

岐阜県産業技術センター研究報告

REPORTS OF  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER  
GIFU PREFECTURAL GOVERNMENT

2019 No. 13

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とバイオプラスチックとの複合(第2報) .....1  
ーセルロースナノファイバーとセラミックスおよび高分子エマルジョンとの複合化ー
2. 石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究(第1報) .....4
3. 木質バイオマス由来機能性成分の利用技術の開発 .....8
4. プラスチック材料の品質向上技術の開発(第1報) ..... 10  
ーリサイクルPE/PP材料の定量化手法の開発ー

## 繊維部

5. 軽量・高保温性繊維素材の開発(第4報) ..... 14
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3報) ..... 16
7. 美濃和紙を用いた機能性紙糸の開発(第3報) ..... 20

## 食品部

8. エゴマ搾油済み子実を用いた機能性調味料の開発(第4報) ..... 23
9. 熟成技術によるクリ新品種の商品展開(第4報) ..... 26
10. 高機能スプラウトの開発(第2報) ..... 30  
ーレッドクローバースプラウトの脂質代謝調節効果ー
11. プロポリスの香りを活かした生活向上製品の開発(第3報) ..... 33
12. 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3報) ..... 37
13. 県産酒米の高品質化と低コスト化に関する研究(第2報) ..... 43

## 紙業部

14. 紙の高機能化と品質管理に関する研究(第1報) ..... 47  
ー紙の高機能化に関する研究ー
15. 紙の高機能化と品質評価に関する研究(第2報) ..... 51  
ー段ボール原紙の湿度環境変化を伴う静荷重試験ー
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8報) ..... 53  
ー和紙生産に適したコウゾの品質評価ー
17. 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9報) ..... 57  
ートロアオイの保存方法の開発ー

# 強度と弾力性を備えたバイオセラミックスの開発とバイオプラスチックとの複合(第2報)

—セルロースナノファイバーとセラミックスおよび高分子エマルジョンとの複合化—

浅倉秀一

Development of bioceramics with strength and elasticity and complex with bioplastics (II)

— Composites of cellulose nanofibers and ceramics or polymer emulsion —

Shuichi ASAKURA

産業用資材として広く使われている炭酸カルシウムと、粘着剤・接着剤やセラミックス成形用バインダーとしても使われる高分子エマルジョンについて、セルロースナノファイバー(CNF)との複合化を行った。炭酸カルシウムでは、これまでのアルミナやリン酸カルシウムと同様な湿式法で、CNFとの複合体を作製できた。解繊度の異なるCNFを5 wt%複合化し、成形時の加圧方法を変えて成形した試験片の曲げ強度を測定した結果、同じ圧力で成形したものは、解繊度による大きな違いはなかった。成形時に高い圧力をかけたものは、CNFの水素結合に由来するネットワークの間隔が小さくなるため、ひずみは小さくなるが、曲げ強度は上昇した。一方、アクリル系高分子エマルジョンの水分分散液とCNF水分分散液は、均一に混合およびフィルム化が可能であり、CNFを10 wt%添加すると、アクリルのみのフィルムと比べて引張強度は約10倍に、引張弾性率は約60倍向上した。

## 1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)とセラミックスとの複合化についてこれまで報告してきた<sup>1-5)</sup>。その中で母材のセラミックスは、樹脂との複合材と異なり、非焼成の状態では融着していないため、CNFのネットワークを欠陥なく形成させることで強度や靱性が発現することを述べた。また高分子についても、ポリビニルアルコールのような水溶性のものならば、CNFの水分分散溶液と混合し複合材料を作製することが可能である。無機粉体や高分子のいずれの場合においてもCNFの水分分散溶液を原料に用いて湿式プロセスで作製すれば、CNFが均一に分散した状態で複合体が形成できる。

CNFには、様々な種類のものが製造されており、中越パルプ工業(株)製では、CNFの素材としては、針葉樹、広葉樹、竹製のものがある。解繊度は低・中・高解繊さらには、解繊処理の方法を制御すれば、より解繊度の低いものや、数十 nm径のさらに高解繊のCNFもある。無機粉体と複合化し、CNFのネットワークが形成されるためには、CNFの長さは長い方が有利であるが、解繊度が高くなるにつれて、長さが極端に短くなっている訳ではないため、様々な形態を持つ無機粉体に対して低解繊から高解繊まで幅広いCNFの選択肢があるといえる。

CNFと無機粉体の複合体中では、無機粉体はCNFのネットワーク間に存在するため、水素結合で形成されているCNF間のネットワーク力が弱くなると思われる。無機粉体の形態に対するCNFとの組み合わせやCNFの添加割合、さらには成形時の圧力によってもCNFネットワークの密度が変化するため、それぞれのパラメータによって物性値にどれ程の違いが出るか調べておく必要がある。一方、高

子とCNFの複合の場合は、CNFを均一に分散させることができれば、強度や剛性が大きくなると予想できる。

そこで本研究では、無機粉体として炭酸カルシウムを用いて、CNFの解繊度や成形時の圧力による強度変化について調べた。さらに、セラミックスの成形時のバインダーとしても使われる水系の高分子エマルジョンと、CNFを複合したフィルムを作製し、物性を評価したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 セラミックススラリーの調整方法

CNFは、約1 wt%水分分散液(中越パルプ工業製、針葉樹由来の低解繊タイプ(Aタイプ)、高解繊タイプ(Cタイプ)およびさらに解繊度の高い超高解繊タイプ(Dタイプ)を用いた。炭酸カルシウムは試薬品(和光純薬製)を用いた。秤量した無機粉体に対して、5~20wt%の固形分の割合になるようにCNF溶液を少しずつ粉体が入った容器に加えていき、葉さじで攪拌しながらスラリーを調整した。

### 2.2 炭酸カルシウムの成形方法

10 mm×60 mmの短冊状にカットされた厚み40 mmの金型をムライト製の素焼き板に置いて、上から調整したスラリーを流し込んだ。この時、素焼き板に吸収される水の蒸発を助けるために、約80℃に温めたホットプレート上で行った。型に流し込んだスラリーの嵩は、水分が吸収されるにつれて徐々に減少していき、スラリーを全量流し込んだ後、水分が吸収され粘性が高くなった頃から金属製の押さえでスラリーを押し込んでいった。この時、金型と押さえの間から透明な水分が抜けてくる。手で押さえても水分が出なくなった後、熱プレス機に素焼き板も含めてセットし、熱プレス機の上板(約70 kg)を徐々に下ろし、70 kgが常にか

かる状態にして放置した。この時の金型にかかる圧力は、約1.2 MPaであった。この他、油圧プレス機で徐々に約250 MPaまで加圧して成形した試験片も作製した。

### 2.3 高分子エマルジョンとの複合方法

アクリル系エマルジョン(固形分約40 wt%、三井化学製アルマテックス)と、高解繊のCタイプよりも解繊度の高いDタイプCNF(固形分約1 wt%)を用いて、複合フィルムを作製した。フィルム中に含まれるCNFの固形分を、0、1、5、10 wt%になるように、エマルジョン溶液とCNF分散液を攪拌し、PP製のトレイに流し、室温で7日間乾燥させた後、40°Cで24時間真空乾燥させた。

### 2.4 評価方法

セラミックス成形体の曲げ強度は、万能試験機(島津製作所製AG-10TB)を用いて、支点間距離30 mmで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。

エマルジョンとCNFの複合フィルムは、ダンベル片型の6号形金型で打ち抜いた後、同様の万能試験機を用いて、つかみ具距離30 mmで、50 mm/minの速度で引っ張り、引張強度および引張弾性率を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 炭酸カルシウムとCNFの複合体

表1に炭酸カルシウムと解繊度が異なるCNFをそれぞれ5 wt%添加し作製した短冊試験片の曲げ試験の結果を示す。試験片はどれも、熱プレスの上板からの自重で約1.2 MPaでプレスしたものである。表1より、解繊度の低いものから高いもので傾向は見られず5.8~7.5 MPaを示した。これらの熱プレスの上板のみの荷重で作製した試験片の嵩密度は約1.05 g/cm<sup>3</sup>であった。炭酸カルシウムの密度が2.7 g/cm<sup>3</sup>、CNFの密度が1.5 g/cm<sup>3</sup>であることから、自重での熱プレスでは、多孔体が形成されているといえる。本研究では、非焼成であるため、無機粒子同士の融着はない。炭酸カルシウムは水に少し溶解するが、炭酸カルシウムのみで同様に成形すると、バラバラになって全く形作ることができないことから、結合剤の役割を果たすものが必要がある。CNFはその結合剤の役割を果たし、CNF同士が形成するネットワークによって成形することができる。また、この強固なネットワークが緻密化を妨げることにより、多孔体が形成されたといえる。高解繊(Cタイプ)の割合を10 wt%、20 wt%と増やすと、強度はそれぞれ12 MPa、19

表1 CNFの種類・割合・加圧による炭酸カルシウム複合体の曲げ試験結果

	低解繊5%	高解繊5%	超高解繊5%
曲げ強度(MPa)	5.8	7.5	5.8
ひずみ(%)	1.2	1.5	1.0
高解繊10%	高解繊20%	低解繊5%加圧	高解繊5%加圧
12.1	19.1	30.0	29.2
1.7	2.8	0.65	0.57

MPaと上昇した。

次に、炭酸カルシウム/CNF複合スラリーを熱プレス時に約250 MPaの高い圧力をかけて成形したものは、厚みが上記の自重で作製したものより約半分の3.4 mmまで圧縮され、嵩密度は2.2 g/cm<sup>3</sup>であった。CNFには低解繊のものと高解繊のものを用いて、それぞれ5 wt%添加させて加圧成形したが、どちらも曲げ強度は変わらず、約30 MPaであり、ひずみは0.6%前後であった。この結果から、空隙率が低くなり、CNF同士も高密度なネットワークを形成することで強度が上昇したと考えられる。また、約4 μmの粒径を持つ炭酸カルシウムに対しては、低解繊と高解繊のCNFの繊維径の差から生じるネットワークの強度の差が及ぼす影響は小さい結果となった。

### 3.2 高分子エマルジョンとCNFの複合体

アクリル系エマルジョンは、粘着剤や接着剤として用途の他、セラミックス成形のバインダーとしても使われている材料である。エマルジョンには、有機溶媒系のものと水分散系のものがあるが、水分散したアクリルエマルジョンでは、CNF水分散液中に攪拌しながら加えていくと、分離することなく均一な混合液が作製できた。これを溶媒キャスト法でフィルム化したものの引張試験結果を図1に示す。CNFは、アクリルの固形分に対し、1、2.5、5および10 wt%になるように添加した。図1より、引張強度は、CNFが含まれていないアクリルエマルジョンのみで作製したフィルムより5 wt%の添加で約5倍、10 wt%の添加で約10倍に上昇した。

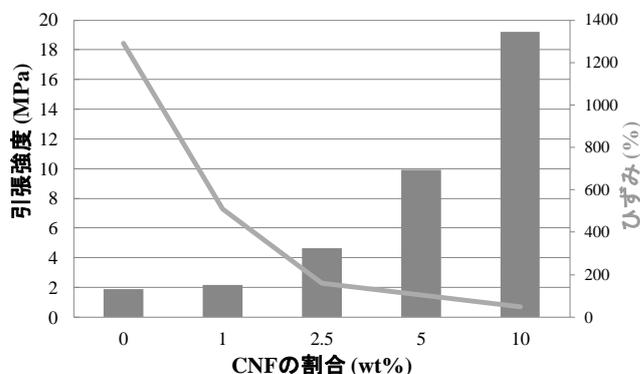


図1 アクリル系高分子エマルジョンとCNFの複合フィルムのCNFの割合による引張強度の変化

一方、フィルムの伸びは約1300%あったものが、CNFを添加することで伸びは小さくなり、10 wt%添加することで48%まで伸びなくなった。一方引張弾性率は、図2よりCNFを10 wt%添加すると約60倍まで上昇した。このように、オレフィン等のペレットを原料としたプラスチックと熔融混練した場合と異なり、水系の高分子エマルジョンとCNFを湿式プロセスで混ぜることで、容易にCNFの均一分散が可能であり、その結果大幅な引張強度・弾性率の向上が見られた。CNFは解繊度の高いDタイプのCNFを用いたが、さらに解繊度の高いシングルナノサイズの径のCNFでは、比表面

積がさらに大きくなるため、少ない量でも強固なネットワークの形成が期待でき、今回とは異なる結果がでると思われる。

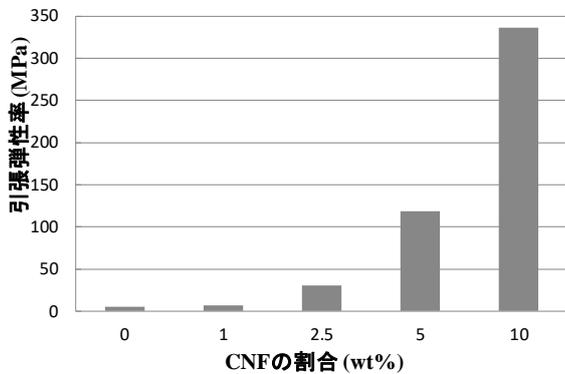


図2 アクリル系高分子エマルジョンとCNFの複合フィルムのCNFの割合による引張弾性率の変化

#### 4. まとめ

本稿では、炭酸カルシウムと高分子エマルジョンに対し、CNFの解繊度や割合、成形方法による強度変化について述べた。CNFは解繊度が高くなるにつれて、増粘効果や比表面積が大きくなり、CNF同士の水素結合によるネットワークの緻密性も高まるが、セラミックスと複合した結果、機械的解繊のCNFでは、低解繊と高解繊には大きな差異は見られなかった。一方、高分子エマルジョンと複合化した結果、引張強度は大きく上昇したが、シングルナノのCNFを用いた場合、1wt%以下の少量でも効果があるという報告がある。今後は、シングルナノサイズのCNFと、石灰を含んだセラミックスやエマルジョンとの複合についても試してみる予定である。

#### 【参考文献】

- 1) 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
- 2) 浅倉秀一, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 12, pp. 1-4, 2018
- 3) 浅倉秀一, 成形加工, 30(6), pp. 243-245, 2018
- 4) 浅倉秀一, 繊維機械学会誌, 71(4), pp. 228-232, 2018
- 5) 浅倉秀一, *Fine Ceramics Reports*, 35(2), pp.69-73, 2017

# 石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究(第1報)

藤田和朋、赤塚久修

## Application development of Raw-lime Washing Sludge ( I )

Kazutomo FUJITA and Hisanobu AKATSUKA

本研究では、石灰水洗ケーキの基本物性(外観、粒度分布、基本組成)を把握するとともに、重金属吸着性を評価した。同ケーキは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の粉碎粒子からなり、土壤汚染対策法で規定する重金属類の内、8種類で吸着効果が確認できた。さらに、同ケーキの吸着性や吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上で重要となるpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導度の溶液挙動を検証した。アルカリ添加の場合、pH及び電気伝導率は、蒸留水への添加とほぼ同様な傾向となることが確認できた。一方、酸添加の場合は、蒸留水への添加と同傾向は同じであるが、水洗ケーキの緩衝作用からpHで4程度高めに推移し、電気伝導率は低めに推移することがわかった。

### 1. はじめに

石灰水洗ケーキは、石灰製造時に大量に副生する不純物の混ざった微粒子炭酸カルシウムである。大垣地区だけで年間数十万トン副生され、殆どが未利用のまま自社管理地に埋め戻されている。近年保管場所の問題も顕著化し、外に出せば産業廃棄物扱いで、有効活用が大きな課題となっている。一方、昨今は重金属類に対する規制が強化され、土壤汚染対策法では人工物(セメント、無機焼成灰、汚泥等)はもとより、天然土であっても道路やトンネル、造成等開発したものは、重金属の溶出抑制対策が義務づけられ、大きな負担となっている。

そこで本研究では同ケーキでカルシウム系の重金属溶出抑制剤を開発し、自身の有効活用を目指すとともに、人工物や天然土から溶出する重金属の抑制対策への貢献を目指す。

従来から生石灰や消石灰で検討され、重金属の吸着性は確認されていたが、これらはアルカリ性が高く、使用面において問題となる場合が多かった。これに対し、同ケーキは中性(弱アルカリ性)の炭酸カルシウムの微粒子が主成分である。このため、環境負荷も小さく、中和処理の問題も少なく、利用範囲は格段に広がる。さらに最近、鉄やマグネシウム等の微量金属が同抑制剤の重金属吸着効果を高める可能性が指摘されており、同ケーキはこれらの微量金属種を多く含んでいる特徴がある。そのまま微粒子であることも反応性やコストには有利である。そこでこれらの実用性や可能性を期待し、本研究を推進する。

本年度は、石灰水洗ケーキの基本物性を把握するとともに、先ず重金属吸着性を中心に検証することとした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 石灰水洗ケーキの物性評価

同ケーキの基本物性を把握するため、採取時期や場所が異なる2種類の石灰水洗ケーキ①②を試験試料として用い、外観や粒度分析、そして微量成分を含めた基本化

学組成を次のとおり評価した。

#### 1) 外観

石灰水洗ケーキ①②を(株)日立ハイテクノロジーズ製 Miniscope TM3030にて、加速電圧15 kVで反射電子像を観察した。

#### 2) 粒度分布

石灰水洗ケーキ①②を日機装(株)製 Microtrac MT3300EX II (レーザー回折・散乱式)にて、粒度分布を測定した。

#### 3) 基本組成

石灰水洗ケーキ①②をJIS R9011 石灰の試験方法<sup>1)</sup>によって、組成分析を行った。

#### 2.2 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

石灰水洗ケーキの重金属溶出抑制剤への応用の可能性を見極めるため、試料として前章の石灰水洗ケーキ②を用い、土壤汚染対策法で規定する重金属類(As、Pb、Cd、Se、Hg、B、F、Cr)<sup>2)</sup>に対する吸着性を評価した。土壤汚染に係る環境基準を定めた平成3年8月23日環境庁告示第46号<sup>3)</sup>による検液作成方法を参考に、次のとおり模擬汚染水を作成し、石灰水洗ケーキの重金属吸着量を測定した。

1) 重金属類(As、Pb、Cd、Se、Hg、B、F、Cr)標準液を希釈し、所定の濃度に模擬汚染水を調整。

2) 模擬汚染水150 mlをフラスコに入れ、その中に15 gの石灰水洗ケーキ②を投入し、振とう(6時間、毎分約200回、振とう幅4~5 cm、常温、常圧)。

3) 攪拌終了後、溶液を遠心沈降分離(毎分約3000回転、20分間)し、上澄み液の濃度を測定。

4) 試験前後で汚染水の濃度を比較。

重金属類の吸着量は汚染水濃度と上澄み液の濃度の差として求めた。ここで重金属類の濃度はJIS K 0102 工場排水試験方法<sup>4)</sup>に準拠して測定した。また、各重金属の所定の模擬汚染水濃度は、表1のとおり土壤の汚染に

係る環境基準を定めた平成3年8月23日環境庁告示第46号で定められる基準値の10～1000倍とした。

表1 石灰水洗ケーキの重金属吸着性に関する測定条件

	土壤環境基準 (環境46号)	低濃度 (環境基準10倍)	中濃度 (環境基準100倍)	高濃度 (環境基準1000倍)
Cr	50ug/L	0.5mg/L	5mg/L	50mg/L
As	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Pb	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Cd	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Se	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
B	1mg/L	10mg/L	100mg/L	1000mg/L
Hg	0.5ug/L	5ug/L	50ug/L	500ug/L
F	0.8mg/L	8mg/L	80mg/L	800mg/L

### 2.3 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

同ケーキによる重金属の吸着メカニズムは、対象の重金属元素の特性や、同ケーキとの相互作用、さらには介在する水が複雑に関係することから、十分に解明されていないのが現状である<sup>5)</sup>。また、今後吸着だけでなく、吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上でも、降雨、水質、地質等のpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導率の溶液挙動を把握することは、重要と考えられる。

そこで前章の石灰水洗ケーキ②100 gと蒸留水1000 gをそれぞれ1Lビーカーに入れ、十分攪拌して均一なスラリーとしたものと、比較として蒸留水1000 gのみを1Lビーカーに入れたものを用意した。そしてpH調整剤として、酸性側に硫酸と、アルカリ性側に水酸化ナトリウムを添加し、酸・アルカリ添加によるpH、電気伝導率の挙動を評価した。pH調整剤の添加量は、1Lの蒸留水のみ添加して所定のpH(概ね0-14)となることを確認し、同量を同スラリーにも添加した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 石灰水洗ケーキの物性評価

外観、粒度分布、基本組成の結果を図1、2と表2に示す。外観から砕かれたような角のある数十 $\mu\text{m}$ の粒子と数 $\mu\text{m}$ 前後の細かい粒子が確認できる。また粒度分布から、1 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ を中心とした粒子であることが判明した。①②の平均粒径はそれぞれ9.3、22.2 $\mu\text{m}$ と幅があるが、粉碎状況や鉱物物性のばらつきによって、粒度のピークが変わるためと考えられる。石灰水洗ケーキは、炭酸カルシウム鉱石を採掘し、粗粉碎を行って表面の不純物を含む細かい粉碎粉が主成分の水洗汚泥であるため、角張った粗粒子や微粒子が混合していると考えられる。

また基本組成の結果では、比較として同じ地区の炭酸カルシウム(水洗して残った製品側)を併記するが、概ね同様な基本組成である。僅かではあるが、採掘鉱石の表

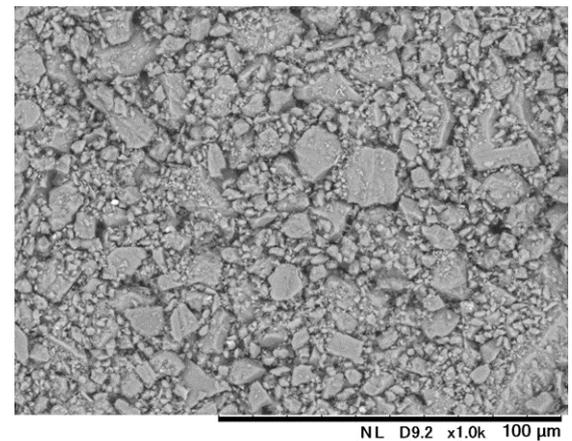
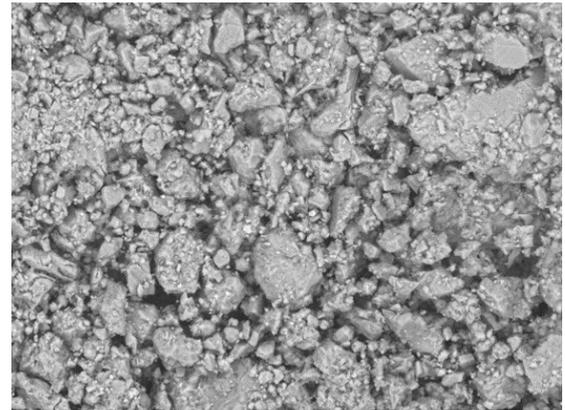


図1 石灰水洗ケーキの外観(上図①、下図②)

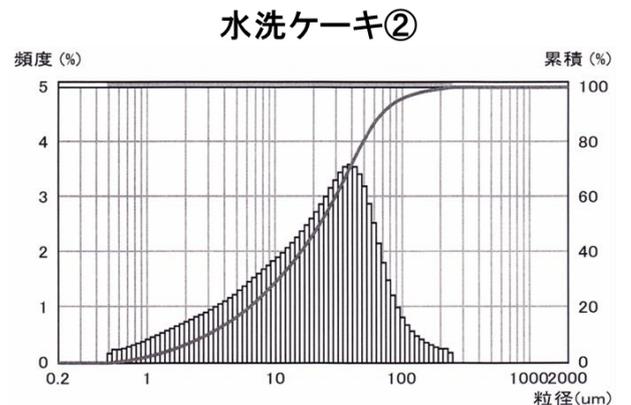
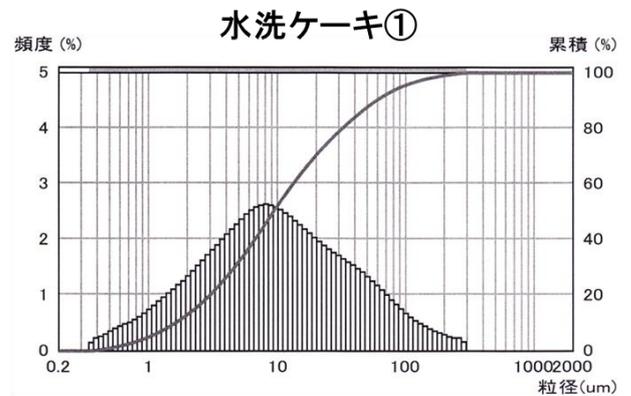


図2 石灰水洗ケーキの粒度分布

面不純物を含むため、製品と比較すると、ややCa分が少なく、Al、Fe及びSiと酸不溶分が多い傾向がある。さらに天然物のため、多少成分にばらつきがあると考えられる。

表2 石灰水洗ケーキの基本組成

	県内産石灰	水洗ケーキ①	水洗ケーキ②
ig. loss	42.42~43.76	39.71	41.84
SiO <sub>2</sub> + Insol.	0.27~3.27	6.31	3.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~0.26	2.03	1.25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01~0.25	1.2	0.71
CaO	50.75~55.93	48.1	52.74
MgO	0.27~4.05	0.48	0.55

(単位:%)

### 3.2 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

結果を表3に示す。大きな吸着効果が確認できた重金属は、As、Pb、Cd、Se、Hgで、高濃度ではFの効果があり、CrやBは、あまり吸着効果が見られなかった。中性(弱アルカリ性)の同ケーキに、規制される多くの重金属類に対して大きな吸着効果が確認できたことは、大きな成果である。石灰水洗ケーキの用途展開に期待が持てる結果となった。

表3 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

吸着効果	重金属類	低濃度 (環境基準の10倍)		中濃度 (環境基準の100倍)		高濃度 (環境基準の1000倍)	
		汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)
小	Cr	0.5	10.0	5	10.0	50	6.0
大	As	0.1	91.0	1	78.0	10	45.0
大	Pb	0.1	99.0	1	99.9	10	100.0
大	Cd	0.1	99.0	1	99.9	10	100.0
大	Se	0.1	78.0	1	75.0	10	60.0
小	B	10	20.0	100	22.0	1000	18.0
大	Hg	0.005	90.0	0.05	99.0	0.5	85.2
中	F	8	3.8	80	22.5	800	52.5

### 3.3 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

pHと電気伝導率の挙動結果をそれぞれ図3、4に示す。アルカリ性側のpHは同スラリー自体が弱アルカリ性であるため、弱アルカリ領域(水酸化ナトリウムの添加量が0~0.01 g)では蒸留水のみと比較して高めに推移するものの、高アルカリ領域(同添加量が0.1 g以上)では、蒸留水と同スラリーとの挙動はほぼ同じである。またアルカリ性側の電気伝導率の挙動は、蒸留水と同スラリーともに全アルカリ領域においてほぼ同様であった。この結果から、添加した水酸化ナトリウムは同スラリー中においても蒸留水と同様に遊離した状態であると考えられる。

一方酸性側では、pHの全領域において、炭酸カルシウムの酸に対する下記の緩衝作用が働くため、全体的に蒸留水のみと比較してpHは4程度高めに推移するが、挙動はほぼ同様であることが分かった。しかし、電気伝導率は

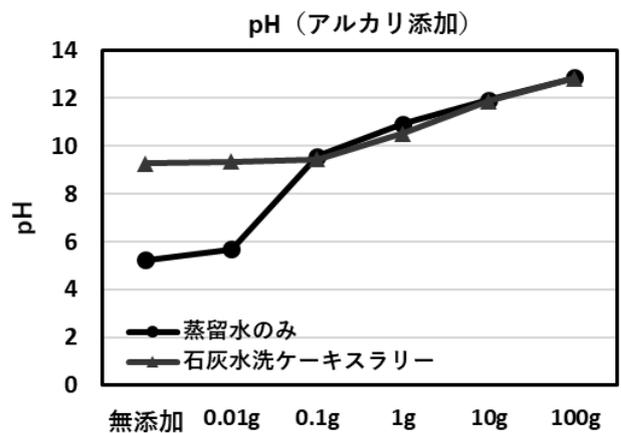
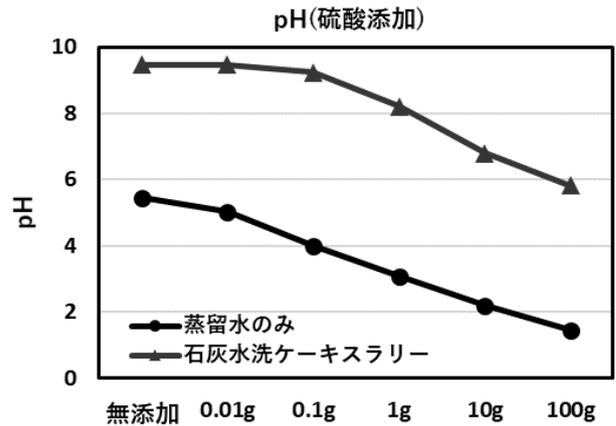


図3 pHの挙動

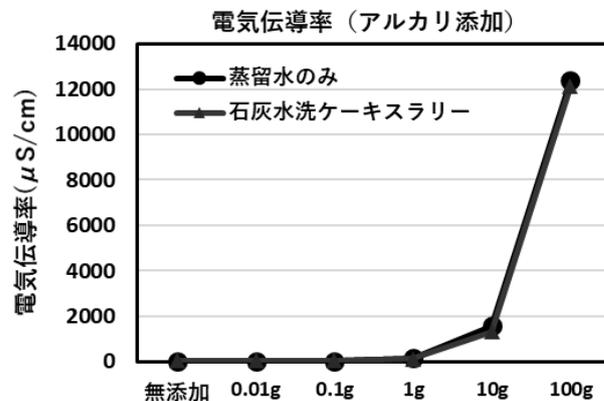
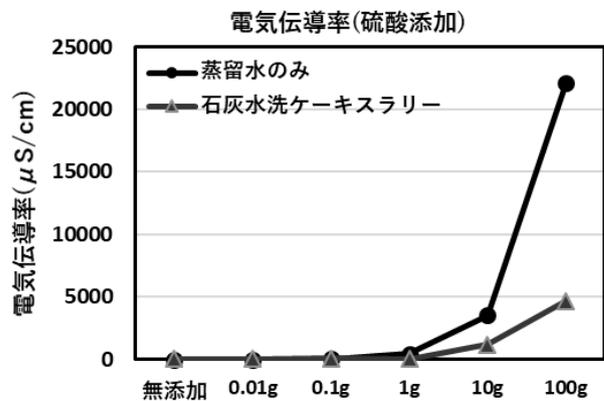
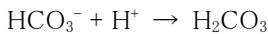
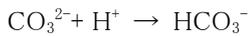


図4 電気伝導率の挙動

硫酸添加量が0.1 gまでは蒸留水とほぼ同様であるが、それ以上は添加量が多くなる程、同スラリーの方が著しく低くなる事が確認できた。この原因の一つは、酸に対して石灰水洗ケーキが溶解する関係があり、下記の炭酸カルシウムと硫酸との反応において、難溶性の硫酸カルシウムが生成することによって、電気伝導率が低下したと考えられる。ただ、塩基性の炭酸カルシウムと酸との関係は、炭酸カルシウム表面のイオン交換性や、反応性の水酸基との関係等、複雑に要因が絡むと考えられる。

#### ◎炭酸カルシウムの緩衝作用



#### ◎炭酸カルシウムと硫酸の反応



## 4. まとめ

本年度は、石灰水洗ケーキの基本物性を把握するとともに、重金属吸着性を評価した。さらに、同ケーキの吸着性や吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上で重要となるpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導率の溶液挙動を検証した。その結果以下のことが判明した。

### 1) 外観及び粒度分布

砕かれたような角のある  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  を中心とした粒子で、平均粒径は数十  $\mu\text{m}$  であった。

### 2) 重金属吸着性

大きな吸着効果が確認できたものは、As、Pb、Cd、Se、Hgで、高濃度ではFの効果もあり、CrやBはあまり吸着効果が見られなかった。

### 3) 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

アルカリ(水酸化ナトリウム)添加の場合、蒸留水の添加と比較して、pH及び電気伝導率とのほぼ同様な溶液挙動が確認できた。一方、酸(硫酸)添加の場合は、同比較で、水洗ケーキ(主成分炭酸カルシウム)の緩衝作用から傾向は同じであるがpHで4程高めに推移し、電気伝導率は低めに推移することがわかった。酸性側では、酸による同ケーキの溶解、イオンの結合による不溶化物の生成、同ケーキ表面で生じるイオン挙動などにより、複雑な要因が絡むためと考えられる。

## 【謝 辞】

本研究の推進あたり、岐阜県石灰工業協同組合様、ドミ環境株式会社の関係者様に厚く御礼申し上げます。

## 【参考文献】

- 1) 日本工業規格 JIS R9011(2006) 石灰の試験方法
- 2) 環境省 土壤汚染対策法 第2種特定有害物質(重金属等)
- 3) 環境省 土壤環境基準 平成3年8月23日環境庁告示第46号
- 4) 日本工業規格 JIS K0102(2016) 工場排水試験方法
- 5) 和田信一郎, 土壤環境ニュース, Vol.60, 特別寄稿 不溶化にもつと科学を, 2009

# 木質バイオマス由来機能性成分の利用技術の開発

足立良富、奥村和之、横山慎一郎

Development of application technology using functional compound from wood biomass

Yoshitomi ADACHI, Kazuyuki OKUMURA and Shin-ichiro YOKOYAMA

木質バイオマス由来の機能性成分であるヒノキ酸の応用利用のため、繊維素材にヒノキ酸の持つ抗菌性を付与する技術の開発を試みた。ヒノキ酸の付与加工は、ヒノキ酸のカルボキシ基と綿布の水酸基が、架橋剤を介して化学結合するよう設計した。ヒノキ酸を2.5%(w/v)SDS水溶液に溶解し、飽和水溶液のヒノキ酸溶解度はおよそ0.8 mg/mLであった。これを用いてヒノキ酸付与加工綿布を作製し、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性試験を行った。その結果、抗菌活性が見られ、ヒノキ酸が黄色ブドウ球菌に有効な抗菌物質である可能性が示唆された。しかし、洗濯により抗菌活性が低下したことから、本研究で作製した綿布は、一定量のヒノキ酸は担持されているものの、化学結合以外の付着によってもヒノキ酸が綿布に残留していると考えられた。

## 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<sup>1-3)</sup>。さらに、同蒸留法で得られたヒノキ精油から独自の精製技術を用いて、精油成分の一つであるヒノキ酸の精製に成功した<sup>4-6)</sup>。

ヒノキ酸は、従来技術では精油当たり0.08%の着色結晶しか得られず、その機能性については一部抗真菌性や抗蟻性等が知られているのみである<sup>7,8)</sup>。新規の抽出・精製技術は、高純度の白色結晶として約2%の高回収率にてヒノキ酸が得られ、その機能についても体臭原因菌等に対する抗菌活性を確認している<sup>4-6)</sup>。

ヒノキ酸は希少ゆえに知見が少なく、新規性の高い素材であり、幅広い分野に利用できる可能性があることから、樹脂や繊維、紙等有機材料への機能性付与技術の開発を目指す。

本研究では、ヒノキ酸の利用を図る第一歩として、抗菌活性を利用して、菌の増殖抑制による抗菌機能を持った繊維の開発を目標とする。繊維素材へのヒノキ酸の付与技術を開発し、抗菌機能の保持や堅ろう度等を評価する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ヒノキ酸飽和水溶液の調製

界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の2.5%(w/v)水溶液を200 mL調製し、ヒノキ酸500 mgを加えて1時間攪拌した。次に50℃にて1時間加熱した後、室温にて徐冷されるまで攪拌した。水溶液にヒノキ酸が溶け残っていることを確認し、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)を用いてろ過した。得られたろ液をヒノキ酸飽和水溶液として、以降の試験に用いた。また、

回収されたヒノキ酸不溶分は、蒸留水で洗浄後、乾燥した後に重量を測定した。

### 2.2 ヒノキ酸の付与加工

ヒノキ酸飽和水溶液100 mLに、架橋剤として水系ブロックドイソシアネートSU-268A(明成化学工業株式会社)を2 mL加えて攪拌した。このヒノキ酸-架橋剤混合液に、200×300 mmの綿布(JIS L 0803準拠 染色堅ろう度試験用添付白布、一般財団法人日本規格協会)を浸し、5 kg/cm<sup>2</sup>加圧のマンゲルを用いて、余分な混合液を除いた。混合液を含浸させた綿布を60℃にて1時間送風乾燥し、次に架橋反応のため130℃にて30分間熱処理を行った。徐冷後、加工した綿を2.5%(w/v)SDS溶液500 mLで3回洗浄し、蒸留水ですすいだ後、60℃にて乾燥した。

### 2.3 加工綿布の抗菌性試験

ヒノキ酸付与加工を行った綿布を用いて、抗菌性試験を行った。試験菌種には黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* NBRC 12732を用いた。試験方法はJIS L 1902 菌液吸収法に準じ、綿100%の白布を対照とした。試験片約0.4 g(n=3)に適宜調製した菌液0.2 mLを接種し、接種直後および37℃18時間培養後に洗い出し用生理食塩水20 mLを加えてボルテックスミキサーで攪拌した。洗い出し液を採取して希釈系列を作成し、混釈平板培養法により洗い出し液の生菌数を算出した。また、SEKマーク繊維製品の洗濯方法(一般財団法人繊維評価技術協議会)に準じて、加工綿布を液温40℃の水とJAFET標準配合洗剤(一般財団法人繊維評価技術協議会)を用いて10回洗濯し、この洗濯後綿布についても抗菌性試験を行った。

抗菌性の評価は、生菌数の常用対数値を用いて、接種直後から18時間培養後までに増加した生菌数を増殖値、対照の増殖値から加工綿布の増殖値を差し引いた値を抗菌活性値とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ヒノキ酸付与綿布の作製

ヒノキ酸を繊維素材に付与するため、官能基であるカルボキシ基を利用した固定方法を検討した。繊維素材として、水酸基を多数持つセルロースを主成分とする木綿を選択した。これに架橋剤としてブロックドイソシアネートを用いることで、水酸基とカルボキシ基を介してヒノキ酸が化学的に結合した綿布の作製を計画した。

架橋剤は水系であり、親水性の低いヒノキ酸は水溶液を調製する必要があるため、界面活性剤を用いて、ヒノキ酸の飽和水溶液を調製した。水酸基を持たず、架橋反応を妨害しない界面活性剤としてSDSを採用した。2.5%(w/v)SDS水溶液200 mLにヒノキ酸を過剰量加え、加温と攪拌により十分に溶解を促進した後、室温下にて不溶分をろ過回収した。その結果、加えたヒノキ酸500 mgのうち、323 mgが回収された。回収ロス率を10%と想定し、約160 mgのヒノキ酸が2.5%(w/v)SDS水溶液に溶解したと考えられ、溶解度はおよそ0.8 mg/mLと推測された。

#### 3.2 ヒノキ酸付与加工綿布の抗菌性試験

ヒノキ酸付与加工を行った綿布を用いて、黄色ブドウ球菌 *S. aureus* NBRC 12732に対する抗菌性試験を行った。表1より、ヒノキ酸付与加工綿布が黄色ブドウ球菌に対する抗菌活性を有していることから、ヒノキ酸が体臭原因菌だけでなく、黄色ブドウ球菌にも有効な抗細菌物質である可能性が示唆された<sup>4,6)</sup>。

表1 ヒノキ酸付与加工綿布の抗菌性試験

試験菌種		黄色ブドウ球菌 <i>Staphylococcus aureus</i> NBRC 12732		抗菌活性値
		生菌数の常用対数値(小数点以下2桁)		
		接種直後	18時間培養後	
洗濯前	加工綿布	4.55	4.87	<b>2.1</b>
	対照	4.55	7.02	
洗濯後	加工綿布	4.63	5.41	<b>1.6</b>
	対照	4.63	7.03	

抗菌活性値=対照の増殖値 - 加工綿布の増殖値 (小数点以下1桁)  
増殖値=18時間培養後の生菌数-接種直後の生菌数 (常用対数値)

洗濯前の加工綿布が抗菌活性値2.1を示し、これはJIS L 1902(繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果)における効果基準の2.0を超えており、抗菌効果が認められた。しかし、SEKマーク繊維製品認証基準(防菌防臭加工:一般財団法人繊維評価技術協議会)である2.2以上には及ばなかった。また、洗濯後の加工綿布では、抗菌活性値が1.6と洗濯前の値から低下しており、一定の増殖抑制効果は見られたものの、JIS L 1902の効果基準を下回った。

これらのことから、本研究で作成したヒノキ酸付与加工綿布は、ヒノキ酸を一定量担持しており、抗細菌機能を有していた。しかし洗濯により抗菌活性が低下することから、

ヒノキ酸の固定が不完全であり、化学的結合以外の付着によりヒノキ酸が綿布に残留していると考えられる。

ヒノキ酸のカルボキシ基の利用と抗細菌性の維持は、ヒノキ酸の構造と機能の関わりを検討し、応用利用する上で重要な情報となる。今後、ヒノキ酸の固定を確認するため、有機溶媒洗浄した加工綿布や、架橋剤不使用の加工綿布を作製し、抗菌性試験を行う予定である。

### 4. まとめ

木質バイオマス由来の抗細菌成分であるヒノキ酸の応用利用を目指し、ヒノキ酸を付与した布地の作製とその抗菌活性を評価した。

ヒノキ酸付与加工は、ヒノキ酸のカルボキシ基と架橋剤を介してヒノキ酸が綿布に固定されるよう設計した。水系の架橋剤と混合するため、ヒノキ酸の飽和水溶液を調製した結果、2.5%(w/v)SDS水溶液に対し、ヒノキ酸の溶解度はおよそ0.8 mg/mLであった。

作製したヒノキ酸付与加工綿布を用いて、黄色ブドウ球菌 *S. aureus* NBRC 12732に対する抗菌性試験を行った結果、抗菌活性が見られ、ヒノキ酸が黄色ブドウ球菌に有効な抗細菌物質である可能性が示唆された。また抗菌活性値がJIS L 1902の抗菌基準を上回り、繊維製品として抗菌効果が認められた。しかし、洗濯により抗菌活性値が低下したことから、本研究で作製した綿布は、一定量のヒノキ酸は担持されているものの、架橋以外の付着によりヒノキ酸が綿布に残留していると考えられる。

引き続き加工方法や洗浄方法を検討し、ヒノキ酸の固定と抗細菌性の保持に関して研究を行う。

#### 【謝辞】

架橋剤を提供頂きました明成化学工業株式会社様に深謝いたします。

#### 【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) 足立良富ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 12, pp.12-14, 2018.
- 5) 棚橋光彦, 横山慎一郎, 足立良富, 特開2019-0341454
- 6) 棚橋光彦, 横山慎一郎, 足立良富, 特開2019-0341455
- 7) Hideo Ohashi *et al.*, *Holzforschung*, 48, pp.193-198, 1994.
- 8) 王ら, 森林バイオマス利用学会誌, 8(1), pp.13-19, 2013.
- 9) 奥田治, 薬学雑誌, 72, pp.703-705, 1952.

# プラスチック材料の品質向上技術の開発(第1報)

## —リサイクルPE/PP材料の定量化手法の開発—

足立隆浩、栗田貴明、浅倉秀一

Development of technology for improving the quality of plastic materials ( I )  
- Development of quantification method of recycled PE and PP blending material-

Takahiro ADACHI, Takaaki KURITA and Shuichi ASAKURA

リサイクル材料の品質向上に寄与するために、ポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)の含有率を簡便に定量化する測定手法の開発を行った。まず含有率が明らかで、かつ均一なPE/PP混合サンプルを作製し、その後、示差走査熱量計(DSC)およびフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による混合物中のPE含有率の定量化を行った。混合サンプルは、バッチ式で混練することで量論比に近い割合のサンプルが得られた。また、DSCを用いてPEの吸熱量を測定した結果、比較的良好な精度でPE含有率を定量できる検量線が得られた。またIRにおいても透過法を用いて、PEとPPに由来するピークを測定することにより、良好な精度でPE含有率を算出する指標となる検量線が得られた。

### 1. はじめに

プラスチックによる海洋汚染問題が話題になる中、これまで以上に、プラスチックごみを減らし、リサイクルしていく循環型社会の形成が求められている。リサイクル材料はバージン材料と比較して、熱履歴の影響により物性が低下することがあるが、用途を選択することやバージン材料と複合することで品質を保っている。身の回りのプラスチックの中でポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)は、買い物用レジ袋や農業用のフィルムなどの用途や、液体製品の容器などの多くの用途に使用され、プラスチック全体の半数の生産量を占めている。この広い用途故に、ペットボトルや卵のパックなどの分別しやすいものと異なり、様々な形態のものが廃棄される。2016年に排出された廃プラスチック899万トン中でも55.4%がPE、PPとなっていることから<sup>1)</sup>、特にPEとPPに関して廃プラスチックの中から選別し、物性を把握することは必然的にリサイクル率を高めることになる。

PEとPPはどちらも比重が1以下であるが、これ以外の大数のプラスチックは比重が1以上であるため選別は比較的容易である。PEとPPは同じオレフィン系高分子であるため、両者の分別は困難でも、PEとPPの混合材料をリサイクル材料として用いる場合もある。ただし、両者は融点等の物性が異なるため、それぞれの比率を定量化することは重要であり、この値はリサイクル材料としての物性や、バージン材料をどれ程加えて製品化するかなどの指標となる。現在の混合リサイクル材料中の定量は、凍結粉碎した粉末を有機溶媒に溶かし、核磁気共鳴装置(NMR)で測定する手法を用いるなどコストがかかる。従って、日常的に低コストで品質管理ができる手法が求められている。

そこで本研究では、PEとPPを原料にして、組成が明らかで均一なサンプルを作製し、プラスチック分析では最も一般的な示差走査熱量計(DSC)とフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、簡便に定量化する手法について

開発を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試験サンプルの作製

##### 2. 1. 1 熔融混練によるサンプル作製

PEとPPのバージン材料を所定の割合にドライブレンドしたものを、2軸押出機またはバッチ式の混練機を用いて溶解させて混合材料を作製した。PEはノバテック製HJ580(高密度PE)を、PPにはサンアロマー製PM900Aを用いた。

2軸押出機(Thermo Fisher Scientific製 Process11)では、装置の温度を180℃から200℃に設定して、回転数をそれぞれ50、100、150、200 rpmとしてサンプル作製を行った。

バッチ式の混練装置(Brabender製 PL2000)では、装置の温度を190℃、回転数を30 rpmとし、混練時間をそれぞれ5、15、30、45、60、90分としてサンプル作製を行った。

##### 2. 1. 2 凍結粉碎によるサンプル作製

ペレット状のPEとPPそれぞれを、凍結粉碎機(日本分析工業製 JFC-300)を使用して粉末状にした。その後、それぞれの粉末を以下の重量比になるように混合し、180℃に加熱した熱プレスでプレート状のサンプルを作製した。PEとPPの重量比については、PE:PP=10:90、30:70、50:50、70:30、90:10の5種類とした。

#### 2. 2 DSCによる評価

DSC(TA instruments製 DSC2500)を用い、サンプルの測定を行った。測定は熱履歴を一定とするために、最初に10℃/minで40℃から200℃まで昇温して溶解させた後、5℃/minで40℃まで冷却し、最後に5℃/minで再び200℃まで昇温した。分析は2回目の昇温時のPE、PPそれぞれの融解ピークの吸熱量について行った。測定サンプルは各作製条件につきそれぞれ5点とした。これにより得ら

れた値を元に近似直線を引き、未知試料の検量線として相応かどうかの検討を行った。それぞれの測定結果について、TA instruments製のTRIOSソフトウェアで解析を実施し、PEとPPの吸熱量の合計に対するそれぞれ吸熱量の割合の標準偏差を求めて評価した。

### 2.3 IRによる評価

2.1.1および2.1.2で作製したサンプルをFT-IR(日本分光製 FT/IR-6200)を用いて分析を行った。測定手法は、透過法を用いた。サンプルは透過法を行える程度の厚さにするため、角度可変スライサー(日本分光製 HW-1)を用いて約10 μmの薄片状に加工した。サンプルはそれぞれの条件で5点作製して測定した。解析方法については、PEとPPがそれぞれ特有のピークを持つことが知られているため、PE由来のピークの強度(719 cm<sup>-1</sup>)とPP由来のピークの強度(841 cm<sup>-1</sup>)を比較することで検量線を作製し、評価した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 試験サンプルの作製手法の検討

2軸押出機およびバッチ式の混練で、PE:PP=10:90の重量比で作製したサンプルをDSCで測定した。それぞれの測定結果について、PEとPP合計の吸熱量に対するPEの吸熱量の割合(以下、PE率とする)を求め、吸熱量およびPE率の標準偏差について解析した結果を表1および表2に示す。

表1は2軸押出機により作製したサンプルの結果である。この手法ではPE吸熱量の各条件における5点の測定値のばらつきが標準偏差として約2から5と大きくなった。これは、PEとPPを所定の割合に保ったまま2軸押出機のスクリューに投入することが困難なためバラつきが生じ、また、PEとPPの流動性も異なるため、均一に分散したサンプルの抽出ができていないためと考えられる。

表1 2軸押出機により作製したサンプルのDSC測定結果

回転数 (rpm)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
50	17.4	76.1	18.4	5.3	4.7
100	12.6	82.7	13.2	2.2	2.0
150	17.2	83.7	17.0	3.2	2.5
200	12.1	83.0	12.7	4.3	4.2

表2はバッチ式の混練により作製したサンプルの結果である。いずれの混練時間においてもPE吸熱量のばらつきは標準偏差として1.2以下となった。2軸押出機の場合と比べ、バッチ式のためPEとPPの割合は投入割合と同じになり、5分以上の混練時間で均一なサンプルが作製できたものと考えられる。

表2 混練により作製したサンプルのDSC測定結果

混練時間 (分)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
5	13.1	85.0	13.4	0.7	0.9
15	13.6	83.6	14.0	0.6	0.4
30	13.7	85.0	13.8	0.5	0.3
45	13.8	86.2	13.8	1.0	0.9
60	13.6	81.5	14.3	0.6	0.4
90	12.3	79.5	13.4	1.2	0.9

### 3.2 DSCによるPE含有率の定量化

PE含有率を5 ~ 50 wt%と変化させたPE/PP混合サンプルをバッチ式の混練により作製し、DSC測定を行った結果を表3に示す。PE吸熱量およびPE率のどちらにおいても、PE含有率と正の相関があった。またPE吸熱量の値のばらつきは、低含有率側で比較的低く、高含有率側になると約2から4と比較的大きくなった。一方、PE率に関してはいずれのPE含有率においてもばらつきは小さくなった。

表3 PE含有率の違いによるDSC測定結果

PE含有率 (wt%)	吸熱量(J/g)		PE率 (%)	標準偏差	
	PE	PP		PE吸熱量	PE率
5	8.1	95.0	7.9	0.4	<0.1
10	16.8	81.2	17.2	0.4	<0.1
15	27.7	79.4	25.9	1.5	<0.1
20	37.0	74.0	33.3	0.9	0.1
30	56.7	63.8	47.1	2.2	0.1
40	77.4	55.4	58.3	1.9	0.2
50	94.6	44.3	68.1	4.2	0.1

次にこの値を使用し、PE含有率の簡便な定量化のための、PE含有率-PE吸熱量の検量線、およびPE含有率-PE率の検量線が得られないか調べた結果をそれぞれ図1、2に示す。なお、どちらの場合においても、PEが入っていないサンプルについてはPE吸熱量 = PE率 = 0であると考えられるので、原点(0,0)を通る一次の近似直線を算出した。

図1より、近似直線を作製したところ、PE含有率 = 0.5278 × PE吸熱量という式であらわされる直線が得られた。この近似直線のR二乗値は0.9987となり、簡便な測定手法としては良好な精度であると思われる検量線が得られた。

図2より、PE率に着目する場合、PE含有率が100 wt%の場合PPの吸熱ピークが存在しないためPE率=100となると考えられるので、表3の結果に(PE率, PE含有率)=(100,100)を加えて近似直線を作製した。その結果、PE含有率 = 0.8226 × PE率という式であらわされる近似直線が得られた。しかし、この近似直線のR二乗値は0.9211となり精度が悪く、また図2からも近似直線と実際の値に明らかなずれが生じている。このことから、PE率は測定値の

ばらつきは小さいものの、これから作製した一次式検量線でPE含有量を求めることは適当でないものと考えられる。

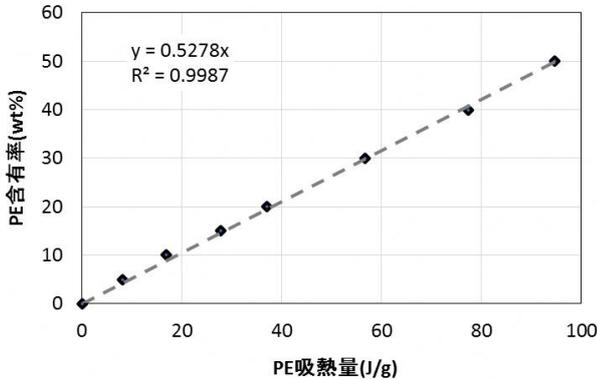


図1 PE含有率-PE吸熱量相関図

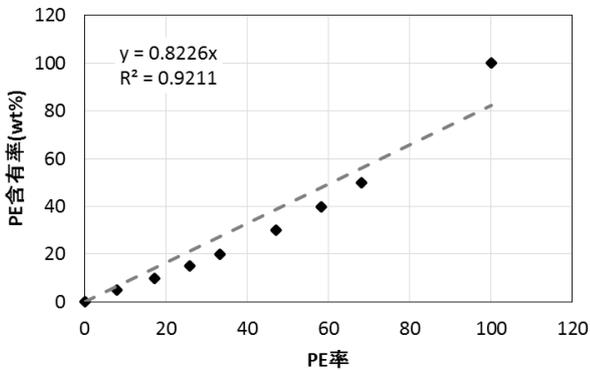


図2 PE含有率- PE率相関図

### 3.3 IRによるPE含有率の定量化

2.1.2で凍結粉碎を用いて作製したサンプルについて、IRにより評価した結果を表4および図3に示す。ここで表4のPE/PPは、PE由来のピーク(719 cm<sup>-1</sup>)の強度を、PP由来のピーク(841 cm<sup>-1</sup>)の強度で除したものである。

表4 凍結粉碎を用いて作製したサンプルの透過法測定のPE含有率依存性結果

PE含有量(wt%)	PE/PP
10	0.6351
30	0.0500
50	5.0972
70	10.4733
90	10.9530

図3より、近似直線のR二乗値は0.8328となり、検量線としては精度の悪いものとなった。これは、PEとPPではガラス転移温度に差があることや(PE:-125℃、PP:-8℃)<sup>2)</sup>、それぞれのペレットの形状が異なるため、粉碎したPEとPPの粉砕物の粒径に違いがあり、この粉体を熱プレスでプレ

ト状にした時に場所によるバラつきがあることに起因すると考えられる。よって、凍結粉碎を用いた標準サンプルによる検量線作製は適していないと考えられる。

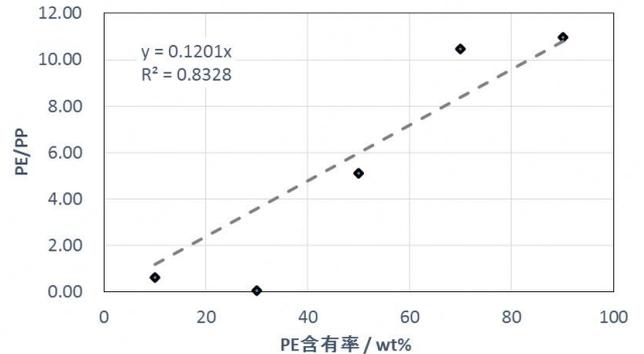


図3 PE/PPとPE含有率の関係(凍結粉碎)

次に、2.1.1で作製したバッチ式の混練サンプルについて、IRにより評価した結果を表5および図4に示す。図4より、混練で作製したサンプルの近似直線のR二乗値は0.9989となり、精度の良い検量線が得られていると考えられる。

表5 混練を用いて作製したサンプルの透過法測定のPE含有率依存性結果

PE含有量(wt%)	PE/PP
5	0.236
10	0.447
15	0.700
20	0.912
50	2.197

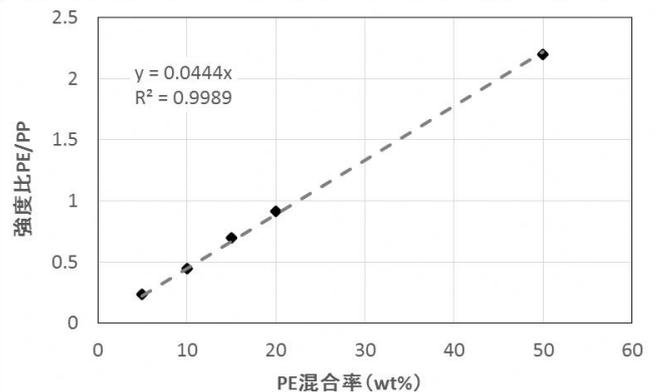


図4 PE/PPとPE含有率の関係(混練)

### 4. まとめ

高密度PE/PP混合サンプル中PEの含有量を簡便に定量化するためにDSCおよびIRにより評価した。PEとPPは、2軸押出機や凍結粉碎では量比にバラつきが出ることが分かった。一方、バッチ式の混練機で熔融混練することで、

近似直線のR二乗値が0.99以上の精度良い検量線を得ることができた。本手法を用いることで、未知のPE/PP混合物中のPEとPPの割合を同定できる可能性を示すことができた。しかしながら、今回PEとして高密度PEを用いたが、他に低密度PEや直鎖状低密度PE製の製品由来のリサイクル材料や、ポリスチレンやPETなど種々の樹脂が混ざる可能性もある。今後はこのような場合でも簡便に定量化できる手法の開発や、少量の異物であれば混入しても大きく物性を損なうことのないような添加剤等の探索、開発を進める予定である。

#### 【参考文献】

- 1) プラスチックリサイクルの基礎知識2018, pp.5, 一般社団法人プラスチック循環利用協会
- 2) 旭化成アミダス株式会社/「プラスチック」編集部 共著, プラスチック・データブック, pp.70, 株式会社工業調査会,1999

## 軽量・高保温性繊維素材の開発(第4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 (IV)

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。これまで、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、わた同士の分離性が悪く生産効率が悪くなるという欠点があった。前報でこの分離性の改善について報告したが、かさ高性との両立に難点があったので引き続き検討を行った。その結果、かさ高性と分離性の双方が良いわたを作製することができた。

#### 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、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ほうが連続体に比べて一般的に人体の形状に馴染みがよく、保温の面でメリットがある。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てきた。

これまでに第1報<sup>1)</sup>で、原料の短繊維タイプの違いで球状やひも状の独立構造体を作製できることや、それらについてかさ高性や保温性がある程度あること、第2報<sup>2)</sup>で、特定の方法でさらに保温性向上が可能であることを報告してきた。

ただ、試作したわたは独立構造とはいうものの、わた同士がお互いに離れにくいものであった。わた同士の分離性が悪いと、ジャケットや布団などの製品を製造する際に、生地上にわたを広げたり、または袋状にした部分にわたを吹き込むといった作業がうまくいかない場合がある。これが生産効率の低下につながり、実用化にあたってはネックとなる。この点の改善について第3報<sup>3)</sup>で報告したが、分離性が良くなる条件はあるものの、かさ高性との両立という点で不十分であった。このため、分離性とかさ高性を両立させる方法について検討を行ったので、本報において結果を報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 わたの試作

###### 2.1.1 試料

ポリエステル短繊維を原綿とした。ひも状になる原綿

について改善を検討した。第3報にて報告した試作品のうち、かさ高性の良くなる条件(第3報では「B-4」と記載)について、その他の条件を変更させて検討した。2種類の条件で各3水準、計6条件について検討し、本報告中では条件C-1~3、D-1~3と示した。

##### 2.1.2 加工方法

第3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 分離性

第3報と同様、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。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1 かさ高性

試作品のかさ高性について、第3報で報告した試作品(A-1~5、B-4)と比較して、図1に示した。C-1を除いて、Aシリーズよりもかさ高性が高く、B-4と同等のものができた。

##### 3.2 分離性

試作品の分離性について、第3報で報告したものと比較して図2に示した。C-1の分離性が最も良く、次いでD-1も良かった。C-1は前述のとおりかさ高性が低く、第3報でのA-1よりは良いものの好ましくない。これに対しD-1についてはかさ高性も良く、分離性とかさ高性の両立ができたと考えられた。かさ高性の良いC-2、D-2についても、分離性が全く悪いというわけではなかった。かさ高性が高かったもののうち残りのC-3、D-3については分離性がかなり悪

く、実用化向きではないと考えられた。今回の評価方法は簡易なものであり、実際に製品製造現場でのわたの扱いやすさが良いかどうかは検討の必要があるが、少なくとも今回の結果からは、かさ高性・分離性の面でD-1が実用化の候補として有望で、次いでC-2、D-2もある程度有望であると考えられた。

#### 4. まとめ

かさ高性を維持したまま、分離性も比較的良いわたを作製することができた。今後はかさ高性や分離性といった性能のほか、実際に製品に詰め込んだ時を想定し、「わたの偏り」などについても検討していく予定である。

#### 【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
- 3) 中島孝康ら，岐阜県産業技術センター研究報告，No.12, pp. 18-21, 2018

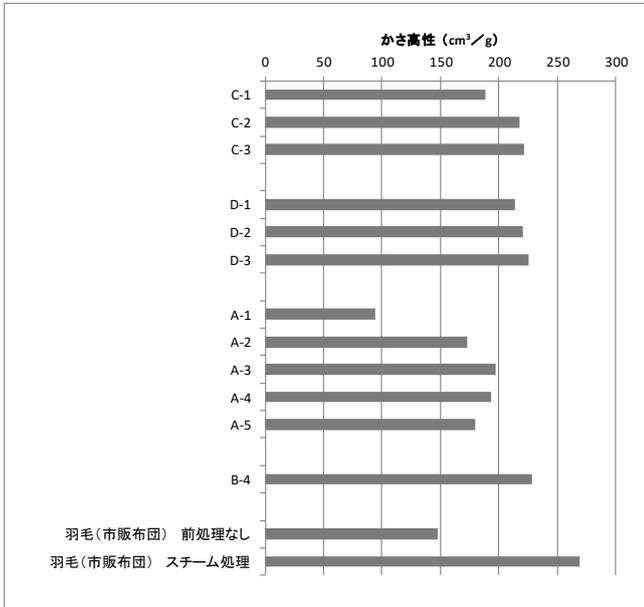


図1 試作わたのかさ高性

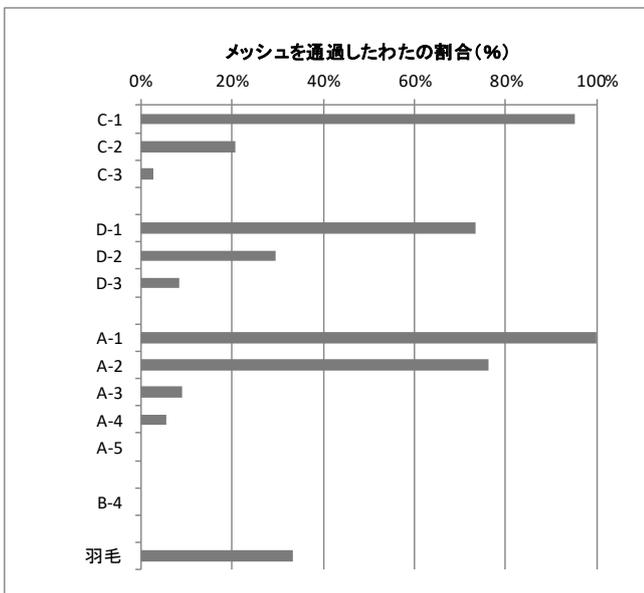


図2 試作わたの分離性

# 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3報)

## —樹脂製の型を使用した編物CFRP平板の立体成形—

林 浩司

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

#### — Three dimensional molding of knit CFRP plate using the resin mold —

Koji HAYASHI

金型は耐久性に優れたものの、一般的に型作製に要する期間が長く製造コストも高い。成型品の少量生産や試作を念頭に、耐久性は劣るものの製造コストが低く、型作製に要する期間も短い木材や樹脂を原料とする立体成形型を用いたCFRPの立体成形条件を調査検討した。昨年度までに開発した接着性、含浸特性に優れた繊維中間材を使用し、同時に立体成形性が優れていることを明らかにしている編物CFRP平板を使用した。その結果、ウレタン系樹脂からなる立体成形型を使用し、編物CFRP平板の作製条件、編物CFRP平板の加熱温度、型温度等を検討することで、立体成形ができることを明らかにした。また、繊維中間材からなる織物を熱プレスすることで、織物CFRP平板を簡易に作製できることが分かった。

#### 1. はじめに

炭素繊維強化プラスチック(CFRP)は、比強度等の物性に優れ、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<sup>1)~3)</sup>。特に熱可塑性CFRPは、熱硬化性CFRPに比較して成形時間が短く、2次加工が可能なことなどから注目されている。そこで本研究では、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)を対象に昨年度までに開発した接着性、含浸特性に優れた繊維状中間材料(繊維中間材)<sup>4)</sup>を使用して、簡易で安価に立体成形品が試作できるシステムを構築する検討を行った。具体的には、この繊維中間材を使用して、これまでに立体成形性が優れることを明らかにしている編物<sup>5)</sup>を作製し、金型に比較して製造コストが抑えられ、型作製に要する期間も短い木材や樹脂を原料とする成形型を用いた立体成形について検討した。また、繊維中間材を用いた織物の試作を行い、この織物を使用した織物CFRP平板の試作を検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 合成繊維、及び炭素繊維

400d/220fのPPマルチフィラメント(PP繊維)、800d/192fのナイロン6マルチフィラメント(Ny6繊維)、及びPP樹脂に酸変性PP樹脂をブレンドした800d/192fの変性PPマルチフィラメント(変性PP繊維)を使用した。原料のPP樹脂、及びナイロン6樹脂は、これまでの検討で、繊維中間材作製後の一方向CFRP(UD材)において三点曲げ強さが最大となる熔融粘度を持つ樹脂をそれぞれ使用した<sup>6)</sup>。同様に、変性PP繊維は三点曲げ強さが最大となる組成(酸変性PP樹脂のグレード、PP樹脂とのブレンド比)で作製した<sup>6)</sup>。

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<sup>5)</sup>と同様の方法により、意匠撚糸機を使用して炭素繊維を芯糸にして合成繊維でカバリングすることで繊維中間材を作製した。特に述べない限り、カバリングは1回(シングルカバリング)とし、カバリング数は200回/mとした。炭素繊維体積割合(Vf)がおおよそ40%程度になるように、芯糸に合成繊維を複数本引き揃えて使用した。織物作製で使用した繊維中間材は、12Kの炭素繊維を使用し、Ny6繊維または変性PP繊維でカバリングした繊維中間材を用いた。繊維中間材のVfは、それぞれ45%、39%であった。編物作製で使用した繊維中間材は、3Kの炭素繊維を使用し、PP繊維または変性PP繊維でカバリングしたものを使用した。繊維中間材のVfはそれぞれ37%、40%であった。

##### 2.3 繊維中間材を使用した編物と編物CFRP平板の作製

5ゲージの横編み機を用いて、2.2項に記載の繊維中間材を使用して、ゴム編み組織の編物を針抜きにより作製した<sup>5)</sup>。単位面積当たりの質量は約1200 g/m<sup>2</sup>であった。作製した編物と別途作製した厚さ0.5 mmのPPフィルムを適宜積層し、2 mm厚の型枠内に設置して最終的に190℃、4.9 MPaで30分熱プレスすることで、厚さ約2.5 mmの編物CFRP平板を作製した。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。図1にプレス条件の一例を示す。

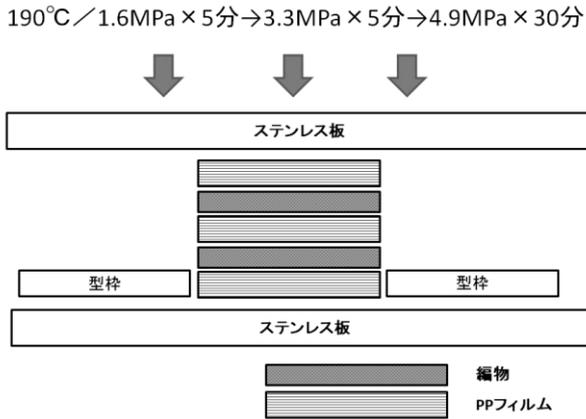


図1 編物CFRP平板の作製方法

#### 2.4 簡易で安価な成型型を使用した立体成形

金属に代わる型材料として、木材、及び合成木材と呼ばれる樹脂ブロック材を検討した。プレス時に型に高い圧力がかかることを考慮し、木材には、比較的硬い材料として木型にも使用されている朴ノ木、樹脂ブロック材には硬さ及び耐熱性の高いウレタン系樹脂材を使用した。図2に示す2種類の形状の型を切削加工により作製し、2.3項記載の編物CFRP平板を立体成形した。編物CFRP平板の加熱にはホットプレートを使用し、一定温度に設定した型により成形した。編物CFRP平板の作製のとく同じプレス機を使用した。

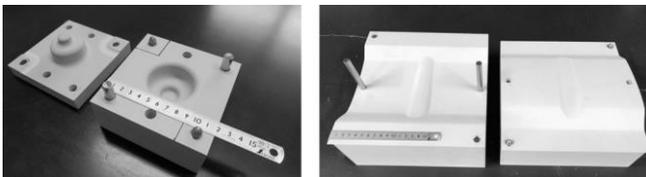


図2 成型型(左:凸 右:靴べら 写真はいずれも樹脂製)

#### 2.5 織物と織物CFRP平板の作製

高強度繊維対応織機((株)トヨシマビジネスシステム TNY101A-20T)を使用し、12Kの炭素繊維、及び2.2項に記載の繊維中間材を使用して織物を作製した。図3に織機と整経の様子を示す。本織機は、テープ状のフラットヤーンでも捻じれなく生地を作製できる機構になっており、縦糸はフラットな状態で整経され均一な糸テンションで織機本体に導入される。また、緯糸は紙管から平行解舒して給糸される機構を有している。織機の主な仕様を次に示す。

織 幅:20インチ

開口装置:コンピューター(PC)制御エアシリンダ稼働

緯入装置:PC制御サーボモーター駆動式、積極レピア

緯糸切断:ギロチンカッター式

笄打装置:PC制御サーボモーター駆動式

回 転 数:20 rpm

織物CFRP平板の作製は、編物CFRP平板の作製で使

用したときと同じプレス機を使用した。変性PP繊維からなる繊維中間材を使用して作製した織物を190°C、2.7 MPaで30分間熱プレスして作製した。



図3 高強度繊維対応織機と整経の様子

### 3. 結果と考察

#### 3.1 簡易で安価な成型型を使用した編物CFRP平板の立体成形

2.3項に示す方法で作製した編物CFRP平板を使用し、図2左に示す凸形状の型を使用して、簡易で安価な成型型使用時の立体成形条件を調査検討した。この立体形状は、昨年度検討した卵型の金型形状に比較して大きな凹凸を有しており<sup>5)</sup>、供試サンプルの賦形性がより高く求められる。織物CFRPに比較して編物CFRPの示す立体成形優位性、及び簡易で安価な成型型の可能性を検証するためのモデル型として用いた。成形条件は、昨年度金型を使用して立体成形した条件を参考にした<sup>5)</sup>。その結果、木型を使用した場合、プレス時の高い圧力により木材が変形して成型品を満足に作製することができなかった。織物CFRP平板の場合は木型で成形可能であったが、編物CFRP平板は織物CFRP平板と異なり、平板を加熱するとキックバックして厚みが大きく増す。その結果、より高圧での熱プレスが必要となり、木材が耐えられなかったためである。一方、ウレタン系の樹脂型を使用した場合は、編物CFRP平板の加熱温度、型温度、プレス圧力、上下樹脂型間のギャップ等を適宜検討することで、このような複雑な形状に対しても立体成形できることが分かった。凸型に対する立体成形条件を参考に、図2右に示す靴べら形状の樹脂型を使用して編物CFRP平板の立体成形を行った。その結果、樹脂型の表面に耐熱テープを貼ることで、金属の型を使用した場合と同じように光沢感のある立体成型品が得られることが分かった。図4に作製した立体成型品を示す。

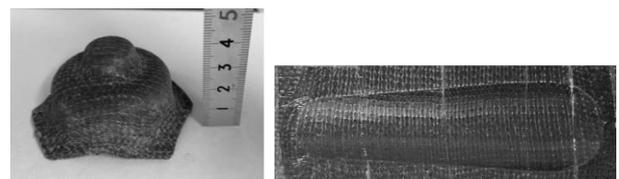


図4 樹脂型を使用した編物CFRP立体成型品

樹脂型は、金属型に比較して耐久性は劣るものの、型作製に要する期間が短くてすみ、また型の製造コストも大

幅に抑えられる。ウレタン系樹脂型は、成型品の少量生産や試作用の型として有効であることが分かった。また本検討では5ゲージの横編機により編物を使用した。図5に示す様に手編みにより生地を作製すれば、さらに容易にCFRP立体成型品を試作することが可能である。

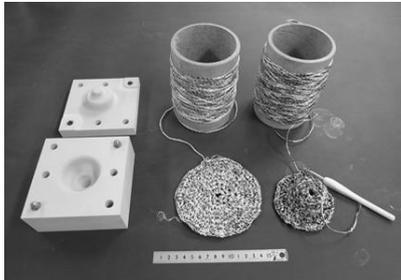


図5 樹脂型と手編み生地

### 3.2 12K炭素繊維を使用した織物

糸密度を検討した結果、12K炭素繊維を使用した平織物については糸密度を3~4本/インチとすることで、繊維束同士の重なりや、ねじれ等なく生地を作製することができた。図6に作製した炭素繊維織物(平織、綾織)を示す。

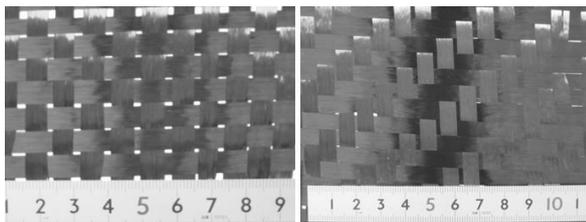


図6 炭素繊維織物(左:平織 右:綾織)

(平織織物の条件 経糸:3.3本/インチ、緯糸:3.6本/インチ 単位面積当たりの質量:180 g/m<sup>2</sup>)

### 3.3 繊維中間材を使用した織物と織物CFRP平板

変性PP繊維を使用した繊維中間材については、平織組織について、糸密度8~9本/インチとすることで、糸同志の重なり合いがなく生地を作製することができた。図7に作製した平織物を示す。

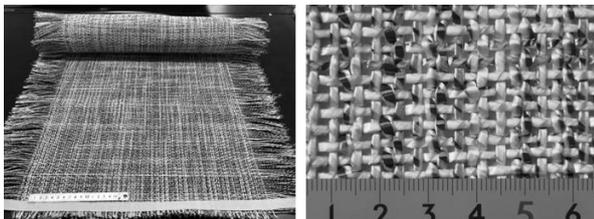


図7 変性PP繊維を使用した繊維中間材からなる織物  
(単位面積当たりの質量:980 g/m<sup>2</sup>)

一方、Ny6繊維を使用した繊維中間材からなる織物の試作では、時折緯糸の切断不良が認められた。6Kの炭素繊維をPP繊維でカバリング数400回/mでダブルカバリン

グした中間材(Vf:40%)や、上述のとおり12Kの炭素繊維、及び12Kの炭素繊維を変性PP繊維でカバリングした繊維中間材については、正常に糸が切断できている。これらの糸は切断不良が起きた糸と比較して、程度の差はあるものの、糸が曲げに対して硬い。この織機を使用して炭素繊維中間材を使用した織物を作製するためには、これまでに得られた知見から、カバリング数を増やすか、ダブルカバリングを行うなどして、糸が曲げに対して硬い中間材を使用する必要があると思われた。

変性PP繊維を使用した繊維中間材織物を熱プレスした織物CFRP平板を図8に示す。本手法は、一般的なCFRP平板作製方法である炭素繊維織物と樹脂フィルムを積層して熱プレスするときと比較して、織物段階で繊維状のマトリックス樹脂が炭素繊維近傍に位置しているため、マトリックス樹脂が炭素繊維束内に含浸しやすいという特徴を持つ。そのため、物性の優れたCFRP板が得られやすい方法と考えられる。この織物CFRP平板を今後活用するに当たっては、織物作製条件、熱プレス条件を更に詳しく調査検討する必要がある。

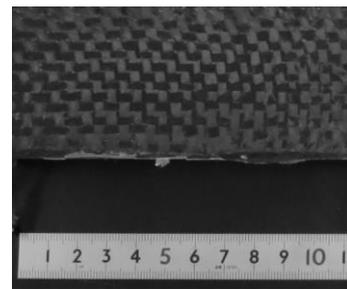


図8 繊維中間材織物から作製したCFRP平板

## 4. まとめ

熱可塑性樹脂であるポリプロピレン(PP)を対象に昨年度までに開発した接着性、含浸特性に優れた繊維中間材を使用して、簡易で安価に立体成型品が試作できるシステムを構築する検討を行った。具体的には、この繊維中間材を使用して、これまでに立体成型性が優れることを明らかにしている編物CFRP平板を作製し、金型に比較して製造コストが抑えられ、型作製に要する期間も短い木材や樹脂を原料とする成型型を用いた立体成型条件を調査検討した。その結果、木材からなる立体成型型では木材の強度不足から編物CFRP平板を立体成形することができなかったが、ウレタン系樹脂からなる型を使用することでCFRP立体成型品を作製できることが分かった。樹脂型は、成型品の少量生産や試作用の型として有効であることが分かった。

炭素繊維からなる織物、繊維中間材からなる織物を作製した。繊維中間材を使用して作製した織物を熱プレスすることで織物CFRP平板が容易に作製できることが分かった。この方法は、織物段階で繊維状のマトリックス樹脂が炭素繊維近傍に位置しているため、マトリックス樹脂が

炭素繊維束内に含浸しやすいという特徴を持ち、そのため、物性の優れたCFRP板が得られやすい方法と考えられる。

**【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CO<sub>2</sub>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](http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00038.html)
- 4) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 11, pp. 21-22, 2017
- 5) 林浩司, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 12, pp. 22-25, 2018
- 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

## 美濃和紙を用いた機能性紙糸の開発(第3報)

山内寿美、林 浩司、佐藤幸泰\*、山口穂高\*\*

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

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

機能性紙糸の作製を目的に、木質系未利用資源の粉末として爆砕竹の開織わたの粉末を和紙に混入したもの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。この和紙で3 mmと4 mm巾のスリット紙を作製し、いくつかの条件で燃糸を行い紙糸とした後、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。その結果、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。

本年度は、官能評価が良好だった紙糸を用いた製品について検討会を行い、その結果により製品試作した。抗菌性能を活かしながらファッション性の高い製品を試作することができた。

### 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。また当センターでは過去、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<sup>1)</sup>。

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の検討を行った。

昨年度までの研究で、爆砕竹の開織わたの粉末を混入した和紙に黄色ブドウ球菌に対する抗菌性が認められた。爆砕処理は高コストであるため、低コスト化と処理工程の簡便化を目的に、爆砕処理を模した条件で乾熱処理を行った竹の粉末を作製した。これを和紙の機械抄紙工程で15%混入した結果、基準値以上の抗菌性があることを確認した<sup>2)</sup>。この和紙を紙糸とするため3 mmと4 mm巾でスリットし、いくつかの条件で燃糸を行った後、ニット生地を作製した。これと、従来の開発品(爆砕竹混紡糸)との肌触り感と手触り感の違いを、官能評価の手法を用いて評価したところ、サンプル間の違いが明確になった<sup>3)</sup>。本年度はその結果が良好なものについて適する製品を検討し、糸の特徴や抗菌性能を生かした試作を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 製品試作に向けた検討会の実施

昨年度、表1のようなニット生地を作製し、肌触り試験により、従来の開発品(爆砕竹混紡糸)と比較して、4S、3双糸、4SZの3つ試作品は肌への刺激が低いことが分かった(図1)。手触り試験より、重厚感、柔軟感、洗練さの評価因子

\* 岐阜県産業技術センター紙業部

\*\* 岐阜県生活技術研究所

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)	総番手	撚合数	撚り方向	糸の組成	備考	編みケージ	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

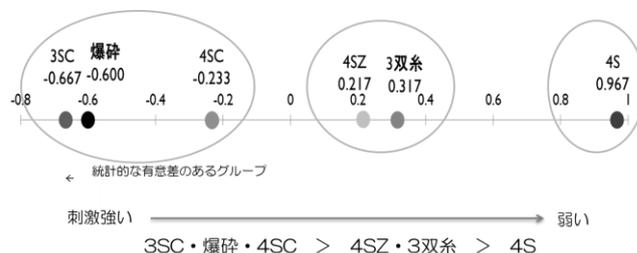


図1 肌触り試験における各サンプルの平均嗜好度

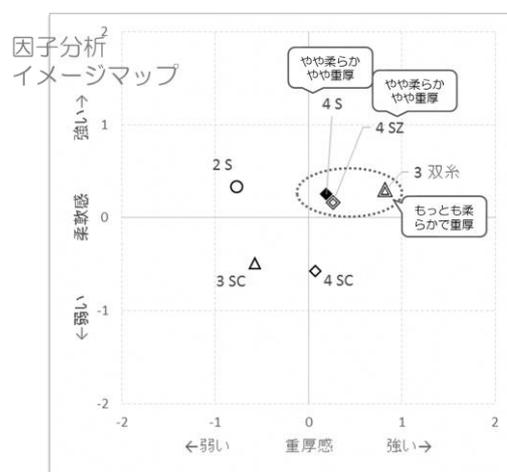


図2 手触り試験における各サンプルのイメージマップ

を抽出し、そのうち重厚感と柔軟感を軸とした試作品の印象を、マップを作製して分析した(図2)。肌触り試験において肌への刺激の少ない4S、3双糸、4SZは、手触り試験の柔軟感と総合評価ともに高く、被験者に好まれたサンプルであったと考えられる。4Sと4SZ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<sup>3)</sup>。

これらの評価の高かった開発糸を用いて、繊維製品開発を行うこととした。

昨年度、手触り試験で協力していただいた岐阜市立女子短期大学生活デザイン学科の学生8名に、4S、3双糸、4SZの紙糸で作製したニット生地について、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性能を有することと、肌触り試験と手触り試験の結果を提示しながら、製品試作アイテムについての検討会を行った。

## 2.2 製品試作

検討会の結果を受けて、適するアイテムについて決定し、アームカバー、スヌード、ストールを試作した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 製品試作に向けた検討会の結果

過去に開発した爆砕竹繊維と綿の混紡糸には、黄色ブドウ球菌に対する抗菌性能は認められなかったが、本研究で開発した糸には基準値以上の抗菌性を有する。それを生かした製品として、以下のような、においの気になる製品や衛生用品への応用という意見が出された。

- ・抗菌性を活かした製品

タオル、タオルケット  
 ブーツキーパー  
 インソール  
 靴下  
 まくらカバー  
 マスク  
 バスマット

また、さらっとした紙糸の感触を生かして、以下のような製品についても検討された。

- ・インテリア

ランプシェード(重厚感の高い3双糸を使用)

- ・ファッション小物

トートバック(重厚感の高い3双糸を使用)

Tシャツ、タンクトップ  
 ニット帽、サマーベレー帽  
 足袋靴下、カバーソックス  
 アームカバー

- ・ファッション製品

カーディガン(レース編みによる)  
 ストール(レース編みによる)

以上のことを、縦軸にファッション性、横軸に抗菌性としたイメージマップにまとめた(図3)。

検討会の結果を受け、以下の2つの点を考慮して試作アイテムの決定をした。

1. 抗菌性を活かした製品であること
2. ファッション性の高い製品であること

2の理由については、粉末を混入した紙糸原紙の抄紙とその紙糸を作製するのに、いくつもの工程が必要であるためコスト高になることを考慮して、商品化の際に、高価格の設定が期待できるような製品を検討することが望ましいと考えたからである。

以上より、アームカバー、スヌード、ストールの試作を行うこととした。



図3 製品試作イメージマップ

### 3.2 製品試作

アームカバーは、図4のように4S糸を用いて、8ゲージの筒編みで作製した。外観は非常にナチュラルで空糸のような風合いがあり、さらっとした感触なので、夏場に着用でき抗菌性も生かせる製品であると考えられる。筒編み機で編成する際には、糸に伸縮性がないこと、粉末を混入することによる強度低下のため、編み目飛びが多く発生した。



図4 アームカバー(4S糸使用)

スヌードは、4SZ糸と綿糸(20番手)を8ゲージ、ミラノリブ組織で編成し、柔らかな印象となった(図5)。編み機での編成時に、アームカバー作製時と同様な問題が発生した。



図5 上:スヌード外観 下:着用の様子  
(4SZ糸、綿20/1使用)

ストールについては、4S糸を用いて、手編みによりざっくりとした風合いで、ファッション性の高いものとした(図6)。



図6(a) ストール外観(4S糸使用)



図6(b) ストール着用の様子

3双糸については、糸が太く、今回試作に使用した編み機にセットできなかったので試作から除外した。

#### 4. まとめ

昨年度までの研究で、肌触り試験より、過去の開発糸と比較して、4S、3双糸、4SZの3つの開発糸は肌への刺激が低下したことが分かった。手触り試験より、開発糸の印象を分析し、肌触り試験において肌への刺激の少ない4S、3双糸、4SZ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ので、今年度は、これらの評価の高かった紙糸を用いた製品についての検討会を行い、その結果を受けて、アームカバー、スヌード、ストールを作製した。

粉末を混入した紙糸は、外観は非常にナチュラルで空糸のような味わいのある一方、伸縮性がないこと、粉末を混入するため強度が低下することで、編み機による編成に課題も多く、今後は、手編み市場への提案も検討することとする。

#### 【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、製品検討会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真知子先生、同科8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
- 3) 山内ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No. 12, pp. 26-29, 2018

# エゴマ搾油済み子実を用いた機能性調味料の開発

加島隆洋、水谷恵梨、鈴木 寿、水口久枝\*、柴田達夫\*

Development of functional seasonings using the perilla squeezed seeds.

Takahiro KASHIMA, Eri MIZUTANI, Hisashi SUZUKI, Hisae MIZUGUCHI and Tatsuo SHIBATA\*

エゴマ搾油済み子実に残留する $\alpha$ -リノレンの効果的活用を図るため、味噌の抗がん作用成分として報告のあるリノレン酸エチルに着目し、その醸成と高含有化を目標に発酵調味料の開発を試みた。エゴマ搾油済み子実を製麴原料とすることで常用種麴を用いた製麴でも高リパーゼ化が可能であり、さらに極めて高い活性が得られるS2株を見出した。また、発酵調味料の原料として配合するエゴマ搾油済み子実の7.2%をS2株エゴマ麴(リパーゼ活性 $1,876 \pm 26$  u/g)に置換した結果、リノレン酸エチル含量は当該麴未使用区の1.5倍以上となる858 mg/100gに達し、わずかな配合で効果的に作用することが明らかになった。

## 1. はじめに

岐阜県飛騨地方は古くからエゴマ油の産地であり、戦国時代、斎藤道三が財を成したことで知られている。また、近年では優良系統の選抜も行われ、ルテオリンを高含有する「飛系アルプス1号」が日本初のエゴマ登録品種となるなど、ブランド化も進められている。一方、 $\omega$ -3の健康機能が再認識され、 $\alpha$ -リノレン酸を高含量するエゴマ油もその消費が拡大している。しかし、エゴマの搾油歩留りは3割程度しかなく、残りの7割は搾油済み子実(図1)となるが、大半は有効利用されることなく廃棄されている。この一因として、残留する $\alpha$ -リノレン酸の酸化劣化が極めて早く、保存が困難であることが挙げられる。そこで残留する $\alpha$ -リノレン酸の効果的活用を図るため、味噌の抗変異原成分<sup>1)</sup>、抗がん作用成分<sup>2)</sup>として報告のあるリノレン酸エチルに着目し、その醸成と高含有化を目標に発酵調味料の開発を試みた。



図1 エゴマ搾油済み子実(飛系アルプス1号)

## 2. 実験方法

### 2.1 高リパーゼ活性麴の開発

\*有限会社 糶屋 柴田春次商店

### 2.1.1 試料

製麴原料としてエゴマ搾油済み子実(飛系アルプス1号、飛騨市産)及び精白米(コシヒカリ、飛騨市産)を用いた。種麴は、糶屋 柴田春次商店で常用する5株(S1-S5)を用いた。

### 2.1.2 試験製麴及びリパーゼ活性等の測定

上記製麴原料各200 gを用いて試験製麴を行った。エゴマは目標水分45%で加水・蒸煮し、米は常法に従った。各種種麴を接種し、30℃で48時間製麴後、24時間枯らしを行った。リパーゼ活性は、Ohnishi *et al.*の方法<sup>3)</sup>により測定した。

## 2.2 エゴマ発酵調味料の開発

### 2.2.1 試験醸造

エゴマ麴使用区と未使用区を設け、比較試験を行った。すなわち蒸煮したエゴマ搾油済み子実に対し、任意の比率で米麴を配合したものをエゴマ麴未使用区とし、その蒸煮したエゴマ搾油済み子実の一部をエゴマ麴に置き換えたものをエゴマ麴使用区とした。なお、アルコール発酵を促すため、全ての試験区で耐塩性酵母である *Zygosaccharomyces rouxii* を $10^5$  個/gになるように接種した。目標塩分濃度を12%とし、発酵熟成は天然醸造で約1年間とした。

### 2.2.2 各種分析

試験醸造に用いた麴のリパーゼ活性は先述により、中性プロテアーゼ活性は基準みそ分析法<sup>4)</sup>により、 $\alpha$ -アミラーゼ活性及び糖化力(グルコアミラーゼ及び $\alpha$ -グルコシダーゼ)は醸造分析キット(キッコーマン)により測定した。一方、得られた発酵調味料の遊離脂肪酸及びそのエチルエステルは、常法による抽出脂質をキャピラリーカラム(DB-23, J & W)を装着したガスクロマトグラフ(2014, 島津製作所)で分析した。なお、遊離脂肪酸はトリメチルシリルジアゾメタン(GLサイエンス)でメチルエステル化した。エタノールはFキット(J.Kインターナショナル)により、ホルモール窒素は基準みそ分析法<sup>4)</sup>により測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高リパーゼ活性麴の開発

試験製麴で得られた麴の外観を図2に、それらのリパーゼ活性等の測定結果を表1に示した。これらの結果より、いずれの種麴を用いた場合でも菌糸の伸張、胞子の着生は十分に観察され、原料に係わらず良好な製麴が可能であった。一方、リパーゼ活性に関しては、米麴の最高値が25 u/g (S5株)であったのに対し、エゴマ麴ではいずれも顕著に高く、中でもS2株は突出することが明らかになった。味噌における脂肪酸エチル類の醸成には、主原料である大豆(本研究ではエゴマ搾油済み子実)に含まれるトリグリセリドが遊離脂肪酸に分解される必要があり<sup>5)</sup>、麴のリパーゼ活性が重要視される。それゆえリパーゼ活性の高い種麴の選択利用、或いは変異処理によるリパーゼ高生産株の作出といった研究が行われている<sup>6, 7)</sup>。本研究では、工場内で生産する既存製品への影響を避けるため、あえて

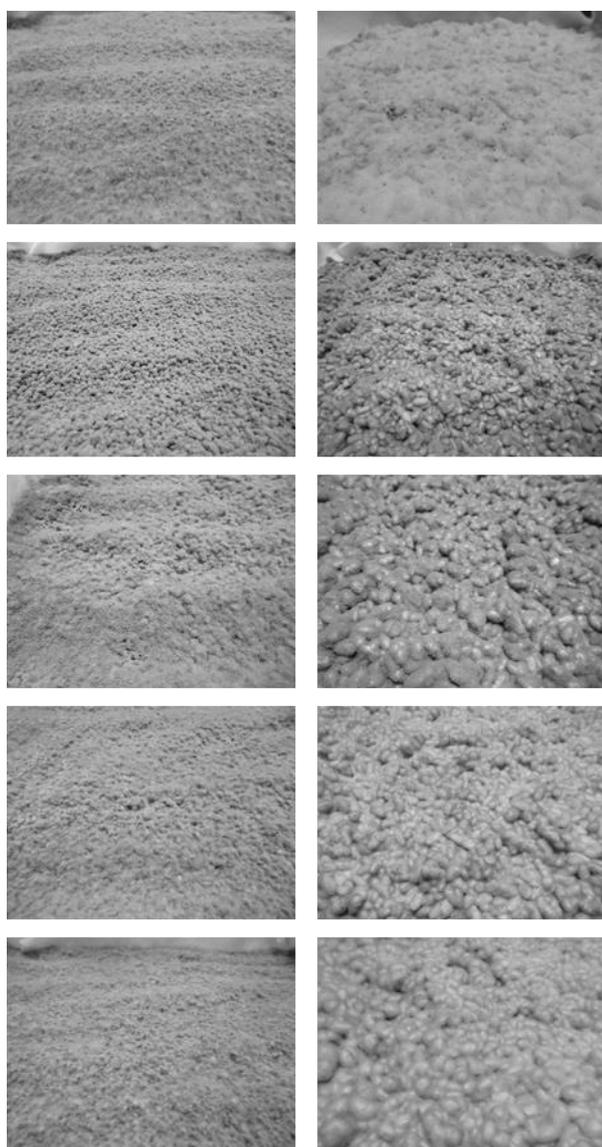


図2 麴の外観(上段よりS1～S5株、左列がエゴマ麴、右列が米麴)

表1 麴のリパーゼ活性等測定結果

種麴	原料	出麴歩合	水分(%)	リパーゼ活性 (u/g)
S1	エゴマ	1.12	23.2	437±7
	米	1.03	25.6	12
S2	エゴマ	1.11	23.5	6,412±229
	米	1.06	25.2	21
S3	エゴマ	1.13	23.7	288±6
	米	1.11	31.8	15
S4	エゴマ	1.17	26.1	385±9
	米	1.04	28.4	14
S5	エゴマ	1.09	21.5	236±4
	米	1.13	31.6	25

常用する種麴を用いたが、エゴマ搾油済み子実を製麴原料とすることで高リパーゼ化が可能であり、さらに極めて高い活性が得られるS2株を見出すに至った。これはエゴマ搾油済み子実ならではの結果と考えられ、つまり精白米に比べて極めてデンプン質に乏しい環境となるためカタボライトリプレッションが著しく制限されること、さらにS2株に関しては残留脂質(主にトリグリセリド)や外皮に含まれるクチンの資化性に優れ、各種の脂質分解酵素を高生産するためであると推測された。

#### 3.2 エゴマ発酵調味料の開発

試験醸造で得られた発酵調味料の一例として、S1株米麴(リパーゼ活性33±2 u/g, 水分24.4%)を用いたエゴマ麴未使用区と、そのエゴマ搾油済み子実の一部(7.2%)をS2株エゴマ麴(リパーゼ活性1,876±26 u/g, 中性プロテアーゼ133±4 u/g, α-アミラーゼ活性28.6±0.4 u/g, グルコアミラーゼ活性0.29±0.01 u/g, α-グルコシダーゼ活性0.03±0 u/g, 水分24.5%)に置換したエゴマ麴使用区の各種分析結果を表2に示した。今回の試験では、エゴマ麴未使用区でもリノレン酸エチルの醸成が進み、555 mg/100gに達したが、エゴマ麴使用区ではさらにその1.5倍以上となる858 mg/100gにまで達し、エタノール及びホルモール窒素も同様に高いものとなっていた。これはS2株エゴマ麴由来の中性プロテアーゼやα-アミラーゼがタンパク質やデンプンの分解等に作用し、アミノ酸やグルコースの供給を受けた耐塩性酵母がアルコール発酵を活発化させたこと、さらにはグリセリドの分解のみならずその逆反応によってエチルエステルの合成にも関与するクチナーゼ<sup>5)</sup>がより多く存在したことによるものと推測された。従って現在、S2株エゴマ麴を用いた米味噌の機能性強化(リノレン酸エチル等の増強)に取り組んでいるところである。一方、呈味性に関しては、両者とも苦味や渋味を呈することなく、十分な旨味と風味が醸成され、ドレッシングタイプ調味料(図3)や各種タレ類のベース調味料として利用を進めている。

表2 エゴマ発酵調味料の各種分析結果

試験区	エゴマ麹未使用区		エゴマ麹使用区	
	エチルエステル	遊離脂肪酸	エチルエステル	遊離脂肪酸
脂肪酸(mg/100g)				
パルミチン酸	206	55	256	48
ステアリン酸	28	14	36	14
オレイン酸	150	48	211	48
リノール酸	372	88	500	91
リノレン酸	555	128	858	142
エタノール(g/100g)	1.31		1.36	
ホルモール窒素(%)	0.19		0.26	



図3 ドレッシングタイプ調味料

#### 【謝 辞】

本研究の一部は、平成27年度産学官共同研究助成金事業(公益財団法人 岐阜県研究開発財団)の採択を受けて実施した。

#### 【参考文献】

- 1) 岡崎 秀ら, 昭和59年日本農芸化学会大会講演要旨集, pp. 636, 1984
- 2) 上岡龍一ら, 日本醸造協会誌, 100, pp. 771-776, 2005
- 3) K. Ohnishi *et al.*, *J. Ferment. Bioeng.*, 77(5), pp. 490-495, 1994
- 4) みそ技術ハンドブック(全国味噌技術会編), 1995
- 5) 大西邦男ら, 日本食品工業学会誌, 29 pp. 85-92, 1982
- 6) 渡辺隆幸ら, 日本食品科学工学会誌, 51 pp. 698-702, 2004
- 7) 戸井田仁一, 日本醸造協会誌, 106 pp. 457-461, 2011

#### 4. まとめ

エゴマ搾油済み子実に残留する $\alpha$ -リノレンの効果的活用を図るため、味噌の抗がん作用成分として報告のあるリノレン酸エチルの醸成と高含有化を目標に発酵調味料の開発に取り組み、以下の結果を得た。

- ・精白米に代わり、エゴマ搾油済み子実を製麹原料とすることで麹の高リパーゼ化が可能であり、さらに極めて高い活性が得られるS2株を見出した。

- ・発酵調味料の原料として配合するエゴマ搾油済み子実の7.2%をS2株エゴマ麹(リパーゼ活性 $1,876 \pm 26$  u/g)に置換した結果、リノレン酸エチル含量は未使用区の1.5倍以上となる858 mg/100gに達し、わずかな配合でも効果的に作用することを明らかにした。

- ・試醸したエゴマ発酵調味料は、苦味や渋味を呈することなく、十分な旨味と風味が醸成され、ドレッシングや各種タレ類のベース調味料として利用が可能であった。

## 熟成技術によるクリ新品種の商品展開(第4報)

水谷恵梨、今泉茂巳、加島隆洋

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

Eri MIZUTANI, Shigemi IMAIZUMI and Takahiro KASHIMA

「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と主要慣行品種について、低温貯蔵と加熱加工を組み合わせた際の遊離糖類の生成<sup>1)3)</sup>と、風味及び果肉色に及ぼす影響<sup>2)</sup>について検討を行ってきたが、貯蔵に伴い果肉の質感が粉質から粘質に変化していくことも明らかになった。前報<sup>2)</sup>では疎水性溶液であるペンタン・エーテルを使用し、GC-O/MSを用いた抽出方法で香り成分分析を行ったが、それでは抽出時に果肉がダマになりやすく、香り成分の変化を正確にとらえられない可能性があった。そのため、果肉の質感に影響を受けないようにする必要があり、親水性溶液のアセトンによる抽出方法を、抽出後の試料の状態や香り成分分析を行い比較検討した。その結果、貯蔵前後の香り成分の変化を確認するのに優れているのはアセトンであると考えられた。

#### 1. はじめに

「栗きんとん」は美濃東部が発祥とされる本県の特産品で、近年需要が高まっている。しかし現在、県内のクリの生産量は全国第4位の810 t/年<sup>4)</sup>であるが国内全体の4%程度である。そのため、原料は他県のクリを用いることが多く、原料の供給や品質が不安定となっており、高品質なクリを求める地元企業の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」が県内中山間農業研究所により開発された。また、蒸して裏ごししたクリに砂糖を加えて炊き上げる際にクリの風味が減少するため、砂糖の使用を抑えたいという企業ニーズがあった。クリは低温貯蔵によりスクロースが増加すること<sup>5)</sup>、可食部に含まれるβ-アミラーゼの作用により、加熱調理中にマルトースが生成されること<sup>6)</sup>が報告されており、前報<sup>1)~3)</sup>ではそれらを組み合わせた際の遊離糖の生成に関する検討を行い、2℃貯蔵中にスクロースの生成・蓄積が進むことを確認した。また、低温貯蔵により風味に及ぼす影響の検討も行い、風味への影響は小さいと考えられた。しかし、果肉の質感は貯蔵に伴い粘質に変化していき、貯蔵前後の質感には大きな差があることが明らかになった。風味に関する研究において、前報<sup>2)</sup>では疎水性溶液で脂溶性・水溶性の両方の香り成分を比較的抽出することのできるペンタン・エーテルを使用した抽出方法で香り成分分析を行ったが、特に貯蔵後の果肉では抽出の際にダマになりやすく、香り成分の抽出効率に影響する可能性があり、果肉の質感に影響を受けないようにする必要があった。そこで、親水性溶液で分散性のあるアセトンを抽出溶液として使用し、貯蔵前後の香り成分の変化を確認するのに優れている抽出方法を比較検討した。

#### 2. 実験

調製した試料を用いて、ダマの大きさやにおいの成分数、

におい嗅ぎ分析で強いにおいを呈した成分の貯蔵前後の強度を比較した。

##### 2.1 試料

前報<sup>1)</sup>で用いた試料の中でも貯蔵前後で果肉の質感の変化が最も大きい筑波を用い、下記の抽出法により得られた抽出液のうち1 mLを使用した。

##### 2.2 試料調整

###### 2.2.1 ペンタン・エーテルによる抽出

貯蔵1日目と29日目のクリ4 gと酸化防止剤を除去したジエチルエーテル4 mLとペンタン4 mLを20 mLのバイアルに入れ混合後、ペンタンを加え10分振盪した。ダマの大きさを確認後、遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、無水硫酸マグネシウム1.6 gを入れた10 mLバイアルに上清をとり、一晚脱水した。

###### 2.2.2 アセトンによる抽出

貯蔵1日目と29日目のクリ4 gとアセトン8 mLを20 mLのバイアルに入れ、10分振盪し、ダマの大きさを確認した。試料の入ったバイアルを、遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、塩化ナトリウムを入れた10 mLバイアルに上清を回収後、さらに10分間振盪した。その後、もう一度遠心機で1,000 ×g・20℃の条件で10分間遠心分離し、無水硫酸マグネシウムを入れた10 mLバイアルに上清を回収し、一晚脱水した。

##### 2.3 香り成分分析

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。香り成分の捕集は、Solvent Extraction Full Evaporation Dynamic Headspace(SE-FEDHS)法<sup>7)</sup>で行った。ペンタン・エーテル抽出液およびアセトン抽出液の捕集条件は、表1、2の通りである。また、分析条件は表3の通りである。

表1 ペンタン・エーテル抽出液の香気成分捕集条件 (GERSTEL DHS)

Pre Purge Phase	
Incubation Temp.	40 °C
Incubation Time	5 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 アセトン抽出液の香気成分捕集条件 (GERSTEL DHS)

Pre Purge Phase	
Incubation Temp.	40 °C
Incubation Time	5 min
Purge Volume	1000 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3 分析条件

Thermal Desorption(GESTEL MPS2/TDU/CIS4)	
Desorp.Temp.	40°C(0.5min)-720°C/min-260°C(3min)
Desorp.Flow	50 mL/min <sup>2</sup> 20 kPa
Desorp.Mode	splitless
CIS4 Temp.	20°C(1.5min)-12°C/s-260°C(48min)
CIS Liner	Tenax TA packed liner
Injection Mode	Split3:1.2(Low Split Mode)
Agilent 7890 GC	
Column	DB-WAXetr
	30 m×0.25 mm×0.25 μm
Column Temp.	40°C(3min)-5°C/min-240°C(18min)
Carrier Gas	He
Flow Rate	1.2 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 Raio of Detectors	1:1

におい嗅ぎ分析は、OID(Odor Input Device)により感知したにおいの強さを4段階(表4)で評価し、同時ににおいの質を音声録音した。また、におい嗅ぎ分析は、分析者の技術的成熟度や当日の鼻の感度・幻嗅等の問題があるため、1試料につき3回分析を行い、2回以上においを感じた場合に「においを感じた」と判断し、においの強度は、感知したにおいのうち最も強く感じた結果を使用した。その後、においの強度が3以上の香気成分の推定を行った。

表4 においの強度の4段階評価

強度	判断基準
4	強くにおう
3	においの質がはっきりわかる
2	においの質はわかるが弱い
1	においはするが何のにおいか不明

### 3. 結果および考察

低温貯蔵1日目および29日目の各溶媒によるダマの大きさは図1、2のとおりである。

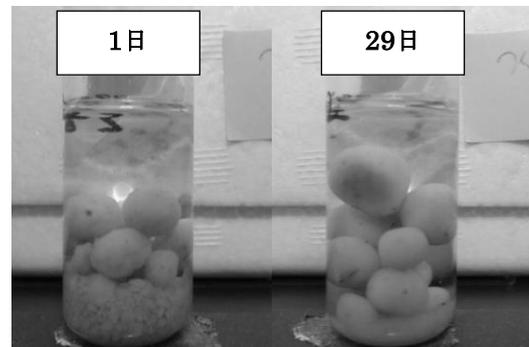


図1 ペンタン・エーテル抽出の貯蔵1日目および29日目のクリ

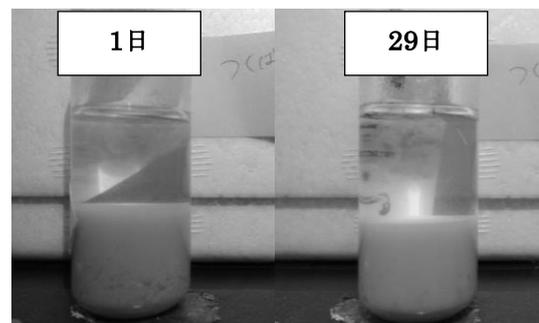


図2 アセトン抽出の貯蔵1日目および29日目のクリ

図1、2の結果より、ペンタン・エーテル抽出の場合は貯蔵日数にかかわらずダマができ、ダマの大きさは29日の方が大きくなった。また、29日目の抽出液の色は1日目の抽出液と比較すると、薄くなった。これはダマが大きくなることで全体の表面積が小さくなり、抽出効率が低下したためと推測した。一方、アセトンで抽出すると試料は粉状で、抽出液の色も大きな違いは見られなかった。以上のことから、果肉の質感による影響はアセトンによる抽出の方が少ないと考えられた。

次に、貯蔵1日目と29日目のクリの香気成分数を表5に、推定した香気成分を表6に示した。

表5 貯蔵1日目と29日目のクリを用いた各抽出法の香気成分数と強度

強度	ペンタン・エーテル		アセトン	
	1日	29日	1日	29日
4	4	2	8	8
3	35	19	54	44
2	49	35	26	46
1	9	18	9	8
Total	97	74	97	106

表6 クリの主要な香気成分のにおいの種類と強度

RT(min)	RI(min)	においの質	成分名	1日貯蔵		29日貯蔵	
				ペンタン・エーテル抽出 強度	アセトン抽出 強度	ペンタン・エーテル抽出 強度	アセトン抽出 強度
(16.26~16.33)		ポップコーン	unknown	4	3	3	3
17.418	1386	くさい	dimethyl trisulfide		3		4
19.578	1471	蒸しクリ	furfural	3	4	3	3
24.579	1679	くさい、納豆	2-methyl butanoic acid	3	4		4
30.897	1973	綿菓子	maltol	4	4	3	4
(31.1~31.39)		クリ	unknown		4		3
(32.19~32.59)		甘い、ジャム	furaneol	4	4	4	4
34.29	2148	フローラル	2-phenoxy ethanol	2	3		4
41.705	2580	バニラ	vanillin	4	3	4	4
42.837	2652	ツーンとする	acetovanillon	3	4	3	4
(43.07~43.6)		唾液	unknown	3	4	1	4

\*RT, RI欄の(00.00~00.00)はOIDの強度ボタンを押していた時間

表5の結果より、貯蔵1日目の感知した香気成分を比較すると合計成分数は同じであるが、においの強度に違いがみられた。ペンタン・エーテル抽出では感知したにおいの半数以上が強度2以下であった。強度3以上の香気成分数を比較するとアセトン抽出で感知したにおいの成分数は、ペンタン・エーテル抽出の約1.6倍であった。貯蔵29日目において、ペンタン・エーテル抽出の合計成分数は貯蔵1日目に比べて減少しているのに対し、アセトン抽出は増加していた。またにおいの強度について、ペンタン・エーテル抽出では、強度2以下の成分数は強度3以上の成分数の約2倍であるのに対し、アセトン抽出では強度2以

下の成分数と強度3以上の成分数がほぼ同数であった。

表6の結果より、一方の抽出方法ではにおいを感知できなかった成分があり、dimethyl trisulfideは、アセトン抽出では感知したがペンタン・エーテルではにおいを感知しなかった。またペンタン・エーテルで抽出すると、maltolは貯蔵に伴いにおいの強度が低下しており、2-methyl butanoic acidや2-phenoxy ethanolにおいては、貯蔵1日目ではにおいを感知していても貯蔵29日目では感知していなかった。アセトン抽出の場合では、maltolは貯蔵前後でにおいの強度は変化しておらず、2-methyl butanoic acidや2-phenoxy ethanolにおいても貯蔵1日、貯蔵29日の両方でにおいを感知していた。つまり、貯蔵によりにおい強度が低下したわけではないと考えられた。以上のことから、ペンタン・エーテルは粘質試料では抽出効率が低下し、クリの低温貯蔵に伴う香気成分の変化を確認するには、アセトンのほうが優れていると推測した。

#### 4. まとめ

前報<sup>2)</sup>では低温貯蔵が風味に及ぼす影響を調べるために、ペンタン・エーテル抽出により得られた抽出液を用いて香気成分を行った。しかし、貯蔵に伴いクリの果肉の質感が粘質に変化することが明らかになり、従来の抽出法では抽出の際にダマになりやすく、香気成分の抽出効率に影響する可能性があった。そこで果肉の質感に影響を受けず、貯蔵前後の香気成分の変化を確認するのに優れている抽出法を、溶媒にペンタン・エーテルとアセトンを用いて比較検討した。その結果、抽出後の試料を確認すると、ペンタン・エーテル抽出では大きなダマが生成し、貯蔵日数によってダマの大きさが異なるのに対し、アセトン抽出では試料は粉状になった。また、抽出液の色もダマが大きくなるほど薄くなっていた。

感知したにおいの成分数を比較すると貯蔵1日目の合計成分数は同じであるが、強度3以上の成分数がアセトン抽出のほうが多くなった。また、貯蔵29日目のにおいの成分数はアセトン抽出のほうが多くなり、各抽出法の強度2以下の成分数は、ペンタン・エーテル抽出では強度3以上の成分数との2倍、アセトン抽出ではほぼ同数となり、ペンタン・エーテル抽出のほうが感知したにおいが弱かった。また、主要な香気成分の中でも、アセトン抽出ではにおいを感知した成分でもペンタン・エーテル抽出では感知しない成分(dimethyl trisulfide、2-methyl butanoic acid、2-phenoxy ethanol)や、maltolのようにペンタン・エーテル抽出では貯蔵後にはにおいの強度が減少しているのに対し、アセトン抽出ではにおいの強度は変化しない成分もあった。このことから、ペンタン・エーテル抽出は粘質試料では抽出効率が低下するため、クリの低温貯蔵に伴う香気成分の変化を確認するには、アセトン抽出の方が優れていると考えられた。

以上の結果から、今後のクリの香気成分分析はアセトン抽出法を用いて実験を行うこととした。

**【謝 辞】**

試料のクリを提供いただいた岐阜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) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 10, pp. 39-41, 2016
- 2) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 11, pp. 32-33, 2017
- 3) 加島隆洋ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 No. 12, 30-32, 2018
- 4) 農林水産省HP:  
[http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou\\_kazyu/#r](http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou_kazyu/#r)
- 5) 菅原渉ら, 日本食品低温保蔵学会誌, 13(1), 3-9, 1989
- 6) 中村善行ら, 日本食品科学工学会誌, 61(2), pp. 62-69, 2016
- 7) 落合伸夫ら, アジレント/ゲステル食品香気分析セミナー

## 高機能スプラウトの開発 (第2報)

—レッドクローバースプラウトの脂質代謝調節効果—

横山慎一郎、小寺美有紀、平井晶子\*、中田光彦\*、上野有紀\*\*、大澤俊彦\*\*

Development of Advanced Sprout (II)

— Lipid metabolism regulating effect by red clover sprout—

Shin-ichiro YOKOYAMA, Miyuki KODERA, Akiko HIRAI\*, Mitsuhiko NAKADA\*, Yuki UENO and Toshihiko OSAWA\*\*

高脂肪食誘発型肥満モデルマウスを用いたレッドクローバースプラウト乾燥粉末摂取による健康影響について検証した。その結果、レッドクローバースプラウト乾燥粉末の摂取により、体重および精巣周囲脂肪組織重量の減少が確認された。また、血中の中性脂肪、総コレステロール、低比重リポタンパクコレステロールの低減効果が認められた。一方で、高比重リポタンパクコレステロールも低下した。以上より、レッドクローバースプラウト乾燥粉末は、抗肥満効果および脂質代謝調節機能を有することを明らかにした。

### 1. はじめに

レッドクローバーは、欧州およびアジア原産のマメ科植物であり、「コウシャジクソウ」として漢方にも利用されるハーブの一種である。また、市場規模は小さいものの、そのスプラウトはサラダ等に利用されている。レッドクローバーにはホルモノネチン、ビオカニンAといったイソフラボンが豊富に含まれていることが知られ、これがハーブとして重用される理由であると考えられる。

近年、マウスを用いた動物実験において、高脂肪食にホルモノネチンを0.1~10 mg/kg/日添加して12週間与えた結果、低用量より、体重増加、内臓脂肪蓄積、高脂血症、および骨密度減少の抑制が確認され、ホルモノネチンには高脂肪食による肥満と骨損失を防ぐ強い効果があると報告された。<sup>1)</sup>

本研究では、レッドクローバースプラウトの商品価値を見出すべく、レッドクローバースプラウトがホルモノネチン単独投与同様の効果を有するかを明らかにするために、高脂肪食誘発型肥満モデルマウスを用いたレッドクローバースプラウト乾燥粉末による抗肥満効果、特に脂質代謝に及ぼす影響について検証した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料等

レッドクローバースプラウト凍結乾燥粉末(RC)は以下の通り調製した。発芽5日目のレッドクローバースプラウト200 gを-65℃で予備凍結した後、凍結乾燥機(FDU-1200:東京理科機器株式会社)にて16時間凍結乾燥した。乾燥した標品は、ミル(Vita-Mixアブソルートミル、大阪ケミカル株式会社)にて粉碎し、これをRCとして使用した。

飼料はオリエンタル酵母工業株式会社より購入したAIN93Gベースのもの(コントロール食)、および高脂肪食(HFD)を用いた(表1)。

#### 2.2 イソフラボンの定量<sup>2)</sup>

上記の操作にて得られたRC 20 mgに、1N塩酸600  $\mu$ Lを加え攪拌後、98℃で2 hインキュベートした。10N水酸化ナトリウム水溶液で中和後、再度凍結乾燥した。この乾燥物に80%メタノール水溶液を400  $\mu$ L添加し、5 min室温で攪拌、10℃条件下で15,000 rpmにて10 min遠心分離した。その後、上清をフィルターろ過し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を行い、主要イソフラボンであるホルモノネチンおよびビオカニンAの定量を行った。HPLCの条件は以下の通り。

HPLCシステム: Alliance e2695 Separations Moduleおよび2998 Photodiode Array Detector(日本ウォーターズ株式会社)、カラム: Myghtysil RP-18 GP II 4.6  $\phi$  × 250 mm(粒径5  $\mu$ m、関東化学株式会社)、カラム温度: 40℃、溶媒: (A)0.1%酢酸および(B)0.1%酢酸含有アセトニトリル、流速: 1 ml/min、グラジエント条件: 0-30 min (A75%、B25%)、30-40 min (A75→30%、B25→70%)、40-44 min (A30%、B70%)、45 min (A75%、B25%)、検出波長: 260 nm

分析の結果、供試RC中のホルモノネチンおよびビオカニンA含量は3.5および0.45 mg/gであった。また、その他に主たるピークは観察されなかった。

#### 2.3 実験動物

動物実験は、神戸BMラボラトリー動物福祉委員会の承認のもと「動物の愛護及び管理に関する法律」、「動物の愛護及び管理に関する条例」、「実験動物の飼養及び穂難並びに苦痛の軽減に関する基準」、および「動物の処分方法に関する指針」に準拠して行った。オスのC57BL/6Jマウス(8週齢)を日本チャールスリバー株式会

\*(株)サラダコスモ 研究開発部

\*\*愛知学院大学 心身科学部

社より購入して使用した。室温23℃、湿度55%の条件下で飼育した。明期は8-20時、暗期は20-8時とした。

表1 飼料組成等

成分 (%)	コントロール (AIN-93G)	高脂肪食 (HFD)
コーンスターチ	39.7486	13.5458
カゼイン	20	20
α-コーンスターチ	13.2	1.25
ショ糖	10	34
大豆油	7	1.15
ラード	0	20
セルロース	5	5
AIN-93G ミネラル混合物	3.5	3.5
AIN-93G ビタミン混合物	1	1
L-シスチン	0.3	0.3
重酒石酸コリン	0.25	0.25
BHT	0.0014	0.0042
合計	100	100
カロリー (Kcal/g)	4.0	4.7

### 2.4 動物実験

8週齢のマウスを8日間予備飼育後実験開始した。コントロール食に加え、HFDおよびHFDにRCを0.3%(w/w)混ぜた餌(HFD+RC)を用意し、これらのマウスに自由摂食させた(各群n=6)。マウスは各群個別飼いとし、1週間ごとに体重、4日間ごとに摂食量を測定した。実験開始から8週間経過後、イソフルラン吸引下でマウスを屠殺し、キャピジェクトII(ヘパリンリチウム+血漿分離剤入、テルモ株式会社)に採血した。転倒混和30 min後、4℃条件下で5,000 rpmにて20 min遠心分離し、血漿を採取した。得られた血漿はLipoSEARCH(スカイライトバイオテック)による中性脂肪およびコレステロール類の定量分析に供した。また、精巣周囲脂肪組織および肝臓を摘出し、その重量を計測した。

### 2.5 統計処理

得られたデータについてTukey-Kramerの多重比較検定を行い、危険率0.05未満のものを有意差ありと判定した。

### 3. 結果と考察

RC添加高脂肪食を自由摂食させ、高脂肪食誘導性の肥満に対する抑制効果を検討した。その結果、RC添加(HFD+RC)群において、HFD群に比べて有意差は認められないものの、体重増加が抑制される傾向が見られた(図1)。また摂餌効率においては、コントロール群が2.7±0.21%であるのに対し、高脂肪食摂取では高値を示すものの、HFD群で8.3±0.36%、HFD+RC群で7.0±0.65%と、両群間に差は見られなかった(図2)。臓器重量においては精巣周囲脂肪組織において顕著な差が認められた。すな

わち、高脂肪食摂取により重量は増加するものの、HFD+RC群では2.2±0.07gと、HFD群の2.7±0.08gに比べて有意な低下を示した(図3)。

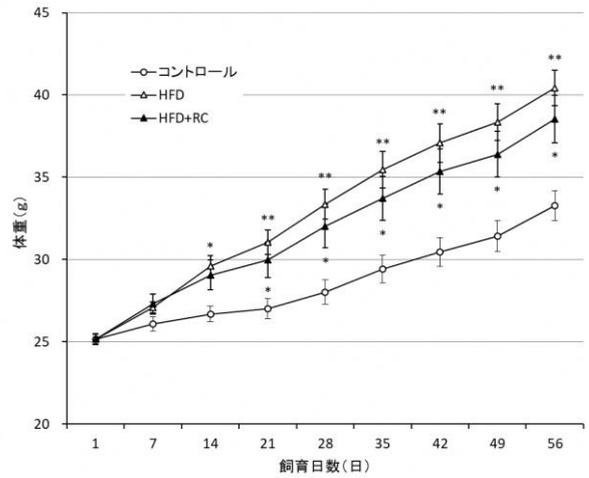


図1 体重変動

\*\* $p<0.01$ 、\* $p<0.05$  vs. コントロール

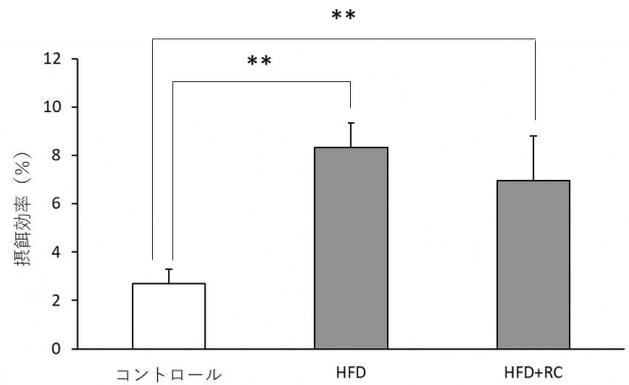


図2 摂餌効率

\*\* $p<0.01$  vs. コントロール

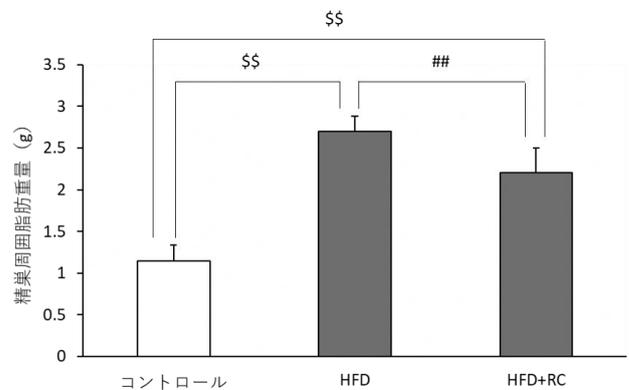


図3 精巣周囲脂肪組織重量

§§ $p<0.01$ 、§ $p<0.05$  vs. コントロール

## $p<0.01$  vs. HFD

一方、肝臓重量においては、コントロール群が $1.0 \pm 0.02\text{g}$ であるのに対し、両HFD群では肝肥大が認められるものの、HFD群では $1.1 \pm 0.02\text{g}$ とHFD+RC群では $1.1 \pm 0.04\text{g}$ と、両群間では有意な差は認められなかった(図4)。

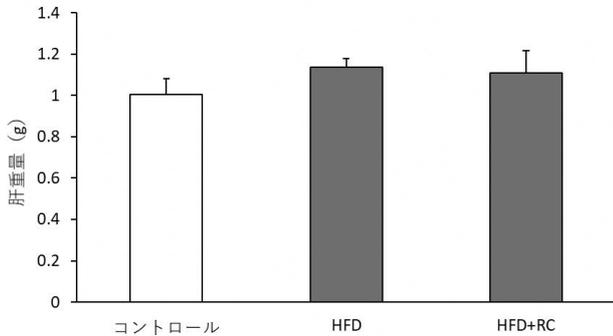


図4 肝重量

HFD+RC群では、HFD群との比較において、血中の中性脂肪、総コレステロール、LDLコレステロールの低減効果が認められた(表2)。一方で、VLDLコレステロールには変化が見られず、HDLコレステロールも低下することにより、L/H比の改善は見られなかった(表2)。

表2 血中脂質マーカー

試験群	コントロール	HFD	HFD+RC
TG	$28.4 \pm 4.2$	$42.7 \pm 2.7^{\$}$	$28.8 \pm 2.9^{\#}$
Total-C	$84.4 \pm 1.9$	$124.3 \pm 3.1^{\$}$	$100.2 \pm 2.6^{\$,\#}$
VLDL-C	$3.17 \pm 0.36$	$4.15 \pm 0.22^{\$}$	$3.41 \pm 0.18$
LDL-C	$8.93 \pm 0.73$	$28.6 \pm 1.03^{\$}$	$20.3 \pm 1.12^{\$,\#}$
HDL-C	$71.8 \pm 1.2$	$92.7 \pm 1.9^{\$}$	$73.6 \pm 1.9^{\#}$
L/H	$0.124 \pm 0.01$	$0.295 \pm 0.01^{\$}$	$0.279 \pm 0.02^{\$}$

HFD: 高カロリー食; HFD+RC: 0.3% (w/w) 添加HFD; TG: 中性脂肪; Total-C: 総コレステロール; VLDL-C: 超低比重リポタンパクコレステロール; LDL-C: 低比重リポタンパクコレステロール; HDL-C: 高比重リポタンパクコレステロール; L/H: LDL-C/HDL-C 比。 $^{\$}P < 0.01$  and  $^{\$}P < 0.05$  vs. コントロール;  $^{\#}P < 0.01$  and  $^{\#}P < 0.05$  vs. HFD (n=6).

本研究において、0.3% (w/w) のRC添加は抗肥満効果および脂質代謝調節機能を示すことが明らかとなった。また、主要なインフラボンはホルモネチンであることも確認された。マウス(体重30 g)の1日の平均摂餌量は5g程度であることから、ホルモネチン摂取量としては約1.0 mg/kg/日に相当する。ホルモネチン単独投与での結果と比べると、VLDLコレステロールに変化が見られない、効果が低い等の違いはあるものの、傾向は類似していると言えよう。また、この添加量はヒト(体重60 kg)に換算すると1日あたり100 gのレッドクローバー生スプラウトを摂取する量に相当する。今後介入試験等、高機能スプラウトとして実用化に向けた詳細な研究の進展が期待される。

#### 4. まとめ

食餌における0.3% (w/w) のレッドクローバースプラウト乾燥粉末添加は、高脂肪食誘発型肥満モデルマウスにおいて、抗肥満および脂質代謝調節効果を示すことが明らかとなった。

#### 【参考文献】

- 1) J. Gautam *et al.*, *Br J Nutr*, 117 (5), pp. 645-661, 2017
- 2) G. Wang *et al.*, *J Agric Food Chem*, 38 (1), pp. 185-190, 1990

## プロポリスの香りを活かした生活向上製品の開発(第3報)

今泉茂巳、加島隆洋、水谷恵梨、田澤茂実\*、須蒲千晶\*\*、光永徹\*\*

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

Shigemi IMAIZUMI, Takahiro KASHIMA, Eri MIZUTANI, Shigemi TAZAWA\*, Chiaki SUGAMA\*\* and Tohru MITSUNAGA\*\*

プロポリスのエタノールエキス製造時に発生するエタノール抽出滓(副次原料)を原料として直接蒸留法および水蒸気蒸留法で精油を試作した。乾燥した抽出滓1,000 gと蒸留水10 Lを使用して直接蒸留法で5時間蒸留した結果、1.47 mLの精油が得られた。採油率は0.15%(v/w)であった。しかし、水蒸気蒸留法では原料を2,000 gまで増やしても蒸留水の表面にわずかの精油が浮くだけで、採油することができなかった。このことより、本原料を使用する場合、水蒸気蒸留法は適さないことが明らかになった。得られた精油は冷凍濾過物精油<sup>1)</sup>と同様、フローラルかつ僅かにスパイシーで、プロポリスらしい香りもしたが、香りの強さは冷凍濾過物精油より弱かった。この精油の香りをラットに嗅がせた結果、個体差はあるものの、交感神経活動が抑制される傾向が見られた。この結果は、エタノール抽出滓精油が冷凍濾過物精油と同様、交感神経活動を抑制し、興奮状態を押し下げる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、植物が分泌する滲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<sup>2)</sup>、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<sup>2)</sup>。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も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、20~30年ほど前から関連商品が世の中に出回るようになった<sup>2)</sup>。

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<sup>2)</sup>。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心している。

本研究では従来着目されてこなかったプロポリスの香気成分を活用した新たな製品を開発することを目的として、プロポリスの精油を開発した。なお、その際、現在廃棄されているエタノールエキス製造工程で発生する副生物(未利用資源)を原料とすることにより、プロポリス資源の有効活用を図る。前報<sup>1)</sup>では脱ロウ工程で副生する冷凍濾過

物を原料とした精油の試作、および、その香りによるラットの交感神経活動抑制効果について報告した。本報では、エタノール抽出時に発生する抽出滓(副次原料)を原料とした精油の試作、および、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 精油の試作

ブラジル産グリーンプロポリスのエタノール抽出滓を原料とし、ピュアスティーラースタンドM((株)黄河)を使用して、直接蒸留法および水蒸気蒸留法により精油を試作した。

はじめに、乾燥前の抽出滓を原料として直接蒸留法による試作を行った(試作1)。抽出滓500 gを25 Lステンレス釜に採り、そこへ蒸留水を4 L加えた。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時間蒸留を行った。上記操作を16回行い、全ての精油を合わせて採油量を求め、以降の香気成分分析や生理活性評価試験に供した。

次に、乾燥した抽出滓を使用して直接蒸留法(試作2)と水蒸気蒸留法(試作3)の比較を行った。直接蒸留法では抽出滓500 gと蒸留水4 L、または、抽出滓1,000 gと蒸留水10 Lを使用した。一方、水蒸気蒸留法では抽出残渣500 g、1,000 g、2,000 gと蒸留水5 Lを使用した。共に加熱強さ「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時間蒸留を行った。

#### 2.2 香気分析

試作1の精油について、「ゲステル社において分析システム」により香気分析を行った。

香気成分の捕集はSolvent Extract Full Evaporation Dynamic Headspace(SE-FEDHS)法<sup>3)</sup>により行った。予めエバポレーションにより安定化剤を除去したジエチルエー

\*アピ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

テルで精油を1,000倍に希釈し、その溶液3  $\mu$ L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接続されたTenax TA捕集管(以後、Tenax管)に成分を捕集した。はじめにバイアル温度40 $^{\circ}$ C、Tenax管温度40 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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、気化した成分を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 システムにより行った。キャリアガスにヘリウムを使用し、TDUでキャリアガス流量50 mL/min、スプリットレス、温度240 $^{\circ}$ Cで3分間加熱してTenax管の捕集成分を脱着し、CIS4で温度20 $^{\circ}$ CのTenax TAライナーに再捕集した。続いてCIS4の温度を急速に250 $^{\circ}$ Cまで上昇し、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  $\mu$ m thickness)に導入し、カラム流量1.5 mL/minのコンスタントフローモード、昇温プログラム50 $^{\circ}$ C(3 min)-10 $^{\circ}$ C/min-130 $^{\circ}$ C-3 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C(9 min)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(Scan,  $m/z$  = 28.7-350)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。

### 2.3 ラットの交感神経活動に対する影響評価

試作1の精油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毛を刈り、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

乾燥前の抽出滓から精油を試作した(試作1)結果、各

蒸留操作で0.37~0.52 mLの精油が採油でき、16回の試作を合計すると、抽出滓8,003 gから7.14 mLの精油が採油された。採油率は0.09%(v/w)で、これは前報<sup>1)</sup>の冷凍濾過物精油の採油率0.04%(v/w)の倍以上であった。これは、本試作では冷凍濾過物精油試作時と異なり蒸留開始時から精油と蒸留水が分離したためと、冷凍濾過物は非常に多くのエタノールを含み、抽出滓の方が冷凍濾過物より固形分が多いためであると思われる。

続いて、乾燥した抽出滓を使用して直接蒸留法(試作2)と水蒸気蒸留法(試作3)の比較を行った。直接蒸留法では抽出滓500 g、蒸留水4 Lを使用した際に0.59 mL(採油率0.12%)の、抽出滓1,000 g、蒸留水10 Lを使用した際に1.47 mL(採油率0.15%)の精油が得られた。しかし、水蒸気蒸留法では、抽出滓を2,000 gまで増やしても蒸留水の表面に若干の精油が浮くだけで、採油することができなかった。このことより、この原料の場合、水蒸気蒸留法は適さないことが明らかになった。

### 3.2 精油の香気成分分析

試作した精油はフローラル、僅かにスパイシー、かつ、プロポリスらしい香りで、冷凍濾過物精油と似たような香調であった。しかし、香りの強さは冷凍濾過物精油よりも弱かった。

抽出滓精油と、冷凍濾過物精油のトータルイオンクロマトグラム(TIC)およびOIDシグナルを図1に、その解析結果を表1に示す。抽出滓精油の方が冷凍濾過物精油よりも全体的にピークが小さかった。その結果、においの感知数も冷凍濾過物精油の26成分に対し、抽出滓精油は12成分と半分ほどであり、抽出滓精油で強くにおいを感じた成分はethyl hydrocinnamateのみであった。これは両精油を直接鼻で嗅いだ時の香りの強さの違いに表れており、抽出滓精油の方が80 $^{\circ}$ Cの窒素パージでは気化しない成分の割合が大きいことを示唆していると思われる。

### 3.3 精油のラットの交感神経活動に対する効果

12~13週齢の4体のラット(検体1~4)に抽出滓精油の香りを嗅がせた時の交感神経活動の変化を図2に示す。

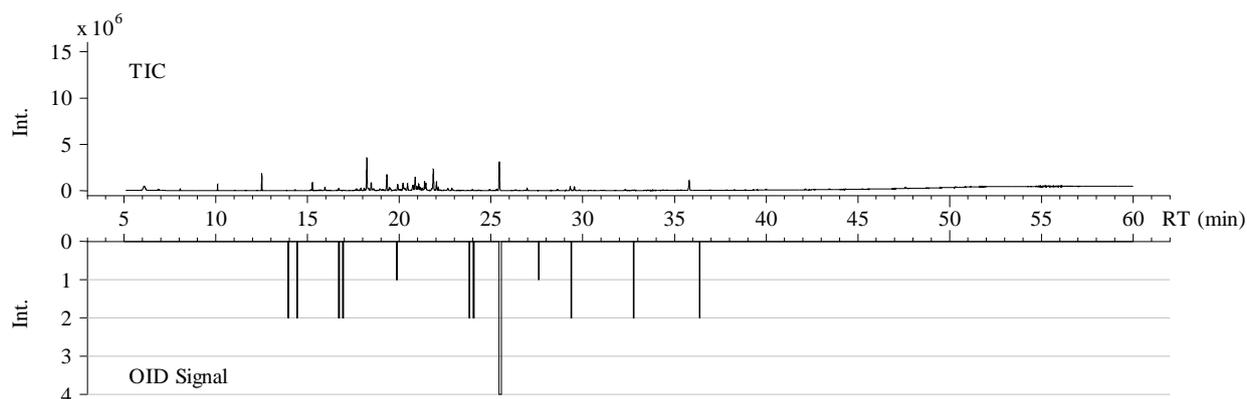
検体1では、嗅覚刺激開始直後からBAT-SNAが低下しはじめ、BAT-SNAが低い状態がしばらく続いた。嗅覚刺激終了時からBAT-SNAが再び上昇しはじめ、逆にコントロールよりもかなり高くなった後徐々に減少するという、他の検体とは異なる傾向が見られた。最大抑制率は94%であった。嗅覚刺激終了後に交感神経活動が活発になった要因については今後の検討課題となった。

検体2では、BAT-SNAは嗅覚刺激開始後に約70%まで低下した状態が続き、さらに嗅覚刺激終了直前に大きく低下した。その状態が90分程度続いた後、ほぼ元の値まで回復した。最大抑制率は95%であった。

検体3では、嗅覚刺激終了5分後にBAT-SNAが急速に低下し、その状態が70分続いた後、元のレベルに回復した。最大抑制率は97%で、4検体中最も大きかった。

検体4では、嗅覚刺激開始20分後からBAT-SNAが低

a) エタノール抽出滓精油



b) 冷凍濾過物精油

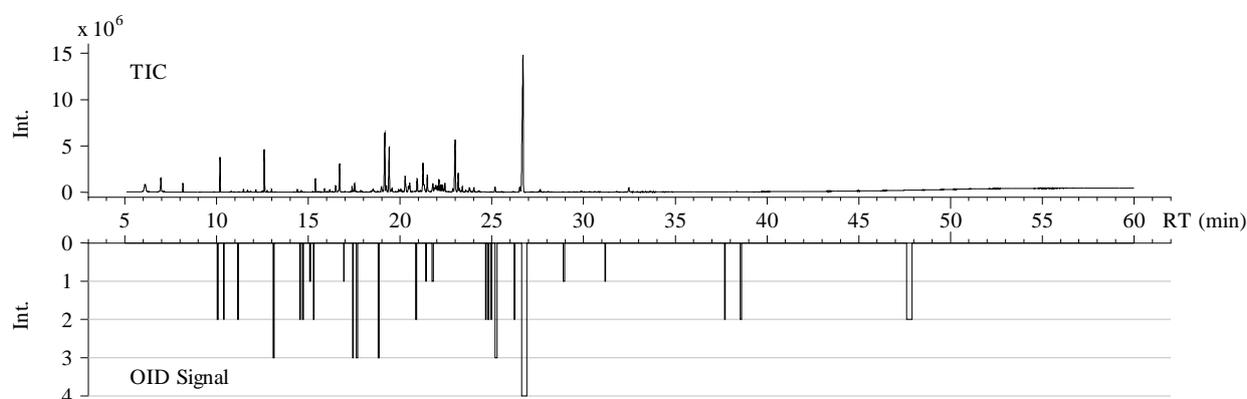


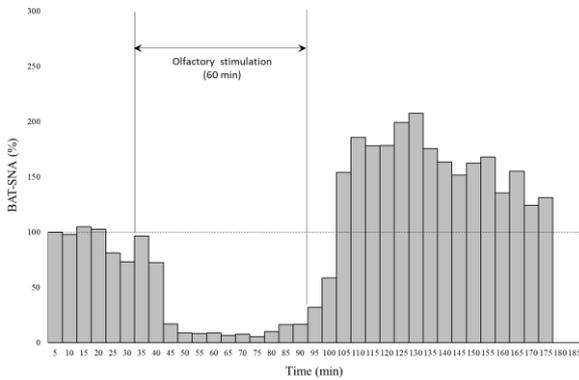
図1 試作した精油のTICおよびOIDシグナル

表1 においを感じた香気成分

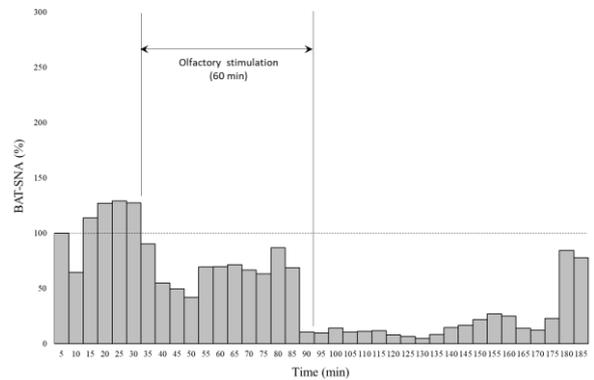
Compound Name	Odor Character	エタノール抽出滓精油			冷凍濾過物精油(比較)		
		RT (min)	RI	Odor Int.	RT (min)	RI	Odor Int.
1-hexen-3-one	metallic, green				9.926	1111	2
sabinene	green				10.363	1136	2
heptanol ?	sweet, fruity, pear				11.239	1198	2
1-octen-3-one	metal, terpene, green				13.040	1315	3
nonanal	green, leaf-like	14.041	1405	2	14.609	1408	2
(unknown)	cool, water, woody	(14.41-14.46)	(1426-1429)	2	(14.86-14.90)	(1421-1423)	2
(unknown)	herbal				15.085	1433	1
ethyl caprylate	sweet, fruity, pear				15.232	1441	2
(unknown)	green, stink				16.974	1528	1
linalool	citrus, fruity	16.657	1545	2	17.385	1547	3
$\beta$ -cubebene	woody	16.812	1552	2	17.593	1557	3
$\beta$ -elemene	herbal, green				18.779	1604	3
$\alpha$ -humulene	herbal, chestnut, nut-like	19.907	1691	1	20.927	1697	2
(unknown)	green				(21.30-21.34)	(1711-1712)	1
E,E-2,4-nonadienal + 2,3-dihydrobenzofuran	baked sweet potato				21.785	1729	1
E,E-2,4-decadienal	baked sweet potato, floral	(23.81-23.84)	(1840-1841)	2	24.598	1831	2
(unknown)	herbal, floral				(24.79-24.84)	(1837-1839)	2
1,1,4a-trimethyl-5,6-dimethylenedecahydronaphthalene	seirogan-like	(24.02-24.07)	(1847-1849)	2	24.962	1843	2
calamenene	herbal, floral				25.176	1851	3
isopropyl 3-phenylpropanoate ?	fruity				26.169	1883	2
ethyl hydrocinnamate	sweet, fruity	25.453	1899	4	26.698	1903	4
$\beta$ -calacorene ?	herbal, woody	27.566	1972	1			
isopropyl 3-phenylpropanoate	fruity				28.912	1986	1
(unknown)	woody	(29.36-29.39)	(2033-2034)	2			
nerolidol	fruity, sweet				30.664	2045	1
ethyl cinnamate	fruity, propolis, burned	32.683	2147	2			
isospathulenol ?	woody	(36.36-36.39)	(2275-2276)	2	37.374	2273	2
(unknown)	woody				(38.19-38.25)	(2292-2294)	2
hydrocinnamic acid	acid, sweat				47.092	2629	2

\*一部の成分はTICピークが見られなかったため、においを感じた時間およびその保持指標 (RI) の範囲を括弧書きで示している。  
また、2試料の分析時期が異なるため、同一成分であっても保持時間 (RT) がずれている。ただし、保持指標 (RI) はほぼ同じである。

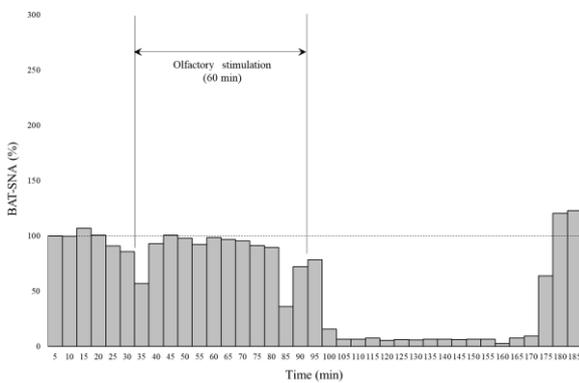
【検体1】 13週齢 304.21 g



【検体2】 13週齢 307.13 g



【検体3】 12週齢 302.65 g



【検体4】 12週齢 312.05 g

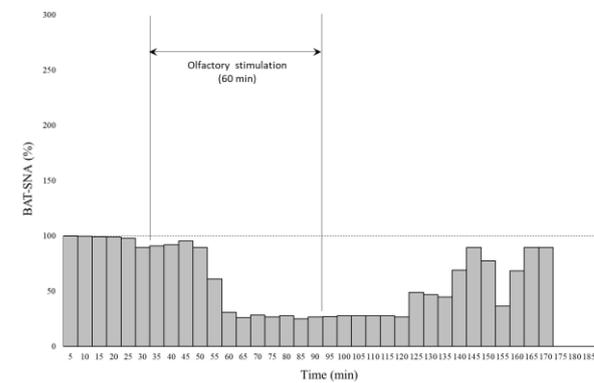


図2 ラットに抽出滓精油の香りを嗅がせた時の交感神経活動の変化

下し、30分後から1時間程度低い状態が続いた後、徐々に元の活動に戻った。最大抑制率は75%であった。

以上の結果より、個体差はあるものの、プロポリスのエタノール抽出滓精油の嗅覚刺激によりラットの交感神経活動が抑制されることが明らかになった。この結果は、本精油が交感神経活動を抑制し、興奮状態を押し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時に発生するエタノール抽出滓(副次原料)を原料として精油を試作した。乾燥した抽出残渣を使用し、直接蒸留法により最大採油率0.15%(v/w)で精油を得られた。得られた精油は、冷凍濾過物精油と同様フローラルかつ僅かにスパイシーで、プロポリスっぽい香りもしたが、香りの強さは冷凍濾過物精油より弱かった。この精油の香りをラットに嗅がせた結果、交感神経活動を抑制する傾向を示した。最大の交感神経活動抑制率は97%であった。この結果は、抽出滓精油が冷凍濾過物精油と同様、交感神経活動を抑制し、興奮状態を押し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) 今泉茂巳ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.12, pp.35-38, 2018
- 2) 熊澤茂則, ふんせき 2018(5), pp.193, 2018
- 3) 落合伸夫, 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

## 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3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 (III)

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

岐阜県の清酒製成数量のうち70%は特定名称酒であり、特に純米吟醸酒の製成数量は年々増加している。吟醸酒の魅力の一つは吟醸香と呼ばれる果実様の香りであり、最近吟醸香の中でも「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。そこで、県保有の清酒酵母、G酵母(NF-G)を元に、カプロン酸エチル高生産性酵母の開発を行った。

本年度は集積した変異株から、(1) 香氣成分、(2) 発酵力および(3) 既存酵母使用酒との違いを指標に3つの変異株を再評価した。始めに発酵試験に供し、カプロン酸エチルをNF-Gの2.4倍生産し、NF-Gと同等の発酵力を備えた変異株、Ce18を選出した。小仕込み試験において、Ce18はカプロン酸エチル濃度がNF-G (2.0 ppm) と既存酵母 (8.0 ppm) の中間 (7.0 ppm) に位置し、日本酒度は-12.7とNF-Gの-10.0に近い値を示し、酵母特性の違いが確認できた。試験醸造においても、Ce18はNF-Gと発酵力が同等であることが再現され、カプロン酸エチル生成量も3.6倍 (3.6 ppm) を示した。官能評価においても、香氣成分の華やかさが評価され、実用酵母として有用と判断した。

酒造場での試験醸造においても酵母特性が確認できたことから、県内酒造場への頒布を開始し、平成30酒造年度に15酒造場にて実用化された。

### 1. はじめに

岐阜県では、特定名称酒の製成数量が全清酒製成数量の70%を超えており、特に純米吟醸酒は25.5%を占め、その割合も年々増加している<sup>1)</sup>。吟醸酒は果実様の香りが魅力であり、国内外で人気が高い。吟醸酒特有の果実様の香り(吟醸香)は、華やかなリンゴ様の香りと、穏やかなバナナ様の香りに大きく分けられるが、最近の消費者にはリンゴ様の香りが好まれている。

清酒酵母は、呈味成分であるアルコールや有機酸の他、香氣成分のエステル類を生成し、清酒の香味形成に寄与する。岐阜県では平成9年にオリジナル清酒酵母「G酵母」を開発し、さらにG酵母を元に平成22年には泡なし酵母(NF-G)を育種した。NF-Gは酢酸イソアミルを主な香氣成分として生成する酵母<sup>2)</sup>で、発酵力の強さと少酸性を活かして純米酒の醸造を中心に利用されている。これまで本県には、リンゴ様の香氣成分「カプロン酸エチル」を多く生成する酵母はなく、県内酒造場では市販の酵母を利用していた。しかし、最近地産の原材料を使用することに価値が見いだされるようになり、県内酒造場から新酵母の開発が求められた。そこで、NF-Gを元にカプロン酸エチル高生産酵母の開発を行った。

これまでにNF-Gへの変異処理により、複数のカプロン酸エチル高生産変異株を取得した<sup>3)</sup>。本研究ではこれらの変異株から、発酵力に注目した選抜を行い、NF-Gと同等の発酵力を備えたCe18株を選出した。Ce18を用いて試験醸造を実施し、酒造場での実規模試験醸造を経て、実用

化に至ったので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 発酵試験

発酵力に注目した選抜は、総米100gの発酵試験により行った。仕込み配合は三井らの方法<sup>4)</sup>を参考に、乾燥麹20g(精米歩合60%、徳島製麹(株))、掛米80g(精米歩合60%、α化米、徳島製麹(株))、汲水180ml、乳酸0.6ml、酵母0.1 OD<sub>660</sub>/ml-汲水とする一段仕込み、15℃一定で発酵させ、対照株のNF-Gの炭酸ガス減量が30g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。醪の重量減少をアルコール生成に伴う、炭酸ガス減量として発酵経過を記録した。

#### 2.2 小仕込み試験

供試株はCe18株、対照株にNF-G、きょうかいK1801を用いて、表1の仕込み配合で、酵母は $1.0 \times 10^8$  cells/ml-汲水となるよう添加し、総米600g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、米麹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。

\*独立行政法人 酒類総合研究所

### 2.3 試験醸造

Ce18株と対照株NF-G株を用いて、表2に示した仕込配合で、総米10 kgの純米吟醸酒の試験醸造を行った。

麴米および掛米は60%精白のひだほまれを使用した。酒母は中温速醸法を用いて育成し、仕込みは初添14℃、仲添10℃、留添7℃を目標とした三段仕込みで行った。製成酒の成分は、アルコール17.0%以上、日本酒度+3以上を目標値とした。発酵管理は、日本酒度、アルコール、酸度、アミノ酸度の分析結果を参考にしながら温度調整、追水等を行った。上槽は遠心分離機を用いて行い、製成酒と粕をそれぞれ回収した。

製成酒は岐阜県市販酒研究会に出品し、パネル11名により、使用酵母は隠してプロファイル法で評価した。

表2 総米10 kg試験醸造 仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米 (kg)	0.6	1.65	3.09	4.66	10
蒸米 (kg)	0.4	1.1	2.4	3.9	7.8
麴米 (kg)	0.2	0.55	0.69	0.76	2.2
汲水 (L)	0.72	2.33	4.4	6.4	13.85
乳酸 (mL)	5.2	-	-	-	5.2
酵母 (mL)	14	-	-	-	14

### 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<sup>5)</sup>、香气成分はヘッドスペースガスクロマトグラフで分析した<sup>6)</sup>。

## 3. 結果と考察

### 3.1 発酵試験

酵母の選抜方針は、(1) カプロン酸エチルを高生産すること、(2) 発酵力が強いこと、(3) 既存酵母とは異なる酒質が得られること、の3点を重視した。ここで、高濃度のカプロン酸エチル (8.0 ppm以上) を含む清酒醸造には、きょうかいK1801等の優れた市販酵母がある。酒質の異なる製品を得るため、NF-Gと市販酵母との中間のカプロン酸エチル濃度 (4.0ppm以上) を目標とした。また、従来のNF-Gは、もろみ後期の低温下でも発酵力が鈍らないという特性が酒造場から評価されていることから、この特性を維持するものを目標とした。

供試した3つの変異株 (Ce9、Ce18およびCe41) のうち、Ce18とCe41はNF-Gに近い発酵経過を示した (図1)。製成酒のアルコール度、日本酒度、カプロン酸エチル濃度は、Ce9はそれぞれ15.9%、-13.4、4.4 ppm、Ce18は16.3%、-9.4、4.5 ppm、Ce41は16.1%、-12.3、10.8 ppmであった。NF-G製成酒では、それぞれ16.3%、-9.2、1.9 ppmであった。発酵経過、アルコール度および日本酒度から、Ce18はNF-Gに近い発酵力を有すると推測された。またカプロン酸エチル生成量もNF-Gの2.4倍であることから、Ce18を候補株として、以下の試験に供した。

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

### 3.2 小仕込み試験

総米600 gの小仕込み試験で得られた製成酒の成分値を表3に示した。対照株としてNF-GおよびK1801を用いた。Ce18製成酒のカプロン酸エチル濃度は7.0 ppmで、NF-G (2.0 ppm) の3.5倍となった。一方、カプロン酸エチルを高生産するきょうかい酵母、K1801 (8.5 ppm) と比べてわずかに低い値を示した。

炭酸ガス減量の推移から発酵力を比較したところ、Ce18はNF-Gとほぼ一致した経過を示し、同等の発酵力を有すると考えられた (図2)。Ce18製成酒のアルコール度と日本酒度は、それぞれ18.4%と-12.7で、NF-G製成酒の18.8%と-10とも、ほぼ一致していた。発酵試験との再現性も得られ、Ce18が親株のNF-Gと同等の発酵力を有することが確認できた。

Ce18製成酒とK1801製成酒の日本酒度および酸度を比較すると、Ce18はK1801と比べて辛口かつ少酸となった (表3)。Ce18の使用により、既存の酵母とは異なる酒質の清酒を醸造できることが示唆された。

### 3.3 試験醸造

発酵試験および小仕込み試験の結果において、Ce18は目標とする酵母特性を有することが示唆された。実醸造においても酵母特性を発揮できるかを確認するため、また製成酒の酒質を調べるために、総米10 kgの試験醸造を行った。Ce18では留添時の品温10.7℃で発酵を開始し、4日目に最高ボーメが7.0に達し、アルコール度は4.6%となった。13日目の品温11.4℃を最高温度として、15日目から徐々に品温を下げ、24日目に上槽した。醪の経過は図3Aに示した。NF-Gもほぼ同様に推移した (図3B)。醪管理はアルコール17.0%、日本酒度+3を目標値としてA-B直線を参考に、適宜追水と品温調整を行った。

いずれの酵母も最高品温は11℃と低く設定したが、醪期間は24日間と短期間で目標のアルコール度に達した。発酵後期の低温下でもボーメのキレが鈍ることなく、発酵は順調に進んだ。発酵試験および小仕込み試験において、Ce18の発酵力はNF-Gと同等であることが示唆されていたが、実際の醸造においても発揮されることが確認できた。

Ce18製成酒の一般成分は、NF-Gとほぼ一致していたが、カプロン酸エチル濃度は3.6倍となった (表4)。また、Ce18製成酒とNF-G製成酒のカプロン酸エチルと酢酸イソ

アミルとの比 (E.C./I.A.) は、それぞれ1.1と0.2となり、香氣成分に明らかな違いが現れた。

パネル11名による官能評価では、総合評価と味の評価に差は見られなかったが、香りの評価では酵母間に明確な特徴の違いが示された (表5)。

本試験醸造の結果、Ce18が選抜方針とした3つの条件を満たすことが確認できた。

### 3.4 実規模醸造

試験醸造の結果を受けて、県内酒造場3場の実規模での醸造を依頼した。酵母以外の、清酒の製法品質、原料米の種類や精米歩合などは各酒造場に一任した。純米大吟醸酒1点と純米酒2点が醸造された。

A社では最高温度15℃としたところ、発酵が非常に旺盛となり、短期醪に仕上がった。B社では最高温度12℃で経過させ、日本酒度+18.3まで切ることができた。C社は最高温度11℃で仕込みを行った。カプロン酸エチル生成量は3.6-8.7とまちまちであったが、全て試験醸造結果と同等以上であった。各社からの共通コメントとして、製成酒はカプロン酸エチルをはっきりと感じられるが、適度な強度である。醸造においてはNF-Gと同等に発酵力が強く、低温でも安心して使用できるとのことであった (表5)。

これらの結果を受けて、Ce18は実用酵母として使用可能と判断した。

## 4. まとめ

岐阜県オリジナルG酵母を元にカプロン酸エチル高生産株を育種し、カプロン酸エチル生成量、発酵力、既存酵母との違いを指標に選抜を行い、Ce18を得た。Ce18は発酵試験、小仕込み試験、試験醸造により、特性を調べ、所望の性質を有することが明らかとなった。実醸造においても再現性が得られたことから、県内酒造場に頒布を開始した。本株は岐阜県G酵母に続く、「G2酵母」との名称で平成30酒造年度には15酒造場にて実用化された (図5)。

### 【謝 辞】

本研究の実施にあたり、岐阜県酒造組合連合会ならびに岐阜県酒造技術者会の皆様には、試験醸造の実施や製成酒の評価に多大なる支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

### 【参考文献】

- 1) 清酒製造状況アンケート調査, 岐阜県産業技術センター
- 2) 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.
- 3) 澤井美伯ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, 8, pp.48-50, 2014.
- 4) 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.
- 5) 日本醸造協会, 国税庁所定分析法注解.
- 6) 吉沢淑, 醸協, 68(1), pp.59-61, 1973.

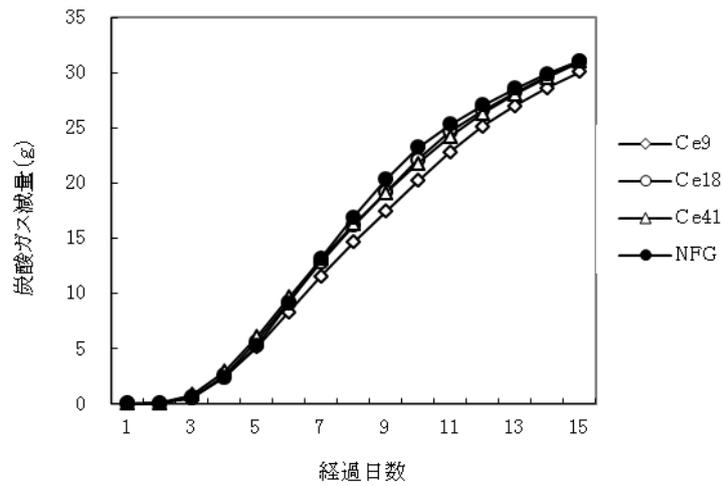


図1. 発酵試験における炭酸ガス減少量の推移

表3. 総米600 g小仕込み試験製成酒の成分

		Ce18	NFG	K1801
一般成分	アルコール (%)	18.4	18.8	17.9
	日本酒度	-12.7	-10	-19
	酸度	1.9	2.1	2.4
	アミノ酸度	1.9	1.9	1.7
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	127.3	184.3	116.3
	酢酸イソアミル	7.7	13.3	7.4
	イソアミルアルコール	139.0	159.0	150.4
	カブロン酸エチル	7.0	2.0	8.5
	E.C./I.A.	1.0	0.1	1.1

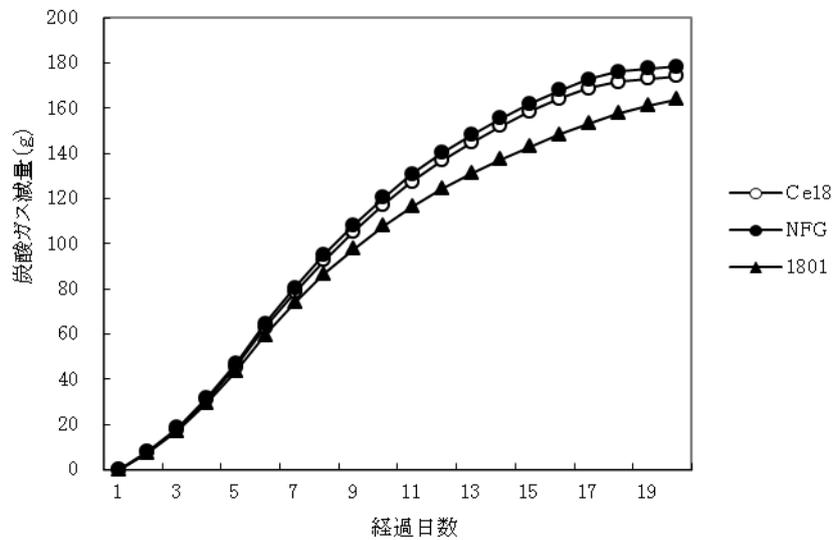
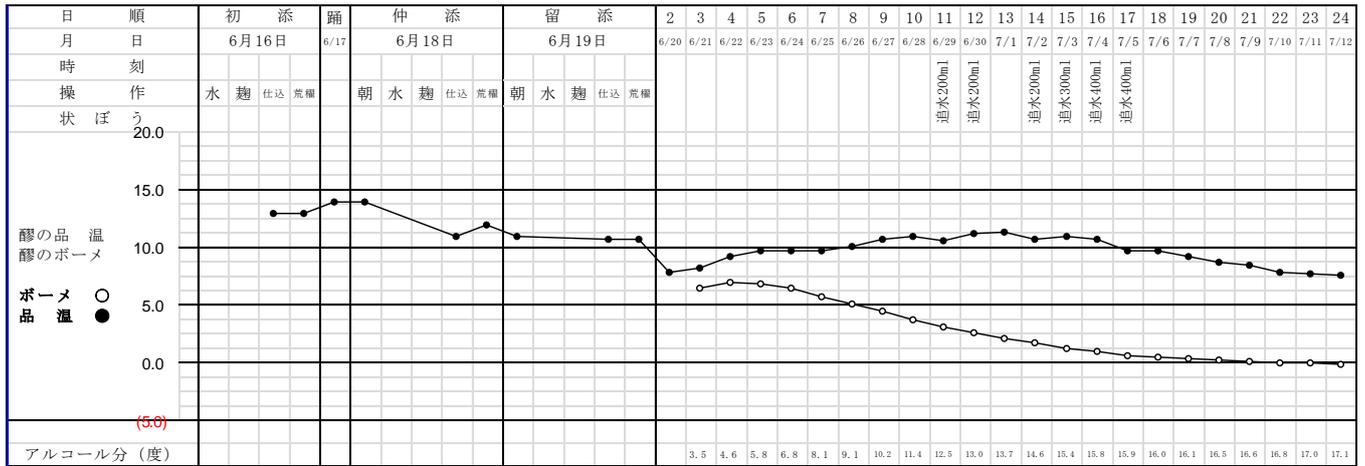


図2. 総米600 g小仕込み試験における炭酸ガス減少量の推移

A



B

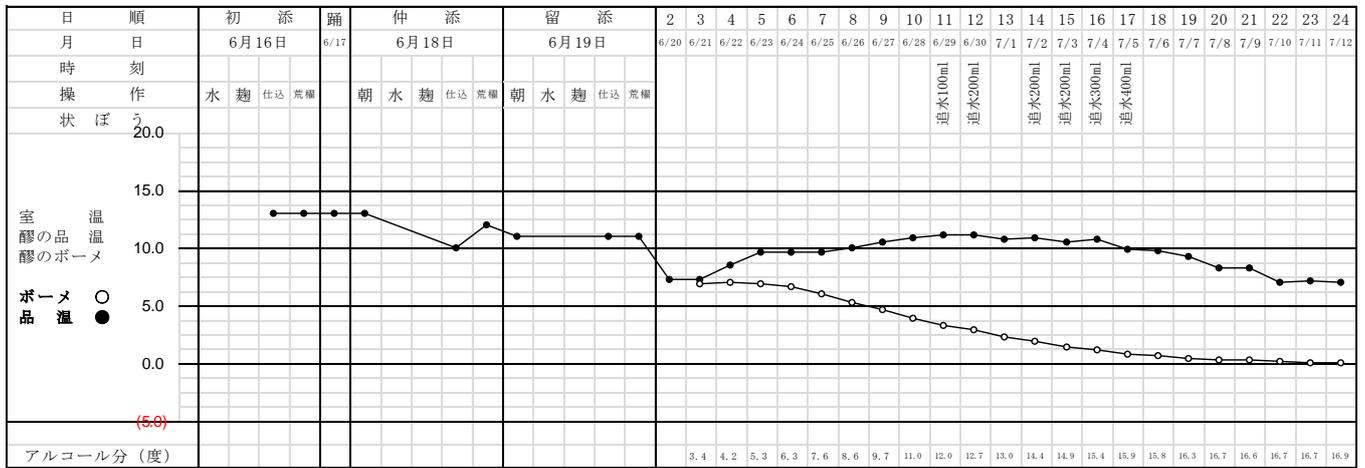


図3. 総米10 kg試験醸造における品温とボーマの推移. パネルA: Ce18、パネルB: NF-G

表4. 総米10 kg試験醸造酒の成分

		Ce18	NF-G
一般成分	アルコール (%)	17.3	17.2
	日本酒度	+0.7	+0.2
	酸度	1.8	1.9
	アミノ酸度	1.1	0.9
香気成分 (ppm)	酢酸エチル	93.5	130.1
	酢酸イソアミル	3.4	5.4
	イソアミルアルコール	100.3	117.0
	カプロン酸エチル	3.6	1.0
	E.C./I.A.	1.1	0.2
官能評価*	総合評価	2.6	2.6
	味 甘辛	1.4	1.7
	味 濃淡	1.5	1.6

\*: 総合評価は1を優、5を不良とする5点法で評価した。甘辛は1を甘、3を辛とし、濃淡は1を濃、3を淡とする3点法で評価した。

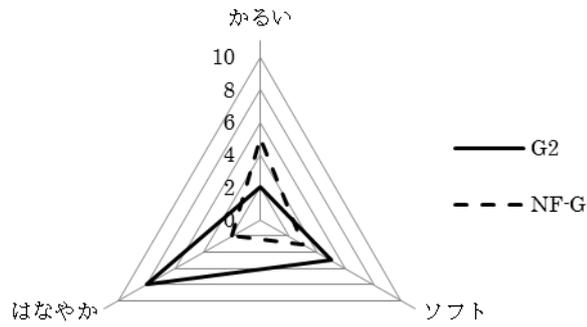


図4. 総米10 kg試験醸造酒の香り官能評価

表5. 実規模試験醸造酒の成分

		A (純米酒)	B (純米酒)	C (純米大吟醸酒)
一般成分	アルコール (%)	17.6	17.1	17.5
	日本酒度	-1.0	+18.3	+4.0
	酸度	1.5	1.2	1.7
	アミノ酸度	1.5	1.0	1.1
香り成分 (ppm)	酢酸エチル	77.1	59.0	64.4
	酢酸イソアミル	1.8	1.4	2.1
	イソアミルアルコール	114.3	98.5	116.6
	カブロン酸エチル	5.3	8.7	3.6



図5. 県内15酒造場によるG2酵母使用清酒

# 県産酒米の高品質化及び低コスト化に関する研究(第2報)

澤井美伯、吉村明浩、神田秀仁\*、可児友哉\*\*

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

Yoshinori SAWAI, Akihiro YOSHIMURA, Hidehito KANDA\* and Tomoya KANI\*\*

酒造用原料米は県内の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」の酒米特性について検討を行った。ひだほまれば搗精や吸水時に割れやすいのが課題であり、栽培方法や搗精条件による改善を目指している。昨年度に砕米率等が改善された全量基肥について検討し、慣行に比べて砕米率が低下するとともに試験醸造の結果、慣行と同様の発酵経過、製成酒となることを確認した。また玄米水分を高めることで搗精時の割れが改善することが示された。低アミロース・低グルテリン米である LGCソフトを掛米に用いた小規模試験醸造では、製成酒のアミノ酸度が低くなることから、低精白で清酒の製造を行えることが示唆された。

## 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ば大粒で溶けやすいなど酒米特性に優れているが、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、品質の改善が望まれている。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、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体系と搗精時の水分について検討した。また、LGCソフトの低コスト醸造用原料米としての可能性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料米

#### 2.1.1 ひだほまれ

中山間本所で試験栽培された米を試料とし、慣行を対照に用いて比較検討した。栽培方法は全量基肥とし、その肥料として「早生王」と「新すご稲」で栽培した米を用いた。試験区の施肥条件を表1に示した。

#### 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

表1 ひだほまれ施肥条件(窒素量kg/10a)

試験区	基肥	穂肥1	穂肥2
新すご稲	9.0	0.0	0.0
早生王	9.0	0.0	0.0
慣行(対照)	5.0	2.0	1.5

移植日:5月16日

慣行 基肥:塩化燐安1号、穂肥:マップ484

した品種で両親の特徴を併せ持つことから、原料米として使用することで清酒中のアミノ酸を低下できると考えられる。本研究では、農技セから提供された試験栽培米を試料とした。

### 2.2 酒米分析

酒米研究会の酒造用原料米統一分析法<sup>1)</sup>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、真精米歩合や砕米率などについて分析を行った。

### 2.4 総米200g小規模試験醸造

表2に示した仕込配合で総米200g及び10kgの試験醸造を行った。麴米はひだほまれ(60%精白)とし、掛米にLGCソフト(70%)とひだほまれ(70%及び60%)を使用した。酵母は泡なしG酵母(以下 NF-G)を使用し、YM(8%)培地で20℃、2日間培養したものを添加する酒母省略仕込みで行った。仕込みは初添15℃、中添12℃、留添10℃とし、留添翌日から1日に1℃ずつ昇温し環境温度15℃に達してから発酵終了まで保持した。もろみの経過はアルコール

\*岐阜県農業技術センター

\*\*岐阜県中山間農業研究所

発酵に伴い発生する炭酸ガス量を醪重量の変化から観察し、重量変化が少なくなった14日目に発酵を終了した。遠心分離機を用いて上槽を行い、製成酒の分析は国税庁所定分析法<sup>2)</sup>に従って行った。

表2 総米200g試験醸造 仕込配合

	初添	仲添	留添	合計
総米(g)	35	65	100	200
掛米(g)	20	55	80	155
麴米(g)	15	10	20	45
汲水(ml)	55	75	146	276
乳酸(ml)	0.2	-	-	0.2
酵母(ml)	2.0	-	-	2.0

### 2.5 総米10kg試験醸造

表3に示した仕込配合で総米10kgの試験醸造を行った。掛米、麴米とも60%精米のひだほまれを使用し酵母はNF-Gを用いた。酒母は中温速醸法で調製し、仕込みは初添14℃、中添10℃、留添7℃、最高温度12℃、もろみ日数24日でアルコール17%、日本酒度+3を目標とした。発酵中は日本酒度、アルコール濃度を分析結果を参考に管理し、必要に応じて追水等の処理を行った。発酵終了後は2.4と同様に上槽し、製成酒の分析を行った。

表3 総米10kg試験醸造 仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米k(g)	0.60	1.65	3.09	4.66	10.00
掛米(kg)	0.40	1.10	2.90	3.90	7.80
麴米(kg)	0.20	0.55	0.69	0.76	2.20
汲水(L)	0.72	2.33	4.40	6.40	13.85
乳酸(ml)	5.2	-	-	-	5.2
酵母(ml)	14	-	-	-	14

## 3. 結果と考察

### 3.1 酒米分析

酒米分析の結果を表4に示した。新すご稲と早生王を全量基肥の肥料として用いた試験区を慣行と比較した。水分調整後の玄米千粒重は新すご稲がやや低く、早生王は変わらなかった。昨年度は全量基肥(早生王)が低い

値となっており、全量基肥による栽培では玄米がやや小粒になる傾向になることが示唆された。砕米率はいずれも慣行に比べて低い値であることから搗精時に割れにくくなると考えられ、特に早生王については無効精米歩合も低く良好な結果が得られた。吸水率や消化性については慣行と変わらず昨年度と同様の結果であることから、全量基肥による栽培は慣行と同様の酒米特性を備えながら搗精時の割れが改善されることが示された。

### 3.2 搗精試験

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5に示した。その結果、玄米水分が高くなるのに比例して砕米率が改善し、昨年度の結果と一致した。現在、ひだほまれの玄米水分は15%以下となっているが、水分を高め調製することで搗精時の割れを少なくできる可能性が示されている。

表5 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 (秒)	無効精米歩合 (%)	砕米率 (%)
ひだほまれ	16.0	27.89	1,263	5.5	11.3
ひだほまれ	15.5	27.95	1,295	5.9	16.7
ひだほまれ	15.0	28.00	1,376	5.9	19.3

### 3.3 ひだほまれの総米10kg試験醸造

全量基肥(新すご稲)で栽培したひだほまれの醸造特性を確認するため慣行を対照に試験醸造を行った。発酵経過を図1と図2、製成酒の分析結果を表6に示した。試験醸造の結果、最高品温が12.1℃、もろみ日数23日でアルコール、日本酒度などの数値に差はみられなかった。このことから全量基肥による栽培はひだほまれの醸造特性に影響を及ぼしていないことが示された。

### 3.4 LGCソフトの総米200g試験醸造

LGCソフトの醸造特性を調べるため、総米200gの試験醸造を行った。発酵経過を図3に、製成酒の分析結果を表7に示した。LGCソフトは、ひだほまれに比べて発酵時の炭酸ガス減量は緩やかであった。製成酒のアルコールはやや低く、日本酒度は高くなっており、LGCソフトはひだほま

表4 酒米分析結果

品種名	施肥方法	玄米	真	無効	20分	120分	蒸米	消化性	Brix	F-N	粗蛋白質	カリウム
		千粒重	精米歩合	精米歩合								
		(g)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ml)	(%/DRY)	(ppm/DRY)
ひだほまれ	新すご稲	27.4	73.3	3.3	10.7	30.4	31.0	37.6	10.6	0.6	4.4	423
ひだほまれ	早生王	28.0	72.8	2.8	10.1	30.5	31.2	37.9	10.5	0.7	4.5	411
ひだほまれ	慣行	28.0	73.1	3.1	11.7	30.4	31.1	37.9	10.4	0.7	4.2	450

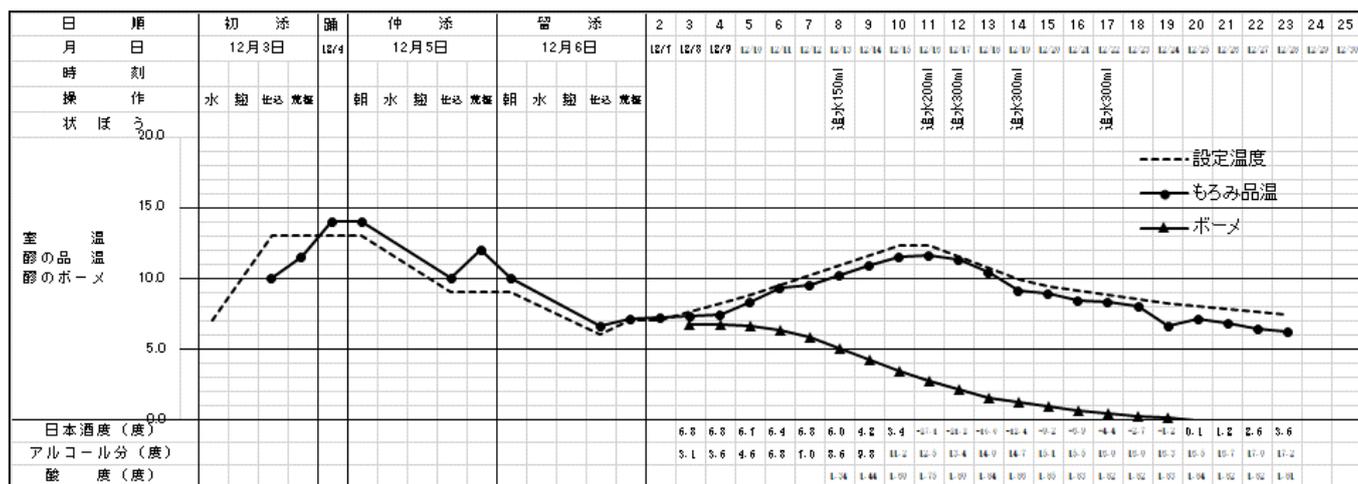


図1 ひだほまれ(新すご稲)の総米10kg試験醸造発酵経過

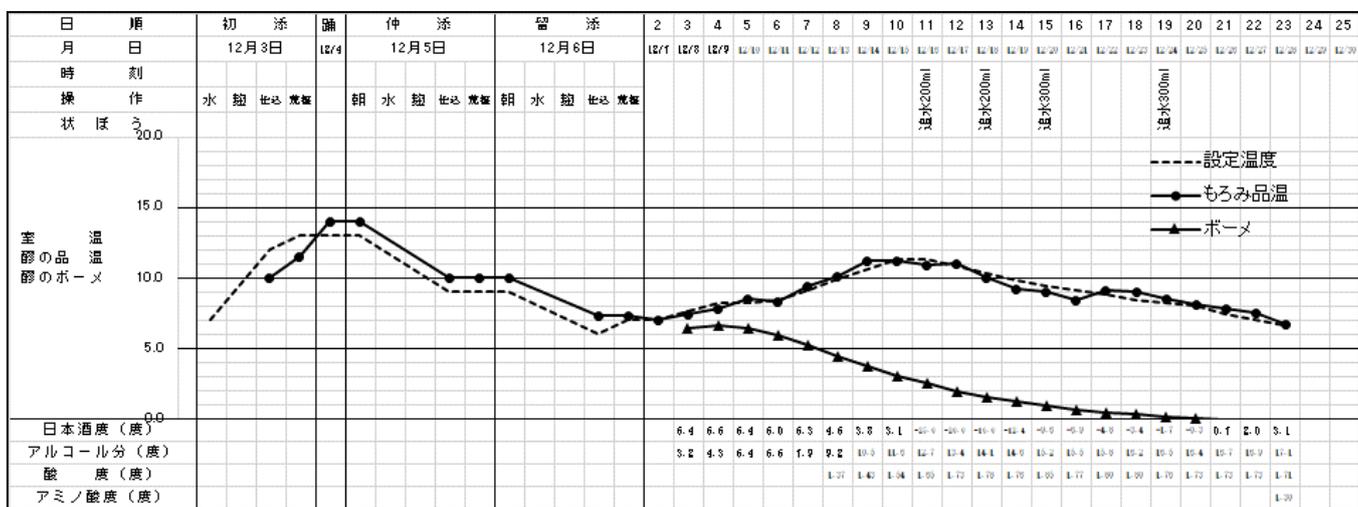


図2 ひだほまれ(慣行)の総米10kg試験醸造発酵経過

表6 総米10kg試験醸造結果

	新すご稲	慣行
もろみ日数	23日	23日
最高品温(°C)	12.1	12.1
最高ポーメ	6.8	6.6
製成酒(L)	11.5	11.8
アルコール(%)	17.2	17.1
日本酒度	+3.4	+3.0
酸度	1.8	1.7
アミノ酸度	1.3	1.3

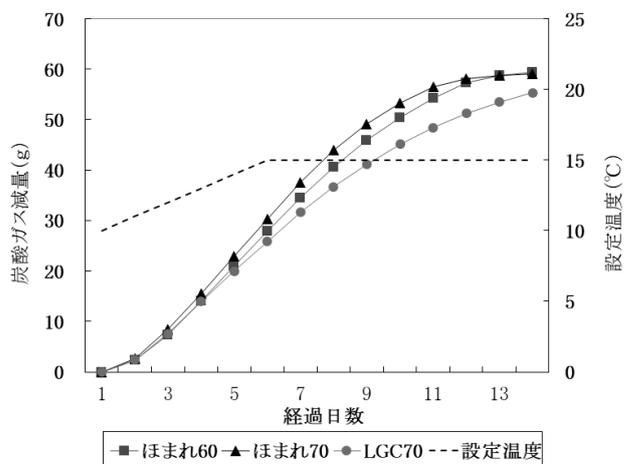


図3 総米200g試験醸造の発酵経過

れに比べてもろみ中でゆっくり溶けると考えられた。また製成酒のアミノ酸度はLGCソフトが0.8と低くなることから、LGCソフトを原料米として利用することで低精白での清酒製造が可能であることが示唆された。

表7 総米200g試験醸造結果

	ひだほまれ60	ひだほまれ70	LGC70
製成酒(ml)	294	306	308
粕(g)	149	223	226
アルコール(%)	19.3	19.3	18.8
日本酒度	-2.8	-2.7	+6.8
酸度	2.3	2.3	2.3
アミノ酸度	1.7	2.6	0.8

#### 4. まとめ

全量基肥で栽培したひだほまれの特性について検討した結果、搗精時の割れが改善され作業性が向上すること、醸造特性には影響を及ぼさないことが示された。全量基肥は農作業の省力化に優れることから、ひだほまれの栽培方法に適していると考えられる。

ひだほまれの玄米水分は高いほど碎米率は低下し搗精時に割れにくい傾向であった。これは昨年度と同様の結果であり、出荷時の最適な玄米水分について引き続き検討していく。

LGCソフトを原料米に用いた試験醸造では、発酵経過は緩やかで、製成酒のアミノ酸度が低い値となった。

#### 【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) 日本醸造協会, 国税庁所定分析法注解

# 紙の高機能化と品質管理に関する研究(第1報)

## —紙の高機能化に関する研究—

神山真一、大平武俊

Research on high function and quality evaluation of paper ( I )

- Research on high function of paper -

Shinichi KOYAMA and Taketoshi OHIRA

製紙関連企業では新たな機能紙の開発が求められている中で、難燃性と他の機能を同時に有したハイブリット機能紙の作製技術の検討と評価に関する研究を行った。

珪藻土やゼオライト等の機能性無機多孔体は、水中における不純物の除去や有害物質の吸着、水分の吸放湿性等の特性を備えていることから多くの分野で利用されている。今回は、多孔体材料の中から珪藻土を使用して、抄造時に添着を行う内添紙の作製技術の検討と機能評価に関する検証を行った。また、市販の難燃剤を含浸させた難燃紙との比較検討も行った。

### 1. はじめに

製紙関連企業では、高付加価値化した新しい機能性を備えた紙製品の開発が望まれている。機能性微粒子を抄造工程において紙料の中で添着させる内添加工法や、含浸や塗工による後加工の方法で付着をさせることにより多様な機能紙が作られている。

近年、当所では紙製ボードや段ボールを製造している企業や和紙を加工したインテリア品を製造している企業、パルプモールド製品を製造している企業等から、防災や難燃に関連した新製品開発や評価法に関する相談を受けている。そこで、「難燃」の機能と他の機能を同時に併せ持ったハイブリット機能紙の作製技術と機能評価に関する検証を行うことにした。

さて、珪藻土やゼオライト等の無機多孔体は、飲料や水中における不純物の除去、気体中における有害物質の吸着除去、水分に対する吸放湿性等の特性を備えていることから多くの分野で利用されている。また、珪藻土は、上記性能の他に耐火性を利用した七輪や吸水性を活かした足ふきマット等の製品も製造されている。紙分野においても、臭いの吸着や吸放湿性のある壁紙等が製品化されている。

今回は、機能性無機多孔体として珪藻土を使用して、紙料の中で添着をさせる内添加工により内添紙を作製して、難燃性と吸放湿性の機能評価を実施した。さらに、珪藻土内添紙に市販の難燃剤を含浸させた供試品について比較検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 珪藻土内添紙の作製

水に浸漬させた段ボールシートを小型パルパーにより離解して紙料を調製した。次に、スラリー中で珪藻土を添加して、硫酸バンドと高分子系定着剤により内添を行った後、角型シートマシンを使用して湿紙を得た。得られた湿紙を簡易

プレス乾燥装置((株)ハシマ製)で乾燥して珪藻土内添紙を作製した。ボードやパルプモールドへの展開を想定して、坪量は500~600 g/m<sup>2</sup>程度とした。

珪藻土の粉末は、採取した土を乾燥させた乾燥品や融材を表面に焼成して白化させた融剤焼成品等の製品がある。今回は、融剤焼成品、小径の融剤焼成品、乾燥品の3種類について検討を行った。平均粒子径は融剤焼成品が30.3 μm、小径品が8.1 μm、乾燥品が13.6 μmのサンプルを使用した。抄造時の排水中に古紙パルプが流れ出ていないものと仮定して、紙料中に投入した珪藻土と古紙パルプの合計重量と抄紙後に得られた内添紙の重量から、計算により無機粉体の歩留を求め、配合割合を計算した。なお、配合割合は添加時の目安として30wt%、50wt%、70wt%(以後、%で表記)程度に設定をして内添紙を作製した。

#### 2.2 難燃紙の作製

比較用の難燃紙サンプルとして、上記条件で作製した珪藻土内添紙(融剤焼成品)に市販の難燃剤を含浸して難燃加工を行った。過剰に付着した難燃剤を取り除くために、含浸直後に吸水度試験(JIS P8140:1998 紙及び板紙—吸水度試験方法—コップ法)用の吸水紙を置き、金属ローラーで圧力をかけずに1往復転がす処理をした。難燃剤は、市販のホウ素系難燃剤と窒素リン系難燃剤の2種類を使用した。乾燥は、105℃の熱風乾燥機中に30分放置して乾燥をさせた。

#### 2.3 難燃性試験による評価

紙製のインテリア品や住宅用の資材として使用する場合に難燃性能や防災性能が求められる。公益財団法人日本防災協会は防災製品の性能試験基準を規定<sup>1)</sup>しており、基準を満たした製品のみ認定が受けられる制度になっている。紙関連の一部製品の試験法を表1に示した。なお、詳細は協会資料等で確認をして頂きたい。今回作製した内添紙は、450 g/m<sup>2</sup>以上であることから、襖紙や障子紙の試験法が展

示用パネルやローパーティションの基準をクリアする必要がある。そこで、炎の高さが 65 mm のメッセルバーナーを使用した燃焼試験により評価を行った。燃焼試験後の写真を図 1 に示した。

表 1 防災製品性能試験基準による試験方法(抜粋)

◎襖紙、障子紙等の場合(450 g/m<sup>2</sup>越える)

\*45° メッセルバーナー法

- ・加熱時間:2分(着炎するもの:着炎後6秒)
- ・残炎時間:5秒
- ・残じん時間:20秒
- ・炭化面積:40 cm<sup>2</sup>以下

◎展示用パネル、ローパーティション等の場合

\*45° メッセルバーナー法

- ・加熱時間:2分
- ・残炎時間:10秒
- ・残じん時間:30秒
- ・炭化面積:70 cm<sup>2</sup>以下
- ・加熱終了より15分後に発炎くすぶりが認められないこと



図 1 メッセルバーナーによる燃焼試験

### 2.4 吸放湿性試験による評価

吸放湿性は、所定の温湿度に調製した恒温恒湿条件下での経時における重量変化により評価を行った。はじめに、供試品を 23℃・50%の恒温恒湿室に 24h 放置して調湿をさせた。その時の重量を起点のゼロとした。次に、30℃・80%に調整した恒温恒湿槽に供試品をセットして、2、4、6、8、24h の各時間経過後における吸湿重量を測定した。さらに、30℃・40%に調整しておいた恒温恒湿槽にサンプルを移動して、2、4、6、8h の各時間経過後の放湿重量を測定し、一連の吸放湿性の評価とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 珪藻土内添紙

各種の作製した珪藻土内添紙の配合割合は、歩留が異なり表 2 の結果となった。70%以上配合した場合は、いずれも剛度が小さく、特に乾燥品が顕著に柔らかい紙であった。

表 2 作製した珪藻土内添紙の配合率

融剤焼成品	36%、53%、71%
融剤焼成小径品	54%、73%
乾燥品	54%、73%

融剤焼成品を 53%配合した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真を図 2 に示した。珪藻土が一部で密集している場所があったが、分散良好な状態で付着している様子が見られた。また、拡大観察をしてみると、円盤状の粒子に細かな微細孔が数多く空いている様子が確認できた。

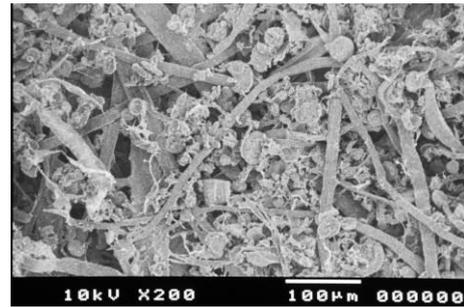


図 2 珪藻土内添紙(融剤焼成品)の電子顕微鏡写真

### 3.2 難燃紙

難燃化剤を含浸する前の 53%珪藻土内添紙(融剤焼成品)の坪量と含浸後の付着量を表 3 に示した。窒素リン系難燃化剤を含浸したサンプルは、倍以上の付着量で触感が堅い板状になっていた。次に、ホウ素系難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真を図 3 に示した。含浸前に比べると、珪藻土の微細孔が覆われているように見えた。また、紙の表面の所々にキラキラと光る結晶が析出していた。そこで、含浸条件は同じで、乾燥時間を倍の 1 時間と長くした場合と乾燥温度を低くして 50℃で 2 時間にした場合の 2 条件について確認試験を試みてみたが、結晶の析出を防ぐことが出来なかった。

表 3 含浸後の難燃化剤の含浸量

含浸前(珪藻土難燃紙)の坪量	569 g/m <sup>2</sup>
ホウ素系難燃化剤含浸後の付着量	159 g/m <sup>2</sup>
窒素リン系難燃化剤含浸後の付着量	662 g/m <sup>2</sup>

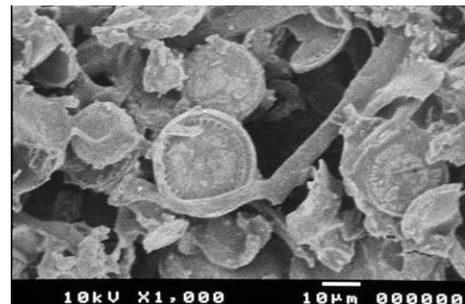


図 3 難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の電子顕微鏡写真

### 3.3 難燃性試験

各サンプルについて難燃試験の結果は、粒径の大小に関わらず融剤焼成タイプの珪藻土内添紙は、全ての配合率において図4に示したとおり燃焼した。

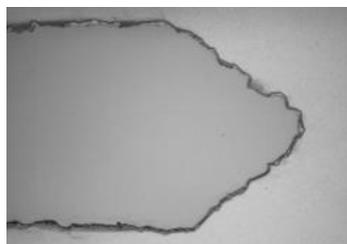


図4 燃焼後サンプル(73%珪藻土内添紙(融剤焼成小径))

一方、乾燥品の珪藻土内添紙の場合は、燃焼時にメッセルバーナーの炎が接触する部分が炭化して、30秒程度でその部分は開口し、炎がそこを通り抜ける状態で2分間経過した。燃焼後の写真を図5に示した。残炎と残じんは1秒以下で、炭化面積が28.5 cm<sup>2</sup>で炭化長が9.5 cmであった。

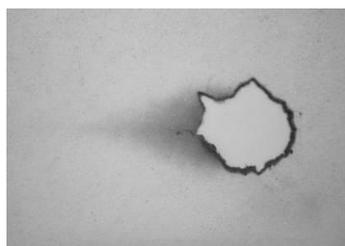


図5 燃焼後サンプル(73%珪藻土内添紙\_乾燥品)

次に、珪藻土内添紙(融剤焼成品)にホウ素系難燃剤を含浸したサンプルに対する燃焼試験後の写真を図6に示した。炎が当たり続けた部分が黒変しただけで炭化面積も最も少なく、12.5 cm<sup>2</sup>で、炭化長が5.5 cm、残炎と残じん時間は1秒以下と良好な結果であった。



図6 燃焼後サンプル(ホウ素系難燃剤を含浸)

一方、窒素リン系難燃剤を含浸したサンプルの燃焼試験後の写真を図7に示した。防災製品性能試験基準を満たしていたが、炭化面積は16.0 cm<sup>2</sup>で炭化長が7.0 cmと長く、ホウ素系難燃剤を含浸した場合より、付着量は多かったが難燃性能で劣る結果となった。



図7 燃焼後サンプル(窒素リン系難燃剤を含浸)

### 3.4 吸放湿性試験

珪藻土の配合量による影響をみるため、融剤焼成品の割合をかえた内添紙と blanks の未配合紙サンプルについて、吸放湿重量の変化を測定したグラフを図8に示した。吸湿と放湿のどちらの場合もパルプだけの blanks が最も増減量は大きく、珪藻土の割合が増える毎に吸放湿性能が小さくなる傾向がみられた。配合量の増加に伴い吸湿量が高くなることを予想していたが、真逆の結果となった。

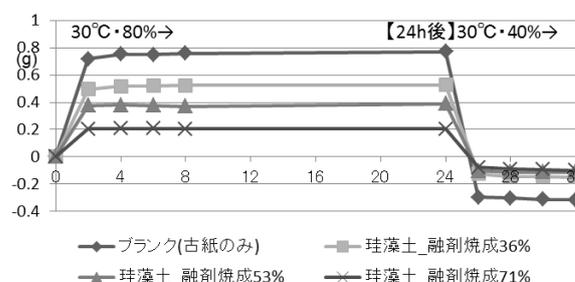


図8 珪藻土内添紙(融剤焼成品)の吸放湿量

次に、それぞれの珪藻土を約50%配合した内添紙に対する吸放湿重量の変化を図9のグラフに示した。融材が表面処理されていない乾燥品を配合したサンプルの方が、若干ではあるが吸放湿性が高かった。図8と図9の結果から、吸放湿特性はパルプの方が珪藻土よりかなり大きく、パルプの量に依存することが分かった。内添を行う時に使用した添加薬品が珪藻土の吸放湿に影響を及ぼした可能性も考えられる。

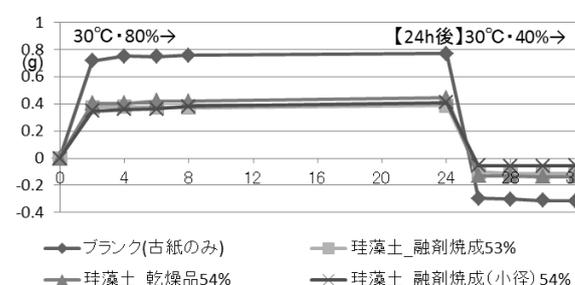


図9 種々の珪藻土内添紙の吸放湿量

最後に、市販の難燃化剤を含浸した珪藻土内添紙の吸放湿の重量変化を図10のグラフに示した。含浸前の blanks の吸湿時の重量増加率が1.4%であったのに対し、ホウ素系

難燃剤を含浸したサンプルは、4%を越える増加率がみられた。また、窒素リン系難燃剤を含浸したサンプルは、14%を越える吸湿量の増加がみられ、測定開始時はボードのような硬さであったが、吸湿することでしなる程柔らかくなっていた。また、今回検討したホウ素系難燃剤は、木材分野で加工実績<sup>2)</sup>がある材料で防蟻効果も確認されている。濃度や付着量、乾燥等の最適な加工条件を見い出して結晶が析出しない材料になれば、住宅分野において、紙製建材等として有用な素材になるのではないかと考える。

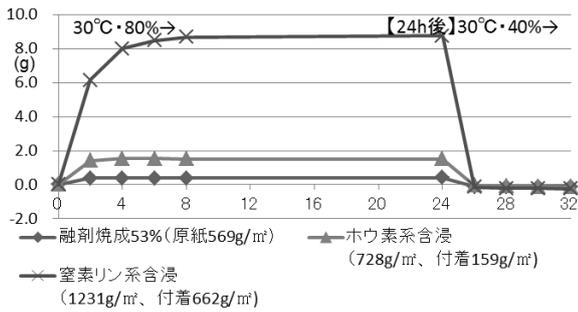


図 10 難燃化した珪藻土内添紙の吸放湿量

#### 4. まとめ

無機多孔体で機能性のある珪藻土を配合した珪藻土内添紙を作製して、難燃性と吸放湿性を同時に有するハイブリッド機能紙の作製技術と性能評価を行ったところ、以下のような結果が得られた。

- 乾燥品の珪藻土を 73%と高い割合で配合した内添紙は、難燃性がみられたが脆い柔らかい紙であった。
- 珪藻土内添紙に難燃剤を含浸した場合、窒素リン系よりホウ素系難燃剤の方が高い難燃性がみられた。
- 珪藻土の配合割合が大きくなる程、内添紙の吸放湿性は小さくなり、パルプ量に依存することが分かった。
- 窒素リン系難燃剤を含浸した珪藻土内添紙は、含浸前はボードのように堅かったが、最大で 14%を越える吸湿量を示し非常に柔らかいシートになった。

#### 【参考文献】

- 1) 公益財団法人日本防災協会, 防災製品いろいろ
- 2) 西澤ら, 難燃技術の基礎と最新の開発動向, pp.172-175, 2016

# 紙の高機能化と品質評価に関する研究(第2報)

## — 段ボール原紙の湿度環境変化を伴う静荷重試験 —

大平武俊、神山真一

### Research on high function and quality evaluation of paper(II)

#### — Static loading test with a humidity environment change of the liner —

Taketoshi OHIRA and Shinichi KOYAMA

段ボール原紙の湿度環境変化を伴う静荷重圧縮試験法について、恒温恒湿器内で段ボール原紙をリングクラッシュ法の試験片支持具にセットし、一定の荷重をかけた状態で湿度を上昇させる方法により検討を行った。今回検討した湿度上昇を伴う静荷重試験方法は、通常の標準状態での圧縮試験と異なり、荷重を一定にした状態で湿度環境を変化させるため、応力が変化せず湿度により強度が低下して座屈に至るプロセスとなり、湿度変化に対する紙の圧縮特性を評価する方法になると考えられる。

### 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。これらにより生じる損失は、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。特に段ボールなどは、公称の紙物性値から算出され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。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。物性評価の一つである圧縮試験についても、標準条件下で評価されるため、湿度による影響は考慮されない。

そこで、本研究では、湿度環境変化を伴う紙の強度変化に関する試験方法を検討することとし、本年度は、段ボール原紙の湿度環境変化を伴う静荷重圧縮試験方法について検討を行った。

### 2. 試験方法

試験体(段ボール原紙:内装ライナー 坪量 121 g/m<sup>2</sup>)を標準試料打抜機(熊谷理機工業(株)製 No.2128 A)により幅15 mm(紙の縦方向を長手方向とした)に打ち抜き、長さを152 mmに切断したものを、JIS P8126:1994板紙の圧縮強さ試験方法(リングクラッシュ法)の試験片支持具にセットし、恒温恒湿器((株)いすゞ製作所製 TPAV-120-20)の中に設置した図1の荷重装置の中央に置き、試験片の上に抑え板(52.6 g)を乗せ、荷重装置の上板と抑え板が接触しないように上板を吊り下げた状態で上板に規定重量のおもりを乗せ、恒温恒湿器の扉を閉めて40℃、50%r.h.の環境下に1時間放置後、恒温恒湿器

外部からの操作でおもりを乗せた上板を下降させて荷重をかけ、6分後に0.8%r.h./minの速度で昇湿を開始し、98%r.h.まで湿度を上昇させ、その後98%r.h.で20分放置した。試験中の上板の位置をデジマチックインジケータ((株)ミツトヨ製 ID-C125XB)にて測定した(図1参照)。試験片の短辺方向を高さとし、セットした状態の上方向を正の値とした。また、試験片の長辺方向中央の径方向外側を2次元レーザ変位センサ((株)キーエンス製 LJ-G015)にて測定した(図1参照)。径方向外側方向を正の値とし、その測定エリアで最も外側の位置をピーク値とした。また、湿度は恒温恒湿器の測定値を用いた。

おもりの重量は、試験片に加わる荷重が、試験体をJIS P8126(ただし試験片を15 mm幅とした)にて測定した最大荷重に対して、1/2、1/3、1/4、1/5となるように設定した。また、ブランク試験として荷重装置を使用せず抑え板の上にデジマチックインジケータを設置して測定した。

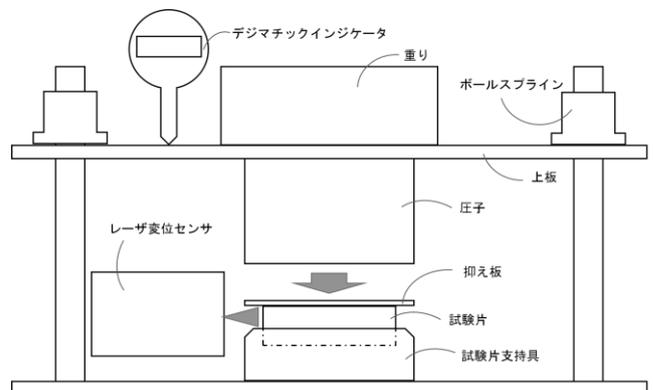


図1 実験装置の概略図

### 3. 結果と考察

昇湿開始時の高さを0としたときの、高さ湿度の経時変化を図2に示した。ブランクは、湿度上昇に伴い高さが

上昇した。これは、湿度上昇に伴い紙の含水率が上昇し、繊維の膨潤等により紙が伸びたことによると考えられる。荷重をかけたサンプルは、湿度上昇に伴い高さが上昇し、次に一定となり、その後下降して座屈へと変化した。また、荷重が大きいほど、高さ上昇は緩やかであった。さらに、荷重が大きいほど、一定になり始める時の湿度が低く、下降し始める時の湿度も低かった。座屈するまでの時間についても、荷重が大きいほど短くなった。

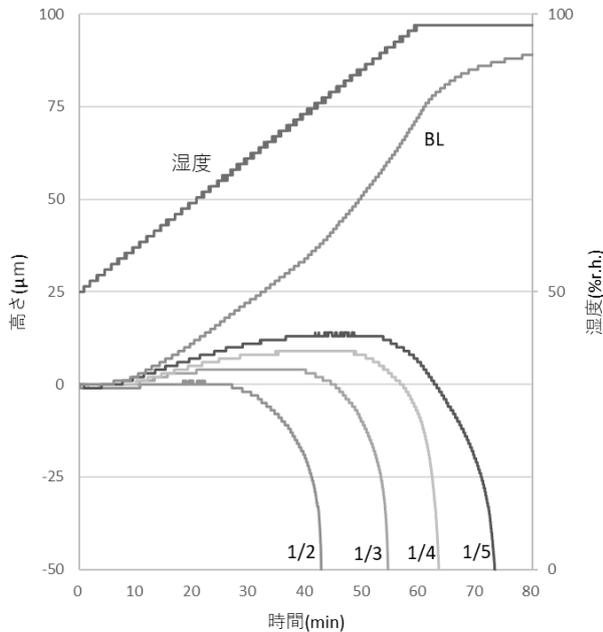


図2 高さと湿度の経時変化

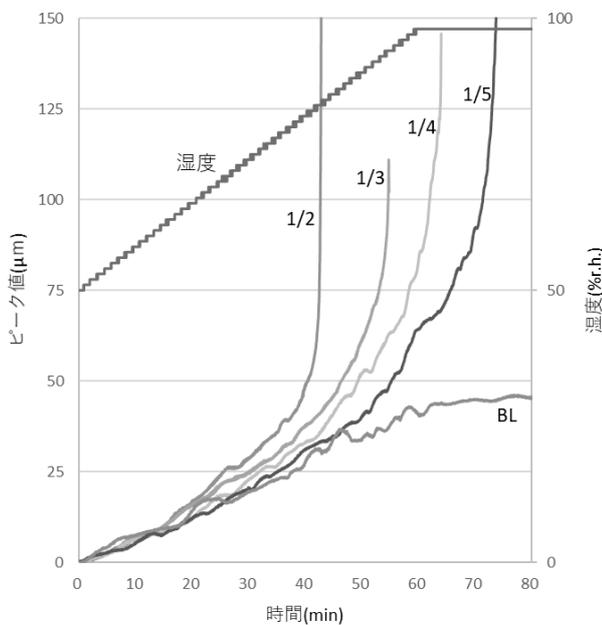


図3 ピーク値と湿度の経時変化

昇湿開始時のピーク値を0としたときの、ピーク値と湿度の経時変化を図3に示した。ブランクは、湿度上昇に伴い

ピーク値がほぼ一定の率で上昇した。これは、湿度上昇による紙の含水率上昇に伴う繊維の膨潤等の影響と考えられる。荷重をかけたサンプルのピーク値の変化は、湿度上昇に伴いブランクと同様に上昇した後、ブランクよりも上昇率が大きくなり、その後急激に上昇して座屈した。また、荷重が大きいほど、ピーク値がブランクより大きくなり始める湿度が低くなった。

荷重サンプルの変化は次の四つの段階として考察される。第一段階は、高さがブランクよりは上昇率は小さく、荷重が大きいほど緩やかに上昇し、径方向への変形については荷重の有無による差がなかった。これは、湿度上昇に伴う紙の伸びと荷重が大きいほど(応力が大きいほど)増加する圧縮ひずみとのバランスによるものと考えられ、さらにこの段階では、含水率上昇による強度が低下しても高さ方向のみの圧縮ひずみで耐えることが可能な強度であるためと考えられる。第二段階では高さの上昇が抑えられ始めその後高さが一定となるとともに、ブランクに比べて径方向への変形が発生し始めた。これは、湿度上昇に伴う含水率の上昇による強度低下により、高さ方向のひずみだけでは荷重に耐えることができなくなり、径方向への変形となり、紙の伸びが増加した分が径方向への変形に寄与した結果と考えられる。第三段階では高さが徐々に下降し径方向の変形も徐々に大きくなった。これは、さらに強度低下が進み、高さ方向の伸びの分以上にさらに径方向に変形したため、高さが下降していき、湿度が上昇するにつれて径方向の変形が増加して高さの下降変化が増大していったと考えられる。第四段階は、強度低下と径方向の変形の増大により、荷重に耐えられなくなり座屈したと考えられる。

第二段階から第四段階で、荷重が大きいほど各段階が始まる湿度が低く(時間が早く)なることは、湿度上昇に伴う強度低下は同じなので、応力が大きいほど繊維自体の損傷<sup>1)</sup>や紙自体の折れ曲がりが進みやすくなることによるものと考えられる。

#### 4. まとめ

段ボール原紙の湿度環境変化を伴う静荷重圧縮試験方法について検討を行い、その圧縮特性を把握した。JISのリングクラッシュ法は、標準状態で一定の速度で圧縮していくので、湿度が一定のため紙の強度は変化せず応力が徐々に大きくなり座屈に至るプロセスに対し、今回検討した湿度上昇を伴う静荷重試験方法は、荷重を一定にした状態で湿度環境を変化させるため、応力が変化せず湿度上昇に伴い含水率が上昇し強度が低下して座屈に至るプロセスとなり、湿度変化に対する紙の圧縮強度特性を評価する一つの方法になると考えられた。

#### 【参考文献】

- 1) 古川郁夫ら, 紙パ技協誌, 45(5), pp. 58-66, 1991

# 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8報)

－和紙生産に適した楮の品質評価－

浅野良直、佐藤幸泰

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

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

Yoshinao ASANO and Yukiyasu SATO

美濃産楮の品質向上を目的として、本年度は産地及び皮剥きから白皮処理までの原料加工が品質に与える影響について調査を行った。美濃市と茨城県大子町で栽培された楮を両地域で原料加工した計4種類を抄紙材料とし、産地と原料加工地域を示さずに手すき和紙職人による煮熟やちり取りなどの原料処理及び抄紙に関するアンケート調査を実施した。原料の質、異物・スジ、和紙の外観は主に産地が要因になっていると考えられるが、異物・スジは原料加工によって品質向上を図ることが可能と思われる。漉きやすさは産地の特徴と共に抄紙時の繊維の分散状態が影響する結果を得られた。抄紙した和紙で破裂試験、引張試験を実施したが、産地や原料加工の違いによる明確な差は認められなかった。

## 1. はじめに

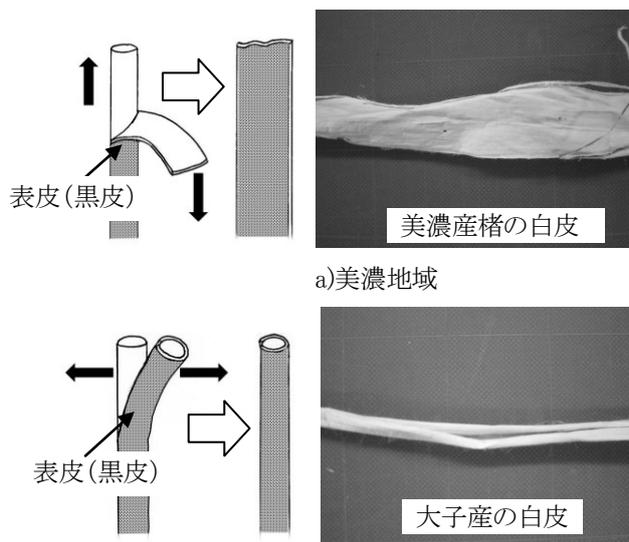
美濃手すき和紙の原料である楮は、一部市内で生産されているものの、大部分は国内外から購入している。しかし、市内および国内産地においても原料生産者の高齢化や廃業などから、将来の安定供給に問題を抱えている。そのため、伝統ある手すき和紙製造を継続するには、原料供給の体制整備や品質向上が不可欠となっている。

美濃市内の楮生産における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。森林研究所は楮栽培の立地条件の解明や栽培技術を研究し、当所は美濃産楮の高品質化に向けた指針を検討するため、高品質な楮として扱われる茨城県大子町(以下、大子町)の大子那須楮の品質を目標とした。品質評価では、楮の繊維幅や繊維長分布の測定、手すき和紙職人への煮熟やちり取りなどの原料処理及び抄紙に関するアンケート調査、抄紙した和紙の物性試験などを実施し<sup>1-3)</sup>、本年度は美濃市と大子町で栽培した楮を利用して、産地および楮の皮剥きから白皮処理までの原料加工の違いによる品質への影響について考察を行った。

## 2. 実験

### 2.1 原料

楮の原料加工では、刈り取った楮を蒸して、芯と表皮を分け、表皮の黒皮を刃物などで削り取って白皮とするが、作業方法は地域によって異なっている。例えば、皮剥き工程では、美濃市は芯から表皮を後方に剥くような方法(図1-a)で行うため、白皮は広がった形状になるが、大子町は芯と表皮を左右に分けるような方法で行うため(図1-b)、白皮は内側に丸まった形状になる。白皮加工においては、黒皮の削り方や削り取る厚み等も異なる。そこで、美濃市と大子町の楮を利用して、当該地域で各々の楮を原料加工した4種類を使用した(表1)。

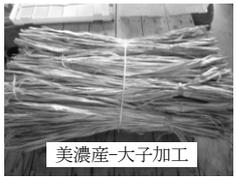


a)美濃地域

b)大子地域

図1 原料加工

表1 使用した楮

加工 産地	美濃市	大子町
美濃市	 美濃産-美濃加工	 美濃産-大子加工
大子町	 大子産-美濃加工	 大子産-大子加工

## 2.2 繊維幅、繊維長測定の前処理

各原料の楮束から任意に2、3本取り出し、15 cm程度に分割し、対原料重量のNaOH 15%、液比6で1時間煮熟処理して、繊維を抽出し、繊維幅及び繊維長測定を実施した。

### 2.2.1 繊維幅測定

抽出した繊維を2 mm程度に切断し、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。

### 2.2.2 繊維長測定

分割した楮の端部以外の繊維(約0.03~0.05 g)を水に分散させ、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200本程度の測定を行った。

## 2.3 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職人に、原料の産地および原料加工地域を示さずに抄紙を委託して以下のアンケート調査を行った。

### 【原料処理、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(約600 mm×900 mm)で35 g/m<sup>2</sup>(約5匁)の紙を漉くこと。
- ・以上の作業を5名以上の職人で行うこと。

### 【調査内容】

- ・原料の質、異物スジの混入、漉きやすさ、漉きあげた和紙の外観の各項目を5段階で評価
- ・上述の調査項目における原料の順位付
- ・各原料への自由意見

## 2.4 和紙の物性評価

抄紙した和紙の物性評価として破裂試験(「紙-破裂強さ試験方法」JIS P8112:2008)と引張試験(「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/m<sup>2</sup>]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:ミュールン破裂試験機(型式:M2-LD 東洋精機製作所)

## 3. 結果及び考察

### 3.1 繊維幅、繊維長測定

繊維幅測定及び繊維長測定で使用する試料は微量であり、植物である楮は画一的に評価できないため、測定結果は参考値とする。

#### 3.1.1 繊維幅測定

図2に生産年度別の繊維幅測定の結果を示す。平成28年度的美濃産楮は虫害等による生育不良を要因として平成27年度に比べて細くなったと考えられたが、平成29年度の

美濃産楮の繊維幅は平成27年度と同程度となり、元の状態に戻ったと考えられる。また、平成29年度的美濃産楮と大子那須楮の繊維幅は同程度となった。

図3に原料加工別の繊維幅測定の結果を示す。原料加工の違いによる差は数μm程度であるため、原料加工による繊維幅への影響は低いと考えられる。

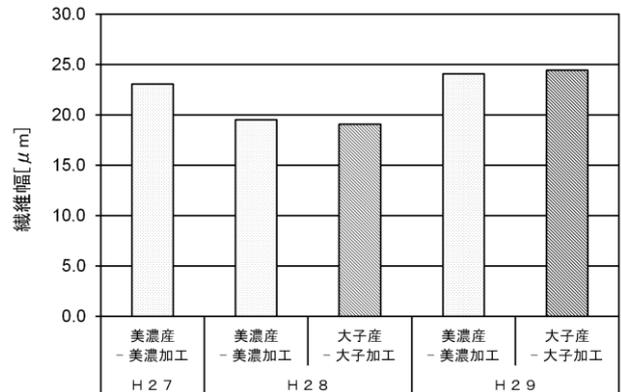


図2 生産年度別の繊維幅

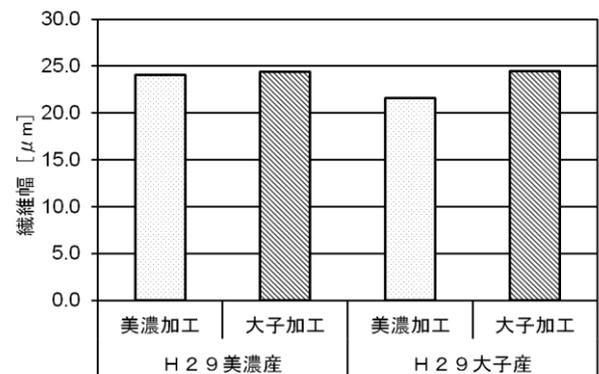


図3 原料加工が異なる繊維幅

#### 3.1.2 繊維長分布

図4に生産年度別的美濃産楮と大子那須楮の繊維長分布を示す。平成29年度的美濃産楮の繊維長は4~6 mmの割合が30%以上を占め、前年度に比べて4~8 mmの割合が増加した。平成29年度の大子那須楮は前年度に比べて4~6 mmと8~10 mmの割合は減少したが、6~8 mmの割合が増加して40%以上を占める結果となり、美濃産楮と比べて均一な繊維長が多いと考えられる。

図5に原料加工別の繊維長分布の結果を示す。大子町で加工した楮は6~8 mmが多く、主に4~10 mmの範囲で約90%を占め、美濃市で加工した楮は4~6 mmが多く、2~12 mmの範囲で約90%を占める結果となり、楮の産地が異なっても原料加工によって同様の分布状態となった。本来、白皮処理における黒皮部分の除去は白皮の表面層の繊維に影響する可能性はあるが、表面層以外の繊維への影響は低いと考えられる。そのため、当該結果で原料加工による繊維長への影響は断定できないため、測定条件や繊維長の測定方法などを検討する必要がある。

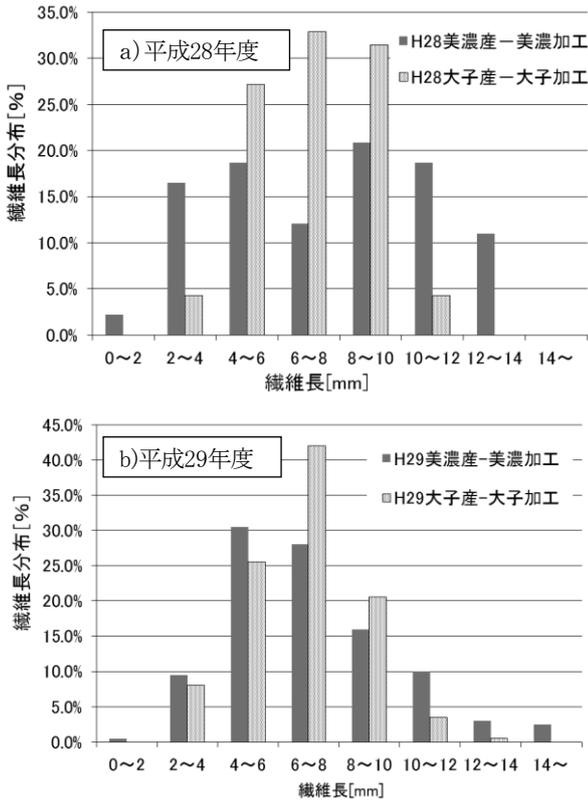
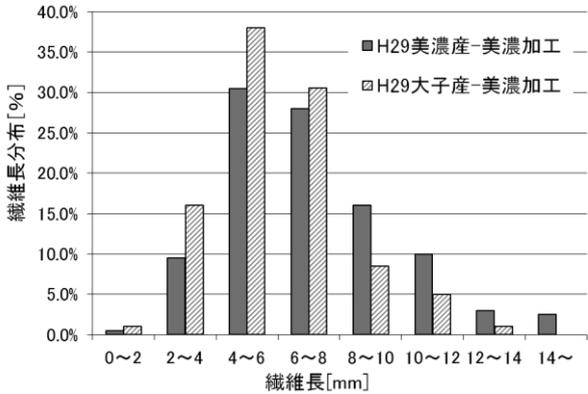
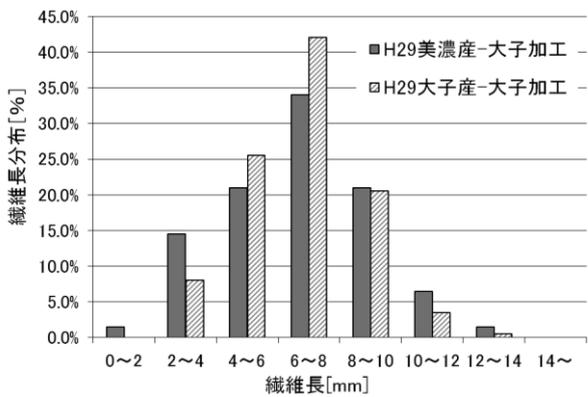


図4 年度別の繊維長分布



a) 美濃加工



b) 大子加工

図5 原料加工別の繊維長分布

3.2 アンケート調査

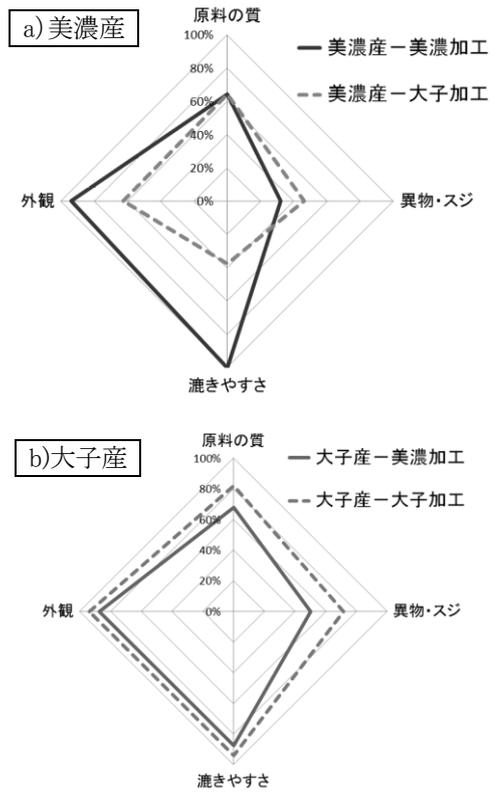


図6 産地別のアンケート結果

表2 異物・スジ含有率

産地・加工地域	美濃産		大子産	
	美濃加工	大子加工	美濃加工	大子加工
異物・スジ含有率	11.7%	9.7%	9.0%	7.2%
1貫(≒3.75kg)あたりの含有量[g]	439	362	336	270

表3 楮の評価

評価	原料の質	異物・スジ	漉きやすさ	外観
↑ 高	① 大子産-大子加工	③ 大子産-大子加工	大子産-大子加工	⑤ 大子産-大子加工
	美濃産-大子加工	美濃産-大子加工	美濃産-美濃加工	大子産-美濃加工
	② 美濃産-美濃加工	④ 大子産-美濃加工	大子産-美濃加工	⑥ 美濃産-美濃加工
	大子産-美濃加工	美濃産-美濃加工	美濃産-大子加工	美濃産-大子加工

図6に各楮に対するアンケート結果を示す。美濃産楮の異物・スジは原料加工が異なっても大子那須楮と比べて低い評価になったが、美濃加工の漉きやすさや和紙の外観は大子那須楮と同様に高い評価を得られた。各楮の異物・スジ含有率を表2に示す。平成29年度的美濃産楮は大子那須

楮に比べて6割程度多く、原料加工別では美濃加工の方が多く含まれる結果となった。スジの発生要因の1つとして楮株の生育年数が影響すると考えられており、大子町では楮株の育成とともに定期的に楮株の入れ替えを実施しているため、スジが少ないと思われる。また、原料加工を検証することで異物・スジを減少させることが可能と考えられる。

4種類の楮を項目毎に比較したところ(表3)、原料の質や異物・スジは原料加工で評価が分かれ(表3-①、②)(表3-③、④)、和紙の外観は産地で評価が分かれた(表3-⑤、⑥)。表2の結果より、原料の質や異物・スジは産地に影響すると思われるが、美濃産の大子加工の方が美濃加工よりも高い評価を得られたことから、原料加工を検証することで品質向上が期待できる。漉きやすさは産地や原料加工による差を確認できなかったが、「美濃産-大子加工の楮は繊維の分散状態が悪く、漉きにくかったが、美濃産-美濃加工の楮は分散状態が良く、漉きやすかった。」「美濃産-美濃加工の楮は大子那須楮と同じくらい漉きやすかった。」との意見があり、漉きやすさは抄紙時の繊維の分散状態が影響すると考えられる。

### 3.3 和紙の物性評価

#### 3.3.1 破裂試験

破裂強さ試験の結果を表4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ため、繊維は多配向性を有しており、面強度は楮の産地、原料加工、収穫年度による差が小さいと考えられる。

表4 破裂強さ試験

生産年度	産地-加工地域	破裂強さ[kPa]		比破裂強さ[kPa・m <sup>2</sup> ]	
		表	裏	表	裏
H26	美濃産-美濃加工	282	259	9	8
H27	美濃産-美濃加工	272	255	8	8
H28	美濃産-美濃加工	261	246	8	8
	大子産-大子加工	283	276	10	10
H29	美濃産-美濃加工	302	282	9	9
	美濃産-大子加工	253	237	9	9
	大子産-美濃加工	281	263	9	9
	大子産-大子加工	277	254	8	8
本美濃紙		273	270	9	9

#### 3.3.2 引張試験

引張強さ試験の破断点ひずみ、比引張試験の結果を図7、図8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。

平成29年度的美濃産楮和紙、大子那須楮和紙の破断ひずみにおける平成26~28年度産との差は0.25~0.4%、産地や原料加工地域の違いによる差は0.02~0.29%であるため、生産年度、産地、原料加工による影響は低いと考えられる。

原料加工の違いによる比引張強さを比較したところ、美濃産楮では美濃加工に比べて大子加工が約10%高い結果を示したが、大子那須楮では両地域の差が約2%以下であるため、原料加工の違いによる明確な差は確認できなかった。

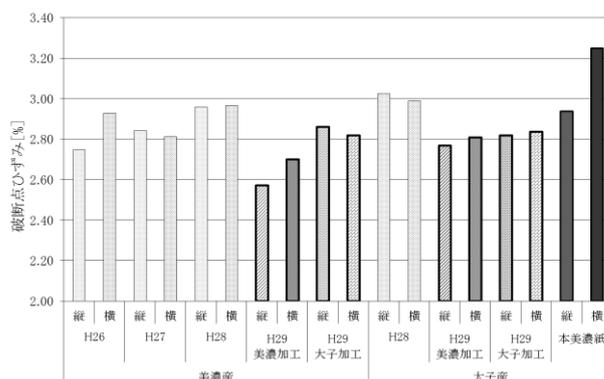


図7 破断点ひずみ

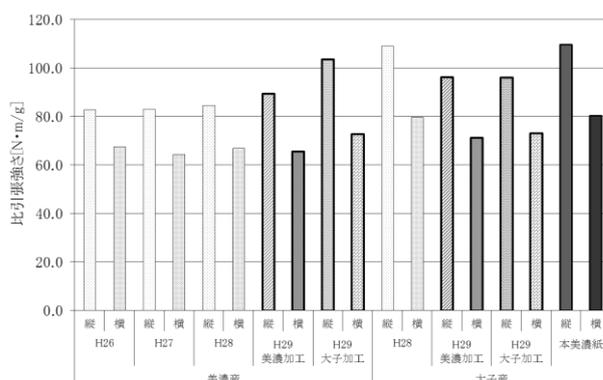


図8 比引張強さ

## 4. まとめ

楮の産地および原料加工の違いによる品質への影響について考察を行った。手すき和紙職人へのアンケートの結果より、原料の質、異物・スジ、和紙の外観は産地が要因になると考えられるが、原料の質や異物・スジは原料加工の検証及び漉きやすさは抄紙時の繊維の分散状態を考慮することで品質の改善が期待できる。

今後も、美濃産楮の品質向上を図るための調査を実施する予定である。

### 【謝辞】

本研究を実施するにあたり、ご協力頂いた大子那須楮保存会、美濃市こうぞ生産組合、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。
- 3) 浅野ら、岐阜県産業技術センター報告 No12,PP53-56、2018。

# 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9報)

## —トロロアオイの保存方法の開発—

佐藤幸泰、浅野良直

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

— Development of keeping method for Aibika roots —

Yukiyasu SATO and Yoshinao ASANO

トロ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、比較的良好であった真空包装保存法を常温でより長期保存をするため、薬剤の処方を検討して保存法の強化を図った。薬剤噴霧ではできなかった袋容器中のトロロアオイの間隙を埋めるため、薬剤量を浸るようにすることで、塩化ベンザルコニウム<sup>①</sup>の単独等の一部を除くと10か月の長期保存でも、着実な粘度抽出が確認できた。また手すき職人による感想も13か月保存後であったが、予想以上に粘度が出ていると好評であった。

さらに、生根はクレゾール浸けに比べて初期粘度が低く出ることから、生根の粘度抽出性能向上のため、ミキサーによる細粉碎化を実施した。抽出性能はクレゾール浸けと生根の間ぐらいまで向上し、わずかであるが補完することを確認した。

トロロアオイの保存方法について様々な処理方法を試験したが、それぞれに一長一短あるため、適切に取舍選択をすることが重要である。

### 1. はじめに

手すき和紙製造に使われるトロロアオイの根(以下:トロロアオイ)は、温暖になると腐敗しやすくなるため、80年以上前に開発されたクレゾール石鹼液(以下:CR)に浸漬する防腐処理が現在も変わりなく使われ、全国的にも広まり、紙すき現場にはCRの臭いがするのが当たり前となっている。しかし、臭気に敏感で不快感を示す人も多く、抄いた紙への残臭もあり、文化財の修復や食関連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し、前年までの初報からの3報<sup>1~3)</sup>では、真空包装、無臭の薬剤や加熱処理等し、環境促進試験や実状に即した常温での長期の保存試験をおこなって、それぞれの処理法について効果を確認した。

今回は、長期試験で課題となったことの対策法を行った。さらに、これまでの試験結果を総合して、保存法それぞれの長短所を選びだし、効率的な保存方法を提案する。

### 2. 実験

#### 2.1 トロロアオイの真空包装処理の強化

前報<sup>3)</sup>で真空処理し開封時に発酵臭が気になるという意見から、処方を再考することとした。使用する薬剤として、塩化ベンザルコニウム(以下 CBC)、エチルアルコール(以下 EA)、イソプロピルアルコール(以下 IPA)を用い表1の処理を行い、常温で10か月の長期保存をおこなった。

また、今回は真空以外の通常の浸漬処理は、前回の結果より実施しなかった。

表1 トロロアオイの真空処理強化の条件

	薬剤の状態	薬剤	
		単独使用	混合使用(2種)
真空包装	溶液中にひたる		CBC(1%)
			EA(80%)
			IPA(30%)
		IPA:CBC	1:1
		混合使用(3種) CBC:IPA:EA	1:1:1
			3:1:1
8:1:1			
従来法のCR浸漬(比較用)			



図1 薬液に浸した真空包装直後

2.2 粘液の抽出測定

前報<sup>3)</sup>と同様に表1で処理したトロロアオイを常温で長期保存して、ゴムハンマーで粉砕し粘液を抽出して粘度を測定した。

2.3 手すき和紙職人による体感試験

手すき和紙職人に、長期保存したトロロアオイを手すき作業に使ってもらい、感想を聞き実用化への目安とした。

2.4 粉砕法に抽出粘度の調査

生根は、何回も粘度が長く続き「持続力」があるが、CR は初期粘度が強くであるため、少ない量での調整が可能となり、使いやすいとされている。そのため、生根の初期粘度が強くなるように、粉砕法を検討することとした。トロロアオイは、通常杵やハンマーでの打解による粉砕をして抽出をしているが、表 2 の方法を検討することにより粘度抽出性能の確認を行った。



図2 真空中で10か月常温保存したトロロアオイ IPA:CBC=1:1混合使用



図3 図2の開封後と切り口

表2 粉砕法による粘度状態の試験条件

トロロアオイ状態	粉砕方法	
	検討改善法	従来法
生根	ミキサー粉砕	ゴムハンマー打解
CR 浸漬	ミキサー粉砕	ゴムハンマー打解

3. 結果及び考察

3.1 真空包装処理を強化した外観

真空処理後常温で10か月经過した外観については、単独CBC1%保存と混合使用の8:1:1を除いて袋の膨張は見られなかった(表3)。

表3 10か月室内常温での浸漬処理と外観

	薬剤		袋外観
	単独使用	CBC(1%)	
真空包装	単独使用	EA(80%)	やや膨張 軟化あり
		IPA(30%)	密着
		IPA(30%)	密着
	混合使用 CBC:IPA	1:1	密着
	混合使用 CBC:IPA:EA	1:1:1	密着
		3:1:1	密着
8:1:1		やや膨張 軟化あり	

さらに、外観の一例を図2に示す。トロロアオイの表面は濃く変色しているが、袋の膨張もなく図3の切り口では白く新鮮な状態であった。薬液の量を多くして、トロロアオイ同士の隙間をなくすることで、外観上の保存効果には有効であった。

3.2 粘液抽出、測定試験結果

室温で10か月保存したトロロアオイの粘度抽出試験結果を図4に示す。粘度の結果については3種のCBCの割合が多い8:1:1を除いて同じような傾向となった。

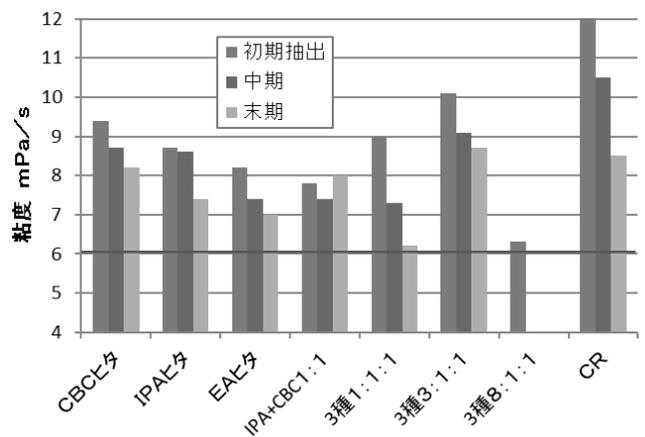


図4 10か月トロロアオイ粘度の推移

外観や粘度測定での混合の結果から、CBCの多い混合は常温での10か月程度の長期の保存は困難とある。CBCはアルコール系に比べ、薬剤コストは抑えられるが防腐能力が劣るため、長期には使えないため、コスト上昇はやむを得ない。

得ない。

### 3.3 手すき職人のよる体感結果

長期間常温で保存したトロアオイを職人に渡し通常の紙づくりの作業に使ってもらうことで実用性の検証をした。その結果を表4に示す。

職人の利用時には、トロアオイは13 か月経過し1 種類だけの検証となったが良好な結果となった。

表4 手すき職人の感想

処理 添加	感想	
	抽出状態	使用感想
真空包装 混合 CBC:IPA =1:1	外見上出ないようなのであったが、予想に反して強く出た。 開封時発酵臭がわずかにあるが気にならない	驚いた。 十分に使える。

### 3.4 粉碎法に抽出粘度の調査結果

初期粘度の向上のため、通常の打解粉碎法とミキサーによる粉碎の違いによる粘度の抽出結果を図5に示す。

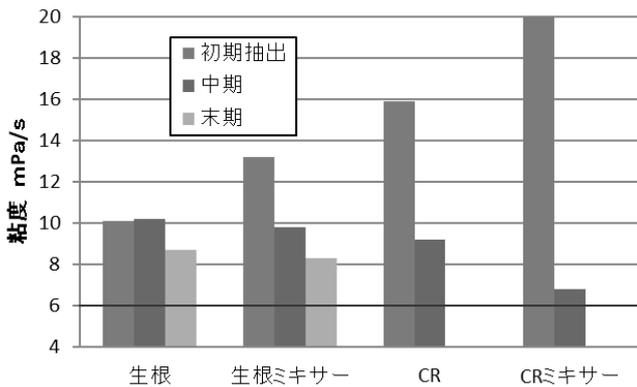


図5 粉碎法による粘度抽出の推移

ミキサー粉碎することで、打解法よりトロアオイはより微細になり抽出効率がよくなって、強い粘液が抽出され、CRと生根の中間的な能力となった。CRのメリットで他の方法に転換できない一因の初期粘度の強さは緩和された。しかし、実際生根は硬く、ミキサーでの粉碎は、大きな衝撃と振動が伴い容易ではなかった。また、ミキサーでの過剰な回転は粘性を機械的に剪断して粘度を低下させる恐れもある。今回は、実験的に細粉碎化をするためにミキサーを用いたが、実用的には再検証する必要がある。

### 3.5 保存法の選択

これまで試験してきた保存法には、保存能力、コスト、保存作業の労力、薬物リスクなどで長所短所があり、それぞれの長所を最大限に活かした保存をすることが望ましい。その一例として収穫の11月頃から月ごとの使い分けを表5に示す。

表5 保存法の長所を活かした使い分け一例

保存	月	11 ~ 12	1~ 2	3~ 4	5~ 6	7~ 8	9~ 10
	開放 常温		→	→			
〃 冷蔵				→	→		
薬漬 IPA、 EA				→	→		
〃 CBC				→			
真空 常温						→	→
〃 冷蔵	→					→	→
開放 冷凍	→					→	→

## 4. まとめ

CRを使わないトロアオイの保存について、比較的良好であった真空包装のさらなる強化を目的として、薬剂量を浸るよう行ことで、十分な粘度抽出が確認でき、手すき職人の感想も、予想以上に粘度が出て好評であり、十分使えることであった。

また生根の抽出粘度向上のため、機械的細粉碎することによりCRと生根の中間ぐらいまで向上を確認した。生根の短所の一部が、少しでも補完することができた。

トロアオイの保存方法について様々な処理方法がありそれぞれに長所短所があるため、適宜に選択をすることが重要である。

### 【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
- 3) 佐藤ら, 岐阜県産業技術センター研究報告, No.12, pp.57-60, 2018

令和元年11月 印刷  
令和元年11月 発行

岐阜県産業技術センター研究報告  
2019 No. 13

編集発行 岐阜県産業技術総合センター

所在地 〒501-3265 岐阜県関市小瀬1288  
電話 (0575)22-0147  
FAX (0575)24-6976  
E-mail info@gitec.rd.pref.gifu.jp  
ホームページ <http://www.gitec.rd.pref.gifu.jp/>