

平成18年度

高知県工業技術センター研究報告

REPORTS OF
KOCHI PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER

No. 38 (2007)

平成19年12月

目 次

食品開発部

DNAマイクロアレイを用いた清酒の高品質化	1
高知県産高糖度トマトの加工利用（第1報）	9
トマトジュースの成分調査	
高知県産高糖度トマトの加工利用（第2報）	13
高糖度トマトを原料としたトマトジュースの製造方法	
海洋深層水を利用した高付加価値キノコの栽培に関する研究（第2報）	19
海洋深層水で栽培されたキノコの一般成分、遊離糖、遊離糖アルコール、無機成分	
ハヤトウリ果実抽出物による培養細胞のエンドセリン-1産生抑制（学会抄録）	25

生産技術部

特殊コーティング技術の歯科製品等への応用研究	27
チップボイラによる園芸ハウス加温実証試験（第1報）	31
園芸ハウスの温度管理システム	
チップボイラによる園芸ハウス加温実証試験（第2報）	35
チップボイラによる連続自動運転	
チップボイラによる園芸ハウス加温実証試験（第3報）	39
燃焼ガス及び燃焼灰の測定	
乳牛の行動管理システムの開発（第1報）	43
加速度の連続測定システムの開発	

資源環境部

3次元加工による高付加価値木製品の開発（第1報）	47
手作り木製楽器キットにおける部品デザインの改良	
セラミックスマールド法による電磁波発熱体の開発（第3報）	53
セラミックスマールド法による電磁波吸収体の開発	
高分子微細表面構造制御による高耐久工業材料の開発（第2報）	57
焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発（第1報）	63
焼却灰からのゼオライト合成技術の開発	
焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発（第2報）	69
前駆体および超音波照射による有害有機物質分解能力の検証	
On-line preconcentration system using mini-column packed with	73
a chelating resin for the characterization of seasonal variations of trace elements in seawater by ICP-MS and ICP-AES（学会抄録）	

食 品 開 発 部

DNAマイクロアレイを用いた清酒の高品質化

加藤麗奈 上東治彦

Study on Making High-quality Sake Using DNA Microarray analysis

Reina KATOH Haruhiko UEHIGASHI

平成17年度にロシア宇宙船ソユーズに搭載して打ち上げ、国際宇宙ステーションで10日間保持した全6種類の『宇宙酵母』の遺伝子発現の変化をDNAマイクロアレイ解析で明らかにし、ドライおよびウェット酵母について、エタノール生成や香気生成に関与する遺伝子群に変異は起こっておらず、これまでと同様に清酒醸造に用いて問題がないことを確認した。また、県内で低アルコール清酒の醸造に利用されているピルビン酸低生産性清酒酵母についてもマイクロアレイ解析を試みた。

1. まえがき

全国的に清酒の市場が著しく冷え込んでいく流れの中、県内酒造メーカーは製品の質を高め、吟醸酒に代表される付加価値の高い商品製造に力を注いできた。それに加えて、平成17年にはさらに高知の地酒を全国にアピールするための事業として、ロシア宇宙船ソユーズに清酒酵母を搭載し、国際宇宙ステーションにて10日間を過ごした酵母を使った商品が発売された。本研究では、高知県酒造組合の『土佐宇宙酒プロジェクト』をバックアップするべく、宇宙から帰還した酵母の変化をDNAマイクロアレイ解析を用いて明らかにすることを試みた。

また、県内酒造メーカーで主に低アルコール酒の醸造に用いられているピルビン酸低生産性酵母のDNAマイクロアレイ解析も試みた。

2. 実験方法

2.1 使用酵母

高知県工業技術センターで育種した清酒酵母KA、A-14、AA-41、AC-17、CEL-11、CEL-19およびCEL-19を親株とするピルビン酸低生産性清酒酵母CEL-19-35。

2.2 ドライタイプ酵母の調製

前述の清酒酵母（CEL-19-35を除く）をYM培地（グルコース5%、ポリペプトン0.5%、イーストエキス0.3%、マルトエキス0.3%）にて一晩振とう培養し、遠心分離機で集菌した。得られた酵母菌体を1L容丸底フラスコに入れ、フリーズドライヤーを用いて粉

末化した。これをガラス管に密封し、5ml容のプラスチックチューブに入れて二重包装とした。

2.3 ウェットタイプ酵母の調製

清酒酵母KA、A-14、AA-41、AC-17、CEL-11、CEL-19の6種類の酵母菌体を滅菌水に懸濁し、5ml容のプラスチックチューブにて作製したYM斜面培地に薄く塗布した。これを15ml容のプラスチックチューブに入れて二重包装とした。

2.4 酵母の搬送

各タイプの酵母をロケット専用ケースに入れて搬送した。搬送時は試料の品温が2~4℃となるよう冷却した。

2.5 酵母の宇宙でのフライト

本実験のドライタイプのサンプルは、平成17年10月1日にバイコヌール基地よりロシア宇宙船ソユーズに搭載されて打ち上げられ、同3日に国際宇宙ステーションにドッキングし、約10日間の宇宙実験を行ったものである。また、ウェットタイプのサンプルは平成18年3月30日にバイコヌール基地より同様に打ち上げられたものである。

2.6 地上対照試験

地上対照試験としてドライタイプ、ウェットタイプを前記と同様に調製し、現地でのロケット搭載時には20℃の恒温器に、その他の期間は2℃で保存した。

2. 7 清酒小仕込試験

宇宙帰還後のドライタイプの酵母を滅菌水に懸濁し、適宜希釈してYM平板培地に塗布し、30℃、2日間培養した。生育してきた各酵母より10コロニーずつ単離し、次の小仕込試験に供した。小仕込試験は地上元株を対照として最高発酵温度10℃と15℃の試験区で行った。麴は両試験区とも精白歩合40%の山田錦を用い、仕込米は10℃区は精白歩合40%の山田錦、15℃区は精白歩合50%の風鳴子を用いた。仕込配合は1日目に麴35g、水70ml、10%乳酸0.7ml、酵母培養液10ml、3日目に白米120g、水140mlを加えた。15℃区は18日目に、10℃区は32日目に発酵を終了させた。清酒の分析は発酵力の指標として日本酒度、アルコール、アルコール取得量、固形分率を、香味の指標として酸度、アミノ酸度、紫外外部吸収、グルコース、香氣成分を、酵母活性の指標としてピルビン酸、死滅率を測定した。

ウェットタイプの酵母は宇宙空間にてYM斜面培地上に生育してきた酵母菌体を滅菌水に懸濁し、適宜希釈してYM平板培地に塗布し、30℃、2日間培養した。生育してきた各酵母より20コロニーずつ単離し、次の小仕込試験に供した。小仕込試験は地上元株を対照として最高発酵温度10℃で行った。麴、掛け米は共に精白歩合40%の山田錦を用いた。以降の仕込みは上記のドライタイプと同様とした。

2. 8 DNA解析

ドライ、ウェットタイプとも清酒小仕込み試験の結果から最も優れた株を選択し、YM培地5mLで前々培養、300mLで前培養を行った。前培養液は遠心分離(8,900rpm、5min、4℃)した後、10mLの滅菌水に懸濁し、800mLでの本培養のODが全菌株で同じになるように接種した(0日目)。本培養は15℃での静置培養とした。培養液のサンプリングは1、2、3日目に行い、ドライタイプの解析では既知の結果から最も遺伝子発現に差が見られる¹⁾1日目の酵母菌体のRNAを抽出し、試験に供した。ウェットタイプの解析では、ドライタイプよりも遺伝子変異の可能性が高いことを考慮して2、3日目のRNAを試験に用い、また、蛍光色素固有の発色強度の差を除外するためにDye Swapとした。

2. 8. 1 トータルRNAの抽出およびmRNAの精製

サンプリングした培養液は、直ちに遠心分離(3,000rpm、5min、4℃)後、菌体を冷DEPC処理水にて洗浄を行ったうえで液体窒素にて凍結後、-80℃で保

存した。凍結菌体1g(wet weight)あたり1mlのTES(10mM Tris/Cl、pH7.5)、10mM EDTA-2Na、0.5%SDS in DEPC 処理水)およびフェノール-クロロホルム水飽和液(フェノール:クロロホルム:イソアミルアルコール=25:24:1(v:v))を添加し、10分ごとに30秒間攪拌しながら65℃で60分間保持した。遠心分離(5000rpm、5min、4℃)後、上清を新たな15ml遠心管にとり、等量のフェノール-クロロホルム水飽和液を添加し、30秒間の攪拌を行った。さらに遠心分離(5000rpm、5min、4℃)を行った後、上清を新たな15ml遠心管にとり、等量のクロロホルム-イソアミルアルコール(クロロホルム:イソアミルアルコール=24:1(v:v))を添加、攪拌後、遠心分離(5000rpm、5min、4℃)により上清を得た。これを1.5mlの遠心管に移し、1/10容量の4M LiClおよび2.5倍容量の冷エタノールを加え、-80℃にて30分以上静置した(エタノール沈殿)。

次に、遠心分離(15,000rpm、10min、4℃)により得られたベレットを70%エタノール(DEPC処理水にて調製)で洗浄した後、400 μ lのDEPC処理水に溶解した。これを、mRNA精製キットであるPoly(A) Quik・(STRATAGENE)あるいはmRNA Purification Kit(Amersham Biosciences)に供しmRNAを精製した。得られたmRNAは1/10容量の4M LiClおよび2.5倍容量の冷エタノールで上記と同様にエタノール沈殿を行い、10~20 μ lのDEPC処理水に溶解した後、吸光度計により濃度を測定した上で、以下の試験に供した。

2. 8. 2 標識DNAプローブの作製

上記精製したmRNAとCyScribe First-Strand cDNA Labelling Kit(Amersham Biosciences)を用いて標識プローブを作製した。すなわち、1 μ gの精製mRNAにoligo dT primerおよびrandom nonamerを1 μ lずつ、さらに適量のDEPC処理水を添加し全容量を11 μ lとした。これを70℃、5分間、次いで室温で10分間静置した後、以下の試薬を加え、42℃で90分間静置した。

4 μ l 5 \times CyScribe buffer
2 μ l dCTP nucleotide mix
2 μ l 100 mM DTT
1 μ l FluoroLink dCTP 1mM Cy3 or Cy5
1 μ l CyScribe reverse transcriptase

次に、2.5M NaOHを2 μ l添加し37℃にて15分間静置した。さらに2M HEPESを10 μ l添加した。このCy3標識サンプルに対し等量のCy5標識サンプルを混合後、100 μ lの10mM EDTA(pH8.0)を加えたAutoSeq-G50

(Amersham Biosciences)にて未反応の色素を除去した。さらに、マイクロコン-30 (Amicon)を用いて、容量を5 μ lに濃縮した。これに45 μ lのハイブリダイゼーションバッファー(0.1% SDS、155ppm DTT、50% Formamide、10 \times SSC、100ppm Salmon Sperm DNA)を添加し、95 $^{\circ}$ Cで5分間保持した後、プレハイブリダイゼーションを行ったDNAチップ(DNAチップ研究所製酵母チップVer.1.1、2.0およびCorning社製CMT-Gene Array Ver.1.32)上に滴下し、カバーガラスをかけた湿潤遮光条件で42 $^{\circ}$ Cにて16時間以上静置した。

2. 8. 3 ハイブリダイゼーション

DNAチップは42 $^{\circ}$ Cのプレハイブリダイゼーションバッファー(0.1% SDS、155ppm DTT、50% Formamide、10 \times SSC、7.5% BSA)に45分間浸漬後、蒸留水にて洗浄したうえで乾燥させた。

ハイブリダイゼーション後のDNAチップは以下の手順^{*3}で洗浄・乾燥させ、ScanArray Lite (Packard)にてスキャニングを行った。

^{*3}: 洗浄法

↓ 2 \times SSC、0.5% SDS (600ml、42 $^{\circ}$ C) 中でカバーガラスをはずす

↓ 2 \times SSC、0.1% SDS (600ml、42 $^{\circ}$ C)、5分間攪拌

↓ 0.1 \times SSC、0.1% SDS (600ml、常温)、10分間攪拌

↓ 0.1 \times SSC (600ml、常温)、15秒間攪拌

↓ 0.1 \times SSC (1600ml、常温)、2分間攪拌 \times 3回

↓ 0.01 \times SSC (600ml、常温)、15秒間攪拌

2. 8. 4 解析

ドライタイプの遺伝子解析では、スキャニング後、各々のサンプルにおけるスポット毎の蛍光強度を測定し、それぞれのスポットにおける蛍光強度をQuant Arrayを用いて比較し、対照株に対して宇宙酵母の遺伝子発現が4倍以上変化している遺伝子をリスト化した。

ウェットタイプの遺伝子解析では、ドライタイプと同様にQuantArrayを用いて蛍光強度を測定した後、さらにマイクロアレイ解析ソフトGeneSpringでの詳細な解析を行った。GeneSpringでは、1菌株につき、蛍光色素の組み合わせを変えた2枚のハイブリチップの各スポットの蛍光強度を数値化し、ノーマライゼーション、統計処理による再現性の悪いデータの除去(SD<0.5以下のデータをピックアップ)を行った。次に、ピックアップされた信頼性の高いデータのみを対象に、ドライタイプよりもさらに詳細に遺伝子変異の調査を行えるよう、対照株に対して宇宙

酵母の遺伝子発現が2倍以上変化している遺伝子をリスト化した。

3. 実験結果

3. 1 ドライタイプ清酒小仕込み試験

ドライタイプ酵母の帰還後の酵母死滅率を表1に示す。全体に酵母死滅率が高くなったが、宇宙酵母と地上対照にはほとんど差がなく、宇宙環境でのドライタイプの死滅率への影響は認められなかった。

表1 酵母死滅率の比較 (%)

	KA	A-14	AA-41	AC-17	CEL-11	CEL-19
地上対照	92.8	93.1	90.8	94.0	90.7	85.1
宇宙酵母	94.8	95.9	96.1	85.9	91.8	72.5

ドライタイプの清酒小仕込み試験10 $^{\circ}$ C試験区、15 $^{\circ}$ C試験区の結果を表2、表3に示す。

KA株は1-7株が発酵力が強く、アルコール耐性が強い。そのためアミノ酸が少なく、また香気生成能が高く、この株を選択した。

A-14株は2-5株が日本酒度の切れやアルコール生成が多いなど発酵力が強く、アルコール耐性が強い。そのためアミノ酸が少なく、また、A-14株の特徴である酢酸イソアミルを多く生成しており、この株を選択した。

AA-41株は3-7株が地上対照株との差はあまりないが、この酵母の特徴である酢酸イソアミルが高く、その他の項目においても他の株より優れていたため、この株を選択した。

AC-17株は4-2株が発酵はやや穏やかであるが、酸度が少なく、酵母数が多く、また、この酵母の特徴である酢酸イソアミルとカプロン酸エチルの生成量が多いため、この株を選択した。

CEL-11株は5-8株が日本酒度の切れやアルコール生成が多いなど発酵力が強く、香気生成力も良好であることからこの株を選択した。

CEL-19株は6-6株がアルコールの生成が多くて発酵力が強く、酸度が少なく、また、この酵母の特徴であるカプロン酸エチルが多いためこの株を選択した。

3. 2 ドライタイプ遺伝子解析

QuantArrayを用いて、地上対照酵母由来の遺伝子の発現に対して宇宙ドライ酵母由来の遺伝子の発現量が4倍以上変化しているとなっている遺伝子をピックアップした(表4)。

表2 ドライタイプ清酒小仕込み試験 (10℃試験区)

	日本酒度	アルコール	液量 (ml)	純アルコール取得量	固形分率	酸度	アミノ酸度	グルコース (%)	ビルビン酸 (ppm)	死滅率 (%)	全酵母数 (×10 ⁸)	アセトアルデヒド (ppm)	酢酸エチル (ppm)	酪酸エチル (ppm)	ブタノール (ppm)	イソブタノール (ppm)	酢酸イソアミル (ppm)	イソアミルアルコール (ppm)	カプロン酸エチル (ppm)	カプリル酸エチル (ppm)	カプロン酸 (ppm)
KA G	-3.0	15.67	212	221.2	37.6	2.40	0.70	0.639	151.3	2.6	2.18	54.1	97.8	0.99	67.7	62.9	6.45	170.2	1.46	0.53	0.0
KA S	-2.7	15.33	208	212.4	39.8	2.36	0.78	0.658	157.4	5.1	2.99	27.1	98.5	0.92	65.3	62.0	6.09	163.5	1.43	0.48	0.0
A-14 G	-0.9	15.70	210	219.6	38.7	2.15	0.65	0.516	93.5	7.8	3.13	41.4	90.0	0.94	59.0	81.7	6.89	193.5	1.32	0.49	0.0
A-14 S	+2.6	15.42	207	212.6	40.8	2.10	0.60	0.410	84.0	5.3	3.46	45.5	92.2	0.85	59.8	83.5	7.12	197.4	1.26	0.43	0.0
AA-41 G	-1.9	15.62	213	221.6	38.4	2.10	0.68	0.629	84.9	10.1	3.14	40.5	115.0	0.98	56.6	64.8	8.47	172.7	1.39	0.44	0.0
AA-41 S	+2.6	15.90	209	221.3	40.0	2.06	0.72	0.399	76.8	8.4	3.09	47.9	123.7	1.00	62.5	65.9	8.85	178.8	1.51	0.54	0.0
AC-17 G	-2.3	15.66	215	224.2	38.4	2.14	0.85	0.638	119.3	3.0	2.90	30.4	79.3	0.57	63.8	74.1	6.40	184.9	4.30	1.03	7.5
AC-17 S	-0.7	15.77	208	218.5	39.7	1.96	0.82	0.511	137.2	4.5	3.50	39.0	77.4	0.55	70.2	69.1	6.24	173.5	5.59	1.40	10.8
CEL-11 G	-9.2	15.46	219	225.5	37.2	1.84	0.90	0.914	155.5	1.1	3.40	36.2	80.7	0.65	42.7	55.2	6.90	155.6	5.92	1.33	8.4
CEL-11 S	-7.8	15.50	217	224.0	37.5	1.83	0.94	0.790	153.0	1.4	3.54	39.0	82.1	0.64	43.9	53.6	6.70	150.0	6.57	1.65	8.4
CEL-19 G	-4.6	15.84	216	227.9	37.7	1.85	0.85	0.837	107.8	3.6	1.74	34.8	71.1	0.79	62.5	55.1	6.07	168.8	9.01	2.39	11.6
CEL-19 S	-3.0	15.69	215	224.7	37.9	1.88	0.85	0.719	108.7	1.9	3.45	36.7	63.6	0.67	64.7	50.4	5.18	158.7	9.35	2.75	14.3

Sは宇宙酵母をGは地上対照株を表す。

表3 ドライタイプ清酒小仕込み試験 (15℃試験区)

	日本酒度	アルコール	液量 (ml)	純アルコール取得量	固形分率	酸度	アミノ酸度	グルコース (%)	ビルビン酸 (ppm)	死滅率 (%)	全酵母数 (×10 ⁸)	アセトアルデヒド (ppm)	酢酸エチル (ppm)	酪酸エチル (ppm)	ブタノール (ppm)	イソブタノール (ppm)	酢酸イソアミル (ppm)	イソアミルアルコール (ppm)	カプロン酸エチル (ppm)	カプリル酸エチル (ppm)	カプロン酸 (ppm)
KA G	9.1	17.30	201	231.6	43.2	2.02	1.25	0.385	12.0	12.9	1.36	67.3	122.3	1.14	79.3	52.4	6.30	149.2	1.79	0.87	0.0
KA S	9.7	17.41	199	230.7	43.6	2.01	1.10	0.324	52.0	7.3	1.54	60.8	116.5	0.82	78.7	53.0	6.01	152.0	1.68	0.97	0.0
A-14 G	9.1	17.05	189	214.6	45.8	2.08	0.91	0.253	64.2	18.8	1.73	57.8	110.1	1.17	89.4	59.2	6.35	154.6	2.35	1.13	0.0
A-14 S	12.2	17.59	189	221.4	46.2	2.05	0.86	0.231	62.6	13.8	1.22	58.7	142.5	0.50	99.4	64.7	8.64	164.5	1.75	0.81	0.0
AA-41 G	8.0	17.04	198	224.7	44.4	1.85	1.11	0.540	2.5	25.0	0.55	65.6	164.0	0.87	90.8	51.5	9.82	144.4	2.07	0.98	0.0
AA-41 S	7.1	17.03	198	224.6	44.1	1.85	1.06	0.451	2.7	25.4	1.13	67.8	156.3	1.08	90.8	49.9	9.39	142.1	1.91	0.94	0.0
AC-17 G	13.0	17.37	196	226.7	44.8	1.80	1.10	0.252	55.4	8.8	0.71	44.5	79.7	0.32	64.0	60.9	5.52	151.0	5.71	1.67	12.1
AC-17 S	9.9	17.48	198	230.5	43.7	1.76	1.15	0.244	28.8	16.0	1.60	49.8	93.6	0.39	74.5	57.1	6.68	151.1	6.85	2.03	15.5
CEL-11 G	6.8	17.29	201	231.5	42.6	1.74	1.06	0.314	66.3	3.4	1.45	44.3	99.4	0.42	51.4	45.6	6.68	134.9	7.09	2.15	13.5
CEL-11 S	8.3	17.64	206	242.0	42.0	1.80	1.05	0.297	58.7	7.8	2.08	38.2	108.3	0.50	50.5	43.6	7.54	132.6	6.82	2.25	12.4
CEL-19 G	5.4	17.08	196	223.0	44.6	1.90	1.05	0.460	50.2	0.0	0.61	44.6	86.8	0.92	63.2	43.3	6.73	134.5	14.84	4.48	30.4
CEL-19 S	5.1	18.00	200	239.8	43.6	1.87	1.03	0.451	37.5	6.4	0.98	34.6	91.2	0.64	65.1	43.7	7.32	136.9	14.44	4.30	24.0

Sは宇宙酵母をGは地上対照株を表す。

表4 ドライ酵母において発現量が4倍以上変化した遺伝子群

発現量	酵母	遺伝子名
4倍以上減少	KA	—
	A-14	YLR341W、YHR013C
	AA-41	YIR019C、YKL131W、YBR178W、YOL162W、YDR136C、YOL163W、YIL159W、YER032W、YKR104W、YDR076W、YOR255W、YOL032W
	AC-17	—
	CEL-11	—
	CEL-19	—
4倍以上増加	KA	YDR380W、YOR374W、YMR175W
	A-14	—
	AA-41	YLR162W
	AC-17	YER103W、YNL231C、YGR161C
	CEL-11	—
	CEL-19	—

変化の見られた遺伝子の働きについては、Saccaromyces Genome Databaseにおいて検索を行い、清酒生成に関与する遺伝子ではないことを確認した。

3. 3 ウェットタイプ清酒小仕込み試験

ウェットタイプの清酒小仕込み試験の結果を表5に示す。

KA株はNo.4株が日本酒度の切れやアルコール生成が多いなど発酵力が強く、酸、アミノ酸が少なく、また香気生成能が高く、この株を選択した。

A-14株はNo.33株が酸、アミノ酸が少なく、また、A-14株の特徴である酢酸イソアミルを多く生成しており、この株を選択した。

AA-41株はNo.44株が日本酒度の切れやアルコール生成が多いなど発酵力が強く、酸、紫外部吸収が低く、アルコール耐性が強い。また、この酵母の特徴である酢酸イソアミルが高いためこの株を選択した。

AC-17株はNo.63株が日本酒度の切れがよく、酸度、アミノ酸度が少なく、また、この酵母の特徴である酢酸イソアミルとカプロン酸エチルの生成量が多いため、この株を選択した。

CEL-11株はNo.86株がアミノ酸、紫外部吸収が低く、香気生成力も良好であることからこの株を選択した。

CEL-19株はNo.112株がアルコールの生成が多くて発酵力が強く、アミノ酸が少なく、また、この酵母の特徴であるカプロン酸エチルが多いためこの株を選択した。

表5 ウェットタイプ清酒小仕込み試験

	日本酒度	アルコール	液量 (ml)	純アルコール量	固形分率	酸度	アミノ酸度	グルコース (%)	ビルビン酸 (ppm)	死滅率 (%)	全酵母数 ($\times 10^6$)	アセトアルデヒド (ppm)	酢酸エチル (ppm)	酪酸エチル (ppm)	ブタノール (ppm)	イソブタノール (ppm)	酢酸イソアミル (ppm)	イソアミルアルコール (ppm)	カブロン酸エチル (ppm)	カプリル酸エチル (ppm)	カブロン酸 (ppm)
KA G	13.0	17.31	214	246.7	40.8	2.18	1.04	0.333	24.3	3.7	1.01	51.1	146.2	1.02	74.7	48.4	5.22	143.5	1.84	1.13	0.0
KA S	13.0	17.70	213	251.1	40.8	2.01	0.91	0.393	25.5	7.4	1.76	46.1	171.1	1.22	79.7	53.2	6.83	158.1	1.52	0.82	0.0
A-14 G	13.0	16.83	215	241.0	43.8	2.19	0.91	0.301	28.7	12.4	1.51	51.7	134.6	1.03	71.1	53.2	7.56	148.6	1.89	1.03	0.0
A-14 S	13.5	16.85	200	224.4	44.8	2.21	0.75	0.285	43.5	8.8	2.19	49.4	145.3	0.95	74.0	56.5	8.24	152.3	1.48	0.84	0.0
AA-41 G	11.2	17.10	209	237.5	41.8	2.07	0.99	0.368	14.9	15.5	1.42	63.4	179.2	0.96	82.8	47.1	8.37	139.2	1.72	0.98	0.0
AA-41 S	12.4	17.43	208	241.5	41.8	2.02	1.01	0.371	10.2	11.3	1.33	60.2	208.6	1.05	85.5	48.3	9.75	144.3	1.84	1.02	0.0
AC-17 G	13.1	17.09	220	250.4	39.8	1.94	1.15	0.330	33.3	8.5	1.91	39.0	95.1	0.53	51.9	54.4	6.17	140.7	6.07	2.08	15.3
AC-17 S	10.5	16.80	208	232.7	42.3	1.71	0.94	0.391	30.4	12.8	1.36	42.9	115.3	0.60	60.4	53.2	7.27	142.7	6.51	2.10	22.9
CEL-11 G	8.9	17.36	210	242.8	41.1	1.85	1.05	0.375	28.0	3.1	1.80	42.4	119.5	0.71	47.7	47.0	6.17	136.7	5.23	1.81	0.0
CEL-11 S	8.1	17.28	214	246.3	39.8	1.85	1.05	0.463	42.7	4.6	1.78	39.2	113.4	0.68	45.8	44.6	6.05	131.6	5.72	2.22	14.0
CEL-19 G	7.5	17.31	212	244.4	40.8	2.05	1.05	0.432	23.2	6.5	1.55	41.4	91.1	0.78	55.9	41.2	5.32	128.4	12.80	4.70	28.5
CEL-19 S	6.7	17.24	213	244.6	40.3	2.01	0.95	0.444	37.8	6.6	1.61	38.7	99.6	0.84	59.0	39.1	6.31	125.4	13.81	4.69	28.4
K701	9.6	17.29	208	239.5	42.2	2.17	1.01	0.368	16.2	15.7	0.84	52.2	145.0	1.31	75.2	55.0	7.98	158.5	2.28	1.33	0.0

Sは宇宙酵母をGは地上対照株を表す。

3. 4 ウェットタイプ遺伝子解析

3. 4. 1 発酵試験

図1～4に、YM培地を用いた発酵試験の結果を示す。清酒小仕込み試験の結果と同様、糖消費、生育度、日本酒度に関して宇宙酵母と地上対照株には有意な差は確認されなかった。

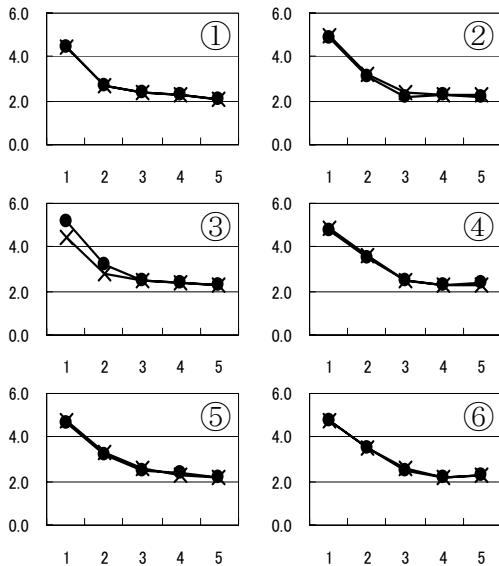


図1 ブリックス

●は地上対照株、×は宇宙酵母を、横軸は発酵時間(日)を示す。

- ① KA ② A-14 ③ AA-41
- ④ AC-17 ⑤ CEL-11 ⑥ CEL-19

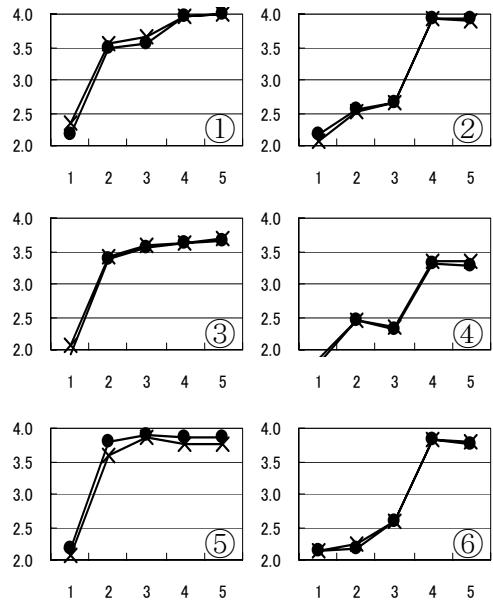


図2 濁度

●は地上対照株、×は宇宙酵母を、横軸は発酵時間(日)を示す。

- ① KA ② A-14 ③ AA-41
- ④ AC-17 ⑤ CEL-11 ⑥ CEL-19

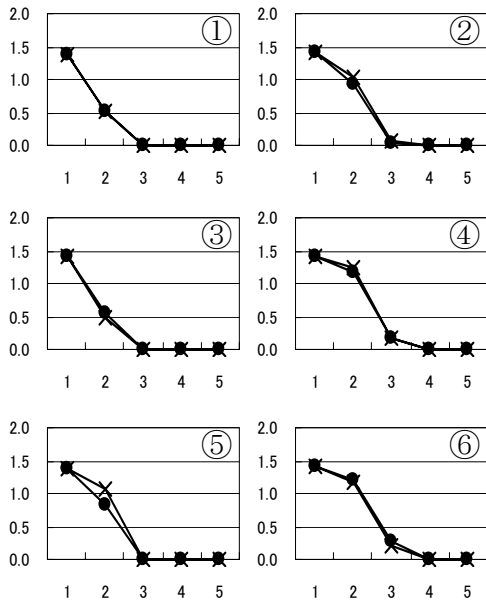


図3 糖消費

●は地上対照株、×は宇宙酵母、横軸は発酵時間(日)、縦軸はグルコース濃度(%)を示す。

① KA ② A-14 ③ AA-41

④ AC-17 ⑤ CEL-11 ⑥ CEL-19

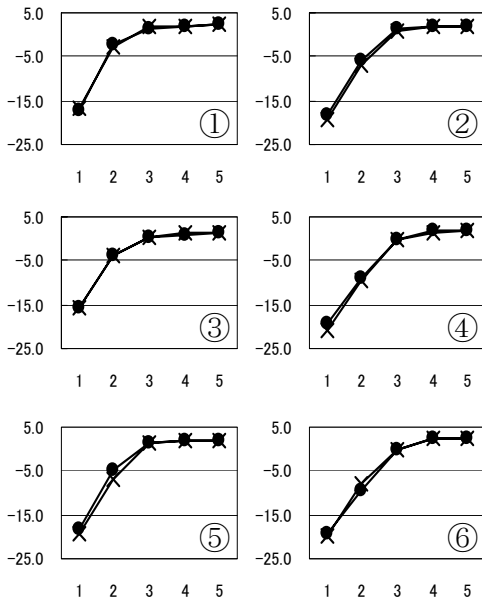


図4 日本酒度

●は地上対照株、×は宇宙酵母を、横軸は発酵時間(日)を示す。

① KA ② A-14 ③ AA-41

④ AC-17 ⑤ CEL-11 ⑥ CEL-19

3.4.2 遺伝子解析

GeneSpringによる解析結果を表6に示す。

表6 ウェット酵母において発現量が4倍以上変化した遺伝子群

発酵日数	発現量	酵母	遺伝子名	
2日目	2倍以上減少	KA	YLR358C、YDL024C、YGR110W、YLR381W、YDR384C、YPL054W、YHL009W-A、YMR280C、YDR216W、YAL034W-A、YDR034W-B、YPL200W、YLR142W、YCRX04W、YOR068C、Q0250、YLR445W、Q0275、YOR313C、Q0085	
			A-14	YJR159W、YJL160C、YBR138C、YBR217W、YFR036W、YGL241W、YOR364W、YNL076W、YNR042W、YJL211C
			AA-41	—
			AC-17	YOR049C、YCR057C、YGR142W、YOR153W
			CEL-11	YMR032W、YPL054W、YIL057C、YKR057W、YDL154W、YLR142W
			CEL-19	YGL026C
3日目	2倍以上増加	KA	—	
			A-14	YBR145W、YKL120W、YBR085W、YPL028W、YAL025C、YLR081W、YHR216W、YFL066C、YFL056C、YIR002C、YGR287C、YFR024C-A、YPR016C、YDL157C、YDR361C、YBR302C、YHR049C-A、YEL047C、YOR192C
			AA-41	—
			AC-17	YDR278C、YKR034W
			CEL-11	YOR314W、YJL007C、YFL059W、YJL022W、YLR446W、YLR036C、YDL247W
			CEL-19	—
3日目	2倍以上減少	KA	—	
		A-14	YPL216W、YGR121C、YER033C、YJR067C、YDR535C、YHR032W、	

			YOR126C、YJL144W、YOR109W、YAR070C、YGR292W、YCR041W、YDR040C、YJL131C、YGL183C
		AA-41	—
		AC-17	YDL050C、YKL111C、YFL066C、YKR032W、YLR145W、YGR062C、YAL061W、YOR049C、YDL152W、YGR142W、YOR153W
		CEL-11	YOR348C、YKR039W、YDR384C、YGL088W、Q0130、YAR040C、YLR359W
		CEL-19	—
	2倍以上増加	KA	—
		A-14	YDL034W、YJR146W、YGR291C、YPL276W、YHR212C、YIL124W、YOR313C、YFR042W、YPL275W、YHL022C、YPR201W、YGR035C、YLR159W、YHL005C、YIL117C、YJR118C、YLR054C、YDR468C、YIL086C
		AA-41	—
		AC-17	YLL025W
		CEL-11	YOR199W、YFR007W、YJL195C
		CEL-19	—

変化の見られた遺伝子の働きについては、宇宙ドライ酵母での解析と同様にSGD (Saccharomyces Genome Database : <http://www.yeastgenome.org/>) において検索を行い、清酒生成に関与する遺伝子ではないことを確認した。

3. 5 ピルビン酸低生産性株の解析

親株と変異株とのピルビン酸生成量の差が最も大きくなる培養条件を決定するため、300ml YMまたはYPD培地を用い、温度条件を10、16、26℃として静置培養をしたところYM培地を用いて16℃で培養した際に最も大きな差となることが分かった(データ示さず)。

次に、DNAマイクロアレイ解析に供するRNAサンプルを抽出するため、同じ培養条件で600mlにスケールアップし発酵、サンプリングを行った(図5)。得られたサンプルを解析した結果、ピルビン酸脱水

素酵素遺伝子で1.5~1.7倍程度の発現量の増加が見られたが、ピルビン酸代謝に関与する他の遺伝子の発現量に有意な差は見られなかった。

さらに、総米3kgの清酒小仕込み試験を行い、並行複発酵の条件下でのピルビン酸代謝に関与する遺伝子の解析を試みたが、発酵初期のもろみからは十分量のRNAを抽出することができなかった。

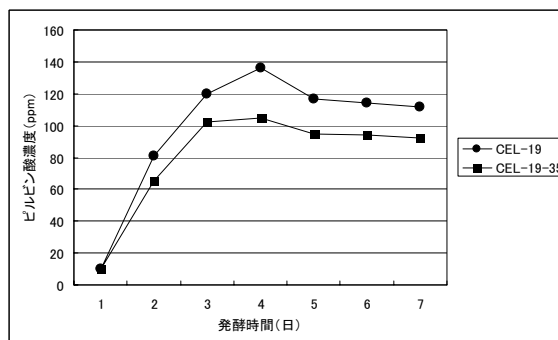


図5 ピルビン酸濃度

4. まとめ

ドライタイプの清酒酵母KA、A-14、AA-41、AC-17、CEL-11、CEL-19について清酒小仕込み試験を実施し、各々の菌株から安定な発酵を示す株を選択した。選択した株についてDNAマイクロアレイにより地上対照株との遺伝子発現を比較し、酵母遺伝子の発現にほぼ変化がないこと(最大で0.19%)を確認した。

ウェットタイプも同様に清酒小仕込み試験を実施し、各々の菌株から安定な発酵を示す株を選択した。選択した株についてDNAマイクロアレイにより地上対照株との遺伝子発現を比較し、清酒醸造に関与する遺伝子に有意な変異は起こっていないことを確認した。

ピルビン酸低生産株CEL-19-35の遺伝子解析を試みたが、並行複発酵の試験では十分な量のRNAサンプルを抽出することができなかった。

参考文献

- 1) 高知県とアサヒビール株式会社との海洋深層水に関する共同研究成果報告書(2003)

高知県産高糖度トマトの加工利用 (第1報)

トマトジュースの成分調査

杉本篤史 岡本佳乃

*Use to Processed Food of High Soluble Solids
Tomato Fruits from Kochi Prefecture (Part 1)*

Ingredient Investigation of Tomato Juice

Atsushi SUGIMOTO Yoshino OKAMOTO

高知県産（以下県産）高糖度トマトを原料とした加工食品を製造・販売するには、大手食品メーカーが市販するトマト加工食品と比べ、何らかの差別化が有効と考えられる。

そこで本研究では、差別化し得る特性の一つとして、その成分に着目し、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースと大手食品メーカーが市販するトマトジュースの呈味成分および生理活性成分を調査した。この結果、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースは、大手食品メーカーの市販品と比べ、トマトの主要な甘味成分のフルクトース・グルコースの含量が多いことが示唆された。

1. まえがき

現在、トマトの加工食品は、大手食品メーカーの商品を中心に量販店で大量に流通している。このため、後発で、高知県産（以下県産）高糖度トマトの加工食品を製造・販売するには、これら商品と何らかの差別化が有効と考えられる。

そこで本研究では、この差別化し得る特性の一つとして、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースと、市販の大手メーカーのトマトジュースの成分を調査・比較した。

2. 実験方法

2.1 試料材料

県産高糖度トマトは、県内5市町村・7ヶ所で栽培された促成栽培のトマトを、平成18年2～3月に入手し、試料材料とした。

サンプルは1ヶ所1サンプルで、計7サンプルとし、これらは県内量販店で購入または生産者等に提供していただいた。なお、7サンプル中、6サンプルは農家慣行栽培、1サンプルは高知県農業技術センターでの溶液栽培で、塩類ストレス（培養液に2%海洋深層水添加）、水ストレス（日射比例給液制御）を与えたものである。サンプルの詳細を表1に示した。

2.2 試料

県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースの調整は以下のとおりとした。

まず、追熟の進んでいないトマトは、20℃で追熟し、水道水で洗浄、蒸留水ですすいだ後、ヘタを取り破碎した（松下電器産業(株)、MX-X103）。これを加熱して90℃達温後、電動シノア（FMI社製、robot coupe C80、スクリーン有効径1mm）で搾汁し、得られた搾汁液を、90～95℃で加熱脱気して、試料のトマトジュースとした。この試料は-30℃で急速冷凍後、-20℃で凍結保管し、要時解凍して供試した。

市販のトマトジュースは、県内量販店で購入した3社3商品を、-30℃で急速凍結後、-20℃で凍結保管し、要時解凍して供試した。

なお、試料の詳細は表2に示した。

2.3 甘味成分の測定

トマトの主要な甘味成分のフルクトース・グルコースの含量は、以下の方法で測定した。

解凍した試料15gを遠沈管に取り、エタノール15mlを加え震とう後、遠心分離し、上清をガラスろ紙で吸引ろ過して、ろ液を得た。沈殿にはエタノール：水=1:1溶液20mlを加え震とう後、遠心分離し、同様

表1 試料材料（高知県産高糖度トマト、平成18年入手）

試料材料	トマト個数	重量 (g)		購入	収穫	備考
		平均	標準偏差			
A	24	63.4	9.1	3/16	不明	農家慣行栽培。県内量販店で購入。
B	48	74.9	8.2	3/14	〃	〃
C	40	47.8	3.6	〃	〃	〃
D	28	73.1	6.5	3/16	〃	〃
E	33	41.9	2.2	〃	〃	〃
F	29	52.9	2.4		2/14	農家慣行栽培。農家提供。
G	17	51.3	8.5		3/15	高知県農業技術センター栽培・提供。

注)Gは、溶液栽培で、培養液に海洋深層水2%添加。

表2 試料（市販トマトジュース、平成18年入手）

試料	原料	備考
X	トマト・食塩	濃縮トマト還元、食塩 0.3g/100g
Y	トマト	濃縮トマト還元
Z	トマト・食塩	濃縮トマト還元、食塩 0.3g/100g

注)7/26購入。

にろ過して、ろ液を得た。得られたろ液は合わせて、全体を50mlに定容し抽出液とした。抽出液は、同容量のアセトニトリルを加え、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過し、定量用試料とした。

定量はHPLCを用い、分離条件は、カラム：Asahipack NH2P-50 4E（昭和電工(株)製）、温度：30℃、移動相：アセトニトリル/水=75：25、流速：1.0ml/min、検出器は示差屈折計とした。

2. 3 酸味成分の測定

トマトの主要な酸味成分のクエン酸の含量は、滴定法により滴定酸度（クエン酸換算）を測定した。

2. 4 うまみ成分の測定

トマトの主要なうまみ成分のアスパラギン酸・グルタミン酸の含量は、以下の方法で測定した。

解凍した試料3gを遠沈管に取り、水20mlを加え震とう後、遠心分離し、上清をガラスろ紙で吸引ろ過して、ろ液を得た。沈殿には水20mlを加え震とう後、遠心分離し、同様にろ過して、ろ液を得た。得られたろ液は合わせて、全体を50mlに定容し抽出液とした。抽出液は、指定緩衝液を同容量加え、孔径0.45 μ mのフィルターでろ過し、定量用試料とした。

定量はアミノ酸分析装置（JCL-300、日本電子(株)製）を用い、試薬は装置指定試薬を使用した。

2. 5 生理活性成分の測定

トマトの生理活性成分として、色素のリコペン・ β -カロテン、アミノ酸の γ -アミノ酪酸を、以下の

方法で測定した。

リコペン・ β -カロテンは、永田らの方法¹⁾に従い、試料をアセトン-ヘキサン（4：6）溶液で抽出後、分光光度法で測定した。

γ -アミノ酪酸は、前記のうま味成分の測定の方法に従って測定した。

3. 結果および考察

3. 1 甘味成分

トマトジュース中のフルクトース・グルコース含量は、県産高糖度トマトを原料としたものが、市販の商品より多かった（図1）。なお、市販の商品のサンプルが少ないため参考ではあるが、2グループ間は、判別分析の差の検定により有意な差が認められた（ $p < 0.01$ ）。

このことより、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースが、市販の商品より、フルクトース・グルコース含量が多い傾向があることが示唆された。

3. 2 酸味成分

トマトジュース中のクエン酸含量（滴定酸度）は、県産高糖度トマトを原料としたものと、市販の商品では、顕著な差は認められなかった（図1）。なお、市販の商品のサンプルが少ないため参考ではあるが、2グループ間の母平均の差の検定（ウェルチの検定）では、有意な差は認められなかった（両側 $p = 0.43$ ）。

このことより、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースと、市販の商品では、クエン酸含量の多少に明確な傾向はないと思われた。

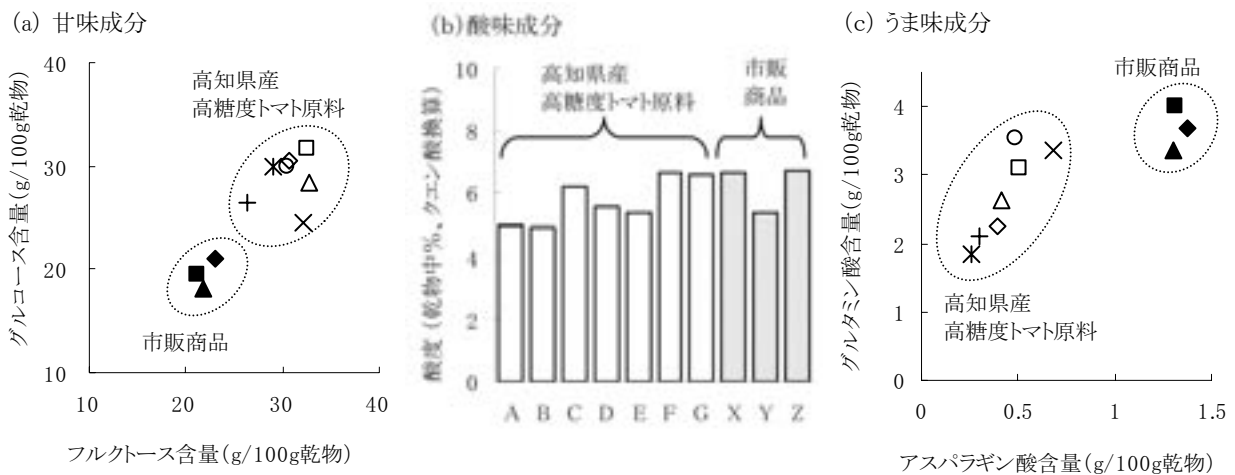


図1 トマトジュース中の呈味性成分

高知県産高糖度トマト原料 □A、◇B、△C、XD、*E、OF、+G
市販商品 ■X、◆Y、▲Z

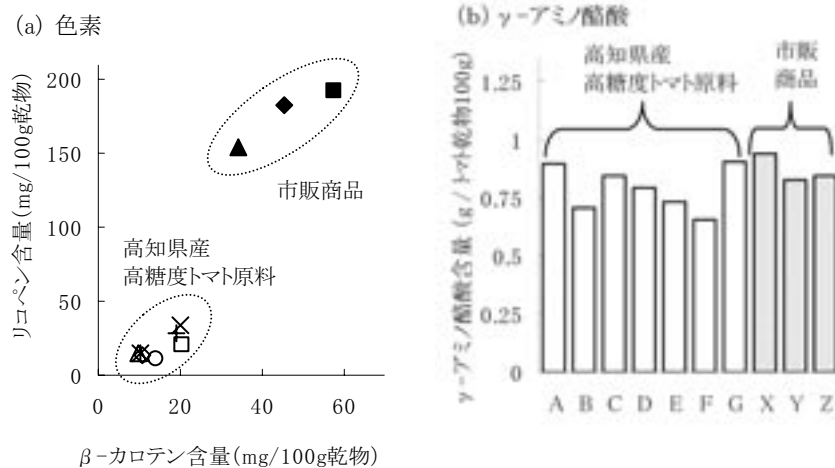


図2 トマトジュース中の生理活性成分

注釈は、図1と同じ

3. 3 うま味成分

トマトジュース中のアスパラギン酸含量は、市販の商品が、産高糖度トマトを原料としたものより高かった(図1)。また、グルタミン酸含量は、高知県産高糖度トマトを原料としたものは、ばらつきがあり、市販商品と同等または低かった(図1)。なお、市販の商品のサンプル数が少ないため参考ではあるが、2グループ間は判別分析の差の検定により、有意な差が認められた($p < 0.01$)。

このことより、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースと、市販の商品では、アスパラギン酸含量は前者が少なく、グルタミン酸含量は同等もしくは前者が少ないことが示唆された。

3. 4 生理活性成分

トマトジュース中の、リコペン・ β -カロテンは、市販の商品が、県産高糖度トマトを原料としたものより多かった(図2)。なお、市販の商品のサンプル数が少ないため参考ではあるが、2グループ間は、判別分析の差の検定により有意な差が認められた($p < 0.01$)。

このことは、県産高糖度トマトが桃色系品種であり、市販の商品の原料が赤色系品種であることが原因と考えられた。このため、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースは、市販の商品より、リコペン・ β -カロテン含量が少ないと思われた。また、 γ -アミノ酪酸は、県産高糖度トマトを原料としたものと、市販の商品では、顕著な差は認められなかった(図2)。なお、市販の商品のサンプルが少ないた

め参考ではあるが、2グループ間の母平均の差の検定（ウェルチの検定）で、有意な差は認められなかった（両側 $p=0.16$ ）。

このことより、県産高糖度トマトを原料としたトマトジュースと、市販の商品では、 γ -アミノ酪酸の多少に明確な傾向はないと思われた。

4. まとめ

県産高糖度トマトを原料にしたトマトジュース（以下 県産高糖度トマトジュース）と、大手食品メーカーの市販するトマトジュース（以下 市販トマトジュース）の呈味性成分および生理活性成分を調査・比較した。

- (1) トマトの主要甘味成分のフルクトース・グルコース含量は、県産高糖度トマトジュースが、市販トマトジュースより多い傾向があることが示唆された。
- (2) トマトの主要酸味成分のクエン酸含量は、県産高糖度トマトジュースと、市販トマトジュースに、顕著な差はないと思われた。
- (3) トマトの主要うま味成分のアスパラギン酸含量は、県産高糖度トマトジュースが、市販トマトジュース

に比べ少なかった。一方、同グルタミン酸含量は、高糖度トマトジュースは、市販トマトジュースと比べ同等または少ない傾向があることが示唆された。

- (4) トマトの生理活性成分として知られる色素の、リコペン・ β -カロテン含量は、県産高糖度トマトジュースが、市販トマトジュースより、リコペン・ β -カロテン含量が少ないと推察された。また、アミノ酸の β -カロテンは、高糖度トマトジュースと、市販トマトジュースに、顕著な差はないと思われた。

本研究は、平成16～18年度「農林産物における海洋深層水の利用とその生理的効果の解明（海洋深層水を栽培に用いた農林産物の加工利用）」より得られた研究成果の一部を再構成したものである。また、高知県農業技術センター作物園芸部施設野菜担当よりトマトサンプルを提供いただいたので、深謝する。

参考文献

- 1) 永田雅靖・山下市二：日本食品工業学会誌、39（10）、（1992）925～928

高知県産高糖度トマトの加工利用（第2報）

高糖度トマトを原料としたトマトジュースの製造方法

杉本篤史 岡本佳乃

*Use to Processed Food of High Soluble Solids
Tomato Fruits from Kochi Prefecture (Part 2)*

*Manufacture Method of Tomato Juice Made from
Atsushi SUGIMOTO Yoshino OKAMOTO*

高知県産高糖度トマトのトマトジュースを大量生産するには、原料確保が難しいと考えられる。これは、このトマトが生食用に栽培されており、加工用原料には、規格外品や市場価格の安い時期の果実の利用が予想されるためである。このため、現在ほぼ確立されている大量生産でのトマトジュースの製造方法は、利用しにくいという問題がある。

そこで、生食用トマトを原料とする少量生産設備用の製造工程を設計し、実証を行った結果、製造方法が確立されたので、報告する。

1. まえがき

現在、大量生産でのトマトジュースの製造方法は、ほぼ確立されている。しかし、高知県産（以下 県産）高糖度トマトのトマトジュースを製造する場合、原料確保が難しく、大量生産用の設備は利用しにくい。

これは、県産高糖度トマトは生食用に栽培されており、この規格外品や市場価格の安い時期のトマトが、原料の中心になるためである。

そこで、小規模生産用の製造工程を設計し、試作を行い、製造方法を確立した。

2. 各製造工程の検討

2.1 追熟

大量生産用の原料トマトは完熟果を収穫するのに対し、生食用のトマトは収穫後の流通を考慮し完熟前の果実を収穫する。この完熟前のトマトはトマト特有の赤色が薄いため、加工した際の商品の外観品質の低下が問題となる。

この対策として、原料トマトの追熟が考えられるが、一方で、その品質劣化が懸念される。そこで、追熟による果実の成分変化を調査した。

試料には、平成17園芸年度に高知県農業技術センターで促成栽培された果実を調整して用いた。なお、栽培は塩類ストレス（培養液に、4，2%海洋深層

水添加）、水ストレス（日射比例給液制御）を与えた養液栽培である。また、品種は‘桃太郎ファイト’を用いた。

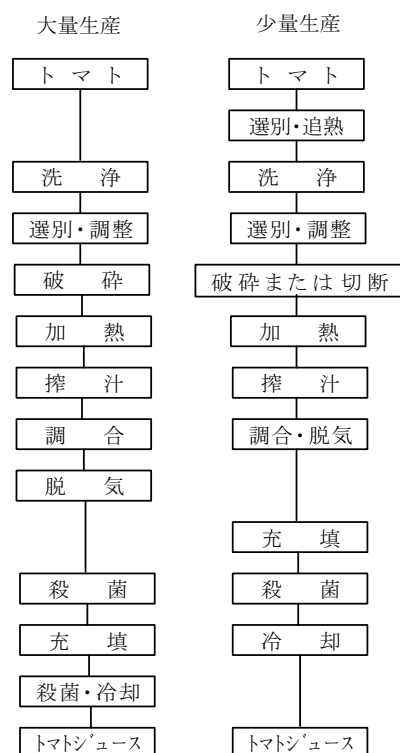


図1 トマトジュースの製造工程の比較

表1 供試トマト果実

収穫日	培養液への海洋 深層水添加濃度	追熟	処理日	個数	平均重量 (g)	標準偏差 (g)	水分 (%)
3/10	2%	無	3/10	9	54.8	15.5	89.7
		有	3/14	10	47.0	10.8	89.4
	4%	無	3/10	8	49.8	8.6	89.3
		有	3/14	8	48.8	11.9	89.1
3/24	2%	無	3/24	15	56.3	10.4	89.8
		有	3/28	15	54.4	10.0	90.2
	4%	無	3/24	19	55.9	13.7	89.7
		有	3/28	19	53.2	11.1	90.0

注) 平均重量、標準偏差、水分は処理時

収穫した果実は2群にわけ、一方は追熟なし、一方は20℃で4日間追熟を行い、それぞれ洗浄後、粉碎し試料とした。果実は縮分を行わず全量を粉碎して1試料とし、粉碎試料の水分は減圧乾燥法で測定した。なお、詳細は表1のとおり。

2. 1. 1 甘味成分 (フルクトース・グルコース)

追熟の結果、トマト果実中のフルクトース・グルコース含量に顕著な減少は見られなかった(図2)。

なお、測定は前報¹⁾の方法で行った。

2. 1. 2 酸味成分 (クエン酸)

追熟の結果、トマト果実中のクエン酸含量がやや低下した(72.4~82.6%) (図2)。

なお、測定は前報のうま味成分の方法¹⁾で抽出を行い、HPLCを用いたポストカラム型反応法(カラム: RSpak KC-811 (昭和電工(株)製)、ガードカラム: RSpak KC-LG (〃)、温度: 50℃、溶離液: 3mM HClO₄、溶離液流速: 1.0ml/min、反応液: BTB反応液 (0.2mM BTB、15mM Na₂HPO₄)、検出445nm)を用いた。

2. 1. 3 うまみ成分 (アスパラギン酸・グルタミン酸)

追熟の結果、トマト果実中のアスパラギン酸・グルタミン酸含量は増加した(図2)。

なお、測定は前報¹⁾の方法で行った。

2. 1. 4 生理活性成分 (リコペン、β-カロテン、ビタミンC、γ-アミノ酪酸)

追熟の結果、果実中の色素のリコペン・β-カロテンは増加し(図2)、トマト果実の外観の赤さも増した。

ビタミンCは顕著な減少は見られなかった(図2)。

γ-アミノ酪酸は、やや減少したサンプル(74.9~84.5%)とやや増加したサンプル(105.4)が見ら

れ、成分の増減に傾向があるかどうかは分からなかった(図2)。

なお、リコペン、β-カロテン、γ-アミノ酪酸は前報¹⁾の方法、ビタミンCはビタミンC計(東亜電波工業(株)製VC-110)で測定した。

以上より、果実中の成分は、追熟による顕著な品質の劣化は認められなかった。ただし、過熟による腐敗には注意が必要と思われた。

2. 2 破碎または切断

大量生産の場合、トマト果実は機器で破碎する。このため、少量生産でも小型の破碎機を導入してもよいと考えられる。なお、ここでは少量生産用に、手作業で切断する方法を検討した。試験には、平成18年に高知市内量販店で購入した高知県産高糖度トマトを用いた(以下、各工程の試験も同様)。

洗浄、選別・調整したトマト果実を、1/2~1/4に包丁で切断し加熱・搾汁した結果、搾汁は可能であり、搾汁残さはほとんどが果皮・種子であることが確認された。

ただし、機器破碎の場合と比べると、若干長めに加熱しないと組織が軟化しにくい場合があったが、外観の達観評価では、得られた果汁・搾汁残さに顕著な差は認められなかった。

また、完熟してないトマトの場合は、加熱しても組織が軟化・崩壊しない部位が残ることがあったので、注意が必要であった。

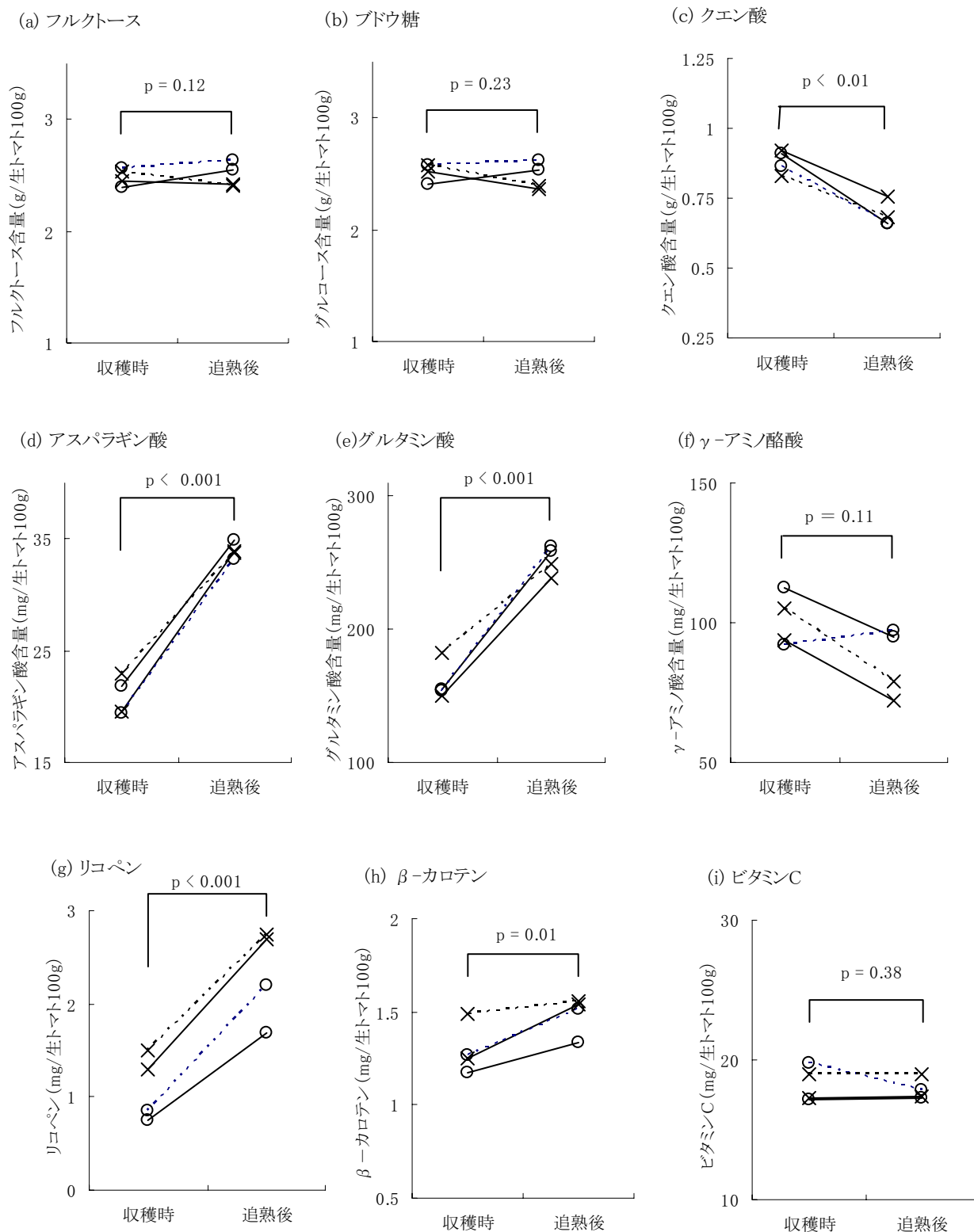


図2 追熟によるトマト果実中の成分変化

○—○ 3/10 収穫 培養液中海洋深層水濃度 2%、○—○ 3/10 " " 4%
 ×—× 3/24 " " 2%、×—× 3/24 " " 4%
 p値は、3元配置の分散分析の因子：収穫時・追熟後（交互作用で危険率5%を超える因子はプーリング）

2. 3 搾汁前の加熱

搾汁前の加熱はペクチナーゼを失活させるために行う。これは、ペクチナーゼが働くと、果汁中のペクチンが分解され、トマトジュースの粘調性が低下し、ビン内で果汁が分離する可能性があるためである。大量生産の場合は殺菌機による連続加熱殺菌を行うが、ここでは少量生産用に、釜によるバッチ式の加熱殺菌を検討した。

破砕機を用いた場合は、加熱温度は、80～85℃達温後、同温2～3分程度の保持で、また、手作業によるトマトの切断の場合は、果実を軟化・崩壊させるために、これより若干長い時間（+5分程度）加熱で、粘調性があり、分離のほぼ見られないトマトジュースが得られた。

2. 4 搾汁

大量生産の場合は、搾汁時に品質劣化の原因となる空気の巻き込みが少ないエキストラクターが用いられる。

少量生産の場合でもエキストラクターを用いてもよいが、小型のバルパーを用いてもよい。また、極少量生産または試験生産の場合は、レストラン等の調理場向けの電動シノア（卓上小型バルパー）を用いてもよく、本試験でも、FMI社製のrobot coupe C80（スクリーン有効径1mm）で行った。なお、手動のシノアでは十分な搾汁はできないので注意が必要である。

2. 5 調合・脱気

食塩入りのトマトジュースを製造する場合、添加する食塩の量は好みによるので、市販商品の食塩の添加量が、0.2～0.5g/100g程度であることを参考にするとよい。

脱気は少量生産の場合、釜で果汁を加熱・攪拌して行うことが可能であった。なお、この際、果汁を沸騰させたが、品質の劣化を防ぐためなるべく短時間ですませることが重要と思われた。

なお、脱気を行わず充填・殺菌を試みたが、殺菌工程で果汁が発泡し、作業ができないことが明らかになった。

2. 6 充填

大量生産の場合は、充填機で連続充填を行う。ここでは、じょうごをもちいて手充填を行い、問題なく充填ができることが確認された。

少量生産で充填機を導入する場合、小型の自然落下式では、トマトジュースの粘調性が原因で、円滑な充填ができないことも考えられるので、十分テストをしておく必要があると思われた。

2. 7 殺菌・冷却

トマトジュースの殺菌条件は、85℃30分加熱またはこれと同等以上の効力の加熱（例 90℃7.1分、95℃1.7分）である。

大量生産用の設備の場合、121℃といった高温で殺菌後、90℃程度に冷却してから容器に充填し、これを後殺菌として5～10分程度保持する。

ここでは少量生産用に、充填後、殺菌する方法を検討した。まず、品温85～90℃程度でビンに充填し、ビンの口にフタを置いた。これを熱水槽に移し、ビンの中心が85℃達温後、この温度以上で30分間保持した。これを熱水から引き上げて、打栓し、ビンを逆さまにして5～10分程度保持した後、品温40℃程度まで流水冷却した。

このトマトジュースは室温保存しても、腐敗が認められなかったため、この方法で殺菌冷却が可能であることが確認された。

3. まとめ

以上のことより、トマトジュースの製造工程表の例を示した（図2）。

なお、事業者の方には、これをもとに各製造場に適した工程ごとの作業標準を用意してもらいたい。

本研究は、平成16～18年度「農林産物における海洋深層水の利用とその生理的効果の解明（海洋深層水を栽培に用いた農林産物の加工利用）」より得られた研究成果の一部を再構成したものである。また、追熟試験に用いた試料は、高知県農業技術センター作物園芸部施設野菜担当より提供頂いたもので、深謝する。

参考文献

- 1) 杉本篤史・岡本佳乃：高知県工業技術センター研究報告、38、(2007) 9-12

表2 トマトジュースの製造工程表（例）

工 程 名	備 考
選 別	選別規格を作成し、腐敗果等を除く。
追 熟	衛生的な場所で追熟を行う。
選 別	上記選別規格に従い、腐敗果等を除く。
洗 淨	
(冷凍保存)	原料は冷凍保存してもよい。この際は袋詰めして冷凍し、使用時は袋のまま流水解凍し、半解凍の状態で使用するとよい。
調 整	ヘタの除去等。
破 碎・切 断	クラッシャー等で破碎、または手作業で1/2～1/8程度に切断する。
加 熱	① 釜に原料を投入し攪拌しながら加熱。 ② 機械粉碎する場合の加熱は、80～85℃で2～3分程度。手作業で切断する場合は、搾汁しやすいように軟化させるため、これより若干長い時間加熱するとよい。
搾 汁	エキストラクター、パルパーフィニッシャーで搾汁する。極少量または試験製造の場合は、レストラン等の調理場向けの電動シノアを用いる。
調 合・脱 気	食塩を添加する場合は、0.2～0.5%程度の添加を目安にする。 脱気は釜で加熱して行う。品質劣化を防ぐため、高温で長時間の加熱は避ける。 煮詰めすぎた場合は、加水してBrixを調整する。
充填・キャップ	① ビンを準備する(洗ビン・温ビン)。 ② 熱間充填する(釜内は85℃程度に保持)。 ③ 充填中に、ビンの口(外側)に果汁がこぼれた場合は拭く(カビの原因となる)。 ④ 栓をビンの口の部分に置く(ビン内の脱気を促すため、完全に栓をしない)。
殺 菌	① 殺菌槽(あらかじめ加熱)に、充填したビンを入れ加熱。 ② ビン内中心が85℃達温後、これ以下に温度が下がらない様に30分間保持。 殺菌槽内で温度ムラがある場合は、85℃を90℃にしてもよい。 ③ 殺菌槽から取り出して、打栓し、瓶を逆さまにして5～10分程度保持し、瓶の口付近の殺菌を行う。
冷 却	水道水の流水で冷却。
品 質 検 査	

海洋深層水を利用した高付加価値キノコの栽培に関する研究（第2報）

海洋深層水で栽培されたキノコの一般成分、遊離糖、遊離糖アルコール、無機成分

森山洋憲 竹田匠輝 市原孝志* 今西隆男*

Study of High Value-added Mushrooms Cultivated by Using Deep Sea Water (Part 2)

Proximate Composition, Free Sugar, Free Sugaralcohols and Mineral Components of Mushrooms Cultivated by Using Deep Sea Water

*Hironori MORIYAMA Naruki TAKEDA
Takashi ICHIHARA Takao IMANISHI*

深層水またはミネラル調整水を用いてエノキタケとシイタケを栽培し、両キノコの一般成分、遊離糖アルコール（グリセロール、マンニトール、アラビトール）、遊離糖（トレハロース）、無機成分（Na、K、Ca、Mg）をそれぞれ測定した。タンパク質、炭水化物、遊離糖類の測定項目については、深層水あるいはミネラル調整水で栽培されたキノコの方が対照品に比べて高い値を示すという傾向が見られた。灰分や無機成分については、対照試験区と深層水あるいはミネラル調整水の試験区との間で特徴的な傾向が見られなかった。

1. まえがき

高知県立森林技術センターは付加価値の高いキノコの生産を目的として、エノキタケ（*Flammulina velutipes*）栽培への深層水の応用技術を確認した。この技術を用いることにより、横田きのこ有限公司（高知市）が深層水エノキタケの事業化に成功している。深層水エノキタケは、従来品に比べて味が良く、日持ち性も高いという特徴をもつ。こうした特徴を科学的に解明することを目的として、深層水を用いて栽培された3種類のキノコの一般成分を分析し、その結果を前報で報告した¹⁾。前報では、培地中に添加された深層水の割合を増加させるに従って、キノコの水分量が減少し、水分以外の一般成分であるタンパク質、脂質、灰分、炭水化物の各値は増加するという特徴を明らかにした。本報告ではこのような深層水キノコの特徴的な成分変化を再び実証するとともに、他の成分変化についても検証することを目的として、再び深層水を用いてキノコ栽培を行うと

ともに、各種成分の測定を試みることにした。栽培したキノコはエノキタケならびにシイタケ（*Leutinus edodes*）である。両キノコについて一般成分、3つの遊離糖アルコール（グリセロール、マンニトール、アラビトール）、遊離糖（トレハロース）、4つの無機成分（ナトリウム（Na）、カリウム（K）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg））の値をそれぞれ測定した。本実験では深層水に加えてミネラル調整水もキノコ栽培に応用した。ミネラル調整水は深層水を濃度比8倍（硬度）以上に非加熱で濃縮したものであるが、Ca:Mg比率を海水中の比率1:3に保ちながらも、粉末化や濃縮の制限要因となる硫酸イオン濃度を1000mg/L以下、加えてNa濃度も1000mg/L以下に低減した素材であり、様々な食品開発への応用が期待されている水である²⁾。

2. 試料

エノキタケの栽培方法は前報¹⁾に従った。培地に含まれる全水分量に対して、深層水を5、8、10%添加した試験区（FD1~3）、ミネラル調整水を8、10、30%添加した試験区（FM1~3）、対照試験区（FC）の合計7つの試験区を用意して、エノキタケを栽培した。

* 高知県立森林技術センター

シイタケの栽培方法も前報¹⁾に従った。培地中の全水分量に対する深層水の割合が10%の試験区 (LG1)、ミネラル調整水の割合が5、10、20%の試験区 (LM1~3)、対照試験区 (LC) を準備し、シイタケを栽培した。

3. 分析方法

一般成分分析は定法に従い次のように行った。水分は減圧乾燥法により測定した。タンパク質はケルダール法によって定量した。脂質はジエチルエーテルを用いたソックスレー抽出法によって測定した。灰分の測定法には直接灰化法を用いた。

遊離の糖および糖アルコールの測定は、Haradaらの方法³⁾を参考にして次のように行った。凍結乾燥後に粉碎した試料1.0gに40mLの80%エタノールを添加し、80℃で30分間抽出した。抽出液を遠心分離し、上清をろ紙ろ過後、60℃で減圧乾燥した。乾固物をジエチルエーテルで3回洗い、エーテルを除去後、5mLの純水に溶解した。この水溶液を0.45 μ mのフィルターに通過させたものをHPLC装置に注入した。得られたクロマトグラム (図) のピーク面積を解析し、各キノコ中の糖および糖アルコール量を決定した。HPLC分析条件：ポンプ PU-980 (日本分光製)、検出器 RI-930 (日本分光製)、カラム Shodex Asahipak NH2P-50 4E+NH2P-50G 4A (昭和電工製、250 \times 4.6mm I.D.+10 \times 4.6mm I.D.)、流速 1.0mL/min、注入量 10 μ L

無機成分の分析は、今西らの報告⁴⁾と同様の方法で行った。各実験結果は繰り返し測定2回による湿重量当たりの平均値で表示した。

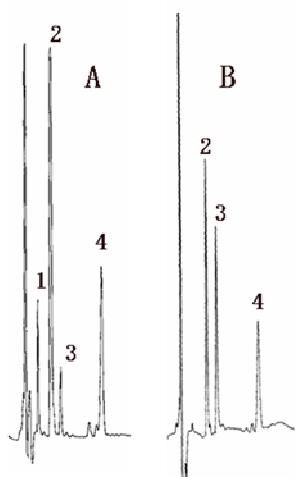


図 キノコの糖分析クロマトグラム

A: エノキタケ、B: シイタケ、1: グリセロール、2: アラビトール、3: マンニトール、4: トレハロース

3. 結果

3. 1 エノキタケ

本研究で栽培した7試験区のエノキタケは (表1)、

水分86.8 \pm 1.84%、タンパク質2.3 \pm 0.24%、脂質0.2 \pm 0.03%、灰分0.8 \pm 0.10%、炭水化物10.0 \pm 1.57%の各値を示した。対照試験区であるFCのエノキタケの水分は88.8%、タンパク質は2.0%、脂質は0.2%、灰分は0.7%、炭水化物量は8.3%であった。3つの深層水試験区 (FG1~3) の各品については、水分87.4~87.9%、タンパク質2.1~2.4%、脂質0.2~0.3%、灰分0.7~0.8%、炭水化物9.0~9.5%の値を、ミネラル調整水を用いた3つの試験区 (FM1~3) の各品については、水分83.1~86.6%、タンパク質2.2~2.7%、脂質0.2%、灰分0.7~1.0%、炭水化物10.4~13.0%の値をそれぞれ示した。FCのエノキタケに比べて、FGまたはFMの品は水分量が低く、タンパク質および炭水化物の両値は高いことが分かった。

エノキタケに含まれている遊離の糖類として、グリセロール、アラビトール、マンニトール、トレハロースをそれぞれ測定した (表2)。グリセロール量については、FCの品が全試料の中で最も低い値を示し、33mg/100g FWであった。この試験区の品よりも他の試験区の品は高い値を示しており、深層水を用いた試験区 (FG1~3) の品は59~104mg/100g FW、ミネラル調整水の試験区 (FM1~3) の品は94~348mg/100g FWの各値を示した。グリセロール以外の3つの成分についても対照試験区と他の試験区との間で比較した。対照試験区のアラビトール、マンニトール、トレハロースの各値は407、27、159mg/100g FWであったのに対して、深層水試験区の各値は537~586、31~34、163~173mg/100g FW、ミネラル調整水試験区の各値は610~717、14~44、164~196mg/100g FWであった。アラビトール、マンニトール、トレハロースについても、LCよりもLGあるいはLMの方が高い値を有するという傾向が見られた。

無機成分としてNa、K、Ca、Mgの含有量を各品について調べた (表3)。対照試験区のエノキタケの各値は、75、257、1、12mg/100g FWであった。深層水試験区の品については、42~101、161~422、1~2、16~20mg/100g FW、ミネラル調整水試験区の品については、57~105、117~287、1~5、19~47mg/100g FWの各値を示した。

3. 2 シイタケ

本研究で試験栽培した5試験区のシイタケは (表1)、水分88.2 \pm 0.90%、タンパク質2.3 \pm 0.21%、脂質0.1 \pm 0.01%、灰分0.6 \pm 0.04%、炭水化物8.4 \pm 0.69%の各値を示した。対照試験区であるLCのシイタケの水分は89.7%、タンパク質は2.0%、脂質は0.1%、灰分は0.5%、炭水化物量は7.3%であった。深層水を用いて栽培されたLGについては、水分87.8%、タンパク質2.5%、脂質0.1%、灰分0.6%、炭水化物量8.6%の値を、ミネラル調整水を用いた試験区の3

品 (LM1~3) については、水分87.2~88.3%、タンパク質2.1~2.5%、脂質0.1%、灰分0.6%、炭水化物量8.3~9.2%の値をそれぞれ示した。LCのシイタケに比べて、LGまたはLMの品は水分量が低く、タンパク質および炭水化物の両値は高いことが分かった。

シイタケに含まれている遊離の糖類として、アラビトール、マンニトール、トレハロースの各値を測定した (表2)。アラビトール量については、LCの品が全試料の中で最も低い値を示し、83mg/100g FWであった。この試験区の品よりも他の試験区の品は高い値を示しており、LG試験区の品は102mg/100g FW、ミネラル調整水の試験区 (LM1~3) の品は103~122 mg/100g FWの各値を示した。アラビトール以外の成分についても、LCよりも他の試験区の品の方が高いという傾向が見られた。LCのマンニトール、トレハロースの各値は105、87mg/100g FWであったのに対して、LGの値は120、95mg/100g FW、ミネラル調整水試験区 (LM1~3) の各値は104~116、94~118mg/100g FWであった。

シイタケについてもエノキタケと同じ無機成分の含有量を調べた (表3)。LC区のシイタケ中のNa、K、Ca、Mgの各値は、50、144、1、15mg/100g FWであった。LG試験区の品については、63、143、1、14mg/

100g FW、LM試験区の品については、44~57、157~160、1、13~16mg/100g FWの各値を示した。

4. 考察

4.1 エノキタケ

五訂食品成分表⁵⁾によると、エノキタケの水分は88.6%、タンパク質は2.7%、脂質は0.2%、灰分は0.9%、炭水化物量は7.6%である。一方、前報¹⁾で栽培した対照品の水分は89.6%、タンパク質は2.5%、脂質は0.2%、灰分は0.7%、炭水化物量は7.1%である。これら値に比べてFCのタンパク質量は低く、炭水化物量は高いものの、他の値はほぼ近似している。本研究のために森林技術センターで栽培したエノキタケは、標準的な一般成分の値を示す品であるとともに、前回に栽培した品とほぼ同等のものであることも分かった。エノキタケの場合、培地に深層水を添加することによって、水分量が減少し、水分以外の成分、すなわちタンパク質、脂質、灰分、炭水化物の各値は増加する傾向が見られる。今回の実験においても、対照品であるFCと深層水試験区であるFG1~3との間で前報と類似の傾向が観察されたことから、エノキタケ栽培における深層水の添加効果について再び確認することができた。

表1 キノコの一般成分分析値

試料名	略記号	(試験区分)	水分 (%)	タンパク質 (%)	脂質 (%)	灰分 (%)	炭水化物 (%)
エノキタケ	FC	(対照)	88.8	2.0	0.2	0.7	8.3
	FG1	(深層水5%)	87.6	2.4	0.3	0.8	9.0
	FG2	(深層水8%)	87.4	2.2	0.2	0.7	9.5
	FG3	(深層水10%)	87.9	2.1	0.2	0.7	9.1
	FM1	(ミネラル調整水8%)	86.6	2.2	0.2	0.7	10.4
	FM2	(ミネラル調整水10%)	86.2	2.3	0.2	0.7	10.6
	FM3	(ミネラル調整水30%)	83.1	2.7	0.2	1.0	13.0
シイタケ	LC	(対照)	89.7	2.0	0.1	0.5	7.3
	LG	(深層水10%)	87.8	2.5	0.1	0.6	8.6
	LM1	(ミネラル調整水5%)	88.2	2.1	0.1	0.6	8.6
	LM2	(ミネラル調整水10%)	87.2	2.5	0.1	0.6	9.2
	LM3	(ミネラル調整水20%)	88.3	2.4	0.1	0.6	8.3

表2 キノコの糖分析結果

試料名	略記号	(試験区分)	グリセロール アラビトール マンニトール トレハロース (.....mg/100 g FW.....)			
			グリセロール	アラビトール	マンニトール	トレハロース
エノキタケ	FC	(対照)	33	407	27	159
	FG1	(深層水5%)	59	548	31	165
	FG2	(深層水8%)	104	586	34	173
	FG3	(深層水10%)	77	537	31	163
	FM1	(ミネラル調整水8%)	94	610	35	196
	FM2	(ミネラル調整水10%)	133	715	44	164
	FM3	(ミネラル調整水30%)	348	717	14	174
シイタケ	LC	(対照)		83	105	87
	LG	(深層水10%)		102	120	95
	LM1	(ミネラル調整水5%)		103	104	94
	LM2	(ミネラル調整水10%)		118	116	118
	LM3	(ミネラル調整水20%)		122	106	98

表3 キノコの無機成分分析結果

試料	略記号	(試験区分)	Na (. . . . mg/100 g FW)	K	Ca	Mg
エノキタケ	FC	(対照)	75	257	1	12
	FG1	(深層水5%)	42	422	2	20
	FG2	(深層水8%)	101	198	1	18
	FG3	(深層水10%)	90	161	1	16
	FM1	(ミネラル調整水8%)	105	210	1	19
	FM2	(ミネラル調整水10%)	86	117	5	47
	FM3	(ミネラル調整水30%)	57	287	2	22
シイタケ	LC	(対照)	50	144	1	15
	LG	(深層水10%)	63	143	1	14
	LM1	(ミネラル調整水5%)	44	160	1	13
	LM2	(ミネラル調整水10%)	57	157	1	16
	LM3	(ミネラル調整水20%)	48	157	1	15

エノキタケ栽培に対する深層水の影響とミネラル調整水の影響とを比較するために、両方の水と同じ割合で添加した試験区の品の値を比較した。その結果、深層水8%試験区であるFG2の品に比べて、ミネラル調整水8%試験区FM1の方が水分量は低く、炭水化物量は高いことが分かった。このような差は深層水10%試験区であるFG3とミネラル調整水10%試験区FM2との間でも見られた。糖分析結果についてもFG2～3試験区とFM1～2試験区との比較を行った。その結果、グリセロール以外の3つの糖成分、すなわちアラビトール、マンニトール、トレハロースの各値は、深層水試験区よりもミネラル調整水試験区の方が高かった。したがって、同じ割合で両方の水を培地にそれぞれ添加した場合、深層水原水よりもミネラル調整水の方がエノキタケ栽培への影響が大きく、呈味に関わる成分を増大させることが示唆された。

以上のように、エノキタケ栽培への深層水やミネラル調整水の影響を炭水化物量や遊離の糖分量を測定した結果で確認できた。これら測定結果と同様に、ミネラルの関与する実験項目についても両方の水の影響が見られるのではないかと考えた。しかしながら、一般成分項目の灰分については、対照、深層水8～10%区、ミネラル調整水8～10%区のいずれも0.7%の値を示し、無機成分の分析結果についても特徴的な傾向を確認できなかった。今西らが深層水の添加割合を0～100%に変化させて栽培した品の場合、無機成分値とその添加割合との間で依存性が認められていた⁴⁾。本研究のように8～10%の限定的な添加範囲では、無機成分量への深層水の影響が顕著に表れなかったと推察する。

4.2 シイタケ

五訂食品成分表⁵⁾によると、シイタケの水分は91.0%、たんぱく質は3.0%、脂質は0.4%、灰分は0.7%、炭水化物は4.9%である。一方、これらの値に比べてLCの水分、タンパク質、脂質、灰分は低く、炭水化

物は約1.5倍高い。本研究で栽培したシイタケは一般的な品に比べて炭水化物量が高い一方で、他の一般成分値は低いという特徴を有することを確認した。

対照区のシイタケと深層水を用いた試験区の品の一般成分値を比較すると、LCに比べてLGの方が水分量は低く、タンパク質と炭水化物も高かった。前報で報告した結果と同様に、本実験においてもシイタケ栽培に対する深層水の効果を確認できた。一方、LCとLMの一般成分値も比較したところ、LMの方がLCよりも水分量は低く、タンパク質と炭水化物の値が高いという傾向が見られた。深層水と同様にミネラル調整水についても、シイタケ中の呈味に関わる成分を高める効果が示唆された。

LC区のシイタケに比べて、LGあるいはLMの品の方が高い炭水化物量を示すことから、遊離の糖分量も高いのではないかと予測した。この予測を確かめるために、各試験区のシイタケに含まれるアラビトール、マンニトール、トレハロースの値を比較した。アラビトールとトレハロースについては、LCに比べてLGおよびLMの品が高い値を示していた。マンニトール量については、LC≒LM1≒LM3<LM2<LGという結果であった。以上のように概ね予測通りの結果を確認できたことから、シイタケ栽培に深層水またはミネラル調整水を活用することにより、遊離の糖や糖アルコール量を従来品よりも高めた品を生産できることが示唆された。

ミネラルの関与する実験項目(灰分、無機成分量)についても深層水による影響を調べた。一般成分項目の灰分については対照試験区よりも深層水試験区の方が僅かに高い値を示した。無機成分の分析結果を見ると、対照品であるLCに比べて深層水区であるLGのNa量は約1.3倍高く、K、Ca、Mgの各値はほぼ等しかった。したがって、今回の実験では無機成分量に対する深層水の影響はほとんど見られなかった。

ミネラル調整水による灰分や無機成分量の変化についても調べた。一般成分項目の灰分については、

対照試験区よりも3つのミネラル調整水区の方が高い値を示した。無機成分の分析結果を比較すると、LM1（ミネラル調整水8%）あるいはLM2（ミネラル調整水30%）の両試験区は、対照試験区であるLCに比べてK量は高く、他の値はほぼ等しかった。他方でミネラル調整水10%添加区であるLM2試験区の品は、4つの成分値が全て対照区よりも高かったことに加えて、LM1およびLM3の試験区のものよりもタンパク質量や炭水化物量も高い値を示すことが分かった。したがって、この添加条件、すなわちミネラル調整水10%の添加条件がシイタケ栽培に対して適切な条件ではないかと推察した。

5. まとめ

深層水を培地に適切な割合で添加することにより、付加価値の高いエノキタケを生産できることが本実験によって再び実証された。深層水の代わりにミネラル調整水を活用することによっても、タンパク質や遊離糖類を高めた品を生産することも明らかになった。一方、シイタケについてもエノキタケと同様に、深層水やミネラル調整水を用いて付加価値の

高い品を栽培できる可能性が示唆された。両キノコの栽培への深層水利用技術は県森林技術センターによって普及されているが⁶⁾、今後は県内の様々な地域でエノキタケやシイタケ以外のキノコ栽培にも応用することが期待できる。一方、ミネラル調整水の利用技術については、高価なこの水のコストに見合ったキノコ栽培が実現されれば、深層水に代わって県内に今後普及することも可能である。

参考文献

- 1) 森山洋憲・市原孝志・今西隆男：高知県工業技術センター研究報告、36、(2005) 6-10
- 2) 隅田隆・岡崎由佳・川北浩久・浜田和秀：高知県工業技術センター研究報告、35、(2004) 66-71
- 3) A. Harada・S. Gisusi・S. Yoneyama・M. Aoyama：Food chemistry、84、(2004) 265-270
- 4) 今西隆男、深田英久、横田慎二：日本応用きのこ学会第6回大会要旨集、42、(2002)
- 5) 香川芳子：五訂食品成分表、(2001) 122-124
- 6) 横田きのこ有限公司：特願平15-220410 (2004)

ハヤトウリ果実抽出物による培養細胞のエンドセリン-1産生抑制

岡本佳乃 野村 明 山中晶子* 丸山 進*

The Extract of Sechium edule Fruit Reduces Endothelin-1 Release in Cultured Cells

*Yoshino OKAMOTO Akira NOMURA
Akiko YAMANAKA* Susumu MARUYAMA**

エンドセリン-1 (ET-1) は主に血管内皮細胞が産生する強力な血管収縮ペプチドである。培養ブタ大動脈内皮細胞でのET-1産生抑制を指標に、高知県産植物抽出物6種よりスクリーニングを行い、ハヤトウリ果実抽出物が強い抑制効果を示すことを確認した。

また、ET-1は紫外線を照射した皮膚における色素沈着に関係することが知られている。表皮角化細胞でのET-1産生抑制は、紫外線による色素沈着（シミ、ソバカス）を治療又は予防できる可能性がある。紫外線で刺激した培養ヒト表皮角化細胞に添加したハヤトウリ果実抽出物にもET-1産生抑制効果が見られた。このハヤトウリ抽出物は、安価、安全でかつ有効性の高い美白化粧品への利用が考えられる。

日本食品工学会誌, vol.8, No.3, 117-122 (2007) 掲載

生 產 技 術 部

特殊コーティング技術の歯科製品等への応用研究

保科公彦 南 典明*¹ 別府史晶*²

Application of Orthodontic Appliances by Aerosol Deposition Method

Kimihiko HOSHINA Noriaki MINAMI¹ Fumiaki BEFU²

常温処理が可能な常温セラミックコーティング技術を用いて、金属製およびプラスチック製歯列矯正装置の問題点の解消を目指した。プラスチック製ブラケットの接着性の改善では、接着力の顕著な向上は見られなかったが、接着力は安定的した。また、金属ワイヤーへの審美性付与については、白色にコーティングし、審美性を付与することはできた。

1. まえがき

本県においては、輸送のハンディキャップを解消できる軽量かつ付加価値の特に高い製品開発が求められる。この種の県内企業製品に歯列矯正具がある。

歯列矯正具としては、操作性にも優れ、強度も強く、耐久性もあることから主に金属製（ステンレスやニッケルチタン）の矯正装置が用いられているが、「金属色」が目立つため、矯正治療を躊躇する患者が多いといわれている。そのため、「目立たない、審美性に優れた歯列矯正装置」として、透明や白色のセラミック又はプラスチック製のブラケットや一部に白いテフロンやエポキシ樹脂加工を施したワイヤーが開発され、市販されている。しかしながら、セラミック製ブラケットは、①上顎前歯切端が下顎前歯に装着したブラケットに当たって歯が欠けたり磨耗したりするケースがある。②セラミック用接着剤と歯の接合性が良すぎて治療後ブラケットを外す際に、歯のエナメル層までを剥がしてしまう。③価格が高いなどの問題がある。また、テフロンやエポキシ樹脂加工を施した白いワイヤーについても、短時間で白い皮膜が剥離するなどの問題がある。

本研究では、常温処理が可能な常温セラミックコーティング技術を用いて、プラスチック製ブラケットの裏面にセラミックコーティングを施し、歯面への接着性を改善する。また、金属製ブラケットやワイヤーに、従来よりも強固な白色コーティングを施工し、審美性を付与するなど、金属製およびプラスチック製歯列矯正装置の問題点の解消を目指す。

2. 実験方法

2. 1 装置構成および成膜方法

常温セラミック成膜装置は、サブミクロンオーダーのセラミック超微粒子を搬送ガスにより基板（ワーク）に衝突させ、厚さサブ μm ～数十 μm の緻密な皮膜を短時間で作製する。室温プロセスであるため、熱ダメージに弱いワークに成膜可能なことが大きな特徴である。また、他の熱プロセスとは異なり、原料粉の機能性を損なわずに良質な皮膜の形成が期待できる。

図1に常温セラミックコーティング装置の概略図を示す。エアロゾル化室に入れたセラミック超微粒子を、ヘリウムガス導入（5L/min）と振動付与によりエアロゾル化し、真空ポンプにより減圧された成膜チャンバー内（成膜前圧力2Pa、成膜中圧力200Pa）に搬送、スリット状のノズルを通して、1軸往復移動する基板（プラスチック製ブラケットおよび金属ワイヤー）に向けて噴射し皮膜を形成した。

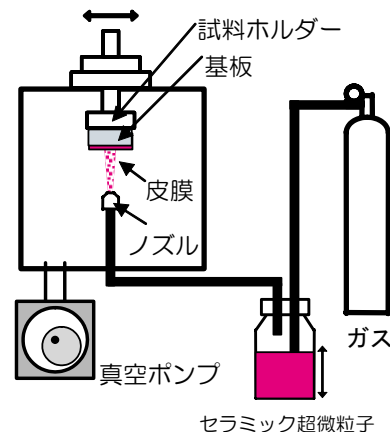


図1 装置概略図

* 1 現 高知県産業振興センター

* 2 チカミルテック株式会社

2. 2 プラスチック製歯列矯正具の接着性改善

まず、基板としてブラケットの材料であるポリカーボネート（PC）板を用い、常温プロセスで基礎成膜実験を行い、成膜の最適条件を求めた。セラミック材料としてアルミナを用いた。

次に、基礎実験の結果から、図2に示すプラスチック製ブラケットの裏面にセラミックコーティングを試みた。コーティング膜の評価には顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型X線分析装置（EDS）を用いた。また、密着力の評価には引張試験機を用いた。



図2 プラスチック製ブラケット

2. 3 金属ワイヤーへの審美性付与

基板として金属ワイヤーの材料であるステンレス（SUS）板を用い、常温プロセスで基礎成膜実験を行い、白色成膜が可能で、密着力の強いセラミック材料の選定と成膜の最適条件を求めた。セラミック材料として主に酸化チタンを用いた。

次に基礎実験の結果から、直径0.5mmの金属ワイヤーへのセラミックコーティングを試みた。製品としては120mm以上白色コーティングする必要があるが、装置性能の都合で35mmをコーティングした。

3. 結果および考察

3. 1 プラスチック製歯列矯正具の接着性改善

PC板を用いた基礎成膜実験の結果、膜厚は60回程度までは回数に比例して増加し、60回を超えると増加量は鈍化した。60回で $1.8\mu\text{m}$ 、100回で $2\mu\text{m}$ であった。また、SEM観察の結果、均一な膜を得るためには成膜を50回以上行う必要があることが分かった。

図3にプラスチック製ブラケットの顕微鏡による裏面成膜状態の観察結果を示す。成膜されたブラケットは、成膜前に比べるとグレー色を帯びた半透明に変化が見られた。EDSによる元素分析

の結果からも、ブラケットにアルミナが成膜されていることが確認できた。

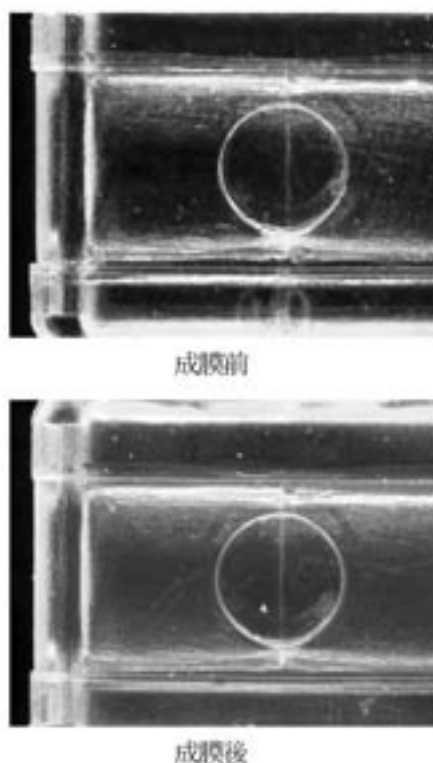


図3 プラスチック製ブラケットの裏面像

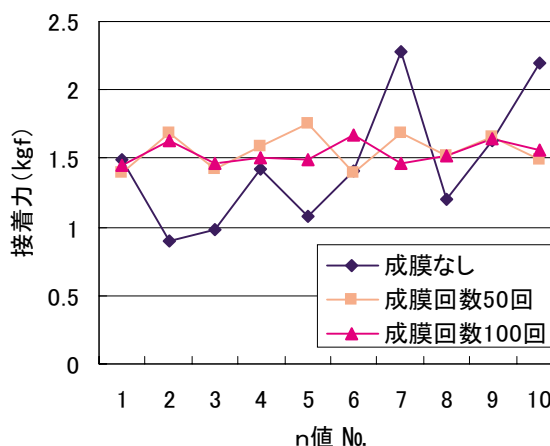


図4 ブラケット接着力試験結果

次にプラスチック製ブラケットの接着力試験の結果を図4に示す。成膜を施したブラケットは、成膜されていないブラケットと比較して、改善傾向ではあるが、接着力の顕著な向上は見られなかった。しかし、成膜されていないブラケットに見られた接着力のバラつきは見られず、成膜回数50回、100回とも安定的な結果を示した。

この原因として、ブラケットは射出成形で作られているため、裏面の形状、状態が一樣でないが、アルミナを成膜することにより状態が一樣になったた

め、接着力が安定したと考えられる。

3. 2 金属ワイヤーへの審美性付与

3. 2. 1 セラミック材料の選定

SUS板を用いた基礎成膜実験の結果を表1に示す。酸化チタンA、Bは白色な膜を得ることができたが、密着力が弱い。そこで、成膜が容易で密着力の強いアルミナと混合して成膜を行ったが、強い密着力を得ることはできなかった。

酸化チタンEは、白色膜と強い密着力を得ることができた。

表1 基礎成膜実験結果

	色	密着力
酸化チタンA	白	×
酸化チタンB	白	×
酸化チタンC	黒	△
酸化チタンD	黒	○
酸化チタンE	白	◎
アルミナA	黒	◎
リン酸カルシウム	茶	△
酸化チタンA + アルミナA	白	×
酸化チタンB + アルミナB	白	×

3. 2. 2 金属ワイヤーへのコーティング

常温セラミックコーティング装置を用いて金属ワイヤー全面へ成膜する場合、図5に示すようにワイヤーを回転させながら成膜する必要がある。

そこで、図6に示す金属ワイヤー成膜用回転治具を作成し、セラミック材料の酸化チタンEを用いて金属ワイヤーへのコーティングを行った。成膜条件を表2に示す。

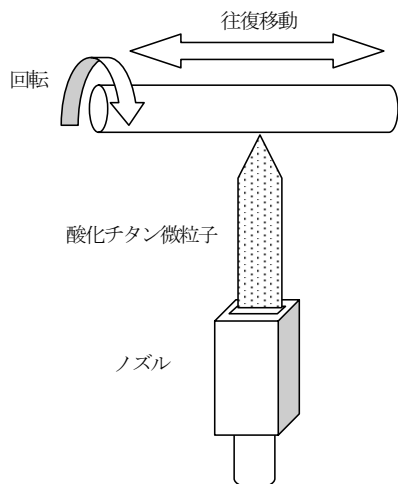


図5 金属ワイヤーへのコーティング方法

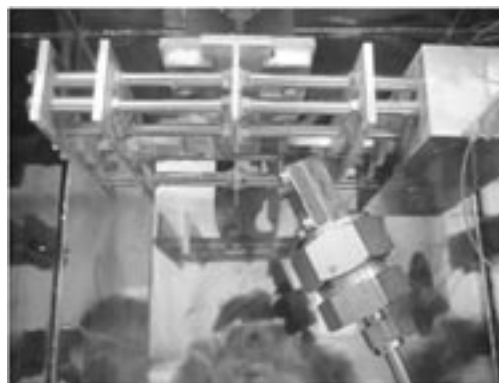


図6 金属ワイヤー成膜用回転治具

表2 成膜条件

原料粉		酸化チタン
チャンバー内圧力 (Pa)	成膜前	1
	成膜中	200
ガス流量 (L/min)		5
ノズル-基板間距離 (mm)		5
基板移動速度 (mm/sec)		2~15
ワイヤー材質		ステンレス製

図7にセラミックコーティングした金属ワイヤーを示す。コーティング前の金属ワイヤーと比べても、白色でコーティングされていることが分かる。

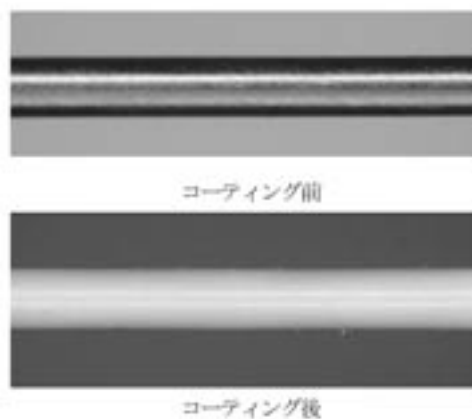


図7 セラミックコーティングした金属ワイヤー

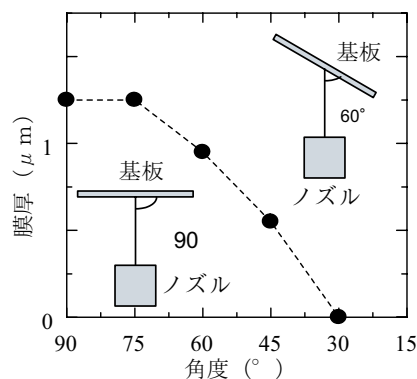


図8 成膜角度と膜厚の関係

しかし、35mmのコーティングに3時間も掛かり、製品へ処理を行う場合、8時間以上掛かることが分かった。この原因として、図8に示すように、成膜角度が 90° ～ 75° の範囲では膜厚は一定であるが、 75° 以下では徐々に薄くなり、 30° で成膜できなくなる。これを金属ワイヤーに置き換えて考えると、図9に示すように、ワイヤーの頂点付近では成膜されているが、側面では成膜よりもエッチングが支配的になり、成膜とエッチングを繰り返しているため、コーティングに時間が掛かると考えられる。また、金属ワイヤーの直径が小さいこともコーティングの時間が長くなる原因と考えられる。

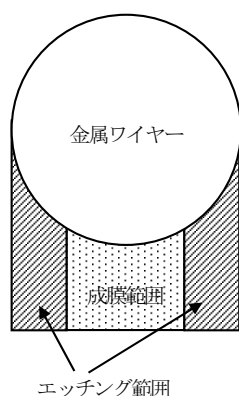


図9 金属ワイヤーへのコーティング状況

4. まとめ

常温処理が可能な常温セラミックコーティング技術を用いて、金属製およびプラスチック製歯列矯正装置の問題点の解消を目指した。

プラスチック製ブラケットの接着性改善では、成膜を施したブラケットは、成膜されていないブラケットと比較して改善傾向ではあるが、接着力の顕著な向上は見られなかった。しかし、成膜されていないブラケットに見られた接着力のバラつきは見られず、接着力は安定的になる結果を示した。

金属ワイヤーへの審美性付与については、白色にコーティングし、審美性を付与することはできた。しかし、処理時間が非常に掛かることが分かった。

チップボイラによる園芸ハウス加温実証試験（第1報）

園芸ハウスの温度管理システム

刈谷 学 土方啓志郎 本川高男

Fieldtest of Greenhouse Warming by Chip Boiler (Part 1)

Thermal Management System of Greenhouse

Manabu KARIYA Keishirou HIJIKATA Takao HONGAWA

スイス製チップボイラ（出力110kW）を園芸ハウス（6a）に設置し、ハウス加温実験を行った。温水がハウス内に流れる量を制御してハウスを加温した結果、PID制御、ON/OFF制御ともに制御偏差は概ね目標とする $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以内に収まっていることがわかった。また、設定温度と外気温の差が小さい場合は偏差がプラス側に、設定温度と外気温の差が大きい場合には偏差がマイナス側に拡大する傾向が認められた。この結果に関して、高知県木質バイオマス利用推進委員会では、温度管理性能に関しては、ほぼ実用レベルとのご意見を頂いた。

1. まえがき

森林から生産される木質バイオマスは、熱エネルギーとして使用しても大気中の CO_2 を増加させない「カーボンニュートラル」でしかも持続的に再生可能な資源と位置づけられている。

一方、高知県の基幹産業である施設園芸は重油を燃料とした加温機を使用しており、これを木質バイオマスに代替すれば地球温暖化の要因である CO_2 排出

を抑制することができる。

今回は、施設園芸ハウスに木質バイオマスを利用した加温システムを設置・運転し、実用化の可能性を実証試験により検討した。本報では、園芸ハウスの加温装置として設置したスイス製のチップボイラを用いて、低温作物であるトマトや高温作物であるシトウ、ピーマンを栽培した場合に目標管理温度に対する制御性能を検証した。

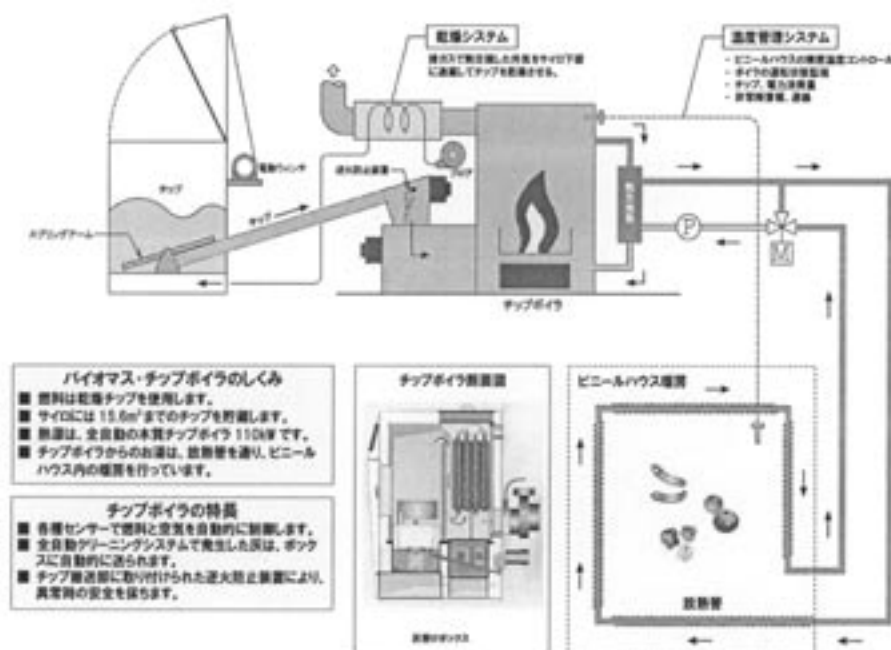


図1 チップボイラを用いた園芸ハウス加温システム

2. 実証システム

現在、園芸ハウスの加温機の多くは重油を燃料としている。この代替エネルギーとして木質バイオマスが利用可能かどうかを実証するため、ハウス加温機としてチップボイラを設置し加温試験を行った。

加温システムの構成を図1に示す。加温システムは、大きく分けて木質バイオマスを燃焼させるチップボイラ（シュミット社製 UTSL-110T 出力110kW）、ハウス内の温度制御や制御情報を記録する温度管理システム、チップボイラの排ガスを熱交換して、温風をチップサイロ下面に吹き込むチップ乾燥システムの3つから構成されている。

チップボイラで発生した熱エネルギーを供給して加温する園芸ハウスは、3連棟の鋼パイプ構造で、面積が6アールである。被覆材は屋根部にポリエチレン、壁部に塩化ビニルを用いてハウスを覆っている。ハウス内の加温は、チップボイラで高温に保たれる0.3m³の缶水がもつ熱エネルギーを熱交換器でハウス内循環水に伝え、ハウス内の放熱管路（エロフィンパイプ30F 60.5×1.6×10P×5.5m 計62本）に供給する温水暖房方式で行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 平成17年3月から4月期加温実績

平成17年3月17日から4月28日まで加温実証試験を行った。このシーズンの栽培作物は、高温作物であるシシトウであった。この時の管理温度は夕方18:00から翌朝7:00までを21℃加温とした。加温の方式は、ハウスに循環させる温水の流量をPID制御により変化させた。

この期間、供給スクリュウ換算で約39m³のチップを燃焼し園芸ハウスを加温した。加温実績の例として、3月20日から3日間の結果を図2に示す。18:00の加温開始時にチップボイラの缶水を高温に炊き上げるのに時間を要するため、時間遅れが生じ、加温管理温度とハウス平均温度との制御偏差が大きくなっている。しかし、一旦、ハウス平均温度が管理温度まで上がり、定常状態になれば管理温度付近で安定した加温ができています。

実証試験中の10分毎に記録した温度データから、定常状態になったとみなせる19:00から翌6:50のデータを抜き出したものを図3に示す。ただし、同図では6回あったボイラ停止などの異常データは除いている。横軸は、加温管理温度から外気温度を引いたもので、縦軸はハウス平均温度から加温管理温度を引いた制御偏差である。定常状態での制御偏差は、加温管理温度と外気温度との差が大きいほど小さくなり、差が小さいほど偏差が大きくなっている。しかし、制御偏差は-0.5℃から+1.0℃の範囲にほぼ収まっており、目標とする±1.5℃以内で運転ができていることを確認した。

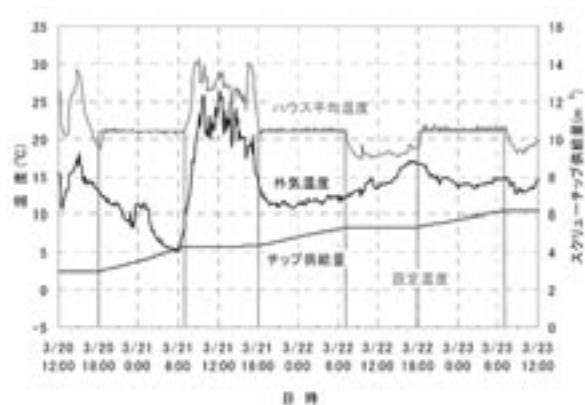


図2 平成17年3月20日から23日

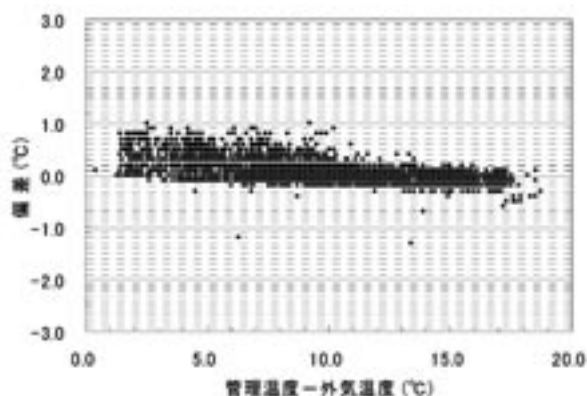


図3 平成17年3月から4月の制御偏差

3. 2 平成17年11月から平成18年4月期加温実績

このシーズンの栽培作物は、低温作物のトマトであった。この時の管理温度は、図4に示すような多段階の設定とした。ただし、時期により管理の段数や管理温度を変更した。しかし、チップボイラでは加温側の制御しか行えないため、夕方、ハウス平均温度が加温管理温度より低くなってから、翌朝ハウス温度が加温管理温度より高くなるまでが、実際の制御可能範囲となる。加温の方式は、平成17年11月9日から平成18年2月23日と、4月18日から4月26日までがPID制御で、平成18年2月24日夕方から4月18日朝までをON/OFF制御で温水流量を調整した。

PID制御での加温実績例を図5に、ON/OFF制御による例を図6に示す。両図とも、19:00から翌3:00までは管理温度が16℃であり、管理温度と外気温度の差がほぼ同じ部分を比較する。図5の同区間の2月9日から10日にかけての運転では、管理温度と外気温度との差が最大14.9℃あり、制御偏差はプラス側0.2℃、マイナス側0.3℃であった。一方、図6の3月2日から3日にかけての運転では、管理温度と外気温度との差が最大13.6℃あり、制御偏差はプラス側0.5℃、マイナス側0.3℃であった。どちらの制御方式でも、作物の育成上は大差ない結果であった。

このシーズンは、スクリュウ換算で約185m³のチップを燃焼し園芸ハウスを加温した。本シーズンの1

分毎に記録した温度データから定常状態になったとみなせる0:00から3:00、4:00から6:50、18:30から22:00、23:00から24:00の4つの区間を抽出したものを図7に示す。ただし、10回あったボイラ停止などの異常データは除いている。同図でも平成17年3・4月期と同様に、変温管理でも一旦ハウス平均温度が加温管理温度付近に到達すれば制御偏差は概ね目標とする $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 以内に収まっている。

同図でプラス側に偏差が 1.5°C 以上ある部分が2つある。温度差が 2°C 付近で誤差が大きくなっているのは4月21日、温度差が 5°C 付近で誤差が大きくなっているのは4月25日の6:40頃のデータである。このシーズンは早朝から日射量も多く、外気温度も高いため、季節的要因でプラス側の誤差が急激に拡大したと見られる。

3.3 平成18年11月から平成19年3月期加温実績

このシーズンの栽培作物は、高温作物のピーマンであった。この時の管理温度は22:00から翌朝8:00までを 18°C 、それ以外を 20°C とした。加温方式は、昨シーズンと同様にPID制御とON/OFF制御の2つで加温し、一部期間はハウス内の循環ファンも運転した。

平成18年11月7日から平成19年3月26日までの運転では、供給スクリー換算で約 180m^3 のチップを燃焼し園芸ハウスを加温した。本シーズンの1分毎に記録した温度データから定常状態になったとみなせる0:00から5:50、18:00から21:55、23:00から24:00の3つの区間を抽出したものを図8に示す。ただし、15回あったボイラ停止などの異常データは除いている。図8でプラス側に偏差が 1.5°C を越す部分が4つある。これは、3月3日、21日、25日の18:00頃である。このときは外気温度が高く、ハウスからの放熱が少ないため、ハウス平均気温が加温管理温度より高く、18:00を過ぎてもチップボイラは加温待機状態であった。これは、チップボイラが加温側の制御しか行えないためであり、今回の実証試験での目標値である $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ とは直接関係がないデータである。また、同図でマイナス側の偏差が 1.5°C を越す部分が4つある。まず、12月28日、1月29日の18:00頃の2つのデータは、外気温度が急激に下がる時間帯のものである。外気温度が急激に下がると、ハウスからの放熱量も大きくなり、それに伴いハウスへ供給する熱量も増加する。しかし、チップボイラの 0.3m^3 の缶水に蓄熱された熱量では足りず、缶水温度が急激に低下する。そのため、チップボイラの燃焼により、瞬時に缶水の温度を回復することができず、缶水焚き上げに時間遅れが生じてしまう。この遅れにより、マイナス側の制御偏差が一時的に大きくなったと考える。

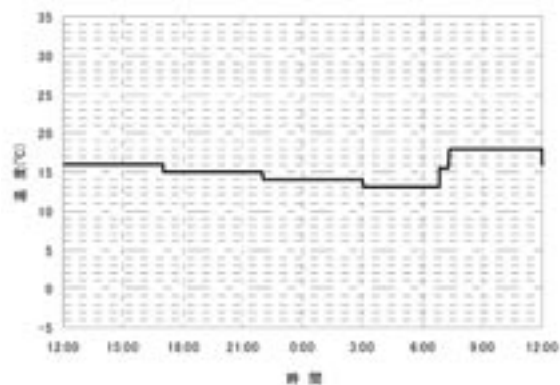


図4 変温管理温度の例

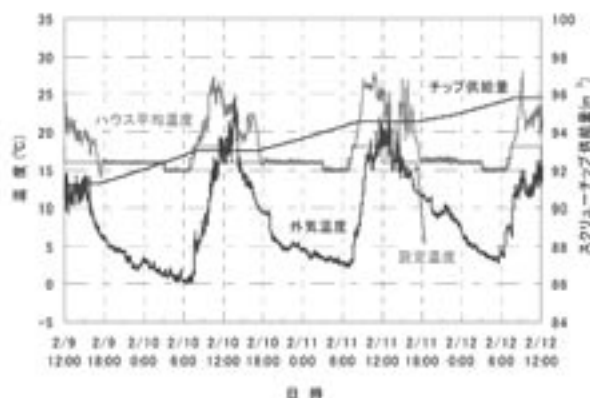


図5 PID制御による加温実績例

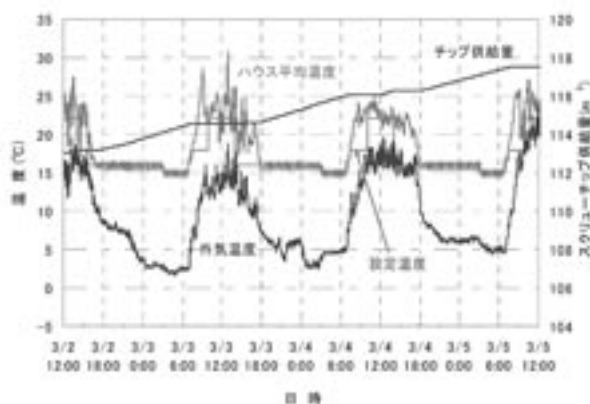


図6 ON/OFF制御による加温実績例

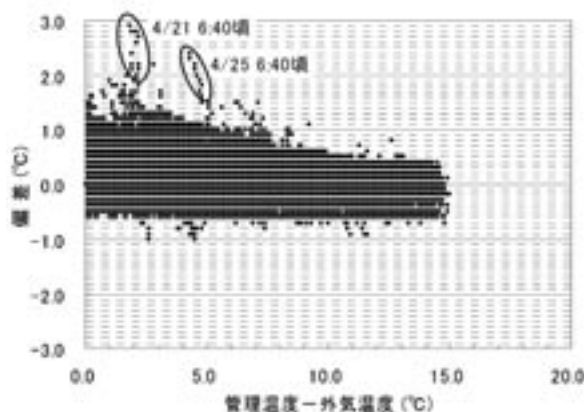


図7 平成17年11月から翌4月の制御偏差

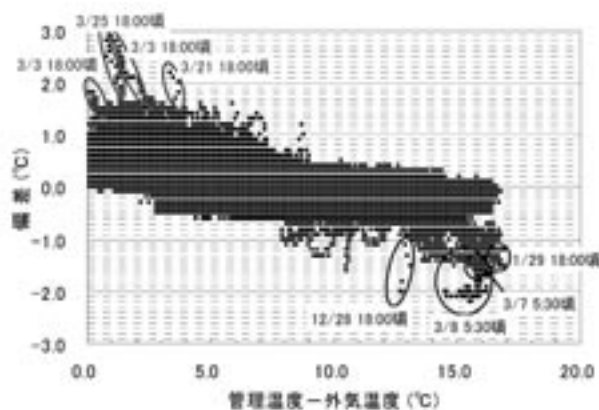


図8 平成18年11月から翌3月の制御偏差

次に、管理温度と外気温度の差が15℃付近で大きな落ち込みを示している3月7日と8日の5：30頃の2つのデータは、外気温度の低下とともにハウス平均気温も低下し制御偏差が拡大している。この時のチップボイラ燃焼系のデータを解析すると、十分燃焼余力があり、ハウスへの温水循環系はハウス内に温水を供給し続けていた。従って、この2つのデータでマイナス側の偏差が大きくなっているのは、ハウスの放熱配管に十分な放熱面積が確保されていないことが原因であり、チップボイラ側の燃焼には問題がないと考える。

以上の結果から、熱エネルギーの供給源であるチップボイラ側から見るとPID制御でもON/OFF制御でも目標とした加温管理温度に対する制御偏差が1.5℃以内には概ね収まっているといえる。しかし、ボイラ缶水0.3m³の温水では、熱バッファとしては容量が小さく加温に応答遅れを生じる場合があった。

4. まとめ

トマト等の低温作物栽培を想定したチップボイラによる園芸ハウスの加温実証試験を実施した結果、設定温度と外気温度の差が大きい場合はPID制御の成績が良く、差が小さい時はON/OFF制御の方が良いと言える。ハウス内の温湯が流れる量を制御してハウスを加温した結果、流量制御、ON/OFF制御とも目標である±1.5℃以内となった。

また、ピーマン等の高温作物栽培を想定したチップボイラによる園芸ハウスの加温実証試験でも、PID制御、ON/OFF制御ともに制御偏差は概ね目標とする±1.5℃以内に収まっていることが分かった。

全体を通じて、設定温度と外気温度の差が小さい場合は偏差がプラス側に、設定温度と外気温度の差が大きい場合には偏差がマイナス側に拡大する傾向が認められた。

園芸ハウスの加温において、時間遅れなど、どの程度の応答特性の改善が必要か専門家の判断を仰いだ。高知県木質バイオマス利用推進委員会の委員の方には、制御性能としてはほぼ実用レベルといえるとの意見を頂いた。今回の実証実験では、むしろ、応答性の問題よりは、ボイラ停止回数の方が大きな問題とのご指摘を頂いた。実証実験でのチップボイラの停止頻度は多く、作物によっては1回の操業停止が致命傷となることがあるので、チップボイラの安定した操業を確保することが重要であるとの意見であった。園芸ハウスの加温では、まずは信頼性の高い安定した連続運転であり、次にある程度の加温制御成績が求められているといえる。

チップボイラによる園芸ハウス加温実証試験（第2報）

チップボイラによる連続自動運転

島本 悟 刈谷 学 土方啓志郎 本川高男

Fieldtest of Greenhouse Warming by Chip Boiler (Part 2)

Connected Automatic Operation by Chip Boiler

Satoru SHIMAMOTO Manabu KARIYA Keishiro HIJIKATA Takao HONGAWA

スイス製チップボイラ（110kW）を園芸ハウス（6a）に設置し、ハウス加温実験を行った。設定温度と1日の最低気温の差が10℃の日のチップ燃焼量は約1.2m³、15℃の日は約1.7m³となることが分かった。安定した熱出力を得るためには、形状の揃っているチップを使用する必要があるとあり、含水率が70%以上のチップは着火できずにアラームが発生した。1日の最低気温が低くなればチップ燃焼量は増加し、チップ含水率の違いによるチップ燃焼量の明らかな差は認められなかった。

1. まえがき

高知県の基幹産業である施設園芸は重油を燃料とした加温機を使用しており、これを木質バイオマスに代替することによって地球温暖化の要因であるCO₂排出抑制に大きく貢献することができる。

第1報¹⁾では、園芸ハウスの温度管理システムについて述べ、温水がハウス内に流れる量を制御してハウスを加温した結果、PID制御、ON/OFF制御ともに制御偏差は概ね目標とする±1.5℃以内に収まることを明らかにした。

本報では、施設園芸ハウスに設置したスイス製チップボイラの連続自動運転を実施し、チップ消費量や灰の発生量、チップボイラの安定した運転のために必要なチップの形状や含水率などを調べた。

2. 実験方法

実験装置、実験方法については、第1報¹⁾に記した。

3. 結果および考察

3.1 チップ燃焼量と供給熱量

平成17年11月から平成19年3月までの1日あたりのチップ燃焼量を図1に示す。横軸は夜間の設定温度と1日の最低気温との差である。最低気温が低くなるほどチップ燃焼量は増加し、例えば、設定温度18℃、最低気温2℃では横軸は16℃となり1日あたりのチップ燃焼量が約2 m³である。

使用したチップの含水率（ドライベース、以下同様）を表1に示す。表のチップ含水率と図1の関係

を見ると、含水率の違いによる燃焼量の差は見られない。ここで、チップ燃焼量が2次的に増加傾向を示すのは、最低気温が低い日は日中気温も低い日が多く、日中でもチップボイラによる加温が必要となることから、夜間の燃焼量に日中の燃焼分が加えられるためである。

表1 燃焼チップの含水率

加温期間	含水率 (ドライベース)
平成17年11月 ～平成18年4月	約30%
平成18年11月 ～平成18年12月	平均74% (49%～104%)
平成19年1月 ～平成19年3月	平均40% (26%～69%)

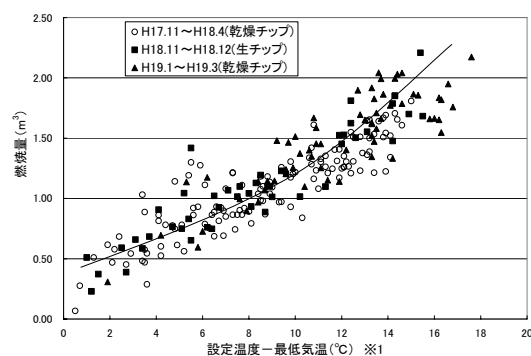


図1 1日あたりのチップ燃焼量
(※1 1日の設定最低温度と最低気温の差とした。)

次に、1日あたりのハウスへの供給熱量を図2に示す。ここで、供給熱量はハウス出入り口管路の温度差と温水の流量から求めた。横軸は図1と同様である。ハウスへの供給熱量は、チップ燃焼量と同じ傾向を示し、最低気温が低い場合にはハウスへの供給熱量は2次的に増加する。

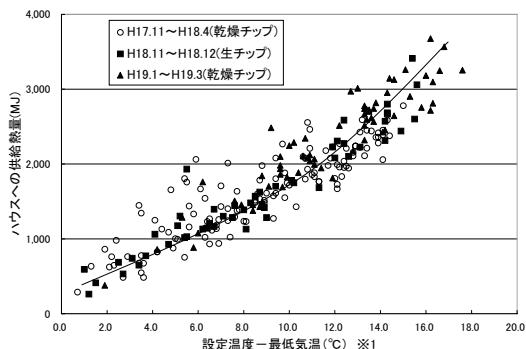


図2 1日あたりのハウスへの供給熱量
(※1 1日の設定最低温度と最低気温の差とした。)

3.2 灰の発生量

灰の発生量を表2に示す。表からは、ボイラがアラームにより停止した期間のデータは除いている。平成18年11月以降は灰の量が増えているが、これは背板のチップを使用したことで、燃料となるチップ全体に占めるバーク（樹皮）割合が高くなったためである。

表2 灰の発生量

期 間	発生量 (kg)	発生割合 (%)	チップ含水率 (%)
平成17年 3月18日～4月4日	4.0	0.15	50
平成18年 2月23日～3月28日	9.1	0.19	30
平成18年11月7日～12月25日	23.2	0.39	74
平成19年 1月5日～2月2日	15.9	0.27	31

3.3 ボイラ効率

ハウスを開放し連続燃焼運転をした平成17年12月22日10:43から12月23日2:43までの4時間のボイラ効率を計算した。

チップ燃焼量は0.55m³、含水率は12%であり、計算上のチップ発熱量は1.24GJとなる。この間にハウス側に供給された熱量は、ハウス出入り口管路の温度差と温水の流量から計算すると1.09GJとなり、この4時間の連続燃焼におけるボイラ効率は約88%となる。

3.4 チップ形状の影響

3年間の実証実験から、燃料としてサイロに投入するチップの形状がチップボイラの連続運転に大きく影響することが分かった。

平成17年3月30日に投入したチップには、写真1のように大きなチップや長いバークが含まれている。写真2は平成17年4月8日以降に投入したチップで、バークが含まれず形状が揃っている。写真3は写真1のチップに含まれる長いバークなどがスクリーに供給されずサイロ内に残ったものである。

このような長いチップがスクリーをふさいでいることが考えられ、目視確認したところ約10秒間チップが送られないこともあった。このことでチップ供給量が減少することを表3に示す。チップのかさ比重を195kg/m³、含水率50%、発熱量10.9MJ/kgとすると、3月30日に投入したチップはスクリーが常時回転しても404MJ/hの発熱量であり、仮にボイラ効率を90%とすると熱出力は101kWとなる。これは、ボイラの仕様である110kWの熱出力を下回ることになる。

そこで、安定した熱出力を得るためには、写真2のように供給不良を起こしにくい形状の揃っているチップを使用する必要がある。



写真1 形状が揃っていないチップ



写真2 形状が揃っているチップ



写真3 サイロに残ったパーク

表3 スクリューのチップ送り

投入日	送り量 (m ³ /h)	発熱量 (MJ/h)
平成17年3月30日	0.19	404
平成17年4月8日、 4月22日	0.27	574

平成18年11月からの加温では、平成19年1月から形状のばらつきの大きいチップを使用した。その中で、写真4のような長いチップは、チップ供給部のセンサの誤動作や供給部でチップがブリッジを起し、チップボイラの運転が6回停止した。このことから、現状のシステムを安定して運転するためには、チップ形状を揃えるなど一定の規格にあったものを供給する必要がある。

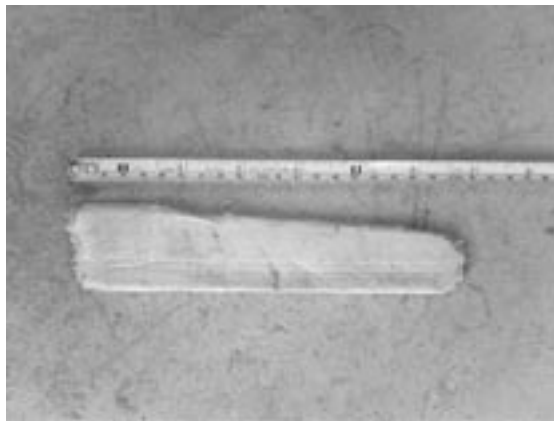


写真4 供給不良を起こした長いチップ

3.5 チップ含水率の影響

今回の加温実証実験で使用したチップは、生チップと製材所から出る背板などの端材である。平成17年3月から平成18年3月までの投入時のチップ含水率と着火不良を表4に示す。

表4 チップ含水率と着火不良

投入日	含水率	着火不良の有無
平成17年3月30日	約70%	有(2回)
平成17年4月8日、 4月22日	約100~ 125%	有(2回)
平成17年11月15日 以降	約30%	無

含水率が70%以上のチップは着火できずにアラームが発生した。平成17年11月以降の加温実験では、着火不良を防止するため、含水率30%の乾燥した端材をチップ化し燃焼させた。そのため、含水率による着火不良は起こらなかった。なお、本チップボイラの仕様では、燃焼可能な含水率は53.8%以下となっており、チップ含水率に関しては乾燥側での運転が求められている。

また、平成18年11月からの実証試験でも、チップの含水率が70%を越えると着火不良が発生した。高含水率チップにより着火不良でボイラが停止したものが4回、発熱量が不足し缶水の温度低下が続いたためボイラが停止したものが1回あった。

今回、実証を行ったチップボイラでは、含水率の高い生チップを燃焼することは困難であり、ボイラを安定的に運転するためには、含水率50%以下まで乾燥したチップを供給できる体制が必要である。

3.6 その他の停止要因

平成17年3月から平成19年3月までのチップ形状や含水率以外のボイラの停止要因と停止回数を表5に示す。

表5 その他の停止要因と回数

停止要因	回数
着火装置の動作不良	5
炉内の灰が規定量オーバー	1
光センサカバーの汚れ	2
チップ切れ	6

この中で、着火装置の動作不良は、チップボイラのパラメータを変更することで解決した。また、炉内の灰や、光センサのカバーの汚れについては、週に一回、定期的に確認作業を行うことで防ぐことができる。

チップ切れについては、サイロを現在の15.6m³から大型化や年末年始などの連休時にも対応できるチップ供給側の体制構築が必要である。

4. まとめ

- ・ 設定温度と1日の最低気温の差が10℃の時のチップ燃焼量は約1.2m³、15℃の時は約1.7m³となることが分かった。
- ・ 1日の最低気温が低くなればチップ燃焼量は増加し、チップ含水率の違いによるチップ燃焼量の差は認められなかった。
- ・ 4時間連続燃焼運転した時のボイラ効率は、約88%であった。
- ・ 平成18年度中にボイラが15回停止したが、その原因としては70%以上の高含水率チップ使用時の着

火不良によるもの4回、高含水率チップ使用による缶水温度の低下によるもの1回、長いチップやブリッジがセンサに反応したものの6回、チップ切れによるもの4回であった。

- ・ チップボイラの自動運転や安定した熱出力を得るためには、形状が揃っている乾燥チップを安定供給できる体制が必要である。

参考文献

- 1) 刈谷学他：高知県工業技術センター研究報告38、(2007) 31-34

チップボイラによる園芸ハウス加温実証実験（第3報）

燃焼ガス及び燃焼灰の測定

土方啓志郎 刈谷 学 本川高男

Fieldtest of Greenhouse Warming by Chip Boiler (Part 3)

Mesurement of Exhaust Gas and Ash

Keishiro HIJIKATA Manabu KARIYA Takao HONGAWA

スイス製チップボイラ（110kW）を園芸ハウス（6a）に設置し、ハウス加温実験を行った。燃焼ガス及び燃焼灰の有害成分を測定した結果、燃焼ガスはすべて基準値を下回り、燃焼灰は特別管理を要しない通常の管理型産業廃棄物として取扱いができることが分かった。

1. まえがき

木質バイオマスを利用した加温システムを実用化して施設園芸ハウスに普及するために、チップボイラを用いた加温システムを施設園芸ハウスに設置して運転した。

第1報¹⁾ではハウス内の温度管理について、第2報²⁾では、連続自動運転における各種データ、問題点等を報告した。

本報では、環境に影響を与えるチップボイラから発生する燃焼ガス、燃焼灰の有害成分を測定した。なお、測定は専門の分析機関に依頼して実施した。

2. 実験

2.1 チップボイラ及び測定条件

加温システムについては、第1報¹⁾に記した。

焼却灰は平成17年12月22日22時35分から4時間連続運転後、翌日灰受けボックス前側から採取した。採取した灰は主に炉底灰を多く含んでいた。飛灰を主とした灰を平成18年1月26日19時から4時間断続的に運転し、灰受けボックス後ろ側から採取した。

燃焼ガスの測定も同時に実施した。燃焼ガスは、煙突（高さ4012mm、直径約400mm）の高さ2316mmの位置から採取した。

2.2 測定項目及び測定方法

燃焼ガス中のいおう酸化物、ばいじん、窒素酸化物、及びダイオキシン類をJIS K0103、Z8808、K0104及びK0311に準じて測定した。

焼却灰は、厚生省告示第192号別表第1の試験方法に従いダイオキシン類を、環境省告示第13号に従い

産業廃棄物に係る試験の有害24成分について、分析した。また、環境省告示第18号及び19号に従い、土壤汚染対策法対象物質の土壤溶出量試験、土壤含有量試験を実施した。

3. 結果

3.1 有害性の判断

本ボイラは、大気汚染防止法やダイオキシン類対策特別措置法の対象となる施設に該当しないが、類似する施設に定められる幾つかの排出基準項目を有害成分とし、表1に示す排出基準をもって燃焼ガスの有害性を判断した。

表1 燃焼ガスの有害成分の測定項目及び排出基準

排 出 基 準			
いおう酸化物 (SOx)	大気汚染防止法 第3条関係	量規制 (K値規制) 高知県全域 17.5	
ばいじん		ばい煙発生施設 (廃棄物焼却炉)	規模 2t/h 未滿、新設
窒素酸化物 (NOx)			250ppm
ダイオキシン類	ダイオキシン類対策特別措置法 第8条関係	特定施設 (廃棄物焼却炉)	規模 50~ 200kg/h 未滿、新設

※K値は、ばい煙発生施設の排出口高さと同排出ガスの流量、温度等からの算出値

燃焼灰の有害性は、特定有害産業廃棄物の判定基準、土壤汚染対策法対象物質に上げられる有害物質を有害成分とし、表2に示す基準で判断した。

表2 燃焼灰の有害成分内容

測定項目	排出基準
産業廃棄物に係る試験	特定有害産業廃棄物の判定基準 (ダイオキシン類 + 24項目)
土壌汚染対策法対象物質	土壌溶出量基準 26項目 土壌含有量基準 9項目

3.2 燃焼ガスの測定結果

燃焼ガスの測定結果及び参照した排出基準値を表3に示す。基準値と照らし合せた結果、すべての測定項目において基準値を下回っている。

表3 燃焼ガスの測定結果

測定項目	測定結果		基準値
	連続運転	断続運転	
いおう酸化物(ppm)	0.33*	<0.20*	17.5*
	20	<10	—
ばいじん(g/m ³ N)	0.001	0.001	0.15
窒素酸化物(ppm)	51	40	250
ダイオキシン類 (ng-TEQ/m ³ N)	0.14	0.029	5

*K値

3.3 燃焼灰の測定結果

産業廃棄物に係る試験結果を表4に示す。すべての項目において基準値を下回っており、通常の管理型産業廃棄物と見なすことができる。

土壌含有量試験の結果を表5に示す。特に基準値を超える項目はなかった。次に土壌溶出量試験の結果を表6に示す。連続運転において炉底灰を多く含む灰受け前側の燃焼灰は、鉛及びその化合物、六価クロム化合物、ほう素及びその化合物の3物質が基準値を超えて検出された。特に、六価クロム化合物は基準値の約10倍、ほう素及びその化合物は約8倍と大幅に超過している。断続運転で飛灰を多く含む灰受けボックス後ろ側の灰においても、鉛及びその化合物、砒素及びその化合物、セレン及びその化合物、ほう素及びその化合物の4物質が基準値を超えている。鉛及びその化合物は、灰受けボックス前側の灰では基準値を若干超過する程度であったが、灰受けボックス後ろ側の灰においては10倍以上超過している。ほう素及びその化合物においても基準値の約20倍と大幅に超過している。砒素及びその化合物は3倍程度、セレン及びその化合物は若干基準を超過している。ふっ素及びその化合物は、かろうじて基準値を満たしている。

基準値を超える主要原因として、防腐・防蟻処理材の混入を疑ったが、その形跡は確認できなかった。そこで、間伐材チップを独自に燃焼し、灰を測定したところ、ほう素が1.9ppmと若干基準値を上回り、六価クロム、砒素、鉛は基準値以下であった。これ

より、チップは元来、ほう素を含む可能性がある。

表4 産業廃棄物に係る試験の結果 (mg/L)

測定項目	測定結果		基準値
	連続運転	断続運転	
ダイオキシン類 (ng-TEQ/g)	0.0000063	0.0017	3
アルキル水銀化合物	不検出	不検出	検出されないこと
水銀及びアルキル水銀 その他水銀化合物	<0.0005	<0.0005	0.005
カドミウム又はその化合物	<0.03	<0.03	0.3
鉛又はその化合物	<0.03	0.15	0.3
有機リン化合物	<0.1	<0.1	1
六価クロム化合物	0.4	<0.05	1.5
砒素又はその化合物	<0.03	<0.03	0.3
シアン化合物	<0.1	<0.1	1
PCB	<0.0005	<0.0005	0.003
トリクロロエチレン	<0.03	<0.03	0.3
テトラクロロエチレン	<0.01	<0.01	0.1
ジクロロメタン	<0.02	<0.02	0.2
四塩化炭素	<0.002	<0.002	0.02
1,2-ジクロロエタン	<0.004	<0.004	0.04
1,1-ジクロロエチレン	<0.02	<0.02	0.2
シス-1,2-ジクロロエチレン	<0.04	<0.04	0.4
1,1,1-トリクロロエタン	<0.3	<0.3	3
1,1,2-トリクロロエタン	<0.006	<0.006	0.06
1,3-ジクロロプロペン	<0.002	<0.002	0.02
チウラム	<0.006	<0.006	0.06
シマジン	<0.003	<0.003	0.03
チオベンカルブ	<0.02	<0.02	0.2
ベンゼン	<0.01	<0.01	0.1
セレン又はその化合物	<0.03	<0.03	0.3

表5 土壌含有量試験の結果 (mg/kg)

測定項目	測定結果		基準値
	連続運転	断続運転	
カドミウム及びその化合物	0.95	9.17	150
六価クロム化合物	4.9	<0.5	250
シアン化合物	<5	<5	50*
水銀及びその化合物	<0.02	<0.02	15
セレン及びその化合物	7.04	4.29	150
鉛及びその化合物	9.80	22.9	150
砒素及びその化合物	16.7	5.61	150
ふっ素及びその化合物	15.6	65.1	4000
ほう素及びその化合物	1100	555	4000

*遊離シアンとして

表6 土壌溶出量試験の結果 (mg/L)

測定項目	測定結果		基準値
	連続運転	断続運転	
ホウ素及びその化合物	<0.001	<0.001	0.01
シアン化合物	不検出 (<0.1)	不検出 (<0.1)	検出されないこと
有機燐化合物	不検出 (<0.1)	不検出 (<0.1)	検出されないこと
鉛及びその化合物	0.012	0.145	0.01
六価クロム化合物	0.49	<0.008	0.05
砒素及びその化合物	<0.001	0.027	0.01
水銀及びその化合物	<0.00005	<0.00005	0.0005
アルキル水銀化合物	不検出 (<0.00005)	不検出 (<0.00005)	検出されないこと
PCB	不検出 (<0.0005)	不検出 (<0.0005)	検出されないこと
ジクロロメタン	<0.002	<0.002	0.02
四塩化炭素	<0.0002	<0.0002	0.002
1,2-ジクロロエタン	<0.0004	<0.0004	0.004
1,1-ジクロロエチレン	<0.002	<0.002	0.02
シス-1,2-ジクロロエチレン	<0.004	<0.004	0.04
1,1,1-トリクロロエタン	<0.1	<0.1	1
1,1,2-トリクロロエタン	<0.0006	<0.0006	0.006
トリクロロエチレン	<0.003	<0.003	0.03
テトラクロロエチレン	<0.001	<0.001	0.01
1,3-ジクロロプロペン	<0.0002	<0.0002	0.002
チウラム	<0.0006	<0.0006	0.006
シマジン	<0.0003	<0.0003	0.003
チオベンカルブ	<0.002	<0.002	0.02
ベンゼン	<0.001	<0.001	0.01
セレン及びその化合物	<0.001	0.011	0.01
ふっ素及びその化合物	<0.08	0.6	0.8
ほう素及びその化合物	8.3	19.6	1

4. まとめ

チップボイラ運転時に発生する燃焼ガス及び燃焼灰の有害成分を測定した。

燃焼ガスはすべて基準値を下回っていた。また、燃焼灰は特別管理を要しない通常の管理型産業廃棄物として取扱いができること分かった。

土壌汚染対策法対象物質は、土壌含有量試験ではすべて基準値を下回ったが、土壌溶出量試験では、鉛及びその化合物、六価クロム化合物、砒素及びその化合物、セレン及びその化合物、ほう素及びその

化合物の5物質が基準値を上回った。

土壌汚染対策法対象物質の土壌溶出量試験の基準は、有害物質が雨水などによって地下水に溶け込み、それを人が飲むことで健康を損なう危険性を検討して設定されている。この基準を超える現状では、チップボイラ運転時に発生する燃焼灰を土壌改良材等として土壌へ直接散布することは困難と思われる。

参考文献

- 1) 本川他:高知県工業技術センター研究報告38、31-34 (2007)
- 2) 本川他:高知県工業技術センター研究報告38、35-38 (2007)
- 3) 平成17年度「中山間地域における森林バイオマス資源の有効利用技術開発事業」に係る木質チップボイラー運転時に発生する排ガス及び焼却灰の有害成分分析業務 報告書、平成18年2月 株式会社 東洋技研
- 4) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業・同事業調査 バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業 中山間地域における森林バイオマス資源の有効利用技術開発事業 平成16-18年度成果報告書、高知県、平成19年6月

乳牛の行動管理システムの開発（第1報）

加速度の連続測定システムの開発

毛利謙作 今西孝也

Development of Activity Logging System for Cows (Part 1)

Development of Continuous Acceleration Logging System

Kensaku MOHRI Koya IMANISHI

乳牛の個体管理を実現するシステムの開発のため、高知県畜産試験場内の牛舎に、牛の加速度データを連続的に取得する実験システムを構築した。加速度センサデータの通信・保存プログラムを開発した他、小型無線端末のハードパッケージ化、取付治具の設計製作、牛舎内の電波強度計測等を実施した。実験システムの連続稼動を経て、得られたデータを分析し、平常時と発情時の加速度データの差を定量的に把握した。

1. まえがき

国内の酪農は大規模化傾向にあり、それに伴い飼養方法が、1頭毎の「繋ぎ飼い」から、多数をまとめて飼育する「群管理」に移行している（写真1）。群管理方式は効率的な反面、個々の牛の個体管理が困難になるという問題点がある。発情行動の見落としは牛乳の生産減に直結し、経営上大きな損失となる。

発情発見のためには、歩数計による発情発見装置¹⁾等が開発、実用化されているが、より簡便、低コストの装置が農家から要望されている。

本研究は、乳牛の飼養方法の移行に伴うこの課題に対し、独立行政法人産業技術総合研究所とワイマチック株式会社が共同開発したシンプルな小型無線端末²⁾を用い、発情発見を目的とした低コストの個体管理システムを開発することを目的としている。



写真1 大規模酪農家の牛舎（群管理）

2. 実験方法

2.1 実験システムの構成

実験システムの概要を図1に、システム構成のブロック図を図2に示す。システムは、乳牛に取り付ける小型無線端末、小型無線端末とPC間の通信を中継するアクセスポイント、小型無線端末を監視・管理するPC（個体管理端末）に分かれている。小型無線端末とアクセスポイントは微弱無線規格（3m離れて500 μ Vの電界強度）の強度、周波数は303.2MHz、変調方式はASK方式にて通信を行う。アクセスポイントとPCはRS-232Cで通信する。

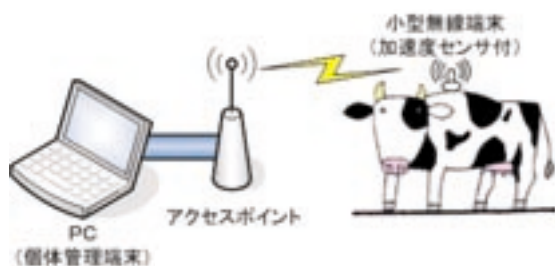


図1 実験システムの概要



図2 システム構成のブロック図

2. 2 小型無線端末

2. 2. 1 小型無線端末の構成

乳牛に取り付ける小型無線端末は、無線モジュールと加速度センサモジュールで構成されている。無線モジュールは、Microchip社のPIC16F88を使用し、シリアルポートで受信したデータは接続された無線モジュールに送られ、無線モジュールからアクセスポイントに送信される。また、無線モジュールで受信したデータはシリアルポートに送られ、加速度センサモジュールに送られる。

加速度センサモジュールはCPUにMicrochip社のPIC18F2515を使用し、3次元加速度センサ、リアルタイムクロック、EPROM、シリアルポートで構成され、乳牛の加速度データを一定周期ごとに取得する。

2. 2. 2 小型無線端末のハードパッケージ化

小型無線端末を牛に取り付けるためには、何らかの固定治具が必要となる。端末自体を収納するケースとして、丸型ケースが既に製作されており、それを牛に固定するための治具を試作した。

牛の頭部の頭絡（ひも）と丸型ケースを固定するため、U字型の樹脂製の治具を設計製作した。3次元CADによる設計後、3次元造形機により製作した。樹脂の種類はABS樹脂。端末を内蔵した状態を写真2に示す。



写真2 ハードパッケージ化した小型無線端末

2. 3 個体管理端末 (PC)

個体管理端末では、OSがWindowsXPのPC上にて.NET Framework 2.0のアプリケーションプログラムとして、データ取得プログラム、データ表示プログラム、データ解析プログラムが動作する。データ取得プログラムは、小型無線端末から一定周期ごとに送られてくる3次元加速度データを受け取り、CSV形式でファイルに格納する。データ表示プログラムは取得した3次元加速度データやRSSIをモニタ上にグラフィカル

に表示する。データ解析プログラムは、取得データを分析し、牛の状態を管理する。個体管理端末のスクリーンショットを図3に示す。

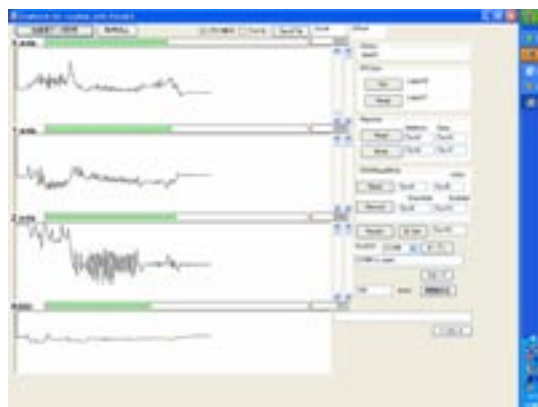


図3 個体管理端末のスクリーンショット

2. 4 アクセスポイント

アクセスポイントは、乳牛に取り付ける小型無線端末の無線モジュールと同じハードウェアであり、シリアルポートにてPCに接続している。アクセスポイントで受信したデータは、RSSI値と共にPCに送られる。RSSI値はアクセスポイントがデータを受信したときの電波強度である。小型無線端末とアクセスポイントを写真3に示す。



写真3 小型無線端末とアクセスポイント

2. 5 ソフトウェア開発環境

小型無線端末とアクセスポイントにプログラムを組み込むためには、クロス開発環境が必要となるため、WindowsXPのPC上にMicrochip社のIDEとCustom Computer Services社のCコンパイラを組み合わせ、開発環境を構築した。これは、テキストエディタ、アセンブラ、シミュレータで構成されたPICマイコン用の統合開発環境であり、PC上でターゲットとするPIC CPUを搭載した組み込み基板に適した開発を行うことが可能である。

小型無線端末とアクセスポイントへの開発したプログラムの組み込みは、シリアルEEPROMプログラムを使用し、RS-232C経由にて行った。

2. 6 連続測定システムの設置

開発した実験システムを、高知県畜産試験場内の実験牛舎に設置した。アクセスポイントは、牛舎の四隅の柱上にそれぞれ設置した（写真4）。牛舎の外観を写真5に示す。



写真4 柱に設置したアクセスポイント（中央）



写真5 実験システムを設置した牛舎

3. 結果

3. 1 牛舎内の電波強度計測

牛舎内の電波環境を把握するため、電波強度測定を行った。ワイマチック株式会社製の専用システムにてRSSI (Received Signal Strength Indicator) 値を計測した。RSSI値とは、受信信号強度を示す数字で、値が高いほど受信感度が高いことを示す。単位はなし。この端末では80以上で安定したデータ通信が行えることがわかっている。

端末からの信号を受信するアクセスポイントは、地表から2.5mの高さに設置した。これは、牛がなめられない高さ。牛舎内の測定点を図4に示す。

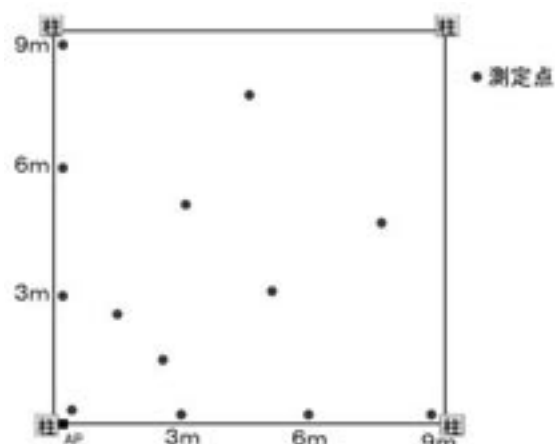


図4 牛舎内の電波強度の測定点

電波強度の測定結果を図5～9に示す。アンテナの種類は、ストレートアンテナとヘリカルアンテナの2種を試した。各アンテナは、鉛直方向に設置した場合と、写真6に示すように、牛のいる方向に三角定規により30°傾け、電波を受信しやすくした場合を試した。いずれもRSSI値が80を下回る箇所はなく、1つのアクセスポイントで、牛舎一区画（9m×9m）の大半の部分から信号が受信できている。結果として、下記のことがわかった。

- ・牛舎内の電波環境は良い。そのため、通信エラー発生は他の原因によるもの。
- ・ストレートアンテナに比べ、ヘリカルアンテナは受信信号強度が当然落ちるが、微々たるものであり、牛舎内での通信には支障ない。
- ・アンテナを30°傾けても、受信信号強度はあまり変わらない。
- ・天井ファンのノイズによる悪影響はない。
- ・柱や牛のすぐ後方に端末が位置する場合、受信信号強度は著しく落ちる。

3. 2 牛の加速度計測

実験システムにより得られた牛の加速度について、X,Y,Z各軸を合成し、3次元的な加速度の大きさを計算した。平常時の加速度を図10、発情時の加速度を図11に示す。

平均加速度は、平常時0.19g、発情時0.55g、また、全データのうち0.5gを超えたデータの数は、平常時2.8%、発情時51%と、加速度の大きさに明確な違いがあることが確認できた。

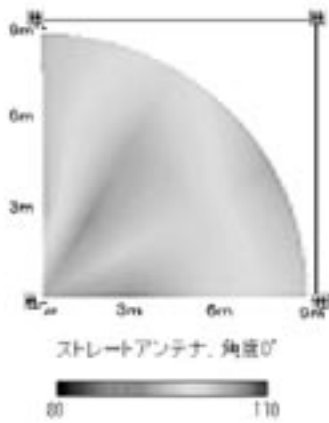


図5 電波強度マップ

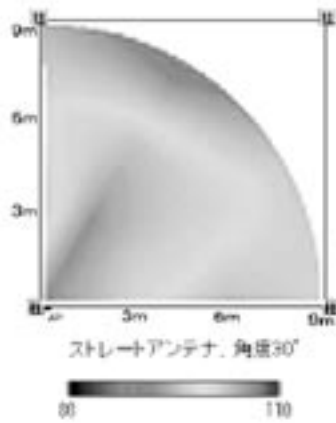


図6 電波強度マップ

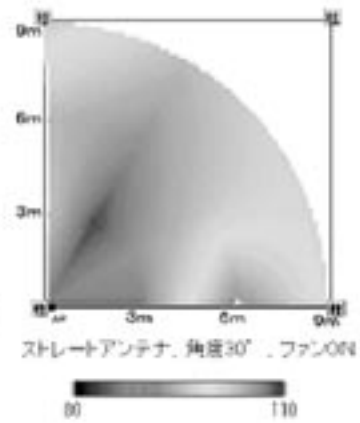


図7 電波強度マップ

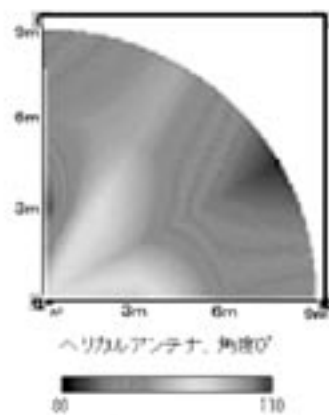


図8 電波強度マップ

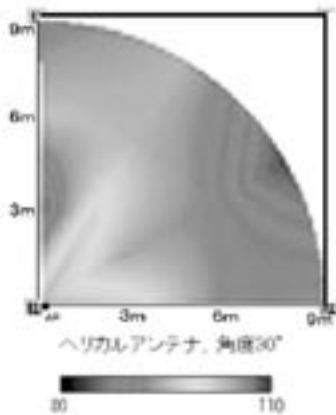


図9 電波強度マップ5



写真6 30°傾けた受信アンテナ

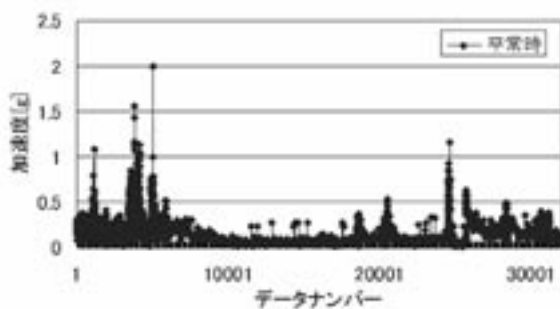


図10 平常時の加速度データ

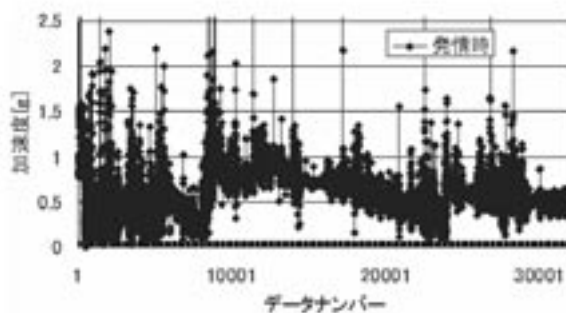


図11 発情時の加速度データ

4. まとめ

小型無線端末を用いた乳牛の個体管理を実現するため、加速度を連続的に取得する実験システムを開発し、牛舎内に設置した。得られた加速度データの分析により、平常時と発情時の値の差を定量的に把握した。

今後は、データの蓄積、発情発見アルゴリズムの開発・高精度化、無線通信の省電力化を図り、大規模農家での実証試験を予定している。

参考文献

- 1) 株式会社コムテック、発情発見装置「牛歩」、http://www.s-comtec.co.jp/product_gyuhoh.html
- 2) 産業技術総合研究所プレスリリース「ユビキタス社会に向けた超小型ネットワーク・ノードを開発」、2004.12.15、http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041215/pr20041215.html

資源環境部

3次元加工による高付加価値木製品の開発（第1報）

手作りの木製楽器キットにおける部品デザインの改良

山下 実 伊藤 毅 鶴田 望 篠原速都 野地清美*¹ 泉谷貴彦*²

*Development of high-value-added tree product
by three-dimensional processing (Part I)*

Improvement of parts in wooden handmade musical instrument kit

*Minoru YAMASHITA Takeshi ITO Nozomu TSURUTA
Hayato SHINOHARA Kiyomi NOJI¹ Takahiko IZUMITANI²*

木製手作り楽器キットの部材改良について主に曲線化に取り組んだ。側板は冷間曲げと高温処理によって固定化を行い、表板は飽和蒸気処理と熱板プレスによって曲面加工を行った。また、裏板樹種の仕様による音色の変化を調べ、仕様によって特徴があることが分かった。

1. まえがき

木製手作り楽器キットとは、木と音の会（泉谷貴彦氏主宰 高知県香美市）が開発したオリジナル楽器をキット化して販売しているものである。ラインナップは2楽器で、図1後列が本研究対象である「フォーボウ」、前列が箱ハープである。「フォーボウ」はバイオリンと同じ擦弦楽器の一種である。

このキットの特徴は、デザインがシンプルで組み立てやすく、作る楽しさを残しながら短時間で作製でき、かつ初心者にも演奏しやすく耳障りではないやさしい音を誰でも出せることである。しかし、直線を基調とするこれまでのデザインでは組み立てに3日以上の日数を要し、また、デザインに制限があるため生産台数および販売台数を増やすことが難しく、実用化への大きな課題になっていた。

そこで本研究では、製品の意匠性向上、組み立ての簡略化、キットの低コスト化などを目的として、プレス加工と曲げ木技術を利用したキットパーツの曲線化による設計改良に取り組んだ。



図1 木製手作り楽器

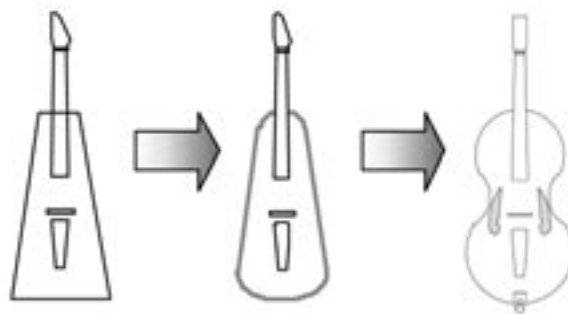


図2 設計改良イメージ

* 1 高知県立森林技術センター

* 2 木と音の会

2. 実験方法

2. 1 側板

2. 1. 1 側板の冷間曲げ加工

ヒノキ柾目板（含水率 $10 \pm 1\%$ ）の材を、幅50mm、厚み3mm、長さ90mmに加工し、供試材とした。

作製した板を $20 \pm 5^\circ\text{C}$ の水に3日～7日間浸せきさせて飽水状態にし、木製の型（図3）で固定した。

固定状態で3日～7日間風乾し、初期の重量に戻るまで乾燥した時点で型から外した。



図3 木製曲げ型

2. 1. 2 加熱処理による固定化

側板曲げ加工後の寸法安定性を付与するために、高温（ $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ）での高温処理を行った。（図4）



図4 金属製曲げ型

次に、加工した曲げ材をアルミ製の型に移し、 $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の任意温度で一定時間加熱処理を行った。

2. 1. 3 側板曲線部の開き測定

曲げ加工後の側板を恒温恒湿槽で 50°C 、95%rhの条件で加湿し、その際に起こる曲線部の開き（スプリングバック）を測定した。

底端部から100mmの高さでの間隔を底部の開きとした。（図5）



図5 側板の開き測定

2. 2 表板

2. 2. 1 プレスによる曲面加工

400mm×250mm、材厚2mmのヒノキ（集成材の板）をオートクレーブにより 115°C 飽和水蒸気で15分間処理した。材料をオートクレーブから速やかに取り出し、図6に示す曲面加工治具を使用して曲面加工を行った。



図6 曲面プレス治具

2. 2. 2 スプリングバックの測定

曲面プレスによって加工した板材の寸法安定性の調べるために、表1に示す条件1もしくは条件2によって環境試験を行い、曲面の最深部深さを測定した。（図7）

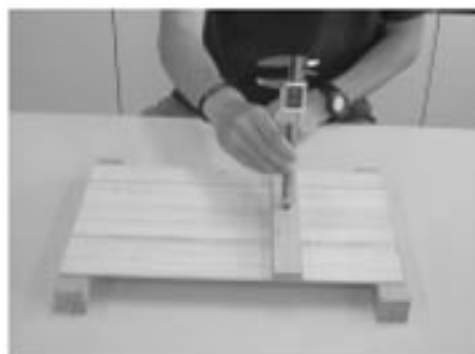


図7 曲面部深さの測定

表1 環境試験条件

		温度	湿度
条件1	気乾	23±3℃	55±5%rh
条件2	加湿	50℃	95%rh

2. 3 裏板の使用樹種選択

2. 3. 1 周波数特性測定用供試体の作製

一般的なバイオリンなどでは表板にスプルース(トウヒ)が使用されることが多いが、ヒノキは比重、木目など木材の性質がこれに近く、かつ日本国内で大量に生産されているため良質な材が比較的容易に安価で手に入る利点がある。

側板および表板は、デザイン性と音響特性および国産材の利用の観点からヒノキを使用することにした。

裏板は、一般的には比重の高い樹種(広葉樹が多い)を使用する。そこで、表2のような部材の組み合わせで周波数特性測定用の供試体を作製した。

表2 樹種構成

	裏板樹種	裏板木理	表板樹種
①	ヒノキ集成	柾目	ヒノキ
②	ナラ	柾目	ヒノキ
③	ハードメープル	板目	ヒノキ

2. 3. 2 試作器の周波数特性測定

半無響音室を使用して、試作器の解放音を録音し、FFT解析装置によって解放音の周波数特性を測定した。

測定にはアルトタイプ(F音=174.6Hz C音=261.6Hz G音=391.9Hz)を使用した。



図8 周波数スペクトルの測定

3. 結果および考察

3. 1 高温処理による側板曲げ加工の固定化

2. 1. 1および2. 1. 2によって成形と高温処理を行った側板を成形→加湿→気乾のそれぞれの段階で2. 1. 3に示した方法によって側板の開きを測定した。結果を図9に示す。

飽水状態にした木材を曲げ型に入れ、常温(30℃)で乾燥することにより、木材はその形を維持したまま成形することが可能である。これはドラインゲットと呼ばれる。しかし、この成型方法は加湿することによりほぼ元の形状に還元する。雨天時など高温時に外気に接触すると還元するため、ドラインゲットのみではキット部品として安定した品質を維持することができない。そこで、今回は高温処理による形状固定を試みた。

180℃で8時間処理した材は、型だし直後に設計値より収縮した状態になり、加湿時(50℃、95%rh)には設計値に対して120%程度であった。その後、再度気乾状態にすることにより設計値に対して110%程度の開きに戻った。190℃および200℃処理でも同程度の結果であった。100℃、24時間処理および30℃処理では、160%以上曲線部の開きがおこった。200℃、4時間の処理は中間的な結果であった。

左右の板が平行になる程度の開きであれば、キットの部品として使用可能である。今回の試験結果から、180℃、8時間の処理で湿気に対する実用的な寸法安定効果が得られることが分かった。

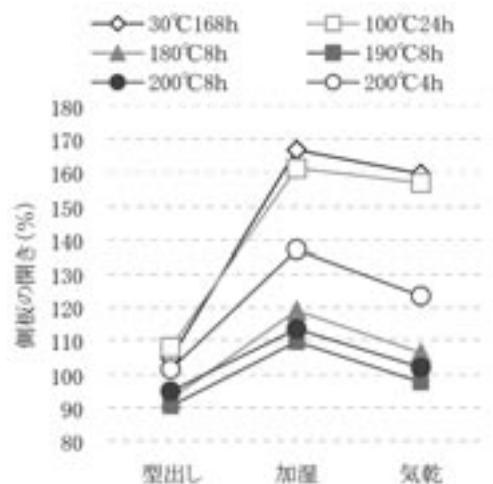


図9 高温処理した側板の開き

3. 2 表板の曲面プレス条件と曲面部の戻り

2. 2. 1によって曲面加工した表板について2. 2. 2によって曲面の最深部深さを測定した。

プレス条件として蒸煮温度は115℃、蒸煮時間15分、プレス温度120℃、プレス時間2分で処理した。3試験体の平均値を図10に示す。なお、曲面深さの設計値は6.5mmである。

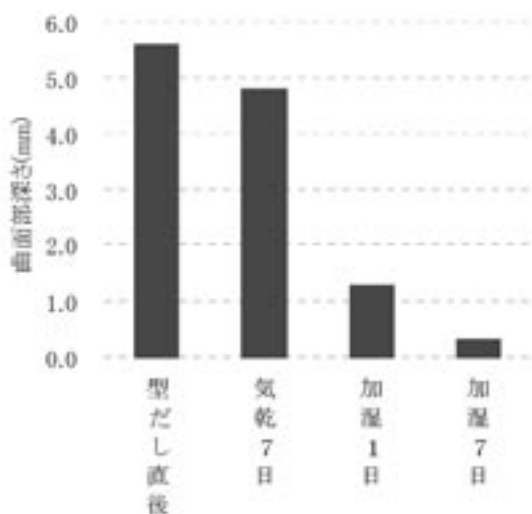


図10 加湿日数と曲面深さ

気乾状態では変形の戻りは小さいが、日常生活で考えられる最悪条件として設定した50℃、95%rhではほぼ平坦な状態に戻ることが分かった。このことから、梅雨時期の高温高湿状態が続くと大きく変形することが予想され、さらに永久固定に近い処理を行う必要がある。

次に、プレス温度と曲面深さの関係を調べた。これにより、プレス温度が上がるほど形状固定効果は上がることがわかる。今回は試験できなかったが、さらに高い温度でプレスを行うことで永久固定に近い加工ができる可能性が示唆された。

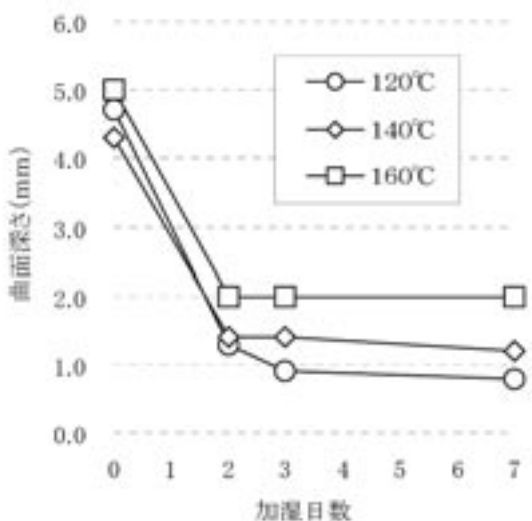


図11 プレス温度と曲面深さ

3. 3 裏板樹種による音色の違い

側板および表板は、デザイン性と音響特性および国産材の利用の観点からヒノキを使用することにした。

一般的なバイオリンなどでは表板にスプルース(トウヒ)が使用されることが多いが、ヒノキは比重、木目など木材の性質がこれに近く、かつ日本国内で大量に生産されているため良質な材が比較的容易に安価で手に入る利点がある。

裏板は、一般的には比重の高い樹種(広葉樹が多い)を使用する。そこで、表3に示す部材の楽器を試作し、設計者(泉谷氏)による音色の評価を行った。

表3 裏板仕様と音色の評価

番号	裏板樹種	評価
①	ヒノキ	やわらかいが弱い音
②	ナラ	はっきりとした強い音
③	ハードメープル	市販の楽器に近い派手な音

裏板の樹種を変えて試作した楽器について周波数スペクトルをアルトタイプ(F音=174.6Hz C音=261.6Hz G音=391.9Hz)により測定した結果を図12に示す。

周波数スペクトルから音色の善し悪しまでは読みとれないが、2000Hz以上の高音部で各樹種の違いが認められた。

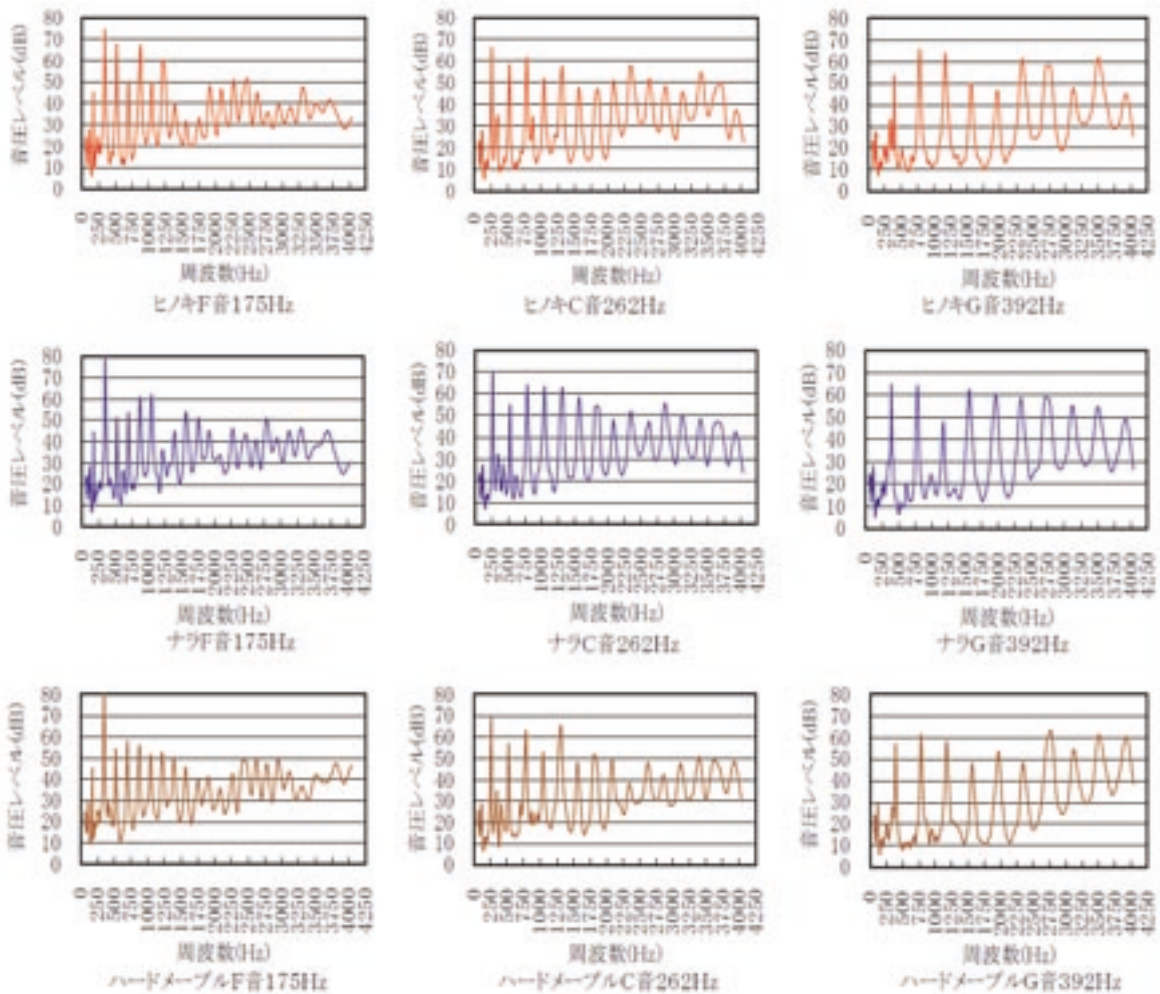


図12 各仕様における周波数スペクトル

4. 試作

4. 1 曲線部材を使用したデザイン

初期モデルの形状は直線部材を組み合わせたものであった。これを、曲げ木技術を利用して曲線部材に改良し、デザイン性の向上を図った。

これにより、デザインのバリエーションが大幅に拡大した。



図13 デザインバリエーション

5. まとめ

本研究では、手作り木製楽器の部品曲線化と裏板の樹種選択に取り組み、以下のようなことが分かった。

側板は、冷間曲げ→180℃、8時間処理の工程によって、永久固定に近い形状固定が可能であった。

表板は、プレスによる曲面加工でプレス温度を上げるほど曲面加工の戻りが少ないことが分かった。

裏面樹種と音色の関係では、ヒノキ仕様がこの楽器のコンセプト（やさしい音）と合致していることが分かった。

曲線部材の使用により、デザインのバリエーションが大幅に増えた。

謝辞

本研究の実施に当たり、土佐技術交流プラザ「公設試験研究機関研究員のための研究開発支援助成金による研究費助成」を受け、また、多くのご助言ご協力をいただきました。深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) N. H. フレッチャー／T. D. ロッシング：楽器の物理学、シュプリンガー・フェアラク東京株式会社
- 2) 徳島県地場産業技術開発協議会木工専門部会：木質材料の可塑化による変形加工技術に関する研究報告

セラミックスモールド法による電磁波発熱体の開発（第3報）

セラミックスモールド法による電磁波吸収体の開発

伊吹 哲 河野敏夫 甲斐登起雄*¹ 金川 靖*²

Development of Electromagnetic Wave Heater-Absorber(Part 3)

Application of Electromagnetic Wave Absorber

Satoru IBUKI Toshio KONO Tokio KAI¹ Yasushi KANAGAWA²

セラミックスと木炭から構成される複合材料の新たな機能として、電磁波吸収機能を見いだした。得られた材料は、GHz帯の電磁波を約10dB吸収する性能を持ち、すでに報告を行った「調湿機能」と併せて、「調湿・電磁波吸収機能」を持つ新しい機能性建材となりうる可能性を持つ。

1. まえがき

携帯電話を主として家庭無線LAN等、電磁波の利用は、住環境においても本格化しつつあり、生活の利便性が飛躍的に向上している。しかし、これら発生源からは周辺の機器に対して、「意図しない電磁波」が発せられており、「必要な電磁波」、「不必要な電磁波」を分離して、誤作動を防止するための電磁波吸収材料が求められている。

無機系材料と木炭を混合し、成型・焼成することによって、セラミックスと木炭の複合材料の開発を行ってきた。開発した材料は、木炭層をセラミックス層が包み込むサンドイッチ構造を持つ。素材に起因する機能および構造に起因する機能を元に、これまで「調湿材料」および「電磁波発熱材料」を行った。今回、電磁波による発熱機能の応用として、電磁波吸収機能について評価を行った。

2. 実験方法

ゴミ溶融スラグ75%蛇紋岩25%の粉に内割りで炭、カーボンブラック、マグネタイト、炭およびマグネタイトを10、20、30%混合したもの（表1）を直径20mmの円柱金型を用いて30MPaで成形し、雰囲気炉で窒素雰囲気にて850℃で焼成した。焼成後、外径7mm、

内径3.04mm、高さ5mmのトロイダルコア形状（図1～3）に加工した。カーボンブラック30%は加工不可であった。

ベクトルネットワークアナライザ（横河ヒューレットパッカード、8720D）を用いて同軸管法により、0.05～10GHzの周波数帯域の反射減衰量を測定した（図4）。

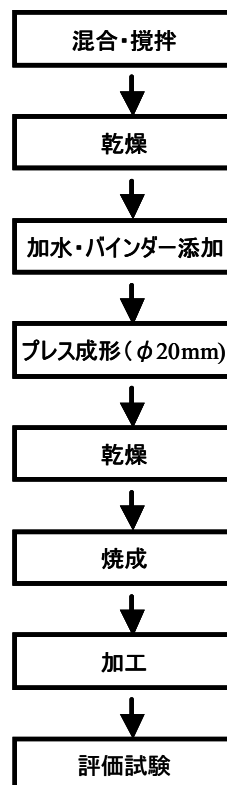


図1 試験片作成のフロー

* 1 東洋電化工業(株)

* 2 高知大学 名誉教授

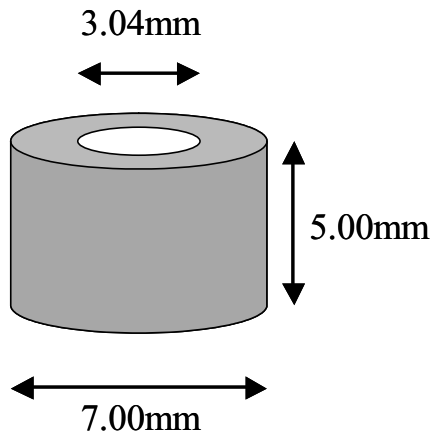


図2 トロイダルコア形状

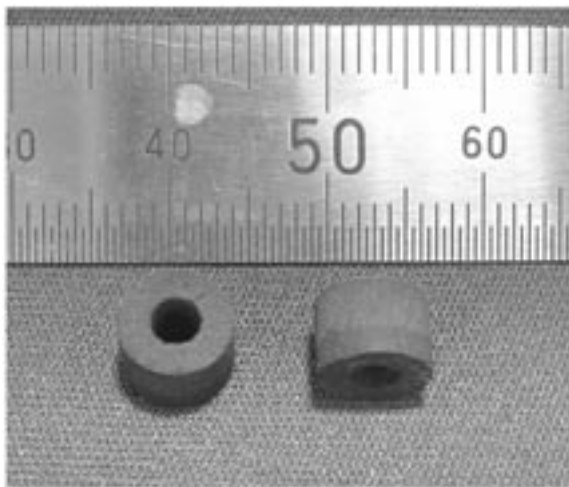


図3 試験片の写真

3. 結果および考察

3.1 木炭添加時の反射減衰量の周波数特性

図5に炭添加時の反射減衰量の周波数特性を示す。無添加の場合、反射減衰量は約1dBとほぼ減衰しなかったのに対し、10%の添加量では4.5GHz帯域で8dBの反射減衰量となった。添加量が20%、30%と増加すると反射減衰量は減少し、最大吸収周波数帯域が2GHz付近の低周波数側に移行した。

3.2 カーボンブラック添加時の反射減衰量の周波数特性

図6にカーボンブラック添加時の反射減衰量の周波数特性を示す。最大吸収周波数帯域は10%添加と20%では1.6GHz付近であったが、最大反射減衰量は10%添加で約4.6dBと炭添加と比較して少なかった。



図4 電磁吸収機能評価の様子

表1 サンプルの配合 (wt%)

配合	基材部		機能部				
	熔融スラグ	蛇紋岩	木炭	カーボンブラック	マグネタイト		
0%系列	75	25	0	0	0		
木炭系列	67.5	22.5	10	0	0		
			20				
			30				
カーボンブラック系列	60.0	20.0	0	10	0		
			52.5	17.5		20	20
						30	30
マグネタイト系列	60.0	20.0	0	0	10		
			45.0	15.0	20	20	
					30.0	10.0	30
木炭+マグネタイト系列	60.0	20.0	10	0	10		
			45.0		20	20	
			30.0		30	30	

3.3 マグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性

図7にマグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性を示す。10%添加では無添加と同様の結果となり、電磁波の吸収はみられなかったが、20%添加では2.7GHz帯域で10dB以上、30%添加では4.7GHz帯域で9dB以上の最大反射減衰量であった。

3.4 木炭およびマグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性

図8に木炭およびマグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性を示す。10%添加では木炭のみ10%添加した場合より最大吸収周波数帯域が高周波数側に移行し、5.2GHz帯域で6dBの反射減衰量であった。20%添加ではマグネタイトのみ20%添加した場合とほぼ同じ2.7GHz帯域で10dB以上の反射減衰量であった。30%添加では木炭のみ30%添加した場合とほぼ同じ2GHz帯域で6dB以上の反射減衰量であった。木炭とマグネタイト添加割合が増すほど最大吸収周波数帯域は低周波数側に移行した。

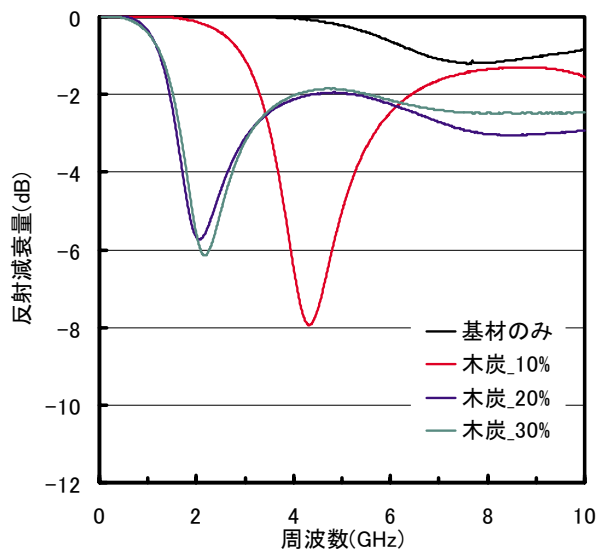


図5 木炭添加時の反射減衰量の周波数特性

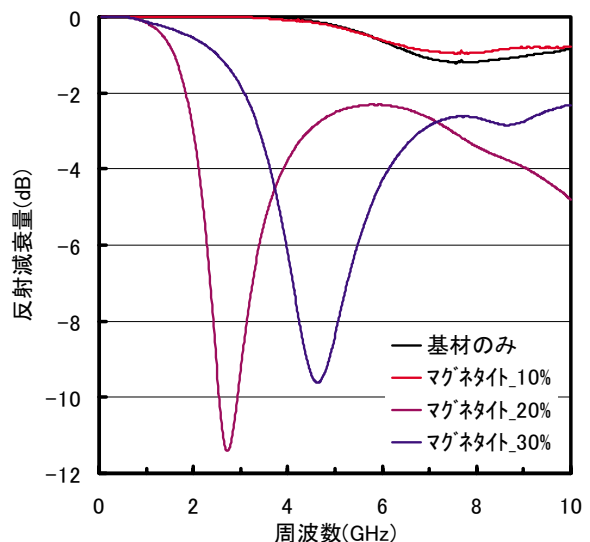


図7 マグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性

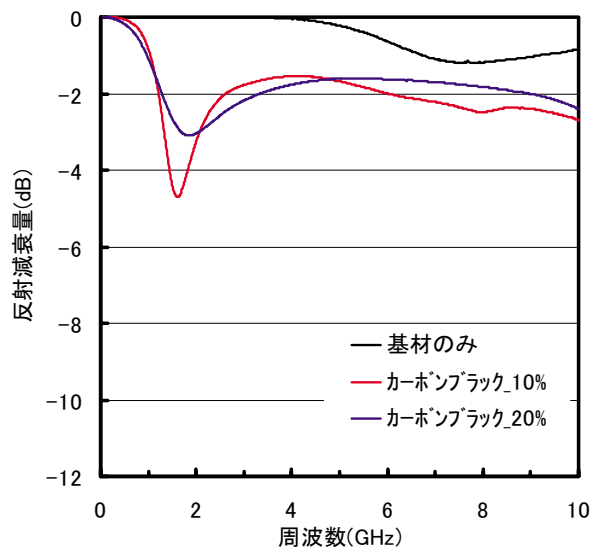


図6 カーボンブラック添加時の反射減衰量の周波数特性

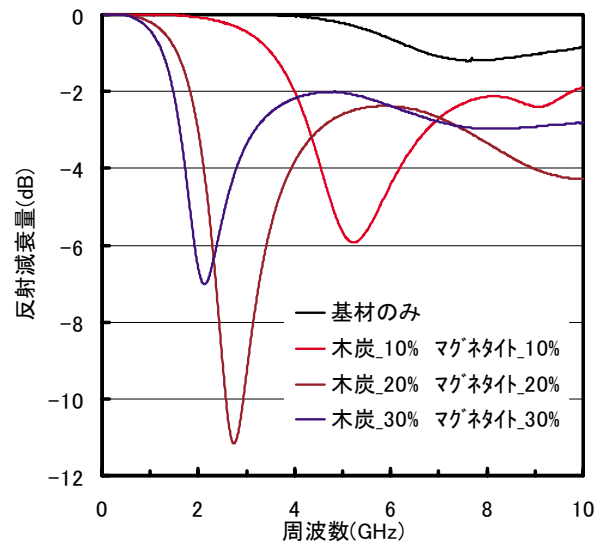


図8 木炭およびマグネタイト添加時の反射減衰量の周波数特性

4. まとめ

電磁波吸収の誘電損失材料としての炭およびカーボンブラック、磁性損失材料としてのマグネタイトを添加することにより、無添加の場合と比較して電磁波吸収能力を付与することが可能であった。また、添加材料および添加割合を変化させることにより、最大吸収周波数帯域および反射減衰量が変わることが確認でき、添加材料および添加割合を調整することにより目的とする周波数帯域で反射減衰量が最大となるような材料設計の可能性が認められた。以上のことより電磁波吸収建材としての可能性が示された。しかしながら、今回の試験結果はトロイダルコア形状の評価であり、実際の建材としての評価は

行っていない。今後は材料の複素誘電率と複素透磁率等を測定評価し、使用者の望む電磁波吸収周波数帯域において反射減衰量が最大となる添加材料の種類、配合割合、厚さ等を設計し、実現可能で最適な設計を検討する必要がある。さらに、検討した設計をもとに試作を行い、実際の建材としての電磁波吸収能力を測定評価し、実用化へ向けた検討を行っていく必要がある。

*本研究で使用した精密万能材料試験機は競輪の補助金を受けて導入したものです。

*本報告は、H16～17年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「セラミックスモールド法による電磁波発熱材料・吸収材料の開発」の研究成果の一部である。

高分子微細表面構造制御による高耐久工業材料の開発 (第2報)

鶴田 望 山下 実 篠原速都

Development of Industrial Materials Depended on Microstructure Management of Polymer's Surface. (part 2)

Nozomu TSURUTA Minoru YAMASHITA Hayato SHINOHARA

高分子の高次構造が防付着性に与える影響を観察したところ、前年より防付着性が優れた試料を得られた。この試料は、グラフト構造の側鎖に4級アンモニウム塩化合物を付加した分子構造であり、一ヶ月程度であれば、市販の忌避塗料と同等の忌避性能があった。また、側鎖に導入する分子の炭素数と防付着性の相関を観たところ、側鎖の炭素数の多少により防付着性に相違を生じ、側鎖に組み込む分子の大きさも防付着性に影響を与えていると示唆される。

1. まえがき

バイオマテリアルとして利用される高分子材料は、生体との接触面がタンパク質や血液の吸着・凝集を起ささないように工夫が施されている。

一般に、バイオマテリアルのタンパク質吸着・凝集防止機構としては、

- (1) 表面の物理的・化学的制御
- (2) 生理活性物質の利用
- (3) 細胞膜構造の再構築

といった手法が上げられる。¹⁾

例えば、最新のバイオマテリアルであるMPC (2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) ポリマーは、1分子内 (1モノマーユニット) に生体膜構成成分であるリン脂質極性基 (ホスホリルコリン基) を内在し、前述(3)の細胞膜に類似した二重膜構造を再構築することによって、優れた抗血栓性を示すことが知られている。

しかしながら、我々が使用する工業材料は美観の維持や清浄な表面を維持するために、防汚損性薬剤の塗布などの定期的なメンテナンスを必要とする。そのため、材料自身の表面に防汚損性を付与できる技術や材料が望まれている。生体で使用される素材のタンパク質や血液の吸着・凝集の防止機構は、周りの環境に悪影響を与えることなくその機能を維持している点から、これらタンパク質吸着・凝集防止機構は、環境負荷の少ない新たな工業材料を生み出す可能性がある。

昨年度、この研究課題において前述したタンパク

質吸着・凝集防止機構の(1)に基づいて試料を作製し、海洋生物の防付着性を検証した。その結果、スフェア粒子表面にグラフト (枝分かれ) 鎖を導入した試料にある程度の防付着性があることを浸せき試験により確認した。

しかしながら、昨年度得られた試料では、2週間程度の防付着性は認められたが、中長期にわたる防付着性は確保できなかった。

今年度の試験では、防付着性の維持という観点に着目し、スフェア粒子の表面にグラフト鎖を導入した試料ならびに主鎖骨格にグラフト鎖を導入した試料を作製し、防付着性を観察した。

2. 実験方法

2.1 高分子試料の合成

スフェア+グラフト試料の作製は、ジビニルベンゼン1部、スチレンモノマー10部メタクリル酸メチル10部、ヒドロキシエチルメタクリレート0.2部の割合で秤量し、蒸留水20部に加え激しく攪拌しながら、70℃で2,2'-アゾビス (2-アミノ) ジプロパン2塩酸塩を適量加えてサーフェクタントフリー重合で作製した。

その後、作製した反応液を100ml分取し、蒸留水200ml加えた。この液体にグリシジルメタクリレート、メタクリル酸メチルと0.5部ずつ加え、セリウム4価触媒の0.5%水溶液を4部滴下しながら、常温で攪拌しながら反応させた。反応終了後、塩酸を加えクロロ化を行い、3級アミンモノマーを加えて、微粒子

表面にグラフト化した試料を得た。

グラフト高分子の主鎖の合成は、無水マレイン酸とクロロメチルスチレン (CMS) を等モル量ずつ秤量し、アゾビスブチロニトリルを開始剤として重合し ABAB 交互ブロック構造を持たせた。その後、第 4 級アンモニウム塩である塩化ベンザルコニウムを加えて、さらに重合した。

各合成により得られた試料は赤外線分光分析を行い構造を検討した。

2. 2 浸せき試験について

作製した試料は、浸せき試験を行った。作製した試料は、所定の大きさの試験板に片面のみ塗布した。塗布した試験板は、塩ビパイプで作製した浸せき試験用の枠組に固定し、高知県水産試験場の養殖用イカダの空きスペースに浸せきした。ほぼ一週間ごとに浸せき試料を引き上げ、付着状況を写真撮影した。

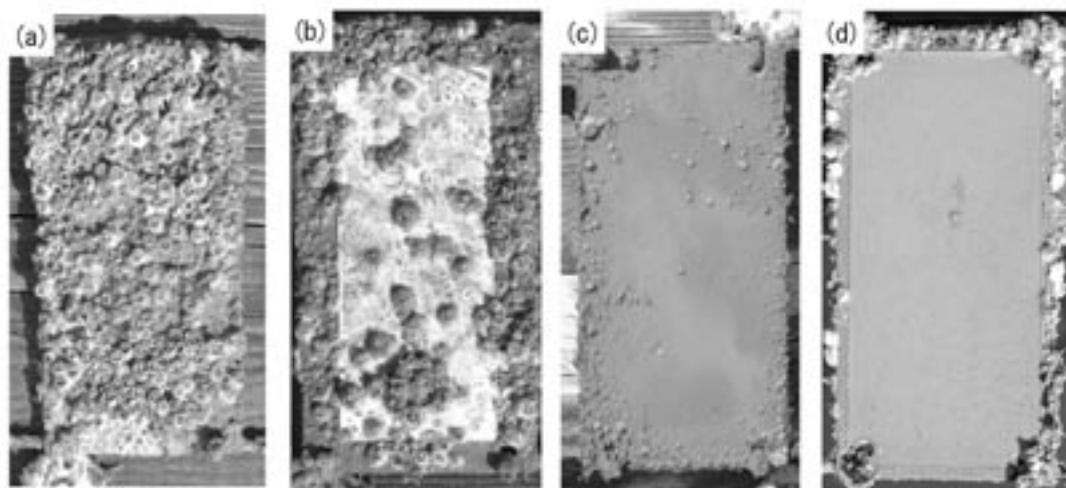


図1 4週間経過した浸せき試料
(a)無塗装 (b)スフェア+グラフト (c)グラフト (d)市販品

図中に示したグラフト化した試料は、高分子モノマーユニット 1 mol に対し、塩化ベンザルコニウムを 1 mol 加えて反応させた試料である。これ以外にも表 1 に示す割合で試料を作製したが、図中で示した試料以外は、無塗装の試料同様にフジツボ等の生物が付着し、防着効果は観られなかった。前回効果が観られた(b)に比較して(c)の防着性は格段に向上している。

このことは、後述する表面の微細な凹凸や側鎖の立体斥力といった物理的作用以外にも生物付着を防止する要因があることを示している。

3. 結果と考察

3. 1 浸せき試験

図 1 に 4 週間経過の浸せき試料の付着状況を示す。図 1 (a) の無塗装の試料は、観察面全体にフジツボなどの海洋生物の付着が観られ、防着性は確認できなかった。(b) のスフェア+グラフトの試料では、塗装面 (白い部分) は多く残っているものの、局所的に大きな付着物が観られる。しかしながら、(c) のグラフト化により得た試料では、塗膜面にはほとんど付着物が観られず、(d) に示す市販の船底塗料と同様の防着性を示している。

表 1 塩化ベンザルコニウム添加量による防着性の有無

試料名	塩化ベンザルコニウム 反応量 (モル比)	4週間経過時の 防着効果
C0	1 : 0	×
C1	1 : 0. 25	×
C2	1 : 0. 5	×
C3	1 : 1	○

3. 2 赤外線分光分析 (IR) による構造評価

図 2 に、CMS 無水マレイン酸コポリマーに塩化ベンザルコニウムを反応させた試料 C3 と反応させていない C0 の IR スペクトルを示す。主鎖構造は同一であるが、側鎖として塩化ベンザルコニウムが導入されているために、IR スペクトルは異なっている。C3 には、塩化ベンザルコニウムを含んでいるため、 1460cm^{-1} にアンモニウム塩の NH_4^+ の NH 伸縮振動のピークが観察される。また、 $960\text{--}900\text{cm}^{-1}$ の環式酸無水物に伴う吸収帯が C0 には認められるが、C3 には観られない。このことから反応させた塩化ベンザルコニウムは無水マレイン酸の無水カルボン酸の部分に結合していると思われる。

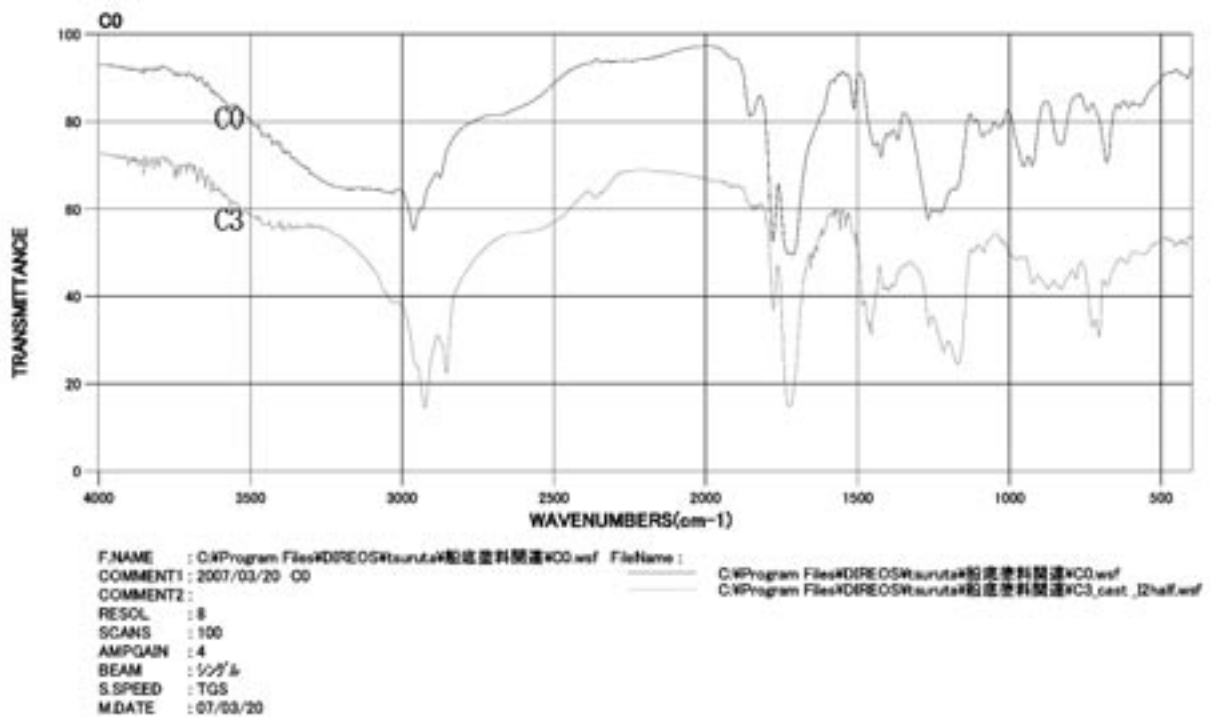


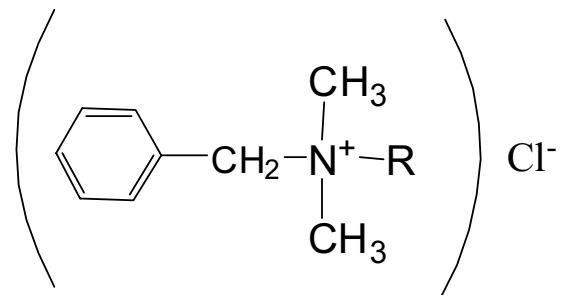
図2 塩化ベンザルコニウムのグラフト化の有無に起因するCMS-無水マレイン酸の赤外線分光分析チャート

3. 3 塩化ベンザルコニウムの置換について

塩化ベンザルコニウムは、高価であるため、実際の合成には別の物質に置換する必要がある可能性がある。そこで実際に入手しやすく、塩化ベンザルコニウムに類似した構造を作ることのできるジメチルアルキルアミンを代替材として用意し、防付着性に与える影響を観察した。

市販されている塩化ベンザルコニウムの構造式を図3に示す。塩化ベンザルコニウムは、複数の化合物の混合体であるため、その中で含有率が大半を占める鎖の長さが $n=12, 14, 16$ のジメチルアルキルアミンを用いた。

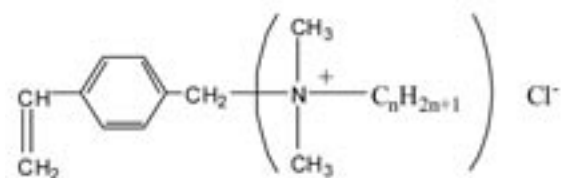
これらジメチルアルキルアミンをCMSと反応させた化合物を大日精化工業(株)に供試して頂いた。実際に使用したジメチルアルキルアミンとCMSの化合物を図4に示す。供試してもらった化合物を無水マレイン酸と反応させて高分子試料を得た。IRの結果を図5に示す。先に示したように各試料は炭素数のみが異なっており、分子構造に基づく吸収帯は、同一である。塩化ベンザルコニウムをグラフト化させた試料と比較した場合1700 cm^{-1} 付近に明確な吸収帯が有り、環式酸無水物に起因する。また、C3と比較した場合、4級アンモニウムの導入部が異なっているため、IRスペクトルに差を生じている。



R : C_nH_{2n+1} $n=8 \sim 18$

主として $n=12$ 及び $n=14$ からなる

図3 塩化ベンザルコニウムの構造式



$n=12, 14, 16$ を作製

図4 CMSと反応させたジメチルアルキルアミン化合物の構造式

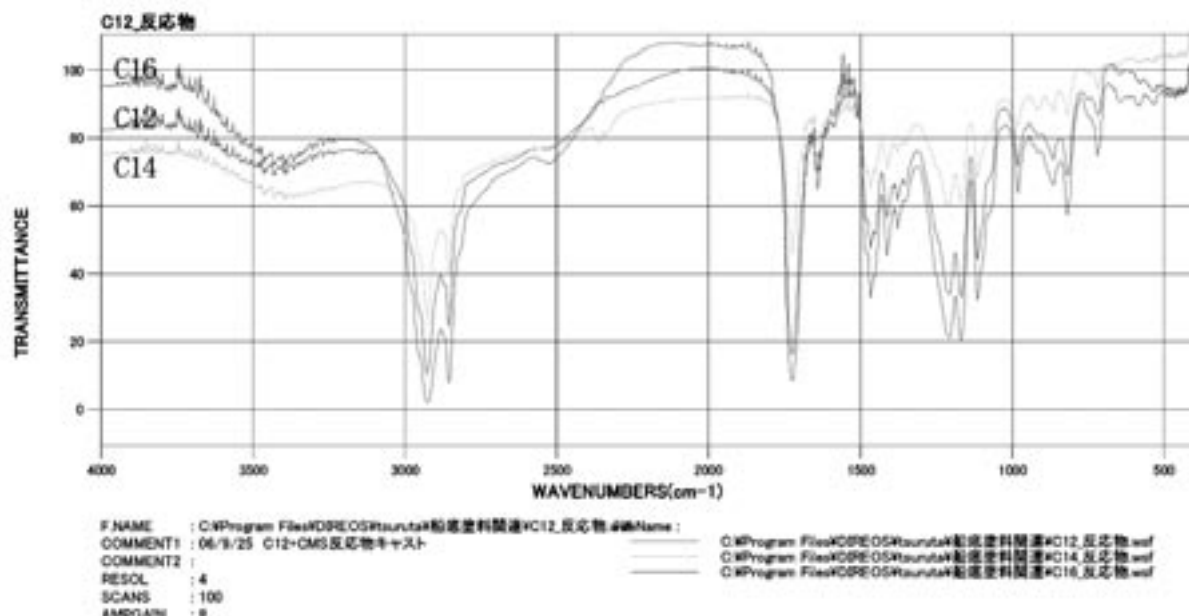


図5 塩化ベンザルコニウム代替物のIRスペクトル

3. 4 塩化ベンザルコニウム置換による試料の浸せき結果

図6に炭素数n=12、14、16の各試料の塗装面への付着状況を示す。n=12は、塗装面全体に目視できる大きさの付着物が確認でき、防付着性は小さい。n=16では、局所的に大きな付着物が確認でき、明確な防付着性は確認できなかった。

しかしながら、n=14に関してはn=12、16のように大きなものではなく表面に細かな付着物が観られるものの、ほぼ清浄性を保っているといえる。また、付着の状況は、炭素数nに比例しておらず、良い方から順にn=14 > n=12 > n=16と示唆され、防付着性には鎖の長さが影響すると思われる。

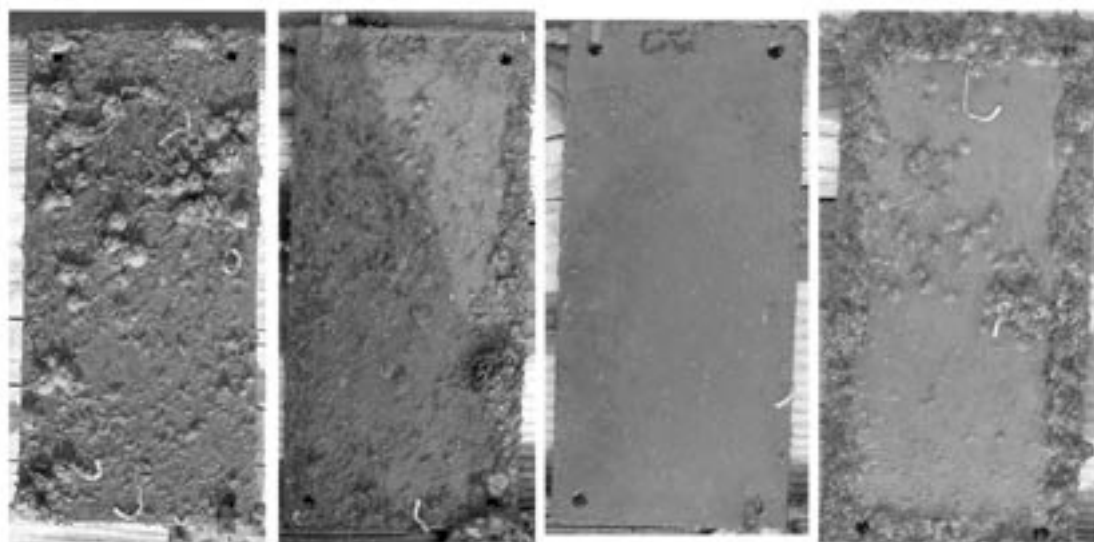


図6 炭素数の異なる側鎖が防付着性に与える影響
(a)無塗装 (b)n=12 (c)n=14 (d)n=16

3. 5 防付着性への影響

昨年度、防付着性を示したスフェア+グラフト試料の防付着性発現について考慮した機構を検討した。一つは、図7に示す微粒子が形成する表面の凹凸構造と付着物の大きさである、スフェア+グラフト試

料が形成する表面の凹凸が付着生物の幼生と同程度であれば、凹凸の隙間に侵入して足がかりを作って付着成長できる（赤の場合）が、凹凸が付着物に対応していなければ、生物が足がかりを作れず付着できない（緑の場合）。もう一つは、図8に示すグラフ

ト化で導入した分子鎖の影響があると考えられる。側鎖に導入した物質は、親水性を持っているため、水と接触した部分の側鎖が溶解し鎖の自由度が向上している。そのため、自由度が高くなった側鎖の影響により、側鎖の空間占有によって付着物が取り付けられない排除体積効果ならびに側鎖がマイクロブラウン運動により振動することで、接近する付着物をはじき飛ばす(b)立体斥力によって防付着性を獲得したと考えた。

しかしながら、表面の微細な凹凸構造も、海水中を漂う微細な有機物など浮遊物が、表面の凹凸に入り込める大きさであれば、凹凸に蓄積していくうちに凹凸構造を埋めてしまい、生物付着の足がかりを作ってしまう。また、グラフト化した側鎖の効果も、側鎖の長さもしくは自由度に対応した大きさに対応した付着物には効果があるが、大きさが異なるものには対応できない。

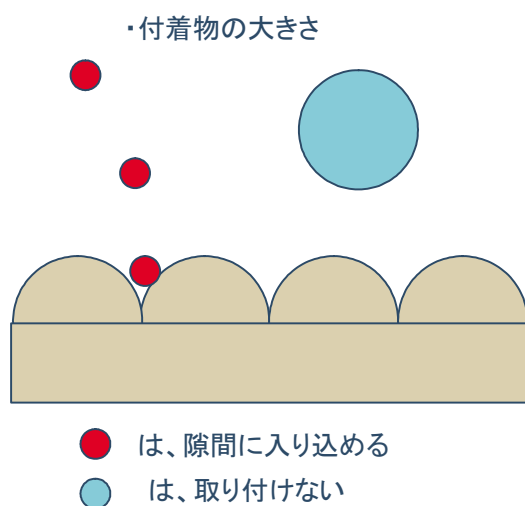


図7 表面の凹凸構造の影響

4. 今後の課題

4週目までは良好な防付着性を示したC3試料も5週目以降付着物が増え始め、最終的には塗膜表面は付着生物に覆われてしまった。今後の課題は、どのように防付着性を持続させるかである。

謝辞

本研究を行う上で、ご指導、ご協力いただいた高知工科大学連携センター 教授 福富 元氏、高知工科大学 助教授 古沢 浩氏、大日化学工業株式会社 中村道衛氏、瀧澤 稔氏 杉戸喜文氏 吉川

今回の結果で注目すべき点は、グラフト化に使用した塩化ベンザルコニウムの殺菌性である。塩化ベンザルコニウムは、一般に逆性石けんと呼ばれる殺菌剤で、病院などで手指の殺菌に使用される。殺菌作用は、細胞膜の破壊ならびに細胞の酵素タンパクを変性させることによって菌の繁殖を防ぐ。塩化ベンザルコニウムを側鎖に導入した試料で防付着性を発現したことは、細胞膜破壊による殺菌効果によるものと考えられる。

また、炭素数 $n=12\sim 16$ の結果から、側鎖の長さが防付着性に寄与していると考えられる。 $n=14$ の試料が明瞭な防付着性を示した理由として考えられることは、側鎖に導入した物質の鎖長が、細胞の脂質二重膜の厚さに対応しており、槍のように脂質二重膜を突き破り、細胞組織を破壊することで生物の付着を防いでいると考えられる。

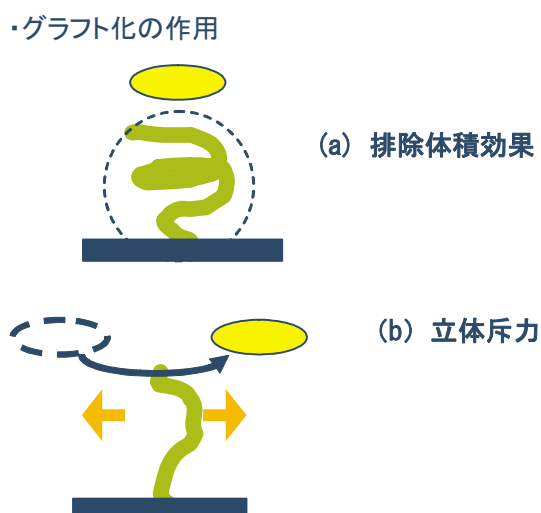


図8 グラフト化した側鎖の効果²⁾

幸男氏に心より感謝申し上げます。また、本研究を行うに当たってご尽力いただいたみなさまに心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 石原一彦、畑中研一他：バイオマテリアルサイエンス 東京化学同人 (2003) p127
- 2) 石原一彦、畑中研一他：バイオマテリアルサイエンス 東京化学同人 (2003) p128

焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発（第1報）

焼却灰からのゼオライト合成技術の開発

河野敏夫 伊吹 哲 隅田 隆 前川誠男*¹ 山崎幹男*¹
 山崎俊輔*¹ 松岡 伸*² 横川 明*²

Construction of Continuous Operation System for Detoxification and Production of Incineration Ashes (Part 1)

Synthesis of Zeolite from Incineration Ashes

*Toshio KONO Satoru IBUKI Takashi SUMIDA Masao MAEKAWA*¹*
*Mikio YAMASAKI*¹ Shunsuke YAMASAKI*¹ Sin MATSUOKA*² Akira YOKOGAWA*²*

都市ゴミ焼却灰のリサイクルを目的として、ゼオライトの合成を行った。合成時の条件（苛性ソーダ濃度および水ガラス量）を制御することによって、Na-P1型およびソーダライト型の二種類のゼオライトを造り分けることができた。得られたゼオライトは、BET比表面積値：約100m²/g、CEC：約80meq/100gの性能を示した。

1. まえがき

都市ゴミ処理において、最終的に発生する焼却灰のリサイクルを目的として、都市ゴミ焼却灰を主原料として、人工ゼオライトを合成するための最適条件を設定した。

焼却灰中に含まれる【SiO₂】と【Al₂O₃】の含有量の和が主灰では約50wt%、飛灰では15~20wt%と差があったため、ゼオライトの主成分となる両者の含有量が多い主灰をゼオライト化の対象とした。

2. 実験方法

合成の基本的なフローは下記のとおりである。

- ①主原料である焼却灰（主灰）を500mlの三角フラスコに一定量（25.00g）計り取る。
- ②所定量の水ガラス（3号）を加える。
- ③40wt%に調整した苛性ソーダ水溶液を一定量加える。
- ④所定の固液比に応じて、不足分の水を加え、還流冷却管を三角フラスコに取り付ける。
- ⑤ホットスターラーを用いて一定時間、加温しながら攪拌（400rpm程度）し反応を促進する（図1）。



図1 ゼオライト合成の様子

表1 主灰の化学組成 (wt%)

元素	含有率 (wt%)	元素	含有率 (mg/kg)
Ig-loss	7.48	B	337
SiO ₂	28.93	F	0.5
CaO	23.45	Cr ⁶⁺	<1
Al ₂ O ₃	14.86	Cr	131
Fe ₂ O ₃	8.73	Mn	1220
TiO ₂	1.59	As	25
MgO	2.58	Se	<1
Na ₂ O	2.55	Sb	80
K ₂ O	1.10	Cd	2.3
P ₂ O ₅	2.75	Pb	2430
SO ₃	0.37	Hg	0.15
Zn	0.28		
Cu	0.52		
Cl	-		
H ₂ O	3.35		
合計			98.97

* 1 (株)ユイ工業

* 2 高知工科大学

表2 ゼオライト合成のために検討した変動要因

主灰	配合条件(重量比)			反応温度 (°C)	反応時間 (min)	超音波照射 (min)
	苛性ソーダ	固液比	水ガラス			
	0.1	4	0.2		120	0
1.0	~	6	~	98	240	10
	0.8	8	1.5		360	30

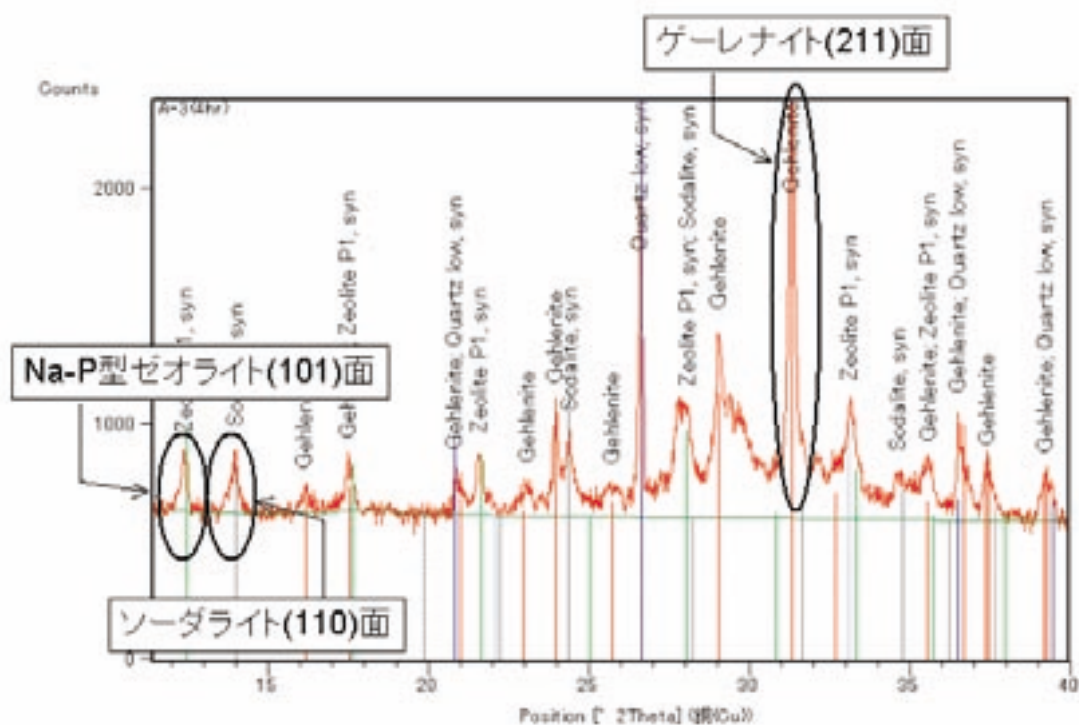


図2 合成したゼオライトのX線回折パターンの一例

$$\text{Na-P1型ゼオライトの合成率} = \frac{\text{Na-P1型ゼオライト(101)面のピーク面積強度}}{\text{ゲーレナイト(211)面のピーク面積強度}} \dots (1)\text{式}$$

$$\text{ソーダライトの合成率} = \frac{\text{ソーダライト(110)面のピーク面積強度}}{\text{ゲーレナイト(211)面のピーク面積強度}} \dots (2)\text{式}$$

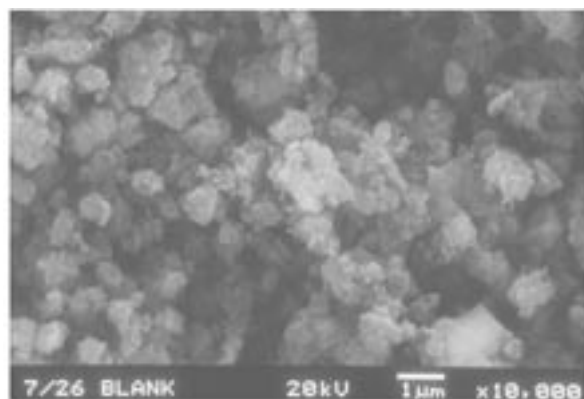


図3 Na-P1型ゼオライトのSEM像

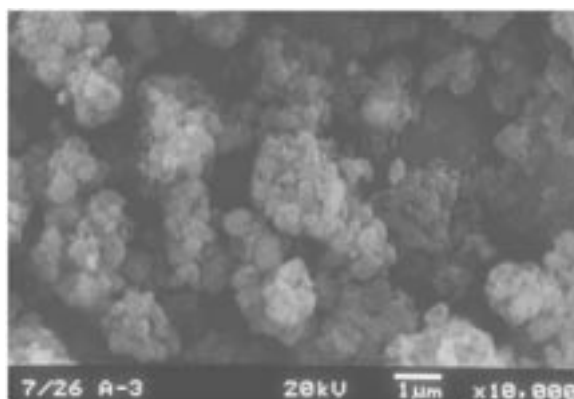


図4 ソーダライトのSEM像

- ⑥一定時間経過後、流水に三角フラスコを浸し、冷却する。
- ⑦ブッフナー型漏斗と吸引瓶を用いて、5Bの濾紙で三角フラスコの内容物を濾過し、蒸留水で上澄み液がpH8になるまで洗浄する。
- ⑧ケーキ状の人工ゼオライトを取り出し、105℃で乾燥させる。

使用した主灰の化学組成を表1に示す。また、条件設定のために検討した変動要因を表2に示す。超音波照射は、各薬剤を三角フラスコに投入後、ホットスターラーで加熱・攪拌する前に行った。

3. 結果および考察

3. 1 苛性ソーダの重量比とゼオライト合成率の関係について

生成物に対してX線回折装置を用いて、ゼオライト生成の有無の確認を行った結果、一部の条件で合成したものから、Na-P1型ゼオライト ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) およびソーダライト ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 2\text{NO}_2$) の二種類のゼオライトが検出された (図2)。これら二種類のゼオライトの特徴的な回折線のピーク面積を求め、他の鉱物のピーク面積と比較して、ゼオライトの合成率を定量的に評価した ((1)式、(2)式)。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察像を図3、4に示す。

原料である主灰中には、ゲーレンナイト (Gehlenite: 長石: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)、石英 (Quartz: SiO_2)、カルサイト (Calcite: 石灰石: CaCO_3) の三種類の鉱物が主要成分として含まれる。これら三種類の鉱物で、石英およびカルサイトは、ゼオライト合成処理によって回折線のピーク面積が減少したことから、ピーク面積の変動があまり見られなかったゲーレンナイトのピーク面積を基本にゼオライト合成率を求めた (次式)。

苛性ソーダの比率とゼオライトの合成率についてプロットしたものを図5に示す (苛性ソーダ比率以外の要因は、固液比: 4、水ガラス: 1.0とした)。

Na-P1型ゼオライトの合成率は、苛性ソーダ比率に対してピーキーな挙動を示し、0.5のときに最も多く生成した。一方ソーダライトの合成率は苛性ソーダ比率が高い条件で生成した。また、苛性ソーダの比率が0.1~0.5の範囲では、Na-P1型ゼオライトのみが生成し、0.5~0.8の範囲では、両者が混在して生成した。

超音波照射 (図中US) の効果は、Na-P1型ゼオライトの合成率に対して相関が見られ、超音波照射時間が長いほど合成率は上昇した。

3. 2 固液比とゼオライト合成率の関係について

固液比とゼオライト合成率の関係を図6に示す (固液比以外の要因は、苛性ソーダ: 0.5、水ガラス: 1.0とした)。

Na-P1型ゼオライトに関して、固液比は低いほど合成率が向上する結果が得られた。各種薬剤の配合比率は同じにして、水量だけを変化させたため、固液比が低い方が単純に各種薬剤間で接触頻度が向上して、合成率が向上したと考えられる。固液比が高い方がスラリーとしての取り扱いが容易であるが、合成率を優先して、固液比の最適条件として「4」を選択した。

一方、この条件ではソーダライトは生成しなかった。また、超音波照射の効果は、苛性ソーダの重量比の項と同様にNa-P1型ゼオライトの合成率に対して相関が見られ、超音波照射時間が長いほど合成率は上昇した。

3. 3 水ガラス比とゼオライト合成率の関係について

水ガラス比とゼオライト合成率の関係を図7に示す (水ガラス比以外の要因は、苛性ソーダ: 0.5、固液比: 4、とした)。

水ガラス比が0.2~0.5の範囲では、Na-P1型ゼオライトとソーダライトが混在して生成した。水ガラス比が高くなるにつれて、Na-P1型ゼオライトの合成率は向上したが、水ガラス比が1.0を超えると、生成物の粘性が高くなり、その後のハンドリング性能 (固液分離等) が著しく低下した。そのため、水ガラスの最適条件として、「0.7」を選択した。

また、超音波照射の効果は、苛性ソーダの重量比および固液比の項ほど明確には現れなかった。

3. 4 合成したゼオライトの評価

一連の実験において得られたゼオライトについてBET比表面積を測定し、ゲーレンナイトに対する合成率についてプロットしたものを図8~9に示す。両者とも合成率が上昇するにつれて、BET比表面積値も上昇する正の相関が見られ、ゼオライトの生成によってより構造が微細になると考えられる。

また、得られたゼオライトの陽イオン交換能 (CEC) を評価した結果、

焼却灰ゼオライト	78.6meq/100g
主灰 (原料)	7.2meq/100g

と、出発原料に対して10倍以上の性能が得られた。

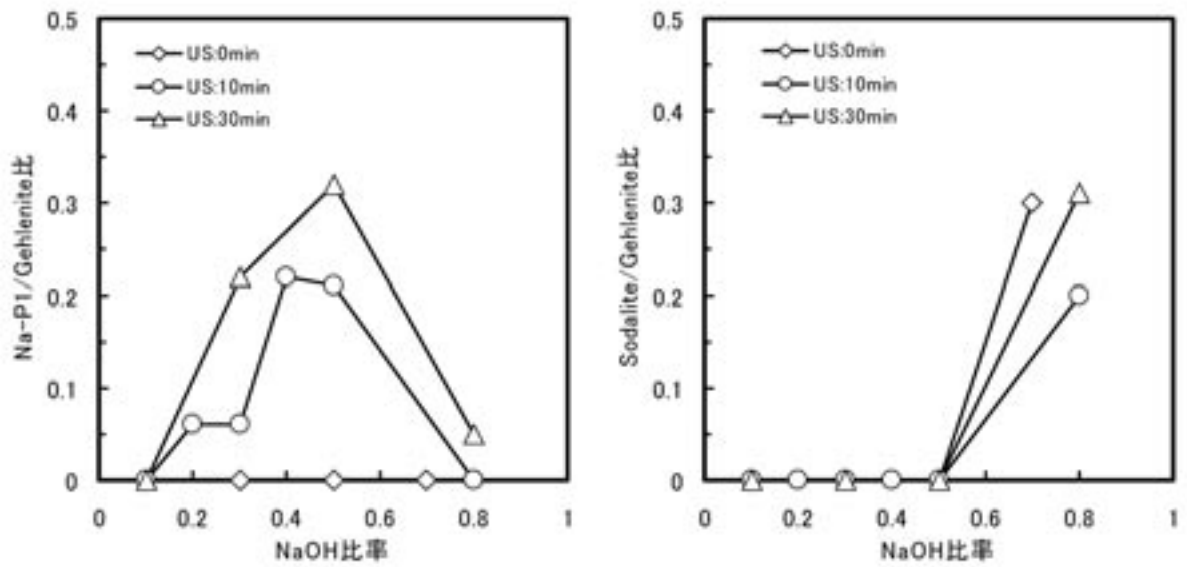


図5 苛性ソーダの比率とゼオライトの合成率の関係

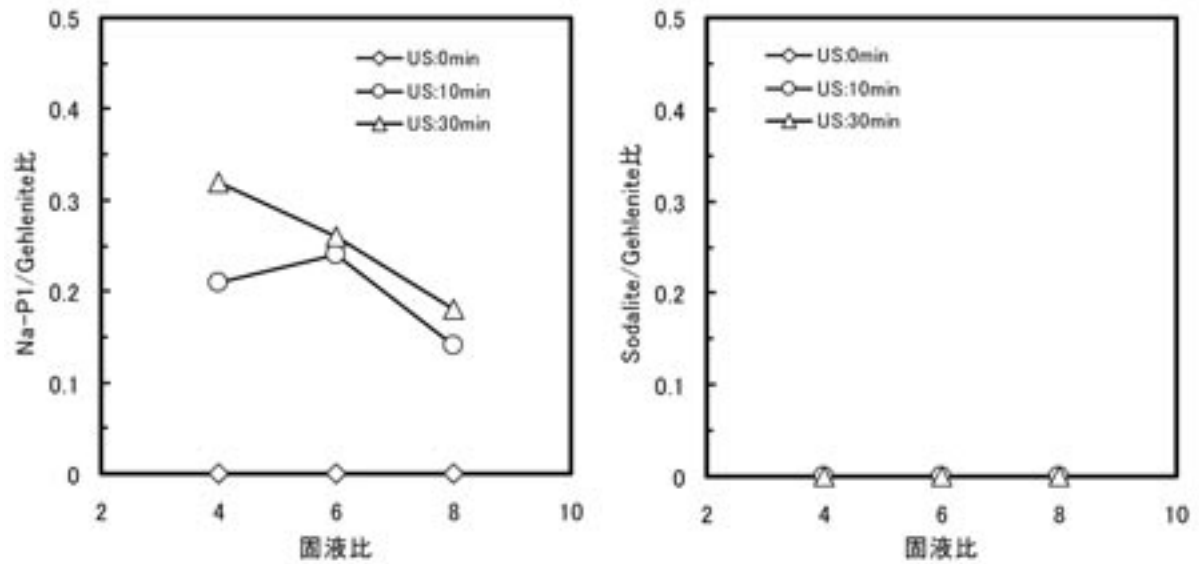


図6 固液比とゼオライトの合成率の関係

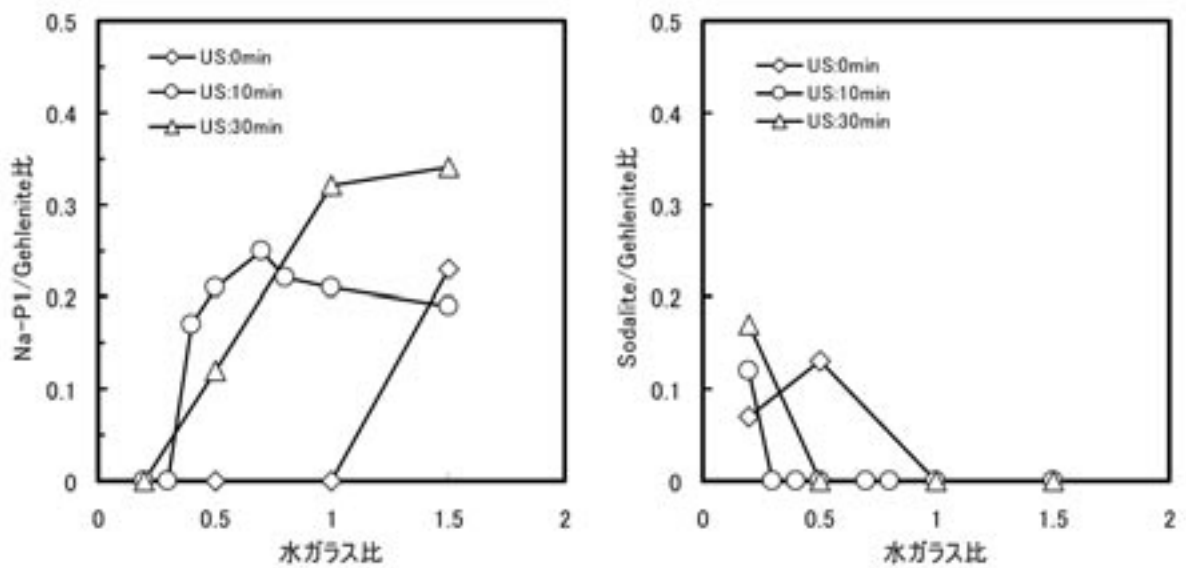


図7 水ガラス比とゼオライトの合成率の関係

4. まとめ

苛性ソーダ、水ガラス比と生成するゼオライトの種類を図10に示す。

- ・NaOH比率が、【0.1~0.5】の範囲では、Na-P1型ゼオライトのみが生成する。【0.5】のときの生成率が最も高い。
- ・NaOH比率が、【0.5~0.8】の範囲では、Na-P1型ゼオライトとソーダライトが混在して生成する。
- ・固液比は低い方がNa-P1型ゼオライトの生成率が高い。
- ・水ガラス比が、【0.2~0.5】の範囲では、Na-P1型ゼオライトとソーダライトが混在して生成する。
- ・水ガラス比が高くなるにつれて、Na-P1型ゼオライトの生成率は向上する。但し、水ガラス比が【1.0】を超えると、生成物の粘性が高くなり、その後のハンドリング性能が低下する。
- ・超音波照射によって、ゼオライトの生成率は向上した。
- ・ラボスケールによる各合成条件の最適値は主灰【1.0】に対して、
 NaOH比 : 【0.5】
 個液比 : 【4.0】
 水ガラス比 : 【0.7】とした。

※本研究は、H17~18年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業「焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発」の研究成果の一部である

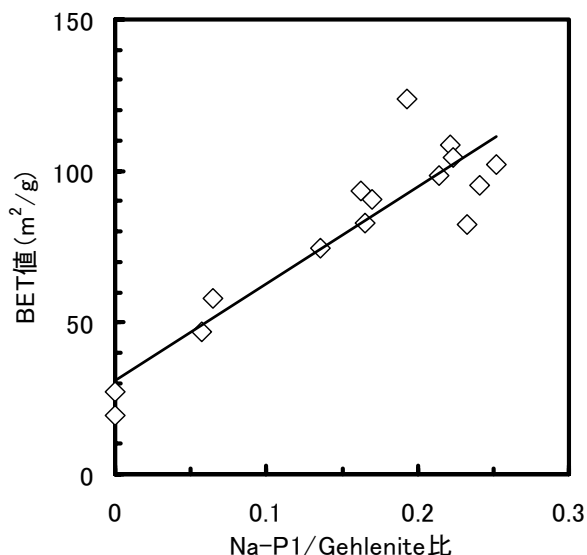


図8 Na-P1型の合成率とBET比表面積値の関係

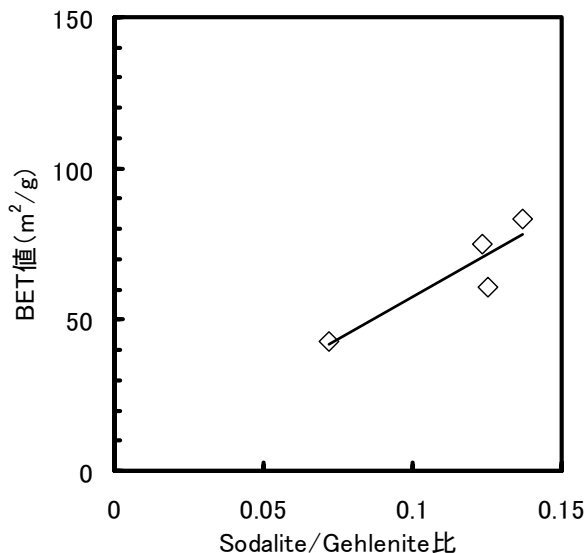


図9 ソーダライト型の合成率とBET比表面積

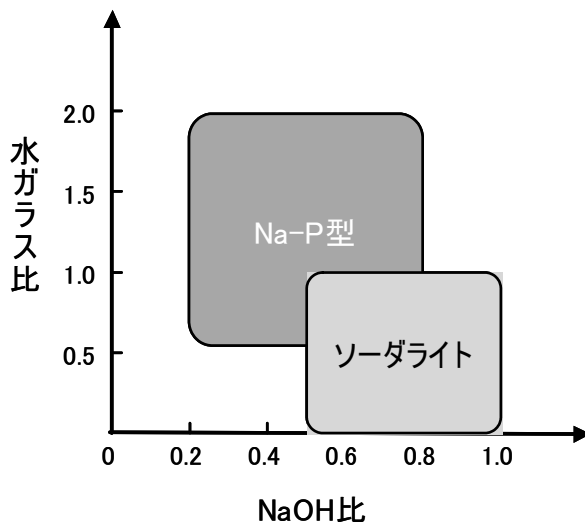


図10 苛性ソーダ、水ガラスと生成するゼオライトの種類

焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発（第2報）

前駆体および超音波照射による有害有機物質分解能力の検証

隅田 隆 伊吹 哲 河野敏夫 前川誠男*¹ 山崎幹男*¹ 山崎俊輔*¹
松岡 伸*² 横川 明*²

*Construction of Continuous Operation System for Detoxification and
Production of Incineration Ashes (part 2)*

*Studied on Resolution of Harmful Organic Matter
by Ultrasonic Wave with Adsorption Materials*

*Takashi SUMIDA Satoru IBUKI Toshio KONO Masao MAEKAWA*¹
Mikio YAMASAKI*¹ Syunsuke YAMASAKI*¹ Sin MATSUOKA*² Akira YOKOGAWA*²*

都市ごみ焼却灰中のダイオキシン類等有害有機物質の分解能を調べるため、代替物質としてクロロベンゼンの超音波照射による分解試験を行った。超音波によりクロロベンゼンの分解が認められた。さらに、超音波の容積、周波数、出力依存性を確認した。

1. まえがき

都市ゴミ等の中間処理は、ほとんどが減量効果の大きい焼却処理であるが、焼却残さの処分を行う最終処分場の確保が困難となってきた。平成17年度末現在で、処分場残余年数は15年と言われている¹⁾。そうした状況を受け、都市ゴミ焼却灰を原料にして有用物化の製造、再資源化の取り組みが行われている。

しかしながら、ゴミ焼却灰を原料とした有用物の製造では、焼却灰中にダイオキシン類等の微量有害成分が含まれている場合もあり、焼却灰の無害化が必要となる。ダイオキシン類は、 π 電子雲による共鳴構造を形成している非常に安定した化合物であり、化学的には酸やアルカリを加えてもほとんど分解しない。既存の分解技術としては、フェントン反応を利用した方法等²⁾や、焼却灰・主灰の溶融化処理が実用化されているが、分解速度やコスト等の面で依然として課題が残されている。

我々研究グループでは、都市ごみ焼却灰の有用化を目的としてダイオキシン類等有害有機物質の分解

に取り組んだ。分解方法としては、超音波キャビテーション技術の有効性を検討した。キャビテーションとは、液体の圧力がその温度によって決まる飽和水蒸気よりも低くなることにより、常温でも液体が蒸発し蒸気の泡（キャビティ）が生じる現象であり、生じた気泡が断熱的に圧縮される際の高温・高圧場、あるいはそれにより生成した反応性の高いラジカルを利用して有機物を分解する³⁻⁵⁾。このキャビテーションを用いた分解の報告例はいくつか存在するものの⁶⁻¹⁰⁾、エネルギー効率や大型化の面で工業化に適した事例は少ない。そこで、本研究ではこれまで系統的に調べられていない、超音波槽の容積、周波数、出力等の分解依存性について検証したので報告する。



写真1 超音波装置

* 1 (株)ユイ工業

* 2 高知工科大学

2. 実験方法

2. 1 分解に用いた試薬

分解の対象としてはダイオキシン類であるものの、ラボ試験ではその取り扱いができる環境でない。そのため、ダイオキシン類に代わる有機物質としてクロロベンゼンを用いた。クロロベンゼンを用いた理由は、

- ①ダイオキシンと似た構造
- ②ダイオキシンより安全
- ③ガスクロマトグラフィで容易に測定可能

の以上3点である。

2. 2 超音波装置

超音波装置はブランソンS8540P-36（出力1500W、周波数40kHz、ペンタゴン式）を用いた。超音波出力は25～100%まで変更が可能である。写真1は超音波装置のペンタゴン型超音波槽である。

2. 3 分解試験

分解試験は、10～100ppmのクロロベンゼン溶液を超音波装置内に入れ、図1に示したようにポンプで循環させる。超音波槽はいくつか用意しており試験条件により変更した。クロロベンゼン溶液は一定時間ごとに採水し、その濃度をガスクロマトグラフィ（島津製 GC-17A）にて測定し、分解能を評価した。測定試料は、試料10mlに対してn-ヘキサン1mlの割合で溶媒抽出して、10ppmトルエンを内標準に用い分析した。

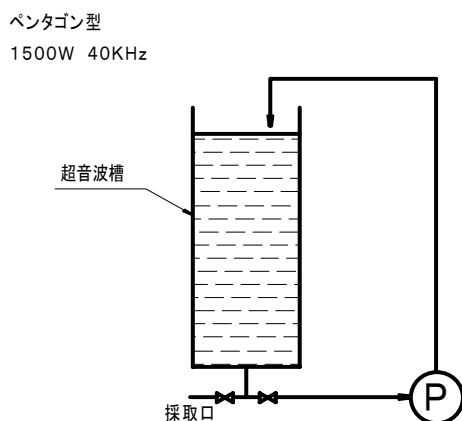


図1 ポンプ循環型超音波装置の概略

3. 結果と考察

3. 1 クロロベンゼンの水中安定特性

分解試験を行う前に、クロロベンゼン水溶液の安定特性を調べた。図2にモノクロロベンゼン (MCB)、ジクロロベンゼン (DCB)、トリクロロベンゼン (TCB) の各水溶液を放置し濃度の経時変化を示した。3つの溶液とも時間とともに減少していることが分かった。特にTCBでは90%まで減少していた。MCBも減少

はしているものの、60分で15%の減少だった。このことより、分解試験では水中での安定性が一番よかったMCBを用いることとした。また、今回の試験において、60分経過したTCBを入れた容器の底にTCBが沈んでいるのが分かった。これは、試験でのクロロベンゼンの濃度減少は、クロロベンゼンが分解しているのではなく、水から分離していることが考えられる。よって、クロロベンゼンの分解試験では、ブランク試験を実施することとした。

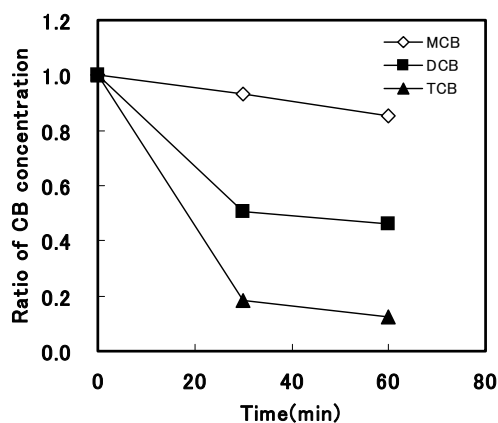


図2 クロロベンゼンの安定性

3. 2 超音波槽の容積依存性

超音波槽は径200mm高さ500mmの円柱形で全量約20Lである。また、超音波の発振子は超音波槽の表面に5体装着しており、槽の中心部に向いている（図1参照）。もし、超音波の効果がより中央部に集中しているのなら、中心部のみに試料が流れる形状の方がよい。そこで、この槽の径を半分にした槽との分解効果を比較した。径を半分にした超音波槽の概略図を図3に表した。また、その結果を図4に示した。分解能が大きかったのは径が半分の (C) だった。このことより、本研究で用いているペンタゴン型の超音波装置では、超音波は容器中心部に照射され、中心部分での分解効果が高いことが考えられた。さらに、クロロベンゼンの容量が少ない方が分解能も高いと言える。

3. 3 周波数依存性

次に超音波の周波数を変えての分解試験を行った。用いた周波数は40kHzと120kHzおよび(40+120)kHzの両方とした。その結果を図5に示す。40kHzと120kHzの比較では40kHzの方が高い分解を示した。これはキャビテーションが比較的低い周波数で発生するためかと思われる。なお、(40+120)kHzでは出力もあわさるため、参考として15分30分のみ測定しなかった。30分での40kHzとの比較ではあまり違いを見いだせなかった。このことより、両周波数では40kHzが分解には高い結果となった。

ペンタゴン型
1500W 40KHz
中心部パイプ分離形

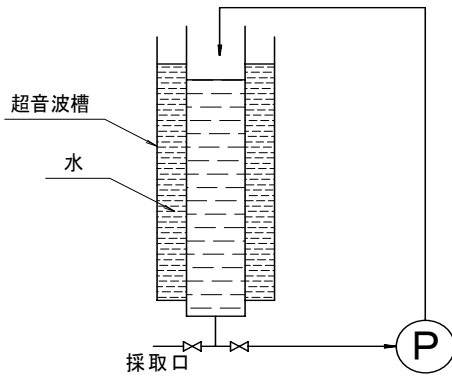


図3 ペンタゴン型中央部パイプ分離型
超音波槽の概略

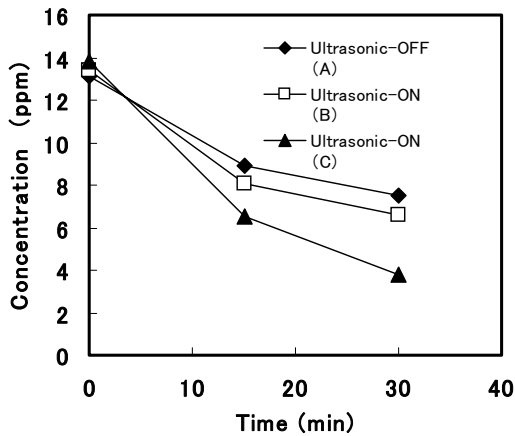


図4 超音波の形状を変えてのクロロベンゼンの
濃度変化
(B)は図2の超音波槽、(C)は図4の超音波槽

ペンタゴン型
750W 40KHz 17エレメント
750W 120KHz 18エレメント

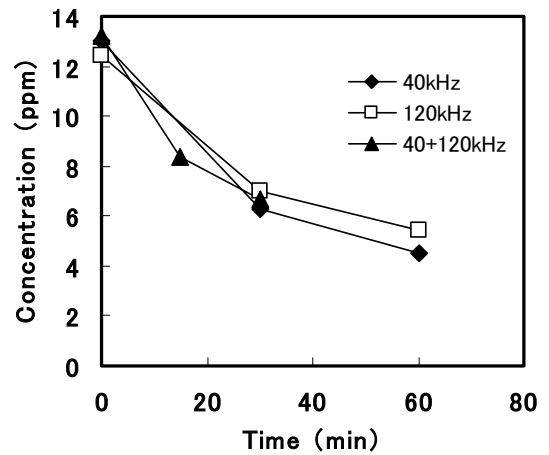
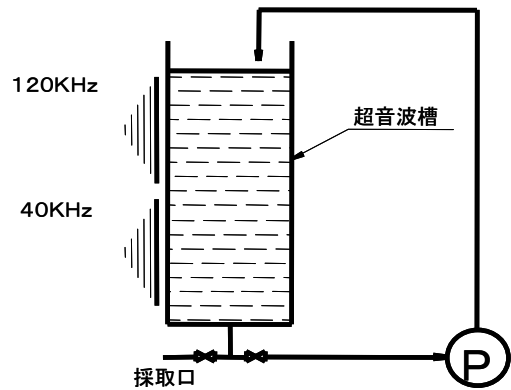


図5 40KHzおよび120KHzの発振子を装着した
超音波槽と超音波の周波数依存性

3.4 出力依存性

次に超音波の出力を変えての分解試験を行った。図6に装置の最高出力1500Wの25%、50%、100%でのクロロベンゼンの分解比較を示した。図より最高出力100%での照射が高い分解結果を示した。

3.5 前駆体と超音波照射

前項までで超音波の分解に掛かる照射条件を検討した。ここで、都市ごみ焼却灰を加えての分解試験を行った。試験としては、焼却灰の主灰および飛灰を用いて、それぞれをクロロベンゼン水溶液に加え超音波を照射した。図7に分解結果を示した。主灰では60分の照射で3割まで減少したが、飛灰では15分後でクロロベンゼンが検出しなくなった。今回の主灰と飛灰はごみ焼却場より採取したものをを用いた。主灰と飛灰では組成的に大きな違いはないものの、飛灰には活性炭を加えていた。図7の両者の違いは

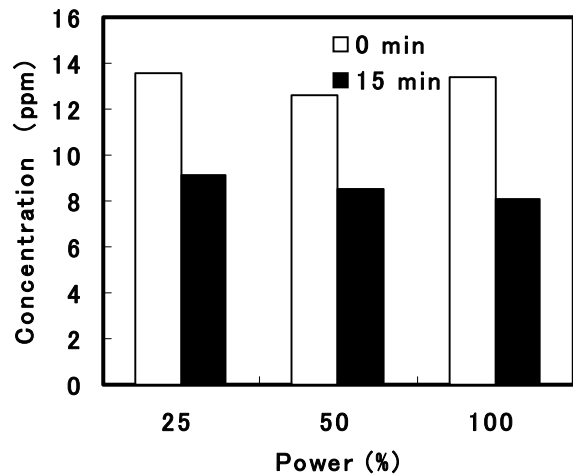


図6 出力を変えた時の分解濃度変化

活性炭によるものと考えられる。すなわち、クロロベンゼンが活性炭により吸着されたものと考えた。

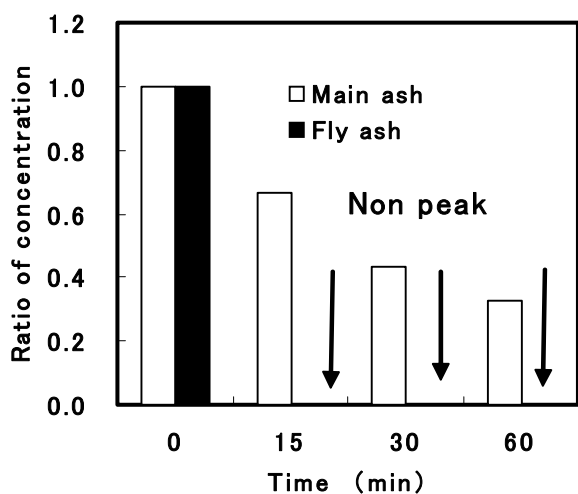


図7 焼却灰を加えての超音波分解

4. まとめ

- (1) 3つのクロロベンゼン (MCB、DCB、TCB) の水溶特性を調べた。その結果、MCBで比較的水溶安定性を示した。このことより、MCBで定量的な評価が得ることができる。また、DCB、TCBにおいても定性的な評価が可能である。
- (2) 超音波でのクロロベンゼンの分解効果が認められた。各条件は以下のとおり。
 - ・超音波槽は中心部で効果が大きい
 - ・対象処理量は少ないほど効果が大きい
 - ・超音波出力は大きいほど効果が大きい
 - ・超音波照射時間は長いほど効果が大きい
 - ・超音波照射周波数は40kHzで効果が大きかった
- (3) 超音波+ゼオライト前駆体 (灰) の分解相乗効果を調べた。その結果、主灰では3割まで、飛灰では検出限界までクロロベンゼンが減少した。

本研究は、平成17～18年度経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業「焼却灰の無害化・有用物製造・一体化システムの開発」の研究成果の一部である。

参考文献

- 1) 環境省廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：一般廃棄物の排出及び処理状況等（平成17年度実績）について（2007）
- 2) D.L.Sedik, A.W.Andren: Environ. Sci. Technol, 25 (1991) 777-782
- 3) 谷腰欣司:超音波の本、日刊工業新聞社（2004）
- 4) 超音波工業会編:はじめての超音波、工業調査会（2004）
- 5) 加藤洋治編:キャビテーション基礎と最近の進歩、横書店（1999）
- 6) Y.Nagata, M.Nakagawa, H.Okuno, Y.Mizukoshi, B.Yim, Y.Maeda: Ultrason.Sonochem, 7 (2000) 115-120
- 7) C.Stavarache, B.Yim, M.Vinatoru, Y.Maeda: Ultrason. sonochem, 9 (2002) 291-296
- 8) D.Drijvers, H.Van Langenhove, K.Vervae: Ultrason. Sonochem., 7 (1998) 87-95
- 9) P. Kruus, R.C. Burk, M.H. Entezari, R.Otson: Ultrason. Sonochem., 4 (1997) 229-233
- 10) C.Petrier, Y.Jiang, M.-F.Lamy: Environ. Sci. Technol.32 (1998) 1316-1318

*On-line preconcentration system using mini-column
packed with a chelating resin for the characterization
of seasonal variations of trace elements in seawater
by ICP-MS and ICP-AES*

*Takashi SUMIDA Tetsuya NAKAZATO^{*1} Hiroaki TAO^{*1}
Mistuko OSHIMA^{*2} Shoji MOTOMIZU²*

An on-line column preconcentration technique coupled with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and -atomic emission spectrometry (ICP-AES) was developed using a mini-column (ca. 3mm i.d., 40 mm length), that was packed with chelating resin (0.2g) of iminodiacetic acid groups, Muromac A-1. After the preconcentration step, the column was washed with ammonium acetate buffer (pH 5.5) and water to remove major elements, such as Ca and Mg, seawater were determined by ICP-MS/AES. Recoveries for most of the elements tested were over 90%, although those for Al, V and Th were around 70%. The accuracy of the proposed method was evaluated by analyzing a standard reference material of seawater (NASS-4, NRC Canada). The values of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb obtained with the present method showed good agreement with the certified values as judged from the standard deviation. The method was successfully applied to characterize seasonal variations of trace elements in deep seawater (DSW) and surface seawater (SSW). In addition, no serious decrease in analytical performance of the present column system was observed during the experimental period of about 1 year.

ANALYTICAL SCIENCES vol.22 1163~1168 (2006) 掲載

* 1 独立行政法人 産業技術総合研究所

* 2 岡山大学大学院自然科学研究科

平成18年度高知県工業技術センター研究報告第38号

平成19年12月20日 印刷発行

〒781-5101 高知市布師田3992-3

編集兼
発行所 高知県工業技術センター

Kochi Prefectural
Industrial Technology Center

印刷所 西 富 膳 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。