

岐阜県産業技術センター研究報告

REPORTS OF
INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER
GIFU PREFECTURAL GOVERNMENT

2018 No. 12

岐阜県産業技術センター

目 次

環境・化学部

1. 強度と弾力性を備えたバイオセラミックスの開発(第1報)1
ーセルロースナノファイバーとバイオセラミックスの複合化ー
2. 高機能コーティングフィルムの開発研究(第3報)6
3. 木質バイオマス蒸留液を用いた防菌・防藻製品の開発(第3報) 12
4. 有機・無機ハイブリッド材料との複合化によるデバイス用機能性フィルムの開発(第3報) 15
ー印刷技術を用いた新規デバイスの開発ー

繊維部

5. 軽量・高保温性繊維素材の開発(第3報) 18
6. 接着性・含浸特性に優れた熱可塑性FRP用繊維状中間材料の開発(第2報) 22
7. 美濃和紙を用いた機能性紙糸の開発(第2報) 26

食品部

8. 熟成技術によるクリ新品種の商品開発(第3報) 30
9. 高機能スプラウトの開発(第1報) 33
ーアブラナ科フィトケミカルの強化栽培法の確立ー
10. プロポリスの香りを活かした生活向上製品の開発(第2報) 35
11. 県内資源からの清酒酵母の探索・育種と醸造技術の開発(第2報) 39
12. 県産酒米の高品質化と低コスト化に関する研究(第1報) 44

紙業部

13. 温度調節機能シートの開発(第2報) 47
14. 紙の保管環境とその物性変化に基づくリスクマネジメント(第1報) 51
ー段ボール原紙の温湿度環境、平衡含水率及び圧縮強さの関係ー
15. 美濃和紙原料の高品質化のための栽培・管理技術の開発(第6報) 53
ー和紙生産に適したコウゾの品質評価ー
16. 美濃和紙原料の高品質化のための栽培・管理技術の開発(第7報) 57
ートロアオイの保存方法の開発ー

- 他誌掲載論文 61

強度と弾力性を備えたバイオセラミックスの開発(第1報)

ーセルロースナノファイバーとセラミックスの複合化ー

浅倉 秀一

Development of bioceramics with strength and elasticity (I)

ー Composites of cellulose nanofibers and ceramics ー

Shuichi ASAKURA

バイオセラミックスであるリン酸カルシウムと、工業用用途としても広く使われているアルミナについてセルロースナノファイバー(CNF)との複合化を行った。リン酸カルシウムには、CNFを約10 wt%添加することで曲げ強度は約40 MPaを示し、焼成してCNFを熱分解したリン酸カルシウムの試験片よりも高い靱性を示した。アルミナとの複合化に関しては、これまでの結合剤や可塑剤、潤滑剤等の成形助剤を一切加えずに、CNFの水分散液のみをアルミナの粉体と混合し、スラリーを湿式で加圧成形することで、割れや亀裂のない成形体が形成できた。CNFを約1 wt%または10 wt%添加して成形した短冊状の試験片、および1200℃で焼成した試験片の曲げ試験を行った結果、CNFの量が多いほど曲げ強度は向上した。さらに、焼成により緻密化することで曲げ強度は向上し、ひずみは小さくなる結果となった。しかしながら、耐摩耗性では、CNFを10 wt%添加し、焼成していない試験片では、アルミナ表面はほとんど摩耗せず、摩耗試験機の治具のSUS304ボールの方が摩耗し、試験片表面に付着していた。この試験片の表面構造は、焼結していないためアルミナ粒子の結合はないが、CNFのネットワークが形成されており、これによってアルミナの耐摩耗性が向上したと考えられる。

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、軽くて強度があるファイバー状の素材であるが、ガラス繊維や炭素繊維と異なり、水分散した状態が安定である。一方、セラミックスは水系のスラリーを原料とするものが多いため、従来の水系スラリーの水をCNF水分散液に置き換えれば、セラミックス原料とCNFの混合スラリーの作製が可能となる。また、CNFの高い増粘効果により水中では沈降しやすいセラミックス粒子が、CNF溶液中では沈降が起きにくく、高い分散性を示すようになる。成形方法については、プラスチックは原料の樹脂を溶融させて成形することが基本だが、セラミックスの場合は融点が2000℃を超えるものも多くあり、単独で射出成形することも、金属のように溶かして鋳造型に注いで成形することも一般的でない。伝統産業である陶磁器は、カオリンやセリサイトなどの天然の粘土に、石英、長石、水を混ぜることで塑性変形および成形が可能である。一方、リン酸カルシウム、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素等のファインセラミックスの場合は、非可塑性原料であるため、水を加えただけでは成形は困難で、ポリビニルアルコールやカルボキシルメチルセルロース、樹脂エマルジョン等の有機系結合剤、可塑剤、潤滑剤等の成形助剤を添加して成形が行われている¹⁾。成形後、1000℃を超える高温で焼成することで、これらの成形助剤は分解除去され、高い強度を持つセラミックス製品が形成される。

しかしながら、すべてのセラミックスにおいて高温焼成を行っている訳ではなく、硬くて脆い性質を持つセラミックスに靱性を持たすために、樹脂と複合したものは非焼成で

ある。また、成形助剤の脱脂および焼成における消費エネルギーは、全行程の中で大きな割合を占めるため、非焼成でも強度や靱性が発現できれば、省エネとなる。

そこで本稿では、バイオセラミックスであるリン酸カルシウムと、IC基板、エレクトロニクス用各種セラミックスに多く使用されているアルミナについて、CNFとの混合スラリーを原料にして、CNFの耐熱温度より低い100℃以下で成形を行った。成形品におけるCNFの添加量の違いや、焼成した場合の物性の変化について評価した。

2. 実験方法

2.1 スラリーの調整方法

スラリーの作製方法は、最初にCNFの約1 wt%水分散液(中越パルプ工業(株)製、広葉樹林由来の低解繊タイプまたは高解繊タイプ、CNF固形分約1 g)に純水を加えて家庭用ミキサーで2～3倍に希釈した。これは、原液のままでは粘度が高く、CNF同士が密に存在しているため、この後混合するリン酸カルシウムやアルミナ粒子がCNF間に入っていないと考えられるためである。リン酸カルシウムの場合は所定量の水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)粉末をCNF液と共にミキサーで攪拌したのち、ビーカーに移してスターラーで攪拌しながらリン酸(H_3PO_4)を少しずつビュレットを用いて添加して反応させ、リン酸カルシウムとCNFの混合スラリーを得た。アルミナの場合は、希釈したCNF液に少量の水で溶いたアルミナを加えてミキサーで攪拌した。これらの混合スラリー中に水の割合は95 wt%前後であり、水の割合を減らすために遠心分離処理を行った。混合ス

ラリーをガラス製遠沈管に入れ、2330 Xgの遠心力で、10分～30分処理し、2層に分かれた上澄みの水を捨てることで、水分量が約85～50 wt%に減少したラリーが得られた。

2.2 成形方法および評価方法

2.1で作製したラリーから成形するために、本研究では大きく2種類の方法で行った。一つは、ラリーからスプレードライによってセラミックスとCNFの複合粉体を形成した後、乾式で加圧成形をする方法である。もう一つは、ラリー状のものから湿式で加圧成形によって水を除去しながら成形する方法である。リン酸カルシウムに関して、乾式加圧成形および湿式加圧成形の一部は既報で報告済みである²⁾。本報では、最初にリン酸カルシウムについて、短冊状の金型を用いた曲げ試験片を作製した。遠心分離と熱乾燥により水分量を50 wt%前後まで減らした後、吸水性のある素焼き板の上で短冊状の型に充填した。100℃に保持した熱プレスで、金型に詰めたラリーを押さえの型で押しながら脱水をし、短冊状の試験片を作製した。アルミナについては、同様の短冊状の金型に加え、丸型の金型を用いて、湿式加圧成形を行った。また、セラミックスの成形に結合剤としてよく使われている、カルボキシメチルセルロース(CMC)やポリビニルアルコール(PVA)を加えて成形し、CNFの場合と比較した。

曲げ強度は、万能試験機(島津製作所製AG-10TB)を用いて0.5 mm/minの速度で3点曲げ試験を行い、最大強度を測定した。表面硬度は、マイクロビッカース硬度計(松沢精機製DMH-2型)を用いて測定した。

アルミナについては、CNFを約0.1、1、5、10 wt%添加した丸型試験片と、CNFを1、5、10 wt%添加した短冊状の試験片を作製した。さらに、CNFを1および10 wt%添加して成形した短冊状の試験片を、マッフル炉を用いて1200℃で焼成した。アルミナの焼結温度は、1500℃以上であるため、仮焼成レベルであるが、室温から5℃/minで1200℃まで昇温し、1200℃で3 h保持した後、徐冷した。

アルミナにCNFが1 wt%含まれた成形体を1000℃まで昇温させた時の熱的挙動は、示差熱・熱重量同時測定装置(Simultaneous DSC/TGA; TAインスツルメント製SDT Q600)を用いて評価した。昇温速度は5℃/minとし、空気中でのCNFの熱分解挙動を調べた。

アルミナにCNFを1 wt%および10 wt%添加した短冊状試験片と、それぞれの割合のCNFが含まれていたものを1200℃で焼成した試験片について耐摩耗試験と曲げ試験を行い、比較した。耐摩耗試験は、表面摩擦試験機(新東科学製トライボギアTYPE38型)を用いて、走査台に両面テープで試験片を固定し、摩耗させる治具には10 ΦのSUS304製ボールを用いた。試験片にかかる垂直荷重を100 gf、走査速度1000 mm/sec、走査距離20 mmとし、30分間試験片の方を往復(約750往復)させて、摩擦抵抗力を測定した。

曲げ試験後の破断面やその他表面観察、摩擦試験後

の摩耗痕の観察は、電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA; 日本電子製 JXA-8600S型)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 リン酸カルシウムとCNFの複合体

図1(a)に示すようにCNFが10 wt%含まれる複合体は40 MPaの最大強度を示し、その時のひずみは1.7%であった。リン酸カルシウムのみでは、試験片の作製は困難であったため、次に10 wt%CNF入りの成形体を1050℃で2時間焼成して、CNFを完全に熱分解させた試験片を作製した。焼成後の試験片の重量はCNF分が減少し、寸法は約15%収縮した。この試験片の曲げ強度は41 MPaまで達したが、ひずみは0.4%であった(図1(b))。さらに、焼成した試験片では最大強度直後に二つに破断されるのに対し、CNFが含まれる焼成していない成形体では、ひびは入っても直ちに二つに破断されることはなかった。以上より、リン酸カルシウムにCNFを10 wt%複合化することで、非焼成でも焼成したリン酸カルシウムと同様の強度を示した。また、ひずみが大きくなったことから、靱性が大きく、かつ図1(c)の断面画像に見られるCNFのネットワークによって亀裂が進展しにくいセラミックスが形成された。リン酸カルシウムをみのラリーでは曲げ試験片は成形できなかったのに対し、CNFを加えることで成形が可能であり、図1(d)の断面図から、焼成した試験片ではCNFは存在せず、リン酸カルシウムの粒子の融着が見られた。一方、比較としてCNF100 %の曲げ試験片も作製して曲げ強度試験を行った。中越パルプ製の10 wt%低解繊品(粘土状)を同様に型につめて加圧成形したものについて試験を行ったところ、157 MPaの最大強度を示し、その時のひずみは1.8%であった。強度は、CNFの解繊度や配向性、プレス強度によっても変わると思われるが、今回のリン酸カルシウムとCNFの複合体では、リン酸カルシウムが存在することでCNFのネットワーク構造

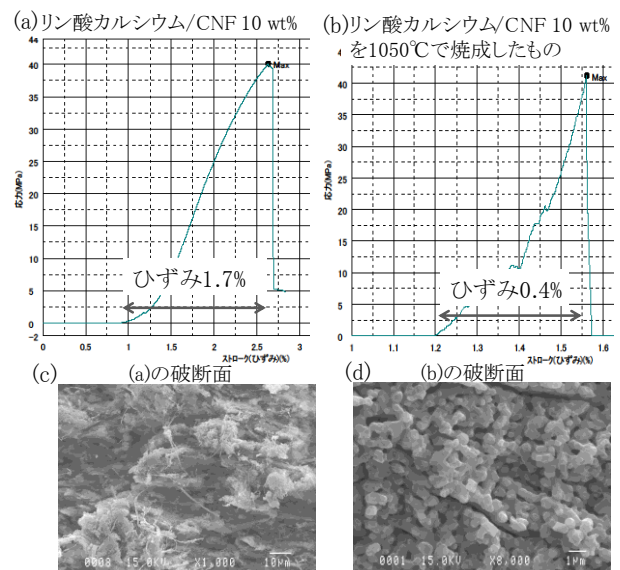


図1 曲げ試験結果と破断した断面のSEM画像

が緻密ではなくなり、その結果CNF間の水素結合力も弱くなることから、CNF100 %の曲げ強度を上回ることはないと考えられる。CNFの割合を10 wt%から増やせば強度も増すと考えられるが、CNFの割合を増やすことで水分も多くなり、その分多くの水の処理が課題となる。

さらに、両者のビッカース硬さを測定したところ、CNF入りの非焼成のものはHvが23.1に対して、焼成したものは、Hvは90.9に約4倍上昇した。この結果、曲げ強度が高いが硬度は小さいことから、加工が容易なセラミックスの形成が可能になったと言える。

一方、ファインセラミックスの成形で成形助剤としてよく使われ、CNFと同じ多糖類であるCMCを10 wt%加えたリン酸カルシウム複合体を同様に作製した結果、脆く一体の成形体にならなかった。成形助剤も一般的には、結合剤、分散剤、潤滑剤、可塑性剤等数種類を組み合わせる必要がある、添加方法、混合方法にもノウハウがあることから、CNFと同様な方法でCMCを混ぜるだけでは良好な成形はできないと思われる³⁾。結合剤としてCNFを見ると、他の一般的なセラミックス用結合剤と異なり、ファイバー形状をしており、CNF間の水素結合によりネットワークを形成しているため、ひび割れにくく、亀裂も伸展しにくい成形体が形成可能であると言える。

3. 2 アルミナとCNFの複合体

アルミナに対して、リン酸カルシウムと同様な方法でCNFを0、0.1、1、5、10 wt%加えて湿式加圧成形を行った結果、CNFを全く加えずに成形すると、図2(a)のようにバラバラになり成形できなかった。一方、CNFを0.1 wt%加えると、図2(b)のように一部が欠けて、少し脆い成形体が形成された。さらに、1 wt%ではほぼ良好に成形できたが、エッジの部分がやや脆い成形体であった。5 wt%以上では、表面を研磨してもエッジが欠けることもなく、鏡面仕上げすることも可能であった。CNFが1 wt%と10 wt%含まれるアルミナ成形体の圧縮試験を行った結果、図3に示すようにCNFが1 wt%では、初期強度は低かったが、圧縮されるにつれて10 wt%と同様な挙動を示した。

通常ファインセラミックスの成形には数種類の成形助剤

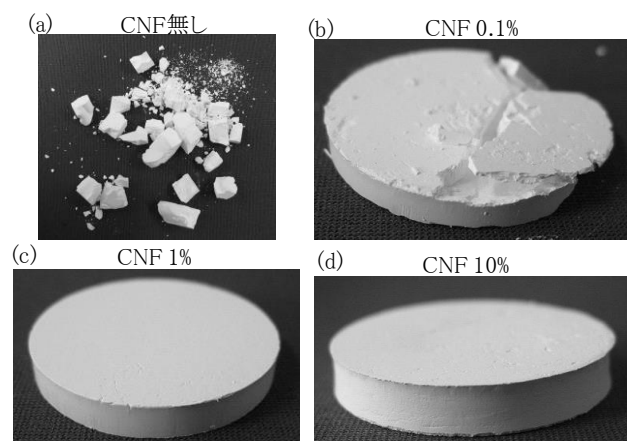


図2 CNFが、0、0.1、1、10 wt%含まれるアルミナ成形体

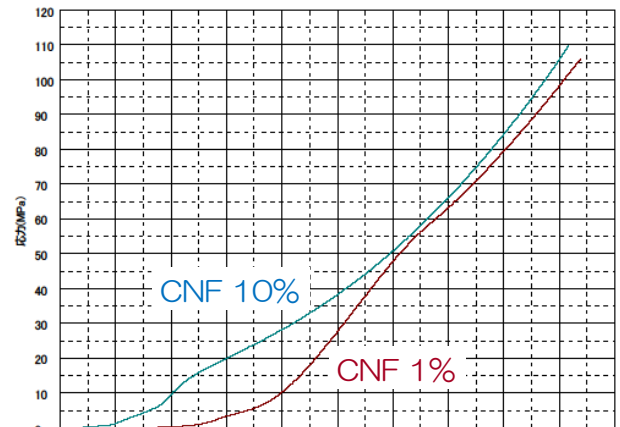


図3 CNFが1または10 wt%含まれるアルミナ成形体の圧縮試験結果

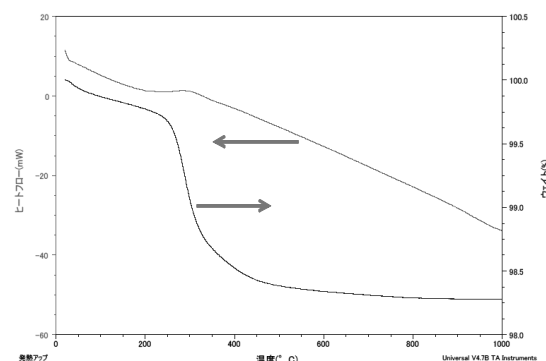


図4 CNFが1 wt%含まれるアルミナ成形体の熱分析結果

を加えるため、それらの熱分解挙動は複雑になり、昇温方法も多段階で時間もかかる¹⁾。アルミナにCNFを約1 wt%添加して成形したものについて、SDTで重量および熱量の変化を調べた結果を図4に示す。250°Cを過ぎたところからCNFの分解による重量減少が始まり、約500°Cまでにほぼ完了した。

CNFとの比較として、成形助剤としてよく使われているPVAを水に溶かしたものを10 wt%アルミナに加えて成形を行った。PVAは先述のCMCと同様に糊の成分であるため、スラリーはべとつき感があり、流動性が少なく、成形しづらい感触であった。このスラリーを丸型の金型にスラリーを詰めて成形すると、バラバラになることなく、成形できたが、短冊状の金型では50%以上が碎ける結果となった。

CNFを1 wt%添加して成形した短冊状の成形体の強度試験を行った結果、5.1 MPaの曲げ強度とひずみは0.17%を示したのに対し、CNFを10 wt%添加したものでは、強度は8倍以上の43.8 MPaまで上昇し、ひずみも1.48%となり、靱性が付与された。一方、CNFが1 wt%含まれる成形体を1200°Cで焼成し、CNFを完全に熱分解させた試験片は、寸法が約3.7%収縮した。この試験片を同様に曲げ試験を行った結果、25.7 MPaの強度と0.77%のひずみを示し、焼成していない試験片より、約5倍上昇した。また、CNFが10 wt%含まれる試験片を焼成した試験片は68.1 MPaの曲げ

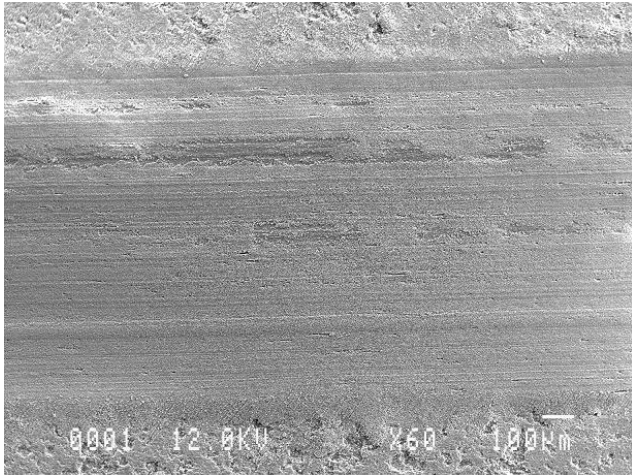


図5 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のSEM画像

強度と0.35%のひずみを示した。以上より、非焼成のアルミナについては、CNFの量が増すことでネットワーク構造により曲げ強度が向上し、焼成したアルミナは、緻密化されることで、CNFの強度よりセラミックスの持つ強度が上回ったと考えられる。従って、焼成体の高強度化には、成形する前のCNFを含んだ成形体を、欠陥なく均一な密度で成形することが重要である。また、焼成時にCNFが熱分解し、ガスが発生するため、CNFの長さや径、添加量によっても収縮率も変わり、多孔体構造の作製も可能になると考えられる。

次に、曲げ試験と同様の種類の試験片について、耐摩耗性を評価した。往復摩擦試験中の摩擦抵抗値および動摩擦係数に、それぞれの試験片間に大きな違いはなかった。しかしながら試験後の摩耗痕が、CNFが10 wt%含まれる試験片のみ黒くなり、摩耗屑もほとんどでなかったのに対し、他の3種類の試験片では、試験直後は黒い摩耗痕が着いた後、アルミナが削れて、白い摩耗屑が発生した。SEMで摩耗痕を観察した結果、CNFが1 wt%含まれている試験片および焼成したもの、さらにCNFが10 wt%含ま

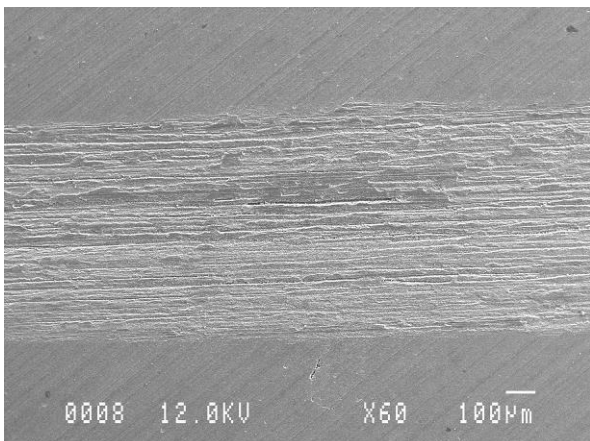


図6 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のSEM画像

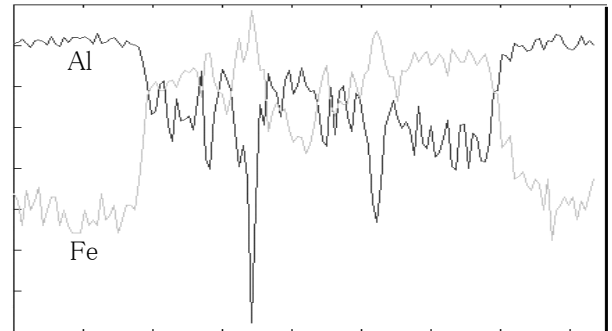


図7 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のライン分析結果

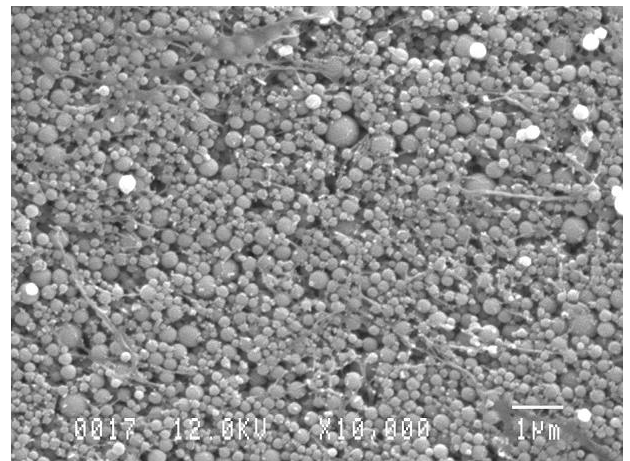


図8 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片の表面SEM画像

れた試験片を焼成したものについては、図5のように表面が削られている様子が観察できたが、CNFが10 wt%含まれ、非焼成の試験片では図6のように摩耗痕の形状が異なった。そこで、摩耗痕の垂直方向にアルミと鉄元素についてライン分析を行った。

その結果図7のように、摩耗痕の部分でアルミ由来のピーク強度が減少し、鉄が検出された。これは、摩耗試験機

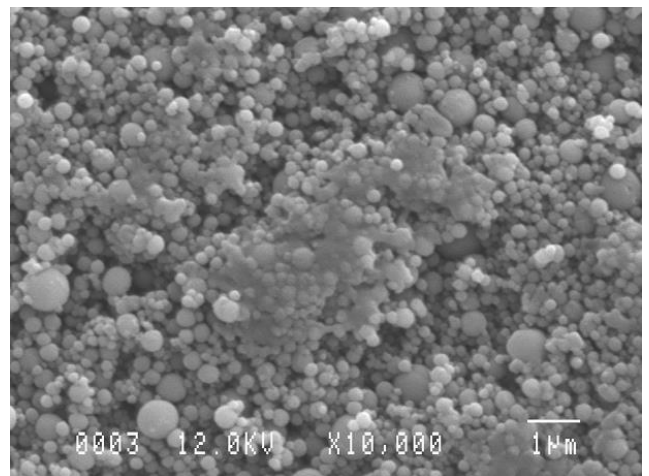


図9 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片の表面SEM画像

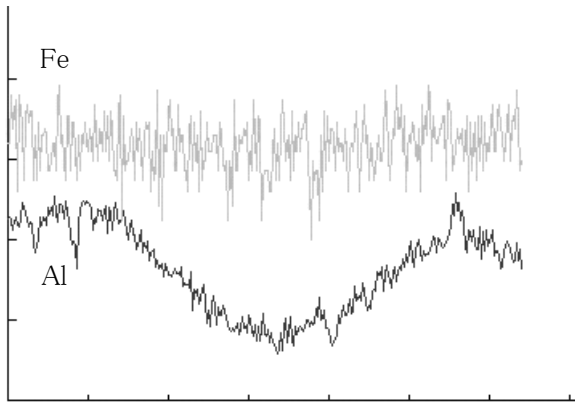


図10 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のライン分析結果

のSUS304のステンレスボールに由来し、摩耗試験により、ステンレスが摩耗し、アルミナとCNFの複合試験片表面に付着したと考えられる。この試験片の摩耗痕以外の表面をSEM観察した結果、図8のようにCNFのネットワークや所々にCNFの皮膜が見られた。焼成はしていないため、アルミナ同士の融着はないのに関わらず、アルミナ同士をつなぐCNFの結合力によって、ステンレスより摩耗しにくい表面になった。

また、CNFが10 wt%含まれた試験片を焼成した表面のSEM写真を図9に示す。最表面は一部アルミナ粒子が結合した様子が観察され、硬度が高いと思われるが、それが削れるまたは剥がれると内部は焼結が見られなかったことから、アルミナが摩耗していったと考えられる。実際この摩耗痕のライン分析をした結果、図10のように摩耗痕部分では、アルミナが削れることで、摩耗痕の外側のZ方向の測定点より、分析点が低くなっていることによりピーク強度が減少したが、鉄は全く検出されなかった。同様に、1 wt%CNFが含まれる試験片や同じ割合CNFが含まれたものを焼成した試験片では、摩耗痕のライン分析により鉄は検出されなかったが、アルミの強度の減少の割合を比較すると、焼結した試験片の方が摩耗痕が深いと考えられる。

以上のことから、曲げ強度が大きければ耐摩耗性もあるわけではなく、焼成によりCNFが含まれていないアルミナは、セラミックスの「硬くて脆い」という特徴が示すように摩耗されやすい結果となった。それに対して、CNFが表面に存在し、かつそれが形成するネットワークがアルミナ同士を強固に固定化することで、摩耗されにくい表面となった。しかしながら今回の焼成温度は、一般的に行われる1500℃以上の焼結温度より低い1200℃であったため、本研究で述べた現象は、アルミナの焼結状態によって変わる可能性がある。

4. まとめ

本稿では、リン酸カルシウムやアルミナに対して、CNFが補強材になることや、従来使用されていたセラミックス成形の成形助剤としても、CNFを用いることができることを述べた。工業用製品としてのアルミナでは、数百MPaの曲げ強度や、高い硬度が必要な場合は高温で焼結させる必要があるが、100 MPa以下の強度でも使用可能な場合は、従来の焼成工程が不要のため、大幅な省エネとなる。また、CNFは、増粘性やチクソ性を有するが、セラミックスとのスラリーを作製すると、CMCやPVA等の糊のような性質と異なり、流動性があり成形しやすい特徴を持っていた。さらに、ファイバー状の形状と強い水素結合によって非焼成セラミックスでも耐摩耗性を付与することが可能であることが分かった。焼成したアルミナも、焼成前の成形状態、CNFの種類や配合によっても、焼結状態および強度が変わると考えられるため、これらを解明することが今後の課題である。

【参考文献】

- 1) セラミックス編集委員会基礎工講座小委員会編，セラミックス製造プロセス—粉末調整と成形—，社団法人日本セラミックス協会，pp. 179, 1984
- 2) 浅倉秀一，岐阜県産業技術センター研究報告，No. 11，pp. 1-4, 2017
- 3) 助剤でこんなに変わるセラミックス，ティー・アイ・シー，pp. 492, 2013

高機能コーティングフィルムの開発研究(第3報)

藤田和朋、赤塚久修

Development of high-performance coating film (III)

Kazutomo FUJITA and Hisanobu AKATSUKA

オレフィン系汎用フィルムを低コストで高機能化する技術として、印刷でインク樹脂を表面コートしたフィルムを延伸することで、表面樹脂に微構造を効果的に発生させる技術について検討した。本年度は2軸延伸、印刷パターンを応用した新たな制御技術を開発し、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持に同技術を応用した各種機能性評価を行った。その結果、液体との表面機能や、担持した表面機能材の活性化等、様々な有効機能を見出した。

1. はじめに

プラスチック製造業は、岐阜県の基幹産業であり、大きな製品出荷額を占めている。この中で主要な売上を占めるフィルム製造業では、汎用フィルムの高機能化の要望が強い。そこで汎用フィルムの高付加価値化を目標に、低コストで既存設備や技術だけで製造可能な高機能フィルムの開発を目指すことにした。

本研究では完全延伸前のポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)フィルムに印刷等で樹脂(インク・塗料等)を表面コートし、その後下地フィルムごと延伸することによって、表面樹脂に μm 単位以下のクラック等の微構造を効果的に発生させる技術を開発することを目指した。

今年度は最終年度であり、微構造制御として2軸延伸と印刷パターンとの併用による制御技術を検討した。また同技術を活用した機能性開発として、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持法に応用した。

2. 微構造制御① 2軸延伸

2.1 研究方針

昨年度までは、インクコートしたフィルムを、基材フィルムの製造段階の延伸方向(MD方向)へ延伸することで作製される表面微構造を研究した¹⁾。今年度は、MD方向に加えて、直角方向(TD方向)にも延伸を行い、2軸延伸の表面微構造制御技術を検証した。この方法の場合、MD方向とTD方向の二軸延伸より、縦横方向にクラック等の表面微構造が生じ、新たな機能性の発現が予想される。

2.2 実験

2.2.1 試験片

基材フィルムにグラビア印刷を行い、この印刷フィルムから40 mm×90 mmに切断し試験片とした。なお長手方向が基材フィルムのMD方向であり、この方向にインクコートした。使用した基材フィルムとインクは次のとおりである。

- 基材フィルム: PE(膜厚 100 μm コロナ処理)
- コートインク: グラビア印刷用インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)
- インクコート回数: ベタ塗 5回 *インク厚さ: 約 5 μm

2.2.2 実験方法

前述の試験片を万能試験機で上下に挟み、基材フィルムのMD方向に所定距離まで引張り、リリースした。これを縦方向の延伸とする。次に縦方向の延伸を行った試験片を基材フィルムのTD方向に、万能試験機で試験片を上下に挟み、所定距離まで引張り、リリースした。これを横方向の延伸とし、縦横の逐次2軸延伸を行った。

試験条件と評価方法は次のとおりである。

○試験条件

- ・万能試験機: 島津製作所製 AG-10TB
- ・引張(延伸)速度: 500 mm/min
- ・試験温度: 23℃
- ・引張距離: 100~200%(チャック間距離に対する割合)
- ・チャック間距離: 30 mm(縦延伸)、10~20 mm(横延伸)

○評価方法

- ・SEM(日本電子製 JXA-8600)による外観評価

2.3 結果と考察

結果を図1に示す。縦横の延伸距離の組み合わせにより、MD方向のみの一軸延伸では見られなかった微構造が発現した。縦延伸100%から横延伸を加えた場合は、縦延伸で形成された大きな横方向のクラックに、横延伸で徐々に縦方向に小さいクラックが入り、次第に前者で形成された島状(インク部分)の形状を引きずりながらうろこ状に湾曲し、更に横延伸が進むとうろこ状の島が分断していく状況が確認できた。また縦延伸200%から横延伸を加えた場合は、縦延伸倍率が前者よりも大きいことから、深い切り立ったクラックが形成された後、横延伸で同じく深い縦方向のクラックが生じ、更に横延伸が進むと、縦方向200%+横方向150%では、レンガを積み上げたような特異的な表面構造が得られた。このタイプの表面微構造をレンガタイプと呼ぶこととした。その後はレンガ構造が崩れチップ状の海島構造に変化していくことが確認できた。

このことから微構造は、縦・横方向の延伸条件によって様々なパターンが得られることが判明したが、特にレンガタイプは、その形状から吸水性等興味深い特性が想定できることから、以降の機能性でも検証することにした。

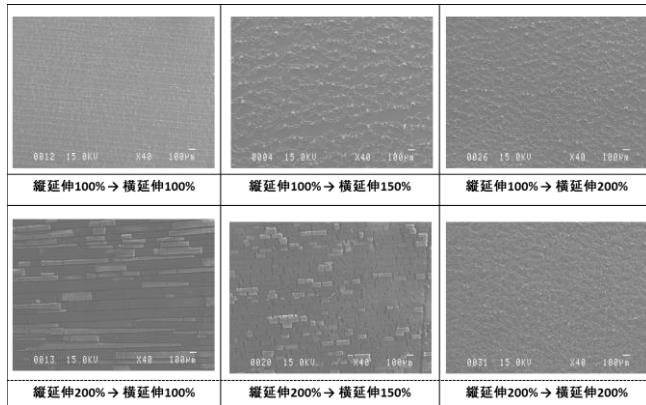


図1 2軸延伸による微構造制御

3. 微構造制御② 印刷パターンとの併用

3.1 研究方針

昨年度までは、基材フィルム上にインクを全面コート(ベタ塗)し、基材フィルムごと延伸した場合の表面微構造制御を研究した¹⁾。今回、基材フィルム上に予め印刷パターンを持たせたインクコートを行い、これを延伸することにより、新タイプの微構造制御の可能性を検証した。

3.2 実験

3.2.1 試験片

基材フィルムにストライプ柄とドット柄のグラビア印刷を行い、この印刷フィルムから40 mm×90 mmに切断し試験片とした。なお長手方向が基材フィルムのMD方向であり、この方向にインクをコートした。

使用した基材フィルム、コートインク、印刷パターンは次のとおりである。

- 基材フィルム:PP(膜厚40 µm コロナ処理)、PE(膜厚100 µm コロナ処理)、
- コートインク:グラビア印刷用青インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)
- 印刷パターン
 - ・ストライプ模様(線幅0.3 mm 線間隔0.3 mm)
 - ・ドット模様(ドット径約0.1 mm 粗密有)
- インクコート回数:1回 *インク厚さは約1 µm

3.2.2 実験方法

試験片を万能試験機で上下に挟み、基材フィルムのMD方向に所定距離まで引張り、リリースした。試験条件と評価方法は先項(2.2.2)と同様とした。なお引張距離は0~300%まで行った。

3.3 結果と考察

結果を図2と図3に示す。ストライプ模様の延伸では、PPとPEとも、ストライプ内部に微構造が出現した。ドット模様の延伸では、PPが基材フィルムの時は、延伸によりドット模様ははく離する傾向が見られたが、PEを基材フィルムとした時は、ドット模様の内部に微構造が観察できた。これらの違いは、基材フィルムと印刷インクの密着性によると考えられる。また記載した試験の他、ストライプの線幅も変更して試験したが、いずれも同様の結果となった。

ここでは微細構造を重視し、通常のグラビア印刷で最も細かいパターンで印刷を試みた。その結果、微細な印刷パターン内部にもベタ印刷と同様に、延伸によってインク部分の微構造を作製できることが確認できた。これらの印刷パターンと微構造を組み合わせることが可能となり、双方の機能性を複合化できる可能性がある。

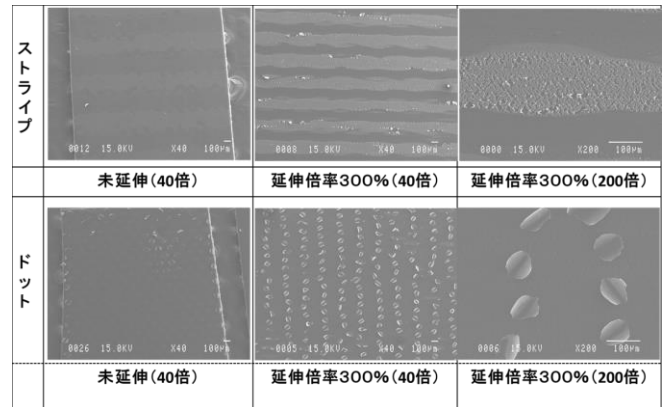


図2 印刷パターンとの併用による微構造制御(PP)

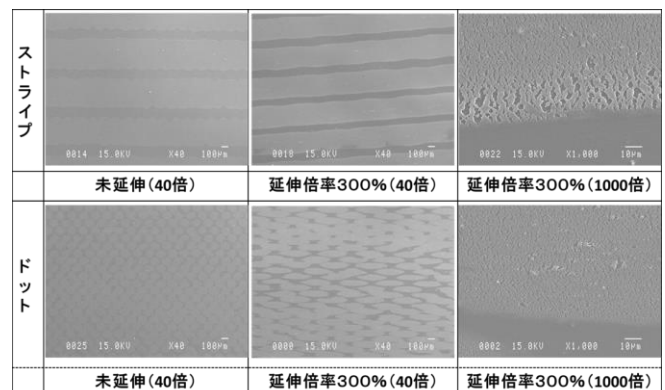


図3 印刷パターンとの併用による微構造制御(PE)

4. 機能性評価① レンガタイプの水展開性

4.1 研究方針

先項(2. 微構造制御① 2軸延伸)により得られたレンガタイプの水展開性をもつフィルムの機能性として、水展開性を検証した。

4.2 実験

4.2.1 試験片

レンガタイプ(延伸率:縦方向200%、横方向150%)のサンプルを評価対象とした。また、水展開性の機能検証を行うため、表面構造にコロナ処理を行い、親水化した。

4.2.2 実験方法

試験片に蒸留水を数滴滴下し、その水展開性挙動を光学顕微鏡で観察した。

4.3 結果と考察

試験片に蒸留水を滴下した後のレンガタイプの様子を図4に示す。蒸留水はレンガタイプを形成する縦横のインクコートの割れ目に沿って流れ、最終的には割れ目を水で満たすような挙動を示した。これは、インクコートの割れ

目が毛細管として働き、毛細管現象として水を吸い上げると共に、割れ目を水で満たすような挙動があったからと考えられる。同様な現象は、ラインタイプフィルム¹⁾(一方向の筋状クラック)も確認しているが、レンガタイプは縦横方向に深いクラックがあることから、水の展開速度が前者よりも著しく速いことが分かった。これは、縦横にクラックがあるため、一方向だけでなくネットワーク的に展開されるためと考えられる。この水の展開性の速さと維持は、水膜を利用した製品化に大変有効と考えられる。

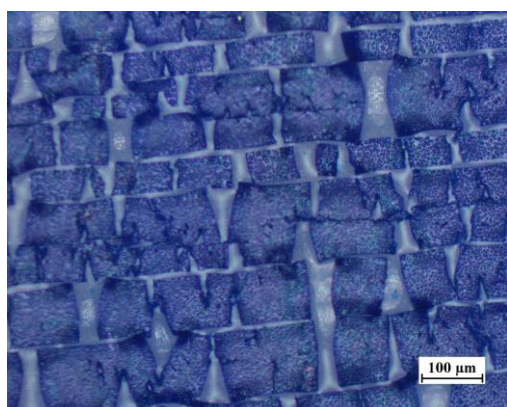


図4 レンガタイプの水展開性

5. 機能性評価② 両親媒性

5.1 研究方針

昨年度の実験で得られた表面微構造がラインタイプのフィルム¹⁾では、未処理では強い撥水性を示し、コロナ処理をすると親水化をした。今年度は微構造とコロナ処理を組み合わせ、水及び油(菜種油)の溶媒親和性を更に検証し、フィルムでは特異となる両親媒性の可能性を検討した。この特性は油水混合系溶媒等にも応用を広げる。

5.2 実験

5.2.1 試験片

ラインタイプの表面微構造フィルムを用いた。使用した基材フィルム、コートインク、延伸条件は次のとおりである。

○基材フィルム:PE(膜厚100 μ mコロナ処理)

○コートインク:グラビア印刷用青インク(ポリアミド系硝化綿入り 青色顔料)

○インクコート回数:5回 ○延伸率:無、300%

5.2.2 実験方法

溶媒親和性は、フィルムに蒸留水、菜種油を数滴滴下し、数分経過後の親和性を評価した。また、フィルムの撥水性を弱め、親水化するコロナ処理を併用した。

比較サンプルを含め、次の条件のフィルムを評価した。

○コーティングのみしたフィルム(コロナ処理有、無)

○ラインタイプのフィルム(コロナ処理有、無)

5.3 結果と考察

蒸留水、菜種油の親和性を図5と図6に示す。表面微構造の有無、コロナ処理の有無で、変化することが分かる。これをまとめると表1のとおりとなり、延伸フィルムにコロナ処理したものは、両親媒性を示した。

基本的にコーティングフィルム(未延伸)は撥水・親油性であり、これにコロナ処理を施すと、親水性と親油性が幾分向上することがわかる。一方、延伸処理したラインタイプのフィルムは、それ自体は強い撥水性と親油性を示す。これは水については凹凸の微構造が、本体の撥水性と相まって強撥水を示したと考えられる。また油については、本来の親油性と凹凸による毛細管効果が影響し、より親油性を高めたと考えられる。他方、ラインタイプフィルムにコロナ処理を施すと、凹凸部分で撥水性が弱まり、毛細管効果と相まって、一気に親水化したものと考えられる。

これらの結果から、フィルムの親和性を制御することが可能となり、特異な両親媒性フィルムを開発できた。油水混合系溶媒等、活用の幅が広がる可能性が大きい。

	コーティングフィルムのみ (撥水:弱親油)	コーティングフィルムにコロナ処理 (弱撥水:親油)
水		
菜種油		

図5 コーティングフィルムの溶媒親和性(水・油)

	延伸のみしたフィルム (強撥水:親油)	延伸フィルムにコロナ処理 (親水:親油 * 両親媒性効果)
水		
菜種油		

図6 延伸したフィルムの溶媒親和性(水・油)

表1 溶媒親和性(水・油)のまとめ

サンプル	水親和性	油親和性
コーティングフィルムのみ	撥水	弱親油
上記にコロナ処理	弱撥水	親油
ラインタイプ(コロナ処理無)	強撥水	親油
ラインタイプ(コロナ処理有)	親水	親油

6. 機能性評価③ 水展開性及び水跳ね性

6.1 研究方針

これまで親水性等を示してきたが、落水又は流水による水展開性及び水跳ね性は、水の均一流れ性の確保、汚れ防止、水跳ね抑制等、製品化において重要な特性である。そこでラインタイプフィルムの特性を活用し、水展開性及び水跳ね性を検証した。

6.2 実験

6.2.1 試験片

先項(5.2.1 試験片)と同様である。

6.2.2 実験方法

試験片をガラス板に張り、試験片上部より水滴を連続して滴下した。そして水滴がフィルムに落下することによる水展開性及び水跳ね性を評価した。試験片は、約20°の傾斜で立てかけ、水滴は図中上部から滴下し、ラインタイプフィルムは、水平方向に細かく深いクラックが生じている。

6.3 結果と考察

各条件による水展開性及び水跳ね性を図7～9に示す。コーティングフィルム(コロナ処理無)は(図7)、水跳ねが多く、水滴形状からも撥水性を示している。ラインタイプ(コロナ処理無)(図8)では、クラックの抵抗のためか、滴下した水滴が、水平方向にやや水膜として広がる傾向が見られ、これに水滴が滴下されるため、著しく水滴が減少した。またフィルム自体は撥水性のため、周囲に飛び散った水滴形状は撥水性を示している。更にラインタイプ(コロナ処理有)(図9)は親水性であるため、滴下した水滴がフィルム一面に水膜状になり、これに水滴が滴下するため、殆ど水跳ねが生じない。

これらの結果から、ラインタイプ(コロナ処理有)は、広く水膜を形成し、水の流れを均一にし、流れの安定性や、防汚効果も期待できる。さらに水膜の形成によって水跳ねも抑制できることから、これらの特長を生かした様々な製品提案が可能になると思われる。

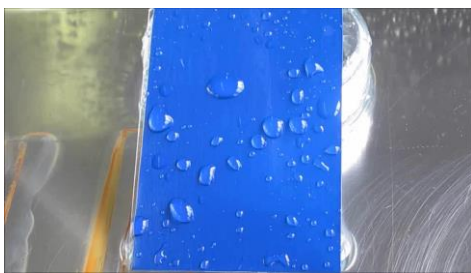


図7 コーティングフィルムのための水展開及び水跳ね性



図8 ラインタイプ(コロナ処理無)の水展開及び水跳ね性

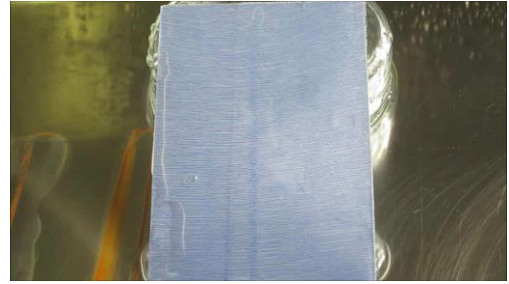


図9 ラインタイプ(コロナ処理有)の水展開及び水跳ね性

7. 機能性評価④ 涼感フィルム

7.1 研究方針

先項(5及び6)において、コロナ処理したラインタイプフィルムの水展開性が強いこと検証してきた。この特性を利用して、形成された水膜によって涼感効果を検証した。水は大きな気化熱を有し、打ち水等涼感効果が高い。また水膜自体、赤外線をカットする効果があるため、涼感フィルムの作製が可能であると考えられる。

7.2 実験

7.2.1 試験片

先項(5.2.1 試験片)と同様である。比較用フィルムを含め、次の条件で評価した。試験片は水槽内に約30°の角度で設置し、水有の場合は試験片の下端が水に浸るようにした。また水有は、最初にフィルム表面全体に水を掛け、その後は親水性(吸水性)のある②のみ水槽から水が供給される仕組みである。

- ①ラインタイプ(延伸300% コロナ処理有) * 水無
→②との比較 * 水の有無の違いを検証
- ②ラインタイプ(延伸300% コロナ処理有) * 水有
→涼感効果の検証
- ③コーティングフィルムのみ * 水有
→②との比較 * 水展開性がの違いを検証

7.2.2 実験方法

表面温度を測定するために、赤外線熱画像解析装置を使用し、試験片にレフランプを照射した時のフィルム表面温度を評価した。評価方法の外観を図10に示す。試験片は、各フィルムを同時に測定できるように図11のとおり並べた。測定は、初期の水掛直後から1時間後までのフィルム表面の温度変化を評価した。初期の水掛以降は水掛を行わなかった。



図10 フィルムの表面温度測定の外観

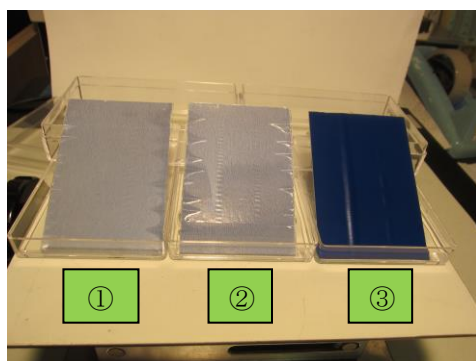


図11 評価中の各条件のフィルム

7.3 結果と考察

水掛前と水掛後の温度分布を図12に、水掛前と水掛後の温度変化を図13に示す。②延伸300%のラインタイプ(水掛有)は、他条件に比べ水掛後に時間が経過しても表面温度が約6℃も低い状態が続くことが確認できた。これは、1時間経過後も水槽から水を吸水し、気化熱によって涼感を維持していると考えられる。また今回の試験では、水掛をはじめの1回のみとし、その後はフィルムの吸水性能によった。水掛方法を最適化することにより、さらに涼感効果を向上させることが可能であると考えられる。なおこの試験では、水膜の赤外線カットによる水膜内側の涼感効果は示すことはできなかったが、これらを検証することによって、フィルム内外の涼感効果も期待できると考えられる。

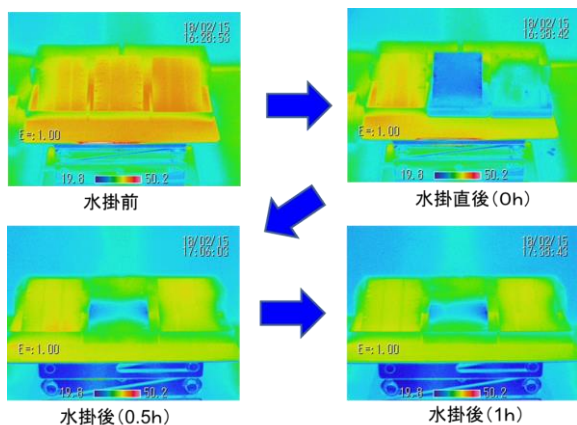


図12 水掛前と水掛後の温度分布

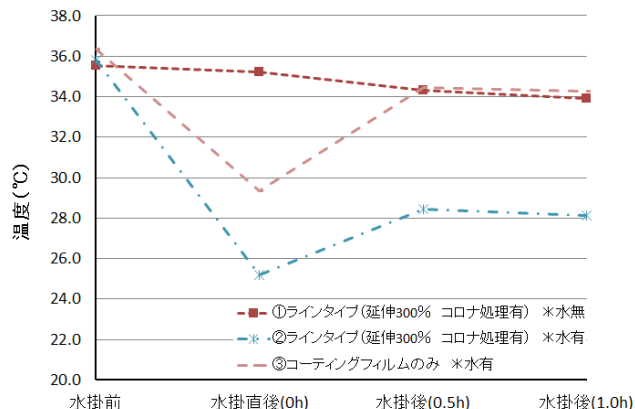


図13 水掛前と水掛後の温度変化

8. 機能性評価⑤ 表面機能材の活性化

8.1 研究方針

ラインタイプの表面微構造フィルムは、インクの割れ目やラインに生じる襷に、毛細管効果から表面機能材を担持する機能があると考えられる。また、インクに表面機能材を混ぜこれをフィルムにコートした後、延伸加工を行ってインクにクラック等の微構造を作製すれば、インクに担持されたまま機能面が露出する。これによりインク中の表面機能材を活性化できると考えられる。

つまり、本研究の微構造作製技術を表面機能材の担持技術及び高活性化技術として活用できないか検証した。

8.2 実験

8.2.1 試験片

表面機能材として光触媒酸化チタン(TiO_2)を使用した。表面機能材の担持として、ラインタイプの表面微構造に光触媒を担持させる方法(浸透法)と、コートインクに光触媒を添加後、基材フィルムにコート後延伸して微細なクラックを発生させ、練り込まれた光触媒を表面出しする方法(練込法)を各々作製した。詳細は次のとおりである。

①浸透法

浸透前のベースフィルムは、先項(5.2.1 試験片 コロナ処理有)と同様である。このフィルムを $52 \times 78 \times t1$ mmのガラス板に全面張り付け、1%の TiO_2 水溶液を0.1~1 g添加浸透させ、乾燥した。

②練込法

コート用インク(青インク)に TiO_2 粉末をインク重量に対し10及び50%混合し、PEフィルム(膜厚100 μm)にバーコートで印刷し、乾燥後 40×90 mmに切り出し、延伸300%で処理した。クラックが生じた部分は約 22×60 mmである。

8.2.2 実験方法

浸透法と練込法で作製した試験片は次のとおり評価した。

○評価方法

- SEM(日本電子製 JXA-8600)による外観評価
- 光触媒機能によるアセトアルデヒドガスの分解効果
 - 1 Lのデドラーバックに100 ppmのアセトアルデヒドガス(AAガス)1Lと試験片を入れ、BLB0.1 mW/cm^2 の紫外線を照射し、経時時間後のAAガスの濃度変化を評価した。

8.3 結果と考察

浸透法による外観を図14に示す。また表面機能材の担持の様子を図15に示す。表面機能材は、ラインタイプの襷周辺に担持されているのが確認できた。浸透法によるアセトアルデヒド濃度と光触媒消臭機能の結果を図16に示す。光触媒の担持量が多くなるにつれて、アセトアルデヒドの分解が進むことが確認できた。また担持フィルムの表面を通気性のあるフィルムでラミネートし、担持を確実にする方法もあるが、指払拭程度では脱落が無く、ラインタイプの襷や深い溝はこれらの機能材を担持する有効な技術と考えられる。

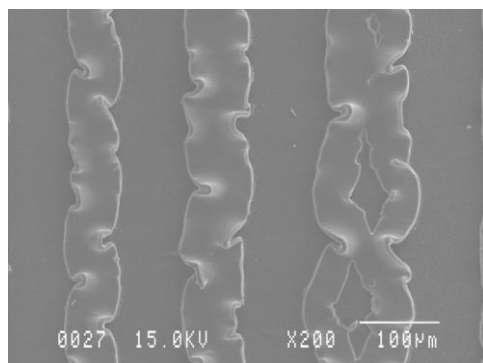


図14 浸透法による外観

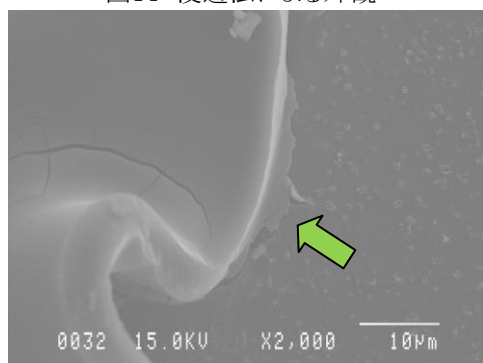
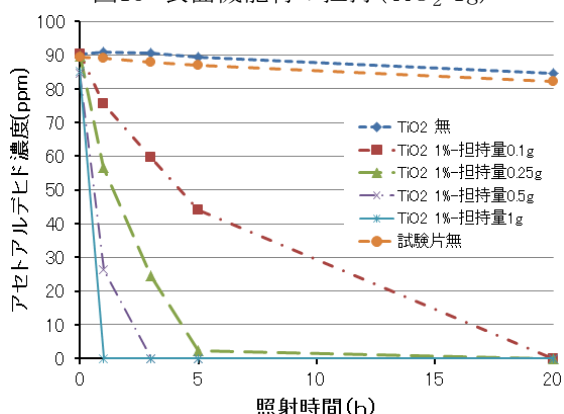
図15 表面機能材の担持(TiO_2 1g)

図16 アセトアルデヒド濃度と光触媒機能(浸透法)

練込法による外観評価を、延伸前は図17に、延伸後は図18に示す。延伸前はコートインクに取り込まれている光触媒が、延伸によりコートインクの割れた部分で表面に露出することを期待するが、 TiO_2 の確認はできなかった。そこで練込法によるアセトアルデヒド濃度と光触媒消臭機能の結果を図19に示す。光触媒の配合率に関係なく、延伸処理していないものは消臭機能は見られないが、延伸によって消臭機能が発現することが分かった。 TiO_2 の配合率によって機能が向上しているが、延伸によって微細なクラックが発生し、表面機能材である TiO_2 の活性面が露出したためと考えられる。練込法では、練り込みのため密着力は高く、樹脂に埋没された表面機能材を高活性化すること大変有効な技術であることが確認できた。

本研究ではコートフィルムの微構造制御技術を表面機能材の担持技術としての可能性を検証したが、浸透法及

び練込法において、大変有効な技術として確認できた。

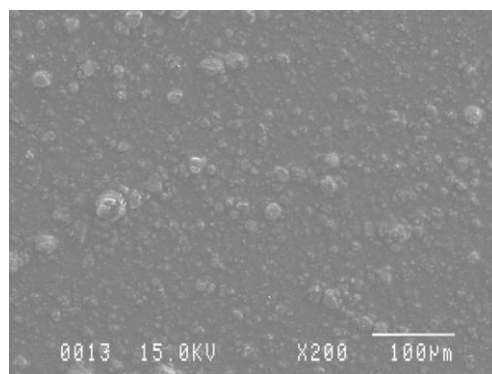


図17 塗り込み法による外観(延伸前)

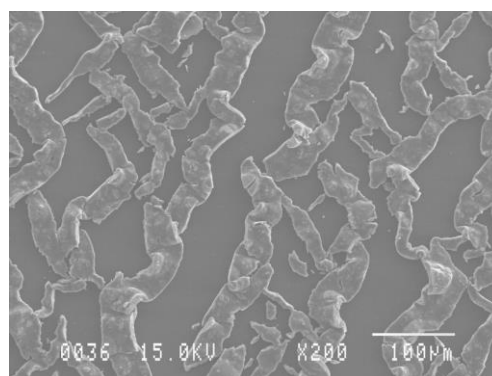


図18 練込法による外観(300%延伸)

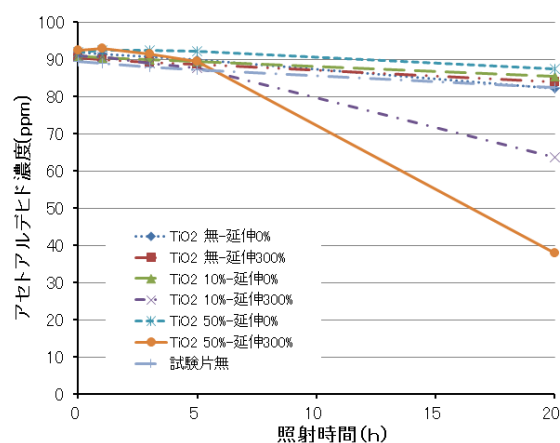


図19 アセトアルデヒド濃度と光触媒機能(練込法)

9. まとめ

本年度は2軸延伸、印刷パターンを応用したコートフィルムのコート面にクラック等微細加工を行う新たな制御技術を開発し、水展開性、両親媒性、水跳ね性、涼感性及び表面機能材の担持に同技術を応用した各種機能性評価を行った。その結果、液体との表面機能や、担持した表面機能材の活性化等、様々な有効機能を見出した。

【参考文献】

- 1) 藤田ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.11(2017)

木質バイオマス蒸留液を用いた防菌・防藻製品の開発(第3報)

足立良富、横山慎一郎、棚橋光彦*

Development of antibacterial and antialgae product using wood biomass distillation (III)

Yoshitomi ADACHI, Shin-ichiro YOKOYAMA and Mitsuhiro TANAHASHI*

ヒノキ枝葉から高圧水蒸気圧搾蒸留法により得られる精油の高度利用を目的に、抗真菌成分であるヒノキ酸の抽出・精製を試み、その抗細菌活性を評価した。ヒノキ酸が酸性成分であることを利用し、簡易な工程により、高純度なヒノキ酸を精製する手法を確立した。この手法を用いて、180℃蒸留ヒノキ精油からヒノキ酸を精製したところ、精油当たりのヒノキ酸の収率は、従来の0.08%(w/v)から1.9%(w/v)に向上した。また、ヒノキ枝葉から蒸留により抽出されるヒノキ酸の量は、蒸留温度に比例して多く抽出されることを明らかにした。180℃蒸留の抽出量は、常圧蒸留の14.1倍であった。精製したヒノキ酸を用いて抗細菌試験を行った結果、*コリネバクテリウム*および表皮ブドウ球菌に対する増殖抑制効果がみられた。体臭の原因となるこれら細菌に対する抗菌性がみられたことから、デオドラント製品等への利用が期待される。

1. はじめに

資源の循環的、効率的利用を進め、環境に対する負荷の小さい社会を築いていくため、木質バイオマスの利活用が進められている。我々は、これまでに高圧水蒸気圧搾蒸留法を用いて、スギ・ヒノキ枝葉から精油と固形燃料を同一工程で生産する技術を開発した¹⁻³⁾。蒸留で得られる精油や蒸留液(アロマウォーター)は、嗜好品としての利用が一般的であるが、アロマ嗜好品市場には多くの企業が参入しており、今後価格競争等による収益性の低下も想定される。そこで精油や蒸留液を用いた新規機能製品の開拓が望まれている。

精油に関して既に多くの研究がなされているが、高圧水蒸気圧搾蒸留法では、常圧蒸留では得られない多数の難揮発性化合物も抽出され易くなることから⁴⁾、これら化合物を分離・精製して実利用することは、新規性および独自性が高いと考えられる。ヒノキ枝葉に含まれる難揮発性化合物の一種であるヒノキ酸には、抗真菌性や抗蟻性のような機能が報告されているが^{5,6)}、常圧蒸留により得られる精油からでは0.08%(w/v)しか回収されないため⁷⁾、実用に足る量を得ることが困難であった。本研究では、ヒノキ枝葉から高圧水蒸気圧搾蒸留法により得られた精油を用いて、ヒノキ酸の分離・精製を試み、その抗細菌活性について評価した。

2. 実験方法

2.1 ヒノキ精油の蒸留

高圧水蒸気圧搾蒸留は、木材圧縮成形装置(Type HVI-40/58, Hisaka Works Ltd.)に蒸気回収弁、冷却装置、沈殿槽を取り付けたものを用いて行った。ヒノキ生葉500 gを、高圧釜内の温度(水蒸気圧)140℃(0.3 MPa)、160℃(0.6 MPa)および180℃(1.0 MPa)条件下で蒸

留・圧縮した。2時間蒸留し、その回収成分の油層をヒノキ精油として実験に用いた。

常圧蒸留はPureStiller Standard/M (Type SHJK25L, Kohga International Trading Co., Ltd.)を使用して、ヒノキ生葉1 kgを10時間蒸留し、回収成分の油層をヒノキ精油とした。

2.2 精製方法

180℃にて蒸留したヒノキ精油10 mLに、同量の0.1 N水酸化ナトリウム水溶液を加え、1時間攪拌した。一晩静置後、水層を回収した。同じ操作を2回繰り返し、回収してまとめた水層約30 mLに酢酸エチル10 mLを加え、1時間攪拌した。水層が分離するまで静置後、水層を回収した。水層中に結晶が析出するまで静置し、次いで85℃下で1時間加温した。徐冷後、メンブレンフィルター(セルロースアセテート材、孔径3 μm)にて結晶をろ過回収し、20%エタノールで洗浄後、乾燥することにより精製産物を得た。

2.3 ヒノキ酸の測定

ヒノキ精油および精製産物について、トリメチルシリルジアゾメタン(TMSD)によるメチル化と、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による、ヒノキ酸の測定を行った。ヒノキ精油もしくは精製産物溶液100 μLに、酢酸エチル・メタノール混合液(3:1)を400 μLを添加し、更にTMSD100 μLを加えてよく攪拌し、30分間静置した。この反応液をGC/MS(GCMS-QP2010Plus, Shimadzu Co.)に導入した。GC/MSの分析条件は表1のとおりである。マススペクトルデータベースは、NIST08、NIST08s、Wiley8を用いた。得られたクロマトグラムおよびマススペクトルより、ヒノキ精油および精製産物の含有するヒノキ酸を、ヒノキ酸メチルとして検出した。

精油中のヒノキ酸の定量は、GC/MSの選択イオン検出法を用いて、ヒノキ酸メチル由来のイオン(主:248、確認:188)を測定し、クロマトグラムのピーク面積より算出した。検量線の作成には精製ヒノキ酸を標準物質として用いた。

*飛騨産業(株)

表1 ガスクロマトグラフ質量分析条件

GC	
カラム	Rtx-5MS (RESTEK)
	30m x 0.25mm I.D., df = 0.25 μ m
オープン温度	50°C(2min)-5°C昇温/min-250°C(5min)
キャリアガス	He
注入口温度	250°C
注入法	スプリット 1:20
カラム流量	1mL/min
線速度	36.3cm/s
MS	
イオン化方法	EI
イオン源温度	230°C
インターフェース温度	250°C
質量走査範囲	m/z 45-400 (定量では248, 188)

2. 4 供試菌株および抗細菌試験

ヒノキ酸の抗菌活性について、*Corynebacterium xerosis* JCM 1971 (コリネバクテリウム)、*Staphylococcus epidermidis* JCM 2424(表皮ブドウ球菌)を用いて、最少発育阻止濃度(MIC)より評価した。

ヒノキ酸および対象物質(塩化ベンザルコニウム、イソプロピルメチルフェノール)は、ジメチルスルホキシドに溶解し、4,000 mg/Lから125 mg/Lまでの試験液を2倍段階希釈により調製した。

C. xerosis と *S. epidermidis* は、MIC(感受性)測定用ブイヨン(Nissui Pharmaceutical Co., Ltd.)にて24時間振とう培養した後、同培地で1/20に希釈し、96穴ウェルプレートに135 μ Lずつ分注した。次いで、試験液を15 μ L添加し、最終濃度400、200、100、50、25、12.5 mg/Lとした。*C. xerosis* は30°Cで5日間、*S. epidermidis* は37°Cで30時間培養を行った。ウェル底面に菌の沈殿を確認することにより、MIC(mg/L)を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 ヒノキ精油中のヒノキ酸について

高圧水蒸気圧搾蒸留法により得られたヒノキ精油中のヒノキ酸の分析試験を行った。ヒノキ酸は難揮発性化合物のため、ヒノキ精油をTMSD処理することにより、揮発性誘導体であるヒノキ酸メチルに変換し、GC/MSによる分析を行った。140°Cで蒸留したヒノキ精油を用いた分析結果を図1に示す。TMSD処理精油(図1上)には、未処理精油(図1下)には見られない大きなピーク(矢印)が検出された。このピークのマススペクトルを、データベースにて検索したところ、ヒノキ酸メチルと高い類似性を示した。このことから、高圧水蒸気蒸留により得られたヒノキ精油は、主要成分としてヒノキ酸を含有していると考えられた。

3. 2 ヒノキ酸の精製

180°Cでの高圧水蒸気蒸留により得られたヒノキ精油を用いて、ヒノキ酸の精製を行った。ヒノキ酸は酸性成分のため、アルカリ処理により精油中から水溶化し、次いで分

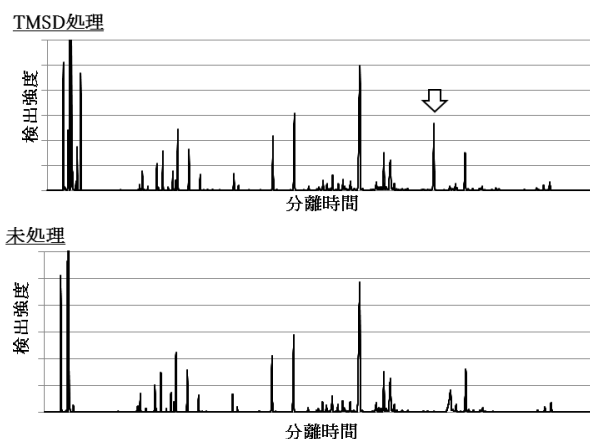


図1 GC/MSによるヒノキ精油の分析

液した水層に酸を加え、再不溶化して回収する手法が一般的である。しかし酸の添加による不溶化は、急速な反応であるため、夾雑物の混入や容器等への付着により、純度と回収量が低下する問題があった。そこで本研究では、水に一定の溶解性(8.3 g/100 mL(20°C))を持つ酢酸エチルを用いて、酸処理を行いつつ、かつ徐々に放散することで、穏やかに針状結晶を析出させる手法を考案した。得られた結晶について、TMSD処理とGC/MS分析を行った結果、主要ピークとしてヒノキ酸メチルのみ検出された(図2)。このことから、攪拌と静置を主とした簡易な工程により、ヒノキ酸を高純度結晶として精製することに成功した。

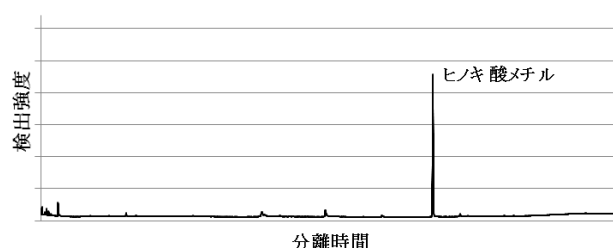


図2 精製産物のGC/MS分析

180°Cヒノキ精油10 mL(ヒノキ酸271.7 mg当量)から、本手法にてヒノキ酸を精製したところ、171.7 mgのヒノキ酸結晶が得られた。これは精油中のヒノキ酸の63.2%(w/w)に相当した。また精油当たりのヒノキ酸収率は1.9%(w/v)と、従来法の0.08%(w/v)から大きく向上した。

3. 3 ヒノキ酸抽出量について

蒸留温度のヒノキ酸抽出量への影響を調査した。180°C、160°C、140°Cでの高圧水蒸気蒸留と、常圧蒸留にて得られる精油の量、およびヒノキ酸濃度から、ヒノキ枝葉重量当たりのヒノキ酸抽出量をグラフにした(図3)。ヒノキ枝葉1 kg当たりの抽出量は、常圧蒸留法では41.1 mg、高圧水蒸気圧搾蒸留法では、140°Cで86.7 mg、160°Cで312.5 mg、180°Cで581.5 mgと、蒸留温度に比例して抽出量が増加した。180°C蒸留によるヒノキ酸抽出は、常圧蒸留の14.1倍量のヒノキ酸が得られた。このことから、ヒノキ酸抽出には

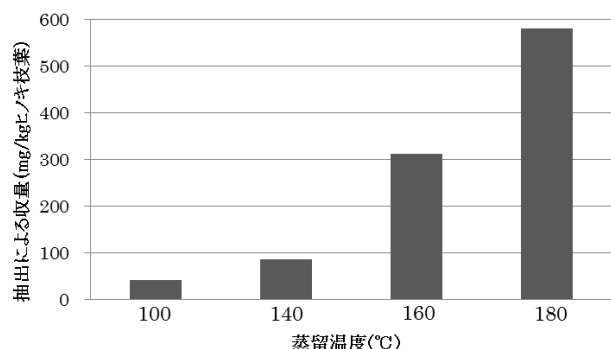


図3 蒸留温度によるヒノキ酸抽出量の比較

高圧水蒸気圧搾蒸留が有効であることが分かった。

3. 4 ヒノキ酸の抗菌活性について

衛生・デオドラント用品への利用を想定し、関連した菌株についてヒノキ酸による抗菌試験を行った。供試 *C. xerosis* は腋臭原因菌として知られており、*S. epidermidis* は加齢臭の原因菌である *S. aureus* と同属である。対照物質として、消毒剤として汎用される塩化ベンザルコニウム、化粧品の防腐剤等として用いられるイソプロピルメチルフェノールを用いた。

表2 ヒノキ酸の抗菌活性

供試菌株	MIC(mg/L)		
	塩化ベンザル コニウム	イソプロピル メチルフェノール	ヒノキ酸
<i>Corynebacterium xerosis</i> JCM 1971	< 12.5	400	100
<i>Staphylococcus epidermidis</i> JCM 2424	< 12.5	400	200

表2より、ヒノキ酸はこれら菌株に対していずれも増殖抑制効果がみられた。また、その抗菌活性は、既知のイソプロピルメチルフェノールよりも優れていた。このことからヒノキ酸は、不快体臭の原因となる細菌の増殖を抑えるデオドラント製品等への利用が期待できる。

4. まとめ

木質バイオマスの高度利用を目指し、ヒノキ枝葉の蒸留精油から、有効成分であるヒノキ酸の精製を試み、その抗菌活性を評価した。

高圧水蒸気圧搾蒸留法により得られるヒノキ精油に、主要成分としてヒノキ酸が含まれることを確認した。この精油を材料として、簡易な工程により、従来法に比べ収量が高く、高純度なヒノキ酸を精製する手法を確立した。新たなヒノキ酸精製法により、精油当たりのヒノキ酸の収率は、従来の0.08%(w/v)から1.9%(w/v)に向上した。また、蒸留温度に比例して、ヒノキ酸の抽出量が増加することを明らかにした。

ヒノキ枝葉当たりのヒノキ酸抽出量は、180℃蒸留で常圧蒸留の14.1倍にも達した。精製したヒノキ酸を用いて、体臭の原因菌への抗菌試験を行ったところ、増殖抑制効果がみられたことから、今後デオドラント製品等への利用が期待される。

本研究成果の一部は、「ヒノキ酸含有精油及びヒノキ酸の製造方法」⁸⁾および「ヒノキ酸を含有する抗菌剤、消臭剤、及び消臭用化粧料」⁹⁾として特許出願中である。

【謝 辞】

試料となるヒノキ枝葉を提供頂きました、岐阜県森林研究所の古川邦明所長並びに上辻敏久専門研究員に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) 横山慎一郎ら、岐阜県産業技術センター研究報告, 7, pp.10-13, 2013.
- 2) 横山慎一郎ら、岐阜県産業技術センター研究報告, 8, pp.36-39, 2014.
- 3) 横山慎一郎ら、環境技術, 9, pp.26-34, 2015.
- 4) 浅井淳子ら、バイオマス科学会議発表論文集, 4, pp.58-59, 2009.
- 5) Hideo Ohashi *et al.*, *Holzforschung*, 48, pp.193-198, 1994.
- 6) 王ら、森林バイオマス利用学会誌, 8(1), pp.13-19, 2013.
- 7) 奥田治, 薬学雑誌, 72, pp.703-705, 1952.
- 8) 棚橋光彦, 横山慎一郎, 足立良富, 特願2017-152302
- 9) 棚橋光彦, 横山慎一郎, 足立良富, 特願2017-152303

有機・無機ハイブリッド材料との複合化によるデバイス用機能性フィルムの開発(第3報)

—印刷技術を用いた新規デバイスの開発—

栗田 貴明

Development of the film for the devices by composition with the organic-inorganic hybrid material(III)

— Development of new devices by printing method —

Takaaki KURITA

昨年までの研究成果として、和紙上に印刷技術を用いて近接センサを作製することに成功しており、試作品として行燈を完成させた。その行燈の問題点として、制御部のコンパクト化や制御プログラムの改良、また外観のデザイン性向上などがあったが、すべて解決することで製品化に近づけることに成功した。また、情報科学芸術大学院大学と共同製作を行った。和紙上へ近接センサーを印刷手法で搭載した作品「インタラクティブ障子」を完成させ、開発技術の有用性を多くの方に示すことができた。

1. はじめに

岐阜県は、古くからのづくりが盛んであり、製造業は岐阜県の中心産業となっている。全産業のうち製造業の就業者数が占める割合は25%にも上っており、これは全国6位という高い数値である。また、岐阜県の事業所のうち14.4%を製造業が占めており、この割合は全国1位となっている。木工(高山市)、陶磁器(多治見市)、刃物(関市)、和紙(美濃市)といった伝統的な地場産業に加え、輸送機器、電気機械、工作機械、プラスチックなどといった分野の企業も多く存在し、製造業が集積しているのが岐阜県の特徴である。しかし、近年、安価な海外製品の登場により、製造業が脅かされる事態に直面している。この海外製品に太刀打ちするためにも、最新技術を地場産業に取り入れることで、付加価値を高めた製品の開発が急務となっている。

本研究では、最新技術として、印刷で各種デバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスに注目した。プリンテッドエレクトロニクスは、低コスト、大面積などといった特徴から、世界で注目されている技術である。真空状態で製造を行うドライプロセスとは異なり、プラスチック基板にも容易に電極パターンニングができることからフレキシブルデバイスの作製にも有利であり、研究が盛んに行われている。そもそも、岐阜県はスクリーン印刷発祥の地とされており、印刷機器メーカー等の印刷に係わる企業が多く存在する。印刷産業と伝統的な地場産業を融合させることで、両者の活性化にも期待できる。

このような経緯から、昨年度の研究において、岐阜県の伝統的な地場産業である美濃和紙とプリンテッドエレクトロニクスの融合を図った。最新技術として、産業技術総合研究所の開発した「スクリーンオフセット印刷技術」を用いて¹⁾、美濃和紙上に静電容量型の近接センサを印刷手法で作製することに成功している。静電容量型近接センサとは、スマートフォンやATM等のタッチパネルなどに利用されて

いる人感センサの一種であり、人間の手と電極間での静電容量の変化を感知する。この近接センサを行燈に搭載し、手を電極部分にかざすことにより、照明の電源のON/OFFを切り換えられる試作品を完成させた。(図1)試作品のサイズは165×165×280 mmであり、岐阜県のロゴマークの部分が電極となっている。

しかし、試作品には問題点が多かったため、今年度はその改良と実用化に向けた研究活動を実施した。本報では、問題点の改良と、別の作品への応用例を報告する。



図1 試作品(行燈)の写真

2. 試作品の改良

2.1 実施目的

第2報で報告した試作品やその技術²⁾を実用化に一歩でも近づけるため、試作品に見られた以下の問題点を改良することを目指した。

- ・制御部が煩雑なため、不具合が多い。
- (使用場所により、外的なノイズ等による誤作動が起こる)
- ・和紙の張り合わせや制御部の格納、配線を手作業で行ったため、粗い部分が多く、製品化には向いていない。

2. 1. 1 制御部の改良

試作品の制御部にはRaspberry Piを使用している。Raspberry Piはプログラミングを行い、出力も行える簡易なパソコンとして知られているが、立ち上げに時間がかかり、プログラムの読み出しといった操作が必要になるため、プログラミングの知識がない人には扱いにくいといった問題がある。また、図2(a)に示しているように、Raspberry Pi自体のサイズが90×60×30 mmと、照明の内部に設置するには大きいことから、小さな行燈には搭載できないなどの問題も発生した。

そこで、Raspberry PiからArduinoに制御部を変更した。Arduinoはプログラムを書き込むことで、電源に接続すると自動的にプログラムが起動するため、使用に当たり専門的な知識を必要としない。また、サイズは15×45×10 mmとなっており、Raspberry Piに比べて体積が1/24であるため、コンパクトである。Arduinoへの変更により、図2(b)のように制御部をコンパクト化した。コンパクト化することで、配線もより単純となり、起動時の不具合も解消された。また、制御プログラムの改良も行った。起動時にベースラインを取得させる機能を追加し、行燈を使う場所によらず、安定して動作させることに成功した。

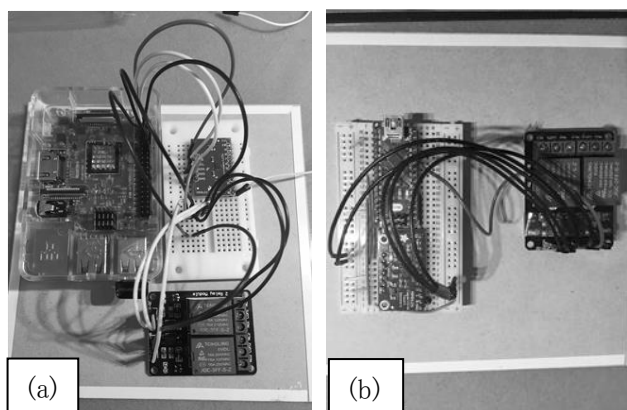


図2 制御部の写真 (a)改良前(b)改良後

2. 1. 2 外観の改良

前報の試作品²⁾は、和紙の張り合わせや制御部の格納、配線といった作業を手作業で作製したため、見た目として歪な部分も多く、品質が低いという問題があった。また、配線や制御部のスペースが十分に確保されておらず、狭いスペースに強引に制御部等をパッケージしているため、不具合が生じやすいといった問題点があった。

そこで、柿下木材工業所(高山市)に照明の外枠の作製を委託し、外観及び内部の品質向上を目指した。完成した行燈を図3に示す。左の写真が、照明点灯前であり、右が点灯後の写真となっている。サイズは、165×165×360 mmである。図1と図3の写真を比べると分かるように、木枠で和紙の切れ目を覆い、内部に麻の葉柄の仕切りを加えるなど工夫がなされており、デザイン性が向上している。内部には、制御部を格納するスペースも設け、外からは制御

部が目につかないようになっている。

行燈の上面に、近接センサを印刷により作製した。印刷は、スクリーンオフセット印刷を用いた。インクにはスクリーンオフセット用のAgペースト(株式会社ミノグループ社製)を使用している。スクリーンオフセット印刷を適用したことで裏面へのインクのにじみが抑制され、明瞭なパターンが印刷できている。上面に手を近づけることで、照明のオン、オフが行えるようになっており、非接触でスイッチとして使用できる。



図3 新作の行燈

3. 実際の応用例

3. 1 情報科学芸術大学院大学との共同制作

情報科学芸術大学院大学(IAMAS)より、本研究で開発した技術を用いて作品を作りたいとの要望があったため、共同制作で作品製作を行った。株式会社ミノグループ(郡上市)、産業技術総合研究所(茨城県つくば市)にも協力をいただいた。

3. 1. 1 インタラクティブ障子

本研究で開発した技術を、障子に適用し、近接センサを搭載した障子を完成させた。作品の写真を図4に示す。障子の、枝葉の模様部分が近接センサになっている。スクリーンオフセット印刷を、障子用の和紙(美濃和紙)に適用した。インクにはスクリーンオフセット用のAgペースト(株式会社ミノグループ社製)を使用している。スクリーンオフセット印刷を用いることで、一般的な和紙より薄い障子と紙上にも均一に印刷することができ、裏面へのにじみも最小限に抑えることに成功した。

この枝葉部分の模様がスイッチとなっており、手をかざすことで、プロジェクターからアニメーションが投映される仕組みになっている。8枚の枝葉模様が個別の電極として機能しており、触れる枝葉によって、違ったアニメーションが楽しめる作品となっている。ただ鑑賞するだけの作品ではなく、見る側が自分で動かして楽しむ作品ということから、インタラクティブ障子と名づけられた。



図4 インタラクティブ障子

3. 1. 2 IAMAS2018卒業作品発表会での展示

インタラクティブ障子は、IAMASの「根尾コ・クリエイション」プロジェクトの一環として作製された³⁾。このプロジェクトは、超高齢化や後継者不足等の問題が深刻化する郡上市根尾地区において、持続可能な共創社会の探求のために実施されており、具体的な活動としては、使われなくなった古民家を再生し、地域の方々の集いの場として提供するという活動を行っている。ただ再生させるだけでなく、最新のテクノロジーを随所にちりばめることで、遊び心のある古民家を目指している。再生した古民家は、2018年1月20日に根尾の地域の方々を対象にお披露目が行われ、子供からお年寄りまで多くの方が、インタラクティブ障子や他の展示物に興味を持って楽しんでいった。

図5に、卒業作品発表会の様子を示す。古民家から作品を運び、古民家内部を再現して展示を行った。発表会当日は、新作の行燈も同時に展示を行った。行燈とインタラクティブ障子のスイッチの原理や技術の詳細などに興味をもたれた方も多く、開発した技術を幅広い層の人に紹介することができた。



図5 発表会での展示ブース

4. まとめ

今年度は、主に開発した技術の実用化に向けて研究を行った。試作品段階で生じていた、制御部の不具合、外觀の品質などの問題を改良し、実用化に近づけることができた。また、IAMASと作品の共同制作を行った。開発した技術を応用し、インタラクティブ障子を完成させることで、多くの方に技術を伝えることができた。今後も、新しい応用先や業種への展開を目指していく。

【謝 辞】

本研究にあたり、作品の共同製作において、協力いただきました情報科学芸術大学院大学の皆様に感謝申し上げます。また、技術的な相談、技術支援等、多くの助言を賜りました産業技術総合研究所フレキシブルエレクトロニクス研究センター先進機能表面プロセスチームの皆様、並びに株式会社ミノグループPE課の皆様に感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 野村健一, 産総研Today1号, 産業技術総合研究所, pp. 12, 2013
- 2) 栗田貴明, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 15-18, 2017
- 3) 「根尾コ・クリエイション」プロジェクトHP:
<http://www.iamas.ac.jp/projects/neo-co-creation/>

軽量・高保温性繊維素材の開発(第3報)

中島孝康、立川英治、林浩司、奥村和之

Development of fiber material having lightweight and excellent heat-retaining property (Ⅲ)

Takayasu NAKASHIMA, Eiji TACHIKAWA, Koji HAYASHI and Kazuyuki OKUMURA

中わた用途として羽毛の代替となるような軽量・高保温性素材の開発を目指して、短繊維の絡まった構造体(わた)を試作した。第1、2報にて、試作したわたにはある程度のかさ高性と保温性があることを報告してきたが、衣服や布団などの製品形状にするにあたっては、わた同士が離れにくく生産効率が悪いという欠点があった。このため、原綿の条件を検討してこの点の改善を目指した。その結果、かさ高性の維持など総合的にはまだ改良が必要なものの、少なくともわた同士の分離性については改善することができた。

1. はじめに

軽量・かさ高な高保温性素材として、代表的なものに羽毛がある。羽毛は天然の防寒素材として非常に優れており、衣類・寝具の「中わた」としてよく利用されている。しかし、近年、供給不足で価格が高騰することがあり、代替品ニーズが強い。そこで、当所でも羽毛の代替となるような軽量で保温性の高い素材の開発を目指すこととし、平成27年度より開発を始めた。

布団や衣類の中わたの構造は、連続か、独立かという点で大きく2種類に分かれる。羽毛のような独立構造体の場合、連続体に比べて一般的に人体の形状に馴染みがよく、保温の点でメリットがある。

こうしたことから当所では、羽毛代替として始めに短繊維群を絡ませて独立構造体とする方法で開発を進めた。開発初年度はまず、様々なタイプの短繊維を原料に試作を行い、どのようなタイプのものを使用すれば独立構造体となるのか、また、独立構造となった場合にどのような形状のものが得られるのかという点について傾向をつかむことができた。形状としては、短繊維の種類によりひも状または球状の独立構造体 that 得られることが分かった。また、独立構造になったものについてはかさ高性が比較的高く、保温性もある程度あり、羽毛代替品としての可能性があると考えられた¹⁾。開発2年度目(平成28年度)においては、独立構造体になったものについて特定の方法で保温性を向上させることができた²⁾。

ただ、試作したわたは独立構造というものの、わた同士がお互いに離れにくいものであった。ジャケットなどの中わた入り製品は、一般的にわたの偏りを防ぐために一定の間隔で縫い目がある。この状態にするのに、布上にわたを広げて別の布で挟んでそれらを一緒に縫製する方法と、あらかじめ布だけで縫製した後、縫い目間の袋状になった部分に筒などを用いてわたを送り込む方法があるが、いずれの方法にても、わた同士が離れにくいと生産効率が落ちて、実用化にあたってはネックとなる。このため、本年度においては、原料となる短繊維(原綿)の条件を検討して

わた同士の分離性の改善を目指したので、本報において結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 試作

2. 1. 1 試料

ポリエステルの短繊維を原綿とした。2年度目までの試作でひも状または球状の構造が得られたが、ひも状のほうが原綿の汎用性が高いので、ひも状になる原綿について改善を検討した。分離性を改善することを目的として原綿の条件のうち2点に着目した。これらを本報告中では条件A、Bと示した。

これまで得られたひも状構造体は長さが長かった。このためお互いに絡み合いやすく分離性の悪さの原因のひとつになっていると考えられたので、条件Aについては短いひも状構造となることを狙って変化させた。5水準について検討し、本報告中ではA-1～5と示した。開発2年度目までに試作したものがA-5に該当するもので、A-○の数字が小さくなるほどひも状構造が短くなることを狙って設定した水準である。

条件Bについては、わた同士の摩擦を低減する目的で変化させた。主な条件がA-4に該当するものについて、条件Aとは別の部分を変化させた。変化させたものを本報告中ではB-4と示した。

2. 1. 2 加工方法

第2報までと同様に、短繊維群を相互に絡ませる方法で行った。

2. 2 評価

2. 2. 1 かさ高性

「JIS L 1903:2011 羽毛試験方法」の荷重用円盤 B(直径 285 mm、総重量 94.3 g)を用いる方法を準用した。ただし、JIS に規定のある前処理(スチーム等)については羽毛のための処理と考えられ、本報告の試作品の場合、合成繊維であるので実施しなかった。

2. 2. 2 保温性

次の2つの方法で保温性を評価した。

① 「JIS L 2001:1980 綿ふとんわた」の保温率測定

② 熱伝導率測定装置(英弘精機(株)HC-074/200)による熱抵抗測定

②では同じ厚さ(4 cm)の断熱材の枠内にわたを充填して熱抵抗を測定したが、わたをかさ高な状態のまま測定するために、わたの充填量のかさ高性測定時の密度となるように設定した。よって、わたの充填量が試料間で違っており、結果として厚さ 4 cm の時の熱抵抗値が出るものの、この数値をもって試料の保温性として単純に比較するのは適切でない面がある。そこで、熱抵抗が単純に厚さに比例すると仮定して、単位熱抵抗($1 \text{ m}^2\text{K/W}$)を実現するために必要な厚さとその時の目付(単位面積あたりの重量)を測定結果から算出して比較した。

2. 2. 3 分離性

図1の様な形式で、樹脂製の容器中でわたを落下させ、落下先のメッシュ(フィラメントで構成)を通過する割合で評価した。分離性の良いわたは、メッシュがあってもわた同士が分離して落下していくであろうと考えた。試作したわたのほか比較のため、ダウン混率90%の羽毛をスチーム処理したものについても調べた。

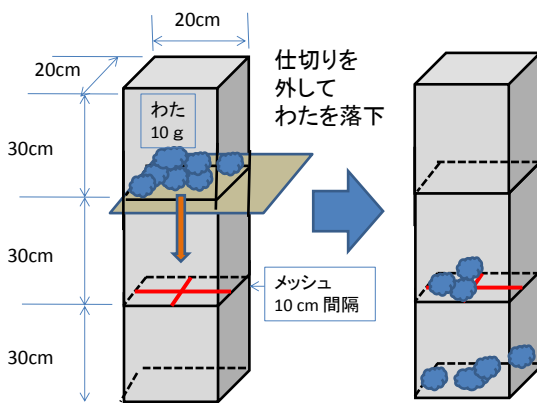


図1 わたの分離性評価方法

3. 結果と考察

3. 1 条件Aに関する検討

3. 1. 1 形状(条件A)

条件Aを変化させて試作したわたの形状を図2に示した。2年度目までに試作したものに該当するのがA-5であるが、A-4、A-3と、当初の狙いどおりにA-5よりもひも状構造が短くなっていった。さらにA-2ではひも状というよりは球状に近くなり、A-1ではほぼ球状になった。

3. 1. 2 かさ高性(条件A)

かさ高性の測定結果を図3に示した。第1報でも示したが、市販羽毛布団から採取した羽毛についての結果も比較のため示した。A-5よりもA-4、A-3のほうがかさ高性が上昇した。条件Aの変更の目的はひも状構造を短くして分離性を改善するということであったが、このこととは別にかさ高性の向上に有効であることが分かった。ただし、さらに

ひもが短くなる方向であるA-2ではかさ高性が減少しはじめ、A-1に至ってはかなりかさ高性が低くなった。A-5からA-2までは、スチーム処理した羽毛には及ばないもののスチーム処理していない羽毛よりはかさ高性が高く、比較的にかさ高性が良好と言えるが、A-1までかさ高性が低くなると羽毛代替として使用するには厳しいと考えられた。高いかさ高性を実現するためには、条件Aについて適切な範囲があることが分かった。

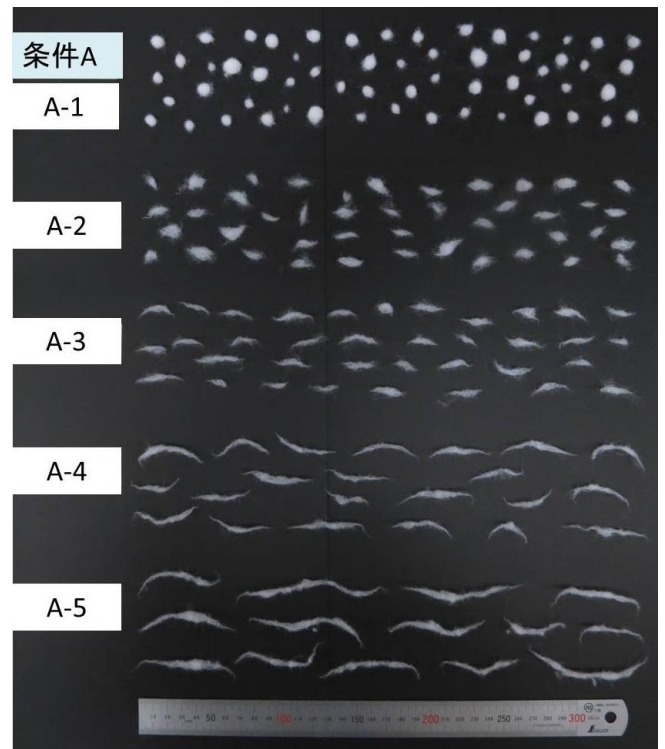


図2 条件Aの変更に伴うわた形状の変化

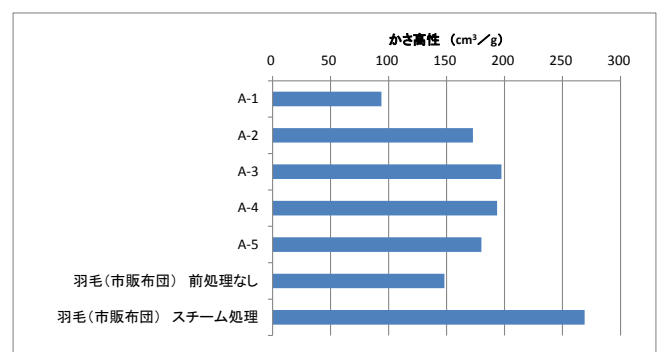


図3 条件Aの変更に伴うかさ高性の変化

3. 1. 3 保温性(条件A)

JIS L 2001による保温性の試験結果を図4に示した。この方法では条件により大きな差はなかった。この方法は試料をガーゼで包んでリング状の枠で測定装置に押さえつける方式のため、かさ高性の効果が薄れる可能性があり、わた形状の変化でかさ高性が向上しても大きな差が出なかったものと思われた。

熱伝導率測定装置によって熱抵抗を測定し、単位熱抵抗あたりの厚さと目付を計算した結果を図5に示した。熱抵抗は保温性と同様の意味であり、図5の数値の意味としては「一定の保温性を実現するために必要な厚さ、目付」ということで、これらの値が小さければ小さいほど薄くて軽い状態で暖かくできるということであり、保温素材として優れていると言える。A-1は他に比べて目付を非常に大きくする必要があり、これはかさ高性が低いためであると考えられ、保温性の面で良くないという結果であった。それ以外は、羽毛には及ばないものの比較的良好な保温性があると考えられた。

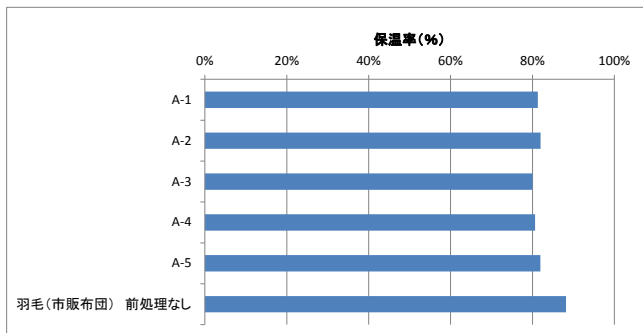


図4 条件Aの変更に伴う保温性の変化 (JIS L 2001:1980 綿ふとんわた)

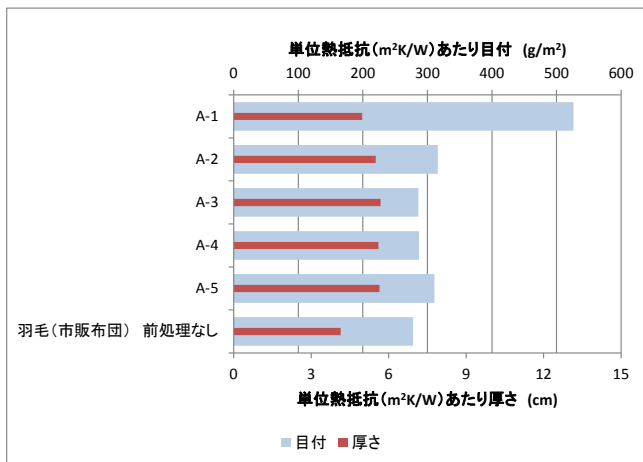


図5 条件Aの変更に伴う保温性の変化 (熱伝導率測定装置による方法)

3.1.4 分離性 (条件A)

分離性の評価結果を図6に示した。従来試作してきたものに該当するA-5は感覚的に分離性が悪いことが分かっていたが、今回の評価方法によってもほぼメッシュを通過せず、分離性が非常に悪いという結果が示された。これに対しひも状構造が短くなったA-4、A-3は、わずかであるがメッシュを通過する部分があり、若干分離性が向上したのではないかと考えられた。ただ大部分はメッシュ上に留まり、明確には改善効果が確認できなかった。さらにひも状構造が短くなり球状に近づいているA-2は、多くがメッシュを

通過し、分離性が改善した。球状のA-1にいたってはほぼメッシュを通過し、非常に分離性が良かった。なお、比較のために実施した羽毛については、この評価方法ではそれほど良い結果ではなかった。この評価方法では落下時に横方法への広がり制限されるので、羽毛の広がりやすさが十分再現できていないのかもしれない。この点で評価方法に改善の必要があるのかもしれないが、今回の方法でも一定の分離性評価はできたと考えられた。結果としては、当初の狙いどおり条件Aの変更で作製されるわたのひも状構造が短くなり、それに伴って分離性が良くなるものと推察された。

ただ、分離性が非常に良いもの (A-1) はかさ高性・保温性がかかなり低く、分離性とかさ高性・保温性がトレードオフの関係になった。条件Aの変更は一定の範囲ではかさ高性の向上に有効であることが分かったので、今後はかさ高性が維持される条件内 (A-2など) で分離性との妥協点を探るか、もしくは分離性の向上のために別方法を検討することが必要と考えられた。

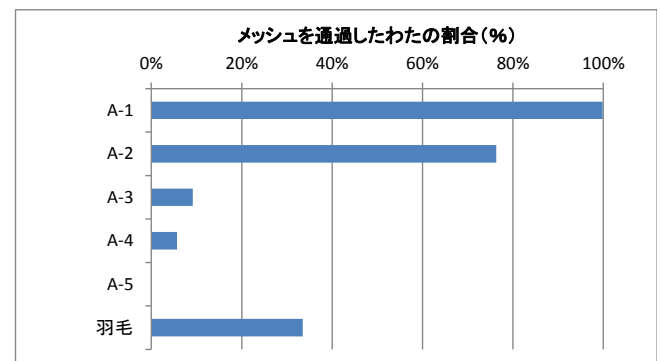


図6 条件Aの変更に伴う分離性の変化

3.2 条件Bに関する検討

3.2.1 形状 (条件B)

条件Bを変更して試作したわた (B-4) の形状を、条件B以外がほぼ同等のA-4と比較して図7に示した。B-4のほうがA-4よりひも状構造が短くふくらとした形状になった。



図7 条件Bの変更に伴うわた形状の変化

3. 2. 2 かさ高性(条件B)

かさ高性の評価結果を図8に示した。B-4はA-4に比べてかさ高であり、条件Bの変更はかさ高性の向上に効果があることが分かった。

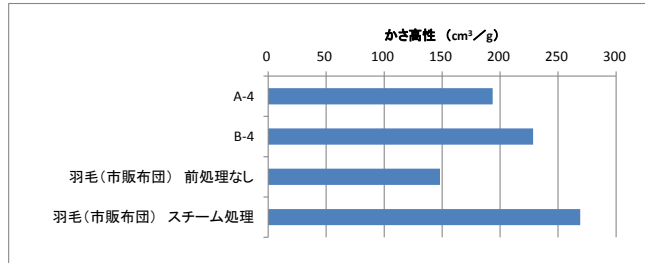


図8 条件Bの変更に伴うかさ高性の変化

3. 2. 3 保温性(条件B)

JIS L 2001による保温性の試験結果を図9に示した。この方法ではB-4とA-4とに大きな差は見られなかった。条件Aの時と同様、試験方法上、かさ高性の効果が反映されにくかったものと思われた。

熱伝導率測定装置により評価した結果を図10に示した。この方法でも大きな差はなかったが、B-4のほうがA-4よりも必要な目付が若干小さくなった。これはB-4のほうがA-4よりもかさ高なためと考えられた。B-4は羽毛と比較しても目付が少なく済むという結果であった。ただ、この時の必要な厚さが羽毛の1.4倍程度になり、実際に使用することを考えた場合には厚すぎると思われ、この点を割り引いて考える必要はあるものの、良好な保温性を示していると言って良いのではないかと考えられた。

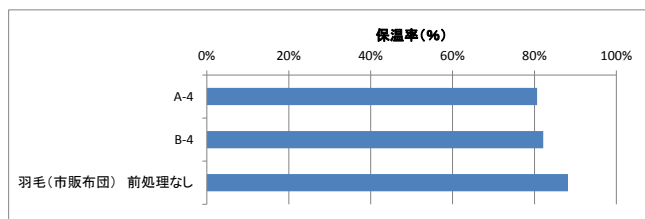


図9 条件Bの変更に伴う保温性の変化 (JIS L 2001:1980 綿ふとんわた)

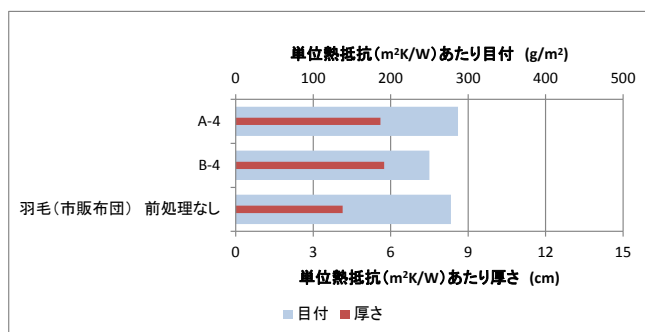


図10 条件Bの変更に伴う保温性の変化 (熱伝導率測定装置による方法)

3. 2. 4 分離性(条件B)

分離性の評価結果を図11に示した。B-4はメッシュを通過せず、今回の評価方法においては分離性が悪いという結果になった。条件Bの変更はかさ高性・保温性の改良には有効であることが分かったが、分離性の改善については当初の狙いに反して、少なくとも今回の実験では有効性を確認できなかった。

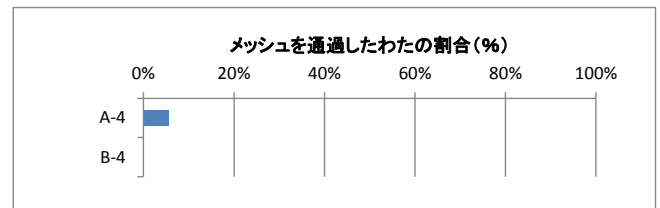


図11 条件Bの変更に伴う分離性の変化

4. まとめ

わたの分離性の改善を目指して、原綿の条件のうち2点(条件A、B)について検討した。条件Aを変えることで分離性の改善効果が見られるとともに、一定の範囲でかさ高性も向上することが分かった。ただ、分離性の改善効果が高いところではかさ高性が大きく失われ、かさ高性と分離性の両立に課題を残した。条件Bについては、かさ高性の向上効果があるものの、分離性の改善効果は認められなかった。A、Bともにかさ高性の改善効果が認められることから、今後はA、Bを複合させつつ、分離性の改善については別の方法も検討するなどして、改良を試みていく予定である。

【参考文献】

- 1) 中島孝康ら，岐阜県産業技術センター研究報告，No.10, pp. 28-30, 2016
- 2) 中島孝康ら，岐阜県産業技術センター研究報告，No.11, pp. 19-20, 2017

接着性、含浸特性に優れた熱可塑性FRP用繊維状中間材料の開発(第2報)

林 浩司

Development of intermediate material for fiber reinforced thermoplastic composite superior in permeability and interfacial properties (II)

Koji HAYASHI

マトリックス樹脂にポリプロピレンを使用したCFRP用繊維状中間材料について、接着性、含浸特性の向上を図り、CFRPの物性向上を目指す検討を行った。その結果、中間材料への薬剤加工、オゾンマイクロバブル処理により、一方向材の曲げ強度が最大1.6倍に向上する条件を見出した。また、これらの処理を組み合わせることにより、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。繊維状中間材料を使用してニット生地を作製し熱プレス成形することでCFRPニット平板を作製した。CFRPニット平板はCFRP織物平板に比較して、立体成形性に優れていることがわかった。

1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、比強度等の物性が優れ、スポーツ、航空宇宙分野、圧力容器など各種用途で使用されており、近年、CFRPを自動車へ応用する試みが本格的に始まったところである¹⁻³⁾。特に熱可塑性CFRPは、成形時間の短さ、2次加工が可能なことなどから注目されている。しかしながら、熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂と比較して、炭素繊維との接着性が劣り、また炭素繊維束内に樹脂を含浸させることが困難な問題があった。それ故、熱可塑性CFRPは、熱硬化性CFRPに比較して高い物性のものが得られにくい。熱可塑性樹脂の中でも特にポリプロピレン(PP)樹脂は、炭素繊維との接着性が極めて悪く満足する物性のCFRPが得られず、応用例もほとんどない。PP樹脂は、現状、自動車で使用されるプラスチック材料の中で最も多く使用されている⁴⁾。今後の熱可塑性CFRPを展望した時に、マトリックス樹脂にPPを使用したCFRP開発の期待は非常に高い。

そこで本研究では、PPを使用したCFRPにおいて課題となっている接着性、含浸特性を向上させた繊維状中間材料(繊維中間材)の開発を検討した。昨年度、繊維中間材作製時のPP繊維の油剤量、カバリング条件、及び繊維中間材への薬剤加工について検討を行った⁵⁾。今年度は、昨年度得られた結果を発展させ、薬剤加工等について詳細に検討を行った。また、この繊維中間材を使用したニット生地を作製し、立体成形性について調査検討を行った。

2. 実験方法

2.1 合成繊維、及び炭素繊維

前報と同様の方法により、約800d/36fのPPマルチフィラメント(PP繊維)を作製した⁵⁾。炭素繊維は、12K(東レ(株)、T700SC 12000-50C)、及び3K(東レ(株)、T300B 3000-50C)の糸を使用した。

2.2 繊維中間材の作製

前報と同様の方法により、炭素繊維をPP繊維でカバリン

グすることで繊維中間材を作製した⁵⁾。2.3~2.5項に示す物性向上の検討には12Kの炭素繊維を使用し、2.6、2.7項に示すニット生地、CFRPニット平板の作製、及び立体成形試験には、3Kの炭素繊維を使用した。

2.3 繊維中間材への加工

一定の濃度に希釈した加工剤に繊維中間材を30分間浸漬処理し、乾燥した。繊維中間材には、これまで実施したPP繊維の溶融粘度、カバリング条件等の検討で良好な物性を示したものを使用した⁵⁾。加工剤には、主に繊維加工用として使用されている変性PPエマルジョン2種(A、B)、ポリエチレンワックスエマルジョン1種、ブロックダイソシアネートエマルジョン3種(A、B、C)を使用した。変性PPエマルジョンAは高分子量タイプ、Bは低分子量タイプであり、ブロックダイソシアネートエマルジョンについては、AはTDI系(Toluene diisocyanate)、BはMDI系(4,4'-Diphenylmethane diisocyanate)、CはHDI系(Hexamethylene diisocyanate)である。保護基が解離した後の構造式を図1に示す。

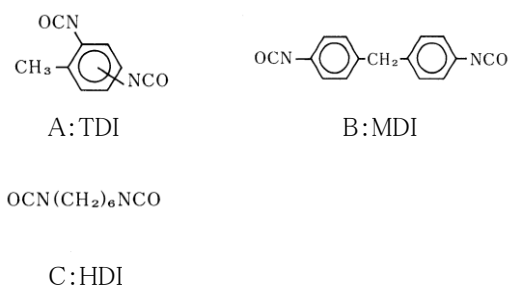


図1 イソシアネートの構造

オゾンマイクロバブル(OMB)処理は、マイクロ・ナノバブル発生装置((株)ナック Foamest)を使用し、水温 40℃で1時間処理した。

2.4 一方向CFRP(UD材)の作製

前報と同様の方法により、繊維中間材を引き揃えて熱プレスを行うことでUD材を作製した⁵⁾。作製したUD材の幅は約20 mm、厚さは約1 mmであった。

2. 5 物性評価

前報と同様の方法により、接着性、含浸特性をUD材の三点曲げ試験で評価した⁵⁾。試験回数は4回とし、グラフ中の数値は平均値、エラーバーは±標準偏差を示す。

2. 6 CFRPニット平板、及びCFRP織物平板の作製

5ゲージの横編み機を使用し、繊維中間材からゴム編み組織のニット生地を作製した。このニット生地を2枚積層し、190℃において4.9 MPaの圧力下30分間熱プレスを行い、厚さ約2 mmのCFRPニット平板を得た。ナイロン12をマトリックス樹脂とする厚さ0.5 mmのCFRP板 (TEPEX dynalite 206-C200(2)/45% 炭素繊維:3K、綾織)を4枚積層し、190℃において4.9 MPaの圧力下30分間熱プレスを行い、厚さ約1.7 mmのCFRP織物平板を得た。熱プレスには(株)井元製作所の手動油圧加熱プレス機 (IMC-1A46-A) を使用した。

2. 7 立体成形試験

2.6項で作製したCFRPニット平板、及びCFRP織物平板を卵型、及び凸型形状に立体成形した。凸型金型は、底面のφ20 mm、高さ15 mm、角度70°の形状とした。それぞれのオス型の外観を図2に示す。あらかじめ金型、及び前述の加熱プレス機を高温に設定しておき、金型に室温のCFRPニット平板、またはCFRP織物平板をセットした後、熱プレス機で一定時間加圧した。室温まで冷却した後、成形品を取り出した(ヒートアンドクール法)。温度は170~190℃、圧力は6.5~22.9MPa、時間は1~15分の間で調整した。

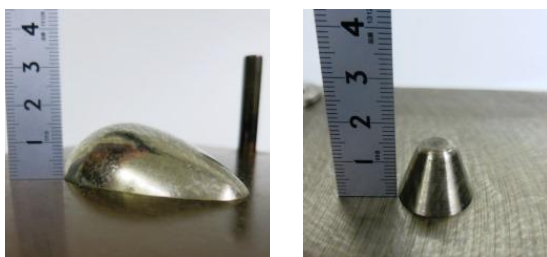


図2 立体成形金型(左:卵型、右:凸型)

3. 結果と考察

3. 1 繊維中間材の薬剤処理

炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性、及び炭素繊維束内へのマトリックス樹脂の含浸特性を向上させるために、繊維中間材を変性PPエマルジョン、ポリエチレンワックスエマルジョン液中に浸漬処理した。それらから作製したUD材の曲げ強さを図3に示す。

初めに変性PPエマルジョンを使用した検討について説明する。これらの加工剤は、ガラス繊維の収束剤として使用されている。試験の結果、A、Bいずれも不揮発分濃度約3%において曲げ強さが最大を示し、その後濃度上昇とともに曲

げ強さは低下した。また、高分子量タイプ(A)の方が、低分子量タイプ(B)のものより曲げ強さが高く、高分子量タイプを使用した場合において、加工前の1.6倍となる最大770.5 MPaの曲げ強さを示した。変性PPエマルジョンはPP分子内に極性基を有し、その極性基部分が炭素繊維表面に存在する水酸基等の極性基と、PP骨格部がマトリックス樹脂(PP)と相溶し、その結果曲げ強さが向上したと考えられる。一方、ポリエチレンワックスエマルジョンについては、濃度上昇とともに曲げ強さは単調に低下した。ポリエチレンは、マトリックス樹脂(PP)と比較的相溶し易いと思われたこと、また、浸漬処理中にエマルジョンが炭素繊維束内部にまで浸透していたことから、接着性、含浸特性とも良好になると期待したが、曲げ強さの向上は認められなかった。曲げ弾性率についても同様の傾向を示した。

これまでの検討で、酸変性樹脂をPP樹脂にブレンド紡糸して繊維中間材を作製することで、UD材の曲げ強さが向上することがわかっている⁶⁾。しかしながらこの方法は、ブレンド紡糸により繊維を特別に作製する必要があった。本手法は市販加工剤を繊維中間材、あるいは布状中間材に処理するものであり、現実的で有効な手法と考えられる。今後、変性PPエマルジョンの酸価等を検討する事でさらに物性が向上する可能性がある。

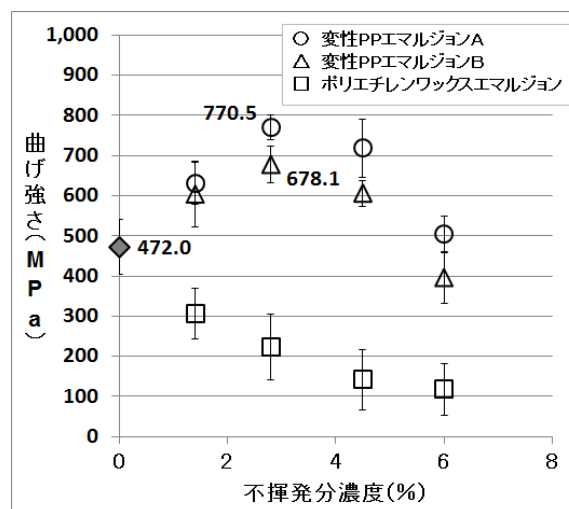


図3 加工液中への浸漬処理と曲げ強さ (I)

繊維中間材をブロックドイソシアネート加工液中に浸漬処理し、UD材作製後曲げ試験を行った結果を図4に示す。このブロックドイソシアネート加工剤は、2官能基以上のイソシアネート基を有し、加工時は高活性なイソシアネート基が保護されているが、加熱によりブロック部分がはずれて(解離)、反応する。繊維加工においては、繊維と撥水剤等の機能剤を架橋することで、機能剤の洗濯耐久性を向上させる目的で使用されている。本検討で使用した加工剤3種とも、解離温度はUD材作製時の温度(190℃)以下であり、熱プレスにより保護基の解離が進む。試験の結果、BのMDI系が、3種の中では一番高い曲げ強さを示した。曲げ弾性率について

も同様の傾向を示した。MDI系は、タイヤコード等の製造において繊維とゴムとの接着性を向上させる目的で使用されている加工剤で、TDI系、HDI系に比較して反応性が高い。炭素繊維表面に存在する水酸基等と相溶し、その結果、接着性、含浸特性が改善され曲げ強さが向上したと考えられる。一方HDI系であるCは、分子中にメチレン基を有し、マトリックス樹脂(PP)との相溶性が良くなると期待して検討した。高濃度領域で曲げ強さの向上が認められたが、現実的な低濃度領域では効果は認められなかった。

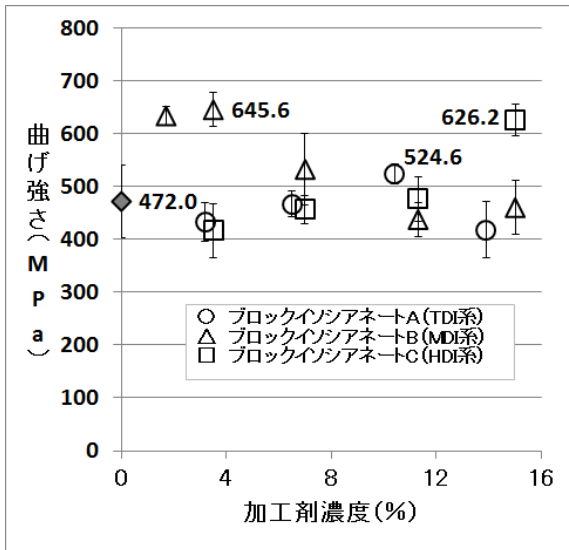


図4 加工液中への浸漬処理と曲げ強さ(II)

3.2 オゾンマイクロバブル処理

繊維中間材にOMB処理を行い、UD材作製後曲げ試験を行った結果を図5に示す。その結果、OMB処理により曲げ強さが向上した。同様に曲げ弾性率も向上した。OMB処理によりPP繊維及び炭素繊維表面が酸化、活性化され曲げ強さが向上したと考えられる。炭素繊維織物、PPフィルムを単独でOMB処理し、それらを積層してCFRP化すると曲げ強さが向上することが武野らにより報告されている⁷⁾。しかしながら、炭素繊維に付着しているサイジング剤がOMB処理により除去され、炭素繊維織物のハンドリング性が極端に低下する問題があった。今回、炭素繊維はPP繊維でカバリングされているため、そのようなハンドリング性の低下は問題にならなかった。また、カバリング数(炭素繊維単位長さ当たりにかバリングしているPP繊維の回転数)に依存するものの、本繊維中間材の様に、炭素繊維とPP繊維が密に一体化されている材料にもOMB処理が有効であることがわかった。さらに、フィルムよりも繊維の方が薄い(細い)ため、マトリックス樹脂側の活性化も進行しやすいと思われる。本方法は、加工薬剤中への浸漬処理と同様、繊維中間材、布状中間材に処理するものである。OMB処理も変性PPエマルジョンの加工と同様、物性向上に有効な手法であることがわかった。

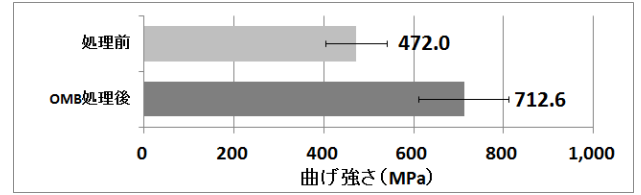


図5 OMB処理と曲げ強さ

3.3 接着性、含浸特性向上の最適化

以上の検討により、曲げ強さは一定の向上が認められたものの、まだ十分な強さとはいえなかった。そこで、これまで検討したPP繊維への変性樹脂のブレンド紡糸、カバリング条件等の検討と^{5,6)}、今回検討した薬剤加工、OMB処理等を適切に組み合わせることで、更なる物性の向上を検討し、その結果、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。しかしながら、ナイロンの3K織物CFRP(炭素繊維の体積含有率50%程度)の曲げ強さは750MPa程度といわれ、UD材に単純換算すると曲げ強さは1,500MPa程度である。さらなる物性向上に関して、今後の検討事項として課題が残った。

3.4 ニット生地、及びCFRPニット平板の作製

この繊維中間材の特徴を利用したものづくりとして、ニット生地の作製を検討した。炭素繊維は、編成動作時、編機と擦れることで損傷し、ニット生地を満足に作製することができなかったが、炭素繊維がPP繊維でカバリングされることで、炭素繊維と編機との擦れが大きく減少し、適切なゲージの編機を使用することでニット生地を作製することが可能となった。このニット生地を熱プレスして作製したCFRPニット平板を図6に示す(CFRPニット平板の作製では、接着性、含浸特性向上のために検討した前述の処理は実施しなかった)。

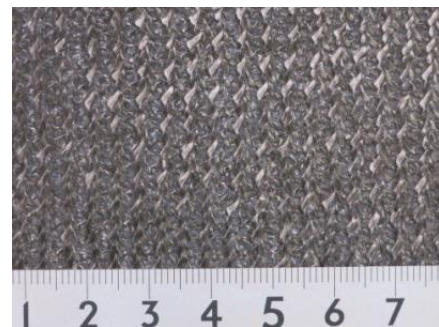


図6 CFRPニット平板

3.5 立体成形性

図7にCFRPニット平板を卵型に立体成形した写真を示す。ニットの編み目が立体形状に追従しているのがわかる。図8にCFRP織物平板を成形した写真を示す。凸部中央の炭素繊維が破断しているのが認められる。織物はニット生地に比較して生地の伸縮性が乏しく、CFRP織物平板が無理に変形しようとするあまり炭素繊維に負荷がかかり、繊維が切断

されたと考えられる。CFRPニット平板はCFRP織物平板に比較して立体成形性に優れていることがわかった。図9にCFRPニット平板を凸型に立体成形した写真を示す。より深絞りな形状である凸型にも追従して立体成形することが可能である。

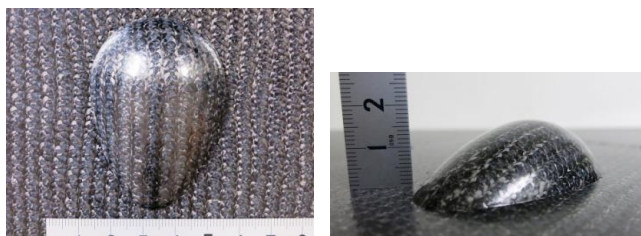


図7 CFRPニット平板の卵型立体成形品



図8 CFRP織物平板の卵型立体成形品



図9 CFRPニット平板の凸型立体成形品

4. まとめ

PPをマトリックス樹脂とするCFRP繊維中間材について、接着性、含浸特性向上の検討を行った。繊維中間材は、炭素繊維を芯糸としPP繊維でカバリングすることで作製した。この中間材を変性PPエマルジョンで処理することで、曲げ強

さが最大1.6倍に向上することを明らかにした。また、OMB処理によっても曲げ強さが向上することがわかった。繊維中間材へのOMB処理はハンドリング性低下の問題がなく、マトリックス樹脂側の活性化にも効果的な可能性がある。また、浸漬処理、OMB処理とも、繊維中間材、布状中間材に処理することが可能であり、工程上も非常に有効な手法であると考えられる。これまで検討した結果を適切に組み合わせ、曲げ強さ1,107 MPa、曲げ弾性率131 GPaの物性を持つUD材を作製することができた。

最後に、繊維中間材を使用してニット生地とCFRPニット平板の作製を行い、立体成形性を評価した。CFRPニット平板は、CFRP織物平板に比較して立体成形性に優れていることがわかった。今後は、接着性、含浸特性を改良して作製したニット生地、及び織物に関する検討を進めていく。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、マイクロバブル処理にご協力いただきました岐阜大学武野明義教授に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 井塚淑夫, 炭素繊維複合化時代への挑戦, 繊維社, 2012
- 2) 【EU】自動車のCO₂排出量を規制する規則, 国立国会図書館調査及び立法考査局
- 3) サステナブルハイパーコンポジット技術の開発, NEDO, http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00038.html
- 4) 保谷敬夫, プラスチックスエージ, pp. 61-68, 2014
- 5) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 21-22, 2017
- 6) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 10, pp. 31-34, 2016
- 7) 武野明義ら, 繊維学会年次大会予稿集, 2G04, 2014

美濃和紙を用いた機能性紙糸の開発(第2報)

山内寿美、林 浩司、佐藤幸泰*、山口穂高**

- Development of Functional Paper-yarn using MINO WASHI (II) -

Hisami YAMANOUCHI, Koji HAYASHI, Yukiyasu SATO* and Hodaka YAMAGUCHI**

機能性紙糸の作製を目的として、木質系未利用資源の粉末を和紙に混入し、抗菌性試験、消臭性試験を行った結果、爆砕竹の開繊わたの粉末を混入した和紙に抗菌性があることがわかった。作製工程の簡便化と低コスト化するため、竹の粉末に爆砕の処理条件を模した処理を行って和紙に混入した結果、基準値以上の抗菌性が認められた。この粉末を混入した機械すき和紙を作製し、紙糸にするため3 mm巾と4 mm巾でスリットを行った。いくつかの条件で撚糸をした後、ニット生地にして、肌への刺激性と、視覚による印象と触り心地について官能評価を行った結果、サンプル間の差異が明確化し、商品を開発する上で有意義な結果が得られた。

1. はじめに

本美濃紙の技術がユネスコ世界無形文化遺産に登録されたことにより、紙糸への注目度が繊維業界や国内外の消費者に高まってきている。また、当所では過去、未利用資源を用いた糸や不織布についての研究を実施しており、未利用資源活用に関する知見も蓄積している¹⁾。

そこで、和紙に木質系未利用資源の粉末を混入することで、新たな風合いと機能性を付与した紙糸を開発することを目的に、生地の触り心地や見た目の印象を検証しながら、その客観的データも含めて消費者に提案できる商品開発を行っていく。

昨年度は、いくつかの未利用資源を試した結果、竹の粉末を乾熱処理したものを、和紙の抄紙工程において15%混入し、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性能を確認した²⁾。今年度は、スリット紙を作製し、撚糸およびニット生地の試作を行い、従来開発品(爆砕竹混紡糸)との肌触りの比較と生地の手触りの評価をしながら、商品試作に向けた取り組みを行った。

2. 実験方法

2.1 スリット紙の撚糸と感性評価用ニットの制作

昨年度、200℃1h乾熱処理した竹粉末を15%混入した機械すき和紙に3 mm巾と4 mm巾の二種類のスリットを行った。今年度、以下について留意し撚糸を行った。

- ・和紙特有のガサガサした肌触りを低減するため、S撚りの後にZ撚りを行った。
- ・強度と肌触り感向上のため、ポリエステル糸でカバリングを行った。

詳細を表1 No.1～5に示す。次に官能評価用のニットを編みゲージを統一して作製した。比較用として、マニラ麻からなる2 mm巾スリット紙を用いたニットを同様に作製し

た(表1 No.6)。

2.1.1 肌触り試験における生地の刺激の強さ

過去の開発品である爆砕竹混紡糸を用いたニット生地では竹繊維の露出による製品着用時の肌への刺激が課題であった。本年度の開発品は竹粉末を抄紙工程において混入しているために、竹粉末の表面露出が少なく、肌への刺激が低下していると期待される。したがって、爆砕竹混紡糸と本年度の試作品をサンプルとした刺激の強さの官能評価を実施した。

サンプルには表1に示す6種類(No.1～5および7)を用いて、プラスチック樹脂性のヘラに同等の張力となるように取り付けた(図1)。

表1 官能評価用ニットサンプル

No	和紙の組成	スリット巾(mm)	撚番手	撚回数	撚り方向	糸の組成	備考	編みゲージ	サンプル名
1	マニラ麻バルブ(竹粉末15%混入)	4	7.3	1	S	分類外繊維(和紙)100%		7	4S
2	マニラ麻バルブ(竹粉末15%混入)	3	8.5	1	S	分類外繊維(和紙)94%、ポリエステル6%	カバリング	7	3SC
3	マニラ麻バルブ(竹粉末15%混入)	4	6.5	1	S	分類外繊維(和紙)93%、ポリエステル7%	カバリング	7	4SC
4	マニラ麻バルブ(竹粉末15%混入)	4	7.4	1	S→Z	分類外繊維(和紙)100%		7	4SZ
5	マニラ麻バルブ(竹粉末15%混入)	3	10/2	2	S	分類外繊維(和紙)100%	双糸	7	3双糸
6	マニラ麻バルブ	2	13.0	1	S	分類外繊維(和紙)100%		7	2S
7	—	—	20	1	S	植物性繊維(爆砕竹)20%、綿80%		7	爆砕竹



図1 肌触り試験用サンプル

* 岐阜県産業技術センター紙業部

** 岐阜県生活技術研究所

官能評価は6種類のサンプルを用いた一対比較法(中屋の変法)によって実施した。一対比較法はサンプルを二つずつ呈示し、どちらがどの程度評価が高いかの相対評価を繰り返して、全てのサンプルの印象を明らかにする手法である。また、中屋の変法はサンプルの比較順序を考慮せず、一人の被験者が全てのサンプルの組合せを評価する手法である。

実験の手順は以下の通りである。まず、被験者はサンプルが見えないように設置された仕切り板から利き手と反対の腕の前腕掌側を出す。続いて、実験者が前腕掌側を、サンプルAとサンプルBで交互に摩擦する。摩擦動作はサンプルのウェール方向に1秒間に1往復程度の速度で5回摩擦する動作とした。被験者はサンプルが摩擦されている間、AとBの「どちらの刺激が強いかな」を5段階(Aの方がかなり、Aの方がやや、どちらも同等、Bの方がやや、Bの方がかなり)で評価し、紙面に記入した。なお、サンプルAとBの摩擦は被験者が評価を終えるまで繰り返した。以上の評価をサンプルの組み合わせを変え、全ての組み合わせ(15回)で実施した。実験の状況を図2に示す。

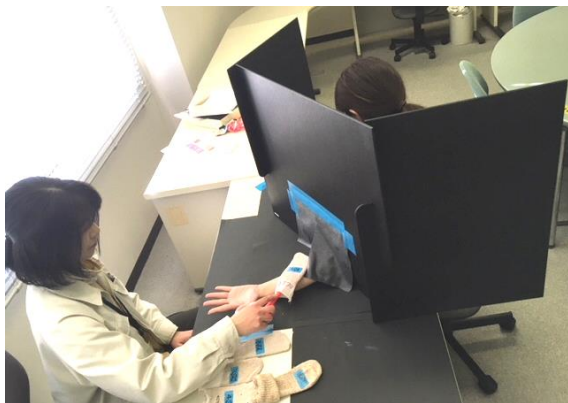


図2 肌触り実験の様子

肌触り試験の被験者は10名(男性4名、女性6名、45歳±9.2歳)とした。なお、実験に先立ち、全ての被験者から実験参加の同意を得ている。

解析の際は5段階の評価を-2点から+2点の評点に置き換えた上で、平均嗜好度の計算と分散分析を実施した。

2. 1. 2 手触り試験における生地印象評価

各サンプルの手触りをより詳細に検討するためにSD法(セマンティック・ディファレンシャル法)による官能評価を実施した。SD法は反対語同士で対になった評価用語を5～9段階に区切り、呈示刺激にもっとも適すると思われる段階を回答する手法であり、サンプルごとの印象を絶対評価で評価することができる。

評価サンプルは肌触り試験と同様の竹粉末入り紙糸ニット5種類とマニラ麻パルプのみの紙糸サンプルの合計6種類(表1 No.1～6)を用いた(図3)。全てのサンプルは100 mm×100 mmの黒色の厚紙に同等の張力となるように設置した。

SD法に用いた評価用語は関連する研究や繊維製品のウェブページを参考に、表2に示す11用語対を用いた。それぞれの用語対は7段階(非常に××、かなり××、やや×、どちらでもない、やや○○、かなり○○、非常に○○)で評価した。サンプルを評価する際は、サンプル間の相対評価ではなく、絶対評価で回答するように教示した。

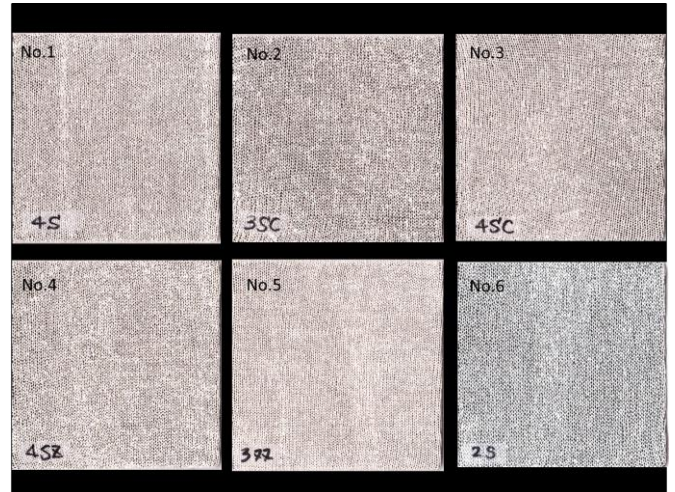


図3 手触り試験用サンプル

表2 評価用語

(-)		(+)
薄い	-	厚い
硬い	-	柔らかい
軽い	-	重い
暗い	-	明るい
つめたい	-	あたたかい
粗い	-	なめらか
からっと	-	しっとり
都会的	-	田舎的
カジュアル	-	フォーマル
肌触りが悪い	-	肌触りが良い
嫌い	-	好き

サンプルの触り方は、サンプル端を抑え、利き手の人差指と中指でサンプルの中心を前後左右にさする動作とした。サンプルに触る時間は制限しなかった。サンプルに触る際は開眼状態とし、実際に消費者が繊維製品を触診する動作を想定した。

実験の手順は以下の通りである。まず、練習用のサンプルを用いて触り方と評価用語の確認を行った。次に、一つ目のサンプルを呈示し、SD法の回答を紙面に記入させた。全ての評価用語への回答が終わるごとに次のサンプルを順に呈示し、6種類のサンプル全てを評価させた。順序効果を考慮して、サンプルの呈示順は被験者ごとにランダムとした。

手触り実験の被験者は被服関係を専攻する女子大学

生16名(19.3歳±0.6歳)とした。なお、実験に先立ち、全ての被験者から実験参加の同意を得ている。実験の状況を図4に示す。

解析の際は、7段階の評価を-3点から+3点の評点に置き換えた上で、分散分析と因子分析を行った。

また、各サンプルについて、生地風の合いを計測するKES測定機を用い、評価用語に対応すると考えられる測定を行った。



図4 手触り実験の様子

3. 結果と考察

3.1 肌触り試験結果と考察

まず、「刺激の強さ」におけるサンプル間の順位と統計的な有意差を確認するために、平均嗜好度を算出した(図5)。2つのサンプルの平均嗜好度が推定幅よりも離れていれば、それらのサンプル間には統計的な有意差(有意水準5%)があることを示している。平均嗜好度は刺激の強い順に3 SC、爆砕、4 SC、4 SZ、3 双糸、4 Sであり、統計的な有意差は(3 SC・爆砕・4 SC) > (4 SZ・3 双糸) > 4 Sであった。したがって、爆砕竹混紡糸のサンプルと比較して、4 S、3 双糸、4 SZの3つの試作品は肌への刺激を低下させることができたと考えられる。3 双糸は、双糸にすることによって糸が締まり、肌触りの向上につながったと考えられ、4 SZについては当初の目的通りの結果が得られた。それに対し3 SC、4 SCについては、肌への刺激の低減を目的として行ったカバリングは逆効果となった。

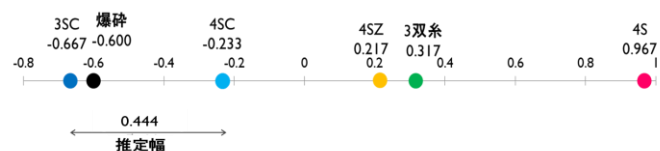


図5 各サンプルの平均嗜好度

3.2 手触り試験における印象評価結果と考察

続いて、各被験者の評価点から平均値を算出し、各サンプルのSDプロフィールを求めた(図6)。総合評価である「肌触り」と「好き嫌い」では2 Sおよび4 Sが比較的高評価であった。また、KES風合い計測システムを用いた測定結

果では、「肌触りが悪いー良い」とKES表面試験機の「ざらざら感」を表すMMDの値、「薄いー厚い」とKES圧縮試験機の生地の厚さを示すT0値、「硬いー柔らかい」と圧縮かたさを表すLCの値に相関がみられた。

各サンプルの印象をより単純に表現するため、因子分析を実施した。因子分析は評価用語間の相関関係から共通因子を抽出する分析方法である。本研究では嗜好に関する評価用語である「肌触り」と「好き嫌い」を除き、その他の評価用語の全被験者の評点を用いて、因子分析を実施した。その結果、固有値1以上の因子は3つ抽出され、解析後の第3因子までの累積寄与率は57.41%であった。各因子の因子負荷量を図7に示す。因子負荷量とは、抽出されたそれぞれの因子から評価用語が受けている影響の度合いである。第1因子は「厚い」、「重い」、「暗い」の因子負荷量が高いため、重厚感因子と解釈した。第2因子は「しっとり」、「柔らかい」、「なめらか」、「あたたかい」の因子負荷量が高いため、柔軟感因子と解釈した。第3因子は「都会的」、「フォーマル」の因子負荷量が高いため、洗練さ因子と解釈した。以上の結果より、第1因子の重厚感と第2因子の柔軟感を軸とする各サンプルのイメージマップを作成し(図8)、竹粉末入りの試作サンプルの特徴を考察する。4 Sと4 SZの印象は類似しており、柔軟感と重厚感がやや高い印象である。カバリングを施した3 SCと4 SCは重厚感には差があるものの、ともに柔軟感が低い印象である。3 双糸は最も重厚感が高く、柔軟感も高い。また、図6の「肌触り」、「好き嫌い」の評価と比較すると、柔軟感の高いサンプル(2 S、3 双糸、4 S、4 SZ)の方が総合評価も高い傾向があることが示唆される。

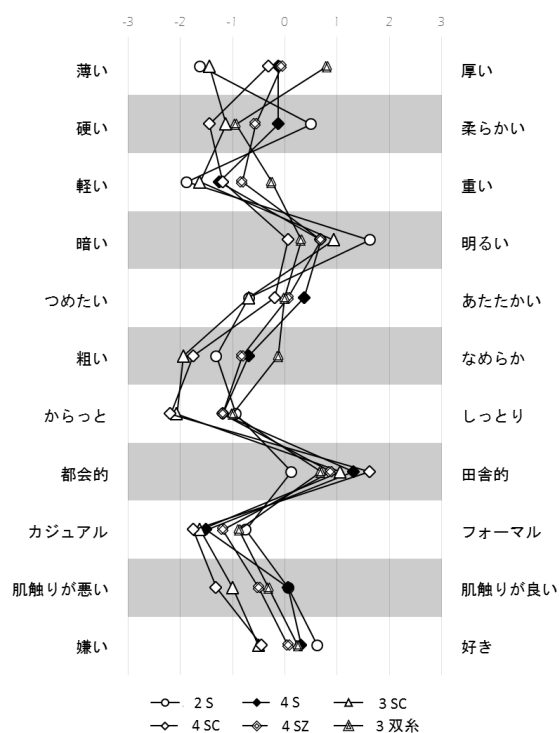


図6 各サンプルのSDプロフィール(平均値、n=16)

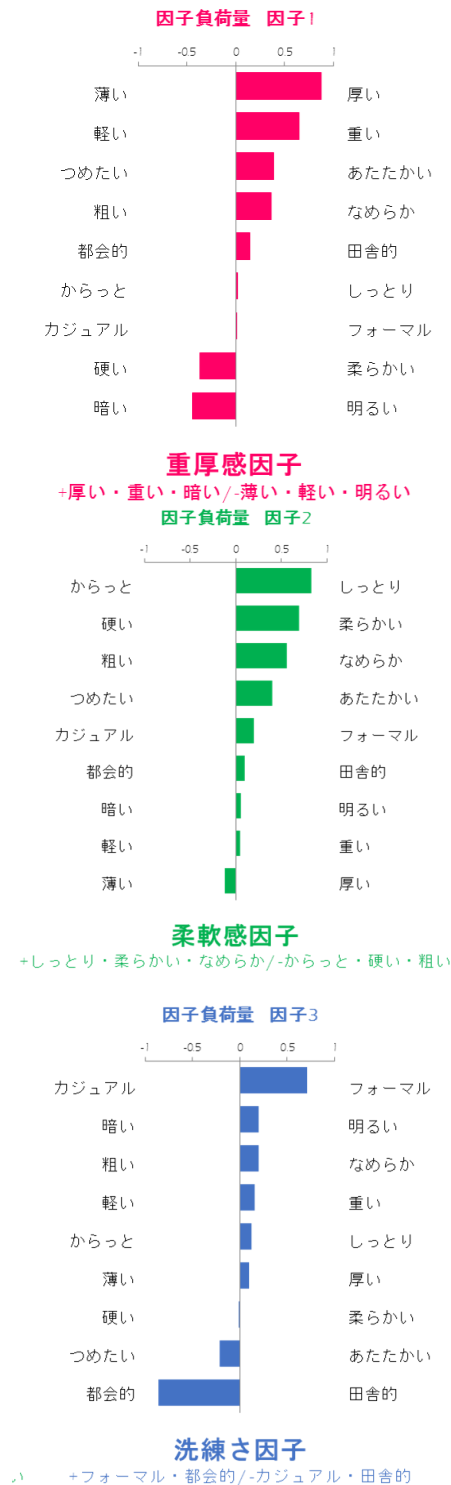


図7 因子負荷量(上 重厚感、中 柔軟感、下 洗練さ)

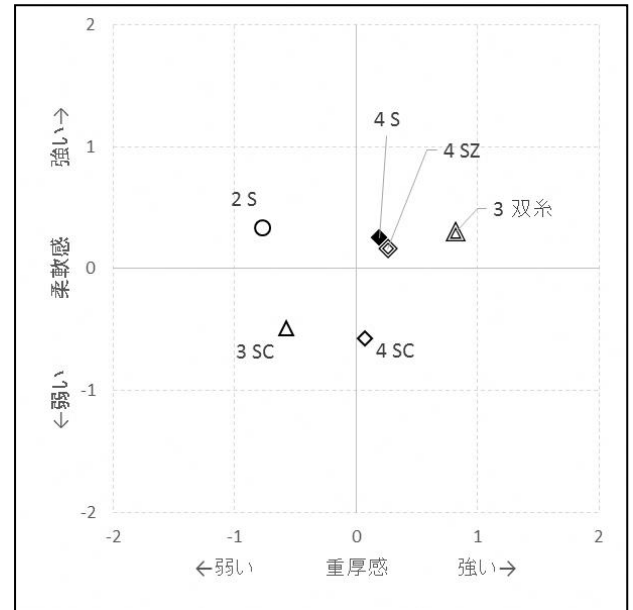


図8 各サンプルのイメージマップ(第1因子と第2因子の因子得点の平均値、n=16)

4. まとめ

肌触り試験より、従来の開発品と比較して、4 S、3 双糸、4 SZの3つの試作品は肌への刺激を低下させることが分かった。手触り試験より、重厚感、柔軟感、洗練さの評価因子を抽出し、試作品の印象を分析した。肌触り試験において肌への刺激の少ない4 S、3 双糸、4 SZは、手触り試験の柔軟感と総合評価も高く、被験者に好まれたサンプルであったと考えられる。4 Sと4 SZの印象は類似していたが、3 双糸は重厚感が特に高いサンプルであった。今後はこれらの評価の高かったニット地を用いて、印象評価の結果に適した繊維製品開発を行う予定である。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、官能評価にご協力いただきました岐阜市立女子短期大学生活デザイン学科教授村上眞知子先生、同科16名の学生様方に深く感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 山内ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 8, pp. 28-29, 2014
- 2) 山内ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 23-26, 2017

熟成技術によるクリ新品種の商品展開(第3報)

加島隆洋、水谷恵梨、今泉茂巳

Study on aging and heating for the high quality of the chestnut products (Ⅲ)

Takahiro KASHIMA, Eri MIZUTANI and Shigemi IMAIZUMI

「栗きんとん」の品質向上を図る目的で、岐阜県オリジナルの新品種(えな宝来、えな宝月)及び主要慣行品種(丹沢、筑波、美玖里)について、低温貯蔵と加熱加工を組み合わせた際の果肉品質(遊離糖、香気成分、果肉色、デンプン糊化温度)を調べ、えな宝月はスクロース蓄積型の低温糖化性に優れ、且つ果肉の変色が少ない品種であること、また、美玖里はデンプンの糊化温度が最も低く、加熱加工中のマルトースの生成に優位な品種であることを報告してきた。えな宝月に関しては、貯蔵29日目のスクロース蓄積量が6.5%と前報に比べて約2%低くなったものの、対照とした筑波に比べ低温糖化性に優れること、さらに果肉色のL*値(明度)が高く維持され、明るい色を呈することが再確認された。一方、美玖里に関しては、 β -アミラーゼによるマルトースの生成量を増やす目的で糊化处理(70℃で30分間処理)後の糖化处理(40℃で60分間加温)を検討したが、糖化处理によるマルトースの追加生成には至らなかった。

1. はじめに

「栗きんとん」は、本県美濃東部を発祥とする特産品であるが、近年、原料の供給及び品質が不安定となっており、高品質なクリを求めるニーズが高まっている。このような背景から、主要慣行品種である丹沢及び筑波の収穫端境期を埋め、果肉品質にも優れたえな宝来及びえな宝月が県中山間農業研究所により作出されたところである。一方、クリは低温貯蔵によりスクロースが増加すること¹⁾、サツマイモ等と同様に可食部に含まれる β -アミラーゼ(E.C.3.2.1.2, α -1,4 glucanmaltotransferase)の作用により加熱調理中にマルトースが生成されること²⁾が知られている。しかし、それらの品種間での差異や「栗きんとん」の品質上重視される風味及び果肉色への影響は明らかでない。よって、本研究では、上記に美玖里を加えた5品種について、低温貯蔵と加熱加工を組み合わせた際の果肉品質(遊離糖、香気成分、果肉色、デンプン糊化温度)を調べ、えな宝月はスクロース蓄積型の低温糖化性に優れ、且つ果肉の変色が少ない品種であること、また、美玖里はデンプンの糊化温度が最も低く、加熱加工中の β -アミラーゼによるマルトース生成に優位な品種であることなどを報告してきた^{3,4)}。本年度はそれらの特長を再確認するための実験に加え、美玖里のマルトース生成量を増やすことを目的に果肉デンプンの糊化及び糖化处理を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

岐阜県中山間農業研究所中津川支所(中津川市千旦林)の試験圃場で栽培・収穫した2Lサイズのえな宝月及び美玖里を用いた。また、えな宝月の比較対照として筑波を用いた。それらの詳細は以下のとおりである。

えな宝月: 収穫日2017.9.20, 12年生

筑波: 収穫日2017.9.25, 12年生

美玖里: 収穫日2017.10.2, 15年生

2.2 低温貯蔵及び加熱加工

低温貯蔵は、前報³⁾と同様にして2℃で行った。加熱加工は、2℃で1, 15, 29日貯蔵した試料を98℃で15分間処理した。なお、美玖里に関しては、 β -アミラーゼによるマルトースの生成を図る目的で、糊化处理ならびに糊化・糖化处理を追加検討した。すなわち、98℃で15分間処理する前に当該品種のデンプン糊化温度の近似値である70℃で30分間処理したもの(糊化处理)、そこへさらに β -アミラーゼの至適温度に近い40℃で60分間処理したもの(糊化・糖化处理)を別途調製した。それらの果肉部を採取・ペースト化し、以下に供試した。

2.2.1 果肉色の測定

前報⁴⁾と同様にL*値(明度)及びa*b*値(彩度)を測定した。なお、測定はクリ10個を一群としたN=3で行った。

2.2.2 遊離糖の分析

前報³⁾と同様に遊離糖(フラクトース, グルコース, スクロース, マルトース)を分析した。なお、分析はクリ10個を一群としたN=3で行った。

3. 結果と考察

2℃貯蔵後、98℃で15分間処理したえな宝月及び筑波の果肉色の測定結果を図1に、遊離糖の分析結果を図2に示した。果肉色に関しては、両品種とも低温貯蔵の長期化に伴いL*値の低下が認められ、果肉色は徐々に黒ずむ傾向にあった。しかし、えな宝月は貯蔵29日目でもL*値67以上を維持し、筑波と比較すると明確に明るい色を呈していた。この結果は前報⁴⁾と同様であり、えな宝月の特長を示すものであると考えられた。また、a*値及びb*値に関しても前報⁴⁾と同様であり、筑波の+b*値(黄色)が若干低下する程度で著しい黄色の退色や褐変は認められなかった。一方、遊離糖に関しては、両品種とも低温貯蔵に伴うスク

ロースの生成・蓄積が顕著に認められた。これは、デンプン→ショ糖転換系によるものとされるが¹⁾、前報³⁾と同様にえな宝月で優位に進行することが確認された。しかし、貯蔵29日目のスクロース蓄積量が前報³⁾の2015年産に比べて約2%低い数値に止まっており、複数の産地や圃場から試料を入手するなどし、原因の解明に向けた検証が必要であった。

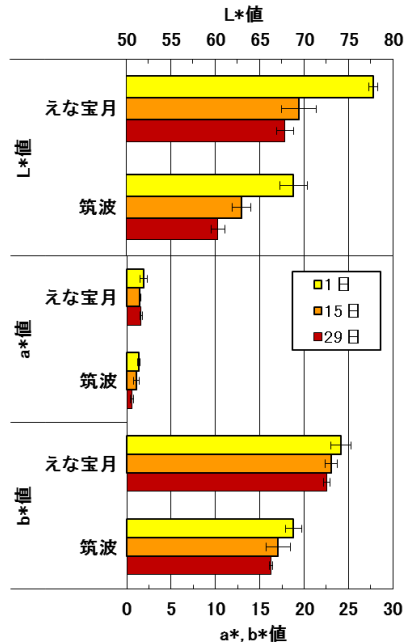


図1 果肉色の測定結果(えな宝月及び筑波)

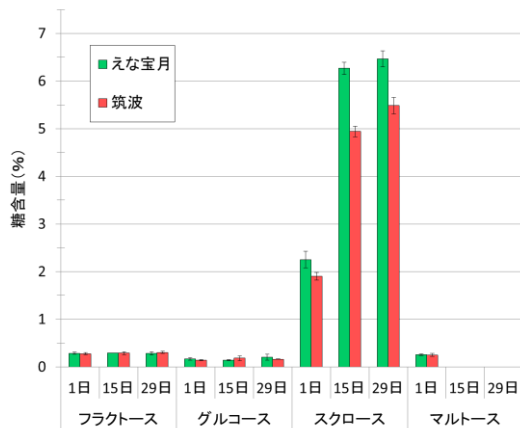


図2 遊離糖の分析結果(えな宝月及び筑波)

次に2℃貯蔵後、糊化及び糖化处理等の加熱加工を施した美玖里の果肉色の測定結果を図3に、遊離糖の分析結果を図4に示した。果肉色に関しては、貯蔵29日目でのL*値の低下が著しく、美玖里においても低温貯蔵による果肉色の黒ずみが確認された。一方、加熱加工法の違いによる有意差はほぼ認められず、本実験で行った糊化及び糖化处理では果肉の黒ずみや褐変、或いは黄色の退色は起こらないことが確認された。遊離糖に関しては、先述したえな宝月には及ばないものの、筑波と同程度のスク

ロースの生成・蓄積が確認された。また、 β -アミラーゼによるマルトースの生成・蓄積に関しては、貯蔵1日目では糊化处理の有無により顕著な差を生じたが、貯蔵29日目ではその差はほぼ半減した。これは前報³⁾でも報告しており、低温貯蔵中に生成・蓄積したスクロースの脱水作用によりデンプンの糊化が抑制され、結果として β -アミラーゼによる分解を受けにくくなるためと推測される。

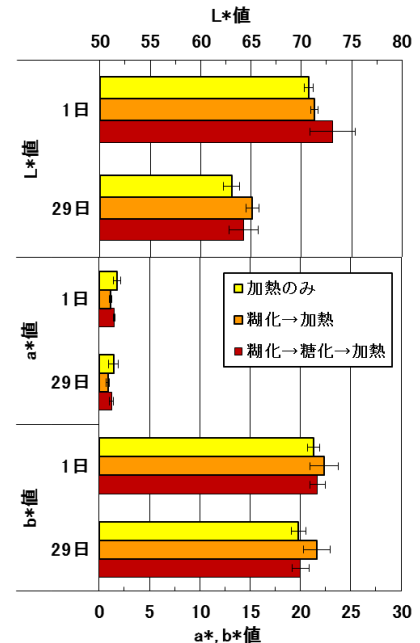


図3 果肉色の測定結果(美玖里)

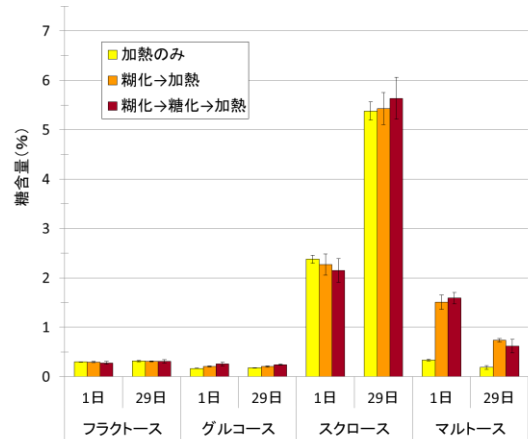


図4 遊離糖の分析結果(美玖里)

一方、糊化处理と糊化・糖化处理での有意差は認められず、糖化处理によるマルトースの追加生成は得られないことが明らかになった。中村らは、60℃付近から糊化が進行するサツマイモ品種クイックスweetの β -アミラーゼ活性が抽出した粗酵素液では70℃で著しく低下したのに対し、70及び80℃で25分間加熱した塊根中ではほぼ100%維持され、多量のマルトースを生成したことから糊化デンプンが酵素の機能維持に何らかの寄与を果たすことを報告している²⁾。これに対し、貯蔵1日目の美玖里の糊化開始温度

は $69.0 \pm 0.8^{\circ}\text{C}$ 、糊化ピーク温度は $71.9 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ と供試5品種で最も低かったことから、上記と同様に当該酵素の活性維持を期待したが、サツマイモの報告値²⁾に比べて酵素活性が1/100程度(2015年産美玖里で確認した結果、 $1.3 \pm 0.4 \mu\text{mol maltose/mg protein/min}$ であった)と弱いこと、さらに耐熱性も低いことが推測され、 70°C で30分間の糊化処理中にほぼ失活してしまうため、マルトースの追加生成に至らなかったものと考えられた。

4. まとめ

えな宝月は、スクロース蓄積型の低温糖化性に優れ、且つ果肉の変色が少ない品種であることを2017年産の試料において再確認した(比較対照として筑波を用いた)。しかし、2015年産に比べ、貯蔵29日目のスクロース蓄積量が6.5%と約2%低くなったため、複数の産地や圃場から試料を入手するなどし、原因の解明に向けた検証が必要であった。一方、美玖里に関しては、 β -アミラーゼによるマルトースの生成量を増やす目的で糊化処理(70°C で30分

間処理)後の糖化処理(40°C で60分間加温)を検討したが、糖化処理によるマルトースの追加生成には至らなかった。これは、当該酵素活性がサツマイモに比べて弱いこと、また耐熱性も低いことが原因として推測された。

【謝 辞】

試料のクリを提供いただいた県中山間農業研究所中津川支所の磯村秀昭主任専門研究員に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 菅原ら, 日本食品低温保蔵学会誌, 13(1), pp. 3-9, 1987
- 2) 中村ら, 日本食品科学工学会誌, 61(2), pp. 62-69, 2014
- 3) 加島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.10, pp.39-41, 2016
- 4) 加島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.11, pp.39-41, 2016

高機能スプラウトの開発 (第1報)

—アブラナ科フィトケミカルの強化栽培法の確立—

横山慎一郎、川合美有紀、猪野嘉中*、中田光彦*、柳瀬笑子**

Development of Advanced Sprout (I)

— Establishment of reinforced cultivation method for *Brassica* phytochemicals —

Shin-ichiro YOKOYAMA, Miyuki KAWAI, Yoshinaka INO*, Mitsuhiro NAKADA* and Emiko YANASE**

アブラナ科スプラウトの高付加価値化を図るべく、以前開発した大豆もやしのイソフラボン強化栽培技術を応用し、フィトケミカルを強化したアブラナ科スプラウトの栽培法についての検討を行った。その結果、大豆もやし同様、酵母細胞壁水和物の散布がアブラナ科スプラウトにおいてもフィトケミカル強化に有効であることを明らかにした。

1. はじめに

アブラナ科植物には、スルフォラファンやアントシアニンのようなフィトケミカルが含まれている。これらのフィトケミカルは、抗炎症作用¹⁾や脂質代謝の改善作用²⁾、認知機能の改善作用³⁾等の有益な生理活性を有しており、食機能性成分としての期待が高い。著者らは以前、酵母細胞壁水和物を用いて大豆(マメ科)のイソフラボンを強化する栽培技術を開発した^{4,5)}。本研究では、アブラナ科スプラウトの高付加価値化を図るべく、本技術がアブラナ科の植物に含まれるフィトケミカル(グルコシノレート、グルコラファニン、アントシアニン)の強化にも応用可能であるかの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試試料

供試試料として、カイワレダイコン、ブロッコリー、および赤ラディッシュの種子を用いた。

2.2 スプラウトの栽培

重量比で17および24%の酵母細胞壁(YCW:アサヒフードアンドヘルスケア株式会社製)をパルプに混入、成型した栽培培地(YCW担持シート)を使用した。また、パルプのみで成型したものを対照として用いた。さらにYCW水和物(クロス・ファーム株式会社製)を40倍に混入した散布水も併用した。種子1kgを60×45cm状の栽培容器に均一に播種し、3時間毎に13～18℃の水、またはYCW水和物希釈水40Lを散布した。育成期間は7日とした。

2.3 フィトケミカルの定量

上記の栽培サンプルを凍結乾燥した。得られた乾燥粉末50mgに80%メタノール水溶液を10ml添加し、60分間室温で攪拌した。その後、溶液を綿ろ過し、このろ液につい

て、以下の条件でHPLCを行い、カイワレ大根の主要グルコシノレートである4-メチルチオ-3-ブテニルグルコシノレートおよびグルコラファニンの定量を行った。

〈4-メチルチオ-3-ブテニルグルコシノレート〉

カラム: Cosmosil 5C18-MS-II 4.6 φ × 150mm、カラム温度: 35℃、溶媒: 10%メタノール 0.1%ギ酸水溶液、流速: 1ml/min、検出波長: 234nm

〈グルコラファニン〉

カラム: Develosil ODS-5, 4.6 φ × 250mm、カラム温度: 35.0℃、溶媒: 1%アセトニトリル 0.1%ギ酸水溶液、流速: 1ml/min、検出波長: 234nm

総アントシアニンの定量は、Okiらの簡易法⁶⁾にて行った。すなわち、凍結乾燥粉末50mgを抽出溶液(MeOH:DDW:トリフルオロ酢酸=40:60:0.5)450 μLに懸濁後、37℃の超音波洗浄器(40kHz)で5分間処理した。37℃で10分間放置後遠心分離(1,870 × g、25℃、15分間)し、残渣に抽出溶液400 μLを加え、同様の操作を行った。抽出液の一部をpH1.0塩化カリウム緩衝液およびpH4.5酢酸ナトリウム緩衝液(5倍希釈以上)で定容し、メンブランフィルターでろ過後、ろ液を520nmおよび700nmにて吸光度を測定した。

総アントシアニン量の計算は以下の式にて求めた。

総アントシアニン含量(mg/g) = $(A \times 449.2 \times DF \times 1.25) / (26,900 \times W)$

A: $(A_{520} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{520} - A_{700})_{pH4.5}$ 、449.2:シアニジン-3-グルコシドの分子量(g/mol)、DF:試料希釈倍率、1.25:試料抽出液量(mL)、26,900:シアニジン-3-グルコシドのモル吸光係数(L/mol/cm)、W:試料重量(g)

3. 結果と考察

カイワレ大根中の4-メチルチオ-3-ブテニルグルコシノレート量の強化効果について、図1に示す。対照群が38.9mg/g DWであったのに比して17%YCW担持シートで56.1mg/g DW、24%YCW担持シートで58.2mg/g DWと1.4および1.5倍に強化された。YCW水和物希釈水のみを

岐阜県産業技術センター 食品部

*(株)サラダコスモ 研究開発部

**岐阜大学 応用生物科学部

散布した群では最も効果が高く、66.1mg/g DWと 約1.7倍に強化された。一方、YCW担持シート(24%)とYCW水和物希釈水散布を併用した群では、対照群よりも52.5mg/g DWと約1.3倍強化されるものの、希釈液散布に比して低下した。

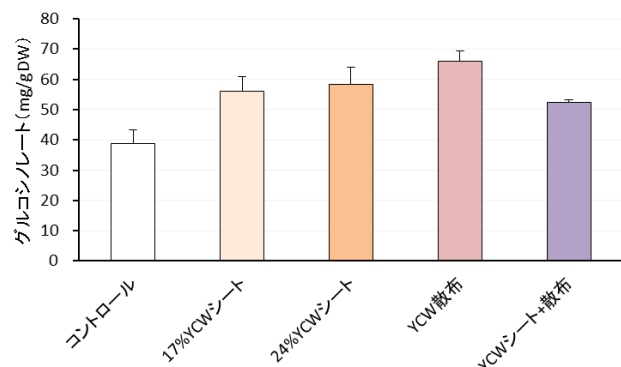


図1 栽培条件によるカイワレ大根中の4-メチルチオ-3-ブテニルグルコシノレート含量 (n=3)

ブロッコリースプラウトのグルコラファニン量の強化効果について、図2に示す。4-メチルチオ-3-ブテニルグルコシノレートとやや効果が異なり、対照群が21.6mg/g DWであったのに比して17%YCW担持シートで18.1mg/g DW、24%YCW担持シートで17.2mg/g DW、YCW担持シート(24%)とYCW水和物希釈水散布を併用した群で18.6mg/g DWと 約0.8倍に低下した。一方、YCW水和物希釈水のみを散布した群では、30.3mg/g DWと 約1.4倍の強化効果が認められた。

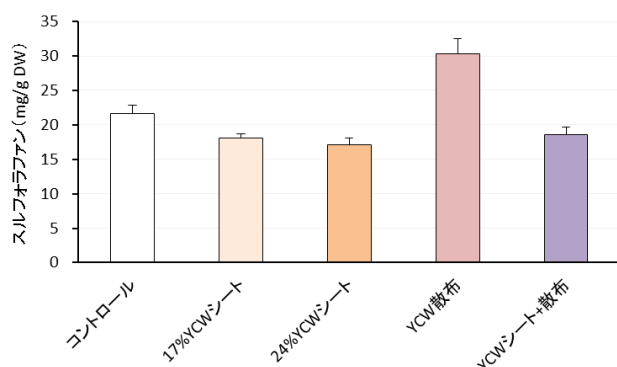


図2 製造条件によるブロッコリースプラウト中のスルフォラファン含量 (n=3)

赤ラディッシュスプラウトにおいては水散布栽培でのみでの評価を図3に示す。総アントシアニンの含有量は、対照群が0.56mg/g DWであったのに比して、24%YCW担持シートで0.62mg/g DWと 約1.1倍に強化された。

以上、大豆もやしのイソフラボン同様、アブラナ科フィトケミカルにおいてもYCWの強化効果が認められた。一方でYCW担持シートはYCW水和物希釈水散布よりも相対的に強化効果の低いことが明らかとなった。

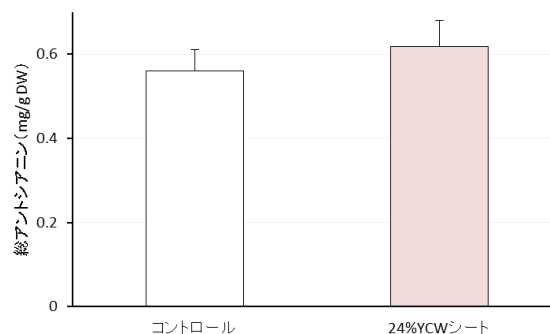


図3 栽培条件による総アントシアニン含量 (n=3)

4. まとめ

大豆のイソフラボン同様、酵母細胞壁水和物の散布がアブラナ科スプラウトのフィトケミカル強化に有効であることを明らかにした。

【謝 辞】

本研究成果をもとに、「フィトケミカル高度含有アブラナ科スプラウト及びその生産方法」として特許を出願した⁷⁾。

【参考文献】

- 1) S. L. Navarro *et al.*, *J Nutr*, 144 (11), pp. 1850-1857, 2014
- 2) C. N. Armah *et al.*, *Mol Nutr Food Res*, 59 (5), pp.918-926, 2015
- 3) K. Kent *et al.*, *J Hum Nutr Diet*, 30 (3), pp. 260-274, 2017
- 4) 中田光彦, 猪野嘉中, 横山慎一郎, 特願2015-67543
- 5) 横山慎一郎, *食品と開発*, 52 (4), pp. 87-89, 2017
- 6) T. Oki *et al.*, *Bunseki Kagaku*, 60, pp. 819-824, 2011
- 7) 中田光彦, 猪野嘉中, 横山慎一郎, 柳瀬笑子, 特願2016-216716

プロポリスの香りを活かした生活向上製品の開発(第2報)

今泉茂巳、加島隆洋、田澤茂実*、林友香**、光永徹**

Development of product for quality life utilizing propolis aroma (II)

Shigemi IMAIZUMI, Takahiro KASHIMA, Shigemi TAZAWA*, Tomoka HAYASHI** and Tohru MITSUNAGA**

プロポリスのエタノールエキス製造過程で副生される冷凍濾過物を原料として、直接蒸留法により精油を試作した。採油率は0.04%(v/w)と小さかった。得られた精油(EO-FR)は黄色を有し、香調は、嗅ぎ始めはフローラルかつ若干スパイシーで、後になってプロポリスらしい香りもした。SE-FEDHS法によるGC-O/MSを行ったところ、原塊自体の香気成分プロファイルとは異なり、ethyl hydrocinnamateの臭気強度が大きく、逆に一部のオフフレーバー成分や高沸点成分のにおいては弱くなったか全く感じなかった。原塊から試作した精油(EO-OL)とは比較的近い香気成分プロファイルを示した。

精油EO-FRの香りをラットに嗅がせた結果、60分間の嗅覚刺激終了後に交感神経活動が抑制され、その状態がしばらく続き、1時間20分後に元の神経活動に復帰した。これは、EO-FRが交感神経活動を抑制し、興奮状態を押さえリラックス効果を与える可能性を示唆している。

1. はじめに

プロポリスは、ミツバチが植物の樹脂、特に新芽やつぼみ、植物が分泌する渗出物などを集めて巣に持ち帰り、巣の隙間に詰めた物質であり¹⁾、起源植物由来成分を基本とする多種多様の成分を含んでいる。プロポリスは経験的にその抗菌効果や防腐効果が知られ、古代エジプトではミイラの腐食防止に利用されていた¹⁾。現在では、主にヨーロッパや南米の一部の国で皮膚の外傷治療や口腔ケアなどにプロポリスが利用されており、日本でも健康食品素材として利用され、20年ほど前から関連商品が世の中に出回るようになった¹⁾。

プロポリスは通常、エタノールや水で抽出したエキスの形で摂取される。特にエタノールエキスは独特で強いにおいと苦味・辛味を持ち、従来は水にエキスを数滴たらしめて飲用していたため、そのにおいと味がプロポリスの摂取しにくさの要因となってきた。しかし、近年はタブレットやカプセルの商品が市場に出るようになり、以前より摂取しやすくなっている。

健康食品素材としての長い歴史と上述の商品開発に支えられ、プロポリスの市場規模は300億円程度で安定している¹⁾。しかし、更なる市場の拡大はなかなか難しく、いかにしてプロポリスを我々の生活により身近なものにし、市場を活性化していくかということに業界は苦労している。

本研究では従来着目されてこなかったプロポリスの香りに焦点を当て、プロポリスの香気成分を活用した新たな製品を開発することを目的とする。前報²⁾ではプロポリス原塊の香気成分15成分とそのFDファクターについて報告した。本報では、エタノールエキス製造過程で副生される冷凍濾過物を原料とした精油の試作、ならびに、試作精油の

香気成分の概要とラットの交感神経活動に与える効果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

ブラジル産グリーンプロポリスの原塊ならびにそのエタノールエキス、エタノールエキス製造過程で副生された冷凍濾過物を使用した。

エタノールエキスは、EE-B55A(アビ株式会社)を使用した。これは、原塊に3倍量のエタノールを加えて抽出し、冷凍温度下でのワックス分等の析出、ろ過を行った後、減圧蒸留により濃縮したものである。

冷凍濾過物はEEP-B55Aの上記製造工程において、ろ過した際の残滓を使用した。

2.2 精油の試作

ピュアスティーラーHC/M((株)黄河)を使用し、直接蒸留法(Hydrodistillation)により精油を試作した。

冷凍濾過物約2 kgを25 Lステンレス釜に採り、蒸留水を4 L加えて、蒸留を行った。加熱強さ「最強」で加熱を始め、蒸留液が溜まり始めたら加熱強さを「中+1」に落として5時間蒸留を続けた。上記試作を5回繰り返し、5回分の精油を合わせて試作精油(EO-FR)とした。

比較として、原塊を原料とした精油(EO-OL)も試作した。原塊502 gをステンレス釜に採り、蒸留水を4 L加え、同様の方法で5時間蒸留した。

2.3 香気分析

2.3.1 原塊試料の調整

原塊の分析はエーテル抽出液で行った。原塊1.00 gを20 mLバイアルに採り、エバポレーションにより精製したジエチルエーテル10 mLを加えて抽出した。それを-20℃の冷凍室で一晩静置した後、抽出液を別のバイアルに移し、無水硫酸マグネシウム4.00 gを加えて脱水し、分析用試料

*アビ株式会社長良川リサーチセンター

**国立大学法人岐阜大学応用生物科学部

表1 香気成分捕集条件 (GERSTEL DHS)

Pre Purge Phase	
Incubation Temp.	40 °C
Incubation Time	0 min
Purge Volume	300 mL
Purge Flow Rate	50 mL/min
Trap Temp.	40 °C
Sampling Phase	
Incubation Temp.	80 °C
Incubation Time	0 min
Purge Volume	3000 mL
Purge Flow Rate	100 mL/min
Trap Adsorbent	Tenax TA
Trap Temp.	40 °C

表2 分析条件

Thermal Desorption (GERSTEL MPS2/TDU/CIS4)	
Desorp. Temp.	30 °C(0.3 min) - 720 °C/min - 240 °C(3 min)
Desorp. Flow	50 mL/min @ 20 kPa
Desorp. Mode	Splitless
CIS4 Temp.	20 °C(1.5 min) - 12 °C/min - 250 °C(58 min)
CIS Liner	Tenax TA packed liner
Injection Mode	Split 2:1 (Low Split Mode)
Agilent 7890B GC	
Column	HP-INNOWax (60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm thickness)
Column Temp.	50 °C(3 min) - 10 °C/min - 130 °C - 3 °C/min - 250 °C(9 min)
Carrier Gas	He
Flow Rate	1.5 mL/min
Interface Temp.	250 °C
Agilent 5977B MSD	
Ion Source Temp.	230 °C
Quad. Temp.	150 °C
Scan Range	m/z 28.7 - 350
Split Ratio of Detectors	Single FPD : MS = 1 : 1

(OL)とした。

2. 3. 2 香気成分分析

ゲステル社におい分析システムによりGC-O/MS分析を行った。

香気成分の捕集はSolvent Extraction Full Evaporation Dynamic Headspace (SE-FEDHS) 法³⁾で、表1の条件により行った。クロマトグラムの最大ピークの高さが $1 \sim 2 \times 10^7$ 程度になるように、精油のジエチルエーテル1,000倍希釈液3 µLまたは原塊抽出液10 µLを10 mLヘッドスペースバイアルに採取した。多機能オートサンプラー GERSTEL MPS2XL-xt (DHSオプション) によりバイアル内に2本のニ

ードルを挿入し、一方のニードルから窒素ガスをパージし、もう一方のニードルの窒素ガス出口にTenax TA捕集管を接続して成分を捕集した。はじめにバイアル温度40°C、Tenax管温度40°C、流速50 mL/minで6分間窒素ガスをパージして溶媒を除去した後、バイアル温度を80°Cに上げ、さらに流速100 mL/minで30分間窒素ガスをパージして、試料のほぼ全量を気化、Tenax管に捕集すると同時に、水分を除去した。

分析はTDU, CIS4, Single PFC 付きAgilent 5977B GC/MSD システムにより表2の条件で行った。Tenax管に捕集された成分をTDUで加熱脱着した後CISに再捕集した。続いてCISの温度を急速に上昇させ、捕集成分を気化してスプリット比2:1 (Low Split Mode) でHP-INNOWaxカラム(60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm thickness)に導入し、コンスタントフローモードで分離した。カラム出口ガスをほぼ1:1にスプリットし、におい嗅ぎ分析と質量分析を同時に行った。

におい強度はOID (Odor Input Device) により強度1~4の4段階で評価した。各試料7回分析を行い、3回以上においを感じた成分について「においを感じた」と判定し、におい強度を平均して小数点以下を四捨五入した。

2. 4 ラットの交感神経活動に対するの影響評価

冷凍濾過物の精油EO-FRについて評価を行った。精油を蒸留水で100倍に希釈し、よく振ってエマルジョンにしたものを試料溶液として使用した。

ウレタン麻酔下ラットの肩甲骨周辺のを刈り、肩甲骨と褐色脂肪組織の間を切開し、褐色脂肪組織を支配する交感神経束を探索した。その束を末端側で切断し、1本1本に分け、その内1本の結合組織を除去した。剥き出しとなった神経を銀線電極に掛け、神経活動を測定した。

神経を電極に掛けたまま、嗅覚刺激を行った。30分間何も刺激を行わない状態でデータを取り、それをコントロールとした。続いてキムワイプを入れた紙コップに試料溶液1 mLを染み込ませたものをラットの鼻先に提示して嗅覚刺激を開始し、10分毎に新しく調製した試料溶液と交換して、合計60分間嗅覚刺激を行った。嗅覚刺激終了後も測定を継続した。得られたデータから肩甲骨間褐色脂肪組織支配交感神経活動 (BAT-SNA: Brown Adipose Tissue Sympathetic Nerve Activity) を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 精油の試作

冷凍濾過物を原料として直接蒸留法により精油を試作したところ、原塊を原料とした場合と異なり、蒸留開始後1.5時間までは原料に残存するエタノールも同時に蒸留され、精油が分離しなかった。その後、精油はエタノールを含む蒸留水中にエマルジョンとして存在し、やはり分離回収できなかった。蒸留開始3.5時間後に精油の分離が確認でき、実質的に採油できたのは2時間程度であった。5回分の蒸留で冷凍濾過物10.2 kgから4.20 mLの精油 (EO

表3 冷凍濾過物の精油 (EO-FR) ならびに原塊の精油 (EO-OL)、原塊 (OL) のにおい嗅ぎGC-MS分析結果

Cpd No.	RT (min)	RI (min)	Compound Name	Odor Character	Odor Intensity		
					EO-FR	EO-OL	OL
1	9.220	1057	ethyl 2-methylbutyrate	fruity, green apple			2
2	9.422	1073	ethyl isovalerate	fruity, pear			1
3	9.926	1111	1-hexen-3-one	metallic, green	2	2	4
4	10.363	1136	thuja-2,4(10)-diene	green	2	1	
5	10.961	1184	ethyl 3-methylpentanoate	fruity, green apple			2
6	11.239	1198	heptanol ?	sweet, fruity, pear	2		1
7	11.543	1224	β -phellandrene	fruity			1
8	12.034	1257	γ -terpinene	herbal			2
9	13.040	1315	1-octen-3-one	metal, terpene, green	3	3	3
10	14.164	1389	3-hexen-1-ol	green			2
11	14.609	1408	nonanal	green	2	2	2
12	(14.86-14.90)		(unknown)	fresh, water	2		
13	15.085	1433	(unknown)	herbal	1	2	
14	15.232	1441	ethyl caprylate	sweet, fruity, pear	2		
15	15.479	1456	p-cymenene	minty		1	
16	16.974	1528	(unknown)	green, stink	1	1	
17	17.385	1547	linalool	citrus, fruity	3	3	4
18	17.593	1557	β -cubebene	woody	3		4
19	17.635	1561	α -patchouline	weak-floral		3	
20	18.779	1604	β -elemene	herbal, green	3	3	3
21	19.134	1631	butyric acid	rancid, cheese			3
22	(19.89-19.92)		(unknown)	herbal		1	
23	20.173	1674	2-methylbutyric acid	rancid, cheese			4
24	20.339	1681	acetophenone	floral, herbal		2	2
25	20.927	1697	α -humulene	herbal	2		
26	(21.30-21.34)		(unknown)	green	1	2	
27	21.785	1729	E,E-2,4-nonadienal + 2,3-dihydrobenzofuran	baked sweet potato	1	2	3
28	21.871	1739	α -muurolene	minty, weak-woody			2
29	24.598	1831	E,E-2,4-decadienal	baked sweet potato	2	2	3
30	(24.79-24.84)		(unknown)	herbal, floral	2		
31	24.881	1843	β -maaliene ?	baked sweet potato		2	
32	24.962	1843	1,1,4a-trimethyl-5,6-dimethylenedecahydronaphthalene	bad	2		
33	25.176	1851	calamenene	herbal, floral	3	3	3
34	25.282	1862	methyl hydrocinnamate	fruity			2
35	(25.55-25.65)		(unknown)	sweet, weak-cool			2
36	26.169	1883	isopropyl 3-phenylpropanoate ?	fruity	2	2	3
37	26.698	1903	ethyl hydrocinnamate	fruity	4	3	3
38	27.690	1939	(unknown)	stink		2	
39	28.040	1957	β -ionone	floral			3
40	28.277	1965	(Z)-jasmonone	woody			1
41	28.568	1975	β -calacorene	citrus			1
42	28.912	1986	isopropyl 3-phenylpropanoate	fruity	1		2
43	29.124	1987	8,9-dehydrocycloisolongifolene	citrus		2	
44	29.904	2020	methyleugenol	woody			3
45	30.57付近	2042	4-ethylguaiaicol	floral			1
46	30.664	2045	nerolidol	fruity, sweet	1	2	4
47	30.723	2047	ledol	sugar sweet			4
48	31.001	2056	3-phenylpropanol	floral			4
49	32.030	2091	viridiflorol	floral, green			3
50	32.852	2119	rosifolol	floral			1
51	34.427	2138	spathulenol	herbal			3
52	34.534	2175	eugenol	herbal			2
53	34.642	2179	τ -cadinol	woody			3
54	(34.75-34.81)		(unknown)	floral			2
55	35.731	2216	isopathulenol ?	woody			2
56	36.302	2236	cadalene	woody			2
57	37.374	2273	isopathulenol ?	woody	2	3	3
58	(38.19-38.25)		(unknown)	woody	2	2	3
59	(38.32-38.41)		(unknown)	sweet			2
60	(38.74-38.87)		(unknown)	woody			2
61	(39.25-39.26)		(unknown)	woody			2
62	39.534	2349	methyl jasmonate	fruity			3
63	(40.99-41.04)		(unknown)	bad, herbal			2
64	41.425	2417	1-phenyl-3-hexanone ?	floral			2
65	45.176	2556	1-(3,4-dimethoxyphenyl)propan-1-one ?	floral			2
66	45.635	2573	dihydrodehydro- β -ionone ?	floral			2
67	45.872	2582	vanillin	vanilla			4
68	47.092	2629	hydrocinnamic acid	acid, sweat	2		3
69	(49.61-49.74)		(unknown)	herbal			2
70	(57.88-57.95)		(unknown)	acid, sweat			3

*RT, RI欄の(00.00-00.00)はOID (Odor Input Device)の強度ボタンを押していた時間を示す。

-FR)が得られた。採油率は0.04%(v/w)で、原塊の精油(EO-OL)の0.31%と比べると1/10程度の採油率であった。蒸留開始から3時間の間に蒸留される精油成分を回収できれば採油率は向上すると考えられ、原料のエタノール含量を減らす等の対策が今後の課題として残った。精油の色はEO-FR、EO-OL共に黄色であった。

3.2 精油の香気成分分析

試作した精油を直接鼻で嗅いだところ、試作した精油は原塊自体とは香調が異なり、フローラルな感じであった。また、EO-FRはEO-OLと比べると若干スパイシーな感じがあり、後からプロポリスらしい香りも匂った。

EO-FR、EO-OL、原塊(OL)のGC-O/MS結果を表3に示す。EO-FRとEO-OLは多少の違いはあるものの全体的には似た香気成分プロファイルを示した。においを感じた成分数はEO-FRが26成分で、EO-OLの24成分とほぼ同数で、OLの55成分と比べるとほぼ半数であった。Cpd-9、Cpd-11、Cpd-20、Cpd-33のように3試料で臭気強度に差がない成分もある一方、前報²⁾で最も寄与の大きい香気成分とされたCpd-37(ethyl hydrocinnamate)の臭気強度がEO-FRで増加した。実際GC-Oを行った際にも非常に強烈な果実香を感じ、これが精油のスパイシーさに寄与すると思われる。逆に金属臭のCpd-3(1-hexen-3-one)は精油で臭気強度が弱く、腐敗臭・チーズ様のCpd-21(butyric acid)やCpd-23(2-methylbutyric acid)のにおいは精油では感じられなかった。また、精油2試料はRT 27 min以降、OLで感じたにおいの多くが感じられなかった。これらの中にはウッディーな香調ものも多く、先述のオフフレーバー成分(Cpd-3、Cpd-21、Cpd-23)と共に、これらの臭気強度が弱いことも原塊と精油の香りの違いに寄与していると思われる。

精油の2試料でRT 27 min以降においがあまり感じられないのは、香気成分の沸点が高く蒸留されにくいためであると考えられる。また、Cpd-21(butyric acid)、Cpd-23(2-methylbutyric acid)、Cpd-40((Z)-jasnone)、Cpd-67

(vanillin)、Cpd-68(hydrocinnamic acid)は水溶性成分であり、蒸留水に溶解していることも考えられるが、これは今後の検討課題となった。

3.3 精油のラットの交感神経活動に対する効果

精油EO-FRの香りをラットに嗅がせた時の交感神経活動の変化を図1に示す。BAT-SNA値は2体のラットの評価で得られた値の平均値である。嗅覚刺激を与えている60分間の間に若干交感神経活動が上がる傾向はあるが、嗅覚刺激終了後に徐々に交感神経活動が抑制され、その状態がしばらく続き、1時間20分後に元の神経活動に復帰する傾向を示した。交感神経活動抑制率は約80%であった。この結果は、EO-FRが交感神経活動を抑制し、興奮状態を押さえリラックス効果を与える可能性を示唆している。

4. まとめ

プロポリスのエタノールエキス製造過程で副生される冷凍濾過物を原料として直接蒸留法により精油を試作した。得られた精油は黄色を有し、香調は、嗅ぎ始めはフローラルかつ若干スパイシーであるが、後になってプロポリスらしい香りもした。採油率が0.04%(v/w)と小さく、原料のエタノール含量をできるだけ減らし、蒸留初期から精油を分離させる等の対策が必要なことが課題として残った。

香気成分分析では、原塊と比べethyl hydrocinnamateの臭気強度が大きく、逆にオフフレーバー成分の一部や高沸点成分のにおいは弱くなったか全く感じなかった。

精油EO-FRの香りをラットに嗅がせた結果、60分間の嗅覚刺激終了後に交感神経活動が抑制され、その状態がしばらく続き、1時間20分後に元の神経活動に復帰した。これは、EO-FRが交感神経活動を抑制し、興奮状態を押さえリラックス効果を与える可能性を示唆している。

【参考文献】

- 1) 熊澤, ぶんせき 2018(5), pp.193, 2018
- 2) 今泉ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.11, pp.35-38, 2017
- 3) 落合, アジレント/ゲステル食品中香気分析セミナー 2015テキスト, pp.57-88, 2015

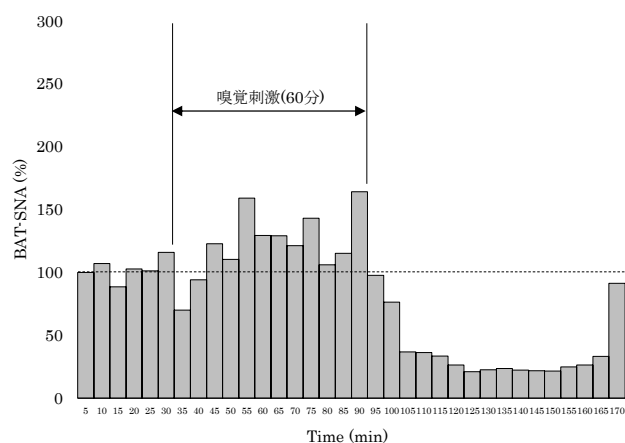


図1 精油EO-FRの嗅覚刺激によるBAT-SNAの経時変化

県内資源からの清酒酵母の探索・育種と醸造技術の開発(第2報)

吉村明浩、澤井美伯、正木和夫、周延*、五島徹也*、赤尾健*

Development of highly ethyl caproate-producing sake yeast strain G (II)

Akihiro YOSHIMURA, Yoshimori SAWAI, Kazuo MASAKI, Zhou YAN*, Tetsuya GOSHIMA* and Takeshi AKAO*

要約 岐阜県の清酒製成数量のうち70%は特定名称酒であり、その半分は純米吟醸酒を含む吟醸酒で、特に純米吟醸酒の数量が伸びている。吟醸酒は果実様の香りと透明感のある味わいが魅力であり、最近には特に「カプロン酸エチル」に由来するリンゴ様の華やかな香りが消費者に好まれている。カプロン酸エチルは発酵中に酵母により生成されることから、カプロン酸エチル高生産性を備えた酵母の開発を実施している。前報で県保有の清酒酵母、G酵母(NF-G)への変異処理および交雑法による育種を開始し、得られた交雑株の醸造特性を評価して、10株の優良株を選出したことを報告した。

本年度は優良株の選抜を継続した。昨年度および本年度の試験で選出した計16株から試験醸造による再評価等を経て3株までにしぼりこみ、総米600 gの試験醸造を実施したところ、3株を用いて醸造した製成酒にはカプロン酸エチルが11.4-13.1 ppm含まれ、市販清酒酵母(8.5 ppm)より多いことがわかった。選抜株3株による発酵はいずれも市販清酒酵母より前緩型で経過したが、このうち1株(No.61-16)は上槽時の累積炭酸ガス減量が同量に達し、アルコール度も差はなく、実用的と考えられた。

1. はじめに

清酒醸造において酵母は、アルコールのほか、有機酸などの呈味成分、エステルなどの香気成分の生成に機能している。その生成能は酵母によって異なり、その差は清酒の香味を左右するため、酒造場では種々の酵母から目的とする酵母を選択して使用している。岐阜県ではオリジナル清酒酵母「G酵母」から、泡なし酵母(NF-G)の育種を行い、県内の29社に使用されている。NF-Gは酢酸イソアミルを主な香気成分として生成する酵母で¹⁾、純米酒の醸造を中心に利用されている。本県では年々特定名称酒の比率が増加しており、最近には特に純米吟醸酒の製造量が増加している。そこで、県内酒造場からリンゴ様の華やかな香気成分「カプロン酸エチル」を多く製成する酵母が求められたことから、NF-Gを基にカプロン酸エチル高生産酵母の開発を開始した。

昨年度までにNF-Gへの変異処理や接合操作を施して複数の交雑株を取得した²⁾。また優良株の選抜を実施して、カプロン酸エチル(CapEt)を従来のNF-Gの1.7倍以上生成する株が10株得られた²⁾。本研究では、NF-Gと比較してカプロン酸エチルを高生産し、市販酵母のように優れた発酵力を備え、かつ異なる特徴を実用的な酵母を求めて、昨年度に引き続き酵母の選抜を実施したので報告する。

2. 実験方法

2.1 交雑株の倍数性確認

倍数性はフローサイトメーターを用いて、各細胞の蛍光

強度を測定し、二倍体対照株(X2180)および一倍体対照株(X2180-1B)と比較することで調べた。各菌株をYPD培地で培養後、集菌し、終濃度70%のEtOHで固定した。細胞を回収後、50 mM クエン酸ナトリウム緩衝液(pH7.0)で洗浄、再懸濁した後、RNase A(終濃度0.25 mg/mL)、Proteinase K(30 U)で順次処理した。細胞を回収し、Propidium Iodideで染色してサンプルとした。

2.2 FAS2遺伝子の解析

NFGおよびCe41のゲノムDNAをテンプレートとしてFAS2遺伝子領域をPCRで増幅した。得られた5.7 kbpのPCR断片をダイレクトシーケンスしてFAS2遺伝子配列を決定した。DNAシーケンス解析は(株) macrogen・JAPAN社に依頼し、アライメントはGENETYX-SV/RC Ver.13を使用した。

2.3 小規模試験醸造

2.3.1 総米100 g試験醸造(二次選抜)

選抜した交雑株を用いて、総米100gの試験醸造を行った。仕込み配合は三井らの方法³⁾を参考に、乾燥麹 20 g(精米歩合60%、徳島製麹(株))、掛米 80 g(精米歩合60%、α化米、徳島製麹(株))、汲水 180 ml、乳酸 0.6 ml、酵母 0.1 OD₆₆₀/ml-汲水とし、一段仕込み、15℃一定で、対照株のNF-Gの炭酸ガス減量が30 gに達したところで上槽した。上槽は12,000 xg、10分間の遠心分離により行い、上清を製成酒として得た。

2.3.2 総米100 g試験醸造(醸造特性の再評価)

交雑株5株(No.48-3、No.55-6、No.61-16、No.160-1、No.160-16)、対照株NF-G、Ce41、きょうかいK1801を用いて、総米100 gの試験醸造を行った。乾燥麹19.2 g(精米歩合60%、徳島製麹(株))、掛米72.8 g(精米歩合60%、

*独立行政法人 酒類総合研究所

α 化米、徳島製麴(株))、汲水174 ml、乳酸0.1 ml、酵母 1.0×10^8 cells/ml-汲水とし、一段仕込み、15℃一定で、日毎炭酸ガス減少量が0.5 g未満を目途として、発酵開始から17日目あるいは18日目まで上槽した。上槽は4℃、5,000 rpm、15分間の遠心分離により行い、上清を製成酒として得た。醪重量は経日的に測定し、アルコール生成に伴う炭酸ガス減少量として記録した。本試験はn = 3で行った。

2. 3. 3 総米600 g試験醸造 (製成酒評価)

交雑株3株 (No.61-16、No.160-1、No.160-16)、対照株にNF-G、市販高香気性酵母を用いて、表1の仕込み配合で、酵母は 1.0×10^8 cells/ml-汲水となるよう添加し、総米600 gの試験醸造を行った。

白米は60%精白のひだほまれを使用し、米麴は一括して製造し冷蔵保存したものを使用した。仕込みは初添15℃、仲添10℃、留添8℃とし、留添翌日から1日に1℃ずつ昇温し、環境温度12℃に達してから発酵終了まで保持した。発酵経過は経日的に醪重量を記録して追跡した。上槽は留添後20～21日目に遠心分離機を用いて行い、上清を製成酒として得た。

表1 総米600 g試験醸造 仕込配合

	初添	仲添	留添	合計
総 米 (g)	105	195	300	600
蒸 米 (g)	60	165	240	155
麴 米 (g)	45	30	60	45
汲 水 (ml)	165	225	438	276
乳 酸 (ml)	0.6	-	-	0.6
酵 母 (ml)	6.0	-	-	6.0

2. 4 その他

製成酒の分析は国税庁所定分析法に従って行い⁴⁾、香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフで分析した⁵⁾。製成酒の官能評価はパネル3名で行った。

3. 結果と考察

3. 1 二次選抜 (前報の続き)

前報でNF-GとCe41との交雑を報告した。すなわち、NF-GをEMS処理して得られたセルレニン耐性変異株Ce41が α 型の接合型を示すことに着目し⁶⁾、NF-Gの α 型一倍体と交配させることにより、CapEt高生産性を維持したまま、発酵力を補強することを試みた。

交雑株は一次選抜試験で46株を選び、交雑株の醸造適性を調べるために総米100 gの小規模試験醸造を行った。前報では46株中の25株を評価して10株を選出した。今回はまず未報告の21株の結果を報告する。

前報と同様に、炭酸ガス減少量の変化、アルコール生成量、日本酒度を指標に発酵力を比較したところ、21株中6株は市販酵母と同等以上であった (表2)。交雑株製成酒

のCapEt濃度はいずれもNF-G製成酒 (1.7 ppm) と比べて2倍以上 (3.4 - 9.6 ppm) に増加し、21株中12株は市販酵母 (5.5 ppm) 以上であった。交雑株製成酒は全て遊離脂肪酸量が増加しており、CapEt前駆体であるカブロン酸生成能が強く、結果としてCapEt生成量が増加しているものと推察された。

今回得られた発酵力とCapEt生成能の両方に優れた6株と前報で選出した10株を以下の試験に供し、優良株を選ぶこととした。

3. 2 交雑株の倍数性

NF-Gは二倍体の対照株X2180のG1期およびG2-M期のピーク位置が一致したが、Ce41はやや右側にシフトしていたことから、NF-Gは二倍体であり、Ce41は二倍体もしくは異数体と推察された (図1A、1B)。胞子形成-ランダムスポア法で分離した α 型NF-Gのうち、No.61は一倍体の対照株とピーク位置が一致したが (図1C)、No.48、No.55およびNo.160はシフトしており、一倍体もしくは異数体と推察された。これらとCe41との交雑株であるNo. 48-3、No. 55-6、No. 61-16 (図1D)、No. 160-1、No. 160-16はいずれも三倍体から四倍体の位置にピークを示し、交配による遺伝子量の増加が確認できた。

二次選抜で選出した交雑株には、ピーク形状が異常なものが認められた。これらは菌株の継代維持が困難と予想されるため、三次選抜にはNo. 48-3、No. 55-6、No. 61-16、No. 160-1、No. 160-16の5株を選んだ。

3. 3 Ce41および交雑株のCapEt高生産性

二次選抜において、交雑株は全て遊離脂肪酸生成量が増加していることを確認した。親株のCe41も同様に遊離脂肪酸生成量が増加しており、同じ機構で生成すると考えられる。セルレニン耐性酵母のCapEt高生産能は、FAS2遺伝子の一塩基置換によるGly1257のSerへの置換が理由とされている⁷⁾。Ce41のCapEt生成量の増加原因を明らかにするため、FAS2遺伝子配列を調べたところ同一塩基置換を有しており、同様のメカニズムによりCapEt生成量を増加させていると考えられた。Ce41の変異はホモ型であったが、交雑株はヘテロ型であり、NF-GとCe41に由来すると考えられる。

3. 4 三次選抜

前述のNo.48-3他、4株の三次選抜を実施した。発酵特性および生成物量の再評価のため、乾燥麴と α 化米を使用した一段仕込による試験醸造を行った。NF-Gと比較してCe41は前急後緩型で経過した (図2)。交雑株ではNo. 48-3がNF-Gと比較して前緩型で経過したが、データは省略するが他4株はNF-Gに近い経過を示した。

交雑株の日本酒度はそれぞれ異なったが、いずれもCe41以上に切れた。炭酸ガス減少量の経過と日本酒度から、交配によりCe41の発酵力が補強されたと考えられ、特にNo.61-16はNF-Gと同等以上に切れ、エタノール生成量もNF-G (18.8%) と同等であった (表3)。

製成酒のCapEt濃度はNF-G製成酒が1.1 ppmであった

のに対して、交雑株製成酒は少なくとも3倍以上 (3.3 - 5.1 ppm) であった。Ce41製成酒は6.4 ppmであり、交配によりやや低下したが、No. 160-1はK1801と同じく5.1 ppmを生成した (表3)。

CapEtと酢酸イソアミルとの濃度比 ($[\text{CapEt}]/[\text{酢酸イソアミル}]$) は、NF-Gは0.3、K1801は1.2であった。No.48-3は1.0であったが、その他は1.3以上で、特にNo.160-16は1.7とCapEtの比率が高く、きょうかい酵母とは特徴の異なる製成酒が得られると考えられた (表3)。

特徴の認められたNo.61-16、No.160-1 およびNo.160-16について、発酵条件を変えて試験醸造を行い、製成酒の官能評価を実施した。

精米歩合60%の酒造好適米を使用した三段仕込み、留添時温度を8℃、最高温度は12℃として発酵を行ったところ、対照の市販酵母と比較してNo.61-16はやや前緩型に推移したが、上槽時の累積炭酸ガス減少量は同程度に達した。No.160-1とNo.160-16はいずれも醪初期の8-12℃の低温下で発酵が遅れ、上槽時の累積炭酸ガス減少量も少なかった。この2株は製成酒の日本酒度も低く、清酒醪での発酵力の弱さが示唆された。一方で、交雑株製成酒のCapEt濃度は全て、対照株製成酒 (8.5 ppm) と比較して高い値 (11.4-13.1 ppm) を示した (表4)。パネル3名により官能評価したところ、No.61-16は市販酵母と比較して味の評価は低いものの、香りの評価は良好であった。

4. まとめ

前報に続き、交雑株の二次選抜を実施して計16株を選出した。さらに三次選抜を実施して3株を選出し、試験醸造による評価を行ったところ、いずれもCapEt生成能が高いことがわかった。発酵経過および成分分析から3株のうちNo.61-16が最も良好な発酵力を示すことがわかったため、今後は本株を用いて総米10 kgの試験醸造を行い、適切な発酵条件の検討を行う。

Ce41および交雑株のCapEt高生産性の原因について検討し、*FAS2*遺伝子の一塩基置換が認められたことから、市販酵母と同様の機構によるものと考えられた。

【参考文献】

- 1) 澤井美伯ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 5, pp.46-48, 2011.
- 2) 吉村明浩ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 11, pp.39-41, 2017.
- 3) 三井俊ら, あいち産業科学技術総合センター研究報告, pp.84-87, 2016.
- 4) 日本醸造協会, 国税庁所定分析法注解.
- 5) 吉沢淑, 醸協, 68(1), pp.59-61, 1973.
- 6) 大津崇ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 10, pp.47-49, 2016.
- 7) J. Inokoshi et al., *Mol. Gen. Genet.*, 244, pp. 90-96, 1994.

表 2 交雑株を用いて得られた製成酒の成分

交雑株 No.	152-6	152-7	152-8	152-15	* 160-1	160-3	160-5	* 160-7	* 160-8	160-11	* 160-16	166-4
アルコール(%)	14.3	14.3	13.5	14.4	15.7	13.5	14.2	15.3	15.2	13.9	15.2	14.2
日本酒度	-27.0	-29.2	-38.2	-26.9	-15.9	-37.3	-30.2	-18.8	-18.2	-34.0	-19.6	-26.9
酸度	5.2	4.9	4.5	4.9	4.6	4.9	4.8	4.6	4.6	4.8	4.7	5.2
アミノ酸度(EtOH 法)	1.5	1.6	1.7	1.5	1.5	1.7	1.5	1.5	1.4	1.6	1.4	1.4
遊離脂肪酸	20.1	23.9	41.3	25.4	28.1	39.5	34.4	29.9	31.4	41.0	27.9	28.8
カプロン酸エチル	4.5	4.5	8.9	5.2	7.3	8.4	8.2	7.4	8.2	9.6	7.0	5.0

交雑株 No.	* 166-8	166-9	282-1	282-6	282-10	* 282-11	296-3	296-14	NFG	市販 酵母
アルコール(%)	15.1	12.8	12.8	14.7	13.8	14.8	12.6	11.8	16.3	14.8
日本酒度	-17.7	-43.7	-41.9	-21.7	-30.5	-20.6	-45.2	-50.3	-7.7	-21.3
酸度	5.3	4.8	4.2	5.4	5.1	5.1	5.0	5.3	4.7	4.6
アミノ酸度(EtOH 法)	1.5	1.6	1.6	1.4	1.5	1.4	1.7	1.5	1.3	1.2
遊離脂肪酸	28.9	28.7	32.2	16.6	21.0	24.8	26.6	26.3	8.1	21.4
カプロン酸エチル	5.6	6.4	6.5	3.4	4.3	6.0	4.9	4.7	1.7	5.5

遊離脂肪酸とカプロン酸エチルの濃度は ppm

*: 発酵経過と製成酒の成分分析結果を指標に次段階試験に選出した株

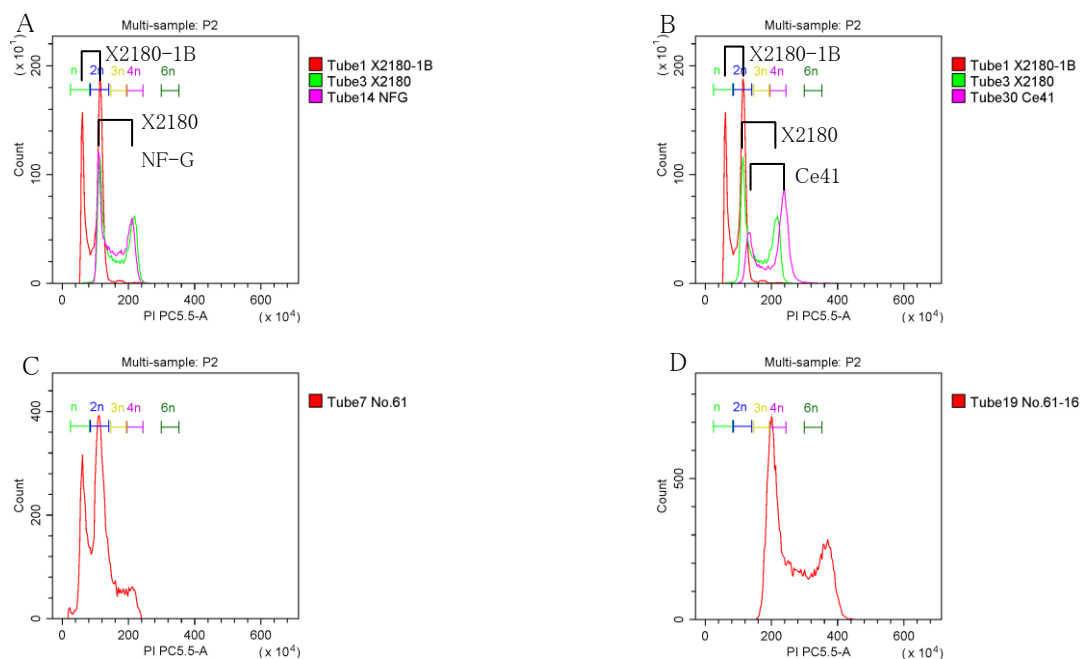


図1. フローサイトメトリーによる倍数性の確認 A: NF-G; B: Ce41; C: No.61, D: No.61-16

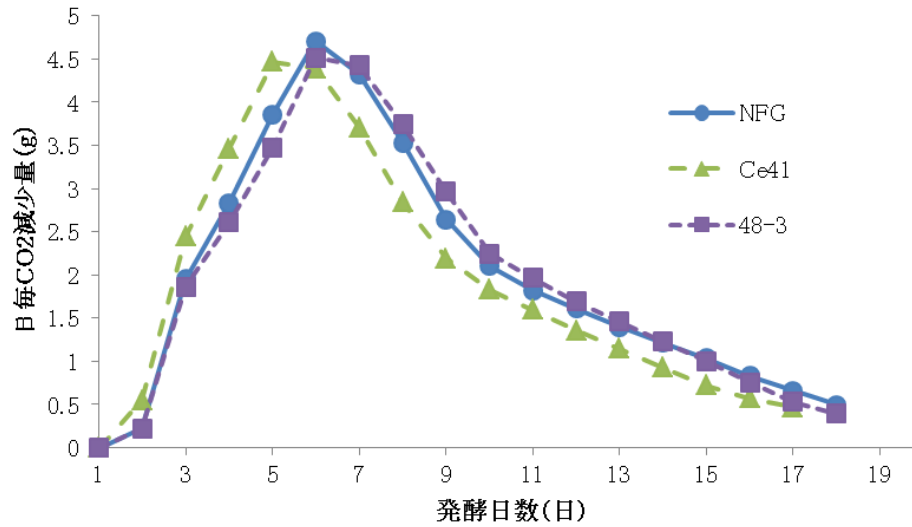


図2. 総米100 g試験醸造における日毎炭酸ガス減少量の推移

表3. 総米100 g試験醸造で得られた製成酒の成分

	NFG	K1801	Ce41	48-3	55-6	61-16	160-1	160-16
日本酒度	+0.5 ± 0.3	+3.3 ± 0.2	-9.0 ± 0.2	-0.2 ± 0.1	+0.5 ± 0.1	+1.3 ± 0.3	-0.3 ± 0.1	-3.2 ± 0.8
エタノール (%)	18.8 ± 0.1	19.2 ± 0.1	17.6 ± 0.1	18.6 ± 0.0	18.8 ± 0.1	18.8 ± 0.1	18.6 ± 0.1	18.1 ± 0.1
酸度	3.5 ± 0.1	3.0 ± 0.0	3.3 ± 0.0	3.0 ± 0.1	3.0 ± 0.0	2.9 ± 0.0	3.1 ± 0.1	3.0 ± 0.0
アミノ酸度	1.9 ± 0.0	1.8 ± 0.0	2.0 ± 0.0	2.0 ± 0.0	2.0 ± 0.0	2.0 ± 0.0	2.0 ± 0.1	1.9 ± 0.1
カブロン酸エチル	1.1 ± 0.0	5.1 ± 0.1	6.4 ± 0.0	3.3 ± 0.1	4.8 ± 0.2	4.2 ± 0.1	5.1 ± 0.1	4.5 ± 0.2
酢酸イソアミル	3.4 ± 0.1	4.4 ± 0.2	2.9 ± 0.0	3.2 ± 0.2	3.3 ± 0.2	3.1 ± 0.3	3.6 ± 0.2	2.7 ± 0.4
カブロン酸エチル /酢酸イソアミル	0.3	1.2	2.2	1.0	1.5	1.3	1.4	1.7

カブロン酸エチルと酢酸イソアミルの濃度は ppm

試験は n = 3 で行い、平均値と標準偏差を示した。

表4. 総米600 g試験醸造で得られた製成酒の成分

		NFG	市販酵母	61-16	160-1	160-16
一般成分	アルコール	18.8	17.9	15.5	16.3	15.9
	日本酒度	-10	-19	-21	-27	-29
	酸度	2.1	2.4	2.2	2.3	2.5
	アミノ酸度	1.9	1.7	1.9	1.7	1.7
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	184.3	116.3	82.2	92.6	84.4
	酢酸イソアミル	13.3	7.4	4.5	7.5	5.4
	イソアミルアルコール	159.0	150.4	135.4	139.3	137.6
	カブロン酸エチル	2.0	8.5	11.4	13.1	12.4
	E.C./I.A.	0.1	1.1	2.5	1.7	2.3
官能評価	香り	7	6	4	6	5
	味	7	3	6	6	6
		味多い、キレ、 荒い、エチル	シブ、キレる スッキリやや甘	荒さ残る、まとまる 甘酸、なめらか	丸味、シブ、甘 やや重、キレイ	やや酸、甘

官能評価はパネル 3 名でカブロン酸エチル高生産株として品質の良いものを 1 点とする 3 点法で行った。

県産酒米の高品質化及び低コスト化に関する研究(第1報)

澤井美伯、吉村明浩、神田秀仁*、石橋裕也**、可児友哉**

Study on quality improvement and cost reduction of sake rice cultivated in Gifu prefecture (I)

Yoshinori SAWAI, Akihiro YOSHIMURA, Hidehito KANDA*, Yuya ISHIBASHI** and Tomoya KANI**

要約 酒造用原料米については酒造業界から品質向上や新品種の開発に関する要望が多い。本研究では岐阜県の酒造好適米「ひだほまれ」の品質向上と「LGCソフト」「飛系酒61号」の酒米特性について検討を行った。ひだほまれの搗精や吸水時に割れやすいのが課題であり栽培条件や搗精方法について検討した結果、施肥条件や搗精時の玄米水分を変えることで碎米率や無効精米率が低下し精白米の割れが改善された。低アミロース・低グルテリン米である LGCソフトの酒米分析では、フォルモール態窒素(以下、F-N)が低いことから、低精白でも清酒中のアミノ酸度を低下できる可能性が示唆された。飛系酒61号は、ひだほまれの比へてやや小粒であるが搗精時の割れが少ないため高精白がしやすく、吸水性や消化性はひだほまれと同程度となるなど酒米としての適性を備えていた。

1. はじめに

近年、消費者の日本酒に対する知識が高まるのに伴い、地域性に特徴ある製品が注目されている。原料米については地場産であることが重要でその特徴や品質について消費者は関心を示してきている。そのため県内の酒造業界から県産酒米の品質向上や特徴ある酒米の開発が求められている。岐阜県を代表する酒造好適米ひだほまれは大粒で溶けやすいなど酒米特性が優れているが、心白が大きく発現率も高いため搗精や吸水時に割れやすく原料処理や製麹などに支障をきたすことから、高品質化への取り組みが望まれている。また普及価格帯の清酒製造に利用されてきた加工用米の栽培が県内で減少し製造コストの増加が懸念されており、代替となる原料米や低コスト醸造技術の開発が期待されている。

そこで、中山間農業技術研究所本所(以下 中山間本所)及び中津川支所、農業技術センター(以下 農技セ)と共同で、ひだほまれの品質向上を目的に栽培条件と搗精方法について検討した。また、LGCソフトは低コスト醸造用原料米としての可能性を検討するため、飛系酒61号については新規酒造好適米としての適性を評価するため酒米分析を行った。

2. 実験方法

2.1 原料米

2.1.1 ひだほまれ

中山間本所で栽培方法の改良を目的に施肥条件を変えた3試験区の栽培米を試料とし、慣行で栽培したひだほまれの対照に用いて比較検討した。各試験区の施肥条件を表1に示した。

表1 ひだほまれ施肥条件(窒素量kg/10a)

試験区	基 肥	根付肥	穂肥1	穂肥2
昭和施肥	6.0	2.0	3.0	2.0
穂肥後退・減肥	5.0	0.0	1.0	0.8
全量基肥A	9.0	0.0	0.0	0.0
慣行(対照)	5.0	0.0	2.0	1.5

※ 基肥:5月11日 移植日:5月16日

基肥:塩化リン安1号、穂肥:マップ484

全量基肥A:早生王セラコートR

2.1.2 LGCソフト

LGCソフトは、農業・食品産業技術総合研究機構で低アミロース米の「NM391」と低グルテリン米の「LGC1」を交配した品種で両親の特徴を併せ持ち、岐阜県では機能性成分米として試験栽培や販路拡大に取り組んでいる。本研究では農技セの試験栽培米を試料とした。

2.1.3 飛系酒61号

飛系酒61号は、ひだほまれとひだみのりを交配させた酒造用品種である。農技セ、中山間本所、中津川支所の試験栽培米を試料とし、ひだほまれの対照とした。

2.2 酒米分析

酒米研究会の酒造用原料米統一分析法¹⁾に従って行った。試料米は水分測定後、恒温器を用いて20℃で送風乾燥を行い、水分が13.8%になるように調湿した。テストミルを用いて見かけ精米歩合70%を目標に搗精し、分析試料として用いた。

2.3 搗精試験

中山間本所のひだほまれ(慣行)を試料として用いた。2.2と同様の方法で水分を16.0%、15.5%、15.0%に調湿した試料を見かけ精米歩合70%を目標に精米し、真精米歩合や碎米率などの分析を行った

*岐阜県農業技術センター

**岐阜県中山間農業研究所

表2 原料米分析

品 種 名	試験地	試験区分	玄米		玄米 調整後 千粒重 (g)	玄米 水分 (%)	みかけ 精米歩合 (%)	真 精米歩合 (%)	無効 精米歩合 (%)	白米 水分 (%)	20分 吸水率 (%)	120分 吸水率 (%)	蒸米 吸水率 (%)	消化性	消化性	粗蛋白質 (%/DRY)	カリウム (ppm/DRY)	
			整粒率 (%)	調整前 千粒重 (g)										Brix (%)	F-N (ml)			
ひだほまれ	中山間本所	昭和施肥	97.6	29.07	28.19	16.1	70.0	74.0	4.0	12.4	13.7	28.9	29.4	34.6	11.5	1.0	5.7	476
ひだほまれ	中山間本所	種肥後追・減肥区	97.7	29.21	28.16	16.6	70.0	73.6	3.6	11.7	13.6	29.3	30.1	35.9	11.4	0.9	4.8	485
ひだほまれ	中山間本所	全量基肥A	98.0	28.72	27.72	16.5	70.1	73.9	3.8	11.3	13.4	29.5	30.2	34.7	11.5	0.9	5.2	486
ひだほまれ	中山間本所	慣行	97.3	29.66	28.53	16.8	70.0	75.0	5.0	15.8	13.8	28.8	29.3	35.1	11.6	0.8	5.4	578
飛系酒61号	中山間本所		96.3	26.92	26.17	15.9	70.1	73.1	3.0	9.5	13.4	29.0	30.8	37.8	10.7	0.7	4.6	470
ひだほまれ	中山間本所	61号対照	98.1	29.84	28.77	16.6	70.0	74.9	4.9	15.0	13.5	29.9	30.3	34.1	11.2	0.9	5.4	517
飛系酒61号	中津川支所		92.8	28.42	27.79	15.4	70.0	77.2	7.2	11.5	13.7	28.4	28.9	35.5	11.1	0.9	5.8	498
ひだほまれ	中津川支所	61号対照	96.5	29.43	28.85	15.2	70.1	75.3	5.2	9.1	13.5	29.8	30.2	37.2	11.0	0.9	6.2	386
飛系酒61号	農技セ		97.3	24.89	24.48	14.9	70.1	72.5	2.4	6.4	13.4	28.8	30.6	37.8	10.1	0.6	4.6	502
ひだほまれ	農技セ	61号対照	96.3	26.67	26.05	15.5	70.1	74.2	4.1	13.3	13.4	29.8	30.5	37.3	10.5	0.8	5.7	446
LGCソフト	農技セ		96.6	22.07	21.73	14.8	70.0	71.4	1.4	6.4	13.8	27.6	36.2	43.3	11.9	0.5	4.7	596

表3 ひだほまれの搗精試験

品種名	玄米 水分 (%)	玄米 千粒重 (g)	精米 時間	みかけ 精米歩合 (%)	真 精米歩合 (%)	無効 精米歩合 (%)	碎米率 (%)
ひだほまれ	16.0	28.74	1023秒	70.0	76.0	6.0	17.7
ひだほまれ	15.5	28.60	1055秒	70.0	76.5	6.5	18.2
ひだほまれ	15.0	28.45	1113秒	70.0	77.0	7.0	24.3

3. 結果と考察

3. 1 酒米分析

酒米分析の結果を表2に示した。

3. 1. 1 ひだほまれ

施肥条件を変えた試験区を対照の慣行と比較した。水分調整後の玄米千粒重は慣行が高く、全量基肥Aが27.72 gとやや低い値となった。碎米率や無効精米歩合は、いずれの試験区も慣行に比べて低い値となり、特に穂肥後退・減肥と全量基肥Aは碎米率が11%台、無効精米歩合は3%台であった。F-Nと粗蛋白質が昭和施肥区でやや高い値となったのは、根付肥を行うなど施肥量が多いためと考えられる。吸水率や消化性は慣行と変わらず、慣行と同様の酒米特性を備えていることが示された。

搗精時の玄米水分が精白米の品質に及ぼす影響を調べた結果を表3に示した。その結果、玄米水分が高くなるのに比例して無効精米歩合や碎米率が改善した。このことから玄米水分を調製することで、搗精時の割れを少なくし品質を向上できる可能性が示された。

3. 1. 2 LGCソフト

玄米千粒重は21.73 gと一般的な酒造好適米と比べて小さいため高精白は難しいと考えられた。碎米率や無効精米率は低い値であることから、低精米であれば良質の精米が可能である。吸水率は20分で低く120分で高い値となり、低アミロース米は最大吸水量が高くなるとの報告^{2),3)}と一致した。最大吸水量が高くなることから低精白米で使用する場合も限定吸水が必要であると考えられた。消化性は対照と同程度のBrix値でありながらF-Nが低い値となり、これは低グルテリン米の特性によるものと考えられた⁴⁾。低精白で清酒製造の可能性が示唆された一方でLGCソフトは蒸米にしたときに表面が粘りサバケが悪い。そのため製麹や掛け米の枯らしなどの作業性に課題があった。

3. 1. 3 飛系酒61号

ひだほまれの対照に試験栽培を行ったが中津川支所の試料は、玄米の整粒率が92.8%と他の試料に比べて低く、碎米率や他の分析結果に影響を与える可能性があることから今回の考察から外すこととした。飛系酒61号の千粒重はひだほまれより、1.0～2.6 g程低く、試験地間でも差があった。碎米率や無効精米率はひだほまれより低い値となり

良好な結果が得られた。これは心白発現率や心白率が低い原料米特性によるものと考えられる。吸水率や消化性はひだほまれと差はなく、同程度の酒米特性を有すると考えられた。

4. まとめ

・ひだほまれの施肥方法など栽培方法を検討した試験区を慣行と比較したところ、いずれの試験区においても碎米率などが低下し搗精時の割れが改善される傾向にあった。穂肥後退・減肥と全量基肥Aについては来年度も試験を継続し、有効な栽培方法であるか確認する。

搗精時の玄米水分について検討した結果、水分が高いほど割れにくい傾向となった。ひだほまれの現在、玄米水分を15%以下まで乾燥し搗精しているが、玄米水分の基準を15.5～16%に上げることで碎米を少なくできる可能性が示唆された。

・低グルテリン米であるLGCソフトのF-Nは低い値となり、低精白でも清酒中のアミノ酸量を減らせることが示唆された。今後、小規模醸造試験で清酒中のアミノ酸量について検討する必要がある。

・飛系酒61号は、ひだほまれに比べてやや小粒であるが搗精時に割れにくく、ひだほまれと同様の酒造特性を持つことが示された。飛系酒61号については来年度から「岐阜県産米を利用した新しいブランド品目の開発」で醸造特性を評価していく。

【参考文献】

- 1) 酒造用原料米全国統一分析法, 酒米研究会, 1996
- 2) 家村ら, 日本醸造協会誌, 91(7), pp. 515-520, 1996
- 3) 水間ら, 日本醸造協会誌, 98(4), pp. 293-302, 2003
- 4) 水間ら, 日本醸造協会誌, 99(7), pp. 487-494, 2004

温度調整機能シートの開発(第2報)

神山真一、大平武俊

Development of the paper with a temperature regulating function (II)

Shinichi KOYAMA, Taketoshi OHIRA

製紙関連企業において、新たな機能紙の開発が求められている。そこで、寝具や衣服のベストに利用され、また、住建分野で省エネパッシブ住宅の材料として利用検討がされている潜熱蓄熱機能を有する相変化物質(PCM 材)を製紙分野に適用することを検討し、温度調整能力のある機能性シートや紙素材の開発を行った。

昨年度の研究において、32℃タイプの PCM 材を配合した内添紙、塗工紙、加工段ボールの3種の PCM シートを作製し、温度特性に関する評価を行った結果、外気温より温度上昇を抑制する効果がみられ、配合量の多い条件において、より効果が大きいことが分かった。評価法の検討から、短時間で昇温する条件で効果が分かりやすく現れることが確認できた。

今年度は、25℃タイプの PCM 材を多量に配合したシート以外の紙製品として、パルプモールド製の箱や肉厚な成形体を作製して検討を行った結果、昇降温する環境条件下で、PCM 紙製品が外気温との温度差を緩和し、調温する機能が昨年より大きくみられることが分かった。

1. はじめに

製紙関連企業では、新たな機能紙の開発が望まれている。多様な機能紙が存在する中で、保温や耐熱等の温度に関連した機能性シートがある。紙基材にアルミ素材や発泡シートを貼り付けられたものや耐熱性繊維がシート化されたものが殆どである。

一方、繊維分野において、衣服や寝具内の温度を快適温度域に保つことを目的に相変化物質である PCM(Phase Change Material)材が混入されたベストやシートが販売されている。物質が固体から液体、または液体から固体等の相転移をする時に生じる潜熱を利用するもので、所定温度に保とうとする調温の性質を利用した製品である。

また、PCM 材は蓄熱や蓄冷特性があり、可逆性の材料であることから、住建分野で注目をされている。家の建材や床材等に利用をして、日中の熱を蓄熱し夜間に放熱することで、快適な温度域に保とうとするものであり、冷暖房に対する負荷を低減して省エネ化を試みるパッシブ住宅の実証試験が行われている¹⁾。

そこで、PCM 材を配合したシートや紙製品を作製し、外気温との温度差が大きく生じるような条件下で、温度差の影響を緩和し調温する機能を有する紙素材の開発を行う。

昨年度は、32℃タイプの PCM 材を配合した3種類の PCM シートを作製し、昇温抑制機能に注目して温度特性に関するデータを採取したところ、内添シートや塗工紙において抑制機能がみられたが、配合量の多い PCM 段ボールが最も効果的であることが分かった²⁾。

今回は、段ボールシートを小型パルパーで離解した古紙原料に25℃タイプの PCM 材を内添した紙料を使用して、パルプモールド製の箱(以下、モールド箱)や成形体を作製して PCM シートと多様な形状の紙製品における比較検討を行った。

2. 実験

2.1 PCMシートの作製

段ボールを小型パルパーで離解したスラリーに、25℃タイプの PCM 材を全体重量に対し20%内添させた紙料を原料として調整して、角形シートマシンにより湿紙を成形した。簡易プレス乾燥装置((株)ハシマ製)により105℃で乾燥を行い、成紙を比較用の PCM シートとした。想定坪量は210 g/m²とした。

また、比較用の PCM 段ボールは、片面段ボールに25℃タイプの PCM 材を封入(1.35 g/5 cm²)して、上と横を蓋する昨年同様の作り方で供試品を作製した。

2.2 パルプモールド製の箱の作製

PCM 材を20%内添した先述の原料を使用して、真空湿紙製造装置により容器形状のパルプモールドを作製し、80℃の熱風乾燥機中に24時間放置して乾燥をさせた。パルプモールド容器を図1のように上下重ねて箱形状にして、図2のように横から空気が出入りにくいよう側面をクリップで閉じて供試サンプルとした。また、配合量を40%に増やした条件と、25℃タイプの PCM 材20%と32℃タイプ20%を混合した材料を配合したモールド箱についても同様の方法で作製をした。また、モールド箱は底面の大きさが1辺5 cmの正方形で、高さが上下重ねて約4 cm、側面の厚みが2~3 mm 程度、上下2個重ねた状態での重量が30~32 g になるように調整した。

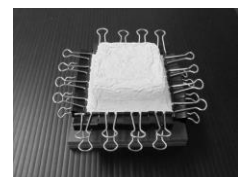
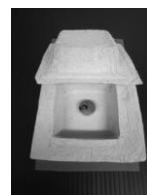


図1 パルプモールド製容器(左)

図2 モールド箱の供試体(右)

2.3 PCM成形体の作製

凹型に成形した金網の中に、先述の内添した原料を注ぎ込み、ベースとなる形状を作った後に 80℃の熱風乾燥機中で 24 時間乾燥をさせて釣り鐘型の成形体を作製した。この成形体の底面を研磨してフラットにした後、ボタン型データロガーが入るように穴を開けて凹型とした。次に、ボードを作り、研磨により平らな面とした。凹型の成形体とボードの平らな面を空気の通りが無いように両面テープで接着し、図 3 に示す供試体とした。なお、成形体と蓋の重量は併せて 7.9 g で、成形体の最も薄い箇所が約 5 mm 程度の厚みであった。



図 3 成形体の供試体

2.4 機能評価試験

2 段重ねのシリコンラバー上に各供試品を置き、デシケーター内に入れて恒温恒湿機内に置き、所望の条件で温度を昇降温させ、PCM シートやシート以外の紙製品の温度特性を求めた。測定環境下のブランクの温度は、デシケーター内の温度を雰囲気とした。シート状の供試品を用いて測定をする時は、上側のシリコンラバーに円柱の穴(直径 25 mm)を開け、穴の中にボタン型温度ロガーをセットした条件で測定をした。モールド箱で比較検討を行った試験系では、温度ロガーの高さ位置を合わせるため、シリコンラバー上に置いて雰囲気測定した。各供試体をセットした状態を図 4 に示す。

測定条件は、以下に示した短時間で昇降温させる条件と長時間で昇降温させる条件について検討を行った。

【測定条件】

◎短時間試験(デシケーター・恒温恒湿)

10→40℃/30 min ⇒keep40℃/30 min ⇒40→10℃/30 min

◎長時間試験(デシケーター・恒温恒湿)

10→40℃/3 h ⇒keep40℃/1 h ⇒40→10℃/3 h

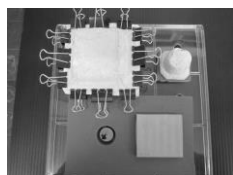


図 4 各供試サンプルをセットした状態

3. 結果及び考察

3.1 シート形状品とモールド箱の比較

段ボール原紙(ブランク)と PCM 内添紙のシート形状品とモールド箱の測定結果を比較したグラフを図 5 に示す。25℃付近の温度域において、モールド箱が内添紙に比べて、昇温を抑制し保温効果が大きくなっていることが分かる。

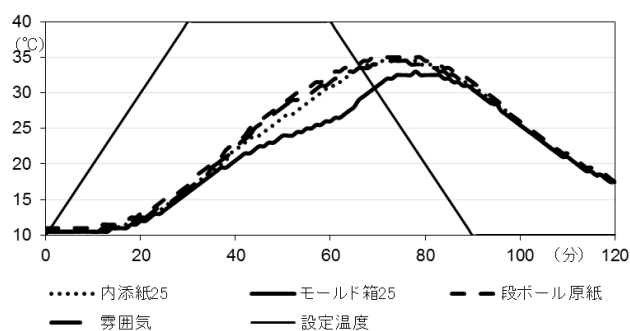


図 5 PCM シートとモールド箱の比較(短時間)

3.2 多様な形状の紙製品における比較

3.2.1 短時間で昇降温させる評価試験

PCM 材の量を多く配合したモールド箱、成形体、段ボールの各紙製品について試験を行った結果を図 6 に示す。また、27℃への到達時間を表 1 に、雰囲気と各サンプルの温度差の最大値を表 2 に示す。

昨年度の検討では、PCM 段ボールが最も効果的であったが、モールド箱と成形体は 27℃への到達時間で段ボールに対して倍近い時間を要したことから、段ボール以上に有効であることが分かった。なお、モールド箱と成形体の温度変化曲線は、ほぼ同様で殆ど差がなかった。表 2 から雰囲気と成形体を比較すると、最も大きく差の開いた温度差が 6.0℃と大きく、所定の温度に保持しようとする能力が高いことが示された。

利用用途を考えると、今回のような 1℃/min と昇温が早い環境下で使用するのが有効であると考えられる。一方、昇温時の温度上昇抑制効果は顕著にみられたが、降温時における効果がみられなかったことについては、現在のところ原因がよく分からない。

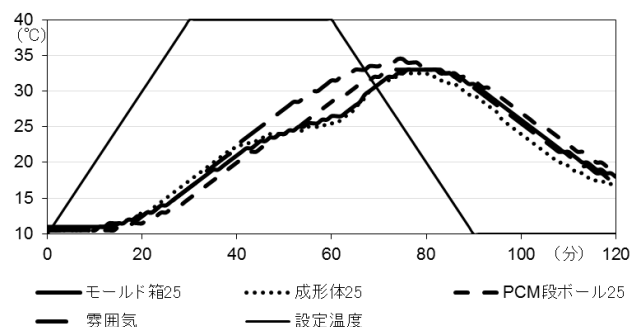


図 6 多様な形状の紙製品における比較(短時間)

表 1 27℃への到達時間

条件	雰囲気	PCM段ボール	モールド箱	成形体
到達時間	49分	57分	63分	64分
(雰囲気と差)	—	8分	14分	15分

表 2 雰囲気と各サンプルの温度差の最大値

PCM段ボール	モールド箱	成形体
3.5℃	5.5℃	6.0℃

3. 2. 2 長時間で昇降温させるサイクル評価試験

3 時間で 30℃昇降温させる条件を 3 回繰り返した長時間のサイクル試験結果を図 7 に示す。いずれの昇温時も、25℃から 30℃付近で昇温を抑制する傾向がみられた。一方、モールド箱と成形体における降温条件下の温度変化で、15℃から 10℃付近で雰囲気や PCM 段ボールと異なり温度が低下しない変化曲線を示したが、原因は不明である。

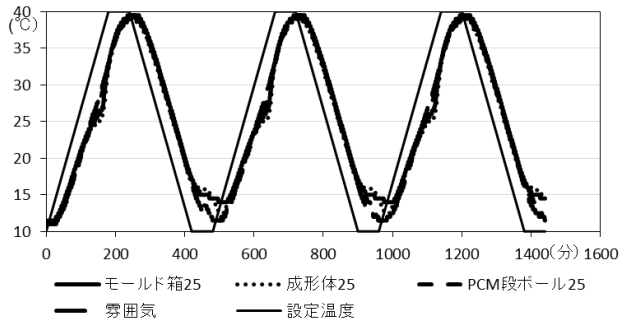


図7 多様な形状の紙製品における比較(長時間サイクル)

図 7 の 1 回目と 2 回目における昇温時を拡大したグラフを図 8 と図 9 に、27℃への到達時間を表 3 と表 4 に、雰囲気との温度差の最高値を表 5 に示す。1 回目と 2 回目において、全ての供試品の昇温曲線がほぼ同様の变化曲線を示し、可逆性の反応であることが再認識できた。モールド箱と成形体のサンプルは、約 40 分の長い間、昇温抑制効果を示した。なお、温度差の最大値をみてみると、測定環境下の雰囲気と成形体の間で 4.5℃であったことから、先述の短時間で使用する条件の方が効果的であることが分かった。

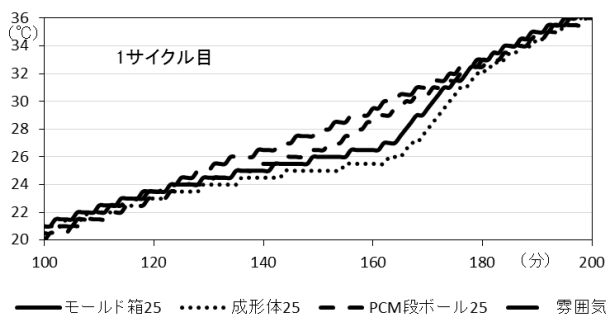


図 8 多様な形状の紙製品における比較(1 サイクル目)

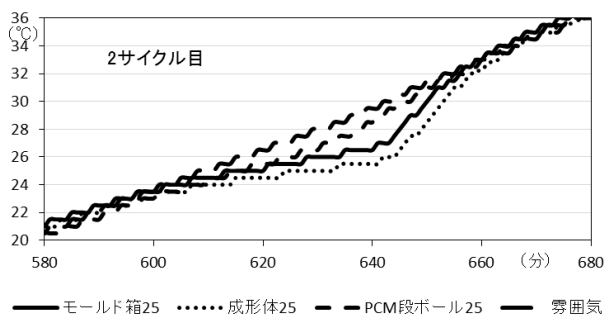


図 9 多様な形状の紙製品における比較(2 サイクル目)

表 3 27℃への到達時間(1 サイクル目の昇温部)

条件	雰囲気	PCM段ボール	モールド箱	成形体
到達時間	143分	152分	162分	167分
(雰囲気と差)	—	9分	19分	24分

表 4 27℃への到達時間(2 サイクル目の昇温部)

条件	雰囲気	PCM段ボール	モールド箱	成形体
到達時間	622分	631分	641分	646分
(雰囲気と差)	—	9分	19分	24分

表 5 雰囲気と各サンプルの温度差の最大値(1 サイクル目)

PCM段ボール	モールド箱	成形体
1.5℃	3.0℃	4.5℃

今回は 25℃タイプの PCM 材で検討を行ってきたが、所望の温度域の PCM 材を配合することで、目的とする温度域周辺で同様の効果を期待することができ、PCM 材配合のパルプモールドや紙製成形体は、外気温との温度変化を緩和し、容器内との温度変化を小さくする包装容器として利用が可能ではないかと考えられる。ただし、今回の検証はデシケーター中の狭い容器内で小さな供試体における試験結果であることから、サンプルの大きさや実際に使用が想定される温度や環境雰囲気を考慮した事前の確認試験を実施することが望ましい。

3. 3 モールド箱における比較(配合割合と混合)

モールド箱の形状において、25℃タイプの PCM を 20%、40%配合した供試体と、25℃タイプを 20%と 32℃タイプを 20%の割合で混合した供試体について、短時間で昇降温を 2 回行うサイクル試験を実施した。30 分間で 10℃から 40℃に昇降温させる条件で検討を行ったところ、最も高くなった温度でも 32℃まで到達しなかったことから、混合による効果が確認できない結果となった。そこで、10℃から 50℃に昇降温の条件を変更して再試験を行った。その結果のグラフを図 10 に、27℃への到達時間を表 6 と表 7 に、雰囲気との温度差の最高値を表 8 に示す。

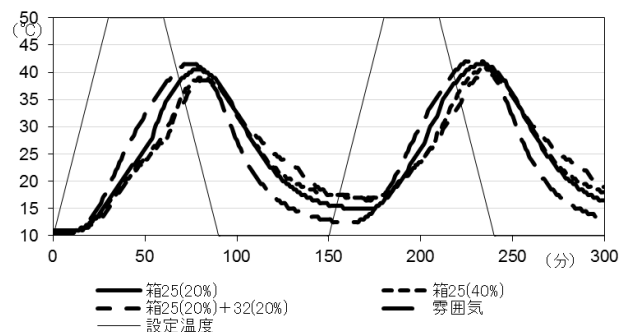


図 10 モールド箱における比較(配合割合と混合、短時間)

表 6 27℃への到達時間(1 サイクル目の昇温部 10⇔50℃)

条件	雰囲気(上)	25(20%)	25(40%)	25(20%)+32(20%)
到達時間 (雰囲気と差)	41分	52分	58分	57分
		11分	17分	16分

表 7 27℃への到達時間(2 サイクル目の昇温部 10⇔50℃)

条件	雰囲気(上)	25(20%)	25(40%)	25(20%)+32(20%)
到達時間 (雰囲気と差)	195分	202分	207分	208分
	—	7分	12分	13分

表 8 雰囲気と各サンプルの温度差の最高値(1 サイクル目)

25(20%)	25(40%)	25(20%)+32(20%)
6.5℃	10.5℃	9.0℃

40%と混合のサンプルにおいて、昇温時は類似した曲線変化を示したが、降温時の場合は混合の条件だけで抑制効果がみられた。また、昇温時の同一経過時間における雰囲気と供試品の温度差の最高値が、40%と混合の条件で、10℃前後とかなり大きな差がみられたことから、短時間で急激に温度が上がる条件下で使用するような用途に展開することが有効ではないかと考えられる。

今回の一連の検証から、PCM 材をより多く配合することが可能な紙製ボードを作製し、パーティションや建材等に活用することが効果的だと考える。しかし、いずれの場合においても、事前に使用が想定される用途や環境等を考慮したうえで、スケールアップした条件で事前に確認試験を行うことが望ましい。

一方、PCM 材が利用されている他の事例として、昼間に太陽が照射する光熱を蓄熱し夜間に放熱することで暖房費を節減するパッシブハウスに関連した研究が多く実施されている。さらに、一般財団法人建材試験センターと東京大学や化学メーカー等が連携して、2016 年 9 月に蓄熱建材コンソーシアムを設立し³⁾、評価方法の標準化やシミュレーションに関する研究や広報活動を行っている。また、樹脂に PCM 材を混入させたフィルムシートやプラスチック容器に PCM 材を多量に入れた蓄熱ボードを販売する企業も現れており、農業分野や輸送用途をはじめ多様な用途で利用され⁴⁾、今後注目をされる素材になることが予想される。

4. まとめ

PCM 材を配合したシート形状品やシート以外の紙製品であるパルプモールドや成形体に対して、温度特性を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- ・パルプモールド製の箱と成形体は、昨年度最も効果がみられた PCM 段ボールより有効であることが分かった。長時間で昇降温させる条件や短時間で昇降温させる条件の場合も大きな抑制効果を示した。

- ・3 時間で 30℃昇降温させる長時間サイクル試験において、モールド箱と成形体は同様の温度変化曲線を示し、可逆性であることが再認識できた。また、約 40 分間の長い間、昇温抑制効果が認められた。

- ・30 分で 40℃昇降温させる短時間の試験において、モールド箱の PCM25℃40%配合と 25℃20%と 32℃20%の混合の両サンプルは、雰囲気と温度差の最大値が約 10℃と大きかった。この環境と類似した条件下で使用するような用途における利用が有効である。

今回の一連の研究で、今後の普及が予想される PCM 材を配合した紙製のシート及びパルプモールド製の箱や成形体は、昇温抑制機能や外気温との温度差を緩和し温度を調整しようとする性能があり、配合量を多くすることでより効果を示すことがあらためて確認をすることができた。

想定される使用用途に適した温度域の PCM 材を選択し、製品の形態や配合量を考慮したうえで、包装材料や建材等に展開することが有効である。また、PCM 材を配合した紙製品は多様な形の製品を作ることができ、他の機能性物質とのハイブリット化も可能であることから、今後のさらなる展開が期待される場所である。

【参考文献】

- 1) 本間、岩手県立大学盛岡短期大学部研究論集, 第 14 号, pp.41-44, 2012
- 2) 神山, 岐阜県産業技術センター研究報告 No.11, pp.45-48.
- 3) 蓄熱建材コンソーシアム, <http://www.pcmconso.jp/>
- 4) 第 6 回蓄熱工学シンポジウム講演集, pp. 25-26, 2016

紙の保管環境とその物性変化に基づくリスクマネジメント(第1報)

—段ボール原紙の温湿度環境、平衡含水率及び圧縮強さの関係—

大平 武俊、神山 真一、浅野 良直

Risk management based on safekeeping environment of the paper and the properties of matter change(I)

—Relationship between the environment, the water content and the compressibility of the liner—

Taketoshi OHIRA, Shinichi KOHYAMA, Yoshinao ASANO

段ボール原紙の温湿度環境と含水率の関係を調査し、さらに、温湿度環境と圧縮強度の関係について調査した。その結果、段ボール原紙の平衡含水率は相対湿度に影響され、相対湿度80%r.h.以上での条件で平衡含水率が急激に上昇した。また、圧縮強度は相対湿度に影響され、相対湿度80%r.h.以上での条件で急激に低下した。さらに、これらはライナーの種類に関係なく同じ傾向を示した。

1. はじめに

紙は湿度が変化すると含水率が変化し、その物性(伸びや強度等)に大きな影響を及ぼす。紙の使用される環境は様々な状況があり、その環境の変化は、紙の物性を大きく変化させ、不具合を生じさせることがある。これらの生じる損失は、紙を作る側・使う側にとって低減したいリスク要因である。しかし、紙物性は製造から流通まですべて標準条件(23℃、50%r.h.)で評価されるため、紙の使用保管時の様々な環境状態における物性変化の把握不足が課題となっている。特に段ボールなどは、公称の紙物性値(時間に依存しない塑性変形)から算出されJISに規格された安全率に基づき、強度設計が行われるが、適正な設計であっても包装材の使用される環境状態によっては破損が生じて、様々な不具合がもたらされる。環境変化が紙物性に及ぼす影響、紙の強度劣化の原因が把握されてない現状では、リスク回避のための指標が見出しにくい問題がある。

そこで、本研究では、段ボール原紙の温湿度環境と含水率の関係を調査し、さらに、温湿度環境と圧縮強度の関係について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試品

段ボール原紙としてK5ライナー(坪量168 g/m²)、K6ライナー(坪量207 g/m²)、内装ライナー(坪量121 g/m²)、を、比較用としてクラフト紙(坪量51.8 g/m²)、上質紙(坪量52.1 g/m²)を試験体として用いた。

2.2 温湿度環境と平衡含水率

試験体を入れた秤量瓶をそれぞれの温湿度条件(温度:10、23、40℃、湿度条件:20、30、40、50、60、70、80、90、99%r.h.)に設定した恒温恒湿機に入れ、平衡に達した試験体の含水率をJIS P8127「紙及び板紙—ロットの水分試験方法—乾燥器による方法」により測定した。

2.3 圧縮強さに及ぼす相対湿度の影響

調湿試薬を入れたデシケーター試験体を入れた試験体に入れ、23℃の恒温室に24時間放置後、試験体を取り出し後素早くJIS P8126「紙及び板紙—圧縮強さ試験方法—リングクラッシュ法」に従い試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 温湿度環境と平衡含水率

温湿度環境と紙の平衡含水率の結果を図1に示した。相対湿度に対する平衡含水率の変化は、23℃及び40℃

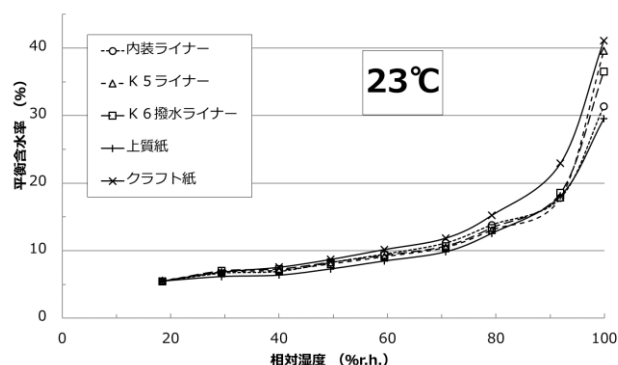


図1-(1) 温湿度環境と平衡含水率(23℃)

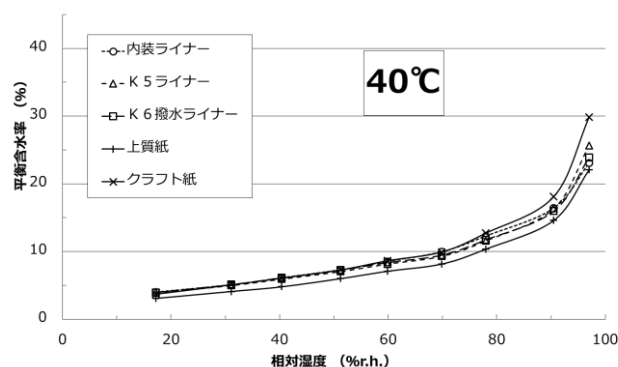


図1-(2) 温湿度環境と平衡含水率(40℃)

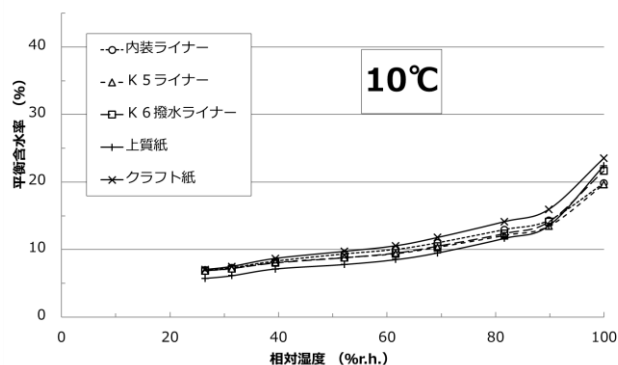


図1-(3) 温湿度環境と平衡含水率(10°C)

において相対湿度約20～80%r.h.までは平衡含水率は5～10%程度まで緩やかに上昇し、相対湿度80%r.h.を超えると平衡含水率は急激に上昇した。10°Cにおいて相対湿度90%r.h.までは緩やかに上昇し、相対湿度90%r.h.を超えると急激に上昇した。また、これらの傾向は紙の種類にあまり関係しなかった。紙の種類による平衡含水率は、低中湿度側で上質紙がやや低く、高湿度側でクラフト紙がやや高い傾向を示した。ライナー同士の差はライナーとその他の種類の紙との差に比較して小さかった。

ライナーのみの相対湿度と平衡含水率の関係を図2に示す。温度による平衡含水率の違いは、標準状態の温度である23°Cに比較して、相対湿度70% r.h.までは10°Cは同程度で40°Cはやや低く、相対湿度80%r.h.を超えると10°Cはやや低く、40°Cは同程度であった。同じ相対湿度でも温度により平衡含水率が異なることがあり、低中湿度側と高湿度側とで挙動が異なることが判明した。

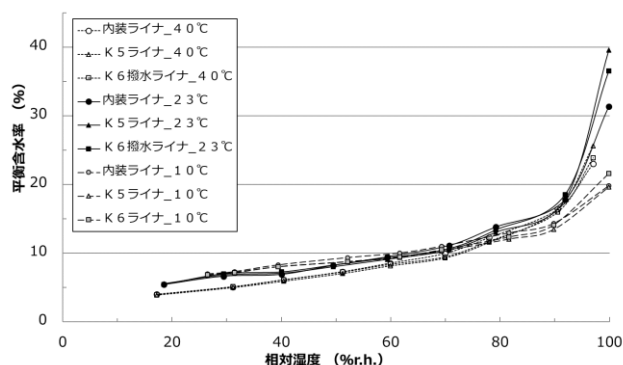


図2 温湿度環境と平衡含水率(ライナー)

3. 2 圧縮強さに及ぼす相対湿度の影響

23°Cにおける相対湿度とISOリングクラッシュ圧縮強さの結果を図3(a)に示す。ライナーの種類・圧縮方向により強度に差があるが、圧縮強度は相対湿度が高くなるにつれ低下した。

相対湿度50% r.h.の時の圧縮強さを100とした相対強度を図3(b)に示す。この相対強度は、ライナーの種類・圧縮方向にかかわらず、ほぼ同じ結果となった。また、低湿

度から75%r.h.までは緩やかに減少しているが、それ以上では急激に減少し、湿度が高くなるほどその減少幅も増大した。

これらのことから、ライナーではその種類に関係なく、相対湿度が高くなると圧縮強度が低下することが判明した。これは、種類が異なるライナーでも、相対湿度に対してライナーに水分が取り込まれるメカニズム及び含有する水分によって強度が減衰するメカニズムが同様であったために、相対湿度に対する相対強度の低下率が同じになると考えられる。

強度設計においては標準状態で行われるが、対湿度環境が低湿～70%r.h.までは、標準状態との強度差が小さく紙の保管環境によるリスクは小さいが、特に相対湿度が80%r.h.を超えると強度が急激に低下し始め、90%r.h.を超えるとさらに急激に低下し標準状態の半分以下になり、そのリスクが大きくなると考えられる。

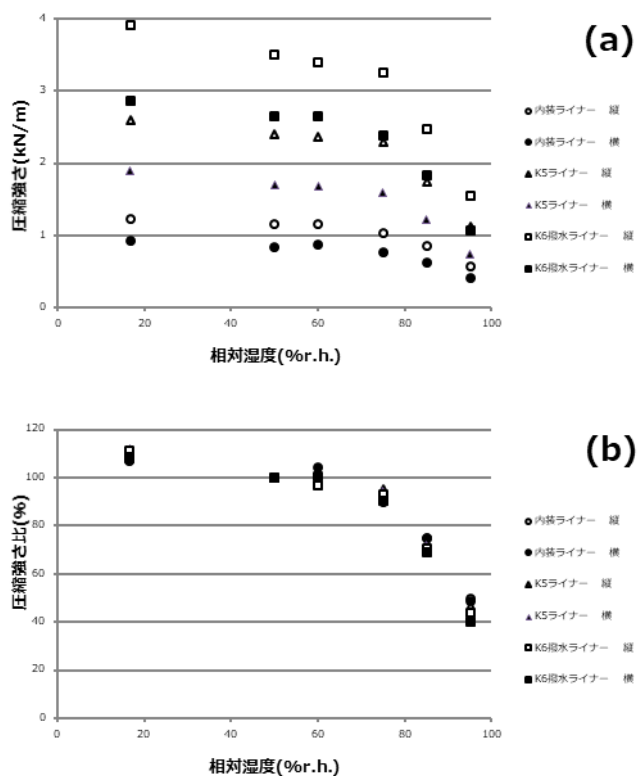


図3 相対湿度とISOリングクラッシュ圧縮強さ

4. まとめ

段ボール原紙の平衡含水率は、温度・相対湿度に影響され、特に23°C以上・相対湿度80%r.h.以上で平衡含水率が急激に上昇した。また、標準状態の温度において、圧縮強度は相対湿度に影響され、相対湿度80%r.h.以上で急激に低下した。また、これらはライナーの種類に関係なく同じ傾向を示した。

強度設計においては標準状態で行われるが、その標準状態の強度が十分であっても、高湿度の保管環境であれば、強度のリスクが高まることが考えられる。

美濃和紙原料の高品質化のための栽培・管理技術の開発(第6報)

－和紙生産に適したコウゾの品質評価－

浅野良直、佐藤幸泰

Development of cultivation and control technology for high quality Mino-Washi material (IV)

－ Quality appraisal of Kozo material suitable for Japanese paper making －

Yoshinao ASANO and Yukiyasu SATO

美濃産楮(コウゾ)の特徴を検証するため、コウゾの繊維幅や繊維長分布測定、手すき和紙職人による原料加工及び抄紙性のアンケート、抄紙した和紙の物性試験を実施した。平成 28 年度の美濃産コウゾの繊維幅は太子那須コウゾと同程度となり、繊維長は 2～12mm まで長さの繊維を同程度の割合で有していると思われる。手すき和紙職人へのアンケートでは、美濃産コウゾは前年に比べて原料の質、抄きやすさ、抄紙した和紙の外観などが向上している回答を得られた。抄紙した和紙の引張試験では、産地での収穫年度間の差が少ないことを確認できた。

1. はじめに

美濃手すき和紙の原料であるコウゾは、市内で生産されているものの、大部分は国内外から購入している。しかし、市内および国内他産地においても原料生産者の高齢化や廃業などから、将来の安定供給に問題を抱えている。そのため、伝統ある手すき和紙製造を継続するには、原料供給の体制整備や品質向上が不可欠となっている。

美濃市内のコウゾ生産について質と量の充実を図るため、岐阜県森林研究所と共同研究に取り組むこととした。森林研究所はコウゾ栽培の立地条件の解明や栽培技術を研究し、当所は美濃産コウゾの高品質化に向けた指針を検討するため、高品質なコウゾとして扱われている太子那須コウゾの品質を目標とし、産地および種類の異なるコウゾの繊維幅や繊維長の検証、手すき和紙職人による美濃産コウゾの使用感、美濃産コウゾ和紙の物性評価などを実施した。なお、美濃市内の圃場(穴洞地区)には、那須コウゾと土佐コウゾの苗を移植した 2 系統の育種があり、昨年度までは 2 系統を分けて検証していたが¹²⁾、平成 28 年度は虫害などが発生して生育不良となり、十分な収量を確保できなかったため、2 系統を混在した原料を使用した。

2. 実験

2.1 コウゾの繊維幅、繊維長

供試原料は白皮処理されている市販品と幹の 2 種類を用意した。コウゾ幹の供試原料は根元直径が約 30 mm、20 mm、10 mm の幹を約 180 mm に分割し、根元、中央、先端部を 2 時間程度蒸して、表皮を剥ぎ取り、表皮の黒皮をヘラで削って白皮とした。各供試原料は NaOH 15%、液比 6 で 1 時間煮熟して繊維を取り出し、繊維幅及び繊維長測定を実施した。

【供試原料】

市販品(平成 28 年度): 美濃産コウゾ、太子那須コウゾ
幹: 太子那須黒コウゾ、太子那須赤コウゾ、常陸大宮産コウゾ、小国和紙用コウゾ

2.1.1 繊維幅測定

2 mm 程度に切断した繊維(約 0.3 g)を水に分散させ、繊維長分布測定器(製品名: FiberTester (Lorentzen & Wettre 製))で約 20,000 本測定した平均値を繊維幅とした。

2.1.2 繊維長測定

供試原料の端部以外の繊維(約 0.03～0.05 g)を水に分散させて、黒色ろ紙上で吸引ろ過し、乾燥機(105℃)で 15 時間程度乾燥して顕微鏡(製品名: DSX500 (オリンパス製))で繊維長測定を行った。測定対象は端部が確認できる繊維を選択し、繊維長は目視による多点連結で直線近似した長さとし、1 試料あたり 70～100 本程度の測定を行った。

2.2 手すき体感のアンケート調査

美濃手すき和紙協同組合に加入の手すき和紙の職人に、平成 28 年度の美濃産コウゾ及び太子那須コウゾを原料とした抄紙を委託して以下のアンケート調査を行った。

【原料加工、手すき条件】

- ・原料処理: ソーダ灰を用い 2 時間以上平釜で煮熟を行い、洗浄、除塵作業を行うこと
- ・抄紙: 二三判で 35 g/m²(約 5 匁)の紙を抄くこと
- ・以上の作業を 5 名以上の職人で行うこと

【アンケート項目】

- ・原料の質 ・異物スジの混入 ・抄きやすさ
- ・抄きあげた和紙の外観

2.3 和紙の物性評価

抄紙した和紙の物性評価として破裂強さ試験(「紙—破裂強さ試験方法」 JIS P8112:2008)と引張強さ試験(「紙及び板紙—引張特性の試験方法—第 2 部: 定速伸張法」 JIS P8113:2006)を行った。なお、結果は測定値を坪量[g/m²]で除算した比破裂強さと比引張強さ試験で比較した。

【使用機器】

引張強さ試験: オートグラフ(型式: AG20-KNI 島津製作所)
破裂強さ試験: ミューレン破裂試験機(型式: M2-LD 東洋精機製作所)

3. 結果及び考察

測定に使用したコウゾ幹は各 1 水準のため、コウゾ幹を対象とした繊維幅及び繊維長の測定結果は参考値とする。

3.1 コウゾの繊維幅

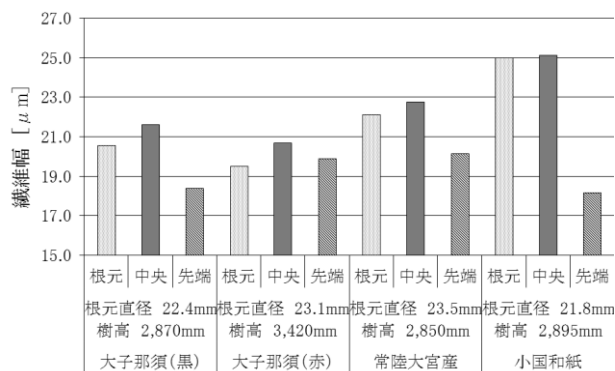


図1 コウゾ幹の繊維幅

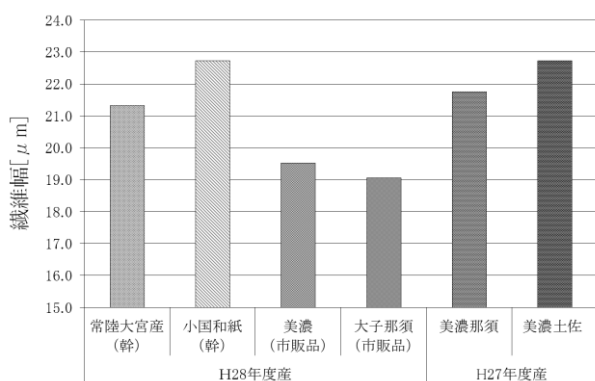


図2 コウゾの繊維幅

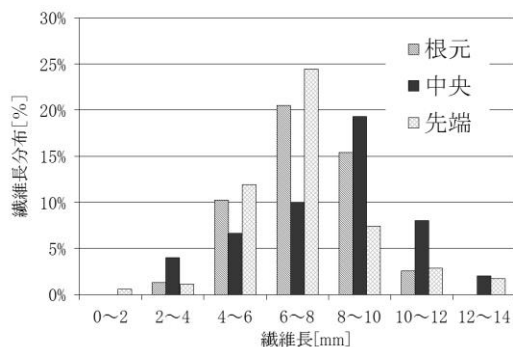
種類及び産地が異なる根元直径が約 20 mm のコウゾ幹の根元、中央、先端部の繊維幅の測定結果を図 1 に示す。

コウゾは種類および産地が異なっても、先端部は細く、中央部や根元の繊維は太いと思われる。コウゾは 5 月から 8 月頃までに 3 m 程度まで成長する植物である。そのため、倒木などを防ぐため根元および中央部の繊維は太くなり、幹の物理的強度を高めていると考えられる。大子那須黒コウゾと赤コウゾは同じ圃場で栽培されたコウゾであるが、樹高は高くても赤コウゾの方が細い特徴を有していると考えられる。常陸大宮産コウゾは大子那須コウゾと同じ茨城県の所在であるが、大子那須コウゾよりも太い傾向にあり、新潟県の小国和紙で使用しているコウゾは更に太い結果を得られた。

コウゾ幹で測定した繊維幅を全て加算した平均値と市販品の繊維幅の比較を図 2 に示す。なお、コウゾ幹で測定した大子那須黒コウゾ、赤コウゾの繊維幅は大子那須コウゾの市販品との差が 0.5 μm 程度のため、大子那須コウゾは市販品の測定値と比較した。平成 28 年度産美濃産コウゾは平成 27 年度産と比較して 2~3 μm 程度細くなり、大子那須コウゾに近い繊維幅となった。平成 28 年度産美濃産コウゾは虫

害による生育不良となったことが前年に比べて細くなった要因として考えられる。大子那須コウゾに比べて常陸大宮産コウゾの繊維幅は 2 μm 程度太く、新潟県の小国和紙用コウゾは 3.5 μm 程度太い結果となった。大子那須コウゾの生産地である茨城県久慈郡大子町は常陸大宮市と隣接しており、気温や雨量などの気候は類似していると想定できるため、繊維幅は肥料などの栽培方法や水捌けなどの土壌の違いが影響すると思われる。

3.2 コウゾの繊維長



測定: 大子那須黒コウゾ (根元直径 22.4mm 樹高 2,870mm)

図3 コウゾ幹の根元、中央、先端部の繊維長分布

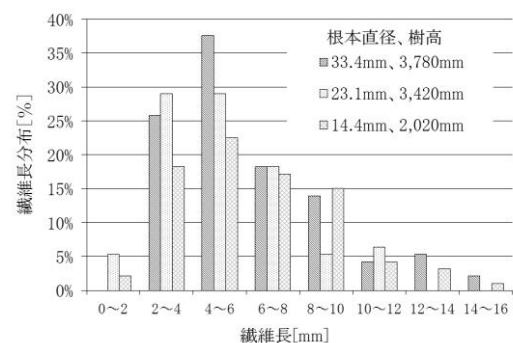


図4 根元直径が異なるコウゾ幹の繊維長分布(中央部)

図 3 に大子那須黒コウゾ幹の根元、中央、先端部の繊維長分布を示す。根元および先端部の繊維長割合は 8 mm 以下に多く分布し、中央部は 8 mm 以上に多く分布する傾向が確認できた。中央部はコウゾが最も成長する時期の部位となるため、他部位と比べて長い繊維が多いと考えられる。

図 4 に大子那須赤コウゾ幹の根元直径が約 30 mm、20 mm、10 mm の樹高中央部の繊維長分布を示す。根元直径が太いと 4~6 mm の繊維量が増加し、細くなると全体に分散する傾向を確認できた。根元直径が太いコウゾ幹は成長期間が長いと考えられ、成長期間が長くなることでコウゾ株の特徴的な繊維が増加したと推測される。

美濃産コウゾと平成 27 年度産美濃那須コウゾ、美濃土佐コウゾの繊維長分布(図 5)を比較すると、多少の差はあるが 2~12 mm の範囲に同程度の割合で分散している傾向があり、大子那須コウゾと常陸大宮産コウゾの繊維長分布(図 6)

を比較すると4～10 mm、常陸大宮産コウゾは6～10 mm の範囲に多く分布する傾向を確認できた。

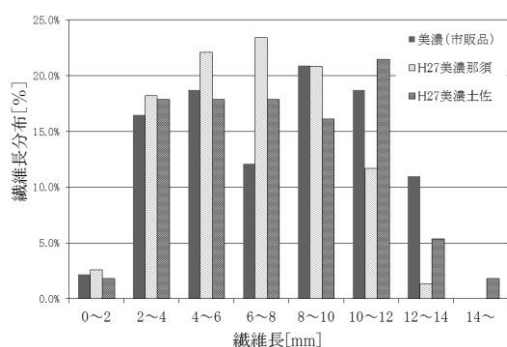


図5 美濃産コウゾの繊維長分布

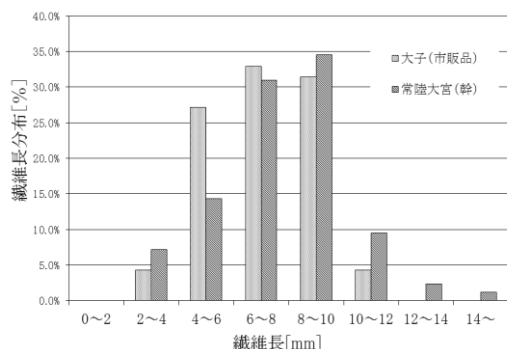


図6 茨城県産コウゾの繊維長分布

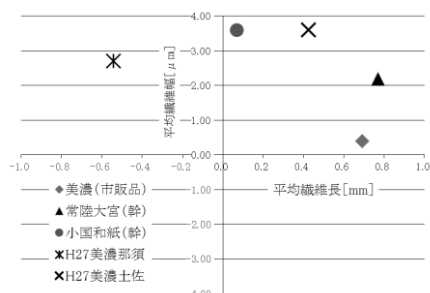


図7 平均繊維長及び平均繊維幅の分布図

大子那須コウゾの平均繊維長及び平均繊維幅を基準にした他産地の分布を図7に示す。大子那須コウゾに比べて他産地のコウゾの多くは幅が広く、繊維長は長い傾向にあると推測できる。

繊維長は顕微鏡を利用した目視による多点連結による直線近似で測定するため、測定誤差に加えて、測定する繊維は測定者の主観が入る可能性がある。直線近似の誤差や主観の影響を低減するため、1試料あたり70～100本程度を測定したが、精度を上げるため、測定本数とともに測定対象のサンプル数を増やす必要がある。

3. 3 手すき体感のアンケート調査結果

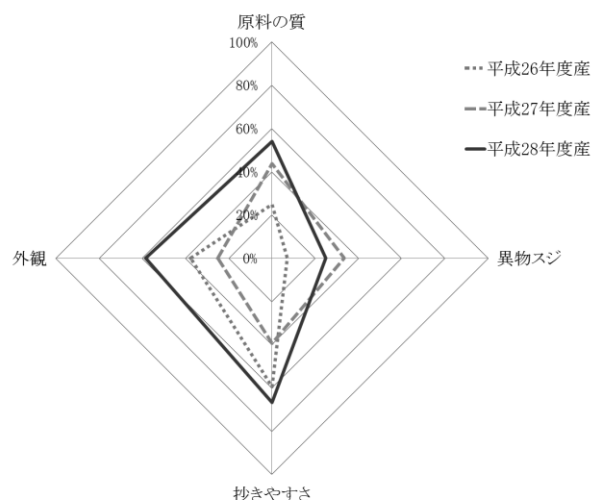


図8 美濃産コウゾの手すき体感アンケート結果

図8に美濃産コウゾの手すき体感アンケートの結果を示す。なお、各項目は100%を良質とする。

平成28年度の美濃産コウゾの異物スジは、前年よりも少ないと感じる回答もあったが、大子那須コウゾに比べて美濃産コウゾは異物スジが多いと評価されている。そこで、美濃産コウゾと大子那須コウゾの異物スジの含有量を調べたところ、1貫(約3.75kg)あたり美濃産コウゾは約12%(約450g)、大子那須コウゾは約9%(約330g)となり、異物スジは美濃産コウゾが大子那須コウゾに比べて3～4割ほど多い結果となった。抄きやすさは前年度とほぼ変わらないが、外観は向上する結果となった。回答には本年度の美濃産コウゾは黒皮を除去する作業が丁寧に行われている意見があるため、白皮の状態が良かったことも要因として考えられる。また、美濃産コウゾの和紙は大子那須コウゾの和紙と比べて柔らかいと言った意見が複数あった。

3. 4 和紙の物性評価

3. 4. 1 破裂強さ

	破裂強さ[kPa]		比破裂強さ[kPa・m ²]	
	表	裏	表	裏
H26美濃産	282	259	9	8
H27美濃産	272	255	8	8
H28美濃産	261	246	8	8
H28大子那須	283	276	10	10
本美濃紙	273	270	9	9

表1 美濃産コウゾ和紙の破裂強さ

破裂強さ試験の結果を表1に示す。なお、和紙の表面は板面(毛羽立ち無)とし、裏面は刷毛面(毛羽立ち有)とした。

美濃手すき和紙の抄紙工程は縦ゆりと横ゆりを繰り返すので、繊維は多方向性を有することになり、コウゾの種別、生産地、収穫年度による影響が小さくなり、破裂強さの差がほとんどない結果になったと考えられる。

3. 4. 2 引張強さ

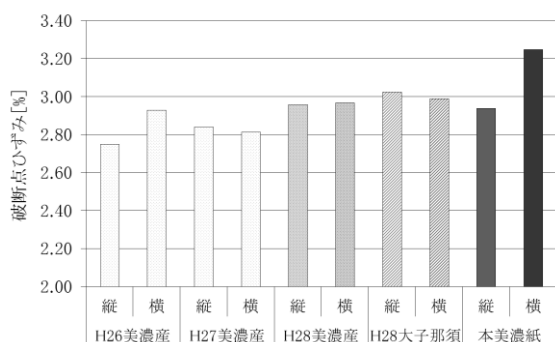


図9 美濃産コウゾ和紙の破断点ひずみ

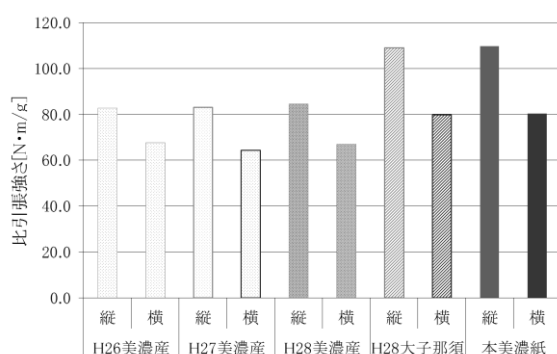


図10 美濃産コウゾ和紙の比引張強さ

引張強さ試験の破断点ひずみを図9、比引張試験を図10に示す。なお、グラフ横軸の縦、横は抄紙工程における職人の前後方向を縦とし、左右方向を横とした。

美濃産コウゾ和紙の破断点伸びは平成26、27年と比べて増加しており、大子那須コウゾと同程度の結果となった。美濃産コウゾを収穫年度で比較すると、繊維長分布に大きな差はないが、平成28年度産の繊維幅は従来よりも細くなっており、大子那須コウゾと同程度になっていた結果が得られているため、繊維幅の違いが破断点伸びに影響していると思われる。

引張強さは平成26～28年度の美濃産コウゾ和紙および平成28年度の大子那須コウゾ和紙と本美濃紙(原料:大子那須コウゾ)で比較すると、産地における収穫年度の差が少

ないことが確認できた。繊維長分布の結果より、大子那須コウゾ和紙よりも美濃産コウゾ和紙の方が様々な長さの繊維が多いと考えられる。そのため、繊維の結合強度が弱い部分に影響されて、美濃産コウゾ和紙の比引張強度は大子那須コウゾ和紙よりも低い結果になったと推測される。

4. まとめ

美濃産コウゾの品質向上を図るため、美濃産コウゾとともに他産地のコウゾの繊維幅や繊維長の検証や美濃産コウゾの抄紙性、抄紙した和紙の物性試験を行った。

大子那須コウゾの繊維幅は他産地に比べて細く、均一な長さの繊維が多いと推測される。平成28年度の美濃産コウゾの繊維幅は例年よりも2～3 μm程度細くなって、大子那須コウゾに近い繊維幅となった。また、繊維長は様々な長さを有している傾向を確認できた。

美濃産コウゾを原料とした手すき体感アンケートを実施したところ、原料品質、抄きやすさ、外観の品質は向上した回答を得られた。

美濃産コウゾ和紙および大子那須コウゾ和紙における引張強さ試験の破断点ひずみでは、美濃産コウゾ和紙は前年よりも伸びる結果となり、大子那須コウゾ和紙と同程度となった。比引張強さは生産地ごとで収穫年度による差が小さいことを確認できた。

本年度の研究においては、測定したコウゾ幹は各1水準であるため、コウゾ幹の測定結果は参考値としての検証であり、特に繊維長測定は目視で行うため、測定者の主観による影響は避けられない。今後は測定対象となるサンプル増とともに、繊維長などは測定本数を増やして、測定精度の向上を図る予定である。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、ご協力頂いた美濃手すき和紙協同組合の方々に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 浅野ら、岐阜県産業技術センター報告 No10, PP61-60、2016.
- 2) 浅野ら、岐阜県産業技術センター報告 No11, PP53-55、2017.

美濃和紙原料の高品質化のための栽培・管理技術の開発(第7報)

ートロアオイの保存方法の開発ー

佐藤幸泰、浅野良直

Development of cultivation and control technology for highquality Mino-Washi material(VII)

－ Development of keeping method for Aibika roots －

Yukiyasu SATO and Yoshinao ASANO

トロアオイの保存技術について、従来法であるクレゾール石鹼液浸けに代わる手法として、他の薬液や真空包装処理および浸漬処理などを実施し、製造現場での実際想定される室内温や冷蔵での長期保存を中心とした試験を行った。

トロアオイの外観上、塩化ベンザルコニウム浸けは、適度な濃度と中間点での浸け替えを行うことで改善が見られ、アルコール系真空保存は肉質が硬く、さらに冷蔵保存ではほぼ生根に近い状態を保つことができた。

抽出した粘液については、アルコール系真空保存の粘度が生根のように高く長く持続し、塩化ベンザルコニウムについては初期に比較的粘度が得られるが、中盤以降は低下し、粘性持続性とも劣る傾向となった。漬け込み作業は簡易であるが、十分な効果が得られなかった。また、手すき職人の体感では、アルコール系真空について抽出試験と同様の結果となったが、塩化ベンザルコニウムへの浸漬については保存効果が確認できなかった。

1. はじめに

手すき和紙製造に使われるトロアオイの根(以下:トロアオイ)は、砕いて粘液を抽出し、原料と混合することにより、和紙の均質性を出すために必要不可欠な材料である。しかし温暖になると腐敗易くなるため、昭和の初期に、クレゾール石鹼液(以下:CR)に浸漬する防腐処理する方法が開発され、長期保存により、年間を通じて良質な和紙製造が可能となった。この保存方法が全国的に広まり、現在も使われてきており、紙すき場には CR の臭いが当たり前となっている。しかし、CR の臭気に不快感を示す人も多く、さらに抄きあげた和紙製品に残臭を感じることや文化財の修復など繊細な使用もあり、改善が求める要望があった。

そこで、CRを用いない保存法を検討することとなり、前年までの初報および第 2 報では¹⁾²⁾、真空包装、無臭の薬剤や加熱処理等し、環境促進試験をおこなって、防腐の効果をそれぞれの処理法について確認した。

今回は、実際に紙すきの現場で、保管が想定される、半年以上の長期間での室温環境等での保存について、前年までの真空包装や薬剤の防腐処理の結果を加味した試験を実施した。

2. 実験

2.1 トロアオイの前処理

トロアオイを入手し、表面の土を洗い流して、水を切り乾燥し、表 1 の防腐処理を行った。

薬剤濃度として、塩化ベンザルコニウム(以下 CBC)は、前報で 0.5%水溶液を使用したのが、防腐効果が得られなかったため 0.7%と 1%水溶液とした。エチルアルコール(以下 EL)は 80%、イソプロピルアルコール(以下 IPA)は 50%水溶液で噴霧処理をそれぞれ行った。

真空包装の袋(35×25 cm)に入らないトロアオイは切断して真空包装をした。また、浸漬処理は 30 日後に浸け直しを行った。なお、各処理方法の比較対象として、従来法の CR10%浸漬も行った。

表 1 トロアオイの防腐処理

保存方法	処理内容
真空包装 (図 1)	CBC(0.7%、1%) 24 時間浸漬 EL(80%)噴霧 IPA(50%)噴霧
浸漬 (薬剤処理)	CBC(0.7%、1%) CR(10%)
冷凍	ポリ袋



図 1 真空包装したトロアオイ

2. 2 長期保存試験

生産現場でのトロロアオイは、室温で長期間保管するため、同等の環境条件での試験を実施した。具体的には腐敗が進み易い夏期を超えたおおよそ1年間保管し、併せて比較試験として、冷凍、冷蔵の保管も行い、長期経過後に外観評価を行った。

表2 長期保存試験の環境条件

防腐処理	保管時間	保管温度
真空包装系	9 か月	室温
	12 か月	冷蔵 3℃*
薬剤浸漬系	9 か月	室温
	12 か月	
冷凍	12 か月	-18℃*

*家庭用冷蔵庫基準値

2. 3 粘液抽出、粘度測定試験

前報と同様に長期間保管したトロロアオイの根を乾燥換算重量で5g採取してゴムハンマーでつぶし、粘液を抽出して、粘度測定を行った²⁾。

2. 4 手すき職人への体感調査

長期保存したトロロアオイの一部を手すき和紙職人に提供して、現状使っているものとの体感の違いを調査した。

3. 結果及び考察

3. 1 長期保存後の外観の状況

薬剤に浸けて長期保存したトロロアオイの代表的な外観を図2、3及び表3に示す。CBCの0.5%では腐敗が進行し白く柔らかい塊状のもの(図中の矢印)が生成し、軟化した部分が浸漬液への溶けだしにより、白濁化した。また、従来法のCRでも中間時期に液の「浸替」を行うのが通例であるが、CBCの場合も同様、浸替のあるなしで明らかな相違が確認できた。

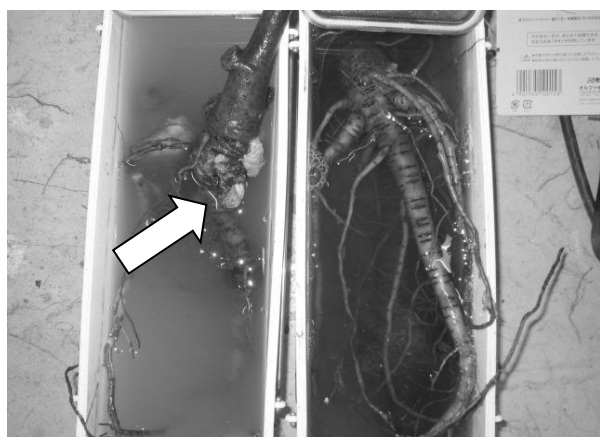


図2 浸漬1年後の保存状態(浸替え有) CBC濃度 左0.5% 右0.7%



図3 浸漬1年後の保存状態(浸替え無) CBC濃度 左0.7% 右1.0%

表3 12カ月室内での浸漬処理と外観

処理方法			外 観		
薬剤	濃度%	浸替	肉質	溶液懸濁	その他
CBC	0.5	有	一部軟化	多	白い塊
	0.7	有	硬い	少	
	0.7	無	一部軟化	多	
	1.0	無	硬い	少	
CR	10	有	硬い	少	

真空包装及び冷凍保存についての外観を表4に示す。真空系ではEL噴霧により、長期においても肉質硬く防腐処理がされているが、室温保存(図4)では表面が少し黒くなり開封すると僅かな発酵臭があり、これ以上の保管延長は難しと考えられる。一方、冷蔵保存(図4)は生根と変わらないほどフレッシュ感があり、これ以上の保管も問題なくできると考えられる。さらに冷凍は、保存中肉質がさらに硬化し干からびた様子であったが、解凍により、生根のような感触が甦った。ただし、冷凍庫内は湿度が低いため、長期間の保管では乾燥防止策をしないと、粘液抽出の低下となるおそれがある。

表4 12カ月 包装系の処理と外観

処理方法及び環境			外 観		
包装状態	添加	温度	肉質	色	その他
真空	EL噴霧	室温	硬い	弱黒変	発酵臭
		冷蔵	硬い	不変	
ポリ袋	無	冷凍	硬い	不変	



図4 真空包装+EL 噴霧 1年後 (右)冷蔵 (左)室温

3.2 粘液抽出、測定試験結果

室温で長期間保管したトロアオイの粘度抽出試験結果を図5に示す。抽出粘度の感覚的な下限を6 mPa・sとして、グラフ上に示した。真空系の粘度の推移はほぼ同等で、若干IPAに優位性があった。浸漬系についてはCBC濃度と粘度に一定の関連性があった。従来法のCRについては、初期粘度が大きい持続性に劣る傾向となり、これは、促進試験結果の傾向と同じとなった。

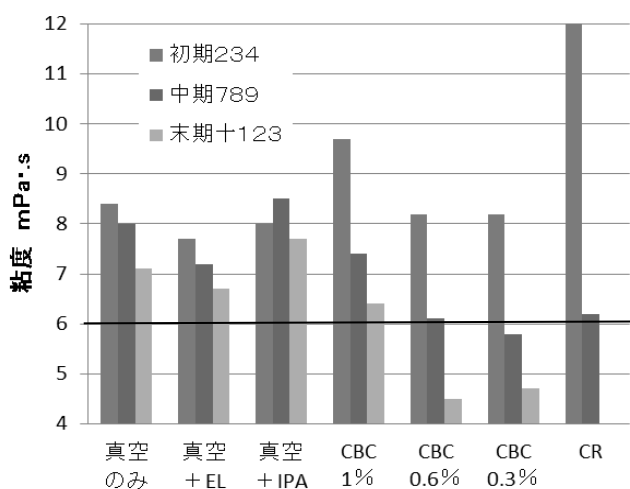


図5 9ヵ月トロアオイ粘度の推移

次に12ヵ月後のトロアオイの粘度推移を図6に示す。比較した29年度産の採れたての生根と比べ、冷蔵+ELや常温のELは表4の外観と同様ほとんど変わらない抽出結果となり、CBCについては中盤以降低下した。また冷凍については生根より初期抽出が良く中盤以降で低下するのは、CRと同じような傾向であった。おそらく凍結による膨張によって組織が壊され、粘液が出やすい状態になったものと考えられる。

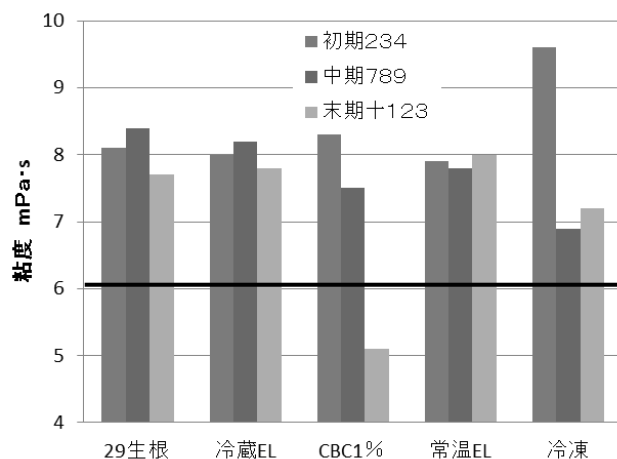


図6 12ヵ月後の粘度推移

3.3 手すき職人への体感調査

手すき職人に長期保存したトロアオイの一部を提供して、粘液抽出をしてもらい、出方等の感想を聞いた結果を表5に示す。

表5 長期保存トロアオイの職人による使用体感

処理方法及び環境			感想	
包装	添加	温度	肉質	粘液等
真空	EL 噴霧	室温	硬い	よく出るが、開封時の臭いが気になる。抄いた紙には残臭なし。
		冷蔵	硬い	生根と遜色なくよく出る。
無	CBC 1%浸	室温	硬い	ほとんど出ない。

真空包装の室温保存の臭いについて、結果的に抄いた紙には残臭が感じられなく良かったが、この対策としてELの噴霧で乾燥気味になるため、CBCとEL混合の液に浸かった状態で真空保存することにより乾燥防止ができると考えられる。

真空包装の結果は粘度抽出試験から、想定できたが、CBCの室温保存については、ある程度の粘度抽出はできると思われたが、ほとんど粘液が出なかった。この対策としては浸替を適宜行って、浸漬液の汚濁を防止することで、できるのではないかと考えられる。

4. まとめ

トロアオイの保存について促進試験に代わり、現状に近い保存法である長期間かつ室内温度下での検討を行った。

真空系のELを噴霧した保存では粘度の確保ができて、抄いた紙への影響もなかったが、初期の僅かな発酵臭があ

り、対策が必要と思われる。

CBC 浸漬系について、肉質は硬く実験ではある程度粘度の抽出ができたにもかかわらず、手すき職人へ提供では粘液が出ず抄紙に使えないことになり、抜本的な対策が必要で、これには CBC の付け替えを適宜行うことや濃度アップも考えられるが、消毒剤としての危険性も増すため、取り扱いの注意が必要となる。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、ご助言ご協力頂いた美濃手すき和紙協同組合の方々に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 佐藤ら，岐阜県産業技術センター研究報告，No.10，pp.63-65, 2016
- 2) 佐藤ら，岐阜県産業技術センター研究報告，No.11，pp.56-58, 2017

他誌掲載論文

一般財団法人越山科学技術振興財団「越山科学技術研究助成金」研究成果報告書(平成27年採択)

接着性、含浸特性に優れたCFRP用繊維状中間材料の開発

林 浩司

マトリックス樹脂にポリプロピレンを使用したCFRP用繊維状中間材料(繊維中間材)について、課題となっている炭素繊維とポリプロピレンの接着性、含浸特性の向上を図り、CFRPの物性向上を目指す検討を行った。繊維中間材は、意匠撚糸機を使用し芯糸となる炭素繊維にPP繊維をカバリングする方法で作製した。繊維中間材作製時のカバリング数(炭素繊維単位長さ当たりのPP繊維の巻き数)、カバリング回数(シングルカバリング、ダブルカバリング)等について検討を行い、含浸特性の優れるカバリング条件を明らかにした。また、別途作製した酸変性PP樹脂のエマルジョン加工液を浸漬処理することで、三点曲げ強さ710.7 MPa、曲げ弾性率119.2 GPaのUD材を作製することが出来た。接着性が改善されたためと考えられる。

一般財団法人越山科学技術振興財団「越山科学技術研究助成金」研究成果報告書(平成27年採択)

交雑育種法を用いた香り豊かな清酒をつくる酵母の開発

～海外をターゲットとする地酒ブランド力の強化～

吉村 明浩

国内外での日本酒人気の高まりの一方で、酒蔵間の競争は厳しく、県内の酒造場は他県産の日本酒との差別化を試みている。「その地域でしか作れない酒」、言い換えれば「地元で作られた米と水を材料に、他地域にない酵母で醸造した酒」を造る必要がある。日本酒の魅力の一つは香りであり、最近は特に「カプロン酸エチル」に由来するリンゴ様の香りが消費者に好まれていることから、県オリジナルのカプロン酸エチル高生産酵母の開発が求められている。これまで県保有の清酒酵母、G酵母をベースに突然変異誘発法で育種を試みたが、実用的な酵母を得ることはできなかった。しかしここで得られた変異株Ce41株は、発酵力は弱いものの、カプロン酸エチルを高生産した。一方で親株のNF-Gは強い発酵力を備えていることから、この発酵力をCe41株に付与する方法として、交雑育種を検討した。本研究では、NF-Gの一倍体作製、Ce41株との交雑育種を行い、優良株の選抜を実施した。一次選抜を経て得られた交雑株46株のうち25株の醸造特性を総米100 gの小仕込み試験で調べたところ、いずれもNF-G (1.8ppm) の1.7倍以上のカプロン酸エチル生成量を示した。最もカプロン酸エチルを多く生成した39-16株を用いて、発泡性清酒の試作を行い、華やかな香りと甘味と酸味に特徴ある清酒を醸造できることがわかった。

平成30年12月 印刷
平成30年12月 発行

岐阜県産業技術センター研究報告
2018 No. 12

編集発行 岐阜県産業技術センター

所在地 〒501-6064 岐阜県羽島郡笠松町北及47
電話 (058)388-3151
FAX (058)388-3155
E-mail info@iri.rd.pref.gifu.jp
ホームページ <http://www.iri.rd.pref.gifu.lg.jp/>

紙業部

所在地 〒501-3716 岐阜県美濃市前野777
電話 (0575)33-1241
FAX (0575)33-1242
E-mail paper@iri.rd.pref.gifu.jp
ホームページ <http://www.iri.rd.pref.gifu.lg.jp/paper/>