

目 次

1. 報 文

カンキツ果実の脱顆粒抑制作用の探索	1
木村美和子, 山西妃早子, 尾崎嘉彦, 実宝智子	
超臨界流体を利用した微細発泡体及び成形加工技術の開発	3
山口和三, 新山茂利, 前田拓也	
微量カドミウムの迅速および高感度定量法の開発	7
松本明弘, 谷口久次, 中原武利	
R F I D タグを用いた医療過誤防止システムの研究開発	9
前田裕司	
天然蚊取線香の総ピレトリン定量法の改良	12
橋爪 崇, 岩城久弥, 石井光代, 島田美昭	
新技法による根来塗の商品化	14
沖見龍二, 橋本洋二	
紀州草の製造技術	16
田口義章, 元吉治雄	
硝化・脱窒に有効な固定化材の開発	18
山際秀誠, 高辻 渉	

2. ノート

マイクロ波加熱による桂皮酸誘導体の脱カルボキシル化	20
野村英作, 細田朝夫, 森 一, 谷口久次	
“ インクジェット草木染 ”のための天然色素インキ開発	21
解野誠司, 大萩成男	
海水中における一般構造用圧延鋼材および鋳鉄材料の異種金属接触腐食に関する調査	22
時枝健太郎	
マイクロ波を利用した P E T の分解反応	23
森 一, 野村英作, 細田朝夫, 谷口久次	

カンキツ果実の脱顆粒抑制作用の探索

木村美和子^{*1}，山西妃早子^{*1}，尾崎嘉彦^{*1}，実宝智子^{*2}

要 旨

本県特産のカンキツ果実であるジャバラ，ウンシュウミカン，ユズ，ハッサク，キヨミ等について，RBL - 2H3 細胞によるモデル系を用いた脱顆粒抑制作用の評価を行った．その結果，ジャバラ抽出物にもっとも強い抑制作用がみられた．そこでHPLC分析を行ったところ，ジャバラ抽出物に多量のナリルチンが含まれていた．ナリルチンの標準品を用い，脱顆粒抑制作用の評価を行ったところ，抑制作用がみられた．このことからナリルチンは脱顆粒抑制物質のひとつであると考えられる．

【はじめに】

現在，日本人の5人に1人が花粉症であるといわれている．花粉症をはじめとしたアトピーや鼻炎などのアレルギー性疾患の患者数は増加の一途を辿り，大きな問題となっている．

数年前から，インターネットを中心にジャバラ (*Citrus jabara*) が花粉症の症状を緩和するという噂が広がり，注目を集めていた．ジャバラとは和歌山県北山村周辺地域で生産されている香酸カンキツであり，ユズ，九年母，小ミカンなどの交雑種の中から，寒さに強い個体が定着したものとされている¹⁾．昨年度，このジャバラについて検討した結果，花粉症の反応機序のひとつである脱顆粒を抑制する作用を見いだした²⁾．

和歌山県ではジャバラの他にも，ウンシュウミカンをはじめ，多くのカンキツ果実が生産されている．これらにも脱顆粒抑制作用が期待されることから，和歌山県特産の様々なカンキツ果実について，脱顆粒抑制作用の評価を行った．

また，カンキツ果実には多種多様なフラボノイドが含まれている．フラボノイドには脱顆粒抑制機能を含めた抗アレルギー作用に関する報告があることから，強い脱顆粒抑制作用が認められたものについてはフラボノイド組成の分析を行い，脱顆粒抑制物質の特定を目指す．

【試験方法】

ジャバラ，ウンシュウミカン，キヨミ，ハッサク，ダイダイ，レモン，ユズを果皮ごと半切し，ハンドジューサーを用いて搾汁を行った．それぞれをメタノールにより抽出し，C₁₈Sep - Pakを用いて，有機酸，糖類等を除去したものを減圧乾固し，試料とした．

脱顆粒抑制作用の評価には，ヒューマンサイエンス振興財団から購入したラット好塩基球性白血病細胞株 RBL - 2H3 (JCRB0023) を，10%ウシ胎児血清 (FBS) を含むDMEM培地 (Sigma社) で37℃，5%CO₂で培養したものをを用いた．RBL - 2H3をマウス抗DNP - IgE抗体で感作させ，24wellプレートに播種し，24時間培養した．各wellをPBS (-) で洗浄し，試料を添加した後，10分間，37℃，5% CO₂インキュベーターで保持した．その後，DNP-BSAを加え，1時間，37℃，5% CO₂インキュベーターで培養を行った．各wellの上清をそれぞれ遠心して回収し，脱顆粒時に細胞内から放出される β -ヘキソサミニダーゼの遊離量から脱顆粒の抑制率を求めた^{3,4)}．

また，ジャバラ抽出物のSep - Pak吸着画分について，HPLCを用いてフラボノイド組成の分析を行った⁵⁾．

^{*1}生活産業部 ^{*2}千里金蘭大学

【結果と考察】

それぞれの試料において、0.01ppmにおける脱顆粒抑制作用を比較したところ、ジャバラ抽出物にもっとも強い作用が認められた (Fig. 1)。ジャバラ抽出物を細胞培養液中に0.1ppm添加した場合には、脱顆粒をほぼ50%抑制した (Fig. 2)。いずれの場合も、抑制作用が見られた濃度範囲では、細胞の増殖に影響を与えなかった

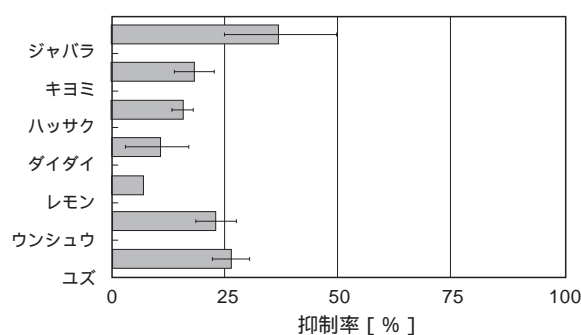


Fig.1. 0.01ppmの脱顆粒抑制率

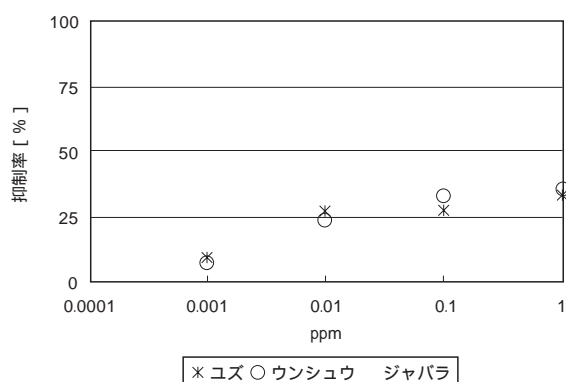


Fig.2. カンキツ果実の脱顆粒抑制率

また、HPCLによるジャバラ抽出物のフラボノイド組成の分析を行った結果、多量のナリルチンが含まれていた (Fig. 3)。ナリルチンの標準物質を使い、脱顆粒抑制作用の検討を行ったところ、抑制作用がみられ、ナリルチンが抑制物質のひとつであると考えられる。しかし、実際に食した場合、消化、吸収、代謝など複雑な作用が起こる。

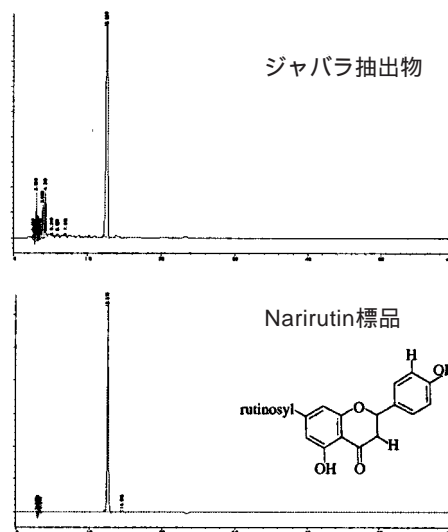


Fig.3. HPLCによるジャバラのフラボノイド組成の分析

そのため、一抑制作用があると断言することはできず、今後、動物細胞や臨床試験を行う必要がある。

参考文献

- 1) 三宅正起, 稲葉伸也, 前田久夫, 伊福靖:
日本食品工業学会誌, 37, 5 (1990)
- 2) 木村美和子, 山西妃早子, 尾崎嘉彦:
日本食品科学工学会第50回大会講演集, (2003)
- 3) 吉川雅之:
薬学会シンポジウム
「天然薬物学を基盤とした機能性成分探索
研究における新展開」要旨集 (2003)
- 4) 公開特許公報 平9 - 20672:
シソ植物中の抗アレルギー物質, その製造
方法, 抗アレルギー剤及び機能性食品
- 5) Kawai S. et al. :
J. Agric. Food Chem., 49, 3982-3986 (2001)

超臨界流体を利用した微細発泡体及び成形加工技術の開発

山口和三^{*1}， 新山茂利^{*1}， 前田拓也^{*1}

要 旨

超臨界流体を利用した微細発泡射出成形機（MuCell射出成形機）を用いて，窒素ガスを発泡剤として，ポリスチレン（PS），ポリプロピレン（PP），ポリ乳酸樹脂（PLA）の微細発泡体を成形した．成形条件（ガス注入比率，金型温度等）が微細発泡体の力学的特性や内部構造に及ぼす影響について検討した．力学的特性として引張特性，曲げ特性および衝撃特性を測定し，内部構造は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した．微細発泡体の重量は数％程度軽量化したが，力学的特性は低下した．微細発泡体の内部には，PSは50 μ mそしてPLAは100 μ m程度の気泡が分散していたが，PPは極小径の気泡から250 μ m程度の気泡が混在していた．

1．緒言

プラスチック発泡体は軽量で断熱性や力学的特性に優れているので，家庭用品をはじめ工業用品までの幅広い分野で利用されている．最近では，自動車を含む輸送分野や構造材料の分野での利用が広まり更なる軽量化，高強度化が要求されている．プラスチック発泡体の製造方法には機械的に気泡を加える機械的発泡，固体または液体の低沸点発泡剤を用いた物理的発泡，熱分解や化学反応により発生するガスを利用する化学的発泡があり，フロンガスが使用されていたがオゾン層破壊の問題で使用できなくなり，その代替ガスも爆発性などの危険性がある．また，化学発泡に使用される化学物質は人体への問題が懸念されていることから，代替発泡剤として二酸化炭素や窒素を超臨界で使用した微細発泡成形が注目されている¹⁻³⁾．しかし，成形条件と内部構造に関する報告はまだ少ないのが現状である．本研究では，窒素ガスを発泡剤として，超臨界流体射出成形機を用いて微細発泡体を成形した．成形条件が微細発泡体の力学的特性や内部構造に及ぼす影響について検討した．

2．実験方法

2.1 成形材料

実験に用いた成形材料を表1に示す．

Table 1実験に用いた成形材料

	ポリエスチン	ポリプロピレン	ポリ乳酸樹脂
グレード	GPPS HF77	J - 2021R	テラマックTE - 4000
メーカー	PSJポリスチレン	出光石油化学	ユニチカ

2.2 射出成形機

使用した成形機はJ85EL - 110H-Mucell型（日本製鋼所製）で，型締力833 kN，スクリュ径32 mmである．

2.3 引張試験

インストロン材料試験機5569型を用いて，試験速度10mm/minで行った．最大荷重時の応力を引張強さ，最大荷重時の%ひずみを引張伸びとした．引張弾性率は荷重 - 変位曲線の初期傾きから求めた．

2.4 曲げ試験（3点曲げ）

インストロン材料試験機5569型を用いて，支点間距離64mm，試験速度2mm/minで行った．最大荷重時の応力を曲げ強さとした．曲げ弾性率は荷重 - 変位曲線の初期傾きから求めた．

2.5 シャルピー衝撃試験

試験片に深さ2mmのVノッチを入れて測定した．

2.6 SEM観察

図1に示すP-1からP-5までの5箇所の断面をSEMで撮影した．

^{*1}材料技術部

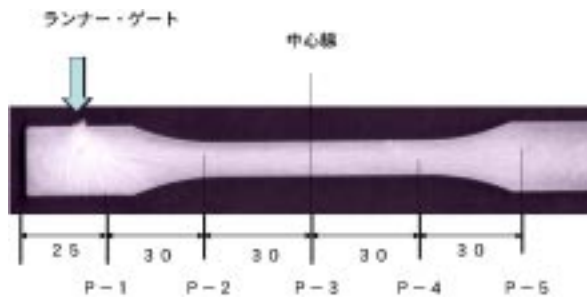


Fig.1 SEM撮影位置

3. 実験結果

3.1 成形条件と物性

金型は引張試験片、曲げ試験片と熱変形試験片を一度に成形できる金型を使用した。射出成形した微細発泡体の形状を図2に示す。図3でPSにガスを入れないで成形した成形品とガス注入比率0.4%の微細発泡体の外観を比較した。PS射出成形品は透明だが、微細発泡体は内部に気泡を含むために半透明になった。

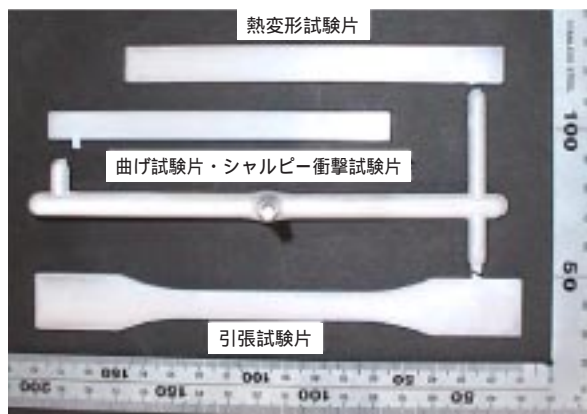


Fig.2 微細発泡体の成形品



Fig.3 PS射出成形品と微細発泡体の外観

PS,PP,PLAの成形条件と物性を各々表2,3,4に示す。成形条件は、最初はガスを注入しないでシリンダー温度射出圧力等の条件を決めた。成形条件が安定した後の15ショットをサンプルとした。

発泡成形は成形品の重量を測定し、その成形品の重量に対して0.4,0.8,1.2%の重量の窒素ガスを注入して成形した。窒素ガスを入れた場合も、成形条件が安定した後の15ショットをサンプルとした。金型温度は20 と40 の2水準とした。

軽量化率は引張試験片の重量から次式で計算した。

$$\text{軽量化率 (\%)} = \frac{(\text{ブランクの重量} - \text{発泡体の重量}) \times 100}{\text{ブランクの重量}}$$

Table2 PSの成形条件と物性

原材料名 サンプル名	PS ブランク	PS 20 - 0.4	PS 20 - 0.8	PS 20 - 1.2	PS 40 - 0.4
金型温度	20	20	20	20	40
シリンダー温度	240	240	240	240	240
射出圧力 MPa	68.9	49.9	49.2	46.9	47.8
ガス注入比率 %		0.4	0.8	1.2	0.4
軽量化率 %		5.2	5.3	5.5	4.8
引張強さ MPa	43.9	34.8	33.5	36.6	37.9
引張弾性率 MPa	2455	206.3	2111	2291	2239
引張伸び %	2.1	1.7	1.8	2.0	2.3
曲げ強さ MPa	82.0	72.6	72.2	71.6	71.6
曲げ弾性率 MPa	3439	3272	3245	3268	3329
シャルピー衝撃値 KJ/m3	1.34	1.34	1.81	1.65	1.22

Table3 PPの成形条件と物性

原材料名 サンプル名	PP ブランク	PP 20 - 0.4	PP 20 - 0.8	PP 20 - 1.2	PP 40 - 0.4
金型温度	20	20	20	20	40
シリンダー温度	190	190	190	190	190
射出圧力 MPa	57.4	49	47.5	46.8	48.4
ガス注入比率 %		0.4	0.8	1.2	0.4
軽量化率 %		7.6	8.4	8.3	8.1
引張強さ MPa	28.3	22.9	22.8	22.7	23.2
引張弾性率 MPa	1136	959	1000	976	1052
引張伸び %	8.7	7.6	7.9	7.7	7.6
曲げ強さ MPa	29.9	28.2	28.6	28.5	28.6
曲げ弾性率 MPa	1147	1102	1102	1116	1124
シャルピー衝撃値 KJ/m3	3.49	1.95	1.96	2.02	2.16

Table4 PLAの成形条件と物性

原材料名 サンプル名	PLA ブランク	PLA 20 - 0.4	PLA 20 - 0.8	PLA 20 - 1.2	PLA 40 - 0.4
金型温度	20	20	20	20	40
シリンダー温度	200	200	200	200	200
射出圧力 MPa	105.4	86.9	83.8	80.6	87
ガス注入比率 %		0.4	0.8	1.2	0.4
軽量化率 %		6.3	6.3	8.1	6.0
引張強さ MPa	67.2	52.8	51.1	48.7	54.5
引張弾性率 MPa	2579	2338	2315	2264	2448
引張伸び %	3.2	2.8	2.8	2.7	2.8
曲げ強さ MPa	100.1	95.6	94.2	93.1	97.6
曲げ弾性率 MPa	3618	3674	3640	3645	3704
シャルピー衝撃値 KJ/m3	2.95	2.73	2.49	2.81	2.13

軽量化率はPSで5%、PPで8%、PLAで6%程度を示した。力学的特性は成形条件を変化させても、ブランクよりも全般的に低い値を示している。

PLAの曲げ弾性率のみ同等か少し高い値を示している。

3.2 微細発泡体の内部観察

PS,PP,PLAの金型温度20℃, ガス注入率0.4%で成形した微細発泡体内部のSEM写真を図4~6に示す。

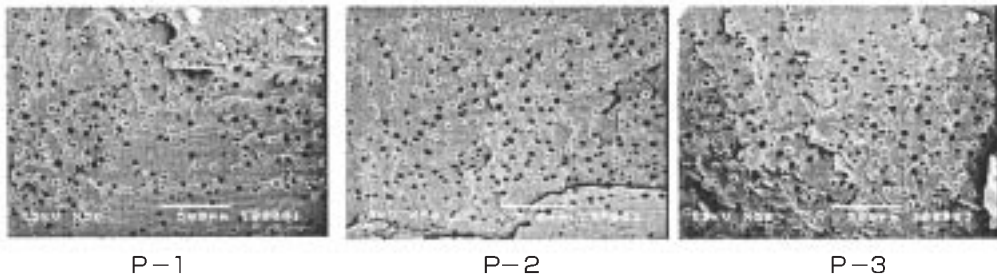


Fig.4 PS内部のSEM写真

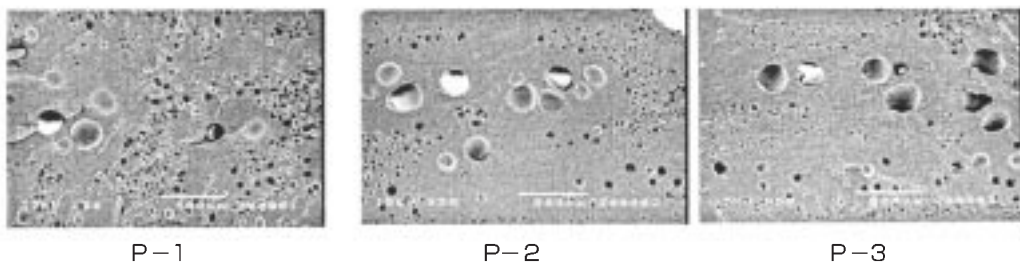
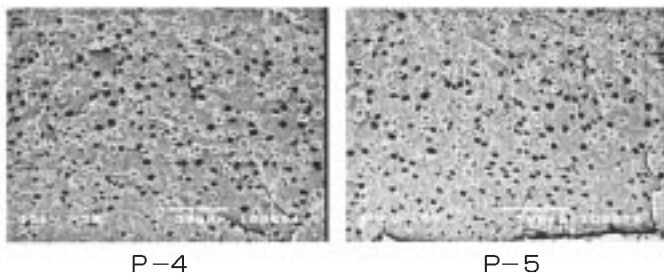


Fig.5 PP内部のSEM写真

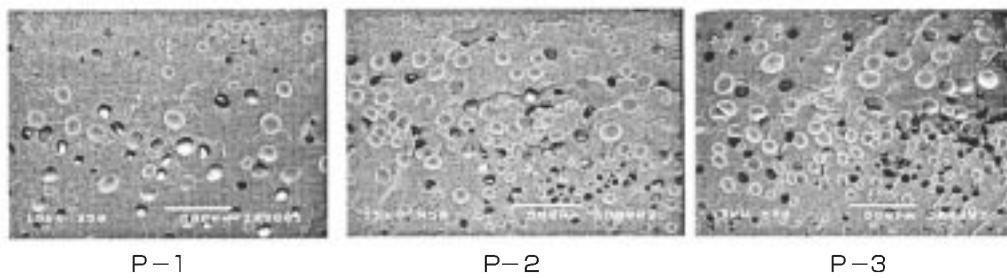
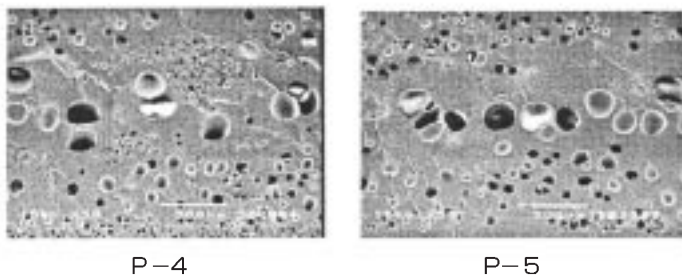
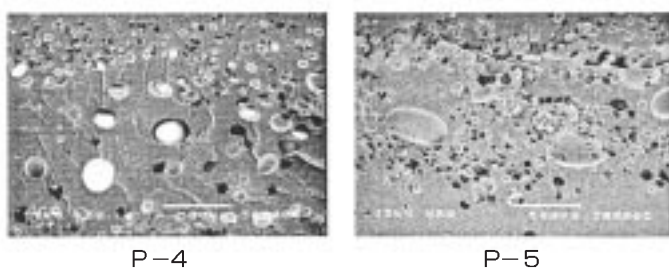


Fig.6 PLA内部のSEM写真



PS微細発泡体の内部には約50 μm の気泡が多数分布している．PP微細発泡体の内部には約15 μm と250 μm の気泡が混在している．PLAは約100 μm の気泡が分散している．サンプルの位置による内部構造の変化は見られない．

金型温度とガス注入比率を変化させて得られた微細発泡体のP - 1における断面のSEM写真を図7～9に示す．

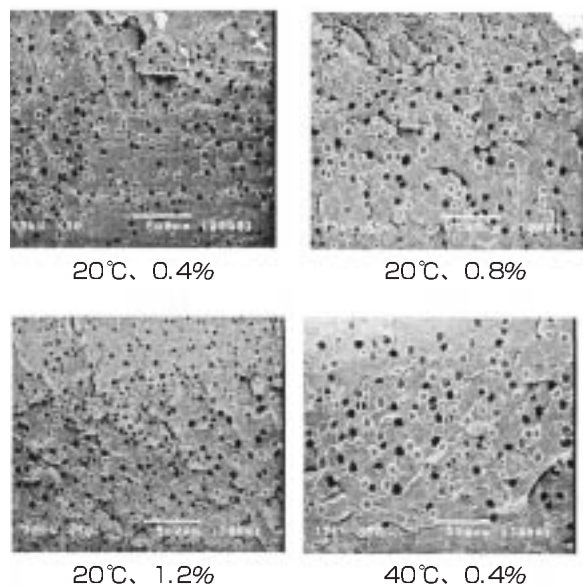


Fig.7 成形条件で得られたPSの内部構造

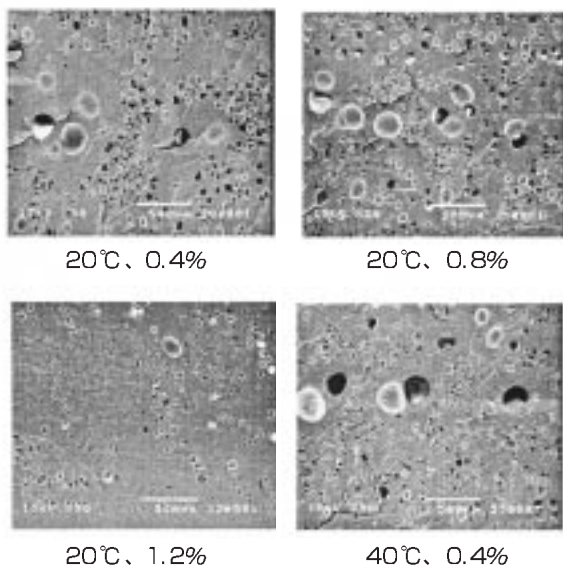


Fig.8 成形条件で得られたPPの内部構造

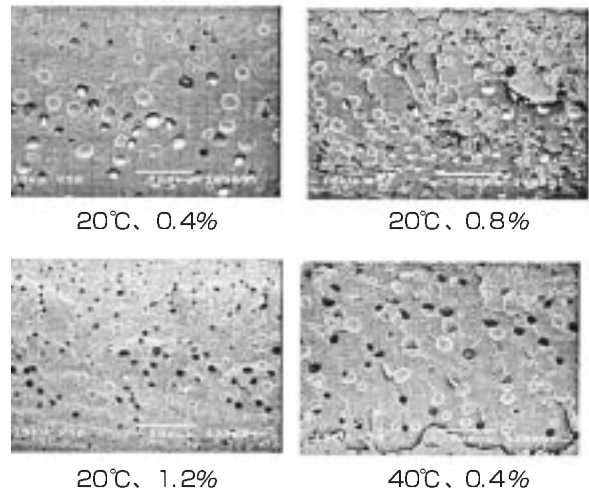


Fig.9 成形条件で得られたPLAの内部構造

ガス注入比率を0.4%から1.2%まで変化させても、気泡の大きさや分布は余り変化しない．しかし、金型温度を20 から40 に変化させると、PSの場合、気泡径が約2倍程度に大きくなる傾向が見られた．

4．まとめ

超臨界流体を利用した微細発泡射出成形機(MuCell 射出成形機)を用いて、窒素ガスを発泡剤として、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリ乳酸樹脂(PLA)の微細発泡体を成形した．成形条件(ガス注入比率、金型温度等)が微細発泡体の力学的特性や内部構造に及ぼす影響について検討した結果をまとめる．

- 1．超臨界流体を用いると低い射出圧力で成形ができる．
- 2．PSとPLAは均一な気泡径を持つ気泡が分散していたが、PPは極小径から250 μm までの気泡が混在していた．
- 3．微細発泡体の重量は約5～8%軽量化されたが、力学的特性は全般的に低下した．

謝辞

埼玉県産業技術総合センター山田氏に微細発泡体の成形でご尽力いただきました．ここに感謝致します．

参考文献

- 1) 坂上守；プラスチック成形技術 Vol.17, No.10, P.9-29 (2001)
- 1) 坂上守；プラスチック成形技術 Vol.17, No.11, P.9-27 (2001)
- 3) 大嶋正裕；化学工学 Vol.65, No.6 P.289-292 (2001)

微量カドミウムの迅速および高感度定量法の開発

松本明弘*¹, 谷口久次*¹, 中原武利*²

要 旨

本研究では、化学反応を利用して、測定元素のカドミウムをガス状物質に変換し、石英セル中に導入する気相試料導入法を適用し、電気加熱原子吸光分析による微量カドミウムの定量を行った。さらに、実試料分析への応用例としてポリエチレン中のカドミウムの定量を行った。その結果、微量カドミウムの迅速および高感度定量分析法を確立した。

1. はじめに

原子吸光分析やICP発光分光分析の高感度化の方法として、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、アンチモン、セレン、スズ、鉛、テルルの水素化物を導入する方法が一般的に用いられている。このような気相試料導入法は、溶液マトリックスから揮発性化学種として分離することができ、また、試料導入効率も優れている。さらに、この方法はカドミウム、銅など¹⁻³⁾にも適用することができることから、新たな高感度分析が可能になる。特に、有害な金属として知られているカドミウムは、欧州の廃自動車令 (ELV)、廃電気電子指令 (WEEE) および電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令 (RoHS) で厳しく規制される元素に挙げられている。そこで本研究では、この気相試料導入法を適用して、電気加熱原子吸光分析によるカドミウムの定量を行った。さらに、本法の有用性を実証するために、実試料としてポリエチレン標準試料を用い、含有するカドミウムの定量を行った。

2. 実験方法

サーモエレクトロン製の原子吸光分光分析装置 (SOLAAR M6) を用い、水素化物発生装置には同社製 HYD - 10U を装着して用いた。これらの装置の概略を図 1 に示す。実験では、試料溶液、還元剤 (水素化ホウ素ナトリウム) 溶液およびアスコルビン酸水溶液をペリスタポンプにより連続的に送液・混合し、反応コイル内でカドミウムの揮発性化学種が発生した。この揮発性化学種を気 - 液分離部で溶液マトリックスから分離し、石英セル中に導入して、吸光度を測定した。

3. 結果

3. 1. 測定条件の最適化

測定に際して、分析線として Cd I 228.802 nm を選択し、気相試料導入法における種々の測定条件の最適化を行った。その 1 例として、原子吸光分析における石英管の温度を室温から 1000 °C まで

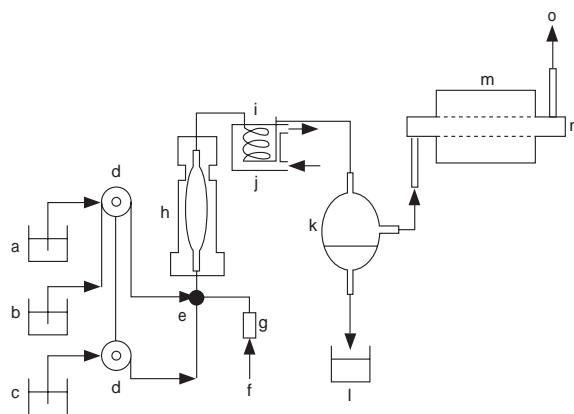


図 1 気相試料導入 - 電気加熱原子吸光分析装置の概略図
a: 試料溶液, b: アスコルビン酸溶液, c: テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液, d: ペリスタポンプ, e: ミキシングジョイント, f: アルゴンガス, g: ガスコントローラー, h: 反応塔, i: 反応コイル1, j: ウォーターバス, k: 気 - 液分離部, l: 廃液, m: 電気炉, n: 石英管, o: 排気。

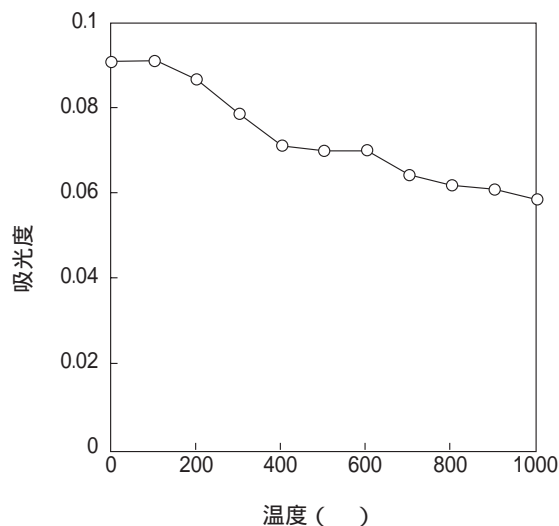


図 2 気相試料導入 - 電気加熱原子吸光分析による石英管の温度の影響

変化させて最適化を行った結果を図 2 に示す。この結果より、室温で最大のカドミウムの吸光度を示した。この結果より、カドミウムは、水素化ホ

*¹ 化学技術部, *² 大阪府立大学大学院

表1 溶液噴霧法および気相試料導入法の最適条件

	溶液噴霧法	気相試料導入法
カドミウム測定波長 (nm)	228.802	228.802
キャリアガス (l/min)	0.8	0.2
測定位置 (mm)	6.2	-
気相試料導入		
水素化ホウ素ナトリウム濃度 (%)		4.0
水酸化ナトリウム濃度 (%)		0.4
水素化ホウ素ナトリウム流量 (ml/min)		1.5
アスコルビン酸濃度 (%)		2.0
アスコルビン酸流量 (ml/min)		4.8
試料溶液流量 (ml/min)		5.1
石英セル温度 ()		Room Temp.

表2 気相試料導入 - 電気加熱原子吸光分析による共存元素の影響

Species	Added as	Relative absorbance in QTA - AAS
Ag	AgNO ₃	2
Al	Metal in HCl	88
Au	HAuCl ₂ · 4H ₂ O	3
B	H ₃ BO ₃	82
Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	89
Cs	CsCl	34
Cu	CuSO ₄ · 5H ₂ O	1
Fe	FeCl ₂ · 4H ₂ O	89
In	Metal in HNO ₃	85
Na	Na ₂ SO ₄	87
Ni	NiCl ₂ · 6H ₂ O	72
P	(NH ₄) ₂ HPO ₄	59
Pd	PdCl ₂	2
Pt	H ₂ PtCl ₆	1
Se	Na ₂ SeO ₃	17
Si	Na ₂ SiO ₃	33
Sr	Sr(NO ₃) ₂	89
Te	Na ₂ TeO ₃	14
Tl	TlNO ₃	70
W	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	76
Y	Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	88
Zn	Metal in HCl	47
Zr	Zr(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	84
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	47
ClO ₃ ⁻	NaClO ₃	82

Relative absorbance : relative to 100 for the absorbance of cadmium (5 ng/ml) alone.

ウ素ナトリウムにより水銀の還元気化と同様に金属まで還元されて、その蒸気がアトマイザーにキャリアーガスとともに導入されたと考えられる。以上のように最適化した条件を表1にまとめて示す。この最適条件下で得られた検量線は、電気加熱-原子吸光分析では0.5~5 ng/mlの濃度範囲で良好な直線性を示し、得られた検出限界(3σ)は、0.11 ng/mlであった。また、種々の共存種がカドミウムの吸光度に及ぼす干渉を調べた。その結果を表2に示す。この結果より、金、銀、銅、パラジウム、白金などによる減感干渉が見られた。

3.2. 超高感度化の検討およびポリエチレン中のカドミウムの分析

表1で示したアスコルビン酸溶液にチオ尿素とコバルトを添加した場合、得られた検量線は、電気加熱-原子吸光分析では0.1~1 ng/mlの濃度範囲で良好な直線性を示し、得られた検出限界は、0.017 ng/mlであった。3.1.で示した検出限界より約10倍の感度の向上が見られた。さらに、本法の実試料分析への応用例として、ポリエチレン標準試料(BCR-680および681)中のカドミウムの定量を行った。その結果を表3に示す。この結果より、得られた分析値は認証値とほぼ一致し、本法の有用性を実証することができた。

おわりに、チオ尿素とコバルトを添加したことによる高感度化についての詳細と気相試料導入-ICP発光分光分析によるカドミウムの定量法については、既報⁴⁾を参考にいただき、読者の一助になれば望外の喜びである。

表3 電気加熱原子吸光分析によるポリエチレン中のカドミウムの定量

試料	カドミウム (μg/g)	
	認証値	定量値 ^a
BCR-680	140.8	133.1 ± 8
BCR-681	21.7	20.6 ± 1

a 測定値 ± 標準偏差 (n=3)

4. 参考文献

- 1) R.E.Sturgeon, J.Liu, V.J.Boyko and V.T.Luong, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 1883.
- 2) 松本明弘, 小畑俊嗣, 中原武利, 鉄と鋼, 89 (2003) 315.
- 3) X.W.Guo, X.M.Guo, *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 987.
- 4) A.Matsumoto and T.Nakahara, *Microchem. J.*, 76, (2004) 43.

RFIDタグを用いた医療過誤防止システムの研究開発

前田裕司^{*1}

要 旨

本研究開発では2.45GHz帯マイクロ波によるIDタグとリーダー・ライタ及びホストコンピュータを利用し、患者、医師、看護師、薬などの実体と管理情報との適合性を自動的に照合し、医療過誤を未然に防止するシステムの簡易モデルを構築し実証評価を行った。まず簡易モデルの説明を行い、続いて実験及びその結果を述べる。最後に考察を行い欠点の改善策を提案する。

1. はじめに

近年多忙な医療現場では、時として患者の取り違えや投薬ミスが生じ、重大事故となることさえある。患者にとっては信頼が揺らぐ懸念となるが、医学の高度な発展により治療法や薬品が多様化・複雑化し、また高齢化社会に突入し始めた現在、患者数増大により医療現場は大変多忙で人為的ミスが生じることも理解できる。多くの病院では事故回避策として番号札や顔写真、バーコードを記したリストバンドなどの照合を行っているが、その確認が煩雑と思われる。

他方、電子・情報分野ではコンピュータシステムや情報ネットワーク、微弱マイクロ波通信技術が大きく発展し、多種多様な産業分野や医療分野、教育分野、各家庭にまで多大な変革をもたらしてきた。その中には電磁波を用いた非接触型ID識別(RFID: Radio Frequency Identification)技術¹⁾が有る。本研究開発では2.45GHz帯マイクロ波によるIDタグとリーダー・ライタ及びホストコンピュータを利用し、患者、医師、看護師、薬などの実体と管理情報との適合性を自動的に照合し、医療過誤を未然に防止するシステムの簡易モデルを構築し実証評価を行った。

2. 簡易モデルの説明

本研究開発で用いたIDタグはSingle Chip System Corp.製の”S-ラベル”と称されるタグで、Fig.1のようにICチップと銅箔アンテナで構成され、バッテリーレスで外部のリーダー・ライタからメモリが読み書きできる。メモリには書き換えのできないROMエリアが有り、個々に異なるID番号が二進数で予め書き込まれている。



Fig.1 S-ラベル

タグの基本仕様を以下に示す²⁾。

- ・メモリ種類 アンチヒューズ追記型
- ・記憶容量 1024bit (うちユーザーエリア928bit 使用)
- ・アンテナ 折り返しダイポールアンテナ
- ・寸法 46×9×0.2 (max0.6)mm

IDタグへの送受信装置(ICチップメモリへの書き込み、読み出し)はセイコープレジジョン(株)製のデータキャリアシステム:Model SS-2000Jを用いた。これは2.45GHz帯のマイクロ波を用い、IDタグへの電力供給とデジタルデータの送受信を行う。またFig.2のように、シリ

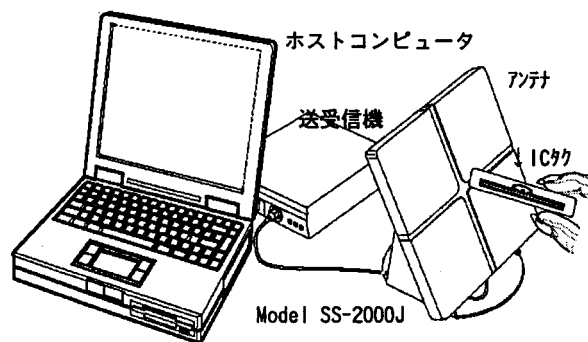


Fig.2 RFIDシステム

アル(RS-232C)通信によって、ホストコンピュータに繋がり、多様な用途に応用できる。全体の信号(情報)の流れはFig.3に示す。

^{*1}システム技術部

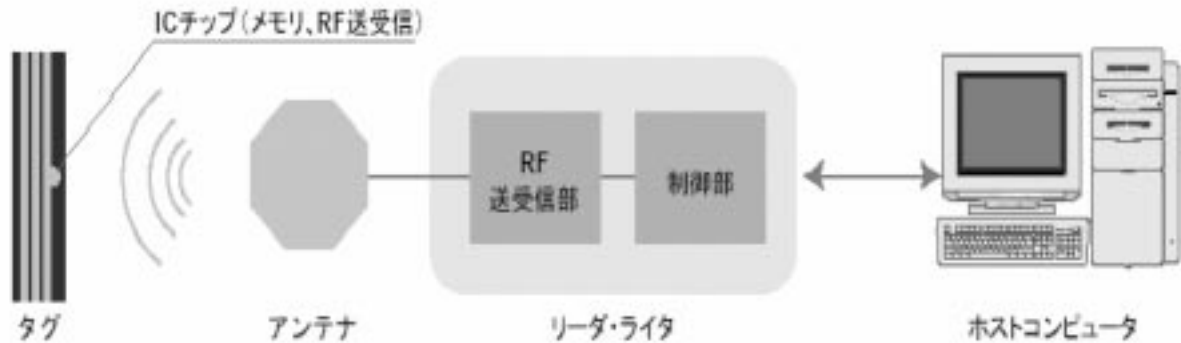


Fig.3 情報の流れ

上記で述べたようにIDタグは軽薄短小であるから、自動認識すべき物体に貼り付けさえすれば良い。送受信アンテナから近距離（本簡易モデルでは350mm以内）に置かれた物体は、そのID番号によって何であるかを認識できる。

3. 実験と結果

本実験では、一般的総合病院における一病室を想定し、患者、医師、看護師、医療機器、各種医薬品の存在する病室モデル（幅：30cm，奥行き：20cm，高さ：15cm）を製作した。また患者、医師、看護師、医療機器、各種医薬品をそれぞれ数種製作し、各々にIDタグを貼り付けた。先ず1個のIDタグが存在する（例えば患者1人が病室に居てる）場合の確認を行った。その後、例えば患者1人と医療機器1台が同時に存在する場合の確認、多数人が居てたり、多数個の機器、医薬品が存在する場合の確認等を行った。Fig.4は2個のIDタグを読み取った場合の表示画面で、



Fig.4 IDタグ読み取り結果

右上リストボックスに2個のID番号が表示されている。選択したタグのメモリ情報が下段に表示されている。第0ワード（32ビット）から第5ワー

ドまでがROM領域で、それ以降はRAM領域である。第2ワードと第3ワードがID番号を示している。また患者を取り違えたり医療機器を取り違えた場合も、ID番号により非接触で認識できた。なおリーダ・ライターからICメモリへの読み込み、書き込み処理フローチャートは付録に示す。

4. 考察

現在の総合病院では患者データベース、医師や看護師データベース、医療機器や医薬品データベース等が作成されており、日々の医療活動は事前に計画されトランザクション処理されているものと思われる。よって上記のような非接触型ID識別システムからの情報と、医療計画トランザクションとを照合し、相違すれば自動警告するシステムが構築できる。

今回は小さな病室モデルでの実験であり、送受信機の仕様書の記載によると空中線電力は300mWとPHSより大きい、携帯電話以下である。本装置は「医用電気機器への電波の影響を防止するための携帯電話端末等の使用に関する指針」（不要電波問題対策協議会(平成9年4月)）に準拠している。しかし実際の病室では350mm以上の距離でも認識できる方が良く、工夫が必要である。また2.45GHzにおける問題点として、無線LAN、自動ドア、電子レンジ、医療機器、携帯電話やPHSと干渉する。更に水には吸収され、金属面では反射する等考えられる。IDタグを人体に直接張れば認識困難になる。

解決策としては、更に高い周波数への変更が考えられる。既に5.8GHzや24.125GHzのシステムも存在する。また電波出力を押さえる方法としてIDタグへの電力供給を電池で行えば、送受信機のアンテナ放射電力を1/10に軽減でき、医療機器への影響が少なくなる。現在もバッテリー付RFIDは存在するがマイクロプロセッサとデータ保

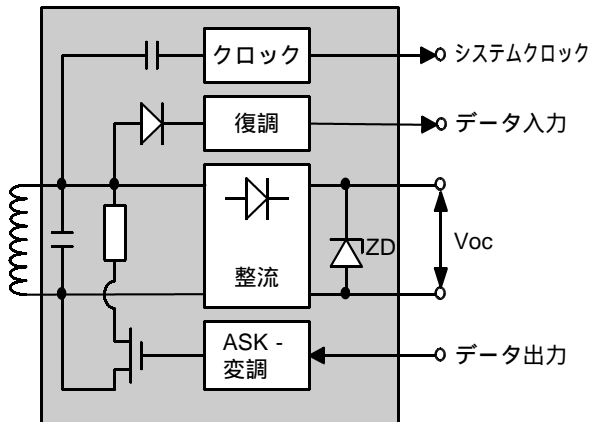


Fig. 5 ICタグへの電磁給電方式

持のための給電であり，通信にはFig. 5のようにアンテナからの電波エネルギーが使われている。¹⁾これを充電電池によって通信すればコスト高ではあるが画期的と思われる．

5. おわりに

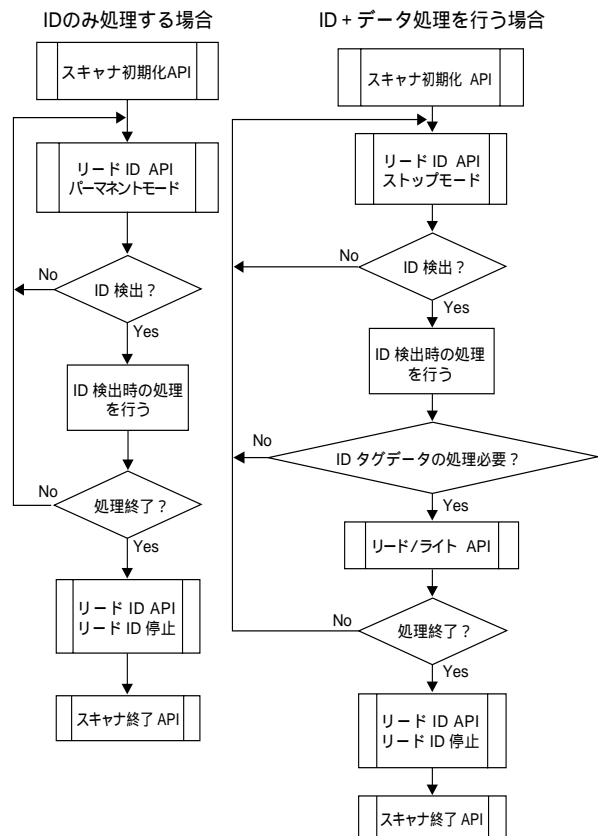
一般的な病室モデルを作成し，マイクロ波による非接触型ID識別技術を用いて，医療過誤を未然に防止するシステムの簡易モデル構築と実証評価を行い，概ね良好な結果を得た．また当ICタグの現状での欠点を検討し，改善策を提案した．なお当技術に関連して，MITのサンジェイ・サルマ教授らが1999年にオートIDセンターを設立し，2003年1月には慶應義塾大学の村井純教授が中心となって日本拠点³⁾が設立されている．

最後に本研究開発は「財団法人和歌山県医学振興会」から平成14年「医学研究助成金」の支援を受けており，紙面を借りて感謝致します．

参考文献

- 1) RFIDハンドブック, Klaus Finkenzeller, 日刊工業新聞社
- 2) Model SS-2000J 取扱説明書, 操作説明書, セイコープレジジョン(株)
- 3) <http://www.kri.sfc.keio.ac.jp/english/laboratory/AutoID.html>

付録 メモリの読み/書き処理フローチャート



天然蚊取線香の総ピレトリン定量法の改良

橋爪 崇^{*1}, 岩城久弥^{*1}, 石井光代^{*1}, 島田美昭^{*1}

要 旨

天然志向・健康志向のブームで見直されている除虫菊使用天然蚊取線香の有効成分（総ピレトリン）の定量法は、煩雑な手作業による分析法で有機溶媒の使用量も多く、分析者の負担となっている。今回、ガスクロマトグラフ法による簡便で迅速な分析法への改良を行い、有機溶媒の使用量も減少した。

1. はじめに

和歌山県有田地方は蚊取線香の発祥の地であり、和歌山県の生産高は現在も全国の生産高の約50%を占めている。蚊取線香の生産が始まった当初（明治20年頃）から、除虫菊（シロバナムシヨケギク）が蚊取線香の有効成分として用いられていたが、昭和26年頃に合成ピレスロイドが開発されてからはその姿を消していた。しかし、ここ数年の天然志向・健康志向のブームにより、除虫菊使用のいわゆる天然蚊取線香が見直されている。

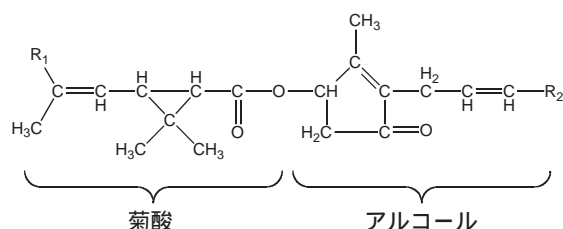
除虫菊の成分であるピレトリン 及び の定量は、第七改正日本薬局方¹⁾に準じる煩雑な手分析による方法（従来法）で、1～6検体の分析に2日間を要し、有機溶媒の使用量も多く、分析者の負担となっている。今回、合成蚊取線香の成分分析で行っているガスクロマトグラフ法（GC法）への改良を試みたので報告する。

2. 方法

ピレトリンは、図1に示したように菊酸とアルコールのエステル化合物であり、置換基の違いによりピレトリン（ピレトリン + シネリン + ジャスモリン）とピレトリン（ピレトリン + シネリン + ジャスモリン）になる。総ピレトリンは、ピレトリン と の和で6種類の化合物からなっている。

従来法は、蚊取線香の粉末をヘキサンによりソ

ックスレー抽出した後、液々抽出、還流、水蒸気蒸留、中和滴定などの操作により、ピレトリンと を分別して定量する方法である。GC法は、従来法と同様に操作したソックスレー抽出液について、シリカゲルカラムによるクリンナップを検討



		R1	R2
ピレトリン	pyrethrin I	- CH ₃	- CH=CH ₂
ピレトリン	pyrethrin II	- COOCH ₃	- CH=CH ₂
シネリン	cinerin I	- CH ₃	- CH ₃
シネリン	cinerin II	- COOCH ₃	- CH ₃
ジャスモリン	jasmorin I	- CH ₃	- CH ₂ - CH ₃
ジャスモリン	jasmorin II	- COOCH ₃	- CH ₂ - CH ₃

図1 ピレトリンの構造式

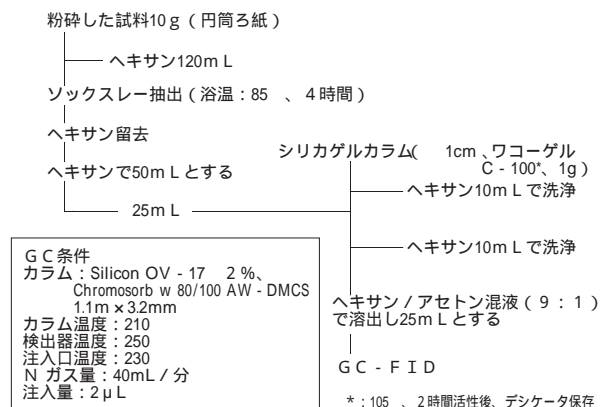


図2 ガスクロマトグラフ法

^{*1}薬事開発部

したところ，図2に示した簡便な方法で，6種のピレトリン化合物に対する妨害物質の除去が可能となる．なお，GC法の標準品は，市販の残留農薬試験用を殺虫剤指針²⁾のジョチュウギクエキスの方法（従来法）で定量して用いた．また，定量はピレトリン，シネリン，ジャスモリンの3種の及びのピーク面積和をそれぞれピレトリン及びとして絶対検量線法で行った．

3. 結果と考察

標準溶液のガスクロマトグラムを図3に示す．検量線は，ピレトリンは150~900 µg/mL，ピレトリンは130~800 µg/mLの範囲で両者とも相関係数 $r=0.999$ 以上の良好な直線性が得られた

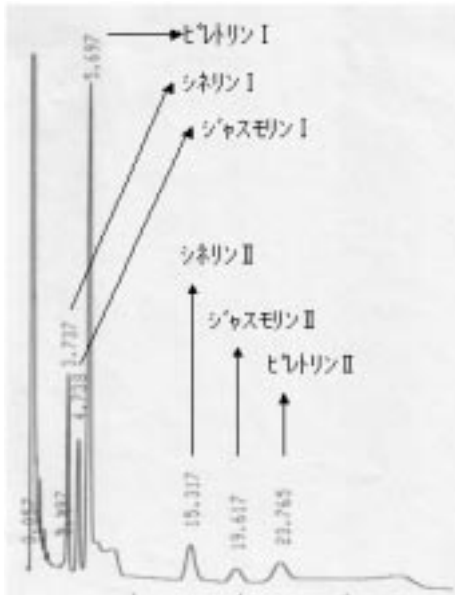


図3 標準溶液のガスクロマトグラム

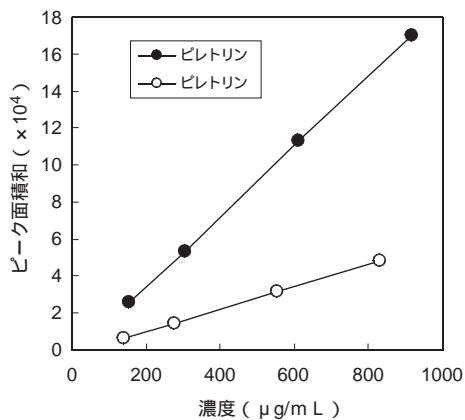


図4 ピレトリンの検量線

表1 試作蚊取線香の定量結果

ロット	回数	ピレトリン		ピレトリン		総ピレトリン	
		従来法	GC法	従来法	GC法	従来法	GC法
ロット3	1回目	0.15	0.15	0.16	0.14	0.31	0.29
	2回目	0.16	0.15	0.16	0.15	0.32	0.30
	3回目	0.16	0.15	0.17	0.15	0.33	0.30
ロット1	1回目	0.16	0.15	0.16	0.15	0.32	0.30
	2回目	0.16	0.15	0.15	0.15	0.31	0.30
	3回目	0.17	0.16	0.14	0.15	0.31	0.31
ロット2	1回目	0.16	0.15	0.15	0.15	0.32	0.30
	2回目	0.16	0.15	0.16	0.16	0.32	0.31
	3回目	0.17	0.14	0.15	0.14	0.32	0.28

(図4)．また，標準溶液（ピレトリン 662 µg/mL，ピレトリン 471 µg/mL）を6回繰り返して注入したときの相対標準偏差は，それぞれ0.45%と1.12%であった．

GC法による試作天然蚊取線香へのピレトリン等量添加回収試験（添加量0.3%）を行ったところ， $95.6 \pm 2.6\%$ ($n=3$)であった．

従来法及びGC法による試作天然蚊取線香の定量結果を表1に示す．GC法は，従来法に比べて若干低くなる傾向であるが，蚊取線香製造上問題のない値と考える．

4. まとめ

GC法による分析を確立することにより，従来法で2日かかっていた定量が1日で可能になり，分析者の負担が軽くなった．また，従来法ではエーテル，トルエンによる液々抽出が必要で，例えば6検体を分析するのにそれぞれ1,770mL，760mL使用したが，GC法では比較的取り扱い易いヘキサン，アセトンによる短時間のカラム操作ですみ，同じく6検体を分析する時の使用量がそれぞれ375mL，15mLと約1/6程度の量になり，GC法は分析者の操作上の負担を軽減するだけでなく，環境・健康面にも優れた方法である．

参考文献

- 1) 厚生省：第七改正日本薬局方，昭和36年4月1日付厚生省告示第76号
- 2) 厚生省：殺虫剤指針（1990），平成2年3月26日付厚生省薬務局長通知薬発第308号

新技法による根来塗の商品化

沖見龍二*1, 橋本洋二*2

要 旨

紀州漆器業界の商品構成のなかで根来塗商品の占める割合が大きい。要因として根来塗が本県が発祥の地であるということに加え、漆器の中でも根来塗を好む消費者が多いと考えられる。平成10年度から行っている「根来塗の商品発」等で開発したシーズを(有)橋本漆芸へ技術移転し商品化を行った。

1. はじめに

平成10年度より当漆器研究開発室では和歌山県発祥である根来塗を、県文化財センター、岩出町教育委員会より提供された発掘資料に基づき形状復元、試作により再現し、現代生活に適應できるような商品開発を行ってきた。¹⁾ 根来塗とは本来、下塗りに黒漆を塗り、上塗りに朱漆を1回～2回塗る塗装技法である。しかし、消費者の根来塗に対するイメージは朱漆の下から黒漆が露出している漆器だけがイメージとして固定化されている。

今回、平成13年度に行った「根来塗漆器の商品開発」(4)トレーの商品開発²⁾と平成14年度に行った「備長炭と挽物技術を活用した商品開発」で蓄積したシーズを(有)橋本漆芸に技術移転し、スプレー塗装の技術を活用した新しい技法としての根来塗漆器の商品化を行った。

2. 試作

2.1 素地形状

紀州漆器は盆を主体にしたギフト商品の販売で販路を拡大してきた産地である。このため製品化に使用する素地として、既存製品から盆2種類を選択し、その他箱物3種類と合わせ、計5品目を使用した。

2.2 下地

今回の商品化の塗装方法については基本的には全行程スプレー塗装での商品化であるため下地はまず、ウレタン樹脂塗料のサンディングシーラーで目止めを行い、乾燥研磨後、ウレタン樹脂サーフェーサーで下地処理を行った。

2.3 中塗り

平成14年度に行った「備長炭と挽物技術を活用した商品開発」の研究結果から備長炭粉末を下地層に使用することにより塗膜の硬度を上げ耐摩耗性を向上させるという結果がでている。また予備実験の結果からウレタン樹脂サーフェーサーに備長炭粉末を混入することにより刷毛目模様を表出するのに適した粘性を付与出来ることが分かった。

そこでウレタン樹脂サーフェーサーに備長炭粉末を混入し塗装試験を行った結果、作業性、堅牢性、刷毛目模様の表出適正等を完遂させるため以下の条件を見出した。

- ・スプレーガン口径 1.3mm
- ・備長炭粉末の粗さ 200メッシュ
- ・備長炭粉末の混合率
ウレタン樹脂サーフェーサーの主剤に対して10%

*1 漆器研究開発室, *2 (有)橋本漆芸

図1は前述条件により塗装した試料と、備長炭粉末を混入せず塗装した試料について耐摩耗性試験を行った結果である。

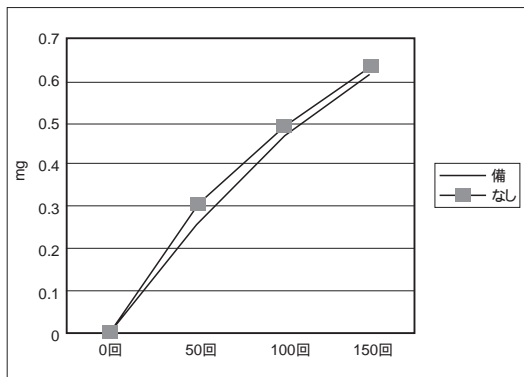


図1

今回、開発の製品には刷毛目模様を表出させるため、備長炭粉末を混合したウレタン樹脂サーフェーサーを塗布した後、希釈剤が揮発し適度な粘性に達するまで放置し、パルミナ繊維で作成した刷毛を使用して刷毛目模様を作り中塗りとした。写真1に刷毛目模様を表出する作業を示す。



写真1

2. 4 上塗り

上塗りでは中塗りの工程で作成した刷毛目模様を生かすために、朱塗料に透明性を付加する必要がある。そこで使用するウレタン漆塗料の調整を行った。主剤である朱のウレタン漆に同量のクリヤーを混合し、塗膜を約20μm～25μmの設定でスプレー塗装にて仕上げを行った。

3. まとめ

本来、根来塗の持つ魅力は、実用性の高い形状デザイン、落ち着きのある朱漆の色、堅牢性にある。

今回、技術移転により商品化を行うにあたり合成樹脂塗料、ウレタン漆を使用した量産型のスプレー塗装による商品化であったが、根来塗の魅力を失することなく新しい感覚をもつ根来塗漆器の開発が出来た。

本製品は製造過程に於いて備長炭粉末を使用していることから「紀炭根来シリーズ」の製品名で現在販売を行っている。写真2は紀炭根来シリーズの一つである三ツ引き出しである。今回の技術移転により消費者が持っている固定化した根来塗のイメージが払拭され販売促進につながるものと考えられる。



写真2

参考文献

- 1) 酒井宏直, 岩橋巧, 沖見龍二, 旅田健史, 池際博行, 吉川孝貴, 石原茂久 平成10年度和歌山県工業技術センター研究報告, p27 (1999)
- 2) 岩橋巧, 沖見龍二, 梶本武志 平成13年度和歌山県工業技術センター研究報告 p 7

紀州革の製造技術

田口義章*1 元吉治雄*1

要旨

製造工程で有害な薬品を使用しない、そして使用済み革は無公害処理できるなど環境に優しい製革技術の開発が社会的要請となっている。そこで、和歌山県製革組合と協力して金属鞣剤を用いない鞣製、天然色素による染色、天然樹脂仕上げなどによる和歌山オリジナルの紀州革の創製に取り組んでいる。今回は、皮粉・皮片での結果を基にして半裁皮による鞣製試験を行った。その結果、鞣製処方を改良することにより耐熱性が79～86と高く、また色調と感触も評価に耐える革を試作できた。これらの中で良好な革からカバンを試作し、和歌山レザーフェスティバル及び東京レザーフェアーに出展した。

1. 緒言

クリーンな製革技術として、鞣製、染色、仕上げなどに天然材料を用いた環境に優しい製革工程と消費者が安心安全に使用でき、使用済み後は無公害処理が可能な環境に適合した革をセールスポイントとした和歌山ブランド「紀州革」の創製を目的とした。本年度は、皮粉及び皮片による結果¹⁾を基に、紀州革の実用化(商品化)の可能性を検討するために半裁皮による鞣製試験及びカバンの試作を行った。

2. 実験方法

2.1 試料皮及び柿渋

厚さ約3mmに分割した石灰漬け成牛半裁皮2枚(重量約20kg)を1実験に供した。

本実験に用いた柿渋は未熟な青柿を粉碎・压榨・発酵・熟成した液体で、pH4.3 - 4.5、固形分7.5 - 8%である。柿渋の主成分は市販の植物タンニン鞣剤と同じポリフェノールで、防水性、防腐効果、接着性、収斂性を有し、医薬用、染色剤、塗料、清澄剤、漆器下地などに用いられる。

2.2 鞣製試験

鞣製には試験太鼓(直径120cm×巾90cm)を用い、一般的な植物タンニン鞣の処方に準じて、前報¹⁾で効果の認められた条件を基に、薬品の種類及び添加量を変化させて3種類の試験を行った。

鞣製処方 - 1, 2および3は以下のごとくである。

処方 - 1

水洗：300%水(35)で10分間。

脱灰・酵解：100%水(35) + 3%硫酸 + 0.5%無水重亜硫酸ソーダで30分間。ギ酸を添加して30分間(pH8.0 - 8.5に調整：以後下線部略) 1%酵素剤を添加して60分間。300%水(30)で10分間水洗。

コンディショニング：(浴無しで)4%コンディショニング剤 + ギ酸を分注添加して3時間(pH3.2 - 3.5)。前鞣し：6%前鞣剤で60分間。ギ酸を分注添加して3時間(pH3.5-3.7)。

主鞣し：200%柿渋 + 6%合成タンニン剤 + 2%加脂剤A + 0.3%防腐剤で3時間。硫酸を分注添加して4時間。一晚留め置き後8時間回転。

固着：2%固着剤で30分間(pH3.2-3.5) 300%水(25)で10分間水洗。一晚馬掛け。

漂白：300%水(30)で10分間水洗。50%水(30) + 1%漂白タンニン剤 + 0.2%除鉄剤で30分間。

加脂：50%水(40) + 1%加脂剤B + 0.3%生油 + 0.2%除鉄剤で30分間。ギ酸を添加して10分間(pH3.4-3.8) 300%水で10分間水洗。

処方 - 2 (脱灰・酵解は処方 - 1と同じ)

ピクル：50%水 + 5%食塩で10分間(Be7.5 - 8.5) 1%ギ酸を添加して10分間。硫酸を分注添加して3時間(pH2.6-3.0)。

前鞣し：2.5%前鞣剤で2時間。重曹を分注添加して90分間(pH3.5-3.7) 流水で5分間水洗。

主鞣し：2%分散剤で10分間。150%柿渋 + 2%加脂剤A + 0.2%除鉄剤で5時間。50%水と0.3%防腐剤

*1皮革分場

を添加して1分間 一晩留め置き後100%水を加えて5分間 流水で10分間水洗.

中和：150%水（30 ）+ 0.5%ギ酸ソーダで30分間 重曹を分注添加して2時間（pH5.5 - 6.0）200%水（40 ）で10分間水洗 .

加脂：50%水（40 ）+ 2.5%加脂剤B + 0.5%生油 + 0.2%除鉄剤で2時間 ギ酸を添加して10分間（pH3.4 - 3.8） 200%水で10分間水洗.

防腐処理：50%水 + 0.5%防腐剤で10分間回転.

処方 - 3

処方 - 2 の加脂剤A2%を2.2% ,加脂剤B2.5%を2.8%そして生油0.5%を0.6%に増量し ,他の条件は処方 - 2 と同じとした .

2 . 3 鞣製革の評価

耐熱性を液中熱収縮温度測定器で測定し , 感触と色調の官能評価を製革組合員により行った .

3 . 結果と考察

3 . 1 鞣製革の耐熱性及び色調と感触

耐熱性及び色調と感触の結果を表1に示した .

表1 耐熱性及び色調と感触

鞣製処方	耐熱性 ()	色調	感触
1	73 ~ 75	黒い	硬い
2	79 ~ 84	良好	硬い
3	79 ~ 86	良好	良好

処方により差異はあるが , 生皮 (55 前後) よりも耐熱性が20 - 30 上昇しており , 柿渋により市販の植物タンニンと同等の鞣製効果の得られることが分かった . また , 色調と感触も処方を修正することにより改善できることを認めた . 処方 - 3 で得られた革を用いてカバンを試作し , 展示会に出品した .

4 . まとめ

半裁皮による鞣製試験を行い , 紀州革の実用化の可能性を検討した結果以下の知見が得られた .

1) 耐熱性は , 常用されている植物タンニン鞣剤と同程度の高い値が得られる .

2) 前鞣剤 , 分散剤あるいは加脂剤などの種類や添加量の選定により実用化が可能である .

3) 展示した試作カバンに関して , 平滑性 , 柔軟性 , 弾力性などが劣ると指摘されたので , 現在改良に取り組んでいる .



展示会に出品した試作カバン

5 . 参考文献

1) 田口義章 , 元吉治雄 : 和歌山県工業技術センター平成 1 4 年度研究報告 , p1 ~ p2 (2002) .

硝化・脱窒に有効な固定化材の開発

山際秀誠^{*1}, 高辻 渉^{*2}

要 旨

曝気槽に汚泥付着固定化材を投入することにより、好気槽中での窒素除去が可能である廃水処理技術について、より効率の高い硝化・脱窒が可能となる固定化材の開発を目指し、固定化担体としてパイル織物を用いて硝化試験を行った。この結果、硝化には汚泥の付着量が最も高くなるアクリル繊維が有効であることが判った。また、膜形状についてはパイルの密度と長さについて総合的な判断が必要であることが判った。

1. 緒言

日ノ御岬以北の瀬戸内海では平成16年4月より、従来のCODに加え、窒素およびリンについても総量規制の対象になった。これにより尿素を大量に使用している和歌山市の染色業では、排水の窒素除去が大きな問題となっている。我々は不織布を固定化担体として用いる固定化材を開発し、このシステムを曝気槽に投入することによって、染色廃水からの窒素除去が可能となる廃水処理システムを開発し^{1)~4)}、実廃水を用いた処理試験を行っているが⁵⁾、実用化のためにはさらなる効率アップが求められている。

そこで、硝化・脱窒処理工程の中で律速になっている硝化工程について、その硝化効率の改善を目指し、固定化担体としてパイル織物を用いた染色廃水の硝化試験を行い、その材質や形状が硝化に与える影響について検討した。

2. 実験材料並びに方法

2.1 供試汚泥

和歌山市終末処理場の返送汚泥を2,500~3,000mg/Lに希釈して使用した。

2.2 硝化試験

固定化材にオーヤパイル 製のパイル織物 (Fig.1) をベース部分が5cm×10cmになるように固定した。固定化材に汚泥を十分に吸着させた後、模擬染色廃水⁴⁾を用いて2週間以上馴養させた。この膜を用いてTable1に示した硝化用模擬廃水の硝化試験(バッチ式)を行った。対照としてポリエステル製不織布(MB-T9, 日本バイロン 製)についても同様の試験を行った。

2.3 分析方法

酸化態窒素(NO_x-N, 硝酸態窒素(NO₃-N) + 亜硝酸態窒素(NO₂-N))は銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量した(Japanese Standards Association,1998)。

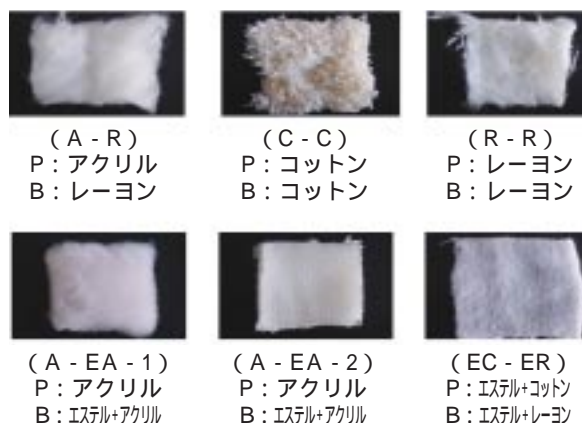


Fig.1 パイル織物の材質と形状 (P:パイル部, B:ベース部)

Table1 硝化試験用廃水組成 (1L中)

(NH ₄) ₂ SO ₄	943mg	MgSO ₄ · 7H ₂ O	60mg
K ₂ HPO ₄	100mg	FeSO ₄ · 7H ₂ O	8mg
NaHCO ₃	400mg	CaCl ₂ · 2H ₂ O	8mg
Na ₂ CO ₃	360mg		

3. 結果と考察

3.1 パイル材質の影響について

Fig.1に示した材質のパイル織物について汚泥付着量と1週間後の硝酸態窒素量の関係をFig.2に示した。この結果、アクリル系の素材を用いたパイル織物(A-R, A-EA-1)は汚泥の付着量は大きくなるが、硝化効率は不織布(MB-T9)のそれと比較しても差がなかった。この中ではコットンを素材にしたパイル織物(C-C)の硝酸態窒素濃度が高くなった。この理由として、(C-C)はパイル部分の形状が適度に疎であるためパイル間の処理液の移動が良好であるため汚泥と処理液の接触効率が高くなることが考えられる。(C-C)を用いて連続硝化・脱窒処理試験を行ったところ、硝化・脱窒処理は進行するが、試験開始後約1ヶ月でパイル織物のベース部分の繊維が細菌により

*1皮革分場, *2化学技術部

資化されて膜面に穴が開き、連続処理が不能となった。固定化担体用の材質としての Cotton の利用については長期安定性に欠けるという点で不適であった。

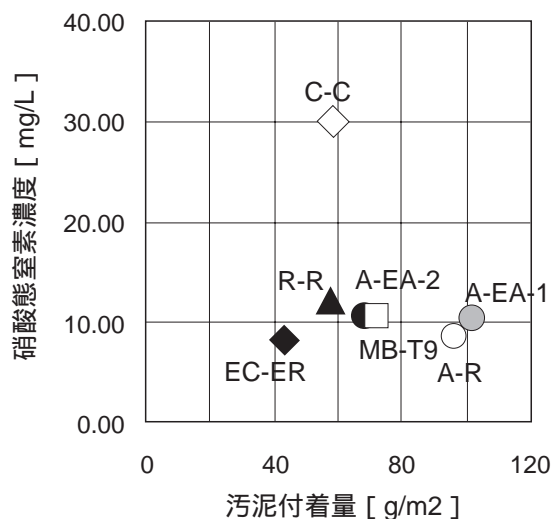


Fig.2 汚泥付着量と硝酸態濃度の関係

3. 2. パイル形状の影響について

パイル部分の形状について検討を行うため、汚泥付着量が最も高くなったアクリルを素材とし (C - C) と同様の形状を持つパイル織物 (Fig.3, パイル長: 1cm) を種々のパイル密度に変化させて硝化試験を行った。結果を Table3 に示した。単位面積あたりの硝化速度はパイル密度が最大となる (A - A) で最大の $7.5 \text{ g} - \text{NOx} - \text{N}/\text{m}^2/\text{day}$ を示した。これは汚泥の付着量が最大となるためであると考えられる。しかし、単位汚泥量あたりの硝化速度はパイル密度が最も低い (A - A) /6 で最大の $0.15 \text{ kg} - \text{NOx} - \text{N}/\text{kg}\text{-sludge}/\text{day}$ を示した。パイル密度が低い場合、パイル間の液の流れが良好になるため汚泥と処理液の接触面積が高くなるため単位汚泥量あたりの硝化速度が高くなると考えられる。このことより、パイル密度が低いものでもパイル長が長くなればパイル間の処理液の流れを良好に保ったまま、汚泥付着量も高くなり、硝化効率がさらに改善されると推測された。

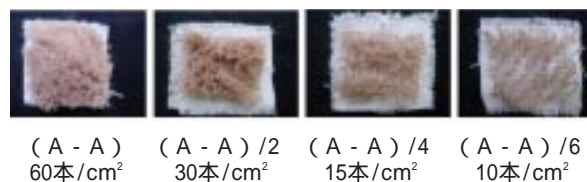


Fig.3 アクリル織物とそのパイル密度

4. まとめ

硝化・脱窒処理用の固定化担体として種々のパイル織物を用いて模擬染色廃水の硝化試験を行った結果以下のことが判った。

Cotton 素材のパイル織物の硝化効率が最も高かったが、長期安定性に欠いた。

硝化効率にはパイル形状が大きな影響を与えた。

アクリル製パイル織物を用いた場合単位面積あたりの硝化速度はパイル密度が大きいほど高くなるが、単位汚泥量あたりの硝化速度はパイル密度が小さいほど高くなった。

今後はパイル長がより長いパイル織物を用いてパイル密度の影響について検討を行い、パイル部分の長さや密度を総合的な検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 高辻涉, 阪井幸宏, 中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成12年度研究報告, p23
- 2) 高辻涉, 阪井幸宏, 中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成13年度研究報告, p23
- 3) W.Takatsuji, M.Nakaoka, Y.Sakai and K.Furukawa: Novel Nitrogen Removal Process Using Attached Activated Sludge. Japanese J. Wat. Treat. Biol., 38, 4, 211 - 218 (2002)
- 4) 山際秀誠, 高辻涉, 阪井幸宏, 加藤久棋, 中岡元信: 和歌山県工業技術センター平成14年度研究報告, p14 - 16
- 5) 高辻涉, 山際秀誠, 阪井幸宏, 中岡元信: 用水と廃水, 46, 5, 364 - 369 (2004)

Table3 硝化速度に対するパイル密度の影響

	硝化速度		
	汚泥付着量 [g]	単位面積 [g-N/m ² /day]	単位汚泥量 [kg - N/kg/day]
(A - A)	0.284	7.5	0.13
(A - A) /2	0.275	5.0	0.09
(A - A) /4	0.243	4.8	0.10
(A - A) /6	0.160	5.0	0.15
MB - T9	0.187	5.5	0.11

マイクロ波加熱による桂皮酸誘導体の脱カルボキシル化

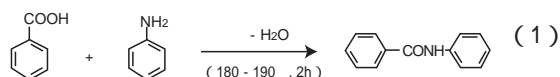
野村英作*¹, 細田朝夫*¹, 森 一*¹, 谷口久次*¹

要 旨

桂皮酸誘導体にアミンを添加し、マイクロ波で数分間加熱を行うと、脱カルボキシル化によるスチレン誘導体が生成することを見いだした。また、桂皮酸類の置換基の種類と反応条件によりアミドあるいはスチレンが優先的に生成することを明らかにした。

1. 緒言

マイクロ波エネルギーの利用は環境調和型反応プロセスの構築への有力な加熱手段であり、これまでに数多くの有機反応への有効性が報告されている¹⁾。カルボン酸とアミン類の反応は加熱による脱水縮合によるアミドの生成²⁾が知られており、マイクロ波エネルギーの利用が有効であると考えられた。しかし、桂皮酸誘導体にアミンを添加し、マイクロ波で数分間加熱を行うと、脱カルボキシル化によるスチレン誘導体が生成することが確認された。そこで、桂皮酸類の置換基の種類と反応条件によりアミドあるいはスチレンが生成する条件を詳細に検討した。



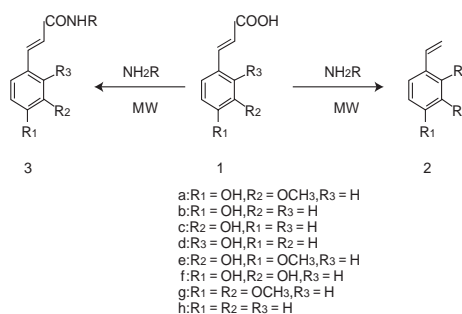
2. 実験方法

各種桂皮酸誘導体にアミン類を添加し、改造家庭用電子レンジ (2.45GHz, 500W) によるマイクロ波を数分間照射した。反応は、溶媒を用いない場合とエチレングリコールなどの溶媒を用いた場合においてスチレンあるいはアミドが生成する条件について検討した。

3. 結果と考察

各種桂皮酸誘導体を用いた場合、スチレンあるいはアミドの生成条件について検討した結果を表にまとめた。一般に、カルボン酸と1, 2級アミン類との加熱反応は脱水縮合によるアミドの生成が知られている(式1)。ベンゼン環に置換基を有しない桂皮酸1hではスチレンは得られず、アミドが生成したが、OH基などの置換基を有する桂皮酸誘導体からはスチレン誘導体が生成した。収率は、桂皮酸誘導体の置換基、反応溶媒の種類によって大きく変化した。特に、4-位にOH基を持つ桂皮酸からはアミドは得られず、当該スチレンが得られた。また、2-位あるいは3-位にOH基を持つ桂皮酸からはアミド及びスチレンの両方が得られたがアミドの生成の方が多かった。また、スチレンの生成にはアミン類を溶媒として用いる場合に比べて、他の溶媒の使用することにより、塩基の添加量を低減させることができた。さらに、マイクロ波による加熱は、通常加熱との比較にお

いて副反応の抑制により高収率で化合物が得られることが明らかとなった



Cpd	Base (mol %) ^{b)}	Solvent ^{c)}	Time (min)	Yield (%)	
				Amide	styrene
1a	BuNH ₂ (2)	none	4	0	53
	BuNH ₂ (0.1)	EG	2.5	0	61
1b	BuNH ₂ (2)	DMF	3	0	61
	(Et) ₃ N (0.1)	DMF	2	-	63
1c	BuNH ₂ (2)	none	3.5	63	6
	DMAP (0.1)	DEG	4	-	5
1d	BuNH ₂ (2)	DEG	2	22	4
	(Et) ₃ N (0.5)	DEG	2.5	-	23
1e	BuNH ₂ (2)	DEG	2	0	trace
	(Et) ₃ N (0.1)	EG	4	-	3
1f	BuNH ₂ (2)	none	4	0	trace
	Px (0.1)	DMF	1.5	-	30
1g	BuNH ₂ (2)	DEG	3	22	2
	(Et) ₃ N (0.1)	EG	4	-	0
1h	BuNH ₂ (2)	none	5	69	0
	(Et) ₃ N (0.1)	EG	3	-	0

a) 0.5g of 1, base and 0.5 mL of solvent were placed in the flask. b) molar ratio of base to Cpd. c) EG : ethyleneglycol, DMF : dimethylformamide, DEG : diethyleneglycol.

【参考文献】 1) (a) *Microwaves in Organic Synthesis*, Loupy, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002. (b) Larhed, M.; Moberg, C.; Hallberg, A. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 717. (c) Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225. (d) Varma, R. S. *Green Chem.* 1999, 43.
 2) C. N. Webb, *Org. Syn. Coll. Vol.1*, p82.

*¹化学技術部

“インクジェット草木染”のための天然色素インキ開発

解野誠司^{*1}, 大萩成男^{*1}

1. はじめに

インクジェットプリントには、無製版、小ロット対応可能、省スペース等の特徴がある。3原色および黒色のインキの定置混色により色柄を現出させることが、基本であるが、色材を事前混色したインキを利用することによって、定置混色では表現困難な色柄を表現することも可能である。また、染色製品の差別化手法の一つとして、天然色素を利用した無地染めが、いわゆる“草木染”として近年関心を集めている。

そこで、色柄表現技術としてのインクジェットプリント技術の特徴と、“草木染”の訴求効果の両立した製品開発の一アプローチとして天然色素のインクジェットインキ化について検討を行った。

2. インキの調整

天然色素含有の色材として小豆煮汁濃縮液((株)きたかわ商店より供与)を用いた。小豆煮汁には色素として、テアフラビンやテアルピジンが含まれており、“紅茶染”と同等の効果が期待できる。インキの吐出性の調整は前報に準じて行い¹⁾、調整後ガラスフィルターでろ過したものを印捺実験に用いた。図1に示すように、綿布に対してベージュ色での色柄印捺が可能であった。

3. 媒染効果と堅ろう性

図2には、各種金属塩で媒染前処理を行った綿布へインクジェットで印捺後、蒸熱処理を行った試料の分光反射率曲線を示した。図3には、例として無媒染布と鉄媒染布の印捺例を示す。媒染によって、単一色材でも色目や濃度の異なった色調が得られることが認められる。

また、各試料について、常法の堅ろう度試験により、洗濯およびキセノンアーク灯光による変退色を評価した結果を表1に示す。無媒染試料は洗濯、キセノンアーク灯光とも極めて堅ろう性が低い。いずれの媒染処理によっても堅ろう性は向上する。特に鉄媒染試料については製品性能としての要求レベルの堅ろう性を呈している。

表1 小豆煮汁インキ捺染布の堅ろう性

	変退色 級	
	洗濯	キセノンアーク 灯光
無媒染	2 - 3	1
アルミニウム媒染	3	2
銅媒染	3	3
鉄媒染	4	3

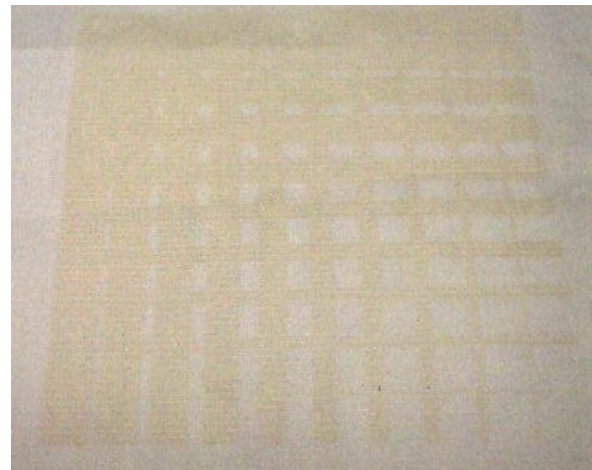


図1 小豆煮汁インキの綿布への印捺例

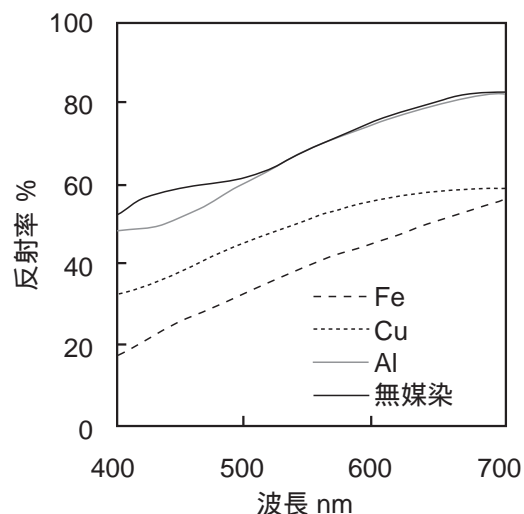


図2 小豆煮汁インキ捺染した各種媒染綿布の発色性



図3 小豆煮汁インキ捺染した無媒染布(左)と鉄媒染布(右)

参考文献

1) 解野誠司, 大萩成男, 和歌山県工業技術センター平成14年度研究報告

^{*1}生活産業部

海水中における一般構造用圧延鋼材および鋳鉄材料の異種金属接触腐食に関する調査

時枝健太郎*1

1. はじめに

近年、我が国における沿岸漁業の発展を目指した事業の一環として、鋼製魚礁の埋設が行われている⁽¹⁾。鋼製魚礁は、鋼材本来の強度や加工性の良さから、大型（高さ～50m）かつ複雑な構造物の製作が可能であり、幅広い層の魚が好む棲息環境の実現や、また漁法・漁場海域への適応性にも富むといった特長を持つ。更に、“錆びた”鉄面が、海中諸生物との親和性に優れ、早期に魚類の餌料となる付着生物が着生し、その増加・再生・代謝も良好であると考えられている。鋼材魚礁において“錆びる”ことは、積極的に防ぐ対象ではなく、むしろ機能を発現するものとして積極的に利用している。魚礁設計では、30年程の耐用年数の経過で錆びる予定の部分を腐食し、それを除いた部分だけでも魚礁構造を保つのに十分な強度を設定する。

鋼製魚礁は優れた特性を持つが、製造する際に、鋼板や鋼棒からなる多数の部品の複雑な加工と組み立て工程を必要とする。現在、組み立て工程に起因するコスト高の低減を主な目的として、一部の鋼材構造を、少ないプロセスで複雑な形状を再現できる鋳造製品へ置き換えることで、組み立ての省力化をはかる試みがなされている。この置き換えは、鋳鉄材が鋼材に比してより付着生物との共生に優れると考えられるため、魚礁の機能向上にも寄与する。

鋼材 - 鋳鉄材の複合魚礁は、コストと機能の両面から優れた魚礁であることが期待される一方、異種金属接触腐食損傷の評価という課題を抱えている。異種金属接触腐食とは、導電性のある流体中において接触部を持つ異種材料間で電池が形成され、一方の材料の腐食が促進される現象である。この腐食速度は、材料の電気化学的特性や表面積比等に影響を受ける。鋼材と鋳鉄材では、電気化学的特性が似ているため、著しい異種金属接触腐食損傷に発展する危険は小さいとされるのが一般的である。しかしながら、魚礁における異種金属接触腐食は、鋼材部と鋳鉄部の表面積比が100/1～1000/1と大きい上、海水の高導電率により100m以上に渡る広範囲が影響するため、一概に無視することはできない。

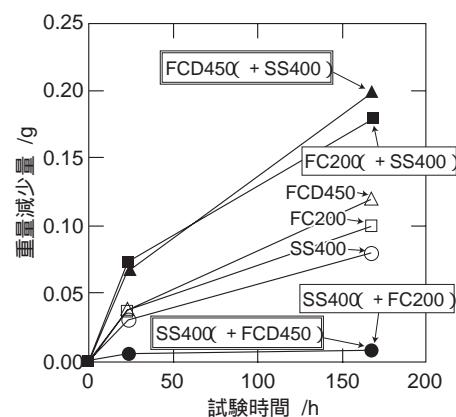
本研究では、上記の異種金属接触腐食に関して、腐食試験および電気化学的特性の測定により定量データを収集し、魚礁設計における腐食予測に応用することを目的とする。

2. 実験及び結果

試験に供する材料として、鋼材は一般構造用圧延鋼材SS400を、鋳鉄材では片状黒鉛鋳鉄FC200およびダクタイル鋳鉄FCD450を選択した。鋼材および鋳鉄材それぞれを単体で、また鋼材 - 鋳鉄材を組み合わせたものを、海水中に浸漬させ試験を行い、腐食状態の推移と腐食速度について比較する。本年から3年計画で行う予定の試験内容は、大別して 実験室での人工海水中における腐食試験（常温、高温加速） 実海洋中での腐食試験、腐食試料の電気化学的特性（分極特性および標準電極電位）測定である。本年度は、主に実験室において準備実験を行い、腐食試験片の前処理や腐食減量評価をはじめとした試験方法の検討と、異種金属接触腐食の定性的な傾向を把握することに重点をおいた。

鋳鉄材は、鋼材と比べて標準電極電位が100mVほど低く、電気化学的に卑であった。また、常温の人工海水中で行った腐食試験において、鋼材と鋳鉄材を接触させた試料を、それぞれ単体で浸漬したものと腐食減量で比較すると、鋼材では腐食が抑制され鋳鉄では促進される明瞭な傾向がみられた（下図）。

次年度以降、数種類の面積比で組み合わせた試料を用いて長期的な腐食試験を行い、海水中における鋼材 - 鋳鉄材の異種金属接触腐食損傷について定量的に評価する。



参考文献

- (1) 鋼製魚礁技術マニュアル, 社団法人鋼材倶楽部 鋼製魚場施設委員会編, 1996.

*1材料技術部

マイクロ波を利用したPETの分解反応

森 一*¹, 野村英作*¹, 細田朝夫*¹, 谷口久次*¹

1. はじめに

ペットボトルは比較的にリサイクル容易なものとして、リサイクル技術に関する研究が活発に行われている。これまでに我々はPET(ポリエチレンテレフタレート)の新規なケミカルリサイクル方法としてPETのグリコール分解で得られる分子量が1000程度以下のオリゴマーに焦点をあて、これをグリコール原料として用いた高付加価値なマクロモノマーを合成する研究を行ってきた。ただPETのグリコール分解には一般に高温で長時間の反応を必要とする場合が多く、反応時に多量の熱エネルギーを必要とすることが一つの問題となっている。

一方近年マイクロ波加熱を利用した有機反応が注目を集めている。マイクロ波は電磁波の一種であり、照射によって化合物の双極子の方向が変化し、摩擦熱が発生することで物質が急速に加熱されるとされている。マイクロ波加熱は熱媒体ではなく極性官能基を有する化合物そのものを加熱するため、熱エネルギーが非常に効率的に利用されるという利点を有する。以上の背景のもと本報文では通常高温下、長時間で行われるPETの分解反応をマイクロ波照射下に行った結果について報告する。

2. 実験

グリコール分解はPETペレット5gに対してエチレングリコール4.5g、エステル交換触媒として主として酢酸亜鉛をPETのエステル結合に対して1mol%加えて行った。反応にはCEM社製マイクロ波反応装置Discoverを利用して行った。

3. 結果

オイルバスを利用した通常の加熱ではPETペレットが消失するまでに190℃で約2時間半の反応時間が必要であった(表1 Run3)。しかしながら同じ反応をマイクロ波照射下で行ったところ15分間の反応で75%のPETペレットが分解され(表1 Run1)、さらに35分以上のマイクロ波照射によりほぼ完全にペレットが分解された(表1 Run2)。マイクロ波加熱で得られた分解物は通常加熱の場合とほぼ同様の¹H NMR、分子量分布を示し、マイクロ波加熱で分解してもほぼ同じ分解物が得られることが明らかとなった。またマイクロ波による触媒の活性化を期待し、他のエステル交換触媒を利用して検討したが、残念ながらPETペレットは全く分解されなかった(Run4, 5)。以上のようにPETの分解反応においてマイクロ波を利用することにより分解時間が著しく短縮されることが明らかとなった。

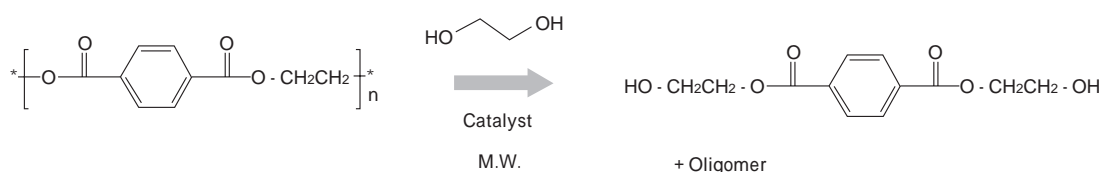


表1. 種々の条件でのPET分解反応の結果

Run	Cat.	Time	分解率	Mn	Mw	備考
1	Zr(OAc) ₂ · 2H ₂ O	15min	75%	-	-	フラスコ内温度 (201~208℃)
2	Zr(OAc) ₂ · 2H ₂ O	35min	99.9%	392	493	フラスコ内温度 (201~208℃)
3	Zr(OAc) ₂ · 2H ₂ O	145min	100%	419	481	通常加熱(オイルバス) 190℃
4	Fe ₂ (SO ₄) ₃ · nH ₂ O	15min	0%	-	-	
5	Ni(OAc) ₂ · 4H ₂ O	15min	0%	-	-	

Reaction conditions : PETペレット5.0g, Ethylene glycol 4.5g, 1mol% Zr(OAc)₂ · 2H₂O

*¹ 化学技術部