



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF WAKAYAMA PREFECTURE

平成20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

嫌気性アンモニア酸化（ANAMMOX）反応を活用した窒素除去……………	1
山際秀誠、花本敏和、高辻 渉	
パルスアーク蒸着による金属薄膜の研究……………	3
重本明彦、上野吉史	
製品検査方法の分析及び調査研究報告……………	6
伊東隆喜、前田裕司	
かんきつ類果皮への印刷情報に関する感性評価……………	9
解野誠司、中村 允、大萩成男	

2. ノート

酵母槽のコンパクト化と安定化……………	12
高辻 渉、山際秀誠、花本敏和、池本重明	
結晶形態が PP 押出し成形品の物理的特性に及ぼす影響……………	13
前田拓也、橘 熊野、山下宗哲、前田育克	
微細線幅導体回路印刷方法による ITO フィルム代替材料の開発……………	14
山下宗哲、前田拓也、橘 熊野	
フェルラ酸誘導体の紫外線吸収スペクトルについて……………	15
森 一、細田朝夫、三宅靖仁、大崎秀介、野村英作、谷口久次 保田真吾、山田浩平、太田康二、伊豫昌己、栢木 實、築野卓夫	
フェルラ酸を原料とするコニフェリルアルコールの合成……………	16
多中良栄、細田朝夫、森 一、三宅靖仁、大崎秀介、小畑俊嗣、谷口久次	
固体酸触媒を用いたカリックスアレーンの脱ブチル化……………	17
高垣昌史、野村英作、小畑俊嗣、細田朝夫、森 一、三宅靖仁、谷口久次	
X線CTの空間分解能の高精度化に関する研究……………	18
徳本真一、坂下勝則	
安全な空気圧駆動による上肢パワーアシストスーツの制御方式の開発……………	19
（安全性評価のための物理試験） 徳本真一、前田裕司、小林雅章、尾畑佑一、八木栄一	
挿し木苗の生産効率を向上させる発根誘導装置の開発……………	20
椎葉純一、平田行正、上野吉史	

エアゾール製剤用精油を付与した綿布の光による変色……………	21
解野誠司、宮本昌幸、角本次郎	

繊維拡大画像に対する画像処理の検討……………	22
宮本昌幸、中村 允、鳥飼 仁、解野誠司	

皮革材料へのホルムアルデヒドの収着……………	23
田口義章、由良好史、宮本昌幸、中村 允、解野誠司、大萩成男	

3. 事 例

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 1～……………	24
山本芳也	

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 2～……………	25
山本芳也	

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 3～……………	26
由井 徹	

報 文

嫌気性アンモニア酸化（ANAMMOX）反応を活用した窒素除去

山際秀誠*、花本敏和*、高辻 渉*

要 旨

和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥として、ANAMMOX 汚泥の集積培養を試みた。その結果、試験開始後 480 日以降に徐々に窒素除去が進行しはじめ、630 日以降では、窒素除去率：平均約 70 %、窒素除去速度：平均 $0.31\text{kg}/\text{m}^3/\text{day}$ を達成した。この時の槽内の汚泥について顕微鏡観察を行ったところ、ANAMMOX 汚泥に特徴的に見られる赤い球状の凝集汚泥が観察された。和歌山産の ANAMMOX 反応における $\text{NH}_4\text{-N}$ 1 mol あたりの $\text{NO}_2\text{-N}$ 除去量、T-N 除去量、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 生成量はそれぞれ、1.25 : 2.05 : 0.31 であり、既報値の 1.32 : 2.04 : 0.26 とほぼ一致した。

1. はじめに

近年、従来の硝化－脱窒法とは全く異なる代謝経路による窒素除去反応「嫌気性アンモニア酸化反応（Anaerobic Ammonium Oxidation : ANAMMOX）」が注目されている。この反応は 1995 年オランダの研究チームによって初めて報告された反応^{1)~3)}で、この数年間の研究で、既知の生物の窒素代謝経路とは全く異なる反応経路が報告された（図 1 参照）。この ANAMMOX 反応では、 $10\text{ kg}/\text{m}^3/\text{day}$ を越える窒素除去速度が報告されており、非常に高効率の窒素除去が可能になる上、従来法と比較して理論必要酸素量は約 6 割、脱窒反応のための有機物添加量は約 9 割の低減が可能になるといった利点もあり、省エネルギー・省コストの窒素除去技術として注目されている。

我々はこれまでの研究において、和歌川終末処理場の活性汚泥中に、ANAMMOX 細菌が存在する可能性を突き止めた。そこで、本研究では和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥として ANAMMOX 汚泥の集積培養を試みた。

2. 実験方法

固定化担体として菊花状不織布（日本バイリーン社製、多孔性のポリエステル製で厚さ 7mm、径 6cm の 8 枚花弁の菊花状に成形されたもの）を用いて作製した上向流リアクター（図 2）中に、和歌川終末処理場の活性汚泥（MLSS=約 $500\text{mg}/\text{L}$ に希釈したもの）を投入し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の比が 1:1 になるように調整した無機合成廃水を添加して、連続処理試験を行った。

アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）はインドフェノール青吸光光度法、硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）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、亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）はナフチルエチレンジアミン吸光光度法により定量した（JIS K 0102-1998）。全窒素（T-N）は $\text{TOC-V}_{\text{CPH/CPN}}$ （株島津製作所社製）で測定した。

3. 結果および考察

実験開始後、一年あまりの間、ANAMMOX 反応は進行しなかった。その後、480 日を越えた辺りから徐々に

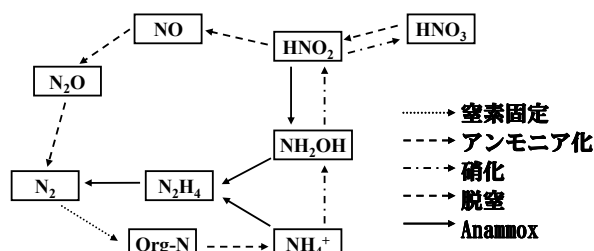


図1 ANAMMOX 反応を含む窒素循環経路



図2 上向流型リアクターと菊花状不織布

残留窒素濃度が減少していった。そこで、流入窒素濃度を 50mg/L から 300mg/L にまで変化させていったところ、窒素除去が進行し 630 日以降では、安定的に窒素除去率：平均 70%、最大窒素除去速度：0.31 kg/m³/day が得られた（図 3）。この時の反応槽内の汚泥を観察したところ、ANAMMOX 汚泥特有の赤色の凝集性の高い汚泥を確認することが出来た（図 4）。このように ANAMMOX 反応の立ち上げに非常に長い時間がかかった理由は、種汚泥を 500mg/L 程度の非常に薄い濃度からスタートしており、倍化時間が 11 日と非常に長い ANAMMOX 細菌が窒素除去進行に必要なだけの細菌量に到達するのに時間がかかったことが大きな要因であると考えられる。

また、NH₄-N 除去速度と、NO₂-N 除去速度、T-N 除去速度、および NO₃-N 生成速度の関係を図 5 に示した。これらの傾きより、NH₄-N 1mol あたりの NO₂-N 除去量、T-N 除去量、NO₃-N 生成量を算出したところ、それぞれ 1.25mol、2.05mol、0.31mol になった。ANAMMOX 反応の一般式は、

$$1.0\text{NH}_4^+ + 1.32\text{NO}_2^- + 0.066\text{HCO}_3^- + 0.13\text{H}^+ \rightarrow 1.02\text{N}_2 + 0.26\text{NO}_3^- + 0.066\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15} + 2.03\text{H}_2\text{O}$$
 で表されており^{4),5)}、我々の ANAMMOX 反応槽において測定された値は、ほぼ理論値に等しい値になった。

4. まとめ

不織布を固定化担体とした上向流リアクターにより、和歌川終末処理場の活性汚泥を種汚泥とした ANAMMOX 汚泥の集積培養に成功した。現時点での窒素除去速度は最大 0.31 kg/m³/day と低いものの、NH₄-N 1 mol あたりの NO₂-N 除去量、T-N 除去量、NO₃-N 生成量は

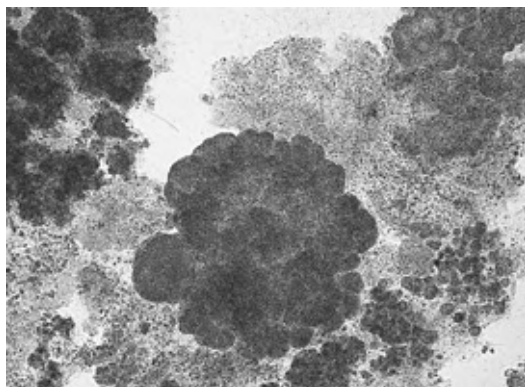


図 4 ANAMMOX 汚泥の顕微鏡写真

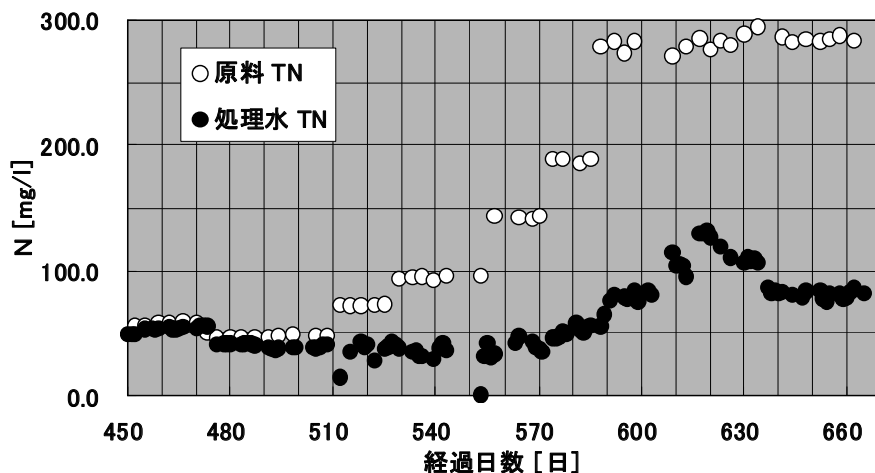


図 3 ANAMMOX 反応槽における全窒素の経時変化

それぞれ、理論値にほぼ等しい値になった。

今後は、得られた和歌山産 ANAMMOX 汚泥を用いて高速度の窒素除去技術の確立を目指す。

<参考文献>

- (1) Van de Graaf, et al., Proc. 5th European Congress on Biotechnology, **1**, pp. 388-391(1990)
- (2) Van de Graaf, et al., Appl. Environ. Microbiol., **61**, pp. 1246-1251 (1995)
- (3) Mulder, A., et al., FEMS Microbiol. Ecol., **16**, pp. 177-184 (1995)
- (4) Strous, M., et al., Appl. Environ. Microbiol., **50**, pp. 589-596 (1998)
- (5) Van de Graaf, et al., Microbiology, **143**, pp. 2415-2421 (1997)

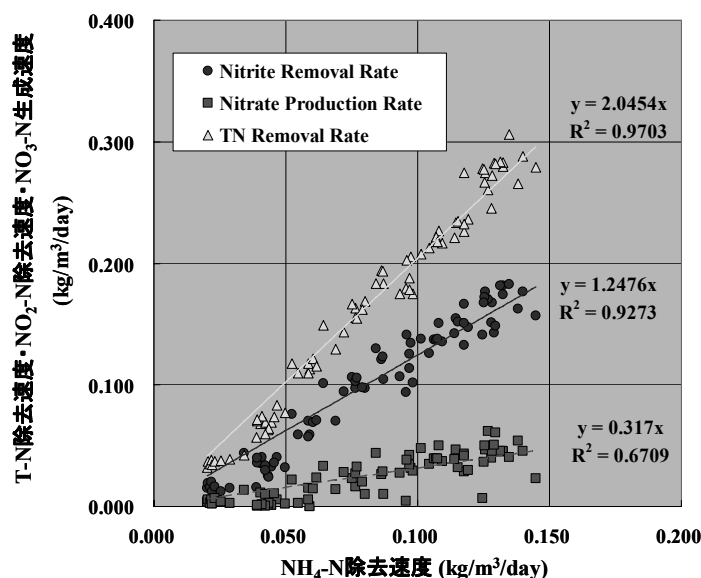


図 5 アンモニア除去速度と亜硝酸除去速度、窒素除去速度および硝酸生成速度の関係

パルスアーク蒸着による金属薄膜の研究

重本明彦*¹、上野吉史*²

要 旨

高真空中において微細な膜厚制御を行なうためパルス放電をトリガとした薄膜蒸着装置を作製し、シリコン基板上に鉄並びに炭素薄膜を作成した。得られた薄膜に対して X 線光電子分光装置と原子間力顕微鏡を用いて表面の評価を行った。

1. はじめに

薄膜材料は有機、無機を問わず多くの産業において用いられているが、近年ナノテクノロジーの発展に伴って、ナノレベルの薄膜を制御し、更に基板と薄膜との界面における物理現象を明らかにする必要性が生じている。そこでパルストリガによってナノオーダーでの膜厚制御可能なアーク蒸着源を作製し、作成した薄膜を X 線光電子分光装置、原子間力顕微鏡を用いて評価を行った。

2. パルスアーク蒸着装置の概要

アーク蒸着源は円筒型のアノードと、その円筒中心の蒸着原料から成るカソードから構成される。カソード蒸着源に高電圧トリガ（～5kV）を付与することにより、アノード-カソード間にアーク放電が起こり、蒸着原子が基板に向かって放出される仕組みとなっている（図1）。

このパルスアーク蒸着源の主な特徴としては「高真空中における薄膜作成」と「パルス放電制御による膜厚制御」の2点が挙げられる。

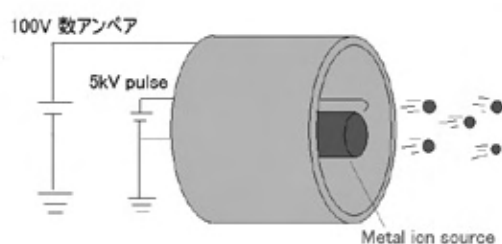


図1：パルス放電装置の概要

高電圧パルスによってアノード-カソード間のアーク放電が誘起され、その熱によりカソード部の蒸着材料が熔融し、原子、もしくはクラスターとして円筒から放出され、基板上に蒸着される。

一般的に真空中では絶縁が良好であり、真空チャンバー内にアルゴンガスを流して、アーク放電を生じさせているが、本装置ではアルゴンガスを流すかわりに高電圧トリガを用いており、アルゴンガスを別段必要としない。

また、アーク放電は1回、1回独立しているため、本蒸着装置ではパルス回数による成膜コントロールが可能となっている。

3. 実験条件

蒸着原料としては鉄とグラファイトを用い、基板としては無酸素銅とシリコン単結晶を用いた。ベースプレッシャーは 5×10^{-5} Pa である。放電時には瞬間的に 10^{-3} Pa 台に入る程度に悪化するが、すぐに $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa まで回復する。放電回数はパルス放電回数によってカウントされているが、トリガをかけても放電が起こらない場合もあるため一定時間、目視にてトリガ回数に対する放電回数、即ち放電率を計測し、全体の放電回数を推定した。

アーク放電は電圧 100V、電流は容量 4700 μ F のコンデンサを2つ有するコンデンサバンクによって供給され、この条件の下で鉄薄膜は1000、4000 パルス、炭素薄膜は1000 パルスの放電を行い成膜した。また、表面の膜厚を調べるためにシリコン基板の一部にマスクをして鉄蒸着を行った。

試料評価に関しては光電子分光測定には X 線源として Mg K α 線を用いて半球型アナライザを有する JEOL-9010MC により測定し、原子間力顕微鏡による表面観察には SII NanoNavi を用いて行った。また、膜厚測定にはミットヨ製表面粗さ計 CS-701 を用いた。

材料技術部*¹、システム技術部*²

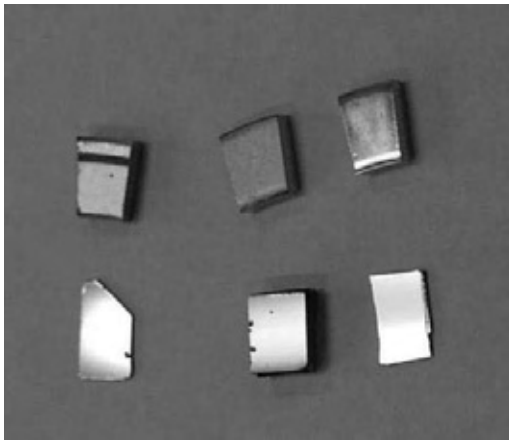


写真1：作成された鉄と炭素の薄膜

左側の列が鉄薄膜、真中の列が炭素薄膜、右側の列がブランクを示す。上段、下段はそれぞれ無酸素銅とシリコン基板

4. 評価結果

4.1 X線光電子分光測定

得られた薄膜を写真1に示す。左側の列が鉄薄膜、真中の列が炭素薄膜、右側の列がブランクを示す。上段、下段はそれぞれ無酸素銅とシリコン基板を示す。上段の銅基板上鉄薄膜は銀白色、炭素薄膜は白濁色を有し、下段のシリコン基板上の鉄薄膜はにぶい光沢、炭素薄膜はアンバーの光沢を有する。

この鉄原子を蒸着したシリコン基板をアルゴンスパッタで表面を削りながら測定した光電子スペクトルを以下に示す。

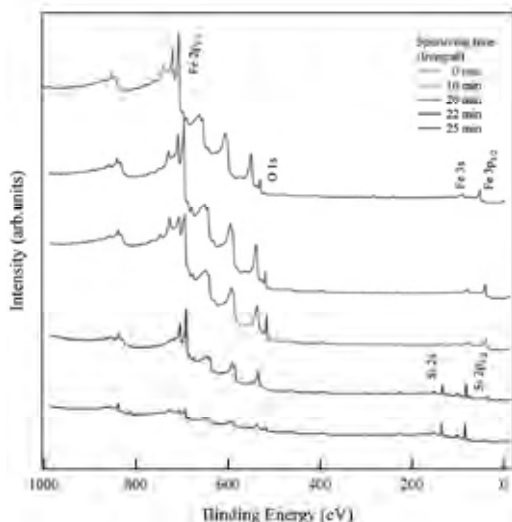


図2：鉄薄膜（4000パルス）の光電子スペクトル

スペクトルは上からスパッタ時間順に0分、10分、20分、22分、23分、25分である。スパッタ間隔は20分までは5分刻みに測定し、その後、22分、23分、25分で測定した。これらのスペクトルにより若干酸素1sピークが見られるものの、炭素1sピークは観測されな

かった。これにより、成膜中のコンタミネーションがなく純度の高い成膜が行われていることが分かる。

4.2 原子間力顕微鏡による表面観察

図3、図4に鉄を1000パルス蒸着させたシリコン基板を表面粗さ計による測定像と原子間力顕微鏡による観察像を示す。表面粗さ測定より、平滑な160nm程度の厚みが観測され、1パルスあたりの成膜レートは約1.6Åであった。

また、光学顕微鏡によりマイクロメートルオーダー（推定）のドロップレットが観測されるが、これらのドロップレットが観測されない、きれいな表面部分を原子間力顕微鏡によって観察したところ、直径～50nm程度、高さ～5nm程度の粒子像が確認された。

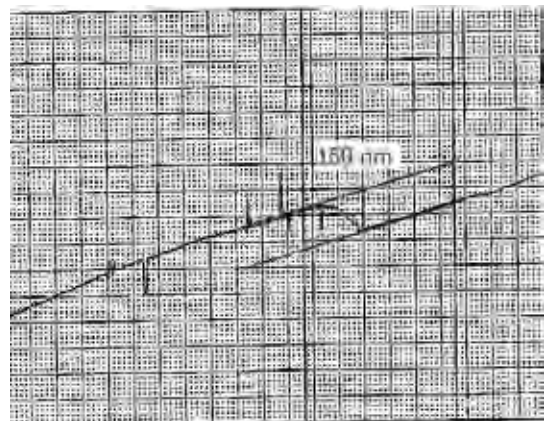


図3：表面粗さ計を用いて測定した鉄薄膜の膜厚

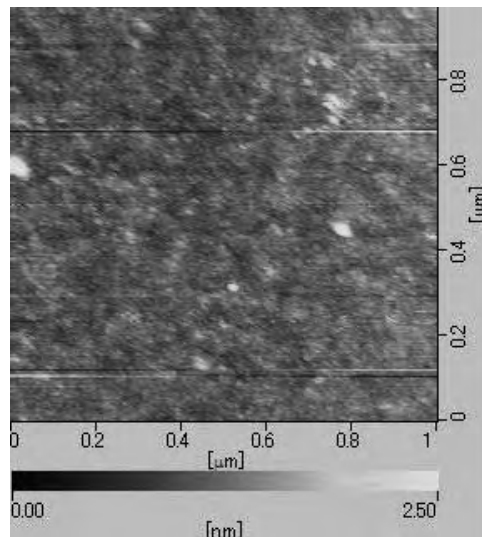


図4：鉄薄膜(1000パルス)の原子間力顕微鏡像

5. 結論

高真空中において微細な膜厚制御を行なうためパルス放電をトリガとした薄膜蒸着装置を作製し、シリコン基板(100)面上に鉄並びに炭素薄膜を作成した。得

られた鉄薄膜に対してX線光電子分光装置と原子間力顕微鏡を用いて表面の評価を行った。X線光電子分光スペクトルよりコンタミネーションの少ない成膜プロセスが確認され、原子間力顕微鏡により表面形状と表面に付着した粒子形状が測定された。今後、ドロップレットを除去し、より平滑な表面を作成する。

6. 謝辞

パルスアーク蒸着源の製作にあたっては（独）産業技術総合技術研究所 関西センターの堀野裕治博士並びに茶谷原昭義博士にご指導いただきました。心よりお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 特許 2857743 「薄膜形成装置および薄膜形成方法」
- 2) Claire HECK, Akiyoshi CHAYAHARA, Yuji HORINO, Rosalvo M. N. Miranda, Marines M. MIRANDA, Mario N. BAIBICH, Jpn. J. Appl. Phys. vol 42 (2003) pp4457-4458
- 3) Sung-Yong Chun, Akiyoshi Chayahara, Surface and Coating Technology, Vol.132, 217-221 (2000)

製品検査方法の分析及び調査研究報告

伊東隆喜*、前田裕司*

要 旨

和歌山大学が採択を受けた JST「科学技術による地域活性化戦略」に関する調査研究にもとづき、工業技術センターにおいてモアレ法を中核技術とする全空間画像計測の地域ニーズとの整合性を調査した。最初に、和歌山県における工業製品の製品検査方法の仕分けや加工検査方法について現状調査を行った。さらに、災害予防・インフラ長寿命化の観点から見た産業創造の可能性も検討した。結果、モアレ法を用いた全空間計測法による応力測定を画像計測に結びつけた検査が工業製品の付加価値向上に寄与できることが見えてきた。そして、実用化にはさらなる高信頼性獲得が期待されていることがわかった。

1. はじめに

和歌山県では、平成 20 年 4 月に長期総合計画を策定し、その中で、「国際競争力のあるたくましい産業を育む和歌山」として、「産業部材」、「素材」、「食品加工」、「暮らし」、「観光」といった和歌山県の強みを活かせる分野について選択と集中による重点的な産業振興や新たな企業誘致を積極的に推進していくこととしている。さらに、長期総合計画では、防災・減災社会の実現として、「災害予防・減災のための着実な基盤づくりの推進」を実現していくこととしている。また、快適な暮らしの実現として、「戦略的な公共インフラの維持管理」を推進していくこととしている。その中で、橋梁について定期的な点検による予防保全を行い、長寿命化を図ることで効率的な維持管理に努めることとしている。

本報は、和歌山大学が採択を受けた JST「科学技術による地域活性化戦略」に関する調査研究にもとづき、工業技術センターにおいてモアレ法を中核技術とする全空間画像計測の地域ニーズとの整合性を調査した。最初に、「産業部材」としての現状の工業製品の製品検査の方法について調査を行い、検討した事例と課題などについて記す。さらに、新産業創出への適用可能性として、モアレ法による全空間計測が使える場面とそれによって創出される付加価値の予測について検討を行った[1、2]。

2. 現状の工業製品の製品検査方法

県内の具体的産業について、ニーズや新規産業創造の可能性について分析及び調査を行った。以下に産業別に事例と課題を示す。

A. 鉄鋼産業

鉄鋼設備の大型機械の応力・変形・劣化測定技術は
システム技術部*

業界内でも関心が徐々に高まって来ている分野である。センサ（光ファイバセンサ、ひずみセンサ、加速度計など）や画像検査処理を使い疲労劣化診断モニタリング技術の開発に取り組んでいる[3]。

課題は、長期スパンでの大型構造物の変位計測、高温物の表面形状計測などが挙げられる。

B. 石油ガス産業

ガス製造供給インフラ（プラント、パイプライン等）の健全性評価を目的とするプラント、配管、基礎工事、地盤等の変形、亀裂、ひび割れ等の保守点検が必要である。そのため、光ファイバを使ったリアルタイムモニタリングシステムが使われている。メリットは電磁誘導の影響がなく信頼性と計測精度の向上が容易、さび・腐食がなく、耐久性が高い、落雷による破損の心配がない、数十 km オーダのモニタリングができるといった点である。

課題としては、既設パイプライン、供給中の巨大プラントで疲労劣化の具合を全体的に計測する新手法が必要とされている。

C. 一般機械・精密機械・電気・電子産業

一般的に工業製品は生産設備立ち上げ時に製品の寸法精度を確認し、生産出荷時は目視検査、画像検査を行う。表面形状、応力の測定法は次の通りである。

- ・表面形状：接触 3 次元測定器、非接触 3 次元測定器（インライン測定器：測定視野 100×100mm、絶対精度±100μm、3D 演算時間 3 秒×4：ウェザーストリップ）

- ・応力：モデル光弾性法、光弾性皮膜法、モアレ法、ホログラフィ法、スペックル法、熱弾性法、応力塗料法、銅めっき応力測定法、ひずみゲージ、デジタル相関法

・画像検査：平面、3D 検査（表面の凹凸：4 μ m）

近年、工業製品の高機能化、高信頼性の追求により部品表面のミクロンオーダの全数検査の必要性が高まってきている。これに対し、従来はライン状のレーザ光照射により判別していたが、より高速検査が必要とされていることから、モアレ法検査方法が検討されている。県内には半導体産業は無いため、製品を直接検査することはないが、機器製造メーカーによる他府県への製品移出が考えられる。

一方、他府県ではモアレ法をウェザーストリップや自動車用マフラー工業の出荷検査に使っている例があるが測定速度が低速であるために、全数検査には至っていない。

これには次の理由が考えられる。モアレ法は測定物の大小や測定温度を選ばないといった優れた特徴があるが、測定対象物表面に精密に格子を投影する必要があるといった欠点も考慮すべきである。このため、直接日光があたらない、大量の粉塵、オイルミストがないこと、汚れによる凹凸が測定されるなどの課題がある。このため、高速画像検査で十分対応できるからである。さらには、測定エリアの大面积化と精度とは相反する。

以上の理由から、使用環境がクリーンルーム中に制約される。よって、一般工業製品のインライン検査機として実用化するためには、今後、より一層の優れた特徴を活かせる工夫と開発が必要である。具体的な課題は使用環境の制限がなくなり、測定エリアが 100mm $\times$ 100mm 以上、精度が 1 μ m かつ、高速化が実現できれば、半導体製造装置だけでなく、県内産業の工業製品、例えば自動車や家電向けの成型品検査への組入れも実現される可能性がある。

応力測定について、スペックル法、モアレ法は非常に高精度な計測手法であるが、大気揺らぎ等の影響を受けやすい。これに対しデジタル相関法は光源の能力は格子の精度に依存せずに、先行手法を上回る測定精度を実現できる。このため、既設のインフラを利用すれば、ソフトウェアの変更で応力測定が可能となる。

現在、応力の測定方法、表面形状の測定方法についての標準化のための議論がなされている。モアレが採用されれば、標準規格の反映した工業製品の需要が生じるとも考えられ、その際は市場調査が必要とされる。デジタル相関法のような競合技術の進捗も念頭におきながら、今後の動向が注目される。

D. 化学産業

化学製品、化粧品のパッケージ検査は目視検査と画像検査が一般に使われている。課題としては、高品質のために、3D 検査が必要になってきている。

E. 医薬品・食料・飲料産業

梱包製品検査には目視検査と画像検査が行われている。飲料中の浮遊物、沈殿物検査には強力なフラッシュランプを用いた画像検査が用いられることが多い。医薬品の形状検査には目視検査が実施されている。

課題としては、強力なフラッシュランプはメンテナンスコスト、製品への品質など影響が懸念される。また、医薬品の 3D 検査は全数検査の低コストにつながる。

F. 金属産業

プレス加工やレーザ加工時の残留応力も強度試験とプレス条件を変えることで対応している。特に、金型製造はその形状が製品品質に強く反映され、応力による変形を利用することが重要である。鋳造欠陥にはピンホール、巣、湯境、クラック、鋳肌荒れなどがあり、応力発生の原因となっている。一般的には X 線、X 線 CT、超音波探傷などが使われ、鋳型や鋳造条件を変更することで対応している。事例は下記の通りである。

・厚板の表面歪み測定（自動車用マフラーの場合）：幅 4 $\times$ 長さ 20 m、1 回のプレス範囲 800 $\times$ 800mm、測定視野 1000 $\times$ 1000mm、精度 $\pm$ 500 μ m

また、絞り加工メーカーでは仕上がり品の 3D 寸法検査に応用可能と思われる。

課題としては、プレス加工時の残留応力（ひずみ）のリアルタイム測定ができれば加工条件の選定に役立つと予想されるが、プレス時に発生する振動のためにひずみセンサが十分な精度をだせない、非接触型のモデル光弾性法、光弾性皮膜法、モアレ法、ホログラフィ法、スペックル法では加工機械との干渉のため十分な測定ができない、干渉を取り除いてもほこりや油が測定外乱となるために行われていない。

G. 繊維産業

繊維製品の検査は目視検査や画像検査が一般的に行われる。繊維加工業の生産には多くの機械加工部品が使われるが、機械加工製造方法とその検査方法そのものが知財情報であり外部に流出することはない。一方、衣服のデザインには人体計測が行われており、各種メーカー（オプトン㈱、JFE テクノリサーチ㈱、コニカミノルタ㈱）が計測システムを発表している。

課題としては、人体計測システムは高価であるといったことから、低コストかつ高精度な製品が必要とされている。

H. プラスチック製品産業

和雑貨製品などの出荷前の最終検査は目視検査に頼っている場合が多い。金型などの製造設備の管理に

よる品質管理が一般である。一方、精密成型品では表面、内部の気泡と欠陥を目視検査と画像検査で行っている例もある。

I. 土木建設業

建造物の変位検査は測量器、テストピースによる検査がおもである。CCDカメラを用いた非接触方式の検査方法、光ファイバによるモニタリングなどが行われている。

課題としては、既設の構造物へのモニタリングシステム構築が構造物の強度、大きさによるセンサ設置の難しさから進んでいない。光ファイバによるモニタリングでは、1) 特別な敷設工事が不要、2) 全天候型、3) 測定データの信頼性と高計測精度、4) 防錆・防腐蚀、5) 高耐久性、6) 落雷破損と無縁、7) 測定対象物の大きさがkm オーダ（橋、トンネル）といったリアルモニタリングシステムが必要とされている。また、防災関連機器メーカーでは、地滑り検知センサに興味がある。

3. まとめ

和歌山県における現状の工業製品の製品検査方法の仕分けや加工検査方法の調査を行った。さらに、災害予防・インフラ長寿化の観点から見た産業創造の可能性も検討した。

現状の工業製品の製品検査の方法としては、県内の具体的産業（鉄鋼産業、石油ガス産業、一般機械・精密機械・電気・電子産業、化学産業、医薬品・食料・飲料産業、金属産業、繊維産業、プラスチック製品産業）について、ニーズや新規産業創造の可能性について分析及び調査を行った。それぞれの産業において、画像計測や検査が有効に利用でき、製品の付加価値の向上に寄与できそうであるが見えてきた。

4. 今後の展望

モアレ法を用いた全空間計測法による応力測定を画像計測に結びつけた検査が工業製品の付加価値向上に寄与できることが見えてきた。

次に、モアレ法を用いた全空間画像計測が工業製品の画像 3D 検査、大型構造物の変位測定、研究を目的としたひずみ計測に有効であり、検査法採用により、高品質、ブランドへの信頼性といった付加価値が高まると思われる。

災害予防・インフラ長寿命化の観点から見た産業創造の可能性については、防災の分野と非破壊検査の分野から見た本プロジェクトに期待できることとして、安価で多数または効率的に斜面災害の警報を出すシステムの開発が望まれ、また、建物などの構造物の検査が効率的に行える検査技術が期待される。これらの実

用化にはさらになる高信頼性獲得が期待される。

謝辞

本報は平成 20 年 12 月から平成 21 年 3 月の間、国立大学法人和歌山大学が実施した JST 地域イノベーション創出総合事業（科学技術による地域活性化戦略に関する調査研究）において、和歌山県工業技術センターが委託調査を受けた、「自治体が強化する複数の産業分野の分析及び調査」から抜粋した。調査にご協力頂いた企業関係者の方に深く感謝する。

参考文献

- [1] 国立大学法人和歌山大学、和歌山県商工観光労働部、関西ティー・エル・オー株式会社、和歌山県工業技術センター：自治体が強化する複数の産業分野の分析及び調査、「JST 地域イノベーション創出総合事業（科学技術による地域活性化戦略に関する調査研究）」、平成 20 年 12 月～平成 21 年 3 月（未公表）
- [2] 伊東隆喜：<http://www.wakayama-kg.go.jp/kouhou/technoridge/281/281.pdf>
- [3] 財団法人機械システム振興協会：「機械システム等の疲労劣化診断モニタリング技術の開発に関するフィージビリティスタディ」、日本自転車振興会競輪補助事業、平成 19 年

かんきつ類果皮への印刷情報に関する感性評価

解野誠司*、中村 允*、大萩成男*

要 旨

県内産かんきつ類の訴求力向上の一手法としてインクジェット印刷の応用により各種情報のかんきつ類果皮に直接印刷する技術を取り上げた。かんきつ類果皮への印刷情報に関する感性評価に関連して、天然色素の発色性・溶解性・着色性に関する調査およびそのインキ化、かんきつ類果皮の色彩に関する調査、かんきつ類果皮一着色剤に関する感性評価を行った。天然色素をモデルとした色調の印字物CGの評価によれば、赤、黒が最も印字色としては良いと判断され、ついで、茶、緑であり、青は好まれないことが分かった。

1. はじめに

県内産農産物の信頼性向上、ブランド確立は、重要な課題の一つとして認識されている。同課題解決のための有効な一手法となる技術として、インクジェット印刷の応用により各種情報を農産物に直接印刷する技術を取り上げた。

本稿では、かんきつ類果皮への印刷情報に関する感性評価に関連して行った下記検討項目について報告する。

- 天然色素の発色性・溶解性・着色性に関する調査
- 天然色素のインクジェットインキ化
- かんきつ類果皮の色彩に関する調査
- かんきつ類果皮一着色剤に関する感性評価

2. 食用天然色素のインクジェットインキ化のための発色性・溶解性・着色性に関する調査

印刷対象がかんきつ類果皮であるために、インクジェットインキは可食性材料で構成されることが必須となる。可食性色素は、合成色素と天然色素に大別される。一般に合成色素は、溶解性、発色性に優れているが、消費者には好まれていない。インキ化に適した食用天然色素に対する知見を得るために本調査を行った。

色素溶液をインキ化するためには、色素の溶解安定性について留意しなければならない。表1には用いた天然色素（食品添加物試験用試薬）と、各色素を所定溶媒で25g/Lとした溶液を常温で1週間放置後の目視観察結果（沈殿物発生の有無など）を示した。赤系の色素では、Monascus Pigment および Red Cabbage Color が、黄系では、Persimmon Color が本条件では溶解安定性があることが確認できた。

インキに用いる色素については、低濃度溶液でも濃い色が得られること、同じ色の濃さが必要であればより低濃度でインキの溶液安定性が確保できることから色素の見かけの吸光係数がより高いことが求められる。図1には、各種天然色素溶液の可視分光分光スペクトル

を示した。赤系色素では、特にMonascus Pigmentの吸光度が高いことが認められる。

3. 天然色素のインクジェットインキ化

前述の溶解安定性と発色性から、インキ原料として適したものとして赤系色素から Monascus Pigment、黄系では、Persimmon Color が適していると判断した。青系は Gardenia Blue のみなのでこれを用いることとした。色素溶液のインクジェットインキ化のためには粘度等の調整を行う必要がある¹⁾。今回は可食性インキを目的としているので、プロピレングリコールを調整に用いた。図2には試作したインキとピエゾ型プリンタで印刷した試料を示した。

表1 評価に用いた天然色素溶液の溶解安定性

色素名	溶媒	沈殿等の有無
Monascus Pigment	水	無
Red Cabbage Color	水	無
Grape Skin Pigment	水	沈殿物
Lac Dye	エタノール	沈殿物
Cochineal Pigment	水	沈殿物
Beat Red	水	浮遊物、沈殿物
Persimmon Color	水	無
Carthamus Yellow	水	沈殿物
Corn Pigment	水	沈殿物
Cacao Pigment	水	沈殿物
Annatto Pigment	水・エタノール (1:1)	沈殿物
Gardenia Yellow	水	浮遊物、沈殿物
Gardenia Blue	水	沈殿物(少量)

4. かんきつ類果皮の色彩に関する調査

色材選択および感性評価のための基礎データに活用するために、温州みかんについて、測色学的手法により果皮の色彩について調査した。特に、青みかんの色

彩変化挙動について注目した。図3には青みかんからいわゆるみかん色までの種々のみかんの分光反射率曲線を示した。緑色色素クロロフィル由来と考えられる660nm 近傍の著しい変化が認められる。また、図4おには L^*-C^* 図、図5には b^*-a^* 図を示した。図4のAの領域、 L^* の増大、 C^* の増大の挙動はクロロフィルの消失に対応している。Bの領域 L^* の減少、 C^* の増大はカロチノイド系色素の濃色化に対応していると考えられる。 b^*-a^* 図は緑の領域からオレンジ色の領域までの変化を表している。

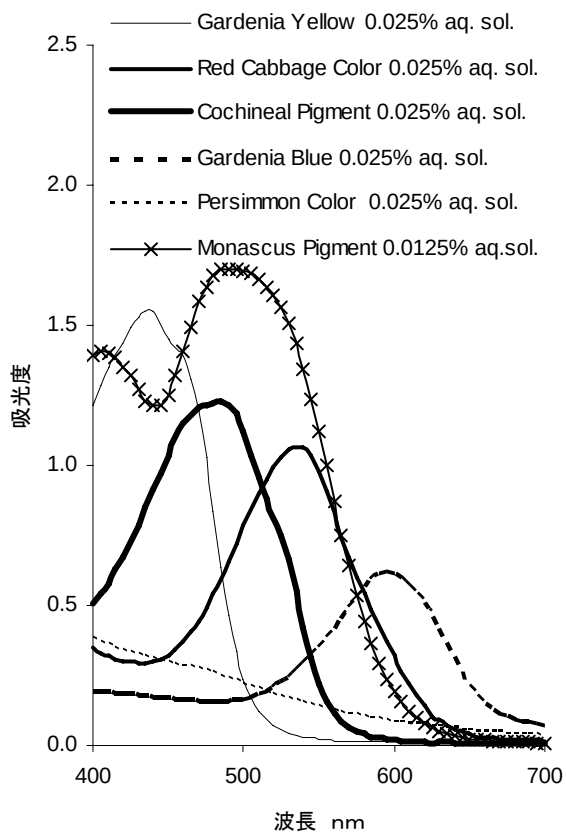


図1 天然食用色素溶液の可視分光スペクトル

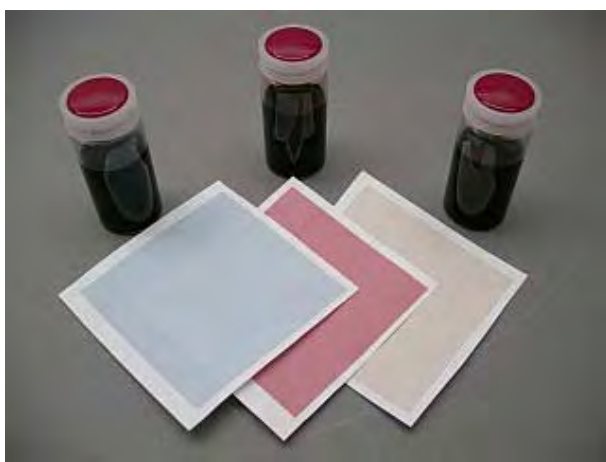


図2 試作インキとインクジェット印刷試料

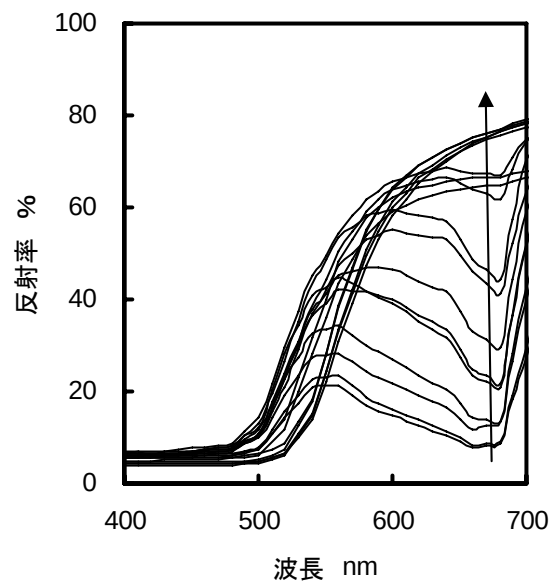


図3 温州みかん果皮の分光反射率曲線

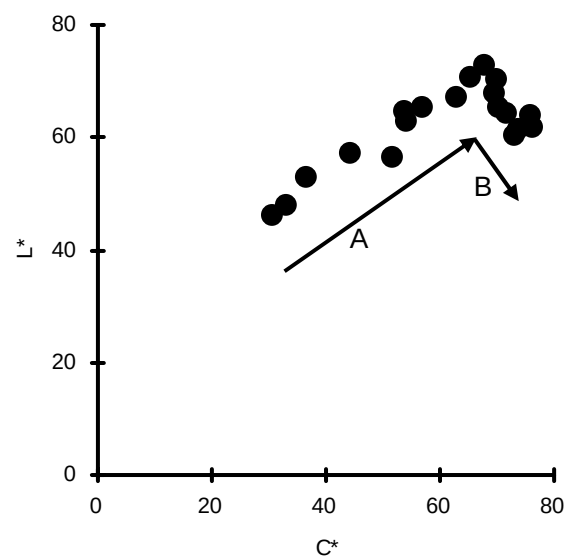


図4 温州みかん果皮の L^*-C^* 図

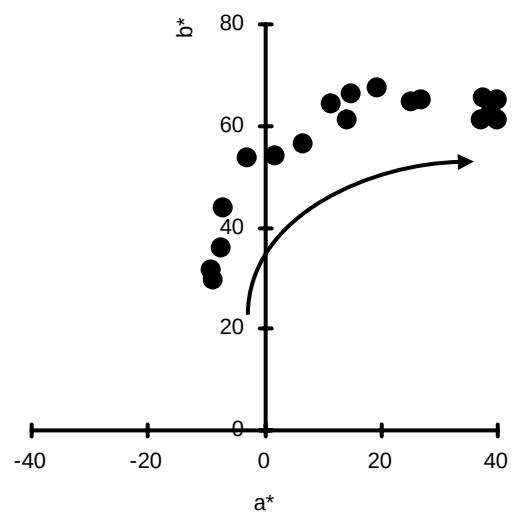


図5 温州みかん果皮の b^*-a^* 図

5. かんきつ類果皮一着色剤に関する感性評価

温州みかんを素材とし、天然色素をモデルとした色調による印字画像を作成し、かんきつ類果皮一着色剤の視認性に関する感性評価を検討した。

図6には、温州みかんの撮影像に、下記天然色素をモデルとした色調の印字をCG合成した評価に用いた刺激を示す。



図6 感性評価に用いた刺激

印字色のモデルは、赤（R：Monascus Pigment）、茶（O：Persimmon Color）、青（L：Gardenia Blue）、緑（G：Chlorophyll）、黒（K：植物炭）とした。赤、茶、青については、前述の試作インクジェットインキをもととしている。Chlorophyllは脂溶性であり、植物炭は粒子であるので、上記3色のような水溶性インキ化は困難であるが、評価の色範囲を拡げるためと、それらが分散性インキ原料として有用であると推定さ

実施日 年 月 日

あなたの性別、年齢について該当するものに○をつけてください。

性別 女性 男性

年齢 20代 30代 40代 50代 60代

画像に示した温州みかんに印字された文字の色が、
温州みかんの印字色として良いと思える順に、
画像の記号（G、K、L、O、R）を下記の□内に記入してください。

良いと思える順番

1 2 3 4 5

□ □ □ □ □

図7 調査アンケート用紙

れるので選択した。本刺激は液晶モニタ上で被験者に

提示した。

図7には、温州みかんの印字色として良いと思える順を調査したアンケート用紙を示した。評価を、20名（女性6名 男性14名、年代20～60才）に対して実施した結果である。

図8には、図6の刺激をモニタ上で観察した時の、“印字色として良いもの”について正規化順位法により解析した結果を示した。

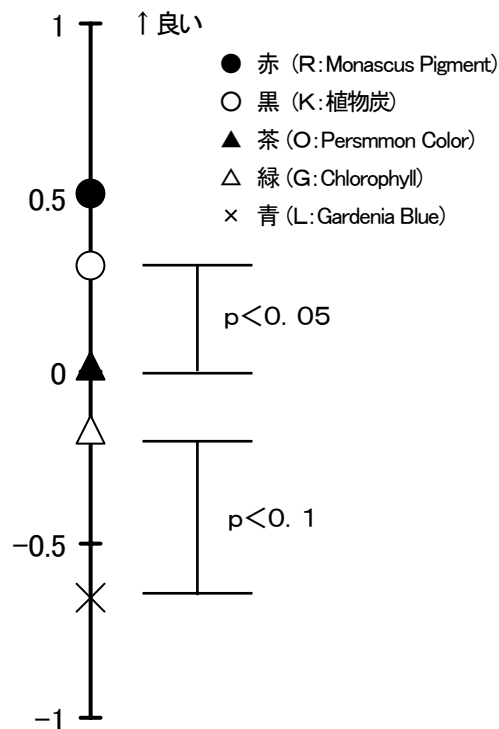


図8 温州みかん果皮における印字色の嗜好性に関するアンケート結果

図8のように、赤（R）、黒（K）、茶（O）、緑（G）、青（L）の順に好まれる結果を示した。有意性を検定したところ、赤（R）、黒（K）の最も印字色としては良いと判断されるグループ、茶（O）、緑（G）の、ついで良いと判断されるグループ、良いと判断されないグループに分かれることが分かった。

以上より、かんきつ類果皮用インクジェットインキの原料に天然色素を用いる場合は、Monascus Pigmentのような赤系色素、あるいは植物炭のような黒系色素が最も適していると考えられる。また、天然色素にはほとんど青系色素はないが、Gardenia Blueのような青系色素の使用は避けなければならないと考えられる。

文献

1) 解野誠司, 大萩成男, 平成14年度和歌山県工業技術センター研究報告, p. 23 (2004)



ノート

酵母槽のコンパクト化と安定化

高辻 渉*、山際秀誠*、花本敏和*、池本重明*

1. はじめに

我々は、COD が 10 万 mgL^{-1} 程度ある梅調味廃液を酵母と活性汚泥を組合せた方式により効率良く処理できるシステムを開発した¹⁾。この方式では、酵母槽の処理性能が全体の設備規模に大きな影響を与える。今回、酵母槽における新しい固定化担体の開発を行い、処理効率について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 固定化担体

新規担体 PF (オーヤパイル(株)製) および市販されている不織布 BF-T9P (日本バイリーン(株)製) を使用した。各担体の表面積は、0.0724 m^2 (PF) および 0.0734 m^2 (BF-T9P) である。

2. 2 供試廃水

梅調味廃液を蒸留水で 4 倍から 5 倍希釈し、オートクレーブ滅菌したものを供試廃水として使用した。

2. 3 使用酵母

梅加工場廃水処理施設から分離した酵母 UY7 を使用した。UY7 株の 16SrDNA の塩基配列は *Pichia jadinii* の塩基配列と 99.2~99.7% の高い相同性を示した²⁾。

2. 4 連続処理実験

担体を取り付けたリアクタ (液容積は 2L) に廃水 1L を加え、オートクレーブ滅菌した。冷却後、酵母の前培養液 30ml を添加し、25℃ で 1 日間空気曝気を行って担体に酵母を付着固定化させた後、廃水をリアクタに連続供給し、連続処理試験を行った。

3. 分析方法

TOC 濃度は、全有機体炭素計 TOC-V_{CHN/CPN} (Shimadzu Co.) で測定した。

4. 結果および考察

4. 1 滞留時間の影響

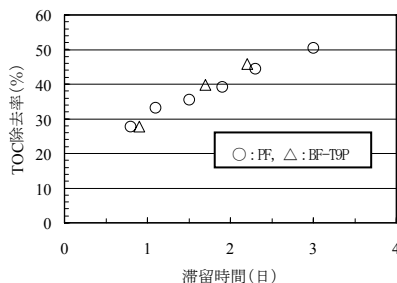


図1 滞留時間と TOC 除去率の関係

図1にPFおよびBF-T9Pの滞留時間に対するTOC除去率の関係を示した。両担体とも同程度の除去性能を示した。

4. 2 温度の影響

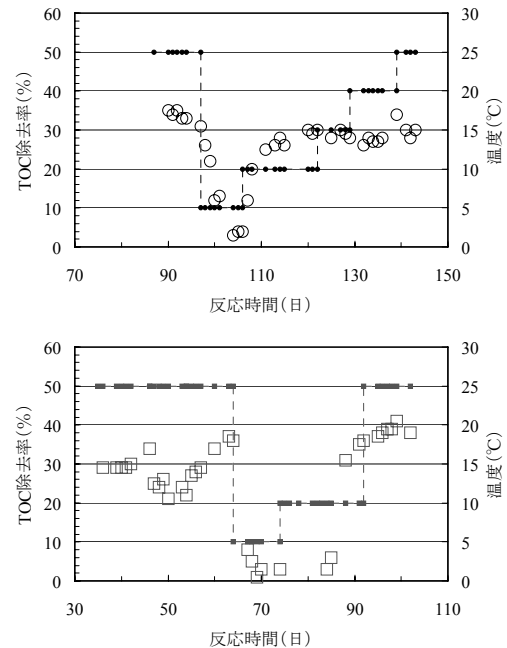


図2 TOC 除去率に及ぼす温度の影響

○: PF, □: 担体なし

図2に酵母を担体PFに付着させた場合と担体なしの付着させない場合の温度に対するTOC除去率の関係を示した。図中の点線は反応温度を示す。滞留時間は1.6日に設定した。担体なしの場合、5℃にするとTOC除去率は3日で極端に低下し、10℃にすると14日で回復した。PFを使用した場合、5℃にすると9日で低下し、10℃にすると5日で回復した。以上よりPFを使用すれば安定に酵母処理できることが確認できた。

5. まとめ

低価格のPFは、酵母の付着固定化担体として十分使用できることが確認できた。また酵母をPF担体に付着固定化することは、処理安定性からも有利であることを確認した。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 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)

結晶形態が PP 押出し成形品の物理的特性に及ぼす影響

前田拓也*、橘 熊野*、山下宗哲*、前田育克*

1. 緒言

ポリプロピレン (PP) 樹脂は、石油から製造される結晶性の熱可塑性高分子で、耐熱性、耐薬品性、耐水性に優れ、食品用容器材料を始め様々な分野で使用頻度の高い樹脂である。結晶性熱可塑性樹脂である PP は、成形加工時に固化速度の差と樹脂流動によるスキナーコア、樹脂流れ先端がぶつかり合うウエルドの部位で、熱履歴により結晶性に差異が生じて、破損原因となる問題が多い。そのため、スキナーコア、ウエルドで PP の結晶性を可視化する試みが多数なされている。当センターにも、結晶性の差によるスキナーコア、ウエルドが原因と考えられる事例が多数持ち込まれるが、熱分析による結晶化度の推定などで議論するだけで、明確な原因究明には至っていない。そこで、PP を押出して積層した成形品の界面、スキナーコア、結晶性の差異を明らかにし、結晶状態が磨耗特性におよぼす影響を調べることにより、結晶性評価及び可視化技術のセンターへの導入を目的とした。

2. 実験方法

2. 1. 押出し積層樹脂のモデル成形

ダイス温度 250℃、2軸混練押出機で PP 樹脂を幅 20 mm、厚さ 3mm リボン状で押出して鉄心に所定の幅 (約 3/4、15mm、1/4、5mm) が重なる (OR) 様に巻き付け 5 層目まで積層して積層樹脂のモデル成形を行った。尚、積層樹脂を成形直後、芯の長さ方向をカッターで切断し、分析用樹脂を得た。

2. 2. 結晶性の可視化と磨耗特性への影響

樹脂内での結晶性評価を可能にするために、結晶核剤を用いて結晶化速度を制御し、可視化可能な結晶化状態の異なる断面を生成した。結晶核剤としては色材系マスターバッチ (OK 化成樹脂製、MB/PKM-77610) を樹脂に対して 0.75 部添加し、積層成形を行った。磨耗特性の差異を明らかにするため、不均一な結晶状態である積層樹脂成形品よりサンプルブロックを切り出して、その断面をバフ粉 (3 μm) で研磨することで、表面磨耗の差を調べた。また、樹脂の結晶化度が及ぼす磨耗特性への影響を明らかにするために各部位で 10℃/min、20℃から 250℃までの示差走査熱量測定を行い、PP の標準融解エネルギーによる結晶化度の評価を行った。

3. 結果

3. 1. 結晶性の可視化と磨耗特性への影響

厚さ 0.5mm の薄厚試料を透過光で拡大 (500 倍) した表面写真を図 1. に示した。積層された樹脂は、リボン状の形状を保つことなく、積層された時の境界部、

光が透過しにくい中央部およびその周辺部が形成され、いくつものリボンが変形して固って塊になることが認められた。

バフ粉で研磨した表面を図 2. に示した。光の透過量が多い周辺部は、バフ粉による磨耗で削られ凹となり、部分的に白い点 (矢印) として観察された。これにより周辺部は、中央部、境界部と比べて磨耗されやすいことがわかった。各部での結晶化度は、境界部 34%、中央部 29%、周辺部 30%となり、バフ粉による磨耗性とは異なる結果を示した。これは、積層時における樹脂の状態・移動・接合および熱履歴による結晶性が複雑に関係するものと考えられる。

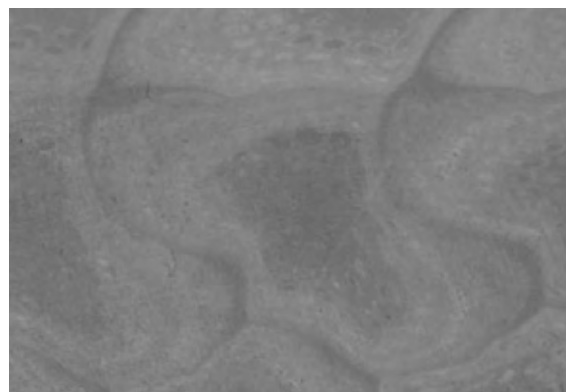


図 1. 表面拡大写真

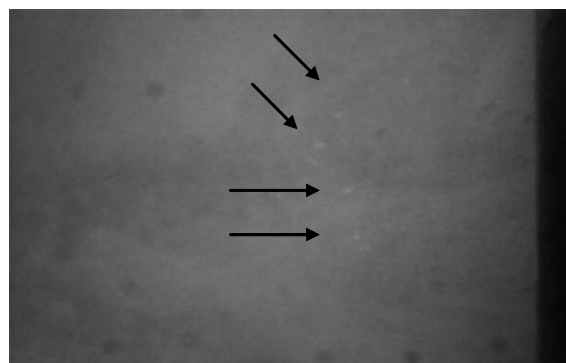


図 2. 磨耗試験後の表面拡大写真

4. まとめ

PP を押出して積層した成形品の界面、スキナーコア、結晶性の差異を明らかにし、周辺部で磨耗特性が低下することを明らかにした。

微細線幅導体回路印刷方法によるITOフィルム代替材料の開発

山下宗哲*、前田拓也*、橘 熊野*

1. 緒言

ITO フィルムのような光を透過しかつ表面に導電性を持つフィルム（透明導電性フィルム）は、ディスプレイのタッチパネル・電磁シールド等の用途として用いられている。このようなフィルムとして、網目状にパターンニングした配線により開口部で光透過を配線部で導通をそれぞれ確保する方法がある。このとき、低電気抵抗・高透過率が製品として望まれており、配線ピッチが小さいほど高付加価値である。H18-19 年度の地域新生コンソーシアム研究開発事業において 10 μm 線幅の厚膜配線を印刷法で作成する技術を開発した¹⁾。高速・大面積の生産が容易であり、厚膜で細線のパターンの作製ができる本印刷技術により、低電気抵抗でかつ高透明の導電性フィルムを作製することを目的とした。

2. 実験方法

PET フィルムとして HL92W を、導電性ペーストとして CA-2503-4 を、ハードコート層として WIT-815 をそれぞれ用いた。インク受容層として PV-412、AC-13、M O-1、WIT-2000 を用いた。

PET フィルムのそれぞれの面へハードコート層と受容層をコーティングし、スクリーン印刷法で導電性ペーストを印刷し、150℃・30min でキュアリングした。キュアリング後のフィルムについて、濁度・全透過率を濁度計で、面抵抗を低抵抗率計で、それぞれ測定した。透明導電性フィルムのパターン印刷に用いた版は図1に示すマスクを用いて作製した。

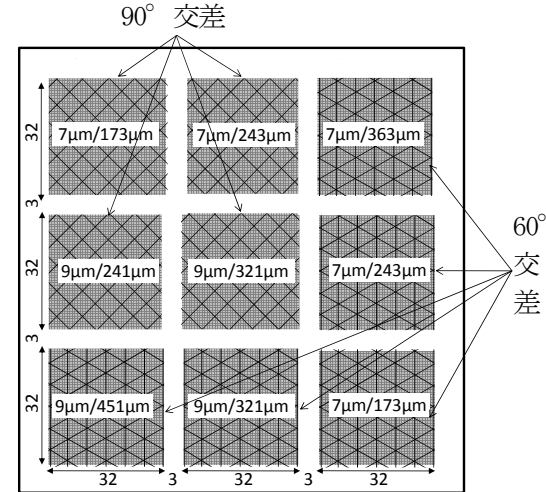


図1. スクリーン印刷版作成用マスクのパターン（透明導電性フィルム用、7 μm /173 μm は 7 μm の線幅と 173 μm の空間を示す）

3. 結果

3. 1 印刷性確認試験

スクリーン印刷版の線幅 30 μm のパターンで印刷した部分の観察結果を図2に、印刷された線幅の測定値をまとめた結果を表1にそれぞれ示す。未処理の PET フィルムでは、40～55 μm で直進性が悪く、インクジェットプリンタ用フィルムでは 32 μm であり、受容層を PET フィルムへ塗布することは必要である。受容層を塗布した場合、PV-412 は 40～60 μm で未処理のフィルムと同等であり、AC-13 と MO-1 は 30～40 μm で PV-412 よりも効果があるが、印刷パターンの直進性が悪く断線が多い。WIT-2000 は線幅が 31 μm で直進性も良好であるため、以後 WIT-2000 を受容層として用いた。

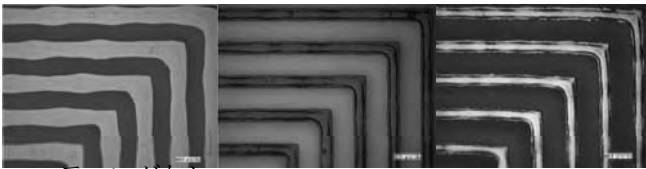


図2. 印刷性確認結果

表1. 線幅測定結果

	IJP 用 フィルム	未処理	PV-412K	AC-13	MO-1	WIT-2000
線幅 (μm)	32 (参照用)	40～55	40～60	30～40	30～40	31

3. 2 透明導電性フィルム評価

表2に、濁度・全透過率・面抵抗・線幅・線高さを測定した結果を示す。すべての結果について全透過率 80%以上かつ面抵抗 100 $\Omega/\square$ 以下になった。また、濁度も 4%以下を示す結果が得られた。線高が 3～5 μm であることが低電気抵抗で高透過率を得た大きな理由と考えられる。

表2. 光透過導電フィルムの特性結果

ライン/スペース (マスク)	濁度 (%)	全透過率 (%)	面抵抗 ($\Omega/\square$)	線幅 (μm)	高さ (μm)
7 μm /173 μm	4.3	80.0	4.8E+00	12.0	4.0
7 μm /243 μm	3.7	83.0	1.8E+01	11.3	3.5
9 μm /241 μm	3.7	81.3	1.7E+00	15.7	5.3
9 μm /321 μm	3.3	83.1	2.8E+00	15.5	4.7

参考文献

- 1) 公開特許公報 特開 2009-48163

フェルラ酸誘導体の紫外線吸収スペクトルについて

森 一^{*1}、細田朝夫^{*1}、三宅靖仁^{*1}、大崎秀介^{*1}、野村英作^{*2}、谷口久次^{*3}
保田真吾^{*4}、山田浩平^{*4}、太田康二^{*4}、伊豫昌己^{*4}、栢木 實^{*4}、築野卓夫^{*5}

1. はじめに

桂皮酸類はUVA-UVB 領域で優れた紫外線吸収能力を示し、いくつかの誘導体はすでに化粧品用等の紫外線吸収剤として上市されている。多数存在する桂皮酸類の中でも、米糠等から容易かつ大量に得られるフェルラ酸は、芳香環内に結合するメトキシ基、ヒドロキシル基の影響で吸収帯が比較的長波長側に存在する化合物の一つである¹⁾。

本研究ではフェルラ酸類の構造と紫外線吸収能力との関係をより明確にするため、種々の誘導体の紫外線吸収スペクトルとの比較を行ったので、以下に報告する。

2. 実験と結果

フェルラ酸誘導体 **2** - **5** はそれぞれ既報に基づいてエステル化、アセチル化、アミド化したものを使用した^{1b)}。また誘導体 **6** はフェルラ酸エチルエステル **2** とアクリル酸クロリドとの反応により、また誘導体 **7** は **2** と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの光延反応により合成した。合成化合物の紫外線吸収スペクトルは日本分光 (株) 社製 紫外可視分光光度計 V-560 を

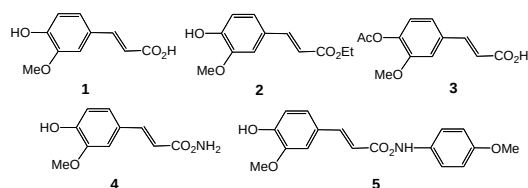
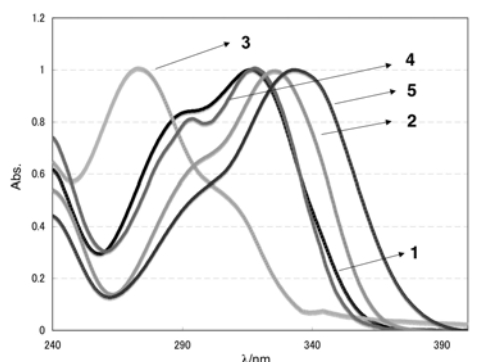


図1. 種々のフェルラ酸誘導体の紫外線吸収スペクトルの比較

用いて測定した。測定用溶媒にはエタノールを用い、溶液濃度は 3×10^{-6} ~ 7×10^{-6} mol/L に調製した。種々のフェルラ酸誘導体の紫外線吸収スペクトルの測定結果を図1、2に示す。なお、吸収波長の比較のためそれぞれのスペクトルは最大吸光度が1となるように数値処理したものをを用いている。

フェルラ酸はエタノール溶液中で 320 nm 付近に大きな吸収帯を有しているが、エステル化して得られる

フェルラ酸エチルエステル **2** はフェルラ酸より少し長波長側に吸収帯を有していた。またアミド化された化合物 **4** はフェルラ酸とほぼ同様のスペクトルであったが、p-メトキシアニリンとのアミド化物 **5** についてはさらに長波長側に吸収帯 (340 nm 付近) を示すことが明らかとなった。一方、フェノール性水酸基をアセチル化して得られる化合物 **3** は長波長側 (320 nm 付近) の吸収が極めて小さくなった。

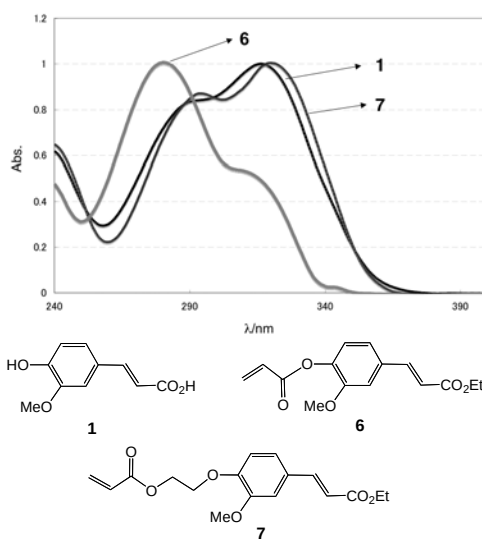


図2. アクリル酸部を導入した化合物の紫外線吸収スペクトル

次に機能性モノマーとしての応用が期待されるアクリル酸部を有する化合物の紫外線吸収スペクトルを測定した (図2)。フェルラ酸のフェノール性水酸基に直接アクリル酸部を導入した化合物 **6** では化合物 **3** と同様に 320 nm 付近の吸収が極めて小さくなった。一方、エチレンオキシ鎖を有する化合物 **7** の場合はフェルラ酸とほぼ同様の吸収スペクトルを示すことが明らかとなった。以上の結果から紫外線吸収剤としての利用を考慮するとフェノール性水酸基に直接アシル化を行うことは望ましくないことが明らかとなった。現在都市エリア産官学連携促進事業 (発展型) において、これらの基礎データをもとに種々の材料開発を行っており、詳細な結果については改めて報告する。

1) (a) H. Taniguchi; E. Nomura; T. Tsuno; S. Minami; K. Kato; C. Hayashi, Japanese Patent 2095088, Oct 2, 1996; U. S. Patent 5, - 288902, Feb 22, 1994. (b) 谷口久次、野村英作、細田朝夫、有合広、**2003**, 61, 310.

化学技術部^{*1}、和歌山工業高等専門学校^{*2}、
(財) わかやま産業振興財団^{*3}、
新中村化学工業 (株) ^{*4}、築野食品工業 (株) ^{*5}

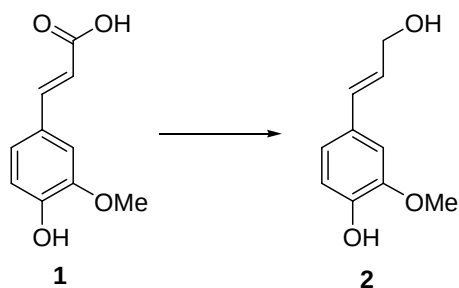
フェルラ酸を原料とするコニフェリルアルコールの合成

多中良栄^{*1}、細田朝夫^{*1}、森 一^{*1}、三宅靖仁^{*1}、大崎秀介^{*1}、小畑俊嗣^{*1}、谷口久次^{*2}

1. はじめに

フェルラ酸 **1** は植物界に広く存在するヒドロキシケイ皮酸の一種であり、抗酸化機能や紫外線吸収作用などの有用な性質を有することが知られている¹⁾。このフェルラ酸 **1** のカルボニル基を還元することで得られるコニフェリルアルコール **2** も、植物細胞壁を構築するリグニンの原料として良く知られている²⁾。しかし、コニフェリルアルコール **2** を植物などから単離する事は困難であり、また試薬としても高価であることから、その性質に関する研究はほとんどない。そこで、我々は米糠から大量に得られるようになったフェルラ酸 **1** を原料として用い³⁾、コニフェリルアルコール **2** の合成を検討したので報告する。(Scheme 1)

Scheme 1.



2. 結果と考察

フェルラ酸 **1** を原料に、還元剤として NaBH_4 および LiAlH_4 を用いて還元反応を検討した。その結果、 NaBH_4 では反応が進行しないことが分かった。一方、 LiAlH_4 を用いた場合にコニフェリルアルコール **2** が得られることが判明した。そこで、還元剤として LiAlH_4 を用い、出発原料として用いるフェルラ酸誘導体および反応溶媒を変え、得られるコニフェリルアルコール **2** の収率を比較検討した。その結果を Table 1 に示した。

まず、フェルラ酸 **1** を原料とし、ジエチルエーテルを溶媒として用いて反応を行ったところ、 0°C で反応は速やかに進行し、コニフェリルアルコール **2** を 60% の収率で得ることができた。そこで、反応溶媒を CPME (cyclopentyl methyl ether) に変えて反応を行った。その結果、CPME を用いても同等の収率 (63%) でコニフェリルアルコール **2** が得られることが確認できた。

CPME はテトラヒドロフラン (THF) やジエチルエーテルなどのエーテル系有機溶媒の一種であるが、特殊引火

Table 1 Synthesis of Coniferylalcohol **2**.

starting material	solvent	yield (%)
Ferulic Acid	Et_2O	60
Ferulic Acid	CPME	63
Ethyl Ferulate	Et_2O	83
Ethyl Ferulate	CPME	86

物であるジエチルエーテルよりも高沸点であり、また過酸化物が生成しにくいなどの特徴を持つことから、工業的規模でも取り扱い容易な溶媒として注目されている。この CPME を用いた場合でもコニフェリルアルコール **2** が得られたことは、今後の大量合成、工業化を図る上で有用な結果である。一方、何れの溶媒系でも、原料のフェルラ酸 **1** がエーテル系溶媒に難溶であることに起因し、反応収率が 60% 台に留まることが分かった。そこで、収率向上を図るため、エーテル系溶媒に溶解するフェルラ酸のエチルエステル体を原料として反応を検討した。その結果、エチルエステル体を原料とすることにより収率は向上し、ジエチルエーテル溶媒中では 83%、CPME 溶媒中では 86% の単離収率で還元体であるコニフェリルアルコール **2** が得られることが明らかになった。

さらに、米糠中に含まれるフェルラ酸の前駆体である γ-オリザノールを原料に用いた場合にも、同条件の還元反応により良好な収率でコニフェリルアルコール **2** が得られることが確認でき、大量合成の目処が得られた。

今後は、合成したコニフェリルアルコールについて生理活性などを中心に特性評価を行う予定である。

参考文献

- (a) *J. Sci. Food Agric.* **79**, 355-490(1999) (Special Issue edited by Paul Kroon, Gary Williamson, Ian M Morrison. (b) H. Kikuzaki, M. Hisamoto, K. Hirose, K. Akiyama, H. Taniguchi, *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2161-2168(2002)
- 大塚裕一郎 他 環境バイオテクノロジー学会誌 Vol. 6, No. 2, 93-103, 2006.
- (a) 谷口久次、築野卓夫、野村英作 他 特許第 2095088 号、特公平 7-78032. (b) H. Taniguchi, E. Nomura, T. Tsuno, S. Minami, K. Kato, C. Hayashi, U. S. Patent 5, -288902, Feb 22, 1994. (c) H. Taniguchi, A. Hosoda, T. Tsuno, Y. Maruta, E. Nomura, *Anticancer Reserch*, **19**(5A), 3757-3761(1999)

固体酸触媒を用いたカリックスアレーンの脱ブチル化

高垣昌史*1、野村英作*2、小畑俊嗣*1、細田朝夫*1、森 一*1、三宅靖仁*1、谷口久次*3

1. はじめに

カリックスアレーンは、分子認識物質・機能材料創製のための有用な環状化合物として知られている。*p-tert*-ブチルカリックスアレーンから *tert*-ブチル基を除去して、その位置に機能性基を導入することで、期待する性質をデザインできる。*p-tert*-ブチルカリックスアレーンの脱ブチル化は、トルエン中で塩化アルミニウムを触媒として用いて行う方法が一般的である。ただしこの反応では、精製操作において夾雑物除去のための煩雑な処理が必要となり、収率も 66%程度である¹⁾。本研究では、*p-tert*-ブチルカリックス[4]アレーンの脱ブチル化反応を、固体超強酸触媒であるタングステン酸ジルコニアや硫酸化ジルコニアをルイス酸として用いて行った。固体超強酸触媒は、環境調和型反応プロセスの構築への有力な手段であり、数多くの有機反応への有効性が報告されている²⁾。

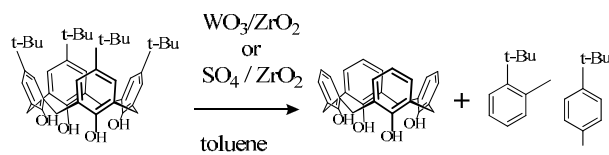


図 1. 固体酸触媒を用いた脱ブチル化

2. 実験結果

p-tert-ブチルカリックス[4]アレーン 0.50 g および硫酸化ジルコニア 1.0 g をナスフラスコに入れ、トルエン 20 mL を加えて、還流下 6 時間反応させた。冷却後、反応液をろ過濃縮し、メタノールを 30 mL 加えて固体を析出させた。ろ過して得られた固体は、純度の高い脱ブチル化カリックス[4]アレーン(0.25g、収率 76%)であった。

この反応でトルエンは、反応溶媒として用いている。脱離した *tert*-ブチルは、トルエンと反応する。

反応時間を短縮するのに、固体超強酸触媒の硫酸化ジルコニアの量を増やした場合、収率が大きく低下する(図 2)。触媒量を増やすと、脱ブチル化の速度が早くなるが、環状のカリックスアレーン骨格を形成している芳香環が、フェノールなどに分解される割合も大きくなることがわかった。タングステン酸ジルコニアを用いた場合でも、ほぼ同じ結果が得られた。

硫酸化ジルコニアは、アセトン、2N H₂SO₄、精製水、アセトンで洗浄し、電気炉 500℃で 1 時間乾燥することにより、劣化もなく繰り返し使用可能であった(図 3)。表面積も新品の 150m²/g から変わらなかった。

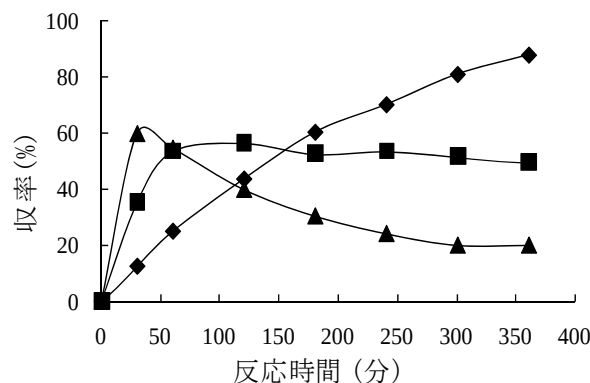


図 2. トルエン 20mL 中での *p-tert*-ブチルカリックス[4]アレーン 0.5 g の脱ブチル化反応時間と収率 (◆: 硫酸化ジルコニア 5% w/w、■: 10 % w/w、▲: 18 % w/w)

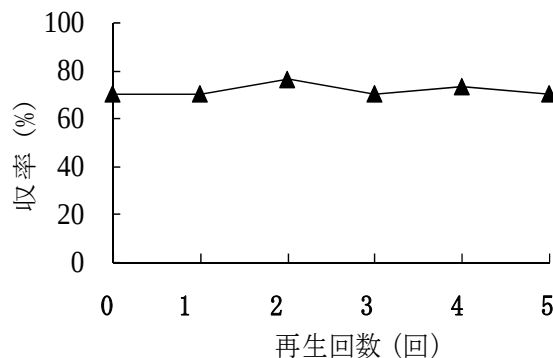


図 3. 硫酸化ジルコニアの再生回数とその再生品での収率

3. まとめ

本反応においては、従来の塩化アルミニウムを用いた反応に比べ、クリーンでかつ簡便に *p-tert*-カリックスアレーンの脱ブチル化を行えることがわかった。また、反応後の硫酸化ジルコニア触媒を再活性化して用いれば、収率の低下を伴わずに繰り返しの使用が可能であった。

参考文献

- 1) Gutsche, C. D. ; Levine, J. A. ; Sujeeth, P. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5802.
- 2) Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.

X線CTの空間分解能の高精度化に関する研究

徳本真一*、坂下勝則*

1. はじめに

本研究では、平成17年度戦略的研究開発プランで開発した自作X線CTについて高精度に計測するためのキャリブレーション、透過画像の前処理、高速計測などを検討した。また計測ソフトウェアを製作し、共同研究、受託試験、受託研究で使えるシステムを構築する。

2. X線CTシステム構成

基本的なCTシステムのスペックはTable.1に示す。X線発生器は50kV 1mA 低出力であるが、70 μ mの焦点であるため50 μ m程度の空間分解能を実現できる。さらに検出器の分解能が最少で50 μ mであるため（標準モードで撮影）、高分解能での計測が可能である。現在センターで所有している産業用X線CTは、高出力であるが空間分解能は比較的粗いため（特にZ軸）、2つのCTは相補的な関係であり、取り扱う物体や必要とされる精度などで、使い分けができる。Fig.1にCTシステムを示す。第3世代のCTシステム方式のX線CTである。

Table.1 X線CTスペック

Scanning Method	The third generation method
X-rays Output	50kV 1mA
Detector Area	120×120[mm]
Spatial Resolution	MIN each 0.05[mm]
Scan Speed	2min(Spatial resolution 0.2[mm]) 4min(Spatial resolution 0.1[mm]) 8min(2min(Spatial resolution 0.05[mm]) (Rough estimate)

実際にCTで計測したデータをFig.2に示す。計測対象は樹脂スプレーヘッドである。スプレーのヘッドサイズは24×20×26[mm]である。ボリュウムレンダリングソフトバーチャルCMM (Coordinate Measuring Machine)により寸法計測を行ったところ、基本的な寸法精度は確保できることがわかった。ただし低出力のX線であるため、物体の表面部分が荒れてしまう。今後の課題として、ソフトウェアでいかに改善できるかがポイントとなる。しかしながら樹脂スプレーの材質の異なる部分はCT値が異なるため、ある程度は材質の違いを

表現でき、小型非金属部品のリバースエンジニアリングなどには有効であることがわかった。またFig.3には手袋の計測データを示す。精度や感度の面で計測データは荒くはあるが、網目等も認識できた。今後は、さらなる改良で、より高精度に計測できるCTの実現を目指す。

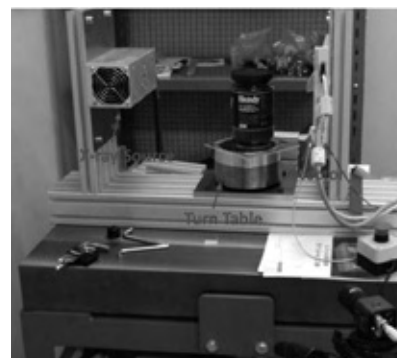


Fig.1 Experimental CT System

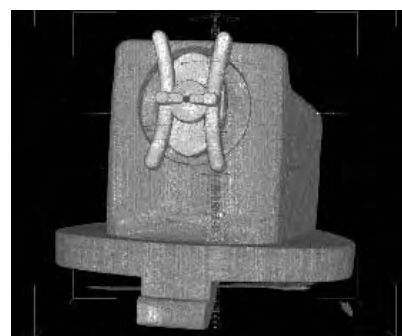


Fig. 2 X-ray CT volume data (resin spray)



Fig.3 X-ray CT volume data (cotton work glove)

安全な空気圧駆動による上肢パワーアシストスーツの制御方式の開発（安全性評価のための物理試験）

徳本真一*¹、前田裕司*¹、小林雅章*²、尾畑佑一*²、八木栄一*²

1. はじめに

本研究は、平成 20 年度 JST 地域ニーズ即応型事業「安全な空気圧駆動による上肢パワーアシストスーツの制御方式の開発」である。装着型の重作業用パワーアシストスーツの実用化には、第一に装着者に対して安全であることが求められる。

本研究開発では空気圧駆動方式を採用し、装着者の安全と十分なアシスト力を確保する手法を採用する。持ち上げ動作を含めてパターンが特定されない複雑な上肢動作を装着者の意図通りに制御することを課題とし、30kg の米袋の持ち上げ動作に関して、装着者には 10kg 相当の荷物を持つての作業となっているかアシスト効果を検証する。

本報では、研究課題の一つである「安全性評価のための物理試験」の結果を報告する。上肢パワーアシストの安全性を評価するために、装置単体の物理特性を計測した。

2. 上肢パワーアシストの動作試験

Fig. 1 に上肢パワーアシストの構成について示す。図に示すように、肘関節部には空気圧シリンダが設置されており、肘関節の動きは空気圧シリンダによりアシストされる。肩関節部には空気圧回転アクチュエーターを設置しており、肩関節の動きをアシストする。

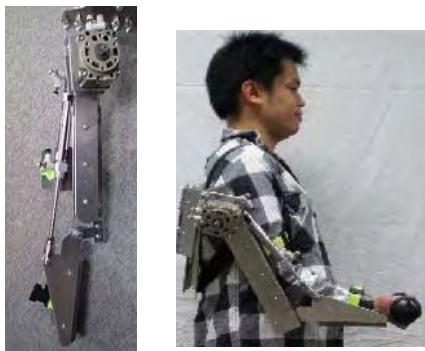


Fig.1 上肢パワーアシスト

本研究では、装置の安全性を検討するための物理試験として、肘関節の駆動で装置単体での動作試験を行った。Fig. 2 にその試験の簡易図を示す。重りによる負荷を加えた状態で、空気圧シリンダ両端に圧力を加えて平衡状態に保った。その後、重りを開放して負荷を 0 にした時の関節の動特性をポテンシオメータで計測、同時に高速カメラ（平成 19 年度日自振補助事業

で購入）で撮影した。Fig. 3 にポテンシオのデータを示す。空気圧シリンダは 2 つのポートがあり、それぞれのポートに圧力を加えることで屈曲、伸展動作を実現できる。Fig. 3-(a) (b) では負荷と圧力差を同一に設定し、ポートの圧力によって関節剛性を変更している。図からわかるように、剛性の高い(a)の方が(b)より屈曲終点に到着する時間が遅い。しかしながら、実作業時を想定した場合、(a)の方が急に負荷を消失した時に、装着者に急激な負担がかからないと推測できる。しかし装置自体の剛性が高いと、作業者の素早い反応を装置の剛性が妨害する恐れもあるため、実際に装着した実証試験で評価する必要がある。また装置の安全性を評価するためには、制御系も含めた形で様々な条件での評価試験が必要である。

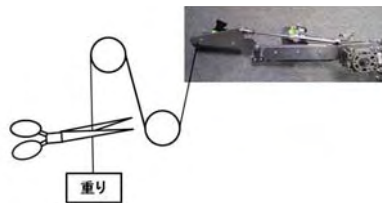
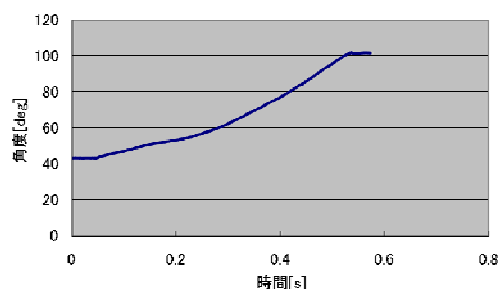
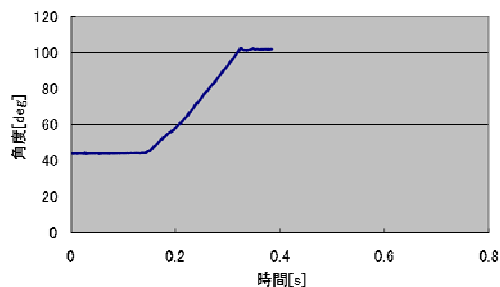


Fig.2 逆ステップ負荷による応答特性試験



(a) 屈曲側 0.41 [MPa] 伸展側 0.28 [MPa]



(b) 屈曲側 0.23 [MPa] 伸展側 0.09 [MPa]

Fig. 3 応答特性試験結果

挿し木苗の生産効率を向上させる発根誘導装置の開発

椎葉純一*1、平田行正*2、上野吉史*3

1. はじめに

果樹や花木の種苗は、伝統的に挿し木などの技術を使って優秀な個体を選びそれを増やす、クローン増殖技術が多く用いられているが、根の無い挿し穂の栽培は困難で、枯死や腐敗などで歩留まりが低い上、緻密な栽培管理を求められるため効率の悪い種苗生産方法となっている。本研究では、果樹、花木、植木、花壇苗等、植物の挿し木苗の生産を簡便で高効率、迅速に行うために、挿し穂の発根誘導に必要な環境要件を明らかにし、その要件を満たす発根誘導装置を試作・開発することを目的とする。

2. 成果

2. 1 発根誘導装置設備の開発及び試作

高照度、微細水粒子、高濃度炭酸ガス、微風状態等の周囲環境による光合成促進と、ボトムヒーティング、多孔質支持材による転流促進により植物の挿し木において、挿し穂である植物の光合成能力を最大限に引き出すための装置を開発した。高照度を得るための、Hf 型蛍光灯による 25,000Lux の照明、微細ミストによる加湿、多湿条件下での温度調節、2,000 ppm の二酸化炭素濃度、ナノバブルを用いた水温調節型水耕装置を組み合わせた発根誘導装置を試作した。(図-1)



(図-1) 試作機

2. 2 発根誘導装置に必要となる環境条件の明確化

試作した発根誘導装置でのペチュニアの挿し芽では、2 日もしないうちに葉枯れが生じた。誘導装置内の環境下では、光合成により生じた産物が葉に多量に蓄積されるため、それ以上の光合成や温度調節を行うことができずに葉枯れを生じたものと考えられる。そこで光合成産物の速やかな転流と葉肉細胞への水分の供給のために早めに休憩を取ることとし、当初設定の明暗周期を 16 時間明所—8 時間暗所から 4 時間明所—2 時間暗所へ切り替えることにしたところ、ペチュニアは比較的順調に発根し、3 日で発根が確認され、7 日後には通常の挿し芽で得られる苗の数倍~10 倍以上の発根数を示した。これらより、植物の挿し木におけるエネルギー源が光合成によるものであると考えることができる。本研究の目的である、「迅速発根誘導」と云う点では、処理後 2~3 日の根がわずかに見えかかったところで通常の用土に挿し芽することが、作業効率の点からも装置の稼働率の点からも望ましいと思われる。

2. 3 環境条件の制御システムの構築と確認

発根誘導装置内の植物の光合成に影響を及ぼす環境要因を制御・計測するために、温度、湿度、照度、風速(空気の動きの検出)、炭酸ガス濃度の計測可能なセンサーシステム(図-2)を開発し、実証を開始した。センサーシステムの性能は、以下のとおりである。

2. 3. 1 計測内容

- ・温度計測：測定範囲 $-40^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$
- ・湿度計測：測定範囲 20% ~ 100%
- ・照度計測：測定範囲 5 ~ 15,000Lux
- ・風速計測：簡易型の熱電対方式

センサー設置場所付近での空気の動きを検出する

- ・CO₂ 濃度測定：測定範囲 0 ~ 4,000ppm

2. 3. 2 センサーシステムの構成

- ・温度、湿度、照度、風速、4 種類のセンサーを搭載した「センサーボックスⅠ」：10 個
- ・CO₂ 濃度測定用センサーを搭載した「センサーボックスⅡ」：2 個
- ・各センサーボックスへの電源供給及び計測コントロール用「電源・コントロールボックス」：1 個
- ・データ表示、電源・コントロールボックスを制御する「コントロール・制御用 PC」：1 台

2. 3. 3 システムの動作

- ・「コントロール・制御用 PC」へのデータ取り込みは、USB 接続による 12ビット A/D 変換装置による。
- ・センサーボックス 1 個当たり約 2 秒でデータ収集し順次情報を収集、約 30 秒で計 12 個のセンサーボックスの各種データを収集し、PC 画面上に表示する。測定間隔は、2 秒以上の範囲で任意に調整できる。

- ・データ表示は、数値による表示と色の変化による感覚的な表示のどちらかを選択する。
- ・計測データは、一定時間ごとにテキストデータとして記録、保存される。



(図-2) センサーシステム

3. まとめ

植物の挿し木苗の生産効率を向上させる発根誘導装置を試作・開発し、その効果を確認した。装置内の環境制御・計測のために安価なセンサーシステムも開発した。

(株) 赤路電気水道*1、JA 農植物バイオセンター*2、システム技術部*3

エアゾール製剤用精油を付与した綿布の光による変色

解野誠司*¹、宮本昌幸*¹、角本次郎*²

1. はじめに

エアゾールの使用時に衣服へ意図せぬ薬剤の付着を生じる場合、あるいは着衣上から使用する用途の場合には、繊維上に薬剤が残留した状態で長時間が経過することが想定される。これらのことから、経時変化等により繊維上で変色や着色を生じる薬剤の使用は避けなければならない。前報告では、エアゾール製剤に用いられる動植物由来の油剤を繊維上に付与したものに対して光照射を行い、その変色挙動について観察を行った¹⁾。

本報告では、エアゾール製剤に香料や機能材料として用いられている精油に注目した。精油が長期保存や空気への暴露で劣化することは知られており、また有色の化合物を形成することも知られている。精油の劣化防止のためには遮光が必須とされていることから明らかなように、精油の劣化は日光によって促進されることが知られている²⁾。精油を繊維上に付与したものに対して光照射を行い、その変色挙動について観察した。

2. 実験方法

実験に用いた精油は、エアゾール製剤に配合原料として用いられている表1の15種の精油である。

表1 実験に使用した精油

試料No.	
1	Brazil Oil
2	Ceder Wood Oil
3	2-Cyclopentyl C. Pentanone
4	Dihydro Eugenol
5	Ethyl Linalool
6	Eucalyptus Oil
7	Geranium Oil
8	Gurjone Balsam
9	Menthone
10	Pine Needle Oil
11	Tea Tree Oil
12	Nerolidol
13	Japanese Umbrella-pine Leaf Oil
14	Copaiba Oil
15	Guaiac Wood Oil

布帛試料には、JIS 添付白布の綿布を用いた。各精油 20 μ L を布帛に滴下し、試験試料とした。光照射は

繊維皮革部*¹、日進化学株式会社*²

キセノンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験 JISL08 43-1998 により行った。照射条件等は、装置 Atlas Ci3 5A xenon fade-ometer、フィルタ（内側、外側）ほうけい酸ガラス、照射方法 連続法、ブラックパネル温度 63°C、相対湿度 50%、温度 40°C、放射露光量(420 nm) 40kJ/m²である。対照として精油未滴下の白布も同様に光照射した。

3. 結果と考察

図1には、光照射後の試験試料について、Gretag Macbeth 社分光光度計 COLOR-EYE3100 によって求めた各精油滴下光照射綿布試料（試料No. 1~15）と精油未滴下光照射綿布試料の色差 ΔE^*_{ab} を示した。

試料No. 15 Guaiac Wood Oil の光照射による着色が著しく、試料No. 1 Brazil Oil、試料No. 4 Dihydro Eugenol、および 試料No. 8 Gurjone Balsam においても着色が認められる。これら精油は繊維上で光照射や経時変化等により着色する可能性があるため、製剤化の際の使用濃度等に留意する必要がある。

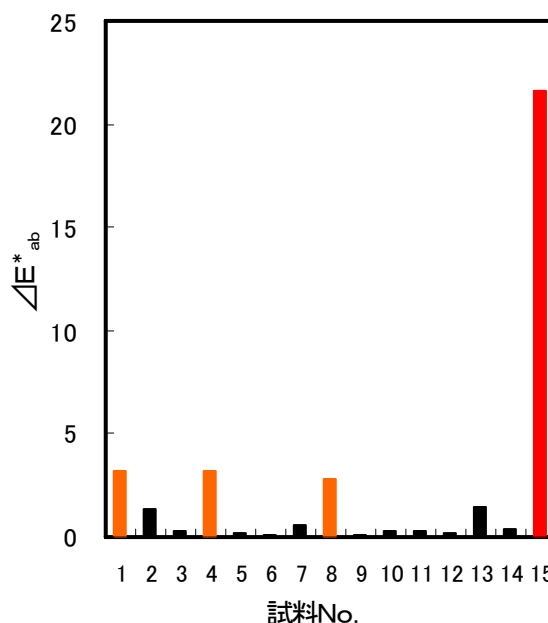


図1 光照射による綿布上での精油の変色挙動（色差）

- 1) 解野誠司、鳥飼 仁、岡橋朋子、角本次郎、平成 18 年度和歌山県工業技術センター研究報告 p. 14 (2006)
- 2) D・G・ウィリアムズ著、川口 健夫訳、精油の化学、フレイグジャーナル社、64(2000)

繊維拡大画像に対する画像処理の検討

宮本昌幸*、中村 允*、鳥飼 仁*、解野誠司*

1. はじめに

繊維製品は家庭用品品質表示法に基づき原材料の繊維の種別及び混用率の表記が義務づけられているが、製品表記と実際の内容が異なる問題が多発している。また、資源循環社会構築のための繊維リサイクルを行う上で、繊維製品の原材料を把握する必要がある。以上の点から、繊維鑑別の重要性が年々高まっている。

これまで、繊維の鑑別に関する研究では近赤外スペクトルと多変量解析を組み合わせた手法が報告されている¹⁾。和歌山県工業技術センターでは畑地内の畝に対する画像処理の検討を行い報告してきた実績がある²⁾。今回、繊維の顕微鏡画像を用いた繊維鑑別技術構築のための繊維拡大画像に対する画像処理を検討した結果を報告する。

2. 構築したシステム

繊維鑑別に用いている光学顕微鏡(ニコン オプチフォト 2)に CMOS カメラ (Media Cybernetics 社製 Evolution LC) を接続し、繊維拡大画像をコンピュータに取り込むシステムを構築した。コンピュータは一般的な Windows マシンを使用している。画像処理及び解析に用いたソフトウェアは Image-Pro PLUS Ver. 6.1 (Media Cybernetics 社製) である。

3. 実験及び結果

3. 1 画像処理用サンプルの作製

綿(天然繊維)とポリエステル(合成繊維)を見分けることを目標とした。綿及びポリエステルの JIS 添付白布を繊維鑑別試薬(日本紡績検査協会製 Bokenstain)で染色し、糸を解じょし、採取繊維を用いて、プレパラートを作製した。本プレパラートを撮影するにあたり、繊維鑑別に用いられる拡大観察像を再現するために対物レンズは 40 倍を選択し、光源は透過光を使用した。繊維画像に対する画像処理の単純化のため、図 1 に示すような繊維 1 本の画像を撮影した。撮影した画像サイズは 1024×1280 ピクセルである。

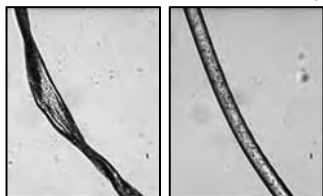


図1 撮影画像(左:綿、右:ポリエステル)

3. 2 撮影画像に対する画像処理の検討

3. 1 にて撮影した画像に対して、繊維の形状を示す二値画像を作成した。形状抽出にあたり、画像の輝度、コントラスト、ガンマ値の調整を行った上で、画

繊維皮革部*

像の背景と対象物(繊維)を分離させ、単純二値画像を作成した。次にこの二値画像に対して、細線化処理を行った画像を作成した。

さらに細線化画像を縦軸方向に微小分割し、分割した領域内における画像の重心と傾きを求めた。求めた重心と傾きを二値画像にフィードバックし、図 2 に示す様な傾きに対する法線と繊維のエッジとの交点 A 及び B を求めた。こうして得られたエッジ(A-B)間距離を繊維幅として計測した。

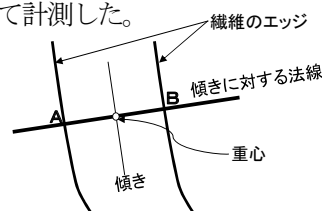


図2 繊維幅の算出

この繊維幅の計測を微小領域ごとに繰り返し実行した結果を図 3 に示す。綿の繊維幅の分布の範囲が広いのに対して、ポリエステルの繊維幅の分布の範囲が狭いことが確認できる。この繊維幅の分布を統計解析することで、綿とポリエステルを見分けることが可能であると考えられる。

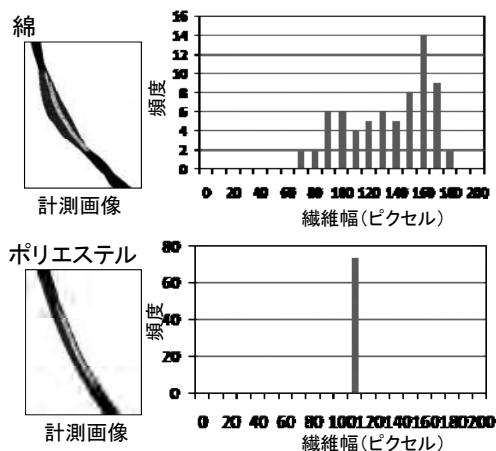


図3 画像解析結果

本画像解析手法によって、繊維幅およびその分布の計測が、従来法よりも客観的に行うことが出来ると考えられる。また、本解析法による繊維幅の分布が繊維の形状変化の評価法として利用可能であるか引き続き研究を行っている。

参考文献

- 1) 倉橋昌大ら 日本繊維機械学会第 60 回年次大会研究発表論文集 p12~13(2007)
- 2) 宮本昌幸ら 平成 17 年度和歌山県工業技術センター研究報告 p10~12(2005)

皮革材料へのホルムアルデヒドの収着

田口義章*、由良好史*、宮本昌幸*、中村 允*、解野誠司*、大萩成男*

1. はじめに

皮革材料における含有・遊離ホルムアルデヒドの低減・削減については、その発生源と考えられる鞣剤、仕上剤を極力使用しないということが基本であることは言うまでも無い。そのようなホルムアルデヒドを含有・遊離しない皮革材料にあっても、製造、加工、流通、さらには消費者の段階までを含め複数の保管状態の中でホルムアルデヒドの発生源と混在、並置された場合の移染について考慮することが求められている。

本検討では皮革材料のホルムアルデヒドの汚染に関わる現象を定量的に把握することで、皮革の製造工程あるいは保管における、汚染の防止・抑制に関する適切な対応指針を得ることを目標とした。本報では、気相から皮革材料へのホルムアルデヒド収着のモデル実験を行い、知見を得たので報告する。

2. 実験方法

試料革にはホルムアルデヒドを含有・遊離しないことを確認した牛ウェットブルー革を選定した。ホルムアルデヒドの収着挙動について部位差を平均化するために次のサンプリングを行った。半裁革の頭、腹、尻からそれぞれ同重量を採取し、約 2mm 角に裁断した後、混合した。その試料革は、標準状態に調節した恒温恒湿槽中で 48 時間以上静置した後、試験に応じた所定量に精秤し、さらに標準状態で 24 時間放置した後、試験に供した。

収着実験には、内容量 6L のデシケータを試験容器に用いた。デシケータの底には時計皿を設置した。デシケータの中板の代わりに金網を設置し、その上に試料革を入れた結晶皿を設置した。

試験液調整には常法により含有量を評定した試薬のホルムアルデヒド液 (37%) を用い、メタノールにより所定濃度に希釈・調整して使用した。

試料革は 1g とした。所定量のホルムアルデヒド試験液を、マイクロピペットを用いて、容器中の時計皿に滴下し、直ちにデシケータの蓋を閉めて実験を開始した。所定時間後、試料革を取り出し、遊離ホルムアルデヒド量およびホルムアルデヒド含有量を測定した。

遊離ホルムアルデヒド量は、JISL1041 アセチルアセトン (AA) 法B法により測定した。ホルムアルデヒド含有量は、衛生試験法・注解に準拠し、水蒸気蒸留を行い、その留出液についてAA法により測定した。

3. 結果と考察

図 1 には、 $1.7 \times 10^{-6} \text{mol}$ のホルムアルデヒドを与え

た系における、試験革の遊離ホルムアルデヒド量およびホルムアルデヒド含有量を示した。遊離ホルムアルデヒド量は実験の経過時間とともに増大し、およそ 30 時間で極大を示す傾向が認められる。また、ホルムアルデヒド含有量は、遊離ホルムアルデヒド量よりも常に大きい値を示している。また、図 1 中には系に与えたホルムアルデヒドの全量が試験革へ収着したと仮定した場合の、ホルムアルデヒド含有量の推定値を示した。本条件においては、ほとんどすべてのホルムアルデヒドが試験革に収着していると考えられる。

図 1 の系の 10 倍量に相当する $16.6 \times 10^{-6} \text{mol}$ のホルムアルデヒドを与えた系における試験革への収着量は、24 時間後のホルムアルデヒド含有量の実測値で 299ppm であり、系に与えたホルムアルデヒドの全量が試験革へ収着したと仮定した場合の含有量推定値 (498ppm) の 60%程度にとどまった。

以上より、気相から収着したホルムアルデヒドによって、ホルムアルデヒドを含有・遊離しない皮革材料において、皮革製品の遊離ホルムアルデヒドの規制値オーダの測定値が得られたことは大変興味深い。

本報のホルムアルデヒドの初期気相濃度は、厚生労働省の策定した室内濃度指針値とは 100~1000 倍オーダで異なっている。本実験は実際に起こりえる環境と比べ極めて濃いホルムアルデヒドでの測定結果である。本実験方法においてホルムアルデヒドの初期気相濃度のオーダをこれ以上希薄にすることは検出精度の関係から困難と考えられる。より希薄な条件での収着試験が可能な方法について今後検討を加える予定である。

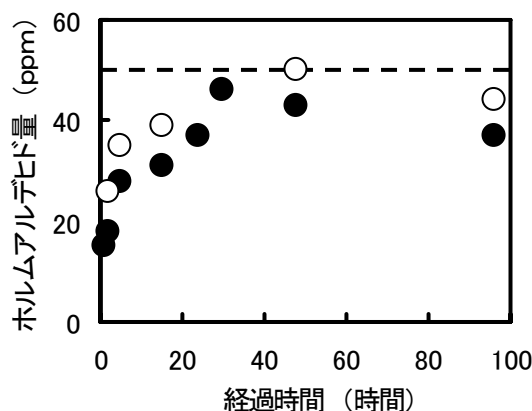


図 1 $1.7 \times 10^{-6} \text{mol}$ のホルムアルデヒドを与えた系における、試験革の遊離ホルムアルデヒド量 (●)およびホルムアルデヒド含有量 (○) 全量の収着を仮定したホルムアルデヒド含有量の推定値 (50ppm、点線)



事例

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 1～

●企 業 名：ファーム やまぎわ

○開発テーマ：各種ジャムの商品化

○指 導 員：安田健司（グラフィック） 島崎智子（パッケージ）

○担 当 者：工芸・デザイン部 デザイン担当 主任研究員 山本芳也

○支援内容：湯浅の栖原地方は、昔から三宝柑の特産地として全国的に有名である。長年に亘って、柑橘類等の栽培を行っているが、食の安全に関心が高まるなかで、栽培・収穫・加工まで、全てに対し責任を持って、社会ニーズに合った各種ジャム等の商品化を行う目的で当該事業者を支援した。パッケージ、ロゴ、しおりなど、トータルデザイン支援を行った。結果、和歌山特産で 100% 手作りの①三宝柑、②蜜柑蜂蜜、③梅ジャムの 3 点の商品化に成功した。2009 年 2 月に開催された OMM（大阪マーチャндаイズ・マート）での和歌山産品商談会や大阪心斎橋そごう百貨店での展示販売会等においても好評を得ている。

セット商品（紀州美味セット（仮名称））にする場合の中身の選定を和歌山県産に限定し、全てが無添加の手作りにこだわった製品化を推し進めた。商品それぞれは、単品でも購入可能とした。製品の中身の色を際立たせる為のパッケージデザインや包材の色にも気を遣いながら、ギフト用にも使えるように工夫を凝らした。勿論、3 品ともテスティングを何度も繰り返し、最終的に満足のいく中身とデザインに仕上がった。現在は、ファームやまぎわ並びにインターネットで販売を行っているが、こうした商品販売の経験の乏しい事業者が、今後販売チャンネルをどう構築していくかが課題である。事業終了後、まだ数ヶ月の段階ではあるが、購入者からは、「おいしい」と言われており、リピート購買者も出ている。



【最終 POP 提案】



【パッケージ例】



【最終パッケージ】

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 2～

●企 業 名：(有) シーエスピー

○開発テーマ：アジャスタブル マタニティー ラップスカートの商品化

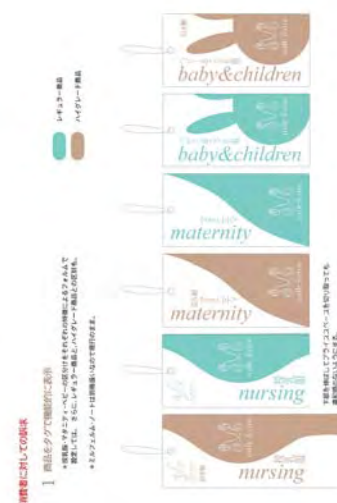
○指 導 員：藤田敬了（グラフィック） 島崎智子（パッケージ）

○担 当 者：工芸・デザイン部 デザイン担当 主任研究員 山本芳也

○支援内容：妊婦初期の女性及び出産直後の女性をターゲットとする「ズボンの上から履くラップスカート」、すなわち、自身が今まで着用してきたズボンが入らなくなってきた時に、ファスナー部分やボタンが留まっていなくてもそのズボンが着用できるようウエスト周りを隠し、尚且つファッション性を損なわずにおしゃれを楽しめるスカートの開発及びそれに関連するデザイン支援を行った。ラップスカートのデザイン支援ということで本事業を開始したが、企業のカンパニー(mille ferme)ロゴ、ブランド(ミルフェルム)ロゴ、ブランドネーム、パッケージ(包装紙)に使用している字体、襟ネーム、タグ等を見せて貰った所、統一性がなく、受注の度に担当者が各自で決定していたことが判明した。そこで、企業内基準の確立が最優先であると企業サイドの担当者に伝え、まずやるべきはブランド、社内外の統一が最優先であると説明した。彼らもそれには気付いており、「いつか手を付けなければならないと思っていた」というのが本音であった。ラップスカートのデザイン支援以外にその統一性を図るのに最も腐心した。結果的には 70～80%のウエイトがそちらの方に注がれた。販売チャンネルはネット販売及び自社本舗である。本商品は、今日未だ上市されていないと思われるが、近々に発売予定であると聞いている。5月に東京ビッグサイトの「ベビーマタニティーフェア」に初出展したが、好評を博していた。



【ラップスカートと製品パンフ】



【商品タグ、しおり】

平成 20 年度マーケット・イン商品化支援事業の実施例 ～その 3～

●企 業 名：社会福祉法人一麦会 麦の郷 けいじん舎 そよかぜ食品

○開発テーマ：麦の郷フーズのブランド計画とコロッケ等の商品化

○指 導 員：中村晴美（グラフィックデザイン） 濱田智司（流通&販路）

○担 当 者：工芸・デザイン部 デザイン担当 主査研究員 由井 徹

○支援内容： 麦の郷は、社会福祉法人一麦会が運営する各種事業所・施設の通称で、障害者や高齢者、不登校児童など幅広い層を対象に、必要とされている就労支援、生活支援等の活動を広範囲に行っており、クリーニング工場、印刷所、布のリサイクル事業などのほか、各事業所・施設において、多種多様な食品類を製造・販売している。

今回の支援対象はその中の「けいじん舎そよかぜ食品」で、同事業所ではコロッケ、肉じゃが等の冷凍食品を製造しており、「冷凍の豆腐とおからコロッケ等」のパッケージデザインに対する支援を希望していた。

指導の過程で調べた結果、麦の郷全体では 100 アイテムを越える食品関連製品を作っており、そのパッケージは各事業所、各部門の担当者がその都度独自に発注を行っているため、全体としての統一感に欠け、豊富な商品群による販売面でのメリットが得られていない事が判明した。



【麦の郷フーズのロゴマーク】

このため麦の郷の各事業所で製造する食品全体のブランドイメージを確立する目的で、麦の郷の他の事業所



【コロッケのパッケージデザイン】

でも使用できる、食品の統一ロゴマークを作成し、今後パッケージの改訂の際などに、順次パッケージデザイン等に取り入れて行けるようにした。

また、具体的なパッケージ開発として、同事業所が製造するコロッケ 3 種について、今回作成した麦の郷フーズのブランド計画による新たなパッケージデザインを作成した。

これらコロッケは紀ノ川農業協同組合が運営する「ふうの丘直売所」（紀の川市平野）での販売を予定しているほか、麦の郷内の他の事業所が製造する「納豆」とともに、県内スーパーを対象とした販路開拓を行いたい意向である。