

ISSN 1346-4345

鳥取県産業技術センター研究報告

Reports of the Tottori Institute of Industrial Technology

No.14

2011

地方独立行政法人
鳥取県産業技術センター

Tottori Institute of Industrial Technology

目 次

(研究論文)

- イオンプレーティング硬質皮膜の多層化による密着性の改善 今岡睦明... 1
- サワラ加工製品の開発 加藤 愛、本多美恵、小谷幸敏... 6

(技術レポート)

- 高比重圧密化木材の寸法安定性 谷岡晃和、木村伸一... 13
- 高流動性キトサン-ケイ酸複合体の調製 寺田直文、木村伸一、竹内奈緒美... 18
- シトルリン高含有スイカ酢の開発と機能性 西尾 昭... 21
- 形状測定機の精度評価法検証実験 木村勝典... 25
- マイクロ水力発電システムの開発 (第3報)
試作3号機の実証試験 野嶋賢吾、角 力、柏木秀文、桑原豊彦、鈴木好明... 30

CONTENTS

(Research Papers)

Studies on Improvement of Adhesion by Multilayer Ion-plating Hard Coating	Mutsuharu Imaoka	1
Development Processed Products which Using <i>Scomberomorus niphonius</i>	Ai Kato, Mie Honda and Yukitoshi Kodani	6

(Technical Reports)

Dimensional Stability of High-Density Compressed Wood	Akikazu Tanioka and Shinichi Kimura	13
Preparation of High Fluidity Chitosan - Silicic Acid Composite	Naofumi Terada, Shinichi Kimura and Naomi Takeuchi	18
Development and Functionality of Watermelon Vinegar with High Citrulline Content	Akira Nishio	21
Verification Experiment of the Form Measurement Machine Accuracy Appraisal Method	Katsunori Kimura	25
Development of a Micro Hydroelectric Generation System (3rd Report) Verification Tests on the Third Prototype of a Micro Hydroelectric Generation System	Kengo Nojima, Tsutomu Sumi, Hidefumi Kashiwagi, Toyohiko Kuwahara and Yoshiaki Suzuki	30

イオンプレーティング硬質皮膜の多層化による密着性の改善

Studies on Improvement of Adhesion by Multilayer Ion-plating Hard Coating

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料科

金型等に硬質皮膜をコーティングする場合に、物理的蒸着（Physical Vapor Deposition：PVD）による方法では密着不足による使用中のはく離が問題となることが多い。高硬質な炭化チタン（TiC）や炭化バナジウム（VC）を最表面に成膜する場合に、中間層に窒化チタン（TiN）、炭窒化チタン（TiCN）を適用することで皮膜の密着性改善を図ることができた。また、皮膜の残留応力を緩和するように中間層を形成することが密着力確保に有効であることが示された。

When the hard anodic oxide coating on metallic molds is applied by the physical vapor deposition (PVD) method, exfoliation in-use poses a problem in many cases because of its poor adhesion. In this paper, the improvement in adhesion by applying a thin film of titanium nitride (TiN) to the middle layer is reported, when vanadium carbide (VC) or titanium carbide (TiC) is formed as a film on the surface. To form a middle layer that can relax the remaining stress between the thin films is effective for maintaining the adhesion between the layers.

1. はじめに

工業製品の多くはバルク材料の表面に異なった物質の薄膜を形成して材料の機能を高めている。高硬質皮膜の形成技術として化学的蒸着（CVD）法、物理的蒸着（PVD）法、熱反応析出拡散（TRD）法などがあり、機械金属分野において耐摩耗性や耐疲労性の付与技術として利用されている。特に最近は寸法精度が厳しい高精度な加工に対応するため、材料の寸法変化の小さい低温処理（鉄鋼の焼戻し温度である 500℃付近以下の処理）が可能な PVD 法が採用されることが多くなっている。

PVD 法の一つであるイオンプレーティングは、イオン化した蒸発金属を基材上に堆積させて成膜する方法であり、ドリル等の工具やプレス・射出成型等金型部材への利用が進んでいる。冷間金属プレス加工を行う県内企業の中にも、高精度な加工や厚板・高強度鋼の加工に対応するため、硬質皮膜による金型表面の強化技術を採用するケースが多くなっ

た。しかし、PVD による方法では、皮膜が基材からはく離する等皮膜の密着力不足が問題となることが多く、大きな課題となっている。硬質皮膜の密着性を高める試みとして、成膜処理前に基材に窒化処理あるいは浸炭処理等を行い、基材の硬度を高め変形を抑えることではく離を抑制する方法や、膜組成を連続的に変化させるいわゆる傾斜膜、連続的ではなく段階的に複数層として傾斜的に配分する多層化によって傾斜機能を持たせる方法が提案されている^{1)~3)}。

我々は、成膜処理前の合金工具鋼や高速度工具鋼に窒化処理を施し、20 μm 以上の窒素拡散層を得ることで密着性が改善されることを明らかにしている⁴⁾。

本論文では、膜の多層化によって皮膜密着性を高める場合に、どのような層構造が有効なのか、また、中間層の膜厚がどの程度必要なのかについて残留応力の視点から検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

2.1.1 基材

基材にはφ25 mm×t10 mm の高速度工具鋼 SKH51 を用い、64 HRC に調質して鏡面仕上げ面を有するものを使用し、成膜直前にアセトンによる超音波洗浄を5分間行った。

2.1.2 成膜材料

皮膜合成のための材料として、ガスについては窒素（純度 99.9995 %）、アセチレン（98.0 vol%以上）を使用し、蒸発用金属についてはバナジウム（純度 99.9 %以上）、チタン（純度 99.9 %以上）を用いた。

2.1.3 成膜条件

使用した PVD 装置は中空陰極放電（HCD）方式である（株）不二越製イオンプレーティング装置 SS-2-8SP を用いた。図 1 に装置概念図を示す。この装置は、ルツボが1つであり、複数の金属種を1回のコーティング工程で成膜することができない。そのため、異なる金属種を多層に成膜する場合には、ルツボで溶解する金属を取り換えながら、基材に近い層からバッチ処理を繰り返して多層構造とした。

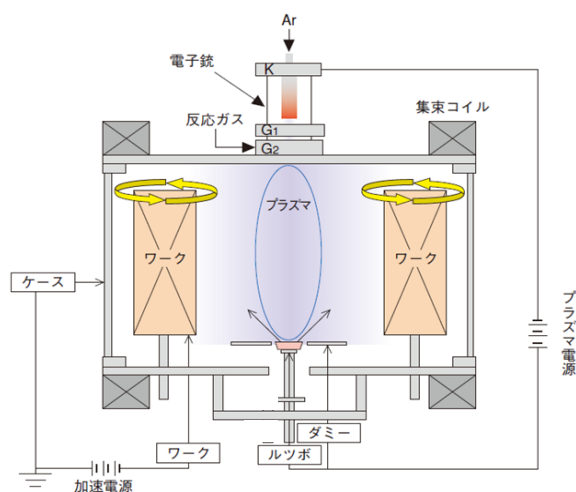


図 1 HCD 方式イオンプレーティング装置概念図

また、コーティング工程の前にアルゴンによるボンバード処理を行ったが、ボンバード工程は処理時間 25 分、基材にかかる電圧を 250 V とした。コーティング工程は、基材バイアス電圧を 150 V とした。

成膜に関する条件を表 1 に示す。

表 1 成膜条件

<アルゴンボンバード工程>	
ボンバード時間	25 min (2層目のときは 60 min)
基板電圧	250 V
<コーティング工程>	
コーティング時間	1~60 min
基板バイアス電圧	150 V
成膜時圧力	0.07~0.10 Pa
ガス流量比	C ₂ H ₂ 0~90 sccm N ₂ 0~100 sccm Ar 20 sccm

2.2 測定方法

2.2.1 膜厚測定

膜厚測定は、（株）不二越製球面穴開け装置及び（株）キーエンス製レーザ顕微鏡 VK-9500 を用いて、φ20 mm の金属球を使ってカロテスト法により顕微鏡で観察しながら研磨痕を計測し、膜厚を算出した。

2.2.2 硬さ試験

硬さの評価には（株）アカシ製マイクロビッカース硬さ試験機 AAV-4、（株）ミットヨ製ナノインデントーター MZT-500 を使用した。マイクロビッカースでは荷重を 98 mN とし測定し、ナノインデントーターでは荷重を 100 mN としマルテンス硬さを求めた。測定は室温にて行った。

2.2.3 密着性評価（スクラッチ試験）

皮膜の密着性はスクラッチ試験により評価を行った。スクラッチ試験では先端曲率半径の小さな圧子を薄膜表面に押し付け、試料表面に加える荷重を徐々に大きくしながら引っ掻いて薄膜をはがす。このとき、界面に作用するせん断応力が密着力を上回ったとき、界面はく離が生じる。はく離が生じたときの荷重を臨界荷重（Lc）と呼び、これを密着力の指標として取り扱った。今回のスクラッチ試験では、CSM 社製スクラッチ試験機を使用し、円すい型ダイヤモンド圧子（円すい角度 120 °、先端半径 0.2 mm）

を用いて、圧子を 10 mm/min. で直線的に移動させながら 1 分間に 0→100 N の荷重をかけて Lc 値を測定した。

3. 結果と考察

3.1 結果

3.1.1 単層の皮膜

皮膜の膜厚、ビッカース硬さ、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 2 に示す。TiC や VC は 3000 HV を超える高硬質な皮膜であるが、実績のある TiN や TiCN より Lc 値が低く、密着性の点から単層膜としての使用は難しいことがわかる。

表 2 単層膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]	ビッカース硬さ [HV]	マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
TiN	3.81	2000	11	60
TiCN	4.11	2400	13	45
VC	4.77	3100	17	26
TiC	4.07	3600	20	23

3.1.2 TiC/TiN 構造の皮膜

基材上に第 1 層 (中間層) として TiN、第 2 層 (最表面) に TiC を成膜して 2 層構造とした皮膜を図 2 のとおり用意した (このような構造を「TiC/TiN」と示す)。

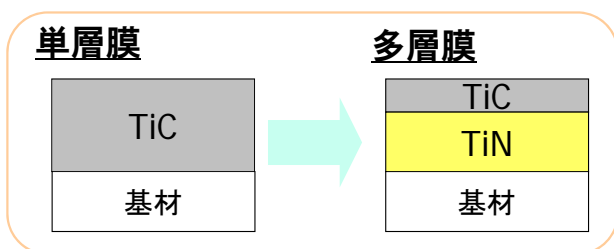


図 2 多層膜構造 模式図 (最表面 TiC、中間層 TiN の場合)

これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 3 に示す。

用意した TiC/TiN ①～③の皮膜は、TiC と TiN の膜厚の和が 4 μm 程度となるようにコーティング

表 3 TiC/TiN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	TiC	TiN		
TiC / TiN ①	3.21	0.70	20	17
TiC / TiN ②	2.63	0.96	19	33
TiC / TiN ③	0.30	3.20	19	64

時間を調整して成膜した。ナノインデントによるマルテンス硬さはいずれの皮膜も 19～20 GPa であり、最表面の TiC 膜が単層膜 TiC と同程度の硬さであることを確認した。密着性については、中間層 TiN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.1.3 VC/TiN 構造の皮膜

基材上に第 1 層として TiN、第 2 層に VC を成膜して 2 層構造とした皮膜を用意した (このような構造を「VC/TiN」と示す)。これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 4 に示す。

表 4 VC/TiN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	VC	TiN		
VC / TiN ①	3.82	0.55	17	24
VC / TiN ②	3.38	0.96	18	33
VC / TiN ③	2.28	2.02	16	46
VC / TiN ④	0.44	3.81	16	60

用意した VC/TiN ①～④の皮膜のマルテンス硬さはいずれも約 17 GPa であり、最表面 VC 膜が単層膜 VC と同程度の硬さであることを確認した。密着性については、中間層 TiN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.1.4 VC/TiCN 構造の皮膜

基材上に第 1 層として TiCN、第 2 層に VC を成膜した構造の膜を用意した (このような構造を

「VC/TiCN」と示す)。これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 5 に示す。

表 5 VC/TiCN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚[μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	VC	TiCN		
VC / TiCN ①	2.96	1.69	19	24
VC / TiCN ②	1.55	2.76	18	43
VC / TiCN ③	1.15	3.05	18	41
VC / TiCN ④	0.44	3.62	18	45

用意した VC/TiCN ①～④の皮膜のマルテンス硬さはいずれも約 18 GPa であり、最表面 VC 膜が単層膜 VC と同程度の硬さであることを確認した。密着性についても、中間層 TiCN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.2 考察（密着力と残留応力の関係）

TiC 膜や VC 膜は中間層を加えることで密着性が改善する傾向が見られた。一般に密着力の影響因子として基材表面の清浄度、基材表面の粗さ、基材温度、残留応力などが挙げられる⁵⁾。このうち、清浄度、粗さ、基材温度は、用意する基材の研磨加工や洗浄、アルゴンボンバード処理等の影響を受ける。今回の検討では、基材の加工や洗浄・成膜条件は同一条件下で行ったことから、考察のポイントとして残留応力に着目し、特に熱応力の影響について密着力との関連を整理することとした。

熱応力とは、成膜時の高温状態から室温に下がる際に、皮膜と基材の熱膨張率の差によって発生する応力を指す。室温では熱膨張率の小さな皮膜は基材に押されて、皮膜には圧縮応力が働く。

熱応力は式 (1)、(2) により単位面積当たりの力として算出される⁵⁾。

$$\sigma = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad \dots (1)$$

σ : 熱応力

E_f : 皮膜のヤング率

α_f : 皮膜の熱膨張係数

α_s : 基材の熱膨張係数

ΔT : 温度変化

$$\sigma = S/d \quad \dots (2)$$

S : 薄膜全体に働く力 (=残留応力)

d : 膜厚

表 6 残留応力算出のためのデータ

	E_f : ヤング率 [kN/mm ²]	α_f, α_s : 熱膨張率 [K ⁻¹]	参考文献
TiC	3.8×10^2	8.0×10^{-6}	6)
VC	2.6×10^2	7.3×10^{-6}	6)
TiN	2.6×10^2	9.4×10^{-6}	6)
TiCN	3.5×10^2	8.1×10^{-6}	7)
基板		11.9×10^{-6}	8)

ここで、皮膜と基材のヤング率及び熱膨張率を表 6 に示す既存のデータを引用し、コーティング時の温度が約 370 °C であることから $\Delta T = 350$ K として、残留応力 S を試算した。試算結果を表 7、図 3 に示す。

表 7 残留応力試算結果

膜種	Lc [N]	S [N/mm]
TiN	60	0.85
TiCN	45	1.89
VC	26	2.03
TiC	23	2.11
TiC / TiN ①	17	1.82
TiC / TiN ②	33	1.58
TiC / TiN ③	64	0.87
VC / TiN ①	24	1.75
VC / TiN ②	33	1.66
VC / TiN ③	46	1.42
VC / TiN ④	60	1.04
VC / TiCN ①	24	2.04
VC / TiCN ②	43	1.93
VC / TiCN ③	41	1.89
VC / TiCN ④	45	1.85

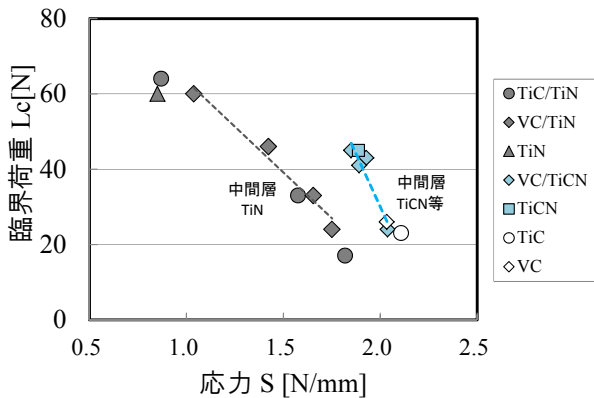


図3 残留応力と密着性の関係

図3より、残留応力 S と臨界荷重 L_c にはよい相関が認められ、 S が大きいほど L_c が小さく、 S が小さくなるにつれて L_c が大きくなる傾向が見られた。つまり、皮膜密着性を改善するには残留応力の緩和が有効であることが示された。この手法で中間層にTiCN、最表面に高硬質なVCを成膜したパンチ金型について、冷間プレス加工による寿命を実機にて評価したところ、皮膜には十分な耐久性があり、金型の長寿命化に貢献することを確認した^{9),10)}。

なお、図3では、プロットが同一直線上に並ばず、中間層をTiNとした場合とそれ以外の場合の2つのグループに分かれたが、これは熱応力算出の際に使用したヤング率や熱膨張率のデータが、実際の皮膜の物性値とずれていることが理由にあると考えており、今回の皮膜について物性値を取得してデータを補正する必要があると考えている。

4. おわりに

金型等に硬質皮膜をコーティングする場合に、PVD（物理的蒸着）による方法では薄膜の密着不足が問題となっている。最表面に高硬質のTiCあるいはVCを成膜する場合に密着性を低下させないために次のような手法が有効であることがわかった。

- ・TiC皮膜やVC皮膜の中間層としてTiN、TiCN層を入れることで、皮膜の密着性改善を図ることができた。

- ・皮膜の密着力（臨界荷重 L_c ）は残留応力と良い相関がみられた。密着力を改善するには薄膜の残留応力を緩和するように中間層を形成することが有効であった。

謝辞

本研究を行うにあたり、鳥取県金属熱処理協業組合様、株式会社寺方工作所様にご協力頂きました。深くお礼申し上げます。また、本研究の一部は、平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業（経済産業省）「表面改質技術による金型の高寿命化」により行われたものであることをここに明記します。また、本研究は、財団法人JKAから競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

参考文献

- 1) 市村博司；複合硬化処理，表面技術，52(12)，p.851-852 (2001).
- 2) 川名淳雄；PVDによる硬質膜形成とその工業的応用，表面技術，58(8)，p.440-444 (2007).
- 3) 池永勝；高機能化のためのDLC成膜技術，日刊工業新聞社 (2007).
- 4) 今岡睦明，野嶋賢吾，菊井一樹；複合コーティング被膜による金型の耐久性向上に関する研究，12，鳥取県産業技術センター研究報告 (2009).
- 5) 吉田貞史；応用物理工学選書3 薄膜，培風館 (1990).
- 6) 沖猛雄；表面技術，41(5)，p.462-470(1990).
- 7) 池永勝，鈴木秀人；超硬質皮膜の原理と工業的応用，日刊工業新聞社，p.23 (2000).
- 8) 大同アミスター（株）HP
<http://www.amistar.co.jp/on-line/quality/p264-sk51.html>
- 9) 平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業「表面改質技術による金型の高寿命化」成果報告書平成22年3月 (2010).
- 10) 特願 2011-018547 (2010).

サワラ加工製品の開発

Development Processed Products which Using *Scomberomorus niphonius*

加藤 愛・本多美恵・小谷幸敏

Ai Kato, Mie Honda and Yukitoshi Kodani

食品開発研究所 食品技術科

日本海で漁獲される脂質含有量の低いサワラやサゴシを用いて、練り製品及び煮干しの開発に関する研究を行った。

未凍結原料あるいは、落とし身にした後に糖を添加して凍結した原料を用いることにより、市販かまぼこと同程度の破断強度のあるかまぼこができることが分かった。

蒸煮して作成した煮干しのダシは、トビウオやタイと同程度かそれ以上の旨みやコクがあることが分かった。また、煮干しの酸化防止剤の使用に関しては、魚体を煮沸後に全体に噴霧することにより、使用量を削減できることが示唆された。

We developed fish paste products and cooked and dried fishes using low fat *Scomberomorus niphonius* found in the Japan Sea.

It turned out that fish paste products from *Scomberomorus niphonius*, which used raw or added sugar before freezing have much the same physical properties as commercial fish paste products.

The soup-stock for the cooked and dried fishes which were steamed has umami and kokumi. It was comparable to a flying fish or sea bream. We also attempted to spray antioxidant on the cooked and dried fishes. It was suggested that we could reduce the use of antioxidant for cooked and dried fishes by this treatment.

1. はじめに

日本海でサワラやサゴシ(サワラの 0~1 歳魚)が大量に漁獲されるようになったのは、2000 年以降のことで、それまではほとんど漁獲されていなかったために、食経験が乏しく、地元での需要が少ないため、鮮魚として岡山市場などに出荷されている。サワラは一般的に脂ののりが良く、高級魚として取引されることが多いが、サゴシは脂ののりが悪いため、安価に取引されることから、曳縄釣りなどで漁獲されても、漁場で廃棄されるケースもあり、資源の有効利用に課題を残している。

サワラの加工品としては、西京漬けや祭り寿司が一般的であり、その他の加工品はほとんど見られない。また、サワラ練り製品については、原料の一部にサワラを使ったかまぼこのみである。

本研究では、日本海で漁獲される脂ののりが悪く、

付加価値の低いサワラやサゴシを用いて、脂質含有量が少ないという特性を積極的に活用できる練り製品及び煮干しの開発を行う。

2. 実験方法

2.1 鳥取県産サワラの成分分析

2.1.1 供試材料

平成 20~21 年に鳥取県内で曳縄釣りまたは定置網で漁獲されたサワラまたはサゴシを用いた。

2.1.2 一般成分分析

水分：105℃常圧加熱乾燥法を用いた。

タンパク質：ケルダール法により測定した。

粗脂肪：ソックスレー・エーテル抽出法を用いた。

灰分：550℃直接灰化法を用いた。

炭水化物：差引法を用いた。

2.1.3 非破壊的脂質含有量の推察

脂質含有量推定装置として、ファットメーター(992-CDF、ディスティル)を用いた。サワラまたはサゴシの背側にファットメーターを当てて脂質含有量の推定を行った後、エーテル抽出法により粗脂肪量を測定し、比較した。

2.2 サワラ練り製品の製造試験

2.2.1 製造方法

脂質含有量が5%程度以下の魚体を用いた。頭、内臓を除去し、魚肉採取機(NF2DX、(株)ビブン)を用いて、落とし身を作製し、塩分が3%になるように食塩を加え、フードプロセッサー(PS-3000S、(株)中部コーポレーション)によりらい潰し、折り径42mmの塩化ビニリデンのケーシングチューブに充填し、一段加熱(90℃30分間)または二段加熱(30℃60分間および90℃30分間)して調製した。

2.2.2 試験区

- ①未凍結原料
- ②凍結原料
- ③落とし身作製後-20℃で凍結保存
- ④落とし身作製後、総量の9%に相当する砂糖を添加した後、-20℃で凍結保存

2.2.3 練り製品の評価

2.2.3.1 破断強度測定

レオメーター(RE-33005S、山電(株))を用い、解析ソフトは破断強度解析 Windows Ver.1.2 BAS-3305を用いた。試料を厚さ25mmに輪切りにし、5mm球のプランジャーを用いて、測定速度1mm/s、測定歪率は80%で測定した。

2.2.3.2 色調測定

試料を厚さ15mmに輪切りにし、分光式色差計(SE-2000、日本電色(株))を用い、L*a*b*値を測定した。

2.2.4 練り製品の試作

全国水産加工品総覧¹⁾を参考に、ちくわ、伊達巻き、フィッシュカツを作製した。また、小谷ら²⁾の方法を参考にハンバーグを作製した。

2.3 サワラ煮干しの製造試験

2.3.1 加熱方法の検討^{3,4)}

脂質含有量が1%または、5%程度の魚体を用いた。

- ①3%塩水で90℃5分間(塩水煮沸煮干し)
- ②3%塩水、0.5%番茶で90℃5分間(番茶煮沸煮干し)
- ③蒸し器を用いて15分間(蒸煮煮干し)

それぞれ加熱後、網に乗せ、送風定温乾燥機を用いて60℃で7日間乾燥させた。

2.3.2 煮干しの評価

2.3.2.1 味覚センサー測定

作成または購入した煮干しの頭と内臓を除き、手で小さく砕いたのち、5gを200mlの蒸留水で10分間加熱し、ろ過したものをダシとした。ダシの味測定装置として、味覚センサー(TS-5000Z、インテリジェントセンサーテクノロジー)を用いた。

2.3.2.2 官能評価

センター職員13名で行った。作製または購入した煮干しの頭と内臓を除き、手で小さく砕いたのち、12gを600mlの水で2分間煮出し、塩1.2g、薄口しょうゆ15g加え、70℃に保温した状態で行った。カタクチイワシのダシに対して、弱い:-2 やや弱い:-1 変わらない:0 やや強い:1 強い:2で評価した。

2.3.2.3 遊離アミノ酸、イノシン酸(IMP)測定

カタクチイワシ、ウルメイワシ、マイワシ、アジ、タイ、トビウオ、サバ煮干しは、市販の煮干しを比較として用いた。作製または購入した煮干しの頭と内臓を除き、ミルで砕いたのち、1gを10%過塩素酸(PCA)で抽出し、20%クエン酸ナトリウムでpH2.2に調整したものをを用いて、遊離アミノ酸の測定を行った。また、PCA抽出液を水酸化カリウムで中和し、IMPの測定を行った。遊離アミノ酸、イノシン酸の分析はともに高速液体クロマトグラフ(LC-10A、(株)島津製作所)を用いた。

2.3.3 酸化防止の検討

2.3.3.1 酸化防止剤使用方法の検討

脂質含有量が1%または、5%程度の魚体を用い、酸化防止剤として奥野製薬工業(株)のトップ乳液

DX を用いた。

- ①酸化防止剤を用いずに加熱(対照区)
- ②3%塩水にトップ乳液 DX を 1/1000 量添加してサワラと一緒に加熱 (通常区)
- ③サワラを 3%塩水で加熱した後、トップ乳液 DX を 1/1000 に希釈した液を全体に噴霧した (噴霧区)
- ④サワラを 0.5%番茶で 90 °C5 分間加熱(番茶区)し、網に乗せ、送風定温乾燥機(DNF64、ヤマト科学)を用いて 60 °Cで 7 日間乾燥させた。

2.3.3.2 過酸化価 (POV) の測定

作製した煮干しの頭と内臓を除き、手で小さく砕いたのち、20 g にクロロホルム 40 ml を添加して脂肪を抽出した。抽出液 10 ml に窒素ガスを充填させながら酢酸 15 ml、飽和ヨウ化カリウム溶液 1 ml を加えて 1 分間振り混ぜ、常温暗所に 5 分間放置した。これに水 75 ml を加えて混合し、1%でんぷん液を指示薬として 0.01N チオ硫酸ナトリウム液で滴定した。

3. 結果と考察

3.1 鳥取県産サワラの成分分析

3.1.1 一般成分分析

サワラ 25 尾、サゴシ 30 尾を用いて測定した結果、サワラのほうがサゴシより脂質含有量が高く (表 1)、サワラ、サゴシともに、冬に脂質含有量が高い傾向が見られた。また、年間を通して、タンパク質、灰分、炭水化物の含有量はほとんど変化しないことが分かった (図 1)。

表 1 鳥取県産サワラおよびサゴシの一般成分

	サワラ(n=25)		サゴシ(n=30)	
	%	標準偏差	%	標準偏差
水分	69.9	4.5	75.2	2.7
脂肪	8.1	5.3	3.3	2.9
タンパク質	19.5	1.3	19.3	1.0
灰分	1.4	0.1	1.5	0.1
炭水化物	1.1	1.1	0.7	0.7

3.1.2 非破壊的脂質含有量の推察

サワラまたはサゴシ 40 尾を用いて、ファットメ

ーターのアジ校正基準を用いて測定した結果が、ソックスレー抽出法での測定値結果と高い相関を示した (図 2)。これにより、ファットメーターを用いて、下記計算式を用いて、非破壊的にサワラの脂質含有量を推察できることが分かった。

$$y=1.2219x-0.8007$$

y:エーテル抽出法による脂質含有量

x:ファットメーター、アジ校正基準での測定値

サワラは、魚体の大きさや体重、肥満度から脂質含有量の推察ができないことから、このファットメーターを用いて非破壊的に脂質含有量を推察することができれば、脂質含有量の高い魚体は鮮魚として流通させ、脂質含有量の低い魚体は加工品として利用するなど、選別が可能となる。将来的には自動選別装置などにこのファットメーターを組み込むことにより、脂質含有量も合わせて自動で選別することも可能になると考えられる。

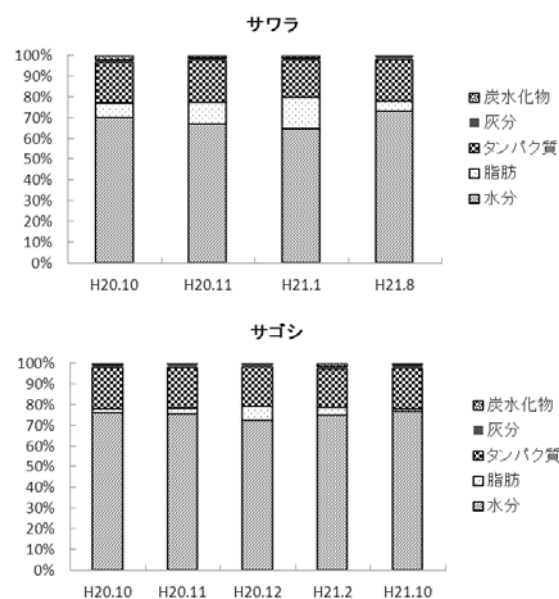


図 1 鳥取県産サワラおよびサゴシの季節ごとの一般成分

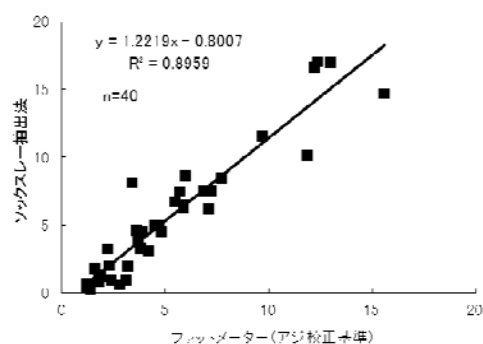


図 2 ファットメーターでの測定値と脂肪量の相関

3.2 サワラ練り製品の製造試験

3.2.1 練り製品の評価

サワラはこれまで、坐りにくく、戻りやすいという性質を持っているため、かまぼこになりにくいといわれていた⁵⁻⁷⁾。しかし、脂質含有量が5%程度以下の魚体を用いてサワラ練り製品を作製したところ、一段加熱より二段加熱することにより破断強度が増加することが分かった。凹みに関しては、加熱方法による改善は見られなかった(表2)。凍結原料を解凍した場合、および、未凍結原料を落とし身にした後凍結した場合、破断強度が低いことが分かった。しかし、未凍結原料を用いた場合および落とし身にした後、糖を添加して凍結することにより、破断強度の低下が防止でき、市販の板付きかまぼこと同程度の破断強度の練り製品ができることが分かった。

今回作製したサワラ練り製品は水晒しを行っていないため、白色度が低く、灰色がかかった色をしていた。鳥取県内では、かまぼこの水晒しを行わない製品が多いことから、今回作製した、サワラ練り製品の色は、問題ないと考えられた。一段加熱および二段加熱による色の変化は見られなかった(表3)。

表2 原料処理方法、加熱方法による破断強度、凹みに対する影響

	加熱方法	破断荷重(N)	凹み(mm)
冷凍原料	一段加熱	2.33	5.7
	二段加熱	2.41	5.2
生原料	一段加熱	3.84	6.8
	二段加熱	4.29	6.6
冷凍落とし身	一段加熱	3.09	6.8
	二段加熱	3.86	7.2
糖添加落とし身	一段加熱	3.66	5.3
	二段加熱	4.10	6.1
市販かまぼこ		4.80	13.5

表3 加熱による色調の変化の検討

	L*	a*	b*
一段加熱	68.06	-1.14	10.84
二段加熱	68.68	-1.22	10.88

3.2.3 練り製品の試作

市販かまぼこに比べて凹み(弾力)が低いこと、やや灰色がかかった色をしていることから、ちくわ、

伊達巻、フィッシュカツ、ハンバーグへの利用を検討した(図3)。ちくわとフィッシュカツについては、やや灰色がかかった色の製品になった。白色度の高い製品が求められるケースには、水晒しの検討も必要になると思われる。

伊達巻は卵黄を添加するため、また、ハンバーグについては、畜肉と混合するため、製品となった際に灰色がかかった色はほとんど影響しなかった。

かまぼこ製造企業に試食してもらったところ、フィッシュカツについて食感、味ともに高い評価を得た。

これは、戻りの抑制に起因していると考えられ、高温で加熱することにより食感の良い製品ができたと考えられた。

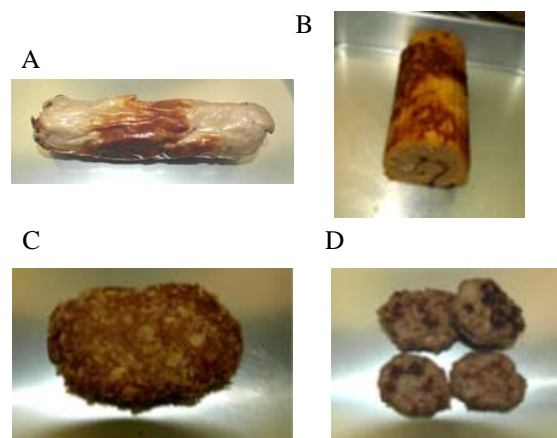


図3 サワラ練り製品の試作
A:ちくわ B:伊達巻 C:フィッシュカツ
D:ハンバーグ

3.3 サワラ煮干しの製造試験

3.3.1 加熱方法の検討

脂質含有量が1%程度の魚体を用いて、3%塩水で90℃5分間加熱後、網に乗せ、送風定温乾燥機を用いて60℃で7日間乾燥させたサワラ煮干しを図4に示した。サワラを鍋から引き揚げ、網に乗せる際に多少の皮の破れが見られた。脂質含有量が5%程度の魚体を用いて同様に煮干しを作製したところ、脂の酸化が見られたため、煮干しの作成には脂質含有量ができる限り少ない方が良かった。



図4 サワラ煮干し

3.3.2 煮干しの評価

味覚センサー(TS-5000Z)を用いて、ダシの味覚を測定した結果、旨みおよびコクにおいて有意な差が見られた。その結果を図5に示す。サワラ番茶煮沸煮干しのダシは塩水煮沸煮干しに比べて、コクが強いことが分かった。特に、サワラ蒸煮煮干しのダシは、おいしいダシが出るといわれている、トビウオやタイと同程度かそれ以上の旨みやコクがあることが分かった。官能評価においても、サワラ蒸煮煮干しは旨みやコクが強いという結果が得られた(表4)。

高速液体クロマトグラフの結果、サワラ煮干しは他の煮干しに比べて、旨み成分であるグルタミン酸量は少ないことが分かった(表5)。一方、イノシン酸量は他の煮干しと同程度であることが分かった(表6)。

蒸煮煮干しは塩水煮沸煮干しや番茶煮沸煮干しに比べて総遊離アミノ酸量、イノシン酸量が多いことから、加熱方法は、煮沸よりも蒸煮の方が、味が抜けにくいことが分かった。

サワラ煮干しのグルタミン酸量は他の煮干しに比べると少ないが、IMP量が多いことから、ダシの旨みにはIMP量が関係していると考えられる。しかし、ダシの遊離アミノ酸、IMPを測定していないため、ダシとしてどれくらいの量が煮出されているかは、不明である。今後ダシの遊離アミノ酸やIMPを測定することにより、味覚センサーや官能評価で得られた旨みやコクの強さに起因する成分等が明らかとなる可能性がある。

表4 各煮干しでとったダシの官能評価

	旨味	コク
サワラ蒸煮煮干し	0.6	0.6
サワラ塩水煮沸煮干し	0.1	-0.1
トビウオ	0.2	0.3

カタクチイワシのダシに対して、弱い:-2
やや弱い:-1 変わらない:0 やや強い:1
強い:2 で評価 (n=13)

3.3.3 酸化防止の検討

酸化防止剤と一緒に加熱した通常区と加熱後に酸化防止剤を噴霧した噴霧区においては、乾燥中の色の変化が見られなかったが、番茶区ではお茶による着色が見られた(図6)。窒素置換包装後、約1年間5℃で保管した後のPOVを測定した結果、番茶による酸化防止効果は認められなかったが、通常区と噴霧区でPOVの値は低かった(表7)。よって、ビタミンEの使用に関しては、魚体を煮沸後に全体に噴霧することにより、ビタミンEの使用量を削減できる可能性が得られた。

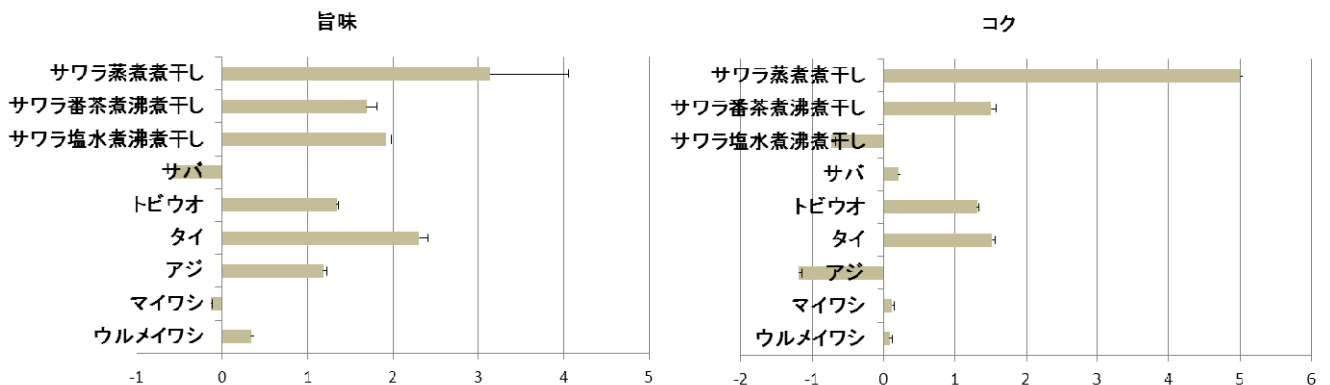


図5 各煮干しでとったダシを味覚センサーで測定した際の旨味、コクの相対値 (カタクチイワシのダシを0とする)

表 5 煮干しの遊離アミノ酸

(mg/100g)

	カタクチイワシ	ウルメイワシ	マイワシ	アジ	タイ	トビウオ	サバ	サワラ		
								塩水煮沸	番茶煮沸	蒸煮
タウリン	248.5	211.9	301.4	550.4	1143.3	339.5	216.5	191.0	197.9	286.4
アスパラギン酸	7.5	7.5	7.5	10.8	9.6	15.7	9.7	0.0	0.5	2.2
スレオニン	13.1	17.8	12.9	18.1	20.0	26.0	19.5	17.0	10.6	13.0
セリン	12.0	15.9	10.8	19.0	20.7	19.2	17.1	7.2	5.6	7.2
グルタミン酸	37.8	38.5	38.0	66.2	57.4	49.3	40.0	13.1	9.4	19.3
プロリン	8.5	15.1	13.6	13.2	15.0	13.8	10.8	9.0	3.2	3.7
グリシン	13.4	13.6	13.1	39.9	67.5	33.7	24.3	10.2	10.4	9.8
アラニン	19.4	20.7	19.8	28.1	16.6	17.7	13.4	9.7	11.8	13.7
シスチン	99.4	67.8	0.0	12.2	0.0	0.0	10.6	57.3	0.0	41.8
バリン	16.0	16.1	13.2	18.4	15.2	17.9	11.8	10.5	9.9	13.2
メチオニン	1.3	1.2	0.4	3.3	5.8	1.5	2.7	4.3	5.8	6.3
イソロイシン	10.7	11.5	9.5	10.5	10.9	10.9	6.7	5.4	6.3	9.7
ロイシン	22.9	24.8	16.5	19.3	20.6	21.0	15.4	10.4	10.5	17.2
チロシン	4.7	8.3	0.0	7.0	9.9	5.0	6.5	0.0	1.2	1.9
フェニルアラニン	12.4	14.5	11.8	13.6	17.1	10.7	8.7	3.7	2.6	7.1
ヒスチジン	875.1	736.2	1228.9	539.0	73.1	738.5	598.4	510.6	432.4	744.7
リジン	30.8	53.9	39.5	37.2	39.8	39.9	25.8	115.9	65.1	31.8
トリプトファン	63.0	9.5	22.2	54.2	23.4	61.2	56.5	62.4	118.5	113.8
アルギニン	19.4	25.4	28.9	27.0	24.8	30.5	24.2	19.5	20.6	27.1
合計 (mg/100g)	1516.0	1310.2	1788.1	1487.3	1590.8	1451.9	1118.6	1057.3	922.4	1369.7

表 6 煮干しのイノシン酸(IMP)

	カタクチイワシ	ウルメイワシ	マイワシ	アジ	タイ	トビウオ	サバ	サワラ		
								塩水煮沸	番茶煮沸	蒸煮
IMP (μmol/g)	14.0	16.7	19.6	16.4	17.3	11.9	13.2	15.9	19.3	22.7



図 6 酸化防止効果の検討

上段: 通常区 (煮沸時に酸化防止剤添加)
 中段: 噴霧区 (煮沸後酸化防止剤噴霧)
 下段: 番茶区 (番茶抽出液で煮沸)

表 7 1年間保管後のサワラ煮干しの POV

試験区	POV (meq/kg)
対照区 (酸化防止剤無添加)	11.5
通常区 (煮沸時に酸化防止剤添加)	9.2
噴霧区 (煮沸後酸化防止剤噴霧)	6.5
番茶区 (番茶抽出液で煮沸)	11.8
高脂質対照区 (参考)	48.3

窒素置換包装後、5℃保管

4. おわりに

近年日本海で多く漁獲されているサワラやサゴシを用いた加工製品の開発を行った。

- (1) 鳥取県内で曳縄釣りまたは定置網で漁獲されたサワラ、サゴシの一般成分を測定したところ、サワラのほうがサゴシより脂質含有量が高く、サワラ、サゴシともに、冬に脂質含有量が高い傾向が見られた。
- (2) ファットメーターを用いることにより、非破壊的にサワラの脂質含有量を推察できることが分かった。
- (3) サワラ練り製品の製造について、脂質含有量が5%程度以下の魚体を用いて試作を行った結果、未凍結原料を用いた場合および落とし身にした後糖を添加して凍結することにより、破断強度の低下が防止できた。さらに、二段加熱を行うことにより、市販の板付きかまぼこと同程度の破断強度の練り製品ができることが分かった。
- (4) サワラ煮干しの製造試験について、脂質含有量が1%程度の魚体を用いて行った結

果、サワラ蒸煮煮干しのダシは味覚センサーでの結果および官能評価により、トビウオやタイと同程度かそれ以上の旨みやコクがあることが分かった。

- (5) 煮干しの酸化防止剤であるビタミン E の使用に関しては、魚体を煮沸後に全体に噴霧することにより、ビタミン E の使用量を削減できることが示唆された。

参考文献

- 1) 福田 裕・山澤正勝・岡崎恵美子監修；かまぼこ、全国水産加工品総覧、(株)光琳、東京、p.271-295 (2005).
- 2) 小谷幸敏・秋田幸一・野口誠・景山拓一；赤身魚晒し肉とその製法、赤身魚肉加工食品とその製造方法及び畜肉混合赤身魚加工食品とその製造方法、特許 2939883
- 3) 米田寿子；煮干しの脂質酸化抑制に及ぼす緑茶の影響、九州女子大学紀要、Vol.32, No.2, p.9-17 (1996).
- 4) 福田 裕・山澤正勝・岡崎恵美子監修；煮干し品、全国水産加工品総覧、(株)光琳、東京、p.66-70 (2005).
- 5) Naomichi Iso, Haruo Mizuno, Hiroo Ogawa, Yoshinori Mochizuki, and Norio Masuda; Differential Scanning Calorimetry on Fish Meat Paste, Nippon Suisan Gakkaishi, 57(2), p.337-340 (1991).
- 6) Alam AKM Nowsad, Emi Katoh, Satoshi Kanoh, and Eiji Niwa; Effect of Sarcoplasmic Proteins on the Setting of Transglutaminase-free Paste, Fisheries Science, 61(6), p.1039-1040 (1995).
- 7) Alam AKM Nowsad, Emi Katoh, Satoshi Kanoh, and Eiji Niwa; Contribution of Transglutaminase to the Setting of Fish Pastes at Various Temperatures, Fisheries Science, 62(1), p.94-97 (1996).

高比重圧密化木材の寸法安定性

Dimensional Stability of High-Density Compressed Wood

谷岡晃和・木村伸一

Akikazu Tanioka and Shinichi Kimura

電子・有機素材研究所 有機材料科

材長 50 cm の高比重圧密化木材を製造し、各部の寸法安定性を煮沸試験により評価した。その結果、製造時に温度上昇、低下が遅れる繊維方向の中央部、半径方向の中層部において膨潤率が高く、寸法安定性が低かった。さらに、心材率の高い部位においても膨潤率が高く、材料の木取りが圧密加工後の寸法安定性に影響することが分かった。

1. はじめに

木材は圧密化により各種強度性能の向上が期待される¹⁾。鳥取県産業技術センターでは、これまでにスギ材の圧密加工について検討し、比重 1 程度の“高比重圧密化木材”の製造と製品化に関わり、印鑑用材等の製品化に成功している²⁾。しかしながら、現状では、高比重圧密化木材の製造、活用は小木工品用途に留まっており、用途拡大を図るには、より大寸法で、寸法安定性の高い高比重圧密化木材の製造技術が必須である。大寸法の高比重圧密化木材の製造は、材内を均一に水蒸気処理することが困難であるので、製造した圧密化木材の長さ方向、厚み方向、幅方向の各部において寸法安定性が異なってくる。さらに、各部の異なる寸法安定性は製造後の養生期間、切削加工時、木製品として使用する際に部材の歪み、ねじれといった変形を引き起こすおそれがある。

今回、材長 50 cm の高比重圧密化木材を製造し、各部の寸法安定性を煮沸試験により評価した。また、製造時の材各部の温度を測定し、寸法安定性と処理温度の点からも考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

鳥取県産スギ材から 120 mm (放射方向、R) × 48

mm (接線方向、T) × 500 mm (繊維方向、L) の無欠点板目材を採取し、圧密化木材の製造に供した。なお、供試材料は年輪が比較的均一に分布し、接線方向に対して年輪傾斜角の小さい同一の二方桁のスギ角材から採取したものをを用いた。供試材料は心辺材を含み、平均含水率は 25%、平均年輪幅は 2.9 mm、平均気乾比重は 0.39 であった。

2.2 圧密化木材の製造

2.2.1 装置

圧密化木材の製造には高温高圧成形プレス装置 (HTP 型-50/250 型 日阪製作所製) を用いた。当該装置は、圧力容器内にプレス機構を組み込んだ構造を有する。圧力容器内に据えつけた木材試料の水蒸気処理および圧縮加工が可能である。また、容器内の減圧機構、水浸漬による容器内の木材試料およびプレス部の冷却機構を備える。

2.2.2 製造

供試材料を放射方向に 67% 圧縮し、仕上がり目標厚み寸法 40 mm (R)、目標気乾比重 1.0 の圧密化木材を製造した。圧縮は木表側に載荷することにより行った。加工に際しては試料の接線方向への伸長を抑制するため、側面の拘束を行った。

なお、圧密加工の工程は次のとおり。

減圧→常圧復帰、加熱（室温→130℃、15分）→温度保持（130℃、30分）→圧縮→加熱（130℃→180℃、10分）→温度保持（180℃、30分）→脱気→冷却（給水、循環、排水）→圧縮解除

2.3 圧密化木材製造時の材温測定

圧密加工中の供試材の表面および材内の温度を熱電対により測定した。測定位置は試料の木口面、繊維方向中央の木表側表面、木裏側表面、横断面中央部および木口と中央を三等分する位置の横断面中央部の6点とした（図1）。横断面中央部の熱電対取り付けにあたっては、供試材側面より横断面中央位置まで熱電対挿入用の孔を穿孔の後、熱電対を挿入、孔開口部はアルミテープおよびエポキシ樹脂系接着剤で密封した。熱電対はデータロガーに接続し、経時的に測定温度の記録を行った。

なお、材温測定にあたっては、加工中の圧縮操作による熱電対の破断、損傷を避けるため、測定は圧縮操作前後において異なる試料を用いて別々に行った。圧縮までの温度経過は上記2.1の供試材料の寸法を有するものについて熱電対を取り付け、測定を行い、圧縮以降の温度経過については上記2.2.2の製造条件により予め製造した圧密化木材に熱電対を取り付けて測定を行った。得られたそれらの温度測定結果を組み合わせ、設定した製造条件における供試材の温度経過とした。

2.4 煮沸による膨潤試験

製造した圧密化木材を室内にて長期間の養生の後、試料の繊維方向の端部、中央部、その中間部の3箇所において10mm（R）×40mm（T）×40mm（L）の試験片を放射方向に各3ヶ採取した。本報告において、それら放射方向採取試験片を木表側から「表層（木表）」、「中層」、「表層（木裏）」試験片と呼ぶ。また、別の試料の端部、中央部、その中間部の3箇所から35mm（R）×14mm（T）×40mm（L）の試験片をT方向に各3ヶ採取した。それら接線方向採取試験片を心材率の小さな側から「側1」、「中」、

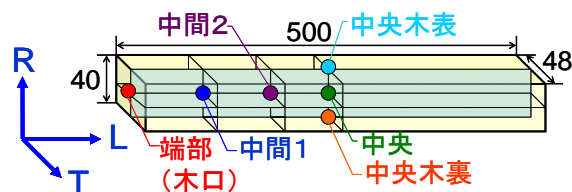


図1 材温測定位置

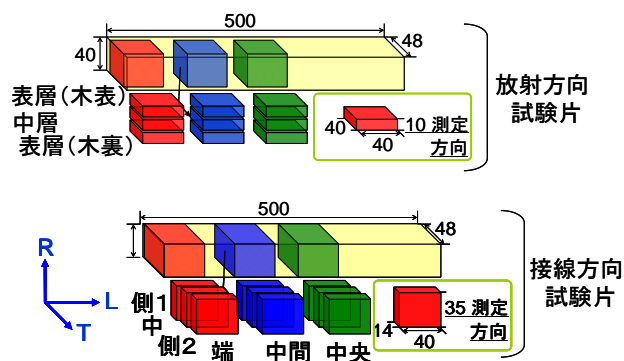


図2 膨潤試験片採取位置

「側2」試験片と呼ぶ（図2）。

なお、膨潤試験には2.3で材温測定に供した試料とは別の試料を用いた。

煮沸試験前、および試験後に試験片重量を測定し、比重および含水率を算出した。

試験片を沸騰水中に浸漬し、煮沸処理を行った。煮沸処理時間を30分とし、5、10、20、30分経過時において沸騰水中より試験片を取り出し、接線方向の寸法をマイクロメータにて測定し、膨潤率を算出した。

3. 結果と考察

3.1 圧密化木材の製造と養生時の寸法変化

製造した圧密化木材は端部の厚みは平均40mm、中央部の厚みは平均42mmであった。長期間室内養生の後、膨潤試験に供する試験片採取の時点において、端部の厚みは平均38mm、中央部の厚みは平均41mmと、養生中の乾燥に伴う収縮がみられた。木口部および材表面に目立った割れ等は認められなかった。

3.2 圧密化木材製造時の材温

端部、材中央、木表、木裏の温度測定結果を図3

に示す。端部、木表の温度は全般において概ね設定した温度スケジュールにそった経過がみられた。木裏の温度経過は初期の温度上昇時において端部、木表に比較して、やや遅れがみられたが、木裏温度が130℃に達した経過時間30分以降においては、端部、木表、木裏とも同様の経過を示した。初期の温度上昇の遅れは、試料および治具の上方に水蒸気導入部を備える装置の構造によるものと考えられる。材中央の温度上昇は端部、木表、木裏に比較して130℃に達するのに約40分、180℃に達するのに約30分遅れた。これは、試料の端部木口面から仮導管を通じて材内に水蒸気が進入し、それに伴い材温が上昇するためである。図4に示す端部、中間1、中間2、材中央の温度測定結果をみると、端部から離れるに従い、温度上昇が遅れる経過がみられた。端部、中間、中央の材内各位置において温度上昇が遅れがみられたものの、材中央部の温度は木材材料の軟化を目的に設定した温度条件130℃、形状固定効果をねらい設定した180℃に達しており、今回設定した温度スケジュールは、その点において適当であったと考え

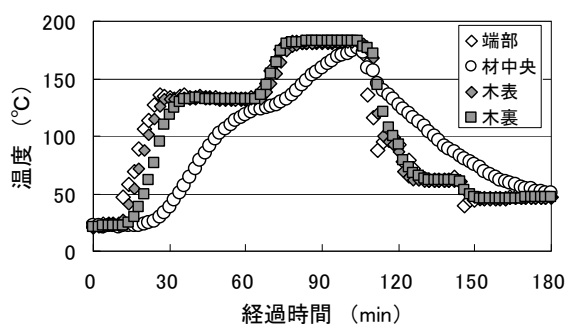


図3 材温測定結果（端部、中央、木表、木裏）

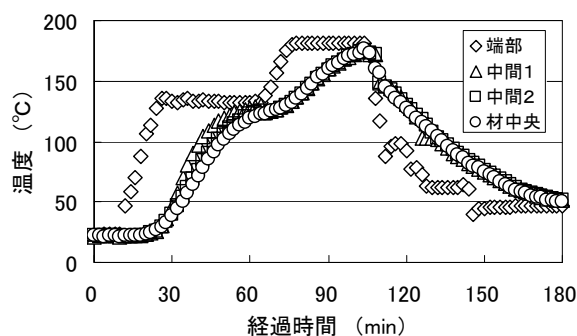


図4 材温測定結果（端部、中間、材中央）

られる。

3.3 煮沸膨潤率

3.3.1 試験片の含水率と気乾比重

煮沸試験に供した試験片の含水率を表1、2に示す。試験片の含水率は放射方向試験片では端部の平均含水率は12.8%、中間、中央のそれは19.5%、19.4%であり、端部に比較して中間、中央の値は高かったものの、中間と中央はほぼ同様の値であった。又、各部とも中層の値が表層に比較して高かった。接線方向試験片では端部、中間、中央の平均含水率はそれぞれ、12.6%、13.8%、15.6%であった。各部とも中の含水率が側に比較して高かった。

煮沸試験に供した試験片の気乾比重を表3、4に示す。試験片の平均気乾比重は放射方向試験片では端部は1.02、中間0.96、中央0.96、接線方向試験片ではそれぞれ1.00、0.98、0.95と端部が中間、中央よりも高い値であった。これは膨潤試験片を採取した圧密化木材の端部の厚みが中央よりも小さく、すなわち、端部が中央部に比較して圧縮率が高い状態にあったことによるものである。放射方向試験片では表層（木表）の比重が最も高く、次いで中層、表層（木裏）であった。接線方向試験片では側1の比重が最も高く、次いで、中、側2であった。側1、

表1 含水率（放射方向試験片） [単位：%]

	繊維方向位置			平均
	端部	中間	中央	
表層(木表)	11.2	16.8	16.5	14.8
中層	14.4	21.3	21.5	19.1
表層(木裏)	12.7	20.3	20.1	17.7
平均	12.8	19.5	19.4	

表2 含水率（接線方向試験片） [単位：%]

	繊維方向位置			平均
	端部	中間	中央	
側1	12.5	13.6	15.0	13.7
中	13.1	14.4	16.7	14.7
側2	12.1	13.3	15.1	13.5
平均	12.6	13.8	15.6	

表3 気乾比重 (放射方向試験片)

	繊維方向位置			平均
	端部	中間	中央	
表層(木表)	1.04	1.01	1.02	1.02
中層	1.04	0.94	0.93	0.97
表層(木裏)	0.98	0.92	0.92	0.94
平均	1.02	0.96	0.96	

表4 気乾比重 (接線方向試験片)

	繊維方向位置			平均
	端部	中間	中央	
側1	0.97	0.97	0.94	0.96
中	0.99	0.98	0.94	0.97
側2	1.04	1.00	0.97	1.00
平均	1.00	0.98	0.95	

中、側2の試験片の外観を観察すると、辺材に比較して比重の高い心材の占める割合、心材率が側2で最も高く、次いで中、側1であった。心材率の相違、木取り位置が比重の相違を招いたものと考えられる。

3.3.2 煮沸膨潤率

放射方向試験片の膨潤率を図5に示す。表層(木表)、中層、表層(木裏)とも、煮沸時間の経過に伴い膨潤率は増加した。その増加は煮沸の初期5分程度までの増加が大きかった。中層の膨潤率が最も大きく、次いで表層(木裏)、表層(木表)という傾向がみられた。煮沸時間30分の中層の膨潤率は中央20.1%、中間13.5%、端部3.5%であった。各層とも繊維方向中央の膨潤率が最も大きく、次いで中間、端部であった。端部の膨潤率は煮沸時間30分の時点で、表層(木表)3.7%、中層3.5%、表層(木裏)2.9%。膨潤率の値は圧密加工時に温度上昇の遅れる位置ほど高くなった。また、表層(木表)、表層(木裏)を比較すると、中間、中央では、心材側の表層(木裏)の膨潤率が高かった。

接線方向試験片の膨潤率を図6に示す。側1、中、側2とも、煮沸時間の経過に伴い膨潤率は増加した。その増加は放射方向試験片のそれに比較して、やや直線的なものであった。側1、中、側2とも端部の

膨潤率が最も小さく、煮沸30分の時点でそれぞれ、6.6%、5.9%、4.8%であった。側1では端部、中間の膨潤率は煮沸30分時点で約6%とほぼ同様に、中央のそれは8.0%と、やや高かった。中では中間、中央の膨潤率は約8%とほぼ同様であった。側2では、煮沸初期において中間、中央は同様の膨潤率を示したが、煮沸時間5分以降、中央のそれが大きくなり、煮沸30分時点の値は中間8.3%、中央10.7%であった。圧密加工時に温度上昇の遅れる繊維方向の中央および接線方向の中で、膨潤率が高い傾向がみられた。しかしながら、繊維方向中央において、温度上昇の遅れる中に比較して、側2の膨潤率が高かった。側2は側1、中に比較して心材率が高く、放射方向試験片でも心材部の表層(木裏)側の膨潤率が高かったことから、心材率の高さが高い膨潤率に関係しているものと推察される。

製造した高比重圧密化木材の繊維方向、放射方向、厚み方向の各部において放射方向の寸法安定性が異なることが分かった。今回は煮沸試験による評価を行ったが、より一層の寸法安定性の付与、均一性を

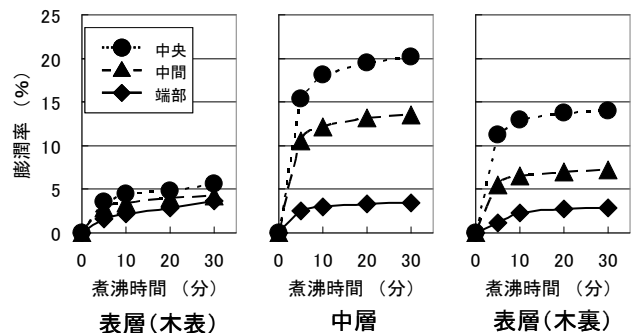


図5 膨潤率 (放射方向試験片)

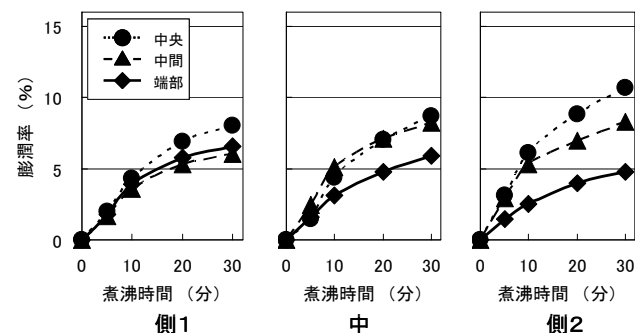


図6 膨潤率 (接線方向試験片)

求めるには圧密製造時の形状固定に要する時間を長くする等の方策を検討する必要がある。

4. おわりに

今回、材長 50 cm の高比重圧密化木材を製造し、各部の寸法安定性を煮沸試験により評価し、以下の結果を得た。

- (1) 繊維方向では、材端部に比較して温度上昇、低下が遅れる材中央部の膨潤率が高かった。
- (2) 放射方向では、表層に比較して中層の膨潤率が高かった。
- (3) 接線方向では、温度上昇が遅れる位置において、心材率が高い側面部の膨潤率が高く、圧密加工に

供する材料の木取りが加工後の寸法安定性に関係することが分かった。

以上のことから、より寸法安定性の高い高比重圧密化木材の製造するためには、材内の温度変化を一樣とする方策のみでなく、材料の木取りについても考慮する必要がある。

文献

- 1) 木質新素材ハンドブック編集委員会; 木質新素材ハンドブック, 技報堂出版, p.406(1996).
- 2) 京盛健一; 木材の圧密加工—スギ圧密材の印材としての利用—, ハイテクインフォメーション, No.161, p.25-27(2005).

高流動性キトサン-ケイ酸複合体の調製

Preparation of High Fluidity Chitosan - Silicic Acid Composite

寺田直文・木村伸一・竹内奈緒美*

Naofumi Terada, Shinichi Kimura and Naomi Takeuchi

電子・有機素材研究所 有機材料科、* 現所属：ユーシー産業株式会社

キトサン粉体の流動性改善を目的として、キトサンにシリカを付与することで流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を作製した。さらに、キトサンとケイ酸を水系で複合化した後、表面に存在するシラノール基を疎水化処理したキトサン-ケイ酸複合粉体は、キトサン含有率 20%~90%の範囲でシリカ粉体よりも流動性が向上した。

1. はじめに

カニ殻から抽出されるキトサンは動物・植物に対する生理活性、抗菌性、金属吸着能等の様々な機能を有しており、抗菌剤、農業資材、健康食品、凝集剤等に用いられている。しかしながら、キトサン粉体は『流動性が悪い』、『ブロッキング現象が起こる』などの問題があり、流動性、分散性、混合性を向上させたキトサン粉体の開発が要望されている¹⁾。

本研究では、所定濃度のキトサンとシリカをケイ酸沈降性作製法²⁾により水系で複合化すること^{3),4)}、さらに、表面に存在するシラノール基を疎水化処理することにより、流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を製造する技術の検討を行った。

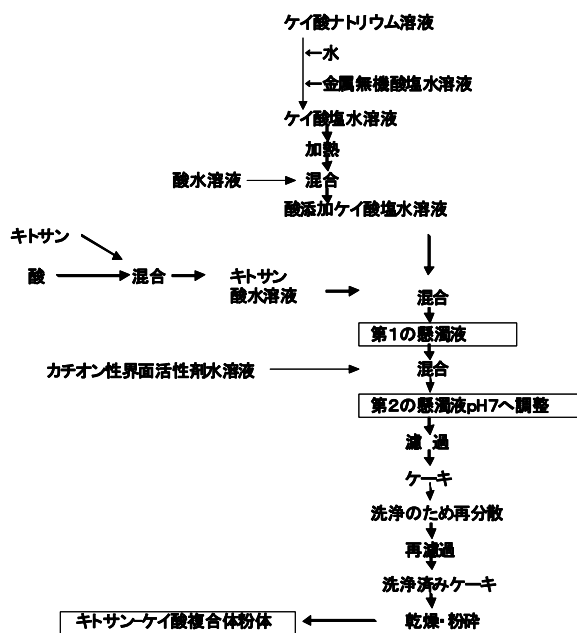
その結果、得られたキトサン-ケイ酸複合体は、キトサン含有率が 20%~90%のものであっても、表面にアミノ基をそのまま保持し、シリカ以上の流動性を示す複合体となっていることがわかった⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 キトサン-シリカ複合粉体の製造方法

ケイ酸ナトリウム水溶液（和光純薬工業株式会社製「和光1級ケイ酸ナトリウム溶」Assay 52%~57%、Molar Ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2.06 \sim 2.31$ $\text{SiO}_2 = 35\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 17\%$ ）を 10 重量%になるように水で希釈し、90℃以上で加熱攪拌した後、所定量の酸溶液で溶解

したキトサン水溶液（キトサン：甲陽ケミカル株式会社製キトサン FM-80S LotS0809-12 脱アセチル化度 97.1%、Mn11.7 万、Mw42.3 万（GPC プルラン換算））を滴下（30g/分）反応させ、キトサン-シリカ複合体を調製した。



Scheme 1 複合体の合成方法

その後、カチオン性の界面活性剤 5%溶液（日油株式会社製「2-OLR」(型番 Lot00651C、固形分 75%)を所定量滴下（30g/分）し、複合体表面を疎水化処理した。沈降した複合体を水溶液と濾別し、乾燥、

粗粉碎を行い粉末状のキトサン-シリカ複合体を得た。その合成方法を Scheme 1 に示す。また、作成したそれぞれのキトサン-ケイ酸複合体のキトサン含有量を表 1 に示す。

2.2 キトサン-ケイ酸複合体の赤外線吸収スペクトル分析および電子顕微鏡観察

赤外線吸収スペクトル (IR) 分析は、株式会社パーキンエルマー FT-IR Spectrum100 を用いて KBr 法で分析を行った (条件: 積算 16 回)。また、電子顕微鏡 (SEM) 観察は、日本電子 JSM-6490 で分析を行った (条件: 加速電圧 15kV)。

2.3 流動性評価試験方法

表 1 に示した各キトサン-シリカ複合体を目開き 40 μm のふるいで分級し (使用ふるい: SANPO 製目開き 40 μm 、ステンレス篩)、アズワン社製の流動性試験器 RBS-01 を使用して、粉体 10g を落下させたときの拡散直径を比較することで、流動性の評価を行った。

2.4 残存アミノ基の定性試験方法

複合粉体中のアミノ基の存在については、ニンヒドリン試薬による発色試験で確認した。

得られた粉体にニンヒドリン試薬 (和光 ニンヒドリンスプレー Lot: KWF5961) をスプレーし、約 120°C で加熱した後の発色でアミノ基の存在を確認した (アミノ基を含んでいる場合は赤から紫色の発色が生じる)。

3. 結果と考察

3.1 各キトサン濃度におけるキトサン-ケイ酸の複合体とその物性評価

キトサン含有量 40% である界面活性処理前のキトサン-ケイ酸の複合体 (EX. 8)、キトサン、ケイ酸 (Ex. 11) の IR 分析結果を図 1 に示す。

キトサン-シリカ複合体 (Ex. 8) では、キトサン由来の 3400-3440 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2883 cm^{-1} , 1590-1650 cm^{-1} のピークと、ケイ酸に由来する 1050-1090 cm^{-1} , 470-475 cm^{-1} の両方の特徴を示すピークがみられ、反応しているかは不明であったが、

表 1 複合体合成サンプル一覧

	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Ex.8	Ex.9	Ex.10	Ex.11
キトサン含有量	90%	75%	60%	50%	20%	90%	60%	40%	20%	100%	-
ケイ酸含有量	10%	25%	40%	50%	80%	10%	40%	60%	20%	-	100%
界面活性剤添加	-	-	2-OH	-	-	-	-	-	-	-	-
W1 (g) ケイ酸ナトリウム量	286	286	286	286	286	286	286	286	286	-	286
W2 (g) 希釈水量	464	464	464	464	464	464	464	464	464	-	464
W3 (g) 塩化ナトリウム水量	250	250	250	250	250	250	250	250	250	-	250
W4 (g) SiO ₂ 量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	100
W5 (g) ケイ酸性水溶液 (二) の水以外の質量	161	161	161	161	161	161	161	161	161	-	161
W6 (g) 酸水溶液 (へ) の質量	158	158	158	158	158	158	158	158	158	-	158
W7 (g) 酸 (チ)	14100	4700	4862	4900	4975	14100	4700	4975	4975	-	4975
W8 (g) キトサン質量	900	900	138	100	25	900	138	25	25	-	0
W9 (g) カチオン界面活性剤添加量	500	500	500	500	500	-	-	-	-	-	-
W10 (g) 界面活性剤-ライ質量	25	25	25	25	25	-	-	-	-	-	-
P1 (重量%) SiO ₂ の濃度	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	13.35	-	13.35
P2 (重量%) 金属無機酸濃度	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	-	1.25
P3 (重量%) キトサン濃度	6	3	2.76	2	0.5	6	2.76	0.5	0.5	-	-
P4 (重量%) カチオン界面活性剤濃度	5	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-

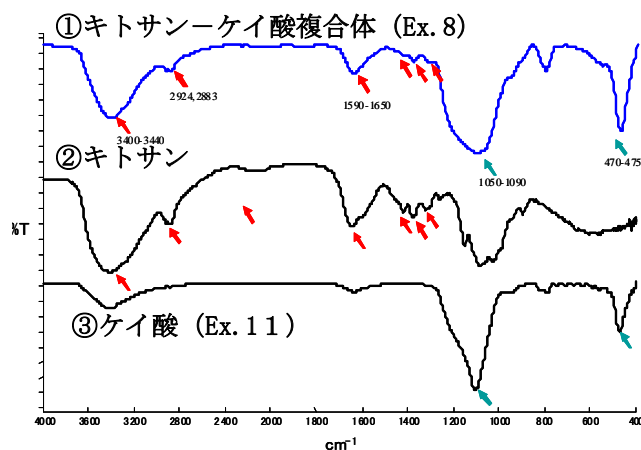


図 1 複合体の IR 分析

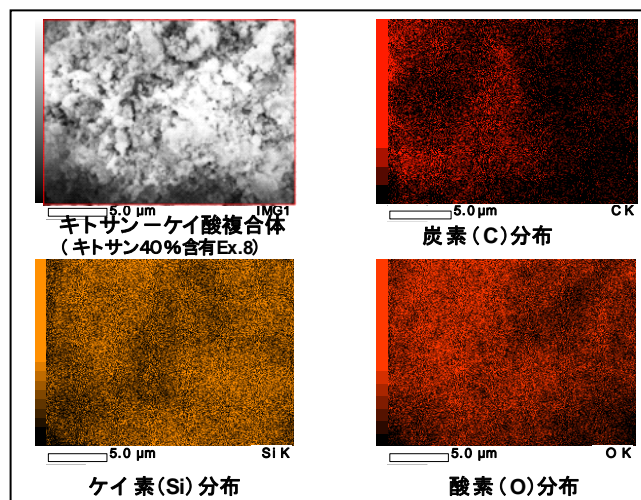


図 2 キトサン複合体の SEM 観察写真 (3000 倍)

キトサンとケイ酸が均一に分散した複合体を形成していると考えられる結果であった。

3.2 キトサン複合体の SEM 観察写真

キトサン含有量 40% 含有キトサン-ケイ酸の複合体粒子 (EX. 8) の電子顕微鏡写真と炭素、ケイ素、酸素の分布状態を図 2 に示す。

キトサン-ケイ酸の複合体粒子は、1 μm 以下の

球状の微粒子が集まった構造となっている。また、粒子全体に炭素とケイ素が分布しており、均一に混合されている複合体といえる。

3.2 各キトサン濃度におけるキトサン複合体の疎水化処理とその流動性評価

図3に流動性を評価した拡散直径の結果を示した。横軸がキトサン含有量で、縦軸が拡散直径 (cm) である。拡散直径 (cm) が大きいほど流動性が高い。カチオン性界面活性剤で処理した疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体 Ex. 1~5 は、界面活性剤で処理していないキトサン-ケイ酸複合体 Ex. 6, 7, 9, 10、キトサンを含まないシリカ (Ex. 11) と比較してキトサン含有量が 20%~90%で拡散直径がシリカより高く、流動性が大きく改善されている。

3.3 疎水化処理キトサン-ケイ酸複合粉体のアミノ基の存在の確認

キトサン-ケイ酸複合体粉体中のアミノ基の存在については、キトサン含有量0%のシリカ粉体 (シリカ Ex.11) と疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体粉体 (Ex. 4: 75%キトサン含有) に、ニンヒドリン試薬をスプレーして約 120℃で加熱した試料を図4に示す。

アミノ基ないシリカは発色せず、複合体は赤紫色に発色しアミノ基を保持していることが確認できた。

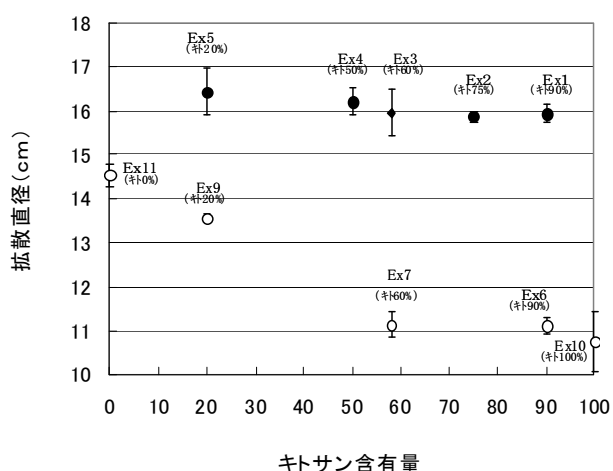


図3 疎水化処理複合体の流動性評価

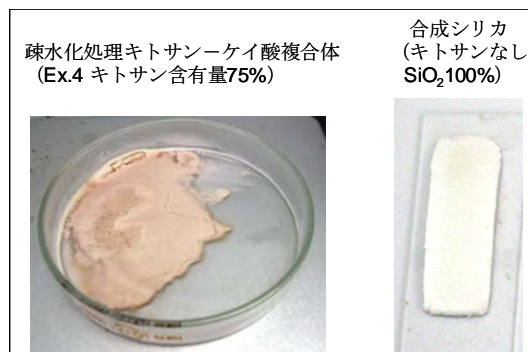


図4 疎水化処理キトサン-ケイ酸複合体のアミノ基の確認

4. おわりに

キトサンにシリカを付与し、疎水化処理することで、流動性に優れたキトサン-ケイ酸複合粉体を調整することができた。キトサン含有率が 20%~90%の範囲で、シリカより流動性が高く、大幅に流動性を改善できることがわかった。また、得られた複合粉体は、キトサン由来のアミノ基をそのまま保持しているため、キトサンの持つ機能を発現できるものと考えられる。

参考文献

- 1) 特開平 8-269104 号『キチン粉末又はキチラン粉末の物性改良方法』
- 2) 特許第 3662202 号『合成無定型ケイ酸塩』
- 3) 特許第 3246946 号『有機・無機複合透明均質体』
- 4) 中条善樹等、有機-無機ポリマーハイブリッドの分子系超構造設計 (文部省 S) 分子系超構造の設計・創成 平成 7 年度成果報告書、p247-251 (1996).
- 5) 特願 2011-175016 号『キトサン-ケイ酸複合体の製造方法』

シトルリン高含有スイカ酢の開発と機能性

Development and Functionality of Watermelon Vinegar with High Citrulline Content

西尾 昭

Akira Nishio

電子・有機素材研究所 発酵生産科

スイカ果汁からスイカ酢の製造を検討した結果、途中段階であるスイカ酒の製造に使用する酵母をワイン酵母等の実用化酵母に代えて、実験室酵母、特にアミノ酸要求性株を用いることによりシトルリンの減少が抑えられることがわかり、スイカ酢の段階で従来 70%位であったものを 90%以上（原料対比）残存させることが可能となった。

1. はじめに

スイカは全国 4 位の収穫量（平成 22 年産）を誇る鳥取県の特産品である¹⁾。そのスイカの機能性成分として抗酸化力を有する赤色色素のリコペンやナトリウムを排泄する作用を持つカリウム等が知られているが、スイカに特異的に多く含まれているものとして「シトルリン」がある。

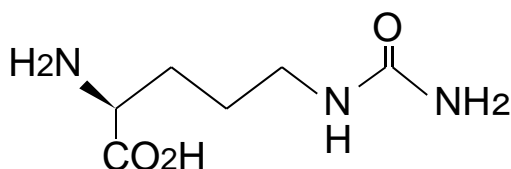


図 1 L-シトルリン

シトルリン（図 1）はアミノ酸の一種であるがタンパク質を構成せず、主に遊離の状態が存在してい

表 1 食品中のシトルリン含量

食品名	シトルリン含量 (mg/100g)
スイカ	180
メロン	50
冬瓜	18
キュウリ	9.6
にがうり	16
ヘチマ	57
クコの実	34
にんにく	3.9

る。ウリ科の植物に多く含まれており、特にスイカに多く含まれる（表 1）²⁾。アメリカでは健康食品素材として、ヨーロッパではシトルリン-リンゴ酸塩が医薬品として 30 年以上使用されている。日本でも 2007 年に食品への使用が認められ、健康飲料やガム等が製品化された。

シトルリンは一酸化窒素 (NO) サイクルにおける NO の産生を促進し（図 2）、NO 産生を介した血管拡張による血圧降下、血流改善および抗動脈硬化作用が知られている^{2)~4)}。その他にも抗酸化作用、血中アルギニン濃度を上昇させる作用、尿素サイクルを円滑に機能させアンモニアを尿素に変えて無毒化する作用等が知られている^{2)~4)}。

私たちはシトルリンに注目してスイカを原料とした新しい加工品の開発を目的に、健康によいとされる酢との組み合わせでスイカ酢の開発に取り組んだ。

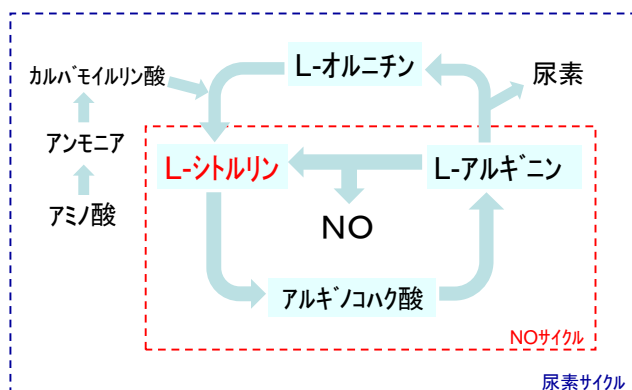


図 2 一酸化窒素 (NO) サイクルと尿素サイクル

2. 実験方法

2.1 使用菌株

酵母は、実用酵母として清酒酵母協会7号（以下K7）、ワイン酵母協会1号（以下KW1）、実験室酵母として *Saccharomyces cerevisiae* H42 (*MATa gal4*)、S288C (*MATa SUC2 mal me1 gal2 CUP1*)、NBRC10478 (*MATa arg6 PHO3+*)、NBRC10479 (*MATa arg6 PHO3+*)、NBRC10482 (*MATa his4-519 gal2 PHO3+*)、NBRC10483 (*MATa leu2-3, 112 gal2 PHO3+*) を使用した。

酢酸菌は *Acetobacter aceti* NBRC14818 を使用した。

2.2 培地

YPD 培地及びシトルリン培地の組成は以下のとおりとした。YPD 培地 (Polypepton 0.5%, Yeast extract 0.5%, Glucose 0.5%, MgSO₄·7H₂O 0.1%)、シトルリン培地 (L-Citrulline 0.01%, Yeast nitrogen base w/o aminoacids and ammonium sulfate 0.17%, Glucose 0.5%, Agar 2%)

2.3 スイカ酢の製造

スイカは平成20年倉吉産の極実スイカを使用した。

スイカ酢の製造は通常の酢の製造方法に従って行った。すなわち、スイカの可食部をミキサーで破碎したスイカ果汁 200 ml に、オートクレーブ滅菌したスイカ果汁 (120℃、1分) で前培養した酵母 10 ml を加えて室温でアルコール発酵を行わせた。発酵終了後、5000rpm、20分間の遠心分離でスイカ酒を上槽し、製成したスイカ酒に YPD 培地で前培養した酢酸菌の表面の膜を接種し酢酸発酵 (室温、1~2ヶ月) を行わせた。目標の酸度に達したとき、10000rpm、20分間の遠心分離で上槽しスイカ酢とした。

2.4 分析

糖分は屈折計 (ATC-1E アタゴ製)、アルコール分はアルコール濃度計 (YSA-200 矢崎計器製) を使用して測定した。

酸度は、試料 1 ml をとり 10 ml の水を加えフェノ

ールフタレインを指示薬として N/10 水酸化ナトリウム溶液による中和滴定法で測定し、次式により酢酸として算出した。

$$\text{酢酸 (g/100 ml)} = \text{酸度} \times 0.006 \times 100$$

シトルリン含量は、アミノ酸分析システム (島津製作所) により測定した。

2.5 血圧上昇抑制効果

血圧上昇抑制効果はアンジオテンシン変換酵素 (ACE) の阻害活性を測定することにより評価した⁵⁾。すなわち、試料溶液 30 μ l と ACE 溶液 (0.06units/mL, Sigma) 100 μ l を 37℃ で 6 分間インキュベートした後、7.6 mM Hip-His-Leu 250 μ l を加えて、37℃ で 30 分間反応させた。1 N 塩酸 250 μ l を加え反応を停止させた後、酢酸エチル 1.5 ml を添加し遊離した馬尿酸を抽出する。3000rpm、10 分間の遠心後、上層の酢酸エチルを 0.5 ml 回収し、減圧乾固させる。蒸留水 4 ml を加え馬尿酸を溶解させた後、228 nm における吸光度を測定した。

なお、ACE 阻害率は次式により算出した。

$$\text{ACE 阻害率 (\%)} = (\text{Ec} - \text{Es}) / (\text{Ec} - \text{Eb}) \times 100$$

Es : 試料溶液を用いた場合の吸光度

Ec : 試料溶液の代わりに蒸留水を用いた場合の吸光度

Eb : 試料溶液にあらかじめ 1 N 塩酸を加えて反応させた場合の吸光度

3. 結果と考察

3.1 スイカ酢の製造

スイカ果汁を室温 (20~25℃) でアルコール発酵させると 5 日程度で発酵が終了し、スイカの糖分 (Brix10%) がエタノールに変わりスイカ酒が製成された。アルコール分は 4.5~5% で、歩留まりは 95% 程度であった。そこに酢酸菌を添加して酢酸発酵 (室温、1~2ヶ月) を行わせると、エタノールが酢酸に変わりスイカ酢が製成された (図3)。酸度は 4~4.5% で、歩留まりは 97% 程度であった。以上のように高収率でスイカ酢の製造が可能であることを確認した。

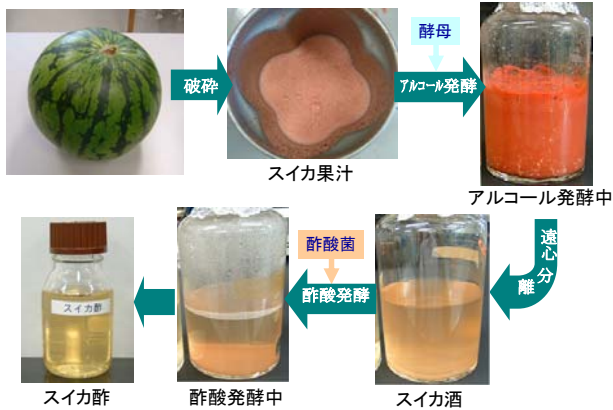


図3 スイカ酢の製造工程

3.2 スイカ酢中のシトルリン含量

スイカ酢製造工程中のアミノ酸の含有量を調べたところ、アルギニンやGABA等のほとんどのアミノ酸がアルコール発酵の段階で消費されてしまうのに対し、シトルリンは、果汁 100 ml 中に 300 mg 位あったものがスイカ酒の段階では約 230 mg、スイカ酢の段階では約 200 mg 残存していた。残存してはいたがスイカ酢の段階で原料果汁の 1/3 程度が減少していたので、さらに残存量を増やすことができなから検討することとした。減少量を見てみるとアルコール発酵の段階での減少が大きいため、酵母による影響が大きいと考え、酵母の種類を変えて発酵試験を行った。

これまでは実用酵母であるワイン酵母や清酒酵母を使用していたが、代わりにアルギニン要求性酵母を使用し試験を行った。アルギニン要求性酵母を使用した理由として、L-シトルリンの発酵生産

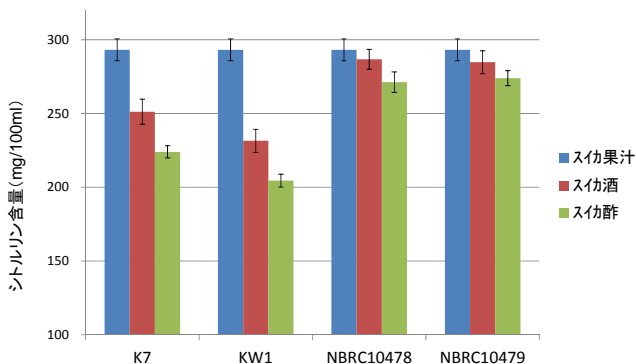


図4 実用酵母と実験室酵母（アルギニン要求性）のシトルリン含量の比較

K7 : 清酒酵母, KW1 : ワイン酵母
 NBRC10478 : 実験室酵母（アルギニン要求性）
 NBRC10479 : " "

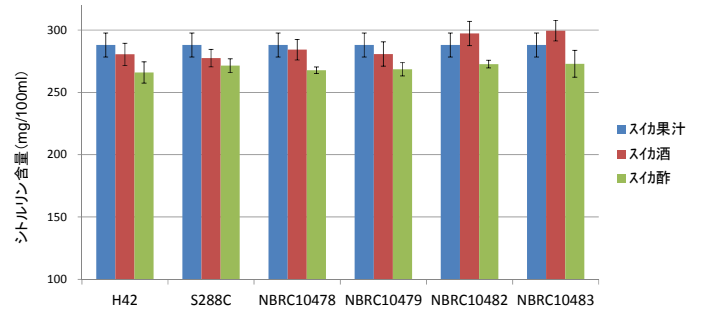


図5 実験室酵母におけるシトルリン含量の比較

H42 : MATa
 S288C : MATα
 NBRC10478 : MATa, アルギニン要求性, H42 系統
 NBRC10479 : MATα, アルギニン要求性, H42 系統
 NBRC10482 : MATa, ヒスチジン要求性, S288C 系統
 NBRC10483 : MATα, ロイシン要求性, S288C 系統

にL-アルギニン要求性変異株の *B.subtilis* 等が用いられており、酵母においても同様の効果が期待された⁶⁾。発酵試験の結果、アルギニン要求性酵母として実験室株 NBRC10478、10479 を使用したところワイン酵母や清酒酵母に比べシトルリンの減少を低く抑えることが可能であった(図4)。

しかし、実用株と実験室株との比較であったため実験室株同士での比較を行ったところ、アルギニン要求性を持たない酵母(H42、S288C)においてもシトルリンの減少が抑えられることが分かった。さらに他のアミノ酸要求性酵母(NBRC10482、10483)を用いた時、より多くシトルリンが残存していた(図5)。それらの酵母を用いてシトルリンを唯一の窒素源とする培地(シトルリン培地)での生育を調べたところ、NBRC10482、10483の2株は生育せず、シトルリンの取り込み能がないことが示唆された。すなわち、酵母がシトルリンを取り込まなかったためより多くのシトルリンが残存したと考えられた。

以上の結果、実験室酵母を用いることによりシトルリンを高含有するスイカ酢の製造が可能であった。また、シトルリンの取り込み能がない一部のアミノ酸要求性株を用いるとより多く残存することが分かった。

3.3 スイカ酢の機能性

酢は健康によいとされ、疲労、高血圧、動脈硬化や糖尿病等に効果があるといわれている⁷⁾。そこで、

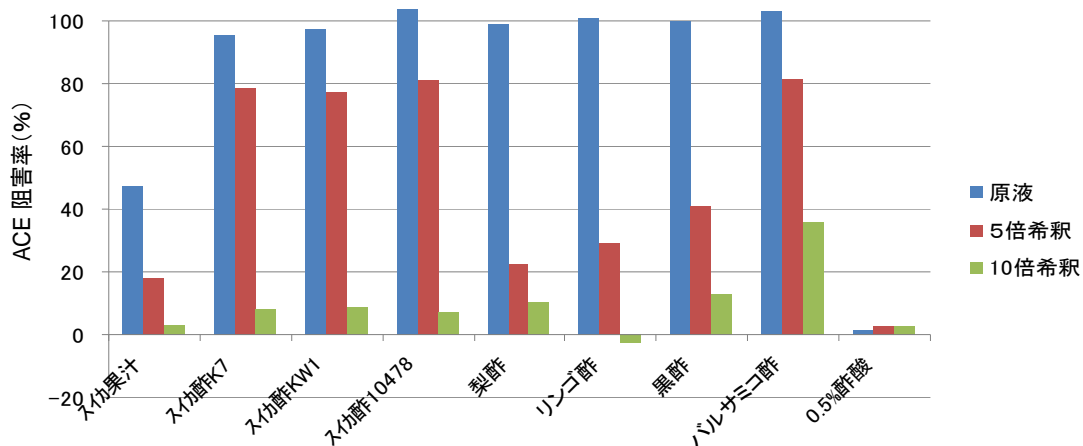


図6 スイカ酢の血圧上昇抑制効果 (ACE 阻害活性)

酸度:スイカ酢 4.1%、梨酢 4.5%、リンゴ酢 4.8%、黒酢 4.2%、バルサミコ酢 6.0%

シトルリンの血流改善効果と酢の血圧上昇抑制効果の相乗効果に期待して、スイカ酢の高血圧防止効果についてアンジオテンシン変換酵素 (ACE) の阻害活性を測定することにより調べた。対照に、スイカ果汁、梨酢、リンゴ酢、黒酢、バルサミコ酢を用い測定を行った。その結果、スイカ酢はスイカ果汁より高い活性を示し、原液ではほぼ 100%、5 倍希釈でも 80%の阻害活性を維持し、高血圧に効果があるといわれている黒酢と同程度の活性があることが分かった (図6)。

4. おわりに

(1) 常法によりスイカ果汁からスイカ酢が高収率で製造できることがわかった。

(2) スイカ酢製造工程の途中段階であるスイカ酒の製造において、使用する酵母をワイン酵母等の実用酵母に代えて実験室酵母にすることによりシトルリンが多く残存することがわかった。

(3) 特に、シトルリン取り込み能がない一部のアミノ酸要求性酵母を用いるとより多くのシトルリンが残存した。

(4) スイカ酢のアンジオテンシン変換酵素 (ACE) 阻害活性を調べたところ、高血圧に効果があるといわれている黒酢と同程度の活性があることがわかった。

参考文献

- 1) http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou_yasai/pdf/yasai_syutou_10.pdf
- 2) 林登志雄;シトルリンの代謝と薬効, 化学と生物, 46, p.460-464 (2008).
- 3) 柴崎剛; L-シトルリンの機能と物性について, FOOD Style 21, 11, p.1-4 (2007).
- 4) 木崎美穂; L-シトルリンの機能性と食品への応用, FOOD RESEARCH, 649, p.10-13 (2009).
- 5) 川岸舜朗編著; 生物化学実験法 38 食品中の生体機能調節物質研究法, p.116, 学会出版センター
- 6) 発酵ハンドブック, p.40, 共立出版
- 7) 柳田藤治; 酢の機能性について, 醸協, 85, p.134-141 (1990).

形状測定機の精度評価法検証実験

Verification Experiment of the Form Measurement Machine Accuracy Appraisal Method

木村勝典

Katsunori Kimura

機械素材研究所 生産システム科

形状測定における解析手法は1つのプロファイルの評価から面での評価に変わりつつある。また、サイズの大きな形状について面での評価が望まれてきている。そこで、微細形状の評価装置として利用されている輪郭形状測定機での測定結果を参照値として利用し、サイズの大きな形状の評価に利用できる三次元測定機での面評価の可能性を探った。その結果、微細形状凹部での測定値のばらつきが大きかったが、面形状評価に適した測定条件を見出すことができた。

1. はじめに

形状測定における評価は、従来から接触式測定機を用いて測定物のサイズや加工精度に応じて実施されてきたが、サイズの小さなものに十分対応することができなかった。これからの形状測定は1つのプロファイル（断面曲線）だけの評価から、評価したい形状全体を検証できるように面としての評価が望まれてきている。近年、三次元測定機（以下 CMM）の普及が進み、面での形状データを多点測定により取得する方法が用いられているが、時間がかかることが最大の欠点であった。そのため、触れプローブを有する CMM を利用できる場合には、スキヤニング測定によりプロファイルデータを測定する方法が取られるようになり、測定時間を飛躍的に短縮させることができるようになった。しかし、スキヤニング測定における形状評価においては、特に微小部分における測定精度について十分な検証が行われておらず、CMM により測定されたプロファイルデータの信頼性は把握されていなかった。

そこで CMM を用いたスキヤニング測定データの精度評価を行うため、2種類のゲージを用いて CMM による測定を実施し、輪郭形状測定機での測定データとの比較を行うことで、形状測定における精度評価法について検討を行ったので報告する。

2. 測定方法

2.1 測定機器

測定には CMM UPMC550 CARAT (ZEISS) と輪郭形状測定機フォームタリサーフ PGI プラス (Taylor Hobson) (以下 PGI) の 2 機種を使用した。それぞれ測定中の写真を図 1、2 に示す。



図 1 CMM

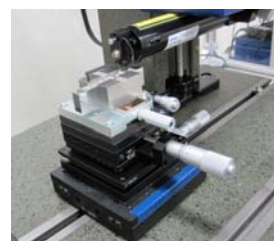


図 2 PGI

2.2 測定方法

各測定機での測定条件を表 1 に示す。

CMM については、外形スキヤニング測定における特性把握を通じて¹⁾使用するプローブに最適な測定条件を設定した。特に微細な形状のスキヤニング測定について検証を行うために、測定子は使用できる最小のチップ径である $\phi 0.3$ mm のタイプを選定した。PGI については、測定条件はデフォルトとし、サンプリング数においてのみ、参照値とし利用するために CMM の 2 倍の条件に設定した。

それぞれの使用プローブについてキャリブレーション

ョンを実施した後に、測定を開始した。

表 1 測定条件

	CMM	PGI
使用プローブ	φ0.3mm 球	R2μm60°円錐
測定速度	0.5mm/sec	0.5mm/sec
測定圧	50mN	1mN \geq
プローブ向き	-z	-z
サンプリング	100pts/mm	200pts/mm

2.3 測定対象物

(独) 産業技術総合研究所により製作された四分の一円弧(凸×6、凹×6を交互に配置)の組み合わせからなる丸形ゲージと、データ面より 30°の斜面(凸×6、凹×6を交互に配置)からなる角形ゲージの 2 種類を用いた。丸型、角型ともに凹凸の形状を交互に配し、徐々にサイズが大きくなる形状に製作されており、サイズが小さい方から大きくなるに従って凸 1、凹 1・・・凸 6、凹 6 とした。ゲージの断面を図 3 に、写真を図 4 に示す。

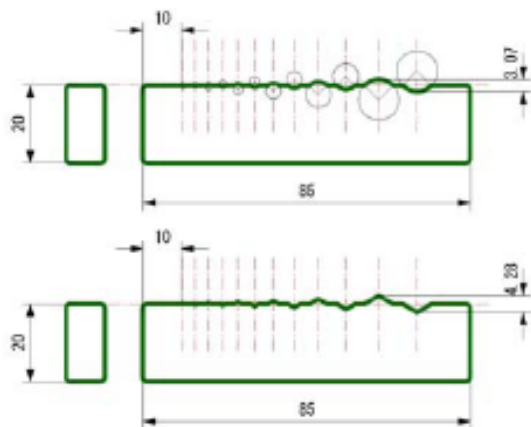


図 3 ゲージ断面(上:丸形、下 角形)



丸形ゲージ

角形ゲージ

図 4 測定対象物

2.4 測定対象物のアライメント

測定の際には、測定物のセット時の傾きによる測定値への影響を最小限に抑えるために、測定機のスキヤニング方向と測定物の軸方向を合わせる必要がある。そのため、図 5 に示すアライメント用のポイントに対して表 2 に示すアライメント条件を満たすように、位置合わせ用治具²⁾を用いてアライメントを行った。その際の写真を図 6 に示す。回転テーブルと一軸テーブルの機能を持つ治具を傾斜ステージ上にセットしゲージの Z 軸回りを合わすためにシャフトを用いて調整した。また、X,Y 軸回りについては、ゲージをこの治具にセット後、図 3 の 4 つのポイントでの座標差が指定条件を満たすように傾斜ステージにて調整を行った。

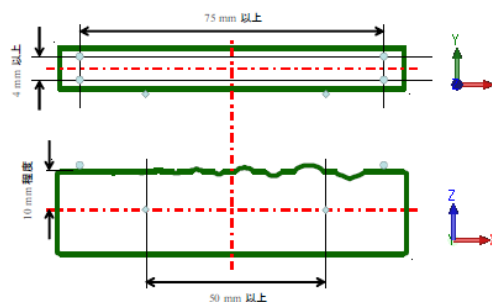


図 5 ゲージアライメントポイント

表 2 ゲージのアライメント条件

X,Y 軸回り用	4 点の Z 座標値の差が 0.01 \geq
Z 軸回り用	2 点の Y 座標値の差が 0.01 \geq

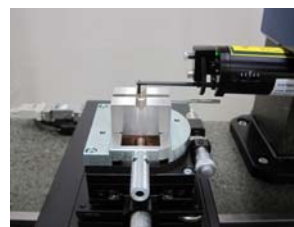


図 6 シャフトを用いたアライメント方法

2.5 測定内容

Z 軸回り用に利用したポイントを設定した面をデータ面に設定、X 座標原点については、丸形ゲージでは凸 4 の円の中心座標に、角形ゲージでは凸 4

の左右斜面の交点に設定した。そして、丸形および角形ゲージとも凹凸形状のサイズの小さい方を左側に見た際の正面の端面を $y=0$ mm の座標とし、 $y=3$ mm、5 mm、7 mm の断面についてそれぞれ 3 回測定を実施し、凸 1～凹 6 を横断するプロファイルデータから表 3 に示す測定量を算出した³⁾。

表 3 被測定量

	丸形ゲージ	角形ゲージ
1	各円弧最小 二乗円半径	各凹凸斜面 二直線の成す角
2	各円弧最小 二乗円中心	各凹凸斜面 二直線の交点
3	各円弧最小 二乗真円度	各凹凸斜面 最小二乗真直度

3. 測定結果

3 断面の 3 回測定結果の合計 9 データについて測定精度の検証として、PGI 測定結果を参照値として、CMM 測定結果との差を求めた。

丸形ゲージについて、凹凸部の測定結果の差を図 7、8 に、またバラツキの大きかった半径値についてはその標準偏差を算出し繰り返し測定精度について調べた結果を図 9、10 に示す。

角形ゲージについて、測定結果を図 11～13 に示す。

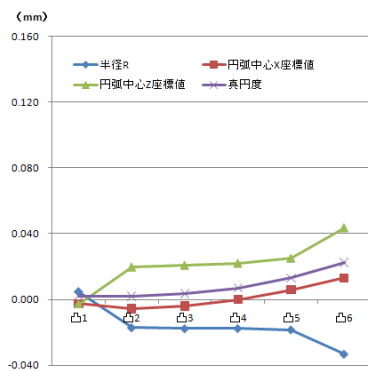


図 7 丸形ゲージ凸部測定値の差

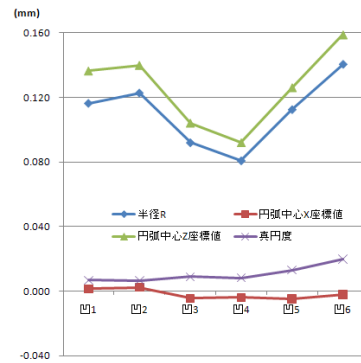


図 8 丸形ゲージ凹部測定値の差

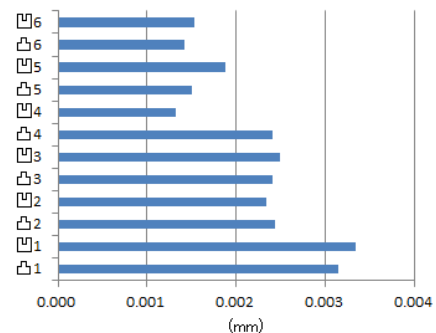


図 9 丸形ゲージ半径値の標準偏差 (PGI)

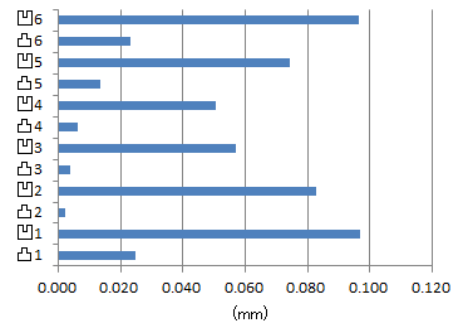


図 10 丸形ゲージ半径値の標準偏差 (CMM)

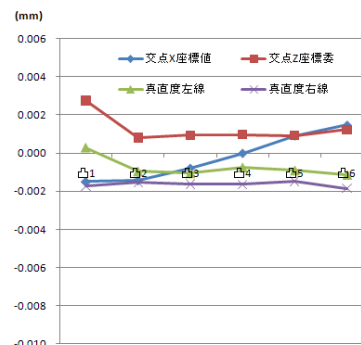


図 11 角形ゲージ凸部の座標値、真直度の差

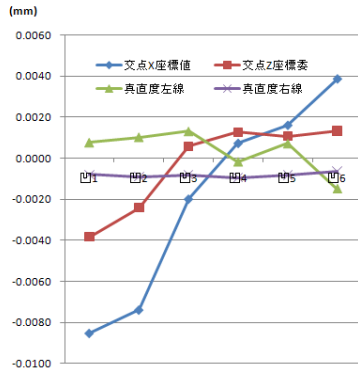


図 12 角型ゲージ凹部の座標値、真円度の差

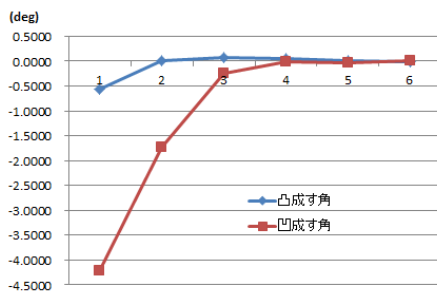


図 13 角形ゲージの斜面成す角度の差

3.1 丸形ゲージ

丸型ゲージについて、図 7、8 から凹凸部のサイズが大きくなるに従って、凸部では半径値は小さくなっているが、凹部ではサイズとは関係なく大きな値であった。また凸部では Z 座標値は大きくなっても半径は小さくなる傾向であったが、凹部では半径値と Z 座標値は PGI と CMM 測定値との差が同程度で推移していることがわかった。

円弧中心の X 座標値および真円度については、凹凸形状方向による影響はほとんど無かったが、サイズが大きくなる程差も広がる傾向が確認できた。また、Z 座標値については凸部ではサイズが大きくなる程に差も広がってくるが、凹部ではサイズには関係なく大きな値であった。

次に図 9、10 から半径値の標準偏差を見てみると、PGI では円弧サイズによる測定値への影響があることがわかったが、バラツキの程度は非常に小さく繰り返し測定結果が安定していることが確認できた。

CMM では凹凸形状方向の影響が大きく、特に凹

形状でのばらつきは大きく、繰り返し精度が悪くなることが確認できた。

3.2 角形ゲージ

図 11 より角型ゲージ凸部の差は、全てのサイズで $\pm 0.004\text{mm}$ 以下であり、良好な測定結果を得ることができた。また、図 12 ではサイズが大きくなるに従い CMM での座標測定値が大きくなる傾向がわかったが、最大でも 0.01mm 以下の値であり、通常の測定では十分利用できることがわかった。

図 13 に示す斜面の成す角については、凸、凹部ともにサイズが大きくなるに従い CMM での測定値が PGI のデータに近づいていることがわかるが、凹部形状の微小部分の差は非常に大きかった。

4. おわりに

2 つのゲージを用いた形状測定における測定機精度評価試験を実施した。その結果、形状やサイズによる座標値・幾何公差・角度等の測定結果への影響や PGI の測定結果を参照値とした際の CMM における測定結果への影響度やバラツキの程度を把握することができた。

特に小さな形状では測定ピッチの関係から解析に利用できる測定ポイント数が少なくなり、各測定ポイントのバラツキの影響が直接解析結果に反映されている結果となった。

また円弧形状の凹部での測定値のバラツキが大きく信頼性に影響する結果となることを確認することができたが、これは直線箇所からプローブ先端が急に離れる方向に形状が存在しているため、測定圧が低下することが影響していると考えられる。

角度についても、サイズの小さい形状での評価は CMM では難しいことも確認できたが、ある程度の測定長を確保できる形状については、PGI と同等の結果を出せることもわかった。

実製品の形状評価を行う際には、今回の結果を踏まえた測定機の選択や測定条件の検討を行うことで、より高精度な測定が実施できると考える。

謝辞

本研究は、(独)産業技術総合研究所が実施した計測分科会主催の「形状測定機精度評価法検証実験」に参加した結果である。この持ち回り測定に参加した以下の機関の方に感謝します。

(独)産業技術総合研究所 佐藤 理 氏、岩手県工業技術センター 和合健 氏、福島県ハイテクプラザ 吉田智 氏、群馬県立群馬産業支援センター東毛産業技術センター 鏑木哲志 氏、群馬県立群馬産業技術センター 横山 靖 氏、栃木県産業技術センター 藤沼誠人 氏、茨城県工業技術センター 青木邦知 氏、埼玉県産業技術総合センター 宇野彰一 氏、埼玉県産業技術総合センター北部研究所 大木健司 氏、東京都立産業技術研究センター 中村弘史 氏、山梨県工業技術センター 高尾清利 氏、山梨県富士工業技術センター 西村通喜 氏、静岡県浜松工業技術支援

センター 北川剛弘 氏、機械振興協会 坂本将也 氏、(株)東京精密 荒井正敏 氏、(株)ニコン 長沼義広 氏、(株)メトロテック 榎本幹雄 氏。

また、今回の測定で測定機専用のソフトでの解析ができない幾何公差の算出について、(独)産業技術総合研究所の佐藤理様にスクリプトの作成等お世話になりました。感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 木村勝典,野嶋賢吾;スキャニング測定における測定精度向上に関する研究,鳥取県産業技術センター研究報告 No13,p.11-16(2010).
- 2) 木村勝典;特願 2006-345209,シャフト用治具
- 3) 知的基盤部会 計測分科会 形状計測研究会 形状測定機精度評価法検証実験プロトコル Final(2010).

マイクロ水力発電システムの開発（第3報）

Development of a Micro Hydroelectric Generation System (3rd Report)

試作3号機の実証試験

Verification Tests on the Third Prototype of a Micro Hydroelectric Generation System

野嶋賢吾・角 力・柏木秀文*・桑原豊彦・鈴木好明

Kengo Nojima, Tsutomu Sumi, Hidefumi Kashiwagi, Toyohiko Kuwahara and Yoshiaki Suzuki

機械素材研究所 生産システム科、* 現所属：(協) 鳥取県鉄構工業会

マイクロ水力発電装置の試作1号機に対して耐久性と耐食性の向上および小型化を図った3号機を開発した。3号機の1年間を超える実証試験を中山間地域の養魚場の敷地内で行い、発電した電力の変動および長期間の運転において発生する問題点について調査した。実証試験の結果、取水において混入した小枝が、水車とノズルのすき間に挟まり、ノズルを変形させ、損傷前の約60%まで電力が低下するトラブルを経験したが、最大約1kWの電力を安定して得られることを確認した。

1. はじめに

鳥取県産業技術センターでは、中山間地域の1~5mという低落差の農業用水等を発電対象にした、マイクロ水力発電システムの実用化を目指し、発電装置を開発し^{1), 2)}、実証試験を行っている^{3), 4)}。

前報⁴⁾では、「導水式」の試作1号機を農業用水路等に設置できるよう改良した「はめ込み式」の2号機を開発し、中山間地域の養魚場（小泉川養魚場：鳥取県倉吉市小泉）の排水路において実施した実証試験の結果について報告した。

本報では、1号機に対して耐久性と耐食性の向上および小型化を図った3号機を開発し、同養魚場における1年間を超える実証試験を行い、発電した電力の変動および長期間の運転において発生する問題点について調査した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 発電装置（試作3号機）

3号機の主な仕様を1号機と対比して表1に、外観写真を図1に示す。3号機には、1号機と同一形状・寸法のクロスフロー水車を用いた。

表1 3号機の主な仕様

項目	1号機	3号機
寸法	1000×1000×1000 mm	600×700×700 mm
重量	約100 kg	約100 kg
発電機 (定格出力)	永久磁石式 (1.5 kW)	永久磁石式多極 (2 kW)
動力伝達	タイミングベルト (2.5倍増速)	カップリング (直結)
材質	SS400	SUS304

3号機に用いた永久磁石式多極発電機(40極)(以下、多極発電機)の無負荷における回転数と電圧の関係を、1号機に用いた発電機(8極)と比較して図2に示す。3号機に用いた多極発電機は、1号機に用いた発電機に比べ低速回転においても高い電圧を出力する。この発電機の諸特性と水車トルク特性を用いて、各出力に及ぼす増速比Zの影響について計算した結果を図3に示す。水車と発電機との間に増速機を設けないZ=1.0の場合は、増速機を設けるZ=1.5

以上の場合に比べ、最大電力値およびそれに対応する回転数領域が10%程度小さくなることが予想され、効率面では不利となる。しかし、増速機を廃止することによる構造の簡素化および耐久性・保守性の向上による利点、ならびに増速機を用いた場合に容易に発生する400Vを越す高い電圧に対する機器等の耐電圧を考慮すると、多極発電機を利用する場合、増速機なしの直結方式の方が有利と判断し、3号機にはカップリングによる直結方式を採用した。

3号機の筐体および水車の材質については、耐食性向上のため、1号機のSS400（軟鋼）からSUS304（オーステナイト系ステンレス鋼）に変更した。

3号機の大きさについては、軽トラック・軽バンに積載するため、1号機比で約30%小型化し、筐体については軽量化している。ただし、増速機を廃止するため、3号機には1号機より約15kg重い多極発電機（25.5kg）を採用したため、総重量は約100kgで、1号機と同等である。



図1 3号機の外観写真

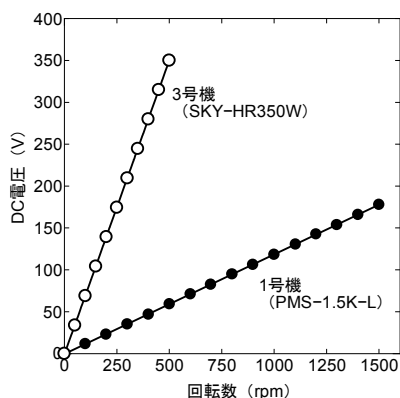


図2 発電機の無負荷における回転数と電圧の関係

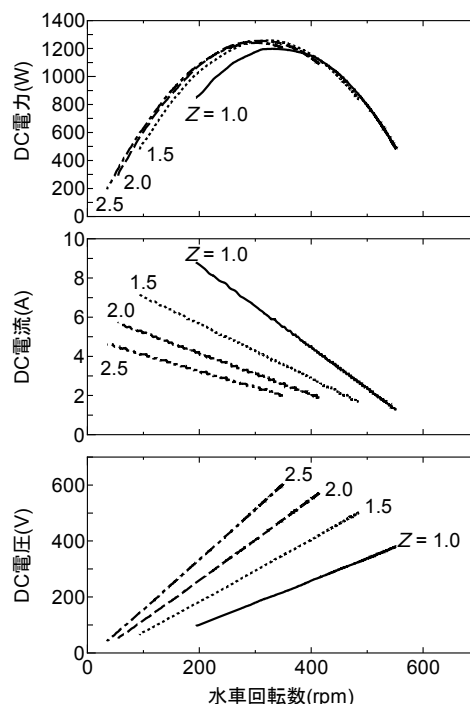


図3 出力に及ぼす増速比の影響

2.2 実証場所

3号機の実証試験を2号機と同様、ごみや水量の管理が行われている中山間地域の養魚場において養殖池からの排水を利用して行った。試験期間は、点検のため試験を中断した延べ約3ヶ月間を除く、平成22年1月～現在（平成23年12月）である。導水は養殖池の排水を約1m³の容積のコンクリート製の取水柵で集め、その水面から総落差で約6m下方の3号機まで、主に塩ビ管（直径：φ200mm、距離：約100m）を用いて行った。配管設置に要する作業およびコストの軽減を図るため、3号機の約5m手前の場所において塩ビ管からフレキシブルホース（φ150mm）による導水に切替え、3号機に給水した。なお、このフレキシブルホースは、鳥取県産業技術センターが仕様設計を行い、ユーシー産業株式会社鳥取工場が製作したもので、従来品と比較し、軽量で柔軟性に富み、かつ、耐紫外線に優れるという特徴を持つ。

取水柵の設置状況を図4に、3号機およびフレキシブルホースの設置状況を図5に示す。



図4 取水升



図5 3号機およびフレキシブルホース

実証場所における落差および流量を表2に示す。表中の落差は図6に示すとおりで、総落差についてはレベル測量を行い実測し、損失落差については管内流に関する各種損失式^{5)、6)}から概算した。また、流量については、ポータブル形超音波流量計(PORTAFLOW-C)を用いて実測した。

表2 実証場所における落差と流量

総落差	6.0 m
損失落差	約 1.8 m
有効落差	約 4.2 m
流量	約 0.05 m ³ /s
水のパワー	約 2 kW

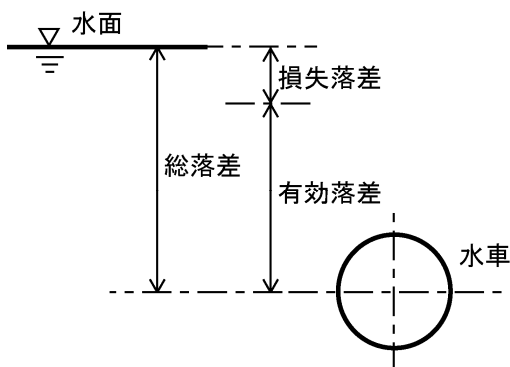


図6 各種落差の関係

2.3 実証試験の方法

実証試験では、3号機の設置場所において発電機からの3相交流を整流器で直流に変換し、温水ヒータと白熱電球に電力を供給する実験を行った。温水タンクと白熱電球の設置状況を図7に示す。



図7 温水ヒータおよび白熱電球

3. 結果と考察

電気負荷の抵抗値を変化させ発電装置の出力の回転数依存性を調査した結果を図8に示す。実証試験を実施した養魚場では、1年を通して安定した水量が得られ、取水升がオーバーフローする状態で取水できるため、最大約1 kWの電力を安定して得られた。なお、同図の点線は、図3に示した計算結果であるが、実験結果とおおむね良い一致が見られた。

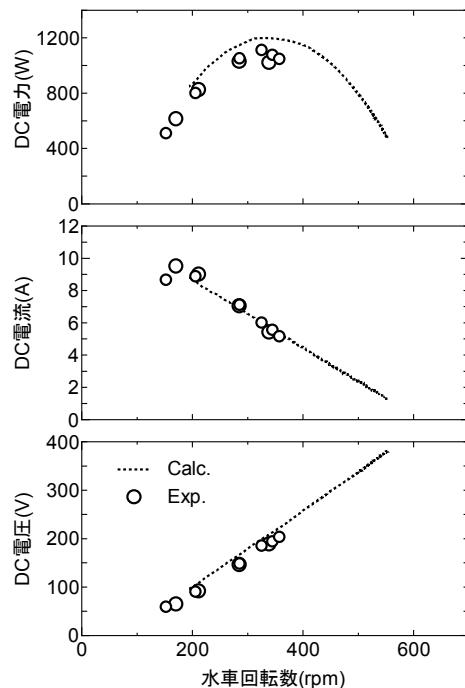


図8 養魚場における発電装置の出力の回転数依存性

図9に実証試験中に経験した3号機周辺の降雪の様子を示す。発電機からの放熱のため、3号機が雪に埋没することはなく、当初、中山間地域での運転において懸念していた凍結等によって生じる不具合は発生しなかった。

実証試験中、取水において混入したφ5~10×50~100L mmの小枝が水車とノズルのすき間に挟まり、図10に示すとおりノズルが変形した(水車の損傷は発生していない)。ノズルの変形量は5mm程度であるが、この程度の変形でもノズルの密閉性は損なわれ、損傷前の約60%にまで電力が低下した。

取水において小枝の他に落ち葉の混入も見られたが、同時に大量に混入することはなく、水車とノズルのすき間に詰まることはなかった。



図9 降雪時の様子



図10 変形したノズル

4. おわりに

試作1号機に対して、耐久性と耐食性の向上および小型化を図った3号機を開発し、中山間地域の養魚場において1年間を超える実証試験を行った。

3号機は、約4.2 mの有効落差、約0.05 m³/sの流量の実証場所において、最大約1 kWの電力を、年間をとおして安定して出力した。

発電効率に及ぼすノズルの影響は大きく、ノズルのわずかな変形が、電力の著しい低下(約40%)を招いた。ノズル形状を最適化することにより効率改善が期待できると考える。今後の検討課題としたい。

謝辞

本実証試験は、小泉川養魚場 代表 小椋勝美 様 およびユーシー産業株式会社 鳥取工場長 新井征一 様をはじめ従業員の方々の多大なご協力のもと実施した。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 野嶋賢吾, 鈴木好明, 柏木秀文, 佐藤崇弘, 木村勝典; マイクロ水力発電システムに関する研究, 鳥取県産業技術センター研究報告, No.9, p.11-14, (2006).
- 2) 野嶋賢吾, 柏木秀文, 桑原豊彦; マイクロ水力発電システムの開発, 鳥取県産業技術センター研究報告 No.11, p.44-45, (2008).
- 3) 野嶋賢吾, 柏木秀文, 鈴木好明, 桑原豊彦, 今岡睦明, 菊井一樹; マイクロ水力発電システムの開発(第1報) 試作1号機の実証試験, 鳥取県産業技術センター研究報告 No.12, p.37-41, (2010).
- 4) 野嶋賢吾, 角力, 鈴木好明, 吉田裕亮, 桑原豊彦, 柏木秀文; マイクロ水力発電システムの開発(第2報) 試作2号機の実証試験, 鳥取県産業技術センター研究報告 No.13, p.34-37, (2011).
- 5) 吉野章男, 菊山功嗣, 宮田勝文, 山下新太郎; 流体詳細工学演習, 共立出版株式会社, p.187-107.
- 6) 機械工学便覧 α 基礎編, 日本機械学会, p.69-75.

地方独立行政法人
鳥取県産業技術センター研究報告編集委員会

委員長	門脇 互				
副委員長	梅林志浩				
委員	草野浩幸	小谷幸敏	茂 一孝	玉井博康	
	西尾 昭	野口 慎	野嶋賢吾	矢野原泰士	
	吉田晋一	吉田大一郎			

鳥取県産業技術センター研究報告

No. 14

編 集

地方独立行政法人鳥取県産業技術センター

〒689-1112 鳥取市若葉台南7丁目1-1

TEL 鳥取(0857)38-6200

FAX 鳥取(0857)38-6210

平成24年1月
