

ISSN 1340-5799

平成 21 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

フェルラ酸誘導体の酵素阻害活性について α -グルコシダーゼ、 α -アミラーゼについて-----	1
赤木知裕、山西妃早子	
パイル織物を用いた活性汚泥固定化担体の開発 -----	2
高辻 渉、山際秀誠、大家健司、玉田 卓、越打文博、古川憲治	
フェルラ酸エステル部位を有する新規アクリレートモノマーの開発 -----	4
森 一、細田朝夫、三宅靖仁、多中良栄、大崎秀介、小畑俊嗣、保田真吾、山田浩平、太田康二、伊豫昌己、 栢木 實、築野卓夫、藤田宗紀、谷口久次	
フェルラ酸配糖体の大量合成法 -----	6
三宅靖仁、細田朝夫、森一、多中良栄、大崎秀介、小畑俊嗣、谷口久次	
カリックス[4]アレーンエチルエステルの構造と物性 -----	7
高垣昌史、三宅靖仁、小畑俊嗣、野村英作、中原佳夫、木村恵一、谷口久次	
クロム(VI)の定量に関する研究 -----	8
松本明弘、大崎秀介、小畑俊嗣、谷口久次	
イオン液体を利用した合成および分離技術の調査-----	11
大崎秀介、小畑俊嗣	
異なる計測法による形状データ間の3次元位置合わせ高精度化技術の開発 -----	12
徳本真一、川端裕司	
X線CT高精度化およびリバーエンジニアリング技術の高精度化 -----	13
徳本真一、坂下勝則	
MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システム -----	15
伊東隆喜、上野吉史、前田裕司、中家利幸、栗山敏秀	
有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究 -----	20
竿本仁志、中本知伸、今西敏人、時枝健太郎	
コウヤマキ成分抽出法の検討及び成分定量 -----	21
高松 朗、石原理恵、則藤真理子、入野真一	
天台烏薬の根に含まれる成分 Laurolitsine 及び Boldine 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 -----	23
石原理恵、高松 朗、則藤真理子、入野真一、滝口祥令	
漆と陶の組み合わせによる新商品創出のためのデザイン技術研究 -----	25
沖見龍二、由井 徹、中西 弘、中島淳雄、女井誠司、伊藤克紀、佐渡山安彦、北村元成、河崎昌之、湯崎真梨子	
お供え・ご先祖さま(仏壇用供物のデザイン) -----	26
由井 徹	
「食べきりサイズの金山寺味噌」におけるデザイン支援 -----	27
山本芳也	
「減塩白干し梅干し」におけるデザイン支援 -----	28
山本芳也	
皮革材料へのホルムアルデヒドの収着(第2報) -----	29
田口義章、由良好史、解野誠司	

フェルラ酸誘導体の酵素阻害活性について

- グルコシダーゼ、 - アミラーゼについて

(生活産業部) 赤木知裕、山西妃早子

1. はじめに

肥満対策においては、過食に対し消化酵素を阻害し、栄養の吸収を抑えるという試みがなされている。この検討では生体内での消化吸収などを考慮する必要がなく、試験管内での現象が生体内でも起こり得る確率が高い。本研究ではフェルラ酸誘導体がこれらの酵素に対して阻害活性を有するか否か検討を行った。

2. 実験方法

2.1 実験材料

フェルラ酸誘導体については、カフェ酸、p-クマル酸、フェルラ酸、クロロゲン酸、ジヒドロフェルラ酸(DFA)、コニフェニルアルコール、3-Hydroxy-4-methoxy cinnamic acid を使用した。

2.2 実験方法

- グルコシダーゼについては、McDougal¹⁾らの方法を一部変更して行った。すなわち、ラット小腸アセトン乾燥物 250ppm を 0.1M リン酸緩衝液 (pH6.8) 5 mL に懸濁した後、3000rpm、4 で 5 分間遠心分離した。上清をガラスフィルターでろ過し、これを酵素液とした。p-Nitrophenyl- -D-glucopyranoside (PNP-G) は、0.1M リン酸緩衝液 (pH6.8) に 7 mM になるように溶解し、これを基質溶液とした。各サンプルは 0.1M リン酸緩衝液 (pH6.8) に溶解した。

種々の濃度のサンプル溶液 20 μ L、0.1M リン酸緩衝液 (pH6.8) 1 mL、酵素液 40 μ L を混合し、37、5 分間プレインキュベートした後、基質溶液 950 μ L を添加し、37、40 分インキュベートした。反応終了後、直ちにこの反応液 1 mL と 0.5M トリス緩衝液 1 mL を混合して反応を停止させ、この反応液の吸光度を 400nm にて測定した (n=3)。ブランクについては、基質が入っていないものを使用した。

- アミラーゼについても、McDougal¹⁾らの方法を一部変更して行った。すなわち、ブタ膵臓の - アミラーゼを人工唾液に溶解し、酵素液とした。可溶性で

んぷんは、人工唾液に 1% になるよう懸濁し、100、15 分間加熱したものを基質溶液とした。p-Hydroxy benzoic acid hydrazide (PAHBAH) 溶液については、PAHBAH を 0.5M HCl 溶液に 5% 濃度で溶解した溶液と、0.5M NaOH 溶液を 1:4 の割合で混合し作成した。

種々の濃度のサンプル溶液 100 μ L と、人工唾液 800 μ L 及び酵素液 100 μ L を混合し、37、5 分間プレインキュベートした後、基質溶液 500 μ L を添加し、37、25 分インキュベートした。反応終了後、直ちにこの反応液 50 μ L と PAHBAH 溶液 1 mL を混合し、100、10 分間加熱した。この反応液の吸光度を 410nm にて測定した (n=3)。ブランクについては、酵素が入っていないものを使用した。

3. 結果と考察

表 1 に示すように - グルコシダーゼについては、クロロゲン酸のみ阻害活性が確認できた。 - アミラーゼに対しては、図 1 のフェルラ酸の例のようにコニフェニルアルコールを除いたすべてのサンプルが活性を有した。今後はこれらの物質を含む天然物の酵素阻害活性を - アミラーゼ中心に検討することにより新たな製品開発に役立つと思われる。

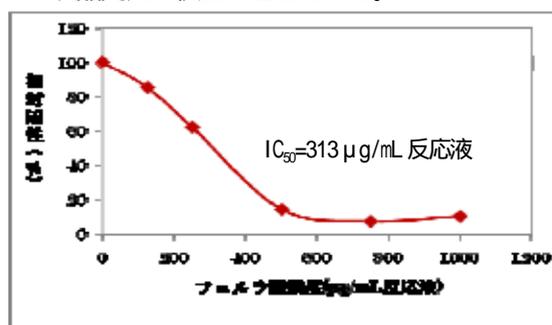


図 1. - アミラーゼに対するフェルラ酸の作用

参考文献

1) McDougal I, Gordon J. et al., J. Agric. Food Chem., 2005, 53, p. 2760-2766.

表 1. 各化合物の酵素阻害活性値

フェルラ酸誘導体	グルコシダーゼ阻害活性	アミラーゼ阻害活性
カフェ酸	活性なし	IC ₅₀ =195 μ g/mL
p-クマル酸	活性なし	IC ₅₀ =199 μ g/mL
フェルラ酸	活性なし	IC ₅₀ =313 μ g/mL
クロロゲン酸	IC ₅₀ =136 μ g/mL	IC ₅₀ =376 μ g/mL
DFA	活性なし	IC ₅₀ =400 μ g/mL
コニフェニルアルコール	活性なし	活性なし
3-Hydroxy-4-methoxy cinnamic acid	活性なし	IC ₅₀ =300 μ g/mL

パイル織物を用いた活性汚泥固定化担体の開発

(生活産業部) 高辻 渉、山際秀誠
 (オーヤパイル(株)) 大家健司
 (エコ和歌山(株)) 玉田 卓
 (株ウメタ) 越打文博
 (熊本大学) 古川憲治

1. はじめに

活性汚泥固定化担体として開発したパイル織物 (ac-ohpile1) を排水処理施設へ導入するためパイロットプラント実排水処理実験を行い、その担体性能の検証を行うとともに、実用化のための運転データを蓄積した。

2. 実験方法

2.1 パイル織物固定化担体

図1に実験に使用した固定化担体を示した。ac-ohpile1は、パイル部(68%)がアクリル繊維でグラウンド部(32%)がポリエステル繊維で出来ており、パイル長は25mmである。固定化材としてac-ohpile1を1セットに3枚(50cm×214cm)取り付けたものを作製した。ポリエステル製の不織布は、日本バイリーン(株)BF-T9を使用し、固定化材1セットには1mのBF-T9を15本付けている。アクリル製のバイオフィンジ(NET(株))は、長さ1mのものを固定化材1セット当りに10本取り付けた。



図1. 固定化担体

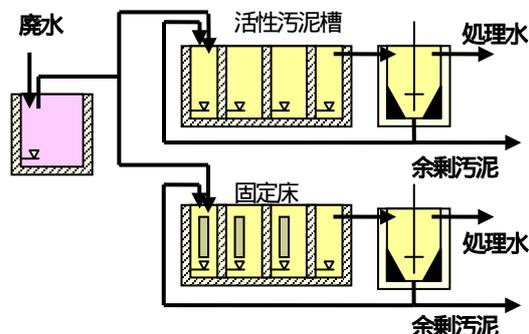


図2. パイロットプラント

2.2 プラント運転

図2に長期連続運転に使用したパイロットプラントを示した。固定床には、固定化材を3セット投入している。流入廃水と処理水を分析することにより処理性能を、余剰汚泥量を測定することにより、汚泥減容性を評価した。各バッキ槽(活性汚泥槽、固定床)の大きさは1 m³で、廃水の滞留時間は2日とした。

3. 結果と考察

3.1 パイル固定化担体の効果

図3にパイル固定化担体を投入した固定床と活性汚泥槽との排水処理性能を示した。1年間の連続運転の結果、流入廃水の平均TOC濃度は483mg/Lであったが活性汚泥槽および固定床の処理水平均TOC濃度は50.6mg/Lおよび36.7mg/Lであり、除去率は91%および92%と両方とも優れた処理性能を示した。運転97日目に高濃度の廃水が流入したため活性汚泥槽のTOC除去率は一時的に20%まで下がったが、固定床は55%とパイル固定化担体を投入した方が安定処理できた。

図4に各槽から出る余剰汚泥の積算量を示した。固定床では運転200日目までは余剰汚泥がほとんど発生しなかった。平均余剰汚泥発生量は、活性汚泥槽では7.7L/日、固定床では3.6L/日であった。これは、固定床のパイル織物内には多くの種類の微生物が生息し、食物連鎖が進むため余剰汚泥が少なくなったものと考えられる。

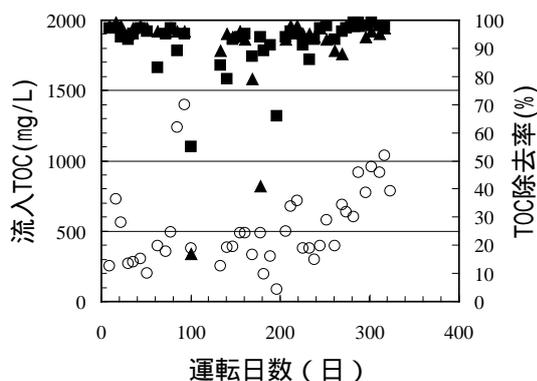


図3. 活性汚泥槽および固定床の処理性能
 ○：流入廃水 TOC 濃度、
 □：活性汚泥槽 TOC 除去率、 △：固定床 TOC 除去率

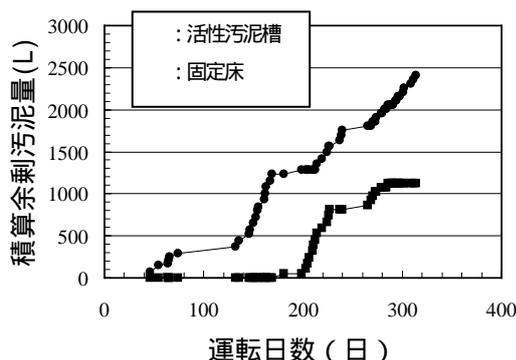


図4. 余剰汚泥発生量

3.2 固定化担体の性能比較

不織布 BF-T9 の場合もパイル織物 ac-ohpile1 と同様に固定床に不織布を投入し、活性汚泥槽との排水処理性能を比較した(114 日間)(表1)。パイルと不織布では、活性汚泥槽を介した間接的な比較となる。TOC 除去率は ac-ohpile1 の方が不織布より低くなったが、同時に行った活性汚泥槽の TOC 除去率を考慮すると、両担体は、ほぼ同等の処理性能を示しているものと考えられる。余剰汚泥発生量では、ac-ohpile1 が活性汚泥槽の 0.47 倍に対し不織布は 0.7 倍となり、ac-ohpile1 の方が高い汚泥減容化を示した。

パイル織物 ac-ohpile1 とバイオフィリンジの比較(141 日間)では、図2の活性汚泥槽にバイオフィリンジを、固定床に ac-ohpile1 を投入し実験を行った。表2に示したように TOC 除去率は、ほぼ等しく同等の処理性能を示した。余剰汚泥発生量では、ac-ohpile1 が 4.3L/日に対しバイオフィリンジは 7.2L/日となり、ac-ohpile1 の方が余剰汚泥の引抜き量が少なかった。

これは図5に示したように ac-ohpile1 の汚泥は SVI 値が低く、大変凝集性の良い、沈降性の優れた汚泥であるため余剰汚泥の引抜き量(または回数)がバイオフィリンジより少なくなったものと考えられる。

表1. パイル担体と不織布の比較

	TOC(mg/L)	TOC 除去率(%)	余剰汚泥(L/d)
流入廃水	483		
活性汚泥	51	89	7.7
ac-ohpile1	37	92	3.6

流入廃水	1530		
活性汚泥	32	98	30
不織布	19	99	21

表2. パイル担体とバイオフィリンジの比較

	TOC(mg/L)	TOC 除去率(%)	余剰汚泥(L/d)
流入廃水	678		
バイオフィリンジ	50	94	7.2
ac-ohpile1	45	96	4.3

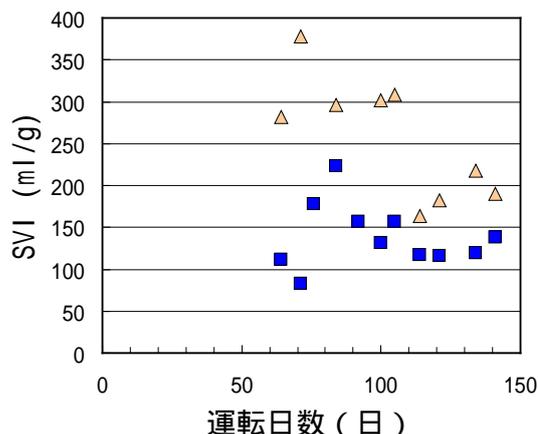


図5. 汚泥の凝集性



4. まとめ

我々が開発したパイル織物は、現在市販されている固定化担体と比較しても、優れた処理性能と汚泥減容化を示すことが、1 年間の実排水処理プラント実験により立証された。また今回の実験においては、膜の破れなどの強度的な問題も発生しなかった。

フェルラ酸エステル部位を有する新規アクリレートモノマーの開発

(化学技術部)

(新中村化学工業 (株))

(築野食品工業 (株))

((財) わかやま産業振興財団) 谷口久次[†]

森 一、細田朝夫[†]、三宅靖仁、多中良榮、大崎秀介、小畑俊嗣

保田真吾、山田浩平、太田康二、伊豫昌己、栢木 實

築野卓夫、藤田宗紀

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既に化粧品向けの紫外線吸収剤として上市されている。我々の研究グループでは、多数存在する桂皮酸類の中でも、特に米ぬかなどから容易かつ大量に得られるフェルラ酸に着目し、その特徴的な機能を活かした機能性材料の開発を行っている¹⁾。昨年度各種フェルラ酸誘導体の紫外線吸収スペクトルの特徴について報告した。

本報告では、昨年度報告した化合物の内、特に有望な化合物である重合性官能基として (メタ) アクリロイル基を有する化合物に焦点を絞り、その合成と物性評価について詳細に検討した結果について報告する。

2. 実験と結果

標的化合物として、昨年度報告した化合物 **1** の他に、合成が容易な化合物 **2** を設定した (図 1)。これらの化合物はフェルラ酸

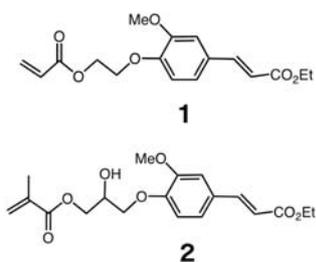


図 1. 標的化合物の構造

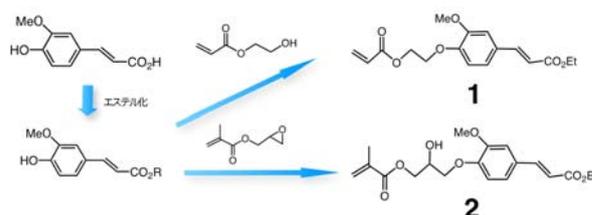
エステルのエステル部位を種々変化させることで、物性の調整が容易な点が特徴の一つである。また本化合物はフェルラ酸を原料にして短段階で容易に合成できる点も特徴である。

すなわち **1** はフェルラ酸エステルとヒドロキ

シエチルアクリレートとの縮合反応により、**2** はフェルラ酸エステルとグリシジルメタクリレートとの付加反応により合成可能である (スキーム 1)。具体的には **1** はフェルラ酸エチルエステルと光延反応条件下、ヒドロキシエチルアクリレートと反応させることでほぼ定量的に合成することができた。**2** は DMF 中、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド存在下、上記フェルラ酸エステルとグリシジルメタクリレートと加熱条件下で反応させることで 80- 90% の収率で合成することができた。重合反応性を有する紫外線吸収剤は

幾つか上市されているが、その紫外線吸収部位は多段階の反応により構築された化合物である。これに対し、我々が設計した化合物はフェルラ酸がもともと高い紫外線吸収能力を有することを利用しており、スキーム 1 に示したように、短段階で目的とするアクリレートモノマーを合成できることが有利な点である。

次に合成した化合物 **1**、化合物 **2** の紫外線吸収スペ



スキーム 1. 標的化合物の合成スキーム

クトルの測定を行った。それぞれの紫外線吸収スペクトルを一般的な市販品のスペクトルと共に図 2 に示し

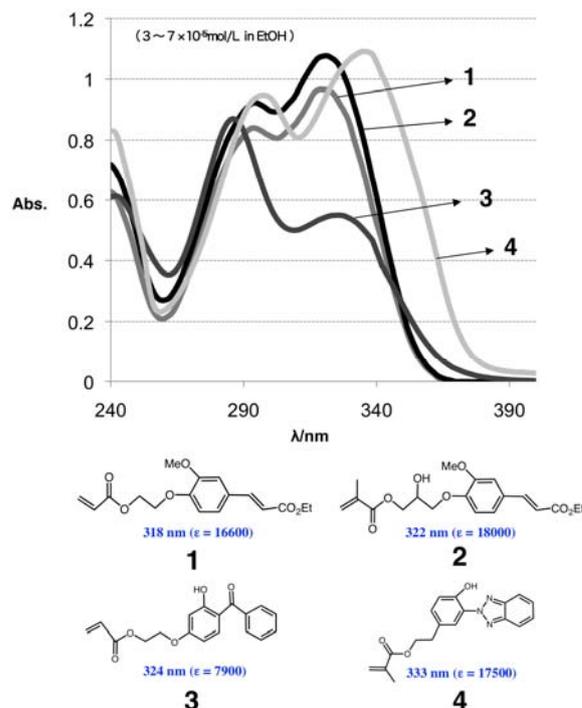


図 2. 合成化合物と市販品との紫外線吸収スペクトルの比較

た。この結果から開発した化合物は、**1**、**2**ともほぼ同様にフェルラ酸骨格に由来する 320 nm 付近に吸収極大を有することがわかる。またこれらは市販のベンゾトリアゾール系の化合物 **4** に比べると最大吸収波長が 10 nm 程度短波長側に移動しているものの、ヒドロキシベンゾフェノン系の化合物 **3** とほぼ同様の吸収帯を有し、かつ約 2 倍のモル吸光係数を有することが明らかとなった。

次にこれらモノマーの重合反応性を検討した。その結果 **1** の場合は **1** の配合率が高くなるとゲル化の現象が確認された。一方 **2** の場合には、特にゲル化を起こすことなく対応するポリマーが得られたため、その重合反応性を詳細に検討することとした。メチルメタクリレート (MMA) との共重合の検討結果を表 1 に示す。重合反応はいずれの配合でもスムーズに進行し、対応するポリマーが高収率で得られた。すなわちモル比 (**2** : MMA) が 1 : 1 ~ 1 : 10 の広範囲で良好な収率で重合物が得られた。また得られた重合物中には化合物 **2** 由来のユニットが仕込み比に応じて導入されていた。

表 1. 共重合反応の検討結果

2 : MMA in feed		2 : MMA in copolymer		Mn	Mw	Mw/Mn
2 : MMA	Conv. Yield	2 : MMA	Conv. Yield			
1 : 10	62%	1 : 11	62%	19600	26400	1.34
1 : 3.2	72%	1 : 5.8	72%	20800	33900	1.63
1 : 2	65%	1 : 3	65%	23800	40400	1.69
1 : 1	71%	1 : 1.8	71%	27000	58700	2.17

Reaction conditions: THF at 60°C 18 hrs. AIBN 5 mol%

さらに重合物の DSC 測定を行ったところ、上記の **2** と MMA との共重合ポリマー(仕込み比 1 : 8.5)でガラス転移点は 83 °Cを示した。別途合成した市販の反応性紫外線吸収剤と MMA の重合物もほぼ同等の値を示したことから、市販品と同様の熱的特性を有していることも明らかとなった。

続いて、得られたポリマーについて紫外線吸収能力の確認を行った。UV 測定には、サンプルの酢酸エチル溶液を石英板上にスピコートして作成した薄膜を用いた。測定の結果、図 3 に示したとおりフェルラ酸エステルの部位に関係なく、重合後のフィルム状態でも 320 nm 付近に吸収極大を有しており、紫外線吸収ポリマーとして充分利用可能であることが示された。

一方、今回開発した化合物の構造上の特徴は、フェノール性ヒドロキシル基が封鎖された構造を有することである。このことにより、フェノール性ヒドロキシル基に起因する変色が軽減されることが期待される。そこで、開発した紫外線吸収ポリマーをジクロロメタンに溶解し、金属イオン (Ti イオン) 添加による変色の有無を比較した²⁾。その結果フェノール性ヒドロキ

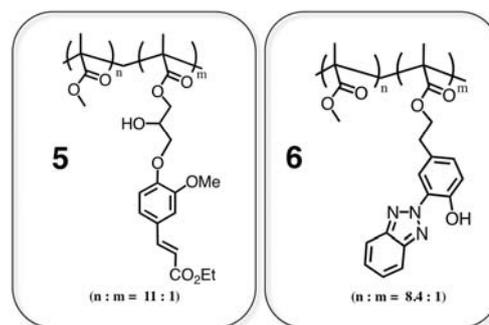
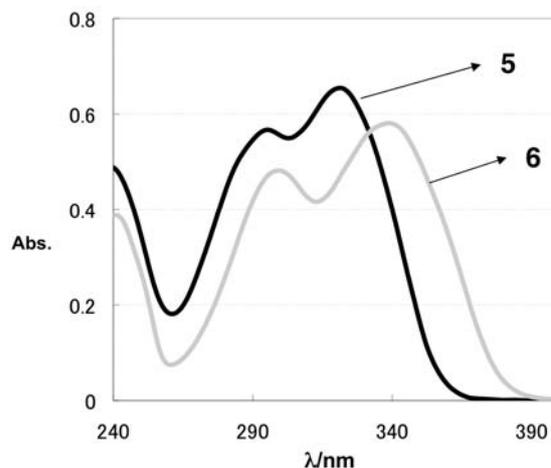


図 3. 作成したポリマーフィルムの紫外線吸収スペクトル (市販品から作成したポリマーとの比較)

シル基を有するヒドロキシベンゾフェノン系や、ベンゾトリアゾール系の化合物の場合は大きく変色するが、新規に開発したポリマーは金属イオンを添加しても殆ど変色しないことも明らかになった。今後これらの特徴を活かしつつ、商品開発を進めていく予定である。

<謝辞> 本研究は平成 19 年~21 年度文部科学省都市エリア産学官連携促進事業 (発展型) 「環境調和資源・技術による機能性有機材料の開発」により実施されたものである。

- 1) (a) 谷口久次、野村英作、築野卓夫、南晴康、加藤浩司、林千恵子、特許第 2095088 号 ; H. Taniguchi, E. Nomura, T. Tsuno, S. Minami, K. Kato, C. Hayashi, U. S. Patent 5, -288, 902, Feb 22, 1994. (b) H. Taniguchi; A. Hosoda; T. Tsuno; Y. Maruta, and E. Nomura, Anticancer Res. 1999, 19, 3757. (c) 谷口久次、野村英作、細田朝夫、有合化 2003, 61, 310.
- 2) Clariant (Japan) K. K PA News (2005)

[‡] 現所属 和歌山県商工観光労働部 企業政策局産業技術政策課

[†] 現所属 築野食品工業 (株)

フェルラ酸配糖体の大量合成法

(化学技術部) 三宅靖仁、細田朝夫[‡]、森一、多中良栄、大崎秀介、小畑俊嗣
((財) わかやま産業振興財団) 谷口久次[¶]

1. はじめに

我々は築野食品工業株式会社と共同で、こめ油抽出残渣より桂皮酸の1種である「フェルラ酸(1)」を効率的に抽出する手法の開発に成功している¹⁾。このフェルラ酸

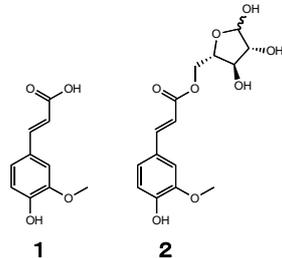


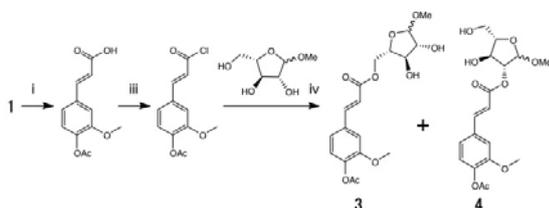
図1. フェルラ酸誘導体の構造

は抗酸化機能をはじめ血中脂肪の低下作用、腎障害予防作用などの機能を有することが知られているが、フェルラ酸自身の水溶性が乏しいため、その向上が応用面における課題の1つとなっている²⁾。そこで水溶性の向上を目的とし、天然にも存在するフェルラ酸のアラビノース配糖体(2)の大量合成法について検討を行ったので報告する。

2. 実験と結果

2を合成する際の間mediateである「Methyl 5-O-trans-feruloyl-L-arabinofuranoside(3)」については、「酸クロリド法」ならびに「光延法」を用いた合成法に関する報告がある³⁾。しかしながらこれらは数グラム程度のスケールでの合成であり、各種生理活性の評価を行うためには、少なくとも100gのスケールでの合成が必要となる。そこで、「酸クロリド法」及び「光延法」を用いて3のスケールアップ合成について検討を行い、その後脱保護することにより、目的とする2の合成を行った。

まず、酸クロリド法を用いた検討結果をスキーム1に示す。



(i) Ac₂O/Pyridine, rt, 4h, 85% (iii) SOCl₂/CHCl₃, reflux, 1h, 86%
(iv) TEA/MeCN-CH₂Cl₂, 0→rt., 12h, 63% (3:32%, 4:31%)

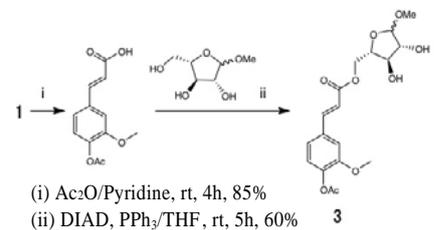
スキーム1. 酸クロリド法による合成

酸クロリド法により検討を行った結果、目的とする中間体3以外に、異性体である「2位付加体(4)」がほぼ1:1の比率で得られることが分かった。その際の収率は、1を基準とした場合それぞれ23%であった。

得られた3をピロリジンで処理した後、さらにトリフルオロ酢酸で処理することにより、目的生成物である2を13.1%の総収率で得ることができた。

次に、スキーム2に光延法を用いた検討結果について示す。光延法をもちいた場合には、原料である1を基準として、51%の収率で中間体である3が得られることが分かった。前回の報告では12%の収率であったが³⁾、今回各反応をリファインすることにより大幅に収率を向上させることが可能となった。得られた3を酸クロリド法と同様に処理することにより、目的生成物である2を28.5%の総収率で得ることができた。

光延法では酸クロリド法とは異なり、異性体4は得られず、目的生成物のみが得られた。これは、光延法



スキーム2. 光延法による合成

を用いる際に生じる反応中間体の「立体的高さ」による影響だと考えられる。一方、酸クロリド法では光延法と比べて反応が1段階多く、収率も低いが、使用する試薬の価格を低く抑えられることから大量合成時のコストメリットは大きいと考えられる。

以上、「酸クロリド法」ならびに「光延法」いずれにおいても、数百グラムのスケールで効率よく目的生成物である2が合成可能であることが分かった。

<謝辞> 本研究は平成19年～21年度文部科学省都市エリア産学官連携促進事業(発展型)「環境調和資源・技術による機能性有機材料の開発」により実施されたものである。

参考文献

- 1) 谷口久次、野村英作、築野卓夫、南晴康、加藤浩司、林千恵子、特許第2095088号
- 2) (a) Taniguchi, H. et al., Anticancer Res. 1999, 19, 37-57. (b) 谷口久次、野村英作、細田朝夫、有合化, 2003, 61, 310. (c) Fujita, A., et al., Diabetes Res. Clin. Pract., 2008, 79, p.11-17
- 3) (a) Hatfield, Ronald D.; Helm, Richard F.; Ralph, John, Anal. Biochem., 1991, 194, p.25-33. (b) 大崎秀介ら 平成19年度和歌山県工業技術センター研究報告 p.22.

[‡] 現所属 和歌山県商工観光労働部 企業政策局 産業技術政策課

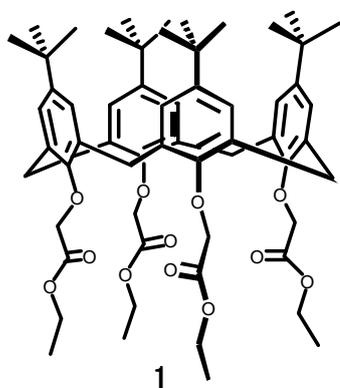
[¶] 現所属 築野食品工業(株)

カリックス[4]アレーンエチルエステルの構造と物性

(化学技術部) 高垣昌史、三宅靖仁、小畑俊嗣、(和歌山工業高等専門学校) 野村英作
(和歌山大学) 中原佳夫、木村恵一、((財)わかやま産業振興財団) 谷口久次

1. はじめに

先に我々は、種々のアミノ酸を結合させたカリックス[4]アレーン誘導体の熱的性質(多形転移)¹⁾やマイクロ波加熱を用いたカリックス[4]アレーンの迅速合成²⁾について報告した。本研究では、5, 11, 17, 23-tetra-*tert*-butyl-25, 26, 27, 28-tetra-(ethoxycarbonylmethoxy)calix[4]arene (*p-tert*-ブチルカリックス[4]アレーンエチルエステル) **1**のさまざまな溶媒分子に対する包接挙動について興味深い結果が得られたので報告する。



2. 実験

2. 1 再結晶

化合物**1**について各種溶媒(アセトニトリル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、3-ペンタノール、イソペンタノール、*tert*-ペンタノール、シクロヘキサノール)を用いて再結晶を行い、物性測定のための結晶を作成した。

2. 2 解析

得られた結晶の構造を核磁気共鳴分光法(NMR BRUKER 400 AVANCE NMR 装置)、X線結晶構造回折法(リガク製 R-AXIS RAPID)、熱分析法(DSC セイコーインスツルメント製 EXSTAR6000)から解析を行った。

3. 結果と考察

メタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、イソペンタノール、*tert*-ペンタノール、シクロヘキサノールからは、包接されていない結晶が形成された。その他の溶媒からは、溶媒を包接した結晶が得られた。再結晶溶媒のサイズにより、

溶媒分子が化合物**1**に包接される場合と、包接されない場合があることが示された。得られたいくつかの結晶のDSC曲線を図1に示す。Aは、アセトニトリルから得られた結晶のDSC曲線であり、64 °C、118 °C、143 °C、150 °C、156 °Cに吸熱ピークを示した。Bは、メタノール、Fは、1-ヘプタノールから得られた結晶のDSC曲線で、156 °Cに単一の吸熱ピークを示す。エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールからのDSC曲線は、それぞれC、D、Eであり、120 °C~130 °C付近と156 °Cに吸熱ピークを示した。これは、昇温過程において溶媒が化合物**1**から脱離することに起因し、準安定型から安定型への結晶転移が起こったためと考えられる。すべての結晶は、200 °Cまで昇温した後、10 °C/minで30 °Cまで冷却した場合、アモルファス状態となった。これを10 °C/minで再昇温した場合、いずれの場合でも120 °C付近に結晶化による発熱ピークと143 °Cに融解の吸熱ピークを示した。再結晶溶媒と熱履歴により、化合物**1**の結晶形態を制御できることがわかった。

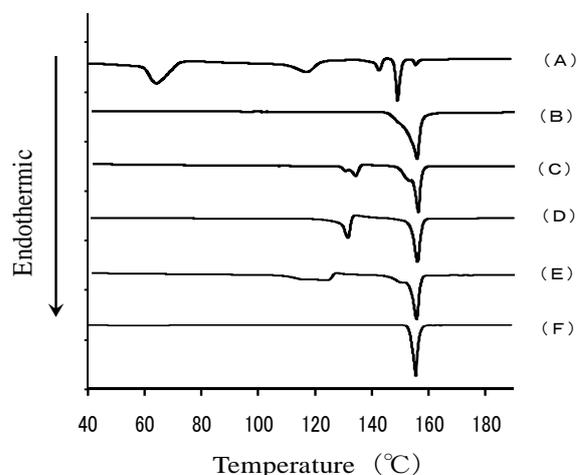


図1. 異なる再結晶溶媒から得られた化合物**1**のDSC曲線
(A) アセトニトリル、(B) メタノール、
(C) エタノール、(D) 1-プロパノール、
(E) 1-ブタノール、(F) 1-ヘプタノール

参考文献

- 1) Nomura, E.; Takagaki, M.; Nakaoka, C.; Taniguchi, H., J. Org. Chem. 2000, 65, 5932.
- 2) Takagaki, M.; Hosoda, A.; Mori, H.; Miyake, Y.; Kimura, K.; Taniguchi, H.; Nomura, E., Green Chem. 2008, 10, 978.

クロム(VI)の定量に関する研究

(化学技術部) 松本明弘、大崎秀介、小畑俊嗣
(財わかやま産業振興財団) 谷口久次

1. はじめに

クロムは、染料、顔料、皮革、めっき、鉄鋼など様々な用途に使用される有用な元素である。しかし、EU の電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限(RoHS) 指令にはじまり、世界規模で環境規制が強化されている。その対象物質にクロム(VI)が含まれる。このような固体試料中に含まれるクロム(VI)を測定する方法として、蛍光X線分析による全クロムのスクリーニングが一般的に適用されている。全クロムとして 1000ppm 以下であれば、RoHS 指令の規制値を満たすこととなるが、クロム(III)を 1000ppm 以上含む固体試料の場合は必ず精密化学分析を行い、クロム(VI)を定量しなければならない。実際は、材料を調達する会社より 5~50ppm の定量下限値を要求されることが多い。このレベルでの全クロムの精密な化学分析を行うことができて、クロム(VI)の定量は困難な場合が多い。このクロム(VI)の測定法として、全量分析ではないが一般的に純水¹⁾、熱水²⁾、アルカリ溶液³⁾ やリン酸緩衝液⁴⁾ で抽出後、ジフェニルカルバジド吸光光度法⁵⁾ が適用されている。この理由として、クロム(III)が共存しても分離せずにクロム(VI)が定量できる点が挙げられる。しかし、この方法を有機化合物を多く含有する試料、特に塗料やインクに含まれる顔料や染料に適用した場合、抽出条件により、クロム(III)がクロム(VI)に酸化、また、クロム(VI)がクロム(III)に還元される可能性がある。つまり、抽出方法により、含有しないクロム(VI)が検出、または含まれるクロム(VI)が不検出となる場合がある。

本研究では、光堅牢、着色および荷電制御性に優れた染料を含む産業用インクジェットプリンター用インク(クロム(III)含有濃度 1000ppm 以上)を試料として、酸分解、酸による抽出後に陰イオン交換型固相膜を用いてクロム(III)とクロム(VI)を選択的に分離し、インク中のクロム(VI)の定量法を確立した。

2. 実験

2.1 試料および装置

主成分がメチルエチルケトン(MEK)である紀州技研工業製のコンティニアスタイブインクジェットプリンター用のクロム(III)錯塩染料を含む黒インクを用いた。クロム(VI)およびクロム(III)の標準溶液は、SPEX 製 1000mg/L 標準液を純水で希釈して調製した。硝酸(70%)は和光純薬製電子工業用を、メチルイソブチルケトン(MIBK)は原子吸光分析用を、その他の試薬

は電子工業用または特級試薬を用いた。標準試料の調製や希釈に用いた純水は、すべて ULTRA PURE WATER SYSTEM (アドバンテック東洋製)で製造した。

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)には、堀場製作所製 Ultima 2を用い、その測定条件を表1に示す。

表1. ICP-AES の測定条件

プラズマ	
出力 (kW)	1.0
周波数 (MHz)	40
プラズマガス流量 (L/min)	12
シーガス流量 (L/min)	0.2
補助ガス流量 (L/min)	0.66
測定波長 (nm)	Cr II 267.716
試料導入ポンプスピード (rps/min)	20

2.2 湿式酸分解

黒インク約 2g を採り、ケルダールフラスコに移し、硝酸、過塩素酸を加え、砂浴上で加熱分解を行った。分解液の色が茶色から、緑または紺色、そして橙色になるまで少量の硝酸を加える操作を繰り返した。分解液の色の変化を図1に示す。分解終了後、200mL のメスフラスコに移し純水で定容にした。

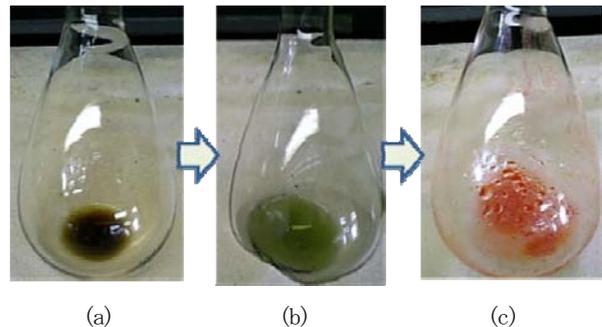


図1. 分解液の色の変化

(a)硝酸による分解(b)過塩素酸を添加(c)過塩素酸の還流後

2.3 酸による抽出

黒インク約 1g を正確に採り、MIBK、ジイソブチルケトン(DIBK)、MEK 及び酢酸エチルで希釈し、各 50mL に定容とした。各溶液 1mL を 30mL のスクリー管瓶に正確に採取し、0.1~8M の塩酸、硝酸および硫酸をそれぞれに 20mL 加え、1分間激しく攪拌した。この溶液から 1mL を採取し、酸(塩酸、硝酸及び硫酸)を各 20mL 加え、1分間激しく攪拌した後、ろ紙

イオン液体を利用した合成および分離技術の調査

(化学技術部) 大崎秀介、小畑俊嗣

1. はじめに

化成品の製造では、合成や精製過程で多量の廃棄溶剤などが発生する。それら廃棄物の処理は生産者の負担となるため、より効率的な精製・分離・回収技術が望まれている。

イオン液体は、室温でも液体で存在する塩であり、水、有機溶媒に並ぶ第三の液体として近年注目されている。ある種のイオン液体は、水や有機溶媒と混ざりにくい性質を持つ。そのため、反応溶媒として用いることで生成物や副生成物を効率的に抽出分離し、イオン液体自体を回収・再利用することが可能となる。このような特性を持つイオン液体は、グリーンケミストリーの観点から優れた反応溶媒として研究が進められている¹⁾。

本研究では、県内化学系企業で主に行われている芳香族系化合物の化学反応に焦点を絞り、イオン液体を用いた環境調和型反応プロセスの可能性について調査したので報告する。

2. 実験

イオン液体に対する反応溶媒としての検証法は、既報²⁾にある Witting 反応(1)、Still 反応(2)を試行し、反応率・分離効率・使用溶剤の廃棄量を、汎用溶媒を使用した場合と比較することで行った。イオン液体としては 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMImBF₄) を使用し、また汎用溶媒としては、Witting 反応では Tetrahydrofuran (THF)、Still 反応では *N*-Methylpyrrolidone (NMP) を使用した。

3. 結果と考察

イオン液体を反応溶媒とした二つの反応について、反応率・分離効率・使用溶剤の廃棄量を検討した。それぞれの結果を表1、2に示す。Witting 反応、Still 反応、どちらの場合も反応率、分離効率は汎用溶媒を

使用した場合と同等であり、イオン液体を使用しても、高収率で目的物を得ることが出来た。また、イオン液体を使用した場合は、精製方法が抽出操作のみであることから、操作が簡便であり、使用した溶剂量も比較的少量であった。

表1. Witting 反応

反応溶媒	イオン液体	THF (汎用溶媒)
反応率	~100%	~100%
収率	84~90%	89%
分離手法	溶媒抽出	カラム
溶剤廃棄量比*	1	6

表2. Still 反応

反応溶媒	イオン液体	NMP (汎用溶媒)
反応率	~100%	~100%
収率	90~96%	92%
分離手法	溶媒抽出	カラム
溶剤廃棄量比*	1	4

*イオン液体を使用した場合の廃棄量を基準とした比較値

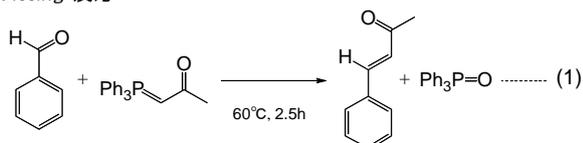
イオン液体の回収・再利用を検討した結果、Witting 反応、Still 反応のどちらの場合でも繰り返して反応に使用することが出来た。特に、Still 反応においては使用するパラジウム触媒に関しても回収・再利用が可能であった。

以上の結果より、イオン液体を反応溶媒として用いることで実験室スケールではあるが、溶剤廃棄量を低減させた反応プロセスを構築可能であることが確認された。今後は、様々な系におけるイオン液体を用いた反応プロセスのノウハウを蓄積し、高効率な環境調和型反応プロセスとして確立させていきたい。

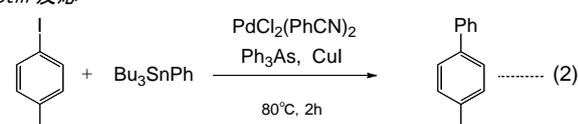
参考文献

- 1) (a) Welton, Thomas, Chem. Rev., 1999, 99(8), p. 2071-2084. (b) Baker, Gary A; Baker, Sheila N; Pandey, Siddharth; Bright, Frank V, Analyst, 2005, 130, p. 800-808.
- 2) (a) Boulaire, Virgie Le; Grée, René, Chem. commun., 2000, p. 2195-2196. (b) Handy, Scott T.; Zhang, Xiaolei, Org. Lett., 2001, 3(2), p. 233-236.

Witting 反応



Still 反応



異なる計測法による形状データ間の3次元位置合わせ高精度化技術の開発

(システム技術部) 徳本真一
(京都大学原子炉実験所) 川端裕司

1. はじめに

X線は比重の重い金属系の物質に高い感度を持つものに対して、中性子線は水素などの軽い物質に対して高い感度を持つため相補的關係にある。X線、中性子線はそれぞれ非破壊での物体内部の計測に用いられる技術であり、産業界のニーズは大きい。これらの計測により得られたデータを融合させることは、さまざまな解析を行う上で重要なキーテクノロジーになると考えられる。そこで本研究では、X線CTと中性子線CTの3次元データの高精度位置決め技術の開発を行う。

2. X線CT、中性子線CTを用いた試料計測

位置合わせに用いる試料の一例を、図1-(a)に示す。今回、X線CT、中性子線CTどちらでも撮影可能で、複数の材質を混在している物体として、内部に幅約45[mm]の木片を内装した直径75[mm]、高さ100[mm]の黄銅製の鋳造物を選択した。これにより得られるデータのコントラストはX線、中性子線それぞれ材質によって異なる。図1-(b)がX線CTで計測したボリュウムデータ、図1-(c)が中性子線CTで計測したボリュウムデータである。

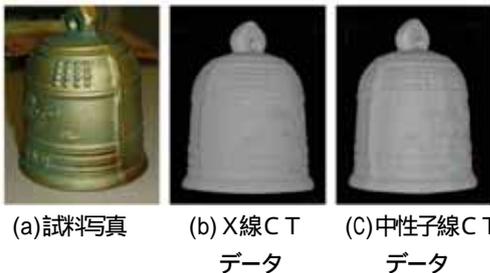


図1. 実験用試料とデータ

3. 相互情報量最大化を用いた3次元位置合わせ手法の開発

計測した3次元形状データを用い、位置合わせ手法の開発を行った。まず位置合わせ手法としては、相互情報量(MI)最大化による位置合わせを行った。相互情報量(MI)最大化とは下記式で算出される。

$$MI(A, B) = \sum_{a,b} p_{AB}(a,b) \log \frac{P_{AB}(a,b)}{P_A(a)P_B(b)}$$

A, B: 確率変数

$P_A(a)$, $P_B(b)$: 周辺確率分布

$P_{AB}(a,b)$: 結合確率分布

この式を画像情報へ適用させるため、周辺確率分布をX線CT、中性子線CTそれぞれのヒストグラム情報 h_i, h_j に、結合確率分布を2次元ヒストグラム h_{ij} に設定すると下式になり、この値が最大となる重ね合わせ位置を探索する。

$$MI = \frac{1}{N} \sum_{i,j} h_{ij} \log \frac{Nh_{ij}}{h_i h_j} \quad N: \text{観測数}$$

4. 3次元位置合わせ手法の検証

相互情報量最大化による位置合わせ技術の有効性を検証する。測定で得られたデータを図2に示す。(a)はX線CT、(b)は中性子線CTで得られた断面画像である。(b)のデータを相互情報量最大化により位置決めを行うと、(c)に示すように(a)と同じ位置・姿勢でMIが最大となり位置決めが完了する。図3にMI値を示す。図2-(c)に示す位置で図3のMIがピークとなる。3次元で位置を変更、MIが最大化する場所を探索し、位置合わせが可能であることを実証した。

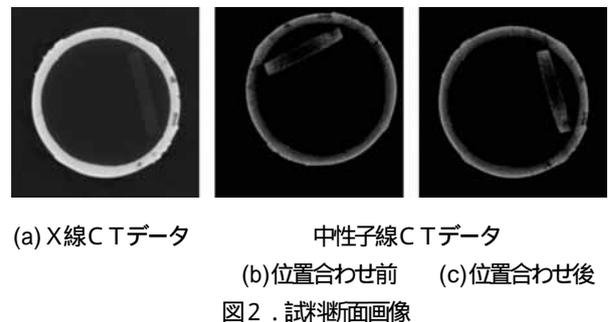


図2. 試料断面画像

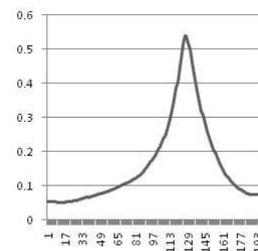


図3. MI 値

4. おわりに

本研究では、X線CTと中性子線CTの3次元データの高精度位置決め相互情報量最大化を用い、位置決めが可能であることを実証した。

X線CT高精度化およびリバースエンジニアリング技術の高精度化

(システム技術部) 徳本真一、坂下勝則

1. はじめに

本研究では、当センターが所有している産業用X線CTおよび、昨年度開発したミニフォーカスX線CTを、形状計測やリバースエンジニアリング分野で利用するため、「計測の高度化」を向上させる技術開発に関する研究を行った^{1), 2)}。「計測の高度化」では昨年度まで開発を行ったミニフォーカスX線CTを用いて、物体の形状を計測するための計測用X線CTとしての技術開発を行った。計測対象となる試料を光造形装置で作成、ミニフォーカスX線CTで撮影したデータからボクセルサイズと寸法計測について検証した。

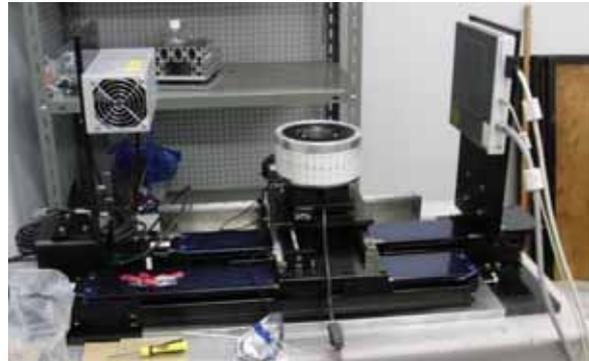


図1. ミニフォーカスX線CTシステム

2. ミニフォーカスX線CTシステムの構成

本研究で開発したミニフォーカスX線CTシステムを図1に示す。ミニフォーカスX線CTはローテーション方式の第3世代のX線CTである。基本的なミニフォーカスX線CTシステムのスペックを表1に示す。本研究で用いるX線発生器は、管電圧50[kV]、管電流1[mA]、焦点サイズ70[μm]という低出力なX線発生器を用いており、樹脂やゴムなど非金属の撮影が可能である。また検出器の分解能は最少で50[μm]で測定が可能であるため、再構成の空間分解能は、最少で50[μm]程度を実現できる。当センターの産業用X線CTは高出力であるが、空間分解能はX、Y軸とZ軸は異なり、Z軸は最小でも1[mm]である。そこで本ミニフォーカスX線CTは、小さい非金属の物体を対象とし、高精度に内部形状の計測を行うことを主目的とする。これにより、2つのX線CTは相補的な関係となり、対象物体の材質やサイズ、形状や計測精度によって、住み分けが可能である。

表1. ミニフォーカスX線CT仕様

スキャン方法	第3世代
X線出力	管電圧: 50kV 管電流: 1mA
検出エリア	120 x 120[mm]
空間分解能	最小 0.05[mm]
スキャン時間	2分(空間分解能 0.2[mm]) 4分(空間分解能 0.1[mm]) 8分(空間分解能 0.05[mm]) (推定)

3. ミニフォーカスX線CTを用いた樹脂サンプルの3次元計測

本研究では光造形装置で作成した樹脂サンプルを撮影、その寸法を計測し、その精度について検証する。図2に樹脂サンプルを示す。約20[mm] x 20[mm] x 9.9[mm]の直方体で、内部にテーパ状の円筒の穴が空いた形をしている。CTのターンテーブル上での樹脂の配置を、図3に示す。試料中心位置を、ターンテーブルの回転中心と、中心から15[mm]外側に配置した場合の2種類を計測した。また高さ方向に関しては、投影画像のほぼ中央部と下約10[mm]、上約10[mm]の3パターンで計測した。合計6種類の組み合わせで撮影しその計測寸法を比較した。

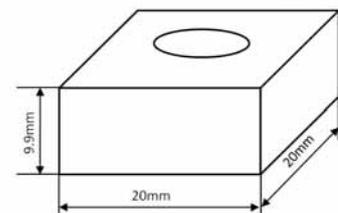


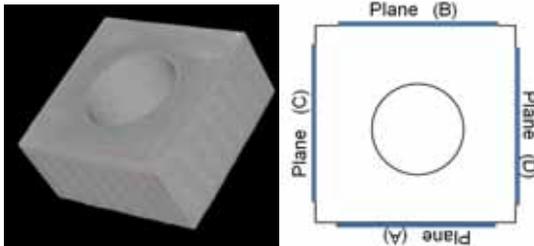
図2. 樹脂サンプル



図3．ターンテーブル上における樹脂サンプルの配置

4. ミニフォーカスX線CTの3次元形状計測データの検証

前章で提示した試料と測定位置で計測し、ポリウムデータを取得した。ボクセルの分解能は60[μm]である。取得したポリウムデータを図4-(a)に示す。それぞれの位置で計測したデータの内、物体表面の点群データから面抽出を行い、面間距離を求めて検証する。具体的には図4-(b)に示すように側面4面の表面のデータからそれぞれ面抽出し、平面A-B間、平面C-D間の面間距離を計算し評価する。

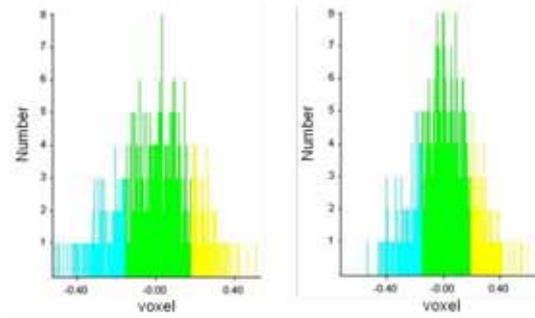


(a) ポリウムデータ (b) 測定平面位置
図4．測定位置

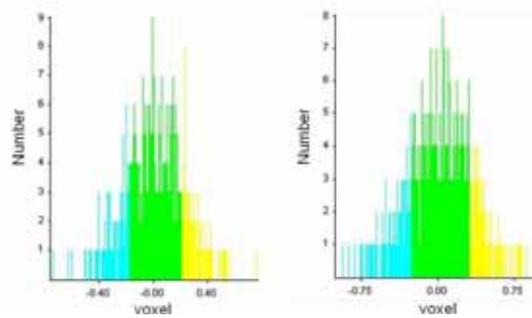
図5に面抽出の結果を示す。(a)、(c)は平面A、(b)、(d)は平面Bの定義面を基準とした表面点群のヒストグラムを示す。(a)、(b)は回転中心で高さも中央に配置したサンプルを計測したもの、(c)、(d)は回転中心から15[mm]外側で、10[mm]下側に配置したサンプルで計測したものを示した。分布はほぼ1ボクセル内に収まっている。また面間距離を計測した結果を表2に示す。この結果から、約1ボクセル以内のバラつきで計測できることが分かった。

5. おわりに

本研究では、開発したミニフォーカスX線CTの計測精度を検証するため、樹脂で作成した試料を計測した。試料の位置をターンテーブル中央部と周辺部、投影画像の上部・中央部・下部と配置し計測精度に違いが生じるかを検証し、約1ボクセル以内のバラつきで計測できることが分かった。



(a)平面A (b)平面B
中央位置



(c)平面A (d)平面B
周辺位置

図5．面上点群のヒストグラム

表2．面間距離(単位[mm])

回転中心		A-B面間距離	C-D面間距離
中央	上部	20.02	19.99
	中央	20.02	19.98
	下部	20.02	19.98
15[mm]	上部	20.04	19.98
	中央	20.02	19.99
	下部	20.04	19.99

参考文献

- 1) 徳本真一, 平井慎一: "CT スキャナを用いたパラメータ同定のための柔軟物の内部変形計測", 第7回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会, 2006
- 2) 徳本真一: "ミリフォーカスX線CTの開発", 第27回日本ロボット学会学術講演会, 2009

MEMS 技術を応用した静電気非接触可視化システム

(システム技術部) 伊東隆喜、上野吉史、前田裕司
 (阪和電子工業) 中家利幸
 (近畿大学) 栗山敏秀

1. はじめに

近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) とセンサを融合したマイクロナノメカニクスに注目が集まっている。その応用例として、プロジェクタ、ロボットセンサ、衝突防止センサ、体内撮影カプセルなどがある¹⁾。MEMS スキャナは印加帯電によって回転走査するマイクロミラーでレーザー光を反射することで映写面に映像を投影することができる。このように、MEMS の精密な制御やセンシングには印加帯電が使われることが多い。

半導体デバイスは薄膜からなる構造のために静電気のような高電圧に極めて弱い。破壊モデルは原因によって、人体帯電モデル、マシンモデル、デバイス帯電モデルと分類されている。静電気は半導体デバイスと精密機械の摩擦、クリーンルーム内の強制換気風や高速洗浄水などの空気や半導体基板との摩擦などにより発生し、その発生場所は時間とともに変化し、さらに、作業者も静電気発生原因の一つとなっている。半導体デバイス製造工程はライン構築の度ごとにイオナイザーを使った除電対策を行うが、想定外の静電気発生も起こる。そのため、半導体関連製品の静電気対策には苦心惨憺し、膨大な費用を費やしている。

検査には静電気センサを使って問題が発生しがちな箇所をスポット的に調べる方法が一般的だが、熟練したエンジニアでも多大の労力と時間がかかる。そこで、静電気の面分布を静電気センサまたは対象物を機械的に移動させることにより 2 次元的に測定する試みがなされているが、測定装置の設置が被測定静電気に擾乱を与える、測定時間がかかるなどの課題がある。

本研究では、静電気を非接触で測定、実画像とデータを重ね合わせた可視化測定システムの開発を目指した。そのため、静電気測定用の MEMS 静電マイクロミラーセンサ (トーション・ミラー) の研究開発を行った。さらに、センサのアレイ化による広範囲の同時計測も試みた。この装置により、広範囲の静電気分布が一目で分かり、静電気対策が迅速かつ正確に行え、製品の歩留まりと信頼性を向上させることが期待できる。

2. トーション・ミラーアレイ

2. 1 トーション・ミラーによる静電気測定の原理

トーションバー構造をもつミラーが静電気力によりトルクを受け、捻れることは、Petersen が定式化し

ている^{2)、3)}。図1にトーション・ミラーの概略図を示す。電極から距離 d 離れた位置から印加された帯電圧によりトーション・ミラーが捻れる角度 ϕ は式1のように書ける。

$$\phi = \frac{T(\ell/Z)}{G(KT^4)} = \frac{\epsilon_0 V^2 \ell b^3 (1+\nu)}{16KEd^2 t^4} A \quad (1)$$

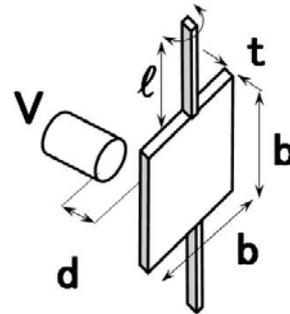


図1. トーション・ミラーの概略図

ここで、 T はトルク、 G は弾性係数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 V は帯電圧、 ℓ はトーションバー長、 t は厚さ、 b はミラーの縦横幅、 V は帯電圧、 ν はポアソン比、 K はトーションバーの形状によって決まる定数、 E はヤング率、 d は MEMS と電極間距離、 A は面積修正因子 ($A \approx 0.8$)、 K はシャフトの断面形状因子 (円 $\pi/32$ 、台形 0.24) である。

2. 2 トーション・ミラーの設計

先行市場調査より、開発目標を次のように決めた。

表1. 開発目標

	現状	研究目標
測定エリア	$\phi 3\text{mm}$	$100 \times 100\text{mm}^2$
測定距離	6mm	6mm
測定時間	$200 \mu\text{s}$	100ms
アレイ数	1	8×8
一素子の縦横幅	$\phi 3\text{mm}$	$3 \text{mm} \times 5\text{mm}$

表1に従いトーション・ミラーの感度を計算した。図2に帯電圧に対する捻れ角度の帯電圧依存性を示す。表2に設計パラメータを示す。計算より、ステンレス MEMS がトーション長 2mm、ミラー幅 5mm、電極間距離 10mm、帯電圧 3000V に対して、捻れ角度がトーション・ミラー厚さ $10 \mu\text{m}$ で 27mrad、 $30 \mu\text{m}$ で 0.33mrad、 $50 \mu\text{m}$ で 0.043mrad 捻れることがわかる。トーション・ミラー厚さは製作実現可能な $25 \mu\text{m}$ とした。

表2. ステンレスの設計パラメータ

	特性
真空の誘電率 ϵ_0 [F/m]	8.85×10^{-12}
ポアソン比 ν	0.28
ヤング率 E[GPa]	197
密度 ρ [g/cm ³]	8.0
断面係数 K 円	$\pi/32$
長方形	0.24
面積修正因子 A	0.8

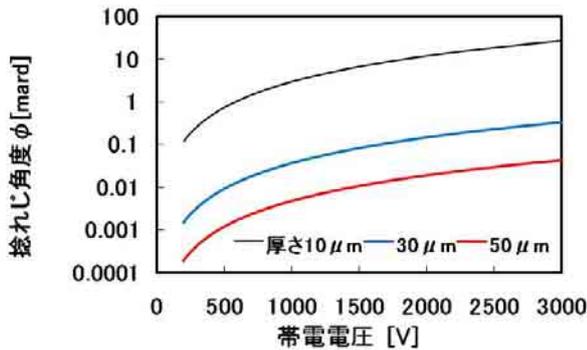


図2. 帯電圧に対する捻れ角度依存性

2. 3 トーション・ミラー捻れ角度測定

図3は静電気計測システム構成図を示す。光源にはSHG マイクロチップ Nd:YVO₄ レーザを用いた。レンズはスキャンミラー上を焦点にするように配置した。レンズからの平行光はトーション・ミラーで反射させた後に、ビームスプリッターを使って、PSD (Position Sensitive Detector、浜松ホトニクス社製、C10443-03) 受光面に再度焦点を結ぶように配置した。トーション・ミラーアレイのミラー半分に帯電圧を印加した際の捻れ角度は、PSD 受光面のスポットの印加帯電前後の変位として検出する。変位距離 s は次のように定式化できる。

$$s = f \cdot \tan 2\phi \quad (2)$$

ここで、 f はレンズの焦点距離である。

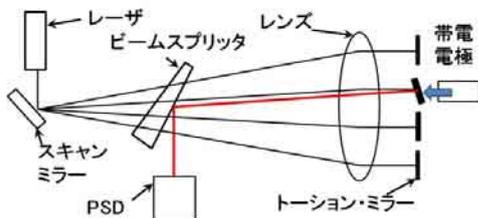


図3. 静電気計測システム構成図

2. 4 トーション・ミラーによる静電気測定

トーション・ミラーは縦横幅が5mm、厚さ50 μ mのシリコンに直径25 μ mのステンスワイヤ線にトーション長を2mm、3mm、4mmと変えて接着した3個のトーション・ミラーをアルミニウム枠に固定した。

図4はトーション長を変えたときの、帯電圧に対す

るトーション・ミラーの変位の実験値と計算値の比較を示す。トーション・ミラーの傾きが、印加電圧のほぼ2乗に比例して増加し、トーション長が長いほど捻れる角度が大きくなることがわかり、実験値と計算値はほぼ一致した。しかし、トーション長が3mm以上になると、室内の風圧の影響を受け易くなることが分かった。

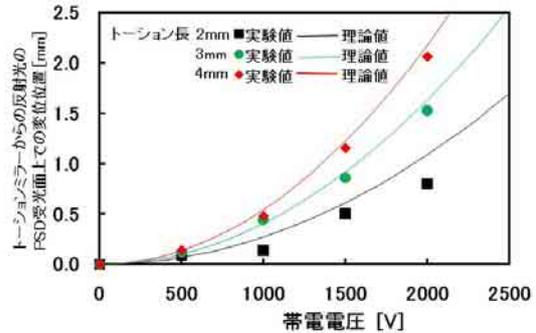


図4. トーション長を変えたときの、帯電圧に対するトーション・ミラーの変位の実験値と計算値の比較

2. 5 実験用トーション・ミラーアレイ

トーション・ミラーアレイは厚さ50 μ m、縦横幅5mmのシリコンに、直径25 μ m、長さ2mmのステンスワイヤ線を接着し一素子として、アルミニウム枠に4素子を直線上に配列することでトーション・ミラーアレイとした。図5は作製したトーション・ミラーアレイの概念図を示す。

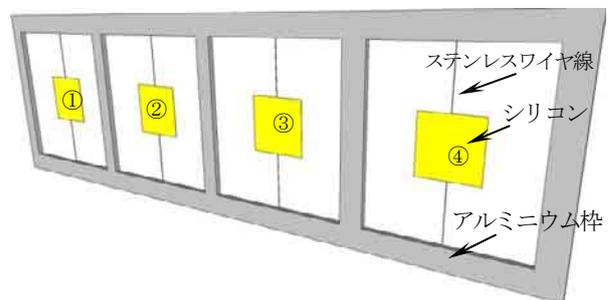


図5. トーション・ミラーアレイの概念図

試作したトーション・ミラーに、スキヤニング機構、PSDによる検出機構、検出用光源の光軸を調整する光学系を組み合わせ、複数のセンサからの情報を計測する実験を行った。スキヤニングの実験は、一列に配置した4個のトーション・ミラーにて行った。4個のトーション・ミラーの内、1個のみに擬似的に電圧を印加し、ミラーの変動による光の照射位置の変化をPSDによって計測した。擬似的に印加した電圧は、0V、500V、1000V、1500V、2000Vである。

図6は、4個のトーション・ミラーアレイの内1個(ミラー:①)にのみ電圧を印加した場合に計測されたデータである。印加電圧の変化に伴い、トーション・ミラーからの反射光の位置が変化していること分

かった。ここで、変位データがトーション・ミラー間で異なるのは、特性や形状のばらつきが反映されていると考えられる。

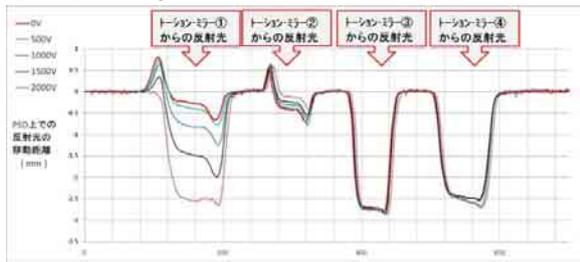


図6. 反射光の変位データ

3. PSD とコンピュータとのインターフェース開発

3. 1 緒言

静電気可視化システムにおける帯電圧の計測、システム制御のソフトウェアの開発を行った。静電気可視化装置での帯電圧情報は、センサであるトーション・ミラーにより反射されるレーザ光を PSD の受光面上に受け、受光面上での光の移動距離（変位）を電圧換算することにより計測することが出来る。今回の開発では、可視化装置での情報収集にナショナルインスツルメンツ社製のデータ収録ボードを使用し、制御用ソフトウェアとして LabVIEW を使用した。

3. 2 コンピュータへの情報入力

PSD から、受光面上に照射される光の座標を示す 4 種のアナログ電圧 (V_{x1} , V_{x2} , V_{y1} , V_{y2}) が出ており、この電圧値に式 3、式 4 の計算を行うことにより受光面中心を原点とした光の座標情報をミリメートル単位で得ることができる。このアナログ電圧は、A/D Converter によりデジタル化し、コンピュータ内に取り込み、ソフトウェアの計算により光の座標情報を得る。

$$x = \frac{(V_{x2} + V_{y1}) - (V_{x1} + V_{y2})}{V_{x1} + V_{x2} + V_{y1} + V_{y2}} \times \frac{L}{2} \quad \dots (3)$$

$$y = \frac{(V_{x2} + V_{y2}) - (V_{x1} + V_{y1})}{V_{x1} + V_{x2} + V_{y1} + V_{y2}} \times \frac{L}{2} \quad \dots (4)$$

ここで、 x と y は PSD 受光面中心を原点とする光束の座標、 L は PSD 受光面の電極間距離を示す。

3. 3 スキャンング

広範囲の静電気計測を行うためには、多数のトーション・ミラーを $n \times m$ 個の 2 次元に配置する必要があり、レーザ光は 2 次元に配置したミラー全てに照射しなければならない。開発中のシステムではレーザ光源及び受光用 PSD はそれぞれ一つであることから、トーション・ミラー全体へのレーザ光スキャンと全トーション・ミラーからの反射光を一つの PSD に集中させる光学的構造が必要となる。本研究では、2 個のスキャン用ミラーを組み合わせることで 2 次元ス

キャンを行った。水平方向と垂直方向のスキャンを行うそれぞれのスキャン用ミラーを駆動させることにより広範囲のスキャンを行う。図 7 は今回使用したスキャン用ミラー画像である。

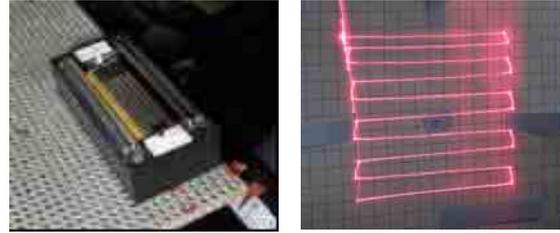


図7. スキャン用ミラーの画像 図8. 2次元スキャンの軌跡

図 8 は、2 次元スキャンによるレーザ光の軌跡である。設定した 10 段分のスキャンは行われているが、一部の軌跡に不均一性が見られる。スキャン用ミラーの物理的な特性のためと考えられ、制御の中心点の調整や、ミラー間の距離、配置の調整により解消できるものと考えられる。

4. 可視化システムの開発

4. 1 緒言

図 9 は、作成した静電気計測プログラムのコントロール用画面である。本章では開発したキャリブレーションデータ計測用プログラム及び静電気計測プログラムに含まれる個々の動作について述べる。

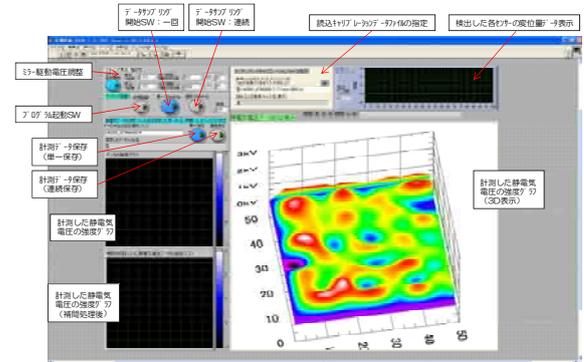


図9. 静電気計測プログラムのコントロール用画面

4. 2 キャリブレーションデータ測定用プログラム

帯電圧とトーション・ミラーによる PSD 上への反射光の変位距離は図 6 に示した。しかし、図 4 に示したようにアレイの各トーション・ミラー形状にばらつきがある事が分かった。帯電圧を帯電前後のトーション・ミラーの捻れの差として測定するには、それぞれの初期特性を事前に計測し、キャリブレーションデータとして保存、以後の計測に利用する必要がある。開発したプログラムでは、5 種類の電圧によりセンサの特性を測定することを想定した。例えば、0V ~ 2000V の範囲でデータを取る場合には、0V、500V、1000V、1500V、2000V の電圧に圧源の出力を設定しそ

それぞれの電圧における個々のトーションセンサによる PSD 上でのレーザ光の変位データを計測する。

図 10 は、作成したキャリブレーションデータ計測用プログラムのコントロール用画面である。

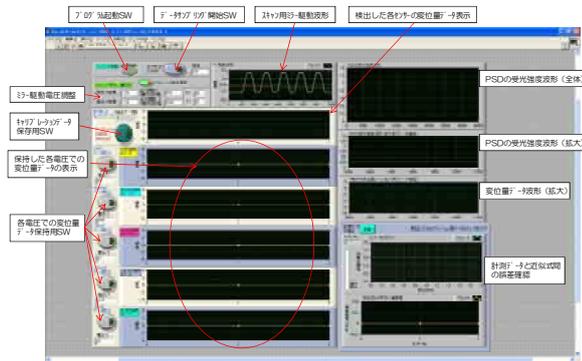


図 10. プログラムのコントロール用画面

4. 3 スキャン用ミラー駆動用信号生成・出力

2次元に配置される全てのセンサ上にレーザ光を照射するためのスキャナ用ミラーを駆動させる信号（電圧）を生成した。この駆動では、線形的な制御では制動時にオーバーシュートが大きく発生し、安定したスキャンが困難であることから駆動信号の波形は、正弦波的な増減による波形制御により駆動させた。制御用 PC に組み込まれた D/A Converter より生成した駆動信号をアナログ電圧信号に変換して出力、スキャナ用ミラーを制御し、レーザ光を2次元的に掃引させた。この D/A Converter からの出力は、1 サイクル約 1333msec、その後の処理に約 200msec となっており、全体として1 スキャン約 1.5 秒となった。検討した駆動系ではこの 1.5 秒が最も早い状況であった。スキャナ用ミラーの機械的な限界がある様でありこれ以上の速度での駆動は出来なかった。

4. 4 A/D Converter による PSD データ取得

PSD が受光面に受けたレーザ光の位置情報を A/D Converter によりデジタルデータに変換、処理プログラムに取り込んだ。A/D Converter によるサンプリングは、スキャンミラーの駆動波形の出力と同時にいった。A/D Converter のサンプリングの設定は、各チャンネル 30kHz/ 40000 個で、サンプリングに掛かる時間は 1333msec となり、D/A Converter による駆動信号の信号出力時間と合わせた。

4. 5 PSD での受光強度、変位データの算出

得られた 4 個の電圧情報 V_{x1} , V_{x2} , V_{y1} , V_{y2} は、式 3、式 4 の計算により PSD 上での位置情報 (X-Y 座標情報) に変換され、4 個の電圧の総和は照射されたレーザ光の強度の情報となる。デジタル化された、 V_{x1} , V_{x2} , V_{y1} , V_{y2} の各 40000 個の電圧データに対して、ループ処理により各データの同じ順位にある値 (V_{xi} , V_{xi2} , V_{yi1} , V_{yi2}) を抽出、これを式 3、式 4

に代入することにより i 番目にサンプリングされたデータの座標 (x_i , y_i) を算出した。

4. 6 近似式の計算

センサ個々の（電圧→変位量）の関係を計測し、キャリブレーションデータとしている。未知の帯電圧を計測するためには、計測した（電圧→変位量）の関係を（変位量→電圧）に変換した（図 11 参照）。この変換した関係より変位量を変数とした近似式を導出した。5 組の（電圧、変位量）のデータを計測しているので最大 4 次までの近似式を計算できた。図 12 は、3 次と 4 次の近似式を算出し、元のグラフ上に重ねて描画した。これより、グラフ上の全てのポイントを通過するという 4 次の近似式では、ポイント間の近似値（帯電圧）の信頼性が著しく低くなる場合があることが分かった。これより、近似式は 3 次で計算することとした。また、この帯電圧を得るための近似式と計測して得られた変位量→電圧の関係との誤差も計算できた。

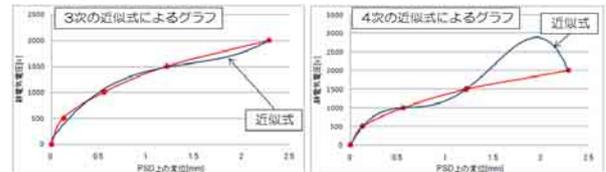


図 11. 電圧→変位量 から 変位量→電圧 への変換

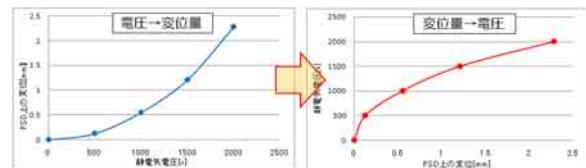


図 12. 近似式によるグラフ

4. 7 2次元配列への変換及び補間処理

帯電圧に変換されたデータは、1次元の配列になっていた。測定はレーザ光の水平スキャンと垂直方向への一定間隔移動を繰り返してである。そこで、測定データをセンサの 2次元配列と同じ配置になるように変換した。

次に、開発したキャリブレーションデータ計測用プログラムの特性を調べた。そのため、仮想的に 100 個のセンサ (10×10) を配列させ、静電気を乱数により 7 つの任意の位置に発生させた。図 13 はこの仮想帯電での電圧強度分布を示した可視化画像である。計算に用いたデータは、静電気の強さは、色の濃淡で表されている。

静電気電圧データは、図 13 の様に 2次元の強度分布として表示されるが、データ数が少なく (100 個のセンサを使用しても縦 10×横 10 の表示)、グラフより電圧分布を読み取ることは難しい。そこで、少ない情報より電圧分布を読み取り易くするために補間処理を行った。この処理により 10×10 のマトリックスが

見かけ上、50×50 のデータとして生成できた。図14は、図のデータを補間処理して表示した結果である。これにより、強度グラフ上での電圧分布の認識度が向上していることがわかる。

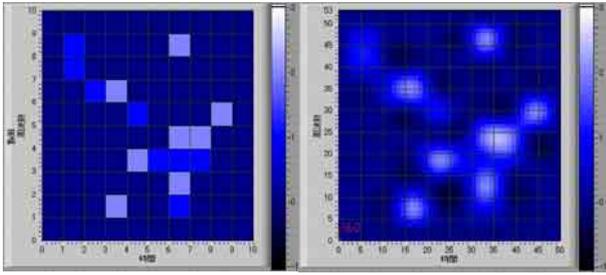


図13. データの2次元配置 図14. データの補間処理

4. 8 計測データの3次元表示

補間処理を行った電圧データをさらに、3次元表示することにより、強度（静電気電圧の大きさ）を含めた認識度の向上を目指した。図15は、図14による静電気強度分布グラフを3次元化し、静電気を分布状態を可視化表示させた結果である。

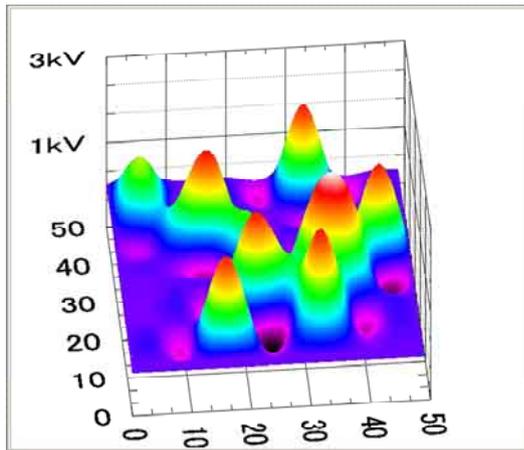


図15. 計測データの3次元表示

5. まとめ

静電気センサ素子としてステンレスワイヤとシリコンチップでトーション・ミラーを製作した。静電気によるトーション・ミラーの傾き角を検出するため、レーザ光の光スキャンによる二次元走査及び、PSD 上でレーザ光スポット位置変位を生じさせる光学系を設計・製作し、機能の検証を行い、静電気センサとしての機能を確認した。またソフトウェア処理により、静電気を一目で分かるための可視化処理についても検討を行い、物体の静電気分布を非接触で測定することが可能な静電気センサを実現できることが判った。

この装置を使用することで、現場の静電気帯電量が一目で分かり、静電気対策が迅速かつ正確に行え、半導体製品の歩留まりと信頼性を向上させることに大きな効果が期待できる。

今後、MEMS 技術によるシリコントーション・ミラーアレイの試作研究を行う。

参考文献

- 1) 山田恵三 et al, 電気学会論文誌 E, 2009, 129, p. 35.
- 2) Kurt E. Petersen, IBM J. RES. DEVELOP. 1980, 24, p. 631.
- 3) K. E. Peterson, Proc. IEEE. 1982, 70. p. 61.

有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究

(システム技術部) 筈本仁志、(企画総務部) 中本知伸、(材料技術部) 今西敏人、時枝健太郎

1. はじめに

塗布型ポリマーブレンド有機薄膜太陽電池は成膜後の熱処理により変換効率が大きく変化することが報告されている¹⁾。本研究では P3HT(3-hexyl thiophene)/PCBM(phenyl-C61-butyric acid methyl ester) ポリマーブレンド有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて、熱処理温度の最適化を行ったので結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 有機薄膜太陽電池の作製

図1に作製した P3HT/PCBM 有機薄膜太陽電池の構造を示す。受光エリアは $2 \times 2.5\text{mm}$ である。ここで、PEDOT/PSS 薄膜は Clevios P AI 4083 を用いスピコート法(3000rpm)により製膜し、130 の大気下で乾燥させた。P3HT/PCBM 薄膜は溶媒にクロロベンゼンを用い、P3HT:PCBM:クロロベンゼン=20mg:14mg:1ml の溶液をスピコート法(2000rpm)により製膜した。Al 電極は真空蒸着法を用いた。熱処理は Al 電極蒸着後に N_2 雰囲気化で 10 分間、25~160 の範囲で行った。

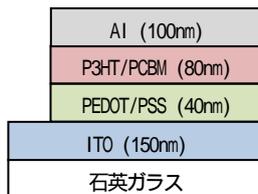


図1. 有機薄膜太陽電池の構造



図2. 測定器具

2.2 太陽電池特性の測定

有機薄膜太陽電池の特性は分光感度測定(IPCE 測定、JIS C8915)および変換効率測定(JIS C8913)を調べた。ここで、変換効率測定に用いた光源は JIS C8912 のスペックを満たしていないため、光源の照射強度は IPCE スペクトルから求められる短絡光電流の理論値と一致するように調整した。また、有機薄膜太陽電池は大気中の水分により変換効率が急激に低下する問題があるため²⁾、有機薄膜太陽電池の受光エリアを 0 リング(フッ素系)とステンレス板で保護する治具を作製した(図2)。

3. 結果と考察

有機薄膜太陽電池の熱処理温度を変化させたときの IPCE スペクトルを図3、I-V 特性を図4、I-V 特性より求めた太陽電池特性を表1に示す。ここで、 J_{sc} は短絡光電流、 V_{oc} は開放端電圧、FF は曲線因子、PCE は変換効率である。熱処理温度の増加に対し、IPCE のスペクトルは PCBM、P3HT 由来の感度がともに増加しており、その結果、 J_{sc} が約 1.6 倍改善した。また V_{oc} 、

FF の値も増加し、130 での変換効率は約 3%に達した。しかし 160 の熱処理では逆に J_{sc} 、FF が低下する傾向が見られた。よって、熱処理温度の最適値は 130 であることがわかった。

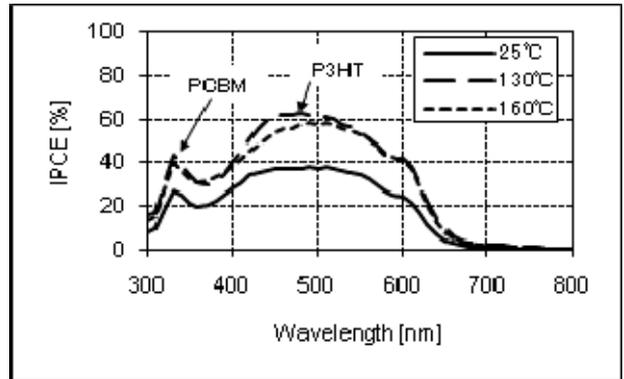


図3. 熱処理温度に対する IPCE スペクトルの変化

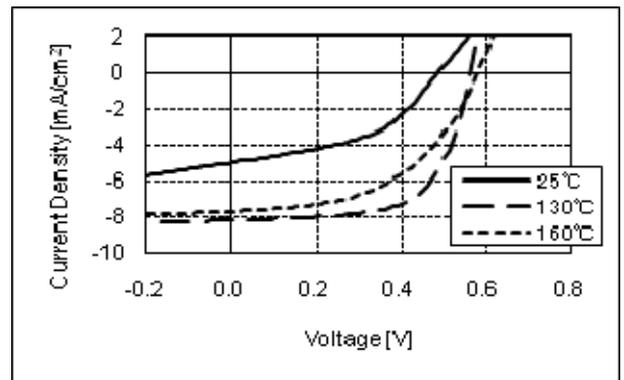


図4. 熱処理温度に対する I-V 特性の変化

表1. 熱処理温度に対する太陽電池特性の変化

	25	110	130	160
J_{sc} [mA/cm ²]	4.89	8.09	8.17	7.69
V_{oc} [V]	0.49	0.58	0.56	0.58
FF	0.46	0.56	0.64	0.50
PCE [%]	1.12	2.61	2.95	2.24

今後は有機薄膜の構造解析や移動度測定などの評価により 130 で最高効率を得られた要因について調べ、更なる変換効率改善を目指して行く予定である。

参考文献

- 1) T. Yamanari, T. Taima, J. Sakai, and K. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., 2008, 47, 1230-1233
- 2) 「有機薄膜太陽電池の高効率化と高耐久化」, サイエンス & テクノロジー, 2009

コウヤマキ成分抽出法の検討及び成分定量

(薬事開発部) 高松 朗、石原理恵、則藤真理子、入野眞一

1. はじめに

コウヤマキは、本州の中部から近畿、四国、九州に分布している。特に高野山に多く自生していたことが名前の由来であると言われ、高野山を中心に仏に供える花の代用としても利用されている。

本研究では、コウヤマキに含有される香気成分を同定及び定量することにより、その特徴的な香気を示す成分を特定した。さらに、特定された成分の種類とその割合に基づき、線香等の製品に利用することを目的とし、安価に入手可能な標準品を用いた「コウヤマキの香り」の調合について検討したので報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 実験材料

高野山で栽培されたコウヤマキの軸からはずした葉を約3ミリにカットしたものを実験材料とした。

2.2 抽出方法の検討

(1) 前処理

コウヤマキの葉にはヤニが多く、溶媒で抽出するには、あらかじめ脱脂処理をする必要がある。一般的に「ヤニ」はロジン酸なので、水酸化ナトリウム溶液(NaOH)で浸漬処理することとし、その条件として NaOH 濃度及び浸漬時間を下記のとおり検討した。

- ・NaOH 濃度: 1%、4%、10%
- ・浸漬時間: 1時間、4時間、24時間

(2) 抽出方法

メタノール・ヘキサンを使用した溶媒抽出法及びソックスレー抽出法、並びに水蒸気蒸留法及び減圧水蒸気蒸留法の検討をした。

(3) 分析方法

抽出物中香気成分の同定・定量は次の条件で行った。同定(ガスクロマトグラフ・質量分析計 GC-MS)

- ・装置: Agilent 7890A
- ・カラム: Hp-5MS 30m × 250 μm × 0.25 μm
- ・カラム温度: 40 (1分) (5 /分) 290 (0分)
- ・注入口温度: 250
- ・スプリット比: 50:1
- ・注入量: 1 μL
- 定量(ガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器 GC-FID)
- ・装置: Agilent 6890N
- ・カラム: DB-1 30m × 250 μm × 0.25 μm
- ・カラム温度: 60 (3分) (5 /分) 300 (20分)
- ・注入口温度: 310

・スプリット比: 50:1

・注入量: 1 μL

2.3 結果

(1) 前処理

条件により抽出される成分数に変わりはなく、NaOH 濃度が濃くなるほど、また、浸漬時間が長くなるほど、浸漬後の洗浄工程が長くなったので前処理条件は 1%NaOH、1時間浸漬の場合が浸漬後の洗浄工程も短く済み、最も適していた。

(2) 抽出方法

水蒸気蒸留法はヤニの影響を受けずに、香気成分(精油)を効率よく抽出でき最も適していた。減圧水蒸気蒸留法もヤニの影響がなかったが、収率は水蒸気蒸留法に比べ低かった。溶媒抽出法(メタノール又はヘキサン)及びソックスレー抽出法(メタノール又はヘキサン)では、ヤニを完全に除去できないため収率は低いが、使用する溶媒の種類により抽出成分が異なるので目的により使い分けが出来ることを確認できた。

(3) 同定・定量

水蒸気蒸留法により得られたコウヤマキの葉抽出物を GC-MS、GC-FID で同定し、定量した結果、含有する香気成分は図1、表1のとおりであった。

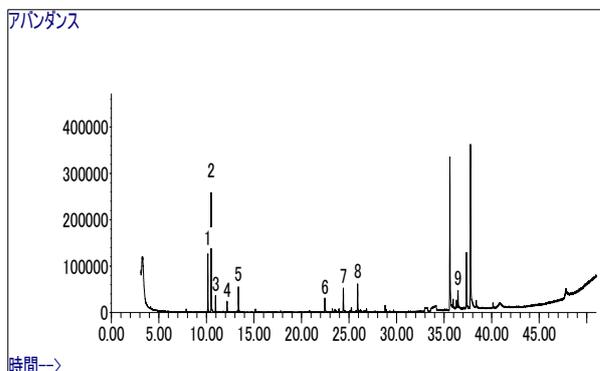


図1. GC-MSクロマトグラフ

(4) 香料割合の決定

表1の9成分のうち試薬として入手可能な成分は - Pinen、3-Carene、Caryophyllene、D-Limonene、Phenanthrene、Camphene、Myrceneの7成分であり、その含有率(%)が順に28.6、13.8、6.8、6.8、6.2、4.0、2.5であった。

香料としての調合割合は、 -Pinen:3-Carene:Caryophyllene:D-Limonene:Phenanthrene:Camphene:Myrcene=42:20:10:10:9:6:4に決定した。

表1. コウヤマキ葉抽出物中の香気成分

	成分名	%	備考
1	3-Carene	13.8	松の香り
2	-Pinen	28.6	松ヤニの香り
3	Camphene	4.0	樟脳様臭
4	Myrcene	2.5	芳香性の樹脂の香り
5	D-Limonene	6.8	柑橘系の香り
6	Ocimene	4.2	シトラス・ライムの香り
7	Caryophyllene	6.8	ウッディーな香り
8	Germacrene D	7.8	ライムの柑橘系の香り
9	Phenanthrene	6.2	弱い 芳香

7種の試薬で調合した香料の香りは、水蒸気蒸留による抽出物の香りの忠実な再現にはならなかったことから、さらなる微量成分の同定が課題である。

天台烏薬の根に含まれる成分 Laurolitsine 及び Boldine 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

(薬事開発部) 石原理恵、高松 朗、則藤真理子、入野眞一
(徳島大学) 滝口祥令

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莱山で発見したといわれ、新宮市では現在約 20 万本栽培されている。天台烏薬の根は、日本薬局方に「ウヤク」として収載されており、アポルフィン型アルカロイドである Laurolitsine と Boldine を含むことが知られている。我々はこれまで、天台烏薬の根から調製したウヤクエキスをを用いて、胃・腸運動促進効果及び胃粘膜損傷抑制効果を検討してきた¹⁾が、本実験では、天台烏薬の根に含まれる上記 2 種類の成分について、これら胃・腸に対する効果を検討した。

2. 実験材料と方法

2. 1 実験材料

Laurolitsine は、新宮産天台烏薬の根より、Laurolitsine 塩酸塩として分離精製した²⁾ものを用い、Boldine は、シグマ社製を用いた。その他の試薬は、市販特級品を用いた。

被検体は、0.5%Tween80 1 mL 中に、それぞれ、Laurolitsine 低用量群は Laurolitsine 塩酸塩 7.7mg を、Laurolitsine 高用量群は、Laurolitsine 塩酸塩 46mg を懸濁させ、Boldine 低用量群は Boldine 4.6mg を、Boldine 高用量群は、Boldine 46mg を懸濁させた。

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。なお、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³⁾

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⁴⁾では、99.5%エタノール 0.75mL を経口投与し、120 分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⁵⁾では、ペントバルビタール麻酔下、腹腔動脈を 45 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 90 分後に胃を摘出した。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) は実験開始 60 分前に経口投与した。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=5) に対し、Laurolitsine 低用量群 (n=5) 及び Boldine 低用量群 (n=5) でともに差がなかった (図 1)。

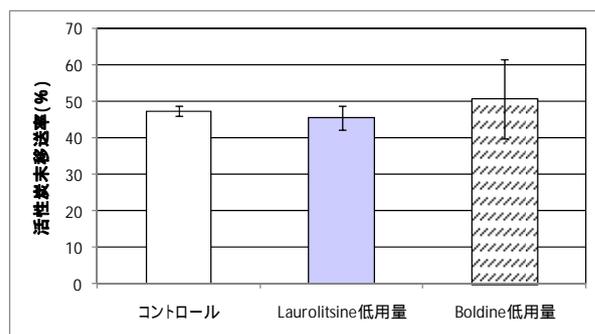


図 1. 活性炭末移送に及ぼす影響 (平均±標準誤差)

3. 2 胃粘膜損傷抑制効果

エタノール誘発胃粘膜損傷は、対照群 (n=4) に比べ、Boldine 高用量群 (n=5) で差はなかったが、Laurolitsine 高用量群 (n=5) で有意に抑制された (図 2)。

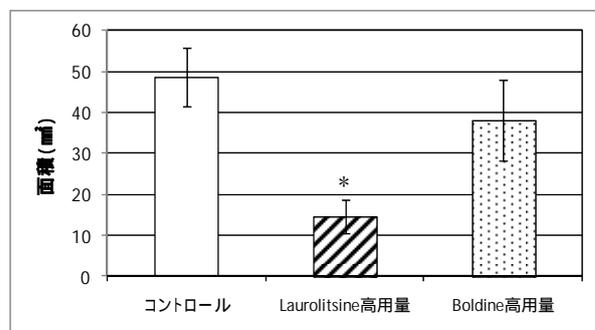


図 2. エタノール誘発胃粘膜損傷に及ぼす影響
平均±標準誤差、*: p < 0.05 (vs コントロール)

虚血再灌流誘発胃粘膜損傷に対しては、Laurolicsine 高用量群(n=4)、Laurolicsine 低用量群(n=4)及び Boldine 低用量群 (n=4) で対照群(n=4)に比べ、有意な抑制を示した(図3)。

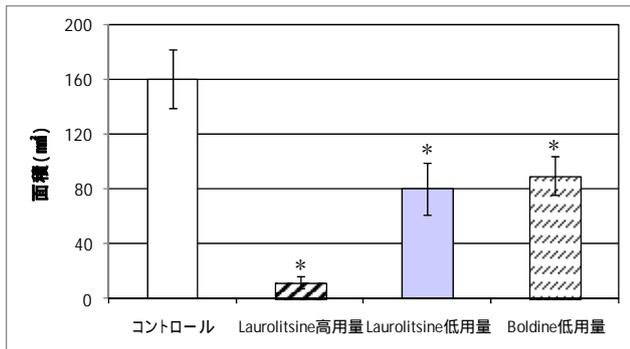


図3. 虚血再灌流誘発胃粘膜損傷に及ぼす影響
平均±標準誤差、*: $p < 0.05$ (vs コントロール)

4. まとめ

天台烏薬の根に含まれる2種のアルカロイドについて、胃・腸運動促進効果を検討したが、効果は認められなかった。以前に、天台烏薬の根から抽出したエキスの胃に対する効果を検討した際に、弱いものの、胃・腸運動を促進する効果が認められたが、この効果は、今回用いたアルカロイド以外の成分によるものと思われる。また、Laurolicsine は、エタノール誘発(粘膜壊死物質誘発潰瘍モデル)および虚血再灌流誘発(ストレス等誘発潰瘍モデル)による粘膜損傷に対して有意な抑制効果を示し、虚血再灌流誘発による粘膜損傷では、その効果は用量依存的であった。また、Boldine は、エタノール誘発による粘膜損傷では、有意な効果は認められなかったが、虚血再灌流誘発による粘膜損傷では、低用量で抑制効果を示した。「ウヤク」は、健胃薬として知られているが、これら2種の成分が健胃作用の一端を担っている可能性がある。

参考文献

- 1) 石原理恵ほか、和歌山県工業技術センター研究報告 平成19年度, p.16-17.
- 2) 石原理恵ほか、第130年会日本薬学会要旨集2 2010, p.191.
- 3) 黄 啓栄ほか、和漢医薬学会誌 1989, 6, p.344-345.
- 4) 山原條二ほか、薬学雑誌 1992, 112(9), p.645-655.
- 5) Wada, Kouichirou et al., Eur. J. Pharmacol., 1995, 294(2-3), p.377-382.

漆と陶の組み合わせによる新商品創出のためのデザイン技術研究

(工芸・デザイン部) 沖見龍二、由井 徹、
 (中西工芸株式会社) 中西 弘、
 (株式会社アプリクラフト) 中島淳雄、女井誠司、
 (株式会社カネコ小兵衛製陶所) 伊藤克紀、
 (和歌山大学) 佐渡山安彦、北村元成、河崎昌之、湯崎真梨子

1. はじめに

漆と陶磁器を組み合わせた新しいデザインのテーブルウェア開発のため、基礎的な技術研究を行った。木材と土という固有の変形特性を有する異種材を組み合わせるためには、それぞれの変形特性を把握し、抑制、軽減する必要がある。本研究における当センターの研究役割として試作を行い漆器の変形に関する評価を行った。また、全体的な試作に対してのデザイン評価を行った。

2. 変形に関する測定方法

2.1 試料の作製

素地はスプルス、アガチス、桐、シナ合板の4種類とした。塗色は黒、朱、溜、白の4色で漆刷毛を使用して塗装した。下地方法については今回、一般的に行われている錆下地で処理した。下地の手順については表1に示す。

表1. 下地の手順

木地固め	素地に希釈した生漆を含浸させる
布着せ	糊漆で麻布をプレートの両面に貼る
錆下地1回目	生漆、砥の粉、水を混練し塗布
錆下地2回目	生漆、砥の粉、水を混練し塗布
化粧錆	生漆、砥の粉、水を混練し薄く塗布
下地研ぎ	砥石を使用して水研ぎ

塗色の4色についての中塗り方法については表2に上塗り方法については表3に示す。

表2. 4色の塗装方法

黒	無油黒漆を2回漆刷毛で塗布
朱	無油透漆に弁柄と銀朱を混練して朱漆を作り2回漆刷毛で塗布
溜	無油透漆に弁柄と銀朱を混練して朱漆を作り2回漆刷毛で塗布
白	無油透漆に白色顔料を混練して白漆を作り回漆刷毛で塗布

表3. 上塗り方法

黒	有油黒漆に無油黒漆を3割混合して艶を7分に調整して塗布した
朱	有油透漆に銀朱(赤口)を混練して塗布した
溜	有油透漆に2割の本黒漆を混合して塗布した
白	有油透漆に白色顔料を混練して白漆を作り塗布した

2.2 測定方法および測定条件

作製した試料は写真1に示すようなダイヤルゲージを装着した治具を使用して恒温恒湿器内に挿入する前と、恒温恒湿器内条件を(25 / 75%)に設定した環境中で4時間経過した直後の2回測定した。反りの測定にはダイヤルゲージを水平位置4mmに設定し、1回目をA・Bとして測定し、2回目は治具を90度回転させA・Bとして2回測定した。写真2に示す。



写真1. 反りの測定方法 写真2. 左側は1回目の治具の測定位置を示し、右側は2回目の治具の測定位置を示す

3. 結果と考察

環境試験前後の反りの測定結果を図4に示す。

← 水平値

mm

図4. 反りの測定結果

環境試験前のアガチス材及び桐材はすでに素地時点において反りやねじれが多く見られたが、環境試験後の測定では平均値から見ると反りやねじれが戻る傾向が見られ温湿度の差が反りやねじれを起こす要因として大きく係わっている事が確認できた。またスプルス材においては平均して反りやねじれの差はあまり見られなかったが、数枚の試料には部位の違いからなのか反りの大きいものも見られた。部位の安定性やコスト面からみても無垢材は漆塗装用素地には適さないと考えられる。シナ合板については素地時点においても反りやねじれが少なく温湿度の変化にも動きが微少であることが分かった。また、コストや供給面においても安定しており今回、試料とした材のなかでは漆器用素地としては適正に使用出来ることが確認できた。

お供え・ご先祖さま（仏壇用供物のデザイン） マーケット・イン商品化支援事業

（工芸・デザイン部） 由井 徹

支援構成

事業者名：株式会社あみだ食品
開発テーマ：お供え・ご先祖さま（仏壇用供物のデザイン）
指導員：安田健司（箱の構造とデザイン）
：藤戸佐千世（パッケージデザイン）
担当者：由井徹



図2. 箱形態の試作

支援内容

事業着手に至る経緯

仏前に供える料理を湯戻し等の簡単な調理で用意することができる「ご先祖さま」は、フリーズドライ加工した食材を一膳分まとめてパックした商品であり、あみだ食品の主力商品の一つである。（図1）



図1. 従来品

今回の支援申請にあたり同社からの要望は、（1）現在の商品は調理した後に供えることが前提となっているが、調理する以前の箱に入った状態で高坏に載せて供えることが出来るデザインとしたい。（2）同時にそうすることにより葬儀のかご盛りにも利用できるようにしたい。という2点が主要な内容で、これに加え（3）ネット販売用にメール便で送付可能な5個入りパッケージ。という要望も出された。

具体的支援項目

- ・箱形状や調理方法の図解も含むパッケージデザイン
デザイン支援の経過

ネット販売用パッケージは既存の具体例を示し、特にデザインする必要はなしとして除外。高坏に載せられるパッケージ形状を多数試作して検討した。

これと並行してこの製品の箱詰め作業を委託している地域の作業所を訪問し、障害者による作業現場を視察した。

この結果、箱形態については多数の試作案の中から、従来の商品と併売する際のこの商品の位置づけ、パッケージデザインとしての外観、コスト、組み立て及び箱詰め作業の難易度等を総合的に勘案し、高坏に載せるのに適した形状とサイズの六角形の箱形態を決定した。

箱はフタとミで構成し、開けるまでフタで隠れるミの表面を利用して調理方法と注意書きや写真付き図解を入れることとした。

結果

完成したパッケージデザインは、同社の要望に合い高坏に載せて供えるのに適した形状、サイズ、外観のものとなり、併せて葬儀のかご盛りにも利用できる形となった。

従来品も日常利用として併売する予定であるが、本商品は従来品と比べて和菓子のパッケージを想起させる高級感のある外観であり、3個まとめて箱詰めし進物用として販売することも検討している。



図3. 完成したデザイン（試作モデル）

「食べきりサイズの金山寺味噌」におけるデザイン支援 平成 21 年度マーケット・イン商品化支援事業

(工芸・デザイン部) 山本芳也

○支援構成

- 事業者名 : 天田屋 (御坊市) 中村公治
- 開発テーマ : 食べきりサイズの金山寺味噌
- 指導員 : 久保寛蕉 (グラフィック他全般)
: 濱田智司 (マーケット)
- 担当者 : 山本芳也

○支援内容

①事業着手に至る経緯

当初、前年度のデザイン相談事業で、「和歌山の金山寺味噌」を全国の方々に知って貰いたいので、パッケージデザインをお願いしたいとの相談があった。しかしながら「それはデザインもさることながらパッケージサイズの問題じゃないでしょうか？ 現状の樽入りなどの大容量サイズは核家族化が進む今日、消費者ニーズに合致していないので、“ファミリーサイズからプライベートサイズ”への商品化を目指すべきでは？」と提言した。その後、平成 21 年度のマーケット・イン商品化支援事業にてデザイン支援を行った。

②具体的デザイン支援項目

- ・パッケージデザイン、ロゴ、ネーミング
- ・PR 用ポップ関連 (ポスター、チラシ等)

③デザイン支援の経過

- ・食べきりサイズ 1 食用の適量に関係者で試食した所、20g が最適量であると決定した。(図 1)
- ・通常プラスチックケースの中のビニール袋に味噌を入れて販売している形体をとっているが、本テーマの場合、そのパッキング方法の見直しから始める必要があった。味噌は発酵食品なので、想定していた PE フィルム素材のパックに味噌を充填後、密封し長時間放置すると、膨張し破裂することが判明した。当然味噌の味、色、風味も劣化した。それを回避する加工方法を探り出し、最終的には冷蔵販売することにした。(既に、一部スーパーでは味噌も冷蔵販売している)
- ・販売価格の決定に当たっては、当センター職員対象にアンケート調査を行い、その結果も参考とした。



図 1. 食べきりサイズ



図 2. 当初案

- ・パッケージのノッチ箇所をカットし、開封する際、「添付ラベルの粘着物が味噌に触れ、消費者が敬遠するのではないか」という意見が出た。その回避策として、ラベルの添付形状を変更するに至った。
- ・紙箱に 6 個詰め合わせたセット形体のパッケージデザインを企画するに当たり、当初案は紙の占める割合があまりにも多く且つサイズが大きい (図 2) ので、昨今のエコ時代に逆行した形体であり、消費者 (特に主婦層) が敬遠すると判断した。その後、コンパクトでシンプルをコンセプトとしたキュービック型の紙パッケージを提案し、最終完成に至った。



図 3. 6 個入り紙箱セット

④結果

- ・今までの金山寺味噌のパッケージのイメージから掛け離れた斬新な 20g 入りの一食での食べきれの清潔なデザインに仕上がった。6 個入り紙箱セット (図 3) も県外からの観光客などが試し買いし易いデザイン形体にした。また、価格は申請者によって最終決定されるが、目下の所 1 個売りで 120~130 円。6 個入り紙箱セットで 800~850 円で販売予定とのことである。地元県内のリピータ以外の新規購入者の販路に繋がると思われる。
- ・また販売促進用のポスターも制作した。(図 4)



図 4. 販売促進用のポスター

「減塩白干し梅干し」におけるデザイン支援 平成 21 年度マーケット・イン商品化支援事業

(工芸・デザイン部) 山本芳也

支援構成

事業者名 : みかへりや (みなべ町) 坂本剛毅
 開発テーマ: 減塩白干し梅干し
 指導員 : 島崎智子 (パッケージデザイン)
 : 水木 実 (流通、販路)
 担当者 : 山本芳也

具体的デザイン支援項目

- ・パッケージデザイン、ロゴ、ネーミング、DM案内
- ・ポップ用ポスター (図2)

支援内容

事業着手に至る経緯

以下、坂本社長談です。・・・「昔ながらの製法による白干し梅干しは、塩分が20%程度あり、高血圧などの持病のある方や、高齢者には“食べたくても食べられない”と敬遠されてきました。一方、昨今の調味梅干しの普及にあいまって“昔ながらの白干し梅干しを食べたい”という強いニーズを消費者からよく耳にします。“もし、低塩分(10%程度)の白干し梅干しがあれば、是非食べたい”といった全国の消費者の声に答えて開発したのが、今回の減塩白干し梅干しです。当製品は昔ながらの製法を守り(調味液は使用しない)、漬け込み工程で減塩(9%)し、当店独自の製法で生産しています。思い入れのある新商品であり、他社との差別化を図るため、特有のネーミングや目を引くパッケージ本商品イメージを伝達し、“消費者から選ばれる商品”に育てていきたいと考えています。もちろん梅干しの品質、味には絶対の自信があります。通常の梅干しパッケージとは一味違った斬新なデザインに仕上げたいと考えておりました折りに、和歌山県工業技術センターでマーケット・イン商品化支援事業を募集しているのを知り、応募したところ、採択され当センターのデザイン支援を受けることができ、本商品の完成に至りました。」

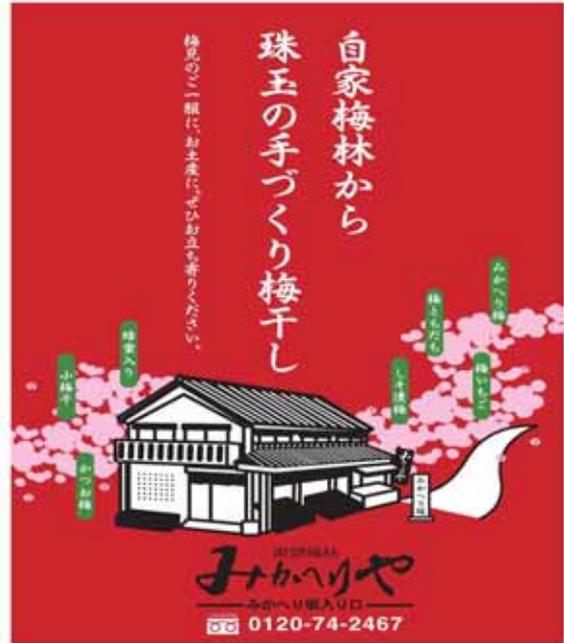


図2. ポップ用ポスター

デザイン支援の経過

4Lサイズの梅干しを個別包装し、白色の帯をタテに巻き、その上に赤文字で「夏づくり」2009。」とネーミングし、ロゴ決定した。(図1)

結果

梅干し9個を従来品との差別化を図るため、台形状の独特な紙箱に納め最終形体とした。白色を基調とし、インパクトある色で商品名を書き込んだ。(図3)



図1. 商品チラシ



図3. 最終製品

皮革材料へのホルムアルデヒドの収着（第2報）

（繊維皮革部） 田口義章、由良好史、解野誠司

1. はじめに

ホルムアルデヒドは、皮革素材を含む様々な素材の加工においてきわめて有用な加工薬剤として従来から重用されてきた。しかし、ホルムアルデヒドが内包する人体への悪影響についても早くから指摘されてきており、「日本エコレザー基準値」でもその基準が設定されている。

遊離ホルムアルデヒドの発生の回避については、その発生源と考えられる鞣剤や再鞣剤あるいは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。ただ、そのようなホルムアルデヒドフリーの革にあっても、素材製造の現場から2次加工メーカ、革製品流通業者あるいは小売の現場、さらには消費者の段階まで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袋やケースなどの閉鎖系において混在・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。こうした皮革に関するホルムアルデヒド汚染の程度やその発生状況などその実態については、関連する実証的な検討報告は極めて少ない状況にある。

前報¹⁾では、気相から皮革材料へのホルムアルデヒドの収着のモデルとして、牛ウエットブルー革について、デシケータ法による閉鎖系におけるホルムアルデヒドの収着の検討を行った。規制値を越えるレベルの遊離ホルムアルデヒド量が検出される可能性のあるホルムアルデヒドの雰囲気濃度を推定した。

前報での実験系におけるホルムアルデヒドの初期気相濃度が、厚生労働省の策定した室内濃度指針値などとオーダが異なるほど、実際に起こりえる環境と比べ極めて濃厚なホルムアルデヒド濃度での測定結果であったので、本報では、実際の環境レベルに近い、希薄な気相濃度のホルムアルデヒドを同一試料に対して、繰り返し暴露した際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の評価を行った。合わせて、前報よりも高濃度領域を含む、さまざまなホルムアルデヒド濃度環境下における暴露を行った際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の評価を行った。

2. 実験

2.1 試料革

試料革は前報と同様に、牛ウエットブルー革を選定した。本実験に用いた、試験革のスペックは表1の通りである。試験革からの遊離ホルムアルデヒドは検出されず、また、試験革中の含有ホルムアルデヒドも検

出されないことを確認した。

サンプリングにあたっては、平均化するために次の操作を行った。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。

表1. 本実験に使用した牛ウエットブルーの仕様

項目	仕様
厚さ	1.4mm
クロム含有量	2.7%
液中熱収縮温度	105
遊離ホルムアルデヒド量	2 ppm
ホルムアルデヒド含有量	3 ppm

2.2 試験装置

図1の左写真のように調整した試験革を結晶皿にいれ、図1の右写真の試験容器に設置した。試験容器は内容量6Lのデシケータを用い、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。



図1. 裁断・混合・秤量した試験革および試験容器

2.3 ホルムアルデヒド試験液の調整

試験液調整に用いる試薬のホルムアルデヒド液(37%)は、あらかじめJIS L 1041により、ホルムアルデヒド含有量を標定した。ホルムアルデヒド液はメタノールにより所定濃度に希釈・調整して使用した。

2.4 収着実験

収着実験の試料革は約1gとした。所定濃度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、試験装置の時計皿上に滴下し、直ちにデシケータの蓋を閉めて収着実験を行った。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の測定用には、それぞれ別のデシケータを各2つずつ用いた。

2.5 ホルムアルデヒドの遊離量・含有量の測定

所定濃度のホルムアルデヒドを与えたデシケータ中で、所定時間、ホルムアルデヒドに暴露した試験革について、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、JIS L 1041 アセチルアセトン法 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アセチルアセトン法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 繰り返し暴露試験

図2には、3パターンの暴露方法で、 1.7×10^{-6} molのホルムアルデヒドを与えた系に対する、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。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は50ppmである。図2に示した3パターンの暴露方法は下記の通りである。

- 1) ホルムアルデヒド 1.7×10^{-6} mol を1回で与え、24時間放置し、試験革をサンプリングした系
- 2) 1)の試験液を10分の1に希釈した試験液を用い、ホルムアルデヒド 1.7×10^{-7} mol を10回与えた系。試験液を与える間隔は24時間以上とし、10回目の付与の24時間後、試験革をサンプリングした系
- 3) 1)の試験液を100分の1に希釈した試験液を用い、ホルムアルデヒド 1.7×10^{-8} mol を100回与えた系。試験液を与える間隔は24時間以上とし、100回目の付与の24時間後、試験革をサンプリングした系

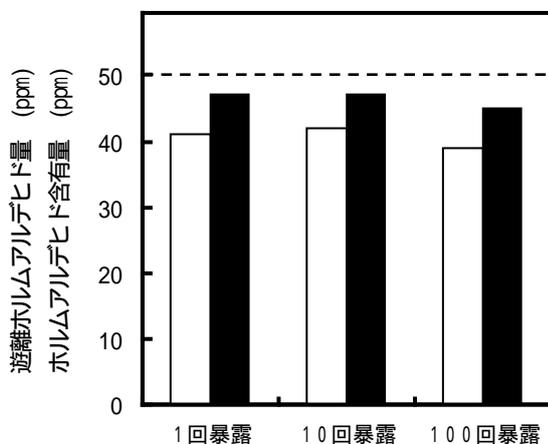


図2. 繰り返し暴露した試験革の遊離ホルムアルデヒド量およびホルムアルデヒド含有量

遊離ホルムアルデヒド量 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)

図2の1回暴露の結果より、試験革には、系に与えたホルムアルデヒドの約95%が収着しており、その約85%が遊離ホルムアルデヒドとして検出されることが認められる。暴露回数10回でも同様の傾向であり、100回暴露の場合、わずかに収着量が低い傾向ではあるが、本結果より、試験革へのホルムアルデヒドの収着量は、暴露1回分の系の濃度によらず、系に与えるホルムアルデヒドの量により決まると考えられる。

また、図3の系の気相ホルムアルデヒド濃度のオーダを確認するためにガス検知管での実測を行った。容器には、試験革を入れず、1回暴露の付与量、10回暴露の1回分の付与量、100回暴露の1回分の付与量の試験液を入れ24時間後の容器内のホルムアルデヒドの気相濃度をガス検知管により測定した。結果は、1回暴露が1ppm オーダ、10回暴露の1回分が0.1ppm オーダ、100回暴露の1回分はガス検知管の検出限界以下(0.05ppm以下)であることが確認できた。

よって、以上の結果は、厚生労働省の策定した室内濃度指針値が0.08ppmであることを考え合わせると、実際のホルムアルデヒド環境濃度に相当するような低濃度の気相濃度の場合でも、連続的あるいは断続的にホルムアルデヒドに曝されることで、皮革への収着量は積算的に大きくなることを示唆するものである。

次に、試験革へのホルムアルデヒド収着挙動における気相濃度の影響について調べるために、全量の収着を仮定した場合のホルムアルデヒド含有量の推定値が5ppm~5000ppmとなる系を設定し、同様の実験を行った。

3.2 さまざまな濃度環境下における暴露試験

図3には、全量の収着を仮定した場合のホルムアルデヒド含有量の推定値が5ppm~5000ppmとなる系で、24時間、ホルムアルデヒドに暴露した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。

図3より、試験条件の濃度範囲内で、見かけの飽和収着量に相当する値は確認できず、系に与えたホルムアルデヒド量が増大すれば、遊離ホルムアルデヒド量、ホルムアルデヒド含有量とも増大する関係であることが明らかである。また、高濃度ほどホルムアルデヒド含有量が全量収着の推定値より低くなる傾向も明らかである。測定値と推定値の差については、予備実験の際にガス検知管によって、収着試験後の気相濃度を測定し、収着されず、気相に存在するホルムアルデヒドの存在を確認している。しかしながら、気相濃度測定の精度に問題があり、現在のところ定量的議論が可能なデータは得られていない。

図3より、気相からの収着でも、遊離ホルムアルデヒド量が、日本エコレザー基準の成人(皮膚非接触)

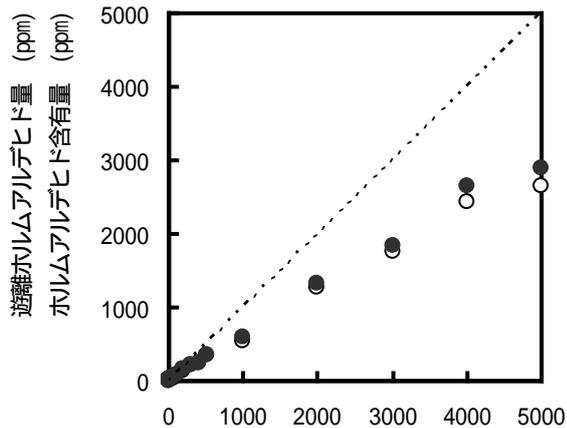


図3．皮革材料へのホルムアルデヒド収着挙動における気相濃度の影響
遊離ホルムアルデヒド量、ホルムアルデヒド含有量
全量の収着を仮定したホルムアルデヒド含有量の推定値
(点線)

用の基準値 300mg/kg をはるかに超える可能性があることを示している。図2のホルムアルデヒド収着における積算的效果を考え合わせると、ホルムアルデヒド移染に起因する遊離ホルムアルデヒド量の管理は、ホルムアルデヒド発生源からの放散速度やホルムアルデヒド環境濃度ではなく、想定される系中の総量によって行う必要があると考えられる。以上、非ホルムアルデヒド革、低ホルムアルデヒド革に関する対策は、製造技術のみにより行えるものでなく、流通、保管を含め考慮しなければいけないことの実証的データが示せたものとする。

3.3 ホルムアルデヒド移染対策に関する考察

繊維製品におけるホルムアルデヒド移染に関しては既に以下のような報告例がある。菊池ら²⁾は、繊維製品を収納するタンス等における移染の発生に関して報告している。菊池らは、タンス等の各構造部材からの放散量が比較的低くても、引き出しの中でホルムアルデヒドが継続的に放散し続ける状況にあっては放散量が積算的に大きくなり、その中に置かれた繊維製品についても基準値を超える移染を受けるものがあることを指摘している。また、名古屋市衛生研究所らで実施された試験³⁾では、低濃度(0.08ppm)ホルムアルデヒド環境と高濃度(0.51ppm)ホルムアルデヒド環境において保管した市販のプリント衣料品について、高濃度環境にあっては乳幼児用基準を超えること、また低濃度環境の中においても基準値を超過するものがあることが報告されている。

繊維製品におけるホルムアルデヒド移染の対策としては、移染防止のためにポリエチレン袋などに密封す

ること、報告例のようなホルムアルデヒド移染を生じた場合は、水系洗濯によって収着したホルムアルデヒドを除去することが啓蒙されている

皮革製品の場合、本報の結果と水系洗濯による対策の困難さを考えれば、流通、保管時に密封等を行い、いかにホルムアルデヒドに触れないようにするかに留意することの重要性が再認識できると考える。

参考文献

- 1) 田口義章、由良好史、宮本昌幸、中村允、解野誠司、大萩成男 平成20年度和歌山県工業技術センター研究報告 2009, p.23.
- 2) 菊池洋子、山野辺秀夫、伊藤弘一 東京都健康安全研究センター研究年報 2004, 55, p.85-92.
- 3) 名古屋市消費生活センターWeb、消費生活関連テスト、平成16年度 プリント衣類
<http://www.seikatsu.city.nagoya.jp/test/shibai/printirui.pdf>

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 21 年度）

平成 22 年 10 月

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



未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター