

平成14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. 34 (2003)

平成15年11月

高知県工業技術センター研究報告

第34号 (二〇〇三年)

高知県工業技術センター

目 次

食品加工部

- 1 地域資源の高度利用と新製品開発に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
 有色米の加工利用に関する研究
- 2 地域資源の高度利用と新製品開発に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
 県産酒造好適米の醸造適性
- 3 海洋深層水の清酒麴への利用と効果（学会掲載抄録）・・・・・・・・・・・・ 11

生産情報部

- 4 マイクロ波送電用の小型整流回路・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 13
- 5 産業機械の振動、騒音の計測及び低減に関する研究・・・・・・・・・・・・ 19

材料技術部

- 6 鉛フリーはんだめっきの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 23

資源環境部

- 7 生理活性物質製造関連技術の開発（第1報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 27
 スジアオノリの好酸球活性化成分
- 8 石灰系高温二酸化炭素固定材の開発（第2報）・・・・・・・・・・・・・・ 33

地域研究開発促進拠点支援事業（RSP事業）

- 9 海洋深層水の食品への利用技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 37
 膜分離により成分調整された海洋深層水の食品利用技術の開発

即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業

- 10 自動乾式洗浄入浴装置の研究開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 43
 自粒体噴流化式身体洗浄におけるドラフトプレートの影響
- 11 鋳造廃棄物の省エネ型溶融によるリサイクルシステムの実用化研究・・・・・・・・ 49

エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業

- 12 膜ろ過によるミネラル調整技術開発（第3報）・・・・・・・・・・・・・・ 55
 －逆浸透ろ過膜濃縮水の利用－

食 品 加 工 部

地域資源の高度利用と新製品開発に関する研究

有色米の加工利用に関する研究

杉本篤史

Studies on utilization of Colored Kernel Rice

Atushi Sugimoto

紫黒米「朝紫」、赤米「ベニロマン」から抽出した色素液は、前者がアントシアン特有の酸・アルカリ下での呈色反応を、後者がタンニン特有の金属・タンパク質との反応を示した。また、これら玄米のペーストが良い色調を示したのは、「朝紫」で酸性～中性付近、「ベニロマン」で中性付近～アルカリ性で、この範囲では抗酸化性も安定していた。このペーストを用いた菓子類は、概ね色調、食味が良好なものが得られたが、「朝紫」を用いた場合の製造後商品中の色移りや、「ベニロマン」を用いた場合の色調の薄い点に注意が必要であった。「朝紫」「ベニロマン」の玄米と、精白米を原料としてレトルト米飯を試作した結果、吸水時の重量で有色米を2割加えれば良好な色調を示したが、抗酸化性は強くなかった。このため抗酸化性の強い商品を開発するには、レシピの有色米玄米の分量を再検討する必要があった。

1. はじめに

近年、全国各地で栽培が取り組まれている有色米について、猪谷は、糠層すなわち玄米の種皮と果皮のいずれか、または両方に赤色色素または葉緑素が含まれるものとし、色素の種類によって、アントシアン系で黒色に近い紫黒色をもつ「紫黒米」、タンニン系赤色色素をもつ「赤米」、さらにクロロフィルによる「緑米」に分類できるとしている¹⁾。

これまで有色米を栽培する場合、在来種を利用するしかなかったが、平成元～6年度の農林水産省のプロジェクト研究「需要拡大のための新形質水田作物の開発」で、有色米の新品種が育成されており²⁾、これらの新品種も栽培されるようになっている。

このプロジェクトでは、紫黒米の「朝紫」、赤米の「ベニロマン」が育成、品種登録されている²⁾。「朝紫」はその吸光スペクトルからアントシアン系色素を含み、また「ベニロマン」は塩化第二鉄との反応からタンニン系色素を含むこと、また、それぞれの玄米抽出物は抗酸化性を示すことが確認されている³⁾。

本研究では、高知県内で栽培された「朝紫」、「ベニロマン」を試料として用い、色素の特性の調査、加工方法およびその品質について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料

本実験では、紫黒米品種として「朝紫」、赤米品種として「ベニロマン」を使用した。両品種とも、高知県の平野部に位置する高知県農業技術センター（南国市廿枝）で、2001年、2002年に栽培されたものを供試した。また、対照として2001年に高知県内で栽培された「コシヒカリ」（搗精済み）を、量販店で購入し供試した。

2. 2 抽出色素の特性

2. 2. 1 色素液の調整

玄米を搗精し、得られた糠100gに70%エタノール500mlを加え、2時間震とう抽出（160rpm往復）し、ろ紙（東洋ろ紙No1）でろ過した。ろ液は、エタノールを留去するため、ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて30℃で減圧濃縮した。この濃縮液を遠沈管に移し、ナス型フラスコに残った液は蒸留水を用いて洗い込み、全量を50mlとした。次に脂質等の不純物を除くため、同量のジエチルエーテルを加え、激しく震とうしたのち、遠心分離し、ジエチルエーテル層を除いた。これを2回繰り返し、

得られた液には同量のエタノールを加えた。

次に、HP-21樹脂（ダイヤイオン）をカラムに詰め、蒸留水で平衡化し、これに上記の液を吸着させ、約5培容の蒸留水で洗浄後、50%エタノールを通液して、色素を溶出させた。得られた液はロータリーエバポレーターで30℃で減圧濃縮、乾固させ、カラムに吸着させた液の3倍容の50%エタノールに溶解させ色素液とした。

2. 2. 2 色素液の特性

「朝紫」の色素液は、吸光スペクトル、酸・アルカリとの呈色反応を調べた。なお、酸・アルカリとの呈色反応は、色素液に50%エタノールを加えて2倍容量とし、これに0.1Nの硫酸・水酸化ナトリウム溶液を滴下し、色調の変化を調べた。

また、「ベニロマン」の色素液は、金属イオン・タンパク質との反応を調べた。金属イオンとの反応は、色素液に50%エタノール加え2倍容量としたものに、塩化第二鉄溶液（1%エタノール溶液）を滴下し、溶液の変色を調べた。また、タンパク質との反応には、ゼラチンおよび皮粉を用いた。ゼラチンとの反応は、ゼラチン（半井化学薬品製）溶液に色素液を滴下し、不溶物の生成を調べた。また、皮粉との反応では、蒸留水に皮粉（シグマ社製、Hide Powder、Non-chromated）を加え攪拌し、色素液を摘果した後、しばらく室温で放置した。これをろ過し、残った皮粉を十分に蒸留水で洗浄し、乾燥させて変化を調べた。

2. 3 加工および品質

2. 3. 1 ペースト

(1) 加工法

玄米パウダーに加水・加熱する方法と、洗米した玄米を16時間吸水させて、鉄うす式粉碎機（増幸産業、SUPER MASUKOROYDER MKZA-10-10型）で粉碎し加水・加熱する方法を検討した。

なお、玄米パウダーの加工は、水洗した玄米を、100℃で熱風乾燥し、冷却後、粗砕・微粉碎する方法を用いた。粗砕・微粉碎には、円すい鉄うす式粉碎機（國光社、やまびこ号L型）を調整して行った。

(2) pHとペーストの品質の関係

パウチ（14×20cm）に10gの玄米粉と緩衝液100mlを入れ、パックスーラーで口を閉じた。これを、レトルト殺菌機（三浦工業、R-11型AS）を用いて、設

定値100℃10分間加熱後、速やかに冷却した。なお緩衝液は、pH3.5 1/20M コハク酸-Na₂B₄O₇、pH6.5 0.2M NaH₂PO₄-Na₂HPO₄、pH9.5 0.2M Na₂CO₃-NaHCO₃を用いた。

得られたサンプルは、それぞれ色調、抗酸化性を評価した。色調の評価は、官能検査および測色器（前記と同様）を用いた。抗酸化性は、β-カロテン退色法⁴⁾に準じて行い、抗酸化性残存率（%）＝一定時間反応後の吸光度／反応開始直後の吸光度×100で評価した。結果の解析は反復測定による1元配置の分散分析、多重比較はTukeyの方法を用いた。なおサンプルは、ペーストを凍結乾燥したもの3gに80%エタノール60mlを加え1時間震とう抽出し、孔径0.45μmのフィルターでろ過したものを用いた。

(3) 商品利用の検討

ペーストを用いた商品として、氷菓（アイスマイルク）・饅頭、カスタードプリンを試作した。

アイスマイルクは、表1のとおり、原料を混合・加熱溶解し、さらに殺菌のために80℃10分間加熱後、急冷した。これを1℃でエージングし、次にアイスクリームメーカーでフリージング後、容器に充填、硬化した。

表1 アイスマイルクのレシピ

原 材 料 名	配合比（重量）
牛乳	22
クリーム（乳脂肪分30%）	8
脱脂粉乳	5
グラニュー糖	12
卵黄	3
有色米ペースト ^{注1)}	50

注1) 玄米粉2、水8の重量比で混合したものを加熱・糊化。

饅頭では、餡に有色米を用いた。この有色米餡の原料は表2のとおりで、玄米粉に水を加え加熱・糊化後、上白糖を加え加熱混合し、これに白あんを加熱混合した。これを表3の皮の生地にくるみオーブンで160℃30分間焼成した。

表2 有色米餡のレシピ

原 材 料 名	配合比（重量）
有色米玄米粉	1
水	2
上白糖	1
白並餡	6

表3 まんじゅうの皮のレシピ

原 材 料 名	配合比 (重量)
薄力粉	100
上白糖	50
バター	8
全卵	55
ベーキングパウダー	4

カスタードプリンには、ペーストを酵素で液化したものを、加糖、濃縮してソースとして利用した。

玄米粉10gに水80gを加え加熱・糊化したものを70℃に冷却し、酵素液10g加え70℃で、時々攪拌しながら2時間加温した。なお、酵素液は、澱粉分解酵素製剤（ヤクルト薬品工業、ユニアーゼBM-8、成分： α -アミラーゼ27%）1gに水を加え100gとした懸濁液を用いた。この液化物に1/2重量のグラニュー糖を加え加熱し、糖度計で60%になるまで濃縮し、ソースとした。

このソースをプリンカップに入れ、低温庫（1℃）で保持しソースを固化させた。これに表3のレシピで加熱溶解したプリン生地を加え、水を入れたバットにこのカップを並べ160℃で1時間焼成した。

表4 プリンのレシピ

原 材 料 名	配合比 (重量)
牛乳	220
全卵	360
砂糖	60
バニラエッセンス	0.04

2. 3. 2 レトルト米飯

(1) レトルト米飯の加工

有色米玄米を洗米後、室温で16時間吸水させ、この200gに対し300mlの水を加え95℃で15分間加熱し、色素を抽出させた。

これを、1時間吸水させた普通米の精白米800gに加え、10分間蒸し器で蒸した。蒸し米は、パウチに充填しやすくするため水で洗浄し、この200gをパウチ（14×20cm）に充填し、レトルト殺菌機（前記と同じ）で設定値121℃20分間で含気加熱した。また、対照は普通米の白米を、同様の処理をした。

(2) レトルト米飯の品質

得られた試作品は、それぞれ色調、抗酸化性を評価した。色調の評価は、官能検査および測色器（前記と同機種）を用いた。抗酸化性の評価は、前記と

同様に β -カロテン退色法⁴⁾で評価した。

3. 結果および考察

3. 1 色素液の特性

「朝紫」の色素液の吸光スペクトルは、500nm付近で極大吸収を示した（図1）。また、この色素液に、酸・アルカリ液を滴下したときの色調は、酸液で鮮やかな赤色、アルカリ液で暗い緑色を示した。この

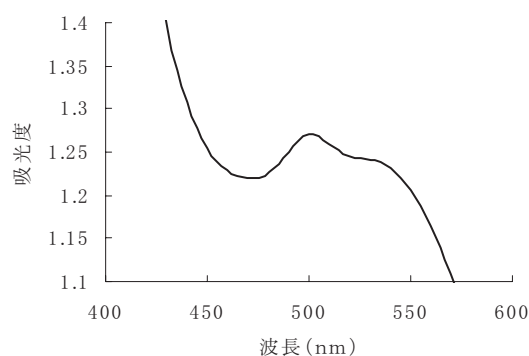


図1 「朝紫」色素液の吸収スペクトル

ことより、「朝紫」色素液は、アントシアン系色素の特徴を示すことが明らかとなった。

一方、「ベニロマン」の色素液は、塩化第二鉄溶液との反応は、暗い褐色を示した。また、ゼラチン溶液との反応では、赤褐色の不溶物が析出した。皮粉では、皮粉に赤褐色の色素の吸着が見られた。このことより、「ベニロマン」色素液はタンニン系色素の特徴を示すことが明らかになった。

3. 2 ペースト

3. 2. 1 加工法

玄米パウダーに加水・加熱する方法では、「朝紫」、「ベニロマン」とも、品質に問題は見られなかった。一方、玄米を洗浄し、吸水・粉碎・加熱糊化させる方法では、「朝紫」、「ベニロマン」とも、玄米表皮が均一に細かく粉碎できないことや、一部、胚乳部分が大きな粒になって残るといった問題点が見られた。

このことより、ペースト化の方法は、「朝紫」、「ベニロマン」とも、玄米パウダーに加水・加熱する方法が良いと考えられた。

3. 2. 2 pHとペーストの品質の関係

(1) 色調

「朝紫」のペーストは、加熱後pHは3.9、6.4が発色がよく、9.4では黒色に近い色となった（表5、図

2・3)。このため、「朝紫」のペーストを用いた製品は、その色調から酸性～中性付近が品質がよいと考えられた。

また、「ベニロマン」のペーストは、加熱後pHは3.9、6.5が発色がよく、3.9では変色はしないものの、色が薄かった（表5、図2・3）。このため、「ベニロマン」のペーストを用いた製品は、その色調から中性付近～アルカリ性が品質がよく、酸性では薄い色調となるため注意が必要と考えられた。

表5 有色米玄米ペーストの色調（官能評価）

品 種	緩衝液 pH	ペースト pH	官能評価	商品性 ^{注)}
「朝紫」	3.5	3.9	やや暗い紫色	○
〃	6.5	6.4	小豆色	△
〃	9.5	9.4	黒色に近い小豆色	×
「ベニロマン」	3.5	3.9	薄い小豆色	×
〃	6.5	6.5	小豆色	○
〃	9.5	9.4	濃い小豆色	○

注) 評価はそれぞれ、○良好、△やや不適、×不適

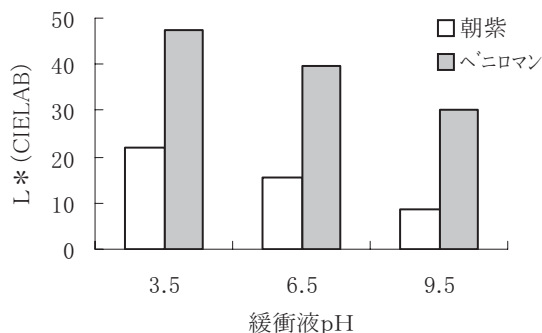


図2 pHと玄米ペーストの色調 (1)

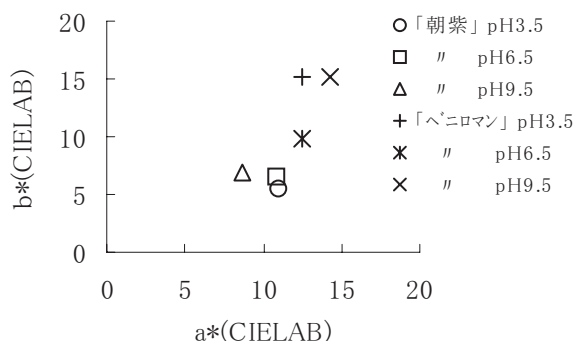


図3 pHと玄米粉ペーストの色調 (2)

(2) 抗酸化性

「朝紫」「ベニロマン」のペースト抽出物は、それぞれ経過時間とともに抗酸化性は低下したが、pH6.5

の緩衝液のものと比較して、pH3.5、pH9.5の緩衝液のものは抗酸化性の低下は見られなかった。また、ブランクと比較して有意に抗酸化性が高かった（図4・5、表6・7）。

この結果より、「朝紫」「ベニロマン」のペーストはpH3.8～9.4で、安定して抗酸化性を示すことが明らかになった。

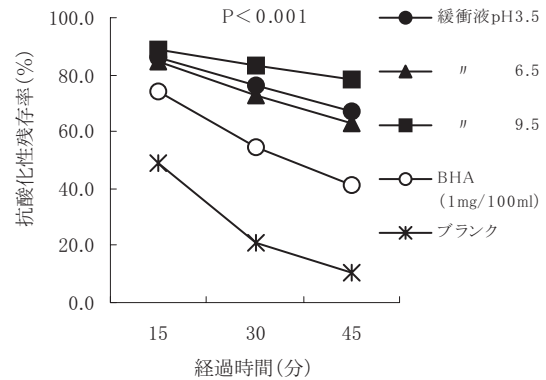


図4 「朝紫」ペースト抽出物の抗酸化性

表6 「朝紫」ペースト抽出物の示す抗酸化性の比較 (Tukeyの多重比較)

	緩衝液 pH3.5	緩衝液 pH6.5	緩衝液 pH9.5	対 照
ブランク	※※	※※	※※	※※
緩衝液pH3.5		—	—	※※
緩衝液pH6.5			—	—
緩衝液pH9.5				※※
対 照				

注1) ※※: 1%有意差あり。*: 5%有意差あり。

—: 有意差なし

注2) 対照は、BHA 1mg/100ml溶液

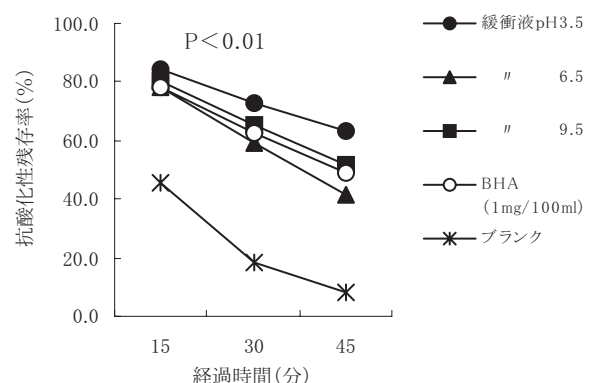


図5 「ベニロマン」ペースト抽出物の抗酸化性

表7 「ベニロマン」ペースト抽出物の示す抗酸化性の比較 (Tukeyの多重比較)

	緩衝液 pH3.5	緩衝液 pH6.5	緩衝液 pH9.5	対 照
ブランク	※※	※	※※	※※
緩衝液pH3.5		—	—	—
緩衝液pH6.5			—	—
緩衝液pH9.5				—
対 照				

注1) ※※：1%有意差あり。※：5%有意差あり。

—：有意差なし

注2) 対照は、BHA 1mg/100ml溶液

3. 2. 1 ペーストを用いた商品の試作

(1) アイスクリーム (アイスマルク)

「朝紫」を用いたものは、小豆色の色調を示し、試作中に細かい玄米表皮の粒が見られた。また、糯米特有の粘りが少し感じられ、糠臭も少し感じられたが、食味が大きく落ちる程ではなかった。よって、概ね良好と評価した。

一方、「ベニロマン」を用いたものは、ごく薄い赤褐色で、試作中に細かい玄米表皮の粒が見られ、食感は通常のアイスクリームとの差は感じられなかった。糠臭がやや感じられたが、食味が大きく落ちるほどではなかった。よって、味や香りには問題がないものの、商品によっては色調が薄い点が問題になると、評価した。

(2) 饅頭

「朝紫」を用いた餡は、薄い小豆色であり、食感・香りとも通常の餡との差は感じられなかった。また、これを皮にくるんで焼成した後も、色調に大きな変化は見られなかった。総合評価は、概ね良好と思われた。

一方、「ベニロマン」を用いた餡は、ごく薄い赤褐色であり、食感・香りとも通常の餡と差は感じられなかった。これを皮にくるんで焼成した後も、色調に大きな変化は見られなかった。総合評価は、色調が薄い点が問題になる場合があると思われた。

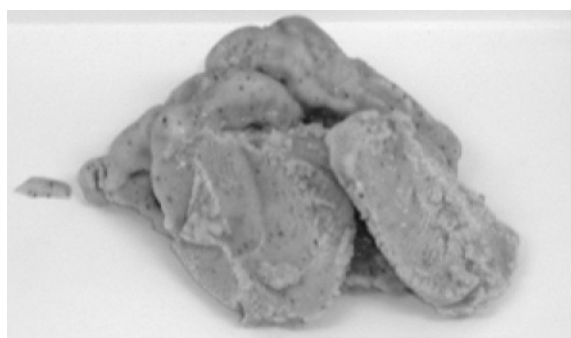


図6 「朝紫」を用いたアイスマルク



図7 有色米を餡に用いた饅頭



図8 「朝紫」を用いたカスタードプリン

(3) カスタードプリン

「朝紫」を用いたソースは、小豆色を示し、焼成した後も、色調に大きな変化は見られなかった。また、プリン生地中および表面に、玄米の表皮が浮かび上がってきた。問題点としては、糠臭が少し感じられるのと、製造後に、部分的に色素がプリン生地へ移行するといったことが上げられた。

3. 3 レトルト米飯

3. 3. 1 色 調

「朝紫」、「ベニロマン」とも色素がよく溶出し、「朝紫」では赤飯と同様な暗い紫色、「ベニロマン」では、暗い赤褐色を示し、加熱による目立った変色・退色は見られなかった。

3. 3. 2 抗酸化性

「朝紫」「ベニロマン」の米飯抽出物は、それぞれ経過時間とともに抗酸化性は低下したが、「朝紫」米飯抽出物はブランクより残存性がよく、統計的に有意に差が見られた。一方、ベニロマン米飯は、統計的な優位さはないものの、ブランクより残存性が高

い傾向があったが、コシヒカリの精白米の米飯と同等であった。

いずれも、抗酸化性は示すものの、その効力は弱い。商品化する際は有色米の玄米の色素量を考慮しつつ、有色米を加える量を調整する必要があると考えられた。

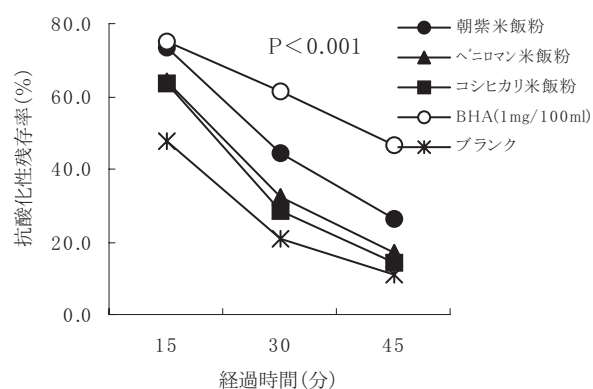


図9 有色米を用いたレトルト米飯抽出物の抗酸化性

表8 有色米のレトルト米飯抽出物の示す抗酸化性の比較 (Tukeyの多重比較)

	朝紫	ベニロマン	コシヒカリ	対照
ブランク	※※	—	—	※※
朝紫		—	—	—
ベニロマン			—	※※
コシヒカリ				※※
対照				

注1) ※※: 1%有意差あり。※: 5%有意差あり。
—: 有意差なし

注2) 対照は、BHA 1mg/100ml溶液

4. まとめ

「朝紫」の色素液は、酸・アルカリ存在下でアントシアニン特有の呈色反応⁵⁾を示し、吸収スペクトルでは500nm付近でピークが見られた。「ベニロマン」の色素液は、タンニン特有の金属・タンパク質の反応を示した。

「朝紫」のペーストを用いた製品は、その色調から酸性～中性付近 (pH3.9～6.4) が品質がよいと考えられた。また、「ベニロマン」のペーストを用いた製品は、その色調から中性付近～アルカリ性 (6.5～9.4) が品質がよく、酸性では薄い色調となるため注意が必要と考えられた。「朝紫」、「ベニロマン」のペーストは抗酸化性を示し、製品のpHが酸性 (pH3.9以上) ・アルカリ性 (pH9.4以下) のものが、中性付近 (pH6.5付近) のものと比較して著しく抗酸化性が低下することはなかった。ペーストの利用法は、その色調の安定性から和菓子、洋菓子への利用が可能であると考えられたが、製品内部で有色米を使用していない部分に、色移りすることがあるので、注意が必要と考えられた。

「朝紫」「ベニロマン」の玄米と、精白米を混合して製造したレトルト米飯は、吸水時の重量で有色米を2割加えれば良好な色調を示したが、抗酸化性は強くなかった。このため抗酸化性の強い商品を開発するには、有色米玄米の色素量を考慮しつつ、レシピの有色米玄米の分量を再検討する必要がある。

5. 参考文献

- 1) 猪谷富雄: 赤米・紫黒米・香り米—「古代米」の品種・栽培・加工・利用—、農文協、(2000) 31-34
- 2) 農林水産省農林農水産技術会議事務局編: 研究成果340・需要拡大のための新形質水田作物の開発、(1999) 99-117
- 3) 猪谷富雄、建本秀樹、岡本実剛、藤井一範、武藤徳男: 食科工、49(8)、(2002)540-543
- 4) 農林水産省農林水産技術事務局・食品総合研究所編: 食品の機能性評価マニュアル集、(平成11年) 23
- 5) 林孝三編: 植物色素—実験・研究への手引き—、養賢堂、(昭和55年) 82

地域資源の高度利用と新製品開発に関する研究

県産酒造原料米の醸造適性

上東治彦 加藤麗奈

Fitness for Sake Brewing of The Material rice Cultivated in Kochi Prefecture

Haruhiko UEHIGASI Reina KATOH

県産酒造好適米吟の夢、風鳴子（平成11～14年産）について精米試験、醸造試験を行った結果、風鳴子は心白がやや大きすぎ、精白米にバラツキが見られるものの、吸水速度が速く、醪の溶解性に優れ、また、精白歩合50%にもかかわらず、40%精白の吟の夢や山田錦とほぼ同等のアミノ酸の低い酒が得られた。また、吟の夢は本県での栽培適性に優れた品種であるが、山田錦とほぼ同程度の醸造適性を備えた優良な品種であると考えられる。また、栽培時に施肥量が多い場合、粗タンパクが高くなり、醪の溶解性が悪く、また、酸度およびアミノ酸度が高くなるなど、醸造適性（酒質）が低下した。

1. まえがき

本県での酒造好適米使用比率は他県に比べ高く、良好な好適米を高精白し、品質向上を図っている。さらに高級酒出荷比率の増大に伴いその量も年々増加する傾向にある。しかし、その好適米の大半は県外から移入しているのが現状である。地域性のある商品を開発し、他県との競争力を高めるためにも、本県独自の好適米の開発・生産量拡大が切望されてきた。こういった状況の中で農業技術センターとの共同研究により、本県独自の酒造好適米の開発を目指し、優良品種の育種を行ってきており、現在までに「土佐錦」、「吟の夢」、「風鳴子」の3品種が誕生した。本報では平成11年度～14年度にかけてのこれらの品種の醸造試験および栽培方法と酒造適性との関連性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 精米方法

農業技術センターにて栽培された一本メ、風鳴子、山田錦、吟の夢を各60Kgを採取し、60Kg張り精米機（佐竹製作所製、TDB 2 A全自動型）を用いて、精白歩合50%或いは40%までの精米を行った。得られた白米の水分、千粒重、粗タンパク、カリウムを酒米統一分析法に従って測定した。尚、精米時には精白の段階毎に回転数、抵抗値、流量を6段階に自動制

御し、その制御パターンは全品種同一とした。

2.2 4Kg小仕込み試験

麴は県内酒造場にて蓋麴法により製麴された40%精白の山田錦を使用した。仕込み配合は麴0.9Kg、白米3.1Kg、汲み水5.4L、80%乳酸1.2mlとし、0.2Lの追い水を全品種同時期に数回に分けて行った。酵母は平成11、12年度は高知酵母A-14株、高知酵母CEL-19株、熊本酵母KA1株の混合仕込み、平成13年度はCEL-19株、熊本酵母KA1株の混合仕込み、平成14年度はCEL-19株2に対して熊本酵母KA1株1の割合の混合仕込みとした。醪最高温度は10℃とし、上槽は遠心分離或いは醪圧搾機により行った。

3. 酒造適性試験

酒造適性試験は酒米研究会統一分析法^{1) 2)}にしたがって、玄米の整粒千粒重、白米の真精米歩合、吸水性（20分、120分）、蒸米吸水率、消化性（Brix、ホルモール窒素）、粗タンパク、カリウムを測定した。

4. 結果および考察

4.1 60kg精米試験及び4kg醸造試験

各年度の玄米、白米の性状と精米、吸水試験の結果を表1に、醸造試験の結果を表2に示す。尚、醸造試験においては発酵中適時サンプリングし、経過

観察を行っているがデータは省略し、上槽酒のデータののみを示した。以下に各年度の傾向を示すが、平成11、12年度については風鳴子と対照の一本メ、吟

の夢と対照の山田錦についてそれぞれ個別に比較した。

表1 県産酒造好適米の玄米、白米の性状(平成11~14年度)

試験年度	品種	玄 米						白 米							白米浸漬項目		
		水分 (%)	中心重	変動率 (%)	心白発現率 (%)	心白率 (%)	粗タンパク (%)	精米時間(時間:分)	水分 (%)	中心重	変動率 (%)	真精米歩合 (%)	無効精米 (%)	粗タンパク	カリウム (ppm)	浸漬時間 (分)	吸水率 (%)
平成11年	一本メ	12.7	25.3	7.8	84.5	63.2		25:33	11.6	13.1	15.0	51.7	1.7	4.88	130	10:00	129.1
	風鳴子	12.2	26.6	7.1	97.5	90.7		29:16	11.5	13.6	15.2	51.1	1.1	4.38	129	9:15	130.6
	山田錦	12.8	26.3	8.8	68.0	46.9		63:18	11.7	11.3	9.1	42.9	2.9	3.77	147	9:30	130.5
	吟の夢	13.2	24.0	9.5	60.5	41.0		61:48	11.6	10.4	6.9	43.1	3.1	3.95	145	11:10	130.2
平成12年	一本メ	14.1	26.8	13.4	94.5	73.0	6.69	19:52	13.2	16.1	24.4	59.9	9.9	4.11	297	13:00	128.7
	風鳴子	14.1	26.9	10.5	98.5	86.3	6.61	25:05	12.4	15.5	14.7	57.4	7.4	3.65	199	10:45	128.6
	山田錦	14.2	27.2	8.9	80.0	64.1	6.87	66:19	12.7	11.8	7.6	43.4	3.4	3.54	207	12:40	128.5
	吟の夢	13.6	23.3	4.3	77.5	68.5	6.27	62:45	12.7	10.3	8.7	44.3	4.3	3.84	258	14:35	130.1
平成13年	風鳴子	13.2	26.7	8.7	81.0	71.8	8.07	29:27	11.6	14.4	14.3	53.7	3.7	5.24	274	9:05	127.8
	山田錦	15.7	26.6	9.6	59.8	43.0	7.51	58:43	11.7	11.6	16.0	43.5	3.5	4.77	278	10:50	128.4
	吟の夢(標肥)	13.9	22.3	17.3	62.5	42.6	7.80	45:28	11.4	10.3	18.4	46.3	6.3	5.24	298	13:25	128.2
	吟の夢(多肥)	14.1	22.8	14.2	63.8	48.3	7.66	40:00	10.9	10.7	16.0	46.8	6.8	5.46	276	13:10	129.7
平成14年	風鳴子(標肥)	12.6	25.9	9.5	69.5	66.0	7.52	21:26	11.4	14.2	14.0	54.8	4.8	5.10	248	11:00	129.8
	風鳴子(多肥)	12.6	26.8	10.2	73.5	69.0	9.36	32:43	11.8	14.0	12.3	52.2	2.2	5.53	237	9:20	129.0
	山田錦(少肥)	14.0	27.4	7.6	78.0	56.2	9.06	64:28	11.2	11.6	5.1	42.3	2.3	4.49	211	14:20	130.2
	山田錦(多肥)	14.1	27.2	8.2	75.0	56.7	8.59	61:59	11.1	11.5	8.1	42.3	2.3	4.82	203	13:45	129.8
	山田錦(兵庫)	15.3	26.5	10.0	80.5	49.4	9.27	59:51	11.3	11.2	9.6	42.3	2.3	5.23	167	13:00	131.1
	吟の夢(少肥)	12.4	22.8	10.7	76.0	54.0	7.54	53:33	10.7	10.1	10.2	44.3	4.3	4.06	257	14:20	130.0
	吟の夢(中肥)	12.3	22.7	8.8	72.0	52.8	7.47	51:23	11.4	9.8	10.2	43.2	3.2	4.33	172	14:20	129.9
	吟の夢(多肥)	12.3	23.0	8.7	79.5	57.4	8.62	53:26	11.3	9.9	9.8	43.0	3.0	4.79	171	14:20	129.7
平均	風鳴子	13.0	26.5	9.0	86.6	78.7	7.40	26:19	11.7	14.4	14.6	54.3	4.3	4.59	212	10:17	129.2
平均	山田錦	14.2	26.9	8.7	71.5	52.6	7.81	63:27	11.8	11.6	9.5	43.0	3.0	4.14	211	11:35	129.4
平均	吟の夢	13.3	23.1	10.0	68.1	51.2	7.18	54:36	11.8	10.2	11.1	44.2	4.2	4.34	218	13:23	129.6

表2 県産酒造好適米の醸造試験(平成11~14年度)

試験年度	品種	精白歩合	発酵	日本酒度	アルコール(%)	固形分率	グルコース	酸度(mL)	アミノ酸度(mL)	OD260	OD280	酵母死滅率(%)	全糖数	酢酸エチル	酪酸エチル	n-PrOH	i-BuOH	酢酸イソブチル	γ-アミロアルコール	カプロン酸エチル	カプリル酸エチル	官能評価(農技セ)	官能評価(酒造技術者)
平成11年	一本メ	50%	40	-9.1	16.00	36.6	1.38	2.08	1.77	449	385	24.1	1.75	114.8	1.58	79.5	32.8	8.23	102.2	6.45	2.10	1.39	2.00
	風鳴子	50%	40	-12.8	15.90	35.6	1.46	1.97	1.62	428	374	18.5	1.66	116.7	1.58	79.7	32.5	8.41	102.3	6.31	2.14	1.83	1.13
	山田錦	40%	40	-7.5	16.50	39.6	1.59	1.95	1.52	374	325	19.3	1.25	101.4	1.54	66.5	31.0	8.26	104.3	7.97	2.28	2.06	1.38
	吟の夢	40%	40	-5.3	16.00	37.0	1.23	1.95	1.60	392	341	15.5	1.20	107.4	1.55	74.1	32.3	7.98	103.1	7.34	2.24	1.83	1.63
平成12年	一本メ	50%	27	-1.9	18.28	39.1	0.25	2.18	1.11	309	303	2.6	2.43	128.2	1.60	91.7	55.1	6.83	161.9	4.18	1.31	2.23	1.40
	風鳴子	50%	27	-1.1	18.13	38.6	0.24	2.15	1.13	316	308	2.4	1.85	128.5	1.92	83.8	53.5	6.84	161.5	4.07	1.33	2.15	1.50
	山田錦	40%	27	-5.1	16.78	42.1	0.30	2.05	1.08	271	262	0.5	1.39	115.7	1.74	70.7	45.7	7.48	140.1	5.52	1.43	1.92	1.30
	吟の夢	40%	27	-4.1	16.85	43.7	0.31	2.02	1.13	276	268	2.7	1.40	112.0	1.55	65.8	47.5	7.19	144.1	5.53	1.54	2.00	1.60
平成13年	風鳴子	50%	33	1.2	17.53	33.0	0.87	1.70	1.24	288	278	9.0	2.21	106.9	1.46	58.5	40.5	7.00	125.7	5.87	1.90	2.00	
	山田錦	40%	33	-4.0	16.98	34.7	0.46	1.76	1.14	289	266	12.5	1.66	101.0	1.32	59.7	39.3	7.31	126.1	6.95	2.04	1.90	
	吟の夢(標肥)	40%	33	1.2	17.00	36.5	0.43	1.72	1.20	282	265	14.5	1.51	100.5	1.34	59.1	38.8	7.18	125.0	6.93	2.02	2.10	
	吟の夢(多肥)	40%	33	3.2	16.93	37.4	0.42	1.79	1.23	287	271	8.6	1.31	102.9	1.36	59.8	38.6	7.44	125.8	6.65	1.91	2.10	
平成14年	風鳴子(標肥)	50%	31	-10.0	17.25	44.8	1.49	1.74	1.36	350	317	19.1	1.57	69.6	1.06	48.4	38.7	4.96	96.5	13.48	2.90	2.00	1.90
	風鳴子(多肥)	50%	31	-8.0	17.25	45.8	1.42	1.75	1.45	349	318	15.3	1.84	67.2	1.07	48.3	38.8	4.87	97.8	13.68	2.86	2.00	1.60
	山田錦(標肥)	40%	31	-9.0	16.65	49.8	1.62	1.75	1.21	318	285	14.7	1.06	74.9	1.11	46.8	37.5	5.88	98.0	14.10	2.69	2.00	1.90
	山田錦(多肥)	40%	28	1.0	16.25	53.7	0.94	1.67	1.19	289	256	12.2	1.13	79.7	1.15	45.8	37.1	6.27	102.4	13.69	2.11	2.50	2.00
	山田錦(兵庫)	40%	28	2.0	16.50	54.1	0.82	1.65	1.15	303	269	9.2	0.88	77.4	1.22	49.8	39.8	6.16	106.9	14.79	2.18	2.70	1.60
	吟の夢(少肥)	40%	31	-10.0	16.25	48.8	1.69	1.62	1.16	298	271	7.8	1.04	73.5	1.03	49.5	33.7	5.18	91.2	13.09	2.58	1.80	1.60
	吟の夢(標肥)	40%	31	-6.0	16.60	49.9	1.67	1.72	1.30	312	284	5.4	1.16	80.5	1.06	52.2	35.0	5.51	99.7	12.39	2.53	2.20	1.90
	吟の夢(多肥)	40%	31	-8.0	16.60	51.3	1.59	1.74	1.41	324	292	12.3	0.86	77.0	1.06	50.7	36.1	5.51	95.9	13.04	2.59	2.30	1.30
平均	風鳴子	50%	33	-5.7	17.20	38.0	1.01	1.89	1.34	346	319	12.3	1.82	105.4	1.51	67.6	41.3	6.80	121.5	7.43	2.07	2.00	1.51
平均	山田錦	40%	33	-6.4	16.73	41.6	0.99	1.88	1.24	313	285	11.8	1.34	98.3	1.43	60.9	38.4	7.23	117.1	8.64	2.11	1.97	1.53
平均	吟の夢	40%	33	-3.6	16.61	41.8	0.91	1.85	1.31	316	290	9.5	1.32	100.1	1.38	62.8	38.4	6.96	118.0	8.05	2.08	2.03	1.71

【平成11年産一本メ、風鳴子（50%）】

玄米千粒重：風鳴子>一本メの順に大きい。
心白発現率、心白率：風鳴子>一本メの順に高い。
白米無効精米：風鳴子、一本メ共に少なく、白米バラツキほぼ同じ。
粗タンパク：風鳴子>一本メの順に少ない。
浸漬時の吸水性：風鳴子>一本メの順に速い。
醗の溶解性：風鳴子>一本メの順によく溶ける。
日本酒度の切れ易さ：一本メ>風鳴子の順に切れやすい。
酸度：両品種ともほぼ同じ。
アミノ酸度、紫外部吸収：風鳴子が少ない傾向がある。
香り成分：両品種ともほぼ同じ。
官能評点：酒造技術者8名では風鳴子>一本メの順に良好であった。農技セ18名では一本メ>風鳴子の順に良好であった。

【平成11年産山田錦、吟の夢（40%精白）】

玄米千粒重：山田錦が2.3g大きい。
心白発現率、心白率：山田錦が高い。
白米バラツキはやや吟の夢が小さい。
粗タンパク：山田錦が少ない。
カリウム：ほぼ同じ。
浸漬時の吸水性：山田錦が速い。
醗の溶解性：吟の夢がよく溶ける、山田錦は昨年続き溶解性、アルコールの生成が弱い。
日本酒度の切れ易さ：吟の夢が切れやすい。
酸度：両品種ともほぼ同じ。
アミノ酸度、紫外部吸収：山田錦が少ない傾向がある。
香り成分：両品種ともほぼ同じ。
官能評点：酒造技術者8名では山田錦が良好であった。

【平成12年産一本メ、風鳴子（50%精白）】

玄米千粒重：風鳴子、一本メほぼ同じ。
心白発現率、心白率：風鳴子が一本メより高い。
白米無効精米、変動率：風鳴子が一本メより少ない。
粗タンパク：風鳴子が一本メより少ない。
カリウム：風鳴子が一本メより少ない。
浸漬時の吸水性：風鳴子が一本メより速い。
醗の溶解性：風鳴子が一本メよりよく溶ける。
日本酒度の切れ易さ：風鳴子が一本メより切れやすい。
酸度：ほぼ同じ。
アミノ酸度、紫外部吸収：ほぼ同じ。
香り成分：ほぼ同じ。
官能評点：農技セではやや風鳴子が良好であった。

【平成12年産山田錦、吟の夢（40%精白）】

玄米千粒重：山田錦が3.9g大きい。
心白発現率：やや山田錦が、心白率はやや吟の夢が高い。
白米バラツキはやや山田錦が小さい。
粗タンパク：山田錦が少ない。
カリウム：吟の夢が高い。
浸漬時の吸水性：山田錦が速い。
醗の溶解性：山田錦がよく溶ける、昨年と逆転。
日本酒度の切れ易さ：ほぼ同じ。
酸度：両品種ともほぼ同じ。
アミノ酸度、紫外部吸収：山田錦が少ない傾向がある。
香り成分：やや山田錦が高い。
官能評点：やや山田錦が良好。

【平成13年産】

玄米千粒重：風鳴子、山田錦が大きい。
心白発現率、心白率：風鳴子が高い、吟の夢、山田錦はほぼ同じ。
精米時間は吟の夢（多肥）、吟の夢（標肥）が短い。
例年より全体に早い。
変動率：全体に高く、割れが多い。
粗タンパク：山田錦、風鳴子=吟の夢（標肥）、吟の夢（多肥）の順に少ない。
カリウム：4品種ともほぼ同じ。
浸漬時の吸水性：風鳴子、山田錦、吟の夢（多肥）、吟の夢（標肥）の順に速い。
醗の溶解性：風鳴子、山田錦、吟の夢（標肥）、吟の夢（多肥）の順によく溶ける。
日本酒度の切れ易さ：山田錦の切れがやや悪い。
酸度：ほぼ同じ。
アミノ酸度：山田錦が低い傾向がある。
香り成分（酢酸イソアミル）：吟の夢（多肥）がやや高く、風鳴子がやや低い傾向がある。
香り成分（カプロン酸エチル）：山田錦、吟の夢（標肥）が高く、風鳴子がやや低い傾向がある。

【平成14年産】

玄米千粒重：風鳴子、山田錦が大きい。
粗タンパク：多肥区が高い傾向。吟の夢<山田錦
精米時間は吟の夢が山田錦より短い。施肥による精米時間の違いに一定の傾向は見られない。
変動率：山田錦<吟の夢<風鳴子。
粗タンパク：多肥区が高い傾向。吟の夢<山田錦<風鳴子（風鳴子は50%精白）

カリウム：多肥区で低くなる傾向。山田錦<吟の夢<風鳴子。

浸漬時の吸水性：風鳴子、山田錦、吟の夢の順に速い。風鳴子、山田錦では多肥で速くなる傾向。

消化性：山田錦（兵庫）で特に溶解性が悪く、アミノ酸度高い。多肥区でアミノ酸度高い。

醪の溶解性：山田錦（多肥）、山田錦（兵庫）が特に溶解性悪く、アルコールの生成が低い。全般に多肥区で醪の溶解性悪く、アルコールの生成が低い傾向。山田錦<吟の夢<風鳴子の順に良く溶ける。

日本酒度の切れ易さ：山田錦（多肥）、山田錦（兵庫）で溶解性悪い分、日本酒での切れが早い。同様に多肥区で日本酒度の切れが早い。

酸度：山田錦では多肥区で少なく、吟の夢では少肥区で低い傾向。風鳴子では施肥の差なし。品種別では風鳴子が酸がやや多い傾向。

アミノ酸度：多肥区でアミノ酸度が高くなる傾向。少肥区では吟の夢<山田錦<風鳴子の順に高いが、多肥区では山田錦<吟の夢<風鳴子の順に高い。

香気成分（酢酸イソアミル）：風鳴子では標肥区でやや高いが、山田錦、吟の夢では多肥区で高い傾向。風鳴子<吟の夢<山田錦の順に高くなる傾向がある。

香気成分（カプロン酸エチル）：山田錦、吟の夢では少肥でやや高くなる傾向。吟の夢<山田錦<風鳴子の順に高くなる傾向がある。

【平成11～14年産の山田錦、吟の夢（標肥）平均】

各年度のデータが揃っている山田錦、吟の夢（標肥）を比較した結果、吟の夢は山田錦よりも玄米千粒重が3g以上小さく、精米時間は10時間程度短い。精米特性（白米変動率、無効精米等）は若干山田錦が優れ、粗タンパクも山田錦がやや少ない。吸水時間は山田錦が2分ほど速い。発酵試験では吟の夢が日本酒度の切れが幾分早い。山田錦はアミノ酸度がやや少なく、香気成分が多くなるといった傾向が見られた。

以上4年間の醸造適性試験の結果より、風鳴子は心白がやや大きすぎ、白米にバラツキが見られるものの、吸水速度が速く、醪の溶解性に優れ、また、精白歩合50%にもかかわらず、40%精白の吟の夢や山田錦とほぼ同等のアミノ酸の低い酒が得られた。また、吟の夢は本県での栽培適性に優れた品種であるが、山田錦とほぼ同程度の醸造適性を備えた優良な品種であると考えられる。また、施肥量が多い場

合、粗タンパクが高くなり、醪の溶解性が悪く、また、酸度およびアミノ酸度が高くなるなど、醸造適性(酒質)が低下した。

2. 栽培方法と醸造適性との関連性

農業技術センターおよび現地試験において、移植時期或いは施肥方法を変えた栽培試験を行い、各年度40試料について醸造適性試験を実施した（詳細については農業技術センターの試験報告に記載）。以下にその概要を示す。

① 移植時期、栽植密度の検討

収量性、醸造適性を考慮すると吟の夢では6月上・中旬、風鳴子では4月上～下旬が移植適期となる。栽植密度はいずれの品種とも標準植(70/株)でよい。

② 窒素施肥法の検討

吟の夢では醸造適性の優れる玄米を生産するための目標収量は480kg/10aとなる。この時のm²当たり初数は22.3～23.8千粒であり、速効性肥料を10a当たり窒素成分で基肥に4.0～6.0kg、穂肥3.0kg施用する。穂肥は、幼穂形成期の草丈(cm)、莖数(本/m²)と葉色(SPAD値)の積値が、9.8～10.2×10⁵程度までなら3.0kg/10a施用し、11.3×10⁵をこえる場合は施用を控える。なお、緩効性肥料を施用すると多収をえることができるが、小粒化し、高タンパク化しやすいため用いない。

風鳴子では醸造適性の優れる玄米を生産するための目標収量は500kg/10a程度である。この時のm²当たり初数は23.5千粒、穂数は380本程度となる。速効性肥料を用いる場合、窒素施肥量は10a当たり基肥6.0kg+穂肥3.0kgとする。また、緩効性肥料の全量基肥施肥では、7kg程度がよい。

両品種とも出穂20、10日前に穂肥を各1.5kg/10a分施で醸造適性が向上する。

③ 現地実証試験

吟の夢の醸造適性を高めるには、速効性肥料の基肥+穂肥体系がよく、さらに穂肥の分施効果も認められた。風鳴子の施肥量は肥沃地においてもコシヒカリと同量では少なかった。

参考文献

- 1) 吉沢 淑：日本醸造協会誌、77（10）（1982）656-661
- 2) 吉沢 淑：日本醸造協会誌、77（11）（1982）798-805

海洋深層水の清酒麴への利用と効果

上東治彦 加藤麗奈 藤原理恵

Effect of Deep Seawater on Sake-koji and Its Utilization

Haruhiko UEHIGASHI Reina KATOH Rie FUJIHARA

清酒醸造の際の麴用白米の浸漬水に海洋深層水を添加し、製麴を行った際の麴酵素活性への影響を検討した。

1. 深層水を白米の浸漬水に添加すると、その添加量に比例して浸漬時間が長くなった。
2. シャーレ法及び麴蓋法による製麴試験において、50%深層水区までは対照に比べ糖化力、 α -アミラーゼ活性が上がり、逆に酸性カルボキシペプチダーゼは低く抑えられた。
3. 麴蓋法で製麴した麴を用い、清酒小仕込み試験を行った結果、25%、50%深層水区では対照に比べ純アルコール収得量が増加し、醪の溶解が促進された。また、深層水区では酵母死滅率が軽減され、全菌数が多くなった。香気成分では深層水区でイソブタノール、イソアミルアルコール、酢酸イソアミルが増加した。
4. 25%、50%深層水区の麴を用いて麴歩合を減らした仕込みを行った結果、麴歩合を15.6%まで減らしても対照麴を19.5%使用した場合とほぼ同等の純アルコール収得量が得られ、酸度、アミノ酸度は相当低く抑えられた。麴歩合を減らしても、イソアミルアルコールや酢酸イソアミルは対照より高くなった。カプロン酸エチルは麴歩合を低くするに従い増加した。
5. 自動製麴装置を用いて品温経過を同一とした製麴試験を行った結果、グルコアミラーゼ、 α -アミラーゼは25%、50%深層水区で活性が高くなったが、酸性カルボキシペプチダーゼは低くならなかった。50%深層水-高温経過区による製麴試験により深層水麴の酸性カルボキシペプチダーゼが低くなるのは中温区の通過時間が短いことに起因することが示された。

再録 日本醸造協会誌第98巻第2号152~158頁(2003)

生 產 情 報 部

マイクロ波送電用の小型整流回路

武市 統 篠原真毅* 松本 紘* 橋本弘藏*

Downsized Rectification circuit for The Microwave Power Transmission

*Osamu TAKECHI Naoki SHINOHARA**

Hiroshi MATSUMOTO Kozo HASHIMOTO**

マイクロ波送電に用いる高周波整流回路の小型軽量化を図った。この回路のRF-DC変換効率は極めて重要であるが、実用的課題として小型軽量化も重要である。そこで、回路の重量と得られる電力の比を指標として小型軽量化を図った。その方法は基板の選定と回路パターンの工夫で行った。

その結果、W.C.Brownが達成した1 g/Wを超える0.7 g/Wを実現し小型軽量化が行えた。

1. はじめに

マイクロ波送電は、マイクロ波を利用して離れた場所や隔離された場所にエネルギーを供給する方法である¹⁾。山間地や離島を持つ高知県においては有用であり、さらに想定される南海地震への緊急対策に不可欠な方法と考える。このシステムは、送電部、受電部及び変換部などで構成され、その各々の部分でより良い効率が達成されなければならない。それらに関連した多くの研究・実験が行われている²⁻⁶⁾。応用事例には管内検査ロボット⁷⁾⁸⁾、などがあり、さらに多くの事例への適応や実用化には、システムのより良い効率と共に小型軽量化が必要である。

マイクロストリップを応用した回路の小型化は、マイクロストリップパターンの幅・間隔及び地板サイズが基板の厚さにより決定されるため、基板厚さを薄くすることで行える。このことは、基板のエネルギー伝達損失を増大させることになり、これまでの薄板による整流回路のRF-DC変換効率は61%と報告されている¹⁰⁾ように、薄板を用いた整流回路の効率は厚板の効率(約80%⁵⁾⁶⁾)まで向上させることは困難と考える。そのため、整流回路の効率だけを重視せず、重量と得られる直流電力の比を指標として小型軽量化を図る。

マイクロ波電力伝送は一般的に十分に広い面積の送電・受電アンテナが必要であり、それらを構成する要素アンテナの数は非常に多い。そのため小型軽

量化の効果は、システム全体の大きさや重さを考えると大きな意味を持ち、さらに移動機器や小型機器への組み込みが容易になり、これらの機器への小さな電力を伝送するシステムとしての応用が容易に進められると考える。

これまでの研究で、重量・電力比の評価が高いものには、W.C.Brownが達成した最高記録のヘリコプター実験⁹⁾に用いた1 g/Wのレクテナ、小型飛行機実験(MILAX)¹⁰⁾に用いられた2.5 g/W、及び飛行船滞空実験(ETHER)¹¹⁾に用いられた3.8 g/Wなどがある。

そこで、本研究はこれらの値を超えることを目指して高周波整流回路の小型軽量化を図った。整流回路の形式はダイオード1素子による全波整流回路¹²⁾を使用し、1.6mm厚さの基板を用いた効率の良い開発例⁵⁾を基本にして、0.25mm厚さのガラスエポキシ基板を使用した整流回路の作製を行った。

その結果、同回路のRF-DC変換効率は63%程度、小型軽量化は回路面積20mm×28mm及び重量0.42 gを達成し、そして、ダイポールアンテナ重量0.02 gを加えた重量・電力比は0.7 g/Wを得た。従って、W.C.Brownが持つ記録1 g/Wの更新に成功した。同回路の重量は極めて軽く部品取り付けやスルーホール半田を適切な製造方法で減少させることで、部材だけの重さ0.39 gに近づけられ、更なる軽量化が可能である。

これらの作製方法や得られた良好な結果などについて次に述べる。

2. 1素子による全波整流回路の仕様の検討

高周波整流回路は1素子全波整流の回路¹²⁾を用いた。

* 京都大学宙空電波科学研究センター

そして、この基本回路を用いた開発事例としてRF-D C変換効率が約80%に達した1.6mm厚さの基板を用いた研究⁵⁾があり、これを基に小型軽量化を行った。小型軽量化に際しては、基板の軽量化及び回路パターンの小型化並びに電力範囲について検討した。それを次に述べる。

・基板：

マイクロストリップパターンの寸法は、基板厚さ並びに基板材質により決定される。従って小型軽量化には、厚さは薄く、材質の比誘電率は高い傾向で選定する必要がある。また、基板厚さが薄くなると基板が変形しやすくなり、地板とパターンの平行度など形状の維持が容易でなくなるため、基板材質は硬さが求められる。さらに、開発・製造期間の短縮が期待できる一般流通の材質、加工性の良い材質及び低価格であることが望ましい。加えて高周波利用に向く材質の必要がある。これらの項目を検討した結果を表1に示す。テフロンガラスは比誘電率が低いいためパターン寸法が大きくなり小型化が望めない。さらに材質が柔らかいことから形状維持や加工性が劣る。アルミナは誘電率が高い反面、比重が大きいためガラスエポキシと比較して軽量化に大きな差はないと考える。さらに孔明けにはレーザー加工機を必要とし加工性が悪く、加えて極めて高価である。ガラス熱硬化PROはガラスエポキシと比較して大きな差はないが、比重が重く比誘電率が低いいためガラスエポキシより少し劣ると考える。BTレジンもガラスエポキシと比較して、比重は同等、比誘電率はやや低いいためガラスエポキシより僅かに劣ると考える。これらのことからガラスエポキシ基板を選定した。厚さは極端に薄いとマイクロストリップ線幅が微少になり断線、伝送損失の増加及び電束線漏洩の増加

表1 基板材料による小型軽量化効果の比較

基板材質	特徴	比誘電率	比重 g/cm ²	参考価格 千円/m ²
ガラスエポキシ	形状維持：○ 加工性：○	4.5	2.0	6
BTレジン	形状維持：○ 加工性：○	3.8	1.9	10
ガラス熱硬化PRO	形状維持：○ 加工性：○	3.6	2.7	25
テフロンガラス	形状維持：×(柔らかい) 加工性：×(柔らかい)	2.6	2.3	20
アルミナ	形状維持：○ 加工性：○ (孔明けが特殊)	9.9	3.8	1,000

などの弊害が考えられるため、流通している0.25mm厚とした。

・回路パターン

基となる回路パターンの特徴は、ダイオード位置から $\lambda g/4$ (λg ：基板内の実効波長) 間隔におかれた4本の $\lambda g/8$ 長オープンスタブの使用である⁵⁾。本稿では取り扱う電力範囲を1W程度及び使用するダイオードを1SS281に決定し、それを2個並列接続で使用した。その条件で、回路パターンは参考回路のものよりも、ダイオード位置から約 $\lambda g/8$ に $\lambda g/4$ 長スタブを置くパターンが良好であり、その構成を採った。

回路パターンの決定は参考回路を基にして、効果的な小型軽量化を目的にいくつかのパターンを作製して行った。ダイオードからのスタブ位置及びスタブ長を変化させたパターンの変換効率について次に述べる。

- (a) 位置 $\lambda g/4$ 、長さ $\lambda g/8$ ：効率40%程度 (参考回路)
- (b) 位置 $3\lambda g/16$ 、長さ $\lambda g/8$ ：効率40%程度
- (c) 位置 $\lambda g/8$ 、長さ $\lambda g/8$ ：効率20%程度
- (d) 位置 $\lambda g/4$ 、長さ $\lambda g/4$ ：効率45%程度
- (e) 位置 $3\lambda g/16$ 、長さ $\lambda g/4$ ：効率50%程度
- (f) 位置 $\lambda g/8$ 、長さ $\lambda g/4$ ：効率60%程度

このように、実験的手法により (f) が最も良好であることが確認できたため、これを採用した。

参考回路は変換効率80%程度を達成されているが、本稿では40%程度であった。その理由として、用いた0.25mm厚さガラスエポキシ基板の高調波成分の損失が大きいことが要因として考えられる。そこで、1.6mm厚さテフロンガラス基板(参考回路)と0.25mm厚さガラスエポキシ基板の基本波、2次及び3次高調波における伝送損失(Sパラメータ：S12)を測定した。その結果、テフロンガラスは基本波-0.03dB/cm、2次-0.08dB/cm、3次-0.13dB/cmであり、ガラスエポキシは基本波-0.16dB/cm、2次-0.31dB/cm、3次-0.61dB/cmであった。ガラスエポキシ基板は基本波を含め高調波成分の減衰量がテフロンガラスに比べ大きく、また高次になるに従って増大している。このことは参考回路の持つF級増幅器的な作用の妨げとなり、参考回路の変換効率に近づかない要因であると考えられる。

・電力範囲

本稿では取り扱う電力範囲は1W、ダイオードは

1 SS281を使用する。この条件でダイオードの個数と接続方法を検討した。ダイオード1個を使用する場合、50%程度の効率であるが入力電力が0.5Wであれば60%以上の効率を得られるため0.5Wレンジの使用に適している。ダイオード2個を直列で使用する場合は2Wレンジまで使用可能であるが効率は30%前後であり良くない。ダイオード2個を並列で使用した場合は1Wレンジに向き効率は60%以上で良好な条件といえる。従って、この1Wレンジで最も良いRF-DC変換効率を得られる、ダイオード2個を並列接続する方法に決定した。

これらの仕様に基づいて整流回路の作製及び小型軽量化を図った。それを次に述べる。

3. 整流回路の作製

最初に、整流回路に用いるマイクロストリップ部品の周期的特性について調べた。マイクロストリップ線路の実効比誘電率は誘電体と空気中のものを合成した値となり、周波数に応じて変化する¹³⁾。そこで0.25mm厚さガラスエポキシ基板上に作製したオープンスタブの各周波数に対する正確な実効波長 λ_g を求めた。その測定値から特性インピーダンス毎(20 Ω 、50 Ω)のスタブ長の近似式を求めた。(式1)近似はスタブ長が周波数に逆比例する基本的な関係があるため累乗近似で行った。近似式の変数 f は周波数(単位はMHz)であり、得られる値はスタブ長(単位はmm)である。

次に、使用するスタブの幅について調べた。スタブの透過帯域は、スタブ幅が広いと狭く、逆に反射の帯域が広がる。そのため幅広のスタブを用いることは高周波成分を負荷側に伝播させないために好都合であるがその反面、幅が大きくなると振幅特性や位相特性が複雑になる。従って、反射帯域が広くかつ複雑な周波数特性を持たない幅、1.7mm幅(20 Ω)を使用した。

前述の仕様により整流回路を設計作製した。設計したパターンを図1に示す。パターンのマイクロストリップ線路長やスタブ長は前述の式1を用いて決

- ・スタブ長近似式(0.25mmガラスエポキシ)

$$\text{StubLength}_{20\Omega}(f) = 37621 \cdot f^{-0.9887} \text{ [mm]} \quad (1-1)$$

$$\text{StubLength}_{50\Omega}(f) = 48911 \cdot f^{-1.014} \text{ [mm]} \quad (1-2)$$

定した。付加する部品は、AC結合用のコンデンサー及びダイオード(1SS281)であり、そのダイオードはスルーホールを通してグラウンドに結線して作製した。特に作製時において図中のハッチ部分の追加によってRF-DC変換効率が10%弱向上することが実験的にわかった。そのハッチ長さ L は11mm程度が最適であった。

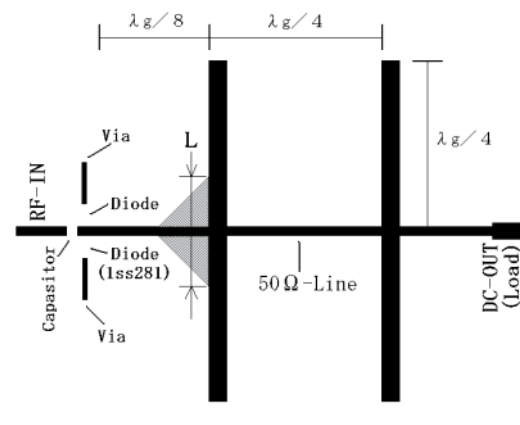
図1(a)に示す回路パターンは現時点で最良のRF-DC変換効率を示しているが、重量・電力比の観点からは最良であるとはいえない。そのためこれを基にスタブの本数削減による小型軽量化を進め、重量・電力比がより向上するか否か試みた。それを次に述べる。

- ・スタブの本数を4本から2本に削減

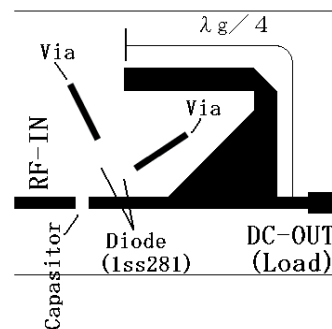
ダイオードから約 $\lambda_g/8$ の位置にあるスタブ2本を残して負荷側の2本を除いた場合、その効率低下は1%程である。

- ・スタブの本数を2本から1本に削減

ダイオードから約 $\lambda_g/8$ の位置にあるスタブ2本を1本に削減した場合、その効率低下は2%程である。



(a) オープンスタブ4本の基本パターン



(b) 小型軽量化パターン

図1 整流回路の設計パターン

スタブの削減によって、効率は少し減少した。その理由として、回路作製には必ず誤差が含まれるため、作製した回路毎に反射特性の中心は基本波と若干の差を持つ。しかし、複数のスタブを用いることは周波数特性を急峻な立下がり立上がりとし広い平坦な帯域を持たせることができ、作製した回路の中心周波数と基本波との間に若干の差があっても平坦な特性により反射量の差をほとんど生じさせない。従って、スタブを1本しか用いない場合は設計精度や作製誤差によって影響を受けやすい回路となる。このことが効率に差をもたらした要因と考えられる。

スタブの本数を削減した結果、RF-DC変換効率の変化は3~4%程度減少し、極端な変動ではないことが分かった。一方、基板の面積は図1(a)のパターンの面積を1/4程度に減少させられ、それに応じた重量が削減できる。つまり重量・電力比の観点からは大きな意味を持たせられる。さらに、スタブの直線部分を折り曲げ、囲まれてきた領域にダイオードを配置することにより基板面積を減少させた。そのパターンを図1(b)に示す。

図1(a)及び(b)のパターンの回路を作製し測定評価した。それを次に述べる。

4. 変換効率測定と評価

整流回路のRF-DC変換効率の測定は、条件として、整流回路に与える周波数は2.45GHz、電力は1Wであり、負荷抵抗を変化させその抵抗にかかる直流電圧を測定して電力値を得た。与える電力は方向性結合器を使ってモニタすることにより一定の電力に制御し、方向性結合器と整流回路の間にはサーキュレータを挿入し基本波の反射の影響が電源側に及ばない構成とした。

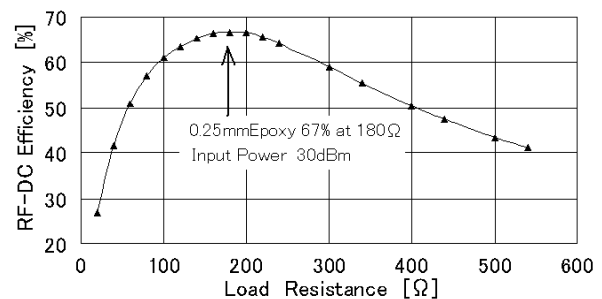
図2(a)は図1(a)のパターンのRF-DC変換効率を示しており、その効率は負荷抵抗180Ωで最大となり、その値は約67%であった。図2(b)は図1(b)小型軽量化パターンの効率を示しており、その効率は負荷抵抗180Ωで最大となり63%程度であった。図2(a)の最大効率との差は4%程度である。そして、0.8W(29dBm)~1W(30dBm)において63%程度の効率が得られ、前述の仕様に合致した作製が行えた。

小型軽量化について、作製した図1(b)のパターンの基板寸法は、20mm×28mmである。この寸法は、マイクロストリップパターンを囲むように4辺の基

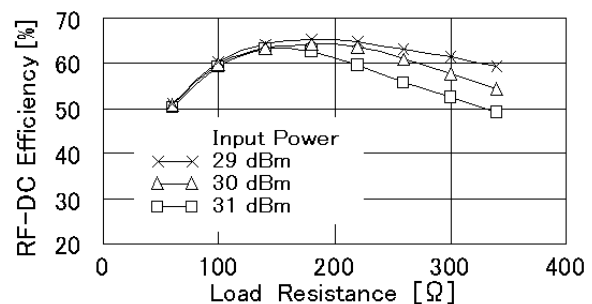
板端から5mmの余白を持たせたためこの大きさとなった。この余白5mmは、高周波電流の放射を減少させる20Hの規則¹⁴⁾によって与えられた値である。生基板の単位面積あたりの重量は約0.09g/cm²であり、パターンをエッチングした基板にコンデンサ、ダイオードを半田付けした。その重量は約0.42gであった。ただし、この重さは極めて軽く、部材だけの重さ0.39gから8%程の重量が、部品の取り付けやスルーホールの半田により増えた。従ってスルーホールにはメッキを用い、部品取り付けにはクリーム半田を用いるなど適切な製造方法によって、部材重量近くまで更に軽量化を図ることが可能である。

小型軽量化の指標である重量・電力比の計算を行う。全重量は同回路の重量0.42gにダイポールアンテナ重量0.02gを加えた0.44g、そして、最高効率時に得られた電力0.63Wの比を取り約0.7g/Wを得た。この値は極めて軽いことを示しており、W.C.Brownが持つ記録1g/Wの更新に成功した。

同回路の利用方法として、使用する範囲の検討を行った。同回路は、図2(b)に示すようにピークのある負荷特性を持つ。このピークはダイオードの定格(逆電圧:10V)付近で生じている。同回路の測



(a) オープンスタブ4本の基本パターン



(b) 小型軽量化パターン

図2 整流回路の負荷特性

定のために供給する電力は1Wで、電圧換算すると約7.1Vである。ところが負荷にかかる電圧は入力電圧を越えており、さらに無負荷時には16.5Vまで達する。このことは、入力される波とスタブで反射される波が相互にダイオード位置で波高を高めている現象であると考えられ、これによって動作電圧が昇圧されている。従って同回路の注意すべき利用方法は、ダイオードの逆電圧を越えた使用を極力避ける必要がある。本稿では13V程度までは異常なく実験を行うことができたが、経年的な利用においては、望ましい取り扱い方法として、無負荷状態で使用しないこと及び最大効率を引き出す抵抗値から小さな抵抗値範囲で利用すること、を注意する必要がある。

5. まとめ

本研究は、高周波整流回路の小型軽量化を目的に設計製作を行った。

その結果は、負荷抵抗180Ωのとき、入力電力範囲0.8W (29dBm) ~ 1W (30dBm) において、RF-DC変換効率は63%程度であった。

小型軽量化の結果として、基板面積は20mm×28mm、その重量は約0.42gであった。そして、小型軽量化の指標とした重量・電力比はダイポールアンテナ重量0.02gを加えて計算した結果、約0.7g/W (0.44g/0.63W) を得た。この値は極めて軽いことを示しており、W.C.Brownが持つ記録1g/Wの更新に成功した。

今後の課題は、作製した整流回路は動作電圧が高められるため、ダイオードの逆電圧を越えた使用状況について注意が必要となる。従って、同回路の経年的動作保証などの実用化研究を進める。

参考文献

- 1) H. Matsumoto, "MICROWAVE POWER TRANSMISSION FROM SPACE AND RELATED NONLINEAR PLASMA EFFECTS," International Union of Radio Science, Space and Radio Science Symposium, pp. 155-190, Apr. 1995.
- 2) 篠原真毅、古川正利、中井裕二、松本紘、"大電力マイクロ波エネルギー伝送実験用レクテナの開発," 信学論(B-II), vol. J79-B-II, no. 6, pp. 346-348, Jun. 1996.
- 3) 篠原真毅、國見真志、三浦健史、松本紘、藤原暉雄、"目標自動追尾式マイクロ波送電器のデモンストラーション公開実験," 信学論(B-II), vol. J81-B-II, no. 6, pp. 657-661, Jun. 1998.
- 4) 三浦健史、篠原真毅、松本紘、"マイクロ波電力伝送用レクテナ素子の接続法に関する実験的研究," 信学論(B), vol. J82-

- B, no. 7, pp. 1374-1383, Jul. 1999,
- 5) 三浦健史、平山勝規、篠原真毅、松本紘、"マイクロ波無線電力伝送用レクテナの大電力化に関する研究," 信学論(B), vol. J83-B, no. 4, pp. 525-533, Apr. 2000.
- 6) 藤野義之、藤田正晴、賀谷信幸、日下規男、"2重偏波レクテナの偏波角特性に関する実験," 信学論(B-II), vol. J80-B-II, no. 11, pp. 963-975, Nov. 1997.
- 7) 柴田貴行、笹谷卓也、川原伸章、"マイクロ波エネルギー伝送を用いた自律移動可能なマイクロロボット," 信学論(B), vol. J83-B, no. 5, pp. 704-710, May. 2000.
- 8) T. Shibata, Y. Aoki, M. Otsuka, T. Idogaki, T. Hattori, "Microwave Energy Transmission System for Microrobot," IECE TRANS, ELECTRON., vol. E80-C, no. 2, pp. 303-308, Feb. 1997.
- 9) W.C. Brown, "The History of Power Transmission by Radio Waves," IEEE Trans. MTT, Vol. 32, No. 9, pp. 1230-1242, 1984.
- 10) 藤野義之、藤田正晴、沢田寿、川端一彰、"MILAX用レクテナ," 第12回宇宙エネルギーシンポジウム、宇宙科学研究所, Mar. 1993.
- 11) Y. Fujino, M. Fujita, N. Kaya, S. Kunimi, M. Ishii, N. Ogihata, N. Kusaka, and S. Ida, "A Dual Polarization Microwave Power Transmission System for Microwave propelled Airship Experiment," Proc. of ISAP '96, Vol. 2, pp. 393-396, 1996.
- 12) 伊藤精彦、"太陽発電衛星受電用地球局端末素子「レクテナ」に関する基礎的研究," 昭和58年度科学研究費補助金研究成果報告書, pp. 30-37, Mar. 1983.
- 13) 小西良弘、マイクロ波回路の基礎とその応用、総合電子出版社、pp. 53-56、1997.
- 14) Mark I. Montrose, Printed Circuit Board Design Techniques for EMC Compliance, New York: IEEE Inc., 1996.

産業機械の振動、騒音の計測及び低減に関する研究

土方啓志郎 村井正徳 松本泰典*¹ 山中義也*²

Study on Measurement and Reducton of Vibration and Sound for Industrial Machinery

*Keishiro HIJIKATA Masanori MURAI Yasunori MATSUMOTO*¹*

*And Yoshiya YAMANAKA*²*

水分を多く含む管路流体系に設置する消音器として適当な2段膨張型消音器の内部配管長の違いが減音特性にどのように影響するのか解析的に確認した。

1. はじめに

平成11年度パイオニア技術養成事業「サイレンサーの構造と減音特性」では、強力吸引作業車おける送風機吐出部の消音器として、内張りの吸音材を使用しない2段膨張型消音器の有効性を示した¹⁾。

本研究では、2段膨張型消音器の内部配管長の違いが減音特性にどのように影響するのか解析的に確認した。

2. モデルおよび解析

2. 1 利用プログラム

今回の解析には、次の機器とソフトウェアを利用した。

使用機器 Compaq SP700

(Pentium II Xeon 1CPU、1GB)

OS WindowsNT 4.0J SP6 + IE5.5

使用ソフト Ansys Ver6.1 MultiPhysics

使用要素 3次元音響流体要素 fluid30

2. 2 解析モデル

次に内部配管長の異なるモデルを4パターン示す(図1、表1)。これらは、内部配管をサイドブランチ消音器と仮定して、配管長の違いにより減音する周波数を特定したモデルである^{2) 3)}。各モデルについて流体、音響解析を行い、配管長の変化がどのように消音器の減音特性に影響するのか比較した。

2. 3 解析方法

今回のモデルは、計算負荷を軽減するため、消音

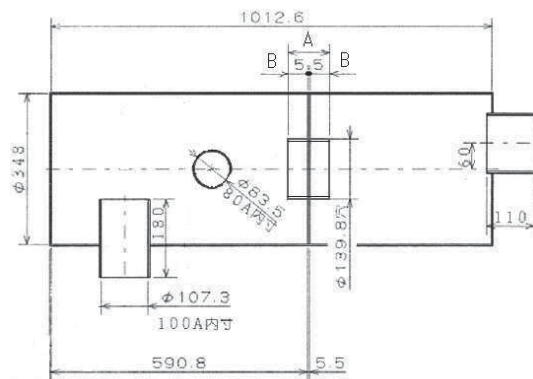


図1 消音器(概寸)

表1 内部配管長

	A (mm)	B (mm)	減音する 特定周波数
モデル1	95.5	45.0	1 kHz
モデル2	5.5	0.0	—
モデル3	125.5	60.0	800Hz
モデル4	235.5	115.0	500Hz

器単体モデルで解析した。

解析の条件として構造体との連成を考慮せず、その他の仮定と制限は使用する要素に従った⁴⁾。

消音器の減音特性は、入力面を周波数毎に一定の音圧で加振して、入出力のある一点の各周波数の音圧差を周波数応答により求めた⁵⁾(図2)。

また、解析周波数範囲は、計算の収束性と計算時間を考慮して、ブロアー及びギアから発生する周波数音域の0~3kHz(計算時間 約112時間)までとした。

* 1 兼松エンジニアリング株式会社

(現 高知工科大学連携研究センター)

* 2 兼松エンジニアリング株式会社 技術研究室

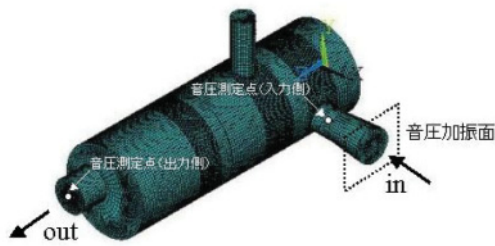


図2 解析モデル

3. 解析結果

3.1 解析値と実験値の比較

まず、解析に使用しているモデルの減音特性の結果が正しいかを確認する為、実際に解析モデルに即した実験をモデル1について行った(図3)。

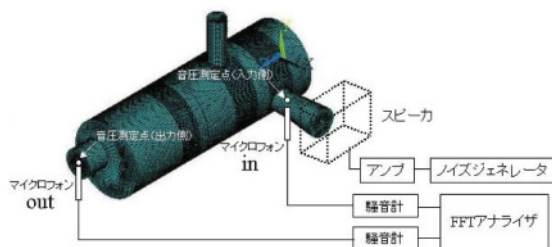


図3 実験方法

次に解析結果と実験結果の比較を示す(図4)。周波数毎の減音量を表しており、減音量が大きい程、その周波数の減音性能が良いことを示す。

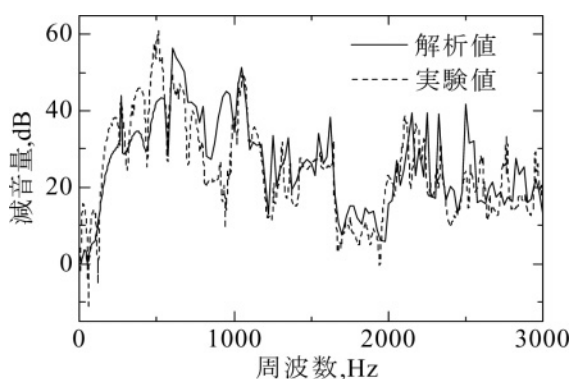


図4 解析値と実験値の比較(モデル1)

100Hz以下の低周波領域において、実験値では増音傾向がある。1kHz付近では解析値と実験値の傾向が全く異なるが、これは、構造共振による音の発生が原因である。全体的な減音特性は、解析値、実験値とも概ね一致していることから、0~3kHzの周波数域に対してこの解析が妥当であると考えられる。

次に各モデルの減音特性の解析値を示す(図5)。

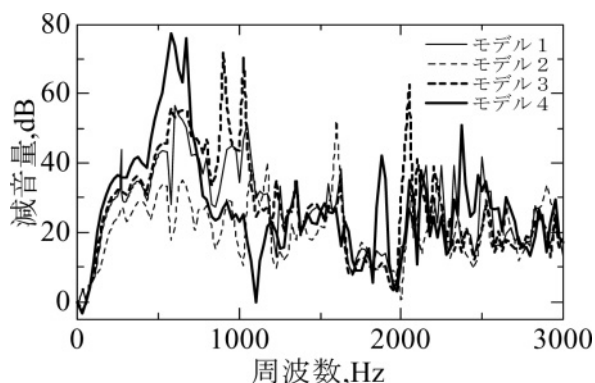


図5 各モデルの減音特性(モデル1~4)

内部配管のないモデル2と他のモデルを比べると、明らかに他のモデルの減音性能が上回っており、内部配管による何かしらの減音効果が見られる。サイドブランチの理論式より推定した特定周波数とは異なるが、特定周波数域の減音効果が、配管長が長くなるにつれ顕著に見られる(モデル1、3)。また、内部配管長が長くなるにつれて、減音できる周波数域の凹凸が鮮明になる(モデル4)。

4. 流れによる影響

実際の配管内には、空気流れが常時生じている。内部構造の複雑な2段膨張型消音器においては、空気流れの乱れから発生する流体音が問題となる可能性がある。そこで、消音器の出入口の圧力変動差を、先程の音響解析とは別に流体解析から求め、内部の流れから発生する騒音の一因とした。次に内部配管長の違いによる圧力変動差を示す(図6、7)。

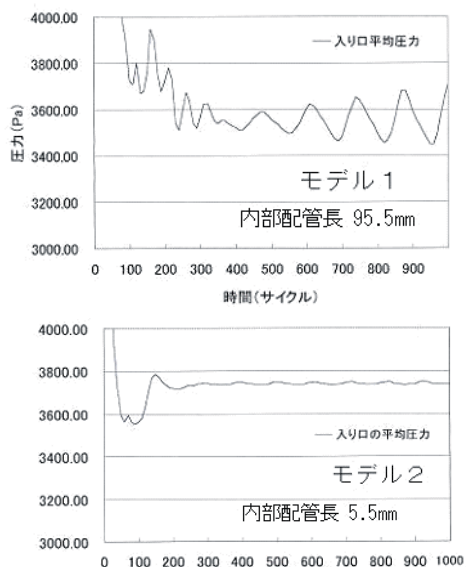


図6 各モデルの圧力損失の時間的変化1

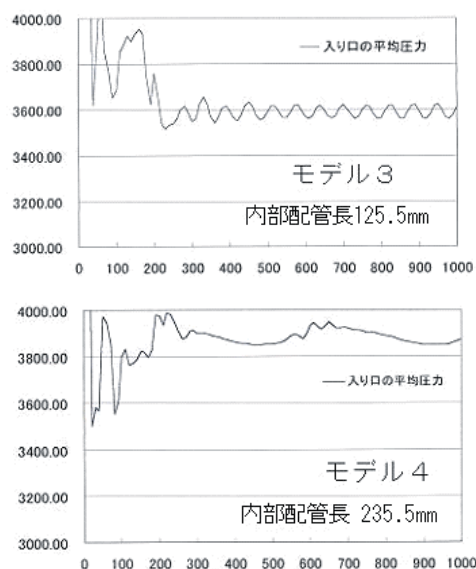


図7 各モデルの圧力損失の時間的変化2

流体解析から内部配管長の違いによって圧力変動が見られた。しかし内部配管長と圧力変動の相関までは分らない。圧力変動の同じ周期の流体音が発生し、その大きさは圧力変動の大きさに比例すると考える。

5. 今後の課題及びまとめ

- ・音響解析により、消音器単体における減音特性を把握できるようになった。
- ・流体解析によりひとつの外部形状において、内部配管長の違いによっても圧力変動を解析できるようになった。

音響解析では実際との整合性を得ることができた。消音器の最適構造の目安には使用できそうである。今回の解析ではコンピュータの能力不足と時間の制約から解析する周波数範囲を0～3kHzとしたが、今後の課題として、構造との連成を含めて人間の可聴範囲（～20kHz）まで解析周波数を拡張していく

必要がある。

流体解析では内部配管長と圧力変動の相関を明らかにすることはできなかった。内部の流れから発生する騒音の特性は、実験により確認する方が確実と考えられるが、実験を行うにも大掛かりな設備を必要とし、流体音と構造体の振動により発生する音の区別が困難である為、内部の流れから発生する騒音の特性を実験的に把握することも難しい。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、多忙の折、惜しみなく協力してくださいました兼松エンジニアリング(株) 技術研究室 山中 義也 氏、松本 泰典 氏に感謝致します。

また、本研究の実施を快諾してくださいました兼松エンジニアリング(株) 開発本部長 岡崎 孝義 氏に改めて感謝致します。

最後に、音響解析に使用した機器は、中小企業総合事業団 平成10年度「ものづくり試作開発支援事業」により導入された機器類のひとつであることを記す。

6. 参考文献

- 1) 松本 泰典：平成11年度高知県技術パイオニア養成事業ORT研修研究報告書、(2001) p.25-33
- 2) 防音装置の設計 飯野 香 著 理工図書 サイドブランチの消音計算 p.421～424
- 3) 低騒音化技術 中野 有朋 著 技術書院 9. 開口型遮音 p.107～116
- 4) ANSYS REVISION 5.4 ユーザーマニュアル エlement 4.30 FLUID30 3次元音響流体要素 4-193 サイバネットシステム
- 5) ANSYS ユーザーマニュアル プロシジャ 3.4 周波数応答解析 3-37 サイバネットシステム

材 料 技 術 部

鉛フリーはんだめっきの開発

毛利謙作 竹内宏太郎* 尾本義典**

Development of lead free soldering

Kensaku MOHRI Kotaro TAKEUCHI Yoshinori OMOTO

環境への影響により、有害化学物質である鉛を使用しない鉛フリーはんだめっきへの移行が進められている。すず-銅合金鉛フリーはんだめっきの皮膜特性について、表面観察、はんだ濡れ性、ウイスカ促進試験により比較検討し、電子部品へのすず-銅めっきの有効性と、ニッケルバリア層によるウイスカ防止効果を明らかにした。

1. はじめに

すず及びはんだ（すず-鉛合金）めっきは、優れたはんだ接合性を有することから、電子部品の実装において広く用いられてきた。しかし、これらの電子機器は、廃棄時に金属類が酸性雨等による腐食により地下に浸透し、地下水を汚染する恐れがある。地下水を生活用水としている人々は、鉛汚染によって鉛が体内に蓄積され、健康障害を生ずることが指摘されている。また、表面処理や実装に従事する作業者の健康への影響も指摘されている。

近年、有害化学物質である鉛を使用しない鉛フリー化が進められている。現在、すずをベースとする様々な鉛フリーはんだめっきが開発されており、代表的なものとしては、すず（以下Sn）、すず-銅合金（以下Sn-Cu）、すず-ビスマス合金、すず-銀合金があげられる^{1) 2) 3) 4)}。

これまでに2元系合金鉛フリーはんだめっきについて各種皮膜を比較検討し、Sn、Sn-Cuを選定した⁵⁾。本報では、これらを実際の電子部品にめっきし、その皮膜特性について比較検討を行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

母材として、電子部品として利用されているリン青銅合金・チタン銅合金・ベリリウム銅合金を使用し、ウイスカ拡散防止のバリア層として、厚さ1～

2 μmのCuまたはNiめっきを行った後に、各めっき（厚さ3～5 μm）を行ったものを試料とした。対象電子部品を図1、めっきを行った試料について表1に示す。



図1 対象電子部品

表1 各種めっきを行った試料

光 沢	無光沢	半光沢	光 沢
め っ き	Su Sn-Cu	Sn-Cu	Su Sn-Cu
バリア層	Cu or Ni		
母 材	銅合金		

2.2 表面観察

走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製・JSM-5800LV、以下SEM）を使用し、2,000倍で試料の表面観察を行った。

* 高知県産業技術振興課

** 高知精工メッキ株式会社

2. 3 はんだ濡れ性

ソルダーチェッカー（レスカ製・SAT-5000）により、各種皮膜のはんだ濡れ性を調べた。測定条件、使用したはんだ合金およびフラックスを表2に示す。

また、JIS C 0050に準じて、加速水蒸気エージング装置を用い、加速エージング試験を行った。加速エージング試験後についても同様に濡れ性を調べた。

表2 はんだ濡れ性測定条件

浸漬時間	浸漬深さ	浸漬速度	はんだ浴温度
10sec	2mm	10mm/min	浴別に設定
はんだ合金（融点, °C）	フラックス	はんだ浴温度	
Sn-Pb系 Pb30% (183)	GX-7	235°C	
Sn-Cu系 Cu0.5% (227)	CF-110VH-2 A	250°C	
Sn-Ag系 Ag2.5% (220)	CF-100VB NA-200		

2. 4 ウィスカ促進試験

バリア層、めっき組成や光沢度（光沢、半光沢、無光沢）の違いによるウィスカ発生状態への影響を調べるために、表3に示す2つの条件下でウィスカ促進試験を行った。ウィスカ発生の判定にはSEMを用い2,000倍で表面観察を行った。

表3 ウィスカ促進試験条件

	温度	湿度	時間
条件1	50°C	—	0、30、60、90、120、150日
条件2	70°C	95%	500時間

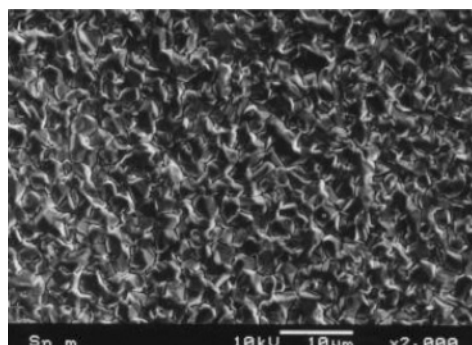
3. 結果および考察

3. 1 表面観察

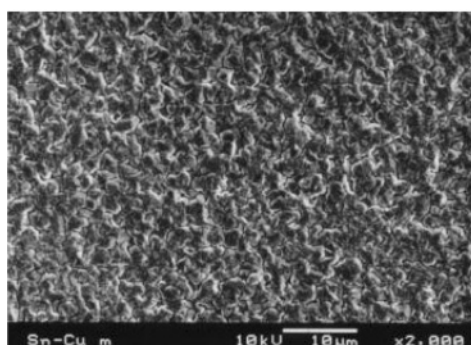
試料のSEMによる表面観察写真を図3に示す。無光沢Sn、Sn-Cuの表面は粒子が粗く、光沢Sn、Sn-Cuの表面は平滑度が高く微細な粒子であり、光沢度と表面状態の関係がわかる。また、Sn、Sn-Cuは光沢めっきでは差が無いが、無光沢においては、Sn-Cuの粒子がSnよりもより細かい。SnとCuが共晶することによって、粒子が細かくなると考えられる。

3. 2 はんだ濡れ性

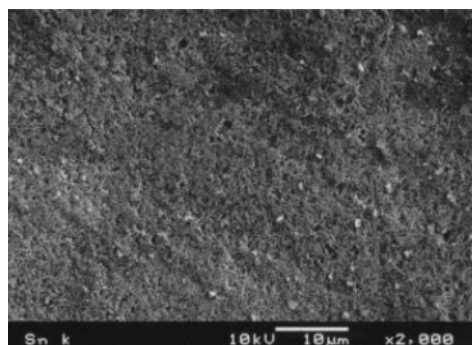
はんだ濡れ性の結果を表4（上段：侵漬開始から表面張力による浮力が0になるまでの時間t1，下段：侵漬開始から設定値までの時間t2）に示す。試料の形状によりばらつきがあるが、濡れ性は光沢Sn-Cu>半光沢Sn-Cu>無光沢Sn≥無光沢Sn-Cuの順となっている。光沢度に関連して、粒子の状態が細かくなるほど、はんだ濡れ性が良くなることがわかる。また、フラックスの違いはあるが、濡れ性はSn-Pb



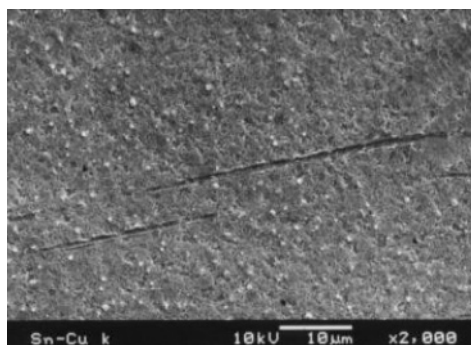
無光沢Sn



無光沢Sn-Cu



光沢Sn



光沢Sn-Cu

図3 SEMによる表面観察写真

系>Sn-Ag系 (CF100VB) >Sn-Ag系 (NA-200) >Sn-Cu系の順となっている。

加速エージング試験後のはんだ濡れ性の結果を表5に示す。エージング後、無光沢および半光沢めっきについては変色しており、はんだ濡れ性も光沢Sn-Cuよりもエージング前に比べてさらに悪化している。また、エージング後のはんだ濡れ性の劣化も、光沢Sn-Cuが一番抑えられている。これらのことから、製品の長期保存については、光沢のあるめっきが良いことがわかる。

3.3 ウィスカ促進試験

表3に示した条件1, 2におけるウィスカ発生状態の結果をそれぞれ表6, 7に示す。また、発生したウィスカを図4に示す。

ウィスカ防止には、無光沢めっきが適しているが、Niバリア層は非常に効果的で、光沢めっきの下処理として適していることがわかる。

表6 条件1でのウィスカ発生および表面状態

めっきの種類	バリア層	ウィスカ発生	表面状態
無光沢Sn	Cu	×	結晶粒が発達
	Ni	×	安定
無光沢Sn-Cu	Cu	×	安定
	Ni	×	安定
半光沢Sn-Cu	Cu	○ (150日)	
	Ni	×	安定
光沢Sn-Cu	Cu	○ (60日)	
	Ni	×	安定

表7 条件2でのウィスカ発生および表面状態

めっきの種類	バリア層	ウィスカ発生	表面状態
無光沢Sn	Cu	○	
	Ni	×	安定
無光沢Sn-Cu	Cu	×	安定
	Ni	×	安定
光沢Sn	Cu	×	安定
	Ni	×	安定
光沢Sn-Cu	Cu	○	
	Ni	×	安定

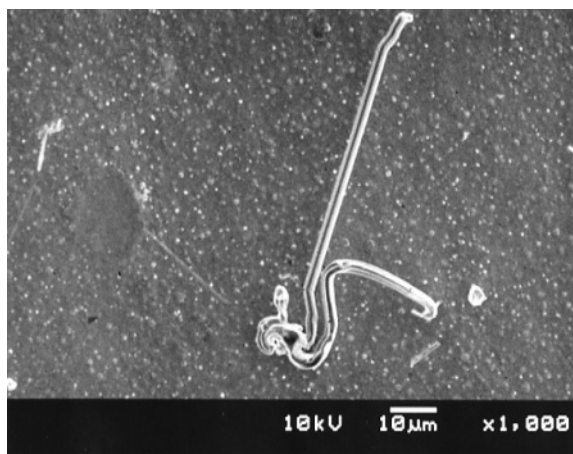


図4 発生したウィスカ

4. まとめ

はんだ濡れ性については、皮膜組成の差よりも、光沢度、はんだ浴組成、フラックスや試料形状の違いによるものが大きい。傾向として、光沢があるほどはんだ濡れ性は良く、加速エージング試験後についても同様である。

はんだ浴は従来のSn-Pb系が良いが有害なPbを約30%含むため使用は避け、Sn-Ag系が好ましい。

ウィスカについては、Sn、Sn-Cuとも発生するが、はんだ濡れ性とは逆に、光沢がないほど発生が抑えられている。バリア層は、CuよりもNiの方が効果があり、その効果自体も非常に高い。

はんだ濡れ性は加速エージング試験前後による劣化が少ない光沢めっきが良く、ウィスカ防止には、無光沢めっきが良い。しかし、Niバリア層を下処理することで十分にウィスカの抑制は可能なので、光沢Sn、Sn-Cuめっきが実用的である。

5. 参考文献

- 1) 小谷野英勝：表面技術、Vol.49-3、(1998) 235-241
- 2) 辻 清貴：表面技術、Vol.50-2、(1999) 155-160
- 3) 田中浩和：表面技術、Vol.51-4、(2000) 407-408
- 4) 西村哲郎：金属、Vol.73-7 (2003) 630-634
- 5) 竹内他：高知県工業技術センター研究報告、No.32、(2001) 7-10

表4 はんだ濡れ性

めっき	はんだ浴		843		835		429		281	
	フラックス	アースB	可動B	アースA	アングル	アングル	A1アース	A1可動R	A1可動T	
無光沢Sn	Sn-30Pb	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2				
	GX-7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.9				
	Sn-Cu系	0.6	1.4	0.4	2.3	1.7				
	CF-110VH-2A	1.0	1.5	0.9	—	—				
	Sn-Ag系	0.3	0.7	0.3	0.4	0.3				
	CF-100VB	0.5	0.8	0.5	0.7	0.9				
半光沢Sn-Cu	Sn-30Pb	0.2	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	
	GX-7	0.4	0.7	0.3	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	
	Sn-Cu系	0.6	1.4	0.4	1.1	1.2	0.6	0.6	1.2	
	CF-110VH-2A	1.0	1.5	0.9	—	—	0.9	1.1	3.8	
	Sn-Ag系	0.4	0.6	0.2	0.8	0.3	0.3	0.3	0.5	
	CF-100VB	0.6	0.7	0.5	4.7	2.1	0.5	0.5	0.9	
光沢Sn-Cu	Sn-30Pb	0.2	0.4	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	
	GX-7	0.4	0.9	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	
	Sn-Cu系	0.5	0.7	0.5	1.2	1.1	0.6	0.7	1.3	
	CF-110VH-2A	0.8	0.8	0.8	5.7	—	1.0	1.2	3.2	
	Sn-Ag系	0.4	0.7	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	
	CF-100VB	0.6	0.8	0.5	0.7	1.7	0.4	0.4	0.7	
無光沢Sn-Cu	Sn-30Pb		0.4							
	GX-7		0.6							
	Sn-Cu系		0.9							
	CF-110VH-2A		1.0							
	Sn-Ag系		0.5							
	CF-100VB		0.7							
光沢Sn-Cu	Sn-30Pb		0.4							
	GX-7		0.6							
	Sn-Cu系		0.9							
	CF-110VH-2A		1.0							
	Sn-Ag系		1.2							
	NA-200		1.5							

表5 エージング後のはんだ濡れ性

めっき	はんだ浴		843		835		429		281	
	フラックス	アースB	可動B	アースA	アングル	アングル	A1アース	A1可動R	A1可動T	
無光沢Sn	Sn-30Pb	1.3	1.1	0.8	2.0	0.4				
	GX-7	3.4	1.3	1.5	3.2	4.3				
	Sn-Cu系	0.7	1.5	0.6	—	2.0				
	CF-110VH-2A	1.2	1.8	1.1	—	—				
	Sn-Ag系	0.8	1.1	0.8	3.1	0.6				
	CF-100VB	1.3	1.4	2.0	3.0	8.1				
半光沢Sn-Cu	Sn-30Pb	0.6	1.0	0.5	1.3	1.3	0.7	1.2	1.0	
	GX-7	1.2	1.3	1.0	2.9	4.9	1.4	2.0	1.3	
	Sn-Cu系	0.8	1.3	0.6	—	1.7	0.9	0.8	1.8	
	CF-110VH-2A	1.0	1.5	1.1	—	—	1.3	1.2	2.0	
	Sn-Ag系	0.8	1.6	1.6	1.0	0.7	1.1	0.9	0.8	
	CF-100VB	1.5	1.7	1.1	2.0	3.6	1.6	1.4	1.2	
光沢Sn-Cu	Sn-30Pb	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.5	0.4	
	GX-7	1.5	0.6	0.7	1.0	2.4	0.5	0.7	0.6	
	Sn-Cu系	0.8	1.0	0.6	1.4	3.4	0.8	0.7	1.3	
	CF-110VH-2A	1.8	1.2	1.1	—	—	1.1	0.9	2.3	
	Sn-Ag系	0.5	0.8	0.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	
	CF-100VB	0.9	1.0	0.7	1.0	2.2	0.6	0.7	0.9	
無光沢Sn-Cu	Sn-30Pb		1.4							
	GX-7		1.6							
	Sn-Cu系		1.3							
	CF-110VH-2A		1.4							
	Sn-Ag系		1.2							
	CF-100VB		1.4							

資 源 環 境 部

生理活性物質製造関連技術の開発

スジアオノリの好酸球活性化成分

岡崎由佳 関田寿一*¹ 越智雅光*² 富永明*³

*Development of physiology activity substance
manufacture related technology*

The eosinophil activation substance of Enteromorpha prolifera

*Yuka OKAZAKI Toshikazu SEKITA*¹
Masamitsu OCHI*² Akira TOMINAGA*³*

スジアオノリ (Enteromorpha prolifera) 中の好酸球活性化成分の探索を行い、活性成分の化学構造を明らかにした。得られた活性成分は、4, 7, 10, 13-ヘキサデカテトラエン酸、6, 9, 12, 15-オクタデカテトラエン酸、5, 8, 11, 14, 17-エイコサペンタエン酸 (EPA)、9, 12, 15-オクタデカトリエン酸 (α -リノレン酸) の4種であり、それらの好酸球活性化度は、 α -リノレン酸>EPA>6, 9, 12, 15-オクタデカテトラエン酸>4, 7, 10, 13-ヘキサデカテトラエン酸の順に強かった。

1. はじめに

高知医科大学生物化学教室の富永氏らによって、アトピー性皮膚炎の炎症において重要な役割を担う細胞である好酸球の活性化に対する深層水の効果が解析され、藻類成分中に、好酸球を活性化する物質が存在することが明らかとなった¹⁾。また、この物質が抗ガン剤、抗菌剤としての効果を有することが明らかにされており、この作用物質がどのような生物由来であるか検討したところ、海藻であるアオノリ、アオサ、キリンサイの成分中に存在し、特にアオノリ中に多く含まれることが明らかとなった²⁾。

好酸球は酸性の色素を含む細胞である。白血球の1-3%を占める顆粒球の一種で、寄生虫病、アレルギー性炎症などで増加し、副腎皮質ホルモン注射で減少する。また、好酸球は活性酸素種を出すことによって、病原体などの異物に接触しあるいは取り込んで、産生した活性酸素種あるいは脱顆粒により攻撃して排除する顆粒球細胞である。好酸球が環境に応じて過剰に活性酸素種を産生すると、かえって

組織や臓器の重篤な障害を惹き起こしてしまう。

そこで、好酸球が活性化されたときに産生する活性酸素種の量を指標とした好酸球活性化度試験により好酸球を活性化させる物質 (活性酸素種を産生させる物質) を探索することができる。この活性成分は自然免疫を高めるため、健康食品、化粧品、医薬品などの材料として期待される。

本研究では、スジアオノリ (Enteromorpha prolifera) 中の好酸球活性化成分の探索を行い、活性成分の化学構造を明らかにした。

2. 実験および結果

2. 1 好酸球活性化度試験

2. 1. 1 好酸球の調整^{3, 4)}

測定試験に使用する好酸球は、好酸球に選択的な増殖分化因子であるIL-5を恒常的に産生するトランスジェニックマウス (C3H/HeN-TgN (IL-5) Imeg、以下IL-5 TGマウスと略す) の末梢血から分離した好酸球である。末梢血を終濃度0.22%のクエン酸を含むCa (superscript:++) フリー、Krebs Ringerリン酸緩衝液 (以下KRPと略す) (0.9%NaCl、6 mM KCl、1 mM MgCl₂、10 mM Na-リン酸緩衝液 (pH7.4)) 中に採血し、赤血球および探求を除去

* 1 平成15年3月退職

* 2 高知大学理学部

* 3 高知医科大学

する目的で、Percoll不連続密度勾配遠心法を行った。Percoll原液に対し、10倍濃度のKRPを1/10量添加したものを100% Percollと定義し、細胞混濁液の下に60、70、80% Percollを重層し、350 g、室温で20分間遠心した後、70、80% Percoll層を回収した。回収した細胞集団を分離用緩衝液（5 mM EDTA、0.5 % BSA、10mM Na-K-リン酸緩衝液（pH7.2））に再懸濁（ 1×10^7 cell/50 μ l）し、抗Thy1.2抗体結合磁気ビーズ（ 1×10^7 beads/25 μ l）と抗B220抗体結合磁気ビーズ（ 1×10^7 beads/25 μ l）を添加し、4℃で20分間反応させた後、永久磁石を用いたネガティブセレクションでT、Bリンパ球をさらに除去し、採取された細胞集団を好酸球集団として実験に供した。なお、分離後の細胞集団の純度はフローサイトメーター（BECTON DICKINSON 社製（Mountain View, CA, USA）FACSCalibur）で解析し、リンパ球の混入は5%以下であった。また、7-aminoactinomycin D（終濃度2 μ g/ml）で染色される細胞は死細胞として解析した。最終的に、好酸球は25% ホルマリン/45% アセトン/30% 蒸留水で30秒間室温で固定し、2 mM 3,3'-deaminobenzidine tetrahydrochloride（DBA；Sigma社、St.Louis,MO,USA）、8 mM NaCNと0.009% 過酸化水素を含む0.1Mリン酸ナトリウム緩衝液（pH8.0）で15分間室温染色し、茶色に染色された顆粒を持つ細胞として同定した。すべての実験で、90~95%が好酸球であった。

2. 1. 2 活性酸素種量の測定⁴⁾

好酸球（ 1×10^6 cells/ml）1mlの細胞溶液を無蛍光物質である5mM 2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate（DCFH-DA、最終濃度25 nM）を含むPhosphate-buffer saline glucose（5 mM glucose）（以下PBSgと略す）中で37℃、15分間インキュベートした後、海藻抽出物やその精製物などの被検体（1 mg/ml in DMSO）を最終濃度30、10、1 μ g/mlになるように添加し、37℃、30分間インキュベートした。同様に、ポジティブコントロールとしてPMA（phorbol myristate acetate, 12-o-tetradecanoylphorbol-13-acetate）を最終濃度50ng/mlになるように添加した。反応後、PBSgで2度細胞を洗浄し、フローサイトメーターで解析を行った。具体的には、アルゴンレーザー488nmで励起し、530nmの蛍光を測定した。

このようにして得られたMean Fluorescence Intensityの値から、ポジティブコントロールを1とするStimulation Indexを求めることにより、好酸球の産

生する過酸化水素をはじめとした活性酸素種の量が推定可能となることから、好酸球活性化度の程度が判定できる。

2. 2 海藻抽出物の抽出

スジアオノリを真空乾燥により乾燥し、粉碎して粉末とした。このスジアオノリの乾燥粉末（1.5kg）を図1に示す方法により抽出した。すなわち、室温下に蒸留n-ヘキサン8 Lに1週間浸漬してから濾過する操作を2回繰り返す、濾液を併せてヘキサンを減圧下留去すると、海藻のヘキサン抽出物（6.5g）が得られた。次いで、濾過残渣を蒸留酢酸エチル8 Lに室温下で1週間浸漬してから濾過する操作を2回繰り返す、濾液を併せて酢酸エチルを減圧下留去すると、海藻の酢酸エチル抽出物（7.0g）が得られた。

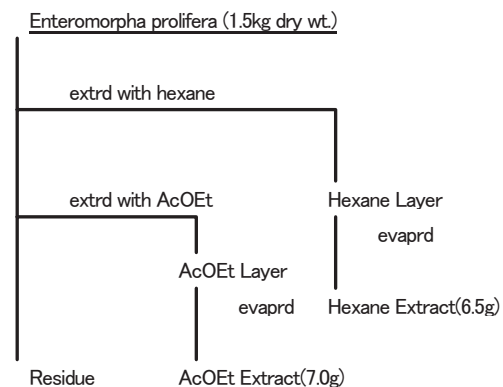


図1

得られた各抽出物について、好酸球活性化度試験を行ったところ、乾燥粉末のヘキサン抽出物に顕著な活性が認められた（図2）。

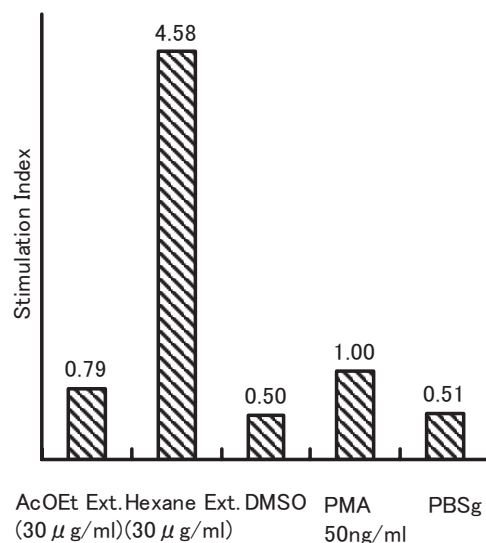


図2

2. 3 海藻抽出物の精製および好酸球活性化度試験

得られた抽出物について活性成分の分離を試みた。分離は、好酸球活性化度試験でモニターしながら行った。まず、粗抽出物を充填剤としてSephadex LH-20の400g、展開溶媒としてジクロロメタン/メタノール1/1を用いたゲル濾過カラムクロマトグラフィーを行い、所定量毎の流出分画を薄相クロマトグラフィー(MERK社製 DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F254)により比較しながら、図3に示す7つのフラクション(Fr. 1~Fr. 7)に集約した。この7つのフラクションに対して、好酸球活性化度試験を行ったところ、図4に示すようにフラクション6の864mgに高い活性が認められた。このフラクション6 (Fr. 6)について、¹H-NMR (400MHz) (JEOL-GX-400)を測定したところ、主に不飽和脂肪酸が含まれていることが分かった。

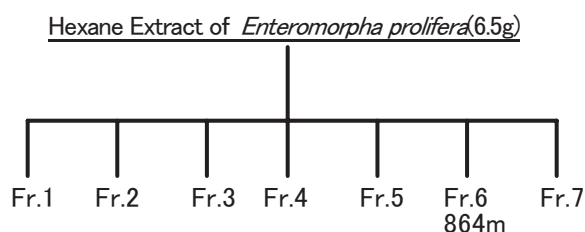


図3

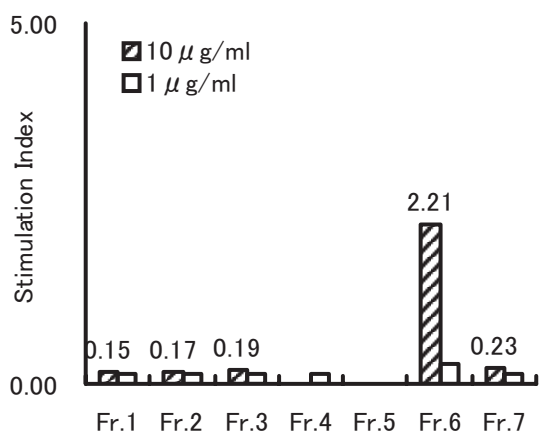


図4

このフラクション6のうち800mgについて、Lobarカラム (ODS) (MERK社製 Lobar Ferigsaul Grobe B (310-25) LiChrorep RP-18 (逆相)) を使い、メタノール/水系混合溶媒を展開溶媒として、逆相クロマトグラフィーを行い精製した。所定量毎の流出分画を薄相クロマトグラフィー (MERK社製 HPTLC-Fertigplatten RP-8 F254 S 及び RP-18 F254 S) により比較しながら、図5に示すように7

つのフラクション (Fr. 6-I~Fr. 6-VII) に集約した。得られた7つのフラクション (Fr. 6-I~Fr.6-VII) について好酸球活性化度試験を行ったところ、図6に示すように各々極めて高い活性が認められた。

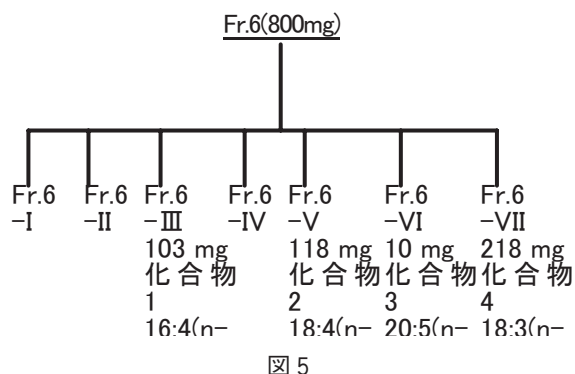


図5

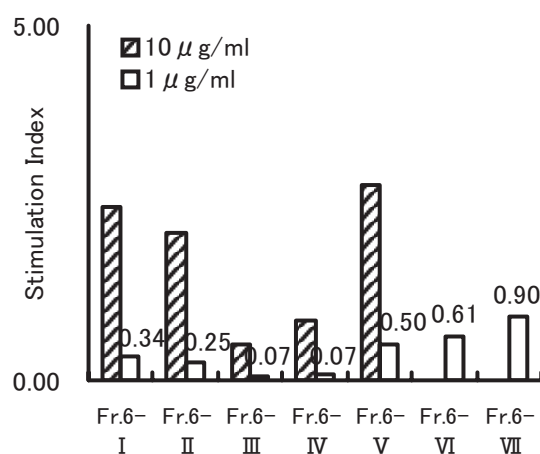


図6

薄相クロマトグラフィーによる比較の結果、Fr. 6-IIIの103mgに化合物1、Fr. 6-Vの118mgに化合物2、Fr. 6-VIIの218mgに化合物4がそれぞれほぼ単一に含まれていた。また、Fr. 6-VIの10mgには化合物3を主成分とする2成分が含まれていた。

各フラクションのStimulation Index (ポジティブコントロールを1とする) は、1 μg/mlでFr. 6-IIIが0.07、Fr. 6-Vが0.50、Fr. 6-VIが0.61、Fr. 6-VIIが0.90であって、Fr. 6-VIIが最も活性が高かった。

2. 4 好酸球活性化物の構造解析

2. 4. 1 化合物1の構造解析

化合物1を含むFr. 6-IIIのうちの23mgをメタノール1mlに溶解し、2.0Mトリメチルシリルジアズメタン (Aldrich Chem. Co.) のヘキサン溶液100 μlによりメチル化した。その後、メタノール/水 99/1を展開溶媒として、逆相Lobarカラムクロマトグラフィーを行い、10余りのフラクションを分取した。各フラ

クションを薄相クロマトグラフィーで比較検討することにより、精製された化合物1のメチルエステルを得た。化合物1のメチルエステルは、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) において、 $\delta_{\text{H}}0.98$ (3 H, t, 7.6) にメチル基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}2.08$ (2 H, m)、2.38 (4 H, m) にメチレン基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}2.80$ -2.88 (6 H, m) にオレフィン間のメチレンプロトン、 $\delta_{\text{H}}3.68$ (3 H, s) にメトキシ基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}5.28$ -5.45 (8 H, m) にオレフィンプロトンに基づくシグナルが認められた。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) (JEOL-GX-400) において、 $\delta_{\text{C}}14.2$ にメチル基、 $\delta_{\text{C}}20.5$, 22.8, 25.5, 25.5, 25.6, 34.0に6個のメチレン炭素、 $\delta_{\text{C}}51.5$ にメトキシ炭素、 $\delta_{\text{C}}127.0$, 127.8, 127.9, 128.3, 128.5, 129.3, 131.9, 136.7に8個のオレフィン炭素、 $\delta_{\text{C}}173.5$ にカルボニル炭素に基づくシグナルが認められた。これらのことから、化合物1は炭素数16で二重結合が4の不飽和脂肪酸であることが示唆された。また、化合物1のメチルエステルは、COSYおよびHMBC測定試験から、二重結合の位置がn-3系である不飽和脂肪酸類であることが判明した。続いて化合物1のメチルエステルのGC-MS (Agilent technologies 6890 N Network GC-System, Agilent 5973 Network Mss Selective Dector) による分析を行い M^+ が262であったことと、NMRスペクトルとを併せて検討した結果、化合物1のメチルエステルを4, 7, 10, 13-ヘキサデカテトラエン酸メチルエステルであると同定した。よって、化合物1は4, 7, 10, 13-ヘキサデカテトラエン酸であると同定された (図7)。

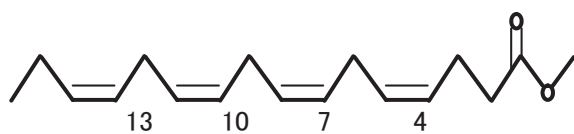


図7

2. 4. 2 化合物2の構造解析

化合物2を含むFr. 6-Vのうちの20mgを前記と同様な方法でメチル化および精製を行い、化合物2のメチルエステルを得た。化合物2のメチルエステルは、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) において、 $\delta_{\text{H}}0.98$ (3 H, t, 7.6) にメチル基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}1.40$ (2 H, m)、 $\delta_{\text{H}}1.66$ (2 H, m)、 $\delta_{\text{H}}2.08$ (2 H, m)、 $\delta_{\text{H}}2.32$ (2 H, t, 7.4) にメチレン基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}2.80$ -2.88 (6 H, m) にオレフィン間のメチレンプロトン、 $\delta_{\text{H}}3.67$ (3 H, s) にメトキシ基のプロト

ン、 $\delta_{\text{H}}5.28$ -5.44 (8 H, m) にオレフィンプロトンに基づくシグナルが認められた。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) において、 $\delta_{\text{C}}14.2$ にメチル基、 $\delta_{\text{C}}20.5$, 24.6, 25.5, 25.6, 25.6, 26.8, 29.1, 33.9に8個のメチレン炭素、 $\delta_{\text{C}}51.4$ にメトキシ炭素、 $\delta_{\text{C}}127.0$, 127.9, 128.1, 128.1, 128.3, 128.5, 129.6, 132.0に8個のオレフィン炭素、 $\delta_{\text{C}}174.1$ にカルボニル炭素に基づくシグナルが認められた。これらのことから、化合物2は炭素数18で二重結合数が4の不飽和脂肪酸であることが示唆された。また、化合物2のメチルエステルは、COSYおよびHMBC測定試験から二重結合の位置がn-3系である不飽和脂肪酸類であることが判明した。続いて化合物2のメチルエステルのGC-MSによる分析を行い M^+ が290であったことと、NMRスペクトルとを併せて検討した結果、化合物2のメチルエステルを6, 9, 12, 15-オクタデカテトラエン酸メチルエステルであると同定した。よって、化合物2は6, 9, 12, 15-オクタデカテトラエン酸であると同定された (図8)。



図8

2. 4. 3 化合物3の構造解析

化合物3を含むFr. 6-VIの9mgを前記の方法でメチル化し、精製を試みたが単離は成功せず、化合物3のメチルエステルを主成分とする分画を得た。この分画について、GC-MSによる分析を行ったところ、主成分のフラグメントパターンが5, 8, 11, 14, 17-エイコサペンタエン酸メチルエステルのそれと一致したことから、化合物3は5, 8, 11, 14, 17-エイコサペンタエン酸であると同定された (図9)。

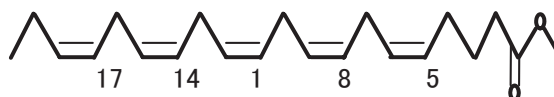


図9

2. 4. 4 化合物4の構造解析

化合物4を含むFr. 6-VIIのうちの10mgを前記と同様な方法で処理して、精製された化合物4のメチルエステルを得た。化合物4のメチルエステルは、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) において、 $\delta_{\text{H}}0.98$ (3 H,

t, 7.6) にメチル基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}1.25-1.36$ (8 H, m)、 $\delta_{\text{H}}1.62$ (2 H, m)、 $\delta_{\text{H}}2.06$ (2 H, m)、 $\delta_{\text{H}}2.30$ (2H, t, 7.8) にメチレン基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}2.79-2.85$ (4 H, m) にオレフィン間のメチレンプロトン、 $\delta_{\text{H}}3.67$ (3 H, s) にメトキシ基のプロトン、 $\delta_{\text{H}}5.28-5.43$ (6 H, m) にオレフィンプロトンに基づくシグナルが認められた。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz、 CDCl_3) において、 $\delta_{\text{C}}14.4$ にメチル基、 $\delta_{\text{C}}20.7$ 、 25.1 、 25.5 、 25.7 、 25.7 、 27.4 、 29.3 、 29.3 、 29.7 、 29.8 に10個のメチレン炭素、 $\delta_{\text{C}}51.5$ にメトキシ炭素、 $\delta_{\text{C}}127.3$ 、 127.9 、 128.4 、 128.5 、 130.4 、 132.1 に6個のオレフィン炭素、 $\delta_{\text{C}}174.1$ にカルボニル炭素に基づくシグナルが認められた。これらのことから、化合物4は炭素数18で二重結合数が3の不飽和脂肪酸であることが示唆された。また、化合物4のメチルエステルは、COSYおよびHMBC測定試験から二重結合の位置がn-3系である不飽和脂肪酸類であることが判明した。続いて化合物4のメチルエステルのGC-MSによる分析を行いM⁺が292であったことと、NMRスペクトルとを併せて検討した結果、化合物4のメチルエステルを9,12,15-オクタデカトリエン酸メチルエステルであると同定した。よって、化合物4は9,12,15-オクタデカトリエン酸であると同定された(図10)。

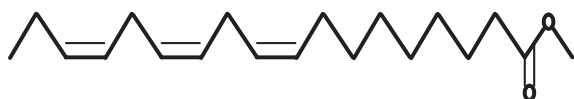


図10

3. 考察

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) 中に含まれる好酸球活性化物質の探索を行い、活性成分として4種の脂肪酸を得ることができた。これら脂肪酸は、n-3系高度不飽和脂肪酸と称され、他の海藻、緑藻・褐藻・紅藻などの藻類中や陸上植物などにも含有されている。しかし、今回用いたスジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) で例示される緑藻類アオサ目アオノリ属の海藻の総称であるアオノリ、または緑藻類アオサ目アオサ属の海藻の総称であるアオサは、他の海藻類に比べて特異的にn-3系高度不飽和脂肪酸の含有量が多いことは知られている⁵⁾。

しかし、一般的にn-3系高度不飽和脂肪酸に限らず不飽和脂肪酸は、その不飽和基が容易に空気酸化され、高度不飽和脂肪酸の不活性化を引き起こすだけでなく、毒性発現をもたらす。そこで、今回得ら

れた好酸球活性化物質には酸化防止剤を添加する必要がある。図11には、好酸球活性に及ぼす酸化防止剤の影響を調べた結果を示してある。図11に示すように酸化防止剤ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) の濃度によらず、好酸球活性化には何ら影響を与えないことが分かった。また、この好酸球活性化物質は、アレルギー性炎症疾患患者に対して、生体防御の役割を担っている白血球のような細胞を活性化して、自然免疫力を高揚させるものである。さらに、魚油に多く含まれる別なn-3系高度不飽和脂肪酸であるドデカペンタエン酸 (DHA) が有する抗アレルギー作用^{6,7)}、抗炎症作用^{8,9)}、抗腫瘍作用^{10,11)}、抗動脈硬化作用^{12,13,14,15)}と同様な生理活性も有している。

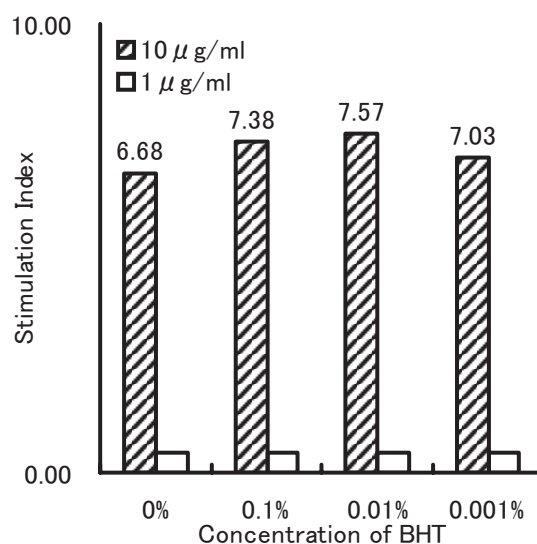


図11

4. まとめ

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) から好酸球を活性化する成分を抽出、分離、精製し、その化学構造を明らかにした。得られた活性成分は、4,7,10,13-ヘキサデカテトラエン酸、6,9,12,15-オクタデカテトラエン酸、5,8,11,14,17-エイコサペンタエン酸 (EPA)、9,12,15-オクタデカトリエン酸 (α -リノレン酸) の4種であり、それらの好酸球活性化度は、 α -リノレン酸>EPA>6,9,12,15-オクタデカテトラエン酸>4,7,10,13-ヘキサデカテトラエン酸の順に強かった。

もっとも活性が強かった α -リノレン酸は、様々な生理活性を持ち、皮膚改善剤¹⁶⁾、抗アレルギー剤¹⁷⁾、抗腫瘍剤¹⁰⁾、サイトカイン抑制剤¹⁸⁾などとして、また、次に活性の強かったEPAは、抗アレルギー剤⁶⁾、血

小板凝集抑制剤^{12,13,14)}、中性脂質低下剤¹⁹⁾、抗高血圧剤²⁰⁾、抗炎症剤^{8,21)}、抗腫瘍剤^{10,11)} などとしてそれぞれ用いられている。

さらに、これら活性成分に酸化防止剤を添加しても、好酸球活性化度には何ら影響を与えなかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました高知大学理学部教授 越智雅光氏、高知医科大学教授 富永明氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 渡辺嘉哉 富永 明 松本健治 倉繁隆信：平成10年度科学技術総合研究委託費 地域先導研究 研究成果報告書、(1999) 126-135
- 2) 渡辺嘉哉 富永 明 松本健治 倉繁隆信：平成11年度科学技術総合研究委託費 地域先導研究 研究成果報告書、(2000) 147-156
- 3) A.Tominaga et al. : J.Exp.Med., 173、(1991) 429-437
- 4) Y.Watanabe, A.Tominaga et al. : DNA and Cell Biol., 20、(2001) 189-202
- 5) X.Li, X.Fan, L.Han, Q.Lou : Phytochemistry, 59 : (2002) 157-161
- 6) 渡辺俊之 (渡辺俊之、日本レダリー(株)) : 特願平 6-337627(1994)
- 7) 仁科淳良、小谷泰之、端本謙一 (日本油脂(株)) : 特願平 8-87980 (1996)
- 8) デイビッド・フレデリック・ホロビン、フィリップ・ノウルス (スコシア・ホールディングス・ピエル・シィ : 特願平 7-40120 (1995))
- 9) 矢澤一良、宮田幹夫、中里宣幸、小川泰典、石川哲 (財団法人相模中央化学研究所) : 特願平 8-8129 (1996)
- 10) 久保田昭正、佐藤敬喜、沖裕治、江島明男、斉藤文郎、久我洋、石原伸浩 (タマノ井酢(株)、第一製薬(株)) : 特願平 3-130494 (1991)
- 11) 藤本健四郎、小池誠治 (旭電化工業(株)) : 特願平 11-96460 (1999)
- 12) 若林利生、落合恵子、大場節哉、長濱静男 (サンド薬品(株)) : 特願平 4-310253 (1992)
- 13) 若林利生、大場節哉 (サンド薬品(株)) : 特願平 6-81766 (1994)
- 14) 辻 宏明、瀬戸 明、今泉勝巳、池田郁男 (日清製油(株)) : 特願平 7-191083 (1995)
- 15) 矢澤一良、渡辺和郎、大谷結子、増沢康男、辻悦子 (財団法人相模中央化学研究所) : 特願平 8-165951 (1996)
- 16) 龍 敦子、松本元伸、小林泰信、清水満章、盛田直毅 (サンスター(株)) : 特願2000-136888 (2000)
- 17) 仁科淳良、小谷泰之、端本謙一 (日本油脂(株)) : 特願平 8-87980 (1996)
- 18) 田中幸久、日比野英彦、守沢和也、中野善郎、友部容子 (日本油脂(株)) : 特願平10-336392 (1998)
- 19) 松本 渉、小池誠治、東海林義和、藤本健四郎 (旭電化工業(株)) : 特願2001-61472 (2001)
- 20) 中村 強、太田宣康 (イーエヌ大塚製薬(株)) : 特願2001-174474 (2001)
- 21) 吹谷 忠 (吹谷忠) : 特願2000-280964 (2000)

石灰系高温二酸化炭素固定化材の開発（第2報）

河野敏夫 山本 順 関田寿一*¹ 緒賀竜彦*² 柳澤和道*²

Application of Calcium Hydroxide to Fixation of High Temperature CO₂ Gas (Part2)

Toshio KONO Jun YAMAMOTO Toshikazu SEKIDA*¹

Tatsuhiko OGA*² Kazumichi YANAGISAWA*²

1. はじめに

化石燃料の燃焼に伴って発生する二酸化炭素が地球温暖化の元凶と言われている。1997年に京都において開催された地球温暖化に関する協議会（COP3）では、各国において二酸化炭素の排出量を低減することが議決された。このため、日本においては原子力発電所の建設、効率向上、自動車業界における低燃費エンジンの開発、ゴミ焼却時に於ける省エネ化等が行われている。

二酸化炭素による地球温暖化を防止するため方法は二つに大別される。一つは二酸化炭素の排出量の削減、もう一つは二酸化炭素の回収である。二酸化炭素は炭素の燃焼によって発生する化合物であり、ゴミ焼却場、火力発電所、燃料エンジン等の高温になる場所から排出される。従って、これらから発生する二酸化炭素を効率的に回収するためには、高温状態で固定化する能力をもつ材料が必要とされる。これまで、これら高温状態の二酸化炭素を固定化する材料として、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物について研究が行われてきた。しかしながら、水酸化カルシウム（以下、消石灰）や水酸化マグネシウムといった、アルカリ土類金属の水酸化物については、低温域での二酸化炭素固定化材という認識が強く、高温域での研究は行われていない。そこで、今回、高温状態の二酸化炭素に対する消石灰の固定化能力について検討を行い、新たな知見が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 原材料

原材料として、入交産業（株）石灰事業部から重

油焼き生石灰を消化した消石灰を提供していただいた。この消石灰の化学組成、電子顕微鏡像、粒度分布をそれぞれ、表1、図1、2に示す。粒度分布測定結果から、この消石灰の50%平均粒子径は4.9 μ mであった。

表1 実験に使用した消石灰の化学組成 (wt%)

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CO ₂
74.4	0.4	0.007	0.001	0.008	0.1	0.1	0.8

2.2 高温二酸化炭素固定化能力試験

消石灰の高温二酸化炭素固定化能力を評価する方法として、示差熱天秤を用い、ガスコントローラーによって、窒素と二酸化炭素の濃度比率を調製したガスを導入しながら測定を行い、昇温中の重量変化および起電力の変化を測定した。

2.3 状態評価試験

高温X線回折装置を用いて、試料を加熱しながらX線回折測定を行った。その際、試料室内に窒素と二酸化炭素の濃度を50:50（体積比）に調製したガスを導入し、所定温度毎にスキニングを行って、高温状態における消石灰の変化を測定した。

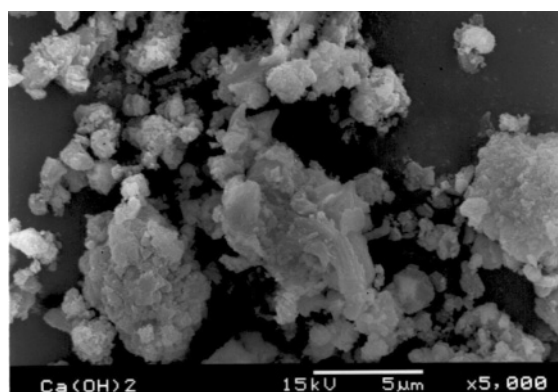


図1 消石灰のSEM像

*1 平成15年3月退職

*2 高知大学理学部附属水熱化学実験所

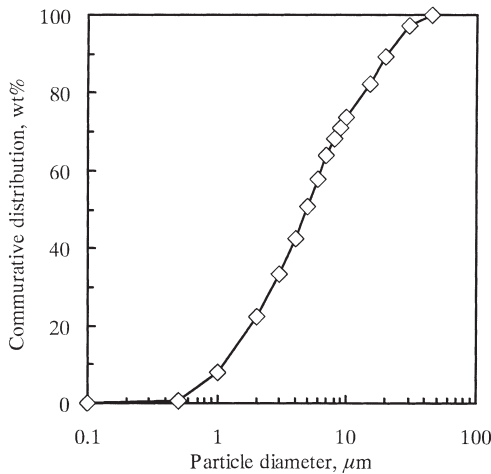


図2 消石灰の粒度分布

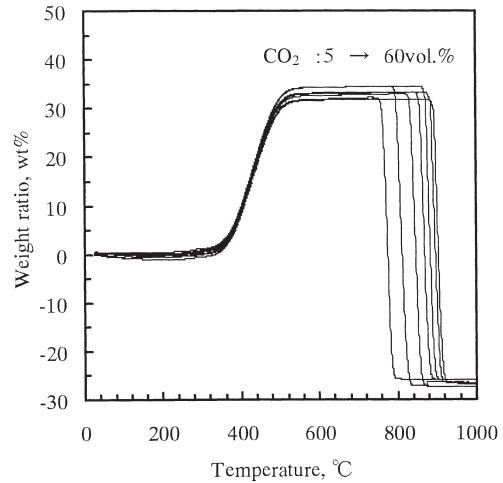


図4 二酸化炭素濃度を変えて測定した熱分析試験結果
(図中、それぞれの曲線は左から右にかけて二酸化炭素濃度が増加する。)

3. 結果および考察

3. 1 窒素雰囲気下での消石灰の熱的挙動について

流速200ml/minで窒素のみの雰囲気下での消石灰の示差熱天秤について図3に示す。

図3から分かるように、窒素雰囲気下での消石灰の熱的挙動は、450°C近辺の吸熱を伴う大きな重量減少反応が主たる挙動となる。この反応は、(1)式による脱水反応であり、消石灰は酸化カルシウム(以下生石灰)と水とに熱分解する。

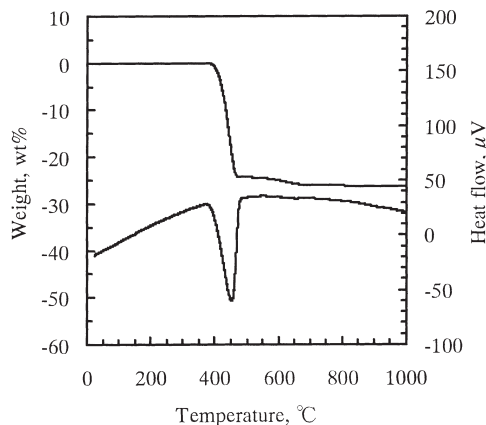
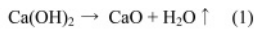


図3 窒素雰囲気下での消石灰の熱的挙動

図3の重量変化曲線をもとに、接線法によってこの重量変化開始・終了温度を求めると、413°Cから開始し、462°Cにおいて終了し、その間約24wt%の重量減少が認められる。この値は、(1)式におけるH₂Oの脱離反応の重量減少値とほぼ等しい。

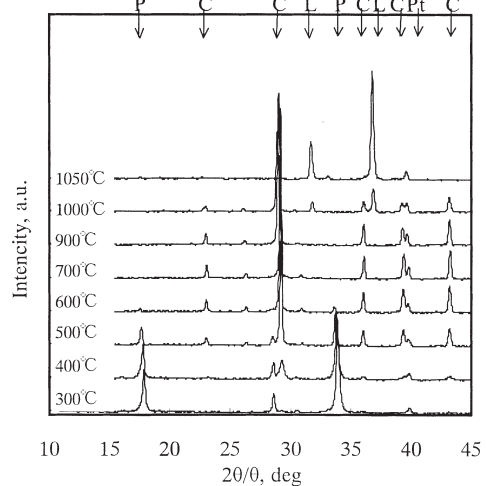


図5 昇温X線回折測定結果

(図中、Pは消石灰、Cは炭酸カルシウム、Lは生石灰、Ptは白金をそれぞれ示す)

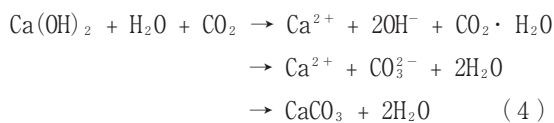
3. 2 二酸化炭素の存在する雰囲気下での消石灰の熱的挙動について

次に、窒素に対する二酸化炭素の濃度を5、10、20、30、40、50、60Vol.%と変化させて、示差熱天秤を測定した結果を図4に示す。また、図5に窒素・二酸化炭素雰囲気下で高温X線回折測定を行った結果を示す。

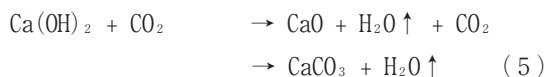
図4から、窒素雰囲気での測定結果とは対照的に、どの濃度域においても約380°Cから重量増加を示し、約500°Cでいったん平衡状態となり、さらに750°C以上において急激な重量変化を生じている。前半の重

量増加は、図5のX線回折測定結果から、(2)式による消石灰と二酸化炭素の結合によって生成した炭酸カルシウムに起因する重量増加、後半の重量減少は(3)式による炭酸カルシウムの脱炭酸に起因する重量減少と考えられる。

また、(2)式から導かれる消石灰から炭酸カルシウムへの変化に対応する重量増加率、約35wt%は、図4のそれと、(3)式から導かれる重量減少率、約59wt%は図4のそれとほぼ等しい。



低温域での消石灰と二酸化炭素の結合反応は、(4)式に示されるように、水を介在したイオン反応であり、消石灰はいったん水に溶解してイオン状態となり、同様に水に溶解した炭酸イオンと結合して、炭酸カルシウムが生成する。しかしながら、高温状態での反応は、簡略して(2)式に示したが、実際には、(5)式に示すように、消石灰からの脱水反応と、脱水反応の結果生じた生石灰と二酸化炭素の結合反応によって、炭酸カルシウムが生成すると考えられる。さらにこの二つの反応は、同時期に連続的に生じるため、図4における重量増加区間が広くないと考えられる。



3. 3 消石灰の高温二酸化炭素固定化能力について

図4から、重量増加の開始を炭酸化開始温度、終了を炭酸化終了温度とし、重量減少の開始を脱炭酸開始温度、終了を脱炭酸終了温度として、接線法によって求めたそれぞれの温度と二酸化炭素の濃度の関係を図6、7に示す。図6から、炭酸化開始温度および終了温度に関しては、二酸化炭素の濃度の影響はほとんど認められず、その反応は、温度によって進行、終了することが分かる。一方、脱炭酸の開始、終了温度は、二酸化炭素の濃度の増加につれ、上昇することが分かる。従って、消石灰と二酸化炭素の結合反応は、二酸化炭素の濃度に関係なく、ほぼ一定温度で開始し、終了するといえる。

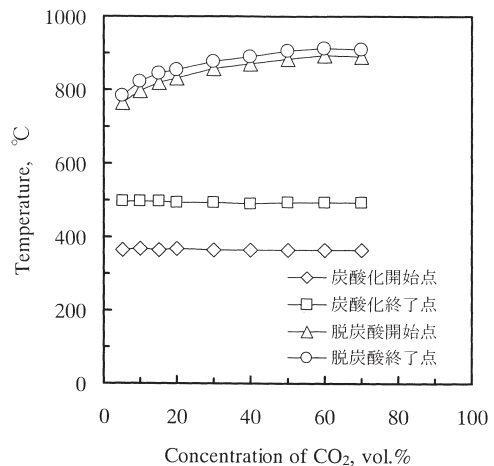


図6 二酸化炭素濃度と炭酸化、脱炭酸温度の関係

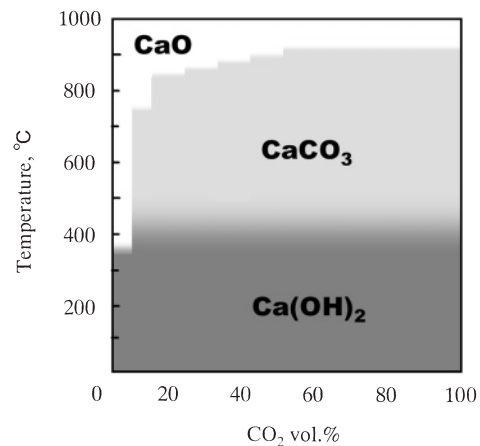


図7 二酸化炭素濃度、温度と消石灰の形態変化

4. まとめ

高温状態での二酸化炭素に対する消石灰の固定化能力について検討を行った結果を以下にまとめる。

- ① 二酸化炭素の存在する雰囲気下において、消石灰は分解反応とともに二酸化炭素との結合反応を生じ、結果的に炭酸カルシウムが生成する。
- ② 消石灰の分解反応および二酸化炭素との結合反応は、二酸化炭素の濃度に関係なくほぼ一定の温度で開始、終了する。
- ③ 一方、生成した炭酸カルシウムの生石灰と二酸化炭素への分解反応温度は、二酸化炭素の濃度に依存し、二酸化炭素の濃度が高くなるに連れて上昇する。
- ④ 一般的な排ガス中の二酸化炭素濃度は約10Vol.%であることから、約500~750°Cの高温域において消石灰は二酸化炭素の固定化材として有効である。

**地域研究開発促進拠点支援事業
(R S P 事業)**

海洋深層水の食品への利用技術の開発

膜分離により成分調整された海洋深層水の食品利用技術の開発

北村有里 隅田 隆 野村 明

Utilization of Deep Seawater for food products
—The Utilization of Deep seawater controlled elements by
filtrations for surimi based product—

Yuri KITAMURA Takashi SUMIDA Akira NOMURA

各種膜分離技術を用いることにより成分調整された海洋深層水を用いて、水産ねり製品を試作した結果、脱硫酸水塩を添加すると破断伸びが高く、質の良い弾力を持つことがわかった。特に50℃加熱で最も破断伸び・ゲル強度が高くなり、実際の製造時には50℃での予備加熱を行うと質の良い弾力を生じることが示唆された。また、水晒し処理にも使用した結果、濃縮水>原水>脱硫酸水≧食塩水>水道水の順に沈み込みが多く、実際の水晒し時には、濃縮水を使用すると最も脱水処理が容易であることが示唆された。

1. 目的

海洋深層水を水産ねり製品に添加して製造すると弾力が增強されることがわかっている^{1)~3)}が、その成分の中には弾力を低下させるといわれている硫酸イオン⁴⁾などの成分も含まれている。海洋深層水は多種多様な食品にすでに利用されており、今後、逆浸透膜 (RO)、ナノ膜 (NF)、電気透析 (ED) の膜分離技術を用いることにより1価及び2価金属イオン、また、塩化物イオン、硫酸イオンなどの選択的濃縮が可能である。そこで、それらの技術を駆使して成分調整された海洋深層水を水産ねり製品に用いて、従来の食塩で製造したものよりも破断伸びにあらわれる水産ねり製品のしなやかさと、腰の強さをあわせもつ高品質製品およびその製造方法を開発し、また、本県水産ねり製品の特徴である生魚を使用する製品製造時にかかせない工程、水晒し処理にも使用することにより、その影響を調べることを目的とした。

2. 研究方法

図1に示すように水産ねり製品の製造は、魚肉の採肉に始まり水晒し、塩ずり、成型、加熱を経て行われている。本県の水産ねり製品の大きな特徴の一つとして冷凍すり身よりも生魚を多用し、魚の風味

の強い製品を製造していることが挙げられるが、生魚を使用する場合は、水晒しが必須の工程である。水晒しとは魚肉をの数倍量の水に晒し、攪拌、静置、脱水を行う工程である。水晒しは水溶性タンパク質、脂肪、汚物、魚臭を除去し、色が白く弾力の強い製品をつくるために行われている。また、塩ずりは水晒しを行った晒し肉に3%程度の食塩を添加して魚肉タンパク質をゾル状の塩ずり身にするために行われている。本研究では、海洋深層水を膜分離してミネラル調整した水を、この水晒し時および塩ずり時に用いることで食品への利用につなげることとした。

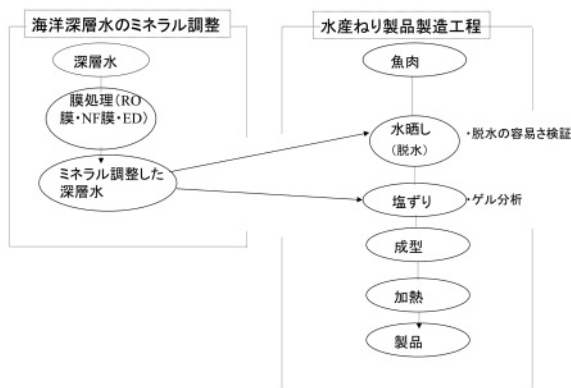


図1 水産ねり製品の製造工程と試験方法

2. 1 供試水

2. 1. 1 膜分離により成分調整された海洋深層水（ミネラル調整深層水）の組成

本研究に用いるミネラル調整深層水は、室戸海洋深層水研究所に設置されているミネラル調整システム（写真1）によって取水された海洋深層水（原水）を膜分離して製造されている。海洋深層水に含まれる各種ミネラル成分の中で、硫酸イオンを除去し、1価金属イオンを減少させ、2価金属イオンを相対的に増加させることを主な目的としている。



写真1 ミネラル調整システム概観

RO、NF、EDを組み合わせたミネラル調整システムの装置の系統図を図2に示した。NFは2種類の膜を使用する。まず、最初の膜で硫酸イオンを除去する。ついで、2番目の膜で2価イオンの濃縮を行う。しかし、1回だけの処理では必要とする濃度まで2価イオンの濃度を高めることができないので多段階的な処理が必要で、本装置ではミネラル濃縮用の膜は1本とし処理液タンクを順次切り替え多段濃縮を行う。3回の処理を行いナトリウムとマグネシウムの濃度の等しい海水を作ることを目標とした。多段階処理を行うとミネラル調整液の濃度が高くなり、浸透圧が操作条件より高くなるので、ミネラル調整液を希釈して塩濃度を下げる目的にRO透過水を使用する。EDではミネラル調整を行った液から脱塩を行い、1価陽イオンに対する2価陽イオンの相対濃度を高める。

原水は3段の保安フィルターを通した後、原水タンクに入る。原水はそれぞれRO、脱硫酸用NFに送られる。ROは東レ製逆浸透膜SU-810を使い、透過水回収率33%で運転を行い、透過水はRO透過水タンクに送られる。濃縮水は排水として捨てられる。脱硫酸用NFは東レ製SU-610を使い、深層水中に含まれる硫酸イオン濃度を低下させる。透過水はNF透過水タンクに送られる。次に、深層水はミネラル調整用NFに

送られる。ミネラル調整用NFは東レ製SU-210を使い深層水中に含まれる2価イオンの濃度を高める。ミネラル調整用NFで処理された水は濃縮水タンク1に送られ、希釈タンク1においてRO透過水で所定の濃度に希釈され、さらにミネラル調整用NFに送られる。濃縮水は濃縮タンク2に送られ、1段目と同様にRO透過水で希釈され、さらにミネラル調整用NFに送られる。3回のNF処理により目的としている濃度まで2価イオンの濃度を高める。濃縮タンク3から処理水受水タンクに送られ、EDにより1価イオンを除き、2価イオンの1価イオンに対する相対濃度を高める。

現在、取水可能であるのは図2に示す①脱硫酸水、②濃縮水1、③濃縮水2および④濃縮水3の4種類である。これらミネラル調整水の主なミネラル組成について図3に示した。RO、NFをとおしても塩化物イオン濃度に変化はほとんどなかった。脱硫酸用NFをとおすことで、①脱硫酸水は硫酸イオンが原水の25~100分の1にまで減少した。その後、ミネラル調整用NFを3回とおすことで②から④の濃縮水は順次、2価金属イオンのマグネシウムイオンおよびカルシウムイオンが増加し、1価金属イオンのカリウム、ナトリウムイオンが相対的に減少するという特徴あるミネラル組成を持っていることがわかった。

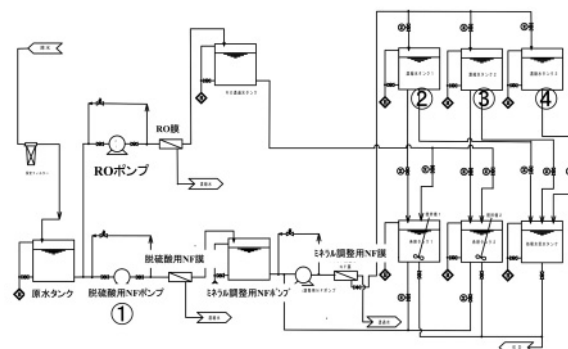


図2 ミネラル調整装置系統図

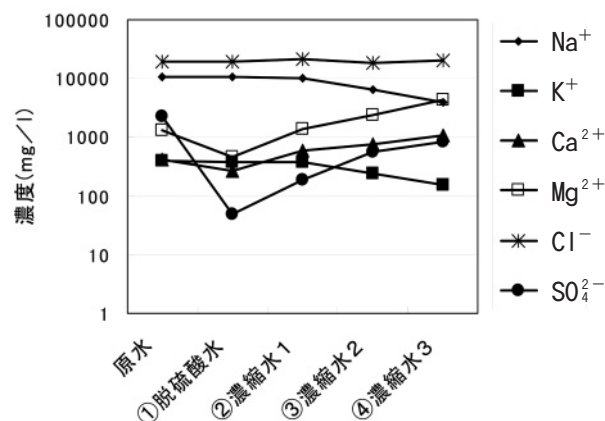


図3 各調整水の主なミネラル組成

2. 1. 2 各種ミネラル調整水からの個体塩の調製について

2. 1. 1で得られたミネラル調整水の中で①脱硫酸水および④濃縮水3について、ならびに原水についても-40℃で凍結し、その後真空乾燥機で真空凍結乾燥を行い、個体塩として実験に供試した。得られた個体塩はそれぞれ脱硫酸水塩、濃縮水塩および原水塩とした。

2. 2 水晒し試験

2. 2. 1 魚肉の沈み込み試験

魚肉（マエソ）を採肉後、3mm目ミートチョッパーで挽肉にし、さらに1.6mm目ミートチョッパーにかけ、この挽肉を無晒し肉とした。0.5%の原水塩、脱硫酸水塩、濃縮水塩および食塩水溶液1リットルに、それぞれ無晒し肉200gを加え、メスシリンダー内で攪拌、15分間静置後pHを測定し、魚肉の沈み込みをメスシリンダーの目盛りで読みとった。

2. 3 ゲル化試験

無晒し肉を6倍量の蒸留水で晒し、4N NaOHでpHを6.8に調整後、遠心分離（10,000×g、40min）し、晒し肉を得た。食塩または各種調整塩を晒し肉に対し3%添加し、水分を87%に調整後、フードカッターで1分間播潰して塩ずり身とした。塩ずり身をステンレス製のリングに詰め、20℃～80℃で20分および2時間加熱し（20℃加熱は2時間および18時間）、ゲル化させた。加熱ゲルは室温に戻し、厚さ5mmに薄切り後、楕円リング状にくりぬいた試料片についてレオメーターで引張って破断させ、引張り強度と破断伸びを求め、その積をゲル強度とした。

2. 4 SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE)

未加熱すり身または加熱ゲル0.5gに8M尿素-2% SDS-0.05Mリン酸緩衝液(pH6.8)10mlを加え、ポリトロンホモジナイザーで磨砕後、2-メルカプトエタノール1mlを添加して溶解した。これを試料液として10%アクリルアミドゲルを用い、Laemmli et al.の方法に準じて電気泳動を行った。泳動ゲルは0.12% Comassie Brilliant Blue(CBB) 溶液(50%メタノール・9%酢酸に溶解)で染色後、脱色した。

2. 5 各種調整水塩を添加したモノダンシルカタペリン (MDC) の取り込み試験

Loland et al の方法⁵⁾に準じて、各種調整水塩

(脱硫酸水塩、濃縮水塩、原水塩)を添加し加熱し、た場合の魚肉へのMDCの取り込みについて検討した。すなわち0.55mM MDC及び5mM dithiothreitolを含む50mM Tris-HCl緩衝液(pH7.5)に3%の濃度になるよう食塩もしくは各種調整水塩を加え、その溶液に魚肉を終濃度3%になるように加えテフロンホモジナイザーでけん濁した。これら混合溶液を試験管に4ml取り、20℃で18時間、30℃で2時間、40℃で2時間、50℃で20分間および60℃で20分間加熱した。反応は10%TCAを等量加えて停止させ、3,000rpmで10分間遠心分離して沈殿をエタノール：ジエチルエーテル=1：1溶液で3回洗浄して魚肉に取り込まれなかった遊離のMDCを除去し、8M尿素-2%SDS-0.05Mリン酸緩衝液(pH6.8)5mlに溶解してSDS-PAGEを行った。泳動後従来法の染色は行わず、波長366nmの紫外線を照射し、MDCの蛍光を観察した。

3. 結果および考察

3. 1 水晒し試験

3. 1. 1 魚肉の沈み込み試験

沈み込み試験後の魚肉の状態を図4に示した。攪拌静置15分後に魚肉の沈み込んだ後の体積は水道水580ml、食塩水562ml、原水550ml、脱硫酸水560mlおよび濃縮水522mlで濃縮水が最も沈み込みが大きく、原水>脱硫酸水≧食塩水>水道水の順であった。沈み込みが大きいほど実際の製造現場で晒し処理時に脱水工程が容易になるため、濃縮水で晒し処理をすると脱水が効率的に行われることが示唆された。表1に晒し処理時のpHを示した。晒し処理に用いた調整水は全て魚肉を混合しない水溶液の状態でのpHが7.5～8.0で若干高く、魚肉が投入されてもそれほどpHが低くならなかったため、pH調整は必要ないと思われる。

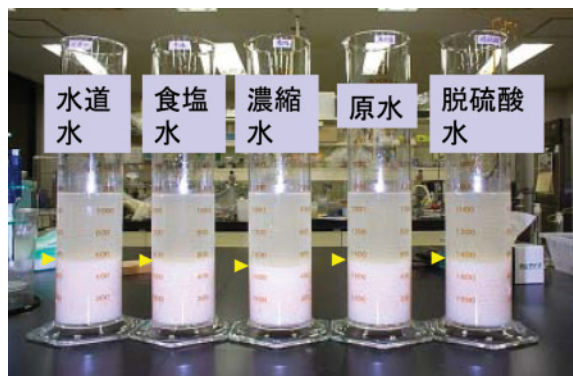


図4 沈み込み試験（矢印が魚肉界面）

表1 各種調整水晒し処理時のpH

	水道水	食塩水	濃縮水	原水	脱硫酸水
pH	6.56	6.38	6.26	6.39	6.39

3. 2 ゲル化試験

図5および図6に各種調整水塩を添加して作製した加熱ゲルの破断伸びとゲル強度の結果を示した。

破断伸びの結果から食塩を添加したものと脱硫酸塩を添加したものは50℃20分加熱で最も高い値を示し、その値は3cmを越えていた。破断伸びは製品のしなやかさを表す指標として使われており、3cmを越えると高品質の製品といわれている。脱硫酸塩添加の50℃2時間加熱および60℃20分加熱では食塩添加より高い破断伸びを示した。原水塩添加および濃縮水塩添加では、40℃20分加熱で最も高い破断伸びを示し、食塩添加や脱硫酸塩添加とは異なる特徴を持っていた。

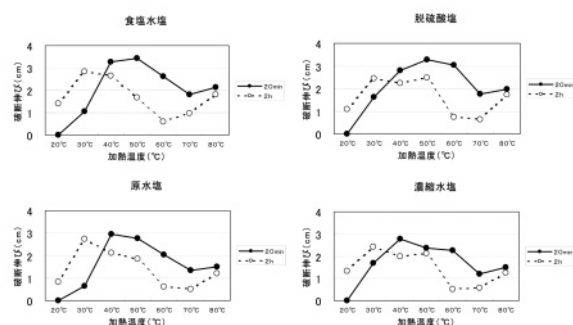


図5 各種調整塩添加時の加熱温度と破断伸び

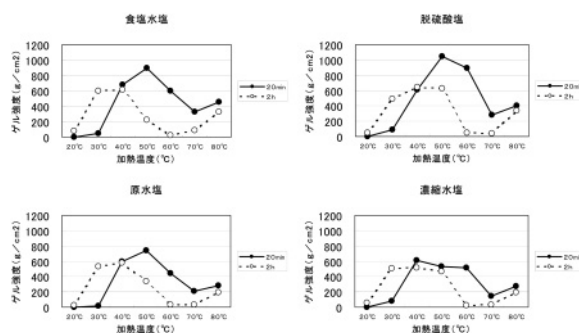


図6 各種調整塩添加時の加熱温度とゲル強度

ゲル強度の結果から破断伸び同様、食塩添加と脱硫酸塩添加したものは50℃20分加熱で最も高い値を示し、原水塩添加でも50℃20分加熱で最も高い値を示した。濃縮水塩添加では40℃20分加熱が最もゲル強度が高かった。特に脱硫酸塩添加では50℃20分加熱で1000g/cm²を越える高い値を示していた。また、

50℃2時間および60℃20分加熱でもそれぞれ約600および900g/cm²と高いゲル強度を示した。

製造時、足の強い製品をつくる目的で室温での予備加熱を行うが、室温程度の低温予備加熱ではゴリゴリ感の強い足になることが多い。今回の試験では、50℃の高温予備加熱を行うことで破断伸びに現れるしなやかさに富んだ製品が製造できることが示唆された。また、その場合、脱硫酸塩を使うことで食塩よりも高いゲル強度になることがわかった。

3. 3 SDS-PAGE

ゲル化試験を行った際の未加熱および加熱ゲルについてSDS-PAGEを行い、ゲルを形成しているタンパク質であるミオシンH鎖 (MHC)の挙動を調べた。その結果を図7に示した。食塩添加では、40℃20分および30℃2時間加熱でMHCを示すバンドが減少していた。MHCの下部に新たなバンドが生じてないことからMHCが高分子化したことが示唆された。同様に原水塩、濃縮水塩および脱硫酸水塩添加でも30℃2時間、40℃加熱でMHCが減少しており、その減少度合いは食塩添加より顕著であった。また、食塩添加では減少が認められなかった50℃20分加熱でも若干MHCの減少が認められた。3. 2の結果では、脱硫酸塩添加の50℃および60℃2時間加熱でゲル強度が高かったが、50℃20分加熱を除いてMHCの減少は認められず、MHCの高分子化によるものとは考えられず、他の要因によるものと示唆された。

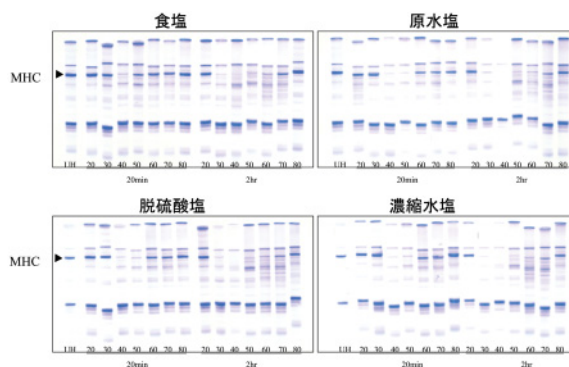


図7 各種調整塩添加加熱ゲルのSDS-PAGE像

3. 4 各種調整水塩を添加したモノダンシルカタペリン (MDC) の取り込み試験

3. 3で認められたMHCの高分子化は、魚肉に含まれ、MDCを架橋する酵素トランスグルタミナーゼ (TGase) によるものと推察された。そこでTGaseの働きを確かめるため、TGaseの基質であり、UVを照射す

ることで黄色の蛍光を放つMDCを用いて試験管レベルでの実験を行った。その結果を図8および図9に示した。図8の結果から食塩添加ではどの加熱温度でもMDCの蛍光が認められず、TGaseはほとんど働いていなかった。原水塩、脱硫酸塩および濃縮水塩添加では、20℃、30℃および40℃加熱でウェル部分にMDCの蛍光が認められた。図9の結果よりMDCの蛍光が認められなかった食塩添加ではMDCを示すバンドは減少していなかった。原水塩、脱硫酸塩および濃縮水塩添加では、蛍光が認められた30℃、40℃加熱および20℃加熱でMDCの減少が認められ、TGaseにより高分子化したMHCにMDCが取り込まれ、高分子化したことによって電気泳動のアクリルアミドに進入できずウェル部分に残存したことが示唆された。

3. 2のゲル化試験では、脱硫酸塩添加の50℃加熱ゲルで破断伸び、ゲル強度が高い値を示したが、電気泳動の結果から、その要因はTGaseによるMHCの高分子化ではないことがわかった。今後検討を要する。

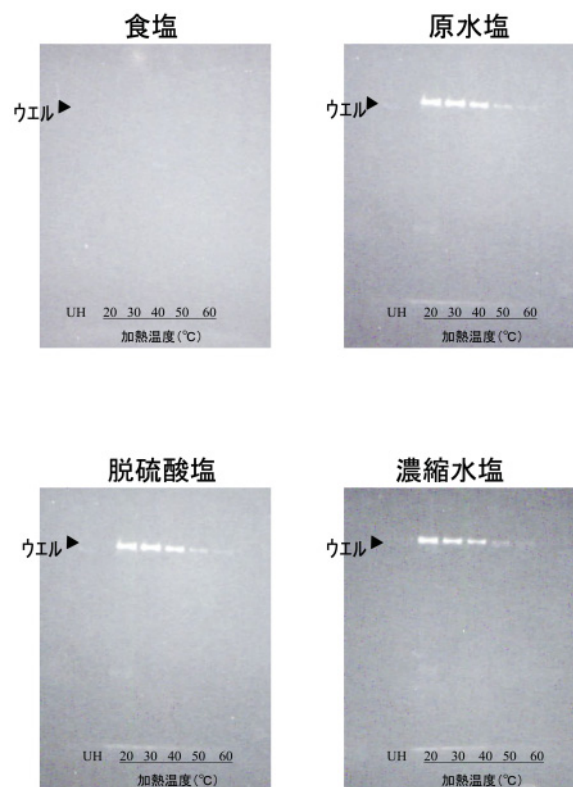


図8 各種調整塩添加MDC取り込み試験 (UV照射)

4. まとめ

- 1) 晒し用水は濃縮水>原水>脱硫酸水≧食塩水>水道水の順に脱水が容易であると示唆された。
- 2) 脱硫酸塩を塩ずり時に添加すると50℃加熱および60℃20分加熱でゲル強度が高くなり、しなやか

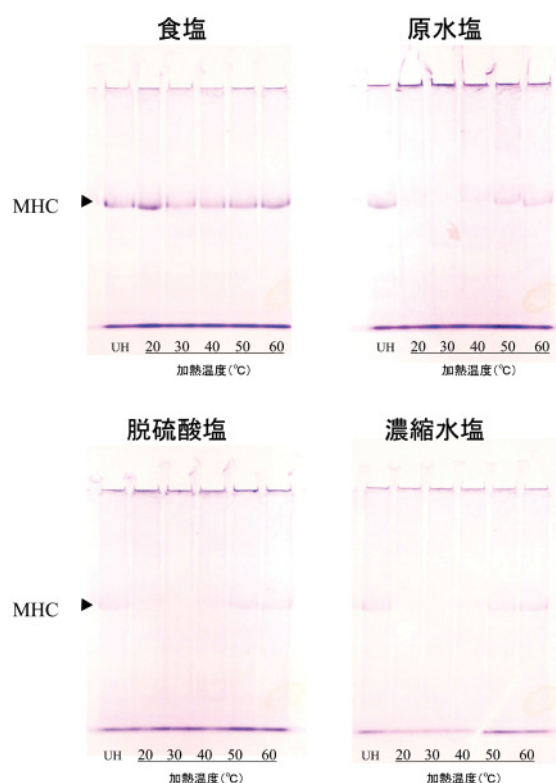


図9 各種調整塩添加MDC取り込み試験 (SDS-PAGE)

な弾力を持つことがわかった。

- 3) 加熱ゲルのSDS-PAGEでは、低温度加熱の原水・濃縮水・脱硫酸水添加でMHCのバンドが消失し、高分子化していることが示唆された。
- 4) 低温度加熱の原水・濃縮水・脱硫酸水添加ではTGaseが働いてMHCを高分子化していたが、脱硫酸水添加50℃加熱で見られたゲル強度の増加要因はTGaseではないと考えられた。

5. 謝辞

本研究は、科学技術振興事業団の「地域研究開発促進拠点支援 (RSP) 事業」により実施されました。

6. 参考文献

- 1) 森泰二郎、北村有里、野村明：平成10年度地域先導研究研究成果報告書、(1998)66-73
- 2) 森泰二郎、北村有里、野村明：平成11年度地域先導研究研究成果報告書、(1999)77-86
- 3) 森泰二郎、北村有里、野村明：平成12年度地域先導研究研究成果報告書、(2000)90-96
- 4) 岡田稔：東海区水産研究所研究報告書第36号、(1963)21-126.
- 5) L.Loland, T.Urayama, J.W.C.Kiewiet, and H.L. Nossel : J.Clinic. Invest. 48、(1969)1054-106

**即効型地域新生コンソーシアム
研究開発事業**

自動乾式洗浄入浴装置の研究開発

粒体噴流化式身体洗浄におけるドラフトプレートの影響

本川高男 横川 明* 光森琢真** 山崎敬一*** 山中義也**** 松本泰典*

浴槽底部に配置した二次元ノズルからの空気噴流に直径6mmの弾力性のある粒体を混入させて吹き上げ、粒体と皮膚との衝突や摩擦によって洗浄を行う方式の入浴装置において、粒体を高く吹き上げる事は送風機の小型化や洗浄率の向上に繋がる。我々は二次元ノズル上に2枚の平行平板（ドラフトプレート）を設置してノズル出口からの風速の幅方向への広がりを抑え、噴流中心の速度を下流まで維持する事で粒体の噴流高さを大幅に向上させると共に洗浄率の向上を実現できた。

1. はじめに

高齢者介護施設での入居者の入浴回数は週2回以上が義務付けられているものの、Table 1に示すように入浴介護には多くの人手を必要とするために、週2回の入浴に留まっているのが現状である。しかし、週2回以上の入浴を希望する入居者も多く、これら施設と入居者のギャップを解消するためには、介護労力の少ない自動入浴装置の開発が望まれている。

Table 1 Present situation of bathing care

入浴回数	2回/週
入浴者数	21名/回
介護者数	7名 (洗浄: 3名 脱・着衣: 4名)
所要時間	19分/人

我々は従来の自動入浴装置と比べて洗浄力が大きく、介護労力の少ない入浴装置として弾力性の粒体を浴槽底部の二次元ノズルから温風と共に吹き上げて浴槽内を循環させ、粒体の衝突や摩擦によって洗浄を行う新しい入浴装置を開発している。¹⁻⁴⁾

本入浴装置は従来の介護入浴に取って変わるものではなく、週3回以上の入浴を希望する人のための

装置である。

これまで過去2台の入浴装置を試作してきたが、施設への導入には更なる小型化が必要となり各部分の見直しを行っている。

本方式の入浴装置では吹き上げられた粒体は噴流中心での密度は低く、その周辺での密度が高くなる特徴を有し、高く吹き上がる粒体の量が少ない欠点があった。¹⁻³⁾この欠点を解決し、少ない風量で粒体を高く吹き上げる方法として、粒子への薬剤のコーティングや穀物の乾燥装置として利用されている⁵⁾⁶⁾ドラフトチューブを二次元に展開したドラフトプレートを配置する事を検討し、実験の結果、粒体の噴流化と洗浄効果に良い結果を得たので報告する。

2. 実験装置及び方法

実験装置及び座標軸の取り方は文献[1、2、3]と同じとした。すなわち、静圧34.3kPaのルーツプロアから内径50mmの塩化ビニルパイプ、オリフィス流量計を經由して、幅600mm、高さ250mm、奥行き1600mmのバッファータンクに空気は送られる。タンク上面には終端部から525mmの位置に500×170mmの開口部を設けて、その上に浴槽底部に見立てた500×150mm、厚さ30mmのアルミ板で密閉し、アルミ板中央に幅10mm長さ150mmのスリットを設けて二次元ノズルとした。

ノズル長手方向の両端は噴流の広がりを押さえて二次元噴流になるように、幅500mm、高さ1000mmの壁面をアクリル板で設けた。他の2面は10メッシュの金網で覆い、外気との流通を自由にしてコアンダ効果を起こさせないようにして、噴流を垂直に噴出させた。座標軸は二次元噴流の方向をY軸、ノズル長手

* 高知工科大学連携研究センター
** 三浦工業(株)
*** 三菱重工業(株)
**** 兼松エンジニアリング(株)

方向をZ軸、噴流の幅方向をX軸として座標原点はノズル中心とした。

用いた粒体は直径6mmのポリスチレン球（比重1.0、真球度0.042mm）を用いた。粒体が浴槽内を循環するようにFig. 2のように二次元ノズルに向かって角度5°の傾斜面を設置した

風速測定は先端部外径1mm、内径0.5mm、全長150mmの総圧管を用いて、噴流断面をX軸方向に一定ピッチで走査させ、大気圧の差圧をマノスターゲージで測定して風速を計算で求めた。

ノズル出口での風速 $V_0=30\text{m/s}$ （レイノルズ数19400）になるように送風機をインバータで制御した。ドラフトプレートの形状および設置状況をFig. 1、2に示す。

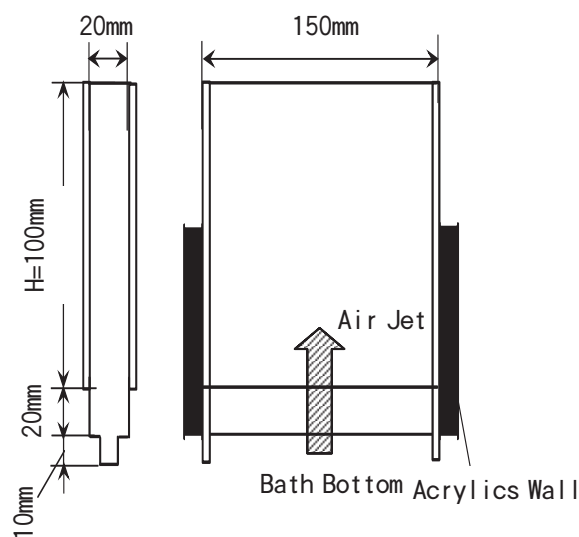


Fig. 1 Shape and sizes of draft plate

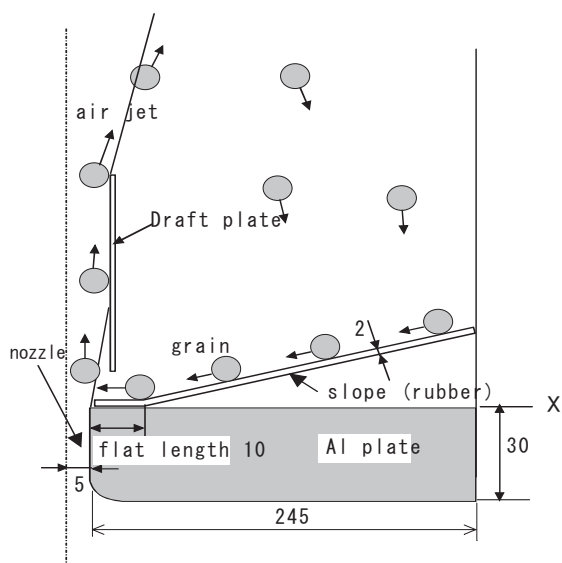


Fig. 2 Set up of draft plate

二次元ノズルからの噴流は広がり角 10° で下流に流れる事が知られている。⁷⁾ そのため二次元ノズルからの空気噴流がドラフトプレートから外側に流さないように、ドラフトプレートの幅はノズル幅より10mm大きい20mmとして、その下端の高さは粒体が傾斜面を転がり、ドラフトプレートに当たらず余裕を持ってノズル内に転がる20mmとした。

長さは二次元ノズル長さと同じ150mmとし、高さは空気噴流のポテンシャルコア長さが50mm¹⁾である事から、予備実験において高さ50、100、200mmの3種類のドラフトプレートを作成し粒体の噴流高さの観測から、最も効果的に吹き上がる100mmとした。それを二次元ノズルに差し込み固定した。

3. 実験結果

3. 1 噴流構造

ドラフトプレートの有無によるノズル中心軸上の風速分布の測定結果をFig. 3に示した。

縦軸は噴流中心での速度 V_c とノズル出口風速 $V_0=30\text{m/s}$ との比を、横軸はノズル出口からの高さ Y とノズルスリット幅 D との比を取り、両対数グラフ上に表した。

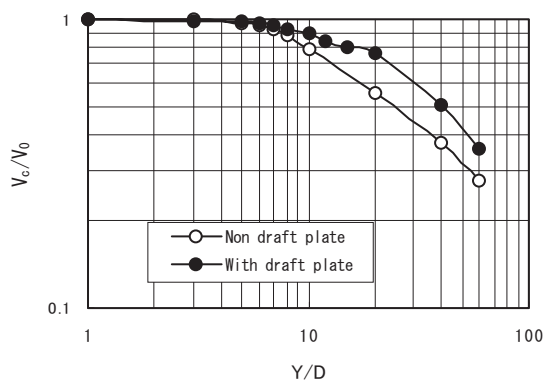


Fig. 3 Velocity distribution of axis

ドラフトプレートが設置されていない場合（○印）では $Y/D=5$ まで、出口速度が維持されるポテンシャルコア、 $Y/D=5\sim 10$ は遷移域、 $Y/D=10$ 以上では拡散域とみなせる。

ドラフトプレートの設置により（●印）、設置していない場合と比べて速度は下流域まで高速を維持している。特に $Y/D=6$ からドラフトプレート上端位置である $Y/D=12$ までの速度低下割合が少ない。これは、プレートの存在によって噴流は横（X軸方向）方向への広がりが制限され、強制的に下流方向（Y軸方向）に向けられるためと考えられる。また、 $Y/D=12$ から

下流ではドラフトプレート幅20mmからの大気中への噴流となり $Y/D=12\sim 20$ において噴流速度の低下割合が減少している。

次に横方向の広がり状態をFig. 4に示す。ドラフトプレートを装着しない場合はノズル出口から約 10° の広がり角度で噴流は下流に流れるがドラフトプレートを装着しても、ドラフトプレート上端面から約 10° の広がり角度で広がる。これはドラフトプレートが幅20mmの二次元ノズルと同じ働きをしているためと考えられる。

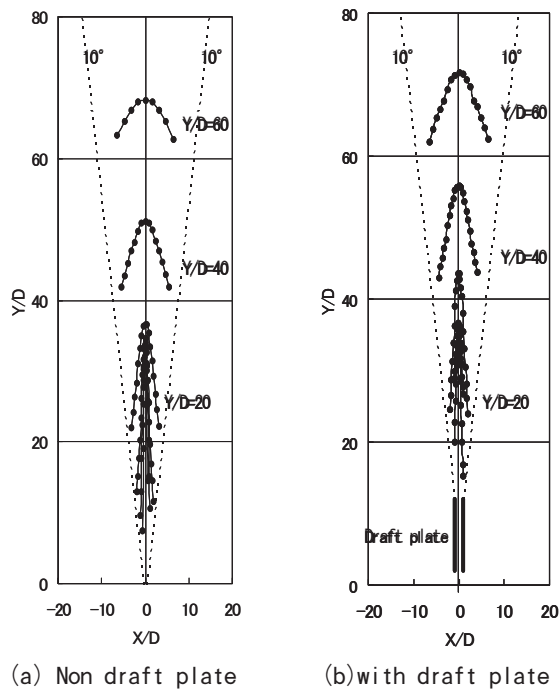


Fig. 4 Velocity distribution of longitudinal section

Fig. 3及び4の結果からドラフトプレート装着することで速度低下割合が少なく、広がりが少ない噴流になる事がわかる。

3. 2 粒体の分布

実験模型にポリスチレン球1000個投入して(質量流量比1.34)、二次元ノズルから $V_0=30\text{m/s}$ の空気噴流で吹き上げられる状態をFig. 5に示した。

ドラフトプレートが装着されていない場合は文献[1、4]に示したように、傾斜板を転がって二次元ノズルからの空気噴流の噴流中心付近を通る粒体は高く吹き上げられるがその数は少ない。噴流中心からはずれる程、吹き上げられる高さは低くなるがその数が多いために2つに分かれたようになる。

ドラフトプレートを装着すると二次元ノズルから出た噴流はドラフトプレート内壁に衝突してプレー

ト内を吹き上がり、そのエジェクター効果により傾斜面とドラフトプレート下端部の隙間から周囲の空気を巻き込む。そのため粒体はスムーズに噴流に引き込まれてドラフトプレート内壁に衝突しながら運動方向を強制的にY軸方向に向けられる。これはドラフトプレートが幅20mmの二次元ノズルと同じ効果が有り、粒体は空気噴流と共にノズル内を吹き上げられている状態と同じである。そのためプレート出口

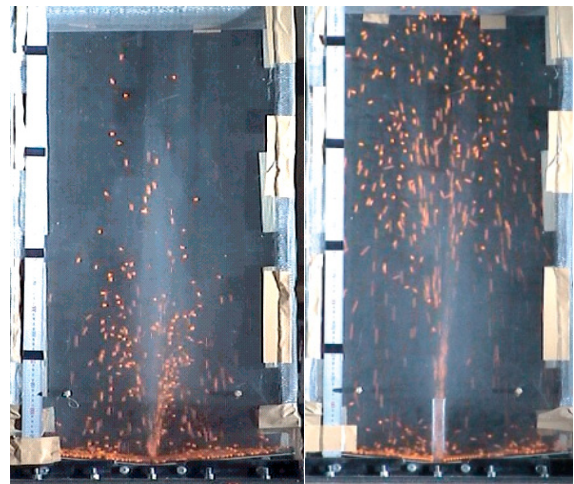


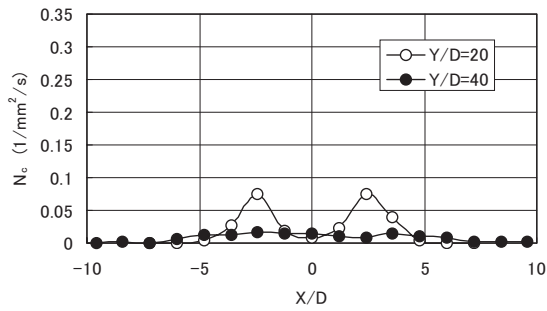
Fig. 5 Situation of grains in air jet

では噴流中心を吹き上げる粒体量が多くなりかつ、風速も速いので高く吹き上がるようになる。

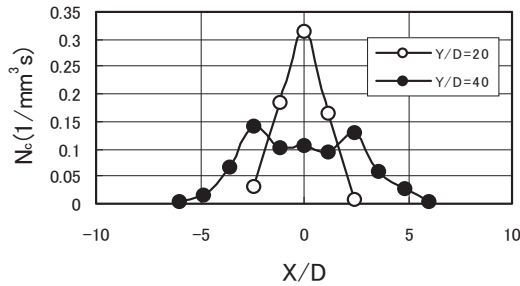
Fig. 5からもドラフトプレート設置の効果が良くわかる。

次に、噴流中の粒体の密度分布を直径12mm、9.8Nの小型ロードセルを用いて、サンプリングタイム $200\mu\text{s}$ で6.36秒間にセンサーに衝突した粒体数から測定した。X軸方向に12mmピッチで測定したその結果をFig. 6に示す。

縦軸は単位時間、単位面積当たりの衝突個数、横軸は X/D で表した。ドラフトプレートを装着していない場合、 $Y/D=20$ の低い位置では噴流中心よりも周辺部($X/D=2.4$)での密度が高く、 $Y/D=40$ の高い位置では幅方向が広がり、分布は平均化されるが密度は低下する。ドラフトプレートを装着すると、装着していない場合と比べて密度は高くなり、低い位置 $Y/D=20$ では噴流中心を通過する粒体が多く、周辺で少なくなる。高い位置である $Y/D=40$ においては噴流中心よりも周辺部を通過する粒体が多い。しかし、粒体のX軸方向への広がりは狭くなっている事がわかる。



Non draft plate



With draft plate

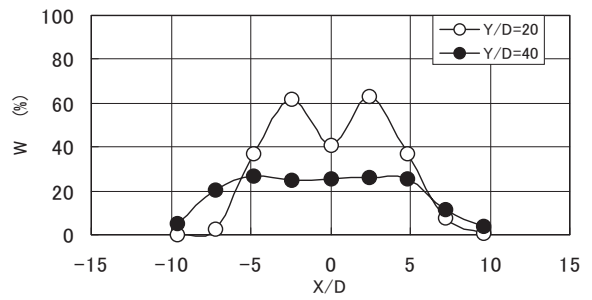
Fig. 6 Distribution of grains

3. 3 洗浄効果

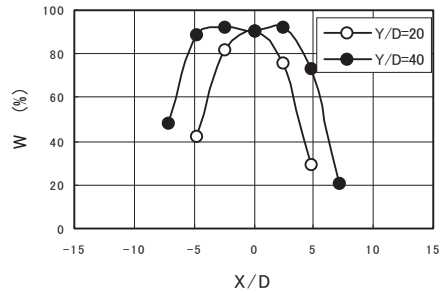
ドラフトプレートの装着による、洗浄効果を調べた。実験は薄いポリウレタンフィルム (30mm×24mm) をビニルシート (50mm×24mm) に貼った後、その上に垢に見立てたバター (脂肪分83%) を一様に塗り、1日デシケータ内で放置したものをテストピースとした。これを直径12mmの丸棒へ緩衝材として厚さ7mmのゴムを巻いた上に貼り付け、5分間噴流内に設置し、粒体による洗浄を行なった。

洗浄率は除去されたバターの重量から計算で求めて、横軸にX/D、縦軸に洗浄率をとって表わした。その結果をFig. 7に示す。

ドラフトプレートを装着していない垂直噴流の洗浄率は、Fig. 6の粒体濃度分布の状態と相関が見られて、高さY/D=20では噴流中心部分で低く、Y/D=40では洗浄率は低くなるが広い範囲での洗浄が可能である。一方、ドラフトプレートを装着した場合の洗浄率は、Y/D=20、40共に中央部分で90%を超え、洗浄効果の大幅な向上が見られた。また、Fig. 6の粒体の密度分布から、Y/D=20、40において噴流中心(X/D=0)での粒体密度の差が3倍なのに同じ位置での洗浄率がほぼ同じになった。このことからポリスチレン球による5分間の洗浄では、これ以上の洗浄は困難である。



Non draft plate



With draft plate

Fig. 7 Result of washing ratio distribution of longitudinal section

3. 4 噴流の揺動による洗浄

ドラフトプレートを装着すると粒体は高く上がり、噴流中心付近での粒体密度が高くなるものの、洗浄可能な範囲が狭くなる。より広範囲な洗浄を行うには噴流を左右に揺動させる事が考えられる。Fig. 1に示したドラフトプレートを左右に揺動可能な状態に改造して15°傾けると噴流もその方向に傾き壁面噴流になる事を確認した。揺動の速度を5秒間で1往復として5分間の洗浄実験を行った。その結果をFig. 8に示す。Y/D=20の低い位置ではX/D=0の噴流中心では固定噴流とほぼ同じ洗浄率となり、その周

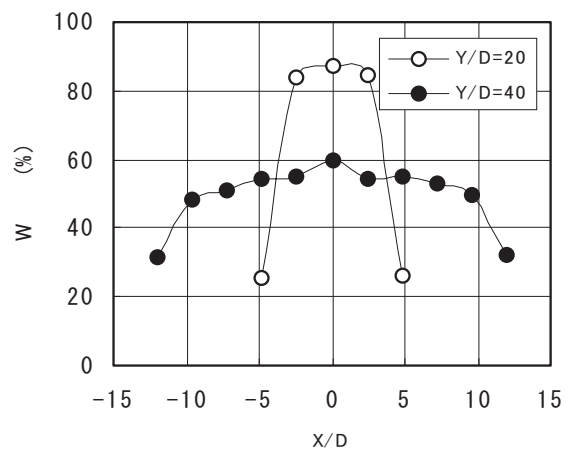


Fig. 8 Washing ratio by swing air jet

辺で洗浄率の向上が見られた。Y/D=40の高い位置では噴流中心では洗浄率は低下するものの広範囲な洗浄が可能になった。身体洗浄では下半身の洗浄は範囲が狭くかつ洗浄率は高い方が望ましく上半身は幅広く洗浄される事が必要である。この事からドラフトプレートを設置して二次元ノズルからの噴流を揺動させる事が身体の均一洗浄にとって有効である事と言える。

4. まとめ

ドラフトプレートの選定及びドラフトプレートを設置することによる粒体噴流の特性、洗浄効果の違いについて実験を行ない、以下の結果を得た。

- ① ドラフトプレートを装着する事により、噴流の中心速度の低下が少なく下流域まで高速を維持出来る。ドラフトプレートからの噴流は 10° の広がりを持つ。
- ② ドラフトプレートを装着した場合、X方向の広がりには少なくなっているが、Y/D=20、40のいずれも中央部分で顕著な粒体濃度の増加が見られた。
- ③ ドラフトプレートを装着した場合の洗浄率は、Y/D=20、40共に中央部分で90%を超え、洗浄効果の大幅な向上が見られた。
- ④ ドラフトプレートを傾斜させて噴流を揺動させながら洗浄を行うと広い範囲の洗浄が可能となった。

尚、本研究は平成13年度補正予算地域新生コンソーシアム研究開発事業で行なったものである。

参考文献

- 1) 本川高男、横川明、山崎敬一、光森琢真、山中義也、松村次展、粒体噴流化式人体洗浄装置の開発 (第1報)、設計工学、Vol.36、No.4、PP.164-170(2001)
- 2) 本川高男、横川明、山崎敬一、光森琢真、山中義也、松村次展、粒体噴流による身体の均一洗浄について、噴流工学、Vol.18、No.1、PP.9-15(2001)
- 3) 本川高男、横川明、山崎敬一、光森琢真、山中義也、松村次展、粒体噴流化式身体洗浄における粒体物性の影響、Vol.18、No.1、PP.16-22(2001)
- 4) 本川高男、横川明、山崎敬一、光森琢真、山中義也、松村次展、粒体噴流化式人体洗浄装置の開発 (第2報)、設計工学、Vol.36、No.11、PP.496-502 (2001)
- 5) 幡手泰雄、伊地知和也、上村芳三、ドラフトチューブ付噴流層の流動特性と応用技術、粉体工学会誌、Vol.34、No.5、PP.343-360 (1997)
- 6) 安藤伸治、牧 亨、中川泰緒、江見準、大谷吉生、ドラフトチューブ付き噴流層による粒子のコーティング、粉体工学会誌、Vol.38、No.11、PP.29 (2001)
- 7) 新津靖、加藤孝夫、エア・カーテンの性能及び設計に関する研究、衛生工業協会誌、32、[10]、PP.587-595 (1958)

鑄造廃棄物の省エネ型溶融によるリサイクルシステムの実用化研究

河野敏夫 眞鍋豊士 坂輪光弘*¹ 眞辺照展*¹ 土居康純*² 岡村敏之*²

*Development of Saving Energy Melting Treatment System for
Solving Environmental Problems of Casting Waste*

*Toshio KONO Toyoshi MANABE Mitsuhiro SAKAWA*¹*

*Teruyoshi MANABE*¹ Yasunori DOI*² Toshiyuki OKAMURA*²*

研究の第1段階として、溶融状態にある集塵ダストの塩基度（CaO/SiO₂重量比）が、金属クロムの抽出率および溶融塩の状態に与える影響について、電気炉を用い、実験室スケールでの解明を行った。次に第2段階として、対象となる鑄造廃棄物の中でも主たる対象物となる集塵ダストについてその特性を明らかにするとともに、電気式溶融炉を用いて集塵ダストの溶融実験を行い、集塵ダストからの金属クロムの抽出率を指標として、塩基度および還元剤（アルミニウム）の効果等の最適な条件を設定した。

1. はじめに

鑄物工場の廃棄物処理は、地域における環境問題とその処理費用の高騰が、工場自体の存続を危ぶませるような大問題となっている。鑄造工場から排出される廃棄物は、埋め立て処分する場合、廃掃法においてすべて「鉱さい」として管理型処分地への処理を義務づけられている。近年これらの処分地の不足、環境に対する意識の高まりなどから処理費用は高騰しており、鑄造業界にとって、諸外国との価格競争などと併せて経営を圧迫する重大な問題となっている。

また、埋め立て処分以外にも、排出される廃棄物の種類によっては、セメント工場への受け入れや、路盤材、土木、建築資材への再利用なども行われているが、これらによって再利用可能な廃棄物は、成分などの問題からごく一部であり根本的な解決策とはなっていない。

すでに昨年度までに、溶融促進用ガラス層を形成させ、塩基度調整した廃砂を投入することで、従来よりも約200℃低い温度でクロム成分を溶融抽出できることを見出した。この成分は再び鑄物用成分とし

て利用できる。また、スラグ層は、そのままセメント原料としての利用も可能であり、将来的には、人工砂化して鑄型砂として再利用し完全な循環サイクルを構築できる。

今回は溶融促進スラグ層の形成、炉内の還元力の改善および塩基度調整による溶融温度の低下処理を行い、省エネルギーでの溶融処理が可能とし、溶融効率の改善と高品質の再利用資源の抽出により大幅なコスト削減が図り、処理コスト問題を解決するための研究を開始した。（図1）

* 1 高知工科大学

* 2 (株)特殊製鋼所

鑄造廃棄物の省エネルギー型 溶融によるリサイクルシステムの実用化研究

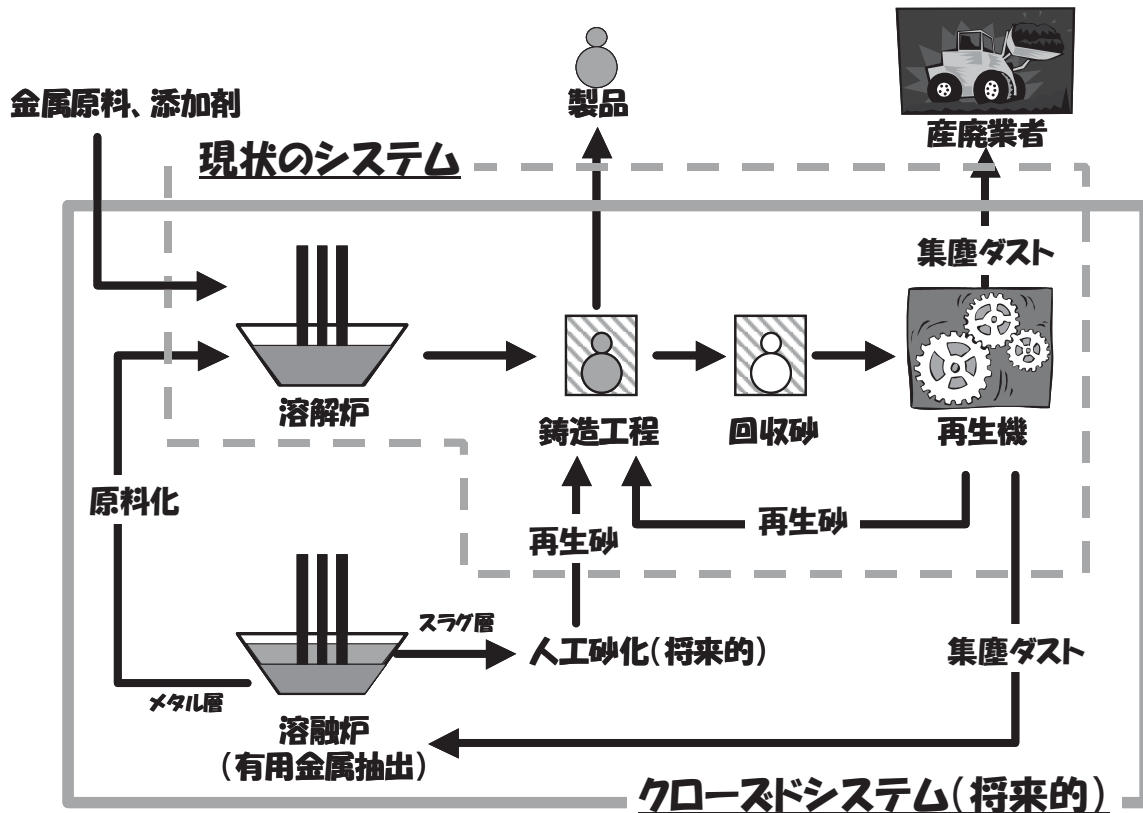


図1 本研究の概要

2. 実験方法

2. 1 電気炉による塩基度調整効果

2. 1. 1 原料調整

塩基度の調整方法はまず、原料（集塵ダスト）中のSiO₂含有量を蛍光X線装置を用いて定量した。次に原料中のSiO₂濃度に応じて、炭酸カルシウム（CaCO₃）を添加し、遊星型ボールミルを用いて、回転速度150r.p.m×10分間×（正転・逆転）×2回の条件で混合・攪拌し、均一化を行った。塩基度は重量比で0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0とした。

2. 1. 2 溶融試験および評価試験

2. 1. 1の方法で塩基度調整した試料を30g測り取り、カーボン製坩堝に入れ昇降式電気炉内にて昇温した。昇温速度20℃/minにおいて各目標温度1200、1300、1400、1500、1550、1600℃まで昇温し、各目標温度に達した後、即座に昇温を停止して、炉内において放冷した。

放冷後、デジタルカメラを用いて内容物の状態を撮影し、撮影後ダイヤモンドカッターによって坩堝を垂直方向に切断して、再度内容物の状態を撮影した。溶融状態の評価はこれら撮影した画像をもとに

任意の条件を設定し、目視において評価を行った。

また、内容物を坩堝から取り出し、スラグ層を粉碎し、硼酸リチウムを融剤としてビードを作成し、蛍光X線装置によって定量を行い、クロムの抽出効率について評価を行った。

2. 2 小型実験炉を用いての溶融還元プロセスの効率改善

2. 2. 1 集塵ダスト、添加剤

（株）特殊製鋼所で発生している集塵ダストをサンプリングして、含有されている化学成分（Ig-loss、CaO、MgO、Fe₂O₃、Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、Na₂O、K₂O、ZrO₂）について湿式方法による定量を行った。

湿式分析方法は、JIS.M.8852（セラミックス用高シリカ質原料の化学分析方法）、8853（セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法）、8856（セラミックス用高アルミナ質原料の化学分析方法）を参考に行った。

また、溶融処理によるクロムの推移を迅速に把握するために、蛍光X線装置を用いた化学組成分析についても実施した。

更に、溶融試験の際用いる生石灰、ガラスビーズ

について蛍光X線装置による化学組成分析を行った。

2. 2. 2 小型実験炉による溶融試験

小型実験炉を用いた場合の実験のフローを図2に示す。

フロー中の諸条件において、ガラス層形成剤および塩基度調整用として用いた生石灰およびガラスビーズ量、還元剤として用いたアルミニウムの量を変化させて溶融試験を行った(表1)。最終的な調整となる還元促進剤を投入した後、スラグ層は一定時間毎にサンプリングし、メタル層は最終的に一括でサンプリングを行った。試験の結果、得られたスラグ層およびメタル層の分析を行うことによって、最適な溶融条件の検討を行った。

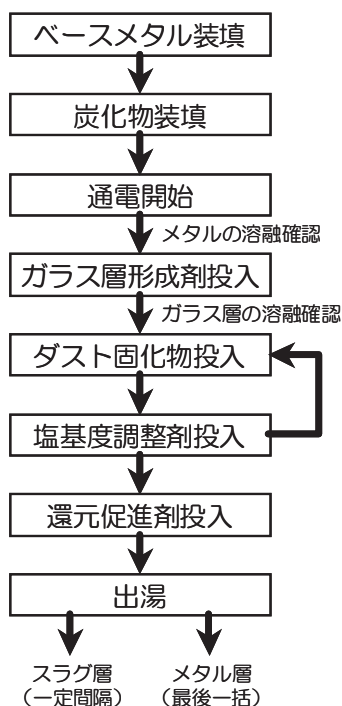


図2 小型実験炉による溶融試験フロー図

表1 溶融試験の各条件一覧

テストNO.	ベースメタル	集塵ダスト	生石灰投入量	ガラスビーズ投入量	アルミニウム投入量
①	1,000	1,800	600	800	0
②	1,000	1,800	400	400	100
③	1,000	1,800	600	800	100
④	1,000	1,800	600	800	200
⑤	1,000	1,800	600	800	300

単位(g)

3. 結果及び考察

3. 1 電気炉による塩基度調製効果

3. 1. 1 塩基度調製による溶融性について

目視によって、溶融状態を評価するに当たって、予め溶融に対する条件を以下のとおり定めた(図3参照)。

未焼結状態(図3-a)

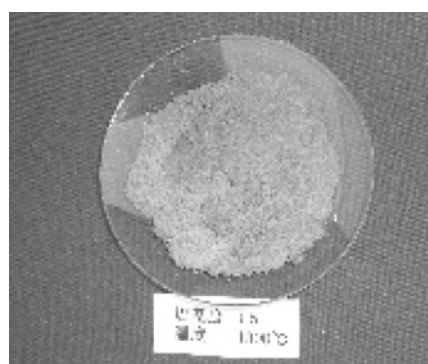
試料が粒子状に分散しており、熱処理前と同様の形状をしている。

焼結状態(図3-b)

試料の表面、断面上に融解前の状態に由来する粒子が確認できるが、ある程度(持ち上げても破損しない)の強度を持っている。

溶融状態(図3-c)

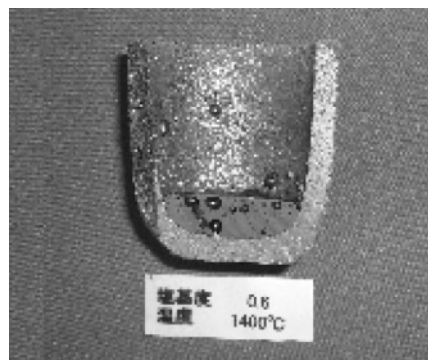
ガラス状であり、試料の表面、断面上に融解前の状態に由来する粒子が確認できない。



a:未焼結状態



b:焼結状態



c:溶融状態

図3 溶融状態の条件

Temperature, °C

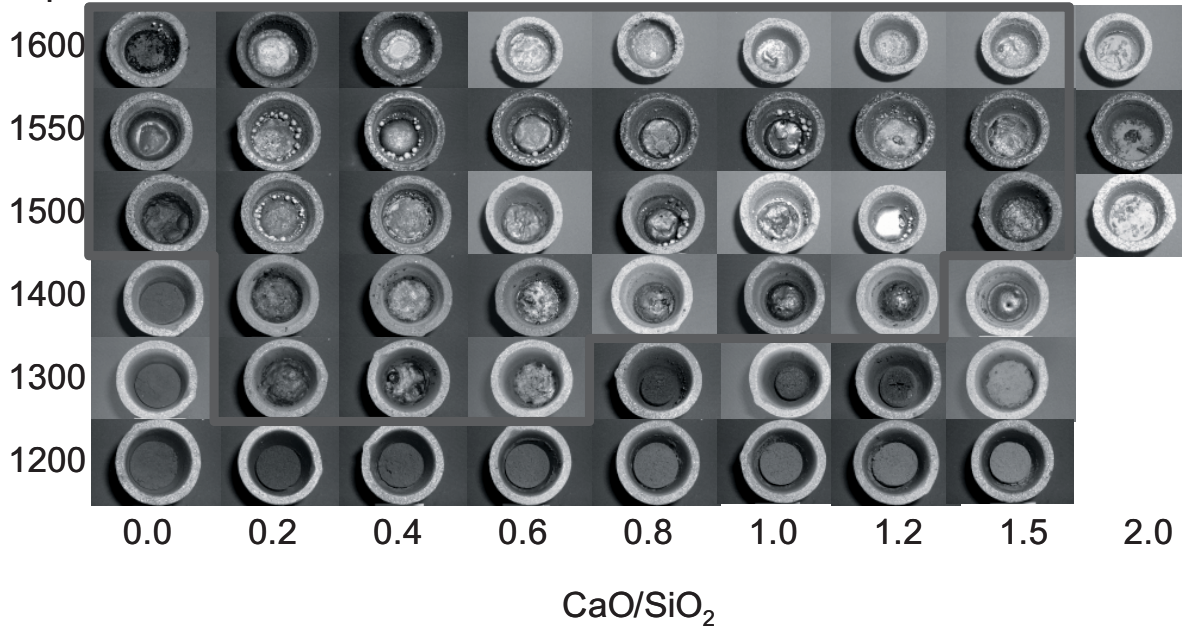


図4 溶融状態の条件

図4に溶融試験の結果に関する塩基度と溶融温度の関係を示す。図中赤線で囲まれた部分が目視によって溶融状態と判定された部分である。塩基度を0.2~0.6の間に調整することで最も低温である1300°Cにおける溶融が確認された。塩基度を2.0に調整したものは1600°Cでも溶融せず、カルシウムの過剰添加は溶融性に悪影響を及ぼすことが示唆される。

3. 1. 2 塩基度調製による還元性について

溶融による酸化クロムから金属クロムへの還元反応は、未焼結・焼結状態では進行せず、溶融状態に

おいて進行すると考えられることから、図4において溶融が確認された試料について、スラグ部分を分取して蛍光X線装置によって酸化クロムおよび酸化鉄の定量を行った(図5、6)

図5から、1600°Cで溶融を行ったサンプルを除いて、塩基度調製によるクロムの還元性と塩基度の相関は見られず、初期値に沿った形で一律にスラグ中の酸化クロムの含有量に減少が見られる。1600°Cで溶融を行ったサンプルは、塩基度の低い領域で初期値に対する還元性が高い傾向が見られた。

図6から、酸化鉄についても図5同様1600°Cを除

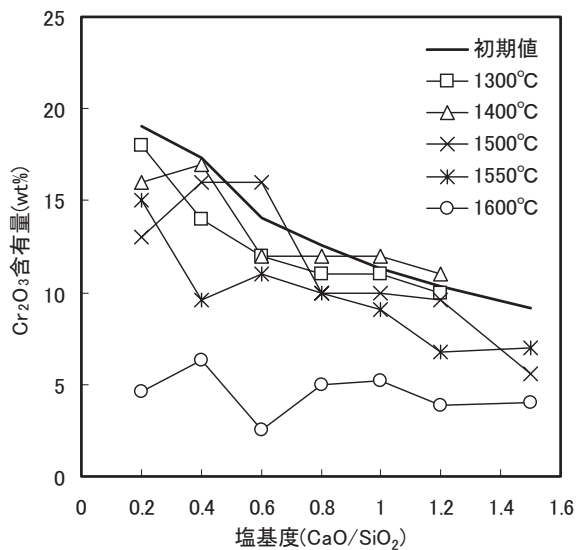


図5 塩基度と酸化クロム含有量の関係

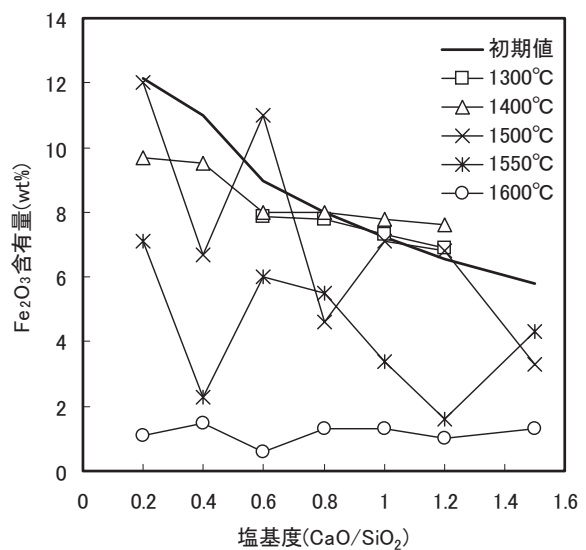


図6 塩基度と酸化鉄含有量の関係

いて塩基度調整効果が低く、1600℃において塩基度の低い領域で高い還元性が見られた。

以上の結果より、1600℃ではクロム、鉄の還元性に塩基度調整が有効であることが認められ、1600℃よりも低い温度域では効果が低いと考えられる。

熔融処理過程においてクロムおよび鉄の還元反応は内部で均一に進行すると考えられるが、比重差によるスラグ層、メタル層の分離のためには、熔融状態における粘性が大きく関与する。また、鉄の融点は1540℃、クロムの融点は1860℃と高温であるため、メタルの流動性を分離の一つの要因として考えると、より高い温度が分離に効果的と言える。従って、実験を行った中で最も処理温度が高かったものが還元反応において有効だったと思われる。

3. 2 小型実験炉を用いての熔融還元プロセスの効率改善

3. 2. 1 集塵ダスト、ガラスビーズの化学組成、蛍光X線測定結果について

集塵ダストおよびガラスビーズの分析結果を表2に示す。生石灰はCaO:100%とした。

各元素を通じて、相関性の高い検量線が得られたため、今後の熔融試験において化学組成の変化を迅速に測定するために、蛍光X線測定法を用いることとした。

表2 集塵ダスト、ガラスビーズの化学組成

	Ig-loss	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Total, wt%
集塵ダスト	5.66	0.49	0.20	0.61	2.92	7.74	14.15	11.32	53.77	0.90	97.76
ガラスビーズ		9.2	1.5	19	3.3			0.5	65		98.5

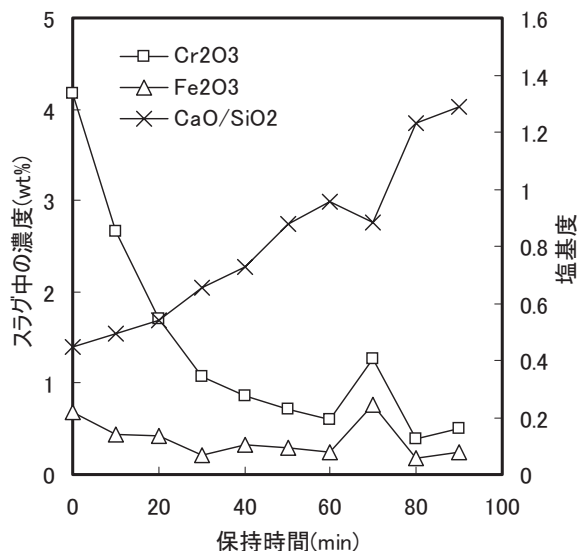


図7 テストNo. ②の結果

3. 2. 2 塩基度調整がクロムの抽出に与える影響について

生石灰およびガラスビーズの量を変えて塩基度を変化させて行った熔融試験について、スラグ層の成分の時間に対する挙動を図7、8に、熔融試験終了後のメタル層の分析結果を表4に示す。

図7、8を比較して、塩基度の差によるスラグ中の酸化クロムおよび酸化鉄の含有量に大きな差は見受けられない。また、90分間保持することによって、スラグ中の酸化クロムの含有量は1 wt%を切っていることが分かる。

表3から、塩基度調整によるメタル層中のクロムの含有量に大きな差は見られなかった。

従って、塩基度調整がクロムの抽出効率に与える影響は少ないものと示唆される。

表3 塩基度を変化させたメタル層の分析結果

	Al	Si	P	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zr	C
②	0.38	15	0.03	12	0.47	72	-	0.09	0.10	2.07
③	0.06	14	0.03	12	0.57	73	0.11	0.10	0.04	1.84

wt%

3. 2. 3 還元剤がクロムの抽出に与える影響について

図9～12にアルミニウムの投入量を変えて行った熔融試験の結果を示す。

図9～12より、アルミニウムの添加量が増加するに従って、スラグ中の酸化クロムの含有量は減る傾向を示し、特に、アルミニウムを投入してから早い

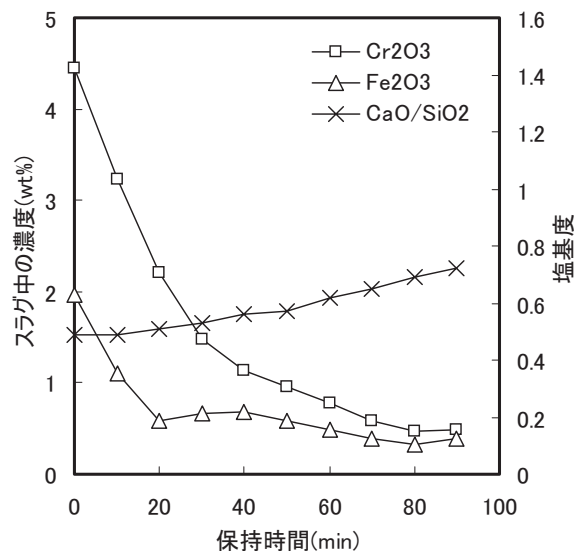


図8 テストNo. ③の結果

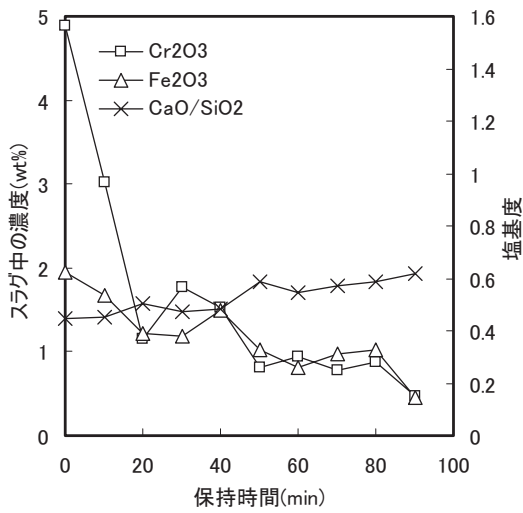


図9 テストNo.①の結果

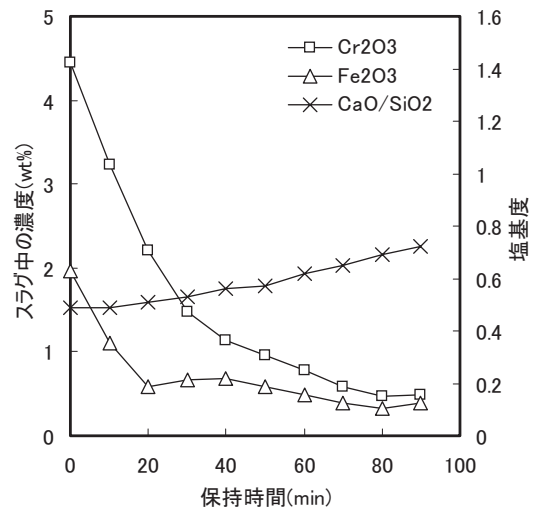


図10 テストNo.③の結果

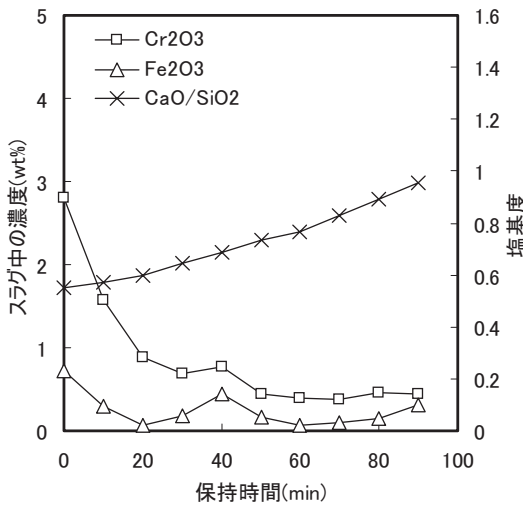


図11 テストNo.④の結果

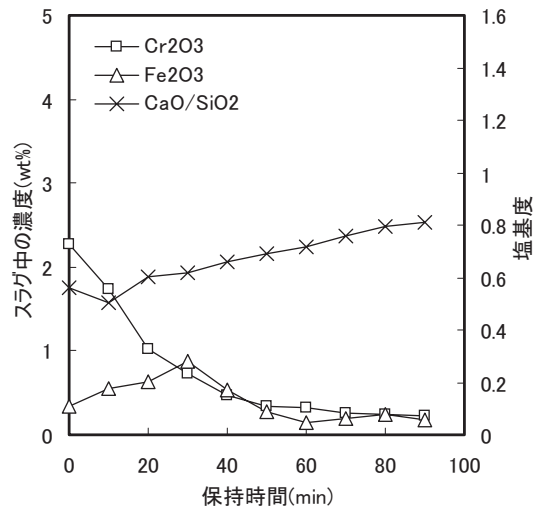


図12 テストNo.⑤の結果

時間で含有量が減ることが明らかである。

しかしながら、表5から溶融処理後のメタル層中のクロムの濃度は、アルミニウムを投入することによる効果が見られない。これはメタル層側の試料の分取による差と考えられ、クロムは効果的に還元抽出されていると思われる。

表5 還元剤の量を変化させたメタル層の分析結果

	Al	Si	P	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zr	C
①	0.87	15	0.03	14	0.45	69	0.13		0.02	4.13
③	0.06	14	0.03	12	0.57	73	0.11	0.10	0.04	1.84
④	0.13	16	0.03	12	0.52	71				0.11
⑤	0.33	20	0.02	13	0.45	66	0.11	0.10	0.04	

wt%

4. まとめ

- 塩基度を0.2~0.6の間に調整することで最も低温である1300℃における溶融が確認された。塩基度を2.0に調整したものは1600℃でも溶融せず、カルシウムの過剰添加は溶融性に悪影響を及ぼすこ

とが示唆される。

- 1600℃ではクロム、鉄の還元性に塩基度調整が有効であることが認められ、1600℃よりも低い温度域では効果が低いと考えられる。
- 相関性の高い蛍光X線測定用スタンダードの作成を行うことによって、迅速にクロム抽出効果の評価することが可能となった。
- 塩基度調整自体が直接クロムの抽出効率に与える影響は少ないものと考えられるが、塩基度調整によって融液の粘性が低下し、スラグ層、メタル層の比重分離が生じやすくなると示唆される。
- アルミニウムの添加によって、スラグ層からのクロム抽出速度が速くなり、効率的に処理を行うことが可能となる。

尚、本研究は平成13年度補正予算地域新生コンソーシアム研究開発事業で行った。

エネルギー使用合理化海洋資源活用
システム開発事業

膜ろ過による海洋深層水のミネラル調整技術（第3報）

— 逆浸透ろ過濃縮水の利用 —

隅田 隆 行弘 恵*¹ 岡崎由佳 関田寿一*² 川北浩久*³ 浜田和秀*⁴

Mineral Control of Deep Seawater by Filtration Various Membrances. (Part3)

— The utilization of the concentration seawater —

*Takashi SUMIDA Megumi YUKIHIRO*¹ Yuka OKAZAKI
Toshikazu SEKIDA*² Hirohisa KAWAKITA*³ Kazuhide HAMADA*⁴*

海洋深層水の逆浸透ろ過濃縮水からカルシウム、マグネシウム成分の濃縮を行った。装置の運転条件は、脱硫酸NFの透過回収率20～40%、ミネラルNFの濃縮回収率17～33%、希釈割合は濃縮水：RO脱塩水で4：1、2：1、1：1、1：2、4：1とした。その結果、最大2価イオンの総濃度で4000 ppm、深層水中マグネシウムの1.6倍、カルシウムで2.5倍の濃縮率だった。

1. はじめに

海洋深層水を原料とした清涼飲料水や各種食品関連が市場に流通しているが、深層水成分でも、カルシウム、マグネシウムは、一般食品や健康食品分野などで利用が高まるものと考えられる。しかしながら、深層水を含め海水を使用する場合、カルシウム、マグネシウムを用途にすると、主成分である1価のナトリウム塩の組成が大きく利用の妨げとなる。さらに、ナトリウム塩を低減した後でも、カルシウム、マグネシウムの利用では濃縮した溶液の方が効率的である。こうした考えにあった著者らは、Na塩濃度を低減し、カルシウム、マグネシウムのミネラル（本稿でのミネラルはカルシウム、マグネシウムを意味する。）成分濃度が相対的に高い液を効率的に得る手段として、各種ろ過膜を組み合わせたミネラル調整のシステム開発に取り組んできた¹⁻³⁾。本研究では、十分利用されていない逆浸透ろ過（Reverse Osmosis：RO）濃縮水に着目し、このシステムを用いてRO濃縮水からカルシウム、マグネシウム成分の濃縮を試

みたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 ミネラル調整装置

実験に用いたRO濃縮水用ミネラル調整装置のフローを図1に示す。流れとしては、深層水をROに通し、その濃縮水を脱硫酸用ナノ膜（Nano Filtration：NF）にて硫酸イオンを除去する。その後、ミネラル調整用NFでミネラルを濃縮する。ミネラル調整用NFの濃縮は一度だけでは十分でないので、繰り返して膜処理を行う必要がある。本装置では3回の多段濃縮を行う。また、RO希釈水は、ミネラルの多段濃縮の際加わる浸透圧を低減させるため希釈水として用いる。

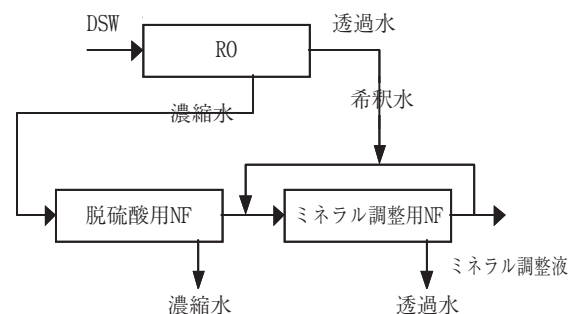


図1 RO用濃縮水用ミネラル調整装置のフロー図

* 1 現 農業技術センター
* 2 平成15年3月退職
* 3 高知県海洋深層水研究所
* 4 〃 (現 工業技術センター)

2. 2 操作条件の検討

この装置を用いてRO濃縮水の濃縮条件の検討を行った。ミネラル調整溶液の評価には、透過回収率、濃縮回収率、除去率、濃縮率及び濃度を求め比較した。実測により求めた濃度以外は(1)～(4)式から算出した。

$$\text{透過回収率 (Rec}_p\text{)} = Q_1 / (Q_1 + Q_2) \quad (1)$$

$$\text{濃縮回収率 (Rec}_c\text{)} = Q_2 / (Q_1 + Q_2) \quad (2)$$

$$\text{除去率 (Rr)} = (C_0 - C_1) / C_0 \quad (3)$$

$$\text{濃縮率 (Rc)} = C_2 / C_0 \quad (4)$$

ここで、Qは流量 (l/min)、Cは濃度 (mg/l)、また、下添字0は供給水、下添字1は透過水、下添字2は濃縮水を表す。

3. 結果と考察

3. 1 脱硫酸効果

海水の膜処理では、濃縮によりカルシウムイオンと硫酸イオンより石膏 (CaSO₄) の析出があり、膜の劣化を招くため海水中の硫酸イオンを除去する必要がある。

図2にRO濃縮水の透過回収率を変えての除去率を示した。図2から装置により硫酸イオンは90%以上除去できた。ただし、濃縮目的であるカルシウムマグネシウムイオンも除かれるため、透過回収率を40%以下とする必要があると思われる。

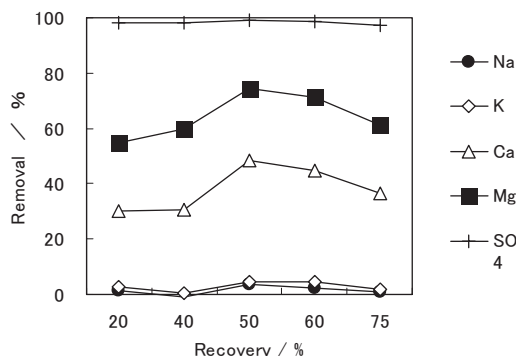


図2 RO用濃縮水の脱硫酸NF膜による除去率と回収率

3. 2 ミネラル濃縮条件

図3に示す濃縮回収率と濃縮率の関係より、ミネラル調整装置の回収率が高くなると濃縮率は低下する。逆に低いほど濃縮効果は上がる傾向だった。ただし、カルシウムの濃縮回収率12%で濃縮率が低下した。これは濃縮によりCaSO₄ (溶解度積CaSO₄ pKsp=5.0 (25℃)) の析出が考えられた。硫酸イオンは前処理で極力除去しているものの、残硫酸イオンの影響と思われる。

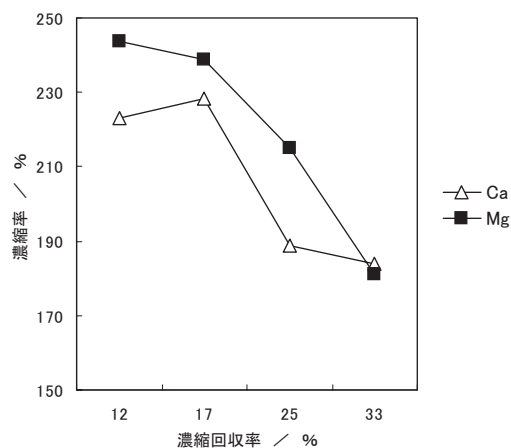


図3 濃縮深層水の濃縮回収率と濃縮率

3. 3 希釈割合の検討

ミネラル調整用NFに繰り返し透過させることにより、より高濃度の濃縮が期待できるが、高濃度化に伴いNFへの圧負荷が想定される。そのため、NFに通す前に溶液の浸透圧を下げるためある程度の希釈処理を行う必要がある。そこで、希釈割合と濃縮率変化を調べた。その結果を図4に示す。これより希釈割合が大きいほど濃縮効果が上がった。

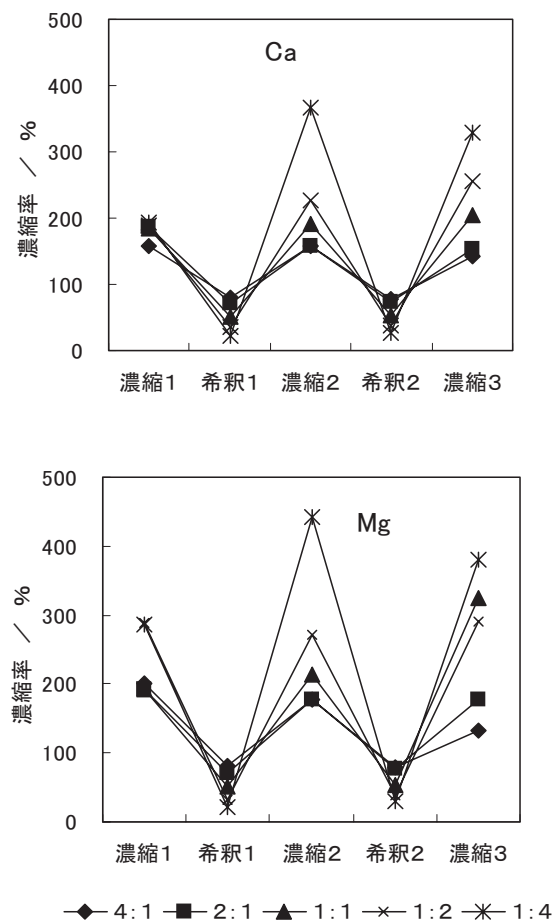


図4 NF膜による希釈割合を変えての濃縮率変化

3. 4 検討条件の適用

これまで検討した操作条件により、ミネラル調整装置の連続運転を実施した。

3. 4. 1 多段濃縮による濃度変化

連続濃縮（3段濃縮）の結果を図5に示した。図5よりNa、K濃度は深層水の3分の1まで低減した。逆にカルシウム濃度は1.6倍、マグネシウム濃度は2.5倍まで濃縮した。しかしながら、深層水を原水にミネラル調整を行う場合と比べ、深層水濃縮水を原水に用いた場合の濃縮濃度は思ったよりも高くなかった⁽³⁾。原因として、NF特性として塩分濃度が上がると2価イオンの分理解能が下がり⁽⁴⁾、今回の濃縮水を用いた結果として高い濃度が得られなかったためと考える。

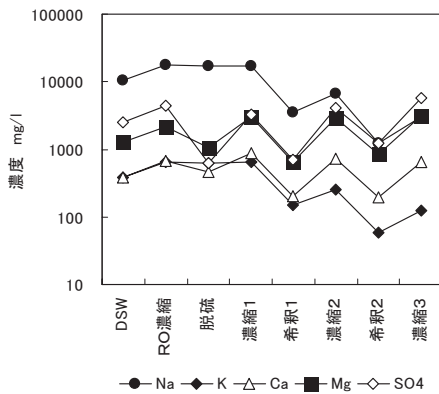


図5 ミネラル調整装置による濃縮

RO透過回収率33%脱硫酸透過回収率25%NF膜濃縮回収率17%希釈割合1：4

3. 4. 2 ナトリウムに対する相対濃度

連続運転において各段階のナトリウムに対するカルシウム、マグネシウムの相対濃度を調べた（図6）。

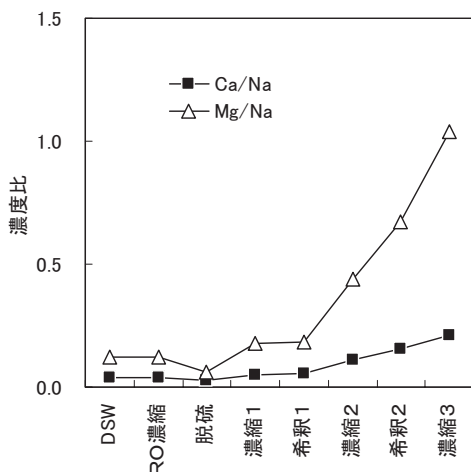


図6 ミネラル調整溶液のナトリウムに対する相対濃度比

深層水の濃度比はCa/Naで0.04、Mg/Naで0.12だったが、ミネラル調整（3段濃縮）によりCa/Naで0.2、Mg/Naで1.0となった。すなわち、カルシウムではナトリウムの5分の1、マグネシウムではナトリウムと同濃度となった。

4. まとめ

以上、ミネラル調整装置を用いてのRO濃縮水のミネラル濃縮では、多段濃縮（3段濃縮）の結果より、カルシウム濃度は深層水の1.6倍、マグネシウム濃度は2.5倍まで濃縮できた。一方、ナトリウム、カリウム濃度は深層水の3分の1まで低減できた。これにより、カルシウム、マグネシウムを主目的とする使用分野が広がるものと考えられた。ただし、深層水原水を用いる場合と比べ濃縮率が上がらなかったことより、濃縮水を利用する場合は塩分調整についての検討を要する。

今後、連続運転による技術評価、ミネラル調整溶液の利用のための経済評価を実施する予定である。

5. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発」資源エネルギー利用技術研究補助により実施されました。

6. 参考文献

- 1) 隅田隆、浜田和秀、川北浩久、岡崎由佳、関田寿一:深層海水と健康研究会誌、3、(2002)65-70
- 2) 浜田和秀、川北浩久、行弘恵、岡崎由佳、関田寿一、隅田隆:高知県工業技術センター研究報告、33、(2002)73-75
- 3) 浜田和秀、川北浩久、行弘恵、岡崎由佳、関田寿一、隅田隆:高知県工業技術センター研究報告、33、(2002)77-80
- 4) 竹内弘、川崎睦男:造水技術、23、(1997) 59-63

平成14年度高知県工業技術センター研究報告第34号
平成15年11月28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。

