップルジュースに応用した報告例がある²⁻⁴⁾。

本研究ではキトサンの有する抗菌性を県産味噌の保存性向上に活用することを検討した。本県で生産されている味噌として、金山寺味噌と農協婦人グループによる味噌がある。各地域で味噌に関する安定した製造方法が確立されてないために、保存性の低い製品が販売されている。これら製品の日持ち安定性が改善された場合に、県産味噌の流通拡大が期待できる。

2. 材料と実験方法

2. 1 材料

供試菌として、当センター保存の *Aspergillus oryzae* (*A. oryzae*) と *Aspergillus niger* (*A. niger*) を用いた。試験用味噌には金山寺味噌(ダイイチダルマ食品)を使用した。抗菌性添加物としてキトサン(ナカライ製)を用いた。

2. 2 方法

キトサンを 0.025% 添加した味噌を準備した。キトサンを添加していない味噌を対照試験区とした。

各供試菌を前培養し、味噌 1 g 当たり 1×10^4 cell になるように接種した。その味噌を 37°C で保存し、菌の増殖経過を観察した。適時に味噌を取り出し、一部を採取して生理食塩水で希釈し、標準寒天培地で混濁培養した。培養後に生育したコロニー数より、味噌中の生菌数を決定した。

3. 結果と考察

A. oryzae を接種後に保存試験を行った結果が図 1 である。キトサン添加と無添加の両試験区ともに味噌中の生菌数は保存試験を開始 1 日目から増加する。対照試験区の生菌数が味噌 4.0×10^4 個/g から 3.1×10^6 個/g に保存 1 日で増加した。そして保存 5 日後も同程度の菌数が観察された。キトサン 0.025% 添加試験

区の場合、生菌数が 4.0×10^4 個/gから 5.5×10^5 個/gに1日で増加し、保存5日後の菌数も同程度であった。両試験区における味噌中の生菌数には対数値で約0.7の差異があり、*A. oryzae*に対するキトサンの増殖抑制効果が観察された。

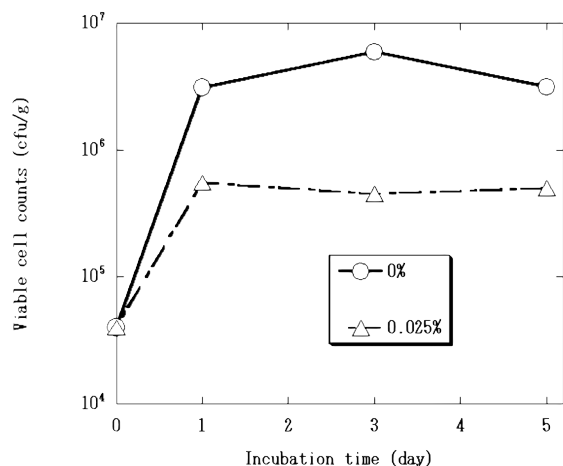


図1 Effect of chitosan on colony counts of *A. oryzae*
Chitosan ○, 0%; △, 0.025%

キトサンの添加量を0.0125%と0.05%に変化させ、*A. oryzae*を用いた同じ試験を行った。その結果、保存試験5日後の味噌中の生菌数はそれぞれ 2.5×10^5 個/gと 4.5×10^5 個/gであった。先述の結果と同様に、対照試験区と比較してキトサン添加による*A. oryzae*増殖抑制が見られた。0.0125~0.05%範囲のキトサン添加量では、顕著な効果の差異がなかった。

Fig. 2には*A. niger*を用いた試験結果を示した。この菌種による結果は、*A. oryzae*による結果と類似していた。対照区の生菌数は 4.0×10^4 個/gから約 3.0×10^6 個/gに保存1日で増加し、5日目まで同等の菌数が存在していた。キトサンを0.025%添加した試験区では 4.0×10^4 個/gから 3.5×10^5 個/gに1日で増加し、5日目まで同等の菌数であった。この菌種に対してもキトサンによる増殖抑制効果が確認された。

味噌中の2種類の微生物に対するキトサンの増殖抑制効果が確認された。キトサンはポリカチオン性の高分子化合物である。この化学構造に基づいて抗菌性が発揮されると考えられている。その一方で、この構造は負電荷を有する基質（タンパク質、アニオン性多糖類、脂肪酸等）と相互作用する。そのために食品添加物としてキトサンを利用する場合に、食品の風味を著しく変化させる可能性がある。本試験で用いた味噌ではこうした問題が見られず、官能的にも十分な試作品であった。

今回の実験条件ではキトサン濃度による影響が見ら

れなかった。橋本の報告では、0.01%のキトサンが漬物変敗乳酸菌に対して静菌作用を示している。加えて、この効果を増強または低下させる食品添加物について検討されている。味噌の保存性を高めるために、高価なキトサンに依存するよりも安価なエタノール等の静菌剤を併用する方が妥当である。

4. おわりに

キチン・キトサンの有する様々な機能性が注目されている。研究段階ではあるが、血圧上昇抑制、抗変異原性、肝機能改善そして抗うつ触性等がこの素材について検討されている。コレステロール低減作用を有する規格のキトサンに関しては、1993年に厚生省により特定保健用食品申請のための関与する成分としての認可を受けた。これにより、キトサンを食品に添加した品を特定保健用として販売し、コレステロール低減に関する効能を表示することが可能となった。キトサンの抗菌特性に限定して食品へ応用すると非常に高価な添加剤となる。従って、コレステロール低減作用等を付与した食品開発が望ましい。

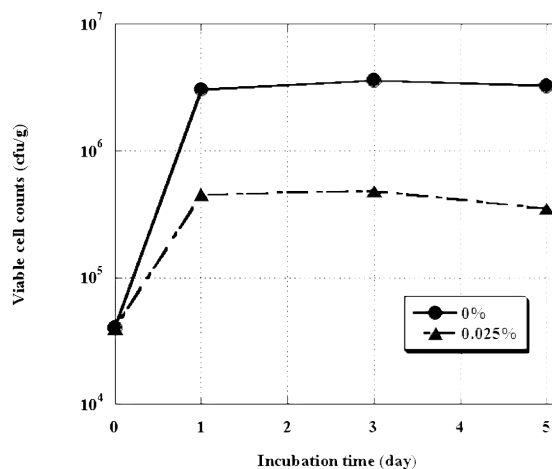


図2 Effect of chitosan on colony counts of *A. niger*
Chitosan ●, 0%; ▲, 0.025%

5. 参考文献

- 1) 橋本 俊郎:日食科工、45(6)、(1998)28-34
- 2) G. Tsai, Z. Wu and W. SU:J. Food Prot., 63(6)、(2000)747-752
- 3) S. Roller and N. Covill:J. Food Prot., 63(2)、(2000)202-209
- 4) J. Rhoades and S. Roller:Appi. Environ. Microbiol., 66(1)、(2000)80-86

部品設計データと計測結果に基づく加工データの自動生成(第2報)

今西孝也 島本 悟 山本 浩 刈谷 学 本川高男

*Automatic generation of process data based on the difference
between original design and machined parts sizes*

Koya IMANISHI Satoru SHIMAMOTO Hiroshi YAMAMOTO Manabu Kariya Takao HONGAWA

分散生産システムの中で、高精度加工部品の他品種少量生産に対応できる機上計測技術の確立と、CADデータとの偏差から修正加工のためのCAMデータを出力する自動変換システムの開発を行った。

1. まえがき

多くの中小機械加工企業は、CAD/CAMシステムとNC工作機械による高速・高精度加工分野への進出を望んでいる。しかし、恒温室や高価な高精度工作機械の導入は困難であるため、汎用NC工作機械で高精度加工の努力が行われているものの、工作機械の運動精度、熱変形等により、必ずしも設計図面精度に仕上がっていないのが現状である。そこで、カムを対象として、現状の設備で高精度加工と多品種少量生産に対応できるための技術開発を行った。

接触式変位計の改良により、数 μm の精度でのオンマシン計測方法の確立と設計データとの偏差からスプライン曲線を用いた補正プログラムによる高精度加工を行った。

カム設計はカム用CAD/CAMシステムを使用し、加工はマシニングセンタ、計測はオンマシン計測及び3次元測定機を用いた。オンマシン計測は接触式変位センサを工作機械に取り付けて行った。この計測結果により、誤差を補正し修正加工を行った。

2. 実験方法

オンマシン計測及び修正加工を行うために、カムの形状に対して仕上げしろを残して加工し、オンマシン計測した計測データを基に修正NCデータを作成する補正プログラムを作成した。計測は、接触式変位計を使用し、円テーブルを回転させ、X軸の変位を計測する方法で行った。

補正方法については、まず、簡易補正プログラムとして、工具径とプローブ径を同一のものとし、それぞれの中心軌跡を比較し、補正する方法を試みた。次に、加工工具径を自由に換えられるように、3次スプライン

曲線補間を利用して補正する方法を試みた。

2. 1 簡易補正プログラムによる修正加工

加工した板カムを接触式変位計でオンマシン計測し、その計測値と設計値を比較して、加工誤差を修正する補正プログラムを作成した。

表1に接触式変位計の諸元を示す。測定方法は変位計を治具に固定した後、治具を工作機械の主軸にクランプして、プローブの運動方向が加工中心を通るように位置合わせを行った後、円テーブルを回転させてカム外径の変位を測定した。

表1 接触式変位計諸元

センサヘッド	AF-030
アンブユニット	AF-350
測定範囲	30mm
指示精度(at+20℃)	$\pm 1 \mu\text{m}$
繰り返し精度	$\pm 0.2 \mu\text{m}$
測定力	1.3N以下
最大応答速度	1.3 m/s
測定子直径	8mm

修正プログラムは、カム形状の他、加工工具及び測定中心軌跡のNCデータを必要とする簡易補正プログラムである。この補正プログラムを使用して、次の加工実験を行った。

2. 1. 1 工作機械の特性把握

汎用のマシニングセンタにおいて、上記の補正プログラムを使用して加工誤差の補正が可能であるかを把握した。

工具は直径8mmのエンドミルを用いた。加工条件を

表2に示す。ワークを手動円テーブル上の治具に取り付け、円テーブルを固定して、マシニングセンタ主軸の二次元運動(X-Yによる加工)で加工し、オンマシン計測は円テーブルを5度毎に回転させて計測した。

表2 工具及び加工条件

汎用マシニングセンタ	工具径	8 mm
	刃数	6 枚
	周速	20m/min
	送り/刃	0.025 mm / 刃
高精度マシニングセンタ	工具径	8 mm
	刃数	2 枚
	周速	37.7m/min
	送り/刃	0.05 mm / 刃

本実験では、マシニングセンタの特性把握を目的とするため計測誤差をできるだけ取り除く必要がある。そこで、カム曲線の部分にプローブを当てた場合、円テーブルの設定角度の誤差が計測誤差に大きく影響するため、これを避けるために加工するカムの形状を便宜的に直径約95mmの真円とした。なお、手動円テーブルの最小設定角度目盛りは10秒である。

図1に測定結果を示す。補正前に3回加工した結果、最大誤差はそれぞれ26 μ m、26 μ m、29 μ m、誤差の幅は14 μ m、16 μ m、19 μ mとなり、加工誤差には加工機械特有の一定の傾向があることが分かった。

測定結果から80deg付近で約10 μ m大きく、310deg付近で約25~30 μ m小さくなることが分かった。また、修正前は全体的に大きくなっているが、これは機械の誤差ではなく工具が基準寸法より数十 μ m小さいからである。

3回目の計測値より補正を行い、修正加工をした結果、最大誤差は8 μ m、誤差の幅は12 μ mとなり、今回作成した簡易補正プログラムにより機械特性を把握すれば加工誤差を大幅に修正できることが確認できた。

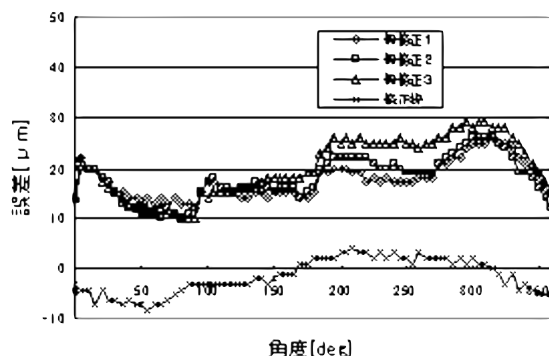


図1 円修正

2.1.2 汎用マシニングセンタによる板カムの修正加工

2.1.1において、簡易補正プログラムでの補正が可能であることが確認されたため、本研究で対象としている板カムについて実験を行った。実験方法は、修正加工の有無による、加工終了後、変位計による計測と測定精度の確認のため3次元測定機での測定も行った。

図2に試作カムのタイミング線図を示す。回転角度90~140°、及び270~330°がカム曲線部分であり、その他はドウェルになっている。計測誤差はカム曲線部分で発生しやすい。図3、図4は、1)と同じく汎用のマシニングセンタを使用し、それぞれ修正加工、無修正加工した結果である。変位計での測定結果では、カム曲線部分90~140°、270~330°において最大誤差が34 μ mから15 μ mに、誤差の幅が28 μ mから18 μ mになった。しかし、3次元測定機での測定結果では、最大誤差は26 μ mから13 μ mと減少したが、誤差の幅は21 μ mから19 μ mとほとんど修正することができなかった。これは、手動の円テーブルでは、角度合わせの精度が低く、特にカム曲線部分において変位計での測定誤差が大きくなるためである。

2.1.3 高精度マシニングセンタによる板カムの修正加工

図5は、恒温室に設置しているNC円テーブル(割り出し精度1/1000°)付き高精度マシニングセンタを使用し、修正加工した結果である。

3次元測定結果では、最大誤差が8 μ mから7 μ mに、誤差の幅は11 μ mと同じで、修正することができなかった。これは、マシニングセンタの加工精度が良く、機械特有の誤差が非常に小さいことが考えられる。しかし、修正後の誤差が小さいことから、NC円テーブルを使うことで、変位計でカムを計測することが可能であると考えられる。

また、加工開始点0°と終了点360°が同一のため、この部分のみ2回切削することになり、図1、3、4の結果に示すように10~20 μ mの段差があった。そこで、今回の実験から、仕上げ加工後、切削幅ゼロでもう一度加工することで、これを5 μ m以下に抑えることができた。

次に、NC円テーブル付き汎用マシニングセンタで加工誤差の修正が可能であるかを確認するため、NCデータに±10 μ mの誤差を持たせて、加工、計測し、そのNCデータを修正することで修正加工を行った。

図6に修正加工した結果を示す。変位計での計測結果では、最大誤差が $14\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ へ、誤差の幅が $26\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ へと減少した。

図7に無修正加工の結果を示す。変位計でのオンマシン計測は、3次元測定より小さく値となっているが、これは、位置決め誤差や変位計の誤差などによるもので、約 $8\mu\text{m}$ であった。

図8に3次元測定結果を示す。修正加工を行うことで、最大誤差が $37\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ へ、誤差の幅が $28\mu\text{m}$ から $8\mu\text{m}$ へと修正することができた。

図9にオンマシン計測、図10に加工したカム形状を示す。

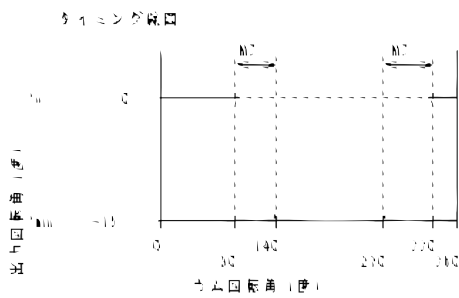


図2 試作カムのタイミング線図

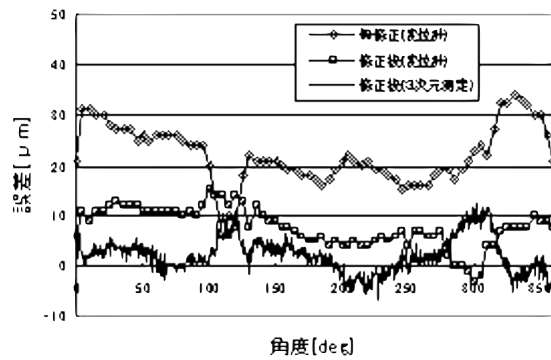
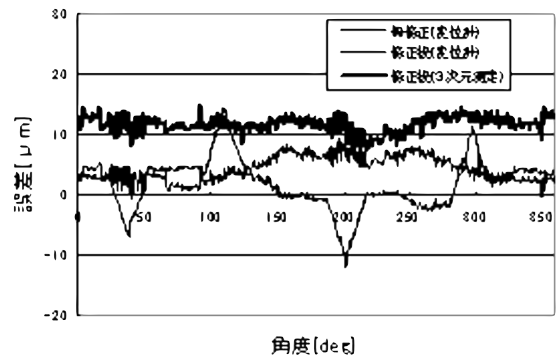
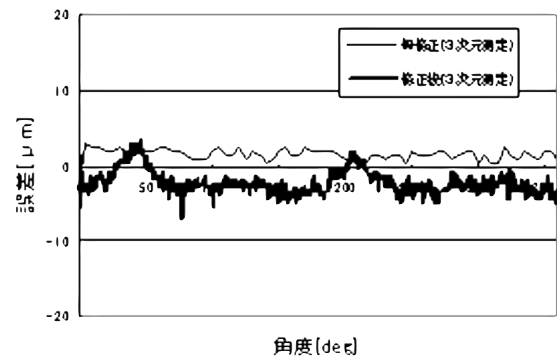


図3 カム修正 (汎用MC)

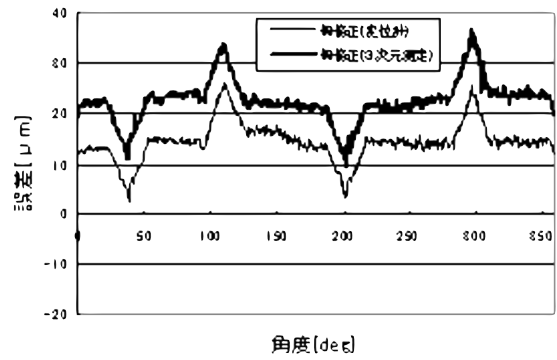


図4 カム無修正 (汎用MC)

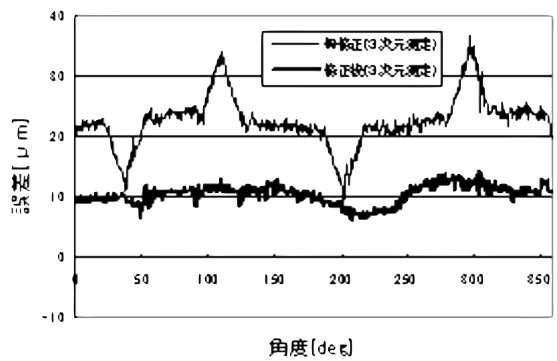




図9 オンマシン計測



図10 カム形状

2. 1. 4 まとめ

接触式変位計での計測、簡易修正プログラムによる補正NCプログラムの作成及び修正加工実験を行った結果、以下のことが分かった。

- 1) カム曲線の計測は、円テーブルの割り出し角度によって計測値が大きく変わるため、手動円テーブルの使用は困難であり、高精度な割り出しが可能なNC円テーブルが必要である。
- 2) 高精度マシニングセンタでは、加工誤差が小さく、変位計や円テーブルの割り出し精度を考慮すると修正は困難である。
- 3) 汎用マシニングセンタでは、加工誤差に機械特有のものがああり、NC円テーブルを使うことで修正加工は可能である。
- 4) 同一プログラムにより仕上げ加工を2回行うことで、加工開始点と終了点の段差を小さくできる。

同様に、工具の倒れによる側面の傾きも減らすことができ、本研究ではカムの上部和下部で10～20 μm あった傾きが5 μm 程度になった。

2. 2. 3 次スプライン曲線補間によるカムの精密加工

(1) 補間の必要性

図11のように、カム加工用NCデータと接触式変位計のカム形状計測値は軌跡が異なるため、直接比較することができない。そこで、プローブの軌跡を3次スプライン曲線補間によりオフセットし、推測される工具軌跡を求めた後、比較を行う。

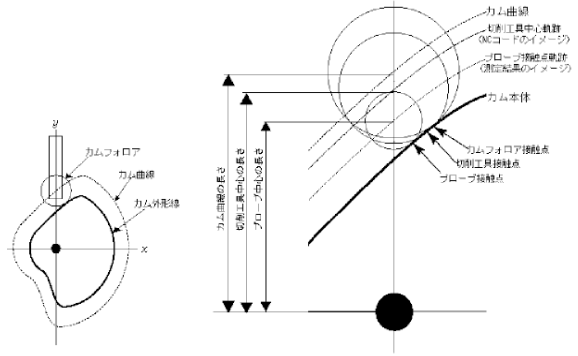


図11 カムの輪郭と接続円

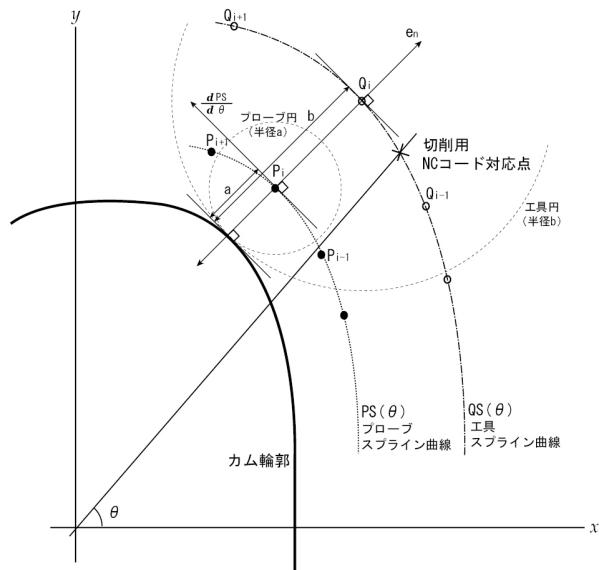


図12 カムの輪郭と接続円

(2) 3次スプライン曲線補間によるカムの精密加工

工具半径 b の M 個の切削工具の中心軌跡点群で構成されている切削NCコード(工具軌跡 L)とプローブ半径 a の N 個のタッチプローブのカム形状計測値(プローブ軌跡 P)で構成される計測値を補正、比較する。その結果を工具半径 b の X 個の中心軌跡点群で構成される仕上げ切削NCコード(仕上げ工具軌跡 Q)に適應し、工具半径 b の X 個の中心軌跡点群補正切削NCコード(補正工具軌跡 R)を求める。

各軌跡は点群の集合体であり、工具軌跡Lを例にすると以下のように記述される。

$$L = \{ L_i; i=1, 2, \dots, M \} \quad L_i = \{ R_i, \theta_i \}$$

ここでLは切削工具の中心軌跡点群であり、 L_i は個々の点を表す。また、 R_i, θ_i はそれぞれ中心からの距離、基準点からの角度である。このLを元に、基準点からの角度 θ より対応する中心距離を補間する式 $L(\theta)$ を3次スプライン補間関数を使用し作成する。

$$r = L(\theta)$$

同様にN個のタッチプローブのカム形状計測値(プローブ軌跡P)を補間する式 $P(\theta)$ も作成する。

$$r = P(\theta)$$

作成したタッチプローブの中心軌跡 $P(\theta)$ を θ で微分を行い、軌跡に対する接線ベクトルをもとめる。その接線ベクトルより直交ベクトルを求め、直交単位ベクトル方向に工具半径bからプローブ半径aの差だけ移動した補正工具中心点群Dを求める。

補正工具中心点群Dを元に工具中心点も3次スプライン補間関数で補間し、式 $D(\theta)$ を作成する。

補正工具中心式 $D(\theta)$ と工具軌跡式 $L(\theta)$ の差($D(\theta) - L(\theta)$)を仕上げ切削NCコード(仕上げ工具軌跡Q)に逆方向に加え補正仕上げ切削NCコード(補正工具軌跡R)を求める。

$$R_i = Q_i - (D(\theta_i) - L(\theta_i))$$

実際には、加工NCコード・計測値・カムフォロア・切削工具などの軌跡に3次スプライン補間関数をあてはめ、オフセット演算後加工誤差をもとめ、再加工用のNCコードを生成するプログラムをC++言語にて作成し実験を行った。

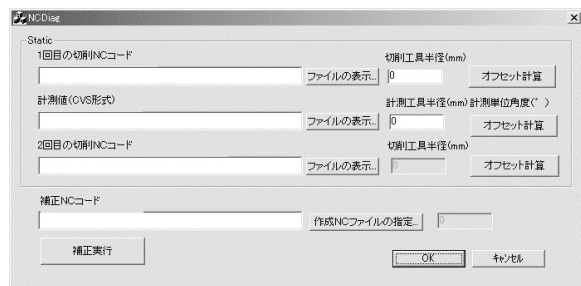


図13 カム切削工NCコード補正プログラムスクリーンショット

(3) まとめ

補正仕上げ切削NCコードにより仕上げ加工を行うことで、図14のように、3次元測定結果では誤差の幅が $28 \mu\text{m}$ から $11 \mu\text{m}$ へと修正することができた。

以上の結果より、汎用マシニングセンタでは加工誤差に機械特有のものがああり、NC円テーブルを使うことで修正加工が可能であることが分かった。

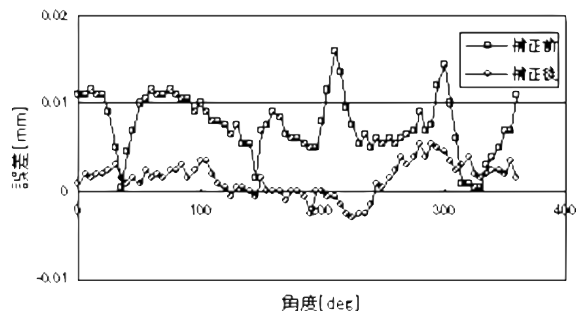


図14 補正前後の誤差

2.3 カム機構全体での精度評価

ここまでは、カム原節の加工精度について検討を行ってきた。しかし、カム原節の設計は作業端の運動軌跡を基に設計されており、最終的にはカム原節から作業端まで含めたカム機構全体評価する必要がある。

そこで図15のような共役カム、揺動従節、直動作業端により構成されるカム機構を試作した。共役カム機構は図16に示すように、Y型の揺動従節に2個のカムフォロワを設置し、ある位相角を有する2枚の板カムのカム面に対して予圧を与えている。揺動従節により2つのカム面が常に拘束されており、他のカム機構に比べ振動や衝撃が発生しにくく、高速運転が可能であり半導体実装置などに多く用いられている。共役カムは厳密な設計計算が必要とされ、CADでの設計とNC工作機械での高精度加工が必要である。そのため、通常のカム機構に比べて、付加価値も高く高度な技術が必要とされる製品である。

試作装置では、直動作業端の動きを高速重荷重に適する変形正弦曲線とし、原節カムの設計と試作を行った。試作した2つのカムを図17に示す。試作カムは、材質SCM440、カム面は高周波焼き入れ(HRC55~62)を行っている。両者の形状誤差は最大で $53 \mu\text{m}$ 程度であり、カム面は、研削加工により供試カムAは、カムフォロアの運動方向で表面粗さ $Ry1.0 \mu\text{m}$ 、供試カムBは $Ry2.2 \mu\text{m}$ に加工されている。

カム原節と揺動従節の芯間距離を140mmとし、2つのカム面に予圧を加え、原節回転角度に対する作業端のリフト量とサーボモータの発生トルクを測定した。原節回転速度は、50rpmと100rpmとした。実験装置の構成を図18に示す。実験装置では、プログラムにより、カム原節回転角度に同期してリフト量とトルク値

をコンピュータに取込んでいる。

両者の作業端のストロークの実験結果を表3に示す。高速回転になると若干ストロークが短くなる傾向があるが、大差ない結果といえる。

カム Aでの実験結果を図19、20に示す。リフト軌跡はほぼ設計通りの動きとなっている。また、モータ軸での発生トルクにも大きな変動はなく、カムフォロワに均一な予圧がかかった状態で動作しているといえる。

次にカム Bの結果を図21、22に示す。リフト軌跡は、面精度の良いカム Aとほとんど差がなく、設計ど

おりの運動特性を示している。しかし、カム Aに比べて大きなトルク変動を生じており、カム面への予圧異状が推測される。このことは、長時間運転では、カム面やカムフォロワの摩耗や損傷、駆動モータへの悪影響が懸念される。より高速化を考えた場合、顕著となることが予想され、カム機構の品質や信頼性にとって重要な問題である。

共役カムのような高速カム機構では、カムプロファイルの形状精度が非常に重要となることが確認できた。

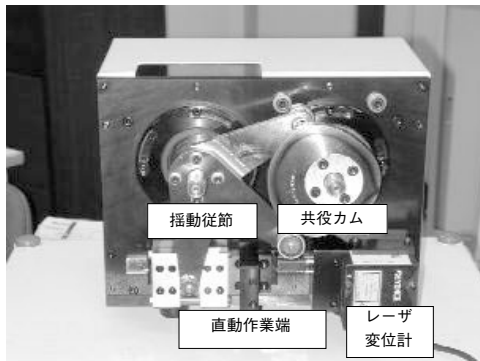


図15 試作カム機構

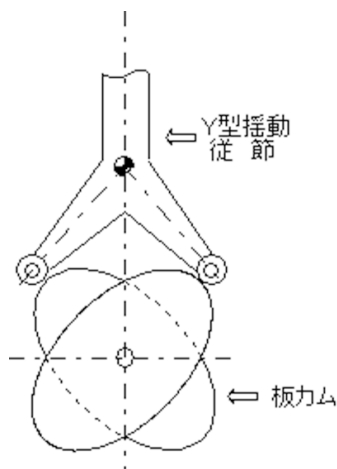


図16 共役カム機構

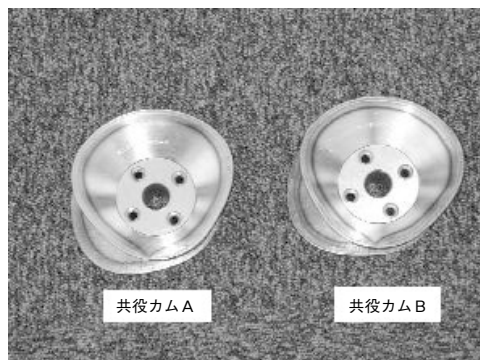


図17 試作共役カム

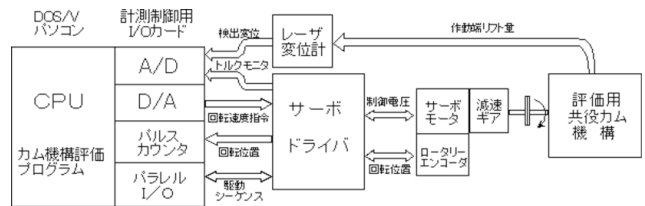


図18 実験装置構成

表3 作業端ストローク[mm]

回転数[rpm]	共役カムA	共役カムB
50	20.07	20.1
100	19.98	19.995

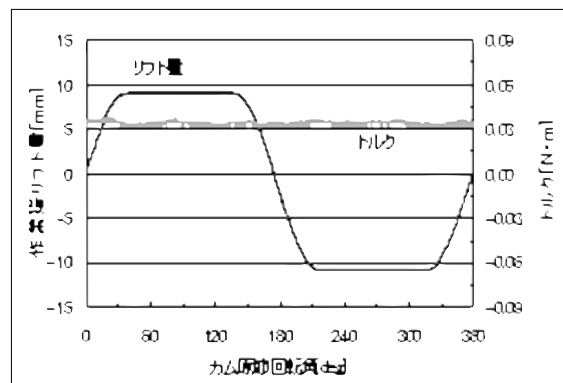


図19 共役カム A (50[rpm])

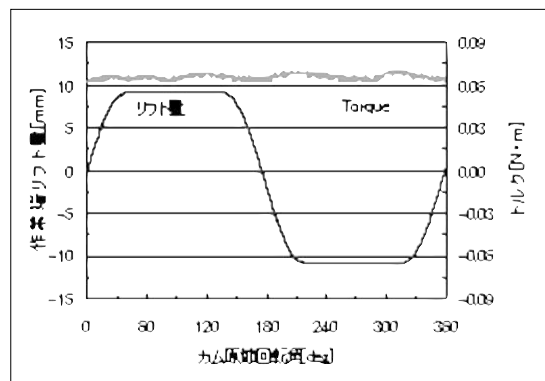


図20 共役カム A(100[rpm])

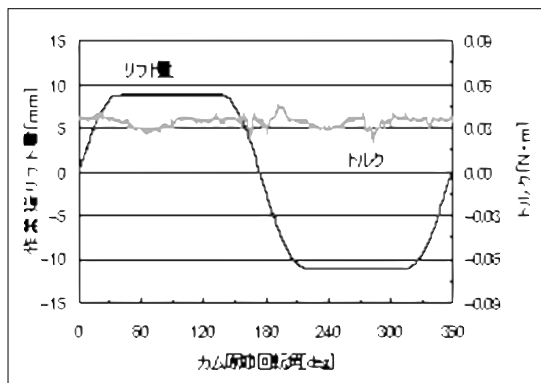


図 21 共役カム B (50[rpm])

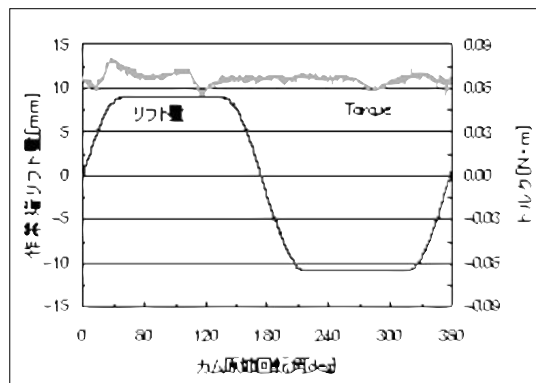


図 22 共役カム B (100[rpm])

科学技術庁地域先導研究

室戸海洋深層水の特性把握および機能解明

主要成分の特性把握

田村愛理 隅田隆* 岡崎由佳 浜田和秀 河野敏夫
竹内宏太郎 川北浩久 田村光政 関田寿一

Characteristics and Function of Muroto Deep Sea Water

Characteristics of Major Components

*Eri TAMURA Takashi SUMIDA Yuka OKAZAKI Kazuhide HAMADA Toshio KONO
Kotaro TAKEUCHI Hirohisa KAWAKITA Mitumasa TAMURA Toshikazu SEKITA*

深層水中の主要成分や栄養塩類の変動特性について、月1回の定期成分分析を1999年3月から2000年12月まで計22回行った。その結果、主要成分では、変動係数も小さく成分濃度は安定していたが、栄養塩類においては、主要成分と比較して若干の変動性が認められ、かつ栄養塩類間での相関性が認められた。さらにpHとの間に負の相関性も認められた。栄養塩類の変動要因の1つとして植物プランクトン等の光合成生物による生物活動が考えられるのではないかと推測された。深層水の保存安定性については、4℃暗所保存により1年間の主要成分や栄養塩類濃度等の安定性が確認できた。

1. まえがき

最近、深層水の工業利用のため、日本各地において深層水取水が計画されているが、その水質については海域、深度、海底地形その他により違いがあることが報告されている^{1,2,3,4,5}。表1に窪田ら⁶の室戸海洋深層水取水口近辺の深層水と表層水、川北ら⁷の同深層水取

水施設からの深層水と表層水の報告及び富山深層水⁸、ハワイの深層水と表層水⁹の報告をまとめた。これらの既存深層水施設においても若干の水質の違いがみられ、取水地別深層水を考える場合、また深層水を工業原料等の有効資源として考える場合、その水質特性を知ることが重要である今回は特に、室戸海洋深層水の主要成

表1 深層水・表層水の特性

	Muroto ⁶⁾ (Marine sampling)		Muroto ⁷⁾ (Land sampling)		Toyama ⁸⁾ 321m	Hawaii ⁹⁾	
	0m	320m	0m	322m		15m	600m
Temp.(°C)	20.1	8.97	21.0	13.1	2.41 (1.37~3.77)	26.19 ±0.99	8.83 ±1.18
pH	No data	No data	8.19	7.87	No data	8.24 ±0.05	7.61 ±0.09
DO (mg/l)	7.5	4.4	8.3	7.3	No data	6.87 ±0.41	1.24 ±0.21
TOC (mg/l)	No data	No data	1.6	0.93	No data	0.68 ±0.68	0.50 ±0.47
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻ (μM)	2.19	23.1	1.49	26.0	10.1 (4.42~22.4)	0.24 ±0.18	39.03 ±1.83
PO ₄ ³⁻ (μM)	0.19	1.72	0.34	1.65	1.32 (0.86~1.98)	0.15 ±0.04	2.89 ±0.26
SiO ₂ (μM)	4.58	43.7	13.6	63.9	24.0 (9.91~47.7)	2.64 ±0.95	74.56 ±4.64

* 高知県海洋深層水研究所

分、栄養塩類等成分分析を長期的、定期的に行い変動特性を把握するとともに、微量成分や微生物相との相関解析を行うことにより、室戸海洋深層水機能解明のための基礎的データを蓄積する。また、対環境安定性を把握し、食品等深層水利用分野への利用性を検討する。

主要成分や栄養塩類濃度等の変動特性を把握するために、平成10年度は、3ヶ月毎（計3回）にサンプリングを行い、それらの成分の大まかな変動幅の把握や平成11年度以降の定期成分分析に備えて分析方法の検討を行った。得られた分析方法を用いて平成11～12年度にかけて、月1回毎（計22回）の定期的成分分析を実施した。さらに、その定期観測データより室戸海洋深層水中の平均栄養塩類濃度を算出し、公開されている土佐沖の栄養塩類濃度や塩分、海底深度等のデータとの比較検討を行い、室戸海洋深層水の水塊変動を検討した。また、他機関で行われた微量成分や生物相との相関性についても検討を行った。

耐環境安定性試験として、平成10～11年度にかけて温度及び光に対する深層水成分の保存安定性試験を行った。また、0℃以下による凍結濃縮法を用いての濃縮特性・成分変化を把握し食品等深層水利用分野のための利用性を検討した。以上の試験結果及び20℃明所放置試験などから栄養塩類の変動要因についての検討も行った。

2. 実験方法

2.1 栄養塩類の分析方法の検討

深層水の高塩濃度が栄養塩類濃度測定に及ぼす影響の有無を調べるために、各栄養塩類濃度測定用の標準液に塩(NaCl)を段階的に添加し、その検量線の変化を塩無添加の場合と比較検討を行った。

2.2 変動特性

2.2.1 サンプリング

採水は、予備試験として1998年6月、9月、12月に

表2 分析方法及び分析装置

分析項目	分析法	分析装置
気温	ガラス製棒状温度計	—
水温	〃	—
pH	ガラス電極法 (pHメーター)	DKK PHL -40
EC	ガラス電極法	DKK AOL -40
DO	ウインクラーアシメトリウム変法	—
TOC/IC	全有機体炭素分析計 (NPOC /IC)	島津製作所 TOC -5000
ORP	ガラス電極法	DKK PHL -10
Na	原子吸光光度法	日立製作所 Z-8100
K	原子吸光光度法	〃
Ca	ICP発光分析法	セイコー電子工業 SPS-1500VR
Mg	ICP発光分析法	〃
Sr	ICP発光分析法	〃
B	ICP発光分析法	〃
F ⁻	イオン電極法	リオンリサーチ 701A
Cl ⁻	モル法	—
Br ⁻	イオンクロマトグラフィー	DIONEX IC-20、LC -25
SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフィー	〃
NO ₂ ⁻	ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	日立製作所 124型
NO ₃ ⁻	Cu-Cdカラムナフチルエチレンジアミン吸光光度法	〃
PO ₄ ³⁻	モリブデンブルー吸光光度法	〃
SiO ₂	モリブデンエロー吸光光度法	〃
植物色素	アセトン抽出吸光光度法(サンプル20L)	〃
一般生菌数	混釈平板法 (3週間目をカウント)	—

計3回行った。本試験として1999年3月から2000年12月まで月に1回、計22回行った。使用した採水器は、ポリエチレン製バケツ、ポリエチレン製ロートで、採水容器は、ポリプロピレン製タンクを使用した。採水場所は、1998年6月及び9月は高知県室戸海洋深層水研究所内に設置している深層水取水装置より汲み上げストレーナーを通した後ろ過槽を通過する前の沈殿槽への放出口より採水した。1998年12月以降は、新たに設置したストレーナー通過前の出水口より採水した。

2. 2. 2 分析項目及び方法

表2に各分析方法及び分析装置を示した。一般項目として気温、水温、pH、EC、DO、TOC、IC、ORP。主要成分として、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、ストロンチウム、ホウ素、塩化物イオン、硫酸イオン、臭化物イオン、フッ化物イオン。栄養塩類として硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸。その他生物指標として、植物色素（クロロフィルa、b、c）、一般生菌数の以上24項目とした。なお、ICは、1999年6月より測定を開始した。クロロフィルは日本海洋学会編集海洋環境調査法に、一般生菌数は日本薬学会衛生試験法に、その他の項目は日本工業規格JIS-K0101に準拠した。前処理としては、表2においてNa以下SiO₂まではメンブランフィルター（0.45 μm）濾過を行い、DOは現地にて固定を行った。また、測定においては分析誤差を最小とするため、使用器具、希釈倍率等の統一化のため操作をマニュアル化しそのマニュアルに準拠して行った。

2. 3 対環境安定性

2. 3. 1 4℃暗所、20℃明・暗所保存試験

深層水を4℃暗所、20℃暗所、20℃明所の環境状態で一定期間（1ヶ月、2ヶ月、2ヶ月、6ヶ月、12ヶ月）放置した時の主要成分、栄養塩類等の成分変化を測定した。一定期間放置終了後の各試料成分濃度測定は、前処理は行わず、2. 2. 2の方法を用いて行った。

2. 3. 2 凍結濃縮試験

食品など各分野での深層水の2次利用においては、深層水の濃縮液または希釈水の利用も想定されるため、深層水の特徴の1つである低温性を活用した凍結濃縮法を用いて濃縮液製造過程における成分変化を測定した。実験は図1に概要を示した凍結分離装置を試作して行った。凍結容器は、塩化ビニル製で内径130mm、高さ450mm、容積約6000mlであり、この塩ビ管の外槽

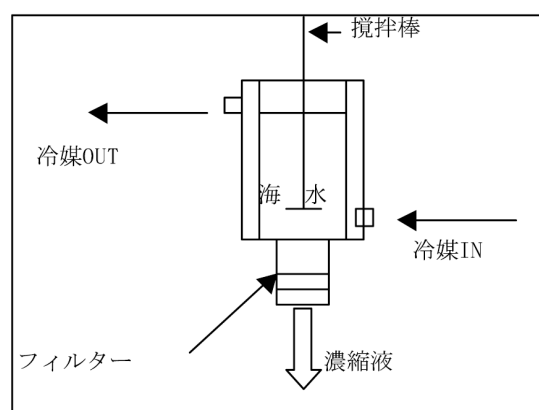


図1 凍結分離装置

に冷媒を流し、海水を各段階まで凍結後、容器下部より濃縮液を分離した。今回の実験では、冷媒はにがり（塩分12.5%）液温-8℃を循環させて、深層水2000mlを500rpmで攪拌しながら行った。濃縮液、水の分離には孔径2mmのフィルターを用いた。

2. 4 栄養塩類の変動要因解析

深層水中に存在する植物プランクトンや微生物等の生物活動に伴う栄養塩類濃度変化とその他の深層水中成分との間にどのような関係があるのかを調べるため、2000年3月、4月、5月、6月、8月、9月、10月にそれぞれ1Lのポリプロピレン製ボトルにサンプリングした試料を用いて、各試料をそれぞれ20℃明所において放置したときの深層水中の各成分濃度変化を測定した。実験は、サンプリング後の深層水（8本/月）を密栓し20℃明所に放置して1週間おきに硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸、pH、DO、アルカリ消費量（pH8.3）、酸消費量（pH4.8）、TOC、IC、濁度、SS、一般生菌数の以上13項目を測定した。

一定期間20℃明所放置後の各試料の成分測定については、それぞれ放置期間終了後直ちに、まず一般生菌数測定用の試料を採取し、DO、pH、TOC、IC、濁度、酸消費量、アルカリ消費量を順次測定した。次に、残りの試料の一定量を0.45 μmのメンブランフィルターを用いて濾過してSSの測定を行い、そのろ液についてオートアナライザーⅢ（ブラン・ルーベ製）を用いて硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸の自動測定を行った。なお、栄養塩類の測定は気象庁の海洋観測指針（1999）に、一般生菌数は日本薬学会衛生試験法に、その他の項目については日本工業規格JIS-K0101に準拠して、2. 2. 2と同様の方法で行った。

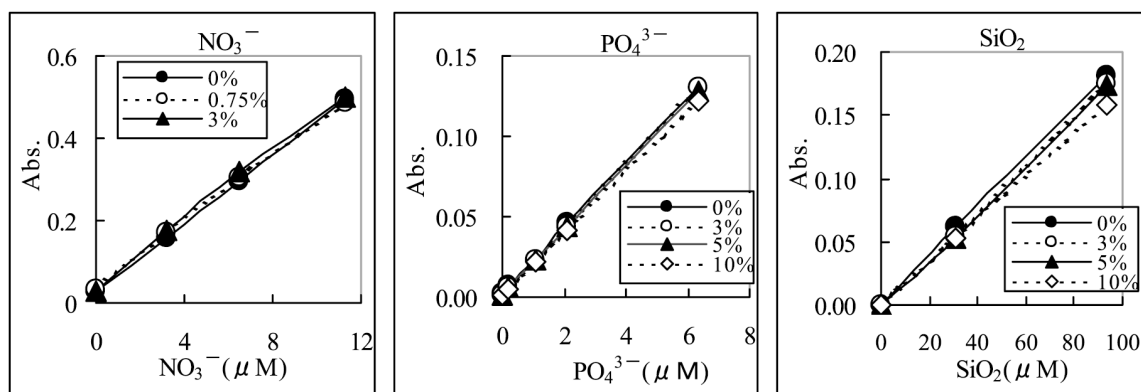


図2 栄養塩類濃度測定における塩濃度の影響

表3 深層水分析結果 (1999/3～2000/12)

一般項目	気温 (℃)	水温 (℃)	pH	EC (S/m)	DO (mg/l)	TOC (mg/l)	IC (mg/l)	ORP (mV)
Average	21.7	13.5	7.83	5.23	3.4	1.03	26.7	112
標準偏差	6.7	0.9	0.06	0.09	0.4	0.1	0.6	21
変動係数(%)	31	6.7	0.8	1.6	11	14	2.1	19
分析誤差(%)	-	-	0.03	0.4	-	13	-	-

主要成分	Na (%)	Mg (%)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Sr (mg/l)	B (mg/l)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	Br ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)
Average	1.06	0.127	400	395	7.81	4.56	1.95	0.27	66.1	0.64
標準偏差	0.02	0.002	6.2	6.1	0.2	0.1	0.03	0.01	2.1	0.04
変動係数(%)	1.8	1.5	1.5	1.5	2.3	3.2	1.5	4.1	3.2	5.7
分析誤差(%)	1.2	0.7	0.3	1.0	0.6	1.4	0.3	0.9	0.5	0.0

栄養塩類他	NO ₂ ⁻ (μ M)	NO ₃ ⁻ (μ M)	PO ₄ ³⁻ (μ M)	SiO ₂ (μ M)	クロロフィル a* (μ g/l)	クロロフィル b* (μ g/l)	クロロフィル c* (μ g/l)	一般生菌数 (CFU/ml)
Average	<0.2	27.2	1.90	52.6	0.017	0.010	0.013	207
標準偏差	-	1.8	0.2	6.4	0.006	0.007	0.007	173
変動係数(%)	-	6.5	8.0	12	34	73	53	83
分析誤差(%)	-	1.2	1.1	3.9	-	-	-	-

*クロロフィル a, b, c は参考データ (検出限界クロロフィル a=0.015 μ g/l, b=0.025 μ g/l, c=0.010 μ g/l)

3. 結果及び考察

3.1 栄養塩類の分析方法の検討

栄養塩類濃度測定における各標準液に塩(NaCl)を段階的に添加したときの検量線への影響を調べ、その結果を図2に示した。硝酸イオンは塩を加えることによりわずかに吸光度への影響がみられたが、0.75%程度の塩濃度では吸光度への影響はほとんどみられなかった。リン酸イオンでは10%の高塩濃度では吸光度の低下がみられたが、5%以下の塩濃度では塩の影響はみられなかった。ケイ酸は塩濃度が高くなるにつれて吸光度の低下がみられ、塩の影響が認められた。

また、実際の深層水中の各栄養塩類濃度測定は、硝酸イオンについては希釈を行っているので塩濃度0.75%に相当し、リン酸イオン、ケイ酸は希釈を行わず塩濃度3%に相当した塩濃度で深層水分析を行って

いる。そこで以上の結果などより、各栄養塩類濃度測定は、測定に用いる標準液に硝酸イオン及びリン酸イオンは塩の無添加、ケイ酸は3%相当の塩を添加して検量線を作成し試料の測定を行うように分析条件を定めた。

3.2 変動特性

表3には1999年3月から2000年12月まで月1回行った定期成分分析における各項目の平均値及び標準偏差、変動係数を示した。なお、参考資料として分析誤差を求めている項目についてはその値も付記した。また、各項目の変動性を図3に示した。

3.2.1 一般項目

採水時の深層水温が平均13.5℃、標準偏差0.9℃で、

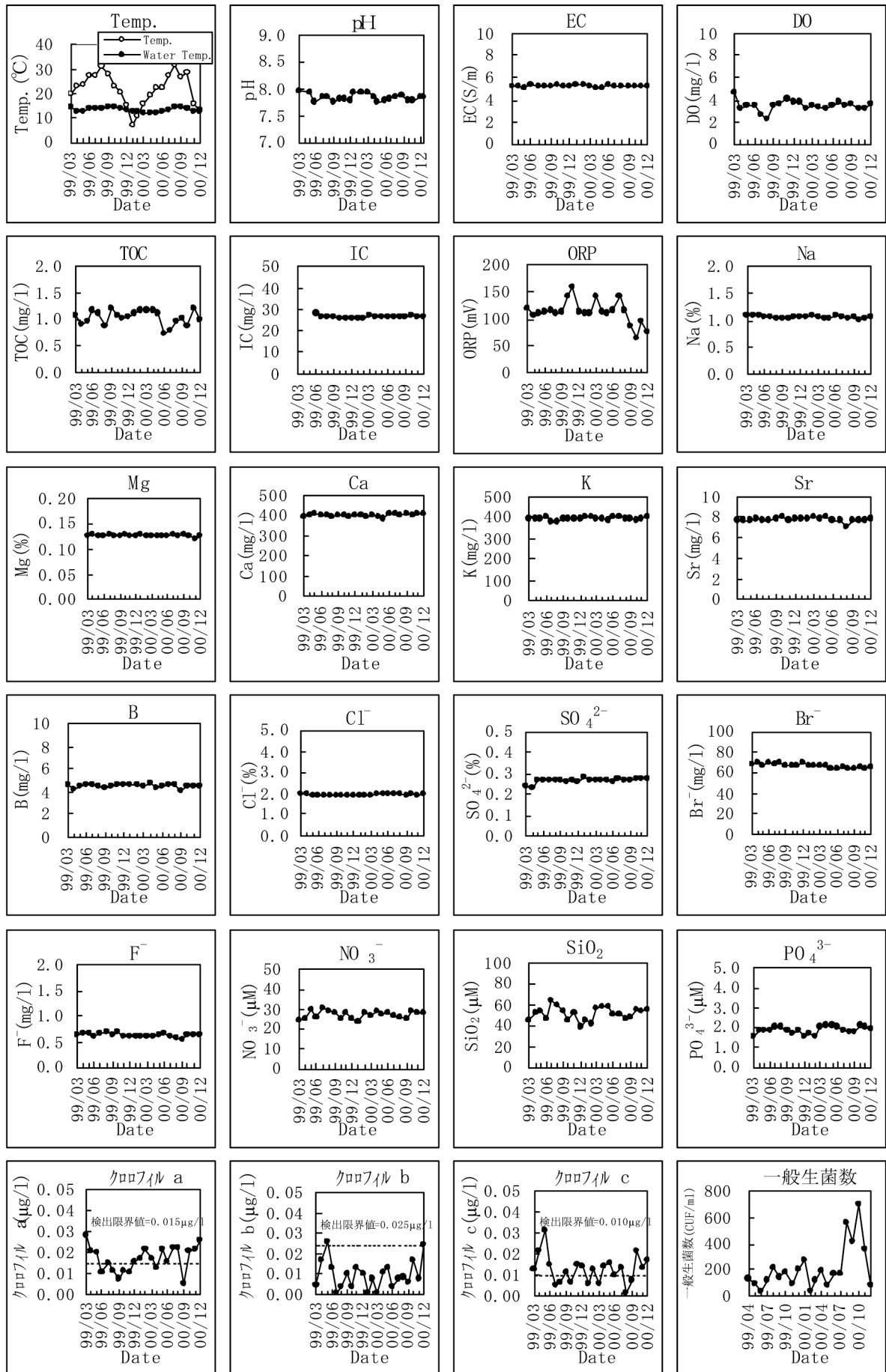


図3 室戸海洋深層水の変動特性 (1999/3~2000/12)

窪田ら⁶⁾の室戸表層水20.1℃、標準偏差4.0℃や川北ら⁷⁾の室戸表層水21.0℃、標準偏差4.6℃(表1)と比較すると、深層水は気温の影響をあまり受けず、年間を通じての低温安定性があることが確認できた。富山の深層水温2.41℃やハワイの深層水温8.83℃(表1)と比較すると、水温の差はあるが、標準偏差は約1.0℃ではほぼ同じであった。しかし、今回測定した深層水温は地上への汲み上げ後の水温であり、窪田らのナンゼン転倒採水器で測定した水深320 m地点での室戸深層水温8.97℃(表1)と比較すると約4.5℃高い値になっており、サンプリング方法及び測定法の違いによる外的な影響があったと考えられる。pHは平均7.83で室戸表層水の8.19(表1)と比べると低いが、この傾向はハワイの海水(表1)においても同様であった。また、pHの変動係数は0.8%で表層水の0.6%やハワイの海水0.6~1.1%(表1)とはほぼ同じで、大きな変動は認められなかった。ECは今回の測定では変動係数1.6%で主要成分濃度と同程度の変動係数であり、海水主要成分濃度に依存していること^{10,11)}が確認できた。

DOは平均3.4 mg/lで川北らの測定値7.3 mg/l(表1)に比べると半分以下の値であるが、これは、川北らは今回使用した深層水取水口が未整備だったために貯水槽への放水口よりサンプリングを行っていたことにより、酸素の溶解があったためと考えられる。今回得られた値は、窪田らによる測定結果のDO4.4 mg/l(表1)に近い値であり、揚水による影響はあまりなかったと考えられる。また、飽和溶存酸素量8.4 mg/l(CI=2%、水温12℃)¹²⁾との差は、有機物の酸化のために酸素が使われているためと言われているが¹³⁾、今回の測定においてもDOと栄養塩類濃度との間に負の相関(-0.56~-0.60)がみられ、微生物等により有機物が酸化分解(酸素の減少)されて硝酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸などが再溶解(栄養塩類増加)すること¹⁴⁾が確認できた。変動係数においては11%と高いが、これは生物活動等によって生成する有機物の量に増減があり、それにより海水中の酸素消費量に変動があるためではないかと考えられる。この変動傾向は、ハワイの深層水(表1)においてもみられた。

TOCは、平均1.0 mg/lで室戸表層水の1.6 mg/l(表1)と比べると低く有機物が少ないことが分かった。変動係数は14%だったが、分析による誤差が0.14 mg/l(n=10)ばらつき係数13.2%と高いので、今回は変動係数については参考値として扱った。

ICについては、平均26.7 mg/l、変動係数2.1%で、DOの変動係数11%と比較すると、変動性は小さく年

間を通じてほぼ安定であった。

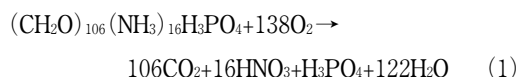
3. 2. 2 主要成分

主要成分では、ナトリウム、塩化物イオン等そのほとんどが変動係数2%以下であったが、ストロンチウム、硫酸イオン、ホウ素、フッ化物イオン、臭化物イオンは変動係数2.3~5.7%と若干高かった。また、今回は主要成分と他の一般項目や栄養塩類等との顕著な相関は得られなかった。このことより、今回の調査期間中においては、室戸海洋深層水への雨水や河川水による希釈および異なる塩分濃度海水の混合などによる主要成分の大きな変動が認められず、生物活動に影響される項目及び成分と比較すると、安定性があると考えられる。

3. 2. 3 栄養塩類

亜硝酸イオンについては、測定期間中すべて検出限界の0.2 μM以下であった。その他の栄養塩類である、硝酸イオンは平均27.2 μM、リン酸イオンは1.90 μM、ケイ酸は52.6 μM、その標準偏差はそれぞれ1.8 μM、0.2 μM、6.4 μM、変動係数は6.5%、8.0%、12%であり、主要成分と比較すると分析誤差は同程度であるのに対して変動係数が若干高く、生物活動等による影響が考えられた。室戸表層水栄養塩類濃度(表1)と比較すると、深層水の方が平均濃度は約5~20倍高いが、変動係数は約0.07~0.2倍と低かった。富山の深層水(表1)と比較すると、室戸深層水の方が平均濃度は約2倍高いが、その変動幅は小さかった。ハワイの深層水(表1)と比較すると、ハワイ深層水の方が約1.5倍濃度は高いが、変動係数は低かった。これらより、栄養塩類濃度は海域や季節、深度によりその濃度範囲や変動性も異なるが、一定深度までは栄養塩類濃度の増加に伴いその変動性は小さくなる傾向を示しているのではないかと思われる。また、これら3成分は硝酸イオン-リン酸イオン間で0.62、硝酸イオン-ケイ酸間で0.71、リン酸イオン-ケイ酸間で0.86の相関係数があり、N/P比は平均15(13~18)、Si/P比は平均27(24~31)で、栄養塩類の連動性が示唆された。

ここで、海洋における生物体の平均的な元素組成は(CH₂O)₁₀₆(NH₃)₁₆H₃PO₄という組成式で表すことができ、このような組成をもった生物体有機物が(1)式のように分解される。



(1)式により、酸素276原子が消費されるときに16原子の窒素と1原子のリンがそれぞれ硝酸、リン酸として再生され、栄養塩の再生における酸素、二酸化炭素、硝酸態窒素、リン酸態リンの原子比(=276:106:16:1)はRedfield比と呼ばれている^{13,15)}。今回の測定結果において、硝酸イオン-リン酸イオンの相関係数が高く、またRedfield比にN/P比に近いことは、窒素もリンも生物体の有機物分画に含まれているために一方が再生されれば他方も再生されると言われていること¹³⁾に一致していると考えられる。また、ケイ素はケイ酸塩の殻として存在しているので、ケイ藻、ケイ質鞭毛藻、放散虫などの種類に限られていると言われているが¹³⁾、深層水中にもこれらのケイ酸殻を持つ生物体やその遺骸が含まれていると考えられた。そこで、採水後ろ過後のフィルターを電子顕微鏡で観察してみるとケイ藻類の存在が確認できた。今回、ケイ酸の測定は、モリブドケイ素酸の生成に基づくオルトシリケートの比色法であり、同方法では反応しないポリケイ酸、コロイド状ケイ酸、有機ケイ素種は測定されないと言われており¹⁶⁾、詳細なケイ酸の濃度変化の解明には、モノマーあるいはダイマーケイ酸以外のケイ素種に対して選択性のある同定方法を用いる必要があると考えられる。

また、今回の測定結果においてpHと栄養塩類の間にも負の相関(-0.61~-0.73)が見られたことは、海水中の炭酸系の循環に生物等による有機物の生成、分解等の生命活動が影響していること^{10,14)}を示唆していると考えられる。

3. 2. 4 生物指標

クロロフィルに関しては、水深300 m以深という無光性のため検出限界(クロロフィルa=0.015 μ g/l、b=0.025 μ g/l、c=0.010 μ g/l)程度の値で、中島¹⁾や谷口¹⁷⁾が報告している室戸表層水中に含まれるクロロフィルaの濃度数 μ g/l~数十 μ g/lと比較すると、非常に低い値でほとんど植物色素を含まず、植物プランクトン等が極わずかしか存在していないことが分かったが、クロロフィルの変動性や栄養塩類等との相関については、今後検出限界値を下げて、再検討する必要がある。

一般生菌数については、平均140 CFU/mlの細菌数がカウントされ、谷口¹⁷⁾が報告している表層水中の生菌数 $10^3 \sim 10^4$ と比較すると約10~100倍少なく清浄であることが確認された。しかし、今回は、好氣的条件下で20℃、3週間培養後のコロニー数をカウントし

たものであり、この条件で生育しないような細菌についてはカウントされていないので、真の微生物数は更に $10^2 \sim 10^3$ 倍存在するのではないかと考えられる¹⁸⁾。

3. 2. 5 微量成分及び生物相との相関解析

我々が測定した一般項目や主要成分、栄養塩類濃度などと、高知女子大学の一色先生や資源環境技術総合研究所の田尾先生によって測定された微量成分濃度や高知工科大学榎本先生が測定された生物相濃度などの月間変動による相関解析を行ったが、微量成分、生物相ともに顕著な相関が得られなかった。今回の相関解析を行うに当たり、微量成分濃度については同日サンプリングを行ったが若干時間のずれがあり、また、生物相については採水日時を同一日に設定できなかった等のサンプリングによる変動要因も含んでいるために、今回の相関解析の結果からこれらの成分と主要成分や栄養塩類濃度との間に相関がないとは言いきれないと考えられる。特に生物相についてはかなりの日変動があるという報告もされているので厳密な相関解析を行う場合には同試料による全項目分析を行うべきではないかと考えられる。

3. 3 栄養塩類の変動要因解析

図4に20℃明所に深層水を放置した場合の季節別深層水中成分の濃度変化を示した。図4よりそれぞれの採水時期による濃度変化に違いはみられるが、総体的に20℃明所放置時間が長くなるにつれて以下のような現象がみられた。

- ① 硝酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸などの栄養塩類濃度の減少
- ② pHの上昇
- ③ DO(O₂に相当)の増加
- ④ アルカリ消費量(pH8.3)(CO₂量にほぼ相当)の減少
- ⑤ 酸消費量(pH4.8)(CO₃²⁻、HCO₃⁻量にほぼ相当)の微増
- ⑥ TOC(有機体炭素)、濁度、SS(データ省略)、一般生菌数の増加
- ⑦ IC(H₂CO₃、CO₃²⁻、HCO₃⁻量にほぼ相当)の減少
- ⑧ 亜硝酸イオンは増加後減少

また、各測定データの相関解析により下記の結果が得られた。

- i. 栄養塩類濃度、アルカリ消費量及びICとpHにおいて負の相関が見られた。
- ii. DO及びTOCとpHにおいて正の相関が見られた。

- iii. アルカリ消費量と栄養塩類濃度において正の相関が見られた。
- iv. 栄養塩類間には正の相関が見られた。
- v. 一般生菌数とその他の項目とは顕著な相関が見られなかった。
- vi. 採水月により硝酸イオン、リン酸イオンの減少極大の出現時期が異なるため、採水月により深層水

中の生物種や量の違いなどが考えられる。(図5参照)

以上の①~⑧及び i~viの結果より、20℃明所で深層水を放置すると、深層水中にわずかに存在していたケイ藻などの植物プランクトンなどが、深層水中の栄養塩類を取り込み、CO₂を使って光合成を行い、酸素と有機物の生成(DO、TOC、濁度、SSの増加)がおこり、水中のCO₂減少などによりpHが上昇するので

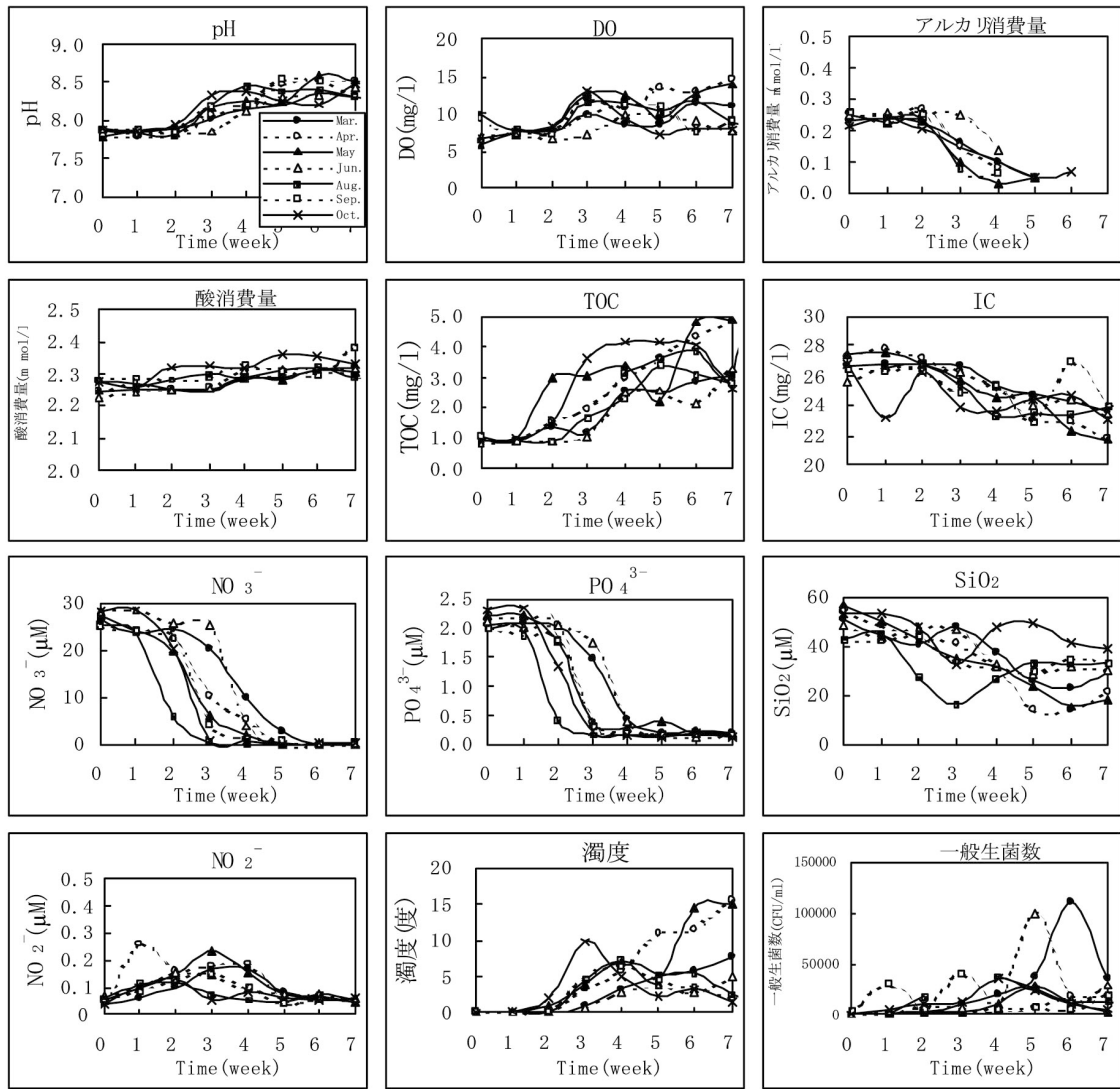


図4 20℃明所における成分変化

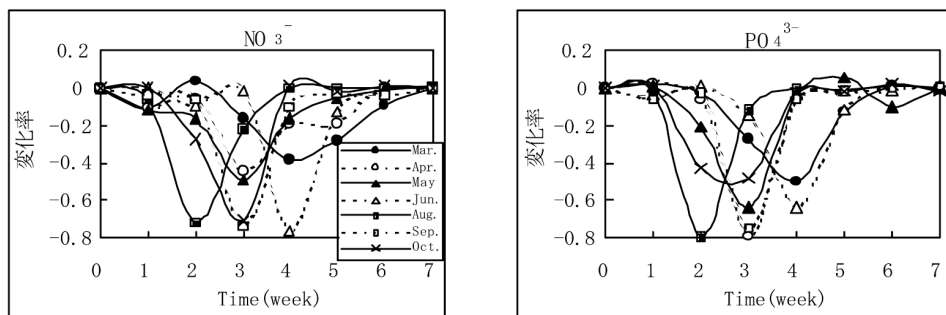


図5 硝酸イオン、リン酸イオン濃度変化率

変化率算出式: n 週変化率 = $\{n$ 週濃度 - $(n-1)$ 週濃度 $\} / 0$ 週濃度

はないかと考えられる。しかし、これは海洋の表層で主に行われている現象を密閉空間内において模擬的に実施したものであり、実際の場合とは多少異なると考えられる。なお、硝酸イオンやリン酸イオンの増加(栄養塩類の再生)がみられなかったこと等から今回の実験では、一般微生物による有機物の分解よりも優

先的に植物プランクトン等による生合成が行われていたのではないかと考えられる。

ここで1つの推論として、この実験で得られた結果は、定期観測で得られたpHと栄養塩類濃度間には負の相関があるという結果と関連があり、生物活動、特に、植物プランクトンなどによる光合成反応が深層水

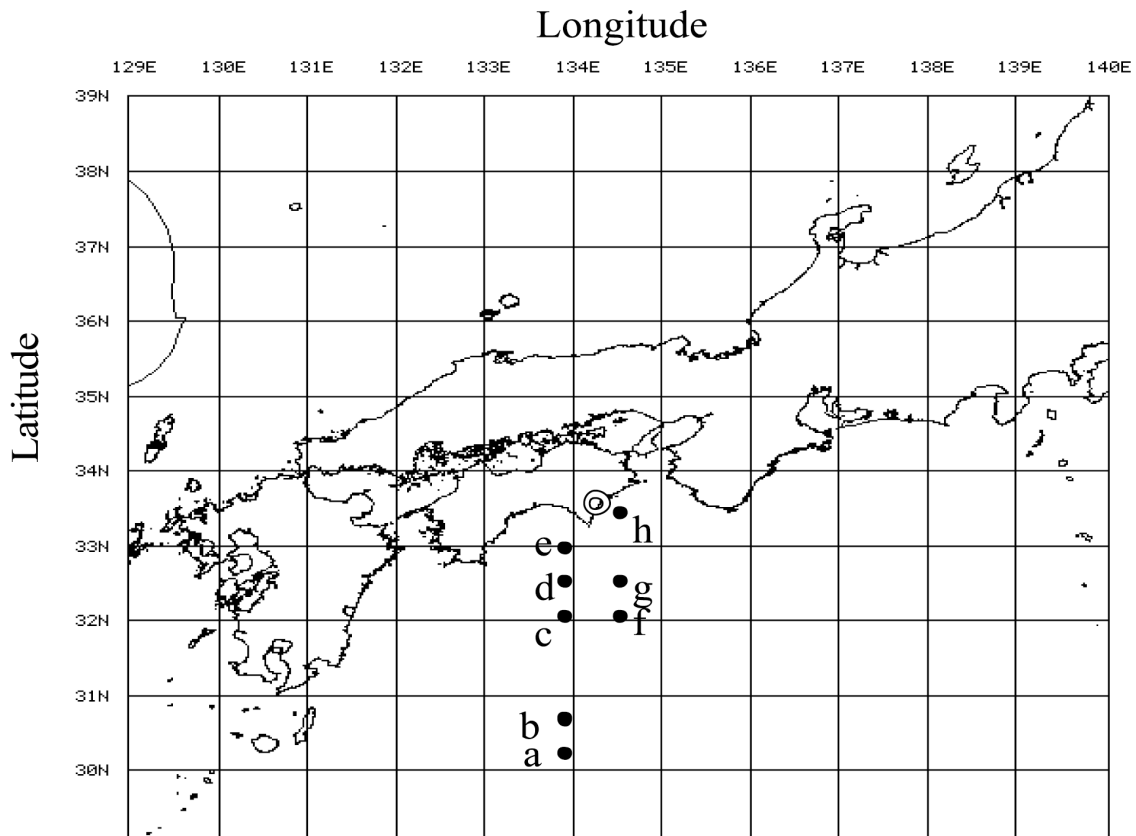


図6 データ観測地点 ○: 深層水取水口

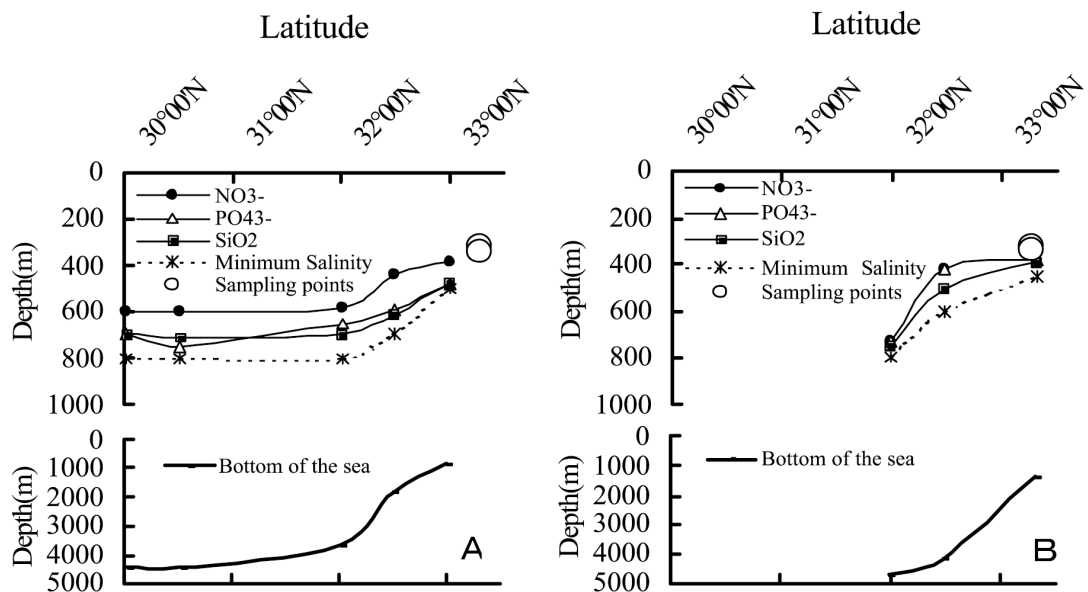


図7 土佐沖における塩分及び栄養塩類濃度分布

A: Longitude 134° 00' E B: Longitude 134° 40' E

のpH及び栄養塩類濃度の変動性に何らかの影響を及ぼしているのではないかと、深層水の変動要因の一つとして、生物活動があげられるのではないかと考えた。しかし、この生物活動という変動要因が、深層水が形成された時点でのものであるのか、それとも、室戸岬沖まで移動してくる間に表層海域から受けた影響によるものなのか、今回の実験からは推論できなかった。今後さらに、黒潮などとの解析を行い、室戸海洋深層水水塊の変動特性を検討したいと思っているが、こうした推論を実証するためには、地球規模でのバイオロジカルポンプの働きをモニタリングし、物質循環を明らかにする必要があると考えられる。

3. 4 室戸海洋深層水の水塊変動

高知県室戸海洋深層水研究所内の深層水取水ポイントは北緯33° 17' 東経134° 13' に水深320 m 及び344 m の2つ設置されている。また、海洋中の栄養塩類濃度は海域により異なるが、一定深度までは増加の傾向にある。そこで、深層水中の平均栄養塩類濃度が外洋ではどのくらいの深度に相当するのかを調べた。JODC (JAPAN OCEANOGRAPHIC DATA CENTER)¹⁹⁾から公開されている土佐沖の東経134° (00' ~ 03') においての北緯(a)30° 01'、(b)30° 31'、(c)32° 01'、(d)32° 30'、(e)33° 00' の5点及び東経134° 40' においての北緯(f)31° 59'、(g)32° 29'、(h)33° 19' の3点、計8点の観測ポイントを抽出した。(図6参照)各ポ

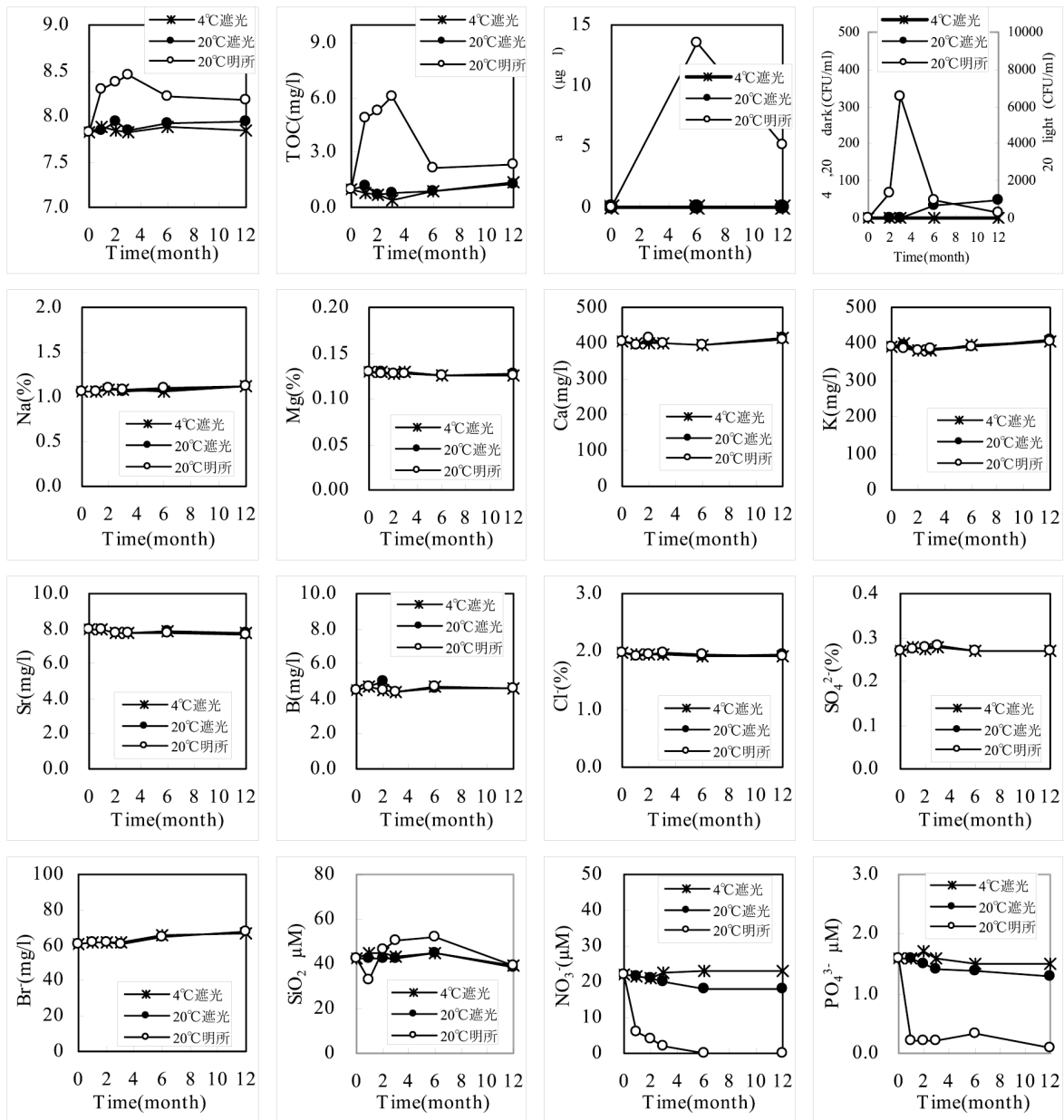


図8 保存試験結果

イントにおける栄養塩類濃度と今回測定した深層水の平均栄養塩類濃度($\text{NO}_3^- = 27 \mu\text{M}$, $\text{PO}_4^{3-} = 1.9 \mu\text{M}$, $\text{SiO}_2 = 53 \mu\text{M}$)を比較すると、深層水が深度の割には栄養塩類濃度が高いことが分かった。次に、図7に各緯度での深層水の各平均栄養塩類濃度が相当する深度をプロットした。また、JODCで同時に公開されている塩分極小層深度(塩分の鉛直分布より最小の塩分濃度の深度)および海底深度も示した。それぞれのポイントで深層水の平均栄養塩類濃度から求める深度は、リン酸イオン、硝酸イオン、ケイ酸ではほぼ同じであった。図7より深層水の栄養塩類濃度層は、北緯30~32°では塩分極小層の100~200 m 上部で水深600~700 mの間にはほぼ位置し、また32°以北では海底深度の上昇に伴い濃度層の上昇変化がみられた。また、北太平洋の典型的な栄養塩類鉛直分布²⁰⁾と比較しても、同様に取水口地点の深度よりも深い深度の濃度であった。多くの場合、海水は密度によって成層しているため鉛直方向への運動は起こりにくく、等密度面にそった水平的運動が主であると言われている¹³⁾。これらより、栄養塩類濃度が室戸海洋深層水の流れが外洋においては取水深度よりも深い所を流れている海水であり、室戸岬の海底斜面に沿って湧昇していることを示す1つの指標として考えられる。

3. 5 対環境安定性

3. 5. 1 4℃暗所、20℃明・暗所保存試験

図8に1年間の保存試験結果を示した。主要成分に関しては、各条件でもほとんど変化はみられなかった。栄養塩類、TOC、クロロフィル等では、20℃明所において生物活動に伴う変化がみられ、20℃暗所にお

いても、わずかだがその傾向が現れた。一般生菌数では、20℃明所で著しい増殖傾向があり、20℃暗所でも6ヶ月以降増殖傾向が現れ始めた。以上より、深層水の利用において採水後、4℃程度の冷暗所に保存することにより成分の安定性があり有機物の増殖も少なく工業利用が可能であると考えられた。

3. 5. 2 凍結濃縮試験

表4に冷却時間に対する濃縮液及び氷の重量比率及びそれぞれの比重、各元素濃度を示した。また、表4の結果から図9に冷却時間による海水と氷の重量比及び塩分濃度を示した。図9より、本装置では約24時間で海水量が40%、氷量が60%の平衡状態となりそれ以上凍結時間を長くしても重量比に変化はみられず、また、海水の塩分濃度においても約24時間で約7.3%となり、それ以降平衡状態に達していることが分かった。24時間以降、重量比及び塩分濃度に変化が見られないのは、今回の実験条件では限界塩分濃度が約7.3%であるためではないかと考えられる。今後、凍結濃縮法により深層水の高塩分濃度海水を得るには、いったん濃縮海水を氷と分離し、再度濃縮海水のみをさらに冷却するといった多段冷却を行うことが必要と考えられる^{21,22)}。また、海水が凍結によって濃縮されたとき、海水を構成する成分がそれぞれどのように濃縮されているかは、濃縮海水を食品等に使用するうえで重要であるが、各元素はそれぞれ同じように濃縮または氷結していた。今回の実験においては、海水を構成する各元素は氷結晶ができる過程において、全く同じように氷結晶から排出されており、特異的に氷結晶中に取り込まれたり、排除されたりするものは認められなかった。

表4 冷却時間による濃縮液と氷の重量比率及び濃度

Time (hr)	Weight ratio of seawater (%)	Na (%)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (%)	Sr (mg/l)	B (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	Br ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Salinity* (%)
0	100.0	1.05	390	389	0.124	8.0	5.0	2.75	1.92	0.26	66.7	1.34	3.44
4	84.9	1.22	452	444	0.142	8.9	5.1	4.25	2.22	0.27	98.2	1.50	3.96
15	44.9	2.17	801	782	0.254	15.6	9.2	5.58	3.84	0.47	146.0	2.6	6.91
24	38.8	2.41	846	812	0.266	16.3	9.4	5.97	4.05	0.56	164.0	3.16	7.47
48	37.9	2.21	834	824	0.266	17.1	10.1	6.02	4.19	0.51	159.1	2.07	7.36

Time (hr)	Weight ratio of ice (%)	Na (%)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (%)	Sr (mg/l)	B (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Cl ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	Br ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Salinity* (%)
0	0.0												
4	15.1	0.43	157	154	0.048	3.1	1.8	1.17	0.77	0.09	30.1	0.34	1.37
15	54.2	0.30	115	117	0.037	2.3	1.3	0.82	0.59	0.06	21.5	0.33	1.02
24	62.1	0.40	151	147	0.047	2.9	1.7	0.97	0.74	0.11	29.6	0.55	1.33
48	60.5	0.33	127	127	0.040	2.6	1.5	0.88	0.67	0.11	30.5	0.41	1.18

*Salinity (%): Na, K, Ca, Mg, Sr, B, SiO₂, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻ の含量

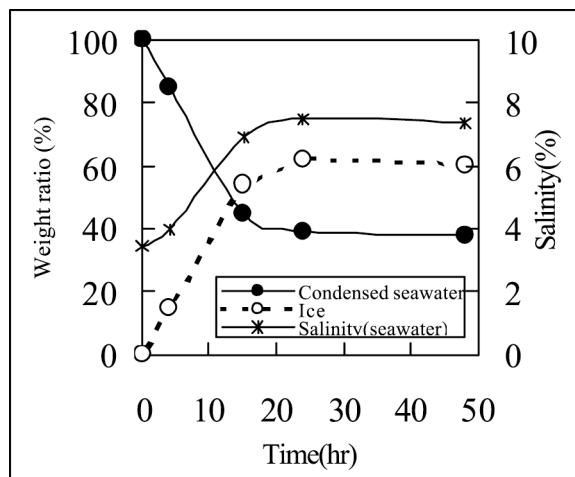


図9 海水と氷の重量比及び塩分濃度変化

4. 参考文献

- 1) 中島敏光, 豊田孝義, 筒井浩之: 第2回海洋深層水利用研究会全国集会 講演要旨集, (1998) 26-27
- 2) 稲葉栄生, 安田訓啓, 勝間田高明: 海洋深層水2000神戸大会 講演要旨集, (2000) 35-36
- 3) 中島敏光, 豊田孝義, 黒山順二, 筒井浩之, 三森智裕, 安川岳志: 海洋深層水2000神戸大会 講演要旨集, (2000) 39
- 4) 嵯峨山積, 内田康人, 川森博史: 海洋深層水2000神戸大会 講演要旨集, (2000) 41
- 5) 仙石芳英, 鈴木孝治, 勝井秀博, 片倉徳男: 海洋深層水2000神戸大会 講演要旨集, (2000) 47
- 6) 窪田敏文, 村田宏, 森山貴光, 田島健司, 山重政則, 明神寿彦, 宮本猛: 科学技術庁研究開発局編, 海洋深層資源の有効利用技術の開発に関する研究(第I期) 成果報告書, (1990) 71-81
- 7) 川北浩久, 田村光政, 澤村淳二, 上野愛理, 山口光明, 上野幸徳, 岡村雄吾: 高知県工業技術センター研究報告, No.26, (1995) 8-12
- 8) M.Watanabe, J.Ohtsu and A.Otsuki, *Journal of Oceanography*, 56, (2000) 553-558
- 9) <http://www.nelha.org/resources.html>
- 10) 日本海水学会・日本ソルト・サイエンス研究財団: 海水の科学と工業, 東海大学出版会(1994)
- 11) 日本海洋学会編集: 海と地球環境, 東京大学出版会, (1998) 149
- 12) 日本工業用水協会編: 工業用水便覧, (1958) 32
- 13) 才野敏郎: 月刊海洋, 号外8, (1995) 20-27
- 14) 角皆静男, 乗木新一郎: 海洋化学, 西村雅吉(編), 産産業図書(1994)
- 15) A.C.Redfield, B.K.Ketchum and F.A.Richards, *The Sea*, 2, (1963) 26-77
- 16) K.Isshiki, Y.Sohrin and E.Nakayama, *Marine Chemistry*, 32, (1991) 1-8
- 17) 谷口道子: 海洋深層水'97-富山シンポジウム 講演記録集, (1997) 29-34
- 18) 榎本恵一: 平成11年度科学技術総合研究委託費 地域先導研究 研究成果報告書, (1999) 142-146
- 19) http://www.jodc.jhd.go.jp/online_hydro_j.html
- 20) Y.Nozaki: *EOS trans.AGU*, 78, (1997) 221-223
- 21) 九曜英雄: 富山県工業技術センター研究報告, No.12, (1998) I-19-22
- 22) 九曜英雄等: 富山県工業技術センター研究報告, No.13, (1999) I-10-12

醤油醸造微生物に及ぼす深層水の影響

森山 洋憲 上東 治彦

Influence of deep sea water on soy brewing microorganism

Hironori Moriyama Haruhiko Uehigashi

深層水を仕込み水に利用した醤油には、エタノール量と乳酸量が多くなる傾向があった。両成分生成に参与する微生物培養試験に深層水を利用し、その影響を検討した。エタノール生成に参与する *Saccharomyces rouxii* の培養試験では、深層水を利用することでその増殖性が高められ、また異なる塩分濃度条件でも同様の結果を示した。*Pediococcus halophilus* 培養に NaCl と並塩、蒸留水と深層水を用いると、その生育度に及ぼす影響として NaCl < 並塩、蒸留水 < 深層水の傾向を示した。深層水が醤油微生物の増殖性に対して有効であり、同効果の醤油醸造に及ぼす影響が示唆された。

1. はじめに

海洋深層水について富栄養性、清浄性および低温安定性等の特性が知られている。そして、これらの特性を調査し、応用するための研究が海洋科学技術センター等で行われている。高知県では高知県海洋深層水研究所を中心に、この水に関する研究が進められている。高知県工業技術センターでは深層水を食品開発に応用することが検討されてきた。そして、実際に商品化した例として清酒や醤油がある。当所では深層水を利用した技術開発を優先し、平成7年6月～8年4月に深層水を利用した醤油醸造が試みられた。試作品の熟成経過を観察した結果¹⁾、深層水を利用したその諸味は、同時に醸造を開始した従来の仕込みとは異なる熟成傾向を示した。そこで本研究では、この傾向と深層水との関連性を検討した。醤油諸味の熟成に参与する微生物に注目し、深層水の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 分析方法

醤油および醤油諸味の分析方法はしょうゆ試験法²⁾に準拠した。酸度またはホルモール窒素の測定には DL58 TITRATOR (METTLER TOLEDO) を使用した。全窒素の測定には MRK KJEL-AUTO (三田村理研株) を使用した。エタノールの測定には Ethanol 用 F キット (ベーリンガー・マンハイム) を利用した。

2.2 培養方法

耐塩性酵母・耐塩性乳酸菌の培養試験法はしょうゆ試験法²⁾に準拠した。微生物を培養後、適宜希釈して

分光光度計を用いて 660 nm の比濁度を測定した。

耐塩性酵母用の培地として 0.4% カザミノ酸、0.2% 粉末酵母、0.1% KH_2PO_4 、0.05% $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.01% $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ 、3.5, 7.0, 15.0% NaCl を調製した。3.5% NaCl 濃度とは深層水に含まれる塩分をそのまま利用した濃度である。7.0% に調製するために、深層水を2倍に蒸発濃縮した。この濃縮度において析出塩は見られなかった。15.0% の培地組成にするために2倍濃縮深層水を利用した。この濃縮水に NaCl 試薬を添加して 15.0% 濃度に調製した。

耐塩性乳酸菌用の培地組成を表1に示した。表には NaCl・並塩使用区分、蒸留水・深層水使用区分の組み合わせで4種類の組成を示している。それぞれ塩分濃度が等しくなるように調製した。従って、深層水使用区分の NaCl・並塩使用量は海水の塩分濃度を考慮して蒸留水区分よりも減量している。

表1 乳酸菌培養試験に用いた培地組成

	A	B	C	D
ブドウ糖 (%)	1.0	1.0	1.0	1.0
ペプトン (%)	1.0	1.0	1.0	1.0
酵母エキス (%)	0.4	0.4	0.4	0.4
KH_2PO_4 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5
チオグリコール酸 (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
NaCl (%)	10	-	6.5	-
並塩 (%)	-	10	-	6.5
蒸留水 (mL)	200	200	-	-
深層水 (mL)	-	-	200	200

培養区分: A, DW (蒸留水) + NaCl; B, DW + 並塩; C, DSW (深層水) + NaCl; D, DSW + 並塩

3. 結果と考察

3.1 耐塩性酵母培養試験

耐塩性酵母 *Saccharomyces rouxii* (*S. rouxii*)の発酵によって、醤油にはエタノール成分が付与される。この成分は醤油の香気成分の一つである。また、一般的には白カビと呼ばれる産膜性酵母の増殖を抑制する。そこで深層水を利用した場合に、*S. rouxii*の増殖性に影響があるのかを検討した。種々のNaCl濃度で耐塩性酵母を培養した結果を図1に示す。NaCl濃度を高めるに伴い、2つの試験区の比濁度が減少した。これはNaClによって酵母の生育が抑制された結果である。但し、3つのNaCl濃度全てにおいて深層水を使用した培養試験区は、対照に比べて比濁度が1.3~1.4倍高かった。すなわち同じNaCl濃度であれば、深層水を利用することで*S. rouxii*の増殖性が上昇した。2つの培養区分で大きく異なる点はNaCl以外の無機塩量である。酵母の増殖性に対するその無機塩の寄与が示唆される。

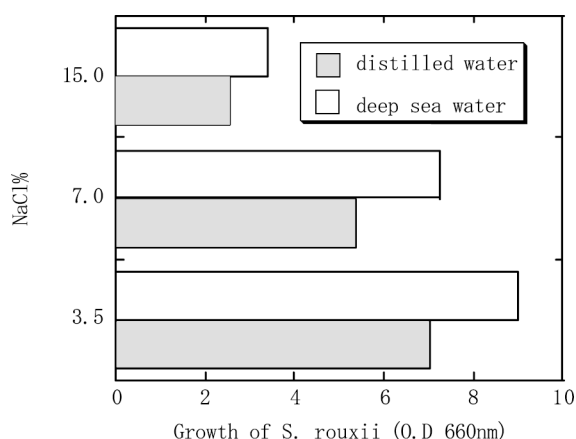


図1 *S. rouxii* 増殖性に対する深層水の影響
Distilled water, 蒸留水を利用した対照試験区；
Deep sea water, 深層水を利用した試験区
3.5%, 深層水を直接利用；7%, 深層水の2倍濃縮物
利用；15.0%, 2倍濃縮物+NaCl

3.2 耐塩性乳酸菌培養試験

耐塩性乳酸菌 *Pediococcus halophilus* (*P. halophilus*)は諸味の熟成過程の初期段階で生育することが知られている³⁾。この微生物が発酵することにより乳酸を生成し、諸味のpHを低下させる。そして汚染細菌の繁殖を抑制するとともに、続いて発酵する*S. rouxii*の増殖環境を整える。乳酸は醤油に含まれる主要な有機酸の一つである。この成分が醤油中に多く含まれると「塩カドをとる」、すなわち塩辛味を低減する効果がある。図2に*P. halophilus*を培養した結果を示す。蒸留水と深層水、NaCl試薬と並塩を組み合わせた4つの培養区を設定した。4培養区におけるNaCl濃度は等

しい。この図を見ると、蒸留水を使用した培養区よりも深層水による培養区の方が比濁度が高い傾向にあった。また、NaCl試薬を使用した区よりも並塩試験区の方が比濁度が高い傾向を示した。4つの培養区の中では、深層水と並塩の組み合わせにより最も乳酸菌の増殖性向上に効果があると思われた。酵母の培養結果からの推察と同様に、NaCl以外の無機塩を多く含むことで乳酸菌の増殖効果が得られると考える。

実際に醤油を製造する現場では取水した深層水をそのまま仕込み水に利用しているのに対して、培養実験ではオートクレーブ処理をする。実地醸造では対照とする水が水道水であり、培養実験では蒸留水である。そして実地醸造の試料には原料(大豆と小麦)に由来する物質が数多く含まれている。実地醸造試験と本研究の発酵試験は異なる条件であるが、両試験において類似の傾向が観察された。従って、深層水添加が微生物の発酵性に影響を及ぼしていると推察される。

醤油仕込み水への深層水の利用はすでに実用化されて、商品化されている。この商品の特徴としてエタノール濃度と乳酸量を多く含むことが挙げられる。これ以外の特徴として、全窒素量またはアミノ酸量が多い傾向がある。现阶段において、この傾向を十分に説明する深層水の機能解明には至っていない。また、製造に携わる技術者の意見として、諸味と深層水の親和性が高いという傾向がある。この傾向に関する研究は今後の課題である。

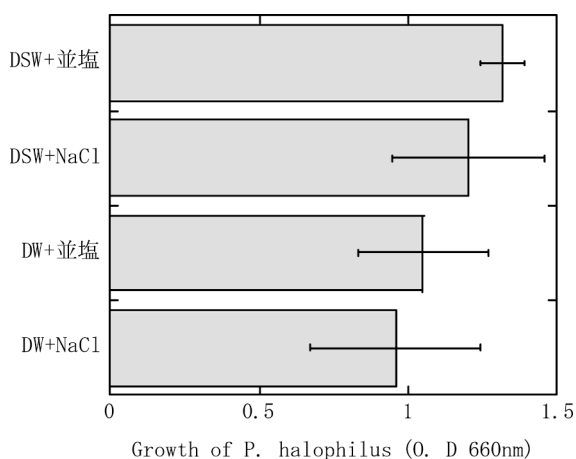


図2 培地条件の異なる*P. halophilus*の発酵試験
Dw, 蒸留水；DSW, 深層水

4. おわりに

当センターの技術指導を受け、深層水を醤油醸造に応用した企業は2社である。各企業の製品には本研究で示唆された特徴が付与されている。各企業は安定した生産活動に努めているが、発酵状態を変動させる要

因は多い。変動要因の影響を抑制し、深層水を効果的に応用する技術について検討する必要がある。

5. 参考文献

1) 森山洋憲：高知県工業技術センター、28、(1997)

33-35

2) しょうゆ試験法編集委員会：しょうゆ試験法、(財)日本醤油研究所

3) 板倉辰六郎：醤油の科学と技術、(財)日本醸造協会、(1988)

平成12年度高知県工業技術センター研究報告第32号

平成13年12月19日 印刷発行

〒781-5101 高知市布師田 3992-3

編集兼
発行所 **高知県工業技術センター**

Kochi Prefectural Industrial
Technology Center

印刷所 西 富 騰 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。

