

高知県立紙産業技術センター報告

第18号

THE REPORT ON WORKS
OF
KOCHI PREFECTURAL
PAPER TECHNOLOGY CENTER

VOL. 18

2013

高知県立紙産業技術センター

KOCHI PREFECTURAL PAPER TECHNOLOGY CENTER

287-4 Hakawa, Ino-cho, Agawa-gun, Kochi, 781-2128 JAPAN

目 次

はじめに	1
I 紙産業技術センターの概要	
1 沿革	3
2 組織及び業務	4
3 職員の構成	5
4 施設の概要	5
5 決算	5
6 試験手数料及び機械器具使用料	6
7 所有主要設備	10
II 業務概要	
1 試験研究・技術支援事業	19
2 技術相談及び技術指導	19
3 依頼試験及び設備使用	20
4 開放試験設備利用研修事業	20
5 紙産業技術初任者研修会	20
6 紙産業中核人材育成講座「不織布製造試験実習」	21
7 研修生の受入れ	21
8 客員研究員招へい事業	21
9 かみわざひとづくり事業・機能紙開発体制促進事業・研究会事業等	22
10 工業所有権	23
11 講師派遣・口頭発表	25
III 研究調査報告	
多環芳香族炭化水素除去フィルター用基材開発の基礎的研究	27
トイレに流せる製品群の「ほぐれやすさ」調査報告	41
文化財補修用竹紙製造法の確立	53
大量紡糸エレクトロスピンニングの実用化に向けて	61
明治・大正時代における和紙の統計調査	65
IV 研究事例紹介	
多環芳香族炭化水素除去フィルター用基材開発の基礎的研究	81
湿式不織布製の「トイレに流せる」とする乳幼児用お尻ふき・介護大人用お尻ふきのほぐれやすさ調査結果	82

はじめに

先日9月7日の早朝、遠く南米の地ブエノスアイレスからビッグニュースとして、オリンピックが2020年に東京で開催されるとの報が飛び込んでまいりました。震災後の復旧事業や円高等の景気衰退ばかりであった昨年の末、政権が変わり、円安、緩やかなインフレ基調となり景気回復の兆しが見えてきた中のうれしい話題となりました。

さて平成24年度は、第二期の高知県産業振興計画の実行年ということで、従来からの共同研究開発、技術相談・指導、依頼分析試験など技術的支援を積極的に展開して参りました。運営方針についても、昨年に引き続き、産業振興計画に基づいた紙産業支援として、延べ400社近くの企業を訪問し、ニーズの把握に努める一方、県、国等の助成制度の紹介などの情報提供や新商品開発、販売・用途等の相談に対応するなど、企業支援を実施し、企業が国や県などの補助金獲得や地域産業資源活用事業計画などの各種認定を得ることを支援することができました。また、年間3,294件(12,505千円)の依頼分析試験、618件(371千円)の設備使用に対応し、抄紙機などのプラントを使った試験やクレーム処理のための機器分析等で企業の商品開発と販売促進に貢献することができました。さらに、昨年度に引き続いて技術者研修、研究会活動、講演会などで人材育成に努めてきました。特に23年度導入新規プラントを活用した、かみわざひとづくり事業は3つの分科会を設立し、業界の皆様と一緒に問題解決を図ってゆく研究会として好評を得ました。

次に、企業等との共同研究として、「安全」と「環境」に適応した次世代型機能性インテリア紙製品の開発研究、「大気汚染測定用ダストフィルターの開発」、「文化財補修用竹紙製造法の確立」を実施しました。その他にも「製紙スラッジの有効利用に関する研究」、「柔らかさとふき取り性をさらに向上させた衛生用紙の開発」など7課題を実施しました。

また、(独)民族学博物館、(一社)国宝修理装工漢師連盟などと連携して、文化財の保存修復技術分野において、和紙を用いた文化財修復に関する充実した支援機関を目指してきました。過去数十年から現在まで古文書等の修復に用いられる表具用紙等の分析データを蓄積するとともに、25年度も文化財修理に携わる技術者への和紙製造技術に関する研修や後継者育成に当たっています。そのほかに、外部資源への挑戦と支援機関や大学等との人的ネットワークの活用と連携に努めてきました。

この報告書は、当センターの平成24年度の業務全般と研究成果についてまとめたものです。ご高覧いただき、皆様の業務にお役に立てれば幸甚に存じます。今後も「地域産業の支援機関」として、関係機関の皆様方のニーズを大切にしながら、成果の普及と技術支援に力を入れていく所存ですので、ご理解とご支援をお願いします。

平成25年11月

高知県立紙産業技術センター
所 長 関 正 純

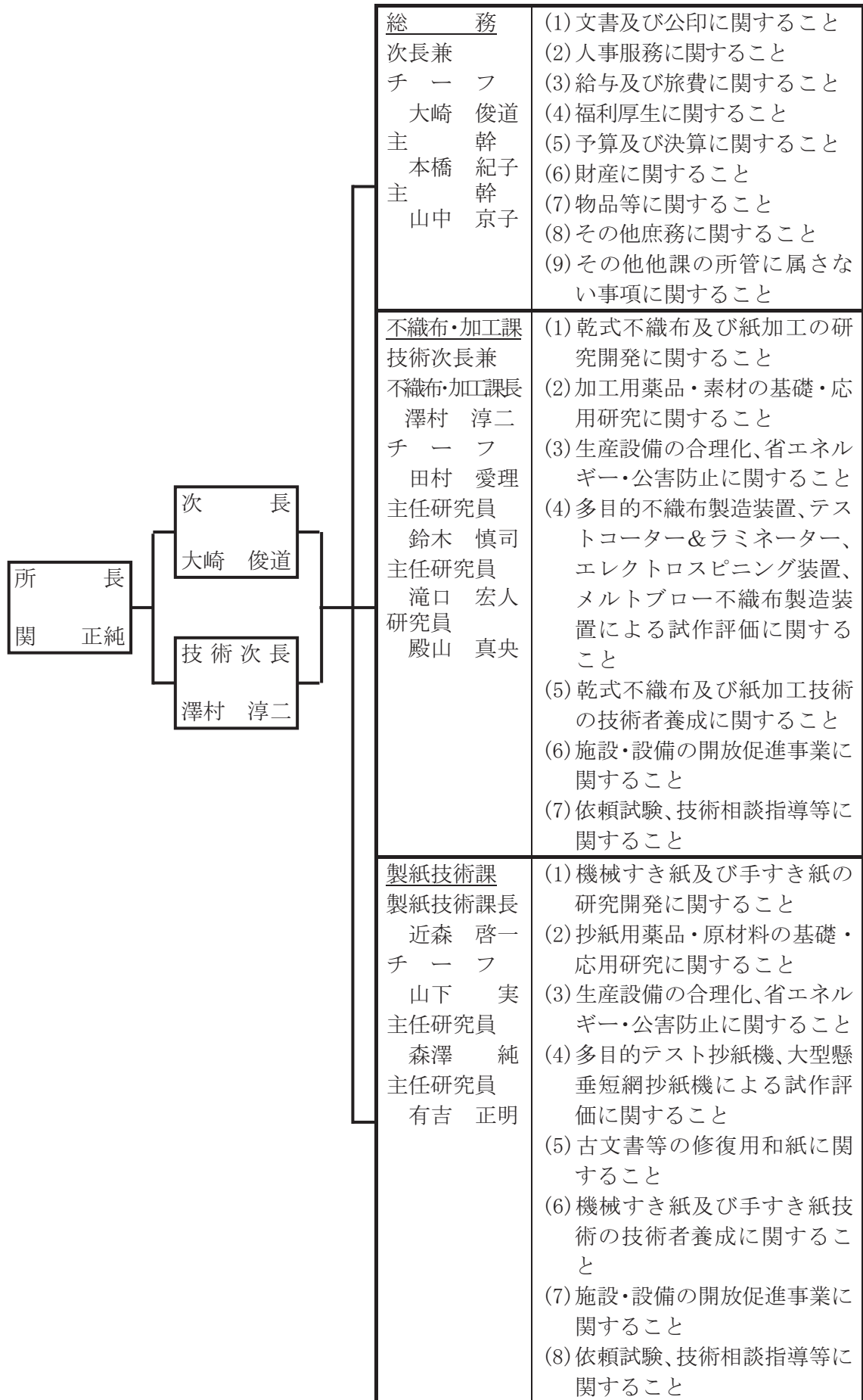
I 紙産業技術センターの概要

1 沿革

- 昭和7年 明治41年に設立された土佐紙業組合製紙試験場が県に移管され、高知県商工課工業試験所となる。
- 昭和10年 高知県商工奨励館設立により、同館工業試験場となる。
- 昭和16年 製紙部門を独立し、高知県紙業試験場となる。
- 昭和17年 本館及び手すき実験室を改築する。
- 昭和34年 機械すき抄紙設備を改築する。
- 昭和40年 第一工場（機械すき、手すき試験室）が竣工する。
- 昭和42年 本館が竣工し、加工科を新設する。
- 昭和43年 第二工場（加工試験室、パルプ室、車庫）が竣工する。
- 昭和47年 工場排水処理施設の設置とともに、第一工場廃液処理室が竣工する。
- 昭和56年 第一工場手すき仕上げ室を試験室に整備拡充する。
- 昭和57年 機構改革に伴い、手すき紙科の新設とともに、第二工場加工試験室を整備拡充する。
- 昭和59年 指導施設費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成元年 技術開発補助事業（融合化研究）の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成2年 技術パイオニア養成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成5年 戦略的地域技術形成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成6年 建築工事（本館棟、第一研究棟、第二研究棟他）が竣工し、多目的テスト抄紙機、大型懸垂短網抄紙機、多目的不織布製造装置及びテストコーター&ラミネーターのプラント設備をはじめ、試験研究設備を整備拡充する。
戦略的地域技術形成事業の実施とともに、小型傾斜型短網抄紙機等を設置する。
- 平成7年 吾川郡伊野町波川に高知県立紙産業技術センターと名称変更して、移転する。
機構改革により、組織を総務班、技術第一部、技術第二部とする。
戦略的地域技術形成事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成8～9年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成10～11年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及びベンチャー企業育成型地域コンソーシアム研究開発事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成12～13年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業及び中小企業技術開発産学官連携促進事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成14年 地域産業集積中小企業等振興対策費補助事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成15年 組織改革により、組織を総務班、不織布・加工部、製紙技術部とする。
- 平成17～18年 地域新生コンソーシアム研究開発事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成19年 組織改革により、組織を総務、不織布・加工課、製紙技術課とする。
- 平成20～21年 地域イノベーション創出総合支援事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成22年 地域イノベーション創出総合支援事業、研究成果展開事業及び地域研究成果事業化支援事業の実施とともに、試験機を充実する。
- 平成23年 地域研究成果事業化支援事業の実施及び地域活性化交付金（住民生活に光を注ぐ交付金）により、試験機を充実する。

2 組織及び業務

平成25年4月1日現在



3 職員の構成

班 部 別	事 務 職 員	技 術 職 員	計
所 長		1	1
次 長	1		1
技 術 次 長		1	1
総 務	3 (1兼)		3 (1兼)
不織布・加工課		5 (1兼)	5 (1兼)
製紙技術課		4	4
計	3	10	13

4 施設の概要

敷地面積		13,069.79 m ²
建物延面積		5,788.51 m ²
その他	本館棟(鉄筋コンクリート造 一部3階建)	建築面積 1,205.68 m ² 延面積 2,615.42 m ²
	第一研究棟(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造2階建)	建築面積 920.79 m ² 延面積 1,465.60 m ²
	第二研究棟(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造2階建)	建築面積 1,035.98 m ² 延面積 1,550.40 m ²
	車庫(鉄骨造)	31.33 m ²
	駐輪場(鉄骨造)	17.62 m ²
	受水槽施設(鉄筋コンクリート造)	40.00 m ²
	排水処理施設(鉄筋コンクリート造)	59.78 m ²
	焼却炉(鉄筋コンクリート造 一部鉄骨造)(現在は使用禁止)	8.36 m ²

5 決算(24年度)

(歳出)

科 目	金額(千円)	備考
紙産業技術センター管理運営費	27,489	
紙産業技術試験研究費	2,103	
紙産業技術振興促進費	8,425	
紙産業育成事業費	6,262	
計	44,279	

(歳入)

科 目	金額(千円)	備考
使用料	522	試験設備使用料等
手数料	12,488	依頼試験手数料
諸収入	1,786	委託研究、 開放試験設備利用研修負担金等
計	14,796	

6 試験手数料及び機械器具使用料

(1) 試験手数料(県内) ※県外については倍額

平成24年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
定性分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	1,570
	特殊なもの	指定成分1成分につき	3,050
定量分析	一般的なもの	指定成分1成分につき	3,050
	特殊なもの	指定成分1成分につき	6,250
	特殊機器によるもの 簡易なもの	1件(指定成分1成分)につき	12,700
	特殊機器によるもの 複雑なもの	1件(指定成分1成分)につき	27,940
	特殊機器によるもの イオンクロマトグラフによるもの	1件につき	9,920
	特殊機器によるもの 分析走査型電子顕微鏡によるもの	1件につき	10,120
	特殊機器によるもの 高速溶媒抽出装置によるもの	1試料につき	5,700
	特殊機器によるもの 極微弱発光検出分光システムによるもの	1件につき	6,540
物理化学 試験	紙及び板紙の物理試験	1件につき	1,650
	段ボールの物理試験	1件につき	1,990
	さらし率試験	1試料につき	3,610
	繊維相対粘度試験	1試料につき	5,170
	灰分試験	1試料につき	3,310
	紙料水分試験	1試料につき	1,660
	ろ水度試験	1試料につき	1,290
	サイズ度試験	1試料につき	1,570
	きょう雑物試験	1試料につき	1,790
	pH試験	1試料につき	1,790
	繊維組成試験 光学顕微鏡によるもの	1試料につき	1,950
	繊維組成試験 薬品溶解定量によるもの	1試料につき	3,960
	指示薬を使用する紙質試験	1試料につき	620
	褪(たい)色度試験	1件(1時間まで)につき	1,130
		(加湿によるもの場合は、1件(1時間まで)につき980円を加える。) (1時間を超える場合は、1時間につき190円(加湿によるもの場合は240円)を加える。)	
	印刷適性試験	1件につき	3,330
	顕微鏡写真 手札型	1件(3枚)につき	3,330
		(焼き増し1枚につき240円を加える。)	
走査電子顕微鏡写真 手札型	1件(3枚)につき	4,540	
	(焼き増し1枚につき360円を加える。)		
繊維長分布測定試験	1試料につき	2,820	
細孔分布測定試験	1試料につき	2,600	

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
物理化学 試験	恒温恒湿槽試料処理試験	1件(1時間まで)につき	1,500
		(1時間を超える場合は1時間につき620円を加える。)	
	ラウンダーメータによる処理試験	1件につき	1,990
	燃焼速度試験	1件につき	2,340
	衣服内環境試験	1件につき	3,840
	真空乾燥試験	1試料につき	2,860
	電気伝導率測定試験	1試料につき	1,790
	大型滑走式マイクロームによる処理試験	1件につき	3,790
	テンシロン万能試験機による試験	1件につき	1,840
	分析走査型電子顕微鏡写真	1件につき	5,050
	往復摩耗試験	1件につき	3,620
	赤外線サーモグラフィによる熱画像測定試験	1件につき	1,420
原料処理 試験	紙料調整試験	1件(1キログラムまで)につき	1,740
	大型開放釜による煮熟試験	1件につき	12,480
	中型開放釜による煮熟試験	1件につき	10,190
	小型開放釜による煮熟試験	1件につき	4,520
	オートクレーブによる蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	6,770
	地球釜による蒸解試験(使用薬品を除く)	1件につき	20,940
	粉砕処理試験	1件につき	3,700
	超微粒摩砕機による摩砕処理試験	1件につき	2,270
	オゾン水実験装置による処理試験	1件につき	4,980
抄紙試験	多目的テスト抄紙機による抄紙試験	1時間につき	28,030
	多目的不織布製造装置による抄紙試験	1時間につき	19,870
	小型抄紙機による抄紙試験	1時間につき	9,520
	大型懸垂短網抄紙機による抄紙試験	1時間につき	16,020
	手すき抄紙試験	1時間(10枚)につき	3,490
	シートマシンによる抄紙試験	1時間(10枚)につき	2,410
	サンプルローラーカードによる製造試験	1時間につき	6,390
	エレクトロスピンニング装置による製造試験	1時間につき	8,850
	メルトブロー不織布製造装置による製造試験	1時間につき	27,690
加工試験	テストコーター&ラミネーターによる加工試験	1時間につき	13,750
	樹脂加工試験機による加工試験	1時間につき	6,000
	圧縮成型プレス試験	1時間につき	5,190
	エンボス試験	1時間につき	4,240
	熱カレンダー加工試験	1時間につき	2,770
	紙の手加工試験	1時間につき	2,490
	超音波アトマイザーによる加工試験	1時間につき	6,250
設計図料	A2判	1件(1枚)につき	18,240
成績書の謄本又は証明書		1通につき	560

(2)機械器具使用料(県内) ※県外については倍額

平成24年4月1日現在

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
原料処理機器	1 k g ホーレンダー型ピーター	1 台 1 時間につき	590
	8 k g ホーレンダー型ピーター	1 台 1 時間につき	650
	38 k g ホイト型ピーター	1 台 1 時間につき	1,410
	1 k g ナギナタ型ピーター	1 台 1 時間につき	590
	10 k g ナギナタ型ピーター	1 台 1 時間につき	620
	スクリーン	1 台 1 時間につき	680
	セントリクリーナー	1 台 1 時間につき	650
	蒸解用オートクレーブ	1 台 1 時間につき	1,020
	地球釜	1 台 1 時間につき	3,070
	粉砕機	1 台 1 時間につき	1,340
	オゾン水実験装置	1 台 1 時間につき	2,400
	その他の原料処理機器	1 台 1 時間につき	590
試験機器	熱風循環式高温炉	1 台 1 時間につき	1,220
	フェードメーター	1 台 30 時間につき	5,660
	フラジール通気度試験機	1 台 1 時間につき	500
	偏光顕微鏡	1 台 1 時間につき	640
	パームポロシメーター	1 台 1 時間につき	740
	紙伸縮計	1 台 1 時間につき	610
	横型引張試験機	1 台 1 時間につき	680
	白色度計	1 台 1 時間につき	800
	印刷適性試験機	1 台 1 時間につき	1,540
	ハンディー圧縮試験機	1 台 1 時間につき	710
	クリーンベンチ	1 台 1 時間につき	660
	織物摩耗試験機	1 台 1 時間につき	900
	ショッパー型耐水度試験機	1 台 1 時間につき	780
	KES 風合い・曲げ試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	KES 風合い・せん断試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	KES 風合い・引張試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	KES 風合い・圧縮試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	KES 風合い・表面試験機	1 台 1 時間につき	1,100
	ラウンダーメーター	1 台 1 時間につき	680
	分光蛍光光度計	1 台 1 時間につき	1,210
	保湿性試験機	1 台 1 時間につき	810
	燃焼速度試験機	1 台 1 時間につき	700
	環境総合実験システム	1 台 1 時間につき	1,230
	耐候性試験機加湿システム	1 台 30 時間につき	2,390
	デジタルマイクロスコープ	1 台 1 時間につき	770
	大型滑走式マイクロトム	1 台 1 時間につき	1,170
	テンシロン万能試験機	1 台 1 時間につき	1,230
	自動拭き取り装置	1 台 1 時間につき	470

区 分	種 別	単 位	金額 (円)
試験機器	繊維分析計	1台1時間につき	780
	その他の試験機器	1台1時間につき	620
抄紙加工機	樹脂成型プレス機	1台1時間につき	820
	エンボスマシン	1台1時間につき	1,430
	熱カレンダー	1台1時間につき	1,060
	樹脂加工機	1台1時間につき	2,120
	小型抄紙機	1台1時間につき	6,700
	手すき抄紙室に備え付ける器具	1台1時間につき	530
	超音波アトマイザー	1台1時間につき	940
	その他の抄紙加工機	1台1時間につき	570
分析機器	高速液体クロマトグラフ	1台1時間につき	900
	ガスクロマトグラフ	1台1時間につき	800
	ICP発光分析装置	1台1時間につき	3,730
	熱分析装置	1台1時間につき	990
	分光光度計	1台1時間につき	1,110
	イオンクロマトグラフシステム	1台1時間につき	1,890
	分析走査型電子顕微鏡	1台1時間につき	2,800
	極微弱発光検出分光システム	1台1時間につき	1,000
	その他の分析機器	1台1時間につき	590
加算額	電気、水道、付属設備を著しく使用する場合		実 費
施設	研修室[1]	半日につき	6,460
	会議室	半日につき	4,270
	研修室[1]	1日につき	12,930
	会議室	1日につき	8,550
	研修室[1]及び[2]	半日につき	12,930
	研修室[1]及び[2]	1日につき	25,860

7 所有主要設備

(1) 抄紙・原料処理設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
多目的テスト抄紙機	川之江造機(株)		傾斜短網・順流式円網組合せ式 傾斜型短網傾斜角：0～20度 抄紙幅：550mm 抄紙速度：10～200m/min 抄紙坪量：12～100g/m ²	H. 6
	(株)大昌鉄工所		ウォータージェット処理装置 最大水压：10Mpa、最大水量：66L/min 水門数：2門	H. 12
大型懸垂短網抄紙機	(株)梅原製作所		短網・短網組合せ式 抄紙幅：最大1000mm 抄紙速度：5～20m/min 抄紙坪量：8～160g/m ² ウェットクレープ装置 抄紙部カセット化 ダンディローロール ナギナタ配合装置	H. 6
				H. 8
				H. 14
				H. 15
小型傾斜短網抄紙機	(株)大昌鉄工所		順流円網・傾斜短網組合せ式 抄速：7～15m/min 抄紙幅：300mm 斜度：0～20度 ウォータージェット装置 ：最高圧力9.8MPa	H. 6
多目的不織布製造装置	川之江造機(株)		抄速：1～15m/min オープナー2台：働巾250mm ホッパーフィーダー2台：働巾500mm カード機2台：働巾500mm ウォータージェット装置 ：最高圧力15Mpa サーマルドライヤー ：最高温度200℃ サーマルキャレンダー ：最高温度250℃ 速度制御システム	H. 6
				H. 7
				H. 11
				H. 17
メルトブロー 不織布製造装置	日本ノズル(株)		原料ポリマー： PE, PP, PET, PLA, PBT, PPS 抄速：1～100m/min 目付：5～300g/m ² ウェブ幅：600mm ノズル：φ0.25mmD×3.0mmL×0.5mmP 1, 207holes 生産能力：7.8kg/hr (PP)	H. 23

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
エレクトロスピンニング装置	カトーテック(株)		ノズル方式(エアアシスト方式) 直流高压電源：0～50kV 基材幅：約300～600mm 基材直径：最大300mm 溶液タンク容量：2 L ノズル本数：8本 溶液吐出量：0.02～1.5ml/min 基材送り速度：0.2～6m/min ターゲット・シジジ間距離：約1,500mm	H. 23
サンプルローラーカード	大和機工(株)	SC-300DR	ウェブシート寸法：900×300mm	H. 2
多目的テスト抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		パルパー：2m ³ セントリクリーナー DDR：75kw×6P サイクリングタンク 配合ポーチャー、マシンチェスト	H. 6
大型懸垂短網抄紙機 原料調整設備	(株)大昌鉄工所		バケットチェスト、振動スクリーン、 スーパークロン、セントリクリーナー、 インクラインドロールプレス	H. 6
多目的抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ) 下網(80メッシュ) 外寸：φ1220mm 幅：650mm	H. 11
小型抄紙機 円網シリンダー	(株)梅原製作所		上網(14メッシュ) 下網(80メッシュ) 外寸：φ655mm 幅：400mm	H. 11
回転蒸解缶(地球釜)	羽田鉄工所		内容積：1.2m ³ 、最高圧力：14kg/cm ² 原料処理量：約300kg	S. 46
蒸解用オートクレーブ	坂本鉄工所		加熱方式：蒸気 有効容積：120 L 最高圧力：15kg/cm ²	H. 6
フラットスクリーン	(株)梅原製作所		振動式スクリーンプレート ：7/1000in	H. 5
遠心脱水機	国産遠心機(株)	H-130-B		S. 58
叩解度試験機	東洋テスター(株)	ショッパー型	JISP8121に対応	S. 62
ろ水度試験機	東洋テスター(株)	カデリアン型	JISP8121に対応	S. 62
パルプ保水度測定用 遠心分離器	熊谷理機工業(株)	RF-051N	最高回転数：4700rpm 最大遠心力：3020×g	H. 6
手すき道具一式			簀桁、漉槽、压榨機	
小野打カッター	小野打製作所	DL-150		S. 57
大型打解機 原料煮熟釜	(株)大昌鉄工所		大釜：約30kg 中釜：約10kg 小釜：約3kg	H. 6
回転蒸解缶	東洋テスター(株)		電気式(ヒーター)回転型 原料処理量：約400g	S. 54

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
ナギナタビーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、2 kg	S. 42
ホレンダービーター	(株)梅原製作所		容量：1 kg、4 kg、8 kg、10 kg	S. 42 H. 6 H. 11
ナイアガラビーター	熊谷理機工業(株)	TAPPI 標準型	ベッドプレート ：厚さ3.2mm、幅43mm ロール：直径194mm 面長：152mm 回転数：500rpm 標準処理量：約360g	S. 54
パルプ標準離解機	(株)東洋精機		TAPPI標準、JIS対応	S. 55
円型シートマシン	(株)東洋精機製作所		作成シートの大きさ：160mm 金網：150メッシュ	S. 49
角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm角	S. 55
自動コーチング装置 付き角型シートマシン	熊谷理機工業(株)		作成シートの大きさ：25cm角 コーチング回数：5回 コーチング速度：20cm/sec	H. 7
高性能ミキサー	(株)エーテックジ ヤパン	Distromix B DB60-H	ローターステーター式攪拌装置 バッチ処理量：1.0～20ℓ 最大回転数：3,000rpm	H. 17
超微粒磨砕機	増幸産業(株)	セレン・ミニ MKCA6-2	グラインダー：MKE6-46(標準溝) 砥石直径：φ150mm(6インチ)	H. 19
プレ脱水装置	(株)大阪ジャッキ 製作所	KPB-10 E-10S-25 TWA0.7	ジャッキプレス E型パワージャッキ 手動ポンプ	H. 21
高速スタンプミル	日陶科学(株)	ANS-143PL	うす寸法：φ143mm うす材質：ステンレス ハンマー材質：ステンレス ストローク：60mm 120rpm	H. 21

(2)加工設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
テ ス ト コ ー タ ー & ラ ミ ネ ー タ ー	岡崎機械工業(株)	TC/DL-700S	加工速度：3～60m/min 加工巾：500mm（最大650mm） グラビアコーター S字トップコーター ダイコーター スプレーコーター ディップ式コーター ウェットラミネーター ドライラミネーター 計測制御システム	H. 6 H. 8 H. 11 H. 12 H. 23
樹 脂 加 工 機	(株)勝賀瀬鉄工所		加工巾：600mm 加工速度：0～10.0m/s	H. 5
樹 脂 成 形 プ レ ス	(株)神藤金属工業	AWFA-37	最高使用圧力：210kg/cm ² 成形型寸法：355×305mm 常用使用温度：200℃	H. 5
断 裁 機	余田機械工業(株)	富士デジタル スタンダード型	裁断幅：1015mm	H. 6
粉 砕 機	ターボ工業(株)	T250-4J	粉砕室内径：φ250mm 回転数：4000～10000rpm	H. 8
熱 カ レ ン ダ ー	熊谷理機工業(株)		加工巾：400mm 最高使用温度：180℃ 加工速度：6.0m/s	S. 57
テ ス ト 用 エンボスマシン	(有)吉永鉄工	EM-600	加工巾：600mm 最高使用温度：150℃	H. 3
全 自 動 平 プ レ ス	(株)羽島	HP-54A	最大加圧力：500g/cm ² 最高温度：220℃ 加圧時間：0～30sec プレス寸法：500×400mm	H. 6
熱 風 循 環 式 高 温 炉	旭科学(株)	HF-60	使用温度：0～600℃	H. 3
万 能 ス リ ッ タ ー	(有)勝賀瀬鉄工所		許容坪量：12～250g/m ² 最大幅：1000mm 巻き取り最大径：700mm	H. 6
ス リ ッ タ ー	(株)西村製作所	TB-2A型	材料巾：550mm～250mm 材料最大径φ600mm	H. 13
燃 糸 装 置	金生鉄工所		10錘	H. 13
織 り 機	(有)中村機械製作所	NS-M型	織り巾900mm	H. 13
超 音 波 ア ト マ イ ザ ー	レヒラー社	US-1	流量：max 1 L/h 粒子径：10～30 μm 噴霧角度：30°	H. 21
送 液 ポ ンプ シ ス テ ム	コール・パーマー 社	マスターフレックス L/S	流量：0.06～2300ml/min	H. 21

(3) 試験設備

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	80iF-21-1	倍率：×4、×10、×20 ダブルポート装置付属	H. 17
生物顕微鏡蛍光装置	(株)ニコン	U-Epi		H. 21
万 能 投 影 機	(株)ニコン	V-12	倍率：×20、×100、×200 透過光及び反射光切替可能	H. 元
偏 光 顕 微 鏡	(株)ニコン	オフチフト2 ホル	倍率：×4、×10、×40、×100 写真撮影装置付属	H. 6
生 物 顕 微 鏡	(株)ニコン	オフチフト2	倍率：×4、×10、×40、×100 マルチティーチング装置付属 顕微鏡カラーテレビ装置付属 カラーメジャーユニット付属	H. 6
実 体 顕 微 鏡	(株)ニコン			H. 元
顕微鏡デジタルカメラ	(株)ニコン	DS-5M-L1	スタンドアロンタイプコント ロールユニット	H. 17
デジタルマイクロ ハイコープ	(株)ハイロックス	KH-7700	レンズ倍率：等倍～7,000倍 撮影素子：211万画素	H. 21
分析走査型電子顕微鏡	日本電子(株)	JSM-6510A /JED-2300	走査電子顕微鏡 倍率：×5～×300,000 二次電子分解能： 3.0nm以上(加速電圧30kV) 8.0nm以上(加速電圧3kV) X線分析装置 検出可能元素：Be～U	H. 21
大 型 滑 走 式 ミ ク ロ ト ー ム	大和光機工業(株)	REM-710-N U	上下動距離：40mm 薄切目盛範囲：0～120μm	H. 21
分 光 蛍 光 光 度 計	(株)日立製作所	F-4500	光源：150Xeランプ 分解：1.0nm 分光器：無収差凹面回折格子900L/m 測定波長範囲：EX, EM200～730nm	H. 10
I C P 発 光 分 析 装 置	(株)パーキンエルマー	OPTIMA3000		H. 7
フ ー リ エ 変 換 赤 外 分 光 光 度 計 (F T - I R)	(株)島津製作所	IRAffinity-1	波数領域：400～40cm ⁻¹ 光学系：シングルビーム方式 検出器：高感度検出器(DLATGS) 干渉計：30°入射マイケルソン干渉計 S/N：26,000:1以上	H. 24
紫 外 ・ 可 視 ・ 近 赤 外 分 光 光 度 計	(株)島津製作所	UV-3600	測定波長範囲：185～3300nm 分解：0.1nm	H. 20
高 速 液 体 ク ロ マ ト グ ラ フ	日製産業(株)	L-6000	検出器：UV-VIS検出器、195～700nm 示差屈折率検出器、電導度検出器	S. 63
イオンクロマトグラフ シ ス テ ム	日本ダイオネクス(株)	ICS-900	レンジ範囲：0～10,000μs 測定対象：フッ化物イオン、亜硫酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン等	H. 21

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
熱 分 析 装 置	(株)島津製作所	DSC-60	温度範囲：常温～600℃	H. 15
ポータブル水質分析計	ハック社	DR890	吸光度範囲：0～2ABS 濃度単位：μg/L、mg/L、g/L、ABS、%T	H. 22
繊 維 分 析 計	ローレンツェンアントヘット レー(株)	ファイバーテスター	測定範囲 繊維長：0.01～7.5mm 繊維幅：0.01～0.1mm	H. 23
自 動 滴 定 装 置	東亜ディーケーケー(株)	AUT-701		H. 20
極微弱発光検出分光 シ ス テ ム	東北電子産業(株)	ケルミネッサンス アライザー CLA-FS3	検出方式：シングルフォトンカウンティング法 (単一光子係数法) 検出波長域：300～850nm (最高感度波長420nm)	H. 23
表面体積抵抗率測定機	(株)アドバンテスト	R12704 /R8340A	主電極：φ50mm ガード電極：φ80mm φ70mm 対抗電極：110×110mm 試料最大寸法：150×140×厚さ5mm 最小寸法：φ85mm以上	H. 5
ベック平滑度試験機	熊谷理機工業(株)	HP型	測定空気量：10ccまたは1cc	H. 25
動的浸透性試験機	(株)東洋精機製作所	No. 115	試験片寸法：幅25mm、長さ1000mm円 板の速度：15m/min以下 スリット寸法：1mm及びφ0.5mm×15mm	H. 元
フラジール通気度試験機	(株)大栄科学精器 製作所	AP-360	測定範囲：0.3～390cc/cm ² /sec	H. 6
通 気 性 試 験 機	カトーテック(株)	KES-F8-API	圧力センサー半導体差圧ゲージ型 感度：フルスケール10V Lレンジ：2000Pa M、Hレンジ：200Pa	H. 元
ハンディー圧縮試験器	カトーテック(株)	KES-G5	検出器：リング状力計 差動トランス方式 感度：フルスケール10V、1kgfまで 圧縮速度：0.01、0.1、1cm/sec、 0.02、0.00667mm/sec 試料寸法：2×2cm以上	H. 5
			ニードル貫通力測定仕様	H. 21
パームポロメーター	POROUS MATERLIALS INC.		サンプルサイズ径：4.25cm 最大細孔径範囲：600～0.5μm(水) 130～0.035μm(FC-40)	H. 6
クランク柔軟度試験機	(株)東洋精機製作所	108	回転速度：90°/15sec JIS P8143、L1709、L1003に対応	S. 59
複合印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)	2277	ダイレクトグラビア印刷 オフセットグラビア印刷 フレキソ(フォーム)印刷 ホットメルト加工 印刷方式：枚葉方式 印刷速度：約10～100m/分	H. 6

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
I G T印刷適性試験機	熊谷理機工業(株)		印刷方法：振り子法、スプリング法	S. 58
紙 伸 縮 計	(株)安田精機製作所	309	チャック間隔：0～100mm可変 変位測定：差動トランス 測定範囲：-10～10mm	H. 6
テンシロン万能試験機	(株)エー・アンド・デイ	RTF-1310	最大荷重容量：1t ロードセル：50N、250N、1kN、1t クロスヘッド速度範囲：0.0005～1,000mm/min クロスヘッドストローク：1,100mm 測定項目：引張、圧縮、曲げ、剥離、 破裂、引裂	H. 21
引きはがし抵抗測定装置	ミネベア(株)	LTS-500N-S100	ロードセル：定格容量500N 90°剥離試験治具	H. 19
引裂度試験機	(株)東洋精機製作所	エレメント型	デジタル表示、エアーチャック使用	H. 6
軽荷重引裂度試験機	熊谷理機工業(株)	エレメント型	目盛範囲：0～33g	H. 6
破裂度試験機	(株)東洋精機製作所	ミュレン破裂試験器 M2-LD一式	測定範囲：0～2000KPa 最小表示単位：0.1kPa JIS P 8112-2008、ISO2785 JIS L 1096 準拠	H. 22
M I T耐折度試験機	熊谷理機工業(株)	2015-MR	折り曲げ荷重：0.5～1.5kg つかみ回転速度：175±10rpm	H. 6
自動昇降式紙厚計	熊谷理機工業(株)	TM500	測定範囲：0～1.999mm 測定精度：0.001mm 測定圧力：0.55±0.05kg/cm ² デジタル表示、記録計付属	H. 6
ハ イ ト ゲ ー ジ	(株)ミットヨ	HDS-H60C	測定範囲：0～600mm 最小表示量：0.01mm 繰返し精度：0.01mm	H. 22
ガーレデンソメーター	(株)東洋精機製作所	158	空気透過量：最大350ml 透過面穴径：286±0.1mm	H. 6
白 色 度 計	日本電色工業(株)	PF-10	積分球による拡散光照明の垂直受光方式(エルレホ方式)、蛍光度測定、不透明度	H. 6
イメージアナライザー	本体：東洋紡(株) 解析：三谷商事(株)	V-10 WinROOF	画像メモリ： 512×400画素×8ビット×12画面 画像処理機能： 個数、面積、円相当径、フェレ径、 最大弦長、周囲長等	H. 6
色 彩 色 差 計	(株)ミノルタ	CR-200		H. 3
変 角 光 沢 計	日本電色(株)	VGS-1001DP		H. 元
ハンドルローメーター	熊谷理機工業(株)		測定範囲：25g、50g すき間間隔：5～20mm	S. 53
段ボール圧縮試験機	日本理学工業(株)	SAC	最大容量：5トン 圧縮板間隔：0～1000mm 圧縮板大きさ：1000mm四方	S. 44

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
高 圧 破 裂 度 試 験 機	日本理学工業(株)	ミュ-17型	最高圧力：45kg/cm ² 、自動クランプ	S. 56
フ ェ ー ド メ ー タ ー	コン・フォ・メ・ グラ社 (ジャスコ インタナショナル 株)	ソーラー ボックス 1500e	光源：空冷式キセノンランプ1500W 試験室面積：280×200mm 照射照度範囲：250～1000W/m ² (300～800nm計測)	H. 18
耐 候 性 試 験 機 加 湿 シ ス テ ム	コン・フォ・メ・ グラ社 (ジャスコ インタナショナル 株)		最高温室度：40℃ 80%	H. 20
恒 温 恒 湿 装 置	タバイ	PR-3GM	温度範囲：-20～100℃ 湿度範囲：30～98%RH 内容量：60×85×80cm	S. 59
イ ン キ ュ ベ ー タ ー	サンヨー(株)	MIR-152	温度範囲：-10～50℃	H. 元
オ ー ト ク レ ー プ	サンヨー(株)		滅菌温度：105℃～121℃	H. 5
ク リ ー ン ベ ン チ	サンヨー(株)	MCV-13BSF		H. 6
冷 却 遠 心 器	(株)日立製作所	CF-7DS		H. 7
オ ゾ ン 水 実 験 装 置	荏原実業(株)		水冷式オゾン発生器 酸素ガス発生装置(P S A) UV式溶存オゾンモニタ 気液混合ポンプ 製造オゾン水濃度： 5 mg/L以上 (ワンパス流路) 10mg/L以上 (循環流路)	H. 21
純 水 / 超 純 水 製 造 装 置	日本ミリポア(株)	Elix Advan- tage 5 Simplicity UV	純水製造装置 超純水製造装置	H. 22
不 織 布 風 合 い 計 測 シ ス テ ム	カトーテック(株)	KES-FB1 KES-FB2 KES-FB3 KES-FB4	引張り・せん断試験機 純曲げ試験機 圧縮試験機 表面試験機	H. 10
テ ー バ ー 型 織 物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	DTB-50	試験片寸法：φ13cm 試験ホルダー回転速度：約70rpm JIS L-1906, L-1096対応	H. 8
カ ス ト ム 式 織 物 摩 耗 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	CAT-125	往復摩擦台距離：25cm 往復摩擦台速度：125±5回/分 ゴム膜、空気圧：0.5kg/cm ² JIS L-1906, L-1096対応	H. 8
マ ー チ ン デ ー ル 摩 耗 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	403	JIS L-1096摩耗試験機対応	H. 10
往 復 摩 耗 試 験 シ ス テ ム	新東科学(株)	TYPE:30S	移動距離：10～50mm 移動速度：30～12,000mm/分 試料台寸法：180mm×120mm ASTM平面圧子、30mm平面圧子 ロールホルダー、ブレードホルダー	H. 22

設 備 名	製 作 所	型 式	仕 様	導 入 年 度
シ ョ ッ パ ー 型 耐 水 度 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	WR-1600DM	JIS L-1092耐水度試験対応	H. 10
保 温 性 試 験 機	(株)大栄科学精器 製作所	ASTM型 (恒温法)	衣料素材、ふとん、敷物、カーテン、 建築資材類の保温性能を評価する	H. 10
燃 焼 速 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	HFT-30	JIS L-1091C法対応	H. 10
ス プ レ ー テ ス タ ー は っ 水 度 試 験 器	(株)大栄科学精器 製作所	SR-1	JIS L-1092はっ水度試験対応	H. 10
ラ ウ ン ダ ー メ ー タ	(株)大栄科学精器 製作所	L-8	不織布、繊維製品の水及び洗濯に対 する堅牢度の測定	H. 11
環 境 総 合 実 験 シ ス テ ム	カトーテック(株)		衣服素材の清涼感による快適性を、 熱を水分の移動に関する特性によ り、数値化するシステム	H. 12
電 気 炉	ヤマト科学(株)	FO-710	使用温度範囲：100～1150℃	H. 16
少 量 棚 式 チ ャ ン バ ー 凍 結 乾 燥 シ ス テ ム	東京理化器械(株)	FDU-1100 DRC-1N	トラップ温度：-45℃ 試料棚サイズ：W200mm×D230mm 2段	H. 17

Ⅱ 業 務 概 要

1 試験研究・技術支援事業

研 究 課 題	予 算 項 目	担 当 課
製紙スラッジの有効活用に関する研究	一 般 研 究 費	製紙技術課
柔らかさとふき取り性をさらに向上させた衛生用紙の開発	一 般 研 究 費	製紙技術課
「安全」と「環境」に適応した次世代型機能性インテリア紙製品の開発研究	特 別 研 究 費	製紙技術課
土佐和紙の品質向上研究	特 別 研 究 費	製紙技術課
多環芳香族炭化水素除去フィルター用基材の開発	特 別 研 究 費	製紙技術課
文化財補修用竹紙製造法の確立	技 術 支 援 事 業 費	製紙技術課
大気汚染測定用ダストフィルターの開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	製紙技術課
アロマテラピー不織布による高齢者介護用シートの開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	不織布・加工課
食品加工用フィルター材料の開発	成 長 分 野 育 成 研 究 費	不織布・加工課

2 技術相談及び技術指導

(1) 技術相談

項 目	件 数	内 容
原質調整	9 5 1	紙料の叩解、配合
抄紙加工技術	9 5 3	機能紙の抄造、含浸加工
紙の生産管理技術	9 6 8	抄紙合理化、品質向上
設備改善、設計	1 9 9	抄紙設備、加工機
省エネルギー技術	5 0	蒸気管理、節電
公害防止技術	6 6	排水処理
計	3, 1 8 7	

(2) 主な技術指導

担 当 課	内 容
不織布・加工課	<ul style="list-style-type: none"> ・流せるトイレクリーナーの試験について ・磨耗性試験について ・柔らかさの試験について ・紙おむつの pH 試験
製紙技術課	<ul style="list-style-type: none"> ・製紙会社の排水対策について ・和紙の建材用途開発について ・湿式不織布について ・抄紙用染料について

3 依頼試験及び設備使用

(1) 依頼試験

年 度	17	18	19	20	21	22	23	24
件 数	2,508	2,710	3,103	2,941	3,605	3,110	2,843	3,294
手数料(千円)	10,573	13,033	13,824	12,733	14,849	13,410	11,477	12,505

(2) 設備使用

年 度	17	18	19	20	21	22	23	24
件 数	893	1,208	968	759	1,189	836	719	618
使用料(千円)	594	1,131	862	500	769	529	475	371

4 開放試験設備利用研修事業

開 催 日	設 備 名	修了者数
平成24年 7月31日	ハンディー圧縮試験機、通気性試験機、摩擦感テスター	1
平成25年 2月 7日	繊維分析計	4
平成25年 2月21日	極微弱発光検出分光システム	1
平成25年 3月25日	フーリエ変換赤外分光光度計	3

5 紙産業技術初任者研修会

開 催 日	内 容	参加者数
平成24年 10月25日	・紙の話及び製紙工程と環境等の法規制(座学) ・センター見学	17
平成24年 11月22日	・乾式不織布に用いる繊維と不織布の種類(座学) ・紙及び不織布の加工方法(座学)	17
平成25年 1月11日	・原料のろ水度測定とシートマシン抄紙試作(実習) ・乾式不織布製造試作及び原料処理と小型抄紙試作(実習)	14
平成25年 1月18日	・紙及び不織布の物性試験と繊維組成分析(実習)	11
平成25年 2月 8日	・経営者、専門家による講演 ・ディスカッション	14

6 紙産業中核人材育成講座「不織布製造試験実習」

開催日	内 容	参加者数
平成24年 6月28日	・小型カード機及び多目的不織布製造装置を使用した不織布製造実習 ・不織布の物性試験実習	14
平成24年 6月29日	・小型カード機及び多目的不織布製造装置を使用した不織布製造実習 ・不織布の物性試験実習	14
平成24年 6月30日	・不織布の物性試験実習 ・実習結果発表及びディスカッション	14

7 研修生の受入れ

研修期間	内 容	備 考	人数
平成24年 8月20日～31日	インターンシップ	高知工科大学 高知工業高等専門学校	3
平成24年 9月18日～20日	原料から抄造、乾燥に至る楮紙製造工程の実習	昭和女子大学	4
平成24年 11月26日 12月6日	フリース法の研修	東京農工大学	1
平成25年 3月4日～8日	エレクトロスピニング研修	東京農工大学	1

8 客員研究員招へい事業

客員研究員名	矢井田 修	役職名	日本不織布協会 顧問、技術委員会委員長
項 目	日 程	内 容	
研究手法及び職員資質向上の指導	平成24年 6月1日	エレクトロスピニング装置及びメルトブロー不織布製造装置による複合不織布製造に用いる基材について	
	平成25年 2月21日	極細、超極細繊維を用いた研究課題について	
	平成25年 2月22日	「最新の不織布情勢」についての講演	
	平成25年 3月8日	乾式短繊維不織布の製造技術について	

9 かみわざひとづくり事業・機能紙開発体制促進事業・研究会事業等

開催日	事業名・研究会名等	内 容	人数
平成24年 5月24日	かみわざひとづく り事業合同分科会 及び分科会	メルトブロー不織布製造装置のデモンストレーション 食品包材分科会、医療衛生分科会、環境エコ分科会開 催	35
平成24年 6月8日	かみわざひとづく り事業講演会	講演：「輸送品質と経済」「省エネの進め方と具体的方 策」	9
平成24年 6月20日	かみわざひとづく り事業分科会	医療衛生分科会「メルトブロー不織布製造装置の製造 研修」	13
平成24年 6月26日	かみわざひとづく り事業合同分科会 及び分科会	ダイコーターの概要説明及び装置のデモンストレーシ ョン 食品包材分科会、医療衛生分科会、環境エコ分科会開 催	11
平成24年 8月3日	紙産業技術センタ ー見学・体験会	施設の見学と体験実習 模様付き不織布づくりと小物づくり体験、名刺・はが きづくりとうちわづくり体験	53
平成24年 8月29日	かみわざひとづく り事業合同分科会 及び分科会	食品包材分科会情報提供 「農業資材に関する展示会報告」 医療衛生分科会情報提供 「流せるトイレクリーナーの試験について」 食品包材分科会、医療衛生分科会開催	20
平成24年 9月28日	かみわざひとづく り事業講演会及び 分科会	講演：「繊維製品の評価試験について」 食品包材分科会、医療衛生分科会、環境エコ分科会開 催	14
平成24年 10月23日	かみわざひとづく り事業合同分科会	医療衛生分科会及び環境エコ分科会「ダイコーターを 使用したアルミシートと不織布の貼り合せ加工」	17
平成24年 11月6日	かみわざひとづく り事業分科会	食品包材分科会「青果物の鮮度保持と包装について」	7
平成25年 1月25日	かみわざひとづく り事業合同分科会	消費者庁から公表された「トイレクリーナーの表示に 関する実態調査結果」について	29
平成25年 2月1日	紙質研究会	講演：「土佐の宝は数々あれど・・・」	6
平成25年 2月13日	かみわざひとづく り事業分科会	環境エコ分科会プラント運転実習 大型懸垂短網抄紙機	2
平成25年 2月22日	かみわざひとづく り事業講演会	講演：「最新の不織布情勢」	16
平成25年 2月28日	機能紙開発体制促 進事業	分析機器アプリケーションセミナー フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR） 講演：「紙パルプ・不織布分野におけるフーリエ変換赤 外分光光度計（FTIR）のデータの見方・解き方」	5
平成25年 3月6日	紙質研究会	講演：「(株) エコアス馬路村の取り組み」	8
平成25年 3月27日	かみわざひとづく り事業講演会及び 分科会	講演：「紙・シート製品の機能化と新規日用品分野開拓」 「機能性紙・シート基材を応用したスキンケア製品の 動向」 食品包材分科会、医療衛生分科会開催	23

10 工業所有権

(1) 登録

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成19年 10月19日	特許 第4025861号	家畜解体用の吸液マット および吸液枕材の保持シ ート	林 幸男、澤村淳二 田村愛理、森澤 純	(株)環境機器
平成20年 11月 7日	特許 第4212561号	抗菌性の紙、不織布ま たは繊維製品	森澤 純、鈴木慎司 林 幸男、松本 博 田村愛理、佐々木麻矢	くじらハウス (株)
平成21年 1月 9日	特許 第4240277号	多量の血液等を吸収でき る吸収性物品	林 幸男、澤村淳二 田村愛理、森澤 純 佐々木麻矢	(株)環境機器
平成21年 11月13日	特許 第4403243号	模様付き不織布の製造 方法および模様付き不 織布	田村愛理、林 幸男 松本 博、森澤 純 佐々木麻矢、鈴木慎司	単独
平成22年 1月 8日	特許 第4431992号	保湿不織布	鈴木慎司、池 典泰 松本 博、澤村淳二 田村愛理、森澤 純	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成22年 1月 8日	特許 第4431995号	エンボス加工クレープ 紙とその製造方法	鈴木慎司、林 幸男 池 典泰、松本 博 田村愛理、遠藤恭範 森澤 純、佐々木麻矢	河野製紙(株)
平成24年 2月 3日	特許 第4915926号	保湿不織布	鈴木慎司、池 典泰 澤村淳二、田村愛理 森澤 純、滝口宏人 有吉正明	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成24年 3月 2日	特許 第4936284号	保湿不織布包装体	鈴木慎司、池 典泰 澤村淳二、田村愛理 森澤 純、滝口宏人 有吉正明	河野製紙(株) 三昭紙業(株)
平成24年 5月11日	特許 第4984027号	石英ガラス不織布の製 造方法	森澤 純、池 典泰 松本 博、澤村淳二 田村愛理、鈴木慎司 佐々木麻矢、林 幸男	信越石英(株)
平成24年 5月11日	特許 第4984037号	石英ガラス繊維含有乾 式短繊維ウェブおよび 不織布	森澤 純、池 典泰 山崎裕三、澤村淳二 田村愛理、滝口宏人 鈴木慎司、松本 博	信越石英(株)

(2)公開中

年月日	番 号	名 称	発明者名	共同出願者等
平成21年 8月13日	特開 2009-178572	エンボス加工クレープ 紙	鈴木慎司、林 幸男 池 典泰、松本 博 田村愛理、遠藤恭範 森澤 純、佐々木麻矢	河野製紙(株)
平成23年 3月31日	特開 2011-62227	吸収性物品	田村愛理、鈴木慎司 澤村淳二、森澤 純 滝口宏人	金星製紙(株) (株)近澤製紙所
平成24年 6月28日	特開 2012-122922	大気汚染自動測定装置 の異物捕集用フィルタ	鈴木慎司	(株)環境機器
平成24年 8月30日	特開 2012-162836	非木材パルプの製造方 法および紙	遠藤恭範	ひだか和紙(有)

11 講師派遣・口頭発表及び誌上発表

(1) 講師派遣・口頭発表（ポスター発表を含む）

年月日	会 名	場 所	テ ー マ	発表者
平成24年 5月17日	東亜伝統紙張保護検討 会	中国 南京博物院	光学顕微鏡観察による紙文 化財の分析	有吉正明
平成24年 6月 2日	日本繊維機械学会「第 65回年次大会」	大阪市	大量紡糸エレクトロスピニ ングの実用化に向けて	殿山真央
平成24年 6月22日	日本繊維機械学会 不織布研究会(第56回) 研究例会	大阪市	高知県の不織布製造・製品開 発支援の現状について	森澤 純
平成24年 6月30日	文化財保存修復学会第 34回大会	東京都 日本大学	伝統技能継承支援のための 多感覚情報提示による主観 的追体験システム	関 正純
平成24年 7月 1日	文化財保存修復学会第 34回大会	東京都 日本大学	複合現実感技術を用いた伝 統工芸における観察困難な 技能継承支援	関 正純
平成24年 7月 1日	文化財保存修復学会第 34回大会	東京都 日本大学	フリース法による保存紙資 料の強化	関 正純
平成24年 9月 6日	日仏共同研究	東京都 昭和女子大 学	手漉き和紙の現状－高知県 を例に	有吉正明
平成24年 10月10 ～12日	I C C 2012	札幌市	Formation and structure of the complexes of sub-elementary fibrils	鈴木慎司
平成24年 10月26日	紙産業技術初任者研修	当センター	製紙工程と環境等の法規則	近森啓一
平成24年 11月 3日	第5回東アジア紙文化 保存修理シンポジウム	太宰府市	日本の紙漉き産地調査報告	有吉正明
平成24年 11月 7日	大学・公設試等技術シ ーズ型研究会	四国中央市	新型孔形状ノズルを使用し た水流交絡不織布の開発	田村愛理
平成24年 11月 8日	平成24年度産業技術連 携推進会議紙パルプ分 科会	富士市	無機系球状体複合シートの 開発	遠藤恭範
平成25年 1月18日	紙産業技術初任者研修	当センター	紙・不織布・繊維の分析評価 試験	遠藤恭範
平成25年 3月13日	四国紙パルプ研究協議 会平成24年度第2回講 演会	当センター	高知県立紙産業技術センタ ーの新規導入設備について	森澤 純

(2) 誌上発表（論文発表及びその他の投稿を含む）

掲 載 誌	テ ー マ	発表者
繊維学会誌 Vol. 68, No. 11(2012) 290-295	Effect of Pulping Conditions on the Properties of Bamboo Paper	有吉正明 関 正純
不織布情報 August 2012 No. 450 14-16	湿式不織布追加以降の不織布の統計推移	近森啓一

Ⅲ 調查研究報告

多環芳香族炭化水素除去フィルター用基材開発の基礎的研究

遠藤恭範

Fundamental Study on Development of Removal Filter of PAHs

Yasunori ENDO

発がん性があると言われているベンゾ(a)ピレン等多環芳香族炭化水素を吸着することができる無機粒子（非晶質鉄水酸化物aFe）が見出されたが、厚みが薄く隙間の大きいフィルター加工用不織布に対して、最大限の効果を発揮させるよう複合することは現行技術で難しい。そこで、理想とされる多環芳香族炭化水素の吸着能を向上させた除去フィルター用基材の開発を進めるため、aFeスラリーの粒径微粒子化や不織布全体に固定化させる技術について、その基礎的な研究を行った。

その結果、aFeスラリーの微粒子化と非晶化は相反しているように見受けられ、効果的な固定化については合成繊維の改質を行うことで向上する傾向が見られたものの、親水性バインダーを使用する場合aFe粒子を合成繊維を使用した不織布全体に付着させることは難しいと判断された。

1. 背景と課題

自動車用キャビンフィルターや空調フィルター等は屋外の空気を室内に取り入れる際外気に存在する花粉や工場・自動車からの排気ガス等に含まれる有害成分を除去しており、また、換気フィルターや空気清浄器も台所での燃焼ガスや室内から発生する揮発性物質(VOC)を除去している。これらのフィルターは一般に粒状活性炭が使用されているが、アレルギーを刺激してアレルギーによる発症を促進させる環境中の化学成分(アジュバント成分)であるベンゾ(a)ピレン、フルオランテン、ベンゾアントラセンなどの、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香族が縮合した炭化水素である多環芳香族炭化水素(以下、PAHsという。)は捕捉が困難とされている。国際がん研究機関(IARC)において、ベンゾ(a)ピレンは発がん性があるとされるグループ1、ベンゾアントラセンやフルオランテンは人に対して発がん性がおそらくあると言われるグループ2Aに属し、特にベンゾ(a)ピレンは大気汚染防止法に測定が義務付けられている有害物質の一つに指定されており、近い将来には環境基準や排出基準などが制定される可能性もある。

高知県内の製紙企業が高知大学との共同研究で非晶質鉄水酸化物(以下、aFeとする。)を用いたアレルギー発症予防フィルターの開発に成功し商品化を進めているところである。この研究開発の中でaFe

がベンゾ(a)ピレン(以下、BaPとする。)を吸着、除去する効果が下図の実験において確認された。なお、aFeとはオキシ水酸化鉄または酸化水酸化鉄($\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)と言われる水酸化鉄の非晶質体である。

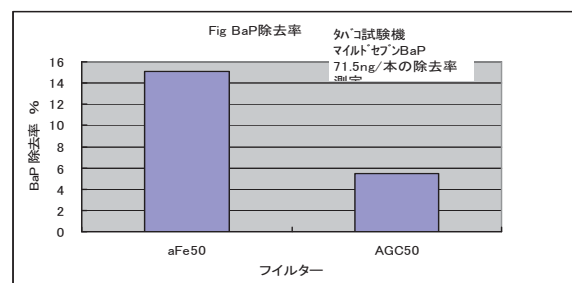


図1 aFe及び活性炭のBaP除去率

図1は製紙企業が自作したタバコ試験機によるaFe50g/m²(aFe50)と活性炭50g/m²(AGC50)入り不織布のBaP除去率の比較データで、aFeは活性炭AGCに比べてBaP除去率が高いことが分かる。

開発が進められているアレルギー発症予防フィルターの課題として粒径の最小化がある。使用するaFeは液中で生成させた沈殿物をろ過・乾燥させたケーキを物理的に粉砕して粒径が100~500ミクロン程度に分級したものであって、1平方メートル当たり10~50g/m²と厚みが薄くかつ隙間の多いフィルター用途の不織布への固定化では、粒径が不織布に使用されている繊維1本の幅よりも大きくなっている

こと、また、繊維間の隙間よりも粒径が小さくなってしまいうため不織布に保持されにくく非常に脱落を起こしやすい。

また、aFeの吸着能力を最大限に発揮させるためには、不織布に多量に固定化させるとともにその比表面積を十分に活用しなくてはならない。そのためには基材である不織布の繊維表面にaFeを並べる技術が必要である。一般的な有機系バインダーによる固定化ではaFeの表面がバインダーで被覆されてしまい吸着が阻害されてしまうため、従来とは違う新しい固定化方法の開発が必要とされている。

加えて、現在のaFe製造コストが比較的高いため、aFe生成後のスラリー状態で粒径の最小化と不織布への固定化を検討することがフィルター市場参入への障害を低く設定することができるのだが、粒径についてはスラリー状態のaFeが固定化されるまでの間に凝集を引き起こしてしまい最小化が維持できないことが課題となっている。

そこで、これらの解決を図るため、①aFeの製造時において、固定化させる不織布に使用する合成繊維（一般的にポリエステル繊維）の平均繊維幅である20～50ミクロンよりも小さく生成するよう条件をコントロールさせ、凝集させることなくこの粒径を維持させる技術の開発、②フィルターとしての機能を最大限に発揮させるために、不織布にaFeを固定化させる際、繊維表面にaFeを均一に敷き詰められるような固定化技術の開発の2点を研究開発課題として設定し、これらに関する基礎的なデータを収集することとした。

2. aFe粒径の微粒子化

現在のaFeの製造条件は、30% (W/V) 塩化鉄(III) 溶液に対し4% (W/V) 水酸化ナトリウム溶液（以下、NaOH溶液とする。）を添加してpH値が7以下になるよう合成し、これを4時間以上放置して生成物を沈殿させた後、上澄み液を除去してからイオン交換水で5回ほど洗浄して生成物を得ている。この生成物をろ過脱水してケーキを作製し、100℃で乾燥させてからボールミル等で粉碎した後、粒径が250～500ミクロンの粒径のものを分級して用いられている。

この条件において粒径最小化の弊害はaFeを一度乾燥することで粉碎・分級工程が発生していることである。先に述べたように製造コストの問題も含めて考えると生成物のスラリー状態で最小化を

図る必要がある。

そこで、aFe製造工程で粒径に影響を与えるいくつかの条件について検証し、微粒子が製造可能な条件を確認した。

2. 1 aFe製造での微粒子化条件確認

生成物粒径の最小化を考えたとき、化学的な一般論として、溶液が低濃度であれば粒度が微細化になる。また、この他にもpH値や攪拌等の要因がいくつか考えられる。そこで、aFe生成に対し濃度変化による検証と生成終了時のpH値、攪拌時の条件や反応順序の確認を行った。

2. 1. 1 微粒子化の条件検討

まず、低濃度でのaFe生成条件として、現状濃度の約1/2となる15% (W/V) に調整した塩化鉄溶液を、回転数表示が可能な攪拌機を用いて回転数100rpmで攪拌しながら、現状の約1/8の濃度となる0.5% (W/V) に調整したNaOH溶液を適度に加えてpH調整を行いaFe生成を試みた。また、aFe生成後一晩放置させ、その後精製水で3回上澄み液を入れ替え生成物を洗浄する作業を行った。

pH調整は中性域（以下、水準①とする。）、酸性側（以下、水準②）、アルカリ性側（以下、水準③）で生成終了させた。また、水準①を基本として、攪拌回転数を100rpmから500rpmに設定したもの（以下、水準④）、また、水準③を基本に中和反応に使用するNaOH溶液の濃度を0.5%から1%に引き上げた条件によるもの（以下、水準⑤）、水準①を基本に塩化鉄(III) 溶液にNaOH溶液を添加する順序ではなくNaOH溶液に対して塩化鉄(III) 溶液を添加する方法（以下、水準⑥）も検証した。

2. 1. 2 最終pH値と目視による粒子確認

各条件で製造したaFeスラリーについて、最終のpH値の測定と、粒径の評価として各水準のスラリー沈殿層から5mlをマイクロピペットで抜き出し、100mlガラスビーカーに加えた後、精製水で100mlにメスアップした状態（5% (V/V) 濃度の懸濁状態）から1時間後の粒子の沈降状態を目視にて確認した。なお、比較として現在製造されているaFeを同様に処理（以下、現状とする。）した。

水準	反応停止pH値	攪拌回転数	NaOH溶液濃度	投入順序	最終pH値	沈殿状態
水準①	中性域	100rpm	0.5%	FeCl ₃ ←NaOH	5.7	少し懸濁
水準②	酸性域	100rpm	0.5%	FeCl ₃ ←NaOH	4.4	沈殿
水準③	アルカリ性域	100rpm	0.5%	FeCl ₃ ←NaOH	9.6	沈殿
水準④	中性域	500rpm	0.5%	FeCl ₃ ←NaOH	5.4	少し懸濁
水準⑤	アルカリ性域	100rpm	1%	FeCl ₃ ←NaOH	7.9	沈殿
水準⑥	中性域	100rpm	0.5%	NaOH←FeCl ₃	6.8	沈殿
現状			4%	FeCl ₃ ←NaOH	5.3	かなり懸濁

表1 aFe 製造条件と最終結果

沈降状態の観察から沈降速度が遅いほどaFe粒子が形成されていないと判断される。水準②及び水準⑤は早くに沈降して上澄み液は透明であるが、水準①及び水準④は沈降する速度が遅く上澄み液は薄い黄色を示している。現状のものは粒度分布が広く、沈降するものもあれば浮遊しているものもあるという状況に見受けられる。

この結果から、生成を終了させるpH値は中性域ではなく、酸性側あるいはアルカリ性側が妥当と見受けられ、また、攪拌回転数を高く設定すると、上澄み液が濁り生成が不十分となっている可能性が高いと判断される。製造時の溶液投入順序については塩化鉄溶液とNaOH溶液を逆にしても特に変わらないという見解を得た。現状のaFeスラリーは一度乾燥してケーキ状にしたものを粒径250~500ミクロンで分級しているが、実際はこの粒径以下のaFeも多く存在していて、スラリーはかなりの懸濁状態になっていると思われる。

2. 1. 3 濁度測定での沈殿状態の確認

粒度の微粒子化に影響すると思われる沈殿状態について、aFe生成後一定時間経過した時の濁度測定で数値化を試みた。aFe生成条件は前述と同様、15% (W/V) 塩化鉄溶液を回転数100rpmで攪拌しながら0.5% (W/V) NaOH溶液を適度に加えて最終pHを中性域 (水準⑦)、酸性側 (水準⑧)、アルカリ性側 (水準⑨) と3水準調整し、これらを一晚静置した状態での濁度を測定した。なお、濁度測定にはハック社製ポータブル水質分析計DR890を用いた。

水準	最終pH値	濁度 (FAU)
水準⑦	6.9	3
水準⑧	5.7	7
水準⑨	8.7	2

表2 各水準の最終pH値及び濁度

濁度 (FAU) は数値が小さいほど透明 (=濁っていない) ことを示す。各水準とも小さな値を記録したが、酸性側は数値が高めであることから、pH調整におけるaFe生成は不十分であると考えられ、最終pH値は中性域~アルカリ側でのaFe生成度がより高いと推測される。

2. 1. 4 aFe粒子の顕微鏡による観察

前段で製造したaFeスラリー3水準について、マイクロピペットで沈殿物を少量採取し、スライドグラスに展開させて光学顕微鏡 ((株)ニコン製 ECLIPSE 80i) を用いて倍率200倍で観察した。

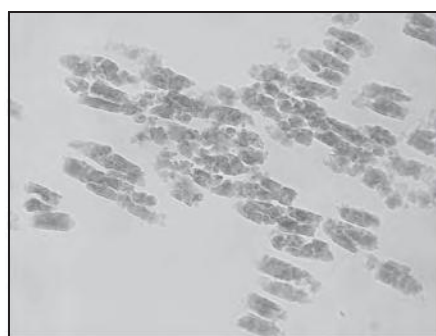


図2 水準⑦で生成したaFe (×200)

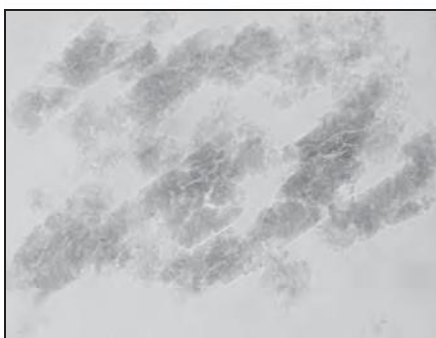


図3 水準⑧で生成したaFe (×200)

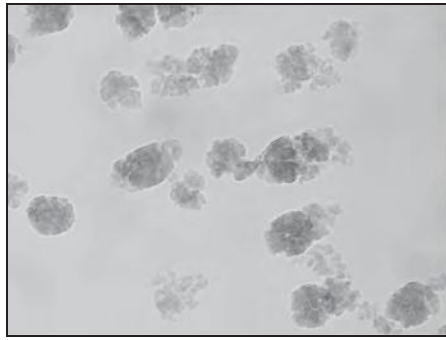


図4 水準⑨で生成したaFe (×200)

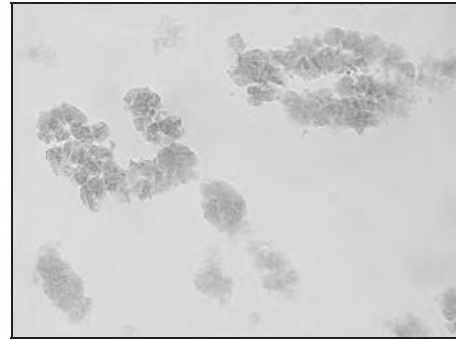


図6 100kHz超音波処理して生成したaFe (×200)

観察の結果、最終pH値が酸性である水準⑧では粒子径が不定形であるが、中性域の水準⑦では長方形、アルカリ性である水準⑨ではほぼ円形を成していることが分かった。

このことから、顕微鏡観察では濁度が高いほど微粒子化が進んでいると見受けられるが、見方によっては最終的にaFeが正常に生成していないことも考えられる。

2. 2 超音波処理による微粒子化の検討

これまでaFe製造条件のコントロールで微粒子化を検討してきたが、次は物理的な外力により微粒子化を促進させることができるかどうかを確認するため、aFe生成時に超音波処理を施す検討を行った。

生成条件は前述と同じとし、まず調整した塩化鉄溶液を超音波洗浄機（本多電子株式会社製超音波洗浄機W-113サンパ）にセットして、NaOH溶液を適下してpH調整を行っていくと同時に周波数を28kHz及び100kHzに設定して超音波処理を行いpH値が8前後を示した時点で全ての処理を停止した。

周波数	最終pH値	濁度 (FAU)
28kHz	8.4	6
100kHz	8.0	5

表3 超音波処理による最終pH値及び濁度

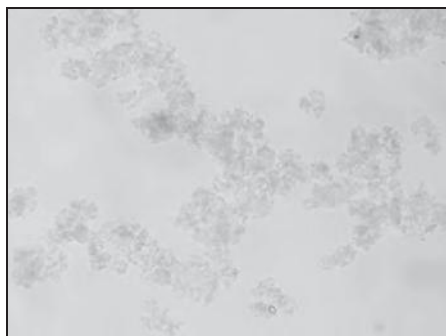


図5 28kHz超音波処理して生成したaFe (×200)

濁度測定の結果から、超音波の周波数による違いはほとんど見られないが、顕微鏡による観察では周波数の差異が確認される。粒子の形状については低周波数である28kHzで超音波処理を行った場合不定形で散在しているものの、100kHzの周波数で超音波処理を行った場合は粒子が部分的に凝集して円形や長辺形の塊を形成している。また、aFe粒子の色相では周波数28kHz処理の場合かなり薄い色濃度であるのに対し、周波数100kHz処理の場合は超音波処理を行っていないaFeの色濃度とほぼ変わらない状況であった。

以上により、超音波処理を施した時、特に周波数に関係なくaFe粒子は生成される。また、観察された色相から低周波数での超音波処理ではaFe特有の茶色が非常に薄い色濃度となったことは、aFe粒子の微粒子化に起因するものなのか、あるいはaFeが多環芳香族炭化水素の吸着能力を持つ通常の非晶質状態になっているかどうかという点で判断が難しい。

2. 3 増粘剤の添加による微粒子化の検討

aFeの微粒子化において製造時における凝集を阻害することも重要である。よって、微粒子化条件として液体の粘度に関係性が見いだせるのではないかと考えた。そこで、生成反応時に増粘剤を添加して粒子形成の状態を確認した。

前述同様のaFe製造条件で、NaOH溶液の滴下時にpH9を示したところですぐに2% (W/V) のカルボキシメチルセルロース（以下、CMCとする。）溶液を全体の約10%程度の量を添加して、3分間攪拌を続けた後停止させて製造完了とした。また、増粘剤濃度の違いによる微粒子化の違いを確認するため、CMC濃度を1%及び0.5%並びに0.1%（ともにW/V）に設定し同様の手法で試験及び評価を行った。なお、生成最終pHはCMC濃度の高い順から低い順に9.7、



図7 2%CMC溶液添加時のaFe粒子(×200)

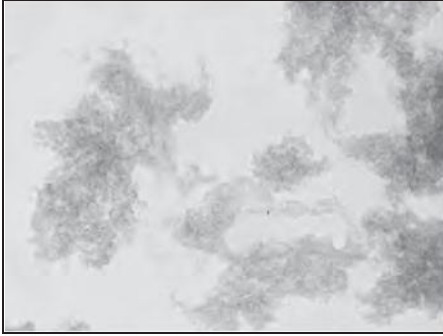


図8 1%CMC溶液添加時のaFe粒子(×200)

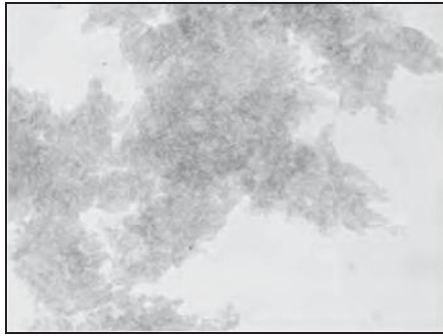


図9 0.5%CMC溶液添加時のaFe粒子(×200)

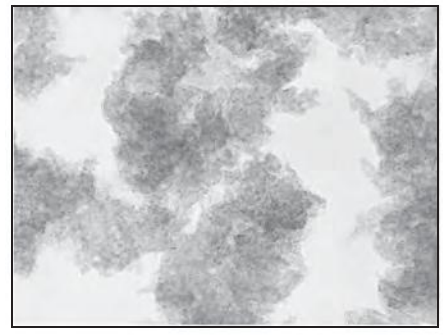


図10 0.1%CMC溶液添加時のaFe粒子(×200)

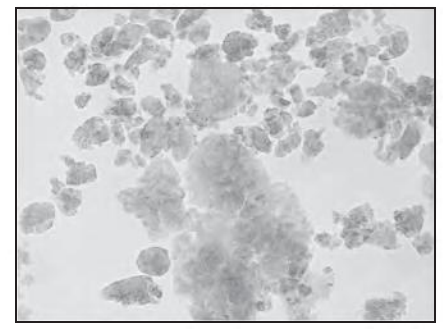


図11 CMC溶液を添加しない時のaFe粒子(×200)

7.8、8.9、7.9であり、比較として製造したCMCを添加しない条件ではpH9.7であった。

CMC溶液添加の有無では顕微鏡観察時に明らかに今までと異なる形状を示している。増粘剤添加のないaFe(図11)は、凝集して円形や楕円形に近い形状を多く確認しているが、CMC添加(図7他)では不定形なフィルム(皮膜)状で生成したaFeが確認された。CMC濃度の違いに関しては形状観察で大きな違いを見いだせないが、CMC濃度が小さくなるにつれaFe粒子の凝集と思われる大きな塊が多く確認されるようになった。また、顕微鏡で観察するaFeの色濃度がCMC濃度の高いほど薄いように見受けられる。以上のことから、CMCはaFe粒子形成について影響力を示すことが示唆された。

次に、増粘剤の影響がaFe粒子の分散に長時間継続するかどうか、1%(W/V)CMC溶液添加時と添加しない時のaFeの形状を確認した。

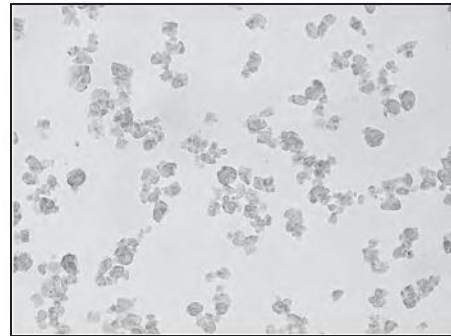


図12 CMC無添加 3日経過時の粒子(×200)



図13 1%(W/V)CMC添加 3日経過時の粒子(×200)

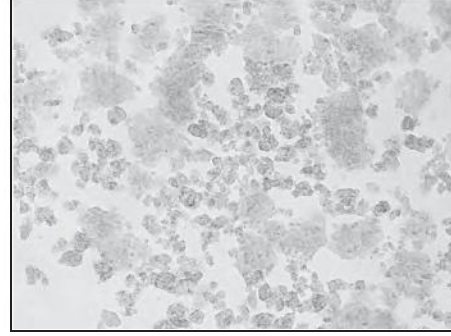


図14 CMC無添加 14日経過時の粒子(×200)

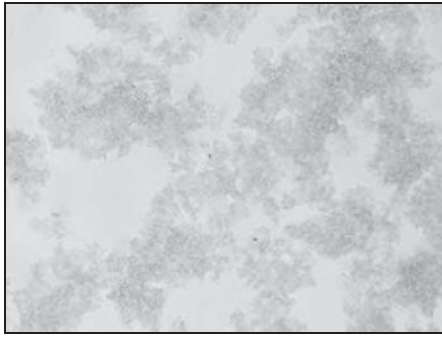


図15 1%(W/V)CMC添加 14日経過時の粒子(×200)

CMC添加後3日経過時と14日経過時で添加しないaFe粒子と比較を行ったが、図のとおり粒子形状は異なっている。増粘剤無添加のaFeは生成当初円形を多く示しているが、経過日数が多くなるにつれその形状が崩壊し始めているように見受けられる。CNC添加のaFeは最初から不定形な皮膜状が長期間維持されているように見受けられる

3. aFe粒子の固定化

エアフィルターの性能は小さい圧力損失と大きい捕集効率で決定する。しかし、この2つの性能は相反するものであり、両立は簡単にはできない。

今回開発に使用する不織布はポリエステル素材とポリエチレン素材を複合させた(芯鞘型)合成繊維で構成されており、ポリエチレン素材はポリエステル素材に比べて融点が低く、芯部分にポリエステル素材、鞘部分にポリエチレン素材を複合することで、繊維交絡部分において融点差を利用した加熱による自己接着が可能となっている。

走査型電子顕微鏡(以下、SEMとする。)でこの不織布の表面を観察すると、次の図のように大きな繊維間の隙間を持っている。

このような構造から圧力損失に関しては問題ないが、微粒子化したaFeを繊維表面に広範囲に付着させないと捕集効率は向上しない。そこで、このaFeの固定化についていろいろな検討を行った。

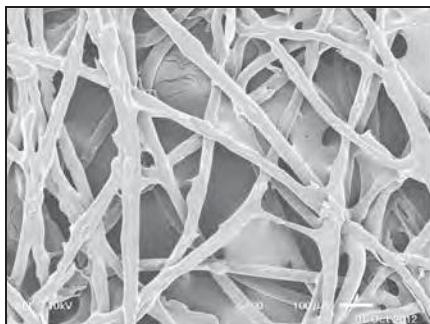


図16 不織布基材の表面SEM画像(×100)

3. 1 バインダー混合による固定化の検討

15%(W/V)塩化鉄(III)溶液50mlを回転数300rpmで攪拌しながら0.5%NaOH溶液1000mlを加えた後、すぐに1%(W/V)CMC溶液100mlを加えて1分間だけ攪拌を続けてaFe溶液を調整した。次に、この調整液に対してガラス繊維等の無機繊維に対して結合力を示すDIC株式会社製エマルジョン系エポキシ樹脂バインダー「ディックファインEN-0270」(以下、バインダーとする。)を添加することとし、以下の条件を設定した。

- ・調整液に対しバインダー原液を100ml添加(No.1条件)
- ・調整液の上澄み液を捨てaFe濃度を約2倍に高めた後、バインダー原液を100ml添加(No.2条件)
- ・調整液の上澄み液を捨てaFe濃度を約4倍に高めた後、バインダー原液を100ml添加(No.3条件)

また、もう一方でバインダーの種類をユケン工業株式会社製セラミック成形用アクリル系バインダー「セラランダーAP-5」(以下、セラミック成形用バインダーとする。)に変更して、No.2条件と同じ条件としたもの(No.4条件)を設定したほか、従来のaFeを分散させた溶液400mlにバインダー100mlを添加した条件(No.5条件)も調整した。

aFeスラリーを不織布に固定化する方法は、浅底バットにバインダーを加えたaFe調整液200~300mlを入れた後1/20m²サイズの不織布をバットに入れて全体を含浸させ、そのまま前後左右に揺り動かしてaFeを不織布間でまんべんなく分散させた後、不織布をバットから取り出してすぐに金属製格子網の上に置き換えて90~100°Cのオーブンで乾燥させた。

このように試作したaFe浸漬不織布の表面を光学顕微鏡で低倍率による観察を行い、付着固定化状態を確認した。



図17 No.1条件の不織布表面(×40)

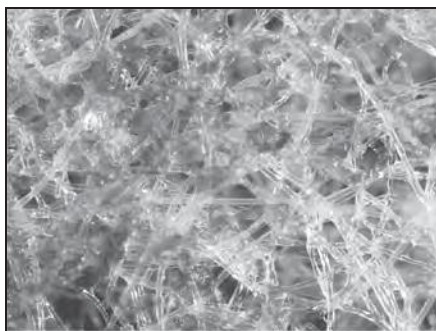


図18 No. 2条件の不織布表面 (×40)

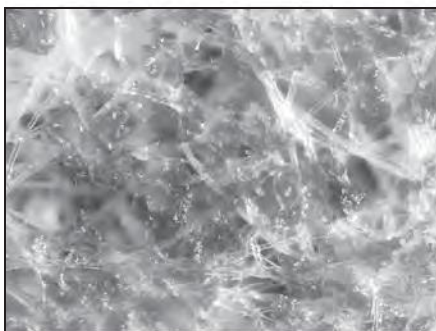


図19 No. 3条件の不織布表面 (×40)

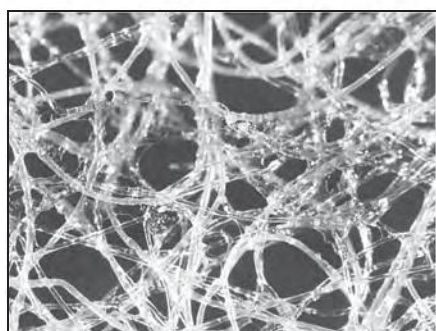


図20 No. 4条件の不織布表面 (×40)

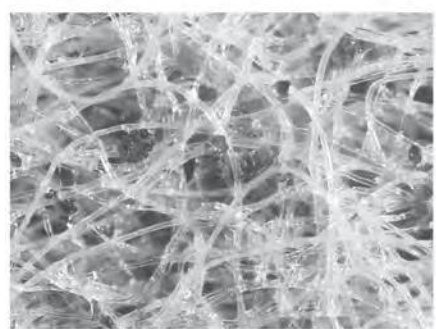


図21 No. 5条件の不織布表面 (×40)

光学顕微鏡による表面観察から、aFeスラリー濃度が高くなるにつれ不織布の繊維への付着量は多くなる傾向は確認されるが、これに比例してバインダーが繊維間を架橋し隙間を埋めていることも確認された。また、従来のaFeでは粒径が揃いで大きな粒状物があれば非常に細かな粒状物もあり、繊維表面への効果的な固定化が確認されなかった。セラミック成形用バインダーを用いた条件では織

維表面に付着している様子は確認されるが、aFeの色相が薄く、固定化できたとしてもその吸着効果に疑問の余地が残る。

次に、aFeの効果が発揮できるような状態で不織布の繊維に固定化されているかどうかを確認するため、No. 2及びNo. 4条件についてSEMを用いて不織布表面の観察を行った。

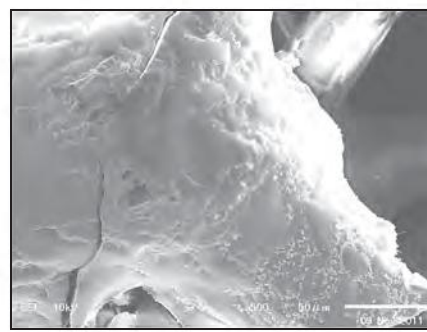


図22 No. 2条件のaFe固定状態 (×500)



図23 No. 4条件のaFe固定状態 (×500)

バインダー添加時のaFeは繊維表面全体に均等に付着している状態ではなく、不織布の繊維交絡部に皮膜状態で多く存在している。また、一般的な無機繊維用バインダーは皮膜の表面に細かな粒状物が確認されるが、セラミック成形用バインダーの場合はこのような粒状物は確認できない。しかしながら、この粒状物がaFeであるかどうかの確認はできていない。

3. 2 不織布の改質による固定化の検討

基材となる不織布はポリエステル素材とポリエチレン素材で構成されていることから、もともと親水性はなくaFe単体や水溶性バインダーとの相性は良くないことが分かっており、前述の結果のように不織布の繊維交絡部に集中する結果が得られている。

このことから、aFeスラリーや水系のバインダーとの相性を向上させるために不織布を親水性に改

質する必要も出てくる。そこで、不織布の改質について何通りか手法を検討して試験を行い、aFeの付着量を確認したほか、実際に多環芳香族炭化水素の吸着試験を行った。

3. 2. 1 改質方法

改質に用いる不織布は1/20m²サイズに裁断して用いた。

改質条件①としてコロナ放電処理を検討した。コロナ放電とは大気圧空気の下で電極間に絶縁体を介して高周波・高電圧を印加することで生成する放電であり、空気中でコロナ放電を受け活性化した酸素原子が物質分子と結合して水酸基(-OH)やカルボニル基(-CO-)を生成させることから、物質の親水性を一時的に向上させることわかっている¹⁾。このコロナ放電処理はプラスチックフィルムと紙を貼り合わせるラミネート工程の前処理として活用されているほか、プラスチック表面の印刷適性向上にも利用されている。今回検討したコロナ放電の条件は電圧実効値20kV、出力100Wであり不織布表面全体に処理を行った。

次に、改質条件②としてオゾン水浸漬処理を検討した。オゾンとは酸素原子3つで構成された無色の気体であり、オゾン臭と呼ばれる特有の刺激臭を持っていて濃度が高いと人命が危険にさらされることもある。このオゾン水を水に溶解させたものがオゾン水であり、オゾン水生成装置(荏原実業株式会社製)を用いて、オゾン濃度8.5ppmのオゾン水を製造し、これに不織布全体を水温25℃で一晩放置させた後、取り出して105℃のオーブンで乾燥させた。

改質条件③として低圧水銀ランプを利用した紫外線照射による改質処理を検討した。紫外線を有機物に照射することにより、表面層の化学結合を切断した後、生成した活性酸素の作用で切断された部分を親水性の高い官能基(水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基等)を生成させることができる。活性酸素は低圧水銀ランプを利用することで、放射スペクトルの一つである185nm波長の光を酸素原子が吸収しオゾンが発生し、このオゾンが同じく放射スペクトルである254nm波長の光を吸収することで分解生成される。今回検討した改質条件は小型の低圧水銀灯(セン特殊光源株式会社製HLR100T-2及びHB100A-1)を使用し、表面の酸化作用効果を高めるために過酸化水素水10%溶液を不織布全体にスプレー塗布後、高さ15cmから5分間紫

外線を照射(平均紫外線強度1090μW/cm)した後、105℃のオーブンで乾燥させた。

最後に改質条件④として強アルカリ性溶液である水酸化ナトリウム溶液(以下、NaOH溶液とする。)に浸漬させる改質手法を検討した。ポリエステル素材のアルカリによる減量加工は衣料分野で旧知であり、水酸化ナトリウムを用いた強アルカリ性溶液が主に用いられる。今回の改質条件は25%濃度のNaOH溶液を80~90℃程度に加熱して不織布全体をこれに浸漬させ5分間保持した後、取り出して水洗した後、105℃のオーブンで乾燥させた。なお、今回使用する不織布にはポリエチレン素材も存在している。ポリエチレン素材は耐アルカリ性を持つため改質効果は直接期待できないが、芯部分であるポリエステル素材への効果を狙って改質テストを行った。

3. 2. 2 改質処理不織布の評価

前段の改質条件で改質処理した不織布の改質状態を極微弱発光検出分光システムを用いて光学的に比較評価した。

極微弱発光検出分光システムは人の目には見えない非常に微弱な発光である化学発光(ケミルミネセンス)を検出する装置であり、ケミルミネセンスとは、物質が励起状態から基底状態に戻る際放出するエネルギーを熱や光に変換する現象のうち、その励起状態が化学反応によって作られ基底状態に戻る時に放出する光のことを示す。

この装置は主に有機物の劣化度測定に利用されている。酸化の中間過程で生じる過酸化物(励起状態)が分解(基底状態)される際発光し、この発光量を測定することで酸化分解の進行具合が判断できる。今回選択した改質条件全て繊維表面に水酸基やアルデヒド基、カルボキシル基を生成させるものであり、基本的に繊維自体を酸化劣化させていることと同じことであるから、この分析手法が応用できると考えた。

使用する分析機器は東北電子産業(株)製極微弱発光検出分光システムCLA-FS3(以下、ケミルミネセンスアナライザーとする。)であり、加熱型試料室を装備して温度150℃に設定、分析開始から1時間の発光量データを収集した。なお、試験サンプルはφ50mmの試料室全面に収まるように裁断した。

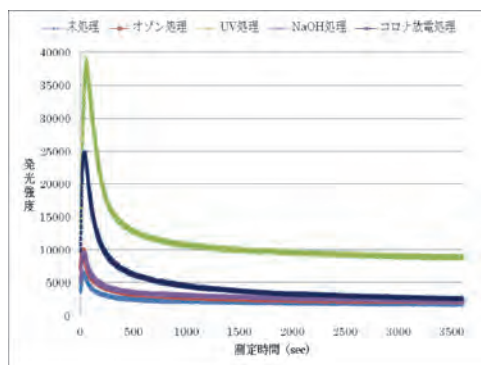


図24 改質不織布の発光データ

上図のグラフの縦軸は発光強度で横軸は測定時間を秒単位で示している。改質未処理の不織布は発光強度が最も小さく、順にNaOH溶液処理、オゾン水処理と大きくなって、次いでコロナ放電処理となり、最も大きな発光強度を持つ処理は紫外線処理であった。このことから、不織布を構成する繊維が最も酸化されている改質処理は低圧水銀ランプを用いた紫外線処理であることが分かり、その次にコロナ放電処理が酸化に効果があると言える。オゾン水処理やNaOH溶液処理では不織布繊維の酸化があまり進行していないと思われる。

3. 2. 3 改質処理不織布へのaFe固定化の検討

15%(W/V)塩化鉄(III)溶液50mlを回転数300rpmで攪拌しながら0.25%NaOH溶液1800mlを加えて最終pH値を8.5とした製造条件と、同様の手順で最終pH値を8.6とした後すぐに2%(W/V)CMC溶液100mlを加えて1分間だけ攪拌してaFeを製造した条件の合計2水準を設定した。

固定化方法は、静置させておいた各水準の上澄み液を捨てて全体容量500mlとした後、セラミック成形用バインダーを全体濃度の10%(V/V)となるように加え、これを浅底バットに入れて前述の固定化方法と同様の手順を行った。なお、対照物として改質処理を行っていない不織布への固定化も行った。

3. 2. 4 aFe固定化不織布の物性評価

各改質条件及び各aFe水準における固定化後の不織布へのaFe付着量及び通気性の評価を行った。aFe付着量は1平方メートル当たりの付着量で算出することとし、サンプルをJIS P 8111に規定される環境内(温度23℃、湿度50%R.H.)に十分馴化させた後試験を行い、通気性試験はカトーテック株

式会社製KES-F8通気性試験機を用いて、それぞれn=2の平均より固定化前サンプルの測定値を差し引くことで算出した。

改質条件	aFe付着量 g/m ²	通気性 kPa・sec/m
①	4.4	-0.0029
②	2.2	-0.0028
③	11.2	0.0009
④	7.5	0.0004
未処理	4.4	0.0004

表4 CMC無添加でのaFe固定化不織布の物性

改質条件	aFe付着量 g/m ²	通気性 kPa・sec/m
①	3.0	-0.0021
②	4.3	-0.0018
③	2.9	-0.0006
④	7.1	0.0007
未処理	6.5	-0.0015

表5 CMC添加でのaFe固定化不織布の物性

aFe付着量についてはサンプルの個体差が見受けられるものの、未処理の不織布との比較からCMC添加の方でaFe付着量が多いことが確認され、改質を行うことでaFe付着量の増加する条件はNaOH溶液を用いた改質であった。通気性に関しては全体的に非常に小さな差異しか認められず、aFe固定化による圧力損失はほとんど見られないと考えている。

3. 2. 5 繊維表面でのaFe固定化状態の観察

前述の改質条件で固定化させたaFeの付着状態を、SEMを用いて倍率5000倍で拡大観察した。最初にCMC無添加の条件について以下に示す。

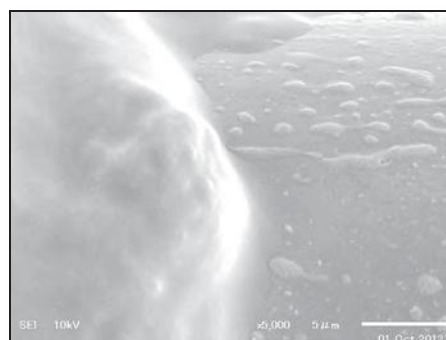


図25 改質未処理不織布のaFe固定化状態

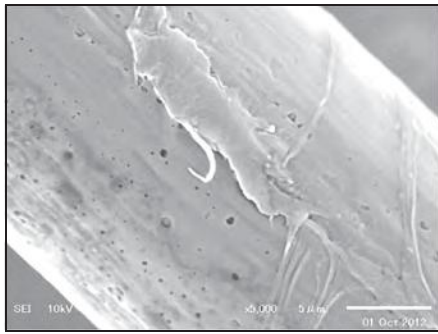


図26 コロナ放電処理不織布のaFe固定化状態

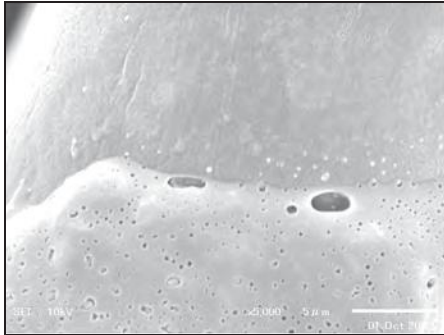


図27 オゾン水処理不織布のaFe固定化状態

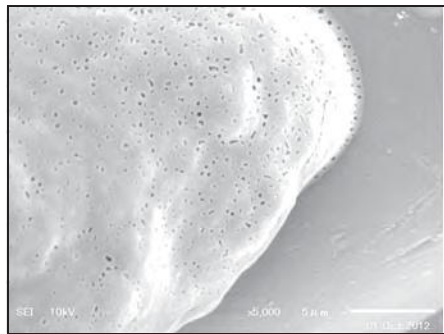


図28 紫外線処理不織布のaFe固定化状態

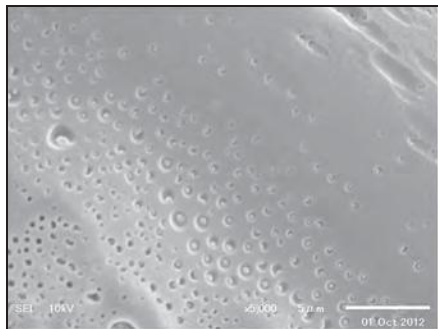


図29 NaOH溶液処理不織布での状態

CMC無添加の場合における改質未処理の不織布繊維表面を拡大観察すると、aFe混合バインダーが繊維表面に「載っている」状態で確認され、オゾン水処理及び紫外線処理も同様の状態で確認された。しかし、コロナ放電処理及びNaOH溶液処理の不織布繊維では繊維と「相容している」状態に見受けられ、繊維表面とaFe混合バインダーとの境界線が見当たらない。これは不織布繊維表面が改質処理

により親水化しており、aFeを含む水溶性バインダーとの親和性が向上していると判断する。

次に、CMCを添加した条件での固定化状態を同様に観察した。

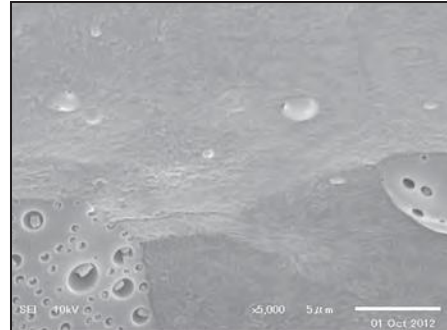


図30 改質未処理不織布のaFe固定化状態

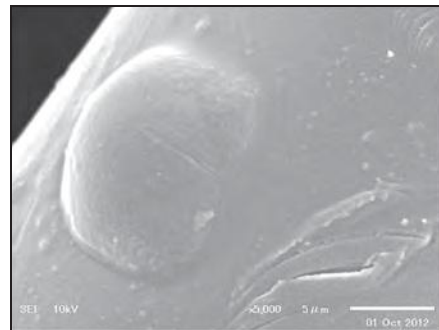


図31 コロナ放電処理不織布のaFe固定化状態



図32 オゾン水処理不織布のaFe固定化状態

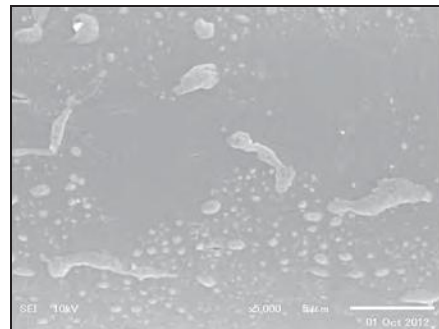


図33 紫外線処理不織布のaFe固定化状態

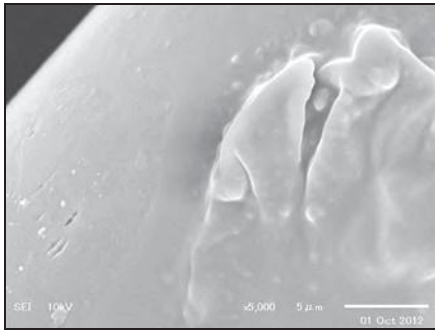


図34 NaOH溶液処理での状態

CMC添加時の場合も無添加と同様の傾向を示し、コロナ放電処理及びNaOH溶液処理の不織布表面では繊維とバインダー皮膜との境界線が見分けにくく、相容性がある状態だと思われる。

3. 2. 6 多環芳香族炭化水素の吸着評価

aFeを固定化させた各改質条件のサンプルについて、多環芳香族炭化水素を吸着できるかどうかの検証を行った。

フィルター試験方法は簡易的に次のように設定した。200℃に加熱できるホットプレート上にステンレス製シャーレを置き、その中にアントラセン試薬を0.05g散布した後シャーレを加熱し、蒸気が出てくるとともに側面に設置したサーキュレーター (OSCILLATING TURBO CIRCULATOR HFT-2114) の「強」レベル (株式会社カスタム製デジタル風速計WS-01で測定した平均風速は4.0m/s) で送風する。その対面に直径20cm長さ50cmの塩ビ製の管を置き管内部に送風するとともに、反対側に管を塞ぐようにサンプルを貼り付けて30分間送風した後に塩ビ管から外したサンプルをケミルミネッセンスアナライザーにより発光スペクトル分析を行った。ケミルミネッセンスアナライザーの分析条件は200℃に温度設定し、350～680nmの波長間を18分割して分光しそれぞれのスペクトル強度データを採取した。



図35 フィルター試験全体図

まず先にアントラセン試薬自体のケミルミネッセンスを確認した。アントラセンは $C_{14}H_{10}$ で表わされるベンゼン環が3個つながった多環芳香族炭化水素であり、もともと昇華性を持っている。アントラセンを200℃に加熱して30秒後、60秒後及び90秒後の発光スペクトルを測定した。

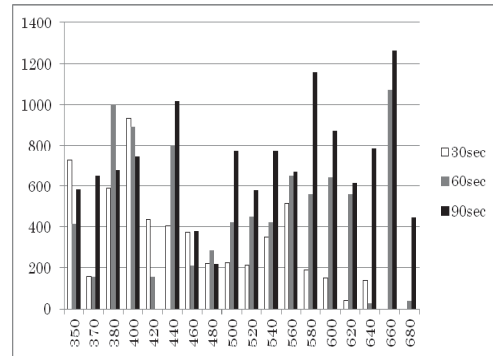


図36 アントラセンのケミルミネッセンス

アントラセンは380～400nmの紫外領域を主体に発光スペクトルが確認された。また、加熱後30秒経過時には660nm及び680nmの発光スペクトルが確認されなかったが、60秒経過以降に大きく検出されている。この波長域は加熱による酸化燃焼状態を示すことが多く、アントラセンが加熱により酸化されてアントラキノンが生成しているのではないかとと思われる。

次に改質未処理の不織布について、フィルター試験前後の発光スペクトルを測定した。

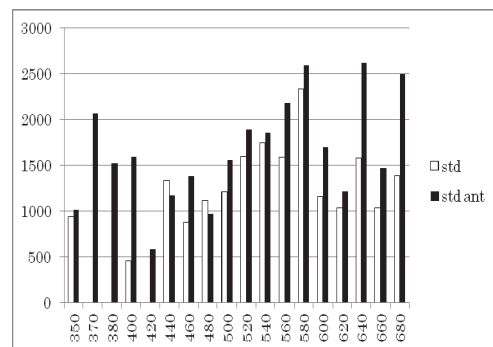


図37 改質未処理の不織布のケミルミネッセンス

不織布のみのデータとアントラセンを用いたフィルター試験後の不織布のデータを比較したところ、改質をしていない不織布でもアントラセンの捕捉ができていることが判断される。

そこで、この改質未処理の不織布にaFeを固定化させた時にアントラセンを吸着できるか検証を行った。図38のとおり紫外領域及び660nm以降の発光

スペクトル強度が高く測定されていることから、aFeによるアントラセンの吸着が確認されるものの、その吸着量は少ないように見受けられる。

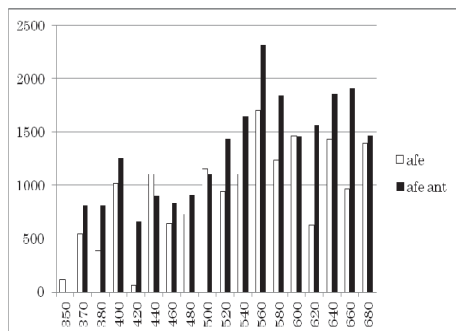


図38 aFe固定化未処理不織布の発光スペクトル

この他、4つの改質条件それぞれのケミルミネッセンス発光スペクトルを以下に示す。

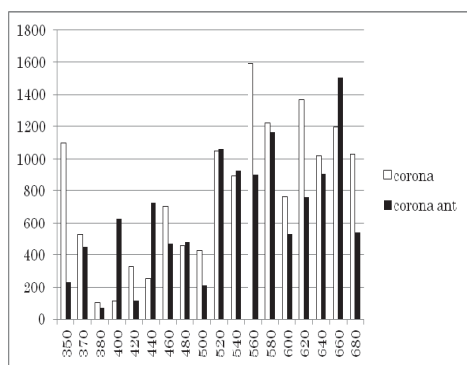


図39 コロナ放電処理不織布の発光スペクトル

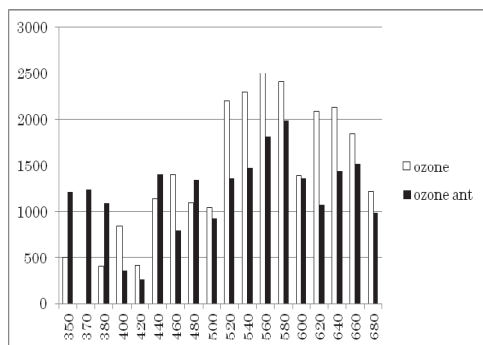


図40 オゾン水処理不織布の発光スペクトル

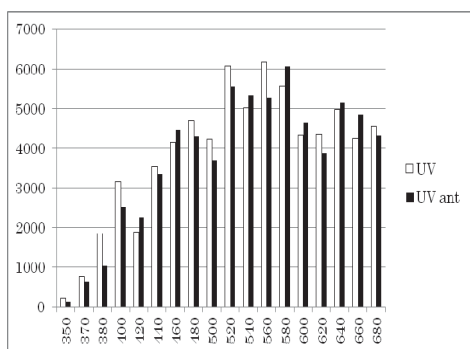


図41 紫外線処理不織布の発光スペクトル

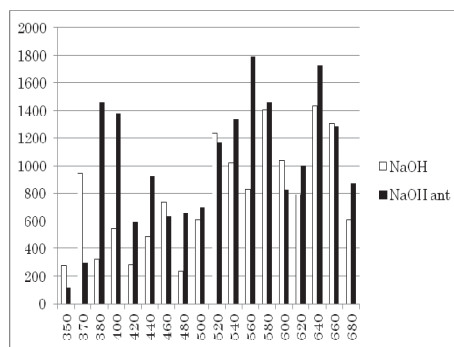


図42 NaOH溶液処理不織布の発光スペクトル

発光スペクトル強度の結果より、aFeを不織布に固定化した状態でアントラセンを吸着していると考えられる改質条件はオゾン水処理及びNaOH溶液処理であり、次いでコロナ放電処理条件である。紫外線処理に関しては発光スペクトル強度から考えてほとんど吸着されていないと判断される。

aFe製造工程中でCMCを添加した条件で固定化した不織布のアントラセン吸着状態は次の図43から図47のとおりである。

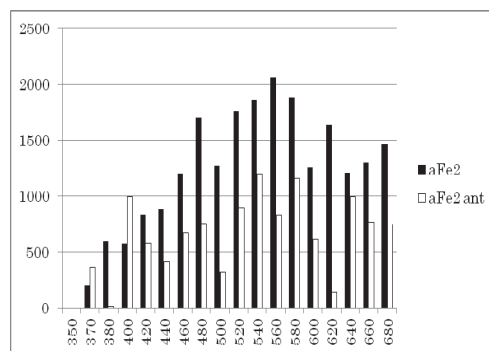


図43 改質未処理不織布の発光スペクトル

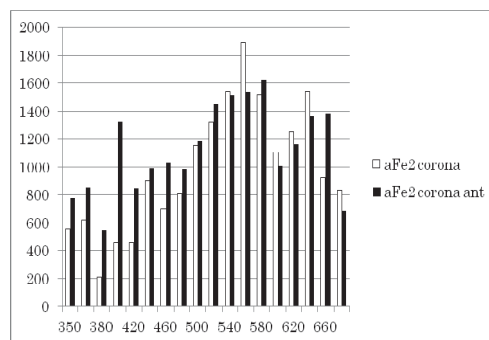


図44 コロナ放電処理不織布の発光スペクトル

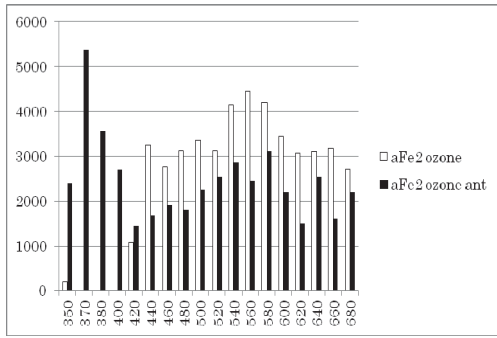


図45 オゾン水処理不織布の発光スペクトル

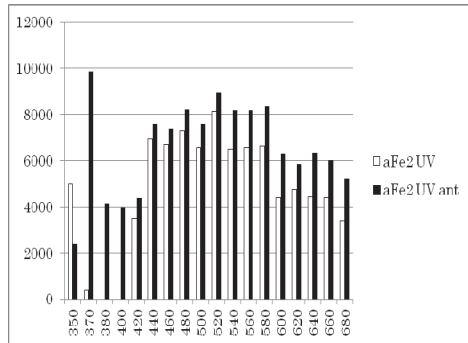


図46 紫外線処理不織布の発光スペクトル

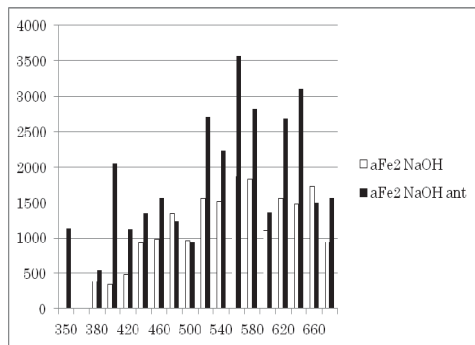


図47 NaOH溶液処理不織布の発光スペクトル

CMC添加時の発光スペクトル差は無添加時のデータと比較して、アントラセンを示していると考えている紫外領域には顕著に見られず、フィルター試験後のスペクトル強度も小さい。唯一400nm波長の発光スペクトルが吸着したアントラセンの可能性を示している。

全ての改質条件でアントラセンの吸着と思われる紫外領域の発光スペクトル強度が高く、その中でもオゾン水処理及び紫外線処理の方が特に吸着量が多いように見受けられる。また、コロナ放電処理及びNaOH溶液処理では400nmの発光スペクトル強度のみが高く、これは改質未処理のデータから得られた情報と一致している。

以上のフィルター試験の結果から、多環芳香族炭化水素の一種であるアントラセンの吸着効果は、

aFeを固定化していない状態でも今回使用した合成繊維で構成された不織布には確認され、aFeを固定化してもその発光スペクトル強度はあまり変動が見られていない。改質条件別での差異は、CMC無添加でのaFe固定化状態の場合、370nm及び380nm並びに400nmの波長の強度平均をとった時、紫外線処理及びNaOH溶液処理が大きい。改質未処理の不織布のみでの結果よりも値が小さい。このことはaFe固定化で使用したセラミック成形用バインダーにより不織布の繊維表面が被覆されることでアントラセン吸着が抑制されているという見方ができるほか、繊維表面のダメージが大きい改質処理が施されると吸着効果が高まるように見受けられる。

改質条件	紫外領域平均発光スペクトル強度
①	382
②	896
③	1397
④	1045
未処理	962
不織布のみ	1728

表6 CMC無添加時不織布のフィルター試験での紫外領域平均発光スペクトル強度

また、CMC添加時では表7のとおり平均して強度が高いが、これは添加したCMC自体の発光スペクトルを検証していないためアントラセン由来とCMC由来のスペクトル強度の積算の可能性もある。しかしながら、紫外線処理やNaOH溶液処理、オゾン水処理条件の強度が高く無添加と同様の傾向を示していると考えられる。

改質条件	400nm発光スペクトル強度
①	1329
②	2700
③	3933
④	2060
未処理	999
不織布のみ	1728

表7 CMC添加時不織布フィルター試験での400nm発光スペクトル強度

4 結論

吸着を目的とするフィルター基材の開発の前段階として、aFeの微粒子化及び効果の高い固定化に

ついて検証を進めてきた。従来のように一度乾燥させ固形化した後の粉碎では、aFe結晶の粒度分布が大きくなり、バインダーを用いた不織布への固定化ではその歩留まりが懸念されたが、今回製造したaFeスラリーに直接バインダーを混合することでこの懸念は解消されると考える。しかしながら、微粒子化に関しては製造終了時の最終pH値や超音波処理、粘剤の添加等の条件を確認したところ、最終pH調整を除く手法で微粒子化を進めるとaFeの結晶成長が阻害されているように見受けられ、吸着効果に悪影響を与える可能性が考えられる。

固定化については、一般的な無機物固定用バインダー及びセラミック成形用バインダー両者ともに、目標とした繊維表面全体への付着に成功することができなかった。不織布はどちらかというところ親油性が大きいので、有機溶媒系のバインダーを使用することで高い付着率が期待できる。しかし、固定化させる物質が親水性の大きいaFeスラリーであるため、有機溶媒との相性が良いとは言えず、バインダーを介した固定化に成功したとしてもaFeがバインダーに包埋された状態で繊維上に存在する可能性が非常に高い。

不織布の改質によりaFeの付着量や多環芳香族炭化水素の一種であるアントラセンの吸着能が向上する傾向にあることは確認できた。改質処理は繊維表面を酸化させることと同じでありaFe及びバインダーとの相性は向上する。特に水酸化ナトリウム溶液による改質方法は繊維表面にはっきりと窪みが確認されるほどの効果があった。しかしながら、繊維表面全体へのaFe付着固定化はバインダー使用では実現できず、バインダー未使用のaFe固定化との差異が見いだせなかった。また、改質未処理の不織布でもアントラセン吸着効果があったことについて、多環芳香族炭化水素は親油性の物質

であるため、本来合成繊維で構成されている同じ親油性のある不織布自体に付着しやすいのではないかと考えている。

多環芳香族炭化水素を吸着するaFeを不織布に効率的に固定化することは、本研究の結果からみて非常に難しいと判断される。基材となる不織布を木材パルプやレーヨン繊維等の親水性の高い素材に置き換えたとして、aFeの高い固定化率は期待できても最終的なフィルター製品として必要な強度は期待できない。今後は合成繊維を使用した不織布への固定化は、繊維とaFeの化学的結合を促すような別の手法を取り入れるべきであろう。また、繊維の改質による酸素原子含有末端基とaFeを強い静電力で結合させる、ゼータ電位を応用した固定化を検討することもできるが、この場合はaFeの不織布からの脱落を阻止する別の加工が必要になってくる。

今回の研究で、SEM観察におけるバインダー中のaFeと思われる粒子の発見や、水酸化ナトリウム溶液を用いた改質で発生した繊維表面の窪みのほか、ケミルミネッセンスアナライザーによるアントラセン加熱時の特徴的な発光スペクトルの発見等最後まで検証できなかった課題がいくつか残った。この点については今後時間が許す限り確認したいと思っている。

今回の報告にあたり、コロナ放電に関する知見の提供とサンプルのコロナ放電処理を快く引き受けてくださった株式会社第一メカテックの吉羽大輔氏、榎本研一氏に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 遠藤恭範：高知県立紙産業技術センター報告，第17号(2012)50-57

トイレに流せる製品群の「ほぐれやすさ」調査報告

森澤純 近森啓一

Report about "The Disentanglement (Hogureyasusa) Examination" of The Products to divert to sewage

Jun MORISAWA Keiichi CHIKAMORI

消費者庁は平成24年12月21日に『トイレクリーナーの表示に関する実態調査』の公表を行った。この公表は、当時、市販流通していたトイレクリーナーが水にほぐれないことや水洗トイレに詰まったことに関連する消費者からの情報をもとに、消費者庁が調査を行った結果によるものである。

当センターでは、このトイレクリーナーのほぐれやすさに関する調査について、消費者庁が行っている「ほぐれやすさ試験」方法や考え方等の情報を聞き取りして、独自にトイレに流せるとする製品群のほぐれやすさについて再現試験を実施した。

本報告は、その調査で得られた知見について述べるものである。

1. はじめに

消費者庁は、平成24年12月21日に『トイレクリーナーの表示に関する実態調査—「トイレに流せる」、「水にほぐれる」といった表示の景品表示法上の考え方—』を公表した。

(http://www.caa.go.jp/representation/pdf/121221premiums_1.pdf参照)

一般にトイレに流すことができることが公定法により確認できる製品群はトイレットペーパーだけであり、JIS P4501「トイレットペーパー」により、その規格と試験方法が規定されている。

その他のトイレクリーナーやお尻ふき等については、公定法による規格と試験方法は無く、製造会社による自主規格及び試験方法でトイレに流すことができることが確認されている。

それら自主規格は各社によって異なるため、各社のトイレクリーナーはトイレットペーパーのように規格化されておらず、様々な紙、不織布シートが使用され、形状も一定ではない。さらにそれら自主規格は、ほとんどの場合、各社で部外秘となっており、客観的にトイレに流すことができることが保証されているか不明である。

消費者庁では、公定法のないトイレクリーナーについてJIS P4501「トイレットペーパー」のほぐれやすさ試験を当てはめて、製品パッケージにお

いて「トイレに流せる」、「水にほぐれる」等と表示する商品は、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の品質基準を満たしていなければならないとの見解を示した。

しかし、JIS P4501「トイレットペーパー」の試験方法は、トイレットペーパーのみを対象としているものであって、その他のトイレに流せる製品群を対象にしているものではない。トイレクリーナーをJIS P4501「トイレットペーパー」の試験に当てはめようとする時、試験方法のポイントなる部分において、どのように解釈をすれば良いのか考慮しなくてはならない部分が出てきてしまう。

これはトイレットペーパーとトイレクリーナーの製品としての形態の差異から生じている。例えばトイレクリーナーは何らかの薬液に浸されている湿潤状態の製品が多いが、トイレットペーパーは乾燥している。この点だけでも試験片の調湿方法・乾燥方法・採取方法に幾通りも解釈が生じる。

JIS P4501「トイレットペーパー」の試験方法を読み解けば、その解釈は一定の方向に落ち着くものと考えられるが、消費者庁が決定した試験方法について、正確な解釈をして運用するためには、消費者庁の考え方を組み込んだ試験方法で、再現試験を行う必要がある。

本報告は、消費者庁の考え方を組み込んだ試験

方法を業界全体に浸透させるため、調査の過程で得られた知見を含めて報告するものである。

2. 供試品について

本報告では、市販されている「トイレクリーナー12種」、「乳幼児用お尻ふき3種」及び「大人用介護用お尻ふき7種」の調査結果を取り上げる。

さらに比較対照としてトイレに流すことができることが確認できる市販トイレトーパー及び一般的にトイレに流すことを禁止している市販ティッシュペーパーを用いて水流によるほぐれやすさを比較検証した。

3. 試験方法

3. 1 市販製品の外観観察及び目付測定方法

各市販製品1組をそれぞれ包装材から取り出し、外観を目視で観察した。

供試製品を構成している紙及び不織布シートを可能な限り分離した。分離した紙及び不織布シートをそれぞれ40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥した。

上記の方法で分離が困難である場合、供試製品1組をそれぞれ包装材から取り出し、それぞれ40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥した後、供試製品を構成している紙及び不織布シートを可能な限り分離した。

上記の方法で分離した紙及び不織布シートをJIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で調湿した。

調湿した紙及び不織布シートについて、JIS P8124「紙及び板紙—目付測定方法」に準じて目付をそれぞれ測定した。目付測定の繰り返し回数は、約1/20m²程度の試料5回とした。

各市販製品を構成している紙及び不織布シートの目付をそれぞれ測定し、各市販製品1組の目付及び乾燥重量をそれぞれ求めた。

3. 2 ほぐれやすさ試験の試験片の調製方法

3. 2. 1 試験片「1枚」の調製方法

上記「3. 1 市販製品の外観観察及び目付測定方法」に記載されている方法で分離・乾燥・調湿した紙及び不織布シートを114×114mm角の大きさに裁断した。

上記の方法で分離ができない場合は、一体化した一枚の紙及び不織布シートとして試験に供した。

3. 2. 2 試験片「1組」の調製方法

供試製品を構成している紙及び不織布シートをそのまま40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥し、JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で調湿した。

上記に記載されている方法で乾燥・調湿した紙及び不織布シートを114×114mm角の大きさに裁断した。

3. 3 ほぐれやすさ試験方法

3. 3. 1 ほぐれやすさ試験

ほぐれやすさ試験は、JIS P4501「トイレトーパー—ほぐれやすさ」試験方法に基づき、300ml容ビーカーと直径35mm、厚さ12mmの円盤状回転子及び300mlの水を用いて、「3. 2 ほぐれやすさ試験の試験片の調製方法」に記載した方法で調製した紙及び不織布シートの試験片「1枚」を用いて試験を行った。

また、上記と同様の方法で、試験片「1組」を用いて試験を行った。

測定時間330秒まで測定して、回転子の回転数が540rpmまで回復していない試料の試験結果は「300秒以上」とした。

3. 3. 2 試験片の分散状態の観察

ほぐれやすさ試験中、試料のほぐれる様子を観察し、試験完了後の試験片の分散状態を下記の(A)～(H)の8段階に分類した。

(A)速やかに分散する。(100秒以内)

(B)分散する。(100秒を超える)

注) 繰り返し試験結果の内、100秒を超えるものがある場合、(B)に分類される。

(C)試験片が破損・分散するが、繊維量が多いため水流の回転数が回復しない。

(D)試験片の破損・分散を認めるが、繊維がロープ状になった塊が残る。

(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。

(F)試験片の一部破損・分散を認めるが、一部シートの原型を留めた繊維の塊が残る。

(G)試験片の破損を認めるが、ほぼ原形を留める。

(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。

3. 3. 3 標品のほぐれやすさ試験

トイレに流すことができることが確認できる市販トイレトーパーを用いて、水流中に投入する試験片の数を1、2、・・・枚と増やして「3. 3. 1 ほぐれやすさ試験」に記載されている方法で試験を実施した。

3. 4 実験道具及び試験環境

本報告の試験では、特に記載が無い場合、JIS規格で規定されている実験器具を使用した。

また各試験は、特に記載が無い場合、JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で行った。

3. 4. 1 試験片の調製

①乾燥機 通常の理化学実験用乾燥機

3. 4. 2 ほぐれやすさ試験

①マグネチックスターラー

HANNA instruments製MAGNETIC STIRRER HI 304N

注) 上記スターラーは、仕様変更のため現在(少なくとも平成23年以降)市販されているものはJIS P4501のほぐれやすさ試験に使用できない。

②ビーカー

SIBATA製 300ml容ビーカー

③回転子

株式会社アイシス製テフロン回転子 両面十字型・直径35mm、厚さ12mm

4. 試験結果

4. 1 市販製品の外観観察及び目付測定結果

市販製品の外観観察及び目付測定結果は表1及び図1～6の通りである。

4. 2 ほぐれやすさ試験結果

4. 2. 1 ほぐれやすさ試験結果及び分散状態の観察結果

試験片「1枚」によるほぐれやすさ試験結果及び分散状態の観察結果は、表2の通りである。

試験片「1組」によるほぐれやすさ試験結果及び分散状態の観察結果は、表3の通りである。

4. 2. 2 標品のほぐれやすさ試験

標品のほぐれやすさ試験結果は、表4及び図7の通りである。

5. 考察

本試験は、トイレに流せると公称する市販トイレクリーナーの水流によるほぐれやすさを検証するためのものである。

本報告では、市販されている「トイレクリーナー12種」、「乳幼児用お尻ふき3種」及び「大人用介護用お尻ふき7種」の調査結果を取り上げる。

さらに比較対照としてトイレに流すことができることが確認できる市販トイレトーパー及び一般的にトイレに流すことを禁止している市販ティッシュペーパーを用いて水流によるほぐれやすさを比較検証した。

「3. 3 ほぐれやすさ試験」では、試験条件をJIS P4501「トイレトーパー—ほぐれやすさ」試験方法に従った。

試験片の調製の方法は、消費者庁の実態調査の方法に準じている。

試験に供した各トイレクリーナー及び各お尻ふきは全て何らかの薬液をシートに染み込ませた湿潤状態の製品であった。製品自体が湿潤状態であるので、乾燥状態が通常であるトイレトーパーとは試験片の前処理が大きく異なることになる。

JIS P4501「トイレトーパー」で引用されている規格JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」の「調湿」では、標準状態下に置かれた試験片の重量が「1時間以上の間隔を置いて測定した連続2回の試料計量値の差が全質量の0.25%以下になった時に平衡に達した」となっている。

消費者庁は、JIS P4501「トイレトーパー」の規格では直接的な表現で試料を乾燥することを明記されていないが、JIS P8111「試験用紙の前処理」の規格に基づくと、上記の「試料と標準状態との間に再現性のある平衡状態を確立」するためには、湿潤状態の製品は一度乾燥してから調湿することが求められている、と解釈している。

そのため湿潤状態の製品の試験片の調製では、試験片を40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥した後、JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で調湿する方法を採用している。

実際、当センターで再現試験を行ったところ、市販製品毎にシートに含まれる水分量が同じではなく、また液の成分も水だけでは無い製品もあるため、多品種の製品を同じ方法で評価して、再現

性と試験方法の統一性を確保するためには、加熱乾燥による蒸発可能成分を除去する必要があるものとする。

試料の乾燥の方法については、標準状態の大気中で長時間放置する方法でも可能と考える。

また、愛媛県産業技術研究所紙産業技術センターでは、JIS P8111「試料の前処理」を忠実に再現した、デシケーターと乾燥剤を用いた乾燥方法を開発している。

消費者庁は、直接問い合わせれば、試験方法について回答してもらえるが、試験規格の正しい運用方法や試験方法の解釈の仕方について、公表していない。業界全体に正しい試験方法・評価方法の解釈を浸透させるためにも、消費者庁で何らかの対策をとることを希望する。

投入する試験片について、それぞれ試験片「1枚」で行う試験と試験片「1組」で行う試験を設定した。

目付の大きい各トイレクリーナー及び各お尻ふき「1組」と市販トイレットペーパーのほぐれやすさを比較するため、「C1トイレットペーパーの試験」では、トイレットペーパーを114×114mm角の大きさに裁断して、試験片1枚、2枚、3枚・・・と投入する試験片の枚数を増やして試験を行った。

確実にほぐれることが確認できる試料C1トイレットペーパーで投入する試験片の枚数を増やすことにより、目付の大きい各トイレクリーナー及び各お尻ふき「1組」とのほぐれやすさを比較することが可能となる。

上記の考え方にに基づき試験条件を設定した。

さらにほぐれやすさ試験の観察結果として、「3. 2 試験片の分散状態の観察」に記載してあるように、試験片の崩壊の状態を(A)～(H)の8段階に分類した。各段階の例は写真1～8の通りである。

(A)はJIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」に基づく品質評価で適当と判断される状態を示す。

(B)～(D)はほぐれやすさ品質評価で不適当と判断されるが、水流によるシートの崩壊を製品設計に取り入れていると考えられる状態を示す。

(E)～(H)はほぐれやすさ品質評価で不適当であり、水流によるシートの崩壊を製品設計に取り入れてもいないと考えられる状態を示す。

表4の試験結果によると、C1トイレットペーパー

は、1枚投入では、ほぐれやすさ9秒、2枚重ねでも17秒と速やかに水流中で分散して、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の規格100秒以内を満たしていた。

試験片投入6枚（投入目付102g/m²）でほぐれやすさ90秒であった。投入7枚目（投入目付119g/m²）では、投入した紙片は粉々になり水流中を分散しているが、水中の繊維量が多いため回転子の回転数が500～520rpmの間で安定してしまい、測定時間330秒を経過しても回転子の回転数は540rpmに回復しなかった。

表4の試験結果を図示したものが、図7である。縦軸がほぐれやすさ測定時間（秒）を示し、横軸が投入した試料の目付（g/m²）を示している。この図で100秒以下のエリアで、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の規格を満たす。

黒丸のラインがC1トイレットペーパーのほぐれやすさであり、ほぐれることが確認できるトイレットペーパーの目付に対するほぐれやすさが分かる。

C1トイレットペーパーでは、投入6枚（投入目付102g/m²）までほぼ比例的な相関が認められる。このラインにより各トイレクリーナーの目付とほぐれやすさとの相関を比較することができる。

以上の結果から、ほぐれやすさ規格100秒以内を満たしている試料でも、通常のJIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の試験方法で測定できる目付は119g/m²未満と推定できる。

今回試験に供した製品の1枚当たりの目付は、最大のもので82.0 g/m²であるので、トイレットペーパーと同等のほぐれやすさであるならば、通常のJIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の試験方法で測定が可能ではある。

また1組で測定した場合でも、通常の試験方法で測定できる目付は119g/m²より大きい目付の試料は164g/m²であるので、その他の試料の1組当たりの目付は119g/m²より小さいことから、トイレットペーパーと同等のほぐれやすさであるならば、通常のJIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」の試験方法で測定が可能ではある。

「3. 1 市販製品の外観観察及び目付測定」では、各市販製品を構成しているシートを可能な限り分離して、面積、目付などの形状測定、重ね合わせ枚数、シートの製造方法などを分類した。

表1によると、パルプ紙で構成されているトイレクリーナー、トイレットペーパー及びティッシュペーパーは2～4枚のシートを重ね合わせていた。1枚当たりの目付は、トイレクリーナー5の82g/m²を除き、20～35g/m²程度であった。

湿式不織布で構成されているトイレクリーナー及びお尻ふきは、一枚当たりの目付が40～60g/m²と比較的大きく、一枚で構成されていた。

JIS P4501「トイレットペーパー」の試験方法によると、紙が複数枚重ねられているトイレットペーパーのほぐれやすさ試験では、重ねられているシートを1枚、1枚に引き離し、114×114mm角に裁断した試料のほぐれやすさを測定して、規定の時間内（100秒以内）でほぐれた場合に合格となる。

各市販トイレクリーナーをJIS P4501「トイレットペーパー」の試験方法の規定に当てはめると、2～4枚重ねられている薄いパルプシートそれぞれ1枚、1枚のほぐれやすさが、規定の時間内（100秒以内）であれば合格となる。

しかし、表2の結果が示すとおり、1枚投入で、規格ほぐれやすさ100秒以内を満たしている製品は、トイレクリーナー5及び7、お尻ふき14及び17のみである。

これらは全てパルプシートを重ね合わせた製品であった。

その他のパルプシートを重ね合わせた製品は、試験開始から330秒経過しても回転子の回転数が540回転に回復しなかった。特にトイレクリーナー1、3、4、8、9、10は分散の状態が(G)または(H)であり、水流による破壊をほとんど受け付けないものであった。

これはトイレに流してはいけないとされるティッシュペーパーの分散の状態(E)よりも悪い結果であり、各製造会社がどのようにしてこれらの製品をトイレに流しても良いと判断したのか分からない。

湿式不織布で構成されている各トイレクリーナー及び各お尻ふきは、全て規格ほぐれやすさ100秒以内を満たすことができなかった。

トイレクリーナー2及びお尻ふき20は、試験片は破壊され原型を留めていないが、繊維の一部がローブ状に縊り合わさり、これが水流の回転数回復を妨げて測定時間330秒を経過しても回転子の回転数は540rpmに回復しなかった。これはパルプ繊維より長いレーヨン繊維が水流により絡み合った

ためと推定される。しかし、これらの製品は水流によるシートの崩壊性を製品設計に取り入れているものと考えられる。

その他の湿式不織布で構成されている製品では、試験片の一部破損は認められるものの、大きな繊維の固まりが残ったり、原型を留めたシートが残ったりしていた。水流絞絡により繊維同士の絡まり合いが強すぎるものと考えられる。

これまで当センターで実施したほぐれやすさ試験で、ほぐれやすさ品質基準を満たした湿式不織布製品は皆無であり、消費者庁の基準に当てはめると、現存の湿式不織布製品のほとんどが流通することができなくなるものと考えられる。

6. 消費者庁の実施したほぐれやすさ試験について

消費者庁が、平成24年12月21日に『トイレクリーナーの表示に関する実態調査—』を公表した。この実態調査で行われた試験について、当センターでは聞き取りを行い、その方法を再現した。

この消費者庁が行ったほぐれやすさ試験は、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」に基づいているが、トイレットペーパーとトイレクリーナーの製品としての形態の差異から試験片の調湿方法・乾燥方法・採取方法において、独自の解釈の仕方が生じる。

それらも含めた試験方法を再度掲載する。

6.1 試験片の調製方法

①供試製品1組をそれぞれ包装材から取り出し、供試製品を構成している紙及び不織布シートを可能な限り分離した。

分離した紙及び不織布シートをそれぞれ40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥した後、JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で調湿した。

②または、供試製品1組をそれぞれ包装材から取り出し、それぞれ40℃の乾燥機内で恒量に達するまで穏やかに乾燥した後、供試製品を構成している紙及び不織布シートを可能な限り分離した。

分離した紙及び不織布シートをJIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で調湿した。

③上記①②の方法で分離ができない場合は、一体化した一枚の紙及び不織布シートとして試験に供した。

④上記の方法で分離・乾燥した紙及び不織布シートを114×114mm角の大きさに裁断した。

注) 便宜上、分離した紙及び不織布シートは、正位置の状態の上側から第一層、第二層、第三層及び第四層と称した。

注) カットエンボスなど予め紙及び不織布シートにダメージを与える加工が施されている場合は、その旨を報告した。

6. 2 ほぐれやすさ試験方法

ほぐれやすさ試験は、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」試験方法に基づき、300ml容ビーカーと直径35mm、厚さ12mmの円盤状回転子及び300mlの水を用いて、上記の方法で分離・乾燥・調湿・裁断した紙及び不織布シートについて、それぞれ試験片「1枚」で試験を行った。

繰り返し回数はそれぞれ5回である。

6. 3 品質基準

品質基準は、JIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」試験方法に基づき、ほぐれやすさ試験結果の平均値が、品質基準100秒以内でなくてはならない。

複数枚の紙及び不織布シートを重ね合わせた製品の場合、重ね合わされたそれぞれの紙及び不織布シート全てが、ほぐれやすさ品質基準100秒以内でなくてはならない。一枚でもほぐれやすさ試験結果が100秒を超える場合は、その製品は、ほぐれやすさ品質基準を満たしていないことになる。

また「6. 1 試験片の調製方法」に記載した方法で重ね合わせた紙及び不織布シートが引きはがせない場合は、一体化した一枚の紙及び不織布シートとして試験に供するが、この場合でも、ほぐれやすさ試験結果が100秒を超える場合は、その製品は、ほぐれやすさ品質基準を満たしていないことになる。

6. 4 実験道具及び試験環境

特に記載が無い場合、JIS規格で規定されている実験器具を使用した。

また各試験は、特に記載が無い場合、JIS P8111「紙、板紙及びパルプ—調湿及び試験のための標準状態」に規定された環境下で行った。

①乾燥機

通常の理化学実験用乾燥機を使用した。

②マグネチックスターラー

アズワン株式会社製 TPPマグネチックスターラー

③ビーカー

SIBATA製 300ml容ビーカー

④回転子

株式会社アイシス製テフロン回転子 両面十字型 直径35mm、厚さ12mm

7. おわりに

JIS P4501「トイレットペーパー」の規格はほぐれやすさだけではなく、坪量、破裂強さ、紙幅、巻の長さ、しん径及び巻取りの径が規定されている。これらによりトイレットペーパーの形状はどの製造企業でもほぼ同じ形状である。そのため試験片として製品の一部分を採取したとしても、その試験片は製品を代表する試料となり得る。

それに対し、各トイレクリーナー及び各お尻ふきの1組当たり面積、乾燥重量等は、各社毎に異なる。そのため同じ大きさの試験片を採取しても、もとの製品シートの高さ、重ね枚数が大きく違うので、それら試験片が各製品を代表する試料と考えることができるのか、また同じ大きさの試験片をそのまま比較して良いものなのか疑問が残る。

単純にJIS P4501「トイレットペーパー—ほぐれやすさ」試験の品質評価だけで、それぞれのトイレに流せる製品群を比較することは困難と考える。

そこで当センターでは、平成24年度からトイレに流せる製品群の評価システム（土佐方式）の開発に着手している。

表 1 市販製品の外觀観察及び目付測定結果

番号	区分	材質	製法	面積 (cm ²)	重ね枚数 (枚)	1組当たり 乾燥重量 (g)	1枚当たり 乾燥重量 (g)	1組当たり 目付 (g/m ²)	1枚当たり 目付 (g/m ²)
C1	トイレットペーパー	パルプ	パルプ紙	251	2	0.85	0.42	33.7	16.9
C2	ティッシュペーパー	パルプ	パルプ紙	467	2	1.47	0.73	31.5	15.8
1	トイレクlinerナール	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	4	3.09	0.77	77.2	19.3
2	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	360	1	1.56	1.56	43.3	43.3
3	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	4	3.15	0.79	78.9	19.7
4	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	3	2.34	0.78	58.4	19.5
5	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	374	2	6.13	3.07	164	82.0
6	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	3	2.82	0.94	70.4	23.5
7	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	760	2	3.52	1.76	46.3	23.2
8	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	2	2.43	1.21	60.7	30.4
9	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	744	4	5.53	1.38	74.3	18.6
10	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	2	2.12	1.06	53.0	26.5
11	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	2	2.34	1.17	58.5	29.2
12	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	400	3	3.33	1.11	83.1	27.7
13	乳幼児用お尻ふき	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	263	1	1.39	1.39	52.9	52.9
14	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	280	2	1.93	0.96	68.8	34.4
15	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	225	1	1.11	1.11	49.4	49.4
16	介護大人用お尻ふき	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	351	1	2.02	2.02	57.4	57.4
17	"	パルプ	エンボス・パルプ紙	760	2	4.97	2.48	65.4	32.7
18	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	440	1	2.17	2.17	49.4	49.4
19	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	330	1	1.35	1.35	41.0	41.0
20	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	342	1	1.46	1.46	42.6	42.6
21	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	280	1	1.36	1.36	48.5	48.5
22	"	パルプ・レーヨン	WJ処理・不織布	600	1	3.00	3.00	50.1	50.1

*但し、「C1トイレットペーパー」の1枚当たり面積は、ミシン目の間隔220mm、ロール幅114mmを1組として換算した。

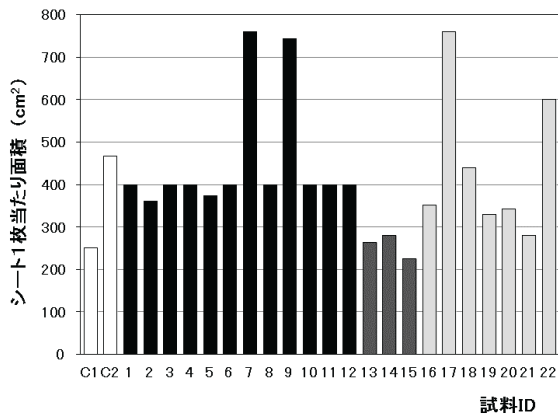


図1 シート1枚当たりの面積

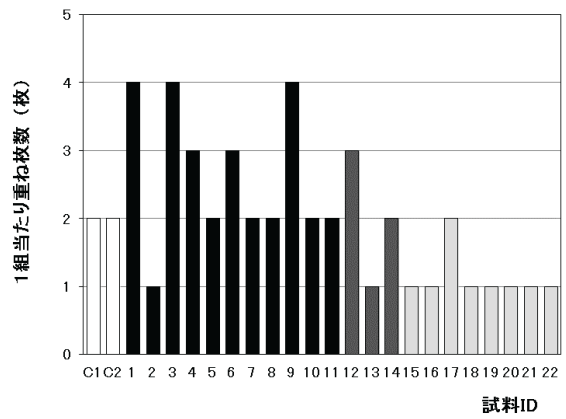


図2 シート1組当たりの重ね枚数

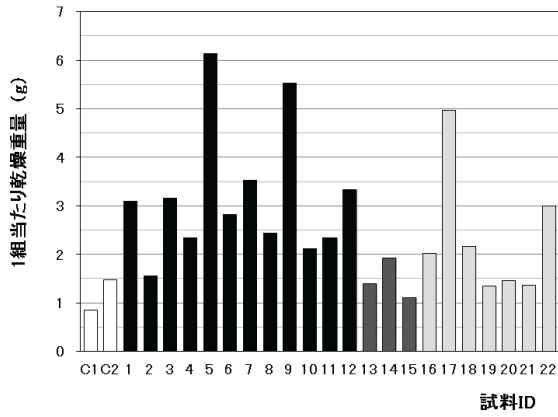


図3 シート1組当たりの乾燥重量

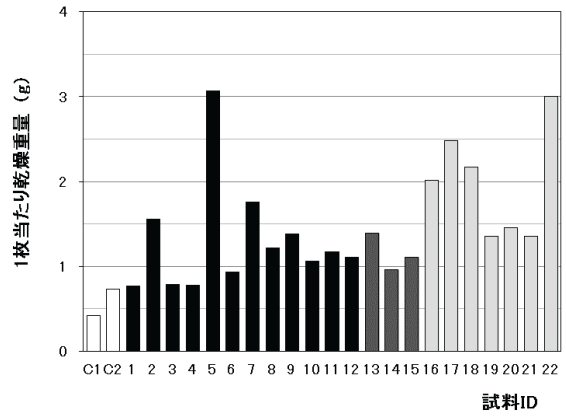


図4 シート1枚当たりの乾燥重量

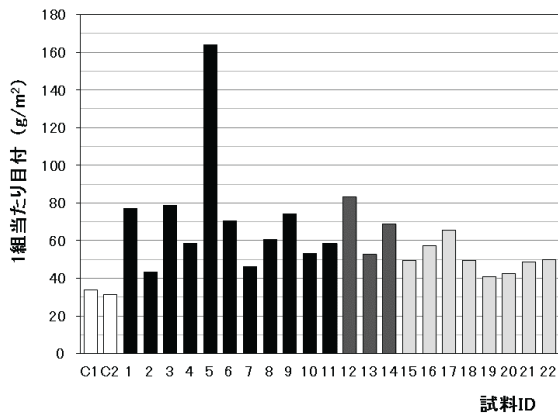


図5 シート1組当たりの目付

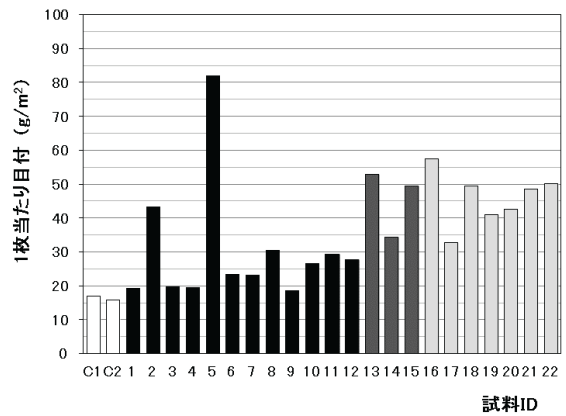


図6 シート1枚当たりの目付

表2 試験片「1枚」によるほぐれやすさ試験結果及び分散状態の観察結果

番号	区分	試験結果 1枚	分散の状態
C1	トレクーパー	9 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
C2	テジューパー	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
1	トレクーパー	300 秒以上	(G)試験片の破損を認めるが、ほぼ原形を留める。
2	〃	300 秒以上	(D)試験片の破損・分散を認めるが、繊維がロープ状になった塊が残る。
3	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
4	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
5	〃	93 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
6	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
7	〃	37 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
8	〃	300 秒以上	(C)試験片の破損を認めるが、ほぼ原形を留める。
9	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
10	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
11	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
12	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
13	乳物用お風呂	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
14	〃	29 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
15	〃	300 秒以上	(D)試験片の破損・分散を認めるが、繊維がロープ状になった塊が残る。
16	繊維用お風呂	300 秒以上	(F)試験片の一部破損・分散を認めるが、一部シートの原型を留めた繊維の塊が残る。
17	〃	25 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
18	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
19	〃	300 秒以上	(F)試験片の一部破損・分散を認めるが、一部シートの原型を留めた繊維の塊が残る。
20	〃	300 秒以上	(D)試験片の破損・分散を認めるが、繊維がロープ状になった塊が残る。
21	〃	300 秒以上	(F)試験片の一部破損・分散を認めるが、一部シートの原型を留めた繊維の塊が残る。
22	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。

表3 試験片「1組」によるほぐれやすさ試験結果及び分散状態の観察結果

番号	区分	試験結果 1組	分散の状態
C1	トレクーパー	17 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
C2	テジューパー	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
1	トレクーパー	300 秒以上	(G)試験片の破損を認めるが、ほぼ原形を留める。
3	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
4	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
5	〃	300 秒以上	(C)試験片が破損・分散するが、繊維量が多いため水流の回転数が回復しない。
6	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
7	〃	300 秒以上	(C)試験片が破損・分散するが、繊維量が多いため水流の回転数が回復しない。
8	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
9	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
10	〃	300 秒以上	(H)試験片の破損を認めない。原形を留める。
11	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
12	〃	300 秒以上	(E)試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。
14	乳物用お風呂	54 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)
17	繊維用お風呂	35 秒	(A)速やかに分散する。(100 秒以内)

表4 標品のほぐれやすさ試験結果

試料名	C1 トイレtpペーパー							
枚数(枚)	0	1	2	3	4	5	6	7
目付(g/m ²)	0	16.9	33.7	51.1	68.2	85.2	102	119
ほぐれやすさ 試験結果	0	9	17	24	29	41	90	600

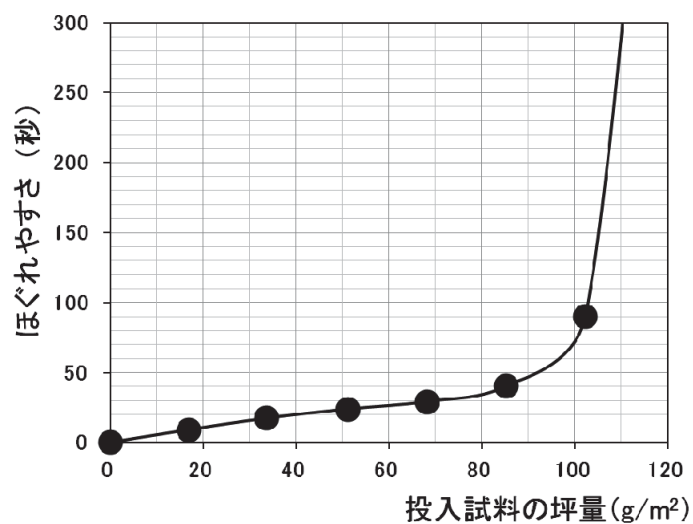


図7 標品のほぐれやすさ試験結果



写真1 (A) 速やかに分散する。(100秒以内)



写真2 (B) 分散する。(100秒を超える)



写真3 (C) 試験片が破損分散するが、繊維量が多いため水流の回転数が回復しない。

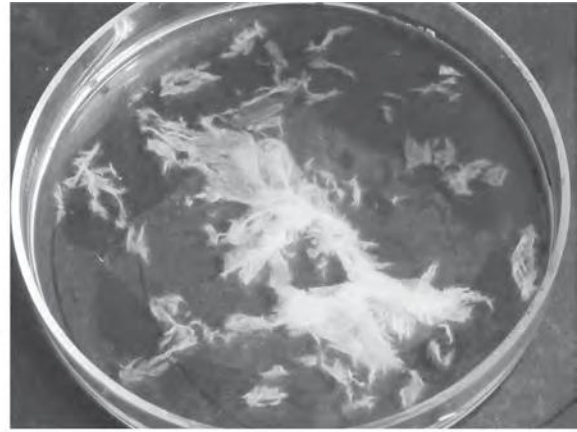


写真4 (D) 試験片の破損・分散を認めるが、繊維がロープ状になった塊が残る。



写真5 (E) 試験片の一部破損・分散を認めるが、繊維の塊が残る。



写真6 (F) 試験片の一部破損・分散を認めるが、一部シートの原型を留めた繊維の塊が残る。

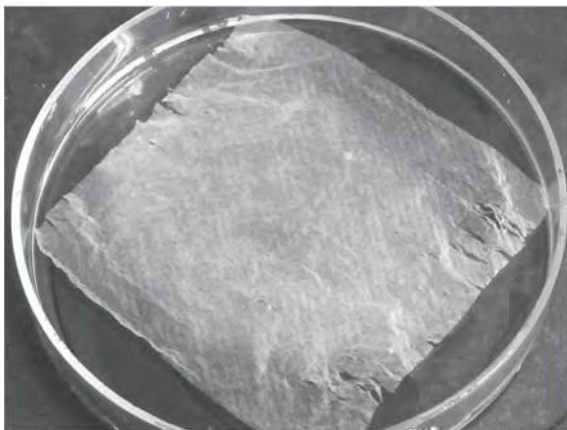


写真7 (G) 試験片の破損を認めるが、ほぼ原形を留める。

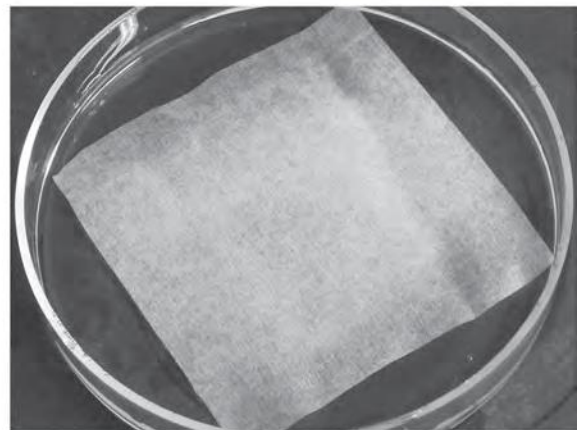


写真8 (H) 試験片の破損を認めない。原形を留める。

文化財補修用竹紙製造法の確立

有吉正明

Preparation of Bamboo Paper Suitable for Conservation

Masaaki ARIYOSHI

1. 緒言

竹繊維からなる紙「竹紙」を基底材料とした掛け軸、襖絵などの絵画や書籍等は日本に多く存在している。これらの紙文化財は時間の経過とともにさまざまな傷みが生じてくるため、紙文化財を修理する専門の修理所で適切な処置をされて後世に引き継がれている。文化財修理所で竹紙を基底材料とした紙文化財を修理する場合、同じ材料である竹紙を補修用紙として用いるのが一般的であるが、竹紙は伝統的に中国が産地であり、日本では作られてこなかった。そのため、昔から補修用紙として中国製の竹紙が用いられるのが一般的である。しかし近年、中国産の竹紙は原料や製造方法が不明瞭な場合が多い。

製造方法が不明な紙を補修用紙として使用することは、仮に紙の製造過程で保存性に悪影響を与えるような処理がなされていた場合、補修紙が劣化することで本紙に悪影響を及ぼす恐れがある。そのため、補修用紙として使用する紙の製造履歴を把握しておくことは重要である。しかし、現在の中国産竹紙の製造履歴を把握することは困難であり、そのため国産の補修用竹紙の製造法を確立することを目的として研究を行った。

2. 竹紙の伝統的製法について

竹紙は中国で伝統的に製造されてきた紙である。起源については諸説あるが、北宋時代には印刷技術の発展に伴い竹紙がよく使われるようになった。その頃の竹紙は黄色で脆い紙であったが、その後、製造技術が進み明時代後期には日常の書写、印刷に適した白い竹紙を製造することができるようになったと言われている。明時代後期、宋応星によって著された「天工開物」は竹紙の製造法が詳しく記録された最も古い文献であり、原料として当年生の若竹を用いること、水に長期間漬けて自然

発酵させること、アルカリによる蒸煮等の工程が記録されている。

当センターでは以前に「天工開物」に記録された製造法を参考にして竹紙の製造を行った¹⁾。その結果、ほぼ白色の地合の良い竹紙を製造することができたが、紙質は硬めであった。硬い紙は湿度に対する伸縮が大きいいため補修紙として用いた場合、本紙に悪影響を及ぼす可能性がある。また、原料処理については作業性が悪く、特に繊維を単繊維に離解するための打解工程に非常に時間を要した。試作では原料が少量だったため何とか処理することができたが、量が増えた場合は処理するのが非常に大変になることが予想され改善が必要に思えた。竹紙の製造にあたっては、使用する竹の種類や採取した竹を加工する際の切断サイズや節の除去の有無、緑色の外皮の除去のタイミング、さらに自然発酵させる際の水漬け、石灰漬けの有無、煮熟方法、煮熟後の自然発酵の方法などさまざまな要素があり、これらは紙質や見た目に影響する。そこで、伝統的な製法を踏まえた上で各種条件にて試作を行った。

3. 試作方法の概要および試作紙の評価方法について

原料は当年生の竹を使用した。2010年、2011年、2012年にそれぞれ竹を採取し試作に用いた。採取した竹は各種条件にて原料処理を行い、手漉き和紙を製造する方法でシート化した。シートの乾燥は銀杏の干板に貼り付けて室内で乾燥した。試作した竹紙は坪量、厚さ、密度、引張強さ、クレム吸水度の物性試験のほか、pH、カナダ標準ろ水度を測定した。さらに、繊維長分布測定装置（ローレンツェン&ベットレー(株)製ファイバーテスター）による測定を行い、長さ加重平均繊維長、繊維幅、0.2mm以下微細繊維量、繊維粗度を調べた。

繊維粗度は通常は繊維の乾燥重量の値を用いて算出するが、今回は簡易的に測定するため、温度23℃、相対湿度50%の環境で4時間以上おいたあとの重量の値を用いて算出した値を繊維粗度とした。中国産の竹紙についても同様の試験を実施、比較することにより試作した竹紙の評価を行った。

4. 試作方法

4. 1 2010年試作方法

以前「天工開物」を参考にして行った試作では竹を打解により単繊維化するのに非常に労力を要したため、竹の採取時期をその時よりも早め、柔らかい部分と硬い部分に分けて紙を試作し違いを見ることにした。竹は孟宗竹を用い、高さ2～6mの竹を中心に採取した（6m以上の竹も採取した）。竹は枝葉が出ておらず茶色の皮をかぶっていた。伐採した竹を柔らかい部分、硬い部分に分け、さらにそれぞれを皮あり、皮除去に分けて試作を行った。また、No. 2, 4については2回目の煮熟を行う場合と行わない場合に分けて試作した。それぞれの試作工程を表1にまとめた。

4. 2 2011年試作方法

竹紙の伝統的な製造方法に関する文献（眞室幸

教著「清国製紙業地視察録」²⁾、巖如焜著「三省辺防備覧」³⁾、宋応星著「天工開物」⁴⁾、陳剛著「連史紙の伝統製造法とその復元」⁵⁾）に記載された製法を参考にした試作を行った。それぞれの文献によると伝統法では竹を自然発酵させた後アルカリ液により長期間の蒸煮を行うが、長時間の蒸煮は作業性が悪いため、数時間のアルカリ煮熟に置き換えた。また、竹の種類については記載がある場合とない場合があり、また記載された中には日本では入手困難な竹もあった。今後竹紙を製造することを考慮して、今回はいずれの試作も日本で入手しやすい孟宗竹を用いた。採取した竹と加工の様子を写真1, 2に示した。また、それぞれの試作工程を表2にまとめた。

4. 3 2012年試作方法

作業効率の向上について検討を行うため、自然発酵による方法を基準としつつ、伝統的製法とは異なる方法で試作した。また、流水による自然発酵についての検討を行った。5月と6月に竹を伐採しそれぞれの原料を用いた場合の違いを比較した。それぞれの試作工程を表3にまとめた。

表1 2010年試作工程表

		No. 1	No. 2-1	No. 2-2	No. 3	No. 4-1	No. 4-2	No. 4-3
竹の使用部分		柔	硬		柔	硬		
工 程	①緑皮の除去	—			除去			
	②自然発酵	水漬け						
	③取出し・洗浄	○						
	④石灰液漬け	—	○	—				
	⑤アルカリ煮熟	消石灰						
	⑥洗浄	○						
	⑦アルカリ煮熟	—	—	木灰+ 藁灰	—	—	木灰	木灰+ 藁灰
	⑧洗浄	○						
	⑨打解	○						
	⑩抄紙・乾燥	○						

写真1 採取した竹（2011年）



写真2 竹の加工の様子（2011年）



表2 2011年試作工程表

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
伐採後の処理	緑皮の処理	—	—	—	—
	節の処理	—	—	—	—
	切断後の形状	短冊状	1/4分割	1/4分割	1/4, 1/8分割
	竹の使用部分	硬	硬+柔	硬+柔	硬
工程	①自然発酵	石灰液に5ヶ月間浸漬後取り出し、青皮を除去。さらに2週間石灰液に浸漬	水に2週間浸漬後、石灰液に2週間浸漬	水に5ヶ月間浸漬	水2ヶ月間浸漬後、青皮を除去。さらに石灰液に2週間浸漬
	②アルカリ煮熟	消石灰	消石灰煮熟後、洗浄し青皮を除去。さらに木灰液に10日間浸漬	消石灰煮熟後、洗浄し青皮を除去	消石灰
	③洗浄・水漬け	○			
	④自然発酵	—		○	—
	⑤打解	○			
	⑥抄紙・乾燥	○			
	参考文献	清国製紙業地視察録	三省辺防備覧	天工開物	連史紙の伝統製造法とその復元

表3 2012年試作工程表

		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
伐採後の処理	緑皮の処理	除去			
	節の処理	除去			
	切断後の形状	短冊状			
	採取月	5月			6月
工程	①自然発酵	水漬け			
	②アルカリ煮熟	消石灰			
	③打解	—	○	—	○
	④洗浄	○			
	⑤自然発酵	○		流水	
	⑥打解	○			
	⑦抄紙・乾燥	○			

5. 結果と考察

5. 1 2010年試作について

水漬けによる自然発酵後、柔らかい竹はそうめん状にばらばらになっていた。また、硬い竹はそうめん状にばらばらになっている部分となっていない部分があった。原料の色は薄い赤茶色であった。柔らかい部分は発酵後、繊維同士が絡まり、ごみや不純物を取りにくくなる。また、柔らかい部分を使用すると紙が硬くなりやすい（パリパリな感じ）が、その割に硬い結束繊維も多く、打解時間の短縮にならなかった。そのため、柔らかすぎる竹は原料に向かないと思われる。硬い部分は発酵後、繊維同士が絡まる事もなく、ごみや不純物を容易に取り除くことができた。また、石灰煮熟の後、木灰液などで2回目の煮熟を行うと白さが増し、色は赤みのある色から黄みのある色に変化した。さらに、水漬けの後に石灰液に漬けると、水漬けのみの場合に比べて白さが増し、結束繊維も少なくなった。

試作した竹紙について各種試験を行った結果を表4にまとめた。No. 1, 3は硬いパリパリな感じの紙になり、補修用紙としては不適であるため、No. 2, 4について試験を行った。また、中国産の竹紙についても同様の試験を行い表5にまとめ比較を行った。

その結果、2010年に試作した竹紙はいずれも中国産の竹紙に比べて繊維が短めで繊維幅も狭かった。繊維粗度については大きな違いが見られた。繊維粗度は数値が大きいほど繊維が剛直で紙にした場合柔らかくなる傾向がある。ろ水度についても中国産の竹紙に比べてかなり低く0.2mm以下の微細繊維の量も多かった。試作した紙は中国産の紙に比べると硬く竹繊維が十分に成長していないことが影響していると考えられる。

5. 2 2011年試作について

眞室幸教著「清国製紙業地視察録」を参考にしたNo. 1は石灰液に漬けて自然発酵させた後、竹を取り出すと、ほとんどはそうめん状にばらけていたが、底の石灰が溜まっていた部分に漬かっていた竹は内側の膜が腐っていなかった。石灰煮熟後も硬い部分が残っており、できた紙は黄色で結束繊維が残った。巖如焜著「三省辺防備覧」を参考にしたNo. 2は石灰による煮熟後、木灰液に漬けることにより白さが増し、できた紙は非常に白い紙

になったが、結束繊維は多かった。「天工開物」を参考にしたNo. 3は「天工開物」の記録によると、「竹を水に数カ月漬けた後、外皮を除く」とある。しかし、実際に作業すると竹が腐って強い悪臭を放っている状態での洗浄や外皮の除去は作業環境が悪く、作業自体も効率的でなかった。そこで、外皮を除かずにアルカリ液による煮熟を行い、その後アルカリの洗浄を行いながら外皮の除去を行った。アルカリ煮熟後は、悪臭はほとんどなくなるため、作業しやすく、外皮も問題なく取り除く事ができた。また、石灰による煮熟後は、打解工程で単繊維化するのが難しいと思われる硬い部分が多く残っていた。そのため、自然発酵を行うことで結束部分が少なくなった。試作した紙の色は淡黄色であった。また、陳剛著「連史紙の伝統製造法とその復元」を参考にしたNo. 4は淡黄色の紙となった。試作した竹紙について各種試験を行った結果を表6にまとめた。

2010年の試作に比べて竹の伐採時期を遅らせたが、中国産竹紙に比べると紙の密度は高く繊維長は短く繊維粗度は低かった。また、ろ水度も低く0.2mm以下の微細繊維量も多かった。

5. 3 2012年試作について

2011年の試作に比べ竹の伐採時期を遅らせた。アルカリ煮熟後自然発酵を行うことで結束繊維が少なくなった。流水による自然発酵は竹の発酵が十分に進む前に黒かびや藻が繁殖してしまうため不適であった。また、アルカリ煮熟後原料を粗くたたいて砕いたほうが、後の自然発酵の進行が早くなる傾向が見られた。試作した竹紙について各種試験を行った結果を表7にまとめた。自然発酵の前に粗くたたいたNo. 2とそのままの状態での自然発酵させたNo. 1を比較したところ、No. 2はNo. 1に比べ密度は大きく裂断長は高くクレム吸水度は低かった。二つの紙の繊維をC染色液で染色し顕微鏡観察したところ、竹紙に特徴的な俵状の細胞が多く含まれていた。俵状の非繊維細胞は密度を高め引張強度強くする働きがある。俵状の細胞は竹の内側の膜の部分や竹の繊維が含まれる維管束鞘の周りに存在しているため、煮熟後粗くたたくことにより俵状の細胞が抜けたことが影響していると思われる。また、6月に伐採した竹を原料として試作したNo. 4は、5月に伐採した竹を原料として試作したNo. 1~3に比べ繊維長や繊維幅、繊維粗

度は大きかった。さらに、中国製の竹紙と物性値の比較を行った。2011年、2012年に試作した竹紙と中国製竹紙の密度とろ水度の関係および密度と繊維粗度の関係をそれぞれ図1, 2に示した。2012年に試作した竹紙は、2011年に試作した竹紙に比べて中国製竹紙の特性に近づいている事が分かる。

さらに、No. 1、2、4と中国産の竹紙「白蓮」について、ISO-5630-5に基づいて加速劣化試験を行った。試験結果を表8に示す。ISO-5630-5では所定量の試料を規定のチューブに入れ密閉した後、100℃のオーブンに120時間（5日）置いて加速劣化させた後取り出し、加速劣化前後の試料の耐折試験および引裂試験を行う。加速劣化前後の試験結果を比較し、加速劣化前の試験結果に対する加速劣化後の試験結果をパーセントで表した値「保持率」を安定性の基準としており、保持率が耐折試験において50%以上、かつ引裂試験において85%以上の場合、その試料は安定と判定される。耐折試験はJIS P 8115の試験方法に準じて試験荷

重150gで試験を行った。また、引裂試験はJIS P 8116に基づいて行い、No. 1、2、4については重ね枚数2枚、白蓮については重ね枚数4枚で試験を実施した。また、その他の評価試験として、加速劣化前後の紙の色変化（色差）をJIS P 8150に準じて測定した。No. 1、2、4については20枚、白蓮については40枚の試験片を用い、2回測定した平均を試験結果とした。

その結果、耐折試験についてはいずれの試料も基準値を超えており特にNo. 2、4は加速劣化前後での変化がほとんどなかった。一方、引裂試験についてはNo. 4のみが基準値を超えておりその他は基準値以下であった。そのため、No. 4については安定である基準を満たしていたが、それ以外は満たしていなかった。しかし、No. 1、2については、耐折、引裂いずれの試験も中国産の白蓮の試験結果を上回っていた。また、色差試験の結果、No. 1、2の色変化が最も小さく、色変化が最も大きかったのは白蓮であった。

表4 2010年試作竹紙の各種試験結果

	pH	ろ水度 (CSF)	長さ加重平均 繊維長(mm)	繊維幅 (μ m)	0.2mm以下 微細繊維(%)	繊維粗度 (μ g/m)
No. 2-1	7.4	395	0.90	13.9	15.7	43.0
No. 2-2	6.3	420	0.95	13.3	13.7	42.5
No. 4-1	7.3	-	1.02	14.2	11.4	44.8
No. 4-2	7.8	-	-	-	-	-
No. 4-3	7.6	-	1.09	14.0	10.8	46.1

表5 中国製竹紙の各種試験結果

	密度 (g/cm^3)	pH	ろ水度 (CSF)	長さ加重平均 繊維長(mm)	繊維幅 (μ m)	0.2mm以下 微細繊維(%)	繊維粗度 (μ g/m)
白蓮	0.41	7.9	604	1.21	15.6	8.4	78.2
毛辺	0.35	5.7	629	1.27	17.2	6.4	85.3
竹紙（梁平県産）	0.23	6.8	704	1.32	18.4	3.6	100
竹紙（寧波産）茶	0.24	6.8	685	1.35	18.1	4.7	89.2
竹紙（寧波産）白	0.39	-	-	1.11	16.3	8.0	88.1

表6 2011年試作竹紙の各種試験結果

	密度 (g/cm ³)	pH	ろ水度 (CSF)	長さ加重平均 繊維長(mm)	繊維幅 (μm)	0.2mm以下 微細繊維(%)	繊維粗度 (μg/m)
No. 1	0.53	-	475	0.91	13.9	13.6	52.6
No. 2	0.47	6.8	395	0.98	13.3	13.1	40.9
No. 3	0.48	6.6	490	0.94	13.4	13.3	41.2
No. 4	0.39	6.7	530	1.01	14.1	11.2	50.5

表7 2012年試作竹紙の各種試験結果

	密度 (g/cm ³)	pH	ろ水度 (CSF)	長さ加重平均 繊維長(mm)	繊維幅 (μm)	0.2mm以下 微細繊維(%)	繊維粗度 (μg/m)
No. 1	0.33	6.6	695	1.47	16.2	6.2	86.7
No. 2	0.28	6.5	708	1.45	16.4	5.5	87.0
No. 3	0.34	6.3	687	1.43	16.4	6.4	88.4
No. 4	0.24	6.5	737	1.61	17.8	3.1	120

表7のつづき

	裂断長 (タテ+ヨコ) (km)	クレム吸水度 (タテ+ヨコ) (mm/5分)
No. 1	8.2	134
No. 2	6.5	169
No. 3	10.6	139
No. 4	4.6	42

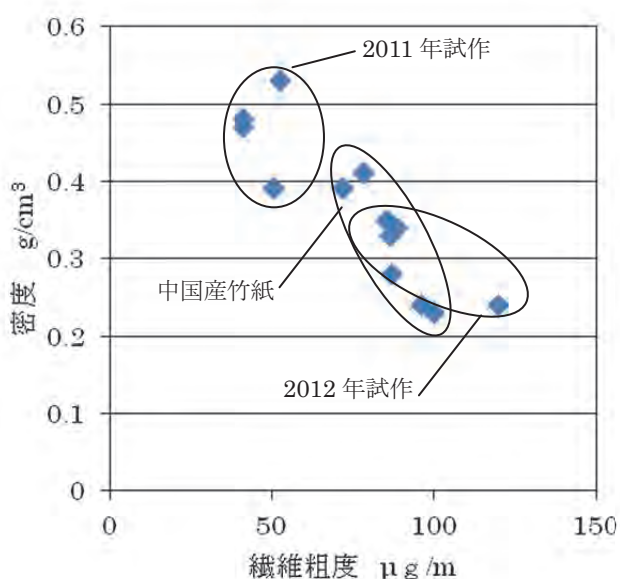


図1 試作紙及び中国産竹紙の密度と繊維粗度の関係

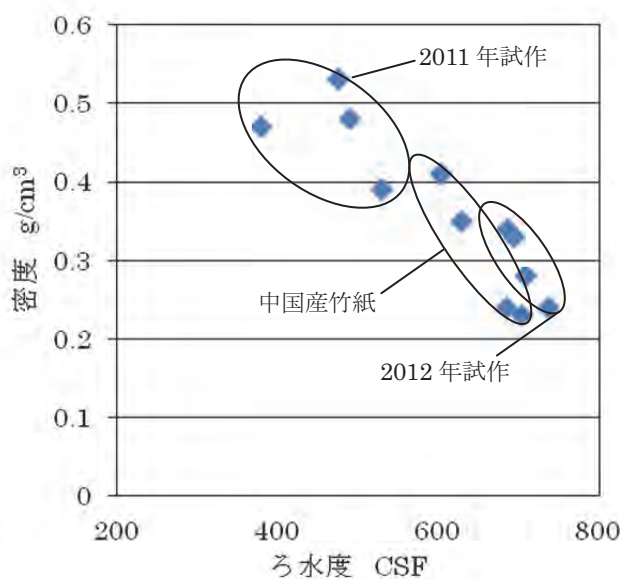


図2 試作紙及び中国産竹紙の密度とろ水度の関係

表 8 2012年試作竹紙と中国産竹紙「白蓮」の加速劣化試験結果

	耐折試験 保持率 (%)	引裂試験 保持率 (%)	色差 △E
No. 1	67	71	2.1
No. 2	101	74	2.2
No. 4	110	87	3.2
白蓮	61	65	5.4

6. まとめ

各種条件にて竹紙の試作及び分析を行い、中国製の竹紙と比較することにより評価を行った。原料となる竹は文献によるとハッキョウチクやジチクなど中国でしか入手できない竹が用いられている場合もあった。中国には約1,000種類もの竹がありその中で特に紙にするのに向いているものが用いられたと想像される。また、文献には詳細までは記載されておらず、気候も異なるため文献どおり再現することは難しい。そのため、文献の方法を参考にして、作業性や今後継続的に生産することを考慮した試作を行い、試作紙の保存性について評価試験を行った。今回試作した竹紙のうち中国産竹紙に近い特性をもつ2012年に試作した3種類の竹紙と中国産の白蓮について、ISO-5630-5に準じて加速劣化試験を行い、紙の保存性について評価を行った結果、2012年試作のNo. 4は安定

性の基準を満たしていたが、No. 1、2、中国産の白蓮については引裂試験の結果が基準値以下であり、安定性の基準は満たしていなかった。しかし、No. 1、2は、耐折、引裂いずれの試験も中国産の白蓮の試験結果を上回っており、また、加速劣化前後の色変化も小さいことが分かった。

引用文献

- 1) 有吉正明、佐味義之：高知県立紙産業技術センター報告、第12号(2007)76-81
- 2) 眞室幸教：清国製紙業地視察録、支那製紙業、63-93
- 3) 藩吉星著、佐藤武敏訳：中国製紙技術史、平凡社、216-218
- 4) 藩吉星著、佐藤武敏訳：中国製紙技術史、平凡社、212-214
- 5) 陳剛：和紙文化研究、第18号(2010)62-71

大量紡糸エレクトロスピンニングの実用化に向けて

殿山真央 澤村淳二 田村愛理 滝口宏人 森澤純 鈴木慎司

Effect of Spinning Conditions to Electrospinning Mass Production System

Mao TONUYAMA Kiyotsugu SAWAMURA Eri TAMURA

Hiroto TAKIGUCHI Jun MORISAWA Shinji SUZUKI

1. はじめに

エレクトロスピンニング装置が、医療分野や電池のセパレーター、フィルターなど様々な分野で注目を集め数年が経つが、熔融紡糸メルトブロー装置とは異なり、ほとんど実用化されていない。この要因として、ナノファイバー紡糸制御の困難さが挙げられる。ナノファイバーは、紡糸する環境（パラメーター）から非常に影響を受けやすく、また、パラメーターの種類も多いことから、安定的な生産に向け様々なノウハウが必要になる。そこで、

当センターでは、装置の特性を検討するのに適したポリビニルアルコール（PVA）を用いて、長時間紡糸したときの環境がナノファイバーの状態にどのような影響をあたえるかを検討した。

2. 実験操作

2. 1 試料

原料には、PVA（クラレ株式会社製、ポバール）を用いた。試料の詳細を表1に示す。

表1 A brand and detail of PVA

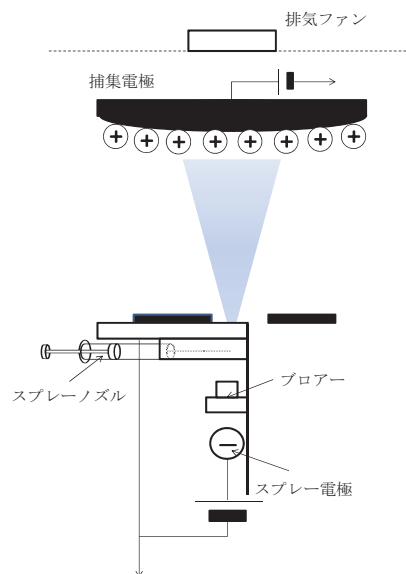
分類	銘柄	重合度	揮発分 %	酢酸ナトリウム %	けん化度 mol%	純分 %
完全けん化	PVA-110	Mw~1000	5.00以下	1.5以下	98.00~99.00	94.00以上
	PVA-120	Mw~2000	5.00以下	1.0以下	98.00~99.00	94.00以上
部分けん化	PVA-210	Mw~2000	5.00以下	1.0以下	87.00~89.00	94.00以上
	PVA-220	Mw~4000	5.00以下	1.0以下	87.00~89.00	94.00以上

2. 2 ノズル方式紡糸法

エレクトロスピンニング装置は、EDSナノファイバー大量生産装置（カトーテック株式会社製）を使用した。方式としては、ノズル方式（ノズル本数：8本、針：G21）で、上下の電極の間（1.5m）を下から上へ紡糸する。印加電圧は、従来のようにノズルに直接かけるのではなく、上下間の電極の間にノズルを挟み込み、ポリマー溶液に直接電圧をかける仕様である。

2. 3 繊維径の計測

ナノファイバーの繊維径は、走査型電子顕微鏡を用いてランダムに計20本を測定し、その平均値とした。



2. 4 温度及び湿度の計測

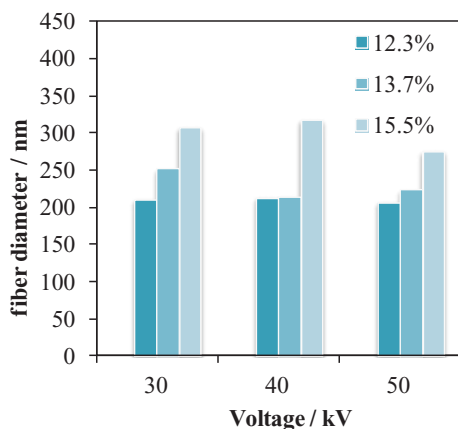
温度及び湿度は、ナノファイバーの紡糸部（下部）と補修部（上部）にセンサー（Thermo Recorder株式会社ティアンドデイ製）を取り付け、15秒間隔で一定時間計測した。また、基材には、ティッシュ用原紙（幅：500mm、目付：31.5g/m²）を用いた。

3. 結果及び考察

3. 1 印加電圧が及ぼす繊維径への影響

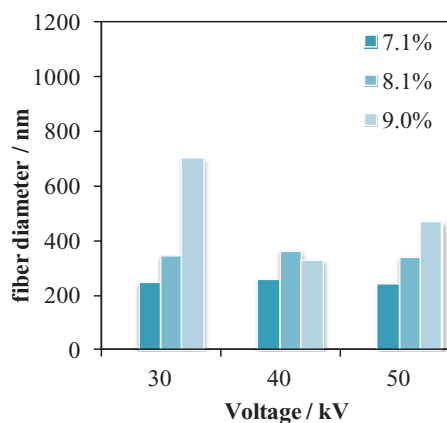
印加電圧を30kV、40kV、50kVにしたときの、けん化度、重合度の異なるPVAの繊維径への影響について検討した。ポリマーの粘度は、各ポリマーで50～100mPa・s、220～280mPa・s、350～410mPa・s、700～880mPa・sの4種類を調製し、紡糸した。

まず、PVA-110及びPVA-120、PVA-220の場合は、50～100 mPa・sのとき、ナノファイバーを紡糸できなかった。印加電圧と異なる粘度を有するポリマーの繊維径との関係について検討した結果を図1～4に示す。電圧を30kVにして紡糸した方が、粘度による繊維径への影響は、明確に見られた。粘度が高くなるにつれて繊維径が大きくなる傾向が見られた。一方、印加電圧を40、50kVにした場合は、ポリマーの種類にもよるが、繊維径への粘度の影響が小さくなり、30kVのときと比較して繊維径が小さくなる傾向があることが分かった。この結果は、これまで報告されている文献の結果と一致している。



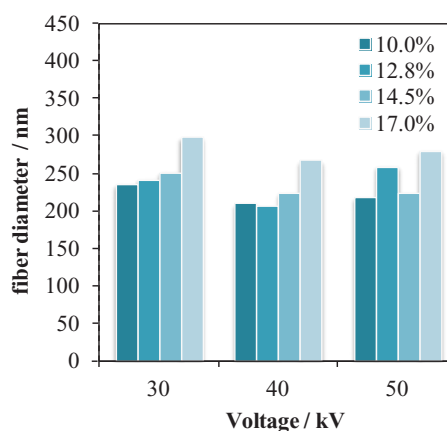
(a) PVA-110

図1 Fiber diameter dependence of applied voltage



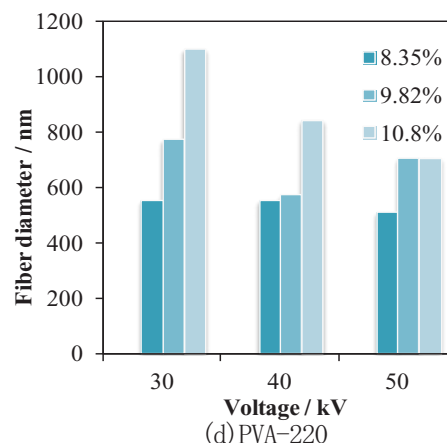
(b) PVA-120

図2 Fiber diameter dependence of applied voltage



(c) PVA-210

図3 Fiber diameter dependence of applied voltage



(d) PVA-220

図4 Fiber diameter dependence of applied voltage

3. 2 長時間紡糸した際の環境変化

温度を24℃、湿度を34～38%RHに保った状態で、PVA-210を3時間紡糸した際の目付量の変化について検討した。紡糸する室内の温度及び湿度は、一定に保ち、サクシオンには冷却トラップをかけ、乾燥

させた空気を室内に戻すようにした。湿度に関しては、3時間で約2%低下したが、温度・湿度ともに大きな変化は見られなかった。しかし、1時間を経過した辺から、ノズル先端に液だまりができることにより、均一なファイバーの紡糸が困難になった。ノズル先端の液だまり解消は長時間紡糸には必要不可欠である。そこで、現時点ではほぼ安定して紡糸可能な最初の1時間のみで、印加電圧と目付の増減について比較した。条件は以下のとおりである。

温度：24℃ (± 1℃)

湿度：34～38%RH

ポリマー粘度：140mPa・s

設定目付：0.92g/m²

基材：ティッシュ用原紙(目付誤差範囲：0.17g/m²)

目付のばらつきが大きい最初と最後の10分を除いた範囲での目付量の増減を比較した結果、電圧を30kV印加した場合は、平均目付が1.17g/m² (偏差：0.25g/m²) であるのに対し、印加電圧を40kVにした場合の平均目付は、0.80g/m² (偏差：0.21g/m²、捕集効率：87%) であった。また、どちらも、最大目付と最小目付とのばらつきが30～40%見られた。さらに、印加電圧が30kVの方は、平均目付量が設定目付量を超えた。これは、30kVと40kVの湿度の違いを比較すると、ナノファイバーと同時に液滴も多く発生していることが原因と考えられる。この結果より、印加電圧が30kVでは、電圧が低く、ポリマー溶液の表面張力に対しクーロン反発が小さいことが考えられる。

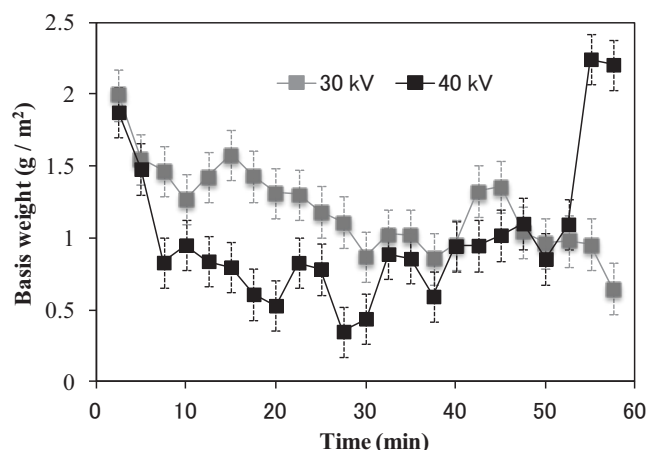


図5 Basis weight change over time in different applied voltage

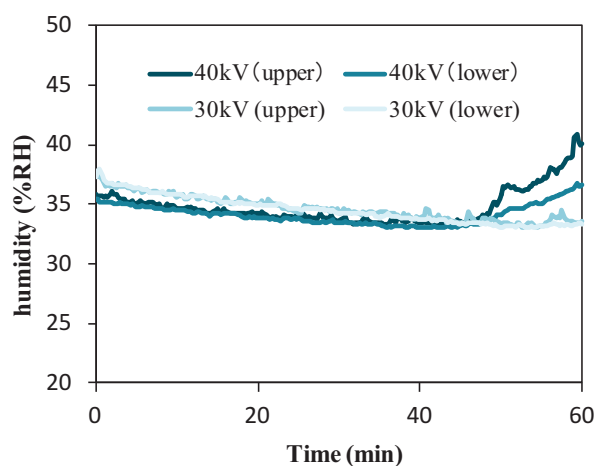


図6 Relative humidity change over time in different applied voltage

明治・大正時代における和紙の統計調査

近森啓一 金子真由美 関 正純

The study of Washi(Japanese paper) production figure in 1874-1923

Keiichi CHIKAMORI Mayumi KANEKO Masazumi SEKI

古い統計資料の原本を手軽に見ることは困難である。しかし、近年のインターネットの普及に伴い、いつでもどこでも誰もが容易に閲覧できる資料が出てきた。1884（明治17）年から1923（大正12）年における農商務省統計表¹⁾はインターネット上に公表されており、紙の統計を閲覧できる。今までは統計表を引用した文献を見ることで部分的に統計表を知ることしか出来なかった。この機会に紙の統計をまとめてみた。

その結果、和紙という言葉が最初に農商務省統計表に登場するのは1894（明治27）年の統計であること、西洋紙の価額が和紙の価額を上回ったのは1913（大正2）年の統計であることなどを確認した。

Abstract

It is usually valuable statistics will be be limited viewing of the original. However, with the spread of the Internet in recent years, statistics that anyone can be viewed anywhere at any time came out. The Department of Agriculture and Commerce statistics table in 1923-1884 has been published on the Internet. Until now, we could know the part of statistics by reading the quotes of literatures. I decided to try to summarize the paper part of the statistics.

It was confirmed as a result, the first timing of appearance of Washi(Japanese paper) in the statistics is in 1894, the first timing of production value of Western paper was higher than the production value of Japanese paper was in 1913 and all that.

Keywords : Washi(Japanese paper), statistic, production figure

1. はじめに

古い統計資料の原本を手軽に見ることは困難である。しかし、近年のインターネットの普及に伴い、いつでもどこでも誰もが容易に閲覧できる資料が出てきた。1884（明治17）年から1923（大正12）年における農商務省統計表はインターネット上に公表されており、紙の統計を閲覧できる。今までは、統計表を引用した文献を見ることで統計表を部分的に知ることしか出来なかった。この機会に紙の統計をまとめてみた。

2. 利用した資料及び取り扱い

2. 1 利用した資料

①「明治7年 府県物産表」の分析²⁾（以下、1874（明治7）年統計と表す）

②農商務省 農商務統計表 第1次、第2次、第4次、第5次、第7次から第9次、第11次から第40次¹⁾（以下、第1次を1884（明治17）年統計、第2次を1885（明治18）年統計、…、第40次を1923（大正12）年統計と表す）

農商務省統計表は紙の統計が取られた資料を使用した。

2. 2 資料の取り扱い

①表1（表1から4-8までは巻末にまとめた）に原本から読み取れない部分及び集計が一致しない部分への対応を示した。

②1884（明治17）年統計に記載されている府県数は16である。1885（明治18）年統計に記載されて

いる府県数は17である。 当時は3府41県であったため、1884（明治17）年統計及び1885（明治18）年統計は全国の統計ではない。

③沖縄が記載されていなかった年は1887（明治20）年、1892（明治25）年、1894（明治27）年、1896（明治29）年、1900（明治33）年であった。

④北海道の名称の記載はあるものの、集計値が記載されていない年は1894（明治27）年及び1895（明治28）年であった。

⑤1922（大正11）年統計において、神奈川には前年度の値を参考として記していた。1922（大正12）年の関東大震災により集計出来なかった可能性がある。

⑥府県数については1888（明治21）年12月3日に香川県が分立して府県数が47と現在と同じとなる。但し、1887（明治20）年統計には香川県が掲載されていた。分立以後に集計された可能性がある。また、神奈川の北多摩郡、南多摩郡、西多摩郡は1903（明治26）年4月1日に東京へ移管された。

⑦集計の数量や金額については様々に表記されているが、数量及び価額と統一して表した。価額が生産額なのか出荷額なのかについては、統計表に示されていないかった。

⑧集計は年度で行われたと考えるが、表記に従い年と表現した。

⑨印刷局の生産が統計に含まれるのは1898（明治31）年以降であった。

3. 考察

3. 1 和紙という言葉の出現

表2に1892年までの統計に記載された紙の分類の変化を示す。1874（明治7）年に、わが国で初めて有恒社が洋式製紙工場を稼動する³⁾が、1874（明治7）年統計の区分は紙類だけである。

1884（明治17）年統計には紙類の一区分として西洋紙の名称が用いられている。16府県の統計ではあるが、西洋紙の数量は全体の約0.27%を占め

る。翌年の1885（明治18）年統計では、西洋紙以外を日本紙と括っている。こちらも17府県の統計ではあるが、西洋紙の価額は全体の約0.15%を占める。1887（明治20）年統計では西洋紙の価額は全体の約8.2%を占めるが、日本紙との括りは無い。

1892（明治25）年統計に初めて和紙の名称が用いられ、和紙及び西洋紙はそれぞれ独立した項目として集計される。この年の紙全体の価額に対する西洋紙の価額の占める割合は約16.5%である。この経緯は、まず、西洋紙の言葉が生まれ、その後、従来の紙を和紙と呼ぶようになったと言われていることに従っている。

統計には和紙及び西洋紙の定義は記載されていないが統計表から考察してみる。西洋紙の統計を府県別に見ると、1884（明治17）年統計の愛知、1885（明治18）年統計の山形に生産が見られる。しかし、当時の製紙会社は東京に2社、大阪、京都及び兵庫に各1社であり、印刷局抄紙部は東京にあるため、これらの紙は手すきであると考えられる。また、1904（明治37）年統計の西洋紙において、製造所の一覧に一日就業職工数が男女1名である藤代製造所及び茶畑製造場の記載があるが、原動力、機関数及び公称馬力に記載が無いため手すきだった可能性がある。さらに、1906（明治39）年には、土佐合資会社及び芸防抄紙会社にて機械抄きが始まる⁴⁾が、西洋紙の統計の製造所にこれらの社名は掲載されていないため和紙として集計されたようだ。これらを考えると、手すき又は機械抄きとの違いだけで西洋紙と和紙を分類しないようだ。

3. 2 全国の統計の推移

3. 2. 1 和紙及び西洋紙の全国の価額推移

図1に各年における和紙及び西洋紙共に全国の価額を示す。但し、1885（明治18）年の和紙の価額は全国の集計ではない。また、1885（明治18）年及び1887（明治20）年統計では西洋紙及び洋製紙以外を和紙として取り扱った。

和紙及び西洋紙の価額は年とともに増加し、1914（大正3）年頃から急速に上昇して、1920（大正9）年をピークにその後、下降している。1914～1918年の第1次世界大戦により、日本は戦時需要による好況の後、終戦によって需要が一段落したため不況になったことが原因と考えられる。

和紙の価額は1912（大正元）年まで西洋紙の価額を上回っており、その後は西洋紙の価額が和紙の価額を上回る。

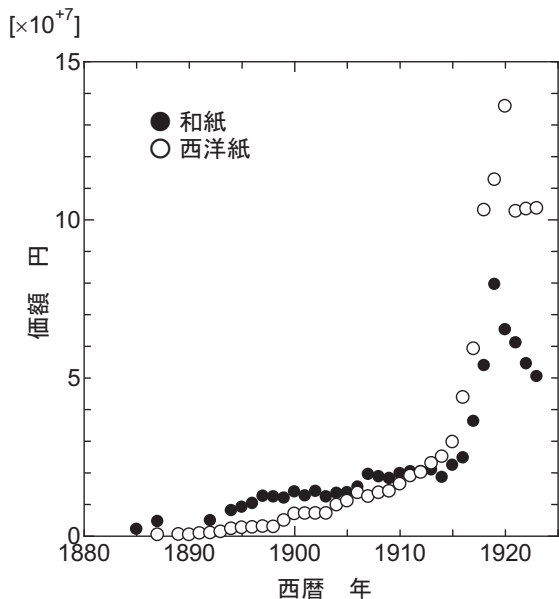


図1 和紙と西洋紙の全国価額推移

3. 2. 2 和紙の職工数

図2に1899（明治32）年から始まる和紙の職工数を示す。

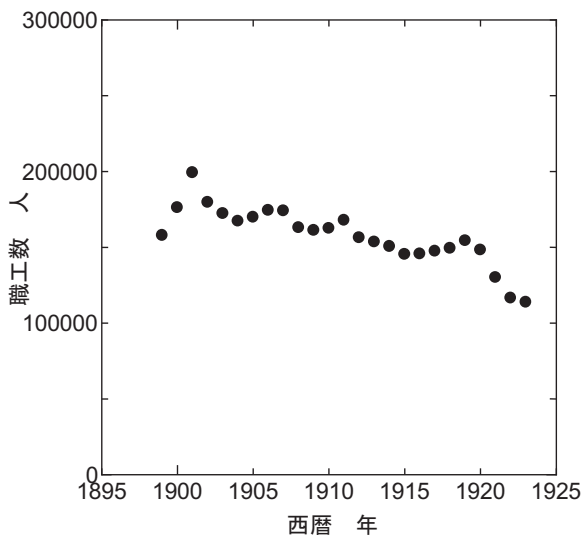


図2 和紙の職工数の推移

諸工数は1901（明治34）年に最大の199,258人となり、その後増加する期間は有るものの次第に下降して1923（大正12）年には113,800人にまで減少している。

3. 2. 3 和紙の分類ごとの価額と数量

美濃紙、半紙及び其の他の価額を図3に示す。

ここでは美濃紙及び半紙以外を其の他に分類した。

何れの価額も和紙全体の価額に比べ、大まかには同様な推移を示す。美濃紙よりも半紙及び其の他の割合が高く、当初半紙と其の他の割合は同程度であったが、1904年以降其の他の割合が高くなる。1905（明治38）年統計から、其の他から薄葉紙及び雁皮紙が分離して集計されたことから、この紙の生産が増大したことが原因のひとつと考える。なお、1912（大正元）年統計では薄葉紙（コピー紙）と名称が変更されている。

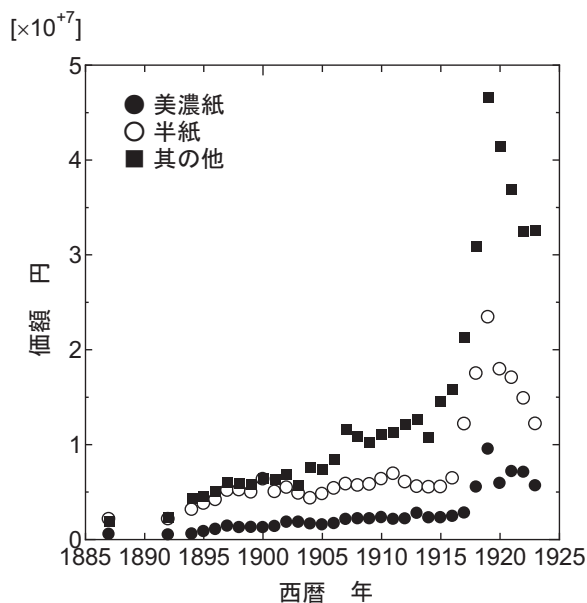


図3 美濃紙、半紙、其の他の全国価額推移

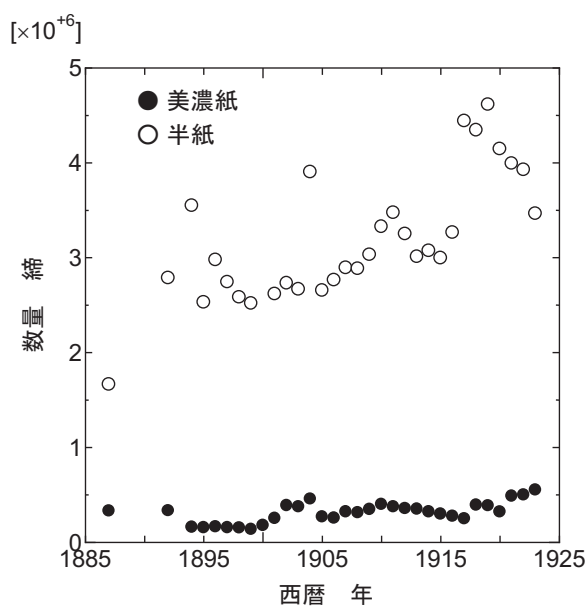


図4 美濃紙、半紙の全国数量推移

美濃紙及び半紙の数量を図4に示す。なお、統計表の記載から、美濃紙は4800枚／締であり、半紙は2000枚／締である。

半紙の数量において、1894（明治27）年、1900（明治33）年、1904（明治37）年は前後の年に比べ急な増大である。また、1917（大正6）年は前の年に比べ大幅に増大している。1894（明治27）年は日清戦争開戦年であり、1900（明治33）年は義和団の乱が起こっている、1904（明治37）年は日露戦争開戦年である及び1917（大正6）年の3年前には第1次世界大戦が勃発している。しかし、1917（大正6）年を除いて価額には数量のような急激な変化は見られない。

図2から職工数は減少したが、美濃紙及び半紙の全国の数量は最終的に増加している。

3. 3 府県別の和紙の統計比較

和紙について、各府県別の価額、職工数、一人当たりの価額、美濃紙の数量・価額・単価、半紙の数量・価額・単価、其の他の価額について各県の比較を行い、上位10位までに入った回数で使用した統計年間における各府県の比較を試みた。

職工数及び一人当たりの価額については、集計された1899（明治32）年から1923（大正12）年までを使用した。価額、職工数、一人当たりの価額、美濃紙の数量・価額・単価、半紙の数量・価額・単価、其の他の価額については、全国の統計が比較的整った1887（明治20）年、1892（明治25）年、1894（明治27）年から1923（大正12）年までの32年分を使用した。また、1905（明治38）年以降の統計では其の他の細分化されるが、美濃紙及び半紙以外は其の他に分類した。

表3から価額において回数が多かった県として、岐阜、愛媛、高知、福岡、静岡、兵庫、山口が20回以上であり、福井が13回と続き、当時全国の中でも和紙の生産が盛んであったことを伺える。一方、職工数では、岐阜、長野、富山、島根、山口、愛媛、高知、福岡が25回である。この中で、価額での数が多いものの職工数での数が少ないのは兵庫、静岡であり、逆は長野、富山、島根である。機械抄きによる一人当たりの数量の増加、和紙の生産性の違い及び和紙の製造は副業である⁵⁾ため抄紙従事期間が地方により異なるなどを思いつくが確認出来ない。

表3から、傾向として半紙よりも美濃紙の生産

が盛んであった産地は、山梨、岐阜、長野、鳥取であり、美濃紙よりも半紙の生産が盛んな産地として、兵庫、島根、岡山、山口を上げる。両者とも盛んな産地は、静岡、愛媛、高知である。

表4-1から4-8に府県別の和紙の価額を統計年毎にまとめた。高知は1874（明治7）年統計では山口に続き2位であったが、その後の統計では常に首位を保っている。このことは、高知が和紙の桧舞台として知られるようになった⁶⁾との言葉を裏づける。また、2位に複数回入った府県を見ると愛媛が24回、岐阜が5回と和紙の生産が非常に盛んであったことを示している。

4. おわりに

取り扱った統計の中に限定されるが、本調査を行うことで、先ず西洋紙との言葉が登場し、その後和紙という言葉が登場したことを確認出来た。また、西洋紙の価額が和紙の価額を上回ったのは1913（大正2）年の統計であり、それまでは和紙の価額が西洋紙を上回ったことも確認できた。

今回、全国的な紙の生産の比較が出来たのは1887（明治20）年、1892（明治25）年、1894（明治27）年から1923（大正12）年までなので、今後、これら以外の資料を見ることが出来ればまとめてみたい。

謝 辞

本報告の作成に当たり、データの校正にご協力いただいた金子真由美さんに感謝します。

References

- 1) 農商務省：農商務統計表
http://www.library.maff.go.jp/library/list_01-3.htm
- 2) 山口和雄：「明治7年府県物産表」の分析、(1951)45
- 3) 王子製紙株式会社 販売部調査課：昭和12年度版 日本紙業総覧、(1937)638
- 4) 久米康生：和紙文化研究事典 法政大学出版社、(2012)418
- 5) 王子製紙株式会社 販売部調査課：昭和12年度版 日本紙業総覧(1937)118
- 6) 高知県和紙協同組合連合会：土佐紙業史、(1956)1

表1 統計値の取扱

統計年	取 扱
1887(明治20)年	洋製紙の数量において記載値と各数量を総和して得た値が一致しないので、埼玉の数量752,760を725,760と訂正した。全体の数量において記載値と各数量を総和値が一致しないので、廣島の数量136,712を136,722と修正した。
1894(明治27)年から 1897(明治30)年	西洋紙の価額において1894(明治27)年及び1895(明治28)年は記載されていない。また、1896(明治29)年及び1897(明治30)年の価額は1898(明治31)年以降に記載される過去の価額の記載と異なる。1898(明治31)年以降に記載されている価額は一致するので、1898(明治31)年に記載の過去の価額を1894(明治27)年から1897(明治30)年の価額とした。
1895(明治28)年	文字が薄くて見えにくい。記載の値と各項目の値を総和して得た値とを比較して、各項目の値を推察した。しかし、推察後の値として、美濃紙では、数量の総和において計算値は記載の値よりも-11少なく、価額の総和において計算値は記載の値よりも1少なかった。また、半紙では、数量の総和において計算値は記載の値よりも2多く、其他ノ紙では、価額の総和において計算値は記載の値よりも1少なかった。
1896(明治29)年	半紙の数量において記載の値よりも各項目の値を総和して得た値は20,000貫多い。しかし、どこの項目が間違っているか確認できないため、集計値をそのまま利用した。府県別には相対比較するだけなので、府県別の値はそのままにした。
1899(明治32)年	不鮮明な部分を記載の値と各項目の値の総和が一致するように推測した。
1900(明治33)年	半紙の数量の総和の値は6,588,217となり記載値と一致するが突出した値であり、後に3,291,167と訂正されているので従った。府県別には相対比較するだけなので、府県別の値はそのままにした。
1903(明治36)年	埼玉県的美濃紙の価額が8,863であるが、縦横の合計価額が記載値よりも2,000多くなるので6,863に修正した。
1904(明治37)年	美濃紙及び半紙の合計の数量が夫々456,843締及び390,284締と書かれ、計算した合計の値と一致する。しかし、第23次以降は456,843、3,890,741に訂正されているので従った。府県別には相対比較するだけなので、府県別の値はそのままにした。
1906(明治39)年	表以外に、薄葉及び雁皮紙で、兵庫県51,150枚、価額1,375円、高知県7,300連、価額12,775円あると記載されている。価額のみ各県及び合計に加えた。西洋紙の産出価額は14,157,786円と記載されているが、その後の年度で13,645,380円と記載されているので、その後の年度の産出価額を使用した。
1918(大正7)年	和歌山の価額を合計すると、記載の値に比べ1多かった。熊本の価額を合計すると、記載の値に比べ1少なかった。各合計価額は一致するので、夫々の価額の合計値は計算した値を使用した。
1919(大正8)年	福岡の半紙の価額は64,427円と記載されているが、64,247円なら縦横の集計が揃うので64,247円に訂正した。
1921(大正10)年	三重の典具帖紙の価額は12,600円と記載されているが、13,600円なら縦横の集計が揃うので訂正した。
1922(大正11)年	集計表の縦横の合計価額から、三重のその他諸紙の価額に530円加えて、合計した値と記入されている合計値に合わせた。

表2 紙の分類の変化

統 計 年	記載された分類
1874 (明治7) 年	紙類
1884 (明治17) 年	西洋紙、楮紙、雁皮、三桮、藁紙、雑
1885 (明治18) 年	西洋紙、日本紙 (楮紙、雁皮、三桮、藁紙、雑)
1887 (明治20) 年	半紙、美濃紙、其の他、洋製紙
1888 (明治21) 年	洋紙
1890 (明治23) 年	西洋紙
1891 (明治24) 年	西洋紙
1892 (明治25) 年	和紙 (美濃紙、半紙、雑紙類) 、西洋紙

表3 和紙の各項目を府県ごとに比較して10位以内に入った回数

	価額	職工数	一人当たりの 価額	美濃紙			半紙			その他 価額
				数量	価額	単価	数量	価額	単価	
東京		8	17	9	10	16	7	7	12	32
京都			2	5	4	2			2	
大阪	1		18				1	1		1
神奈川			9			3			18	
兵庫	29	1	20	1		4	30	28		19
長崎	1		2			4	1	1	3	
新潟		1			1	10			23	
埼玉	5	11	2	6	3	7			8	18
群馬						6			19	
千葉			12			1			1	
茨城			5	4	2	3	4	4	10	
栃木			8		2	24			13	1
奈良									4	
三重				2	1	12	1	1	1	3
愛知			3			20			22	
静岡	30	6	15	30	30	1	30	30		30
山梨	3		16	22	26	1	12	16		
滋賀			5			3				
岐阜	32	25		32	32	23	3	1	18	32
長野		25		27	27	15	1	1	23	13
宮城			3	14	15	3			9	
福島	1	1		23	19		2	1	3	1
岩手				1	2	3			2	
青森			20			11			10	
山形					2	18			26	
秋田			1			8			7	
福井	13		10	9	13	14		1	7	27
石川				1	1	2			3	
富山		25		1	2	6			21	
鳥取				32	32		5	7	1	
島根	5	25		5	6		32	32	1	
岡山	7		16	4	1	3	28	27	2	
広島		6		7	9	6	8	9	3	16
山口	25	25		1		5	32	32	2	3
和歌山				1		8			11	
徳島	1		1			24	9	6	3	1
香川	11		22	1	1	10	16	13		16
愛媛	32	25	3	30	31	3	32	32	4	32
高知	32	25	9	28	28		32	32	5	31
福岡	31	23	6	10	8	8	13	15	5	32
大分			1	1	1	10		1	1	
佐賀	8	18		6	4	8	3	3	7	11
熊本	2			1	1	4	12	16	8	
宮崎	1			4	4	3	2	1	1	
鹿児島	1			1	2	8	4	1		1
沖縄				1						
北海道			24						1	

表 4 - 1 各年における府県別の和紙の価額

1874(明治7)年	
県	価額 円
山口	1,385,890
高知	456,830
磐前(福島)	300,559
愛媛	269,642
浜田(島根)	235,910

※上位5県を降順に記載

表4-2 各年における府県別の和紙の価額

1885(明治18)年		1887(明治20)年		1892(明治25)年		1894(明治27)年		1895(明治28)年	
府県	価額	府県	価額	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	479,528	高知	648,512	高知	1,011,931	高知	1,052,286	高知	1,560,993
山口	402,878	福岡	309,549	愛媛	515,050	静岡	844,679	愛媛	1,189,892
愛媛	280,506	愛媛	304,710	静岡	436,500	鹿児島	843,542	岐阜	1,103,762
福岡	275,736	岐阜	239,536	岐阜	328,831	広島	785,965	静岡	809,542
岐阜	160,917	長野	230,113	長野	218,954	岐阜	769,707	福岡	390,208
福島	101,375	埼玉	191,796	山口	194,385	愛媛	693,733	長野	379,471
兵庫	100,144	兵庫	181,791	福岡	184,795	長野	348,154	宮崎	343,873
広島	67,161	山口	178,861	東京	177,393	東京	235,583	山口	303,116
静岡	48,731	長崎	178,427	兵庫	108,994	福岡	229,552	東京	258,954
徳島	47,304	広島	171,885	島根	107,404	山口	215,731	兵庫	207,415
岡山	37,825	島根	147,555	福井	98,392	島根	188,348	香川	205,072
新潟	36,630	三重	144,932	熊本	95,491	兵庫	134,874	島根	176,532
山形	32,708	静岡	139,128	福島	93,747	福井	125,099	埼玉	169,498
宮城	28,981	徳島	115,910	広島	86,857	埼玉	124,667	熊本	164,817
栃木	21,584	佐賀	111,866	宮城	81,339	香川	108,980	広島	156,223
長崎	15,224	東京	108,674	佐賀	81,162	熊本	101,920	佐賀	138,107
北海道	216	福井	96,538	富山	74,827	岡山	97,260	徳島	133,495
		富山	85,030	埼玉	74,745	福島	83,712	岡山	131,694
		宮崎	82,510	香川	71,957	宮崎	80,516	福井	117,004
		熊本	75,717	岡山	70,701	山梨	77,337	大分	103,977
		和歌山	75,714	和歌山	65,336	佐賀	76,863	山梨	94,029
		福島	74,297	山梨	63,570	宮城	70,804	宮城	93,934
		鳥取	69,649	奈良	59,548	鳥取	68,971	三重	86,151
		茨城	65,265	大分	51,885	大分	67,721	富山	79,136
		岡山	59,078	鳥取	51,139	徳島	66,324	福島	77,630
		大分	57,243	鹿児島	50,814	和歌山	65,431	鳥取	77,427
		宮城	48,552	宮崎	45,103	茨城	56,864	和歌山	66,543
		岩手	48,140	茨城	44,968	三重	54,626	鹿児島	63,114
		石川	46,215	石川	41,463	栃木	41,998	茨城	59,957
		山梨	42,359	三重	41,453	石川	41,477	奈良	37,224
		香川	39,641	岩手	37,979	富山	37,834	栃木	37,211
		鹿児島	33,733	新潟	30,467	奈良	33,839	石川	36,963
		新潟	30,506	徳島	29,135	京都	30,644	岩手	36,774
		奈良	21,366	愛知	27,627	新潟	27,565	新潟	34,876
		京都	17,846	栃木	24,912	山形	26,888	京都	34,842
		群馬	16,203	千葉	22,473	岩手	25,690	大阪	32,388
		大阪	15,713	山形	21,026	群馬	23,612	山形	27,644
		愛知	15,656	京都	20,354	大阪	22,198	長崎	22,411
		神奈川	15,583	長崎	15,460	千葉	16,866	群馬	18,374
		山形	15,373	大阪	14,515	長崎	16,167	千葉	18,157
		栃木	15,114	群馬	12,189	愛知	15,885	愛知	15,713
		千葉	14,725	神奈川	10,394	神奈川	10,670	神奈川	12,420
		秋田	12,244	秋田	9,786	滋賀	8,582	秋田	9,496
		滋賀	5,418	滋賀	4,446	秋田	8,416	滋賀	7,169
		青森	1,320	北海道	1,538	青森	3,537	青森	3,517
		北海道	30	青森	812				

表4-3 各年における府県別の和紙の価額

1896(明治29)年		1897(明治30)年		1898(明治31)年		1899(明治32)年		1900(明治33)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	1,505,322	高知	2,094,454	高知	2,631,601	高知	2,213,320	高知	2,922,119
愛媛	1,298,224	岐阜	1,871,709	岐阜	997,969	愛媛	1,161,555	愛媛	1,329,924
岐阜	1,261,889	愛媛	993,578	静岡	962,684	岐阜	1,081,627	岐阜	1,103,455
静岡	842,089	静岡	870,941	愛媛	837,154	東京	711,617	静岡	1,001,665
福岡	492,735	兵庫	685,342	長野	519,321	福岡	662,742	福岡	678,796
山口	460,638	山口	549,104	山口	504,286	山口	579,332	山口	678,631
長野	396,422	長野	475,975	福岡	500,101	兵庫	543,468	東京	573,952
兵庫	304,274	福岡	473,732	徳島	419,990	岡山	356,251	兵庫	538,292
東京	283,855	島根	313,134	兵庫	351,401	熊本	319,978	岡山	477,384
香川	242,776	東京	310,541	島根	329,694	島根	305,094	島根	343,850
島根	242,176	岡山	269,078	東京	325,204	福井	288,657	長野	340,463
熊本	219,600	香川	253,795	熊本	272,216	長野	272,270	福井	299,467
富山	213,402	徳島	248,919	埼玉	262,676	佐賀	261,102	熊本	291,849
埼玉	209,387	熊本	221,251	宮崎	227,030	静岡	245,043	香川	266,034
廣島	177,669	佐賀	215,950	福井	226,239	埼玉	218,718	廣島	252,286
宮崎	177,344	埼玉	215,790	岡山	214,323	宮崎	196,140	佐賀	230,651
岡山	167,836	廣島	200,866	佐賀	212,381	大分	189,495	徳島	184,500
福井	167,230	宮崎	187,676	廣島	182,445	京都	188,267	鳥取	180,700
徳島	163,528	三重	185,717	福島	167,957	鳥取	186,967	大分	170,518
佐賀	157,217	宮城	182,762	大分	167,267	廣島	179,062	和歌山	165,793
大分	152,418	大分	176,999	香川	164,045	徳島	155,145	埼玉	163,573
福島	104,947	福井	156,632	石川	160,692	三重	150,835	京都	155,133
鳥取	104,502	富山	137,979	鳥取	156,702	福島	141,348	福島	147,883
三重	103,263	山梨	125,094	京都	141,356	栃木	140,308	宮崎	134,484
鹿児島	88,921	岩手	121,390	栃木	138,538	富山	130,161	山梨	125,449
宮城	87,099	鹿児島	120,919	岩手	130,001	山梨	127,867	三重	124,007
京都	79,415	鳥取	116,527	富山	129,391	和歌山	106,394	富山	117,242
和歌山	65,055	茨城	111,012	宮城	113,681	宮城	105,950	宮城	114,932
茨城	60,332	京都	95,414	茨城	112,050	岩手	100,850	鹿児島	102,847
岩手	60,227	福島	82,973	山梨	107,634	鹿児島	91,703	茨城	90,037
奈良	52,698	奈良	57,817	三重	99,577	茨城	72,527	石川	89,619
山梨	51,228	和歌山	57,077	和歌山	90,998	愛知	71,726	奈良	87,767
新潟	43,493	新潟	55,370	奈良	81,010	石川	64,479	新潟	70,242
栃木	41,898	栃木	46,969	新潟	77,722	山形	55,372	大阪	65,104
大阪	40,885	大阪	45,741	鹿児島	62,898	香川	51,964	栃木	62,507
石川	40,533	石川	45,492	山形	52,084	長崎	47,276	岩手	60,134
山形	32,925	山形	43,269	愛知	45,622	群馬	44,656	山形	52,950
愛知	26,070	愛知	35,305	群馬	36,436	奈良	44,562	長崎	43,287
千葉	23,441	長崎	29,516	長崎	36,380	大阪	41,263	愛知	36,093
長崎	21,414	神奈川	26,181	大阪	31,992	新潟	40,680	群馬	33,656
群馬	13,727	群馬	19,292	神奈川	28,125	千葉	19,572	千葉	23,285
神奈川	13,210	千葉	18,276	千葉	21,593	秋田	17,839	神奈川	18,530
秋田	12,100	秋田	12,960	沖縄	20,999	神奈川	17,817	秋田	14,867
滋賀	8,076	滋賀	8,882	秋田	18,482	北海道	15,948	滋賀	9,692
青森	5,150	青森	7,061	滋賀	9,209	滋賀	11,240	青森	8,298
北海道	280	沖縄	5,017	青森	7,145	青森	5,968	北海道	3,490
		北海道	710	北海道	5,706	沖縄	2,631		

表4-4 各年における府県別の和紙の価額

1901(明治34)年		1902(明治35)年		1903(明治36)年		1904(明治37)年		1905(明治38)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	2,299,890	高知	2,670,916	高知	2,361,750	高知	2,809,615	高知	2,337,988
岐阜	1,179,045	岐阜	1,049,590	岐阜	1,073,653	愛媛	1,128,714	愛媛	1,276,092
愛媛	1,073,215	愛媛	1,041,840	愛媛	980,732	福岡	1,054,824	福岡	1,253,620
東京	831,087	東京	871,463	静岡	835,654	岐阜	1,036,331	岐阜	1,003,841
静岡	618,719	静岡	855,218	東京	795,630	東京	714,059	静岡	671,691
山口	580,332	福井	700,875	山口	600,833	静岡	691,672	岡山	574,770
兵庫	533,270	岡山	646,205	福島	411,644	埼玉	607,953	埼玉	538,340
福井	523,820	山口	618,807	福岡	359,243	山口	517,490	山口	494,198
福岡	482,969	福岡	461,625	福井	324,875	長野	333,408	兵庫	460,611
熊本	352,695	兵庫	417,324	佐賀	304,590	福井	300,748	香川	457,581
佐賀	312,766	香川	365,090	香川	303,849	廣島	294,512	福井	440,245
島根	282,018	島根	308,580	兵庫	279,051	兵庫	255,390	廣島	368,908
鳥取	278,348	廣島	275,419	島根	269,825	佐賀	248,152	東京	336,151
岡山	254,707	長野	269,597	廣島	252,519	島根	238,463	島根	289,099
埼玉	235,654	佐賀	257,264	長野	232,812	香川	232,025	山梨	270,080
鹿児島	228,601	福島	240,906	鳥取	223,118	三重	224,398	佐賀	244,275
廣島	214,650	鳥取	223,934	山梨	217,955	山梨	223,775	長野	240,452
長野	209,487	鹿児島	211,423	鹿児島	199,334	大分	223,541	熊本	213,864
徳島	160,790	熊本	199,692	熊本	198,669	岡山	220,513	鳥取	201,613
和歌山	148,650	埼玉	198,551	岡山	197,322	熊本	206,872	鹿児島	182,255
富山	147,756	栃木	195,943	宮崎	166,479	福島	189,161	三重	174,772
福島	146,190	徳島	188,899	大分	163,742	鳥取	177,713	宮崎	167,209
大分	144,597	山梨	180,445	和歌山	157,713	鹿児島	173,993	福島	158,725
宮崎	143,728	宮崎	174,858	埼玉	146,654	和歌山	157,266	大分	147,134
香川	131,815	大分	172,584	富山	143,682	徳島	151,485	徳島	138,138
宮城	130,072	三重	154,320	三重	141,723	宮崎	146,113	和歌山	137,522
栃木	117,170	富山	148,552	徳島	118,707	富山	138,588	富山	126,388
山梨	113,907	和歌山	146,250	大阪	107,236	栃木	110,311	栃木	123,377
三重	98,169	京都	127,025	茨城	89,220	大阪	88,124	京都	120,071
茨城	97,168	茨城	120,827	栃木	85,967	京都	81,088	新潟	88,712
京都	77,510	宮城	102,676	京都	76,589	茨城	72,879	奈良	74,425
石川	77,223	新潟	74,672	岩手	71,425	奈良	67,165	宮城	70,577
新潟	72,751	愛知	71,079	奈良	71,032	新潟	66,034	長崎	70,000
愛知	71,772	山形	68,722	新潟	70,853	宮城	64,563	石川	44,473
長崎	68,508	石川	59,941	宮城	70,470	長崎	58,063	愛知	34,112
山形	49,152	大阪	53,075	山形	60,165	石川	50,050	大阪	27,481
岩手	48,811	岩手	48,901	長崎	47,321	愛知	40,296	山形	27,456
大阪	42,759	奈良	39,229	石川	43,659	岩手	35,392	千葉	21,604
奈良	29,635	長崎	30,589	愛知	42,772	山形	33,302	岩手	21,599
群馬	28,671	群馬	26,075	秋田	25,307	神奈川	18,181	神奈川	16,218
北海道	18,083	秋田	20,074	神奈川	20,160	北海道	16,717	青森	15,866
秋田	17,418	千葉	17,601	群馬	19,598	群馬	11,084	秋田	14,888
神奈川	15,277	神奈川	16,157	北海道	15,095	秋田	8,411	群馬	14,023
千葉	11,852	北海道	15,664	青森	12,273	青森	7,528	北海道	13,225
青森	10,064	青森	10,281	滋賀	10,106	滋賀	7,369	滋賀	8,912
滋賀	7,443	滋賀	8,245	千葉	9,418	千葉	7,144	茨城	6,429
沖縄	2,586	沖縄	2,667	沖縄	2,807	沖縄	3,362	沖縄	3,218

表4-5 各年における府県別の和紙の価額

1906(明治29)年		1907(明治30)年		1908(明治31)年		1909(明治32)年		1910(明治33)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	2,705,842	高知	3,439,337	高知	3,538,985	高知	3,534,008	高知	4,417,187
愛媛	1,443,128	愛媛	2,852,176	愛媛	2,087,351	愛媛	1,978,125	愛媛	2,391,448
岐阜	1,128,353	岐阜	1,437,536	岐阜	1,671,178	岐阜	1,534,365	岐阜	1,471,420
福岡	1,061,670	福岡	1,362,506	福岡	1,650,687	福岡	872,202	福岡	1,043,240
静岡	763,985	兵庫	1,009,677	東京	942,012	静岡	858,430	東京	886,081
兵庫	724,689	静岡	914,335	兵庫	935,304	東京	812,800	兵庫	809,681
山口	547,725	東京	740,046	静岡	720,117	兵庫	729,386	静岡	754,078
埼玉	533,100	山口	656,260	廣島	607,396	福井	615,609	福井	705,387
東京	512,046	福井	620,258	山梨	538,187	山梨	548,110	山梨	511,259
岡山	509,591	岡山	492,272	山口	533,578	廣島	530,402	廣島	479,424
福井	485,195	廣島	471,801	岡山	396,759	山口	499,663	岡山	463,170
廣島	429,082	山梨	465,334	福井	388,012	岡山	484,213	山口	436,058
山梨	411,294	香川	406,175	三重	366,550	三重	398,989	三重	416,202
島根	329,644	三重	388,341	長野	343,800	長野	382,916	茨城	376,747
香川	312,668	島根	381,104	島根	328,183	島根	372,568	長野	370,515
三重	298,096	長野	359,070	佐賀	267,827	香川	335,339	香川	367,003
鳥取	250,910	佐賀	272,646	宮崎	239,996	佐賀	294,287	島根	366,660
長野	245,373	鳥取	261,860	香川	239,817	埼玉	292,365	佐賀	322,268
熊本	224,534	宮崎	245,259	熊本	237,869	熊本	227,216	鳥取	255,931
佐賀	219,397	熊本	221,284	大分	217,124	鹿児島	225,142	福島	225,910
福島	209,574	鹿児島	212,328	鹿児島	212,930	鳥取	224,536	熊本	221,505
鹿児島	202,153	栃木	194,327	鳥取	208,936	茨城	216,669	鹿児島	219,836
宮崎	191,771	埼玉	187,910	茨城	195,402	宮崎	211,534	埼玉	211,423
大分	189,255	茨城	187,430	埼玉	187,225	栃木	189,037	宮崎	205,598
和歌山	166,495	福島	166,914	福島	183,255	和歌山	181,686	栃木	193,192
奈良	165,840	徳島	163,159	栃木	170,377	福島	178,600	和歌山	184,841
徳島	151,387	大分	163,084	徳島	163,879	新潟	158,381	新潟	172,346
茨城	144,608	京都	155,341	富山	158,381	宮城	154,759	富山	155,740
富山	137,290	宮城	151,625	和歌山	157,330	徳島	152,614	石川	148,989
栃木	133,817	和歌山	151,217	宮城	152,294	大分	145,863	徳島	147,344
宮城	111,509	富山	137,504	奈良	120,343	奈良	143,930	大分	119,566
京都	109,693	奈良	103,772	新潟	118,090	富山	136,289	奈良	112,662
新潟	72,824	新潟	92,566	京都	80,611	石川	93,940	長崎	74,203
長崎	72,322	長崎	88,989	長崎	72,839	長崎	78,779	宮城	70,552
石川	47,606	岩手	64,593	愛知	58,873	山形	65,752	愛知	69,591
大阪	41,893	石川	61,262	大阪	53,203	京都	61,147	山形	69,036
山形	31,685	山形	32,740	石川	47,413	愛知	59,371	京都	68,171
岩手	28,524	愛知	30,236	岩手	39,672	岩手	46,671	大阪	60,599
愛知	26,674	大阪	29,989	山形	31,156	大阪	41,718	岩手	45,617
群馬	18,946	千葉	27,042	千葉	27,000	千葉	36,540	滋賀	36,746
北海道	17,948	群馬	20,353	神奈川	20,286	神奈川	35,191	千葉	33,730
千葉	16,853	神奈川	19,788	青森	19,101	滋賀	23,637	神奈川	25,154
神奈川	15,704	青森	17,937	群馬	17,975	北海道	17,567	北海道	18,412
秋田	13,488	北海道	16,775	滋賀	17,224	群馬	16,990	群馬	17,855
青森	13,327	滋賀	15,612	北海道	14,900	秋田	12,551	青森	14,129
滋賀	9,863	秋田	12,921	秋田	14,370	青森	5,971	秋田	12,961
沖縄	3,309	沖縄	3,322	沖縄	3,269	沖縄	2,690	沖縄	2,453

表4-6 各年における府県別の和紙の価額

1911(明治44)年		1912(大正元)年		1913(大正2)年		1914(大正3)年		1915(大正4)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	3,984,817	高知	3,714,197	高知	4,372,411	高知	3,610,027	高知	3,751,513
愛媛	2,465,727	愛媛	2,000,363	愛媛	2,123,658	愛媛	1,787,770	東京	2,550,143
岐阜	1,501,932	岐阜	1,291,111	岐阜	1,415,801	岐阜	1,152,786	愛媛	2,033,538
福岡	1,142,047	福岡	1,146,376	福岡	1,215,261	福岡	1,137,801	岐阜	1,431,566
東京	973,959	兵庫	991,247	静岡	967,797	静岡	857,835	福岡	1,240,166
静岡	897,599	東京	944,510	福井	836,986	福井	822,915	広島	973,164
兵庫	859,580	静岡	855,323	東京	808,923	広島	810,767	静岡	874,006
福井	769,749	福井	811,814	広島	726,874	兵庫	746,958	兵庫	839,095
山口	547,456	広島	788,002	香川	710,820	山口	697,327	福井	805,945
香川	504,964	埼玉	613,270	兵庫	674,717	東京	526,944	香川	801,906
山梨	500,332	山口	551,391	山口	636,501	香川	512,727	山口	749,513
広島	490,318	岡山	507,393	埼玉	631,340	埼玉	487,275	佐賀	526,769
岡山	474,328	三重	474,865	三重	467,298	島根	447,906	山梨	523,245
島根	426,235	山梨	464,160	岡山	462,111	佐賀	440,774	島根	509,682
三重	408,037	香川	458,813	山梨	457,358	山梨	437,392	埼玉	496,440
長野	395,809	島根	442,522	島根	456,892	鳥取	418,552	鳥取	430,442
佐賀	379,966	佐賀	426,787	佐賀	385,938	三重	406,503	三重	361,458
埼玉	304,122	長野	374,802	長野	383,871	岡山	340,848	長野	325,875
鳥取	276,666	鳥取	358,770	鳥取	313,242	長野	327,796	岡山	294,942
鹿児島	234,350	茨城	275,211	栃木	262,209	栃木	260,773	栃木	277,323
福島	230,816	栃木	250,330	鹿児島	236,425	福島	240,240	宮崎	250,371
熊本	220,411	鹿児島	234,845	福島	222,957	鹿児島	194,918	福島	230,252
宮崎	203,273	福島	226,973	茨城	220,563	富山	186,356	鹿児島	200,075
栃木	199,965	熊本	204,694	宮崎	186,549	茨城	184,598	徳島	175,062
奈良	199,878	宮崎	191,929	富山	164,404	宮崎	154,381	富山	164,664
富山	186,112	奈良	189,020	和歌山	155,396	徳島	153,022	奈良	158,095
和歌山	177,111	富山	175,253	徳島	150,015	新潟	120,543	茨城	156,700
新潟	156,489	和歌山	171,204	新潟	133,642	和歌山	118,380	新潟	151,940
徳島	155,359	徳島	135,431	大分	133,394	大分	112,658	大阪	114,633
茨城	138,256	新潟	128,578	京都	116,035	熊本	93,815	大分	114,093
京都	111,398	大分	109,075	熊本	102,340	京都	82,939	和歌山	113,645
大分	103,749	京都	106,620	宮城	90,672	宮城	78,212	熊本	92,987
石川	97,020	宮城	99,955	愛知	87,461	大阪	75,683	京都	86,087
長崎	90,052	石川	98,019	滋賀	78,130	山形	73,614	滋賀	82,393
宮城	80,987	長崎	86,730	長崎	77,980	愛知	66,042	山形	77,651
山形	77,430	山形	73,732	山形	74,725	石川	62,158	宮城	77,312
愛知	72,720	大阪	72,054	石川	67,599	長崎	61,242	愛知	57,341
大阪	51,224	滋賀	68,749	大阪	65,256	滋賀	50,715	岩手	57,275
滋賀	46,021	愛知	65,137	奈良	61,428	岩手	49,079	石川	55,518
岩手	44,165	岩手	53,034	岩手	48,222	奈良	45,570	長崎	50,493
千葉	42,548	神奈川	39,413	千葉	46,980	千葉	31,535	千葉	32,897
神奈川	40,163	千葉	35,863	神奈川	31,950	北海道	28,164	神奈川	29,328
北海道	22,542	北海道	26,832	北海道	23,400	神奈川	25,739	北海道	29,010
秋田	15,887	群馬	16,994	秋田	17,653	青森	13,474	群馬	20,642
青森	13,983	青森	16,396	青森	16,986	秋田	12,919	青森	9,321
群馬	12,926	秋田	14,912	群馬	11,014	群馬	11,327	秋田	8,795
沖縄	1,828	沖縄	5,256	沖縄	4,207	沖縄	4,068	沖縄	2,387

表4-7 各年における府県別の和紙の価額

1916(大正5)年		1917(大正6)年		1918(大正7)年		1919(大正8)年		1920(大正9)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	4,092,188	高知	7,133,701	高知	10,274,145	高知	18,133,583	高知	12,668,010
愛媛	2,529,160	愛媛	3,644,605	愛媛	6,091,882	愛媛	7,268,369	愛媛	6,027,477
岐阜	1,614,186	東京	2,624,646	兵庫	3,822,620	東京	5,319,558	静岡	3,823,809
福岡	1,518,149	静岡	2,188,279	静岡	3,670,013	岐阜	5,267,087	兵庫	3,534,227
静岡	1,190,234	兵庫	2,070,134	東京	3,526,820	静岡	4,661,438	東京	3,426,727
香川	1,159,397	福岡	1,703,434	岐阜	2,865,983	兵庫	4,112,373	岐阜	3,207,010
兵庫	1,090,872	岐阜	1,674,558	福岡	2,034,627	佐賀	2,823,500	山口	2,360,457
東京	1,085,329	廣島	1,489,637	廣島	2,033,424	山口	2,299,587	佐賀	2,213,949
廣島	983,542	香川	1,364,406	佐賀	1,798,025	福岡	2,189,387	大阪	1,985,387
山口	913,515	佐賀	1,305,090	福井	1,697,886	香川	2,085,317	岡山	1,866,911
福井	850,164	山口	1,238,588	香川	1,550,393	福井	1,714,841	廣島	1,748,827
佐賀	741,655	福井	1,109,111	山口	1,514,465	茨城	1,635,819	福井	1,670,600
岡山	576,337	岡山	776,998	岡山	1,093,427	廣島	1,625,996	福岡	1,489,919
鳥取	568,600	鳥取	757,412	鳥取	1,050,531	埼玉	1,615,281	埼玉	1,424,777
島根	527,901	山梨	700,195	長野	964,411	長野	1,496,347	長野	1,361,999
埼玉	524,095	島根	623,231	山梨	888,352	岡山	1,402,995	島根	1,360,260
山梨	522,250	三重	570,397	埼玉	805,777	鳥取	1,363,476	鳥取	1,312,928
長野	498,824	長野	550,724	島根	802,581	島根	1,301,842	宮崎	1,087,495
宮崎	396,917	埼玉	417,838	三重	797,677	山梨	1,175,725	山梨	1,051,765
三重	378,199	宮崎	395,131	茨城	619,648	三重	1,160,635	茨城	1,020,992
栃木	282,463	栃木	356,092	栃木	516,723	栃木	924,057	熊本	991,455
鹿児島	248,171	福島	334,550	徳島	515,147	徳島	920,595	三重	792,985
徳島	230,095	新潟	330,589	神奈川	496,419	和歌山	827,272	香川	726,459
福島	208,477	徳島	311,124	宮崎	491,619	熊本	793,997	鹿児島	710,640
新潟	188,832	鹿児島	265,415	福島	452,638	宮崎	781,947	徳島	666,226
富山	182,129	富山	256,172	新潟	446,755	福島	749,333	栃木	664,710
茨城	181,889	茨城	205,288	富山	323,040	富山	599,201	和歌山	653,796
奈良	152,062	奈良	197,655	鹿児島	272,314	新潟	558,004	福島	597,315
京都	143,005	和歌山	189,714	大阪	230,020	鹿児島	556,508	富山	575,612
和歌山	138,700	熊本	158,442	熊本	225,783	大阪	480,360	大分	484,013
大分	128,808	宮城	145,899	和歌山	223,918	奈良	414,582	北海道	425,623
大阪	112,903	京都	138,074	宮城	200,653	石川	406,098	新潟	413,248
熊本	105,688	大分	129,412	大分	200,225	神奈川	395,980	神奈川	408,166
宮城	88,024	大阪	122,928	奈良	185,170	北海道	386,499	千葉	405,720
滋賀	84,046	滋賀	107,547	滋賀	171,864	大分	345,823	石川	318,205
岩手	66,521	神奈川	100,740	石川	139,919	千葉	321,676	岩手	289,303
愛知	65,993	山形	88,986	千葉	139,651	岩手	225,192	宮城	282,927
石川	61,889	石川	86,449	京都	132,874	宮城	222,967	奈良	280,689
山形	61,859	岩手	85,722	岩手	131,650	滋賀	201,283	京都	185,228
神奈川	58,243	愛知	84,088	山形	119,082	京都	184,817	長崎	181,776
長崎	56,767	長崎	63,707	愛知	116,560	愛知	156,362	愛知	173,841
北海道	40,904	千葉	55,827	長崎	99,878	山形	156,082	山形	151,150
千葉	36,406	北海道	49,774	北海道	84,823	長崎	148,254	滋賀	84,501
群馬	26,689	青森	34,581	青森	50,600	群馬	79,551	青森	57,198
青森	16,338	群馬	31,053	群馬	40,977	青森	55,419	群馬	54,288
秋田	9,892	秋田	12,184	秋田	15,347	沖繩	15,402	沖繩	30,289
沖繩	2,365	沖繩	3,425	沖繩	6,363	秋田	13,662	秋田	13,775

表4-8 各年における府県別の和紙の価額

1921(大正10)年		1922(大正11)年		1923(大正12)年	
府県	価額 円	府県	価額 円	府県	価額 円
高知	11,934,316	高知	9,232,883	高知	8,414,681
愛媛	5,311,360	愛媛	4,732,213	愛媛	4,840,012
兵庫	4,371,020	岐阜	4,194,334	岐阜	2,862,752
岐阜	3,938,978	静岡	3,649,969	静岡	2,686,956
東京	3,836,638	兵庫	3,015,232	山口	2,535,465
静岡	3,733,581	東京	2,966,247	兵庫	2,529,685
山口	2,427,401	山口	2,517,473	東京	2,502,893
香川	1,907,159	香川	1,894,881	福岡	1,906,618
佐賀	1,698,935	福岡	1,888,052	香川	1,864,200
福岡	1,557,422	佐賀	1,554,705	佐賀	1,342,231
廣島	1,391,505	埼玉	1,334,358	埼玉	1,332,365
福井	1,258,283	茨城	1,264,252	岡山	1,282,093
茨城	1,206,043	鳥取	1,231,504	山梨	1,158,970
鳥取	1,190,667	廣島	1,132,868	鳥取	1,098,194
岡山	1,179,655	岡山	1,066,845	茨城	1,094,768
島根	1,174,959	島根	1,020,272	廣島	1,069,632
埼玉	1,114,370	山梨	987,844	島根	983,969
山梨	1,102,891	福井	882,956	大阪	958,347
長野	1,065,044	長野	879,362	福井	924,135
宮崎	828,949	三重	721,020	長野	763,944
徳島	728,259	宮崎	696,557	新潟	671,817
和歌山	683,370	和歌山	621,102	北海道	618,939
福島	618,601	福島	592,718	宮崎	579,073
栃木	609,601	鹿児島	575,753	三重	566,065
鹿児島	595,953	富山	554,545	富山	558,562
三重	569,667	徳島	546,501	福島	527,003
富山	556,238	大阪	499,674	大分	510,962
大阪	543,829	北海道	482,579	宮城	456,015
新潟	450,740	新潟	478,092	奈良	428,960
大分	408,462	大分	425,550	鹿児島	427,875
北海道	367,766	栃木	420,220	徳島	396,097
熊本	335,472	奈良	373,322	栃木	366,489
神奈川	273,907	熊本	319,571	和歌山	352,522
愛知	261,933	京都	301,402	神奈川	303,920
奈良	254,731	愛知	260,369	熊本	293,364
宮城	249,590	宮城	224,723	愛知	254,948
石川	214,107	長崎	198,029	京都	215,572
長崎	213,000	千葉	154,408	山形	161,576
京都	207,010	山形	136,936	長崎	140,065
岩手	200,830	岩手	131,037	千葉	131,067
千葉	160,188	石川	108,660	石川	88,184
山形	139,753	群馬	73,058	岩手	86,789
群馬	78,987	青森	56,084	群馬	58,832
滋賀	78,821	滋賀	49,728	青森	36,744
青森	44,977	秋田	30,207	滋賀	35,880
秋田	20,587	沖縄	8,713	秋田	19,600
沖縄	16,068	神奈川	記載なし	沖縄	9,669

IV 研究事例紹介

多環芳香族炭化水素除去フィルター用基材開発の基礎的研究

高知県立紙産業技術センター H24年度研究課題

＜アレルギー発症促進物質 → 発がん性があるとされる物質＞

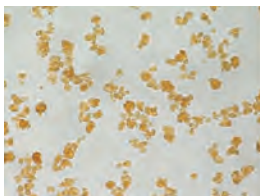
- ・ベンゾ(a)ピレン (BaP)
 - ・フルオランテン
 - ・ベンゾアントラセン
- (有機高分子化合物 → 多環芳香族炭化水素)



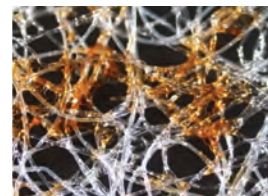
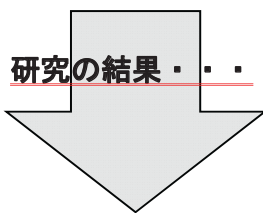
一般的な粒状活性炭では除去できないが非晶質鉄水酸化物 (aFe) は除去可能

このaFeを吸着フィルターに応用するには、紙や不織布等の繊維を用いた基材に固定化させる必要があり、効果を発揮させるには以下の点に注目。

- ①吸着能力を最大限発揮するためのaFe粒径の最小化と再凝集の防止
- ②基材に用いた繊維の表面にaFeを敷き詰めて比表面積を高くする



＜製造したaFeスラリー＞



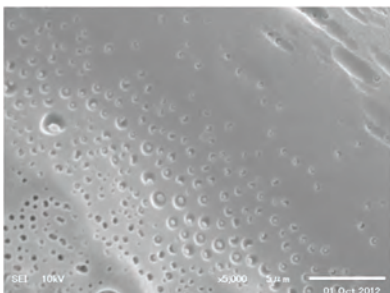
＜aFeを固定化させた基材（不織布）＞

- ①生成時のpH、攪拌時の回転数、アルカリ濃度、投入順序、粘性物質の添加等を検討した結果、微粒子化と再凝集防止は可能であることが分かったが、aFeの結晶成長が阻害されているようであり、吸着能力に影響を与える可能性が高い。
- ②バインダーの活用及び基材（不織布）の改質では繊維全体への固定化は実現できなかった。

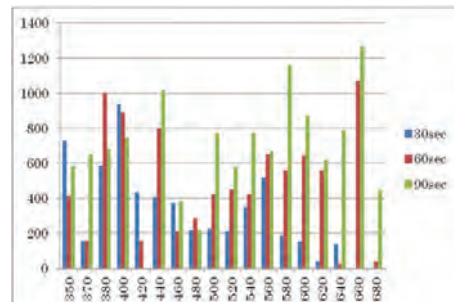
＜今回の基礎的研究により得られたこと＞

★基材（不織布）の改質によりaFeの固定化量（付着量）や多環芳香族炭化水素の一種であるアントラセンの吸着能が向上する傾向が確認された。

★多環芳香族炭化水素吸着の評価手法として、ケミルミネッセンスアナライザーが活用できることが分かった。



＜水酸化ナトリウム溶液改質後の不織布繊維表面＞



＜アントラセンの波長別発光量データ＞

湿式不織布製の「トイレに流せる」とする乳幼児用お尻ふき・介護大人用お尻ふきのほぐれやすさ調査結果

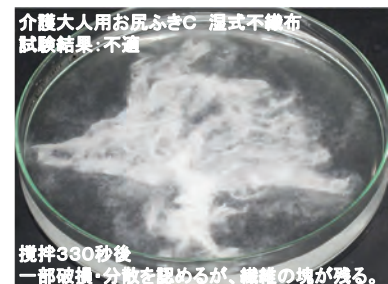
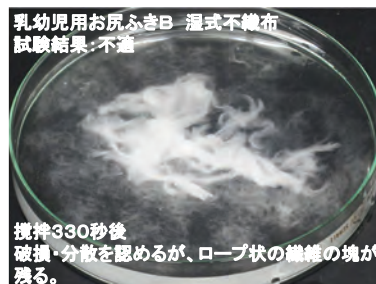
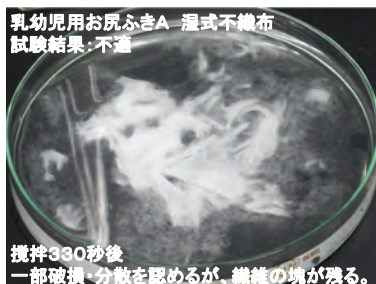
【試験方法】 JISP4501「トイレットペーパー」ほぐれやすさを準用

※試料 市販の「トイレに流せる」乳幼児用及び介護大人用お尻ふき(10種類)

※基準 100秒以内でほぐれる。

※試験片は、2枚以上重ねたものについては各々1枚毎に適用する。

【結果】 (一部のみ掲載)



【結論】

市販の「トイレに流せる」とする乳幼児用及び介護大人用お尻ふきについて調査を行ったが、『湿式不織布』で構成されている製品では、JIS P4501の「ほぐれやすさの品質基準」を満たすことは困難である。

「トイレに流せる」商品群の景品表示法上の考え方について

消費者庁が平成24年12月21日に『トイレクリーナーの表示に関する実態調査結果』を同庁のホームページ上に公表した。

『トイレクリーナーの表示に関する実態調査』-「トイレに流せる」、「水にほぐれる」といった表示の景品表示法上の考え方-

消費者庁ホームページ

<http://www.caa.go.jp/>

『トイレクリーナーの表示に関する実態調査結果』

http://www.caa.go.jp/representation/pdf/121221premiums_1.pdf

○消費者庁の公表の要約

『5 「トイレに流せる」等の表示についての景品表示法上の考え方』

(前略)

事業者が、自己の供給するトイレクリーナーについて、トイレットペーパーJISによるほぐれやすさの品質基準を満たしていないにもかかわらず、パッケージにおいて「トイレに流せる」、「水にほぐれる」等と表示することは、トイレクリーナーの内容について、一般消費者に対して、実際のものよりも著しく優良であると示す表示をしていることとなる『景品表示法第4条第1項第1号(優良誤認)違反』。

○パッケージに「トイレに流せる」、「水にほぐれる」等と表示するためには…。

→ JISP4501「トイレットペーパー」のほぐれやすさの品質基準を満たさなければならない。

【対象の可能性のある製品群】 ・トイレクリーナー ・紙製トイレカバー ・乳幼児お尻ふき ・介護大人用お尻ふき ・紙タオル等

該当する製品の製造者の方は注意して下さい。