

平成28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

研究報告発刊にあたって

「平成28年度研究報告*」の冊子を発刊いたしました。

本冊子「平成28年度研究報告」には、平成27年度に実施した研究から10報の報告書と、平成22年度から平成26年度まで実施した農林水産省委託プロジェクトに関する報告書1報を収録しました。少しでも皆様のお役に立つ事ができれば幸いです。

なお、平成27年度に当センターで実施した研究事業は、

- ・ 所内選定による地域産業活性化促進事業15件
- ・ 県内選定による未来企業育成事業1件
- ・ 農林水産競争力アップ技術開発事業2件
- ・ 国等の委託・補助事業では戦略的基盤技術高度化支援事業2件
- ・ 農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業実用技術開発ステージ1件
- ・ 産総研地域連携戦略予算プロジェクト1件
- ・ (一財)内藤泰春科学技術振興財団調査・研究開発助成事業1件
- ・ (公財)廃棄物・3R研究財団廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度1件
- ・ 県内企業からの依頼による受託研究22件

でした。

これらの概要については、平成28年11月に発刊した「和歌山県工業技術センター 平成27年度業務年報」にまとめていますので、ご参照下さい。

当報告書について、ご意見やご質問などございましたらお気軽にご連絡下さい。

連絡先 和歌山県工業技術センター 企画総務部 技術企画課
〒649-6261 和歌山市小倉60番地
TEL : (073) 477-1271
FAX : (073) 477-2880
ウェブサイト : <http://www.wakayama-kg.jp/>

(ウェブサイトにおいて、過去数年分の課題一覧やカラーでご覧頂ける「研究報告」、「業務年報」などのセンター刊行物を公開しております。)

*従来、本冊子では主として発行年度の前年度に実施した研究の報告を掲載していたため、その表題を「<発行年度の前年度>研究報告」としていましたが、創立百周年にあたる本年度を期に、「<発行年度>研究報告」と変更いたしました。

目次

1	ウメ「露茜」果皮果肉粉碎物への酵素処理と得られる果汁の特徴 根来圭一、赤木知裕、片桐実菜、森一、竹中正好、北村祐人、下博圭	1
2	ウメ「露茜」の青果、追熟果を用いるジャムの加工 片桐実菜、根来圭一、赤木知裕、森一、竹中正好、北村祐人、下博圭	4
3	微生物によるウメ調味液の有効活用技術 中村允、山際秀誠、藤原真紀	7
4	3Dプリンタ造形品への有限要素法シミュレーション適用技術に関する研究 上森大誠、花坂寿章、小石英之	10
5	マイクロリアクターでの乳化・解乳化現象 土谷茜、森一、森めぐみ	14
6	ラッカーゼを用いた芳香族アルデヒド類の合成 吉村侑子、森一、藤原真紀、野中亜優美	17
7	分散性向上を目指した有機顔料の開発 森めぐみ、土谷茜、森岳志、森一、解野誠司	19
8	バイオマス由来マイクロビーズを用いた新規帯電防止剤の開発 大崎秀介、小畑俊嗣、森岳志、森一	22
9	強酸水溶液中のトルエン定量法の開発 大南真緒、町谷功司、松本明弘、大崎秀介	25
10	モモ未熟果実を化粧品原料として使用するための研究 石原理恵、堀内達司、橋爪崇、石井光代	27
11	農業用アシストスーツの性能評価のための耐久試験 徳本真一、上野吉史、花坂寿章、上森大誠、坂下勝則	30

ウメ「露茜」果皮果肉粉碎物への酵素処理と 得られる果汁の特徴

(食品産業部) 根来圭一、赤木知裕、片桐実菜

(化学産業部) 森 一

(果樹試験場うめ研究所) 竹中正好、北村祐人、下 博圭

要 旨

ウメの新品種「露茜」の特長である赤色を活かした加工食品の開発を行っている。今回「露茜」の果汁製造において、果皮果肉粉碎物に対する酵素処理と得られる果汁の特徴について検討を行った。その結果、特定の酵素で処理することにより、アントシアニン含量を減らすことなく果汁収率や総ポリフェノール含量、また抗酸化能を向上させることが可能であることを見いだした。

1. 緒言

ウメは、その果実中にクエン酸などの有機酸や糖アルコールであるソルビトール、また抗酸化能を有するβ-カロテンやポリフェノール類など、多くの機能性成分を豊富に含有している¹⁻⁷⁾。そうしたウメの中でも、新品種である「露茜」はアントシアニン色素を豊富に含有し、成熟やエチレンを用いた追熟により果皮および果肉が赤色になるという特徴を有する⁸⁻¹⁰⁾。さらに、代表的なウメの品種である「南高」と比較しても高い抗酸化能を示すことが知られている¹¹⁾。すなわち、機能性を保持しつつ、鮮やかな色彩を付与可能な新しい商材として期待されている品種である。

我々は、この「露茜」の特長を活かした食品加工素材の開発に向けた取り組みとして、赤色果汁の調製とその付加価値向上に関する取り組みを実施してきている。今回、「露茜」の果皮果肉粉碎物に対し酵素処理を行うことで、果汁収率やアントシアニン含量、総ポリフェノール含量、そして抗酸化能にどのような影響がでるのかについて検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 「露茜」果皮果肉粉碎物の調製

2013年に和歌山県果樹試験場うめ研究所で採取・追熟され、果皮および果肉が十分に赤色着色した「露茜」果実を用いた。これら果実から種を除き、回転式ナイフミルで粉碎して果皮果肉粉碎物を調製し、以後の試験に供した。

2. 2 果汁の調製およびその評価法

果皮果肉粉碎物に酵素製剤を添加(0.5%(w/w))し、50℃で3時間加熱振とうした後、さらに80℃で20分間加熱振とうを行った。その後、19,280×gで5分間遠心分離した後上清を採取し、果汁とした。得られた果汁について、重量法により収率を算出するとともに、

アントシアニン含量、総ポリフェノール含量および抗酸化能の測定を行った。アントシアニン含量は、520 nmの吸光度を測定することによりシアニジン-3-グルコシド相当量として算出した。また総ポリフェノール含量はFolin-Ciocalteu法により没食子酸相当量として算出し、抗酸化能はH-ORAC(Hydroxyl Radical Antioxidant Capacity)分析法¹²⁾によりTrolox相当量として算出した。なお比較のため、酵素製剤を添加せずに加熱振とう処理および遠心分離を行うことにより得られる果汁を「対照」、加熱振とう処理などを行わずに遠心分離のみから得られる果汁を「無処理」とし、酵素処理を行った果汁同様に評価を行った。

また酵素としては、セルラーゼを主とする酵素製剤であるセルラーゼ TP5、アクレモセルラーゼ KM(以上協和化成(株))およびセルクラスト 1.5L(Novozymes社)、β-グルカナナーゼ製剤であるビスコザイム L(Novozymes社)、ペクチナーゼを主とする酵素製剤であるスミチーム SPC(新日本化学工業(株))およびマセロチーム A(ヤクルト薬品工業(株))の6種類の酵素製剤を使用した。

3. 結果と考察

3. 1 果汁の収率

図1に示すように、いずれの酵素においても処理を行うことにより、「無処理」と比較して果汁収率が向上することが明らかとなった。中でもセルラーゼ TP5およびアクレモセルラーゼ KMを使用した場合に果汁収率が大きく向上し、続いてビスコザイム Lおよびスミチーム SPC、そしてセルクラスト 1.5L およびマセロチーム Aという順序で効果が得られることがわかった。なお、「対照」では得られる果汁の量が大きく減少したが、これは加熱処理を経ることで果皮果肉粉碎物の粘度が上がったことが原因と考えられる。

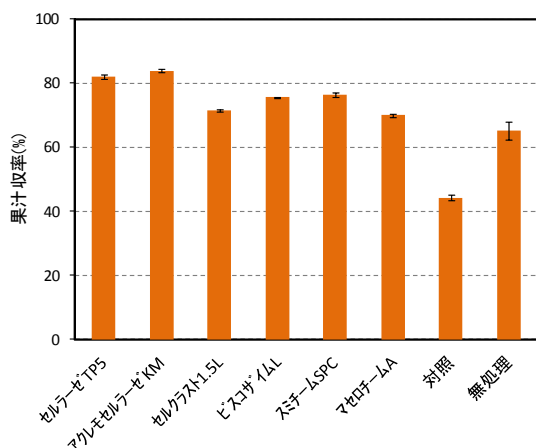


図1. 各果汁の収率¹³⁾

3. 2 果汁中のアントシアニン含量

得られた果汁に対し、アントシアニン含量の測定を行った(図2)。その結果、ビスコザイムLやスミチーム SPC、そしてマセロチームAで処理することにより得られた果汁中のアントシアニン含量は、「対照」および「無処理」により得られる量とほぼ同じであることが明らかとなった。一方、セルラーゼ製剤であるセルラーゼ TP5 およびアクレモセルラーゼ KM、セルクラスト 1.5L で処理した場合には、アントシアニン含量の減少がみられた。これは、これらの製剤に含まれるβ-グルコシダーゼ等のアントシアニン色素を分解する酵素の存在が原因と考えられる^{14,15)}。なお、セルラーゼ製剤の中ではセルクラスト 1.5L で処理した場合に、最もアントシアニン含量に影響が小さいことがわかった。

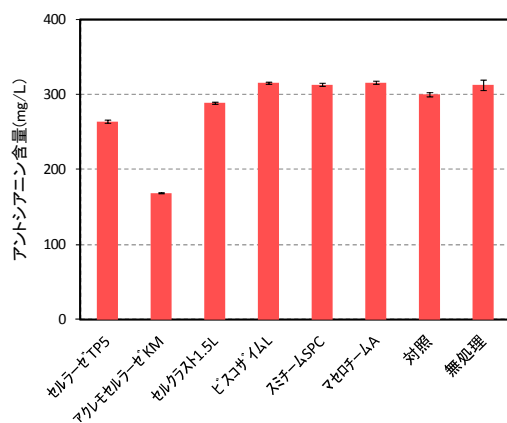


図2. 各果汁中のアントシアニン含量¹³⁾

3. 3 果汁中の総ポリフェノール含量

果汁中の総ポリフェノール含量を調べた結果を図3に示す。まず、「無処理」と「対照」の比較より、果皮果肉粉砕物に対して加熱処理を行うだけでも総ポリ

フェノール含量が向上することがわかった。また、セルラーゼ製剤以外の3種の製剤で処理した場合には「対照」よりも含量が増加していることから、これらの酵素製剤には総ポリフェノール含量を向上させる効果があることが明らかとなった。特に、ペクチナーゼ製剤であるスミチーム SPC でその効果が高いことが確認された。

一方、セルラーゼ製剤による処理においては「対照」よりも減少していることから、アントシアニンと同様にβ-グルコシダーゼ等の酵素の存在が総ポリフェノール含量に影響を与えている可能性が示唆された。

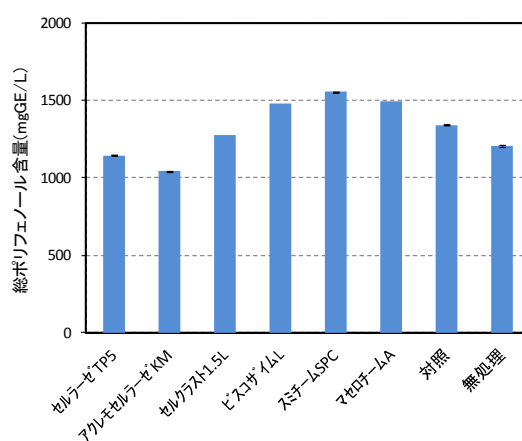


図3. 各果汁中の総ポリフェノール含量¹³⁾

3. 4 果汁の抗酸化能

果汁の抗酸化能について、H-ORAC 分析法により評価を行った(図4)。一般的にポリフェノールは抗酸化能を有していることから、各果汁の抗酸化能の値と総ポリフェノール含量の値の間には相関のある結果が得られた。しかしながら、セルクラスト 1.5L やビスコザイムL、スミチーム SPC で処理された果汁では、他の果汁と比べて相対的に抗酸化能が向上していることがわかった。すなわち、これらの酵素製剤で処理された果汁中には、抗酸化能が極めて高いポリフェノール類

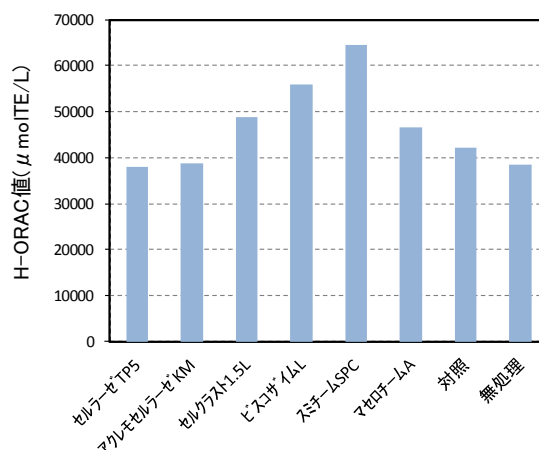


図4. 各果汁のH-ORAC値

もしくは総ポリフェノールとして検出される物質以外の抗酸化能を有する成分の存在が示唆された。

4. まとめ

赤色色素を有する「露茜」を原料とした高付加価値食品加工素材の開発を目的として、その果汁に着目し、酵素処理による果汁収率や機能性成分量の向上について検討を行った。その結果、 β -グルコナーゼ製剤であるビスコザイムLやペクチナーゼ製剤であるスミチーム SPC およびマセロチームAで処理することにより、アントシアニン含量を減らすことなく果汁収率や総ポリフェノール含量、また抗酸化能を向上させることが可能であることを見いだした。一方、セルラーゼ製剤であるセルラーゼ TP5 およびクレモセルラーゼ KM、セルクラスト 1.5L で処理した結果、果汁収率は向上するものの、アントシアニン含量、総ポリフェノール含量ともに減少することがわかった。これは、製剤中に含まれる β -グルコシダーゼ等の存在が原因と考えられる。

今後は、今回得られた知見を基にさらに効果の高い製剤の探索を行う予定である。

5. 謝辞

本研究は、農林水産省による「農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業（課題番号 25097c）」において実施した。

参考文献

- 1) 伊藤三郎 *果実の化学* **1991**, 60-65.
- 2) 尾崎嘉彦 *地域特産物の生理機能・活用便覧* **2004**, 245-250.
- 3) 戸田吉紀、高野晃一 *糖アルコールの新知識* **2006**, 14-22.
- 4) 田中敬一 *農業技術体系果樹編8*, **2002**, 143-148.
- 5) 矢野昌充、川崎あけみ、加藤雅也、生駒吉織、田中敬一、山田昌彦、松本光、杉浦実 *日本フードファクター学会講演要旨集* **2002**, 7, 23.
- 6) 田中敬一 *果物のはたらき*, **2003**, 84.
- 7) 味村妃紗、後藤瞳、尾崎嘉彦、山西妃早子、矢野史子、三谷隆彦 *日本農芸化学会大会講演要旨集* **2005**, 100.
- 8) 山口正己、八重垣英明、末貞佑子、土師岳、三宅正則、内田誠 *園芸学研究* **2008**, 7, 299.
- 9) 大江孝明、根来圭一、竹中正好、古屋挙幸、三谷隆彦、櫻井直樹 *日本食品科学工学会第58回大会講演集* **2011**, 67.
- 10) 大江孝明、竹中正好、根来圭一、古屋挙幸、三谷隆彦 特許第5796825号.
- 11) 根来圭一、赤木知裕、大江孝明、竹中正好 *園芸学研究* **2013**, 12, 314.
- 12) Watanabe, J.; Oki, T.; Takebayashi, J.; Yamasaki, K.; Takano-Ishikawa, Y.; Hino, A.; Yasui, A. *Analytical Sciences*, **2012**, 28, 159-165.
- 13) 図中のエラーバーは標準偏差 (SE) を示す (n=3) .
- 14) Ueda, S.; Teramoto, Y.; Saigusa, N.; Ueki, T.; Ohba, R.; Yoshizawa, K. *J. Ferment. Bioeng.*, **1991**, 72, 173-178.
- 15) 上塘賀子、瀬戸口眞治、高峯和則、渡部由香、鮫島吉廣、八木史郎 *J. Brew. Soc. Japan*, **2008**, 103, 193-200.

ウメ「露茜」の青果、追熟果を用いるジャムの加工

(食品産業部) 片桐実菜、根来圭一、赤木知裕

(化学産業部) 森 一

(果樹試験場うめ研究所) 竹中正好、北村祐人、下 博圭

要 旨

「露茜」ジャムの調製に際して、果皮および果肉が赤色を呈した追熟果を用いると、濃赤色のジャムが出来るがゲル化が不十分となる課題があった。本研究では追熟果に青果を配合し、ジャムの物性、色調および品質特性に与える影響を調べた。その結果、青果の配合量依存的にジャムのゲル強度は増加することが分かった。また、青果の配合による色調への影響は小さかった。一方、青果の配合量依存的に香気成分量は減少し、味質にも影響を与えることが示唆された。以上のことから、「露茜」ジャムの調製において、青果の配合はゲル強度の増加に有効であり赤色の呈色を妨害することはないが、配合量は香りや味質の評価と合わせて検討する必要があると考えられる。

1. 緒言

ウメ「露茜」は、スモモとウメの種間交雑による新品種であり、果皮および果肉が赤色に着色することを特徴としている^{1,2)}。「露茜」の赤色は、果実に含まれるアントシアニンに由来し、この濃度は追熟処理により著しく増加することが知られている³⁾。すなわち、赤色を活かした加工品を作製するためには、追熟後の果実(追熟果)を用いる必要がある。

また、ジャム等ゲル状食品のゲル化は、一般に、果実に含まれるペクチンのゲル化作用に由来することが知られている。ペクチンが十分にゲル化するためには、ペクチンの量とともに分子量の大きいことが重要である⁴⁾。

昨年度、赤色を呈した「露茜」の追熟果を用いてジャムを調製したところ、濃赤色のジャムが出来たが、ゲル化剤を使用しなければゲル化が不十分となることが分かった⁵⁾。これは、果実の追熟処理中に内在するペクチンが低分子化⁶⁾されるためであると考えられた。

そこで本研究では、色味が良く、かつゲル化剤を使用しなくても十分なゲル強度を示す「露茜」ジャムを調製するために、追熟果に青果(熟度が若く、追熟処理を行わない果実)を一定量配合し、ジャムの物性や色調に与える影響を検討した。併せて、青果の配合に伴うジャムの香りや味質等の品質特性へ与える影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試験果実

2015年に和歌山県果樹試験場うめ研究所で採取した「露茜」青果(無着色果実)および追熟果を試験材料

とした。追熟果は、着色初期の果実を機能性段ボール内で6日間エチレン処理し、果皮および果肉が十分に赤色着色した果実を用いた。

2.2 粗ペクチン(アルコール不溶性画分; AIS)の調製と溶解度による分画

AISの調製と溶解度による分画は、真部ら⁷⁾の方法を一部改変して行った。

青果、追熟果の果肉をそれぞれ3倍量の99.5%エタノールに浸漬し、75℃の湯浴で30分間加熱した。ホモジナイザーで果肉を磨砕後、吸引ろ過し、70%エタノールでろ液に糖の溶出が見られなくなるまで残渣を十分に洗浄した。さらにこの残渣を99.5%エタノール、エーテルで順次洗浄し、デシケーター中で乾燥後、ミルで粉砕し、AIS乾燥粉末を得た。

AIS乾燥粉末を水に懸濁し、数時間室温に静置した後、吸引ろ過して水溶性画分(WSP)と残渣を得た。水に不溶性残渣を、0.4%ヘキサメタリン酸溶液に懸濁し、室温に数時間静置した後、塩可溶性画分(HXSP)と残渣を得た。この残渣を、0.5N塩酸に懸濁、90~100℃で1時間加熱し、酸可溶性画分(HSP)と残渣を得た。さらに、この残渣を0.5N水酸化ナトリウム溶液に懸濁し、室温に一晩静置した後、アルカリ可溶性画分(SSP)を得た。

2.3 ペクチン量の定量

ペクチン主鎖の構成糖はウロン酸の一種であるガラクトuron酸である。ペクチン量の定量は、ウロン酸の定量法である3,5-ジメチルフェニル法⁸⁾により行った。

2.4 ジャムの調製

果実は、種を除いた後、果皮を含む果肉をナイフミルで粉砕しピューレを調製した。これを-30℃に保管、適宜解凍して使用した。

追熟果に青果の割合が 0, 25, 50, 75% (w/w) になるように配合した果肉ピューレと、果肉量と等量のグラニュー糖、少量の水を混合し、ホットプレート (250℃) で Brix 55 となるまで加熱濃縮した。これを 30 ml 容ビーカーに 15 g 分注し、4℃に一晚以上静置した後、色調およびゲル強度の測定に供した。

2. 5 色調の測定

分光測色計 (コニカミノルタ, CM-600D) を用いて、ビーカー中でゲル化したジャムを容器底部より、光源 D65、10° 視野、SCE (正反射光除外) 方式で L*値、a*値、b*値を測定した。

2. 6 ゲル強度の測定

ゲル強度の測定にはレオメーター (サン科学, CR-500DX) を用いた。ゲル化したジャムを円柱形プランジャー (φ20 mm) で 20 mm/min の速度で圧縮し、このプランジャーがジャムに侵入するときの荷重値 (N) とプランジャーの断面積 (m²) よりゲル強度 (N/m²) を算出した。測定は 20℃において行った。

2. 7 酸度

酸度は、中和に要する水酸化ナトリウムの滴定値をクエン酸換算値として算出した。

2. 8 香気成分分析 (SBSE 法)

ジャムを水で 5 倍希釈し、この溶液中に Gerstel 社製 Twister を投入した。溶液中の成分を室温下、一晚捕集し、GC/MS (GC 部 Agilent 7890A、MS 部 Agilent 5975C、加熱脱着装置 Gerstel TDU/CIS4) により分析した。化合物の推定は NIST08 および Aroma Office ver. 2 により行った。分析条件は以下の通りとした。

- ・カラム DB-WAX, 0.25 mmφ×30 m, 膜厚 0.25 μm
- ・カラム温度 40℃(5分)→4℃/分→220℃(10分)
- ・注入方法 スプリット (10:1)

3. 結果と考察

3. 1 青果および追熟果のペクチン組成

一般に、ジャムの物性は、果実に含まれるペクチン量および組成により変化する。本実験で使用した果実中のペクチンを粗精製し、溶解度により分画した。

図 1 のとおり、果肉 100g に含まれるペクチン量 (WSP、HXSP、HSP、SSP の総和) は約 550 mg であり、青果と追熟果で変わらなかった。一方、青果に含まれるペクチンの約 80% は HSP であったのに対し、追熟果に含まれるペクチンは約 50% が WSP、40% が HSP であった (図 1)。追熟処理により、HSP の一部が低分子化されて可溶化し、WSP の割合が増加したことが考えられる。

3. 2 ジャムの色調、物性 (ゲル強度)、酸度

上記の果実を用いてジャムを調製し、青果の配合がジャムの色調、物性、酸度に与える影響を調べた。結

果をそれぞれ図 2、図 3、表 1 に示す。

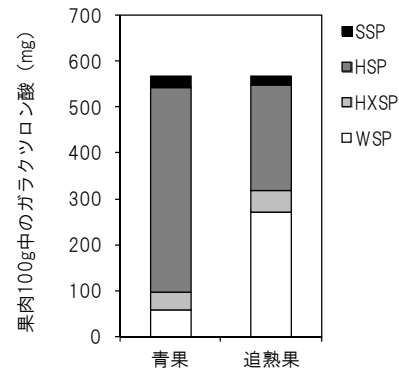


図 1. 「露茜」青果および追熟果のペクチン量と溶解度による分画
WSP: 水溶性画分, HXSP: 塩可溶性画分, HSP: 酸可溶性画分, SSP: アルカリ可溶性画分

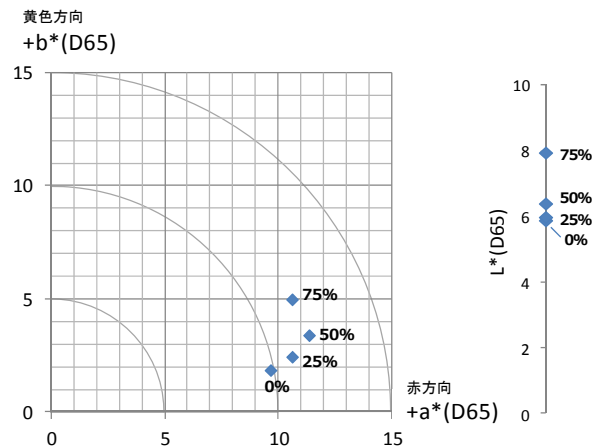


図 2. ジャムの色調

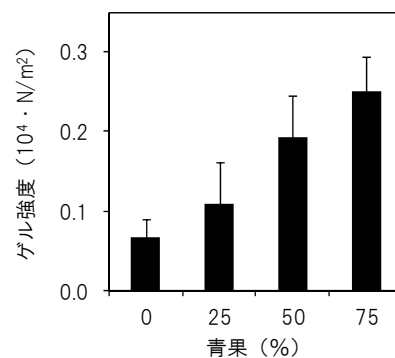


図 3. ジャムのゲル強度

色調測定の結果、追熟果のみで調製したジャムは、暗い赤色を呈した (図 2)。青果の配合により色調に大きな変化は見られなかったが、配合量が多いほど黄

色みを増し、明るくなる傾向が見られた。青果の配合は、追熟果による赤色の呈色を妨げることはなかった。

昨年度、追熟果のみで調製したジャムはゲル化が不十分であり、ゲル化剤を添加する必要があった⁵⁾。図3のとおり、追熟果と青果を混合したジャムのゲル強度は、青果の配合量依存的に大きくなった。原料果実として、追熟果の一部を青果に代替することで、十分なゲル強度のジャムを調製できることが分かった。

酸度は、ウメに含まれるクエン酸をはじめとする有機酸量と相関し、ジャムの酸味と関わる。ジャムの酸度測定の結果、青果の配合量が多いほど、酸度は高くなった(表1)。青果の配合はジャムの味質に影響を与える可能性がある。

表1. ジャムの酸度

青果 (%)	酸度 (%) ※
0	1.50
25	1.52
50	1.58
75	1.65

※クエン酸換算

3. 3 ジャムの香り成分

香りもジャムの重要な品質特性である。香り成分分析の結果、検出された成分の大半はエステル類であった(図4)。

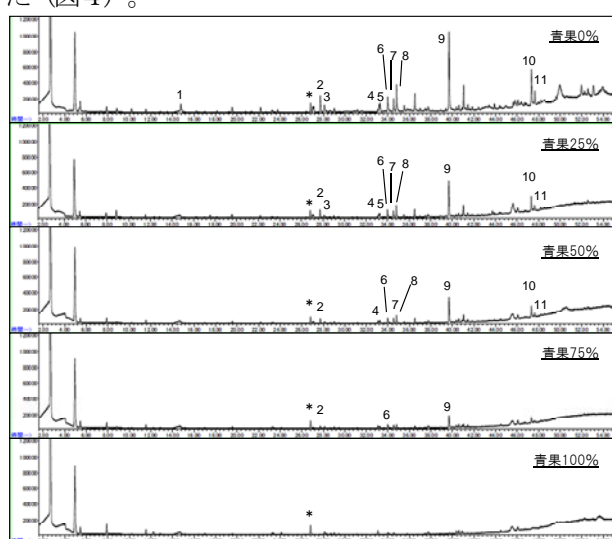


図4. ジャムの香り成分分析 (トータルイオンクロマトグラム)

推定化合物

1: Butyl acetate, 2: Ethyl caprylate, 3: Acetic acid, 4: Hexyl hexanoate, 5: Butyl caprylate, 6: Ethyl decanoate, 7: 3-Hexenyl Hexanoate, 8: Ethyl 4-decenoate, 9: Ethyl 2,4-Decadienoate, 10: γ -Decalactone, 11: Eugenol * : Cyclohexanol (内標)

これらの成分は、追熟果に多く確認されたが、青果ではほとんど検出されず、青果の配合量が多いジャムほど、検出された成分量(ピーク面積の総和)は減少した(図4)。すなわち、青果の配合によりジャムの香りは減少することが分かった。

4. まとめ

「露茜」の追熟果と青果を用いるジャムを調製し、青果の配合量が色調、物性、味質(酸度)や香りに与える影響を調べた。

色調測定および物性測定の結果、青果を一定量配合することで、赤色かつゲル強度の大きいジャムを調製できることが分かった。

一方、香り成分分析および味質(酸度)分析の結果、青果の配合量が多いほど、ジャムの香り成分は減少し、味質にも影響を及ぼすことが示唆された。

以上のことから、「露茜」ジャムの調製において、青果の配合はゲル強度の増加に有効であり、赤色の呈色を妨害することはないが、配合量は香りや味質等の官能的な評価と合わせて検討する必要がある。

5. 謝辞

本研究は、農林水産省による「農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業(課題番号 25097c)」において実施した。

参考文献

- 1) 山口正己、八重垣英明、末貞佑子、土師岳、三宅正則、内田誠 *園芸学研究* **2008**, 7, 299.
- 2) 大江孝明、根来圭一、竹中正好、古屋挙幸、三谷隆彦、櫻井直樹 *日本食品科学工学会第58回大会講演集* **2011**, 67.
- 3) 大江孝明、竹中正好、根来圭一、古屋挙幸、三谷隆彦 特許第5796825号.
- 4) Dahme, A. *Progress and Trends in Rheology II*. Springer, **1988**, 426-429.
- 5) 片桐実菜、根来圭一、赤木知裕、森一 *和歌山県工業技術センター平成26年度研究報告*, **2016**, 3-6.
- 6) 真部孝明 *ペクチン*, 幸書房, **2001**.
- 7) 真部孝明 *食品分析の実際*, 幸書房, **2003**, 121-145.
- 8) Scott, R. W. *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 936-941.

微生物によるウメ調味液の有効活用技術

(生活・環境産業部) 中村 允、山際秀誠
(食品産業部) 藤原真紀

要 旨

使用済みウメ調味液を栄養源とし、油脂を生産できる酵母のスクリーニングを行った。その結果、ウメ調味液中の炭素源の約9割を資化し、さらに油脂を生産できる酵母の単離に成功した。また、これらの生産油脂の成分分析を行ったところ、オレイン酸やパルミチン酸を主成分とすることが明らかになった。

1. 緒言

和歌山県内で製造されるウメ加工品の約8割は「梅干し」であり、中でも、鯉節やはちみつを加えて減塩調味する「調味梅干し」は、市販されている梅干しの大部分を占めている。一方、これらの調味梅干しの製造過程では、使用済みのウメ調味液（ウメ調味廃液）が大量に産出される。和歌山県内では、田辺市、みなべ町を中心に年間約2万トンのウメ調味廃液が排出されており、その多くは産業廃棄物として処理されている。主成分は、高濃度の還元糖であり、アミノ酸や有機酸も多く含んでいる。また、年間を通じて排出量の変動が少ないこと、現状では、処理に多額の費用がかかっていることから、これらを原料として有価物を生産するシステムが構築できれば、「産廃処理費用の削減」と「有価物生産による収益増加」を同時に実現する新たなビジネスモデルが構築できる。そこで、我々は、有価物として近年注目されている「微生物油脂」に着目し、ウメ調味廃液を用いた油脂生産酵母¹⁻³⁾の培養に関する研究を立案した。本研究では、ウメ調味液を資化できる油脂生産酵母の探索とそれらの特性評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 酵母のスクリーニングと選抜

和歌山県内をはじめとして、様々な地域から土壌や水を採取し、その中に棲息していた酵母様微生物を単離した。また、ウメ調味液の希釈液を実験室内に放置し、その中で増殖してきた酵母様微生物も単離した。

これらの酵母様微生物（一部糸状菌様微生物も含む）を、ウメ調味液を培地成分とする寒天培地で培養し、コロニーを形成したもののみを「ウメ調味液資化性酵母」として選抜した。培地は、県内のウメ加工業社から提供されたウメ調味液の25倍希釈液に(NH₄)₂SO₄を1.0g/L、KH₂PO₄を0.5g/L添加し、pHを3.5に調整した培地(UM-4)を用いた。

表1. スクリーニングした酵母(35種)

名称	形態	起源
win01	酵母様	実験室
win02	酵母様	実験室
win03	糸状菌様	実験室
win04	糸状菌様	実験室
win05	酵母様	実験室
win06	酵母様	実験室
win07	酵母様	和歌山県の神社
win08	酵母様	長野県の公園
win09~11	酵母様	長野県の公園
win12~13	酵母様	長野県の公園
win14	酵母様	和歌山県の水田
win15,16	酵母様	和歌山県の公園
win17,18	酵母様	和歌山県の公園
win19,20	酵母様	和歌山県の公園
win21,22	酵母様	和歌山県の公園
win23~26	酵母様	和歌山県の公園
win27	酵母様	実験室
win28	酵母様	茨城県の公園
win29~33	酵母様/糸状菌様	茨城県の公園
win34	糸状菌様	実験室
win35	酵母様	実験室

2.2 資化特性の評価

ウメ調味液に対する資化特性の評価は、UM-4液体培地を用い、培養時のTOC（有機体炭素）除去率およびTN（全窒素）除去率から行った。培地のTOCおよびTN測定は、(株)島津製作所製SSM-5000Aを用いて行った。

2.3 油脂生産性

酵母の油脂生産性は、蛍光顕微鏡による定性試験と油脂分抽出による定量試験により評価した。蛍光顕微鏡観察には、蛍光プローブとしてナイルレッド（和光純薬）を用いた。また、油脂の含有量の測定は下記のとおり実施した。

- ① 培養後、回収した菌体を凍結乾燥し、粉碎機（日本分析工業(株)製 JFC-300）により粉碎した。
- ② 重量測定した乾燥菌体を 1.5mL のテストチューブに入れクロロホルム：メタノール（2：1）を加えて 1 分間激しく攪拌した。
- ③ 遠心分離により分離し、上清を分取した。
- ④ 窒素気流下で溶媒を除去した後、石油エーテルを加え 1 分間激しく攪拌した。
- ⑤ 遠心分離により分離し、上清を分取した。
- ⑥ 窒素気流下で溶媒を除去した後、油脂成分の重量を測定した。

2. 4 脂肪酸測定

油脂中の脂肪酸は、脂肪酸メチル化キット（ナカライテスク）による前処理を行い、脂肪酸メチルエステルとし、ガスクロマトグラフ質量分析装置 GC/MS（日本電子(株)製 JMS-K9）を用いて定量した。

3. 結果と考察

3. 1 酵母のウメ調味液資化性

スクリーニングした酵母 35 種類を、ウメ調味液を主成分とする寒天培地に植菌し、コロニーを形成した種のみを選抜した（図 1）。表 2 に示したように、35 種のうち 12 種でコロニーの形成が認められた。



図 1. 酵母の選抜

表 2. コロニーを形成した酵母とその形態

名称	コロニーの色、形態
win07	白色、光沢、
win09	白色、光沢、
win17	白色
win27	白色
win28	白色
win29	ピンク色、光沢、
Win30	黒色、糸状菌様
win31	白色
win32	黒色、糸状菌様
win33	淡黄色、光沢、
win34	白色、糸状菌様
win35	白色

上記でコロニー形成が認められた酵母について、UM-4 液体培地 50mL による培養実験を行い、TOC 除去率、窒素除去率、菌体量を算出した。また、ナイルレッド染色による油脂定性試験を行い、油脂含量を評価した（図 2）。表 3 にその結果を示した。

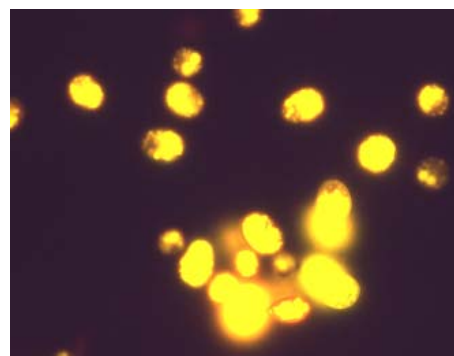


図 2. ナイルレッド染色した win29 の蛍光顕微鏡写真

表 3. 選抜酵母のウメ調味液資化性

名称	TOC 除去率 (%)	窒素除去率 (%)	油脂定性試験	乾燥菌体量 (mg/50mL)
win07	93	62	○	220
win09	94	90	○	130
win17	87	66	△	120
win27	92	78	△	92
win28	61	ND	△	10
win29	90	90	○	170
Win30	65	76	○	110
win31	89	90	○	290
win32	66	72	○	160
win33	89	90	○	170
win34	57	68	○	290
win35	74	40	△	60

*油脂定性試験 ○：油脂含量が多い、△油脂含量が少ない

表 3 に示したとおり、TOC 除去率が 90% 程度で、かつ定性試験による油脂含量が高い酵母は、win07、09、17、27、29、31、33 の 7 種であった。糸状菌様の win30、32、34 については、TOC 除去率が低いという傾向を示した。興味深いのは、菌体量の違いであり、酵母は TOC 除去率が高いものの菌体量が少なく、糸状菌様は TOC 除去率が低くても菌体量が多いことが分かった。このことは酵母が、資化した炭素源の多くをガスとして放出していることを示唆している。

3. 2 油脂含量と成分分析

上記で選抜した 7 種の酵母について、油脂の抽出実験を行い、菌体量あたりの重量比を算出した。その結

果を表4に示した。

win07 および win29 は、油脂含量が30%以上であり、非常に高い値であることが分かった。一般に乾燥菌体に対して20%以上の油脂含量を持つものは油脂酵母と呼ばれており、新たなエネルギーを生産する酵母として研究されている。今回選抜されたこれらの酵母は、高い油脂生産性を有するだけでなく、ウメ調味液を培養液に使用できることから、排水処理と油脂生産を同時に達成できる酵母として、利用できる可能性がある。

また、win07 および win29 により生産された油脂のうち脂肪酸の成分分析を GC/MS により分析した。その結果を表5に示した。どちらの油脂も一般の植物油と類似しており、工業的に用いられるパーム油等の代替となることが示唆された。

表4. 酵母の油脂含量

名称	油脂含量(%)
win07	52.5
win09	5.9
win17	10.5
win27	6.2
win29	34.3
win31	16.2
win33	13.9

表5. 抽出油脂の脂肪酸組成

	脂肪酸組成(%)	
	win07	win29
リノール酸	3.5	4.7
オレイン酸	51.6	70.9
ステアリン酸	10.3	5.0
パルミチン酸	30.8	15.5
その他	3.8	3.9

4. まとめ

本研究では、使用済みのウメ調味液をターゲットとし、排水処理と油脂生産を同時に達成できる酵母の探索、およびその特性評価を行った。その結果、有用と考えられる2種類の酵母が見出された。今後は、これらの酵母帰属を行うとともにウメ調味液に対する処理速度や塩ストレス耐性、油脂生産条件など、工業的に利用するために必要となる特性の把握を行っていく。

参考文献

- 1) 鈴木修 油化学, **1987**, 36, 718-728.
- 2) Kunimitsu, K. *Microbiol. Cult. Coll.*, **2010**, 26, 1-10.
- 3) 長沼孝文 *日本醸造協会誌* **2012**, 107, 884-891.

3D プリント造形品への 有限要素法シミュレーション適用技術に関する研究

(機械産業部) 上森大誠、花坂寿章、小石英之

要 旨

本研究は、3D プリント造形品に対する有限要素法 (FEM) シミュレーションを活用した設計技術の構築を目的とし、3D プリントで製作した試験片を用いた引張試験を行うことにより、3D プリント材料の機械的性質の検証と FEM シミュレーションモデルの構築を行った。機械的性質の検証に際しては、3D プリント材料の造形方向や造形角度の差異が機械的性質に及ぼす影響を検証するため、3D プリントで方向や角度の異なった試験片を製作し引張試験を行った。その結果、造形角度により引張強さが変化することが明らかとなり、繊維強化複合材料の破壊損傷モデル (Tsai-Hill 則) を基にした数値モデルにより造形角度と引張強さの関係を模擬することができた。また、FEM シミュレーションに関しては、引張試験により得られた応力とひずみの関係に基づいた非線形弾性体の材料モデルを有する非線形 FEM モデルを構築することにより試験結果を再現することができた。

1. 緒言

アメリカやヨーロッパでは、3D プリントで最終製品と同等の材料を使用し、3DCAD データから製造現場で使用する治具や試作金型だけでなく最終製品も直接製造する新しい生産方式 DDM (Direct Digital Manufacturing) の需要が急増している¹⁾。DDM 方式は、今後日本でも広まっていくと考えられるため、3D プリント造形品に対する設計技術や品質評価技術の構築が求められている。

以上の背景より、本研究では、有限要素法 (FEM) シミュレーションを活用した 3D プリント造形品に対する設計技術の構築を目的とした。

2. 実験方法

2. 1 造形方向の差異による機械的性質の検証に関する実験方法

3D プリント材料の造形方向の差異による機械的性質の検証を行う為に、3D プリントで造形方向の異なった試験片を製作し、JIS K 7161 に準拠した引張試験を行い、縦弾性係数、ポアソン比、引張強さを測定した。試験片の形状および寸法は JIS K 7161 の 1A 型試験片に準拠とし、材料には Endure RGD450 (Stratasys 製) を用い、インクジェット方式の 3D プリント Objct Connex260 (Stratasys 製) により製作した。試験片の製作時には、図 1 に示した通り、プリント台に対しプリントヘッドの前後・左右走査方向をそれぞれ X、Y、積層方向を Z 方向と定義し、試験片の長手方向が X、Y 及び Z 方向と平行、また、X 方向に対して Y 方向に 45° 傾けた試験片 (XY 試験片) を製作した。試験機に

は、オートグラフ AG-100KND (島津製作所製) を用いた。試験に際して、荷重測定には試験機に装着されたロードセル、ひずみ測定には試験片に貼り付けたひずみゲージ GFLA-3-70-3LT (東京測器研究所製) を用い、荷重とひずみの測定データを動ひずみ測定ユニット TMR-211, 221 (東京測器研究所製) に取り込んだ。試験速度は、縦弾性係数およびポアソン比の測定では 1 mm/min、引張強さの測定では 5 mm/min とした。

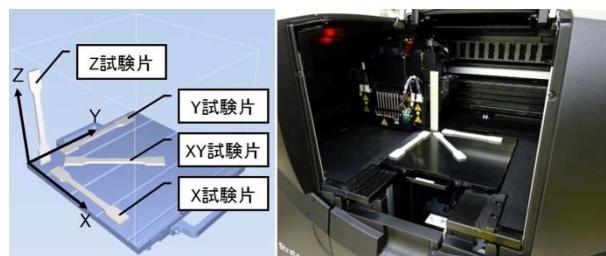


図 1. 試験片の定義

2. 2 造形角度の差異による機械的性質の検証に関する実験方法

2. 1 の造形方向に加え、造形角度の差異による機械的性質の検証を行った。ここで、図 2 に示すようにプリント台に対して造形角度 θ を定義すれば、図 1 に示した X、Z 試験片は、それぞれ 0、90° に相当することになる。そこで、本実験では、その間にある $\theta = 30、45、60^\circ$ の試験片を製作し、引張試験を行った。なお、試験片を除いては、2. 1 で行った引張試験と同様とした。



図2. 試験片の定義

2. 3 3D プリンタで製作した複合材料に対する機械的性質の検証に関する実験方法

2. 1で述べた単体材料に加え、複合材料に対する機械的性質の検証に関する引張試験を行った。試験片は、図3に示す複合材料の試験片とし、材料構成は母材に VEROCLEAR RGD810 (Stratasys 製)、心材に Endure RGD450 (Stratasys 製) とした。また、心材は断面積一定とし、図4に示したとおり、試験片断面積に対する心材断面積の割合を 40%とした。なお、試験片を除いては、2. 1で行った引張試験と同様とした。

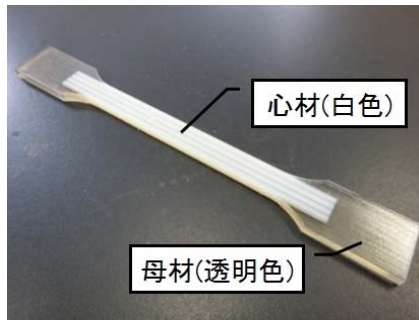


図3. 複合材料試験片

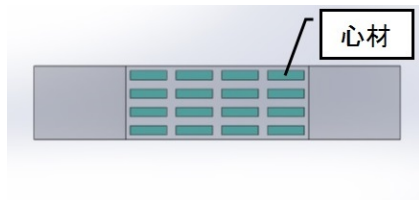


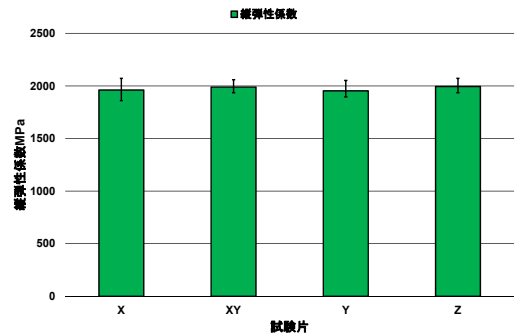
図4. 複合材料試験片の断面模式図

3. 結果と考察

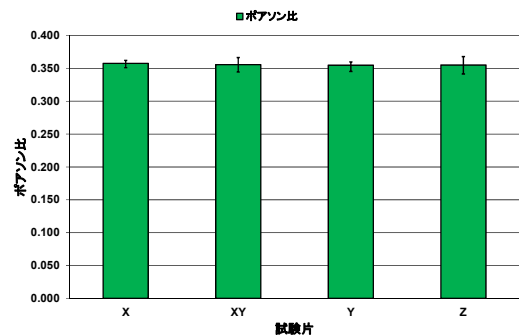
3. 1 造形方向、および造形角度の差異による機械的性質の検証

2. 1で述べた造形方向の差異による機械的性質の検証のために行った引張試験に関する試験結果を図5に示す。図5 (A)、(B)より、縦弾性係数、ポアソン比に関しては試験片による差異はないことが分かる。ゆえに、微小変形領域においては、等方性材料として扱うことができるといえる。一方、図5 (C)より、引張強さに関しては、X、XY、Y試験片はほぼ同じであるが、Z試験片のみ 20%程度低くなっていることが分かる。

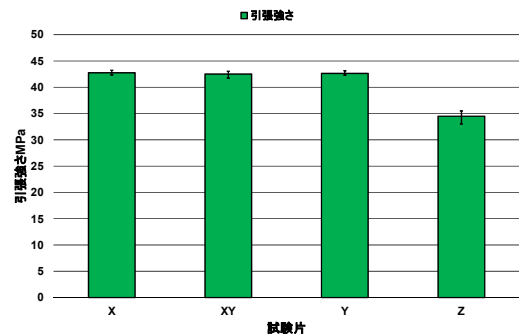
また、2. 2で述べた造形角度の差異による機械的性質の検証のために行った引張強さに関する試験結果を図6に示す。これより、造形角度が大きくなるにつれて引張強さが低下していくことが分かる。



(A) 縦弾性係数



(B) ポアソン比



(C) 引張強さ

図5. 引張試験に関する試験結果 (試験回数5回)

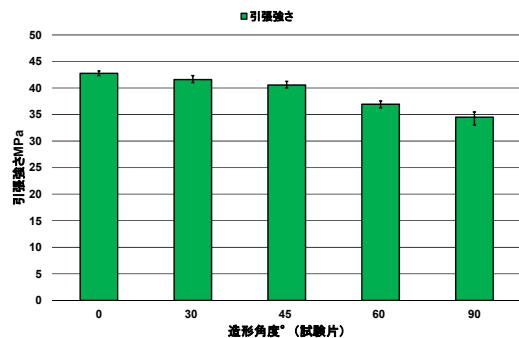


図6. 引張強さに関する試験結果 (試験回数5回)

3. 2 引張強さ推定モデル

図6の試験結果を表現した引張強さ推定モデルの提案を行う。具体的には、造形角度 θ の関数で引張強さ σ を推定することを目的とし、造形角度によって引張強さが変化していることに着目し、繊維強化複合材料の破壊損傷モデルである Tsai-Hill 則²⁾ (式 (1)) の適用を考えた (図7参照)。

Tsai-Hill 則

$$\sigma_x = \frac{1}{\sqrt{\frac{l^2(l^2 - m^2)}{F_{L_t}^2} + \frac{m^4}{F_{T_t}^2} + \frac{l^2 m^2}{F_{L_{Ts}}^2}}} \quad (1)$$

$$l = \cos \theta, m = \sin \theta$$

F_{L_t} : 繊維方向の引張強さ

F_{T_t} : 横方向の引張強さ

$F_{L_{Ts}}$: せん断強さ

繊維強化複合材料の引張強さに関しては、図8に示すとおり、引張方向と繊維方向が同じ場合と引張方向と繊維方向が垂直な場合を考えたとき、繊維方向に引張った場合のほうが繊維の強度が生かされ、繊維方向に垂直に引張った場合よりも強いことが感覚的に分かるが、これを数式で表現したものが Tsai-Hill 則である。3D プリント材料の引張強さについても、造形角度 0° の場合には引張方向と積層面方向が同じ、 90° の場合には引張方向と積層面方向が垂直の関係にあり、かつ両者の引張強さを比較した場合、図6より 0° の方が強いことが分かる。以上より、3D プリント材料は繊維強化複合材料と同様の特性を有しているといえる。そこで、本研究では、3D プリント材料の引張強さ推定モデルとして Tsai-Hill 則における繊維方向を積層面方向と解釈した引張強さ推定モデル (式 (2)) を提案し、実験結果との比較による検証を行った。

引張強さ推定モデル

$$\sigma_x = \frac{1}{\sqrt{\frac{l^2(l^2 - m^2)}{F_{\sigma_0}^2} + \frac{m^4}{F_{\sigma_{90}}^2} + \left(\frac{1}{\sqrt{3}} F_{\sigma_0}\right)^2}} \quad (2)$$

$$l = \cos \theta, m = \sin \theta$$

F_{σ_0} : 造形角度 0° の引張強さ

$F_{\sigma_{90}}$: 造形角度 90° の引張強さ

式 (2) は、式 (1) の繊維方向を積層面方向と解釈したことから、繊維方向の引張強さは造形角度 0° の引張強さ、横方向の引張強さは 90° の引張強さと解釈した。一方、せん断強さに関しては、von Mises の降

伏条件で純せん断応力状態を考えることにより、式 (3) の関係式を導いた。

$$F_{L_{Ts}} = \frac{1}{\sqrt{3}} F_{\sigma_0} \quad (3)$$

引張強さに関する試験結果と引張強さ推定モデル (式 (2)) の比較を図9に示す。これより、推定モデルにより試験結果を表現できていることが分かる。

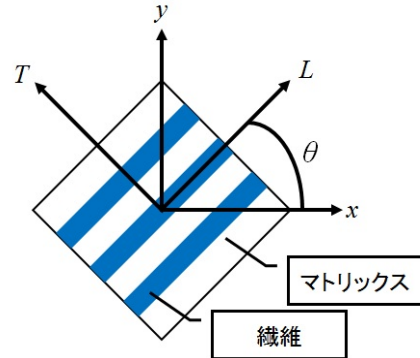


図7. Tsai-Hill 則

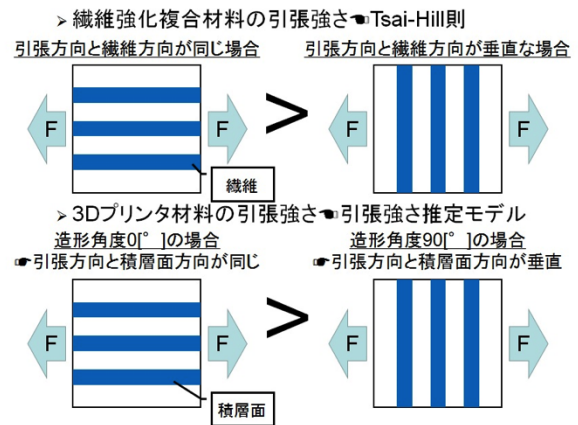


図8. 繊維強化複合材料と3D プリント材料の比較

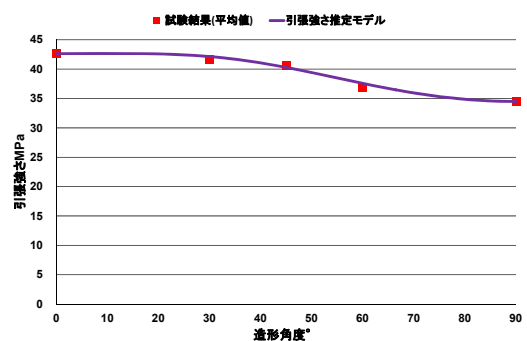


図9. 試験結果と推定モデルの比較

3. 3 FEM シミュレーションモデルの構築

本研究では、FEM シミュレーションモデルとして、

非線形 FEM モデルを構築し、引張試験を模擬した解析を有限要素法ソフトウェアにより行った。なお、非線形 FEM モデルでは、非線形弾性体の材料モデルを用い、引張試験により得られた応力とひずみの関係をソフトウェアに入力した。

引張試験の結果と非線形 FEM モデルの比較を図 10 に示す。図 10 より、非線形 FEM モデルが試験結果とほぼ一致していることから、非線形 FEM モデルによって試験結果を再現できているといえる。

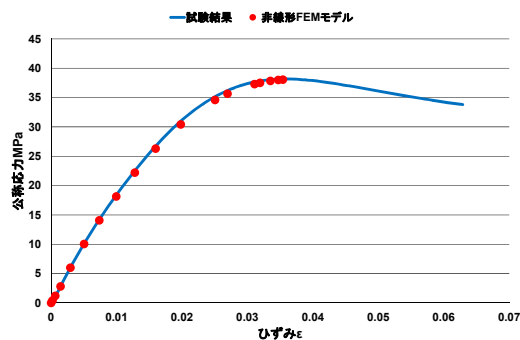


図 10. 試験結果と非線形 FEM モデルの比較

3. 4 3D プリンタで製作した複合材料に対する機械的性質の検証

2. 3 で述べた複合材料に対する機械的性質の検証のために行った引張試験に関する試験結果を図 11 に示す。図 11 には、複合材料の特性を把握する為に、複合材料だけではなく、母材 RGD810 単体、心材 RGD450 単体に関する引張荷重と伸びの関係を示している。これより、母材は硬くて強い、心材は柔らかくて粘りつよいタイプの樹脂であることが分かり、それらを複合することによって、引張強さは低下する一方で、伸びの特性が付与されていることが分かる。

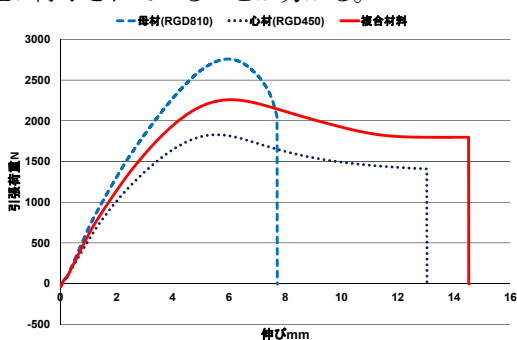


図 11. 引張試験結果 (引張荷重と伸びの関係)

3. 5 複合材料に対する FEM シミュレーションモデルの構築

複合材料の FEM シミュレーションモデルは、3. 3

と同様に、母材 RGD810、心材 RGD450 に対し非線形弾性体の材料モデルを構築し、このモデルを組み合わせた非線形 FEM モデルとした。

複合材料に関する引張試験の結果と非線形 FEM モデルの比較を図 12 に示す。図 12 より、非線形 FEM モデルが試験結果とほぼ一致していることから、非線形 FEM モデルによって試験結果を再現できているといえる。

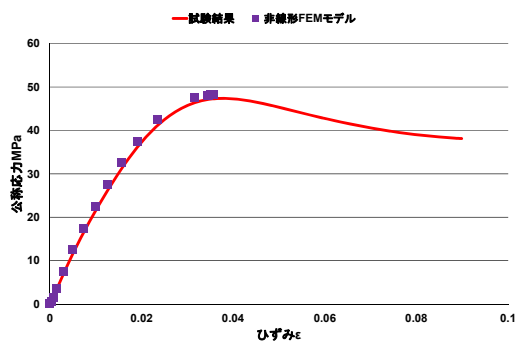


図 12. 試験結果と非線形 FEM モデルの比較

4. まとめ

本研究では、FEM シミュレーションを活用した 3D プリンタ造形品に対する設計技術の構築を目的とし、3D プリンタで製作した試験片を用いて引張試験を行うことにより、3D プリンタ材料の機械的性質の検証と FEM シミュレーションモデルの構築を行った。この結果、以下のことが分かった。

- (1) 引張強さは造形角度に依存し、引張荷重と積層面の方向が同じ場合が最も大きく、垂直な場合が最も小さくなる。
- (2) 引張強さと造形角度の関係は、本研究で提案した繊維強化複合材料の破壊損傷モデル (Tsai-Hill 則) を基にした数理モデルにより模擬できる。
- (3) 引張試験により得られた応力とひずみの関係に基づいた非線形弾性体の材料モデルを有する非線形 FEM モデルを構築することにより引張試験を再現できる。また、3D プリンタで製作した複合材料に対しても同様のことがいえる。

参考文献

- 1) Wohlers Associates, Inc. *Wohlers Report*, 2013.
- 2) 日本複合材料学会 *入門複合材料の力学*, 培風館, 2015, 107-126.

マイクロリアクターでの乳化・解乳化現象

(化学産業部) 土谷 茜、森 一、森 めぐみ

要 旨

我々はこれまでに二相系でのマイクロリアクター反応として、水相と有機相が反応管内を交互に流れるスラグ流条件での芳香族求核置換反応の検討を行ってきた。二相系反応は液面同士の接触面積が重要であるため、スラグ流より接触面積の大きい乳化状態での反応の実施を意図し、マイクロリアクターでの乳化状態形成の検討を行った。また、生成した乳化液の解乳化の検討も併せて行った。その結果、乳化検討では V字型ミキサーを用いることによって比較的乳化状態を作りやすいこと、解乳化の検討では特定の界面活性剤を使用した場合に pH 変化や温度変化により解乳化することを見出した。

1. 緒言

マイクロリアクターは1mm 以下の微小流路を反応場とする反応装置で、フラスコなどを用いる従来のバッチ合成法と比べて (1) 拡散距離が短く、迅速に混合できる。また、(2) 単位体積に対する表面積が大きく、熱交換効率が (3) 反応液の量が少ないため、爆発性の化合物等を使用する反応ではリスクを抑えることができるなどの利点がある。

我々は、これまでにマイクロリアクターを利用した反応として、水系と有機溶媒系からなる二相系での芳香族求核置換反応を実施してきた¹⁾。一般的に二相系反応は二相間の混合状態の影響が大きいため、マイクロリアクターの利用により混合効率が向上し、反応が加速化されることを期待して検討を進めてきた。特に微小流路内を液滴状になった二相が交互に流れるスラグ流は、二相間の接触面積が大きいだけでなく、液滴内の循環流の効果で物質移動が促進されることが報告されている²⁾。これまでの検討で、T字型のミキサーを利用することにより水相と有機相が比較的容易にスラグ流を形成することを確認してきたが、芳香族求核置換反応の加速化については期待したほどの効果は得られなかった。このため、二相間のさらなる接触面積の向上を意図して、スラグ流よりも液滴が小さい乳化状態での反応を検討することとした。乳化状態での反応は反応後の乳化液の処理という観点から化学反応では一般的に敬遠されがちであるが、乳化状態での反応促進効果³⁾は注目に値する。

マイクロリアクターは乳化状態の形成にも有利な装置であり、微少かつ均一な粒径の液滴の形成が可能である⁴⁾。そこで、本研究では乳化状態で実反応を行う前の基礎的検討として、一般的な混合装置を用いたマイクロフロー系での乳化条件の確立を目的に種々検討を行ったので、その結果を報告する。また、乳化液の

ままでは分離精製が困難となるため、化学反応系で利用するためには乳化液をもとに戻す(解乳化)作業が必要となる。このため、マイクロフロー系で利用可能な解乳化法の検討も併せて行ったのでそれらの結果についても報告する。

2. 実験方法

2. 1 乳化検討

まず、バッチ系での乳化状態の確認を行うため、種々の界面活性剤を水もしくは有機溶媒(トルエン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン(MIBK))に溶解させ、5wt%溶液を作成した。この溶液と蒸留水もしくは純粋な有機溶媒をそれぞれ10 mL ずつ試験管に入れ、500 rpm で5分間攪拌し、溶液の状態を確認した。乳化したものについては、攪拌後カウンティングチャンバーに溶液を注入し、マイクロスコプを用いて乳化状態の観察を行った。

続いて、バッチ系で乳化した界面活性剤(Tween20、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)、Cetyltrimethylammonium Bromide(CTAB)、ラウリン酸ナトリウム)を使用して、マイクロリアクターでのミキサーの検討を行った。検討を行ったミキサーはT字型(PTFE製3方ジョイント:GLサイエンス製)、スタティック型2種(高圧スタティックミキサー:GLサイエンス製、KC-M-S-SUS型:YMC社製)、ヘリックス型(KC-M-H-SUS型:YMC社製)、V字型(ピークミキシングティ:GLサイエンス製)の5種類である。なお、ラウリン酸ナトリウムを乳化剤として用いる場合には、ラウリン酸を溶かした有機溶媒相とNaOH水溶液を混合し、乳化状態を確認した。

ここで、送液はHamilton社製シリンジポンプを用い、流速5~100 mL/hの範囲で乳化状態を確認した。配管はすべて内径0.75 mmのテフロンチューブを用いた

(図1)。また、バッチ系と同様にマイクロスコープを用いて乳化状態の観察を行った。

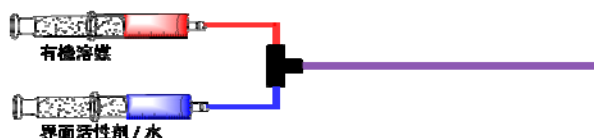


図1. 乳化検出に用いた装置

2. 2 解乳化検討

各乳化液にHCl もしくはNaOH 水溶液を加えて pH を変化させ、乳化状態の変化を観察した。バッチ系で解乳化したのものについては、図2のようにセットしたマイクロリアクターを用いて解乳化するかの確認も行った。

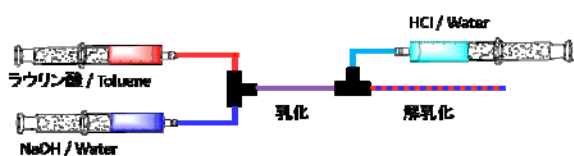


図2. pH 変化による解乳化装置

次に、温度変化による解乳化として各乳化液を 40°C および 60°C のウォーターバス中、冷凍庫 (約-20°C) 中でそれぞれ静置し、乳化状態の変化を観察した。

3. 結果と考察

3. 1 乳化検討

バッチ系での乳化検討の結果、水-有機溶媒系で乳化することができる界面活性剤として Tween20、SDS、CTAB、ラウリン酸ナトリウムが適していることが明らかとなった。そのため、これらの乳化剤を用いてマイクロリアクターでの乳化検討を行うこととした。種々のミキサーを乳化の検討を行った結果、T字型やスタティック型のミキサーでは界面活性剤を含む系でも乳化状態を形成できずスラグ流が形成される系が多かったが、V字型ミキサーではいくつかの系で乳化状態を形成することができた。V字型ミキサーはV字部分の液液衝突による流体の運動の変化量が大きいこと混合が促進され⁵⁾、他のミキサーに比べて乳化状態を作りやすいと考えられる。このため、本研究でマイクロリアクターを用いて乳化させる場合にはV字型ミキサーを使用することとした。

バッチ系およびマイクロリアクターでの乳化観察結果を表1に示す。マイクロリアクターの流速は5 mL/h から検討し、乳化できなかった系については流速を上げて観察した。5~100 mL/h で乳化しなかったものについては「乳化せず」とした。表1より、界面活性剤を用いて乳化させることで~200 μm 程度の液滴が分

散した状態になることがわかった。また、バッチ系で乳化したものを全てをマイクロリアクターで乳化させることは出来なかったが、概ね乳化条件を明らかにすることができた。

表1. 乳化状態観察結果

乳化剤	溶媒	流速[mL/h]	マイクロリアクター	バッチ
Tween20 (非イオン性)	トルエン	5~100	乳化せず	50~600 μm
	酢酸エチル	5	10~100 μm、白濁	~20 μm、白濁
	MIBK	100	~50 μm	10~100 μm
SDS (アニオン型)	トルエン	5	5~10 μm	5~100 μm
	酢酸エチル	5	3分で分離	観察前に分離
	MIBK	5	~200 μm	~50 μm
ラウリン酸ナトリウム (アニオン型)	トルエン	5	20 μm	5~150 μm
	酢酸エチル	5~100	乳化せず	観察前に分離
	MIBK	50	~50 μm	~50 μm、10分で分離
CTAB (カチオン型)	トルエン	5	~50 μm	10~200 μm
	酢酸エチル	5~100	乳化せず	~50 μm、5分で分離
	MIBK	50	~200 μm	10~50 μm

乳乳化状態の観察結果として、トルエン-水系で SDS および CTAB を乳化剤として使用した際の乳化液の拡大写真を図3、図4に示す。マイクロリアクターを用いた乳化状態の観察結果より、バッチ系で乳化させた場合よりもマイクロリアクターを用いた方が液滴の粒径が小さくなりやすいことが確認できた。

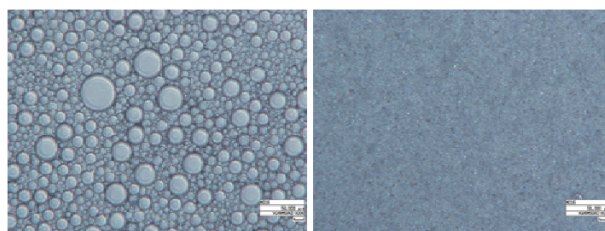


図3. トルエン-水系での乳化状態 (SDS)

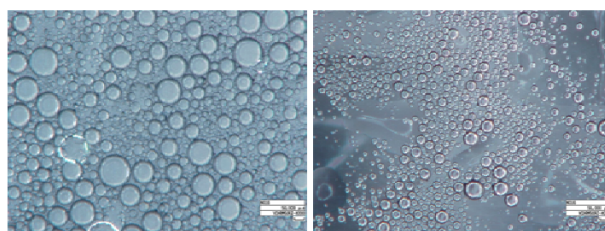


図4. トルエン-水系での乳化状態 (CTAB)

3. 2 解乳化検討

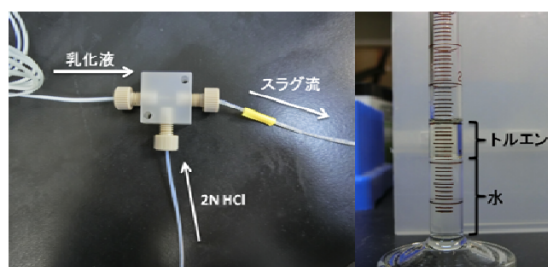
3. 2. 1 変化による解乳化

乳化状態の形成について基本的な条件を確立することができたため、次に解乳化の検討を行った。

乳化剤としてラウリン酸ナトリウムを使用した場合、HCl を加えて酸性溶液にすることで解乳化できた。これは溶液の pH が酸性側となることで、ラウリン酸が遊離して界面活性性能が小さくなったため、解乳化するこ

とができたと考えられる。

マイクロリアクターを用いた場合、5wt%ラウリン酸を溶解させたトルエン溶液、1wt% NaOH 水溶液で乳化液を形成し、さらに2N HCl 水溶液を流速5 mL/hで合流させることにより解乳化することができた。この時、解乳化液は3~5 mmのスラグ流になった(図4-a)。また、この際得られた解乳化液のトルエン相：水相が1：2になっていることから、ほぼ解乳化できていることを確認した(図4-b)。



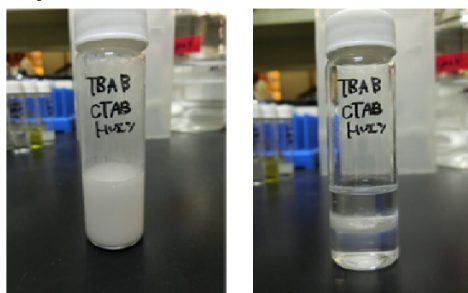
a) 解乳化部分 b) 解乳化液

図4. pH変化による解乳化

3. 2. 2 温度変化による解乳化

次に温度による解乳化の検討を行った。0.1 mol/LのCTABおよび0.05 mol/LのTetrabutylammonium Bromide (TBAB) 水溶液を用いた場合、冷凍庫(約-20°C)で一晩冷却することで解乳化することができた(図5)。これは冷却することによって界面活性剤の水への溶解度が下がり、解乳化することができたと考えられる。

マイクロリアクターを用いた場合、CTABおよびTBABを溶かした水溶液とトルエンを1：1で送液すると、5~25 mL/hでは一部乳化したスラグ、50 mL/h以上で乳化した溶液が得られた。今回の検討では冷却による解乳化は冷凍庫を用いて行った。具体的には乳化液数mL程度をバイアルに入れて冷凍庫にて静置して解乳化させた。その結果、マイクロリアクターを用いて作成した乳化液でも、バッチ系と同様に解乳化させることができた。



a) 冷却前 b) 冷却後

図5. 冷却による解乳化

4. まとめ

マイクロリアクターでの乳化検討を行った結果、V字型ミキサーを用いることで乳化状態を作りやすいことがわかった。また、バッチでの攪拌よりもマイクロリアクターを用いた方が、液滴が細かくなりやすいことも確認することができた。解乳化検討では、ラウリン酸ナトリウムを用いた乳化液の場合はpH変化、CTABおよびTBABを用いた乳化液の場合には温度変化により解乳化することができた。

今後は、乳化・解乳化プロセスを利用した二相系マイクロリアクターによる実反応の検討を行う。

参考文献

- 1) 森一、土谷茜、森めぐみ、多中良栄 和歌山県工業技術センター平成26年度研究報告, 13-15.
- 2) Jovanovic, J.; Rabrov, E. V.; Nijhuis(Xander), T. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 2681-2687.
- 3) (a) Athanassakls, V.; Bunton, C. A.; Buzzaccarinl, F. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5002-5009. (b) Battal, T.; Siswanto, C.; Rathman, J. F. *Langmuir*, **1997**, *13*, 6053-6057. (c) 大谷規隆、菅野昌、永井良太郎、山下剛司 *日本油化学会誌* **2000**, *4* 9, 817-824. (d) 田伏岩夫 *油化学* **1978**, *22*, 403-410.
- 4) (a) 高橋和宏、福崎智司 *表面技術* **2013**, *64*, 120-126. (b) Matsuyama, K.; Mine, K.; Kubo, H.; Mae, K. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *167*, 727-733.
- 5) Aoki, N.; Fukuda, T.; Maeda, N.; Mae, K. *Chem. Eng. J.*, **20** *13*, 227, 198-202.

ラッカーゼを用いた芳香族アルデヒド類の合成

(化学産業部) 吉村侑子、森 一
(食品産業部) 藤原真紀、野中亜優美

要 旨

生物が作り出す「酵素」は温和な条件下で選択性の高い反応を行えるという利点がある。芳香族アルデヒド類は香料や各種化成品中間体として有用であるが、製造プロセスには環境負荷の観点から課題が残されている。温和な合成手法として、酸化酵素であるラッカーゼを利用した方法について報告されているが、既報では基質の溶解性を高めるために1,4-ジオキサンが用いられていた。そこで本研究では1,4-ジオキサンに代わる実用的な溶媒を見いだすことを目的に、ラッカーゼを用いた芳香族アルデヒド類の合成における有機溶媒の検討を行った。

1. 緒言

酵素とは生体内で起こる化学反応に対して触媒として機能する分子であり、常温・常圧・中性の水溶液中で、選択性の高い反応を行うことができるという利点がある。そのため酵素を用いた「環境調和型の物質生産プロセス」の構築が期待されている。

酸化反応は、化学工業プロセスの中でも重要な技術の一つであり、酸化反応を含むプロセスは全化学プロセスの30%以上を占めると言われている。その一方、酸化反応は酸化剤を原料に対して当量以上使用する量論反応のため、酸化剤由来の副生物が大量に発生し、環境面では問題のあるプロセスでもある¹⁾。このような背景から近年、分子状酸素を用いた酸化反応に注目が集まっている。酸素を酸化剤として利用できれば、反応後に廃出するのは理論上水のみであり、理想的な環境調和型の酸化法といえる。このような反応を触媒する酵素の一つにラッカーゼが挙げられる。ラッカーゼは、フェノール性水酸基を1電子酸化し、酸素を水に還元する反応を触媒する酵素である。メディエーターと呼ばれる低分子化合物を用いることで、本来の基質以外の化合物にも作用することが知られており、製紙業や排水処理への利用が検討されている。

芳香族アルデヒド類は香料や各種化成品中間体として有用であるが、製造プロセスでは毒性の高い試薬を必要とするなどの課題が残されており、高効率・環境調和型の製造方法の研究開発が活発に行われている。これまでにラッカーゼ・メディエーター系を利用した

芳香族アルデヒド類の合成についての報告があるものの(式1)²⁾、既報の方法では、基質の溶解性を高めるために1,4-ジオキサンが用いられていた。1,4-ジオキサンは難分解性であり発がん性が疑われるなど、使用並びに排水規制の厳しい溶媒であるため、これに代わる溶媒系を見いだすことが課題である。そこで本研究では、ラッカーゼを用いた芳香族アルデヒド類の合成における有機溶媒の検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 活性測定方法

ラッカーゼは天野エンザイム(株)より提供いただいたラッカーゼ M120 を用いた。ラッカーゼ活性測定の基質には2,2'-アジノビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸アンモニウム)(ABTS) (ミリモル吸光係数 ϵ_{420} : 36 (mM⁻¹cm⁻¹))を用いた。酵素液を含む50 mM 酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.5) 180 μ Lに、10 mM の ABTS 20 μ L を加え反応を開始した。室温で30秒ごとに420 nmの吸光度を測定し、吸光度の増加の直線を示す領域を活性の算出に用いた。1 Uは、1分間に1 μ mol の ABTS の酸化を触媒する酵素量と定義し、以下に示す式に従った。

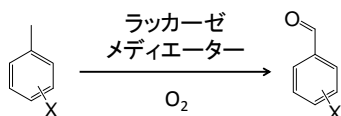
[ラッカーゼ活性算出式] :

$$U/mL = \frac{\text{吸光度}(OD_{420 \text{ nm}}) \times \text{反応液全量}(\mu\text{L})}{36(\text{mM}^{-1}\text{cm}^{-1}) \times \text{酵素液量}(\mu\text{L}) \times \text{反応時間}(\text{分}) \times \text{光路長}(\text{cm})}$$

タンパク質量の定量にはウシ血清アルブミンを標準として、バイオ・ラッドプロテインアッセイを用いて行った。

2. 2 アルデヒド合成反応

基質には4-メトキシトルエン、メディエーターにはヒドロキシベンゾトリアゾール(HBT)もしくはABTS、内部標準にはアセトフェノンを用いた。100 mM 酢酸



式 1. ラッカーゼを用いたアルデヒド合成反応

ナトリウム緩衝液(pH 4.5)に任意の割合で各種有機溶媒を混合したものを反応溶媒に用いた。反応溶媒 10 mL に終濃度 20 mM 4-メトキシトルエン、20 mM メディエーター、5 mg/mL ラッカーゼ M120、20 mM アセトフェノンになるように試薬を加え、45°Cで 24 時間反応を行った。反応液は当量の酢酸エチルで抽出し、抽出液を GC-MS を用いて定量した。

3. 結果と考察

3. 1 有機溶媒の検討

各種有機溶媒がラッカーゼ活性に与える影響を確認した。水溶液に基質である 4-メトキシトルエンが溶解するように各種極性有機溶媒をラッカーゼ活性測定系に 20%添加し活性を測定した(図1)。その結果、エタノール、アセトニトリルを用いた場合には1, 4-ジオキサンと比較して同等以上の活性を保っていた。従って、アルデヒド合成の検討にはエタノール、アセトニトリル、1, 4-ジオキサンを用いることにした。

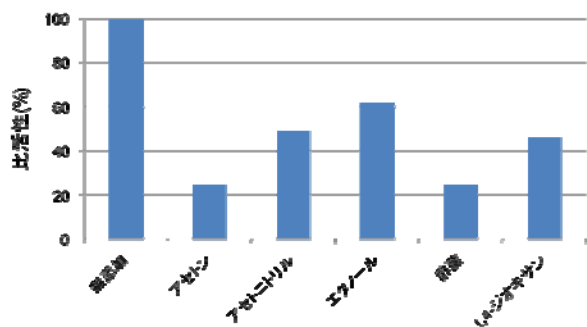


図1. 各種有機溶媒の添加がラッカーゼ活性に与える影響

3. 2 アルデヒド合成反応の検討

まず、アルデヒド合成反応が進むメディエーターの検討を行ったところ、HBT で反応が進むことが明らかになった。そのため以後の検討はHBTで行うことにした。次にエタノール、アセトニトリル、1, 4-ジオキサンをアルデヒド合成反応系に 20%もしくは 50%の割合で添加し、反応を行った(表1)。その結果、エタノールを 20%添加した場合に、1, 4-ジオキサンを 20%添加した場合と同程度の収率で目的物が得られた。ただ、全体として収率は低い結果となった。一方、50%の添加では反応が全く進まなかった。

表1. アルデヒド合成反応における各種有機溶媒の検討

	水	ジオキサン	エタノール	アセトニトリル
有機溶媒添加率	0%	20%	50%	20%
アルデヒド収率 (%)	12	14	0	7.8

収率が低くなった原因を検討するため、反応液を透析することで基質や生成物、有機溶媒を取り除き、回収した酵素のラッカーゼ活性を測定したところ、活性は有機溶媒添加系だけでなく、有機溶媒を添加していない系でも著しく低下していることがわかった(図2(a))。以上の結果から、低い収率の原因は反応液中でラッカーゼ活性が低下し、反応が進まないためであると考えられる。この原因を明らかにするため、添加した試薬の影響を確認したところ、HBT によってラッカーゼ活性が著しく低下することがわかった(図2(b))。今後は2相系などラッカーゼ活性の低下を抑える方法の検討やラッカーゼ活性に影響のないメディエーターの探索を行う必要がある。

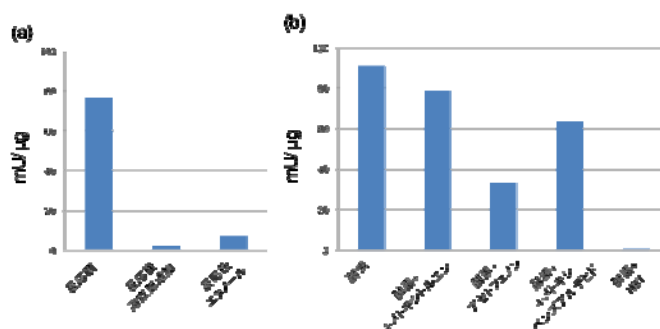


図2. 各反応条件がラッカーゼ活性に与える影響
(a)反応終了前後のラッカーゼ活性 (b)ラッカーゼ活性低下原因の検討

4. まとめ

各種極性有機溶媒がラッカーゼ活性とアルデヒド合成反応に与える影響を検討した。有機溶媒の添加はラッカーゼ活性を低下させる傾向にあったが、エタノールを用いた場合に1, 4-ジオキサンと同等の収率が得られ、エタノールが利用できることがわかった。しかし、目的とするアルデヒド合成反応の収率が低かったため、その原因を検討したところ、メディエーターである HBT がラッカーゼ活性に深刻な影響を与えていたことがわかった。今回は基質を水溶液へ溶解させるために極性溶媒を検討したが、2相系などラッカーゼ活性の低下を抑える方法の検討やラッカーゼ活性に影響のないメディエーターの探索を行っていく必要がある。

謝辞：ラッカーゼ M120 は天野エンザイム(株)よりご提供いただきました。感謝いたします。

参考文献

- 1) Kon, Y. et al., *J. Jap. Petrol. Inst.*, **2012**, 55, 277-286.
- 2) Potthast, A. et al., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 4320-4321.

分散性向上を目指した有機顔料の開発

(化学産業部) 森 めぐみ、土谷 茜、森 岳志、森 一
(生活・環境産業部) 解野誠司

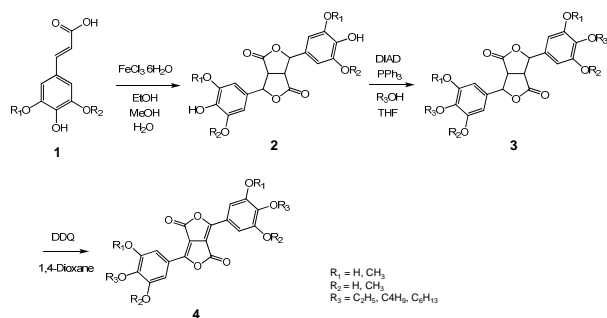
要 旨

耐熱性、耐候性などに優れる有機顔料に対する需要は高く、付加価値の高い製品として取引されている。そうした中、我々は天然由来のフェルラ酸¹⁾等の桂皮酸誘導体を原料としてバイオベース赤色有機顔料の開発に成功し、その応用展開を図ってきている²⁾。本研究では、バイオベース赤色有機顔料の水への分散性向上を目的として、種々検討を行ったので報告する。

1. 緒言

耐熱性や耐候性に優れる有機顔料は、車や絵の具、プリンター用インクなどの一般的な塗装向け用途に始まり、液晶用カラーフィルターやカラートナーなどのIT 関連分野、さらには化粧品用途など、多くの分野にとって必要不可欠な存在となっている。またインクジェットプリンター用インクなどについても、耐光性や耐水性などへの要望から、染料系から顔料系のインクへとシフトしつつあり、有機顔料に対する需要はさらに増大してきている。一方、こうした有機顔料を含むインクにおいては、使用環境に配慮した安全性の観点から、従来の有機溶剤を主材とするインクから、水を主材とするインクへの技術転換が進む傾向にあるのが現状である。

これまでに我々は、高い耐候性かつ鮮明性を有したバイオベース有機顔料として、桂皮酸誘導体を出発原料としてフロフラン誘導体の開発を行ってきた。また開発した有機顔料については大手化成品メーカーとサンプルワークを行い、バイオベース度の高い新規な素材として一定の評価を得ることができている。しかしながら、これらバイオベース有機顔料は凝集性が高く、その分散性が課題となっていた。そこで本研究では、水への分散性の向上を目的として、新たに親水性官能基を導入したフロフラン誘導体の合成を行い、その分散性についてUV スペクトルによる評価を行った。



2. 実験方法

2. 1 フロフラン誘導体への水溶性置換基導入の検討

スキーム1に従い、シナピン酸を原料として酸化カップリングさせることにより誘導体2を合成した。その後、誘導体2のフェノール性水酸基に各種官能基を導入した誘導体3を合成し、最後に DDQ 酸化させることによりフロフラン誘導体4へと導いた²⁾。なお、各種官能基としては、親水性官能基であるエチレングリコールやジエチレングリコールモノメチルエーテル、さらに比較用としてメタノールの導入を試みた。

2. 2 水分散液における分散剤の検討

得られたフロフラン誘導体4の水分散液を調製するため、分散剤について検討を行った。分散剤には、非イオン性界面活性剤を用い、4種類の Tween (20, 40, 60, 80) と3種類の Span (20, 60, 80) の組み合わせの中から検討を行った。なお、分散性については、市販の赤色有機顔料 DPP (ジケトピロロピロール誘導体、図1) を比較対象として用いた。DPP は、C. I. Pigment Red 254 (R-254) に分類される赤色顔料であり、有機顔料のなかでも高い耐熱性及び耐候性を有する高級顔料の1つである。そこで、まず DPP の分散条件について検討を行い、良好な結果が得られた分散条件をフロフラン誘導体4に適用した。

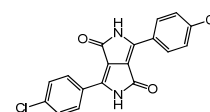


図1. DPP の構造

2. 3 分散性の評価

水系における分散安定性は、分散液のUV スペクトルの経時変化を測定することで評価を行った。具体的には、分散液の0時間での極大吸収波長の吸光度を1として、3時間後、6時間後、21時間後そして30時間後の極大吸収波長の吸光度の変化を測定し、その相対変化率により評価した。

3. 結果と考察

3. 1 水溶性置換基の導入

スキーム 1 に従い、比較的疎水性の高いメトキシ基を導入した誘導体 **4a** の合成を行った。光延反応を用いて誘導体 **2** のフェノール性水酸基とメタノールを縮合させ、その後 DDQ を用いて酸化させることにより誘導体 **4a** を総収率 66% で得た。

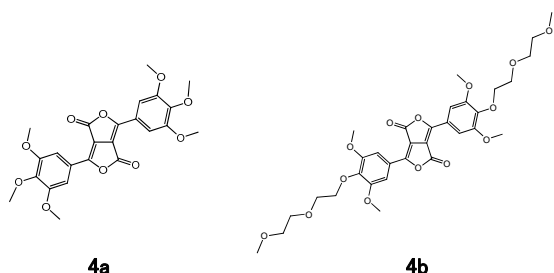


図 2. フロロフラン誘導体 **4a** と **4b** の構造

続いて、親水性官能基を導入したフロロフラン誘導体の合成について検討を行った。親水性官能基としてエチレングリコールを用い、**4a** 同様に光延反応により縮合反応を試みたところ、反応が全く進行しないことがわかった。そこで、次に親水性官能基としてグリコール系モノメチルエーテルの 1 種であるジエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、光延反応による誘導体 **2** との縮合反応を試みた。その結果、反応は進行し、中間体である誘導体 **3b** が得られることがわかった。得られた誘導体 **3b** をカラムクロマトグラフィにより精製し $^1\text{H-NMR}$ で確認したところ、光延反応の副生成物であるホスフィンオキドなどが残留しており、単離精製が困難であることがわかった (図 3)。そのため **3b** の単離をあきらめ、そのまま DDQ 酸化により **4b** の合成を行った。精製後、得られた **4b** の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、**3b** 由来のシグナル (a)、(b) の消失を確認するとともに、新たな **4b** 由来のシグナル (d) (7.54 ppm) が確認できた。またグリコール系モノメ

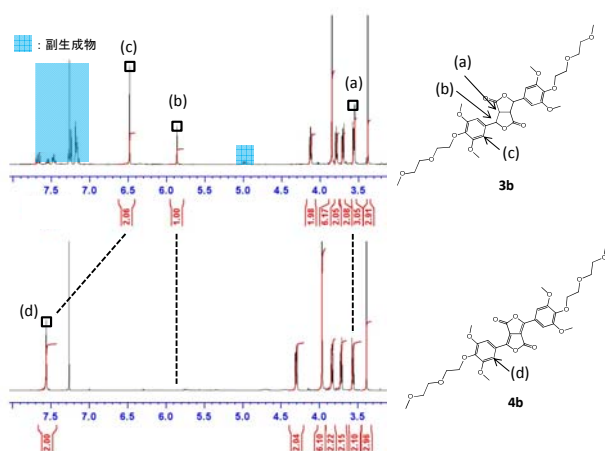


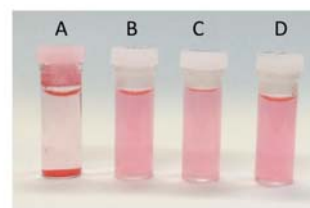
図 3. フロロフラン誘導体 **4b** の $^1\text{H-NMR}$

チルエーテル由来のシグナル (3.58、3.72、3.85、4.31 ppm) が存在していることから、**4b** が得られていることを確認した。なお、**3b** に見られた光延反応の副生成物は、**4b** 合成の際に精製可能であることがわかった。

3. 2 顔料分散液の調製と分散性評価

DPP において分散剤の検討を行った。その結果、分散条件 A では DPP の沈降が見られたものの、分散条件 B、C、D の組み合わせでは良好な分散性が得られることがわかった (図 4)。これらの分散液 B、C、D について UV スペクトルによる評価を行ったところ、いずれの分散条件においても 30 時間経過後の吸光度の減少率が 10 % 以内であることが明らかとなった (図 5)。

そこでこれらの分散条件を **4a**、**4b** へ適用し、分散安定性に関する評価を行った。その結果、疎水性官能基を有した **4a** では、吸光度の減少率が 40% 近くになることがわかった。すなわち、**4a** では水中での分散状態が継続されず、経時的に凝集が進行していることが示唆された。これに対して、親水性置換基を導入した **4b** では吸光度の減少率が DPP 同様 10% 以内に収まっ



	分散剤	HLB
A	水-グリセリン	--
B	Tween40-Span20(20:1)	15.3
C	Tween40	15.6
D	Tween20-Span20(20:1)	16.3

図 4. 顔料分散液の調製 (DPP)

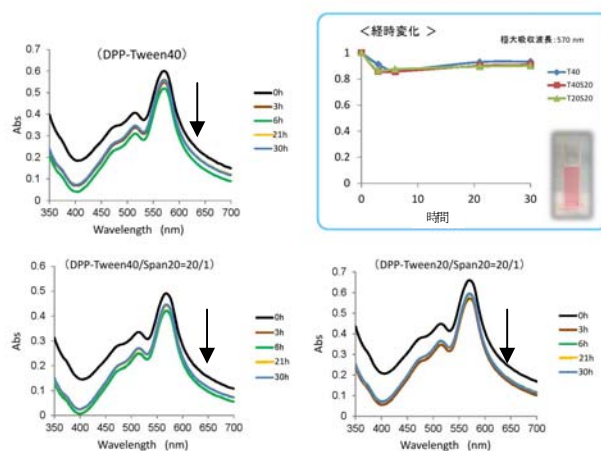


図 5. UV スペクトルによる水分散性の評価 (DPP)

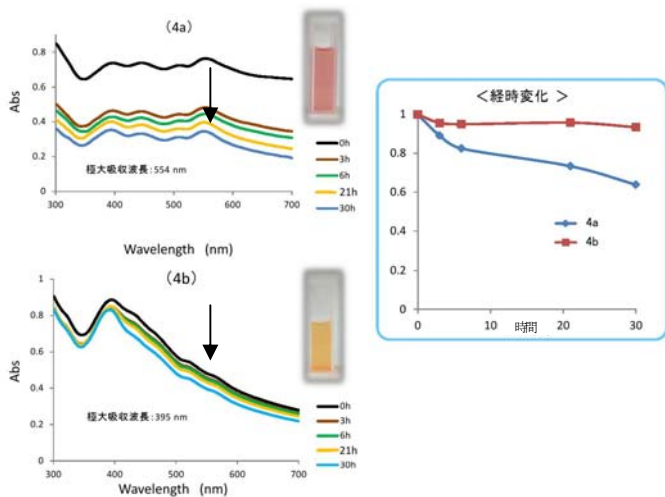


図6. UV スペクトルによる評価 (4a、4b)

ており、導入した親水性官能基が分散安定性の向上に寄与していることが明らかとなった (図6)。

4. まとめ

バイオベース有機顔料の水分散性向上を目的に各種フロフラン誘導体を合成し、水に対する分散性について評価を行った。その結果、疎水性官能基を導入したフロフラン誘導体 **4a** では経時的な凝集が観測されたが、親水性官能基を導入したフロフラン誘導体 **4b** では良好な水分散性を付与することに成功した。

今後、さらなる分散性の向上を目指して検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 谷口久次、野村英作、細田朝夫 *有機合成化学協会誌* **2003**, *61*, 310-321.
- 2) 三宅靖仁、森めぐみ、森岳志、竿本仁志、井上要、越谷猛史、青木康典 特許第5914897号.

バイオマス由来マイクロビーズを用いた新規帯電防止剤の開発

(化学産業部) 大崎秀介、小畑俊嗣、森 岳志、森 一

要 旨

フェルラ酸は米ぬかから得られる桂皮酸誘導体の1種であり、1ポットでスチレン誘導体への変換が可能な化合物である。今回、このバイオマス由来化合物を出発原料としてマイクロビーズを作成し、さらに表面修飾による帯電防止機能の付与について検討を行ったので報告する。

1. 緒言

プラスチック製の微粒子（マイクロビーズ）は、光の拡散や艶消し、また化粧品添加剤等、多くの分野で必要不可欠とされる材料である。しかしながら近年の環境問題に対する関心の高まりを受け、このような工業材料についても環境負荷軽減への対応が望まれ始めている¹⁾。

フェルラ酸は米ぬかから得られる桂皮酸誘導体の1種であり、1ポットでスチレン誘導体 **1** への変換が可能な化合物である²⁾。また、スチレン誘導体 **1** のアセチル基は容易に脱アセチル化することができ、反応性官能基であるフェノール性水酸基へ変換することができる。すなわち、スチレン誘導体 **1** は新たな機能性部位を導入することが可能な芳香族系モノマーであり、様々な機能性材料への展開が期待できる。さらに、バイオマス由来であるため、環境への配慮が重視される用途での展開も期待されている³⁾。

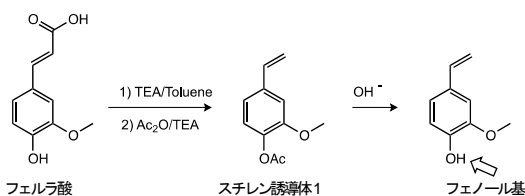


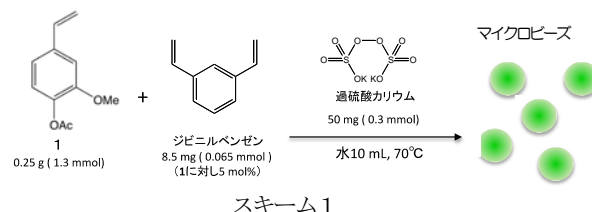
図1. フェルラ酸及びスチレン誘導体 **1** の構造

我々は、このバイオマス由来のモノマーである誘導体 **1** を原料として、各種構造変換などについての検討を行ってきた。本研究では、この誘導体 **1** を原料とした帯電防止能を有するマイクロビーズの開発について検討を試みた。具体的には、親水性官能基であるテトラエチレングリコールモノメチルエーテル基 (TEG 基) を導入することで、マイクロビーズへの帯電防止機能の付与について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 マイクロビーズの調製

反応容器に蒸留水およびスチレン誘導体 **1**、ジビニ

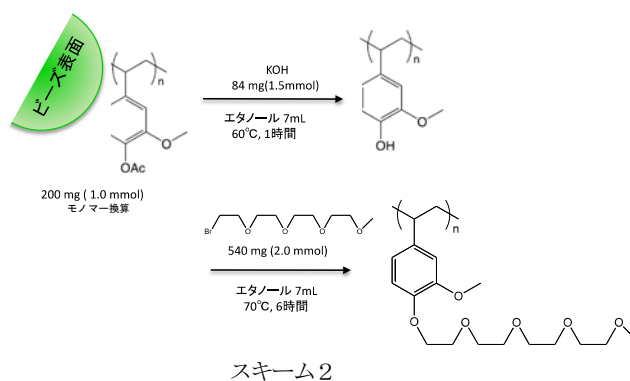


ルベンゼンを加え、攪拌しながら 70°C まで昇温した後、重合開始剤として過硫酸カリウム水溶液を加え 20 時間反応させた (スキーム 1)。

得られた反応生成物については、走査電子顕微鏡 (SEM) (JEOL, JSM-6480LV) により形状を確認し、マイクロビーズが得られている場合にはレーザー回折粒度分布測定装置 (SHIMADZU, SALD3100) を用いてその粒度分布を測定した。

2. 2 マイクロビーズ表面への置換基の導入

エタノール中にマイクロビーズを分散させ、水酸化カリウムを加えて 60°C で 1 時間攪拌し、ビーズ表面の脱アセチル化を行なった。その後、トリエチレングリコール 2-プロモエチルメチルエーテルを加え 70°C で 6 時間攪拌し、ビーズ表面への置換基導入について検討を行った (スキーム 2)。



マイクロビーズへの TEG 基の導入については、赤外吸収スペクトルにて評価を行った (SHIMADZU, IR Prestige-21)。

2. 3 帯電防止能の評価

帯電防止能の評価は、マイクロビーズを含むアクリ

ル系フィルムを PET 基材上に成膜させ、そのフィルムの表面抵抗率を測定することにより行った。

〔フィルムの作成〕 TEG 基が導入されたマイクロビーズを5wt%の割合でメタクリル酸ブチルに加え、そこに光開始剤 (Irgacure 184、5 wt%) 及び架橋剤 (DPHA、5wt%) を加えた反応溶液を作成した。この反応溶液を PET 基材上に滴下した後、UV ランプ (朝日分光 LUX-Cute、波長：240-300nm) を用いて UV を照射することでフィルムを作成した。

〔表面抵抗率測定〕 測定試料を温度 21-22℃、湿度 48-50%に設定された恒温恒湿室に 24 時間以上静置した後、超高抵抗計 (ADVANTEST. R8340A) を用いて表面抵抗率の測定を行った。

3. 結果と考察

3. 1 マイクロビーズの調製

重合反応において、透明であった溶液が反応開始後に白濁しはじめたことから、反応が進行していることを確認した。20 時間後に反応液を定法により処理した後、得られた重合物に対し、SEM による形状観察および粒径分布計による平均粒子径測定を行った (図 2)。まず SEM による観察結果から、得られた重合物の形状はいずれもほぼ球状であることが明らかとなった。さらに粒度分布計により測定した結果、それらの平均粒子径は約 0.7 μm であり、当初の目的どおりのマイクロビーズが得られていることがわかった。

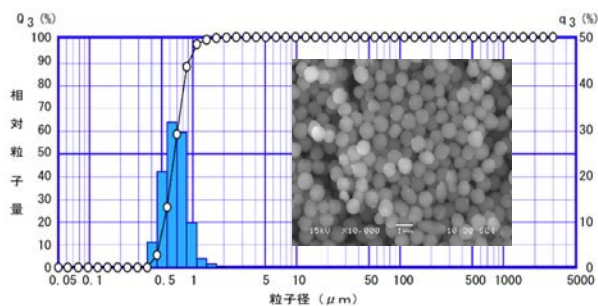


図 2. マイクロビーズの SEM 像と粒度分布

3. 2 マイクロビーズの表面修飾及びその帯電防止能の評価

得られたマイクロビーズを用いて表面修飾処理を実施し、その評価を行った。まず表面修飾がなされているかどうかについて、「表面修飾処理により得られたマイクロビーズ」と「処理前のマイクロビーズ」の赤外吸収スペクトルをそれぞれ比較し、その差スペクトルから判断を行った。その結果、 $3,000\text{cm}^{-1}$ と $1,100\text{cm}^{-1}$ 付近に TEG 基由来のピークが確認されたことから、表面修飾処理を行ったマイクロビーズに TEG 基が導入されていることが確認できた (図 3)。

続いて帯電防止能を評価するため、表面抵抗率の測

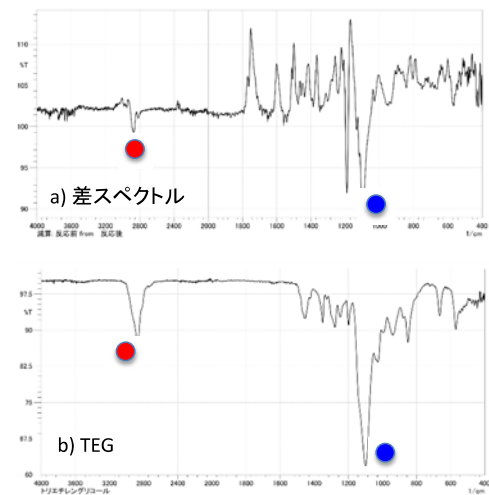


図 3. 赤外吸収スペクトル

- a) 修飾後のマイクロビーズのスペクトルと、修飾前のマイクロビーズのスペクトルとの差スペクトル
- b) TEG ブロミドのスペクトル

定を行った。比較用として、① ガラス板、② PET 基板、③ アクリルフィルムを塗布した PET 基板、④ 界面活性剤 (Tween20) を 1 wt% 含有の アクリルフィルムを塗布した PET 基板、⑤ Tween20 を 3 wt% 含有の アクリルフィルムを塗布した PET 基板、⑥ 表面修飾前のマイクロビーズを 5 wt% 含有の アクリルフィルムを塗布した PET 基板をそれぞれ準備した。各種試料に対する表

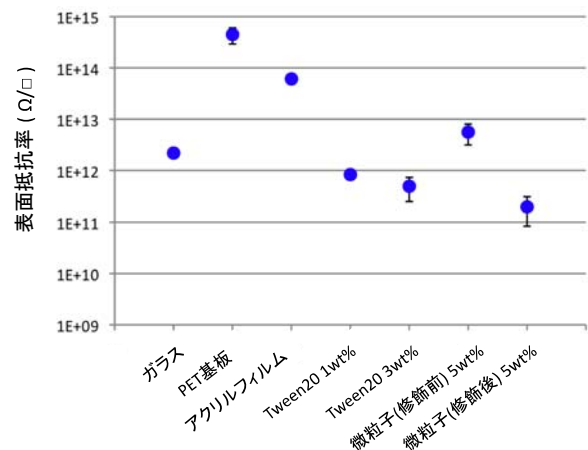


図 4. 表面抵抗率

面抵抗率を図 4 に示す。その結果、何も処理していない PET 基板②では $7 \times 10^{14} \Omega/\square$ という高い表面抵抗率を示すのに対し、表面処理を施したマイクロビーズを含有するアクリルフィルムでは $2 \times 10^{11} \Omega/\square$ という値が得られた。これは、静的な条件でホコリが付着しないとされる表面抵抗率 ($1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$) を下回る値であり、マイクロビーズの帯電防止能が発現していることが示唆された。さらに、この値は帯電防止効果が期待できる一般的な界面活性剤を含有するア

クリルフィルム④及び⑤などと同等か、それよりも良い値となっている。すなわち、今回開発したマイクロビーズを含有するフィルムでは、帯電防止効果を保持しつつ、光拡散効果や艶消し効果を有するフィルムへの展開が期待できる結果が得られた。

なお、表面修飾前のマイクロビーズ含有のアクリルフィルム⑥では 9×10^{12} Ω/\square 程度の値を示しており、アクリルフィルムを塗布しただけのフィルム③と比較すると多少の効果は認められている。

4. まとめ

米ぬか由来のフェルラ酸を出発原料とするスチレン誘導体 1 を用い、表面を TEG 基で修飾したマイクロビーズの調製に成功した。得られた「表面修飾マイク

ロビーズ」含有アクリルフィルムの帯電防止能を評価した結果、その表面抵抗率は、静的な条件でホコリが付着しないとされる表面抵抗率を下回ることがわかった。すなわち、帯電防止能を有しつつ、光拡散効果や艶消し効果を有するフィルムへの展開が期待できる結果が得られた。

今後は、さらに機能を強化すべく検討を進めていく予定である。

参考文献

- 1) Kawase, S. *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **2003**, *40*, 99-107.
- 2) 細田朝夫、森一、三宅靖仁、谷口久次、築野卓夫 特許第 4719916 号.
- 3) 細田朝夫 *WINTEC TECHNORIDGE*, **2010**, *287*, 5.

強酸水溶液中のトルエン定量法の開発

(化学産業部) 大南真緒、町谷功司、松本明弘、大崎秀介

要 旨

芳香族炭化水素の1種であるトルエンは、その性質から化成品の反応用溶媒として広く使用されている。一方、有害大気汚染物質の優先取組物質に指定されるなど、作業環境はもとより製品への残留などにも留意しなければならない物質でもある。本研究では、従来は分析が困難であった pH が2程度の強酸水溶液中のトルエンの定量に焦点を絞り、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法での効率的かつ正確な定量方法の確立を目的として分析条件の検討を行ったので報告する。

1. 緒言

芳香族炭化水素の1種であるトルエンは、基質に対する良好な溶解性やその疎水性、さらに適度な沸点を有することなどから、化成品の反応用溶媒として広く使用されている。しかしながらトルエンは有害大気汚染物質の優先取組物質に指定されるなど、作業環境はもとより、使用した製品への残留などに留意しなければならない物質でもある。トルエンの分析法については、例えば「JIS K 0125:1995 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」において、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ (HS-GC/FID) により 10~2,000 $\mu\text{g/L}$ の範囲での定量法が示されている。しかしながら、測定試料の酸性度や粘度などによっては、上記の方法では正確な分析値が得られにくいという課題があった。

そこで本研究では、従来 HS-GC/FID 法では分析が困難であった pH が2程度の強酸水溶液中のトルエンの定量に焦点を絞り、効率的かつ正確な定量方法の確立を目的として分析条件の検討を行った。具体的には、あらかじめ溶媒抽出法によってトルエン濃度を決定した試料を用い、HS-GC/FID 法による測定条件の最適化を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料

トルエンを 1~100 mg/kg の範囲で含有する強酸水溶液 4 点 (試料 A~D) を条件検討用試料とした。

2. 2 溶媒抽出法によるトルエンの定量

試料 100 g をそれぞれ正確に秤取り、分液ロートを用いて *n*-ヘキサン 15 mL で 5 回抽出を行った。まとめた有機層に無水硫酸ナトリウム 1 g を加えて攪拌・ろ過を行い、100 mL のメスフラスコを用いて *n*-ヘキサンで定容とした。

得られた測定用試料は、GC/FID を用いた検量線法によりトルエン濃度の定量を行った。

<GC/FID の分析条件>

装置: Agilent 社製 6890N (検出器: FID)

キャリアガス: ヘリウム (1 mL/分)

インジェクション量: 1 μL

インジェクション温度: 210 $^{\circ}\text{C}$

スプリット比: 10 : 1

カラム: DB-WAXETR

(長さ×内径×膜厚 = 30 m×0.25 mm×0.25 μm)

カラム温度: 40 \rightarrow 200 $^{\circ}\text{C}$

昇温速度: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$

2. 3 HS-GC/FID 法によるトルエン定量条件の検討

ヘッドスペース用バイアルに試料 1 g を精秤し、専用キャップで密封した。このバイアルを HS 装置 (TEKMAR 社製 7000HT) にセットし、加温温度 80 $^{\circ}\text{C}$ で測定を行った。なお、試料保温時間については 0~60 分の間で検討を行い、最適な保温時間を求めた。

また、GC/FID については、2. 2 の条件で測定を行った。

2. 4 HS-GC/FID 法による定量下限の検討

硫酸 (和光純薬工業株式会社、容量分析用) を蒸留水により希釈し、pH 2 の強酸水溶液を調製した。この水溶液とトルエン (和光純薬、特級、純度 99.5 %以上) を用いて標準試料 (0.25、0.5、1.0、2.5 mg/kg) をそれぞれ調製し、HS-GC/FID 法での定量下限の検討を行った。

3. 結果と考察

3. 1 溶媒抽出法によるトルエンの定量

試料 4 点 (試料 A~D) を用いて、溶媒抽出法により含有トルエンの定量を行った。その結果を表 1 に示す。

以後、この値を定量値として HS-GC/FID 法の検討に用いた。

表1. 抽出法によるトルエン定量結果

トルエン (mg/kg)	
試料 A	34 ± 1.0
試料 B	10 ± 0.3
試料 C	54 ± 1.3
試料 D	2 ± 0.1

3. 2 HS-GC/FID 法によるトルエン定量条件の検討

HS 装置の試料保温時間を最適化するため、試料Aを用いて保温時間を0、5、10、30、60分に設定して測定を行った(図1)。その結果、バイアルの保温時間を5分以上とすることで、GC/FIDの測定結果がほぼ一定となることがわかった。そこで、以後の測定における保温時間を「10分」に設定することとした。

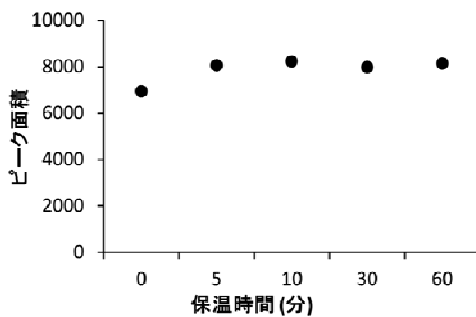


図1. 保温時間とピーク面積

続いて HS-GC/FID 法での分析再現性を確認するため、同じ試料(試料A)を用いて8回連続で測定し、その際に得られるピーク面積の比較を行った(図2)。その結果、ピーク面積の平均は 7,024 ± 342 (標準偏差 4.9%) であり、HS-GC/FID 法でも十分な分析再現性が得られることが明らかとなった。

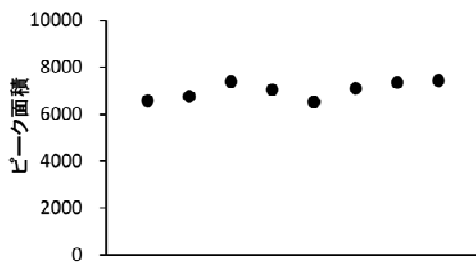


図2. 同一試料量でのピーク面積の変化

3. 3 HS-GC/FID 法による定量下限の検討

トルエン濃度の異なる4種の標準試料(0.25、0.5、1.0、2.5 mg/kg)を用いて、HS-GC/FID法での定量下限について検討を行った。その結果、全ての範囲にお

いて良好な直線性が得られたことから、定量下限を0.25 mg/kgに設定した(図3)。

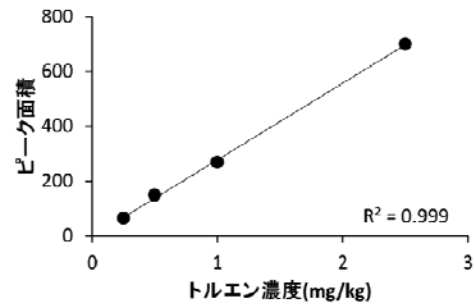


図3. 標準試料の測定結果

上記の様に、HS-GC/FID法によるトルエン定量の分析条件が決まったため、試料A~Dの4試料を用いて実試料の定量分析を実施した。その結果を表2に示す。

表2. HS-GC/FID法によるトルエン定量結果

トルエン (mg/kg)	
試料 A	34 ± 0.4
試料 B	8 ± 0.1
試料 C	39 ± 0.5
試料 D	2 ± 0.1

この結果から、試料A、B及びDについては溶媒抽出法により得られた分析値とよい相関を示していることが明らかとなった。しかしながら試料Cについては、溶媒抽出法で得られた値よりも低い値が得られることがわかった。これは、トルエン濃度が比較的高い試料にはHS-GC/FID法が適用できないことを示唆している。

4. まとめ

従来分析が困難であった、強酸水溶液(試料A~D)中のトルエン濃度の定量方法について検討を行った。その結果、HS-GC/FID法を用いることで、0.25~40 mg/kgの範囲でトルエンを定量可能であることが明らかとなった。その際の分析条件としては、使用する試料量は1g、HS装置の加温温度は80℃、保温時間は10分が最適であることがわかった。

なおHS-GC/FID法では、トルエン濃度が50 mg/kgを超えるような場合には、含有量よりも低い値を示すことがわかった。これは、トルエン濃度が高い場合には、HS装置中で十分にトルエンが気化できないためと考えられる。

モモ未熟果実を化粧品原料として使用するための研究

(薬事産業部) 石原理恵、堀内達司、橋爪 崇、石井光代

要 旨

県内産モモ未熟果実を化粧品原料として有効利用するために、有効性と安全性について検討を行った。モモ未熟果実を化粧品原料として使用するために問題となるアミグダリン含有量は0.001%未満であり、非常に低いことが分かった。有効成分としてセラミドに着目した場合の最適な抽出方法としては、80%エタノールを用いた冷浸法又は温浸法であると考えられる。

1. 緒言

モモは、県内、特に紀の川市周辺で多く栽培されており、全国4位の収穫量を誇る。こうしたモモは食用に供されるだけでなく、モモ成熟果実の種子から得られる「トウニンエキス」やモモの葉から得られる「モモ葉エキス」が、基礎化粧品や入浴用化粧品等の化粧品原料として利用されている。しかしながら、栽培途中で摘果されるモモの未熟果実は現在ほとんどが廃棄されており、これらを化粧品原料として配合している化粧品は少ない。

一方、近年の消費者の安全・安心志向の高まりを受け、化粧品に対しても天然物素材の活用が求められてきている。県内にも、県内産植物の廃棄部分を活用した製品開発及び製造販売を行っている化粧品製造企業が存在し、こうした市場は年々拡大している。

そこで本研究では、県内産モモ未熟果実を化粧品原料として有効利用するために、有効性と安全性について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試料

モモ未熟果実は、紀の川市にて平成27年5月に採取し冷凍保存したものを用いた。トウニンは、日本薬局方「トウニン」として販売されているものを用いた。

2. 2 エキスの抽出方法・抽出溶媒の検討

抽出方法として、60分間加熱する方法（以下、温浸法）、室温で5～6日間放置する方法（以下、冷浸法）及びマイクロ波抽出法を用い、抽出溶媒として、水、30%エタノール、50%エタノール、80%エタノール及びエタノールを用いて、抽出に最適な方法を検討した。

2. 3 トウニン及びモモ未熟果実、各抽出エキスのアミグダリン含有量の測定

アミグダリン含有量は、日本薬局方「トウニン」の定量法に準じて測定した¹⁾。

2. 4 モモ未熟果実及び各抽出エキスのセラミド含有量の測定

各種試料（エキスについては、抽出後濃縮乾固した

試料）をクロロホルム/メタノール混液で抽出し、抽出したセラミド画分について高速液体クロマトグラフィー/蒸発光散乱検出器（HPLC/ELSD）分析によってセラミドの濃度を推定した²⁾。

HPLC条件を以下に示した。

カラム：Shim-pack XR-SIL（島津製作所製）

カラム温度：35℃

流量：0.6mL/min

移動相：ヘキサンとエタノールを用いたグラジエント分析

検出器：蒸発光散乱検出器

検出器の設定条件：

ネブライザー温度：40℃ 窒素ガス圧：350kPa

標準品：ダイズ由来のグルコシルセラミド（≥99%）

3. 結果と考察

3. 1 アミグダリン含有量の測定

化粧品中のアミグダリンの配合許容量を把握するために、化粧品原料として使用前例のあるトウニンエキスの原料のトウニンの市場品5試料についてアミグダリン含有量を測定した結果、2.8～4.0%であった（図1）。一方、モモ未熟果実のアミグダリン含有量は、果実全体で0.001%未満、種子のみでは0.006%であった（図2）。

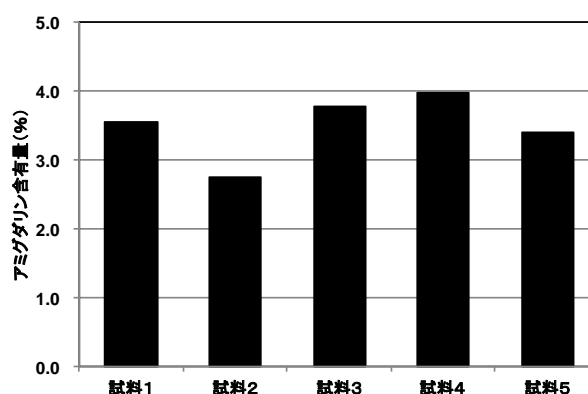


図1. トウニンのアミグダリン含有量

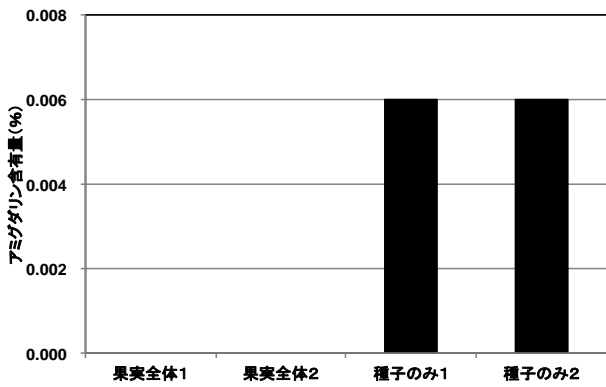


図2. モモ未熟果実のアミグダリン含有量

3. 2 セラミド含有量の測定

次に、有効性があると考えられる成分であるセラミドに着目し、モモ未熟果実のセラミド含有量を測定した結果、モモ未熟果実を粉碎後、105℃、5時間で乾燥した試料の含有量は約0.77mg/gであった。また、試料を乾燥せずに測定した結果は、約0.14mg/gであった(図3)。

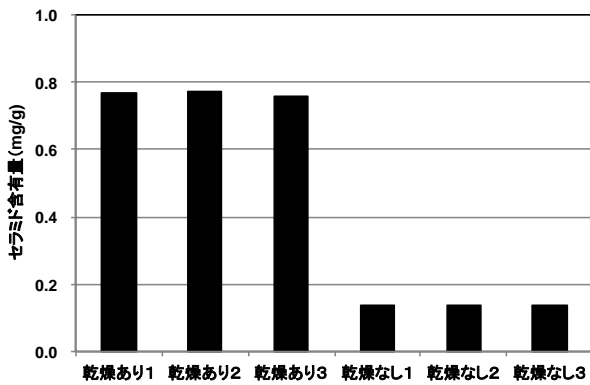


図3. モモ未熟果実のセラミド含有量

3. 3 抽出方法の検討

各抽出溶媒、抽出方法で抽出したモモ未熟果実エキスのセラミド含有量を測定した結果、エタノール濃度が低くなるに従ってセラミド含有量が低下した。抽出溶媒としてエタノールと80%エタノールを使用した場合、抽出方法による差は見られなかった。(図4)。

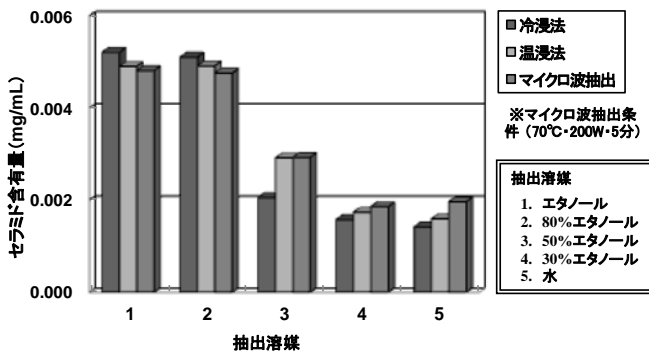


図4. モモ未熟果実エキスのセラミド含有量

さらに、抽出効率の向上を目的としてマイクロ波抽出の条件について検討した。抽出溶媒として80%エタノールを用い、抽出条件を、70℃・200W・5分、80℃・200W・5分、80℃・200W・10分としたが、差は認められなかった(図5)。

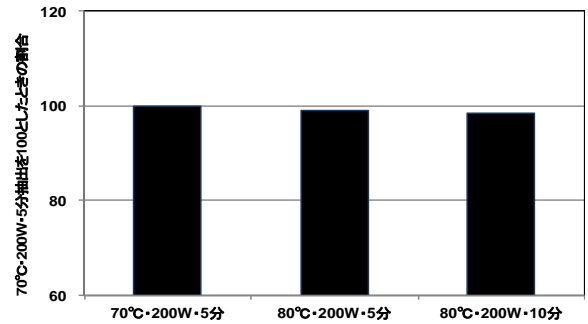


図5. マイクロ波抽出の条件の検討1

また、抽出溶媒として30%エタノール、水を用い、抽出条件を、70℃・200W・5分、80℃・200W・5分、90℃・200W・5分とし検討したが、差は認められなかった(図6)。今回の検討では、マイクロ波抽出によりセラミドの抽出効率を上げることはできなかったが、抽出時間は温浸法の60分と比べて、マイクロ波抽出は5分と短縮できることが分かった。

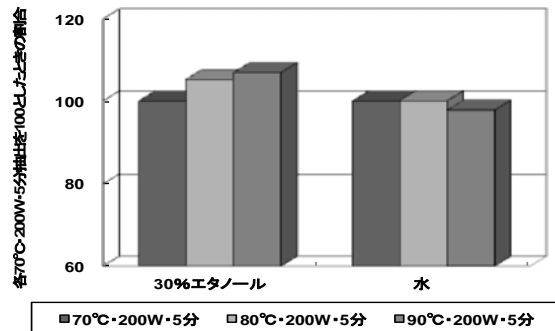


図6. マイクロ波抽出の条件の検討2

抽出溶媒を80%エタノール、抽出方法として温浸法を用いて調製したモモ未熟果実エキスのアミグダリン含有量を測定した結果、0.0001%未満であった。比較としてトウニンを用いて同様に調製したエキスのアミグダリン含有量は0.54%、0.72%であった(図7)。

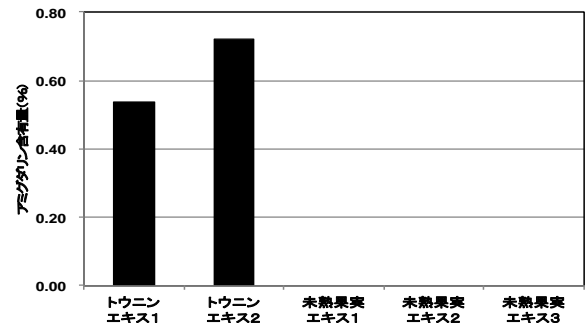


図7. 調製したエキスのアミグダリン含有量

4. まとめ

モモ未熟果実を化粧品原料として使用するために問題となるアミグダリン含有量は 0.001%未満であり、非常に低いことが分かった。

有効成分としてセラミドに着目した場合の最適な抽出方法としては、コスト面や煩雑さを考慮すると、80%エタノールを用いた冷浸法又は温浸法であると考えられる。セラミドに着目した付加価値のある化粧品を製造するためには、さらなる抽出方法の工夫等が必要であると考えられるものの、今後、モモ未熟果実を有効利用した化粧品への発展が期待される。

参考文献

- 1) 厚生労働省 第十七改正日本薬局方 平成 28 年3月7日厚生労働省告示第64号
- 2) 高垣昌史、阪井幸宏、有田慎 和歌山県工業技術センター 平成24年度研究報告, 1.

農業用アシストスーツの性能評価のための耐久試験

(電子・材料産業部) 徳本真一、上野吉史
(機械産業部) 花坂寿章、上森大誠、坂下勝則

要 旨

本研究報告では、H22 年～H26 年に実施した農林水産省委託プロジェクト研究「農作業の軽労化に向けた農業自動化・アシストシステムの開発」（農業用アシストスーツの開発）の分担課題「安全性評価に関する研究」において、当センターが実施した耐久試験方法に関して報告する。

1. 緒言

H22 年～H26 年に、和歌山大学を中心として農林水産省委託プロジェクト研究「農作業の軽労化に向けた農業自動化・アシストシステムの開発」（農業用アシストスーツの開発）が実施された。農業用アシストスーツとは、身体に装着し、モーター等により動作をアシスト（支援）する装置であり、収穫や運搬などの力仕事が多い農作業時における身体への負担軽減を目的とした装置である。なお、和歌山大学の農業用アシストスーツは外骨格型で、電動アクチュエーターにより駆動するタイプとなっている。

和歌山県工業技術センターでは、農業用アシストスーツの耐久試験のうち、以下3つの試験を実施した。

- (1) 繰り返し耐久試験（上肢、下肢）
- (2) 疲労試験（下肢）
- (3) 防水試験（下肢）

本報告では、当センターが実施した上記3つの耐久試験の試験方法に関して報告する。その他、フレーム材料選定のための引張試験、硬さ試験など事業期間内に実施したが、本報告においては省略する。

2. 繰り返し耐久試験

農業用アシストスーツが実環境において稼働する際、装着者にかかる負荷を軽減させるため、アシストフレームには大きな負荷がかかる。繰り返しそれらの動作が実施された場合、フレーム部分において変形や破壊等が発生しないかどうか、あらかじめ実機において検証する必要がある。当センターでは H23 年度に上肢アシストスーツの繰り返し耐久試験を、H24 年～H26 年に下肢アシストスーツの繰り返し耐久試験装置を製作し試験を行った。

2. 1 上肢アシストスーツの繰り返し耐久試験

H23 年度においては、上肢アシストスーツの腕の振り上げ・振り下ろし動作を連続的に行う作業や、腕を上げた状態での上向き収穫作業を模擬した繰り返し耐久試験を実施した。繰り返し耐久試験の装置を図 1 に示す。AC サーボモーターで駆動する腕モデルを製作し、

腕の振り上げ・振り下ろし動作を再現する。その腕モデルに上肢アシストスーツを装着し、腕モデルの振り上げ・振り下ろし動作に対してアシストされているかの確認と上肢アシストスーツの状態の確認を行った。繰り返し耐久試験は、実際の動作を参考とし、図 2 に示す条件を設定した。図 2 左側は振り上げ・振り下ろし動作で、10 万サイクル行う。右側は一定時間一定トルク状態を保持する動作（上向き収穫作業）で約 4 千サイクル実施した。一定回数ごとに、関節部のガタや変形・破損等の外観検査、上肢アシストスーツの駆動トルクや関節角度を確認し、規定回数においてアシストスーツに不具合が生じないか確認した。

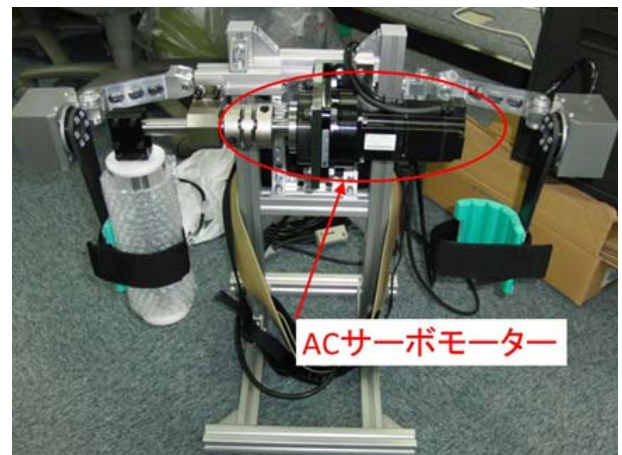


図 1. 上肢アシストスーツ繰り返し耐久試験装置

2. 2 下肢アシストスーツの繰り返し耐久試験

H24 年度以降においては、下肢アシストスーツが重点的に開発されたため、下肢アシストスーツ用の繰り返し耐久試験装置が必要となった。下肢アシストスーツは、歩行動作と持ち上げ動作のアシストという、2種類のアシストを行うが、持ち上げ動作時に最大負荷がかかるため、それを模擬した繰り返し耐久試験が必要となり、専用の耐久試験装置を構築した。持ち上げ動作を行った際、荷物の重さと、自分の上肢の重さが下肢アシストスーツの胸部フレームにかかる。そこで

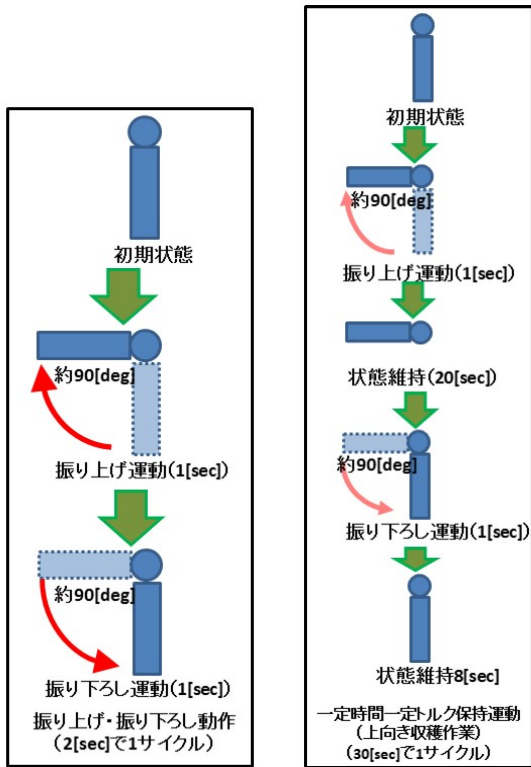


図2. 上肢アシストスーツ繰り返し耐久試験条件

胸部フレームに負荷がかかる繰り返し耐久試験装置を図3に示す形で製作した。写真に示すように、上半身のマネキンにアシストスーツを装着し、下肢アシストスーツの両足部を耐久試験機に固定した状態で、アシストの胸部フレームの両端部に紐を取り付け、滑車を通して紐の下端に重りを吊るし持ち上げアシスト作動時にこの重りを持ち上げる。重り持ち上げ時の角度は水平から45度~60度に調整する。

耐久試験サイクルは図4に示す。持ち上げ動作時間は20秒、その後制御オフの時間を10秒としこれを1サイクルとした。これにより荷物の持ち上げ動作時における下肢アシストスーツにかかる負荷を再現し、規定回数において、下肢アシストスーツの変形や破損状況の確認を行った。

3. 疲労試験

下肢アシストスーツを装着し歩行動作を行う場合、アシストスーツの構造において最も負荷が集中する場所は、腰部のフレームの根元にあたる蝶番部である。腰部フレームの部品形状や材質等を変更する場合、以前と比較して、強度が満たされているか評価する必要がある。農業用アシストスーツにおいて、歩行動作における耐久性を評価するため、疲労試験を実施した。図5に示す治具を用いて腰部フレームを固定し、歩行動作を模擬し、蝶番部に負荷を印加することで変形や破損状況の確認を行った。試験条件は表1に示す。



図3. 下肢アシストスーツ繰り返し耐久試験条件

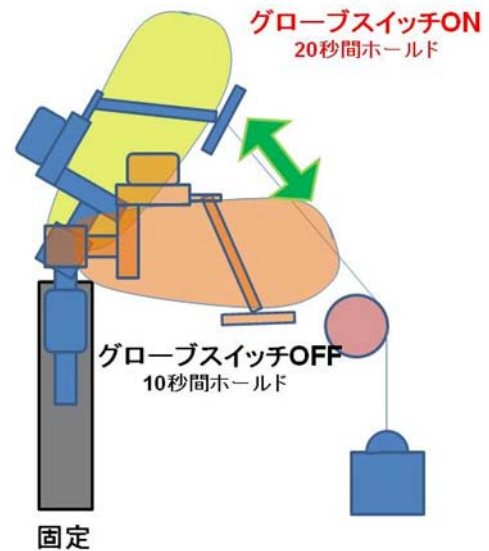


図4. 下肢アシストスーツ繰り返し耐久試験条件



図5. 下肢アシストスーツ腰部フレームの疲労試験

表1. 疲労試験条件

繰り返し周波数	4Hz
負荷範囲	-700N~700N
負荷種類	サイン波
繰り返し回数	各 10 ⁶

4. 防水試験

農業用アシストスーツは全天候で使用する。使用中に雨が降ることも考えられ、両足部のモーター制御用アンプが内挿したボックス、背中の中央制御ボックスは防水対策が必要となる。そこで、アシストスーツの防水試験装置を製作した。アシストスーツは生活防水に対応する IPX3 の防水能力が必要であり、その試験を実施するため製作した防水試験装置を図6に示す。IPX3 は JIS C 0920 「電気機械器具の外郭による保護等級 水の浸入に対する保護等級」に定められており、散水による試験で、鉛直から両側に60度までの角度で噴霧することが定められている。今回の防水試験では、JIS C 0920 の付図5に記載されている散水ノズル(図8)を光造形装置で3個製作し、図6および図7に示すように、3方向から洩れなく散水できる形に固定した。さらに、ターンテーブルを用いてアシストスーツを回転させることで、死角ができないようにした。防水試験時のアシストスーツの姿勢は、直立姿勢(歩行時など)と、屈曲姿勢(持ち上げ動作時など)の2姿勢を想定した。それぞれの姿勢を図9-(a)、(b)に示す。



図6. 防水試験装置

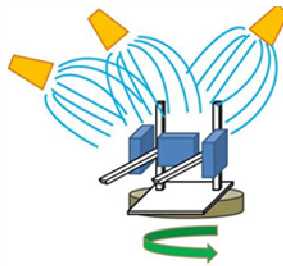
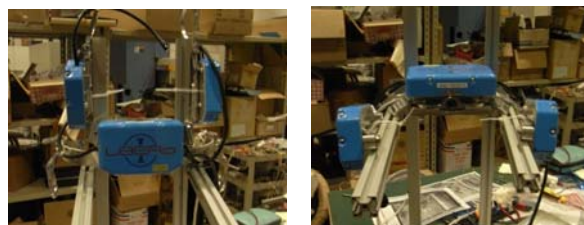


図7. 防水試験イメージ図



図8. 散水ノズル



(a)直立姿勢 (b)屈曲姿勢
図9. 防水試験時の下肢アシストスーツ姿勢

また水が浸入したかどうかの判定には、図10に示す水没検知シールを用いる。水没検知シールは、水に接触するとインクが溶け出し、表面の水玉の模様がぼやける。さらに長時間水に接触すると、完全にインクが流れ模様が消える。これをボックス内に、等間隔に設置することで、水の侵入経路等が特定できる。アシストスーツボックス内部にシールを装着した図を、図11に示す。

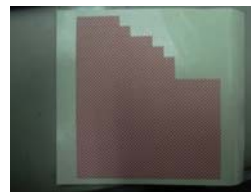


図10. 水没検知シール

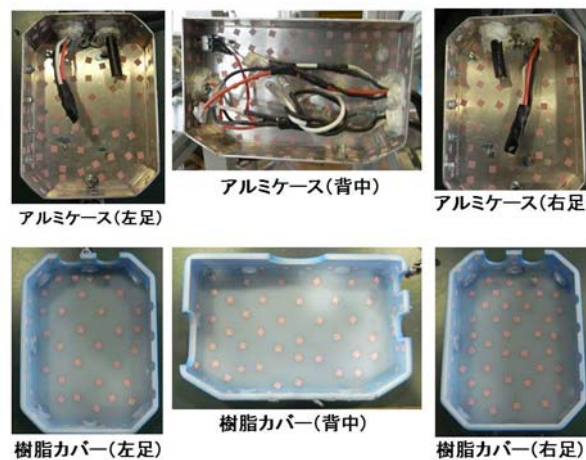


図11. 水没検知シール装着

5. まとめ

H22年~H26年農林水産省委託プロジェクト研究「農作業の軽労化に向けた農業自動化・アシストシステムの開発」(農業用アシストスーツの開発)の分担課題「安全性評価に関する研究」を通して、アシストスーツの性能評価のために確立した繰り返し耐久試験、疲労試験、防水試験について紹介した。これらの試験は、あくまで性能評価試験の一部であり、試験試料の形態や使用条件等により試験方法は変える必要があるが、これら耐久試験を、他の製品においても一つの指標として活用していきたい。

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 28 年度*・第 26 号）

平成 29 年 2 月発行

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60 番地

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

印刷所 有限会社 阪口印刷所

TEL (073) 431-5517

FAX (073) 423-5330

※ 本号より表題の年度表記方法を改めています。



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター