

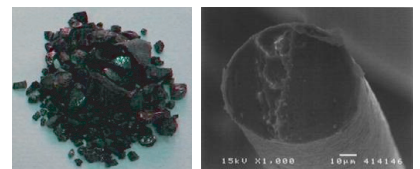
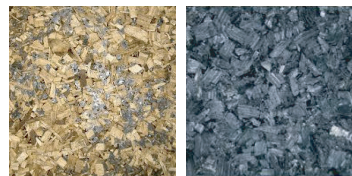
岩 手 県 工 業 技 術 セ ン タ ー

# 研 究 報 告

平成17年7月 第12号

Journal of Iwate Industrial Research Institute

No.12 July 2005



## ◆表紙及び CD ラベルについて

表紙の写真と関連する研究報告は次のとおりです。

- ・A：木質チップボイラー：「新方式木質チップボイラーの開発」…………… 73
- ・B：木製チップボード：「未利用材を活用した炭化チップボードの実用化」…………… 128
- ・C：炭化チップボード：「未利用材を活用した炭化チップボードの実用化」…………… 128
- ・D：ユニバーサルデザイン漆器：「工業技術センター発開発技術・製品の市場化支援」…………… 155
- ・E：オビルピーハ果実：「オビルピーハ果実の成分と抗酸化性」…………… 9
- ・F：鋳物スラグ：「鋳物スラグのコンクリート骨材への利用」…………… 69
- ・G：髪の毛切断面の SEM 写真：「Co 基合金を利用した Ni フリー鉄の開発」…………… 120
- ・H：ワンローフ外観：「ゆきちからブレンドによるナンブコムギパンの品質改善」…………… 26

## ◆複写ご利用について

必要に応じて、本研究報告の内容をご利用ください。



### 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

**技術相談ホットライン: 019-635-1119**

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](mailto:CD0002@pref.iwate.jp)

# 岩手県工業技術センター研究報告

2005 第12号

## 目次

### ◆食品加工・醸造系

#### 〈プロジェクト研究〉

1. オビルピーハ果実の成分と抗酸化性  
小浜 恵子、山口 佑子、佐々木 仁、金野 廣悦、熊谷 和司、金浜 耕基……………9
2. 機能性に優れた県産食品素材の検索(Ⅱ)  
山口 佑子、岸 敦、小浜 恵子……………13
3. 酵母を用いた「もち米ペースト」の風味改善  
伊藤 良仁、山口 佑子……………16

#### 〈主要研究〉

4. ゆきちからの製パン特性  
菊地 淑子、島津 裕子、遠山 良……………20
5. ゆきちからブレンドによるナンブコムギパンの品質改善  
島津 裕子、菊地 淑子、遠山 良……………26
6. 「青丸くん」の色あせと収穫期の関係  
山口 佑子、伊藤 良仁……………32
7. 低アルコール清酒の製造法改良  
中山 繁喜、高橋 亨……………35
8. 焼酎麴を使った低アルコール清酒  
中山 繁喜、高橋 亨……………38
9. 岩手県産酒米育種系統の醸造適性評価(V)  
高橋 亨、櫻井 廣……………43
10. 平成16年産吟ぎんがによる吟醸酒製造試験  
畑山 誠、中山 繁喜、高橋 亨、米倉 裕一、櫻井 廣……………46
11. 生分解性プラスチックの分解性評価と分解菌の定量  
—岩手県内の水系フィールドを対象に—  
及川 和志、岸 敦……………50

#### 〈基盤先導研究〉

12. 果汁の窒素量がワイン醸造に及ぼす影響  
米倉 裕一、中山 繁喜、櫻井 廣……………55
13. 赤ワイン用ぶどう品種の醸造適性試験  
米倉 裕一、山口 佑子、小野 浩司、佐々木 仁、櫻井 廣……………58

14. 丸大豆しょうゆ用発酵酵母の選択と製造試験 畑山 誠、櫻井 廣	61
15. 低精白米を用いた純米酒の試験醸造 中山 繁喜、畑山 誠、高橋 亨	64
16. 優良清酒酵母の開発 高橋 亨、米倉 裕一、櫻井 廣	67

## ◆材料・電子・機械系

### 〈プロジェクト研究〉

1. 鋳物スラッグのコンクリート骨材への利用 藤原 智徳、佐々木 秀幸、平野 高広、小山田 哲也、佐藤 直也	69
2. 新方式木質チップボイラーの開発 園田 哲也、米倉 勇雄、齋藤 博之、新里 光男、川村 浩、齋藤 健司、下河原 哲也	73
3. マイクロ放電加工による微細穴加工技術の開発 和合 健、大石 敦彦、中屋敷 利幸、鄭 鋼、菅原 睦	78
4. 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、米倉 勇雄、原田 善之、前田 克己、 新倉 郁生、柏葉 安兵衛	83
5. 鋳鉄溶湯からの脱マンガン・脱クロム技術の開発(Ⅱ) 高川 貫仁、池 浩之	87

### 〈主要研究〉

6. フッ化カルシウム汚泥のコンクリート用増粘剤への利用 佐々木 秀幸、平野 高広、藤原 智徳、藤原 忠司、江 東、関 則夫、安部 隆司	90
7. 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、大道 渉、森 邦夫	96
8. 金属粉末／エポキシ樹脂複合材料の金型への応用 佐々木 英幸、大道 渉、茨島 明、森 邦夫	101
9. 電鋳金型の製造方法 佐々木 英幸、大道 渉、茨島 明、佐々木 守昭	106
10. スキャナを利用した土壌検査に関する研究 長谷川 辰雄、高橋 良学、大和田 功	111
11. CMM によるボールプレートの値付け校正 和合 健、米倉 勇雄	115
12. Co 基合金を利用したNi フリー鉄の開発 飯村 崇、園田 哲也、井上 研司	120

## ◆環境・デザイン系

### 〈基盤先導研究〉

1. 成分均質化処理した漆の含水率および硬化時間  
小林 正信、東矢 恭明、町田 俊一…………… 125
2. 新建築基準法に対応した防火処理木材の開発  
穴沢 靖、中嶋 康…………… 128
3. 未利用材を活用した炭化チップボードの実用化  
浪崎 安治、八重樫 貴宗…………… 133
4. 水熱処理による無機系廃棄物の資源化  
平野 高広、佐々木 秀幸、藤原 智徳…………… 137
5. 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…………… 140

## ◆技術相談・市場化支援系

1. 流動する気層中の微生物に及ぼす磁場の影響  
山本 忠、小原 志朗…………… 143
2. 第1回ゆきちから研究会報告  
—ゆきちからを使用した麺類、パン類の試食会結果報告—  
米倉 裕一、中山 繁喜、櫻井 廣…………… 147
3. サーメット鑄ぐるみ材料の販路展開究  
池 浩之、高川 貫仁、佐藤 唯史、堀田 昌宏、飯村 崇、長嶋 宏之、佐々木 英幸、  
斎藤 博之…………… 153
4. 工業技術センター発開発技術・製品の市場化支援  
東矢 恭明、町田 俊一、小林 正信、長嶋 宏之…………… 155

◆ [Food Processing & Brewing](#)

< Project Research >

1. Vitamin Content and Food Functionality of *Hippophae rhamnoides* L. Harvested  
in Iwate Prefecture  
KOHAMA Keiko, YAMAGUCHI Yuko, SASAKI Hitoshi, KONNO Koetsu, KUMAGAI Kazushi and  
KANAHAMA Koki .....9
2. Relative Estimation of Food Functionality of Agricultural Products  
YAMAGUCHI Yuko, KISHI Atsushi and KOHAMA Keiko .....13
3. Improvement of *Mochigome* Paste Using Yeast  
ITO Yoshihito and YAMAGUCHI Yuko .....16

< Main Research >

4. Baking Quality of *Yukichikara*  
KIKUCHI Yoshiko, SHIMAZU Hiroko and TOYAMA Ryo .....20
5. Quality Improvement of *Nanbukomugi* Bread by Blending *Yukichikara* Wheat Flour  
SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko and TOYAMA Ryo .....26
6. Relationship between Color Fading and Harvesting Time in Green Soybeans "Aomaru-kun"  
YAMAGUCHI Yuko and ITO Yoshihito .....32
7. Improvement of the Low Alcohol Sake making  
NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru .....35
8. Low Alcohol Sake Using *Shochu-Koji*  
NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru .....38
9. Evaluation of New Rice Bred in Iwate Prefecture for Sake Brewing  
TAKAHASHI Tohru and SAKURAI Hiroshi .....43
10. Sake Brewing Test Using "Ginginga" Sake-Brewing Rice Harvested in 2004  
HATAKEYAMA Makoto, NAKAYAMA Shigeki, TAKAHASHI Tohru, YONEKURA Yuichi and  
SAKURAI Hiroshi .....46
11. Evaluation to Degradability of Bio-degradable Plastic and Fixed Quantity of Degrading  
Microorganism ~At the Water Field in Iwate Prefecture~  
OIKAWA Kazushi and KISHI Atsushi .....50
- < Base-Guide Research >
12. The Effect of Wine Brewing Condition by the Amount of Nitrogen Included in Juices  
YONEKURA Yuichi, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi .....55

<b>13. Brewing Test of Red Wine-Grape Vines</b> YONEKURA Yuichi, YAMAGUCHI Yuko, ONO Koji, SASAKI Hitoshi and SAKURAI Hiroshi .....	<b>58</b>
<b>14. Select of Salt-Tolerant Yeast and Manufacturing Tests of Soy Sauce</b> HATAKEYAMA Makoto and SAKURAI Hiroshi .....	<b>61</b>
<b>15. Sake Brewing from Low Polished Rice</b> NAKAYAMA Shigeki, HATAKEYAMA Makoto and TAKAHASHI Tohru .....	<b>64</b>
<b>16. Selection of Good Sake Yeast</b> TAKAHASHI Tohru, YONEKURA Yuichi and SAKURAI Hiroshi .....	<b>67</b>

## ◆ Material & Electronics & Mechanics

### < Project Research >

<b>17. Utilization of Casting Slag for Concrete Aggregate</b> FUJIWARA Tomonori, SASAKI Hideyuki, HIRANO Takahiro, OYAMADA Tetsuya and SATO Naoya .....	<b>69</b>
<b>18. Development of New Wood Chips Fired Boiler</b> SONODA Tetsuya, YONEKURA Isao, SAITO hiroyuki, NIISATO Mitsuo, KAWAMURA Hiroshi, SAITO Takeshi and SHIMOKAWARA Tetsuya .....	<b>73</b>
<b>19. Development of Micro Hole Processing Technology by Micro Electric Discharge Machining</b> WAGO Takeshi, OISHI Atsuhiko, NAKAYASHIKI Toshiyuki, TEI Kou and SUGAWARA Mutsumi .....	<b>78</b>
<b>20. Studies on ZnO Single Crystal and its Applications</b> ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo, OHSHIMA Eriko, YONEKURA Isao, HARADA Yoshitomo, MAEDA Katsumi, NIIKURA Ikuo and KASHIWABA Yasube .....	<b>83</b>
<b>21. Development of the Removal Technique of Manganese and Chromium from Molten Cast Iron (II)</b> TAKAGAWA Takahito and IKE Hiroyuki .....	<b>87</b>

### < Main Research >

<b>22. Utilization of Calcium Fluoride Sludge to Concrete Viscosity Improver</b> SASAKI Hideyuki, HIRANO Takahiro, FUJIWARA Tomonori, FUJIWARA Tadashi, JIANG Dong, SEKI Norio and ABE Takashi .....	<b>90</b>
<b>23. Improvement of Adhesive Strength with Epoxy Adhesive by Treatment of Nickel with Triazine Thiol</b> SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru and Mori Kunio .....	<b>96</b>
<b>24. Application of Composite of Metal Powder and Epoxy Resin to Mold</b> SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru, Barajima Akira and Mori Kunio .....	<b>101</b>
<b>25. Manufacturing Technique of Mold Using Electro-Forming</b> SASAKI Hideyuki, Daidoh Wataru, BARAJIMA Akira and SASAKI Moriaki .....	<b>106</b>

26. The Soil Quality Inspection by the Scanner HASEGAWA Tatsuo, TAKAHASHI Yoshinori and OOWADA Isao .....	111
27. Calibration to Indicate Reference Values for Ball Plate Using CMM WAGO Takeshi and YONEKURA Isao .....	115
28. Development of Scissors Containing No Nickel with New Co-based Alloy IIMURA Takashi, SONODA Tetsuya and INOUE Kenji .....	120

## ◆ Environment & Design

### < Base-Guide Research >

29. Water Content and Hardening Time of Japanese Lacquer by Ingredient Homogenizing Processing KOBAYASHI Masanobu, TOYA Yasuaki and MACHIDA Toshikazu .....	125
30. The Development of Fire Retardant Wood Corresponding to The Revised Building Standard Law ANAZAWA Yasushi and NAKAJIMA Yasushi .....	128
31. Practical Application of the Wooden Chip Charcoal to Use the Unapplication Resources NAMIZAKI Yasuji and YAEGASHI Takamune .....	133
32. Inorganic Wastes Recycling by Hydrothermal Treatment HIRANO Takahiro, SASAKI Hideyuki and FUJIWARA Tomonori .....	137
33. Development of the Removing Method of Traffic Paint with Dry-Ice Blast IIMURA Takashi and ANAZAWA Yasushi .....	140

## ◆ Technical Consulting & Marketing Support

34. The Effect of the Magnetic Field on the Microorganism in Air Flow YAMAMOTO Tadashi and OBARA Shirou .....	143
35. Report of the 1st Conference for the Study of <i>Yukichikara</i> Utilization ~Report of Food-tasting Session of Noodles and Breads Made of <i>Yukichikara</i> Flour~ TOYAMA Ryo, SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko, TANIGUCHI Yoshinori and OIKAWA Kazuya .....	147
36. The Market Development of the Advanced Material of Cast Iron Inserted Cermet Tips IKE Hiroyuki, TAKAGAWA Takahito, SATO Tadafumi, HOTTA Masahiro, IIMURA Takashi, NAGASHIMA Hiroyuki, SASAKI Hideyuki and SAITO Hiroyuki .....	153
37. Merchandising of Technology and Product Which Iwate Industrial Research Institute Related TOYA Yasuaki, MACHIDA Toshikazu, KOBAYASHI Masanobu and NAGASHIMA Hiroyuki .....	155



# オビルピーハ果実の成分と抗酸化性\*

小浜 恵子\*\*、山口 佑子\*\*\*、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。ロシア系統 4 本、ヨーロッパ系統 4 本の果実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含量は 10 倍以上度高く、 $\alpha$ -トコフェロールは 4~5 倍高い結果が得られ成分的に有利と考えられた。また、果汁は約 1~2%の脂質を含んだ特徴的なものであり、搾りかすは 13~18%の脂質が含まれ油脂としての有効利用が期待された。ラジカル消去活性は非常に高く、ポリフェノール量よりも豊富なビタミン量を反映したものとされた。

キーワード：オビルピーハ、ビタミン、抗酸化性

## Vitamin Content and Food Functionality of *Hippophae rhamnoides* L. Harvested in Iwate Prefecture

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

*Hippophae rhamnoides* L. is a unique plant, since fruit is rich of vitamins and oil. Recently, it has been cultivated to obtain domestic berries. We investigated vitamin content, polyphenol and antioxidant activity of berries harvested in Iwate prefecture (Rikuzen-takata city). Content of carotene and  $\alpha$ -tocopherol of *H. rhamnoides* ssp. *mongolica* (Russian type) was higher than that of *H. rhamnoides* ssp. *rhamnoides* (European type). In addition, juice from Russian type berries showed higher content of sugar and lower acidity than that of European type. The residue after squeeze of juice had a lot of oil. Antioxidant activity of berries was not correlated with polyphenol content, while vitamins were shown to be a major the activity of berries.

key words : *Hippophae rhamnoides* L., vitamins, 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<sup>1)</sup>。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平成 12 年より約 400 本の試験栽培を実施し、平成 15 年に結実に成功した。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、収穫される果実の品質や加工適性について試験を実施している。本報告では平成 16 年に陸前高田市総合営農指導セン

ターで収穫されたロシア系統とヨーロッパ系統の果実成分を比較検討すると共に抗酸化性や糖尿病合併症に関与する非酵素的タンパク質糖化(グリケーション)抑制、糖尿病態で亢進するアルドースレダクターゼの阻害活性について測定した。

### 2 実験方法

#### 2-1 分析試料

試料は、平成 16 年に陸前高田市総合営農センターで栽培されたオビルピーハ、No. 41, 44, 45, 46 (ロシア系統 *H. rhamnoides* ssp. *mongolica* : 収穫 2004/7/28)、No. 14, 15, 16, 17 (ヨーロッパ系統 *H. rhamnoides* ssp. *rhamnoides* : 収穫日 2004/8/23) の果実および果汁、オビルピーハ葉および(有)神田葡萄園で試作の茶飲料(乾燥葉に 10 倍量の水を加えて煮沸、ろ過)を用いた。

#### 2-2 果実成分の分析

水分は減圧加熱乾燥法(乾燥助剤添加法、70°C、5 時

\* 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

\*\*\* 醸造技術部

\*\*\*\* 岩手県農業研究センター

\*\*\*\*\* 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

間)により、粗脂肪は試料を凍結乾燥後、クロロホルム-メタノール混液抽出法により測定した。カロテン含量は次のように測定した。凍結乾燥試料 0.2g をエタノール抽出しガラスフィルターでろ過後、エタノールで 50ml にメスアップした。7ml を用いてケン化処理した後、酢酸エチル-n ヘキサン(1:9 v/v) で抽出し、減圧乾固後、エタノールに溶解したものを分析試料とし、HPLCにより測定した(カラム:TSKgel ODS-120A 4.6mmI.D.×15cm、溶媒:クロロホルム:メタノール(4:96 v/v)、流速 1.5ml/min.、検出波長 455nm)。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は次のように測定した。凍結乾燥試料 0.5g をカロテンと同様に抽出、乾固後、n-ヘキサンに溶解し、HPLCで分析した(カラム Inertsil NH2 4.6×250mm、溶媒 酢酸:イソプロパノール:ヘキサン(5:6:1000 v/v)、流速 1.5ml/min.、蛍光検出 Ex 298nm Em 325nm)。

2-3 果汁成分の分析

収穫量が充分であり、搾汁が可能であったヨーロッパ系No. 14, 15, 16, 17及びロシア系No. 44についてジュースにより果汁を得て成分分析を行った。還元糖はソモギーネルソン法により、酸度は滴定法による測定値をリンゴ酸度に換算し、有機酸組成はキャピラリー電気泳動装置により測定した。果汁中の脂質はエーテルにより液-液抽出し、重量を測定した。絞りかす中の脂質は果実と同様に測定した。カロテン含量は果汁 10ml を用いて果実と同様に分析した。α-トコフェロールは果汁中から抽出した脂質を果実と同様に分析した。

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

試料は凍結乾燥し、10倍量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のラジカル消去活性は既報<sup>2)</sup>に従い測定した。

2-5 グリケーション抑制およびアルドースレダクターゼ活性阻害

グリケーション抑制はBSAおよびFructose溶液(2%BSA、500mM Fructose、15ppm puroclin-200、200mMP-K buffer (pH7.4))をインキュベートして生成される非酵素的糖付加反応-後期反応生成物(AGE:Advanced Glycation End Products)を既報<sup>3)</sup>に従い測定し、生成率を求めた。アルドースレダクターゼは、0.2mMリン酸緩衝液(pH6.2) 50μl に 1.5mM NADPH 10μl、100mM DL-グリセルアルデヒド 10μl、水 10μl、及び抽出液 10μl を加え、さらに 0.03unit/ml のヒト組換え体アルドースレダクターゼ(和光純薬(株)製) 10μl を添加した後、25℃で酵素反応を 15分間行い、マイクロプレートリーダーで 340nmにおける酵素反応前と終了後の吸光度の差からNADPHの減少量を求め、阻害活性を算出した。

3 結果および考察

3-1 収穫果実の重量と大きさと成分含量

表1に収穫果実の大きさ、重量、水分、脂質含量を示

した。また図1に果実のカロテン、α-トコフェロール含量を示した。ロシア系統は加工用に品種改良が重ねられており、粒径が大きく、重い傾向にあった。また、ロシア系統の方がカロテン含量で約10倍以上、α-トコフェロール含量は約4~5倍高い結果を得た。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<sup>1)</sup>、陸前高田市の圃場での栽培でも同様の傾向を示したといえる。粗脂肪量は系統差よりも樹木間の差が大きく、定量方法を含めて再検討する必要がある。

今回の測定は、収穫1回のみでの測定であるが、オビルピーハは収穫期によってα-トコフェロール含量に1.3~1.5倍の差があると報告され<sup>4)</sup>、変動についても追跡する必要がある。しかし、収穫期による変動を考慮してもロシア系の方が明らかに高い値を示しているといえる。また、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検出され、同定中である。カロテン含量もロシア系が非常に高い値を示したが、ヨーロッパ系と比べて果実色調に大差は見られず、系統特有と考えられる。カロテン含量についても収穫期による変動を来年度以降検討する予定である。

表1 果実の重量・大きさ及び脂質

	No.	水分 (%)	脂質 (乾物%)	重量 (g)	大きさ (長さ×幅)
ロシア系	41	—	22.1	0.84	1.3×0.9
	44	84.1	14.9	0.98	1.5×1.1
	45	—	22.5	0.84	1.4×1.0
	46	83.9	17.4	0.86	1.4×1.0
	14	82.0	10.9	0.46	1.2×0.9
ヨーロッパ系	15	85.3	19.2	1.00	1.4×1.2
	16	80.7	14.8	0.42	1.1×0.9
	17	83.6	25.2	0.92	1.3×1.1

(41, 45は過熱で水分測定なし)

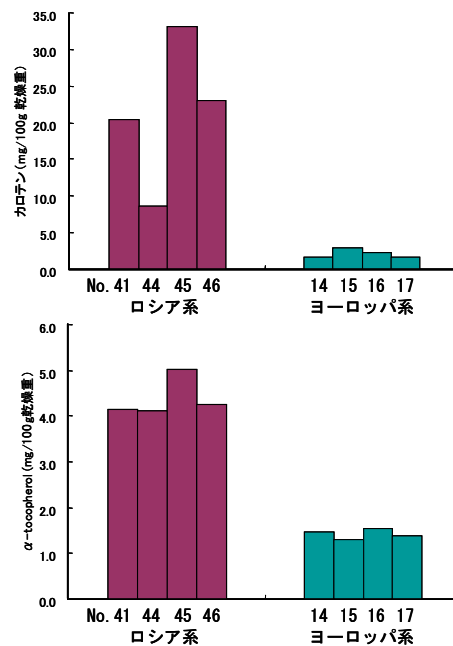


図1 果実のカロテン及びα-トコフェロール含量

### 3-2 果実の成分分析

表2に、果汁の分析値を示した。搾汁率はいずれも約60%であった。オビルピーハの有機酸はリンゴ酸が主であり果汁の約2~3%を占めていた。また、脂質は1~2%含まれていた。ロシア系統の果汁は糖が高く酸度が低く飲料としては飲みやすいといえる。なおかつ、カロテン含量、 $\alpha$ -トコフェロールは果実の組成を反映してロシア系の方が高い傾向を示し、健康機能をアピールする点から有利と思われる。また、搾汁後の残渣は脂質含量が高く(表3)、種子の脂質はリノール酸、 $\alpha$ -リノレン酸で7割以上を占めると報告されており<sup>5)</sup>、油脂としての有効利用が期待できる。

### 3-3 果実の生理機能性

表4に総ポリフェノール量、DPPHラジカル消去活性、AGE生成率およびアルドースレダクターゼ阻害活性を示した。総ポリフェノール量はブルーベリー(10~20mg/g)<sup>3)</sup>と同等であったが、ラジカル消去活性はブルーベリーの3~5倍を示し、オビルピーハ果実の抗酸化活性は豊富なビタミン類により非常に強いと考えられる。ヨーロッパ系のポリフェノール含量が高い傾向であったがラジカル消去活性はロシア系が高い傾向を示したのは、ビタミン含量を反映したと推察される。Roschら<sup>6)</sup>は、ドイツ国

内で栽培された*Hipophae rhamnoides* cv. Hergoのポリフェノール類とビタミン類を測定し、フラボノイドの主成分はイソラムネチン-3-グルコシドであるとしており、ケルセチンのようなカテコール構造を有するフラボノイド類の割合が低く、抗酸化性にはビタミン類が大きく寄与していると報告している。オビルピーハ葉はロシア、ヨーロッパにおいて生活習慣病に効果があるといわれ、飲用されている。茶葉のポリフェノール量は非常に高い値を示し、ラジカル消去活性も非常に高かった。

また、グリケーション抑制、アルドースレダクターゼ阻害ともロシア系果実の方で若干の活性を示した。葉のグリケーション抑制、アルドースレダクターゼ阻害は非常に高い値を示した。共同研究機関で試作した茶飲料でも高く、加工品として価値のあるものといえる。葉のグリケーション抑制およびアルドースレダクターゼ阻害活性については、その活性を示す1つの化合物として新規なフラボノイド配糖体も報告されている<sup>7)</sup>。

今後は、栽培年度による成分含量の変動と共に、加工による成分変化や、果汁に脂質が含まれるために時間の経過と共に水層と分離する問題などについて検討する予定である。

表2 果汁の成分分析

No.	還元糖 (glucose換算) mg/ml	酸度 (%)	有機酸(%)			カロテン (mg/%)	脂質(%)	$\alpha$ -トコフェロール (mg/%)	
			酒石酸	リンゴ酸	酢酸				
ロシア系	44	1.74	6.4	-	1.88	-	0.61	1.2	1.87
ヨーロッパ系	14	0.91	8.5	0.52	2.58	0.89	0.40	1.7	1.24
	15	0.80	8.4	0.57	3.18	0.84	0.34	1.9	1.11
	16	0.65	7.8	0.71	2.78	0.98	0.29	1.6	1.31
	17	0.93	8.8	0.66	2.64	1.02	-	-	-

表3 搾汁残渣の脂質含量

No.	脂質(乾物%)	
	残渣	種子
14	16.6	2.6
15	13.7	3.8
16	18.2	2.6

表4 果実の生理機能性

No.	総ポリフェノール量 (mg/g galic acid)	DPPHラジカル消去活性 (mg/g galic acid)	AGE生成率 (%)	アルドースレダクターゼ阻害活性 (阻害率%)	
ロシア系	41	12.0	11.99	87.5	24.0
	44	11.7	15.61	72.5	33.5
	45	11.9	13.55	72.6	32.3
	46	9.4	12.49	82.7	33.1
ヨーロッパ系	14	12.9	9.65	94.6	2.3
	15	18.9	12.75	91.7	2.7
	16	11.4	9.95	91.6	8.4
	17	15.4	16.75	91.8	16.3
オビルピーハ葉 乾燥	47.7	30.76	19.2	94.9	
オビルピーハ茶* 加工品	0.3	0.47	83.1	63.9	

\*茶は1mlあたりの値

#### 4 結 言

陸前高田市で栽培された *Hippophae rhamnoides* L. ロシア系統4本、ヨーロッパ系統4本の果実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含量は10倍以上度高く、 $\alpha$ -トコフェロールは4~5倍高い結果が得られ成分的に有利と考えられた。また、果汁は約1~2%の脂質を含んだ特徴的なものであり、搾り粕は乾物重量で13~18%の脂質が含まれ、有効利用が期待される。果実のラジカル消去活性は非常に高く、ポリフェノール量よりも豊富なビタミン量を反映したものと思われた。また、葉はグリケーションを顕著に抑制し、アルドースレダクターゼ活性も強く抑制した。

#### 文 献

- 1) 金浜 耕基, 農業および園芸, **76**, 469-474 (2001)
- 2) 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)
- 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) Kallio H., Yang B., and Peippo P. : J. Agric. Food Chem., **50**, 6136-6142 (2002)
- 5) Yang B. and Kallio H. : J. Agric. Food Chem., **49**, 1939-1947 (2001)
- 6) Rosch D., Bergmann M., Knorr D. and Kroh L. W. : J. Agric. Food Chem., **51**, 4233-4239 (2003)
- 7) 学校法人日本大学: 特開 2004-217545

# 機能性に優れた県産食品素材の検索(Ⅱ)\*

山口 佑子\*\*、岸 敦\*\*\*、小浜 恵子\*\*\*\*

アルドースレダクターゼは糖尿病合併症の発症に深く関与しており、合併症の予防にはAR活性を阻害することが重要であると言われている。前報の糖尿病予防効果に関する一次スクリーニングにて高い評価を得た県産農産物約50種について、AGE(Advanced Glycation End Products)生成抑制能、DPPHラジカル消去活性およびアルドースレダクターゼ阻害活性を評価した。その結果、多数の農産物で再現性を確認でき、また高いアルドースレダクターゼ阻害活性を持つ機能性に優れた農産物が見つかった。

キーワード：糖化変性、アルドースレダクターゼ、糖尿病

## Relative Estimation of Food Functionality of Agricultural Products Harvested in Iwate Prefecture

YAMAGUCHI Yuko, KISHI Atsushi and KOHAMA Keiko

Aldose reductase is a key enzyme in the polyol pathway. It is related to many complications associated with diabetes. The inhibition of Aldose reductase is possible method to prevent or delay diabetic peripheral neuropathy. In this study, we measured inhibition of aldose reductase activity of 48 agricultural products. These agricultural products showed strong food functionality in first screening. And we measured radical scavenging activity (DPPH radical scavenging activities) and physiological functional activities which work on AGEs generation inhibitory by using ELISA system. As a result, some agricultural products showed strong food functionality.

key words : glycation, aldose reductase, 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<sup>1),2)</sup>。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。一方、AGEの前駆物質であるグリオキサール、3-デオキシグルコソンなどのジカルボニル化合物は、アルドースレダクターゼを介するポリオール経路により合成されることが知

られている。そのため、糖尿病合併症の予防のためにはアルドースレダクターゼの働きを阻害することも有効である<sup>3)</sup>。

前報<sup>4)</sup>ではAGE生成抑制という点に着目した一次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評価した。その結果、高い活性を持つ食品素材が多数見つかった。

そこで本報告では一次スクリーニングの結果を踏まえ、活性の高い36品種について、改めてサンプルを収集し、前報同様の評価に加え、アルドースレダクターゼ阻害活性についても分析したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 分析試料

今回測定に用いた試料は、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。農産物の種類は小果実類を中心に36品種48種類(産地、時期別など)であった。収集した品種は以下の通り。

キャンベル、紅伊豆、安芸クィーン、巨峰、サニールージュ、ナイアガラ、藤稔、天秀、UK、ブルーチップ、

\* いわて新ブランド食品創生事業

\*\*\*\* 食品技術部

\*\* 食品技術部(現 醸造技術部)

\*\*\* 食品技術部(現 商工企画室)

シェラ、ダロー、ヌイ、ブルーレイ、エリオット、スパータン、ブルージェイ、ハリソン、コビル、ミーダー、レカ、ブリギッダ、トロ、プル、レイトブルー、シグネクト、グーズベリー、アロニア、カシス、フサスグリ、ラズベリー、メイポール、カリン、アカモク、黒米（朝紫）、赤米（紅衣）。

2-2 試料抽出液の調製

試料は前報<sup>4)</sup>同様に可食部を凍結乾燥後、粉碎し、10倍量 (w/v) の100%エタノールで1時間抽出、または純水で熱水抽出した。この抽出液を濾過し、試料抽出液とした。

2-3 総ポリフェノール含量の測定

各試料の総ポリフェノール量は既報<sup>5)</sup>に従って測定し、没食子酸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<sup>5)</sup>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<sup>4)</sup>に従って測定し、対照として用いた10mM G-Rutinの生成抑制率と比較することにより、相対的な生成抑制能を算出した。

2-6 糖化タンパク質生成抑制能の測定

アルドースレダクターゼ阻害活性は進藤らの文献<sup>6)</sup>の方法に準じて測定した。96穴マイクロプレートにて、0.2mMリン酸緩衝液 (pH6.2) 50 $\mu$ l に 1.5mM NADPH10 $\mu$ l、100mM DL-グリセルアルデヒド10 $\mu$ l、水10 $\mu$ l、及び抽出液10 $\mu$ lを加え、さらに0.03unit/mlのヒト組換え体アルドースレダクターゼ (和光純薬 (株) 製) 10 $\mu$ lを添加した後、25 $^{\circ}$ Cで酵素反応を15分間行った。対照として試料の代わりに水を用いた場合についても同様の操作を行った。マイクロプレートリーダーで340nmにおける酵素反応前と終了後の吸光度の差からNADPHの減少量を求め、阻害活性を算出した。

3 結果および考察

3-1 試料中の総ポリフェノール含量

図1に、各試料中の総ポリフェノール量の分布を示した。前報<sup>4)</sup>同様、ほとんどの試料でエタノール抽出よりも熱水抽出の方が高いポリフェノール量を示していた。熱水抽出物ではアロニア、カリン、フサスグリ、カシス、アカモクなどに多く含まれていた。エタノール抽出物でも、ほぼ同様の結果であった。これらは前報<sup>4)</sup>でも高い値を示しており、同様の傾向が認められた。

3-2 各測定法によるラジカル消去活性の比較

図2に、各試料のDPPHラジカル消去活性の分布を示した。各試料は活性が高い順に並べてある。前報<sup>4)</sup>同様、熱水抽出物の方がエタノール抽出物よりも活性が高いが、これは総ポリフェノール含量が高いためと考えられる。48点のサンプルを測定したが、その中で活性の低い試料は (1mg没食子酸相当量/g以下) は抽出法によらず約10

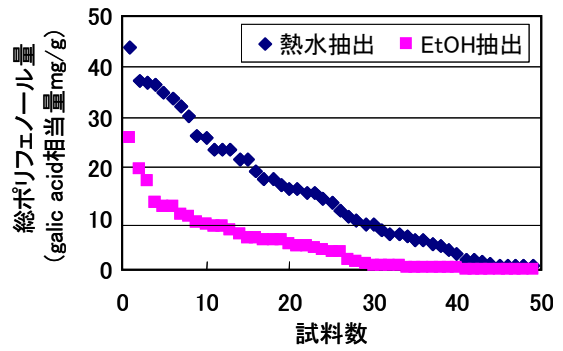


図1 総ポリフェノール含量分布

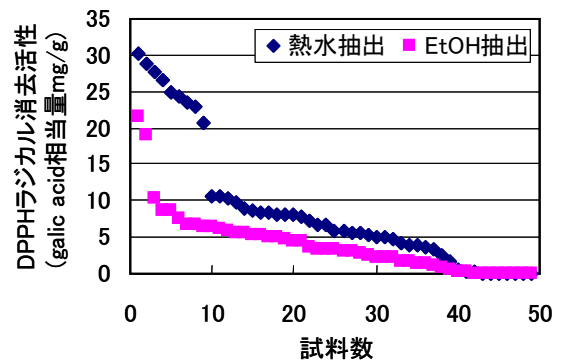


図2 DPPH ラジカル消去活性分布 (没食子酸相当)

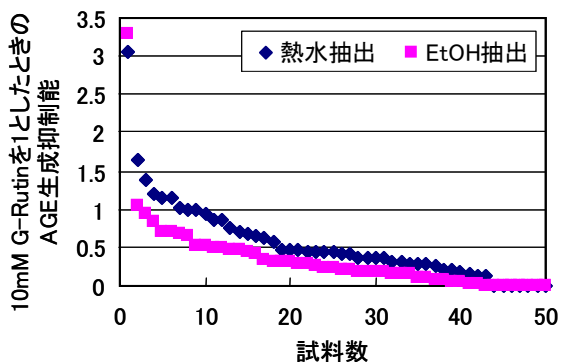


図3 糖化タンパク質 (AGE) 生成抑制機能分布

点で、活性の特により高い (10mg 没食子酸相当量/g 以上) 試料は、熱水抽出物で約10点 (アロニア、フサスグリ、カシス、カリン)、エタノール抽出物で3点 (カリン、アロニア) であった。これらは、前報でも高い活性を示しており、同様の傾向が認められた。また、ブルーベリー類については、アロニアなどよりは低い、熱水抽出物に関しては全体的に高い活性を示していた。総ポリフェノール量とラジカル消去活性は、相関関係にあることが知られており、今回も高い相関を示していた (データは示さない)。

3-3 糖化タンパク質 (AGE) 生成抑制活性

図3に、各試料のAGE生成抑制能の分布を示した。各試料は活性が高い順に並べてある。前報<sup>4)</sup>の結果とは異なり、全体的に熱水抽出物の方がエタノール抽出物よりも

やや高い活性を示した。これは、前報で供した 250 種類の農産物と今回の 48 種類では、品種の内訳が異なるためと考えられる。またデータは示していないが、前報<sup>4)</sup>同様総ポリフェノール量とAGE生成抑制能に相関は認められなかった。

対照として用いた抗酸化性を有するG-Rutinは糖尿病の病態として体内に蓄積する糖化タンパク質の生成をin vivoで抑制すると報告されている<sup>7)</sup>。10mM G-Rutinよりも高い抑制活性を示した試料は、熱水抽出物は 8 点 (カリン、ブルーチップ、アロニア、キャンベル、紅伊豆、グーズベリー)、エタノール抽出物ではカリンとアロニアであった。カリンについては産地別に数種類供したが、サンプル間でばらつきが大きかった。農作物の年度差、熟度なども影響しているのではないかと考えている。

### 3-4 アルドースレダクターゼ阻害活性

図 4 に、各試料のアルドースレダクターゼ阻害活性の分布を示した。各試料は活性が高い順に並べてある。今回の測定法はエタノール抽出物には適さない方法であったため、熱水抽出物のみを測定した。50%以上の高い阻害率を示した試料は約 15 サンプルで、アカモク、カシス、アロニア、ラズベリー、カリン、フサスグリ、藤稔などであった。

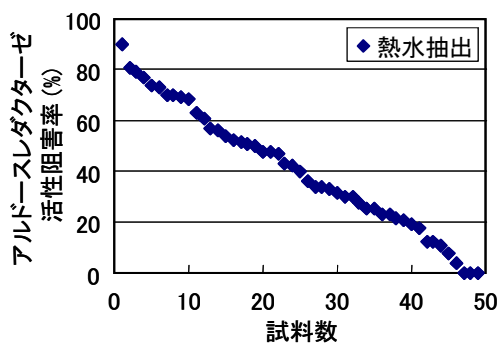


図 4 アルドースレダクターゼ阻害活性分布

表 1 AGE 生成抑制能とアルドースレダクターゼ阻害率 (熱水抽出物)

作物名	AGE 生成抑制能 (G-Rutin 10mM を 1 とした時の AGE 生成抑制能)	アルドースレダクターゼ 阻害率 (%)
ブルーチップ	1.66	39.9
アロニア	1.40	74.0
紅伊豆	1.02	3.8
グーズベリー	1.00	12.1
フサスグリ	0.86	55.8
ラズベリー	0.75	70.2
UK	0.69	47.6
カシス	0.67	80.9
アカモク	0.20	90.2
藤稔	0.13	73.1
カリン(1)	0.46	50.8
カリン(2)	3.06	64.2

今後、優先的にブランド化を進める作物を決定するためには、AGE 生成抑制活性とアルドースレダクターゼ阻害活性の両方が高いものが望ましい。そこで表 1 に AGE 生成抑制能とアルドースレダクターゼ阻害活性の上位サンプルのデータを示した。どちらも比較的高い活性を示したのものとしては、アロニア、フサスグリ、ラズベリーなどであった。カリンは、試料間の差が激しいものの、一次スクリーニングと同傾向の活性が確認できた。これらの食材に加えて、アカモクのように突出したアルドースレダクターゼ阻害活性を示したものについても優先的に評価系に供したいと考えている。今後は、アルドースレダクターゼのプロモーター遺伝子を組み込んだ細胞での評価法を確立し、更に機能性評価を進める予定である。

### 4 結 言

岩手県産食材の高付加価値化のため、昨年度行った一次スクリーニングの結果、高い活性を示したものを中心に 48 種類の食品素材の機能性を評価した。DPPH ラジカル消去活性、糖化タンパク質生成抑制能について評価し、前回とほぼ同様の傾向が得られた。また、今回はアルドースレダクターゼ阻害活性についても評価を行い、高い機能性を持つ食品素材が見つかった。

今後は、これらのデータを基に、培養細胞を用いた評価系や動物実験による評価を行い、機能性に優れた食品開発を進めていく予定である。

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、盛岡農業普及センター、独立行政法人果樹試験場、株式会社尾坪商店の皆様に感謝いたします。

### 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) Yagihashi, S et al : Brain, **124**, 2248-2458 (2002)
- 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, **11**, 15-18 (2004)
- 4) Cao, G., Verdon, C. P., Wu, A. H. B., Wang, H. : Clin. Chem., **41**, 1738 (1995)
- 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) 進藤 昌ら : 「アルドースレダクターゼ阻害作用剤」特開 2003-226640
- 7) Nagasawa, T., Tabata, N., Ito, Y., Aiba, Y., Nishizawa, N. and Kitts, D. D : Mol. Cell. Biochem., **252**, 141-147 (2003)

# 酵母を用いた「もち米ペースト」の風味改善\*

伊藤 良仁\*\*、山口 佑子\*\*\*

酵母を用いて、もち米を原料とした新しい調味原料「もち米ペースト」の風味改善を試みた。まず、20株の味噌用酵母 (*Zygosaccharomyces rouxii*) から発酵速度と香りを指標として1株 (MS-50) を選抜した。さらに、この株を用いて発酵条件を検討した結果、初発菌数  $10^6$  cells/g、 $30^{\circ}\text{C}$ 、17日間の培養で好ましい清酒様香を付与することができた。

キーワード：酵母、香り、麴、もち米、調味料

## Improvement of Mochigome Paste Using Yeast

ITO Yoshihito and YAMAGUCHI Yuko

The present study was aimed at improvement the flavor of mochigome paste using yeast. The strain MS-50, that showed rapidly fermentation and production of flavor in the paste, was selected from the collection consist of twenty *Zygosaccharomyces rouxii* strains. The conditions of fermentation were investigated. As the result, the favorite sake-like flavor was produced in the paste by inoculation of the yeast ( $10^6$  cells/g) and incubation at  $30^{\circ}\text{C}$  for 17 days.

key words : yeast, flavor, koji, mochigome, seasoning

### 1 緒 言

本事業では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大目的として、県内企業と共同で研究を進めている。

前報<sup>1)</sup>では岩手県が全国第3位の生産量を誇り、中でも紫波町は市町村別生産量日本一として有名である「もち米」を素材とし、麴を用いて発酵・分解(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。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。

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、更なる用途開発と共にペースト自体の改良(バリエーション化)を進めていく必要があると考えている。今回は「酵母」の香気成分生産能力に着目し、適する株の選抜および発酵条件設定等を行い、風味を改善(良好な香気を付与)したペーストの製造工程を確立したので報告する。

### 2 実験方法及び結果

#### 2-1 酵母の選抜

ペーストに香気を付与させるためには、当然のことながら使用する酵母はペースト中で生育可能でなくてはな

らない。そこで、ペーストの性状(高塩濃度、高糖濃度)や発酵条件(静置培養、やや嫌氣的)に適応可能と思われる「味噌用酵母」*Zygosaccharomyces rouxii* から選抜することとし、実際に当センター所有の優良株(RM-1等20株)の中から4段階の選抜試験を行った。

#### 2-1-1 1次選抜

ペーストで発酵可能な株を選抜することを目的として以下の試験を行った。スラント保存株を5mlの醤油培地(生醤油10%、グルコース10%、NaCl10%添加、pH無調整)に1エーゼ接種し、 $30^{\circ}\text{C}$ で4日間静置したものを前培養液とした。この前培養液1.5mlを150gのペースト(標準製造工程<sup>1)</sup>、塩分15%)が入った透明なプラスチックボトル(300ml容)に接種し、よく攪拌した後、 $30^{\circ}\text{C}$ で静置した。発酵経過の評価は、日毎の気泡の観察で行った。その結果、14日間の培養で20株中14株の発酵が確認され、この中でも気泡の発生が早い11株を1次選抜株とした(表は省略)。

#### 2-1-2 2次選抜

1次選抜では、醤油培地で前培養し、ペーストへ直接接種して培養試験を行った。この条件では、発酵に対して持ち込み(醤油由来)による窒素や微量成分の影響が考えられる。また、実際に市販される場合の原材料表示(アレルギー)の問題もあり、醤油成分は排除した方が好ましい。そこで、2次選抜として、ペーストの遠心上清を主成分とした「ペーストエキス培地」を調製し、1次選抜11株の生育試験を行った。

\* いわて新ブランド食品創生事業

\*\* 食品技術部

\*\*\* 食品技術部(現 醸造技術部)



ペーストエキス培地はペーストに等量の純水を添加してよく攪拌した後、遠心 (7,000r.p.m.×10min.) により上清を回収し、これに希釈によって不足した量のグルコースおよび食塩を追加し、メンブランフィルター濾過して調製した。

生育は試験管中の5mlの培地にスラント保存株を1エーゼ接種し、30℃で静置培養し、日毎に660nmの吸光度を測定することにより確認した。

その結果、11株中1株 (RM-14) の生育が比較的遅く、他の株は立ち上がりにバラツキはあったものの培養後半では同様な生育が見られた (図1) ため、10株を2次選抜株とした。

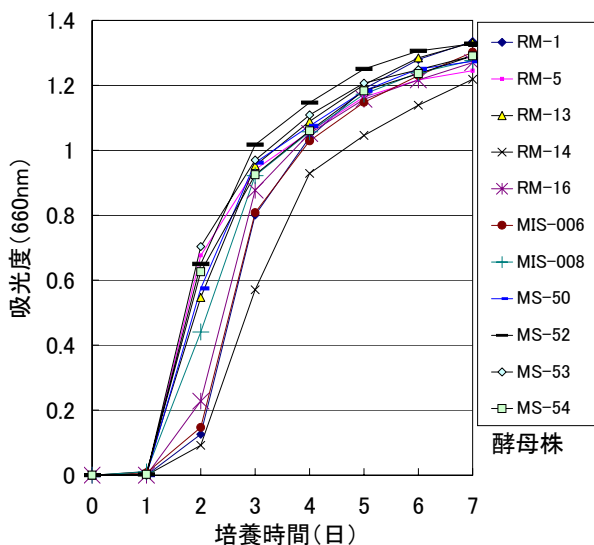


図1 ペーストエキス培地での生育

2-1-3 3次選抜

2次選抜では液体のペーストエキス培地で生育試験を行った。3次選抜では10株をペーストエキス培地で前培養し、ペーストへ接種して発酵試験を行った。

試験方法は1次選抜と同様に150gのペースト (300ml容プラスチックボトル) を用いて行った。このペーストについて、7、10および14日目に気泡の目視観察と香りの官能検査を行い、さらに14日目でBrix濃度をBrix計で、グルコース濃度をブドウ糖自動測定装置 (東洋紡績(株)DIAGLUCA HEK-60) で、エタノール濃度をF-キット (株)J.K. インターナショナル) を用いて、pHをpHメーターで測定した。

結果の一部を抜粋し、14日目の観察結果 (気泡、香り、エタノール濃度) を表1に示した。

今回の発酵条件は、1次選抜の場合と前培養培地が異なるだけであるが、10株中2株の発酵が遅くなった。また、同等の発酵速度でも香りに差異が見られ、香りの評価が高いものはエタノール生産量も高い傾向が見られた。Brixは未接種が57.2%に対して接種区では1~2%の、グルコースは未接種が31.0%に対して0~0.5%の低下が

見られた (表は省略)。これらはエタノールの生産と逆相関を示し、発酵による消費を示している。また、pHは未接種が5.75に対して接種区では0.2~0.4の低下がみられたが、ほかの数値との相関はなかった。

以上の結果を基に、「発酵速度」と「香り」を基準として10株の中からRM-13、MIS-006およびMS-50の3株を3次選抜株とした。

表1 発酵の状況 (3次選抜: 14日目)

株名	気泡	香り	エタノール (%)
未接種	—	C	0.02
RM-1	++++	A	0.26
RM-5	++++	A	0.22
RM-13	++++	S	0.29
RM-16	++++	B	0.18
MIS-006	++++	S	0.26
MIS-008	++	B	0.08
MS-50	++++	S	0.30
MS-52	++++	B	0.17
MS-53	+++	A	0.25
MS-54	++++	B	0.15

—: 気泡が観察されない  
 +: 直径1mm程度の気泡が底部に見られる  
 ++: 直径2~3mmの気泡が底部に見られる  
 +++: 直径2~3mmの気泡が全体に見られる  
 ++++: 直径3~5mmの気泡が全体に見られる  
 C: 未接種と変わらない  
 B: 発酵臭が確認できる  
 A: Bより好ましい (芳香がする)  
 S: 特に好ましい

2-1-4 4次選抜 (最終選抜)

3次選抜までで発酵速度と香りに優れる3株になった。ペーストが調味原料であることから、実際に製品化する場合には、主原料とのマッチングなどが重要となる。

そこで、3株の発酵ペーストを用いて「漬物」および「漬け焼き魚」の調味試作試験を行った。

漬物は生キュウリを一口大に切り、10% (w/w) のペーストを添加し、4℃で4日間漬け込み作成した。漬け焼き魚は生鮭切り身に10% (w/w) のペーストを添加し、4℃で一晩漬け込み後、ホットプレートで加熱し、作成した。それぞれ、数名で官能評価した結果、接種区は未接種区と比較して「軽い香り」、「甘味はわずかに少ないシャープな味」、「青臭さや魚臭さがマスキングされている」、「後味がすっきりしている」などの評価が得られた。また、順位を付けた結果、MS-50 > RM-13 > MIS-006 > 未接種の順に高い評価であった。

以上の結果から、MS-50株を最終的に選抜した。

2-1-5 酵母発酵ペーストの成分

最終的に選抜されたMS-50株で発酵したペースト (初発酵母数 10<sup>6</sup> cells/g、発酵温度 30℃、発酵期間 14日間) についてBrix、グルコース、エタノール、pHは前述の方法で、香气成分はHEWLETT PACKRD社製ヘッドスペースガスクロマトグラフHP5890Aを用いて分析し、未接種のペーストと比較した (表2、3)。

香氣成分については、清酒と比較して 1/5~1/200 程度であるが、(官能評価を裏付けるように)各成分の増加が確認された。

表 2 酵母発酵ペーストの成分

分析項目	未接種	MS-50
Brix (%)	57.2	55.2
グルコース (%)	31.05	30.40
エタノール (%)	0.02	0.30
pH	5.75	5.41

表 3 酵母発酵ペーストの香氣成分

分析項目	濃度 (ppm)	
	未接種	MS-50
アセトアルデヒド	0.00	18.19
酢酸エチル	0.44	1.39
n-プロピルアルコール	0.62	0.64
イソブチルアルコール	0.35	1.67
酢酸イソアミル	0.00	0.00
イソアミルアルコール	0.71	3.50
カブロン酸エチル	0.00	0.08

## 2-2 最適発酵条件の設定

最終的に選抜された MS-50 株を用いて最適な発酵条件 (高品質、短期間、低コスト製造) を設定するために、温度および初発の酵母数を変えて試験を行った。

試験方法は3次選抜に準じて行い、発酵温度を 15、20、25、30℃の4段階とし、初発菌数は  $10^4$ 、 $10^5$ 、 $10^6$ 、 $10^7$  cells/g および未接種の5段階とした組み合わせ、計 20 試験区とした。日毎の観察により気泡: +++++かつ香り S の評価となった時点で発酵完了と見なし、経過した日数を「発酵に要した期間」とした。また、「短期醸造」の観点から試験期間は 90 日を限度とした。

結果を表 4 に示した。(表中「発酵に要した期間」の「-」は 90 日で発酵が完了しなかったことを、「気泡」、「香り」およびエタノール濃度については発酵が完了したものはその時点で、完了しなかったものは 90 日目の評価を示す。)

3 ヶ月以内に発酵を完了するためには、25℃以上もしくは 20℃であれば  $10^6$  cells/g 以上の初発菌数が必要であった。30℃では初発が 7、6、5、4 乗と下がると 1、2、3、4 週間と期間が長くなり、25℃では 7、6、5、4 乗と下がると 2、4、6、8 週間とさらに長くなった。20℃では 7 乗接種で 7 週間かかり、6 乗接種では 10 週間程度かかり、15℃においては工程上容認できる期間では発酵が完了できないものと思われた。一方、条件が異なっても発酵が完了したものと士に官能的な差はほとんど見られなかった。

以上の結果および酵母自体にかかるコストや製造期間の短期化などを総合的に判断して「発酵温度 30℃、初発酵母数  $10^6$  cells/g、発酵期間 17 日」を推奨する工程とした。

表 4 発酵に対する温度と初発菌数の影響

発酵温度 (℃)	初発菌数 (cells/g)	発酵に要した期間 (日)	発酵終了時もしくは90日目		
			気泡	香り	エタノール (%)
15	0	-	-	C	0.00
	$10^4$	-	-	C	0.00
	$10^5$	-	-	B	0.05
	$10^6$	-	++	B	0.11
	$10^7$	-	+	B	0.12
20	0	-	-	C	0.01
	$10^4$	-	+	B	0.07
	$10^5$	-	++	S	0.07
	$10^6$	70	++++	S	0.18
	$10^7$	49	++++	S	0.18
25	0	-	-	C	0.02
	$10^4$	56	++++	S	0.18
	$10^5$	42	++++	S	0.13
	$10^6$	28	++++	S	0.11
	$10^7$	14	++++	S	0.15
30	0	-	-	C	0.03
	$10^4$	31	++++	S	0.21
	$10^5$	21	++++	S	0.25
	$10^6$	17	++++	S	0.24
	$10^7$	7	++++	S	0.14

## 3 考 察

本報では酵母を利用して「もち米ペースト」の風味改善 (良好な香氣を付与) を試みた。塩濃度、糖濃度 (浸透圧) が高く、窒素分が少ない特殊環境下で十分な性能を発揮する酵母を選抜することから試験を始めたが、予想通り、同じ「味噌用酵母」*Zygosaccharomyces rouxii* でもペースト中で生育不能な株もあり、さらに生育しても香りが異なることが示され、選抜の意義があったと思われる。

一方、選抜された MS-50 株を用いた最適発酵条件の設定では、一般的に報告されている味噌の条件<sup>2)</sup> とほぼ同等の結果が得られた。当初、低温長期発酵により香りが異なることを期待していたが実際には「順調に発酵すること」がよい結果につながっていた。

今回、使用株の選抜と発酵条件の設定が完了し、製造工程が確立できたことから、製品化に向け、共同研究企業において大ロットの試験に移行する予定である。

一連の試験によりペーストのバリエーションが増えた。今後は、さらに使用方法の拡大や商品化を進めるためにペーストが持っているプロテアーゼやアミラーゼ等の酵素活性<sup>3)</sup> を明らかにし、呈味の付加だけでなく、旨み成分の増強や物性の改変等<sup>4)</sup> を検討していきたい。

## 4 結 言

2 年間の試行錯誤の結果、新しい調味原料として3種の「もち米ペースト」(糖化・無塩、糖化・有塩、酵母発酵・有塩) 製造法を確立できた。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った。前述の通り、本試験は複数の県内企業と共同で行われており、今回開発した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で進められている。

今後はペーストの更なる用途開発を中心に試験を進めていく予定である。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) 発酵と醸造 I：光琳, 116-122 (2002)
- 3) 一島 英治：醸協, 67, 928 (1972)
- 4) 小笠原 敦子：青工試報, 53 (2001)

# ゆきちからの製パン特性\*

菊地 淑子\*\*、島津 裕子\*\*、遠山 良\*\*

岩手県で栽培の広がってきている、パン用硬質小麦「ゆきちから」の製パン性について検討を行った。岩手県内で栽培された「ゆきちから」、および比較として北海道産の「春よ恋」、岩手県産の「ナンブコムギ」で食パン、フランスパン、テーブルロールを製造した。その結果「ゆきちから」はリッチな配合のテーブルロールの場合、小麦粉と同等に良好な評価であり、更にフランスパンのようなリーンな配合のパンでも良好な製パン性を示した。

キーワード：ゆきちから、製パン性

## Baking Quality of Yukichikara

KIKUCHI Yoshiko, SHIMAZU Hiroko and TOYAMA Ryo

The baking quality of wheat named *yukichikara* whose cultivation had been extended in Iwate, was examined. Bread, the French loaf, and the table roll were manufactured from *yukichikara* flour as the test. Additionally as the control of wheats, *nanbukomugi* in Iwate and *haruyokoi* in Hokkaido were examined. As the result, the case of rich bread like the table roll, *yukichikara* showed a good baking quality equally to the foreign bread flour, and even the case of lean bread like the French loaf, *yukichikara* showed a good baking quality.

key words : *yukichikara*, baking quality

### 1 緒 言

国内産のパン用小麦の需要は高く、小麦育種でも重点が置かれ進められてきた。その結果、近年多くのパン用品種が育成され、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、県内でも栽培が徐々に広がってきている。

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<sup>1)</sup>。

国内のパンの生産動向をみると食パンの生産量が約5割を占めるものの、菓子パンが3割、フランスパン、ロールパン等のその他のパンが2割弱となっており、食パン以外のパンが約半分を占めている<sup>2)</sup>。このため、ゆきちからの菓子パンやフランスパンへの適応性の検討及び、この品種の特徴が十分に引き出せるような、製パン法の確立が必要であることからこの研究を行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 試 料

製パン法の検討に用いたゆきちからは、2003年岩手県内の一般圃場で生産された市販品を使用した（タンパク含量11.8%、灰分0.48%）。2004年産小麦粉の製パン試験に用いたゆきちからは、東北農業研究センターで生産され県内の製粉会社で製粉されたもの1種類、及び岩手県内の一般圃場で生産され県内の異なる製粉会社から販

売されている市販品2種の合計3種類を用いた。比較に用いた他の品種も、それぞれの産地の製粉会社から購入、小麦粉については大手メーカーの市販品を用いた。

#### 2-2 ゆきちからの製パン法の検討

国産小麦はグルテンの量及び質が小麦より劣る場合が多く、小麦と同様の製パン法をとった場合はあまり良い製品が得られない場合が多い。ゆきちからを普及するにあたっては、この品種にあった製パン法を示す必要があるため、食パンを製造する場合の加水量とミキシング条件について検討を行った。製法はストレート法で、配合は表1に示す一般的な食パンの配合とした。加水量を3段階、ミキシングを6段階で検討した。評価は、製パン時の生地の状態、作業性、焼き上がったワンローフの体積及び官能評価から総合的に判断した。

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	*
ドライイースト	1.2	こね上げ温度	27℃
食塩	2	発酵	60分パンチ 30分
砂糖	5	分割	ワンローフ 360g
脱脂粉乳	2	パンチタイム	15分
油脂	5	ホイロ	45分
水	*	焼成	上 180℃-下 220℃ 20分

\*品種により適宜調整

\* ブランド・ニッポン創生事業

\*\* 食品技術部

2-3 2004年産小麦粉の分析

水分はアルミ秤量管に直接採取し 135℃の通風乾燥機で1時間乾燥して、測定した。灰分は 550℃のマッフル炉で灰化して測定した。タンパク質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。

2-4 2004年産小麦粉の製パン試験

製パン試験には、岩手県産のゆきちから3種類と、比較として主に食パンや菓子パン用の外麦粉、フランスパン用の外麦粉、北海道産の春よ恋、岩手県産のナンブコムギを用いた。パンの種類は、食パン、フランスパン、テーブルロールの3種を製造した。

2-4-1 食パン

食パンの試験では、2-2 のゆきちからの製パン法で検討した結果を用いてワンローフを製造した。比較の品種についても、各品種に最適な状態になるよう加水及びミキシングを調整した。

2-4-2 フランスパン

表2に示した一般的な配合で、発酵時間2時間のストレート法で製パンを行った。加水及びミキシングは各品種に最適となるように調整した。

表2 フランスパンの配合及び工程

配合 (%)		工程	
小麦粉	100	ミキシング	*
ドライイースト	0.7	こね上げ温度	26℃
食塩	2	発酵	90分パンチ 30分
水	*	分割	220g
		ベンチタイム	30分
		ホイロ	40分
		焼成	上 230℃-下 220℃ 20分

\*品種により適宜調整

2-4-3 テーブルロール

表3に示した配合、及び工程で製パンを行った。加水量及びミキシングについては他の品目同様に、品種毎に最適な状態になるように調整を行った。

表3 テーブルロールの配合及び工程

配合 (%)		工程	
小麦粉	100	ミキシング	*
ドライイースト	1.5	こね上げ温度	26℃
食塩	2	発酵	60分パンチ 30分
砂糖	8	分割	50g
脱脂粉乳	4	ベンチタイム	15分
油脂	6	ホイロ	50分
卵	5	焼成	上 180℃-下 200℃
水	*		12分

\*品種により適宜調整

加水量及びミキシングについては他の品目同様に、品種毎に最適な状態になるように調整を行った。また体積測定用には 50g の分割では製品ムラが出やすいことから、食パンと同様な型でワンローフを製造しパン体積を測定した。

2-5 パン比容積の比較

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比容積を求めた。

2-6 パンクラムの硬さの測定

食パンについて以下に示す条件で圧縮試験を行った。測定に用いたパンはすべてプルマン成形のものを用い、焼成直後から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、6日とした。所要日数が経過した後、パンを20mm厚にスライスし、クラムの部分を測定の試料とした。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706.5mm<sup>2</sup>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。得られたデータの圧縮仕事量を硬さとした。

2-7 官能試験

当センター食品系職員により、日本イースト工業会、パン用酵母試験法のパンの品質採点表<sup>3)</sup>に基づき行った。

3 結果および考察

3-1 ゆきちから製パン条件の検討

加水量を58%、62%、67%の3段階に設定しワンローフを製造した。ワンローフの外観、内相及びパン体積を図1に示した。

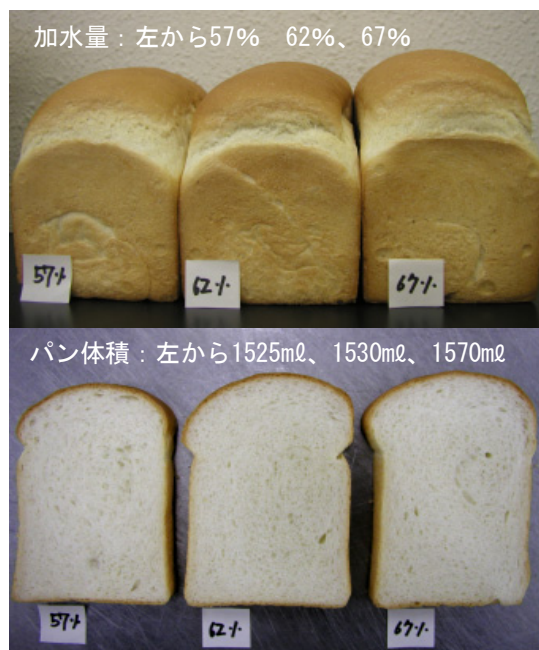


図1 加水量試験(上; 外観 下; 内相)

加水量 58%では生地はやや固めで扱いは容易であるが、焼き上がったワンローフはボリュームが小さく、触感はやや硬い感じであった。加水量 62%では生地の扱いは容易で、焼き上がったワンローフのボリューム、触感は良好であった。67%では、焼き上がったワンローフはボリュームも大きく、触感はしっとり軟らかであったが、生地が軟らかすぎて扱いにくく、作業性は難であった。以上から加水量については 62%前後が適当と判断した。

次に最適なミキシング条件を得るために、ミキシングの強さ及び時間をそれぞれ変えた 6 つの区で比較を行った。その結果を表 4 に示した。低速のみのミキシングを行った区では生地の取り扱いが容易であるが生地の伸展性はなく、焼き上がったワンローフについてもボリュームの劣るものであった。低速のミキシングに加え、中速ミキシングを 3 分行った区と、中速ミキシング 2 分に高速 1 分を加えた区では 1 分の高速ミキシングを加えた方が生地の伸展性が良かったが、焼き上がったワンローフの体積は同じであった。

さらに高速のミキシング時間をのばし、高速 3 分のミキシングを行った区は、生地の伸びはあるものの弾力がなく生地はだれた状態となったが、焼き上がったワンローフはこの区が最もボリュームがでた。少々のオーバーミキシングであればある程度の回復が可能で、容積とすだちはむしろ標準品よりは向上するので<sup>4)</sup>、ゆきちからについてもこの程度までのオーバーミキシングは回復が可能であることが示唆された。

高速ミキシングを 6 分間行ったものについては 4 分くらいから生地がボールにくっつくようになり、生地表面がしめった感じになるのが観察された(レットダウステージ)。捏ねあがった生地は弾力を失いその後の作業性は劣った。以上の結果から作業性等も考慮して、ゆきちからのミキシング条件としては、低速ミキシングに加えて、中速 2 分、高速 30 秒～1 分程度行うのが適当と判断し、食パンの試験は、以後この方法で行った。

表 4 ミキシング条件とパン体積

ミキシング条件*	パン体積 ( ml )	比容積
L4 ↓ L4	1,425	4.5
L6 ↓ L6	1,450	4.5
L3M3 ↓ L3M3	1,490	4.7
L3M2H1 ↓ L3M2H1	1,490	4.7
L3H3 ↓ L3H3	1,515	4.8
L3H6 ↓ L3H6	1,480	4.7

\* L: 低速、M: 中速、H: 高速、↓: 油脂の添加、数字: ミキシング時間 (分)

### 3-2 2004 年産小麦粉の成分分析

表 5 に 2004 年産小麦粉の成分分析値を示した。ゆきちから 1 は東北農業研究所産、ゆきちから 2 と同 3 が県内の

一般圃場産である。ゆきちから 2 の原麦は主に県北部で収穫されたものである。ゆきちから 3 は県南部、中部、北部産の原麦をませて製粉したものである。ゆきちから 2 と同 3 では粉のタンパク含量で 2% の差があった。また、昨年購入したものよりタンパク含量のばらつきが大きくなってきている。一般圃場産のゆきちから 2 のタンパク含量は、栽培管理の行き届いた東北農業研究センター産のものより多く、製パンに十分なタンパク質を含んでいた。入手したナンブコムギ及び春よ恋はこの品種としてはタンパク含量の低いものであった。

表 5 小麦粉分析結果

	水分 (%)	灰分 (%)	タンパク質 (%)
小麦粉 (食パン用)	14.0	0.36	11.8
小麦粉 (フランスパン用)	13.8	0.45	10.7
ナンブコムギ	14.4	0.40	9.5
春よ恋	13.0	0.45	10.4
ゆきちから 1	13.8	0.49	11.7
ゆきちから 2	13.4	0.49	11.9
ゆきちから 3	13.6	0.49	9.9

### 3-3 2004 年産小麦粉の製パン試験結果

#### 3-3-1 食パンの評価

ゆきちから 3 種類及び比較として小麦粉、春よ恋、ナンブコムギでワンローフを製造した結果を表 6、内相の写真を図 2 に示した。ゆきちからの吸水量はナンブコムギに比べれば多いが、小麦粉や春よ恋に比べると 7～10% くらい少なかった。タンパク含量の高いゆきちから 1 と同 2 の生地の弾力は小麦粉や春よ恋に比べればやや劣るが、ナンブコムギに比べれば弾力があり、焼き上がったワンローフについても小麦粉に近い、ボリュームのあるものとなった。ゆきちから 3 は生地の弾力が少なく、焼き上がりもボリュームの少ないものとなった。官能評価の結果は、焼き色や皮質などの外観は小麦粉並の評価であったが、味の評価が若干低くなった。これは、ゆきちからはあまり粉の風味に特徴はないので、口に入れたときの食感が関係していると考えられた。今回使用した春よ恋はワンローフのボリュームの少ないものとなったが、原因として今回使用した粉が、この品種としてはタンパク含量が少なかったためと考えられる。また、すだちや均整の評価が劣るのは、ミキシング不足やその後の操作不良が考えられるので、改良の余地が残された。焼成 1 日後、2 日後、6 日後の食パンのクラムの硬さを図 3 に示した。タンパク含量が高いゆきちから 2 は焼成翌日から 2 日後位までは小麦粉並の硬さであったが、小麦粉よりさらに軟らかい春よ恋よりは劣った。タンパク含量の少ないゆきちから 3 は 1 日後からすでに硬く、日数が経過する毎に硬さがどんどん増していった。

表6 食パン(ワンローフ)の製パン及び官能評価結果

	吸水 (%)	容積 (ml)	比容積 (30)	焼き色 (10)	形均整 (5)	皮質 (5)	すだち (10)	色相 (5)	触感 (5)	香り (15)	味 (15)	官能評価合計 (100)*
小麦粉(食パン用)	70	1,560	19	8.1	4.2	4.1	7.4	4.2	4.4	11.8	12.5	75.7
ナンブコムギ	58	1,520	18	7.6	4.1	3.9	7.0	3.8	3.9	10.7	10.3	69.2
春よ恋	73	1,383	13	7.8	3.8	4.2	6.9	3.8	4.5	11.0	11.0	66.1
ゆきちから1	63	1,405	17	8.3	4.3	4.1	7.0	4.1	4.2	11.3	11.0	71.3
ゆきちから2	63	1,500	17	8.7	4.4	4.1	7.4	4.1	4.5	10.7	11.6	72.6
ゆきちから3	63	1,360	13	8.1	4.3	4.1	7.2	4.0	4.4	11.0	11.6	67.7

\*: ( )内の数字は配点

図2 食パン(ワンローフ)の内相

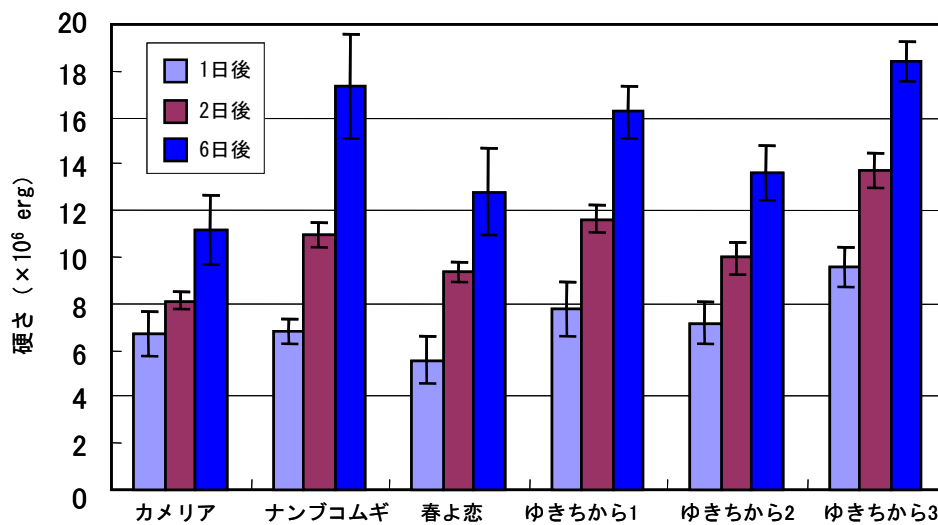
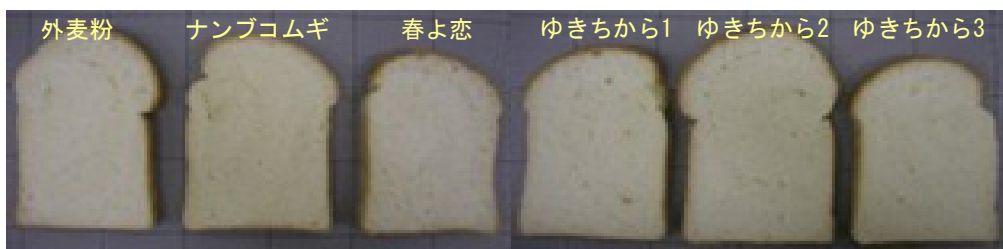


図3 食パンのクラムの硬さ

これはナンブコムギの硬さの増加とほぼ同じで、ゆきちからでもタンパク含量が少ないとナンブコムギ並に硬くなりやすいことが示された。

今回の測定方法及び解析では硬い、軟らかいの差はでも、小麦粉のパンのなめらかな感じと、ナンブコムギのややぼそとした食感の違いが出せず今後の検討課題となった。

### 3-3-2 フランスパンの評価

フランスパンの製造結果を表7、外観を図4に示した。ゆきちからはフランスパン専用粉に比べるとグルテンの質が異なるため、タンパク含量の多いゆきちから1と同2でも専用粉や春よ恋より吸水が少なく、生地の弾力も

劣った。生地のガス保持力が弱いためホイロでの許容範囲が狭くて、ホイロ時間を長く取りすぎるとガス保持力が失われた、いわゆるホイロオーバーの状態となりやすかった。このような性質のため、吸水やホイロ時間などは、ゆきちからにの適する状態で検討を行い、他の品種についても適宜調整した。その結果、ゆきちから1と同2はフランスパン専用粉や春よ恋に比べると若干クラストが厚くなるが、クラムは薄くしなやかで良好な食感であった。タンパク含量の少ないゆきちから3はボリュームが少なく、クラストのごわついたものとなりこれらの点でやや評価が劣ったが、ナンブコムギよりは良好な官能評価であった。

表7 フランスパンの製パン及び官能評価結果

	吸水 (%)	容積 (ml)	比容積 (30)	焼き色 (10)	形均整 (5)	皮質 (5)	すだち (10)	色相 (5)	触感 (5)	香り (15)	味 (15)	官能評価合計 (100)*
小麦粉（食パン用）	66	805	16	8.5	4.1	4.2	7.5	4.2	4.3	12.2	12.6	73.6
ナンブコムギ	58	740	11	6.4	4.1	3.8	7.2	3.9	3.9	9.9	10.1	60.1
春よ恋	67	683	10	7.2	4.2	4.1	7.4	3.9	4.6	10.4	10.4	62.2
ゆきちから1	61	865	18	7.4	3.9	4.0	7.0	3.9	4.1	11.9	11.3	71.5
ゆきちから2	61	878	19	7.6	4.1	4.2	8.1	4.0	4.2	11.9	11.3	74.4
ゆきちから3	61	763	12	7.6	3.6	3.9	7.6	4.1	4.2	10.7	10.4	64.2

\*：（ ）内の数字は配点

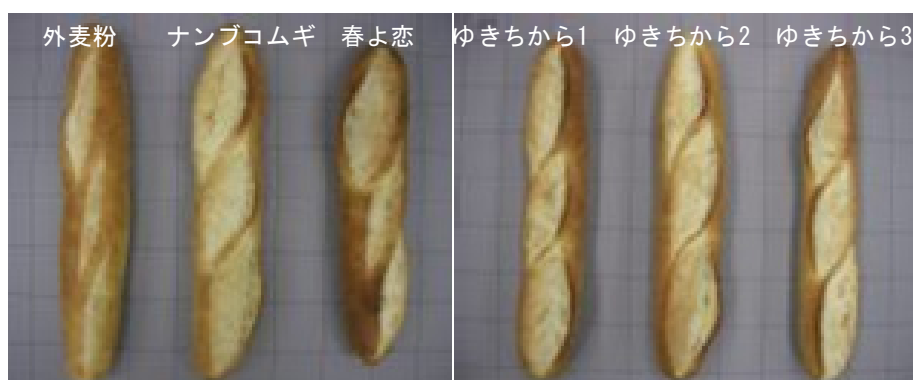


図4 フランスパンの外観

### 3-3-3 テーブルロールの評価

テーブルロールには様々な配合があるが、ここでは砂糖8%、油脂6%、卵5%、脱脂粉乳4%の配合を用いた（表3）。食パンよりは副材料が多いが、テーブルロールとしては少ない配合である。砂糖、油脂、卵は保水効果を高めることにより老化を遅らせ、さらに油脂にはグルテンの伸展性を良くしパンのボリュームを豊かにする働き、卵はレシチンの乳化作用によりクラムを軟らかくする働きがある<sup>5)</sup>。

このため、ゆきちから1、ゆきちから2、ゆきちから3ともテーブルロールの配合では食パンよりもボリュームが増加した（表8）。官能評価の結果は、外観はゆきちから1、ゆきちから2、ゆきちから3とも小麦粉と同等の評価で、図5の外観写真をみてもほとんど差がみられなかった。

内相はボリュームが出たため、すだちが荒くなり、評価がやや劣ったが、触感、香り、味はゆきちから1とゆきちから2では小麦粉と同等で良好であった。

表8 テーブルロールの製パン及び官能評価結果

	吸水 (%)	容積 (ml)	比容積 (30)	焼き色 (10)	形均整 (5)	皮質 (5)	すだち (10)	色相 (5)	触感 (5)	香り (15)	味 (15)	官能評価合計 (100)*
小麦粉（食パン用）	65	1,420	14	7.7	4.1	3.9	7.8	4.3	4.4	11.4	12.1	69.8
ナンブコムギ	55	1,360	11	7.2	4.2	4.0	6.8	3.9	4.2	10.8	11.2	63.2
春よ恋	68	1,250	9	6.8	3.9	4.1	6.3	3.9	4.6	11.0	11.7	61.3
ゆきちから1	58	1,465	15	7.9	4.4	4.0	7.0	4.0	4.4	11.8	12.0	70.4
ゆきちから2	58	1,555	17	7.6	4.2	4.1	7.2	4.1	4.4	11.8	11.8	72.0
ゆきちから3	58	1,380	12	7.8	4.3	4.1	7.0	4.2	3.9	11.5	11.5	66.2

\*：（ ）内の数字は配点



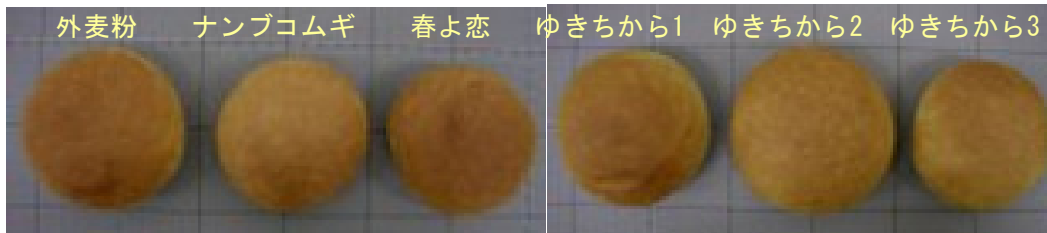


図5 テーブルロールの外観

#### 4 結 言

「ゆきちからはグルテンの質および量が外国産のパン用小麦と異なるため、ゆきちからにあった製パン法を検討した。その結果、加水量は62%前後で、小麦粉の一般的な配合より5~10%程度少なくし、ミキシングは低速2~3分の後、中速2分、更に高速30秒前後を加えることにより十分な伸展性のある生地となり、焼き上がったパンもボリュームのあるものが得られることがわかった。

また2004年産の小麦で食パン、フランスパン、テーブルロールで製パン試験を行った。その結果ゆきちからは、リッチな配合のテーブルロールからリーンな配合のフランスパンまで良好な製品が得られた。

県内加工関係者を対象に行った「国産小麦の品種特性と加工利用講演会」での試食では、ゆきちからのフランスパンは、37人中33人から商品化も可能との意見を頂いた。

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、「グリーンベル」武山照愿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) 関村 照吉, 島津 裕子: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 23-26 (2004)
- 2) 主要加工品の生産量: 農林水産省, 食料需給表
- 3) パンの品質採点表: 日本イースト工業会パン用酵母試験法, 60, 102 (1991)
- 4) 竹山 光司著: 新しい製パン基礎知識 改訂版, (株)パンニュース社, 100 (1981)
- 5) 江崎 修著: プロのためのわかりやすい製パン技術, 柴田書店, 12-14 (2004)

# ゆきちからブレンドによるナンブコムギパンの品質改善\*

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のパンへの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ため、平成 15 年度はその性質に合わせた加工方法を検討し、ナンブコムギの素朴な風味を活かすパンを開発し、提案してきたところである。しかしながら、これらについてさらなる食感や老化の改善が望まれることから、新品種ゆきちからのブレンドを検討した。その結果、ゆきちからをブレンドすることにより、ナンブコムギパンの食感や老化に改善効果が認められた。また、製造工程や配合にも検討を加え、品質改善に努めた。その結果、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%のパンとしてマフィン、ベーグル、くるみパンそしてあんパンを開発し、県内の加工業者へそれら情報を提供した。

キーワード：ナンブコムギ、パン加工技術、ゆきちから、ブレンド

## Quality Improvement of *Nanbukomugi* Bread by Blending *Yukichikara* Wheat Flour

SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko and TOYAMA Ryo

Applying *Nanbukomugi*, one of the major wheat bred in Iwate prefecture, to make bread has been examined in order to expand domestic demand of Iwate wheat. Protein in *Nanbukomugi* differs from that in all-purpose flour in quality and quantity, so processing method appropriate to its characteristic was examined and taking advantage of its simple flavor, *Nanbukomugi* bread was developed and proposed in 2003 fiscal year. The need for improvement of texture and countermeasure against aging arose, however, blending *Yukichikara*, a new wheat breed, was examined, which caused enhancement of satisfying those needs. Manufacturing process and compounding of flour were also investigated to improve quality of the bread. Taking advantage of the flavor of *Nanbukomugi* and texture of *Yukichikara*, muffin, bagel, walnut bread and bean paste bread were developed. This practical information was shared with local manufacturers in our seminar.

key words : *Nanbukomugi*, manufacturing method of bread, *Yukichikara*, blend

### 1 緒 言

県産小麦の生産量は水田転作等により、年々増加し平成 14 年には 7,800t に達した。このため、小麦の需要の拡大を目的に、平成 14 年から 3 ヶ年の委託事業として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<sup>1)</sup>が、市販パン用粉と比較しナンブコムギの製パン性を評価した。その結果、ナンブコムギは、市販パン用粉よりボリュームや食感、老化の面で評価が劣った。

平成 15 年度は著者ら<sup>2)</sup>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。

しかし、普及拡大には食感や老化抑制等さらなる改善

が必要と思われた。折しも東北農業研究センターで育種された新品種ゆきちからはパン用の硬質小麦であるが、平成 15 年岩手県の奨励品種となった。

そこで、最終年度はこの新品種ゆきちからをブレンドしてのナンブコムギパンの品質改善に取り組んだので、その結果を報告する。

### 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、フェ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。

\* 県産小麦使用加工品開発事業

\*\* 食品技術部

2-2 ゆきちからブレンドの製パン試験

ナンブコムギにパン用硬質小麦として育種された新品種ゆきちからをブレンドすることにより、どの程度の製パン性の改善がみられるかワンローフで製パン比較試験を実施した。原料配合は小麦粉 100%、ドライイースト 1.2%、塩 2%、砂糖 5%、脱脂粉乳 2%、ショートニング 5%とした。ナンブコムギとゆきちから 1:1 のブレンド区の加水量は 61%、ミキシングは低速 2 分 30 秒、中速 2 分、その後油脂を添加し、低速 2 分 30 秒、中速 2 分、中高速 1 分とした。その他の試験区については小麦粉にあわせ、加水量、ミキシングとも適宜調整した。ミキシング後の製造工程は 1 次発酵 28℃60 分、パンチ、2 次発酵 30 分、分割 380g、ベンチタイム 15 分、ホイロ 38℃50 分程度とした。そして上火 180℃下火 220℃で 25 分焼成した。パンのボリューム、比容積、官能試験結果により製パン性を評価した。なお、パンの容積は菜種置換法で測定した。

2-3 老化試験

タケモト電機製テンシプレスサーを用い、パンの硬さを測定し老化を調べた。面積 7cm<sup>2</sup> のプランジャーで厚さ 2.5cm<sup>2</sup> の食パンを 75% 圧縮するのに要する仕事量をもって硬さとした。製パン 1 日後と 3 日後の硬さの変化を調べた。

2-4 品質改善試験

パンの種類ごとにゆきちからブレンドによる品質改善試験の他、次のような試験を実施した。マフィンではレーズン、くるみ配合試験。ベーグルではオリジナル配合と文献配合比較試験及びブルーベリー配合試験。クルミパンでは砂糖配合量検討試験やパンチの有無の比較試験及び外観比較試験。そして、あんパンではモルトエキ

ス添加試験とパンチの有無比較試験及び配合検討試験を実施した。

2-5 官能試験

パンの品質採点や官能評価は、次のいずれかの方法を用いて実施した。

- (1) イースト工業会パン酵母試験法による品質採点  
比容積 30、焼き色 10、形均整 5、皮質 5、すだち 10、色相 5、触感 5、香り 15、味 15 の点数配分で 5 段階評価。
- (2) 色、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。

3 結果および考察

3-1 小麦粉の分析結果

試験に供した小麦粉 5 点の分析結果を表 1 に示した。ナンブコムギ A、B は 15 年産で C、D は 16 年産である。蛋白質含量は 9.4%~10.3%であった。H16 年産は 2 点とも 9.4%であり、10%以上のものを入手できなかった。

パン用には 10.5%以上を期待したいところである。ゆきちからは 15 年産で 11%であった。ファリノグラムのバリロメーターバリュー (VV) は強力粉が 70 程度、薄力粉が 30 程度といわれている。蛋白質含量が最も高かったゆきちからの VV は 48、ナンブコムギは 36~44 であり、まだ低い。パン用としてはやはり蛋白質含量が高く、かつ VV の高い小麦が望まれる。アミログラム値については最高粘度が 700~903BU ですべて問題なかった。

表 1 供試小麦粉分析結果

小麦粉	水分 (%)	灰分 (%)	蛋白質 (%)	ファリノグラフ結果					アミログラム結果	
				吸水率 (%)	Stab (分)	Dt (分)	VV	Wk (BU)	最高粘度 (BU)	
ナンブコムギ A	12.4	0.55	9.5	57.0	1.7	1.4	36	100	888	
ナンブコムギ B	13.8	0.42	10.3	58.2	4.5	2.0	46	100	903	
ナンブコムギ C	12.7	0.47	9.4	58.3	2.7	2.5	40	120	700	
ナンブコムギ D	13.6	0.50	9.4	55.8	3.3	2.5	44	120	797	
ゆきちから	13.9	0.47	11.0	62.5	4.0	3.5	48	90	851	

表 2 ワンローフ品質採点結果

小麦粉	比容積 (30)	焼き色 (10)	形均整 (5)	皮質 (5)	すだち (10)	色相 (5)	触感 (5)	香り (15)	味 (15)	計 (10)	総合評価
ナンブコムギ A	16.0	7.0	3.5	3.0	6.3	3.0	3.5	7.0	11.0	60.3	D
ブレンド	18.0	7.0	3.8	3.5	7.0	3.5	3.8	11.0	11.0	68.6	D
ゆきちから	19.0	7.0	4.0	4.3	7.0	4.0	4.0	11.0	11.0	71.3	C
強力粉	21.0	7.0	4.5	4.0	5.5	4.3	4.3	11.0	11.0	72.6	C

日本イースト工業会パン品質採点法 総合評価は 5 階評価 A:良い、C:普通

### 3-2 ゆきちからブレンドのワンローフ製パン試験

ナンブコムギにゆきちからをブレンドすることにより、どの程度製パン性が改善できるかを把握するため、ワンローフの製パン試験を実施した。その結果、ナンブコムギのワンローフの総合評価はDと低かった。それにゆきちからを1:1でブレンドすることにより、総合評価はDに留まったものの、比容積、皮質、すだち、触感等製パン性の向上が認められた(表2、図1)。なお、参考までにゆきちから及び強力粉の総合評価はCであった



図1 ワンローフ外観

### 3-3 老化試験

ナンブコムギは老化が早い性質をもっている。ゆきちからや強力粉と比較するとともに、ゆきちからを1:1でブレンドした場合の老化について食パンを用いて調べてみた。

その結果を図2に示した。強力粉の食パンは硬さの変化が緩やかなのに対し、ナンブコムギ食パンは急速に硬くなった。ゆきちからは老化に関しては強力粉に近い性質であった。そのため、ナンブコムギにゆきちからをブレンドすることにより、ナンブコムギパンの老化の程度を緩和することができた。

### 3-4 品質改善試験

#### 3-4-1 マフィン (ブレンド試験)

ブレンド試験はナンブコムギにゆきちからを同量配合して行った。以後すべてのブレンド試験もゆきちから同量配合で実施した。その結果を図3、図4に示した。

19名のパネラーによる官能試験の結果、ナンブコムギ100%のマフィンと比較し、ゆきちからをブレンドしたものは内相の色、味、食感そして総合で評価が良くなっている。また、すべての項目で評価は3点(普通)以上となった。特に食感は2.5点が3.5点となり、改善効果が大きかった。

#### 3-4-2 マフィン (老化試験)

パンの老化をみるため製パン翌日のマフィンの硬さを測定した。その結果、ナンブコムギよりゆきちからの方が柔らかで、ブレンドしたものはその中間であった(図5)。これより、ゆきちからをブレンドすることによって、ナンブコムギマフィンの老化を若干ではあるが抑制できた。

### 3-4-3 マフィン (レーズン、くるみ配合試験)

マフィンにレーズン、くるみの配合を試みた。26名のパネラーの官能試験結果を図6に示した。レーズンを50%配合したものは、味の評価が良く、くるみを30%配合した方は香りの評価が良かった。なお、総合評価はいずれも3.7で同点であった。なお、これら、レーズンやくるみを配合したものは、プレーンのマフィンとは異なり、バターやジャムを塗らずにそのままでも食べられるタイプである。

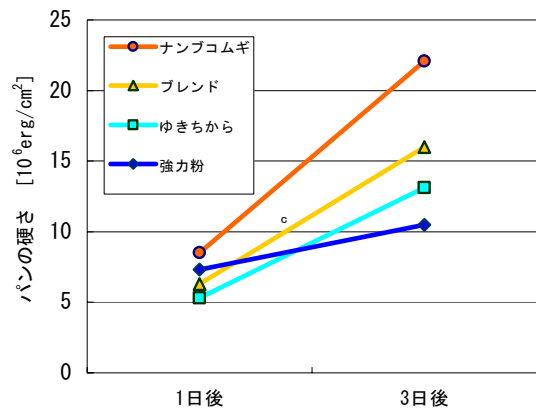


図2 食パン老化試験結果



図3 マフィン

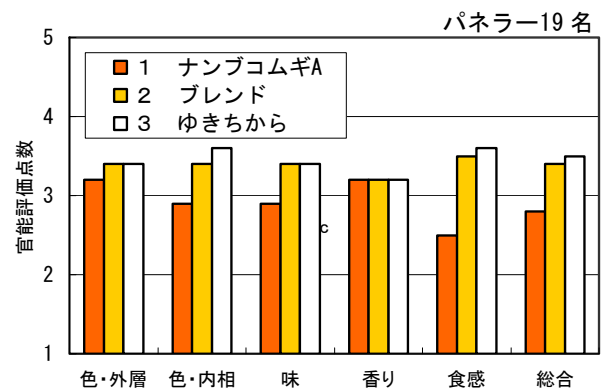


図4 マフィン官能試験結果

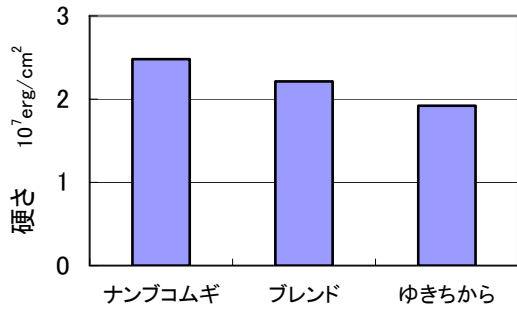


図5 マフィン老化試験結果

3-4-4 ベーグル (ブレンド試験)

ナンブコムギ、ブレンド、ゆきちからでベーグルの比較試験をした。その結果、官能的にはほぼ同レベルであったが、内相の色はナンブコムギの黄色が好まれ、総合評価ではブレンド、ゆきちからがやや良かった (図7、図8)。

3-4-5 ベーグル (配合比較試験)

前報<sup>2)</sup>で、ナンブコムギベーグルではオリジナル配合が好まれた。しかし、ブレンドやゆきちからの場合はどうか検討するため、配合比較試験を実施した。

その結果、ナンブコムギとゆきちから1:1のブレンドにおいても文献配合<sup>3)</sup>よりオリジナル配合の方が、味、香り、総合評価が高く、好まれる傾向にあることがわかった (図9)。

3-4-6 ベーグル (ブルーベリー配合試験)

乾燥ブルーベリーを果汁でもどし、ベーグルに配合したところ、味、香り、食感および総合評価を良くすることができた。ブルーベリー風味のベーグルは好まれるようである (図10)。

3-4-7 くるみパン (ブレンド試験)

くるみパンにおいても、ゆきちからをブレンドすることにより食感を改善できた。ナンブコムギの食感は2.5点であったが、ゆきちからをブレンドしたものは3.2点となった (図11)。

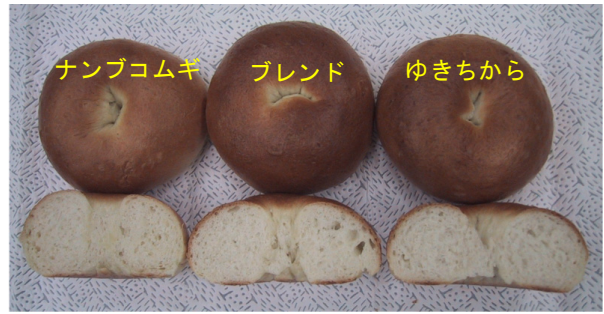


図7 ベーグル

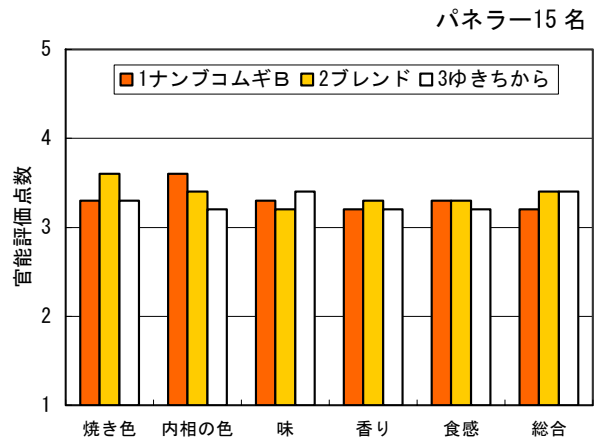


図8 ベーグル官能試験結果

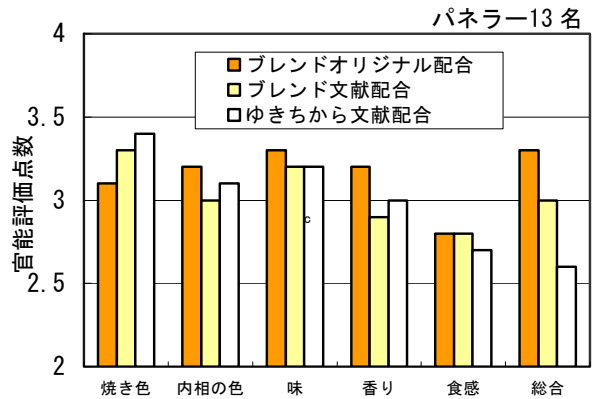


図9 ベーグル：配合比較試験結果

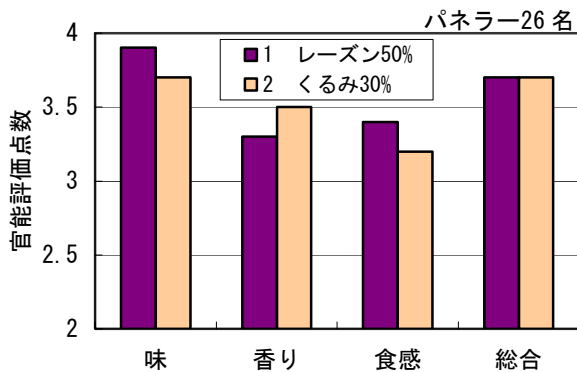


図6 マフィン：レーズン、くるみ配合試験結果

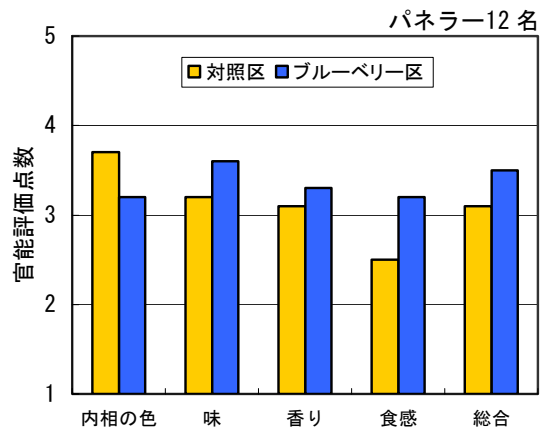


図10 ベーグル：ブルーベリー配合試験結果

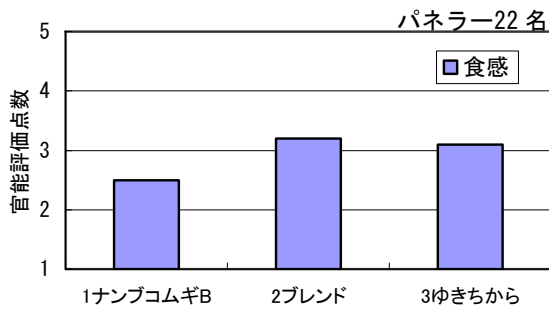


図 11 クルミパン：ブレンド試験結果

### 3-4-8 くるみパン（砂糖配合量検討試験）

これまでくるみパンの砂糖配合量を5%としてきた。食感や老化防止の点からはもう少し砂糖を増やしたいところである。そこで、砂糖5%のくるみパンについて官能試験で、甘さについて尋ねてみた。26名中24名が適当、2名は甘さが足りないと評価した。そこで、どの程度の甘さが好まれるか砂糖配合6%と8%で比較してみた。

その結果、6%よりも8%の方が味、香り、食感そして総合評価が高く、好まれる傾向にあることがわかった（図12）。

### 3-4-9 くるみパン（外観検討試験）

くるみパンの外観として、小麦粉を振りかけ白くした方と溶き卵を塗って艶を出した方のどちらがより好まれるか比較検討した。16名で官能試験をした結果、溶き卵を塗り、艶を出した方が好まれる傾向にあった（図13）。最も差があったのは焼き色の評価で、白い方が3.4点、艶を出した方は3.9点であった。食感や総合の評価についてもわずかではあるが艶出しの方が良く、いずれも0.2点高い3.8点と3.9点であった。溶き卵を塗ることで食感へも影響するという事は、焼成中の水分蒸散が関与していると思われる。

### 3-4-10 くるみパン（パンチ効果）

食パンやフランスパンではパンチを入れるが、菓子パンではパンチなしで作られることが多い。しかしながら、本県のパン製造技術の第一人者である武山照愿氏によると内麦の場合はパンチを入れた方が良いとのことである。

そこで、パンチの有無により、焼き上がったパンは官能的にどの程度の差が生ずるか調べてみた。

17名のパネラーによる官能試験結果を図14に示した。パンチをすることにより、くるみパンの味、香り、食感そして総合評価が良くなっている。特に食感は0.6点高くなった。このことから、官能的にもパンチ効果は明らかであった。

### 3-4-11 あんパン（モルトエキス添加試験）

前報<sup>2)</sup>で、モルトエキスを添加することにより、ナンブコムギパンの風味、食感を改善できることを報告した。これが、ナンブコムギとゆきちからのブレンドパンにおいても同様の効果が認められるか、あんパンで比較検討した。その結果、図15に示すようにブレンドパンでもモ

ルトエキスを添加することにより、食感が3.1点から3.7点に向上し、その効果が確認できた。

### 3-4-12 あんパン（パンチ効果）

あんパンにおいてもパンチの効果を検討してみた。その結果、図16に示すように、パンチを加えることにより、味、香り、食感そして総合の評価が良くなった。くるみパンと同様、あんパンでもパンチの効果が認められた。これより、内麦の場合は菓子パンにおいてもパンチをした方が良いことが官能的にも明らかとなった。

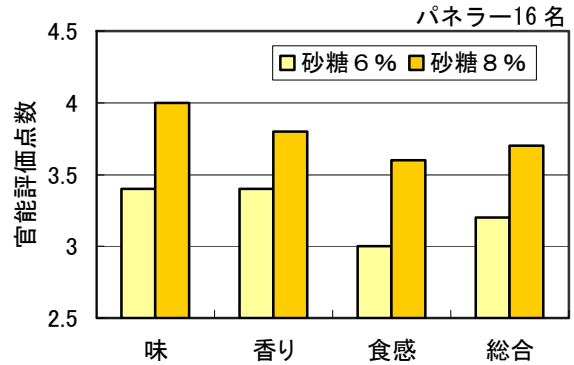


図 12 クルミパン：砂糖配合量検討試験結果



図 13 クルミパン：外観検討試験

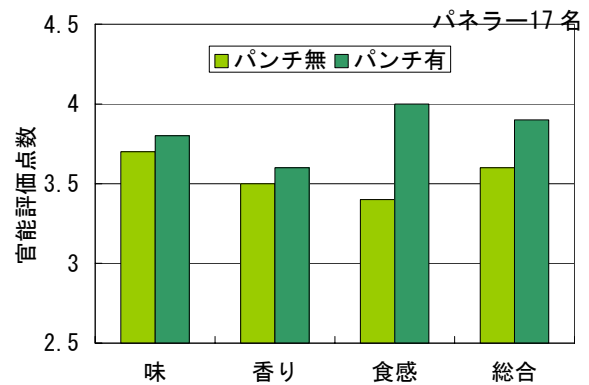


図 14 クルミパン：パンチ効果

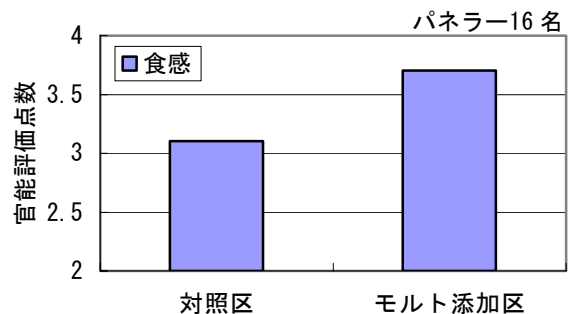


図 15 あんパン：モルト効果

3-4-13 あんパン (配合検討試験)

砂糖、塩、バター配合割合を変え、あんパンを試作した。その結果、砂糖12%、塩1.7%の配合よりも、砂糖17%、塩1.5%そしてバターを3%増量した方が焼き色、味、食感、総合評価が良かった (図17)。

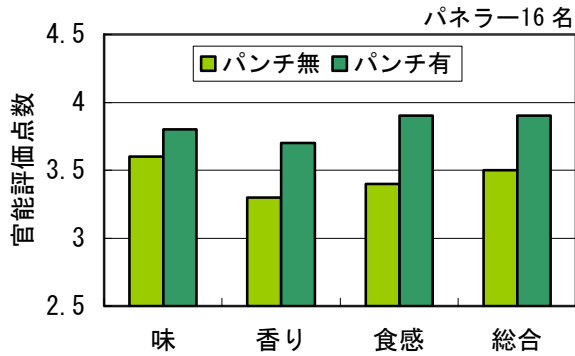


図16 あんパン：モルト効果

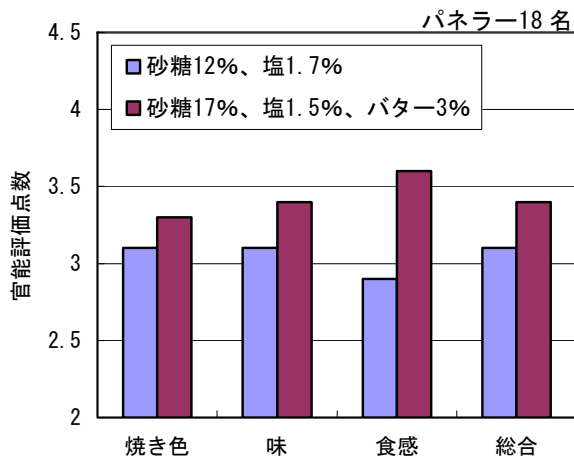


図17 あんパン：配合検討試験結果

4 結 言

前報<sup>2)</sup>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、県内加工業者の方々へ提案させていただいた。しかし、食感や老化に関して、さらなる改善が必要と思われる。

そこで、ナンブコムギに硬質小麦の新品種ゆきちからをブレンドし、ナンブコムギパンの食感や老化の改善を試みた。また、先にナンブコムギパンとして提案したパンについてゆきちからをブレンド、さらに、工程や配合にも検討を加えて品質改善に努めた。

それによりマフィン、ベーグル、くるみパン、あんパンを開発した。ここにナンブコムギの風味とゆきちからの食感を活かしたパンとして提案したい。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、ご助言をいただきました武山照愿氏、製パン試験に協力頂いた金沢洋子さん、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) 江崎 修：プロのためのわかりやすい製パン技術

# 「青丸くん」の色あせと収穫期の関係\*

山口 佑子\*\*、伊藤 良仁\*\*\*

岩手県の奨励品種である青大豆「青丸くん」の退色(色あせ)が問題になっている。そこで、播種期および収穫期の異なる12サンプルを用いて色あせ割合の測定および加工試験を行った結果、収穫時期が遅れるほど色あせ割合が増加すること、また、その値が55%以上になると豆乳の色調に強く影響が出ることが示された。

キーワード：青丸くん、色あせ、豆乳

## Relationship between Color Fading and Harvesting Time in Green Soybeans "Aomaru-kun"

YAMAGUCHI Yuko and ITO Yoshihito

Fading of green soybean "aomaru-kun" was a problem for processing tofu and soymilk. In order to evaluate the effect of seeding and harvesting time on the color, some properties including color of soymilk from 12 samples were investigated. As a result, it was shown that the more harvesting time was later, the more the ratio of fading bean increased. Furthermore, it was shown that the color of soymilk was strongly affected by the ratio of fading bean above 55%.

key words : *aomaru-kun*, fading, soymilk

### 1 緒言

岩手県では水田転換による大豆作付面積の増大に伴い、生産量も増加の傾向にある中で、栽培特性に優れるだけでなく、加工適性に優れ個性のある品種＝「売れる大豆」作りに取り組んでいる。

平成14年に本県の奨励品種に採用された青大豆「青丸くん」(東北141号:独立行政法人東北農業研究センター育成)は、種皮だけでなく子葉も濃い緑色を呈しており、従来品種よりも緑色の濃い豆腐や豆乳が製造できる<sup>1)</sup>ことから、特色ある原料として期待されている。

現在でも、岩手県農業研究センターを中心に最適な栽培方法を確立するため各種実地栽培試験が行われているが、この中で、成熟期から刈り取りまでの期間が長くなるに従い表面の緑色が黄色に退色してしまう「色あせ」問題が報告された。

「青丸くん」の緑色を最大限に生かすためには栽培から加工までの各段階で退色を最小限に抑えることが必要となる。しかし、表面の色あせと豆乳の色調の関係については分かっていない。

そこで今回、成熟してから刈り取りまでの期間が異なる複数のサンプルを用いて、色あせ割合を確認するとともに、実際に豆乳(豆腐)を作成し、大豆の色あせが製品の色調に与える影響を調査した。

### 2 実験方法

#### 2-1 原材料

平成14年に岩手県農業研究センターで収穫された、播種期が3段階(5月20日、6月5日、6月18日)、刈り取り時期が4段階(成熟後1週間～4週間まで、1週間おきに収穫)の計12種類の「青丸くん」を試験に供した(表1)。

また、大豆は成熟後一週間以上経過しないとコンパイン収穫が出来ないため、成熟時のサンプルは今回の試験には供していない。

#### 2-2 色あせ粒割合の算出

目視で丸大豆の表面積の50%以上が黄色に褪色している粒を「色あせ粒」と判定した。また、任意の100粒を判定し、割合を算出した。

#### 2-3 豆乳の調製及び分析

豆乳は、生豆100gに対し、水500mℓの割合で前報<sup>1)</sup>の方法で調製した。得られた豆乳の色調は色彩色差計(ミノルタカメラ株・CR200)で測定した。

#### 2-4 充填豆腐加工(凝固)試験及び官能評価

官能評価に用いた充填豆腐は前報<sup>2)</sup>の方法に基づいて作成した。物性は凝固した円筒状の豆腐を皿に出し、自重による変形の度合を確認した。

\* 県産大豆生産販売緊急対策事業

\*\* 食品技術部(現 醸造技術部)

\*\*\* 食品技術部



表1 色あせ粒割合および加工試験結果

播種期	色あせ測定時期	豆乳				豆腐		
		色あせ粒	明度	大:赤 小:緑	大:黄 小:青	色調 (目視)	堅さ	食味
		(%)	L*	a*	b*			
5月20日	成熟時	0.5	/	/	/	/	/	/
	1週後	4.0	79.2	-9.2	15.0	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	2週後	19.5	78.8	-9.3	15.7	淡黄緑(緑>黄)	+	良好
	3週後	55.8	79.5	-7.9	14.4	淡黄緑(緑<黄)	+	良好
	4週後	56.3	79.6	-7.8	14.4	淡黄緑(緑<黄)	+	良好
6月5日	成熟時	0.8	/	/	/	/	/	/
	1週後	9.0	78.6	-9.5	15.4	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	2週後	33.8	78.7	-9.4	15.5	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	3週後	52.0	77.3	-9.5	15.4	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	4週後	59.3	79.3	-8.1	14.3	淡黄緑(緑<黄)	++	良好
6月18日	成熟時	0.5	/	/	/	/	/	/
	1週後	1.3	76.1	-10.1	17.1	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	2週後	10.8	78.1	-10.1	16.3	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	3週後	27.5	78.2	-9.9	16.2	淡黄緑(緑>黄)	++	良好
	4週後	45.0	78.3	-9.6	16.1	淡黄緑(緑>黄)	++	良好

3 実験結果

3-1 色あせ粒割合

各試料の色あせ粒割合を表1左に示した。播種期にかかわらず、成熟してから刈り取りまでの期間が長くなるほど色あせ粒の割合が高くなる傾向がみられた。

3-2 豆乳分析

豆乳の色調分析結果を表1に示した。色彩色差計による測定結果だけではなく、目視による色調についても記載した。

5月20日播種区の成熟後3週間と4週間、6月5日播種区の成熟後4週間の3種類(表中黄色)が、他と比較して目視で判別できるほど緑が薄く黄色が強かった。この3種類は色あせ粒の割合が55%を超えており、豆乳のa\*値(小さいほど緑が強い)が大きく上がっていた。

3-3 充填豆腐加工試験および官能評価

作成した充填豆腐の官能評価を表1右に示した。今回重視した評価項目「物性」であるため、食味については甘みや渋みなどの項目別ではなく総合的に評価した結果を示した。

5月20日播種区の成熟後2週間、3週間、4週間の3種類で物性がやや弱かった。その他のサンプルでは、充填豆腐として十分な物性を保っていた。また、食味についてはどのサンプルも良好であり、色あせの食味への影響は感じられなかった。

4 考察

豆乳の色調について、明らかに緑の薄い3種類は色あせ粒の割合が高く、豆乳のa\*値が大きく上がっていた(表1)。そこで、色差計の測定値(a\*値)と色あせ粒%の相関を取ってみたところ、褪色の影響が見られなかったサンプルとは別のクラスターに入っていることが分かった(図1)。

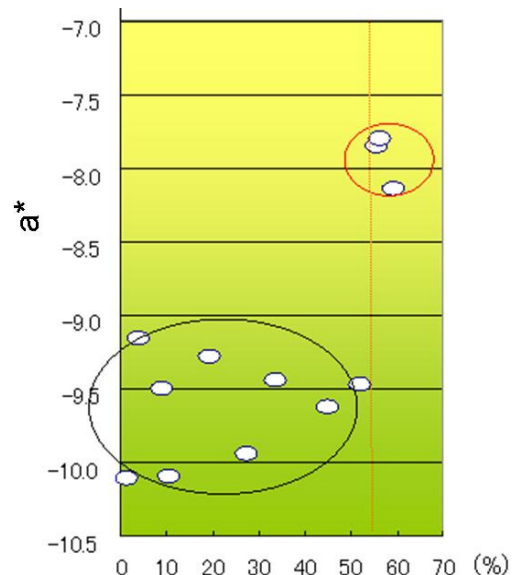


図1 豆乳の色調と色あせ粒割合の相関

この二つのクラスターを分ける色あせ粒の割合が約55%（図1中赤破線）であったことから、これ以上の色あせ粒割合では最終製品である豆腐などの色調に影響が出ると推察される。色あせ粒が半数を超えない時期に収穫する事が豆乳及び豆腐の色調に影響を与えないための条件と考えられる。また、5月下旬播種のもは豆腐の物性が弱く豆腐加工に向かない傾向にあったが、これは加工面からの最適な播種期は6月上旬以降という既報<sup>3)</sup>の結果に一致していた。

## 5 結 言

「青丸くん」の色あせが最終製品に与える影響を調べるため、また色あせを避けるための最適な収穫期を決定するために、播種期と収穫期の異なる12種類の青丸くんの豆乳加工試験を行った。色あせ粒が55%を超えると豆乳の色調に明らかに影響が出たことから、それ以下の色あせ粒割合の時期に収穫する必要があると考えられた。ただし、これは単年度のデータなのではっきりと結論づけは出来ない。今年度以降も試験を行い、再現性を確認する必要がある。また、原料の退色が製品の色調に与える影響よりも、製造条件（加熱、殺菌等）の与える影響の方が大きい。そのため実需者からは「青丸くん」の加工に伴う褪色を抑える手段を求められている。今後はこれらの問題にも取り組んでいく予定である。

## 文 献

- 1) 農林水産省農林水産技術会議事務局技術政策課：平成14年度国産大豆品種の品質評価結果，92-93
- 2) 伊藤 良仁、山本 忠、岸 敦、小浜 恵子、大澤 純也：岩手県工業技術センター研究報告，6，149-152（1999）
- 3) 山口 佑子、平野 高広、岸 敦、小浜 恵子、大澤 純也：岩手県工業技術センター研究報告，9，200-203（2002）

# 低アルコール清酒の製造法改良\*

中山 繁喜\*\*、高橋 亨\*\*

前報<sup>1)</sup>で示した低アルコール清酒の製造法を、新たな設備を導入することなく製造できる様に掛米の仕込み方法を改良した。すなわち、掛米を洗米してリパーゼ浸漬を行い、蒸きょうして四段掛け用酵素剤で糖化して仕込む方法にした。

キーワード：低アルコール清酒、リパーゼ浸漬

## Improvement of the Low Alcohol Sake making

NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru

It improved so that the manufacturing process of low alcohol sake shown last report could be manufactured without introducing new equipment. The new process saccharifying steamed rice was introduction of soaking in lipase solution.

key words : low alcohol sake, lipase

### 1 緒 言

清酒の消費量が年々減少の一途を辿っているおり、新たな需要の掘り起こしとして、女性や若者に受け入れやすい清酒の開発が望まれている。我々はクエン酸のすっきりした酸味と、しっかりした甘味それに発泡性を有する低アルコール清酒というコンセプトを定め、焼酎麹が生成するクエン酸で酸味を付加する製造法を前報<sup>1)</sup>で示した。

女性に好まれる酒質にするには、ブドウ糖濃度が10%程度が望ましく<sup>2)</sup>、一般的な清酒もろみより掛米の糖化を進める必要がある。そこで、掛米全量を酵素糖化してから仕込む方法を考え、糖化装置を用い90℃で液化後60℃で糖化する方法を採用した。しかし、この方法は専用機器が必要なため、清酒製造場で行われている酵素四段掛けに習って、掛米を四段用酵素で糖化する方法を検討した。この方法は前述の液化糖化より糖化効率が低かったため、本報では糖化の前処理としてリパーゼ浸漬を行う方法や、四段用酵素とセルラーゼを併用する方法で糖化の促進を試みたので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 掛米糖化液の調整

試験区を表1に示す。掛米の糖化に四段用酵素だけを使う方法を対照に、糖化の前処理として掛米をリパーゼ浸漬し、四段用酵素とセルラーゼを併用する方法(試験区A)、リパーゼ浸漬だけを行いセルラーゼを使わない方法(試験区B)の3区分設けた。

試験区Aは掛米全量を洗米後、天野エンザイム(株)製「リパーゼ酒アマノ」0.1%水溶液に浸漬し、蒸きょう後ナガ

セケムテックス(株)製清酒四段用酵素剤「スピターゼM」と同「セルラーゼXP-425」を掛米重量の0.05%添加し60℃で糖化させて2次仕込みを行った。

試験区Bは掛米を洗米後、同上リパーゼ水溶液に浸漬し、蒸きょう後同上四段用酵素剤だけを加え60℃で糖化して2次仕込みを行った。

表1 掛米糖化の試験区

試験区	4段酵素	リパーゼ浸漬	セルラーゼ
A	+	+	+
B	+	+	-
対 照	+	-	-

\* +：酵素剤の使用、-：酵素剤を使わない。

#### 2-2 試験醸造

仕込み配合を表2に示す2段仕込みとした。掛米は精米歩合60%県産「ぎんおとめ」を用い、麴は徳島精工(株)製乾燥麴70-S(精米歩合70%丸米、白麴菌)を用いた。なお、乾燥麴1kgは白米に換算すると約1.1kgになる。掛米の仕込み工程以外は前報で報告した製造法フローチャート<sup>1)</sup>に準じた。

表2 仕込配合

	1次仕込	2次仕込	計
米麴(kg)	1.1	-	1.1
掛米(kg)	-	5.9	5.9
水(L)	2.2	11.8	14

\* 県産清酒品質向上研究推進事業

\*\* 醸造技術部

1次仕込みは、麴全量に2倍量の水を加えて60℃で糖化し、冷却後、協会701号酵母培養液を加え、17℃で2日間発酵させた。

2次仕込みは、各試験区の掛米糖化液を加え、17℃一定で約6日間発酵させた。もろみのアルコール濃度4%、ブドウ糖濃度11%になる様に追水調整し、もろみを麻製酒袋でろ過し、12℃1日、4℃3日間発酵させ炭酸ガスの封じ込めを行った。その後直ぐに火入れを行い製成酒とした。

### 3 結果および考察

#### 3-1 製造経過

もろみの品温経過を図1に、7日目の成分と追水量を表3に示す。対照区は7日目にアルコール濃度4.5%、ブドウ糖濃度10.2%になり、追水をせずもろみを圧搾ろ過し、後発酵させた。試験区Aは7日目にアルコール濃度4.7%、ブドウ糖濃度13.4%になったので4.5ℓ追水し、主発酵を1日延ばして後発酵させた。試験区Bは7日目にアルコール濃度4.3%、ブドウ糖濃度14.2%になったので5.2ℓ追水し、主発酵を2日延ばして後発酵させた。

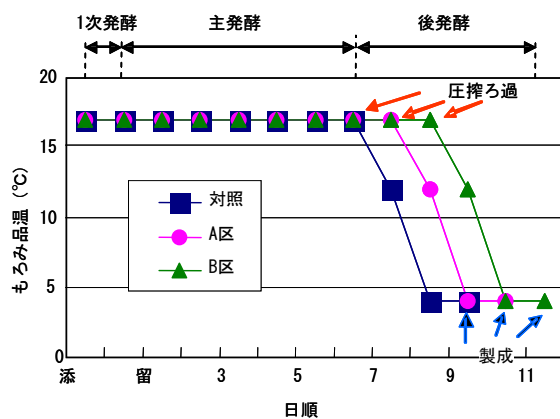


図1 もろみの品温経過

表3 主発酵もろみ7日目の成分および追水量

	試験区A	試験区B	対照
アルコール(%)	4.7	4.3	4.5
ブドウ糖(%)	13.4	14.2	10.2
追水(ℓ)	4.5	5.2	0

#### 3-2 製成酒の成分

製成酒の成分を表4に示した、アルコール濃度とブドウ糖濃度は試験区ごとのバラツキがあった。後発酵中でも米デンプンの糖化が続いており、2次もろみの濁り具合すなわち米デンプン含量が仕込み毎に異ったため製成酒の成分調整が難しかった。また、掛米の糖化が向上するとブドウ糖濃度調整のための追水が増え、酸度が減少した。焼酎麴から供給されるクエン酸量には限界があり、多酸性酵母の使用<sup>3)</sup>等で酸度を上げる手段が必要と思われた。

表4 製成酒の成分

	試験区A	試験区B	対照
アルコール(%)	4.7	4.3	4.5
ブドウ糖(%)	13.4	14.2	10.2
酸度(mℓ)	2.6	2.2	3.0
日本酒度	-92	-62	-70

#### 3-3 製成酒の成分

3試験区の製成酒数量と粕重量を表5に示す。掛米の糖化を四段用酵素だけで処理する(対照)と、粕重量が増え製成酒量が少なかった。それに対し、リパーゼ浸漬を行い、四段用酵素剤とセルラーゼを併用して糖化する(試験区A)と、粕重量が減少し製成酒量が増えた。しかし、製成酒の澱が多くなり、「粘っこくなった」という指摘があり、酒質への影響があった。この澱はセルラーゼが蒸米を過剰に分解し酒袋を通過する微細な不溶性成分が多くなったと考えられた。

表5 製成実績

試験区	製成酒量(ℓ)	粕重量(kg)
A: セルラーゼ+リパーゼ浸漬	14.5	1.5
B: リパーゼ浸漬	18.0	2.4
対照: 四段用酵素のみ	9.5	5.2

つぎに、リパーゼ浸漬を行いセルラーゼを併用しないで糖化して仕込みを行う試験区Bは、ブドウ糖の生成量が高まり、成分調整用の追水も増えて、製成酒量が増加した。また粕量は試験区Aより若干増えた。製成酒の澱は液化後糖化<sup>1)</sup>して仕込んだ場合と同程度になり、酒質も爽やかな酸味と甘さが引き立つ様になった。このことから、糖化の前処理としてリパーゼ浸漬するのが好ましいと思われた。

以上のことを踏まえ、前報<sup>1)</sup>で報告した低アルコール清酒の製造法に加え、一般清酒製造場向けに図2の方法を示した。

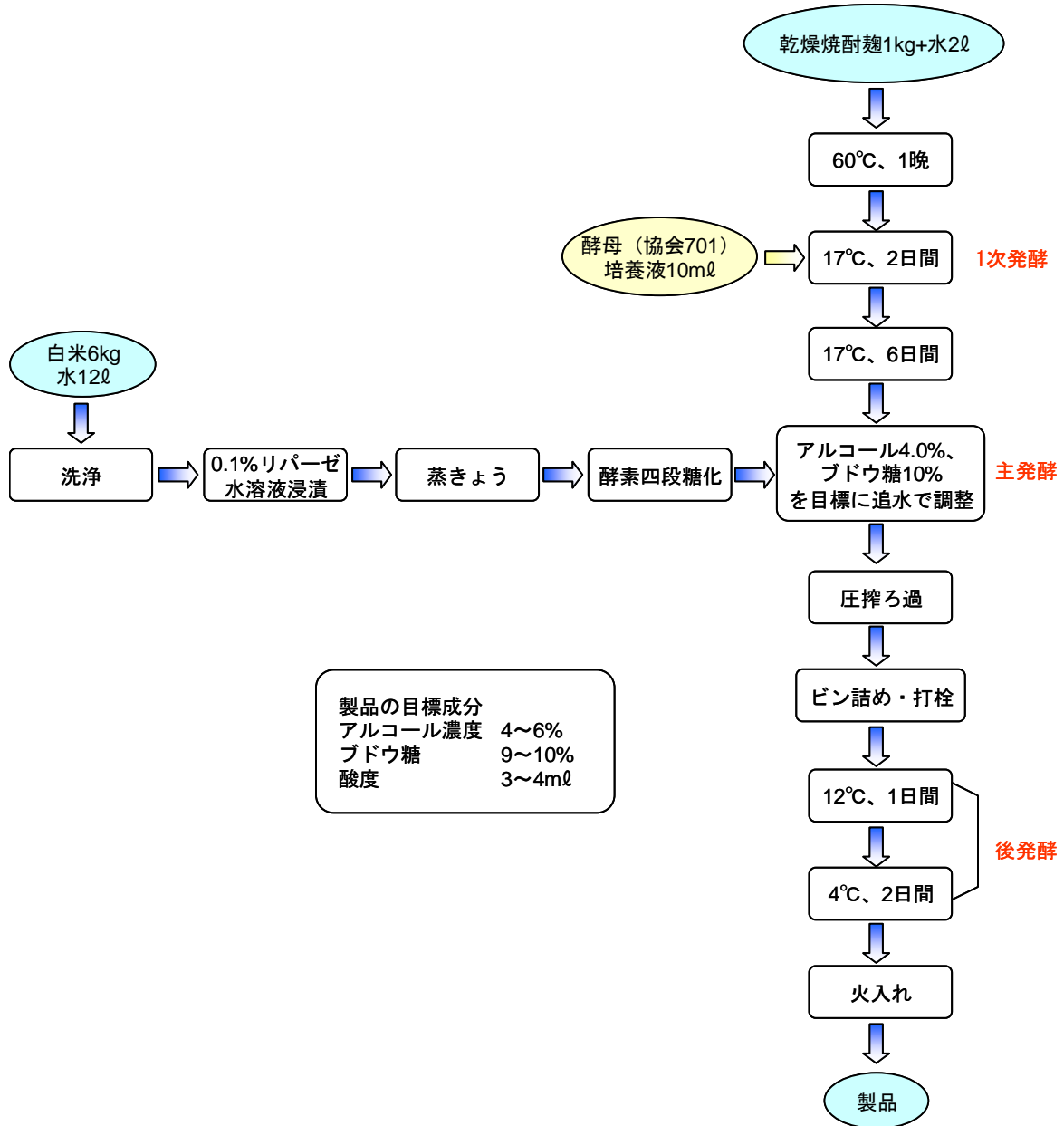


図2 低アルコール清酒の製造法

#### 4 結 言

既存の清酒製造設備で焼酎麹由来のクエン酸を含む低アルコール清酒を造るには、掛米をリパーゼ浸漬を行って蒸きょうし、四段掛けの方法で糖化させてから仕込むことにより、製造効率が上がり酒質も良くなることが分かった。

#### 文 献

- 1) 中山 繁喜, 高橋 亨: 岩手県工業技術センター研究報告, 12, (2005)
- 2) 中山 繁喜, 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, 9, 215 (2002)
- 3) 高橋 亨, 小浜 恵子, 山口 佑子, 櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 47 (2004)

# 焼酎麴を使った低アルコール清酒\*

中山 繁喜\*\*、高橋 亨\*\*

女性に好まれる低アルコール清酒の開発を目指し、清酒麴に替えて焼酎麴を用い低アルコール清酒を造った。アルコール度数 5.5%、ブドウ糖濃度 9%、クエン酸の酸味を持った製成酒は、「甘くて飲みやすい」「フルーティー」等肯定的なコメントが女性パネラーから出され、市販低アルコール清酒より高い評価が得られた。この酒は微発泡性があり、炭酸ガスの封入にビン内発酵法を用いれば清酒製造場で製造可能と思われる。

キーワード：低アルコール清酒、焼酎麴、クエン酸

## Low Alcohol Sake Using *Shochu-Koji*

NAKAYAMA Shigeki and TAKAHASHI Tohru

We aimed at the development of low alcohol sake to appeal to women, and made it using *Shochu-Koji*. The brewed sake, with the same acidity level of citric acid, 5.5% alcohol content, and 9% glucose concentration had many affirmative comments from the female panelists, such as "It is sweet and easy to drink.", "It is fruity.", and was evaluated higher than commercial low alcohol sake. This was frizzante unlike ordinary sake. However, a brewing maker could manufacture it using fermentation in a bottle in order to enclose carbon dioxide.

key words : Low Alcohol Sake, *Shochu-Koji*, Citric Acid

### 1 緒 言

県内には低アルコール清酒に着目し、その開発や販売に取り組んでいる企業がある。本研究は、アンケート調査によって市場価値の高い低アルコール清酒の酒質を明らかにするとともにその製造法を開発し、低アルコール清酒に取り組む企業を支援することを目的とした。

前報<sup>1),2)</sup>までの試作試飲アンケートの結果、女性に好まれる低アルコール清酒は、クエン酸主体の酸味がはっきりして発泡性があり、米麴の使用割合を通常の半分程度に減らした酒であることを明らかにした<sup>1),2)</sup>。そこで、本報ではクエン酸を多く含む焼酎麴を用いた製造方法を検討したので報告する。

### 2 方 法

#### 2-1 焼酎用碎米麴を使った仕込み

仕込みに用いる米麴として焼酎用乾燥麴（徳島精工（株）製 MKS）を用いた。この乾燥麴は碎米で造られており、酵素活性は表 1 のとおりであった。一般的な清酒麴に比べ、グルコアミラーゼと酸性カルボキシペプチターゼ活性が高く、 $\alpha$ -アミラーゼ活性が低いという特徴があった<sup>3)</sup>。

試験醸造は総米 7kg で行い、麴歩合 10%、15%の試験区を設けた。麴歩合 10%は昨年の清酒麴を使った低アルコール清酒のアンケート調査で最も良いと思われた麴歩合

で、同 15%は「清酒の製法品質表示基準」で純米酒として表示できる最低麴歩合である。

仕込み方法は、全麴米相当量の乾燥麴とその 2 倍量の汲水を加え 60℃で一晩糖化後に培養酵母（協会 701 号）を 10ml 添加し 17℃で 2 日間培養し一次もろみとした。つぎに掛米に 2 倍量の汲水を加え酵素剤（ナガセケムテックス（株）製 T-50）を 7g 添加し 90℃まで加温液化後、60℃で一晩糖化し圧搾ろ過した糖化液を一次もろみに加え、二次もろみとした。

#### 2-2 丸米焼酎麴を使った仕込み

焼酎用碎米麴 MKS に替えて、精米歩合 70%の碎米ではない丸米で造られた乾燥麴（徳島精工（株）製 S-70）を使用し、総米 7kg の試験醸造を行った。乾燥麴 S-70 の酵素活性は表 2 に示したとおりであり、前述の乾燥麴 MKS とほぼ同様であった。

表 1 焼酎用乾燥麴 MKS の酵素活性 (u/g)

$\alpha$ -アミラーゼ	70
グルコアミラーゼ	2,000
酸性カルボキシペプチターゼ	11,000

表 2 焼酎乾燥麴 S-70 の酵素活性 (u/g)

$\alpha$ -アミラーゼ	50
グルコアミラーゼ	1,500
酸性カルボキシペプチターゼ	10,000

\* 県産清酒品質向上研究推進事業

\*\* 醸造技術部

仕込み方法は麴歩合 15%と同様とした。なお、密閉タンク内で後発酵させる他に、主発酵後のもろみの一部をろ過し、500ml ビンに詰め密封して後発酵させ、2 タイプの製成酒を得ることとした。後発酵の品温経過は両者とも同様とした。

2-3 香気成分生成酵母を使った仕込み

小仕込み試験で香気成分の生成量が多かった Y-104 酵母<sup>4)</sup>を使用した。それ以外は麴歩合 15%の仕込み方法と同様に行った。また、2-2 と同様に後発酵は密閉タンクと 500ml ビンを使って行った。

2-4 試飲アンケート調査

試飲アンケート調査は女性 9~12 名に対して行い、試験酒および対照酒に対する好みの順位付けと、個々の酒に対するコメントを得た。なお、対照酒は今年の調査で最も好まれた市販低アルコール清酒(アルコール濃度 5%、ブドウ糖濃度 15%、酸度 3.7ml)とした。また、試飲は酒の品温を 10℃以下に冷やし、ワイン用テイスティンググラスを使って行った。

2-5 成分分析

製成酒の一般項目は、国税庁所定分析法<sup>5)</sup>に準拠して行った。また、有機酸の分析はキャピラリー電気泳動装置(Agilent Technologies 製 Agilent CE システム)を用いて行った。

3 結果および考察

3-1 焼酎用碎米麴を使った仕込み

焼酎用碎米麴を使ったもろみの品温経過を図 1 に示した。麴歩合 10%のもろみは、14~15℃で 12 日目まで主発酵させ、その後タンクを密閉して温度を下げて後発酵に移り、18 日目に上槽、ビン詰め、火入れを行った。麴歩合 15%のもろみは、留仕込時にグルコアミラーゼ(天野製薬(株)製)を 3g 添加し 16~17℃で 7 日目まで発酵させ、8 日目にタンクを密閉し品温を下げて後発酵を行い 14 日目に上槽、ビン詰め、火入れを行った。

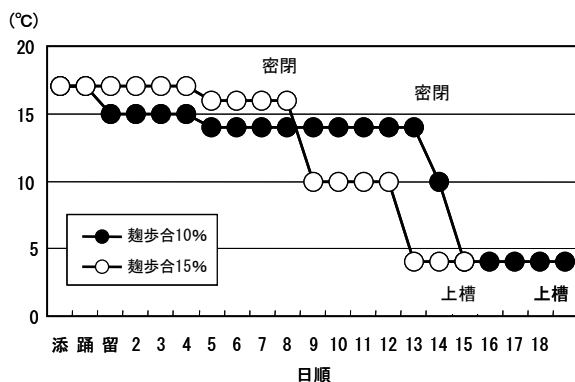


図 1 もろみ品温経過

製成酒の成分を表 3 に示した。アルコール度数は同程度であったが、麴歩合 15%の方がブドウ糖濃度と酸度が高かった。有機酸組成では両試験区とも、コハク酸や乳

酸に比べてクエン酸が多く含まれ、目標としたクエン酸主体の有機酸組成になった。

表 3 製成酒の成分

成分	麴歩合	
	10%	15%
アルコール(%)	9.7	9.6
ブドウ糖	0.7	3.5
酸度(ml)	2.7	4.2
日本酒度	-64	-48
クエン酸 (mg/l)	1,160	1,710
乳酸 (mg/l)	160	210
コハク酸 (mg/l)	400	470
リンゴ酸 (mg/l)	150	160

両試験区の製成酒と対照酒を用いて、女性 11 名による試飲アンケート調査を行った。その結果を表 4 に示したが、対照酒を好む人が多く、試験酒の評価は低かった。試験酒だけの比較では麴歩合 15%の方を好む人が多かった。

焼酎用乾燥麴は清酒用麴より風味が淡泊なので麴歩合が多い方が好まれたと思われた。また、対照酒の方が香りが良く飲みやすいというコメントが多かったので、試験酒はその点の改良が必要と思われた。

表 4 麴歩合による嗜好結果

試飲酒	回答数(人)*		
	1位	2位	3位
対照	10	1	0
麴歩合 10%	1	1	9
麴歩合 15%	0	9	2

\*: 調査は女性 11 人で行った。

【対照酒を好む理由】

香りが良い(4人)、ほど良い酸味(2人)

飲みやすい(2人)、軽い、爽やか

【試験酒を好まない理由】

酵母臭様、苦い、薄めた甘酒様

3-2 アルコール度数調査

試験酒の評価が低かった理由の一つにアルコール度数が対照酒より高いことが考えられたので、麴歩合 15%の製成酒を割水して、アルコール 4%、6%、8%の酒を作り、好みの順位付けアンケート調査を行った。

表 5 アルコール度数による嗜好結果

アルコール濃度	回答数(人)*		
	1位	2位	3位
4%	5	2	2
6%	2	6	1
8%	02	1	6

\*: 調査は女性 9 人で行った。

その結果を表5に示したが、アルコール濃度4%を好む人が最も多く、アルコール濃度が高くなる程好まれないことが分かった。

### 3-3 アルコール度数調査

試験酒が好まれない理由として挙げられた香りの指摘を改良するため、丸米で造られた焼酎麹を使って仕込みを行った。もろみの品温経過を図2に示した。3-2の結果から製成酒のアルコール濃度を5%付近に下げため8日目に追水を4ℓ添加した他は、麹歩合15%とほぼ同様に行った。

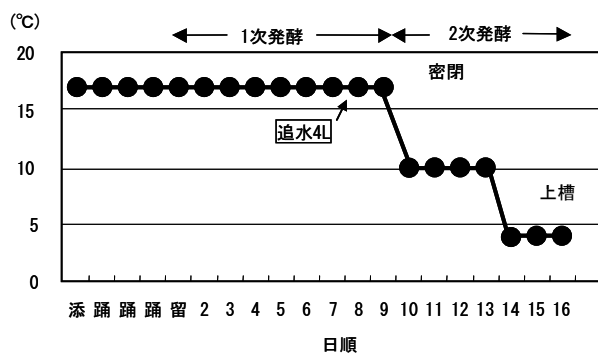


図2 もろみ品温経過

製成酒の成分を表6に示した。アルコール度数が5.5%に下がり、ブドウ糖濃度が高い点が碎米麹を使用した製成酒と異なった。他にクエン酸濃度が前回の60%以下に低下した。

また、タンク内で後発酵させた製成酒は発泡性を持たせることができたが、ビン内で後発酵を試みた製成酒は発酵が停滞し発泡性を持たせられなかった。

表6 製成酒(タンク内後発酵)の成分

アルコール(%)	5.5
ブドウ糖	8.9
酸度(mℓ)	3.0
日本酒度	-70
クエン酸 (mg/ℓ)	1,000
乳酸 (mg/ℓ)	150
コハク酸 (mg/ℓ)	420
リンゴ酸 (mg/ℓ)	150

表7 発酵方法による嗜好結果

試飲酒	回答数(人)*		
	1位	2位	3位
対照酒	2	5	5
試験酒(タンク)	7	3	2
試験酒(ビン内)	4	3	5

\*: 調査は女性12人で行った。一部同順位回答有り。

【試験酒(タンク)を好む理由】

飲みやすい(3人)、炭酸ガスが調度良い。

【試験酒(タンク)を好まない理由】

甘い(2人)、香りダメ、酸味、苦味

密閉タンクおよびビン内で後発酵させた製成酒と、対照酒を用い、女性12名による試飲アンケート調査を行ってその結果を表7に示した。碎米麹を使った際と逆に、対照酒より試験酒の方を好む人が多くなり、発泡性を持つタイプが好まれた。また、試験酒に対して「飲みやすい」等のコメントが多く、ほぼ満足できる酒質に達したと思われた。

### 3-4 アルコール度数調査

低アルコール清酒の味に関しては、満足できる酒質に達したので、香りでもアピールできる酒にすることを考え、吟醸香气成分の生成能が高いY-104酵母<sup>4)</sup>を使用した仕込みを行った。

品温経過は図3に示した。使用した酵母の増殖が遅かったので、仕込み時に踊りの3日間、主発酵に品温17°Cで9日間要した。また、アルコール濃度5%、ブドウ糖濃度9%を目標に7日目に追水3ℓを添加した。

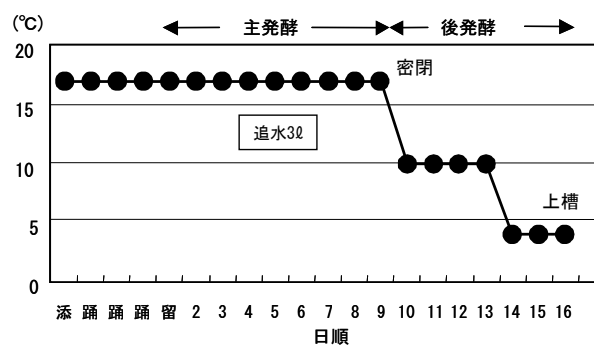


図3 もろみ品温経過

製成酒の一般成分を表8に示した。アルコール度数やブドウ糖濃度は、協会701酵母を用いた製成酒とほぼ同様であった。Y-104酵母と協会701酵母を用いた試験酒を用い、女性12名による試飲アンケート調査を行い、その結果を表9、表10に示した。

Y-104酵母を使用した製成酒の評価は良くなかった。Y-104酵母の製成酒は味が薄く、甘味や酸味が調和しない酒質になっていると思われた。また、期待した香りに関しては、「香りが嫌い」等否定的なコメントがあった。この原因は、酵母の増殖や発酵が弱くもろみ日数が長引き、製成酒に酵母臭が付いたことが考えられた。

一方、協会701酵母を使用した製成酒は「香味良」「甘くて良い」等肯定的なコメントが多く評価が高いため、低アルコール清酒の製造に用いる酵母は、香りを意識した酵母ではなく一般的な協会701酵母が適すると思われた。

表8 製成酒の成分

アルコール(%)	5.7
ブドウ糖	9.0
酸度(mℓ)	3.3
日本酒度	-65



表9 製成酒の成分

酵 母	回答数(人)*		
	1位	2位	3位
Y104(タンク内後発酵)	2	6	3
Y104(ビン内後発酵)	2	2	7
K701(タンク内後発酵)	8	2	0

\*: 調査は女性11人で行った。一部同順位回答有り。

表10 酒に対するコメント

製成酒	内 容
Y104(タンク内後発酵)	爽やか、さっぱり、ミルクっぽい、甘すぎる(2人)、味が薄い、臭いが嫌い、牛乳の臭い、お酒っぽい、味にクセがある。
Y104(ビン内後発酵)	炭酸が強い(2人)、味が薄い、甘くない、酸っぽい、クセがある。
K701(タンク内後発酵)	香味良、甘くて良(4人)、香りがよい、甘酒の味、アルコールっぽくない、飲みやすい、すっきり、フルーティー、ジュース様で飲みやすい、リンゴっぽい、甘いすぎる、濃すぎる。

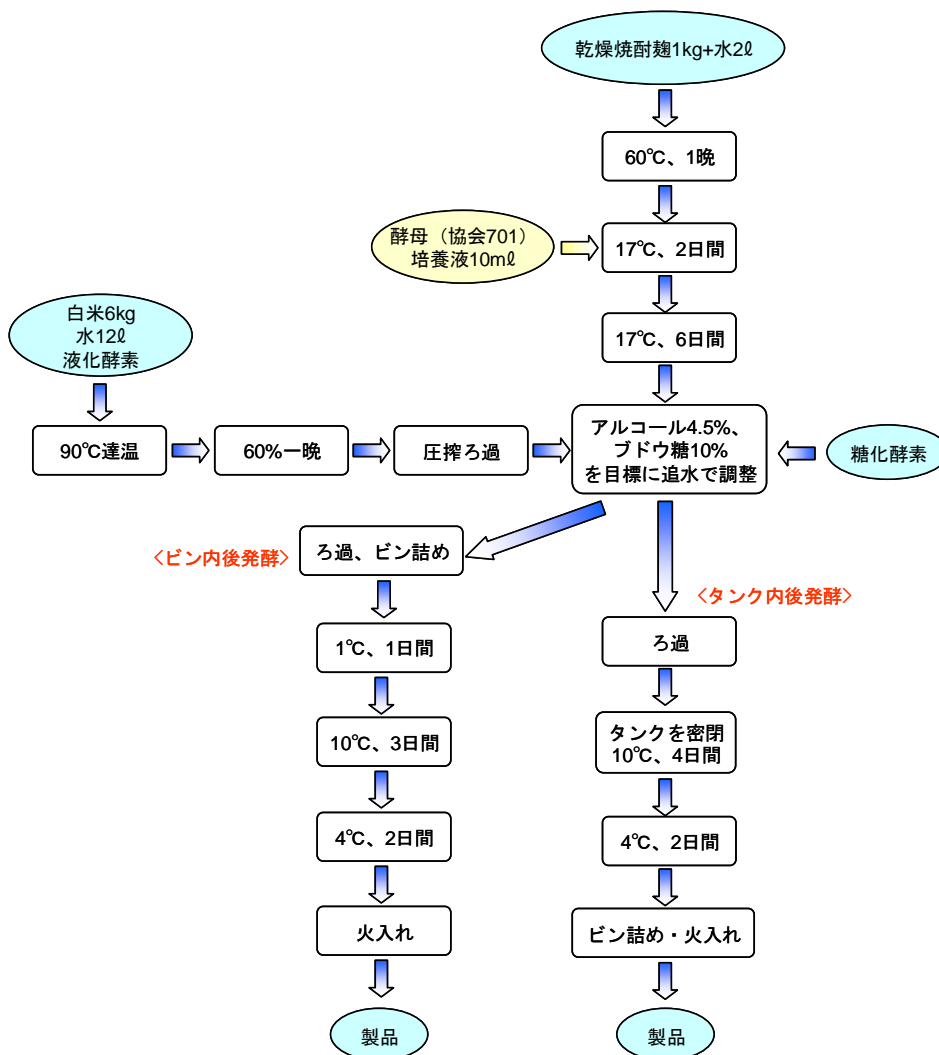


図4 低アルコール清酒の製造法

3-5 ビン内後発酵

前述のY-104酵母を使用した仕込みで、ビン内後発酵も行った。この製成酒は炭酸ガスが強すぎるとコメントされた(表10)。タンク内と同じ品温経過では後発酵が

進まなかったため、後発酵の初めに17°Cで酵母を活性化させる期間を1日設けたが、この温度では発酵が進み過ぎた。そのため、適度な発酵を促す温度を決める必要があると思われた。

#### 4 結 言

クエン酸主体の酸味が女性に好まれるという昨年の調査結果を踏まえ、クエン酸の供給源を焼酎麴に求め試験醸造を行った。その結果、乾燥麴として販売されている丸米焼酎麴(徳島精工(株)製 S-70)を用い、アルコール度数 5.5%、ブドウ糖濃度 9%に調整した製成酒は「甘くて飲みやすい」「フルーティー」等肯定的なコメントが多く、最も評価が良かった市販低アルコール清酒を上回る評価を得た。ほぼ満足できる酒質に達したと思われるので、今後パネラー数を増やした試飲アンケート調査を行い商品価値を把握したいと考えている。

製造方法は図 4 に示したフローチャートのとおりである。市販麴を使うので製麴の負担がない利点がある。また、後発酵用の密閉タンクを調達できれば発酵管理が容易になるが、ビン内で後発酵させれば耐圧タンクを装備せず製造可能である。

なお、本研究は岩手県酒造協同組合の委託による県産清酒品質向上研究推進事業により実施されたものである。

#### 文 献

- 1) 中山 繁喜, 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, 9, 215 (2002)
- 2) 中山 繁喜, 櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 10, 108 (2003)
- 3) 増補改訂 酒造講本, 日本醸造協会, 101 (1996)
- 4) 高橋 亨, 小浜 恵子, 山口 佑子, 櫻井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 46 (2004)

# 岩手県産酒米育種系統の醸造適性評価(V)\*

高橋 亨\*\*、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。供試原料米の理化学分析において、酒造適性基準値を満たしているものは「岩酒767号」だけであった。また、見掛精米歩合40%精米試験は4系統とも「山田錦」に比べ劣り、「岩酒767号」が最も悪いことがわかった。醸造試験の結果、「岩酒766号」は対照の「山田錦」より酒質が劣った。一方「岩酒765号」の酒質の評価は「山田錦」並みであったが、「山田錦」の酒質に難点があり相対的に「岩酒765号」の評価が上がったと考えられた。

キーワード：岩手県産酒米、岩酒714号、岩酒765号、岩酒766号、岩酒767号、醸造適性

## Evaluation of New Rice Bred in Iwate Prefecture for Sake Brewing

TAKAHASHI Tohru and SAKURAI Hiroshi

The brewing aptitude 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 only *Iwasake 767* fit the standard values of rice suitable for sake brewing, and that the polishing properties of these four varieties were inferior to the control *Yamadanishiki*. *Iwasake 766* was inferior to the control *Yamadanishiki* because of the tasting of the sake produced. *Iwasake 765* was equivalent to the control *Yamadanishiki* because of the tasting of the sake produced. However *Iwasake 765* was relatively good compared to *Yamadanishiki*, it was inappropriate for control because of drawbacks of sake quality.

key words : brewer's rice, *Iwasake 714*, *Iwasake 765*, *Iwasake 766*, *Iwasake 767*, brewing aptitude

### 1 緒言

岩手県には現在、「吟ぎんが」<sup>1),2),3)</sup>と「ぎんおとめ」<sup>4)</sup>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%以下で、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%の特別純米酒、特別本醸造酒に使用されている。しかしながら、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。

県農業研究センターでは現在、「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

県農業研究センター水稲育種研究室で育成された4系統の系統名と交配組み合わせを表1に示す。また、対照は平成16年兵庫県産「山田錦」を用いた。

#### 2-2 原料米分析

原料米は酒造用原料米全国統一分析法<sup>5)</sup>に準じて分析した。

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714号	春陽/吟ぎんが
岩酒765号	ぎんおとめ/かけはし
岩酒766号	蔵の華/ぎんおとめ
岩酒767号	吟ぎんが/岩南6号

#### 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、見掛精米歩合40%を目標に精米した。

#### 2-4 清酒醸造試験

清酒醸造試験は総米30kg(精米歩合40%)、留仕込温度7℃、最高温度11℃を目標とし、吟醸造りを行った。麴米は「山田錦」とし、掛米に各試験米を使用した(表2)。

製成酒は国税庁所定分析法<sup>6)</sup>に基づいて分析し、酒質

\* 県産清酒品質向上研究推進事業

\*\* 醸造技術部

は平成16酒造年度岩手県新酒鑑評会審査員12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<sup>7),8),9)</sup>。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、おおよそこ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系統及び対照品種「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に示す。表3の結果から、育種系統は「山田錦」に比べ無効精米歩合、碎米混入率が高く、どれも精米特性が劣った。特に「岩酒714号」、「岩酒765号」の碎米混入率が高く、精米性に劣ると考えられた。また、「岩酒767号」以外はBrixが低く、溶けにくい性質である。「岩酒714号」のアミノ酸度が低いのは、片親である低グルテリン米「春陽」の特徴がよく現れている。どの育種系統も玄米千粒重、20分吸水、粗タンパク質は基準の範囲内であった。

表4の結果から、「岩酒767号」は碎米混入率が高かった。心白の大きい外観をしており、精米歩合40%では割れたものと思われた。一方「岩酒714号」は心白が少ない系統であり、無効精米歩合、碎米混入率とも4系統の中では最も良かった。「岩酒714号」は昨年度試験醸造を行い、酒質が「山田錦」に劣ると評価したこと、また、精米歩合40%にとらわれず、低グルテリンという特徴を生かした新しい酒造好適米の創出という観点から、今回吟醸造りの試験醸造は行わなかった。そこで試験醸造は、40%精米試験で碎米混入率の高かった「岩酒767号」を除いた「岩酒765号」、「岩酒766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	アミノ酸度 (ml)	粗蛋白質 (%)	無効精米 歩合 (%)	碎米 混入率 (%)
山田錦(対照)	26.5	29.0	30.4	31.2	10.9	0.8	4.7	3.3	4.2
岩酒714号	25.1	26.5	33.4	39.6	9.1	0.5	4.7	5.6	10.7
岩酒765号	25.3	25.5	31.6	36.0	9.8	0.7	4.7	6.5	10.1
岩酒766号	24.7	25.5	29.8	34.9	9.6	0.7	4.8	6.1	8.5
岩酒767号	25.3	29.3	32.3	38.3	10.7	0.7	4.5	5.9	8.7

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)	39.8	43.1	3.3	2.8	4.5
岩酒714号	39.4	43.9	4.5	2.7	4.5
岩酒765号	35.9	40.5	4.6	8.9	4.5
岩酒766号	40.5	43.8	3.3	7.3	4.5
岩酒767号	38.8	42.4	3.6	12.4	4.0

表5 清酒製造事績及び製成酒成分

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)	40	18.1	+2	2.1	1.5	28.6	26.7
岩酒765号	33	18.6	+5.5	1.7	1.3	29.9	30.0
岩酒766号	30	18.6	+6	1.8	1.2	32.0	33.3

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)	3.0	紙様のクセあり
岩酒 765 号	2.9	きれい、やや味薄
岩酒 766 号	3.2	ブナン、やや重雑

\*:5 点法で採点、数字の低い方が良好

### 3-2 清酒醸造試験

製造事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 に示す。対照である「山田錦」の最高ボーメは 7.4 (7 日目) であったのに対し、「岩酒 765」は 7.2 (7 日目)、「岩酒 766 号」は 7.3 (7 日目) であり、酒造用原料米全国統一分析結果と同様、試験米はやや溶けにくい傾向を示した。「岩酒 765 号」はもろみ日数 33 日、「岩酒 766 号」はもろみ日数 30 日と、順調に推移したが、対照の「山田錦」は 37 日目から発酵が停滞し、40 日目に日本酒度-7.5 でアル添上槽した。官能評価では「岩酒 766 号」はブナン型、やや重雑と評価され評点 3.2 であり、「山田錦」に劣った。「岩酒 765 号」はきれい型、やや味薄と評価されたが、評点が 2.9 と「山田錦」よりわずかに評価が高かった。「山田錦」に紙様のクセの指摘が複数あり、対照そのものの評価が低かったことが原因の一つと考えられ、今回の試験のみで「岩酒 765 号」が「山田錦」並みあるいは優れるとは言えない。

## 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」だけが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。しかし見掛精米歩合 40% 精米試験結果では碎米混入率が最も悪い評価であり、高精白向けの系統でないことが明らかになった。

試験醸造では、「岩酒 765 号」、「岩酒 766 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 766 号」は「山田錦」に劣った。一方「岩酒 765 号」は官能評価で「山田錦」並みであった。しかし、「山田錦」はクセが指摘され対照として難点があったので、相対的に「岩酒 765 号」の評価が上がった可能性が高い。評価としては、「山田錦」に劣ると判断した。

## 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. 水稻新品種「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)

# 平成 16 年産吟ぎんがによる吟醸酒製造試験\*

畑山 誠\*\*、中山 繁喜\*\*\*、高橋 亨\*\*\*、米倉 裕一\*\*\*、櫻井 廣\*\*\*

酒造好適米「吟ぎんが」と「岩手吟醸 2 号」酵母および「協会 1601 号」酵母を用いて吟醸酒の醸造試験を行った。平成 16 年産吟ぎんがはもろみ中で溶解しやすい米質であった。今回の 3 種類の吟醸酒の中では、2 種類の酵母をミックスした製成酒が香味の調和のとれた酒質で評価が一番高かった。

キーワード：吟ぎんが、岩手吟醸 2 号、協会 1601 号

## Sake Brewing Test Using "Ginginga" Sake-Brewing Rice Harvested in 2004

HATAKEYAMA Makoto, NAKAYAMA Shigeki, TAKAHASHI Tohru,  
YONEKURA Yuichi and SAKURAI Hiroshi

We brewed Ginjo-shu using "Ginginga" sake-brewing rice, "IS2" yeast and "Kyoukai 1601" yeast. The *Ginginga* rice, harvested in 2004, was easily dissolved in moromi. Among three kinds of Ginjo-shu that were brewed using mixed yeasts and evaluated, this was rated the highest.

Key words : *Ginginga*, *IS2*, *Kyoukai 1601*

### 1 緒 言

岩手県産酒造好適米である「吟ぎんが」は県内の酒造会社において高級酒の原料米として用いられている。酒造用原料米全国統一分析および醸造試験を行うことにより平成 16 年産「吟ぎんが」の特徴を把握すること、また 2 種類の酵母で仕込むことによりどのような酒質の違いが出るかを知り、「吟ぎんが」吟醸酒製造における技術支援情報を得ることを目的とした。

### 2 実験方法

#### 2-1 供試酵母

当センターで吟醸用酵母として県内企業へ頒布している「岩手吟醸 2 号」酵母（以下、吟 2 と略）および日本醸造協会頒布している「協会 1601 号」酵母（以下、K1601 と略）を用いた。

#### 2-2 原料および処理法

原料米は、岩手県酒造協同組合共同精米所で精米された精米歩合 50%の「吟ぎんが」を用いた。玄米および白米は酒造用原料米全国統一分析法<sup>1)</sup>に準じて分析を行った。

醸造試験において洗米は MJP 式洗米機（白垣産業株式会社製）を用い 2 分間洗米した後、酒母麴米は吸水率 32%、酒母掛米、麴米、添掛米は 30%、仲掛米は 29%、留掛米は 26%を目標に浸漬吸水させた。酒母米はサンキュボイラー 2 型（梶品川工業所製）を、もろみ米は OH 式二重蒸気槽付き甑（増田商事株式会社製）を用い 50 分蒸しを行った。甑蒸きょうでは終了前 10 分間は加熱した乾燥蒸気を通

じた。

酒母麴は床製麴法で製麴した。掛麴は薄盛三段式製麴機（ハクヨウ株式会社製）を用い、添麴と仲麴はまとめて製麴した。

種麴（榊秋田今野商店 No.5 菌）は白米 100kg 当たり酒母麴で 100g、添・仲麴で 50g、留麴で 40g 使用した。麴の分析は国税庁所定分析法<sup>2)</sup>に基づいて行った

#### 2-3 仕込み配合および醸造試験

表 1 に仕込み配合を示す。

酒母は 2 日間静置培養した吟 2 及び K1601 酵母をそれぞれ 100ml、乳酸 36ml 添加した 2 本育成した。

もろみは吟 2、K1601 を使用した酒母と、吟 2 と K1601 の熟成酒母を等量混ぜたもの（以下 MIX と略）を初添時に使用した 3 本たて、試験区とした。仕込み温度は添仕込みが 16℃、仲仕込で 9℃、留仕込みで 7℃を目標にした。

表 1 仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	計
総米 (kg)	7.5	23.5	47.0	72.0	150
蒸米 (kg)	5.0	16.0	38.0	61.0	120
麴米 (kg)	2.5	7.5	9.0	11.0	30
追水 (ℓ)					7
汲水 (ℓ)	9.0	27.0	60.0	114.0	210
30% アルコール (ℓ)					55

アルコール添加時期は、もろみの日本酒度で -3 に到達した時を目標にした。ただしアルコール添加量は、吟

\* 県産吟醸酒品質向上研究推進事業

\*\* 醸造技術部（現 秋田県総合食品研究所）

\*\*\* 醸造技術部

2とMIXは上槽時成分を考慮して400とした。上槽は綿搾袋で行った。

2-4 もろみと製成酒の分析

もろみと製成酒は国税庁所定分析法<sup>2)</sup>に基づいて分析し、香気成分は、HEWLETT PACKARD社製ヘッドスペースガスクロマトグラフHP5890IIで測定した。

2-5 製成酒の評価

製成酒は平成17年春の岩手県新酒鑑評会に出品し、審査員13名の評価を受けた。

3 実験結果及び考察

3-1 原料米分析、原料処理、製麹および酒母

原料米分析結果を表2に示す。平成15年は冷害年であったため平成14年産米と比較した。

平成16年産吟ぎんがは、白米の碎米混入率が高く、また20分吸水率及び消化性試験の糖度が高かったことから、もろみ中で米の溶解が進むことが予想された。原料米試験を行った試料の碎米混入率は3%台から高いものでは10%を超えるロットもあり、バラツキが大きかった。このことから、もろみ初期に碎米が溶けることが懸念され、原料処理が難しいことが予想された。

原料処理結果を表3に示す。吸水時間が13~14分台であり(酒母麹は吸水が多過ぎたため除く)、50%精白米としては平均的な値であった。

表2 原料米分析結果

	(n=4)	
	平成16年度	平成14年度
玄米千粒重(g)	27.1	26.9
20分吸水(%)	36.1	35.5
120分吸水(%)	39.0	41.9
蒸米吸水(%)	45.4	49.7
糖度(Brix)	11.8	10.4
アミノ酸度(ml)	0.6	0.6
粗蛋白質(%)	4.0	4.3
碎米混入率(%)	6.7	4.0

玄米千粒重以外の項目は50%精白米の分析結果

表3 原料処理結果

	品温 (°C)	水温 (°C)	吸水時間 (分)	吸水率 (%)	蒸米吸水 (%)
酒母麹	5.0	12.0	17.0	35.6	50.3
酒母掛	5.0	11.0	14.0	29.1	44.6
添・仲麹	6.0	10.5	14.0	30.6	42.8
留 麹	5.0	9.0	14.3	28.4	38.0
添 掛	5.0	9.0	13.0	28.0	40.1
仲 掛	7.5	8.5	14.0	27.5	38.7
留 掛	8.0	8.0	13.5	26.5	37.7

麹の分析結果を表4に示す。製麹時間は50時間、最高温度は40~42°Cとした。酵素力価はα-アミラーゼ、グルコアミラーゼ活性が低め、酸性カルボキシペプチダーゼ活性は標準からやや低めの麹であった。吸水は目標と

した吸水率であったが、碎米と整粒米の間で吸水にバラツキがあり、碎米の吸水は多いが整粒米は水を十分吸っていなかったことが考えられる。

表4 麹分析結果

	(乾物換算)			
	水分 (%)	α-アミラーゼ <sup>a</sup> (U/g麹)	グルコアミラーゼ <sup>b</sup> (U/g麹)	ACP <sup>*</sup> (U/g麹)
酒母	21.7	713	143	2589
添・仲	19.7	704	166	3433
留	17.1	554	137	2899

\* 酸性カルボキシペプチターゼ

酒母育成時の品温経過を図1に、酒母使用時の成分を表5に示す。

吟2酒母は普通の経過であった。K1601酒母は最高温度の品温が下降気味であり、使用時成分から酵母数が少ないことが予想された。汲水歩合はどちらも110%であったが、糖の蓄積、アルコールの生成を進めないためにもK1601に関しては、汲水を多くした方がよかった。

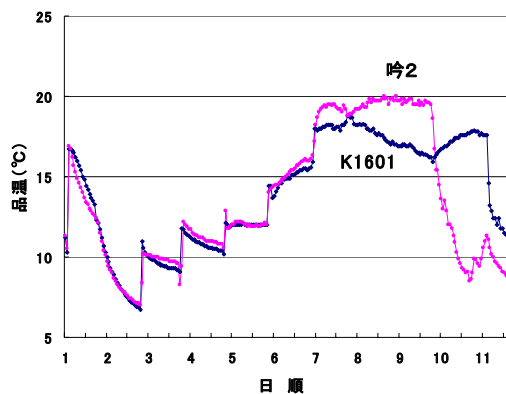


図1 酒母品温経過

表5 酒母成分(使用時)

	ポーメ	アルコール (%)	酸度 (ml)	グルコース (%)
吟2	6.6	12.3	5.5	3.8
K1601	8.2	10.6	5.0	6.1

3-2 醸造試験

図2~4にもろみ品温経過、表6に製造実績および製成酒成分、表7に製成酒の香気成分を示す。

吟2もろみは26日、MIXもろみは29日、K1601もろみは34日で上槽した。追水を8日目と14日目に実施し、仕込み時140%の汲水歩合が、吟2もろみとMIXもろみでは143%、K1601もろみでは145%まで増加した。

もろみの品温経過から11日目にすべてのもろみで品温が下降し、そのためポーメの切れが鈍り、BMD値が上昇した。特にK1601もろみではこの傾向が顕著であった。そして15~16日目頃からポーメが切れ始めた。麹の酵素力価が低く、掛米の吸水率を低くしたにもかかわらず、

もろみ初期の切れが鈍く、ある時を境にポーメが切れ始めたことから、碎米がもろみ中で初期ポーメを高くし、これが少なくなった時点から切れが良くなったのではないかと推測された。そのため BMD 曲線が台形状となったものと思われる。

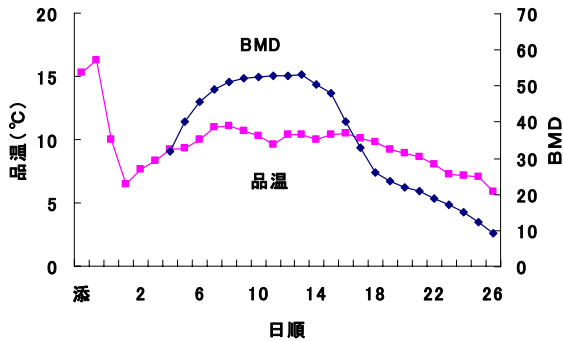


図 2 もろみ品温経過 (吟 2)

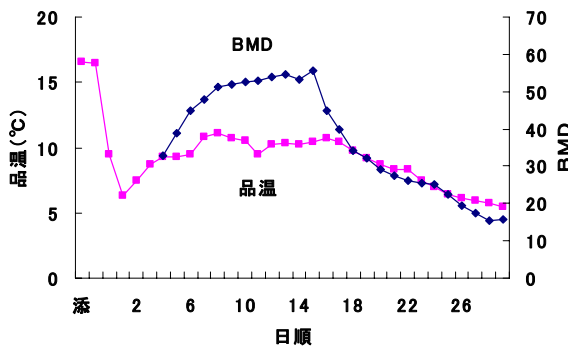


図 3 もろみ品温経過 (MIX)

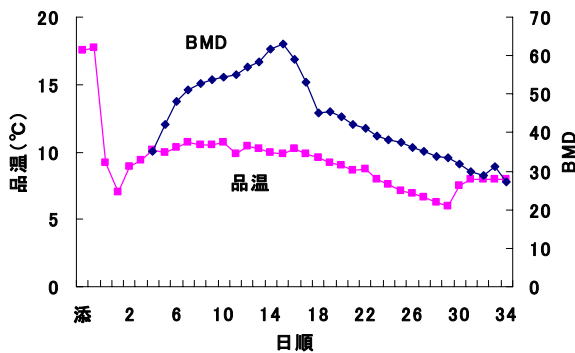


図 4 もろみ品温経過 (K1601)

香氣成分は、吟 2 では全ての成分が平均的な生成量であった。K1601 は低酸性、カプロン酸エチル高生産酵母であるが、今回のもろみ中でのカプロン酸エチル生成量は低めであった。もろみ中のグルコース濃度がもろみ期間中 1%以下であったことがカプロン酸エチル低生産につながったのではないかとと思われる。しかし、製成酒酸度が低い点およびイソアミルアルコール生成量が多い点はこの酵母の特徴である。MIX は両者の中間的香氣成分生成量であった。

表 6 清酒製造実績及び製成酒成分

	吟2	MIX	K1601
もろみ日数 (日)	26	29	34
製成数量 (ℓ)	291	299	326
もろみ熟成歩合 (%)	77.3	74.7	84
もろみたれ歩合 (%)	78	81	81.9
アルコール収得量 (ℓ/t)	267	279	288
粕歩合 (%)	44	47.3	38.7
アルコール濃度 (%)	17.9	18	18.3
酸度 (mℓ)	1.6	1.6	1.2
アミノ酸度 (mℓ)	0.8	0.9	1.2
日本酒度	+3.5	+1.5	+2.5

表 7 製成酒の香氣成分

	吟2	MIX	K1601
酢酸イソアミル	26	29	34
カプロン酸エチル	291	299	326
酢酸エチル	77.3	74.7	84
アセトアルデヒド	78	81	81.9
i-アミルアルコール	267	279	288

(単位ppm)

### 3-3 製成酒の評価

表 8 に平成 17 年春の岩手県新酒鑑評会に出品した製成酒の審査員 13 名による評価を示す。鑑評値は全審査員の平均値であり、審査は、優れているものに 1 点、普通のものに 2 点、難点のあるものに 3 点を付ける 3 点法で行った。

吟 2 は渋く荒いという評価であった。吟 2 は初期ポーメの切れがやや鈍ったにもかかわらず、26 日もろみと吟醸酒としては短期間のもろみ日数であり、荒い酒質になったものと思われる。K1601 は少々不調和という評価であった。K1601 は 34 日もろみと平均的なもろみ日数であった。しかし、カプロン酸エチル生成量は低いイソアミルアルコールが高く生成されたこと、また溶けが進んで粕歩合が低くなり、かつアルコール添加量が多いことが不調和という評価につながったと思われる。MIX は 29 日もろみと中間のもろみ日数であった。酒質は吟ぎんがらしいソフトな酒質で評価が高かった。

表 8 製成酒の評価

	鑑評値	審査員コメント
吟2	1.85	渋く、荒い
MIX	1.62	香味調和、無難
K1601	1.92	少々不調和、紙臭

### 4 結 言

平成 16 年産「吟ぎんが」の特性を把握すること、2 種類の酵母を使用してどのような酒質の酒となるかを知ることが目的として酒造用原料米全国統一分析、醸造試験を行った。



平成16年産吟ぎんがは平成14年産に比べ碎米が多く、もろみ中で溶解しやすことが予想された。これがもろみ経過に反映し、すべてのもろみで前半のポーメの切れが鈍く、台形状のBMD曲線となった。香気成分の生成量は吟醸2号酵母使用のもろみは普通であった。協会1601号を使用したもろみは期待したよりカブロン酸エチル生成量が少なかった。酵母混合はそれらの中間であった。製成酒の評価は初添時に2種類の酵母混合したもろみが一番良かった。酵母に組み合わせにより、より評価の高い酒質を目指して、今後も検討を続けたい。

また「吟ぎんが」を使用した製成酒は熟成が早いと酒造関係者から指摘があった。しかし、洗米時の吸水を適切に抑制すること、米の溶けより発酵を進めるもろみ経過とすることで若めの酒質に仕上げれば、著しく熟成が早くなることはなくなるのではないかと考えられた。

## 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）

# 生分解性プラスチックの分解性評価と分解菌の定量\*

## — 岩手県内の水系フィールドを対象に —

及川 和志\*\*、岸 敦\*\*\*

“生分解性プラスチック”は、環境にやさしい次世代のプラスチック素材として幅広い用途への活用が期待されている。しかし、その分解性は様々な条件によって影響を受ける為、実際のフィールドでの分解性評価と分解因子に関する検討が求められている。そこで、岩手県内の水系フィールドにおける生分解性プラスチックの分解性評価を行い、水に存在する分解菌と水質検査項目との関連性についても調査を行った。

キーワード：生分解性プラスチック、分解菌、水系フィールド

## Evaluation to Degradability of Bio-degradable Plastic and Fixed Quantity of Degrading Microorganism

### ～At the Water Field in Iwate Prefecture～

OIKAWA Kazushi and KISHI Atsushi

As for "Bio-degradable plastic", it is environment friendly, and expected use to a wide usage as next generation's plastic material. However, for the degradability to be influenced according to various conditions, an actual degradability in the field and the examination concerning the degradation factor are requested. Then, degradability of "Bio-degradable plastic" in the water field at the Iwate prefecture was evaluated, and the relation between the degrading microorganism and the water-quality that existed in water was investigated.

key words : Bio-degradable plastics, Degrading microorganism, Water field

### 1 緒 言

プラスチックは、産業あるいは我々の日常生活全般において不可欠な素材である一方、安定で分解し難い性質から、土壌中や海洋などでの半永久的蓄積を引き起こすなど、環境問題に直結するデメリットも併せ持つ。このような背景から、環境を配慮した次世代のプラスチックとして、微生物などの働きで無害な物質に分解される生分解性プラスチック<sup>1)</sup>が開発され、実用化が進められている。

しかし、生分解性プラスチックの普及拡大にはいくつかの課題があり、その一つに、メリットである分解性を活かす為に必要となる適切な使用条件や処理条件についての情報が少ないことが挙げられる。特に、自然環境中に放出された場合の分解性や分解に関与する微生物についての知見が少なく、この点についての全国規模かつ体系的な検討が求められていた。

そこで、平成14年度より、独立行政法人産業技術総合研究所が中心となって「生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究」を全国の地方公設試験研究機関（計11機関が参加）と共に進

めており、当センターも共同研究機関として同事業に参加している<sup>2)</sup>。これまでに、担当する岩手、秋田、宮城の土壌を対象に、平成14年度は平野らが、平成15年度は山本<sup>3)</sup>が土壌中の微生物相の分析と各種生分解性プラスチックの分解に関与する分解菌の定量を行った。

本年度は、新たな視点として水系フィールドを対象とし、岩手県内の河川・湖沼・海における生分解性プラスチックの分解性評価（フィールドでの浸漬試験）、採取した水に存在する分解菌の定量、さらに水質の検査項目との関連性を調査したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 対象地点

水系フィールドを対象とした検討を行うにあたり、県内の河川、湖沼、海より、計8地点を選定した。

図1に対象地点の概観を示す。地点の選定にあたっては、付近に汚水処理施設からの排水、あるいは生活排水の流入が無いことを確認し、おおむね周辺水域を反映できる場所とした。

\* 地球環境保全試験研究事業

\*\* 食品技術部

\*\*\* 食品技術部（現 商工労働観光部 商工企画室）



図1 試験対象とした県内の水系フィールド

河川は、県の内陸中央部を北から南に縦走する北上川本流とし、上流域として四十四田ダム付近（盛岡市）、中流域として国見橋付近（北上市）、中下流域として北上大橋付近（一関市）を選定した。湖沼は、比較的規模の大きい灌漑用のため池である高松の池（盛岡市）および大堤公園（北上市）を選定した。海は、海水浴場もしくは港湾部とし、北から、浄土ヶ浜（宮古市）、釜石湾（釜石市・県水産技術センター付近）、脇の沢漁港（陸前高田市）を選定した。

## 2-2 浸漬試験

水系フィールドにおける分解性評価を目的とした浸漬試験を実施したのは、対象地点のうち、河川：北上川国見橋付近、湖沼：高松の池、海：釜石港の3地点である。

試験方法は、同時に実施する他県の共同研究機関と統一するため、研究事業を統括する産業総合研究所関西センター（以下、産総研と略）の中山氏より提示された方法<sup>4)</sup>に準じた。表1に示す、産総研から提供された重量測定済みの6種類の生分解性プラスチックフィルム（約3×4cm、厚さ0.2mm程度）をアクリル製浸漬用ボックス（底面57mm×193mm×高さ65mm）に入れ、ボックスが流失しないようプラスチック製カゴに固定して対象地点に浸漬した。浸漬開始日は平成16年11月29日（河川、池）

もしくは12月13日（海）であり、2週間後、および、4週間後にボックスを回収、フィルム重量の残存率から分解性を評価した。

なお、フィルムは1種類あたり2枚ずつをボックスに入れ、異なる浸漬期間で引き上げるためにボックスは2セットを用いている。浸漬深度は水面から2m程度の深さであり、河川では河岸ではあるが流れのある位置に投入、池では池の中央部付近に架かる橋から吊り下げた。ただし、海に関しては、湾に隣接する県水産技術センターの御協力により、岸壁の水深4m付近から汲み上げた海水を野外の試験用水槽に入れ、この中で試験を行った。

## 2-3 試料の採取

水系フィールドに存在する生分解性プラスチック分解菌の定量と水質検査に供するため、対象の8地点より水を採用した。採取日は、いずれも平成16年11月29日である。当日の天候は晴れから曇り、気温は5～10℃であった。水試料の採取は、JISで規定される工業用水・排水の試料採取方法（JISK 0094）に準じて行った。即ち、ロープを繫いだポリエチレン製バケツを用い、1地点あたり20程度の表層水を採用、滅菌済みのポリエチレン製試料容器に入れ、保冷材を入れたクーラーボックス内で実験室まで運び、分析時まで4℃の冷蔵庫内で保存し

た。

## 2-4 水質検査

各対象地点における水質を把握するため、JISで規定される水質検査方法（JIS K 0101:1998, K 0102:1998）に従って測定を行った。対象とした項目は、水温、水素イオン濃度(pH)、懸濁物(SS)、溶存酸素(DO)、生物化学的酸素要求量(BOD:ただし、河川のみ)、化学的酸素要求量(COD<sub>mn</sub>)である。この内、水温およびpHの測定、また、DO測定試料の調製(固定)については現地で行った。その他、SSとBODは保存により変化する恐れがあるため採取の翌日に測定もしくは測定開始を、COD<sub>mn</sub>は数日以内に測定を行った。

## 2-5 試料中の分解菌定量

採取した水に存在する生分解性プラスチック分解菌の定量は、産総研より提示された方法<sup>9)</sup>に従った。

即ち、表2に組成を示すが、試料水で調製した平板寒天培地、もしくは、これに生分解性プラスチック樹脂を分散させた分解菌定量用の平板培地を作成する。これに、試料を塗抹法にて接種後、一定期間の25℃保温後に生じるコロニーおよび樹脂の分解で生じるクリアーハローから、試料中の一般微生物数と分解菌数を定量する方法である。この際、用いた生分解性プラスチック樹脂は、PBSA(ピオノーレ)、PHB(バイオポール)、PCL(セルグリーン)であり、PHBとPCLについては浸漬試験を実施した地点の試料についてのみ、定量試験に加えた。なお、PBSAとPCLは界面活性剤(プライサーフ)によって乳化したものを、PHBは微粉末化したものを培地に分散させた。分解菌の定量に当たっては、他地域の共同研究機関で取得された定量結果との比較を可能とするため、産総研から対象(標準)試料として提供された河川水(猪名川・大阪府)についても同時に定量試験に供した。

## 3 実験結果

### 3-1 浸漬試験

浸漬試験により得られた、各種生分解性プラスチック樹脂の重量残存率を表3に示す。実施した3地点のいずれに於いても、4週間が経過後も80%以上の重量を保持していた。6種類の樹脂のうち比較的分解が進んでいたのはS/PCL、PHBであり、反対にほとんど分解が認められないのはPEC、PLLAであった。河川、池、海での比較では、分解性における樹脂間の傾向に大差はなかった。

### 3-2 水質検査

採取した水の水質について分析した結果を、表4に示す。採取当日の水温は、河川と池が7~8℃、海水が13~15℃であった。河川は上流から下流に移るにつれてBOD値およびCOD<sub>mn</sub>値が高くなる傾向が認められるが、著しい変化ではなく、また、北上川について報告されている水質検査値<sup>5)</sup>と同等であった。海では特に注目する点はないが、いずれの地点もDOは河川、池に比較して低く、COD<sub>mn</sub>は河川と同等であった。一方、池の水質検査結果ではSSおよびCOD<sub>mn</sub>値が河川、海に比較して高く、富栄養状態にある閉鎖水域の特徴が示されていた。

### 3-3 分解菌の定量

採取した水を接種して生分解性プラスチック分解菌について定量した結果を、表5に示す。また、分解菌により生分解性プラスチック樹脂が分解され、形成されたクリアーハローの一例を写真1に示す。

河川、池における一般微生物数、生分解性プラスチック分解菌の定量結果は、産総研より提供された対象試料と同様の傾向を示していた。海については、河川、池に比べて一般微生物数が10<sup>1</sup>~10<sup>2</sup>レベル低く、分解菌の検出数も少なかった。

表1 浸漬試験に供した生分解性プラスチック樹脂

略号	樹脂名	商品名	メーカー
PBSA	Poly (butylene succinate azipate)	ピオノーレ	昭和高分子・昭和電工(株)
PCL	Poly (ε-caprolactone)	セルグリーン	ダイセル化学工業(株)
S/PLC	Starch/PCL polymer alloy	マタービー	日本合成化学工業(株)
PEC	Poly (ester carbonate)	ユーベック	三菱ガス化学(株)
PLA	Poly (L-lactide)	レイシア	三井化学(株)
PHB	Poly (D-3-hydroxybutyrate)	バイオポール	米 モンサント(株)

表2 生分解性プラスチック分解菌の定量用培地組成

培地組成		一般微生物 定量用	分解菌定量用	
			PHB	PBSA, PCL
試験水	(採取した淡水、海水)	100mℓ	100mℓ	100mℓ
酵母エキス	(Difco 212750)	0.01g	0.01g	0.01g
寒天	(Difco 214010)	2.0g	2.0g	2.6g
界面活性剤	(プライサーフ 1%溶液)	—	1.0mℓ	—
生分解性樹脂	(微粉末化樹脂)	—	0.2g	—
	(乳化処理樹脂 0.3%溶液)	—	—	33mℓ

表3 浸漬試験における生分解性プラスチック樹脂フィルムの重量残存率

浸漬地点	浸漬期間	PBSA	PCL	S/PCL	PEC	PLA	PHB
河川 (北上川)	2週間	99.1	99.4	84.6	99.8	100.0	96.6
	4週間	95.1	99.3	80.7	99.6	99.9	88.7
池 (高松の池)	2週間	97.7	99.5	85.4	99.9	100.0	98.4
	4週間	98.8	99.1	84.5	99.7	99.6	98.2
海 (釜石湾)	2週間	98.4	98.8	81.8	99.7	99.0	95.0
	4週間	98.7	98.2	80.7	99.7	100.0	83.1

浸漬前のフィルム重量に対する残存率 (%)

表4 採取した試料水の水質

分類	採取地点	時刻	天候	気温 (°C)	水温 (°C)	pH	SS (mg/l)	DO (mgO/l)	BOD (mgO/l)	COD <sub>Mn</sub> (mgO/l)
海①	浄土ヶ浜	7:50	晴れ	4.0	13.5	7.80	1.2	7.6	—*	1.44
海②	釜石湾	9:20	晴れ	9.0	15.0	7.71	1.0	5.3	—	1.52
海③	脇の沢漁港	10:50	晴れ	9.3	13.5	7.10	2.8	7.9	—	0.64
河川①	北上川 四十四田ダム下	16:00	曇り	5.4	7.4	6.23	2.1	11.7	2.14	1.44
河川②	北上川 国見大橋付近	13:20	曇り	5.0	7.0	7.12	2.1	13.1	2.36	1.28
河川③	北上川 北上大橋付近	12:17	晴れ	10.0	8.0	7.08	1.3	12.0	2.63	2.16
池①	高松の池	16:40	曇り	5.0	7.0	6.47	5.4	13.6	—	3.46
池②	大堤	13:50	曇り	6.4	7.8	6.15	10.4	11.9	—	6.67

\*: —は実施していないことを表す  
 <採取実施日: 平成16年11月29日>

表5 試料水に存在する生分解性プラスチック分解菌数

分類	採取地点	一般微生物数 (cfu/ml)	PBSA 分解菌 (cfu/ml)	PHB 分解菌 (cfu/ml)	PCL 分解菌 (cfu/ml)
海①	浄土ヶ浜	$8.5 \times 10^2$	$3.3 \times 10^1$	—*	—
海②	釜石湾	$3.2 \times 10^2$	6.7	検出されず	$2.0 \times 10^1$
海③	脇の沢漁港	$3.4 \times 10^3$	6.7	—	—
河川①	北上川 四十四田ダム下	$2.9 \times 10^4$	$5.0 \times 10^1$	—	—
河川②	北上川 国見大橋付近	$2.5 \times 10^4$	$3.3 \times 10^1$	$4.7 \times 10^2$	$5.3 \times 10^1$
河川③	北上川 北上大橋付近	$2.9 \times 10^4$	$1.7 \times 10^1$	—	—
池①	高松の池	$2.7 \times 10^4$	$1.0 \times 10^1$	$2.4 \times 10^2$	$4.7 \times 10^1$
池②	大堤	$2.9 \times 10^4$	$1.7 \times 10^1$	—	—
対照	猪名川 (産総研より)	$4.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^1$	$4.5 \times 10^2$	$1.0 \times 10^2$

\*: —は実施していないことを表す  
 分解菌: 接種後、D14でのハロー形成コロニーのカウント数

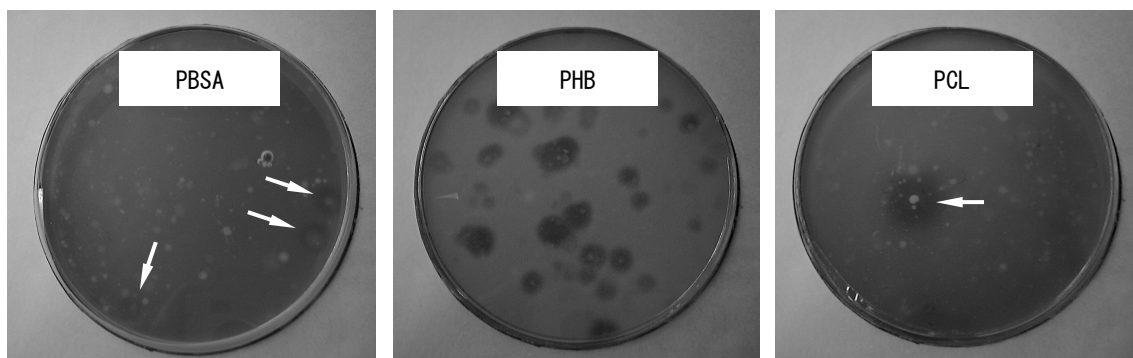


写真1 生分解性プラスチック分解菌により形成されたハロー

#### 4 考察および結言

生分解性プラスチックの分解性を評価する目的で、6種類の生分解性プラスチック樹脂を用いて水中への浸漬試験を行った。その結果、県内の河川、池、海に浸漬した樹脂フィルムは浸漬から4週間の経過後も大部分が残存しており、最も分解が進んだS/PCL樹脂でも80%以上の重量残存率を示していた。同時期に実施した他地域の報告<sup>6)</sup>では、S/PCL樹脂で50%を切る重量残存率を示す地域が複数あり、したがって、水系フィールドにおける樹脂の分解性には地域間差が有ることが示唆される。ただし、試験を実施した時期が11月から12月末にかけてと、地域による気温、水温に差が出やすい時期であることから、地域間差の判断には更に詳細な検討が必要であると思われる。

樹脂間で分解性を比較すると、分解を受け易い順にS/PCL>PHB>PBSA≒PCL>PEC≧PLAであり、河川、池、海の内いずれでも同じ傾向であった。他地域の報告でも、S/PCL、PHBの分解性が良く、PEC、PLAの分解性が悪いことが示されており<sup>6)</sup>、また、過去に実施された土壌における検討<sup>7)</sup>においても同様の傾向が示されていることから、本検討の結果は樹脂の分解性を示すものとして妥当であると考えられる。

次いで、浸漬試験を実施した3地点を含む計8地点の試験水を対象に、分解性に影響を与える因子として生分解性プラスチック分解菌の定量を、また、水質との関連性も評価するために水質検査を実施した。検体数と培地調製用樹脂の面からPBSA、PCL、PHBの3種の樹脂に対する分解菌の定量に限られたが、浸漬試験で分解性が良かったPHBは検出される分解菌数もPBSA、PCLに対して多いとの結果が河川、池で示された。なお、海については全体的に一般微生物数が少なく、PHB分解菌が不検出、PBSA、PCL分解菌も極めて少ない結果となったが、培地の調製時に培地成分の凝集が認められたことから培地条件が不適切であった可能性があり、再検討が必要と考える。

河川、池の試料水に存在する一般微生物数、分解菌数は、対照試料の猪名川（大阪府）と同等であり、したがって、データが少ないため全国値との比較は難しいものの、県内の水系フィールドには他地域と同レベルの分解菌が存在すると推測される。浸漬試験では、地域間差が示唆されることから、フィールドにおける分解性には分解菌の存在数のみではなく、分解時の温度やpHなど、そのほかの環境因子が影響していると思われるが、今回の検討ではデータ数が少ないため推測の域を出ない。この点についても今後の検討が待たれる。

水質との関係については、本検討からは浸漬試験や一般微生物数、分解菌数との関連性を認める水質検査項目は見いだせなかったが、これは、本県のいずれの対象地点でも水質が良く、地点間での変化量が少ないためとも考えられる。各地の試験結果が集計された研究事業推進

会議での報告<sup>6)</sup>では、浸漬試験での分解性が高い地域は水中の有機物量が多く、反対に分解性が低い地域では有機物量が少ない傾向が示されていることから、水質が大きく異なる場合には一定の関連性を見いだせるものと思われる。

以上、岩手県内の水系フィールドにおける生分解性プラスチック樹脂の分解性評価と分解菌の定量を中心に行い、分解性の樹脂による違い、分解に関与する分解菌の存在等の重要な知見を取得した。他地域で取得された知見と合わせ、本検討が生分解性プラスチックの普及と適切な使用に貢献できるものと期待する。

本報告は、「生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究」（環境省・地球環境保全等試験研究事業）として独立行政法人産業技術総合研究所がH14～16年度にかけて実施した研究事業に共同研究機関として参加し、H16年度に実施した検討の一部を示すものである。

この事業の推進に当たり、御指導、御支援いただいた関係各位に深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 常盤 豊：バイオプロセスと生分解性プラスチック，環境バイオテクノロジー学会誌，4(1)，5-17，(2004)
- 2) 中山 敦好ら：生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究事業報告書(2004)
- 3) 山本 忠：「生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成に関する研究」，岩手県工業技術センター研究報告，11，56-58，(2003)
- 4) 中山 敦好：浸漬実験および分解菌分析に関する実験マニュアル(2004)
- 5) 国土交通省河川局編：平成14年全国一級河川の水質現況(2003)
- 6) 中山 敦好：「生分解性プラスチックの適正使用のための分解菌データベース作成事業」H16年度第2回推進会議資料(2004)
- 7) 産業技術連携推進会議物質工学部会高分子分科会編：生分解性プラスチック共通試験報告書(2003)

# 果汁の窒素量がワイン醸造に及ぼす影響\*

米倉 裕一\*\*、中山 繁喜\*\*、櫻井 廣\*\*

果汁中の窒素量がワインにどのような影響を及ぼすか検討した。リンゴ果汁は、ぶどう果汁に比べ窒素量はかなり少なかった。これらを醸造した結果、ホルモール窒素量とワインの発酵スピードの間には相関関係が見られ、低い発酵が緩慢になる傾向がみられた。

キーワード：果汁、窒素量、ワイン醸造

## The Effect of Wine Brewing Condition by the Amount of Nitrogen Included in Juices

YONEKURA Yuichi, NAKAYAMA Shigeki and SAKURAI Hiroshi

It was examined the effect of wine brewing condition by the amount of nitrogen included in juices. The amount of nitrogen included in apple juices were less than it of grape juices. There was a correlation between the amount of Formal-N included in these juices and the wine brewing term by these juices, and the wine was slow fermented in case of a little amount of nitrogen.

key words : juice, nitrogen, wine brewing.

### 1 緒 言

リンゴやブルーベリーなどを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<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。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ことを検討するために、本報では、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することとした。

### 2 実験方法

#### 2-1 原料果実

原料果実は、2004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および岩手県農業研究センターで収穫されたものを用いた。

#### 2-2 果汁の調整

リンゴは、乾いた布で拭き、ハンマークラッシャー（親和工業（株）製、Type No. 1）で破碎し、ぶどうは、除梗後、破碎した。これらに、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2.94MPa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 窒素含量の分析

窒素分析として、ホルモール窒素、全窒素、遊離アミノ酸分析を行った。ホルモール窒素は国税庁所定分析法により、全窒素はケルテックオート1035（tecator製）を、遊離アミノ酸はJLC-300（日本電子（株）製）を用いて行った。アミノ酸組成は組成比で、それ以外の窒素量はグリシン換算で表した。

#### 2-4 発酵試験

清澄果汁を初期糖度がBrix.16になるように、リンゴ果汁は結晶ブドウ糖で補糖し、ぶどう果汁は水で希釈し調整した。この調整果汁500mlに乾燥酵母EC-1118（ラルマン社製）を $1 \times 10^7$ 個/ml添加し、品温15℃で発酵を行った。16日目で発酵終了とし、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、遠心分離にており引きした。

### 3 実験結果

#### 3-1 分析法の違いによる窒素含量の比較

ホルモール窒素による窒素量をグリシン換算したものと遊離アミノ酸の総量および全窒素による窒素量をグリシン換算したものを図1に示す。ホルモール窒素の値は、遊離アミノ酸及び全窒素の値に比べ低い傾向であった。また、ホルモール窒素との相関を見ると、ケルダール分析はばらつきが大きいのに対し、アミノ酸分析の値では

\* 基盤的・先導的技術開発事業

\*\* 醸造技術部

リンゴ果汁だけの 500mg/ℓ 以下と低い値のところでは相関が見られた。

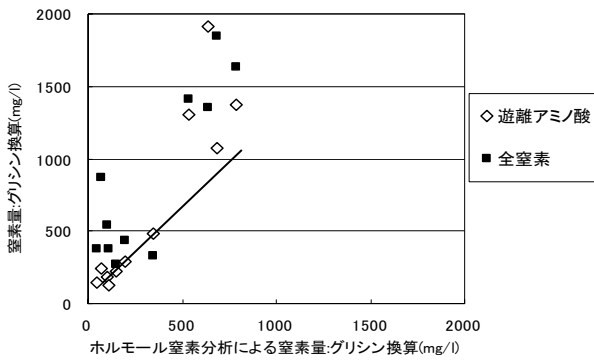


図1 分析法による窒素量の比較

### 3-2 果汁の窒素含量とアミノ酸分析

果汁のホルモール窒素含量とアミノ酸組成比を表1に示す。リンゴは5品種7点、ぶどうは4品種4点の分析を行った。窒素含量はリンゴ果汁で45~345mg/ℓ、ぶどう果汁で675~825mg/ℓ とリンゴの窒素含量はぶどうに比べ1/2~1/10と低かった。また、アミノ酸組成は、リンゴがアスパラギン酸、アスパラギンと品種によってはグルタミン酸が主成分で全体の70~90%を占めていた。それに対し、ぶどうのアミノ酸組成は、プロリンが主成分で45~70%程度を占め、次いでアルギニンやアラニンが占めていた。

### 3-3 発酵試験

窒素分析に供したリンゴ及びぶどう果汁の発酵経過を図2に示す。窒素量の多いぶどう果汁とリンゴの中で窒素量が345mg/ℓと最も多かった「さんさ」は8日で、195mg/ℓとリンゴ果汁で次に多かった「つがる」は16日で発酵を終了した。その他のリンゴ果汁は、16日経過しても糖を全て消費することは出来なかった。この発酵期間中の酵母数は、発酵が順調であったぶどう果汁と「さ

んさ」が $10^8$ 個/ml程度以上まで増殖したのに対し、その他の果汁中の酵母数は、 $3 \times 10^7 \sim 6 \times 10^7$ 個/ml程度までしか増殖しなかった(図3)。

また、果汁窒素量と最も発酵が早いもろみが発酵停止する直前の6日目の糖度と酵母菌数について見ると(図4、図5)、窒素量が多いほど糖の消費が早く、酵母の増殖量も多かった。また、ホルモール窒素の分析値と糖の消費量および酵母の増殖量の間には高い相関があり、相関係数は糖度で-0.9393、酵母菌数では0.9862であった。

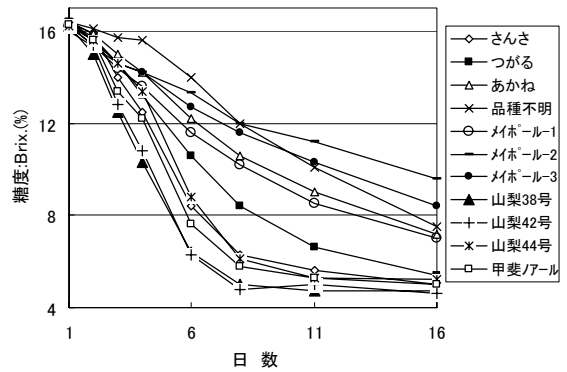


図2 発酵経過

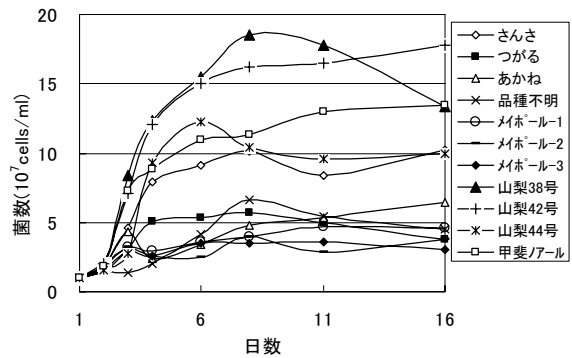


図3 発酵中の酵母数

表1 果汁のホルモール窒素含量とアミノ酸組成

	ホルモール窒素 (mg/ℓ)	アミノ酸組成(%)					
		Asp	Asn	Glu	Ala	Arg	Pro
さんさ	345	42.8	42.7	-	±	-	-
つがる	195	30.6	40.8	19.2	±	-	-
あかね	150	38.2	22.4	21.7	±	±	-
ジョナゴールド	105	24.3	48.2	12.1	±	±	-
メイポール-1	68	32.0	35.0	15.4	±	±	-
メイポール-2	113	34.9	26.5	25.1	-	-	-
メイポール-3	45	35.6	23.5	10.3	±	-	-
山梨38号	788	3.1	±	4.2	10.9	14.2	50.3
山梨42号	825	2.5	±	3.1	8.8	3.4	70.3
山梨44号	728	7.4	±	4.1	8.6	16.4	45.3
甲斐ノアール	675	4.3	±	4.8	14.5	6.4	51.5

\*ホルモール窒素：グリニン換算



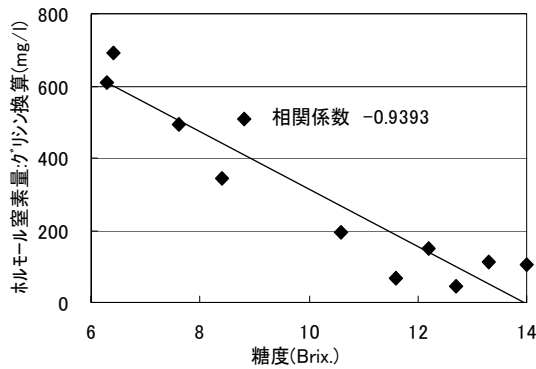


図4 ホルモン窒素含量と発酵開始6日目の糖度

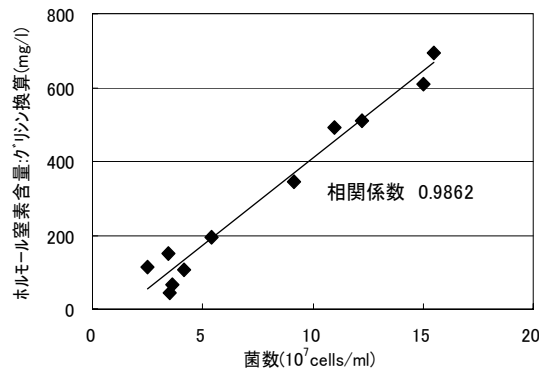


図5 ホルモン窒素量と発酵開始6日目の酵母数

### 3-4 発酵後の果汁窒素量

発酵終了後のリンゴの果汁残存窒素は、微量しか存在せず、ホルモン窒素は10mlのサンプル量では測定できなかつた。

また、ぶどう果汁の残存窒素は30~150mg/lで、ほとんどがプロリンであった。窒素消費量は、500~600mg/lであった(表2)。

表2 発酵後のぶどう果汁窒素量

	窒素 残存 量 (mg/l)	窒素 消費量 (mg/l)	Pro 含有率 (%)
山梨38号	98	596	97.4
山梨42号	150	508	99.3
山梨44号	30	621	—
甲斐ノール	83	539	94.6

### 4 考 察

異なる3つの窒素分析法を行った結果、ホルモン窒素分析法による窒素量は、果汁中の酵母の増殖および糖の消費スピードとの間に高い相関が得られた。それに対しアミノ酸分析のぶどう果汁やケルダール分析の値では、数値がばらつき高い相関は得られなかつた。これは、アミノ酸分析に供したサンプル濃度が、ぶどうでは濃すぎたこと、ケルダール分析ではサンプル濃度が薄すぎたこ

とによるものと思われる。しかし、一番簡便なホルモン窒素分析で発酵との高い相関が得られたことは、現場での容易な果汁窒素の管理が期待できると思われる。果汁窒素量と発酵については、リンゴ果汁は、ぶどう果汁に比べホルモン窒素で1/2~1/10程度と低く、発酵が緩慢になる原因が改めて明らかになった。また、発酵したリンゴワインにほとんど窒素源が無く、酵母菌数が果汁窒素含量と0.9862と高い相関があることから、発酵の緩慢原因は窒素不足による酵母菌対数が増えることが出来ないものによると思われる。

今回の結果では、窒素量が500mg/lあれば問題なく発酵が進むが350mg/l以上の窒素量があれば順調に発酵が進み、200mg/l程度でも2週間程度で発酵が終了できることが解つた。

ただ、酵母の添加量等により有効窒素量は変動すると思われる。

また、同一品種で栽培地の違うメイポールの1~3の果汁窒素量は、45~113mg/lと2倍以上の差があり、土壌条件や栽培法により果汁窒素量の増加の可能性が示唆された。もし可能であれば、窒素源の添加無しに旺盛な発酵が期待できる。

### 5 結 言

果汁窒素量がワインの発酵にどのような影響を及ぼすか検討した。その結果、果汁のホルモン窒素の数値とワインの発酵期間の間に相関が見られた。今回の条件では、350ppm以上の窒素量があれば十分な発酵を示すことが解つた。また、同一品種の果汁でも窒素含量が2倍以上の差がみられ、土壌条件や栽培法により果汁窒素含量を増加する可能性が見いだされたので、今後このこと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、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: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 49 (2004)

# 赤ワイン用ぶどう品種の醸造適性試験\*

米倉 裕一\*\*、山口 佑子\*\*\*、小野 浩司\*\*\*\*、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、栽培と醸造適性試験を甲斐ノアールを対照として行った。2004年の天候は生育期間中平年より高温で日照時間も多く推移したため、ぶどうの品質は高いものとなった。官能検査の結果、山梨38号と44号の評価が高く、これらの系統は岩手県の優良品種として有望であった。

キーワード：2004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

YONEKURA Yuichi, YAMAGUCHI Yuko, ONO Koji,  
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. From May to October in 2004, the temperature was higher than that of previous years, and there was a lot of sunshine. Therefore, this year's grape crop was good. 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 : 2004 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・リオネとS-9110の2品種であり、リースリング・リオネは岩手の主要な白ワイン品種となっている<sup>1)</sup>。

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。

本報では、山梨県で育種選抜した赤ワイン用ぶどうについて、岩手の気候風土にあった品種かどうか検討することを目的として行ったぶどう栽培およびワイン醸造適性試験について報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 試験樹について

岩手県農業研究センター(北上市)に植栽している醸造用系統として育成された3系統(山梨38号、42号、44号)と対照として甲斐ノアール(山梨県果樹試験場で育成された赤ワイン専用品種)を用いた。

これら試験樹は、平成12年に植栽し、植栽時樹齢は1年生である。試験樹の交配組み合わせを表1に示す。

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	甲斐ノアール×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
甲斐ノアール	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

分析は常法<sup>2)</sup>により、比重は浮ひよう計を用い、エキス分は比重より計算法で求めた。アルコール濃度は、ガスクロマトグラフィー(HEWLETT PACKARD社製5890SERISE II、カラム充填剤PEG1000)で、pHはガラス電極pHメーター(HPORIBA pH meter F-22)で測定した。総酸度はNaOHによる滴定を酒石酸換算で、アミノ態窒素はホルモール法でグリシン換算した。残糖分はソモギー変法によりグルコース換算で、総フェノール量はフォーリン氏オカルト法により没食子酸換算した。色度は、分光光度計を用いサンプルを蒸留水で10倍希釈し、430nmと530nmで測定した。有機酸はサンプルを蒸留水で20倍希釈後、キャピラリー電気泳動装置(Agilent CE)で分析した。

#### 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EC-1118(ラルマン社製)を0.4g/l添加し発酵を開始し

\* 県産清酒品質向上研究推進事業

\*\*\*\*岩手県農業研究センター

\*\* 醸造技術部

\*\*\* 食品技術部(現 醸造技術部)

た。補糖は結晶ブドウ糖を初期糖度が22°となるように4日目に行った。かもし期間は6日間行い、搾汁後ラルマン社製のマロラクチック発酵(以後MLF)菌を0.05g/ℓ添加した。発酵終了後、メタ重亜硫酸カリウム100ppm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を加え、-6°Cで7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点満点で評価した。パネラーはワインメーカー11人、試験研究機関10人の21名で2005年1月24日に行った。

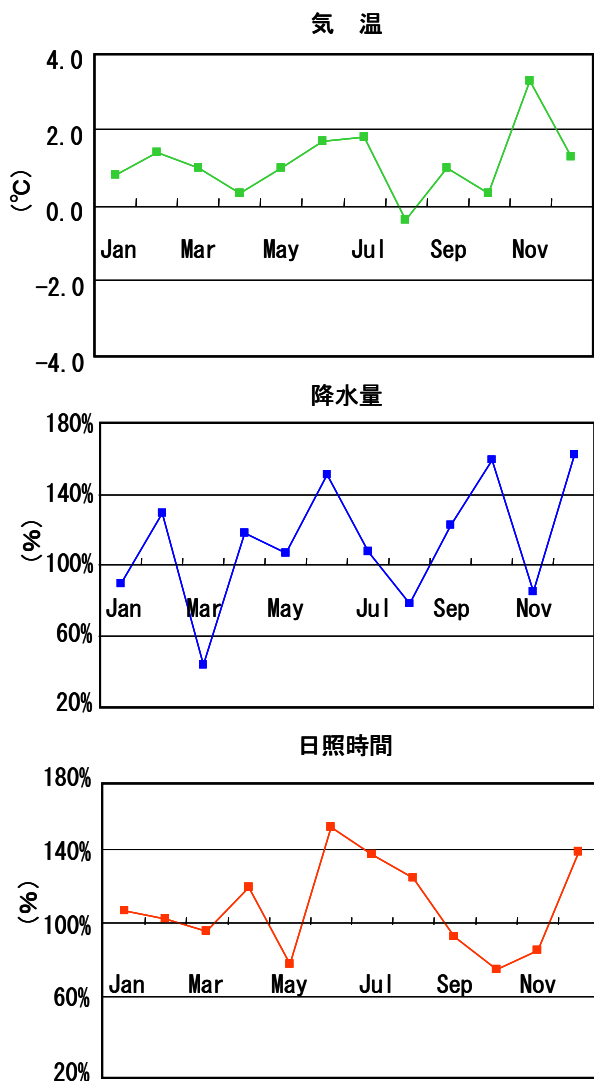


図1 気温、日照時間、降水量の平年値比較 (2004年岩手県北上市)

3 実験結果

3-1 2004年の気象経過及びぶどうの生育状況

ぶどう育成試験地(北上市)における2004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1,679.3°C(平年比112%)、30°C以上の日数は25日(平年17.7日)と多く、降水量1,120mm(平年比116%)、日照時間837.5時間(平年比109%)であった。

3月下旬から4月下旬の気温はやや高めで推移したが、その後の低温で、発芽期は概ね平年並みとなった。その後は、8月中旬まで気温が高く推移し開花期、収穫期とも4~6日程度早まった。特に、開花期の6月中旬は気温が高く、結実は概ね良好であった。

果実の品質は、生育期間中高温で推移したため、糖度が高く、酸の抜けもよく、品質は高いものとなった。栽培状況を表2、3に示す。

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. 10	Jun. 23	Oct. 5
山梨 42号	May. 08	Jun. 22	Oct. 5
山梨 44号	May. 12	Jun. 21	Oct. 5
甲斐ノアール	May. 10	Jun. 23	Oct. 5

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	18.4	117.8	2.1
山梨 42号	31.5	248.1	2.8
山梨 44号	35.2	199.1	1.7
甲斐ノアール	37.3	225.5	2.1

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アールと比較して、山梨42号は高く他は低い傾向にあった。糖度は、山梨44号が対照より高く20°を越え、他は多少低かった。総酸は、甲斐ノアール、山梨42号が1%以上と酸味が強く、山梨38号と山梨44号は0.5%前後と比較的酸味が穏やかであった。

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	9.13	68.2	17.5	0.54	3.39
山梨 42号	10.22	75.1	17.4	1.16	3.10
山梨 44号	10.60	68.6	20.6	0.43	3.69
甲斐ノアール	10.13	71.1	18.3	1.20	3.06

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)。品温は、20°Cで発酵を開始し、3日目には26°Cとなった。その後、6日目までに20°C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とり、7日目でアルコール発酵が終了した。

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	12.3	0.993	0.59	2.53	2.39	3.41	0.543	1.273	9.4	24.7	190	0.19	0.08	0.17	1,334
山梨42号	11.8	0.998	1.15	3.69	1.95	3.19	0.416	0.968	0.8	46.8	190	0.19	0.59	0.12	1,089
山梨44号	11.7	0.998	0.51	3.66	2.97	3.88	0.699	1.414	1.6	36.8	250	0.16	0.07	0.20	2,115
甲斐ノアール	11.7	0.998	1.15	3.66	2.31	3.22	0.849	1.805	3.7	30.4	170	0.18	0.58	0.17	1,342

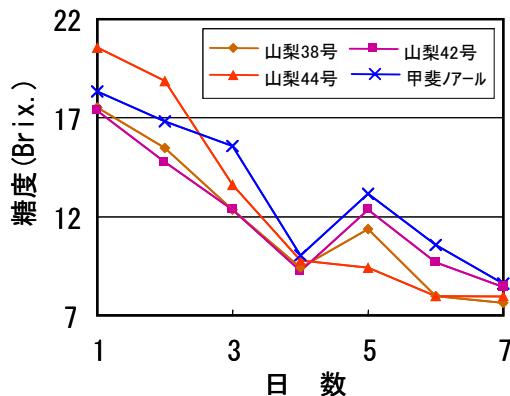


図2 アルコール発酵の経過

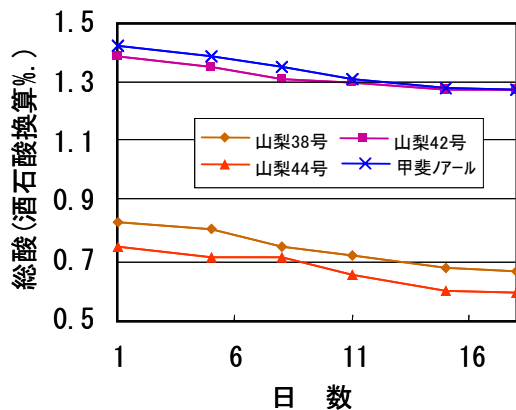


図3 マロラクチック発酵の経過

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7日目にMLF菌を添加し、品温は19~20℃で18日間行った。その間、総酸の減少量は0.1%程度であった。

### 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11.7~12.3%、比重0.993~0.998、エキス分4以下、還元糖は3g/l以下とドライなワインに仕上がった。ワインpHは果汁pHとほとんど変わらなかったが、ワインの総酸では、山梨38号と山梨44号の2系統で果汁の総酸より高くなった。有機酸含量は、酒石酸、乳酸はどの系統も同程度の量であり、リンゴ酸は山梨38号と山梨44号が0.1%以下であるのに対し、山梨42号と甲斐ノアールは0.6%程度含有していた。

官能評価では、味は山梨38号、香は山梨44号が良く、総合では山梨38号が良かった。山梨38号は、酸が程良くバランスが良いという評価であった。山梨44号は、渋みを良いとするかどうかで評価が分かれた。山梨42号、甲斐ノアールは、酸味が強く評価が低かった。全体的に酸化しているとの評価もあった。

表6 官能試験結果

	色	香	味	総合	短評
山梨38号	1.81	1.86	3.19	6.86	バランス良。厚み。
山梨42号	1.81	1.52	2.10	5.43	酸強い。酸化臭。
山梨44号	1.81	2.05	2.62	6.48	厚み。渋み。酸化。
甲斐ノアール	1.76	1.67	2.38	5.81	酸強い。酸化臭。

## 4 考察

高酸度の系統はリンゴ酸の量が多く、MLFを行ってもリンゴ酸量を激減させることが出来なかった。MLFの期間を長く取ることにより、リンゴ酸の量をもう少し減少することは可能かもしれないが、今回のような小仕込みでは酸化による品質低下の影響が大きくなる。事実、今回の官能評価でも数人が酸化または酸化臭を指摘している。よって、品質の安定性を考えた場合、リンゴ酸の低い系統を選抜することが重要である。以上のことから、山梨38号と山梨44号は、岩手県の赤用ブドウ品種として有望と思われる。しかし、リンゴ酸の蓄積は降雨など気象条件などと密接な関係があり、また、樹齢6年とまだ収量、品質が安定していないので、今後とも経時的変化を把握する必要がある。

## 5 結言

本県におけるブドウ果樹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解った。これら系統を県の奨励品種とするために、今後とも気象変化や樹齢による酒質の変化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) 注解編集委員会編：国税庁所定分析法注解

# 丸大豆しょうゆ用発酵酵母の選択と製造試験\*

畑山 誠\*\*、櫻井 廣\*\*\*

丸大豆しょうゆを製造する県内企業に自社のしょうゆに適した耐塩性酵母を提供することを目的とし、香味が良好な耐塩性酵母 20 株を用い、小仕込みを行った。その結果、県内 3 企業へ自社用酵母として 1~2 株の酵母を選択した。

キーワード：丸大豆、しょうゆ、耐塩性酵母

## Select of Salt-Tolerant Yeast and Manufacturing Tests of Soy Sauce

HATAKEYAMA Makoto and SAKURAI Hiroshi

The purpose of this study was to offer a salt-tolerant yeast that is suitable for use in the manufacture of soy sauce in Iwate prefecture. 20 salt-tolerant yeasts that had good flavor were used for small manufacturing test. As a result, 1 or 2 yeasts were selected for use in manufacturing as appropriate.

Key words : soy beans, soy sauce, salt-tolerant yeast

### 1 結 言

発酵食品の製造には色々な微生物が利用されている。清酒や果実酒などのもろみ発酵には酵母が使われ、みそやしょうゆの製麹には麹菌が使われるという具合である。清酒もろみの発酵には、求められる酒質の違いにより性質の異なる酵母を使うのが一般的である。これに対して、岩手県のしょうゆ製造に使われている耐塩性酵母は購入先を全国の種麹メーカーに求める程度である。

そこで、県内産丸大豆しょうゆの品質を高めることを目的とし、企業毎に自社の特徴を出せる酵母を見つけるため、いくつかの耐塩性酵母で丸大豆醤油を試作し、きき味を行った。その結果から、今後各企業でしょうゆ製造に使用する耐塩性酵母の候補を選んだ。その経過について報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 原 料

大豆は岩手県産スズカリ、小麦も岩手県産ナンブコムギを原料として使用した。

#### 2-2 供試酵母

しょうゆ用の主発酵酵母 (*Z. rouxii*) は当所保存の 16 株と全国の種麹メーカーから求めた市販の 4 株の併せて 20 株を用いた。なお No. 1 酵母は現在県内企業に通常頒布しているしょうゆ用酵母であり、これを対照とした。

#### 2-3 酵母の選択およびきき味

酵母の一次選択のためにきき味液を以下のように調製した。グルコース 5g と食塩 15g を水道水に溶かした後、90ml にフィルアップし、これをオートクレーブで殺菌処理した。これに無菌ろ過した生醤油 10ml を加えた。

この液に主発酵酵母 (No. 1~20) を植菌し、30°C で 2 週間静置培養した後、酵母を遠心分離し、きき味液とした。

このきき味液を実需企業 (A 社、B 社、C 社の 3 社) できき味試験し、丸大豆しょうゆ諸味の発酵に用いる酵母を数株選んでもらった。この選ばれた酵母でしょうゆの小仕込みを行った。製成した生しょうゆも同じように企業に持ち込み、きき味した。

きき味液および丸大豆しょうゆの官能評価では、優れたものに 1 点、普通のものに 2 点、難があるものに 3 点を付けて、その平均値を官能評価点とした。点数の少ない方が好ましいしょうゆである。

#### 2-4 原料処理

大豆は水洗い後、1 晩浸漬 1 時間水切りし、ヤマト製オートクレーブ (型式 SP-300) を用い、121°C で 45 分間蒸煮後、冷却し製麹原料とした。小麦は、フライパンで炒煎し、ミキサーで割砕して製麹原料とした。

#### 2-5 製 麹

種麹は、基準使用量の 4 倍量を計り取り、炒煎割砕小麦に混合した。これを蒸煮した大豆と混合した。混合した原料をガーゼを引いた深型ピシヤットに均一に広げ、恒温恒湿機 (日本製粉製パン生地発酵機 U-47) に引き込み、3 日麹として製麹した。製麹の流れを図 1 に示した。製麹中の品温は 2 番手入れまでを 30°C、その後 25°C を目標としてコントロールした。

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 醸造技術部 (現 秋田県総合食品研究所)

\*\*\* 醸造技術部

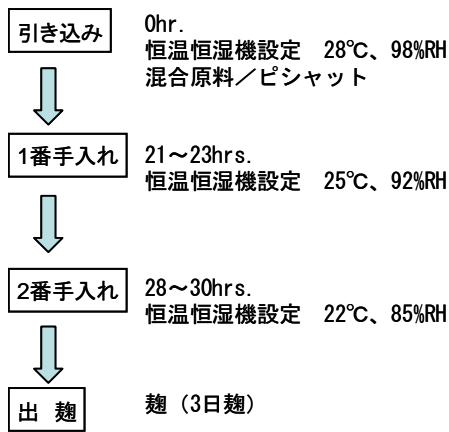


図1 製麴プロセス

2-6 丸大豆しょうゆの製造試験

製麴の終了した麴を12水（容量比で、麴:水=1:1.2）の割合になる22.5%食塩水に仕込んだ。これを15°Cで1ヶ月間保持し、適時攪入れをして麴物料の溶解を行った。その後、きき味液の評価から各社で選ばれた酵母を添加し、4ヶ月間28°Cでしょうゆ諸味の発酵熟成を行った。

酵母は初発濃度が物料1g当たり10<sup>5</sup>個台となるように添加した。

発酵の終了した諸味はADVANTEC製ガラス繊維ろ紙GA-100でろ過し、得られたろ液を生しょうゆとした。

2-7 丸大豆しょうゆの製造試験

しょうゆ試験法<sup>1)</sup>に従い、食塩分、還元糖、アルコール、pH、色度の分析を行った。全窒素の分析は、けるテックオートサンプラーシステム（tecator社製）で、アミノ酸は、日本電子社製アミノ酸アナライザーJLC-300で測定した。

3 実験結果及び考察

3-1 酵母の選抜

表1に各社毎のきき味液の評価を示す。

試験しょうゆを仕込む酵母として、A社ではNo.5、9、14、20の4株を選んだ。B社ではNo.3、5、7、16、18の5株を選んだ。C社はNo.4、5、9、12、15、16、17、20の8株を選んだ。酵母の選択は各社とも経営者と技術者の協議の上で行った。

表1 きき味液の官能評価点

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A	1.5	1.5	1.5	2	<b>1</b>	2.5	2	1.5	<b>1</b>	2.5	2.5	1.5	3	<b>1</b>	1.5	1.5	2.5	1	2	<b>1</b>
B	2	2.3	<b>1</b>	1.8	<b>2</b>	2.5	<b>1.3</b>	2.3	1.8	2	2.3	1.8	2.8	1.8	2.3	<b>1.5</b>	2.5	<b>1.8</b>	2.5	2.5
C	2	2.3	2	<b>1</b>	<b>1</b>	2.5	2.3	1.7	<b>1</b>	2.3	2.3	<b>1</b>	2.3	2	<b>1.7</b>	<b>1.3</b>	<b>1</b>	2	2.3	<b>1.7</b>

(1優、2良、3難点あり)の平均値

表2 しょうゆ中の一般成分ときき味評価

企業	酵母 No.	使用種麴	TN* (%)	食塩 (%)	pH	還元糖 (%)	アルコール (%)	色度	きき味評価**
A	1	a	1.42	15.20	4.93	2.38	3.28	11	1.0
	5		1.33	15.80	5.02	2.35	3.24	11	1.0
	9		1.34	15.80	5.04	2.56	3.32	11	2.0
	14		1.34	15.70	5.06	2.34	3.44	12	2.3
	20		1.36	15.80	5.08	2.27	3.27	11	2.0
B	1	b	1.30	15.70	4.83	2.27	3.28	15	2.4
	3		1.31	15.70	4.87	2.37	3.16	15	1.4
	5		1.31	15.70	4.91	2.27	3.22	15	1.6
	7		1.31	15.80	4.92	2.37	3.14	14	1.6
	16		1.31	15.80	4.94	2.21	3.21	15	1.8
18	1.31	15.70	4.94	2.33	3.28	15	2.0		
C	1	c	1.39	15.70	4.91	3.91	4.11	15	2.6
	4		1.38	15.60	4.94	3.84	4.14	15	2.4
	5		1.39	15.60	4.94	4.54	3.95	13	2.6
	9		1.42	15.60	4.88	4.07	4.00	11	2.6
	12		1.38	15.70	4.93	3.83	4.19	14	2.0
	15		1.38	15.60	4.90	3.28	4.18	15	2.6
	16		1.39	15.60	4.93	4.20	4.02	11	2.0
	17		1.36	15.60	5.00	3.79	4.29	15	2.4
20	1.36	15.60	4.96	3.61	4.26	15	1.8		

\* TN: 全窒素分

\*\* きき味評価: (1優、2良、3難点あり)の平均値

表3 しょうゆ中のアミノ酸含量

アミノ酸		(μmol/ml)														
アミノ酸		Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	Val	Met	Ile	Leu	Tyr	Phe	His	Lys	Arg
A	Ave.*	46.4	24.1	37.0	90.3	33.2	41.9	34.2	6.3	27.1	41.5	5.7	20.9	5.8	20.3	21.3
	SD**	0.9	0.2	0.5	1.6	0.5	0.8	0.5	0.1	0.4	0.6	0.1	0.3	0.1	0.5	0.4
B	Ave.	40.6	22.0	34.0	72.4	29.9	38.3	32.5	5.7	25.7	39.4	5.4	19.5	5.4	19.4	20.1
	SD	1.0	0.5	0.7	3.3	0.6	1.1	0.7	0.1	0.6	0.8	0.2	0.5	0.2	1.2	0.5
C	Ave.	32.4	19.4	29.4	61.0	23.4	34.6	29.9	5.8	23.2	36.3	4.6	18.7	5.0	18.5	22.6
	SD	0.9	0.3	0.6	2.6	0.4	0.7	0.8	0.1	0.7	0.8	0.3	1.0	0.1	1.2	0.4

\* Ave. : 平均値

\*\* SD : 標準偏差

### 3-2 しょうゆの分析値

しょうゆの一般成分を表2に示した。一般成分で酵母間で大きな差のある項目はなかった。しかし、C社のしょうゆで色度に違いが見られた。どのしょうゆも一般的しょうゆ成分よりアルコールが高い。これは諸味量が10程度のため酸素の供給が多く、そのため酵母の増殖が旺盛であること、ほぼ密閉状態での発酵熟成のためアルコールの揮散が少ないことに因ると思われる。

アミノ酸含量は各社しょうゆの平均値とその標準偏差として表3に示した。各社毎に含量に違いはあるが、標準偏差は小さい。このことからアミノ酸含量は種麹と製麹の違いで変化するが、酵母の違いは大きく影響しないことが判った。

### 3-3 しょうゆの官能評価と酵母選択

しょうゆの官能評価を表2(右端)に示した。

実際のしょうゆを仕込む酵母の候補として、各社とも評価点上位の酵母から、A社では香味が柔らかなNo.5、B社は発酵香が高く、味のまろやかさがでたNo.3、7を、C社は味のしまりがあり、香り豊かなNo.20を選んだ。

## 4 結 言

県内産丸大豆しょうゆの品質を高めることを目的とし、企業毎の特徴を出せる酵母を見つけるため、数株の耐塩性酵母で丸大豆しょうゆを試作し、きき味評価を行った。その結果から、各企業でしょうゆ製造に使用する耐塩性酵母の候補を1~2株選んだ。今後、これらの酵母で実製造試験を行い、商品化を進める。

## 文 献

- 1) しょうゆ試験法編集委員会：しょうゆ試験法(日本醤油研究所)(1985)

# 低精白米を用いた純米酒の試験醸造\*

中山 繁喜\*\*、畑山 誠\*\*\*、高橋 亨\*\*

純米酒の多様化を狙い、精米歩合 80% 白米を原料にした純米酒の検討を行った。一般的な製法で造った製成酒は、酸味や雑味が多く飲みづらかったが、原料処理にリパーゼ浸漬を導入すると香味が柔らかになり飲みやすい酒質になった。また、低グルテリン米を原料にすると綺麗な酒質になったが、やや味薄で欠点が表れやすい酒質になった。

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 for the purpose of diversification was examined. The sake using normal brewing methods was not suitable for drinking due to a sour and various taste. However, the sake brewed using lipase enzyme flooding was suitable for drinking, with soft smell and taste. Sake brewed from low-glutelin rice was simple taste.

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

### 1 緒 言

平成 15 年に、清酒の「製法品質表示基準」が改訂され、純米酒の定義が「白米、米こうじ及び水を原料として製造した清酒で、香味及び色沢が良好なもの」となり、原料白米に関する精米歩合 70% 以下の規定が削除された。しかし、精米歩合の高い白米を用いることによる酒質低下を懸念し、規定削除のメリットを活かしていない酒造メーカーも少なくない。そこで我々は、原料処理や米品種を見直し、純米酒の多様化を目的に、精米歩合 70% 以上の白米を用いた純米酒を醸造し、酒質を検討した。

米粒外層部には、脂肪やタンパク質が多い。もろみ中の不飽和脂肪酸は酵母の香気エステル生成を抑制することから、原料処理でリパーゼ浸漬<sup>1)</sup>を行い、米中の脂肪酸を減らす方法を検討した。また、タンパク質から生成される過剰なアミノ酸は、清酒の雑味になるので、胚芽細胞中の易消化性タンパク質顆粒（プロテインボディール II）が少ない低グルテリン米<sup>2)</sup>を、原料米に使う方法を検討したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 仕込配合と原料米

表 1 に示す仕込配合で、総米 7kg の二段仕込みとした。留掛米は県産「ぎんおとめ」、および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「岩酒 715」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。麴米は 3 試験区とも精米歩合 80% 「ぎんおとめ」を用いた。

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

#### 2-2 仕込方法

仕込方法を表 2 に示す。洗米は MJP 式洗米機（白垣産業(株)）を用い洗米した。その後、リパーゼ区は掛米を 0.1% リパーゼ（天野エンザイ(株)製）液に 1 時間浸漬した。低グルテリン米区と対照区は、水に 1 時間浸漬した。蒸きょ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。製麴は 3 試験区分まとめて製麴した。もろみ仕込み温度は添仕込み 15℃、留仕込み 8℃、最高温度は 15℃を目標にした。

表 2 試験区

試験区	留掛米	精米歩合 (%)	酵素処理
リパーゼ	ぎんおとめ	80	リパーゼ浸漬
低グルテリン米	岩酒 715	80	なし
対 照	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<sup>3)</sup>に準じた。また、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。

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 醸造技術部

\*\*\* 醸造技術部（現 秋田県総合食品研究所）



3 実験結果および考察

3-1 原料処理および製麹

原料処理結果を表3に示す。吸水時間は麴米で40分、掛米で60分行ったが、吸水歩合は24~28%と目標値30%に達しなかった。製麹時間は51時間、最高温度40~42℃で14時間保持した。出麴の状態は若目であった。

表3 原料処理結果

	水温 (℃)	吸水 時間 (分)	吸水率 (%)	蒸米 吸水 (%)
リパーゼ	14	40	24.0	35.8
掛米(リパーゼ)	14	60	25.6	37.2
掛米(低グルテリン米)	14	60	28.0	39.8
掛米(対照)	14	60	27.5	39.3

3-2 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。

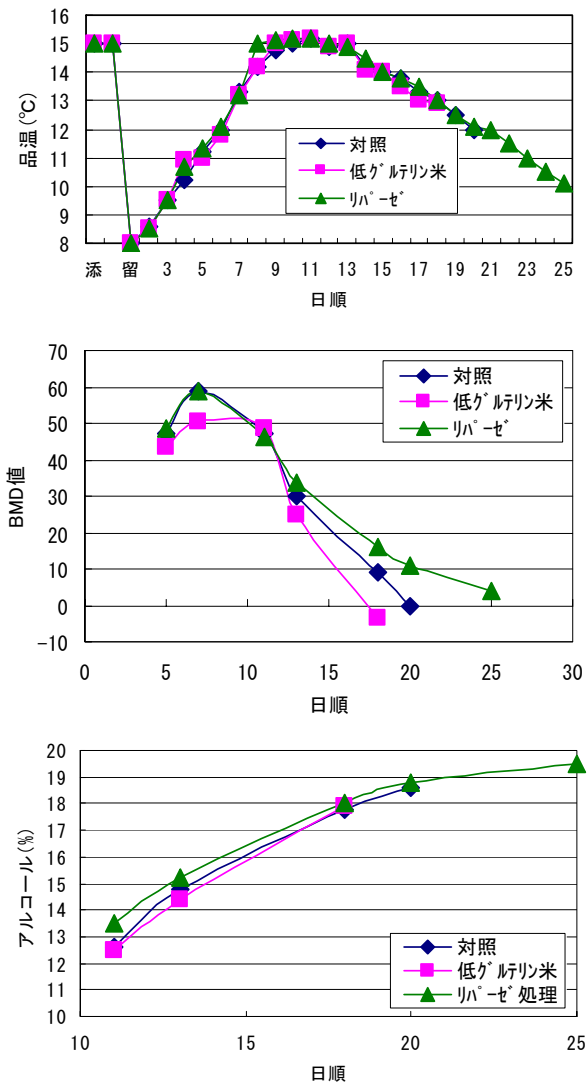


図1 もろみの品温、BMD値、アルコール濃度経過

もろみ品温は3区分とも同様に経過した。は、アルコール生成が対照とほぼ同様にもかかわらずBMD値の低下が遅く、もろみ後半蒸米の溶解が進んだと考えられた。低グルテリン米区は、BMD値の最高値が低く、その後の数値低下が急で、蒸米の溶解が進まなかったと考えられた。上槽は低グルテリン米区が18日目、対照区が20日目、リパーゼ区が25日目に行った。

表4に製造実績および製成酒成分を示す。リパーゼ区は、もろみ日数が伸びた分、分析用のもろみ分取量が多くなり熟成歩合が低くなった。しかし、製成酒のアルコール度数が高く、アルコール取得量は対照と同じであった。また、製成酒のアミノ酸度が高く、日本酒度が低かった。

表4 清酒製造実績及び製成酒成分

	リパーゼ	低グルテ リン米	対照
もろみ日数(日)	25	18	20
熟成歩合(%)	47.7	59.7	56.0
製成数量(ℓ)	8.5	8.0	8.9
アルコール取得量(ℓ/t)	236	206	236
粕歩合(%)	27.1	50.9	23.6
アルコール濃度(%)	19.5	17.9	18.6
酸度(mℓ)	3.4	3.0	3.3
アミノ酸度(mℓ)	2.5	1.0	1.9
日本酒度	-1.5	+2	±2.5

低グルテリン米区は、製成酒量が少なく、粕歩合が多かった。また、アルコール度数も低く、アルコール取得量が少なかった。製成酒のアミノ酸度が、対照の約半分の1.0mℓと低いのが特徴であった。

図2に製成酒のアミノ酸組成比を示す。リパーゼ区はグルタミン酸とアラニンの比率がやや高く、アルギニンの比率が低い以外は、対照と大きな差がなかった。

低グルテリン米区はグルタミン酸、グリシン、プロリン等の比率が高く、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、アルギニン等が低かった。

なお、製成酒のアミノ酸濃度の合計は、リパーゼ区で297mg/100mℓ(以下同)、低グルテリン区で107、対照区254であった。低グルテリン米区は総アミノ酸量とアミノ酸組成が対照と異なり、酒質への影響があると思われる。また、低グルテリン米を用いた製成酒のアルギニンが少ないのは岩野等の報告<sup>4)</sup>と同様であった。

3-3 製成酒の評価

表5に当センター職員5名による評価を示す。対照区の製成酒は、「酸ハナレ」、「不調和」、「雑味」、「糠臭」を指摘され、3試験区の中で最も評価が悪かった。

リパーゼ区の製成酒は、雑味が少なく糠臭様の香りが無く、対照より良い評価になった。アミノ酸度が高いが味ソフトで、リパーゼ浸漬した効果があり飲みやすくなったと思われた。

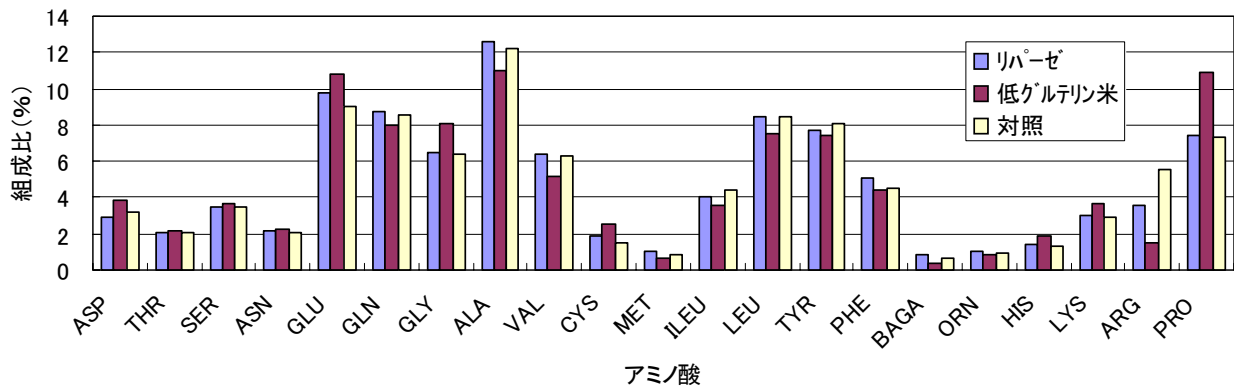


図2 製成酒のアミノ酸組成比

低グルテリン米区は、きれいな味で評価値が最も良かった。しかし、アミノ酸度が低く旨味不足で後味の酸味等欠点を指摘されやすい酒質であった。

表5 製成酒の評価

試験区	評価値	精米歩合(%)
リパーゼ	3.0	調和、ソフト、苦味、少々異臭
低グルテリン米	2.4	きれいな味、後味に酸味
対照	3.2	酸ハナレ、不調和、雑味、糠臭

文 献

- 1) 吉沢 淑, 石川 雄章: 醸協, 74, 148 (1979)
- 2) 水間 智哉, 古川 幸子: 醸協, 99, 487 (2004)
- 3) 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)
- 4) 岩野 君夫, 中沢 伸重, 伊藤 俊彦, 高橋 仁, 上原 泰樹, 松永 隆司: 醸協, 97, 522 (2002)

4 結 言

清酒の「製法品質表示基準」が改訂され、低精白米を用い多様な純米酒を造ることが可能になった。そこで、我々は精米歩合 80%白米を原料にした純米酒の製造試験を試みた。「ぎんおとめ」をリパーゼ浸漬せず、常法どおり造ると、酸味や雑味が多く糠臭もあった。これらの欠点は、原料処理でリパーゼ浸漬を行うと改善され、精米歩合 80%白米を用いても、飲みやすい純米酒を造ることができた。

また、低グルテリン米はもろみ中で溶け難く、粕歩合が高かったが、製成酒はきれいな酒質になり、この酒の評価は良かった。また、酒中の総アミノ酸量が「ぎんおとめ」の半分以下で、アミノ酸組成も異なることが分かった。

リパーゼ浸漬や低グルテリン米の使用は、低精白米を用いた純米酒の製造に有効で、精米歩合を変えて酒質の多様化を図るには、有効な手段と思われた。

# 優良清酒酵母の開発\*

高橋 亨\*\*、米倉 裕一\*\*、櫻井 廣\*\*

当センターに保存されている「Y104」は、リンゴ酸、酢酸イソアミルの生産性が高いという特徴を持つ清酒酵母だが、アルコール耐性、低温発酵性が弱く、実用化に課題を残している。そこで、「Y104」に突然変異処理を行いアルコール耐性の強い酵母の作出を試みた結果、アルコール耐性が改善された酵母が得られた。また、「協会 1001 号」を親株として突然変異処理を行い、酸が低く低温発酵性の強い酵母の作出を試みたが、こちらは有望な株が得られなかった。  
キーワード：岩手県産酒米、岩酒 714 号、岩酒 765 号、岩酒 766 号、岩酒 767 号、醸造適性

## Selection of Good Sake Yeast

TAKAHASHI Tohru, YONEKURA Yuichi and SAKURAI Hiroshi

The sake yeast *Y104* stored in Iwate Industrial Research Institute has such traits as high malic acid and isoamyl acetate. But, it has disadvantageous in that low tolerance for alcohol and low temperature fermentation. We attempted to improve to these defect, got to the yeast improved alcohol tolerance from mutants of *Y104*. Additionally, we tried to get the yeast for junmai-shu characterized by low total acid and low temperature fermentation. However we couldn't get the wishful yeast mutated from *Kyoukai No.1001*.

key words : sake yeast, *Y104*, *Kyoukai No.1001*, low temperature fermentation, alcohol tolerance

### 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清酒酵母の開発が望まれている。

昨年度の報告で、リンゴ酸、酢酸イソアミルの生産性が高い「Y104」を選抜したが、アルコール耐性、低温発酵性に難があり、実用化は難しいと考えられた<sup>1)</sup>。そこで今年度、「Y104」にアルコール耐性、低温発酵性を強化することを目的として育種を行った。また、アルコール耐性、低温発酵性に優れ、酸の少ない酵母の開発を同時に試みた。

### 2 実験方法

#### 2-1 供試酵母および培地

当センターに保管されている「Y104」、ならびに「協会 1001 号」を親株とした。酵母の培養には YPD 培地 (1% yeastextract, 2% peptone, 2% glucose) を用いた。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

「Y104」および「協会 1001 号」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。生育したコロニーを 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℃で 1 晩前培養後、麴エキス培地 (Brix. 20°) で 15℃、12 日間静置培養した。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 7kg で行った。原料米は岩手県産「ぎんおとめ」(精米歩合 60%) を用い、初添は水麴とし、踊

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 醸造技術部

りを1日とり、留添に蒸米の2段仕込みとした。初添、踊りの温度を15℃、留温度を10℃、最高温度を13.5℃とし、上槽は日本酒度が停滞した時点で行った。

2-4 成分分析

培養液、製成酒の成分は国税庁所定分析法<sup>2)</sup>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

「Y104」と「協会1001号」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10株、46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とアルコール濃度を測定した(図1)。

「Y104」変異株の中で最もアルコールが出た「YT1044」、「協会1001号」変異株の中で最もアルコールが出た「T43」、アルコール生産性上位5株の中で最も酸度の低かった「T2」株を選抜し試験醸造を行うこととした。

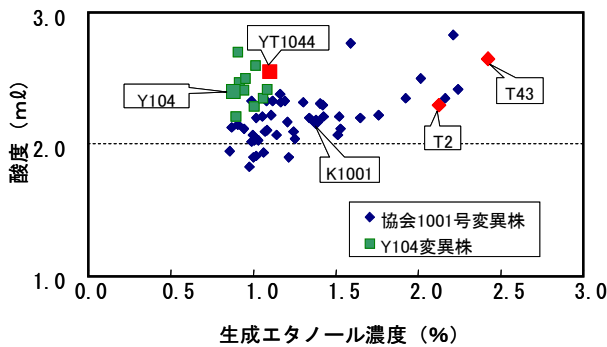


図1 麴エキス培養結果

3-2 総米7kg醸造試験

総米7kg醸造試験結果を表1に示した。

対照の「協会1001号」に比べ、「T2」、「T43」ともキレが鈍かった。また、アミノ酸度も高く、「協会1001号」に比べアルコール発酵性、アルコール耐性の強い酵母ではなかった。

一方「YT1044」は日本酒度+5.5まで進み、アルコールも19.1%とよく出た。アミノ酸度は1.8と、4仕込の中で最も低く、アルコール耐性の強い酵母であることが確認された。酸度は3.5と、高酸生成能も有している。しかし、今回は親株である「Y104」、さらにその親である「協会701号」と、同一の試験は行っていない。これらと比較し、実際のどの程度優位性があるか確認試験を行う必要がある。

表1 7kg醸造試験結果

	K1001	T2	T43	YT1044
もろみ日数(日)	23	27	22	28
日本酒度	-7	-16.5	-17	+5.5
アルコール(%)	18.4	18.0	18.4	19.1
酸度(mEq)	2.3	2.9	2.6	3.5
アミノ酸度(mEq)	1.9	2.5	2.4	1.8

4 結 言

昨年度選抜した「Y104」および「協会1001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。

「Y104」を親株として10株、「協会1001号」親株として46株の変異酵母を得、試験管培養を行い、アルコール耐性の強い3株の試験醸造を行った。「協会1001号」変異株の「T2」「T43」はどちらも親株に比べアルコール耐性が低く、純米酒用の新酵母として不十分であると考えられた。「Y104」変異株である「YT1044」はアルコール耐性の強い酵母であり、実用化に一步近づいた。しかし今回、「協会701号」との比較試験は行わなかったため、比較試験を行い、「YT1044」の優位性を確認したい。

文 献

- 1) 高橋 亨, 小浜 恵子, 山口 佑子, 桜井 廣: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 48 (2004)
- 2) 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)

# 鑄物スラグのコンクリート骨材への利用\*

藤原 智徳\*\*、佐々木 秀幸\*\*\*、平野 高広\*\*\*\*、小山田 哲也\*\*\*\*、佐藤 直也\*\*\*\*\*

鑄物工場で発生するスラグの建材等への再生利用を目的として、粗粉碎した鑄物スラグを電気炉で溶融後徐冷した。その結果、鑄物スラグが結晶化することをX線回折（以下、XRDと略記）のプロファイルにより確認した。結晶化によりスラグの強度が向上することから、コンクリート骨材としての適用性を調べたところ、碎石のJIS規格を満たしており利用可能であることがわかった。

キーワード：鑄物スラグ，溶融，結晶成長，骨材

## Utilization of Casting Slag for Concrete Aggregate

FUJIWARA Tomonori, SASAKI Hideyuki, HIRANO Takahiro,  
OYAMADA Tetsuya and SATO Naoya

For the purpose of recycle, Casting slag was crushed coarsely, then heat-treated and annealed.

As a result, crystal growth was confirmed by XRD. Strength of Casting slag improved with crystallization. Hence, utilization of that product for concrete aggregate was examined. Heat-treated and annealed Casting slag met JIS as crushed stone, so that utilization for concrete aggregate was possible.

key words : Casting slag, melt, crystal-growth, aggregate

### 1 緒 言

近年、環境への配慮と処分費用の高騰から事業活動に伴って排出される産業廃棄物の再生利用が数多く検討されている。

鑄造工場等では、製鉄副産物の約85%がスラグといわれており、その種類は銑鉄製造過程で副生する高炉スラグと鋼製造過程で副生する製鋼スラグとがある<sup>1)</sup>。さらに高炉スラグは冷却方法により、徐冷スラグと水砕スラグに分けられる。水砕スラグは溶融物を水と接触させ、急冷したものでSiO<sub>2</sub>ならびにCaOを主成分としており、また急冷によりガラス化している<sup>2)</sup>。県内のある鑄造工場ではこのような水砕鑄物スラグ（図1）が年間2,500t～3,000t発生し、処分料を負担してセメント会社に処理を委託しているのが現状である。

一方、非晶質のガラスを溶融・徐冷して結晶成長させることによりセラミックスの特長を付与したものを結晶化ガラスと呼んでいる。これは大理石の5倍程度の曲げ強度を有し、耐酸性に優れ一部建築材料として使用されている<sup>3)</sup>。結晶化ガラスは、これまで下水道汚泥や一般廃棄物の焼却灰を応用した例が報告されているが、鑄物スラグを使用した事例についての報告はない。本研究では鑄物スラグを結晶化ガラスに変換し、高強度骨材として再生利用することを目的に、熱処理条件を調べた。またコンクリート骨材としての適用性を調べたので結果を報告する。



図1 鑄物スラグ

### 2 実験内容

#### 2-1 供試材料

鑄物スラグは県内の鑄物工場I社から排出されるものを用いた。鑄物スラグは大塚鉄工製HB-189型ハンマークラッシュャーで粗粉碎し、熱処理試験に供した。また、粗粉碎試料をHEIKO社製TI-300型ボールミルで微粉碎し、分析に供した。分析方法はJIS M8852ならびにM8856、Z2615、Z2616を参照し、Perkin-Elmer社製OPTIMA3300DV型誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下、ICP-AESと略記）とLeco社製CS-200型炭素硫黄分析装置を用いて行った。結果を表1に示す。

\* 産業廃棄物再資源化技術開発事業

\*\* 材料技術部（現 岩手県盛岡地方振興局保健福祉環境部）

\*\*\* 材料技術部（現 岩手県環境保健研究センター企画情報部）

\*\*\*\* 材料技術部（現 環境技術部）

\*\*\*\*\* 岩手大学工学部建設環境工学科

\*\*\*\*\* 岩手大学工学部建設環境工学科（現 大東建託株式会社）

表1 供試鑄物スラグの化学成分

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
50.07%	36.88%	7.62%	5.82%	3.04%	0.51%	0.43%	0.16%
S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	水分	Cd	Pb	C	
0.30%	0.17%	0.14%	trace.	ND	ND	0.35%	

高強度の結晶化ガラスの製造には、0.1~20μmの柱状結晶をガラス中に均一に生成させる必要がある。柱状結晶にはウォラストナイト(珪灰石):CaO・SiO<sub>2</sub>やアノーサイト(灰長石):CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>、フォルステライト(苦土カンラン石):2MgO・SiO<sub>2</sub>、ディオプサイド(透輝石):CaO・2MgO・SiO<sub>2</sub>、ネフェリン(カスミ石):Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>がある<sup>4)</sup>。化学分析の結果より、供試材料は主成分がCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>の3成分系であることから、ウォラストナイトやアノーサイト結晶の析出が予想され、結晶化ガラスの原料として適していることがわかった。

2-2 熱処理試験

ADVANTEC社製KM-1302P型電気炉を用いて、粗粉碎試料の加熱処理をした。熱処理条件は30min.で目的温度まで昇温させた後、所定時間保持し、3h.で室温まで放冷した。放冷後の試料を微粉碎した後、RIGAKU社製RINT2200V型X回折装置で測定し、プロファイルと比較した。

またエリオニクス社製ERA-8800走査型電子顕微鏡(以下、SEMと略記)を用い、試料の熱処理前後の形状を観察した。

2-3 コンクリート用骨材試験

未処理の鑄物スラグ(以下、未処理スラグと略記)と900℃で3h.熱処理後徐冷した鑄物スラグ(以下、処理スラグと略記)について、JIS A5005に基づきコンクリート用骨材として必要な物性を調べた。スラグ表面が鋭利であったため、環境保全サービス㈱が開発・保有する乾式ガラスリサイクル破碎装置で試料を磨砕した後、粒度調整し供試した。比較試料はコンクリート試験基準供試体作成に使用した砕石を用いた。

またスラグの有害性について評価した。一般的にスラグは1,000℃以上の高温で処理される過程で製造されるため、ダイオキシン類は熱分解により含まれないが、微量の重金属を含んでいる。この重金属はスラグを構成するガラスの網目構造内に固定され、溶出しにくくなっている。本研究では平成3年環境庁告示第46号に掲げる方法による溶出試験(以下、環告46号法と略記)を実施し、Cd、Pb、Cr(VI)、As、T-Hg、Seについて土壌環境基準と比較した。コンクリート試験は、砕石を用いた基準供試

体と同一の配合比で、砕石をスラグに置換したコンクリート供試体を作成し、そのフレッシュコンクリートについてスランプと空気量、ブリーディングを調べた。また硬化コンクリートについて、圧縮強度と引張強度を調べた<sup>5)</sup>。表2に基準供試体の作成に使用した材料とその密度を示す。また表3に基準供試体の配合比を示す。

表2 基準供試体作成材料

	使用材料	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
セメント	普通ポルトランドセメント	3.15
細骨材	川砂	2.64
粗骨材	砕石	2.95
混和剤	AE剤 (変性ロジン酸化合物系)	1.04
	高性能AE減水剤 (ポリカルボン酸)	1.06

3 実験結果

3-1 熱処理条件の検討

熱処理の保持時間を30min.とし、温度を800℃~1000℃まで変化させたときの鑄物スラグのXRDプロファイルの変化を図2に示す。

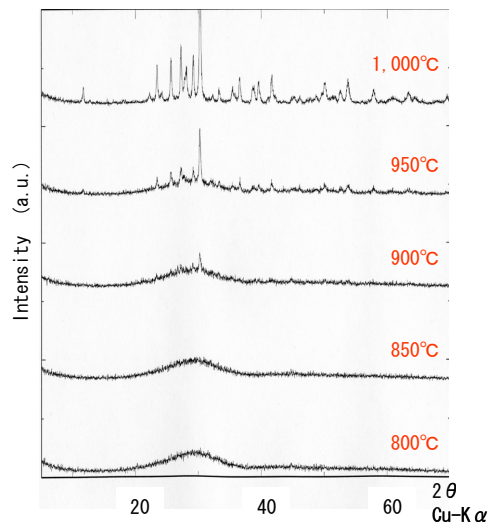


図2 熱処理温度による鑄物スラグのXRDプロファイル

表2 基準供試体配合比

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )						粗骨材最大寸法 (mm)	スランプ (cm)	空気量 (%)
		水	セメント	細骨材	粗骨材	SP	AE剤			
35	40.5	171	489	673	1,103	1.47	2.93	20	8.0±1.5	4.5±1.0
45	42.5		380	744	1,124	0.57	1.52			
55	44.5		311	805	1,121	0.00	1.87			

未処理スラグは非晶質であるためシャープなピークはみられない。しかし熱処理温度が高くなるに従いシャープなピークが現れ、結晶化することがわかった。しかし950℃以上では試料が溶融して固着し、取り扱いが困難になることから、熱処理温度は900℃とした。熱処理温度を900℃、保持時間を30min.～12h.まで変化させたときのXRDプロファイルの変化を図3に示す。

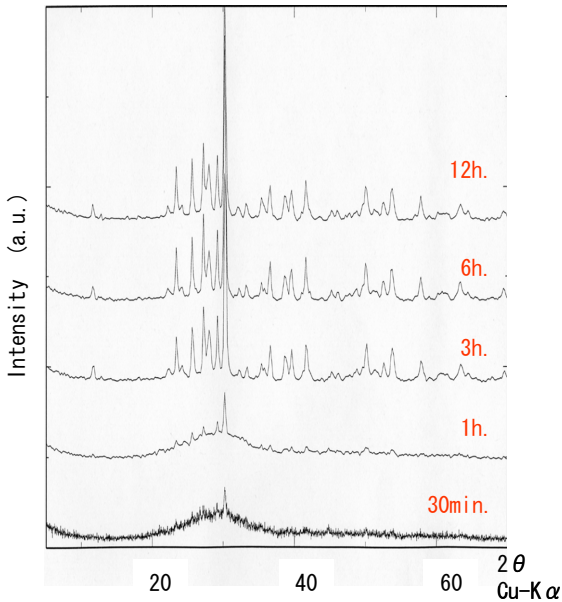


図3 熱処理時間による鑄物スラグのXRDプロファイル

処理時間を長くすることによりシャープなピークが現れ、結晶化が進むことがわかった。しかし保持時間を3時間以上延長しても、顕著な変化は見られなかった。

以上の結果より、熱処理条件は900℃、3hとした。骨材試験とコンクリート試験ではこの条件で処理したスラグを用いることとした。

また処理スラグのプロファイルから構成成分を同定したところ、図4に示すとおりウォラストナイトが確認された。

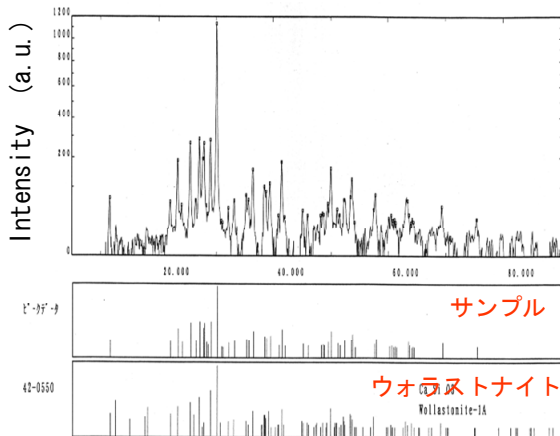


図4 XRDプロファイルによる構成成分の同定

図5には未処理スラグのSEM写真を、図6には処理スラグのSEM写真を示す。熱処理・徐冷による表面形状の変化が認められる。この変化はウォラストナイトの柱状結晶が成長したことによるものと思われる。

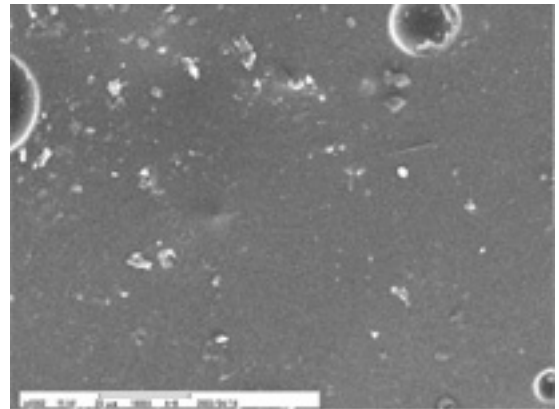


図5 未処理スラグのSEM写真

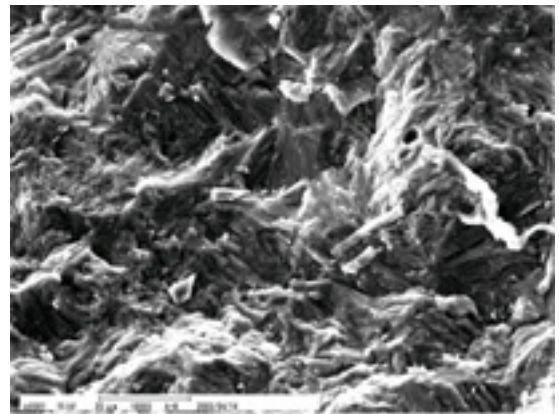


図6 処理スラグのSEM写真

### 3-2 骨材試験

JIS A5005に基づき、未処理スラグと処理スラグ、またコンクリート試験の基準供試体作成に用いた碎石について、物性を調べた結果を表4に示す。

未処理スラグはすりへり減量値が大きく出たが、これは非晶質で粉砕され易いためと考えられる。しかし粗骨材のJISの規格を満足しており骨材として使用上の問題はない。また、環告46号法による溶出試験の結果を表5に示す。どちらのスラグも定量下限値を下回っていた。

### 3-3 コンクリート試験

表6に水セメント比を変えて、スランプ試験と空気量、ブリーディング量を調べた結果を示す。スランプ試験では基準供試体より大きくなる傾向が見られた。これは吸水率がやや小さいことと、疎水性であるためコンクリートの流動性が高まったことが原因と考えられる。空気量は処理スラグでやや多かったが、未処理スラグでは基準と同等もしくはやや少なかった。ブリーディング量は、強度や耐凍害性に影響を及ぼすほどの差異は見られなかった。

表4 物性試験結果

試験項目	JIS A5005 砕石規格	砕石	処理 スラグ	未処理 スラグ
表乾密度(g/cm <sup>3</sup> )	—	2.95	2.83	2.83
絶乾密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.5 以上	2.91	2.82	2.82
ふるい分け(粗粒率)	—	6.71	6.75	6.67
吸水率(%)	3.0 以下	0.5	0.4	0.1
安定性(%)	12 以下	—	1.1	1.5
微粒分量(%)	1.0 以下	0.24	0.12	0.18
単位容積質量 (kg/m <sup>3</sup> )	—	1,691	1,796	1,754
実積率(%)	55 以上	58	64	63
粒径判定実積率(%)	—	58	64	62
すりへり減量(%)	40 以下	7.7	5.2	25.6
ASR Rc (mmol/l) Sc (mmol/l)	Rc>Sc	—	25	32
		—	21	4
水中浸漬	亀裂、分解、 泥状化、粉 化などなし	○	○	○

表5 環告46号法の試験結果

	(μg/l)					
	Cd	Pb	Cr(VI)	As	T-Hg	Se
熱処理スラグ	<0.5	<5	<20	<5	<0.5	<2
未処理スラグ	<0.5	<5	<20	<5	<0.5	<2
土壤環境基準	10	10	50	10	0.5	10
定量下限値	0.5	5	20	5	0.5	2

表6 フレッシュコンクリート試験

	基準 コンクリート			未処理スラグ コンクリート			熱処理スラグ コンクリート		
	35	45	55	35	45	55	35	45	55
水セメント比	35	45	55	35	45	55	35	45	55
スランプ (cm)	6.5	8	8.3	8.2	12.8	11.8	9.1	11	11.5
空気量 (%)	4.3	4.7	5.5	4.5	3.9	3.9	5.1	4.8	6.0
ブリーディング (cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> )	0.04	0.15	0.26	0.02	0.18	0.22	0.07	0.21	0.27

図7に材齢28日目の圧縮強度と引張強度を示す。圧縮強度はどちらのスラグを用いた場合も、水セメント比55%では基準供試体より高かった。水セメント比の低下に伴って基準供試体よりも強度が低くなったが、一般的な強度の普通コンクリートならば問題なく使用できると思われる。また処理スラグの方がより高い強度を得られた。

引張強度については、未処理スラグ使用コンクリートの強度がやや低かった。これは比較的すりへり減量が大いことから骨材自体の強度が低く、スラグの破壊が起こるためと考えられる。処理スラグ使用コンクリートは基準供試体と同等の値を示した。また破断面を確認したところ、スラグの付着の悪い部分は認められず、スラグとセメントの結合性は良好であった。

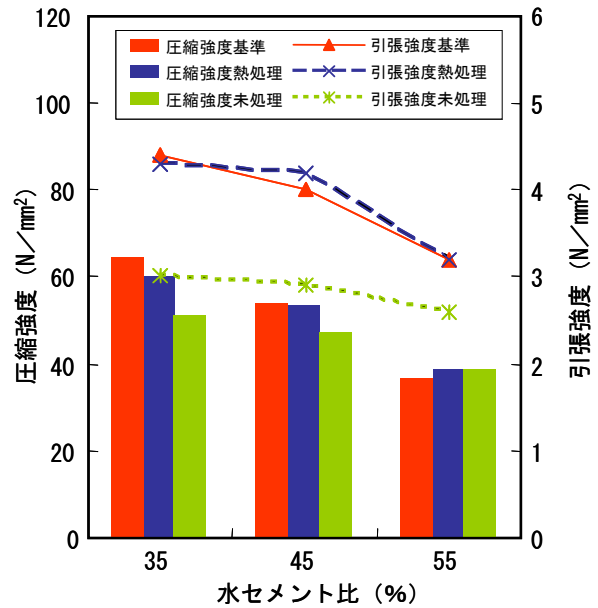


図7 28日強度と水セメント比の関係

#### 4 結 言

鋳物スラグの骨材化を目的として溶融・徐冷後の挙動を調べた。その結果、非晶質の鋳物スラグが結晶化することがXRDプロファイルにより確認された。結晶化させるための熱処理条件は、900°C、3h.が最適であった。

処理スラグは物理的品質に優れていた。未処理スラグの骨材試験ではすり減り減量がやや大きく、強度が低かったがどちらもJISのコンクリート用砕石の規格は満たしていた。また、有害物質の溶出はなく環境への負荷は極めて小さい。未処理スラグ使用コンクリートは、処理スラグ使用コンクリートと比較すると圧縮強度は小さいが骨材として適用可能である。処理スラグ使用コンクリートの品質はブリーディングがやや増えるが、強度は砕石使用コンクリートとほぼ同等であり、骨材としては十分適用可能である。

本研究の実施にあたり、ご指導いただいた岩手大学工学部建設環境工学科藤原忠司教授と、ご協力いただいた環境保全サービス(株)代表取締役社長狩野公俊氏をはじめ関係各位に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 眞目 薫：セラミックス, 37(12), 936-940 (2002)
- 2) 高橋 達人：セラミックス, 36(4), 246-247 (2001)
- 3) 横尾 俊信：セラミックス, 37(7), 534-537 (2002)
- 4) 鈴木 蕃：the glass, 39, 15-20 (1996)
- 5) 佐藤 直也：平成15年度岩手大学工学部卒業論文 (2004)



# 新方式木質チップボイラーの開発\*

園田 哲也\*\*、米倉 勇雄\*\*、齋藤 博之\*\*\*、  
新里 光男\*\*\*\*、川村 浩\*\*\*\*、齋藤 健司\*\*\*\*、下河原 哲也\*\*\*\*\*

木質バイオマスエネルギーは「持続可能な循環型社会」を形成する上で、地球環境への負荷を抑制し、資源の有効活用を促進する事から、日本各地で利活用に関する取り組みが急速に進展している。本研究では木質バイオマスエネルギーの利用拡大を目的として、高含水率木質チップに対応可能な小型かつ安価なチップボイラー開発を行った。

キーワード：木質バイオマスエネルギー、木質チップ、木質チップボイラー

## Development of New Wood Chips Fired Boiler

SONODA Tetsuya, YONEKURA Isao, SAITO hiroyuki, NIISATO Mitsuo,  
KAWAMURA Hiroshi, SAITO Takeshi and SHIMOKAWARA Tetsuya

An approach of using the wood biomass spreads in all of Japan. Because of wood biomass energy inhibits loads to the earth environment and promotes effective use of resources. Our project is engaged on develop of wood chips boiler to extend the use of wood biomass. This boiler is capable of burning high moisture content wood chips. In addition, it is small and low-priced.

key words : wood biomass energy, wood chips, wood chips fired boiler

### 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、環境負荷の小さい新エネルギーの導入に向けた取り組みを行っている。その中でも県土の約 8 割が森林で森林面積でも国内第 2 位を誇る岩手では、木質バイオマスエネルギーの利活用を県施策の大きな柱とし、環境側面のみならず、衰退が著しい木材業界、林業界の救済及び工業振興策として捉え、導入に向けた積極的な取り組みを行なっている。

木質バイオマスエネルギーの利用形態として代表的なものに、木質ペレットと木質チップがある。ペレットは、ストーブ等小規模な燃焼機に用いるには、ハンドリング性、品質の安定性等から非常にすぐれた燃料であるが、ボイラー等ある程度規模の大きい燃焼器に対しては、燃料コスト、燃料供給体制等の優位さから木質チップの利用が望まれている。

一方国内のパルプ用材需要の落ち込みから、木質チップの余剰生産能力が拡大しており、バイオマスエネルギー利用への転換が望まれている。国内における燃焼器開発は欧米と比較し大きく遅れており、導入には高価な海外製ボイラーしか選択肢が無いのが現状である。また日本国内でボイラー利用を考えた場合、北欧諸国のような地域熱供給型の利用は難しく、当面は小規模分散型での利用が主体になると予想されるが、その際必要となる小規模且つ高含水率に対応可能な国産ボイラーは存在しな

い。

このような背景から本研究は、開発期間 H15～16 の二ヵ年で、小型かつ安価な高含水率木質チップに対応した、出力 100kW の木質チップボイラーを開発することを目的とした。

### 2 木質チップ燃料及び開発ボイラー仕様

#### 2-1 含水率

木質チップを燃料とした場合、含水率の高い木質チップに対応できることが重要なポイントとなる。含水率の定義方法は、全量基準、乾燥重量基準の 2 種類あるが、木材業界では乾燥重量基準により、含水率を定義するのが一般的なことから、本報では下記に定義される乾燥重量基準により定義する。

$$\text{含水率} = \frac{\text{水分重量}}{\text{乾燥重量}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

今回開発を行なうボイラーの対応含水率を決定するに際し、現在流通している木質チップの調査を実施した。その結果から次に挙げる 3 点を考慮し、対象含水率を決定した。

- 1) チップ工場から出荷される木質チップの含水率は広葉樹、針葉樹ともにおおよそ 100%前後である。
- 2) 間伐材として資源量が豊富である唐松生チップの含水率は、80%～100%である。

\* 木質チップボイラー開発事業  
\*\* 電子機械技術部  
\*\*\* プロジェクト研究推進監

\*\*\*\* オヤマダエンジニアリング株式会社  
\*\*\*\*\* 株式会社小山田工業所

3) 生丸太からチップ化した場合、樹種により含水率が100%を超えるものがある。

以上の調査結果より、標準対応含水率100%とし、最高で含水率130%までの対応を目標とした。

2-2 発熱量

木材の化学組成は樹種により異なるが、元素組成は、樹種のいかんを問わずおおそ一定であることが知られている。

このことから、木質チップの発熱量試算の為、木材の平均的な燃料組成として表1の通り設定した。

表1 木質チップ燃料組成 (%)

灰分	C	H	O	N	S
0.4	51	6.1	42.3	0.1	0.1

表1の組成から、木質チップ含水率に対する発熱量を算出した結果を図1に示す。グラフより含水率に対する発熱量は指数関数的に減少することがわかる。この発熱量計算値を基準として、各出力における燃料供給量を設定した。

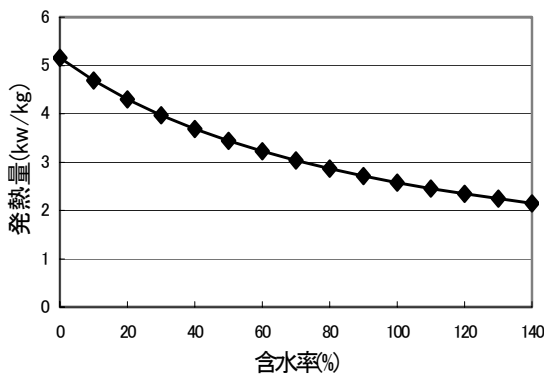


図1 含水率に対する発熱量

2-3 木質チップボイラー開発仕様

表2に本チップボイラーの開発仕様を示す。本ボイラーの型式は温水を大気圧下において沸点温度以下で使用する無圧式温水発生器とし法規上の「ボイラー」には該当せず、取扱者の資格免許は必要としない。熱出力は最大100kWとし、熱損失係数2.7W/m<sup>2</sup>、温度差25℃とした場合約1,500m<sup>2</sup>の暖房能力となる。伝熱面積は10m<sup>2</sup>以下であるため、大気汚染防止法により規制されるばい煙発生施設には該当せず、ばい煙測定義務等の規制も適応されないことから、設置者に対する負担も少ない。

本ボイラーは灯油バーナーを搭載することで、短時間での炉内昇温が可能であり、従来の高含水率チップボイラーでは苦手とされていた、断続運転にも対応可能である。またチップ切れ等の緊急時には、灯油バーナー単独での運転も可能なことから、バックアップボイラー設置の必要も無い。安全面に関しては、感震器による耐震自

動消火機能、液面計による空焚き防止機能、温度調節弁を利用した逆火防止機能、その他各部温度を監視し、運転制御を行う。

表2 木質チップボイラー開発仕様

型式	無圧式温水発生器
対象チップ	推奨乾量基準含水率100%以下 (含水率130%まで対応可能)
熱出力	30kW~100kW (暖房能力1500m <sup>2</sup> )
外形寸法	H2325mm×W900mm×D1600mm
燃料消費量	16.5kg/h~55kg/h
伝熱面積	8.6m <sup>2</sup>
ボイラー効率	80%以上
その他	灯油バーナー搭載のハイブリッド型 自動着火機能、対震自動消火機能、 逆火防止機能

2-4 実験装置

今回開発したチップボイラーの構造を図2に外観を図3に示す。本ボイラーは、燃料供給部、燃焼炉、熱交換部より構成される。木質チップはホッパーからスパイラルスクリューにより炉内へ供給され、スロープをへて火格子へ供給される。ホッパー内にはブリッジ防止のため、攪拌スクリューを取り付けた。

火格子の上には、200mmストロークで往復動作を行なうプッシャーを取り付け、燃料の押し出し、燃焼灰の排出、乾燥を促進させる為の燃料の攪拌を行なうことその他、出力および含水率に応じた動作間隔を設定することで、火格子上で燃料層の厚さを制御する。炉内壁には耐火キャストブルを使用し、一次燃焼室と二次燃焼室の仕切には同キャストブルをアーチ状に成型した。

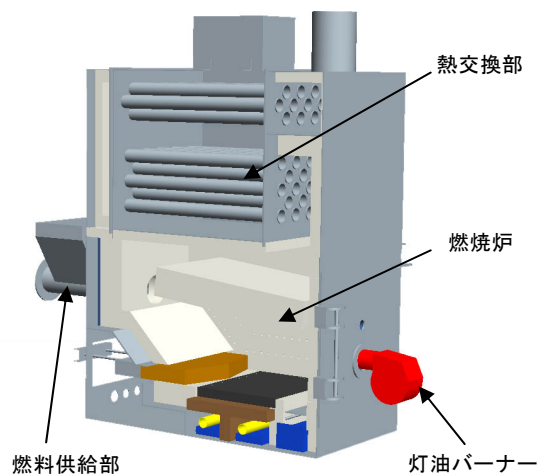


図2 木質チップボイラー構造図



図3 木質チップボイラー外観図

燃焼空気量の制御は、押し込みファン、誘引ファンをそれぞれインバータ制御することにより行う。押し込みファンによる通風箇所の切り替えは、押し込みファン下流に設置された、3台のダンパーモーターにより行う。

熱交換部は、2パス方式で合計38本の煙管群より構成され熱交換部上部には開放タンクを設け、缶体を無圧化した。

正面扉中央に、出力100kwの灯油バーナーSPT-15（小片鉄工製）を設置し、着火時及びバーナー単独運転時に使用する。

ボイラーの制御は全てシーケンサーKV700（KEYENCE製）により行い、運転パラメーターの入力及び、運転状況のモニタリングには、タッチパネルVT2-8TB（KEYENCE製）を使用した。

燃焼排ガスは、ポータブル型排ガス分析計Testo350M/XL（榊テスト製）を使用し、煙道にプローブを挿入し計測を行なった。

### 3 結果及び考察

#### 3-1 燃焼炉検討

##### 3-1-1 火格子面積及び燃焼炉容積検討

木質系燃料の火格子燃焼率は自然通風方式で（単位面積あたりの燃料供給量）は120～200kg/hr/m<sup>2</sup>程度であるが、ブローヤによる押し込み通風方式の場合はこれより1.2～1.5倍の値を採用するのが一般的<sup>1)</sup>であるため、180～300kg/hr/m<sup>2</sup>となる。100%含水率の木質チップ発熱量を2.56kW/kgとすると、100kWの熱出力を得る為の燃料供給量（水分蒸発熱量0.65kW/kg、ボイラー効率80%）は、55.3kg/hとなり、上記の設計指針に従い本ボイラーの火格子面積を、0.5m×0.6m=0.3m<sup>2</sup>とした。

同様に一般的な木質系燃料の火炉熱負荷率（単位容積あたりの燃焼量）は、160～270kW/hr/m<sup>3</sup>程度であることから、一次燃焼室、二次燃焼室の合計必要炉容積は、0.6

～1.1m<sup>3</sup>の範囲となる。これより本ボイラーの燃焼炉容積を0.65m<sup>3</sup>とした。

##### 3-1-2 高含水率木質チップ乾燥方法

内部に水分を含む燃料の燃焼プロセスは次の通りである。

- 1) 燃料表面の水分蒸発
- 2) 燃料内部の水分（結合水、内部自由水）蒸発
- 3) 木質チップ内低温揮発成分のガス化
- 4) 空気中の酸素と可燃ガスが混合し着火、炎燃焼へ移行

上記プロセスからもわかる通り、燃焼反応に至るまでには、水分乾燥工程が不可欠である。ましてや今回対象としている高含水率の木質チップを、限られた炉内で燃焼させるためには、効率的な乾燥手段が必要となる。本ボイラーは、チップ供給スクリュー出口からプッシャー間にスロープを設け、そのスロープ上を燃焼ガスが通過する過程で、未燃チップを乾燥させる方法を用いている。さらにプッシャーが往復動作をすることで、プッシャー上にある未燃チップが、火格子に押し出される際にチップが攪拌され、より乾燥を促進させる構造とした。

##### 3-1-3 燃焼室

図4に燃焼室断面図を示す。火格子燃焼において、UGA（火格子下部からの一次空気）とOFA（燃焼用二次空気）の供給位置、供給配分が重要となる。

本ボイラーの一次燃焼室内でのUGAとOFAの供給方式について説明する。本ボイラーの燃焼方式は、一段の押し込みプッシャーを利用した固定床方式である。固定床方式の場合、燃焼出力、燃料含水率の違いにより火格子上下での燃焼位置が順次変化する。

低出力、または低含水率の燃料が供給された場合、火格子手前側（燃料供給側）で燃焼反応が見られ、高出力または高含水率の燃料が供給された場合、火格子奥側で燃焼が見られるが、この燃焼状態に応じ、UGAの供給を制御する必要がある。

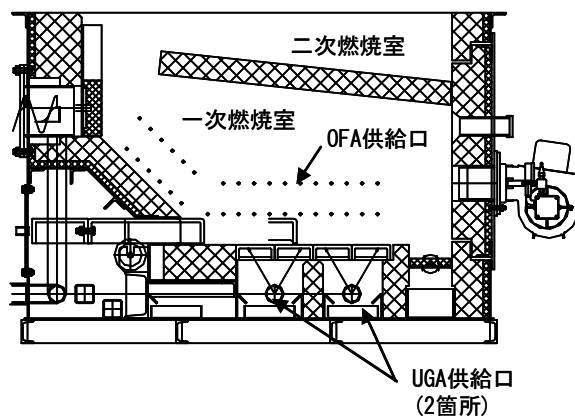


図4 燃焼室断面

このため、火格子下にUGA供給パイプを2本配置し、それぞれにダンパーモーターを取り付け、燃焼出力に応

じUGAを分割投入可能な構造とした。次にOFAの投入方法について説明する。OFAはUGAによって火格子上で吹き上げられた可燃ガスを、二次燃焼させる役割を持つため、炉内でのガス混合を考慮した配置にする必要がある。本ボイラーはOFA噴出し口を、図4に示す通り、φ10mmの穴を炉壁に2列配置した。炉壁両サイドから、OFAを供給することで、火格子上部でOFAが対抗し燃焼ガスが旋回流となる。この燃焼ガスはドラフトにより、煙道方向に旋回しながら引き込まれ、炉内にスワールが発生し、燃焼ガスの炉内滞留時間を増やし、排ガス中の未燃分を減少させる燃焼構造となっている。

以上の方式により供給されるUGA、OFAの供給配分を燃焼出力毎に制御し、排ガス中の未燃分が最小となる条件を求めた。

### 3-2 燃料供給部

木質チップは形状が不定形なことから、ホッパー内でのブリッジおよび、搬送系内部での詰まり、ひっかかり等の防止策を検討する必要があり、スクリュウ形状及び搬送パイプ形状について検証を行なった。

最初に、製造コストが安価であるスプリングスクリュウを使用し、スプリング径φ140mm、搬送パイプ内径φ155mmで搬送試験を行なった。結果スプリングと搬送パイプ間のクリアランスが狭く、スクリュウとパイプ間でチップの噛み込みと、それに伴う異音が発生した。そのため、パイプ内径φ180mmに変更しスクリュウとパイプ間のクリアランスを十分に確保した所、噛み込みは減少するものの、搬送パイプ内でスプリングが上下左右にあばれ、同様に異音が発生し、供給量にもばらつきがみられた。

次にスパイラルスクリュウでの検証を行なった。スクリュウ外径φ110mm、搬送パイプ内径φ155mmで試験を行なった所、噛み込み、異音の発生は見られないが、搬送パイプ底に木質チップの取り残しが多くみられた。そのためスクリュウを搬送パイプ中心に対し、10mm下方向にオフセットし取り付けたとこ、取り残しも減少し定量性も向上した。

図5に定量供給試験結果を示す。図からもわかるように、各出力において安定したチップの定量供給を実現している。

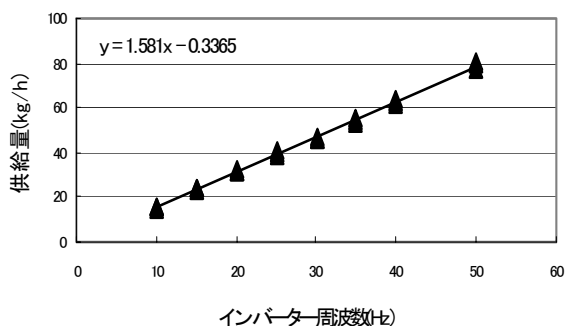


図5 定量供給試験結果

### 3-3 含水率推定方法

木質チップは、樹種、部位、伐採時期等の違いにより、含水率にばらつきが生じる。この含水率のばらつきは、木質チップの着火性、燃焼性に大きく影響を及ぼすため、含水率に応じた燃焼制御が必要となる。本研究では対象とする木質チップを50の規定容器に充填し、その重量を測定し、あらかじめ算出した絶乾チップ重量を基準とした換算表により、木質チップの含水率を算出し、対象チップを、低含水率(80%以下)、標準含水率(80%~100%)、高含水率(100%~130%)の3種類に分類し、それぞれの含水率に応じて制御パラメーターを設定した。

### 3-4 ボイラー制御

図6に制御フローチャートを示す。本ボイラーの運転モードは下記の4モードより構成される。

- ① 着火モード (着火バーナーによる燃料への着火)
- ② 予備燃焼モード (投入燃料を段階的に増加させ、効率よく炉内昇温を行う)
- ③ 本燃焼モード (缶水温度を制御パラメーターとし、出力調整を行う)
- ④ 消火モード (炉内の燃料を全て燃焼し、ポストバーンを行う)

着火モードは灯油バーナーを使用し、木質チップを着火させるモードであるが、含水率によりチップの着火性が異なるため、含水率に応じ、灯油バーナーの運転時間を設定した。このことにより、灯油バーナーの過剰な使用を抑えることができる。灯油バーナー停止後、一定時間が経過した後、熱交換部入り口に設置された熱電対の出力が、所定の温度以下となった場合は、未着火と判断し、再度着火バーナーを点火する。設定条件温度を満たせば着火モードを抜け、予備燃焼モードへ移行する。

予備燃焼モードは、炉内温度を効率よく立ち上げるモードである。着火モード終了後、急激に燃料供給量を増加させた場合、特に含水率の高い木質チップでは失火の可能性があるため、炉内温度を検知しながら、段階的に燃料を増加させる。燃料の増加率も、含水率に応じて変動させるため、幅広い含水率に対して効率よく炉内昇温を行うことが可能である。

本燃焼モードは、設定缶水温度に対して温度制御を行うモードである。目標缶水温度との温度差により低燃焼、中燃焼、高燃焼の3段階の出力調整を行う。この他本モードには暖房負荷が小さく低燃焼での連続運転が困難な場合、断続的に燃料を供給し缶水温度の上昇を抑制する燃焼維持モード。低含水率チップ燃焼時に発生する、過剰燃焼を抑制する燃焼抑制モードがあり、缶水温度、燃焼ガス温度を検知しながら、それぞれの運転モードが選択される。

外部からの消火命令、または、異常発生に伴う強制消火命令が入力されることにより、消火モードへ移行する。消火モードでは、炉内に残された燃料を全て燃焼させ、その後炉内の燃焼ガスの排出と、炉内冷却を目的とした

ポストバーンを行い、炉内温度が設定値以下となると、運転を停止する。

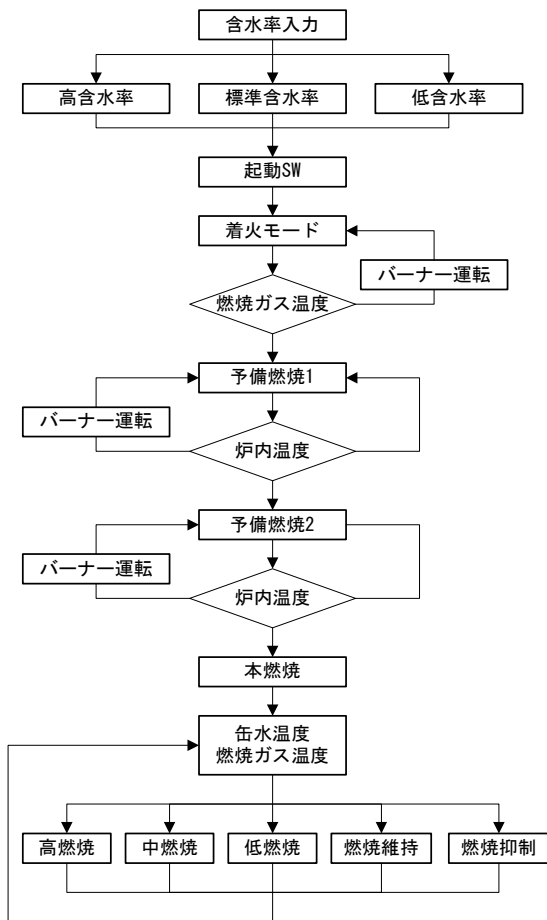


図6 制御フローチャート

### 3-5 燃焼試験

図7、図8に燃焼排ガス中の酸素濃度及び一酸化炭素濃度の時間変化を示す。

$O_2$ 濃度を見ると、排ガスの温度上昇に伴い、ゆるやかに減少していくのがわかる。これは、炉内温度の上昇により、燃焼反応が促進され燃焼速度が増加する為と考えられる。安定燃焼時の $O_2$ 濃度は4~6%となった。次にCO濃度変化を見ると、安定燃焼前の温度上昇時 3,000~4,000ppmという高い値を示すが、排ガス温度が550°Cを超えた付近から急激なCO濃度の減少が見られる。その後排ガス温度の安定に伴い、CO濃度も安定し、最終的には200ppm以下の燃焼となり、目標値である500ppm以下を充分にクリアする数値となった。

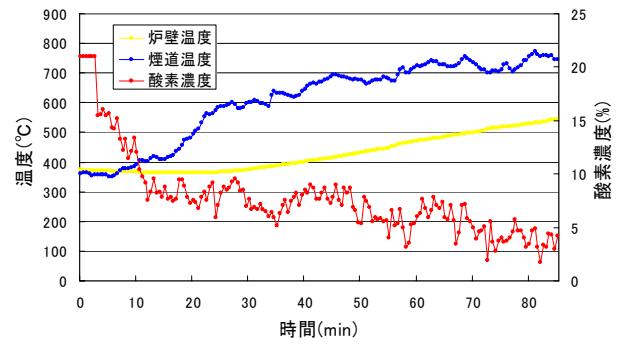


図7 排ガス中 $O_2$ 濃度の時間変化

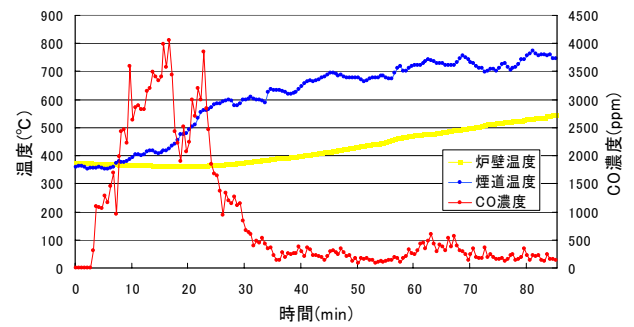


図8 排ガス中CO濃度の時間変化

## 4 結 言

100kw出力の高含水率チップに対応した木質チップボイラーを開発し以下の成果を得た。

- 1) 含水率100%の質チップを対象とした、最適火格子面積、炉容積の設計を行なった。
- 2) スパイラルスクリューを使用し、定量安定供給可能な燃料供給部を開発した。
- 3) 含水率に応じた燃焼制御を行う、ボイラー制御プログラムを開発した。
- 4) 排ガス中のCO濃度200ppm以下の低CO燃焼を実現した。

本事業により開発した木質チップボイラーは、共同研究企業である、オヤマダエンジニアリング(株)より“いわて型チップボイラー エコモス”として平成17年4月製品化された。

## 文 献

- 1) 日本機械学会編：燃焼工学ハンドブック，177(1995)

# マイクロ放電加工による微細穴加工技術の開発\*

和合 健\*\*、大石 敦彦\*\*\*、中屋敷 利幸\*\*\*、鄭 鋼\*\*\*\*、菅原 睦\*\*\*\*\*

プレス加工による $\phi 20\mu\text{m}$ の穴加工の実現を目的として、 $\phi 25\mu\text{m}$ のダイス穴加工に取り組んだ。実験を行った結果、単純Z送り加工では $\phi 25\mu\text{m}$ の穴は実現できるが、入口と出口の径差が $3\mu\text{m}$ と大きく穴径の10%以上となり無視できない。振り下ろし揺動加工法を使用することで入口と出口の径差を縮小することができることがわかったが、効果がみられるのは $\phi 18\mu\text{m}$ 以上の電極（穴径 $28\mu\text{m}$ 以上）である。

キーワード：放電加工、微細穴加工、プレス加工、WEDG

## Development of Micro Hole Processing Technology by Micro Electric Discharge Machining

WAGO Takeshi, OISHI Atsuhiko, NAKAYASHIKI Toshiyuki,  
TEI Kou and SUGAWARA Mutsumi

Micro hole level as  $\phi 25\mu\text{m}$  of die casting was processed through experimental try for the purpose of realization of micro hole processing level as  $\phi 20\mu\text{m}$  by press manufacturing. As a result of experimenting, micro hole level as  $\phi 25\mu\text{m}$  was processed passing through hole using method of simple Z feed processing, but taper form deviation of hole was  $3\mu\text{m}$  as 10% rate of hole diameter so too large. Taper hole deviation of hole was decreased using method of swinging down processing, although the effect had limit that core pole outer diameter more than  $\phi 18\mu\text{m}$  (the case of hole inner diameter as  $28\mu\text{m}$ ).

key words : Electric Discharge Machining, Micro hole processing, Press manufacturing, WEDG

### 1 緒 言

自動車燃料インジェクションノズル、プリンターインクジェットノズル、環境家電イオン噴霧ノズルなど微細穴の要求は多い。現状の微細穴加工製作方法は、主に半導体プロセスによる化学的な方法等により製造されている。化学的製造方法はLIGAプロセスと呼ばれ、リソグラフィ (Lithografie)、電鍍 (Galvanoformung)、モールド (Abformung)の各工程のドイツ語表記の頭文字をとったものである<sup>1)</sup>。LIGAプロセスは、ナノスケールの極微細な形状を成形できる反面、高額な装置と材料、薬品が必要になり中小企業でその技術を使用することは難しい。汎用的な設備を利用して微細穴加工を行う方法は、切削加工法と放電加工法の二つがあげられる。切削加工法は、実用レベルでは $\phi 0.1\text{mm}$ のエンドミルも市販されているが、切削メカニズムの負荷が過大になり切削力の影響が大きくなるマイクロ領域に切削加工は適さない。その点、放電加工は非接触加工であるため加工力が低減されることと、WEDG (ワイヤ放電研削法)により独自で微細径電極が成形可能であるため、汎用的な微細形状加工に適した加工方法と言える。ここでは、放電加工を使用して $\phi 25\mu\text{m}$ の微細穴を高精度成形するための技術構築に取り

組んだ。

### 2 実験装置

本研究では、実験装置として三菱電機製微細放電加工機 EDSCAN8E を使用した。微細放電加工機の外観を図 1 に、主な仕様を表 1 に示す。

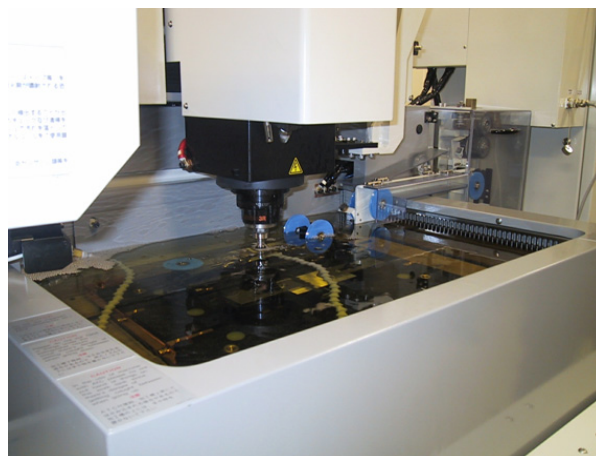


図 1 実験装置外観

\* ものづくり基盤技術集積促進事業

\*\*\*\* 株式会社ニュートン

\*\* 電子機械技術部

\*\*\*\*\* 岩手大学工学部

\*\*\* 株式会社ミクニ

表1 EDSCAN8E の主な仕様

項目	仕様
XYZストローク	300×250×250 (mm)
XYZ軸制御方式	リニアスケールフィードバック
XYZ軸駆動単位	0.1 (μm)
特殊機能	WEDG (ワイヤ放電研削法) μSF電源 創成放電CAM
加工面粗さ	0.3 μmRy
加工面真直度	1.0 μm以下

微細放電加工機は微細加工に適する WEDG、μSF 電源を備えている。WEDG は図2 に示すとおり棒状電極を回転させ Y 軸及び Z 軸の移動制御によりワイヤ電極で微細径電極を成形する。

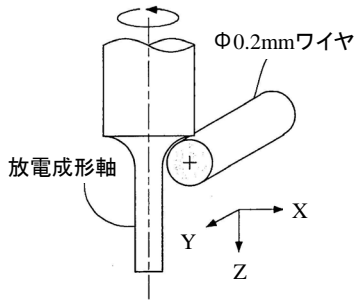


図2 WEDG の原理

3 実験方法

電極材質を超硬として、φ1 mmの丸棒をWEDGにより電極径φ11~20 μmに小径成形し穴加工を実施する。電極径φ11~20 μmでは、一般的な放電電極材料である銅、銅タングステンでは機械的剛性が低く小径成形が難しい。図3にWEDGにて製作した銅タングステン電極を示す。先端が曲がり電極として使用できない状況となっている。よって、ヤング率の大きな材質を使用する必要があり、銅のヤング率  $12.98 \times 10^{10} \text{N/m}^2$  に対してヤング率が  $53.44 \times 10^{10} \text{N/m}^2$  と4倍である超硬を電極材質として採用した。

また、放電加工機上でのプレス加工を考慮すると電極とパンチを共用するため、超硬を電極材料として使用する必要がある。

図4に製作した最小径φ11 μmの超硬材の電極を示す。図4のとおり、最小径φ11 μm長さ0.7 mmでアスペクト比60の電極が製作可能であることが判った。被削材の材質は、電極と同等の超硬材、厚さ0.16 mmとした。穴加工方法は、図5に示すように単純Z送り加工のみと単純Z送り加工後同一電極による振り下ろし揺動加工をおこなう方法とした。電極回転数は200r.p.m.、電極の送りは、0.1 mm/min.、振り下ろしの揺動量はR5 μmとした。

電気条件は、最弱条件であるE855 (RC回路、浮遊容量のみ、μSF回路ON) とした。電極径測定は、放電加工機上でWEDGのワイヤ電極に接触検知させる方法でおこなった。穴径測定は、光学式測定器 (三鷹光器製NH-3SP) で透過光による照明にて測定した。



図3 銅タングステン

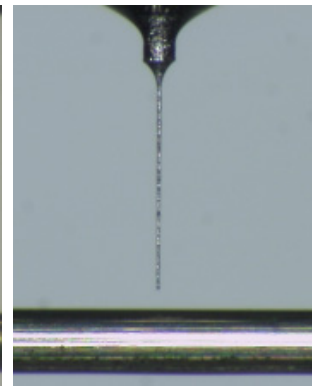


図4 超硬

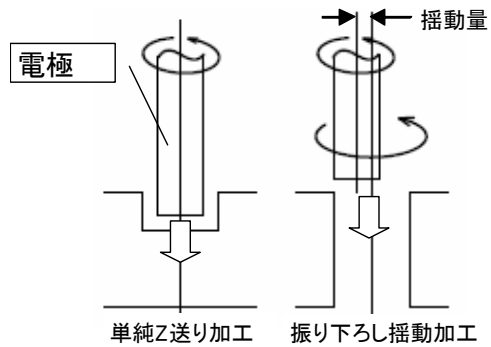


図5 加工方法

4 実験結果及び考察

4-1 単純Z送り加工の場合

図6に、単純Z送り加工の場合の電極径と穴径の関係を示す。電極径に対し、比例的に穴径が変化していることがわかる。これから、電極径と穴径の差である放電ギャップが電極径にかかわらず一定であることが判る。また、入口と出口の穴径差が電極径にかかわらず一定であることがわかる。図6から穴径の影響を除き、電極径と放電ギャップの関係のみを抽出し図7に示した。図7から放電ギャップは、入口径と電極径の差の約1/2であり、電極径にかかわらず約4 μmと一定であることがわかる。

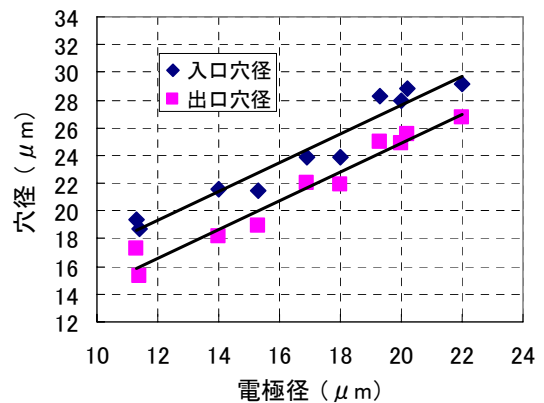


図6 電極径と穴径 (Z単純送り加工法)

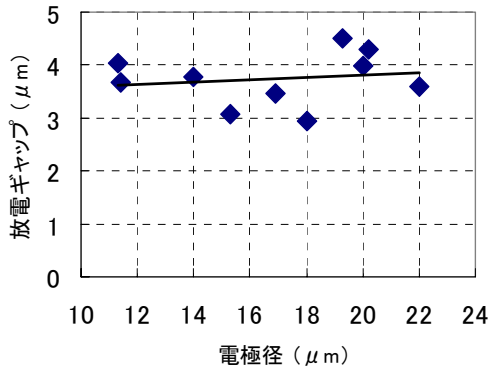


図7 電極径と放電ギャップ (Z 単純送り加工法)

図6から穴径の入口と出口の径差の関係を抽出し、図8に示す。入口と出口の径差は、電極径にかかわらず約3μmと一定であることがわかる。以上により、電極径を調整することにより目標の穴径が得られることがわかった。しかし、入口と出口の径差が0.16mmの長さで3μm程度発生しており、φ20μm程度の穴では無視できない数値といえる。この径差の原因は、加工穴上部に滞留した加工クズにより穴側面で2次放電が発生するためである。

図9に単純Z送り加工の場合の電極消耗比を示す。

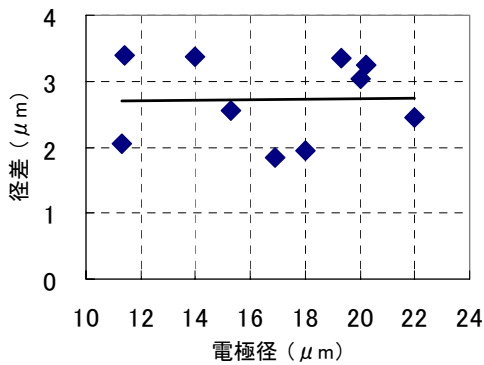


図8 電極径による入口と出口の径差 (Z 単純送り加工法)

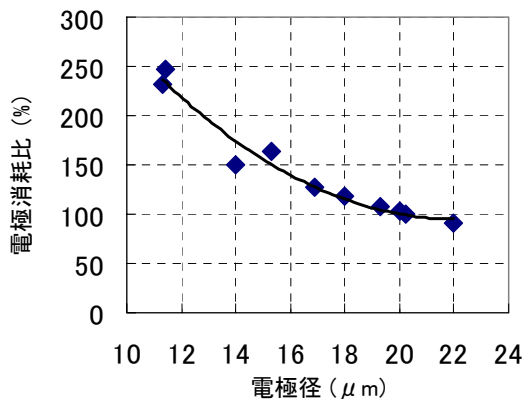


図9 電極径と電極消耗率

電極消耗比は式(1)により算出した。

$$\text{電極消耗率 (\%)} = \frac{\text{電極消耗長さ}}{\text{工作物加工深さ}} \times 100 \quad (1)$$

電極消耗率 100%は、深さ 1mm の穴加工終了時に長さ 1mm の電極が消失した状態をいう。図9より、電極径が小さくなると2次曲線的に電極消耗比が大きくなることわかる。電極径φ11μmでは、電極消耗比は250%となり、工作物加工深さの2.5倍の電極が消耗することになる。電極径φ11μmでは、電極長さ0.7mmがWEGD成形限界であることが実験でわかっていることから、電極径11μmで穴加工できる加工深さは、(0.7mm/250%)×100の算出式より0.2mm程度ということがわかった。

#### 4-2 単純Z送り加工後振り下ろし揺動加工の場合

入出口穴径差の縮小を狙い、単純Z送り加工後同一電極で揺動量R3μmとする振り下ろし揺動加工を実施した。図10に単純Z送り加工後振り下ろし揺動加工の場合の電極径と穴径の関係を示す。振り下ろし揺動加工の場合、電極径と穴径の関係は単純Z送りの時のような比例的变化ではなく、2次曲線的に変化している。図11に示した加工方法の違いによる入口径の比較では電極径18μmを基点として、電極径が小さくするにしたがい単純Z送り時の穴径との差が広がっている。これは、電極径が18μmより小さくなると揺動加工による径拡大量が大きくなることを示している。

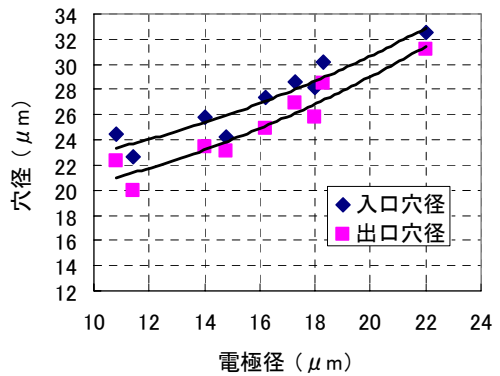


図10 電極径と穴径 (振り下ろし加工法)

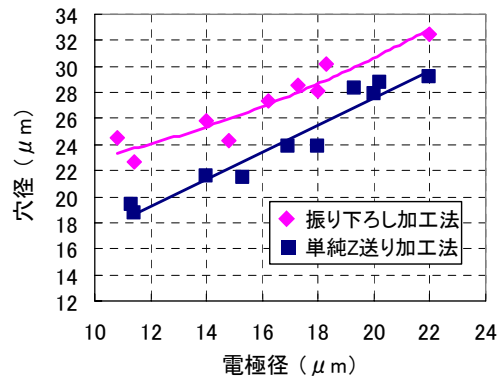


図11 入口径比較



図12に、電極径と放電ギャップの関係を示す。放電ギャップは揺動量を加味し、入口穴径と電極径の差の1/2から揺動量3 $\mu\text{m}$ を引いたものとした。電極径が18 $\mu\text{m}$ より小さくなると、放電ギャップが急激に大きくなっていることがわかる。これにより、電極径18 $\mu\text{m}$ より小さい範囲で、揺動加工による径拡大が大きくなる。この理由は振り下ろし加工では電極側面での放電加工となり、電極が加工材料に引き寄せられる引張力が働く。電極径が小さくなると、この引張力により先端にたわみが発生する。このたわみが振れとなり、穴径を大きくしているものと推定した。また、電極径 $\phi 22\mu\text{m}$ では放電ギャップ量が2 $\mu\text{m}$ となり、単純Z送り時の1/2に縮小した。この理由は、単純Z送り加工後に振り下ろし加工を実施したため、貫通穴に加工することになり、穴内の加工くずの排出が促進されたためと考察される。

図13に、電極径と入口と出口の穴径差の関係を示す。穴径差は、電極径が小さくなるほど大きくなる傾向がみられる。電極径 $\phi 11\mu\text{m}$ では、入出口径差は2.5 $\mu\text{m}$ となり、単純Z送り加工時と同等となり、振り下ろし加工実施による径差改善効果はみられない。この理由についても、前述のとおり放電引張力による電極の振れと考察される。電極径が18 $\mu\text{m}$ より大きくなると、径差は2 $\mu\text{m}$ 以下と単純Z送り加工時より小さくなり振り下ろし加工実施による径差改善効果が確認された。

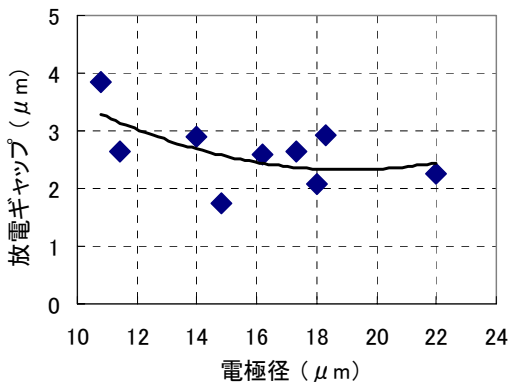


図12 電極径と放電ギャップ (振り下ろし加工法)

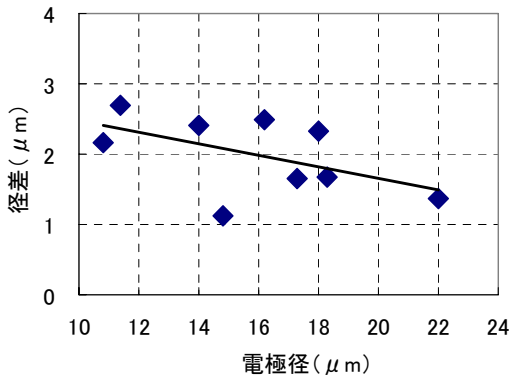


図13 電極径による入口と出口の径差 (振り下ろし加工法)

#### 4-3 揺動量をパラメータとした場合

揺動量をパラメータとして、 $\phi 20\mu\text{m}$ の電極にて穴加工を行った。加工方法は、揺動量が0 $\mu\text{m}$ は単純Z送り加工、揺動量が3 $\mu\text{m}$ と5 $\mu\text{m}$ は単純Z送り加工後同一電極にて振り下ろし揺動加工を実施した。

図14に揺動量と穴径の関係を示す。出口穴径は揺動量に応じて、比例的に穴径が変化していくのに対し、入口穴径は2次曲線的に変化している。揺動量が0 $\mu\text{m}$ の単純Z送り加工では穴入口部は電極に対して $\phi 8\mu\text{m}$ 程度大きくなりこの場合の放電ギャップは片側4 $\mu\text{m}$ である。揺動量3 $\mu\text{m}$ では加工量が小さくなり、図14のように穴径が小さくなった。揺動量が3 $\mu\text{m}$ では放電ギャップを考慮すると穴径は34 $\mu\text{m}$ と予想したが31 $\mu\text{m}$ となった。揺動量3 $\mu\text{m}$ では、入口部でほとんど加工が行われず出口付近でのみ加工が行われていると考察される。図15に示した揺動量と入出口径差は、揺動量3 $\mu\text{m}$ で、2 $\mu\text{m}$ 以下に改善されるものの、揺動量5 $\mu\text{m}$ では4.5 $\mu\text{m}$ と揺動量0 $\mu\text{m}$ の時より大きくなっている。これは放電現象で生じる特異な引張力によるものと考えられ、ここでは揺動量3 $\mu\text{m}$ で良好な結果を示した。

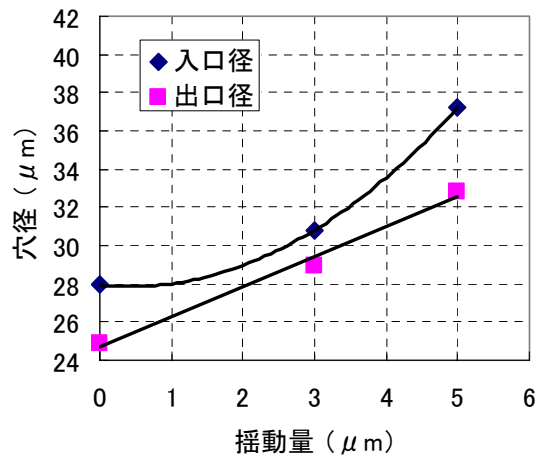


図14 揺動量と穴径

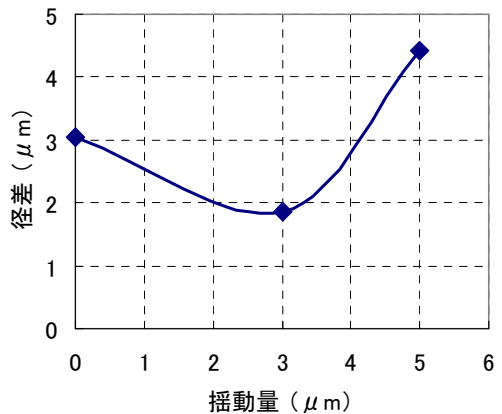


図15 揺動量による入口と出口の径差

図 16 に揺動量  $5\mu\text{m}$  加工後の電極の 300 倍 SEM 画像を示す。図 16 より電極がテーパ形状に消耗しているのがわかる。この電極のテーパ状の消耗は、穴入口部で加工量が大きいと大きな消耗が発生し、加工出口付近では電極と加工材料のギャップが大きくなり加工量が小さくなったため、入口と出口の径差が発生するものと考察される。

#### 4-4 穴入口部の SEM 観察

穴入口部の加工形状について、SEM 画像により観察を行った。図 17 に各揺動量毎の穴入口部の 2,000 倍 SEM 画像を示す。 $1\sim 2\mu\text{m}$  程度の溶融バリが入口部に発生しているのがわかる。揺動量を増やしていくと加工バリが小さくなるのがわかる。穴内部の面性状は、放電特有のうろこ状になっているが、揺動加工を実施することにより、面性状が改善されていることがわかる。

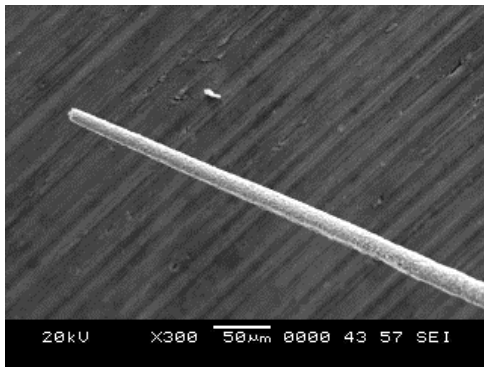
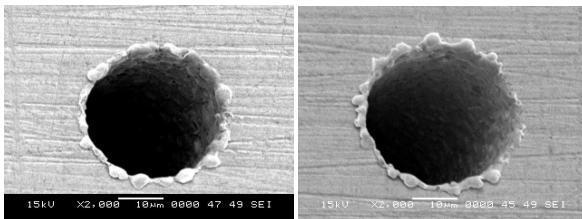
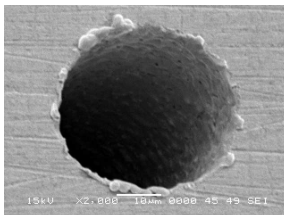


図 16 揺動量  $5\mu\text{m}$  加工後の電極



揺動量  $0\mu\text{m}$  (単純Z送りのみ)

揺動量  $3\mu\text{m}$



揺動量  $5\mu\text{m}$

図 17 穴入口部 SEM 画像

## 5 結 言

本研究により次のことが明らかになった。

- 1)  $\phi 20\mu\text{m}$  の WEDG 電極成形では超硬材が適しており、一般的な電極材料である銅タンは先曲がりが生じ機械的剛性が不足する。
- 2) 単純 Z 送り加工では、電極径がかわっても放電ギャップは約  $4\mu\text{m}$  で一定であり、電極径の寸法を制御することで穴径の寸法制御が可能である。
- 3) 単純 Z 送り加工では、加工くずの排出の悪さにより入口と出口の穴径差が  $\phi 3\mu\text{m}$  程度発生する。
- 4) 入口と出口の穴径差を解決手法として、電極径  $18\mu\text{m}$  以上では、単純 Z 送り加工後同一電極で振り下ろし加工が有効である。揺動量  $3\mu\text{m}$  では、入口と出口の穴径差が  $2\mu\text{m}$  以下に改善できる。電極径  $18\mu\text{m}$  以下では、電極の剛性不足により効果みられない。
- 5) 揺動量  $5\mu\text{m}$  では、穴入口部で加工量が大きいと電極が先細りテーパ形状となり、入口と出口穴径差が揺動量  $3\mu\text{m}$  のときより大きくなる。
- 6) 穴入口部には、 $1\sim 2\mu\text{m}$  程度の溶融バリが発生する。振り下ろし加工の揺動量を増やすことにより、溶融バリが低減することがわかった。また、穴内部の面性状改善にも効果があることがわかった。

本研究の目的は、プレス加工による  $\phi 20\mu\text{m}$  の穴加工の実現である。 $\phi 20\mu\text{m}$  のプレス加工に必要なダイス穴径は  $\phi 25\mu\text{m}$  である。今回の実験によると、単純 Z 送り加工でも  $\phi 25\mu\text{m}$  の穴が実現できる。しかし、入口と出口の径差が  $3\mu\text{m}$  と大きく穴径の 10% 以上となり無視できない。振り下ろし揺動加工により、この径差を縮小することができることがわかったが効果がみられるのは  $\phi 18\mu\text{m}$  以上の電極 (穴径  $28\mu\text{m}$  以上) である。よって、 $\phi 18\mu\text{m}$  以下の電極による入口と出口の穴径差低減が今後の課題である。

## 文 献

- 1) 中島 尚正, 梅田 章: LIGA プロセス, 日刊工業新聞社 (1998)
- 2) 増沢 隆久: やさしいマイクロ加工技術, 日刊工業新聞社 (2000)

# 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\*\*、  
米倉 勇雄\*\*、原田 善之\*\*\*、前田 克己\*\*\*\*、新倉 郁生\*\*\*\*、柏葉 安兵衛\*\*\*\*\*

最近、白色発光ダイオードや青紫レーザーダイオード等の材料として酸化亜鉛 (ZnO) が注目を集め、国内外で研究開発が活発化している。当センターでは、岩手県内に立地する東京電波㈱が開発した高純度 ZnO 単結晶基板の開発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、新たに開発した高抵抗 ZnO 単結晶の特性と、応用の一例として ZnO 薄膜、硼化物超伝導薄膜及び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、白色 LED、青紫色レーザーダイオード、硼化物超伝導体、紫外線センサ

## Studies on ZnO Single Crystal and its Applications

ENDO Haruyuki, IZUMIDA Fukunori, HASEGAWA Tatsuo,  
OHSHIMA Eriko, YONEKURA Isao, HARADA Yoshitomo, MAEDA Katsumi,  
NIKURA Ikuo and KASHIWABA Yasube

Recently, zinc oxide (ZnO) has become attractive materials for white Light Emitting Diode (LED) and blue violet Laser Diode (LD), and their researches have been widely spreading.

Iwate Industrial Research Institute has been supporting developments of single crystal of highly pure ZnO in TOKYO DENPA CO. LTD. and developing new applications jointly with companies in Iwate. This paper describes characteristics of high resistivity of ZnO, applications of ZnO and introduction to the ZnO Open Laboratory.

key words : zinc oxide single crystal, white light emitting diode, blue violet laser diode, MgB<sub>2</sub> superconductor, ultraviolet sensor

### 1 緒 言

ZnOはワイドバンドギャップ (E<sub>g</sub>=3.4 eV) II-VI族酸化物半導体で、粉末のZnOはゴムの加硫促進剤や化粧品の原料、薄膜は表面弾性波フィルタ (SAWフィルタ) の圧電薄膜として従来から広く使用されており、最近では、液晶等に広く用いられているITO (インジウムスズ酸化物) 透明導電薄膜の代替として研究開発が進んでいる。一方、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) 人体に無害で埋蔵量が多く安価、等の特長があることから、高効率の白色発光ダイオード (LED) や青紫レーザーダイオード (LD) の材料として期待されている。最近、東北大学の川崎等のグループが従来困難と言われていたZnOのp型化を実現し、ZnO pnダイオードの電流注入による青色発光の確認に成功<sup>1)</sup>する等、研究が大きく進展した。このようなことから、現行の白色LEDや青紫LDであるGaN系ダイオードに代わる材料として期待され、国内外で研究開発が活発化している。

当センターでは、県内に立地する東京電波㈱が、高純

度大形ZnO単結晶基板の開発に成功<sup>2)</sup>したことを受け、このZnO単結晶基板の開発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、圧電素子を目指して開発中の高抵抗ZnO単結晶基板ならびに応用の一例として、ZnO薄膜、硼化物超伝導薄膜及びZnO単結晶紫外線センサについて報告する。

### 2 高抵抗 ZnO 単結晶合成

ZnO単結晶の育成は、従来から水晶の合成方法として広く知られている水熱合成法により行った。水熱合成法で育成されたZnO単結晶は、通常 10<sup>-2</sup>~10<sup>3</sup> Ω cmの抵抗率を示す。

しかしながら圧電材料としての利用を考えた場合、10<sup>10</sup> Ω cm以上の高抵抗率が必要である。そこで、水熱合成時に酸化剤としてKNO<sub>3</sub>を添加し、窒素ドープによる高抵抗ZnO単結晶育成を試みた。育成したZnO単結晶から、図1に示した4片を切り出し、Van der Pauw法で電気的特性を評価した。ZnOはc軸方向に極性があり、種結晶のZn面から成長した部分を+c領域、O面から成長した部分を

\* 戦略的技術開発推進事業

\*\* 電子機械技術部

\*\*\* 財団法人 いわて産業振興センター

\*\*\*\* 東京電波株式会社

\*\*\*\*\* 岩手大学工学部電気電子工学科

-c領域と呼んで区別している。図2に電気的特性評価の結果を示す<sup>3)</sup>。

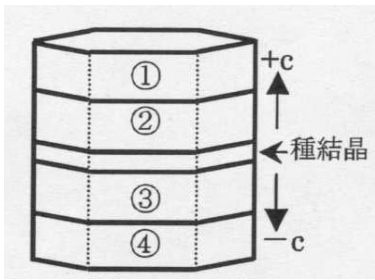


図1 ZnO単結晶の模式図

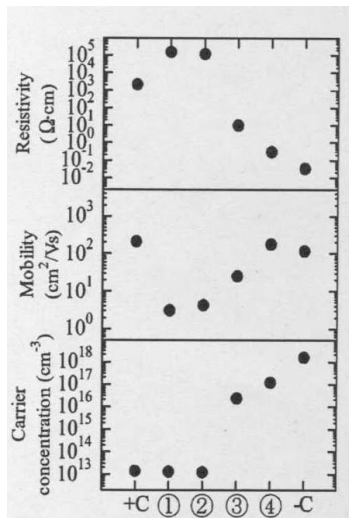


図2 窒素ドーブZnO単結晶の電気的特性

図2の横軸の数字は、図1中の各切片の番号に対応している。比較のために、KNO<sub>2</sub>を添加せずに育成した通常のZnO単結晶の±c領域のデータを、両端の+c、-cにそれぞれ示した。一番上のグラフが抵抗率である。窒素ドーブZnOは通常の結晶と比較して、2桁程度抵抗率が高かった。特に、+c領域から切り出した試料は10<sup>5</sup> Ωcmの抵抗率を示した。

中央がキャリア移動度のグラフである。高抵抗の試料は、キャリア移動度が通常のZnOよりも2桁低い。一番下はキャリア濃度のグラフである。いずれもn形を示し、それぞれの領域で通常のZnOと同程度の値であった。以上の結果より、目標とする10<sup>10</sup> Ωcmにはまだ至っていないが、窒素ドーブにより最近では10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup> Ωcmの高抵抗率ZnO基板の作製が可能となり、Pbを含まず環境負荷の低い圧電素子作製の可能性を見出すことが出来た。

### 3 MBE法によるZnO薄膜の作製

分子線エピタキシー(MBE)法は、ZnO単結晶薄膜を作製するための代表的な方法の1つであり、高真空中で制御性良くZnO薄膜を成長させることができる方法である。ZnO応用デバイスの開発において、高品質なZnO薄膜の作製が必要となることから、昨年度導入したMBE装置(ユ

ニバーサル・システムズ社製UMB-200)を用いて、高品質ZnO薄膜の作製を行なった。基板としては、ZnO薄膜の作製で一般的に用いられているサファイア基板を用いた。基板をアセトン及びエタノール中で超音波洗浄した後、真空チャンバーに入れ、高真空中で1,000℃に加熱した。その後、基板温度350℃でZnO低温バッファ層を形成した後、基板温度を850℃まで上げてZnO薄膜を成膜した。

上記の方法により、膜厚0.4μm程度のc軸配向した薄膜が得られた。ZnO(0002)面におけるX線ロックアップカーブの測定結果を図3に示す。c面サファイア基板上では半値幅869秒、a面サファイア基板上では半値幅711秒であり、c軸配向した高品質の薄膜を作製することができた。

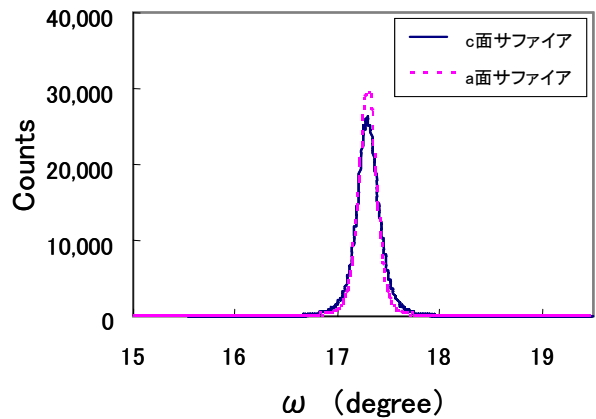


図3 ZnO薄膜のX線ロックアップカーブ

表1 MBE法により作製したZnO薄膜の評価結果

評価項目	c-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
膜厚(μm)	0.408	0.441
XRD半値幅(arcsec)	869	711

いずれの基板でも同等の結晶性の薄膜が得られていることから、低温バッファ層を最適化することで、さらに高い結晶性が期待できる。以上の結果より、MBE法により高品質ZnO薄膜の成膜が可能となり、今後は本技術をZnO応用デバイスの開発へ適用を進めていく計画である。

### 4 ZnO単結晶基板を用いたMgB<sub>2</sub>薄膜の作製

MgB<sub>2</sub>(二硼化マグネシウム)は超伝導転移温度が、金属及び金属間化合物中では最高の39Kを持つことから、その応用に大きな関心が寄せられている物質であり、特に薄膜による高周波フィルタや超伝導量子干渉素子(SQUID)等の超伝導デバイスとしての応用が期待されている。ところが、構成元素であるMgとBの融点が大きく異なるため、結晶化や薄膜の形成が困難であった。最近、岩手大学の吉澤等は、MgB<sub>2</sub>の圧力温度相図に着目し、低温でゆっくり蒸着することにより、基板上に直接MgB<sub>2</sub>薄

膜を形成することに成功した<sup>4)</sup>。しかし良質な薄膜の作製は難しく、超伝導転移温度も 39 Kより大幅に下回っている。これは、基板として使用するSiやサファイア及びマグネシアの結晶構造や格子定数が、MgB<sub>2</sub>と大きく異なることに起因する結晶欠陥等の存在が原因として考えられている。本研究では、ZnOがMgB<sub>2</sub>と同じ六方晶の結晶構造であり、格子定数のミスマッチも 5%程度と比較的小さいことに着目し、基板にZnO単結晶を用いることによりMgB<sub>2</sub>薄膜の高品質化を試みた。実験には、東京電波(株)製のc面ZnO単結晶基板を用いた。成膜は岩手大学のMBE装置を用い、基板温度 200°Cで、MgはKセルより、BはEガンにより蒸着した。成膜速度は 0.6 nm/min. であった。

図 4 に、作製された薄膜の抵抗率の温度依存性測定結果を示す。比較のため、同じ成膜条件下でZnO、サファイア、Si、マグネシア及びチタン酸ストロンチウムの各単結晶基板上にMgB<sub>2</sub>を 100 nm成膜したときの結果を示す<sup>5)</sup>。これらの結果より、ZnO基板上に作製されたMgB<sub>2</sub>薄膜は 36 Kと最も高い転移温度を有し、常伝導状態の抵抗率も最も低い値であった。転移温度、抵抗率の結果から、ZnO基板上のMgB<sub>2</sub>薄膜は他の基板に比べ、最も高い結晶性を有することが示唆される。

このように、ZnO基板を使うことでより結晶性が高く且つ転移温度の高いMgB<sub>2</sub>薄膜を作製出来ることが分かり、これらの結果はMgB<sub>2</sub>薄膜を用いた超伝導デバイスの実用化への道を拓くものとして期待される。

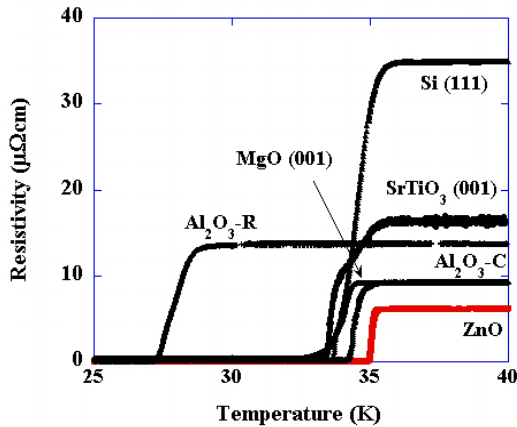


図 4 異なる基板上的MgB<sub>2</sub>膜の抵抗率の温度依存性

### 5 ZnO 単結晶紫外線センサ

国連環境計画によれば、肌のしわ、しみ、皮膚がん等の様々な病気に紫外線が関係することが明らかとなり、近年のオゾン層破壊による地表へ到来する紫外線量の増加に伴い、健康に及ぼす悪影響がますます懸念されている。このような背景から、いつでもどこでも手軽に高精度に紫外線量を知り、それに応じて対策をしたいという紫外線センサに対するニーズが確実に増えてきている。そこで本研究では、ZnO 単結晶の高い紫外線吸収特性を利用し、紫外線センサへの応用を試みた。実験に

は、東京電波(株)製の c 面 ZnO 単結晶基板を用いた。図 5 に作製した素子構造を示す。真空蒸着により Al 薄膜を 0.1 μm 成膜後、Al 電極へ Ag ペーストでリード線を接着し、外部電極を形成した。I-V 特性を測定することにより、形成した Al 電極はオーミック電極であることを確認した。尚、使用した c 面 ZnO 基板には、Zn が表面となっている Zn 面と、O が表面となっている O 面があり、光導電特性の極性依存性についても調べるため、電極を Zn 面と O 面に各々形成した 2 種類の試料を作製した。

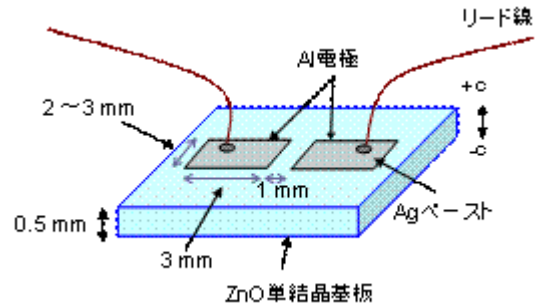


図 5 素子構造

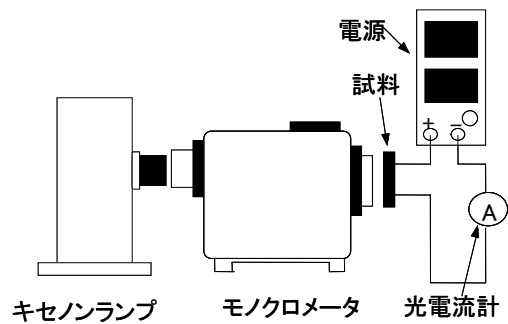
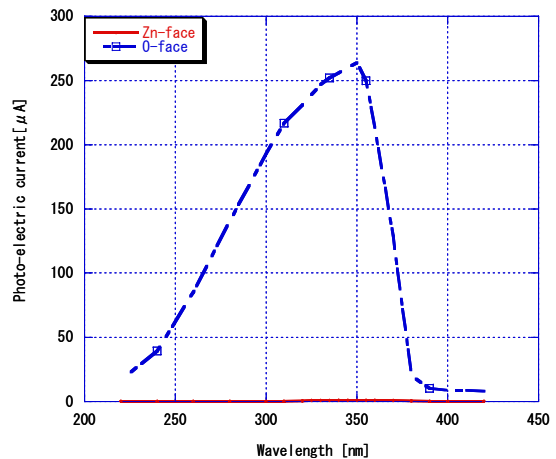


図 6 光導電特性評価系



	Peak current	Dark current	Peak/dark ratio
Zn-face	2.4 [μ A]	16.4[nA]	150
O-face	265 [μ A]	13.3[nA]	20000

図 7 紫外線分光感度特性

図6に、光導電特性評価系のブロックダイアグラムを示す。光導電特性の評価は、電極間へDC2.5Vを印加した状態で、キセノンランプ光をモノクロメータで分光した光を照射し、そのとき電流値を測定することにより行った。

図7に光導電特性結果<sup>6)</sup>を示す。結果より、Zn面に比較し、0面では(ピーク電流/暗電流)比が20,000と非常に大きく、且つ感度を有する波長帯域が広いことが判明した。以上の結果より、Zn0単結晶基板を用いることにより、高感度な紫外線センサの作製が可能であることが分かった。

### 6 Zn0 オープンラボ

平成15年度より当センターでは、Zn0の特性評価及び応用製品の試作・評価を行う施設として、センター内にZn0 オープンラボを開設している。本施設では、試料サイズとして直径2インチ程度の評価や試作が可能で、県内企業や大学関係者等が、試作や特性評価等の目的で自由に利用できるように開設したものである。本施設を有効に活用し、産学官連携の下、共同研究～商品化につなげていきたいと考えている。以下にクリーンルームの概要及び整備された装置の一覧を示す。

表2 クリーンルームの概要

	クリーンルーム1 (暗室)	クリーンルーム2 (成膜室)
広さ	20 m <sup>2</sup>	65 m <sup>2</sup>
クリーン度	クラス 1,000	クラス 10,000

表3 Zn0 オープンラボ装置の一覧

	装置名
評価用装置	水銀プローブ式キャリア密度測定装置
	非接触シート抵抗測定装置
	ホール効果測定装置
	フォトルミネッセンス測定装置
	分光光度計
	半導体パラメータアナライザ
	誘電特性測定装置
	紫外特性評価装置
試作用装置	電子線描画装置
	両面マスクアライナー装置
	分子線エピタキシー装置
	三元スパッタ装置
	マニュアルワイヤーボンダー装置
	MO-CVD装置
	ICP反応性イオンエッチング装置
	マスク作製装置

### 7 結 言

水熱合成時に鉍化剤としてKNO<sub>3</sub>を添加することにより、高抵抗のZn0単結晶基板を開発した。この結果より、Pbフリー圧電素子への応用の可能性を見出すことが出来た。また、応用については、デバイス製作で必須となる良質なZn0薄膜の作製を始めとして、Zn0単結晶を各種デバイス作製の基板として用いることにより、MgB<sub>2</sub>超伝導薄膜の作製や紫外線センサの試作を行い、その基本的特性の確認を行った。

今後は Zn0 単結晶基板の更なる高純度化及び高抵抗化を行うと共に、応用製品の実用化に向けた研究開発を行う予定である。本研究は、岩手県戦略的技術開発推進事業(事業期間:平成15年度~17年度)により実施しているものである。

### 文 献

- 1) ATSUSHI TSUKAZAKI et al. : nature materials VOL4 (2005)
- 2) 前田 克己他: 応用物理学学会結晶工学分科会第120回研究会テキスト, 11 (2004)
- 3) 前田 克己他: 第51回応用物理学関係連合講演会 29a-P9-2 (2004)
- 4) Y. Harada, et al. : Physica C 412-414(2004)1383
- 5) 原田 芳之他: 第52回応用物理学関係連合講演会 29a-ZG-2 (2005)
- 6) 増岡 史仁他: 第52回応用物理学関係連合講演会 29a-M-7 (2005)

# 鑄鉄溶湯からの脱マンガン・脱クロム技術の開発(Ⅱ)\*

高川 貫仁\*\*、池 浩之\*\*

酸化鉄添加による鑄鉄溶湯からの脱マンガン及び脱クロム処理の効果と鑄鉄溶湯中の酸素含有量の変化について調査を行った。酸化鉄には、酸化鉄試薬と鋼材伸線加工メーカーから発生する酸化皮膜(黒スケール)の2種類を使用した。その結果、いずれの酸化鉄を用いた場合も、ほぼ同等の脱マンガンと脱クロム効果が得られた。また、鑄鉄溶湯中の酸素含有量は、処理後は3倍以上増加するが、ノロ取りや鑄鉄溶湯中のシリコン含有量を調整することにより、元湯レベルに戻った。

キーワード：脱マンガン、脱クロム、鑄鉄、酸化鉄、鉄スクラップ

## Development of the Removal Technique of Manganese and Chromium from Molten Cast Iron (Ⅱ)

TAKAGAWA Takahito and IKE Hiroyuki

The Effect of iron oxide addition to molten cast iron on removal of manganese and chromium from molten cast iron and change of oxygen content in the cast iron were investigated. For this investigation, the iron oxide reagent and waste scale from plant of steel wire bar processing were used. As a result, both iron oxygen indicated the same effect on the removal manganese and chromium. And the oxygen content in molten cast iron increased 3 or more times after processing. But it returned to original content by slag picking and adjusting the silicone content in molten cast iron.

key words : manganese removal, chrome removal, cast iron, iron oxide, steel scrap

### 1 緒 言

現在、自動車材料の高強度化や建築材料の高耐震性化に伴い、鉄鋼材料にマンガンやクロムが多く添加されている。鉄鋼スクラップが原材料である銑鉄鑄物にとって、鉄鋼スクラップから混入してくるマンガンやクロムは、鑄物部品の耐衝撃性を低下させ、不良の原因となる。

そこで、本研究では、鑄鉄溶湯からマンガンとクロムを除去する技術開発を行った。本方法は、マンガンやクロムが酸化しやすいことに着目し、鑄鉄溶湯中に酸化鉄を添加して、それによりマンガンとクロムを酸化物にして湯面にスラグとして浮上させ、溶湯から分離除去する方法である。

昨年度は、マンガン<sup>1)</sup>を1.0%から0.4%(脱マンガン率60%)に、クロムを0.1%から0.03%(脱クロム率70%)を目標に取り組み、その結果、マンガンについては酸化鉄4%の添加量で、1.0%から0.4%まで下げることが出来た。しかしクロムについては、0.1%から0.06%(脱クロム率40%)までしか下げることが出来ず、目標値を達成できなかった<sup>1)</sup>。そこで本年度は次の項目を目標とし研究を行ったので報告する。

- i) 脱クロムについて昨年度目標を達成させる。
- ii) 酸化鉄の代わりに、鋼材伸線加工メーカーから発生する酸化皮膜(以下、黒スケールと記す)を用いて、昨年度目標を達成させる。
- iii) 処理後の鑄鉄溶湯の酸素濃度を調べる。
- iv) 処理後の鑄鉄溶湯の酸素濃度を処理前のレベルまで下げる。

### 2 実験内容

#### 2-1 酸化鉄試薬添加による脱クロム実験

鑄鉄溶湯(4.0%C-1.0%Si-0.1%Cr)を1,450°Cで溶解し、酸化鉄試薬(90%FeO)を100%FeOに換算して鑄鉄溶湯の2%~12%添加して5分保持した後、分析試料を採取した。得られた鑄鉄分析試料について、固体発光分光分析装置により諸元素の定量分析を行った。

#### 2-2 黒スケール添加による脱マンガン・脱クロム実験

鑄鉄溶湯(4.0%C-1.0%Si-1.0%Mn又は4.0%C-1.0%Si-0.1%Cr)を1,450°Cで溶解し、黒スケールを所定量添加して5分保持した後、分析試料を採取した。得られた鑄鉄分析

\* 特定地域産業集積活性化機関支援強化事業

\*\* 材料技術部

試料について、固体発光分光分析装置により諸元素の定量分析を行った。なお、黒スケールは湿っていたため、乾燥炉において400℃×4時間乾燥させてから用いた。また黒スケールの成分は、波長分散型蛍光X線分析装置による分析で約95%が酸化鉄であった。

### 2-3 マンガン・脱クロム処理後の脱酸実験

鑄鉄溶湯(4.0%C-1.0%Si-1.0%Mn または 4.0%C-1.0%Si-0.1%Cr)を1,450℃で溶解し、実験2-2で脱マンガン率40%・脱クロム率70%を達成できた量の黒スケールを添加した。5分経過後、ノロ取り剤を添加しノロ(スラグ)取りを行い、その後フェロシリコン(Fe-75%Si合金)を添加した。

各処理途中において、ガス分析試料を採取し、赤外線吸収法によりガス分析を行い、各工程での酸素濃度を調査した。

## 3 実験結果

### 3-1 酸化鉄試薬添加による脱クロム実験

図1に、鑄鉄溶湯中のクロム含有量及びシリコン含有量におよぼす酸化鉄添加量の影響を示す。また、酸化鉄を2回に分けて添加した結果も図中点線で示す。鑄鉄溶湯中のクロム含有量は酸化鉄添加量の増加により、直線的に減少し、酸化鉄を12%添加することにより0.029%まで減少し、目標を達成することができた。また酸化鉄を2回に分けて添加することにより、酸化鉄トータル添加量12%でクロム含有量を0.023%まで下げることができ、一度に添加した場合より0.01%ほど効果が上がることが分かった。これは、一度目の酸化鉄添加によりシリコンが減少したため、二度目添加による酸化鉄は優先的にクロムと反応できたためと考えられる。

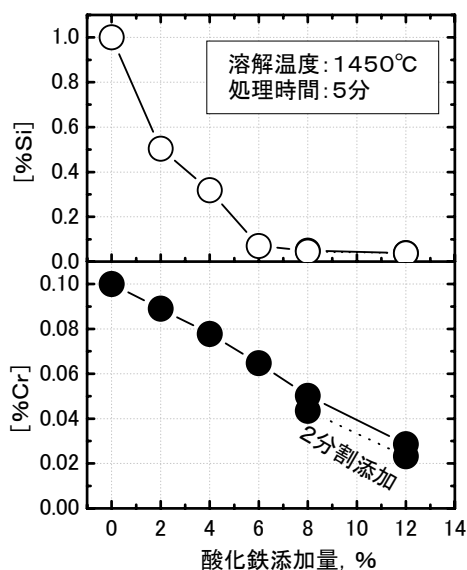


図1 鑄鉄溶湯中クロム含有量及びシリコン含有量におよぼす酸化鉄添加量の影響

### 3-2 黒スケール添加による脱マンガン・脱クロム実験

図2に脱マンガン率に及ぼす酸化鉄試薬および黒スケール添加量の影響を示す。酸化鉄試薬を用いた実験では、脱マンガン率60%以上まで上げるのに、酸化鉄を4%以上添加する必要があるため、黒スケール添加量を4%~5%に変化させて検討した。その結果、黒スケール添加量4.2%で、脱マンガン率は64%となり、黒スケールが脱マンガン剤として使用できることが分かった。

脱クロムの実験結果も同様であり、黒スケールを12.6%(=12%×100/95)添加することにより、クロム含有量は0.112%から0.033%まで減少し、脱クロム率70%を得ることが出来た。

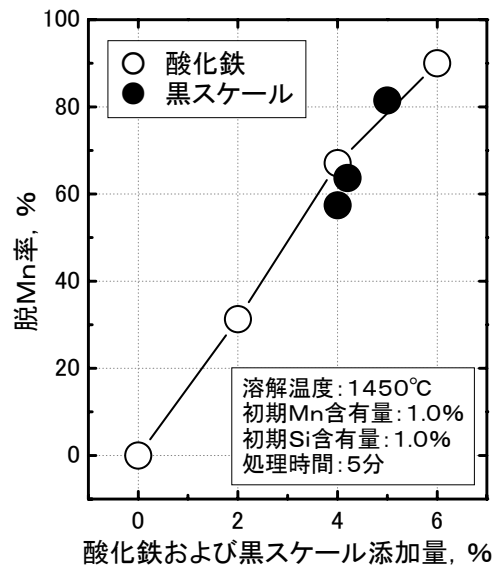


図2 脱マンガン率に及ぼす酸化鉄試薬および黒スケール添加量の影響

### 3-3 脱マンガン・脱クロム処理後の脱酸実験

図3に脱マンガン処理およびフェロシリコン還元処理における鑄鉄溶湯中酸素含有量の変化を示す。

脱マンガン処理したときの黒スケールの添加量は4.2%である。元湯の酸素含有量は10~25ppmであり、脱マンガン処理を行うとサンプリングによるバラツキが大きい15~65ppmまで増加した。その後、ノロ取り剤によりノロを除去することにより15~35ppmまで減少した。これより、鑄鉄溶湯中の酸素濃度は、ノロ取りを行うことにより元湯に近いレベルまで下がることが分かった。さらにフェロシリコンによる還元処理では、フェロシリコン添加量を増やすことにより酸素含有量は減少し、30g添加したところで酸素含有量ならびに図には示していないがシリコン含有量も元湯の値に戻っている。

次に、脱クロム処理およびフェロシリコン還元処理における鑄鉄溶湯中の酸素含有量の変化を図4に示す。



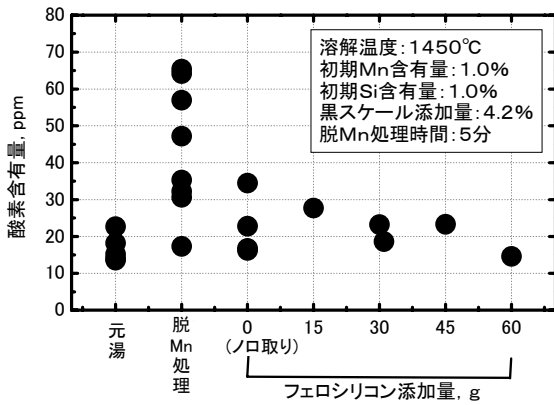


図3 脱マンガン処理およびフェロシリコン還元処理における鑄鉄溶湯中酸素含有量の変化

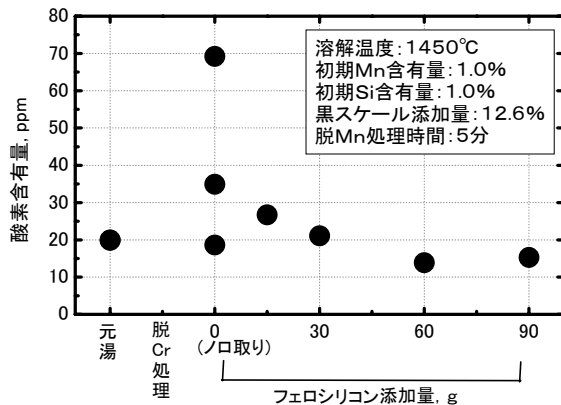


図4 脱クロム処理およびフェロシリコン還元処理における鑄鉄溶湯中酸素含有量の変化

脱クロム処理したときの黒スケールの添加量は12.6%である。図中において脱クロム処理時のプロットがないが、これはガス分析試料がガス穴だらけで分析できなかったためである。脱クロム処理後の鑄鉄溶湯中の酸素含有量は、脱マンガン処理時のデータを参考にすると、最低でも70ppm以上ということが言える。フェロシリコンによる還元処理では、フェロシリコン添加量を増やすことにより酸素含有量が減少し、30g~60g 添加したところで酸素含有量ならびに図示していないがシリコン含有量は元湯の値に戻っている。

このことより、脱マンガン・脱クロム処理において、処理後にノロ取りとシリコン調整を行うことにより、化学成分上は、マンガンやクロムが低くその他は通常得ている鑄鉄溶湯と同じ溶湯が得られることが分かった。今後、組織や機械的性質等を調査し、技術のトータル的な検討を行う。

#### 4 結 言

- 1) クロム除去について、鑄鉄溶湯に酸化鉄(試薬)を12%添加することによりクロム含有量が0.029%まで減少し、目標を達成することができた。
- 2) 鑄鉄溶湯に酸化鉄(試薬)を一度に添加するよりも、2回に分けて添加したほうが、除去効果が上がった。
- 3) 酸化鉄試薬の代わりに、鋼材の伸線加工メーカーから発生する酸化皮膜(黒スケール)も、脱マンガン・脱クロム剤として有効できることが分かった。
- 4) 鑄鉄溶湯中の酸素含有量は、脱マンガン・脱クロム処理することにより、3倍以上増加することが分かった。
- 5) 脱マンガン・脱クロム処理後に、ノロ取りならびにフェロシリコン添加によりシリコン含有量を元湯レベルに戻すことにより、酸素含有量が元湯レベルに戻ることが分かった。
- 6) 本脱マンガン・脱クロム処理において、化学成分上は、マンガンやクロムが低くその他は通常得ている鑄鉄溶湯と同じ溶湯が得られることが分かった。今後、組織や機械的性質等を調査し、技術のトータル的な検討を行う。

本研究を実施するにあたり黒スケールをご提供いただいた東京製綱スチールコード(株)様に深く感謝いたします。また、御指導・御助言をいただいた室蘭工業大学 片山博名誉教授および桃野正教授、(財)いわて産業振興センター 勝負澤善行氏に深く感謝いたします。また、本研究に使用した高周波溶解炉は、日本自転車振興会の補助金により導入したものです。

#### 文 献

- 1) 岩手県工業技術センター研究報告, 11 (2004)

# フッ化カルシウム汚泥のコンクリート用増粘剤への利用\*

佐々木 秀幸\*\*、平野 高広\*\*、藤原 智徳\*\*、藤原 忠司\*\*\*、  
江 東\*\*\*\*、関 則夫\*\*\*\*\*、安部 隆司\*\*\*\*\*

県内肥料製造企業から大量に発生しているフッ化カルシウムを含む粘性の高い汚泥をコンクリート用増粘剤として再利用する研究を実施した。その結果、汚泥を添加することで発生した発泡やコンクリートの凝結遅延の問題を解決してフッ化カルシウム汚泥をコンクリート用増粘剤として利用する方法を確立できた。また試作した増粘剤を使ったコンクリート製品は無害であることも確認した。

キーワード：フッ化カルシウム、汚泥、コンクリート、造粘剤、再利用

## Utilization of Calcium Fluoride Sludge to Concrete Viscosity Improver

SASAKI Hideyuki, HIRANO Takahiro, FUJIWARA Tomonori,  
FUJIWARA Tadashi, JIANG Dong, SEKI Norio and ABE Takashi

The reuse technique to concrete viscosity improver of high viscosity calcium fluoride sludge abandoned from the fertilizer plant were investigated. As a result, the method of reuse the calcium fluoride waste as a concrete viscosity improver was developed by solving the problems of the foam generated by adding waste and of the coagulation delay of concrete. The concrete manufacture contained trial viscosity improver was confirmed harmless.

key words : calcium fluoride, sludge, concrete, viscosity improver, reuse

### 1 緒 言

製鉄所、半導体工場、肥料工場など生産中間過程から硅フッ酸を排出する企業では、炭酸カルシウム微粉末や石灰などを利用してフッ酸を中和固定化している。それに伴って、フッ化カルシウムを主成分とする汚泥が排出される。これらの汚泥は年間数万トン排出され、大部分は工場敷地内に保管、または埋め立て処分されている。我々はフッ化カルシウム汚泥が材料分離抵抗性を持つコンクリート用増粘剤に利用できる可能性を見いだした<sup>1)</sup>。

高流動コンクリートは80年代に、コンクリート製造時の振動締め固めによる製品品質のバラツキの問題、振動による騒音問題などを解決するために提案された新しい施工法である。この工法では無振動、微振動でコンクリートを打ち込むため、フレッシュコンクリートの流動性を上げなければならないが、流動性の向上は、骨材とセメントペースト間の材料分離を引き起こす恐れがある。この問題を解消するため、高分子系増粘剤や炭酸カルシウム微粉末<sup>2)</sup>を利用しているが、フッ化カルシウムで検討した例はない。

平成15年度から県内企業及び岩手大学、環境保健研究センターと共同でフッ化カルシウム汚泥をポーラスコンクリートや高流動コンクリート用増粘剤に利用する研究

を実施してきた結果、フッ化カルシウム汚泥にアルカリ成分を添加することによってコンクリート用増粘剤とする製造方法と汚泥乾燥微粉末を用いたコンクリート製品の製造方法が確立できた<sup>2)</sup>。

また、汚泥を用いたコンクリート製品からの有害成分の溶出試験を行い試作コンクリートが周辺土壌を汚染しないことも確認できたので以下に報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 増粘剤の試作及び分析

フッ化カルシウム汚泥は、水分を50%程度含む粘土状態で排出される。コンクリート工場で利用する場合、輸送時の付着防止とコンクリートの水分管理のため、出来るだけ水分が少ない微粉体にする必要がある。汚泥は110℃で乾燥し、パン型造粒器に鉄球を入れて粉碎した。乾燥・粉碎した汚泥は篩い分けを行い1mm以下の試料のみをポリエチレン袋に包装した。作品の水分は重量法で測定し、粒度はレーザー散乱式粒度分布測定装置（マルバーンインスツルメント製マスターサイザーS）で水を分散媒として測定した。汚泥の主要構成物であるCaO、F、SO<sub>3</sub>は湿式化学分析を行い、その他の成分は蛍光X線分析装置（(株)リガク製system3270）で分析した。

\* 地域新生コンソーシアム研究開発事業

\*\* 材料技術部

\*\*\* 岩手大学

\*\*\*\* セイナン工業株式会社

\*\*\*\*\* コープケミカル株式会社

\*\*\*\*\* 岩手県環境保健研究センター

表1 コンクリートの配合 (C:セメント)

配合No.	水/ セメント %	水粉体 容積比 V <sub>w</sub> /(V <sub>c</sub> +V <sub>p</sub> )	粗骨材率 s/a (%)	粉体 添加率 C×Vol (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					SP 対C %	AE 対C %
					C	試作品	水	砂	石		
基準	55	1.7	52	0	336	0	185	984	938	0.7	0.22
1	56	1.7	52	3	328	8	185	984	938	0.8	0.18
2	58	1.7	52	5	321	13	185	984	938	0.8	0.18
3	61	1.7	52	10	302	28	185	984	938	1.0	0.18

2-2 コンクリート基礎試験

試作品の分離抵抗材としての性能を確認するために水を加えてペースト状とし、水粉体容積比と塑性粘度および降伏値の関係を求め、セメントと比較した。塑性粘度および降伏値の測定には、二重円筒型回転粘度計を用いた。これは、ペーストを入れた外筒を幾段階かの速度で回転させ、その回転速度とペーストを伝わって内筒に加わるトルクとの関係を直線近似し、その傾きで塑性粘度を、切片で降伏値を算出するタイプのものである。

表1にコンクリートの配合を示す。基準コンクリートの目標スランブを21±1cmと設定した。このコンクリートに試作品を加え材料分離抵抗性を評価した。試作品の配合量は、セメントの一部と置換した。置換率は、セメントの体積に対し、3%、5%および10%の3水準とした。粉体を加えても、単位水量は一定とし、減水剤 (SP) および気泡導入剤 (AE) の量を調節して、基準コンクリートと同等のスランブになるようにした。

セメントには、普通ポルトランドセメント (密度:3.15g/cm<sup>3</sup>)、細骨材に砕砂 (密度:2.86g/cm<sup>3</sup>、吸水率:1.52%)、粗骨材に砕石 (密度:2.95g/cm<sup>3</sup>、吸水率:0.52%) を使用し、AE剤は変性ロジン酸化合物系、高性能減水剤はポリカルボン酸系とした。

フレッシュコンクリートは JIS A1123 によってブリーディング試験を行い材料分離抵抗性を評価した。硬化コンクリートは JIS A1108 に準じて圧縮強度を測定した。試験材齢は7日と28日である。

2-3 コンクリートプラント試験

プラント試験は普通コンクリートと高流動コンクリートの配合で行った。フレッシュコンクリートの流動性、充填性は JIS A1115 に基づいてスランブ値は JSCE-F503 に基づいてスランブフロー値及び空気量は JIS A1128 に基づいて試験した。

供試体はφ100×200mmの円柱で、20℃の水中で養生したものと蒸気促進養生したものの2種類を用いた。試験材齢は、蒸気促進養生したものは脱型直後の0日、水中で養生したものは28日である。

2-4 有害性評価

コンクリート二次製品の有害性を評価する方法は定められていないが、産業廃棄物を添加するため安全性を評価する必要がある。環境庁告示46号法に準拠しコンクリートを2mm以下に粉碎した試料の溶出試験を行った。検

査項目は全シアン、カドミウム、鉛、六価クロム、ヒ素、総水銀、セレン、フッ素、ホウ素である。

また、セメントの地盤改良を行う際に問題となった六価クロム<sup>4)</sup>の溶出量を測定する方法として提案されたタンクリーチング試験<sup>5)</sup>によって評価するとともに、(社)土木学会が提案している硬化したコンクリートからの微量成分溶出試験方法試案<sup>6)</sup>によっても評価を行った。

実際に有害成分が土壌の性状にどのような影響を与えるかを確認するため、セイナン工業 (株) 都南工場敷地内の清浄な土壌中に、タンクリーチング法で使用したものと同様の塊状物を供試体として埋立試験を行った。

なお、「土壌の汚染に係る環境基準」に定められている揮発性有機物質 (VOC) については、コープケミカル (株) 宮古工場において汚泥を乾燥及び粒度調整したものを増粘剤として使用するため測定項目から除外した。

3 実験結果及び考察

3-1 増粘剤の試作及び分析

試作品は1日当り夏期で100kg、冬期で40kgの、合計7,000kg程製造した。粉体輸送で問題となる水分量は表2に示すように1%~4.5%のばらつきであった。しかしながらセイナン工業 (株) におけるプラント試験で問題は発生しなかった。増粘剤はコンクリート原料と均一に混ぜる為、水分と共に粒度も重要である。9月から毎月1回平均粒径を測定した結果を図1に示す。

表2 試作品の水分量

項目	データ数	平均	標準偏差	最大	最小
水分%	114	2.6	0.8	4.5	1

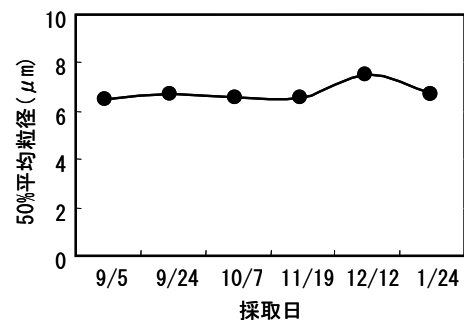


図1 試作品の粒径変動

平均粒径は 6.46~7.49 μm で変動は少なく、コンクリート用増粘剤として利用する上で問題点はないと思われる。

試作品の主要成分の分析結果を表 3 に示す。排出される汚泥の成分変動が小さいことが分かる。

表 3 試作品の化学分析値

分析項目	データ数	平均	標準偏差	最大	最小
CaO	114	49.2	0.8	50.9	47.0
SO <sub>3</sub>	114	4.1	0.8	6.5	3.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	6.3	0.3	7.0	6.0
F	114	23.0	0.9	26.0	21.3
pH	114	7.7	0.1	7.9	7.5

また、試作品の一部で蛍光 X 線分析装置を用いた FP 法による半定量分析を行った結果を表 4 に示す。試作品には既知の主要構成成分のほかに、微量の Mg、Na、Al、Fe 等も含まれていたが、ばらつきが少なく利用上の問題は生じないと考えられた。

3-2 コンクリート基礎試験

セメントと試作品をそれぞれ単独で用いたペーストの水粉体容積比と降伏値との関係を図 2 に示す。水粉体容積比 1.7 程度で比較すると、試作品は大きい降伏値を示している。図 3 は、水粉体容積比と塑性粘度の関係である。同じく、水粉体容積比 1.7 程度で比較すれば試作品の塑性粘度が大きい。このことから試作品はコンクリート増粘剤として作用することがわかる。

圧縮強度試験の結果を図 4 に示す。試作品を添加した場合、材齢 7 日における圧縮強度は基準コンクリートにほぼ等しい。また、材齢 28 日ではフッ化カルシウムの置換率が大きいほど、強度が若干小さくなる傾向にある。

これは、試作品を添加することでセメントの凝結が遅くなり、水がコンクリートから分離するブリーディング量も大きくなったためと考えられる。せっかく粘性を高くしてもブリーディングが発生しては初期の目的を達成できないため、凝結遅延の発生原因について検討した。

3-3 凝結遅延の解決

凝結時間が長くなった原因は、試作品の主成分であるフッ化カルシウムではなく、ケイ素やリンの化合物が、セメントの水和反応で生成する水酸化カルシウムの生成を阻害していることが分かった<sup>3)</sup>。

3-4 コンクリートプラント試験

コンクリートの使用材料を表 5 に示す。

表 4 試作品の蛍光 X 線分析値

成分	データ数	CaO	F	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
平均値 (wt%)		51.5	25.2	12.1	6.2	3.0	0.8	0.4	0.4	0.4
最大値	13	53.0	27.0	13.0	7.0	3.9	1.3	0.5	1.0	0.8
最小値		49.0	24.0	11.0	5.8	2.4	0.6	0.4	0.2	0.3

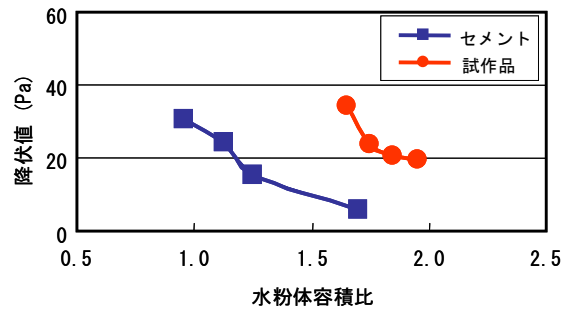


図 2 水粉体容積比と降伏値

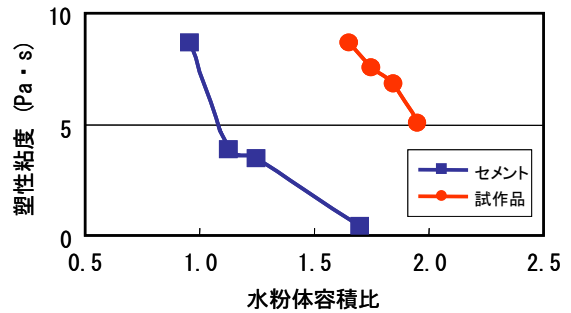


図 3 水粉体容積比と塑性粘度

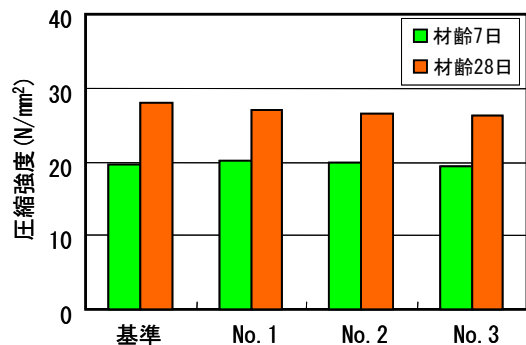


図 4 圧縮強度

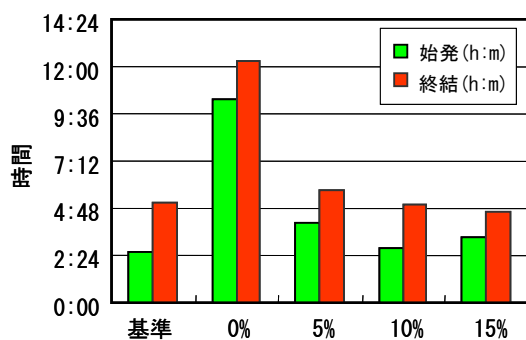


図 5 消石灰添加による凝結時間の变化

表5 コンクリート用材料

使用材料	種類
セメント	普通ポルトランドセメント、比重：3.16
	早強ポルトランドセメント、比重：3.14
	高炉セメントB種、比重：3.04
細骨材	陸砂、比重：2.52、吸水率：1.09、粒径範囲：5～0.15mm、FM：2.84
粗骨材	碎石、比重：2.88、吸水率：0.60、粒径範囲：20～5mm、FM：6.73
高性能減水剤	㈱エヌエムビー、レオビルドSP8N/8000ss標準型I種
AE剤	コンクリート空気連行助剤 ㈱エヌエムビー、マイクロエア101AE剤I種
活性炭	太平化学産業㈱、MA印活性炭、製品規格：食品添加物
試作品	宮古工場排水汚泥乾燥粉体

セメントは、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメントB種を用途によって使い分けて使用し、高性能減水剤およびAE剤も添加した。なお、活性炭及び試作品を除いて、全ての材料をプラントに使用しているものとした。

表6に普通二次製品用配合を、表7にそのコンクリート試験結果を示した。通常のコンクリート二次製品及び生コンクリートは、フレッシュコンクリートのスランプ値が8cm～12cmで、硬化コンクリートの圧縮強度は一般的に、25～30MPaである。圧縮強度は普通二次製品と遜色ないことから、本配合でプラント運転が可能と判断した。

表6 普通二次製品の配合

配合No.	単位材料用量 (kg/m <sup>3</sup> )						処理方法	
	セメント	水	粗骨材	細骨材	減水剤	試作品		
4	346	160	1,093	743	3.81	10	5%消石灰処理	
5			1,094	729		30		
6			1,093	743		10		5%生石灰処理
7			1,094	729		30		

表7 普通二次製品のコンクリート試験結果

配合No.	スランプ (cm)	空気量 (%)	硬化後の強度 (MPa)	
			蒸気養生 (材齢28日)	標準養生 (材齢28日)
4	11.0	5.4	43.3	47.3
5	8.5	4.7	42.7	46.7
6	5.0	4.9	30.4	51.1
7	5.0	4.3	32.8	54.0

表8 高流動コンクリートの配合

配合No.	単位材料用量 (kg/m <sup>3</sup> )							処理方法
	セメント	水	粗骨材	細骨材	高性能減水剤	AE剤	試作品	
8	400	168	957	832	7.2	0.02	10	5%消石灰処理
9			965	806			30	
10			957	832			10	10%消石灰処理
11			965	806			30	
12			957	832			10	5%生石灰処理
13			965	806			30	
14			957	832			10	10%生石灰処理
15			965	806			30	

表8に単位セメント量、水量及び高性能減水剤、AE剤の使用量を固定して試作品の使用量を変えた高流動コンクリートの配合を示した。添加した試作品は凝結遅延防止のため、消石灰と生石灰を5%と10%加えた4種類である。表9にコンクリート試験結果を示した。目標のスランプフロー値650mm±50mmに対して、全ての配合の測定値が目標の範囲に抑えられたが、目標とする空気量4.5±1.0%を満足できた配合は生石灰を10%添加した試作品を10kg、30kg加えたNo.14、No.15のコンクリートだけだった。

コンクリートの圧縮強度はほぼ空気量と反比例することから、高流動コンクリートでは流動性の他に、空気量を試作品の添加量に合わせて、空気連行助剤であるAE剤、高性能減水剤の添加量によって調整する必要がある。

表9 高流動コンクリートの試験結果

配合No.	500mm通過/フロー停止 (単位：秒)	スランプフロー値 (mm)	空気量 (%)	硬化後の強度 (MPa) (材齢28日)	
				蒸気養生	標準養生
8	4'19"	610×630	7.9	23.7	31.3
9	4'26"	660×660	9.8	22.7	29.8
10	3'27"	610×620	10.5	22.8	—
11	3'34"	630×630	11.5	22.6	—
12	3'17"	600×610	10	18.8	23.9
13	4'30"	620×630	11	16.8	25.8
14	3'21"	630×630	5.2	30	35.2
15	4'26"	640×640	4.7	33.6	44.3

### 3-5 有害性評価結果

有害性の評価は4種類の方法で行った。試験の種類及びそれぞれの試料を表10に示す。なお、環境庁告示46号法とタンクリーチング試験の両方で、フッ素以外の有害物質が検出されなかったため、土壌への溶出量と土木学会法はフッ素のみを分析した。

環境省告示46号法の溶出試験結果を表11に示す。試作コンクリートからは、土壌環境基準を超過するフッ素が溶出した。フッ素の溶出量と試作品添加量の間に相関がないため、試作品の配合が原因かどうか調査したところ、フッ素はセメントからも溶出することがわかった。このことから溶出基準超過の一因はセメントからのフッ素溶出にあると言える。

表 10 有害性評価用試料と方法

試験方法	試料数	試作品添加量	分析項目	備考
環境庁告示46号法	7	0, 10, 20, 30	重金属等10項目	セメント、砕石、砂 追加
タンクリーチング試験	4	0, 10, 20, 30	重金属等10項目	
土壌への溶出量	4	0, 10, 20, 30	F	
土木学会法	14	0, 10, 20	F	生石灰・消石灰添加混和材追加

表 11 環境庁告示 46 号法による評価結果

試料名	(mg/l)								
	CN	F	T-Hg	B	Cd	Cr <sup>6+</sup>	Pb	As	Se
基準	<0.1	0.8	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001
試作品10kg入りコンクリート	<0.1	1.1	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	<0.001
試作品20kg入りコンクリート	<0.1	1.3	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	<0.001
試作品30kg入りコンクリート	<0.1	0.4	<0.0005	<0.001	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001
セメント	<0.1	0.5	<0.0005	0.024	<0.001	0.15	0.051	<0.001	0.005
砕石	<0.1	<0.1	<0.0005	0.026	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	<0.001
砂	<0.1	<0.1	<0.0005	0.024	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	0.001
土壌環境基準	<0.1	<0.8	<0.0005	<1.0	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.1

表 12 タンクリーチング試験結果

試料名	(mg/l)								
	CN	F	T-Hg	B	Cd	Cr-6+	Pb	As	Se
基準	<0.1	0.39	<0.0005	0.012	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	0.002
試作品10kg入りコンクリート	<0.1	0.51	<0.0005	0.013	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	0.002
試作品20kg入りコンクリート	<0.1	0.63	<0.0005	0.012	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	0.001
試作品30kg入りコンクリート	<0.1	0.21	<0.0005	0.011	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001

表 13 土木学会試験試料とフッ素溶出試験結果

試料No.	(mg/l)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
配合	試作品添加量(kg)	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
	消石灰量(%)	0	0	5	5	10	10	0	0	0	0
	生石灰量(%)	0	0	0	0	0	0	5	5	10	10
試験結果	24時間後	0.13	0.41	0.09	0.12	0.12	0.22	0.10	0.12	0.12	0.18
	48時間後	0.15	0.21	0.10	0.15	0.11	0.14	0.12	0.19	0.10	0.17
	72時間後	0.20	0.37	0.14	0.23	0.18	0.17	0.12	0.21	0.13	0.23
	96時間後	0.18	0.33	0.15	0.17	0.20	0.17	0.12	0.19	0.13	0.23
平均	0.17	0.33	0.12	0.17	0.15	0.18	0.12	0.18	0.12	0.20	

また、セメントからは鉛及び六価クロムが、土壌環境基準を超えて溶出しており、ホウ素がセメント以外の砕石や砂からも検出されている。本試験法がコンクリート試料を2mm以下に粉砕して試験するため、コンクリートを構成する材料が有害であるという結論になる。このことから、本試験でコンクリート製品の有害性を評価することは妥当でないと考えられる。

タンクリーチング法の溶出濃度を表12に示す。環境庁告示第46号の検定方法に比して、ホウ素の溶出濃度が増加しているが、フッ素の溶出濃度が約50%に抑えられ土壌の汚染に係る環境基準に合致していることがわかる。

土木学会の溶出試験10試料の試験結果を表13に示す。試料1と2は表12の試作品10kg入りコンクリートと20kg入りコンクリートと同じ試料である。この試験方法はタン

クリーチング試験に比べて溶出濃度が50~60%に抑えられていた。

また、凝結遅延対策のために消石灰及び生石灰を5~10%を添加した試作品を添加した試料3~10のフッ素溶出濃度は無添加の試作コンクリートよりも更に溶出が抑えられていた。汚泥20kg入り試作コンクリートでは溶出濃度が50%以下となった。

有害成分が土壌に溶出するか否かを確認するため、清浄な土壌中に、タンクリーチング法で使用した塊状試料を深さ20cmに平成15年7月15日~平成15年12月16日の5月間埋設した。埋設後2週間、2ヶ月後及び5ヶ月後の埋設物の周辺土壌の溶出試験を行ったが、有害成分は検出されなかった。このことから、実使用環境では有害成分が、コンクリートから溶出する可能性は低いと思われる。

#### 4 結 言

本研究開発事業は、肥料製造工場から排出されるフッ化カルシウム汚泥をコンクリート製造時に使用される増粘剤に利用するために、泥状のフッ化カルシウム汚泥を粉体輸送可能な状態に加工する手法とそれを用いた高流動コンクリートの製造技術の開発を行うとともに、汚泥を用いたコンクリート製品について、有害成分の溶出分析を実施した。

その結果、汚泥の改質処理技術及び乾燥、粒度調整技術が確立され、コンクリート二次製品製造工場のプラント試験に増粘剤試作品を提供できた。プラント試験では、各種使用条件に対応できる製品を試作し、コンクリート製品として要求されている作業性、強度及び耐久性など基準を満たした。さらに、「タンクリーチング法」及び「硬化したコンクリートからの微量成分溶出試験方法試案」による検定方法では、溶出濃度が土壤に係る環境基準値以下であることが確認され、試作コンクリートを土壤中に埋設しても有害成分が土壤の性状に影響を与えないことが確認された。

本研究は経済産業省中小企業地域新生コンソーシアム研究開発事業の補助を受けて「フッ化カルシウム汚泥のコンクリート混和材への利用」というテーマで平成14年から2年間セイナン工業(株)が行った。当センターの他コープケミカル(株)宮古工場、岩手大学、岩手県環境保健研究センターが研究テーマを分担した。

#### 文 献

- 1) 佐々木 秀幸, 藤原 智徳, 藤原 忠司, 江 東ほか: コンクリート及びアスファルト混合物への無機系産業廃棄物の利用, 地域研究開発促進拠点支援事業 (RSP) (岩手県) 育成試験成果集, 135-140 (2001)
- 2) 笠井 芳夫, 小林 正几: セメント・コンクリート用混和材料, 技術書院 (1986)
- 3) 佐々木 秀幸, 江 東, 関 則夫: コンクリート用増粘剤およびコンクリート製品, 特許出願中, 出願番号 2004-127666
- 4) 西村 拓治, 田辺 知子, 山口 栄一: セメント安定処理等土等からの六価クロム溶出試験の結果について, 第24回日本道路会議一般論文集(2), 494-495 (2001)
- 5) 国土交通省: セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案), (2001)
- 6) (社)土木学会: コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題, 丸善 (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\*\*、大道 渉\*\*\*、森 邦夫\*\*\*\*

トリアジンチオール化合物の水溶液中でニッケルシートを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、ニッケルと二液性エポキシ接着剤の接着強度向上について検討した。TTP 被膜は硬化剤のアミノ基により分解するが、エポキシ基とは 100°C 以上で化学結合を形成する。エポキシ樹脂のみを先に塗布加熱処理し TTP 被膜をアミン系硬化剤から保護することにより、TTP 被膜のないニッケルシートに比べ 4 倍以上の接着強度が得られた。

キーワード：トリアジンチオール、電解重合、接着、エポキシ樹脂、ニッケル

## Improvement of Adhesive Strength with Epoxy Adhesive by Treatment of Nickel with Triazine Thiol

SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru and Mori Kunio

Improvement of adhesive strength of two component epoxy adhesive and nickel sheet treated with triazine thols was investigated. Triazine thiol polymer (TTP) film was formed on the surface of nickel by electropolymerization in triazine thiol aqueous solution. The TTP film decomposes by the reaction with the amino group of hardener, but forms the chemical bond with the epoxy group at 100°C or more. Four times or more adhesive strength obtained by previously spreading only epoxy resin on the TTP film and heating it, the resin protects the film from amine system hardener, compared with the nickel sheet without the TTP film.

key words : triazine thiols, electropolymerization, adhesion, epoxy resin, nickel

### 1 緒 言

電鍍金型は、マスターモデル上に形成された電鍍ニッケルをキャビティ及びコアとして用いることから、複雑なデザインや鏡面の要求される樹脂成形に適しており、特に外観デザイン性を重視する自動車部品成形金型として最適である。また、機械加工に比べ低コスト、短納期化、製品の形状の多様性に優れることから、今後益々その需要が高まると予想される。

この金型に用いられる電鍍ニッケルは、厚さ 1~5mm 程度でそれ自体大きな強度を持たないため、コンクリート等をバックアップ材として金型自体の強度を確保しており、バックアップ材との接合には一般にエポキシ接着剤が用いられる。

樹脂成形用電鍍金型の破損原因のひとつに、バックアップ材からの電鍍ニッケルの剥離がある。実際にはエポキシ接着剤と電鍍ニッケルの接着強度が低いために、その界面で剥離が起こる。それ故、電鍍ニッケルとエポキシ樹脂との接着強度を向上させることにより、電鍍金型の高寿命化が可能になると考える。

トリアジンチオール化合物は表面特性を制御するとともに有機化合物と反応できる官能基を金属表面に賦与できることから、金属と高分子化合物との接着に有効である。特にトリアジンチオール化合物が有するチオール基は金属とメルカプチドを形成するとともに、エポキシ樹脂のエポキシドとも反応することが知られている<sup>1)</sup>。このことから、ニッケル表面をトリアジンチオール化合物で処理することにより、エポキシ接着剤との化学結合による強固な接着が期待される。

本研究は、電鍍金型の長寿命化を目的に、ニッケル表面でのトリアジンチオール被膜形成及びトリアジンチオール被膜とエポキシ樹脂、アミン硬化剤との反応、さらにエポキシ接着剤との接着強度について検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試薬及び材料

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、トリアジントリチオールモノナトリウム塩(以

\* 都市エリア産学官連携促進事業

\*\*\*\* 岩手大学工学部

\*\* 化学部(現 材料技術部)

\*\*\* 財団法人 いわて産業振興センター



下 TTN) は三協化成(株)製をそのまま使用した。エポキシ接着剤は、チバガイギー社製エポキシ樹脂 (アラルダイト LY-5202、エポキシ当量約 200) に同じくチバガイギー社製アミン系硬化剤 (アラルダイト HY-5202) を 100 : 38 の割合で混合し用いた。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 0.1mm) を 60×20mm 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 分超音波脱脂を行い、10%硫酸に 30 秒間浸せき後、流水洗浄した。次いで 5%ヒドラジン水溶液に室温で 1 分浸せきを行い、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ノスタットを用い、所定濃度の TTN 及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。支持電解質には亜硝酸ナトリウムを用いた。

2-3 接着試験片の作成と剥離試験

図 1 に接着試験片の形状を示す。試験片は、電解重合処理したニッケルシートにエポキシ接着剤を 20×20mm の領域に 0.5g 塗布し、その領域に合うように折り曲げた布 (80×20mm) を接着させ作成した。硬化条件は 80℃ で 8 時間とした。剥離試験は (株) 島津製作所製引張試験機 (AGS-10kNB、ロードセル 500N) を用い、可動側にニッケルシート、固定側に布、チャック間距離 60mm、引張速度 5mm/min. の条件で行った。

2-4 表面分析

電解重合処理したニッケルシートの表面及び剥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) 及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。

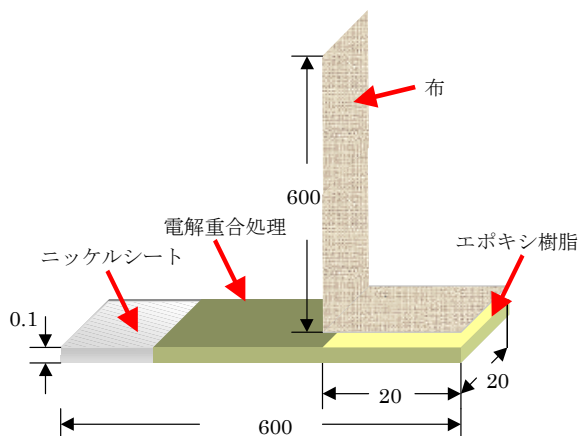


図 1 接着試験片の形状 (mm)

3 実験結果及び考察

3-1 ニッケル表面におけるトリアジンチオール皮膜の形成

図 2 に電位を変えて電解重合処理したニッケルシート表面の FT-IR スペクトルを示す。1,480 $\text{cm}^{-1}$ 、1,240 $\text{cm}^{-1}$  付近にトリアジン環骨格振動、830 $\text{cm}^{-1}$  付近に C-S 伸縮振動に基づく吸収ピークが認められ、トリチオールタイプのトリアジン被膜生成を示唆している。ESCA 分析では S2p スペクトルでジスルフィド結合を示す 164.5eV のピークと金属スルフィドを示す 162.5eV のピークが確認された。これらのことから、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あるいはチオラートでジスルフィド結合を形成しトリアジンチオールポリマー (以下 TTP) 被膜を生成したと考える<sup>2)</sup>。

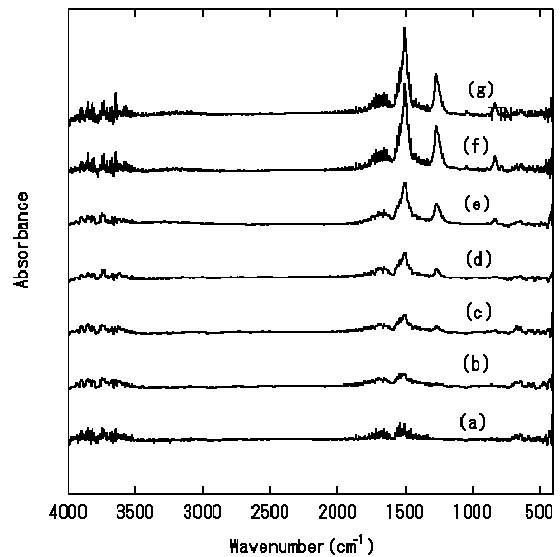


図 2 TTN 及び電解重合処理したニッケルシート表面の FT-IR スペクトル  
電解重合電位: (a) 0.3V, (b) 0.5V, (c) 0.7V, (d) 0.9V, (e) 1.1V, (f) 1.3V, (g) 1.5V

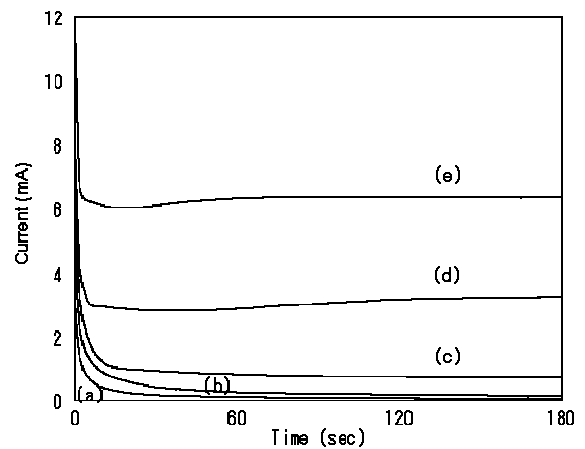


図 3 電解重合電位による電極表面電流値の変化  
電解電位: (a) 0.7V, (b) 0.9V, (c) 1.1V, (d) 1.3V

図3に電位を変化させて電解重合処理した時の電極表面電流値の時間変化を示す。

電流値は重合開始とともに急激に減少し、その後ほぼ一定の値となる。また電解電位が減少するとともに、電流値はより短い時間で減少する。これは電解重合開始時、電極表面に絶縁体のトリアジンチオール被膜が生成し、アニオン濃度も減少するためと考えられる。また、電解電位が高いほど電流値は高くなり、重合反応速度が速くなることを示している。しかし、1.3V vs. SCE 以上の電解電位では電流値が安定せず、極小値を示したのち増加する傾向が認められた。これらの電解電位では、電極表面で気泡が発生していることから水の分解反応も起こっていると考えられる。さらにニッケルは標準酸化還元電位が-0.498V vs. SCE であることから、当然+の電位では溶解が起こっていると考えられる。実際電解重合処理後の電解液からはジメチルグリオキシム溶液添加によって赤色沈殿が生成しニッケルイオンの存在が確認された。電流値の増加は薄膜形成を複雑にしていることを示唆し均一な成膜が出来なくなると考えられる。

### 3-2 TTP 被膜とエポキシの反応

エポキシ接着剤は末端のエポキシ基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が形成され硬化が進行する。このエポキシ基はトリアジンチオール化合物が有するメルカプト基(-SH)とも反応し化学結合を形成する。このことより、トリアジンチオール化合物で電解重合処理された金属はエポキシ樹脂と化学結合により強固な接着が可能であると考えられる。

TTP 被膜とエポキシ基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測定を行った。その結果を図4に示す。

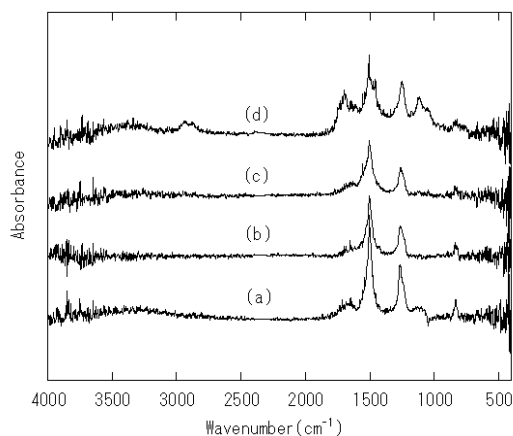


図4 TTP 皮膜のエポキシ樹脂塗布・加熱処理によるFT-IRスペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): エポキシ樹脂塗布室温72時間放置後アセトン洗浄
- (c): エポキシ樹脂塗布80°C2時間加熱処理後アセトン洗浄
- (d): エポキシ樹脂塗布150°C2時間加熱処理後アセトン洗浄

室温および80°CではTTP被膜のピークに変化が認められないが、150°Cではエポキシ樹脂由来する1,600cm<sup>-1</sup>、1,450cm<sup>-1</sup>付近のフェニル基環振動、1,100cm<sup>-1</sup>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とエポキシ基の反応が起こったことを示唆する。

### 3-3 TTP 被膜とエポキシの反応

TTP被膜がナイロン樹脂の末端アミノ基やアミン化合物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著者らが報告している<sup>2)</sup>。エポキシ接着剤に使用されるアミン系硬化剤は同様に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。その結果を図5に示す。硬化剤塗布によりピーク強度は小さくなり、さらに80°Cで加熱処理するとTTP由来するピークがなくなっている。

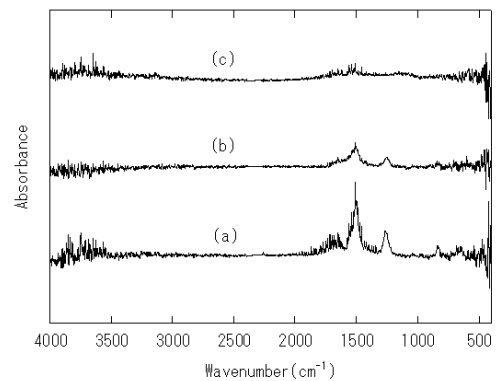


図5 TTP 皮膜のアミン系硬化剤塗布加熱処理によるFT-IRスペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): 硬化剤塗布室温72時間放置後メタノール洗浄
- (c): 硬化剤塗布80°C2時間加熱処理後メタノール洗浄

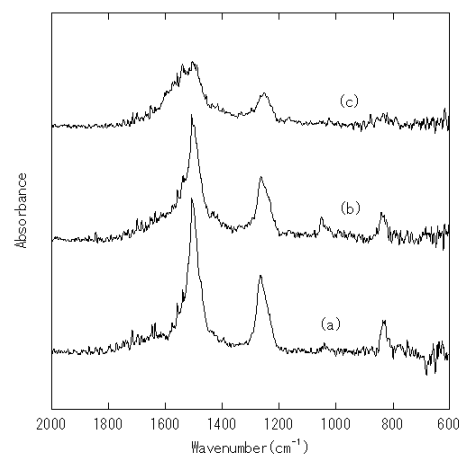


図6 TTP 皮膜のアミン系硬化剤溶液への浸漬によるFT-IRスペクトルの変化

- (a): TTP 皮膜
- (b): 1%硬化剤溶液室温30分間浸漬後メタノール洗浄
- (c): 1%硬化剤溶液60°C5分間浸漬後メタノール洗浄

図6には、電解重合処理したニッケルシートを硬化剤の1%メタノール溶液中に所定の温度で所定時間浸せきした後、メタノール超音波洗浄により未反応の硬化剤を除去した表面のFT-IRスペクトルを示す。室温ではピーク変化は確認できなかったが、60℃ではピーク強度が小さくなるものの、1,480cm<sup>-1</sup>付近のトリアジン環骨格振動ピークの一部が高波数側へシフトしているのが確認された。

一般にアミノ置換トリアジンチオール化合物は、1,550~1,580cm<sup>-1</sup>付近にトリアジン環伸縮振動を示す<sup>2)</sup>ことから、このピークシフトはTTPのトリアジン環炭素上で硬化剤アミノ基の環求核的置換反応が起こったことを示唆する。

しかしアミノ基濃度すなわちアミン硬化剤の濃度が高くなると、図7に示すように置換反応がTTP被膜内部でも起こり三次元結合が切断されると考えられる。また、このときトリアジン環炭素に結合していたチオール基は、還元性の強い硫化水素となって脱離する。この硫化水素によって、さらにジスルフィド結合やメルカプチド結合が切断されTTP被膜の分解が進行すると考える。

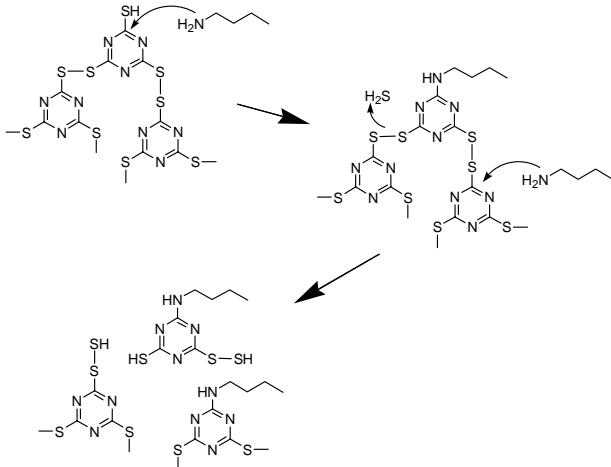


図7 アミン硬化剤によるTTPの分解

### 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

TTN及び支持電解質の濃度や電解電位などの諸条件を変化させて処理したニッケルシートとエポキシ接着剤の剥離強度について検討した。その結果、未処理のニッケルシートが約4N/cm程度であるのに対して、電解電位が1V以上で約5~10N/cmの剥離強度が得られるものの、ばらつきが大きく未処理と変わらない強度を示すこともあり、必ずしも電解重合処理の効果は認められなかった。

そこで、剥離試験後のニッケルシート及びエポキシ接着剤の破断面をFT-IR及びESCAで分析しその原因について検討した。剥離試験前後のニッケルシート表面のFT-IRスペクトルを図8に示す。剥離試験後のニッケル表面にも、1,480cm<sup>-1</sup>、1,240cm<sup>-1</sup>付近にトリアジン環骨格振動、830cm<sup>-1</sup>付近に-C-S-伸縮振動に基づく吸収ピークが認められ、TTPが残っていることが分かる。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、

剥離試験後のエポキシ接着剤表面のESCA分析ではNiとSのピークが確認された。これらのことは、剥離による破壊が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。

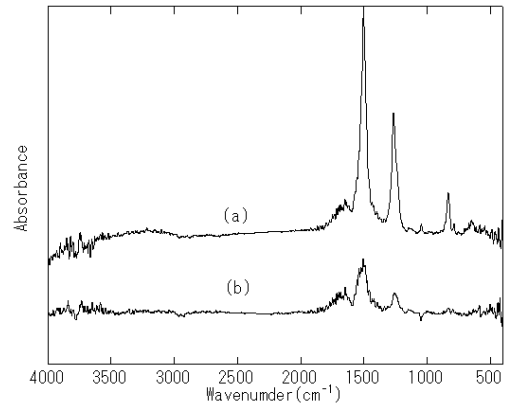


図8 TTP皮膜(a)のと剥離試験後のニッケルシート表面(b)のFT-IRスペクトルの変化

前節までに示したことから、TTP被膜上でのエポキシ接着剤硬化反応ではエポキシ樹脂の硬化反応よりもアミン硬化剤とTTP被膜との反応が速いと考えられる。このため、エポキシ樹脂が硬化する前にアミン硬化剤とトリアジン環との反応により、被膜の三次元結合が切断されるとともに、還元性の強い硫化水素の発生によりメルカプチド結合やジスルフィド結合が切断され、そこに結合力の弱い層ができ破壊が起きていると考えられる。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予めTTP被膜に塗布し加熱反応させ、アミン硬化剤からTTP被膜を保護する方法を検討した。

図9に電解重合処理したニッケルシートにアセトンで希釈したエポキシ樹脂を塗布し、120℃で2時間加熱処理後通常の接着操作を行った試験片について剥離試験した結果を示す。

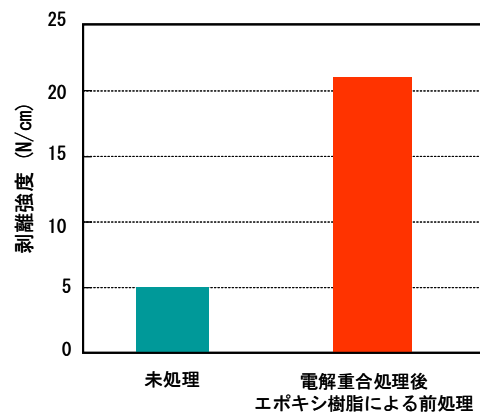


図9 未処理ニッケルシートと電解重合処理後エポキシ樹脂による前処理を行ったニッケルシートの剥離強度

処理したニッケルは、TTP 被膜のない未処理のニッケルシートに比べ、4 倍以上の 21N/cm の剥離強度を示した。

#### 4 結 言

ニッケル表面に電解重合法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。エポキシ樹脂のみを先に被膜上に塗布し 100℃以上で加熱処理した後、通常のエポキシ樹脂接着操作を行うことにより、トリアジンチオール被膜がないニッケルに比べ 4 倍以上の接着強度が得られた。

#### 文 献

- 1) (財)岩手県高度技術振興協会： トリアジンチオールによる金属の高速表面処理に関する研究
- 2) 佐々木, 小林, 斎, 森：高分子論文集, 55, 470 (1998)

# 金属粉末／エポキシ樹脂複合材料の金型への応用\*

佐々木 英幸\*\*、大道 渉\*\*\*、茨島 明\*\*\*\*、森 邦夫\*\*\*\*\*

金属粉末をエポキシ樹脂に混練した複合材料の金型材料としての適性について検討した。複合材料はトリアジンチオールを用いることにより、エポキシ樹脂中での金属粉末の分散が良くなり機械的強度も向上した。ニッケル粉末系の複合材料は機械加工性が良好で、金型材料としての十分な強度を有しており、それ自身でもプラスチック成形が可能であった。また熱伝導性が低いことから薄肉成形や精密成形に適した金型材料であることがわかった。

キーワード：トリアジンチオール、エポキシ樹脂、ニッケル粉末、射出成形、金型

## Application of Composite of Metal Powder and Epoxy Resin to Mold

SASAKI Hideyuki, DAIDO Wataru, Barajima Akira and Mori Kunio

The aptitude as the mold material of the composite which mixed the metal powder with epoxy resin was investigated. The addition of the triazine thiol to the composite material improves the decentralization of the metal powder, and has improved mechanical strength of the composite material. As for the composite of the nickel powder system, machinability was excellent, enough strength as the mold was possessed, and the plastics molding was possible even by it. Moreover, it has been understood that it is a suitable mold material for the thin fabrication and the precision molding because the thermal conductivity of the composite is low.

key words : triazine thiols, epoxy resin, nickel, injection mold, mold

### 1 緒 言

電鍍金型は、マスターモデル上に形成された電鍍ニッケルをキャビティ及びコアとして用いることから、複雑なデザインや鏡面の要求される樹脂成形に適しており、特に外観デザイン性を重視する自動車部品や電子部品の成形金型として最適である。また、機械加工に比べ低コスト、短納期化、製品の形状の多様性に優れることから、今後益々その需要が高まると予想される。

この金型に用いられる電鍍ニッケルは、厚さ 1～5mm 程度でそれ自体強度が無く、金型自体の強度を確保するため何らかのバックアップ材が必要となる(図 1)。自動車バンパーなどの大型部品を成形する金型ではバックアップ材としてコンクリートを用いることがある。この場合、コンクリートと電鍍ニッケルを接合するために一般にエポキシ接着剤が用いられる。しかし、エポキシ接着剤と電鍍ニッケルの接着強度が低い事が、その界面での剥離を起し金型の破損原因となっている。

昨年度は、この電鍍金型の長寿命化を目的に、電鍍ニッケルをトリアジンチオール化合物で電解重合処理し、エポキシ接着剤との接着強度の向上について検討した。その結果、1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムメルカプチド (TTN) 水溶液で電解重合処理した電鍍ニッケルにエポキシ樹脂 (主剤のみ) を塗布し 100～140℃で 1～2 時間加熱処理した後、通常の処方エポキシ

シ接着剤を塗布硬化させることにより従来の 5 倍以上の接着強度が得られることを報告した。この手法を用い、コンクリートをバックアップ材とする成形用金型の試作を行いその耐久性等の評価を行っている。しかし、コンクリートをバックアップ材として用いる金型は、コンクリートの養生に時間がかかるばかりでなく、低熱伝導性や突き出しピンの摩耗の問題があり、電子部品などの精密成形用の金型としては好ましくない。

そこで、トリアジン処理で電鍍ニッケルと強固な接着が可能で取り扱いが容易なエポキシ樹脂にニッケルやアルミニウム粉末を混練した複合材料を用い、金型用バックアップ材料としての適性について検討した。

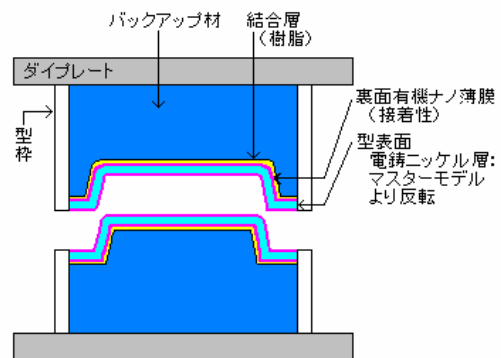


図 1 電鍍金型の構成図

\* 都市エリア産学官連携促進事業

\*\*\*\* 企画情報部 (現 企画デザイン部)

\*\* 材料技術部

\*\*\*\*\* 岩手大学工学部

\*\*\* 財団法人 いわて産業振興センター

## 2 実験方法

### 2-1 試薬及び材料

エポキシ樹脂は、ジャパンエポキシレジン (株) 製エポコート 630 を、架橋剤は同じくジャパンエポキシレジン (株) 製のエピキュア 113 (4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキサミン)、エピキュア W (変性芳香族ポリアミン)、エピキュア Z (4,4'-メチレンジアニリン 20%、m-フェニレンジアニリン 30%、その他 50%) を用いた。

金属粉末はインコ社製カーボニルニッケル粉末#123 (平均粒径  $5\mu\text{m}$ ) 及び鱗片状アルミニウム粉末 (平均粒径  $10\mu\text{m}$ )、昭和電工 (株) 製ガスアトマイズアルミニウム粉末 (粒径  $36\sim 106\mu\text{m}$ )、大和金属粉工業 (株) 製光輝性アルミニウム粉末 (粒径  $40\sim 60\mu\text{m}$ ) を用いた。

金属粉末の表面処理剤は、信越化学 (株) 製シランカップリング剤 KBM-403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、KBM-903 (アミノプロピルトリメトキシシラン) 及び三協化成 (株) 製ジスネット F (s-トリアジントリチオール) を用いた。

### 2-2 金属粉末の表面処理

乾式処理として、所定量の金属粉末をポリエチレン容器にとり、この金属粉末に対して 1wt% のシランカップリング剤を加え、5 分間手で振とう攪拌したのち  $40^\circ\text{C}$  の雰囲気下に 48 時間放置した。

また、湿式処理として金属粉末に対して 1wt% のシランカップリング剤をメタノールに溶解し、この溶液に金属粉末を入れて攪拌後室温で 1 時間放置した。金属粉末はメンブランフィルターで吸引濾過して回収し、 $120^\circ\text{C}$  オープン中で 3 時間乾燥した。

また、トリアジントリチオール(F)を表面処理剤として用いる場合は、エポキシ樹脂と F を所定量プラスチックビーカーにとり 5 分間プロペラで攪拌後、所定量の金属粉末を加え 1 時間同様に攪拌した。

### 2-3 複合材料材 (エポキシ樹脂) の硬化

金属粉末と樹脂・硬化剤の配合比率は、日下石<sup>1)</sup>により型材としての熱伝導率や機械的強度のバランスにおいて、金属粉末の体積分率  $\phi = 0.245$  が最も良いとの報告があることから、この比率を基本とした。

シランカップリング剤で表面処理した金属粉末を用いる場合は、その粉末とエポキシ樹脂及び架橋剤を所定量プラスチックビーカーにとり、プロペラを用いて 5 分間攪拌した。表面処理剤として F を用いた場合は、スラリー状の樹脂・金属粉末混合物に所定量の硬化剤を加え 5 分間攪拌した。

これらのスラリー混合物は、減圧デシケータで脱気を行ったのち型枠に流し込み図 2 に示すプログラムで加熱し硬化した。

硬化した材料は所定の大きさに切りだし、曲げ試験、硬さ測定及び熱伝導率測定を行った。

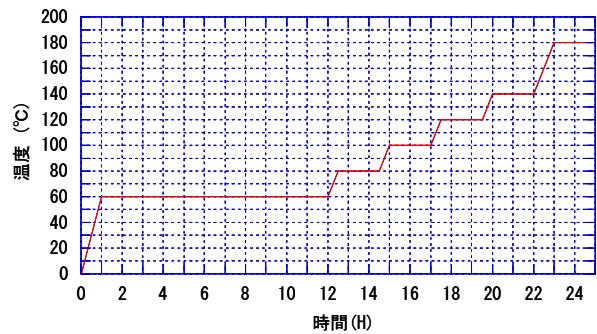


図 2 エポキシ樹脂の昇温加熱プログラム

## 3 実験結果及び考察

### 3-1 バックアップ用複合材料の物性

複合材料の機械的強度は金属粉末と樹脂の結合力や配合比、マトリックス樹脂自身の強度に支配される。そこで、金属粉末と樹脂の結合力を強化するための金属粉末表面処理及び樹脂の強度に影響を及ぼす硬化剤の種類や硬化条件などについて検討した。

表 1 には金属粉末の表面処理方法や硬化剤の種類、硬化条件などを変えて作成したバックアップ用複合材料の配合量と物性値を示す。表面処理した金属粉末を用いて作成した複合材料は処理していない粉末を用いたものよりも高い曲げ強度を示した。

また、表面処理剤のうちシランカップリング剤では KBM-403 (グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) の方が KBM-903 (アミノプロピルトリメトキシシラン) よりも高い曲げ強度を示すが、樹脂中に F を 0.1wt% 混練した複合材料において最も高い曲げ強度であり、トリアジントリチオールが金属粉末と樹脂を結合させる効果の大きいことを示している。

図 3 には複合材料の破断面の電子顕微鏡写真を示す。表面処理していない複合材料の破断面では、金属粒子の分散が悪く、また剥離した粒子の形状がマトリックス樹脂に残っているのに対し、F (トリアジントリチオール) を用いた複合材料では分散が良好で、粒子の剥離が樹脂層で起こっており、また粒子表面に樹脂が残っている様子が伺われる。しかし、F は添加量が増えるに従い強度の低下が見られる。これは、F が硬化剤のアミンとも反応することにより、硬化を妨げるためと考えられる。

硬化剤では、エピキュア W よりもエピキュア Z の方が高い曲げ強度を示した。また、エピキュア W とエピキュア Z を混合して用いた場合には、W と Z をそれぞれ用いた場合の中間的な強度を示した。

硬さがマトリックス樹脂で最も高かったのは、樹脂と複合材料の粘弾特性の違いによると考えられる。すなわち、金属粉末の入った複合材料は樹脂だけの場合よりも圧子押し込み時に塑性変形が大きく、樹脂だけの場合は弾性変形が複合材料よりも大きいため、押し込み変形が元に戻るためと考えられる。

表 1 ニッケル粉末系複合材料の組成と物性値

No	エポキシ樹脂 (エポコート630)	硬化剤 (エピキュア)	金属粉末 (Ni)	金属表面 処理剤	曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	ロックウェル 硬さ (HRM)	備考
1	32.6g	12.4g (Z)	—	—	12.1	410.2	115.6	
2	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	—	13.9	810.2	109.4	
3	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-403	15.4	832.2	108.7	湿式表面処理
4	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-403	15.5	847.4	109.1	乾式表面処理
5	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	KBM-903	14.7	849.4	109.3	アミノ系シランカップリング剤 乾式処理
6	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 0.108g	16.2	878.7	109.9	F配合量 0.1wt/wt(Ni)%
7	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 0.540g	14.7	845.6	108.4	F配合量 0.5wt/wt(Ni)%
8	32.6g	12.4g (Z)	108.4g	F 1.08g	10.2	869.1	109.5	F配合量 1.0wt/wt(Ni)%
9	33.5g	11.5g (Z)	108.4g	F 0.108g	15.0	906.0	109.9	F配合量 0.1 wt/wt(Ni)% 硬化剤配合量1割減
10	34.5g	10.5g (Z)	108.4g	F 0.108g	14.1	811.1	110.1	トリアジン配合量 0.1wt% 硬 化剤配合量2割減
11	30.5g	14.5g (W)	—	F 0.108g	11.1	291.5	120.1	
12	30.5g	14.5g (W)	108.4g	KBM-403	11.3	698.9	107.8	乾式表面処理
13	30.5g	14.5g (W)	108.4g	F 0.108g	11.3	749.2	108.1	F配合量 0.1wt/wt(Ni)%
14	31.7g	7.2g (Z) 6.0g (W)	108.4g	—	10.6	365.3	116.6	
15	32.7g	6.7g (Z) 5.6g (W)	108.4g	F 0.108g	13.1	701.4	109.8	F配合量 0.1wt/wt(Ni)% 硬化剤配合量1割減
16	32.6g	12.4g	Ni 130.1g	F 0.108g	15.2	954.7	109.3	Ni粉の体積分率Φ=0.28 (2割増)
17	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	14.5	926.4	109.8	180→(30分)→210°C(2h hold) を追加
18	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	15.2	930.2	109.5	硬化時間2倍

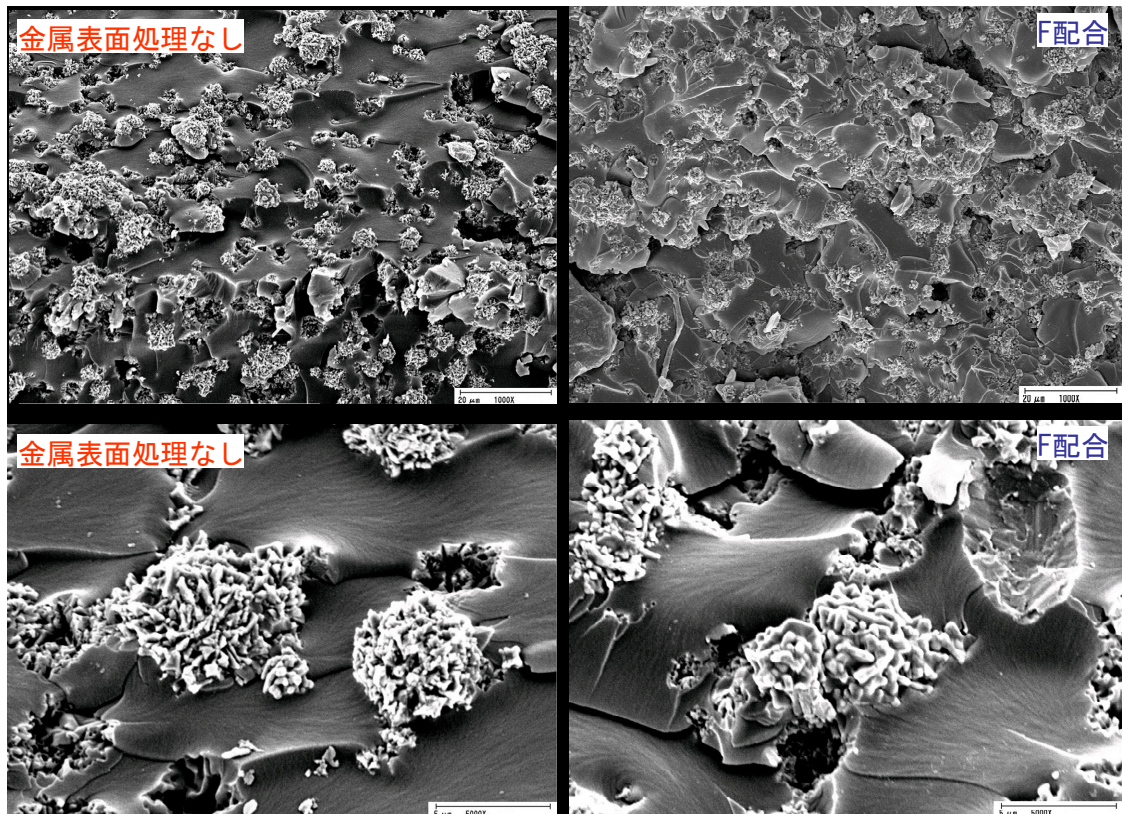


図 3 表面処理していない金属粉末を用いた複合材料と F を配合した複合材料断面の電子顕微鏡画像

表2 アルミニウム系複合材料の組成と物性値

No	エポキシ樹脂 (エポコート630)	硬化剤 (エピキュアZ)	金属粉末	金属表面処理剤	曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	ロックウェル 硬さ (HRM)	備考
1	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	—	—	—	Al粒径 36~106μm 金属粉末沈降
2	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	—	—	—	Al粒径 > 20μm 粘度増大成形不可
3	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	5.3	732.0	91.3	Al粒径 40~60μ
4	32.6g	12.4g	Al 16.5g Ni 54.2g	F 0.077g	11.0	942.4	95.9	(配合比) Al:Ni=50:50 金属粉末の体積分率Φ=0.245
5	32.6g	12.4g	Al 33.1g Ni 54.2g	F 0.087g	12.9	933.8	86.8	ΦAl=0.245+ΦNi=0.1225
6	32.6g	12.4g	Al 16.5g Ni 54.2g	KBM-403	11.8	969.7	95.9	Al:Ni=50:50 Φ=0.245
7	32.6g	12.4g	Al 8.3g Ni 81.3g	KBM-403	12.7	856.5	104.8	Al:Ni=25:75 Φ=0.245

表3 複合材料の組成と熱伝導率

No	エポキシ樹脂 (エポコート630)	硬化剤 (エピキュアZ)	金属粉末	金属表面処理	熱伝導率 (W/m・K)	備考
1	32.6g	12.4g	Ni 108.4g	F 0.108g	1.240	Ni平均粒径: 5μm
2	32.6g	12.4g	Al 33.1g	KBM-403	1.655	平均粒径40~60?
3	32.6g	12.4g	Ni 130.1g	F 0.108g	1.294	Ni:2割増
4	32.6g	12.4g	-	-	0.250	
5	参考値:アルミニウム				236	0°C
6	参考値:ニッケル				94	0°C
7	参考値:ニッケル粒子				29.4	
8	参考値:金型用鋼材				38.9	20°C

金属粉末の配合比を2割多くした複合材料は基本配合のものよりも弾性率は高くなるものの低い曲げ強度であった。この結果は日下石の報告<sup>1)</sup>にあるように金属粉末が多くなるに従い硬く脆くなる傾向にあることを示唆する。また、金属粉末を増量するとスラリー状混合物の粘度が高くなり流し込みや脱気などの作業性を悪化させた。

硬化温度の上昇及び加熱時間の増加は、弾性率は高くなるものの曲げ強度が低下し硬く脆くなる傾向にあった。No. 17は図2の加熱プログラムの最後に30分で210°Cまで昇温しそのまま2時間保持の条件で、またNo. 18は図2の加熱プログラムの時間軸を2倍の条件で加熱硬化した。

一般に、プラスチックの射出成形ではキャビティ内の圧力は高くても10kgf/mm<sup>2</sup>前後と考えられることから、今回作成したニッケル粉末系複合材料は曲げ強度の点からは十分に満足できると考える。

表2には金属粉末としてアルミニウムを用いて作成した複合材料の組成比と物性値を示す。

粒径36~106μmのアルミニウム粉末では表面処理剤を用いても、粒子が沈降して分散せず均質な複合材料を作成できなかった。また、20μm以下のアルミニウム粉

末ではスラリー状混合物の粘度が極端に高くなり流動性が得られず複合材料を作成できなかった。唯一粒径40~60μmのアルミニウム粉末で作成することができた。

しかし、曲げ強度は5kgf/mm<sup>2</sup>と低い値であった。No. 4~7は分散性と強度の向上を目的に粒径36~106μmのアルミニウム粉末にニッケル粉末を混合した複合材料である。ニッケル粉末を加えることにより分散性がよくなるとともに曲げ強度も向上した。

複合材料の熱伝導率を表3に示す。熱伝導率測定は非導電性材料測定用プローブを用い、プローブとサンプルの間にラップを敷き簡易的に測定した。複合材料の熱伝導率は一般の金型用鋼材に比べて約1/30程度であった。アルミニウム粉末を用いることによりニッケル粉末よりも1.3倍程度熱伝導率が向上したが、ニッケル粉末を2割増やした複合材料では熱伝導率は向上しなかった。

### 3-2 複合材料の機械加工特性

複合材料をバックアップ材として金型に組み込む場合、エジェクタピンのための穴開け加工やサイジングのためのフライス加工、平面研削などの機械加工が必要となってくる。

表1のNo. 6(表3のNo. 1)の条件で作成した複合材料



をフライスや平面研削加工機、ドリル、リーマなどを用いた機械加工したものを図4に示す。金属材料と同様に切削、研削、穴開け、ねじ切り加工ができた。

しかし、フライスではエンドミルの旋回速度や方向によっては傷や欠けが生じる場合があった。傷の発生は削り粉による擦過であると考えられる。欠けは刃先が複合材料のエッジに当たるときの衝撃破壊と考えられる。切削粉のブロー除去やボールエンドミルなどの工具選択、加工条件について検討する必要がある。

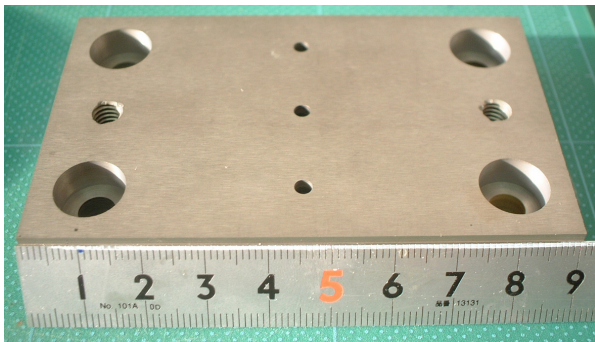


図4 機械加工した複合材料

### 3-3 複合材料型のプラスチック射出成形特性

バックアップ材として複合材料を用いる場合には、複合材料そのものが射出成形時の樹脂温度、圧力等に充分耐える性能を有していなければならない。そこでキャビティを機械加工した複合材料を用いてプラスチックの射出成形を行った。図5にはキャビティ加工した複合材料型をモールドベースに嵌め込んだ様子を示した。プラスチックの射出成形はABS樹脂を用い、樹脂温度210℃、金型温度40℃、射出圧力49MPa、射出速度42cm<sup>3</sup>/sec.、保持圧力0MPa、冷却時間20sec.の条件で行った。

図6には、複合材料型で成形した製品と同様の形状にキャビティを彫り込んだ鋼材型で成形した製品を示した。製品形状は45×50mmで厚さ0.5mmの平板である。複合材料型では、完全に充填した製品を成形することができ、保持圧力が0MPaではあるものの前述の射出圧力や樹脂温度条件に充分耐えることがわかる。このとき、鋼材型では樹脂が完全充填しなかった。この違いは型材の熱伝導率の違いによるものである。

すなわち、鋼材型では熱伝導率が高いために図6のような薄肉の製品ではキャビティ内に流入してきた熔融樹脂温度の低下が速く完全充填する前に冷却固化するが、複合材料型では熱伝導率が低いために完全充填するまで固化しない。ただし、鋼材型でも射出圧力、速度、保持圧力あるいは金型温度を上げると完全充填は可能である。

ここで重要なことは、複合材料型の場合このような薄肉製品に対して熔融樹脂に高い圧力や速度、金型温度を与えなくても成形可能ということである。すなわち、鋼材型に比べ熱伝導率が低いため高温、高圧を付与しなくても熔融樹脂の流動時間が長く保たれるということであ

り、このことは複合材料型が薄肉や微細構造の製品製造に適していると言える。

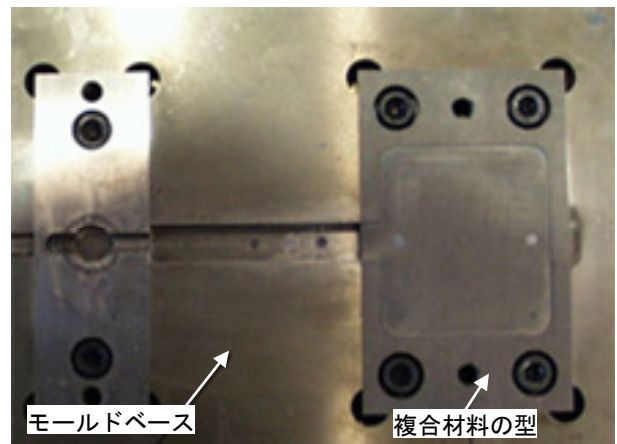


図5 モールドベースに嵌め込んだ複合材料型

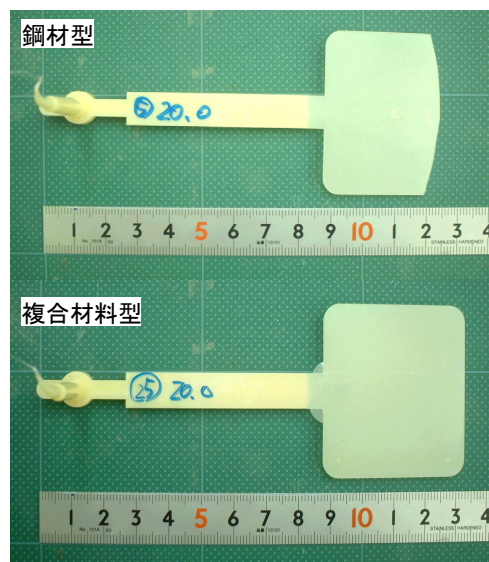


図6 モールドベースに嵌め込んだ複合材料型

## 4 結 言

金属粉末をエポキシ樹脂に混練した複合材料を用いて金型材料としての適性について検討した。複合材料はトリアジンチオールなどの金属とのカップリング作用のある試薬を用いることにより、エポキシ樹脂中での金属粉末の分散が良くなるとともに機械的強度が向上することがわかった。ニッケル粉末系の複合材料は金型キャビティとしての十分な強度を有しており、また機械加工性も良好であった。この複合材料は、それ自身でもプラスチック成形が可能であり、また熱伝導性が低いことから薄肉成形や精密成形に適した金型を開発できる可能性のあることがわかった。

## 文 献

- 1) 日下石 進：博士論文，55，470（1997）

# 電鍍金型の製造方法\*

佐々木 英幸\*\*、大道 渉\*\*\*、茨島 明\*\*\*\*、佐々木 守昭\*\*\*\*\*

トリアジンチオール化合物を用いるニッケルとエポキシ接着剤の高強度接着技術を応用して高耐久性の電鍍ニッケル金型を試作した。電鍍ニッケルに電解重合法でトリアジンチオール被膜を形成し、エポキシ化合物を塗布、加熱処理を行った。この電鍍ニッケルを型枠に入れエポキシ接着剤を塗布し、バックアップ材を流し込み金型を作製した。バックアップ材としてコンクリートを用いて作製した射出成形金型は30,000ショット以上の、同じく金属粉末を充填した熱硬化性樹脂を用いた金型では1,000ショット以上の成形が可能であった。本報ではこの電鍍金型の製造方法について述べる。

キーワード：電鍍、金型、トリアジンチオール、接着、射出成形

## Manufacturing Technique of Mold using Electro-forming

SASAKI Hideyuki, Daidoh Wataru, BARAJIMA Akira and SASAKI Moriaki

We made high durability mold using electro-forming on a trial. For this attempt, nickel of electro-forming was treated with triazine thiols by electropolymerization. Epoxide was applied on the electro-forming nickel with triazine thiol film, and heat-treated. After heat-treatment, the electro-forming nickel was incorporated in frame, and was applied epoxy adhesive, and then backup material was poured in the frame for reinforcing electro-forming nickel. Mold for injection molding was made by means of this process and using concrete as a backup material, and or thermosetting resin filled up with metal powder as a backup. When concrete was used as backup material, this mold was able to carry out injection molding of 30,000 or more shots, and when thermosetting resin filled up with metal powder was used, the mold carried out 1,000 or more shots. This report illustrates manufacturing technique of the mold using electro-forming and triazine thiols.

key words : electro-forming, mold, triazine thiols, adhesion, injection mold

### 1 緒 言

電鍍金型は、マスターモデル上に形成されたニッケルめっき層をキャビティ及びコアとして用いることから、転写性に優れ複雑なデザインや鏡面の要求される樹脂成形に適しており、特に外観デザイン性を重視する自動車部品や電子部品の成形金型として最適である。また、機械加工に比べ低コスト、短納期化、製品の形状の多様性に優れることから、今後益々その需要が高まると予想される。

電鍍金型に用いられるニッケルめっき(電鍍ニッケル)は、厚さ1~5mm程度でそれ自体強度が無く、金型としての強度を確保するため何らかのバックアップ材が必要となる(図1)。このバックアップ材は、例えば自動車バンパーなどの大型部品を成形する金型ではコンクリートが、また電子部品などの精密部品用の金型では金属粉末を充填した熱硬化性樹脂が用いられる。このバックアップ材と電鍍ニッケルの接合には、一般にエポキシ接着剤が用いられる。しかし、エポキシ接着剤と電鍍ニッケルの接着強度が低く、その界面で剥離を起し金型の破損原因

となっている。

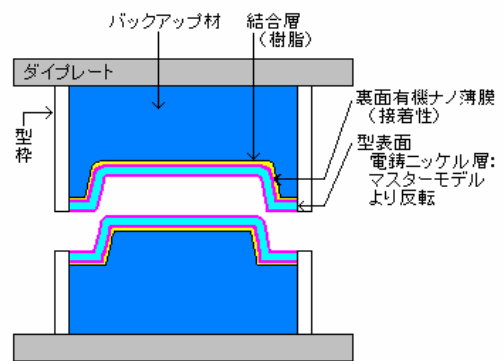


図1 電鍍金型の構成図

著者らは、これまでこのような電鍍金型の長寿命化を目的に、電鍍ニッケルをトリアジンチオール化合物で電解重合処理し、エポキシ接着剤とニッケルの接着強度の向上について検討した。その結果、1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムメルカプチド(TTN)水溶

\* 都市エリア産学官連携促進事業

\*\* 材料技術部

\*\*\* 財団法人 いわて産業振興センター (現 株式会社ケーヒン)

\*\*\*\* 企画情報部 (現 企画デザイン部)

\*\*\*\*\* 株式会社 ケイ・エム アクト

液で電解重合処理した電鍍ニッケルにエポキシ化合物を塗布し 100~140℃で 1~2 時間加熱処理した後、通常の処方エポキシ接着剤を塗布し被着材と貼り合わせ硬化させることにより従来の 5 倍以上の接着強度が得られることを見出した<sup>1)</sup>。

この手法を用い、コンクリートや金属粉末を充填したエポキシ樹脂をバックアップ材とする射出成形用電鍍金型を試作し、連続成形試験を行った。その結果、コンクリートをバックアップ材として用いた金型で 30,00 ショットの、アルミニウム粉末を充填したエポキシ樹脂をバックアップ材とした金型で 1,000 ショット以上の射出成形が可能であった。

本報では、トリアジンチオール化合物による高強度接着技術を利用した電鍍金型の製造方法について述べる。

## 2 電鍍金型の製造方法

### 2-1 製造工程

図 2 に本法による電鍍金型製造工程の概略を示す。

①電鍍法は電気めっきを利用した表面形状の複製であり、マスター（母型）を必要とする。マスターの材質は金属やプラスチック、セラミックなどめっき浴に耐えられるものであれば何でも良いが、金属としては電鍍（めっき）のマスターからの離型性に優れる点からステンレス鋼が一般に用いられる。

②マスターをプラスチックやセラミックスなどの絶縁材料で作製した場合には、銀鏡反応や無電解めっき、蒸着、イオンスパッタなどの方法でその表面に導電処理を施す必要がある。

③導電処理されたマスターは、めっき浴に浸せきし所定温度で所定時間電気ニッケルめっきが施される。一定の厚さに成長した電鍍ニッケルはマスターとともにめっき液から取り出し十分に洗浄する。

④次いで、トリアジンチオール化合物の水溶液中で電解重合処理を行い、ニッケル表面にトリアジンチオール化合物の被膜を形成する。

⑤トリアジンチオール被膜を形成した電鍍ニッケルは、エポキシ樹脂などのエポキシ基を少なくとも 2 個以上有するエポキシ化合物を塗布し、所定温度で所定時間加熱処理する。

⑥熱処理後、電鍍ニッケルはマスターとともに型枠の中に組み込まれる。このとき、必要に応じて冷却配管などを組み込む。

⑦金型としての強度補強のためコンクリートや金属粉末強化樹脂などのバックアップ材が流し込まれる。

⑧バックアップ材が硬化したのち、マスターを脱型し、必要に応じて型枠をはずし、スプルーやランナー、突き出しピン穴などの機械加工が行われる。

以下、電鍍金型の試作で使用した試薬、材料、電鍍作製方法、電解重合方法について述べる。

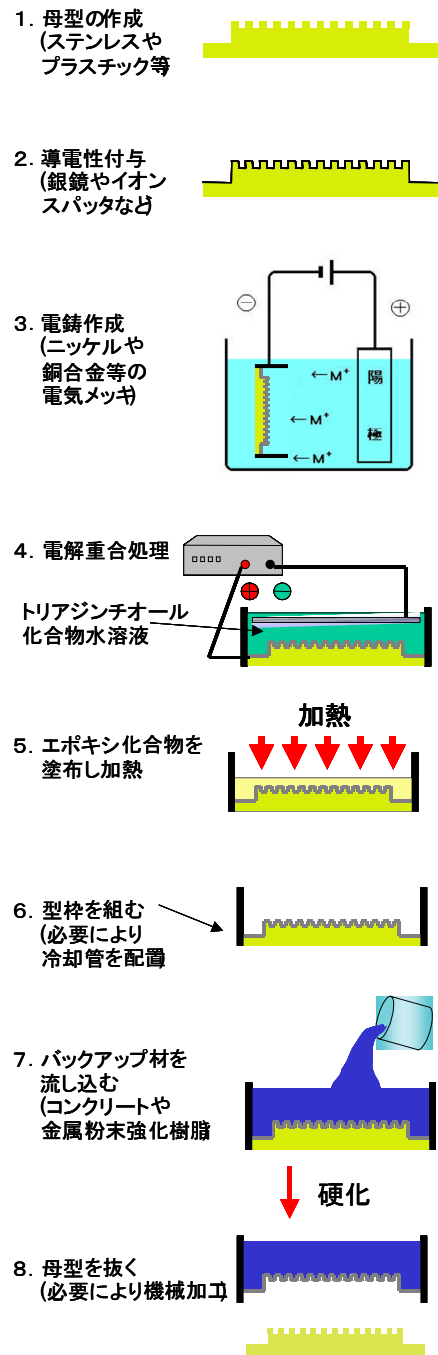


図 2 本法による電鍍金型の製造工程

### 2-2 試薬及び材料

電鍍ニッケルの表面処理に用いたアセトン (特級)、硫酸 (特級)、四ホウ酸ナトリウム (特級) は関東化学 (株) 製を、ヒドラジン-10 水和物 (1 級) はナカライテスク (株) 製をそのまま使用した。トリアジンチオール化合物は三協化成 (株) 製のトリアジントリチオールモノナトリウム塩 (以下 TTN) を使用した。電鍍ニッケルとの接着のためのエポキシ樹脂はチバガイギー社製のアルダイト LY-5052 を、硬化剤は HY-5052 を用いた。バックアップ用複合材料のエポキシ樹脂は、ジャパンエポキシレジン (株) 製エピコート 630 を、硬化剤は同じくジャパンエポキシレジン (株) 製のエピキュア Z (以下: Z) を

用いた。また、アルミニウムを混練したエポキシ複合材料は大日本色材工業（株）製 MYX-06 を用いた。

### 2-3 電鍍ニッケルの作製

電鍍ニッケルはステンレス鋼板あるいはベークライト板に所定形状のプラスチック製マスターを固定し、白金イオンスパッタあるいは銀鏡反応により表面導電化した後、ワット型ニッケルめっき浴(表 1)に浸せきして電流密度  $7A/dm^2$  の条件で作製した。めっき浴から取り出した電鍍ニッケルは蒸留水で洗浄し乾燥した。

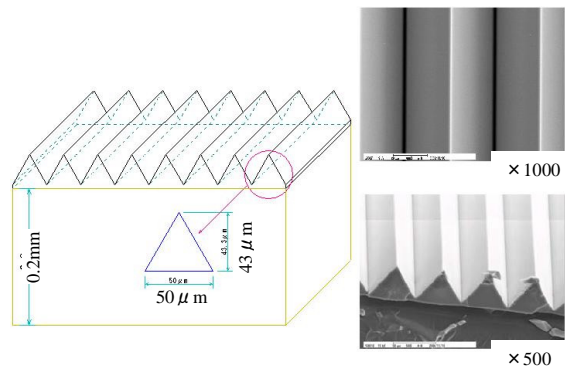


図3 電鍍母型（マスター）のプリズムシート

表1 ワット型ニッケル浴の組成と条件

組成	
硫酸ニッケル	280g/l
塩化ニッケル	45g/l
ホウ酸	40g/l
第一光沢剤	20ml/l
第二光沢剤	2ml/l
ピット防止剤	1ml/l
条件	
温度	55°C
pH	4.0~4.8
攪拌	エア

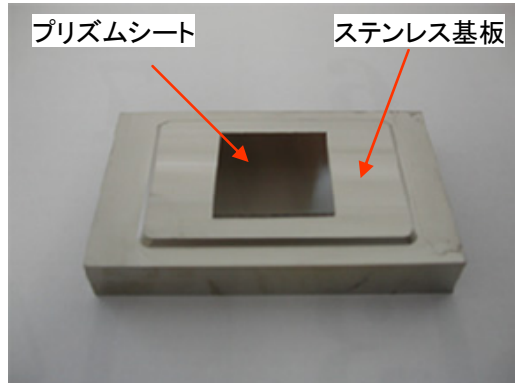


図4 プリズムシート（母型）を固定したステンレス基板

### 2-4 電解重合と熱処理

電鍍ニッケルは酸処理（10%硫酸：20°C：30 秒浸漬）後、流水洗浄、ついでアルカリ処理（5%ヒドラジン：20°C：1 分浸漬）を行い、流水洗浄後、湯煎、温風乾燥し電解重合処理に供した。

電解重合処理は、ポテンショスタット（株）山本鍍金試験機製）を用い所定量の支持電解質を加えた TTN 水溶液中で作用電極に電鍍ニッケルを、対極に白金あるいはステンレスを接続し 2 電極方式の定電位法で所定時間室温で行った。TTN 水溶液濃度は  $10mmol/l$  とした。支持電解質は四ホウ酸ナトリウムを用い、電解液中濃度が  $10\sim 50 mmol/l$  となるよう調整した。電解重合処理した電鍍ニッケルはアラルダイト LY5052 の 2wt/vol%アセトン溶液を塗布し 145°C のオーブンで 2 時間加熱処理を行った。

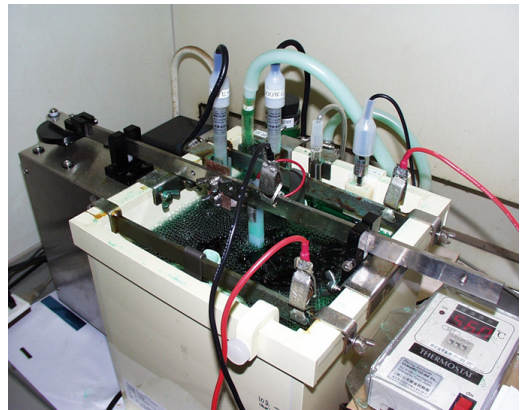


図5 電鍍ニッケルの作製（ニッケルめっき）

## 3 電鍍金型の試作

### 3-1 バックアップ材に Al 粉末/エポキシ樹脂複合材を用いた電鍍金型の作製

金型の作製方法を以下に示す。ステンレス鋼板の上にマスターとして図3に示す表面形状を有するプラスチック製のプリズムシート（20×20mm、厚さ 0.24mm）を固定し（図4）、白金イオンスパッタで表面導電化処理を行った。これをめっき欲に入れ 8 時間通電し電鍍ニッケルを作製した（図5）。

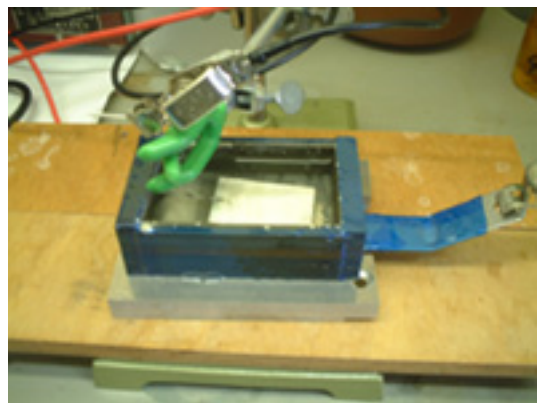


図6 電鍍ニッケルの電解重合処理

この電鍍ニッケルに所定の条件で電解重合処理を10分間行い(図6)、トリアジンチオール被膜形成後これを取り出し洗浄、乾燥し、次いでLY5052のアセトン溶液を塗布し所定の条件で加熱処理を施した。処理した電鍍ニッケルをステンレス基板ごと型枠の中に入れ、Al粉末/エポキシ樹脂複合材を流し込み150℃で5時間加熱硬化した。冷却後型枠から取り出し、ゲートやイジェクタピン穴などの機械加工を行った(図7)。

転写した電鍍ニッケルの断面の電子顕微鏡(SEM)画像を図8に示す。断面研磨痕が荒いため微細なエッジ部分まではわからないが、高精度に転写していることが伺われる。このように電鍍法は微細な形状を複製する手段として最適であることがわかる。

作製した電鍍金型はモールドベースに組み込み、所定の条件でアクリロニトリル・スチレン共重合樹脂(AS樹脂)の射出成形実験を行った(図9)。

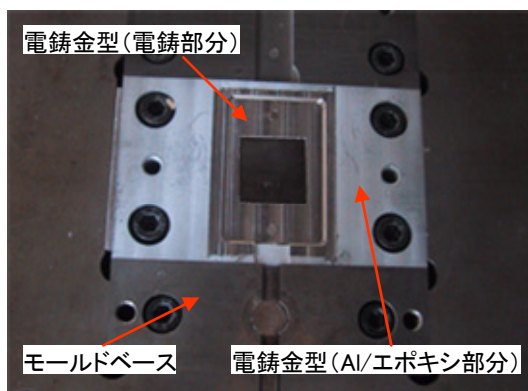


図7 機械加工後モールドベースに組み込んだ電鍍金型

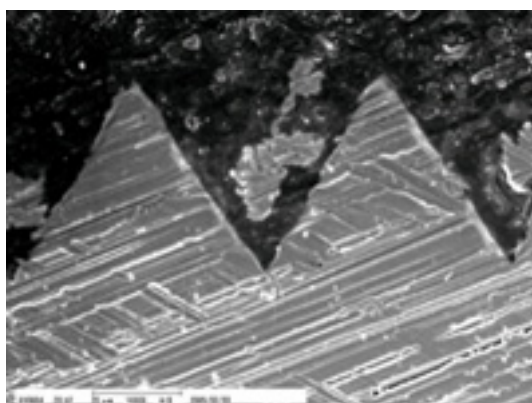


図8 電鍍ニッケルの断面SEM画像

成形品を図10に示す。電鍍金型はバックアップ材と電鍍間の剥離がなく1,000ショット以上の射出成形が可能であった。また、エポキシ樹脂をマトリックスとするバックアップ材は鋼材製の金型よりも熱伝導性が低く断熱効果があることから、金型内での樹脂流動性が高く薄肉成形や微細形状の転写性に優れることが期待される。



図9 プリズムシート転写電鍍金型の成形実験  
(上: 射出成形機 下: モールドベースに組込んだ電鍍金型)



図10 プリズムシート転写電鍍金型の成形品

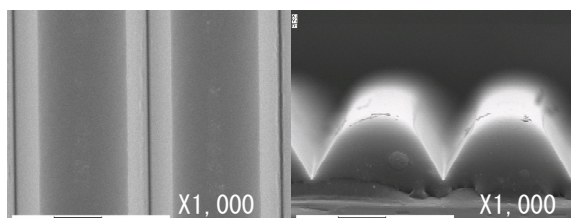


図11 電鍍金型成形品のSEM画像  
(左: 上から、右: 横から)

しかし、プリズムパターンについては今回の成形条件の範囲内では完全に転写することは出来なかった。成形品のSEM画像を図11に示す。

### 3-2 コンクリートをバックアップ材とした電鍍金型の試作

(株) ケイ・エム・アクトにおいて特殊コンクリートをバックアップ材として用いて、同社で使用される紙管キャップ成形用電鍍金型の試作と成形実験を行った。金型の作製工程を以下に示す。

ベークライト板(300×250mm、厚さ10mm)上にφ40mm、及びφ60mm、高さ15mm、肉厚1mmのベークライト製円筒2種類を貼り付け、これに銀鏡反応により導電層を形成した後、電気ニッケルめっきを行い厚さ3mmの電鍍ニッケル層を形成した(図12)。



図12 ベークライト上に形成した電鍍

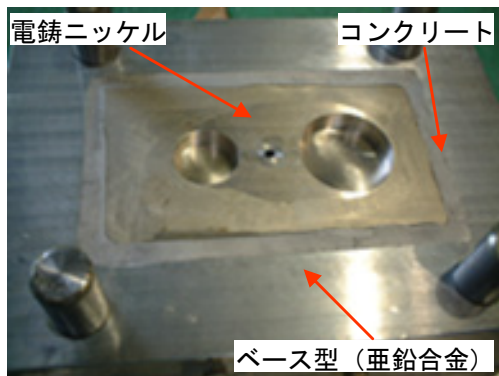


図13 ベークライト上に形成した電鍍



図14 成形品(紙管キャップ)

このときのめっき浴は、同社固有のスルファミン酸系ニッケル浴を用いた。めっき後、ベークライト板を含む電鍍ニッケルは水洗後、乾燥しトリアジンチオール水溶液中で電位3Vで10分間電気化学的的表面処理を行った。

これを取り出し水洗、乾燥後、アセトンで約5%に希釈したアラルダイトLY5052を0.2g/cm<sup>2</sup>の割合で塗布し140℃のオーブン中で2時間加熱処理を行った。熱処理後冷却し、硬化剤を加えたエポキシ接着剤(アラルダイトLY5052)を塗布、さらにガラス繊維を前記エポキシ接着剤で積層した。

これに冷却配管を配置したのち所定サイズの亜鉛合金枠に入れ、コンクリートを流し込み7日間養生した。養生後コンクリートおよび亜鉛合金枠と一体になった電鍍ニッケルはベークライト母型をはずし、スプルー、ランナー加工を施し射出成形用型(図13)とした。この電鍍金型を用いて、型温40℃、樹脂温度200℃で熱可塑性エラストマーで紙管キャップ(図14)を成形した。30,000ショット成形後も電鍍ニッケルの剥離は認められなかった。

## 4 結 言

ニッケルのトリアジンチオール電解重合処理による接着技術を応用して高耐久性電鍍金型の試作を行った。問題となっていた電鍍ニッケルとエポキシ接着剤との接着強度が大きく改善され剥離は認められなかった。作製した電鍍金型はバックアップ材を金属粉末/樹脂複合材料とした場合で1,000ショット以上の成形が可能であり、コンクリートをバックアップ材とした場合には30,000ショット以上の成形が可能であった。

金属粉末/樹脂複合材料をバックアップ材とした電鍍金型は、断熱効果があることから薄肉製品や微細形状製品の成形に効果があると期待されるが、今回行ったプリズムパターンの射出成形実験条件の範囲内では完全に転写するまでに至らなかった。

## 文 献

- 1) 佐々木 英幸, 大道 渉, 佐々木 守昭: 特願2005-92972 (2005)

# スキャナを利用した土壌検査に関する研究\*

長谷川 辰雄\*\*、高橋 良学\*\*\*、大和田 功\*\*\*\*

安全な農作物が求められている中で、作物を育てる良い土壌づくりに関心が高まっている。良い土壌を判断するための検査には多くの項目があり、多大な時間を費やしている現状がある。そこで、検査時間の短縮化を目指し当センターと岩手県農業研究センターは共同で、容易に土壌の検査が可能となるシステムを開発した。従来の方は、検査装置が高額で手間がかかるという問題を抱えていた。これに対して、開発した手法は土壌の色をスキャナで画像化し、その色から全炭素含有量を推定し品質を判定する。パソコンとスキャナさえあれば、容易に土壌の品質を推定できる特徴がある。

キーワード：土壌品質、スキャナ、画像処理

## The Soil Quality Inspection by the Scanner

HASEGAWA Tatsuo, TAKAHASHI Yoshinori and OOWADA Isao

The good soil where crop grows healthily contains organic substance and microorganism abundantly. There were many items in the inspection of the soil, and it took much time. The joint research to examine the quality of the soil easily was conducted between our Center and Iwate Agricultural Research Center. Though the usual method is high precision, the soil inspection device has the problems that are high price and inspection times are long. By the color of the soil acquired with scanner, all carbon content in the soil is estimated and it judges soil quality. If only there are a personal computer and a scanner, it becomes possible that the quality of the soil is estimated simply.

key words : soil quality, scanner, image processing

### 1 緒 言

開発した土壌検査システムは、スキャナで土壌の画像（RGB 値）を取得し、R 値から土壌中の全炭素含量を高速に推定することで、有機物量の概算を判断する仕組みとなっている。全炭素量と有機物量はおおよそ比例関係にあり、有機物が豊富な土壌は、気象の変化や病害虫に対して抵抗力が強いことが分かっている。

有機物量は、枯れ葉が微生物によって分解され、土壌が黒色化する「腐食」の影響が大きいとされる。一般的に腐食含量が 10%以上で黒色、5~10%で黒褐色となることが知られている。このように有機物と土色に関係があることから、土色帳と呼ばれる土色の見本を用いて検査が行われていた。

しかし、目視による検査はバラツキがあり、安定した色の評価方法が求められていた。また、色以外の検査では、pH、窒素、リン酸、カリ等を分析しており、多くの時間を要していた。

そこで、本研究では、簡単に画像が得られるスキャナに着目し、検査の高速化と安定した土色評価のために、複数画像の自動処理方法及び色補正方法を開発した。この方法では、複数個の土壌をスキャナ面に並べ、個々の土壌ごとに色補正用の色票パッチを準備し、測色計の値

にスキャナ値を補正する。これによると、従来のシェーディング補正を必要とした方法に比べて、短時間で正確に土壌の色を取得することができる。

また、全炭素量は有機物量を示すだけでなく、土壌の特性を示す陽イオン交換容量と関係があることが知られており、全炭素量は土壌品質を評価する重要な要素となっている。本報告書では、開発した土壌検査システムにおける色補正の内容について報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 全炭素量と陽イオン交換容量の関係

土壌の検査には、水分量、pH、電気伝導度、陽イオン交換容量、窒素、リン酸、カリなどを分析する化学的分析と、粘り、比重、乾湿などを分析する物理性分析がある。このうち、陽イオン交換容量は、肥料中のCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>の陽イオンを、土壌が帯びているマイナス電荷で保持する力を示すもので、この値が大きいほど肥料を蓄える力の強い土壌とすることができる。図1に示す通り、陽イオン交換容量と炭素量は相関関係にあるため、全炭素量を測ることで陽イオン交換容量の傾向を知ることができる。

\* 夢県土いわて創造研究推進事業

\*\*\*\* 有限会社イグノス

\*\* 電子機械技術部

\*\*\* 岩手県農業研究センター

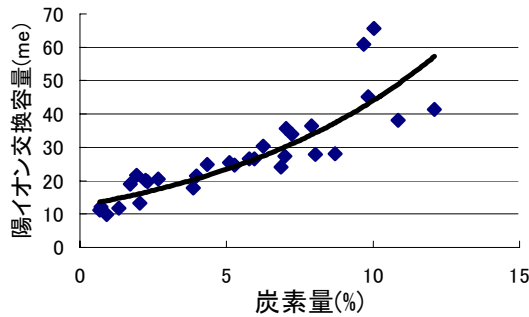


図1 全炭素量と陽イオン交換容量の関係

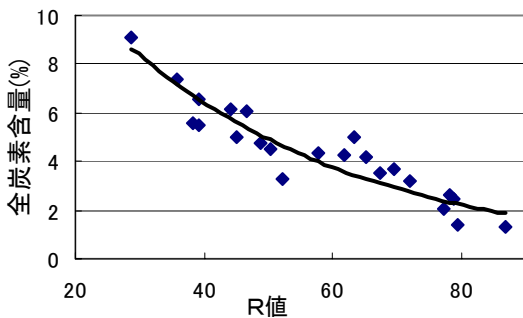


図2 R値と全炭素含量の関係

現状の全炭素含量の測定法は、特別な装置を用いているが、測定時間が長いという問題がある。そこで、従来、土色帳で土色を調査していたことをヒントにし、土色 (R 値) と全炭素量の関係を調べると、図2に示すような関係があることが分かった。この結果から、色を簡単に取得できるスキャナを利用すれば、容易に画像 (R 値) から全炭素量を推定できると判断した。

2-2 スキャナの色補正

PC用スキャナは、被写体の画像取得が目的であり、色を比較・評価するためには工夫が必要となる。従来、厳密な色測定には、被写体の分光特性を測定する測色計が用いられる。しかし、測定径が小さく、複数の土壌を調べるには時間を要していた。一方、スキャナは読み取り面積は大きい、測色計のように高精度な色情報を得ることは難しい。

そこで、スキャナを測色計の代わりに使用する方法として、色校正用チャートによる校正法<sup>1)</sup>がある。この方法は、被写体の色範囲から代表的な色をいくつか選び、それを色票パッチと呼ばれる一定の面積領域で印刷し、その色票パッチを測色計で実測した値と、スキャナで得た値から変換係数を求める方法である。

光のスペクトルを3刺激値(XYZ)に分けて測定する装置が測色計であり、スキャナの読み取り画像を RGB、変換係数を(a11~a33)とすると、その線形変換は式(1)で表される。

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (1)$$

しかし、実際の色の関係は非線形となるため、変換係数(a<sub>11</sub>~a<sub>33</sub>)は、最小二乗法による近似解として計算する。非線形最小二乗解を求めるには、拘束式を付加する方法や、減衰最小二乗法、Levenberg-Margquardt法など、幾つかの解法があるが、本研究では計算コストの速い拘束式を用いる方法で係数を求めた。拘束式に関して、スキャナではR=G=B=kのときX=Y=Z=kである必要があるため、拘束式は式(2)で示される。

$$\begin{cases} a_{11} + a_{12} + a_{13} = 1 \\ a_{21} + a_{22} + a_{23} = 1 \\ a_{31} + a_{32} + a_{33} = 1 \end{cases} \quad (2)$$

最小二乗法は、式(3)のEが最小となるように変数を決定することである。つまり、測色計の値(XYZ)とスキャナの読み取り値(RGB)の誤差の二乗が最小となるように変換係数a<sub>11</sub>~a<sub>33</sub>を求めることである。

$$E = \sum \left\{ (X-R)^2 + (Y-G)^2 + (Z-B)^2 \right\} \quad (3)$$

式(1)を式(3)に代入し、式(2)の拘束式をLagrangeの未定係数法の式として表現したものが式(4)である。式(3)の誤差が最小となるように係数a<sub>11</sub>~a<sub>33</sub>を求めることは、式(4)について各係数の偏微分が0となることである。

$$F = \sum \left\{ \begin{aligned} &(a_{11}R + a_{12}G + a_{13}B - R)^2 \\ &+ (a_{21}R + a_{22}G + a_{23}B - G)^2 \\ &+ (a_{31}R + a_{32}G + a_{33}B - B)^2 \end{aligned} \right\} + \lambda_1(a_{11} + a_{12} + a_{13}) + \lambda_2(a_{21} + a_{22} + a_{23}) + \lambda_3(a_{31} + a_{32} + a_{33}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial F}{\partial a_{ij}} = 0 \quad (i = 1,2,3 \quad j = 1,2,3) \quad (5)$$

2-3 色票パッチの設計

従来の色校正は、シェーディング補正と色票パッチによる色校正の2段階の作業が必要であり時間がかかっていた。そこで、スキャナ面に配置した土壌の位置ごとに、複数の色票パッチを配置することで、それぞれの土壌ごとに補正係数を求める方法を開発した。図3はスキャナ上の土壌の位置と色票パッチの例を示しており、図3(a)の土壌H1に対応する色票パッチは、図3(b)のP1となる。P1は階調値の異なる9個の色票パッチ・グループから成り、この色票パッチそれぞれについて、測色計の値を式(1)のXYZに代入し、スキャナの撮像値を式(1)のRGBに代入して連立方程式を立てる。



つまり、補正係数はこの9個の連立方程式について、式(4)及び式(5)を解くことで得られる。今回の手法は、土壌の周りに配置した色票パッチが、全面に配置する従来方法よりも局所的であるため、位置の違いによる色ムラを吸収する補正が行われる。また、土壌ごとに補正係数を求めるため、従来の1つの補正係数で全てを補正するよりも高精度な補正が可能となる。

従来のシェーディング補正は、スキャナを構成するセンサ感度のバラツキを修正するために、白色チャートを用いて行われ、この後に色校正用チャートで色校正が行われていたため、作業が煩雑で時間がかかっていた。本手法では、このシェーディング補正の必要が無いため、短時間で校正ができる。

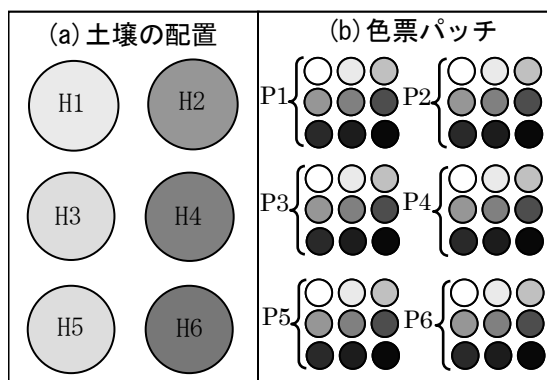


図3 土壌の配置と色票パッチの位置関係

### 3 実験結果

#### 3-1 色校正実験

色校正の実験は、スキャナのバラツキが特に大きい4隅とバラツキが少ない中央部の計5箇所について行った。本手法は1つの被検体(土壌)に対応する色票パッチは3行3列の9個で構成し、測色計の測定径の形状に合わせて直径12mmの円形とした。一方、従来手法は6行4列(24個)の四角形色票パッチを、A4全面に印刷した色校正用チャートを用いて校正した。図4は本手法と従来法のそれぞれの色票パッチによる実験結果で、測色計による測定値との比較を示している。これと近いほど良い補正となる。

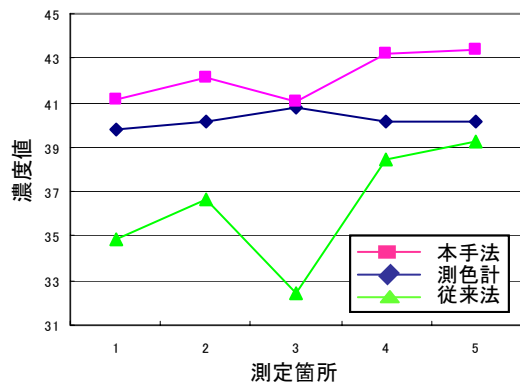


図4 本手法と従来法の校正の比較

このグラフが示す通り、本手法はバラツキが少なく測色値に近い値を示している。表1に本手法と従来法の誤差と標準偏差を示す。単位はR値の階調値(最小値0~最大値255)である。

表1 試験仕様

	本手法	従来法
誤差	1.9	3.9
標準偏差	1.2	2.9

#### 3-2 開発システムの特徴

開発したシステムは、PC上で稼働するソフトウェアとスキャナで構成され、スキャン時間を含めて1回30秒以内で全炭素含量の割合を推定する。作業手順は、予め乾燥・粉砕した土壌を透明のガラスシャーレに入れ、70%程度のアルコールで湿らせる。次にシャーレを固定するためのトレイにセットし、開発したソフトウェアのメニューから測定ボタンを選択する。次に、スキャナの解像度、補正方法などの確認画面が表示され、撮影条件を確認後、実行ボタンを選択すると、自動的にスキャンが始まり、全炭素含量の割合を表示する(図5)。

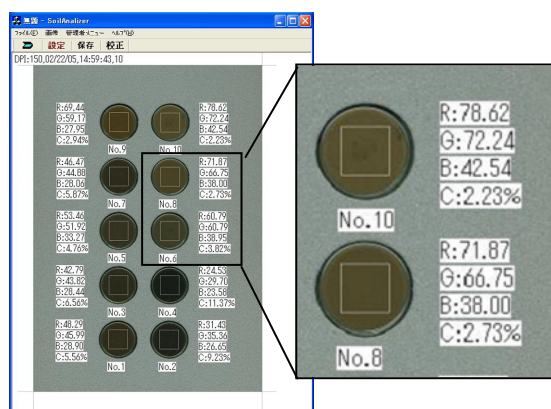


図5 測定結果のイメージ

開発したソフトウェアは、2値化、ヒストグラム、輪郭線追跡、最小/最大値、最小二乗近似式記憶、TWIN画像取得、色校正処理を機能とする画像処理プログラム(MFC V6.0)で構築した。

特に、専用トレイの作成について、シャーレを自由な位置に設定・変更できるように、柔軟性のある画像処理プログラムとして構築した。これによって、大きさや配列が異なるシャーレに柔軟に対応することができた。

#### 3-3 色校正による効果

R値と全炭素含量の関係式は、全炭素含量が異なる約40種類の土壌について、スキャナのR値と全炭素含量の実験値から、その関係を最も良く表すように近似式を求めた。この近似式は図6のグラフで表される。このグラフから分かるように、非線形の近似式となるが、ほぼ線形変化として考えると、その割合は $\Delta$ 全炭素含量/ $\Delta$ R

値 = (2-8) / (85-30) = -0.1090 となり、変化量は小さい。つまり、R 値が大きく変化しても、全炭素含量の変化の割合は小さい。ここで、R 値=50 付近に着目すると、この前後から勾配が小さく変化していることが分かる。

つまり、R 値<50 のとき変化率が大きく、R 値>50 は小さいという傾向が見て取れる。このことから、R 値の誤差の影響を受けやすいのは R<50 の範囲となる。そこで、R 値=40 について、その影響がどれくらいになるかを調査した。表 2 は R 値の誤差が炭素推定に与える影響の度合いを示している。推定近似式全体では、表 1 から本手法の誤差が 1.9 なので、R=40 で推定近似式を計算すると炭素推定誤差が 0.3%となる。従来法では、誤差が 3.9 で、炭素推定誤差が 0.7%となる。

この実験において本手法は、図 3(b)に示すような円形色票パッチ (φ1.3mm) を土壌ごとに配置した A4 板チャートを用い、従来法は、正方形の色票パッチ (4.3mm 角) を 6 行 4 列 (計 24 個) に並べた A4 板チャートで色校正を行った。

測定時間は、シェーディング補正にかかる時間が無いため、本手法が速くなっている。シェーディング補正は、色校正用のチャートとは別に、白色チャートを読み込む必要があるため時間を要している。表 2 の比較結果から、誤差の影響と測定時間において、本手法が有効に作用していることが分かった。

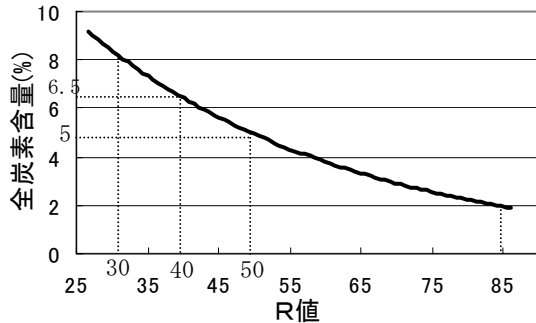


図 6 R 値と全炭素含量の近似式

表 2 誤差の影響 (R=40)

	本手法	従来法
R 値誤差 (階調値)	1.9	3.9
炭素推定誤差 (%)	0.3	0.7
測定時間	30秒	1.5分

#### 4 考 察

スキャナ装置は、その照明の分光放射率  $E(\lambda)$ 、光学系の分光特性  $L(\lambda)$ 、3 色分解フィルタの分光透過率  $F_i(\lambda)$ 、センサの分光感度  $S(\lambda)$  とすると、式(6)の関数が成立すれば、スキャナで得られる色特性は、3 刺激値 (X、Y、Z) に対応することができる<sup>2),3)</sup>。

$$\begin{aligned} \bar{x}(\lambda) &= E(\lambda)L(\lambda)F_r(\lambda)S(\lambda) \\ \bar{y}(\lambda) &= E(\lambda)L(\lambda)F_g(\lambda)S(\lambda) \\ \bar{z}(\lambda) &= E(\lambda)L(\lambda)F_b(\lambda)S(\lambda) \end{aligned} \quad (6)$$

しかし、通常、スキャナの照明光が一定化しないことや、センサの分光感度のバラツキが起因となって式(6)は成立しない。

そこで、スキャナの出力値を安定化させるために、色票パッチを用いて校正する必要がある。これを精度良く行うためには、どの色をいくつ選択するかが重要となる。色票パッチの選択色と個数は多ければ精度が良くなるが、計算コストや作業量が膨大となり効率が悪くなる。

つまり、効率を考慮して適切なサンプリング数を選ぶことが重要となる。土壌の R 値範囲の差である 60 を 24 段階にサンプリングすることは、数が多すぎて作業コストが高くなる。そこで、本研究では、土壌の色域が非常に狭いことに着目し、実験から 9 段階のサンプリング値で十分精度が得られると判断した。この結果、表 2 に示す通り測定時間と精度のバランスがとれた色校正を行うことができた。以上のことから、色票パッチの作成は、作業コストを考慮し適切にサンプリングすることが重要と思われる。

#### 5 結 言

新たに開発した色校正方法により、全炭素含量の誤差精度を向上することができた。本手法は、複数個の被検体をスキャナ面に配置し、それぞれの全炭素含量を高速に測定できる特徴がある。現状の測定では、専用装置により 1 つの被検体に 10 分程度の時間を必要としている。つまり、10 個の被検体に 100 分必要であるのに対し、本手法は 10 個の検査に 30 秒と高速である。

しかし、45<R<55 の範囲、全炭素含量では 4~6% の範囲における、全炭素含量の推定値誤差が非常に大きい問題がある。これは、この範囲の土色と炭素量の関係が数値モデル化し難いほど、一定的ではないことが主な原因と考えられる。

この範囲以外では、炭素推定の誤差を 1%以下にすることができた。以上のことから、用途として、誤差が大きい範囲は他の装置で測定するなど、他手法と連携することで全体的な測定時間を短縮化することが有効と考えられる。今後、本手法の製品化を目指し、企業への技術移転や商品開発支援を行っていく予定である。

#### 文 献

- 1) 三宅 洋一：デジタルカラー画像の解析・評価，東京大学出版会 (2002)
- 2) 山内 二郎，金沢 寿吉：新編色彩科学ハンドブック，日本色彩学会，東京大学出版会 (1985)
- 3) 日下 秀夫：カラー画像工学，オーム社 (1997)

# CMMによるボールプレートの値付け校正\*

和合 健\*\*、米倉 勇雄\*\*

座標測定機（以下、CMM と略）の高精度測定を確立するために、計測分科会形状計測研究会の共同研究として 16 機関によるボールプレートの値付けを目的とする持ち回り測定を行った。CMM を使用した反転法によりボールプレートに値付けを行った結果、参照機関との差は平均値で X 軸が  $0.4\mu\text{m}$ 、Y 軸が  $0.2\mu\text{m}$  となり  $1\mu\text{m}$  以下の値付けができる。測定の不確かさは測定長さ 332mm の場合で  $U(k=2)=1.03\mu\text{m}$  を算出した。

キーワード：CMM、ボールプレート、校正、値付け、不確かさ

## Calibration to Indicate Reference Values for Ball Plate Using CMM

WAGO Takeshi and YONEKURA Isao

Round robin test was performed to purpose of calibration to indicate reference values for Ball Plate. Joint experiment was to participate among member of Form Measurement Working-group located under Measurement Division Party as 16 institutions in order to develop high precision measurement by CMM (Coordinate measuring machine). Calibration was performed reversed method using CMM as a result, ball plate values on mean were difference from between reference organization and IIRI (Iwate Industrial Research Institute) that X axis as  $0.4\mu\text{m}$  and Y axis as  $0.2\mu\text{m}$ , therefore difference values were less than  $1\mu\text{m}$  and able to suit calibration on IIRI. Measurement uncertainty was calculated  $U(k=2)=1.03\mu\text{m}$  in case of measurement length as 332mm.

key words : CMM, Ball Plate, calibration, indication of reference values, 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おり、特に ISO15530-3 及び-4 は校正されたアーティファクトを使用して CMM の測定の不確かさを求める方法である。

世界的な標準器としてのアーティファクトは PTB（ドイツ物理工学研究所）が考案したボールプレートが認められている。ボールプレートはアーティファクト（人工物）であり上位測定機器により値付け校正を行う必要がある。ボールプレートの値付け校正では、CMM の測定での不確かさを含めた値付け校正に関わる不確かさを求めることが必要になる。

今回、CMM による高精度測定の実現のために、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共同研究として表 1 に示す地方公設試及び民間企業等の 16 機関によるボールプレートの値付けを目的とする持ち回り測定を行った。ボールプレートの値付けは CMM を使用した反転法により行い、値付けでの不確かさを算出して参照機関に対する測定技能の一致度を評価した。

表 1 参加機関

国立研究所	
1. NMIJ/AIST	9. 鳥取県産業技術センター
公設試及び財団法人	10. 広島県立東部工業技術センター
2. 岩手県工業技術センター	11. 山口県産業技術センター
3. 福島県ハイテクプラザ	12. (財)機械振興協会 企業
4. 群馬県立群馬産業技術センター	13. (株) ミットヨ
5. 埼玉県産業技術総合センター	14. (株) 東京精密
6. 東京都立産業技術研究所	15. 日本電産トーソク (株)
7. 静岡県浜松工業技術センター	16. (株) 浅沼技研
8. 石川県工業試験場	

表 2 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	$MPE_E = 0.8 + L/600\mu\text{m}$

### 2 実験装置及び測定技法

持ち回り測定には、図 1 に示すレッター社製のボールプレートを使用した。

\* 地域新生コンソーシアム研究開発事業

\*\* 電子機械技術部



図1 ボールプレート



図2 CMMの全景

ボールプレートの大きさは 420×420×24mmで、球径 22mmの鋼球が均等に 83mmピッチで 25個配置されている。ボールプレートの線膨張係数は  $11.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  である。CMMのスケール補正ではボールステップゲージを使用した。ボールステップゲージはNMIJ/AISTが考案した長さ標準器であり、球径 20mmのセラミック球が均等 83mmピッチで 7個が一直線上に配置されている。ボールステップゲージは、NMIJ/AISTを参照機関として、参照機関から提示された値によりCMMのスケール誤差を補正するために使用する。当所では、表2及び図2に仕様と形状を示すZeiss製UPMC550-CARATを使用した。当CMMは平成6年3月に導入した装置で、Zeiss製3軸フリープローブが装備され、制御PCがDOSからUNIXに切り替わった最初のCMMである。

この実験の3ヶ月前にJCSS認定事業者の(株)東精エンジニアリングによりメンテナンス及び国家標準にトレーサブルなブロックゲージを使用した感度補正校正が行われている。実験で使ったCMMについて、この機種の現行機との大きな違いはマクロ機能が無く基本的にはCNC機ではあるが、CNCティーチングは作業者が行うMotorized manual方式という点である。そのためCNCプログラム作成において45°方向プロービングを手動で行うためプロービング誤差が生じる恐れがある。

### 3 実験方法

ボールプレートの測定物座標系は図3に示すとおり ball1、ball5、ball21 で平面基準、ball1、ball5 で軸基準、ball1 でXYZ軸のゼロ点とした。

測定方法は、ball1 から ball25 までの 25 個の球に対して球の赤道を均等 90° 分割で 4 点、球の極を 1 点の測定点数が合計 5 点の球測定を行い、各球の球中心座標を求める。各球の測定順番は予め決められており、図4のとおり最初に ball1 から ball15 の方向、次に ball15 から ball25 の方向、次に ball25 から ball21 の方向の順で反時計回り方向へ渦巻き状に測定し、ボールプレートの中心に位置する ball13 まで測定する。

続けて ball13 から測定軌跡を逆にたどり ball1 まで同様に 25 球を測定し、全体で 25 球×2 回の 50 個の測定値が得られる。渦巻き状に測定することで広範囲かつ時間を与えた測定が効率的に実施され、温度や幾何学的誤差など多くの誤差が測定に付与される。ボールプレートの球の真球度やCMMの幾何学的誤差を除くために反転法を用いる。反転法を用いることでこれらの誤差が平均化さ

れ球の中心座標値のみが抽出できる。

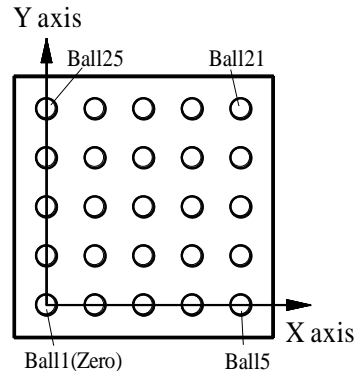


図3 測定物座標系

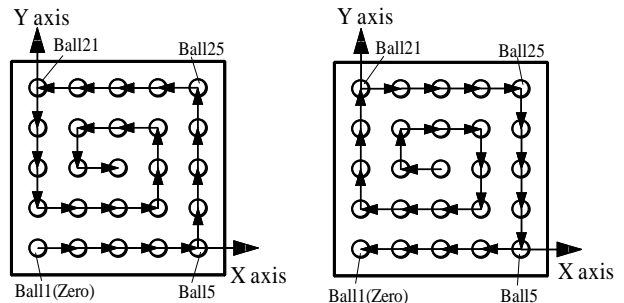


図4 球の測定順序

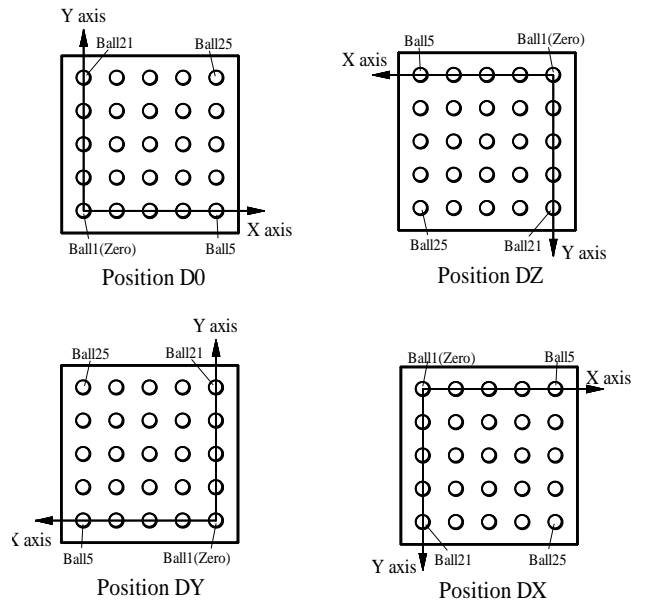


図5 反転法による測定物座標系の変化

ボールプレートは反転法を用いるために図5に示す4形態の設置方法で測定する。通常位置となるポジションD0、ポジションD0からZ軸を中心軸に180°回転したポジションDZ、ポジションD0からY軸を中心軸に180°回転したポジションDY、ポジションD0からX軸を中心軸に180°回転したポジションDXの4形態で測定を行いテーブル状の設置位置を図6、図7に示す。

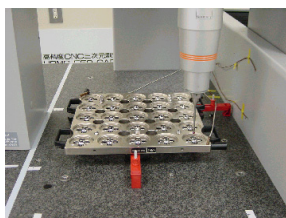


図6 測定状況 (正面)



図7 測定状況 (側面)

表3 テーブル上の温度変化

(unit: °C)	
Max	21.5
Min	21.1
Range	0.4
Mean	21.3

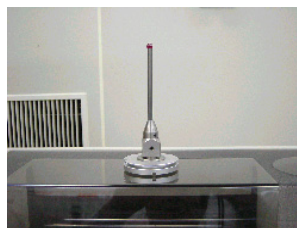


図8 使用したスタイラス



図9 クランプによる固定

使用するスタイラスや定義した測定方法を実現するためのプログラミングは作業者の判断に任せる。当機関で使用したスタイラス長さは図8に示す85mm、チップ径はφ8mmである。ボールプレートの固定方法は図9のとおり補助プレートをクランプによりCMMテーブルに固定する。ボールプレートは3個の治具球による三点支持で補助プレート上に自重で位置決めされ、十分に固定される。ボールステップゲージによるCMMのスケール誤差の補正を行うタイミングは、ボールプレート測定後にボールステップゲージを測定し、反転法により平均化したボールプレートの座標値に対して補正した。

#### 4 環境温度

CMMによるすべての測定ではCMMに付属する温度補正機能を使用した。温度測定は横河電機製DA100を使用しCMM周辺の3点を測定し、その結果を表3に示す。CMMが設置されている測定室の温度はJISに基づき20±0.5°C、湿度制御は50±10%RHの設定である。

測定室の大きさは7×12×高さ4mで、CMMは測定室の角に壁を背にして設置されている。CMMの真上に空調の吹き出し口、CMMの背側の壁に吸い込み口がある。温度は全体的に1°Cの幅で変動している。CMM上部とCMM下部で変動幅が大きく、CMM上部では変動幅は1.2°C、CMM下部では変動幅は0.7°Cとなった。

表3に示すテーブル付近では変動幅は0.4°Cで安定しており、温度の平均値は21.3°CとなりJISで規定する20°Cから1.3°Cの偏りがある。20°Cからの1.3°Cの偏りはCMMの温度補正機能で補正する。CMM上部とCMM下部で温度変動が大きい原因はCMMの背側と壁の間が風の通り道となっており、直接送風の影響を受けるためと思われる。

#### 5 実験結果及び考察

図11、図12により行ったボールステップゲージによるスケール補正値を表4に示す。



図11 ボールステップゲージによるスケール校正 (X軸)



図12 ボールステップゲージによるスケール校正 (Y軸)

表4 ボールステップゲージによるスケール校正結果

Member	Sphere No.	X axis of CMM			Y axis of CMM		
		X	Y	Z	X	Y	Z
IIRI	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	2	82.9989	-0.0020	-0.0050	82.9986	-0.0019	-0.0047
	3	165.9985	-0.0012	-0.0134	165.9979	-0.0009	-0.0133
	4	248.9964	-0.0008	-0.0133	248.9958	-0.0003	-0.0132
	5	331.9954	0.0000	0.0000	331.9946	0.0000	0.0000
AIST-std	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	2	82.9990	-0.0041	-0.0059	82.9990	-0.0041	-0.0059
	3	165.9984	-0.0052	-0.0136	165.9984	-0.0052	-0.0136
	4	248.9964	-0.0011	-0.0131	248.9964	-0.0011	-0.0131
	5	331.9952	0.0000	0.0000	331.9952	0.0000	0.0000
Difference	1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	2	-0.0001	0.0021	0.0009	-0.0004	0.0022	0.0012
	3	0.0001	0.0040	0.0002	-0.0005	0.0043	0.0003
	4	0.0000	0.0003	-0.0002	-0.0006	0.0008	-0.0001
	5	0.0002	0.0000	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0000

当機関のCMMによる反転法を用いたボールプレートの25個の球中心座標は表5のとおりである。

Z座標値はスケール校正を行っていないため参考値と見なす。他機関の値と比較したところ各軸の差は1μm以内であり良好な結果となり、当機関のCMMが1μm未満の座標値を示すボールプレートの値付け校正に使用できることを確認した。

図13にX軸におけるボールステップゲージのスケール補正値によるボールプレートの補正結果を示す。X軸のスケール補正量は最大で0.2μmでありボールプレートのX座標値に対して大きな補正は行われていない。

ボールプレートのball12、ball17、ball12で参照機関との差が大きい。この3球はスケールが83mmの同じ位置であり、何らかの繰り返し誤差が働いているものと考えられるが正確な原因は不明である。Y軸のスケール補正値によるボールプレートのY座標値の補正は、図14のとおり感度補正が良好に行われ参照機関との差が小さくなる方向に補正が働いた。

表5 ボールプレートの値付け結果

No.	Ball plate coordinate after reverse method calculation and measured by IIRI-CMM			Compensation values is Ball step gauge measured by IIRI-CMM			Final result of Ball plate coordinate is compensated by Ball step gauge measured using IIRI-CMM		
	X	Y	Z	X of CMM	Y of CMM	Z of CMM	X	Y	Z
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	82.9978	-0.0026	0.0042	-0.0001	0.0000	0.0000	82.9979	-0.0026	0.0042
3	165.9995	-0.0019	0.0145	0.0001	0.0000	0.0000	165.9994	-0.0019	0.0145
4	249.0021	-0.0028	0.0110	0.0000	0.0000	0.0000	249.0021	-0.0028	0.0110
5	332.0037	0.0001	-0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	332.0035	0.0001	-0.0002
6	0.0078	82.9992	-0.0087	0.0000	-0.0004	0.0000	0.0078	82.9996	-0.0087
7	83.0053	83.0021	0.0072	-0.0001	-0.0004	0.0000	83.0054	83.0025	0.0072
8	166.0037	83.0032	0.0181	0.0001	-0.0004	0.0000	166.0036	83.0036	0.0181
9	249.0031	83.0006	0.0203	0.0000	-0.0004	0.0000	249.0032	83.0010	0.0203
10	332.0035	83.0033	0.0266	0.0002	-0.0004	0.0000	332.0033	83.0037	0.0266
11	0.0175	166.0031	-0.0067	0.0000	-0.0005	0.0000	0.0175	166.0036	-0.0067
12	83.0118	165.9992	-0.0031	-0.0001	-0.0005	0.0000	83.0119	165.9997	-0.0031
13	166.0039	166.0030	0.0211	0.0001	-0.0005	0.0000	166.0038	166.0035	0.0211
14	249.0076	165.9985	0.0225	0.0000	-0.0005	0.0000	249.0077	165.9990	0.0225
15	332.0110	166.0020	0.0328	0.0002	-0.0005	0.0000	332.0108	166.0025	0.0328
16	0.0216	248.9965	0.0152	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0216	248.9971	0.0152
17	83.0094	248.9918	0.0110	-0.0001	-0.0006	0.0000	83.0095	248.9924	0.0110
18	166.0133	249.0003	0.0163	0.0001	-0.0006	0.0000	166.0132	249.0009	0.0163
19	249.0149	248.9935	0.0392	0.0000	-0.0006	0.0000	249.0149	248.9941	0.0392
20	332.0107	248.9990	0.0425	0.0002	-0.0006	0.0000	332.0106	248.9996	0.0425
21	0.0450	331.9703	-0.0002	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0450	331.9709	-0.0002
22	83.0109	331.9897	0.0285	-0.0001	-0.0006	0.0000	83.0110	331.9903	0.0285
23	166.0086	331.9846	0.0389	0.0001	-0.0006	0.0000	166.0085	331.9852	0.0389
24	249.0129	331.9782	0.0222	0.0000	-0.0006	0.0000	249.0129	331.9789	0.0222
25	332.0168	331.9849	0.0415	0.0002	-0.0006	0.0000	332.0167	331.9855	0.0415

6 測定の不確かさの算出

6-1 長さに依存しない項

プロービング誤差やCMMの幾何誤差が長さに依存しない誤差であり、これらの誤差はすでにCMM測定での不確かさに含まれると考えた。ボールプレートの値付けを目的とすれば、各機関における不確かさの数値比較が重要であり、ボールプレートの最大測定長さ332mmでの不確かさを算出することが必要と思われる。

ここでは、CMM測定での不確かさからプロービング誤差とCMMの幾何誤差は分離せずに長さに依存する誤差に含める。他の長さに依存しない項では、ボールプレートの球形状を含めた安定性が特に重要な因子になると思われる。安定性評価では温度・湿度等の環境からの影響と経時変化があげられる。安定性評価は、継続的なボールプレートの座標測定と温度・湿度変化の環境影響を与えた実験を行い求める必要がある。

6-2 長さに依存する項

6-2-1 各因子の標準不確かさの算出

【要因1】温度環境の標準不確かさ

CMMの温度補正機能を使用しているため20℃からの温度のかたよりは補正されている。温度変動の分布幅の±0.2℃を限界とする矩形分布とする。

$$\sigma(\theta) = \delta_{\theta} / \sqrt{3} = 0.2 / \sqrt{3} = 0.1154$$

【要因2】ボールプレートとブロックゲージの線膨張係数の差による不確かさ

ボールプレートの線膨張係数は11.5×10<sup>-6</sup>/℃でありブロックゲージの線膨張係数11.5×10<sup>-6</sup>/℃の差にプロ

ックゲージの線膨張係数の不確かさ1×10<sup>-6</sup>/℃を加えた値を最大幅とする矩形分布を標準不確かさとする。

$$\sigma(\delta_{\alpha BP}) = [11.5 \times 10^{-6} - 11.5 \times 10^{-6}] / 2 + 1 \times 10^{-6} / 3 = 5.773 \times 10^{-7}$$

測定長さをL[mm]とすると、

$$\begin{aligned} \sigma(BP_{\alpha}) &= (L \times 10^{-3}) \cdot \sigma(\theta) \cdot \sigma(\delta_{\alpha BP}) \\ &= (L \times 10^{-3}) \times 0.1154 \times 5.773 \times 10^{-7} \\ &= 6.66 \times 10^{-11} \cdot L \quad [m] \end{aligned}$$

(Lの単位はmm)

【要因3】CMM測定における標準不確かさ

測定長さ毎に座標測定での標準偏差を求め標準不確かさとする。測定長さ標準不確かさの散布図から線形式を求める。

$$\begin{aligned} \sigma(ECMM) &= f(L, \text{球1の標準偏差}, \text{球2の標準偏差}, \dots, \text{球25の標準偏差}) \\ &= 4.38 \times 10^{-10} \cdot L + 3.79 \times 10^{-7} \quad [m] \end{aligned}$$

(Lの単位はmm)

6-2-2 合成標準不確かさの算出

合成標準不確かさσ<sub>c</sub>(L)を求める。

$$\begin{aligned} (\text{各項の2乗和}) &= (6.66 \times 10^{-11} \cdot L)^2 \\ &+ (4.38 \times 10^{-10} \cdot L)^2 \\ &+ (3.79 \times 10^{-7})^2 \quad [m] \end{aligned}$$

$$\sigma_c(L) = 4.43 \times 10^{-4} \cdot L + 0.37 \quad [\mu m]$$

(Lの単位はmm)

拡張不確かさはゲージの最大長さ332mmを測定長さLとすると、U(k=2)=1.03μmと算出された。

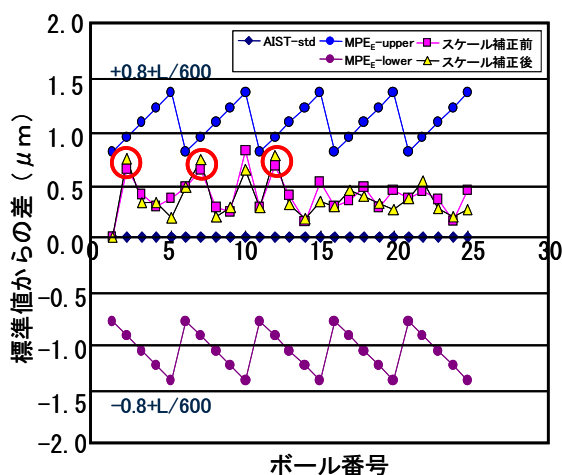


図 13 スケール校正後のボールプレート校正値の変化 (X 軸)

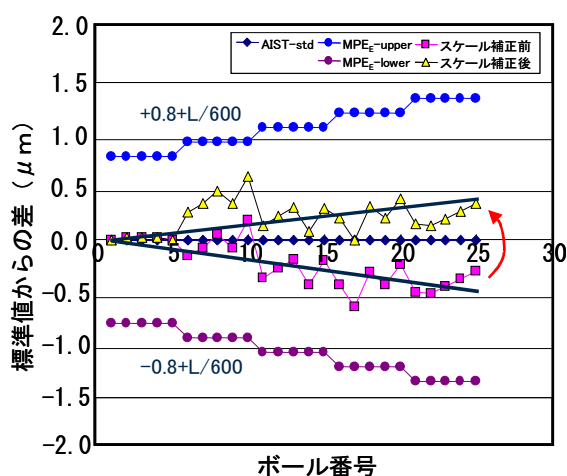


図 14 スケール校正後のボールプレート校正値の変化 (Y 軸)

### 7 En 数の算出

参照機関との測定技能水準の一致度を評価するために ISO/IEC GUIDE 43-1 で規定する En 数を式(1)から求める。

$$En = \frac{|x - X|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

X、 $U_{ref}$  は参照機関が提示する値、と不確かさ、x、 $U_{lab}$  は各機関が示す値と不確かさである。

判定基準は、 $|En| \leq 1$  を一致、 $|En| > 1$  を不一致とした。その結果、すべての球番号で En 数が 1 以下であり参照機関と測定技能が一致した。

### 8 結 言

当機関の CMM によりボールプレートの値付け校正を行い以下の点が明らかとなった。

- (1) ボールステップゲージによりスケール誤差を求めた結果、スケール誤差の最大値は X 軸で  $0.2 \mu\text{m}$ 、Y 軸で  $-0.6 \mu\text{m}$  となり当機関の CMM は良好な測定状態である。
- (2) ボールプレートの値付けをした結果、参照機関との差は平均値で X 軸が  $0.4 \mu\text{m}$ 、Y 軸が  $0.2 \mu\text{m}$  となり、当機関の CMM が  $1 \mu\text{m}$  以下の座標値が要求されるボールプレートの値付けに使用できることを確認した。
- (3) ボールプレートの値付けに関する測定の不確かさは測定長さ 332mm の場合で  $U(k=2)=1.03 \mu\text{m}$  を算出した。
- (4) 参照機関との測定技能水準の一致度を En 数により評価した結果、すべての球番号で En 数が 1 以下となり参照機関と測定技能が一致した。

この実験を行ったことにより、岩手県工業技術センターはボールプレートの値付けが行える技能水準を有することが確認出来た。今後は、この実験で得られたサブミクロン台の測定誤差の抽出技術を依頼試験や研究開発において活用し、信頼性の高い測定実施に役立てる。

### 文 献

- 1) BIPM、IEC、IFCC、ISO、IUPAC、IUPAP、OIML、Guide to the expression of uncertainty in measurement、ISO(1993)
- 2) JIS Z 7440-2:2003 製品の幾何特性仕様 (GPS) 一 座標測定機 (CMM) の受入検査及び定期検査 第 2 部: 寸法測定、日本規格協会
- 3) ISO 15530-3: 座標測定機の不確かさ算出 (比較測定による方法)
- 4) ISO 15530-4: 座標測定機の不確かさ算出 (計算機シミュレーションによる方法)

# Co合金を利用したNiフリー鋏の開発\*

飯村 崇\*\*、園田 哲也\*\*、井上 研司\*\*\*

近年、欧州では理容師・美容師の間でNiフリーの鋏が求められている。また、医療現場ではMRI診断が主流となり、非磁性の医療用鋏が求められている。これらの条件を満たす材料として、岩手大学で開発されたCo合金がある。そこで、この合金を用い、理美容用及び医療用の鋏を開発することとした。開発課題として、鋏の切れ味があげられるが、定量的に評価し、鋏形状とどのような関係があるのか調査した。その結果、①鋏の切断メカニズムを解明し、②振動と切れ味の関連性が明らかになった

キーワード：Co合金、鋏、Niフリー、非磁性、切れ味

## Development of Scissors Containing No Nickel with New Co-based Alloy

IIMURA Takashi, SONODA Tetsuya and INOUE Kenji

Recently, barbers and hairdressers in Europe need scissors containing no nickel. And because of the increasing of MRI, medical stuffs need no-magnetized scissors in medical facilities. The new Co-based alloy which is developed in Iwate Univ. meets these conditions. So we will develop new scissors with this new Co-based alloy. The biggest problem of this development is feeling of cutting (how well the scissors cuts). So we estimated it quantitatively, and researched the relation with the shape of scissors. As the result of research, we made clear next two points. The Mechanism of cutting with scissors for barbers or hairdressers The relevance of feeling of cutting, and vibration of cutting with scissors.

key words : Co-based alloy, scissors, containing no nickel, no-magnetized, feeling of cutting

### 1 緒言

医療の現場では強い磁気を利用するMRI診断が主流となり、体内に入れるインプラント材への磁性を持たない材料の要求が大きくなっている。この要求を満たすものとしてTiやセラミックスが挙げられるが、摩耗粉の発生などが徐々に問題となりつつあり、これに代わる材料の開発が望まれている。この要求に対し、千葉晶彦岩手大学教授は、Coをベースとし、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、生体材料としての実用化研究を行っている。

一方、欧州では労働者の金属アレルギー対策として理美容鋏に対するNiフリー化が求められている。また、新しいMRI装置（オープンMRI装置）の開発により、MRIの磁気の中でも使用可能な医療用鋏が今後必要になると考えられる。岩手大学で開発された新材料はこれらの鋏への要求を満足することが可能な、低Niかつ非磁性材料であり、これを用いた鋏が製造可能となれば、理美容・医療用ともに新製品として有望である。

しかしながら、本材料は従来存在するものとは異なる

ため、加工して形状を整えたとしても従来の鋏と同じ性能を有するとは限らない。さらに、従来の鋏についてもその性能評価は職人の手に委ねられた感覚的なものであり、新しいものを開発するための妨げとなっている。そこで、鋏の形状や材料の性質が切れ味に及ぼす影響を定量的に評価する方法について検討を行った。

### 2 実験方法

#### 2-1 切断荷重の切れ味に及ぼす影響調査

新材料を用いた理美容鋏を開発するにあたり、職人の手に委ねられていた切れ味の評価を定量的に行い、形状や材料の改善効果を数値で示すことが必要となる。従来、日本刀や包丁など刃物の切れ味評価法としては、シャルピ式のエネルギーで評価する方法<sup>1)</sup>、紙束を切断したときの切断枚数で評価する方法<sup>2)</sup>などがあるが、切断時の荷重を測定するものが大多数であることから、荷重が最も支配的な要素であることは間違い無い。そこで、鋏の形状を部分的に変更し、それぞれについて切断時の荷重（動刃の指の部分にかかる荷重。以後切断荷重と呼ぶ）を測

\* 夢県土いわて創造研究推進事業

\*\* 電子機械技術部

\*\*\* 株式会社 東光舎



定することで、鉈の形状が切断荷重に及ぼす影響を調査することとした。この際、切断荷重の測定には図1の装置を使用した。この装置は、モータを利用して一定の速度で鉈の開閉を行い、その際、鉈にかかる切断荷重を測定できるようにしたものである。被切断物には、φ0.3mmのナイロン糸を用い、ばらつきが無い様に直径をマイクロメータで測定し、±0.005mm以下のものを使用した。また、理美容鉈の切断機構を詳しく解明するため、実際に人毛を切断し、切断荷重の測定を行うとともに、断面のSEM観察を行った。

### 2-2 振動の切れ味に及ぼす影響調査

2-1 で述べたとおり、荷重が切れ味を示す重要な要素であることは間違いないが、荷重が同じ鉈でも「切れ味」が異なって感じられるケースがあり、以前から荷重だけでは「切れ味」を表現するのに不十分であると考えられていた。荷重以外に手が感じる要素を考えた場合、最も影響が大きいものとして振動が挙げられる。そこで、荷重と振動を併せて考え、振動の影響についても調査を行うこととした。振動の影響ではないかと考えられる切れ味の要素として「硬さ・柔らかさ」があるが、これらは毛束の本数や太さに影響を受けると言われていることから、ナイロン糸の本数と太さを変更し、切断荷重と振動の関係を調査した。

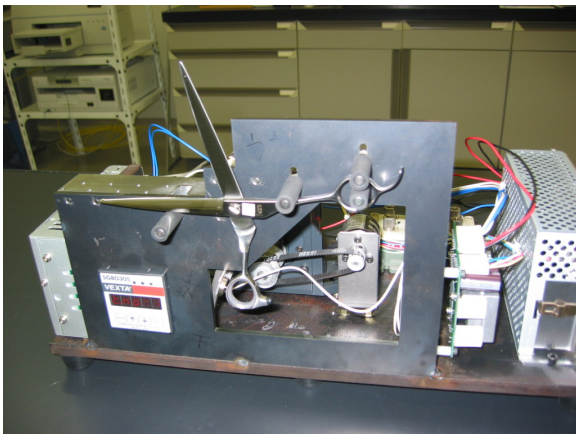


図1 切れ味試験機



図2 振動測定機を併用した状態

図2は切断荷重測定装置にレーザドップラー振動計を併用した様子であるが、鉈の柄の部分にレーザを照射し、荷重を測定すると同時に振動を測定している。

## 3 実験結果及び考察

### 3-1 切断荷重の切れ味に及ぼす影響

鉈の形状説明を図3に荷重測定の結果を図4に示す。図4において、①ネジの締付力は、鉈の動刃と静刃を止めているネジの締め付けの強弱であり、これにより、動刃と静刃を押し付ける力が変わり、切断時の隙間を拘束する力に変化が出る。②開閉速度は動刃を動かす速度で、理美容師が一般的に開閉すると考えられる速度（一秒間に刃先から50mm程度を二回程度開閉するくらいの速度）140deg/secとその±50%の値で試験を行った。③挟み角は切断ポイントで動刃と静刃がなす角度で、小さいほど刃が一度に被切断物に接触する長さが大きくなるため、切断荷重の変化が緩やかになることが期待される。④刃先端粗さは刃先の凹凸を刃線方向に測定した値で、値が大きいと刃先端での被切断物のすべりが小さくなることが考えられる。⑤隙間は鉈の動作面と平行に見たとき刃と刃の間にできる隙間を指しているが、この値が大きいと刃の動作面と垂直方向の動きが大きくなる。⑥刃角度は刃の先端部分がなす角度、⑦刃先端Rは先端のRの大きさであり、いずれも小さくなるほど鋭利な刃になるが、小さすぎると、切断時に動刃と静刃が噛み込んで刃を痛めてしまうことと、加工の難しさから、ある程度以下の値にはできない。そのため、今回の実験では、実際に使われているものから、値が大きくなる方向のみに数値を振ってみることとした。

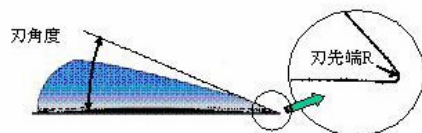
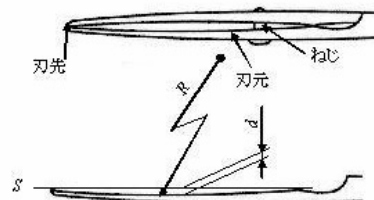
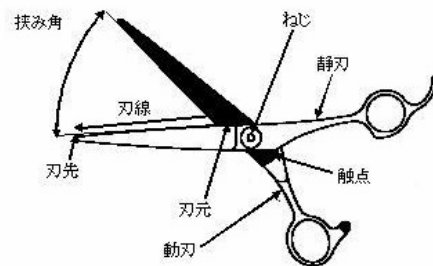


図3 鉈形状と名称

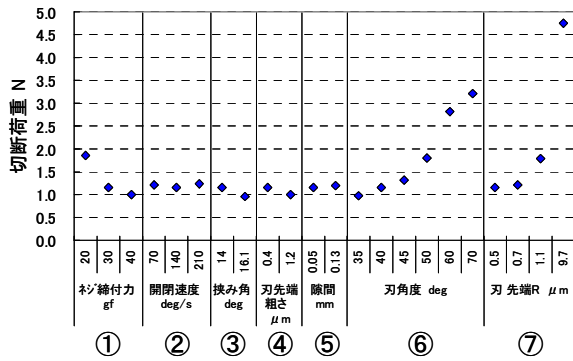


図4 鋏形状と切断荷重の測定結果

実験の結果、荷重に変化が見られたのは、ネジの締付力・刃角度・刃先端Rであった。切断速度については、もう少し影響があると考えていたが、今回実験した実用領域ではほとんど影響が無いことが確認された。刃角度・刃先端Rの影響について、より詳細に調査するため、図5に刃角度と荷重の影響についてグラフ化したものを示す。同時にプロットしてあるタンジェント曲線（刃角度を $\gamma$ とする）

$$fc = f_{35^\circ} / \tan 35^\circ \times \tan \gamma \quad (1)$$

に非常によく一致する。このことについて、詳しく調査するため切断面をSEM観察することとした。

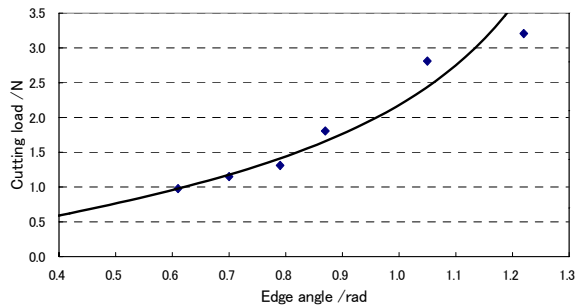


図5 切断荷重と刃角度

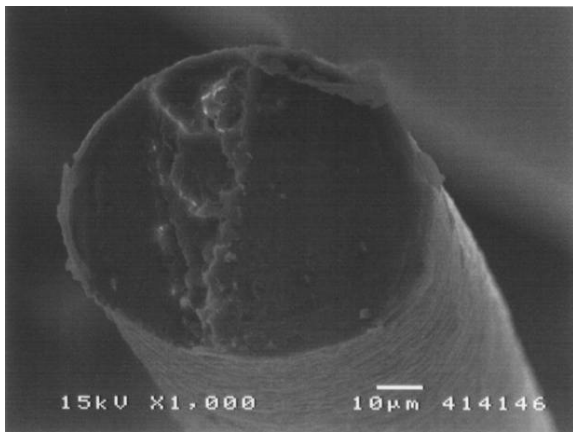


図6 髪の毛切断面のSEM写真

図6は、そのSEM写真であるが、鋏による切断面の中程には平滑ではない(刃物による切断ではない)部分が存在する。この部分は刃物により切断された部分(刃物切断部分)ではなく、引張り等、他の方法により切断されたため、平滑ではなくなっているものと予想される。このことから、理美容鋏による切断を、刃物切断と引張りによる破断が、同時に起こっている現象であると仮定する。このことについて考えるために、切断部分を図7の様にも模式化した。この図は毛髪(ハッチング部分)に上下から刃が食い込んでいる様子を表しており、切断荷重 $f_c$ がかかると、刃物切断による切断荷重 $fc1$ とくさび効果により毛髪を押し広げようとする力 $fc2$ が働くと考えられる。(fc2は鋏の傾斜面により $fc2$ と垂直方向の力 $f$ に変換される。)このことから、これらの力の間には、

$$fc = fc1 + fc2 = fc1 + f \cdot \tan \gamma \quad (2)$$

の関係があると考えられる。ここで、切断がすべて刃物切断で行われることがSEM観察からわかっている剃刀の刃による切断の力を調査したところ、切断荷重は $0.06 \mu N$ 程度と鋏による切断荷重全体と比較し、非常に小さいことがわかり、刃物切断による切断荷重 $fc1$ はほとんど無視してもかまわないことがわかった。このことから、鋏による切断荷重 $fc$ は、

$$fc \approx f \cdot \tan \gamma \quad (3)$$

となり、被切断物を引っ張り切断するための力であることから、タンジェント曲線と一致することが確認できた。

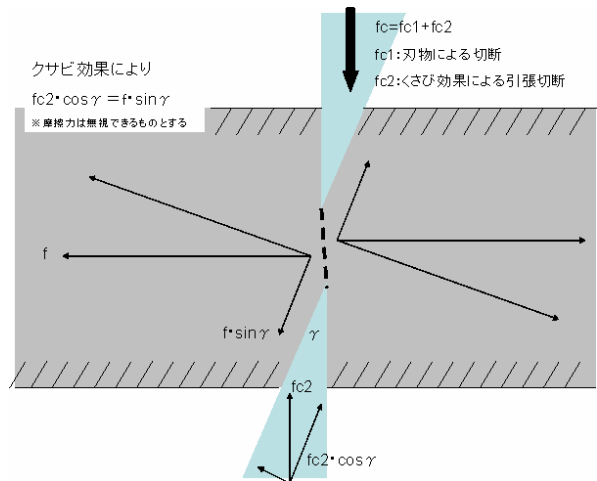


図7 理美容鋏による切断の模式図

次に、図8は、刃先端Rを変えた場合の破断部分面積をSEM写真から測定し、その値を元に切断荷重を計算した値と実測した値を、プロットしたものである。破断部分の面積増加に伴い切断荷重が増加するのは、理美容鋏の切断が2つの現象により起こっていることを裏付けるものであるが、グラフを見ると、計算値と実測値の差が、Rが大きくなるにつれ増加して行く傾向にある。

そこで  $R=9.7\mu\text{m}$  の場合に着目してこの問題について考えてみると、図9のSEM写真では切り込み始めの部分に切断ではない、圧縮による変形部分(変形量約  $7.9\mu\text{m}$ )があることがわかる。そこで、どのくらい荷重をかけたとき、どのくらい髪の毛が圧縮変形するのか、荷重と変形量の関係を調査するため、 $R$  の大きい片方の刃のみを用いて、一枚刃による圧縮試験を行った。(  $R$  の小さい刃物を用いると、圧縮変形する前に、刃物切断により切断されてしまうと考えられるため) 押し込み量(圧縮変形量)と荷重は図10のような関係になり、 $7.9\mu\text{m}$  押し込んだ(圧縮変形させた)時の荷重は  $0.13\text{N}$  と、図8の計算値と実測値の差  $0.12\text{N}$  とよく一致する。このことから、先端  $R$  が大きくなると、被切断物を圧縮変形させるための力を併せて考える必要がある事がわかった。

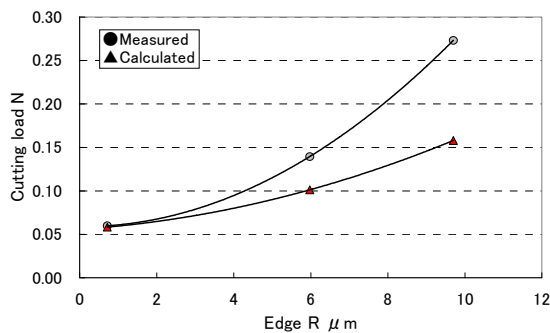


図8 刃先端  $R$  を変化させた場合の切断荷重

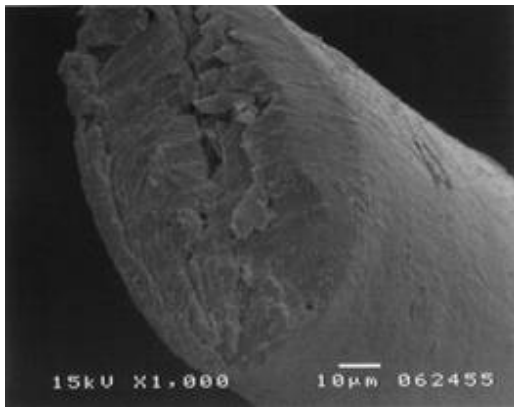


図9  $R=9.7\mu\text{m}$  の場合の切断面

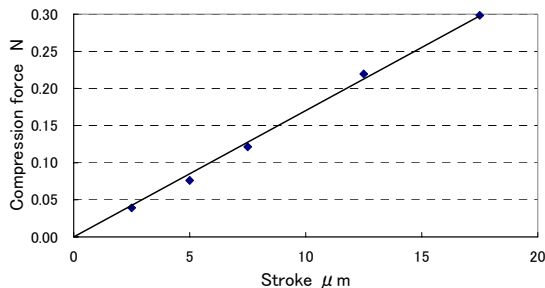


図10  $R$  の大きい刃を髪の毛に押し込んだ際の押し込み量と押し込み力の関係

以上のことから、鉄による切断加重  $f_c$  は圧縮変形のための荷重  $f_p$  と引張切断力  $f$  および刃先角  $\gamma$  を用いて、次のように表すことが出来る事がわかった。

$$f_c \approx f_p + f \cdot \tan \gamma \quad (4)$$

ここで、 $f_p$  は刃先端  $R$  に、 $f$  は被切断物の引張強度に影響を受ける値である。 $\gamma$  が小さくなると、引張切断に要する力 ( $f \cdot \tan \gamma$ ) が小さくなるため、引張切断部分が減少することが考えられる。その結果、刃先端  $R$  が小さい場合は圧縮変形も小さいため、切断荷重が小さくなる。逆に刃先端  $R$  が大きい場合、圧縮変形が支配的になることから、切断荷重が大きくなっていくことが考えられる。

この、刃先端  $R$  と刃先角  $\gamma$  の関係については、今後調査が必要な課題である。

### 3-2 振動の切れ味に及ぼす影響

振動の影響を調査するため、初めに切断時に発生する振動の様子を、高速度ビデオカメラにて観察した。一般的に刃の先端付近での切断は切れ味が「硬い」と言われるが、実際に切断の様子を見てみると、刃が被切断物に食い込んだ時点で一度止まって振動し、再度切り込み直すような動作が見られる。

この動作が、いわゆる硬いといわれるものであると考えられる。

この、「硬い」、「柔らかい」という感覚をさらに調査するため、ナイロン糸を1本、径を  $\phi 0.1\text{mm}$  から  $\phi 0.4\text{mm}$  まで変えて切断した場合と、 $\phi 0.2\text{mm}$  のナイロン糸を1本から10本まで本数を変えて束ねたものを切断した場合について切断荷重と振動を測定した。

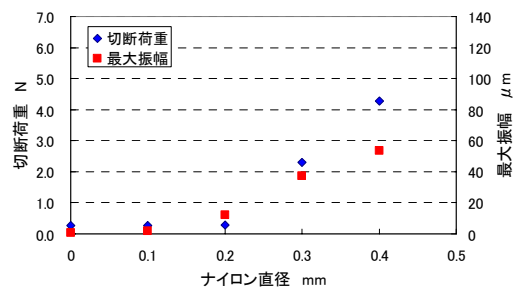


図11 径が異なるナイロン糸を切断した際の切断荷重と切断時の最大振幅

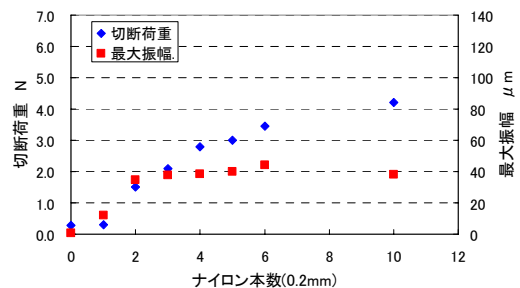


図12 数の異なるナイロン糸束を切断した際の切断荷重と最大振幅

図 11 はナイロン糸の径を変えた場合の測定値である。 $\phi 0.2\text{mm}$  までは切断荷重・振動共に非常に小さい値となっている。ところが、 $\phi 0.3\text{mm}$  以降荷重・振動共、線形に増加している。これは、 $\phi 0.2\text{mm}$  のナイロン糸までは、引っ張りではなく刃物切断のみで切断できてしまうためと考えられる。

次に図 12 は  $\phi 0.2\text{mm}$  のナイロン糸の束を切断した場合である。2 本の束で急激に値が上昇するものの、振動に関してはそれ以降ほとんど変わらない。これは、毛束を切断する際、図 13 の様に刃に当たり力を受けるのが、挟み角と糸の径の関係から一度に 2 本ずつであり、最初の 2 本に食い込んだ時点で振動して以後切断現象が緩やかに進むため振動が変化しないものと考えられる。また、束の本数が増えても一度に刃に当たる本数は 2 本までであるため、束を作って切断すると切断ポイントが刃先方向に移動することから、切断荷重が増加して行くものと考えられる。ただし、切断の様子は刃先端 R と刃角度によって変化することから、異なる鋏を使用した場合、ナイロン束の本数と切断荷重及び切断時の最大振幅の関係は変化するものと考えられる。

また、この 2 つの実験を比較したとき、 $\phi 0.4\text{mm}$  のナイロン 1 本を切断した場合と、 $\phi 0.2\text{mm}$  10 本の束を切断した場合の切断荷重が等しく、振動が異なっている状態にある。そこで、この 2 つのパターンについて、実際に鋏の生産に携わっている作業員 10 名に対し、どちらが切れ味良く感じるかの評価を依頼したところ、10 名とも振幅の小さい、束を切断した場合の切れ味が良いと感じることを確認した。このことから、切断荷重が近い場合、振動が小さいものほど切れ味が良いと感じることが確認でき、同時に切れ味評価には振動が欠かせないことがわかった。

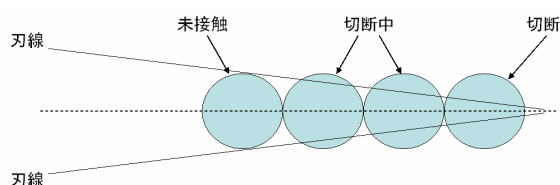


図 13 毛束の切断

#### 4 結 言

理美容鋏の切れ味について、切断荷重と振動から調査を行い、以下のことがわかった。

- 1) 鋏による切断が、圧縮変形・鋭利な刃物に因る刃物切断・引っ張りによる切断の 3 つの複合作用であり、刃物切断による切断荷重は他の成分と比べ非常に小さいことから、切断荷重が圧縮変形力と引っ張り切断力の合力として求められる。その結果、鋏の形状と切断荷重には以下の関係が存在する。

$$f_c \approx f_p + f \cdot \tan \gamma$$

ここで、 $f_p$  は刃先端 R に、 $f$  は被切断物の引張強度に影響を受ける値である。

- 2) 切断荷重の大きさが近い場合、切れ味の評価には振動の要素が加わり、切断時の振幅が小さいものほど切れ味が良いと感じられる。

平成 17 年度は、この切れ味調査の結果を基に、新開発 Co 基合金を用いた理美容鋏を製品レベルまで高める。また、医療用の鋏を試作する。

#### 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

# 成分均質化処理した漆の含水率および硬化時間\*

小林 正信\*\*、東矢 恭明\*\*、町田 俊一\*\*

成分均質化処理が漆の含水率と硬化時間に及ぼす影響を調べた。ロールミルでの均質化処理過程の漆を試料として比較した結果、次の結果を得た。

- (1) 均質化処理による含水率の変動傾向が把握できた。水分調整手法となり得ると考えられ
- (2) 硬化時間短縮効果は確認できなかった。処理 1、2 回では硬化時間が特に遅延した。

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

KOBAYASHI Masanobu, TOYA Yasuaki and MACHIDA Toshikazu

The influences of ingredient homogenizing processing to water content and hardening time of Japanese lacquer were examined. The samples which were taken out during the ingredient homogenizing processing with the roll mill were measured. The results are as follows:

- (1) Fluctuation tendency of the water content by homogenizing processing was recognized. This processing can be used as an adjustment of the water content of lacquer.
- (2) The hardening time was not shortened by homogenizing processing.

key words : japanese lacquer, homogenizing processing, water content, hardening time

### 1 緒 言

平成 15 年度から 2 ヶ年に渡り漆の工業材料化について検討した。工業製品などの量産品へ塗装を行うためには効率的な塗装が可能でなければならない。現状で漆液の効率的な塗装が困難である主な原因は次に挙げる二点であると考えられる。一つは、材料固有の個体差である。漆液は天然材料であるため、採取する時期や場所、漆の木ごとに成分組成や硬化時間も異なる。これら個体差を通常は職人の経験と勘によりカバーしているが、量産塗装においては塗料自体の安定した品質が求められる。

二つ目には漆液の硬化時間である。現状では硬化に 8 ～ 24 時間を要し、効率的な生産の大きな妨げとなっている。日用漆器の例を見ても、多工程を要する製品は製造期間を反映した高価なものである。量産塗装には短時間で安定して硬化する特性が求められる。

これらの欠点を改善するには漆の成分均質化処理が有効であるとされる。漆の成分均質化処理とは、ロールミル精製法に代表される漆成分を高度に分散させる処理を指し、漆の硬化時間や塗膜特性の改善に効果があると言われている<sup>1),2)</sup>。

平成 15 年度には、岩手県産および中国産の生漆（木から採取した漆のゴミを除去したもの）および精製漆についてロールミルによる成分均質化処理を行い、処理前後の硬化時間と塗膜強度を比較した。実験の結果、生漆に

ついては強度向上の効果が確認できたが、硬化時間の短縮効果は全ての試料で確認できなかった。これらの結果は、ロールミル処理回数 10 回の試料について検討したもので、均質化処理条件が変われば違う結果が得られることも考えられる。

そこで、本年は漆を均質化処理する回数に着目し、処理回数毎の含水率と硬化時間の変化を詳細に調べ、特性変化の傾向を捉えることを目的として実験を進めた。

### 2 実験方法

#### 2-1 均質化処理方法

均質化処理は昨年と同一条件で行った。図 1 に均質化処理に使用した装置、表 1 に処理条件を示す。



図1 均質化処理に使用したロールミル装置

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 特産開発デザイン部（現 企画デザイン部）

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	φ63.5mm (径) ×150mm (長さ)
ロール材質	アルミナ
ロール回転数	15.1/36.5/89rpm
処理回数	30回
処理量	200g
処理環境	20℃、40%RHの室内で処理

実験は中国産生漆で行った。ロールミル装置に 200g の生漆を初期投入し、1回の処理毎に 10g を採取した。1回の処理とは、図1の材料投入口から入れた漆を材料取出口で回収することを1回行う作業と規定した。処理前の生漆と処理回数1回～10回、15回、20回、30回で採取した漆を試料とした。

2-2 含水率の測定

試料の含水率は加熱減量法(表2)で測定した。各試料を2回測定し、測定平均値を試料の含水率とした。

表2 含水率の測定方法(加熱減量法)

1. アルミ箔(約5cm角)の乾燥重量を測定。	
2. アルミ箔に漆(約1~2g)を乗せ重量測定。	
3. 約120℃のホットプレートで20分程度加熱。	
4. 水分蒸発後の総重量を測定。	
5. 含水率は下式で求める。	
$\text{含水率}(\%) = \frac{\text{減少重量}(\text{g})}{\text{漆重量}(\text{g})} \times 100$	

2-3 硬化時間の測定

試料の硬化時間は図2のRC型ドラインレコーダ(太佑機材(株)製)で測定した。ガラス板(25mm×350mm)に試料をアプリケーションタで0.2mm厚に均一に塗布したものを、25℃75%RHの雰囲気中で硬化させた。測定時間を24時間の設定とし、24時間を越える試料については硬化まで引き続き計測した。本装置は、ガラス板上の試料の上を一定速度で動く針の軌跡から試料の状態変化を読み取る仕組みである。漆を本装置で計測した場合、試料表面が硬化すると、針により表面の薄膜が剥がれる現象が起こる。今回はこの表面硬化を示した時間を試料の硬化時間とした。

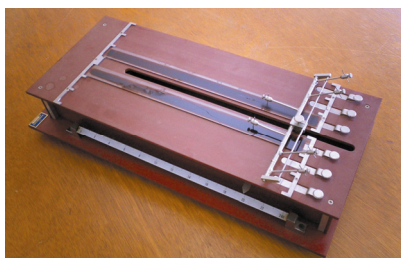


図2 硬化時間測定に使用したドラインレコーダ

3 実験結果及び考察

3-1 均質化処理による含水率の変化

図3に含水率の測定結果を示す。グラフが示すような処理に伴う含水率の減少傾向が確認できた。今回の試料については処理6回あたりまではほぼ直線的に減少し、その後減少幅は少なくなるが、処理10回で含水率約2%まで減少し、以後の回数による変化は見られなかった

図4は異なる漆のロールミル処理後の含水率を比較したものである。掲載したデータは昨年度の実験結果からの引用である。処理前の成分組成に関わらず、処理後は含水率のばらつきが小さくなっており、含水率2%以下に収束した。

以上のことから、異なる成分組成を持つ漆も処理により近い含水率に調整可能なことから、漆の成分個体差を減少させる手法として有効であると考えられる。

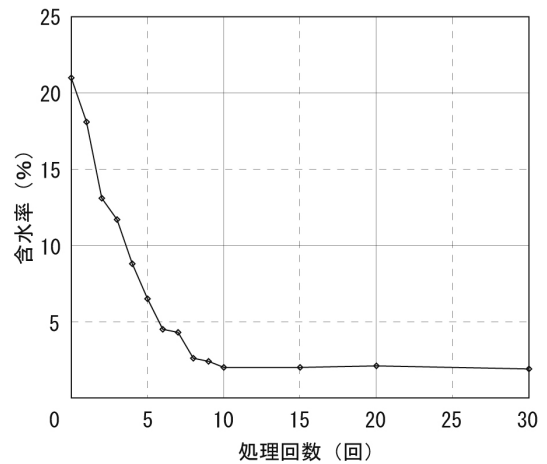


図3 均質化処理による含水率の変化

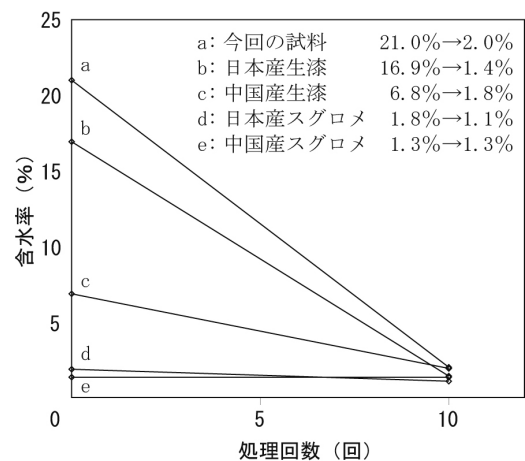


図4 異なる漆の含水率変化の比較

3-2 均質化処理による硬化時間の変化

硬化時間の測定結果を図5に示す。図のように、含水率の変化とは異なる傾向が見られた。硬化時間は処理1、2回で急激に遅延した。

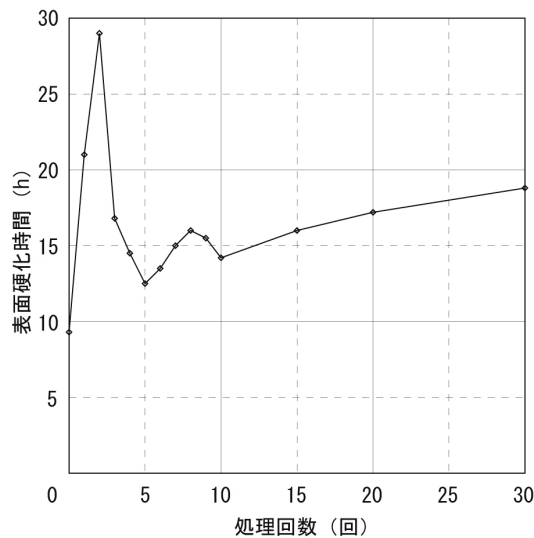


図5 硬化時間測定結果

1回処理では処理前の倍以上の硬化時間となり、2回処理した試料では硬化時間が更に遅延し、処理前の3倍以上となる30時間弱を要した。3回処理で硬化時間は急激に短くなり、5回処理で最短となった。6~10回処理までは、グラフのような挙動で、その後は徐々に硬化時間が長くなった。結果として処理前より硬化時間が短縮した試料はなかった。

一般に硬化時間の短縮効果があるとされるロールミル処理であるが、実験からはその効果が確認できなかった。昨年の実験でも硬化時間の短縮効果は確認できておらず、今回行った条件下では、漆の硬化特性の改善硬化はないと結論づけられる。また、グラフに見られるように、処理回数によっては逆に漆の硬化が著しく遅延する場合があるので注意を要する。

初期の硬化時間の遅延については原因究明には至っていないが、含水率変化との相関も低いと考えられるため、一般的な漆液の硬化時間の要因である含水率に起因しているとは考えにくい。同様の実験に関する報告<sup>1)</sup>では硬化時間の短縮化が報告されているものもあり、今回の硬化時間遅延については、漆の硬化促進の役割を担っている酵素がロールミル加工中にロールミルによる摩擦熱等により活性化を失ったことが推察される。酵素の活性力の変化については、今後の実験による検討を行うことが必要であると考えられる。

#### 4 結 言

今回行った実験条件に基づく均質化処理の有効性については、次のとおりである。

- (1) 含水率減少傾向を把握することで水分調整手法となり得る。
- (2) 硬化時間は短縮しないが遅延する場合がある。

2ヶ年に渡る実験からの結論として、均質化処理は硬化時間を短縮するための方法としては有効とは言えないが、塗膜強度の向上や含水率調整のための手段として

は活用できると考える。

ただし、硬化時間の遅延は塗装上の大きな問題であることから、処理後の硬化時間を悪化させない処理条件の設定が必要であろう。さらに、根本的な原因として考えられる加工処理中の酵素の活性力の変化について計測を行い、酵素の活性力を保つための方策の検討が必要と思われる。

また、本文中では触れていないが、均質化処理した漆は非常に光沢の強い塗装表面となる。光沢度の測定は行っていないが、処理前の漆と比較するとその差は明らかである。艶加減を吟味する場合には注意が必要な部分である。

装置に関しては、今回実験した処理回数の他、ロールの回転速度やロールでの摺り合わせの強さ、場所の雰囲気など、様々な条件の組み合わせが考えられる。それらの組み合わせによっては、今回と異なる結果が得られる可能性も十分考えられる。したがって、本報告での結論は今回の実験条件下に限定されるもので、一般的なロールミル等の均質化手法を否定するものではない。

来年度以降は漆の硬化時間の短縮方法に焦点を絞り、新たな漆塗装技術の開発および実用化に取り組む予定である。

#### 文 献

- 1) 大藪 泰, 阿佐見 徹, 山本 修, 田嶋 秀起: 色材, 65, 349 (1992)
- 2) (株) 山本化学製品所, (株) 高研: 特開平 4-359077

# 新建築基準法に対応した防火処理木材の開発\*

穴沢 靖\*\*、中嶋 康\*\*\*

岩手県産木材の需要拡大を図ることを目的に、新建築基準法に対応した防火処理木材の燃焼性能に与える塗料の影響について検討を行った。その結果、無機塗料を利用することで、防火処理薬剤の減量化を図りながら防火性能を向上させる技術が開発できた。

キーワード：無機塗料、不燃材、コーンカロリメーター

## The Development of Fire Retardant Wood Corresponding to The Revised Building Standard Law

ANAZAWA Yasushi and NAKAJIMA Yasushi

For the efficient use of Iwate Prefecture wood, an examination was done about the influence of the coatings to give to the fire retardant wood corresponding the revised Building Standard Law. The technology which improved fire performance could be developed as that result with attempting the loss in weight of the fire retardant medicine by using inorganic coatings.

key words : inorganic coatings, fire retardant wood, cone calorimeter

### 1 緒 言

木材は、構造材、外装材、内装材等として広く建築物に利用されてきた材料で、人や地球環境に優しい生物資源であるが、燃えやすいという特徴がある。大規模な建築物や不特定多数の人が利用する建築物では、火災が発生した場合、人命への危険性や周辺への被害が広がる可能性が高くなる。

そのため、建築基準法では、初期の火災が拡大する事を防ぐために、その用途、規模などに応じて内装に使用する材料について一定の制限(内装制限)を設けている。

これらの性能を有する材料は防火材料と呼ばれ、不燃材料、準不燃材料、難燃材料として定められている。平成12年6月に建築基準法の改正が行われ、新たにその性能を評価する燃焼試験方法として、総発熱量と最高発熱速度を酸素消費法で計算するコーンカロリメーター試験が規定され、不燃材料が20分間、準不燃材料が10分間、難燃材が5分間の燃焼時間において、総発熱量が8MJ/m<sup>2</sup>以下であることが防火材料の認定基準となった。

当然、防火性能が大きい材料ほどその用途範囲は拡大されるが、防火処理の製造コストが高くなることから課題となっている。また、防火処理した木材は、空気中の湿気との反応による防火処理剤の噴出や木材表面の肌荒れ等の問題があり、そのまま使用することはできない。

これらの問題を解決するために、塗装による表面処理方法等<sup>1)</sup>が行われるが、塗装材料のほとんどは石油系の可燃性材料であることから、防火性能を低下させ、性能以上に防火処理薬剤が必要となり、製造コストが高くな

る原因となっている。

そこで、従来よりも低コストでかつ簡易な方法により防火性が最も優れた不燃材料を開発することを目的に、国内では初めてとなる広葉樹(岩手県産シナ材)の防火処理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、岩手県産シナ単板(L×R×T=2000mm×6mm×140mm)を防火処理した後、単板を張り合わせて接着し、3層合板(L×R×T=2000mm×15mm×130mm)を作成した。

#### 2-2 供試薬剤

防火処理薬剤は、カルバミルポリリン酸アンモニウムを主成分とするノンネン W2-50(丸菱油化工業株式会社製)を用い、濃度30%水溶液に調整し実験に供した。

#### 2-3 防火処理薬剤の含浸

供試剤への防火処理薬剤の含浸は、温冷浴法<sup>2)</sup>を用い、シナ単板を水中で煮沸(100℃・2時間)した後、防火処理薬剤で浸漬処理(18±3℃・24時間)し、室温で乾風後、オーブンで乾燥(80℃・72時間)を行った。薬剤固定量は、次式により算出した。

$$AC = (W1/V1) - (W0/V0) \quad (1)$$

ここで、AC: 薬剤含有量(kg/m<sup>3</sup>)、W1: 処理後乾燥した試料の重量(kg)、V1: 処理後乾燥した試料の体積(m<sup>3</sup>)、W0: 処理前の全乾重量(kg)、V0: 処理前の全乾時の体積(m<sup>3</sup>)。

\* 基盤的・先導的技術研究事業

\*\* 特産開発デザイン部(現 環境技術部)

\*\*\* 岩手県林業技術センター木材部



2-4 供試塗料

市販の木材用透明塗料の中から、溶剤型塗料、水系塗料、自然塗料、無機塗料を用いた。表1に塗料の種類、塗料名及び記号を示す。(以下、塗料名については記号で表記する。) また、塗装は刷毛塗りでを行い、それぞれ3回塗りし、乾燥時間は、1回塗りの後、室温で24時間行った。

表1 供試塗料の種類

種類	塗料名	記号	製造会社
溶剤型塗料	木肌塗料	UP	(株) 齊藤
水系塗料	アクレックス	WP	(株) 和信化学
自然塗料	ノーマルクリア	OP	オスモ
無機塗料	CRB-90	CRB	(株) 日板研究所
無機塗料	GS-50	GS	(株) 日板研究所
無機塗料	GB-53	GB	(株) 日板研究所
無機塗料	GSA-50	GSA	(株) 日板研究所

2-5 塗膜性能試験

JIS K5600 塗料一般試験法、第7部塗膜の長期耐久性、第2節耐湿性(連続結露法)及び第7節促進耐候性(キセノンランプ法)に準拠し、防火処理した塗装試験片の塗膜の耐久性について検討を行った。なお、耐湿試験に用いた試験機は、温度差劣化試験機(スガ試験機(株)製)で、温度50℃、相対湿度95%の条件で行った。また、促進耐候性試験に用いた試験機は、キセノンロングライフウェザーメーター(スガ試験機(株)製)で、降雨条件なしで行い、24時間ごと分光光度計((株)東京電色製)による色差の測定を行った。

2-6 燃焼性能試験

燃焼試験については、国土交通省の認可を受け防火材料の性能評価を実施している機関等が採用している発熱性試験・評価方法に準拠し、Cone2aコーンカロリメーター(ATLAS社製)を用いた。なお、試験条件は、放射強度50kW/m<sup>2</sup>、加熱時間10~20分間で、試験開始後10~20分間の総発熱量で燃焼性能を評価した。

2-7 ホルムアルデヒド放出量の測定

防火処理及び塗装した試験片からのホルムアルデヒド放出量について、JIS A1460(2001)建築用ボード類のホルムアルデヒド放出量の試験方法—デシケーター法に準じて測定を行った。試験条件は以下のとおりで、表2に試験片の作成方法を示す。

(1) 試験片

試験片の1枚の形状を125mm×100mm×15mmとし、木口面及び表裏面の合計面積が、1800cm<sup>2</sup>に最も近くなるよう6枚の試験片を用い、これを2組作成した。

(2) 養生

試験片を恒温恒湿槽で、温度20±2℃、相対湿度65±5%の標準状態で1週間養生した。

(3) 定量方法

アセチルアセトン吸光光度法

(4) 測定機器

分光光度計 U-3000 ((株) 日立製作所製)

表2 試験片の作成方法

項目	条件
塗料	CRB (アルコキシ金属塩系無機塗料)
塗布回数	プラスチック刷毛で3回塗り
合計塗布量	50g/m <sup>2</sup>
塗布間隔	1回目塗布後15分間隔で2,3回目を塗布
試験片	125mm×100mm×1.5mmの形状6枚1組
実塗布面積	1,905cm <sup>2</sup> /6枚

3 結果および考察

3-1 塗膜性能の試験結果

本研究における防火処理木材は、建築物の内装材への利用を目的としていることから、塗膜性能としては、光変色や温湿度の変化に対応できる性能が必要である。特に、防火処理薬剤は、空気中の湿気と反応し、白い粉状となり素材表面に噴出する<sup>3)</sup>。従って、防火処理した木材に利用できる塗料には、強い耐湿性能が求められる。

図1に防火処理したシナ材にUP、WP、OP、CRBを塗布し促進耐光性試験を行った結果を示す。

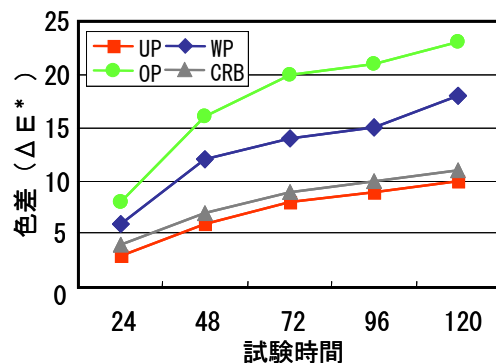


図1 防火処理及び塗装したシナ材の促進耐光性試験結果

いずれの塗料においても48時間までの変色度合いが、通常の木材塗装よりも大きい結果となっており、防火処理薬剤による素材の変色が大きいと思われる。

特にWP、OPでは24時間までのΔE\*が6~8、120時間でΔE\*が18~23となっており、耐光性が弱い塗料であることがわかる。

一方、UP、CRBにおいては、120時間でΔE\*が10~12となり、WP、OPの半分程度の変色度合いであり、比較的安定した耐光性を示した。

図2に、図1と同様に処理した試験片の耐湿試験を行った結果を示す。WPでは48時間で、OPでは144時間で防火処理薬剤が塗面に噴出し、耐湿性が弱い結果となった。

一方、UP、CRBでは240時間でも薬剤の噴出は見られず、強い耐湿性を示し、通常の室内環境であれば問題なく利用できる結果となった。

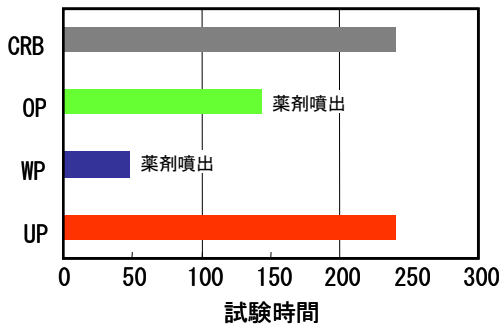


図2 防火処理及び塗装したシナ材の耐湿試験結果

3-2 塗料の種類による燃焼性能試験結果

本試験方法は、円錐形をしたヒーターから一定強度の放射熱を試験体に与えた状態で加熱し、発生したガスがスパークプラグの火花で着火した際に、その発熱速度を酸素消費量で計算する方法である。本試験方法における防火材料の基準としては、試験開始後5～20分間の総発熱量が、8MJ/m<sup>2</sup>以下、加熱開始後5～20分間、防火上有害な裏面まで貫通する亀裂及び穴がないこと及び最高発熱速度が10秒以上継続して200kW/m<sup>2</sup>を超えないことが定められている。

図3に防火薬剤処理した未塗装試験片における10分間の燃焼試験結果を示す。総発熱量及び発熱速度ともに前述した防火材料としての基準を満たす結果となっている。薬剤含有量は274kg/m<sup>3</sup>で、今回使用した防火処理薬剤や素材において、これ以上の薬剤含有量であれば、防火材料としての基準を十分に満たす薬剤含有量である。

図4～7に、図3と同量の薬剤を含有させた試験片に、それぞれUP、WP、NP、IOPを塗布し、防火薬剤処理した木材の塗装による燃焼性能への影響について検討した結果を示す。

図4、5のUP、WPにおいて、試験開始後1分までの発熱速度が急激に増加し、それ以降、未塗装試験片と同じ速度となった。また、発熱総量は、基準値の8MJ/m<sup>2</sup>付近まで増加した。UP、WPに比べ変化は少ないが、図6のOPにおいても、試験開始後1分までの発熱速度と発熱総量が増加した。UP、WPの主成分は、可燃性の石油系合成樹脂で、OPの主成分樹脂は可燃性の植物性油あることから、試験開始後1分間で塗膜が燃焼してしまうことにより、発熱速度が増加し、総発熱量に影響与えている。更に、燃焼試験を継続すれば、明らかに基準の総発熱量を超えてしまうことが予想され、これらの塗料では防火性能を低下させることがわかる。

図7のCRBにおいては、試験開始後の発熱速度の増加は見られず、発熱総量は未塗装試験片の約半分の値となる3MJ/m<sup>2</sup>まで低下した。防火薬剤処理せずCRBのみ塗布して、燃焼試験を行っても、木材単独で燃焼した時と同じ発熱速度や発熱総量となる。CRBは他の塗料塗と異なり無機材料であることから、耐熱性に優れており、外部からの熱

を遮断し防火薬剤の温度上昇速度を抑制する効果や木材中から発生する可燃性ガスを封じ込める効果があるものと考えられる。また、燃焼を継続させても発熱総量が基準値よりも低くなることが予想され、防火性能の向上を図れる可能性があることがわかった。

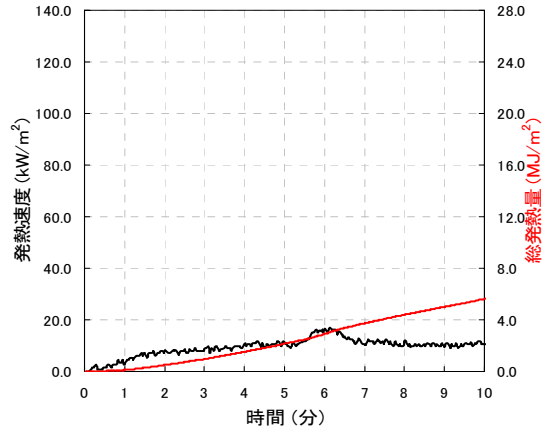


図3 防火薬剤処理した未塗装試験片の燃焼試験結果

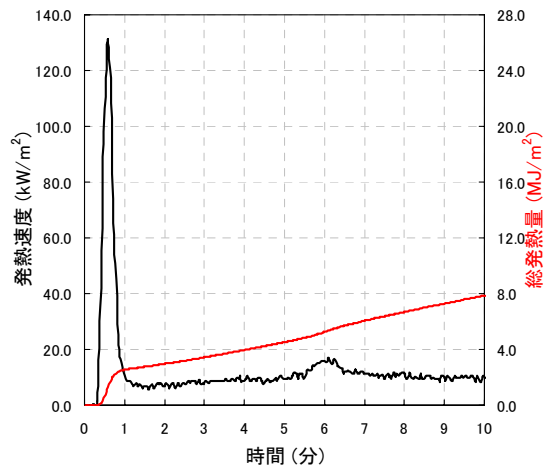


図4 防火処理及びUPを塗布した試験片の燃焼試験結果

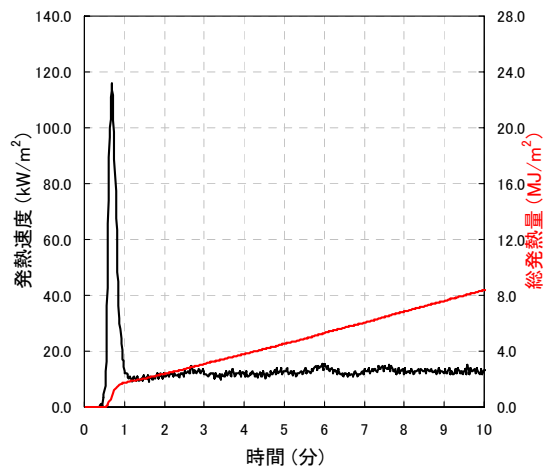


図5 防火処理及びWPを塗布した試験片の燃焼試験結果

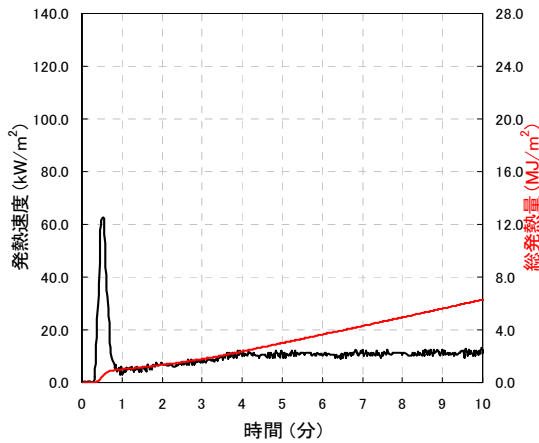


図6 防火処理及びOPを塗布した試験片の燃焼試験結果

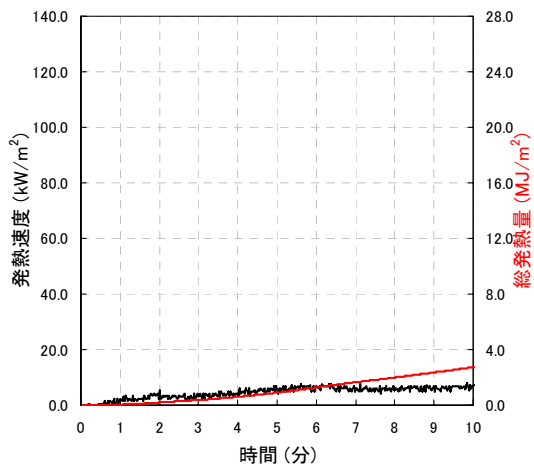


図7 防火処理及びIOPを塗布した試験片の燃焼試験結果

3-3 無機塗料による燃焼性能試験結果

同じ薬剤含有量でも無機塗料が防火性能の向上が図れることがわかったことから、無機塗料の種類による燃焼性能について検討を行った。無機塗料は、水性金属塩系、アルコキシ金属塩系、有機塗料とのハイブリッド系に分類されている。水性金属塩系は親水性の塗膜を形成するため木材用には適さないことから、本実験においては、アルコキシ金属塩系(CRB、GS)とハイブリッドタイプ(GB、GSA)を用いて燃焼試験を行った。それぞれ主成分は、GSがSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CRBがSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ag、また、GBがSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とブチラル樹脂、GSAがSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とアクリル樹脂である。試験時間は、防火材料のうち、不燃材料の基準時間である20分に延長して燃焼試験を行った。薬剤含有量は前試験と同量である。

図8に4種類の無機塗料を塗布し、燃焼試験を行った結果を示す。総発熱量は、CRBで2.8MJ/m<sup>3</sup>、GSで3.08MJ/m<sup>3</sup>、GBで3.48MJ/m<sup>3</sup>、GSAで5.08MJ/m<sup>3</sup>となり、試験時間を倍の20分間にしたにもかかわらず、4種類すべてが不燃材料の基準である8MJ/m<sup>3</sup>以下となった。アルコキシ金属塩系の2種類の塗料よりもハイブリッドタイプの2種類の

塗料の方が、総発熱量の値は高い傾向を示した。含まれる石油系樹脂の影響によるものと考えられる。

図9に薬剤含有量を変化させCRBを塗布した試験片の燃焼性能試験結果を示す。薬剤含有量は、0、80、113、140、169、204、215kg/m<sup>3</sup>の7段階である。169kg/m<sup>3</sup>以上の薬剤含有量で防火材料の総発熱量の基準(8MJ/m<sup>2</sup>)以下となる結果が得られた。

しかし、169kg/m<sup>3</sup>では基準値に近すぎ安全面で問題が残る。従って、204kg/m<sup>3</sup>以上であれば十分に不燃材料の基準を満たすことがわかる。従来の不燃材料の製造技術においては、防火処理薬剤を300kg/m<sup>3</sup>以上含ませている材料がほとんどである<sup>4)</sup>ことから、CRBのような無機塗料を塗布することによって、防火処理薬剤を2/3程度まで減量化できることがわかった。

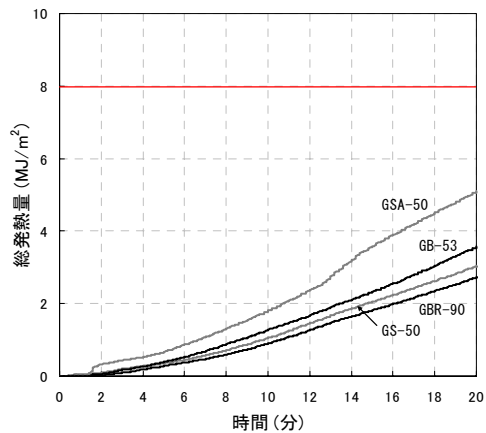


図8 防火処理及びWPを塗布した試験片の燃焼試験結果

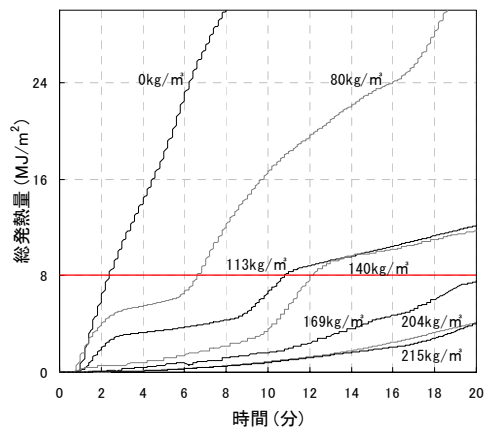


図9 防火処理及びWPを塗布した試験片の燃焼試験結果

3-4 ホルムアルデヒド放散量の測定結果

気中に放散されたホルムアルデヒドは、比較的低濃度でも健康影響のおそれがある。室内空気中のホルムアルデヒド濃度に対しては、世界保健機構(WHO)ほか日本の厚生労働省がガイドライン値(100 μg/m<sup>3</sup>=0.08mg/l)を定めている。従って、内装材等の建築用ボード類は、製造過程で用いられる化学物質などによって室内空気中のホルムアルデヒド汚染の原因となるおそれがあり、気中放

散量などに対して管理が求められている。そこで、前述した不燃木材として防火性能の基準を満たすことができるシナ材からのホルムアルデヒド放出量の測定を行った。薬剤含有量は 204kg/m<sup>3</sup>で、塗料はCRB（無機塗料）を用いた。

検量線は、JIS A1460(2001)8.7 検量線の作成方法に規定するアセチルアセトン吸光度法に準じて行った。低濃度域であり、吸光度が小さいため測定回数を3回行い、その平均値のAbs値を用い検量線を作成した。測定結果を表3、図10に示す。

標準液の測定から求めた検量線の傾きは、F=7.66mg/ℓ /Absである。また、検量線の最低濃度である0.02mg/ℓは、十分に定量可能であったことから、その濃度を試料溶液の測定定量下限値とした。試験片のデシケーター内のガラス結晶皿中の水に吸収されたホルムアルデヒドの濃度は、次式によって計算される。

$$G = F \times (Ad - Ab) \times 1,800 / S \quad (1)$$

ここで、G：試験片のホルムアルデヒド濃度(mg/ℓ)、Ad：試験片を入れたデシケーター内の溶液の吸光度、Ab：バックグラウンドのホルムアルデヒドの吸光度、F：ホルムアルデヒド標準溶液の検量線の傾き(mg/ℓ)、S：試験片の表面積(cm<sup>2</sup>)である。

試料液については、その平均(Abs)値から濃度を算出した。測定結果を表4に示す。試料液の平均濃度は0.0033mg/ℓとなり、明らかに定量下限値以下である。従って、試験片のホルムアルデヒド濃度は、0.02mg/ℓ未満であり、世界保健機構(WHO)、厚生労働省のガイドライン値以下であり、ホルムアルデヒド汚染原因とはならない材料であることが確認できた。

表3 検量線の測定（標準液の測定）結果

濃度 (mg/ℓ)	吸光度 (水対照)			
	1	2	3	平均
0	0.0086	0.0092	0.0092	0.0090
0.02	0.0126	0.0120	0.0117	0.0121
0.05	0.0152	0.0159	0.0149	0.0153
0.10	0.0220	0.0215	0.0218	0.0218
0.20	0.0365	0.0358	0.0355	0.0359
0.30	0.0481	0.0478	0.0478	0.0479

表4 測定結果 (20°C・24時間放散試験)

		デシケーター No. 1	デシケーター No. 2	平均	
吸光度 (水対照)	Ad	0.0071	0.0070	/	
	Ab	0.0066	0.0066		
検量線の傾き F		7.66			
試験溶液濃度 (mg/ℓ)		0.02 未満	0.02 未満		
試験片表面積 S (cm <sup>2</sup> )		1,905	1,905		
濃度 G (mg/ℓ)		0.0036	0.0029		0.0033

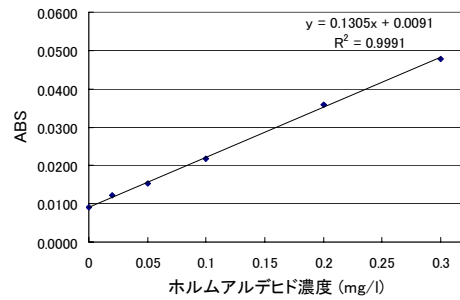


図10 検量線の作成結果

#### 4 結 言

温冷浴法で防火処理した木材の燃焼性能等と与える塗料の影響等について検討し、以下の結果が得られた。

- (1) 木肌塗料及び無機塗料は、水性塗料や自然塗料よりも、経時変化（耐湿試験、促進耐光性試験）による防火薬剤の噴出や変色に対し耐久性がある。
- (2) 無機塗料は、石油系樹脂や植物性油を主成分とする塗料よりも燃焼性能（総発熱量）を抑制することができる。
- (3) アルコキシ金属塩無機塗料は、ハイブリットタイプ無機塗料よりも燃焼性能（総発熱量）を抑制する効果がある。
- (4) 薬剤固定量を 204kg/m<sup>3</sup>以上含浸させた木材にアルコキシ金属塩無機塗料を塗布すると、不燃材料の燃焼性能基準を満たす防火材料となる。
- (5) (4)の防火材料のホルムアルデヒド放出量は、厚生労働省の定めるガイドライン値以下となり、安全な内装材として利用できる。

以上のことから、これまで温冷浴法による簡易な含浸処理等では不可能とされていた不燃木材が、アルコキシ金属塩無機塗料を塗布することによって、薬剤固定量の減少化及び防火性能の向上が図れ、これまでよりも低コストで安全な不燃木材の製造技術が開発できた。

なお、本技術は、「不燃木材の製造方法」として特許出願（特願 2005-48318）済みであり、（合）ヤマゼン木材（岩手県山形村）に技術移転され、国土交通大臣認定（QM-0301）を取得、商品化が図られている。

#### 文 献

- 1) 穴沢 靖, 谷内 博規, 高橋 民雄, 浪崎 安治, 有賀 康弘：岩手県工業技術センター研究報告, 5, 89-94 (1998)
- 2) 谷内 博規, 穴沢 靖：岩手県林業技術センター研究報告, 8, 9-14 (1999)
- 3) 谷内 博規, 穴沢 靖：「難燃材の塗装と防火性能について」, 日本木材学会大会研究発表要旨集, 649 (1998)
- 4) 中嶋 康, 穴沢 靖, 原田 寿郎：「防火処理木材の発熱性に及ぼす塗装条件の影響」, 日本木材学会大会研究発表要旨集, 678 (2005)

# 未利用材を活用した炭化チップボードの実用化\*

浪崎 安治\*\*、八重樫 貴宗\*\*

未利用資源の活用を図るために環境資材の試作開発を行った。未利用資源として木製チップ炭を使用し、炭化チップボードを試作した。これと透水性コンクリート板を組み合わせユニット化することでアラメ用中間育成ユニットを完成させた。このユニットを湾内に設置し、今後一年間の中間育成状況を観察する実証試験を開始した。

キーワード：環境資材、未利用資源、チップ炭

## Practical Application of the Wooden Chip Charcoal to Use the Unapplication Resources

NAMIZAKI Yasuji and YAEGASHI Takamune

We did the experimental production development of the environment materials to intend the utilization of the unapplication resources. The unapplication resources used the chip charcoal of thinning. The Porous Concrete lied board was made a combination unit and the middle promotion unit for Arame was completed with this. The proof examination that would observe the middle promotion situation of about one year in the future began by setting this up inside the bay.

key words : environment materials, unapplication resources, chip charcoal

### 1 緒言

岩手県工業技術センターでは近年「環境」に関する技術相談・技術支援の増加が目立ってきている。特に森林県である当県では未利用木材の活用に関することが多い。その中でも間伐材の活用は永年の課題であり、未だに一次製品・素材（梱包用材、支柱、杭、等）としての利用の域を脱していないのが現状である。

このような背景の中で平成12年「木の香る環境整備促進事業(林野庁)」の後押しもあり、当センターでは間伐材を利用した学校用家具の開発<sup>1)</sup>と技術支援を行ない、県内小中学校への木製学校用家具の普及に取り組んできた。

最近ではバイオマス・ニッポン総合戦略の発表などにより、木質バイオマスの活用が全国的に活発になってきているが、県内木材チップ製造業は輸入等の影響により壊滅的状况にある。このような状況下、岩手県は木質ペレット、木材チップを利用したストーブ、ボイラーの開発を行ない、木質バイオマスの利用普及に努めている。一方、NPO法人いわて銀河系環境ネットワークでは「分水嶺から沿岸まで」をスローガンに炭ビジネスの展開を検討しており、県内3地域での実証化研究に取り組んでいる。当センターではこれらに関わる技術相談等の対応を行っている。

このような動向を踏まえた上で、木材工業の基盤のひとつである木材チップに着目し、木材チップを炭化した

炭化チップをボード化することで未利用材の新たな用途モデルの展開を検討し、実用化への試作を行ったので報告する。

### 2 未利用材を活用したチップボードの製板化

ボードの製板方法は平成15年度に試作開発した「炭化チップボード」の製板方法<sup>2)</sup>をベースとし、使用するバインダーの検討やバインダーの変更に伴う製板方法の最適化を検討していくこととした。

#### 2-1 バインダーの検討

平成15年度に試作開発を行った「炭化チップボード」に用いたバインダーは農業用廃棄ポリエチレンであった。今後、将来的なことを考えると石油由来の資源から植物由来の資源を見据えて行く必要があると考えられる。そこで、トウモロコシなどのでんぷんから得られる乳酸を原料とする植物由来の生分解性樹脂（ポリ乳酸）を活用して木材チップや炭化チップの製板化を試みた。今回使用した生分解性樹脂の主な特徴を以下に示す。

- (1) 樹脂物性  
生分解性樹脂の中では高い剛性と硬度を有する。
- (2) 成形性  
一般的な成形機で成型可能。
- (3) 分解性  
緩やかな生分解性を有し、コンポスト化も可能。
- (4) 燃焼性

\* 基盤的・先導的技術研究事業

\*\* 特産開発デザイン部（現 環境技術部）

有害物質を含む燃焼ガスを発生せず、燃焼時にすすが発生しない。

## 2-2 木材チップの製板化

岩手県は木材チップの生産量が全国第3位<sup>3)</sup>の県である。また木材の素材生産量も全国第2位<sup>3)</sup>であることから、さまざまな樹種の木材チップの生産が可能である。そこで、生分解性樹脂をバインダーとして使用した場合の木材チップボードの製板条件を得るために、はじめに木材チップを用いた製板試験を行うこととした。

試験は内法150mm×150mmのアルミ製成型枠に、木材チップ(カラ松)とバインダーをミキサーで混合したものをホットプレスで熱圧縮することによって製板を行った。製板化する木製チップは以下に示す3種類の形状のチップを用いて検討を行った。

- (1) パルプ向け木材チップ (約45mm×45mm)。
- (2) 木材の小片チップ (約10mm×10mm)。
- (3) 破砕粒度のことなる木材チップ ((1)、(2)混合)。

バインダーとなる生分解性樹脂と木製チップとの配合比、製板条件などを検討し、つぎの3種類の配合条件で製板化の比較検討を行うこととした。製板条件を表1に示す。

- (A) パルプ向け木材チップとバインダーを1:1として成型したもの。
- (B) 木材の小片チップとバインダーを1:1として成型したもの。
- (c) 木材の小片チップとバインダーを2:3として混ぜ合わせた試料をパルプ向け木材チップで上下挟み込んで成型したもの。

表1 木製チップ製板条件

圧縮盤温度 (°C)	ゲージ圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )	圧縮時間 (min.)
200	10	10

これらの条件より得られたボードを図1～図3に示す。



図1 木製チップボード (A)



図2 木製チップボード (B)



図3 木製チップボード (C)

いずれの配合比においてもボードの成型が可能であることが確認できた。各ボードの特徴として、(A)はチップの形状が粗いため溶け出した生分解性樹脂がボード表面に現れ木材チップの素材感が損なわれる結果となった。また、(B)は小片チップと生分解性樹脂との均一な混合が難しいため他の成型ボードに比べ欠けやすいという欠点があった。(C)については3層形状をなすことで、他の2つのボードの欠点を補うことができ、3種類のボードの中で最も木材チップの質感を生かした形状となった。

## 2-3 炭化チップの製板化

木材チップの製板化に続いて炭化チップの製板化を検討するにあたり今回はカラ松材(間伐材)のチップを炭化したものを用いて製板試験を行うこととした。

なお、今回実験に用いた炭化チップは葛巻林業株式会社(岩手県)の協力を得てチップをご提供いただき、山久化学株式会社(愛知県)のドリームチャコール21炭化炉で炭化を行ったものである。カラ松チップの炭化結果を表2に示す。

表 2 カラ松チップ炭化結果

投入量(kg)	炭化時間(h)	炭化温度(°C)	正味重量(kg) (炭化製品)
40	6	400	8.9
PH	EC (ms/m)	NH <sub>4</sub> (ppm)	PO <sub>4</sub> (ppm)
7.1	4.0	—	0.26
K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)
5.4	0.42	0.1	3.2

炭化チップの製板は、カラ松材のチップを炭化したものとバインダー（生分解性樹脂）をミキサーで混合したものを、前述の木材チップと同様にホットプレスで熟圧縮することとした。製板化する炭化チップはつぎに示す3種類の形状のチップを用いて検討を行った。

(1) パルプ向け木材チップを炭化したもの（約 30mm×30mm）。

(2) 木材の小片チップを炭化したもの（約 10mm×10mm）。

(3) 破碎粒度の異なる炭化チップ（(1)、(2)混合）。

木材チップの製板化を参考にし、バインダーとなる生分解性樹脂と炭化チップとの配合比、製板条件などを検討し、つぎの条件で製板化の比較検討を行うこととした。製板条件を表3に示す。

(D) パルプ向け木材チップの炭化物とバインダーを 1:1 として成型したもの。

(E) 木材の小片チップの炭化物とバインダーを 1:1 として成型したもの。

(F) 木材の小片チップの炭化物とバインダーを 2:3 の割合で混ぜ合わせた試料をパルプ向け木材チップの炭化物で上下挟み込んで成型したもの。

表 3 炭化チップ製板条件

圧縮盤温度 (°C)	ゲージ圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )	圧縮時間 (min.)
200	8	10

これらの条件より得られたボードを図4～図6に示す。いずれの配合比においてもボードの成型が可能であることが確認できた。各ボードの特徴として、(D)はチップの形状が粗いため木製チップボードの場合ほどではないが溶け出した生分解性樹脂がボード表面に現れ、炭化チップの素材感を損なわれる結果となった。また、(E)は木製チップ同様、小片チップと生分解性樹脂との均一な混合が難しいため他の成型ボードに比べ角が欠けやすいという欠点があった。(F)については木製チップの製板化と同様に3層形状をなすことで、他2つのボードの欠点を補うことができ、今回検討した3種類のボードの中で一番炭の質感を生かした形状となった。

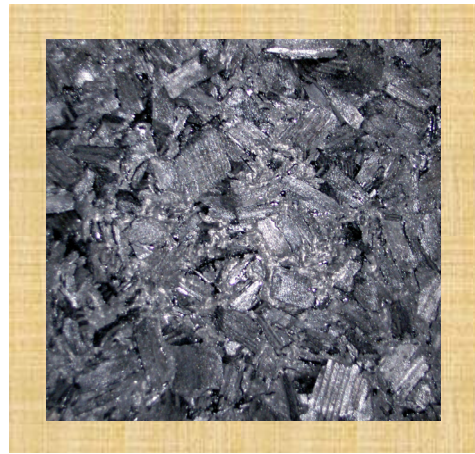


図 4 炭化チップボード (D)

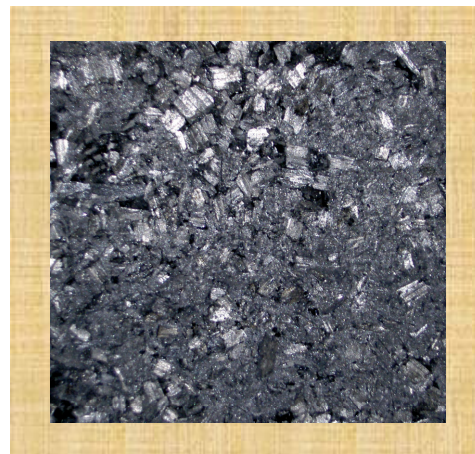


図 5 炭化チップボード (E)



図 6 炭化チップボード (F)

### 3 炭化チップボードを活用した製品の実用化

炭化チップボードの活用の出口を見出すため、他資材との複合化による環境資材の試作開発に取り組むこととした。

環境資材の試作開発にあたっては、海中林がもたらす海藻ビジネスの可能性に主眼をおき、海中林の造成について陸前高田市の広田漁業協同組合の指導を受けているNPO 法人いわて銀河系環境ネットワークと連携し、岩手

県工業技術センターの中小企業開発能力強化推進事業（通称テクノブリッジ事業）のもとで炭化チップボードを活用した海藻用中間育成ユニットの試作開発に取り組むこととした。

### 3-1 中間育成用ユニットの製作

中間育成用ユニットに用いるポーラスコンクリート板と炭化チップボードは他の用途として建築・建設分野への活用も視野に入れていることから、一般的な基準寸法（300mm×300mm）に仕上げられているが、今回、実証試験を行う広田漁業協同組合管内に沈設されている恒久的藻礁のサイズは約260mm×260mmであるため、現在、用いられているサイズに合わせるために鋸断加工の必要が生じた。

ポーラスコンクリートはダイヤモンドカッターで問題なく鋸断することができたが、炭化チップボードは点接着で構成されているため鋸断加工による欠けの問題が発生したため、ボードの両面から捨て板を挟み込み鋸断加工で対処したが、実証後に量産を考える場合には藻礁サイズの変更または、ポーラスコンクリート板および、炭化チップボードの専用型枠を用意する必要があると考えられる。

今回試作開発した中間育成用ユニットはユニットのコア部分である炭化チップボードを5枚積層させたものをポーラスコンクリート板で挟み込む構造となっている。



図7 緊結金具 (SUS304)

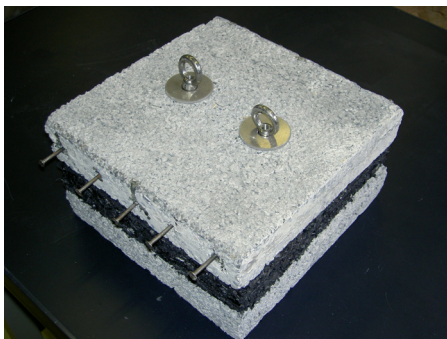


図8 中間育成用ユニット外観

中心部に設けた2穴に図7に示す緊結金具(SUS304)で締め付けることでユニット化した。上部のポーラスコンクリート面の固定金属板は藻の活着を阻害しないように

できるだけ小さな面積の金属板を使用した。

また、緊結固定された本体に藻の種糸（今回はアラメの種糸）を取り付けるため、上部ポーラスコンクリート板の相対する側面に下穴を開け、長さを半分加工した5寸釘を接着剤にて固定することで対処した。

図8に試作開発した中間育成用ユニットの外観を示す。

### 3-2 経過観察

今回、中間育成用ユニットを12個試作し、広田漁業協同組合管内の湾で実証試験を行っている（図9）。中間育成の経過観察をNPO法人いわて銀河系環境ネットワークの沿岸環境と漁業システム分科会（東北大学大学院谷口研究室）および広田漁業協同組合が1年間行う予定である。中間育成用ユニットに生育した藻は中間育成後（長さ約70cmまで成長後）に既設の恒久的藻礁（海底）に固定する計画である。



図9 中間育成用ユニット沈設（広田湾）

## 4 結 言

今回の結果をまとめると次ぎのとおりである。

- 1) 植物由来の資源を活用して木材チップ、炭化チップをボード化することができた。
- 2) 炭化チップボードの活用の出口の一つとして他素材との複合化による藻の中間育成用ユニットをNPO法人いわて銀河系環境ネットワークと共同で試作開発した。
- 3) 藻の中間育成用ユニットの実用化としてアラメ種苗を装着し、1年間の育成試験を始めた。

今後は、中間育成用ユニットの軽量化の必要性があるという漁協側からの要望もあることから、改良型中間育成用ユニットを試作開発することが急務である。さらに、今回の炭化チップボードを活用した中間育成用ユニットを展開して多様な海洋資材の開発、製品化を検討する必要がある。

## 文 献

- 1) 有賀 康弘, 浪崎 安治：岩手県工業技術センター研究報告, 9, 105-108 (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, 137-140 (2004)
- 3) 農林水産省統計部編：平成14年木材需給報告書



# 水熱処理による無機系廃棄物の資源化\*

平野 高広\*\*、佐々木 秀幸\*\*\*、藤原 智徳\*\*\*\*

岩手県内から発生する無機系廃棄物の水熱処理による資源化を試みた。鑄物スラグ粉末を温度 180°C、反応時間 1 時間、溶媒 1~2M KOH 水溶液の条件で水熱処理したところトバモライトが生成した。水熱処理によって鑄物スラグ成型体の圧壊強度は約 20 倍に、比表面積が約 13 倍に増加した。

キーワード：水熱処理、無機系廃棄物、鑄物スラグ、トバモライト

## Inorganic Wastes Recycling by Hydrothermal Treatment

HIRANO Takahiro, SASAKI Hideyuki and FUJIWARA Tomonori

Hydrothermal treatments of inorganic wastes from Iwate prefecture were examined. Tobermorite were formed from the powdered slag from casting by hydrothermal treatment under the condition with solvent of 1~2M KOH solution at 180°C for 1 hour. Compression strength and specific surface area of the solidified slag by hydrothermal treatment increased about 20-fold and about 13-fold, respectively.

key words : hydrothermal treatment, inorganic waste, slag from casting, tobermorite

### 1 緒言

我々は溶融スラグの骨材利用を始め、岩手県内の企業が排出する無機系廃棄物の資源利用に取り組んでいる。設備コストなどの面から、無機系廃棄物をそのままの状態で骨材等の建設資材へ利用する研究を行ってきたが、そのままでは有効利用できない無機系廃棄物も多い。

水熱処理は、比較的低い温度で結晶化等を可能にする安価な処理技術である。とくにケイ素とカルシウムを水熱処理してできるトバモライトなどのいわゆるケイカル材料は、軽量発泡コンクリートや外壁材、調湿剤、耐熱材へ利用されている。また、重金属等有害物を吸着する効果<sup>1)</sup>や結晶構造内に封じ込めることが確認されており、無害化技術としても注目されている。

本報では、岩手県内から排出される無機系廃棄物を水熱処理することで、利用価値の高いトバモライト系材料への変換を検討した。

### 2 実験方法

#### 2-1 試料

岩手県内から排出される無機系廃棄物として、表 1 の 5 試料を試験に用いた。

#### 2-2 分析

試料の元素組成は蛍光 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。A 社鑄物スラグについては、化学分析による成分分析とともに、有害性評価として含有試験 (環境省告示第 19 号) 及び溶出試験 (環境庁告示第 46 号) をおこなった。成分分析は、JIS M8852 に基づい

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 optima3300DV) で分析した。ただし、アルカリ金属元素はマイクロウェーブ分解にて前処理した。また Si はアルカリ溶融-質量法で分析した。

表 1 無機系廃棄物と発生量

無機系廃棄物	発生量 (t/年)
A 社 鑄物スラグ	3,000
B 社 石粉	3,600
C 社 石粉	40,000
D 社 石粉	30,000
E 社 無機汚泥	500

#### 2-3 水熱処理

水熱処理は、10~50ml ステンレス製密閉容器にて下記の条件でおこなった。

##### 2-3-1 粉体の水熱処理

無機系廃棄物を振動ミルにて粉末化し、温度 180~250°C、飽和水蒸気圧下、溶媒/試料比 2、反応時間 24~72 時間の条件で水熱処理した。溶媒には蒸留水又は 1~2M KOH 水溶液を用いた。

##### 2-3-2 成型体の水熱処理

成型体は、試料粉末 2.0g を 15mm φ の円筒形の金型に入れて垂直方向に 56MPa の力を加えて成型した。このとき水又は 2M KOH 溶液 0.2ml をバインダーとした。成型体を 105°C にて 2 時間乾燥後、温度 180~250°C、飽和水蒸気圧下、溶媒/試料比 5、反応時間 12~72 時間の条件で水熱処理した。溶液には 2M KOH 水溶液を用いた。

\* 基盤的・先導的技術研究事業

\*\*\*\* 材料技術部 (現 盛岡地方振興局保健福祉環境部)

\*\* 材料技術部 (現 環境技術部)

\*\*\* 材料技術部 (現 環境保健研究センター)

2-4 評価

成型体の形状を電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。また水熱処理後の結晶構造をX線回折にて調べた。成型体の圧壊強度は精密万能試験機 (島津製作所製、AGS-10kNB) にて測定した。成型体の BET 比表面積は、成型体を粒径 2mm~4mm に砕いた後、高速比表面積/細孔分布測定装置 (島津製作所 (株) 製、ASAP2010) にて測定した。

3 実験結果

3-1 分析結果

表 2 に蛍光 X 線分析の結果を示した。A 社 鋳物スラグは比較的トバモライトを合成しやすい組成であったが、他の試料はカルシウムが不足しており、さらに E 社の無機汚泥はアルミニウム量が多く、トバモライトを合成しにくいことが明らかとなった。

表 2 蛍光 X 線分析結果 (%)

試料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
A 社	39.1	9.5	44.8	0.4	0.7
B 社	69.1	14.3	1.3	4.2	1.5
C 社	65.0	15.0	3.0	4.0	2.0
D 社	41.2	1.2	2.2	7.8	46.5
E 社	60.0	37.0	0.7	0.2	0.9

X 線回折の結果、A 鋳物スラグはアモルファスであったが、他は石英やアノルサイトなどの結晶構造であった。

表 3 に A 社 鋳物スラグの化学分析の結果を示した。蛍光 X 線分析に類似した結果であった。Ca/Si モル比は 0.9 であった。

表 3 A 社 鋳物スラグの化学分析結果 (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
46.39	11.1	38.88	0.355	0.535	0.32

表 4 に A 社 鋳物スラグの有害性評価の結果を示した。含有試験、溶出試験とも、基準を満たしており、安全性が確認された。

表 4 A 社 鋳物スラグの有害性試験結果

含有試験 (mg/kg)							
Cd	Pb	Cr <sup>6+</sup>	As	T-Hg	Se	F	B
<0.1 (150)	1.2 (150)	<0.7 (150)	0.5 (150)	<0.2 (15)	<0.1 (150)	14 (4,000)	2 (4,000)
溶出試験 (μℓ / ℓ)							
Cd	Pb	Cr <sup>6+</sup>	As	T-Hg	Se	F	B
<0.5 (10)	<5 (10)	<20 (50)	<5 (10)	<0.5 (0.5)	3.9 (10)	271 (800)	86 (1,000)

※: ()内は基準値

3-2 水熱処理

3-2-1 粉体の水熱処理

A 社 鋳物スラグを水熱処理したところ、アモルファスか

らトバモライト (Ca<sub>4.5</sub>SiO<sub>6</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) とアルミニウム置換型トバモライト (Ca<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>Al(OH)<sub>0</sub><sub>17</sub>·5H<sub>2</sub>O) の混合物へ結晶化した。温度 180℃、反応時間 12 時間の条件で、溶媒を蒸留水としたときはアモルファスのままであったが、1~2M KOH 水溶液の場合は結晶化した (図 1)。また、2M KOH 水溶液を溶媒とした場合は、反応時間 1 時間でも結晶化が起きた (図 2)。

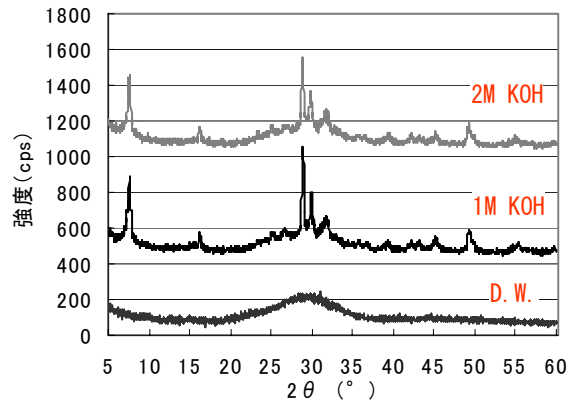


図 1 水熱処理した鋳物スラグの X 線回折 (水熱処理条件: 180℃、反応時間 12 時間、溶媒: 蒸留水、1M KOH、2M KOH)

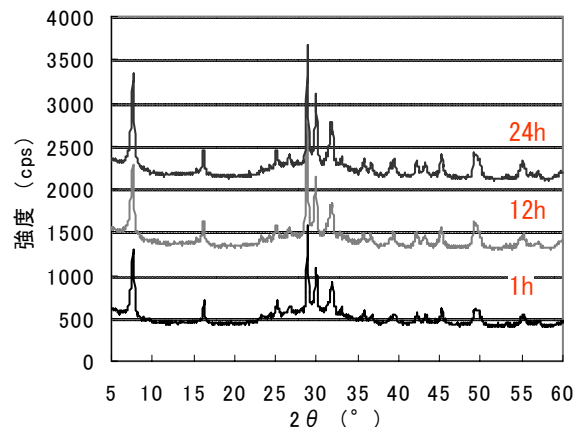


図 2 水熱処理した鋳物スラグの X 線回折 (水熱処理条件: 180℃、反応時間 1, 12, 24 時間、溶媒: 2M KOH)

B 社と C 社の石粉は一部ケイ酸カルシウム水和物のピークが検出されたが、カルシウム成分が少なく、これを補うために県内から発生する焼成カキ殻粉末 (主成分 CaO) を添加して Ca/Si モル比 0.8 として水熱処理<sup>1)</sup>しても、トバモライトとケイ酸カルシウム水和物への結晶化は進まなかった。D 社石粉と E 社無機汚泥は、結晶が変化せず、水熱処理の効果は確認できなかった。

以上の結果から、以下の試験では A 社 鋳物スラグのみを試料とした。

### 3-2-2 成型体の水熱処理

3-2-1の結果からA社鋳物スラグについてのみ成型体の水熱処理試験を行った。水をバインダーとして成型した場合、指でつまんだ程度で崩壊し、このときの圧壊強度は0.13MPaと著しく低かった。さらに溶媒に浸すと同時に崩壊したため、水をバインダーとした成型体の水熱処理は不可能であった。そこで2M KOH水溶液をバインダーとして成型し、水熱処理した。このときの水熱処理前の成型体の圧壊強度は1.2MPaであった。図3に温度180°C、飽和水蒸気圧下、溶媒/試料比=5の条件で水熱処理した成型体の圧壊強度を示した。水熱処理により圧壊強度は約20倍増加した。

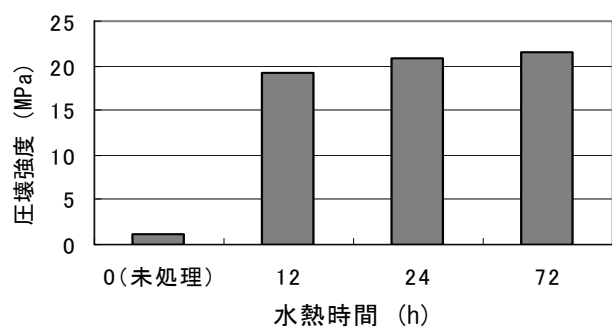


図3 鋳物スラグ水熱成型体の圧壊強度

水熱処理前後の成型体の表面及び内部の構造をSEMにて観察した(図4)。表面はトランプをかき集めたような特徴的な構造であったが、内部は小さな凹凸のある構造であった。

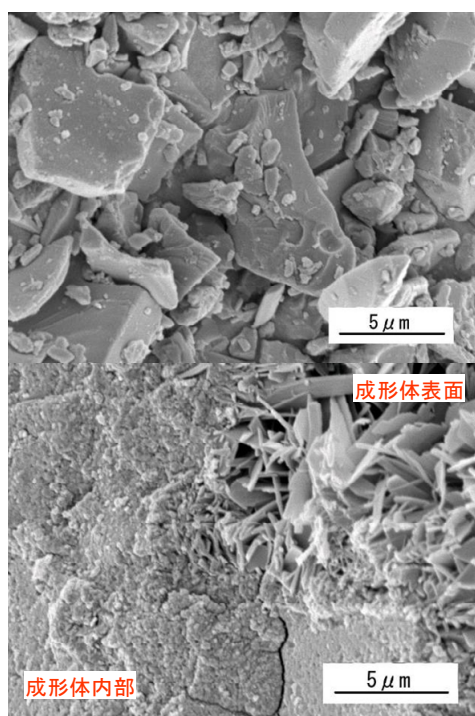


図4 A社鋳物スラグ成型体のSEM写真  
(×5,000、上：水熱処理前、下：水熱処理後)

成型体のBET比表面積は、水熱処理前は0.22m<sup>2</sup>/gであったが、180°C、72時間の処理後では2.83m<sup>2</sup>/gとおよそ13倍増加した。

### 4 考 察

水熱処理にてA社鋳物スラグのみが目的とするトバモライトへ変換できた。トバモライトを水熱合成する場合、Ca/Siモル比が0.8であることが望ましいと報告<sup>2)</sup>されており、A社鋳物スラグは0.90とそれに近い値であった。また、アモルファス構造であることが、結晶質である他の無機系廃棄物よりもトバモライト結晶の合成を容易にさせたと思われる。

A社鋳物スラグ成型体を水熱処理することで、BET比表面積が増加したが、一方で一般的なトバモライトのBET比表面積と比べ1/20程度と低い<sup>2)</sup>。これはSEM写真からも明らかのように、成型体表面のみがトバモライト結晶化が進み、内部はさほど結晶化が進んでいないことに起因すると思われる。

### 5 結 言

岩手県内から発生する5種類の無機系廃棄物を水熱処理し、その資源化を試みた。A社鋳物スラグは水熱処理によりトバモライトとなった。1~2M KOH水溶液を溶媒とした場合、反応時間1時間でもトバモライト結晶化した。2M KOH水溶液をバインダーとして作成した成型体を水熱処理したところ、圧壊強度は約20倍に、比表面積が約13倍に増加した。

本研究では無機系廃棄物の水熱処理の基礎試験にとどまり、目的や用途にあわせた試験までは踏み込めなかったが、吸着剤や建材、耐熱材などの用途に合わせて、水熱処理時の大きさや形状を変えることで、さまざまな分野での応用が期待できる。

### 文 献

- 1) 男成 妥夫, 村山 正樹, 松本 奈緒美, 増山 和晃 : 用水と廃水, **43**, 955-960 (2001)
- 2) 岡田 能彦, 井須 紀文, 増田 嗣也, 石田 秀輝 : Journal of Ceramic Society of Japan, **102**, 1148-1153 (1994)

# 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\*\*\*

道路の白線は現在、刃物で削り取っている。しかし、この方法では、騒音・振動・廃棄物等の問題がある。また、白線以外の塗料についても、剥離作業が大きな課題となっている。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。その結果、白線などが、微小ではあるが剥離可能であることを確認した。

キーワード：白線、剥離、ドライアイスブラスト

## Development of the Removing Method of Traffic Paint with Dry-Ice Blast

IIMURA Takashi and ANAZAWA Yasushi

Now, traffic paint is removed by grinding with bite chip. But this method has problems (noise, vibration and waste). And other paint has many problems in removing, too. So we develop removing method with dry-ice blast which is used to clean manufacturing devices for semiconductor. As a result of this development, we make sure that dry-ice blast can remove traffic paint, a little.

key words : traffic paint, remove, dry-ice blast

### 1 緒 言

現在、道路の白線はφ5mm・長さ20mmのサーメットや超硬合金製のピン(図1右)を用い、アスファルトごと削り取っている。この作業は次の問題点を抱えている。

- ①騒音・振動が作業員への身体的負担になるほど大きい。
- ②1日に剥離できる量は作業環境に大きく影響を受けるが、最大でも900m。
- ③工具の寿命は平均で300m、その価格は安いもので1セット(1台分)9万円。
- ④削り取った塗料とアスファルトは産業廃棄物として処分しなければならないため、アスファルトを削り取らない方法が必要。

不要な白線は削り取る以外の方法がないため、上記の問題が一つでも改善される方法が熱望されている。また、白線以外の塗料の剥離についても、サンダー等で物理的に削り取る方法や剥離剤で溶かす方法が一般的であり、同様に、騒音・振動・廃棄物処理に関する問題がある。

以上のことから、白線の剥離を最終目的とし、塗装全般の剥離作業改善のための新しい方法を検討することとした。塗装全般ということで、様々な場所での使用を考えると、剥離剤等の化学薬品を使わずに剥離が行える物理的な方法が必要であり、かつ母材を削らない、工具の摩耗粉などの処理が不要である方法が必要である。これらを満たす可能性があるものとして、現在、半導体製造装置などの洗浄に利用されているドライアイスブラスト

があげられる。ドライアイスブラストは、ドライアイスの粒を洗浄する対象物によって適当な大きさに粉碎し、高速のエアに乗せて対象物にぶつけ、粒の当たる衝撃力と、ドライアイスが昇華する際の冷却作用を利用して汚れを剥離・飛散させるものであり、工具として使用するドライアイスが空気中に元の二酸化炭素として戻ることから、工具の摩耗粉などの廃棄が必要なく、環境負荷の非常に小さな方法である。また、洗浄用途としては数社から機械が販売されており、安全性および実績がある。そこで、この方法を用いて、現在の塗料剥離作業と同等の剥離技術が開発可能かどうか検討している。



図1 白線剥離用機器

### 2 検討内容

ドライアイス高速の空気に混入し、対象物に衝突させるための装置を試作し、改良しながら実験を行ったので、その経過について順を追って説明する。

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 電子機械技術部

\*\*\* 特産開発デザイン部(現 環境技術部)

使用したドライアイスの径はφ1.5mm、φ6mm、φ9mmの3種類、使用したコンプレッサの容量は22kWである。また、ドライアイスのみではなく、同じく自然由来で金属製品の研磨加工などに研磨材として使用されている、クルミの殻などについても検討を行った。剥離の対象物は、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)、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)、焼き付け塗装品、ジュースの缶の4種類を用いた。

### 3 検討内容

大きく分けて2種類のブラスト装置を使用し、試験を行った。

#### 3-1 初期型装置による試験結果

初期に作成した装置(図2)は、パイプ径と流速との関係を調べながら試験を行うことを考え、パイプに切り込みを入れ、そこからドライアイスを直接投入する、簡単な形状のものとした。また、使用するドライアイスの量を調査するため、スクリーフィーダを設置し、投入するドライアイスの量をコントロールできるものとした。使用したパイプの内径はφ22mm、φ16mmの2種類。

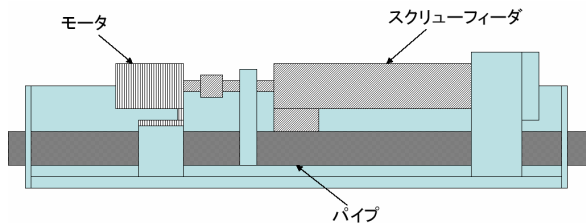


図2 ドライアイスブラスト装置(初期型)

#### 1) 内径φ16mmパイプ

- 空気の流速は非常に早く、問題なし。
- ドライアイス投入口が小さく、φ1.5mmのみ使用可能。
- 缶の塗装、白線とも剥離できない。ドライアイスの投入量が少なく、剥離能力が不十分であったものと考えられる。

#### 2) 内径φ22mmパイプ

- φ1.5mm、φ6mm、φ9mmを使用。φ6mm、φ9mmはそのままでは投入できないため、粉砕して使用。(粉砕してもφ1.5mmよりは大きい)
- φ6mm粉砕・φ9mm粉砕にて標識を剥離。(接着剤は残る)
- φ6mm粉砕・φ9mm粉砕にて白線をわずかに剥離。
- φ6mm粉砕・φ9mm粉砕いずれも缶の塗装を剥離できず。

以上のことから、単純なペレットフィード装置では次の2点の問題があることがわかった。

- ①使用可能なドライアイス径に限界があり、かつ一度に投入できる量も限られる。

- ②空気流速の損失が大きい。

#### 3-2 改良型装置による実験結果

3-1の結果より、ドライアイス効率よく投入し、かつ流速の損失を抑えるため、投入用のパーツを製作した(図3)。投入用パーツの製作時には以下の点に注意を払った。

- ①パイプ径>投入口
- ②パイプ内の面積≧投入経路面積
- ③段差1mm以下(逆流を防ぐ)

これにより、以下の点が改善された。

- ①投入口が広くなり、ペレットの詰まりが解消された。また、投入可能なペレット径が大きくなった。
  - ②吸引が強くなったため、ペレットの投入がスムーズになり、一度に投入可能なペレットの量が増えた。
  - ③エアの逆流が無くなり、流速の損失が減少した。
- この装置を用いて実験を行い、以下の結果を得た。

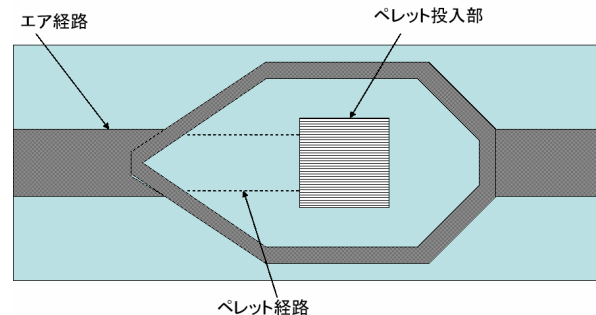


図3 ペレット投入用パーツ

#### 1) 内径φ22mmパイプ

- φ1.5mmのペレットで、
- 粉体塗装品表面の剥離が可能。
- 道路標識の剥離が可能。ただし接着剤の剥離には時間がかかる。
- 白線については、傷など、きっかけのあるところからは微細な剥離を確認。

また、φ6mmのドライアイスについても試験を行ったが、φ1.5mmとの差は見られなかった。

#### 2) 内径φ19mmパイプ

- φ1.5mmのドライアイスで試験を行ったところ、
- 粉体塗装品の表面剥離面積が増加(図4)。
- 道路標識の接着剤も剥離可能(図5)。
- 白線については、傷などのあるところから微細な剥離を確認。



図4 粉体塗装の剥離(φ1.5mmペレット使用)

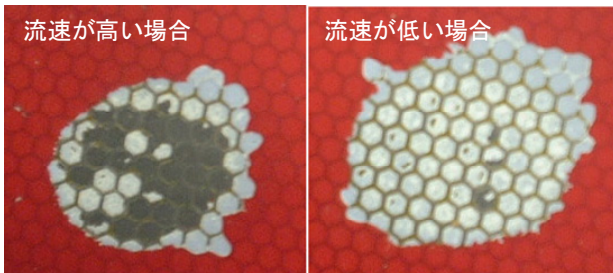


図5 道路標識の剥離（ $\phi 1.5\text{mm}$  ペレット使用）

また、 $\phi 6\text{mm}$  のドライアイスについても試験を行ったが、内径 $\phi 16\text{mm}$ と同様、差は見られなかった。

### 3) クルミの殻

内径 $\phi 19\text{mm}$ パイプを用い、金属製品の研磨剤として使用されているクルミの殻（ $\phi 0.5\text{mm}$ 程度の粒状）を吹き付け、剥離試験を行った。白線・標識には効果がなかったが、缶の塗装には傷が付いた。

以上のことから、

- ① 同じ流量でもパイプ径 $\phi 22\text{mm}$ より $\phi 19\text{mm}$ の場合が剥離能力が高い。このことから、搬送空気の流速は、早いほど剥離能力が高いと考えられる。
- ② 対象によって最適なドライアイス径があるが、流速が十分な場合、白線や道路標識の塗装では $\phi 1.5\text{mm}$ 以上のペレットを用いても差は見られない。これが、コンプレッサの空気量が限られるために起こるのか、ドライアイスを使う方法の限界なのか、装置を改良し、再度実験する必要がある。また、缶の塗装など、塗膜厚の薄い塗装については、クルミの殻で剥離が見られたことから、細かい粒での剥離が有効であると考えられる。
- ③ 少量ずつコンスタントにではなく、断続的にでもある程度まとまった量のドライアイスを投入した方が、剥離能力が高い。

## 4 結 言

今年度の検討により、以下の3点を確認した。

- ドライアイスペレットを高速でぶつけることで、道路の白線を剥離することが可能である。しかし、現行の刃物で削り取る方法（最大で $900\text{m/日}$ ）よりも効率よく作業を行うには、大幅な改良が必要である。
  - パイプ内径 $\phi 22\text{mm}$ より、流速が高いパイプ内径 $\phi 19\text{mm}$ の場合の剥離能力が高い。
  - 剥離する塗料に応じて最適なペレットの大きさがある。塗膜の薄い場合には小さい粒が、厚い塗膜には大きい粒が有効であると考えられる。ただし、今回の実験装置を用いた場合、流速が十分であれば、 $\phi 1.5\text{mm}$ 以上のペレットを用いても効果に差が見られない。
- 平成17年度は、これらを基に塗料の剥離実験を継続して行い、ドライアイス径や流速などの剥離条件を確定していく。

## 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）

# 流動する気層中の微生物に及ぼす磁場の影響\*

山本 忠\*\*、小原 志朗\*\*\*

気流中の微生物に対する磁場の殺菌効果を検討するために、永久磁石を用いたモデル試験を行った。室内空気換気装置中に放射状に成形した磁場装置を取り付け、75m<sup>3</sup>の室内で24時間の試験をおこなった。その結果、磁場装置を取り付けると6時間以内に浮遊微生物が大幅に低下した。また、落下微生物数も磁場装置を取り付けることにより減少した。これらの結果から、磁場装置の微生物抑制効果が示唆された。

キーワード：磁場、微生物、抑制

## The Effect of the Magnetic Field on the Microorganism in Air Flow

YAMAMOTO Tadashi, OBARA Shirou

The model tests using permanent magnet were carried out in order to examine the sterilization effect of magnetic field for the microorganism in air flow. Radial magnetic field device was molded in a room air ventilator, and tests were done in the 75m<sup>3</sup> room for 24 hours. As the result, the number of suspended microorganisms in the was drastically reduced within 6 hours by use of this magnetic field device. And, the number of falling microorganism also reduced by use of this magnetic field device. From these results, the suppressing effect to microorganism number of the magnetic field device was indicated.

key words : magnetic field, microorganism, control

### 1 緒言

磁場が微生物に与える影響について、近年、石橋らはフェライトのフィルターを用いた試験で、一般浮遊細菌に殺菌効果<sup>1)</sup>があると報告した。また、今までにも多くの研究が進められており、いくつかの成書<sup>2),3)</sup>も出されている。その中では、磁場による微生物への何らかの影響<sup>4)</sup>や清酒での試験を基に磁気殺菌の可能性について<sup>5)</sup>吉村が触れている。さらに、空気中の微生物、浮遊菌への影響については、除菌効果の可能性<sup>6)</sup>について重光によって言及されている。

著者の小原は、磁場の浄水装置を販売しており、磁場の用途の拡大を検討していた。そのひとつとして、磁場が水中以外で存在する微生物に与える影響について、技術相談としていくつか試験を行った。たとえば、静止磁場の効果を見るためにシャーレを磁石で挟んで微生物の生育試験を行った。また、磁場中を気流が通過する例としては、ポンプで空気を送りながら糸状菌の胞子を磁石で挟んだチューブを通過させて、磁場による微生物活動抑制の確認の試験を実施した。その結果、静止磁場中では微生物活動抑制効果がなかったが、気流下で磁場を通過させることによる除菌の可能性が示された。

今回の試験では、磁場の微生物抑制効果が実用的かどうかを検討することに主眼を置いて行った。特に、単に菌体落下の促進による可能性、つまり再度舞い上がる可

能性を調べるため、落下微生物の動向を検討した。磁場の影響を受けた微生物の挙動を推定するために行った試験結果を報告する。なお、こうした微生物の活動抑制効果を示した結果をまとめ、「空気清浄装置」として特許出願した。また、同時に、これらの結果を生かした内容で実用装置の開発を進めている。

### 2 実験方法

#### 2-1 試験に用いた磁石及び装置

磁場装置作成に用いた永久磁石は、1,850 ガウスの A 社製の永久磁石で、40mm×40mm×10mmのものを2枚組み合わせる1組として使用した。この磁石を、図1に示したように放射状に10組、中心部に磁石を更に1組固定した。

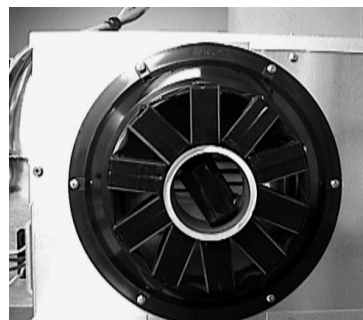


図1 磁石の組み立て状況

\* 技術相談

\*\* 企画情報部(現 財団法人いわて産業振興センター)

\*\*\* 株式会社ワンダーライフ

これにより、磁石間の距離が最大幅の部分でも磁気は1,800 ガウスとなっている。また、磁石表面の微生物ふき取り試験を行うために、組み立てた装置は、塩化ビニールのパイプに組み込み、簡単に取り外しできる構造とした。試験では、この装置を換気ユニットの吹き出し口に設置した。

### 2-2 微生物試験法

微生物試験は、衛生試験法<sup>7)</sup>に準じて行った。浮遊微生物の吸引は、Biotest社製のRCS Plusエアサンプラーで行った。試料の吸引は、除菌装置の噴出し口から3m離れた高さ1.5mの地点で、室内の空気を吸引して試験を行った。一般細菌は、空気を2000吸引してアガーストリップTCを用い、30℃、2日間の培養で測定した。真菌の生育は、1,000吸引してアガーストリップYMを用い25℃、5日間の培養で測定した。

また、床面落下微生物の測定は、吹き出し口から0m、1m、3m、5m離れた地点の床面で、直径9cmの培養シャーレを各3枚で、5分間の暴露試験を行った。一般細菌は、標準寒天培地を用い、30℃、2日間の培養で測定した。真菌は、ポテトデキストロース培地を用い、25℃、5日間の培養で測定した。シャーレの培地表面積は一枚当たり約60cm<sup>2</sup>で、菌数は4地点の計12枚のシャーレに生育した菌数の合計で示した。

磁石面の微生物試験は、磁石面と合う大きさに切った滅菌ろ紙に2mlの滅菌生理食塩水を吸収させた後、磁石面に3分間貼り付け、そのまま標準寒天培地に貼り付けて培養して一般細菌とした。真菌の測定は、一般細菌測定後、新たなろ紙で同様操作を行い、ポテトデキストロースで培養した。なお、ろ紙を取ったあと表面の水分を滅菌済みキムワイブでふき取り、試験を継続した。

### 2-3 実用化試験装置

実用装置は、(株)東芝製熱交換・換気ユニットVN-350SS2に、磁場装置を取り付けて、約75m<sup>3</sup>の室内で循環させる試験を行った。換気ユニットの風量は350m<sup>3</sup>/hを用いた。

前日に窓を開けて外気を取り込んでから1日室内を締め切っていた部屋で、空気を熱交換・換気ユニットを通したあと試験区では磁場装置を通過させ、時間単位で微生物数を測定した。

## 3 結果

### 3-1 実用装置による微生物測定

結果は、浮遊一般細菌については、真菌と吸引量をあわせるため1,000に換算して示した。図2に示したように、磁場を設置しないで空気を流した場合、開始時菌数に対して、3時間で2.5倍以上になり、以降減少に転じ、24時間後には開始時の同数程度に戻っていた。一方、磁場装置をとおすことにより、開始時菌数に対して、1時間で2倍近くなり、磁場なしと類似の変化であったが、

3時間後には大幅に減少し、24時間後でも減少を維持していた。このように、空気を流動させると、床面に存在していた微生物が舞い上がることによる初期の増加以降は、磁場の存在が浮遊一般細菌数を減少させる結果となった。

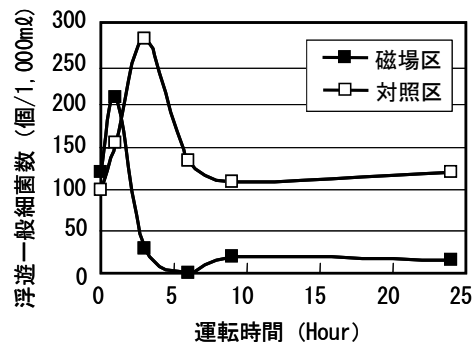


図2 磁場の浮遊一般細菌への効果

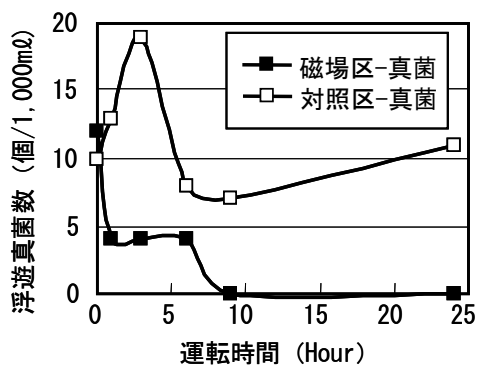


図3 磁場の浮遊真菌への効果

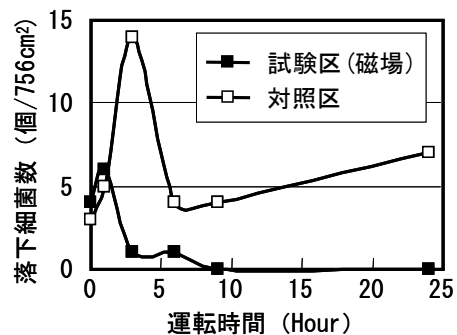


図4 磁場が落下一般細菌に与える影響

また、浮遊真菌類については、図3に示したように、初発菌数自体が多くなかったが、磁場のない対照区は3時間で2倍近くになりその後若干減少した。しかし、24時間後には開始時の菌数程度になった。

一方、磁場を通した場合には、1時間後には半減し、9時間以降には真菌は検出されなかった。このように、空気を流動させると、磁場の存在が浮遊真菌数を減少させる結果となった。

床面に置いたシャーレに生育した微生物数で計測した落下一般細菌についても、図4に示したように、磁場な



しで空気を流した場合、開始時に比べ、1時間以降増加に転じ、3時間で大幅増加になり、6時間後は開始時のレベルに戻った。一方、磁場装置を通した場合、1時間で若干増加したが、3時間で減少に転じ、9時間ではゼロになった。このように、空気を流動させると、磁場の存在が落下一般細菌数を減少させる結果となった。

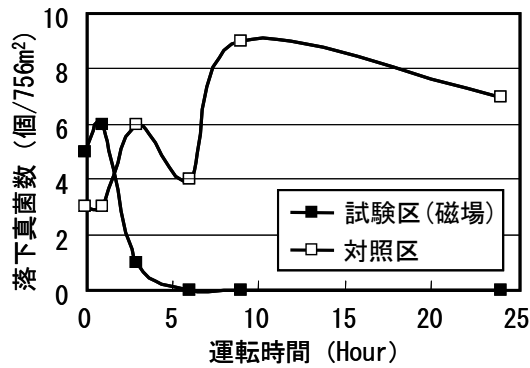


図5 磁場が落下真菌に与える影響

また、浮遊微生物と落下微生物の関係は、一般細菌では図6に示したように浮遊菌数と落下菌数に高い正の相関が見られた。それに対して、真菌は元々の数が少ないこともあり図7に示したように明確な関係は得られなかった。

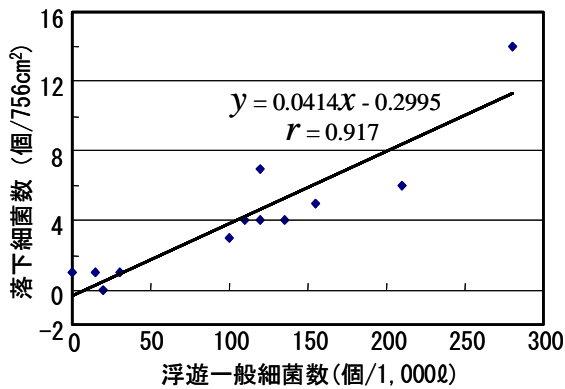


図6 一般細菌での浮遊菌数と落下菌数の相関

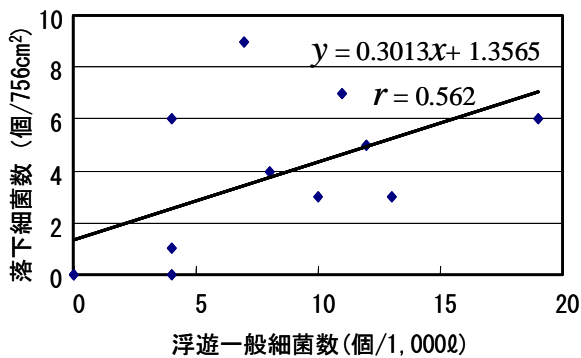


図7 一般細菌での浮遊菌数と落下菌数の相関

### 3-2 磁石付着微生物

磁石表面に付着する一般細菌の変化を図8に示した。1時間目と3時間目に若干検出されたが、以降減少に転じ、9時間目からは検出されなかった。

磁石表面に付着する真菌についての変化を図9に示した。1時間後に若干検出されたが、3時間目からは検出されなかった。

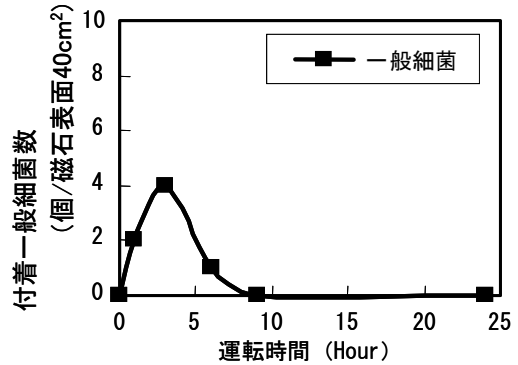


図8 磁石表面に付着している一般細菌数の変化

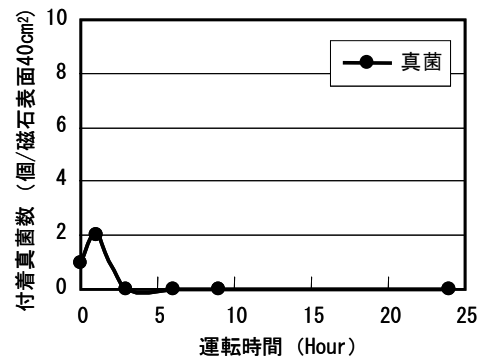


図9 磁石表面付着真菌数の変化

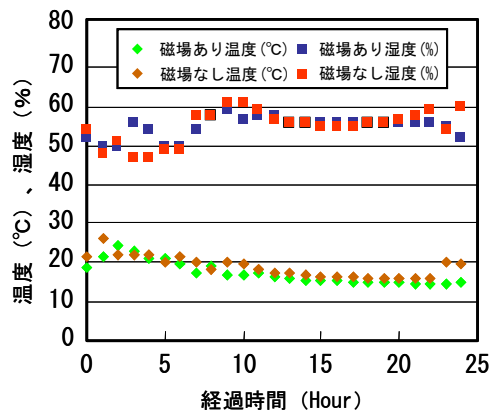


図10 効果測定時の温度及び湿度

### 3-3 測定時の環境条件

測定実施時期が、11月であり、昼間は暖房が入り、暖房の切れる夜間に温度が下がるので、図10に示したように、温度は15°C~25°C程度で変動し、湿度は50~60%であった。

#### 4 考察と結言

永久磁石で作った放射状の磁場の中に、気体を通過させた場合、浮遊一般微生物は、磁場を通過させないものに比べ著しく減少した。また、床面に落下する一般微生物は、磁場を通過させないものに比べ大きく減少した。

このことは、空中に浮遊している微生物が磁場の影響を受け、大きな固まりなどになり単に落下して床面に生息しているとか磁石に付着することで減少すると言うより、磁場による微生物の存在に対する抑制作用の可能性が大きいものとなった。

この試験で、開始直後に菌数が増加しているが、換気装置を作動することで、床面等に生息あるいは付着している微生物が舞い上がり一時的に増加したものと考えている。

この磁場の微生物に対する効果について、石橋らの用いたフィルターの場合は、接触感電の考え方の提案<sup>1)</sup>がある。本実験システムは接触が中心ではないため、今後さらに検討する必要があると考えている。

磁場の中で空気を流動させることで、数時間後に存在する菌数に大きな差が出たことは、変動磁場の効果<sup>8)</sup>とも考えられる。また、重光は除菌効果について3つの可能性を述べている。

- ①直接、微生物の生存に関する因子であるたんぱく質やDNAなどに作用する。
- ②菌体表面のイオンなどに影響を与え、菌体同士が結合しやすくなり落下する。
- ③菌体表面の電氣的バランスに影響を与え、壁面等へ吸着する可能性についてである。

今回の試験からは、上記②の菌体同士の結合については、浮遊微生物数と落下菌数の相関が強かったことから可能性は少ないと考えている。

こうした物理的な環境の変化が微生物に与える影響試験については、西川ら<sup>9)</sup>によりプラズマ下でのイオンによる微生物制御の報告がされ、その現象を細菌表面の細胞膜のたんぱく質2次元電気泳動で、たんぱく質のフラグメント化で説明<sup>10)</sup>するなど新しい知見が見出されてきている。

こうしたことから、試験系を整備点検して、送風速度との関連を検討するとともに、今後、原因を明らかにする試験系を創出することに勤め、抗菌スペクトルについても検討したい。なお、本研究は、平成15～16年度の技術相談として行った。

#### 文 献

- 1) 石橋 新一郎, 佐藤 寿彦, 嶋貫 孝, 奥田 舜治, 菊野 理津子, 曾我 英久, 高瀬 昭三, 石橋 定己: 病院内での微生物に及ぼす超微粒子強磁性フェライトの殺菌効果、液体および粉末冶金: **50**, 125-129 (2004)
- 2) 高橋 不二雄: 磁気と生物, 学会出版センター (1984)
- 3) 大森 豊明 監修: バイオ電磁工学とその応用, フジ・テクノシステム (1992)
- 4) 高橋 不二雄: 磁気と生物, **85**, 学会出版センターs (1984)
- 5) 大森 豊明 監修: バイオ電磁工学とその応用, 681, フジ・テクノシステム (1992)
- 6) 大森 豊明 監修: バイオ電磁工学とその応用, 362, フジ・テクノシステム (1992)
- 7) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解, 金原出版 (2000)
- 8) クオーク編集部: Quark, **9**, 26, 講談社 (1990)
- 9) Kazuo Nishikawa and Hideo Nojima: Air purification effect of positively and negatively charged ions generated by discharge plasma at atmospheric pressure, Jpn. J. Appl. Phys, **40**, 835-837 (2001)
- 10) シャープ: ニュースリリース, 2004年11月17日

# 第1回ゆきちから研究会報告\*

## —ゆきちからを使用した麺類、パン類の試食会結果報告—

遠山 良\*\*、島津 裕子\*\*、菊地 淑子\*\*、谷口 義則\*\*\*、及川 一也\*\*\*\*

独立行政法人東北農業研究センターで栽培され、県内製粉業者が実用規模で製粉したゆきちからを小麦粉試料として、パン類、麺類の試食会を実施した。試作品は対照も含めてパン類 32 点、麺類 17 点であり、県内のパン製造業者 6 社、麺類製造業者 7 社の協力を得て製造した。

試食会は各方面から 44 名の参加を得て行われた。試食会の結果を解析するとともに参加者の意見を総合すると、ゆきちからは、パン用として開発された品種であるが、麺類にも適合性があり、特に生中華麺には適合性が高いことが実証された。また、パン用としても十分にラインに流せるだけの品質を保持しており、パンの品質も優れていることが実証された。

キーワード：ゆきちから、国内産小麦、パン、麺、試食会

## Report of the 1st Conference for the Study of *Yukichikara* Utilization ~Report of Food-tasting Session of Noodles and Breads Made of *Yukichikara* Flour~

TOYAMA Ryo, SHIMAZU Hiroko, KIKUCHI Yoshiko,  
TANIGUCHI Yoshinori and OIKAWA Kazuya

Food-tasting session of noodles and breads was held, using the *yukichikara* (domestic wheat) cultivated by National Agricultural Research Center for Tohoku Region, milled by milling company in Iwate prefecture on the large scale of actual use. The trial products were 32 varieties of breads and 17 varieties of noodles, which were made by 6 bread-making companies and 7 noodle-making companies.

There were 44 associate participants from various fields of endeavor. Analyzing the result of tasting session and piece together the opinion of the participants, it was demonstrated that *yukichikara* was fitted for noodles, especially for raw Chinese noodle, *yukichikara* was developed for the bread-making use though. And it was also demonstrated that *yukichikara* had the quality for producing on the bread-making lines, and had good quality of bread.

key words : *yukichikara*, domestic wheat, bread, noodle, food-tasting session

### 1 緒 言

小麦新品種ゆきちからについては、製パン性に優れ、本県の栽培条件に適することから県の奨励品種として普及が図られている（平成 16 年度播種予定面積 182ha）。

また、岩手県工業技術センターは、平成 14 年度より農林水産省の研究事業（平成 15 年度から「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、ゆきちからの製パン性について研究を進めてきた<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。

しかし、実用的規模での加工利用についての検討はまだ十分とはいえない状況である。そこで平成 16 年度から県内の製パン業者、製麺業者による加工評価を実施することなどを内容とするゆきちから研究会を新たに立ち上げることとなった。

ゆきちから研究会の準備会は平成 16 年 11 月 25 日に工

業技術センターで行われ、この席で本研究会は、（独）東北農業研究センター、岩手県農業研究センター、岩手県工業技術センターが主催し、岩手県パン工業組合、岩手県生めん協同組合、岩手県乾麺工業協同組合、東北製粉協同組合岩手事務所、全農岩手県本部が協力機関として運営することが了承された。

これらの決定に基づいて、平成 17 年 2 月 10 日に第 1 回ゆきちから研究会（試食会）を開催した。本研究会では（独）東北農業研究センターが栽培したゆきちからを県内の製粉業者が製粉し、この粉を元にして、実需者に実際に試作してもらい、パン類、麺類への適用性を検討することを目的とした。

本研究会に試食用試料を提供していただいたのは岩手県パン工業組合から 6 社、岩手県生めん協同組合から 5 社、岩手県乾麺工業協同組合から 2 社であり、それぞれ

\* 中小企業開発能力強化推進事業（テクノブリッジ） \*\*\*\* 岩手県農業研究センター 野菜畑作研究室

\*\* 食品技術部

\*\*\* 独立行政法人 東北農業研究センター 麦育種研究室

32点、7点、10点の計49点の試料と、製造に当たってのコメントを提出してもらい、試食会を実施した。

試食会参加者は流通業者、パン、麺類製造業者、製粉業者、農業関係者、各試験研究期間、行政関係者合わせて44名であった。試食は採点用紙を用いて行い、試食終了後に製造業者からコメントを頂き、その後試食の感想を参加者から求め、意見交換を行った。

2 実験方法

2-1 試料

(独)東北農業研究センター畑圃場で平成16年に収穫したゆきちからを(株)府金製粉が製粉した小麦粉を試料とした。小麦粉は歩留まりを変えて調整したパン用と中華麵用の2種類である。試作に使用した小麦の製粉歩留まりを表1に示した。

表1 試作に使用した小麦の製粉歩留まり

取り分けた粉の種類	分取粉重量 (kg)	分取粉割合 (%)
中華麵用	2,050	21.8
パン用	3,000	31.8
2等粉	950	10.1
中間粉	800	8.5
末粉	780	8.3
ふすま	1,840	19.5
計	9,420	100.0

2-2 小麦粉の分析

一般成分(水分、灰分、粗タンパク質、湿麩)分析とブラベンダー試験(ファリノグラム、エクステンソグラム、アミログラム)を実施した。分析は(株)府金製粉が担当した。

2-3 試作参加企業と試作品

参加企業は13社であり、岩手県パン工業組合から糧玄食品(株)、(株)黄金パン、白石食品工業(株)、グリーンベル(株)オリオンベーカリー、一野辺製パン(株)の6社、岩手県生めん協同組合から(株)みたけ製麵、古館製麵所、(株)戸田久、(有)吉田製麵、(有)吉清水商店の5社、岩手県乾麵工業協同組合から(株)小山製麵、(株)北館製麵の2社が参加した。

試作品のパン類は対照も含めて32点、麵類は対照も含めて17点である。また、各試作企業からは「ゆきちから応用製品の意見とりまとめ表」を提出してもらった。

記入項目は、パンの場合には製品名、レシピの概要、小麦粉の取り回しやすさに関する意見、自社製品への適用性に関する意見、その他意見の5項目であり、麵についてはゆで時間を加えた6項目とした。

参加企業(記号で示した)と提出された試料の一覧を表2、表3に示した。

表2 麵の試作試料とゆで時間

分類	メーカー記号	試料	記号	使用小麦粉*	ゆで時間
乾麵	A	従来品うどん	AU0	D	7分30秒
		100%うどん	AU1	Y	7分
		50%うどん	AU2	D, Y	7分30秒
		従来品干し中華	AT0	F	5分
		100%干し中華	AT1	Y	4分
	B	従来品そば	BO	D	4分
		100%そば	B1	Y	4分
生めん	C	従来品中華麵	CO	F	2分30秒
		ゆきちから中華麵	C1	Y	2分
	D	従来品中華麵	DO	D	2分30秒
		ゆきちから中華麵	D1	Y	2分30秒
	E	従来品中華麵	EO	F	2分30秒
		ゆきちから中華麵	E1	Y	2分30秒
	F	従来品中華麵	FO	-	1分30秒
		ゆきちから中華麵	F1	Y	1分30秒
	G	従来品中華麵	GO	F	1分40秒
		ゆきちから中華麵	G1	Y	1分40秒
	出品点数				17

\* F: 外国産小麦粉、D: 県産小麦粉、Y: ゆきちから

表3 パンの試作試料

分類	メーカー記号	試料	記号	使用小麦粉*
パン	H	食パン(従来品)	HS0	F
		食パン(ゆきちから30%)	HS1	F, Y
		食パン(ゆきちから50%)	HS2	F, Y
	I	コッペパン	IK	Y
		バターロール	IB	Y
	J	クリームパン(従来品)	JK0	F
		クリームパン(ゆきちから)	JK1	Y
		スティックパン(従来品)	JS0	F
		スティックパン(ゆきちから)	JS1	Y
	K	あんパン(小豆)	KAA	Y
		あんパン(むらさきいも)	KAM	Y
		クルミ・レーズンパン	KKL	Y
		食パン	KS	Y
		クルミ食パン	KK	Y
		雑穀パン	KZ	Y
	L	クルミ・レーズンパン(従来品)	LK0	F
		クルミ・レーズンパン(ゆきちから)	LK1	Y
		オリーブ食パン(従来品)	LO0	F
		オリーブ食パン(ゆきちから)	LO1	Y
		食パン(従来品)	LS0	F
		食パン(ゆきちから)	LS1	Y
		ソフトフランス	LB	Y
		フランスあんパン(従来品)	LA0	F
	M	フランスあんパン(ゆきちから)	LA1	Y
		バゲット対照	MB0	F
		バゲットゆきちから	MB1	Y
		食パン対照	MS0	F
		食パンA	MS1	Y
		食パンB	MS2	Y
		ベーグル	Mベーグル	Y
	パイ	Mパイ	Y	
	出品点数			

\* F: 外国産小麦粉、Y: ゆきちから

2-4 試食会

製パン試験には、岩手県産のゆきちから3種類と、比較として主に食パンや菓子パン用の外麦粉、フランスパン用の外麦粉、北海道産の春よ恋、岩手県産のナンブコムギを用いた。パンの種類は、食パン、フランスパン、テーブルロールの3種を製造した。

2-4-1 試料の提供とタイムスケジュール

麵の場合、計6カ所に7ℓのお湯を10ℓの寸胴でガスコンロにかけて沸かしておき、1回分の試料は500gとし、5~6点を同時にそれぞれの指示されたゆで時間で茹で上げて試食に供した。この操作を試料を変えて3回繰り返した。試食に当たっては、会場に4カ所のテーブ

ルを配置し、1カ所にそれぞれ5~6点の供試試料全てを配置し、4カ所で別々に試食できるよう配慮した。

パンの場合、ゆで伸びの心配がないことから、提供された試料を6カ所のテーブルに分散して配置し、試食順序は指示せずに、自由に試食を行った。試食会のタイムスケジュールを表3に示した。また、試食に供した試料の写真を写真1~2に、試食風景を写真3~4に示した。

表4 試食会のタイムスケジュール

開始時間	実施内容
13:00	オリエンテーション
13:15	麺の試食(3回に分けて実施)
13:50	
14:25	
15:00	パンの試食
16:40	講評
17:10	終了

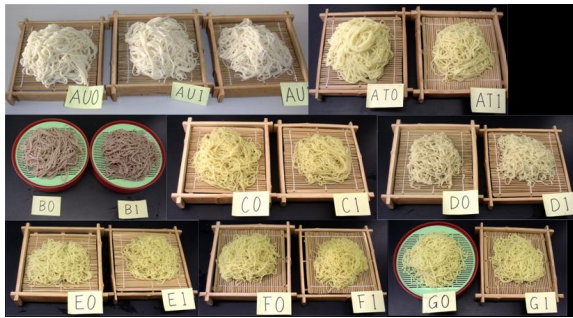


写真1 麺の試食試料

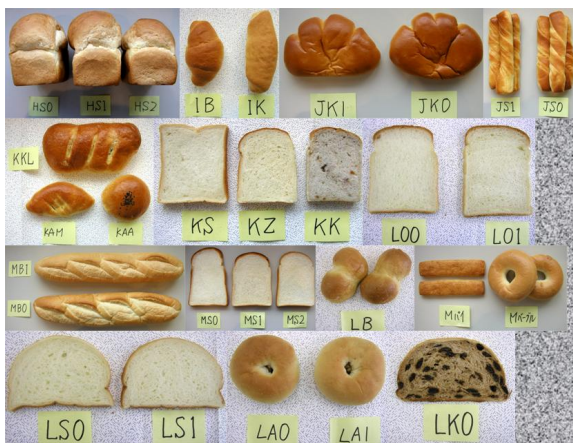


写真2 パンの試食試料

#### 2-4-2 試食方法

試食は試料毎に試食カードにより採点した。試料は麺の場合全て自社製品を対照とした比較により評価した。

パンの場合自社製品の提供がある場合と無い場合があったため、対照がある場合には対照と比較し、対照が無い試料については被験者のイメージにより採点してもらった。対照がある場合の試食カードを表5に示した。対



写真3 麺の試食風景



写真4 パンの試食風景

照がない場合、「対照と同じ」という項目を「普通」という項目に置き換えた。また、評価は自分の好みの評価すなわち好き嫌いの評価で実施したが、硬さについてのみ、硬いか軟らかいかの強弱の評価も行った。

表5 試食カード (対照がある場合)

氏名 \_\_\_\_\_ 試料: AU1

1. 好き嫌いの評価

評価	かなり悪い	やや悪い	わずかに悪い	対照と同じ	わずかに良い	やや良い	かなり良い	コメント
色								
食感								
味・香り								
総合								

2. 硬さの評価

評価	かなり軟らかい	やや軟らかい	わずかに軟らかい	対照と同じ	わずかに硬い	やや硬い	かなり硬い	コメント
硬さ								

総合コメント

#### 2-4-3 官能検査の評価方法

得られた結果についてはかなり悪い、やや悪い、わずかに悪い、対照と同じ(普通)、わずかに良い、やや良い、

かなり良いの7段階評価にそれぞれ-3、-2、-1、0、1、2、3の数字を当てはめて度数分布と平均値による評価を行った。平均値による評価では、平均値の差をt検定により評価した。

3 実験結果及び考察

3-1 小麦粉試料分析結果

試作に供した小麦粉の分析結果を表6~9に示した。供試したいずれの試料もタンパク質が高く、ブラベンダー試験結果も国内産小麦としては準強力粉に属する良好なパターンを示していた。

表6 一般成分分析結果

	水分(%)	灰分(%)	粗タンパク質(%)	湿麩(%)
中華麵用	13.0	0.4	10.5	34.9
パン用	12.9	0.5	11.7	39.0

表7 ファリノグラフ分析結果

	吸水率(%)	D・T	D・S	W・V(Bu)	V・V
中華麵用	71.0	3分30秒	30秒	45	59
パン用	71.2	3分30秒	0秒	70	56

表8 エクステンソグラフ分析結果

	吸水率(%)	面積(135分)	E(135分)	R(135分)	R/E(135分)
中華麵用	67.4	78	164	350	2.1
パン用	67.6	75	217	255	1.2

表9 アミログラフ分析結果

	糊化開始温度(°C)	最高粘度(Bu)	最高温度(°C)
中華麵用	59.2	890	92.1
パン用	58.6	830	90.6

3-2 試作企業の意見

試作企業の意見をまとめて表10~11に示した。

麺類について、干し中華、そば、生中華Gの3点については試作品の食感に問題がある等の理由から、再検討という評価であったが、その他6点については作業性にもあまり問題はなく原料の安定した品質と供給量が保証されれば使用してみたいという意見が多かった。

パン類については、外麦と比較するとミキシング耐性の幅がやや狭いなどの問題はあるが、製パン性は十分であり、製造ラインで流しても問題は無いとの意見が多かった。ただし、麺類と同様に原料の安定した品質と量の供給を心配する意見が多かった。

3-3 総合評価の度数分布

官能検査結果をまとめ、総合評価の度数分布を図1~3に示した。

表10 試作企業の意見(麺)

分類	メーカー記号	試料	作業性	自社製品への適合性	備考
乾麺	A	うどん	良好	適	麺帯の肌荒れもなく作業性良好。色も白く、食感的に優れる。所感的には最良。
		50%うどん	乾燥時麺線の付着あり	適	
		中華	良好	再検討	ゆであがりの透明感はあるがもう少し硬い食感が望まれる。
	B	そば	問題なし	再検討	コシが弱い
生めん	C	中華麵	ややまとまりにくい	適	従来品と比べて大差なし。
	D	中華麵	従来品と変わらない	適	安定した品質のものが得られるか心配。価格は。
	E	中華麵	良好	適	ナンブコムギよりも扱いやすい。中華麵には良好。品質が安定し、量が確保できれば地ごな中華に使用したい。
	F	中華麵	良好	適	機械作業性良好、扱いやすさ良好。味は普通、食感は悪くない
	G	中華麵	良好	再検討	従来品(外国産小麦)と比べ味、コシの差が明らか。新製品としてなら可能。

表11 試作企業の意見(パン)

メーカー記号	試料	作業性	自社製品への適合性	備考
H	食パン(ゆざから30%、50%)	良好	適	今後の課題、ナンブコムギほどの個性は
I	ココペパン バターロール	良好	適	今回の粉と同じであれば、問題なし。菓子パン、食パンにも適している。
J	クリームパン スティックパン	良好	適	県産小麦使用としてアピールできる。一般小麦粉と併用したい。パンの老化が気
K	あんパン(小豆)	良好	適	取り回しに問題はない。小麦粉タンパク量は10.5%必要。
	あんパン(むらさきいも)			
	クルミ・レーズンパン			
	食パン			
L	クルミ食パン	良好	適	外麦と比べるとミキシング耐性の幅が狭いが、十分に対応可能名範囲。タンパク含量が高く、安定した品質を望む。
	クルミ・レーズンパン			
	オリーブ食パン			
	食パン			
M	ソフトフランス	良好	再検討	外観は変わらないが、フランスパンとしての特徴が薄い。
	バゲット	良好	再検討	生地へべたつきがあるが、成型時では問題なし。吸水、ミキシングを委せて再検
	食パンA	良好	適	ラインで製造しても問題なし。県産小麦100%で美味しいパンができる。

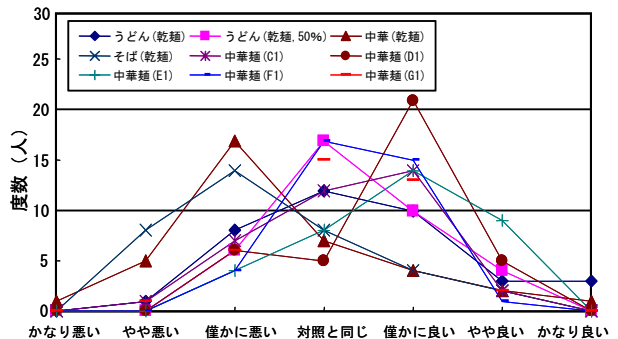


図1 麺の総合評価の度数分布

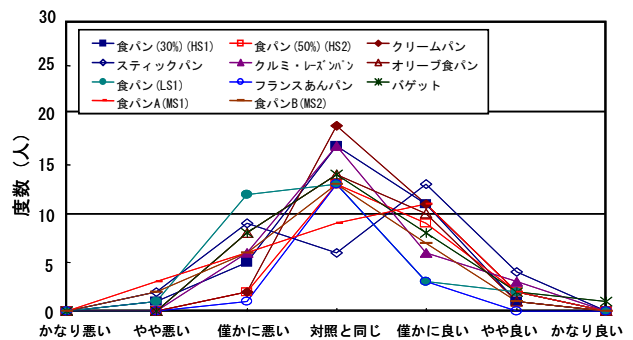


図2 パンの総合評価の度数分布(対照のある試料)

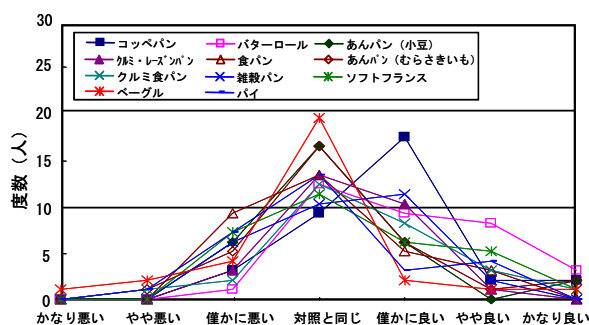


図3 パンの総合評価の度数分布（対照のない試料）

全体的に見て、ほぼ左右対称の分布と認められた。中華麺の乾麺とそばは「僅かに悪い」にピークがあり、全体的に評価が低かった。中華麺A、B、Cは「僅かに良い」にピークがあり全体的な評価も高かった。うどんと中華麺D、Eは「対照と同じ」にピークがあった。

パンで対照のある試料について見ると、スティックパンは「僅かに良い」と「僅かに悪い」の2つに評価が分かれたが、それ以外は試料が対照と同じ評価が最も多く、ほぼ左右対称な分布を示した。

パンで対照の無い試料について見ると、バターロールは「普通」以上の評価をする人が多いいびつな分布であったが、それ以外の試料はほぼ左右対称と認められた。コッペパンと雑穀パンは僅かに良いにピークがあったが、それ以外の試料は「普通」の評価が最も多かった。

3-4 評価項目平均値

官能検査の各項目の平均値を表12~14に示した。

3-4-1 麺類

麺類の評価ではうどん（乾麺）は殆ど全ての項目で対照よりも良い評価であった。特に色の評価が高かった（1%危険率で有意）が、対照としてナンブコムギを主体とする小麦粉が使用されていることが影響していると思われる。干し中華と干しそばの評価は対照よりも有意に低かった。干し中華については、色が低く評価されたがこれは対照が外国産の中華麺用粉であることが影響していると思われる。干しそばの対照は県産小麦粉が使用されている。

表12 麺類の評価項目平均値と有意差検定

試料記号	試料名	好き嫌いの評価				強弱の評価 硬さ
		色	食感	味/香り	総合	
AU1	うどん	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
AU2	うどん(50%)	0.8	0.2	0.3	0.3	0.3
AT1	干し中華	-0.6	-0.6	-0.2	-0.5	1.4
B1	そば	-0.3	-0.7	0.0	-0.6	0.4
C1	中華麺	0.2	0.4	0.1	0.3	-0.6
D1	中華麺	1.3	0.5	0.4	0.7	0.1
E1	中華麺	0.8	0.7	0.5	0.8	0.9
F1	中華麺	0.5	0.3	0.2	0.4	0.3
G1	中華麺	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1

■ 危険率1%有意    ■ 危険率5%有意

表13 パン類の評価項目平均値と有意差検定（対照のある試料）

試料記号	試料名	好き嫌いの評価				強弱の評価 硬さ
		色	食感	味/香り	総合	
HS1	食パン(30%)	0.4	0.3	0.3	0.2	-0.1
HS2	食パン(50%)	0.2	0.3	0.2	0.4	-0.1
LS1	食パン	0.1	-0.3	0.1	-0.2	-0.1
MS1	食パンA	0.2	0.3	0.2	0.1	-0.2
MS2	食パンB	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.2
LO1	オリーブ食パン	-0.1	0.3	0.2	0.1	-0.3
MB1	バゲット	0.3	0.2	0.4	0.2	0.6
LA1	フランスあんパン	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
JK1	クリームパン	0.3	0.5	0.4	0.4	-0.2
JS1	スティックパン	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2
LK1	クルミ・レーズンパン	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1

記号は表12と同じ

表14 パン類の評価項目平均値と有意差検定（対照の無い試料）

試料記号	試料名	好き嫌いの評価				強弱の評価 硬さ
		色	食感	味/香り	総合	
IK	コッペパン	0.4	0.8	0.6	0.7	-0.2
IB	バターロール	0.6	0.9	0.9	1.0	-0.3
KAA	あんパン(小豆)	0.4	0.2	0.3	0.2	0.0
KAM	あんパン(むらさきいも)	0.2	0.0	0.3	0.2	-0.1
KKL	クルミ・レーズンパン	-0.1	0.1	0.2	0.3	-0.2
KS	食パン	0.2	0.1	0.3	0.1	-0.5
KK	クルミ食パン	0.0	0.5	0.6	0.5	-0.3
KZ	雑穀パン	0.1	0.6	0.0	0.3	-0.4
LB	ソフトフランス	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3
M<sup>ベ</sup>グル	ベーグル	-0.1	-0.3	-0.1	-0.1	0.8
MBI	パイ	0.2	0.0	0.3	0.1	0.2

記号は表12と同じ

生中華麺については全ての項目で対照よりも良い評価であり、かなりの項目で有意に高く評価された。特に色については外国産小麦粉を対照とした場合にも良い評価であり、中華麺用として適性があることが示された。また、強弱の評価では生中華麺(C1)を除き全ての試料は対照よりも硬いと評価された。干し中華やそばでは硬いことが、好き嫌いの評価ではマイナス評価につながったものの、それ以外の試料ではプラスの評価につながっている。

3-4-2 パン類（対照のある試料）

全体的に見て、麺類ほど対照との大きな差は見られなかった。対照よりも有意に低く評価された試料は無かったが、総合評価で見ると、食パン（ゆきちから50%）とクリームパンが1%危険率で高い評価であった。他に食パン（ゆきちから30%）、クリームパン、オリーブ食パン、バゲット、スティックパンで有意に高く評価された項目が見られた。強弱の評価との関連では、バゲットで有意に硬いと評価であったが、好き嫌いの評価ではプラスの評価につながっている。他の試料では強弱の評価が有意とはならなかった。

3-4-3 パン類（対照の無い試料）

「普通」に対して有意に低く評価された試料は無かった。総合評価ではコッペパンとバターロールが1%危険率で有意に高い評価であった。評価項目別に見ると、コッペパン、バターロールの他、クルミ・レーズンパン、食パン、クルミ食パン、雑穀パン、ソフトフランスに有意に高く評価された項目が見られた。強弱の評価との関連では、ベーグルが有意に硬いと評価であったが、好き

嫌いの評価では有意ではないがややマイナスの評価につながった。これはベーグルの食感になじんでいないパネラーも多かったことが原因の1つとして考えられる。バターロール、食パン、雑穀パンは有意に軟らかいとの評価であり、好き嫌いの評価ではプラス方向に作用している。ソフトフランスは有意ではないがやや硬いとの評価であったが好き嫌いの評価ではプラス方向に作用している。このように、パンではフランスパンでは硬い方が好まれる傾向があり、他のパンでは軟らかい方が好まれる傾向にあることを示していた。

#### 4 結 言

(独) 東北農業研究センターで栽培された小麦(ゆきちから)を実用規模で製粉し、パン類、麺類製造業者の協力を得て、パン類(32点)、麺類(17点)の試作品の試食会を44名の参加者により実施し以下の結果を得た。

- (1) 試作企業の意見としては、麺類もパン類も生地のみとまりやべとつきに、やや問題がある場合もあったが、おおむね良好であり、自社製品にも使用してみたいとする企業が多かった。
- (2) 干し中華とそばの評価が低かったが、これを除くと、全ての試料が対照よりも高く評価された。特に、生中華麺に対する評価は高く、提供された5点の中華麺のうち3点は総合で有意に高く評価された。
- (3) 麺で強弱の評価と好みの評価との関連を見ると、硬いことが干し中華と干しそばではマイナス評価につながったが、うどんや生中華麺では、生中華の1試料を除くと、硬いことがプラス評価につながった。
- (4) 多くのパンで「対照」あるいは「普通」よりも有意に高く評価された項目がみられ、逆に有意に低く評価された試料は無かった。
- (5) 硬さとの関連で見ると、フランスパンは硬い方が好まれ、他のパンでは軟らかい方が好まれる傾向があった。

以上のことより、ゆきちからは本来はパン用として開発された品種ではあるが、麺類にも適性があり、特に生中華麺には適合性が高いことが実証された。また、パンに用いた場合、ミキシング耐性やべたつきなどにやや問題はあっても、十分にラインに流せるだけの品質を保持していることが実証された。ゆきちからは現在順調に栽培面積を増やしており、量の確保は解決の方向にあるが、たんばく質含量の確保、雨害による低アミロ麦の発生防止など、今後は高品質な原料小麦の安定供給が課題である。

#### 文 献

- 1) 関村 照吉, 遠山 良: 岩手県工業技術センター研究報告, 9, 185, (2002)
- 2) 関村 照吉, 遠山 良: 岩手県工業技術センター研究報告, 10, 85, (2003)
- 3) 関村 照吉, 島津 裕子: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 19, (2004)
- 4) 関村 照吉, 島津 裕子: 岩手県工業技術センター研究報告, 11, 23, (2004)



# サーメット鑄ぐるみ材料の販路展開\*

池 浩之\*\*、高川 貫仁\*\*、佐藤 唯史\*\*、堀田 昌宏\*\*\*、  
飯村 崇\*\*\*、長嶋 宏之\*\*\*\*、佐々木 英幸\*\*、齊藤 博之\*\*\*\*\*

使用済みサーメットチップを有効活用し、耐熱性、耐摩耗性に優れる鑄ぐるみ材料を開発した。そしてこの開発材料の製品化を目指し、市場調査、技術普及そして販路展開を行った。その結果、新規製品の試作を5件受注することができた。また試作した製品で事業化に至った。

キーワード：サーメット、鑄ぐるみ、販路展開、市場調査、技術普及

## The Market Development of the Advanced Material of Cast Iron Inserted Cermet Tips

IKE Hiroyuki, TAKAGAWA Takahito, SATO Tadafumi, HOTTA Masahiro,  
IIMURA Takashi, NAGASHIMA Hiroyuki, SASAKI Hideyuki and SAITO Hiroyuki

We developed an excellent material in the high temperature wear resistance. The method was crushed scraped cermet tips which were inserted by a high chrome cast iron. Then, we did the spread and the marketing research of a technical feature of this material. And, the market was developed to promote the application of this material. As a result, we were ordered five products for trial purposes from two or more enterprises. Moreover, the sintering ore crusher blades were made for trial purposes by using this material in a certain maker last year. And, this product was produced in this maker, and sold.

key words : cermet, insert, market development, marketing research, technological spread

### 1 はじめに

岩手県では、平成 14, 15 年度に中小企業経営資源強化対策費補助金「中小企業技術開発産学官連携促進事業」で「耐摩耗性に優れるコンポキャストマテリアルの開発とその応用」と題して、(株)小西鑄造、(株)松栄工機およびサンディーの各企業と共に研究開発を行ってきた。この研究では、金属材料の切削加工に利用された後、使用済みとなったサーメットチップを有効活用し、岩手県工業技術センターの持つ鑄ぐるみ複合化技術を利用して、新たに耐熱性、耐摩耗性に優れる材料の開発を行った。そして、この開発材料の切削・研削による高精度加工技術についても検討を加えた。その結果、本開発材料を利用して、高炉の原料である焼結鉱の破碎歯(図 1)の試作に成功した。また、開発材料と開発した加工技術を利用し、金型鑄造のイジェクターピンや打ち抜き用金型パンチの試作(図 2)にも成功した。

そこで平成 16 年度は、本事業の材料開発技術および加工技術の成果普及を行うとともに、この耐熱、耐摩耗材料を広く市場に普及し、応用化を推進するために販路展開を推進した。

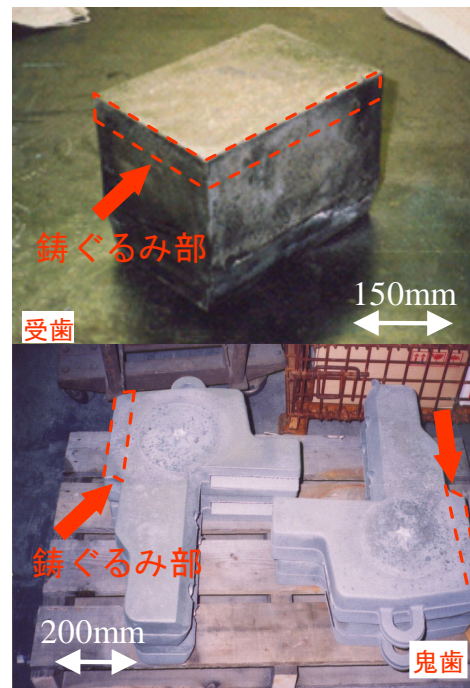


図1 焼結鉱破碎歯

\* 中小企業技術開発産学官連携促進事業  
\*\* 材料技術部  
\*\*\* 電子機械技術部

\*\*\*\* 特産開発デザイン部 (現 企画デザイン部)  
\*\*\*\*\* プロジェクト研究推進監

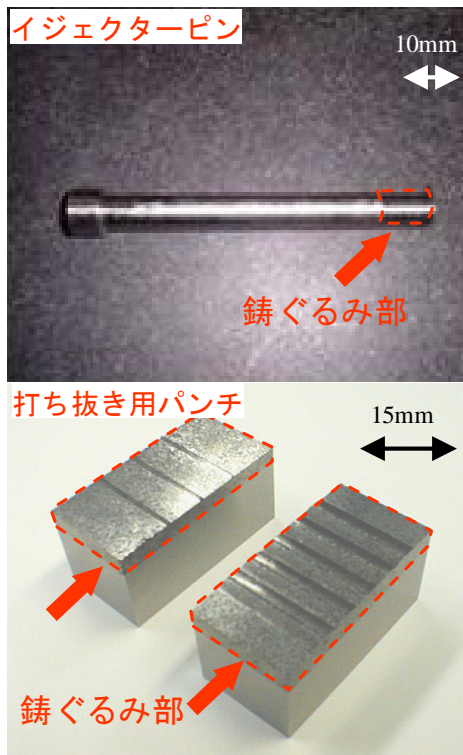


図2 細かいサーメットを用いた場合の試作品

## 2 販路展開の結果

本事業で開発した材料の製品化を目指し、市場調査、技術普及を行い、販路展開を推進した。その結果、新規製品の試作依頼を5件受注することができた。そのうち2件については既に試作も終了し、ユーザーによる評価を行っている。また、さらに3件については具体的に試作の検討を連携先企業で行っている。

また平成15年度に試作した高炉の焼結鉍用破碎歯は、従来の破碎歯に比較して耐久性が2倍以上になったことが分かった。そのため連携先企業では、開発材料を利用した破碎歯の受注があり、事業化に成功した。

今回市場調査や普及事業等を通じて、金属精錬や産業廃棄物関係で耐熱耐摩耗鑄ぐるみ材料のニーズ多いことが分かった。また、この市場はニッチな市場が多いことも分かった。さらにここで利用されている部品は比較的薄物が多く、鑄ぐるみ複合化するには困難な形状が多いことが分かった。

以上の理由から、鑄ぐるみ複合化技術や加工技術のさらなる高精度化が必要なことが分かった。そこで、今後はプリフォームによる鑄ぐるみやすい複合材等について検討を加えていく予定である。そして形状や大きさ、母材などに影響されない複合化方法を検討し、これまで試作受注した製品の事業化の拡大をさらに図りたいと考えている。

## 3 おわりに

本内容は平成14～16年度中小企業経営資源強化対策費補助金「中小企業技術開発産学官連携促進事業」で行った成果である。(株)RPI、推進委員会委員および関係各所のご支援に深く感謝申し上げます。

# 工業技術センター発開発技術・製品の市場化支援\*

東矢 恭明\*\*、町田 俊一\*\*、小林 正信\*\*、長嶋 宏之\*\*

近年、工芸品の生産が伸び悩んでいる。これまで、技術面から高品質化に向けた取り組みを行ってきたが、市場ニーズの多様化、変化の速さに対応するためには、流通、販売を含めた取り組みや、製品の高付加価値化が必須となってきた。

そこで、地域産品である小型箏<sup>かずね</sup>「和音」の市場調査を通して改善策を提案し、さらに、ユニバーサルデザインを導入した新たな伝統工芸品の市場開拓を試みたので報告する。

キーワード：市場化支援、和音、ユニバーサルデザイン

## Merchandising of Technology and Product Which Iwate Industrial Research Institute Related

TOYA Yasuaki, MACHIDA Toshikazu, KOBAYASHI Masanobu  
and NAGASHIMA Hiroyuki

Recently, the production of the craft goods is unable to move upward. To correspond to the speed of the diversification of the market trend and the change, the tendency to heighten the added value of the approach and the product including circulation and sales has become indispensable though the approach for making to the high quality had been done from a technological side up to now.

Then, because it offers suggestions for improvements through the marketing research of small harp “Kazune” that is a regional product, and the market cultivation of new traditional craft goods that introduce the universal design was tried in addition, it reports.

key words : marketing support, KAZUNE, universal design

### 1 緒 言

経済構造が多様化している今日、開発した製品の市場展開が困難になってきている。そのため、変化の早い市場ニーズを的確に捉え、最終的な出口を見据え、それらを達成するために必要な支援策を具体化する必要がある。

そのため、平成 17 年度の主要事業として工業技術センター発開発技術・製品の市場化支援を予定しており、これまでに各種取り組みを行ってきた。

平成 16 年度に基盤的・先導的研究事業で行なった小型箏<sup>かずね</sup>「和音」の市場化支援、平成 13 年度から 3 ヶ年間で開発したユニバーサルデザイン (Universal Design<sup>※</sup>、以下UDと略)を導入した生活用品 (漆器、磁器、鉄瓶)の市場化支援について報告する。

※) 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。

### 2 対象品目と支援経過

#### 2-1 小型箏<sup>かずね</sup>「和音」

和音 (図 1) は、協同組合岩手木工センター (建具製造業者の組合) が製造・販売している小型の箏である。



図 1 小型箏「和音」

この箏の特徴はコンパクトながらも胴板を本来の箏と同じ幅とし、琴柱、糸、芯座等も本来の箏と同じ物を使

\* 基盤的・先導的技術研究開発事業

\*\* 特産開発デザイン部 (現 企画デザイン部)

用しており、今までの箏と同じ感覚で演奏できることから、初心者から専門家まで十分に使えることである。また、糸締めや糸の交換も、初心者でも簡単にできるように工夫されている。

このような特徴を持つ和音は、箏に憧れを持つ年代の女性を中心に平成12年10月の発売以来、県内を中心に1,320台(平成17年3月現在)販売された(表1)。しかし、平成14年度の491台の売上げ以降、販売が減少している(表2)。

表1 年代毎の売上げ台数(12年度は10月から)

20代	30代	40代	50代	60代
0%	5%	15%	30%	60%

表2 年度毎の売上げ台数(12年度は10月から)

年度	12	13	14	15	16
台数	137	239	491	254	199

今後の販売支援に向け、販売減少の原因を明らかにするために、組合の現在の状況、今までの販売状況、購入者の概要(年代、地域、使用目的)、価格における各種経費、製造原価、卸価格、代理店等との引取り条件(契約の内容)、組合の生産能力、外注部品の詳細、教室・指導者・生徒数、教室の詳細、教室開設時の協力内容、一般ユーザー、教材(学校)の購入までの流れ、購入のきっかけ、販売形態、販売促進の体制・ツール、組合の状況、組合員の和音に対する考え方、営業経費の捻出方法、営業とマネージメント、現在抱えている問題等について、聞き取り調査を行った。

その結果、建具業界の現況は、組合の内外を問わず仕事の選択をできる状況ではなく、本業では利益がほとんど無く、マイナスの場合もあるとの回答だった。また、組合事務局では、和音の販売におけるマネージメントの未熟さと人員不足が原因と考えており、対策に苦慮しているとの回答だった。

そこで、以下の項目に関して、組合事務局と協議し、和音の市場化支援を強化することにした。

- ・製品ラインナップの見直し
- ・製品の問題点解決(塗装・糸切れ・仕上げ)
- ・教室・体験を核とする販売システムの構築
- ・教材としての価値の向上と訴求の強化
- ・楽器としての品質の安定化
- ・生産の確保と継続
- ・運営資金の確保と営業の開始

なお、製品の問題点の改良に関しては既に取り組みを始めている。

## 2-2 UD開発技術普及推進事業開発製品

UD開発技術普及推進事業は、昨今のものづくりやまちづくりに取り入れられているUDの県産品への導入が目的である。規範デザインの開発(事例開発)と導入のためのハンドブックを制作した。平成13年度から3ヵ年計画(平成13年:鉄器厨房用品、平成14年度:家具、平成15年度:食器)で行った。

さらに事例開発の翌年度は、開発製品の試作及び市場化準備、翌々年度は市場化支援を行った。

### 2-2-1 UD漆器

平成15年度に当センターが主担当となって開発した食器27点の中からUD漆器8点を選定し、県内の漆器企業4社と共に『岩手UD漆フォーラム』を結成した。

さらに、これら試作品を『第45回日本クラフト展』へ出品した。出品した漆器8点のうち6点(図2、図3、図4)が招待審査委員賞を受賞した。さらに、同展覧会の『東京展』(2004年12月26日~2005年1月10日:東京駅丸の内口、丸ビルホール)と『福岡展』(2005年2月26日~3月6日:福岡市天神、イムズホール)において、合計40点の受注を受けた。



図2 UD漆碗(斜布)



図3 UD漆碗(横布)



図4 UDこども漆碗

今回出品した製品は、手間の掛かる造りであり、また、会場や来場者は、一般的な売り場とは異なるため、価格に関しては、通常の漆碗よりも高めの設定をした。(高い価格設定が必ずしも購買意欲の減少にはならない場合も有り得る。) また、今後の展開先として想定している市場のために、新たな価格設定や製品ラインナップも計画している。

### 2-2-2 UD 磁器

UD 磁器は、事例開発した 14 点について、以下の内容で試作の支援を行った。

- ・モデリングソフトによるデータ作成
- ・光造形による原型製作及び仕上げ加工 (図 5)
- ・原型による鋳込み原型の発注 (図 6)

平成 17 年 10 月頃に試作を終了し、昨年度の UD 漆器の場合と同様に、クラフト展へ出品予定である。



図 5 光造形原型

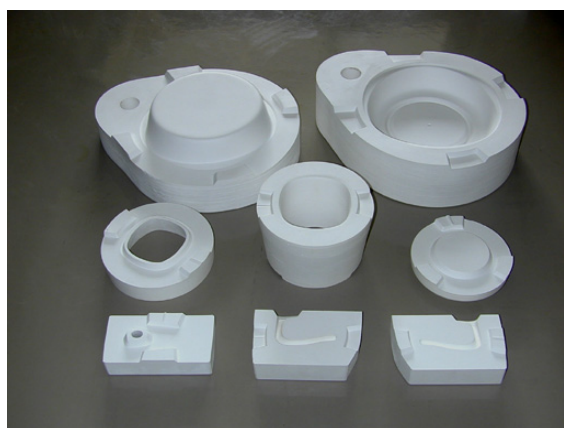


図 6 鋳込み型

### 2-2-3 UD 給食器

UD 給食器は、大野村産業デザインセンターと共同で開発を進めた。近年の主力製品である木製学校給食器に使用している塗料について、消費者から環境ホルモンの抽出等の問い合わせが増えている。調査した結果、現行製品でも問題はなかったが、より安全と思われるセラミック塗料(硬化後はガラス質となる)を検討しているが、

既製の木材用セラミック塗料が無いため、市販されている塗料の中から適当と思われる数種類を選び、試作及び検証を行っている。

### 2-2-4 UD 鉄器

UD 鉄瓶は、平成 13 年度において南部鉄器協同組合(経済産業省の意匠開発事業)と共同で 10 製品の事例開発を行い、以下の展示会に出展した。



図 7 クラフト展入選 UD 鉄器

また、これらは第 42 回日本クラフト展において 5 点が入選した(図 7)。現在も数種類のデザイン提案を継続している。

#### ・『伝統+α：新しい南部鉄器の提案展』

(株)松屋銀座店ユニバーサルスクエア(東京都中央区銀座)

#### ・『いわてのクラフト展』

マガジンハウス本社ギャラリー(東京都中央区銀座)

(主催:いわてクラフトふれあい事業実行委員会)

#### ・『岩手の新しい家具と鉄器展』

(財)クラフトセンタージャパン丸善日本橋店(東京都中央区日本橋)

上記 3 展示会においては、5 名の研究員(延べ 20 人)を説明員として派遣した。この時、顧客の生の声を聞くことができた。

また『トヨタユニバーサルデザインショーケース』(東京臨海新都心 MEGA WEB)にも選定された他、全国的な雑誌(家庭画報)でも紹介され、一定の評価を受けている。

販売に関しては、多量でないがコンスタントに売れていることから、市場ニーズに合致していると考えられる。

しかし、全て手作りであるという製造工程、後継者不足、業界の体力低下などの理由から、現状維持がやっとの状態であり、さらなる販売促進のために、グッドデザイン賞に応募して商品力を強化し、UD鉄瓶・鉄器業界の活性化を進める予定である。

### 3 考 察

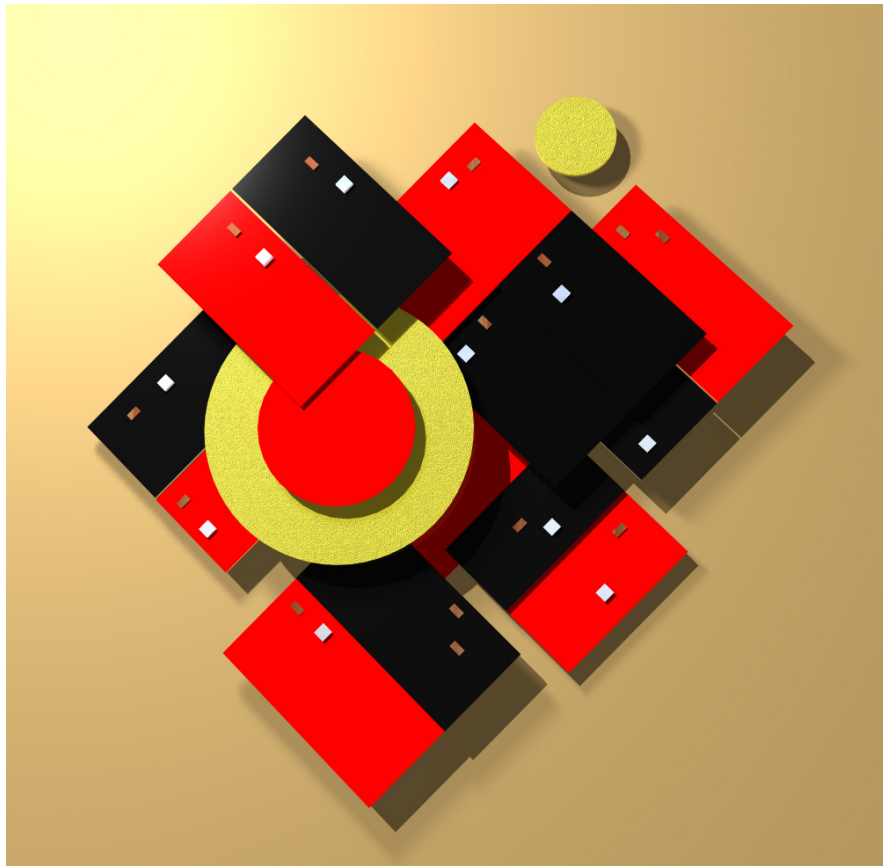
和音においては、販売増加のための調査、分析、計画立案を行い、販売低迷の原因を明らかにした。その結果、顧客の視点、スピード重視、他部門との連携強化を重視した支援が重要であると思われる。

また、UD鉄器においては、平成13年度にハンドブックを作成して事例開発を行い、3年間にわたり販売促進のために、フォローを行ってきた結果、業界や消費者からUDに対する理解を得られるようになった。鉄器に限らず他のUD生活用品も今後の展開が期待できると思われる。

### 4 結 言

平成13年のユニバーサルデザイン開発技術普及推進事業において、市場開拓を行うために支援を行ってきた。

製品、業界によって一概には言えないが、地道なフォロー、支援を続けてきたことが発端となり、新たな市場展開の可能性が出てきた。平成17年度からの主要事業として、市場化支援がスタートするが、この事業で業界との連携をさらに強固なものとし、地域経済の活性化を図る。



---

## 岩手県工業技術センター研究報告

2005 年

第 12 号

平成 17 年 6 月発行

発行 岩手県工業技術センター(企画デザイン部)

〒020-0852 岩手県盛岡市飯岡新田 3-35-2

TEL: 019-635-1115

FAX: 019-635-0311

技術相談ホットライン

TEL: 019-635-1119

ホームページ URL: <http://www.pref.iwate.jp/~kiri/>

電子メール E-mail: [CD0002@pref.iwate.jp](mailto:CD0002@pref.iwate.jp)

---