

平成19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. 39 (2008)

平成20年10月

高知県工業技術センター研究報告

第39号 (二〇〇八年)

高知県工業技術センター

# 目 次

## 食品開発課

酒類における新規成長商品の開発 .....	1
碁石茶抽出液中のカテキン量測定 .....	7
高知県特産カンキツを利用した新たなジャムの試作 .....	11
ユズ・ブントラン・小夏（ヒュウガナツ）のコンフィチュール	

## 生産技術課

薪ボイラーのばい塵・消煙対策 .....	13
環境にやさしい可搬型汚泥処理装置の開発（第2報） .....	19
マイクロ波を利用した真空脱水装置による汚泥の加熱、蒸発実験	
乳牛の行動管理システムの開発（第2報） .....	23
実験システムの運用	

## 資源環境課

金属ナノ粒子を利用した医療用フォトニクスセンサーの研究開発 .....	27
RoHS指令に対応した有機材料分析法の開発（第1報） .....	29
臭化物等ハロゲンの分析システムの構築	
RoHS指令に対応した有機材料分析法の開発（第2報） .....	33
マイクロウェーブ分解法を利用した重金属類の分析システムの構築	
高分子微細構造制御による高耐久工業部材の開発（第3報） .....	35

# 食 品 開 発 課

## 酒類における新規成長商品の開発

上東治彦 加藤麗奈 富重瑠伊

### *Development of new growth product in alcoholic drinks*

*Haruhiko UEHIGASHI Reina KATOH Rui TOMISHIGE*

清酒消費量が低迷するなか、県内酒造メーカーの生き残りをかけ、現代の消費者ニーズにあった新規成長商品の開発を行った。焼酎では香味の多様化を図るため、高香気性焼酎酵母を育種し、酢酸イソアミルやカプロン酸エチル高生産酵母を開発した。発泡性清酒ではタンク内後発酵の際のアセトアルデヒドの低減方法を検討し、安定な製造方法を見出した。また、ガス充填法でのガス注入方法や火落ち菌に対する制菌効果について検討した。

#### 1. まえがき

近年の清酒製造量の減少は著しく、H3年に10,916klあったものがH19年度には44%減の6,120klにまで落ち込んでいる。この減少分の大半は普通酒であるが、食生活の洋風化、地方での長引く不況による宴席の減少、次々と押し寄せる焼酎、ワイン、酎ハイブーム等様々な原因が考えられる。そこで、清酒消費量が低迷する中、県内酒造メーカーおよび多くの酒販業者の生き残りをかけ、現代の消費者ニーズにあった以下の新製品の開発を行った。①焼酎：県産焼酎の課税移出量はH13の464klからH18には1,154klと順調に伸びている。この焼酎商品の多様化を図るため、高香気性焼酎酵母の開発や新たな材料を用いた焼酎の開発を行った。②発泡性清酒：従来、県内で製造されてきた発泡性清酒はビン内後発酵タイプであるが、酵母の活性度によってガス圧が左右され、ロット間でバラつきが出たり、アルコール度数が変わったりする。また、グラスに注いだ時に濁っているのでお洒落じゃないなどといった短所があった。そこで、透明、低アルコール、香りの高い吟醸タイプをキーワードにした新規な発泡性清酒の開発を行った。③リキュール：梅酒バーや梅酒専門店ができるなど清酒メーカーが造る梅酒がブームとなっている。この梅酒とともに、県産の柚子や文旦など柑橘系のリキュールも併せて開発した。④土佐宇宙酒：土佐酒を全国にアピールするため、宇宙で増殖させた吟醸酵母と県産酒米を用いた純米吟醸酒を県酒造組合の統一銘柄として開発した。ここでは焼酎

酵母の開発と発泡性清酒の開発について報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 焼酎酵母の育種

###### 2.1.1 使用酵母

焼酎用協会2号(S2株)、焼酎用協会3号株(S3株)を用いた。

###### 2.1.2 高香気性株のスクリーニング

常法に従いEMSによる変異処理をしたのち、YM15合成培地による発酵試験、12g $\alpha$ 化米を用いた清酒小仕込み試験、150gおよび3kg芋焼酎仕込み試験により優良酵母を選択した。3kg芋焼酎仕込み試験は以下のように行った。一次モロミは乾燥白麹510g、水870mlに150mlのYM培地で振盪培養により得られた酵母菌体を添加し、25℃、6日間発酵させた。2次モロミは水1620ml、3kgの蒸し芋ペースト(芋を輪切りにし、60分蒸し、冷却後、マスコロイダーにて摩砕)を加え、25℃、7～8日間発酵させた。発酵終了後、遠心分離(10,000ppm、20分)で得られた上澄みを蒸留前サンプル、減圧蒸留機で蒸留したものを蒸留後サンプルとした。

##### 2.2 発泡性清酒の開発

###### 2.2.1 タンク内後発酵法

10L容圧力ゲージ付耐圧タンクに清酒を充填し、活性酵母を添加して、15℃で数日間後発酵させた。圧力が2kg/cm<sup>2</sup>を超えたところで、-1℃の低温に

置き、酵母を沈降させ、上澄み部分をビン詰めした。

尚、酵母種類、発酵液量試験およびアルコール、グルコース濃度試験は120ml耐圧ビンで行い、グルコース消費量とヘッドスペースガスクロによるアセトアルデヒド生成量で評価した。



図1 ガス充填法による発泡性清酒の試作

### 2. 2. 2 ガス充填法

低アルコール（10～13%）とするため、薄さを感じさせない最適な甘味、酸味、香りの数値を決定し、これにあう吟醸酒を醸造した。圧力ゲージ付タンクを用い、-1℃にて一週間、炭酸ガス（2 kg/cm<sup>2</sup>）の直接吹き込みを行い、ビン詰めした。（図1）

## 3. 結果

### 3. 1 焼酎酵母の育種

#### 3. 1. 1 カブロン酸エチル高生産性焼酎酵母

S2株より150株、S3株より150株の菌株について一次スクリーニングとしてYM15培地を用いた発酵試験を行い、カブロン酸エチルの生成量を測定した。そ

の結果、カブロン酸エチルはS2株では最高で1.04ppm（親株0.27ppm）、S3株では最高で1.82ppm（親株0.34ppm）を生成する株が得られた。親株よりもカブロン酸エチルを多く生成した菌株が218株（S-2：104株、S-3：114株）得られた。

更に、選択した株について総米12.4g清酒小仕込み試験を行い、カブロン酸エチルを親株よりも多く生成する株を51株（S-2：17株、S-3：34株）選択し、次の総原料176g芋焼酎小仕込み試験を行った（表1）。

最後にS3-65株とS3-102株の菌株を選択し、総原料3kg仕込み試験を行った（表2）。蒸留前、蒸留後においてS3-65株はカブロン酸エチル生成量をS3-102株より多く生成した。また、S3-102株は増殖能が若干悪かった。S3-65株はCELS-57株、S3-102株はCELS-69株と命名した。

表1 カブロン酸エチル高生産株170g芋焼酎小仕込み試験

菌株	日本酒度	アルコール (%)	酢酸イソamil	カブロン酸エチル(ppm)
S2	9.6	14.75	7.25	0.84
S3	8.6	14.6	5.58	0.46
<b>S-2変異株</b>				
48	9.6	14.6	5.16	1.36
130	9.6	14.8	5.39	2.13
<b>S-3変異株</b>				
14	10.5	15	6.82	2.06
59	8.9	14.7	3.49	2.01
65	9.9	14.9	4.34	2.22
68	9.4	14.7	4.56	1.93
80	9.7	14.75	5.06	2.05
102	8.9	14.9	5.09	2.27
121	10.6	15.1	6.26	1.98
142	10.3	14.8	3.58	1.91

表2 カブロン酸エチル高生産株3kg芋焼酎小仕込み試験

蒸留前	日本酒度	アルコール (%)	アセトアルデヒド	酢酸エチル	n-プロパノール	i-ブタノール	酢酸イソamil	i-アミルアルコール	カブロン酸エチル	カブリン酸エチル(ppm)
S3親株	8.0	14.85	15.5	60.4	67.0	138.6	6.41	381.6	0.56	0.15
S3-65	8.6	15.20	25.2	78.4	79.3	112.4	5.59	324.0	2.32	0.49
S3-102	7.5	15.15	23.0	76.5	86.9	109.2	5.17	298.3	1.90	0.61
蒸留後	純アルコール収得量	アセトアルデヒド	酢酸エチル	n-プロパノール	i-ブタノール	酢酸イソamil	i-アミルアルコール	カブロン酸エチル	カブリン酸エチル(ppm)	
S3親株	154.8	39.4	99.5	117.2	239.1	11.66	639.0	0.98	4.15	
S3-65	160.3	40.9	112.3	141.0	200.1	9.27	551.5	6.72	12.24	
S3-102	152.1	60.9	124.5	162.8	197.2	9.14	512.5	5.82	14.28	

蒸留後の香気分量はアルコール20%希釈時の値

### 3. 1. 2 酢酸イソアミル高生産性焼酎酵母

S-2株より158株、S-3株より12株を選択し、1次スクリーニングとして総米12.4gの清酒小仕込み試験を行った。その結果、S-2株では酢酸イソアミルは最高で15.29ppm（親株3.09ppm）、S-3株では最高で9.93ppm（親株2.03ppm）を生成する株が得られた。

更にこれらの株について総原料176g芋焼酎小仕込み試験を行った。(S-2:158株, S-3:12株)

発酵終了後の分析の結果、酢酸イソアミルはS-2株で最高で8.20ppm（親株5.61ppm）、S-3株で6.28ppm（親株4.35ppm）生成された。

最終的にS2-32株とS2-88株の菌株を選択し、総原料3kgの芋焼酎小仕込み試験を行った。その結果、蒸留前においてS2-32株は酢酸イソアミルを親株に比べ、1.8倍多く生成した。(表3) また、S2-88株は菌体増殖能がやや弱い酵母であったため、最終的にS2-32株を酢酸イソアミル高生産性株として選択した。

このS2-32株を用いて県内酒造場にて1.5ton規模の実地醸造試験を行った(表4)。その結果、育種した株は実地醸造においても対照のS-3株と同等の発酵力を示し、酢酸イソアミルは小仕込み試験時のような大きな差は見られなかったが、発酵中、対照より高目に推移し、蒸留後も対照より2割ほど高い5.8ppmを生成した。また、官能評価においても育種株は香りが高く、特徴的等の評価を受け、良好な成績が得られた。

### 3. 2 タンク内後発酵法による発泡性清酒の開発

#### 3. 2. 1 市販酒によるタンク内後発酵法

A社の高知吟醸酵母CEL24を用いた低アルコール酒、およびB社のCEL24を用いた純米吟醸原酒を各5.4L加圧密閉タンクに充填し、発酵2週間目の50%精白のもろみをザルでこし、これを270ml添加して後発酵を行った(表5)。

初発アルコールが高いB社製ではガス圧が2kg/cm<sup>2</sup>近くまで上がるのに2週間以上要したが、A社製で

表3 酢酸イソアミル高生産株3kg芋焼酎小仕込み試験

蒸留前	日本酒度	アルコール (%)	アセトアルデヒド*	酢酸エチル	n-フロパノール	i-フタノール	酢酸イソアミル	i-アミルアルコール	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル(ppm)
S2親株	8.3	15.05	27.1	44.5	65.5	167	5.45	392	0.34	0.06
S2-88	8.4	15.25	17.8	55.0	63.6	189	8.66	400	0.45	0.09
S2-32	7.7	15.05	17.7	54.7	60.1	153	9.59	403	0.46	0.07
蒸留後	純アル取得量	アセトアルデヒド*	酢酸エチル	n-フロパノール	i-フタノール	酢酸イソアミル	i-アミルアルコール	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル(ppm)	
S2親株	155.8	48.4	62.3	115.0	284.0	8.88	638.7	0.78	1.94	
S2-88	148.9	56.2	91.7	114.0	337.0	16.10	677.0	0.90	3.11	
S2-32	148.9	37.1	77.4	98.9	251.0	16.00	635.0	0.87	1.85	

表4 酢酸イソアミル高生産株麦焼酎実地醸造試験

酵母	モロミ日数	日本酒度	アルコール (%)	アセトアルデヒド*	酢酸エチル	酢酸イソアミル	i-アミルアルコール	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル	カプロン酸(ppm)	官能良1-不良3
S3	10	-1.5	16.60	17.0	82.9	4.11	292.2	0.22	0.19	8.9	
	13	-1.5	16.80	17.6	83.1	4.29	288.1	0.24	0.19	7.3	2.5
	蒸留後		20.00	16.0	28.1	4.88	430.3	0.48	0.90	34.0	
S2-32	9	-3.0	17.20	18.5	86.5	4.96	328.4	0.29	0.27	11.1	
	13	0.0	16.95	19.5	86.2	4.81	321.2	0.33	0.40	11.8	1.3
	蒸留後		20.00	22.4	27.1	5.81	439.0	0.68	2.09	76.9	

表5 市販清酒を用いたタンク内後発酵法による発泡性清酒

		日本酒度	アルコール (%)	グルコース (%)	アセトアルデヒド*	酢酸イソアミル	カプロン酸エチル(ppm)
A社	発酵前	-49.0	9.32	6.23	29.8	2.01	3.55
	発酵後	-40.0	10.69	4.89	56.5	2.29	4.39
B社	発酵前	-13.4	14.50	2.78	23.3	1.62	9.11
	発酵後	-7.5	15.39	2.02	53.6	1.89	12.06

は1週間程度で所定圧力まで上がった(図2)。発酵前後でグルコースは1%ほど消費され、アルコールは1%増加した。これに伴い木香様臭であるアセトアルデヒドが2倍近い50ppmまで増加した。アセトアルデヒドは40ppm以上で異臭として認識されるため、商品価値を著しく下げてしまう。そこで後発酵法においてアセトアルデヒドを低減させる方法について検討した。

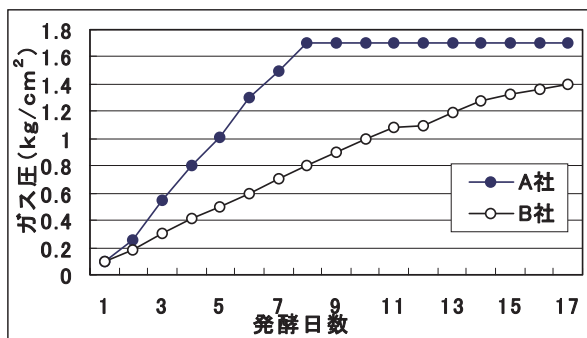


図2 市販清酒を用いたタンク内後発酵法による発泡性清酒

### 3. 2. 2 使用酵母と発酵液量の影響

120ml耐圧ビンに液量100mlと50mlの清酒を分注し、これに8種類の清酒酵母菌体を植菌して後発酵試験を行った(図3)。その結果、酵母の種類により生成されるアセトアルデヒド量には差があり、A-14株の低アルコール用酵母でアセトアルデヒドが最も低くなった。一方、発酵液量は酵母以上にアセトアルデヒドに差がみられ、ヘッドスペースの少ない100ml充填の方が50ml充填より約4割アセトアルデヒドが低く抑えられた。

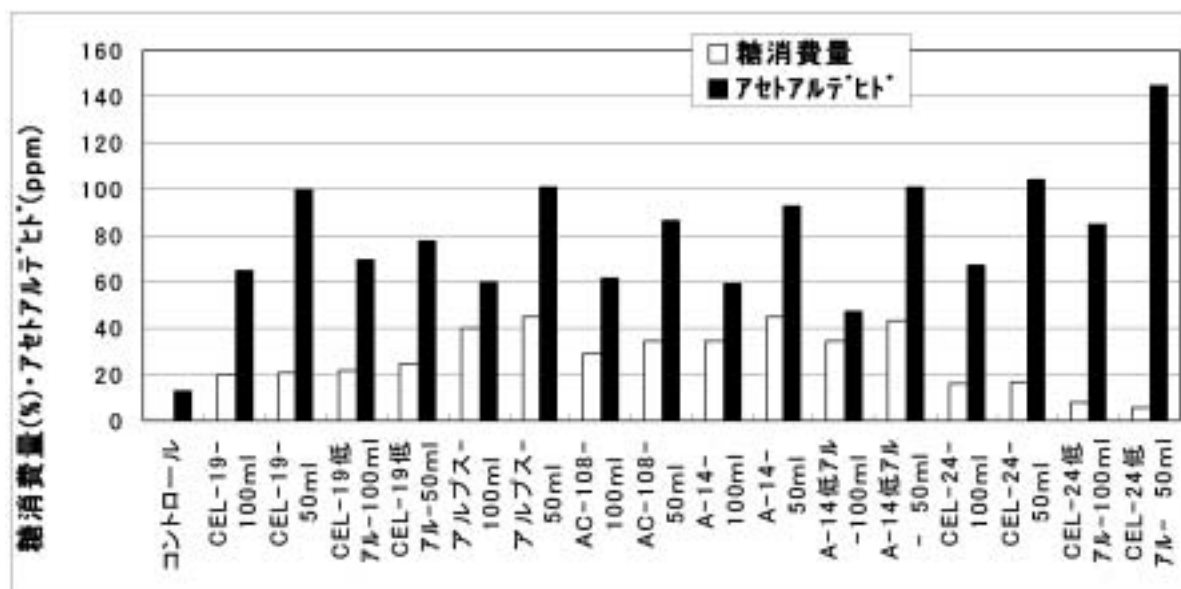


図3 後発酵に及ぼす酵母種類と発酵液量の影響

### 3. 2. 3 アルコール、グルコース濃度の影響

アセトアルデヒド生成量に及ぼす原料酒のアルコール、グルコース濃度の影響を検討した。アルコールは8%、12%、16%、グルコースは1.5%、2.5%、3.5%とし、A-14株の低アルコール用酵母を用いて後発酵を行った(表6)。その結果、アルコールは16%と高くなるとグルコース消費量が著しく低くなり、アセトアルデヒドも160ppmと非常に高くなった。アセトアルデヒドを抑える為にはアルコールは12%以下とする必要がある。

また、初発の酵母菌数を $3 \times 10^7$ と $1 \times 10^7$ とし、酵母菌数の影響について検討した結果、酵母が少ない場合、ピルビン酸が高目に推移し、逆にアセトアルデヒドは酵母が多い方がやや高くなる傾向があったが、両試験区ともアセトアルデヒドは問題にならない量であった。酢酸イソアミルは酵母が多い試験区で2.3ppm増加、酵母が少ない試験区で1.3ppm増加した。

その他、添加する酵母をモロミ酵母と培養酵母で比較を行ったが、培養酵母は自己消化臭がひどく、濁りも残りやすかった。

以上の結果を踏まえ、再度A社、B社の製品を用いた発泡性清酒の試作を行った。圧力ゲージ付タンクを使用し、タンクに10Lの原料酒を充填し、70%精白もろみ(発酵8日目)をザルでこし、570ml添加、15℃で後発酵させた(表7)。その結果、アセトアルデヒドは官能閾値以下に抑えられ、香味豊かでさわやかな発泡性を有する清酒を造ることができた。



表6 後発酵に及ぼすアルコール、グルコース濃度の影響

初発 アルコール(%)	初発 グルコース(%)	グルコース 消費量	アセト アルデヒド*	酢酸エチル	酢酸 イソアミル	i-アミル アルコール(ppm)
16	1.5	0.35	162.5	73.8	1.77	140.5
	2.5	0.37	92.4	75.9	1.94	140.4
	3.5	0.50	164.9	74.0	1.92	137.7
12	1.5	1.45	34.2	55.6	2.27	112.0
	2.5	2.23	33.7	57.1	2.57	105.4
	3.5	2.40	25.6	58.9	2.73	109.3
8	1.5	1.44	27.0	36.8	1.33	78.2
	2.5	2.46	29.4	39.5	1.70	77.2
	3.5	3.30	20.7	41.9	1.81	79.2

表7 市販清酒を用いたタンク内後発酵法による発泡性清酒

		日本 酒度	アルコール (%)	グルコース (%)	アセト アルデヒド*	酢酸 イソアミル	カプロン酸 エチル(ppm)
A社	発酵前	-57	9.4	9.14	32.5	2.33	2.51
	発酵後	-50	10.2	8.37	36.7	2.59	3.39
B社	発酵前	-18	14.6	5.04	20.0	1.18	8.68
	発酵後	-12	15.3	4.33	29.8	1.41	11.83

### 3. 3 ガス充填法による発泡性清酒の開発

#### 3. 3. 1 ガス吹き込み方法の検討

ガス充填速度を上げるために、ガスの吹き込み方法について検討した。タンク上面からの炭酸ガス加圧とタンク底部までステンレス管を延ばし、そこから炭酸ガスを吹き込む方法、更にそのステンレス管の先にバブルストーンを用いて細かい泡状で炭酸ガスを吹き込む方法を比較した(図4)。その結果、バブルストーンでの吹き込みによるガス圧上昇が最も速くなり、上面から加圧ではより長時間の加圧が必要であった。

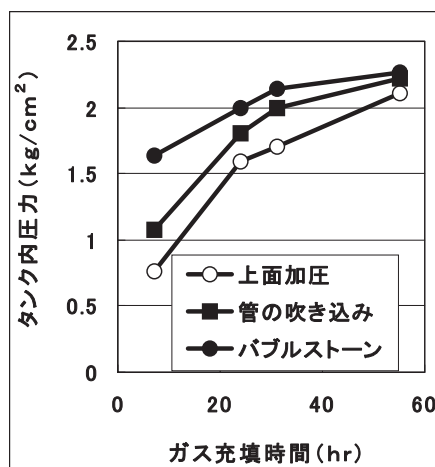


図4 ガス吹き込み方法によるガス圧の上昇速度の差

#### 3. 3. 2 炭酸ガスによる制菌効果

清酒をアルコール8、10、12、14%になるよう希釈し、それぞれをガス圧2 kg/cm<sup>2</sup>、-1℃で4日間ガス充填し、予め1 mlの火落ち菌培養液を添加しておいた300mlビンに詰めた後、30℃で保温、4日目、10日目の660nmの濁度を測定した(図5)。この濁度を火落ち菌の生育度とした。

アルコール14%では10日目でもほとんど火落ち菌は生育してこなかったが、12%では生育が可能であり、アルコールが低いほどその増殖量は多かった。この火落ち菌の10日後の増殖はガス圧が入ることで、

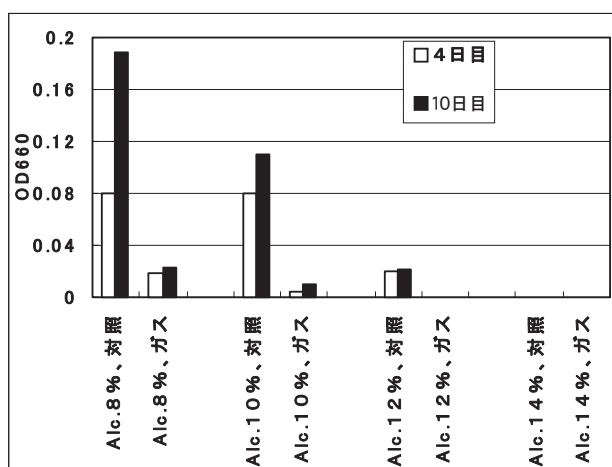
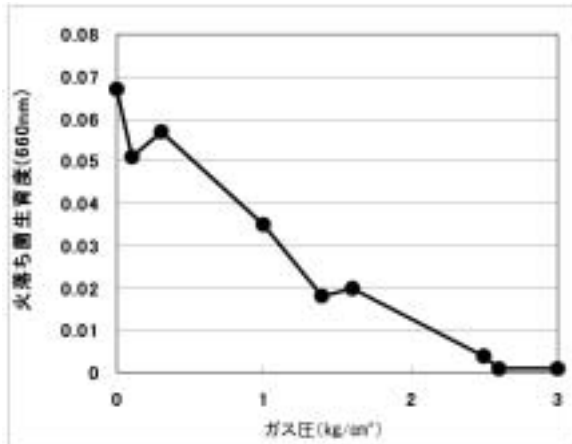


図5 炭酸ガスによる制菌効果(アルコール濃度の違い)



対照の約10分の1まで抑制され、発泡性清酒は低アルコールでも火落ち菌に汚染されにくくなることがわかった。また、ガス圧を0～3kgまで高めた場合の制菌効果についても検討したが、この効果はガス圧に比例して強くなった(図6)。

図6 炭酸ガスによる制菌効果(ガス圧による効果の差)



#### 4. まとめ

1. 焼酎酵母の開発 焼酎の香味の多様化を図るため、高香気性焼酎酵母を育種した。カブロン酸エチル高生産酵母については300株の発酵試験を行い、最終的にCELS-57株を選択した。酢酸イソアミル高生産株では170株について発酵試験を行い、最終的にS2-32株を選択した。このS2-32株を用いて県内酒造場にて実地醸造試験を行った結果、蒸留後の酢酸イソアミルは対照より2割ほど高い5.8ppmを生成し、官能評価においても良好な成績が得られた。

2. 発泡性清酒ではタンク内後発酵の際のアセトアルデヒドの低減方法を検討し、最適な使用酵母、発酵液量、アルコール濃度、グルコース濃度を見出した。また、ガス充填法ではバブルストーンを用いたガス注入方法が充填速度が早かった。炭酸ガスによる火落ち菌に対する制菌効果について検討し、発泡性清酒は低アルコールでも火落ち菌に汚染されにくくなることがわかった。

# 碁石茶抽出液中のカテキン量測定

森山洋憲 竹田匠輝

*Catechin contents in microbial fermented tea, Goichi tea*

*Hironori MORIYAMA Naruki TAKEDA*

碁石茶を熱水抽出し、この抽出物に含まれている7種類のカテキン類及び没食子酸の量をHPLC分析により測定した。この測定結果と、同様に実験した緑茶、紅茶、ウーロン茶、プアール茶の分析結果とを比較した。その結果、碁石茶は他の4つの試料に比べて抽出液に含まれているカテキン類及び没食子酸の合計量が低いことが分かった。各茶からの熱水抽出液中のカテキン類組成を比較したところ、碁石茶はガレート型カテキン類に比べて遊離型カテキン類の組成比が高く、特にガロカテキンが高い組成比を示すことが明らかになった。

## 1. 目的

碁石茶は高知県大豊町のみで生産されている珍しいお茶である。この茶は後発酵茶に分類されるものであり<sup>1)</sup>、2段階の微生物発酵によってつくられることが特徴である。碁石茶の製法については宮川ら<sup>2)</sup>、発酵に関与する微生物については岡田ら<sup>3)</sup>、独特の風味成分については加藤・大森ら<sup>4)</sup>が報告している。当センターでは碁石茶のもつ活性酸素消去能に着目して調べたところ、碁石茶は緑茶と同等以上のスーパーオキシドアニオン消去活性を有することが分かった<sup>5)</sup>。高知大学医学部ではコレステロール負荷家兎における高脂血症及び動脈硬化抑制効果を明らかにした<sup>6)</sup>。また、碁石茶のもつインフルエンザウイルス不活化作用についても保井らによって報告されている<sup>7)</sup>。

一方、お茶に含まれる代表的な成分のひとつがカテキン類である。この成分は茶の渋み成分であり、一般的に飲用されている緑茶、ウーロン茶、紅茶についてはカテキン組成や含有量が明らかにされている<sup>8)</sup>。カテキン類については様々な生体調節機能をもつことも知られている。例えば抗酸化性、血漿コレステロール上昇抑制、抗アレルギー性等を有することが明らかにされており、村松らの著書に詳しく述べられている<sup>9)</sup>。

一般的なお茶に比べると、後発酵茶に含まれている成分に関する科学的な情報は数少ない。上述のように碁石茶の有するいくつかの機能性が明らかになる一方で、味や機能性に関与しうるカテキン類等の

知見は僅かである。今後、碁石茶の増産と品質の安定化を図りつつ、様々な食品開発へ応用するためには、基礎的な成分に関する知見を収集する必要がある。そこで本研究では碁石茶に含まれているカテキン類を分析するとともに、この分析結果と他の茶類から得られた結果とを比較した。緑茶中に存在する7種類の一般的なカテキン類に加えて、1段階の好気的な微生物発酵茶中の特徴的な成分である没食子酸(GA)も測定項目に加えて、合計8つの成分について分析した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

没食子酸(GA)、カテキン(C)、エピガロカテキンガレート(EGCG)、エピガロカテキン(EGC)、エピカテキンガレート(ECG)、エピカテキン(EC)、ガロカテキンガレート(GCG)、ガロカテキン(GC)はSigma社製を、その他の試薬は全て市販の特級もしくはHPLCグレードのものを用いた。

### 2.2 試料

碁石茶の製造工程は宮川らによって詳細に報告されており<sup>2)</sup>、次のような手順で行われる。まず枝ごと刈り取った茶葉を2時間蒸す。蒸し終わった茶葉から枝を取り除いた後、堆積してカビ付けと呼ばれる1段階目の発酵を行う。7日間堆積した後の茶葉を桶に漬け込み、重石を載せて2段階目の発酵を行う。

約20日間発酵を行った後、桶から切り出して3～4 cm角に裁断する。裁断した茶葉を天日で2～3日間干すと仕上がりである。このようにして製造された平成19年産の碁石茶を8軒の生産者から入手し、実験に供した。

碁石茶の抽出操作は飲用時の条件を参考にして次のように行った。茶葉3gに沸騰水200mlを加えてから5分間静置し、ろ紙(No. 2:アドバンテック東洋(株)製)ろ過によって茶抽出液を得た。この抽出液を孔径0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルターで処理した後、HPLC分析に供した。比較試料として市販の緑茶、烏龍茶、紅茶、プアール茶の抽出液についても同様に調製し、HPLC分析に用いた。

### 2. 3 HPLC分析

茶抽出液中のカテキン量分析に用いたHPLC条件は、DeIらの方法<sup>10)</sup>に従って以下のように行った。カラムにPhenomenex synergic 4 $\mu$  MAX-RP 80A (250 $\times$ 4.6 mm i.d., Phenomenex) を使用し、溶離液として溶媒A; MilliQ水:ギ酸 = 99:1 (v/v)、溶媒B; アセトニトリル:ギ酸 = 99:1 (v/v)、流速1 ml/min、試料注入量 10 $\mu$ l、溶出条件を溶媒B; 4-25% (0-60 min)、検出波長を280nmとした。検出器にUV-2070 plus (日本分光(株)製)、ポンプにPU-1580 (日本分光(株)製) を使用した。

碁石茶の実験結果については、乾燥茶葉1g当たりの重量(mg)に換算し、8軒の生産者の平均値 $\pm$ 標準偏差を算出して図示した。他の茶葉試料については、同様に換算した後、繰り返し3回測定による平均値 $\pm$ 標準偏差を算出して表示した。

### 3. 結果と考察

5種類の茶葉からの熱水抽出液に含まれる7種類のカテキン類(EGCG、EGC、ECG、EC、GCG、GC、C)及びGAの量をHPLCで分析した(図1)。それら成分の合計量を比較したところ(図2)、緑茶の熱水抽出液に含まれる合計量は他4つの試料の値よりも高く131mg/g DWであった。2番目に高い値を示した試料はウーロン茶(41.4 mg/g DW)、3番目は紅茶(31.3 mg/g DW)、4番目はプアール茶(25.2 mg/g DW)であった。碁石茶からの抽出液に含まれるカテキン量及びGA合計量は17.9 mg/g DWであり、他4つの茶葉の値よりも低かった。

各種茶浸出液のカテキン量及びGAの合計量に対する各成分の百分率を算出し、5つの茶の成分組成を検討した(図2)。緑茶浸出液中に含まれているカテキン類の中では、EGC(64.6mg/g DW)とEGCG(34.0 mg/g DW)の値が最も高く、それぞれの組成比は49.3%と26.0%であった。紅茶浸出液中に含まれる成分

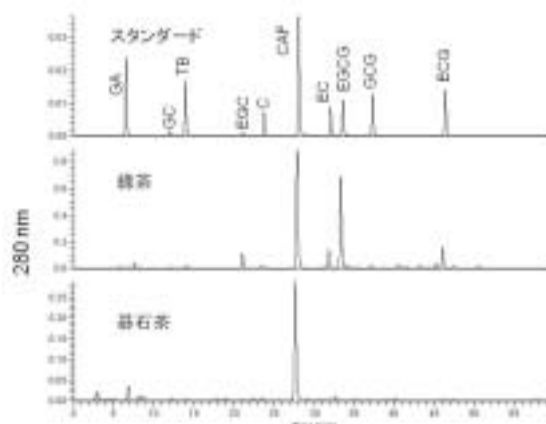


図1 緑茶と碁石茶のHPLCクロマトグラム

EGCG: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、EGC: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、ECG: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、EC: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、GCG: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、GC: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、C: (1R,3R)-5,7-ジヒドロキシ-2-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロキシイソフラボン、GA: 没食子酸、CAF: カフェイン、TB: テオバロジン

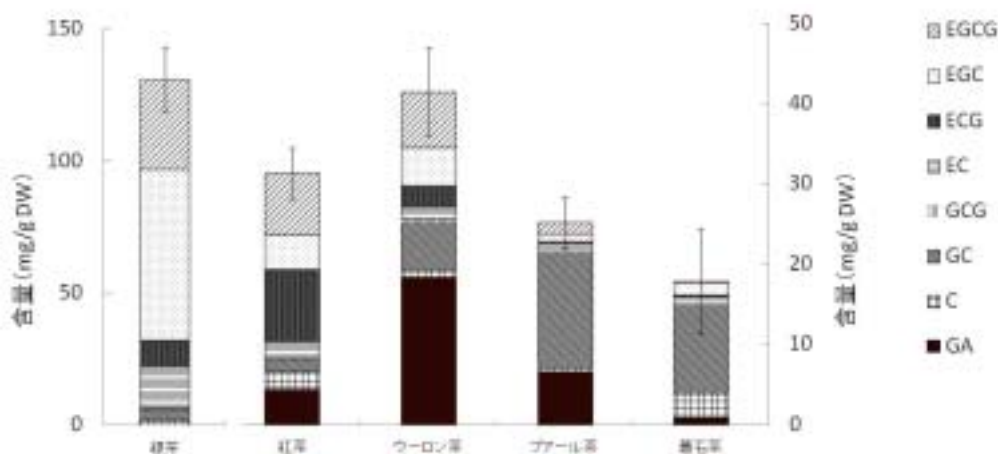


図2 各種茶抽出液中のカテキン類及び没食子酸

の中ではECG (28.8%) 及びEGCG (24.5%) が高い組成比を示した。ウーロン茶の場合、GAの組成比が最も高く44.4%であった。プアール茶については、GCの割合 (57.1%) が最も高く、次いでGA (26.5%) が高い値を示した。碁石茶の分析結果を見ると、GCの占める割合が最も高く59.8%であった。GC以外で多く含まれていた成分はC (17.2%)、EGC (8.1%)、EC (5.6%) であり、EGCG、ECG、GCGの含有量は微量であった。

発酵茶である紅茶、半発酵であるウーロン茶、1段階の微生物発酵茶であるプアール茶は不発酵茶である緑茶に比べて、発酵工程におけるカテキン類の変化により、その含有量が少なくなることが知られている<sup>11)</sup>。本実験結果においても、緑茶に比べて発酵茶からの抽出液中のカテキン類及びGAの合計量は低かった。同様に、2段階の微生物発酵茶である碁石茶の抽出液中のカテキン量+GAの量も少なかった。碁石茶のカテキン類とGAの合計値は緑茶の値の13.7%でしかなく、紅茶、ウーロン茶、プアール茶の各値よりも低くて、5種類の試料の中では最低値であった。こうした結果から、碁石茶の発酵工程においても、カテキン類が作用を受けることによって減少していることが推察される。製造工程におけるカテキン類の変化について解明するために、製造途中の茶葉を採取して各種実験を行い、スーパーオキシドアニオン消去活性とカテキン含有量との間の関連性について現在研究を進めている (投稿中)。

不発酵茶の緑茶、半発酵茶のウーロン茶、発酵茶の紅茶ではガレート型カテキンであるEGCG、あるいはECGのどちらかの成分が高い組成比を示していた。一方、碁石茶は、EGCG、ECG、GCGのようなガレート型のカテキン類に比べて遊離型カテキン類であるEGC、EC、GC、Cの組成比が高かった。遊離型カテキン類の中でも特にGCが高い値を示していた。GCが高い組成比を示すという点では、碁石茶と1段階の微生物発酵茶であるプアール茶とは同様の傾向が見られる。しかしながら、プアール茶はGCに次いでGAの組成比 (26.5%) も高いという特徴をもっていたものの、碁石茶抽出液中のGA組成比 (5.4%) は特に高い値ではなかった。ところでGAは好気的な微生物発酵茶中の主要な抗酸化成分として知られている<sup>12)</sup>。他方で碁石茶中の主要な抗酸化成分については不明である。碁石茶は緑茶並のスーパーオキシドアニオン消去活性を有しているにもかかわらず<sup>5)</sup>、カテキン含量が低くて、GA組成比も低いことが本実験において明らかに

なった。以上の結果から、好気的な微生物発酵茶とは異なる抗酸化成分の存在が示唆されるとともに、今後調べていく価値があると考えられる。

碁石茶は2006年度に地域食品ブランド「本場の本物」の認定を受けており、大豊町の地域再生に向けた取り組みの中心に位置付けられている。したがって碁石茶の生産量を増大し、様々な食品開発に利用することが今後期待されている。本実験では、碁石茶は他の茶類に比べて浸出液中のカテキン量が少ないこと、ガレート型カテキン類に比べて遊離型のカテキンの方が多くなることが明らかになった。好気的な微生物発酵茶であるプアール茶とは異なる特徴をもつことも分かった。以上のように碁石茶の有するいくつかの特性を解明できたものの、製造工程中の各種成分変化や機能性成分については十分に解明できていない。今後、碁石茶を科学的に調査を進めることにより、品質の高位平準化及び新規食品開発への応用を図り、地域の活性化に結びつけたいと考える。

#### 4. 参考文献

- 1) 呂毅他：中国黒茶のすべて、幸書房、(2004) 6-7
- 2) 宮川金二郎他：日本家政学会誌、40(6)、(1989) 545-551
- 3) 岡田早苗他：日本食品科学工学会誌、43 (9)、(1996) 1019-1027
- 4) 加藤みゆき、大森正司他：日本家政学会誌、45 (6)、(1994) 527-532
- 5) 森山洋憲、受田浩之他：日本食品科学工学会誌、49 (10)、(2002) 679-682
- 6) 宮村充彦、森山洋憲、邑田修三、西岡豊他：薬学雑誌、128、(2008) 1037-1044
- 7) H. Yasui他：Food Sci. Technol. Res.、14 (3)、(2008) 277-284
- 8) 中林敏郎他：緑茶・紅茶、烏龍茶の化学と機能、弘学出版、(2001) 78-79
- 9) 村松敬一郎他：茶の機能 生体機能の新たな可能性、学会出版センター、(2002) 7-10
- 10) Del Rio他：J. Agric. Food Chem.、52、(2004) 2807-2815
- 11) 中林敏郎他：緑茶・紅茶、烏龍茶の化学と機能、弘学出版、(2001) 80-81
- 12) N. Terasawa他：Food Sci. Technol. Res.、8、(2002) 218-220

# 高知県特産カンキツを利用した新たなジャムの試作

## ユズ・ブantan・小夏（ヒュウガナツ）のコンフィチュール

杉本篤史 竹田匠輝

*Trial production of the new type of jam made from  
the specialty citrus of Kochi Prefecture  
Confiture of Yuzu, Buntan, and Konatsu (Hyuganatsu)*

*Atsushi SUGIMOTO Naruki TAKEDA*

近年、国内ジャム市場では、コンフィチュール（confiture、フランス語で「ジャム」の意味）という新しいタイプのジャムが、認められるようになった。このジャムの注目すべき特徴の一つは、複数素材の利用である。旧来のジャムは、単一の果実素材を用いた商品が多い。

そこで、この試験では、複数素材のコンフィチュールの開発を、高知県特産カンキツのユズ、ブantan、小夏（ヒュウガナツ）を用いて行った。なお、この開発には、これらカンキツの搾汁残さをパルプ（ペースト）化し、原料として用いた。

### 1. はじめに

近年、市場に普及した新しいタイプのジャム「コンフィチュール」の中で、複数素材を用いた商品の開発を、高知県特産カンキツのユズ、ブantan、小夏（ヒュウガナツ）を用いて検討した。

一般的なカンキツの場合、その果汁のみをジャムの主原料とすると、風味の特徴を出しにくい。また、ユズの様な比較的香りの強い香酸カンキツでも、果汁のみを主原料とすると味が単調になる傾向がある。

そこで、風味材料として、これらカンキツ搾汁残さの外皮部位（フラベド・アルベド）、内皮部位（じょうのう部位、さのう部位も含む）をパルプ（ペースト）化し、これらを用いてコンフィチュールの試作を行った。

### 2. パルプ化

カンキツ搾汁残さのパルプ化には、一般的なペクチン製造法<sup>1)</sup>の一部を利用した。まず、ペクチン製造法に従い、搾汁残さのそれぞれ内外皮部位を洗浄後、酸を加え加熱することで、組織を崩壊させることができた。次に、これを機械的に裏漉しをすることで、それぞれのパルプ（以下それぞれ内皮パルプ、外皮

パルプ）が得られた。

以上より、カンキツ搾汁残さからのパルプの製法は、図1のとおりである。

### 3. コンフィチュールの開発

#### 3. 1 ユズ

##### 3. 1. 1 ユズ素材

ユズ果汁は、その特有の香りが比較的強く、果汁だけでも商品の開発は可能であった。しかし、試作品の評価は、食味がやや単調に感じられた。

そこで、ユズの内皮パルプを原料として加え、試作した結果、その食味が向上した。これは、内皮パルプの、独特な食感や、雑味の影響により、複雑な風味が加わったためと考えられる。

##### 3. 1. 2 試作

果汁・内皮パルプのユズ素材を用いて試作した結果、表1の果実・野菜が、比較的相性がよく、試作品の食味評価がよかった。なお、副素材にはグラニュー糖、クエン酸、ペクチンを用いた。また、製品の酸味が強い場合は、クエン酸三ナトリウムを添加した。



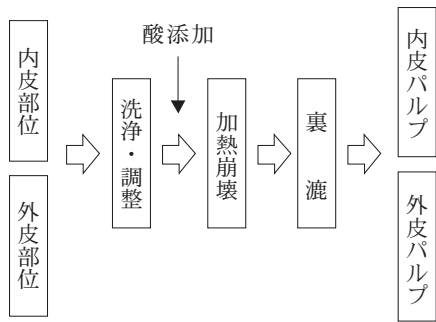


図1 カンキツ搾汁残さからのパルプの製法

果汁のみ（ユズ内皮パルプの添加なし）でも、食味はやや落ちるが、商品化は可能と思われた。

### 3.2 ブンタン、小夏

#### 3.2.1 ブンタン・小夏素材

ブンタン・小夏果汁は、ユズの様な香酸カンキツと比べ香りが弱く、果汁だけの商品の開発は難しかった。そこで、それぞれの外皮パルプを原料として加え、試作した結果、良好な風味の試作品が得られた。

表1 ユズ素材（果汁・内皮パルプ）と比較的相性の良い素材

イチゴ、イチジク、キウイ、トマト・ミニトマト、パプリカ、ブルーベリー、マルベリー（桑の実）、モモ

表2 ブンタン・小夏素材（果汁・外皮パルプ）と比較的相性の良い素材

スイカ、スモモ、ナシ（新高梨）、メロン

#### 3.2.2 試作

果汁・外皮パルプのブンタン・小夏素材を用いて試作した結果、表2の果実・野菜が比較的相性がよく、試作品の食味評価がよかった。なお、副素材にはグラニュー糖、クエン酸、ペクチンを用いた。また、製品の酸味が強い場合は、クエン酸三ナトリウムを添加した。

#### 参考文献

- 1) (社)日本果汁協会監修：最新 果汁・果実飲料事典、朝倉書店、(1997) 617-618

# 生 產 技 術 課



# 薪ボイラーのばい塵・消煙対策

本川高男 土方啓志郎 刈谷 学 山崎俊輔\* 前川誠男\*

## Counterplan of smuts and smoke for wood boiler

Takao HONGAWA Keishirou HIJIKATA Manabu KARIYA  
Shunsuke YAMASAKI\* Nobuo MAEKAWA\*

ビニルハウス加温用薪ボイラーの燃焼時のばい塵および着火時の消煙対策について検討した。ばい塵除去対策として排ガス出口に湿式スクラバーを、消煙対策として二次燃焼室に消煙バーナーを設置し、それぞれについてその効果を実験により確認した。ばい塵対策は飛灰捕集率87%で目標とした80%を達成し、ばい塵濃度も排出基準 $0.3\text{ g/Nm}^3$ 以下となった。また、着火時に問題となる煙も90%以上消煙することができた。

### 1. まえがき

本県の基幹産業である施設園芸では、重油価格の高騰で作物を加温栽培している農家の経営が厳しい状況となっている。長期的に見ても、エネルギー価格は上昇する見込みであり、重油を燃料とする加温栽培から、バイオマスやエマルジョン重油など、より安価な燃料への転換を迫られている。高知県内では、木質チップやペレットなどのバイオマスを燃料とするボイラーの開発や導入の検討が行われ、一部ハウスでは導入が始まっている。

また、以前には県内の一部地域で薪を燃料とするボイラーで実際にハウスを加温し作物の栽培が行われていた。昨今の重油高から、農家から以前薪ボイラーを製作したメーカーに再び薪ボイラーを使用したいとの要望が寄せられていた。しかし、以前の構造のままでは、着火時の煙や燃焼時のばい塵が周辺に与える影響が問題となる。また、伝熱面積が $10\text{m}^2$ 以上になると大気汚染防止法の適用を受けるばい煙施設となる。従って、薪ボイラーを使用するためには、ばい塵と消煙対策は避けられない課題となる。そこで、以前に薪ボイラーを製作したメーカーからのばい塵と消煙対策について技術相談があり、共同で対策法について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 薪ボイラー

図1に薪ボイラーシステムの概要を示す。本システムでは二次燃焼室で着火時の煙の消煙を行う。また、ボイラーの排ガス出口に設置した湿式スクラバーでばい塵除去を行う。

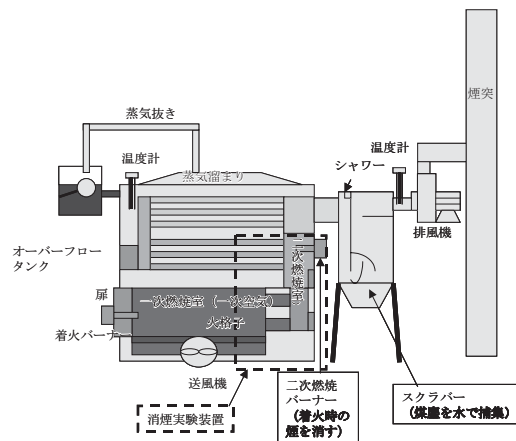


図1 薪ボイラーシステム概要  
(80万kcal薪ボイラー、湿式スクラバー方式)

#### 2.2 ばい塵除去方法

実験は燃焼状態でJIS Z8808に準拠したばい塵測定を行うのではなく、スクラバー単体でばい塵除去性能を評価した。図2に実験装置の概略図を示す。湿式スクラバーに2.2kwの排風機を取り付けて吸引し、排出管先端に捕集フィルタ（商品名：ハイボンハイブリッド6575-8MHST）を取り付けてスクラバーで除去できなかった灰を捕集する。スクラバー内で水と

\* 株式会社ユイ工業

空気が良く混ざるように水の量を調整した。その時の圧力損失は140mmAq、捕集フィルタを付けた状態での風速は11.5m/sであった。排出管直径150mm、外気温度25.3℃から計算で求めた送風量は11.16Nm<sup>3</sup>/minとなる。

実験方法は図2の湿式スクラバー入り口から一定量の灰を、想定した飛灰になる割合に応じた濃度になるように一定時間で投入し、捕集フィルタで回収された灰の量と、飛灰粒度分布と捕集フィルタのメッシュの大きさから捕集フィルタを通過する灰の量からばい塵濃度を測定した。

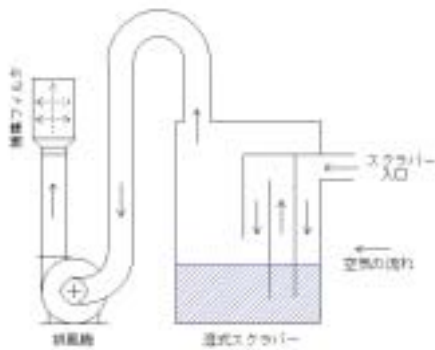


図2 ばい塵除去実験装置

実験で用いた飛灰は香南市農林業公社でビニルハウスの加温に用いたスイス製チップボイラーの煙突部分に堆積していた飛灰を使用した。飛灰含水率は1.32%でその粒度分布を図3に示した。粒子径20~100μmの粒子が多く、平均粒子径は23.7μmであった。

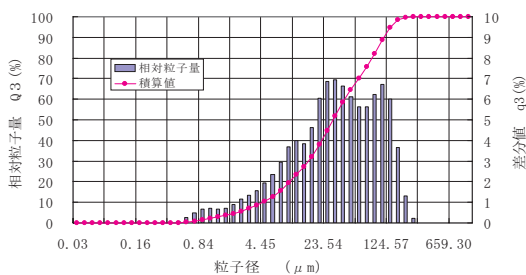


図3 実験に用いた飛灰の粒度分布

### 2.3 消煙方法

実験装置の概略を図4に示す。

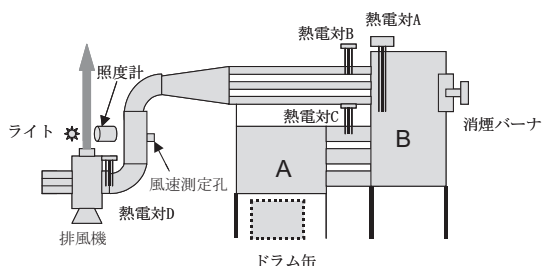


図4 消煙実験装置

ドラム缶に入れたチップから発生した煙は排風機で吸引されて一次燃焼室Aをとおり二次燃焼室Bに入る。ここでバーナーの着火の有無による排風機出口からの煙の量を写真で視覚的に捉えると同時に照度計の数値からバーナーによる消煙効果を調べた。二次燃焼室の大きさ及び熱交換パイプの数は実際のボイラーと同じ寸法とし、消煙効果が大きくなるバーナー位置、個数を検討した。排風機は出力1kW、静圧2.5kPa、風量28Nm<sup>3</sup>/minを用いた。実ボイラーでの必要空気量は45.2Nm<sup>3</sup>/minであるが、着火時は回転数を落として使用するため、ほぼ実験装置の風量と同じと考えた。

煙は直径0.1~1μmの浮遊粒子であり、特に木材燃焼によるタール液滴や未燃焼炭素の粒子は0.1~0.2μm程度とされている。煙の量はこれら微粒子の濃度として表される<sup>2)</sup>。濃度測定にはいくつかの方法があるが光の透過量の変化からランバート・ベールの法則を用いた減光測定が最も簡単である。その原理は煙のない時の光強度I<sub>0</sub>、煙のある時の光の強度I、光路長さLmとすると、JIS A1306より、煙濃度Dm<sup>-1</sup>は次式となる。

$$D = (1/L) \times \log_{10} (I_0 / I)$$

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ばい塵除去

55aのビニルハウスを対象としたボイラーの必要熱量は80万kcal/hとなる。そこで、使用する薪をスギ、ヒノキとし、ボイラー効率60%、木材含水率50%とし、表1の成分値から求めると、木材の発熱量は2,669kcal/kgとなり、1時間の当たりの燃焼量は333kgとなる。

表1 燃料の化学成分

想定する燃料 (スギ+ヒノキ)				
	炭素	水素	酸素	窒素
絶乾重量 割合(%)	55	6.145	35.335	1.055
	硫黄	灰分	水分	—
	0.095	2.1	0	—

この規模では、燃焼木材量200kg/h以上、伝熱面積も10m<sup>2</sup>以上となり、大気汚染防止法の適用を受けるばい煙発生施設になる。そのため、ばい塵濃度は0.3g/Nm<sup>3</sup>以下に抑える必要がある。

表1の灰分割合からボイラーで生成される灰の量は6,993g/hとなる。また、理論空気量の計算から空気余剰率を1.5とした場合の必要な空気量は45.2Nm<sup>3</sup>/minになる。ボイラーで生成された灰全てが飛灰にな

るのではなく、その一部がスクラバーまで到達する。その割合を20、40、60%とするとボイラー排ガス出口での飛灰濃度はそれぞれ、0.516018、1.032037、1.548055g/Nm<sup>3</sup>になる。

図5に風量と飛灰100gをスクラバーから投入する場合に20、40、60%に相当する飛灰濃度と同じになる投入時間の関係を示す。

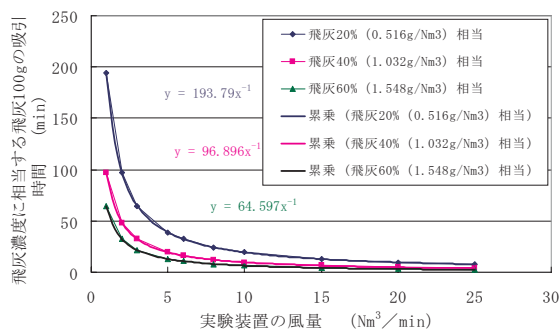


図5 風量と飛灰濃度に相当する時間

図5から実験風量11.16Nm<sup>3</sup>/minでの飛灰割合20、40、60%に相当する投入時間を計算すると、それぞれ17.36、8.68、5.79分となる。

図6に飛灰割合と排出基準を満たすために必要な捕集率の関係を示す。これより排出基準をクリアするには捕集率80%以上であれば充分であることがわかる。

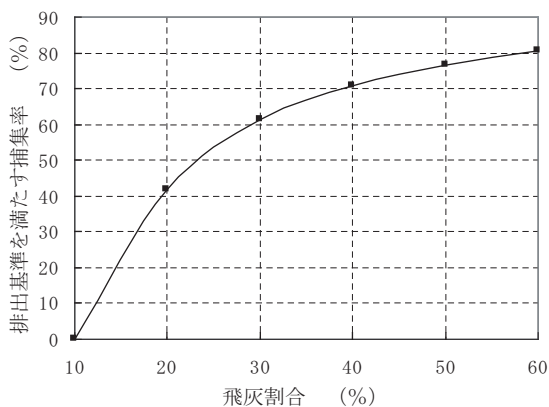


図6 飛灰割合と求められる捕集率

写真1に湿式スクラバーの稼働状態の写真を示す。右上部から第1室に吸引された空気は下部ノズルから水を巻き込みながら第2室に噴出される。水は比

重が大きいので、第2室を高く上昇することができずに落下し、上昇してくる空気や水に衝突して気泡を含んだ渦が発生する。飛灰はここで水と接触して落下し、スクラバー内に沈殿する。第2室を通過した空気は第3、4室で水滴を分離し、空気と捕集されなかった灰のみがスクラバーから外に排出される。実際のシステムではスクラバー入り口に水シャワーを流して、スクラバー内の水温上昇を抑えるとともに捕集効率向上の効果を狙っているが、今回は冷風実験のため水シャワーなしで行った。そのため、実際のシステムの方が実験結果よりも捕集率は高くなると予想される。

実験は約100gの灰を6個のビーカーに小分けにして予定投入時間に合わせて、スプーンで徐々に注意深く投入した。投入後、捕集フィルタの実験前後の重量差から捕集された飛灰量を求めた。表2に実験結果を示す。

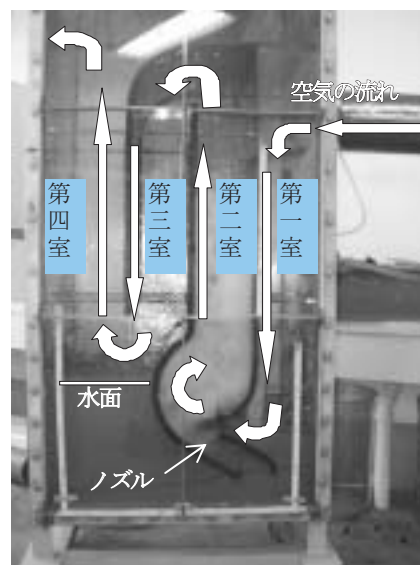


写真1 スクラバー内の空気流れ

捕集された飛灰のSEM画像を写真2に示す。100μm前後の粒子が多く小さな粒子は数μmであった。これより捕集フィルタのメッシュは5μm程度と推察される。図3の飛灰の粒度分布から5μm以下の粒子量は約11%であり、5μm以下の灰は捕集フィルタから抜けたものとして求めた捕集率とばい塵濃度を表2に示す。

表2 捕集袋から抜けた灰を考慮した捕集率とばい塵濃度

実験 No.	飛灰割合 (%)	投入量 (g)	捕集袋での捕集量(g)	5 μm以下の粒子量(g)	捕集率 (%)	ばい塵濃度 (g/Nm <sup>3</sup> )
1	20	96.74	1.39	10.6414	87.56	0.064
2	40	100	1.71	11	87.29	0.131
3	60	100.22	1.28	11.0242	87.72	0.190



写真2 捕集された飛灰のSEM画像

これらより、いずれの飛灰割合においても捕集率は87%以上あり、排出されるばい塵濃度も排出基準0.3g/Nm<sup>3</sup>以下となって基準値を満足できる。

この実験結果から実際のシステムではさらにスクラパー入り口に水シャワーが取り付けられるので、排出量はさらに低下するものと期待できる。

### 3.2 消煙実験

木材の煙は着火時に多く発生し、木材温度が約270℃になると発生し始め、約400℃になると煙の量は少なくなり、600℃以上では殆ど発生しなくなると言われている<sup>1)</sup>。その成分は発熱性の熱分解過程で放出される水蒸気や熱分解生成物の未燃焼微粒子、燃焼途上の凝集液滴微粒子、固体炭素及び灰分のような燃焼残渣の微粒子であり、そのため可燃成分をバーナー等で加熱し燃やす方法が消煙に効果的である。そこで本ボイラーシステムでも図1に示すように二次燃焼室にバーナーを設置し、特に着火時に多く発生する黒煙を消すことを目的とした。写真3に実験で発生させた煙の状態と消煙バーナーの燃焼状態を示した。



発生させた煙      バーナーの燃焼状態

写真3 煙と消煙バーナー

使用したバーナーはネボン社製のEA-520で燃料消費量19L/hのバーナーである。灯油を燃料としたため

推定発熱量は16.5万kcal/hとなる。取り付け位置は図4に示したような二次燃焼室の背面位置と側面の二ヶ所とし、予備実験で両者を比較した結果、排風機の全ての周波数で良い結果を得た側面位置とした。

実験は排風機周波数を20Hzから10Hzおきに60Hzまで変化させ、煙を吸引してバーナーon、offにおける煙濃度、熱電対温度、風速測定及び写真撮影を行った。発生させる煙の量は可能な限り一定になるように注意した。二次燃焼室の大きさが約580×1,272×1,421mmと大きいのでバーナーには拡大管を付けて燃焼ガスが効率良く煙と接触するようにした。排風機駆動周波数と風量の関係を図7に、煙の濃度結果を表3に、消煙効果を図8に、排風機出口からの煙の状態を写真4に示した。

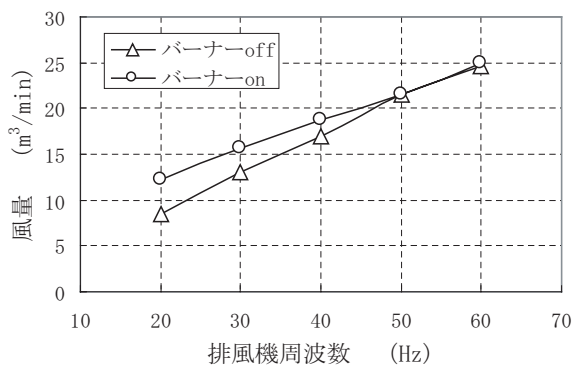


図7 排風機周波数と風量

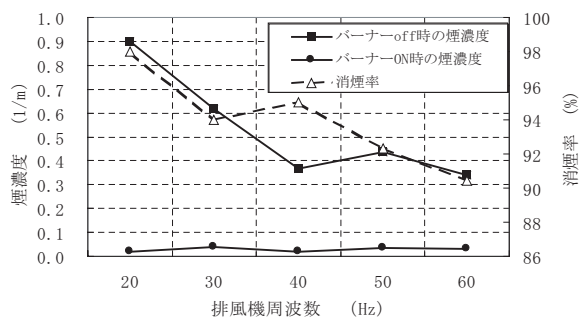


図8 消煙効果

いずれの排風機周波数においてもバーナーon状態では出口からの煙は見られず、著しい消煙効果が得られた。写真4では周波数が低い方が排煙の量が多

表3 消煙効果の結果

排風機周波数 (Hz)	煙のない時の光強度 (lx)	バーナー-off時の光強度 (lx)	バーナー-on時の光強度 (lx)	測定光路長 (m)	バーナー-off時の煙濃度 (1/m)	バーナー-on時の煙濃度 (1/m)	消煙率 (%)
20	910	520	900	0.27	0.900	0.0178	98.0
30	880	600	860	0.27	0.616	0.0370	94.0
40	880	700	870	0.27	0.368	0.0184	95.0
50	970	740	950	0.27	0.435	0.0335	92.3
60	1000	810	980	0.27	0.339	0.0325	90.4








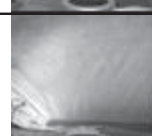

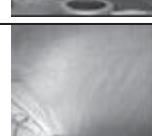
排風機周波数 (Hz)	バーナー-off	バーナー-on
20		
30		
40		
50		
60		

写真4 消煙の状況

いように写っている。これは周波数が低い程風量が少なく排風機の風速も遅くなるので煙の状態が良く撮れるものと思われる。このことは照度計で計測し

た煙濃度でも周波数が低い方が煙濃度も高くなっている。また消煙率も周波数が低い方が高くなる。これは風量が少なくなると二次燃焼室での風速が遅くなり、バーナーの高温燃焼ガスで排煙が効率良く昇温された結果と思われる。排風機周波数60Hzで風量が25m<sup>3</sup>/min程度でも消煙率は90%以上あり、バーナーon時の排煙状態は良好であった。

#### 4. まとめ

薪ボイラーで問題となる着火時に大量に発生する煙と燃焼時のばい塵への対策として、二次燃焼室において燃焼バーナーで着火時の煙を消し、ボイラー出口のスクラバーでばい塵を捕集する方式の薪ボイラーを想定しその効果を実験により確認した。実験の結果、消煙及び、ばい塵除去性能ともに、実用上問題のないレベルまで改善できることが確認できた。このことから本方式を採用することで薪ボイラーは、大気汚染防止法のばい塵濃度基準値0.3g/Nm<sup>3</sup>を満足できる性能となると考える。

#### 参考文献

- 1) (社)日本木材保存協会：木材保存学、文教出版、pp.296-299
- 2) (社)日本木材保存協会：木材保存学、文教出版、pp.303-304



## 環境にやさしい可搬型汚泥処理装置の開発（第2報）

### マイクロ波を利用した真空脱水装置による汚泥の加熱、蒸発実験

村井正徳 山中義也\* 山中恭二\*

*Development of Eco-friendly Portable Sludge Dehydrators (Part 2)  
Experiments of Heating and Dewatering of Sludge by a Microwave Vacuum Dehydrator*

*Masanori MURAI Yoshinari YAMANAKA Kyoji YAMANAKA*

多量の水分を含む汚泥などを脱水、濃縮するために、水分をマイクロ波によって加熱蒸発させる装置の開発を行っている。前報では安定したマイクロ波加熱を行う方法を提案したが、本報告では一部のみを加熱して高速に蒸発を開始する方法と、実際に汚泥などの脱水、濃縮実験を行った結果を報告する。

#### 1. はじめに

土木、建設工事で発生する汚泥には90%以上の含水率となっているものがある。これを最終処分場への持ち込むためには、脱水処理が必要である。これらには主に機械的な方法で脱水処理が行われているが、凝集剤が必要であるとともに、汚泥の種類によっては機械的脱水が不可能なものが存在するなどの欠点を有する。一方、真空脱水は有機、無機汚泥など、汚泥の種類にかかわらず使用可能で、凝集剤も不要である等利点はあるものの、既存の方法は、ボイラー加熱による設備の大型化や設置型であるなど便利なものではない。また、煤煙を発生させる欠点もあり、その改善が要求されている。

本研究では、この様な従来方法での欠点を解消するために、加熱源としてマイクロ波を使用し、水分のみを効率よく加熱しながら、蒸発速度を維持する技術を県内企業と共同開発する。また、商品化を目指して小型化した車載式システムの開発を行う。前報告では第1報として、処理中に液量に変化した場合にも、常に液面で反射を起こさずに、マイクロ波を吸収させ続ける方法として、導波管の構造として理想的なものを提案した。さらに、より実践的な構

造として、組立時、メンテナンス時などに導波管の長さを調整するのみで、反射を最小限に抑えて加熱を続けることができる構造を提案し、実験によってその有効性を実証した<sup>1)</sup>。本報告では、容器内の一部のみを加熱することで蒸発の開始を早める方法を提案し、コロイド状になった汚泥の蒸発実験の結果を報告する。

#### 2. 容器内の一部のみを加熱する汚泥処理装置

図1に実験に使用した処理装置の構造、図2にその外観写真を示す。内径74cmのステンレス製減圧容器の側面に、マイクロ波出力700Wの家庭用電子レンジから取り出したマグネトロン（マイクロ波発生用真空管）と高周波発振回路を8組、取り付け、マイ

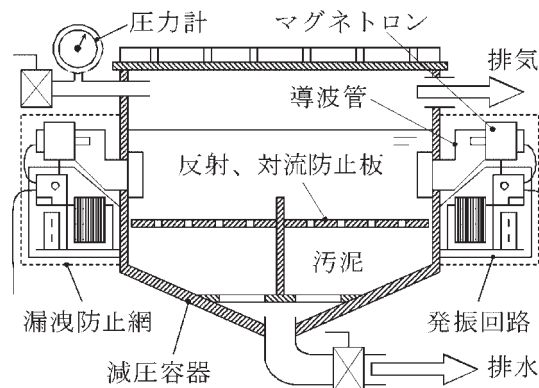


図1 実験装置の加熱機構

\* 兼松エンジニアリング (株)  
高知県高知市布師田3981-7

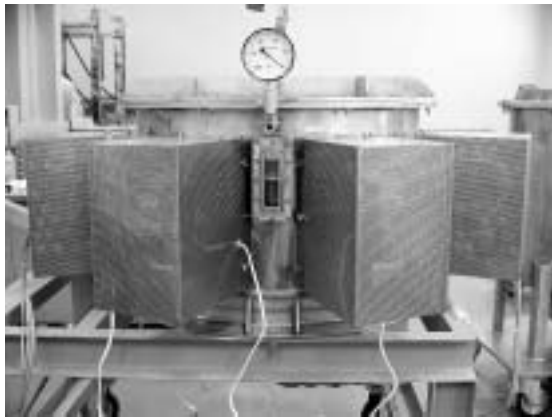


図2 実験装置の外観写真

クロ波漏洩防止用の金網で囲った。マグネトロンと減圧容器をつなぐ導波管は最適な加熱ができるように、長さを調整したものを使用した。減圧容器の内部には汚泥の水面付近のみを加熱するため、底に向かうマイクロ波を反射させ、水分の対流を抑制するためのステンレス製で厚さ1mm、穴径3mm、穴ピッチ4mmのパンチングメタルの反射、対流防止板を設けた。また、減圧容器の上部に圧力計と、水温を測定するための温度センサを設置した。さらに、図2の中央にあるように観察窓が設けてあり、沸騰蒸発の様子を確認することができるようにした。減圧容器は定格容量が137ℓで、反射、対流防止板よりも下部が65ℓ、上部が52ℓである。この中から20ℓの蒸発実験が可能である。

排気側には、ゴミなどを取り除くトラップと、排気用のポンプとしてインバータで回転数を落としたルーツブロワを取り付けた。ルーツブロワは高真空には対応していないが、インバータで回転数を落とすことによってブロワやモータへの負荷を軽減すれば、短時間の実験には復水器がなくても使用可能である。

### 3. 加熱、蒸発実験

前章で述べた実験装置で、水、模擬建設汚泥、食品残渣を含む有機汚泥を加熱、蒸発させる実験を行って、装置の特性評価を行った。

#### 3.1 反射、対流防止板の効果

図1に示した実験装置に137ℓの水を入れ、反射、対流防止板がある場合とない場合で、30分間加熱して、加熱開始時から上昇した温度を調べた。

図3に、加熱を開始してから上昇した温度の測定結果を示す。温度センサは水面からの深さが2cmの

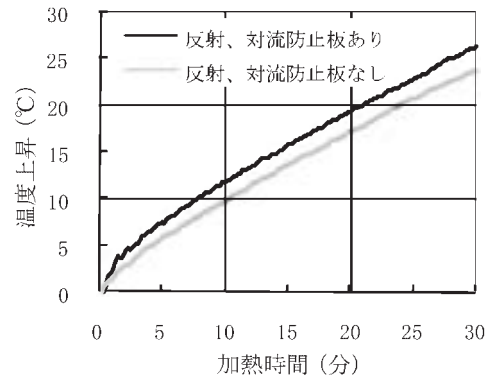


図3 反射、対流防止板による温度上昇の違い

位置にある。図3から、反射、対流防止板を設置することで10℃上昇するまでの時間は2分半、20℃上昇するまでの時間は3分ほど短くなっていることがわかる。

#### 3.2 汚泥の加熱、蒸発実験

前節で述べたとおり、反射、対流防止板があると、急速な温度上昇が可能である。このため以後の汚泥加熱、蒸発実験ではすべて反射、対流防止板を取り付けた状態で行った。

模擬建設汚泥はベントナイトをぬるま湯で溶いた後に水を加えて137ℓにしたものを使用した。食品残渣を含む有機汚泥は、汚泥の濃度を変化させるために次のような処理を行って実験に使用した。食品残渣を含む有機汚泥は、食品会社の廃水処理施設から取り出した汚泥を一晩放置して上澄みを捨てた濃度の一番低い物、これを3週間放置して上澄みを捨てた濃度が中くらいの物、さらに2週間放置して上澄みを捨てた濃度の一番高い物の3種類について、濾して大きなゴミを取り除いて実験に使用した。

加熱、蒸発手順は次のように行った。①ルーツブロワを使用せず、マイクロ波のみを照射して加熱を行い、②温度が60℃を十分に越えたところでルーツブロワを起動して真空引きを開始し、③観察窓につけた目盛から20ℓの蒸発量を確認、または3時間の規定時間経過後にマイクロ波を停止し、真空を開放した。

図4に上記4種類の汚泥を加熱、蒸発させる実験を行った際の温度履歴を示す。圧力容器内のゲージ圧力は、ルーツブロワを起動した後、約10～15分で-70kPa程度になり、約1時間で-68～-70kPaに落ち着いた状態になった。このため、実験開始から90分後から終了までは減圧容器の内圧と等しい飽和蒸気圧となる温度まで沸点が降下し、65～70℃程度で沸



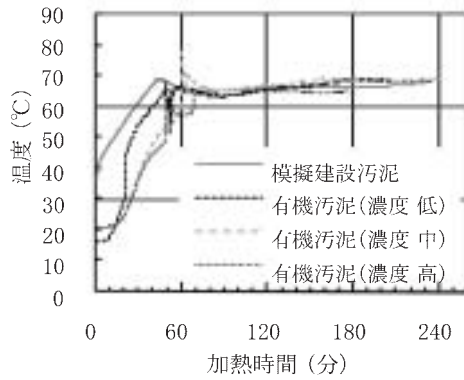


図4 汚泥の加熱、蒸発実験時の温度履歴

騰を続けた。

図4で加熱開始からの定常状態になるまでの温度履歴は、汚泥の種類によってまちまちになった。これは、汚泥によって粘性などが異なるために起こった現象と考えられる。図5に汚泥の濃度が中くらいの有機汚泥で実験中の減圧容器内の様子を観察窓から撮影したものを示す。図5の実験開始前の写真では、水面付近にわずかに上澄み部分があるが、残りはほぼ均一となっている。加熱中の写真では、上澄みの部分が多くなっている。ルーツブロワを起動す

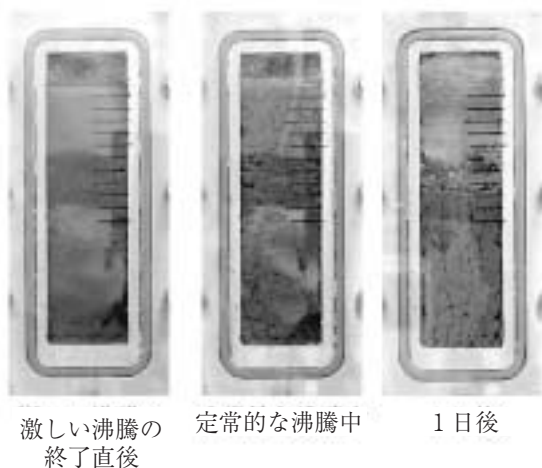
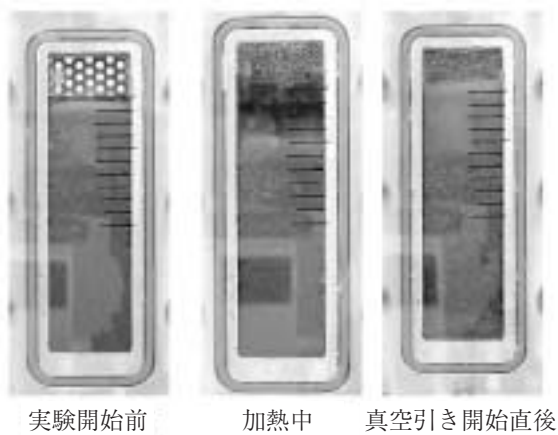


図5 加熱、蒸発実験時の減圧容器内

ると水面付近で激しい沸騰が発生するが、ある程度、攪拌された状態になると激しい沸騰はなくなり、対流とともに汚泥の濃い部分が浮いたり沈んだりする様子が観察された。有機汚泥で温度が急激に上昇したり、降下したりするのは、この対流の影響で、高温の部分や低温の部分が温度センサの部分を通過するためと考えられる。その後、定常的な沸騰が起こると大きな気泡が発生し、汚泥の水面が激しく波打って攪拌された状態となった。このとき、汚泥の濃度は均一ではなくまだらになった。このように濃度がまだらな状態は実験終了後に一日おいても見られた。

図6、7にそれぞれ模擬建設汚泥、濃度が中くらいの有機汚泥で実験前後の減圧容器内の様子を示す。有機汚泥は粘度が大きく、突沸も発生しやすいため終了後の減圧容器壁面や蓋などに大量の付着物が見られ、一部はトラップまで流れ込んでいた。一方、粘度が非常に小さい模擬建設汚泥では、付着物が見られなかった。



図6 模擬建設汚泥の実験前後の減圧容器内



図7 有機汚泥の実験前後の減圧容器内

#### 4. 考察

##### 4.1 反射、対流防止板について

3.1節で反射、対流防止板の有無で温度上昇速度が変わることを述べた。これについて、マイクロ波の水への浸透深さと装置の大きさの関係から検討を行った。

マイクロ波の水への浸透深さ5~7cm程度で、装置の内径74cmと比べると非常に小さい。また、マイクロ波の投入口から反射、対流防止板までの距離も浸透深さと同程度である。このことから水や汚泥に照射されたマイクロ波は反射、対流防止板よりも上部にある水分に大部分が吸収されると考えられる。

したがって、温度上昇速度の差は対流の状態の違いによるものと考えられる。また、大規模なプラントでも、水面から適当な深さの位置にこの反射、対流防止板を配置しておけば、今回の実験と同様に水面付近のみを加熱する効果があると想像できる。実際のプラントで、目的の含水率まで脱水するには、水分が蒸発していくと水面が下がっていく。これに対応するためには、反射、対流防止板やマイクロ波の投入口を可動式にすることが考えられる。

#### 4. 2 汚泥の分離について

3. 2節で汚泥の加熱中に上澄み部分が増えたり、実験の終了後に汚泥がまだらになったりしたことについて文献などから調査を行った。

1983年に電界と高勾配磁場を利用した水処理装置用のフィルタがすでに権利化されている<sup>2)</sup>。1984年には今回の実験で使用した汚泥のようなコロイド状の液体に、直流電圧、交流電圧もしくはパルス電圧の少なくとも一つを印加してコロイドの凝集を図る方法<sup>3)</sup>で特許出願がなされている。また、同様の方法で、高周波、周波数の異なるマイクロ波を照射して分離を図る方法が権利化されている<sup>4)</sup>。これらように汚泥などのコロイド状の液体にマイクロ波などの電磁波を当てると分離が促進されることが明らかである。今回の実験で、この分離作用の効果が実証されたものと考えられる。

#### 4. 3 汚泥の種類に応じた装置設計、運転について

3. 2節で、汚泥によって温度履歴や沸騰の様子が異なることを述べた。これをもとに装置設計、運転ノウハウの観点からの検討を行った。

汚泥によっては、突沸が非常に激しくなる場合があることがわかった。特に真空引きを開始した直後の沸騰が激しい。これを完全に防止するためには、加熱の開始する前から真空引きを行い、目的の内圧にしておくことが望ましい。しかし、運転コストを最

小にするためには真空引きを行う時間を最短にしておきたい。このためには、真空ポンプや装置の特性に応じた真空ポンプの起動タイミングなどの運転ノウハウを蓄積する必要があると考えられる。

3. 2節の実験では、突沸によって汚泥の一部がトラップに流れ込んでいた。実際のプラントでは、排気系に復水器がある場合が多い。減圧容器から復水器までが直接つながっていると、復水器に汚泥の原液が入るおそれがある。この場合、再度脱水処理や廃水処理が必要となる。これを防ぐためには、突沸の還流機構などの対策も必要と考えられる。

#### 5. まとめ

加熱源としてマイクロ波を利用した真空脱水処理装置による水、汚泥の加熱、蒸発実験から以下のことが明らかになった。

パンチングメタルの反射、対流防止板を設けることで、水や汚泥の一部のみを加熱して、全体を加熱する場合よりも早く蒸発を開始することに成功した。

マイクロ波によって、コロイド状の有機汚泥が分離することが確認できた。

今後の課題として、突沸対策の機構や運転コストを最小にするための最適運転ノウハウが必要であることがわかった。

本報告の図1に示した装置は特許番号3955923 真空、乾燥・濃縮装置として登録されている。

#### 6. 参考文献

- 1) 村井正徳他：高知県工業技術センター研究報告、No. 37、(2006)9-14
- 2) 井上潔(株)井上ジャパックス研究所)：特公告昭58-009715(1983)
- 3) 岡上公彦(岡上公彦)：特開昭60-175593(1985)
- 4) 津田光男(株)プラウド)：特許第3578742号(2004)

# 乳牛の行動管理システムの開発（第2報）

## 実験システムの運用

毛利謙作 今西孝也 川原尚人\*

### *Development of Activity Logging System for Cows (Part 2) Operation of Experiment System*

*Kensaku MOHRI Koya IMANISHI Naoto KAWAHARA*

大規模酪農家における乳牛の個体管理を実現するため、小型無線端末を用いた加速度の連続測定システムを構築、運用した。省電力通信手順を開発し、収集したデータを分析、評価した。システムの連続的な運用により、通信の安定化、端末装着方法の簡便化、耐久性向上等、実用化への課題を把握した。また、姿勢判別に機能を絞った発情発見システム簡易版を試作した。

#### 1. まえがき

国内の酪農家戸数は減少傾向にあるが、飼養規模は大規模化している。飼養方法も、中小規模（30頭程度）の「繋ぎ飼い」から、数百頭規模の「群管理」に移行しつつある。「群管理」の問題点は、発情発見等の個体管理が困難になってしまうことである。

このため、全国の酪農経営者から低コストかつ高精度な発情発見、個体管理システムが要望されている。歩数計を使ったシステムが実用化されている<sup>1)</sup>が、精度及び価格面から広く普及するまでには至っていない。

これまで我々は、小型無線端末により加速度を連続的に取得するシステムを開発、牛舎に設置し、得られたデータの分析により、平常時と発情時の値の差を定量的に把握した<sup>2)</sup>。しかしながら、このシステムでは1頭の牛のデータ収集しかできなかった。

本研究では、加速度センサを搭載した小型無線端末を複数の牛に装着し、牛舎内に構築したネットワークにより得られたデータを解析するとともに、姿勢判別による発情発見システムの試作を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 実験システム

乳牛に取り付けた小型無線端末から、実験牛舎（写真1）の四隅の柱に設置したアクセスポイントを経由し、乳牛の加速度データを取得する「実験システム」を、高知県畜産試験場内に構築している。牛舎の広さは9m四方で、4頭の牛を実験に用いた。

小型無線端末は、3次元加速度センサを実装した「S-node」<sup>3)</sup>（ワイマチック株式会社製、写真2）を使用した。端末は専用ケースに収納し、電池と共にあらかじめプラスチックケース内に収め、牛の頸部及び脚部に装着した（写真3）。

端末は、一定時間毎に3軸(x, y, z)の加速度データを送信し、データはアクセスポイント経由でPCに保存される。



写真1 実験牛舎

\* 高知県畜産試験場



写真2 小型無線端末（左）と専用ケース（右）



写真3 頸部及び脚部に装着した小型無線端末

## 2. 2 省電力通信手順の開発

実験システムでは、4頭の牛の頸部及び脚部で、計8個の小型無線端末が、同じ電波帯を用い加速度データの packets を送信する。したがって、端末間で packets の衝突が起り、データがアクセスポイントに届かない場合がある。

これを回避する方式としては、802.11無線LANなどで使用されているキャリアセンス方式等がある。この方式は、電波帯の空きを常にモニタし、その空きを見て送信する方式である。そのため、無線機は送信時以外常に受信状態となっており、無線機は受信状態でも電力を消費し続けることになる。

本研究では、単3電池2本で長期に渡りデータを取得することを目的とし、電力を消費するキャリアセンス方式を行うことなく、8個の端末からデータ取得を行う方式を提案し実験した（図1）。



図1 提案した省電力通信手順

### 2. 2. 1 データ転送方式

本実験で実施した省電力通信手順の概要は以下のとおり。

- ・3軸加速度を1秒に1回データ送信する。
- ・アクセスポイントは全 packets を受信しない。
- ・端末からアクセスポイントへの通信は、送信のみ行う。相手が packets を受信したかどうかの確認 (ACK) は行わない。また、他の端末が同時に送信することによる packets の衝突 (コリジョン) が原因による packets の未受信の検知もできない。

そこで、各端末に衝突をなるべく回避する工夫を施した。 packets の送信のタイミングをランダムで決めることとし、単位時間あたりの packets の送信数を減らした。

まず、端末がデータを送るのに必要な時間であるタイムスロットを packets の数と無線通信レートから求めた。1 packets のデータ量は、3軸加速度のデータ3バイトと自分の端末IDの1バイトの4バイトである。その4バイトデータを送信するのに必要な packets ヘッダ情報6バイトを加え、1 packets は合計10バイトとして送信される。端末の無線機の転送レートが2,400bps (300バイト/秒) であることから1 packets を送信するのに必要な時間は式1より33msecであることがわかる。

$$10 \text{ バイト} \div 300 \text{ バイト/秒} = 33 \text{ msec} \quad (\text{式1})$$

この端末ではタイマ割り込みのトリガのため、1/64秒の倍数の時間を1タイムスロットとしている。よって、式2より1 packets を送信するのに必要な33msecを満たす最少のタイムスロットは47msecであることがわかる。

$$2/64 \text{ 秒} = 31 \text{ msec} < 33 \text{ msec} < 3/64 \text{ 秒} = 47 \text{ msec} \quad (\text{式2})$$

式3より、1秒間に21個の送信スロットが割り当てられていることがわかる。

$$1 \text{ 秒} \div 3/64 \text{ 秒} = 21 \text{ 個} \quad (\text{式3})$$

今回、3軸の加速度データを1秒間隔で取得したいことから、タイムスロットは、単位時間あたりの packets の送信数の最小値である21個を採用した。 packets の送信のタイミングをランダムで決めることから、1秒毎にランダムでタイムスロットを選択し、図1のようにデータを送信することとした。

### 2. 3 発情発見システム簡易版の試作

実験システムとは別に、発情発見システム簡易版を試作した。これは、牛の姿勢判別に機能を絞った



簡易システムで、発情時には立位時間が長くなる特性を利用し、加速度センサで重力加速度の向きを計測、端末の角度から「立ったor座った」を判別、通知するもの。

100頭規模の個体管理システムは、価格が数百万円と見込まれ、経営環境が悪化しつつある農家にとって導入のハードルが高いと思われた。そこで、機能を限定した廉価版として想定した。

牛の脚部に端末を取り付け、端末の角度が水平に対して一定角度（暫定60°）を超えると「立った」と判断し、LEDを点滅させるとともに、アクセスポイントに信号を送信。アクセスポイントは、その信号を受信すると、パトライト（回転灯）を点灯させ、農家に知らせる仕組み（図2）。

アクセスポイント内には、端末と同じ通信基板（ソフトは異なる）を用い、100Vリレーを介し、パトライトのON/OFFを制御する。



図2 発情発見システム簡易版

### 3. 結果と考察

#### 3.1 実験システム

連続して計測した1週間において、2頭の頸部、脚部に装着した合計4個の端末から送信されたデータの取得確率は、頸部49.0%、脚部19.1%であった。

脚部が頸部に対し取得確率が格段に悪かったのは、脚部には伏臥時など端末に牛体が覆い被さる機会が多かったことや、他の牛体が電波を遮蔽する可能性が高かったのに対し、頸部は端末の反対側に重量物である電池ボックスを固定することにより、端末が常に牛体上方に位置していたため、アクセスポイントとの間に遮蔽物が少なかったためと考えられる。

試作した装具は試験期間中に破損、脱落することはなかった。実用化に向けては、牛体の荷重、飼料給与時に用いる頸を挟むスタンションや、牛同志の摂食による衝突、水飲み場や濡れた牛床で浸水等の対策のため、ケースの堅牢化、防水処理が必要と考えられる。また、牛へのストレスを最小化するために専用ケースに組み込むなどの方法による小型化、薄型化が必要と考えられる。併せて、農家の手間を少なくするために、1年間以上の省電力化を達成して電池交換作業を極力少なくすることが望まれる。

#### 3.2 省電力通信手順の開発

連続して計測した1週間において、発情を確認した牛（1頭）の頸部に装着した端末データにおける4つのアクセスポイントでの取得確率/分は、平均54.2%（最大96.9%、最小0.8%）であった（図3）。

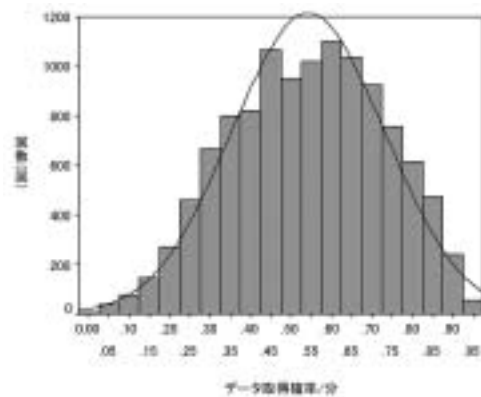


図3 データ取得確率/分のヒストグラム

今回、採用したパケット長は10byte（33msec）固定であり、パケットが生起率（パケット数/秒）のポアソン過程に従って発生する。パケットの到着は単位時間（1sec）あたり8端末でランダムに発生する。単位時間当たりの平均パケット到着数は、1秒間に33msecのパケットが8個発生することから、 $8 \times 33\text{msec} / 1 \text{sec} = 0.264$ である。

ランダム送信用プロトコルの基本的な方式としてPure ALOHA方式がある。この方式においては、各端末は好きな時に自由にパケットを送出する。パケットの到着がPure ALOHA方式の完全ランダムだとすると、パケットは生起率（パケット数/秒）のポアソン過程に従って発生し、衝突の危険がある期間中の他のパケットが生成されない確率は式4で求められる。

$$P = e^{-2G}$$

P：衝突の危険がある期間中に他のパケットが生成されない確率

G：単位時間当たり平均パケット到着数

したがって、8個の端末が33msecの間に1パケットのみが送信する確率を求めると $P = 0.589$ となる。

$$G: 0.264$$

$$P = e^{-2G} = 2.7182^{-2 \times 0.264} = 0.589 \quad (\text{式4})$$

これはデータ取得確率/分のヒストグラムに示すデータ（図3）とほぼ一致しており、パケットの平均到着確率（データ取得率）約60%と一致した。

また、パケットの発生がランダムなことから、到着率の分布は二項分布となる。しかし、現実のデータ採取ではデータ取得率にばらつきが無い方式が望ましく、さらに検討する必要がある。

### 3. 3 発情発見システム簡易版の試作

現状の試作品は、「立ったor座った」の姿勢のみを判別するもの。実際牛に取り付け、姿勢判別ができることの実証、また、暫定60°としている閾値の最適化が必要である。

加えて、加速度の合成値から、「止まっているor歩いている」の判別、運動量の計測、端末内のEEPROMへのデータ保存等の機能追加を計画している。

### 4. まとめ

牛4頭の頸部及び脚部、計8点の加速度データを連続的に取得するシステムを開発し、連続稼働させた。省電力通信手順を開発、実装した。それにより牛の行動データを蓄積した。

牛舎での連続的な運用により、通信の安定化、端末装着方法の簡便化、耐久性向上等、実用化への課

題を把握した。また、姿勢判別に機能を絞った「発情発見システム簡易版」を試作した。

今後の課題として、通信の安定化、3ヶ月以上の連続稼働、連続稼働に耐えうるケースの選定、発情発見率の向上が挙げられる。

### 参考文献

- 1) 発情発見装置「牛歩」、(株)コムテック、  
[http://www.s-comtec.co.jp/product\\_gyuhoh.html](http://www.s-comtec.co.jp/product_gyuhoh.html)
- 2) 毛利謙作、今西孝也：高知県工業技術センター研究報告、No.38 (2007)43-46
- 3) 産業技術総合研究所プレスリリース「ユビキタス社会に向けた超小型ネットワーク・ノードを開発」、2004.12.15、  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2004/pr20041215/pr20041215.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041215/pr20041215.html)

# 資源環境課



# 金属ナノ粒子を利用した医療用フォトンクスセンサーの研究開発

岡崎由佳 川北浩久 渡辺 茂\*<sup>1</sup> 福井千春\*<sup>2</sup>

## *Studies on Photonics Sensor for Medical care used Metal Nanoparticles*

*Yuka OKAZAKI Hirohisa KAWAKITA Shigeru WATANABE\*<sup>1</sup> Chiharu FUKUI\*<sup>2</sup>*

テンプレートとして両親媒性ブロック共重合体(PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>)よりナノ相分離構造を形成し、その膜表面上に金ナノ粒子の組織化を試みた。親水性または疎水性の有機分子で修飾した金ナノ粒子を膜表面の化学的性質の違いを利用してそれぞれ親水性のPEOドメイン、あるいは疎水性のPMA(Az)ドメイン上にドメイン選択的に組織化することができるかを試みた。さらに、金ナノ粒子が組織化した膜表面にエキシマランプを用いて172nmの真空紫外光を照射し、テンプレートである両親媒性ブロック共重合体を分解除去し、基板上への金ドット形成を試みた。

### 1. はじめに

近年、予防医学を核とした新しい健康管理モデルを構築する必要性が叫ばれている。なかでも大掛かりな装置や高額な分析機器を必要とせず、有用な検査を簡便かつ迅速に診察室やベッドサイド、あるいは自宅で手軽に行うことができたという社会ニーズが高まっている。そこで本研究では、光ファイバー先端や平面な基板上に金属ナノ粒子を組織化し、その表面に構造修飾を施すことにより、尿や血液に含まれる生活習慣病や癌等のバイオマーカーと選択的に結合し、光の反射強度の大小により、疾病の有無を知らしめるフォトンクスセンサーの開発をめざす。

### 2. 実験及び結果

#### 2. 1 テンプレート

両親媒性ブロック共重合体が形成するナノ相分離膜を構造テンプレートとして、金属ナノドットの組織化からドット化にいたる全プロセスで利用した組織化技術の確立を検討した。

両親媒性ブロック共重合体 (PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>) (図1) は、親水性であるポリエチレンオキシド (以下PEO) と、アゾベンゼンをメソゲンとした疎水性のポリメタクリレート (以下PMA) から構成されてい

る<sup>1)2)</sup>。これを製膜すると親水性のPEO部が立方格子状に配列し、基板に対して垂直配向したシリンダーアレイ構造を形成することができる。この構造は、高信頼性で容易に作製できるだけでなく、重合度を変化させることでPEO部の間隔を変化させることができるため、パターン形成におけるテンプレートとして有用であると判断し、これを用いることとした。

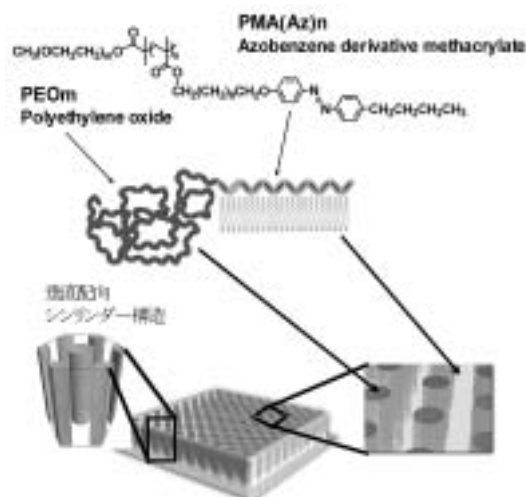


図1 両親媒性ブロック共重合体 (PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>)

#### 2. 2 金ナノ粒子の組織化

テンプレート表面に親水性、疎水性の金ナノ粒子をそれぞれ展開し、ドメイン選択的に組織化できるかを検討した。その結果、親水性金ナノ粒子は親水性のPEO部に、また疎水性金ナノ粒子は疎水性のPMA(Az)部に、ドメイン選択的に組織化している様子が

\* 1 高知大学理学部

\* 2 高知大学理学部 (現 研究企画課)

原子間力顕微鏡（以下AFM）で観察され、金ナノ粒子の表面構造をコントロールすることでテンプレート表面に選択的に金ナノ粒子を組織化できた（図2）。

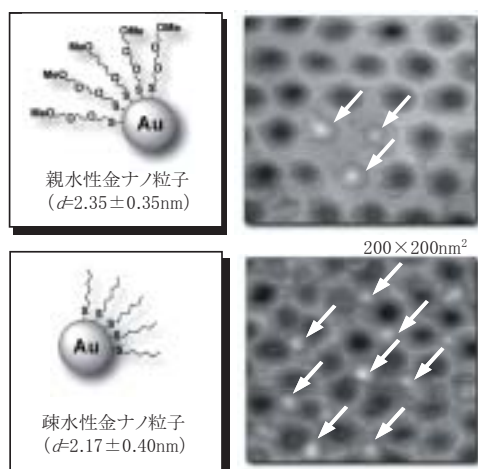


図2 金ナノ粒子組織化後のナノ相分離膜のAFM像

### 2. 3 金ナノドットの形成

金ナノ粒子を組織化させたテンプレートに室温、減圧下でエキシマランプを用いて172nmの真空紫外光（以下VUV）を照射し、テンプレートの分解除去を試みた（図3）。

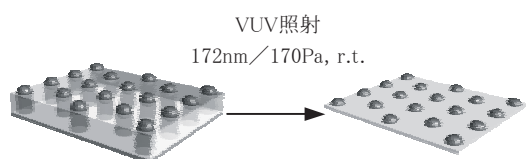


図3 テンプレート分解除去

VUV照射後の基板をAFMを用いて表面観察を行ったところ、時間の経過とともに膜の微細構造が消失し、基板上にドットが形成されている様子が観察された（図4）。また、この基板上的ドットは、X線光電子分光分析装置（XPS）の測定より<sup>3)</sup>、0 価の金に由来するピークが観察された（図5）ことから、これらは金ナノドットであるということも確認しており、テンプレート上から基板上へと金ナノドットを転写することができた。さらに、この構造体は広い範囲にわたって形成していた。

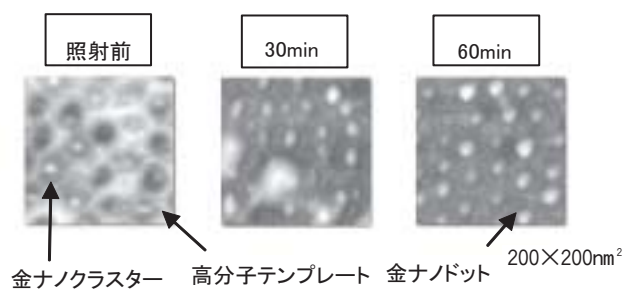


図4 VUV照射後のAFM像

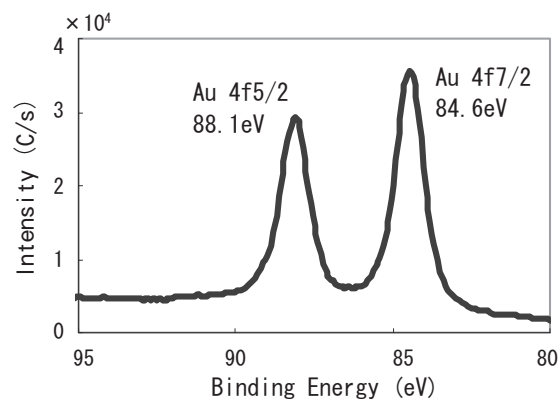


図5 VUV照射後の基板表面XPSスペクトル

### 3. まとめ

高分子テンプレートとして用いた両親媒性ブロック共重合体(PEO<sub>m</sub>-b-PMA(Az)<sub>n</sub>)が形成するナノ相分離膜上に、膜表面の化学的性質の違いを認識し得る金ナノ粒子をそれぞれ親水性のPEOドメイン、疎水性のPMA(Az)ドメイン上に選択的に組織化することができた。また、金ナノ粒子が組織化した膜表面に172nmのVUV光を照射し、テンプレートである両親媒性ブロック共重合体の分解除去を行った。照射後、基板表面のAFM観察により基板上にドット間距離が制御された金ナノドットを確認することができた。

これらの研究結果より、ナノ周期構造の異なるナノ相分離構造をテンプレートとして利用することで、実用リソグラフィ技術の及ばないナノ周期のナノドットを容易に集積化することができた。

### 謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました高知大学理学部准教授 渡辺茂氏、福井千春氏に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda. *Macromolecules*, 35, 3739 (2002)
- 2) 渡辺一史, 平成14年度 東京都立大学修士論文, 2003
- 3) S. Watanabe, R. Fujiwara, M. Hada, Y. Okazaki, T. Iyoda. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1120-1123

# RoHS指令に対応した有機材料分析法の開発（第1報）

## 臭化物等ハロゲンの分析システムの構築

隅田 隆 岡崎由佳 川北浩久

*Analytical Method of Organically Based Matrices for RoHS directives (Part 1)  
Analysis System for Halogen—Fluorine, Chlorine and Bromine*

*Takashi SUMIDA Yuka OKAZAKI Hirohisa KAWAKITA*

企業からの依頼試験に対応するため、有機材料中の臭化物等ハロゲンの分析システムを構築した。分析システムの信頼性を確認するため、標準溶液添加回収率試験や、ヨーロッパ標準物質の測定を実施し、それぞれ良好な結果を得た。その後、分析システムを実試料に適応した。

### 1. はじめに

近年、プラスチック製品に含まれる有害物質の添加が大きな社会問題となっている。この問題の大きな動向の一つが、2003年に欧州連合（EU）で制定されたWaste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) 指令<sup>1)</sup>と、Restriction of the use of certain Hazardous Substances and Electric Equipment (RoHS) 指令<sup>2)</sup>である。これらの指令は、使用済みの家電電子機器の回収・リサイクル指令案であると同時に、家電製品や電子機器などに使用されるプラスチックに含まれるPb、Cd、Cr、Hg、及び特定臭素系難燃剤などの裕胤物質を規制するものである。RoHS指令の対象となる機器の種類や量は膨大であり、当然、品質を保証するための分析の需要も拡大している。こうしたRoHS指令等の影響を受け、本県でも環境負荷物質の分析依頼の要望が急増している。しかしながら、Br（臭化物）は、専用の分析機器の不備のため定量試験ができず、企業によっては、県外の分析機関に依頼試験を出さざるを得ない状況となっている。こうした問題点に対応するため、既存の機器を組み合わせることにより臭化物の定量システムを構築した。本研究では、ポリ臭化ビフェニール、ポリ臭化ジフェニルエーテルを含む全臭化物の定量法の構築することにより臭素の定量スクリーニング法として適応する。また、最近、材料中の含有塩素が新たな環境負荷物質として取り上げられていること

より、塩素の分析法にも取り組んだ。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

有機材料の試料としては、添加回収率試験ではポリイミドアミドを用いた。また、精度確認のため標準物質のポリスチレン（独立行政法人産業技術総合研究所認証物質、NMIJ CRM8108-a）とポリエチレン（Institute for Reference Materials and Measurements（ベルギー）ヨーロッパ標準物質、ERM-EC680K）をそれぞれ用いた。

#### 2.2 分析システムと機器

構築した分析の手法は、有機材料を燃焼し、発生したハロゲンガスを捕集、イオンクロマトで測定する（AC-IC法、Air Combustion-Ion Chromatography）方法である。その概要を図1に示す。システムは3つのユニットより構成される。燃焼ユニット（吉田科学器械、QS-A1）では、磁性ボードに入れた試料を1,000℃で燃焼分解する。分解に伴い発生したガスは、流速2.5l/minのキャリアガス（脱ハロゲン処理済みエア）と共に捕集ユニットに送られ、捕集液に吸着させる<sup>3)4)</sup>。その吸着液は測定ユニット（ダイオネクス、イオンクロマトグラフィIC-20）にて測定し、クロマトピークの面積を求めることより定量した。

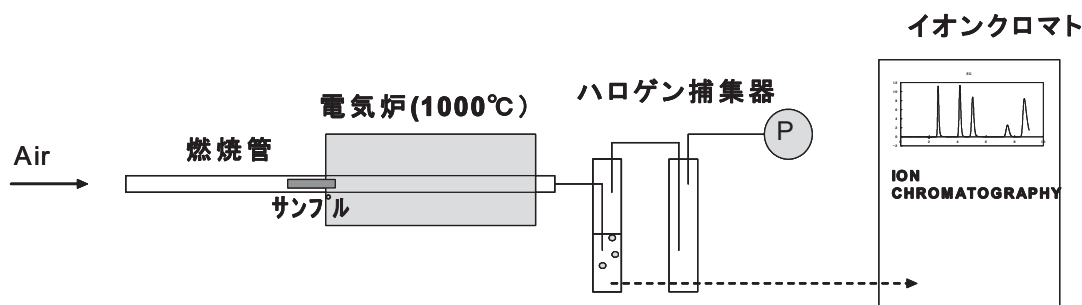


図1 AC-IC法の概略図

### 3. 結果と考察

#### 3.1 回収率試験

分析システムの信頼性を確認するため、標準溶液の添加回収率試験を行った。有機材料はポリアミドイミド、添加する標準溶液はイオンクロマトグラフィ用標準溶液F、Cl、Br各1000ppmを用いた。その結果を表1に示す。表1よりClで89.7%、Fで109.6%と100±10%の高い回収率と得た。図2は、ポリアミドおよびポリアミドに添加した標準溶液のクロマトスペクトルを示す。

表1 ポリアミドイミドの回収率試験

	Spiked standard (ng)	Results (ng)	Recovery (%)	RSD (n=3) (%)
F	42.2	46.2	109.6	6.5
Cl	46.5	41.7	89.8	2.2
Br	46.0	46.1	100.3	3.1

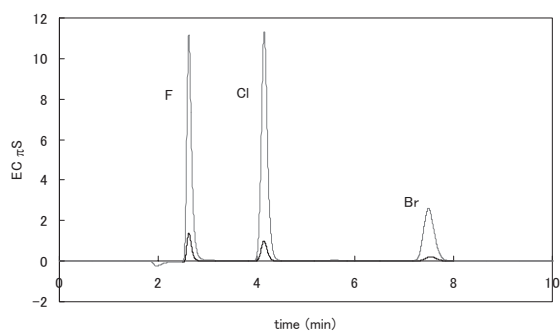


図2 ポリアミドイミド樹脂のハロゲンクロマトスペクトル  
濃線(下)：標準溶液を添加したポリアミドイミド  
薄線(上)：ハロゲン標準溶液

#### 3.2 分析精度

分析システムの分析精度を確認するため標準物質の測定を実施した。ポリスチレン (NMIJ CRM8108-a) 及びポリエチレン (ERM-EC680K) の標準物質を測定した。その結果を表2に示す。分析結果とその認証値はよく一致し良好な結果を得た。

#### 3.3 定量下限値

分析システムの定量下限値を表3に示した。定量下限値は、吸着ユニットで用いるハロゲンガス吸着液のイオンクロマト測定値の標準偏差の10倍値より求めた。表2のとおり低濃度の結果を得た。このことより、試料0.5g、分解後の定溶50mlの時で定量下限値は、FとBrで5mg/kg、Clで2mg/kgと非常に高感度な分析システムとなった。

また、イオンクロマトグラフィのクロマトスペクトルおよびその検量線を図3に示した。各ハロゲンとも直線性のある検量線を求めることができた。

表2 標準物質の測定結果

Samples	Results (n=3) (mg/kg)	Certified value (mg/kg)
NMIJ CRM8108-a (polystyrene)		
Cl	74.1±5.1	— <sup>(1)</sup>
Br	265.5±1.7	266 <sup>(2)</sup>
ERM-EC680k (polyethylene)		
Cl	102.1±2.1	102.2±3.0
Br	96.1±1.6	96±4

(1)データなし (2)参考値 NMIJ CRM8108-aは deca-臭化ジフェニルエーテルの認定値のみの記載

表3 分析システムの定量下限値

Element	Instrumental limit of quantitation (mg/l)	Organic material Limit of quantitation <sup>1)</sup> (mg/kg)
F	0.05	5
Cl	0.02	2
Br	0.05	5

1) 試料0.5gを用い50mlに定量し測定した場合

#### 3.4 実試料への適応

分析のシステムの信頼性が確認できたので、依頼試験により実試料の測定を開始した。また、臭化物の測定を新たに加えてRoHS試験 (Cd、Cr、Pb、Hg、Br) として依頼試験を受けることが可能となった。昨年2007年4月～9月までのRoHS試験 (臭化物以外のハロゲン元素を含む) の受付件数が36件だったの

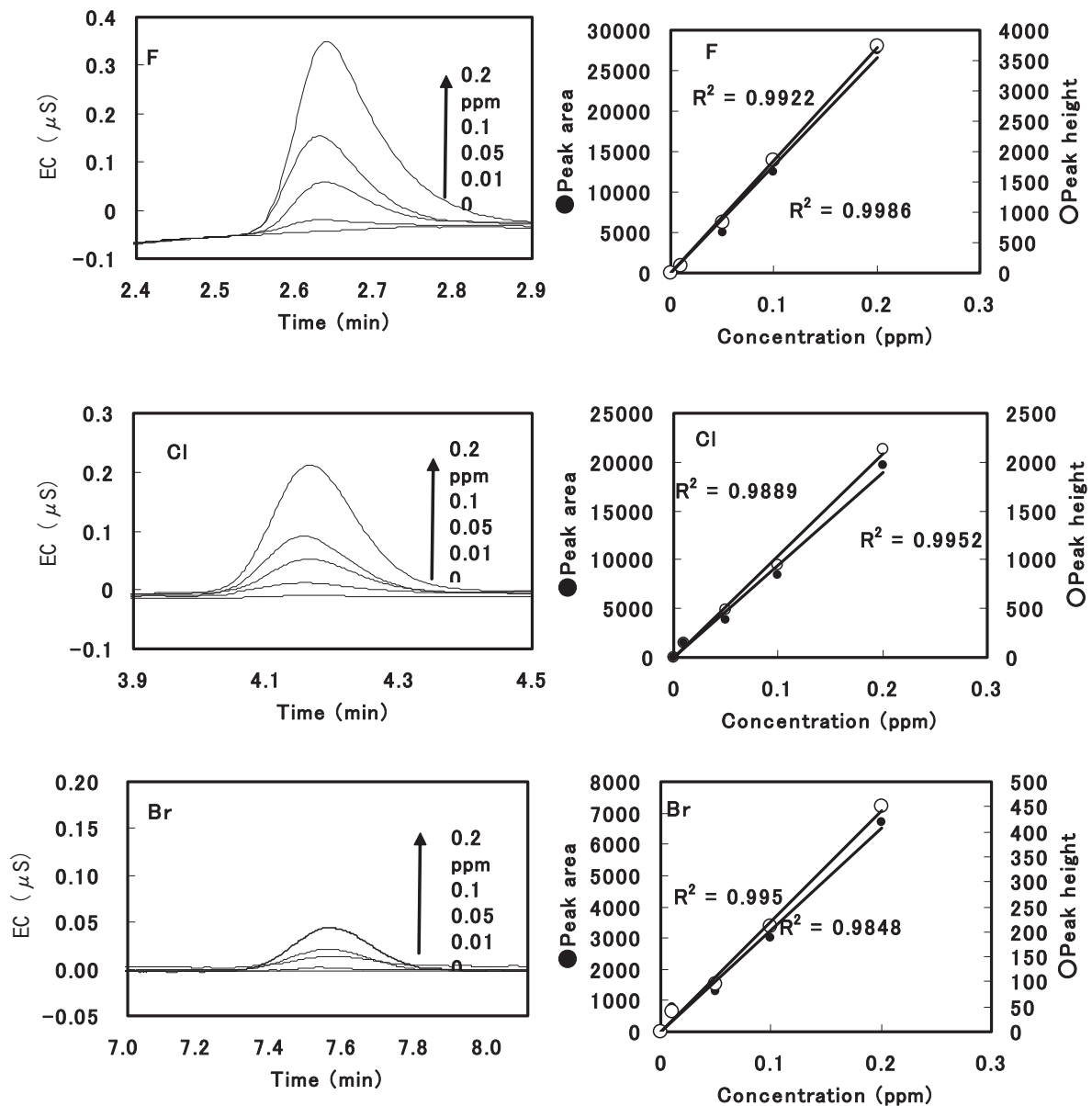


図3 ハロゲン標準物質の測定クロマトスペクトルと検量線

に対し、本研究の分析システムの構築後の2007年10月～2008年3月までの件数は257件と約7倍の増加となった<sup>5)</sup>。

#### 4. まとめ

燃焼ユニット、捕集ユニット、測定ユニットの組み合わせによる有機材料中のハロゲン測定システムを開発した。システムは、標準添加試験や標準物質により高い信頼性を得た。定量下限値は、試料量0.5 gで2～5 mg/kgと低濃度まで測定可能となった。このことより、本システムを依頼試験の試験法として

対応させることができた。

#### 5. 参考文献

- 1) Directive2002/96/EC (2003)
- 2) Directive2002/95/EC(2003)
- 3) Y.Miyake, M.Kato, K.Urano, Journal of Chromatography A, 1139 (2007) pp63-69
- 4) 長島潜、岡本利光、出羽好、服部隆俊、分析化学、49(2000)pp337-343
- 5) 高知新聞(経済)、2008年4月1日P7



## RoHS指令に対応した有機材料分析法の開発（第2報）

### マイクロウェーブ分解法を利用した重金属類の分析システムの構築

川北浩久 岡崎由佳 隅田 隆

*Analytical Method of Organically Based Matrices for RoHS Directives (Part 2)  
Analysis of RoHS-restricted elements based on Closed Microwave Digestion system*

*Hirohisa KAWAKITA Yuka OKAZAKI Takashi SUMIDA*

ヨーロッパでのRoHS指令の影響を受け、環境負荷物質（Cd, Pb, Cr, Hg, Br）の分析依頼の要望が急増している。重金属類のうち、Cd, Pb, Crの定量分析には従来の分析法であるグラファイト炉原子吸光分析装置（GFAA）や、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP）により定量が可能である。しかしながら、分析試料は事前に完全に溶液化することがRoHS指令物質分析の必須要件であり、分析対象元素の揮散・未分解・汚染を考慮しながら材質に応じた適正な条件で迅速に分解しなければならない。こうした問題に対応するため、GFAAによる分析を前提に、マイクロウェーブ分解法（CM: Closed Microwave）による前処理分解法を検討した結果、実用に耐えうるだけの信頼性が得られた。

#### 1. CM法の特徴

マイクロウェーブによる分解は、従来の方法と比較すると1回の処理可能な試料量は少ないものの、経済性や迅速性、汚染リスクの低さなどの優位性が期待できる。（表1）

表1 分解方法の比較

分解方法	湿式分解法	灰化法	CM法
酸使用量	多	少	少
分解時間	長	中	短
汚染(コガミ ネーション)	中	多	少
目的元素 の揮散	中	多	少
マトリッ クス	多 (アルカリ溶解時)	多 (アルカリ溶解時)	低
試料量	多	多	少

#### 2. 装置

試料分解に用いたマイクロウェーブ分解装置は、マイルストーンゼネラル社製マイクロウェーブサンブルプロセッサ-ETHOS-D。(TFM製試料容器。最大出力温度1,600W) (図1)

#### 3. 分解・分析精度

CM法により、既知濃度溶液を添加した試料の添

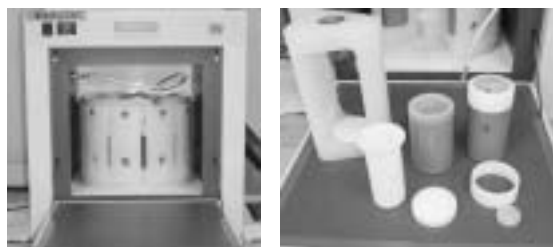


図1 マイクロウェーブ分解装置

分析に用いた原子吸光分析装置はVarian社製 SpektrAA-880Z フレームレス原子吸光分析装置。

加回収試験と、認証標準物質の分析結果から従来の分解法（灰化法）との比較を行い、適用可能な手法である事を確認した。

#### 3. 1 添加回収試験

添加回収試験の結果を表2に示した。従来の灰化法と比較しても遜色無い良好な結果が得られた。

表2 添加回収試験

添加 元素	試料	回収率(%、n=3)	
		灰化法	CM法
Cd	パルプ	116.5±32.1	89.5±16.9
Pb		82.5±17.8	118.9±25.7
Cr		95.6±13.8	105.6±18.3

※灰化法 0.5g→400℃1hr 灰化→硝酸 10ml に溶解→50ml 定容  
CM法 0.2g+硝酸 10ml→500W, max 180℃でCM分解→50ml 定容

### 3. 2 認証標準物質の分析試験

また、分析システムの信頼性を確認するためポリエチレン (LDPE) の標準物質を同様に2法で分解し測定した。その結果を表3に示す。灰化法同様、実用に耐え得る手法であると判断した。

表3 認証標準物質<sup>(※1)</sup>の分析結果

元素名	分析結果 (mg/kg, n=3)		認証値 (mg/kg)
	灰化法	CM法	
Cd	24.0±4.2	20.2±2.8	19.6±1.4
Pb	15.1±6.8	10.7±0.8	13.6±0.5
Cr	15.1±3.9	14.9±1.3	20.2±1.1

(※1)ERM-EC680k (LDPE) : IRMM-Institute for Reference Materials and Measurements (ベルギー) ヨーロッパ標準物質

acid digestion of siliceous and organically based matrices, US.Environmental Protection Agency, 1996

- 7) EPA SW-846 Method 3050B : Acid Digestion of sediments, sludges, and soils, US. Environmental Protection Agency, 1996
- 8) IRMM : IRMM Reference Materials Measurements Reference manual
- 9) (社)日本化学工業協会 : 化学製品中の特定微量金属成分測定法の標準化
- 10) ERM : Certification Report—Certified Reference Materials ERM-EC680k and ERM-EC681K

### 3. 3 分析フロー定量下限値

以上、CM法を用いた重金属類 (Cd, Pb, Cr) 分析システムによる定量下限値を表4に示した。

定量下限値は、GFAAの定量下限値と、マイクロウェーブ分解法による最大処理可能量 (=0.2g) から実用可能な定量下限値求めた。また、合わせて冷原子吸光分析法 (CVAA:Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) によるHgの定量下限値も併記した。

表4 実用可能な定量下限値

元素名	定量下限値 (mg/kg)
Cd	2
Pb	5
Cr	2
Hg(※2)	0.1

(※2) 加熱気化—冷原子吸光装置

## 4. 引用文献

- 1) 日本分析化学会関東支部編 : ICP発光分析・ICP質量分析の基礎と実際、オーム社、2008
- 2) 日本分析化学会編 : 現場で役立つ化学分析の基礎、オーム社、2006
- 3) BS EN1122 : Plastics—Determination of Cadmium—Wet Decomposition Method, European Committee for Standardization, 2001
- 4) BS EN13346 : Characterization of sludges—Determination of trace elements and phosphorus—Aqua regia extraction methods, European Committee for Standardization, 2000
- 5) EPA SW-846 Method 3051A : Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, US.Environmental Protection Agency, 2007
- 6) EPA SW-846 Method 3052 : Microwave assisted



# 高分子微細構造制御による高耐久工業部材の開発 (第3報)

鶴田 望 山下 実 篠原速都

## *A Development of Industrial Materials Depended on Microstructure Management of Polymer's Surface (part 3)*

*Nozomu TSURUTA Minoru YAMASHITA Hayato SHINOHARA*

前年、海洋生物の防付着性が観察された第4級アンモニウム塩をグラフト重合した試料を元にして、高分子を構成するモノマーをより安価なモノマーに置き換えて、高分子の高次構造が防付着性に与える影響を観察した。海洋生物に対する防付着性は、第4級アンモニウム塩の添加(反応)量によって影響を受けることがわかった。また、塗料として使うには、適切な反応比率がある。

### 1. まえがき

我々の使用する美観や清浄な表面を維持する工業材料は、防汚損性薬剤の塗布や、機能維持のための表面洗浄など定期的なメンテナンスが必要である。そのため、メンテナンス性を低減して美観を維持できる素材が必要とされている。

抗血栓性をもつMPCポリマーのようなバイオマテリアルは、生体から異物と認識されない。この場合の生体適合性は、血漿やタンパク質の凝集・付着防止機能であり、細胞膜の脂質二重膜構造を工業的に再構築することで獲得している。このような分子的な微細構造を制御して発揮される機能性を工業材料に適応できないかを検討してきた。

過去、この研究課題において、表面の物理化学的制御に基づいて微粒子の表面に枝分かれ鎖を導入した試料(スフェア+グラフト試料)を作製し、ある程度の防付着性があることを確認した<sup>1)</sup>。

昨年度は、防付着性の維持という観点から、スフェア+グラフト試料の改善と新たにグラフト重合により試料を作製した。その結果、新たにグラフト重合で作製した試料が、よりよい防付着性を示した<sup>2)</sup>。

今年度は、グラフト重合した試料の安価な物質への置き換えを検討し、防付着性への影響を観察した。

### 2. 実験方法

クロロメチルスチレン(CMS)の代替物質として安価なスチレンを使用して、無水マレイン酸と合成した<sup>2)</sup>。試料は、CMSを半量スチレンに置き換えたCS0試

料とすべてスチレンに置き換えたS0試料を作製した。

CS0試料には、塩化ベンザルコニウムを0.25、0.5、1.0モル当量ずつ反応させた。S0試料は、1.0モル当量反応させた。試作物の名称ならびに組成を表1に示す。

表1 作製した試料

試料名	主鎖骨格	塩化ベンザルコニウム添加
CS0	無水マレイン酸：スチレン：CMS=2：1：1 (モル当量)	なし
CS11		0.25モル当量
CS12		0.5モル当量
CS13		1モル当量
S0	無水マレイン酸：スチレン=1:1 (モル当量)	なし
S3		1モル当量
C3	無水マレイン酸：CMS=	1モル当量
C4	1：1 (モル当量)	2モル当量

浸せき試験に関しては、所定の大きさの試験板に片面のみ塗布し、塩ビパイプで作製した浸せき用枠組みに固定した。浸せき場所は、高知県水産試験場の養殖イカダの空きスペースとし、ほぼ1週間毎に浸せきした試料の付着物の状態を写真撮影した。

### 3. 結果

図1に、CS系試料の浸せき経過の写真を示す。塩化ベンザルコニウムの反応量の違いが、海洋生物の防付着性に影響を与えていることがわかる。塩化ベンザルコニウム無添加のCS0には、防付着性はなかった。反応量が0.25モル当量のCS11では、2週間経過で塗布面全体に海洋生物が付着しており、防付着性

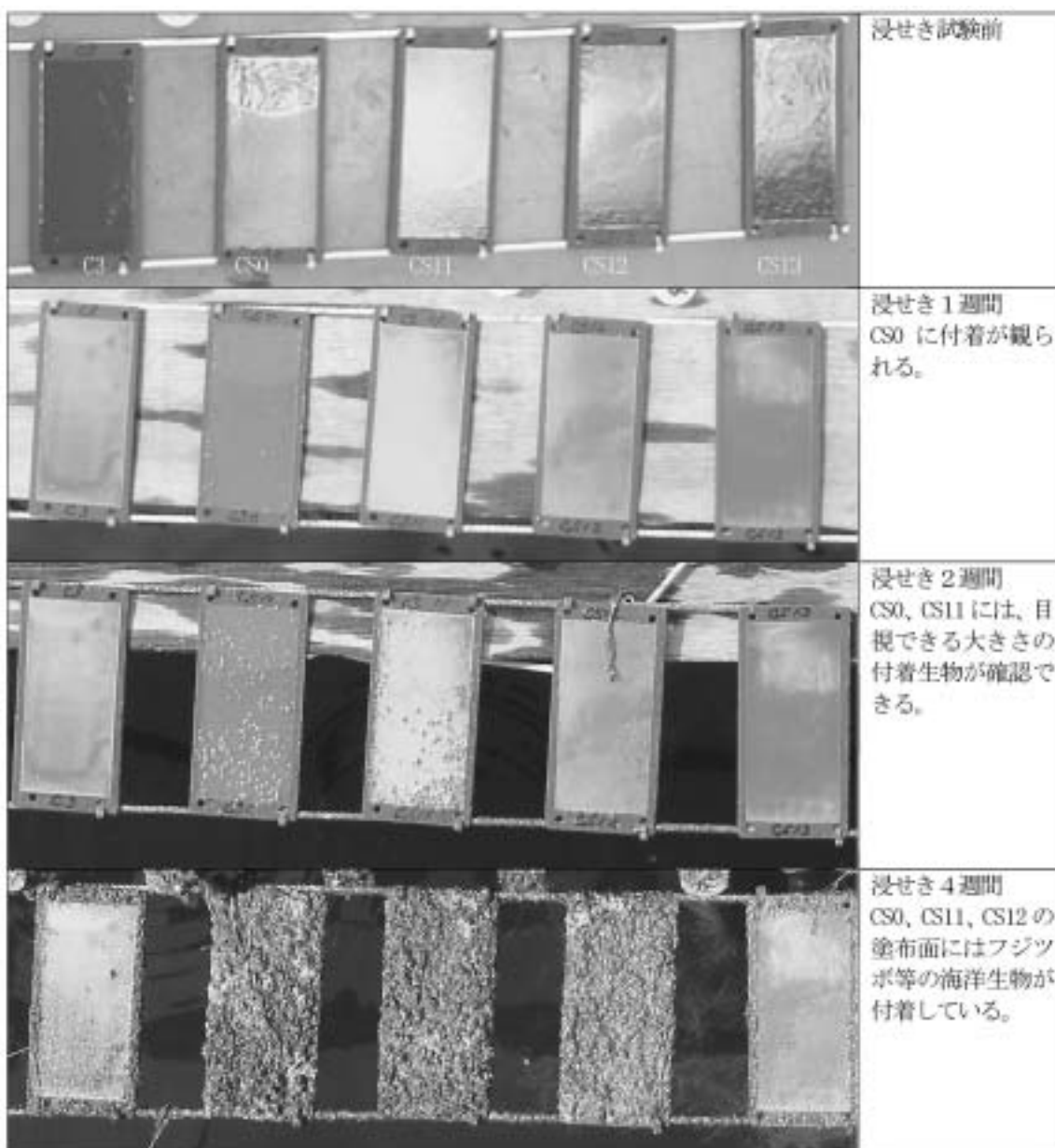


図1 CS系試料の海洋生物の付着状況の変化

は確認できなかった。0.5モル当量反応させたCS12にも同様に海洋生物の付着があり、防付着性は観察されなかった。しかしながら、1.0モル当量反応させたCS13は、C3と同等の防付着性が確認できた。

図2にS系試料の浸せき経過を示す。塩化ベンザルコニウム無添加のS0は、写真が示すように塗膜が浸せき直後から塗膜の収縮や剥離が観察され、耐久性がない。それに対し、塩化ベンザルコニウムを1.0モル当量反応させたS3試料では、塗膜は安定しており、剥離等は確認できなかった。また、防付着性はC3試料と比較して同等の性能を示している。

塗膜の性質は、CMSをスチレンに全量置換のS0と半量置換のCS0では、塗膜の耐久性に差を生じた。S0が剥離した一因として、無水マレイン酸の加水分解が

考えられるが、CS系試料にも含有しているので、主因でないと思われる。今のところ剥離した理由は不明である。

現状において、主鎖骨格を変化させても防付着性への影響は少ない。海洋生物に対する防付着性を持たせるためには、一定量の塩化ベンザルコニウムを添加する必要があることを示している。塩化ベンザルコニウムの添加は、第二報で記述した結果と同様に、無水マレイン酸に対して1.0モル当量反応させた試料のS3、CS3が、良好な防付着性を示した。

#### 4. 考察

防付着性を発現させるためには、無水マレイン酸に対し、塩化ベンザルコニウムを1.0モル当量反応さ

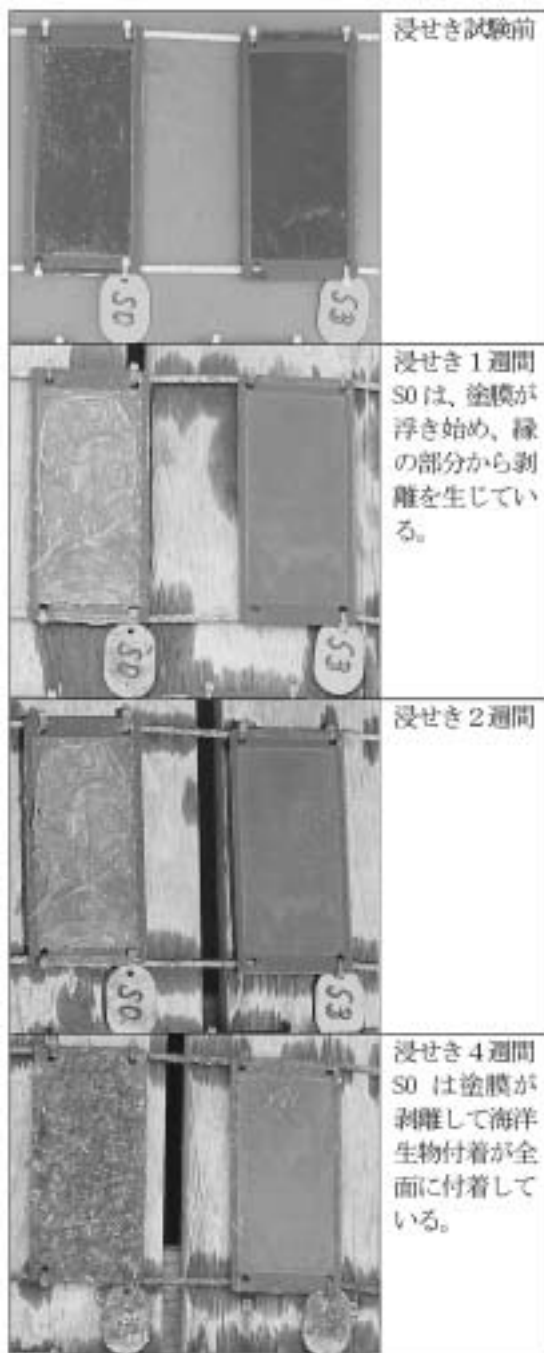


図2 S系試料の浸せき試験経過

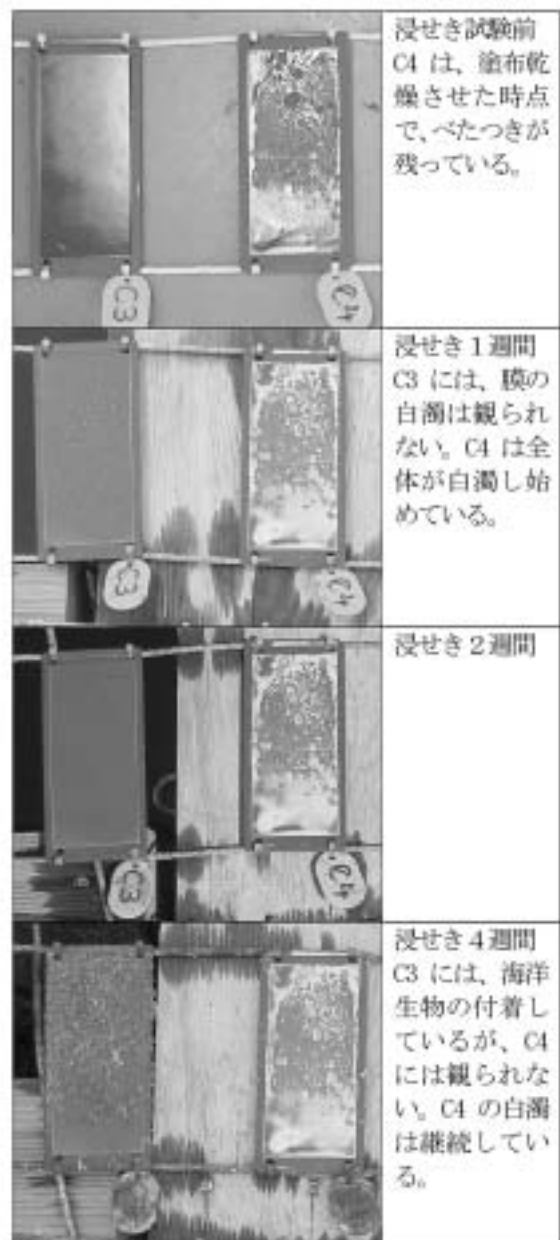


図3 C3とC4の浸せき経過

せる必要があることがわかった。また、図3に示すように、塩化ベンザルコニウム添加量を増やしたC4試料では、防付着性は高かった。しかしながら、塗膜を乾燥させたとき、完全に硬化せずべたつきを生じたこと、浸せき試験中、塗膜自身が白濁化しており、C3試料のように安定して存在しなかった。

このことは、防付着性を発現させるためには、無水マレイン酸-CMSコポリマーに塩化ベンザルコニウムを反応させる必要があるが、塗料として使用するためには、適切な反応比率があることを示している。

#### 5. モノマーのコストについて

モノマーの試薬価格で計算した場合、CMSは安価な物でも30,000円/500gであるのに対し、スチレンは1,100円/500gである。つまり、CMSをスチレンに変換するだけで、モノマーのコストを約1/30にすることができる。CMSを全量置換したS3の防付着性の効果は、C3と同等であるので、スチレンに置換しても問題はない。

#### 6. まとめ

過去の研究における防付着性発現について、スフェ

ア+グラフト試料の場合、微粒子を物質表面に配列させたときにできる凹凸構造が、付着生物の幼生と同程度であれば、凹凸の隙間に侵入し付着成長できるが、凹凸が小さければ付着生物は足がかりを作れず、表面を清浄に保つと考えられる。

さらに、グラフト化で表面に導入した分子鎖の影響があると考えられ、親水性を持った物質を側鎖に導入することで、水との接触面の側鎖の自由度が向上している。そのため、自由度が高くなった側鎖の影響により、排除立体斥力によって防付着性を獲得したと考えた<sup>3)</sup>。

グラフト試料の場合も同様に側鎖に導入した第4級アンモニウム塩が親水性のため、前述したように側鎖の物理的な効果が防汚性を発揮したと考えられる。加えて、塩化ベンザルコニウムは一般に逆性石

けんと呼ばれる殺菌剤で、細胞膜の破壊ならびに細胞の酵素タンパクを変性させることによって菌の繁殖を防ぐ。塩化ベンザルコニウムを側鎖に導入した試料が、スフェア+グラフト試料より、優れた防付着性を発現したことは、細胞膜破壊による殺菌効果によるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 鶴田 望、山下 実、篠原速都、浜田和秀：高知県工業技術センター研究報告 37 (2006) 39-44
- 2) 鶴田 望、山下 実、篠原速都：高知県工業技術センター研究報告 38 (2007) 57-61
- 3) 石原一彦、畑中研一他：バイオマテリアルサイエンス 東京化学同人 (2003) p128

平成19年度高知県工業技術センター研究報告第38号  
平成20年10月1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 膳 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。



