

平成 19 年度

# 研究報告

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF  
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

和歌山県工業技術センター

## 目 次

### 1. 報 文

- 剥皮カキ果実の品質評価に関する研究…………… 1  
阪井幸宏、山西妃早子、前田大輔、中内道世
- 酵母 UY7 のグルコース資化速度の解析…………… 4  
高辻 渉、山際秀誠、花本敏和、池本重明
- 時間分解静的光散乱法による高分子材料の結晶化解析法の確立…………… 7  
廣芝伸哉、前田拓也、橘 熊野、竿本仁志、中本知伸、岡本正巳
- 微量亜鉛の迅速および高感度定量法の開発……………11  
松本明弘、小畑俊嗣、中原武利、谷口久次
- CT スキャンによる 3D デジタルモデルの産業応用に関する研究……………13  
坂下勝則、花坂寿章、徳本真一
- 新宮産天台烏薬の胃・腸運動促進効果及び胃粘膜損傷抑制効果に関する研究 ……16  
石原理恵、橋爪 崇、高松 朗、丸岩敏和、滝口祥令
- 非ホルマリン鞣剤による白革製造技術……………18  
田口義章、由良好史、解野誠司、中村 允、大萩成男

### 2. ノート

- フラン環を有するポジ型感光性材料の開発……………21  
森 一、野村英作、細田朝夫、三宅靖仁、谷口久次
- フェルラ酸配糖体の合成……………22  
大崎秀介、三宅靖仁、森 一、細田朝夫、谷口久次
- 着色革の定量的「濃淡」基準の設定……………23  
大萩成男、解野誠司、宮本昌幸、田口義章、由良好史

報文

# 剥皮カキ果実の品質評価に関する研究

阪井幸宏\*1、山西妃早子\*1、前田大輔\*1、中内道世\*2

## 要 旨

酵素法と過熱水蒸気法の組み合わせによるハイブリッドプロセスを用いた青果物の汎用的な剥皮システムの開発を行った。そこで、酵素を用いて剥皮したカキ果実の保存特性を調べたところ、貯蔵期間中の菌数においては、100℃ 1分熱処理したものが微生物の増殖を安定して抑えていた。また、貯蔵期間中のポリフェノール含量には顕著な変化は見られなかった。さらに、過熱水蒸気による殺菌で *Bacillus cereus* の芽胞が完全に死滅することが分かった。

### 1. 研究の目的

我々が開発を行っている技術が普及すれば、あらかじめ剥皮した果実をプラスチックフィルムなどで包装後、一定の条件で加熱殺菌をおこなった新たな製品が流通するようになることが予想される。このような新たな加工食品は、包装形態、熱履歴の点などで、従来のカット青果物とはまったく異なるものであり、それらの流通過程あるいは貯蔵時の品質の変化についての基礎的な知見の蓄積が求められている。

そこで、酵素による剥皮技術開発が先行しているカキの果実を題材に、剥皮包装果実での微生物相の推移、色調、硬度の変化、抗酸化機能などの非栄養機能の推移を解析することにより、適切な加工・包装条件を提案することを目的としている。また、カキ果実表面での生息が報告されている *Bacillus cereus* の過熱水蒸気による殺菌効果を解析することにより、前処理法として過熱水蒸気装置の条件の検討を行った。

### 2. 方法および結果

#### 1) 剥皮包装果実の調製

和歌山県伊都郡かつらぎ町産の平核無柿の脱渋済み果実を原料に剥皮包装果実を調製した。果実は、剣山状の傷付け器により、角皮に擦過傷を付与した後、過熱水蒸気装置で60秒間熱処理した後、酵素処理を行った。酵素剤は、Pectinase-IGA（粉末タイプ）を用い、0.1%水溶液を調製し、前処理を行った果実を1分間浸漬した。酵素液から上げた果実は、表面が乾燥しないように保温庫（約37℃）で2時間反応させた後、崩壊した果皮組織を除去し水洗した。

このようにして剥皮した果実を、一定濃度のL-アスコルビン酸（ビタミンC（VC））溶液に浸漬した後、3個単位でプラスチックフィルム製（外側：ナイロン15μm 内側ポリエチレン60μmの積層）の袋に入れ、袋内を脱気した後密封した。

密封後に一定条件で温湯に浸漬し熱処理を行い、放冷後5℃で一定期間貯蔵し、以下の項目について評価を行った。

表1 貯蔵期間中の生菌数の変化

		0日目	1日目	2日目	3日目	6日目	7日目	9日目
1	VC0% 0℃	2800	32000	15500	46000	49500	5000	1140000
2	VC0% 60℃	290	45200	238800	21000	4500	287000	25460000
3	VC0% 100℃	20	45	75	0	40	25	57200
4	VC0.1% 0℃	140	3950	5000	27000	3755000	4850000	12900000
5	VC0.1% 60℃	700	295	575	51250	2206000	48520	7000
6	VC0.1% 100℃	140	50	75	39650	3950	12000	6000
7	VC0.5% 0℃	180	6500	75000	0	14000	123000	1410000
8	VC0.5% 60℃	20	140	345	110	7850	14050	51000
9	VC0.5% 100℃	0	0	5	0	20	20850	0
10	刃物VC0.1% 60℃	420	2200	318400	155500	43000	7500	62000

## 2) 剥皮包装柿果実における微生物相推移の解析

貯蔵期間中の菌数の変化について、一般生菌数の測定を行った。結果を表1に示す。

生菌数の変化にはVCの濃度はあまり影響を与えなかった。一方、熱処理の条件により生菌数は大きく変化し、100℃1分熱処理したものが微生物の増殖を安定して抑えていた。60℃の試験区は5分と時間が短すぎたため安定的に抑制することができなかった。

## 3) 色調および硬度の評価

剥皮包装果実は貯蔵期間中に、色素化合物の分解、ポリフェノールの酸化などの要因により色調が変化することが予想された。そこで、各果実の表面色を色差計で測定し、L, a, b系で評価した。結果を図1に示す。

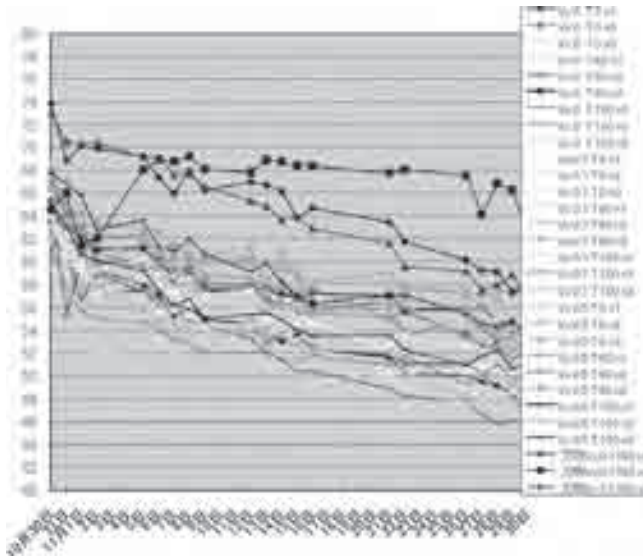


図1 貯蔵期間中のL値の変化

貯蔵期間中にはa値、b値については、顕著な変動は見られなかったが、L値が低下する傾向が顕著に認められた。しかし、L値の低下は、酵素法と従来法とではそれほど差が無かった。L値は明るさ（明度）を反映しており、ポリフェノール等の酸化により、果実が若干褐色を帯びるためであると考えられる。これは雰囲気中の酸素の影響を強く受けるため、包装内に酸素吸収剤を封入する、あるいはガスバリア性の高いプラスチックフィルムを用いるなどの方法で改善できるものと考えられる。

果実硬度については、果実に一定速度で金属針を貫入させた場合の応力により、実際の感触に近い形で数値化できることが示された。貯蔵期間中に果実の硬度は低下するが、従来法、酵素法ともに顕著な差は見られなかった。

## 4) 剥皮包装果実の栄養機能の解析

貯蔵期間中に最も大きく変化することが予想されたVCについて、調べた結果を図2に示す。酵素法で剥皮し、VC溶液に浸漬しなかった果実は、9日貯蔵後には

VCはおよそ3/4に低下したが、浸漬した果実では大きな低下は見られなかった。

このことは、剥皮処理後のVC溶液への浸漬が包装内で還元的な雰囲気形成に効果があり、果実自体に含まれるVCの減少も抑制しているものと考えられる。

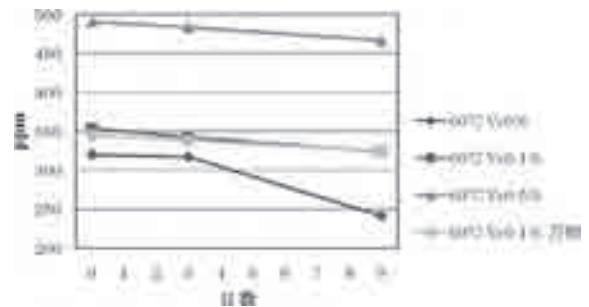


図2 貯蔵期間中のビタミンC含量の変化

## 5) 剥皮包装果実の非栄養機能の解析

近年、食品の生体調節機能について、消費者の関心が非常に高まってきている。このような機能性を訴求することが商品の付加価値につながるものが一般に認識されるようになってきている。青果物についても、様々な機能性について研究が進められているが、青果物から摂取するポリフェノールなどの植物化学物質による生体の抗酸化レベル維持の重要性が指摘されるようになってきている。そこで、本研究においては、カキ果実のポリフェノール含量および抗酸化機能について取り上げ、貯蔵期間中の変化について調べた。

それぞれの果実をメタノールで抽出し、その抽出液について、Folin-Ciocalteu法により没食子酸を標準物質としてポリフェノールの定量を行った、また、抗酸化機能の評価は、フルオレセインを蛍光プローブとして用いる酸素ラジカル吸収容量法(Oxygen Radical Absorbance Capacity, ORAC法)により行った。

表2に示すように従来法（刃物剥き、VC0.1%浸漬）では、貯蔵期間中ポリフェノール含量には顕著な変化は見られなかった。VC0.5%水溶液浸漬区では、添加したVCが還元力を持つため、Folin-Ciocalteu法により検出されるためバックグラウンドを押し上げる形となっている。

表2 貯蔵期間中のポリフェノール含量の変化

	0日目	3日目	9日目
0°C VC0%	297	366	265
0°C VC0.5%	334	488	393
60°C VC0%	334	307	268
60°C VC0.5%	363	400	429
100°C VC0%	317	375	287
100°C VC0.5%	418	366	407
60°C VC0.1% 刃物	300	264	269

表3に示すように、貯蔵期間中抗酸化力には顕著な差が見られなかった。

表3 貯蔵期間中の抗酸化機能の変化

	0日目	3日目	9日目
0°C VC0%	4.54	3.98	4.48
0°C VC0.5%	5.24	4.60	4.27
60°C VC0%	4.36	4.21	3.98
60°C VC0.5%	3.98	4.54	4.55
100°C VC0%	4.17	5.02	4.02
100°C VC0.5%	4.40	4.64	4.23
60°C VC0.1% 刃物	4.41	4.40	3.86

#### 6) 過熱水蒸気の殺菌効果

芽胞を形成する微生物 *Bacillus cereus* をポリペプトン 10g/l、酵母エキス 2g/l、MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 1g/l の入った培地 100ml に植え、37°Cで2日間培養し、芽胞が残る程度 (70°Cで5分間) の熱処理を行った。この培養液を70%エタノールで消毒した富有柿の果頂部に100μl添加し、クリーンベンチ内で風乾した。また、コントロールとして *Bacillus cereus* を添加しない試験区も用意した。

この柿果実を過熱水蒸気装置の炉内温度を195°C、210°C、222°C、コンベア速度を炉通過時間が8、20、40、60秒になるようにそれぞれ切り換え、果頂部が上に来るように過熱水蒸気装置のコンベアの上に柿果実

を置き処理を行った。また、コントロールとして過熱水蒸気装置で処理しない (*Bacillus cereus* は添加) 試験区も用意した。各試験区は柿果実3玉ずつ使用して行った。

過熱水蒸気処理した柿果実の生菌数を混積平板培養法で測定した。具体的には柿果実の果頂部のみ約10gを包丁で切り取り、ストマック袋に入れ、そこに生理食塩水を90ml加え、1分間ホモジネートし、1mlを滅菌シャーレにまき標準寒天培地で混積し、30°Cで2日間培養した。出てきたコロニーを *Bacillus cereus* の選択培地 (NGKG 培地 日水製薬(株)製) にレプリカし、*Bacillus cereus* であることを確認し菌数を数えた。結果を表4に示す。

このように、過熱水蒸気処理した柿果実表面に存在する *Bacillus cereus* の芽胞は、柿果実を酵素による剥皮方法の前処理として過熱水蒸気を使用する条件では、完全に死滅することが分かった。

#### 7) まとめ

保存するに当たり最も顕著な差が出たのはやはり、剥皮・包装後の加熱殺菌であった。また、ビタミンC水溶液への浸漬が剥皮包装青果物の品質保持に寄与するという一定の傾向も示された。0.1%ビタミンC水溶液への浸漬後、熱処理100°C1分行い、さらにはMA包装することが最もよい保存方法であると思われる。残念ながら、本研究ではMA包装までできなかったが、微生物試験とともにガス組成(酸素・二酸化炭素・エチレン)を調べたところ、やはり酸素濃度の低くなったものがよいという傾向があった。また、エチレンはどのサンプルも全く検出しなかった。

過熱水蒸気に関しては、剥皮の前処理として用いる条件では、*Bacillus cereus* の殺菌は十分であることがわかり、過熱水蒸気の優位性も確認できた。

#### 謝辞

本研究開発は、平成18年度 経済産業省 地域新規産業創造技術開発費補助金事業「過熱水蒸気と酵素法の融合による青果物剥皮システムの開発」(木本産業(株)、大阪府立大学、IGA バイオリサーチ株式会社、C.P.Project、和歌山県工業技術センター)の一部として行われました。ご協力いただきました皆様方に感謝申し上げます。

表4 *Bacillus cereus* の菌数

時間 温度	0秒	8秒	20秒	40秒	60秒
熱処理無	420				
熱処理無	460				
熱処理無	500				
195°C菌無		0			
195°C菌無		0			
195°C菌無		0			
195°C		0	0	0	0
195°C		0	0	0	0
195°C		0	0	0	0
210°C		0	0	0	0
210°C		0	0	0	0
210°C		0	0	0	0
222°C		0	0	0	0
222°C		0	0	0	0
222°C		0	0	0	0
222°C菌無					0
222°C菌無					0
222°C菌無					0

# 酵母 UY7 のグルコース資化速度の解析

高辻 渉\*<sup>1</sup>、山際秀誠\*<sup>1</sup>、花本敏和\*<sup>1</sup>、池本重明\*<sup>1</sup>

## 要 旨

酵母 UY7 のグルコース資化における菌体増殖速度と基質消費速度の関係を調べた。UY7 の最大比増殖速度  $\mu_{max}$ 、飽和定数  $K_s$  および菌体収率  $Y$  は、グルコース濃度 5.5~19g/L では濃度に関係なく  $\mu_{max}=0.5$  1/h、 $K_s=1.3$ g/L、 $Y=0.3$  の値が得られた。また UY7 はグルコースを完全に消費した後すぐに、代謝産物を利用して増殖を続けた。

### 1. はじめに

我々が梅加工場から分離した酵母 UY7 は、梅調味廃液処理に有効であり<sup>1)</sup>、この酵母を利用すれば活性汚泥槽を縮小することができる<sup>2)</sup>。今回、酵母 UY7 のグルコース資化実験を行ない、反応速度について解析した。有機物分解速度を解明することは、実機設備における運転条件の設定に重要となる。

### 2. 実験方法

表 1 に示した培地を適宜希釈し、1L の三角フラスコに入れ、酵母 UY7 の前培養液を 1/100 量加え、30°C、150min<sup>-1</sup> で振とうした。その後、時間ごとにサンプリングを行い、OD<sub>600</sub>、グルコース濃度および TOC 濃度を測定した。

Table 1 培地組成

Glucose	100 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3 g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 g
Tap water	1 L
Used seasoning solution	10 ml

### 3. 分析方法

グルコース濃度は、Shodex Asahipak NH2P-50 4E(4.6ID×250mmL)のカラムを用いて、高速液体クロマトグラフィ agilent1100シリーズで測定した。TOC 濃度は、全有機体炭素計 TOC-V<sub>CPH/CPN</sub> (Shimadzu Co.) で測定した。菌体濃度は、前もって求めた MLSS と OD<sub>600</sub> の関係式から換算して求めた。

### 4. 結果および考察

#### 4-1. 最大比増殖速度 $\mu_{max}$ と飽和定数 $K_s$

図 1 に Lineweaver-Burk plot を示した。酵母 UY7 の増殖速度は Monod 式で表せるものとして、式(1)に基づく実線の傾きと切片から  $\mu_{max}$  と  $K_s$  を求めた(表 2)。表 2 には、TOC 基準の  $\mu_{max}$  と  $K_s$  も示した。

$$1/\mu = (K_s/\mu_{max}) \times (1/S) + 1/\mu_{max} \quad (1)$$

ここで、 $\mu$  : 増殖速度(1/h)、 $\mu_{max}$  : 最大比増殖速度(1/h)、 $K_s$  : 飽和定数(g/L)、 $S$  : 基質濃度(g/L)

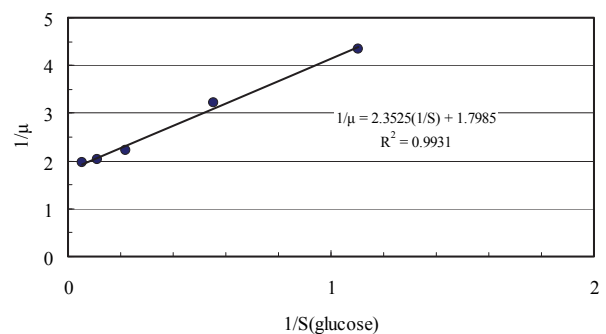


Fig. 1 Lineweaver-Burk plot

Table 2  $\mu_{max}$  and  $K_s$

Glucose :	$\mu_{max}$	0.56 1/h
	$K_s$	1.3 g/L
TOC :	$\mu_{max}$	0.52 1/h
	$K_s$	0.35 g-TOC/L

#### 4-2. 酵母 UY7 の有機物分解速度

酵母 UY7 の比増殖速度(式(2))は、維持エネルギーと代謝産物阻害を考慮した式を用いた。

$$\mu = \mu_{max} C_s / (K_s + C_s) \times K_p / (K_s + C_p) - b \quad (2)$$

$$dC_x/dt = \mu C_x \quad (3)$$

$$dC_s/dt = \mu C_x / Y \quad (4)$$

$$dC_p/dt = Y_p \mu C_x / Y \quad (5)$$

ここで、 $C_s$  : 基質濃度(g/L)、 $C_p$  : 代謝産物濃度(g/L)、 $C_x$  : 酵母濃度(g/L)、 $K_p$  : 代謝定数(g/L)、 $Y$  : 菌体収率(-)、 $Y_p$  : 代謝産物収率(-)、 $b$  : 維持係数(1/h)

図 2 にグルコース濃度 5.5g/L、9g/L および 19g/L の場合の酵母増殖速度とグルコース消費速度の関係を示した。図中の点線は、上式(式(2)から式(5))から

求めた理論線である。表 3 には、理論線と実測値のカーブフィッティングから求めた値を示した。各値はグルコース初濃度に関係なく、ほぼ一定値を示した。 $\mu_{max}$  と  $K_s$  は図 1 から求めた値とほぼ一致した。

菌体収率  $Y$  は 0.3 であり、この値はグルコースが完全に消費された時間における MLSS 濃度をグルコース初濃度で除した値とほぼ一致した。代謝産物収率  $Y_p$  は 0.2 となっており、酵母 UY7 はグルコースを資化する場合、グルコース量の 0.3 を菌体形成に、0.2 を代謝産物に変換し、残りを炭酸ガス等に変換するものと考えられる。また酵母 UY7 はグルコースが完全に消費されても増殖を続けた。これは酵母 UY7 が代謝産物も資化するためと考えられる。

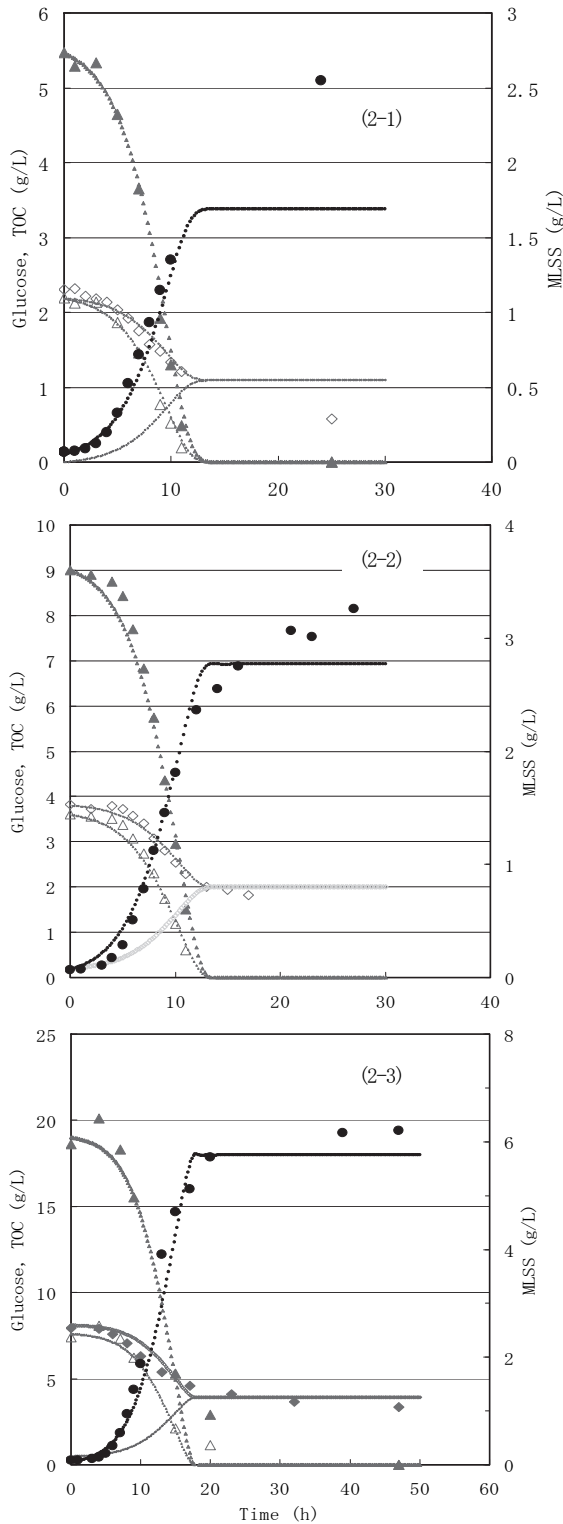


Fig. 2 酵母増殖速度とグルコース消費速度  
 ●: 酵母濃度 MLSS (g/L)、▲: グルコース濃度 (g/L)、  
 △: グルコース由来の TOC (g/L)、◇、◆: 培地中の TOC (g/L)

Table 3 カーブフィッティングから求めた  $b$ 、 $\mu_{max}$ 、

	$K_s$ 、 $K_p$ 、 $Y$ および $Y_p$		
	(2-1)	(2-2)	(2-3)
$C_s(0)$ g/L	5.5	9.0	19
$C_p(0)$ g/L	0.0	0.0	0.0
$C_x(0)$ g/L	0.05	0.068	0.050
$b$ 1/h	0.0	0.0	0.0
$\mu_{max}$ 1/h	0.48	0.50	0.50
$K_s$ g/L	1.3	1.3	1.3
$K_p$ g/L	2.0	2.0	2.0
$Y$ g-MLSS/g-glucose	0.30	0.30	0.30
$Y_p$ g-met./g-glucose	0.20	0.20	0.18

Table 4 カーブフィッティングから求めた  $b$ 、 $\mu_{max}$ 、

	$K_s$ 、 $K_p$ 、 $Y$ および $Y_p$ (TOC base)		
	(3-1)	(3-2)	(3-3)
While substrate is glucose (first step)			
$C_s(0)$ g-TOC/L	2.1	3.6	8.0
$C_p(0)$ g-TOC/L	0.0	0.0	0.0
$C_x(0)$ g/L	0.050	0.068	0.050
$b$ 1/h	0.0	0.0	0.0
$\mu_{max}$ 1/h	0.50	0.50	0.47
$K_s$ g-TOC/L	0.35	0.35	0.35
$K_p$ g-TOC/L	1.0	1.0	1.2
$Y$ g-MLSS/g-TOC	0.75	0.75	0.75
$Y_p$ g-TOC/g-TOC	0.48	0.54	0.50
While substrate is metabolite (second step)			
$C_s(0)$ g-TOC/L	1.1	1.8	4.0
$C_x(0)$ g/L	1.5	2.8	5.7
$b$ 1/h	0.0	0.0	0.012
$\mu_{max}$ 1/h	0.11	0.023	0.020
$K_s$ g-TOC/L	1.5	1.5	1.5
$Y$ g-MLSS/g-TOC	1.2	1.2	1.2



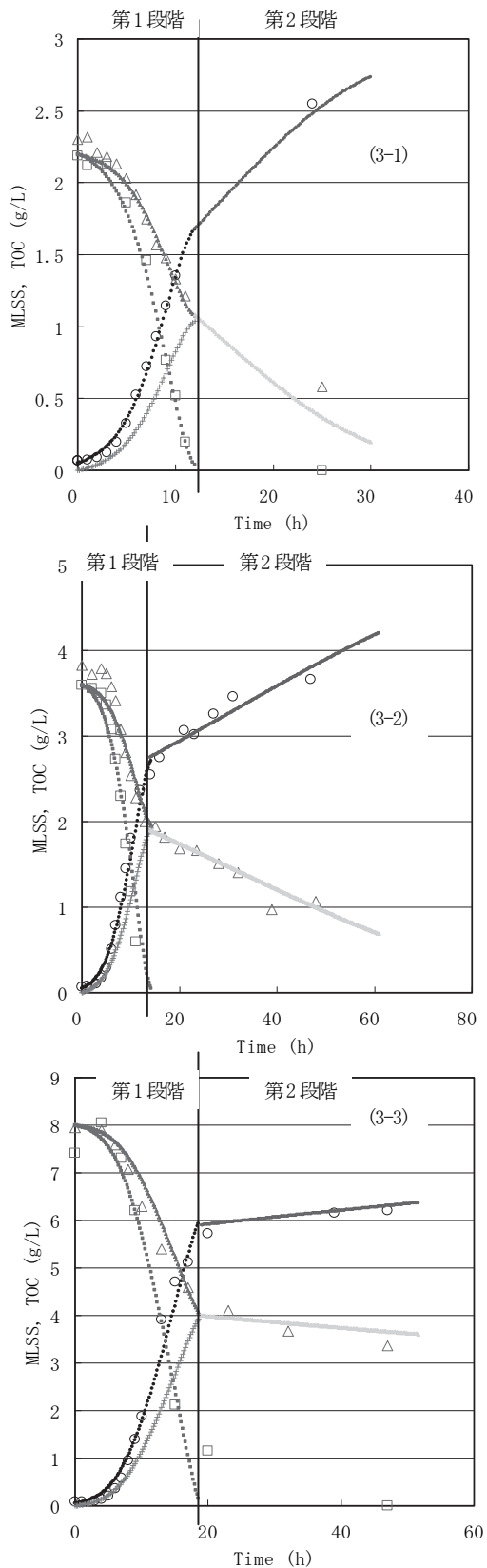


Fig. 3 グルコース消費速度および代謝産物消費速度と酵母増殖速度の関係  
 ○：酵母濃度 MLSS(g/L)、□：グルコース由来の TOC(g/L)、  
 △：培地中の TOC(g/L)

次に酵母増殖過程がグルコース資化と代謝産物資化の2段階からなるものと考えて、速度解析を行なった。

図3に2段階からなる場合の解析結果を示した。グルコースと代謝産物の資化はTOCを基準として解析した。第1段階は、グルコースを資化する場合であり、式(2)から式(5)を用いて理論線(点線)を求めた。第2段階は、酵母UY7がグルコースを資化した際に生成した代謝産物を資化する場合であり、式(2)から式(4)を用いて理論線(点線)を求めた。理論線は、実測値をよく相関することができた。表4に理論線と実測値のカーブフィティングにより求めた値を示した。第1段階においては、 $\mu_{max}$ と $K_s$ はMonod式から求めた値(表2)とほぼ一致した。

第2段階(代謝産物資化)では、(3-1)の $\mu_{max}$ を除いて、各係数はグルコース初濃度に関係なく、ほぼ同じ値を示した。また酵母UY7の代謝産物TOCは、初期グルコースTOCの約1/2量を占めた。第2段階における $\mu_{max}$ は第1段階に比べ一桁小さくなり、逆に $K_s$ が大きくなった。このことより代謝産物資化においては、酵母UY7は増殖しにくく、また増殖させるためには高いTOC濃度が必要であることが判った。

以上より、酵母UY7のTOC除去率は50%(グルコース分)までは速やかに達することができるが、その後は、代謝産物分のTOCであるため除去効率は著しく低下するものと考えられる。酵母による調味廃液処理効率を上げるためには廃液中の糖分をグルコースに変換することが最も効果的である。

#### 5. おわりに

今回、我々が梅加工場から分離した酵母UY7のグルコース資化速度について解析を行なった。この解析から酵母UY7を使用して調味廃液処理を効率よく行なう場合の考慮すべき点が明らかになった。今後は梅調味廃液中のTOC分解速度について解析を行い、処理効率に関する詳細なデータを取得するとともに、処理効率向上のための検討を行なう。

#### 参考文献

- 1) 高辻 渉、山際秀誠、花本敏和、古川憲治：酵母による高酸度、高塩度、高有機性廃水である梅加工廃水処理の検討、日本水処理生物学会、43、3(2007)
- 2) 高辻 渉、山際秀誠、花本敏和、越打文博、泰地伸明、古川憲治：複合酵母・活性汚泥法による梅加工廃水処理のコンパクト化と余剰汚泥減容化、用水と廃水、50、6(2008)

# 時間分解静的光散乱法による高分子材料の結晶化解析法の確立

廣芝伸哉\*1、前田拓也\*1、橘 熊野\*1、竿本仁志\*2、中本知伸\*2、岡本正巳\*3

## 要 旨

プラスチック製品の成型加工技術にとって重要な結晶化を、定量的に評価ができる時間分解静的光散乱装置を構築した。本研究において構築した時間分解静的光散乱装置を用いて、市販されているプラスチックのペレット材料の結晶化を評価した。その結果を既存の信頼性がある評価装置と比較したところ、十分な性能と精度を持った測定装置であることがわかった。

### 1. 研究背景

昨今、プラスチックの製造業界は原油の高騰による原料高で大きな打撃を受けており、いかにコストを下げるかが死活問題となっている。プラスチック成型加工の製造コストで重要な要素の一つが成形時間である。いかに短時間に数多くの製品を製造できるかがコストを下げる重要な要素となる。

成型加工、特に射出成型などにおいては、短時間で製品を製造するためには材料の特性を詳しく知る必要がある。金型温度や溶融温度などの成型条件を最適化しなければ、短時間で製品製造はできない。それに加えて、製品に求められる機械的強度、柔軟性や透明性などの基本物性も実現しなくてはならない。

プラスチックの基本物性は材料によっても異なるが、成型条件によっても変化する。材料は同じものであっても成型加工条件が異なると機械的強度、柔軟性や透明度といった基本的な物性が変化する。この原因の大きな要因の一つがプラスチック材料の結晶化現象である。プラスチック、すなわち高分子の結晶化現象は広く知られた現象である。特に結晶化による大きな変化は透明性と強度であり、プラスチックの製造現場では製品を製造する上で無視できない。結晶化を製造工程でうまく利用した例がペットボトルである。ペットボトルは容器の本体部分はある程度の柔軟性が需要で、ボトルの口の部分はキャップを締めるために硬さが求められる。そのため、ペットボトルでは、ボトルの口の部分だけを熱処理で結晶化させている。ボトルの口の部分が白くなっているのは結晶化によって透明性が失われたためである。

この様に、高分子の結晶化現象を評価することは重要である。しかしながら多くの製造現場では、製造条件や材料の選定を定量的に評価しているとはいえない。このため、製造段階で十分な基本物性を満たさない場合や、製造コストが必要以上に生じている場合も散見される。

これらの課題を解決するために、結晶化という現象を定量的に評価するが必要となる。そこで本研究では、

プラスチック材料の結晶化を簡便かつ高精度でモニターするために、光散乱法による測定装置を作製した。この装置を用いることで、結晶化の定量的な情報が得られ、成型加工条件の最適化やプラスチック材料の選定に反映することができる。

### 2. 光散乱法による測定実験

#### 2.1 光散乱法の原理

本研究で用いた光散乱法<sup>1)</sup>では、試料にレーザー光を入射し、散乱された光の強度の角度依存性を測定することにより結晶化の評価が可能となる。図1に高分子材料中の結晶からの散乱の様子を模式的に表す。

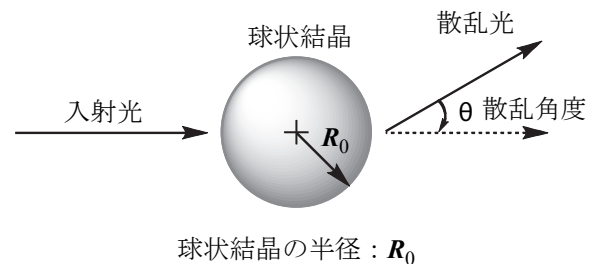


図1 球状結晶からの散乱の模式図

図に示すように結晶を球状と仮定した場合のレーザー光の散乱と結晶半径の関係は次式で表せる。

$$(4\pi n / \lambda) R_0 \sin(\theta_{max}/2) = 4.09 \quad \dots (1)$$

この式における  $n$  は試料の屈折率、 $\lambda$  は入射光の波長、 $R_0$  は球状結晶の半径、 $\theta_{max}$  は散乱強度が最強となる角度を表している。

この式を用いることで、測定された散乱のデータから散乱強度が最強となる角度  $\theta_{max}$  を知る事ができる。角度  $\theta_{max}$  から、試料の各種パラメータを式(1)に適用することで結晶化した球状結晶の半径  $R_0$  を解析できる。

また、散乱ベクトル  $q$  として、

$$q = (4\pi / \lambda) \sin (\theta / 2) \quad \dots (2)$$

を導入することで、散乱データから、結晶化の動的挙動の解析が可能となる。そのために、不変パラメータ  $Q$  を導入し

$$Q = \int I_{(q)} q^2 dq \quad \dots (3)$$

と表す。ここで  $I_{(q)}$  は散乱ベクトル  $q$  における散乱強度を表す。しかしながら、詳細は次項で述べるが、本研究で用いた測定系では、偏光解消散乱 ( $H_V$  散乱) の経時変化が測定可能であり、 $H_V$  散乱では  $Q$  に対応した  $Q_\delta$  というパラメータを導入し、

$$Q_\delta \propto \langle \delta^2 \rangle \propto \varphi_s (\alpha_r - \alpha_t)^2 \quad \dots (4)$$

$\varphi_s$  は球状結晶の体積分率、 $\alpha$  は偏光角度である。この  $Q_\delta$  を用いることで全結晶化速度を評価することが可能となる<sup>1, 2, 3)</sup>。

## 2. 2 測定装置概要

本研究では図2に示すような構成で装置を設計し製作を行った。

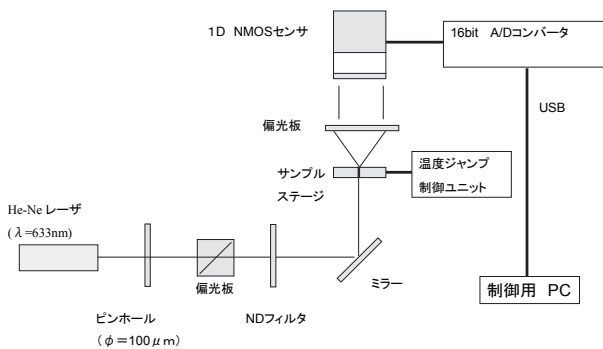


図2 光散乱装置概略図

本構成では、レーザー光源として出力約 1mW、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。本実験では、入射光と散乱光に偏光板を通した。このことにより入射光を垂直偏光として入射し、散乱光を偏光板を通すことで偏光保持散乱 ( $V_V$  散乱)、及び偏光解消散乱 ( $H_V$  散乱) の測定が可能である。

サンプルステージには、通常のフィルムサンプルを測定するだけでなく、温度ジャンプステージ(リンカム社製 LK-300A)を用いることが可能で、温度可変による動的測定や、高温から低温へと温度ジャンプさせることで、任意の温度による経時測定が可能となった。

散乱強度の測定は NMOS リニアイメージセンサー (浜松ホトニクス製、S3901-512Q) を用いた。このラインセンサは散乱強度の角度依存性 ( $\theta=0.8^\circ\sim 10^\circ$  程度) の測定に用いた。

散乱強度のデータはコンピュータで経過時間 (0.1 ms ~ 1 s 毎) に取り込みを行える構成 (浜松ホトニクス製 C8892 及び、C8799) とし 1 秒以下の高速現象の測定から数十分の長時間測定が可能となった。

散乱光の様子は、スクリーンに投影された像をデジタル CCD カメラで撮影できるようにした。このことで、 $H_V$  散乱などで特徴的に見られる球状結晶に由来する特有のクローバ型の散乱などの 2 次元像も撮像できる構成とした。

測定装置は、環境変化による光路などの変化を抑えるために室温 20°C、湿度 45% の恒温恒湿の環境に設置した。

## 2. 3 装置の校正

本装置についての補正については、回折格子を用いた 1 次元 NMOS センサの位置情報から散乱角  $\theta$  への換算の方法を示す。今回は格子間隔  $d = 10 \mu\text{m}$  の回折格子 (GL-1000N、中村理工工業製) を用いた。回折格子を試料台にセットし、He-Ne レーザーを照射し、散乱強度の位置情報を得た (図3)。

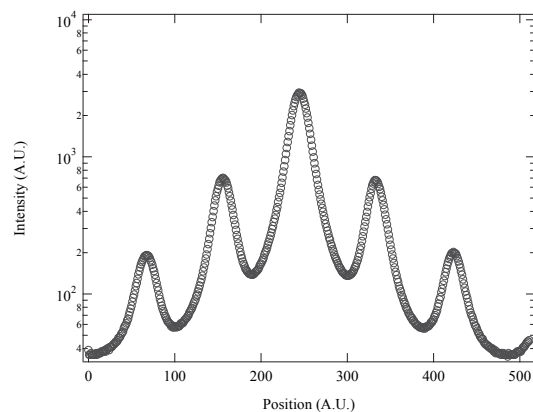


図3 回折格子からの散乱強度と位置情報

図3に示すように、測定データは NMOS 素子の位置情報として得られる。回折格子からの散乱は、

$$d \sin \theta = n\lambda \quad \dots (5)$$

で表され、 $d = 10 \mu\text{m}$  と波長  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  を用いていることから、位置情報を散乱角  $\theta$  への変換は幾何学的に求めることが可能となる。

角度の分解能としては、実空間の空間分解能が NMOS 素子の画素ピッチ  $50 \mu\text{m}$  であることから、単純に計算しても散乱角度として  $0.02^\circ$  以下の空間分解

能があるといえる。

また、一般に散乱角が大きくなるとイメージセンサーへの入射角が小さくなるため、散乱強度が弱く評価されてしまうので補正が必要になる。しかしながら、本測定装置では小角散乱 ( $10^\circ$ 以下) のみを取り扱うため散乱角の依存性はきわめて小さく、ほとんどの測定では考慮しなくてよい。

### 2. 3 サンプル測定および評価

測定サンプルとして、三井化学製ポリ乳酸 (Lacea H-100) を用いた。光散乱実験を行うために、厚さ  $35 \sim 50 \mu\text{m}$  程度のフィルムサンプルとして調整した。フィルムサンプルの作成は、温度  $220^\circ\text{C}$  のホットプレート上で  $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm} \times 150 \mu\text{m}$  の硬質ガラス製カバーガラス二枚で挟み、圧縮しフィルム状に成形した。

サンプルの温度ジャンプの条件は、 $220^\circ\text{C}$  で 120 秒溶融状態を保持した後、 $120^\circ\text{C}$  へと温度ジャンプを行った。その後、光散乱の測定を 1 秒毎に 1000 コマ (16 分 40 秒間) の時間経過を測定した。測定データを角度情報に変換したグラフを次図に示す。

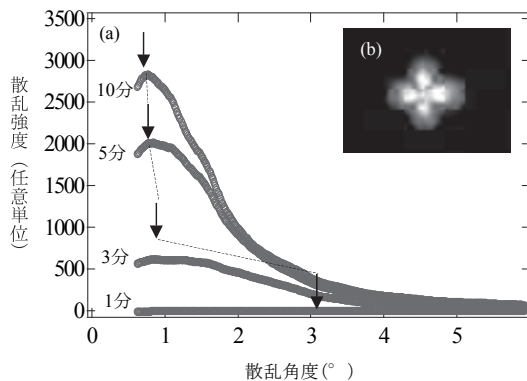


図4 (a) 角度 v.s. 散乱強度の時間依存  
(b) PLA サンプルからの 2 次元  $H_v$  散乱像

図4 (a) に示すように最大の散乱強度を示すピーク位置 ( $\downarrow$  で示す位置) が時間経過とともに低角側にシフトしているのが観測でき、結晶粒径が成長していることを表わしている。また、図4 (b) に示すようにサンプルからの 2 次元  $H_v$  散乱像はクローバ型の散乱像を示し、このことから球状結晶由来の特有の散乱パターンであり、結晶が球状に成長していることが判る。

このときに成長した結晶の最大散乱強度を示す角度は  $\theta_{\text{max}} = 0.805^\circ$  であった。ここで、ポリ乳酸の屈折率  $n = 1.4$  および、式 (1) より結晶粒の半径  $R_0$  を算出すると、 $R_0 = 20.6 \pm 0.5 \mu\text{m}$  となった。同一条件での測定を数回行った結果、球状結晶半径  $R_0$  は  $16 \sim 22 \mu\text{m}$  の値をとる結果が得られた。

この結果の整合性を比較するために、豊田工業大学

の岡本研究室において、既に信用ある光散乱装置<sup>4)</sup>を用いて同一条件でのポリ乳酸の測定の結果と比較した。このとき岡本研究室で得られた結果、ポリ乳酸の結晶粒径は  $15.8 \mu\text{m}$  であった。

次に、図4 (b) でも明らかのように  $H_v$  散乱から結晶粒が球状成長している。 $H_v$  散乱の測定データから式 (4) でも示したパラメータ  $Q_\delta$  を導入することで全結晶化の速度を評価する。図5に  $Q_\delta / Q_{\delta\text{max}}$  の時間変化を示す。

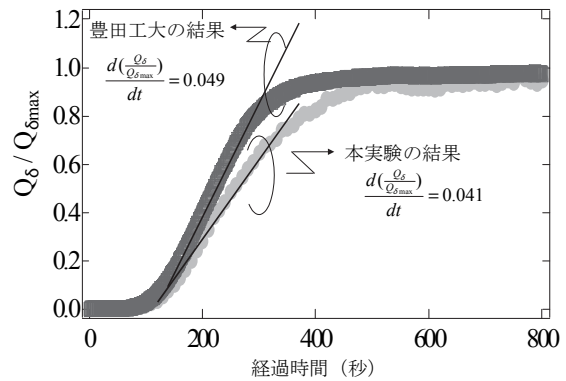


図5 本研究の  $Q_\delta / Q_{\delta\text{max}}$  の時間変化と既存装置の結果

図5を見てもわかるに得られたデータから明確な差異は見出すことができない。全結晶化速度を表すパラメータ、 $d(Q_\delta / Q_{\delta\text{max}}) / dt$  の値で  $0.049$  (豊田工大) と  $0.041$  (本実験) でという結果が得られた。この結果は本実験の結果のほうが豊田工大の結果より全結晶化速度が遅いという事をあらわしているが、大きな差がないことは図5からも明らかである。

加えて、同様の測定を何回も行うと同一材料、同一条件でも結果に多少のばらつきがあり、その誤差範囲内であるといつてよい。また、豊田工大の結果では結晶半径が  $R_0 = 15.8 \mu\text{m}$  に対し、本実験では  $R_0 = 20.6 \pm 0.5 \mu\text{m}$  であった。このことは、全結晶化速度が豊田工大の方が速かったことと結晶半径が小さいという結果と矛盾しない。これらの結果をまとめた表を示す。

表1 PLA (Lacea H-100) の測定結果の比較

	結晶半径 ( $\mu\text{m}$ )	全結晶速度
本装置	20.6	0.041
豊田工業大学	15.8	0.049

これらの実験結果から、本研究で立ち上げた時間分解静的散乱装置が十分な分解能と実用性を持っていることが明らかとなった。本光散乱装置を用いることで、県内企業の要望に応じて、プラスチックの成形条件の検討や新規高分子材料の開発、結晶化促進剤や結晶化核剤などの高分子用添加剤の研究開発に必要な情

報が得ることができる実証を行った。

### 3. まとめ

高分子材料の結晶化現象を定量的に評価できる時間分解静的光散乱装置を構築した。本研究の目的である、簡便かつ高精度に結晶化の定量的な情報を与えるために、ポリ乳酸を用いて結晶化挙動の評価を行った。その結果、立ち上げた時間分解静的光散乱装置は、十分な位置分解能と時間分解能があることが明らかとなった。また、得られたデータを解析したところ、十分な信頼性を有する解析結果を与えるものであることが実証された。

### 4. 今後の展望

本研究の最終目的は、光散乱装置を立ち上げることで結晶化の評価が学術的な意義だけでなく、県内企業における高分子材料の研究開発の支援や実際のプラスチック製品製造の工程で利用できる有用な情報を提供することである。

本報告では紙面の関係から市販のポリ乳酸の結果のみを掲載する事としたが、本装置は研究開発と材料選定に対しても十分に能力を発揮できることを追記しておく。本装置を用いて、実際に新規な高分子材料の研究において結晶化の評価を行い、機械的強度などの基礎物性と比較することで重要な情報が得られたことを強調したい。また、材料選定の面でも市販されている材料を各種比較検討した結果、同等のグレードと表記されている製品であっても結晶化の様子が異なる場合があることが明らかとなった。このように材料選定においても光散乱の測定結果からその特性を評価することも可能である。本光散乱装置の利用によって新規材料開発や製造コストのダウンに活用できる可能性は非常に大きいと考える。

### 5. 参考文献

- 1) 新高分子実験学6「高分子の構造(2) 散乱実験 形態観察」、高分子学会編、共立出版、1997
- 2) P. Maiti, P. H. Nam, M. Okamoto, N. Hasegawa, A. Usuki, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2042-2049
- 3) J. Y. Num, S. S. Sinha, M. Okamoto, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7126-7131
- 4) M. Okamoto, H. Kubo, T. Kotaka, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4223-4231

# 微量亜鉛の迅速および高感度定量法の開発

松本明弘\*<sup>1</sup>、小畑俊嗣\*<sup>1</sup>、中原武利\*<sup>2</sup>、谷口久次\*<sup>1</sup>

## 要 旨

本研究では、化学反応を利用して、測定元素の亜鉛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亜鉛の定量を行い、微量亜鉛の迅速および高感度定量分析法を確立した。

## 1. はじめに

一般的に、微量元素の定量には原子吸光分析(AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)、ICP 質量分析などの手法が用いられている。しかし、天然水や植物中の微量元素を測定する際、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の共存元素の干渉による測定感度の減少と、その除去操作が煩雑であるために精度の低下が生じる。そこで、原子スペクトル分析における測定感度の向上のために、化学反応を利用することによって分析元素を揮発性化学種(気体)に変換して、化学フレイムやプラズマ中に導入する方法(気相試料導入法)が適用されている。この気相試料導入法として、ヒ素やセレン等の水素化物生成法と水銀の還元気化法がよく利用されている。いずれの方法も目的元素を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、試料導入効率も溶液噴霧法と比較して優れているので、測定感度の向上が期待できる大きな利点がある。著者らは、これまでに銅<sup>1)</sup>、カドミウム<sup>2)</sup>および銀<sup>3)</sup>を気相試料導入-原子吸光またはICP発光分光分析法により定量した。

本研究では、電気加熱した石英セル(QTA)中に、気相試料導入法によって発生させた亜鉛の揮発性化学種を連続的に導入して、原子吸光分析による亜鉛の定量を行った。

## 2. 実験方法

サーモフィッシャーサイエンティフィック製の原子吸光分析装置(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Fig. 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)溶液および塩酸ヒドロキシルアミン水溶液および硝酸をペリスタポンプにより連続的に送液・混合し、反応コイル内で亜鉛の揮発性化学種を発生させた。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、1000°Cに電気加熱した石英セル中に導入して、吸光度を測定した。

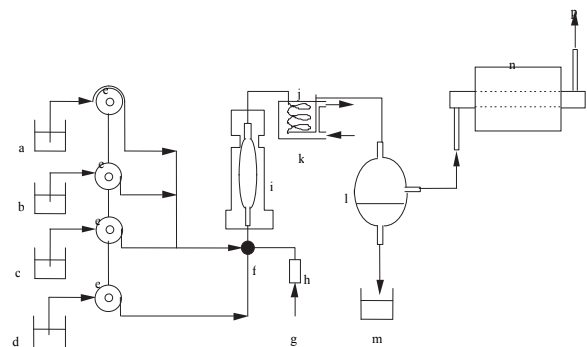


Fig. 1 Schematic diagram of QTA-AAS with gas-phase sample introduction system. a: sample solution, b: nitric acid, c: hydroxylamine hydrochloride solution, d: NaBH<sub>4</sub> solution, e: peristaltic pump, f: mixing joint, g: argon gas, h: flow meter, i: reaction chamber, j: reaction coil, k: water bath, l: gas-liquid separator, m: waste, n: electrical heater, o: quartz tube, p: exhaust.

## 3. 結果および考察

### 3. 1 測定条件の最適化

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。ここでは酸の濃度と原子吸光分析における石英管の温度について述べる。ニッケル(1 μg ml<sup>-1</sup>)存在下で、塩酸、硝酸および酢酸の濃度をそれぞれ0.1 ~ 1.0Mの範囲で検討した。そのなかで吸光度が著しく増加した硝酸を最適な酸とし、その濃度を0.04 ~ 0.25Mの範囲で再検討した。その結果、硝酸の最適濃度は吸光度が最大となった0.15Mとした。一方、0.25M以上の濃度では吸光度は観察されなかった。さらに、高感度化を達成するために、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸と塩酸ヒドロキシルアミンをそれぞれ0 ~ 0.08%の範囲で添加して検討した。その結果、最大の吸光度を示した塩酸ヒドロキシルアミンを添加することとし、その最適濃度を0.02%とした。次に原子化部の石英セル温度の最適化を行った。亜鉛を含む標準溶液、テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、硝酸および塩酸ヒドロキシルアミン水溶液を連続的に送液・混合し、亜鉛の揮発性化学種を発生させて、電気加熱した石英セル中に導入し、

化学技術部\*<sup>1</sup>、大阪府立大学名誉教授\*<sup>2</sup>

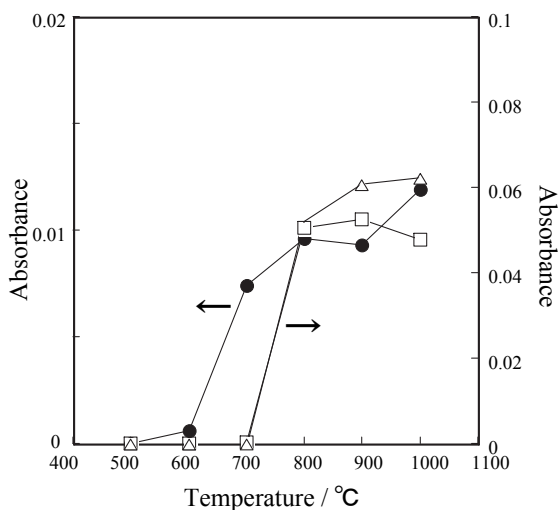


Fig. 2 Effect of temperature of the electrically heated quartz tube atomizer for zinc (●;  $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ ), arsenic ( $\Delta$ ;  $0.01 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) and selenium (?;  $0.01 \mu\text{g ml}^{-1}$ ) by QTA-AAS.

Table 1 Optimized operating conditions for the determination of zinc with gas-phase sample introduction.

	Gas-phase sample introduction
Optimum conditions for QTA-AAS	
Wavelength (nm)	213.86
Hollow cathode lamp current (mA)	6
Spectral band width (nm)	0.1
Background correction	Deuterium
Argon flow rate ( $\text{l min}^{-1}$ )	0.25
$\text{C}_2\text{H}_2$ flow rate ( $\text{l min}^{-1}$ )	-
Observation height (mm)	-
Gas-phase sample introduction	
$\text{Na BH}_4$ concentration (M)	0.6
$\text{NaOH}$ concentration (%)	0.3
$\text{HNO}_3$ concentration (M)	0.15
Nickel concentration ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ )	1.0
Hydroxylamine hydrochloride solution concentration (%)	0.02
Sample solution flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ )	6.8
$\text{NaBH}_4$ solution flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ )	1.8
$\text{HNO}_3$ solution flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ )	6.2
Hydroxylamine hydrochloride solution flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ )	2.2
Atomization temperature ( $^\circ\text{C}$ )	1000

原子化するために、その温度が亜鉛の吸光度に大きな影響を与える<sup>1)–3)</sup>。この石英セルの温度変化を室温～1000°Cの範囲で検討した。その結果をFig. 2に示す。最大の吸光度を示した1000°Cを石英セルの最適温度とした。また、ヒ素とセレンの場合(測定条件: 1%テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液、0.5%水酸化ナトリウム、0.6M 塩酸)もこの図に示す。この結果より、ヒ素、セレン等の水素化物を原子化部に導入したときと同様な挙動を示したので、亜鉛の揮発性化学種は水素化物のような分子としてキャリアガスとともに石英アトマイザー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Table 1にまとめて示す。気相試料導入法を用いてTable 1に示した最適条件下で得られた亜鉛の検量線は、20～200  $\text{ng ml}^{-1}$ の範囲で直線となり、その相関係数は0.997であった。検出限界(空試験値の標準偏差の3倍相当、いわゆる $3\sigma$ )

は $2.2 \text{ ng ml}^{-1}$ であった。また、種々の共存種が亜鉛の吸光度に及ぼす干渉を調べた結果、銀、アルミニウム、金、ビスマス、カドミウム、コバルト、銅、鉛、インジウム、パラジウム、白金、アンチモン、スズ、チタンおよびタンゲステンによる大きな減感干渉が観察された。

### 3. 2 水および植物試料分析への応用

本法の正確さや精度を確認するために、本法を水および植物試料分析に応用した。すなわち、European Reference Materials (ERM)の標準物質CA010a、National Institute of Standards and Technology (NIST)の標準物質SRM1570a およびSRM1547中の亜鉛の定量を行った。その定量結果を、Table 2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た。なお、この結果は、ニッケルを添加した硝酸(Table 1)にさらにタリウムを添加して測定したものである。タリウムを添加することにより、亜鉛の検出限界が $0.2 \text{ ng ml}^{-1}$ となり、約10倍の感度の向上が確認できた。詳細は、既報<sup>4)</sup>を参考にさせていただきたい。

Table 2 Determination of zinc in water and leaves by QTA-AAS with gas-phase sample introduction.

Sample <sup>a</sup>	Zinc/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Certified value	Present work <sup>b</sup>
ERMCA010a	0.542	$0.536 \pm 0.06$
NIST 1547	$17.9 \pm 0.4$	$17.5 \pm 1.4$
NIST 1570a	$82 \pm 0.3$	$83.6 \pm 1.1$

a. ERM: European Reference Materials, NIST: Standard Reference Material issued by National Institute of Standards and Technology.

b. The mean  $\pm$  standard deviation, based on 3 replicate determinations.

### 参考文献

- 1) 松本明弘、小畑俊嗣、中原武利、鉄と鋼、**89** (2003)、315.
- 2) A. Matsumoto, T. Nakahara, *Microchem. J.*, **76** (2004), 43.
- 3) 松本明弘、中原武利、鉄と鋼、**91** (2005), 505.
- 4) 松本明弘、小畑俊嗣、中原武利、谷口久次、分析化学、**56** (2007)、945

# CTスキャンによる3Dデジタルモデルの産業応用に関する研究

坂下勝則\*<sup>1</sup>、花坂寿章\*<sup>1</sup>、徳本真一\*<sup>1</sup>

## 要 旨

CTスキャンによる断面画像を積層して得られる3Dモデルを用いた内部欠陥解析、三次元測定、レプリカ作成等の産業支援技術について解説するとともに、独自のX線CT実験システムを開発したのでその概要を報告する。

### 1. はじめに

より良い製品づくりをめざし、開発・設計・製造にコンピュータが活用されている。しかし、CADモデルと現物の形状が異なれば、シミュレーションと実験の不一致を招くことになる。そこで、現物から得た高精度な仮想現物と設計したCADモデルとを融合させることで、品質や性能向上などの設計問題を解決するクローズドループエンジニアリング（あるいは現物融合型エンジニアリング）が提唱されている。<sup>1) 2)</sup>

本研究では、X線CTが複雑な内部構造を観察できることを利用し、現物を高精度にデジタル化する技術を開発し、産業支援への応用と可能性を探った。

また、内外形状測定を主目的とする独自のX線CT実験システムを開発した。

研究を進めるにあたり、既存産業用CTスキャナ<sup>3)</sup>のワークステーションおよびソフトウェアをリニューアルし、計算処理の高速化と大容量化を達成した。ソフトウェアは、独自のスキャンモードを提案し、高品質な3Dデジタルモデルが構築可能なデータを短時間で取得できるようになった。また、最新モデリングシステムとの融合により、処理容量を増大させ、従来と同等の分解能(0.3mm)でφ600mmエリアの3Dモデル化を実現し、研究を効率化した。

### 2. 3Dデジタルモデル

X線CTによる断面画像を積層することで得られる3Dモデルは、画像のピクセル(pixel)に相当するボクセル(voxel)と呼ばれる微小立方体で満たされた空間モデルで、CT値を濃度として表現する。CT値は、空気で-1000、水で0の値を持つ。また、ボクセルモデルの空気と物体の境界に連続した微小平面を生成することで、ポリゴンモデル(多面体)が得られる。<sup>3)</sup> 本研究では3Dデジタルモデルとして、ボクセルモデルとポリゴンモデルを扱っている。図1はデッサン用小型石膏像のボクセルモデルをレンダリングした画像である。スキャン時間は212分、断面画像数は215枚、ボクセルサイズ0.293mm、ボクセル数は(x, y, z) = (1511, 1265, 734)で、モデル容量は2.676GBである。



図1 石膏像の一括スキャンモデル

### 3. アルミダイカストの内部欠陥解析

アルミダイカスト等の鋳造部品では、凝固時の収縮による引け巣や空気の巻き込み巣等の内部欠陥が生じることがあり、鋳造シミュレーションによる不良品対策や鋳造方案設計が行われている。X線CTによるボクセルモデルを用いた内部欠陥解析は、鋳造シミュレーション結果の検証に有効であるとともに、鋳造技術の開発、改良に効果的である。

図2は、アルミダイカストの内部欠陥解析の例で、ボクセルサイズは0.293mm、欠陥抽出のための閾値(CT値)はキャリブレーションによる値を用いた。最小欠陥容積はボクセル8個分に相当する0.2mlとした。

欠陥解析結果と鋳造シミュレーション結果を重ね合わせることで、シミュレーション精度の検証を行うことができる。また、ボクセルモデル用の可視化ビューアソフトを用いることで、一般のPCで観察することが可能であり、ビューアがない場合は様々な動画を作成し欠陥の分布状況を知ることができる。



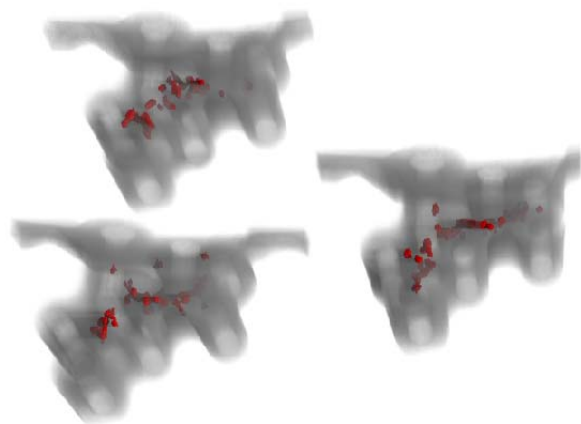


図2 内部欠陥解析の例

#### 4. ボクセルモデルを用いた形状測定

三次元座標測定は、スタイラスを対象物表面に接触させた点の座標を計算し、複数の点から平面や円筒などの要素を定義し、寸法測定を行う。一方、ボクセルモデルや光学式3次元スキャナによる点群モデルでは、凹凸を含む多数の離散データから算出した面要素であり、接触式座標測定による面要素とは一致せず測定結果が異なるため、そのままでは従来の寸法検査と置き換えることはできない。現在、精度の評価方法等の標準化<sup>4)</sup>が進められている段階である。

産業用CTスキャナを用いてアルミフレーム材をスライス厚1mmでスキャンしたボクセルサイズ0.293mmのボクセルモデルについて仮想三次元座標測定を行った結果、直径6.70mm（ノギス測定）の穴径測定において、平均6.748mm、分散（ $4\sigma$ ）0.15～0.25mmで、穴の向き（姿勢）によって分散が異なる傾向があった。この分散は実際の穴径のバラツキではなく、円筒面定義した際のボクセルモデルの表面の凹凸である。このことから、ボクセルサイズよりも小さい誤差で測定できるが、接触式測定の面よりは後退した面での測定となることが確認できた。

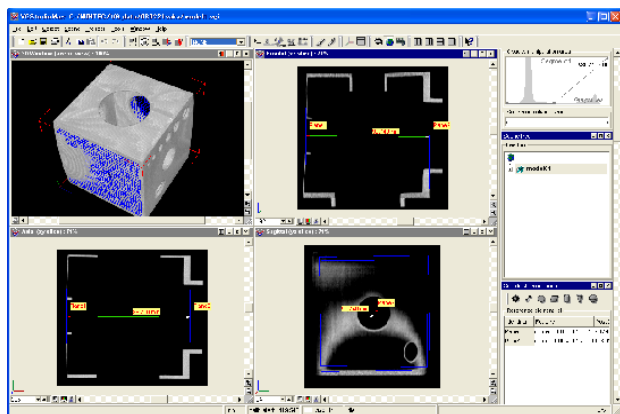


図3 評価用光造形モデルの形状測定

プラスチック成形品が冷却（収縮）速度差によってヒケやソリで変形するのと同様に、光造形においても硬化面の収縮により既造形部分が変形する。光造形において、変形しやすい形状の評価用モデルを作成し三次元測定した例を図3に示す。

#### 5. X線CT実験システムの開発

産業用CTスキャナは医療用CTと異なり、X線源と検出器を固定し、対象物を回転させることで、断面再構成データを取得している。そのため、姿勢によって変形するような柔軟物には不向きである。ここでは、対象物を固定することなく（置くだけで）計測可能なCT実験システムの開発を目標とし、入手可能な最新機器で安価にシステムを構成し、X線源、検出器、回転ステージ等の機器制御、RAW画像（全く手が加わっていない画像）の取得と処理、3次元再構成のためのパラメータ処理等のシステム開発を行った。

現在、精度検証のため、対象物を回転させて投影画像を取得し、解像度 $50\mu\text{m}$ の3次元再構成に成功している。表1はシステムの主要な仕様、図4はX線CT実験システムの検出部外観で左側がX線源、右側が検出器である。図5はプラモデルをスキャンし、再構成したボクセルモデルの画像である。

表1 X線CT実験システムの仕様

X線源	管電圧 max. 50kV 管電流 max. 1mA 焦点 $70\mu\text{m}$ 照射角 $25^\circ$
X線検出器	フラットパネル型検出器 (CsI) 画素サイズ $50 \times 50\mu\text{m}$ 受光面 $120 \times 120\text{mm}$ 画素数 $2400 \times 2400$ (有効 $2240 \times 2344$ ) フレームレート 2 フレーム/s
スキャン方式	コーンビームCT（第3世代）
アルゴリズム	Feldkamp（3次元逆投影法）
再構成ボクセルモデルの例	投影画像 $2048 \times 2048 \times 360$ 枚 サイズ $25.6 \times 25.6 \times 25.6\text{mm}$ ボクセル数 $512 \times 512 \times 512$ 階調 12bit



図4 X線CT実験システム（検出部）

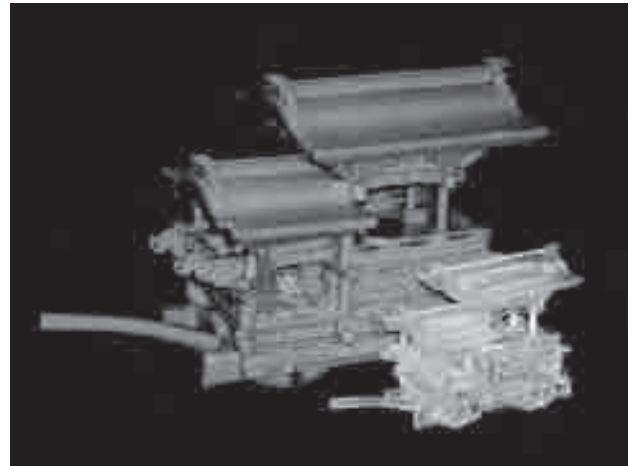


図6 だんじりのミニチュア

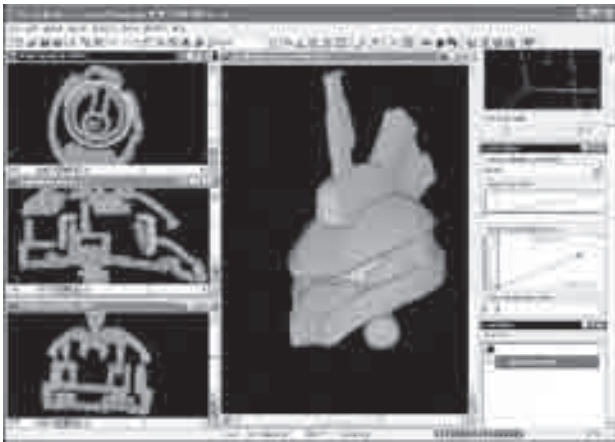


図5 再構成ボクセルモデル

既存産業用CTスキャナでは、1断面ずつ再構成し積層するため、XYとZの解像度が異なるため、全体形状を補間したボクセルを生成するが、開発したX線CT実験システムでは、3次元一括再構成を行い、XYZの解像度が等しい等方性ボクセルが得られるのが特徴である。精度及びCT値については基準となるファントムをスキャンして検証を進めていく予定である。

#### 6. 立体コピーによるレプリカの事業化調査

図6はだんじりのプラモデルをスキャンし、光造形で製作したミニチュアモデルである。光造形はラピッドプロトタイピングとして試作用途に使用されるが、金型や消失型でもできない複雑な物も造形できるという特徴を持っている。また、短納期が要求される試作品と異なり、光造形スケジュールの空き時間を活用することで低コスト化し、複雑なミニチュアモデルとしての商品化の可能性を検討している。

#### 7. おわりに

本研究は、平成17年度から3年間、戦略的研究開発プランとして実施した。X線CTは断面を観察するだけでなく、3Dデジタルモデル化することで、ものづくりにおけるリバーエンジニアリングなどの工学分野だけでなく自然科学などの学術研究、文化財等の調査などにおいても可能性が広がっている。本報告では述べていないが、柔軟物の内部変形、粉体成型品の密度分布、梅果の空洞、青果物の空洞及腐れ、鍛造における内部空隙の変形、木材分解の定量評価、ステントの変形、等々について研究を支援した。今後も、開発したX線CT実験システムの高性能化を進めるとともに、様々な研究課題に取り組みたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 鈴木宏正；デジタルエンジニアリングを支える離散幾何モデル、精密工学会誌、vol. 69, no. 4, pp. 469-472, 2003
- 2) <http://www.den.rcast.u-tokyo.ac.jp/~suzuki/research/cle.html>
- 3) 坂下勝則 産業用CTスキャナとボリュームレンダリングによる自由形状物のモデリング、非破壊検査、vol. 50, no. 11, pp. 704-709, 2001.
- 4) 光学式非接触三次元測定機精度評価法標準化コンソーシアム <http://optcmm-cons.metrology.jp/>

# 新宮産天台烏薬の胃・腸運動促進効果 及び胃粘膜損傷抑制効果に関する研究

石原理恵\*1、橋爪 崇\*1、高松 朗\*1、丸岩敏和\*1、滝口祥令\*2

## 要 旨

天台烏薬は、日本薬局方に「ウヤク」として収載されており、芳香性健胃薬として使用されている。今回、和歌山県新宮市で栽培されている天台烏薬の根から調製したウヤクエキス、ウヤクエキスとコウジンエキスまたはウコンエキスの併用及びウヤクエキス配合製剤について、胃・腸運動促進効果及び胃粘膜損傷抑制効果を検討した。その結果、ウヤクエキス及びウヤクエキス配合製剤で胃・腸運動を促進する傾向が認められ、ウヤクエキス配合製剤で胃粘膜損傷抑制効果が認められた。

### 1. はじめに

天台烏薬は約2200年前、秦の始皇帝の命で不老不死の仙薬を求めていた徐福が新宮市の蓬萊山で発見したといわれ、新宮市では現在約17万本栽培されている。天台烏薬は、日本薬局方に「ウヤク」として収載されており、新宮産の天台烏薬の根には、*in vitro* (肺癌細胞) 及び *in vivo* (肺癌細胞移植マウス) の実験で肺癌細胞の生育抑制効果があること<sup>1)</sup>、ラット摘出心臓を用いた実験で虚血再灌流による心筋機能障害を改善する効果があること<sup>2)</sup>が報告されている。本実験では、天台烏薬の根から調製したエキスを用いて、胃・腸運動促進効果及び胃粘膜損傷抑制効果を検討した。

### 2. 実験材料と方法

#### 2. 1 実験材料

ウヤクエキス、コウジンエキス、ウコンエキス及びウヤク配合製剤は、剂盛堂薬品株式会社にて調製した。ウヤクエキス 1g は原生薬 10g に、コウジンエキス 1g は原生薬 3.125g に、ウコンエキス 1g は原生薬 20g にそれぞれ相当する。また、ウヤクエキス配合製剤の構成成分 ( ) 内は、一日量 2.7g 中の配合量 (g) を表す) は、ウヤクエキス (0.30)、ウコンエキス (0.06)、コウジンエキス (0.48)、ビャクジュツ末 (0.24)、カンゾウ末 (0.18)、ウルソデオキシコール酸 (0.015) 及び添加剤 (1.425) である。

被検体は、各エキスの濃度が、原生薬として一般用医薬品製造販売承認基準・胃腸薬製造販売承認基準の1日最大分量の20倍となる量に調製して用いた。なお、ウヤクエキス配合製剤は、配合しているウヤクエキスの濃度が、1日最大分量の20倍となる量に調製して用いた。すなわち、0.5% Tween80 1mL 中に、それぞれ、

薬事開発部\*1、徳島大学大学院ヘルスバイオサイ  
エンス研究部薬物治療解析学分野\*2

ウヤクエキス群はウヤクエキス 38mg を懸濁させ、ウヤクエキス+コウジンエキス群は、ウヤクエキス 38mg 及びコウジンエキス 148mg を懸濁させ、ウヤクエキス+ウコンエキス群は、ウヤクエキス 38mg 及びウコンエキス 23mg (胃粘膜損傷抑制効果・虚血再灌流誘発モキデルにおいては11.5mg) を懸濁させ、ウヤクエキス配合製剤群は、ウヤクエキス配合製剤 346mg を懸濁させた。

その他の試薬は、市販特級品を購入して用いた。

#### 2. 2 実験動物

胃・腸運動促進効果評価実験には、マウス (Slc : ddY、雄性、6週齢) を、胃粘膜損傷抑制効果評価実験には、ラット (Slc : Wistar、雄性、6週齢) を用い、それぞれ日本エスエルシー (株) より購入した。本動物実験計画は、徳島大学動物実験委員会の承認を受けた。

#### 2. 3 胃・腸運動促進効果<sup>3)</sup>

5%活性炭末-1%カルボキシメチルセルロース懸濁液 0.2mL を経口投与し、20分後に頸椎脱臼により屠殺し、直ちに開腹、全小腸 (胃幽門部から盲腸接合部まで) を摘出し、小腸全長と胃幽門部から活性炭末の到達先端までの長さを測定し、活性炭末移送率 (%) = 活性炭末の移動距離 / 小腸全長 を求めた。なお、被検体 (投与 volume 0.13mL) は実験開始30分前に経口投与した。マウスは18時間絶食後に実験に供した。

#### 2. 4 胃粘膜損傷抑制効果

エタノール誘発モデル<sup>4)</sup>では、99.5%エタノール 0.75mL を経口投与し、2時間後にペントバルビタール麻酔下、胃を摘出した。虚血再灌流誘発モデル<sup>5)</sup>では、ペントバルビタール麻酔下、腹腔動脈を30分間結紮し (杉田クリップ (No.6、閉鎖圧 140g、瑞穂医科工業))、再灌流1時間後に胃を摘出した。摘出後、胃

に2%ホルマリン液10mLを注入して固定し、大弯部に沿って切開し、胃粘膜損傷部の面積を画像処理ソフトを用いて求めた。なお、被検体(投与 volume 0.65mL)は実験前3日間1日1回、最終投与は実験1時間前に経口投与した。ラットは24時間絶食後に実験に供した。

### 3. 実験結果

#### 3. 1 胃・腸運動促進効果

活性炭末移送率は、対照群(n=15)に比べウヤクエキス群(n=12)で高い傾向( $p=0.051$ )がみられたが、コウジンエキス(n=5)またはウコンエキス(n=5)の併用による移送率への影響はみられなかった(図1)。またウヤクエキス配合製剤群(n=5)でも、対照群に比べ統計的有意差はないが、移送率が高く、胃・腸運動が促進される傾向がみられた。

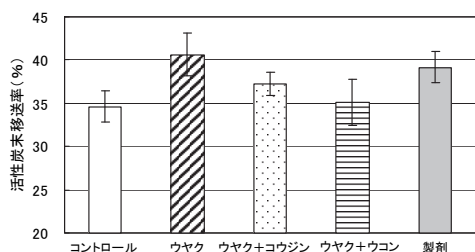


図1 活性炭末移送に及ぼす影響(平均±標準誤差)

#### 3. 2 胃粘膜損傷抑制効果

エタノール誘発胃粘膜損傷は、ウヤクエキス配合製剤群(n=5)で対照群(n=10)に比べ有意に抑制されたが、ウヤクエキス群(n=11)及びコウジンエキス併用群(n=7)では抑制されなかった。一方、ウコン併用群(n=5)では損傷面積の増大傾向がみられた(図2)。

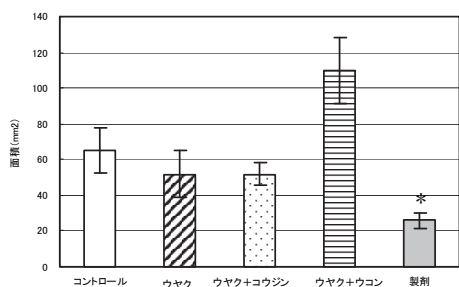


図2 エタノール誘発胃粘膜損傷に及ぼす影響(平均±標準誤差, \*:  $p<0.05$  (vs コントロール))

虚血再灌流誘発胃粘膜損傷に対しても、ウヤクエキス配合製剤群(n=7)は対照群(n=16)に比べ有意な抑制を示したが、ウヤクエキス群(n=13)及びコウジンエキス併用群(n=9)では抑制効果は認められなかった。

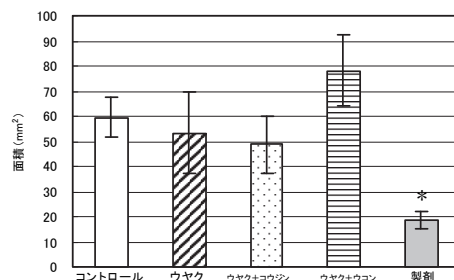


図3 虚血再灌流誘発胃粘膜損傷に及ぼす影響(平均±標準誤差, \*:  $p<0.05$  (vs コントロール))

#### 4. まとめ

天台烏薬は、芳香性健胃薬として用いられているため、そのエキスの胃に対する効果を検討した結果、弱いものの胃・腸運動を促進する効果が認められたが、エタノール誘発(粘膜壊死物質誘発潰瘍モデル)及び虚血再灌流誘発(ストレス等誘発潰瘍胃モデル)による粘膜損傷に対して抑制効果は認められなかった。なお、虚血再灌流誘発モデルで、ウヤクエキス単独及び循環障害や胃腸障害などに用いられるコウジンエキス併用で、効果にバラツキが大きかったのは、抑制効果ありと無しの2群に分かれたためである。そこで、responderが存在することから、これらについて剂盛堂薬品株式会社と共同で特許出願を行った。また、芳香性健胃薬として用いられているウコンエキス併用で、胃粘膜損傷の悪化がみられた。これは、ウコンエキス量が多く、粘膜を刺激したことが一因と考えられる。

ウヤク配合製剤には、コウジンエキス、ウコンエキスの他に抗潰瘍、抗炎症効果のあるカンゾウ末や健胃消化作用のあるビャクジュツ末などが配合されているため、これらが総合的に作用し、胃・腸運動促進傾向や胃粘膜損傷抑制効果が認められたものと考えられる。今後、ウヤクの薬理活性成分を探索する予定である。

#### 参考文献

- 1) Yun-Mo Li, et al., Am. J. Chin. Med., 31(6), 857-869(2003)
- 2) Ningyuan Wang, et al., Am. J. Chin. Med., 32(4), 587-598(2004)
- 3) 黄 啓栄ら, 和漢医薬学会誌6, 344-345(1989)
- 4) 山原條二ら, 薬学雑誌, 112(9), 645-655(1992)
- 5) Kouichirou Wada, et al., Eur. J. Pharmacol., 294(2-3), 377-382(1995)

# 非ホルマリン鞣剤による白革製造技術

田口義章\*1、由良好史\*1、解野誠司\*1、中村 允\*1、大萩成男\*1

## 要 旨

従来、白革鞣方法としてはホルムアルデヒド鞣が最も優れたものとされてきたが、ヒトや環境への配慮からそれに代わる鞣方法が要望されている。本事業では、白さや物性等においてホルムアルデヒド鞣と同様な性能を有する白革製造する方法について検討した。白革製造に適用可能と考えられる鞣剤を対象として、皮粉、皮片、半裁革を使用した試験・選抜を実施した。ジルコニウム、合成タンニン、グルタルアルデヒド鞣しが白色度、耐熱性、強度など基本的性能を満足することを確認した。

### 1. はじめに

ファッション素材としての需要が多い白革は、従来、風合い、白度、コストの点からホルマリン鞣の素材が最も優れたものとされてきた。しかし、ホルマリン鞣製革については、人体や環境に悪影響を及ぼす可能性が高いホルムアルデヒドの遊離現象があることが周知されている。そのため、関連する製品等の規制も強化され、市場や用途が厳しく制限されている。

こうした背景の下、本研究開発事業においては、ホルマリン鞣剤を用いることなく、その代替となる白革製造技術を開発することで、社会的な要請に応えるとともに、県内の関係企業における高品質な白革の製造とその活用を支援することを目的として実施した。

白革の基本となる鞣製技術については、既存の白用合成鞣剤、無害な金属鞣剤あるいは両者の併用や組み合わせの工夫により、ホルマリン鞣の代替となる鞣製技術を開発することを試みた。本検討にあつては、優れた製品素材としての白革製造プロセスの確保を第一の目標として、次の3段階の検討を行った。

- 1) 「皮粉」を用いた検討 基本的な鞣剤性能の把握
- 2) 「皮片」を用いた検討 実際の革素材を用いて可能性の高いプロセスの選抜
- 3) 「半裁皮 (実用サイズ)」による実用性の確認、再現試験による再現性の確認

前報<sup>1)</sup>において、「皮粉」を用いた検討について報告されており、本稿では「皮片」による検討および実用サイズ (半裁革) による実用性の確認事項について述べる。

### 2. 試験方法

#### 2. 1 白革の鞣製プロセス

##### (1) 試験皮片での鞣製技術

皮粉試験結果<sup>1)</sup>から、白革としての基本性能である耐熱性・白色度に問題の多い鞣剤を削除し、半裁革 (実用サイズ) の鞣剤として適用可能性の高いプロセ

ス (前鞣→再鞣) を選抜するための鞣製試験を実施した。前鞣し剤として4種、また革としての風合い確保のために、再鞣し剤は3種類の合成タンニン剤を選んで試験プロセスを構成した。

対照としてホルマリン鞣剤を加え、表1に示す13種のプロセスを実施した。皮片として生皮からA4サイズ (21×30cm) に裁断した試料を用いて、樹脂製試験太鼓による鞣し試験を行った。

表1 試験鞣プロセスの構成

処方	前鞣し剤	再鞣し剤
1	—	ホルマリン
2	ジルコニウム鞣剤	合成タンニン剤A
3		合成タンニン剤B
4		合成タンニン剤C
5	アルミニウム鞣剤	合成タンニン剤A
6		合成タンニン剤B
7		合成タンニン剤C
8	合成タンニン鞣剤	合成タンニン剤A
9		合成タンニン剤B
10		合成タンニン剤C
11	グルタルアルデヒド鞣剤	合成タンニン剤A
12		合成タンニン剤B
13		合成タンニン剤C

合成タンニン剤A：ブランコタンW

合成タンニン剤B：タニガン3LN

合成タンニン剤C：セラタンSW

##### (2) 半裁革の白革鞣製 (実用性の確認)

一般の製造工程において適用される半裁革を対象として、木製試験太鼓による鞣製試験を行った。皮片試験において用いたアルミニウム鞣剤については、水に対する溶脱性が強く鞣効果が著しく低下することから本検討では除外し、3種類の前鞣し剤 (ジルコニウム

鞣剤、合成タンニン鞣剤、グルタルアルデヒド鞣剤)と再鞣し剤(合成タンニン剤)の組み合わせを用いた。

## 2. 2 性能評価試験

2.1. で実施した皮片および白革の鞣製試験で作成した白革について性能試験を行った。

### a. 遊離ホルムアルデヒド

JIS L 1041 (2000)「樹脂加工織物及び編物の試験方法」、6.3 遊離ホルムアルデヒド試験、6.3.1 液相抽出法、b) アセチルアセトン法、1) A法

### b. 白色度

分光光度計 {グレタゲ-マクベス CE3100}

測色条件; 光源: D65、視野: 10 度

白色度 JIS Z 8715 (1999)「色の表示方法—白色度」、6.1. 白色度指数の計算方法

$$W = Y + 800(x_n - x) + 1700(y_n - y)$$

### c. 力学特性

試験機 インストロン 4501 型

引張強さ、伸び、引裂強さ: JIS K 6550 (1994)

銀面割れ、高さ: JIS K 6548 (1995)

## 3. 試験結果

### 3. 1 白革の鞣製試験

皮片を用いた試験により、再鞣し剤としては革の風合いから今回適用した 3 種の中では合成タンニン剤 A が、優れた効果があることを確認した。

半裁皮試験による性能評価(遊離ホルムアルデヒド、白色度、ホルムアルデヒド)の結果を図 1 に、物性試験の結果を図 2 示す。

遊離ホルムアルデヒドは前鞣し剤 4 種類とも厚生省令成人接触規定値の 75ppm 以下であり、満足する値であった。特に、ジルコニウム鞣し革と合成タンニン鞣し革は 24 ヶ月乳幼児規定値 (16ppm 未満)にも適合した。液中熱収縮温度 (Ts) は、いずれの前鞣し剤を使用した条件にあってもホルマリン鞣しとほぼ同等の値を示した。白色度は、前鞣し剤にグルタルアルデヒド鞣剤を用いたもの以外でホルムアルデヒド鞣しと同等あるいはそれ以上の値が得られた。

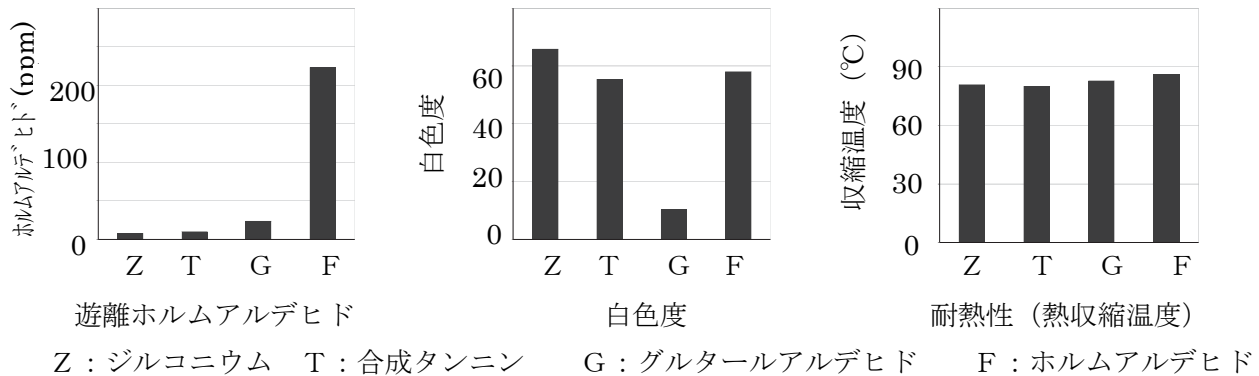


図 1 性能評価の結果

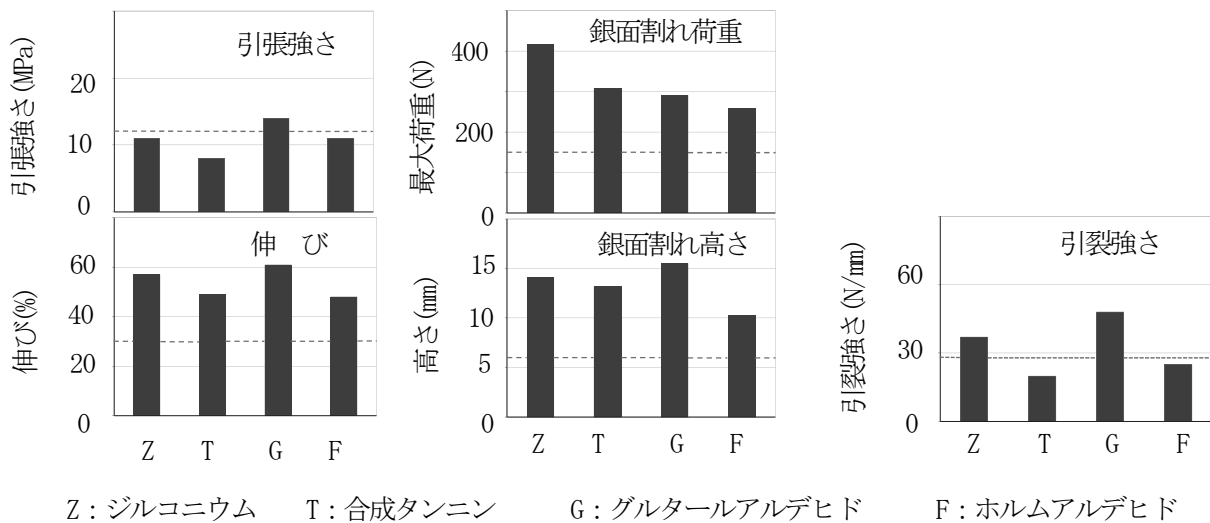


図 2 物性試験の結果 (…JIS K 6551 靴用革の規格値)

物性試験の結果、合成タンニン鞣し革は最も厳しい JIS K 6551「靴用革」の引張強さ及び引裂強さの規格値より若干劣っていた。それ以外について、すべての項目を概ね満足する結果が得られた。また、JIS K 6553「衣料用革」の規格値にもすべての項目に満足する結果が得られた。

#### 4. エコレザー基準値への適合性

現在、あらゆる分野で「環境にやさしい、人にやさしい」製品開発が望まれている。皮革分野にあつては、ヨーロッパ・中国などで「エコレザー基準値」が策定され運用されている。日本でも、皮革技術協会が中心になり、革から溶出するホルムアルデヒド、重金属などの有害物質の許容量を含めた「エコレザー〔JSG〕基準値<sup>2)</sup>」が設定された。現在、その認定等の具体的な運用体制の整備などの作業が進められている。

本検討では、試作した白革（ジルコニウム鞣し革、合成タンニン鞣し革、グルタルアルデヒド鞣し革）から溶出する重金属（鉛、カドミウム、水銀、ニッケル、コバルト）の量について測定し（ICP 発光分析装置〔ULTMA2〕）、JSG 基準値以下であることを確認した。

#### 5. 製品の試作

試作製品を写真1に、展示会風景を写真2に示す。



写真1 白革を用いた試作品  
(ジルコニウム鞣し革)



① 和歌山レザーフェスティバル [2007.11]



② 東京レザーフェア [2008.01]

写真2 展示会風景

今回作成された白革では最も好ましいと判断されたジルコニウム鞣し革を用いたバック、ベルト、靴の製品に試作した。試作製品は「和歌山レザーフェスティバル（2007.11）」及び「東京レザーフェア（2008.01）」に出展した。来場者の皆様から軽量で色調も良く、手触りについては好ましいとの評価を受けた。

#### 6. まとめ

選択された3種（ジルコニウム、合成タンニン、グルタルアルデヒド）の鞣製革について、

- 1) 白革としてホルムアルデヒド鞣し革とほぼ同等の性能を有する素材であることを確認した。
- 2) 白革素材として、靴用をはじめ、カバン、衣料への適用が可能である。
- 3) 「エコレザー基準」への適合性を確認した。

\*、ジルコニウム鞣し革を用いて製品を試作（靴、カバン、ベルト）し展示会等に出展することで環境対応革のアピールを行った。

#### 参考文献

- 1) 由良ら：H 17 和工技センター報告書、p28
- 2) 日本皮革技術協会；H 18「環境対応革開発実用化事業報告書」2007.03.31

ノート



# フラン環を有するポジ型感光性材料の開発

森 一<sup>\*1</sup>、野村英作<sup>\*2</sup>、細田朝夫<sup>\*1</sup>、三宅靖仁<sup>\*1</sup>、谷口久次<sup>\*1</sup>

## 1. はじめに

フラン環は芳香族でありながら、環内に存在する酸素原子のために電子密度が高く、反応性に富んだ複素環として知られている。<sup>1)</sup> またジエンとして種々のジエノフィルと容易に Diels-Alder 反応を起こすなど、非常にユニークな特性を持った複素環である。我々の研究グループではこれまでにフラン環の特徴を活かした材料として、電子線、EUV 露光向けのポジ型<sup>2)</sup> およびネガ型<sup>3)</sup> 分子性レジスト材料の開発を行ってきた。また昨年度の本報告ではフラーレンを増感剤として利用する<sup>4)</sup> 新規光硬化システムについても報告した。<sup>5)</sup>

今回は、上記の光硬化システムに有機塩基を添加するだけでポジ型感光性材料になることを見出したので報告する。

## 2. 実験と結果

マトリックスとなる多分岐化合物 **1** は、昨年度の報告<sup>5)</sup> と同様に  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tris(4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene をコアに用いて合成した。感光性組成物としては、化合物 **1** 20 mg, フラーレ

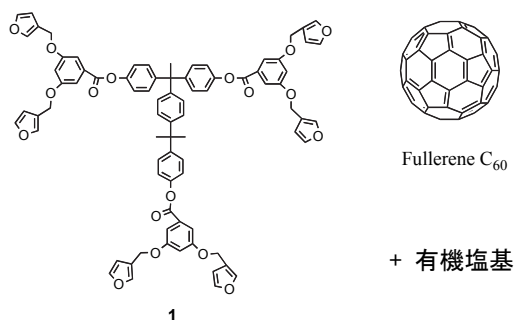


図1 感光性材料の組成

ン 1 mg、有機塩基としてジイソプロピルエチルアミン 3.5  $\mu$ L を用いた (図1)。上記組成物をベンゼンに溶解し、得られた溶液をシリコンウェーハ上にスピコート (800 rpm, 30 s) することで数百 nm オーダーの感光性組成物の薄膜 (プリベーク 50°C, 1 min) を作成した。得られた薄膜に対して紫外線を一定時間照射した後、現像液として 2.5% および 10% の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液を用いて現像操作を行った。しかしながらいずれの現像液を用いた場合もマトリックス成分は現像液に可溶とはならなかった。続いて有機塩基としてより高沸点な DABCO (1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン) 3mg を用いて同様の検討を行った結果、長時間紫外線を照射することで薄膜が 10% TMAH 水溶液に溶解することが明らかとなった。上記の結果は比較的低温の

化学技術部<sup>\*1</sup>、和歌山工業高等専門学校<sup>\*2</sup>

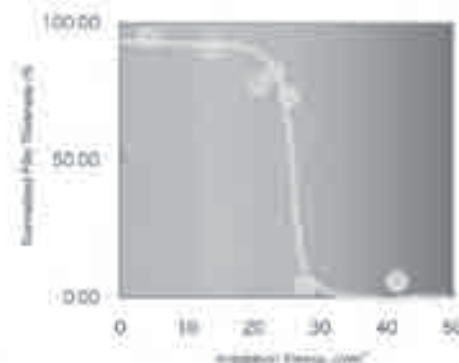


図2 照射量と残膜率との関係

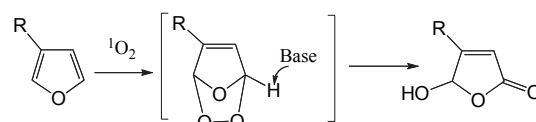
有機塩基の場合には薄膜化した際にある程度塩基が揮発してしまったためであると考えられる。

照射量 (365nmでの測定値) と残膜率との関係について検討した結果を図 2 に示す。図から明らかのように約 30 J/cm<sup>2</sup> 以上の照射量でアルカリ水溶液に可溶となることが明らかとなった。

以上のようにフラン環を有する多分岐化合物 **1** を主剤としフラーレンを増感剤として利用するネガ型システムに、有機塩基を少量加えるだけでポジ型の感光性材料となることが明らかとなった。

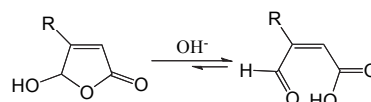
この理由については、フラン類の一重項酸素酸化反応で生じるエンドペルオキシドが、有機塩基の存在により、 $\gamma$ -ヒドロキシブテノリド類へと効率的に変換された結果<sup>6)</sup> であると推定している (Scheme 1)。上記の反応で生じた  $\gamma$

Scheme 1



-ヒドロキシブテノリド類は塩基存在下に容易に開環してカルボン酸を生成するため、結果としてマトリックス成分がアルカリ水溶液に可溶になったものと考えられる (Scheme 2)。

Scheme 2



- 1) Gotta, M. F.; Mayer, H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9769.
- 2) Mori, H.; Nomura, E.; Hosoda, A.; Miyake, Y.; Taniguchi, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 39.
- 3) Mori, H.; Nomura, E.; Hosoda, A.; Miyake, Y.; Taniguchi, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *27*, 1792.
- 4) Tajima, Y.; Tezuka, Y.; Ishii, T.; Takeuchi, K. *Polymer J.* **1997**, *29*.
- 5) 森一、野村英作、細田朝夫、三宅靖仁、谷口久次、和歌山県工業技術センター平成 18 年度研究報告, p18.
- 6) Kernan, M. R.; Faulkner, D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2773.

# フェルラ酸配糖体の合成

大崎秀介\*1、三宅靖仁\*1、森 一\*1、細田朝夫\*1、谷口久次\*1

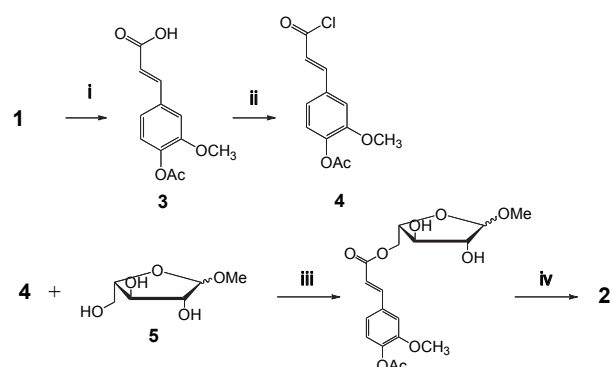
## 1. 緒言

和歌山県工業技術センターと築野食品工業(株)が開発した米糠を由来とするフェルラ酸(1)<sup>1)</sup>は、抗酸化作用などの優れた機能を有する化合物であり、様々な用途への展開が期待されている。<sup>2)</sup>しかし、フェルラ酸は水に難溶性な物質であるため、水溶性を必要とする分野で応用を図るには、親水性置換基などの導入によりその溶解性を改善することが重要な課題となる。

我々は水溶性の向上が期待できる糖とフェルラ酸からなるエステル化合物(フェルラ酸配糖体)に着目し、特に天然に存在し生理活性物質としても有望な Methyl 5-*O*-*trans*-feruloyl- $\alpha$ -arabinofuranoside(2)<sup>3)</sup>の合成に関して検討を行ったので報告する。

## 2. 実験と結果

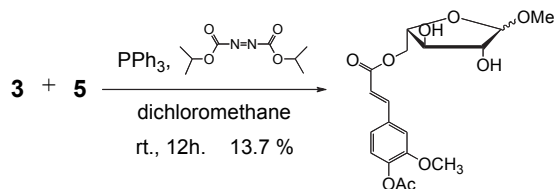
フェルラ酸配糖体の合成については既に幾つかの報告があり、化合物 2 に関しても Ronald らにより Scheme 1 に示す方法で合成されている。<sup>3)</sup>まず、この文献に従いフェルラ酸配糖体(2)の合成を試みた。その結果、目的物は得られたものの、この合成法では多段階にわたる反応行程に時間を要するだけでなく、反応収率も低いことがわかった。化合物 1 から誘導した 4-acetoxyferuloyl chloride(4)と L-arabinose から誘導した Methyl L-arabinofuranoside(5)とのエステル化反応の収率が約 10 % と低いために総収率を低下



(i) Ac<sub>2</sub>O / Pyridine, rt, 4 h, 85.4 % (ii) SOCl<sub>2</sub> / chloroform, reflux, 1 h, 92.3% (iii) Pyridine, rt., 5 h, 10.7 % (iv) Piperidine / EtOH, rt, 12 h, 47.0%.

Scheme 1

させている。そこで、反応行程を簡略化し、効率よくフェルラ酸配糖体を合成するために、別ルートでの反応を検討し、光延反応を適用することを試みた (Scheme 2)。



Scheme 2

4-acetoxyferulic acid(3)と化合物 5 を triphenylphosphine および diisopropyl azodicarboxylate の存在下で脱水縮合し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル, クロロホルム:メタノール/95:5)を用い精製することにより、目的物を得ることができた。この結果、一段階であるが反応を簡略化することができ、反応収率も向上することが分かった。今後は、さらなる収率の向上、スケールアップなどの検討を実施する予定である。得られたフェルラ酸配糖体 2 の物性値および NMR スペクトルデータ等は文献値<sup>3)</sup>と一致しており以下に示す通りである。

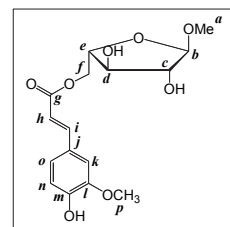
TLC(silica, ethyl acetate)  $R_f = 0.47$ ; mp 69–72°C (文献値 70–72°C)<sup>3)</sup>.

<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)

$\delta$ : 3.33(3H, s, *a*), 3.87–3.99 (4H, m, *p, d*), 4.05 (1H, s, *c*), 4.10–4.14 (1H, m, *e*), 4.23–4.28 (1H, m, *f*), 4.39 (2H, m, *f'*, *c-OH*), 4.41 (1H, s, *d-OH*), 4.79 (1H, s, *b*), 6.44(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, *h*), 6.88 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, *n*), 7.15 (1H, d,  $J = 4.0$  Hz, *o*), 7.37 (1H, s, *k*), 7.64 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, *i*), 8.16 (1H, s, *m-OH*).

<sup>13</sup>C NMR(100 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>)

$\delta$ : 55.0 (*a*), 56.4 (*p*), 64.8 (*f*), 79.3 (*d*), 82.4 (*e*), 83.3 (*c*), 110.4 (*b*), 111.2 (*k*), 115.5 (*h*), 116.0 (*n*), 124.2 (*o*), 127.4 (*j*), 146.1 (*i*), 148.8 (*l*), 150.1 (*m*), 167.4 (*g*).



## 参考文献

- 1) 谷口久次、築野卓夫、野村英作 他 特許第 2095088 号
- 2) 谷口久次、野村英作、細田朝夫、有合化、2003、61、310.
- 3) Ronald D. Hatfield, Richard F. Helm, and John Ralph, Anal. Biochem., 194(1), 25–33 (1991).

# 着色革の定量的「濃淡」基準の設定

大萩成男\*1、解野誠司\*1、宮本昌幸\*1、田口義章\*1、由良好史\*1

## 1. はじめに

染色摩擦堅牢度は革や革製品の品質を判断する上で重要な項目である。その評価については、①「革種や仕上げ加工に伴う表面状態」ならびに②「着色革の色濃度（濃・淡）」といった属性に応じて許容される基準が変わることがある。しかし、②に関する着色の「濃淡」判断については評価者の裁量に任されており、明確な定量的基準設定が求められている。

これまでの検討により、「濃淡」区分の「ものさし」として色濃度指数 [ $D_L^*$ ] が使用可能であること、「濃淡」区分の設定にはできるだけ広い色領域を含む試料を用いた検討が必要であることが報告<sup>1)</sup> されている。本検討は、広範な色域に分布する着色試料革を対象とした色彩測定と官能評価を通して、客観的な色濃度スケールによる色彩学的な濃淡区分の基準値設定を目的として実施した。

## 2. 実験

検討対象は過去数年にわたる市場調査によって収集された着色革、製革事業所からサンプルとして提供されたものなどである。収集革は基本的に銀付革であるが、皮革の種類（牛、豚、鹿）、仕上げ方法（ナチュラル（素上げ）、顔料塗装、起毛仕上げ）、用途（衣料、手袋、家具、鞆、靴など）など様々なものが混在している。試料数は、収集革（159種）から極めて近似した色（茶、黒など）を除いた124試料であり、色相、色濃度の面から広い領域を網羅した内容と言える。

官能試験は、基本的な視覚評価の観測条件を設定し、被験者は色濃度関連作業を専門としない一般の男女32名、色濃度区分について特段の教示は行っていない。

官能試験の流れは、次の通りである。

### 1) 色の濃さ表現「濃中淡」への区分

各試料について、一般的な色濃度区分とされる「濃中淡」評価を行い、それぞれの評価者割合（%）を算出。いずれかの色評価者割合が50%を超えた場合、その色濃度カテゴリと判断されたとする。

### 2) 中色区分色の強制的な「濃・淡」への区分

1) で「中色」と評価された試料を「濃色」と「淡色」に評価、[淡色] [中・淡色] [中・濃色] [濃色] の4各区分として、評価者割合 [%] を算出。

3) 2) の結果を総括した「濃・淡」への区分  
淡色 [1] + (中) 淡色 [4] → 「淡色」とする  
濃色 [3] + (中) 濃色 [5] → 「濃色」とする。

## 3. 結果

「濃色」「中色」「淡色」相互の境界色濃度に着目すると、その存在範囲は全色相にわたり概ね共通しており、次のように区分される。[図1]

濃色域  $D_L^* \geq 6.0$

中色域  $5.0 \sim D_L^* \sim 7.0$

淡色域  $6.0 \geq D_L^*$

これらは寺主<sup>2)</sup> により設定された区分境界値と良好な一致を示している。「中色」と判断される色濃度領域には上限と下限が存在することから、想定される「濃淡」境界色濃度はこの中色濃度領域に存在すると考えられる。こうした推定に基づき、次のような2種類の「濃・淡」境界代表値を得た。

a. 「中色」上限および下限色濃度値の中間値

$$D_L^* = 6.15$$

b. 「中色」評価された試料の色濃度指数の平均値

$$D_L^* = 6.40$$

\*. 本検討では、色濃度として色濃度指数 [ $D_L^*$ ] を用いたが、濃度マグニチュード ( $[D_{XL}]$ ) JIS L 0809 (2001) の附属書1) を適用することも可能である。基本的な関係は、下記の式で示される。

$$D_L^* = D_{XL} / 10$$

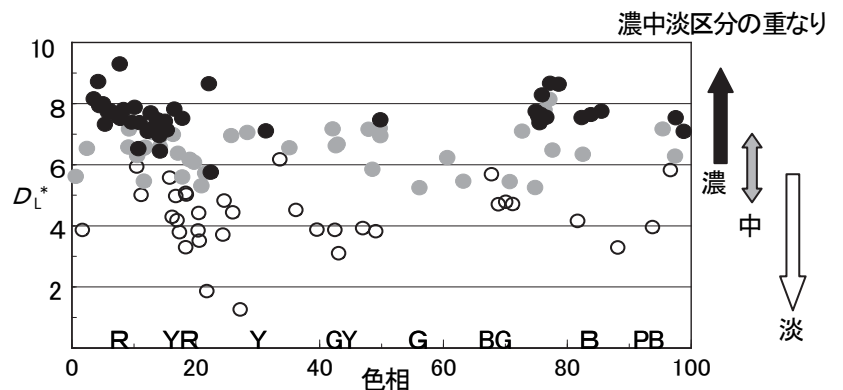


図1 試料革の色濃度指数  $D_L^*$  と色相

色相  $\angle H_{10}$ : マンセル色相1 Rからの100ステップ色相

○ 淡色 ○ 中色 ● 濃色

## 参考文献

- 1) 日本皮革技術協会；平成18年度「環境対応革開発実用化事業報告書」2007. 03. 31
- 2) 寺主・中村；繊維学会誌、Vol. 32. 2、T-101、1980

---

---

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 19 年度）

平成 20 年 9 月 12 日発行

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

印刷所 有限会社 土井印刷

TEL (073) 431-4981

---

---



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋  
和歌山県工業技術センター