

研究報告

平成18年6月 第13号



Journal of Local Independent Administrative Agency

Iwate Industrial Research Institute

2006 June Vol.13

創るよろこび・地域貢献

地方独立行政法人

岩手県工業技術センター

◆ 複写ご利用について

必要に応じて、本報告の内容をご利用ください。

◆ CD-ROM 版について

- (1) 一般オーディオ用 CD プレーヤでは絶対に再生しないで下さい。大音量によって耳に障害を持ったり、スピーカを破損する恐れがあります。
- (2) 内容は PDF 文書として収録しており、Adobe Acrobat Reader 5.0 以上、または Adobe Acrobat 5.0 以上など、PDF(1.4)文書を閲覧できるソフトウェアが必要です。Acrobat Reader は、Adobe 社の製品です。お手元にならない場合は、Adobe 社のサイト (<http://www.adobe.co.jp>) にアクセスして入手して下さい。

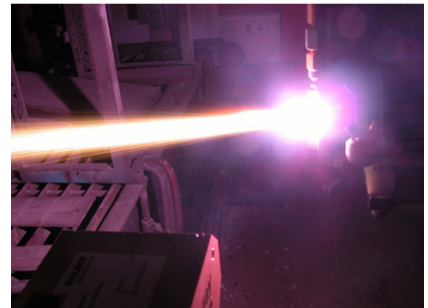
◆ 掲載内容の写真紹介（一部）です



保水性木質ボード



Co 基合金ハサミ



高速フレイム溶射装置



もち米ペースト



浸漬米のスカナー画像



UD 鉄器グッドデザイン賞

地方独立行政法人岩手県工業技術センター研究報告

平成 18 年 6 月 第 13 号

— 目 次 —

◆食品加工・醸造系

〈政策形成プロジェクト研究〉

1. もち米ペーストの酵素活性とその利用
伊藤 良仁、山口 佑子 10
2. 機能性に優れた県産食品素材の検索(Ⅲ)
小浜 恵子、山口 佑子、前田 穰、米倉 裕一、長澤 孝志 13
3. SEAP リポーターアッセイを用いた糖尿病合併症に対する予防効果の評価手法
前田 穰、山口 佑子、小浜 恵子、岸 敦 17

〈主要研究〉

4. 冷害被害米の成分特性とその発芽による GABA を中心とした遊離アミノ酸の変化
武山 進一、遠山 良、齊藤 博之 21
5. 「吟ぎんが」冷害被害米の分析
武山 進一、遠山 良、齊藤 博之 26
6. オビルピーハ果実の成分と抗酸化性(Ⅱ)
小浜 恵子、及川 和志、佐々木 仁、金野 廣悦、熊谷 和司、金浜 耕基 30
7. 「ナンブコムギ」のビーアシュタンゲン開発
島津 裕子、菊地 淑子、遠山 良 34
8. 「ゆきちから」の製パン性改善
菊地 淑子、島津 裕子、遠山 良 40
9. 酒造用白米の浸漬割れ測定法
中山 繁喜、高橋 亨 45
10. 低精白米を用いた純米酒の試験醸造
中山 繁喜、高橋 亨、櫻井 廣 49
11. 岩手県産酒米育種系統の醸造適性評価(Ⅵ)
高橋 亨、中山 繁喜、櫻井 廣 53
12. 「どんぴしゃり」の酒造適性
高橋 亨、中山 繁喜、櫻井 廣 56

〈基盤先導研究〉

13. 麵開発を目的とした雑穀生地特性の把握
前田 穰、遠山 良 58

| | |
|---|----|
| 14. 味噌酵母の HEMF 生産性と育種 小浜 恵子、米倉 裕一、菊地 智恵子、大畑 素子、菅原 悦子 | 62 |
| 15. 優良清酒酵母の開発 高橋 亨、櫻井 廣 | 65 |
| 16. 栽培の違いによるリンゴ果汁の窒素量とワイン発酵への影響 米倉 裕一、中山 繁喜、櫻井 廣 | 67 |
| 17. ビール蒸留酒を利用したリキュールの試作 米倉 裕一、櫻井 廣 | 70 |
| 18. 赤ワイン用ぶどう品種の醸造適性試験 (II) 山口 佑子、米倉 裕一、大野 浩、佐々木 仁、櫻井 廣 | 73 |

〈テクノブリッジ研究※〉

| | |
|--|----|
| 19. 脱酸素剤の発芽玄米保存への影響と化学発光による品質評価 (論文再録) 小浜 恵子、三浦 達夫、涌井 徹 | 76 |
|--|----|

◆材料・電子・機械系

〈政策形成プロジェクト研究〉

| | |
|---|----|
| 1. トリアジンチオール誘導体の蒸着重合に及ぼす電場効果 鈴木 一孝、藤原 真希 | 79 |
| 2. 木質ペレットボイラーの開発 堀田 昌宏、米倉 勇雄、生駒 哲勝、北田 佳晴、仁木 備介 | 84 |
| 3. ZnO 単結晶基板の応用に関する研究 遠藤 治之、泉田 福典、長谷川 辰雄、大嶋 江利子、目黒 和幸、米倉 勇雄、杉村 茂昭、 原田 善之、杉淵 真世、高橋 広祐、後藤 俊介、大坊 真洋、柏葉 安兵衛 | 88 |

〈主要研究〉

| | |
|---|-----|
| 4. HVOF 溶射した鑄鉄溶射皮膜のレーザ処理 桑嶋 孝幸、齋藤 貴、堀江 皓 | 92 |
| 5. 溶射粒子モニタリング装置によるセラミックス溶射粒子の測定 桑嶋 孝幸、齋藤 貴、千葉 晶彦、石田 佳範、川村 淳 | 96 |
| 6. ニッケルのトリアジンチオール処理によるエポキシ接着剤との接着強度の向上 (論文再録) 佐々木 英幸、大道 渉、森 邦夫 | 100 |
| 7. 非破壊試験用チル試験片の作成 池 浩之、高川 貫仁、佐藤 唯史 | 107 |
| 8. 木質ペレット燃焼灰に起因する金属腐食の抑制技術 園田 哲也、堀田 昌宏、米倉 勇雄、三浦 利通、齋藤 博之 | 112 |

| | |
|---|-----|
| 9. 新開発 Co 基合金の産業への応用化技術開発 飯村 崇、園田 哲也、桑嶋 孝幸、千葉 晶彦、井上 研司 | 116 |
| 10. プラスチック製低剛性製品の精密測定技術の構築 和合 健、熊谷 和彦、小野寺 学 | 122 |

〈基盤先導研究〉

| | |
|--|-----|
| 11. ドライアイスブラストによるトラフィックペイントの剥離技術の開発 飯村 崇、穴沢 靖 | 128 |
| 12. 自動車金型補修のための形状計測 長谷川 辰雄、和合 健 | 131 |

〈テクノブリッジ研究※〉

| | |
|---|-----|
| 13. ISO15530-2, -6(アセスメント測定)による CMM 測定の不確かさ算出 和合 健、米倉 勇雄、鄭 鋼 | 135 |
|---|-----|

◆環境・デザイン系

〈政策形成プロジェクト研究〉

| | |
|--|-----|
| 1. 岩手・青森県境不法投棄物の焼却及び溶融特性 (論文再録) 佐々木 秀幸、安部 隆司、中南 真理子、平野 高広、藤原 智徳、藤原 忠司、小山田 哲也 .. | 139 |
|--|-----|

〈主要研究〉

| | |
|---|-----|
| 2. 未利用木材を活用した緑化用環境資材の開発 (保水性木質ボードの試作) 有賀 康弘、八重樫 貴宗、白藤 裕久、浪崎 安治 | 148 |
| 3. 溶融スラグの多角的有効活用について 菅原 龍江 | 152 |
| 4. ユニバーサルデザイン鉄瓶の市場化支援 (論文再録) 長嶋 宏之、町田 俊一、小林 正信、東矢 恭明 | 156 |
| 5. 成分均質化処理した漆の含水率および硬化時間 (Ⅱ) 小林 正信、東矢 恭明、町田 俊一 | 160 |

〈基盤先導研究〉

| | |
|--|-----|
| 6. 工業塗装における環境対応塗料及び塗装仕様の開発 穴沢 靖 | 162 |
|--|-----|

〈テクノブリッジ研究※〉

| | |
|---|-----|
| 7. 転炉スラグ肥料の粒状化 平野 高広、ミネックス株式会社 | 168 |
|---|-----|

※テクノブリッジ研究…企業が抱える課題を解決するために岩手県工業技術センターと企業と一緒に共同研究

Journal of Local Independent Administrative Agency

Iwate Industrial Research Institute

2006 June Vol.13

— Contents —

◆ Food Processing & Brewing

< Policy Formation Project Research >

1. Properties and Utilization of Enzymatic Activities in “Mochigome” Paste
ITO Yoshihito and YAMAGUCHI Yuko10
2. Relative Estimation of Food Functionality of Agricultural Products Harvested
in Iwate Prefecture (III)
KOHAMA Keiko, YAMAGUCHI Yuko, MAEDA Yutaka, YONEKURA Yuichi and NAGASAWA Takashi13
3. Technique to evaluation of preventive effect in diabetes-complications using SEAP reporter assay
MAEDA Yutaka, YAMAGUCHI Yuko, KOHAMA Keiko and KISHI Atsushi17

< Main Research >

4. Composition Characteristics of Damaged Rice by Cold-weather and Changes
of γ -Amino-butyric Acids(GABA) and Free Amino Acids During Germination
TAKEYAMA Shinichi, TOYAMA Ryo and SAITO Hiroyuki21
5. Analysis of “*Ginginga*” which was Damaged by Cold-weather
TAKEYAMA Shinichi, TOYAMA Ryo and SAITO Hiroyuki26
6. Vitamin Contents and Fatty Acids Composition in *Hippophae rhamnoides* L.
and Its Food Functionality
KOHAMA Keiko, OIKAWA Kazushi, SASAKI Hitoshi, KONNO Koetsu, KUMAGAI Kazushi
and KANAHAMA Koki30
7. Developing a Bierstangen with “*Nanbukomugi*” wheat flour
SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko and TOYAMA Ryo34
8. Improvement of baking quality for “*Yukitikara*” flour
KIKUCHI Yoshiko, SHIMAZU Hiroko and TOYAMA Ryo40
9. Measuring Method of Immersion Crack
NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru45
10. Sake Brewing from Low Polished Rice
NAKAYAMA Shigeki, HATAKEYAMA Makoto and TAKAHASHI Tohru49
11. Evaluation of New Rice Bred in Iwate Prefecture for Sake Brewing(VI)
TAKAHASHI Tohru, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi53

| | |
|---|----|
| 12. Brewing Fitness to “ <i>Donpisyari</i> ” TAKAHASHI Tohru, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi | 56 |
|---|----|

< Base-Guide Research >

| | |
|---|----|
| 13. Character of Doughs Aimed to Develop Millet Noodles MAEDA Yutaka and TOYAMA Ryo | 58 |
| 14. Formation of HEMF(4-Hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)- methyl-3(2 <i>H</i>)-furanone) by Yeast and Improvement of Productivity KOHAMA Keiko, YONEKURA Yuichi, KIKUCHI Chieko, OHATA Motoko and SUGAWARA Etsuko | 62 |
| 15. Selection of Good Sake Yeast TAKAHASHI Tohru and SAKURAI Hiroshi | 65 |
| 16. The Effect on Fermentation of Apple wine and the Amount of Nitrogen Included in an Apple juice by the Variety of Culture YONEKURA Yuichi, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshiu | 67 |
| 17. Examination of a <i>Liqueur</i> making use of Distilled a Beer YONEKURA Yuichi and SAKURAI Hiroshi | 70 |
| 18. Brewing Test of Red Wine-Grape Vinest YAMAGUCHI Yuko, YONEKURA Yuichi, ONO Hiroshi SASAKI Hitoshi and SAKURAI Hiroshi | 73 |

< Techno Bridge Research* >

| | |
|--|----|
| 19. Effect on Germinated Rice of Packaging with Deoxidant, and Quality Evaluation by Chemiluminescence (Translated Paper) KOHAMA Keiko, MIURA Tatsuo and WAKUI Tohru | 76 |
|--|----|

◆ Material & Electronics & Mechanics

< Policy Formation Project Research >

| | |
|--|----|
| 1. Effect of an electric field on the deposition polymerization of Toriazine dithiol derivatives SUZUKI Kazunori and FUJIWARA Maki | 79 |
| 2. Development of the Wood Pellet Boiler HOTTA Masahiro, YONEKURA Isao, IKOMA Hirokatsu, KITADA Yoshiharu and NIKI Yousuke | 84 |
| 3. Development of New Applications Using ZnO Single Crystal ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo, OHSHIMA Eriko, MEGURO Kazuyuki, YONEKURA Isao, SUGIMURA Shigeaki, HARADA Yoshitomo, SUGIBUCHI Mayo, TAKAHASHI Kohsuke, GOTO Shunsuke, DAIBO Masahiro and KASHIWABA Yasube | 88 |

< Main Research >

| | |
|--|----|
| 4. Post Laser Treatment of Cast Iron Coatings Sprayed by HVOF spraying KUWASHIMA Takayuki, SAITOH Takashi and HORIE Hiroshi | 92 |
|--|----|

| | |
|--|-----|
| 5. Measurement of Ceramic Sprayed Particles Using Accuraspray Measurement System KUWASHIMA Takayuki, SAITOH Takashi, CHIBA Akihiko, ISHIDA Yoshinori and KAWAMURA Jun | 96 |
| 6. Improvement of Adhesion Strength of Epoxy Adhesives to Nickel Sheets by Treatment of the Nickel Sheets with Triazine Thiols (Translated Paper) SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru and MORI Kunio | 100 |
| 7. Making of chill test piece for nondestructive examination IKE Hiroyuki, TAKAGAWA Takahito and SATO tadafumi | 107 |
| 8. Control technology of Metal corrosion caused by Wood Pellet ash SONODA Tetsuya, HOTTA Masahiro, YONEKURA Isao, Miura Michitoshi and SAITO Hiroyuki | 112 |
| 9. Development of Technology for Applying the New Co-based Alloy to Industrial IIMURA Takashi, SONODA Tetsuya, KUWASHIMA Takayuki, CHIBA Akihiko and INOUE Kenji | 116 |
| 10. Development of the precision measurement technology for plastic's item characterized low rigidity WAGO Takeshi, KUMAGAI Kazuhiko and ONODERA Manabu | 122 |
| < Base-Guide Research > | |
| 11. Development of the Exfoliation Method of Traffic Paint with Dry-Ice Blast IIMURA Takashi and ANAZAWA Yasushi | 128 |
| 12. The 3D Measurement for the mold of Automobile HASEGAWA Tatsuo and WAGO Ken | 131 |
| < Techno Bridge Research* > | |
| 13. Calculation of uncertainty of CMM measurement according to ISO15530-2,-6 (assessment measurement) WAGO Takeshi, YONEKURA Isao and ZHENG Gang | 135 |
| ◆ <u>Environment & Design</u> | |
| < Policy Formation Project Research > | |
| 1. Incineration and Melting Properties of Illegally Dumped Wastes in the Area Bordering Iwate and Aomori Prefectures (Translated Paper) SASAKI Hideyuki, ABE Takashi, NAKAMINAMI Mariko, HIRANO Takahiro, FUJIWARA Tomonori, FUJIWARA Tadashi and OYAMADA Tetsuya | 139 |
| < Main Research > | |
| 2. Development of the Materials for Revegetation Made from Unused Lumber ARUGA Yasuhiro, YAEGASHI Takamune, SHIRAFUJI Yasuhisa and NAMIZAKI Yasuji | 148 |
| 3. Many-Sided Effective Use of Molten Slag SUGAWARA Ryukou | 152 |

| | |
|---|-----|
| 4. Supprt for merchandising of iron kettle of universal design (Translated Paper) | |
| NAGASHIMA Hiroyuki, MACHIDA Toshikazu, KOBAYASHI Masanobu and TOYA Yasuaki | 156 |
| 5. Water Content and Hardening Time of Japanese Lacquer | |
| by Ingredient Homogenizing Processing(II) | |
| KOBAYASHI Masanobu, TOYA Yasuaki and MACHIDA Toshikazu | 160 |
| | |
| < Base-Guide Research > | |
| 6. Development for the coatings of the environment type and the coating specification | |
| in the industrial coating | |
| ANAZAWA Yasushi | 162 |
| | |
| < Techno Bridge Research* > | |
| 7. Granulation of Converter Slag for Lime Fertilizer | |
| HIRANO Takahiro and Minex Co., Ltd. | 168 |
| | |
| *Techno Bridge Research: Joint research that Iwate Industrial Research Institute and enterprises do together to solve problem that enterprises have. | |

もち米ペーストの酵素活性とその利用*

伊藤 良仁**、山口 佑子***

もち米ペーストの新しい利用方法開発を目的として、酵素活性に着目し、各種試験を行った。まず、各製造工程でのアミラーゼ及びペプチダーゼ活性を測定した結果、両活性は非常に安定であることが確認できた。さらに、ペプチダーゼ活性を利用した加工を検討した結果、豆腐を原料とした味噌様調味料を製造することができた。

キーワード： 麴、もち米、調味料、酵素活性

Properties and Utilization of Enzymatic Activities in “Mochigome” Paste

ITO Yoshihito and YAMAGUCHI Yuko

The present study was aimed at utilization of the enzymatic activities in “mochigome” paste for food process. It was showed that the activities of amylase and peptidase in the paste were stable in the conditions of preparation process and usable for making of miso-like seasoning from Tofu.

key words : koji, mochigome, seasoning, enzymatic activity

1 緒 言

県特産品を素材とし、微生物を利用した加工技術を用いて新しい加工食品群を開発すること、さらには、新しい岩手ブランドを創り出すことを目的として県内企業と共同で3カ年の研究を行った。

岩手県が全国第3位の生産量を誇る「もち米」を素材として、また、加工に用いる微生物は「麴」及び「酵母」を選び、新しい調味原料及びそれを用いた加工食品の開発を試みた。前々報¹⁾では「もち米」を麴で発酵(糖化)した甘味汎用調味原料「もち米ペースト」(以下ペースト)の製造方法を報告した。前報²⁾では、「酵母」により良好な香気を付与したペーストの製造工程を報告した。

以上2年間の試行錯誤の結果、3種(糖化・無塩、糖化・有塩、酵母発酵・有塩)のペースト製造法を確立できた。この技術は実際に味噌製造業者において「漬物の素」(うるち米+米麴+食塩)製造に導入され、また、同社で製造した無塩のペーストを添加した豆乳及び豆腐が新製品として豆腐製造業者によって製造・販売されている。また、バリエーションが増加したことにより、漬物や畜肉加工品、水産加工品、菓子や飲料など広範囲に応用可能となり、現在、酵母発酵ペーストを利用した商品開発が県内漬物製造業者および畜肉加工業者等で進められている。

今後、より多くのペースト利用製品を誕生させ、ブランド化を達成するためには、更なる用途開発が必要であると考えている。本報では、ペーストの風味以外のポテンシャルすなわち「酵素活性」³⁾に着目し、アミラーゼ

及びペプチダーゼの力価及び安定性を確認し、さらに、これらの活性を利用した食品加工の一例として、豆腐を原料とした味噌様調味料「豆腐味噌」の製造を試みたので報告する。

2 実験方法

2-1 ペーストの調製

糖化・無塩および糖化・有塩ペーストは前々報¹⁾に、酵母発酵・有塩ペーストは前報²⁾に準じて調製した。

2-2 酵素活性の測定

アミラーゼ活性はキッコーマン(株)「 α -アミラーゼ測定キット」を、ペプチダーゼ活性は同「酸性カルボキシペプチダーゼ測定キット」を用いて測定した。

2-3 「豆腐味噌」の試作及び成分分析

「豆腐味噌」は以下に示す方法で試作した。まず、市販の木綿豆腐2400gを脱水のため-10℃で一夜放置し、緩慢凍結した後、常温で解凍した。さらに、4℃で一夜、15kgのプレスを行い、脱水した。このときの重量は900g弱となる。この脱水豆腐880gに食塩120gおよび酵母発酵・有塩ペースト1000gを添加し、フードプロセッサで充分混合した。仕込み時の水分は52.3%、塩分は13.5%、対水塩分濃度は20.5%となる。熟成は37℃で行い、経時的に一部を抜き取り、分析に供した。

各サンプルの分析は、色度(Y値)を色彩色差計で、全窒素はマイクロケルダール法で、ホルモール窒素はホルモール滴定法で、直接還元糖はソモギー変法で、グルタミン酸、グルコース、エタノールはそれぞれに対応する

* いわて新ブランド食品創生事業

** 食品技術部

*** 醸造技術部

F-キット (株)J. K. インターナショナル) で、pH は pH メータで測定した。

3 結果

3-1 酵素活性の安定性確認

まず、各種ペーストの酵素活性を利用するために、各製造条件及び保存条件での残存活性(α-アミラーゼ及び酸性カルボキシペプチダーゼ)を調べた。結果を表1に示す。表中の酵素力価は、ペースト中の乾燥麴g当たりの値を示した。実際のペースト自体の活性は、この値に添加比(有塩・糖化ペースト及び酵母発酵ペーストの場合は15%、無塩・糖化ペーストの場合は17.6%)を乗じたものとなる。

それぞれの保存条件は、1昼夜または1ヶ月の冷凍と

し、有塩ペーストは、室温1ヶ月を加えた。各酵素活性の測定は製造直後もしくは解凍後、品温が室温に戻り次第行った。製造直後の2種の有塩ペーストは、アミラーゼ、ペプチダーゼ共に、原料の米麴に対して±5%程度の差であり、製造条件が残存活性に与える影響は、ほとんどないことが示された。製造中の最高温度が40℃であることから一般に言われているように失活することがないと思われる。一方、無塩・糖化ペーストの場合は、アミラーゼで1/8、ペプチダーゼで3/4程度に活性が下がった。これは、品温が60℃まで上がることもおよび食塩による保護効果がないことによると考えられる。保存条件が残存活性に与える影響は、ほとんどなく、いずれの場合も製造直後の活性が保持されていた。凍結-解凍による影響もなく、高い安定性を示した。

表1 各ペーストの残存酵素活性

| 種類 | 製造条件 | 保存条件 | 分析 | 酵素力価(U/g-乾燥麴) | |
|-----------|-------------------------|----------|--------|---------------|---------------|
| | | | | α-アミラーゼ | 酸性カルボキシペプチダーゼ |
| 米麴 | — | -30℃/5ヶ月 | 解凍後、すぐ | 947 | 9,001 |
| 有塩・糖化ペースト | 40℃・36h | — | 製造後、すぐ | 978 | 8,373 |
| | | -30℃/1日 | 解凍後、すぐ | 916 | 8,201 |
| | | -30℃/1ヶ月 | 解凍後、すぐ | 963 | 9,360 |
| | | 室温/1ヶ月 | — | 924 | 9,010 |
| 酵母発酵ペースト | 40℃・36h + 30℃・14d | — | 製造後、すぐ | 1,017 | 8,439 |
| | | -30℃/1日 | 解凍後、すぐ | 986 | 9,222 |
| | | -30℃/1ヶ月 | 解凍後、すぐ | 993 | 8,836 |
| | | 室温/1ヶ月 | — | 955 | 8,586 |
| 無塩・糖化ペースト | 60℃・18h | — | 製造後、すぐ | 123 | 6,648 |
| | | -30℃/1日 | 解凍後、すぐ | 123 | 6,823 |
| | | -30℃/1ヶ月 | 解凍後、すぐ | 116 | 6,545 |

従って、有塩ペーストの場合は、実際に酵素活性を利用する(製造工程を設計する)に当たっては、原料米麴由来の活性が、そのままペーストに反映されることを考慮すればよいこととなる。

3-2 「豆腐味噌」の試作

ペーストの酵素活性の利用法開発を目的として、各種食品、食品原料の加工を試みた。

基本的な考え方はペーストのペプチダーゼ(プロテアーゼ)を利用し、食品中のタンパク質を分解、物性の改変やアミノ酸などの旨味成分増強を期待するものである。本試験に先立ち、畜肉、魚肉、乳タンパク、小麦タンパクおよび大豆タンパクなどを用いた予備的な検討を行い、入手が容易であること、ペーストの物性が生かせること、

易分解性であること、さらには近年の製品(豆腐)の低価格化で原材料として利用しやすくなったこと、ヘルシーイメージを利用した新しい加工食品となり得ることなどから、「豆腐」を原材料として選択した。

また、加工法としては、酵素を十分に機能させられること、ペースト中の酵母を活用できることなどの理由で「味噌」に準じたものとし、製品形態は「調味料」とした。

熟成期間は各成分測定値及び官能検査から総合的に判断して35日とした。各成分の変化を図1~3に示した。pHについては仕込み時の6弱から緩やかに下がり、熟成終了時に5弱となった。

色調(Y値)は、2週間後くらいから急激に減少し、褐変化が進んだ。糖類は直接還元糖及びグルコースを測

定したが、ペースト由来の両者はほとんど変化しなかった。

一方、エタノールは熟成初期に増加が見られ、目視観察でも同時期に「湧き」が観察されたことから、酵母による再発酵が起きていることが示唆された。

旨味成分の指標であるホルモール窒素およびグルタミン酸は熟成初期から急激に増加し、良質の米味噌⁴⁾の1/3~1/2程度となった。

熟成が終了した「豆腐味噌」を図4に示す。



図4 熟成が終了した「豆腐味噌」

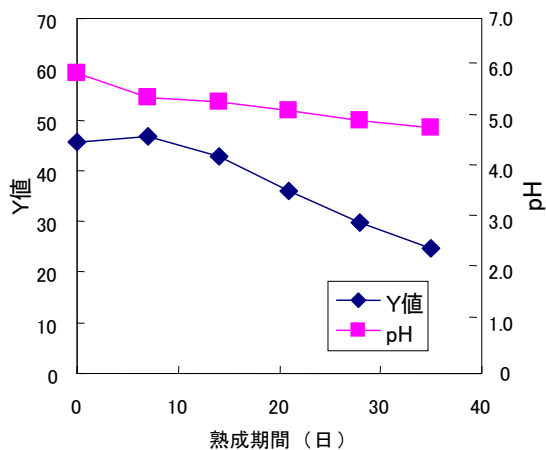


図1 熟成中のY値及びpH

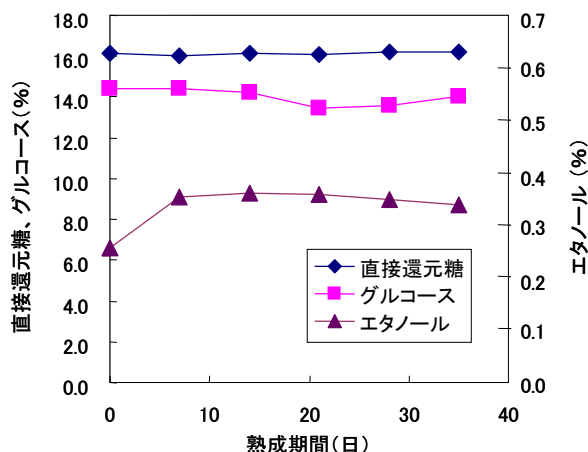


図2 熟成中の直接還元糖、グルコース及びエタノール濃度

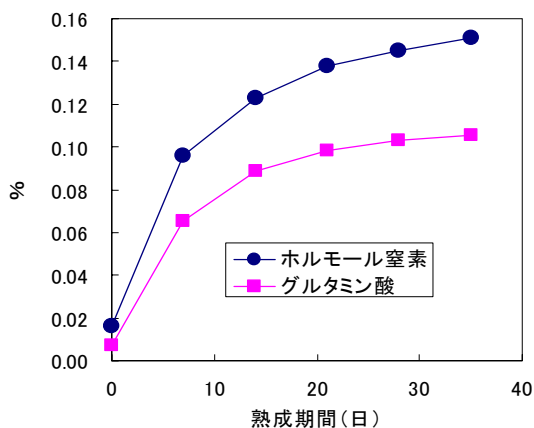


図3 熟成中のホルモール窒素及びグルタミン酸濃度

4 考 察

豆腐を原料としたため、水分が多く窒素分が相対的に少なくなってしまった(仕込み時の全窒素=9.0%)が、熟成中にペースト由来のペプチダーゼの作用および酵母による発酵が認められた。さらに熟成が終了した「豆腐味噌」は、通常の米味噌と同様なフレーバーをもち、従来の味噌とは異なるなめらかな(不溶物が少ない)物性と、あっさりとした呈味をもつ調味料として仕上がった。さらなる改良の余地が残されているが、凍結保存した豆腐と冷蔵保存可能なもち米ペースト(酵母発酵)があれば、特殊な加工工程を必要としない利点があるため、今後の商品化が期待される。

5 結 言

3年間の事業の中で汎用性のある新しい調味原料として3種の「もち米ペースト」製造法を確立できた。また、味や風味だけでなく、酵素活性を利用した食品加工の可能性を示すことができた。

前述の通り、現在すでに利用製品(豆腐類)が市販されているが、さらに多くの商品の誕生を目指して県内企業への普及、共同開発に努めていくこととしている。早期に多数の商品が生まれ岩手の新ブランドが形成されることを期待している。

文 献

- 1) 伊藤 良仁、山口 佑子: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 11-14 (2004)
- 2) 伊藤 良仁、山口 佑子: 岩手県工業技術センター研究報告, 12, 16-19 (2005)
- 3) 一島 英治: 醸協, 67, 928 (1972)
- 4) 発酵と醸造 I: 光琳, 133-142 (2002)

機能性に優れた県産食品素材の検索(Ⅲ)*

小浜 恵子**、山口 佑子***、前田 穰**、米倉 裕一***、長澤 孝志****

糖尿病合併症予防に有効な岩手県産食材として前報で選抜されたカシス、アロニア、カリン、ヤマブドウについて検討を行った。糖化タンパク質(AGE)生成抑制能は、総ポリフェノール量およびDPPHラジカル消去活性を反映していた。ポリフェノール類はカリンではポリマーのプロアントシアニジンが主であり、アロニアやヤマブドウしぼり粕ではオリゴマーのプロアントシアニジンやモノマーのポリフェノール類と推察された。ヤマブドウしぼり粕からAGE生成抑制能を有するポリフェノール類を抽出するには70℃以上が望ましく、機能性を利用した食品として酢や錠剤の試作を行ない、十分なものが得られた。ヤマブドウやカリンでは糖尿病モデルラットでの試験でもAGE生成抑制能など糖尿病態改善効果が認められており、機能性食品としての展開が期待される。

キーワード：糖化変性、ポリフェノール、糖尿病

Relative Estimation of Food Functionality of Agricultural Products Harvested in Iwate Prefecture (Ⅲ)

KOHAMA Keiko, YAMAGUCHI Yuko, MAEDA Yutaka, YONEKURA Yuichi and NAGASAWA Takashi

We selected some agricultural products (black currant, chokeberry, Chinese quince and wild grape) which inhibit AGEs generation in previous report. In this work, we separated polyphenol of these products by using Sephadex LH-20 column. The inhibitory activity of these products was related to the amount of total polyphenol and the DPPH radical scavenging activities. Polymeric procyanidins were the main in Chinese quince, and oligomer procyanidins and monomer phenol compounds were the main in chokeberry and wild grape pomace. In wild grape pomace, extraction at 70°C or more was preferable to obtain polyphenol that had inhibitory activity of AGEs generation. Vinegar and tablet were made as food using the functionality of the extract, and the enough one was obtained. In addition, the diabetic rats feeding wild grape or Chinese quince showed beneficial effects with improvement in the disease.

key words : glycation, polyphenol, diabetes

1 緒 言

消費者の健康食品に関する興味や関心は年々高まっており、それに伴って健康食品市場も年々増大している。そのため、食品の高付加価値化のためには何らかの機能性を見いだすことが必要であり、食品の機能性解明に重点を置く企業は増加の傾向にある。そこで我々は、県産食品素材の機能性面での高付加価値化を目的として、生活習慣病の中でも国民病といわれるほど発症率の高い糖尿病に着目した機能性評価に取り組んでいる。糖尿病を発病し高血糖状態が続くと、生体内におけるタンパク質の非酵素的糖付加反応が促進され糖化タンパク質が生成される(グリケーション)。これらはその後の反応過程を経て、非酵素的糖付加反応—後期反応生成物(AGE:Advanced Glycation End Products)となり、生体

内で種々の糖尿病の病態(腎臓障害、視力障害、etc)を引き起こす原因となる^{1),2)}。これら一連の反応では、ラジカルの発生によりAGEの生成が促進されるともいわれており、抗酸化活性もAGE生成の抑制に重要と考えられている。

前報では^{3),4)}AGE生成抑制という点に着目したスクリーニングとして、約250種類の県産農産物の糖化タンパク質生成抑制能および抗酸化活性を*in vitro*で評価し、活性の高いものについてさらにアルドースレダクターゼ阻害活性についても分析した結果、カシス、アロニア、カリン、ヤマブドウなどではすべての活性が高いことが明らかになった。我々はこれらを糖尿病合併症予防効果に有用と考え、これらの活性の本体について検討を行った。特に岩手県内で栽培面積の増大しているヤマブドウ

* いわて新ブランド食品創生事業

**** 岩手大学農学部

** 食品技術部

*** 醸造技術部

に関しては、廃棄物として有効利用が期待されるしぼり粕に着目した。

2 実験方法

2-1 分析試料

カリン、カシス、アロニアは、岩手県農業研究センター、盛岡農業普及センター、独立行政法人果樹試験場などを通じて県内より収集した。また、ヤマブドウは岩手県林業技術センターで栽培された「涼実紫2号」を70℃加熱した後、圧搾した粕を用いた。

2-2 試料抽出液の調製とポリフェノールの濃縮

カリン、カシス、アロニアは前報⁴⁾同様に可食部を凍結乾燥後、粉碎し、10倍量(w/v)の水で熱水抽出した。ヤマブドウ粕については、乾燥せずに、そのまま温度条件を変えて(室温、45、70、100、120℃)抽出を実施した。これらの抽出液を濾過し、試料抽出液とした。水で膨潤させたSephadex LH-20カラム(9×44mm)に抽出液8mlをアプライしてポリフェノール類を吸着させた。カラムに吸着せずに通過した非吸着画分(N)を分取した後、水で洗浄し、70%エタノール溶出(E)、60%アセトン溶出(A)を行い、それぞれの画分を分取し分析に用いた。

2-3 総ポリフェノール・フラバノール含量の測定

各試料の総ポリフェノール量は既報⁵⁾に従って測定し、没食子酸相当あるいは(+)-カテキン相当量として算出した。また、ポリフェノールの中でもフラバノール類に特異性の高いVanillin-HCl法⁶⁾で、(+)-カテキン相当量として算出した。

2-4 ラジカル消去活性の測定

有色ラジカルであるDPPHの消去活性は、既報⁵⁾に従って測定し、没食子酸相当量として算出した。

2-5 糖化タンパク質生成抑制能の測定

糖化タンパク質生成抑制能は、前報³⁾に従って測定した。

2-6 ヤマブドウしぼり粕を用いた酢の試作

2-1のしぼり粕に2倍量(V/V)の水を加えて再度70℃で加熱した抽出液を用い、既報⁷⁾に従って酢を試作した。

3 結果および考察

3-1 カリン、カシス、アロニアの分取画分の分析

図1に、各試料の各画分中の総ポリフェノール量、DPPHラジカル消去活性、糖化タンパク質(AGE)生成抑制能を示した。いずれの果実の抽出原液(元)ポリフェノール含量も高い値を示した。カラムによる吸着、分画によりカリン2種類では、ポリフェノール類はいずれも主にアセトン溶出(A)によって回収できた。アロニアは、エタノール溶出画分(E)に多く含まれアセトン画分(A)には少なかった。カシスはエタノール、アセトン画分からはほぼ同量回収した。

DPPHラジカル消去活性は、それぞれの画分の総ポリフェノール量をほぼ反映した。前報^{3),4)}において、250種

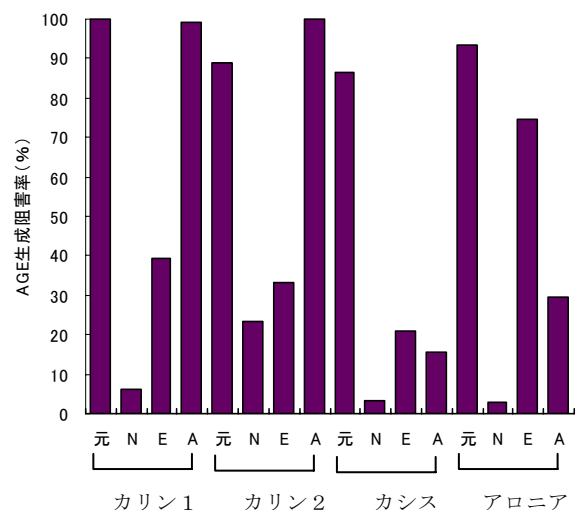
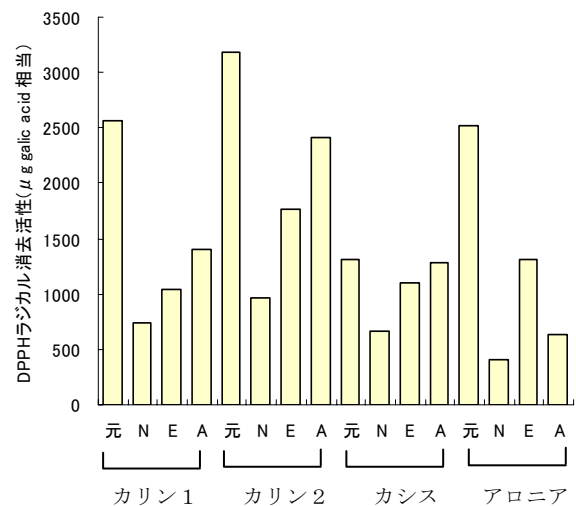
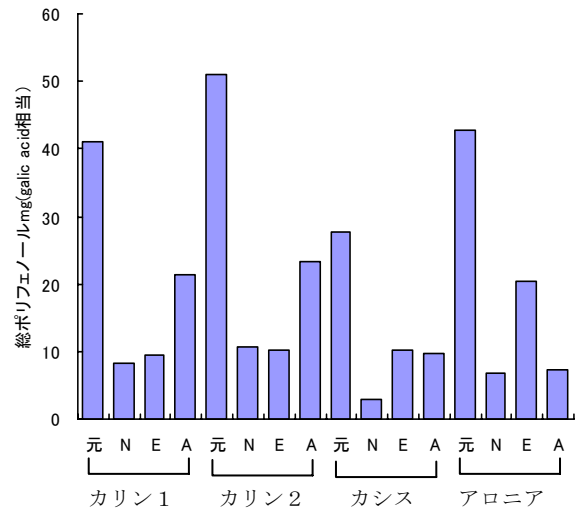


図1 分取した画分の分析

上段から総ポリフェノール量、DPPHラジカル消去活性、AGE生成抑制能、元：抽出原液、N：非吸着画分、E：70%エタノール溶出画分、A：60%アセトン溶出画分

類のスクリーニングを実施した結果、総ポリフェノール量とラジカル消去活性が相関関係にあることが認められており、今回も同様の結果を得た。カシスではポリフェノール含量に比べて高い値を示したが、DPPH ラジカル消去活性の測定波長付近の妨害の影響と推測され、他の測定方法での確認が必要である。

糖化タンパク質(AGE)生成抑制能は、非吸着画分(N)では、いずれの試料でも認められなかった。カリンはアセトン溶出画分の抑制能が高く、カシスはエタノール溶出画分、アセトン溶出画分で同程度、アロニアではエタノール溶出画分の抑制能が高かった。これは、ポリフェノール含量およびラジカル消去活性の大小とほぼ一致する。LH-20 ゲルでポリフェノールを吸着性で分画した例⁸⁾から、70%エタノールで溶出されるポリフェノール類はモノマーから比較的重合度の低い(オリゴマー)プロアントシアニジン類等と思われ、60%アセトンで溶出される画分は重合度の高いポリマープロアントシアニジンと予測される。

以上のことから、糖化タンパク質(AGE)生成抑制能を示す主な成分はポリフェノール類であり、カリンでは重合度の高いものが、アロニアではモノマーからオリゴマーが、カシスでは両方が活性の主体と推察している。

3-2 ヤマブドウしぼり粕の分取画分の分析

ヤマブドウ搾り粕には非常に高い糖化タンパク質(AGE)生成抑制能があり、経口投与による動物実験での抑制効果についても既に報告している⁹⁾。実際の製品とする場合は工業的に可能な抽出条件を定める必要があり、抽出効率について検討した結果を表1に示した。室温、45℃抽出物のAGE生成抑制能は非常に低く、70℃以上での抽出が望ましい。70℃、100℃におけるFolin-Denis法により測定した総ポリフェノール量は差がないが、Vanillin-HCl法による総フラバノール含量に差があり、100℃、120℃では逆にフラバノール含量に差がない。AGE生成抑制能は、フラバノール含量を反映していると思われる、抽出には70℃以上、100℃以下が適している。

表2には、熱水抽出物をLH-20カラムで分画した抽出液を乾固させて得られる粉末のポリフェノール含量とポリフェノール10mg/mlとしてAGE阻害率を測定した結果を示した。熱水抽出物は総ポリフェノール含量として約6.8%に対して、エタノール溶出画分、アセトン画分でそれぞれ66.5%、50%に濃縮された粉末を得た。ポリフェノール含量が同量となる条件でAGE生成抑制能を測定した結果、濃縮粉末の方が高い値を示した。前項3-1で示した他の果実と同様に、非吸着画分ではAGE生成抑制能はみられず(データは省略)、活性の主体はポリフェノール類と思われる。また、100℃抽出物に含まれるポリフェノールはエタノール画分とアセトン画分で約8:2の割合で回収され、アロニアと同様に比較的重合度の低いオリゴマーで構成されると考えられる。

このエタノール画分粉末についてLC/MS/MS、NMR、

表1 ヤマブドウ搾り粕からの抽出条件

| | 総ポリフェノール (%) | 総フラバノール (%) | AGE生成阻害率 (%) |
|------|-----------------|----------------|-----------------|
| 室温 | 4.0 | 0.8 | 5.0 |
| 45℃ | 5.1 | 1.3 | 15.3 |
| 70℃ | 6.2 | 1.7 | 23.2 |
| 100℃ | 6.3 | 2.8 | 45.4 |
| 120℃ | 7.7 | 2.8 | 42.7 |

(+)-カテキン相当量

表2 ヤマブドウ搾り粕の分画粉末

| 画分 (重量%) | 総ポリフェノール* (%) | AGE生成阻害率** (%) |
|-------------|------------------|-------------------|
| 100℃抽出物 | 6.8 | 71.5 |
| 70%エタノール溶出 | 66.5 | 84.1 |
| 60%アセトン溶出 | 50.0 | 92.1 |

*galic acid相当量

**ポリフェノール10mg/mlでの阻害率

TOF-MSによる成分解析を行った結果、総フラバノール中にモノマーでは(+)-カテキン:10.4%、(-)-エピカテキン:8.6%、ダイマーのプロアントシアニジンとしてプロシアニジンB1:3.4%、プロシアニジンB2:5.1%、であり、約7割がオリゴマーのプロアントシアニジンと推定された⁹⁾。また、岩手大学での糖尿病ラットへの経口投与試験の結果、100℃抽出物と同様にAGE生成抑制能を認めている⁹⁾。

3-3 糖尿病合併症抑制効果を有する食品開発

現在までの結果を元にヤマブドウの機能性食品としての用途を検討している。製品形態としては、一般食品あるいは錠剤・ドリンク剤としての展開が考えられる。一般食品として、ヤマブドウしぼり粕から酢を試作した結果を表3および図2に示した。果汁から試作した酢と比較して色調にも問題が無く、ポリフェノール含量、ラジカル消去活性についても高い値であった。これら試作酢について糖尿病ラットでの摂取試験を行っている。飲料水として摂取させていることから、ポリフェノール摂取量は前記100℃抽出物、エタノール画分に比べ少ない量であったが、穀物酢を用いた場合と比較してAGE生成抑制能を示し、糖尿病態の特徴である血漿中の中性脂肪濃度の上昇を抑制した¹⁰⁾。また、(株)夢実耕望の協力を得て、100℃抽出の粉末を用いた錠剤化を検討したところ、96%粉末での錠剤化が可能であった(図3)。

表3 ヤマブドウ果汁およびしぼり粕の試作酢

| | 総酸 Brix% | | 色 調 | | 総ポリ* フェノール | DPPHラジカル** 消去活性 |
|----|----------|-----|-------|-------|---------------|--------------------|
| | | | 420nm | 530nm | | |
| 果汁 | 4.3 | 5.4 | 0.89 | 0.92 | 1.58 | 0.14 |
| 粕 | 5.9 | 8.4 | 0.77 | 1.01 | 1.95 | 0.36 |

*,** galic acid相当量(mg/ml)



図2 ヤマブドウ果汁およびしぼり粕の試作酢

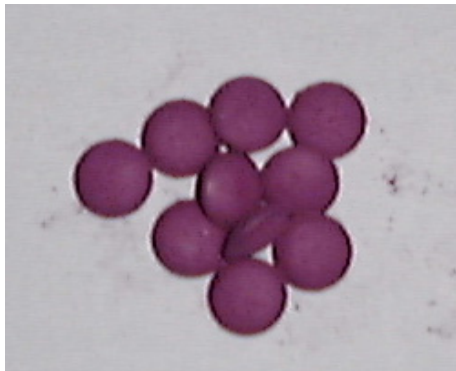


図3 ヤマブドウタブレット

他の素材、カリン、アロニア、カシス等についても検討を進めている。特にカリンは高分子のポリフェノール類が主と考えられ、体内への吸収性が悪いと予測されたが、糖尿病ラット経口投与試験を行った結果では、血漿中の糖濃度に減少傾向がみられ、糖尿病に特徴的な体重の減少が抑えられた¹¹⁾。また、カシスは、岩手県で生産量の多いブルーベリーに次ぐ小果樹として盛岡近郊で栽培に取り組む農家もあり、ワインなど地元企業との製品が生まれ、さらに用途の拡大が望まれている。アロニアは、盛岡市で平成16年から栽培導入し(580本)、数年後には数tの収穫が見込まれている。盛岡市では菓子、果汁としての特産品のほか、健康効果を意識した活用を期待している。糖尿病態を改善する効果について更に検討を進め、食品としての開発も検討する予定である。

4 結 言

糖尿病合併症予防効果に有望な岩手県産食材として選抜されたカシス、アロニア、カリン、ヤマブドウの活性の本体について検討を行った。糖化タンパク質(AGE)生成

抑制能は、総ポリフェノール量およびDPPHラジカル消去活性を反映していた。活性の主体であるポリフェノール類はカリンではポリマーのプロアントシアニジンが主であり、アロニアやヤマブドウではオリゴマーのプロアントシアニジンやモノマーのポリフェノール類と推察された。また、岩手で栽培面積が拡大しているヤマブドウのしぼり粕から糖化タンパク質(AGE)生成抑制能を有するポリフェノール(フラバノールが主)を抽出するには70℃以上が望ましいことがわかった。機能性を利用した食品形態として酢や錠剤の試作を行なった。

ヤマブドウ、ヤマブドウ酢やカリンでは糖尿病モデルラットでの試験でも糖化タンパク質(AGE)生成抑制能など糖尿病態改善効果が、認められた。

本研究を行うにあたり、試料を提供して頂いた、岩手県農業研究センター、岩手県林業技術センター、盛岡農業普及センター、独立行政法人果樹試験場、試作にご協力いただきました(株)夢実耕望に心より感謝いたします。

文 献

- 1) Takeda, M., Ku, Y., Suzuki, Y. and Kuroda, Y.: Hepato-Gastroenterology, **49**, 928-931 (2002)
- 2) McLennan, S. V., Martell, S. K. Y. and Yue, D. K.: DIABETES, **51**, 2612-2618 (2002)
- 3) 山口 佑子、岸 敦、小浜 恵子: 岩手県工業技術センター研究報告, **11**, 15-18 (2004)
- 4) 山口 佑子、岸 敦、小浜 恵子: 岩手県工業技術センター研究報告, **12**, 13-15 (2005)
- 5) 小浜 恵子、岸 敦、米倉 裕一、大澤 純也、澤井 秀幸、長澤 孝志: 岩手県工業技術センター研究報告, **10**, 77-80 (2003)
- 6) Butler, G. L., Price L. M. and Bronthern E. J.: J. Agric. Food Chem., **30**, 1087-1089 (1982)
- 7) 米倉 裕一、山口 佑子、小浜 恵子、櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, **11**, 70-73 (2004)
- 8) Peng, Z., Hayasaka, Y., Iland, G. P., Sefton, M., Hoj, P., and Waters, J. E.: J. Agric. Food Chem., **49**, 26-31 (2001)
- 9) 特願 2005-328561
- 10) 佐々木和子 岩手大学農学部卒業論文(2006)
- 11) 武藤美由紀 岩手大学農学部卒業論文(2006)

SEAP リポーターアッセイを用いた 糖尿病合併症に対する予防効果の評価手法*

前田 穰**、山口 佑子***、小浜 恵子**、岸 敦****

アルドースレダクターゼ (AR aldose reductase) は糖尿病合併症の発症に関与しており、AR 遺伝子の発現を抑制することで、糖尿病合併症に対する予防効果が期待される。今回は SEAP リポーターアッセイを用いた、AR 遺伝子に対する発現抑制能についての評価手法を検討した。この手法を用いて 5 種類の食品抽出物の評価を行った結果、ゴボウ及びシソ抽出物に高い発現抑制能が認められ、糖尿病合併症に対する予防効果が示唆された。

キーワード：糖尿病、アルドースレダクターゼ、SEAP、リポーターアッセイ

Technique to evaluation of preventive effect in diabetes-complications using SEAP reporter assay

MAEDA Yutaka, YAMAGUCHI Yuko, KOHAMA Keiko and KISHI Atsushi

Aldose reductase (AR) is one of the cause in diabetes-complications. Suppression of this gene expression may prevent the diabetes-complications. In this study, technique to evaluation of suppression of AR gene expression were investigated using SEAP reporter assay. Examined 5 food-extract, *Arctium lappa* (Burdock) and *Perilla frutescens* (Shiso) were determined high suppression ability. Our results suggest that Burdock and Shiso may prevent diabetes-complications.

key words : diabetes, Aldose reductase, SEAP, reporter assay

1 緒言

糖尿病は高血糖状態が持続する病気であり、神経障害、腎臓障害、視力障害等といった多くの合併症を伴う。我々は糖尿病合併症の進行を緩和する食品の検索に取り組んで来ており、前報において糖化タンパク質 (AGE) 生成抑制能¹⁾、アルドースレダクターゼ (AR) 活性阻害能²⁾の測定による食品抽出物の評価結果について報告している。

糖尿病を発病し高血糖状態が続くと、AR により細胞内のソルビトールが増加し、浸透圧上昇等による神経障害等が引き起こされると考えられている。また、ソルビトールはポリオール経路を経てジカルボニル化合物となるが、ジカルボニル化合物は腎臓障害、視力障害の原因となる AGE の前駆体である。

このように糖尿病合併症の発症、重篤化には AR が関与しており、AR 遺伝子の発現を抑制する食品の摂取により、糖尿病合併症の予防もしくは進行緩和に繋がるものと予想される。本報告では、AR 遺伝子の発現を抑制する食品抽出物の検索を目的とした評価手法の検討とそれを用いて行った食品抽出物の評価について述べる。

2 実験方法

2-1 AR プロモーター導入細胞の作出

AR プロモーターは浸透圧応答性を有し、その配列も明らかにされている。Daoudalらの報告³⁾を参考にしてプライマーを設計し、mouse (ICR) liver genomic DNA (Seegene社製) を鋳型としてPCRを行い、AR遺伝子 5' 末端上流域を取得した (mARf3:1147bp)。pSEAP2Basicベクター (Clontech社) のマルチクローニングサイト (SEAP: secreted form of human placental alkaline phosphatase 遺伝子上流) に mARf3 を挿入し、更にマーカーとしてネオマイシン耐性遺伝子を導入したプラスミド①を構築した (図 1)。プラスミド①を CV-1 (アフリカミドリザル腎臓由来細胞) に常法により導入した。CV-1 は (財) ヒューマンサイエンス振興財団研究資源バンクから購入したものを扱い、1mg/ml ジェネティシン (G418 GIBCO社) を含む培地で選択培養を行い、AR プロモーター導入細胞①を得た。また、対照としてプラスミド①から AR プロモーターを除いたプラスミド②を同様に導入し、AR プロモーター非導入細胞②を得た。

* いわて新ブランド食品創生事業 ****商工企画室

** 食品技術部

*** 醸造技術部

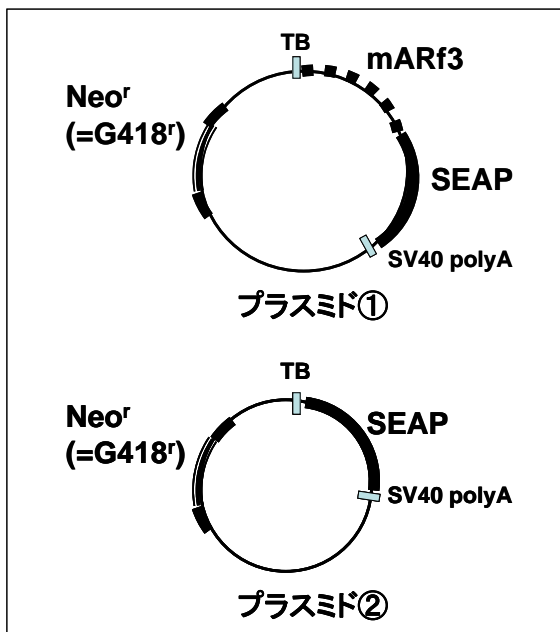


図1 プラスミドの構築

2-2 使用培地

イーグル MEM 培地「ニッスイ③」(日水製薬社)に、FBS (GIBCO 社) を 10%、Penicillin-Streptomycin Mixed Solution(5000u PCs and 5mgSM/ml ナカライテスク社) を 1%、ジェネティシンを 1mg/ml 含むように加え、調製した。選択培養、増殖培養及び予備培養に用いた培地のグルコース濃度は 5mM であり、試験培養時には必要に応じてグルコース濃度を高めた。

2-3 作出した細胞の SEAP 産生能の確認

培養した細胞を培地に懸濁し、80%コンフルエント濃度となるように 24 穴培養プレートに入れ、24 時間、予備培養した。

次に、培地を除去し、グルコース濃度を 5mM、30mM、200mM に調整した培地を培養プレートに加え、試験培養を行った。試験培養開始から、24 時間後、48 時間後、72 時間後の培地を回収し、Great EscAPe SEAP Detection Kit (クロンテック社) を用いて、化学発光法で SEAP 量を測定した。

2-4 食品抽出物の調整

食品(ゴボウ、シソ、ヤマブドウ、カリン、アカモク)の可食部を凍結乾燥後、粉碎し、10 倍量 (W/V) の純水で熱水抽出し、0.20 μm のシリンジ・フィルターで濾過した。

2-5 食品抽出物の評価手法の検討

培養した細胞を培地に懸濁し、80%コンフルエント濃度となるように 24 穴培養プレートに入れ、24 時間、予備培養した。

次に、培地を除去し、グルコース濃度を 200mM に調整した培地を培養プレートに加え、G-ルチン、(-)-エピカテキン、食品抽出物を目的の濃度となるように加え、試

験培養を行った。試験培養開始から、72 時間後の培地を回収し、クロンテック製の Great EscAPe SEAP Detection Kit を用い、化学発光法で SEAP 量を測定した。

3 結果および考察

3-1 作出細胞の SEAP 産生能の確認

図 2 に評価手法のイメージを示した。浸透圧応答領域を含む AR プロモーター遺伝子を導入した細胞を、評価対象物を含む高グルコース培地で培養した際の AR プロモーター遺伝子の活性化を比較することにより、AR 遺伝子に対する発現抑制能を評価することができる。AR プロモーター遺伝子の活性化は、レポーター遺伝子として導入した SEAP 遺伝子の発現により、培地中に放出される SEAP 量から把握することができる。

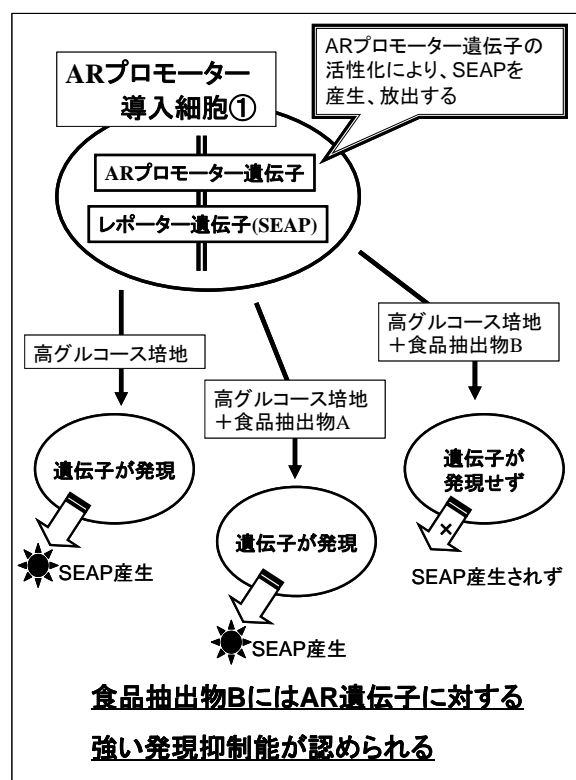


図2 評価手法のイメージ図

作出細胞の SEAP 産生量の確認結果を図 3 に示した。試験培地のグルコース濃度は、健常時の血糖値を反映した 5mM、糖尿病態での血糖値を反映した 30mM、極端に浸透圧を高めたものとして 200mM の 3 条件とした。SEAP 産生量の測定は、化学発光と蛍光発光法について予備検討を行い、G-ルチンや食品抽出物の影響が少ない化学発光法を採用した。

AR プロモーター導入細胞①の 200mM グルコース培地での SEAP 産生量は、いずれの培養時間においても高かった。AR プロモーター導入細胞の 30mM グルコース培地での SEAP 産生量はいずれの培養時間においても、200mM グルコース培地での SEAP 産生量の半分程度であった。AR プロモーター導入細胞の 5mM グルコース培地でも SEAP

産生量は、培養時間 24 時間及び 48 時間では少なかったが、培養 72 時間では急増した。

AR プロモーター非導入細胞②では、いずれのグルコース濃度、培養時間においても SEAP の産生量は少なかった。

この結果からは、AR プロモーター導入細胞①でのグルコース濃度の上昇、すなわち浸透圧の上昇への応答は明確ではなかった。48 時間までの培養では応答がみられるので、培養条件、培養時間等を再検討する必要がある。

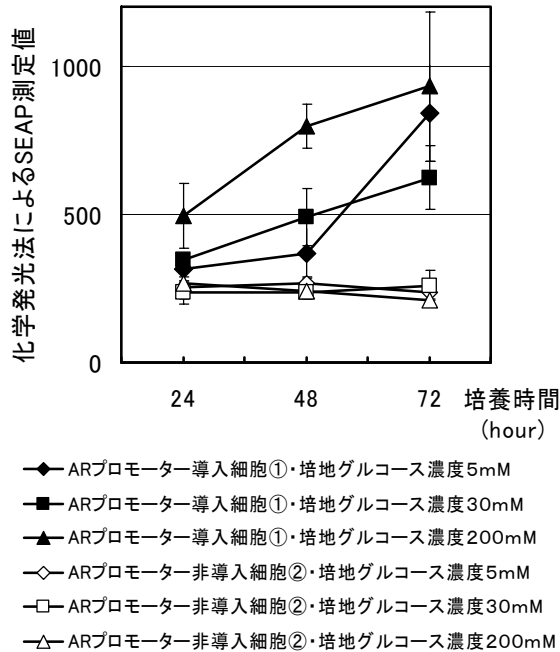


図 3 作出細胞の SEAP 産生量

3-2 AR 遺伝子に対する発現抑制能の評価手法の検討

作出された細胞を用い、試薬及び食品抽出物を対象とした試験を行い、AR 遺伝子に対する発現抑制能の評価手法を検討した。

AR の酵素活性は、フラボノイド類により抑制されることが報告されている⁴⁾。今回はG-ルチン及び(-)-エピカテキンを用い、遺伝子の発現抑制について検討した。G-ルチン、(-)-エピカテキンともに、100 μM、10 μM、1 μM について検討を行った。培養時に細胞の変形、崩壊は起こらなかった。

食品抽出に対する評価は、ゴボウ、シソ、ヤマブドウ、カリン、アカモクの抽出物について行った。ゴボウについては、抽出物を 10% 含む培地で培養した際に、細胞の異常が認められなかったため、試験時の培地への添加量は 10、1、0.1% とした。シソ及びヤマブドウについては、抽出物を 10% 含む培地で培養した際に、細胞の崩壊が認められたため、試験時の培地への添加量は 1、0.1、0.01% とした。カリン及びアカモクについては、抽出物を 1% 含む培地で培養した際に、細胞の変形が認められたため、試験時の培地への添加量は 0.1、0.01、0.001% とした。

AR 遺伝子に対する発現抑制能は 200mM グルコース培地で 72 時間の試験培養を行った際の培養液中 SEAP の量か

ら AR 遺伝子発現率を求め、評価した。AR 遺伝子発現率は式 1 により求めた。

$$AR \text{ 遺伝子発現率 (\%)} = (A - C) / (B - C) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

- A : 食品抽出物等を加え、AR プロモーター導入細胞の試験培養を行った培地の SEAP 測定値
- B : 食品抽出物等を加えずに AR プロモーター導入細胞の試験培養を行った培地の SEAP 測定値
- C : 食品抽出物等を加えずに AR プロモーター非導入細胞の試験培養を行った培地の SEAP 測定値

なお、G-ルチン溶液、ゴボウ抽出物については、化学発光への阻害が認められたため、Alkaline Phosphatase 標準液を用いて阻害率を求め、補正した。

AR 遺伝子発現率についての結果を図 4 に示す。G-ルチン、(-)-エピカテキンについては高い値を示し、検討を行った濃度では発現抑制が認められなかった。ゴボウ、シソについては AR 遺伝子発現率が低くなり、AR 遺伝子の発現を抑制していることが示唆された。ヤマブドウ、カリン、アカモクなどポリフェノール含量の高いもので阻害がみられなかったことから、ゴボウ、シソでみられた抑制は他の成分によるものと推測している。

今回の検討から、AR 遺伝子の活性化抑制能を簡便に評価する手法を概ね構築できたので、本評価系を用いた新たな機能性素材を見出すことが期待できる。

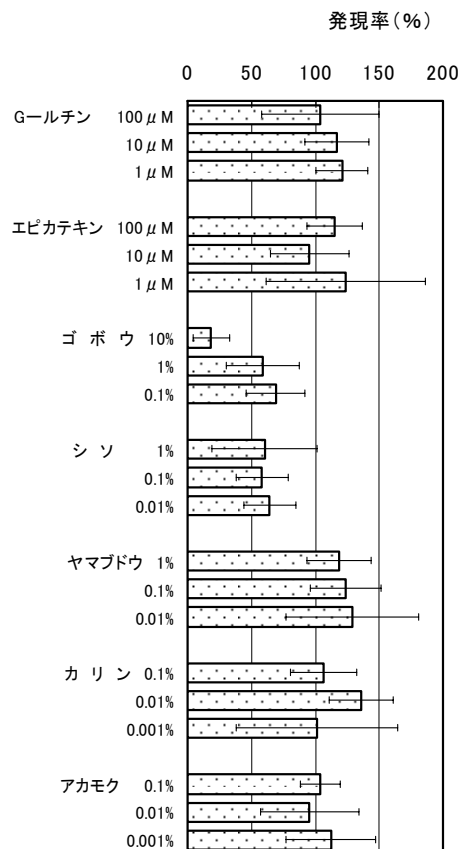


図 4 アルドースレダクターゼ遺伝子発現率

4 結 言

食品抽出物等を対象とした、アルドースレダクターゼ遺伝子の発現抑制能の評価手法として、AR 遺伝子を導入した細胞を用いた、SEAP リポーターアッセイを概ね確立することができた。

ゴボウ、シソの抽出物について、糖尿病合併症の予防効果が示唆された。

本研究を行うにあたり、ご助言を頂いた岩手大学農学部農業生命科学科食品健康科学講座、長澤孝志教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 山口 佑子、岸 敦、小浜 恵子：岩手県工業技術センター研究報告, 11, 15-18 (2004)
- 2) 山口 佑子、岸 敦、小浜 恵子：岩手県工業技術センター研究報告, 12 (2005)
- 3) Daoudal, S. Tournaire, C. Halere, A. Veysiere, G. and Jean, C. :J. Biol. Chem., 272, 2615-2619 (1997)
- 4) Matsuda, H. Morikawa, T. Toguchida, I. and Yoshikawa, M. :Chem. Pharm. Bull., 50(6) 788-795(2002)

冷害被害米の成分特性とその発芽による GABAを中心とした遊離アミノ酸の変化*

武山 進一^{**}、遠山 良^{**}、齊藤 博之^{***}

冷害年は米の収穫量が落ちその商品価値も低下することから、冷害被害を受けた米は付加価値の向上が求められる。H15年産の篩下米について、その成分特性を調査すると共に、発芽玄米用途への検討として、発芽時のGABAを中心とする遊離アミノ酸の変化について調査した。篩下米の未熟粒はタンパク質が少ないが遊離アミノ酸量が多く、GABA量は10mg%以上を示すものもあった。篩下米の32℃での発芽率は89～94%で、発芽処理12時間後程度まではそのGABA量は篩い上を上回る場合もあった。篩下米やその未熟粒について発芽処理による価値向上の可能性を見出すことが出来た。

キーワード：冷害被害米、発芽玄米、篩下米

Composition Characteristics of Damaged Rice by Cold-weather and Changes of γ -Amino-butyric Acids(GABA) and Free Amino Acids During Germination

TAKEYAMA Shinichi, TOYAMA Ryo and SAITO Hiroyuki

In the year of cold-weather summer, the yield of rice crop is reduced and the quality of the rice is low, therefore the improvement of its value by the process of after harvest is demanded. We investigated the composition characteristics of poorly ripened rice (grain thickness is 1.9mm or 2.0mm under) harvested in 2003, and also examined the changes of γ -Amino-butyric Acids (GABA) and free amino acids during germination. The protein contents of immature grain were low, but the total free amino acids content were higher than those of normal grain so that some of those GABA contents of some samples were 10mg/100g over. The germination rates of poorly ripened rice were 89-94% at 32°C, and the GABA contents exceeded that of the normal rice during about 12hours after the germination process. We found the possibility of improving the value of poorly ripened rice or immature grain, by the process of germination.

key words : damaged rice by cold-weather, germinated brown rice, poorly ripened rice (grain thickness is 1.9mm or 2.0mm under)

1 緒 言

平成15年の東北地方の稲作は10年ぶりの大冷害となり、水稲作況指数80(東北全体)と作柄が大きく低下した。冷害による被害を受けた米の品質は低く、また規格外米やくず米の占める割合が高くなる。冷害を起こさないための栽培面での検討は長年行われているが、回避出来ずに収穫された冷害被害米を有効活用しようとする検討は積極的には行われていない。また、平年作とされる年の場合でもくず米や規格外の米、あるいは冷害多発地域産の米は、商品価値が低い米として扱われている。これらを有効活用するために、その品質や特徴に着目した加工食

品開発や、付加価値を向上する研究を行う必要がある。冷害被害米の付加価値向上の方策として、玄米の機能性成分のひとつであるGABAに着目した。すでに玄米のGABAの蓄積について多くの研究がなされている^{1~4)}が、タンパク質含量が高いとされる冷害被害米⁵⁾での研究は事例がない。

我々は、冷害年次収穫米から市販流通品より粒厚が小さい篩下米を、冷害被害米として設定し、その成分的特徴を調べると共に、篩下玄米の発芽過程におけるGABAを中心とした遊離アミノ酸の変化について調査した。

* 先端技術を活用した農林水産研究高度化事業研究

** 食品技術部

*** 理事兼技術支援統括部長

2 実験方法

2-1 試料

H15年岩手県花巻地区で収穫された飯米と酒米を試料とした。飯米は、ひとめぼれ、あきたこまちの2品種、酒米は吟ぎんが1品種を、粒厚の異なる3規格ずつ供試した。飯米については、粒厚1.9mm以上の玄米を篩い上、この粒厚に満たない玄米を篩下玄米のうち、粒厚1.9~1.8mmを篩い下1、粒厚1.8mm未満を篩い下2と、標記する。酒米については、飯米に比べ大粒であることから、粒厚2.0mm以上の玄米を篩い上と標記し、その粒厚に満たない、粒厚2.0~1.9mmを篩い下1、粒厚1.9~1.85mmを篩い下2と標記する。

玄米の水分は15.6~16.3%に調整されていたが、長期保管時の品質維持のために、室内で自然乾燥し水分14%前後迄乾燥した。

2-2 処理条件

2-2-1 風力選別処理

篩下玄米中の稲麴病粒除去のため、国光社製風力選別機EF-30を用いて選別した。

2-2-2 色彩選別による選別処理

篩下玄米について玄米粒の色調の違いによる成分特性を調査するため、品質判定機RS-2000(静岡精機製)を用いて篩下玄米の選別処理を行った。同機種による品質判定区分名=良質粒、未熟粒、被害粒、死米、着色粒、胴割粒、の6種に選別すると共に、それぞれの割合(粒数比)を求めた。

2-2-3 玄米の発芽処理

玄米10gに水15mlを加え32℃で浸漬し、玄米を発芽させた。

2-3 測定条件

2-3-1 一般成分分析

水分は常圧乾燥法(135℃、2時間)、タンパクはTECATOR社製ケルテック2020型分解装置及び同社製ケルテック1035型自動蒸留装置による測定、灰分は550℃直接灰化法による測定を行った。

2-3-2 発芽率測定

篩下玄米の発芽する能力の有無を調べるため、発芽率を測定した。シャーレ3枚にろ紙を敷き、ろ紙が浸る程度に蒸留水を加え、篩下玄米各100粒ずつを入れ置床した。32℃で20時間後に発芽数を計測し、発芽率を求めた。僅かでも芽が出ていれば発芽とし、判断がつかねる場合には更に32℃保存を継続し発芽の有無を確認した。

2-3-3 GABA及び遊離アミノ酸測定

発芽処理後のGABA量を、6、12、24、36時間後に測定した。発芽した玄米を遠心分離(1000rpm、5分)して付着水を除き30℃で2時間乾燥後、大久⁴⁾らの試験法に準じ、0.1N-HCLで抽出後、全自動高速アミノ酸分析機(日本電子JLC-300)にて測定した。

3 実験結果及び考察

3-1 篩下米の特徴

3-1-1 風力選別による稲麴粒除去

入手した篩下米は、冷害被害を受けたものであり、稲麴病に侵された玄米が大量に混入していた(写真1)。稲麴病は稲穂に黒麴カビが付着したもので、舂摺り後にも黒色の粒として残存することから、今回の試験においても予めこれを除去する必要があった。稲麴病粒は正常な玄米粒に比べ軽量なことから、風力選別機を用いて、これらの除去を検討した。その結果、篩い下1では軽量部分約20%、篩い下2では同27~33%の除去を行うことで、稲麴病粒の除去が出来た。



写真1 稲麴病に侵された玄米(黒色部分)

3-1-2 篩下米の成分的特徴及び品質判定

篩い下1及び篩い下2について、品種及び粒厚サイズ毎のタンパク質、灰分、遊離アミノ酸量、千粒重を表1に示す。品質判定機によって選別された品質判定区分毎の玄米を写真2に示す。

篩い下と篩い上を比較すると、篩い下1の方がタンパク質、灰分の割合は高く全遊離アミノ酸量が多かった。

また、篩い下1と篩い下2との比較では、篩い下2の方が、灰分と全遊離アミノ酸量が多いのに対し、タンパク質はほぼ同じ値であった。

表1 品種及び粒厚毎の測定結果

| 用途 | 品種 | 粒厚 | 粒厚区分 | タンパク質 (%) | 灰分 (%) | 遊離アミノ酸 (nmol/g) | 千粒重(g) |
|----|--------|------------|------|-----------|--------|-----------------|--------|
| 飯米 | ひとめぼれ | 1.9mm以上 | 篩い上 | 7.73 | 1.46 | 7521 | 20.7 |
| | | 1.9-1.8mm | 篩い下1 | 8.50 | 1.63 | 10061 | 16.4 |
| | | 1.8mm未満 | 篩い下2 | 8.36 | 1.66 | 11544 | 13.7 |
| | あきたこまち | 1.9mm以上 | 篩い上 | 9.00 | 1.60 | 8977 | 19.4 |
| | | 1.9-1.8mm | 篩い下1 | 10.23 | 1.77 | 9565 | 16.2 |
| | | 1.8mm未満 | 篩い下2 | 10.32 | 1.83 | 14193 | 13.8 |
| 酒米 | 吟ぎんが | 2.0mm以上 | 篩い上 | 8.85 | 1.51 | 5180 | 24.3 |
| | | 2.0-1.9mm | 篩い下1 | 9.31 | 1.59 | 9828 | 19.8 |
| | | 1.9-1.85mm | 篩い下2 | 9.37 | 1.66 | 13337 | 17.0 |

タンパク質、灰分、遊離アミノ酸量は乾物換算値、千粒重は水分13.8%換算値

篩下米は色調の異なる玄米粒で構成されていることが特徴である。篩下米の品質を把握するため、色彩選別方法による品質判定機を用い、品質判定区分割合(粒数%)を求めた(表2)。

表2 品質判定区分割合(粒数%)

| 品種 | 粒厚区分 | 良質粒 | 未熟粒 | 被害粒 | 死米 | 着色粒 | 胴割粒 |
|--------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| ひとめぼれ | 篩い下1 | 50.9 | 18.8 | 24.2 | 4.9 | 0.7 | 0.5 |
| | 篩い下2 | 22.9 | 27.9 | 26.4 | 20.6 | 2.1 | 0.1 |
| あきたこまち | 篩い下1 | 61.6 | 6.5 | 29.7 | 0.6 | 0.7 | 0.9 |
| | 篩い下2 | 41.9 | 13.7 | 38.5 | 4.1 | 1.5 | 0.3 |
| 吟ぎんが | 篩い下1 | 67.5 | 11.3 | 16.9 | 2.6 | 0.3 | 1.4 |
| | 篩い下2 | 36.2 | 19.6 | 31.1 | 10.4 | 2.2 | 0.5 |

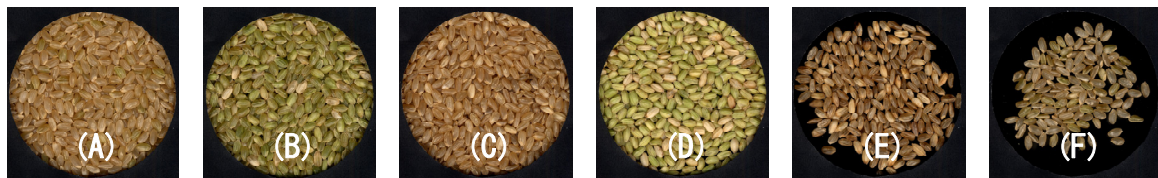


写真2 品質判定機による選別例（ひとめぼれ、篩い下1）

(A) 良質粒；(B) 未熟粒；(C) 被害粒；(D) 死米；(E) 着色粒；(F) 胴割粒

その結果、篩い下2は篩い下1よりも、被害粒、未熟粒、及び死米の構成割合が多かった。また、供試試料3品種では良質粒の占める割合が異なっているが、供試試料の栽培地域が異なるため、品種特性よりも被害程度の差が品質に影響を及ぼしたと判断される

3-1-3 品質判定区毎の成分的特徴

品質判定機による品質判定区毎の成分的特徴を調べるため、タンパク質、灰分、γ-アミノ酪酸(GABA)、全遊離アミノ酸量を測定し、品質判定区分間の有為差検定を行った。その結果を表3に示す。タンパク質含量では、被害粒が高く、良質粒、未熟粒、死米の順に低くなった。全遊離アミノ酸量については、死米が高く、未熟粒、良質粒、被害粒の順に低下した。GABA含量については、死米と未熟粒が高く、良質粒と被害粒を大きく上回っていた。灰分については品質区分間の差は認められなかった。

冷害米など低温・低日照条件下で登熟が不良になるときに高タンパク質となりやすく⁵⁾、また玄米中の遊離アミノ酸は登熟にともない急激に低下する⁶⁾とされている。今回の結果では、未熟粒はタンパク含量は少ないが、遊離アミノ酸含量が多く、その構成成分であるGABA含量も多いという特徴が認められた。

各測定項目間での相関係数は、タンパク質含量と灰分含量が0.552、タンパク質含量と全遊離アミノ酸含量が-0.569であった。また、全遊離アミノ酸含量とGABA含量には、0.908（危険率5%）の正の相関が認められた。

3-1-4 品質判定区による遊離アミノ酸の特徴

ひとめぼれの篩い下1について、良質粒、未熟粒、被害粒、死米の各アミノ酸組成を、表4に示した。表には良質粒の中の全遊離アミノ酸に対する比率が1%以上のアミノ酸についてのみ示している。また、“アミノ酸量比”と

表3 品質判定区分毎の一般成分分析値

| 品種 | 粒厚区分 | 品質区分 | タンパク質 (% D.W.) | 灰分 (% D.W.) | GABA (mg% D.W.) | 遊離アミノ酸 (nmol/g D.W.) |
|--------|------|------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| ひとめぼれ | 篩い下1 | 良質粒 | 8.45 | 1.60 | 3.8 | 8964 |
| | | 未熟粒 | 7.97 | 1.60 | 10.1 | 13932 |
| | | 被害粒 | 8.50 | 1.63 | 3.3 | 7895 |
| | | 死米 | 7.02 | 1.62 | 12.7 | 17572 |
| ひとめぼれ | 篩い下2 | 良質粒 | 8.22 | 1.62 | 5.6 | 8854 |
| | | 未熟粒 | 7.98 | 1.56 | 11.2 | 13513 |
| | | 被害粒 | 8.56 | 1.63 | 4.1 | 7213 |
| | | 死米 | 7.49 | 1.72 | 11.1 | 15049 |
| あきたこまち | 篩い下1 | 良質粒 | 9.68 | 1.76 | 3.7 | 9710 |
| | | 未熟粒 | 8.80 | 1.69 | 8.5 | 15179 |
| | | 被害粒 | 10.12 | 1.84 | 4.0 | 8908 |
| | | 死米 | 9.78 | 1.81 | 3.9 | 9567 |
| あきたこまち | 篩い下2 | 良質粒 | 8.91 | 1.75 | 8.7 | 13555 |
| | | 未熟粒 | 10.21 | 1.83 | 4.1 | 8822 |
| | | 被害粒 | 10.21 | 1.83 | 4.1 | 8822 |
| | | 死米 | 8.73 | 1.86 | 9.4 | 14201 |
| 吟ぎんが | 篩い下1 | 良質粒 | 8.67 | 1.56 | 2.2 | 6990 |
| | | 未熟粒 | 8.69 | 1.61 | 5.1 | 11305 |
| | | 被害粒 | 8.99 | 1.61 | 2.4 | 6749 |
| | | 死米 | 8.05 | 1.67 | 8.2 | 15525 |
| 吟ぎんが | 篩い下2 | 良質粒 | 8.99 | 1.59 | 2.9 | 7702 |
| | | 未熟粒 | 9.17 | 1.64 | 6.4 | 12803 |
| | | 被害粒 | 9.68 | 1.68 | 2.3 | 6405 |
| | | 死米 | 8.35 | 1.71 | 8.5 | 16063 |
| 平均* | | 良質粒 | 8.96 ^a | 1.66 ^a | 3.7 ^b | 8631 ^a |
| | | 未熟粒 | 8.59 ^b | 1.64 ^a | 8.3 ^a | 13381 ^b |
| | | 被害粒 | 9.35 ^c | 1.70 ^b | 3.4 ^c | 7665 ^c |
| | | 死米 | 7.93 ^d | 1.71 ^a | 10.0 ^c | 15682 ^d |

*) 一元配置分散分析：異なるアルファベットの間には有為差あり(p>0.05)。

して、良質粒の遊離アミノ酸量を1とした場合の未熟粒、被害粒、死米の遊離アミノ酸量を比率で示した。

この“アミノ酸量比”は、未熟粒ではアスパラギンで0.5、グルタミンで2.2、GABAで2.7を示し、死米ではアスパラギンで0.7、グルタミンで2.5、GABAで3.3であった。被害粒は、グルタミンで0.4と低値であった以外は、良質粒とほぼ変わらぬアミノ酸組成と量を示していた。以上のことから、未熟粒と死米ではグルタミンとGABAが多く、アスパラギンは少ない傾向が見られた。

表4 ひとめぼれ（篩い下1）の品質区分毎の遊離アミノ酸組成

| アミノ酸 | 良質粒 | | 未熟粒 | | | 被害粒 | | | 死米 | | |
|-------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------------|------------------|---------------------|------------------------|------------------|--------------------|
| | アミノ酸量 (nmol/g D.W.) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量 (nmol/g D.W.) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (未熟粒/良質粒) | アミノ酸量 (nmol/g D.W.) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (被害粒/良質粒) | アミノ酸量 (nmol/g D.W.) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (死米/良質粒) |
| ASP | 1850 | 20.6 | 2443 | 17.5 | 1.3 | 1505 | 19.1 | 0.8 | 3080 | 17.5 | 1.7 |
| THR | 86 | 1.0 | 192 | 1.4 | 2.2 | 95 | 1.2 | 1.1 | 368 | 2.1 | 4.3 |
| SER | 555 | 6.2 | 1101 | 7.9 | 2.0 | 466 | 5.9 | 0.8 | 1441 | 8.2 | 2.6 |
| ASN | 1044 | 11.6 | 533 | 3.8 | 0.5 | 777 | 9.8 | 0.7 | 694 | 3.9 | 0.7 |
| GLU | 2169 | 24.2 | 3339 | 24.0 | 1.5 | 1965 | 24.9 | 0.9 | 4256 | 24.2 | 2.0 |
| GLN | 791 | 8.8 | 1748 | 12.5 | 2.2 | 355 | 4.5 | 0.4 | 2001 | 11.4 | 2.5 |
| GLY | 125 | 1.4 | 254 | 1.8 | 2.0 | 131 | 1.7 | 1.0 | 411 | 2.3 | 3.3 |
| ALA | 844 | 9.4 | 1142 | 8.2 | 1.4 | 799 | 10.1 | 0.9 | 1620 | 9.2 | 1.9 |
| VAL | 110 | 1.2 | 281 | 2.0 | 2.6 | 107 | 1.4 | 1.0 | 469 | 2.7 | 4.3 |
| GABA | 367 | 4.1 | 975 | 7.0 | 2.7 | 318 | 4.0 | 0.9 | 1227 | 7.0 | 3.3 |
| ARG | 345 | 3.8 | 389 | 2.8 | 1.1 | 319 | 4.0 | 0.9 | 474 | 2.7 | 1.4 |
| 全アミノ酸 | 8964 | | 13932 | | 1.6 | 7895 | | 0.9 | 17572 | | 2.0 |

3-2 GABA産生に関する試験

3-2-1 篩下米の発芽率

ひとめぼれ、あきたこまち及び吟ぎんがの篩下米（篩い下1及び篩い下2）の発芽率測定結果を表5に示す。ひとめぼれとあきたこまちは89～94%、吟ぎんがは82～85%の発芽率であり、篩下米でも高い発芽率を示した。品質判定機による選別区分毎の比較では、良質粒（平均92.5%）と被害粒（平均91.7%）が高く、未熟粒（平均83.8%）、死米（51～81%）の順に低下した。

表5 発芽率（粒数%）

| 品種 | 粒厚区分 | 発芽率(%) | 品質区分別発芽率(%) | | | | | |
|--------|------|--------|-------------|-----|-----|------|------|-------|
| | | | 良質粒 | 未熟粒 | 被害粒 | 死米 | 着色粒 | 胴割粒 |
| ひとめぼれ | 篩い下1 | 94 | 95 | 86 | 94 | 66 | (86) | (84) |
| | 篩い下2 | 89 | 96 | 87 | 93 | 81 | (86) | (100) |
| あきたこまち | 篩い下1 | 91 | 92 | 91 | 95 | (76) | (93) | (91) |
| | 篩い下2 | 89 | 95 | 90 | 93 | (77) | (77) | (90) |
| 吟ぎんが | 篩い下1 | 85 | 90 | 78 | 90 | (59) | (68) | (92) |
| | 篩い下2 | 82 | 87 | 71 | 85 | 51 | (70) | (85) |

備考) 300粒未満の場合には、(参考値)とした。

3-2-2 発芽処理によるGABA産生

32℃水浸漬により玄米を発芽処理した場合のGABA量を図1に示した。ひとめぼれの場合、12時間後迄は篩い下1及び篩い下2のGABA量は篩い上と同等かそれ以上であったが、24時間後には逆転し、篩い下2では36時間後に初期値と同程度まで減少した。この傾向は、吟ぎんがの場合でより顕著に現れており、粒厚が小さいほど12時間程度迄の初期段階でのGABA量が多いが、その後は減少に転じ粒厚が大きいほどGABA量が多くなった。あきたこまちの場合は、初期段階から篩い上(破線)のGABA量が、篩下米のGABA量を上回り、上昇傾向は36時間後まで続いた。ただし、篩下米(実線)の粒厚毎のGABA量の推移に関しては、ひとめぼれや吟ぎんがと同様の増減傾向が認められた。

斎藤ら⁷⁾は、40℃で振とうしながら4時間浸漬する方法でGABAを蓄積させ、玄米粒厚がGABAの蓄積に及ぼす影響をしらべたところ、粒厚が小さくなるにつれGABAの蓄積量が増加し、粒厚1.7mm未満では粒厚2.0mm以上の4.5倍に達したとしている。

今回の試験は、GABAを蓄積させる方法として一般的な発芽玄米製造に準じた条件をとり、また冷害被害をうけた米という品質上の違いもあるが、試験対象とした3品種ともに粒厚が小さい程GABA量が極端に増加するという結果は得られなかった。

3-2-3 発芽による遊離アミノ酸の変化

粒厚と発芽時のアミノ酸の関連について、ひとめぼれの12時間浸漬時の粒厚別のアミノ酸組成を、表6に示す。この表には“アミノ酸量比”として、粒厚毎のアミノ酸量を浸漬前のアミノ酸量を1とした場合の比率で示した。

アスパラギン酸とグルタミン酸は、粒厚にかかわらず減少傾向を示すアミノ酸で、アスパラギン酸は0.4～0.5

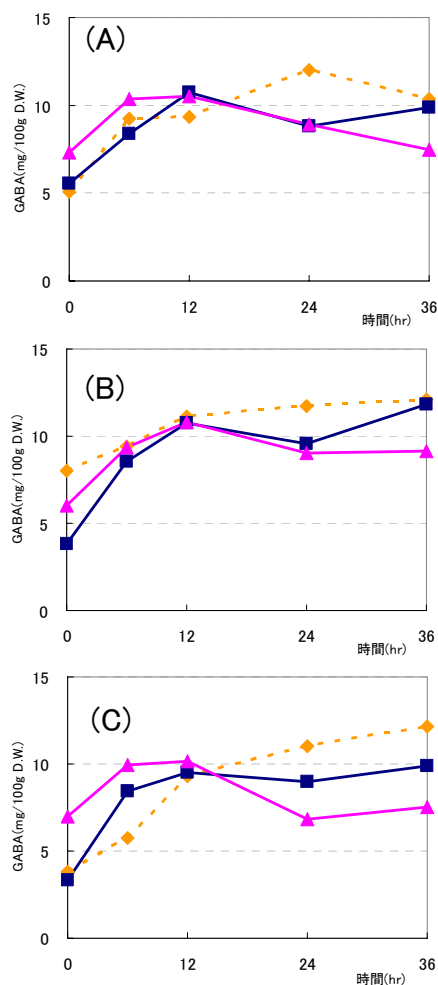


図1 発芽によるGABA量の推移

(A) ひとめぼれ；(B) あきたこまち；(C) 吟ぎんが

—○— 篩い上 —■— 篩い下1 —▲— 篩い下2

に、グルタミン酸は0.7に減少している。これに対し、アラニンとGABAは増加傾向を示すアミノ酸で、篩い上のアミノ酸量比はそれぞれ、2.1、1.8に増加したが、篩い下1では1.6、1.9に、篩い下2では1.2、1.4の増加にとどまった。粒厚が小さくなると増加量は少なくなるものの、篩い下1であれば、篩い上と遜色ない増加量と言えた。このような遊離アミノ酸の変化は、茶の嫌气的条件下での遊離アミノ酸の変動と類似することが指摘⁴⁾されており、津志田ら⁸⁾は茶の嫌气的条件下でGABAとアラニンが増加しグルタミン酸とアスパラギン酸が減少したと報告している。アラニンについては、人工乾燥米中の遊離アミノ酸に非常に多い⁹⁾ことが知られているが、大久ら⁴⁾は初発芽玄米の50℃及び60℃の加熱処理でアラニンが増加することを確認し、この場合グルタミン酸からGABAが合成されるよりも、グルタミン酸のアミノ基転移によりアラニンが合成される方向に変化すると考えた。アスパラギン

表6 ひとめぼれの12時間浸漬時の粒厚別、遊離アミノ酸組成

| アミノ酸 | 篩い上 | | | 篩い下1 | | | 篩い下2 | | |
|-------|------------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| | 浸漬前 | 12時間後 | | 浸漬前 | 12時間後 | | 浸漬前 | 12時間後 | |
| | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (12時間後 /浸漬前) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (12時間後 /浸漬前) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸組成 (mol%) | アミノ酸量比 (12時間後 /浸漬前) |
| ASP | 25.6 | 11.0 | 0.4 | 20.0 | 10.9 | 0.5 | 18.2 | 10.3 | 0.5 |
| THR | 1.0 | 2.0 | 1.8 | 1.0 | 2.3 | 2.1 | 1.3 | 2.4 | 1.5 |
| SER | 5.5 | 4.1 | 0.7 | 6.4 | 4.8 | 0.7 | 7.0 | 5.4 | 0.6 |
| ASN | 10.7 | 4.6 | 0.4 | 9.5 | 5.4 | 0.5 | 5.4 | 3.1 | 0.5 |
| GLU | 23.3 | 19.1 | 0.7 | 25.0 | 18.1 | 0.7 | 24.4 | 19.5 | 0.7 |
| GLN | 6.3 | 4.6 | 0.7 | 7.4 | 8.3 | 1.1 | 6.7 | 9.0 | 1.1 |
| GLY | 1.3 | 3.0 | 2.1 | 1.7 | 3.1 | 1.7 | 2.0 | 3.2 | 1.3 |
| ALA | 7.7 | 17.5 | 2.1 | 9.7 | 16.1 | 1.6 | 9.9 | 14.9 | 1.2 |
| VAL | 1.0 | 2.3 | 2.1 | 1.5 | 2.5 | 1.6 | 2.0 | 2.8 | 1.1 |
| GABA | 6.5 | 13.3 | 1.8 | 5.4 | 10.7 | 1.9 | 6.1 | 10.8 | 1.4 |
| ARG | 4.5 | 6.1 | 1.2 | 3.9 | 4.7 | 1.2 | 3.6 | 4.4 | 1.0 |
| 全アミノ酸 | | | 0.9 | | | 1.0 | | | 0.8 |

酸については、杵淵ら²⁾は、アスパラギン酸がアスパラギン酸アミノトランスフェラーゼの働きでグルタミン酸になりGABAの産生につながると報告している。今回確認された遊離アミノ酸の変化も茶や初発芽玄米など同様の変化をとるものと推察された。

4 結 言

15年産3品種の篩下米について、その成分特性を調査すると共に、発芽玄米用途への利用を図るため、発芽時のGABAを中心とする遊離アミノ酸の変化について調査し、以下のことが分かった。

- (1) 篩い下のタンパク質、灰分、遊離アミノ酸量は、篩い上よりも高い傾向にあった。
- (2) 篩下玄米のうち品質判定機により選別した未熟粒や死米は、良質粒に比べてタンパクが少ないが遊離アミノ酸量が多く、GABA量は10mg%以上を示すものもあった。
- (3) 篩下玄米の32℃での発芽率は89~94%と高く、GABAは浸漬12時間程度までは、篩い上のGABA量を上回る場合もあった。
- (4) ひとめぼれの篩い下1では、12時間浸漬後の遊離アミノ酸は、アスパラギン酸が極端な減少(5割減)を示すが、アラニンとGABAはそれぞれ1.6倍、1.9倍に増加し、全遊離アミノ酸に占めるGABAの組成割合は5.4%から10.7%に増加した。

以上より、篩下米やその未熟粒について、発芽処理による価値向上の可能性を見出すことが出来た。

本研究は、平成16年度先端技術を活用した農林水産研究高度化事業研究「やませ気象下の水稻生育・被害予測モデルと冷害回避技術の開発」の一課題として行われた。

文 献

- 1) SAIKUSA, T., HIRONO, T. AND MORI, Y.: Biosci. Biotech. Biochem., **58**, 2291(1994)
- 2) 杵淵美倭子, 関谷美由紀, 山崎彬, 山元皓二: 食科工, **46**, 323 (1999)
- 3) 大久長範, 阿部雪子: 秋田県総合食品研究所報告, **1**, 85 (1999)
- 4) 大久長範, 大能俊久, 森勝美: 食科工, **50**, 316 (2003)
- 5) 石谷孝佑, 大坪研一編: 米の科学, p. 81, 朝倉書店 (1995)
- 6) 建部雅子, 宮田邦夫, 金村徳夫, 米山忠克: 土肥誌, **65**, 503 (1994)
- 7) 斎藤幸雄, 大澤実: 日本作物学会関東支部会報, **17**, 30 (2002)
- 8) 津志田藤二郎, 村井敏信, 大森正司, 岡本順子: 農化, **61**, 817 (1987)
- 9) 藤巻正生, 加藤博通, 荒井粽一, 阿部誠: 日食工誌, **22**, 83 (1975)

「吟ぎんが」冷害被害米の分析*

武山 進一**、遠山 良**、齊藤 博之***

冷害年には酒造米も品質や収穫量の低下を招き、その年の清酒生産は影響を受ける。本研究では、岩手の酒造用米「吟ぎんが」について、H15年の冷害被害による品質の影響を規格外米を含めて調査するとともに、酒造原料米分析を行った。その結果、H15年産はH16年産に比べ一般的に高タンパク質で特に被害粒で高かった。また、規格外米から良質な米粒を選別すると70%精白米のタンパク質が0.3~0.5%程度低下する、等の知見が得られた。

キーワード：吟ぎんが、冷害被害、規格外米

Analysis of “*Ginginga*” which was Damaged by Cold-weather

TAKEYAMA Shinichi, TOYAMA Ryo and SAITO Hiroyuki

The cold-weather of the year of cold weather summer bring on reduction of yield and quality of the rice for brewing, and influence on sake making in its year. The *Ginginga* (a variety for brewing) and its out-standard rice were investigated about these qualities with the cold-weather damage of the summer of 2003, and were analyzed by rice analysis method for brewing. As the result, protein contents of *Ginginga* harvested in 2003 were higher than that of harvested in 2004, especially at the damaged grain, which was sorted by rice inspector. The selection of normal grain from out-standard rice grain by rice inspector reduced protein contents of 70% polished rice by 0.3-0.5%.

key words : *Ginginga*, damage of cold-weather in summer, out-standard rice

1 緒 言

平成15年の冷害では、岩手県内での水稻作況指数は73と作柄が大きく低下した¹⁾。冷害の被害は、米の品質と収穫量の低下を招き、米を原料とする酒造業界にも影響を及ぼした。冷害は今後も発生する可能性があり、その対策の一環として冷害被害を受けた酒造米についての調査が必要と考えた。酒造用米についての冷害被害に関する研究では、熊谷らが「未熟米の酒造特性」として昭和51米穀年度を調査し未熟粒（青米）は麴により消化されやすい性質を持つ²⁾、との報告例があるが、研究事例は極めて少ない状況であった。

われわれは今回、岩手の酒造米である「吟ぎんが」について、冷害被害についての詳細な品質調査を行った。冷害年時としてH15年産、平年作時のものとしてH16年産の吟ぎんが規格外米（篩い下米）を入手し、酒造用分析を中心に実施したので報告する。

2 実験方法

2-1 試料

H15年及びH16年に岩手県花巻地区で収穫された吟ぎんがを供試した。H15年産では規格外2番(2.0~1.9mm)と規格外3番(1.9~1.85mm)を、H16年産では規格外1番(2.1~

2.0mm)と規格外2番(2.0~1.9mm)を入手した。用途の限られる酒造用米では、その年の作柄や収穫量により規格外米の流通は一定せず、同一規格外米の確保は難しい状況であった。

対照としての篩い上米は、調整前玄米から段篩（グレーダー）を用い、H15年産は篩い目幅2.0mm以上の玄米を、H16年産については同2.0mm以上と同2.1mm以上の玄米に調整した。それぞれを”篩い上米（篩目幅mm）”と標記した。

2-2 処理条件

2-2-1 風力選別処理

H15年産の規格外米には稲麴病粒が大量に混入しており、その除去のため国光社製風力選別機EF-30を用いて、規格外2番では軽量部分の20%を、規格外3番では同27%を選別除去した。

H16年産については、稲麴病粒の混入が若干程度あったものの、平年作米として取り扱うことを重視し、風力選別処理は行わなかった。

2-2-2 色彩選別による選別処理

規格外米について玄米粒の色調の違いによる成分特性を調査するため、品質判定機RS-2000（静岡精機製）による選別処理を行った。同機種による品質判定区分名＝良

* 先端技術を活用した農林水産研究高度化事業研究

** 食品技術部

*** 理事兼技術支援統括部長

質粒、未熟粒、被害粒、死米、着色粒、胴割粒、の6種に選別すると共に、それぞれの割合（粒数比）を求めた。尚、この色彩選別による被害粒は、茶米といわれる粒表面が茶褐色味を帯びた米粒が主体のものであった。

2-3 測定条件

2-3-1 水分、タンパク質、灰分測定

水分は常圧乾燥法(135℃、2時間)、タンパク質はTECATOR社製ケルテック2020型分解装置及び同社製ケルテック1035型自動蒸留装置による測定、灰分は550℃直接灰化法による測定を行った。

2-3-2 酒造用原料米分析

精米率70%及び75%に調整した白米について、酒造用原料米全国統一分析法³⁾に従い、カリウム、千粒重、砕米率、吸水性、消化性を測定した。

3 実験結果及び考察

3-1 玄米

3-1-1 規格外米の成分的特徴

H15年産及びH16年産吟ぎんがについて、粒厚毎のタンパク質、灰分、千粒重を表1に示す。タンパク質、灰分ともに玄米の粒厚が小さい程、高値となり、また平年作(H16)よりも冷害年(H15)の方が高値であった。

表1 吟ぎんがのタンパク、灰分、千粒重測定結果

| 収穫年 | 試料 | 篩目巾 | タンパク質 (%) | 灰分 (%) | 千粒重(g) |
|-----|-------------|------------|-----------|--------|--------|
| H15 | 篩い上(2.0mm上) | 2.0mm以上 | 8.85 | 1.51 | 24.3 |
| | 規格外2番 | 2.0-1.9mm | 9.31 | 1.59 | 19.8 |
| | 規格外3番 | 1.9-1.85mm | 9.37 | 1.68 | 17.0 |
| H16 | 篩い上(2.1mm上) | 2.1mm以上 | 6.95 | 1.27 | 26.1 |
| | 篩い上(2.0mm上) | 2.0mm以上 | 7.03 | 1.29 | 26.3 |
| | 規格外1番 | 2.1-2.0mm | 7.83 | 1.39 | 18.9 |
| | 規格外2番 | 2.0-1.9mm | 8.31 | 1.46 | 19.6 |

タンパク質、灰分量は乾物換算値、千粒重は水分13.8%換算値

H15年は障害型冷害年であり、この型の冷害では、稔る初数が限られ窒素レベルの高いデンプン(転流物)がたまることで高タンパク質となるとされている⁴⁾。H15冷害年と平年作のタンパク量の差が、篩い上米(2.0mm以上)で1.8%、規格外2番で約1%と、顕著な差として現れていた。

千粒重については、酒造用品種では26g以上あるのが普通⁵⁾とされおり、H16年産篩い上米の千粒重はこれを満たしていたが、H15年産篩い上米は2g程低く冷害の影響が見られた。篩い分けされた規格外米(1及び2番)の千粒重については、収穫年の差は見られず19g前後とほぼ一定であった。

3-1-2 規格外米の品質判定

品質判定機を用いて測定した結果を図1に示す。

H15年産では、規格外2番の良質粒の割合が約7割を占めていたが、規格外3番ではその割合は半減し、被害粒と死米の割合が増加した。規格外2番、3番共に未熟粒の割合よりも被害粒の割合が高いことも特徴であった。

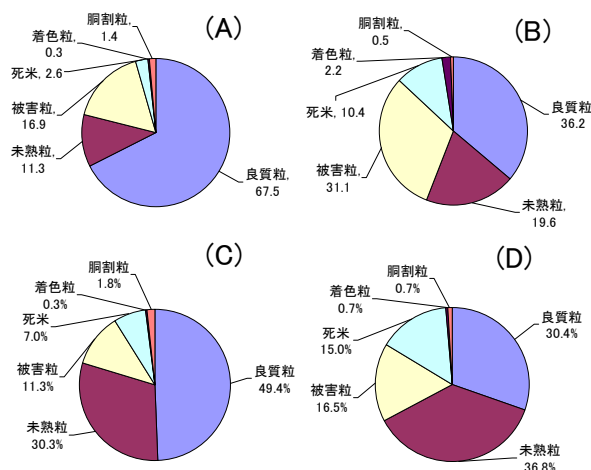


図1 吟ぎんが規格外米の品質判定区分割合 (粒数%)

(A) H15年産規格外2番 ; (B) H15年産規格外3番
(C) H16年産規格外1番 ; (D) H16年産規格外2番

H16年産では、規格外1番でも良質粒の割合は約5割しかなく未熟粒が3割を占めていた。規格外2番では、未熟粒の割合が最大となり、被害粒と死米の割合も増加した。

H15年産(冷害年)とH16年産(平年作)を比較すると、その違いは規格外2番での差に良く現れており(図1の(A),(D)参照)、(1)良質粒の割合はH15年産の方が高い、(2)H15年産は被害粒の方が未熟粒よりも多いがH16年産ではその逆であった、(3)H16年産は未熟粒、死米の割合が高い、という傾向であった。

H15年は障害型冷害年であり、障害型冷害の場合、水稻は幼穂形成期から減数分裂期に水稻体内の穂の形成が阻害されることによる初数の減少、ならびに生殖障害を受けて登熟歩合が減少するとされている^{6),7)}。このような冷害被害を受けることで単純に未熟粒の割合が増加するものと考えがちであるが、酒造用米吟ぎんがの規格外の場合、規定の粒厚(2.0mm以上)に達しなかった良質粒とそれがやや褐色味を帯びた状態の被害粒の割合増として現れた。

3-2 白米

3-2-1 酒造用原料米分析

吟ぎんが規格外米の70%及び75%精白米について、酒造用原料米分析を行い、その結果を表2に示した。吟ぎんが(篩目幅2.1mm以上)の70%精白米のタンパク量は平年産で4.5%前後、冷害年のH15年産で5.5~5.6%であった⁸⁾。今回測定した規格外米2番(2.0-1.9mm)の70%精白米のタンパク量は、H15年産で6.41%と高値であったが、H16年産規格外米2番(2.0-1.9mm)では5.69%と、H15年の篩い上米の70%精白米のタンパク量とほぼ同量であった。H15年の冷害で篩い上米は、そのタンパク量が平年時の規格外米2番なみの高値となっていたことになる。

酒造米としてタンパク量と同様に重要視される吸水率(20分)は、通常28%以上とされている⁵⁾。吟ぎんが規格外2番での吸水率(20分)の結果は、H15年産70%精米では23.2%とやはり低値であったが、H16年産70%精米では26.1%にな

り、この吸水率はH15年産の篩い上米(2.1mm以上)の吸水率(20分)26.1~26.9%と⁸⁾、同レベルであった。冷害年(H15)の篩い上米の吸水率(20分)は、平年時の規格外米2番なみの低い吸水率であったことになる。

蒸米吸水率については、酒造米としての蒸米吸水率は通常38~40%とされている⁹⁾が、吟ぎんが規格外2番での蒸米吸水率は、15年産70%精米で34.9%、H16年産70%精米で34.4%と、いずれも低い吸水率であった。

3-2-2 品質判定区別の酒造用原料米分析

冷害年及び平年作時の規格外米の品質が、その酒造用原料米評価に及ぼす影響をさらに詳しく調査するため、吟ぎんが規格外米を色彩選別処理し、その品質判定区分毎の白米について酒造用原料米分析を行った。その結果を表3に示す。

「良質粒」は、冷害年(H15年産、以下H15)、平年作(H16年産、以下H16)ともに他の品質判定区に比べタンパク量が一番低く、表2に示した無選別のものとの比較でも、タンパク量は0.3~0.5%程度低い値であった。タンパク質以外の項目では、吸水率(20分)及び蒸米吸水率は、無選別での結果よりも若干高く、カリウム量は無選別での結果よりも低値であった。

「未熟粒」は、冷害年(H15)ではタンパク量が被害粒の次に、平年作(H16)では一番タンパク量が多く、灰分やカリウム量も多い傾向にあった。また、吸水性試験における吸水率(20分)は高いが、蒸米吸水率は良質粒と同等か低目であり、蒸し米での吸水性は良いとは言えないものの、消化性試験でのBrix.は高い傾向にあった。熊谷ら²⁾は未熟粒の醸造特性として、全般的に吸水が悪くても糖化されやすい性質を示すと報告しており、今回はそれを

裏づける結果となった。

「被害粒」は、冷害年(H15)中では一番タンパク量が多かったものの、平年作(H16)では未熟粒、死米の次に多かった。しかし灰分やカリウム量はむしろ良質粒に近い数値で、吸水率や消化性試験でのBrix.の結果も、良質粒に近いものであった。

「死米」は、平年作(H16)のみでの測定であり、平年作(H16)の中での評価になるが、タンパク量は未熟粒に次いで多いが、灰分及びカリウム量が極めて高値なのが特徴的であった。吸水率や消化性試験でのBrix.が多い点も未熟粒と共通していた。しかし、砕米率は極めて高く、精米時に大半が粉末状に砕けてしまうことになる。

以上、品質判定区分毎の酒造米分析結果からそれぞれの特徴を示した。まとめとして、規格外米の利用上の留意点を以下に示す。(1)規格外米から良質粒を選別することで、70%精白米のタンパク量は0.3~0.5%程度低下し品質が向上する。(2)平年作では「未熟粒」が高タンパクだが、H15年の冷害被害米では「被害粒」の方が高タンパクであった。(3)規格外米の「未熟粒」も消化性が高いという酒造用原料米としての特徴を有していた。

4 結 言

酒造用米吟ぎんがについて、H15年の冷害被害による品質の影響を規格外米を含めて調査するために酒造原料米分析を行った。

- (1) H15冷害年のタンパク量は平年作に比べ、篩い上米(2.0mm以上)で1.8%、規格外2番で約1%高く、顕著な差であった。

表2 吟ぎんが規格外米の酒造米分析結果

| 年度 | 試料 | 精米率 | タンパク質 (%) | 灰分 (%) | K (ppm) | 千粒重 (g) | 砕米率 (%) | 真精米歩合 (%) | 吸水性試験 | | 消化性試験 | | |
|-----|------------------|------------------|-----------|--------|---------|---------|---------|-----------|--------------|-----------|----------|-------|---------------|
| | | | | | | | | | 吸水率 (20min.) | 吸水率 (2Hr) | 蒸米吸水率(%) | Brix. | フォルモール態窒素(ml) |
| H15 | 規格外2番(2.0-1.9mm) | 75% | 6.69 | 0.23 | 312 | 15.25 | 5.34 | 77.2 | 21.4 | 28.0 | 33.9 | 10.1 | 0.93 |
| | | 70% | 6.41 | 0.20 | 282 | 14.69 | 5.11 | 74.3 | 23.2 | 29.2 | 34.9 | 10.5 | 0.88 |
| H16 | 規格外1番(2.1-2.0mm) | 70% | 5.26 | 0.22 | 315 | 18.88 | 5.03 | 87.1 | 26.9 | 30.4 | 36.3 | 10.8 | 0.73 |
| | | 規格外2番(2.0-1.9mm) | 70% | 5.69 | 0.25 | 373 | 15.56 | 7.15 | 79.2 | 26.1 | 28.9 | 34.4 | 10.9 |

表3 吟ぎんが規格外米の品質判定区別、酒造米分析結果

| 年度 | 試料 | 品質判定区分 | タンパク質 (%) | 灰分 (%) | K (ppm) | 千粒重 (g) | 砕米率 (%) | 真精米歩合 (%) | 吸水性試験 | | 消化性試験 | | |
|-----|---------------------------|--------|-----------|--------|---------|---------|---------|-----------|--------------|-----------|----------|-------|---------------|
| | | | | | | | | | 吸水率 (20min.) | 吸水率 (2Hr) | 蒸米吸水率(%) | Brix. | フォルモール態窒素(ml) |
| H15 | 規格外2番(2.0-1.9mm) 70%精米 | 良質粒 | 6.08 | 0.21 | 260 | 14.65 | 5.48 | 73.8 | 23.6 | 29.7 | 36.2 | 10.4 | 0.87 |
| | | 未熟粒 | 6.25 | 0.27 | 473 | 14.06 | 11.19 | 77.1 | 26.7 | 30.1 | 35.0 | 11.3 | 0.93 |
| | | 被害粒 | 6.55 | 0.21 | 269 | 13.92 | 7.56 | 74.0 | 24.1 | 29.8 | 35.1 | 10.6 | 0.96 |
| H16 | 規格外1番(2.1-2.0mm) 70%精米 | 良質粒 | 4.92 | 0.21 | 262 | 22.39 | 5.56 | 73.0 | 27.4 | 31.6 | 37.1 | 10.7 | 0.74 |
| | | 未熟粒 | 5.22 | 0.24 | 361 | 21.34 | 6.62 | 74.1 | 29.1 | 31.1 | 37.2 | 11.3 | 0.81 |
| | | 被害粒 | 5.09 | 0.22 | 284 | 21.83 | 8.13 | 73.3 | 26.9 | 31.6 | 37.5 | 10.7 | 0.79 |
| H16 | 規格外2番(2.0-1.9mm) 70%精米 | 死米* | 4.72 | 0.32 | 527 | 20.16 | 17.16 | 72.1 | 29.8 | 30.5 | 35.6 | 11.0 | 0.72 |
| | | 良質粒 | 5.18 | 0.20 | 265 | 14.97 | 4.04 | 73.0 | 26.9 | 31.3 | 37.4 | 10.7 | 0.74 |
| | | 未熟粒 | 5.51 | 0.22 | 389 | 14.35 | 7.34 | 74.1 | 28.4 | 30.0 | 35.6 | 11.5 | 0.85 |
| | | 被害粒 | 5.34 | 0.18 | 285 | 14.53 | 7.73 | 74.4 | 25.7 | 30.7 | 36.6 | 10.9 | 0.80 |
| | | 死米 | 5.36 | 0.35 | 610 | 13.75 | 13.78 | 75.0 | 29.7 | 30.2 | 35.9 | 11.0 | 0.79 |

*) 64%精米

- (2) 規格外米の良質粒の割合は平年作(H16年)よりも冷害年(H15)方が多く、またH15年産では未熟粒よりも被害粒の割合が多かった。
- (3) 70%精米し酒造用原料米分析をおこなったところ、H16年産の規格外2番のタンパク量と吸水性は、H15年産の篩い上米(2.1mm以上)とほぼ同じであった。
- (4) 規格外米から良質な米粒を選別することで、70%精白米のタンパク量が0.3~0.5%程度低下する等の品質向上が認められた。

通常、規格外米は酒造用途に用いられることはないが、冷害等の事情により生産量が少ない場合に、緊急避難的に利用する機会があると考えられる。その様な場合、今回の試験結果が活用されることを期待する。

本研究は、平成17年度先端技術を活用した農林水産研究高度化事業研究「やませ気象下の水稻生育・被害予測モデルと冷害回避技術の開発」の一環として実施した。

文 献

- 1) いわて統計情報:東北農政局盛岡統計・情報センター 発表 (H15.12.8)
- 2) 熊谷知栄子, 萩原康成, 坂本成則, 奥村秀俊, 秋山裕一: 醸協, **76**, 848 (1981)
- 3) 酒米研究会:酒造用原料米全国統一分析法 (1996)
- 4) 石谷孝佑, 大坪研一編:米の科学, p81-88, 朝倉書店 (1995)
- 5) 百瀬洋夫:日食工誌, **28**, 396 (1981)
- 6) 松尾孝嶺編:稲学大成, 第2巻, 生理編, p628-633, 農文協(1990)
- 7) 岩手県農業研究センター:岩手県における平成15年水稻冷害の技術的解析, p25-57 (H16.3)
- 8) H15酒米研究会データベース(酒米研究会)

オビルピーハ果実の成分と抗酸化性（Ⅱ）*

小浜 恵子**、及川 和志**、佐々木 仁***、金野 廣悦****、
熊谷 和司*****、金浜 耕基*****

県内で栽培に成功した *Hippophae rhamnoides* L.（ロシア名：オビルピーハ）果実の成分特性と機能性について検討した。植樹年度の異なるロシア系統 10 本、ヨーロッパ系統 5 本の果実について比較した結果、糖度はロシア系が高く、カロテン、 α -トコフェロール含量についてもロシア系が 2 倍以上度高く、成分的に有利と考えられた。L-アスコルビン酸含量は系統間より個体間の差が大きかった。また、果実の脂質は約 2% で、リノール酸、 α -リノレン酸の占める割合が高く、バランスの良い脂質であり、パルミトレイン酸が多いのが特徴的で、ロシア系ではオレイン酸の割合が低かった。果実のラジカル消去活性は他のベリー類に比べても非常に高く、ポリフェノールに加えて豊富なビタミン量を反映したものと思われた。

キーワード：オビルピーハ、ビタミン、脂質、脂肪酸組成、抗酸化性

Vitamin Contents and Fatty Acids Composition in *Hippophae rhamnoides* L. and Its Food Functionality

KOHAMA Keiko, OIKAWA Kazushi, SASAKI Hitoshi, KONNO Koetsu,
KUMAGAI Kazushi and KANAHAMA Koki

Hippophae rhamnoides L. is a unique plant, since fruit is rich of vitamins and oil. We investigated vitamin content, fatty acid composition of oil and antioxidant activity in the berries harvested in Iwate prefecture (Rikuzen-takata city). Content of carotene and α -tocopherol of *H. rhamnoides* ssp. *mongolica* (Russian type) was higher than that of *H. rhamnoides* ssp. *rhamnoides* (European type). L-ascorbic acid showed no difference between these types. Both of these berries contained 2% oil, and linoleic and α -linolenic acids comprised about 20% of oil fatty acids. The proportion of palmitoleic acid was higher in the oil of berries of Russian type than the berries of European type. In contrast, the proportion of oleic acid was higher in the oil of berries of European type than that of Russian type. Antioxidant activity of this berry was very high compared with other berries, and it was not correlated with polyphenol content, while vitamins were shown to be a major the activity of this berry.

key words : *Hippophae rhamnoides* L., vitamins, fatty acid, antioxidant activity

1 緒 言

Hippophae rhamnoides L.（ロシア名：オビルピーハ）は、中国からヨーロッパで自生・栽培されているグミ科植物で、ビタミン類豊富、オイル含量が高く、多価不飽和脂肪酸が多いことで注目されている。日本では自生せず、近年では中国産（中国名：沙棘（サージ））が健康食品として輸入され、高価格で販売されている。オビルピーハは耐冷性であり、根粒菌が共生し、中山間地域でも栽培可能な作物で、ロシアにおいて品種改良がおこなわれ、食用の他、化粧品や医薬品などに利用されている¹⁾。東北大では、オビルピーハの栽培に取り組み、陸前高田市の圃場で国内初の結実に成功した（図 1）。オビルピーハは国内での栽培実績がほとんどないことから、栽培条件、病害虫などの特性や、安定した収穫方法を検討するとともに、収穫される果



図 1 オビルピーハ果実（陸前高田市圃場）

実の品質や加工適性について試験を実施している。前報では²⁾平成 14 年に植樹されたロシア系統 4 本、ヨーロッパ系統 4 本の果実（平成 16 年収穫）についてビタミン含量を比較した結果、ロシア系の方がカロテン、 α -トコフェロ

* 先端技術を活用した農林水産研究高度化事業

** 食品技術部

*** 岩手県農業研究センター（現農業大学校）

**** 陸前高田市総合営農指導センター

***** 有限会社神田葡萄園

***** 東北大学農学部

ール含量が高く成分的に有利である結果を得た。

本報告では平成17年に収穫された平成13年植樹のロシア系統および平成14年植樹ロシアおよびヨーロッパ系統についてビタミン類の分析を行い、昨年より多くの試料での再現性を検討した。また、オビルピーハの特徴である脂質、脂肪酸を測定し、さらに抗酸化性について他のベリーと比較を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 分析試料

試料は、平成17年に陸前高田市総合営農センターで収穫したオビルピーハ果実を用いた。平成13年および14年に植樹されたロシア系統 (*H. rhamnoides* ssp. *mongolica* : 収穫2005/7/29) 各5本、平成13年に植樹されたヨーロッパ系統 (*H. rhamnoides* ssp. *rhamnoides* : 収穫日2005/8/26) 5本、計15本の果実を用いた。試料は、分析時まで -80°C に保存した。果汁は(有)神田葡萄園で圧搾、加熱充填したものを 4°C に保存し、平成16年産は約1年、17年産については製造直後のものを測定試料とした。ブルーベリー、グーズベリー、イチゴ、フサスグリの各試料は既報³⁾において岩手県農業研究センターより供試されたものを用いた。

2-2 ビタミン含量の分析

カロテン含量は、冷凍果実を前報²⁾に従い抽出・測定した。 α -カロテンは β -カロテンの1/2効力として積算した。 α -トコフェロール含量も前報²⁾と同様に測定した。L-アスコルビン酸含量はF-キット (J. K. インターナショナル) を用いて測定した。

2-3 脂質含量および脂肪酸組成の分析

凍結果実を種子も含めて乳鉢で粉碎し、エタノール、塩酸を加えて酸分解した試料をエーテルで抽出後、溶媒を除去して重量を測定し、果実の脂質含量とした。また、得られた脂質30mgに内部標準としてヘプタデカン酸 $5\mu\text{g}$ を添加し、三フッ化メタノールでメチル化後、ヘキサミンに溶解してGC分析を行った。分析条件は、カラム: HP・INNOWAX 60m, 内径 $250\mu\text{m}$, film $0.25\mu\text{m}$ 、温度: 注入 200°C ・検出 250°C 、Split比55:1、Heガス $1.5\text{ml}/\text{min}$ 、とした。

2-4 総ポリフェノール量およびラジカル消去活性の測定

オビルピーハ果実 (ヨーロッパ系およびロシア系4本分ずつ) と他のベリー類試料は凍結乾燥し、10倍量 (w/v) の熱水で抽出したものをを用いた。総ポリフェノール量はFolin-Denis法に従って測定し、没食子酸相当量として算出した。DPPHラジカル消去活性およびOxygen radical absorbance capacity (ORAC)を指標としたラジカル消去活性は既報³⁾に従い測定した。

3 結果および考察

3-1 平成17年産果実のビタミン含量

平成17年産果実の糖度とビタミン (カロテン、 α -トコフェロール) 含量を表1に示した。糖度はロシア系が

表1 果実の糖度とビタミン

| | 糖度 Brix% | カロテン (mg/100g) | α -トコフェロール (mg/100g) |
|-----------|---------------|-------------------|--------------------------------|
| H13ロシア系 | 7.4 \pm 1.5 | 1.72 \pm 0.46 | 11.4 \pm 0.62 |
| H14ロシア系 | 7.9 \pm 1.7 | 1.54 \pm 0.52 | 14.2 \pm 3.17 |
| H14ヨーロッパ系 | 6.5 \pm 0.6 | 0.75 \pm 0.17 | 6.5 \pm 0.95 |

測定値平均 \pm S.D

表2 L-アスコルビン酸含量

| | L-アスコルビン酸 (mg/100g) |
|------------|------------------------|
| H16 収穫 | |
| H14 ロシア系 | 106.2 \pm 32.1 |
| H14 ヨーロッパ系 | 195.2 \pm 76.6 |
| 果汁 | 43.0 |
| H17 収穫 | |
| H13 ロシア系 | 67.3 \pm 22.4 |
| H14 ロシア系 | 72.0 \pm 43.9 |
| H14 ヨーロッパ系 | 85.7 \pm 38.7 |
| 果汁 | 25.0 |

測定値平均 \pm S.D. 果汁は1種類から製造高い傾向を示した。また、カロテン、 α -トコフェロール共にロシア系の方が高い。昨年度は平成14年に植樹した個体の果実 (平成16年産) で比較しロシア系の方が高い結果を得たが、今年度は平成13年植樹のロシア系を含めサンプリング量を増やした結果、やはりロシア系が高い値を示した。また、収穫期前後にサンプリングを実施して測定してもカロテン、 α -トコフェロール量はロシア系の方が高かった (データ未発表)。ロシア系統は品種改良によりビタミン含量が高い傾向が知られており¹⁾、陸前高田市の圃場でも栽培年度に影響されず、同様の傾向を示したといえる。一方、トコフェロールの測定時に α 、 β 、 γ 、 δ -トコフェロール以外の未同定蛍光ピークがヨーロッパ系統から検出され、同定中である。

表2にはL-アスコルビン酸含量を示した。平成16年産の果実と平成17年産の果実では明らかに平成16年産の含量が高かった。これは、気象条件の影響が予測されるが、ロシア系とヨーロッパ系では収穫時期が1ヶ月異なっており、現時点では不明である。しかし、平成16年産で高かった個体の果実は、平成17年産の果実でも高い傾向にあった。また、系統間の差よりも個体間の差が激しい。共同研究機関の(有)神田葡萄園で平成16年産および17年産の果実をそれぞれ使用して製造した果汁のL-アスコルビン酸量を測定すると1年間貯蔵しても平成16年の果汁の含量が高かった。果汁のビタミン含量はオビルピーハ製品の商品価値として重要であり、一定の品質とするための収穫時期の選定、果実の処理、加熱条件等をさらに検討する必要がある。

3-2 平成 17 年産果実の脂質含量と脂肪酸組成

表3に果実の脂質含量および脂質の脂肪酸組成を示した。脂質含量は約2%であり、系統間で差がみられなかった。脂肪酸組成は、不飽和脂肪酸の比率が高く、必須脂肪酸であるリノール酸 (18:2n-6)、 α -リノレン酸 (18:3n-3) を約1~2割含み、そのn-6/n-3比は1.1~2.0であり比較的バランスが良い。

また、特徴的にパルミトレイン酸 (16:1n-7) がロシア系で約38%、ヨーロッパ系で約26%と高い。植物油でパルミトレイン酸の比率が高いものは一部ナッツ類にみられるが、果実では非常にまれであり、機能性素材としても興味深い。

Yangら⁴⁾によると亜種*rhamnoides* (ヨーロッパ系) および亜種*sinensis*果実ではパルミトレイン酸はそれぞれ26%、21%と報告されており、改良されたロシア系ではさらに占める割合が高い。また、ロシア系は、オレイン酸 (16:1n-9) の占める比率が約4~5%であり、ヨーロッパ系の22%前後に比べて低い。Yangら⁴⁾は*rhamnoides* (ヨーロッパ系) *sinensis*共に17%前後と報告しており、これらに比べても特徴的な違いがある。

今回は種子など部位別の脂質の脂肪酸組成は示さなかったが、種子の脂質はリノール酸、 α -リノレン酸で7割以上を占めており、パルプ部には非常にパルミトレイン酸が多いと報告されている⁴⁾。

また、前報²⁾では、搾汁後の残渣は乾燥重量あたり13~18%の脂質を含有することを報告した。オイル製造には果実全体の利用に加え果汁搾汁残渣の利用が非常に有効と思われる。今後、部位別の脂肪酸組成、残渣からの脂質抽出法、得られる脂質について検討する予定である。

3-3 果実の抗酸化性

図2にオビルピーハ果実と各種ベリー類の抗酸化活性を示した。DPPHラジカル消去活性、ORAC法による測定の際でもオビルピーハ果実は非常に高い値を示した。

総ポリフェノール量に対するラジカル消去活性をみると、オビルピーハ以外のベリー類では相関が見られる (DPPHラジカル消去活性で $R^2=0.6$)。オビルピーハのラジカル消去活性はポリフェノールに加えて、他のベリーに比べてずばぬけて高いビタミン含量によるものであると考えられる。

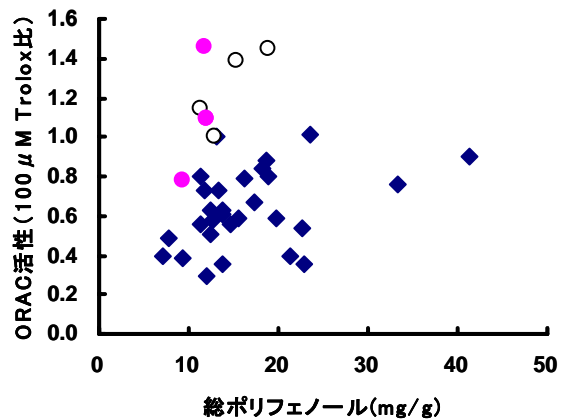
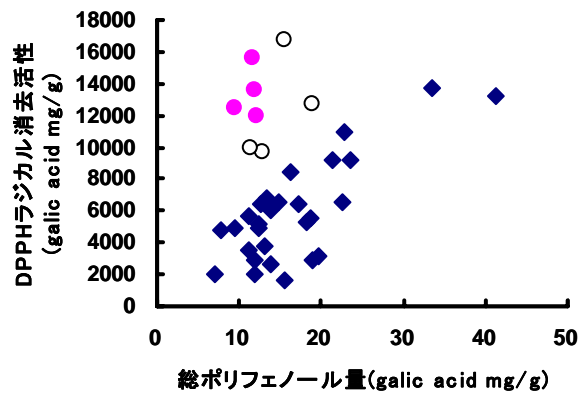
オビルピーハは、ロシア、ヨーロッパ、中国において健康食品や医薬品として利用され、循環器病や消化器疾患への効果が報告されているほか、火傷の治療、紫外線予防効果を含めた化粧品への展開など、その可能性は大きい。

前報²⁾では葉についても検討し、糖尿病合併症に関連するグリケーションの阻害やアルドースレダクターゼ活性阻害もみられた。これらの生理機能性を生かした製品が期待できる。

表3 果実脂質の脂肪酸組成

| | H13ロシア系 | H14ロシア系 | H14ヨーロッパ系 |
|-----------|----------|----------|-----------|
| 脂質 (%) | 2.2±0.3 | 2.1±0.2 | 2.4±0.4 |
| 脂肪酸組成 (%) | | | |
| 16:0 | 31.1±1.1 | 31.1±1.1 | 32.2±1.5 |
| 16:1n-7 | 38.1±2.0 | 37.8±0.6 | 25.7±1.1 |
| 18:0 | 1.1±0.1 | 1.1±0.1 | 1.0±0.5 |
| 18:1n-9 | 5.1±0.7 | 3.7±0.4 | 22.2±1.1 |
| 18:1n-7* | 5.7±0.6 | 6.7±1.3 | 6.7±0.4 |
| 18:2n-6 | 12.6±1.2 | 13.1±0.9 | 6.4±1.2 |
| 18:3n-3 | 6.4±1.1 | 6.4±1.6 | 5.8±1.4 |

測定値平均±S. D. *未同定



上図：DPPHラジカル消去活性
 下図：ORAC (Oxygen radical absorbance capacity)
 ● ロシア系統(*mongolica*)
 ○ ヨーロッパ系統(*rhamnoides*)
 ◆ ベリー類：ブルーベリー、グーズベリー、イチゴ、フサスグリ

図2 果実の抗酸化性

4 結 言

陸前高田市で栽培された *Hippophae rhamnoides* L. ロシア系統 (平成13年および14年にそれぞれ植樹)、ヨーロッパ系統 (平成14年に植樹) の果実についてビタミン含量を比較した結果、改良したロシア系の糖度が高く、カロテン、 α -トコフェロール共にヨーロッパ系の2倍の含量であり、成分的に有利と考えられた。L-アスコルビン酸は系統よりも個体間の差が大きく、収穫時期や加工処理方法

の更なる検討も必要である。果実の脂質は約2%で系統間の差はみられなかった。

脂肪酸組成はリノール酸、 α -リノレン酸の占める割合が高く、バランスの良い脂質でありパルミトリン酸の比率が高いのが特徴的であった。特にロシア系ではパルミトリン酸比が高く対照的にオレイン酸の割合が低かった。果実のラジカル消去活性は他のベリー類に比べても非常に高く、ポリフェノールに加えて豊富なビタミン量を反映したものとされた。

文 献

- 1) 金浜 耕基, 農業および園芸, **76**, 469-474 (2001)
- 2) 小浜 恵子, 山口 佑子, 佐々木 仁, 金野 廣悦, 熊谷 和司, 金浜 耕基: 岩手県工業技術センター研究報告, **12**, 9-12 (2005)
- 3) 山口 佑子, 岸 敦, 小浜 恵子: 岩手県工業技術センター研究報告, **11**, 15-18 (2004)
- 4) Yang B. and Kallio H. : J. Agric. Food Chem., **49**, 1939-1947 (2001)

「ナンブコムギ」のビーアシュタンゲン開発*

島津 裕子**、菊地 淑子**、遠山 良**

県産小麦の需要拡大のため、主力品種であるナンブコムギについてパンへの加工利用を検討してきた。ナンブコムギの蛋白質は質、量ともに強力粉とは異なることから、パンの性質も強力粉とは違う。食感や老化に関しては改善を求められることが多い。そこで、平成 15、16 年度はナンブコムギの性質に合わせたパン加工方法を検討するとともに、食感等品質の改善に努めてきた。そして、ナンブコムギの風味を活かすパンを開発し、提案してきたところである^{2) 3)}。

しかるに、パンの種類によってはナンブコムギが強力粉より勝るとも劣らず、むしろナンブコムギに適するパンがあることがわかった。それは、ビーアシュタンゲンである。そこで、ナンブコムギのビーアシュタンゲンの開発と普及を目的に、生地分割・成形の省力化や多様化について検討した。今年 2 月の研究発表会で県内の加工業者の方々へ情報提供するとともに、ナンブコムギのビーアシュタンゲンとして 5 種類を提案した。

キーワード：ナンブコムギ、ビーアシュタンゲン

Developing a Bierstangen with “*Nanbukomugi*” wheat flour

SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko and TOYAMA Ryo

In order to expand domestic demand of Iwate wheat, Applying *Nanbukomugi*, one of the major wheat breeds in Iwate Prefecture, to make bread has been examined. Protein *Nanbukomugi* differs from that in all-purpose flour in quality and quantity, which causes a difference in their properties as a bread. As for *Nanbukomugi*, the need for improvement of touch and countermeasures against aging frequently arises. In fiscal 2005 and 2006, manufacturing process of the bread was examined and improvement of its touch and other factors were sought. Breads which can take advantage of the flavor of *Nanbukomugi* were developed and proposed. Some types of the breads were as delicious as the bread made from all-purpose flour, and finally a bread was found, which enjoyed *Nanbukomugi* much more than all-purpose flour. It was Bierstangen. In order to develop and promote a Bierstangen with *Nanbukomugi*, reducing labor and diversifying in the process of dividing and forming were examined. In February, 2006 these information were introduced to manufacturers in Iwate and 5 different types of Bierstangen were proposed at the meeting for research presentation.

key words : *Nanbukomugi*, Bierstangen

1 緒言

県産小麦の生産量が水田転作等により、増加していることから、小麦の需要の拡大を目的に、平成 14 年から県産小麦使用加工品開発事業がスタートした。

平成 14 年度は関村ら¹⁾が、ナンブコムギの製パン性を市販パン用粉と比較検討した。その結果、ナンブコムギは、市販パン用粉より製パン性が劣る傾向にあった。

平成 15 年度は著者ら²⁾が、ナンブコムギの特性に配慮した製パン方法並びに原料配合等を検討するとともに、ナンブコムギの個性を活かしたパンを開発し、県内の加工業者へ提案した。

平成 16 年度は著者ら³⁾が、前年に岩手県の奨励品種となったパン用硬質小麦ゆきちからをブレンドして、ナン

ブコムギパンの品質改善に取り組んだ。そして、ナンブコムギの風味とゆきちからの食感を活かした県産小麦 100%パンを開発し、加工業者の方々へ提案した。

平成 17 度はナンブコムギのビーアシュタンゲン開発に取り組んだ。ビーアシュタンゲンとはドイツのパンで、ビールに合う棒状のパンという意味の、乾燥状態まで焼きあげたパンのことである。このパンについて、ナンブコムギの製パン性や分割・成形の省力化、そして多様性について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 小麦粉分析

水分の分析は、135℃2 時間乾燥、灰分は 550℃で恒量

* 県産小麦使用加工品開発事業

** 食品技術部

に達するまで灰化、粗蛋白質はケルダール法にて分析し、蛋白換算係数 5.7 を乗じて算出した。ビスコグラム、ファリノグラムの値についてはブラベンダー社製を用いて測定した。

2-2 ビーアシュタンゲンの製パン試験

原料配合は小麦粉 100%、ドライイースト 1.3%、塩 2%、砂糖 2%、ショートニング 5%、オリーブオイル 5%、パルメザンチーズ 10%、水 48%とした。ミキシングは低速 3分、中速 3分、パルメザンチーズを投入し低速 2分、中速 2分とした。ミキシング後の製造工程は 1次発酵 30℃ 50分、分割 25g、棒状に成形、ホイロ 35℃ 20分程度とした。そして 220℃ と 150℃ で乾燥状態まで焼成した。

製パン性の評価は官能試験により実施した。

2-3 官能試験

ビーアシュタンゲンの官能試験は、焼き色(又は外観)、味、香り、食感、総合の各項目について、良い 5、やや良い 4、普通 3、やや劣る 2、劣る 1 の 5段階評価で実施した。

2-4 生地分割・成形の省力化

ビーアシュタンゲンは 1本当たりの生地分割量は 25g と小さい。そのため、30cm 程の棒状に伸ばしていく成形には時間と労力を要する。そこで、木杵、パイカッター、ビーアシュタンゲンカッター等の器具を用いて、分割・成形の省力化を検討した。

2-5 多様化検討試験

ビーアシュタンゲンの多様化を目的に、形や副原料の種類・量について種々検討を加えた。

3 結果および考察

3-1 小麦粉の比較試験

ナンブコムギ、ゆきちから及びフランスパン用粉のリスドールを用いて、ビーアシュタンゲンの製パン試験を実施した。その結果、棒状に成形する段階でリスドールは生地にパワーがあり、伸びにくく労力を要した。一方、ナンブコムギの生地はおとなしくリスドールよりは成形が容易であった。ゆきちからはその中間であった。

写真 1 からリスドール生地の伸びにくさが窺える。官能試験の結果は、内相の色ではゆきちからが、味ではリスドールの評価が良かった。また、ナンブコムギは香り、食感、総合の評価が良かった。特にサクサクした食感が好まれた。(図 1)。

これらの結果から、ビーアシュタンゲンはナンブコムギに適したパンと思われる。



(1: ナンブコムギ 2: ゆきちから 3: リスドール)
写真 1 小麦の種類とビーアシュタンゲン

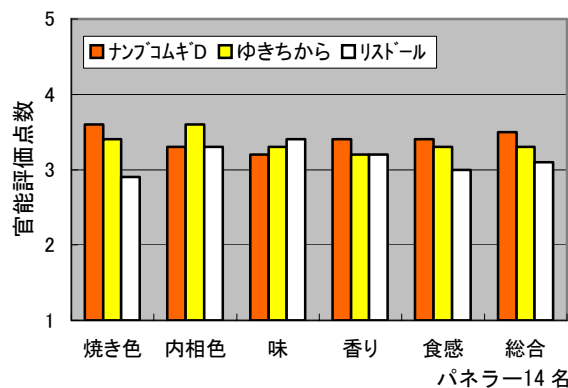


図 1 ビーアシュタンゲン官能試験結果

次にナンブコムギの品質がビーアシュタンゲンの製パン性にどの程度影響するのか、品質の異なる 3 点のナンブコムギを用いて検討した。小麦粉の分析結果を表 1 に示した。ナンブコムギ A は蛋白質含量が 9.0% と低い。B と C はファリノグラフの VV が低く、生地物性は薄力粉に近い値となっている。また、B はアミログラフの最高粘度が低めで、昨年の収穫期に雨の影響を受けたものと推測される。

製パン試験の結果、3 点の小麦とも製造段階で特に問題はなく、ビーアシュタンゲンを焼き上げることができた(写真 2)。26 名のパネラーによる官能試験の結果、いずれも普通評価の 3 をクリアした(図 2)。

このことから、ビーアシュタンゲンは食パン・菓子パン・フランスパン等の一般的なパン程には小麦粉の品質の影響を受けにくいようである。これはビーアシュタンゲンの長所の 1 つと思われる。

なお、3 点の中では、ナンブコムギ B で造ったものが

表 1 ナンブコムギの分析結果

| 小麦粉 | 水分 (%) | 灰分 (%) | 蛋白質 (%) | ファリノグラフ結果 | | | | アミログラフ結果 | |
|----------|--------|--------|---------|-----------|----------|--------|----|----------|-----------|
| | | | | 吸水率 (%) | Stab (分) | DT (分) | VV | Wk (BU) | 最高粘度 (BU) |
| ナンブコムギ A | 14.7 | 0.43 | 9.0 | 56.5 | 4.0 | 4.5 | 51 | 110 | 707 |
| ナンブコムギ B | 12.4 | 0.53 | 10.1 | 56.9 | 2.5 | 2.5 | 38 | 110 | 369 |
| ナンブコムギ C | 12.9 | 0.47 | 9.9 | 59.1 | 1.5 | 2.4 | 37 | 140 | 729 |

風味、食感、総合等評価が良かった。



写真2 小麦別ビーアシュタンゲン

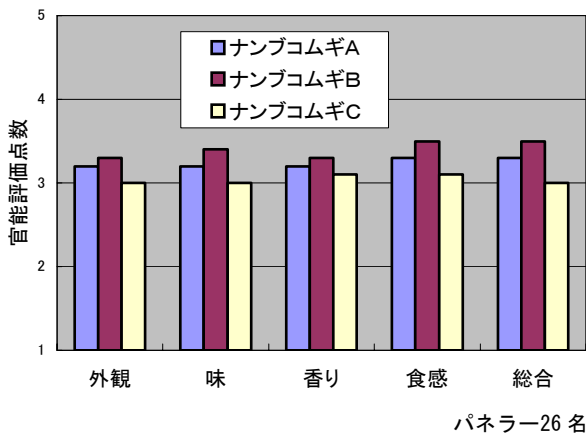


図2 ナンブコムギ別ビーアシュタンゲン

3-2 分割・成形の省力化

ビーアシュタンゲンは1本当たりの生地量が25gと小さいため、小麦粉1kgにつき70本の成形が必要となり、これを手分割・手成形で行うには、かなりの時間と労力を要する。そこで、分割・成形を効率化する器具の検討をした。

(1) 木枠の利用

一定の厚さの四角形の生地を作り、等間隔にテグスを巻きつけた木枠を上から押しつぶせることによって、一気に生地を棒状にカットするような木枠を考案した(写真3)。しかし、実際に生地分割を試みたが、テグスをかなりきつく巻きつけても、カットの段階でたわみ、生地を分割することはできなかった(写真4)。

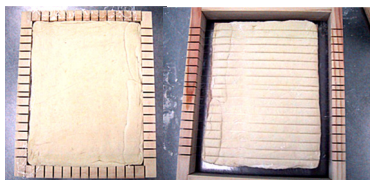


写真3 木枠



写真4 生地分割

(2) パイカッターの利用

次にパイカッターの利用を試みた。ビーアシュタンゲン生地はパン生地としては硬めであるが、発酵した生地であり、パイ生地ほど硬くない。そのためパイカッター

に生地が巻き込まれるなど、利用は困難であった(写真5)。

(3) ビーアシュタンゲンカッター開発

そこで、ビーアシュタンゲン専用のカッターの開発が必要と考え、テクノブリッジ短期の共同研究でビー



写真5 パイカッター使用

ビーアシュタンゲンカッターの開発ならびに製造をお願いした。その結果、生地が巻き込まれないよう押さえの金具も添え、1回に12本カットできるビーアシュタンゲンカッターが開発され(写真6)、生地分割・成形の効率化が可能となった(写真7)。

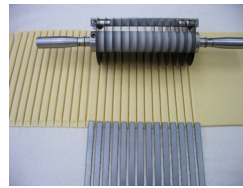


写真6 カッター

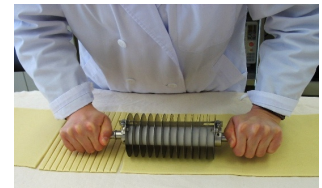


写真7 生地・分割成形の効率化

(4) 手成形とカッター使用の比較

カッターを使用することでビーアシュタンゲンの分割・成形の効率化を図ることが可能となった。しかしながら、焼きあがったビーアシュタンゲンは成形方法の違いにより、外観も食感にも差が出てくる。



写真8 手成形(左)とカッター使用(右)比較

そこで、成形の違いとビーアシュタンゲンの嗜好を調査するため、官能試験を実施した。

手成形とカッター使用によるビーアシュタンゲンの外観を写真8に示した。また、24名のパネラーによる5段階評価の官能試験結果の平均値を図3に示した。

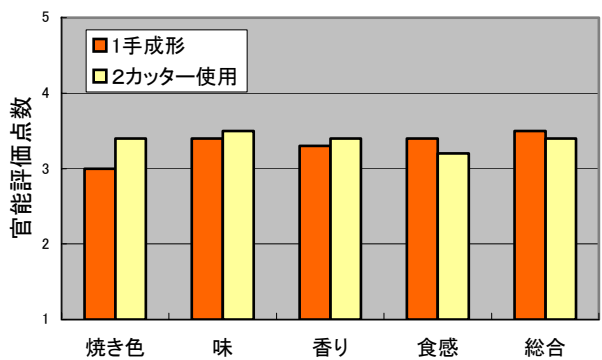


図3 成形の違いと官能評価(プレーン)

焼き色はカッター使用の評価が良い。これは、カッター

一を使用することで、1本の中で太さが均一となり、焼きむらが生じなかったことが評価されたものと思われる。一方、食感については手成形の評価の方が良い。手成形では、内部に空隙ができやすく、そのため食感が軽くなる。それが好まれたようである。

再確認のため、プレーンと白ごま10%配合の2種類でさらに官能試験を実施した。その結果を図4、図5に示した。

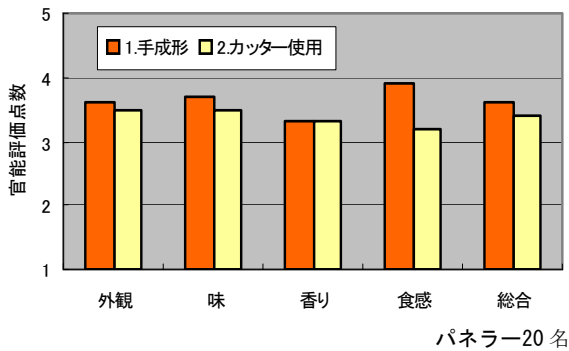


図4 成形の違いと官能評価 (プレーン)

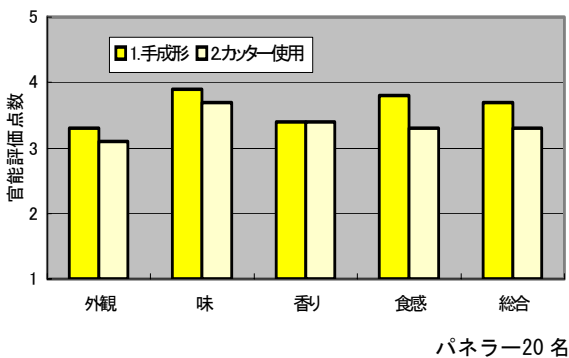


図5 成形の違いと官能評価 (白ごま10%)

外観という評価項目にすると、手成形の方がわずかながら評価が良い。手成形に温かみを感じる。カッター使用ではカット面に、外層というカス層がない感じがする等のコメントが寄せられた。また、食感手成形の方が好まれる傾向にあった。一方、カッター使用は、食べる際に手成形よりはこぼれにくく食べやすいと評価された。

分割・成形の長所と短所を表2にまとめた。それぞれに別の良さがあるので、製造設備や労力、商品開発コンセプトにより、いずれかを選択していただければと思う。

表2 分割・成形の長所と短所

| | 長 所 | 短 所 |
|--------|---|--|
| 手 成 形 | <ul style="list-style-type: none"> ・温かみを感じる外観 ・食感が軽い | <ul style="list-style-type: none"> ・労力を要する ・1本の中で太さの違う箇所に焼きむらが生じる ・こぼれやすい |
| カッター使用 | <ul style="list-style-type: none"> ・手成形よりは簡便 ・1本が均一な太さ ・1本の中で焼きむらがない ・こぼれなくて食べやすい | <ul style="list-style-type: none"> ・画一的で温かみが感じられない ・外層がない感じ |

3-3 ビーアシュタンゲンの多様化

ビーアシュタンゲンの多様化について、配合等検討事例を紹介する。

(1) キャラウェイシード

キャラウェイシードは姫ウイキョウとも呼ばれ、ビーアシュタンゲンにトッピングされる香辛料である。慣れていなければ厳しいかと思ひ、トッピングではなく粉末にして練りこんだ。その官能試験結果を図6に示した。

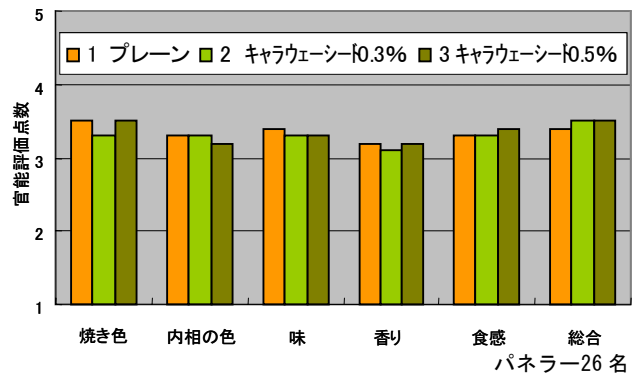


図6 キャラウェイシード配合

0.3%、0.5%の配合で試験したが、26名の中でキャラウェイシードを好む傾向の人が6名、好まない傾向の人が4名であった。各試験区の差をあまり感じない人も数名おり、平均的にはプレーンとほぼ同程度の評価であった。

(2) バジル等

バジル粉末(みじん切り)0.5%、生にんにく2%、クレイジーソルト(香辛料含有塩)0.5%およびゆかり(塩分50%含有)1%をそれぞれ配合し、官能試験を実施した。その結果を図7に示した。

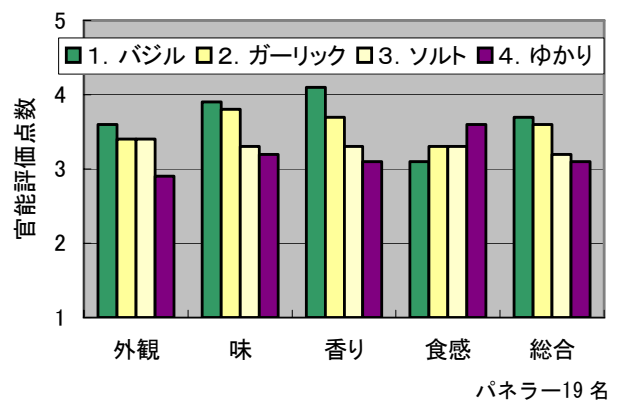


図7 バジル等配合

(もち栗)

もち栗の配合では、醤油味、みそ味、練りごまのツイストの試作をした。さらに、トッピングも試み、その結果を写真12、13、表5に示した。



写真12 もち栗配合



写真13 もち栗トッピング

表5 もち栗配合官能試験結果

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------|---------|-----|------|-------|
| 試験区 | 醤油味 | みそ味 | 練りごま | トッピング |
| 総合評価 | 3.2 | 3.2 | 3.1 | 2.9 |
| | パネラー24名 | 24名 | 24名 | 20名 |

No.1~3については、総合評価が3.1~3.2でごく普通の評価であったが、トッピングしたものは普通評価の3に達しなかった。トッピングが硬い、練りこんだ方が食べやすい、もち栗の黒点が気になるとか、グロイとの感想が寄せられた。

(もちきび)

もちきびを10%配合し、みそ味で試作した結果を写真14、図9に示した。

全項目で評価が3.6~3.8と良好であった。なお、きびは栗より味に特徴があり、それを好む人、逆に後味が気になる人もいて、好みは個人差があった。



写真14 もちきび配合

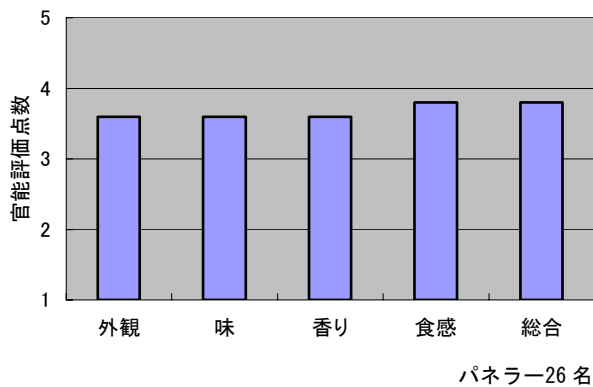


図9 もちきび配合官能試験結果

3-4 ナンブコムギのビーアシュタンゲン提案

種々配合や成形等検討した中から、次の5点をナンブ

コムギのビーアシュタンゲンとして提案したい(写真15)。県内企業の新製品開発の一助になれば幸いである。

- ① プレーン (チーズ) ② バジル
- ③ ペペロンチーノ ④ ごまステック
- ⑤ 雑穀 (きび) 入り



写真15 ナンブコムギのビーアシュタンゲン提案

4 結 言

前報^{2),3)}ではナンブコムギの特性に応じた製パン方法を検討するとともに、ナンブコムギの風味を活かしたパンを開発し、県産小麦パンとして提案してきた。これらのパンは食感や老化等改善が必要であった。

しかるに、ビーアシュタンゲンはナンブコムギに適したパンで、サクサク食感が好まれ、また、老化の心配もないパンである。そこで、ナンブコムギのビーアシュタンゲンの新製品開発並びに普及のため、分割・成形の省力化や多様化を検討した。

その結果、次の5種類のビーアシュタンゲンを開発した。プレーン (チーズ)、バジル、ペペロンチーノ、ごまツイストそして雑穀 (もちきび) 入りである。ナンブコムギのビーアシュタンゲンとして県内加工業者の方々へ提案した。県産小麦パンの新製品開発の一助となれば幸いである。

最後に、ビーアシュタンゲンカッターの開発に尽力いただきました伊藤工作所の伊藤達也氏、ご助言をいただきましたし(株)白石食品工業の高橋正一氏、器具等の製作にご協力いただいた当センターの波崎安治環境技術部長、園田哲也主任専門研究員、製パン試験に協力頂いた浅沼紀子さん、そして官能試験に協力して下さった皆様に心より感謝いたします。

文 献

- 1) 関村 照吉他1名: 岩工技報, 10, 85 (2003)
- 2) 島津 裕子他2名: 岩工技報, 11, 27 (2004)
- 3) 島津 裕子他2名: 岩工技報, 12, 26 (2005)
- 4) 江崎 修: プロのためのわかりやすい製パン技術

「ゆきちから」の製パン性改善*

菊地 淑子**、島津 裕子**、遠山 良**

東北地域で生産されたゆきちから粉の品質及び製パン性について調査を行った。粉の品質については、タンパク質含量にばらつきがみられた。これらを用いて、製パン試験を行った結果、パンの品質にも差がみられ、食パンのボリュームやクラムの硬さは、原料粉のタンパク質含量と相関がみられた。

また、タンパク質含量が低く製パン性の劣るゆきちから粉での製パン性の改善試験を行った。その結果、バイタルグルテンやモルトエキスの添加は、食パンのボリュームの増加、クラムの柔らかさの増加に有効であった。

キーワード：ゆきちから、製パン性

Improvement of baking quality for "Yukitikara" flour

KIKUCHI Yoshiko, SHIMAZU Hiroko and TOYAMA Ryo

The flour quality and baking quality of wheat named 'Yukitikara' which produced in the Tohoku region, were investigated. The difference was seen by the content of the protein about these flour. The baking test was done by using these flours, as a result the difference was seen also by the quality of the bread. The volume of bread and the hardness of the clam were correlated with the content of the protein of the 'yukitikara' flour.

Trial for improving the baking quality with 'Yukitikara' flour with a low content of the protein was done. As a result, the effect of an increase of the softness and the volume of bread were seen for the addition of a vital gluten and the malt extract.

key words : Yukitikara, baking quality

1 緒 言

近年、国内産のパン用小麦の需要は高く、小麦育種でもパン用小麦の育種に重点が置かれ進められてきた。その結果、多くのパン用小麦品種が育成され、その中の「ゆきちから」は東北地域で栽培が可能な品種で、岩手県、宮城県、福島県で奨励品種として採用されている。

「ゆきちから」はパン用硬質小麦で、「ナンブコムギ」に比べれば格段に製パン性は向上しており、食パンでの評価も小麦のパン用粉に近い評価となっている^{1),2)}。しかし、栽培面積が増加するにつれ、品質にばらつきが多く見られるようになっており、製造される粉の品質にもばらつきがみられ、実需者が利用をためらう原因の一つとなっている。

昨年度は、タンパク質含量が標準的なものと低いものについて製パン性の検討を行った。その結果、タンパク質含量により製パン性に違いがみられることが明らかとなった。今回は、昨年度検討した3種類に福島県産、岩手県産1種を加え、計5種類のゆきちから粉を入手し、小麦粉の品質と製パン性及び焼き上がったパンの老化について検討を行った。

また、昨年の製パン試験結果¹⁾では、タンパク質含量

が約10%のゆきちから粉では11%以上のものより製パン性、および食味官能評価が劣る結果が示されている。タンパク質含量が少ない場合特に問題となるのが、パンのボリューム不足および焼き上がったパンが硬いことが上げられる。この点について、製パン改良材による改善を検討した。

2 実験方法

2-1 ゆきちから粉のタンパク質含量のばらつきが製パンに与える影響

2-1-1 供試材料

原材料として、ゆきちから粉は平成16年に岩手県、宮城県、福島県で栽培、地元の製粉会社で製粉されたものを使用した（宮城県産は福島県の製粉会社で製粉したもの）。砂糖（台糖株式会社：グラニュー糖）、食塩（讃岐塩業株式会社：並塩）、製パン用酵母（S. I. Lesaffre：インスタントドライイースト）、油脂（Crisco：ショートニング）、脱脂粉乳（よつば乳業）を使用した。

2-1-2 粉の品質分析

水分は135℃の通風乾燥機で2時間乾燥し測定した。灰分は550℃のマッフル炉で灰化して測定した。タンパ

* ブランド・ニッポン創生事業

** 食品技術部

ク質含量はセミマイクロケルダール法で全窒素を測定し、タンパク係数 5.7 を乗じて算出した。アミログラムの最高粘度はブラベンダー社製を用いて測定した。

2-1-3 製パン試験

配合は表 1 に示す、一般的な食パンの配合とした。製法はストレート法でおこなった。加水量は 63% とし、ミキシングは低速 3 分、中速 2 分の後、若干の高速ミキシングを加え生地を調整した。

表 1 食パンの配合及び工程

| 配合(%) | | 工程 | |
|---------|-----|--------|--------------------|
| 小麦粉 | 100 | ミキシング | L3M2H○↓L3M2H1○ |
| ドライイースト | 1.2 | こね上げ温度 | 27℃ |
| 食塩 | 2 | 発酵 | 60分ベンチ30分 |
| 砂糖 | 5 | 分割 | ワンローフ360g |
| 脱脂粉乳 | 2 | ベンチタイム | 15分 |
| 油脂 | 5 | ホイロ | 45分前後 |
| 水 | 63 | 焼成 | 上180℃-下220℃ 20分 |

L：低速、M：中速、H：高速ミキシング

高速ミキシングは粉の品質により 15~30 秒で調整

2-1-4 パン重量及び体積の測定

パンの重量は、焼成後 1 時間室温 (約 24℃) で放冷した後測定した。体積は菜種置換法で測定した。

2-1-5 パンのクラムの硬さの測定

測定に用いたパンはすべてブルマン成形のものを用いた。焼成後 90 分間室温 (約 24℃) で放冷した後にポリエチレン袋で密封し 20℃ のインキュベータ内に保存した。保存日数は 1、2 日とした。所要日数が経過した後、パンを 25mm 厚にスライスし、クラムの部分を測定用の試料とした。試験は各区 8 回行い、平均値をクラムの硬さとした。圧縮試験条件は、プランジャーはアルミ製で面積 706.5mm² を使用し、圧縮速度 2mm/sec.、圧縮率はスライス厚の 75%、圧縮回数は 1 回圧縮のみとした。

2-2 低タンパク粉の製パン性の改善

試験 1 で供試したタンパク質含量の低いゆきちから粉、岩手 B について、製パン改良材によるパンボリュームおよび硬さの改善を試みた。

2-2-1 使用した改良剤

- ・グルテン製剤：(協和発酵、商品名プロビアン)
- ・モルトエキス：(イタリア製、商品名ユーロモルト)
- ・トレハロース (林原：トレハロース)

2-2-2 製パン試験

製パン試験は試験 1 と同様におこなった。配合は表 1 の材料にイーストフードを小麦粉対比 0.1% 全区に添加し、さらに改良材添加区では改良材を添加した。

改良材を添加した区では、加水量及びミキシング時間は、最適状態の生地が得られるように調整を行った。

表 1 の配合にイーストフードのみ添加した区を対照区とし、同様に製パンを行い比較検討した。焼き上がったパンの評価は試験 1 と同様に行った。

3 結果および考察

3-1 ゆきちから粉のタンパク質含量のばらつきが製パンに与える影響

平成 16 年に東北地域で生産されたゆきちから粉の品質を表 2 に示す。タンパク質含量は 11.9%~8.9% と 3% の差がみられた。灰分は 0.47~0.55% と、外麦粉に比べると全体的にやや高い傾向にあった。アミログラムの最高粘度は 830BU~950BU といずれも健全な状態であった。

これらを用いて製パン試験を行った結果、小麦粉のタンパク質含量とワンローフの体積には正の相関がみられた。タンパク質含量が多くボリュームの得るものについては内層の膜が薄く、目も縦にのび良好な製品が得られた。しかし、タンパク質含量が少なく、パンのボリュームがでない時には、内層の膜も厚くなり、クラムがやや黒っぽくみえた。

食パンのクラムの硬さは、原料粉のタンパク質含量が高くなるほど軟らかくなり、クラムの硬さとタンパク質含量には負の相関がみられた (図 3)。

パンの硬さの経時変化では、タンパク質含量のかなり少ない岩手 C の粉を除いては、焼き上げ後 1~2 日で急激に硬くなることはなかった。焼き上げ後 1~2 日程度のパンの老化の抑制は、焼き上げ時の硬さを制御することが有効と考えられた (図 4)。

表 2 平成 16 年産小麦粉の品質

| | 水分 (%) | タンパク (%) | 灰分 (%) | 最高粘度 (BU) |
|-------|--------|----------|--------|-----------|
| 東北農研産 | 13.8 | 11.7 | 0.49 | 830 |
| 岩手 A | 13.4 | 11.9 | 0.49 | 863 |
| 岩手 B | 13.6 | 9.9 | 0.47 | 863 |
| 岩手 C | 13.9 | 8.9 | 0.55 | 949 |
| 福島 | 13.5 | 11.0 | 0.52 | 898 |

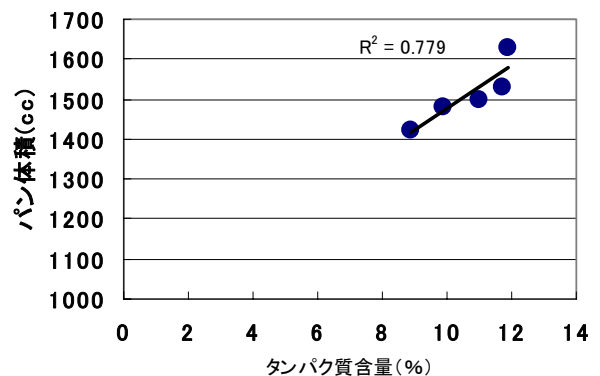


図 2 ゆきちから粉のタンパク質含量とパン体積

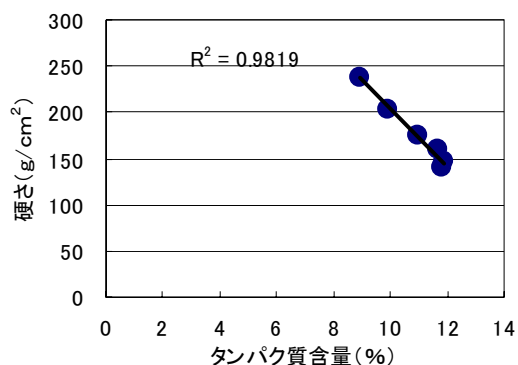


図3 ゆきちから粉のタンパク質含量と硬さ

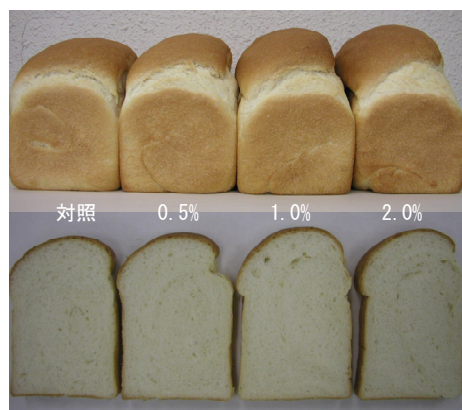


図5 グルテン添加ワンローフの外観及び内層

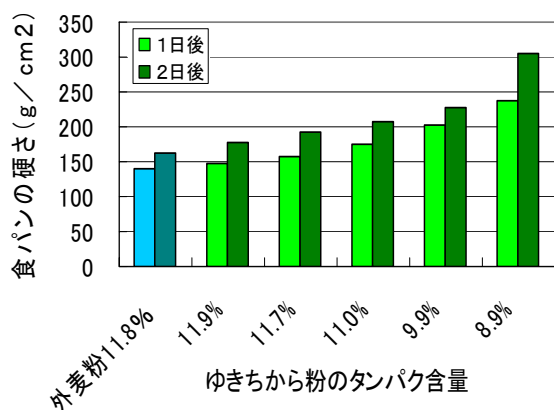


図4 タンパク質含量とパンの硬さの経時変化

表3 グルテン添加量と製パン性

| | ワンローフ | | | 対照 (%) |
|----------|---------|--------|---------|--------|
| | 加水量 (%) | 重量 (g) | 体積 (cc) | |
| 対照 | 62.0 | 319.6 | 1,420 | 100 |
| グルテン0.5% | 62.5 | 320.4 | 1,430 | 101 |
| グルテン1.0% | 63.5 | 321.6 | 1,475 | 104 |
| グルテン2.0% | 64.0 | 320.1 | 1,500 | 106 |

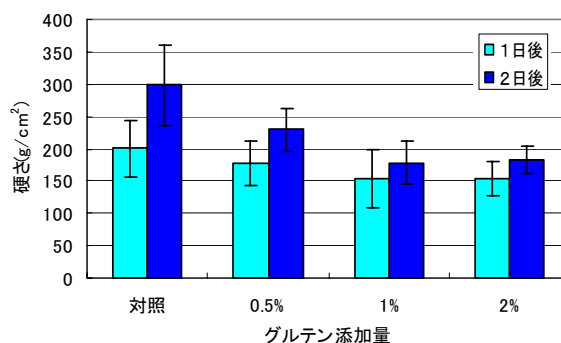


図6 グルテン添加量とクラムの硬さ

3-2 製パン改良材による改善効果

3-2-1 グルテン製剤添加効果

グルテン添加量を小麦粉対比 0.5%、1.0%、2.0%の3段階に設定しワンローフを製造した。

グルテンの添加量が増加するに従い加水量も増加し、2%の添加で加水量も2%増加した。また十分な生地 of 伸展性を得るために必要な高速ミキシングの時間も増加し、0.5%で1分、1%で分30秒、2%で3分のミキシングが必要であった。

製パン時の生地の状態は0.5%の添加ですでに生地の弾力が増し、生地の扱いが容易になった。

焼成したワンローフの外観及び内層を図5に示した。ワンローフ体積はグルテンの添加量に従い増加し2%添加で対照の106%となった(表3)。また、パンの品質も良く、クラムの膜がうすく、めも縦に伸び良好な内層を示した。

食パンのクラムの硬さはグルテンの添加量が0.5%、1%までは軟らかくなったが、1%から2%へ増やしても変化はみられなかった(図6)。

グルテンの添加量が2%の場合は、パンの食感が引きの強いものとなり、ゆきちから本来のサクイ食感とは異なるものとなった。グルテン添加は使用する小麦粉のタンパク質含量および、求めるパンの食感で異なってくるので注意が必要である。

3-2-2 モルトエキス添加効果

モルトエキスは0.2%、0.4%の添加を行った。モルトエキスは α -アミラーゼの活性があるもので、活性は3.08U/gであった。プロテアーゼ活性も有するものと考えられるが測定は行っていない。

ルトエキスの添加により、生地はべたつきが増し0.4%の添加では作業性は悪くなった。しかし焼き上がったパンは0.2%、0.4%の添加とも、釜伸びが良く、内層の膜がうすい、伸びのある肌理で良好な製品であった(図7)。焼成したワンローフの体積はモルトエキスの添加量が0.4%対照の102%となった(表4)。

また、食パンのクラムの硬さは、0.2%、0.4%添加ともほぼ同じ硬さで、いずれも対照より軟らかかった。焼き上げ2日後でも柔らかさが保たれ、老化の抑制効果がみられた(図8)。モルトエキスの添加量は作業性も考慮すると0.2%程度が適当と考えられた。

データは載せていないが、他の α -アミラーゼの添加された品質改良材でも、焼き上がったパンのボリュームの増加、クラムの柔らかさの増加効果がみられた。しかし、今回行った標準的な添加量を加えた試験では、食感が悪くなる(くちやつく)ため、結果には載せなかった。添加量を少なくするなどすれば食感も改善され、良好な製品製造も可能と思われる。これらの検討は今後の課題である。

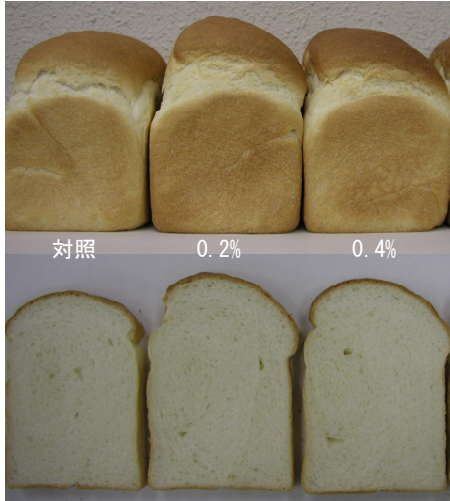


図7 モルト添加ワンローフの外観及び内層

表4 モルトエキスの添加量と製パン性

| | ワンローフ | | | |
|---------|--------|-------|--------|-------|
| | 加水量(%) | 重量(g) | 体積(cc) | 対照(%) |
| 対照 | 63.0 | 319.2 | 1,470 | 100 |
| モルト0.2% | 63.0 | 319.0 | 1,485 | 101 |
| モルト0.4% | 63.0 | 318.7 | 1,500 | 102 |

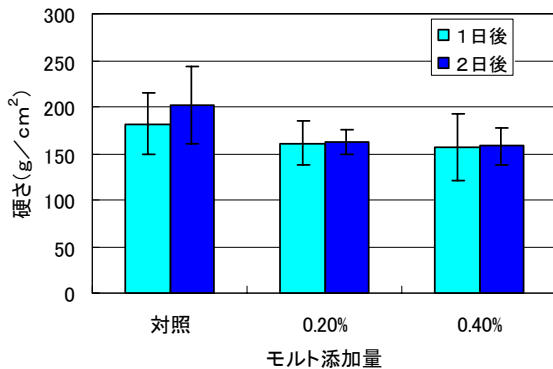


図8 モルトエキス添加量と硬さの変化

3-2-3 トレハロース添加効果

トレハロースは5%及び10%の添加を行った。トレハロースは結晶内に水を含んでいることから表5のとおり加水量は調整した。しかし多量の糖の添加により生地は軟化し、作業性はあまり良くなかった。

焼成したワンローフの外観および内層を図9に示した。焼成したワンローフの体積は5%、10%添加区とも対照より若干の増加がみられた(表5)。パンの硬さは5%添加区では対照とほぼ同じで、添加の効果は見られなかった。10%の添加では、焼成翌日の硬さは対照より若干軟らかい程度であったが、2日後の硬さは1日後からほとんど変化しておらず、老化の抑制効果がみられた。

井上³⁾によれば、強力粉を使用した試験では、トレハロース3%の添加で老化の抑制効果がみられる結果が出ているが、今回の試験では5%の上乗せ添加でも老化抑制効果は見られず、10%の添加で老化抑制効果がみられた。タンパク含量が標準的なゆきちから粉であれば、10%より少ない添加量でも効果が得られると考えられるが、今後の検討が必要である。

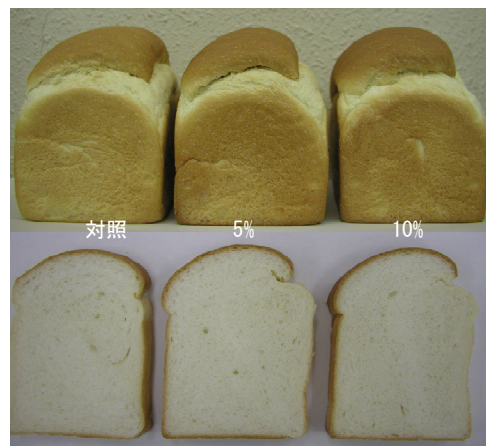


図9 トレハロース添加ワンローフの外観及び内層

表5 トレハロース添加量と製パン性

| | ワンローフ | | | |
|--------|--------|-------|--------|-------|
| | 加水量(%) | 重量(g) | 体積(cc) | 対照(%) |
| 対照 | 63.0 | 321.4 | 1,385 | 100 |
| トレハロース | 62.5 | 322.1 | 1,400 | 101 |
| トレハロース | 62.0 | 324.0 | 1,400 | 101 |

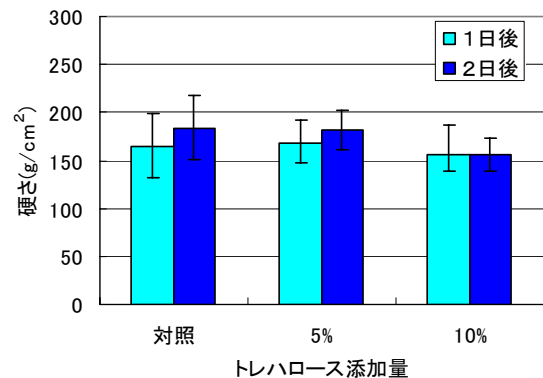


図10 トレハロース添加量と硬さの変化

4 結 言

市販されているゆきちから粉を用いて製パン試験を行った結果、原料粉のタンパク質含量とワンローフの体積及びクラムの硬さには相関があることが示された。

また、タンパク質含量の少ないゆきちから粉で食パンを製造した場合、パンの、ふくらみが悪いため硬い食感となる。これを改良するため市販の製パン改良材による製パン性の改善を試みた。その結果、バイタルグルテンの添加は約1%でパンのクラムを軟らかくする効果が得られた。また、モルトエキスの0.2~0.4%の添加でボリュームの増加及びクラムの柔らかさを増加及び老化の抑制効果がえられた。トレハロースの添加は、10%の添加量で、クラムの柔らかさの持続効果がみられた、これは小麦粉をもちいた試験結果より、かなり添加量の多いものであった。

本研究を実施するにあたり、製パンのご指導をしていただきました、武山照原氏に感謝いたします。

本研究は農林水産省の「新鮮でおいしい「ブランド・ニッポン」農産物提供のための総合研究」を（独）東北農業研究センターから受託して実施したものである。関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 菊地 淑子、島津 裕子、遠山 良：岩手県工業技術センター研究報告，12（2005）
- 2) 関村 照吉，島津 裕子：岩手県工業技術センター研究報告，11，pp23-26（2004）
- 3) 井上 好文：製パンにおけるトレハロースの活用，フードケミカル，10，pp38-42（1999）

酒造用白米の浸漬割れ測定法*

中山 繁喜**、高橋 亨**

浸漬中に割れが見える米粒「浸漬割粒」は、正常粒より1粒当たりの吸水歩合が約10%高いことが分かった。浸漬割粒の存在率は、酒米の品質を判定する上で重要な項目になると考えられたので、パソコンとスキャナーを使って測定する方法を設定した。この測定法は、浸漬時間を正確に設定できる等実用的と思われる。昨年度使われた酒造用白米を測定すると、米品種間差が大きく、精米歩合や白米水分による差を上回っていた。

キーワード：浸漬割れ、醸造用白米

Measuring Method of Immersion Crack

NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru

We called the polished rice whose crack can be seen in water "grain cracked via soaking". The water absorption rate was 10% higher than an undivided grain, and we devised a method of measuring the rate of occurrence of immersion cracks using a personal computer and a scanner. Using this measuring method, immersion time can be set correctly. When the polished rice for brewing used in the last fiscal year was measured, it turned out that the range in occurrence of cracks via soaking among the various kinds of rice is larger than the difference in the polishing rate or polished rice moisture.

key words : grain cracked via soaking , polished rice for "sake"

1 緒 言

胴割れは、胚乳部にひびが生じることを言い、浸漬時の過剰吸水やもろみ中で過剰な溶解を引き起こす等、酒造作業上好まれていない。胴割れは肉眼で確認できるが、肉眼で確認できない微少な割れが生じている米粒が存在しており、洗米、浸漬の工程で割れを確認することができる。我々はこのような米粒を浸漬割米と呼び、胴割れ、碎米と同様酒造作業上好ましいものではない。

現行の酒米統一分析法¹⁾では、浸漬割れを表す項目がなく、高橋ら²⁾は、アルコールに白米を浸し肉眼で割れを測定する方法を考案し、白米の品質判定に用いている。今回我々は、パソコンとスキャナーを用いて浸漬割れの測定する方法を検討し、県内で使われている原料白米の浸漬割れ度合いを測定したので報告する。

2 実験方法

2-1 測定サンプルと画像取得法

白米サンプルは、岩手県酒造組合共同精米所から県内酒造場向けに出荷した白米を用いた。

米粒の観察は、角形シャーレ(100mm×140mm)に白米を隣の粒と接しない様に置き、米粒が完全に浸るまで蒸留水を入れて行った。この状態をスキャナーで画像としてパソコンに取込み(図1)、画像解析ソフトで1粒ずつ整理させ(図2)、割れがある米粒を自動分別する。そ

の後測定者が画像を目視判定して浸漬割粒と正常粒を分けた。この測定には飯米用浸漬割れ測定機KHS-1000(株式会社山本製作所製)を用い、付属する画像解析ソフトは酒米用にカスタマイズした。

3 実験結果および考察

3-1 1粒当たりの浸漬吸水率

白米を水に漬けると、細い線状の亀裂が入る「亀裂粒」、外周に横や縦にくさび状の割れを生じる「割れ粒」、それに外周だけが吸水し白くなっている「正常粒」が混在する(図3)。これらの米粒について1粒ごとに吸水率を測定した。

精米歩合50%「吟ぎんが」87粒を12分浸漬して、1粒ごとの吸水率を測定した結果を図4に示した。縦に割れた米粒が吸水率34%と最も多く吸水し、ついで横割れ粒が吸水率32%、亀裂粒が吸水率27%、正常粒は吸水率24%と最も少なく、割れを起こした米とは10%近い吸水率の差があった。なお、横割れが1カ所ある米粒と2カ所ある米粒とで吸水率の差は無かった。

正常粒以外は「浸漬割粒」とし、全粒に対する浸漬割粒の割合を「浸漬割率」とした。

3-2 浸漬時間と浸漬割率

白米を浸漬すると、米粒ごとに割れが始まる時間にバラツキがあった。また、精米歩合によって吸水速度の差

* 「吟ぎんが」、「ぎんおとめ」ブランド支援と新ブランド開発事業

** 醸造技術部



図1 浸漬米のスカナー取込画像 (浸漬時間 10分)

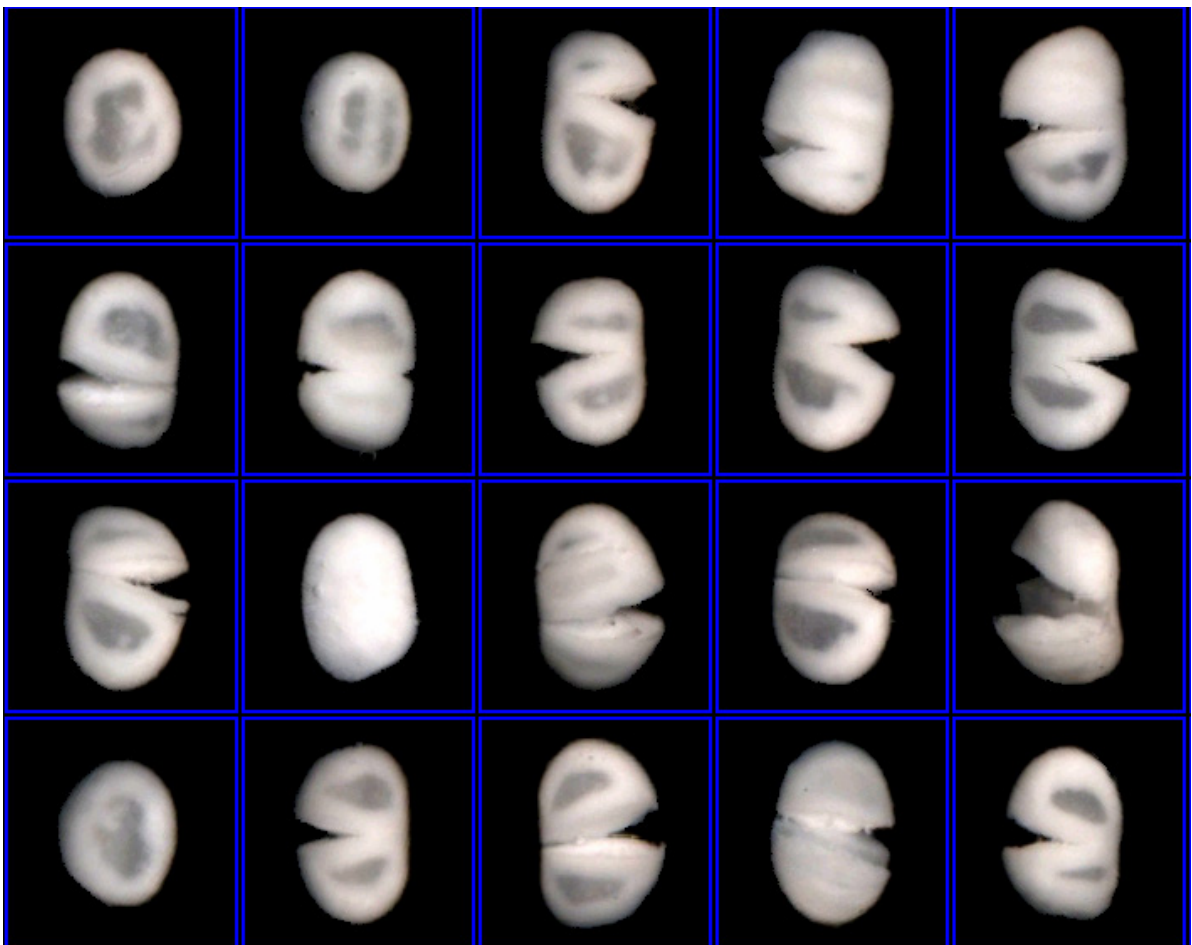


図2 浸漬米の整列画像

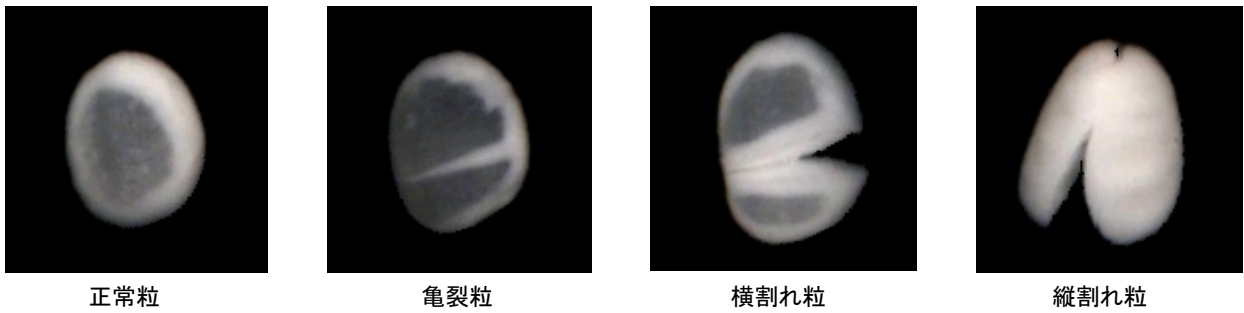


図3 浸漬米の形状

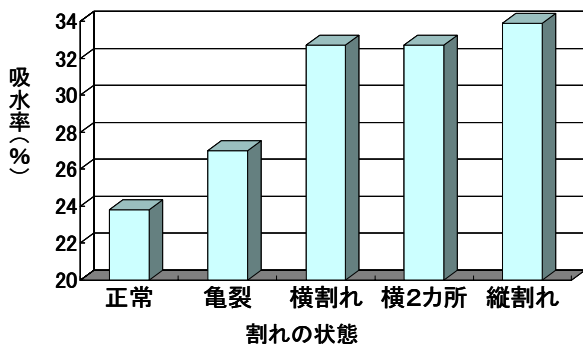


図4 1粒当たりの浸漬吸水率

があった。そこで精米歩合の異なる白米で、浸漬時間と浸漬割率を測定した。その結果を図5に示す。

精米歩合70%「いわてっこ」白米は、30分浸漬しても浸漬割率が安定することはなかったが、精米歩合60%「ぎんおとめ」、精米歩合50%「吟ぎんが」、精米歩合40%「山田錦」は、浸漬時間10分で浸漬割率が安定した。

縦割れ粒は、浸漬直後中心部に透明な部分があり正常粒と同様に見えたが、浸漬10分後には粒全体が白くなり正常粒と区別できた。また、精米歩合60%以下の白米は18分、同70%白米は30分で全ての米粒が白くなり縦割れ粒と正常粒が区別できなくなった。

このことから、浸漬割れの判定は浸漬後10分で行うことにした。

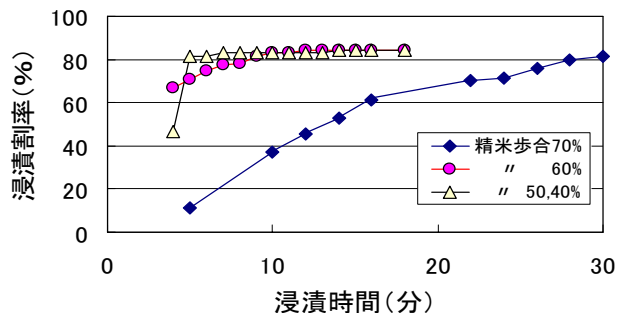


図5 浸漬時間と浸漬割率

3-3 浸漬温度と浸漬割率

浸漬割率は、浸漬水や白米の温度による影響があることが考えられ、水温と米品温を変えて10分後の浸漬割率を測定した。

精米歩合50%「吟ぎんが」約300粒の浸漬試験の結果を表1に示す。3試験区間に浸漬割率の差がなく、温度の影響は確認できなかった。白米そのものに割れの要因を持っているためと思われる。

表1 浸漬割率と温度

| 米品温 \ 水温 | 4℃ | 22℃ |
|----------|----|-----|
| | 4℃ | 90% |
| 22℃ | — | 90% |

3-4 浸漬割率の測定法

浸漬割粒の判定、浸漬時間、浸漬水と米の温度の検計結果から、精米歩合60%以下白米の浸漬割率測定法を下記のように設定した。

- 1) シャーレに白米を隣の米粒と接しないように置く。
- 2) 米粒全体が浸る様に蒸留水を入れ、10分間浸漬する。
- 3) シャーレ全体をスキャナーで画像として取り込む。
- 4) 画面上で、中心部に円形の透明部分がある正常粒の数と、それ以外浸漬割粒を計測する。
- 5) 浸漬割率 (%) = 浸漬割粒数 ÷ 全粒数 × 100 として算出する。米粒は約300粒測定する。

この方法は、浸漬米を画像として取り込むので、浸漬時間を正確に設定できること、浸漬後の様子を画像として保存することが可能等の利点がある。

今後、浸漬作業中に割れ難い白米をつくるために、浸漬割率を指標に適切な籾乾燥条件や精米条件を明らかにしたいと考えている。

3-5 原料白米の浸漬割率

県内で使用された醸造用白米の浸漬割率を測定し、その結果を表2に示した。「吟ぎんが」は82~94%、「ぎんおとめ」は53~63%、「美山錦」は66~86%に散在した。同じ品種でも最大20%の差があった。精米歩合や白米水分とは明確な相関はなく、酒造好適米品種に高い浸漬割率がみられた。

表2 醸造用白米の浸漬割率

| 米品種 | 精米歩合 (%) | 白米水分 (%) | 浸漬割率 (%) |
|-------|----------|----------|----------|
| 吟ぎんが | 50 | 9.0 | 94 |
| 吟ぎんが | 55 | 9.3 | 84 |
| 吟ぎんが | 60 | 10.1 | 90 |
| 吟ぎんが | 65 | 10.8 | 93 |
| 吟ぎんが | 68 | 11.2 | 82 |
| ぎんおとめ | 50 | 9.0 | 63 |
| ぎんおとめ | 55 | 9.2 | 53 |
| ぎんおとめ | 55 | 8.7 | 63 |
| ぎんおとめ | 60 | 9.8 | 60 |
| 山田錦 | 55 | 10.1 | 92 |
| 美山錦 | 50 | 9.0 | 66 |
| 美山錦 | 55 | 10.3 | 70 |
| 美山錦 | 60 | 11.6 | 86 |
| 玉栄 | 60 | 10.4 | 85 |
| ひとめぼれ | 55 | 10.1 | 33 |
| トヨニシキ | | 11.6 | 60 |
| 日本晴 | 60 | 13.8 | 14 |
| はなの舞 | 60 | 9.6 | 10 |

4 結 言

酒造用白米を浸漬すると、亀裂や割れを生じる米粒が見える。これらの12分後の1粒当たり浸漬吸水率は、正常粒より最大10%吸水率が高いことが分かった。我々はこれらを浸漬割粒と呼び、パソコンとスキャナーを使って存在割合を測定する方法を考案した。この方法は、浸漬時間を正確に設定できること、浸漬後の様子を画像として保存でき再計測が可能なこと等の利点がある。

県内で使用された原料米をこの方法で測定した結果、浸漬割率は、精米歩合や白米水分とは明確な相関はなく、酒造好適米品種に高い浸漬割率がみられた。

今後、浸漬中に割れ難い白米をつくるため、浸漬割率を指標に籾乾燥や精米条件を検討する。

本研究に用いた浸漬割れ測定機KHS-1000を使用させていただいた(株)山本製作所・後藤恒義氏、画像ソフトのカスタマイズを行っていただいた同社大泉隆弘氏に感謝します。

文 献

- 1) 酒米研究会：酒造用原料米全国統一分析法 (1996)
- 2) 高橋 仁：秋田県総合食品研究所醸造試験場講習会資料 (2005)

低精白米を用いた純米酒の試験醸造*

中山 繁喜**、高橋 亨**、櫻井 廣**

低グルテリン米「岩手 79 号」を原料に、精米歩合 80% 白米で純米酒の試験醸造を行った。一般的な製法で造った製成酒は酒化率が低かったが、もろみ用酵素剤を添加して仕込むと酒化率が高まった。しかし、酸味や苦味を感じる酒質になった。リパーゼ処理した蒸米で仕込むと酒化率は改善しなかったが、味がすっきりし調和した酒質になった。また、低グルテリン米を原料にした製成酒は、香りの欠点を指摘されたので改善が必要であった。

キーワード：低精白米、純米酒、低グルテリン米

Sake Brewing from Low Polished Rice

NAKAYAMA Shigeki, HATAKEYAMA Makoto and TAKAHASHI Tohru

The junmai-shu from 20% polished rice of *Iwatesake 79* was examined. The sake brewed using lipase enzyme flooding was suitable for drinking, with soft smell and taste. Sake brewed from low-glutelin rice had a simple taste.

key words : low polished rice, junmai-shu, low-glutelin rice

1 緒言

昨年、純米酒の多様化を目的に、精米歩合 80% の白米を用いた純米酒を醸造し酒質等を検討した。その結果、原料に低グルテン米を掛米に使うと、端麗な酒質になり特徴的な味になるが、もろみ中で溶解しにくい米質であることが分かった¹⁾。

一方、岩手県農業研究センターでは、昨年試験醸造した育種系統と異なる低グルテリン米「岩手酒 79 号」の品種登録を進めている。そこで、この「岩手酒 79 号」を用い、アマラーゼ系酵素を主体とする「もろみ用酵素剤」が米の溶解を促進させる効果があるか、米麴を含む米原料全てに低グルテリン米を用い酒質等を検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 仕込配合と製麴

表 1 に示す仕込配合で、総米 7kg の二段仕込みとした。原料米は岩手県農業研究センターで平成 10 年に交配した低グルテリン米「岩手酒 79 号」と県産「ぎんおとめ」を、新中野(株)製 30kg 張ミニ精米機で精米歩合 80% まで精米して用いた。

製麴は、床用製麴機(株)ハクヨウ製)を用い、米品種ごとに添麴と留麴をまとめて造った。

2-2 仕込方法

仕込みに用いた米品種と酵素剤を表 2 に示す。洗米は MJP 式洗米機(白垣産業(株))を用いた。その後、試験

表 1 仕込配合

| | 添 | 留 | 計 |
|--------|-----|-----|-----|
| 米麴(kg) | 1.5 | — | 1.5 |
| 掛米(kg) | — | 5.5 | 5.5 |
| 水(ℓ) | 3.3 | 5.8 | 9.1 |

使用酵母：協会 701 号

区 C は掛米を 0.1% リパーゼ(天野エンザイ(株)製)溶液に浸漬した。その他の試験区は水道水に浸漬した。蒸きようはサンキューボイラー 2 型(株)品川工業所製)を用い、50 分間行った。

仕込み温度は添仕込み 17°C、留仕込み 9°C、最高温度は 15°C を目標にした。なお、試験区 B は留仕込みにもろみ用酵素剤グルク吟(天野エンザイ(株)製)を 1g 添加した。

表 2 試験区

| 試験区 | 米品種 | 精米歩合 (%) | 酵素剤 |
|-----|----------|----------|---------|
| A | 岩手酒 79 号 | 80 | なし |
| B | 〃 | 80 | もろみ用酵素剤 |
| C | 〃 | 80 | リパーゼ |
| D | ぎんおとめ | 80 | なし |

2-3 分析および製成酒の評価

もろみと製成酒の分析は、国税庁所定分析法²⁾に準じた。米麴の酵素活性は α -アマラーゼ測定キット(キッコーマン(株)製)、糖化力分別定量キット(同)、酸性カルボキシペプチターゼ測定キット(同)を用いて測定し

* 「吟ぎんが」、「ぎんおとめ」ブランド支援と新ブランド開発事業

** 醸造技術部

た。

製成酒の官能評価は醸造技術部員5人で行い、5点評価法(1:優、2:良、3:可、4:やや難、5:難点)とし、平均値を評点とした。

3 実験結果および考察

3-1 精米

精米歩合80%まで精米した結果を表3に示す。岩手酒79号は最初ロール回転数2,200rpmで2.5時間精米し、碎米が多かったので回転数を1,800rpmに下げ、さらに1.7時間精米した。ぎんおとめはロール回転数1,800rpm一定で長い時間を要した。その影響もあり、無効精米歩合と碎米率は、岩手酒79号の方が高くなった。

表3 精米結果

| 米品種 | 岩手酒79号 | ぎんおとめ |
|--------------|-------------|-------|
| ロール回転数 (rpm) | 2,200→1,800 | 1,800 |
| 精米時間 (h) | 2.5+1.7 | 6.3 |
| 見掛精米歩合 (%) | 79.4 | 79.1 |
| 無効精米歩合 (%) | 2.4 | 0.7 |
| 碎米率 (%) | 8.5 | 1.0 |

3-2 製麴

製麴時間は52時間、最高温度40~42℃で14時間保持した。出麴の性状は岩手酒79号が柔く、ぎんおとめはハゼ廻りが良かった。

酵素活性を表4に示す。岩手酒79号の麴はα-アミラーゼが標準力価³⁾に近く、グルコアミラーゼがやや低く、酸性カルボキシペプチターゼが標準力価の約2倍と高かった。ぎんおとめの麴はα-アミラーゼが高く、グルコアミラーゼがやや低め、酸性カルボキシペプチターゼが標準力価に近かった。

表4 麴の酵素力価

| 米品種 | α-アミラーゼ (u/g) | グルコアミラーゼ (u/g) | ACP* (u/g) | 水分 (%) |
|--------|---------------|----------------|------------|--------|
| 岩手酒79号 | 960 | 190 | 8,100 | 20.4 |
| ぎんおとめ | 1,450 | 210 | 4,900 | 18.9 |

注) ACP: 酸性カルボキシペプチターゼ

3-2 掛米の原料処理

原料処理結果を表5に示す。岩手酒79号は23、24分、ぎんおとめは20分浸漬し吸水率25、26%台にほぼ揃った。

表5 原料処理結果

| 試験区 | 水温 (℃) | 浸漬時間 (分) | 浸漬吸水率 (%) | 蒸米吸水率 (%) |
|-----|--------|----------|-----------|-----------|
| A | 10 | 23 | 25.1 | 35.1 |
| B | 10 | 23 | 26.4 | 41.6 |
| C | 10 | 24 | 26.2 | 39.8 |
| D | 10 | 20 | 26.2 | 37.8 |

蒸米吸水率は試験区Aが低かったが、その他は目標値の40%前後に揃った。

3-3 もろみおよび製成酒成分

図1にもろみ品温、BMD値、アルコール濃度経過を示す。試験区Aは、発酵熱が少なく低めのもろみ品温経過になり、アルコール濃度も低くに経過した。上槽は19日目に行った。試験区Bはもろみ後半になってもボーメが高かったため、もろみ品温を高めに保持し発酵を促したが、BMD値は高く経過した。もろみ期間は最も長くなり21日目に上槽した。試験区Cはアルコール濃度が低かったが、もろみ品温とBMD値は中庸に経過し、20日目に上槽した。試験区Dはボーメの切れが早くBMD値が低く、アルコール濃度の上昇が早く、最も早い18日目に上槽した。

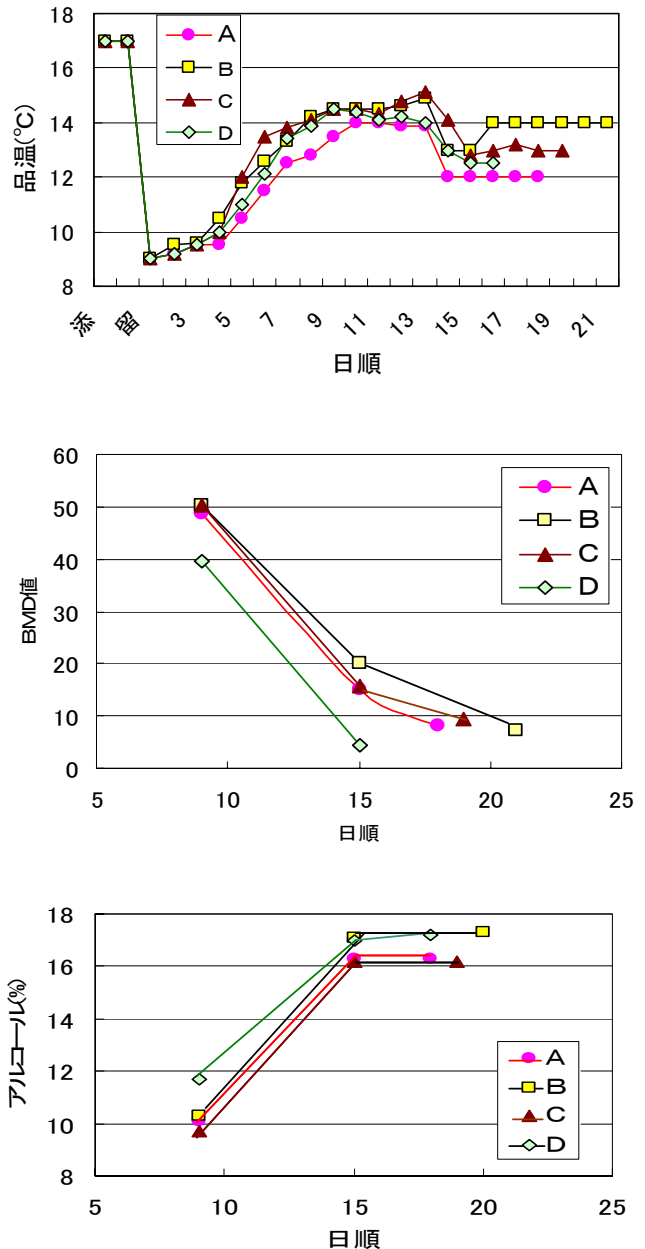


図1 もろみの品温、BMD値、アルコール濃度経過

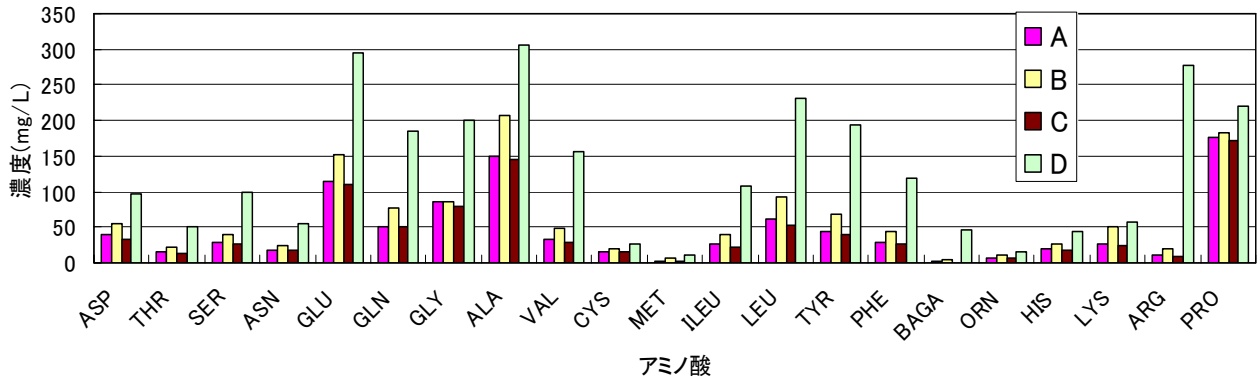


図2 製成酒のアミノ酸含量

表6に製造実績および製成酒成分を示す。酵素剤を使わない試験区Aは、粕歩合が高く純アルコール取得量が低く米が溶解し難かった。製成酒もアルコール濃度とアミノ酸度が低かった。もろみ用酵素剤を併用した試験区Bは、粕歩合が低くアルコール取得量が多く米が解けたことを示した。製成酒はアルコール濃度や酸度が増えたが、酸度の割にはアミノ酸が低いのは低グルテリン米の特徴が表れていた。リパーゼ浸漬した試験区Cは、米の溶解が進まず製成酒の成分も試験区Aに近かった。ぎんおとめを使った試験区Dは、上槽が不完全で製造実績を他区と比較できなかったが、製成酒はアミノ酸度が高目なのが特徴的であった。

表6 清酒製造実績及び製成酒成分

| 試験区 | A | B | C | D |
|----------------|------|------|------|------|
| もろみ日数(日) | 18 | 21 | 19 | 16 |
| 熟成歩合(%) | 74.0 | 74.0 | 74.0 | 78.1 |
| 製成数量(ℓ) | 9.3 | 11.3 | 10.1 | 9.4 |
| 純アルコール取得量(ℓ/t) | 216 | 286 | 229 | — |
| 粕歩合(%) | 48.1 | 27.1 | 45.6 | — |
| アルコール濃度(%) | 16.3 | 17.3 | 16.2 | 17.2 |
| 酸度(mℓ) | 2.1 | 2.5 | 2.0 | 2.3 |
| アミノ酸度(mℓ) | 0.8 | 1.0 | 0.9 | 1.8 |
| 日本酒度 | -4.5 | -3.5 | -5 | -3 |

図2に製成酒のアミノ酸組含量を示す。岩手79号を使った3試験区は、ほとんどのアミノ酸で「ぎんおとめ」製成酒の約半分になっており、試験区Bは米が溶けた分多目であった。低グルテリン米を使った製成酒は、昨年同様アルギニン含量が特に少ないのが特徴であった。その他、バリン、チロシン、ロイシンが比較的少なく、プ

ロリンは比較的多かった

3-4 製成酒の評価

表7に当センター職員5名による評価を示す。きんおとめより評価が良かったのは、昨年同様リパーゼ処理した試験区Cであった。味がすっきりしており、バランスが良いという評価であった。酵素剤を使わない試験区Aは旨みが少なく、醗用酵素剤を加えて米を溶かした試験区Bでも評価は向上しなかった。岩手79号を使った製成酒は、3試験区とも香りが悪いという指摘があり改善が必要と思われた。

表7 製成酒の評価

| 試験区 | 評価値 | コメント |
|-----|-----|----------------------|
| A | 3.4 | 旨味無い、すっきり、渋味、香り悪い |
| B | 3.0 | 味ソフト、酸味、苦味、味くどい、香り悪い |
| C | 2.4 | 味すっきり、バランス良い、苦味、香り悪い |
| D | 2.8 | 旨ロソフト、米の味、酸味、雑味 |

4 結 言

ぎんおとめを対照として、県が品種登録を進めている低グルテリン米岩手酒79号を用い、精米歩合80%白米を原料にした純米酒の試験醸造を行った。その結果、岩手酒79号は米麴だけではもろみ中で溶解し難いが、もろみ用酵素剤を加えて仕込むと、溶解が進み酒化率が高まった。しかし、酸味、苦味、味のくどさを感じる酒質になった。同白米をリパーゼ処理すると、酒化率は向上しなかったが製成酒は味がすっきりし味の調和が良かった。岩手酒79号を用いると、製成酒のアミノ酸含量、組成比が「ぎんおとめ」と異なり酒質の多様化に繋がると思われるが、香りが悪いという評価になり改善の必要があった。

ぎんおとめを原料にすると、懸念した味のくどさは少なく、米の旨味のある酒質になった。低温で穏やかに発酵させれば、より良い酒質になると思われた。

文 献

- 1) 中山 繁喜, 畑山 誠, 高橋 亨: 岩手県工業技術センター研究報告, 12, (2005)
- 2) 注解編集委員会: 第4回改訂 国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会 (1993)
- 3) 佐藤 信, 川嶋 宏, 梅田 紀彦, 斎藤 富男, 蓼沼 誠, 古市 明紀: 増補改訂酒造講本, 日本醸造協会 (1996)

岩手県産酒米育種系統の醸造適性評価 (VI) *

高橋 亨**、中山 繁喜**、櫻井 廣**

「吟ぎんが」を上回り「山田錦」並の酒造適性を有する酒造好適米選抜のため、県農業研究センターで育種されている4系統について酒造用原料米全国統一分析法に基づく原料米分析、見掛精米歩合40%精米試験を行い、2系統について総米30kgの清酒醸造試験を行った。原料米分析の結果、酒造適性基準値を満たしているものは「岩酒767号」と「岩酒817号」であった。また、見掛精米歩合40%精米試験では、良好なものから「岩酒815号」、「岩酒816号」、「岩酒767号」、「岩酒817号」の順であった。醸造試験の結果、「岩酒817号」は対照の「山田錦」より酒質が劣った。一方「岩酒767号」の酒質の評価は「山田錦」並みであったが、対照より良好とする審査員と劣るとする審査員で評価が大きく分かれた。

キーワード：岩手県産酒米、岩酒767号、岩酒815号、岩酒816号、岩酒817号、醸造適性

Evaluation of New Rice Bred in Iwate Prefecture for Sake Brewing (VI)

TAKAHASHI Tohru, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi

The brewing fitness of the four varieties of sake rice that were newly bred in Iwate prefecture was evaluated. As a result of the analysis of the raw material rice, it was found that *Iwasake 767* and *Iwasake 817* fit the standard values of rice suitable for sake brewing, and that the polishing properties of these four varieties were, in order of merit, *Iwasake 815*, *Iwasake 816*, *Iwasake 767*, and *Iwasake 817*. *Iwasake 817* was inferior to the control *Yamadanishiki* because of the taste of the sake produced. *Iwasake 767* was equivalent to the control because of the taste of the sake produced. However, the opinion of panel regarding which sensory evaluation had good or bad taste was divided.

key words : brewer's rice, *Iwasake 767*, *Iwasake 815*, *Iwasake 816*, *Iwasake 817*,
brewing fitness

1 緒言

岩手県には現在、「吟ぎんが」^{1),2),3)}と「ぎんおとめ」⁴⁾の2種類のオリジナル酒造好適米がある。県内酒造会社において「吟ぎんが」は主に精米歩合50%以下に精米し吟醸酒、純米吟醸酒の原料米として、「ぎんおとめ」は主に精米歩合55~60%に精米し特別純米酒、特別本醸造酒に使用されている。しかし、精米歩合40%以下の大吟醸酒のほとんどは県外産の「山田錦」が使用されている。

現在、県農業研究センターでは「山田錦」並の醸造適性を有する酒造好適米の育種を行っている。今回、我々はこの育成過程の4系統について、清酒醸造試験を含む醸造適性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 供試原料米

岩手県農業研究センター水稻育種研究室で育成された4系統を試験した。その系統名と交配組み合わせを表1に示した。また、対照は平成17年兵庫県産「山田錦」を用いた。

用いた。

表1 供試原料米の系統名及び組み合わせ

| 交配組み合わせ | |
|---------|-------------|
| 岩酒767号 | 吟ぎんが/岩南6号 |
| 岩酒815号 | ぎんおとめ/いわてっこ |
| 岩酒816号 | ぎんおとめ/はたじりし |
| 岩酒817号 | ぎんおとめ/はたじりし |

2-2 原料米分析

原料米は酒造用原料米全国統一分析法⁵⁾に準じて分析した。

2-3 40%精米試験

(株)チヨダエンジニアリング製HS-4試験精米機を使用し、玄米100gを張り込み、1,500rpmで見掛精米歩合40%を目標に精米した。

2-4 清酒醸造試験

原料米分析および40%精米試験で成績の良かった2系統について、総米30kgで清酒醸造試験を行った。2系統

* 「吟ぎんが」「ぎんおとめ」ブランド支援研究推進事業

** 醸造技術部

および対照の「山田錦」は、新中野工業(株)製ミニ精米機で見掛精米歩合 40%に精米し掛米とした。麴米はすべて岩手県酒造協同組合から購入した精米歩合 40%の「山田錦」を使用した。洗米はMJP式洗米機(白垣産業(株)製)を用い2分間洗米し、蒸きょうは、麴米はOH式二重蒸気槽付き甑(増田商事(株)製)を用い50分蒸しを行い、終了前10分間は加熱した乾燥蒸気を通じた。また、掛米はサンキュボイラー2型(榊品川工業所製)で1時間蒸きょうした。種麴は(株)秋田今野商店の「特別吟醸用No.5菌」を白米100kg当たり30g用い、薄盛三段式製麴機(ハクヨウ(株)製)により添、仲、留麴をまとめて製麴した。酵母は「岩手吟醸2号」を用い、酒母廃止の酵母仕込みとした。なお、仕込み配合は表2のとおりであった。留添時の温度は7℃、最高温度11.0℃、日本酒度-4~-3で醸造アルコールを添加し上槽した。

製成酒は国税庁所定分析法⁶⁾に基づいて分析し、酒質は平成17酒造年度岩手県新酒鑑評会審査員14名により評価を得た。

表2 清酒醸造試験仕込配合

| | 初添 | 仲添 | 留添 | 計 |
|-------------|-----|------|------|------|
| 総米 | 4.8 | 9.6 | 15.6 | 30.0 |
| 蒸米 | 3.1 | 7.7 | 13.2 | 24.0 |
| 麴米 | 1.7 | 1.9 | 2.4 | 6.0 |
| 汲水 | 6.0 | 12.0 | 24.0 | 42.0 |
| 30%アルコール(1) | | | | 10.0 |

- ・単位はkg
- ・酵母仕込(岩手吟醸2号)による3段仕込

3 実験結果および考察

3-1 原料米分析及び40%精米試験

少数検体の酒造用米の適性評価法として、斉藤らは過去17年間(1976~1993年)の酒造用原料米全国統一分析法に基づく分析データを解析し、原料米の酒造適性は玄米千粒重、20分吸水値、蒸米吸水値、消化性直接還元糖、粗タンパク質量の5項目で評価できること、そしてこれら5項目に基準値を設定し、その範囲内であれば酒造に適すると評価できるとしている^{7),8),9)}。当時と測定法が異なる項目もあるが、今回試験した4系統の原料米について、おおよその基準に基づいて酒造適性を評価した。また、精米特性は基準がないので、対照である「山田錦」との比較により評価した。今回試験した4系統及び「山田錦」の原料米分析結果を表3に、40%精米試験結果は表4に示した。

表3の結果から、「岩酒815号」と「岩酒816号」は玄米千粒重、20分吸水、消化性(Brix)の3項目で基準を満たしていなかった。また、「岩酒767号」は昨年の試験¹⁰⁾でも酒造用原料米全国統一分析での酒造適性基準を満たしており、醸造適性の高い系統であることがわかった。

表4の結果から、精米特性が良好である無効精米歩合が低く、碎米混入率が小さいのは「岩酒815号」、「岩酒816号」、「岩酒767号」、「岩酒817号」の順であった。しかし、前述のとおり「岩酒815号」と「岩酒816号」は酒造用原料米全国統一分析での基準を満たしていないことから、醸造試験は「岩酒767号」と「岩酒817号」の2系統で行うこととした。

表3 原料米分析結果

| 系統名 | 玄米 千粒重 (g) | 20分 吸水 (%) | 120分 吸水 (%) | 蒸米 吸水率 (%) | 糖度 Brix (°) | アミ/酸度 (ml) | 粗蛋白質 (%) | 無効精米 歩合 (%) | 碎米 混入率 (%) |
|---------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|---------------|-------------|-------------------|------------------|
| 山田錦(対照) | 26.7 | 28.3 | 30.1 | 36.2 | 10.5 | 0.8 | 4.8 | 6.4 | 2.6 |
| 岩酒767号 | 25.1 | 27.6 | 30.2 | 36.6 | 10.8 | 0.7 | 4.8 | 2.7 | 2.7 |
| 岩酒815号 | 23.1 | 23.5 | 31.1 | 36.9 | 9.7 | 0.8 | 5.2 | 2.8 | 2.5 |
| 岩酒816号 | 23.8 | 23.6 | 29.9 | 36.4 | 9.6 | 0.8 | 5.4 | 3.9 | 3.8 |
| 岩酒817号 | 25.4 | 25.9 | 30.9 | 36.9 | 10.0 | 0.7 | 4.9 | 4.2 | 2.8 |

・赤字：適性の劣る項目

表4 40%精米試験結果

| 系統名 | 見掛精米歩合 (%) | 真精米歩合 (%) | 無効精米歩合 (%) | 碎米混入率 (%) | 精米時間 (時間) |
|---------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| 山田錦(対照) | 38.4 | 41.3 | 2.9 | 5.3 | 4.3 |
| 岩酒767号 | 39.0 | 42.0 | 3.0 | 6.5 | 4.0 |
| 岩酒815号 | 40.7 | 42.2 | 1.5 | 3.7 | 4.1 |
| 岩酒816号 | 39.8 | 42.4 | 2.6 | 5.7 | 4.3 |
| 岩酒817号 | 38.7 | 42.1 | 3.4 | 9.9 | 4.0 |

・2回繰り返しの平均値

表 5 清酒製造実績及び製成酒成分

| 系統名 | もろみ日数 (日) | アルコール濃度 (%) | 日本酒度 | 滴定酸度 (mℓ) | アミノ酸度 (mℓ) | アルコール取得率 (%) | 粕歩合 (%) |
|----------|--------------|----------------|------|--------------|---------------|-----------------|------------|
| 山田錦(対照) | 30 | 17.2 | +2 | 2.0 | 1.2 | 25.0 | 58.3 |
| 岩酒 767 号 | 29 | 17.5 | +2 | 2.0 | 1.1 | 24.3 | 61.0 |
| 岩酒 817 号 | 28 | 18.3 | +5 | 1.5 | 1.0 | 24.3 | 57.6 |

表 6 審査員による酒質の評価

| 系統名 | 評点* | コメント |
|----------|------|-------------|
| 山田錦(対照) | 3.00 | |
| 岩酒 767 号 | 2.93 | 旨味・巾あり、重・雑味 |
| 岩酒 817 号 | 3.36 | きれいな、味薄・渋味 |

*:5 点法で採点、数字の低い方が良好 パネラー14 名

3-2 清酒醸造試験

製造実績及び製成酒の分析結果を表 5、審査員による酒質の評価を表 6 に示した。対照である「山田錦」の最高ボーメは 8.5 (5 日目)であったのに対し、「岩酒 767 号」は 8.4 (5 日目)、「岩酒 817 号」は 7.6 (5 日目)であった。これは表 3 の原料米分析結果の Brix と同様の傾向であり、「岩酒 767 号」は「山田錦」と同程度の溶解性、「岩酒 817 号」は溶解性にやや劣る事が分かった。また、「岩酒 767 号」と「岩酒 817 号」の溶解性は、それぞれの育種母本である「吟ぎんが」、「ぎんおとめ」の溶解性とも類似し、母本の形質が受け継がれていた。その後のもろみ経過は 3 本とも前半はボーメが残り、遅れ気味であったが、日本酒度に入ってからキレが速く、もろみ日数に大きな違いはなかった。また、粕歩合が高く、アルコール取得率が低い、3 本すべてに共通していることから、米の特徴に起因するものではなく、麴の酵素力価が弱いこと(データ未掲載)が一因である。

官能評価では、対照を含めすべての製成酒で過熟、生老ねの指摘があった。これは上槽後のオリが多く、またオリが落ち着かずオリ引きまで半月近くかかった事による。「岩酒 817 号」は、きれいな型の酒質であるが、味薄・渋味が多く審査員に指摘され、評点の平均は 3.36 と対照に劣った。一方「岩酒 767 号」は評点の平均は 2.93 と「山田錦」並みであったが、旨味・幅があつて対照より良好とする審査員が 6 名であったのに対し、重・雑味を指摘し対照より劣ると指摘した審査員が 5 名おり、評価が大きく分かれていた。指摘が多いということは何らかの欠点があり、「山田錦」並みの酒造適性を有する系統とはすぐには言えないであろう。「岩酒 767 号」の母本である「吟ぎんが」による製成酒は熟成が早いとされ、「岩酒 767 号」は他の試験酒に比べ生酒期間での熟成が進み評価を落とした可能性が考えられる。また、昨年¹⁰⁾、今年とも 40%精米試験では碎米が多く原料処理が容易ではなく、このことが味の重さ、雑味につながったのかもしれない。今回は新酒での評価であるが、今後は熟成による酒質変化を知るための火入れ貯酒後の評価や、年次変

化を調べるための複数年の評価が必要であると考えられる。

4 結 言

県農業研究センター水稲育種研究室で育種されている 4 系統について醸造適性を評価した。

酒造用原料米全国統一分析において、「岩酒 767 号」「岩酒 817 号」はすべての項目で酒造適性基準値の範囲内であり、酒造適性が高いと考えられた。一方、見掛精米歩合 40%精米試験結果では「岩酒 815 号」、「岩酒 816 号」の成績が良かった。

醸造試験では、「岩酒 767 号」、「岩酒 817 号」とも発酵経過に大きな問題はなかった。しかし、官能評価で「岩酒 817 号」は「山田錦」に劣った。一方「岩酒 767 号」は官能評価で「山田錦」並みであった。しかし、「山田錦」より良好とする審査員と劣るとする審査員に評価が分かれた。

文 献

- 1) 高橋 亨, 櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 6, 81 (1999)
- 2) 荻内 謙吾, 尾形 茂, 神山 芳典: 1999. 酒造好適米新品種「吟ぎんが」の玄米品質特性, 東北農業研究, 52, 9-10
- 3) 小田中 浩哉, 扇良 明, 高橋 亨, 中野 央子, 佐藤 喬, 高橋 正樹, 照井 儀明, 神山 芳典, 櫻井 廣: 1999. 水稲新品種「吟ぎんが」の特性, 東北農業研究, 52, 7-8
- 4) 畠山 均, 菅原 浩視, 佐々木 力, 高橋 亨, 漆原 昌二, 小綿 寿志, 中西 商量, 仲條 眞介, 櫻井 廣: 2000. 酒造好適米新品種「ぎんおとめ」の育成経緯及び特性, 東北農業研究, 53, 3-4
- 5) 酒米研究会: 酒造用原料米全国統一分析法 (1996)
- 6) 注解編集委員会編: 第 4 回改正 国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会 (1993)
- 7) 斉藤 博之, 谷口 肇: 醸協, 90, 387 (1995)
- 8) 斉藤 博之, 西澤 直行: 醸協, 91, 123 (1996)
- 9) 斉藤 博之, 西澤 直行: 醸協, 91, 737 (1996)
- 10) 高橋 亨, 櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 12, 43 (2005)

「どんぴしゃり」の醸造適性*

高橋 亨**、中山 繁喜**、櫻井 廣**

岩手県オリジナル水稻新品種「どんぴしゃり」の醸造適性を評価した。酒造用原料米全国統一分析から「どんぴしゃり」は大粒であるがやや溶解しにくい事が分かった。また、醸造試験では原料処理でサバケが良く、もろみ管理も容易で扱いやすかった。酒質はきれい型の中に味わいがあるものとなった。

キーワード：どんぴしゃり、酒造適性

Brewing Fitness to "Donpisyari"

TAKAHASHI Tohru, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi

We evaluated the brewing fitness of "Donpisyari". As a result of the analysis of the raw material rice, the characteristics of "Donpisyari" were heavier kernel 1000 weight and weakly enzymatic lysis. During the making of "sake", it was easy to care for material treatment and "moromi" control. Its taste was clear and rich.

Key words : Donpisyari, brewing fitness

1 緒言

「どんぴしゃり（図1）」は平成17年に誕生した7番目の岩手県オリジナル水稻であり、食味は「あきたこまち」並み、耐冷性、耐病性、対倒伏性が強い減農薬・減化学肥料栽培にも向く新品種である。主食用品種であるが、将来的に「どんぴしゃり」で清酒製造が行われる事を想定し、「どんぴしゃり」の酒造適性を評価した。



図1 どんぴしゃり

2 実験方法

2-1 供試原料米

分析ならびに醸造試験を行った原料米は、岩手県農業研究センターから提供された玄米を使用した。

2-2 原料米分析

原料米分析は酒造用原料米全国統一分析法¹⁾により行った。

2-3 醸造試験

「どんぴしゃり」は、新中野工業(株)製ミニ精米機で見掛け精米歩合60%に精米し醸造試験に供した。洗米はMJP式洗米機（白垣産業(株)製）を用い2分間洗米し、蒸きようはOH式二重蒸気槽付き甑（増田商事(株)製）を用い50分蒸しを行い、終了前10分間は加熱した乾燥蒸気を通じた。麴は、種麴に(株)秋田今野商店の「高級麴用」を白米100kg当たり100g用い、床製麴法で添、仲、留麴をまとめて製麴した。酵母は(財)日本醸造協会の「協会901号」を当センターで拡大培養して使用、酵母仕込みとし、仕込配合は表1のとおりであった。

仕込み温度は添仕込みが16℃、仲仕込で12℃、留仕込みで8℃を目標にした。上槽は綿搾袋で行った。製成酒は国税庁所定分析法²⁾に基づいて分析し、また、当センター醸造技術部員できき酒を行った。

表1 仕込配合

| | 初添 | 仲添 | 留添 | 計 |
|----|-----|------|------|------|
| 総米 | 4.8 | 9.6 | 15.6 | 30.0 |
| 蒸米 | 3.1 | 7.7 | 13.2 | 24.0 |
| 麴米 | 1.7 | 1.9 | 2.4 | 6.0 |
| 汲水 | 6.0 | 12.0 | 24.0 | 42.0 |

・単位はkg

・酵母仕込(協会901号)による3段仕込

* 「吟ぎんが」「ぎんおとめ」ブランド化推進事業

** 醸造技術部

表2 酒造用原料米全国統一分析結果

| 品種名 | 玄米千粒重 | 20分吸水 | 糖度 Brix | アミノ酸度 | 粗タンパク質 | 真精米歩合 | 精米時碎 米率 | 無効精米 歩合 |
|----------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| 単位 | [g] | [%] | [°] | [ml] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| どんびしゃり* | 23.0 | 22.9 | 9.5 | 0.8 | 5.5 | 73.5 | 5.4 | 3.6 |
| 吟ぎんが*、** | 26.2 | 27.2 | 11.1 | 0.7 | 5.2 | 73.2 | 5.3 | 3.2 |
| ぎんおとめ*、** | 26.2 | 25.3 | 9.8 | 0.7 | 5.6 | 73.4 | 9.3 | 3.2 |
| 美山錦** | 22.9 | 25.1 | 10.2 | 0.7 | 5.3 | 73.8 | 5.5 | 3.7 |
| ササニシキ | 22.2 | 24.6 | 9.6 | 0.7 | 5.1 | 73.4 | 4.4 | 3.2 |
| いわてっこ* | 21.9 | 23.7 | 9.7 | 0.7 | 5.4 | 74.1 | 4.6 | 3.9 |
| ひとめぼれ | 22.5 | 23.3 | 9.8 | 0.7 | 5.0 | 73.8 | 2.6 | 3.6 |
| トヨニシキ | 22.1 | 24.9 | 9.9 | 0.7 | 5.4 | 75.0 | 5.4 | 4.8 |
| かけはし* | 22.5 | 20.4 | 8.0 | 0.8 | 5.9 | 76.6 | 4.5 | 6.3 |

* 岩手県オリジナル品種 ** 酒造好適米

表3 酒造用原料米全国統一分析結果

| もろみ日数 [日] | 日本酒度 | アルコール [%] | 酸度 [ml] | アミノ酸度 [ml] | 粕歩合 [%] | アルコール取得率 [%] |
|--------------|------|--------------|------------|---------------|------------|-----------------|
| 25 | +1 | 18.5 | 2.9 | 1.5 | 33.3 | 33.9 |

3 実験結果及び考察

3-1 原料米分析

原料米分析結果を表2に示した。「どんびしゃり」は今回分析した一般米の中では最も大粒であり、「美山錦」とほぼ同程度の大きさであった。20分吸水値から吸水はゆっくりであり、糖度が低くやや溶解しにくい米であることが示唆された。粗タンパク質はやや高めであるが、酒造好適米である「ぎんおとめ」と同程度であり、清酒製造上問題となるほどではない。碎米混入率、無効精米歩合も平均的であり酒造上の問題は無いと考えられた。

3-2 醸造試験

醸造試験を行うための精米の結果、無効精米歩合は2.5%、碎米率は1.4%であり良好であった。原料処理では洗米時の浸漬割れも少なく、蒸米はサバケが良く作業性は良好であった。製麹は、菌糸の増殖が良く品温管理も容易で扱いやすく、水分も良く抜けた麹が出来た。

図2にもろみ品温経過、表3に製造実績および製成酒成分を示した。品温が甗時で17.5℃、また留時で8.5℃と高めになり、米の溶解が進み最高ボーメは9.2になった。

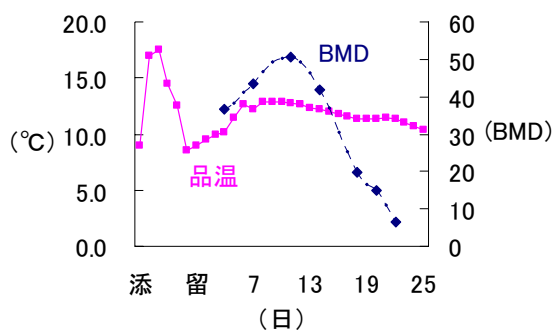


図2 もろみ品温経過

その後のボーメのキレは順調に推移し、25日目で日本酒度+1で上槽した。滴定酸度は11日目で2.2mlになり、最終的に2.9mlと高くなった。もろみ初期の品温が高かったこと、外気温が高くタンク内部に結露が発生した事が原因として考えられる。

清酒製造実績では、粕歩合33.3%と精米歩合60%の純米酒としてはやや高め、アルコール取得率は33.9%とやや低めであった。

酒造用原料米全国統一分析結果でも20分吸水、糖度の値から米の溶解性はやや低く、酒化率にやや劣ることが懸念された。ただし、小規模試験ではもろみの量に対する分析試料採取量が大きくなり、アルコール取得率が低くなることから、更に大きな仕込で検証する必要がある。きき酒したところ、酒質は酸度が高いために酸がきつく感じるものの、きれい型の中にも味わいがあるものであった。

4 結 言

県オリジナル水稻「どんびしゃり」の酒造用原料米全国統一分析、試験醸造を行い酒造適性を評価した。酒造用原料米全国統一分析から「どんびしゃり」は、粒が大きい事、粗タンパク質含量や碎米発生は酒造用米として問題となる値ではなかったが、やや溶解しにくい事が分かった。醸造試験では、サバケが良く扱いやすく、酒質はきれい型の中にも味わいがあるものになった。

文 献

- 1) 酒米研究会：酒造用原料米全国統一分析法 (1996)
- 2) 注解編集委員会編：第4回改訂 国税庁所定分析法 注解，日本醸造協会 (1993)

麵開発を目的とした雑穀生地特性の把握*

前田 穰**、遠山 良**

雑穀を主原料とした麵の製造技術の確立を目的に、湯捏ね、水捏ね、蒸練によって調製した生地について、湯中での生地保持性、柔軟性、固さの測定を行った。ヒエを原料として蒸練を行った場合に、柔軟性があり、湯中でも崩壊しない生地が得られることが判った。

キーワード： 雑穀、麵、ヒエ

Character of Doughs Aimed to Develop Millet Noodles

MAEDA Yutaka and TOYAMA Ryo

The doughs made mainly of millets were examined to establish the processing technology of the millets noodle. These doughs were prepared by mixing millets with water or hot water or steam. Dough of Japanese barnyard millet prepared by steam-mixing had pliability and durability in hot water.

key words : millet, noodles, Japanese barnyard millet

1 緒 言

岩手県においては雑穀、特にヒエの生産量は飛躍的に増大しており、食物繊維、ミネラルを豊富に含むことから、健康志向の消費者、生産者、加工業者、流通販売業者の雑穀に対する関心は高い。しかしながら、雑穀の特性は従来の加工原料として用いられてきた、小麦、馬鈴薯澱粉等に比べてかけ離れていて、現段階の加工機器、製造方法の枠内では使いにくい素材とされている。

当センターにおける雑穀を原料に用いた加工品の検討は、だんご¹⁾、パン、麵及び菓子²⁾、冷麵³⁾等について実施済みであり、麵類については小麦等を主原料にした場合の原料配合等の検討を行っている。本事業においては、雑穀を主原料とした麵開発を目的とし、雑穀生地の「つなぎ性」と「物性」について知見を得ることを目的とした。

製麵における「つなぎ」とは原料に水等を加え、捏ね上げたあとに生地全体が一体となり、加熱調理後も麵としての形態を維持しつづける現象である。口に運ぶまでの間につなぎ続けられれば、美味しいかどうかは別として、麵の製造条件に辿り着いたと言える。

「つなぎ」を起こす成分として、うどんやそばの場合には、小麦のグルテンやそば粉の付着性水溶性蛋白が大きな役割を果たす。また、冷麵やそばの湯捏ね法の場合には糊化したデンプンも役割を担う。ビーフンやハルサメなど、糊化澱粉を主体に麵線を形成する食品も既に存在する。

グルテンや付着性水溶性蛋白質をほとんど含まない雑穀を主原料にした麵においても、糊化澱粉により「つな

がる条件」があることを期待し、生地特性の把握を進めることとした。また、ハルサメの原料として用いられる馬鈴薯澱粉についても試験を行い、比較を行った。

製麵技術を確立するための知見として、「つなぎ」については次の4段階で把握する必要がある。

- ◆生地捏ね：捏ね上げた生地全体が一体化している。
- ◆麵線形成：圧延・細切り、押し出しなどの方法により麵線の形成が可能である。
- ◆茹で調理：湯中での加熱調理時に崩壊しない。
- ◆汁中保持：食事の際に汁中で崩壊しない。

本報告では「生地捏ね段階」及び「汁中保持段階」の「つなぎ性」について得られた知見を述べる。

麵の食感には生地の水分と加熱という二つの要素に大きく影響を受けていると考えられる。生地の水分は、生地捏ねの際に行う加水と茹で調理及び汁中保持の際に起こる吸水により変化していく。生地への加熱は、湯捏ね、加熱を伴った押し出し成形、茹で調理など製法により多様である。本報告では、個別の製法に従って調製した麵の食感についてではなく、加水量、加熱温度を制御して調製した生地の「物性」について述べる。

2 実験方法

2-1 原料

花巻産のヒエ、ウルチアワ、モチアワ、キビを高速粉砕機 HS-10 (名濃、0.3mm スクリーン使用) で製粉し、試験に供した。ヒエ及びウルチアワは硬性であり、モチアワ、キビは糯性である。馬鈴薯澱粉 (デンプン) は南十勝農産加工農業協同組合連合会デンプン工場製を用いた。

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 食品技術部

2-2 試料生地調整方法

湯捏ね処理及び水捏ね処理は、原料に沸騰水または常温水を加え、ケンミックスアイコー・プロ KM-600 (愛工舎製作所) で30秒間の捏ね処理を3回行った。蒸練は団子郎 BKS-3X (品川製作所) を用いて10分間の処理を行った。捏ね処理後にスタッパーを用いて、長さ約200mm、直径30mmの棒状になるポリ塩化ビニリデンチューブに充填した。次に袋とじ機で両端を閉じ、80℃水と沸騰水中において、それぞれ20、40、60分間の加熱を行った。加熱後は直ちに氷水に投入し、30分間冷却した後に、25℃で約24時間静置し、生地状態の判別と湯中での生地保持性、破断距離、破断強度を測定した。

2-3 湯中での生地保持率

調製された生地をポリ塩化ビニリデンチューブから取り出し、厚さ5mmの円盤状となるように切り、さらに2分割し半月状とした。一片(A片)の重量を測定した後、50mmファルコンチューブに25mlの75℃水と共に入れ、さらに20分間75℃のウォーターバス内に静置した。静置後10回の転倒攪拌を行い、ペーパータオルで軽く水分を除去してから、溶け残った生地の全重量及び乾重量を測定した。残りの一片はそのまま水分を測定し、それをもとにA片の75℃水浸積前の乾重量を求めた。湯中での生地保持性は式1から求め、評価した。

$$\text{生地保持性 (\%)} = \frac{75^\circ\text{C水浸積後乾重量}}{75^\circ\text{C水浸積前乾重量}} \times 100 \quad (1)$$

2-4 破断歪み及び破断強度の測定

調製された生地をポリ塩化ビニリデンチューブから取り出し、高さ30mm、上底面直径30mmの円筒形となるように切り出し、テンシプレッサー My Boy (タケトモ電機) を用い、上面中央への直径5mm円柱プランジャーによる押し込み測定を行った。測定条件は表1に示した。押し込み測定時の第一ピークから破断距離と破断強度を読み取った。式2により、破断歪みを求めた。

$$\text{破断歪み (\%)} = \frac{\text{破断距離mm}}{30\text{mm (試料高)}} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

表1 テンシプレッサーでの測定条件

| | | | |
|-------------|-------|-------------|-----------------------|
| Distance | 40 mm | Bite speed | 2 mm/sec |
| Clearance | 10 mm | Loadcell | 10 kg |
| Thickness1 | 35 mm | Plunger are | 0.041 cm ² |
| Repeat time | 1 | Selector | 43 |
| Static time | 0 sec | Mode check | 0 |

3 結果と考察

3-1 生地状態の判別

湯捏ねは、雑穀粉及びデンプンに対して、目的量の沸騰水を加え、捏ね作業を行ったもので、材料に含まれる澱粉質の一部が糊化しつなぎの役目を果たす。水捏ねは雑穀粉及びデンプンに対して、目的量の常温水を加え、

一晩、常温で静置してから、捏ね作業を行ったものである。蒸練は、ヒエ粉に対して常温水を加えた後に、蒸気を吹き付けながら捏ね処理を行ったものであり、捏ね後に全重量を測定し、全加水量を算出した。厳密に全加水量を調整することは困難であった。

捏ね処理後の生地状態を観察した結果、湯捏ね及び蒸練により、「生地捏ね段階」において十分につながっている生地が得られることが確認できた。ヒエ、ウルチアワを原料とした、水捏ねによる生地はざらつきが感じられ、十分につながってはいなかった。

試料生地調製条件と生地特性について表2に示した。

表2 試料生地調製条件と生地特性

| 原料 | 捏ね方 | 加水量(対粉重量比 %) | | | | |
|-------|-----|-----------------------|----|-----|-----|-----|
| | | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 |
| ヒエ | 湯捏ね | ×1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 水捏ね | | | ×3 | | |
| ウルチアワ | 湯捏ね | ×1 | ○ | ○ | ○ | △ |
| | 水捏ね | | | ×3 | | |
| モチアワ | 湯捏ね | △ | ×2 | ×2 | | |
| | 水捏ね | ×3 | ×2 | ×2 | | |
| キビ | 湯捏ね | △ | ×2 | ×2 | | |
| | 水捏ね | ×3 | ×2 | ×2 | | |
| デンプン | 湯捏ね | | ×1 | ○ | ○ | ○ |
| | 水捏ね | | | ×3 | | |
| ヒエ | | 蒸練・初期加水量50%・全加水量93% | | | | ○ |
| | | 蒸練・初期加水量100%・全加水量140% | | | | ○ |

○: 80℃加熱生地、沸騰水加熱生地ともに種生地状になった。
 △: 80℃加熱生地は団子状になり、沸騰水加熱生地は種生地状になった
 ×1: 水分不足により、捏ね後の生地がまとまらなかった
 ×2: 80℃加熱生地、沸騰水加熱生地ともに団子状になった
 ×3: 加熱後の生地にムラがあった
 空欄: 試料調製を行わなかった

○は加熱処理後、24時間25℃静置後に生地状態の判別を行った際に、80℃水中で加熱した生地(80℃加熱生地)、沸騰水中で加熱した生地(沸騰水加熱生地)ともに、麺生地状となったことを示した。試料生地を指で軽く押しつけ変形させ、すぐに指を離した場合に、速やかに形体が復元した生地を麺生地状、復元しない生地を団子状と判断した。

×1は捏ね処理後に水分不足の生地がまだら状に残り、均一な生地にならなかったことを示しており、ヒエ、ウルチアワ、デンプンで確認された。これらの生地については以降の処理は行わなかった。

×2は加熱処理後、24時間25℃静置後に生地状態の判別を行った際に団子状になったと判断されたことを示している。団子状と判断された条件からは製麺条件の検討に繋がる知見が得られないと考え、以降の測定は行わなかったモチアワ、キビで確認された。

△は熱処理後、24時間25℃静置後に生地状態の判別を行った際に、沸騰水加熱生地は麺生地状となったが、80℃加熱生地は団子状となったことを示している。ウルチアワ、モチアワ、キビで確認された。沸騰水加熱生地について、以降の測定を行った。

×3は加熱処理後、24時間25℃静置後に生地状態の判別を行った際に、生地中心部と周辺部での生地状態に違

いが認められたことを示しており、水捏ね処理を行った場合に確認された。事前検討により、水捏ねについては、雑穀粉に常温水を加え、直ちに捏ね処理・加熱処理を行った場合には、生地中心部と周辺部の生地状態の違いが大きくなることを確認している。それを改善するために加水後に一晚静置してから、捏ね処理・加熱処理を行ったが、完全に防止することは出来なかった。水捏ね生地について、以降の処理は行わなかった。

3-2 湯中での生地保持率

原料特性及び調製条件による「汁中保持段階でのつなぎ性」を把握するために、湯中での生地保持特性により評価することにした。湯中での生地保持率が高いほど、「つなぎ性」が高いと評価できる。

デンプンについて結果を図1に示す。デンプンが高い「つなぎ性」を示すことが確認された。

ヒエについての結果を図2示す。湯捏ねの場合には、多加水、長時間加熱、高温加熱ほど、湯中での生地保持率が高くなる傾向が見られた。反面、加水量150%・沸騰水加熱生地は加熱時間が長くなるにつれ、湯中での生地保持率が低下したが、ポリ塩化ビニリデンチューブから取り出した際に観察したところ、生地全体に細かい間隙が生じていた。加水量が多くなりすぎた結果、ヒエ粉中に吸水されなかった水分が蒸気化したものと推測される。蒸練生地については高い「つなぎ性」が示された。

ウルチアワ、モチアワ、キビについての結果を図3に示す。ウルチアワの沸騰水加熱生地は、ヒエと同様に、多加水、長時間加熱、高温加熱ほど、湯中での生地保持率が高くなる傾向が見られた。80℃水加熱生地は加水量、加熱時間による変化が少なく、加熱処理による十分な糊化が起こっていないと推察される。モチアワ、キビには高い「つなぎ性」が確認された。

3-3 破断歪み及び破断強度

生地の物性を破断歪みおよび破断強度により把握した。破断歪みが大きいほど柔軟性のある生地であり、破断強度が大きいほど固い生地だと言える。

デンプンの結果を図4、図5に示す。デンプン生地は柔軟性が高いことが確認された。

ヒエの結果を図6、図7に示す。湯捏ねの場合は破断歪みが小さく、破断強度も小さいことから、デンプンに比べて、脆くて弱い生地であることが確認された。一方、蒸練生地については、破断歪み、破断強度ともにデンプン生地と同等の値を示した。

ウルチアワ、モチアワ、キビについての結果を図8、図9に示す。ウルチアワ生地は破断歪みが小さく、破断強度も小さいことから、デンプンに比べて、脆くて弱い生地であることが確認された。モチアワ生地、キビ生地については破断歪みが小さく、破断強度が大きいことから、固いが脆い生地であることが確認された。

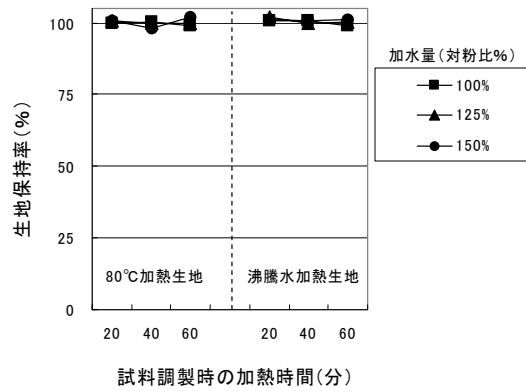


図1 デンプン生地の湯中での保持性

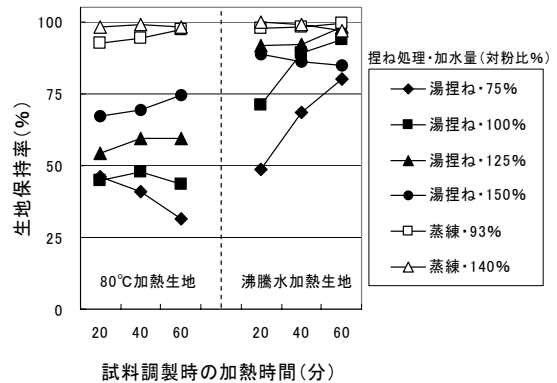


図2 ヒエ生地の各種調製法と湯中での保持性

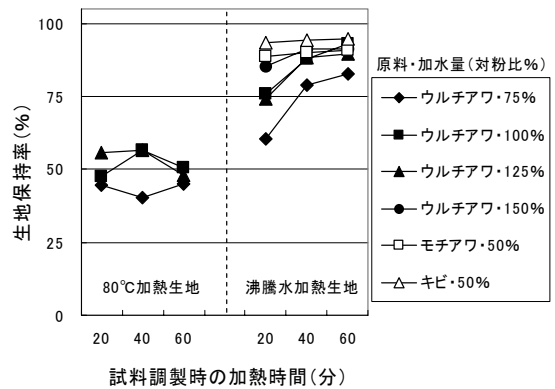


図3 ウルチアワ・モチアワ・キビ生地の湯中での保持性

3-4 ヒエ及びウルチアワについて (まとめ)

ヒエについては、蒸練処理によりデンプン生地と同等の生地が得られることが判った。ウルチアワについては蒸練処理についての試験を行わなかったが、ヒエとウルチアワの湯捏ねした場合に同じ傾向を示すことから、ウルチアワについても蒸練によりデンプンと同様の生地が得られることが期待できる。

3-5 モチアワ及びキビについて (まとめ)

モチアワ、キビについては加水量75%以上で湯捏ねした場合に団子状になることが確認された。加水量50%で加熱調製した生地は、湯中での生地保持率は高かったものの、柔軟性は低いため、ヒエやウルチアワと比較した場合に麵材料としての適性は低いと考えられた。

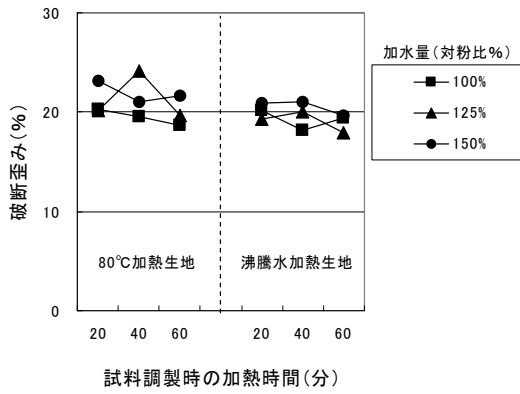


図4 デンプン生地の破断歪み

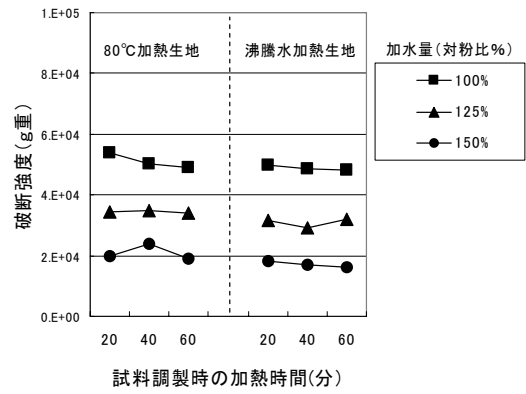


図5 デンプン生地の破断強度

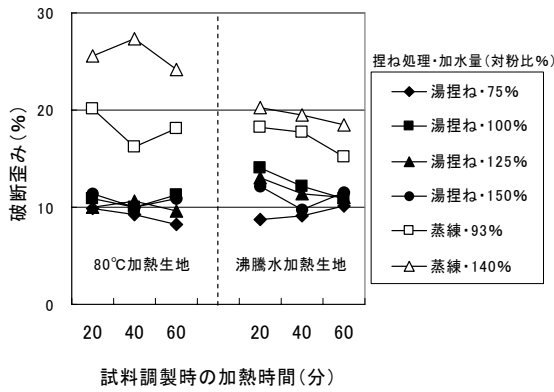


図6 ヒエ生地の各種調製法と破断歪み

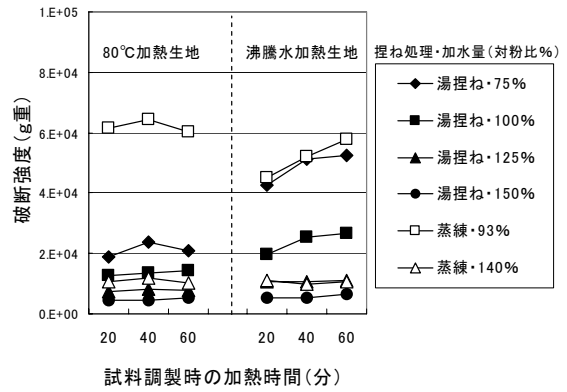


図7 ヒエ生地の各種調製法と破断強度

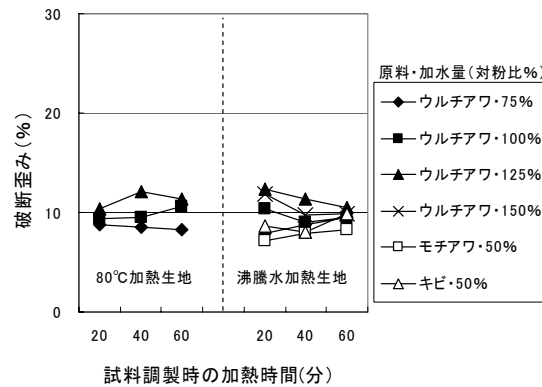


図8 ウルチアワ・モチアワ・キビ生地の破断歪み

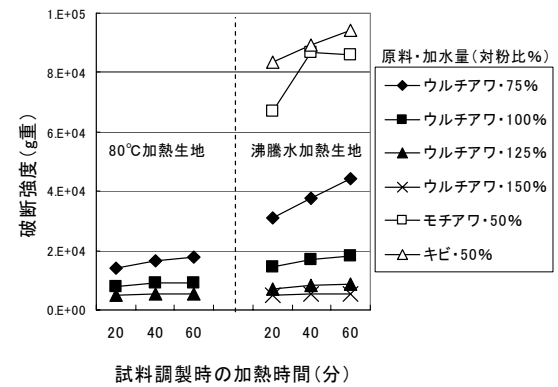


図9 ウルチアワ・モチアワ・キビ生地の破断強度

4 結 言

食物繊維、ミネラルを豊富に含む雑穀が健康に良いことは疑いない。雑穀の消費量をさらに拡大するためには、加工特性を明らかにして、美味しい加工品を開発し、安定した品質の商品を提供することが重要である。今回の試験により、「生地捏ね段階のつなぎ性」、「汁中保持段階のつなぎ性」、「加熱生地の柔軟性」、「加熱生地の固さ」についての知見が得られた。製麺技術を確認するためには、生地捏ね処理後にいかに麺帯を形成するか等、多くの課題が残されている。

今後も検討を進め、ヒエ及びウルチアワを中心に、雑穀生地の特性を活用した、麺等加工品の製法を確立したいと考えている。

文 献

- 1) 武山 進一, 遠山 良, 藤原 ゆかり, 荒川 善行: 岩手県工業技術センター研究報告, 5 (1998)
- 2) 笹島 正彦, 武山 進一, 荒川 善行, 小浜 恵子, 大澤 純也: 岩手県工業技術センター研究報告, 6 (1999)
- 3) 武山 進一, 笹島 正彦, 関村 照吉, 遠山 良, 荒川 善行: 岩手県工業技術センター研究報告, 7 (2000)

味噌酵母の HEMF 生産性と育種*

小浜 恵子**、米倉 裕一***、菊地 智恵子****、大畑 素子****、*****、菅原 悦子****

味噌、醤油中の重要な香り成分である HEMF (4-Hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3(2H)-furanone) 生成に対する耐塩性酵母 (*Zygosaccharomyces rouxii*) の役割に着目し、炭素数 2 の化合物としてアセトアルデヒドを添加したところ、HEMF 生成速度の上昇がみられた。また、センター保有の *Z. rouxii* についてモデル培地での HEMF 生産性を調べ、実際の味噌醸造を行ったところ、現在頒布している RM-3 が最もバランスがとれていた。一方、RM-10 は特徴的な華やかな香りを示した。グルコース調節能やピルビン酸の資化能が変化した変異酵母は、エタノールおよび HEMF 生産性が向上した。

キーワード：HEMF、味噌酵母

Formation of HEMF (4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone) by Yeast and Improvement of Productivity

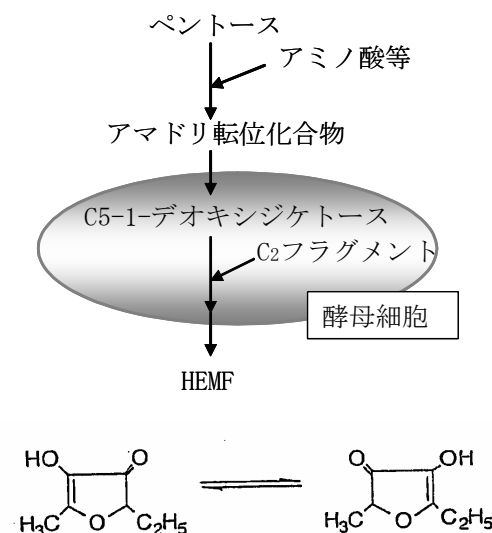
KOHAMA Keiko, YONEKURA Yuichi, KIKUCHI Chieko, OHATA Motoko and SUGAWARA Etsuko

4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone(HEMF) is a characteristic flavor component of *miso* and *soyuu*. We investigated biosyntheses of HEMF by yeast(*Zygosaccharomyces rouxii*). HEMF production rate was increased by acetaldehyde addition. HEMF productivity in the model medium or *miso* by yeasts were examined, RM-3 was most suitable for brewing. On the other hand, RM-10 had many kinds of aroma. Ethanol and HEMF productivity improved by mutation yeast that changes glucose regulation or consuming pyruvic acid.

key words : HEMF, yeast

1 緒 言

味噌の香りは、その品質を左右する大きな要素の 1 つである。味噌の香り成分は 200 種類以上から構成されるといわれており、特に HEMF (4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone) は、甘い香気を有する成分で、官能評価との相関が報告されている。味噌や醤油における HEMF の生成は、ペントースーリン酸経路で生じる、炭素数 7 の化合物、セドヘプツロース 7-リン酸を前駆体とすると報告されている¹⁾。一方、菅原らは、HEMF の生成には、メイラード反応生成物が必要であり、ペントース (リボースなど) および各種アミノ酸やアンモニウム塩、特にアラニンやセリンを添加し、酵母 (*Z. rouxii*) の存在下で、極めて多量の HEMF が生成することを明らかにした²⁾。林田らも同様の報告をしている³⁾。われわれは、HEMF はメイラード反応によって生成する前駆体 (C₅-1-デオキシジケトース) に、酵母が供与源となる炭素数 2 の化合物 (C₂ フラグメント) が結合して、酵母の酵素反応により形成される可能性が高いと考えている (図 1)。本報告ではこの仮説に基づき、炭素数 2 の化合物としてアセトアルデヒドを、メイラード反応



生成物を含むモデル培地に添加した場合の HEMF 生成について初めに検討した。また、センターの保有する味噌酵母の HEMF 生成量についてモデル培地で検討し、さらに

* 基盤的・先導的技術研究開発事業 **** 岩手大学教育学部
** 食品技術部 ***** お茶の水女子大学大学院
*** 醸造技術部

実際の味噌中での香气成分生成をみた。また、HEMF は味噌中で酵母が増殖した後、アルコール等を生成する段階で生じることから、解糖系のグルコース調節能やピルビン酸の資化能が変化した酵母では HEMF 生成量が変化する可能性が高いと考え、育種を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 使用酵母

酵母はセンター保有の耐塩性酵母 *Zygosaccharomyces rouxii* 4 株 (MS-52、MS-53、RM-10、RM-3) を用いた。

2-2 アセトアルデヒドの添加と HEMF 生成量

醤油培地 (醤油 10ml、グルコース 5g、NaCl 10g、蒸留水 100ml、pH5.2) 50ml に酵母 RM-3 を植菌し、27°C で 3 日間静置培養した。培養菌体を遠心して回収し、20mM Tris-HCl bufer (pH7.4、85mM NaCl、1mM MgSO₄・7H₂O) で洗浄した後、モデル培地 M1 (グルコース 7.5g、リボース 2.5g、グリシン 1.0g、NaCl10.0g、KH₂PO₄1.0g、MgSO₄・7H₂O 0.5g、蒸留水 100ml、pH5.2、120°C、15 分加熱滅菌) またはアセトアルデヒドを 0.05% 添加した M1 培地 50ml に菌数 10⁸cells/ml となるように添加し、27°C でインキュベート後、3 時間および 6 時間後の HEMF 生成量を測定した。なお、アセトアルデヒドの添加量は酵母の生育を阻害しない濃度である。

2-3 保有酵母の HEMF 生産量の測定

供試酵母を 2-2 と同様に醤油培地に植菌し 3 日間、培養後に M1 培地に菌数 10⁸cells/ml となるように添加し、27°C で 1 週間および 2 週間静置した時の HEMF 生成量を測定した。

2-4 HEMF の測定

HEMF ほか香气成分の回収は、ポーラスポリマー樹脂、Tenax TA を充填したカラムに香气成分を吸着させ、エーテルで溶出する菅原らの方法⁴⁾により実施した。測定は GC (Shimadzu 製 GC-14A) で行った。

2-5 味噌製造試験および分析

味噌は麹歩合 10 割とし、仕込み目標は、食塩分 11.5%、対水食塩濃度 21% とした。仕込みは普通の米味噌仕込み法で行った。酵母は初発菌数が物料 1g 当たり 10⁵ あるいは 10³ となるように添加し、30°C で 3 ヶ月発酵させた。基準味噌分析法⁵⁾に従い、還元糖、エタノール、pH、Y 値の分析を行った。味噌中の香气成分分析は菅原らの方法⁴⁾で実施した。

2-5 変異酵母の取得

酵母 RM-3 を液体培地 N1 (yeast nitrogen base 0.67g、グルコース 2g、NaCl 5g、蒸留水 100ml、pH5.2) で 27°C、3 日間静置培養し、10% NaCl で洗浄後、唯一炭素源としてピルビン酸を含む培地 (yeast nitrogen base 0.67g、ピルビン酸 1g、NaCl 5g、蒸留水 100ml、寒天 1.5g、pH5.2) にプレーティングし、27°C、1 週間後に生育の良いコロニーを釣菌した。また、グルコースのアナログである 2-デオキシグルコースを含みガラクトースを炭素源とした

選択培地 (yeast nitrogen base 0.67g、ガラクトース 0.5g、2-デオキシグルコース 0.03g、NaCl 5g、蒸留水 100ml、寒天 1.5g、pH5.2) にも同様にプレーティングし、生育したコロニーを釣菌した。選択した変異株は、2-2 と同様に醤油培地で前培養後、モデル培地 M1 に菌体を添加し、27°C、72 時間インキュベート後の HEMF 生成量とエタノール生成量を測定した。

3 結果および考察

3-1 アセトアルデヒドの添加効果

図 2 にモデル培地 M1 および M1 にアセトアルデヒドを加えた培地に酵母 RM-3 を 10⁸/ml となるよう添加した場合の HEMF 生成量を示した。アセトアルデヒドの添加で明らかに HEMF の生成速度が上昇した。アセトアルデヒド無添加でも 24 時間後には、グルコースを消費し、同レベルの HEMF 量を生成する (データ未発表)。また、酵母を加えない同条件下ではアセトアルデヒドが存在しても HEMF 生成がみられないことから、HEMF 生成には、炭素数 2 の化合物の供与が必要であり、酵母がグルコースを消費し、炭素数 2 の化合物の供与とその後の生成を進める役割を果たすと推察された。

3-2 センター保有酵母のモデル培地での HEMF 生産量

保有酵母の M1 培地での HEMF 生成量を表 1 に示した。現在、センターで味噌醸造に使用し、頒布もしている RM-3 の生成量が最も高く、次いで MS-52 であった。また、RM-10 は香りが華やかで他と異なっていたことから、この 3 株を選び、味噌の試醸を行った。

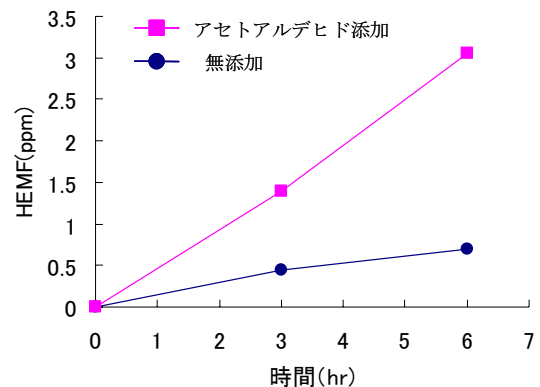


図 2 モデル培地へのアセトアルデヒド添加と HEMF 生成量

表 1 モデル培地での HEMF 生成量

| 酵母 | HEMF 生成量 (ppm) | |
|-------|----------------|-------|
| | 1week | 2week |
| MS-52 | 18.9 | 31.2 |
| MS-53 | 17.2 | 24.4 |
| RM-10 | 16.0 | 23.3 |
| RM-3 | 29.1 | 66.9 |

3-3 センター保有酵母での味噌試醸造

表 2 に醸造 2 ヶ月後の成分値と HEMF などの香气成分量を示した。RM-3 は酵母添加量を $10^3/g$ と減らしたのもも試醸した。2 ヶ月後には 10^5 オーダーまで増殖していたが、エタノールの生成量も低く、味噌らしい香味に欠けていた。また、MS-52 は発酵が進みエタノールも生成したものの香气に欠けた。RM-10 は、アルコール香 3-methyl-1-butanol も高く、M1 培地での特徴有る香りを再現したが、今回の試験醸造では香りバランスに欠けると思われた。3 ヶ月後の RM-10 の香气成分を測定したところ、HEMF は 7ppm まで増大し、アルコール香 3-methyl-1-butanol は 15ppm に達し、RM-3 の約 5 倍となった。バラ様香として感じられる 2-phenyl-1-ethanol も RM-3 と同等に達した。RM-10 は他の酵母に比べてゆるやかにエタノールを生成し、香气成分は他の酵母に比べて多くなる傾向にある。醸造条件などにより、特徴有る使用が可能かもしれない。今回の試験醸造では、RM-3 が最もバランスのとれた香气生成と発酵経過を示し、以下の育種には RM-3 を使用した。

3-4 変異株の HEMF およびエタノール生産量

3-1 の結果から、HEMF の生成にはメイラード反応生成物を前駆体とし、アセトアルデヒド様の炭素数 2 の化合物を酵母が提供し、生成される可能性が高い。実際の味噌中でもメイラード反応が進行し、酵母が増殖、アルコール生成がみられる時期に HEMF 生成がみられる。そこで、糖質の資化性やグルコース調節の変異した酵母は HEMF 生成能が高くなる可能性が高いと考え、RM-3 を親株として変異株を取得した。ピルビン酸資化能が増大した酵母は 2 株取得した。その出現率は $1/10^8$ であった。

また、2-デオキシグルコース存在下でガラクトースを炭素源として生育できる酵母は $1/10^7$ の頻度で取得し、生育良好な 11 株を選択した。これら 13 株のモデル培地 M1 での HEMF およびエタノール生成量を図 3 に示す。取得した変異株は、親株である RM-3 よりも、すべてエタノール生産性が上昇した。HEMF 生産量は 5 株を除き同等以上であった。これらのうち、ピルビン酸資化能が増大した株の 1 つはエタノール生産性が親株の 2 倍であり、HEMF 生成量も最も高かった。

現在、この変異株を使用した味噌を試醸造中であり、結果が良好であれば、県内企業へ頒布していきたい。また、HEMF の生成機構については岩手大学で検討を継続しており、酵素の関与や、生成する HEMF のエチル基の炭素 2 つはグルコースから供与されることが明らかになりつつある（データ未発表）。これらの解明が進めば、さらに香气成分への応用が可能であり、期待したい。

表 2 試醸味噌の分析 (2 ヶ月後)

| | MS-52 | RM-10 | RM-3 (10^3) | RM-3 (10^5) |
|--------------------|-------|-------|-----------------|-----------------|
| エタノール (%) | 0.53 | 0.18 | 0.08 | 0.41 |
| 還元糖 (mg/ml) | 20.5 | 21.8 | 20.7 | 21.4 |
| pH | 5.3 | 5.3 | 5.3 | 5.2 |
| 色差 Y 値 (%) | 13.4 | 12.6 | 9.8 | 10.4 |
| 香气成分 (ppm) | | | | |
| HEMF | 1.9 | 3.7 | 1.1 | 4.2 |
| 3-methyl-1-butanol | 1.4 | 4.8 | 3.2 | 2.8 |
| 2-phenyl-1-ethanol | 1.7 | 0.5 | 4.0 | 5.7 |

*RM-3 は菌数 10^3 、 10^5 cells/g、他は 10^6 cells/g 添加

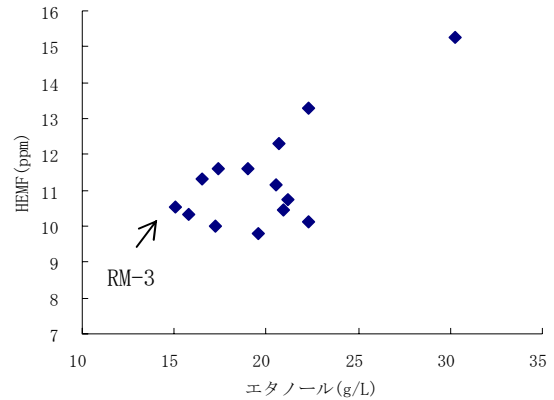


図 3 変異株の HEMF 生成量

4 結 言

味噌、醤油中の重要な香气成分である HEMF 生成への耐塩性酵母の役割に着目し、メイラード反応生成物を含むモデル培地に酵母を加え、炭素数 2 の化合物としてアセトアルデヒドを添加したところ、HEMF 生成速度の上昇がみられた。また、センター保有の耐塩性酵母 *Z. rouxii* についてモデル培地での HEMF 生産性を調べ、実際の味噌醸造を行ったところ、現在頒布している RM-3 が最もバランスがとれていた。一方、RM-10 は特徴的な華やかな香りを示した。また、解糖系のグルコース調節能やピルビン酸の資化能の増大を指標として取得した変異酵母は、すべて親株である RM-3 よりも高いエタノール生成量を示し、HEMF 生成量も半分以上が親株より高かった。エタノールおよび HEMF 生成量の最も高かった変異株について実際の味噌での試験醸造を継続している。

文 献

- 1) Sasaki M., Nunomura N., Matsudo T.: J. Agric. Food Chem., **39**, 934-938 (1991)
- 2) Sugawara E. and Sakurai Y.: Biosci. Biotechnol. Biochem., **63**, 749-752 (1999)
- 3) 林田 安生, 西村 賢了, J. コリンスローター: 醸協 **93**, 730-738 (1998)
- 4) 菅原 悦子: 日食工誌, **38**, 491-493 (1991)
- 5) 全国味噌技術会編: 基準味噌分析法 (全国味噌技術会) (1998)

優良清酒酵母の開発*

高橋 亨**、櫻井 廣**

「協会 1001 号」および「協会 1601 号」に突然変異処理を行いアルコール耐性酵母の取得を試みた。「協会 1001 号」から 83 株、「協会 1601 号」から 47 株の変異酵母を得た。試験管培養により有望な株を絞り込み、更に総米 1kg の醸造試験を行い、親株よりアルコール生産性が高く酸度の低い 3 株を選抜、総米 7kg 醸造試験を行った。「協会 1601 号」の変異株「No. 21」は比較対照として仕込んだ「協会 1001 号」に比べアルコール、日本酒度、滴定酸度は対照並みであり、官能評価は良好であったが、アミノ酸度が高くなった。「協会 1001 号」の変異株「M10」は、成分は対照並みであったが官能評価で劣った。同じく「協会 1001 号」の変異株である「S40」はアルコールが対照より高く滴定酸度が低く、官能評価も良好であったが、もろみ末期のキレが鈍かった。以上の結果から「No. 21」と「S40」が純米酒用酵母として有望であるが、実用化にあたってはそれぞれに課題があることが分かった。

キーワード：酵母、アルコール耐性、「協会 1001 号」、「協会 1601 号」、「No. 21」、「M10」、「S40」

Selection of Good Sake Yeast

TAKAHASHI Tohru and SAKURAI Hiroshi

We tried to get the mutant yeast of alcohol tolerance from *Kyokai No.1001* and *No.1601*. We obtained 83 mutations from *Kyokai No.1001* and 47 mutations from *Kyokai No.1601*. Three strains showing characteristics of high alcohol and low acidity were chosen for testing via tube culture and fermentation. The *No.21*, a mutant of *Kyokai No.1601*, showed good result in sensory evaluation but for showed high amino acidity compared with the control *Kyokai No.1001*. The *M10*, a mutant of *Kyokai No.1001*, had no advantage over the control. The *S40*, a mutant of *Kyokai No.1001*, showed low acidity compared to the control, high alcohol and sensory evaluation. However, the latter part of *moromi* fell into sluggish pace of fermentation. Therefore, mutant yeasts of the *No.21* and *M40* were suited for *junmaishu*, but each yeast had problems in practical use.

key words : sake yeast, alcohol tolerance, *Kyokai No. 1001*, *Kyokai No. 1061*, *No. 21*, *M10*, *S40*

1 緒 言

岩手県にはオリジナル酵母として「岩手吟醸 2 号」、「YK-45」、「YK-71」があり、「岩手吟醸 2 号」は吟醸酒用酵母として利用されている。しかし、近年の嗜好の変化や商品の多様化から、商品設計にあった香気性あるいは酸味の多少等の特徴を有する種々の清酒酵母の開発が望まれている。今回は、アルコール耐性、発酵性に優れた酵母の開発を試みた。

2 実験方法

2-1 供試酵母および培地

(財)日本醸造協会の「協会 1001 号 (以下「K1001」と省略)」および「協会 1601 号 (以下「K1601」と省略)」を親株とした。酵母の培養には YPD 培地 (1% yeast extract, 2% peptone, 2% glucose) を、窒素飢餓培地として孢子

形成培地 (Mclary medium, Sharmans medium) を用いた。高濃度エタノール存在下で増殖可能な突然変異体の分離にはエタノールを 15 または 20% 含んだ YPD 培地 (以下 15% または 20% YPD 培地と省略) を用いた。また、エタノール生産性測定には麴エキス培地を用いた。以上の培地は必要に応じて 2% 寒天を加えた平板培地とした。

2-2 エタノール耐性酵母の取得

「K1001」および「K1601」を 10ml の YPD 液体培地に植菌し、30℃、1 昼夜培養し、滅菌水で 2 回洗浄した菌体に突然変異処理を施した。突然変異処理は、5% エチルメタンサルホン酸 (EMS) を含むリン酸緩衝液 (pH7) で 30℃、1 時間処理を行った。6% チオ硫酸ナトリウム溶液で EMS を中和後、処理菌体を 2 回洗浄して YPD 液体培地にて 30℃、一昼夜培養した。次に、培養液を孢子形成培地に塗抹し、22℃、3 週間培養した。生育したコロニ

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 醸造技術部

一を15%YPD平板培地にレプリカし、30℃、2日間培養後、さらに20%YPD平板培地にレプリカ、生育の良好な株を釣菌した。

2-3 培養および醸造試験

取得した変異株は、麴エキス培地(Brix. 10°)で30℃、1晩前培養後、麴エキス培地(Brix. 20°)で15℃、一週間静置培養した。培養液を遠心分離して酵母菌体を取り除いた上澄について成分分析を行った。

醸造試験は総米1kgと7kgで行った。1kgの試験は、初添を水麴とし、踊りを1日とり、留添に蒸米の2段仕込みとした。麴は徳島精工(株)製乾燥麴T-70を200g使用、掛米は「ぎんおとめ」(精米歩合60%)を800g用い、汲水歩合は130%とした。15℃の恒温器内で発酵を行い、重量の減少が見られなくなった時点で遠心分離により上槽した。7kgの試験では麴米、掛米とも「ぎんおとめ」(精米歩合60%)を使用した。初添は麴米を1.5kg使用した水麴とし、踊りを1日とり、留添に蒸米(白米重量5.5kg)、汲水歩合130%で2段仕込みとした。初添の温度を16℃、留添温度を7℃、最高温度を13℃とし、上槽は日本酒度が停滞した時点で遠心分離により行った。

2-4 成分分析

培養液、製成酒の成分は国税庁所定分析法¹⁾に基づいて分析した。

3 実験結果および考察

3-1 アルコール耐性変異株の分離と試験管培養

「K1001」と「K1601」を親株として変異処理を行い、孢子形成培地で培養、15%YPD平板培地へレプリカ、20%YPD平板培地にレプリカし、それぞれ83株、47株の変異酵母を得た。

これらの酵母を麴エキス培地(Brix20°)で培養した培養液について酸度、アミノ酸度、アルコール濃度を測定し、アルコール濃度が親株より高く、酸度、アミノ酸度が低いものをそれぞれ9株、4株選抜し総米1kgの醸造試験に供した。

3-2 醸造試験

総米1kg醸造試験の製成酒を、アルコール濃度と酸度でプロットし図1に示した。「K1001」よりアルコールが高く酸度が低い「K1001」変異株「M10」、「S40」を、「K1601」よりもアルコールが高く酸度が低い「K1601」変異株「No.21」を総米7kgの醸造試験に供した。

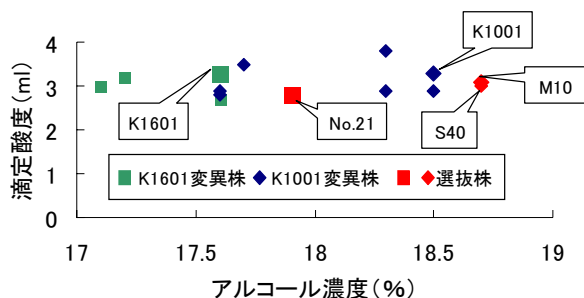


図1 1kg醸造試験の製成酒

総米7kgの醸造試験結果を表1に示した。「No.21」はもろみ日数、日本酒度、アルコール、滴定酸度とも対照の「K1001」並みであった。アミノ酸度が2.7mlとやや高めでありアルコール耐性の面で不安が残る。「M10」はもろみ日数、滴定酸度、日本酒度、アミノ酸度は対照並みであるがアルコールが18.1%と高く良好であった。「S40」はアルコールが18.4%と対照より高く滴定酸度は2.3mlと低くなり、「発酵力が良く酸が低い」という目的に一番合致していた。しかし、早めにアルコールが高くなったことからキレが止まり、上槽時で日本酒度-14であった。官能評価で「M10」は酢酸エチル臭があり渋味が強く評点3.6と対照に劣ると評価された。「No.21」と「S40」はどちらも旨味があり評点も2.6と「K1001」より良好と評価された。

試験酒の成分、官能評価の結果から「No.21」と「S40」が新酵母として有望であると考えられた。ただし「No.21」はアルコール耐性面について、「S40」はもろみ末期のキレの鈍り方にやや問題があり、実用化のためにはこれら問題点を解決する必要がある。

表1 7kg醸造試験結果

| | K1001 | No.21 | M10 | S40 |
|-----------|-------|-------|------|------|
| もろみ日数(日) | 30 | 29 | 29 | 28 |
| 日本酒度 | -11 | -11.5 | -10 | -14 |
| アルコール(%) | 17.7 | 17.7 | 18.1 | 18.2 |
| 滴定酸度(ml) | 2.9 | 3.0 | 3.0 | 2.3 |
| アミノ酸度(ml) | 2.4 | 2.7 | 2.5 | 2.5 |
| 官能評価(評点) | 3.0 | 2.6 | 3.6 | 2.6 |

4 結 言

「K1001」および「K1601」に突然変異処理を行いアルコール耐性酵母の取得を試みた。「K1001」を親株として83株、「K1601」を親株として47株の変異酵母を得た。試験管培養により有望な株を絞り込み、更に総米1kgの醸造試験を行い、親株よりアルコール生産性が高く酸度の低い3株を選抜、総米7kg醸造試験を行った。総米7kgの醸造試験の結果、「K1601」の変異株「No.21」は比較対照として仕込んだ「K1001」に比べアルコール、日本酒度、滴定酸度は対照並みであり、官能評価は良好であった。しかし、アミノ酸度が高く、実用化に際してはアルコール耐性に不安が残った。「K1001」の変異株「M10」は、成分は対照並みであったが官能評価で劣り、実用化には向かないと思われた。同じく「K1001」の変異株である「S40」はアルコールが対照より高く滴定酸度が低く、官能評価も良好であったが、もろみ末期のキレが鈍く、実用化には不安が残った。

文 献

- 1) 注解編集委員会編：第4回改正 国税庁所定分析法注解，日本醸造協会（1993）

栽培の違いによるリンゴ果汁の窒素量とワイン発酵への影響*

米倉 裕一**、中山 繁喜**、櫻井 廣**

栽培の違いが果汁中の窒素量やワインの発酵に及ぼす影響を検討した。着果量の多少の違いは、リンゴ果汁中の窒素量やワインの発酵には影響しなかったが、尿素の葉面散布により窒素含量の増加が見られ、ワインの発酵が促進された。

キーワード：ビール、蒸留、リキュール

The Effect on Fermentation of Apple wine and the Amount of Nitrogen Included in an Apple juice by the Variety of Culture

YONEKURA Yuichi, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi

The effect on the amount of nitrogen in juices and the wine conditions of the “Maypole” variety of the apple culture were studied. The amount of nitrogen included in an apple juice and the fermentation of apple wine were not affected by different yields of apple fruits. However, the amount of nitrogen was increase and the fermentation was hastened by the foliar spray of Urea solution.

key words: culture, nitrogen, wine

1 緒 言

リンゴやブルーベリーなどを原料としてワイン醸造した場合、発酵が著しく遅れる場合がある。この原因として、果汁中の窒素量が少ないことがあげられ、アンモニアやリン酸アンモニウムなどの窒素源を添加することで改善することが明らかとなっている^{1), 2), 3), 4)}。しかし、これら窒素源を添加すると、果実のフレッシュ感が薄れるなど風味へ悪影響を及ぼす。そこで、果汁へ窒素源を添加することなく窒素量を高めるために、前報⁵⁾では、種々のリンゴやぶどう果汁の窒素含量を測定し、どのような窒素化合物が含まれているか、また、その時の発酵スピードを測定し窒素量の影響を把握した。さらに、本報では、果汁窒素量が少ないリンゴであるメイポールを使い、樹の着果量の多少や尿素の葉面散布による窒素量変化とそのときの発酵や風味について検討した。

2 実験方法

2-1 原料果実と仕込区分

原料果実は、2005年産の独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構果樹研究所リンゴ研究部（以下果樹研究所）および岩手県農業研究センター（以下県農研）で収穫されたものを用い、以下の試験区を設定した。果樹研究所で収穫したサンプルは、特に施肥を行わなかつ

た「無処理区」と500倍尿素液を3回葉面散布した「尿素散布(果)」とし、また、県農研サンプルは、着果量の多い樹から収穫した「着果量多」、着果量が中程度の樹から収穫した「着果量中」と500倍尿素液を1回葉面散布した「尿素散布(農)」とした。

2-2 果汁の調整

リンゴは、乾いた布で拭き、家庭用ジューサー（ナショナル、MJ-C68）ですり潰し、亜硫酸濃度が50ppmになるようメタ重亜硫酸カリウムを添加し油圧搾機（池田機械工業（株）製、M-60）にて最高圧30Kgf/cm²で搾汁した。また、この搾汁液に、100ppmペクチナーゼ（（株）ナガセ製）および30ppmゼラチン（野洲化学工業（株）製）を添加し、冷蔵庫で一晩放置後、遠心濾過し、清澄果汁とした。

2-3 一般分析および遊離アミノ酸分析

一般分析はアルコール、比重、総酸、pH、色調は国税庁所定分析法に準じた。また、遊離アミノ酸は、JLC-300（日本電子（株）製）を用い、窒素含量と組成比を求めた。

2-4 発酵試験

清澄果汁を初期糖度がBrix. 21%になるように結晶ブドウ糖で補糖した。この調整果汁500mlに乾燥酵母EC-1118（ラルマン社製）を1×10⁷個/mlになるように添加し、

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 醸造技術部

表1 果実の収量および果汁成分

| | 重量 (Kg) | 個数 | 平均重量 (g/個) | 比重 | pH | 総酸 (%) | 420nm (×5) | 530nm (×5) |
|-------------|------------|-----|---------------|-------|------|-----------|---------------|---------------|
| 無処理 | 4.04 | 152 | 26.6 | 1.044 | 2.98 | 1.81 | 0.216 | 0.541 |
| 尿素散布 (果) | 3.77 | 134 | 28.1 | 1.042 | 3.06 | 1.79 | 0.222 | 0.582 |
| 着果量多 | 2.10 | 76 | 27.6 | 1.038 | 3.09 | 1.43 | 0.059 | 0.136 |
| 着果量中 | 1.46 | 43 | 34.0 | 1.039 | 3.14 | 1.56 | 0.057 | 0.125 |
| 尿素散布 (農) | 1.98 | 53 | 37.4 | 1.038 | 3.15 | 1.39 | 0.035 | 0.055 |

品温 18℃で発酵を行った。発酵終了は Brix. 10%以下あるいは、発酵が緩慢な場合は開始から 56 日とした。発酵停止は亜硫酸濃度が 50ppm になるようメタ重亜硫酸カリウムを添加して行い、その後、遠心分離およびガラスフィルターGA-100 でろ過し製成酒とした。

2-5 官能試験

官能評価は、良い:3、普通:2、悪い:1 の 3 段階で評価した。パネラーはワインメーカー12人、試験研究機関2人の14名で2006年2月2日に行った。

3 実験結果および考察

3-1 果実の収量および果汁成分

試験樹の着果量とその果汁の一般成分を表1に示す。それぞれの平均果実重量は、着果量が少ないほど、尿素散布しているものほど重い傾向にあった。また、このリンゴの特徴である赤色を示す 530nm の値は、果樹研の2試験区、県農研の着果量多と中の2試験区、県農研の尿素散布したもの順に減少し、色調は赤紫、オレンジ、ピンクを示していた。その他の成分は、果樹研のものに比べ、比重や総酸が高く、酸味、糖度ともに高い傾向にあった。

3-2 果汁の窒素含量とアミノ酸組成

果汁の窒素量をグリシン換算したものとアミノ酸組成を表2に示す。果樹研の2試験区と「着果量多」、「着果量中」は同程度の窒素含量を示した。それに対し、「尿素散布(農)」は、3倍量の窒素含量を含んでいた。また、アミノ酸組成は、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸が主成分で全体の70~80%を占めていた。

表2 果汁の窒素(アミノ酸)含量と組成

| | アミノ酸含量 (mg/l) | 遊離アミノ酸組成 (%) | | |
|-------------|------------------|--------------|------|------|
| | | Asp | Asn | Glu |
| 無処理 | 81 | 32.6 | 23.7 | 23.8 |
| 尿素散布 (果) | 81 | 25.5 | 28.9 | 18.8 |
| 着果量多 | 82 | 35.7 | 23.0 | 17.7 |
| 着果量中 | 86 | 41.6 | 16.3 | 18.7 |
| 尿素散布 (農) | 264 | 35.1 | 29.3 | 12.7 |

アミノ酸含量：グリシン換算

3-3 発酵試験及び製成酒

リンゴ果汁の発酵経過を糖(Brix.)の減少量で示す(図1)。糖の減少は、56日間で「無処理」が3%、「尿素散布(果)」、「着果量多」、「着果量中」は8~9%であった。また、「尿素散布(農)」は、29日間でほぼ発酵が終了しBrix.は8.6%まで減少していた。また、製成したワインのアルコール度数は、「無処理」で3%弱、「尿素散布(果)」、「着果量多」、「着果量中」は6~7%、「尿素散布(農)」で10%程度と糖の減少量と一致していた。総酸やpHは、発酵があまり進まなかった「無処理」では変化が小さかったが、その他は発酵中に減酸していた。色調は原果汁の傾向をそのまま示していた。

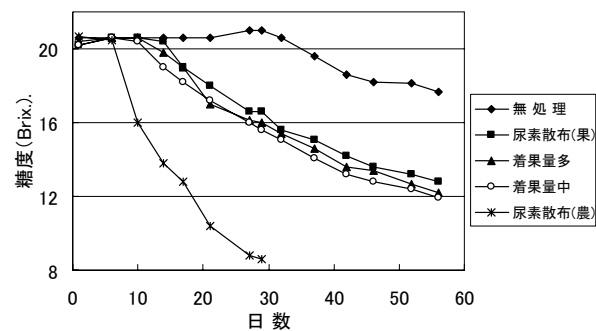


図1 リンゴ果汁の発酵経過

表3 製成酒の成分

| | アルコール (%) | エキス (%) | pH | 総酸 (%) | 530nm (×5) |
|---------|--------------|------------|------|-----------|---------------|
| 無処理 | 2.6 | 18.9 | 3.08 | 1.73 | 0.404 |
| 尿素散布(果) | 6.1 | 12.8 | 3.17 | 1.40 | 0.379 |
| 着果量多 | 6.4 | 12.1 | 3.29 | 1.30 | 0.092 |
| 着果量中 | 7.2 | 11.9 | 3.33 | 1.40 | 0.092 |
| 尿素散布(農) | 10.3 | 5.1 | 3.44 | 1.16 | 0.024 |

3-4 官能評価

官能評価結果を表4に示す。「尿素散布(農)」の評価が劣り、その他はほぼ同じ評価であった。果樹研の2試験区は、色の評価が高いが酸が強いとの評価であった。また、無処理区は発酵がほとんど進んでいないためワイ

ンとしての評価はあまり高くはなかった。県農研の3試験区は、酸は穏やかであるが色が薄いとの評価であった。特に、「尿素散布(農)」は赤みが薄いとの評価であった。その他、「尿素散布」の2試験区は、2,3人から苦味渋み、薬品臭の指摘があった。

表4 官能評価

| | 評点 | 寸評 |
|-------------|------|------------------------------------|
| 無処理 (果) | 2.21 | 色良好、鮮紅色、酸強、甘強、 甘酸バランス良 |
| 尿素散布 (果) | 2.29 | 色良好、鮮紅色、酸最強、酸きつ い、苦味、苦渋強、バランス良好 |
| 着果量多 (農) | 2.21 | 色薄、濃オレンジ、香有、 酸中、酸強 |
| 着果量中 (農) | 2.14 | 色薄、濃オレンジ、香少、香有、 酸中、味良、バランス良、 |
| 尿素散布 (農) | 1.29 | 薄味、色少、ピンク、香少、薬品臭、 苦味、酸はなれ、水っぽい |

* 評点：良い:3、普通:2、悪い:1

4 考 察

着果量の多少により果汁窒素量がどのように変化するか検討したが、「無処理」、「着果量(多)」、「着果量(中)」の3試験区にほとんど差が無かった。これは、着果量が多い場合は1個当たりの大きさを小型化することにより窒素量を一定にしているものと思われる。

また、尿素的葉面散布の効果については、3回の尿素散布を行った果樹研のものは、「無処理」と比べ窒素量や遊離アミノ酸組成にほとんど変化が無いにもかかわらず発酵が早かった。わずかな窒素含量や遊離アミノ酸組成の違いによるものなのか、その他の外的要因によるものなのか今後検討の余地がある。

一方、1回の尿素散布した県農研のものは、「着果量多」や「着果量中」より3倍の窒素含有量を示し、発酵期間も半分以下に短縮した。このことは、土壌や施肥の条件により果汁への窒素蓄積に差が生じたことであり、尿素散布条件についてさらに検討することで安定的な窒素蓄積が可能となると思われる。また、この果汁を原料としたワインは、果汁に窒素源を直接添加したときより苦味、渋味、薬品臭を指摘する人⁴⁾が少なく、尿素散布を行ったほうが風味への影響が少ないと思われた。ただ、県農研の尿素散布区は、メイポールの特徴である鮮やかな赤色が損なわれており、その影響についても検討する必要があると感じた。

5 結 言

栽培条件により、果汁中の窒素量と発酵期間がどのように変化するか検討した。その結果、尿素的葉面散布が効果的である可能性が示唆された。しかし、メイポールの特徴である赤い色調が損なわれる等の問題も生じた。今後、さらに散布方法等を検討することにより、色調を損なうことなく、発酵期間の短縮ができる条件を検討していきたい。

今回、この試験に当たり栽培試験及びサンプルを提供していただいた、独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構果樹研究所リンゴ研究部および岩手県農業研究センターの方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 大久保, 桜井, 中山, 野里, 大森: 岩醸食試, 21, 61 (1987)
- 2) 桜井, 大久保, 斉藤, 大森: 岩醸食試, 22, 110 (1988)
- 3) 高橋, 桜井, 斉藤, 大森: 岩醸食試, 23, 72 (1989)
- 4) 米倉, 桜井: 岩工技セ, 11, 49 (2004)
- 5) 米倉, 中山, 桜井: 岩工技セ, 12, 50 (2005)

ビール蒸留酒を利用したリキュールの試作*

米倉 裕一**、櫻井 廣**

ビールを蒸留したアルコールを原料としてリキュールの試作を行った。その結果、ホップを使ったものの評価が比較的良かった。また、ビールの種類や蒸留方法により蒸留酒の風味に変化が見られた。

キーワード：ビール、蒸留、リキュール

Examination of a *Liqueur* making use of Distilled a Beer

YONEKURA Yuichi and SAKURAI Hiroshi

An examination of a *liqueur* making using of distilled beer was performed. The result was that the *liqueur* combined with the hop was a relatively good taste. Additionally, the flavor of distilled liquor was affected by the kind of beer and the distillation method used.

key words: beer, distillation, *liqueur*

1 緒 言

ビール醸造をした場合、数十から百数リットルの澱部分が生じる。また、他の酒類に比べアルコール度数が低く、糖分やアミノ酸など有機物が多いことから、商品価値を落とす原因ともなっている。これらビールは、通常廃棄しているが、何か他のアルコール飲料として有効活用できないか検討した。本報では、飲用に適さなくなったビールを用い、蒸留及びリキュールの試作を行い、その可能性について検討した。

2 実験方法

2-1 原料ビール

原料ビールは、有限会社ベアレン醸造所のパイツェン、世嬉の一酒造株式会社のパイツェンボックを用いた。

2-2 エタノール耐性酵母の取得

リキュールの原料アルコールとするため、原料ビールの蒸留を行った。蒸留方法は、常圧と減圧2つの方法で行い歩留まりの検討を行った。常圧蒸留は、リボンヒーターを巻いた蒸留塔付き 20L 容のタンクで、また、減圧蒸留は、10L 容ロータリーエバポレーター（柴田科学社製 RE10）とダイヤフラム真空ポンプ（柴田科学社製 V-500）を用い、バス温度 60℃で行った。

2-3 リキュールの調整

リキュール原料として、前項で蒸留した原料アルコールをベースとして、やまぶどう果汁（林業技術センター産涼実紫 5 号、Brix. 15.4%、総酸（酒石酸換算）2.76%）、ホップ（北米産カスケード）、結晶ブドウ糖を用い配合し

た。製成したリキュールは、国税庁所定分析法¹⁾により分析した。

2-4 官能評価

リキュールについて官能評価を行った。評価は、良い:3、普通:2、悪い:1 の3段階とし、県内地ビールメーカーの技術者をパネラーとした。

3 実験結果および考察

3-1 常圧蒸留

常圧蒸留結果を表 1 に示す。パイツェンボックの 1 回目、2 回目は、原料ビール処理量が蒸留釜容量に対し多かったため、蒸留塔より溢れ再蒸留したが収率は低くなった。ビールは炭酸ガスを多く含んでおり、蒸留初期に炭酸ガスを抜くことが、効率よく短時間に蒸留する方法と思われた。4 回目の蒸留では、処理量、火力を下げ、冷却水を多く流すことでアルコール回収率を 80%程度まで上げることができた。ただ、安定的に高い収率をあげるには消泡剤や事前の超音波処理など何らかの泡消し処置が必要と思われた。

3-2 減圧蒸留

減圧蒸留結果を表 2 に示す。パイツェンボックの 1 回目は、減圧制御を行わず、バキュームポンプを常時稼働させたため収率は 60%と低かった。2 回目以降は、エチルアルコールが 40℃のときに沸騰する気圧である 131mmHg 以下にならないように真空度を制御したため、アルコール回収率は高くなった。ただ、急激な減圧による突沸もあり、今後、操作方法手順の吟味が必要である。

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 醸造技術部

表1 常圧蒸留結果

| ビールの種類 | 回数 | 原料ビール | | | 蒸留後 | | | 純アルコール回収率 (%) | 備考 |
|--------------|----|--------|-----------|-------------|--------|-----------|-------------|---------------|----|
| | | 数量 (L) | アルコール (%) | 純アルコール換算(L) | 数量 (L) | アルコール (%) | 純アルコール換算(L) | | |
| バイツェン ボック | 1 | 14.7 | 7.0 | 1.03 | 1.04 | 30.6 | 0.32 | 30.9 | 突沸 |
| | 2 | | | | 0.68 | 29.6 | 0.20 | 19.6 | 突沸 |
| | 3 | 9.8 | | 0.69 | 1.78 | 30.8 | 0.55 | 79.9 | |
| バイツェン | 1 | 9.8 | 4.6 | 0.45 | 0.76 | 29.8 | 0.23 | 50.2 | |

表2 減圧蒸留結果

| ビールの種類 | 回数 | 原料ビール | | | 蒸留後 | | | 純アルコール回収率 (%) | 備考 |
|--------------|----|--------|-----------|-------------|--------|-----------|-------------|---------------|-----|
| | | 数量 (L) | アルコール (%) | 純アルコール換算(L) | 数量 (L) | アルコール (%) | 純アルコール換算(L) | | |
| バイツェン ボック | 1 | 5.9 | 7.0 | 0.41 | 0.77 | 32.0 | 0.25 | 60.0 | 高減圧 |
| | 2 | 3.9 | | 0.28 | 0.50 | 50.5 | 0.25 | 90.9 | |
| バイツェン | 1 | 4.9 | 4.6 | 0.23 | 0.66 | 33.3 | 0.21 | 91.3 | |
| | 2 | | | | 0.53 | 36.5 | 0.19 | 82.6 | 突沸 |

表3 やまぶどうリキュールの配合および分析値と官能評価

| 果汁 添加量 | 配合割合 | | | 分析値 | | | 官能評価 | |
|-----------|---------------|---------|------------|-----------|---------|------------|------|-----------------------|
| | 30%アルコール (ml) | 果汁 (ml) | 結晶ブドウ糖 (g) | アルコール (%) | エキス (%) | 530nm (×5) | 評点 | 寸評 |
| 10% | 1,000 | 130 | 280 | 22.9 | 23.3 | 0.184 | 1.74 | 色きれい、甘浮、苦い、不調和 |
| 20% | | 280 | 260 | 20.5 | 22.1 | 0.425 | 2.00 | 色きれい、苦・甘・酸強い、特徴有 |
| 30% | | 480 | 240 | 18.5 | 20.3 | 0.714 | 1.45 | 色きれい、苦・甘・酸強い、青草臭、特徴強過 |

* 評点：良い3、普通2、悪い1

表4 ホップリキュールの配合および分析値と官能評価

| ホップ 添加量 | 配合割合 | | | 分析値 | | | 官能評価 | |
|------------|---------------|---------|------------|-----------|---------|------------|------|-----------------------|
| | 30%アルコール (ml) | ホップ (g) | 結晶ブドウ糖 (g) | アルコール (%) | エキス (%) | 420nm (×1) | 評点 | 寸評 |
| 0.01% | 1,000 | 0.1 | 50 | 29.3 | 5.29 | 0.013 | 1.75 | 特徴無、弱い、無難 |
| 0.1% | | 1.0 | | 29.3 | 5.29 | 0.059 | 2.13 | 甘強い、無難、特徴無、特徴少々 |
| 1% | | 10 | | 28.9 | 5.55 | 0.196 | 2.00 | 色きれい、青草臭、香・苦味程良い、特徴強過 |

評点：良い3、普通2、悪い1

3-3 リキュールの試作および官能評価

減圧蒸留した原料アルコールを使い、やまぶどう及びホップを加えたリキュールの試作及び官能評価について表3、表4に示す。やまぶどうリキュールは、やまぶどう果汁を10%、20%、30%添加し、エキス分が20%程度になるよう結晶ブドウ糖で補糖し、ホップリキュールは、アルコール度数30%のものに、ホップを0.01%、0.1%、1%と糖分を5%添加し、風味の影響について検討した。やまぶどうリキュールは、色はきれいとの評価はあったが、苦味、甘味、酸味が不調和との指摘が多かった。こ

れは、試作から官能試験までの期間が3日と短く味が調和してなかったこともあるが、ビールを蒸留した原料アルコールとやまぶどう果汁の相性が良くなかったものと思われる。また、ホップリキュールについては、0.01%添加のものはホップを添加した効果が無く低い評価で、多少特徴の出た0.1%が比較的评价が良かった。色調が黄色となった1%添加は、ホップの特徴である香り、苦味が程良いという評価と強すぎるという評価に分かれ、好みも2分するものとなった。今回用いた原料アルコールは、2つのビールを蒸留したものであり、ビールの種

類や常圧や減圧などの蒸留方法により、その風味が異なった。そのため、ビール、発泡酒、第3のビールなどいろいろなものを蒸留することにより、さまざまな可能性が出てくるものと思われる。今後、これらについて検討していきたい。

4 結 言

ビールを蒸留しリキュールの試作を行った。やまぶどうリキュールは、苦味、甘味、酸味が不調和との評価が多かった。ホップリキュールは、0.1%添加では、ホップの香り少しあり比較的良いとの評価で、1%添加では、ホップの香り、苦味について良否が二分した。

また、ビールを蒸留した場合、その種類、蒸留方法により風味が変化するので、今後、この点について検討していきたい。

今回、この試験に当たりサンプルを提供していただいた、世嬉の一酒造株式会社様および有限会社ベアレン醸造所様に感謝いたします。また、官能評価していただいた県内地ビールメーカーの方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 国税庁所定分析法注解：日本醸造協会(1993)

赤ワイン用ぶどう品種の醸造適性試験（Ⅱ）*

山口 佑子**、米倉 裕一**、大野 浩***、佐々木 仁****、櫻井 廣**

寒冷地向き赤ワイン用ぶどうとして植栽された3系統（山梨38号、42号、44号）について、甲斐ノワールを対照として栽培試験と醸造適性試験を行った。2005年は平年に比較してやや遅れ気味の生育であったが、果実品質はほぼ平年並みであった。官能検査の結果、前報同様に山梨38号と44号の評価が高かった。

キーワード：2005年、栽培・醸造適性試験、醸造専用ブドウ品種

Brewing Test of Red Wine-Grape Vines

YAMAGUCHI Yuko, YONEKURA Yuichi, ONO Hiroshi
SASAKI Hitoshi and SAKURAI Hiroshi

The wine was made from 3 new types of red grapes especially suited to cold climates. *Kai noir* was used for reference. In 2005, growth of these grapes started late and developed slowly. However, this year's grape crop was almost of the same quality as the previous year. The wine produced by *Yamanashi 38* and *Yamanashi 44* were evaluated highly by a sensory test, and it is suggested that these families of grapes are suitable for wine brewing in Iwate prefecture.

Key words : 2005 year, cultivation and brewing test, wine grape vine

1 緒 言

現在、岩手でワイン品種として奨励されている品種は、白用品種のリースリング・リオンとS-9110の2品種であり、リースリング・リオンは岩手の主要な白ワイン品種となっている¹⁾。

一方、赤用品種はメルローとカベルネ・フランの2品種奨励されているが、岩手のような寒冷地では酸味が高く、色づきが悪いなどの品質の低下がしばしば見られることから、岩手に合った品種の選抜が必要とされている。

前報²⁾では、山梨県で育種選抜した赤ワイン用ぶどう品種の中から岩手の気候風土にあった品種を選抜することを目的として、栽培およびワイン醸造適性試験を行い結果について報告した。本報では、前報に引き続き試験を行い年度差等について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 試験樹について

前報²⁾同様、岩手県農業研究センター（北上市）に植栽されている山梨県果樹試験場で醸造用として育成された3系統（山梨38号、42号、44号）と、対照として甲斐ノワール（山梨県果樹試験場で育成されたの赤ワイン専用品種）を用いた。

これらの試験樹は、平成12年に植栽され、植栽時樹齢は1年生である。

表1 交配組み合わせ

| 試験品種 | 交配 |
|--------|-------------------------|
| 山梨38号 | 山梨27号(甲州三尺×メルロー)×メルロー |
| 山梨42号 | 甲斐ノワール×カベルネ・ソービニオン |
| 山梨44号 | カベルネ・ソービニオン×ツヴァイゲルト・レーベ |
| 甲斐ノワール | ブラック・クイーン×カベルネ・ソービニオン |

2-2 果汁、ワインの一般分析

前報²⁾に従って行った。

2-3 ワインの醸造

収穫した各系統のぶどうを除梗・破砕機にかけ、メタ重亜硫酸カリウム100ppmを添加後、翌日、乾燥酵母L-2323(ラルバン社製)を0.4g/Lとなるよう添加し、発酵を開始した。補糖は、結晶ブドウ糖を初期糖度が22°となるように1日目に行った。かもし期間は5日間行い、搾汁後マロラクチック発酵(以降MLF)スターター(商品名「ビニフローラ エノス」、シイベルヘグナー社製)を0.01g/Lとなるように添加した。発酵終了後、メタ重亜硫酸カリウム100ppmを添加し、遠心分離にて澱引きした。その後、タンニン10ppm、ゼラチン10ppm、ベントナイト100ppmとなるように添加し、-6℃で5日間放置し、酒石酸を析出させ、その後清澄濾過を行った。

2-4 官能試験

官能評価は、色調2点、香り3点、味5点の10点満点

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

**** 岩手県農業研究センター（現 岩手県立農業大学校）

** 醸造技術部

*** 岩手県農業研究センター

で評価した。パネラーはワインメーカー12人、試験研究機関3人の15名で2006年2月2日に行った。

況を表2、表3に示す。

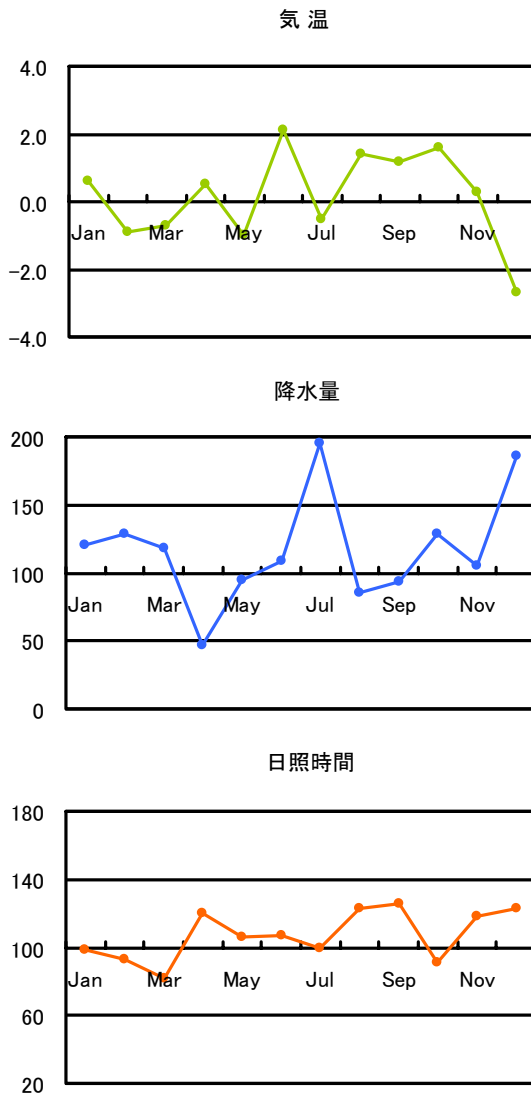


図1 気温、日照時間、降水量の平年値比較 (2005年岩手県北上市)

3 実験結果

3-1 2005年の気象経過およびぶどうの生育状況

ぶどう育成試験地(北上市)における2005年の気温、日照時間、降水量の平年値比較を図1に示した。なお、平年値および日照時間の資料は、気象庁気象統計情報によった。

ぶどう活動期の4月から10月にかけての有効積算温度は1666.1℃(平年比110%)、30℃以上の日数は26日と多く、降水量1,066mm(平年比110%)、日照時間925.6時間(平年比110%)であった。

2005年のぶどうの生育は平年よりもやや遅れた発芽となり、開花期は平年より3~5日の遅れとなった。その後も全般的な生育の遅れに加え、8月以降の高温の影響により着色開始期は数日程度の遅れとなった。収穫適期は平年よりも1週間程度遅くなったが、果実品質は酸の抜けがやや悪いものの、ほぼ平年並みであった。栽培状

表2 ぶどう品種の生育状況

| 試験品種 | 発芽期 | 開花期 | 収穫期 |
|--------|---------|---------|---------|
| 山梨 38号 | May. 06 | Jun. 21 | Oct. 11 |
| 山梨 42号 | May. 06 | Jun. 23 | Oct. 11 |
| 山梨 44号 | May. 09 | Jun. 23 | Oct. 11 |
| 甲斐ノワール | May. 06 | Jun. 23 | Oct. 11 |

表3 ぶどう品種の果実品質

| 試験品種 | 収量(kg) | 果房重(g) | 顆粒重(g) |
|--------|--------|--------|--------|
| 山梨 38号 | 25.1 | 98.7 | 1.8 |
| 山梨 42号 | 47.8 | 116.9 | 2.4 |
| 山梨 44号 | 46.8 | 130.8 | 2.2 |
| 甲斐ノワール | 56.4 | 166.7 | 1.9 |

3-2 原料果汁

仕込みに供した果汁処理および成分を表4に示す。搾汁率は、対照の甲斐ノワールと比較して42号がやや高く、その他の品種は同程度であった。糖度は、山梨38号と山梨44号が対照よりも高いものの、天候に恵まれた2004年産と比較すると全体的に低い値であった。総酸は、甲斐ノワールと山梨42号が1.7%以上と酸が強く、山梨38号と山梨44号は0.7%前後で比較的酸が穏やかであり、この傾向は2004年産と同様であった。

表4 ぶどう品種の果実品質

| | 仕込量(kg) | 搾汁率(%) | 糖度(°) | 総酸(%) | pH |
|--------|---------|--------|-------|-------|------|
| 山梨 38号 | 16.23 | 76.3 | 17.8 | 0.72 | 3.31 |
| 山梨 42号 | 15.83 | 80.1 | 15.0 | 1.72 | 2.96 |
| 山梨 44号 | 16.16 | 77.2 | 18.4 | 0.70 | 3.31 |
| 甲斐ノワール | 15.79 | 77.9 | 16.6 | 1.75 | 3.00 |

3-3 ワインの醸造試験

アルコール発酵の経過を糖の減少量で示す(図2)。発酵開始時の品温は25℃で、3日目には28℃となった。その後、5日目までに23℃程度まで下がった。発酵経過は4系統ともほぼ同じ経過を取り、6日目でアルコール発酵が終了した。

次に、MLFの経過を総酸の減少量で示す(図3)。アルコール発酵が終了した6日目にMLFスターターを添加し、品温は20~21℃で12日間行った。その間の総酸の減少量は品種により差が生じ、最も減少した山梨38号で0.36%、甲斐ノワールで0.28%、山梨44号で0.15%、山梨42号については2004年産同様0.1%以下の減少であった。

3-4 ワイン分析および官能試験

ワインの一般成分を表5に、官能試験結果を表6に示す。アルコール度数7.3~9.5、エキス分3以下、還元糖は2.5g/L以下とライトタイプのワインに仕上がった。ワインのpHは全ての系統で果汁よりも高くなっており、総酸でも全ての系統で果汁よりも低くなっていた。

表5 ワイン成分

| | アルコール (%) | 比重 | 総酸 (%) | エキス (%) | 残糖分 (g/l) | pH | 色調 | | 亜硫酸 | | アミノ態窒素 (mg/l) | 酒石酸 (%) | リンゴ酸 (%) | 乳酸 (%) | 総フェノール (mg/l) |
|--------|-----------|-------|--------|---------|-----------|------|-------|-------|------------|------------|---------------|---------|----------|--------|---------------|
| | | | | | | | 430nm | 530nm | 遊離型 (mg/l) | 結合型 (mg/l) | | | | | |
| 山梨38号 | 8.3 | 0.999 | 0.58 | 2.88 | 1.73 | 3.72 | 0.318 | 0.522 | 38.4 | 30.4 | 150 | 0.16 | - | 0.23 | 1,931 |
| 山梨42号 | 7.3 | 1.000 | 1.05 | 2.82 | 0.57 | 3.19 | 0.092 | 0.156 | 17.6 | 66.4 | 75 | 0.17 | 0.21 | 0.39 | 704 |
| 山梨44号 | 9.7 | 0.996 | 0.53 | 2.54 | 2.02 | 3.80 | 0.284 | 0.460 | 28.8 | 38.4 | 150 | 0.09 | - | 0.23 | 2,587 |
| 甲斐ノワール | 9.5 | 0.998 | 1.02 | 3.00 | 1.73 | 3.42 | 0.203 | 0.360 | 31.2 | 48.8 | 75 | 0.19 | 0.17 | 0.46 | 941 |

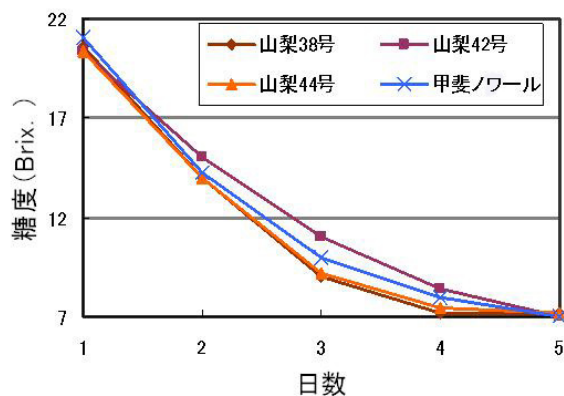


図2 アルコール発酵の経過

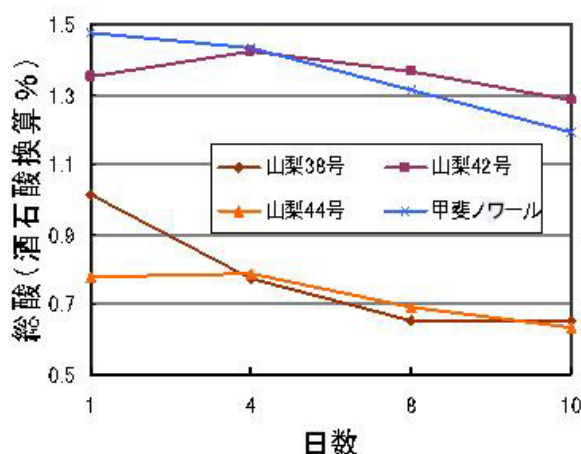


図3 マロラクチック発酵の経過

有機酸含有量は、酒石酸では系統間で大きな差は無いが、リンゴ酸は山梨38号と山梨44号で検出限界以下であるのに対し、山梨42号と甲斐ノワールでは0.2%程度含有していた。乳酸についても山梨42号と甲斐ノワールが高くなっており、山梨38号と山梨44号の2倍程度の含有量であった。

官能試験では、色、香、味の全てにおいて山梨38号が高い評価を得た。山梨38号は、色が濃く酸のバランスが良いという評価であった。山梨44号は、色については高評価であったが、渋みが強く酸味が少ないために評価が分かれた。山梨42号は、色が薄く酸が強いため評価が低かった。また、全体的に味が薄いという指摘が多かったが、概ね2004年産と同様の傾向であった。

表6 官能試験結果

| | 色 | 香 | 味 | 総合 | 短評 |
|--------|------|------|------|------|----------|
| 山梨38号 | 1.87 | 1.93 | 3.07 | 6.87 | 色・味良好。 |
| 山梨42号 | 1.07 | 1.40 | 1.80 | 4.27 | 酸強い。色薄い。 |
| 山梨44号 | 1.73 | 1.60 | 2.80 | 6.13 | 渋み。色濃い。 |
| 甲斐ノワール | 1.53 | 1.47 | 2.13 | 5.13 | 酸強い。 |

4 考察

2004年産に比較して2005年産のぶどうの方が総酸は高いものの、ワインの総酸ではほとんど差が無かった。特に山梨38号と山梨44号ではMLF時のリンゴ酸の減少が著しく、この2系統についてはMLFが効果的であったと言える。官能試験でも高評価を得ていることから、前報同様に山梨38号と山梨44号は岩手県の赤ワイン用ブドウ品種として有望であると思われる。また、2005年産のワインは2004年産のワインよりもアルコール度数が低くなっているが、これはMLF終了後の澱下げ時にワインが一部凍結してしまったことに起因すると推察される。

試験樹は樹齢が若く収量や品質が安定していないため、年度間差などを把握するには試験を継続する必要があるが、ワインメーカーへの普及も考慮すると出来るだけ早い時期にワインメーカーでの試験を行う必要がある。また、岩手県としても有望系統の早急な品種登録が望まれる。

5 結 言

2004年に引き続き本県における赤ワイン用ブドウ系統の適応性検定試験を行った結果、3系統の中から山梨38号と山梨44号の2系統が有望であることが分かった。これは昨年同様の結果であり、この系統を県の奨励品種とするために、今後とも試験を継続して検討する。

文 献

- 1) 大澤 純也：岩醸食試, 10 (1976) ~17 (1983)
- 2) 米倉 裕一：岩手県工業技術センター研究報告, 12 (2005)

脱酸素剤の発芽玄米保存への影響と 化学発光による品質評価

小浜恵子[§], 三浦達夫*, 涌井 徹**

岩手県工業技術センター

* (株)ニッテツ・ファイン・プロダクツ

** (株)大瀧村あきたこまち生産者協会

Effect on Germinated Rice of Packaging
with Deoxidant, and Quality Evaluation
by Chemiluminescence

Keiko Kohama[§], Tatsuo Miura* and Thoru Wakui**

Iwate Industrial Research Institute, 3-35-2

Iiokashinden, Morioka Iwate 020-0852

* Nittetsu Fine Products Co., Ltd, 23-15

Suzukochou, Kamaishi, Iwate 026-8567

** Ogamamura Akitakomachi Seisansyakyokai Co., Ltd,
4-88 Ogata, Minamiakita, Akita 010-0492

We investigated quality maintenance in the preservation of germinated rice which had been dried at 35°C to avoid damage due to high-temperature drying. Germinated rice was packed with or without deoxidant. The γ -aminobutyric acid (GABA) contents of the samples packed with or without deoxidant were not observed to be different, and microorganisms did not grow. Oxidant contents in the packs without deoxidant significantly decreased after two months, and the germinated rice deteriorated. After six months, the fat acidity index of the germinated rice packed without deoxidant increased from 23 to 52 KOH mg/100 g, and an oxidized smell was noted. In addition, the chemiluminescence (CL) intensity of germinated rice packed with deoxidant remained constant for six months, but decreased in the samples packed without deoxidant. These results suggest that the maintenance of high quality in germinated rice under these dry conditions may be attributed to preservation with deoxidant. Measurement of CL intensity proved a simple and useful method of evaluating the quality of the rice. (Received Nov. 26, 2004 ; Accepted Jul. 19, 2005)

発芽玄米は γ -アミノ酪酸 (GABA) が多く、ビタミン豊富、繊維含量が高いなどの理由から健康食品として人気がある。さらに粳のまま発芽させる¹⁾²⁾など製造法による製品差別化の動きも見られる。商品としては、水に浸漬して発芽させ密閉した後、レトルト加熱殺菌するウェットタイプ、あるいは発芽させた後、乾燥させて水分15%前後の製

品とするドライタイプがある。ドライタイプは、取り扱いやすく、保存しやすい利点がある。しかし、乾燥工程においては高温短時間乾燥による米粒の胴割れ、着色、食味低下が問題となり、逆に低い温度での長時間の乾燥は雑菌の繁殖による製品および製造ラインの汚染が問題となる。ドライタイプのこれら製造上の問題を解決するため、湿熱処理により風味や保存性を維持する方法や³⁾、乾燥速度による胴割れの防止法⁴⁾が検討されている。本研究では、高温による品質劣化を避けるため、35°Cで乾燥させた場合のドライタイプ発芽玄米の品質と保存について検討した。殺菌と発芽停止のための加熱処理をしないことから、保存中に酵素分解により生じる遊離アミノ酸や脂肪酸を測定し、保存性向上のため脱酸素剤を封入して発芽玄米の品質保持について検討した。また、発芽玄米の保存中の品質については明確な基準が無く、製造企業が自主的に食味や化学分析による品質評価を実施している。中でも脂肪酸度は米の劣化の良い指標であるが、有機溶媒を使用する、滴定の終点判定が困難などの問題があり、簡単な評価方法の開発が望まれている。そこで、発芽玄米自身の発する化学発光(極微弱発光)に着目し、光電子増倍管を用いたシングルフォトンカウンティング法による品質評価を試みたので合わせて報告する。

1. 実験方法

(1) 材料

発芽玄米の材料は15°C, 65% RHで保存した玄米(平成15年産, 秋田県, あきたこまち)を用いた。玄米を30°Cの温水にて24時間発芽させた後、35°Cで風乾、表面を研磨して製造したドライタイプ発芽玄米1kgをガスバリアー性のナイロンフィルム(20×30cm, スーパーニール, 三菱樹脂)に入れ、脱酸素剤(酸素吸収量200ml, サンソカットGN有機系, ニッテツ・ファイン・プロダクツ)を1個封入(脱酸素剤包装区)あるいは入れずに(対照区)密封した。保存は室温(25°C, 50% RH), 暗所で6ヶ月間とした。

(2) 分析方法

発芽玄米包装袋内の酸素及び二酸化炭素濃度は、シリンジにより包装内のガスを抜き取り、O₂/CO₂濃度計(包装用O₂/CO₂濃度計PG-1000, 東レエンジニアリング)を用いて測定した。遊離アミノ酸、 γ -アミノ酪酸の抽出と分析は新食品分析法⁵⁾に準じ、以下のように実施した。玄米をミルで粉碎し、粉砕物2.5gに75%エタノールを30ml加え、30分環流抽出を2回行った。抽出液を5000rpmで遠心分離した上清を蒸発乾固させ、10mmol/l HCl 5mlに溶解し、0.45 μ mのフィルターでろ過したものを試料とした。分析はアミノ酸自動分析計(JLC-3000, 日本電子)で行った。水分は発芽玄米粒を常圧加熱法(135°C 3時間)で測定した。発芽玄米に付着している一般生菌数は、発芽玄米粒2.5gを生理食塩水25mlに入れボルテックスミキサーで30秒攪拌した溶液を標準寒天培地(ニッスイ)にプレーテ

〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

* 〒026-8567 岩手県釜石市鈴子町23-15

** 〒010-0492 秋田県南秋田郡大瀧村字西4-88

[§] 連絡先 (Corresponding author), kohama@pref.iwate.jp

イングし、37℃、48時間培養し生育したコロニー数を調査した。脂肪酸度は、食糧庁標準計測方法⁶⁾に準じて試料10gから脂肪酸をトルエン抽出しKOH溶液で滴定して求めた。また発芽玄米を水に30分浸漬し、炊飯器により通常飯米の条件で炊飯して、におい、外観、食味の変化を観察した。

(3) 化学発光計測

化学発光は発芽玄米粒試料1.5gをステンレスシャーレ(51mmφ×9mm)にとり、ケミルミネッセンスアナライザー(CLD-100, 東北電子産業)で測定した。発芽玄米の化学発光量は70℃で10秒ごとに、20分間測定して積算し、1g、1分間あたりのカウント量を算出した。

2. 実験結果および考察

(1) 脱酸素剤の発芽玄米品質への影響

本研究では乾燥工程を35℃で実施していることから、発芽玄米中の各種酵素類による分解を把握する必要がある。特にGABA含量は製品として重要である。表1に保存期間中の遊離アミノ酸量、GABA含量の変化を示した。両試験区共に、3ヶ月後に総アミノ酸量が増大し、6ヶ月後にはそれ以上の変化はみられなかった。GABA含量は顕著な変化がみられず、保存時に分解等は受けないと思われる。脱酸素剤の有無による差も見られなかった。大久ら²⁾は、発芽玄米の温水加熱処理を検討した結果、アラニンが増大しGABAが少ない傾向となることを論じて、市販品中の発芽玄米でもGABA含量の少ないものはアラニン含量が多く、50℃以上の温水加温が原因と報告している。従って35℃乾燥工程はGABA含量を保持するのに有利であると考えられ、さらに貯蔵してもGABA含量の顕著な変動はみられなかった。一方、表2にこのときの試料の水分含量、一般生菌数、脂肪酸度を示した。水分含量は、脱酸素剤の有無に関わらず、ほぼ15%を6ヶ月間維持していた。一般生菌数は製造直後の10³から両試験区共にゆるやかに減少し、6ヶ月後には両区とも10²以下となった。本研究において35℃乾燥工程で製造した発芽玄米では、初発の菌数が充分低く抑えられ、増殖もみられず、芽胞細菌や糸状菌の混入も少なく、死滅したものと思われる。また、脂肪酸度は両試験区で保存2ヶ月目までは製造直後より上昇がみられるものの、大きな差はみられず約25KOH mg/100gであった。しかし、3ヶ月後には脱酸素剤を入れない対照区が30KOH mg/100gと明らかに高い値を示した。6ヶ月後でも脱酸素剤包装区では脂肪酸度28KOH mg/100gであるのに対し、対照区では52KOH mg/100gであり、脂質の分解が進んでいた。図1に試料発芽玄米の保存中の袋内酸素、二酸化炭素濃度を示した。対照区では、製造時の袋内酸素濃度20%から、1ヶ月経過後、急速に減少し、3ヶ月を過ぎるとほぼ0%となった。これに伴い二酸化炭素濃度は約3%まで上昇した。包装内の酸素量と微生物数に関係は見られないことから、包装内酸素は主に発芽玄米が消費しているものと推察された。発芽玄米の呼吸による

消費は製造直後の方が旺盛と思われるが、1ヶ月を経過したところで急激に低下した。また、二酸化炭素量は呼吸から換算される推定発生量より少ないことは、酸素消費の原因として、発芽玄米の酸化で消費されたこと、あるいは呼

表1 遊離アミノ酸含量の変化

| 保存期間 | 遊離アミノ酸含量 (μmol/g) | | | |
|------|-------------------|------|---------|------|
| | 対照区 | | 脱酸素剤包装区 | |
| | 総量 | GABA | 総量 | GABA |
| 製造直後 | 4.5 | 1.1 | 4.5 | 1.1 |
| 3ヶ月 | 5.5 | 1.2 | 5.6 | 1.2 |
| 6ヶ月 | 5.4 | 1.1 | 5.4 | 1.1 |

表2 保存中の品質変化

| | 対照区 | 脱酸素剤包装区 |
|--------------------|---------------------|---------------------|
| 水分含量 (%) | | |
| 製造直後 | 15.1 | 15.1 |
| 1ヶ月 | 15.0 | 15.0 |
| 2ヶ月 | 15.0 | 15.1 |
| 3ヶ月 | 15.1 | 15.1 |
| 6ヶ月 | 14.8 | 15.0 |
| 一般生菌数 (cfu/g) | | |
| 製造直後 | 1.0×10 ³ | 1.0×10 ³ |
| 1ヶ月 | 1.6×10 ² | 1.6×10 ² |
| 2ヶ月 | 1.8×10 ² | 1.6×10 ² |
| 3ヶ月 | 1.0×10 ² | <10 ² |
| 6ヶ月 | <10 ² | <10 ² |
| 脂肪酸度 (KOH mg/100g) | | |
| 製造直後 | 22.6 | 22.6 |
| 1ヶ月 | 23.8 | 23.8 |
| 2ヶ月 | 25.5 | 25.0 |
| 3ヶ月 | 30.0 | 25.1 |
| 6ヶ月 | 51.9 | 28.1 |

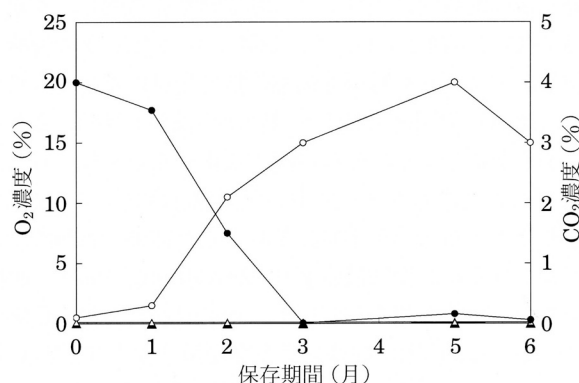


図1 包装内中のO₂及びCO₂濃度の変化

- ▲—脱酸素剤包装区 O₂ 濃度,
- △—脱酸素剤包装区 CO₂ 濃度
- 対照区 O₂ 濃度
- 対照区 CO₂ 濃度

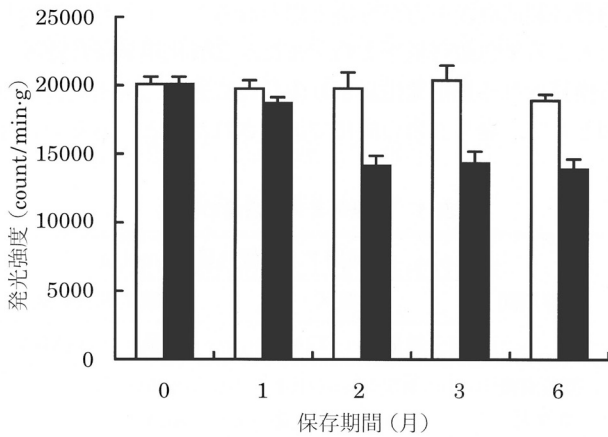


図 2 化学発光量の変化
□: 脱酸素剤包装区 ■: 対照区
測定温度 70℃. 値は平均値±S.D. で示した.

吸により発生する二酸化炭素が発芽玄米に吸着されたこと等が考えられる。試料を炊飯すると、保存期間2ヶ月を経過した脱酸素剤包装区では製造直後と差が感じられないのに対し、脱酸素剤を入れない対照区ではパサツキ感がみられ、3ヶ月後には臭いが感じられた。対照区では脂肪酸度の増大にみられるように遊離脂肪酸が増大し、酸化分解を経て、古米臭、酸化臭が生じたと考えられる。一方で脱酸素剤包装区では6ヶ月後も臭いが感じられず、脱酸素剤包装は発芽玄米の品質保持に有効であると思われる。

(2) 発芽玄米の化学発光量による品質評価の可能性

発芽玄米保存中、脱酸素剤を入れない対照区では3ヶ月後から脂肪酸度が上昇し品質劣化がみられる。しかし、炊飯時の食味の相違が2ヶ月目から生じている変化は反映しない。そこで、発芽玄米の品質変化を化学発光量により簡便に、鋭敏に測定できないかを検討した。測定温度を30℃、50℃、70℃としそれぞれ20分間測定したところ、試料間の差は30℃でも検出できたが、測定温度に対して化学発光量は対数的に上昇した。測定感度を考慮し、本研究では70℃での測定を行った。図2に示したように脱酸素剤包装区では、6ヶ月保存後も化学発光量に差はみられないのに対比、対照区では1ヶ月後から減少し始め、2ヶ月後に明らかに低下し、それ以降の変化はみられなかった。藤原ら⁷⁾は、2次元カメラを用いた画像計測により、精米歩合を変化させた米の化学発光を測定した結果、脂肪酸度との相関がみられ、脂肪酸度が0~28 KOH mg/100 g の範囲での推定が可能と報告している。食品の品質劣化と化学発光については、碎米の貯蔵による発光量増大とTBA(チオバルビツール酸)値の相関⁸⁾、食用油酸化劣化に伴う増大⁹⁾など、過酸化物の増加に伴う発光量増加の報告が多い。一方、本研究では発芽玄米の脂肪酸度が増大しても発光量は増加せず、対照区の袋内酸素濃度が顕著に低下し、品質劣

化が開始したとみられる2ヶ月目に一気に低下した。西場ら¹⁰⁾は劣化を加速するために玄米を粉末とし、40℃で貯蔵したところ、初期に脂質以外の成分が変動して化学発光が低下すると報告しており、タンパク質など水溶性画分の影響を指摘している。発芽玄米の製造工程では加水と共に、貯蔵物質である炭水化物やタンパク質の分解が開始する。特に本研究では加熱処理を行わないことから、劣化が進み、対照区では化学発光量が減少したものと推察される。脱酸素剤包装区では、化学発光の低下はみられず、化学発光量に影響する成分の変動が抑制されていると思われる。今回の結果では発光因子の解明には至らず、他の関与因子も含めて今後更に検討する必要があるが、貯蔵中の化学発光量の減少による発芽玄米の品質評価は非常に簡単な計測方法として期待される。

3. 要約

- (1) 35℃乾燥した発芽玄米の生菌数は脱酸素剤の有無に関わらず増大せず、GABA含量も6ヶ月の保存期間中に顕著な変化はみられなかった。
- (2) 脱酸素剤を入れずに保存した対照区の試料発芽玄米の6ヶ月後の脂肪酸度は52 KOH mg/100 gであり、脱酸素剤包装区に比較して劣化が進行した。
- (3) 対照区では2ヶ月後に化学発光量が明らかに低下したが、脱酸素剤包装区の発芽玄米は、6ヶ月後も製造時の発光量を維持していた。脱酸素剤の封入は、製造時の品質を保持するのに有効であり、化学発光量が品質評価の簡便な指標となりうることが示唆された。

文 献

- 1) ドーマー(株), 発芽玄米の製造方法及び製造装置, 特許公開 2002-253148 (2002.9.10).
- 2) 大久長範, 大能俊久, 森 勝美, 発芽玄米と籾発芽玄米のγ-アミノ酪酸および遊離アミノ酸含量, 食科工, **50**, 316-318 (2003).
- 3) 株式会社ファンケル, 発芽玄米, 特許公開 2001-352917 (2001.12.25).
- 4) 株式会社ファンケル, 発芽玄米の製造法, 特許公開 2002-136263 (2002.5.14).
- 5) 鈴木忠直, アミノ酸組成の定量法, 「新・食品分析法」(社)食品科学工学会編, (光琳, 東京), pp. 493-508 (1996).
- 6) 標準計測方法, (食糧庁, 東京) pp. 86-88 (1989).
- 7) 藤原昌司, 齋藤高弘, 志賀 徹, 大谷敏郎, 米の極微弱発光現象の画像計測と脂肪酸度の推定, 食科工, **49**, 719-725 (2002).
- 8) 金田弘拳, 狩野幸信, 越野昌平, 碎米の化学発光, 醸協, **89**, 412-413 (1994).
- 9) 薄木理一郎, ケミルミネッセンス測定による食用油劣化度の判定, 日食工誌, **32**, 74-81 (1985).
- 10) 西場洋一, 吉田 収, 須田郁夫, 化学発光分析等による貯蔵米の品質劣化判定技術の開発, 第13回非破壊計測シンポジウム講演要旨, pp. 97-102, つくば市 (1997).

(平成16年11月26日受付, 平成17年7月19日受理)

トリアジンチオール誘導体の蒸着重合に及ぼす電場効果*

鈴木 一孝**、藤原 真希**

各種金属基板にトリアジンチオール誘導体を蒸着すると重合膜が得られる。この蒸着重合を促進するために、電場環境で蒸着する薄膜作製法について検討した。その結果、電場方向、電場の強度が蒸着重合の促進に効果があることを明らかとした。

また、蒸着重合に及ぼす基板材質、および官能基の種類・分子鎖長の諸条件の影響から、電場環境での反応メカニズムも提案することが出来た。

キーワード：トリアジンチオール誘導体、蒸着重合、電場効果

Effect of an electric field on the deposition polymerization of Toriazine dithiol derivatives

SUZUKI Kazunori and FUJIWARA Maki

The evaporation polymerization of Triazine dithiol derivatives (TT) on metal substrates under the electric field is investigated. The evaporation polymerization yield of TT films can be enhanced by increasing strength of voltage on the anodic metal substrates. It is found that polymerization yields are influenced by the material of substrates and the chain length of functional group of TT under an electric field, and its mechanism is discussed.

key words : triazine dithiol, vapor deposition, epoxy resin, release mold

1 緒言

数ナノレベルの超薄膜によって目的の機能を維持あるいは向上するには、分子を配向する、あるいは配列する技術が重要である。分子配向あるいは分子配列した数ナノオーダーの高分子薄膜は、防食性^{1),2)}、分子接着性^{3),4)}、金型の離型性⁵⁾、2次電池や電解コンデンサーに代表される電極機能性^{6),7)}、あるいはエレクトロクロミックや有機半導体のような有機エレクトロニクス^{8),9),10)}など、広範囲な産業利用が期待される。また、金属表面への高分子膜形成法として、高分子材料の蒸着¹¹⁾やモノマーの蒸着重合¹²⁾、あるいはモノマー蒸着後に重合する方法¹³⁾が知られている。特に金属表面にモノマーを蒸着しながら重合(蒸着重合)する成膜技術は、簡単に分子制御された薄膜を大量生産ができるナノテクノロジーとして期待されている。このような、ナノ薄膜作製に適した有機化合物は、(1)金属基板に結合するチオール基を有し、(2)分子間相互作用によって自発的秩序性が発揮できる長鎖のアルキル基等の官能基を有することが報告されている³⁾。6-アルキルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールは、この条件を満足する有機化合物であり、チオール基により金属表面に化学結合し易いこと、アルキルアミノ基等により分子配向が期待されること、あるいは

2つのチオール基が、他の分子との間で重合反応し、強固な膜を形成しやすいという特徴がある^{4),5)}。

著者らは、これまでこの典型的な含硫黄含窒素複素環化合物であるトリアジンチオール誘導体を、真空蒸着法によって金属基板表面に被膜形成し、蒸着重合に及ぼす諸因子の影響について明らかにしてきた^{14),15),16)}。基板として用いた鉄表面の酸化初期過程に形成するオキシ水酸化鉄(1分子の化学吸着水を有する三二酸化鉄)上のトリアジンチオール誘導体は、化学吸着水を脱離し、三二酸化鉄により1電子還元され、チオラート中間体を形成した後、チイルラジカルを生成する。引き続きラジカル反応によりジスルフィド結合形成、またはメルカプチド結合を形成することを明らかにした。

この知見から、例えば、物理的に有機化合物と基板の界面で電子を移動することができれば、基板表面での酸化・還元反応による蒸着重合を促進すると考えられる。本報では、基板とチャンパー間に電圧を印加しながらトリアジンチオール誘導体を蒸着し、蒸着重合を促進する電場の効果について検討したのでその結果を報告する。

* ものづくり基盤技術集積促進事業

** 材料技術部

2 実験方法

2-1 蒸着材料と基板

蒸着原料は 6-ジアリルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DA)、6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DB)、6-ジヘキシルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DH)、および 6-ジオクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DO)である。それぞれエタノールで再結晶し、減圧下で十分乾燥して使用した。基板は市販のフェロ板(浅沼商会(株)製ハードクロムめっきしたステンレス鋼板 t=0.4mm、50×50mm)を、アセトンによる超音波脱脂洗浄を10分間行った後に、10%塩酸に10分間浸漬し、さらに10%水素化ホウ素ナトリウム水溶液に10分間浸漬し、その後、純水で洗浄し乾燥して、蒸着に供した。

2-2 トリアジンチオール誘導体の真空蒸着および光重合

蒸着は、前報²⁾に従い、蒸着室の到達真空度を 5×10^{-3} Pa、基板温度を 20°C に、成膜速度を約 0.02nm/sec. に調整し行った。

電場での蒸着機の概要を図1に示す。基板ホルダーを陽極あるいは陰極とし、チャンバーを対極として所定の電位を印加した。整流器は三社電機株式会社製の HKD-1530B を使い、電位は 1V 単位で制御され、最大 15V まで印加できる。電位を印加した基板に水晶振動子式膜厚計によりモニターしながら、シャッターにより制御し、目的の膜厚とする被膜を得た。

2-3 評価・分析

化学構造は、X線光電子分光分析 (XPS:アルバックファイ(株)製PHI-) にて検討を行った。X線源には単色化 Al(α)線 (hν=1486.6eV) を使用し、出力14kv-18mAとした。スペクトルの取り込みは0.125eV/step、光電子のパスエネルギーは58.7eVとした。測定面積は 800μmφ とし、光電子取り出し角度を45° とした。

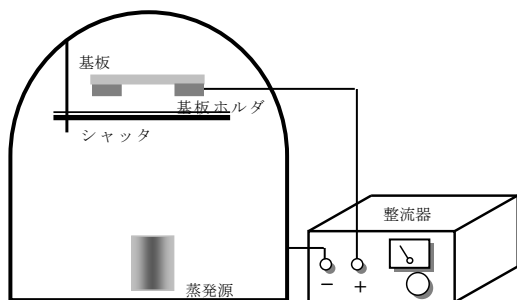


図1 電場蒸着の概要

スペクトルのケミカルシフトは表面汚染炭素 (C-C結合炭素) の束縛エネルギーを基準 (285.0eV) として求めた。基板の表面形状は、原子間力顕微鏡 (セイコーインスツルメント株式会社SPA-500) を用いて、タッピングモードにより観察した。カンチレバーは、フォースコンタクトが14N/m、周波数が141HzのSI-DF20を用いて行った。

蒸着重合率(a)は式1により、成膜直後(b)とメタノール洗浄後(c)、それぞれの膜厚をエリプソメトリにて計測し、その膜厚変化を百分率で算出して求めた。

$$a (\%) = (c/b) \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

3 実験結果及び考察

3-1 電場強度と方向の影響

これまで、電場中での有機化合物の蒸着膜構造への影響についての報告は知られていない。そこで、まずは蒸着重合に及ぼす電場効果として、電場の強度およびその方向の影響について検討した。

図2は基板を陽極、あるいは陰極として0、5、10および15Vの電位印加しながら、基板に10nm蒸着したトリアジンチオールDA被膜の蒸着重合率を調べた結果を示す。DAモノマーはメタノールに溶解するが、重合すると不溶となる。ここで用いた蒸着重合率は、メタノールに対する不溶化率として用いた。

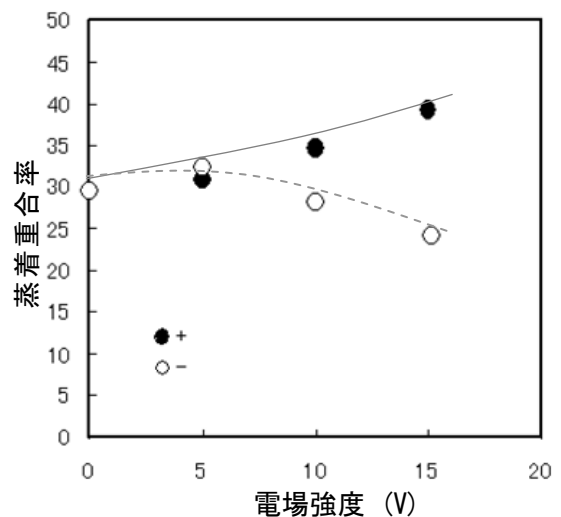


図2 基板の電場方向による蒸着重合率

基板を陰極とした場合の蒸着重合率は 0V で約 30%、5、10、15V でそれぞれ約 33、27 および 25%であった。陽極とした場合では 5、10、15V でそれぞれ約 31、35 および 40%の蒸着重合率であった。以上から、5V 程度では電場の方向に違いは見られなかったが、10V 以上で蒸着重合に及ぼす電場の影響が見られた。基板を陰極とした場合、10V 以上では、蒸着重合率は陰極では小さく、陽極では大きくなる傾向が見られた。すなわち、基板を陽極とし、電場強度を強くするに伴い、蒸着重合を促進する効果があると考えられる。今回の実験で用いた整流器は最大で 15V の印加電圧であったが、さらに強くした場合の電場効果に興味を持たれる。

また、図3は電場強度を 15V とし、電場方向の違いによるメタノール洗浄後の被膜および無電場の被膜の XPS スペクトルの S2p ピークを示す。

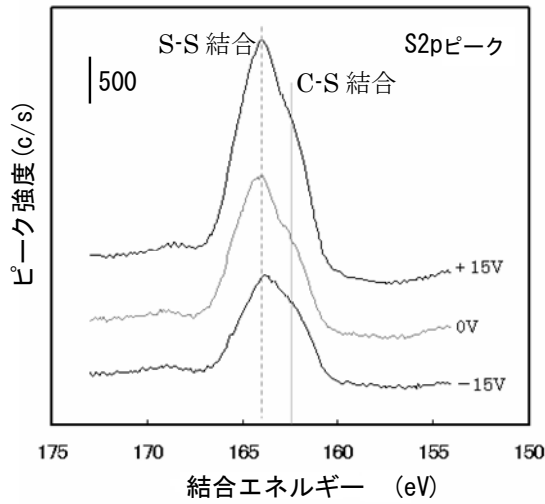


図3 電場方向によるDA膜のXPSスペクトル

このスペクトルの164.4eVはチオール基が重合したジスフィド結合(S-S結合)を示し、163.5eVはアリル基にチオール基が付加して生成するC-S結合を示す。どのスペクトルでも164.5eVにピークがあるとともにその低エネルギー側(163.5eV)にショルダーが見られた。従って、メタノール洗浄して残留した被膜は重合膜であって、その重合構造は、S-S結合およびC-S結合を有することがわかった。また、ピーク高さは、重合膜が多く存在することを示す。基板を陽極とした被膜では、陰極とした場合および無電場の場合に比べて、相対的にピークが高く、蒸着重合率が高かった。以上から、基板を陽極とする電場では蒸着重合が促進され、重合膜が生成しやすい環境であることを示唆し、S-S結合およびC-S結合による、架橋重合被膜が得られやすいことがわかった。

ここまでの結果から、陽極基板表面での蒸着重合メカニズムは以下のとおりと考察した。すなわち、基板にトリアジンチオール分子が衝突した際、酸化クロム基板の酸素にトリアジン環由来のN-H基の水素が付加し、次いで基板表面からC=S基のS原子に電子が移動し、チオラートアニオン中間体を生成する。その後すぐに、チイラジカルを生成しこのチイラジカルがカップリングしダイマー形成する。ここまでは、これまで提唱する蒸着重合のメカニズムである¹⁶⁾。電場環境下では、基板表面に生成したチオラートアニオンは、陽極基板表面に引き寄せられ、あるいは基板からの脱離が抑制され、表面での分子濃度が高くなる。チオラートアニオンの分子濃度が高くなることに起因し、引き続き反応するラジカル生成とその分子間の衝突確率が高くなって、蒸着重合が起り易くなったと考えられる。従って、陽極表面に生成したチオラートアニオンが外部電場に影響され、蒸着重合が促進されたと推測される。

3-2 基板材質の影響

図4には、基板を陽極とし、電位を15Vの条件で、基板の種類による蒸着重合率の変化について調べた結果を

示す。

基板ホルダーを陽極として15V印加した電場環境と、ホルダーに絶縁材を置いてその上の基板に蒸着した電場なしの環境下で、2つのサンプルを同時に、モニター膜厚を30nmとして蒸着した試料を準備し、メタノール洗浄前後の膜厚変化から算出した結果である。

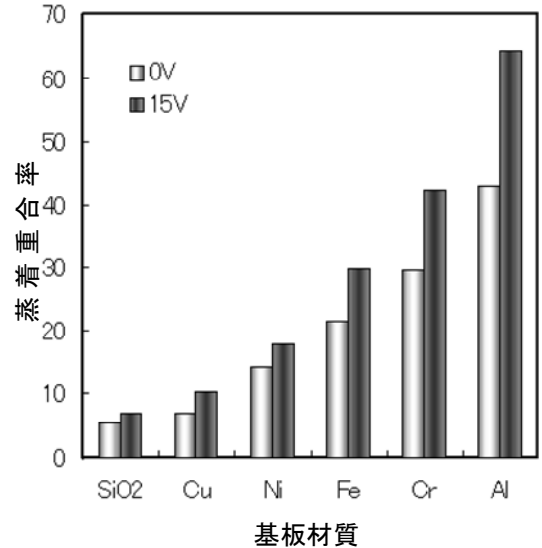


図4 基板材質による電場有無での蒸着重合率

その結果、基板によって蒸着重合に違いが見られ、無電場環境では、蒸着重合率はAlが42.9、Crが29.6、Feが21.4、Niが14.3、Cuが6.9、およびSiO₂が5.6%であった。従って、Al>Cr>Fe>Ni>Cu>SiO₂の順で蒸着重合しやすいことがわかった。また、電場環境では、Alが64.3、Crが42.4、Feが29.9、Niが17.9、Cuが10.3、およびSiO₂が6.9%であった。電場の有無によっても差異が見られ、どの基板でも電場では蒸着重合率が高いことから、電場効果があることがわかった。それぞれの基板での蒸着重合率の差は、Al、Cr、Fe、Ni、CuおよびSiO₂でそれぞれ21.4、12.8、4.7、3.6、3.4、および1.3%であった。この結果は、蒸着重合に関与しやすい基板ほど、電場で重合率が高くなっていることを示し、電場によって重合促進の効果が得られ易いと言える。

図5には、上記基板の中で代表的なAl、CrおよびCu基板表面におけるメタノール洗浄後の蒸着膜のAFM像を示す。観察範囲は3μmで、蒸着前の基板と無電場、有電場で得られた蒸着重合膜の表面形態を並べて示す。黒色から白色に変化するほど凸部であることを示し重合膜の生成を示唆する。この白色の粒子状生成物が多いほど重合膜が多く生成し、粒状生成物が大きいほど重合度の高い被膜であることを示す。Cu基板では他の基板に比べて、粒子状生成物が少なく、重合膜が成長し難かった。この基板では、電場の方が比較的その量が多く、また粒子が大きいことから、重合膜が成長しやすいことがわかった。Cr基板では、Cu基板より粒

子状生成物が多く、特に電場では基板全面に生成していることから、重合膜の膜付着あるいは膜成長しやすかった。Al 基板ではさらに粒子状生成物が、他の基板に比べて多く、さらに、電場ではその形状が大きかった。Al 基板の表面では、重合膜が他の基板に比べ付着・成長し易く、電場では重合度が高い被膜が生成しやすかったことが、AFM からも観察することができた。

以上から蒸着重合しやすい基板では、被膜の付着が多く、基板への被膜成長促進に電場が影響することが AFM でも観察できた。

これらの結果は、前項で提案した電場効果のメカニズムを支持し、生成したチオラートアニオンが電場に引き寄せられ、蒸着重合を促進したと考えられる。

3-3 原料の分子構造の影響

基板材質の影響と同様に、生成したチオラートアニオンが電場によって、基板表面に濃縮し、ラジカル重合するのであれば、分子構造を変えてもその効果は見られると考えられる。

そこで、トリアジンジチール誘導体の官能基であるアルキルアミノ基の分子鎖長による電場効果の影響を調べた結果を図 6 に示す。Cr 基板に、炭素鎖数が 3 個のジアリルアミノ基 (DA)、4 個のジブチルアミノ基 (DB)、6 個のジヘキシルアミノ基 (DH)、および 8 個

のジオクチルアミノ基 (D0) を原料とするトリアジンジチオール誘導体を 10nm 蒸着した被膜の蒸着重合率である。

無電場では、DA、DB、DH および D0 の蒸着重合率は、それぞれ約 30、27、32、および 39%と DA を除けば官能基の分子鎖長に比例して蒸着重合率が高くなっていった。DA については他の分子に比べて不飽和基を有するために、化学反応し易く、従って分子鎖は短いにも関わらず、重合率が高かったと説明できる。

また、無電場環境で得られた被膜において、分子鎖長と蒸着重合率の相関については、長鎖のアルキル基ほど、分子間相互作用によって自発的秩序性が発揮できることから、蒸着で生成したチオラートアニオンから生成したチルラジカルは、その分子間で容易にジスフィド結合も生成しやすくと説明できる。一方、電場環境で蒸着すると、DA、DB、DH および D0 の蒸着重合率は、それぞれ約 42、37、35 および 39%であった。無電場に比べて電場での蒸着重合率は大きく、その差は約 12、10、3 および 0%であった。それぞれの化合物での蒸着重合率は、同等以上であり、電場による重合促進効果はあると考えられる。しかしながら、分子鎖長に伴い重合率の差は小さくなり、その効果は徐々に小さくなっていった。

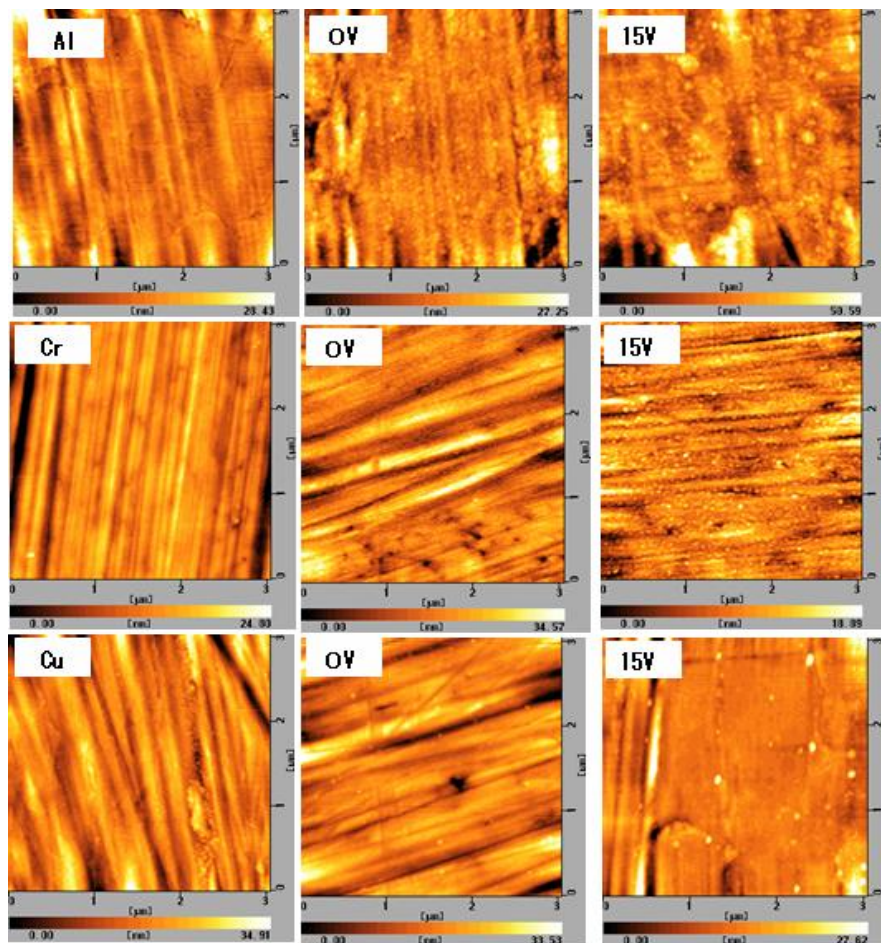


図 5 基板材質による蒸着重合膜を示す AFM 像

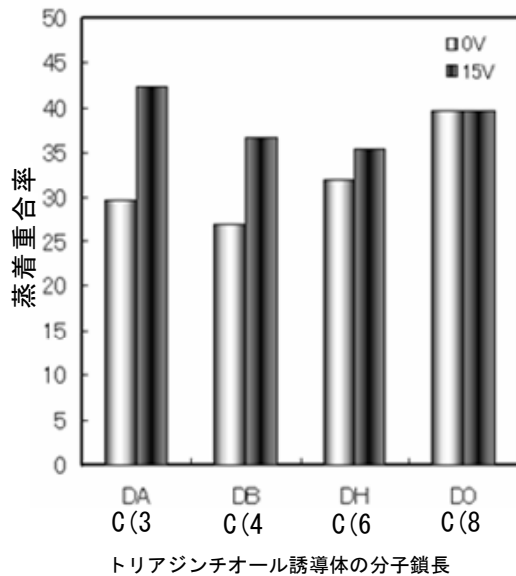


図6 トリアジンチオール誘導体の分子鎖長による電場効果

基板に影響されて生成したチオラートアニオンは電場によって基板表面に引き寄せられ、分子密度の増大にともなって、衝突、再結合する。電場によって引き寄せられた分子の中で、分子の向きが異なる場合、長鎖の分子ほど、立体障害等で再結合し難いと考えれば、これまで提案する電場による重合促進効果を矛盾無く説明できる。

すなわち、長鎖の官能基によって秩序配列する DO 膜は、基板の酸素の影響により生成したチオラートと引き続き生成するチイルラジカルによって、分子間で近接していることからジスルフィド結合を形成し、容易に重合し易い。しかしながら電場環境下では、チオラート構造は基板の方向に向きを変えようとするが、分子鎖が長く、分子間の立体障害により分子反転は困難であり、電場効果が得られない。しかしながら、分子鎖が短いと電場により分子反転しやすく、チオラートに引き続き生成するチイルラジカル間の衝突によって、ジスルフィド結合形成が容易であったと考えられる。DA の場合はアリル基への付加反応も起ることから、電場によって重合がより促進され易かったと考えられる。

4 結 言

真空蒸着法でトリアジンチオール誘導体の薄膜を作製し、蒸着重合に及ぼす電場効果について調査した。その結果、電場方向、電場の強度、基板材質、および官能基の種類、分子鎖長に影響され、蒸着重合は、促進されることを明らかとした。

また、電場によって蒸着重合が促進されるメカニズムも提案することが出来た。

文 献

- 1) K.L.Moloznik, G.L.Briant, *J. Corros. Sci.* **35**, 331(1979)
- 2) J.Kupper, H.Erhaut, and H.Grabke *J. Corros. Sci.* **21**, 227 (1981)
- 3) W.Hartweck, H. Grabke, *J. Surf. Sci.* **89**, 174(1979)
- 4) C.Reinartz, W.Furteth, and W.Stramann, *J. Anal. Chem.* **353**, 657 (1995)
- 5) 森 邦夫, 平原英俊, 大石好行, *日本化学会誌*, **4**, 281 (2000)
- 6) M.A.Reed, C.Zhou, C.J.Muller, and T.P.Burgin, *J.M. Tour, Science*, **278**, 252 (1997)
- 7) A.Yamada, *Synth. Mat.*, **18**, 821 (1987)
- 8) M.Sato, M.Iijima, and Y.Takahasi, *J. Appl. Phys.* **33**, 1721 (1994)
- 9) G.Horowitz, *Solid State Commun.*, **72**, 381 (1988)
- 10) M.Watanabe, R.Ikezawa, K.Sanui, and N.Ogata, *Macromolecules*, **20**, 968 (1987)
- 11) 上田裕清, 芦田道夫, *日本接着学会誌*, **28**, 2, 78 (1992)
- 12) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫, *真空*, **28**, 5, 200 (1985)
- 13) M.Sato, M.Iijima and Y.Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 1721 (1994)
- 14) 鈴木一孝, 森邦夫, 吉本則之, 清水健司, *高分子論文集*, **57**, 5, 282 (2000)
- 15) 鈴木一孝, 森邦夫, 清水健司, 吉本則之, *高分子論文集*, **58**, 1, 22 (2001)
- 16) K. Mori, K.Suzuki, K.Shimizu, and Y.Oishi, *Langmuir*, **18**, 24, 9527 (2002)

木質ペレットボイラーの開発*

堀田 昌宏**、米倉 勇雄**、生駒 哲勝****、北田 佳晴***、仁木 備介***

近年、全国各地で木質バイオマスに関する取り組みが盛んに行われている。岩手県でも「環境首都いわて」の実現を目標に、関連部署が木質バイオマスエネルギー利用に関する様々な取り組みを行っている。今回、その更なる利用拡大策として、小型木質ペレットボイラーを試作開発し、そのボイラーを組み込んだシステムを用いて、融雪の実証試験を行った。

キーワード：木質バイオマスエネルギー、ペレットボイラー

Development of the Wood Pellet Boiler

HOTTA Masahiro, YONEKURA Isao, IKOMA Hirokatsu,
KITADA Yoshiharu and NIKI Yousuke

Recently, the approach concerning the wood biomass is actively done in nationwide various places. A related post is doing various approaches concerning the wood biomass energy use also in Iwate Prefecture aiming at the achievement of "Environmental capital". This time, the examination of the melting of snow was done by making for trial purposes developing the small wood pellet boiler as the further use expansion plan, and using the system incorporating the boiler.

key words : wood biomass energy, pellet boiler

1 緒言

近年、全国各地で木質バイオマスに関する取り組みが盛んに行われ、その内容も学習や普及、啓発の段階からペレットストーブ製造やボイラー開発、導入、さらには発電利用等具体的応用段階に入っている¹⁾。岩手県でも「環境首都いわて」の実現を目標に、関連部署が木質バイオマスエネルギー利用に関する様々な取り組みを行っており、当センターでもその一環としてサンポット(株)との共同研究により樹皮ペレットを燃料とした「いわて型ペレットストーブ」の開発を行った²⁾。更なる利用拡大策として、平成15年～平成16年の2カ年間に木質ペレットボイラー(以下、ペレットボイラー)を開発し、平成17年度にこれを利用して道路の消融雪システムを構築し、道の駅「種山ヶ原」(岩手県気仙郡住田町世田米字子飼沢30-39)にて実証試験を行うことを目的に、サンポット(株)と共同研究を進めてきた。

本報では、開発期間平成15年～平成17年の3カ年で実施したペレットボイラーの開発経過と性能及び実証試験結果について報告する。

2 開発ボイラー仕様

開発するペレットボイラーの仕様を表1に示す。従来、市販ペレットボイラーは出力が大きいこともあって学校や保育園、温水プール等比較的多くの熱需要が見込まれる施設に設置されている。更なる利用拡大には、家庭への普及が不可欠と考え、設置床面積を可能な限り小さく

することを目標とした。また、監督官庁などによる検査が義務付けられていない簡易型ボイラーに分類される仕様に設定した³⁾。着火方式はペレットストーブと同様にセラミックヒータを熱源とした熱風による自動着火方式である。この方式の場合、ヒータが直接ペレットに触れないため、安定かつ高寿命な着火機構が実現できる。

表1 開発ペレットボイラーの仕様

| | |
|-------|--------------------------|
| 燃料 | 木質ペレット |
| 出力 | 50kW |
| 出力範囲 | 30%～100% |
| 暖房効率 | 61%以上 |
| 外形サイズ | W700mm×D1000mm×H1500mm程度 |
| 排気温度 | 260℃以下 |
| 伝熱面積 | 10m ² 以下 |
| 電源 | AC100V 50/60Hz |
| その他 | 耐震自動消火装置、空だき防止装置 |

3 結果及び考察

3-1 装置構成

開発したペレットボイラーの構造図を図1に示す。本装置はペレットタンク、搬送用モータ、スクリュウフィーダー、点火ヒータ、燃焼筒、燃焼筒回転用モータ、熱交換器、灰受けBOX、給排気ファン、制御装置から構成される。外観はガンタイプバーナー形状をなしており、この形状は熱交換器が収納される既存缶体に装脱着が容易であり、メンテナンス性に配慮している。

3-2 燃料供給部

図1において、上部に設置されている燃料タンクから

* 木質バイオマス消融雪システム実用化研究

** 電子機械技術部

*** サンポット株式会社

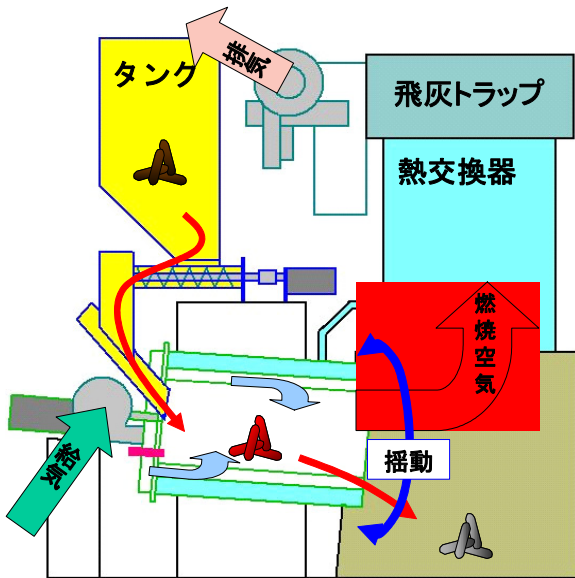


図1 ペレットボイラー構造図

ペレットがスクリーフィーダーにより水平搬送され、その後スクリーフィーダー出口から斜路を通り燃焼筒内筒に供給される。ペレットの供給量は搬送用モータ(連続稼動)のOn-Off動作時間設定により決定されており、その供給量とモータ動作時間の関係を表2に示す。

表2 モータ動作時間によるペレット供給量

| 供給モータ動作時間 | | 供給量 [kg/h] | 供給熱量 | |
|-----------|----------|---------------|-------|------|
| On時間[s] | Off時間[s] | | MJ/h | (kw) |
| 0.1 | 2.9 | 1.78 | 33.3 | 9 |
| 0.3 | 2.7 | 4.10 | 76.7 | 21 |
| 0.5 | 2.5 | 5.86 | 109.6 | 30 |
| 0.7 | 2.3 | 7.50 | 140.5 | 39 |
| 0.9 | 2.1 | 9.21 | 172.4 | 48 |
| 1.1 | 1.9 | 10.57 | 197.9 | 55 |
| 1.3 | 1.7 | 12.34 | 231.0 | 64 |
| 1.5 | 1.5 | 13.40 | 250.8 | 70 |

ペレット発熱量を 18720kJ/kg として計算

3-3 燃料供給部

燃焼部は、熱変形に強い円筒形状をしており、ペレットが燃焼する内筒と、燃焼空気を利用した空気断熱で内筒を保護する外筒の二重構造で構成される。

一般に、固体燃料用燃焼機の火格子燃焼率は自然通風の場合、120~200 kg/m²hであるが、給排気ファンによる燃焼方式ではその1.2~1.5倍となる⁴⁾。よって、ペレット発熱量を 18.4MJ/kg (4400kcal/kg) とすると、必要発熱量は 180.0MJ/kg (50kW) であるので、火格子面積は約 0.12m²が必要と算出される。今回の設計において、内筒面積は 0.52 m² (直径 276mm、長さ 600mm) とし、有効面積率 1/3 (円周 360°、揺動角度 120° より) より、実際の火格子面積は 0.17m²となり、必要以上であることを確認した。また、予備試験において出力をあげるため燃料投入量を多くすると、未燃焼ペレットも多くなり、失火する問題が発生した。そこで、検討した結果、内部に蓄

熱体を設置した場合、燃焼温度も上昇し、未燃焼ペレットも低下することがわかったので、内筒内部に蓄熱体を設置することとした。

燃焼部外筒は、燃焼筒内に供給される燃焼空気によって冷却される空冷方式を採用することより、特に熱対策を施さなくても十分であると考えていたが、予備試験を行った際に表面温度が最大 320℃近くとなった。JIS「S3021」では手が触れる恐れがある部分の表面温度は 150℃以下⁵⁾と規定されており、この段階では基準をクリアしていないため、外筒壁面を二重構造に変更し、その隙間に熱交換用の水を満たす水冷方式を採用した。その結果、表面温度は最大 40℃以下と対策前より大きく低下し、基準を十分クリアすることができた。この外筒と熱交換器は配管接続されているため、外筒は燃焼筒の冷却機構と1次熱交換器の役目を兼用するものである。

内筒でペレットを燃焼させた場合、燃料灰(以下、灰という)をそのままの状態にしておくと、灰に含まれるケイ酸(SiO₂)等が熱せられることによりガラス化し、その際生じる燃焼生成物や灰が炎孔(燃焼空気孔)を塞ぐことによって燃焼空気が供給されず、最後に失火する現象が発生する。そのため、燃焼部内筒に灰が停留することを避け、燃焼部内筒自体が回転して灰を外部に排出する構造とした。

また、燃焼筒の動作についても検討を行った結果、燃焼部内筒の回転を一定方向ではなく振って戻す動き(以下、揺動という)に変更した方が火床の上にペレットが落下して燃焼すること、内筒の揺動と側面からの送風により出口へ灰が排出されることが確認できた。そのため、燃焼部内筒を燃焼筒回転用モータで揺動させることとした。

なお、この構造について、共同研究企業であるサンボット(株)と平成17年11月24日に共同で特許出願を行った(特願2005-338698号)。

3-4 性能試験

開発したペレットボイラーについて各種性能試験を実施した。燃焼排ガス分析は、ポータブルガス分析計(堀場製作所製PG-250)を用いて測定した。

排気温度、熱出力、出湯効率の時間変化を図2に示す。最高熱出力及び出湯効率は 51.2kW (184.5MJ/h)、82.6%となり、排気温度も最高 227.9℃となった。このことから表1に示す仕様を満足することがわかった。スモークスケールも試験開始当初は高かったが、排気温度が高くなるにつれて低下し、安定燃焼時には1となった。

酸素(O₂)、一酸化炭素(CO)、窒素化合物(NO_x)の排ガス中濃度の時間変化を図3に示す。試験開始から200分経過後、燃料投入量を一定にしても排気温度が上昇するに従いO₂濃度及びCO濃度は減少していくのがわかる。

これは燃焼部に蓄熱体を設置しており、その蓄熱体温度の上昇により、燃焼反応が促進され燃焼速度が上昇したためと考えられ、このことによりCO/CO₂比が改善さ

れていくと思われる。ところで、NO_x濃度は差がほとんど見られない。一般にNO_xは燃焼温度が高いほど多く発生するが、今回は木質燃料であるペレットを用いているため、燃料由来のNO_xは生成しないことから低い値を示したと考えられる。

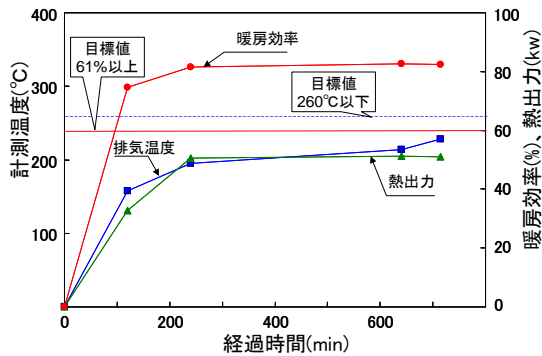


図2 熱出力，暖房効率及び排気温度の時間変化

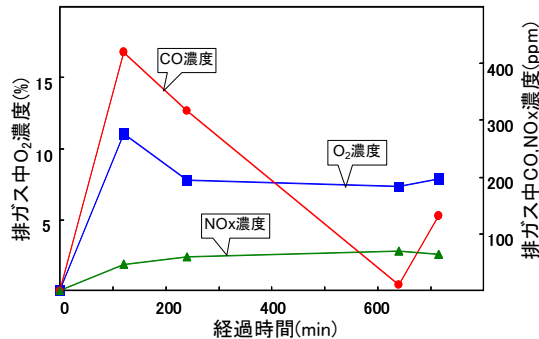


図3 各種気体における排ガス中濃度の時間変化

3-5 実証試験

平成17年12月上旬にペレットボイラーを組み込んだシステムを道の駅「種山ヶ原」に設置し、自動運転モードに移行するための調整作業を行ってきた。しかし、ボイラー本体等の不具合及び調整修理作業が発生したため、実質的に夜間運転も可能な状態となったのは平成18年2月15日からである。なお、試験時の前提条件として、降雪が期待できる前日夜間からボイラーが稼動しないように停止し、試験開始と同時にボイラー稼動（地温はほぼ0°Cの状態から熱供給開始）することとした。

融雪面の表面温度変化を把握するため、赤外線放射温度計（NEC三栄製TH3104MR）を用い、放射率（ε）を0.87に設定して測定した。また、システム各箇所の温度データ収集には、熱電対（Tタイプ、Kタイプ）とデータロガー（グラフテック製GL450）を用いた。

3-5-1 人工融雪試験

最初に、融雪面の一部を用いた人工融雪試験を実施したところ、以下のことが判明した（平成18年3月2日）。なお、融雪状態と路面の温度変化を図4に示す。

- ①試験開始時、融雪面の表面温度は8°C近辺であり、路面はかなり温まった状態である。地温は測定時10~12°C程度であった。
- ②融雪開始後、約65分後に人工雪塊は消滅した。

以上のことから、路面がかなり温まった状態ではある程度の雪塊に対する融雪能力は十分あると考える。

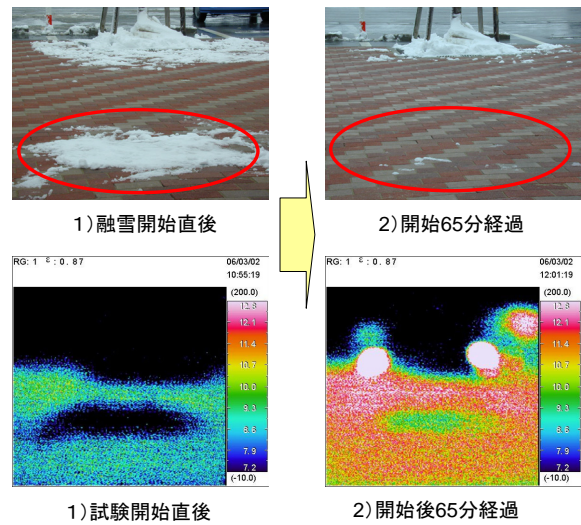


図4 融雪状態と路面の温度変化

3-5-2 自然融雪試験

次に積雪5cm状態で実験したところ、以下のことがわかった（平成18年3月13日、場所：休憩所トイレ前）。この時の路面の温度変化、および温度測定結果を図5、図6に示す。

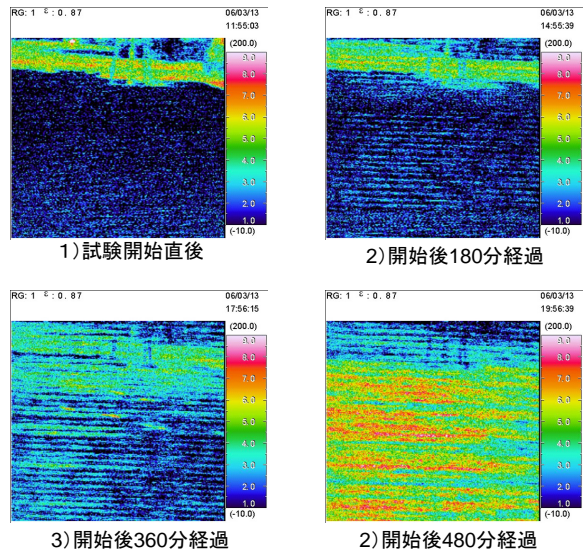


図5 融雪路面の温度変化

- ①積雪状態からの融雪開始では、本燃焼6時間内では完全融雪に至らない。地温は、開始時0°Cに対し終了時12°Cに到達した（ボイラー全稼働時間8時間）。
 - ②路面の所々には筋上に融雪されている部分が見えるが、融雪面全体はまだ溶けていない。
 - ③融雪路面の表面温度変化を見ると、全体的に開始時ほぼ0°C近辺に対し終了時最低3°C以上となっている。融雪パイプが敷設されている路面は、他の路面の周囲温度より2°C以上高いことがわかる。
- 今回、事前調査により融雪面に使用されているインタ

一ロックンブロック (以下、ILB という) の熱伝導率を熱伝導率計 (昭和電工製 QTM-D1) で測定すると 1.365W/mk であった。この値はコンクリートとほぼ同等の値であるが、道の駅に敷設されている ILB は歩道用 (厚さ 60mm) ではなく車道用 (厚さ 80mm) であることが判明した。そのため、ILB の熱伝導があまり良くなく融雪パイプが通っている上に設置されている ILB の部分とされていない部分との溶け具合に差が生じたと思われる。

このことから、路面がかなり冷えた状態 (地温が 0℃以下) から実施すると、ILB の熱伝導があまり良くないため溶けムラが生じることがわかった。

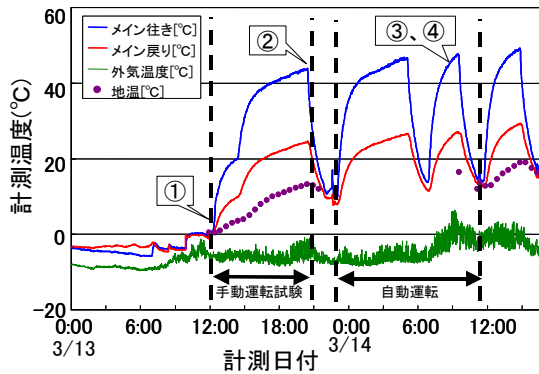


図6 実証試験計測データ

3-5-3 連続稼働試験

夜間でも降雪センサでシステムが稼働する状態にして実験したところ、以下のことがわかった。図7に試験直後から翌朝までの融雪状態を示す。



気象条件：3/13 昼間，最高気温-5℃風速 5m/s
3/14 朝，積雪 12cm 気温-5℃

図7 試験直後から翌朝までの融雪状態

- ① 融雪対象路面の雪はむらなく溶け、全面的に雪がない状態となった。
- ② 融雪面上に所々雪の塊が残っており、その部分の雪を取り除いてみると、汚水用蓋、道路区分杭が下にあることがわかった。その部分にはどうしても熱は伝わらないため、融雪されない部分が残ることは避けられないと考えられる。

このように、ILB が前日から熱を与えられた状態からシステムが稼働したため、全面的に融雪が進行し、前日見られた様な溶けムラが生じなかったと考えられる。

3-5-4 試験結果

これらの実証試験結果から、以下のことがわかった。

- ① 路面がかなり冷えた状態 (地温が 0℃以下) から実施すると、ILB の熱伝導があまり良くないため、溶けムラが生じる。
- ② 本システムが連続稼働した場合、熱伝導率が悪い ILB が敷設されている路面でも十分溶かす能力がある。

また、使用するペレットを完全燃焼させるために、燃焼部内に長時間滞留させると、燃焼灰が長時間高温状態にさらされることにより、クリンカーが生成する問題が発生した。このクリンカーが原因で燃焼部内筒が熱変形を起こした。

そこで、クリンカー発生を抑制するためには、灰を燃焼部内から短時間に排出させることが条件となるが、未燃分 (炭) がまだ含まれている状態なので、結果的に灰と炭化物が多くなる。そのため、燃焼部内に長時間滞留させてできるだけ灰中の未燃分を少なくするように、かつできるだけクリンカーを生成しないような燃焼条件を実証試験中に検討し対策を施した。これにより、灰の量は半分以下となり問題は解決した。

4 結 言

木質ペレットボイラーを試作開発し、そのボイラーを組み込んだシステムを用いて融雪の実証試験を行った結果、以下のことがわかった。

- 1) 開発したペレットボイラーについて各種性能試験を実施したところ、最高熱出力及び出湯効率は 51.2kW (184.5MJ/h)、82.6%となり、開発仕様を満足するものとなった。
- 2) 本システムが連続稼働した場合、熱伝導率が悪い ILB が敷設されている路面でも融雪能力が十分である。

今回、道の駅の実証試験において、新規開発ペレットボイラーを用いた消融雪システムの有効性が立証できた。

しかし、ペレット性状変更に起因する不具合も発生したことから、来シーズンの本格稼働に向けては更なるシステムの成熟が必要である。

文 献

- 1) 原後雄太他：バイオマス産業社会，築地書館，40 (2002)
- 2) 園田哲也：岩手工技セ研究報告，10，9 (2002)
- 3) 日本ボイラ協会：ボイラー及び圧力容器安全規則，日本ボイラ協会，3 (1980)
- 4) JIS S3021：油だき温水ボイラ，日本規格協会，3 (2002)
- 5) 日本機械学会編：燃焼工学ハンドブック，日本機械学会，177 (1995)

ZnO 単結晶基板の応用に関する研究*

遠藤 治之^A、泉田 福典^{A,B}、長谷川 辰雄^A、大嶋 江利子^A、目黒 和幸^A
米倉 勇雄^A、杉村 茂昭^C、原田 善之^{D,E}、杉渕 真世^F、高橋 広祐^F、後藤 俊介^G、
大坊 真洋^H、柏葉 安兵衛^H

酸化亜鉛 (ZnO) は近年白色発光ダイオード等の材料として注目を集め、国内外で研究開発が活発化している物質のひとつである。当センターでは、岩手県内に立地する東京電波(株)が開発した高純度 ZnO 単結晶基板の商品化支援を行なうとともに、県内企業と共同で新たな応用製品の研究開発を進めている。本報告では、ZnO 薄膜の成膜、ZnO 単結晶基板を用いた硼化物超伝導薄膜の成膜、そして応用製品開発の例として紫外線センサについて報告する。

キーワード：酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶、酸化亜鉛薄膜、白色 LED、MOCVD、MBE、硼化物超伝導体、紫外線センサ

Development of New Applications Using ZnO Single Crystal

ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo, OHSHIMA Eriko, MEGURO Kazuyuki, YONEKURA Isao, SUGIMURA Shigeaki, HARADA Yoshitomo, SUGIBUCHI Mayo, TAKAHASHI Kohsuke, GOTO Shunsuke, DAIBO Masahiro and KASHIWABA Yasube

In recent years, zinc oxide (ZnO) has been studied by many researchers for white Light Emitting Diode (LED). Iwate Industrial Research Institute have supported developments of ZnO single crystal in TOKYO DENPA CO. LTD. and developed new applications in cooperation with companies in Iwate. In this paper, ZnO thin film, MgB₂ thin film grown on ZnO and ultraviolet sensor by using ZnO substrates are described.

key words : zinc oxide, single crystal, zinc oxide thin film, white light emitting diode, MOCVD, MBE, MgB₂ superconductor, ultraviolet sensor

1 緒 言

ZnO はバンドギャップが 3.2 eV と大きい直接遷移型のワイドバンドギャップ半導体で、粉末の ZnO は、ゴムの加硫促進剤や化粧品原料、薄膜は表面弾性波フィルタ (SAW フィルタ) として従来から広く使用されている。また、単結晶の ZnO は、

- 1) GaN との格子定数のミスマッチが 2% と小さい
- 2) 束縛励起子の結合エネルギーが 60 meV と大きい
- 3) 埋蔵量が多く安価

等の特長があることから、現在主流となっている GaN 系発光ダイオードに代わる材料として期待され、研究開発が活発化している¹⁾。

当センターでは、県内に立地する東京電波(株)が、高純度大形 ZnO 単結晶基板の開発に成功した²⁾ことを受け、この ZnO 単結晶基板の商品化支援を行なうとともに、県内企業と共同で新たな応用製品研究開発を進めている。本報告では、デバイス開発のための要素技術として ZnO 薄膜作製、また応用製品開発の一例として、硼化物超伝導薄膜作製及び光起電力型紫外線センサについて報告する。

2 有機金属気相成長法による ZnO 薄膜の作製

ZnO を用いた発光デバイスや電子デバイス作製には、高品質の ZnO 薄膜作製技術が必要とされる。有機金属気相成長法 (MOCVD 法) は、化合物半導体材料のデバイス作製に広く用いられている方法で、結晶性が良く、欠陥の少ない高品質の薄膜を、広い面積に速い速度で作製することが可能である。しかしながら、有機金属材料と雰囲気ガスを基板上で化学反応させる方法であるため、高品質の薄膜を得るためには、多くの成膜条件を検討する必要がある。このため、MOCVD 法は、ZnO 薄膜作製においても非常に期待されているが、高品質の薄膜が得られる成膜条件はいまだ確立していない。

本研究では、平成 16 年度に導入した MOCVD 装置 (ユーテック社製) を用いて ZnO 薄膜の成膜を行ない、成膜速度や膜厚の分布を調べた。MOCVD 装置の装置外観を図 1 に示す。原料には、有機亜鉛化合物 Zn (DPM)₂ 錯体の 0.2 mol/L トルエン溶液を、キャリアガスには N₂ と O₂ を用いて、2 インチシリコン基板上に ZnO 薄膜を作製した。ヒーター温度 700°C、圧力 610 Pa、原料供給量 0.2 ml/min、キャリア

* 戦略的技術開発推進事業

A 電子機械技術部

B 現在 岩手県立産業技術短期大学校

C 東京電波 (株)

D (財) いわて産業振興センター

E 現在 科学技術振興機構

F (株) 岩手情報システム

G (有) ライトム

H 岩手大学

ガス流量 1,000 cc/min、成膜時間 20 分間とした。原料はキャリアガスとともに、基板に平行に供給した。はじめにキャリアガスに N_2 を用い、 O_2 は成膜チャンバに供給して成膜を行なった。これを試料 1 とする。図 2 に試料 1 の写真を示す。



図 1 MOCVD 装置 (ユーテック社製)

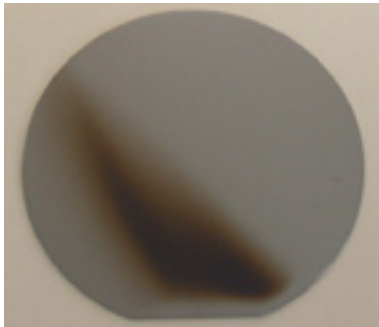


図 2 試料 1 の写真

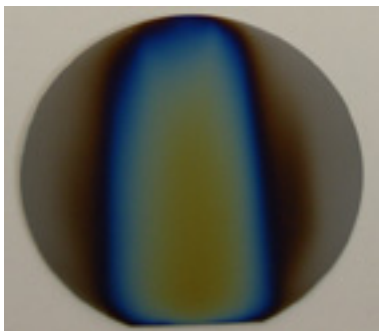


図 3 試料 2 の写真

原料は図の上方から、 O_2 は図の左斜め上方から供給された。着色して見える部分に、ZnO 薄膜が成長している。ZnO 薄膜の成長は、X 線回折で確認した。この色は光の干渉色であり、ZnO 薄膜は無色透明である。光の干渉色は ZnO 薄膜の膜厚に応じて変化するため、目視でおおまかな膜厚の分布を確認することができる。試料 1 は膜厚の分布が激しく、基板中央部には、ほとんど ZnO 薄膜が成長していないことがわかる。エリプソメータで測定した膜厚は、最大で 67 nm であった。成膜速度は約 200 nm/h と非常に遅い。

試料 1 における激しい膜厚分布と、遅い成膜速度は、原

料と O_2 がうまく混合せず、反応が不十分であったためと考えられる。そこで、キャリアガスに O_2 を用いて成膜を行なった。これを試料 2 とする。試料 2 の写真を図 3 に示す。原料と O_2 は混合した状態で、図の上方から供給された。ZnO 薄膜が、基板中央に帯状に成長していることがわかる。試料 1 に比べて、膜厚の均一な領域が広い。膜厚を接触段差計で測定したところ、最大で 168 nm であった。成膜速度は約 500 nm/h と大きく改善された。

以上の結果を踏まえ、膜厚の分布を均一にするために、原料を基板に垂直に供給できるように MOCVD 装置の改造を行なった。今後は改良した MOCVD 装置により、更なる成膜分布の改善や成膜速度の向上を図っていく予定である。

3 MBE 法による ZnO 薄膜の作製

ZnO 薄膜の作製では、これまではサファイヤ単結晶基板が使われてきたが、サファイヤと ZnO とでは 15% 程度の格子ミスマッチがあるため、薄膜中に格子欠陥が発生しやすい。そこで、高品質 ZnO 薄膜の作製を目的に、東京電波製 ZnO 単結晶基板 (10 mm×10 mm×0.5 mm) の +c 面上に、プラズマアシスト分子線エピタキシー (MBE) 装置で ZnO 薄膜の成膜を行なった。最初に、ZnO 単結晶基板をアセトン及びエタノール中で超音波洗浄した後、MBE の真空チャンバに入れた。 10^{-7} Pa 程度の超高真空中で、1,000℃ に加熱することで、基板のサーマルクリーニングを行なった。その後、基板ヒーター温度を所定の温度に設定し、酸素ラジカルガンから酸素を、クヌーセンサーから亜鉛を同時供給し、ZnO 基板の +c 面に成膜を行なった。

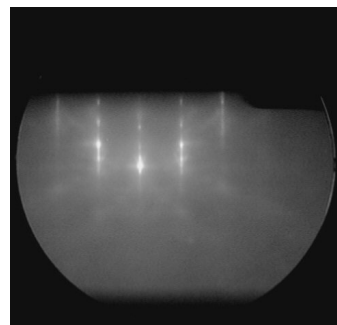


図 4 R-HEED 回折像 [11-20] ZnO

基板ヒーター温度 1,050℃ で 90 分成膜した時の、高速反射電子線回折 (R-HEED) 画像を図 4 に、X 線回折の逆格子マップを図 5 に示す。90 分の成膜で、約 500 nm の膜厚の膜が得られた。R-HEED 回折像では、わずかにスポッティであるが、ストリークに近い回折像が得られ、逆格子マップでも単結晶基板と薄膜との回折がほぼ一致した。X 線回折の半値幅は、 $2\theta/\omega$ スキャンで約 90 arcsec、 ω スキャンで約 70 arcsec と、基板とほぼ同等の結晶性で、高品質な ZnO 薄膜の成膜に成功した。

今後は、より平坦で結晶欠陥のない膜の作製を目指し、膜の成長過程の検討と、エピタキシャル成長する条件の検討を行なう予定である。

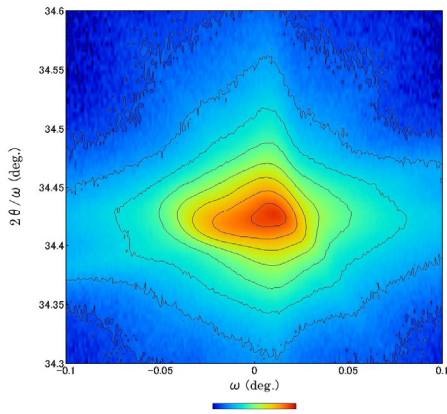


図 5 X線回折逆格子マップ ZnO (0002)

4 ZnO 単結晶の微細加工

ZnO 単結晶基板のデバイスへの応用を考えた場合、様々な形状実現のため微細加工が必要となる。本研究ではLEDや光スイッチ等への応用を目指して、現在基礎的な微細加工実験を行なっている。ここでは、ドライエッチングによるエッチング結果について報告する。

ZnO のドライエッチングは、アルカテル製誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング (ICP-RIE) 装置 (AMS100) により行なった。エッチングは、ICP 電力 2,500 W、基板バイアス電力 (LF) 200 W、 CH_4 : Ar 100 sccm : 100 sccm、圧力 1.3 Pa の条件で行なった。図 6 にエッチングレートの RF パワー依存性を示す。図 6 の結果より、ほぼリニアにエッチングレートが増加していることが分かるが、エッチングレートは最大でも 100 nm/min. 程度と遅い。現在各パラメータを変えて評価を続けているが、エッチングレートのハイレート化には至っていない。

図 7 には、ストライプ状にエッチングした場合の SEM 写真を示す。図 7(a) は、フォトレジストをラインアンドスペース (L/S) $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$ でパターンニング後、エッチングした場合の ZnO 単結晶基板表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。エッチング面には微小なエッチピットが観察され、ケミカルな反応により欠陥部のエッチングレートが早く、エッチピットが発生していると考えられる。

図 7(b) は、電子線描画装置でフォトレジストを L/S $0.3\ \mu\text{m}/0.3\ \mu\text{m}$ でパターンニング後、エッチングした場合の SEM 写真を示す。パターン形状が若干歪んだが、サブミクロンオーダーの ZnO エッチングが出来、今後のグレーティング構造作製のための基礎技術を確認することが出来た。

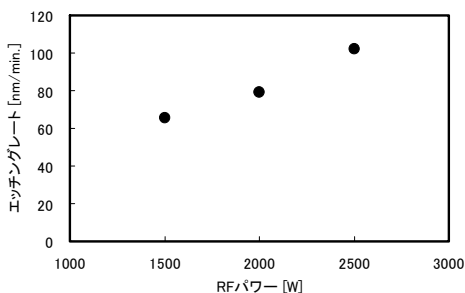
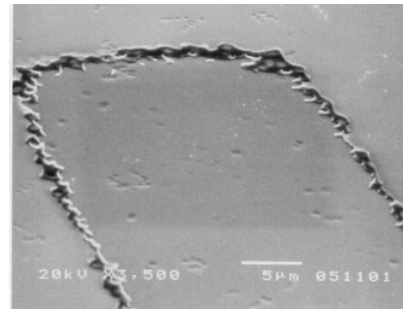
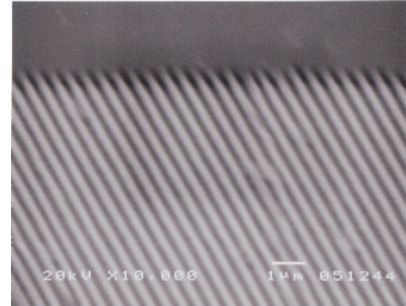


図 6 ZnO 単結晶のドライエッチングレート



(a) ドライエッチング後の ZnO 基板表面



(b) L/S $0.3\ \mu\text{m}/0.3\ \mu\text{m}$

図 7 ZnO ドライエッチングの SEM 写真

5 ZnO 単結晶基板を用いた MgB_2 薄膜の作製

二硼化マグネシウム (MgB_2) は、金属超伝導体としては比較的超伝導転移温度が高く、その薄膜形状によるデバイス化に大きな関心が寄せられている物質である。本研究では、平成 16 年度までに MgB_2 成膜用基板として酸化亜鉛 (ZnO) 基板を使用することにより、高品質 MgB_2 薄膜の形成が可能であることを報告した³⁾。この成膜方法の確立を受け、表面改質技術の利用による次世代型成膜方法の確立及びデバイス開発を主な目標として研究開発を行なってきたのでそれを報告する。特にデバイス開発としては MgB_2 の持つポテンシャルから次世代移動体通信向けの超伝導フィルタ、極微弱磁気検出可能な SQUID 磁気センサを主たる開発目標とした。

まず表面改質技術による次世代型成膜方法であるが、ZnO は MgB_2 との格子整合が高いものの、その表面が大変反応性が高く、室温においても相互拡散等の界面反応が進行することが顕著な物質である。これは MgB_2 においても同様で、特に MgB_2 の Mg (マグネシウム) と ZnO の O (酸素) 間での界面反応が顕著である。従って膜質の向上は、この抑制が大きな鍵となる。そこで我々は O との結合力の強い Ti (チタン) を薄く蒸着し、ZnO の格子定数をほぼ維持した状態で MgB_2 層の成膜を試みた。その結果、 MgB_2 層は面内 X 線回折像に 30° おきにピークが観測され、面内方向での配向性を有するなど結晶性の向上に成功した。図 8 にその MgB_2 層の面内 XRD 測定結果を示す。

以上の結果、良質な MgB_2 薄膜の成膜技術開発に成功し、 MgB_2 電子デバイスの実用化に大きな前進をみる事が出来た。

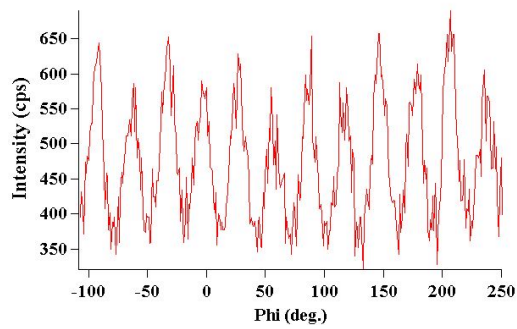


図8 Ti/ZnO(0001)上のMgB₂膜のMgB₂(101)面内 X線回折パターン

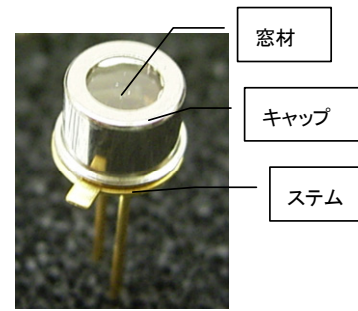


図9 素子の外観写真

6 光起電力型紫外線センサ

近年、日射紫外線の検知や、紫外線硬化装置及び半導体露光装置等の紫外線モニタの用途で、紫外線センサに対するニーズが増えている。本研究ではこれまでに、ZnO単結晶の高い紫外線吸収特性を応用し、光導電型の紫外線センサを開発してきた⁴⁾。本報告では光導電型と平行して開発を進めている光起電力型紫外線センサについて報告する。

光起電力型紫外線センサの素子構造として、本研究では構造が簡単で高感度なショットキーダイオード型を採用した。センサの作製には、n形ZnO単結晶基板(10mm×10mm×0.5mm)の+c面を用いた。受光部となるショットキー電極材料として、n形ZnO単結晶基板とショットキー接合を形成可能なPtを選択した。Ptの成膜は超高真空三元同時スパッタ装置(株)アルバックMPS-3000により、成膜用真空チャンバ内を残留ガス圧10⁻⁶Pa台まで真空に引いた後、Ar/O混合ガス圧0.1Pa中で、厚さ3nm成膜した。

さらにワイヤボンディング用電極としてPt薄膜を0.1μmリフトオフによりパターンニングした。基板裏面にはオーミック電極として、Alを2wt%ドープしたZnOターゲットを用いてAlドープZnO薄膜を0.15μm成膜後、Al薄膜を0.1μm連続成膜した。ダイシングソーにより3.4mm×3.4mmサイズにダイシング後、Agペーストを用いてステムへダイボンディングし、センサチップの固定兼裏面電極の接続を行なった。ショットキー電極とステム間の電極接続は、直径25μmのAuワイヤを用い、ワイヤボンディングにより行なった。

最後に窓材として、水晶板をエポキシ接着剤により固定したキャップをマウントし、紫外線センサが完成する。図9に試作した紫外線センサの外観写真を示す。

半導体パラメータアナライザによるI-V特性測定により、順方向立ち上がり電圧0.6V~0.7V、逆方向耐圧数十Vの良好なショットキーダイオード特性が得られた。

図10には電流感度の分光波長特性を示した。図から可視光に感度が無く、紫外域にのみ感度を有していることが分かる。波長350nmにおける電流感度は、0.12A/Wで、可視光に感度が無い高感度な紫外線特性を得ることが出来た⁵⁾。

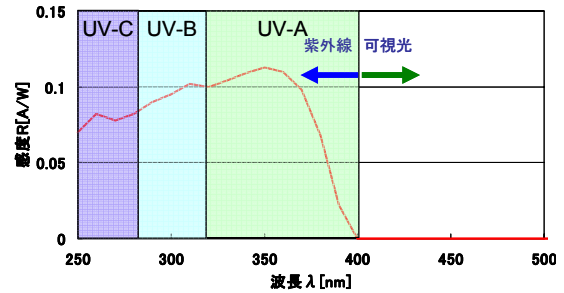


図10 電流感度の分光波長特性

7 結 言

ZnO薄膜の成長として、MOCVD法とMBE法の2種の方法による成膜実験を行なった。MOCVD法では、ZnO薄膜の成膜速度約500nm/hを達成することが出来た。MBE法では、ωスキャンで約70arcsec.と、基板とほぼ同等の結晶性で、高品質なZnO薄膜の成膜に成功した。また、応用製品開発の一例として、ZnO単結晶基板を用いたMgB₂超伝導薄膜の成膜を行ない、結晶性の良好なMgB₂薄膜の成膜に成功した。紫外線センサでは、紫外光にのみ感度を有する高感度紫外線センサの開発に成功した。今後は、実用化に向けた応用製品開発を行なう予定である。

謝 辞

実験に協力して頂いた、岩手大学 菅原 潤氏、吉田 和洋氏に感謝する。

本研究は、岩手県戦略的技術開発推進事業、岩手県高度技術者起業化支援事業および経済産業省地域新生コンソーシアム(中小企業枠)により実施したものである。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 鯉沼秀臣編著:酸化物エレクトロニクス、培風館(2001)
- 2) 前田 克己、佐藤 充、新倉 郁生:応用物理学会結晶工学分科会第120回研究会テキストp11(2004)
- 3) Y.Harada, M.Udsuka, Y.Nakanishi, N.Yoshimoto and M.Yoshizawa, Physica C 412-414(2004) 1383
- 4) F.Masuoka, et al. phys. stat. sol. (c) 3, No. 4, 1238-1241 (2006)
- 5) 遠藤 治之他、レーザー学会学術講演会第26回年次大会(招待講演), 10aVIII5 (2006)

HVOF溶射した鋳鉄溶射皮膜のレーザ処理*

桑嶋 孝幸**、齋藤 貴**、堀江 皓***

鋳鉄粉末をHVOF溶射して熱処理及びレーザ処理を行い、処理条件の皮膜組織への影響について検討を行った。鋳鉄粉末はガスアトマイズ法で作製したFe-C-Si粉末とFe-C-Si-Al粉末の2種類を、金属基材はAC-4Aを使用した。HVOF溶射した皮膜中には黒鉛相は認められなかった。電気炉での熱処理では、1073K以上の処理条件で黒鉛相が観察された。レーザ処理した皮膜では、Fe-C-Si-Al粉末を溶射した皮膜に黒鉛相が観察された。

キーワード：鋳鉄粉末、HVOF溶射、熱処理、YAGレーザ、黒鉛組織

Post Laser Treatment of Cast Iron Coatings Sprayed by HVOF spraying

KUWASHIMA Takayuki, SAITOH Takashi and HORIE Hiroshi

Effects of YAG laser post treatment conditions on cast iron coatings micro structure sprayed by HVOF spraying were studied and compared with heat treated ones that was carried out using electric furnace in the vacuum atmosphere of 1×10^{-3} Pa. Gas atomized Fe-C-Si powder and Fe-C-Si-Al powder were used as sprayed materials and Al-Mg-Si alloy (JIS AC-4A) was used as substrate. Graphite phase was not observed in sprayed coating. But it was observed at the processing temperature of 1073K or more. After YAG laser post treatment, graphite phase was observed in the coating micro structure using Fe-C-Si-Al powder but it was not observed using Fe-C-Si powder.

key words : cast iron powder, HVOF spraying, heat treatment, YAG laser, graphite phase

1 緒 言

今日、自動車産業をはじめとする産業界では、製品の重量低減による省エネルギーの推進や性能向上のために軽金属材料への材料代替が進んでいる。特にアルミニウム合金は低密度で高い熱伝導性を示すため自動車部品などの多くの工業的用途で使用されている。しかし、アルミニウム合金は軟らかく、耐摩耗性に乏しいという欠点がある。この欠点を補い摩擦摩耗特性に優れた軽金属材料の開発が求められている。

一方、鉄鋼材料のひとつである鋳鉄は、加工性、成形性に優れ、材料内に含まれる遊離黒鉛が優れた固体潤滑材料であるといわれている。そのため機械構造物の摺動面に使われることも多い。この優れた特性を軽金属材料に付与して複合化すれば摩擦摩耗特性に優れた軽金属複合材料が創製されることが考えられる。

軽金属材料と鋳鉄を複合化する方法として機械的接合や溶接などが上げられる。機械的接合の特徴としては各種材料の接合が可能であるが、ボルトやリベットを用いるため製品形状に限りがあり、溶接に比べて作業能率が悪い。溶接は自動化しやすく作業能率は上がるが、接合するもの同士を溶融させるため接合界面に脆弱な金属間化合物が形成されるなどの問題がある。表面改質技術の一つである溶射法は、成膜速度が速く複雑な曲面構造物

や、大型構造物の表面に皮膜を安価に形成できる。金属、プラスチック、セラミック、サーメットなどほとんどの材料をコーティングできるなどの優れた特徴を有している。溶射皮膜と基材は機械的なアンカー効果によって密着しているため、鉄鋼材料を軽金属材料へ溶射をしても界面に脆弱な金属間化合物が生成されず複合化が可能であると考えられる。

溶射加工プロセスにおいて溶射材料は急熱、急冷されるため、アトマイズ鋳鉄粉末を用いた溶射では、皮膜中に黒鉛相を形成することは非常に難しく¹⁾、皮膜組織の改善が必要となる。熱処理は皮膜組織の改質に有効な手段であり、皮膜中に黒鉛層の形成が期待できる。レーザによる後処理も有効な手段の一つである。レーザ処理の特徴としては、①局部処理性：必要な部分のみ選択的に処理できる。②処理領域の制御性：処理深さ、処理面積が精密に制御できる。③適応の容易性：複雑な形状の一部や、パイプの内面のみの処理ができる。などが上げられる。溶射皮膜のような表面組織のみの改質が必要な場合、これらの特徴をもつレーザ処理は非常に効率的である。

そこで本研究では鋳鉄溶射皮膜の組織改善を目的として熱処理とレーザによる後処理について検討を行い、それに伴う皮膜組織及び性状の変化について検討した。

* 夢県土いわて戦略的研究推進事業

** 材料技術部

*** 岩手大学工学部

2 実験方法

2-1 供試材

溶射材料は、ガスアトマイズ法で作製した鋳鉄粉末を使用した。鋳鉄粉末はFe-Si-C系の粉末と黒鉛化促進元素といわれているAlを約3.5%添加した粉末を使用した。(以下、ガスアトマイズ粉末でAlを添加した粉末をGA粉末、添加されていないものをGO粉末と記す。)基材には熱処理用として板状(幅50mm×長さ60mm×厚さ5mm)のSUS304を、レーザ処理用として板状(幅60mm×長さ70mm×厚さ5mm)のAC4A(Al-Si-Mg合金)を用いた。溶射に際しては、基材をアセトンで脱脂後、ブラスト処理を行い表面を粗面化、清浄化して溶射に供した。

2-2 溶射条件及び熱処理条件

溶射法は代表的な溶射法の一つである高速フレーム溶射法(以下HVOF溶射法と記す。)を採用した。HVOF溶射法は、半熔融状態にした溶射粒子を加速して基材に吹き付けて皮膜を形成する溶射方法である。使用した溶射装置はスルザーメテコ社製のDJ溶射装置である。溶射装置は6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式で、皮膜厚さは約250μmになるようにパス数を調整して行った。燃料ガスは酸素とプロピレンガスを使用した。

溶射した試験片の熱処理は、加圧雰囲気炉を使用して 1.33×10^{-3} Paの真空中で行った。処理条件は、昇温速度10K/minで最高温度673K、873K、1073K、1273Kまで加熱し、1時間保持10K/minで炉冷した。

2-3 レーザ処理条件

鋳鉄溶射皮膜の熱処理において基材が軽金属材料の場合、基材の融点が溶射皮膜より低いため熱処理温度が制限されてしまう。そこでエネルギーの集中度が高く、局部加熱が可能であるレーザにより鋳鉄溶射皮膜の後処理を行った。レーザ発信機は最大出力3kWのYAGレーザ装置(石川島播磨重工業(株)製iLS-YC25C)を使用した。レーザは光ファイバーで発信機からレーザヘッドへ伝送した。レーザ加工ヘッドは6軸多関節ロボットに取り付け、所定の移動速度で移動させながら、皮膜表面へレーザを照射した。また皮膜表面へ照射されるレーザのエネルギー密度を変えるためレーザの焦点位置を調整してデフォーカスする方法を採用した。レーザ出力を2.0kWと一定にして、デフォーカス距離を±0、30、60、90mmの4水準、移動速度を150、300、600、1200cm/minの4水準としてこれらを組み合わせた16条件について試料を作成した。

2-4 評価方法

溶射後熱処理を施した板状試験片を精密切断機で切断して樹脂に埋め込み自動研磨機で研磨した。組織観察に

際しては3%ナイトルでエッチングをし、光学顕微鏡、SEMによる組織観察を行った。溶射皮膜の構造解析はX線回折及びEPMAを使用して面分析を行った。熱処理皮膜のX線回折はX線回折装置((株)リガク製RINT2200)を使用した。分析条件はCu管球を使用し、管電圧40kV、管電流30mAで行った。レーザ処理皮膜は、処理部分の領域が小さいため微小部X線回折装置((株)リガク製RINT2550V/PC)を使用した。分析条件はCr管球を使用し、管電圧40kV、管電流250mAで測定した。X線は50μmにコリメートして測定を行った。

面分析はEPMA(日本電子(株)製JXA-8900M)を使用した。特性エックス線の検出は波長分散型の検出器を使用して測定を行った。

皮膜硬さはマイクロビッカース硬さ計((株)アカシ製MVK-H100A2)により評価した。試験条件は、荷重0.98N、保持時間15secで10点を測定し、その平均を求めた。

3 実験結果及び考察

3-1 熱処理の溶射皮膜組織への影響

図1に熱処理溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織を示す。熱処理をされていない溶射皮膜(以下As spray皮膜と記す)中に大きな未熔融粒子が確認できる。また、溶射皮膜特有のラメラ構造や気孔が観察される。熱処理温度873K以下の皮膜では組織変化はほとんどみられない。これに対して処理温度1073K以上で処理した皮膜組織ではラメラ組織はうすれ、マトリックス中に黒い粒状の組織が均一に分布している。

次に各熱処理溶射皮膜断面の反射電子線像とEPMAによる面分析結果を図2に示す。面分析はC-Kα, O-Kα, Fe-Kαの分析を行った。As spray皮膜の酸素分析結果に注目すると、層状に濃度の高い部分が認められる。こ

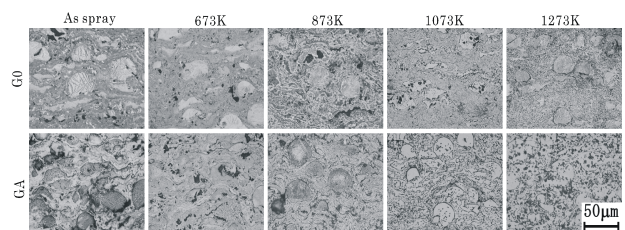


図1 溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織

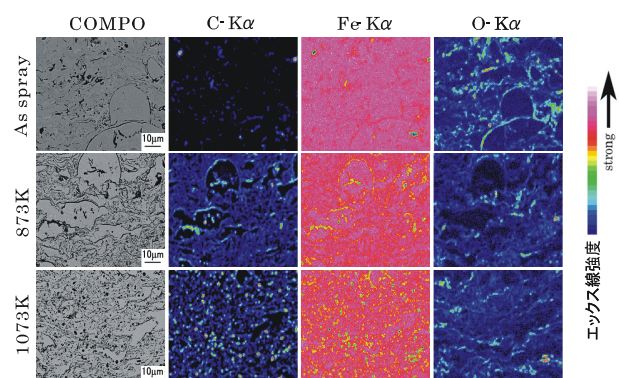


図2 溶射皮膜断面のEPMA分析結果

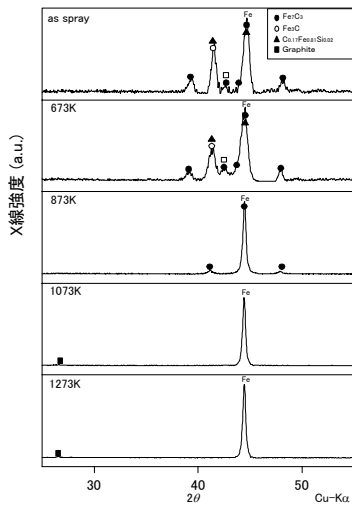


図3 溶射皮膜 X 線回折結果

これは溶射中に酸化した酸化物層であると考えられる。また、C 濃度の高い部分はほとんど認められず全体的に存在している。熱処理温度 673K 以下の皮膜では、As spray 皮膜とほぼ同様の分析結果となった。熱処理温度 1073K 以上の皮膜では C 濃度の高い部分が分布していることが確認できる。これにより図 1 で認められた黒い粒状の組織は C に富んだ組織であることがわかった。

図 3 に X 線回折結果を示す。As spray 皮膜では Fe のピークはブロードになり Fe₃C、Fe₃C₂ などの Fe の炭化物のピークが認められた。この原因は、溶射時に基材に衝突した溶射粒子は急冷されるため、Fe は種々の濃度の C を含んだ過飽和固溶体になっているためと考えられる。熱処理した皮膜の結果に注目すると 673K で処理した皮膜は、Fe のピークはシャープになり、Fe 炭化物のピークはほとんど認められない。また、処理温度 1073K 以上の皮膜では黒鉛のピークが認められる。これは C を含んだ過飽和固溶体から微細な黒鉛が析出したためと考えられる。なお、面分析の結果では 0 の濃度が高い部分が認められ、酸化物が皮膜に生成されたと考えられるが、X 線回折では同定できなかった。

3-2 皮膜組織に及ぼすレーザ処理条件の影響

はじめに処理条件の影響を調べるために G0 皮膜を用いてレーザ処理を行った。図 4 に G0 溶射皮膜表面のマクロ写真を、図 5 に G0 溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織を示す。デフォーカス距離が小さく、移動速度が遅い、すなわち単位時間あたりのエネルギー密度が高い条件で処理した皮膜は溶融部が認められ、エネルギー密度が小さくなるにつれて溶融部は認められなくなった。デフォーカス距離 +90mm で処理した皮膜では、組織変化はほぼ認められず、またデフォーカス距離 ±0mm、+30mm では皮膜の溶融部が認められた。これらの中間のデフォーカス距離 +60mm では、皮膜組織に大きな変化見られなかったが、大きな溶融部も認められなかった。そこでデフォーカス

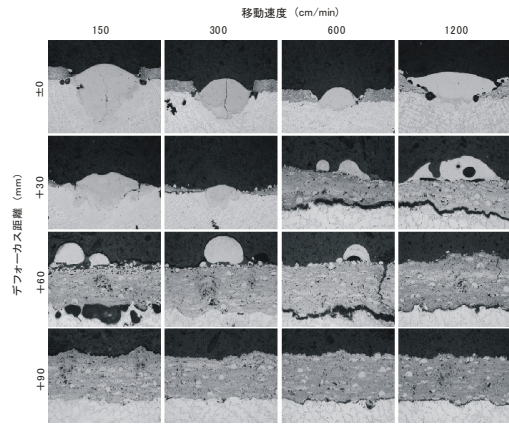


図4 レーザ処理した溶射皮膜表面のマクロ写真 (溶射皮膜 : G0)

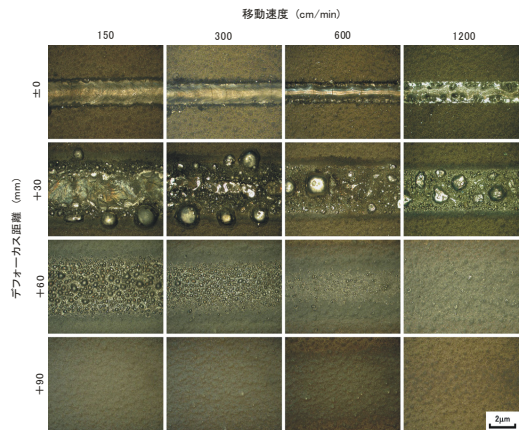


図5 レーザ処理した溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織 (溶射皮膜 : G0)

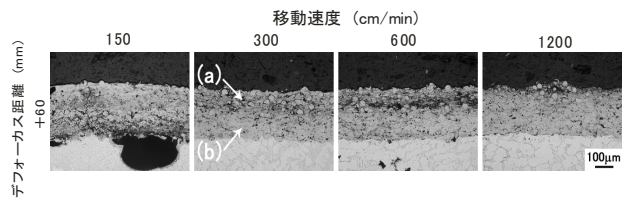


図6 溶射皮膜断面の光学顕微鏡組織 (溶射皮膜 : GA)

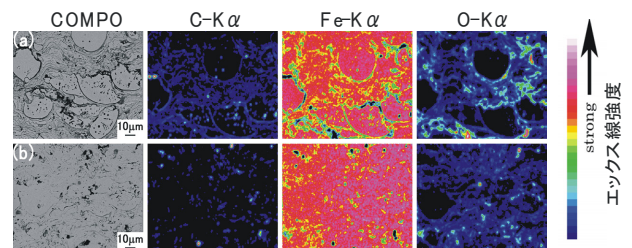


図7 溶射皮膜断面の EPMA 分析結果 (溶射皮膜 : GA)

距離 +60mm を最適な処理条件と考え、以下この条件で GA 試料についてレーザ処理を行い、その影響について検討した。

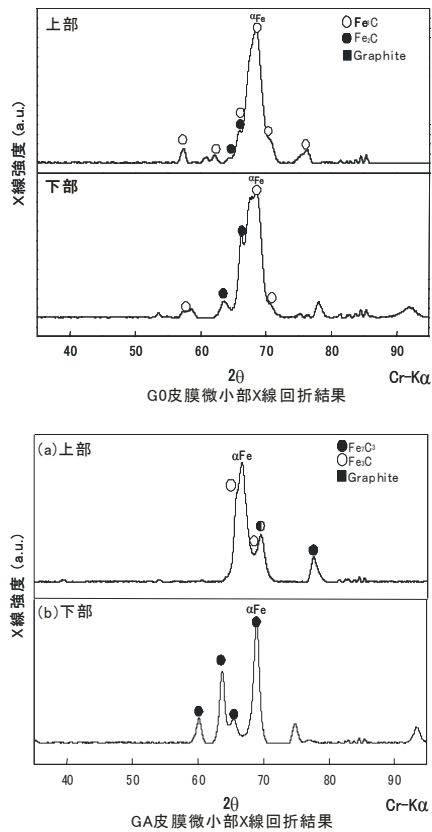


図8 溶射皮膜の微小部X線回折結果

図6にGA皮膜断面の光学顕微鏡組織を示す。G0、GA皮膜ともに移動速度150cm/minでは基材が熔融してしまい接合界面に大きな気孔が認められるが、移動速度300cm/min以上では基材は熔融していない。またGA皮膜では、G0皮膜で認められた皮膜表面の熔融部は認められず、(a)の皮膜上部に熔融はしていないが何らかの組織的变化が起こった部分(以下熱影響部と記す。)が認められた。また、移動速度が速くなるにつれて熱影響部は狭くなっている。このように溶射皮膜より融点が低い基材の場合でも、レーザ処理条件を適切に選択することによって皮膜のみの熱処理が可能であることが判明した。

図7にデフォーカス距離+60mm、移動速度300cm/minで処理したGA皮膜断面の反射電子線像とEPMAによる面分析の結果を示す。反射電子線像を見ると、図6に示したGA皮膜の熱影響部(a)では、ラメラ状の組織の濃淡がはっきりとし、黒い粒状の組織が認められた。一方、皮膜下部の(b)では組織変化はあまり認められずAs spray皮膜と同じ組織となっている。また、面分析結果に注目すると、(a)で認められた黒い粒状の組織はC濃度が高いことがわかった。(a)、(b)部分と、同条件で処理したG0皮膜の上部と下部の微小部X線回折結果を図8に示す。GA皮膜の下部(b)ではAs spray皮膜と同様の結果となり大きな変化は認められない。上部の(a)ではFeのα相のピークはブロードとなり低角度側にシフトしている。また、Fe₇C₃の様々なFe炭化物のピークと、黒鉛のピークが認められた。

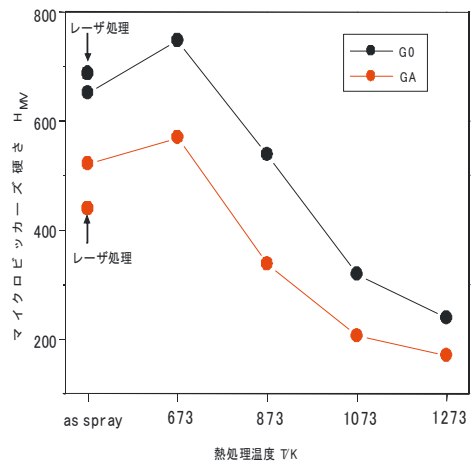


図9 熱処理温度の皮膜硬さへの影響

G0皮膜では黒鉛のピークが認められなかった。これはAlの添加により、レーザ処理のような急熱、急冷による処理でも黒鉛が析出しやすくなっているためであると考えられる。

3-3 熱処理条件のマイクロビッカース硬さへの影響

熱処理溶射皮膜および、レーザ処理皮膜の熱影響部のマイクロビッカース硬さ試験結果を図9に示す。熱処理皮膜では、硬さは全ての熱処理温度でG0皮膜がGA皮膜より高い値を示し、673Kで各試料とも一番高い値を示した。673Kからは熱処理温度の上昇と共に硬さは低下している。また、レーザ処理皮膜では、G0皮膜はAs spray皮膜に比べ約50程高い値を示したが、GA皮膜ではAs spray皮膜に比べ約100程低い値を示した。硬さの低下はAs spray皮膜のマトリックスの硬いFe炭化物のCが分解し、Feに固溶する炭素量が少なくなったためと考えられる。またG0のレーザ処理で硬さがAs spray皮膜より高い値を示したのはレーザ照射によりマトリックス組織がセメントタイトとなったためと考えられる。

4 結 言

鑄鉄粉末をアルミニウム合金表面に溶射して熱処理及びレーザ処理を行った。得られた結果は、以下のとおりである。

- (1) 鑄鉄溶射皮膜中には、黒鉛相は認められなかった。1073K以上で熱処理した皮膜中には黒鉛相が観察された。
- (2) 鑄鉄粉末へのAl添加の有無によりレーザ処理後の皮膜組織に差が認められ、Al添加皮膜のみに黒鉛相が観察された。これは、Alが黒鉛化を促進する働きがあるためであると考えられる。

文 献

- 1) 堀江ら：鑄造工学会誌, **73-10**, 662-667(2001)。

溶射粒子モニタリング装置によるセラミックス溶射粒子の測定*

桑嶋 孝幸**、齋藤 貴**、千葉 晶彦***、石田 佳範****、川村 淳*****

溶射粒子モニタリング装置を使用して、セラミックス溶射粒子の速度と温度の測定を行い、溶射条件の皮膜性状への影響について検討を行った。作動ガスとしてAr-H₂とAr-Heの2種類を使用した。2次ガスの流量の増加及び電流値の増加に伴って粒子速度、粒子温度は増加する傾向が認められた。Ar-HeとAr-H₂を比較するとAr-Heの方が粒子速度が速く、粒子温度は低かった。ハイドロキシアパタイト溶射では、Ar-H₂では分解が認められた。この原因は、Ar-H₂では、プラズマジェットが高温で低速であるためであると考えられた。

キーワード：セラミックス、粒子速度、粒子温度、モニタリング、溶射条件

Measurement of Ceramic Sprayed Particles Using Accuraspray Measurement System

KUWASHIMA Takayuki, SAITOH Takashi, CHIBA Akihiko,
ISHIDA Yoshinori and KAWAMURA Jun

Particle velocity and temperature during plasma spraying using ceramics spray material were measured by thermal spray particle monitoring system (Tecnar accuraspray-g3) and effect of thermal spray condition on them were studied. Hydroxyapatite and zirconium oxide powders were used as spray material. F4-MB plasma spray gun manufactured by Sulzer Metco was used as plasma spray equipment. Ar-He and Ar-H₂ gases were used as plasma forming gas. Particle velocity and temperature were increased with increasing secondary gas flow rate and arc current. Thermal spray particles had high velocity and low temperature using Ar-He gases compare with Ar-H₂ gases. Hydroxyapatite was decomposed during plasma spraying using Ar-H₂ gas as plasma forming gas. It was considered that the decomposition was caused by plasma jet of high temperature and low velocity.

key words : ceramics, particle velocity, particle temperature, monitoring, spray condition

1 緒 言

溶射は加工速度が速くセラミックス、サーメット、金属などほとんどの材料をコーティングすることができる優れた特徴を有している。溶射方法としては、フレーム溶射法、プラズマ溶射法、アーク溶射法、高速フレーム溶射法など非常に多くの種類が実用化されている。いずれの溶射方法においても、溶射材料は何らかの熱源によって熔融または半熔融状態にされ、基材に向かって吹き付けられる。基材に衝突した溶射粒子は、衝突、凝固、積層というプロセスを経て、皮膜が形成される。フレーム温度と粒子速度は、プラズマ溶射で約 15,000K、200m/s、高速フレーム溶射で約 3100K、400m/s といわれている。エネルギー的な観点で見ると、プラズマ溶射法は非常に高温のプラズマの熱エネルギーを、高速フレーム溶射法は、半熔融状態にした溶射粒子を非常に高速に加速して皮膜を形成することから、運動エネルギーを利用して皮膜を形成している。従来は、溶射のガス流量や電流値などのパラメータを一つの指標として皮膜の硬さや密着力

に対する影響が議論されてきた。粒子温度や粒子速度は、皮膜特性に大きな影響を与える重要な要素であり、溶射パラメータでの影響についての議論は、間接的なもので、本来、粒子温度や粒子速度をパラメータとして皮膜特性を議論する必要がある。しかし、溶射粒子が溶射ガンの粉末供給ポートから出て、基材に衝突するまでの時間は、数 ms という非常に短い時間であるため、直接測定することは非常に難しかった。近年、溶射粒子の温度や速度をリアルタイムで測定できる装置が開発され、溶射の品質管理等に利用され始めている。溶射皮膜の品質管理や研究開発で大きな成果が期待されている。

溶射加工の応用分野として生体材料分野は非常に有望な分野である。Co-Cr-Mo合金は、従来の金属系生体材料よりも疲労強度や耐摩耗性などにおいて優れた特性を有しているといわれている。しかし、生体親和性を改善するためには何らかの表面処理が必要である。この合金表面への溶射によるハイドロキシアパタイトのコーティングは、生体親和性を改善する有効な方法である^{1),2)}。

* 都市エリア産学官連携促進事業

**** 岩手大学大学院生

** 材料技術部

***** (株) ミクニ

*** 岩手大学工学部

しかし、ハイドロキシアパタイトは加熱による分解が生じる可能性があり、コーティング条件を十分に検討する必要がある。そこで本研究では、溶射条件がハイドロキシアパタイトの密着性や結晶構造に与える影響を調べると共に、溶射粒子モニタリング装置を使用して、溶射条件が溶射粒子温度や速度に与える影響について検討を行った。

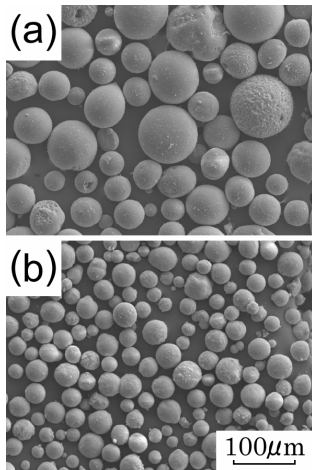


図1 溶射材料外観の電子顕微鏡写真
(a)ジルコニア、(b)ハイドロキシアパタイト

表1 溶射条件

| | | |
|----------|-------------------|----------------------------------|
| 作動ガス | Ar-H ₂ | Ar (75psi, 35SLPM) |
| | | H ₂ (50psi, 0~10SLPM) |
| | Ar-He | Ar (75psi, 30SLPM) |
| | | He (75psi, 0~80SLPM) |
| 作動電流(A) | 300~700 | |
| 溶射距離(mm) | 80~200 | |

2 実験方法

2-1 供試料

溶射材料は、スルザーメテコ社製のイットリア安定型ジルコニア粉末 (10~45 µm) とパウレックス (株) 社製のハイドロキシアパタイト粉末 (10~45 µm) を使用した。溶射材料外観の SEM 写真を図1に示す。溶射材料は、乾燥炉中で十分乾燥してから使用した。

金属基材は板状 (幅 50mm×長さ 60mm×厚さ 5mm) と円柱状 (φ25mm×長さ 40mm) の Ti を使用した。板状試験片は、X 線回折などの評価に円柱状試験片は皮膜の密着力測定に使用した。基材はアセトンで脱脂後、ブラスト処理を行い表面を粗面化、清浄化して溶射に供した。

2-2 溶射条件及び溶射粒子モニタリング方法

溶射装置はスルザーメテコ社製のプラズマ溶射装置 (制御装置 9MC、溶射ガン F4-MB、最大出力 55kW) を使用した。溶射条件を表1に示す。作動ガスは Ar-H₂、Ar-He の2種類を使用した。溶射装置は6軸多関節ロボットに取り付け、プログラムによる自動方式で、皮膜厚さが約 250 µm になるようにパス数を調整して行った。また、溶

射条件の溶射粒子への影響についても検討を行った。

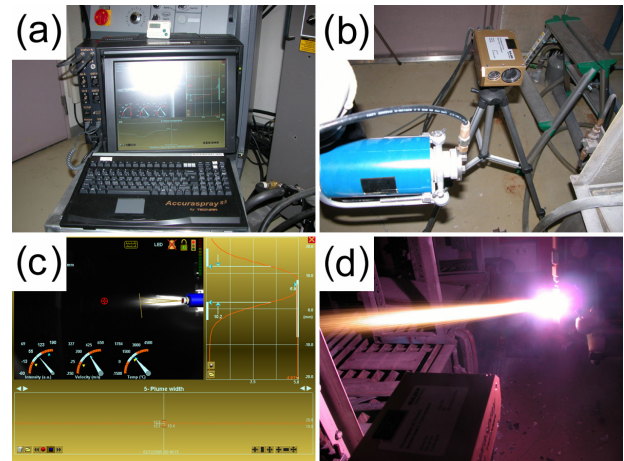


図2 溶射粒子モニタリング装置
(a)、(b)装置外観、(c)測定画面、(d)測定中

測定は、溶射粒子モニタリング装置 (Tecnar 社製 accuraspray-g3 型) を使用した。装置外観写真と測定画面、溶射ガンと測定用カメラの配置写真を図2に示す。測定装置は制御用コンピュータとカメラから構成されている。測定エリアは、直径 3mm 深さ方向 15mm の範囲の平均的はデータを収集することができる。測定では、作動ガス流量、作動電流を変化させた。また、溶射距離の影響についても所定の位置に溶射ガンを移動して測定を行った。測定に際しては、溶射粒子の中央部に測定ポイントがくるように位置を調整して、測定データが十分に安定した後のデータを採用した。

2-3 評価方法

溶射した試験片は精密切断機で切断して樹脂に埋め込み自動研磨機で研磨した。溶射皮膜の構造解析は X 線回折装置 ((株)リガク製 RINT2200) を使用した。分析条件は Cu 管球を使用し、管電圧 40kV、管電流 30mA で行った。

皮膜の密着力は、溶射した円柱状の試験片を基材と同一形状の基材にエポキシ系接着剤で接着してユニバーサルジョイントを介して上下方向に引っ張り、皮膜を剥がすことによって測定を行った。

3 実験結果及び考察

3-1 作動電流の皮膜密着力への影響

溶射皮膜の密着力と作動電流の関係を図3に示す。作動ガスとして Ar-H₂ を使用した皮膜は、作動電流の影響を調べるために作動電流を変化させている。Ar-H₂ を使用した皮膜は作動電流の上昇とともに密着強さが高くなる傾向を示している。Ar-He を使用した皮膜は、作動電流 700A でのみ溶射を行ったが、300A で Ar-H₂ を使用した皮膜よりも密着強度が低い。作動ガスとして Ar-H₂ を使用した方が Ar-He を使用した皮膜よりも密着強度高くなっていることがわかる。

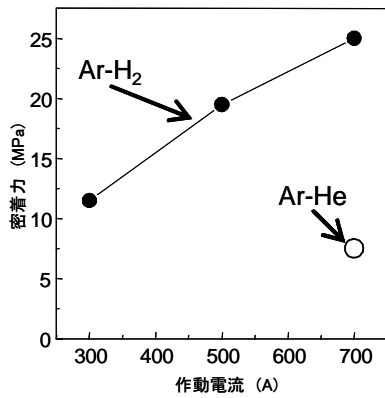


図3 溶射皮膜の密着力測定結果

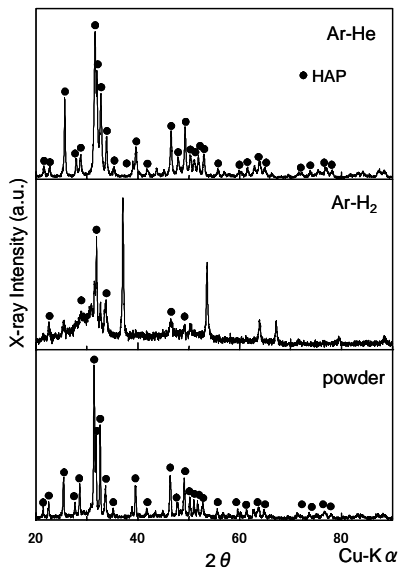


図4 ハイドロキシアパタイト溶射皮膜のX線回折測定結果

次にハイドロキシアパタイト溶射皮膜のX線回折結果を図4に示す。比較のために溶射粉体の結果も併せて示す。作動ガスとしてAr-Heを使用した皮膜はハイドロキシアパタイト粉末とあまり大きな差は認められない。これに対して作動ガスとしてAr-H₂を使用した皮膜は大きく結果が異なり、ハイドロキシアパタイトのピーク強度が低下し、ハイドロキシアパタイトの熱分解生成物と思われるピークが認められる。

溶射の皮膜形成プロセスでは、プラズマ等の熱源によって加熱された溶射粒子が基材に衝突、凝固、積層して皮膜が形成される。そのため粉末冶金法で作製された材料と比較して皮膜中の粒子間結合は、部分的な結合である。溶射粒子は粒子径やフレームに投入された位置によって熔融状態が異なり、このため分解や酸化などの程度も異なっていると考えられる。作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、溶射粒子はよく熔融したために粒子間結合が高くなり、皮膜の密着強度が高くなったと考えられる。溶射粒子に対する入熱量は、フレームの温度と飛行速度の影響を受ける。すなわちフレーム温度が高い場合でも

飛行速度が速ければ入熱量は小さくなり、逆にフレーム温度がそれほど高くない場合でも、飛行速度が遅ければ、入熱量は高くなると考えられる。そこで溶射粒子モニタリング装置を使用し、溶射条件が溶射粒子の飛行速度や温度に及ぼす影響について検討を行った。

3-2 溶射粒子モニタリング結果

図5、図6に作動ガスとしてAr-H₂、Ar-Heを使用して、2次ガスの流量と電流を変化させた場合の溶射粒子の測定結果を示す。Ar-H₂ではH₂流量、電流値の増加とともに溶射粒子速度、温度とも上昇する傾向が認められる。Ar-HeではHe流量の増加に伴って溶射粒子速度は増加する傾向が認められるが、溶射粒子温度はHe流量20付近に極大値が認められる。電流値の影響に注目すると450Aを境に粒子速度の増加率が変化している。

また、粒子温度は450Aを超えると急激に上昇していることがわかる。尚、400A以下では粒子温度の測定はできなかった。これは、溶射粒子モニタリング装置では、粒子温度は、溶射粒子自身が熔融して発光しないと測定できないためであると考えられる。

次に溶射距離の影響について測定した結果を図7に示す。Ar-H₂では、溶射粒子温度は溶射距離の増加と共に減少する傾向が認められるが、溶射粒子速度は、120mm以上から減少する傾向が認められる。Ar-Heでは、溶射粒子温度は溶射距離の増加と共に減少する傾向が認められるが、溶射粒子速度は、100mm以上から急激に上昇して160mm付近まではほぼ一定の値となり、180mm以上から急激に低下している。Ar-H₂とAr-Heを比較してみると粒子温度はAr-H₂の方が約450K高くなっていて、粒子速度はAr-Heの方が約50m/s早くなっている。プラズマ溶射の作動ガスは、ArやHeなどの単原子ガスの加熱よりもH₂やN₂などの2原子ガスの加熱の方がエンタルピーが大きく溶射粉末を熔融させることが可能である。そのためH₂流量が増加すると溶射粒子に対する入熱量が大きくなり、粒子温度が高くなったと考えられる。

また、ガス流量は、2次ガスとしてHeを使用した方が作動ガス全量の流量は多くなっている。プラズマ溶射ガンのノズル内径は一定であり、ガス流量が多い方が流速は速くなると考えられる。2次ガスとしてH₂とHeを流さない場合の溶射粒子速度はほぼ同じ値となっていることから2次ガスとしてHeを使用した場合の粒子速度が速いのは、2次ガスの流量が多く全体のガス流量が多いためであると考えられる。

2次ガスとしてH₂を使用した方が、粒子速度は遅く、粒子温度は高くなっている。また2原子ガスのエンタルピーが高いため、溶射粒子への入熱量は大きくなると考えられる。ハイドロキシアパタイトのX線回折では、2次ガスとしてH₂を使用した方が入熱量が大きく、そのため溶射粒子の分解が起こり、また、溶射粒子は2次ガスとしてHeをした場合よりも良く熔融したため皮膜内の粒子

間結合度が高くなり、密着力が増加したと考えられる。ハイドロキシアパタイトの溶射では、ハイドロキシアパタイトの分解を抑制しながら密着力を向上させる必要がある。そのため溶射条件等を変化させた多層コーティングが必要であると考えられる。

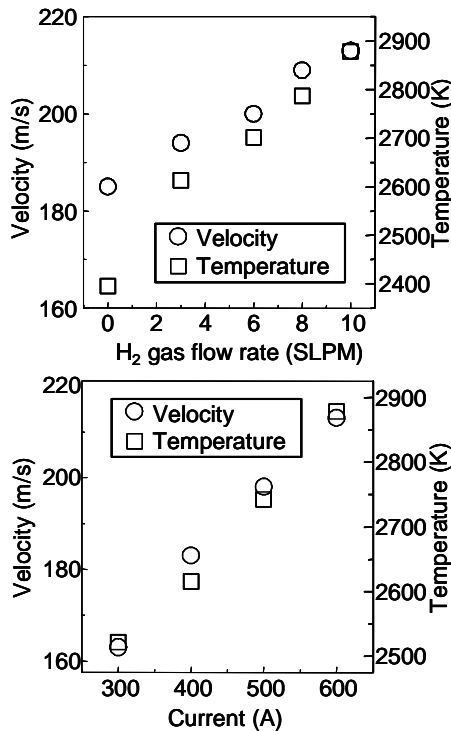


図5 溶射粒子モニタリング装置測定結果 (作動ガス: Ar-H₂)

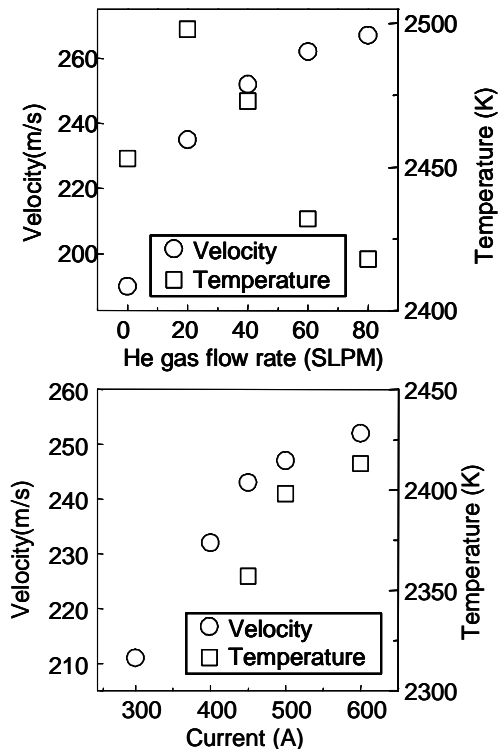


図6 溶射粒子モニタリング装置測定結果 (作動ガス: Ar-He)

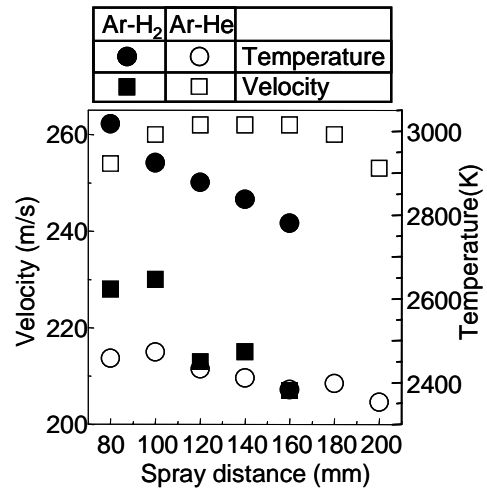


図7 溶射粒子モニタリング装置測定結果

4 結 言

溶射粒子測定システムを使用して、溶射条件が粒子温度、粒子速度に与える影響について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

- (1) 作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、H₂流量や電流の増加によって粒子速度、粒子温度は上昇した。また溶射距離の影響は、120mm以上で溶射粒子速度が減少する傾向が認められた。
- (2) 作動ガスとしてAr-Heを使用した場合、He流量や電流の増加によって粒子速度、粒子温度は上昇した。粒子温度は、ガス流量によって極大値が認められた。2次ガスとしてH₂とHeを比較してみるとHeの方が粒子速度が速く、粒子温度は低かった。
- (3) ハイドロキシアパタイトのプラズマ溶射では、作動ガスとしてAr-H₂を使用した場合、ハイドロキシアパタイトの分解が認められた。Ar-Heを使用した場合は、分解は抑制されたが密着強度が低下した。

謝 辞

プラズマ溶射装置および溶射粒子モニタリング装置の導入にあたり日本自転車振興会公設試設備整備事業の補助を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) H.Li, K.A.Khor and P.Cheang : Biomaterials 23, 2105-2112(2002).
- 2) Y.C.Yang, E.Chang : Thin Solid Films 444, 260-275(2003).

ニッケルのトリアジンチオール処理によるエポキシ接着剤との接着強度の向上

佐々木 英幸*1・大道 渉*2・森 邦夫*3

(受付 2005 年 8 月 5 日・審査終了 2005 年 10 月 27 日)

要 旨 ニッケルシートをトリアジンチオール化合物の水溶液中で電解重合処理し、その表面に三次元結合のトリアジンチオールポリマー被膜(TTP 被膜)を形成し、ニッケルと二液性のアミン硬化系エポキシ接着剤の接着強度向上について検討した。電解重合処理したニッケルシートは二液性エポキシ接着剤でポリエステル布と接着し、はく離試験を行った。はく離強度は電解電位とともに向上する傾向を示し、1.5 V では未処理ニッケルシートに比べ平均値で約 2 倍の 0.5 kN/m の強度が得られた。しかし、ばらつきがあり必ずしも接着強度が向上しないものもあった。TTP 被膜とアミン硬化剤およびエポキシ樹脂の相互作用をそれぞれ検討したところ、TTP 被膜は硬化剤のアミノ基により分解し、エポキシ基とは 100°C 以上で化学結合を形成することがわかった。エポキシ樹脂のみを先に TTP 被膜上に塗布し加熱処理を行った後に、硬化剤を混合したエポキシ接着剤を塗布し接着すると、TTP 被膜のないニッケルシートに比べ 10 倍以上の 4.5 kN/m のはく離強度が得られた。

1 緒 言

エポキシ接着剤は、金属、セラミックス、プラスチックなどの各種材料の接着に適しており、硬化時のガス発生や収縮が少なく接着強度が高いことから、自動車、航空機、電気・電子、土木・建築など広い分野で利用されている。

しかしながら、ニッケルやステンレスでは必ずしも高い接着強度が得られるとは限らない。筆者らはニッケルシートとポリエステル布の接着において、T 型はく離試験で 0.4~0.5 kN/m 以下の強度でエポキシ接着剤がニッケル表面からはく離することを確認している。また、電子部品パッケージなどではニッケルメッキしたリードフレームとエポキシ接着剤の強度不足による界面のはく離や高温高圧化での気密性低下が問題となっている^{1),2)}。このため、ニッケルとエポキシ接着剤の強じんな接着が求められている。

トリアジンチオール化合物は金属とメルカプチドを形成し強固に結合するとともに、有機化合物と反応できる官能基を有することから、金属と高分子化合物との接着に有効であることが報告されている^{3)~8)}。一方、エポキシ

シ接着剤は末端のエポキシドが硬化剤の求核あるいは求電子反応により開環し三次元に化学結合を形成し硬化が進行するが、このエポキシドはチオール基(-SH)とも反応し化学結合を形成すると言われている。

また、筆者らは電解重合法でステンレス上に形成したトリアジンチオール被膜がアミン化合物やナイロン樹脂の末端アミノ基とトリアジン環炭素上で求核置換反応により化学結合を形成することを報告している⁷⁾。

これらのことから、ニッケルをトリアジンチオール化合物で処理することにより、アミン化合物を硬化剤とするエポキシ接着剤とニッケルが化学結合によって強固に接着すると期待される。

本研究は、電解重合法を用いてニッケル表面にトリアジンチオール被膜を形成し、アミン硬化系エポキシ接着剤とニッケルの接着強度向上について検討した。

2 実験方法

2.1 試薬および材料

アセトン、硫酸、亜硝酸ナトリウムは関東化学(株)製特級を、ヒドラジン-10 水和物はナカライテスク(株)製 1 級を使用した。1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオラート(TTN)および 1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(TT)は三協化成(株)製を用いた。エポキシ樹脂は、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル樹脂に希釈剤としてブタンジオールジグリシジルエーテルを加えたチバガイギー(株)製エポキシ樹脂アラ

*1 岩手県工業技術センター(☎020-0852 盛岡市飯岡新田 3-35-2)

*2 (財)いわて産業振興センター(☎020-0852 盛岡市飯岡新田 3-35-2 岩手県工業技術センター内)

*3 岩手大学工学部(☎020-8551 盛岡市上田 4-3-5)

ルダイト LY-5052(エポキシ当量約 155)を、硬化剤はイソフォロンジアミンとラロミンを混合したチバガイギー(株)製アミン系硬化剤アラルダイト HY-5052(活性水素当量約 51)を用いた。接着剤として用いる場合はエポキシ樹脂と硬化剤を 100 : 38 の割合で混合した。ニッケルシートは(株)ニラコ製純ニッケルシート(純度 99.7%, 厚さ 0.1 mm)を 60×20 mm に切出し使用した。

2.2 ニッケルシートの電解重合処理

ニッケルシートはアセトン中で 30 分間超音波脱脂を行い、10%硫酸に 30 秒間浸漬後、流水洗浄した。次いで 5%ヒドラジン水溶液に室温で 1 分間浸漬し、流水洗浄後、メタノール洗浄、温風乾燥し電解重合処理に供した。

電解重合処理は BAS(株)製の三電極方式ポテンシオガルバナスタットを用い、所定濃度の TTN および支持電解質水溶液中で作用電極にニッケルシートを、対極に白金、参照電極には飽和カロメル電極(以下 SCE)を接続し、所定の電位で行った。支持電解質には四ホウ酸ナトリウムを用いた。

2.3 トリアジントリチオールの化学的酸化重合

TT 1.77 g をメタノール 100 mL に溶解し、これに 30%過酸化水素水を加え約 60°C に加温し約 12 時間かくはんした。析出した粉末状の重合物はろ過しメタノールで洗浄後真空乾燥した。

2.4 接着試験片の作製とはく離試験

試験片は、Figure 1 に示すように電解重合処理したニッケルシートにエポキシ接着剤を 20×20 mm の領域に約 0.5 g 塗布し、その領域に合うようにポリエステル布(80×20 mm)を接着させ作製した。硬化条件は 80°C で 8 時間とした。接着試験片は(株)島津製作所製引張試験機(AGS-10 kNB)を用い、可動側にニッケルシート、固定側にポリエステル布、チャック間距離 60 mm, 引張速度 5 mm/min の条件で T 型はく離試験を行った。

2.5 分析

電解重合処理したニッケルシートの表面およびはく離試験後の試験片表面は、日本分光(株)製のフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR8900(以下 FT-IR)およびアルバックファイ(株)製 X 線光電子分光分析装置 5600(以下 ESCA)を用い分析した。示差走査熱量分析(以下 DSC)装置はネッチゲレイテバウ製 DSC204 を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 ニッケル表面におけるトリアジントリチオール皮膜の形成

TTN 水溶液中で電解重合処理したステンレス上にトリアジントリチオールポリマー(TTP)の皮膜が形成することは筆者らがすでに報告している^{5),7)}。

Figure 2 に TTN 水溶液で電解重合処理したニッケル

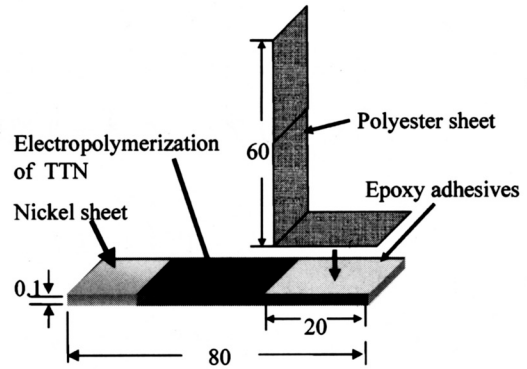


Figure 1. Shape of an adhesion test specimen (mm).

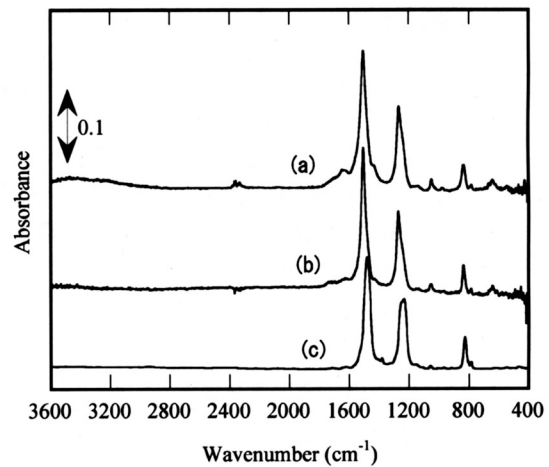


Figure 2. IR spectra of (a) surface of Ni sheet treated with TTN by electropolymerization, (b) TTP on the surface of SUS, and (c) TTP prepared from TT by chemical oxidation. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; treatment time, 10 min. TT = 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol; TTP = triazine trithiol polymer; TTN = 1,3,5-triazine-2,4-dithiol-6-sodium mercaptide.

シートおよびステンレスシート表面の FT-IR スペクトルを示す。ニッケルシートにおいてもステンレスと同様に 1480 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹ 付近にトリアジン環骨格振動, 830 cm⁻¹ 付近に -C-S- 伸縮振動に基づく吸収ピークがあり, TTP 被膜の形成が認められる。3500 cm⁻¹ 付近のブロードなピークおよび 1640 cm⁻¹ 付近のピークは水分の吸着によるものと考えられる。また ESCA 分析では S2p スペクトルを波形分離した結果ジスルフィド結合を示す 164.5 eV のピークと金属メルカプチドを示す 162.5 eV のピークが確認された。これらのことから, ステンレスと同様に電解重合により TTN がニッケル表面でメルカプチドを, また二つのチオール基およびチオラートでジスルフィド結合を形成し TTP 被膜を生成したことが確認できる⁷⁾。

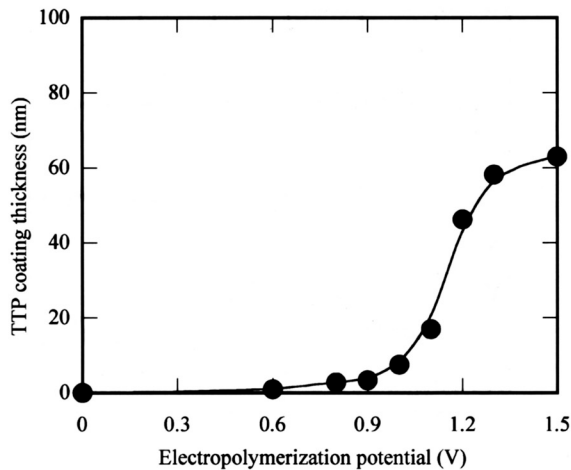


Figure 3. Relationship between TTP coating thickness on the surface of nickel sheets and potential for electropolymerization of TTN. Concentration of TTN, 10 mmol/L; electropolymerization time, 10 min.

Figure 3に電解電位と膜厚の関係を示す。エリブソメータでは0.5 V以上で数 nm 程度の膜厚が計測され、電位の上昇とともに指数関数的に増大し1.3 Vでは60 nmになるが、それ以上の電位では膜厚の増加が緩やかになる。IR スペクトルでは0.7 V以上でトリアジン環骨格振動のピークが認められるようになる。電位1.1 Vの場合数10秒程度の短い電解時間でもTTP被膜の形成を確認することができる。膜厚は電解時間とともにほぼ直線的に増加し電位1.1 Vでは30分で約50 nmとなる。

3.2 TTP 被膜とエポキシ基の反応

TTPは最大3個のジスルフィド結合によって三次元に成長するが、その末端あるいは最表面にはチオール基が存在すると考えられる。このチオール基(-SH-)は互変異性によって固体状態ではチオン基(-NH-C(=S)-)として存在するとされている⁴⁾が、どちらにしても求電子的に作用する活性水素が存在しエポキシ基と反応すると考えられる。

そこで、電解重合処理したニッケルシート上に硬化剤を添加しないエポキシ樹脂を塗布し、所定の条件で加熱処理した後、アセトン超音波洗浄により未反応のエポキシ樹脂を除去しFT-IR測定を行ってTTP被膜とエポキシ基の反応性を検討した。その結果をFigure 4に示す。80°CではTTP被膜のピークに変化が認められないが、100°Cおよび130°Cではエポキシ樹脂に由来する1600 cm⁻¹付近のフェニル基環振動、1115 cm⁻¹付近のC-O-C伸縮振動ピークなどが確認できる。このことはTTP被膜表面のチオン基あるいはチオール基とエポキシ基の間で化学結合が形成される可能性を示唆する。

そこで、TTを用いてエポキシドとのモデル反応を行った。TTは実際にはチオール構造ではなく互変異性

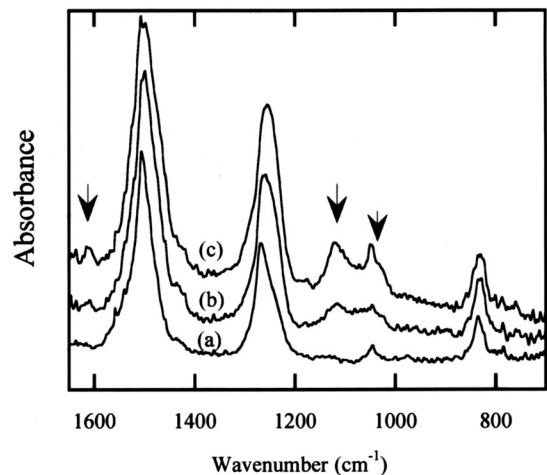


Figure 4. FT-IR spectra of TTP coating on the nickel sheets which were carried out ultrasonic washing in acetone in order to remove the unreacted epoxy resin after applying epoxy resin and heat-treating. (a) Heat treatment for 1 hour at 80°C, (b) at 100°C, and (c) at 130°C. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; electropolymerization time, 10 min.

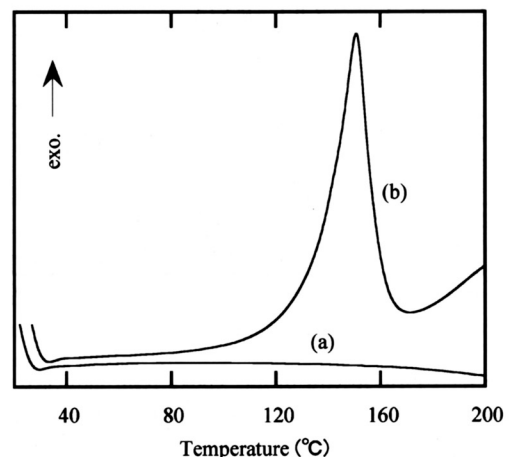


Figure 5. DSC curves of (a) epoxy resin and (b) mixture of epoxy resin and TT. Measurement conditions: Heating rate, 10°C/min.; Ar flow, 30 mL/min.

によりチオン構造で存在する黄白色の固体である³⁾。0.2 gのTTを1gのエポキシ樹脂に加えて混合し、室温から200°Cまでの示差走査熱量測定(DSC)と加熱前後のIRスペクトル測定を行った。

Figure 5にはDSC測定結果を、Figure 6にはIRスペクトルを示す。エポキシ樹脂単独の場合、発熱ピークが認められず200°C加熱後も液状であり熱による開環重合は起こらなかった。一方、TTを加えたエポキシ樹脂は約100°C付近から発熱し化学反応が起きていることを示している。TTを混練したエポキシ樹脂は加熱前黄白色のスラリー状であったが加熱後は硬化して黄色透明固

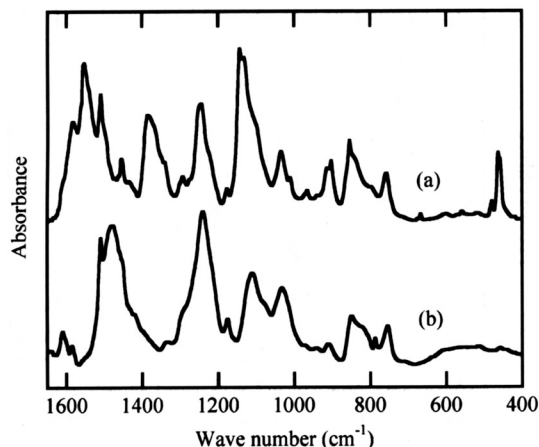


Figure 6. FT-IR spectra of mixture of epoxy resin and TT: (a) the mixture before heat-treatment and (b) after heat-treatment by means of DSC. DSC measurement conditions: heating rate, 10°C/min.; Ar flow, 30 mL/min.

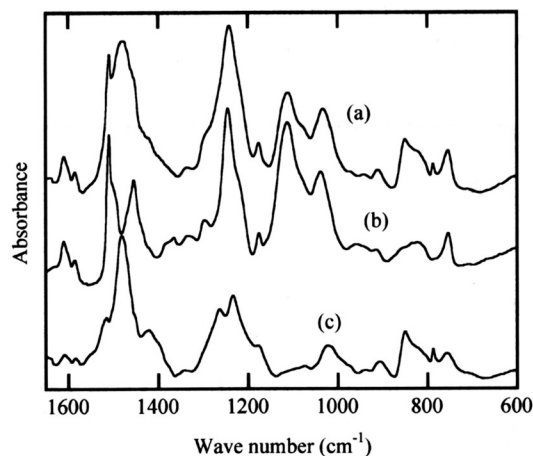


Figure 7. FT-IR spectra of (a) epoxy resin hardened with TT, (b) epoxy resin hardened with amine hardener, and (c) difference spectrum between (a) and (b).

体となった。

IR スペクトルでは 910 cm^{-1} 付近のエポキシ基のピークが小さくなり、また 460 cm^{-1} 付近の TT の -NH 変角振動ピークも小さくなっている。また、Figure 7 には TT で硬化したエポキシ樹脂の IR スペクトルからアミン系硬化剤で硬化したエポキシ樹脂のスペクトルを差し引いた差スペクトルを示す。トリチオール型である TTP と同様に $1490, 1260, 840\text{ cm}^{-1}$ 付近にトリアジン環骨格振動および C-S 伸縮振動のピークが認められる。

これらのことは、TT の活性水素によってエポキシ基が開環し重合したこと、また TT はチオール構造となってエポキシ樹脂と結合していることを示す。また、TTP 表面でも同様の反応が起こることを示す。

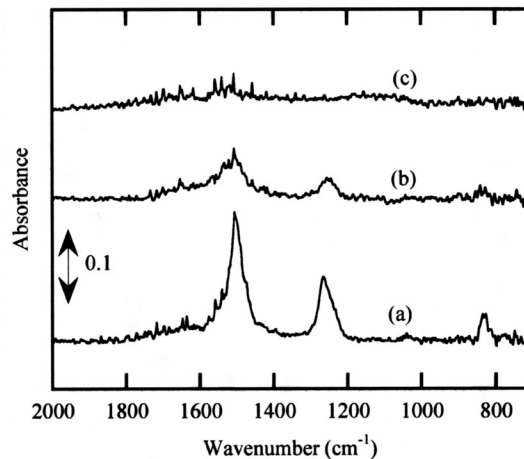


Figure 8. Change of FT-IR spectrum of TTP coating on the nickel sheets by applying the amine hardener to the TTP coating and heat treatment. (a) TTP coating on nickel sheet, (b) The TTP coating washed with methanol after leaving at room temperature for 72 hours, (c) The TTP coating washed with methanol after heat treatment at 80°C for 2 hours. Electro-polymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; potential of electrolysis, 1.3 V vs. SCE; treatment time, 10 min.

3.3 TTP 被膜とアミン系硬化剤の反応

TTP 被膜がアミン化合物やナイロン樹脂の末端アミノ基とトリアジン環炭素上で求核置換反応により化学結合を形成することは筆者らが報告している²⁾。エポキシ接着剤に使用されるアミン系硬化剤も同様に TTP 被膜と化学結合を形成し接着に寄与すると考えられる。

TTP 被膜とアミン系硬化剤の反応性を検討するため、電解重合処理したニッケルシート上に硬化剤を塗布し、所定の条件で加熱処理を行い、次いでメタノール超音波洗浄し FT-IR 測定を行った。その結果を Figure 8 に示す。硬化剤を塗布したニッケルシートは室温で 72 時間放置すると TTP に由来するピークの強度が小さくなり、 80°C で 2 時間加熱した場合はまったくピークがなくなっている。筆者らは、化学的酸化重合 TTP に *n*-オクチルアミンを加えると発熱して激しく反応し、6-*n*-オクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (NOTD) や 4,6-ジ-*n*-オクチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-チオール、NOTD のジスルフィド結合ポリマーを与えることを報告している。

これらのことから、アミン硬化剤を塗布し加熱した TTP 皮膜は Figure 9 に示すようにアミノ基の求核的置換反応によって三次元結合が切断され、可溶性のトリアジン化合物となり洗浄時にメタノール中に溶解したと考えられる。

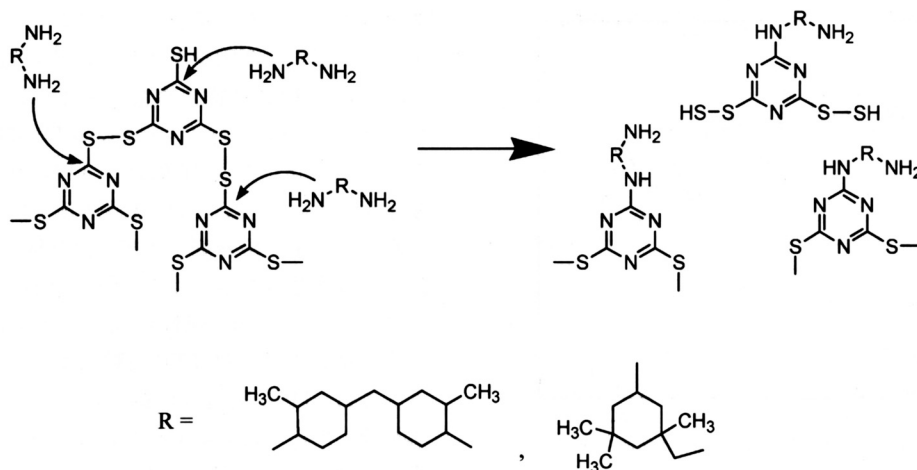


Figure 9. Decomposition of TTP by amine hardener.

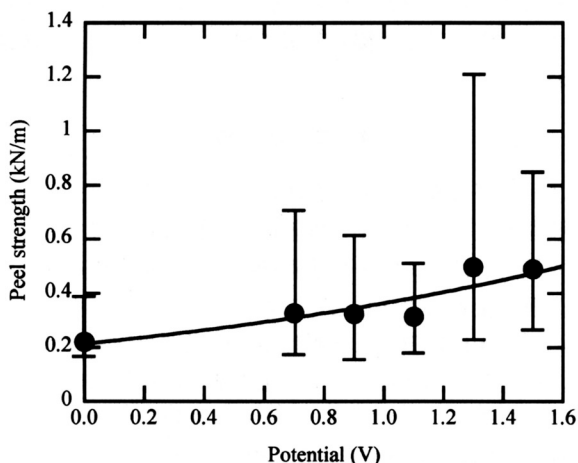


Figure 10. Relation between peel strength of adhesion test specimens and potential of electropolymerization. Electropolymerization conditions: concentration of TTN, 10 mmol/L; electrolysis time, 10 min.

3.4 電解重合処理ニッケルシートとエポキシ接着剤の接着強度

Figure 10 に電解重合電位とはく離強度の関係を示す。平均値でみると電解処理していないニッケルシートが約 0.2 kN/m のはく離強度であるのに対し、電位 1.5 V で電解重合処理したニッケルシートでは 0.5 kN/m 近いはく離強度を示しており、電解電位とともに高くなる傾向が認められる。しかし、バラツキが大きく電解処理していないニッケルシートと同程度の強度のものもある。

はく離試験後のニッケルシート表面の FT-IR スペクトルには、強度が低いものの 1480 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 830 cm^{-1} にピークが認められ、TTP が残っていることが確認された。しかし、エポキシ接着剤の存在を示すピークは確認できなかった。またはく離試験後のエポキシ接着剤破断面の ESCA 分析では S (硫黄) のピークが

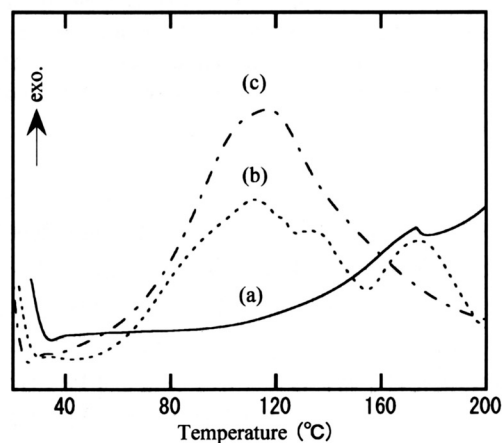


Figure 11. DSC curves of mixtures of (a) TTP and epoxy resin, (b) TTP and the amine hardener, and (c) epoxy resin and amine hardener.

確認された。

これらのことは、破壊が TTP 被膜内部あるいは TTP とニッケルの界面で起きていることを示す。

前節で示したように、エポキシ樹脂は TTP 被膜と化学結合を形成し、アミン硬化剤は被膜の三次元結合を切断すると考えられる。アミン硬化剤を混合したエポキシ樹脂を塗布した場合には、TTP に対してこれらの競合反応となる。

そこで、化学的酸化重合により作製した TTP にエポキシ樹脂あるいはアミン系硬化剤を混合し、DSC 測定を行い反応のしやすさを比較した。Figure 11 にその結果を示す。アミン硬化剤と TTP の混合物はエポキシ樹脂とアミン硬化剤の硬化反応と同様に 50°C 付近から発熱し反応が始まる。これに対して、エポキシ樹脂と TTP の混合物は、TT を混合した場合と同様に 100°C 付近から発熱反応が認められる。

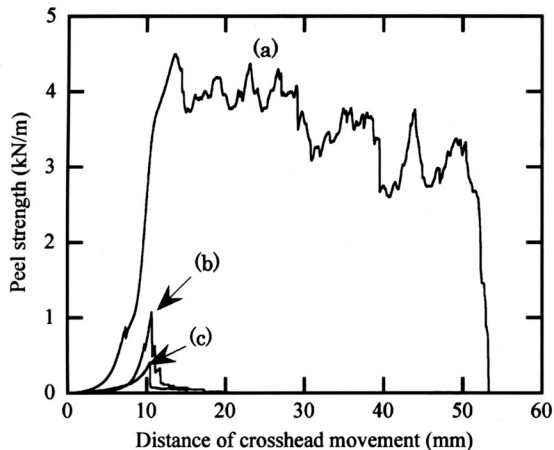


Figure 12. Peel strength of adhesion test specimens made by adhering of nickel sheets and polyester clothes with epoxy resin. (a) In case of using nickel sheet which was coated with TTP; epoxy resin was applied on the TTP and then this sheet was heat-treated at 120°C for 2 hours. (b) In case of using nickel sheet coated with TTP without epoxy resin and heat-treatment. (c) In case of using nickel sheet without TTP and other treatment.

このことは、TTP 被膜上でのエポキシ接着剤硬化反応では、エポキシ基と TTP の反応より先にアミン硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化反応と TTP 被膜への置換反応がほぼ併行して起こることを示す。そして、エポキシ樹脂の硬化終了時には、エポキシ基と TTP の化学結合が少なく、逆にアミン硬化剤によって TTP 被膜の三次元結合が切断され被膜内に結合力の弱い層が形成されると考えられる。

このため、TTP 被膜を形成したニッケルにアミン系硬化剤を混合したエポキシ接着剤を直接塗布し硬化した場合には、TTP 被膜内で破壊が起こり必ずしも接着強度が向上しないと考える。

そこで、エポキシ基が TTP 被膜と反応することに着目し、エポキシ樹脂のみを先に塗布し加熱反応させ TTP 被膜に結合したエポキシ樹脂の薄層を形成し、接着剤のアミン硬化剤から TTP 被膜を保護する方法を検討した。

TTP 被膜形成ニッケルシートにアセトンで 10 wt% に希釈したエポキシ樹脂を塗布し 120°C で 2 時間加熱処理 (一次加熱処理) 後、硬化剤を混合したエポキシ接着剤でポリエステル布を接着し加熱硬化して試験片を作製した。Figure 12 にこの試験片と、ニッケルシートおよび TTP 皮膜形成ニッケルシートに直接エポキシ接着剤

でポリエステル布を接着した試験片のはく離試験結果を示す。エポキシ樹脂を塗布し一次加熱処理したニッケルシートは、TTP 被膜に直接エポキシ接着剤を塗布したニッケルシートに比べ 4 倍の、TTP 被膜のないニッケルシートに比べると 10 倍近い 4 kN/m 以上のはく離強度を示した。また、TTP 被膜あるいはニッケルシートに直接エポキシ接着剤を塗布した試験片では、荷重直後に最大強度を示した後一気に全面のはく離した。これはエポキシ接着剤の剛性が高く、またニッケルと TTP 皮膜の結合あるいは TTP 被膜とエポキシ樹脂との結合さらには TTP 皮膜自体の結合が弱い場合におこるはく離現象である。これに対して、エポキシ樹脂を塗布し一次加熱処理した試験片では、高い強度を維持したまま徐々に破壊していくことがわかる。このことは、ニッケルと TTP 被膜、TTP 被膜とエポキシ樹脂および TTP 皮膜自体の結合が強く接着が強じんになっていることを示す。実際、破断は接着剤層で起こっていることが確認された。

4 ま と め

ニッケル表面に電解重合によりトリアジンチオール被膜を形成し、エポキシ接着剤との接着強度の向上について検討した。エポキシ接着剤のアミン系硬化剤は被膜を分解し接着に寄与しないことがわかった。エポキシ樹脂のみを先に被膜上に塗布し 100°C 以上で加熱処理した後、硬化剤を加えたエポキシ接着剤を塗布し加熱硬化することにより、トリアジンチオール被膜がないニッケルに比べ 10 倍以上の接着強度が得られた。

文 献

- 1) 松下電器産業(株), 特開 2004-87890 (2004).
- 2) 松下電器産業(株), 特開 2004-266189 (2004).
- 3) 中村儀郎, 森 邦夫, 田村浩作, 日本接着学会誌, **17**, 308 (1981).
- 4) 森 邦夫, 中村儀郎, 志田 満, 西脇 功, 日本ゴム協会誌, **57**, 376 (1984).
- 5) 山辺秀敏, 平原英俊, 森 邦夫, 色材, **68**, 404 (1995).
- 6) 平原英俊, 大石好行, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, **66**, 552 (1993).
- 7) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 斎 聖一, 森 邦夫, 高分子論文集, **55**, 470 (1998).
- 8) 斎 聖一, 小林伊智郎, 駒月正人, 佐々木英幸, プラスチック成形加工学会誌, **16**, 506 (2004).
- 9) J. C. Chudy and A. W. Dalziel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2459 (1975).
- 10) N. Bhavé and R. B. Kharat, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 414 (1975).

Improvement of Adhesion Strength of Epoxy Adhesives to Nickel Sheets by Treatment of the Nickel Sheets with Triazine Thiols

Hideyuki SASAKI*¹, Wataru DAIDO*², and Kunio MORI*³

*¹*Department of Material Engineering, Iwate Industrial Research Institute (Iiokashinden, Morioka 020-0852, Japan)*

*²*Iwate Industry Promotion Center (Iiokashinden, Morioka 020-0852, Japan)*

*³*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University (Ueda, Morioka 020-8551, Japan)*

Methods to improve adhesion strength of amine hardening-type epoxy adhesives to nickel sheets were investigated. For this investigation, triazine trithiol polymer (TTP) was formed on the surfaces of the nickel sheets by electropolymerization of 6-sodium mercaptide-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (TTN) in aqueous solution. The nickel sheets were adhered to polyester clothes with the amine hardening-type epoxy adhesives, and the peel strength was measured. The average value of the peel strength showed the tendency to increase with electrolysis potential, and was 0.5 kN/m, twice the value for the nickel sheets without TTP, in 1.5 V field. However, the peel strength had variation and also some samples whose peel strength did not improve. When the reactivity of TTP with amine hardener and epoxy resin was examined, it was apparent that the amino group of the hardener decomposed TTP, but the epoxy group formed chemical bonding with TTP. Only the epoxy resin of the adhesives was thus applied to the nickel sheet with TTP coating and was heat-treated before applying the epoxy adhesives. The result of this attempt showed that the peel strength of adhesion of nickel sheet and polyester cloth was improved to 4.5 kN/m, a value 10 times that of the nickel sheets without TTP.

KEY WORDS Triazine Thiols / Adhesion / Epoxy Resin / Nickel / Electropolymerization /

(Received August 5, 2005; Accepted October 27, 2005)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 63(2), 113—119 (2006)]

非破壊試験用チル試験片の作成*

池 浩之**、高川 貫仁**、佐藤 唯史***

鋳鉄は肉厚を薄くすると合金組織内にチルが生じやすくなることが知られている。そこで、我々は鋳鉄内のチルの判別が可能な装置の開発を行うため、鋳鉄中にチルを発生させ、その他の欠陥が無い試験片の作製方法について検討した。この時試験片の材種は、片状黒鉛鋳鉄のFC250とFC150を用いた。試験片の形状は、直径がφ50mmで、厚みが6mmと3mmの2種類とした。そして厚みが3mmの試験片を作製するときは、鋳型と冷やし金を用いた。

その結果、厚みが6mmの試験片の時、FC250は、試験片の表面で一部パーライトが生じた。また、合金内部には引け巣が生じやすかった。FC150は、チルの発生量が少なくなり、引け巣の発生も少なくなった。また3mmの試験片の時、いずれの材種も多量のチルが発生した。そして引け巣は減少した。しかし、湯回り不良と思われる巣が発生する場合があった。

キーワード：チル、引け巣、片状黒鉛鋳鉄、パーライト、非破壊試験

Making of chill test peace for nondestructive examination

IKE Hiroyuki, TAKAGAWA Takahito and SATO tadafumi

It is known that the cast iron comes to cause chill easily in the alloy when the thickness of meat is thinned. Then, the method of making the test peace in which the other was not defective was examined by generating chill in the cast iron so that we might develop the device that the distinction of chill in the cast iron is possible. The material of the test peace used JIS FC250 and FC150 of the gray cast iron. The diameter of the test peace has changed the thickness to 6mm and 3mm with φ 50.

As a result, the test peace situation of 6mm in the thickness, when the material was FC250, a part of pearlite was generated on the surface of the test peace. Moreover, the shirkage cavity was caused easily in the alloy. The amount of generation of chill decreases as for FC150, and the generation of the shirkage cavity has decreased, too. Moreover, a lot of chill was generated in each material at the test peace of 3mm. And, the shirkage cavity has decreased. However, there was the cavity guessed to be misrun.

key words : chill, shirkage cavity, gray cast iron, pearlite, nondestructive examination

1 はじめに

鋳鉄は化学組成、冷却速度などの違いによって、凝固する際にチルが現れる場合がある。一般的に冷却速度が速い場合、鋳鉄中の炭素Cはセメントライト(Fe_3C)として晶出し、チル組織を示す。また、鋳鉄の基本であるFe-C系の共晶反応が安定系あるいは準安定系のいずれになるかは、冷却速度の他、含有される黒鉛化促進元素(Al、Si、Tiなど)あるいは白鈍化促進元素(S、V、Crなど)に影響されることも知られている¹⁾。そしてこれらの合金元素の鋳鉄組織に及ぼす影響は、添加量、溶湯の化学組成、溶解条件などにより一定でない。

ところで、最近では自動車部品の軽量化などのために鋳鉄の薄肉化がすすめられている。この薄肉の鋳造品は、鋳型からの冷却などで急冷されるためチルが生じやすくなる。そこで、製造現場では、方案の検討はもちろん、

上述したような溶湯の化学組成、溶解条件そして接種条件などあらゆる管理を行って、チルの発生を未然に防ぐ努力を行っている。しかし、様々な要因がチル化の原因となるためにチルを完全に防ぐことは困難であり、その対策に苦慮している。

東北大学の内一助教授を中心とする研究グループは、薄肉の片状黒鉛鋳鉄や球状黒鉛鋳鉄に存在する、チル組織を渦電流によって非破壊で判定可能とする装置の開発を行っている。この装置を開発するためには、均一なチル組織を有する標準組織片が必要である。しかし、巣などのチル以外の欠陥を含まずチルを均一に発生させた試験片はない。すなわち、試験片内にチルを発生させようとした場合、冷却速度の管理が困難となるため逆チルが生じたり、引け等により内部に巣が発生する場合がある。

* NEDO 産業技術研究助成事業

** 材料技術部

*** 材料技術部 (現：(株)ケーヒン)

そこで、我々は装置開発のための基準となる片状黒鉛
 鋳鉄のチル試験片の作製を試みた。

2 実験方法

試験片作製用の鋳型は、光造型で作製した原型をもと
 に、粒度#650の人工ムライトサンド製炭酸ガス型を用い
 た。鋳型の外観を図1に示した。

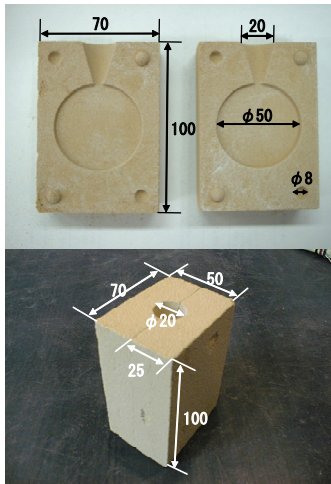


図1 厚み6mm試験片用の鋳型

この2つの鋳型を重ねて万力で固定し、湯口から鋳鉄
 溶湯を鋳込んで、直径50mmで厚みが6mmの試験片を作製
 した。ここで鋳込んだ溶湯は、2種類の片状黒鉛鋳鉄成
 分の溶湯で、溶湯ⅠはFC250相当、溶湯ⅡはFC150相当品
 である。そして、この時同じ溶湯で、鋳鉄溶湯のチル化
 に最も影響を及ぼすCとSiの量を変化させた。その方法
 は、まず銑鉄、フェロシリコン、電解マンガンそして電
 解鉄などの原料を目標の鋳鉄組成に調整した後、黒鉛る
 つばに原料を投入し、高周波誘導炉を用いて最高温度
 1,500℃で溶解した。次いで、脱滓後、約1,400℃で試験
 片鋳型に1回目の注湯を行った。その後残った溶湯を再
 度高周波誘導炉で1,500℃まで加熱、5分間保持した後、
 約1,400℃で2回目の注湯を行った。さらにもう1回同様
 の操作を行い3回目を注湯した。すなわち1回の溶解の高
 温保持時間を変化させる事により、CとSi量を変化させ

た3種類の試験片を作製した。尚ここでは、CとSi量の変
 化による組織変化を確認するために、接種は行わなかつ
 た。表1には、溶湯Ⅰ、Ⅱの調整成分と、全溶解量、そ
 して各試験片と同時鋳込みの試験片から測定した成分
 とScさらに参考のために、CEの値を示した。

さらに、完全なチル組織を得るために、図2に示した
 一方の鋳型を厚み6mmのSS材の冷やし金に変更した。こ
 れにより急冷効果を大きくし、溶湯Ⅰ、Ⅱと同じ組成に
 調整した溶湯を注湯、厚み3mmの薄肉試験片も作製した。

得られた試験片は、切断後、光学顕微鏡などによる試
 験片全体の断面組織評価を行った。

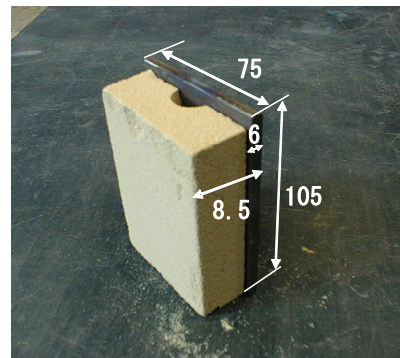


図2 冷やし金を用いた厚み3mm試験片用の鋳型

3 結果および考察

3-1 片状黒鉛鋳鉄の厚み6mm試験片の組織

溶湯Ⅰで1回目に注湯したときの試験片外観を図
 3(a)に示した。

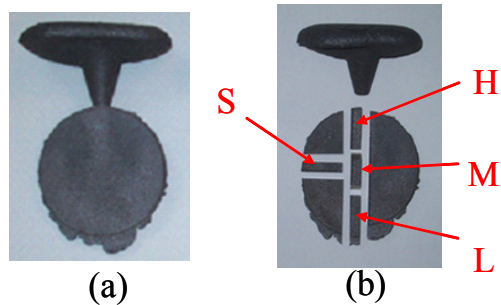


図3 溶湯Ⅰ (FC250 相当)の一回目注湯後と切断後の試験片

図1 各溶湯の成分と全溶解量

| 溶湯 | 試験片 | 各元素(%) | | | | | | | 全溶解量 g | 炭素飽和度 Sc | 炭素当量 CE |
|----|------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-----------|-------------|------------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ti | | | |
| Ⅰ | 調整原料 | 3.3 | 1.9 | 0.7 | 0.015 | 0.01 | 0.013 | 0.002 | 5,848 | 0.91 | 3.94 |
| | 注湯1 | 3.4 | 1.809 | 0.663 | 0.016 | 0.0083 | 0.0173 | 0.0107 | - | 0.93 | 4.01 |
| | 注湯2 | 3.228 | 1.838 | 0.662 | 0.0159 | 0.0086 | 0.0181 | 0.0111 | - | 0.88 | 3.85 |
| | 注湯3 | 3.007 | 1.844 | 0.661 | 0.0157 | 0.0085 | 0.0184 | 0.0113 | - | 0.82 | 3.63 |
| Ⅱ | 調整原料 | 3.85 | 2.60 | 0.8 | 0.018 | 0.011 | 0.015 | 0.003 | 5,635 | 1.13 | 4.72 |
| | 注湯1 | 3.991 | 2.59 | 0.774 | 0.025 | 0.011 | 0.019 | 0.013 | - | 1.17 | 4.86 |
| | 注湯2 | 3.78 | 2.62 | 0.767 | 0.0247 | 0.01 | 0.019 | 0.013 | - | 1.11 | 4.66 |
| | 注湯3 | 3.479 | 2.633 | 0.755 | 0.024 | 0.0098 | 0.0198 | 0.013 | - | 1.02 | 4.36 |

このように1回目の注湯で肉厚6mmの試験片を3個作製した。鑄型併せ部から少々溶湯が漏れて鑄バリが発生したが、形状的にはほとんど問題のない試験片が作製できた。この試験片を図3(b)に示すように切断後、組織観察用試験片(S~L)を作成した。そしてピクリン酸で腐食した後の組織結果を図4に示した。図4の左が表面部で、右列が試験片内部である。そして上側が組織観察用試験片S、下側が同じくMである。ここでは省略したが、いずれの試験片にも白いセメンタイトが生じた。

また、白いセメンタイト中に斑点状にパーライト相が現れる共晶状のレデブライト組織となった。そして、試験片Mでは明瞭にごく表面部だけにパーライト相が生じた。これは表面部の冷却速度が速いため冷却当初はオーステナイト、セメンタイトの共晶が生じるが、晶出したセメンタイトは、鑄型や試験片内部からの熱供給により、表面部だけパーライトに変態したと考えられた。またここでは腐食したため分かりにくいだが、表面部には細かい共晶黒鉛も観察された。一方各試験片の内部は、パーライト相が表面に比較して多くなり、一部黒鉛の晶出も観察された。そして組織観察用試験片Mの内部では、引けによる巣が顕著に観察された。

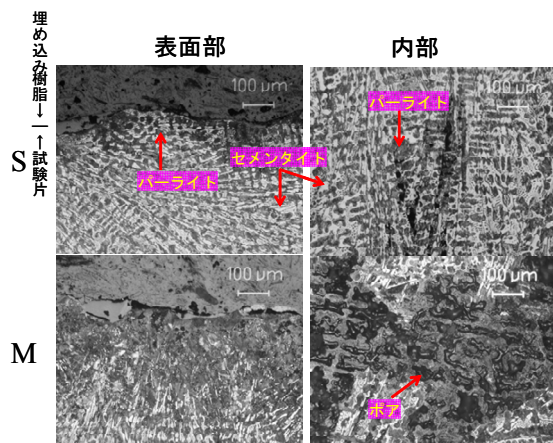


図4 溶湯 I の一回目注湯の試験片の組織例

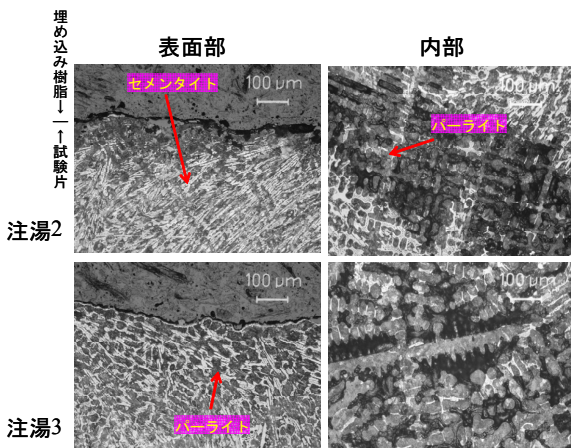
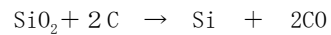


図5 溶湯 I の注湯 2, 注湯 3 の試験片の組織

次に図5には、溶湯 I を高温で保持して2回目、3回目に注湯した時の試験片の組織観察結果を示した。いずれも図3(b)と同様に切断した組織観察用試験片Mの表面部(左列)と内部(右列)の腐食後の組織である。これも同じくレデブライト組織が生じたが、図5では図4の試験片に比較して、ごく表面部のパーライト相の量が減少した。そして、図5の注湯3の試験片では、表面部はほとんどレデブライト組織に変化した。さらに、試験片内部に生じる引けによる巣の量は、注湯1に比較して注湯2、注湯3と高温での溶湯保持時間が長いほど、増加する傾向にあった。そして注湯3では、極端に大きな引け巣が、試験片中央に生じた。この表面部にパーライトが生じにくくなった理由は、まず1,500℃の高温で溶湯を保持したため、



の反応が進み、溶湯 I 中のC量は減少、Siは増加し炭素飽和度 Sc (以下 Sc と省略)が低下したためと考えられる。すなわち、これにより黒鉛晶出のきっかけとなる SiO_2 などのサブストレイトやカーボン・ミクロ・グループも減少したために、注湯3の溶湯はセメンタイト相がより生じやすくなったことが原因の1つと考えられた。そして鑄型や試験片内部から、溶湯の冷却速度がさらに速くなり、また鑄込み後の試験片の収縮等も大きくなった結果、セメンタイトからパーライトへの変態に必要なだけの熱が鑄型や試験片内部から供給されなかったことも理由と考えられた。上述したように、この溶湯 I の注湯3では、試験片内部にまで十分な熱供給が行われず、引けによる粗大な巣が発生した。

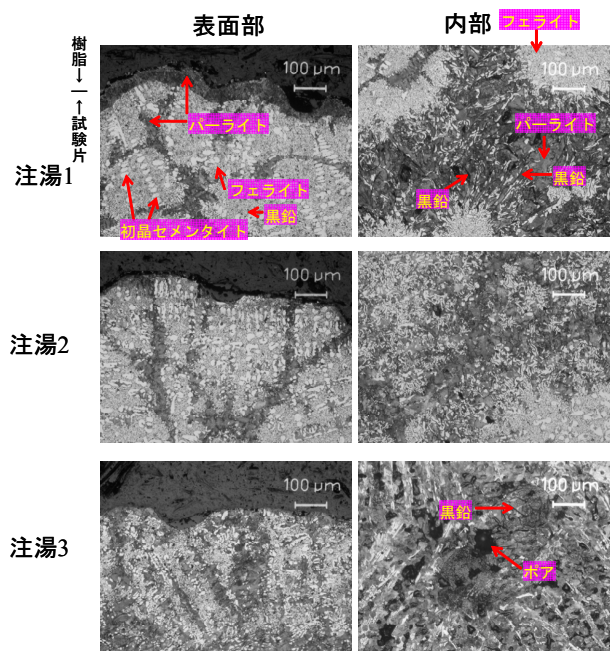
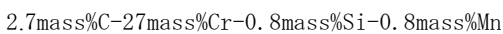


図6 溶湯 II (FC150相当) の各注湯の試験片の組織 (切断後の組織観察用試験片M)

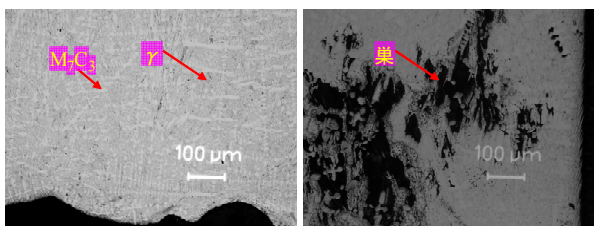
次に、溶湯Ⅱの注湯1、2、3それぞれの試験片中央部の組織を図6に示した。この場合いずれも $Sc > 1$ となったために、セメンタイトが生じにくかった。注湯1では、ごく表面部にパーライト相が生じ、初晶セメンタイトがデンドライト状に晶出、共晶セル状に微細黒鉛とフェライトが生じた。そして、試験片内部では、ばら状のB型黒鉛が晶出し、黒鉛中央部にはフェライトが析出した。注湯2では、表面部のパーライト相がほとんど消滅し、初晶セメンタイトが小さくなり、その量が増加した。そして内部ではB型黒鉛の形状が崩れて変化してきた。さらに注湯3では、表面の初晶セメンタイトがさらに細かくなりその量も増加した。一方共晶セルの形状が崩れ、フェライトの量も減少した。そして内部ではデンドライト状のパーライトおよび黒鉛が生じ、引けによるポアが僅かに生じた。この溶湯Ⅱでも溶湯の高温保持時間が長くなるとセメンタイトが生じやすくなり、冷却速度も速くなるために、鑄型に接した試験片のごく表面のパーライト相が消滅し、内部に引けによる巣が生じた。

3-2 27Cr白鑄鉄および鑄鋼の6mm厚試験片の組織

溶湯Ⅱでは、いずれの注湯の場合も $Sc > 1$ であったため、初晶セメンタイトが多く生じたが、溶湯Ⅰに比較して、極端に多くの共晶セメンタイトは晶出しなかった。また溶湯Ⅰでは試験片内部に多くの引けによるポアが観察されたが、溶湯Ⅱでは初晶セメンタイトの晶出量が若干増加した注湯3の試験片で、わずかに観察されただけであった。よってセメンタイト晶出量が増加すると、図1の本鑄込み方案では試験片内部に引けによると思われるポアが発生しやすいと考えられた。そこで比較のために、通常の鑄込みで炭化物とオーステナイトの2相となる27Cr白鑄鉄を鑄込んで試験片を作製した。この時の組成は、



の亜共晶である。高周波誘導炉を用いて1,570°Cで溶解したのち、約1,550°Cで注湯した。この試験片を切断して組織観察を行った結果を図7示した。表面部および内部は、黒鉛を全く晶出しない M_7C_3 とオーステナイト相から形成されていた。しかし、試験片内部では図7②に示したように大きな引けによる巣が生じた。これにより本方案では、チルが生じた場合引けが生じやすくなることが確認できた。またSC450鑄鋼で同様の試験片を作製した場合、試験片内部にはさらに大きな引け巣が生じた。



①表面部 ②内部

図7 27Cr 白鑄鉄試験片の組織

3-3 3mm薄肉試験片の組織

厚み6mmの試験片では、引け巣等の欠陥を含まないチル試験片が得られなかった。そこで、図2に示した冷やし金を用いて3mm試験片を作製した。図8(a)は、溶湯Ⅰ(FC250相当)の1回目と同成分の溶湯を鑄込んだ冷やし金に張り付いた状態の試験片を示した。試験片の表面は鑄型と接触していた面であるが、溶湯は十分供給され引け巣等は生じなかった。一方、図8(b)は冷やし金と接触していた試験片面を示したが、こちらは試験片の上部に湯回り不良と思われる巣が生じた。ここでは3つの鑄型に、次々と約5秒以内で鑄込んだが、最初より後の方がこの巣は生じやすかった。

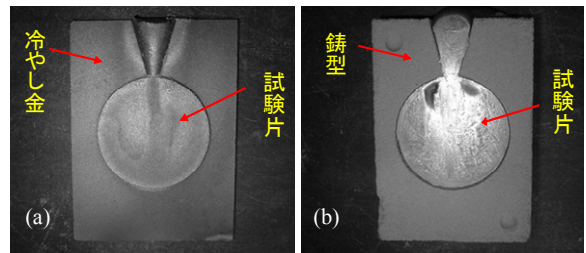
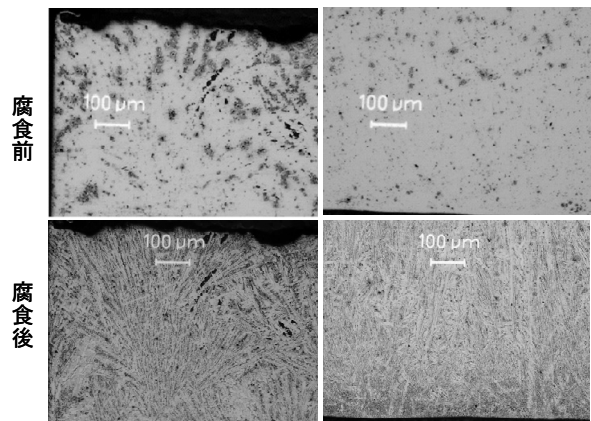
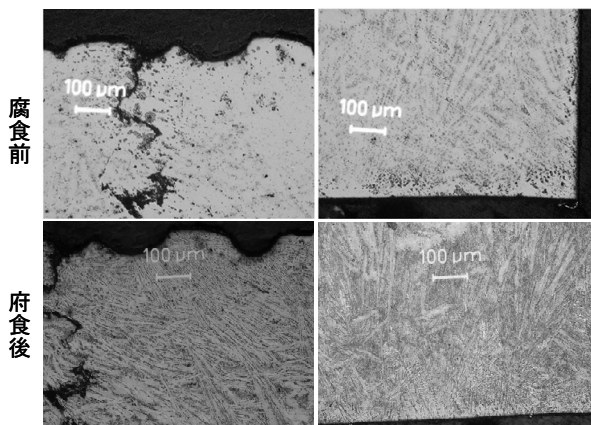


図8 溶湯Ⅰ(FC250相当)で冷やし金を用いた鑄型に鑄込んだ時の試験片外観



①砂型側 ②冷やし金側
図9 溶湯Ⅰで冷やし金を用いたの時の組織



①砂側 ②冷やし金側
図10 溶湯Ⅱで冷やし金を用いたの時の組織

図9には、最初に鋳込んだ試験片の観察結果を示した。腐食前の組織を観ると分かるように細かい共晶黒鉛と結晶間のマイクロポアが試験片内に生じ、砂型面に比較し冷やし金の面は、さらに細かい黒鉛粒およびマイクロポアが生じた。そして腐食を行うといずれの面にも多量のセメンタイトが観察され、パーライト相はセメンタイトの間隙にわずかに観察されるだけであった。また砂型面に比較して冷やし金面のごく表面は非常に細かいセメンタイト相も生じた。

同様に図10に溶湯Ⅱ（FC150相当）を鋳込んだ試験片の組織観察結果を示した。この場合も細かい共晶黒鉛およびマイクロポアが試験片全体に生じ、セメンタイト相も試験片に生じた。また溶湯Ⅰに比較して、溶湯Ⅱではセメンタイトの大きさが、冷やし金側、砂型側のいずれでも大きくなることが分かった。

この3mmの試験片では全面にセメンタイト相を形成することが可能となった。しかし、前述したとおり、試験片上部に大きな引け巣が生じやすいことから押し湯の形状をもっと大きくする必要があることが分かった。また、本試験片には細かい共晶黒鉛とマイクロポアが発生し、非常に脆い材質となったため、機械加工には慎重を要することも分かった。

4 結 論

FC250およびFC150相当の溶湯で、引け巣等の欠陥を含まず、試験片全体にチルを発生させた、薄肉試験片を鋳造により作製することを試みた。その結果以下の結論が得られた。

- (1) 厚さ6mmの試験片の場合、FC250相当の溶湯を基本とすると多量のチルが発生した。しかし、試験片のごく表面部はパーライトが生じた。また内部には引けによるポアが生じやすかった。
- (2) またFC250相当の溶湯で、Cを減少しSiを増加させると試験片表面部のパーライト相はほとんど析出しなくなるが、試験片内部の引け巣が大きくなった。
- (3) FC150相当の溶湯では、 $Sc > 1$ となったため、初晶セメンタイトのみが晶出した。またこの場合も表面にパーライトが析出した。同様にCを減少しSiを増加させると試験片表面部のパーライト相はほとんど析出しなくなるが、試験片内部の引け巣が生じた。
- (4) 厚さ3mmの冷やし金を用いた場合、いずれの溶湯でも全面にセメンタイト相が晶出した。しかし、微細共晶黒鉛とマイクロポアも試験片内に発生した。そして砂型側と冷やし金側でセメンタイトの大きさが変化した。また試験片上部で巣が生じやすいことから、押し湯形状を大きくすることが必要であることが分かった。

文 献

- 1) 鋳鉄の生産技術教本編集部会編：鋳鉄の生産技術，素形材センター

木質ペレット燃焼灰に起因する金属腐食抑制技術*

園田 哲也**、堀田 昌宏**、米倉 勇雄**、三浦 利通***、齊藤 博之****

木質バイオマス燃焼機器の拡大に伴い、循環型燃料としての利用を推進する上で、燃焼灰の有効活用が重要な課題となることから、岩手県では木質ペレットや木質チップを燃焼させた際の灰を収集し成分調査を実施した。その結果一部のペレット燃料燃焼灰から、産業廃棄物の基準値を超える六価クロムの溶出が確認され、その要因の一つとして、燃焼器部材に使用されている、クロムを含む耐熱金属の腐食が起因していることが判明した。防食対策として、燃焼器部材にセラミック溶射を行うことで、燃焼灰中の六価クロム溶出量が減少することがわかった。
キーワード：木質バイオマスエネルギー、木質ペレット燃焼灰、六価クロム、金属腐食

Control technology of Metal corrosion caused by Wood Pellet ash

SONODA Tetsuya, HOTTA Masahiro, YONEKURA Isao,
Miura Michitoshi, SAITO Hiroyuki

It is a challenge to utilize combustion ash for the usage of wood biomass combustion apparatus as a recycling fuel. Iwate prefecture ran several component analysis of ash from wood pellets and wood chips. Our analysis found that melted hexavalent chrome from partial pellet fuel combustion ash is above the standard of industrial waste pollution. One of the causes was found to be refractory metal contains chrome used in combustor members. Ceramic sprayed coatings is effective in the control of metal corrosion and a decrease of melted hexavalent chrome.

key words : wood biomass energy, wood pellet ash, hexavalent chrome, metal corrosion

1 緒 言

岩手県では「環境首都いわて」の実現を目標に、地球温暖化対策と循環型社会の形成に向け、木質バイオマスエネルギー利用のトップランナーとしてこれまで、ペレットストーブの開発¹⁾やチップボイラーの開発²⁾に取り組み、これらの機器の積極的な導入を進めてきた。

このような木質バイオマス燃焼機器の拡大に伴い、循環型燃料としての利用を推進する上で、燃焼灰の有効活用が重要な課題となることから、本県では木質ペレット及び木質チップを自動制御燃焼機器で燃焼させた際の灰を収集し、成分調査を実施した。その結果一部のペレット燃料燃焼灰から、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に基づく特別管理産業廃棄物の判定基準値(1.5mg/l)を超える六価クロムの溶出が確認された。

この問題を解決するため、ペレット燃焼灰からの六価クロム溶出原因について調査を進めた結果、燃焼灰中にクロムが付加される要因は下記の3点であると考え試験を進めた。

- ①原料樹木由来（樹木の成長過程での土壌からの吸収）
- ②ペレット製造工程由来（原料粉砕機や、ペレタイザーからの金属クロム混入）
- ③燃焼器由来（燃焼部に使用される、耐熱金属の摩耗及

び腐食による金属クロム混入）

これらの要因により、付加されたクロムが無害で安定な三価クロムとして存在していれば問題はないが、燃焼過程において、一部が有害な六価クロムへと変化し、産業廃棄物の基準値を超えると推測される。

以上のことから、本研究では燃焼器由来による燃焼灰へのクロム混入抑制を目的とし、木質ペレット燃焼灰による金属腐食抑制技術を検討したので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 耐熱金属の耐食性評価

燃焼灰に対する金属材料の耐食性の評価方法として、供試材を燃焼灰で覆い、電気炉で所定の時間加熱し断面性状の観察を行った。

供試材として4種類の耐熱鋼を使用した。各供試材の成分を表1に示す。

それぞれの供試材の上に、ペレットストーブの燃焼で得られた、ホワイトペレットの燃焼灰を約1gのせ、電気炉で800℃5時間加熱した後、供試材断面のSEM観察及び、EDS面分析を行った。

* 先端技術を活用した農林水産高度化事業

**** プロジェクト研究推進監（現 理事兼技術支援統括部長）

** 電子機械技術部

*** 材料技術部

表1 成分表(Wt %)

| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Ti |
|----------|------|------|------|------|-------|------|
| Sample A | 0.06 | 1.38 | 0.51 | 0.08 | 11.29 | 0.22 |
| Sample B | 0.14 | 0.5 | 0.19 | 0.32 | 19.22 | - |
| Sample C | 0.04 | 0.47 | 0.99 | 9.18 | 17.16 | 0.36 |
| Sample D | 0.01 | 0.29 | 0.17 | 0.11 | 18.04 | 0.1 |

2-2 溶射による耐食性評価

Sample A を基材とし、表面にジルコニア、アルミナ、アルミニウム(以下アルミ)の3種類の溶射皮膜を形成し、溶射表面を燃焼灰で覆い、耐食性及び耐久性を評価するため、850℃で240時間加熱を行い同様にSEM観察及び、EDS面分析を行った。溶射方法として、ジルコニア、アルミナについてはNi-Crをアンダーコートしたプラズマ溶射、アルミはガス溶射にて行った。

3 実験結果及び考察

3-1 耐熱金属の耐食性

図1に現行材料であるSample Aの金属断面SEM像及び酸素、クロム、カリウムの各元素分布を示す。図より金属表面に酸化による腐食層が形成されていることがわかる。腐食境界層上部にはクロムの濃化層、境界層下部にはクロムの欠乏層が確認出来る。また腐食層にはカリウムの侵食が見られることから、燃焼灰中のカリウムに由来するアルカリ腐食であることが予想される。クロムの濃化は、クロム炭化物の形成によるものと思われ、それによって形成されるクロム欠乏層は耐食性が低下するため、腐食層が脱落した場合、加速度的に腐食が進行すると推察される。

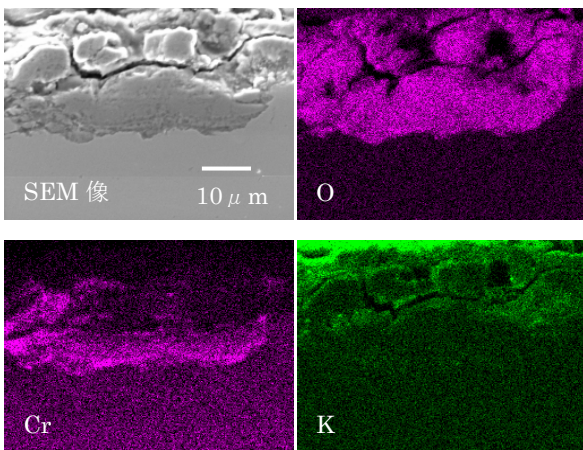


図1 Sample A 金属表面元素分布

図2~図4にSample B、Sample C、Sample Dの金属断面SEM像及び各元素分布を示す。Sample Bは、フェライト系ステンレスの中でも、高温耐食性に優れた材料であるが、前述のSample Aと同様に、金属表面への腐食生成物の形成が確認できる。また腐食境界層におけるクロムの濃化が、Sample Aよりも顕著であることがわかる。こ

れはSample Bの炭素含有量(0.14%)がSample Aの含有量(0.06%)より高いため、クロム炭化物の生成が促進されたことが要因と考えられる。

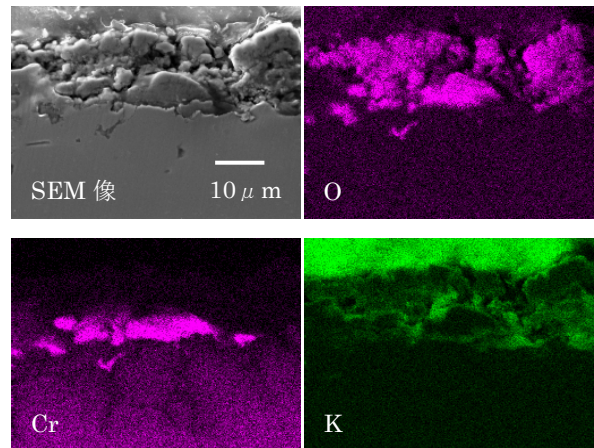


図2 Sample B 金属表面元素分布

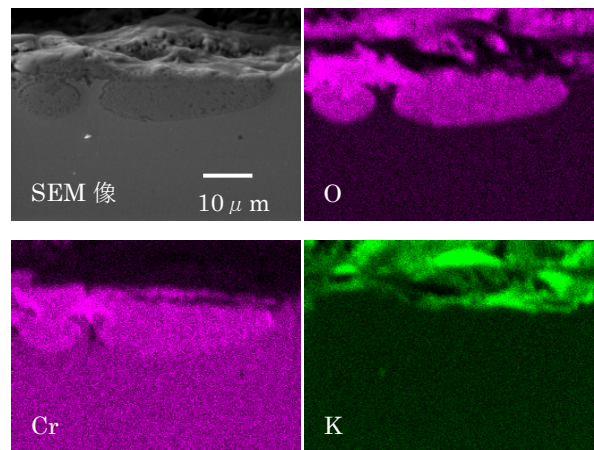


図3 Sample C 金属表面元素分布

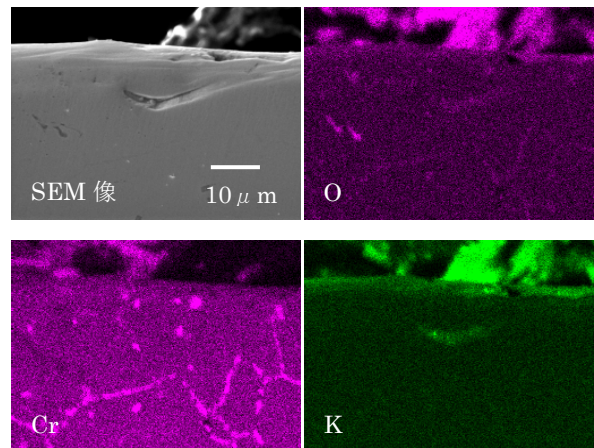


図4 Sample D 金属表面元素分布

Sample Cは炭素含有量が0.04%と低いことから、炭化物の生成抑制が期待される。またTiの添加により耐粒界腐食性が高い特徴があるオーステナイト系ステンレス鋼である。Sample A、Sample Bと比較すると金属表面の腐食層内における剥離は見られず、腐食層へのカリウムの

侵食も少ないことがわかる。しかし金属表面から内部にかけて酸化層の形成が見られ、その酸化層において若干のクロムの濃化も見られる。

Sample D は 18Cr のフェライト系ステンレス鋼で、Al を添加することにより、耐酸化性を向上させた材料である³⁾。金属表面には腐食生成物は確認されず、金属内部へのカリウムの侵食や、金属表面における酸化、クロムの濃化も見られない。結晶粒界での鋭敏化が見られるが、今回使用した 4 種類の供試材の中では、燃焼灰に対する金属表面の耐食性が最も高いことがわかった。

得られた知見に基づき、ペレット燃焼灰に対する耐食性が最も高い Sample D で燃焼部材を試作し、ペレットストーブで燃焼試験を行い、採取した灰の六価クロム分析を実施した。現行材料である Sample A と Sample D 分析結果を表 2 に示す。現行材料と比較すると六価クロム溶出量は 50% 減少したが、特別産業廃棄物の排出基準値である 1.5mg/l 以下までの抑制には至らなかった。電気炉での加熱によるモデル試験においては、十分な耐食性を示したが、実際の燃焼器での試験の場合、加熱時間が長い場合、モデル試験で確認された鋭敏化に起因する耐食性の低下により、腐食が進行したことが要因として考えられる。

表 2 六価クロム分析結果

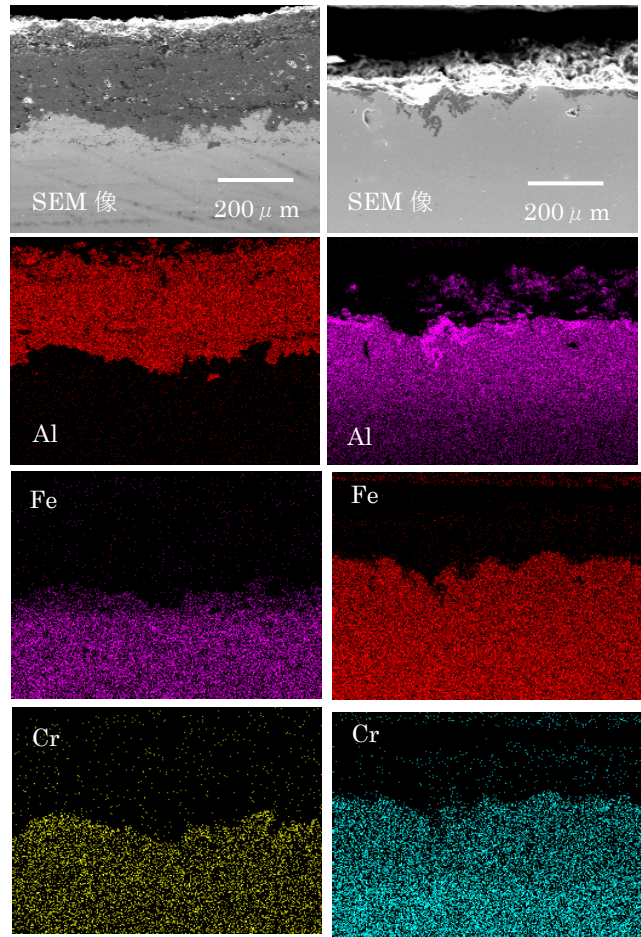
| ペレット原料 | 燃焼部材 | 六価クロム溶出量 |
|--------|----------|----------|
| カラマツ | Sample A | 32mg/l |
| カラマツ | Sample D | 16mg/l |

3-2 溶射皮膜の耐食性評価

Sample A を基材とし 3 種類の溶射を行った。ジルコニアはアルミナと比較し靱性が高く、線膨張係数も基材と近いことから、耐剥離性が高いと予測したが、加熱試験後、溶射皮膜の剥離が見られた。この現象はジルコニアの相転移による体積収縮が起因していると考えられることから、安定化ジルコニアでの評価が今後の課題である。

図 5 に溶射皮膜上面に燃焼灰を載せ、電気炉で 240 時間加熱した後の、アルミナ溶射及びアルミ溶射の溶射断面 SEM 像と元素分布を示す。アルミナ溶射皮膜は、加熱後も金属表面がアルミナで覆われており、燃焼灰による腐食及び、溶射皮膜の剥離は見られないことがわかる。一方アルミ溶射皮膜は、完全に溶射皮膜が溶融し、基材内部へのアルミの拡散が見られる。また一部アルミ溶射皮膜の剥離も確認された。

以上の結果から、アルミナ溶射が最も燃焼灰腐食の耐食性及び耐久性が高いと判断し、アルミナ溶射を行った燃焼部材を使用し、ペレットストーブで燃焼試験を実施し、燃焼灰の六価クロム分析を行った。その結果、燃焼灰中の六価クロム溶出量が 0.84mg/l となり排出基準値を下回ることを確認した。



アルミナ溶射皮膜

アルミ溶射皮膜

図 5 溶射皮膜断面元素分布

表 3 にアルミナ溶射対策前と対策後の各種ペレット燃焼灰の六価クロム溶出量を示す。表よりアルミナ溶射を行うことで、4 種類全ての樹種において、六価クロム溶出量が減少していることがわかる。樹種によっては六価クロムの排出基準値以下に至らない樹種もあるが、アルミナ溶射を行うことで、燃焼器部材の腐食による、燃焼灰への金属クロム混入は抑制されたと考えられる。

表 3 アルミナ溶射と六価クロム溶出量

| ペレット原料 | アルミナ溶射前 六価クロム(mg/l) | アルミナ溶射後 六価クロム(mg/l) |
|--------|------------------------|------------------------|
| カラマツ | 8.3 | 0.84 |
| カラマツ全木 | 8 | 1.8 |
| スギ | 8.3 | 3.8 |
| スギ全木 | 1.2 | 0.68 |

4 結 言

木質ペレット燃焼灰による、金属腐食評価を行った結果以下の結論を得た。

- 1) 試験を行った4種類のステンレス系耐熱材料の中で、Sample D が木質ペレット燃焼灰に対する耐食性が最も高いが、燃焼灰への金属クロム混入を完全には抑制することはできない。
- 2) 耐熱金属表面にアルミナ溶射を行うことで、耐熱金属の腐食を抑制し、燃焼灰への金属クロム混入を抑制できる。

文 献

- 1) 岩手県工業技術センター研究報告 第10号 (2003)
- 2) 岩手県工業技術センター研究報告 第12号 (2005)
- 3) ステンレス協会：ステンレス鋼便覧, P375 (1995)

新開発Co基合金の産業への応用化技術開発*

飯村 崇**、園田 哲也**、桑嶋 孝幸***、千葉 晶彦****、井上 研司*****

近年、医療現場ではMRI診断が主流となり、非磁性で耐摩耗性が高くNiフリーである材料が求められている。これらの条件を満たすため、岩手大学で新しいCo基合金が開発された。この材料を広く普及するため、産業用途への応用が必要である。そこで、普及に不可欠な加工法として研削による鏡面仕上げ加工法を、具体的な製品として理美容用及び医療用鋏を開発することとした。開発課題として、表面粗さがRz0.1 μ m以下であること、鋏の切れ味が従来材料のものと遜色がないことを挙げて研究開発を行い、それらを実現することが出来た。

キーワード：Co基合金、鏡面、研削、鋏、Niフリー、非磁性、切れ味

Development of Technology for Applying the New Co-based Alloy to Industry

IIMURA Takashi, SONODA Tetsuya, KUWASHIMA Takayuki,
CHIBA Akihiko and INOUE Kenji

Recently, on medical site MRI diagnosis becomes main current, high resistance abrasiveness we need material which is Ni free, non-magnetic and high resistance against abrasiveness. With the purpose which satisfies these conditions, the new Co-based alloy was developed at the Iwate University. In order this material to spread widely, application to industrial use is necessary. Then, we researched the mirror surface finished process which is indispensable to spread, and beauty care and the medical application scissors as a concrete product. As development topics, we listed surface roughness is below Rz0.1 μ m and sharpness of the scissors compare favorably with which made by usual materials. And we could actualize those.

key words : Co-based alloy, mirror surface, grinding, Ni-free, non-magnetic, feeling of cutting

1 緒言

医療の現場では、強い磁気を利用するMRIを用いた診断方法が主流となり、磁性を持たない器具類への要求が大きくなっている。この要求を満たす材料としてセラミックスやチタン(Ti)が挙げられるが、セラミックスはもろさが、以前より問題視されており、Tiは摺動部における摩耗粉の発生が、近年問題となりつつある。その為、これらに代わる材料の開発が強く望まれている。

このような要求に対し、千葉晶彦岩手大学教授は、コバルト(Co)をベースとし、ニッケル(Ni)など金属アレルギーの原因となる物質を極力排除した新素材を開発した。このCo基合金は耐摩耗性が高く非磁性であるという有利な特徴を有しており、加工技術を開発すれば、各種産業への応用が期待できることから、岩大との連携の下、Co基合金の応用化技術について研究を行った。具体的な目標として、次の2点を検討した。

1) 理美容鋏の開発

理美容鋏の材料としては、従来使用されたことが無く、その加工性によって切れ味にも大きな影響が出てくるものと推測される。そこで、以下の点について検討を行った。

- 鋏の切れ味を左右する因子の特定 (H16年度)
- 鋏の切れ味評価方法の確立 (H16年度)
- 新合金鋏の開発

2) 仕上げ加工技術の確立 (目標値 Rz0.1 μ m)

耐摩耗性が高く、仕上げ加工が困難になると予想される事から、効率的かつ高精度な加工が行える様に、研削加工技術について検討を行う。目標値はRy0.1 μ m以下の高精度な鏡面である。検討内容としては、以下のものが考えられる。

- 砥石の材質及び組織
- 研削加工の条件…切込み量、送り量、砥石速度など
平滑面は直接製品を作る場合のみでなく、金型等を作成する上でも基準となる物であり、今後この材料を様々

* 夢県土いわて戦略的研究推進事業
** 電子機械技術部
*** 材料技術部

**** 岩手大学工学部
***** 株式会社 東光舎

な分野に応用していく上で、必要不可欠な技術である。

2 新素材鋏評価方法

新開発 Co 基合金 Co-29Cr-6Mo (以下 Co 基合金) を用いた鋏を試作し、刃先形状の測定と、切れ味に最も大きな影響を及ぼす切断荷重試験を行った。また、Co 基合金を用いた鋏の耐久性についても調査するため、10 万回の開閉試験を行い、刃先端形状の変化について調べた。

2-1 刃先端形状調査

切れ味に影響を及ぼす値は、刃先端 R の大きさと、刃先端粗さ、刃角度である。このうち、刃角度は鋏を研ぐ際に刃を砥石に押し当てる角度で決定されるので、コントロール可能な値である。一方、刃先端 R と刃先端粗さについては、材料の硬さ・砥石の状態・作業者の感覚などによって変化する値であることが昨年度までの研究でわかっていることから、この 2 つの値について測定し、SUS440C を用いた従来の鋏との比較を行った。



図1 刃先端 R 測定



図2 刃先端粗さ測定

2-2 切断荷重調査

昨年度製作した、切断荷重試験機を用いて、一般的な SUS440C の鋏と Co 基合金の鋏で切断荷重を比較した。切断したものは Wig (ヘアカット練習用の、人毛に処理を加えたもので直径は 0.1mm 程度)、ナイロン糸 (0.2、0.3mm) の 3 種類。また、材料が SUS 材より軟らかいが、刃角度を大きくすることで、切断荷重を若干犠牲にしながら耐久性を上げることが出来る。そこで、Co 合金について、通常の刃角度 40° に加え、50° のものを作り、併せて比較を行った。

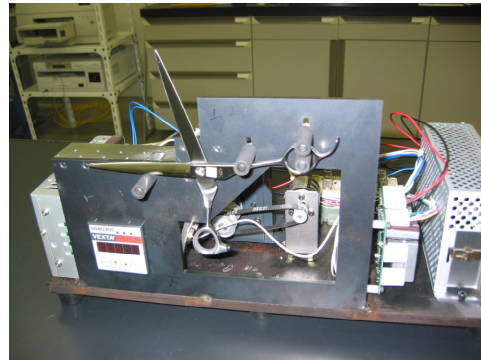


図3 切れ味試験機

2-3 耐久性調査

鋏の耐久性について調査するため、何も切断を行わない状態で 10 万回の開閉試験を行い、その前後で刃先端形状 (刃先端 R と刃先端粗さ) が、どのように変化するか調査を行った。通常の SUS440C 鋏の場合、何も切断しないと、開閉動作により刃先端同士が摩擦し、先端 R・刃先端粗さ共に値が小さくなるのがわかっている。

3 新材料鋏実験結果及び考察

3-1 刃先端形状調査結果

図は一般的に製造されている SUS440C の鋏と Co 基合金の昨年度試作品 (試作 1) と今回の試作品 (試作 2) について、刃先端 R と刃先端粗さを比較したものである。今回の Co 基合金は昨年度の材料より硬さを増したことで、先端 R・先端粗さ共に、良好な値を得ることが出来、従来の SUS440C を用いた鋏と同等の鋭さを持つに至った。このことから、刃先の変形など特殊な事態をのぞけば、従来の材料を使用した鋏と同等の切断荷重で切断を行うことが可能であると考えられる。

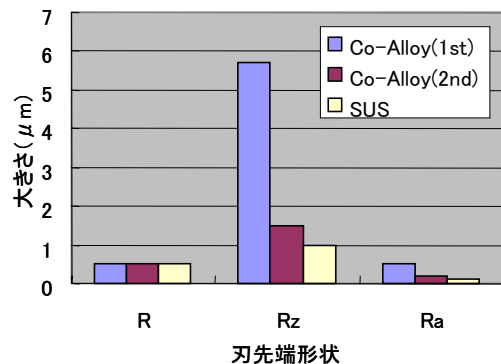


図3 刃先端形状比較

3-2 切断荷重調査結果

Wig を切断する際は、SUS440C と Co 基合金の荷重にほとんど差が無いことから、髪の毛を対象に考えた場合、切断の性能は、両者とも同じであると判断することが出来る。しかし、ナイロン糸のように、切断強度の高い物 (太いもの、硬いものなど) になるに従い、Co 基合金と SUS440C の切断荷重の差は大きくなっていく。この差は、

刃先端 R の差から予想される切断荷重の違いよりも大きな値であり、切断による刃先の変形が SUS440C に比べて顕著に起きているのではないかと予想される。Co 合金の刃先を SEM 観察したところ、0.2mm のナイロンを切断した時点で、SUS440C と比べて刃先に大きな変形が起こる。以上のことから、理美容鋏としては十分な切断性能を持っているが、万一、異物などを噛み込むような場合には従来材料よりも不利な状況である事がわかった。ここで、H16 年度の研究から、刃先角を 40° から 50° にすることで、切断による刃先端粗さの劣化を 20% 程度押さえることが可能であることがわかっている。図 4 は Co 合金鋏の刃先の強度を上げるため、先端角度を 40° から 50° に変えて試験を行った結果を追加したものである。0.2mm を切断した場合の荷重は 40° の時よりも若干高めだが、0.3mm を切断したときの荷重はほぼ同等であり、かつ、刃先端の変形はほとんど起こっていないことが SEM 観察からわかっている。その為、40° の時に刃先が変形して荷重が大きくなった値と、刃角度を 50° に増やして切断したときの荷重増加分がほぼ同程度であったものと考えられる。また、Wig の切断荷重については 40° と同様、従来の鋏と変わらない。このことから、刃先端角度を 50° に増やすことで、刃先の強度を十分に確保し、実用域での切れ味は従来通りの鋏になることがわかった。

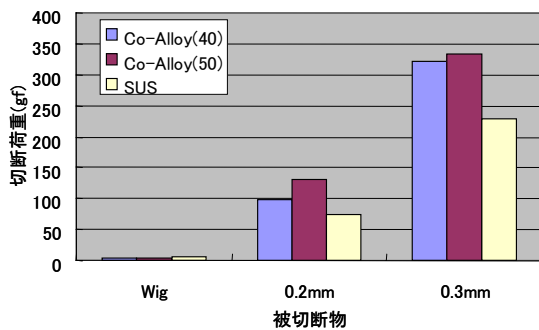


図 4 切断荷重比較

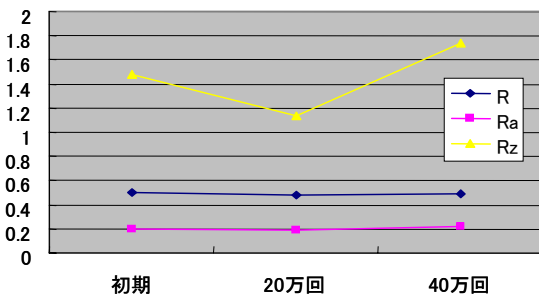


図 5 耐久性試験 (空切り)

3-3 耐久性調査結果

図 5 は SUS440C 鋏と Co 合金鋏の 10 万回開閉後の先端形状を比較したものである。Co 合金は先端 R の変化が SUS440C 鋏よりも小さく、開閉による耗性への耐久性については SUS440C 鋏よりも優れていることがわかった。

3-4 理容師による切れ味の確認

試作した鋏を、2 名の理容師にテストしてもらい、切れ味について聞き取りを行ったところ、硬さが感じられるが、一般のものよりも良好であるとの感想をいただいた。ただし、材料の重さが原因と考えられる鋏のバランスに関する問題が同時に指摘された。



図 6 試作した理美容鋏

4 鏡面加工技術開発に関する実験方法

Co 合金を各種産業に応用していくためには、加工技術の確立が必要不可欠である。特に、仕上げ加工を手作業に頼らず加工機によって高精度に行うことが可能となれば、高精度機械部品や金型などへの応用が可能となることから、研削加工による仕上げ加工技術の確立を行った。実験は粗加工・仕上げ加工の 2 段階で行い、粗加工では主に砥石と材料の相性を、仕上げ加工では加工条件の選定を中心に実験を行った。

4-1 粗加工実験



図 7 研削抵抗測定

加工には手離れの良さ (安定して長時間加工可能であること)、加工精度 (仕上げ加工を容易にするため、ある程度の加工精度があること) が重要なファクターとなってくる。これらを満足するには、安定した切れ味を長時間保ち、砥石の摩耗量のある程度予測出来る必要がある。そこで、耐熱鋼・非鉄合金などの加工に一般的に用いられる GC 砥石・ダイヤモンド砥石・cBN 砥石の 3 種類について、1 回 5 μm ずつ切り込み、0.5mm 研削を行って、研削抵抗と実加工量を測定した (加工条件は表)。研削抵抗はキスラーの動力計を用いて測定した。実加工量は、ピックテスタを用い加工前後の被削材の高さ変化から求めた。(ピックテスタと加工面のあたり具合で、±1 μm 程度の測定誤差がある) またダイヤモンド砥石・cBN 砥石

については、砥石の一部が取り外せるセパレートタイプを用い、SEMと非接触式の形状測定器(三鷹光器NH-3)を用い表面を観察した。被削材はCo合金の他に、比較材料として医療材料として最も一般的なTi-6Al-4V合金(以下Ti合金)、鋼材として最も一般的なS45Cを用いた。

表1 研削条件

| | | | |
|------|-------|-----------------------------|---------|
| 砥石 | 砥粒 | ダイヤ・cBN | GC |
| | 粒度 | #230 | #60 |
| | 結合材 | レジノイド | ビトリファイド |
| 加工条件 | 主軸回転数 | 2000rpm (砥石周速 1570m/min) | |
| | 前後送り | 1.5mm/pass | |
| | 左右送り | 15m/min | |
| | 切り込み | 0.005mm/pass (総切り込み量 0.5mm) | |
| | 研削液 | ケミカルソリューション | |

表2 ドレス条件

| | | |
|---------|-------|----------------------------|
| ダイヤ・cBN | ドレスサ | SUS304(100×100mm) |
| | ドレス条件 | 加工条件と同じ (総切り込み量 0.02mm) |
| GC | ドレスサ | 単石ダイヤ |
| | 切り込み | 0.02×1, 0.01×2, 0×1mm |
| | 送り | 80mm/min |
| | 砥石回転数 | 400rpm |

4-1 仕上げ加工実験

仕上げ加工には、形状精度を崩さないための切れ味の良さ、加工後のワーク表面の粗さの2点が大きな問題となってくる。今回のCo合金は硬度がHRC35~40と一般的な鋼材と比較し若干硬めであることから、一般砥石ではなくダイヤモンド砥石とcBN砥石を用いることとした。番手はいずれも1000番を使用。ボンドは鏡面加工に適していると言われるレジンボンドを使用した。加工状況をモニタリングするため、研削抵抗を測定し、

表3 加工条件1

| | | | |
|------|-------|-------------------------|----------------|
| 砥石 | 砥粒 | ダイヤ、cBN | |
| | 粒度 | #1000 | |
| | 結合材 | レジノイド | |
| 加工条件 | 主軸回転数 | 1000rpm (砥石周速 785m/min) | |
| | 切り込み | 粗 0.002mm/pass | 精 0.001mm/pass |
| | 総切り込み | 粗 0.008mm | 精 0.004mm |
| | | エ7カット 2回 | |
| | 研削液 | ケミカルソリューション | |

表4 ドレス条件1

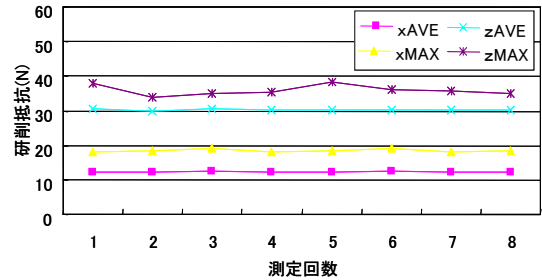
| | | |
|---------|-------|-----------------------------|
| ダイヤ、cBN | ドレスサ | SUS304(100×100mm) |
| | ドレス条件 | 加工条件と同じ (総切り込み量 0.014mm) |

出来上がった鏡面の評価には Zygo 社の NewView100 と Taylor Hobson 社の PGI1240 を使用した。加工条件とドレス条件は、一般的な金型材の仕上げ加工に用いる条件1をベースに行った。

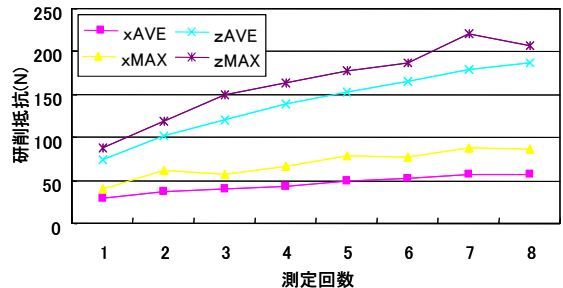
5 鏡面加工技術開発 実験結果

5-1 粗加工

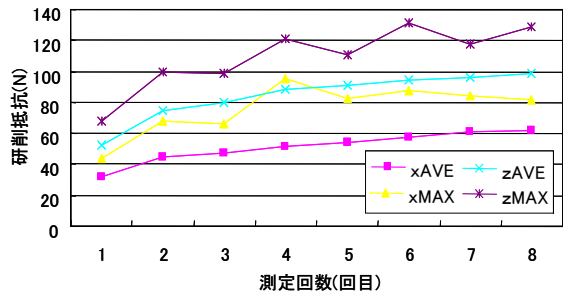
図8のグラフはそれぞれ、被削材と砥石を換えて研削を行った結果である。zAVEは研削加工時にワークに対し垂直方向にかかる研削抵抗の平均値を、xAVEは水平方向にかかる研削抵抗の平均値を表している。(zMAX・xMAXはそれぞれ垂直方向と水平方向の研削抵抗の最大値) 1回目の測定は、加工開始から10μm(前後に一往復)切り込んで、加工が安定した時点での研削抵抗を、それ以後は10分(約65μm)加工する毎に研削抵抗を測定した結果である。



a) Co合金-cBN砥石



b) Co合金-ダイヤモンド砥石



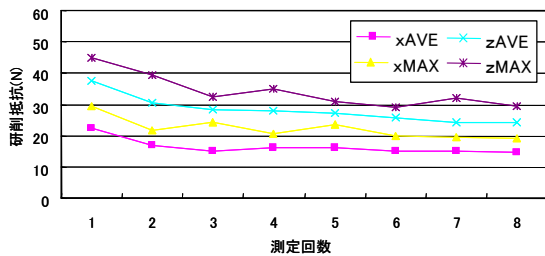
c) Co合金-GC砥石

図8 研削抵抗測定値

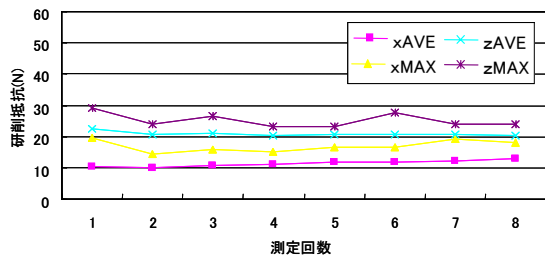
Co合金はダイヤを使用すると、研削抵抗が大幅に増加していくことがわかる。今回のCo合金はCrを29%含んでいるが、Crには高温でCと容易に反応しクロム炭化物を生成する性質があり、これにより、ダイヤモンドが急激に摩耗したものと考えられる。GC砥石については、2回目の測定(加工開始後10分)までに研削抵抗が大幅に増加し、その後は緩やかに増加する傾向にある。良好な加工条件を見いだせば、2回目以降安定した研削抵抗で加工できる可能性がある。ただし、研削抵抗は超砥粒と比べ大きくなってしまふ。cBN砥石に関しては、研削抵抗が低く(垂直で30N、水平で10N)、0.5mm加工した時点でも初期の状態からほとんど変わっていないことか

ら、摩耗がほとんど無く安定した加工が可能であることがわかる。このことから、今回の Co 合金を研削する場合、cBN 砥石が最も適していることがわかった。

参考までに、他の材料についても同様に測定結果を比較した結果を図 9 に示す。Ti 合金の場合、Co 合金とは逆に cBN の研削抵抗が大きくなっている。研削開始後、cB 砥粒の先端部分が摩耗して研削抵抗が大きくなり、それ以後加工が安定したものと考えられる。ダイヤモンド砥石で研削抵抗が減っていくのは、Ti 合金の加工による砥粒の摩耗が少ないことと、Ti 合金のドレス効果により砥石がドレス（目立て）されて、抵抗を増加させる摩耗した砥粒が脱落していき、良好な砥粒のみで加工が行われるようになったためではないかと考えられる。S45C についてはやはり Fe が C と反応しやすいことから、ダイヤモンドでの加工抵抗が大きくなっていく。反対に通説通り cBN 砥石は鉄系の材料を削るのに適していることがわかる。



a) Ti 合金-ダイヤモンド砥石



b) S45C-cBN 砥石

図 9 Co 以外の金属の研削抵抗

砥石摩耗量（＝総切込み量－実研削量）について見てみると、やはり研削抵抗の大きかった Co をダイヤモンドと GC で加工した場合、Ti 合金を cBN で加工した場合が大きく、これらの組み合わせが適さないことを示している。S45C とダイヤモンドの組み合わせは予想より摩耗量が小さく、組み合わせ的にはあまり良好ではないが、加工は可能である。

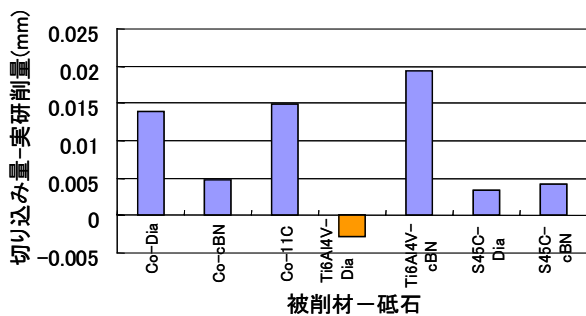
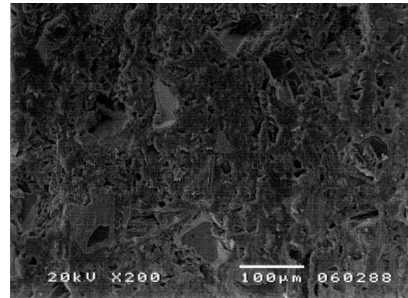
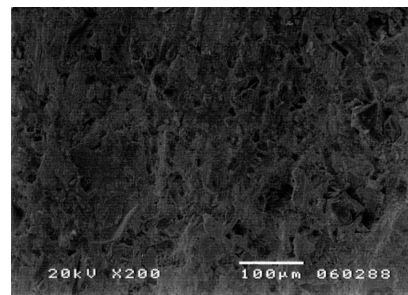


図 10 被削材・砥石と砥石摩耗量

図は砥石表面を SEM により観察した様子である。研削抵抗の小さかった Ti 合金-ダイヤモンド・Ti 合金-cBN・Co 合金-cBN は砥石表面に切れ刃である砥粒が露出しており、加工が良好に行われていたことが見て取れる。それに対し、Co 合金-ダイヤモンドの場合、表面に露出している砥粒も少なく、露出しているものも完全にすり減っており、ダイヤモンド砥石が今回の合金加工に適さないことがここからも判断できる。



a) Co 合金を加工した cBN 砥石表面



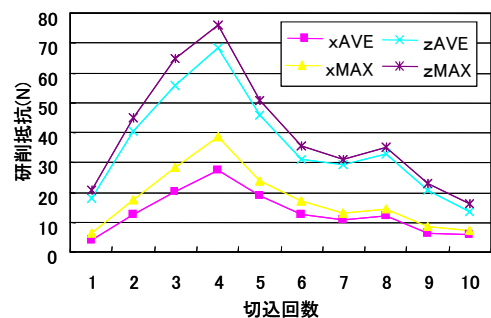
b) Co 合金を加工したダイヤモンド砥石表面

図 11 SEM による砥石表面

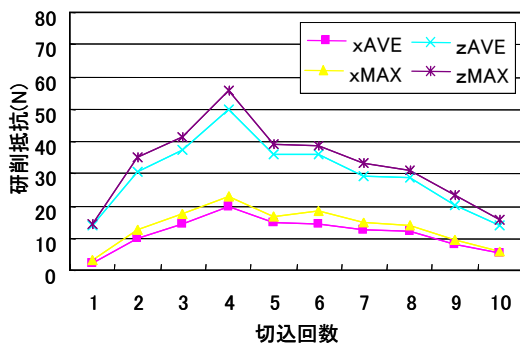
5-2 仕上げ加工

結果は図 12 のとおりで、1 μm 切り込みでも次第に垂直方向の研削抵抗(zAVE)が増加していくことがわかる。垂直方向の研削抵抗増加は、切り込みに対して実際の研削量が追いつかず、削り残しが出てくることにより起こると考えられることから、ダイヤモンドを用いた場合、切り込みを押さえても、5-1 の粗加工同様に切れ味が落ち、削り残しが発生してしまうと考えられる。

cBN 砥石を用いた場合、粗加工(前後送り 1mm/pass)だと、加工抵抗が大きくなるが、精加工では抵抗が安定もしくは低下していることから、切り込みに対し、十分に加工できていることがわかる。



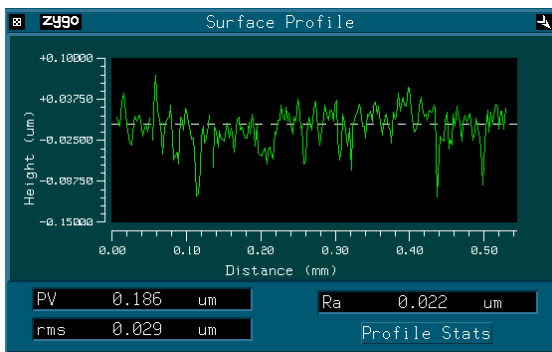
a) ダイヤモンド砥石による仕上げ加工



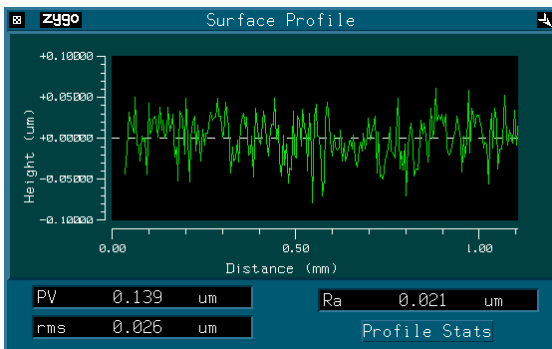
b) cBN 砥石による仕上げ加工

図 12 仕上げ加工における研削抵抗

加工後のワークの表面粗さを図 13 に示す。ダイヤモンドの場合 Rz で 0.2~0.16 μm であり、加工面には不規則な模様が見られたことから、切れ味が悪く、砥石の回転時に振れが発生していたものと考えられる。cBN の場合、加工面が整っているが、いくつか深い溝が見られ、その影響で粗さの数値が悪くなっていると考えられる。これは cBN 砥石表面に余分に突き出した砥粒があり、それに加工されて出来た溝ではないかと考えられる。



a) ダイヤモンド砥石による加工面粗さ



b) cBN 砥石による加工面粗さ

図 13 Zygo New View 100 による加工面粗さ比較

そこで、突き出し量の大きい砥粒を排除出来るように、ドレス条件の左右送り速度を 2 倍にし、砥石への負荷を大きくした。この砥石を用い仕上げ加工条件 1 で加工を行った結果、表面粗さ Rz0.12 μm まで粗さを改善することが出来た。

ただし、表面を目視で確認すると、まだ規則的な綾目模様が見え、粗さ曲線にも所々段差のようなものが見られることから、まだ砥石の負荷が最適とはいえないと考

えられる。そこで、従来の工程に、さらに切り込みを 0.0005mm (0.5 μm) まで落とした仕上げ加工工程を加えた。これにより最終的に Rz0.09 程度の鏡面を得ることが可能となり (図 14)、目標を達成した。このときの粗さ曲線が図 15 であるが、粗さが全域にわたって均一に存在しており、安定した加工面が得られていることがわかる。

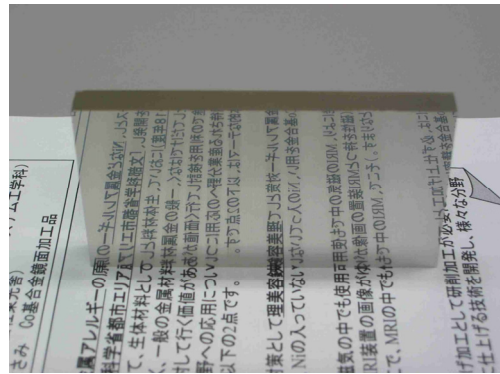


図 14 鏡面加工サンプル

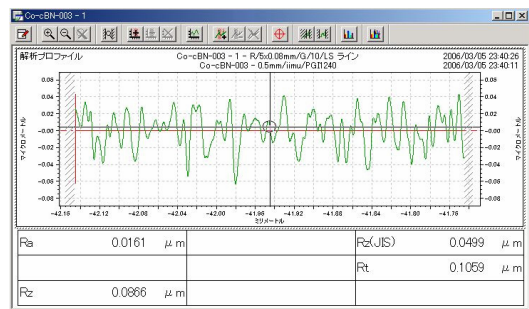


図 15 表面粗さ測定結果

6 結 言

Co 基合金普及のための技術開発として、理美容鋳の開発及び鏡面加工技術の開発を行い、以下の成果を得た。

1) 新開発の Co 基合金について、H16 年度試作からの改良で材料の硬さを高め、また、刃先端形状を変化させて刃先強度を持たせることで、理美容鋳として十分な性質を持ち、耐摩耗性については従来の鋳よりも高い性能を持つ鋳を試作することが出来た。今後は、「毛束の切断」など実際の切断環境に合わせた耐久性試験の実施や、デザイン面の見直しなど、製品としての完成度を高めるための支援を行う。

2) 金型への応用を考えた場合、不可欠である鏡面加工技術 (Rz0.1 μm) を実現した。これにより、高精度・高品位加工面を要する分野への Co 基合金の普及の可能性が高まった。H18 年度は、さらに高品質な仕上げ面を得るために、砥石の番手を #2000 に上げ、より良い加工面を追求していきたい。また、県内を優先に、希望する企業に対し技術移転を行う。

文 献

- 1) 青山 兵吉：工業雑誌，53，(1925)，685
- 2) 本多 光太郎：金属の研究，10-3，(1926)，465-481

プラスチック製低剛性製品の精密測定技術の構築*

和合 健**、熊谷 和彦***、小野寺 学****

プラスチック材を高精度に寸法測定するために補正による形状誤差低減を試みた。プラスチック材の物性値による理論値と実験値を比較して再現性を検証した。その結果、測定力 0.1N、スタイラスチップ ϕ 2mm での押し込み量は塩化ビニルの $0.58 \mu\text{m}$ が最大値となり、測定力 0.1N で測定することにより押し込み量を無視できるので補正を行う必要は無い。たわみ量については実験値と理論値の差の平均値（測定位置 P2、測定力 0.4N の場合）が最大で $8.5 \mu\text{m}$ となり再現しない。補正の実現には誤差が大きくなった原因の解明が必要である。

キーワード：補正、押し込み量、たわみ量、測定力、プラスチック

Development of the precision measurement technology for plastic's item characterized low rigidity

WAGO Takeshi, KUMAGAI Kazuhiko and ONODERA Manabu

Experiment as measuring error of form to reduce was tried in order to accomplished high precision measurement for plastic's item. It was verified to compare between the theoretical values and the experimental values caused by physical properties of plastic material. As a results, there is no necessity to compensate for indentation caused probing force as 0.1N, because of indentation is $0.58 \mu\text{m}$ as maximum value in case of probing force as 0.1N, stylus tip as ϕ 2mm and plastic material as VCM/PVC, therefore indentation can be ignored. A compensation is not realized, because of mean of difference from experimental values and theoretical values is $8.5 \mu\text{m}$ (in case of measurement position P2 and probing force 0.4N) as maximum so large characteristic of elastic deflection. It is required to clear error caused.

key words : compensation, indentation, elastic deflection, probing force, plastic

1 緒 言

スタイラスを測定物に接触し測定する方法は、測定長さの起点を明確に定義できるため高精度な長さ測定を行うことができる。しかし、プラスチック製品は鋼製品と異なり低剛性材であるためスタイラスの測定力により測定物の変形が生じ、測定長さの起点を明確に定義することが難しい。測定力に対する測定物の変形はヤング率、硬さによる材質固有の物性値に影響されると予想した。

プラスチック材料の変形量が物性値を係数とした理論値と整合性がとれ、繰り返し性が有れば補正により変形誤差を取り除くことができる。ここでは、10 種類のプラスチック材種を取り上げ、材種毎の測定力に対する変形量の関係を求め補正による誤差低減を図った。

2 プラスチック材種及び特性

プラスチック材は金型パーツカタログ¹⁾で使用されている以下に示す 10 種類を取り上げた。プラスチック材の本報告での呼び名はカッコ内のとおりとした。試験片は

射出成形後の切削加工により寸法が整えられており、個々の材種の特徴を以下に示す。

- (1) ポリアセタール (JW) : 機械的強度に優れる。
- (2) MC ナイロン (MC) : ポリアセタールに比べて耐摩耗性に優れる。
- (3) 超高分子量ポリエチレン (PW) : 低温下においても優れた耐衝撃性を示す。
- (4) ABS 樹脂 (AB) : 大きな欠点無く、機能品から装飾品まで幅広く使用。
- (5) ベークライト (紙系) (BY) : 優れた電気絶縁性、耐熱性を持つ。
- (6) ベークライト (布系) (BH) : 布系タイプは紙系タイプよりも強度が高い。
- (7) エポキシガラス (EP) : ガラス繊維をエポキシ樹脂で含浸し積層した材料。
- (8) アクリル (AP) : 透明性、耐候性、加工性に優れ、産業機械カバー等で使用。
- (9) 塩化ビニル (EN) : 耐薬品性。耐燃性、耐候性に優

* 地域新生コンソーシアム研究開発事業

**** 株式会社いわて金型技研

** 電子機械技術部

*** 株式会社東北パワープロジェクト

れる。

(10) ポリカーボネイト(PC):透明性樹脂材料の中では最高クラスの衝撃強度。

3 プラスチック材の物性値測定

3-1 目的

測定力による測定物の変形量は測定物材質に固有な物性値となるヤング率や硬さに依存すると予想した。プラスチック材は密度や配合から個々に物性値が異なり、理科年表では材種毎に幅を持つ値が示されている。ここでは、試験片固有のヤング率と硬さを測定して検定した。

3-2 ヤング率算出のための実験装置

プラスチック材のヤング率を測定する装置は、マシニングセンター(三井精機製VS3A)と工具動力計(KISTLER製9257B)を使用した。マシニングセンターは主軸片持ち支持型でZ軸は主軸側が可動し、X、Y軸はテーブル側が可動する。マシニングセンターの位置決め分解能は1μmで行うことができる。工具動力計は水晶圧電式3成分型で感度がF_y: -7.5pC/N、固有振動数が3.5kHzとなる高感度型を使用した。工具動力計の出力はメモリハイコーダの表示部に表示されたデジタル数値により取得した。

3-3 ヤング率算出のための実験方法

図1にヤング率算出のための応力-ひずみ測定方法を示す。試験片の突き出し長さの全長は83mmとして、先端から10mm上がった突き出し長さ73mmの位置で点接触により工具動力計に当てる。マシニングセンターのY軸送りにより1μmピッチで工具動力計を移動し、試験片に応力を与える。マシニングセンターの送り量に対する工具動力計からの力量を取得して試験片のヤング率を算出する。図2にポリアセタール(JW)の力-たわみ曲線を示す。ヤング率は式(1)から算出した。

$$E = P l^3 / (3 I_z \cdot v_B) \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、I_z(m⁴)は断面二次モーメントでI_z=(1/12)・bh³で表し、bは断面の横方向長さ(m)、hは断面の縦方向長さ(m)となる。Eはヤング率(N/m²)、Pは加えた力(N)、lは梁の長さ(m)、v_Bは変位量(m)となる。

3-4 ヤング率を算出した結果

各試験片において算出したヤング率を図3に示す。ヤング率はエポキシガラスが最も大きく0.613×10¹⁰N/m²となり、2番目にヤング率が大きい材種はベークライト(紙系)の0.473×10¹⁰N/m²となった。本事業でMiniSDカードの材料にはABS樹脂を使用し、この試験片でのABS樹脂のヤング率は0.137×10¹⁰N/m²、歯車にはポリアセタールを使用し、この試験片でのポリアセタールのヤング率は0.148×10¹⁰N/m²となった。

3-5 硬さの測定方法

プラスチック材の硬さ測定方法は、JIS K 7202-2:2001(プラスチック硬さの求め方、第2部:ロックウェル硬さ)と、JIS K 7215:1986(プラスチックのデュロメー

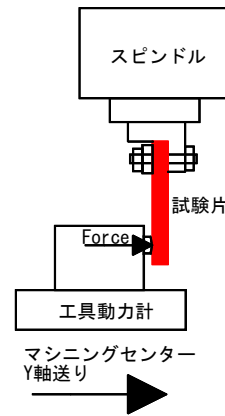


図1 ヤング率の測定方法

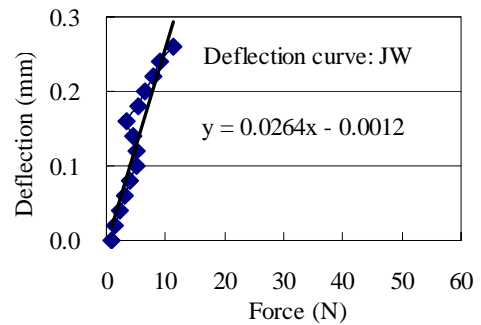


図2 ポリアセタール(JW)の応力-たわみ曲線

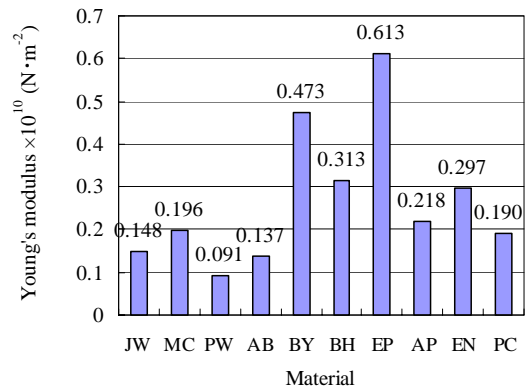


図3 ヤング率の測定結果

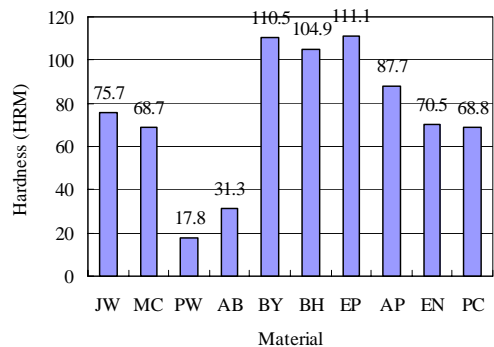


図4 硬さ(HRM)の測定結果

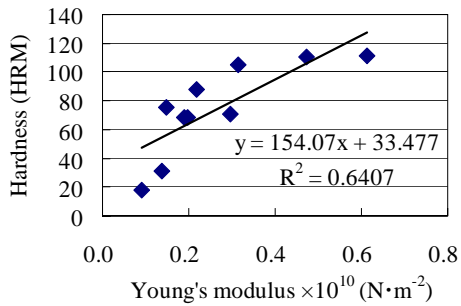


図5 ヤング率と硬さの検定

タ硬さ試験方法)の二つが規定されている。デュロメータ法は円錐状の測定子を測定物に一定の力で押し込んだ場合の押し込み深さで硬さを推定し、簡易的なプラスチック材の品質管理で使用される。本報告では硬さ測定値の正確さが高いロックウェル法により測定を行った。ロックウェルスケールはMとして、鋼球圧子直径6.35±0.015mmにより基準荷重98.07N、試験荷重980.7Nにより試験片に対して荷重を与え押し込み量から硬さを算出した。硬さ測定の結果を図4に示す。ロックウェル(HRM)による硬さ試験の結果、ヤング率と同様にエポキシガラスが最も硬さが大きくHRM111.1となり、次はペークライト(紙系)がHRM110.5となった。コンソーシアム事業での標準成形材料として使用したABS樹脂はHRM31.3、ポリアセタールはHRM75.7となった。

3-6 ヤング率と硬さの検定

ヤング率と硬さの検定を行った結果を図5に示す。相関係数は0.80となりプラスチック材の機械的強さの指標となるヤング率と表面硬度は相関が高いことがわかった。このことから、比較的容易に行える硬さ測定により材料の機械的強さも同時に推測することができる。

4 プラスチック材の押し込み量測定

4-1 目的

図6に概念を示す、測定力によるプラスチック材種毎の押し込み量の大きさについて検証した。非接触式測定法となるレーザ変位式により試験片の厚さを測定し、その測定値を参照値としてCMMによる測定結果と比較した。

試験片は金型パーツカタログ品となる60×60×40mmの大きさのプラスチック材、10種類とした。

4-2 レーザ変位式による標準値の値付け方法

レーザ変位式測定機の指示誤差は機械的な位置決め誤差が大きく影響し、Z軸では $2\sigma = 0.1 + 0.3L/10\mu m$ (Lは測定長さmm)となる。図7に測定方法を示す。測定機の測定テーブル上に表示値6.5mmのブロックゲージを置き、その上に試験片を自由状態で置いた。試験片の凹型及び凸型の形状により設置面との隙間が測定誤差になるため予めポイントレーザ方式の別の非接触式測定機で試験片の平面形状を測定した。試験片の厚さ測定方法は、ブロックゲージ上面を測定機の自動焦点機能によりZ座標の

ゼロ点とし、その後ブロックゲージ上に試験片を乗せ試験片上面高さを測定した。測定位置は試験片の中央として測定の繰り返しは3回とした。測定時の温度は19.8℃、湿度は27%である。

4-3 レーザ変位式による実験結果

ブロックゲージ上面をZ軸のゼロ点としたためブロックゲージと試験片の密着度や反復(時間間隔が大きく、測定物を取り外し再度置いた場合)では試験片上面の測定位置が変わり微妙な表面状態の変化により測定値のばらつきが大きくなった。繰り返し3回の測定において設置面に対し試験片を強く押しつけた2回目の値が1回目と3回目より小さく測定された。ブロックゲージと試験片の隙間が除かれている2回目の測定値を採用した。

4-4 CMMによる試験片の厚さ測定方法

CMMにより試験片の厚さ測定をした。CMMの指示誤差は一軸の場合で $U_1 = 0.5 + L/900\mu m$ (Lは測定長さmm)となり、1μm未満の測定誤差となる。Z座標のゼロ点は表示値が13.5mmのブロックゲージの上面として、2個のφ25mmの円筒型マグネットによりブロックゲージを固定した。試験片の厚さ測定は、CMMのφ2mmのスタイラスチップで測定力が0.1N、0.2N、0.4N、1.0Nの4水準として測定の繰り返しは2回とした。測定面はレーザ変位式と接触式では同一とし、測定時の温度は20.0℃、湿度は28%であった。接触式では測定力による押し込み量が生じる

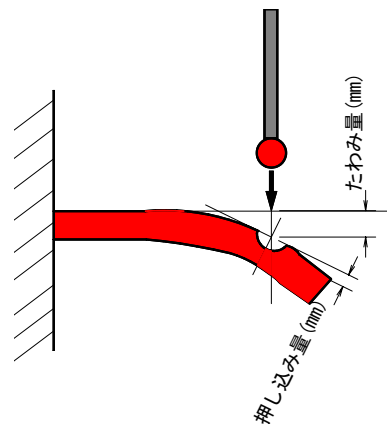


図6 押し込み量とたわみ量の定義

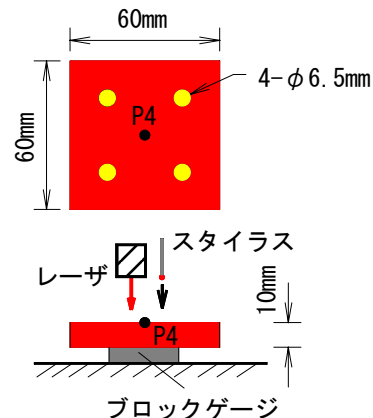


図7 押し込み量の測定方法

表1 レーザ変位式と接触式の試験片厚さの結果

| (Unit:mm) | | | |
|-----------|---------|---------|-----------------|
| Material | CMM | Leazer | Difference (μm) |
| JW | 10.7937 | 10.7925 | 1.2 |
| MC | 10.6341 | 10.6445 | -10.3 |
| PW | 10.0805 | 10.0856 | -5.1 |
| AB | 10.5276 | 10.5211 | 6.5 |
| BY | 10.2864 | 10.2832 | 3.1 |
| BH | 10.5205 | 10.5181 | 2.4 |
| EP | 10.3555 | 10.3411 | 14.4 |
| AP | 10.0366 | 10.0324 | 4.2 |
| EN | 10.3061 | 10.2913 | 14.7 |
| PC | 9.8991 | 9.8973 | 1.8 |
| | Mean: | | 6.4 |

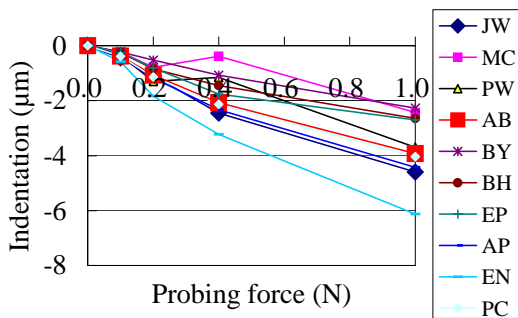


図8 全材種の押し込み量

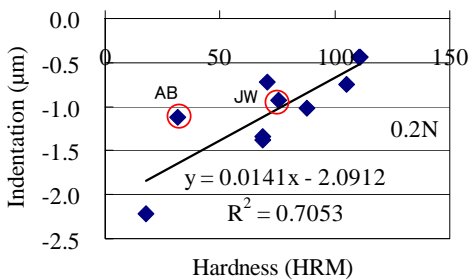


図9 硬さと押し込み量の検定

ためゼロ点決定が難しいため、4段階の測定力による押し込み量から一次式を近似し、その式を関数としてゼロ点を推測した。以上の算出方法で求めた結果を図8に示す。

4-5 レーザ変位式と接触式の比較及び考察

レーザ変位式と押し込み量補正の接触式を比較した結果を表1に示す。差の最大値はエポキシガラスの14.4μmとなり、最小値はポリアセタールの1.2μm、差の平均値は6.3μmとなった。レーザ変位式では試験片をブロックゲージへの置き方でZ軸座標が大きくばらつき、2回目を基準にして1回目と3回目の差の平均値は6.2μmでありレーザ変位式と押し込み量補正の接触式との差が包含される。

接触式で測定力が0.1Nと押し込み量補正の接触式とのZ軸座標を比較した結果、差の平均値は0.35μmとなった。最大値は塩化ビニルが0.6μm、ABS樹脂は0.4μm

となった。この結果から0.1Nの測定力では押し込み量が最大で0.6μmと小さいことからCMMによるプラスチック材の測定では0.1Nでプロービングすることで押し込み量は0.6μmとなり無視できる。ただし、通常のタッチトリガ方式のプローブでは測定力は0.7Nとなり単純計算で4.2μmの押し込み量が生じることから高精度測定では大きな誤差となる。

4-6 押し込み量と硬さの検定

押し込み量と硬さの検定を行った結果を図9に示す。4つの測定力の平均値は0.83となり相関が認められる。

このことから硬さの小さい超高分子量ポリエチレンやABS樹脂で測定力が大きな接触式測定では押し込み量が測定誤差に大きく影響するので注意が必要である。押し込み量の大きさは測定力が0.2N時、ポリアセタールで0.9μm、ABS樹脂で1.1μmを算出した。

5 プラスチック材のたわみ量測定

5-1 目的

測定力が可変できるCMMを使用して、図6に示す方法でプラスチック材のたわみ量を実測した。実験で算出したヤング率と測定力設定値から片持ち梁支持のたわみ量の理論値を算出し、実測値と比較した。

5-2 実験装置及び方法

たわみ量の試験片はヤング率を測定した試験片と同一梱包された別の試験片であり、同一形状である。

図10に示す固定方法でCMMの測定テーブル上にクランプで固定した。測定力を加える位置は片持ち梁支持において固定位置端面からの長さが73mm、48mm、23mmの3水準とした。試験片の厚さは水平方向が40mm、垂直方向が10mmとして、測定力はCMMのスタイラスチップφ2mmにより垂直下向き方向に0.1N、0.2N、0.4N、1.0Nの4水準とし、繰り返し3回の測定を行った。

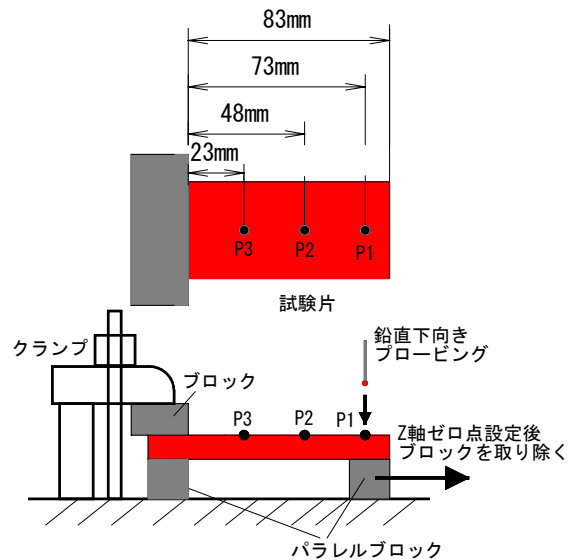


図10 たわみ量の測定方法

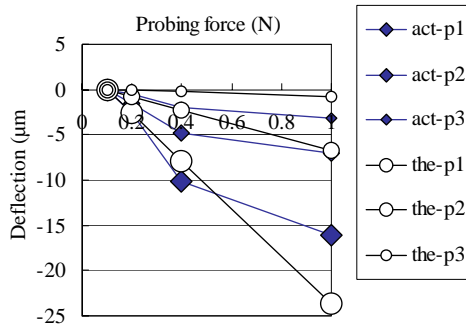


図 11 ポリアセタール (JW) のたわみ量の理論値と実験値の比較 (押し込み量を含む)

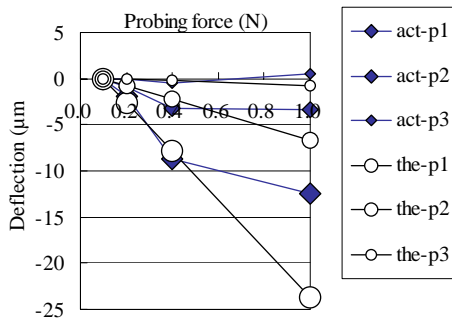


図 12 ポリアセタール (JW) のたわみ量の理論値と実験値の比較 (押し込み量を除く)

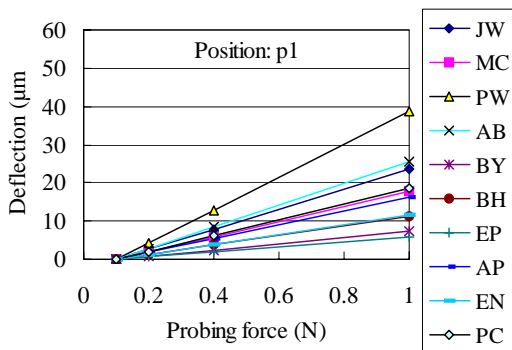


図 13 たわみ量の理論値

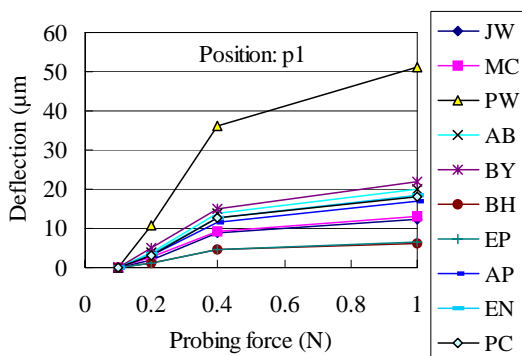


図 14 たわみ量の実験値 (押し込み量を除く)

5-3 実験結果及び考察

実験で得たヤング率を使用し算出したたわみ量の理論値と CMM のプロービング力を可変して実験で求めたたわみ量を比較した。梁の長さが短い P3 ではたわみ量が小さいため押し込み量の影響が顕著になり押し込み量を補正する必要がある。図 11、図 12 にポリアセタール (JW) のたわみ量の理論値と実験値の比較を示し、図 11 は押し込み量を含む場合で図 12 は押し込み量を除いた場合である。図 12 に示す押し込み量を除いた場合でたわみ量が理論値に近い結果となった。プラスチック材種 10 種類の平均値では押し込み量を除いた場合で理論値からの差は $4.9\mu\text{m}$ (図 10 に示した測定位置 P1、測定力 0.2N、0.4N、1.0N の 3 水準)、押し込み量を含んだ場合は $5.9\mu\text{m}$ となり押し込み量補正の効果が表れた。

図 13、図 14 に 10 種類の結果を示す。図 13 はたわみ量の理論値、図 14 は実験値である。理論値と実験値の差は測定位置 P2 時の 0.4N が $8.5\mu\text{m}$ となり最も大きい。

実験値が二次曲線状の分布を示した原因は、プラスチック材料の塑性変形、プラスチック材料の組織不均一性、動的なプローブ機構に起因する測定誤差による 3 つの原因を推測した。補正を実現するためには二次曲線状の分布となる原因の詳細な解明が必要である。

6 結 言

プラスチック材を高精度に寸法測定する方法について調べた。補正による形状誤差低減を図るために、プラスチック材の物性値による理論値と実験値を比較して再現性を検証した。

- (1) 10 種類のプラスチック材において、ヤング率と硬さの相関係数が 0.80 となり相関があり、比較的容易に行える硬さ測定から材料の機械的強さを推測することができる。
- (2) レーザ変位方式と接触式で同一のプラスチック材の厚さを比較した結果、二つの方式の差の平均値は $6.3\mu\text{m}$ となった。レーザ変位方式は反復によりばらつく幅が $6.2\mu\text{m}$ と大きく必ずしも測定力が小さい非接触式が正しいとは限らない。今後、異なる測定原理による正確な値付けが必要である。
- (3) 測定力 0.1N、スタイラスチップ $\phi 2\text{mm}$ での押し込み量は塩化ビニル $0.58\mu\text{m}$ が最大値となり、測定力 0.1N で測定することにより押し込み量を無視できる。
- (4) 硬さと押し込み量を検定した結果、相関係数は 0.83 と算出され相関が認められる。
- (5) たわみ量の理論値と実験値を比較した結果、押し込み量を除いた場合で理論値からの差は $4.9\mu\text{m}$ (測定位置 P1、測定力 0.2N、0.4N、1.0N の 3 水準)、押し込み量を含んだ場合は $5.9\mu\text{m}$ となり押し込み量補正の効果が表れた。
- (6) たわみ量の理論値と実験値の差は、測定位置 P2 時の

0.4N が $8.5\mu\text{m}$ となり最も大きい。たわみ量の実験値が二次曲線状の分布を示した原因は、プラスチック材料の塑性変形、プラスチック材料の組織不均一性、動的なプローブ機構に起因する測定誤差プラスチック材料の塑性変形などが原因を推測した。補正を実現するためには二次曲線状の分布となる原因の詳細な解明が必要である。

最後に、データ面を正確に規定できないプラスチック材は測定原理により異なる結果で測定されるため、どの測定方法による結果が正しいか特定できない。これはプラスチックの表面性状、形状、機械的強さ、硬さ、色などの特性によりそれぞれの測定原理で異なる誤差が生じるためである。

このことからプラスチックの寸法測定では、プラスチック材種の個々の特性を考慮してその特性を把握して適する測定原理による測定を行い、最終的には多数回測定 of 平均値や標準偏差による統計的管理により分布から推測する方法が妥当と思われる。

文 献

- 1) MISUMI メカニカル加工部品 2005 : 株式会社ミスミ, pp. 115-116 (2005)

ドライアイスブラストによる トラフィックペイントの剥離技術の開発*

飯村 崇**、穴沢 靖***

塗装の剥離は、近年大きな課題となってきた。通常、剥離は工具で削り取る作業である。しかし、この方法では、廃棄物が素地や工具との混合物となり、かつ廃棄物の量が多くなるという問題がある。そこで、半導体製造装置の洗浄等に使用されている、ドライアイスブラストを工具として用いて、塗料の剥離技術の開発が可能か検討を行うこととした。ドライアイスを利用した剥離は、昇華してしまうため、廃棄物として残らない。硬度も一般的な工具ほど高くないため、対象物を痛めない。また、昇華現象が剥離を助ける働きをするなどのメリットがある。検討の結果、さらに剥離能力を高めるポイントをいくつか明確にすることが出来た。

キーワード：塗装、剥離、ドライアイスブラスト

Development of the Exfoliation Method of Traffic Paint with Dry-Ice Blast

IIMURA Takashi and ANAZAWA Yasushi

Recently, exfoliation of paint has become big topic. Usually, exfoliation is to scrape-off with the tool. But, with this method, the waste becomes the blend of the body and the tool. In addition, the quantity of the waste becomes many. Then, it is examined the possibility to exfoliate the paint with the dry-ice blast. (It is used for washing of the semiconductor production device.) When you use the dry-ice as the tool, it sublimates. Because of that, it does not remain as a waste. Because the hardness of dry-ice is low, the object is not hurt. In addition, there is a merit such that the sublimation phenomenon helps exfoliation. The result of examination, the point to raise exfoliation ability was made clear.

key words :paint, exfoliation, dry-ice blast

1 緒 言

近年、建物や設備を長寿命化することによって、コストと廃棄物を押さえることが、重要になっている。その為、塗装は欠かせないものであるが、現在のところ、その寿命は建物や設備本体に比べ短く、必ず塗り替え作業が必要になる。そして、現在の塗り替え作業費用の、およそ80～90%は、剥離にかかる人件費であると言われている。このことから、塗装剥離作業は今後改善されなければならない技術課題である。

現在の剥離作業は、工具で削り取るのが一般的であり、廃棄物は、塗料の他に素地、工具カス、場合によっては剥離剤などが混入したものとなる。これにより、処理が難しくなるばかりか、廃棄物の体積も増大するため、塗料以外のものはなるべく混入しないような剥離方法が必要である。このような要望を満たす可能性がある方法として、ドライアイスブラストが挙げられる。ドライアイスブラストは、高速で噴射する空気に、ドライアイスペレットを混入し、対象物にぶつける方式で、対象に衝突

したドライアイスは、衝突の衝撃と昇華による急冷作用によって、対象物表面の汚れなどを剥離する作用を持つ。現在は半導体製造装置などの洗浄用に用いられている技術であるが、剥離能力を高めることが出来れば、塗膜の剥離にも応用可能であると考えられる。H16年度には、試作機を作って試験を行い、付着力の低い塗装が剥離できること、付着力が高くとも、徐々に削り取ることが可能であることを確認した。そこで、H17年度はこの能力をさらに高めることを目標に研究を行った。

2 検討内容

ブラスト装置に改良を加え、剥離実験を行った。使用したドライアイスの径はφ3mmとφ6mmを図1の粉碎器を用いて粉碎したものの2種類、使用したコンプレッサの容量は22kWである。流速が早く、低価格な測定器では測定できないことから、流量の調整はバルブの開度で行った(2段階(強・弱))。剥離の対象物は、道路標識(アルミ板に接着剤をつけ、フィルムを貼り付けたもの)、粉

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 電子機械技術部

*** 環境技術部

体塗装品、道路の白線（試験用に 500mm×300mm 程度のブロックに白線塗装を施したもの）を用いた。



図1 ドライアイス粉砕器

2-1 ドライアイスサイズの影響

投入するドライアイスのサイズを変えて、剥離能力の違いを比較した。違いがわかりやすくするため、空気の吐き出し量は、バルブを絞った状態（弱）とした。

2-2 ノズル径の影響

ドライアイスを噴射するためのノズル径を変更し、剥離能力の違いを比較した。使用したノズル径はφ8・φ10・φ12の3種類。

2-3 流量の影響

ノズル径とは別に、コンプレッサ側からの空気流量をバルブ開度で変更し、その影響を見た。変更したのは弱と強の2段階。

2-4 ノズル内部での流れの変化の影響

ノズル内に図2に示す板状の羽や、穴の開いているブロックを入れ、ノズル内部での回転流と剥離能力の関係について調査を行った。

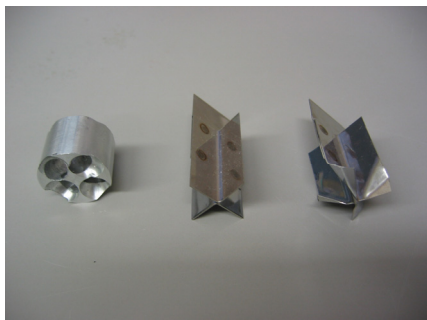
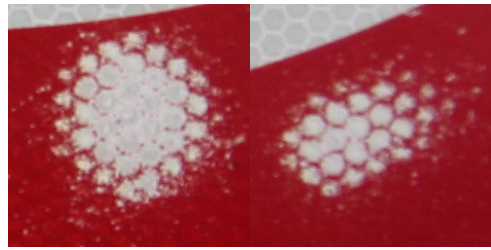


図2 挿入したブロックと板

3 実験結果および考察

3-1 ドライアイスサイズの影響

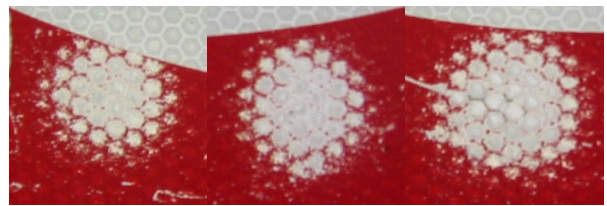
図3は道路標識に対して、剥離試験を行った様子である。左はφ3mmを粉砕したもの右はφ3mmそのままのプラスチックのものである。結果、粉砕したものの方が塗膜を剥離する面積が大きくなっている。粉砕したものの方が、砥粒として働くエッジが多いこと、昇華しやすく、急冷する能力が高いことが影響していると考えられる。



a) 粉砕砥粒 b) 粉砕しない砥粒

図3 砥粒の大きさと剥離能力

急冷能力については、砥粒の大きさによって最適値があるのではないかと考えられる。砥粒としての能力は、対象とする塗膜の種類や強度、吹きつけの速度や空気の流量など、影響を及ぼす可能性のあるものが多々あり、場合分けが必要であると考えられる。



a) ノズル大 b) ノズル中 c) ノズル小

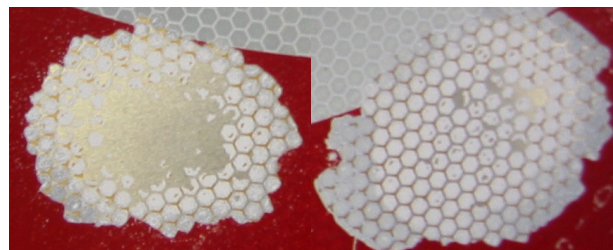
図4 ノズル径による剥離能力

3-2 ノズル径の影響

図4は粉砕ドライアイスを用いて3種類のノズル径で剥離を行った結果である。ノズル径大→中→小の順に剥離面積が大きくなり剥離した塗膜の深さが増えることがわかる。ノズル径を小さくすることで流速が上がり、ドライアイスの剥離能力が高まったものと考えられる。流速を高めるためにはノズル径を小さくすればよいが、限界があることが予想されることから、流速を極力上げることが可能なノズルを試作する。

3-3 噴射流量の影響

予想通り、流量を絞ると剥離能力が低下する。流量を絞ると、流速が落ち、剥離のエネルギーが減少するのが原因であると考えられる。

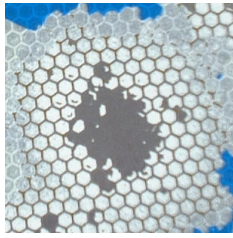


a) 空気流量多 b) 空気流量少

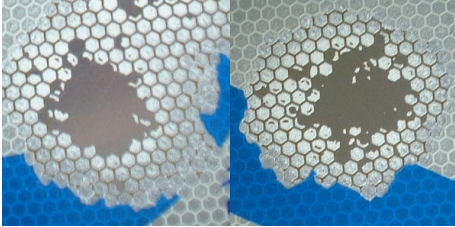
図5 空気流量と剥離能力

3-4 ノズル内部での流れの変化の影響

図5はノズル内部にストレート板・ストレート穴付きブロック・傾斜板・傾斜穴付きブロックを入れた場合、

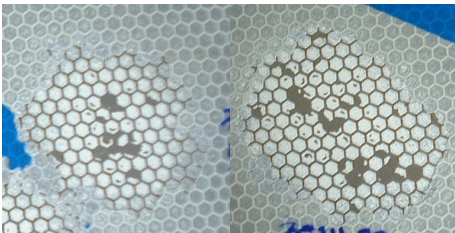


a) 何も入れない場合



b) ストレート穴

c) ストレート板



d) 傾斜穴

e) 傾斜板

図5 ノズル内部での流れの変化の影響

及び何も入れない場合の剥離能力を比較したものである。ストレート穴付きブロック→ストレート板→何も入れない→傾斜板・傾斜穴付きブロックの順に、剥離能力が低下する。ストレート板及びブロックは、挿入することにより、ノズル付近での流速が高まり、結果剥離能力が高まっているのではないかと考えられる。傾斜板・穴につ

いては、空気の流れが管の壁面に向かうこと、流れを曲げることにより、損失が発生するため、能力が低下してしまうのではないかと考えられる。ストレート穴付きブロックに関しては、穴径や穴の数、配置に関する調査が必要である。傾斜板・穴については、旋回流を作ることが目的であったが、今回の試験ではそれが上手く働かなかったと考えられることから、損失を発生させずに、旋回を発生させる形状を再度検討する。

4 結 言

本研究により、以下のことがわかった。

- 1) ドライアイスサイズは、 $\phi 3\text{mm}$ をそのまま用いるよりも粉砕器でさらに半分程度に砕いたものの方が、剥離能力が高い。
- 2) ノズル径を小さくすると剥離範囲が増え、かつ局所的な剥離の能力も高くなる。
- 3) 流量は多いと、能力が高い。
- 4) ノズル内部にストレート穴のあるブロックを設置することで、剥離能力が上がる。(おそらく流速が上がることによるもの)

この結果を元に、H18年度は次の3点を中心に剥離能力を高める研究を行う。①ドライアイスの大きさと能力に関する実験、②流速を高めるノズル形状について解析と実験。③ドライアイス以外の、例えば、氷やクルミの殻など環境負荷の小さいメディアの混入。

文 献

- 1) 村上 光清：流体機械，138-140，(1974)
- 2) 田中 義信：精密工作法 下，456-473，(1958)

自動車金型補修のための形状計測*

長谷川 辰雄**、和合 健**

自動車のドアやボンネットを成型するための大型プレス金型は、新しい金型を導入する場合、設計値と適合させるために多くの時間がかかっている。また、繰り返しのプレスによって発生する摩耗箇所の補修にも時間がかかっている。この金型の修正や補修は、熟練技能者の知識と経験によって行われるが、現在、これによってできた完成品の金型の3次元形状測定は行われていない。熟練技能者が初期の金型をどのように修正・補修したのかを数値で判断できることは、修正・補修の時間短縮へつながり、また技能を学ぶ上で重要である。そこで、本研究は金型の形状を数値で把握できるように、カメラ画像を使って簡単に非接触3次元測定する方法を開発した。

キーワード：自動車、3次元計測、金型

The 3D Measurement for the mold of Automobile

HASEGAWA Tatsuo and WAGO Ken

When the new stamping die will be brought into the product line of car, the production of the large stamping die to make the door or hood of the car takes much time to adapt it with the design value. The repair of the abrasion point that occurs by the press takes time, too. The specialist who has the knowledge and experience does the modification or repair of the die. But, the three-dimensional measurement of the die isn't being done currently. It is important to understand how the specialist repaired the die to the modification by the numerical value. The easy three-dimensional measurement with the high precision can reduce the time of the repair. This research developed the method of the simple non-contact three-dimensional measurement to be able to grasp the shape of the die.

key words : automobile, 3D measurement, die

1 緒 言

自動車業界の激しい競争により、自動車金型メーカーは高精度、短納期、コスト低減が求められている。最近の傾向では、ボディの軽量化ニーズによる材料の高強度化や、軽合金によるスプリングバック、割れ等の問題が大きく、対策に多くの時間を費やしている。この対策には、金型メーカー独自の高度技能や、これまでの経験によるノウハウの蓄積によるところが大きい。そこで、これらのノウハウを数値化し、金型設計へフィードバックできれば、設計段階で問題が解決できるため効率化が図れる。しかし、これらのノウハウは様々な要素が複雑に組み合わせ、簡単には数値化が出来ていない。

本研究は、金型製作における様々な要素のなかで、3次元測定に焦点を絞り、金型を簡単に非接触で3次元測定が可能な方法を開発した。例えばドアやボンネットなどの大型の金型は、組み立てラインのプレス機に設置され、新しい金型を導入するには何度も調整が必要となる。調整のための3次元測定は、3次元測定器のある場所に移動する必要があるため、搬送や測定準備に時間を要している。そこで、本研究では、組み立てライン上にある

金型を移動せずにそのまま測定できるように、2台のカメラによる画像計測の基礎実験を行った。

3次元画像計測は過去に多く提案されており、レーザー光を使った製品が普及しているが、装置が大掛かりで高価であるため、導入が困難となっている。これに対し、開発した方法は、カメラ2台とキャリブレーション用具及びPCのみで簡単に構成できる特徴がある。これによって、組み立てラインにある金型を測定する場合、その周囲にカメラを三脚で固定するだけで、その場での測定が可能となる。本報告では、画像計測を行うためのカメラキャリブレーションの手法と、サンプルの金型を画像計測し、その誤差精度について検討したものである。

2 実験方法

2台のカメラ画像から対象物の3次元測定を行うには、それぞれのカメラの内部・外部パラメータを求める必要がある。これは、中心座標、焦点距離、座標軸の傾きで構成される内部パラメータと、対象物が存在するワールド座標系とカメラ座標系との座標変換行列で構成される外部パラメータがある。このカメラパラメータを求める

* 基盤的先導的研究推進事業

** 電子機械技術部

ことをキャリブレーションと呼び、過去に多くの方法が提案^{1),2),3)}されているが、今回の実験では平面板を使用した。測定の流れは、はじめに既知寸法のチェス模様が印刷された平面板を撮影する方法でキャリブレーションを行い、3次元計測に必要な射影行列を求めた。次に2台のカメラの対応点(同一点)を決定した。この対応点座標を自動で求めることをステレオマッチングと呼び、多くの提案がされているが、未だに正確に求めることは出来ていない。本実験では、誤差精度の基礎的なデータを得ることを目標とし、マニュアル操作によって対応点座標を決定した。図1に実験の手順を示す。

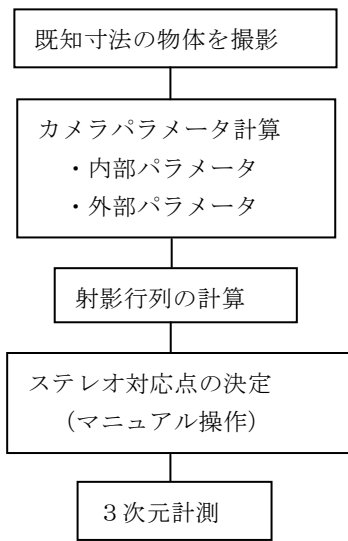


図1 実験の手順

2-1 キャリブレーション手法

画像計測で用いるカメラモデルはピンホールカメラであり、3次元点とカメラに撮像した点の関係は非線形となるため、計算式などの取り扱いが困難となる。そこで、以下の式に示すように、取り扱う次元を1つ増やして線形化を行った。

$$\tilde{m} = [u, v, 1]^T \quad \dots \text{式(1)}$$

$$\tilde{M} = [X, Y, Z, 1]^T \quad \dots \text{式(2)}$$

ここで、式(1)はカメラ画像上の座標、式(2)は3次元空間上の座標を表す。3次元空間の座標がカメラ画像に投影される関係は式(3)で表される。

$$s\tilde{m} = A[R \ t]\tilde{M} \quad \dots \text{式(3)}$$

ここで、 S はスケール、 A は内部パラメータ、 $[R \ t]$ は外部パラメータである。

キャリブレーションは、既知寸法の物体を撮影し、 m 及び M の座標値を式1に代入し、線形方程式を解いて A 及び $[R \ t]$ を求める。従来、既知寸法の物体は、寸法線を格子状に書き込んだ立方体が主体であったが、スペー

スを占領するなど、作業時間がかかっていた。これに対し、Zhangの手法によれば、平面板によってキャリブレーションが可能となるため、省スペースとなり作業時間を短縮できる。この手法は、式2に示すように、平面をワールド座標系の $Z=0$ として式1を解くことで行う。ここで、外部パラメータの $[R \ t]$ の X 軸周りの回転行列を $r1$ 、 Y 軸周りの回転行列を $r2$ 、 Z 軸周りの回転行列を $r3$ とする。

$$s \begin{bmatrix} u \\ v \\ 1 \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} r1 & r2 & r3 & t \\ & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= A \begin{bmatrix} r1 & r2 & t \\ & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ 1 \end{bmatrix} \quad \dots \text{式(4)}$$

$$s\tilde{m} = A[r1 \ r2 \ t]\tilde{M} \quad \dots \text{式(5)}$$

$$[h1 \ h2 \ h3] = \lambda A[r1 \ r2 \ t] \quad \dots \text{式(6)}$$

詳細な計算方法は省略するが、平面上の座標値を式3に代入し、同次座標系を用いて線形方程式を解くと、内部パラメータ A が求められ、外部パラメータは次の式(7)のように計算できる。

$$r1 = \lambda A^{-1}h1, \quad r2 = \lambda A^{-1}h2,$$

$$r3 = r1 \times r2, \quad t = \lambda A^{-1}h3 \quad \dots \text{式(7)}$$

2-2 キャリブレーション・プログラム

キャリブレーション撮影用の平面板は、23mm角の正方形を7×10個のチェス模様配置し、A4版で印刷した用紙をアクリル板に貼り付けたものを使用した(図2)。キャリブレーションを実行するプログラムは、隣り合う四角形の交点座標を、画像の縮退処理と直線近似処理によって、サブピクセル(1画素以下の単位)で求めた。この座標点を式3に代入し計算することでキャリブレーションを行った。このプログラムは、OpenCVのFindChessboardCorners関数を使用している。

OpenCV(Intel Open Source Computer Vision library)はオープンソースとして公開されているコンピュータビジョン用のプログラム・ライブラリである。

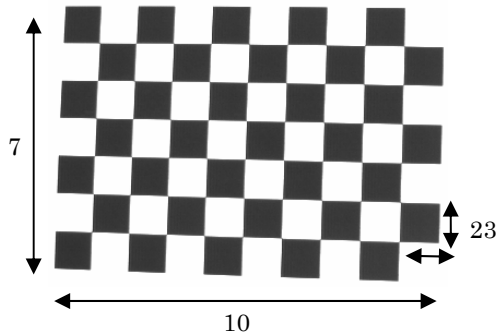


図2 チェス模様のサイズ

2-2 キャリブレーション・プログラム

2次元画像をもとに3次元計測するには、画像の対応点（同一点）を決定しなければならない。本実験では、誤差精度の基礎的なデータを得ることが目標であるため、マニュアル操作によって対応点座標を入力し、2点間の距離を計算するプログラムを作成した。図3は左右に配置したカメラの画像を取り込んだ画面であり、図4は左右画像の対応点座標の入力と射影行列を読み込み、2点間の距離を計算するプログラムである。開発環境はWindowsXP、Microsoft Visual C++ V6.0である。

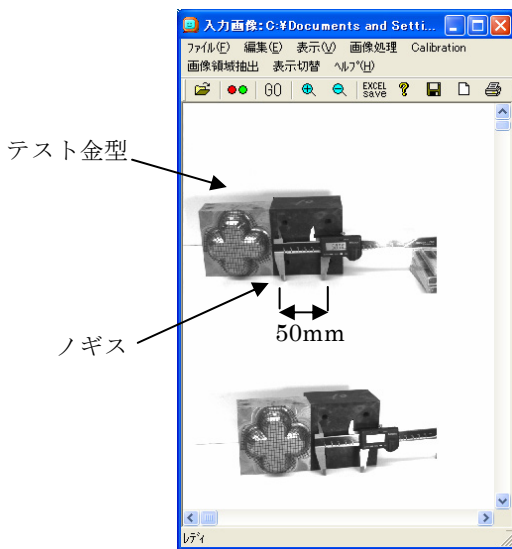


図3 画像取り込み画面（上：右カメラ、下：左カメラ）

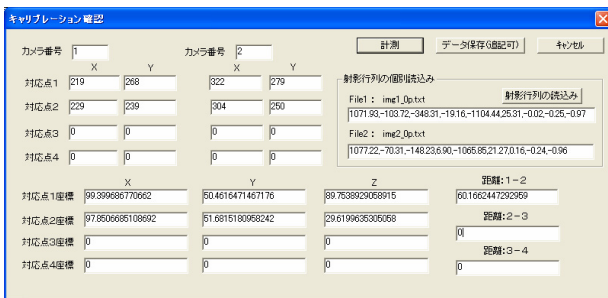


図4 対応点座標入力と2点間距離計算画面

3 実験結果

3-1 キャリブレーション

本実験では、同期撮影が可能な2台のカメラ(640×480画素)を用いてキャリブレーションを行った。撮影はカメラを固定し、チェス模様の平板の角度を、手動により任意に変化させながら、カメラ1台ごとに10枚撮影した。図5はチェス模様の交点座標を自動認識した結果であり、丸印で表されている。この結果、それぞれのカメラの内部及び外部パラメータを求めることができた。ただし、外部パラメータの値は撮影方向ごとに異なるため、測定値も異なってしまう。つまり、撮影した10方向ごとに測定値が異なってしまう。そこで、外部パラメータがどの程度、測定値に影響するかを調べた。図6は10方向の外部パラメータごとの誤差を昇順で示している。測定した対象物は、50.00mm幅に設定したノギスであり、画像計測で実測した値との差を誤差とした。この結果、最小誤差が0.004mm、最大誤差が0.04mmであり、誤差の平均は0.02mm、標準偏差は0.015mmであった。仮に、誤差精度の目標を0.1mmとした場合、そのバラツキは目標値を下回るため、撮影方向の違いによる影響は無くなる。

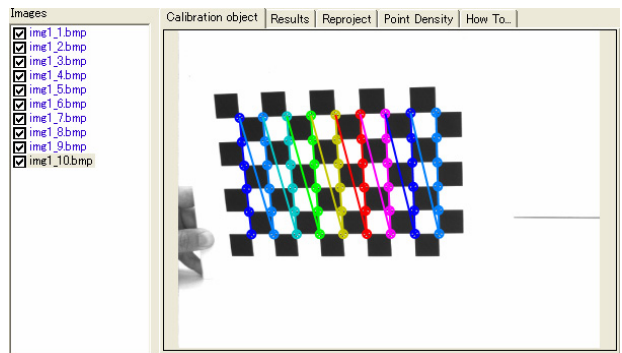


図5 チェス模様の交点の自動認識

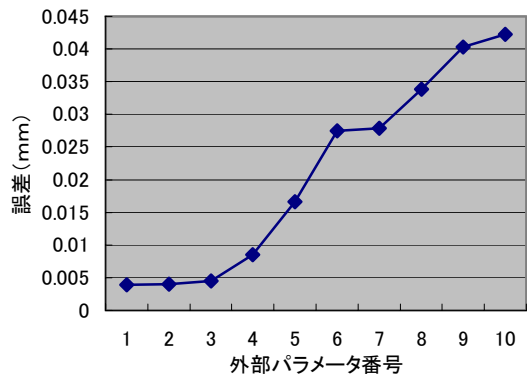


図6 撮影方向の違いによる測定誤差

3-2 繰り返し測定による測定誤差徴

繰り返し測定による誤差精度を求めるため、図1の手順を17回繰り返して測定を行った。実測箇所は、図7に示すように、カメラに対して水平に設置したノギスの幅Xと、テスト金型の垂直方向Y及び奥行き方向Zとし

た。はじめに3次元計測の基礎的な精度を測るため、前述と同様に50.00mmに設定したノギスを計測した。その結果を、誤差を昇順で表した図8に示す。誤差の平均は0.21mm、標準偏差0.13mm、最小誤差0.023mm、最大誤差0.44mmとなった。誤差精度を最大誤差以下とすると、誤差は0.5mmとなる。

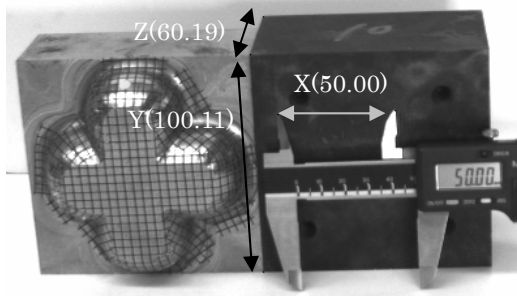


図7 繰り返し測定の対象物と測定箇所

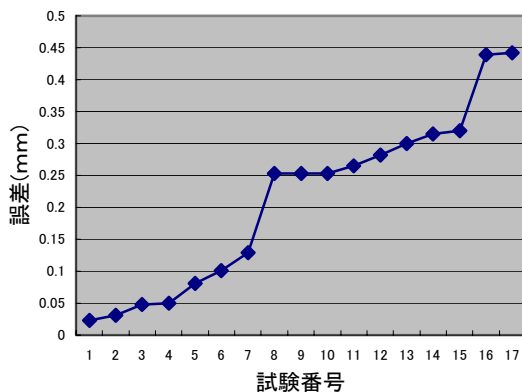


図8 水平方向の繰り返し誤差 (ノギス)

次に異なる方向の精度を検証するため、同様にテスト金型の垂直方向 Y(100.11mm)と奥行き方向 Z(60.19mm)についての誤差測定を行った。その結果を、誤差昇順で表した図9に示す。奥行き方向 Zについては、誤差の平均が0.38mm、標準偏差が0.25mm、最小誤差が0.005mm、最大誤差が0.68mmとなった。

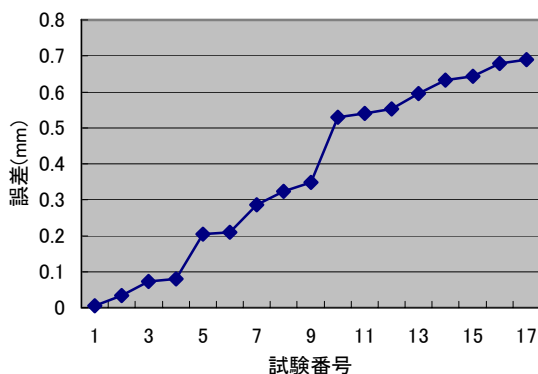


図9 奥行き方向 Z の繰り返し誤差 (テスト金型)

一方、垂直方向については図10に示すとおり、誤差の平均が0.14mm、標準偏差が0.12mm、最小誤差が0.005mm、最大誤差が0.45mmとなった。同様に誤差精度を最大誤差以下とすると、奥行き方向の誤差は0.7mm、垂直方向の誤差は0.5mmとなった。

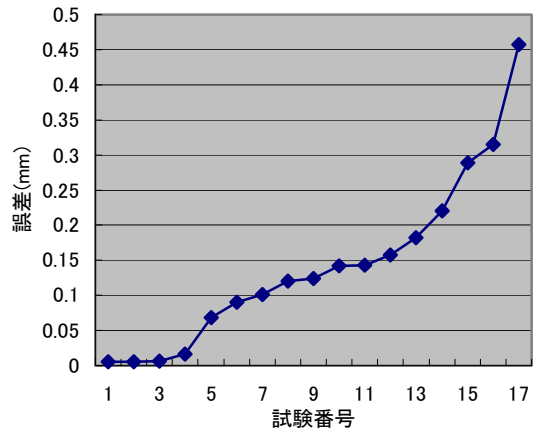


図10 垂直方向 Y の繰り返し誤差 (テスト金型)

4 結 言

今回の実験では、平板によるキャリブレーションを用いた3次元画像計測の誤差精度を検証することができた。誤差は水平及び垂直方向で0.5mm、奥行き方向で0.7mmとなった。方向などの条件によっては、誤差の平均が0.02mm以下と精度が1桁向上した。奥行き方向の精度が水平垂直よりも劣る理由は、3次元空間の座標がカメラ画像に投影される関係が非線形となっていることに起因する。この非線形モデルを計算で解くことは大変困難であるため、線形的に近似して計算していることが誤差精度に影響している。また、最も誤差精度に影響を与える因子は、対応点 (同一点) の求め方である。今回の実験では手作業によって対応点を決めたが、その取り方によって精度が異なった。特に、対象物が同一色の場合、正確な対応点は求め難くなる。最近の傾向では、プロジェクタを使って目印となるような模様を対象物に投影する方法が使われているが、反射率の高い金属には、上手く投影できないなどの問題がある。これらの問題を解決するため、今後は、高精度の対応点の自動的な決定手法と最適な測定条件について取り組む予定である。

文 献

- 1) 佐藤 淳：コンピュータビジョン，pp.81-96，コロナ社 (1999)
- 2) 田村 秀行：コンピュータ画像処理，pp.138-140，オーム社 (2002)
- 3) R.Hartley: In defense of the eight-point algorithm, IEEE Trans. PAMI, pp.580-593 (1997)

ISO15530-2, -6(アセスメント測定)によるCMM測定の不確かさ算出*

和合 健**、米倉 勇雄**、鄭 鋼***

ISO15530-2, -6 (アセスメント測定)で示すCMM測定の不確かさ算出方法を検証するために、計測分科会形状計測研究会の持ち回り測定として12機関による円筒ゲージの持ち回り測定を行った。この規格は、測定戦略がキーワードとなり、測定目的を達成するための測定方法の選択が重要となる。実験の結果、CMM測定の不確かさを算出することが出来たが、ボールプレート測定と同等程度の労力を要することがわかった。

キーワード：CMM、測定戦略、円筒ゲージ、不確かさ¹⁾

Calculation of uncertainty of CMM measurement according to ISO15530-2, -6 (assessment measurement)

WAGO Takeshi, YONEKURA Isao and ZHENG Gang

Round robin test using cylinder gauge was performed in order to verify calculated values as uncertainty of CMM measurement according to ISO15530-2, -6 (assessment measurement). Joint experiment was to participate among member of Form Measurement Working-group located under Measurement Division Party as 12 institutions. A measurement strategy was keyword on this standard, so important was select of measurement method to realize measurement purpose. As a result, uncertainty of CMM measurement could be calculated, although much load was needed to accomplish ISO15530-2, -6 standard as well as ball-plate measuring load.

key words : CMM, measurement strategy, cylinder-gauge, uncertainty

1 緒 言

CMMに関する測定の不確かさ算出方法が現在ISOのワーキンググループで検討されている。ISO15530-2及び-6(複数測定戦略による方法, multiple measurement strategies)は、不確かさの小さいゲージをCMM上に任意に複数回配置しCMM測定での繰り返し誤差を不確かさとする考え方である。ここでゲージの配置及びCMMによる測定方法、測定形態は測定目的に依存するため作業者が独自の判断で選択できる。これを測定戦略と呼びISO15530-2及び-6でのキーワードとなる。中小企業開発能力強化推進事業(テクノブリッジ長期)において小型歯車の精度評価が要点になっており、そこで使用するCMMの測定誤差を明らかにすることが課題となっている。

ここでは、多機関の異なる測定戦略によるCMMの不確かさを算出し、規格の有用性を確認することを目的に産業技術連携推進会議知的基盤部会計測分科会形状計測研究会の持ち回り測定として12機関による円筒ゲージの持ち回り測定を行った。

2 参加機関

持ち回り測定の参加機関は、独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター(以下NMIJ/AISTという)を主導として、岩手県工業技術センター、福島県ハイテクプラザ、埼玉県産業技術総合センター、静岡県浜松工業技術センター、山梨県工業技術センター、石川県工業試験場、鳥取県産業技術センター、広島県立東部工業技術センター、(株)ミットヨ、(株)東京精密、(財)機械振興協会技術研究所の全12機関である。

3 不確かさ算出^{2),3)}

3-1 ISO15530-2による不確かさ算出(あるワークピースを1回測定した場合の不確かさ算出)

(1) 寸法測定

寸法測定におけるISO15530-2による不確かさ U_2 は、式

(1)で与えられる。

* 中小企業開発能力強化推進事業

** 電子機械技術部

*** (株)ニュートン

$$U_2 = k \times \sqrt{u_{rep}^2 + u_{geo}^2 + u_{corr}^2} \quad \text{式(1)}$$

ここで、 u_{rep} は測定の繰り返しの標準不確かさ、 u_{geo} は円筒ゲージの幾何学形状の標準不確かさ、 u_{corr} はブロックゲージによるスケール校正の標準不確かさとなる。

(2) 幾何偏差測定

幾何偏差測定における ISO15530-2 による不確かさ U_2 は、式(2)で与えられる。

$$U_2 = k \times \sqrt{u_{rep}^2 + u_{geo}^2} \quad \text{式(2)}$$

3-2 ISO15530-6 による不確かさ算出 (マスターピース校正による不確かさ算出)

(1) 寸法測定

寸法測定における ISO15530-6 による不確かさ U_6 は、式(3)で与えられる。

$$U_6 = k \times \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{n_1} + \frac{u_{geo}^2}{n_2} + u_{corr}^2} \quad \text{式(3)}$$

ここで、 n_1 は繰り返し数、 n_2 は円筒ゲージポジション数となる。

(2) 幾何偏差測定

幾何偏差測定における ISO15530-6 による不確かさ U_6 は、式(4)で与えられる。

$$U_6 = k \times \sqrt{\frac{u_{rep}^2}{n_1} + \frac{u_{geo}^2}{n_2}} \quad \text{式(4)}$$

4 実験装置および方法

4-1 測定面の清浄化及び検査結果

円筒ゲージとブロックゲージの脱脂方法は、リグロインをベンコット (綿布) に少量染みこませ軽く丁寧に拭いた。ゲージのハンドリングは白綿手袋を装着して行った。ゲージの測定面を詳細に観察したが傷は見られなかった。

4-2 実験装置

CMM は、図1に示す Zeiss 製 UPMC550-CARAT を使用した。表1に示すとおり CMM の最大許容指示誤差の初項値は、 $0.8 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m}$ 以下の測定精度を有する可能性があり実験により確かめる。参照機関から示されたプロトコルでは、測定での融通性が大きく、ゲージ保持、スタイラス、測定方法等の測定戦略について測定者が最適方法を選択しなければならない。ここでのゲージ保持は、図2に示す独自に製作したクランプ治具を使用した。

図3に示すとおりクランプ治具の特長は、張り出し部を極力小さくしかつプローピングを妨害しない構造とした。クランプはモールドを使用しゲージに損傷を与えず、クランプ治具は治具本体と一体化しているためポジションZ測定での姿勢変化や測定テーブル上を容易に移動できる。スタイラスは、スタイラス交換を行わない方法を

選択した。交換を行わないためスタイラス交換システムの再取り付けによる位置誤差は生じない。その代わりにすべての測定を1本のスタイラスで行うためスタイラスエクステンションが長さ200mm、径 ϕ 20mmと長く、たわみの生じる恐れがある。スタイラスは、2本使用し、測定テーブル上面に対して水平に設置した。スタイラスの向きは、2本のスタイラスが同一線上の反対向きになるように設置し、2本とも長さ40mm、チップ径 ϕ 5mmとした。スタイラスエクステンションの材質はアルミニウム、スタイラスの材質は鉄を使用した。ゲージは、治具にクランプ固定し、治具は、CMM テーブルにネジ止めした。

4-3 シリンダーゲージ

図4に示す大菱計器製スチールシリンダ (以下、円筒ゲージという) を測定物として使用した。円筒ゲージは、呼び寸法: 201mm、呼び直径: 80mm、熱膨張係数は 20°C において $11.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。CMM のスケールはブロックゲージで校正した。使用したブロックゲージは、ミツトヨ製スチールブロックゲージ、呼び寸法: 80、200mm の2本、熱膨張係数は 20°C において $10.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。

表1 CMMの主な仕様

| | |
|----------|--|
| 型式 | UPMC550-CARAT |
| メーカー | Carl Zeiss |
| モデルタイプ | 門移動型 |
| 操作方式 | CNC |
| プローブ方式 | 平行バネ差動トランス |
| 測定範囲 | 550×500×450mm |
| 最大許容指示誤差 | $\text{MPE}_E = 0.8 + L/600 \mu\text{m}$ |



図1 CMMの全景

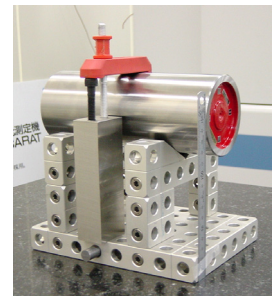
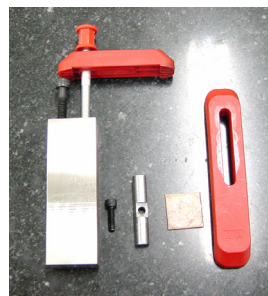


図2 独自に製作した治具 図3 治具による固定

4-4 実験方法

測定方法は、表 2 に示す測定要素項目について図 5～図 8 に示す 4 通りのポジションにおいて 1 ポジションあたりスタイラス交換システム 1 本のみを使用し、表 3 に示す測定テーブルに従って測定を行った。各ポジションにおける移動は、ソフトウェアによる座標回転コマンド Y は共通であるが、スタイラス番号が異なるのでポジション変更の都度スタイラス校正を行った。

ポジション Z では、測定パスが他のポジションとは異なるのでポジション Z 用に新たに作成した。ポジション Z では、CMM に向かって右側のスタイラスが円筒ゲージの底面測定時に固定治具と干渉するために、スタイラスエキステンション長さ 60mm、径 $\phi 11\text{mm}$ のアルミニウム製を使用した。スタイラスエキステンションを使用したことから全長が 100mm になりたわみ誤差を生じる恐れがある。

プロービング方向は、手動によるプロービングのため、斜め方向からのプロービングの場合、面に垂直に当たっていないと思われ、誤差発生の要因になる可能性がある。測定点数は、プロトコル指示に従い 1 要素について最低 8 点以上とした。

ブロックゲージの測定は、円筒ゲージの測定をすべて終了した後に行った。図 9～図 12 に示すとおり、ブロックゲージはマグネットチャックにより固定した。ブロックゲージの測定は、ポジション X 及びポジション Y は、鉛直下向き $\phi 8\text{mm}$ 長さ 85mm を使用し、ポジション Z では、円筒ゲージのポジション Z で使用した短い方のスタイラスを使用した。ブロックゲージの測定は、プロトコル指示に従い、繰り返し 20 回を 1 測定として 1 ポジションあたり 3 回の測定をした。

4-5 環境温度

環境温度は、表 4 に示すとおり円筒ゲージ測定では変動幅で 0.4°C 、 20°C からの偏差は平均値で 0.5°C となった。

ブロックゲージ測定では、変動幅で 0.3°C 、 20°C からの偏差は、平均値で 0.5°C となった。円筒ゲージ及びブロックゲージのすべての測定において CMM の温度補正機能を使用した。

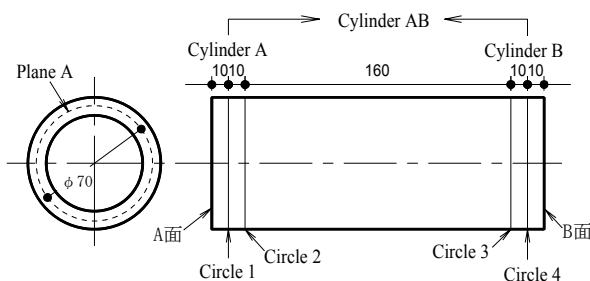


図 4 測定要素および測定箇所

表 2 測定要素項目

| 評価項目 | 要素 | データム |
|------|------------------|------------|
| 平面度 | 平面A | 円筒B 平面A |
| 真円度 | 円2, 円3 | |
| 円筒度 | 円筒A, 円筒B, 円筒AB | |
| 同軸度 | 円筒A | |
| 直角度 | 円筒A, 円筒B, 円筒AB | |
| 直径 | 円2, 円3 | |
| 長さ | 面A, 面B内1点ずつ2点間距離 | |

表 3 測定テーブル

| | ポジション1 | ポジション2 | ポジション3 | ポジション4 |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| 測定1 | | | | |
| 測定2 | | | | |
| 測定3 | | | | |
| 測定4 | | | | |
| 測定5 | | | | |

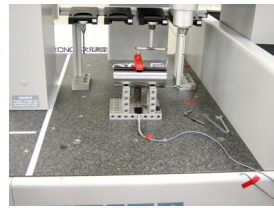


図 5 ポジション X1

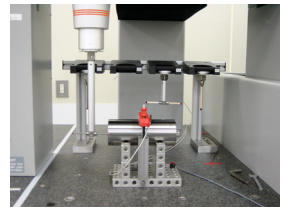


図 6 ポジション X2

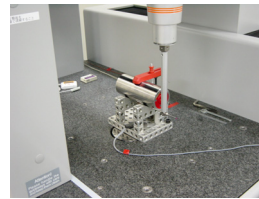


図 7 ポジション Y

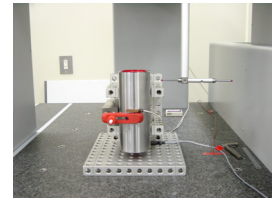


図 8 ポジション Z

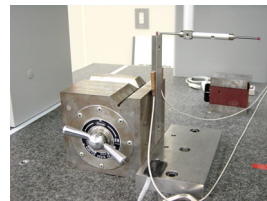


図 9 X 軸でのブロックゲージ 200mm

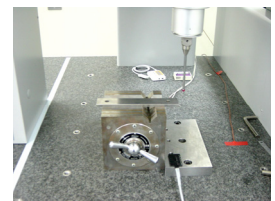


図 10 Z 軸でのブロックゲージ 200mm

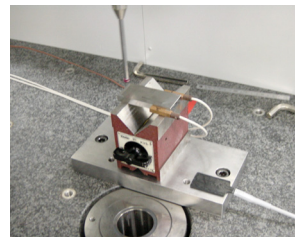


図 11 Y 軸でのブロックゲージ 80mm

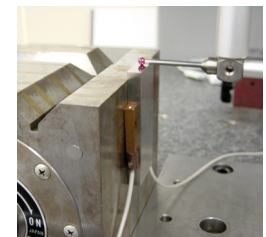


図 12 Z 軸でのブロックゲージ 80mm

表4 環境温度 (単位:℃)

| | 円筒ゲージ測定 | ブロックゲージ測定 |
|-------|---------|-----------|
| max | 20.7 | 20.6 |
| min | 20.3 | 20.3 |
| range | 0.4 | 0.3 |
| mean | 20.5 | 20.5 |

表5 平面度測定結果

| | ポジション1 | ポジション2 | ポジション3 | ポジション4 |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| 測定1 | 0.0005 | 0.0007 | 0.0006 | 0.0029 |
| 測定2 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0031 |
| 測定3 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0030 |
| 測定4 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0031 |
| 測定5 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0028 |

表6 同軸度測定結果

| | ポジション1 | ポジション2 | ポジション3 | ポジション4 |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| 測定1 | 0.0177 | 0.0084 | 0.0112 | 0.0180 |
| 測定2 | 0.0053 | 0.0118 | 0.0132 | 0.0143 |
| 測定3 | 0.0155 | 0.0033 | 0.0046 | 0.0091 |
| 測定4 | 0.0074 | 0.0087 | 0.0066 | 0.0190 |
| 測定5 | 0.0035 | 0.0095 | 0.0028 | 0.0136 |

表7 ISO15530-2による不確かさ

| 評価項目 | 要素 | 不確かさ(mm) |
|------|------|------------|
| 平面度 | 平面A | 0.002467 |
| | 円2 | 0.000449 |
| 真円度 | 円3 | 0.000656 |
| | 円筒A | 0.000257 |
| 円筒度 | 円筒B | 0.000337 |
| | 円筒AB | 0.000434 |
| | 円筒A | 0.010449 |
| 同軸度 | 円筒A | 0.001678 |
| | 円筒B | 0.012640 |
| | 円筒AB | 0.014863 |
| 直径 | 円2 | 0.000823 |
| | 円3 | 0.000841 |
| | 長さ | 面A, B内1点ずつ |

表8 ISO15530-6による不確かさ

| 評価項目 | 要素 | 不確かさ(mm) |
|------|------------|----------|
| 平面度 | 平面A | 0.001233 |
| 真円度 | 円2 | 0.000221 |
| | 円3 | 0.000323 |
| 円筒度 | 円筒A | 0.000125 |
| | 円筒B | 0.000165 |
| | 円筒AB | 0.000215 |
| 同軸度 | 円筒A | 0.004802 |
| 直角度 | 円筒A | 0.000838 |
| | 円筒B | 0.006292 |
| | 円筒AB | 0.007430 |
| 直径 | 円2 | 0.000422 |
| | 円3 | 0.000431 |
| 長さ | 面A, B内1点ずつ | 0.001016 |

5 結果及び考察

表5に示す平面度をはじめ、真円度、円筒度はサブミクロン台の良好な結果となったが、表6に示す同軸度や直角度は誤差が大きい。同軸度の誤差が大きい原因は、円筒の高さ10mmに比べて径が80mmと大きいため真円度、

円筒度による外周点のばらつきが軸の方向ベクトルに大きく影響したためと推測した。

同軸度を正確に測定するためには、円筒の長さを径に対して大きく測定する必要があると思われる。直角度は、基準要素とする平面Aからの測定長さが算出式に大きく影響する。円筒Aで0.0007μm、円筒Bで0.0058μm、円筒ABで0.0074μmと基準要素とする平面Aからの測定長さが大きい程数値が大きく妥当な結果と思われる。表7に示すISO15530-2の不確かさと表8に示すISO15530-6による不確かさを比較するとISO15530-6で不確かさが小さい。ISO15530-6の算出式で U_{rep} と U_{geo} をn数で除算しているためである。

二つの規格による不確かさの数量程度の妥当性を今後の実験により確かめる必要があると思われる。

6 結 言

ISO15530-2、-6 アセスメント測定のプロトコルに従い測定を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 同軸度の誤差が大きく、原因は、円筒高さ10mmに対して径が80mmと大きく外周点のばらつきが軸の方向ベクトルに大きく影響したためである。
- (2) 直角度は、検査長さから決定され、円筒Aで0.0007μm、円筒Bで0.0058μm、円筒ABで0.0074μmの順であり、大きさの並びは妥当な結果となった。
- (3) ISO15530-2の不確かさに比べISO15530-6で不確かさが小さく、ISO15530-6の算出式で U_{rep} と U_{geo} をn数で除算しているためである。

最後に、ISO15530-2、-6 アセスメント測定のプロトコルに従い測定を行った結果、すべての指示による測定を行うことができた。測定前はボールプレートの値付け測定の場合と比較して易しい測定の認識だったが、実験を始めてみると、ボールプレートと同等程度の作業量と感じた。

ISO15530-2、-6 アセスメント測定は、Z方向の測定が必要になりスタイラス選択及び測定プログラム追加が必要になることで、単純円筒測定においてボールプレートなみの作業量を要する。さらに、ISO15530-2、-6 アセスメント測定のキーワードとなる測定戦略により作業者に任される融通性が大きいため、円筒ゲージ固定の過程で非常に苦勞した。円筒ゲージ固定では、固定治具製作のために、ワイヤ放電加工、旋盤加工、ねじ加工などの加工技術が必要となった。ISO15530-2、-6 アセスメント測定による測定戦略とは、これらの固定治具製作による加工技術を含む広い意味での測定技術を指すものと感じた。

文 献

- 1) BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML: Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO (1993)
- 2) NMIJ/AIST: ISO 15530 マスターピース校正 Draft B-2 (2005)
- 3) 森口繁一: 統計的方法, 日本規格協会 (2003)

岩手・青森県境不法投棄物の焼却および溶融特性

佐々木 秀 幸*・安 部 隆 司*・中 南 真理子*・平 野 高 広**
藤 原 智 徳***・藤 原 忠 司****・小 山 田 哲 也****

【要 旨】 国内最大規模の産業廃棄物が岩手・青森県境に不法投棄された。その処理方法として、セメントの原料化や溶融処理が検討され、セメント原料化としての利用は、既に実施されている。一方、溶融処理に関しては、一般廃棄物の実績はあるものの、不法投棄物を対象とした例はほとんどない。

本研究では、主として溶融処理を念頭に、不法投棄物の性状を調べ、さらに実機を用いた焼却・溶融試験も行って、不法投棄物を溶融処理するにあたっての留意点を整理した。

不法投棄廃棄物の性状は、場所によって大きく異なっていたが、総体的に、主成分は珪素、アルミ、鉄およびカルシウムで、灰分が多く、発熱量は比較した一般廃棄物の1/6程度に過ぎない。塩基度の低いものが多く、溶融助剤を添加して溶流温度を低くする必要がある。

実機試験では、焼却および溶融に伴う有害ガスの発生は認められなかった。また、溶融スラグからの重金属等の溶出はなく、安全性の観点からは、骨材としての利用が可能と思われる。

キーワード：不法投棄物，化学分析，溶融，スラグ，重金属濃度

1. はじめに

青森県田子町と岩手県二戸市にまたがる27 haの広大な土地で、産業廃棄物の不法投棄が行われた。投棄された廃棄物は87.6万m³と推定され、国内最大規模である。不法投棄の発覚後、岩手県は、全量撤去の方針を打ち立てたが、問題となるのは撤去した廃棄物の処理であり、処理方法を検討するためには廃棄物の性状把握が必要となる。

岩手県では、平成13年度に現場でトレンチ調査を行い、さらに14年度には、ボーリング調査を実施して廃棄物の実態を明らかにした。それによると廃棄物の品目は、汚泥、燃えがら、フィルム類、食品廃棄物およびRDF様のプラスチック等と多岐にわたり、バーク堆肥に混ぜられて投棄されている箇所も多い¹⁾。さらに、ダイオキシ

ン類や重金属類を含有する廃棄物も存在している。

廃棄物の性状は、場所によって大きく異なっており、岩手県側では、比較的有害性の低い箇所から、撤去を開始した。搬入先の主体は、県内のセメント工場であり、セメント原料の一部として利用している。セメント原料とする場合、廃棄物の成分が問題となる。たとえば、塩素が多く含まれれば、セメント原料として適さない。しかし、現場には、そのような箇所が存在するため、セメント工場以外にも、廃棄物の受入先を検討しておく必要がある。

有害物質を含む廃棄物の有効な処理方法としては、溶融処理があげられ、岩手県でも、この処理方法を念頭においている。溶融処理は、一般廃棄物の処理方式として一般化しつつあるが、産業廃棄物を溶融処理している例は少なく²⁾、不法投棄物の溶融処理となれば、香川県豊島の廃棄物で行われているに過ぎない³⁾。たしかに、豊島の例は、岩手・青森県境の不法投棄物を処理するにあたって、貴重な先例となる。

しかし、豊島がシュレッダーダストを主体としているのに対し、本廃棄物には、焼却灰と汚泥の混じったバーク堆肥が多く、豊島とは異なっている。また、不法投棄物の排出企業数は、岩手県が把握しているだけで1万社以上におよび、品目の数も豊島より多いと推察される。

原稿受付 2004.10.14 原稿受理 2005.7.20

* 岩手県環境保健研究センター

** 岩手県工業技術センター

*** 岩手県盛岡地方振興局保健福祉環境部

**** 岩手大学工学部建設環境工学科

連絡先：〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田1-36-1

岩手県環境保健研究センター 佐々木秀幸

E-mail: hideyuki-sasaki@pref.iwate.jp

廃棄物の焼却・溶融特性が、品目によって異なるのは明らかであり、廃棄物の品目が多ければ、処理にあたって格別の配慮を要すると考えられる。本研究では、多品目からなる不法投棄物を対象とし、焼却・溶融特性を明らかにして、溶融処理を行う際の留意点を探ることとした。さらに、溶融施設を有する企業のプラントで、有害成分を含む不法投棄物の溶融試験を行い、溶融処理の妥当性を検討した。また、この際発生するスラグを骨材として利用する方法を想定し、スラグの有害性も測定した。

2. 実験方法

2.1 不法投棄物の分析

2.1.1 試料と採取方法

岩手県が平成14年度に行ったボーリング調査は、不

法投棄物の埋蔵量、有害成分および地盤の地質構成等を把握する目的で行ったもので、合計31地点からコア試料を採取した。周辺の土壌汚染等も調べるため、対象範囲を広くしており、投棄物が埋設されていたのは、そのうち25地点であった。埋設深さは、最大で14.1mにも達している。

本研究では、この調査で採取されたコア試料を分析の対象とすることにした。有害成分等の調査用として、各コアのかなりの部分が既に使われており、残された部分から試料を採取した。投棄物が埋設されていた25地点のうち、6地点については、柱状図として保存するため、試料採取ができなかった。19の採取地点をFig. 1の丸印で示す。各地点のコアから、代表的もしくは特徴的と思われる試料を採取し、分析を行った。試料数は、合計で58である。



Fig. 1 Sampling points for illegal dumped wastes

現場では、投棄物が地上に放置されていた箇所もあり、Fig. 1 の GR-1 ~ GR-4 に位置する。コア試料とは別に、これら地上堆積の箇所からも、それぞれ1試料ずつ採取し、分析に加えた。したがって、分析用試料の総数は62となる。

なお、後述する溶融試験においては、この地上堆積物から試料を採取した。実機の試験であるため、多量の試料を必要とする。地中に埋められた投棄物を、重機で掘削すると、土壤汚染を広げる恐れがあるため、地上堆積物を試料とした。後述するように、GR-1 ~ GR-4 の中で、GR-3 の試料が全体の平均に近い性状を示したので、この地点から溶融試験用の試料を採取した。

試料採取場所と採取量を取りまとめて、Table 1 に示す。

2.1.2 分析内容

不法投棄物を焼却・溶融するために必要な分析を行った。はじめに、試料の水分量を求めた。測定は一般廃棄物の水分測定法 (S 52.11.4 環整第 95 号) に準じて行った。水分を測定した乾燥試料のうち、コア試料は磁選後、全量をカッターミルで粉碎した。さらに振動ミルで微粉碎して分析試料とした。地上堆積物は、ミキサーで均質化し、JISM 8100 に準じた円すい4分法によって縮分した。縮分した試料は、コア試料と同様に調整した。分析試料で、H, S, Cl の含有量および低位発熱量を測定した。H, S は燃焼熱伝導率測定方式の元素分析装置 (パーキンエルマー (株) CHNS/O アナライザ 2400 II) を用いて測定し、Cl は JIS M 8813 に準じてエシユカ法により分析した。低位発熱量は JIS M 8814 に準じて測定して

Table 1 Sampling points and mass of dumped waste

| Purpose | Sample | Symbol | Points | Sample number | Sampling mass |
|--------------|--------------|-----------|--------|---------------|---------------|
| Analyze | Boring core | A 4 ~ W 4 | 19 | 58 | 200 g |
| | Ground waste | GR 1 ~ 4 | 4 | 4 | 10 kg |
| Melting test | | GR 3 | 1 | 1 | 22 ton |

Table 2 Condition of incineration furnaces and melting furnaces

| Company | Process | Type of furnace | Capacity | Heat source | Temp. (°C) | Melted ash | Cooling type | Shapes of slags |
|-------------|--------------|------------------------|--------------|----------------------------------|-------------|--------------------|---------------|-----------------|
| K Co., Ltd. | Incineration | Rotary kiln + Stoker | 47.5 ton/day | Waste plastics + Crude petroleum | > 850 | — | — | — |
| | Melting | Rotary surface melting | 18.0 ton/day | Crude petroleum | 1300 | Bottom and fly ash | Water cooling | Sand |
| T Co., Ltd. | Incineration | Spiral flow system | 45 kg/batch | Kerosene | > 850 | — | — | — |
| S Co., Ltd. | Melting | DC resistance | 10 kg/hour | Electricity | 1300 ~ 1400 | Bottom ash | Slow cooling | Stone |

いる。

溶融処理による減量を知るため、1,100°C での熱灼減量を測定した。試料を粉碎し、溶流温度と成分を分析した。溶流温度は ISO 540 に準じて、酸化雰囲気中で測定した。成分分析では、JIS M 8852 に準じて試料をアルカリ溶融法で分解し、高周波プラズマ発光分光分析装置 (パーキンエルマー (株) 製 optima 3300 DV) によって分析した。ただし、アルカリ金属元素の分解には、マイクロウェーブ試料分解装置 (Anton Paar 製 Microwave Sample Preparation System) を用いた。Si はアルカリ溶融-質量法で分析している。

2.2 溶融試験

2.2.1 溶融試験用試料の有害性評価

バックホーを用いて採取した溶融用試料は、縮分処理して分析試料とした。有害性は環境庁告示第 46 号に準じた溶出試験と、環境省告示第 19 号に準じた含有試験で評価した。

2.2.2 焼却および溶融試験

溶融処理でできたスラグは、その冷却方法により、砕砂状もしくは塊状となる。不法投棄物の処理にあたっては、これらを、コンクリート用あるいはアスファルト混合物用の骨材として有効に活用しようとしており、溶融試験でも、砕砂 (細骨材) あるいは碎石 (粗骨材) を製造できる近在の 2 社の溶融炉を用いることにした。

1 社は、岩手県北上市の K 社で、廃棄物をロータリーキルンで焼却した焼却残渣を、回転式表面溶融方式で溶融し、スラグを水砕する。溶融スラグは、細骨材としての利用となる。もう 1 社は、青森県八戸市の T 社で、直流式電気還元溶融方式の溶融炉を有する。ここでは、スラグを徐冷するため、塊状で排出される。これを破碎すれば、粗骨材が得られ、破碎方法によっては、細骨材にもなる。しかし、サンプル量が少なく、通常の運転を停止して、不法投棄物の焼却灰のみを溶融するのは、同社の場合、無理があったため、同社では小型の焼却炉を用いて焼却灰とし、これを、神奈川県 S 社が所有

する、同じ直流式電気還元溶融方式の実証プラントで溶融した。溶融物は塊状で、ほとんどが粗骨材となるよう破碎した。

Table 2 に 3 社の焼却・溶融処理装置の概要を示す。

2.2.3 焼却灰および溶融スラグの有害性

溶融試験を行った焼却灰とその溶融スラグについて、環境庁告示第 46 号に準じた溶出試験を行い、土壤環境基準と比較して、安全性を評価するとともに、環境省告示第 19 号に準じた含有試験も行い、土壤含有基準と比較した。

3. 実験結果および考察

3.1 不法投棄物の分析

3.1.1 水分、灰分および低位発熱量分析結果

Table 3 にコア試料と地上堆積物の水分、可燃分、灰分および低位発熱量を示す。灰分の計算には 1,100°C で熱灼減量の値を使用した。

比較のために、千葉市の一般廃棄物の値⁴⁾も示しており、不法投棄物の場合、平均的には灰分が多く、水分、可燃分および発熱量が相対的に少ない結果となっている。しかし、それぞれの標準偏差はおしなべて大きく、場所によって、不法投棄物の性質が大きく異なると受け止めざるを得ない。とくに、低位発熱量のばらつきが大きくなっているが、平均的な低位発熱量は一般廃棄物の生ごみより低く、産業廃棄物の動物の死体に該当する⁵⁾。この値は自然限界より低いため⁶⁾、多くの場合補助燃料による焼却が必要であると推察される。

灰分の平均値が 46 wt% と高い理由としては、投棄物の多くに燃えがらが含まれることや⁷⁾、投棄物を覆った土砂が含まれることが考えられる。県境の不法投棄物は、岩手県側で 18.8 万 ton と推定されており、これをすべて焼却処理すると仮定すれば、46 wt% にあたる 8.6 万 ton の焼却灰が発生することになる。ちなみに、地上堆積物 GR-3 を 800°C で焼却したところ、焼却灰の単位容積質量は 850 kg/m³ であった。この数値をあてはめて、全量を焼却した場合の焼却灰の容積を算出すれば、10 万 m³ 以上となる。

3.1.2 3 成分および溶融温度

不法投棄物を強熱した試料の分析結果を Table 4 に示す。主成分は SiO₂、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃ で、一般廃棄物の焼却灰や土壌に近い構成であった。しかし、構成割合は試料によって大きくばらついている。11 成分以外で 1% 以上含まれていた元素を Other に示した。

3 主成分 (SiO₂、CaO、Al₂O₃) の分布を Fig. 2 に示す。図には比較のため、一般廃棄物焼却残渣の分布も示

してある。楕円で囲まれた範囲がそれに相当する。

一般廃棄物の焼却灰や飛灰では、3 成分の中央から SiO₂ および CaO の多い領域に分布しており、この領域の場合、溶流温度は比較的低いとされている。一方、不法投棄物の場合、CaO が少なく、生成される結晶が mulite から anorthite の範囲に分布している⁸⁾。前掲の Table 4 には、溶流温度も示している。表より、CaO 量の少ない mulite の範囲にある試料を抽出し、その平均的な溶流温度を求めたところ、1,350°C ほどで、全体的な平均より 50°C ほど高い値となった。この範囲の試料には、溶融助剤を添加して、溶流温度を下げる必要があると考えられる。

不法投棄物の 3 主成分の合計は、全体に対し一部の例外を除いて、45 ~ 85 wt% の範囲にあった。これは、一般廃棄物の焼却灰や飛灰の 55 ~ 75 wt%⁹⁾ より広い範囲となっている。とくに、3 主成分の割合が小さい例も存在しており、そのような場合には、3 主成分で検討するのではなく、多成分での解析が必要になると思われる。

3.1.3 溶流温度と塩基度

Table 4 によれば、溶流温度の標準偏差は 89°C であり、1,400°C 以上に加熱しなければ溶流しない試料が 10 試料あった。また、使用した電気炉の最高温度である 1,700°C 以上でも溶流しない試料が 2 つあった。これらの試料は Al₂O₃ を主成分とする白色泥状物で、外観が他の試料と異なっていた。

溶融にあたっては CaCO₃ 等の溶融助剤を添加することが必要と考え、これを検討すべく、Fig. 3 に示すように、不法投棄物の塩基度と溶流温度の関係を求めた。塩基度の計算には CaO、MgO、Na₂O、K₂O、FeO、Al₂O₃ を含めた場合も検討したが、いずれも同じ傾向を示したことから、CaO/SiO₂ の場合を示した。

溶流温度が、最も低くなる塩基度は 0.8 ~ 1.1 程度で¹⁰⁾、この範囲から外れると溶流温度は高くなる傾向にあった。分析試料の塩基度は CaO の含有量が少ないため、平均で 0.47 と小さかった。多くの試料が、最適と思われる塩基度の範囲を下回っていることから、溶融処理にあたっては、溶流温度を下げるため、溶融助剤を添加する必要があると考えられる。

3.2 溶融試験

3.2.1 溶融試験用試料と有害性評価

4 ヶ所の地上堆積物の中で GR-3 の試料が、分析した不法投棄物の水分、灰分、可燃分および発熱量の平均に最も近く、岩手県側の不法投棄物に典型的な燃えがらおよび汚泥混じりのバーク堆肥様物を主体としていること⁷⁾から、この地点の試料を溶融試料とした。成分等を

Table 3 Physical properties and S, Cl content of illegal dumped wastes

| Points | Depth (m) | Moisture content (wt%) | Ash content (wt%) | Combustible matter content (wt%) | Low heat value (kJ/kg) | S (Wt%-Dry) | Cl (Wt%-Dry) | |
|-----------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|-------------|--------------|------|
| A 4 | 1 | 1.90 ~ 2.00 | 37.8 | 52.5 | 9.7 | - 10 | 0.45 | 0.60 |
| | 2 | 4.00 ~ 4.15 | 36.8 | 55.1 | 8.1 | - 980 | 0.23 | 1.05 |
| B 1 | 1 | 1.00 ~ 1.10 | 39.8 | 35.6 | 24.6 | 4409 | 1.77 | 0.85 |
| | 2 | 3.00 ~ 3.20 | 46.5 | 33.6 | 19.9 | 2521 | 1.51 | 1.16 |
| | 3 | 7.00 ~ 7.10 | 27.5 | 65.4 | 7.1 | - 719 | 0.27 | 0.51 |
| | 4 | 8.20 ~ 8.30 | 36.1 | 53.5 | 10.4 | - 36 | 1.16 | 1.05 |
| | 5 | 10.40 ~ 10.50 | 37.3 | 45.1 | 17.6 | 2097 | 2.06 | 1.54 |
| B 2 | 1 | 0.00 ~ 0.10 | 57.5 | 25.3 | 17.2 | 1417 | 0.24 | 0.37 |
| | 2 | 0.60 ~ 0.70 | 49.3 | 41.0 | 9.7 | 441 | 0.25 | 1.01 |
| | 3 | 0.90 ~ 1.00 | 48.2 | 28.6 | 23.2 | 3697 | 0.79 | 1.47 |
| | 4 | 4.60 ~ 4.70 | 48.2 | 13.7 | 38.1 | 6071 | 0.72 | 0.29 |
| | 5 | 6.50 ~ 6.60 | 25.9 | 70.5 | 3.6 | - 676 | 0.02 | 0.17 |
| | 6 | 7.50 ~ 7.60 | 43.2 | 50.3 | 6.5 | - 1175 | 0.04 | 0.49 |
| | 7 | 8.50 ~ 8.60 | 31.1 | 64.1 | 4.8 | - 842 | 0.02 | 0.30 |
| B 3 | 1 | 1.20 ~ 1.30 | 23.1 | 70.4 | 6.5 | 718 | 0.61 | 0.49 |
| | 2 | 7.50 ~ 7.60 | 48.1 | 33.0 | 18.9 | 2155 | 0.20 | 1.32 |
| B 4 | 1 | 2.70 ~ 2.80 | 53.1 | 22.8 | 24.1 | 3283 | 5.02 | 0.43 |
| | 2 | 4.50 ~ 4.60 | 39.9 | 44.2 | 15.9 | 2204 | 0.97 | 0.67 |
| | 3 | 7.40 ~ 7.50 | 37.3 | 54.4 | 8.3 | - 982 | 0.13 | 0.70 |
| | 4 | 9.30 ~ 9.40 | 28.6 | 39.9 | 31.5 | 6731 | 0.40 | 1.41 |
| | 5 | 11.20 ~ 11.30 | 34.9 | 40.7 | 24.4 | 3199 | 0.17 | 1.77 |
| B 5 | 1 | 1.90 ~ 2.00 | 49.7 | 30.8 | 19.5 | 1661 | 1.21 | 0.45 |
| | 2 | 3.30 ~ 3.40 | 35.7 | 43.5 | 20.8 | 2949 | 2.77 | 0.76 |
| | 3 | 6.40 ~ 6.50 | 42.3 | 39.2 | 18.5 | 2114 | 1.50 | 0.67 |
| | 4 | 9.40 ~ 9.50 | 34.7 | 43.2 | 22.1 | 3774 | 2.00 | 1.11 |
| | 5 | 11.60 ~ 11.70 | 34.0 | 37.4 | 28.6 | 5819 | 0.32 | 0.83 |
| | 6 | 13.00 ~ 13.10 | 44.1 | 38.0 | 17.9 | 2038 | 0.47 | 1.30 |
| B 6 | 1 | 4.60 ~ 4.70 | 43.8 | 36.8 | 19.4 | 3160 | 1.34 | 0.36 |
| | 2 | 7.30 ~ 7.40 | 34.4 | 47.4 | 18.2 | 3514 | 0.83 | 0.61 |
| | 3 | 9.40 ~ 9.50 | 40.2 | 48.7 | 11.1 | 242 | 0.38 | 1.24 |
| | 4 | 10.50 ~ 10.60 | 45.1 | 45.0 | 9.9 | - 131 | 0.07 | 1.08 |
| | 5 | 11.60 ~ 11.70 | 40.9 | 51.8 | 7.3 | - 1008 | 0.17 | 0.78 |
| B 7 | 2.30 ~ 2.40 | 42.2 | 44.0 | 13.8 | 966 | 1.26 | 0.64 | |
| D 3 | 1 | 4.30 ~ 4.35 | 49.9 | 42.9 | 7.2 | - 1325 | 0.25 | 0.06 |
| | 2 | 5.25 ~ 5.30 | 57.9 | 21.0 | 21.1 | 3477 | 1.93 | 0.32 |
| | 3 | 7.35 ~ 7.40 | 48.4 | 31.0 | 20.6 | 3258 | 0.96 | 0.63 |
| | 4 | 9.05 ~ 9.10 | 22.3 | 73.9 | 3.8 | - 587 | 0.10 | 0.07 |
| E 1 | 1 | 2.90 ~ 3.00 | 36.3 | 57.2 | 6.5 | - 951 | 0.08 | 0 |
| | 2 | 3.90 ~ 4.00 | 42.3 | 49.7 | 8.0 | - 375 | 0.05 | 0 |
| F 1 | 1 | 2.50 ~ 2.60 | 40.3 | 59.7 | 0 | 14142 | 1.98 | 0.04 |
| | 2 | 4.20 ~ 4.25 | 27.0 | 60.0 | 13.0 | 2216 | 0.31 | 0.02 |
| J 1 | 1 | 1.90 ~ 2.00 | 39.0 | 42.5 | 18.5 | 2615 | 0.45 | 0.55 |
| | 2 | 3.90 ~ 4.00 | 44.1 | 40.2 | 15.7 | 2102 | 0.61 | 0.96 |
| | 3 | 6.00 ~ 6.10 | 42.3 | 51.0 | 6.7 | - 1140 | 0 | 0.12 |
| K 1 | 2.00 ~ 2.10 | 37.4 | 54.5 | 8.1 | - 856 | 0.12 | 0.26 | |
| N 1 | 1 | 2.50 ~ 2.60 | 32.8 | 51.6 | 15.6 | - 986 | 0.13 | 0.45 |
| | 2 | 4.50 ~ 4.55 | 39.7 | 48.5 | 11.8 | - 1163 | 0.11 | 0.77 |
| T 1 | 1 | 2.00 ~ 2.10 | 40.6 | 47.9 | 11.5 | 341 | 0.03 | 0 |
| | 2 | 3.90 ~ 4.00 | 34.4 | 59.0 | 6.6 | - 856 | 0.28 | 0 |
| T 5 | 1 | 2.20 ~ 2.25 | 42.1 | 51.6 | 6.3 | - 1041 | 0.02 | 0 |
| | 2 | 7.50 ~ 7.55 | 38.5 | 56.2 | 5.3 | - 1018 | 0.04 | 0 |
| | 3 | 11.50 ~ 11.55 | 48.9 | 45.6 | 5.5 | - 1237 | 0.04 | 0 |
| T 6 | 1 | 2.05 ~ 2.10 | 38.8 | 55.1 | 6.1 | - 1032 | 0.03 | 0.12 |
| | 2 | 4.95 ~ 5.00 | 53.0 | 25.9 | 21.1 | 2254 | 0.09 | 0.12 |
| T 7 | 1 | 3.10 ~ 3.20 | 49.8 | 38.1 | 12.1 | 656 | 0.19 | 0.03 |
| | 2 | 5.50 ~ 5.60 | 36.2 | 59.1 | 4.7 | - 895 | 0 | 0.02 |
| | 3 | 9.80 ~ 9.90 | 51.5 | 43.0 | 5.5 | - 1349 | 0.06 | 0.02 |
| | 4 | 12.25 ~ 12.35 | 16.9 | 80.9 | 2.2 | - 416 | 0 | 0.01 |
| W 4 | 2.30 ~ 2.35 | 48.4 | 43.6 | 8.0 | - 346 | 0.06 | 0.01 | |
| GR-1 | — | 37.8 | 40.3 | 21.9 | 2401 | 0.39 | 0.03 | |
| GR-2 | — | 36.8 | 37.1 | 26.1 | 3006 | 0.84 | 0.04 | |
| GR-3 | — | 39.8 | 44.4 | 15.8 | 1483 | 0.41 | 0.12 | |
| GR-4 | — | 39.8 | 37.9 | 22.3 | 1829 | 0.74 | 0.04 | |
| Average | | 40.2 | 46.0 | 13.9 | 1315 | 0.63 | 0.51 | |
| Maximum | | 57.9 | 80.9 | 38.1 | 14142 | 5.02 | 1.77 | |
| Minimum | | 16.9 | 13.7 | 0 | - 1349 | 0 | 0 | |
| Standard deviation | | 8.3 | 12.9 | 8.0 | 2629 | 0.86 | 0.48 | |
| Municipal solid waste | | 47.7 | 6.7 | 45.6 | 8500 | 0.08 | 0.40 | |

Table 4 Chemical properties and flow temperature of ignition residue of illegal dumped waste

| Points | Chemical composition (Wt%) | | | | | | | | | | | | Basicity CaO/SiO ₂ | Flow temp. (°C) | |
|--------|----------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----|------------------|------------------|-----|-----|-------|----------------------------------|--------------------|--------|
| | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | MgO | TiO ₂ | K ₂ O | ZnO | CuO | Other | | | |
| A 4 | 1 | 41.8 | 6.2 | 21.0 | 11.5 | 0.4 | 0.2 | 2.4 | 0.6 | 0.3 | 0.2 | 0.0 | 0.15 | 1314 | |
| | 2 | 51.9 | 4.6 | 22.6 | 13.9 | 0.2 | 0.0 | 2.3 | 0.7 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | Cl | 0.09 | 1324 |
| B 1 | 1 | 36.9 | 15.9 | 16.6 | 14.1 | 1.0 | 0.5 | 2.2 | 2.5 | 0.4 | 0.5 | 0.3 | S | 0.43 | 1223 |
| | 2 | 32.0 | 12.5 | 9.6 | 22.5 | 1.0 | 0.7 | 2.4 | 1.9 | 0.8 | 0.8 | 0.4 | Cl, S | 0.39 | 1247 |
| | 3 | 50.1 | 5.5 | 21.7 | 8.2 | 0.3 | 0.1 | 1.7 | 0.8 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | | 0.11 | 1316 |
| | 4 | 29.5 | 16.0 | 14.3 | 14.7 | 6.0 | 0.2 | 2.3 | 0.6 | 0.6 | 0.2 | 0.1 | Cl, S | 0.54 | 1218 |
| | 5 | 31.2 | 16.9 | 11.7 | 13.2 | 5.1 | 0.3 | 2.1 | 0.9 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | Cl, S | 0.54 | 1260 |
| B 2 | 1 | 32.4 | 12.7 | 13.6 | 24.2 | 2.2 | 0.3 | 1.5 | 0.5 | 0.2 | 0.4 | 0.2 | | 0.39 | 1245 |
| | 2 | 5.1 | 38.5 | 2.5 | 3.8 | 20.8 | 0.1 | 0.8 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | Cl | 7.62 | 1516 |
| | 3 | 27.6 | 15.8 | 14.8 | 14.9 | 1.8 | 0.4 | 2.1 | 1.8 | 0.6 | 0.5 | 0.3 | Cl | 0.57 | 1200 |
| | 4 | 48.1 | 6.8 | 14.9 | 7.8 | 0.8 | 0.0 | 2.2 | 0.6 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | | 0.14 | — |
| | 5 | 52.1 | 3.8 | 22.5 | 6.7 | 0.1 | 0.0 | 1.7 | 0.7 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | | 0.07 | 1316 |
| | 6 | 40.9 | 4.2 | 28.2 | 11.7 | 0.1 | 0.0 | 2.1 | 0.9 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.10 | 1350 |
| | 7 | 51.4 | 2.1 | 26.2 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 1.4 | 0.8 | 0.3 | 0.0 | 0.0 | | 0.04 | 1370 |
| B 3 | 1 | 5.4 | 1.3 | 1.8 | 32.3 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | Ba | 0.24 | 1440 |
| | 2 | 16.2 | 42.2 | 5.4 | 6.1 | 3.5 | 0.9 | 2.4 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.0 | Cl | 2.61 | 1386 |
| B 4 | 1 | 21.4 | 16.7 | 9.5 | 20.0 | 2.3 | 0.5 | 1.3 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | S | 0.78 | 1226 |
| | 2 | 32.2 | 10.9 | 11.7 | 16.8 | 0.3 | 0.7 | 2.1 | 1.4 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | | 0.34 | 1170 |
| | 3 | 49.0 | 4.9 | 19.3 | 9.2 | 0.1 | 0.0 | 2.1 | 0.8 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | | 0.10 | 1253 |
| | 4 | 19.6 | 30.4 | 7.6 | 13.7 | 0.8 | 0.6 | 1.7 | 2.5 | 0.2 | 0.7 | 0.1 | Cl | 1.55 | 1240 |
| | 5 | 28.9 | 33.0 | 6.9 | 7.2 | 1.0 | 0.3 | 1.4 | 1.9 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | Cl | 1.14 | 1195 |
| B 5 | 1 | 22.8 | 19.6 | 9.4 | 21.9 | 2.1 | 0.5 | 1.3 | 0.8 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | S | 0.86 | 1250 |
| | 2 | 23.9 | 14.8 | 9.1 | 18.7 | 0.9 | 0.5 | 2.5 | 1.4 | 0.8 | 0.5 | 0.3 | S | 0.62 | 1180 |
| | 3 | 22.6 | 14.0 | 8.3 | 22.7 | 1.1 | 0.5 | 1.7 | 1.3 | 0.7 | 0.5 | 0.4 | S | 0.62 | 1195 |
| | 4 | 25.5 | 10.7 | 18.2 | 21.1 | 1.3 | 2.4 | 1.5 | 1.2 | 0.3 | 1.4 | 0.2 | Cl, S | 0.42 | 1246 |
| | 5 | 40.0 | 13.6 | 17.1 | 6.5 | 0.5 | 0.1 | 4.1 | 2.4 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | | 0.34 | 1197 |
| | 6 | 42.4 | 9.7 | 19.9 | 8.5 | 0.9 | 0.3 | 3.3 | 1.2 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | | 0.23 | 1235 |
| B 6 | 1 | 39.1 | 12.3 | 14.5 | 9.6 | 0.9 | 1.1 | 3.3 | 1.5 | 0.2 | 0.9 | 0.1 | S | 0.31 | 1158 |
| | 2 | 33.3 | 11.7 | 16.6 | 14.9 | 0.0 | 0.3 | 2.5 | 1.8 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | | 0.35 | 1228 |
| | 3 | 53.6 | 2.4 | 18.9 | 4.5 | 0.1 | 0.0 | 1.2 | 0.8 | 0.6 | 0.0 | 0.1 | Cl | 0.04 | 1297 |
| | 4 | 50.3 | 1.2 | 25.2 | 5.3 | 0.1 | 0.0 | 1.0 | 0.7 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | Cl | 0.02 | 1458 |
| | 5 | 56.8 | 2.3 | 21.7 | 5.3 | 0.0 | 0.0 | 1.3 | 0.7 | 0.6 | 0.0 | 0.1 | | 0.04 | 1300 |
| B 7 | | 40.8 | 10.0 | 18.7 | 10.5 | 1.4 | 0.2 | 1.8 | 0.9 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | S | 0.24 | 1250 |
| D 3 | 1 | 57.9 | 3.1 | 24.8 | 9.0 | 0.1 | 0.0 | 1.9 | 0.8 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | | 0.05 | 1347 |
| | 2 | 21.5 | 12.1 | 16.7 | 10.4 | 5.2 | 1.6 | 2.6 | 1.1 | 0.2 | 0.9 | 0.4 | S | 0.56 | 1300 |
| | 3 | 30.4 | 11.5 | 13.0 | 16.8 | 2.6 | 2.2 | 2.2 | 0.8 | 0.2 | 0.7 | 0.1 | | 0.38 | 1240 |
| | 4 | 59.9 | 3.8 | 18.0 | 6.2 | 0.1 | 0.0 | 2.2 | 0.6 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | | 0.06 | 1300 |
| E 1 | 1 | 59.0 | 3.2 | 20.3 | 6.4 | 0.1 | 0.0 | 2.1 | 0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.05 | 1280 |
| | 2 | 56.8 | 3.4 | 20.6 | 6.2 | 0.2 | 0.0 | 2.0 | 0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.06 | 1314 |
| F 1 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | — | — |
| | 2 | 57.2 | 3.0 | 20.1 | 6.4 | 0.3 | 0.0 | 1.7 | 0.6 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | | 0.05 | 1323 |
| J 1 | 1 | 18.5 | 4.3 | 8.3 | 30.4 | 10.6 | 1.4 | 1.1 | 1.0 | 0.1 | 1.2 | 0.3 | | 0.23 | 1260 |
| | 2 | 36.8 | 8.1 | 18.1 | 14.0 | 0.1 | 0.4 | 2.0 | 1.8 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | | 0.22 | 1300 |
| | 3 | 51.9 | 0.5 | 28.7 | 9.0 | 0.0 | 0.0 | 1.7 | 0.8 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.01 | 1520 |
| K 1 | | 53.4 | 3.9 | 24.2 | 7.8 | 0.2 | 0.0 | 2.0 | 0.7 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | | 0.07 | 1338 |
| N 1 | 1 | 0.3 | 0.9 | 72.8 | 0.3 | 0.0 | 0.2 | 14.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | 3.00 | > 1700 |
| | 2 | 0.1 | 0.1 | 67.7 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 10.7 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.0 | | 0.96 | > 1700 |
| T 1 | 1 | 60.2 | 0.9 | 23.1 | 4.5 | 0.1 | 0.0 | 1.3 | 0.6 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | | 0.02 | 1381 |
| | 2 | 60.3 | 1.6 | 21.2 | 6.2 | 0.1 | 0.0 | 1.2 | 0.5 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | | 0.03 | 1445 |
| T 5 | 1 | 57.7 | 3.1 | 20.7 | 6.3 | 0.2 | 0.0 | 2.1 | 0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.05 | 1290 |
| | 2 | 60.4 | 0.1 | 11.6 | 3.9 | 0.0 | 0.0 | 0.7 | 0.6 | 0.8 | 0.0 | 0.1 | | 0.00 | 1430 |
| | 3 | 59.3 | 0.2 | 22.0 | 6.0 | 0.1 | 0.0 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.00 | 1432 |
| T 6 | 1 | 54.5 | 3.1 | 21.1 | 7.4 | 0.1 | 0.0 | 2.2 | 0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.06 | 1320 |
| | 2 | 60.4 | 2.6 | 17.5 | 5.9 | 0.1 | 0.0 | 1.5 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | | 0.04 | — |
| T 7 | 1 | 60.4 | 2.8 | 17.4 | 6.5 | 0.2 | 0.1 | 1.4 | 0.5 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | | 0.05 | 1327 |
| | 2 | 49.8 | 3.3 | 18.0 | 6.1 | 0.0 | 0.1 | 0.6 | 0.7 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | | 0.07 | 1284 |
| | 3 | 49.6 | 0.9 | 23.2 | 6.0 | 0.0 | 0.0 | 1.1 | 0.9 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | | 0.02 | 1552 |
| | 4 | 56.4 | 3.4 | 14.6 | 4.3 | 0.0 | 0.2 | 2.2 | 0.5 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | | 0.06 | 1301 |
| W 4 | | 58.1 | 2.3 | 14.8 | 5.5 | 0.1 | 0.0 | 2.2 | 0.6 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | | 0.04 | 1282 |
| | GR-1 | 34.0 | 11.5 | 14.0 | 17.0 | 2.5 | 0.8 | 1.6 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | | 0.34 | 1262 |
| | GR-2 | 43.4 | 7.5 | 16.5 | 14.7 | 1.4 | 0.9 | 1.7 | 0.5 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | | 0.17 | 1238 |
| | GR-3 | 38.1 | 10.6 | 15.3 | 14.0 | 1.5 | 0.9 | 1.7 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | | 0.28 | 1235 |
| | GR-4 | 35.9 | 6.2 | 16.9 | 13.9 | 1.0 | 0.6 | 2.0 | 1.1 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | | 0.17 | 1245 |
| | Average | 40.3 | 8.7 | 18.4 | 11.0 | 1.4 | 0.3 | 2.2 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | | 0.47 | 1299 |
| | Maximum | 60.4 | 42.2 | 72.8 | 32.3 | 20.8 | 2.4 | 14.1 | 2.5 | 0.8 | 1.4 | 0.5 | | 7.62 | > 1700 |
| | Minimum | 0.1 | 0.1 | 1.8 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | | 0.00 | 1158 |
| | Standard deviation | 16.5 | 9.0 | 11.3 | 6.8 | 3.1 | 0.5 | 2.0 | 0.6 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | | 1.07 | 89 |

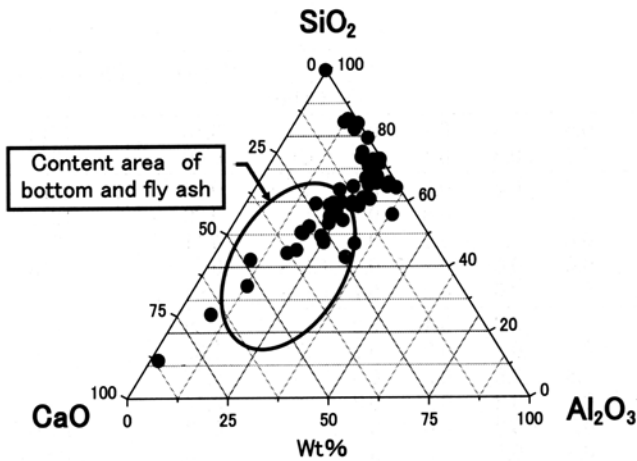


Fig. 2 Compositions shown by ternary diagram of SiO₂-CaO-Al₂O₃ system

Table 5 に示す。また、金属成分の溶出量と含有量を Table 6 に示す。F と B の溶出量と、Pb と F の含有量が基準を満足しなかった。なお、溶融試験に用いた試料の量は 22 ton である。

3.2.2 焼却・溶融試験

溶融試験用不法投棄物は、灰分が多く発熱量が低いいため、焼却には助燃剤が必要と推測された。実際にも K 社での焼却試験では、試料に対して低位発熱量が 17,533 (kJ/kg) の廃プラスチックを、助燃剤として質量比で 150% 加えた。T 社での焼却試験でも、試料に対して質量比 100 ~ 120% の灯油を必要とした。

K 社は、焼却灰と飛灰を溶融する際、溶流温度を下げるために溶融助剤として CaCO₃ を入れた。混合割合

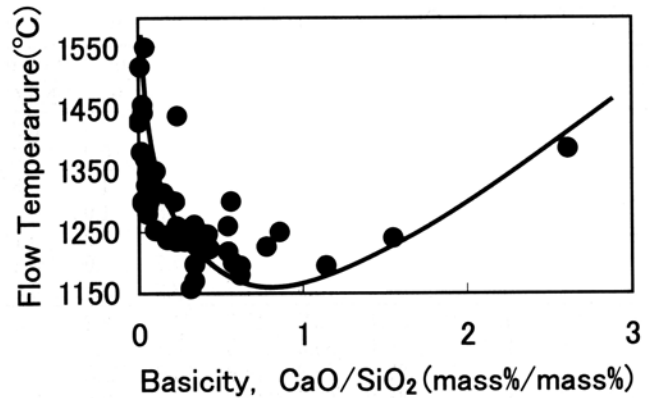


Fig. 3 Effect of basicity of illegal dumped wastes on flow temperatures

は、焼却灰：飛灰：助剤 = 60 : 25 : 15 とした。K 社独自の測定によれば、これによって、溶流温度が 1,350°C から 1,250°C となり、運転温度 1,300°C での溶融が可能であった。

S 社では焼却灰のみを溶融した。Ca(OH)₂、MgO およびコークスを 70 : 28 : 2 の割合で混合した溶融助剤を加えた。混合割合は、焼却灰：助剤 = 77 : 23 であった。なお、焼却灰の溶融に要した電力量は 1 ~ 2 kWh/kg であった。

各社で行った焼却および溶融試験時の、排ガスの分析結果を Table 7 に示す。T 社と S 社についてはダイオキシン分析を実施していないが、他の項目はすべて廃棄物焼却炉の排ガス基準に適合している。

溶融用試料 GR-3 には、Table 5 に示すように、一

Table 5 Physical and chemical properties of illegal dumped waste for melting process

| Moisture content (wt%) | Ash content (wt%) | Combustible matter content (wt%) | Low heat value (kJ/kg) | Chemical composition of dry sample (wt%) | | | | | Flow temp. (°C) | Chemical composition of ignition residue (wt%) | | | | | | | | |
|------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|--|------|------|------|------|-----------------|--|------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----|------|------|
| | | | | C | H | N | S | Cl | | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | MgO | ZnO | CuO |
| 49.4 | 34.6 | 16.0 | 799 | 12.4 | 1.72 | 0.84 | 1.09 | 0.12 | 1302 | 40.0 | 10.3 | 17.6 | 13.3 | 1.8 | 0.94 | 2.4 | 0.51 | 0.32 |

Table 6 Heavy metals concentration in elution test (Environmental Agency Notification No. 46) and contents test (Environmental Agency Notification No. 19) from waste sample for melting process

| Item | Cd | Cr ⁶⁺ | As | T-Hg | Se | Pb | F | B |
|-------------------------------------|--------|------------------|--------|----------|---------|---------|--------|--------|
| Result of elution test (mg/L) | 0.005 | < 0.02 | 0.007 | < 0.0005 | < 0.002 | < 0.005 | 5.6 | 3.8 |
| Environmental soil standard (mg/L) | < 0.01 | < 0.05 | < 0.01 | < 0.0005 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.8 | < 1 |
| Result of contents test (mg/kg) | 3.3 | < 0.7 | 1.4 | < 0.1 | 0.1 | 460 | 13000 | 120 |
| Environmental soil standard (mg/kg) | < 150 | < 250 | < 150 | < 15 | < 150 | < 150 | < 4000 | < 4000 |

Table 7 Smoke concentration from incinerators and melting furnaces on treating of waste materials

| Company | Exhaust process | NOx (ppm) | SOx (ppm) | HCl (ppm) | Dioxins (ng-TEQ/m ³) |
|-------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------|
| K Co., Ltd. | Incineration process | 40 | 4.0 | 24 | 0.062 |
| | Melting process | 37 | 1.0 | 12 | 0.088 |
| T Co., Ltd. | Incineration process | 95 | 2.7 | 5.7 | — |
| S Co., Ltd. | Melting process | 3 | 24.0 | < 0.5 | — |

Table 8 Heavy metals concentration in elution test (Environmental Agency Notification No.46) and contents test (Environmental Agency Notification No.19) from bottom ashes and molten slag

| Item | | Cd | Cr ⁶⁺ | As | T-Hg | Se | Pb | F | B |
|-------------------------------------|-------------------------|---------|------------------|---------|----------|---------|---------|--------|--------|
| Result of elution test (mg/L) | bottom ash | < 0.005 | < 0.02 | < 0.005 | < 0.0005 | < 0.002 | < 0.005 | 1.5 | 1.6 |
| | K Co., Ltd. molten slag | < 0.005 | < 0.02 | < 0.005 | < 0.0005 | < 0.002 | < 0.005 | < 0.1 | 0.2 |
| | S Co., Ltd. molten slag | < 0.005 | < 0.02 | < 0.005 | < 0.0005 | < 0.002 | < 0.005 | < 0.1 | 0.3 |
| Environmental soil standard (mg/L) | | < 0.01 | < 0.05 | < 0.01 | < 0.0005 | < 0.01 | < 0.01 | < 0.8 | < 1 |
| Result of contents test (mg/kg) | bottom ash | < 0.1 | < 0.7 | 1.2 | < 0.2 | < 0.1 | 1.5 | 7000 | 83 |
| | K Co., Ltd. molten slag | < 0.1 | < 0.7 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.1 | 6.9 | 1400 | 350 |
| | S Co., Ltd. molten slag | < 0.1 | < 0.7 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.1 | 0.3 | 2300 | 270 |
| Environmental soil standard (mg/kg) | | < 150 | < 250 | < 150 | < 15 | < 150 | < 150 | < 4000 | < 4000 |

般廃棄物に比べてSが多く含まれていたが、排出規制値を超えることはなかった。また、本試料のCl含有量は少なかったが、一般廃棄物の含有量^{11,12)}を超過する不法投棄物もあることから、今後の処理にあたっては焼却、溶融設備等への影響に留意する必要がある。

3.2.3 溶融スラグの有害性評価

得られた焼却灰および溶融スラグの有害性を評価した結果を Table 8 に示す。焼却灰の場合、溶出試験で F と B が土壤環境基準を、含有試験では F が土壤含有基準を満足しなかった。しかし、溶融スラグの場合は両方の基準を満たしており、安全に再利用できることが確認できた。

Pb 化合物のように、比較的低温で揮発しやすい場合には、飛灰に濃縮されることから¹³⁾、焼却処理した焼却灰でも基準を満たすことができるが、完全に揮発させるためには、1,800℃以上の温度が必要¹⁴⁾となる F や B は焼却灰に残ってしまう。一方、溶融処理すれば、F や B も、ガラスの網目構造に取り込まれ、溶出基準と含有基準を達成できるスラグになると考えられる。

4. ま と め

岩手・青森県境に大量に不法投棄された産業廃棄物の特徴は、品目の数が多いことにあり、その処理にあたっては、この点に対する配慮が必要不可欠となる。本研究では、このような先例のない不法投棄物を溶融処理することを念頭に置いて、物性評価および溶融試験を行った。得られた成果の主なものは、以下のとおりである。

- 1) 合計 62 地点の試料を対象とした分析によれば、おしなべて水分が多く、発熱量は少ないことから、不法投棄物の自己燃焼は望めないといえる。灰分の平均は 46.0 wt% で、岩手県側の不法投棄物をすべて焼却処理した場合、10 万 m³ 以上の焼却灰が発生すると推察される。
- 2) 試料の平均的な溶流温度は 1,299℃ であり、溶流温度の目安となる塩基度 (CaO/SiO₂) は平均

0.47 で、溶流温度が低くなる 0.8 ~ 1.1 よりも小さかった。このことから、溶融処理では多くの場合、溶流温度を下げるために、溶融助剤を添加する必要があると考えられる。

- 3) 品目の数が多いこともあり、焼却および溶融特性とも、場所によって大きなばらつきが見られる。処理にあたっては、可能な限り多量の廃棄物を混合・均質化する前処理が必要である。また、このような処理をしても、補助燃料や溶融助剤の量は変えなければならないと予想される。たとえば溶融の場合、廃棄物焼却灰の塩基度を測定し、溶融助剤の量を自動的に調節できるようなシステムの開発が望まれる。なお、溶流温度が極端に高い試料も存在したことから、このような投棄物を溶融処理対象から外すことも検討すべきである。
- 4) 地上堆積物を対象として、焼却および溶融試験を行ったところ、焼却時および溶融処理時とも、規制値以上の有害物質の発生はなかった。
- 5) 溶融試験に用いた不法投棄物には、土壤環境基準を超過する F、B が検出された。これを焼却した焼却灰でも、F や B が土壤環境基準を超過したが、2つの方式で溶融したスラグではいずれも基準を満たし、有害性の観点からは、骨材等への再利用が可能であると考えられた。ただし、対象としたスラグは、平均的な特性を示すと考えられた地上堆積物から得られたものであり、場所によっては、有害物の含有量あるいは溶出量が基準を超えるスラグになる可能性を否定できない。この管理体制の構築も今後の課題である。

無害と見なされた溶融スラグについては、積極的に活用を図っていく必要がある。用途としては、コンクリート用骨材、アスファルト混合物用骨材および路盤材などが考えられ、今後はこれらの適用性を検討する予定である。

参考文献

- 1) 岩手県：岩手・青森県境不法投棄現場の原状回復に係るプロポーザル資料「岩手・青森県境不法投棄事案（岩手県エリア）における特定産業廃棄物に起因する支障の除去等の実施に関する計画案」（2004）
- 2) 石川禎昭：最先端のごみ処理溶融技術，日報出版，pp. 39-50（2001）
- 3) 香川県豊島廃棄物等処理技術検討委員会：豊島廃棄物に対する処理技術の検討，廃棄物学会誌，第12巻，第2号，pp. 117-124（2001）
- 4) 山田純夫，清水益人，三好史洋：サーモセレクト方式ガス化改質炉，JFE技報，第3号，pp. 20-24（2004）
- 5) 大阪府：大阪府HP，大阪府廃棄物焼却炉に係る指導指針別表第3付表
- 6) 石川禎昭：新・ごみ教養学なんでもQ&A，中央法規出版，p. 149（2000）
- 7) 岩手県：青森・岩手県境不法投棄事案に係る合同検討委員会・第4回技術部会配付資料2（2003）
- 8) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society (1964)
- 9) 西野順也，田原賢一：都市ごみ焼却灰及び飛灰の溶融処理，Journal of the Ceramics Society Japan, Vol. 106, pp. 1117-1123（1998）
- 10) 堀井安雄，田中信寿：焼却残渣埋立率の高い埋立地の侵出水処理における最近の技術課題，廃棄物学会誌，第8巻，第1号，pp. 64-75（1997）
- 11) 松藤敏彦：データから見た高塩類問題の原因と将来，廃棄物学会誌，第8巻，第7号，pp. 493-499（1997）
- 12) 鍋島淑郎：焼却残渣溶融技術の現状，都市清掃，第54巻，第242号，pp. 303-307（2001）
- 13) Y. M. Kuo, T. C. Lin and P. Tsai: Metal Behavior During Vitrification of Incinerator Ash in a Coke Bed Furnace, Journal of Hazardous Materials, B 109, pp. 79-84（2004）
- 14) 内山武，原義明，武田幹治，上杉浩之，中村崇：2段羽口式溶融還元炉による難処理金属スラッジの資源化技術の開発，鉄と鋼，第89巻，第5号，pp. 56-62（2003）

Incineration and Melting Properties of Illegally Dumped Wastes in the Area Bordering Iwate and Aomori Prefectures

Hideyuki Sasaki*, Takashi Abe*, Mariko Nakaminami*, Takahiro Hirano**
Tomonori Fujiwara***, Tadashi Fujiwara**** and Tetsuya Oyamada****

* Research Institute for Environmental Sciences
and Public Health of Iwate Prefecture

** Iwate Industrial Research Institute

*** Department of Health and Welfare, Morioka Regional Development Bureau

**** Department of Civil and Environmental Engineering,
Faculty of Engineering, Iwate University

† Correspondence should be addressed to Hiroshi Ohbayashi:
Research Institute for Environmental Sciences
and Public Health of Iwate Prefecture
(1-36-1 Iiokashinden, Morioka-city, Iwate, 020-0852 Japan)

Abstract

Illegally dumped industrial wastes in border areas of Iwate and Aomori prefecture have become a social problem in Japan. These wastes have been examined for practical use as concrete production materials in addition to melting processes. Municipal solid wastes have been examined using melting processes. However, few illegal wastes were investigated in this way.

This study used chemical investigation to elucidate characteristics of these waste materials as recycled materials and treated waste materials using melting processes.

These waste materials have different organizations in each burial area, but the following are tentative results. Principal components were silica, alumina, ferrite and calcium oxide. Compared with municipal solid wastes, these wastes have high ratios of ash. Furthermore, the calorific value of these waste materials was about 1/6.

Exhaust gases of incineration and melting process were not harmful. We conclude that the molten slag might be useful as an aggregate material for concrete because heavy metals did not outflow from it.

Key words: illegal dumped waste, chemical analysis, melting process, molten slag, heavy metal concentration

未利用木材を活用した緑化用環境資材の開発*

(保水性木質ボードの試作)

有賀 康弘**、八重樫 貴宗**、白藤 裕久**、浪崎 安治**

ポーラスコンクリートブロックに保水性を付与するために未利用木材を活用する保水性ボードを試作した。試験施工した結果、保水性ボードは植物の根張りに効果があった。またアカマツ、スギ、ナラのオガ粉を用いたボードを比較するといずれのボードも200%以上の吸水率があった。

キーワード：緑化、未利用木材、木材チップ、ポーラスコンクリート

Development of the Materials for Revegetation Made from Unused Lumber

ARUGA Yasuhiro, YAEGASHI Takamune, SHIRAFUJI Yasuhisa and NAMIZAKI Yasuji

We did the experimental production development of the board made from unused lumber in Iwate area. The board adds the function to supply moisture to porous concrete block for river revetment. It had an effect in the plants growth. We made the boards as an experiment from the Japanese cedar, the red pine and the Japanese oak. These boards were able to contain the water of 200% or more.

Key words : environment materials, wood chip, porous concrete

1 緒 言

岩手県は、木材の素材生産量が全国第2位¹⁾の森林県である。岩手県工業技術センターに寄せられる技術相談や技術支援の内容も県産木材の活用に関するものが多くなっている。これらを受けて岩手県工業技術センターでは、木材チップと農業用廃プラスチックフィルムとの製板化²⁾や未利用となっている木材チップ炭を使用した炭化チップボードの実用化³⁾などに取り組んできた。

一方、技術支援の一環として実施している企業訪問を通じて、保水能力を有するコンクリート製緑化用環境資材の開発について支援を求められた。

近年、河川の護岸、切り通し法面等に用いられるコンクリート製品は、環境・景観に対する配慮が重視され植生の生育、定着しやすい性能を持つことが求められている。自然環境に配慮した河川護岸工法としては、ポーラスコンクリートブロックを用いた多自然型護岸が注目されており、このような土木資材に緑化機能を付与しようと様々な手法が試みられている⁴⁾⁵⁾。しかしながら施工時の覆土や充填土壌が増水時には流失したり、連続空隙率が20～25%程度あるポーラスコンクリートブロックは透水性にすぐれるが乾燥しやすいという特徴によって水際より離れた場所では植生が枯死するという問題もある。このような欠点を補うべく、これまで検討してきた炭化

ボード成形技術²⁾等を応用しながら、鉋屑やチップダストなどの未利用木材を活用して水分を保持できるボードを試作し、ポーラスコンクリートと組み合わせる緑化用環境資材の開発について検討した。

2 実験方法

2-1 保水性ボード試作と植生の根張りの検証

予備実験として、昨年までの木材チップを使った製板条件に基づいて保水性ボードを試作するとともに、想定している緑化用環境資材を企業の協力を得て実際に試作、試験施工し植物の根張りを検証した。

保水性ボードの試作には、マツの切削加工屑(図1)およびバインダーとしてフレーク状のポリエチレンシート破砕片(図2)をそれぞれ全乾したものをを用いた。ボード成形条件を表1に示した。さらに、保水性ボードをポーラスコンクリートブロックに組み込んで試験施工用製品とした(図3、表2)。ブロックの大きさは約1,000mm×1,000mm×200mmで、既存製品の型枠を流用した。これを通常行われているブロックと同様の方法で施工して施工後4日目に覆土を施した後経過を観察した。

2-2 保水性ボードの試験

JIS A5908:2003(パーティクルボード)⁶⁾に準じて試験を行った。

* 支援研究活動活性化事業

** 環境技術部(現 地方独立行政法人岩手県工業技術センター 環境技術部)



図1 マツ切削加工屑



図2 ポリエチレン破砕片 (バインダー)

表1 保水性ボード (根張り検証用) の成形条件

| | |
|-------------------------|------------------------------------|
| 樹種 | マツ (切削加工屑) |
| バインダー | ポリエチレン (PE) |
| バインダー量 (W%) | 43% (工業技術センター報告 ²⁾ による) |
| 密度 (g/cm ³) | 0.5 |
| 寸法 | 300mm×300mm×厚さ8mm |
| 成型方法 | アルミ製型枠使用。ホットプレス熱圧縮 (熱板温度 170℃ 5分間) |

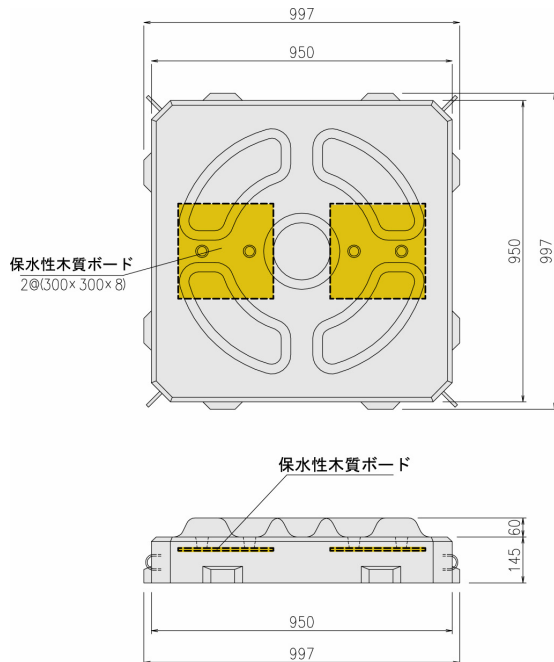


図3 試験施工用ポーラスコンクリートブロック

表2 ポーラスコンクリート仕様

| | |
|-----------------------|-------|
| 設計基準強度 | 連続空隙率 |
| 1.0 N/mm ² | 2.5% |
| 1.8 N/mm ² | 1.9% |

2-2-1 県産木材を使ったボードの成形

オガ粉状にした県産木材を使って密度とバインダー添加率を表3に示した値でそれぞれ組み合わせ保水性ボードを試作した。

$$\text{バインダー添加率 (\%)} = Y/X \times 100$$

X: 木材 (オガ粉) (g)、Y: バインダー (g)

樹種は針葉樹としてアカマツ、スギを、広葉樹としてナラを選択し、それぞれオガ粉製造機 (東亜技研工業 (株) N-VP30) によって粒度 4mm のオガ粉とした。これを含水率 1~4% に調整して用いた。バインダーはフレック状のポリエチレンシート破砕片 (PE) のほかに環境への負荷が少ない繊維状 (2.2Dtex、長さ 5mm) の生分解性プラスチック (生プラ) を用いた。オガ粉とバインダーをロータリーミキサーによって混合したものをアルミニウム製型枠内にフォーミングし、熱板温度 175℃ のホットプレス (株) 小平製作所 PY-50E) で 5 分間熱圧縮して仕上がり寸法 300 mm×300 mm×厚さ 10 mm のボードを成形した。これを 7 日間以上室内に放置したものから試験片を作成した。

表3 ボードの密度、バインダー添加率

| | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|----|
| 密度 (g/cm ³) | 0.4 | 0.5 | 0.6 | |
| バインダー添加率 (%) | 5 | 10 | 15 | 20 |

2-2-2 曲げ強さ試験

精密万能試験機 ((株) 東洋ボールドウイン UTM-10T) と図4に示す試験装置を用いて平均変形速度約 10mm/min の荷重を加え曲げ強さを求めた。試験片の寸法は 50 mm×200 mm×厚さ 10mm とした。

$$\text{曲げ強さ (N/mm}^2\text{)} = (3PL) / (2bt^2)$$

P: 最大荷重 (N)、L: スパン (mm)、b: 試験片の幅 (mm)、t: 試験片の厚さ (mm)

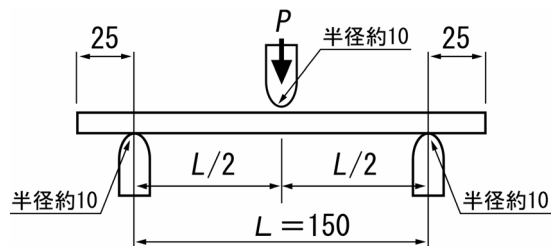


図4 曲げ強さ試験装置

2-2-3 吸水厚さ膨張率試験と吸水率試験

吸水厚さ膨張率 (%) は、あらかじめ試験片 (大きさ 50mm×50mm) の中央部の厚さ (t1) を測定し、これを 20 ±1℃ の水中に水面下約 3cm に水平に置き、24 時間浸した後、取り出して水分を拭き取り厚さ (t2) を測定した。

$$\text{吸水厚さ膨張率 (\%)} = (t2-t1) / t1 \times 100$$

同時に、あらかじめ試験片 (大きさ 50mm×50mm) の重量を測定し (w1)、水中に 24 時間浸した後の重量 (w2) を測定して吸水率を求めた。

$$\text{吸水率 (\%)} = (w2-w1) / w1 \times 100$$



図5 施工状況（平成17年6月）



図6 覆土状況（平成17年6月）



図7 施工後12週間の状況（平成17年9月）



図8 ブロック内の保水性ボードと根張り状況



図9 ブロック内の保水性ボードと根張り状況

2-2-4 残留水分の経時変化測定

吸水率試験後の試験片を室内に放置し 24 時間ごとに重量を測定して、残留水分の経時変化を観察した。

3 結果と考察

3-1 植生の根張り検証

試験施工の状況を図 5、6 に示した。12 週間後には、施工地域周辺の自生植生と同様の植物（草）が定着した（図 7）。ブロックを割って内部を目視観察したところ、保水性ボードに向かって根が集中する様子、あるいは根が保水性ボードを貫通している様子を確認することができた（図 8、図 9）。

3-2-1 試験用ボードの成形

樹種、密度、バインダーの種類にかかわらず、バインダーの添加率が 5% のボードは型枠からははずし際に崩れやすく成形しにくかった。バインダーの添加率が 10% のボードは試験片作成の加工中に崩れてしまうものがあった。密度 0.4 のボードは加工機での鋸断中に崩れやすく試験片を得ることができなかった。そこで、密度が 0.5 および 0.6、バインダーの添加率が 15% および 20% のボードを成形して試験に供した。ただし、ナラを用いたボードは密度にかかわらずバインダーの添加率が 15% では崩れやすく、添加率 20% のボードを成形した。

3-2-2 曲げ強さ

ボードの曲げ強さ試験の結果を図 10 に示す。曲げ強さの最大値は約 50N/mm²、最小値は約 10N/mm² だった。密度が大きいボード、バインダー添加率が大きいボードの曲げ強さの値が大きかった。ポリエチレンをバインダーとしたボードは生分解プラスチックをバインダーにしたボードより曲げ強さが大きかった。同じバインダー、同じ密度のものを比較すると樹種ごとに曲げ強さが異なり、スギ、アカマツ、ナラの順で曲げ強さが大きい。これは樹種の比重の差によると考えられる。曲げ強度の大きいものは試験片加工時のボードの欠け、崩れが少なかった。

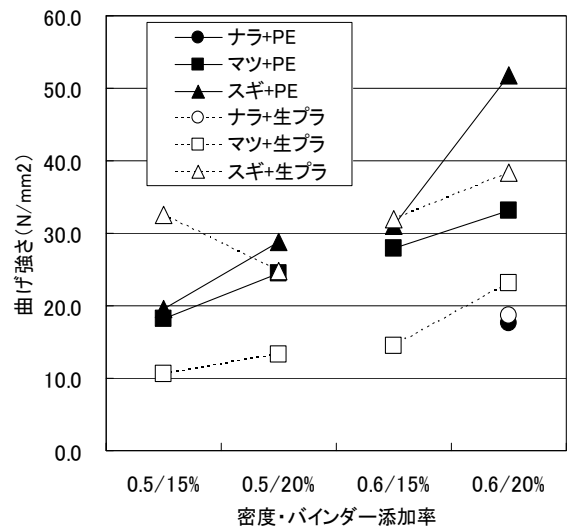


図10 曲げ強さ試験

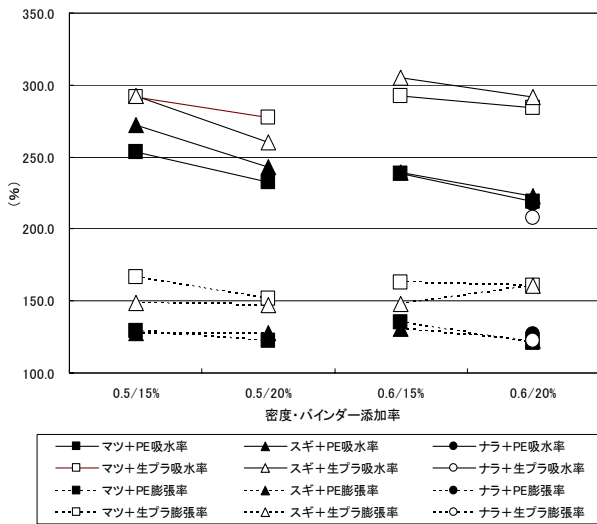


図 11 吸水厚さ膨張率・吸水率

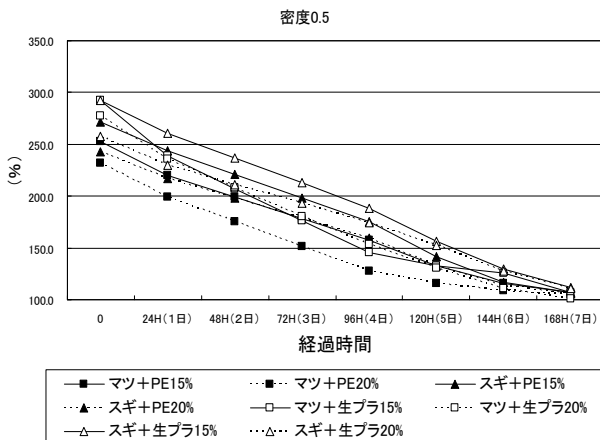


図 12 残留水の経時変化 (密度 0.5)

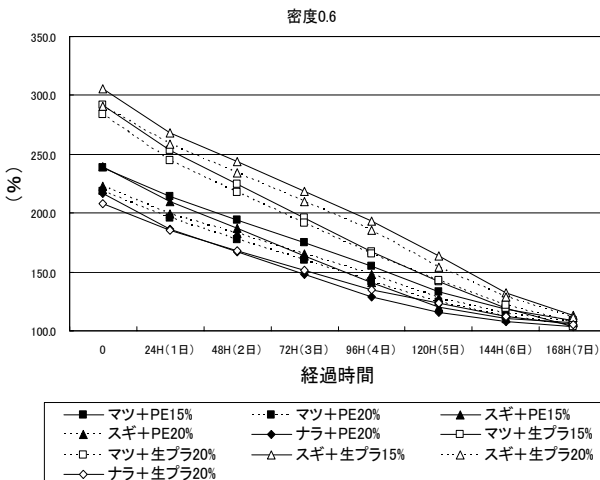


図 13 残留水の経時変化 (密度 0.6)

3-2-3 吸水厚さ膨張率と吸水率

図 11 の中で点線は吸水厚さ膨張率を、実線は吸水率を示す。吸水厚さ膨張率の最大値は約 160%、最小値は約 120%だった。吸水厚さ膨張率はバインダーに生分解性プラスチックを使ったボードがポリエチレンを使ったボードよりも吸水後の膨張率が大きかった。樹種による吸水

後の膨張率の差は少なかった。

吸水率の最大値は約 300%、最小値は約 220%だった。吸水率はバインダーに生分解性プラスチックを使ったボードがポリエチレンを使ったボードよりも高い値を示した。バインダーの添加率ごとに比較すると 15%のボードは 20%のボードより吸水率が高い。密度ごとに吸水率を比較すると、バインダーに生分解性プラスチックを使った場合は密度 0.6 のボードが 0.5 のボードより吸水率が高く、バインダーにポリエチレンを使った場合は密度 0.5 のボードが 0.6 のボードより吸水率が高くなった。

3-2-4 残留水分の経時変化

図 12 に密度 0.5、図 13 に密度 0.6 のボードの結果をそれぞれ示した。樹種、密度、バインダーの種類にかかわらず時間の経過とともに徐々に乾燥が進み、168 時間 (7 日) 経過後には残留する水分はいずれも 100%程度まで減少した。

4 結 言

県内の未利用木材を活用して製造できる木質ボードは、ポーラスコンクリートブロックと組み合わせれば水分を保持する機能の付加に役立つと思われる。予備実験の試験施工からも植物根の伸長や活着に貢献できる緑化環境資材・製品となり得ることがわかった。

県産のアカマツ、スギ、ナラを材料とするボードを試作し、その保水材としての性能について検討したところ、いずれの樹種で作成したボードも 200%以上の吸水率があり、徐々に水分を放出した。試験片の加工性およびポーラスコンクリートブロックへの組み込みや製造中の加工、搬送等の作業性を考慮すると製品となるボードの曲げ強さは 15N/mm²以上が適当と考えられる。今後、このような性能の保水性ボードとポーラスコンクリートを組み合わせた緑化用環境資材の試作と試験施工を行っていく予定である。

本研究を実施するにあたって共和コンクリート工業株式会社、葛巻林業株式会社の多大なご協力を得た。末文ながらご厚意に感謝いたします。

文 献

- 1) 農林水産省統計部編：平成 14 年木材需給報告書 (2002)
- 2) 浪崎安治, 有賀康弘：岩手県工業技術センター研究報告, 11, p137-140 (2004)
- 3) 浪崎安治, 八重樫貴宗：岩手県工業技術センター研究報告, 12, p133-136 (2005)
- 4) 社団法人先端建設技術センター編：ポーラスコンクリート河川護岸工法の手引き(2002)
- 5) セメントジャーナル社：ポーラスコンクリートの製造とこれからがわかる本 (2001)
- 6) 日本規格協会発行：日本工業規格パーティクルボード JIS A 5908(2003)

溶融スラグの多角的有効活用について*

菅原 龍江**

発生量が増えている溶融スラグを多角的に有効活用することを目的に、他県先進地における活用事例等を調査し有効活用の可能性について検討を行った。その結果、藻場造成礁への応用あるいは重量を生かした用途が有望であることが分かった。

キーワード：溶融スラグ、有効活用、活用事例

Many-Sided Effective Use of Molten Slag

SUGAWARA Ryukou

For the purpose of many-sided effective use of molten slag whose amount of generating was increasing, the practical use example in another prefecture as an advanced ground was investigated, and possibility of effective use was examined. As a result, it turned out that the application to a rock for alga place or the use which employed weight efficiently was promising.

key words : molten slag, effective use, practical use example

1 緒 言

岩手県内では、廃棄物処理施設として溶融炉の導入が進んでおり、自治体による一般廃棄物処理施設や民間企業による産業廃棄物処理施設が多数稼働している。それに伴って発生する溶融スラグが増加してきており、これらの新規用途の開発・製品化等、その有効活用が求められている。

岩手県工業技術センターでは、産業廃棄物再資源化技術開発事業（H15～H16、H17～H18）を進めており、岩手・青森県境不法投棄物の試験溶融スラグを建設材料へ利用する実証試験を行い、溶融スラグの特性や問題点を明らかにしてきている。^{1,2)}

そこで、今回これらの知見を基にし、溶融スラグを多角的に有効活用するため、各種溶融炉等から発生する溶融スラグ等について他県先進地における活用事例等を広く調査し、それがどのようにして製品化されているか、また活用に当たっての問題点をどのように克服しているか等の調査を行った。

そして、出口を見据えた有効活用の可能性を検討し、克服すべき課題を明らかにして、溶融スラグの新しい用途や研究開発の展開方向等について検討を行ったので、その内容について報告する。

2 調査研究方法

2-1 調査対象施設等の選定

溶融スラグ関係の文献調査やインターネット検索調査を行って情報収集を行い、今回の調査研究の趣旨に合致する施設等を調査候補とし、各施設等に対して調査受入の可否について確認した結果、受入可能と回答があった

施設等を調査対象として選定した。

2-2 調査の実施

各調査対象施設等については、ホームページ等により事前調査を行った上、予め調査事項を連絡して資料等を用意しておいて頂いた。そして、現地調査時（一部施設は聞き取りや資料等による調査のみ）は各調査事項について施設の担当者から説明を受け、質疑応答を行った後、必要に応じて施設見学を行った。

2-3 調査結果の取りまとめ

各調査施設等におけるスラグ活用の仕組みや用途について調査結果の取りまとめを行い、溶融スラグ活用のための用途別考察を加えて、各々の用途の活用可能性について検討を加えた。

2-4 外部有識者への技術相談

調査結果に基づく用途別考察・可能性検討資料を持参して立場の異なる外部有識者2名（仙台市内のA氏及び東京都内のB氏）へ別々に技術相談に伺い、溶融スラグ活用の可能性について助言を頂いた。

2-5 今後の研究開発の展開方向

調査結果や外部有識者との技術相談結果を踏まえて、今後の研究開発の展開方向を検討することとした。

3 結果および考察

3-1 調査対象施設等

調査対象として岩手県外9カ所、岩手県内4カ所を選定し調査を行った（表1）。なお、調査施設名等は一部を除いて伏せることとした。

* 試験研究機能強化推進事業

** 環境技術部

表1 調査対象施設等

| 名称 | 種類 | 調査内容等 | |
|------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| 香川県 環境森林部 廃棄物対策課 | 行政 | 豊島スラグを利用するための仕組み・各種制度 | |
| | 直島 施設 | 施設運転状況、スラグ検査方法、スラグ用途 | |
| | | | 豊島 現場 |
| 岩手県外 | A製鉄所 研究部門 | 研究 | スラグ研究の概要、A製鉄所スラグの用途 |
| | B溶融炉 | 施設 | 産廃溶融炉。稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| | C溶融炉 | 施設 | 一廃溶融炉。稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| | Dセメント 工場 | 施設 | 廃棄物のセメント化の状況 |
| | E大学 | 研究 | 産廃溶融スラグ活用研究の状況 |
| | F溶融炉 | 施設 | 産廃溶融炉。稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| 岩手県内 | G溶融炉 | 施設 | 稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| | H溶融炉 | 施設 | 稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| | I溶融炉 | 施設 | 稼働状況、スラグの流れ・用途 |
| | J溶融炉 | 施設 | 稼働状況、スラグの流れ・用途 |

3-2 調査施設における溶融スラグ活用の仕組み

調査を行った溶融炉を保有する岩手県外4施設および岩手県内4施設について、溶融スラグを活用する仕組みを表2に示す。

調査施設における溶融スラグの利用の仕組みは、各施設ともできていた。

表2 調査施設における溶融スラグ活用の仕組み

| 施設名 | 活用の仕組み | |
|------|---------------------|---|
| 岩手県外 | 香川県 直島環境 センター | 香川県独自に「溶融スラグ有効利用マニュアル」を策定。スラグの安全性と品質の検査を実施し、合格品のみ出荷。県工事の仕様書に豊島スラグ使用を明記。業者はスラグ使用製品を申請し、合格後県工事に使用可。 |
| | B溶融炉 | 関連会社が全量を引き取り、そこから実際に活用する各業者へ販売。 |
| | C溶融炉 | 当該県内の3業者に販売。 |
| | F溶融炉 | 当該県内のコンクリート製品製造会社等に販売。 |
| 岩手県内 | G溶融炉 | 岩手県内のコンクリート二次製品会社5社と契約を結んで販売。 |
| | H溶融炉 | 同一市町村内にあるコンクリート製品の組合と契約して全量を販売。 |
| | I溶融炉 | 岩手県内企業数社と年契約を結んで販売。 |
| | J溶融炉 | 近在の2社に販売。 |

3-3 調査施設における溶融スラグの用途

調査を行った溶融炉を保有する岩手県外4施設および岩手県内4施設について、溶融スラグを活用する仕組みを表3に示す。

なお、各施設とも、現時点では発生する溶融スラグは基本的に全量再利用されている（原則として処分場に埋め立てられる溶融スラグはない）という説明であり、現在の用途では再利用する上での問題点等は特にないとのことであった。

しかし、全量再利用を証明する根拠データは、特に民間施設では提供されることはなかったため、全量再利用をデータとして確認することはできなかった。

また、香川県以外では溶融スラグの新規用途への具体的な動きはなかった。

表3 調査施設における溶融スラグの用途

| 施設名 | 用途 | | | | | |
|------|---------------------|-------------|---------------|-----|------|---|
| | コンクリート骨材 | アスファルト混合物骨材 | インターロッキングブロック | 路盤材 | 埋戻し材 | |
| 岩手県外 | 香川県 直島環境 センター | ○ | 検討中 | ○ | | |
| | B溶融炉 | | | ○ | ○ | |
| | C溶融炉 | ○ | | | ○ | |
| | F溶融炉 | ○ | ○ | | | |
| 岩手県内 | G溶融炉 | ○ | ○ | | | ○ |
| | H溶融炉 | | | ○ | | |
| | I溶融炉 | ○ | | ○ | ○ | |
| | J溶融炉 | | ○ | | | |

3-4 スラグ活用事例と用途別考察

3-4-1 コンクリート骨材

溶融スラグは、コンクリート二次製品等の天然骨材代替品として各地で活用されている。しかし、利用されている溶融スラグの多くは一般廃棄物由来であり、産業廃棄物由来のスラグは公共工事にはあまり利用されず民間工事での利用が中心という状況になっている。

なお、香川県では、豊島産廃由来の溶融スラグの利用促進のため、県発注工事の仕様書の中でスラグ利用を義務付ける取り組みがされており、成果を上げている。溶融スラグ活用のためには、このような制度面での仕組み作りも重要であると考えられる。

3-4-2 アスファルト混合物骨材

これも天然骨材代替品として、各地で溶融スラグが活用されている。しかし、利用されている溶融スラグは一般廃棄物由来が多く、産業廃棄物由来は少ない。

なお、香川県では豊島産廃由来の溶融スラグの利用促進のため、コンクリート骨材の実績を踏まえ、溶融スラグの安全性確認を十分に行った上、アスファルト混合物骨材としての利用を検討している。

3-4-3 路盤材・埋戻し材

これも天然骨材代替品として、各地で溶融スラグが活

用されているが、香川県では豊島産廃の溶融スラグは路盤材への利用はされていない。これは、スラグが有姿の状態で使用されると、万一スラグから有害成分が出た場合の影響が大きいためと考えられる。これらへの利用が検討されるのはアスファルトで実績を上げた後になると思われる。

3-4-4 環境調和型ブロック

A製鉄所では、高炉スラグ微粉末を結合材とし、石炭火力発電所の副産物であるフライアッシュを混和材として用いた環境調和型ブロックを開発。消波ブロックやケーソンなどの港湾土木材料として使われている。

このブロックは、生物付着性に優れるとしているが、その理由は高炉スラグ中に生物育成に必要なFe、Siなどを含むこと、フライアッシュの主成分がSiO₂で低アルカリ性であることから、コンクリートより生物の生育環境として好適である、としている。³⁾

一方、溶融スラグにもFe、Siなどは含まれている。また、石炭火力発電所のフライアッシュは、岩手県内には少ないが、主成分のSiO₂を多く含むものであれば、他で代替可能と考えられ、岩手県でも有望と思われる。

3-4-5 海底への覆砂材

A製鉄所では、高炉水砕スラグを覆砂材として底泥の堆積した海底に設置しているが、硫化水素の発生を抑制し、天然砂以上に青潮抑制効果がある、としている。また、このスラグから海水中へケイ酸塩が供給されることから、赤潮の予防や抑制の可能性もある。³⁾

岩手県内では、底泥の堆積した海底に天然砂の覆砂材設置は、大船渡湾などで検討されている。

しかし、水砕スラグを海底に敷き詰める方式は、廃棄物由来の溶融スラグが長期間直接海水にさらされることになり、長期データがない現時点で将来とも影響が出ないと断定するのは難しい。万一、問題が発生した場合にスラグを全量回収するのはほぼ不可能であることから、今すぐ覆砂材に応用するのは不安があると思われる。

3-4-6 藻場造成礁

A製鉄所では、製鋼スラグの成型体にCO₂を吹き込んで製造される藻場造成礁を全国の海域で設置し、コンクリートブロックとの比較試験を行っているが、どの海域でもコンクリートブロックを上回る藻の着生効果が認められている。表面にある炭酸カルシウムや炭酸マグネシウム皮膜の生物親和性が大きいと、としている。³⁾

魚礁を設置する場合、藻場が形成されるかどうかが非常に重要となる。溶融スラグの場合でも同様の作り方をすれば、表面に炭酸マグネシウム皮膜が形成されると思われ、通常のコンクリートブロックより早く藻場が形成される可能性は高く、岩手県沿岸部でも有望と言える。

3-4-7 ヒートアイランド抑止舗装用保水材

A製鉄所では、高炉スラグ微粉末に副原料を組み合わせて製造した硬化体を、排水性アスファルト舗装などの空隙に部分注入し、ヒートアイランド抑止舗装用保水材

とする試験施工を行ったところ、夏場に通常の舗装部に比べ路面温度が10度以上低いことが確認され、高い保水性が立証されている。³⁾

高炉スラグの代わりに溶融スラグを使っても実用化は可能かと思われる。しかし、岩手県は寒冷地で人口集中地区も少ないので、ヒートアイランドが問題になることはあまりなく、地域ニーズは低いと思われる。

3-4-8 ロックファイバー

社団法人日本建材産業協会が、焼却灰溶融スラグを用いてロックファイバー（ロックウール）を試作した際の報告書⁴⁾によると、小規模電気炉で焼却灰溶融スラグのロックファイバーを試作できたが、一部原料で熱間収縮温度がJIS規格を外れ、耐熱性に問題があったほか、試作工程においていくつかの問題点が発生した。これらの問題点を改善できれば、ロックファイバーの通常原料へ溶融スラグを混合使用することは可能とし、混合率としては30%以下なら適当と思われる、としている。

したがって、実用化する場合は、ロックファイバーの製造工場において原料の一部に溶融スラグを使用する、というのが活用の形態になるが、岩手県ではロックファイバー製造工場がなく、通常原料となる高炉スラグ等も入手しにくいと、岩手県ではロックファイバーへの活用は困難と思われる。

3-4-9 れんが

社団法人日本建材産業協会が、焼却灰溶融スラグを用いてれんがを試作した際の報告書⁴⁾によると、スラグ添加によるメリットとしては、①乾燥速度の向上が期待できる、②成型時寸法より大きな製品ができる、③焼成温度の低下により省エネルギーが期待できる、④低温焼成では炉の傷みが少なく耐用年数が延びる、等があった。

一方、デメリットとしては、①粘土とスラグを均一混合・混練させるための工程が増える、②成型機内部の摩擦が早くなる、③金型寸法の変更が必要、④素地が膨張するため製品寸法の管理が難しくなる、等であった。

れんが工場は岩手県内にもあり、活用の可能性はあるが、スラグの混合・混練のための工程が新たに必要になることや、素地膨張による寸法管理の難しさ等のため、岩手県内の小規模な事業所でこれらに対応してメリットを出すのはかなりの困難が予想される。

3-4-10 サンドマット及びサンドドレーン

東京都では、海面埋立処分場内に焼却灰溶融スラグを使ったサンドマットを設置して盛土荷重を与えると共に、サンドドレーン（砂状のくい）を設け、そのドレーンを通じて処分場内の間隙水を抜き取り、沈下を促進することによって埋立容量を増加（処分場延命化）させる地盤改良工事を行っている。⁵⁾

岩手県内の処分場でも市町村によっては埋立容量が逼迫しつつあるところもあるが、昨今の市町村の財政事情は埋立容量を増やすために多額の地盤改良工事費を支出できる状況にはない。また、溶融炉を設置している市町

村では、処分場に埋め立てられる廃棄物そのものが少ないことから、処分場が逼迫している状況にはない。今後も岩手県内で溶融炉が普及していけば、ニーズは低いと考えられる。

3-5 外部有識者への技術相談

上記のslag活用事例及び用途別考察を踏まえ、slag実用化について多くの実証試験等の経験豊富な大手企業の技師長、及び環境システムの設計施工に通じ現場に明るい大学研究員に、今後の活用展開について技術相談を行い、下記の助言を得た。

3-5-1 A氏の助言

- ・産廃溶融slagは未解明の部分が多いので、閉じこめられる状態で使う用途を検討してみてもどうか。
- ・slagは天然骨材より密度が高いので、重量を生かした用途(カウインターウエイトや防潮堤のかさ上げ材)などがないのではないかと。

3-5-2 B氏の助言

- ・slag利用における重要なポイントは、そのslagのクリーン度である。岩手県としてslag利用を進めるのであれば、岩手県の地域としての特性を踏まえた基準を設けることが大事になる。
- ・使う立場で地域に密着した用途開発をすべきである。岩手県内でどのようなニーズがあるのか、具体的な地域ニーズを把握するための調査を行う必要がある。

3-6 今後の研究開発の展開方向

今回の調査及び考察等の結果を踏まえ、溶融slagの多角的有効活用のための今後の研究開発の展開方向としては、「藻場造成礁への応用」及び「重量を生かした用途」を中心に進めることとする。

3-6-1 藻場造成礁への応用

A製鉄所では製鋼slag成型体にCO₂を吹き込んで藻場造成礁を製造し、藻の着生効果が高いことが判明している。そこで、溶融slagで、slag成型体にCO₂を吹き込むか、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを添加して溶融し、藻の着生効果の高い藻場造成礁の開発を目指すこととする。

なお、岩手県工業技術センターではNPO法人いわて銀河系環境ネットワークと共に炭化ボードを使った藻場造成礁の実証化試験を陸前高田市の広田湾で実施しており、これを連動させることにより、効果的な研究開発を進めることを検討する。

3-6-2 重量を生かした用途

溶融slagは天然の石や砂に比べて一般的に密度が大きいという特徴を生かし、重量ブロックや波消しブロックの骨材、あるいはケーソンや鋼板セル堰堤の中詰材としての利用に向けて研究開発を進める。ブロックの骨材

利用には「県境不法投棄溶融slagの骨材利用」の研究成果が生かせる。

中詰材への利用については、外界と溶融slagとが直接には触れないため、slagの影響が外に出る恐れは少ないというメリットがある。この場合、密度の高い中詰材の製造法確立が研究開発の課題になるとと思われる。

4 結 言

今回の調査研究の結果、以下の結果が得られた。

- (1) 香川県では豊島不法投棄物溶融slagを県工事に利用するために、県独自の制度を設け、溶融slagを円滑に利用の仕組みを確立している。
- (2) 香川県以外の調査施設における溶融slagの利用の仕組みもほぼできているが、用途については香川県の場合も含め、コンクリート骨材、アスファルト混合物骨材、インターロッキングブロック、路盤材、埋戻し材に限られている。
- (3) 溶融slagの他分野への活用は、実験段階では様々な取り組みがされているが、実用化されている事例はなかった。
- (4) 製鉄所から排出されるslagについては、覆砂材や藻場造成礁など様々な用途に活用されている。

以上の結果および外部有識者の助言を踏まえ、溶融slagの多角的有効活用のための今後の研究開発の展開方向としては、「藻場造成礁への応用」及び「重量を生かした用途」を中心に進めることとし、具体的な内容については県内ニーズ調査を行った上で検討することとした。

なお、本研究の実施にあたり、調査にご協力頂いた香川県環境森林部廃棄物対策課の中村俊之副主幹をはじめ、各調査施設等の関係各位、またご助言を頂いた外部有識者の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 佐々木秀幸、平野高広、藤原智徳、藤原忠司、小山田哲也、安部隆司、中南真理子：岩手・青森県境不法投棄物の焼却及び溶融特性、廃棄物学会論文誌 Vol. 16 No. 6, 492-500 (2005)
- 2) 菅原龍江、平野高広、佐々木秀幸、藤原忠司、小山田哲也：岩手・青森県境不法投棄物の分析と溶融処理、第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 639-641 (2005)
- 3) 藪田和哉、戸澤宏一、高橋達人：循環型社会に貢献する鉄鋼slagの利用技術、JFE 技報 No. 6, 24-29 (2004)
- 4) 社団法人日本建材産業協会：焼却灰溶融slagの有効活用、循環型製品・システム市場化開発調査事業報告書, G1-G44 (1997)
- 5) 佐藤直樹：新海面処分場地盤改良工事における焼却灰溶融slagの利用、エコslag 2005 コンファレンス, 43-54 (2005)

ユニバーサルデザイン鉄瓶の市場化支援

岩手県工業技術センター

○長嶋 宏之、町田 俊一、小林 正信、東矢 恭明

1 はじめに

地方公設試では日々、企業支援のため様々な研究・開発が行われ、革新的な技術や製品が生まれている。しかしながら、技術の移転・普及の段階での確な市場展開が行われず、残念ながら「売れる商品」にまで成長せず埋もれていく技術・製品も岩手県では少なくはない。そこで岩手県工業技術センターでは、平成16年度から「市場化支援事業」を立ち上げ、センター内で研究開発された技術や製品の市場投入支援と、その成功実績を他の技術・製品普及に応用することを目標とした。

ここでは平成13年度から3年間行った事業から生まれたユニバーサルデザイン¹⁾を導入した南部鉄瓶、「ユニバーサルデザイン鉄瓶（以下UD鉄瓶）」の市場化支援について述べる。

2 方法

2.1 UD鉄瓶の開発

「UD鉄瓶」(図1)は岩手県工業技術センターにおいて3年間実施した「ユニバーサルデザイン推進事業」による平成13年度の成果品である。同時期に南部鉄器協同組合が「意匠開発事業」を実施しており、当センターは共同開発という形でデザイン支援を行った。組合加盟10企業が参加したこの事業によって開発した「UD鉄瓶」はその後も改良を加え、平成15年度にも新規製品を追加し現在までに20種類ほどのシリーズとなっている。



図1 UD鉄瓶

ユニバーサルデザインの概念を「弱者への配慮」としてではなく、あくまで「ユーザビリティの基本概念」としてとらえ、鉄瓶の使用手順から調査して使用上の障害をできる限り排除することによって「使いやすい鉄瓶」にこだわった点がこの「UD鉄瓶」の特徴である。また、経済産業省指定伝統的工芸品の製法を守りながらも、「伝統的な意匠にこだわらない」、「電磁調理器対応」、「シンプルな造形」など現代生活に合う製品を目指した。

2.2 市場化支援の手法

「UD鉄瓶」への市場化支援は製品開発後の平成14年度から継続的に実施し、以下のような4項目について支援を行った。なお、下記項目における情報提供の補助資料として、リーフレットやポスターパネル、販促資料なども当センターで内製している。

① 公募展への出品

全国規模の公募展などに出品を行った。予想される効果としては、商品の周知、「南部鉄器」ブランドの認知度アップなどである。また、審査がある公募展では有識者による客観評価も得られ、入賞できれば業界内外での話題性もあがる。さらに全国公募の場合、目の肥えたク

ラフトユーザはもちろん、ショップ、ギャラリー関係者、マスコミなどの目に留まることも期待できる。

② 展示即売会の開催

東京都内の百貨店やイベント会場を使用し展示即売会を実施した。商品の周知が主な目的となるが、販売することによって購買層から直接、主観的評価を得ることもできる。特に開発を担当した研究員を説明員として派遣することで、商品の特徴を的確に伝え、かつ購買層の生きた意見を聞き、今後の製品改良、商品化支援に役立てることも期待できる。

③ 新規販売店の開拓

東京都区内のクラフトショップ・インテリアショップを中心に、商品を取り扱いの可能性の調査、および、具体的な商談を行った。また、近隣県外のクラフトショップ・インテリアショップにも情報を発信した。

④ マスメディアの露出

申込取材については積極的に対応。また、ニュースリリースなどを発行し記者クラブへの投げ込みなども行った。

3 結果

3.1 公募展への出品

3.1.1 日本クラフト展

平成 13 年度成果品 10 点を「2002 日本 CRAFT 展」(主催：(財)日本クラフトデザイン協会)に出品し、5 品入選した。さらに展覧会で製品展示をきっかけに取引に至ったショップの例が 1 件、マスコミ取材も数件あった。

3.1.2 グッドデザイン賞

平成 17 年 8 月に UD 鉄器シリーズより 4 種 6 品を「2005 グッドデザイン賞」(主催：(財)日本産業デザイン振興協会)に出品し、特別賞(日本商工会議所会頭賞)を受賞した(図 2)。受賞発表によりマスコミ取材、問い合わせが多数あった。

3.2 展示即売会の開催

平成 14 年度から 17 年度まで 8 件の展示即売会に出品した(表 1)。ほとんどの展示会にセンター職員を説明員として派遣、接客を通じ購買層の生の意見を聞くことに成功した。また売り上げも好評の場合が多く、平成 15 年 2 月に松屋銀座店と日本橋丸善の 2 会場で同時開催した「鉄器 + α 展」(図 3)では 3 週間で約 70 万円程を売り上げた。



図 2 グッドデザイン賞特別賞



図 3 伝統 + α 展

表 1 展示即売会一覧

| 時期 | 展示会名 | 場所 | 主催・共催 |
|--------|-------------------|----------------|-------------------|
| H14.10 | 南部鉄器展 | 全国伝統工芸品センター | (財) 日本伝統的産業振興協会 |
| H15.2 | 伝統 + α展 | 松屋銀座店 | 松屋銀座店 |
| H15.2 | 伝統 + α展 | 日本橋丸善 | (財) クラフトセンター・ジャパン |
| H15.9 | ユニバーサルデザインフェア | 松屋銀座店 | 松屋銀座店 |
| H15.10 | いわてのクラフト展 | マガジンハウス | 岩手県岩手ブランド推進課 |
| H16.1 | 岩手の新しい収納家具と鉄器展 | 日本橋丸善 | (財) クラフトセンター・ジャパン |
| H16.10 | 日本のクラフト 風土の形、手の力 | リビングセンター OZONE | (財) クラフトセンター・ジャパン |
| H17.10 | 日本のクラフト 手 もう一つの生活 | リビングセンター OZONE | (財) クラフトセンター・ジャパン |

3.3 新規販売店の開拓

平成 17 年度に東京都区内クラフトショップをのべ 14 件について訪問（内 10 件については南部鉄器協同組合の営業担当者も同行）した。そこで販売条件を含めた商品説明を行い、現在 3 件の取引開始に至る。

また、近隣県外クラフトショップにおいても問い合わせ対応や資料配付を行い、1 件の取引が始まった。

3.4 マスメディアへの露出

公募展展覧会・展示即売会をきっかけに新聞・雑誌取材の申込には積極的に対応を行った（表 2）。グッドデザイン賞受賞などの影響でテレビ取材も数件受けている。

3.5 その他

トヨタ・ユニバーサルデザイン・ショウケース（東京都有明）の展示物として、伝統技術と UD の関係例として展示されている。



図 4 都内ショップ

表 2 主な掲載新聞・雑誌

| 時期 | 新聞・雑誌名 | 発行 |
|--------|--------------------|----------|
| H14.10 | 日本経済新聞特集 | 日本経済新聞社 |
| H15.5 | 読売新聞全国版 | 読売新聞社 |
| H15.10 | Ud&Eco style Vol.9 | (株) イトーキ |
| H16.2 | 日経アドバンテージ | 日経 BP |
| H16.10 | 家庭画報 | 世界文化社 |

4 考察・まとめ

市場化支援事業の実施における現状での留意点を以下に記す。

- ① 購買層と直接接触できることから、「買い手」のニーズ、嗜好、年代、予算、購入への思考が把握しやすい。
- ② 営業・販売層と直接接触するので、「売り手」のニーズ、商品の知識、商品の相場などを把握しやすい。
- ③ 営業・販売の場面に立ち会うことにより、業界・企業の現在の生産力、利益、対外的イメージ・評判などを把握しやすい。
- ④ 展示会の売り上げや販売店への普及度合いなど、単年度事業における短期的な数値目標が立てやすい。
- ⑤ 支援内容による直接的効果の現れることが少ないため、支援の効果を判断しにくい。
- ⑥ 支援効果の現れる時期がはっきりしないため、効果の規模が予測しにくい。

- ⑦ 効果に関わる様々な要因が連鎖的、かつ複合的なので、個々の支援内容がどのように影響を及ぼしたのかを分析しづらい。

現段階での本事業について述べると、改めて業界や企業の状況と商品の市場における位置を知ることができ、今後の支援方針を立てるための材料が揃いつつあると考える。ただし、目的の市場化支援についてどこまで効果が上がっているのかは正確に把握できていない。

また、今回の例は「UD 鉄器」の場合であり、技術・製品により状況が全く異なる。したがって、工芸製品については十分応用が利くとは考えられるが、このケースを汎用的に市場化支援の方法として応用することには懐疑的にならざるを得ない。さらに「市場化支援」は一朝一夕では結果がでず、事業実施中にコスト対効果を分析することも大変難しいと感じる。

しかしながら、「平成 17 年度市場化支援事業」では「UD 鉄器」の他に「小型箏 和音」、「UD 漆器」、「UD 陶器」等も同時並行に進めており、将来的には材料技術や先端技術などの支援も考えている。それは、企業と技術に一番近いのが公設試であり、企業の橋渡しを積極的に続けていける他にない存在だと考えているからである。

注

- 1) Universal Design: 「すべての人のためのデザイン」であり、年齢、性別、身体、国籍など、人々が持つ様々な特性や違いを越えて、できるだけすべての人が利用しやすく、すべての人に配慮した、環境、建物・施設、製品等のデザインをしていこうとする考え方。

成分均質化処理した漆の含水率および硬化時間（Ⅱ）*

小林 正信**、東矢 恭明**、町田 俊一**

日本産および中国産の漆について、異なる3種類の方法で精製を行い、含水率と硬化時間を測定したところ、次の結果を得た。

- (1) 3本ロールミル装置による精製で、全ての試料の硬化特性が改善された。
- (2) 前報の実験では、ニップ間隔が広いことによって十分な効果が得られなかった。

キーワード：漆、均質化、含水率、硬化時間

Water Content and Hardening Time of Japanese Lacquer by Ingredient Homogenizing Processing（Ⅱ）

KOBAYASHI Masanobu, TOYA Yasuaki and MACHIDA Toshikazu

Water content and hardening time of Japanese lacquer which refined by three kind of terms were examined. The results are as follows:

- (1) The hardening time of Japanese lacquer which refined by three roll mill was most improved.
- (2) Because of the wide gap between rolls, the results were not improved in the test of the last year.

key words : japanese lacquer, homogenizing processing, water content, hardening time

1 緒言

平成15年度から2ヵ年で均質化処理による国産漆の性能改善の有用性を検証した。代表的な均質化処理方法として、大藪らによる3本ロールミルによる精製方法^{1),2)}の先行研究を参考とした。しかし、過年度までの報告ではその有効性を実証する結果が得られなかった。この結果について、先行研究における実験方法を精査し、本実験方法と比較検討したところ、実験に用いた装置ならびに条件設定に差異が確認できた。このことから、前年度までの報告により結論づけることは妥当でなく、追試を行うことが必要であると判断した。そこで、実験時のロールミル装置のニップ間隔や熱の影響を考慮した条件を改めて設定して追試した。ニップ間隔とは、装置のロールの間隙のことで、実験に使用した装置では、任意の間隔に調整できる。以下に結果について報告する。

2 実験方法

生漆を3通りの方法で精製処理し、処理前後の含水率と硬化時間を測定して比較した。生漆は、平成17年度産の浄法寺産生漆（盛辺）と中国産生漆2種の計3種を用いた。

2-1 精製方法

まず生漆を3本ロールミル装置により精製した。ロールミル精製条件は表1のとおりである。精製時のロール回転比は次に述べる理由から設定した。本装置は冷却機構を有していない。昨年度までの結果から、ロール通過

時の局所的発熱による酵素失活の影響が推察された。発熱量は回転比にも依存すると考え、低速、高速の2条件として熱の影響を検証した。

一方で、比較対象として簡易精製漆を作成した。方法としては、まず生漆をヘラにより攪拌（ナヤシ）し、その後ドライヤーの温風により加熱攪拌（クロメ）した。以上の3つの方法（以下それぞれ、低速ロール、高速ロール、手グロメと呼ぶ）で精製した漆および未精製の生漆を試料とした。

表1 均質化処理条件

| | |
|---------|-------------------------------------|
| 装置名 | 卓上型3本ロールミル RMA-1M (株式会社入江商会製) |
| ロール寸法 | 直径63.5×長さ150 (mm) |
| 供給ニップ間隔 | 約40 μm |
| ロール回転比 | 3.4/8.1/19.8, 20.4/49.1/119.8 (rpm) |
| 処理回数 | 3回 |
| 処理室環境 | 20℃、45%RH |

2-2 含水率と硬化時間の測定

精製前後の各試料の含水率を加熱減少法により測定した。2回の測定平均値を算出し、各試料の含水率とした。

硬化時間はRC型ドライングレコーダ（太佑機材（株）製）を用いた。0.2mmのアプリークータで試料をガラス板に塗布し、温度25度、湿度75%RHの恒温恒湿機内で12時間測定した。硬化塗膜を目視観察して膜形成時間を読み取り、試料の硬化時間とした。

* 支援・研究活動活性化事業

** 企画デザイン部

3 実験結果及び考察

3-1 含水率および硬化時間の測定結果

表2に含水率、表3に硬化時間の測定結果を示す。

含水率は、高速ロール>低速ロール>手グロメの傾向が各試料に共通して見られた。ロールミル処理の含水率が精製漆としては高い値であるが、これは設定したニップ間隔が本実験装置の最適値ではなく、さらに改善の余地があるからであると考えられる。低速ロールの含水率がより低い理由は、ロール上での漆が空気に接触する時間が高速の場合に比べて長いことによると思われる。

硬化時間は、いずれの試料も低速ロールが最短で硬化した。特に試料の中国産生漆は、元々の硬化特性に劣っていたが、ロールミル精製で大幅に改善された。この結果より、すべての試料についてロールミル精製が有効であったと考える。一方、手グロメでの硬化特性の改善効果は見られなかった。

表2 精製処理による含水率変化

| | 生漆 | 低速ロール | 高速ロール | 手グロメ |
|------|------|-------|-------|------|
| 日本産 | 18.4 | 7.9 | 8.5 | 1.5 |
| 中国産A | 16.7 | 6.9 | 8.0 | 0.8 |
| 中国産B | 21.3 | 11.0 | 11.1 | 2.5 |

(%)

表3 試料の硬化時間

| | 生漆 | 低速ロール | 高速ロール | 手グロメ |
|------|-----|-------|-------|------|
| 日本産 | 4.8 | 5.5 | 6.3 | 8.5 |
| 中国産A | 不乾 | 6.8 | 9.3 | 不乾 |
| 中国産B | 不乾 | 6.8 | 8.7 | 不乾 |

(h)

3-2 ロールミルの有効性について

過年度までの結果も含めて、これまでの実験条件および結果は以下のようにまとめられる。

実験1: 回転比 15.1/36.5/89(rpm)、ニップ間隔約100 μ m。パス回数に関わらず十分な効果が確認できなかった(平成15年度および16年度実験)。

実験2: 回転比設定1 3.4/8.1/19.8(rpm)、回転比設定2 20.4/49.1/119.8(rpm)、ニップ間隔約40 μ m。パス回数3回で十分な効果が得られた。特に低速処理で硬化特性が改善された。

以上の結果を踏まえると、ロールミル処理では、ニップ間隔が非常に重要であるといえる。実験1では、その間隔が広すぎたため、十分な均質化処理がなされなかったと推察される。このことは、実験2の結果において、実験1の回転比より高速な条件で処理したにも関わらず、硬化特性の改善が確認できたことから説明できる。

次に熱影響についてである。今回、ロール調整後に掻き取りした試料温度を即座に測定したが、発熱は確認できなかった。摺り合わせ時の局所的発熱の可能性が高いと考えられるが測定には至っていない。しかし、実験2の結果を踏まえると、ニップ間隔が狭い場合でも、熱に

よる悪影響よりも摺り合わせの均質化効果による特性改善の好影響のほうが顕著であった。以上のことから、均質化処理の効果をj得るためには、ニップ間隔を適切に設定することが重要であることが分かった。

ここに述べた結果は、熱影響を完全に排除した条件下の実験によるものではない。そのために本来の精製効果は完全には再現できていないと考えられる。しかしながら、その点を考慮しても硬化特性の改善が確認できた点は、ロールミル精製の有効性を裏付ける結果であると考ええる。冷却機構が無い本装置では、回転比を抑えることが熱影響を減らすひとつの手段ではあるが、精製効率が悪く実用的でなく、完全に熱影響を排除することは困難である。ロールミル装置のニップ間隔などのパラメータの設定については、結果に大きな開きが出る要因と考えられることから、十分吟味されるべきものであることが分かった。

4 結 言

2年に渡る実験および今年度の追試より、成分均質化処理により日本産漆においても硬化特性が改善されることが確認できた。ロールミル装置による精製では、パラメータの設定の吟味や熱影響の考慮が重要であることが分かった。実験に用いた3本ロールミル精製手法については、すでに特許取得された手法であることから、日本産漆に対しても有効性があることを確認したことを結論として本テーマを終了したい。

今後は当センターで開発した速乾性漆の実用化研究を進め、漆材料の需要拡大を図りたい。

最後に、本実験方法や結果に関してご助言を頂いた京都市産業技術研究所大藪泰氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大藪 泰, 阿佐見 徹, 山本 修, 田嶋 秀起: 色材, 65, 349 (1992)
- 2) 特許第3071874号

工業塗装における環境対応型塗料及び塗装仕様の開発*

穴沢 靖**

岩手県内の工業塗装における VOC の削減や抑制を図ることを目的に、無溶剤型塗料である粉体塗料や無機塗料の付着性能や防食性能について検討した。その結果、SAICAS 法により、粉体塗料は、溶剤型塗料に比べ 2~3 倍の付着強度を発揮できる塗料であることがわかった。また、無機塗料は、クロムフリー亜鉛メッキ鋼板に対する付着性が良く、亜鉛の犠牲防食効果を生かすことができる塗料であることがわかった。

キーワード：粉体塗料、無機塗料、SAICAS 法、付着強度、クロムフリー亜鉛メッキ鋼板

Development for the coatings of the environment type and the coating specification in the industrial coating

ANAZAWA Yasushi

For the purpose of attempting the reduction and repression of VOC, it was examined about the adhesive property and the anticorrosion property of the powder coating which are solvent-free paint. As for the powder coatings, it was found out that they were the coatings which could show the adhesive strength of 2-3 times in comparison with the solvent paints as that result by the SAICAS method. Moreover, the adhesive property of the inorganic coating that chromium-free electro galvanized steel plate was good, and it was found out about them that they were the coatings which could make use of effect on sacrifice corrossing prevention of the zinc.

key words : powder coatings, inorganic coatings, SAICAS method, adhesive strength, chromium-free electro galvanized steel plate

1 緒 言

2004 年 5 月 26 日、大気汚染防止法の一部改正が公布され、2 年間の VOC 排出規制の制定作業も終え、2006 年 5 月からの施行が予定されている。いよいよ我が国においても本格的な VOC 排出規制が開始されることになる。この法律が目指す VOC の排出及び飛散の抑制は、規制と事業主の自主的取り組みからなる、いわゆるベストミックスを実現することにある。

VOC が最も多く使用される金属塗装製品製造施設は県内にも数多くあるが、今回の規制対象となる施設は、ごく僅かであり、ほとんどの施設が自主規制の取り組みを行わなければならない状況となっている。しかし、VOC の削減及び抑制を行うためには、これまで使用してきた溶剤型塗料から無溶剤型塗料や水性塗料等への転換を図らなければならない。設備投資等の問題もあり、今回の規制に対応できる施設は少ない状況である。一方、欧州連合 (EU) は、2006 年 7 月に、水銀や鉛など 6 物質の電子機器への使用を禁止する有害化学物質規制 (RoHS 指令) を実施する予定であり、塗料はもちろんであるが、使用される素材も含めた輸出製品規制への対応が急務となってきた。これらの規制に対応するべく、塗料では鉛

フリー塗料、粉体塗料、水性塗料、無機塗料等に転換する製品が多くなってきており、また、電子機器製品の素材に多く使用されている表面処理鋼板等でも、クロムフリー表面処理鋼板が利用されるようになってきている。しかし、規制対応優先で、溶剤型塗料から上記環境対応型塗料の転換を図る際のメリット (塗膜性能) や新たな素材の防食性能比較の技術的データ等はほとんど皆無であり、各種トラブルの発生原因となっている。

そこで、県内工業塗装における VOC の削減や抑制を図ることを目的に、設備的に導入の図りやすい粉体塗装の塗膜性能 (付着性能) について、また、新たな素材であるクロムフリー表面処理鋼板に対する無機塗料の防食性能について検討を行ったので、その内容について報告する。

2 実験方法

2-1 供試材料

供試材料として、0.8×70×150mm の SPCC 鋼板 (日本タクト (株) 製)、0.8×70×150mm の電気亜鉛メッキ鋼板 (国内鋼板製造メーカー 4 社) のクロメート処理したもの 1 種類、クロムフリーのもの 4 種類を用いた。

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 環境技術部

また、塗装前処理としては、溶剤脱脂、ショットブラスト、リン酸亜鉛処理の3種類を行った。塗料は、無溶剤型塗料として粉体塗料と無機塗料の2種類、溶剤型塗料4種類を用いた。それぞれ供試材料の種類及び記号を表1～3に示す(以下、鋼板名、塗装前処理及び塗料については記号で記す)。

2-2 試験片の作成

SPCC鋼板及び表面処理鋼板の上部にハンガー用の直径5mmの穴をあけ塗装前処理を行った。りん酸亜鉛化成被膜処理はスプレー方式で、また、溶剤脱脂は浸漬処理後ウェスでふき取る方法により行った。塗装前処理を行ったSPCC鋼板に、2種類の粉体塗料は直接、また、3種類の溶剤型塗料はそれぞれ専用プライマーサフェーサーを塗布し、乾燥した後に塗装を行い試験片とした。

また、表面処理鋼板は、溶剤脱脂処理を行い、溶剤型塗料であるメラミン樹脂塗料と無機塗料の2種類を用いて塗装を行い試験片とした。使用した塗装機は、粉体塗料が静電粉体塗装機(ONODA製)、溶剤型塗料はエアスプレー塗装機(IWATA製)を用いた。なお、塗装後、膜厚測定を行い、塗料の種類によってそれぞれ膜厚は異なるが、均一な膜厚(±5μm以内)を形成している試験片のみ実験に供した。

2-3 塗膜の付着性能の測定

2-3-1 ゴバン目テープ法による測定

JIS-K-5400(1990)8.5.2 ゴバン目テープ法により、すき間間隔1mmカッターガイドを用いて行った。

2-3-2 表面界面解析装置(SAICAS法)による測定

本装置の測定原理は、鋭利な切れ刃を用いてコーティング材料表面部から界面部にかけて連続して切削するもので、コーティング材料の切削力から剪断強度を、界面切削中の力から付着強度を、切削理論を適用して求めるものである。測定の機構としては、直線運動をする試料台と、それと直角方向に直線運動する切れ刃と、切れ刃に発生する水平分力および垂直分力を検知する検知器とからなっており、検知したデータをA/D変換してパソコンに取り込み、データ解析を行うものである。^{1),2),3),4)} 試験機は、サイカスAN型(大日本プラスチック(株)製)を用いた。測定条件として、塗膜の切削速度は240/μm/min、荷重は0.35kgにより行った。なお、試験室の温度は25℃である。図1に装置写真、図2に切削部拡大写真を示す。

表1 表面処理鋼板の種類

| 区分 | 記号 | 処理方法 |
|---------|-----|--------------|
| クロメート系 | CT | 一般クロメート処理 |
| クロムフリー系 | ACF | 特殊クロメートフリー処理 |
| | BCF | 特殊樹脂皮膜処理 |
| | CCF | 特殊皮膜処理 |
| | DCF | 特殊リン酸亜鉛皮膜処理 |

表2 塗装前処理の種類

| 種類 | 記号 | 使用材料 |
|-----------|----|-----------|
| 溶剤脱脂 | SC | ラッカーシンナー |
| ショットブラスト | SB | 鋼球 |
| リン酸亜鉛被膜処理 | ZP | パルボンドN144 |

表3 塗料の種類

| 種類 | 乾燥温度(℃) | 乾燥時間(分) | 記号 |
|----------------|---------|---------|------|
| 艶有ポリエステル樹脂粉体塗料 | 180 | 20 | P-GP |
| 艶消ポリエステル樹脂粉体塗料 | 180 | 20 | P-FP |
| メラミン樹脂塗料 | 120 | 20 | M |
| ポリウレタン樹脂塗料 | 常温 | — | AU |
| アクリルラッカー塗料 | 常温 | — | AL |
| 無機塗料 | 110 | 30 | IO |

2-4 塩水噴霧試験

各種表面処理鋼板を塗装した後、試験片中央部にクロスカットをカッターで入れ、JIS-Z-2371(1994)塩水噴霧試験方法により防食性能の比較を行った。試験条件を表4に示す。なお、用いた試験機は、キャス試験機CASSER-II R-ISO-3(スガ試験機(株)製)である。

表4 塩水噴霧試験の試験条件

| 項目 | 条件 |
|-----------|---------------|
| 試験槽内の温度 | 35±1℃ |
| 試験槽内の相対湿度 | 99~98% |
| 加湿器の温度 | 47±1℃ |
| 塩水の濃度 | 5~0.5w/v% |
| 噴霧用空気の圧力 | 0.098±0.02MPa |

3 結果および考察

3-1 塗膜性能の試験結果

3-1-1 ゴバン目テープ法による測定結果

ゴバン目テープ試験は塗膜の付着性を定性的に評価する試験方法であり、JIS規格として、塗料メーカーや各種塗装製品製造企業において品質管理等に一般的に使用される試験方法である。表5にゴバン目テープ試験を行った結果を示す。

表5 ゴバン目テープ法による測定結果(点)

| 前処理 \ 塗料 | P-GP | P-FP | M | AU | AL |
|----------|------|------|-----|-----|-----|
| SC | 2.7 | 2.5 | 1.3 | 1.1 | 1.0 |
| SC+SB | 4.2 | 4.1 | 1.8 | 1.4 | 1.0 |
| ZP | 5.2 | 5.2 | 2.3 | 1.6 | 1.4 |

2種類の粉体塗料はいずれの前処理を行った場合でも評価点10点となり、いずれの前処理でも良い付着性を示した。溶剤型塗料において、MはSCで8点、AUはSCとSC+SBで4点、ALではいずれの処理でも4点となり、前

処理の種類よりも塗料の種類により差が大きく出る結果となった。

粉体塗料、メラミン塗料は熱硬化性塗料で、ポリウレタン樹脂塗料、アクリルラッカー塗料は常温硬化塗料である。一般的に、熱硬化性塗料は橋かけ反応により、三次元の網目構造を持つ塗膜物性に優れた高分子塗膜が得られることが知られており、前処理の種類に関係なく良い付着性が得られることが確認できた。

3-1-2 SAICAS 法による測定結果

SICAS 法による付着強度の測定においては、前述したように塗膜-素材間の界面を切削することが重要な要素となっていることから、1枚の試験片を測定するごとに、切削部の残存塗膜や残存被膜の有無についてマイクロスコップで観察を行った。図3にP-GPの切削後の観察写真を示す。いずれの観察結果からも残存塗膜や残存被膜が観察されないことから、界面切削を行ったことが確認できる。



図1 表面界面物性測定装置



図2 表面界面物性測定装置の切削部

塗料の種類による付着強度の測定結果を塗装前処理方法別にまとめた結果を表6に示す。

塗料の種類では、P-GPが2.7~5.2kgf/cm、P-FPが2.5~5.2kgf/cm、Mが1.3~2.3kgf/cm、AUが1.1~1.6kgf/cm、ALが1.0~1.4kgf/cmとなり、2種類の粉体塗料P-GP、P-FPがいずれの塗装前処理でも付着強度の値が高い結果を示し、次いで溶剤型塗料のM、AU、ALの順で付着強度の値が低くなる結果が得られた。また、前処理方法では、いずれの塗料でもZP処理が高い付着強度の値を示し、SC処理が低い値を示す結果となった。この結果はゴバン

目テープ試験と同様の傾向を示す結果となっている。

りん酸亜鉛化成被膜処理は、金属と腐食液のある条件下で化学反応させ、濃度分極、陰陽分極などによって、その金属の表面に固有成のある難溶性の腐食生成物を生成させるものである。その生成した皮膜は水やその他の腐食環境から下地の金属を保護し、塗膜との付着性を向上させることができることから、各種金属塗装製品の塗装前処理として広く一般的に取り入れられている処理方法であり、その有効性が確認できた。

3-1-3 定性的な付着性(ごばん目テープ法)と定量的な付着性(SAICAS法)の評価の比較

図4に、SAICAS法の付着強度の測定結果にごばん目テープ試験の評価点を重ねた結果を示す。

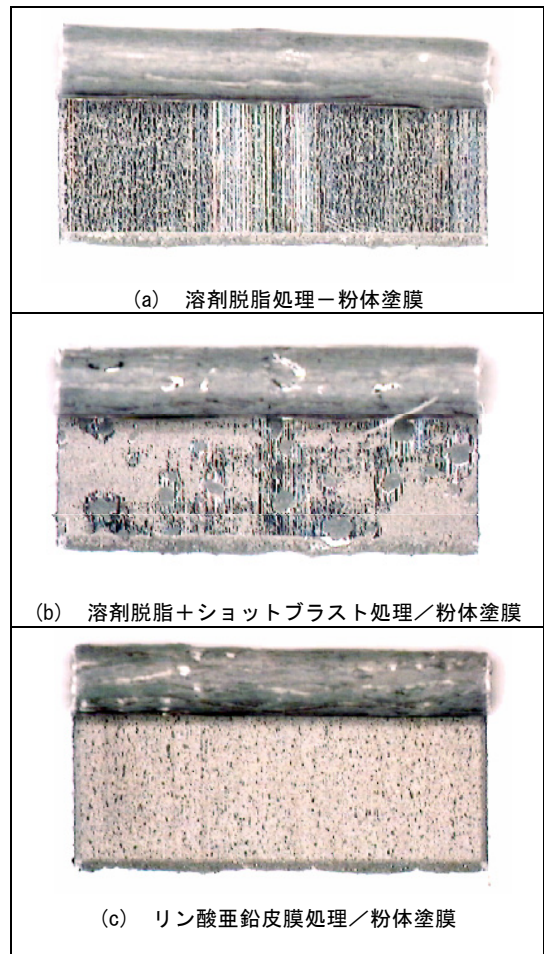


図3 粉体塗膜の切削観察写真

表6 SAICAS法による付着強度の測定結果(kgf/cm)

| 塗料 前処理 | P-GP | P-FP | M | AU | AL |
|-----------|------|------|----|----|----|
| SC | 10 | 10 | 8 | 4 | 4 |
| SC+SB | 10 | 10 | 10 | 4 | 4 |
| ZP | 10 | 10 | 10 | 10 | 4 |

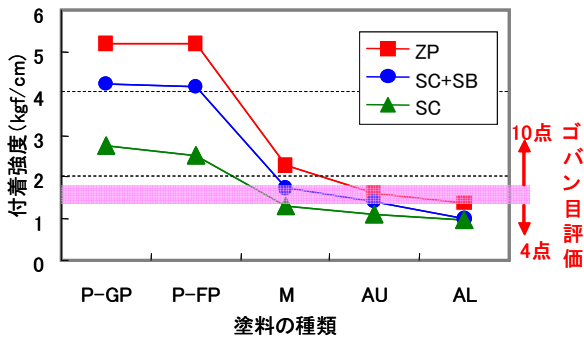


図4 付着性評価の比較

SAICAS法で、1.6kgf/cm以上の付着強度が得られているものが、ごばん目テープ試験では10点となっており、それ以下の付着強度だと10点以下の評価点となっている。また、MのSC+SB処理では、付着強度が1.8kgf/cmで10点となっており、SC処理で付着強度が1.3kgf/cmで4点となっている。

これらのことから、1.6kgf~1.8kgfの付着強度の範囲が、各種塗膜が正常に被塗物に付着しているか、いないかの境界線になっているものと考えられる。また、ごばん目評価10点といっても、塗装前処理及び塗料の種類により付着強度で2~3倍の違いがあることがわかる。

これまで塗膜の付着性の評価方法として広く一般的に行われているごばん目試験の評価点数については、どの程度の付着強度となっているのか、その定量的な付着強

度との関係等が明確にされておらず、非常に曖昧な評価方法として使用されてきた。

一方、塗膜の付着強度を定量的に測定する方法として、アドヒージョンテスター法が用いられてきたが、塗膜表面に接着した密着子の接着強度以上の高い付着強度を有する塗膜の評価ができないのが欠点であった。

また、粉体塗料は塗膜を形成する際、硬化不良の原因となる空気中の酸素の影響を受けないようなパラフィンワックス等が配合され、それが密着子の接着強度の低下を招く原因となり、定量的な付着強度の測定はこれまで難しい状況であった。しかし、今回、SAICAS法により、各種塗膜の付着強度を定量的に評価できたことから、ごばん目試験における評価点数の意味合いが明らかになったと考えられる。また、無溶剤型塗料である粉体塗料は溶剤型塗料に比べ、高い付着強度を発揮する塗料であることが明らかとなった。

3-1-4 塩水噴霧試験

亜鉛メッキ鋼板のクロメート処理は、亜鉛の白錆を抑制する安価な防錆処理方法として行われ、これまで広く家電製品などに用いられてきた。

しかし、最近、環境問題による規制等により、クロムフリーの表面処理鋼板が各メーカーより場市され、各種製品に利用されるようになってきていることから、従来のクロメート処理した亜鉛メッキ鋼板とクロムフリーの亜鉛メッキ鋼板の防錆性能について比較を行った。

| | クロメート処理 | | クロムフリー処理 | | |
|--------|---------|-----|----------|-----|-----|
| | CT | ACF | BCF | CCF | DCF |
| SST24H | | | | | |
| SST48H | | | | | |

図5 亜鉛メッキ鋼板の塩水噴霧試験 (24, 48 時間) の結果

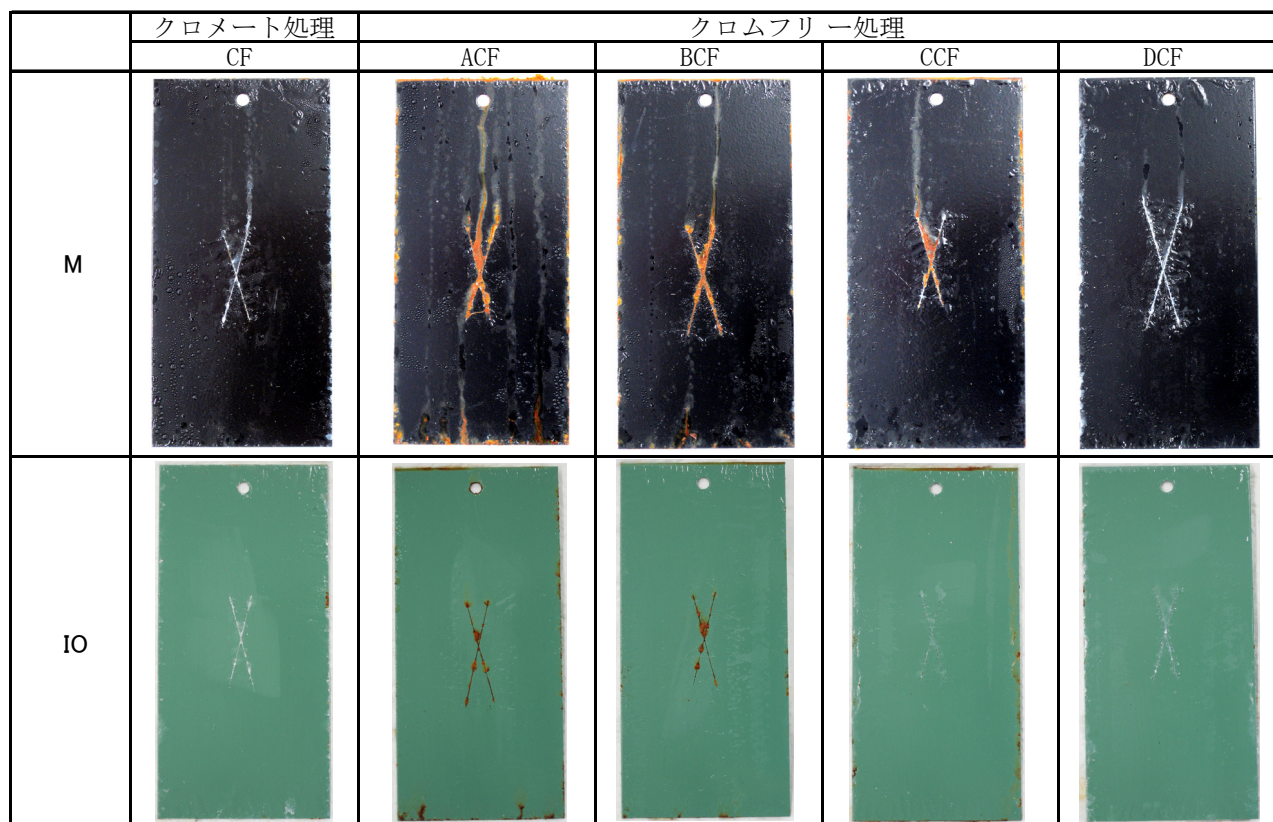


図6 亜鉛メッキ鋼板における溶剤型塗料と無機塗料の塩水噴霧試験（240時間）結果

図5にクロメート処理、クロムフリー処理亜鉛メッキ鋼板の塩水噴霧試験（裸耐食性）24時間後、48時間後の結果を示す。

クロメート処理のCTは、24時間でクロメート皮膜が脱落し始め、48時間でほとんどなくなるが、白錆は発生せず、まだ皮膜の防錆効果が残っていることがわかる。一方、クロムフリー処理では、24時間でACF、CCFより赤錆が発生し、BCF、DCFでは被膜の脱落が見られた。また、48時間では、ACF、BCF、CCFともに全面に赤錆が発生した。DCFではわずかに被膜が残存し、表面はCTよりも荒れた状態であるが、白錆、赤錆の発生は見られずCTと同等の防錆性能を示した。ACF、BCF、CCFにおいては、赤錆が発生する前に、亜鉛の犠牲防食効果により発生する白錆が全く見られなかったことから、クロムフリー処理が亜鉛メッキ被膜の防食性能に影響を与えているものと思われる。従って、腐食環境において、素材をそのまま使用したり、製品の裏側などの未塗装部が多いような時は、これまでのクロメート処理鋼板とその防食性がかなり異なることから、クロムフリー処理鋼板を使用する場合、事前に素材の裸耐食性能を調査しておくことが必要である。

図6に溶剤型塗料のMと無機塗料であるIOを塗布した亜鉛メッキ鋼板にクロスカット入れ、240時間の塩水噴霧試験を行った結果を示す。Mを塗布したCT、

DCFではクロスカット部より白錆が発生し、亜鉛の犠牲防食効果が発揮されていることがわかる。また、クロスカット部の膨れ幅は2mmで、周辺部には小粒の塗膜の膨れも発生し、CTよりもDCFの膨れ数が多かった。ACF、BCF、CCFでは、クロスカット部より赤錆が発生し、その膨れ幅は3～5mmとなり、周辺部では大粒の塗膜の膨れが発生した。

一方、IOを塗布したCF、CCF、DCFでは、クロスカット部より白錆が発生し、その膨れ幅は1mmで、周辺部の塗膜の膨れの発生は認められなかった。また、ACF、BCFでは、クロスカット部より赤錆が発生し、クロス交点の膨れ幅が3mmとなった。周辺部にはわずかに塗膜の膨れも発生した。腐食の傾向としては、溶剤型塗料でも無機塗料でも、素材の裸耐食性と同様の傾向を示し、ACF、BCF、CCFでは亜鉛の犠牲防食効果は見られず、DCFがクロメート処理と同等の防食性を示した。また、溶剤型塗料では無機塗料よりも塗膜の膨れが多く発生し、塗膜の付着性も劣る傾向を示した。これらのことから、亜鉛メッキ処理鋼板を溶剤型塗料で塗装する場合、クロメート処理、クロムフリー処理に関係なく、付着性の良い塗料の選定が重要であると思われる。また、無機塗料は、付着性が良く、亜鉛の犠牲防食効果を生かすことができる塗料であることがわかった。

4 結 言

岩手県内の工業塗装におけるVOCの削減や抑制を図ることを目的に、設備的に導入の図りやすい粉体塗装の付着性能について、また、クロムフリー表面処理鋼板に対する無機塗料の防食性能について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) SAICAS法により、各種塗膜の付着強度を定量的に評価することで、ゴバン目試験における評価点数の物理的意味合いが明らかとなった。
- (2) 無溶剤型塗料である粉体塗料は、溶剤型塗料に比べ2～3倍の付着強度が得られる塗料である。
- (3) 環境対応型クロムフリー亜鉛メッキ処理鋼板は、その処理方法により、素材自体の防錆性能やその後の塗装における付着性能や防錆性能に大きな差がある。
- (4) 無機塗料は、クロムフリー亜鉛メッキ鋼板に対する付着性が良く、亜鉛の犠牲防食効果を生かすことができる塗料である。

文 献

- 1) 半田隆夫, 齊藤博之, 高沢壽佳: 「第42回腐食防食討論会講演集」, p403, 腐食防食協会 (1995)
- 2) 半田隆夫, 野路文男, 高沢壽佳: 塗装工学, Vol. 31, No3, p105 (1996)
- 3) 西山逸雄, 島本幸三: 塗装工学, Vol. 24, No3, p 101 (1989)
- 4) 西山逸雄: 塗装技術, No4, p 112 (1995)

転炉スラグ肥料の粒状化*

平野 高広**、ミネックス株式会社

転炉スラグを粒状肥料として製品化する際に、粒が水中で崩壊しにくいこと、及び粒が半年ほどで自然崩壊することが障害となっている。そこで、これらの対策として転炉スラグを数ヶ月間屋外に放置するエージング処理や炭酸ガス処理を試みた。その結果、これらの処理が自然崩壊を抑えることが示唆された。さらにエージング処理では水中崩壊性が大幅に改善できた。
キーワード：転炉スラグ、造粒、石灰肥料

Granulation of Converter Slag for Lime Fertilizer

HIRANO Takahiro and Minex Co., Ltd.

Important impediments to productization of converter slag granules for lime fertilizer are spontaneous decay of the granules during half-year storage and insolubility of the granules in water. In this study, we examined the aging treatment, leave the slag in the open air for six months, and the carbon dioxide gas treatment for the wet slag. These treatments probably prevented the spontaneous decay. And the aging treatment slag was quickly dissolved in water.

key words : converter slag, granulation, lime fertilizer

1 緒言

転炉スラグは製鋼工程で発生する副産物であるが、カルシウム、鉄、ケイ素が豊富なことから、てんろ石灰肥料として利用されている。肥料は粉状のため、散布時に風で飛散することがあり、作業性改善のため粒状にして欲しいとの要望が高い。

粒状の肥料には、保管・流通時に崩壊して粉に戻らない程度の強度と、雨水などの水中にて速やかに崩壊する性質（水中崩壊性）が必要である。しかし、転炉スラグを造粒した場合、次の二つの課題が生じた。

課題1) 空気に触れる状態で保管した場合に半年ほどで自然崩壊する。

課題2) 水中崩壊性が得られない。

転炉スラグを路盤材などに利用する際、その膨張が問題となるため、対策としてエージング処理や炭酸ガス処理が行われている^{1, 2)}。これは転炉スラグに含まれる遊離型の酸化カルシウム (free-CaO) やケイ酸カルシウム化合物 (ケイ酸二カルシウム $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、ケイ酸三カルシウム $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等) が水と反応し、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) に変化する際に体積膨張が起こるためである。課題1の自然崩壊の原因として、大気中の水分によって上述の体積膨張が起こると推測し、本研究では転炉スラグのエージング処理または炭酸ガス処理をおこない、その効果を検証した。また、元素組成が似ているが膨張しない高炉スラグとの比較も行った。課題2については文

献等を調査しても原因が予測できなかったため、前述の各種処理でスラグの水中崩壊性が改善できるか試験をおこなった。

2 実験方法

2-1 試料と処理方法

転炉スラグおよび高炉スラグは、新日本製鐵株式会社君津製鉄所産の塊状のものを粉砕して用いた。

エージング処理は、転炉スラグを粉砕後、屋外に半年ほど放置し、空気や水と接触させる方法で行った。

炭酸ガス処理は、転炉スラグ 1kgを粉砕後、水分を 10% 添加して容器に入れ、炭酸ガス約 120 を吹き込む方法で行った。この炭酸ガスの量は転炉スラグ中に含まれる free-CaO (スラグの約 3%³⁾) をすべて炭酸化するのに必要な量として算出した。

2-2 成分分析

転炉スラグおよび高炉スラグの元素組成は蛍光 X 線分析装置 (Philips 社製、MagixPro)、結晶構造は X 線回折装置 ((株) リガク製、Rint2200) で分析した。

2-3 造粒

パン型造粒機に 2-1 で調製した試料 500g を入れ、造粒剤 25% 水溶液を約 60ml 添加しながら造粒した。造粒後温度 200°C で約 15 分間乾燥した。これをふるい分けし、粒径 2~5mm 程度の粒を得た。

2-4 強度試験

2-3 で得た粒の強度を木屋式硬度計にて調べた。試験は 5 回行い、平均値で評価した。

* 中小企業開発能力強化推進事業

** 環境技術部

2-5 水中崩壊性の測定

2-3 で得た粒の水中崩壊性を崩壊性試験法⁴⁾ に準じて次の方法で評価した。造粒した肥料を2mmの網ふるいでふるい分け、ふるい上に残ったものを試料とした。試料10粒以上をふるい上に並べて適当な容器に入れ、十分水に浸るまで静かに水を注いだ。24時間後に、ふるいを静かに取り出し、崩壊してふるい上に残存しなかった粒を数え、その割合を水中崩壊性 (%) とした。

2-6 水浸膨張比の測定

スラグの水浸膨張比の測定は「JIS A 5015 付属書 2 鉄鋼スラグの水浸膨張比試験方法」を、小規模でできるような次のとおり改変した方法でおこなった。2-1 の試料を湿らせて10ml容の注射器のシリンダーに密に充填し、ピストンにて蓋をした(図1)。注射器全体を水に浸し、水温80℃にて6時間の促進エージングを10回実施した。スラグが膨張すればシリンダーからピストンが抜ける方向に移動する。このピストンの移動量とスラグの充填高さから水浸膨張比を算出した。

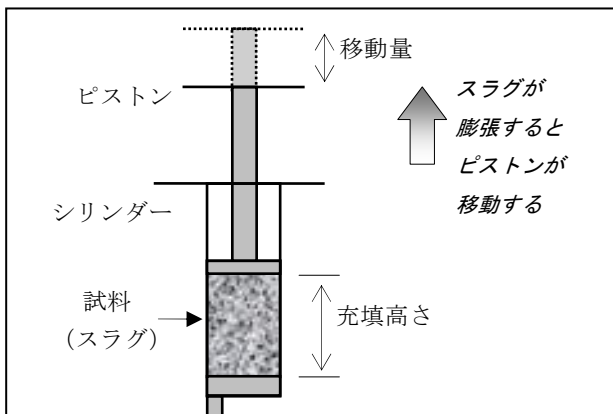


図1 注射器を利用した水浸膨張比の測定法

3 実験結果

3-1 成分分析

本研究で使用する転炉スラグと高炉スラグの元素組成を蛍光X線にて分析し、文献値⁵⁾と比較した(表1)。転炉スラグ、高炉スラグとも文献値よりもCaOが3%程度高かったが、おおむね大きな差はなかった。

表1 転炉スラグと高炉スラグの元素組成 (%)

| 試料 | | CaO | T-Fe | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ |
|-------|-----|------|------|------------------|-----|--------------------------------|
| 転炉スラグ | 分析値 | 49.0 | 15.4 | 13.7 | 5.0 | 3.3 |
| | 文献値 | 45.8 | 17.4 | 11.0 | 6.5 | 1.9 |
| 高炉スラグ | 分析値 | 44.9 | 0.2 | 30.3 | 6.8 | 15.0 |
| | 文献値 | 41.7 | 0.4 | 33.8 | 7.4 | 13.4 |

エージング処理及び炭酸ガス処理によって転炉スラグの成分がどのように変化したか調べるため、X線回折分析を行った(図2)。その結果、転炉スラグ(未処理)と比較して、エージング処理品では、2CaO・SiO₂、CaO、Ca(OH)₂の強度が若干減少し、CaCO₃の強度が増加した。炭酸ガス

処理品(CO₂処理)ではその差がさらに増加しており、特にCa(OH)₂の強度が減少していた。これは転炉スラグ中の2CaO・SiO₂、CaO、Ca(OH)₂が、エージング処理や炭酸ガス処理によって水酸化、炭酸化され、さらに炭酸ガス処理ではCa(OH)₂がCaCO₃に変化する量が増加したためと考えられる。

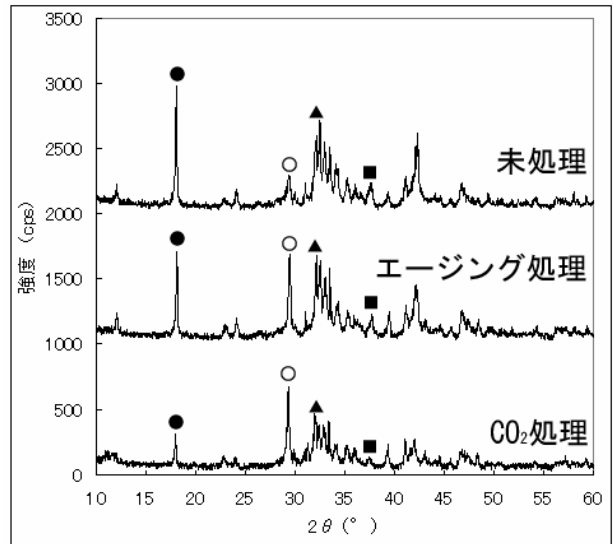


図2 転炉スラグのX線回折

(●:Ca(OH)₂, ▲:2CaO・SiO₂, ■:CaO, ○:CaCO₃)

3-2 強度および水中崩壊性

エージング処理及び炭酸ガス処理によって転炉スラグの強度と水中崩壊性がどのように変化するか調べた(表2)。強度は未処理が一番高く、エージング処理、炭酸ガス処理の順で低くなった。水中崩壊性はエージング処理を行った場合のみ飛躍的に向上し、全ての粒が20秒ほどで崩壊した。

表2 転炉スラグ粒の強度と水中崩壊性

| 試料 | 強度 (kg/粒) | 水中崩壊性 (%) |
|--------------------|-----------|-----------|
| 未処理 | 2.82 | 0 |
| エージング処理 | 2.18 | 100 |
| CO ₂ 処理 | 1.48 | 0 |

3-3 水浸膨張比

保管中の粒の崩壊原因と思われる free-CaO に由来する膨張が、エージング処理や炭酸ガス処理で改善されるかを水浸膨張比を測定して調べた。参考として粒の崩壊が起こらない高炉スラグについても実験した。

結果を表3に示す。未処理の転炉スラグは水浸膨張比が高く4%であったが、エージング処理、炭酸ガス処理を行うことで半分程度まで膨張率を抑えることができた。高炉スラグが全く膨張しなかったことから、粒の崩壊との相関が示唆された。

表3 転炉スラグの水浸膨張比

| 試料 | 水浸膨張比 (%) |
|------------|-----------|
| 未処理 | 4.04 |
| エージング処理 | 2.04 |
| 炭酸ガス処理 | 1.87 |
| 高炉スラグ (参考) | 0.00 |

4 考 察

粒の強度は、保管・流通に耐えるには経験的に 3kg/粒以上が望ましく、未処理を含む全ての条件で完全の余地がある。

エージング処理で水中崩壊性が改善された原因は、本研究では明らかにならず、また電子顕微鏡での粉、粒表面、粒内部の観察からも確認できなかった。今後も原因の解明に取り組む予定である。

膨張率を抑えるためのエージングの方法として、数ヶ月間大気中に保持する通常エージングや、エージング期間を短縮できる方法として温水に浸せきしたり温水を散布する促進エージング、蒸気をかける蒸気エージングなどがある¹⁾。また湿らせて炭酸ガスを吹き込む方法も行われている²⁾。本研究で行ったエージング処理と炭酸ガス処理では、どちらも水浸膨張比を 2%程度まで抑えることができた。転炉スラグを路盤に使用した場合、水浸膨張比 2%以下であれば膨張問題は起こらないとのデータがある¹⁾。このことからエージング処理及び炭酸ガス処理によって粒の自然崩壊も抑制できる可能性が高い。ただし、実際に自然崩壊が抑制されるか検討する必要がある。

5 結 言

本研究では、転炉スラグを粒状肥料として製品化する際の課題である、粒が半年ほどで自然崩壊すること、及び粒が水中で崩壊しにくいことを解決するため、転炉スラグを数ヶ月間屋外に放置するエージング処理や炭酸ガス処理を試みた。その結果、これらの処理が自然崩壊を抑えることが示唆された。さらにエージング処理では水中崩壊性が大幅に改善できた。

今後は、自然崩壊の抑制効果の検証や、水中崩壊性が改善された原因の調査を行い、長期間安定な転炉スラグ粒の製品化をめざしたい。

文 献

- 1) 日本工業規格：JIS A 5015-1992 道路用鉄鋼スラグ解説 (1992)
- 2) 高橋達人，藪田和哉：鉄鋼スラグ利材化技術，NKK 技報，178，p43-48 (2002)
- 3) 社団法人 日本道路協会：舗装試験法便覧 p186 (2004)
- 4) 肥料協会新聞社：肥料登録等の手引き 付 立入検査概要，p. 128 (2001)
- 5) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグの道路用材への利用，p. 17 (2004)

地方独立行政法人岩手県工業技術センター研究報告

平成 18 年 6 月 第 13 号

Journal of Local Independent Administrative Agency

Iwate Industrial Research Institute

2006 June Vol.13

発 行 平成 18 年 5 月 30 日

ISSN 1348-7779

地方独立行政法人岩手県工業技術センター

〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2

TEL: 019-635-1115

FAX: 019-635-0311

ホームページ URL: <http://www.pref.iwate.jp/~kiri/>

お問い合わせ E-mail: CD0002@pref.iwate.jp

