

平成 17 年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.3(2005)

目 次

1. 有機材料中の重金属分析技術の開発 -----	1
2. EMCデジタルアーカイブの開発 -----	5
3. 地域資源活用型商品開発(デザイン)研究 -----	9
4. 組込みシステム向けミドルウェアの開発 -----	13
5. 食と環境リサイクル技術に関する調査研究 -----	18
— 超臨界流体抽出技術による農水産廃棄物の有用成分活用可能性調査 —	
6. 機能性県産食品の開発 —XYZ 理論に基づく食品機能評価— -----	23
7. イソフラボンアグリコンおよび抗酸化性に着目した 赤色系米麴味噌(仙台味噌)の製造工程最適化 -----	27
8. 食品中有害物質の簡易評価法に関する研究 -----	30
9. 室温動作の超高感度磁気センサによる非破壊検査、生体磁気計測 -----	34
10. ワイヤレスネットワークを中心としたハードウェアIPの開発 -----	39
— 5GHz帯高速無線LAN端末開発から —	
11. 人間中心機器設計システムの開発 -----	45
12. バイオ生分解性素材の実用化研究 -----	51
13. 定量的洗浄度評価技術を用いた低環境負荷水系洗浄技術に関する研究 -----	57

宮 城 県 産 業 技 術 総 合 セ ン タ ー

Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

有機材料中の重金属分析技術の開発

今野政憲*・ 曾根宏*・ 白井誠之**・ 佐藤修**・ 和久井喜人**・ 松永英之**

*材料開発分析技術部 ・ **独立行政法人産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センター

プラスチック等の難分解性の固体試料に含まれる有害重金属の簡易計測システムを実用化することを目的として、誘導結合プラズマ発光分光分析法や高感度簡易分析法における試料処理に超臨界水を応用した溶液化技術について検討した。

キーワード： 超臨界水、固体試料分解、有害重金属分析、誘導結合プラズマ発光分光分析法

1. 緒言

RoHS指令など環境負荷物質に関する規制強化が進む昨今、有害物質を管理できない企業者への社会的評価が厳しくなっている。

そのような背景のもと、材料や製品中に含まれる微量重金属類の精密分析の需要が増しており、特にエンジニアリングプラスチックを主とした有機系材料を対象としたニーズが多い。

これら有機系材料中の微量重金属類を定量分析するには、まず試料の溶液化処理が必須の操作となるが、多量の酸や長時間の操作を要する湿式分解法が各規制に関する公定法の主流となっているため、生産現場等で頻繁に実施することは困難な状況にある。

一方、超臨界水のような高温高圧水(374℃・22MPa以上)の化学作用の特徴として、優れた有機物の溶解作用と、激しい加水分解作用が知られている。

本研究では、従来の湿式分解処理法や乾式分解処理法に替わる有機化合物の分解処理法として超臨界水処理技術を採用し、固体試料中の微量重金属元素を迅速かつ精確に計測する方法について検討した

2. 実験方法

表 1 に示した市販ポリエチレン試料を高温高圧水により分解処理した後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)により試料中カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、クロム(Cr)の定量分析を実施した。

表1 ポリエチレン標準物質 BCR-680
元素含有量認証値(mg/kg)

Cd	Cr	Pb
140.8±2.5	114.6±2.6	107.6±2.8

2.1 試料分解

2.1.1 分解容器

写真 1 に示した内容積 10cm³(SUS316 製)の容器を製作し、試料分解処理用の高圧容器とした。



写真1 SUS316 製分解容器

2.1.2 分解槽

写真 2 に示した塩浴槽(ソルトバス)を水熱反応の場として使用した。

硝酸ナトリウム 50%及び硝酸カリウム 50%の硝石によるもので、最高 600℃までの昇温が可能である。



写真2 分解槽(ソルトバス)

温度計検査槽	セルシウス(トーマス科学器械製)
設定温度範囲	+300℃～+600℃
温度安定度	±0.5℃

2.1.3 試料の分解

図1に示した分解手順、及び表2に示した分解条件により、試料の水熱処理を行なった。

尚、水熱反応時の酸素供給源として任意量の過酸化水素水を添加した。

過酸化水素水添加量は、表2においては分解容器内に存在する溶媒中の過酸化水素濃度で表示した。

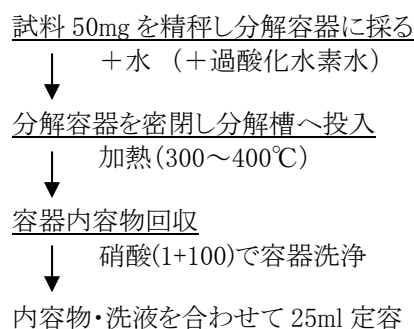


図1 試料の水熱分解手順

表2 試料分解条件

分解温度	溶媒量*	H ₂ O ₂ 濃度	分解時間
~400℃	3g	0~17wt%	10~60分

※水および過酸化水素水の総量 3g を導入

2.2 試料中重金属元素の定量

2.1で分解処理・定容した試料について、ICP-OESにより含有カドミウム、鉛、クロムの定量を行った。

2.2.1 試薬

カドミウム標準液	原子吸光分析用	関東化学製
クロム標準溶液	原子吸光分析用	関東化学製
鉛標準溶液	原子吸光分析用	関東化学製
過酸化水素水	原子吸光分析用	関東化学製
硝酸	有害金属測定用	和光純薬製

2.2.2 分析装置(ICP-OES)

ジャーレルアッシュ製 IRIS—AP

2.2.3 測定条件

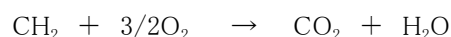
高周波出力:	1150W
補助ガス流量:	0.5ml/min
ネブライザ圧力:	25psi
測定波長:	Cd:226.5nm、Pb:220.3nm、Cr:267.7nm

3. 実験結果および考察

3.1 試料分解

表3に300℃・10~60min、表4に400℃・10~60min水熱処理した際のポリエチレンの分解状況を示した。

分解容器内に導入する溶媒(水+過酸化水素)の総量は全ての試験区において3gで統一したが、ポリエチレンの酸化分解の際の化学式を下記のように想定し、溶媒中の過酸化水素濃度を8.3、12.4、16.5wt%に調製して水熱処理を行なった。



過酸化水素濃度を12.4wt%とした試験区が完全酸化の条件となり、想定した式から、酸素供給量は1.5倍等量の酸素供給量が必要であると推測される。

表3 水熱分解後の残渣発生状況(300℃)

分解温度	300(℃)		
	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	×	×	×
8.3 wt% H ₂ O ₂	△	△	△
12.4 wt% H ₂ O ₂	△	○	○
16.5 wt% H ₂ O ₂	○	○	○

×:殆ど分解せず △:残渣あり ○:痕跡 ◎:残渣無し

表4 水熱分解後の残渣発生状況(400℃)

分解温度	400(℃)		
	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	×	×	×
8.3 wt% H ₂ O ₂	△	△	△
12.4 wt% H ₂ O ₂	○	○	○
16.5 wt% H ₂ O ₂	◎	◎	◎

×:殆ど分解せず △:残渣あり ○:痕跡 ◎:残渣無し

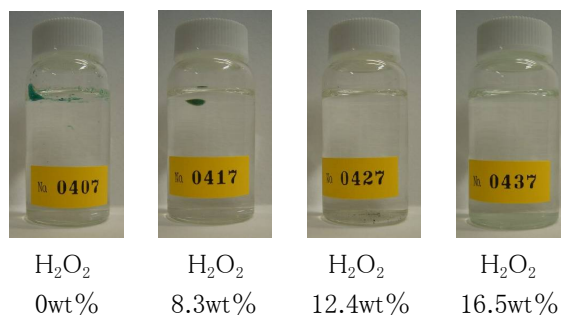


写真3 水熱分解後の残渣発生状況(400℃・60min)

反応容器内の過酸化水素濃度が0wt%、即ち酸素無供給下の処理では、いずれの温度・時間の条件においても試料の分解はほとんどなされず、バルク状の試料が容器内に残存した。

ポリエチレンの分解処理の場合は過酸化水素濃度、即ち、水熱処理時の酸素供給量が重要なファクターであり、目視ではあるが残渣を残さない処理のためには理論量(H₂O₂濃度 12.4wt%)より多目の酸素を共存させておく必要があった。

分解温度に関しては 300°Cに比べて 400°Cの試験区で分解が速い傾向が認められ、H₂O₂濃度 16.5wt%の試験区は、目視の判定ではあるが処理時間にかかわらず残渣が残らない分解が可能であった。

3.2 試料中重金属元素の定量

各条件下で分解処理した試料について ICP-OES により元素定量分析を行い、処理前のポリエチレン試料中濃度(mg/kg)に換算した結果を表 5～10 に示した。

3.2.1 カドミウムの分析結果

痕跡程度の残渣が認められた試料を含め、無色透明の溶液まで分解できた試験区(表 3、4 中の○、◎)については、標準物質認証値(140.8mg/kg)の 82～106%の定量値が得られた。

また、有意な差とはいえないが H₂O₂濃度 12.4wt%に比べて 16.5wt%試験区で高回収の傾向が認められた。

試料分解の観点では高温条件に優位な傾向があったが、元素分析に関しては適当な酸素供給を行えば、300°Cの処理でも実用上問題ない定量性であった。

3.2.2 クロムおよび鉛の分析結果

供試料中のクロムおよび鉛の認証値は、それぞれ 114.6mg/kg、107.6mg/kg であるが、カドミウム分析では合格レベルの定量値が得られた試験区においても、クロムや鉛の回収は低値となった。(表 7～10)

高温高压の密閉系で分解処理をしているので、処理中の容器外への元素揮散は考え難い。

処理試料の容器からの回収の際には、容器を硝酸溶液で十分に洗浄し定容液に併せており、カドミウムの定量値がほぼ認証値に近いことから、硝酸洗浄レベルでは回収しきれない状態で容器内壁に残存している(例えば内壁との合金形成)ものと思われた。

本文には記載していないが、市販の元素標準溶液を使用しての各元素の回収率試験を実施した結果についても同様の傾向になった。

表5 試料中カドミウム分析値(300°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	2.2
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	74
12.4 wt% H ₂ O ₂	110	121	121
16.5 wt% H ₂ O ₂	124	149	124

表6 試料中カドミウム分析値(400°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	3.7
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	—
12.4 wt% H ₂ O ₂	115	122	121
16.5 wt% H ₂ O ₂	115	131	135

表7 試料中クロム分析値(300°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	2.9
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	<1
12.4 wt% H ₂ O ₂	3.0	2.0	3.1
16.5 wt% H ₂ O ₂	3.1	16	6.1

表8 試料中クロム分析値(400°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	1.7
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	—
12.4 wt% H ₂ O ₂	<1	<1	3.3
16.5 wt% H ₂ O ₂	3.6	4.6	12

表9 試料中鉛分析値(300°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	<10
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	—
12.4 wt% H ₂ O ₂	25	28	32
16.5 wt% H ₂ O ₂	30	53	31

表10 試料中鉛分析値(400°C)

(mg/kg)			
分解時間	10min	30min	60min
0 wt% H ₂ O ₂	—	—	<10
8.3 wt% H ₂ O ₂	—	—	—
12.4 wt% H ₂ O ₂	15	20	47
16.5 wt% H ₂ O ₂	23	32	3.4

4. 結言

プラスチック等の難分解性有機材料に含まれる重金属分析の前処理法として、高温高压水を応用した溶液化技術の実用性について検討を行なった。

分解温度(圧力)、分解時間、酸素供給量をパラメータとして、市販ポリエチレン試料の溶液化条件を検討するとともに、ICP-OES により試料中のカドミウム、鉛、クロムの回収状況を確認した。

酸素無供給条件下ではポリエチレンの分解は殆ど認められず、バルク状の試料が容器内に残存した。

一方、酸素を共存させながら処理した試験区はポリエチレンの分解が進み、 H_2O_2 16.5wt%・ $300\sim 400^\circ C$ ・10分程度の水熱処理により、ICP-OES等の機器分析に供試可能な溶液を得ることができた。

上記試料についてICP-OESによりカドミウムを分析したところ、標準物質認証値の82~106%の定量値が得られ、特にカドミウムの分析に関しては、適当な酸素供給を行なうことで、 $300^\circ C$ の水熱処理でも実用に耐える定量が可能であった。

他方、クロムおよび鉛の分析に関しては、元素の回収は極めて低い値となり、SUS316製反応容器の内壁と合金を形成する等、回収が困難な状態で容器内に残存しているものと思われた。

謝 辞

研究を進めるうえで、独立行政法人産業技術総合研究所東北センターの板橋修所長代理、倉田良明総括主幹、長田光正氏(現一関工業高等専門学校)、(有)イハラ理研の井原忠雄氏(現(株)東邦テクノス)に多大なるご協力をいただきました。

記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 曾根宏, 今野政憲, 佐藤勲征, 松永英之, 井原忠雄: プラスチック成形加工学会 成形加工シンポジウム 05『講演要旨集』, (2005), P418
- 2) O.Sato, M.konno, Y.Wakui, H.Matsunaga, M.Shirai : Anal. Sciences, 22 (2006). in press
- 3) 大空弘幸, 立花晋也, 今井哲也, 守谷武彦: 化学工学論文集, 26(2000), P381
- 4) 守谷武彦, 榎本兵治: 化学工学論文集, 25 (1999), P940
- 5) 今野政憲, 曾根宏, 菊地秀夫, 中塚朝夫: 特開 2005-283508

EMC デジタルアーカイブの開発

長岩功*・岩間力*・高田健一*・沼山崇*
*機械電子情報技術部

EMC 対策には種々の知識と豊富な経験を必要とする。中小企業においては、製品の完成近くになり EMC 規制に適合せずに苦勞する場合が多く、試作を繰り返しているのが現状である。そこで、EMC 適合を意識した設計を可能とするために EMC 対策のデータベース、EMC デジタルアーカイブを開発した。

キーワード: EMC、対策設計、配線、データベース

1. 緒言

地域企業の EMC 試験室の利用時間は年間 2,000 時間以上に達し、EMC 試験および EMC 対策は、当センター内でも地域企業からのニーズが特に高いサービス事業のひとつとなっている。その背景として、電子機器の小型化・高機能化・高周波化により電磁環境の悪化が進行しており、EMC 規制は対象機器が拡大していることが挙げられる。そのため、新たに EMC 対策への着手を強いられる企業も増えており、設計及び品質管理工程においては最新の EMC に関する知識と経験が必要となっている。

ところが、企業の設計現場においては、EMC 対策は個々の企業内でクローズされ周辺に参考にすべき情報源が少ないため手探り状態にある。こうした現状を打開し、地域企業の製品開発時の EMC 対策設計・測定・規格適合に関する開発期間の短縮化と開発コスト低減化を目的とし、対策技術、試験規格、試験評価方法などの知識の獲得が可能な EMC 技術事例を集積した Web 閲覧可能なデータベースを開発した。このデータベースを「EMC デジタルアーカイブ」と命名した。

2. 開発内容

EMC デジタルアーカイブは、放射エミッション対策を中心とし基本的な対策部品であるコンデンサやビーズ等の部品の効果・影響から、実際の基板のパターンによる EMC 対策についてデータベース化している。

開発に当たっては、

○EMC 対策の分類

○EMC 対策の効果の実測による評価をポイントとしている。

いくつかについて具体的内容を以下に述べる。

2.1 部品の効果・影響

ノイズ対策の基本的な部品としてコンデンサが挙げられる。コンデンサの役割は主に電源ラインに入り込むノイズをグラウンドへとバイパスさせるバイパスコンデンサの役割と、IC の動作時に必要な過渡的な電流を供給し、IC の動作による電流変動を電源ライン、電源層へ伝えないデカップリングの役割がある。

放射エミッション対策としてはデカップリングとしての用途が重要になってくる。理想的なコンデンサは周波数が高くなるにしたがい、インピーダンスが低下するが、実際のコンデンサは等価直列インダクタンス (ESL: Equivalent Series Inductance) 成分を持つため、ある周波数でインピーダンスが最小 (共振周波数) になり、周波数が高くなるとインピーダンスが大きくなる。共振周波数はコンデンサの容量で違い、容量が少ないほど高い周波数に共振が現れるようになる。^{1), 2), 3)}

従来からの手法では IC の電源端子には容量 $0.1 \mu\text{F}$ のコンデンサが接続される場合が多い。そこで容量 $0.1 \mu\text{F}$ 、2012 サイズの SMT コンデンサの共振周波数を測定し、10–20MHz 近辺でインピーダンスが最小になることを確認した。この近辺の周波数のノイズ抑制効果が高いことになるが、放射ノイズ規制の多くは周波数 30–1000MHz の範囲であり、規制の高周波数の範囲では抑制効果が低くなってしまふ。同様に 1000pF のコンデンサは 100MHz 近辺が共振周波数であることを確認した。1000pF のみを使用した場合は、 $0.1 \mu\text{F}$ の場合とは逆に低周波数の範囲での抑制効果が低くなる。 $0.1 \mu\text{F}$ 、1000pF、100pF について個別に測定したコンデンサの周波数特性を図 1 に示す。

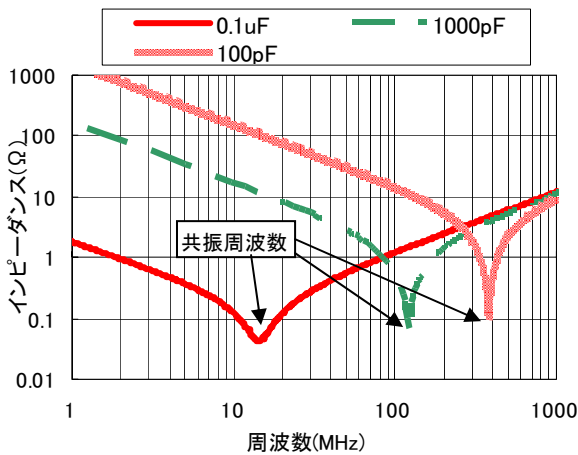


図1 コンデンサの周波数特性

コンデンサを単体で用いる場合に比べ、並列に複数の容量のコンデンサを用いることにより、幅広い周波数においてノイズ抑制効果が得られる。³⁾

そこで $0.1\mu\text{F}$ 、 1000pF 、 100pF のコンデンサを並列に接続した場合の周波数特性を確認した。この結果を図2に示す。

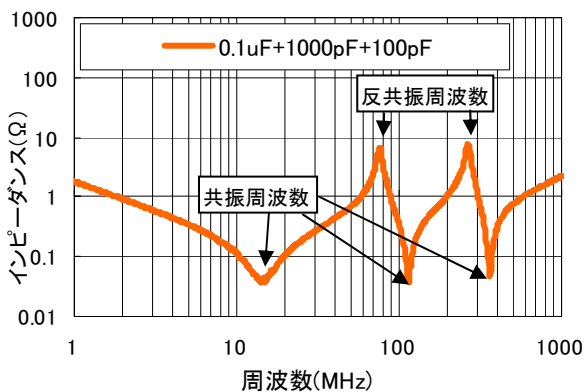


図2 コンデンサ並列時の周波数特性

3個の容量の違うコンデンサを並列に接続した場合は、それぞれ単体で使用した場合の共振周波数と同じ周波数3箇所においてインピーダンスが低くなり、それぞれの周波数帯でのノイズの抑制効果が期待される。

この効果の確認のため、ロジックICの74AC04を1個搭載し10MHzのクロックを使用した検討用基板を作成し、ICの電源ピンにデカップリングコンデンサを単体で使用した場合と並列に使用した場合、それぞれについて放射エミッションを測定した。その結果を図3に示す。

今回の結果からは放射エミッションの低減効果に違いが見られ、 $0.1\mu\text{F}$ のコンデンサを1個使用するより、複数使用する場合において低減効果が得られた。

ただし、図2からわかるように、複数を並列にしたことにより反共振が発生し、インピーダンスが大きくなる周波数がある。この周波数においては、今回の検討用基板では発生しなかったが、放射ノイズが逆に大きくなる可能性があるため注意が必要である。

同じ容量のコンデンサの場合は反共振が発生しないので異なる容量のコンデンサを複数利用する代わりに、同じ容量のコンデンサを並列に用いることも有効である。

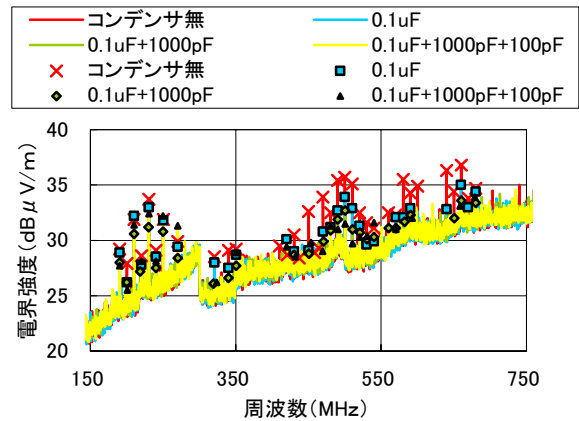


図3 コンデンサの効果

2.2 プリント基板の設計の効果・影響

近年のプリント基板は、機器の小型化や高機能化に伴い多層基板が用いられ、信号層、電源層、グランド層に分けられる場合が多いが、層構成をEMC的観点から設計することは少ない。

電源層、グランド層は別々の層でそれぞれ1枚のプレーンとして設計される場合が多く、その際は2枚の金属板が平行に配置されたことによる平行平板の共振が発生し、その共振は放射エミッションに影響を与える。^{4),5)}

基板の共振状態を確認するために、片面にベタ電源、もう片面にベタグランドを設けた両面基板の検討用基板(以降VG基板と呼ぶ)を作成し、電源層に中心導体が、グランド層に外部導体が接続されたコネクタを設け、スペクトラムアナライザのトラッキングジェネレータ(以降TGと呼ぶ)の出力信号を入力し電波暗室においてVG基板自体の放射特性としてその電界強度を測定した。測定方法を図4に示す。

また、TG未接続にてVG基板の回路動作時の放射エミッションを測定した。放射ノイズの大きい周波数帯はVG基板自体の共振を示す放射特性のピークと一致している部分が見られた。その結果を図5に示す。

次に、動作回路は同様で両面ともにベタグランドとし、電源はラインにて供給する検討用基板(以降GG基板と呼ぶ)を作成し、VG基板と同じ位置にコネクタを設けた。

ただし、GG 基板の場合はコネクタの中心導体がグランド層に接続されている。すなわち TG の入力は基板にて短絡されていることになる。

VG 基板と同様に GG 基板の基板自体の放射特性を測定したところ、その放射特性からは共振が観測されなかった。また、GG 基板の回路動作時の放射エミッションを測定したところ、VG 基板に比べて、ノイズが大幅に低減していることがわかった。この結果を図 6 に示す。

このことから、基板自体の共振現象が回路動作時の放射エミッションに影響を与えることがわかる。したがって、共振を抑えるような層構成や対策により放射ノイズを低下させる効果が得られる。

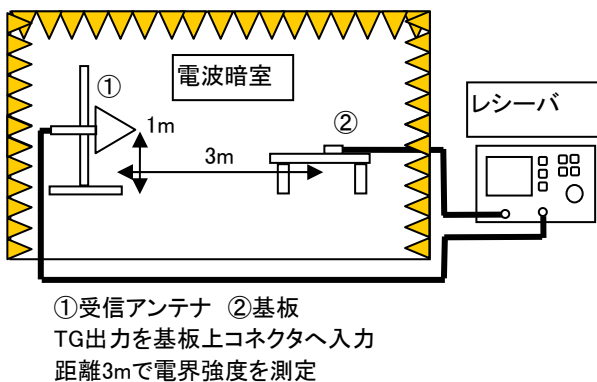


図 4 基板自体の放射特性測定方法

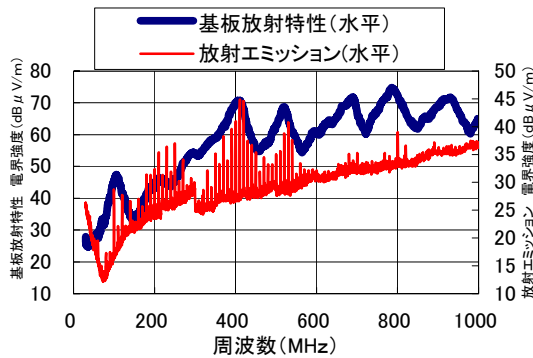


図 5 VG 基板の共振周波数と放射エミッション

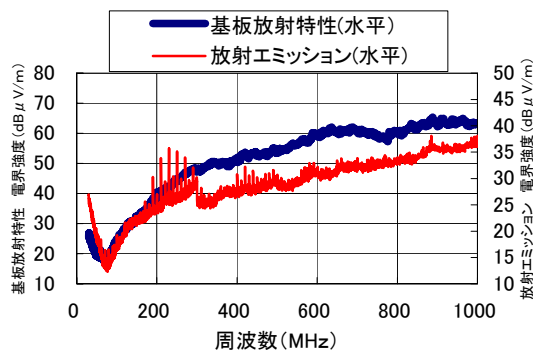


図 6 GG 基板の共振周波数と放射エミッション

2.3 CPU 搭載基板の EMC 対策

パソコンなどの汎用性をもつ計算機システム以外については組み込みシステムと呼ばれているが、その組み込みシステムにおいては、1/4程度が16bit以下のCPUが用いられている。⁸⁾また、基板の生産状況は、約6割が単層および両面基板となっている。⁹⁾このことから、16bitCPUをもちいた両面基板は数多く設計、製造されていることが推測できる。

そこで16bitCPUを用いてネットワークコントローラを搭載したCPU基板を設計、製作し、そのEMC対策についての過程をデジタルアーカイブ化した。

極端な例として、EMC設計未対策基板を作成しその放射エミッションを測定した。その結果を図7に示す。この場合、放射ノイズはVCCIのクラスBの許容値を大幅に超えており、基板の設計段階でEMCに考慮した設計をしない場合は、EMC規制に適合するのは困難である。

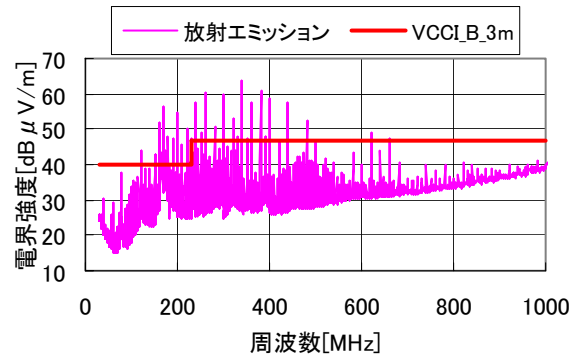


図 7 EMC 未対策基板の放射エミッション例

そこで、EMCについてあらかじめ考慮し設計した基板を作成した。設計にあたり採用したEMC対策ルールを示す。

○電源に関して

- * ベタグランドを使用する。
- * ベタグランドの形状に注意する。(切り欠きや細すぎる部分を作らない等)
- * 配線とビアでベタグランドが途切れないようにする。

○信号線に関して

- * 重要な信号の下はベタグランドにする。
- * クロックなどの信号配線は一筆書きにする。

○パソコンに関して

- * パソコンは電源ピンのすぐ傍に配置する。
- * ICへの電源供給は必ずパソコン通したあとにする

これらのルールは基板パターンのEMCに関する設計としては基本的な事項である。^{1)、2)、3)、6)、7)}

しかしながら、上の点を留意し設計した基板においてもVCCIのクラスBの許容値を超えていた。そこで、その

基板のパターンの近傍磁界を測定し、放射ノイズの要因となっている箇所を特定することとした。

近傍磁界を測定したところ、磁界値が高い部分があり、更にその部分の基板を調査したところ、基板裏面のグラウンドパターンが不連続となっている部分があることがわかった。そこで、パターンを変更し、グラウンドパターンの不連続を解消した基板を再度作成した。この変更部分について変更前後の基板のパターンと、その放射エミッションを測定した結果を図8、9に示す。

この変更により放射エミッションはVCCIのクラスBを満足することが出来た。

グラウンドの不連続が原因となり、基板から大きい放射ノイズを放射していたことがわかった。

3. 結言

インターネットをとおして閲覧可能な EMC 対策データベースとしての EMC デジタルアーカイブの開発を行った。平成 17年 6 月から部分的に公開を開始し、平成 18 年 9 月までの 15 ヶ月間で約 34,000 のページアクセスがあった。

電気製品が同じ基板、筐体の製品で無い限り、放射ノイズの様相、原因は違っている。しかしながら、EMC の対策手法は基本的な事項の積み重ねであると考えられ、放射ノイズを設計段階から抑える基本的対策は、製品の開発工程における重要事項であり、開発期間短縮やコスト圧縮に影響を与える技術である。

EMC デジタルアーカイブ URL
<http://www.mit.pref.miyagi.jp/emc/digital-archives/>

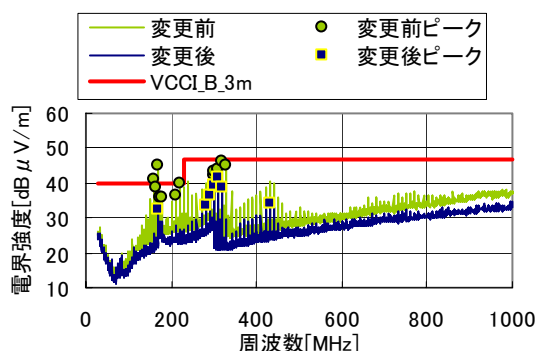


図 8 パターン変更前後の放射エミッション

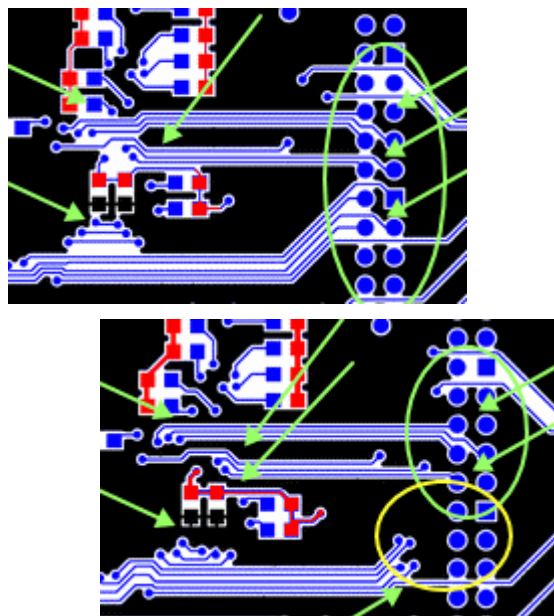


図 9 パターンの変更部分
 上が変更前、下が変更後。
 矢印の部分が不連続部箇所の変更前後

参考文献

- 1) Clayton R. Paul 原著, 佐藤利三郎監修, 櫻井秋久監訳, 他, “EMC 概論”, 1996, ミマツデータシステム
- 2) Mark I. Montrose 原著, 澁谷昇/高橋丈博監訳, 他, “プリント配線板の EMC 設計”, 2001, ミマツコーポレーション
- 3) 伊藤健一著, “アースとノイズのはなし”, 2002, 日刊工業新聞社
- 4) 原田高志, 佐々木秀樹, 栗山敏秀, “多層プリント回路基板層間配線からの不要電磁波放射特性”, 信学技報 vol.101, EMCJ2001-38, pp.49-54, July 2001.
- 5) 芳賀知, 中野健, 橋本修, “電源層を遮へいする層構造による多層プリント板からの不要電磁放射の低減”, 信学論 (B), vol.J86-B, no.7, pp.1139-1148, July 2003.
- 6) 久保寺忠著, “高速デジタル回路実装ノウハウ”, 2002, CQ 出版株式会社
- 7) Michel Mardiguian 原著, 羽鳥光俊監修, 小林岳彦訳, “EMC 設計の実際”, 2000, 丸善株式会社
- 8) トロン協会調査報告,
<http://www.assoc.tron.org/jpn/research/>
- 9) 社団法人日本電子回路工業会 生産動態統計
<http://www.jpcanet.or.jp/kikaitoukei/kikaitoukei.html>

地域資源活用型商品開発(デザイン)研究

伊藤利憲*・萱場智雄*・伊藤克利*・川村憲明*
*企画・事業推進部

魅力ある商品を開発するためには、企画段階において多くの発想を膨らませたり、組み合わせたりと、いった発想プロセスが必要である。また、県内の各種資源を有効活用した商品開発を行うことで、本県ならではの商品開発を促し、県内産業の発展ならびに、本県の魅力の再発見にもつながる。そこで、本研究においては、商品開発初期に必要な、特に宮城県の資源を有効活用を支援するような発想支援型のデータベースの構築及び、それを用いた商品開発事例への適用を行った。

キーワード：感性工学、発想支援、アイデア、デザイン、IT、システム、データベース、オントロジ、Web アプリケーション

1. 緒言

地方の自立化が叫ばれて久しい。地方が自立するためには、その地域が持つ魅力を最大限に生かし、地方であることを強みとする経済活動が必要である。

地方における商品開発において、伝統工芸に代表される従来型の地域産業は、地域の特性や歴史的背景などを商品の中に自ずと感ずることが出来るような、いわば感性的な訴求力を持つことが求められる。

地域のイメージは、一朝一夕に形成される物ではなく、長い年月をかけて醸成されていくものであり、また、気候や山河の地理的条件はほぼ不変である。その中で、新たに商品開発をする際には、そうした地域特性イメージを商品に投影することで、商品の地域性がより印象づけられる。また、そうした地域性を感じる商品を多く創出することで、地域そのものの対外的イメージの高揚にもつながる。

そこで、著者らは、商品開発初期に必要な地域特性を、商品に反映させやすくする感性的商品開発支援ソフトウェア「モアシス」の開発¹と、そのシステムを活用した商品開発事例への適用を行った。

2. システム概要

2.1 本システムの構成

本システムは Web ブラウザをクライアントとし、Web サーバを介してデータの入出力を行う、いわゆる Web アプリケーションである。

Web サーバソフトウェアには Apache²、サーバサイド処理言語には PHP³、データベースエンジンには MySQL⁴、サーバ OS は RedhatLinux⁹を用いた、普遍的な LAMP

システム構成である。主たる処理を PHP で記述し、その処理に必要なデータ構造を MySQL 上に構築し、データの格納を行っている。

この一連のシステムにて、ユーザは商品企画発想時に、必要な情報を、Web ブラウザを介し、随時入手することができる。

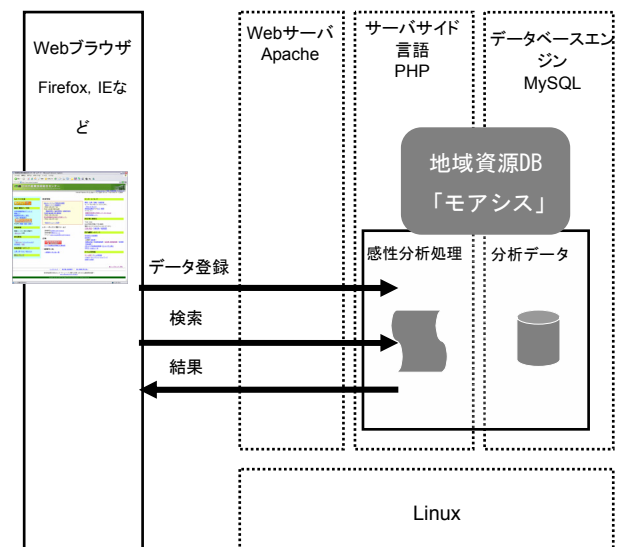


図1 システム構成図

2.2 初期データ収集

初期データの収集にあたっては、以下の情報源を用いた。

- ・みやぎデジタルフォトライブラリ⁶ 約 1300 件
- ・宮城県内地理情報(地名等)
- ・9 分類手法に含まれる言語⁷ 117 言語

これらを後述する手法にて多次的に動的関連付けを行うしくみを開発した。

2.3 データ入力のしくみと特徴

本システムの特長は、入力する時間を圧倒的に短縮する独自のインタフェースを採用していることである。従来型のいわゆる一般的なデータベースは、全方位網羅型であり、必要と思われる情報を事前に十分に用意しておくことが必要であった。しかし、実際、何らかのデータベースを構築しようとした際には、たいていの場合、それらの情報は入力されずに、使われないシステムとなってしまうことが多い。こうした現状を踏まえ、本システムの構築にあたっては、入力を極力簡素化し、さらに、入力されたデータを徹底的に使いこなすしくみを開発した。データベースにデータが存在しないことが前提であるとの割り切った設計アプローチである。そのことにより、データの入力が促進され、データ蓄積の好循環が生まれている。商品開発の現場においては、予算も時間も限られている。その限られた場面において、最大限の効果を発揮するしくみとなっている。

1 情報あたりの入力時間は 1 分以内を目標に開発しており、慣れると実際に 1 分以内での入力が可能になる。

2.4 データ出力のしくみと特徴

本システムでのデータ出力は、前述の通り、小さなデータを多様に関係づけ、多様な出力を行う特徴を持っている。

分析処理の概要としては以下の通りである。

- 1) 入力文の形態素解析による細分化と単語の紐付け
- 2) 感性言語情報空間による多次元分析
- 3) 地理的情報空間による多次元分析
- 4) 入力された情報同士での多次元分析

また、以下の表示機能を盛り込むことで、発想やひらめきを阻害する要素を極力排除している。

- 1) 用途に応じたデータの多様な表示スタイル
- 2) 外部 WebAPI 活用による印象情報の補足
- 3) 気になった情報を関連的に次々たどる機能と速度

分析処理の特徴のひとつに、感性工学的手法による多次元関連づけがある。その多次元状態をここでは、感性空間と呼ぶことにする。初期状態としては、宮城県内地理情報と 9 分類手法の言語体系をオントロジとして感性空間に投入してある。感性言語情報空間および地理的情報空間らに実質的な差異は無く、それらはシームレスに結合される。つまり、例えば、「りんご」という情報を表現しうる周辺語としては、産地的な地理情報が最も近接する可能性もあるが、他の形容詞が近接する可能性もある。それらを全てカテゴリ分類しない状態で近接度を比較することで、あるものは地理情報が最も近接し

ているものもあるだろうし、またあるものはある形容詞と深く結びつくかもしれない。実際の商品開発においては、ジャンルに関係なく特徴を把握することが必要であることも背景にある。

3. システム画面概要

3.1 モア시스について

本システムには、もっともっと(more)アイデアが出てくるシステム(system)であるようにという思いを込めて、MORESYS(モア시스)と命名した。



図 2 モア시스ロゴ

3.2 トップページ

トップページは、非常にシンプルな構造になっている。検索用の入力欄がひとつと、データ登録ページへのリンクのみで構成されている。

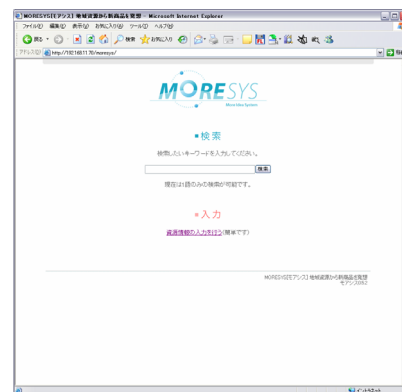


図 3 モアシストップページ

検索語入力欄に入力された語を元に検索を行うが、第一段階の検索ではテキストの部分一致での検索が行われる。検索結果が複数ある場合には、結果一覧を表示し、そこから詳細画面へ遷移する。もし検索結果が 1 つである場合は、自動的に詳細表示画面へ遷移する。

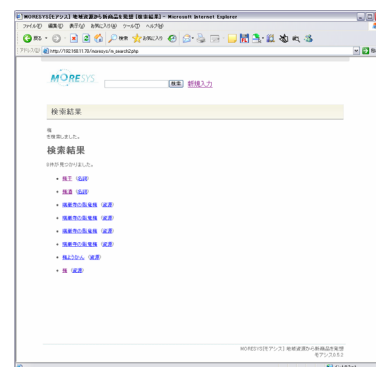


図 4 テキスト部分一致検索結果

3.3 詳細情報画面

3.3.1 詳細情報画面概要

詳細情報画面は、非常に情報量が多くなるために一部スクロールして閲覧することになる。

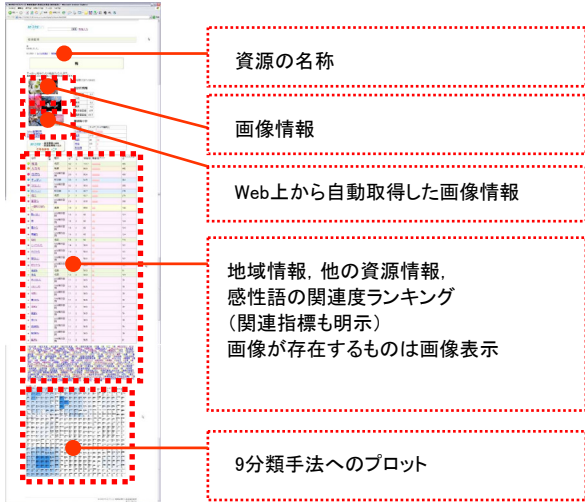


図5 出力画面概要

ここで、「Web 上から自動取得した画像情報」は大手検索エンジンが提供している画像検索 WebAPI を JavaScript を用いてコールし、返り値の XML を加工することで実現している。広い概念としてはいわゆるマッシュアップとよばれ方向性である。本システムにおいては、Yahoo 画像検索 API⁸ と Ajax 通信処理ライブラリ⁹を用いて、出力する語に基づき、検索エンジン画像を取得に行き、それを表示する。もちろん、モアシス上にユーザーが画像を登録していた場合はそれを表示する。ただし、多くの現場的な局面においては、入力時に画像登録は行わないと想像されることから、既存の Web リソースを活用することで画像イメージの補完を行っている。

3.3.2 関連情報ランキング

検索対象となった語と、その周辺語の情報はリアルタイムにランキングされ表になる。前項で述べたように、地理情報や感性情報などが分け隔て無くランキングされる。このことにより、複数の情報を瞬間的に群として捕らえることができる。ランキングには、独自算出式による「スコア」から各関係情報同士の偏差値が算出され、各周辺情報と検索対象語とのつながり階層を表す「レベル」とともに表示される。

名称	画像	種別	スコア	レベル	偏差値	偏差値グラフ	モアシススコア
梅酒		名詞	43	1	101.7		480
丸森町		地理	41	1	98.8		445
自然な		9分類形容詞	38	1	95.6		406
ずばい		形容詞	38	1	94.5		394
うれしい		9分類形容詞	32	1	85.8		300
おいしい		形容詞	3	1	83.7		279
梅干		名詞	3	1	83.7		279
豪華な		9分類形容詞	29	1	82.6		288
一番町の賑わい		資源	18	2	85.6		144
酔っ払い		9分類形容詞	16	2	63		124
豊		9分類形容詞	16	2	63		124
豊かな		9分類形容詞	16	2	63		124
豊饒な		9分類形容詞	16	2	63		124
仙伝		名詞	15	2	62		116
こってりした		9分類形容詞	14	2	59.8		101
のどかな		9分類形容詞	14	2	59.8		101
暖かい		9分類形容詞	14	2	59.8		101
軽やかな		9分類形容詞	14	2	59.8		101
油断		名詞	13	2	58.3		91
有名な		名詞	13	3	58.3		104
めり込んだ		9分類形容詞	11	2	56.5		79

図6 関連語リスト

各値の表す意味は以下の通りである。
「スコア」・・・関連近接度。情報種別によって異なる重み係数および世代間減衰係数により算出
「レベル」・・・情報のつながり世代数(大きいほど遠い)
「偏差値」・・・周辺情報間における特徴突出傾向
これら3値を読み解いていくと理解に時間を要し、発想が損なわれる可能性があるため、これら3値を1値で把握可能にした「モアシススコア」を独自式にて算出し、モアシススコアの大きさを文字と画像の球の大きさで表し、情報種別を行の色で表している。こうして限られた画面において情報を端的に伝える工夫を施している。

3.3.3 9分類手法へのプロット画面

現在リストアップされた周辺情報が117の感性語に含まれている場合、それらを重ね合わせた状態で表示する。色味の強いところが強く現れているところである。このことにより、検索対象とした語が感性語としてはどのようなイメージを持っているかということが直感的に瞬時に把握できる。また、他の情報の可視化状況と比較することも容易である。

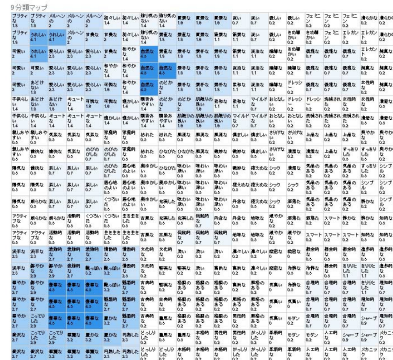


図7 9分類手法へのプロット画面

4. 情報入力画面

4.1 入力画面概要

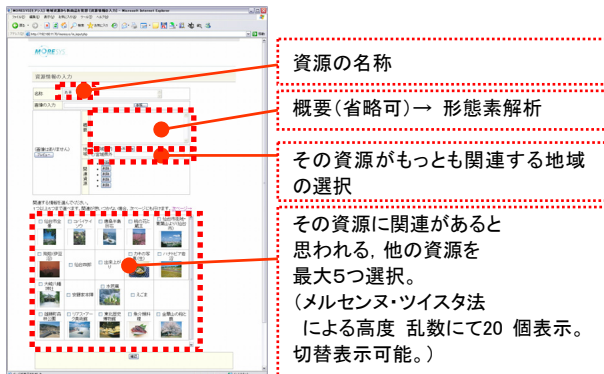


図8 入力画面概要

入力項目は、以下の通りである。

- 1) 資源情報の名称
- 2) その概要文
- 3) その画像
- 4) その資源情報が最も関連する地域選択
- 5) 関連すると思われる他情報5つ選択

そのうち、必須項目は 1)と 5)のみである。概要の欄に入力された文章は形態素解析システム「茶筌」¹⁰により単語に細分化され、形容詞と名詞を登録し、資源情報の名称との紐付けが自動的に行われる。細分化された単語が既に本システム上に存在する場合には、スコアの加算のみが行われる。4)にて選択された地域名は、既に地域情報としてオントロジが形成されていることから、地域との関連性のリアリティが向上する。

そして、本システムの入力を軽減するもうひとつの手段である「他の資源との関連を選択する」入力欄であるが、これは既に本システムに登録されている情報をメルセンヌ・ツイスタ (Mersenne twister) 法¹¹を用いてランダムに表示し、最大 5 つまで選択できるようにしたものである。これによって表示されたデータ群から、ショッピングカート形式で 5 つまで選択可能である。1画面には 20 個の他の資源情報が掲示されるが「関係がある」という情報がない場合には、20 個の情報を全部入れ替えることもできるなど、操作に極力不都合のないしくみを開発した。

5. 商品開発現場への適用

5.1 本システムの現場での使用と評価

本システム「モアシス」を実際に商品開発現場のチームに商品企画会議にて使用していただき、効果測定を行った。地域の農業系技術者の方、役場の方、食品製造販売会社経営者などの方々 5 名に 10 分間モアシスを

使用していただき、モアシスの出力結果を参考にしながらマンダラート¹²に記入する方法でアイデア出しを行った。

その使用の後、商品企画ディスカッションを行った。そしてその後に、モアシスに対してのアンケート記入による調査を行った。アンケート結果からは、「シンプルで使いやすい」「予想外の言葉が出てきて面白い」などの好意的な意見が多く、また、「発想支援に役立つ」との意見が全員から挙げられている。限られた時間、限られた人数においては、思考を妨げない程度のツールを使う事によって発想が促進されることを実感していただく事ができている。

5.2 発想結果の利用

前項で行った商品企画会議をさらに進め、実務的な検討を行った後、実際に 1 商品を商品化することができた。最終的な商品としては、梅を用いたソフトクリームとなったが、その実現にあたっては、原材料の有効利用に関する技術的課題解決および、梅を連想させる色彩調査なども行った。つまり、商品コンセプト主導による、必要な技術を活用する方式の商品づくりが実現できたのではないかと考える。よって、その商品開発に必要な十分レベルの技術検討を行うことができた。

6. 結言

本システムは、地域特性を生かした商品開発支援を目的に開発したが、汎用的に応用可能なものである。

感性的関連性を活用することで、データ入力の負荷を低減することを実現しており、事前調査に時間も費用もかけられない場合などのアイデア展開に活用できる。

参考文献

- ¹伊藤利憲, 萱場, 伊藤克利:「感性的商品開発支援ソフトウェア『モアシス』の開発」第 8 回感性工学会大会予稿集, 2006, p135
- ² The Apache Software Foundation: <http://www.apache.org/>
- ³ PHP: Hypertext Preprocessor: <http://www.php.net/>
- ⁴ MySQL AB: <http://www.mysql.com/>
- ⁵ RedHat 社 Web サイト: <http://www.jp.redhat.com/>
- ⁶ みやぎデジタルフォトライブラリー: <http://digi-photo.pref.miyagi.jp/>
- ⁷ 宮内, 大淵:「117 言語によるイメージ分析手法のシステム開発 - 感性評価手法の理論とプロセス-」, 第 7 回感性工学会大会予稿集, 2005, p279
- ⁸ Yahoo!デベロッパーネットワーク: <http://developer.yahoo.co.jp/search/image/V1/imageSearch.html>
- ⁹ Kawa.netxp [ajax] JKL.ParseXML/ajax 通信処理ライブラリ: <http://www.kawa.net/works/js/jkl/parsexml.html>
- ¹⁰ ChaSen's Wiki: <http://chasen.naist.jp/hiki/ChaSen/>
- ¹¹ Mersenne Twister Home Page: <http://www.math.sci.hiroshima-u.ac.jp/~m-mat/MT/mt.html>
- ¹² 加藤 昌治:「考具」ティビーエスブリタニカ, 2003

組込みシステム向けミドルウェアの開発

今井和彦*・岩沢正樹*・堀豊*
*機械電子情報部

一般に組込みシステムの開発効率を向上するにはソフトウェア部品の再利用が有効である。本研究では、重要なミドルウェアの1つである組込みシステム向けファイルシステムを開発し、読み出し機能を実現した。

キーワード：組込みシステム、ミドルウェア、再利用性、開発効率、ファイルシステム

1. 緒言

複雑化する製品開発において組込みソフトウェアの開発が製品の付加価値、ひいては市場競争力を左右する決定的な要因になってきている。こうした背景から、組込みシステムは年々、指数関数的に大規模化、複雑化しているが、一方ではビジネス的な観点から開発期間は逆に短縮される傾向にあり、開発現場では非常に大きな問題になっている。

一般に、組込みソフトウェアの開発期間を短縮するにはソフトウェア部品の利用が効果的であることが知られている。組込みソフトウェアの構造を図 1 に示す。OS とアプリケーションの間にハードウェア独立なミドルウェアの層を設け、よく利用される機能を実装している。アプリケーション開発時には、ミドルウェアを活用することにより、新規開発部分を極力減らし、開発効率を上げることができる。代表的なミドルウェアにはネットワーク・プロトコルスタックの TCP/IP やファイルシステムが挙げられる。

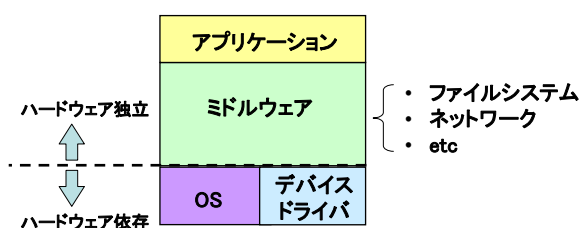


図 1 組込みソフトウェアの構成

これまで当センターでは、TOPPERS プロジェクト¹⁾と共同でリアルタイム OS の開発および公開を行ってきた。一方、代表的なソフトウェア部品である TCP/IP プロトコルスタックは苫小牧高専から TINET がフリーソフトウェア

として発表されている。²⁾

本研究では、TCP/IP プロトコルスタックと同様に重要なミドルウェアの1つである組込みシステム向けファイルシステムを開発し、読み取り機能を実現した。また、サブテーマとして、PCI バス・デバイスドライバの開発も行った。

2. 開発方法

2.1 ファイルシステム方式の選定

組込みシステム向けファイルシステムに求められる条件を表 1 に示す。パソコン用のファイルシステムとは異なる観点から検討する必要があることが分かる。技術移転先として想定している県内企業では小規模なシステム開発が多いため、システム規模や生産数量などのファクターも考慮している。

表 1 組込みシステム向けファイルシステムに求められる条件

オーバーヘッド	<ul style="list-style-type: none"> ・実行時のオーバーヘッドが少ないこと ・メモリ消費量が少ないこと
移植性	<ul style="list-style-type: none"> ・デバイス依存部分が分離されていること
ライセンス	<ul style="list-style-type: none"> ・2次利用可能なこと ・このミドルウェアを使用したソフトウェアや派生物に対して、ソースコードの開示義務がないこと
記録メディア	<ul style="list-style-type: none"> ・製品開発および製造販売において、ライセンス料が発生しないこと ・少量でも入手可能なこと ・将来的にも長期に渡って、供給が続くこと
ファイルシステム方式	<ul style="list-style-type: none"> ・パソコンでも読み書きできること

・堅牢性: (できれば) 書き込み途中で電源が切れても、ファイルを復旧できること

ファイルシステムとして、FAT16 (FAT:File Allocation Table)を採用した。FAT16 はパソコンで広く普及したファイルシステムであり、これにより、デジカメに代表される組込み製品とパソコンとの間のファイル交換を容易に行うことができる。ファイルシステムの利用例を図 2に示す。

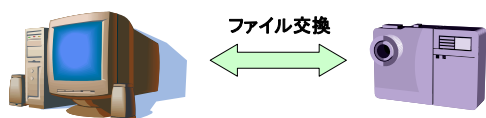


図 2 ファイルシステムの利用例

2.2 メディアの選定

記録メディアとして、コンパクト・フラッシュ (CF)^{3), 4)}を採用した。他の候補として、スマートメディア⁵⁾、SD メモリカード⁶⁾、マルチメディアカード⁷⁾などの規格も検討したが、CF 以外はいずれも製品開発するのにライセンス料や年会費などのコストが発生するため、地域企業への技術移転には不適と判断した。また、地域企業では少量生産のケースも多く、少数ロットでの入手性も考慮した。

2.3 開発方針

既存のファイルシステム実装のライセンス一覧を表 2に示す。

表 2 既存のファイルシステム実装のライセンス一覧

名称	ライセンス	派生物のソースコード公開義務
UNIX 系 OS に含まれているファイルシステム		
FreeBSD ¹⁶⁾	BSDライセンス ²⁰⁾	なし
Linux ¹⁷⁾	GPL ¹⁹⁾	あり
スタンドアローン型		
FreeDOS ¹⁸⁾	GPL	あり
dostools ³¹⁾	GPL	あり
MES ²²⁾ (H8/OS)	GPL	あり
FFS ^{23), 24)}	独自ライセンス	2次利用不可、かつ再配布不可

BSD:Berkeley Software Distribution License

GPL:GNU General Public License

DOS:Disk Operation System

MES:Micro Embedded System

FFS:FAT File System

当初はライセンス上の観点から FreeBSD¹⁶⁾に含まれるファイルシステムを組込みシステム用に移植することを予定していたが、

- ・UNIX 系 OS では、ファイルシステムが OS の根幹を成しており、OS からの分離が難しい (UNIX では、すべてのデバイスをファイルとして扱っている。)
- ・汎用性重視で、組込みシステムにはオーバーヘッドが大きい
- ・動的メモリを前提にしている

などの問題があり、移植はせず、フルスクラッチでの開発を行う方針とした。これに伴い、調査を行った要素技術を表 3に示す。

表 3 ファイルシステム開発で必要となる調査項目

記録メディア
<ul style="list-style-type: none"> ・比較項目 <ul style="list-style-type: none"> ・技術情報の入手性、ライセンス料 ・デバイスの入手性、普及状況 ・検討した規格 <ul style="list-style-type: none"> ・コンパクト・フラッシュ CF^{3), 4)} ・スマート・メディア⁵⁾ ・SD メモリカード⁶⁾ ・マルチメディア・カード⁷⁾
コンパクト・フラッシュ CF^{3), 4)}
<ul style="list-style-type: none"> ・接続モード (規格) の比較検討 <ul style="list-style-type: none"> ・PC カード ATA ・TrueATA <ul style="list-style-type: none"> ・デバイスの普及状況調査 ・書き換え回数制限・検討
評価ボードの I/F 仕様⁹⁾
<ul style="list-style-type: none"> ・アドレスマッピング ・エンディアン ・アクセス速度 ・キャッシュ制御
PC カード・ドライバ
<ul style="list-style-type: none"> ・PCMCIA 仕様¹⁰⁾ <ul style="list-style-type: none"> ・接続モード <ul style="list-style-type: none"> ・メモリカードモード ・I/O カードモード ・初期化シーケンス <ul style="list-style-type: none"> ・カード種別認識 ・サポートする機能の検討 ・PC カードコントローラデバイスの仕様⁸⁾ <ul style="list-style-type: none"> ・アクセス速度

<ul style="list-style-type: none"> ・メモリ・ウィンドウ ・既存ソフトウェアの調査^{10), 11)} ・OSとの整合性検討^{25), 26), 27), 28), 29), 30)}
ATAドライバ
<ul style="list-style-type: none"> ・IDE/ATA仕様^{12), 13)} <ul style="list-style-type: none"> ・サポートする機能の検討 ・転送モード <ul style="list-style-type: none"> ・PIOモード 0~4 ・Single word DMAモード 0~2 ・Multi word DMAモード 0~2 ・Ultra DMAモード 0~6 ・CFモード固有の仕様調査 ・HDDの技術的歴史
<ul style="list-style-type: none"> ・既存ソフトウェアの調査^{12), 16)} ・OSとの整合性検討^{25), 26), 27), 28), 29), 30)}
FATファイルシステム
<ul style="list-style-type: none"> ・FAT仕様調査、選定^{14), 15), 23), 24)} <ul style="list-style-type: none"> ・FAT12 ・FAT16 ・FAT32 <ul style="list-style-type: none"> ・記録容量 ・将来的な拡張性の検討 共通要素の抽出 ・既存ソフトウェアの調査^{16), 17), 18), 22), 23), 24)}

2.4 開発機材

開発に用いた機材の諸元を図3および表4に示す。PCカード(PCMCIA)アダプタを介して、コンパクトフラッシュをスロットに挿入し、評価ボードに取り付ける構造になっている。

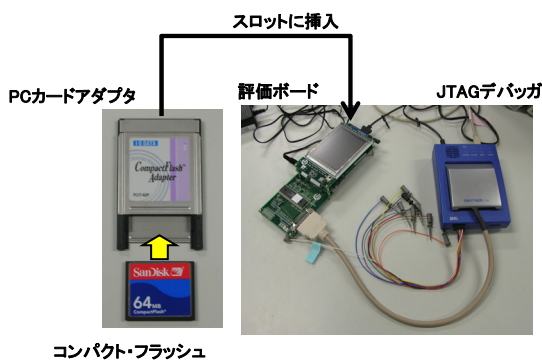


図3 開発機材

3. 開発結果及び考察

PCMCIAドライバ、ATAドライバ、FAT16に準拠したファイルシステムをフルスクラッチで開発し、ファイルの読

み出し機能を実現した。本ファイルシステムは、ATAコントローラを介して物理メディアにアクセスする方式を採用しているため、ATA I/Fに接続できる物理メディアであれば、比較的容易に対応できる。開発したファイルシステムが実行されている様子を図4に示す。予め、コンパクトフラッシュに書き込んであるテキストファイルを読み出すことに成功した。

表4 開発機材・諸元

種別	型番	メーカー (開発元)
ターゲット環境		
プロセッサ	SH3(SH7727)	(株)ルネサステクノロジ
ボード	MS7727CP01	(株)日立超LSI
PCMCIAコントローラ	MR SHPC-01V2	丸文(株)
リアルタイムOS	TOPPERS/JSPカーネル 1.4.2	TOPPERSプロジェクト
ホスト環境		
コンパイラ	gcc-2.95.3	GNU
JTAGデバッガ	PARTNER-Jet	京都マイクロコンピュータ(株)

開発したファイルシステムで読み出した結果

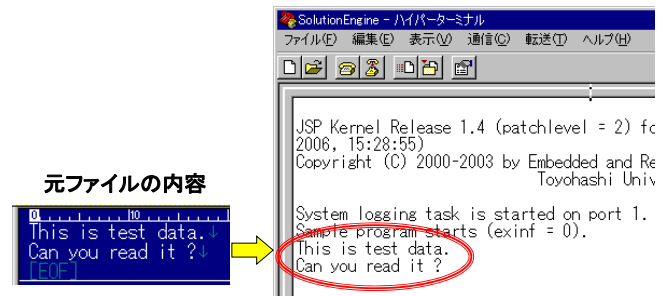


図4 実行結果

本研究により、リアルタイムOS、TCP/IPプロトコルスタック、ファイルシステムの主要なソフトウェア部品がそろい、組込みシステム用プラットフォームとしての適用範囲が大幅に広がる。そのため、県内企業にとって利用しやすいものになり、技術移転が促進されることが期待できる。具体的には県内企業を対象とした技術改善支援などのサービス業務、Webサイトへの掲載等のプロモーション活動、組込みソフトウェア研究会((財)みやぎ産業振興機構 主催)における技術セミナー、産業技術連携推進会

議 組込み技術研究会における若手技術者育成セミナー等により積極的に開発成果の普及啓蒙を図る。

4. 結言

組込みソフトウェアの開発効率を向上することを目的に組込みシステム向けファイルシステムを開発し、読み出し機能を実現した。

書き込み機能については平成 17 年度からの研究事業「地域企業向け組込みシステム用プラットフォームの構築」にて引き続き開発を行っている。

半導体技術の進展による記録メディアの大容量化に伴い、今後は FAT16 の上限サイズ³⁰⁾である 2GB 以下のメディアが入手困難になると予想される。そのため、FAT32 への対応が必須となる。

付録 PCI バス・デバイスドライバ

サブテーマとして、PCI バスのデバイスドライバも開発したので、開発機材を図 5 と表 5 に示す。PCI バスを経由して LED が点灯できるまで、実機上で動作確認している。

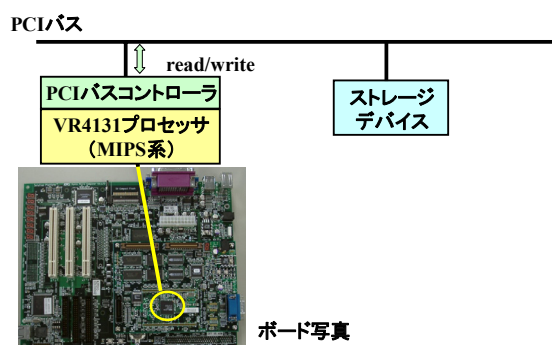


図 5 開発機材

表 5 開発機材・諸元

種別	型番	メーカー (開発元)
ターゲット環境		
プロセッサ	MIPSIII (VR4131)	日本電気(株)
ボード	Solution Platform for VR4131	京都マイクロコン ピュータ(株)
PC カードアダプ	PCCF-ADP	I・O DATA

タ		
コンパクトフラッシュ	64MB Compact Flash	SanDisk
リアルタイム OS	TOPPERS/JSP カーネル 1.4.1	TOPPERS プロジ ェクト
ホスト環境		
コンパイラ	gcc-3.3.2	GNU
JTAG デバッガ	PARTNER-J	京都マイクロコン ピュータ(株)

参考文献

- 1) TOPPERS プロジェクト公式サイト
<http://www.toppers.jp/>
- 2) 阿部司 :ITRON TCP/IP V4 の開発, 平成 15 年度
地域新生コンソーシアム事業「組込みシステム・オー
プンプラットフォームの構築と実用化開発」成果報告書
(2003), p.3-2-4
- 3) CompactFlash Association :
<http://www.compactflash.org/>
- 4) wiki-osdev CompactFlash のページ:
[http://community.osdev.info/index.php?Compact
Flash](http://community.osdev.info/index.php?CompactFlash)
- 5) SSFDC フォーラム:
<http://www.ssfdc.or.jp/>
- 6) SD Card Association :
<http://www.sdcard.org/>
- 7) MultiMediaCard Association (MMCA):
<http://www.mmca.org/home>
- 8) MR SHPC-01V2 V2T-F アプリケーションマニュアル,
丸文(株), Rev1.05(2004)
- 9) SH7727 T-Engine Board(MS7727CP01)取扱説明
書,(株)日立超 LSI システムズ, 第三版(2002)
- 10) PC カード/メモ리카ードの徹底研究, CQ 出版
TECH I Vol.14 (2002)
- 11) Linux PCMCIA プログラマの手引き
[http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/PCMCIA-PRO
G.html](http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/PCMCIA-PROG.html)
- 12) ATA(IDE)/ATAPI の徹底研究, CQ 出版 TECH I
Vol.10(2001)
- 13) IEEE : Information Technology -AT Attachment
with Packet Interface Extension, Revision 18(1998)
- 14) Microsoft Corporation : Microsoft Extensible
Firmware Initiative FAT32 File System Specification
Version 1.03, 2000
[www.microsoft.com/whdc/
system/platform/firmware/fatgen.mspx](http://www.microsoft.com/whdc/system/platform/firmware/fatgen.mspx)

- 15) Filesystems HOWTO
<http://www.linux.or.jp/JF/JFdocs/Filesystems-HOWTO.html#toc3>
- 16) The FreeBSD Project (Japan)
<http://www.jp.freebsd.org/>
- 17) 日本の Linux 情報
<http://www.linux.or.jp/>
- 18) The FreeDOS Project
<http://www.freedos.org/>
- 19) GPL ライセンス
<http://www.gnu.org/licenses/licenses.ja.html>
- 20) BSD ライセンス
<http://www.opensource.jp/licenses/bsd-license.html>
<http://www.freebsd.org/copyright/freebsd-license.html>
- 21) BSD ライセンスが抱える問題
<http://www.mirror5.com/philosophy/bsd.ja.html>
- 22) 三岩幸夫: Micro Embedded System/MES Ver2.3
<http://mes.sourceforge.jp/mes2/index-j.html>
- 23) 大貫広幸: “需要が高まるファイルシステムの実践的研究”, CQ 出版 Interface 7月号(1991), p55
- 24) 大貫広幸: “移植性を重視したファイルシステムの作成法”, CQ 出版 Interface 9月号(1998), p81
- 25) TOPPERS プロジェクト: TOPPERS/JSP カーネル Release 1.4.2, (2005)
<http://www.toppers.jp/jsp-kernel.html>
- 26) TOPPERS プロジェクト: TOPPERS/JSP カーネル Release 1.4.2 ユーザズマニュアル, (2005)
- 27) TOPPERS プロジェクト: TOPPERS/JSP カーネル Release 1.4.2 ユーザズマニュアル SH3/SH4 ターゲット依存部, (2005)
- 28) トロン協会: μ ITRON4.0 仕様書 (Ver. 4.02.00), (1999)
<http://www.ertl.jp/ITRON/SPEC/mitron4-j.html>
- 29) トロン協会: デバイスドライバ設計ガイドライン WG 中間報告書 -DIC アーキテクチャの提案-, (1999)
<http://www.ertl.jp/ITRON/GUIDE/device-j.html>
- 30) HDD 認識の壁
http://www.h5.dion.ne.jp/~morry/HDD_case/limit.html
- 31) Wikipedhia: RaWrite のページ
<http://en.wikipedia.org/wiki/WinRaWrite>

食と環境リサイクル技術に関する調査研究

一超臨界流体抽出技術による農水産廃棄物の有用成分活用可能性調査一

佐藤信行*・毛利哲*・鈴木康夫*

高橋麻耶子**・渡辺浩基**・吉川順子**・猪股宏**

*食品バイオ技術部・**国立大学法人東北大学工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター

干柿を生産する際に廃棄物となっている柿果皮の有効利用について検討を行った。柿果実にはカロテノイドが豊富に含まれていることが知られているため、柿果皮からのカロテノイド、特にβ-クリプトキサンチンの超臨界二酸化炭素抽出について検討を行った。その結果、柿果皮抽出物をけん化したのちに、超臨界二酸化炭素処理することにより、β-クリプトキサンチンをβ-カロテンやリコペンから効率的に分離できることを見出した。

キーワード：柿、果皮、カロテノイド、β-クリプトキサンチン、カロテン、リコペン、けん化、超臨界流体、二酸化炭素

1. 緒言

宮城県南部は、柿の産地として知られており、干柿が盛んに生産されている。干柿を作る際には、果皮を剥いて乾燥するため、その果皮が廃棄物として排出される。柿果肉には、β-カロテンやβ-クリプトキサンチンをはじめとするカロテノイド色素が豊富に含まれていることが知られており¹⁾、柿果皮にはさらに多量の色素の含有が予想される。特に、β-クリプトキサンチンは、疫学調査により発がんの抑制作用が指摘されており、近年注目を集めている²⁾³⁾。そこで本研究では、食品廃棄物である柿果皮から、カロテノイド、特にβ-クリプトキサンチンの分離について検討を行った。

2. 柿果皮成分の測定

2.1 試料組成の検討

平成14年産の宮城県伊具郡丸森町産の蜂屋柿の果皮を凍結保存したものを真空凍結乾燥し、フードプロセッサーで粉砕して用いた。

真空凍結乾燥柿果皮の有機溶媒分画をブライ・ダイヤー法⁴⁾に準じて行った。

粉砕した真空凍結乾燥柿果皮20gをクロロホルム/メタノール/水=2/1/0.8(v/v/v)の溶液500mlに常温で浸漬して抽出を行った。ブフナー漏斗により吸引濾過して濾液を得た。残渣に上記のクロロホルム/メタノール/水溶液を再度添加して同様にして濾液を得た。合計3回行った濾液を合わせて、濾液と同体積のクロロホルム/水

=1/1(v/v)溶液を添加してよく振り混ぜた。この溶液を遠心分離により上層と下層に分けた。上層は、ロータリーエバポレーターを用いて乾固したのち、メタノールおよびヘキサンを等体積添加した。この液を分液漏斗により上層(ヘキサン相)と下層(メタノール相)とに分けた。

ヘキサン相とメタノール相とをそれぞれ減圧濃縮したのち、真空乾燥し秤量した。

クロロホルム/メタノール/水での抽出液を分離した下相(水相)は、真空凍結乾燥して秤量した。

残渣についても、真空凍結乾燥後秤量した。

2.2 結果と考察

表1及び図1に、真空凍結乾燥柿果皮の構成比率を示す。

表1 柿果皮の構成比

柿果皮供試量	20 g	100.0 %
ヘキサン相(単純脂質)	0.044 g	0.2 %
メタノール相(複合脂質)	0.198 g	1.0 %
水相(水溶性成分)	11.79 g	59.0 %
残渣(不溶性成分)	7.5439 g	37.7 %
消失	0.4241 g	2.1 %
収量	19.5759 g	97.9 %

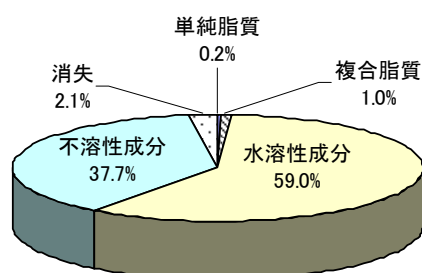


図1 真空凍結乾燥柿果皮の有機溶媒での分画結果

柿果皮の真空凍結乾燥物の約 6 割が水溶性成分であり、不溶性成分は 4 割であった。脂質は約 1%であった。

3. 超臨界流体処理の検討

3.1 実験

3.1.1 試料の調製

平成 16 年の宮城県伊具郡丸森町産の蜂屋柿の果皮を凍結保存したものを真空凍結乾燥し、フードプロセッサーで粉碎して用いた。凍結乾燥柿果皮の加熱減量は、130℃ 3 時間において、16.8%であった。また、最高温度 600℃ 8 時間の電気炉による強熱残分は、3.2%であった。

3.1.2 有機溶媒抽出

真空凍結乾燥柿果皮 100g に対してヘキサン 500ml を加え、抽出を行った。抽出液をろ紙にて濾別した。残渣に対して同様にヘキサンで 2 回繰り返して抽出を行い、合計 1.5l のヘキサンでの抽出を行った。抽出操作は室温にて行った。抽出液を水浴の温度 40℃としてロータリーエバポレーターにより濃縮乾固した。乾燥物をクロロホルムに溶解し、100ml に定容し、試料溶液を得た。

ヘキサン抽出と同様にアセトンで抽出を行い、試料溶液を得た。

真空凍結乾燥柿果皮 100g に対してクロロホルム/メタノール(2/1(v/v))溶液を加え、抽出を行った。抽出液をろ紙にて濾別した。濾液を 0.8%(w/v)KCl 水溶液 100ml とともに振とうして、分液漏斗により下層を得た。残渣に対して同様に2回繰り返して抽出を行った。分液漏斗で得た下層を合わせて、ヘキサンによる抽出と同様にして濃縮乾固した。乾燥物をクロロホルムに溶解し、100ml に定容し、試料溶液を得た。

真空凍結乾燥柿果皮 1g にエタノール 10ml 及びピロガロール 3g を添加し、ケイ砂とともに乳鉢ですりつぶしてカロテノイドを抽出した。抽出液をガラスフィルターで

濾別して濾液を得た。残渣にエタノールを添加して、磨砕、抽出及び濾別を数回繰り返して行った。濾液を合わせて、エタノールで 100ml に定容し、カロテノイド含有量測定用試料とした。

3.1.3 乾燥試料の調製

ヘキサン、アセトン、及びクロロホルム/メタノール(2/1(v/v))溶液によって抽出した試料溶液をそれぞれ窒素気流下で乾固した。さらに、真空乾燥を行って固形試料とした。

3.1.4 けん化試料の調製

ヘキサン、アセトン、及びクロロホルム/メタノール(2/1(v/v))溶液によって抽出した固形試料をそれぞれ、3wt%ピロガロール/エタノール溶液で溶解し、KOH を添加した。溶解した液に 60wt%KOH 水溶液1mlを添加したのち、56℃の水浴でけん化処理した。けん化処理した溶液を冷却して、1wt%の NaCl 水溶液及び 2-プロパノールを添加した。さらに、酢酸エチル/ヘキサン 1/9(V/V)溶液を添加して、振とうし、遠心分離して上澄みを得た。下層には、酢酸エチル/ヘキサン 1/9(V/V)溶液を再度添加し、遠心分離して上清を得た。これを 2 回繰り返して、全ての上清を合わせて、窒素気流下で乾固し超臨界流体処理用試料とした。

3.1.5 超臨界流体処理

超臨界流体処理は、流通式の実験装置を用いて行った。二酸化炭素を超臨界流体として用い、圧力 30MPa、温度 60℃として、5l/min 3 時間の超臨界流体処理を行った。

試料はけん化した抽出物及び未けん化の抽出物を用いた。

3.2 測定

3.2.1 HPLC 測定

ヘキサン、アセトン及びクロロホルム/メタノール溶液抽出による試料溶液を、それぞれ 2ml とり、窒素気流下で乾固した。乾燥物をピロガロール 3w/v%エタノール溶液に溶解した。溶解後、60w/v%KOH 水溶液 1ml 添加した後、56℃の湯浴で、けん化処理した。その後、冷水で冷却して 1w/v%の NaCl 水溶液 23ml及び 6ml の 2-プロパノールを添加した。さらに、酢酸エチル/ヘキサン(1/9(v/v))溶液を添加して振とうした。その溶液を遠心分離して、上澄みを得た。その下層に酢酸エチル/ヘキサン(1/9(v/v))溶液を添加して、同様にして上澄みを得ることを 2 回繰り返した。上澄みを合わせて、ロータリー

エバポレーターを用いて減圧乾固した。その後、エタノールに溶解して測定試料溶液とした。

HPLC 測定は、HITACHI Lachrom (D-7000, L-7300, L-7100, L-7420) を用いた。カラムは、ODS カラム (Wakosil II 5C18HG) を用い、溶離液として 50 μ g/ml の α -トコフェロールを含有するアセトニトリル/メタノール/THF 55/50/5 (v/v/v) 溶液を用いた。カラム温度は 40°C、検出波長は 455nm とした。

3.2.2 吸光光度測定

試料溶液を窒素気流下で乾固したのち、石油エーテルに溶解して測定溶液とした。濁りまたは浮遊物のあるときには遠心分離してポアサイズ 0.45 μ m のフィルターで濾過して測定に用いた。測定は、452nm における β -クリプトキサンチンの石油エーテル中での吸光光度係数 $E1\%/1cm=2386$ を用い、 β クリプトキサンチン換算による総カロテノイド測定を行った。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 溶媒の違いによる抽出率の差について

重量法による抽出率を図 2 に、吸光行動法による総カロテノイド (β -クリプトキサンチン換算) を図 3 に示す。

重量法による比較は、ヘキサン、アセトン、及びクロロホルム/メタノールの 3 種で行い、吸光光度法による比較では、ヘキサン、アセトン、クロロホルム/メタノール、及びエタノールの 3 種で行った。

重量法による抽出率は、ヘキサンを用いた場合の抽出率が最も少なく、アセトンを用いた場合が最も多くなった。ヘキサンでは、単純脂質のみが抽出され、アセトン及びクロロホルム/メタノールでは単純脂質と複合脂質が抽出されて、アセトンの場合はさらに水溶性成分の一部が抽出されているためと考えられる。

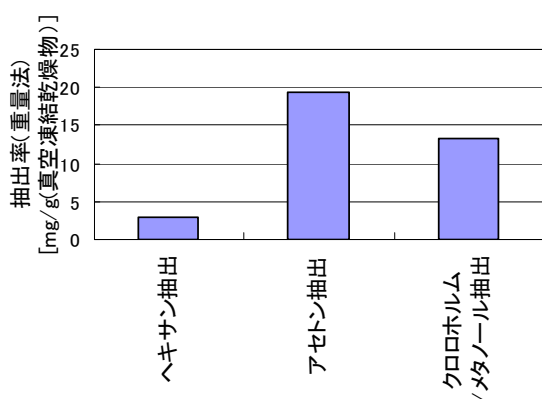


図2 抽出率(重量法)

吸光光度法による総カロテノイドの抽出率は、エタノールが最も多くなった。他の溶媒はほぼ同等であった。エタノールは磨砕により抽出したため抽出率が高かったものと考えられる。

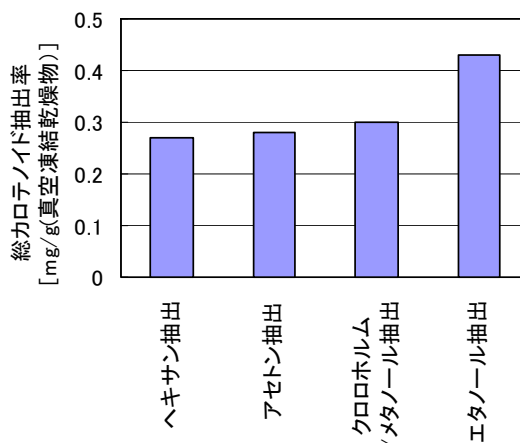


図3 総カロテノイド抽出率(吸光光度法)

3.3.2 検量線の作成

標準試料は、 α -カロテン (和光純薬工業株式会社製) の石油エーテル溶液 ($E1\%/1cm=2800$)⁵⁾、 β カロテン (和光純薬工業株式会社製) のシクロヘキサン溶液 ($E1\%/1cm=2450$)、リコペン (和光純薬工業株式会社製) のヘキサン/THF(95/5)溶液 ($E1\%/1cm=3450$)、 β -クリプトキサンチン (Extrathynthese 製) の石油エーテル溶液 ($E1\%/1cm=2386$) を用いた。それぞれ、0.1~4 μ mol/ml の溶液を調製して、検量線を作成し濃度の計算に用いた。

3.3.3 溶媒抽出物のカロテノイド種比

それぞれの溶媒で抽出した抽出物をけん化したものについて、HPLC 測定を行い、吸光光度による総カロテノイドに対する β -カロテン、 α -カロテン、リコペン、 β -クリプトキサンチンの比率を図 4 に示す。

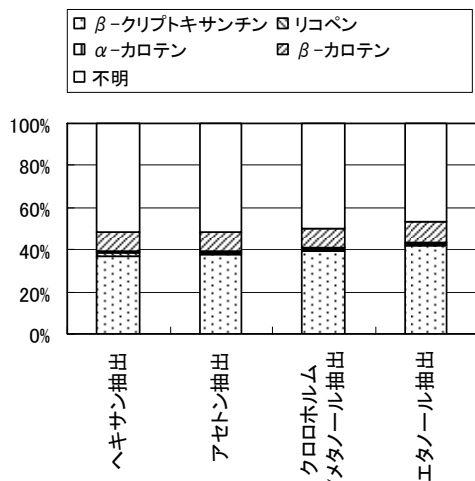


図4 抽出物中のカロテノイド種比 (HPLC/吸光度)

どの溶媒で抽出したのものについても、カロテノイド種の比率は同等であった。また、4種のカロテノイド以外のものが半分程度含まれていた。これは、ルテイン又はゼアキサンチンが主であると推測している。

抽出物重量はヘキサンによるものが最も少なかったが、カロテノイド含有率はヘキサンによるものが最も高かった。吸光度測定による総カロテノイドのうち、約4割がβクリプトキサンチンであった。

3.3.4 超臨界抽出処理の有無とけん化の有無が抽出率に与える影響の検討

ヘキサン抽出した抽出物について、けん化物と未けん化物の総抽出率(重量法)と総カロテノイド抽出率(吸光度法)について比較を行った。抽出率(重量法)と総カロテノイド抽出率を比較した結果を図5に示す。また、抽出物及びそれを処理したものの総カロテノイド含有率を図6に示す。

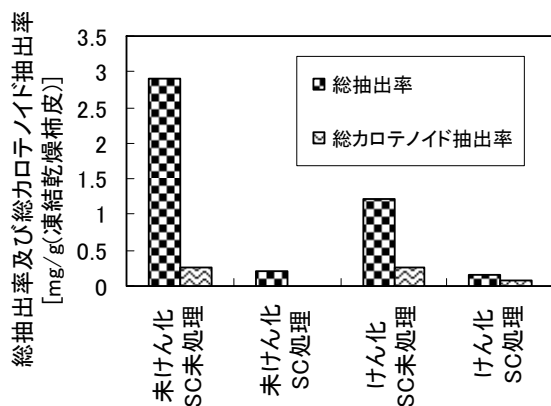


図5 ヘキサン抽出物の総抽出率と総カロテノイド抽出率

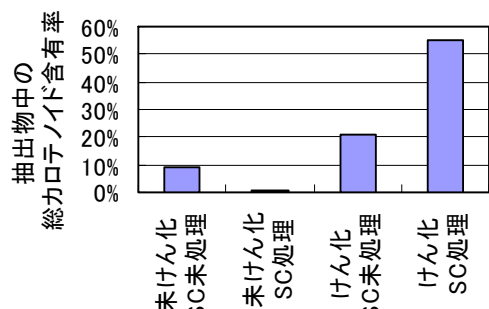


図6 ヘキサン抽出物の総カロテノイド含有率

ヘキサン抽出した抽出物中の総カロテノイド(吸光度法)は、約10%であったが、けん化することにより約20%となり、さらに超臨界二酸化炭素で処理することにより、抽出物中の総カロテノイドが約55%となった。一方、抽出物をけん化せず超臨界二酸化炭素で処理すると、カロテノイドはカロテノイド以外の成分とともに超臨界二酸化炭素に溶出し、抽出物にはほとんど残っていなかった。

3.3.5 けん化及び超臨界抽出処理が抽出物のカロテノイド種に与える影響の検討

ヘキサン抽出した抽出物及び、その抽出物のけん化物、さらにそのけん化物を超臨界二酸化炭素で処理したものの3種類について、HPLC測定により得たβ-カロテン、α-カロテン、リコペン、及びβ-クリプトキサンチンの4種のカロテノイドの構成比を、図7に示す。

けん化の前後では、4種のカロテノイドの構成比は変わっていなかったが、超臨界二酸化炭素で処理することにより、β-カロテン、α-カロテン、リコペンの構成比が低下して、β-クリプトキサンチンの構成比が上昇していることが分かった。

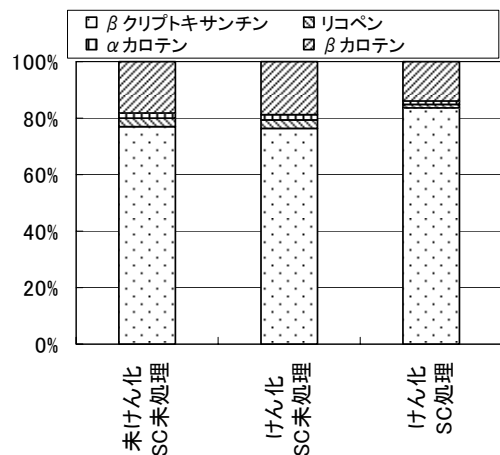


図7 抽出物中の4種のカロテノイドの構成比

3.3.6 総カロテノイド(吸光光度法)およびβ-クリプトキサンチンの抽出率及び収率

ヘキサン抽出物、そのけん化物、及びけん化物の超臨界二酸化炭素処理物について、β-クリプトキサンチン及び総カロテノイド含有率、及びエタノール抽出物を基準にしたそれぞれの収率を表2に示す。

真空凍結乾燥柿果皮に含まれていた総カロテノイド0.043%、及びβ-クリプトキサンチン0.018%を、ヘキサン抽出したのち、超臨界二酸化炭素で処理することにより、総カロテノイド55%、β-クリプトキサンチン18%の含有率の抽出物を得ることが出来た。

表2 抽出物中のβ-クリプトキサンチン及び総カロテノイド含有率

	含有率		収率	
	βクリプトキサンチン	総カロテノイド	βクリプトキサンチン	総カロテノイド
①エタノール抽出物(真空凍結乾燥柿果皮)	0.018%	0.043%	100%(基準)	
②ヘキサン抽出物	3.4%	9.3%	56%	63%
③けん化物	8.3%	20.7%	56%	58%
④超臨界二酸化炭素処理物	18%	55%	16%	21%

4. 結言

廃棄物である柿果皮から有機溶媒で抽出したのちけん化を行い、超臨界二酸化炭素で処理することにより、カロテノイドのうちキサントフィルであるβ-クリプトキサンチンをカロテンなどから効果的に分離することができた。

参考文献

- 1) 伊藤三郎：果実の科学，朝倉書店(1994)，p.99
- 2) Yuan JM. *et.al.*: Cancer Epidemiol Biomarkers Prev., 12,(2003), p.890-898
- 3) 矢野昌充：医学の歩み，204(1958)，p.45-49
- 4) 藤野安彦：生物化学実験法 9，学会出版センター(1983)，p.43
- 5) 財団法人日本食品分析センター編集：五訂 日本食品標準成分表分析マニュアルの解説，中央法規(2001)，p.131-138

機能性県産食品の開発

- XYZ 理論に基づく食品機能評価 -

毛利 哲・畑中咲子・薮 太郎・入江ルミ・鈴木康夫
食品バイオ技術部

当事業では三陸産ワカメの高付加価値化を目標に、抗酸化性等の健康機能性を指標として、素干しワカメと湯通しワカメでは生ワカメとほぼ同等の、塩蔵ワカメでは生ワカメの 1/10 程度の抗酸化性であることを見出し、抗酸化性の減少には塩蔵処理の影響が大きいことを見出した。

さらに、抗酸化性の保持できる加工法として素干し加工に着目し、素干し品の持つ豊かな風味を生かした「機能性＋風味」を保ったワカメ乾燥技術の開発を行い、以下の加工工程を提案した。

生ワカメ→青色光照射乾燥→加熱・殺菌→温風乾燥→乾燥ワカメ

この工程は、太陽光の代わりに人工光を用いて乾燥することで、遊離アミノ酸の増加をもたらすことができ、特にワカメの乾燥には人工光に青色光(中心波長域 435～480nm)を用いることによりワカメの遊離アミノ酸が増加し、緑色が保たれるという効果を持っている。

一方、機能性成分として海藻多糖類にも着目し、その含有量を、湯通し塩蔵ワカメの葉体と茎の部位について把握した。

キーワード： ワカメ、乾燥、光照射、抗酸化、DPPH、活性酸素消去発光、フコイダン

1. 緒言

本県のワカメ産業は、国内生産量で第2位であるにもかかわらず、外国産、特に中国からの輸入品の影響を受け、その生産量は年々減少している。これに対抗するために新しい加工方法による付加価値向上が望まれているが、県内で最も多く処理されている塩蔵加工法では、差別化要因を見出しにくかった。

一方、三陸産ワカメは外国産に比べ、歯ごたえなどの点からおいしいといわれており、その数値化が求められていた。

これらのことを背景に本研究では、まず三陸産と外国産のワカメについて、機能性要素としての抗酸化性や歯ごたえの指標としての破断強度に着目し、三陸産の優位性を見出そうとした。

しかし本試験の過程で、原料よりもむしろ加工工程における要因のほうがこれらに及ぼす影響が大きいことが示されたため、抗酸化機能性を生かした加工工程の開発、具体的には素干し乾燥法を応用した光照射乾燥技術の適用により、抗酸化性や風味を失わない乾燥ワカメの製法提案を行った。

さらに、県内にて加工されるワカメの大部分が塩蔵処理であることを鑑み、塩蔵ワカメ中の機能性成分、特に海藻多糖類の変動についていくつか知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 原材料について

試験原料としたワカメは、市販品に関してはスーパーマーケットにて原産地国が明らかなるものを購入し、生のワカメについては、(株)マルニシまたは宮城県気仙沼水産試験場より提供を受けたものを用いた。

生ものは入手当日中に -80°C にて冷凍するか、以下の湯通し、塩蔵処理に供した。

湯通し処理は、沸騰水浴中で1分間行った。

塩蔵処理は、湯通し後に、重量単位で40%となるように塩化ナトリウムを加え、重石を乗せて 5°C にて一晩放置し、十分に水分を除去してから試験試料とした。

2.1 指標の計測方法

(1) 破断強度

テクスチャーアナライザ(山電(株)RHEONER II)に逆三角形の治具を付けて計測した。なお、このときの試料の水分含量は $\pm 5\%$ の範囲に入るように調製した

(2) ポリフェノール含量

フォリンーデニス法¹⁾による比色定量法によって求めた。

(3) 抗酸化力の測定

i) DPPH ラジカル消去法による抗酸化力²⁾

DPPH(1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル)の持つ

517nmの吸収減少を以って抗酸化力とする方法によって測定し、 α -トコフェロールに換算して表示した。

ii) XYZ 系活性酸素消去発光による抗酸化力³⁾

X 試薬として2%過酸化水素、Z 試薬として飽和炭酸水素カリウムの 10%アセトアルデヒド溶液を用いて、試料(ワカメの 5 倍量エタノール抽出液)の Y 発光強度を測定した。12穴のマイクロプレート上で、試料を測り取り、Y 値計測の場合は Z 試薬1ml を混合し、さらに X 試薬を混和し、すばやくフトン測定器にて、発光状態を観察した。装置仕様はいずれも浜松ホトニクス(株)製で、フトンカウンティング ICCD カメラ(C2400-75A)、観察システム ARUGUS-20、データ解析は解析ソフト AQUACOSMOS によった。

(4)フコイタン含量と純度の測定

ワカメに含まれるフコイタンは、0.1Nの塩酸抽出によって抽出され、なおかつ60%エタノールにて沈殿して得られる多糖類画分の重量を測定し、これを以ってフコイタン量とした⁴⁾。

純度は、上記のようにして得られた粗フコイタンについて、フコースの含量を測定した。すなわち、システイン-硫酸法⁵⁾によって、L-フコース含量を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 三陸産および外国産の特性調査

(1)ワカメの物性(破断応力)の比較(図1A)

歯ごたえの指標として破断応力を測定した。生に比べ、加熱、塩蔵では1/2~1/3に低下していた。乾燥品では三陸産は中国産よりも破断応力が高いものがあるが、一定の傾向は得られなかった。

(2)ポリフェノール含量の比較(図1B)

ワカメの機能性成分として、ポリフェノールが生では470~950mg% (試料 100g 中に含まれる mg 量)含まれており、茶、ブルーベリーなどと比べると少ないものの、キャベツ、リンゴなど多くの野菜・果実(200~2,000mg%)と同等量含まれていた。しかし塩蔵および乾燥処理により1/3に低下し、製品によっては1/100以下のものもあった。また乾燥品では三陸産と中国産の差はなく、加工処理の影響が大きかった。

(3)抗酸化能の比較(図1C)

生活習慣病予防効果のあるとされる抗酸化能を、DPPH ラジカル消去能により評価した。加熱で高まることもあるが、塩蔵により約 1/5 と加工度が高まるにつれ抗酸化能は減少し、ポリフェノール含量との相関が見られた(図2)。

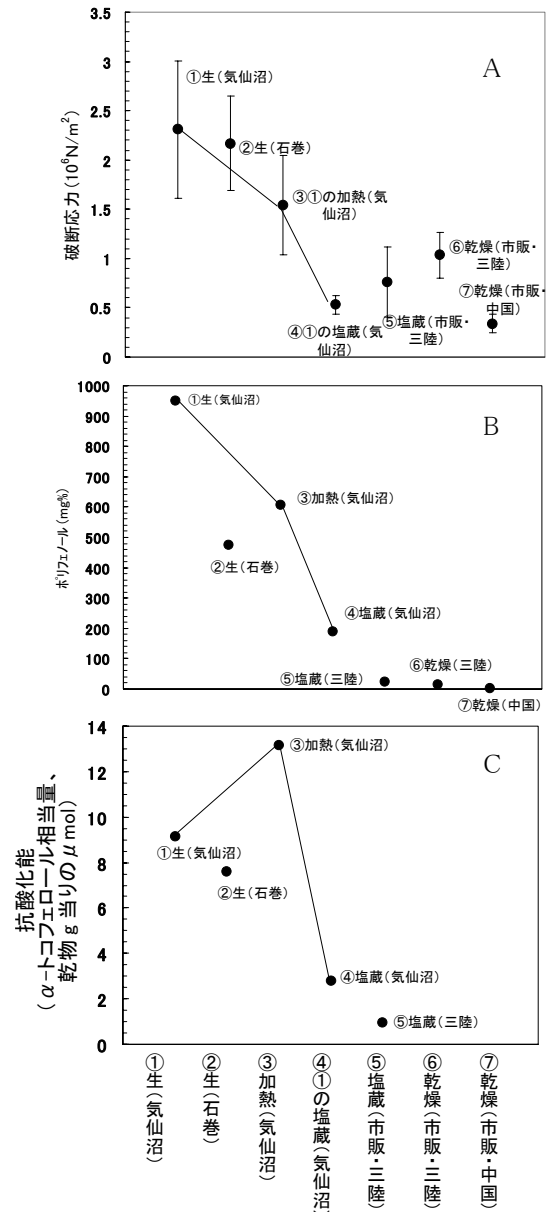


図1 ワカメの産地、加工条件による、(A)破断強度、(B)ポリフェノール含量、(C)抗酸化性の変化

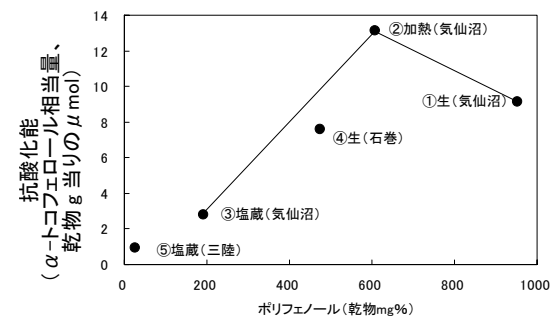


図2 ポリフェノール含量と抗酸化性の関係

また、データは示していないが、XYZ系活性酸素消去発光による抗酸化力も同様の結果を示し、ワカメの持つ抗酸化性は、加熱によっては大きな変化はないものの、塩蔵処理によって大きく減少した。

なお全糖の測定も行ったが全て0.2~1%であり、産地、処理方法による違いは見られず、他の野菜に比べても同等量以下だった。

以上の結果から、食感(歯ごたえ)、機能性とも加工処理による影響を大きく受けていることが示された。生の状態では食感、機能性、そしておそらく栄養成分も保たれていると思われ、外国産との差別化につながると思われる。

3.2 素干し乾燥の特性を生かした加工法の開発

—人工光照射による乾燥ワカメの製法—

上記の検討結果より、塩蔵工程における機能性や、おそらくは栄養成分の損失が大きいことが示された。

一方、ワカメの乾燥方法の一つである素干し乾燥は、抗酸化性が高いことや、風味が良く旨味が強いことが示されている(データは示していない)。しかし加工上の問題点として、褐変やまだらになるなど緑色の維持に問題があり、また、天候に左右されることや衛生面に問題がある。

八戸工業大学の青木らは、イカなどの水産物や農産物にUV-Aを人工的に照射しながら乾燥することで、旨味成分の増強が図れるとしている⁶⁾。

本研究でもこのことをワカメに適用し、旨みと抗酸化性の両立を図れる乾燥方法を開発しようとした。

ワカメの乾燥時にUV-A(中心波長域 320~380nm)、可視光域の青色光(中心波長 435~480nm)、緑色光(530~550nm)、赤色光(605~640nm)の各光を照射して乾燥した(図3)。その結果、すべての条件において抗酸化機能が保持され、グルタミン酸をはじめ旨味など味覚に関与するアミノ酸類も増加した。また、ワカメの緑色を呈する物質であるクロロフィルに着目すると、各波長照射乾燥でクロロフィルの減少が見られたが、最も分解が抑制されていたのは青色光照射乾燥であった。

人工光として使用した光

UV-A 中心波長域 320~380nm
 青色光 435~480nm
 緑色光 530~550nm
 赤色光 605~640nm

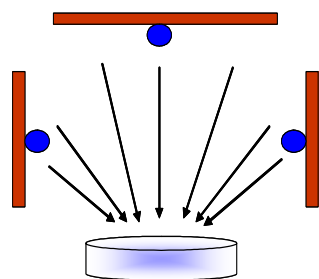


図3 人工光照射によるワカメ乾燥試験のイメージ図

これらのことから、旨味に関与するアミノ酸類の増加と緑色を両立させるワカメの乾燥法には青色光が最適であることがわかった(図4)。

3.3 ワカメの部位別の海藻多糖類の定量

宮城県内におけるワカメの加工法の中心が、現状では湯通し塩蔵ワカメであることから、これらの健康機能性や廃棄部位に含まれる有用成分を把握しておく必要があると考え、本章では海藻多糖類の含有量を、湯通し塩蔵ワカメの葉体と茎の部位について把握しようとした。

生ワカメと湯通し塩蔵ワカメにおける凍結乾燥した葉体と中肋(茎)について、それぞれ希塩酸抽出アルコール分別法による沈殿物を粗フコイダン(海藻多糖類)として計量した。この結果、葉体部については、湯通し塩蔵ワカメ(塩分を除去したもの)の粗フコイダン含有率が生ワカメに比べて低いことが改めて確認され(図5)、一方、中肋部については、生ワカメと湯通し塩蔵ワカメの粗フコイダン含有率に大きな差は見られなかった(図6)。

ワカメから取得した粗フコイダンには、ヘキソースのほかウロン酸なども含まれると考えられることから、粗フコイダン2.0mg/ml中のヘキソース量及びL-フコース量を、それぞれフェノール-硫酸法及びシステイン-硫酸法により定性定量した。この結果、ヘキソース量は296.2μg/ml、L-フコース量は25.0μg/mlであった。したがって、粗フコイダン中のヘキソース、L-フコースの含有率は、それぞれ14.8%、1.3%であった。

4. 結言

これまでの研究で、湯通し塩蔵ワカメは素干しワカメに比べて抗酸化性が低下することや、素干しワカメの遊離アミノ酸の含有量は湯通し塩蔵ワカメに比べて多いことを明らかにし、抗酸化性等を保持するためのワカメの乾燥法を提案するに至った。また、塩蔵処理を行っても中

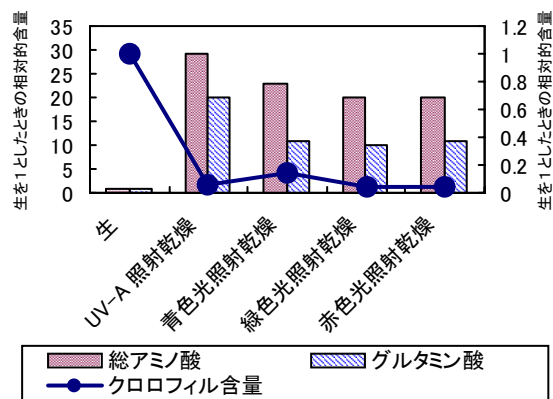


図4 各種の光照射乾燥によるワカメのアミノ酸、クロロフィルの変化(生ワカメを1としたときの相対値)

肋部では、生ワカメと湯通し塩蔵ワカメの粗フコイダン含有率に大きな差は見られなかった。

これらのことから、塩蔵に依らない高付加価値商品の方向性としての素干し様乾燥や、塩蔵品であっても中肋部については健康機能性をPRできる商品開発に応用することを考えたい。

参考文献

- 1) 津志田藤二郎: ポリフェノールの分析法、篠原ら編、食品機能研究法(2000), p.318
- 2) 須田郁夫: 分光学的抗酸化機能評価、篠原ら編、食品機能研究法(2000), p.218
- 3) 大久保一良・吉城由美子: 食と健康を活性酸素消去系「XYZ系微弱発光」見直すII、ジャパンフードサイエンス(1999)、p.14
- 4) Black et.al., J, Sci. Fd. Agric., **3**(1952), 122
- 5) Dische et.al., J, Biol. Chem., **175**(1948), 595
- 6) 水産物または農産物の光処理方法、特開 2002-142665

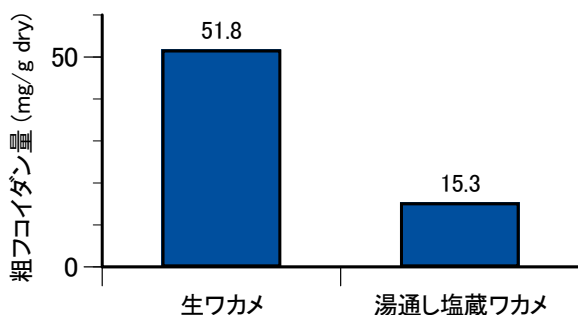


図5 ワカメの葉体における粗フコイタン含有量

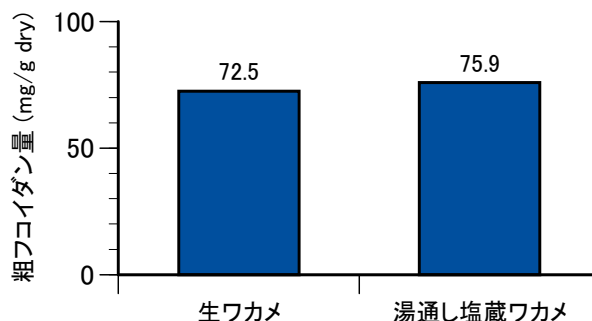


図6 ワカメの茎における粗フコイタン含有量

イソフラボンアグリコン及び抗酸化機能性に着目した

赤色系米麹味噌(仙台味噌)の製造工程最適化

畑中咲子・毛利哲・高橋清*・山田勝男*
食品バイオ技術部*・宮城県味噌醤油工業協同組合

味噌や醤油に含まれる大豆由来のイソフラボンアグリコンは様々な機能が期待されている。イソフラボンアグリコンを味噌熟成中に積極的に増やす製造法について検討した。

キーワード：仙台味噌、イソフラボンアグリコン、 β -グルコシダーゼ

1. 緒言

大豆に含まれるイソフラボンは乳ガンや前立腺ガンの抑制、更年期障害の軽減など様々な健康機能が報告されている。特にイソフラボン配糖体が加水分解されて生成するアグリコンは配糖体に比べ吸収率が高く、機能性においても優位性が期待されている。イソフラボンアグリコンは味噌、醤油などの発酵食品に含まれており、イソフラボン配糖体に麹由来の β -グルコシダーゼが作用し生成するといわれている。一方、宮城県内で製造される仙台味噌は赤色系辛口味噌として有名だが、消費者の嗜好や食生活の変化により味噌の生産量は伸び悩んでいる。

そこで、本研究では仙台味噌の高付加価値化を目指し、味噌に含まれるイソフラボン配糖体を積極的にアグリコン化する製造方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 市販味噌の現状調査

2.1.1 試料

仙台味噌は宮城県内で製造された赤色系の 34 サンプル、淡色系米味噌は長野県・山梨県産の 3 サンプル、京白味噌は京都府産の 1 サンプル、豆味噌の八丁味噌は愛知県産の 1 サンプルを供試した。県外産味噌は仙台市内小売店で購入した。

2.1.2 イソフラボン定量方法

味噌 0.5g に 70%エタノール 5ml を加え、室温で振とう抽出し、遠心分離後の上清をフィルターろ過 (0.45 μ) し HPLC 用サンプルとした。HPLC 分析条件は、カラム YMC-pack ODS-AM-303、カラム温度 30°C、流速 1.0ml/分、酢酸 0.1% を含む 12~32%アセトニトリル/水グラジエント溶出とし、検出波長 260nm

で分析を行った。イソフラボン標準品として、配糖体のダイジン、グリシチン、ゲニスチン、アグリコンのダイゼイン、グリシテインおよびゲニステインを用いた。6 種のイソフラボンを合算したものを総イソフラボン量とし、アグリコン化率は総イソフラボン量に占めるアグリコン 3 種の割合で示した。

2.2 製造工程中の β -グルコシダーゼの測定

2.2.1 試料

県内メーカーにおいて仕込んだもの (大豆：加圧蒸し、麴歩合：6 歩、塩分 13%、2 トン仕込み)。

2.2.2 β -グルコシダーゼ活性の測定

麴粗酵素液は麴に 3 倍量の蒸留水を加え、室温で 3 時間振とう抽出し遠心分離後の上清を用いた。味噌粗酵素液は乳鉢で磨砕した味噌 10g に蒸留水 40ml を加え 3 時間振とう抽出し遠心分離後の上清を酢酸緩衝液 (pH4.5) で透析した。基質の 24mM-p-ニトロフェニル- β -D-グルコピラノシド (以下 NPG) 0.25ml に 0.1M 酢酸緩衝液 (pH4.5) 0.5ml を加え 40°C 保温後、粗酵素液 0.25ml を加えた。反応液 0.05ml に 0.1M Na₂CO₃ 2.45ml を加え、p-ニトロフェノール (0~4mM) をスタンダードとして 400nm の吸光度を測定した。

2.3 味噌の小仕込み試験

麴、蒸し大豆の硬さ、仕込時に通すチョッパーの目の大きさを変えて味噌を仕込んだ。製造条件は以下のとおりだが、各試験毎に異なる要素は表-1 に示した。麴は県内 4 社から提供を受けた。大豆は加圧蒸し (0.75kg/cm²、5~40 分、30 分が標準)、チョッパーの目の大きさは 6mm または 8mm (6mm が標準)、麴歩合 8 歩、塩分 12.5%、仕込総量 20kg、切返しは 2 回、熟成温度は仕込後 80 日間が 30°C、その後約

20℃とした。大豆の硬さは常法により蒸煮大豆一粒ずつを人差し指の腹で押しつぶし、つぶれる時の力をグラム数で読みとった。

2.4 β-グルコシダーゼ測定条件の検討

NPG を基質とした酵素活性測定は、2.2.2 のとおり。ゲニスチンを基質とした測定は、0.6mM ゲニスチン/80%エタノール溶液 0.25ml に 0.1M 酢酸緩衝液 0.5ml と蒸留水 1ml、粗酵素液 0.25ml を加え、40℃で反応後、反応液 0.05ml にエタノール 0.75ml を加え、HPLC でゲニスチン、ゲニステインを定量した。

2.5 β-グルコシダーゼと塩分

ゲニスチンを基質としたβ-グルコシダーゼ活性測定系において、蒸留水のかわりに最終塩分濃度が1～15%になるように食塩水を加え、同じサンプルの活性を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 市販味噌の現状調査

市販味噌のイソフラボン類を測定した結果、仙台味噌は同じ米味噌の淡色系味噌に比べ総イソフラボン量はやや少なく、アグリコン化率は高い傾向がみられた。しかし、仙台味噌の中でもアグリコン化率に差があった(図-1)

3.2 製造工程中のβ-グルコシダーゼの測定

熟成中のβ-グルコシダーゼは仕込時が最も高く、熟成につれ低下した。これに伴いアグリコンは熟成初期に増加し、その後生成速度は低下した(図-2)。

3.3 味噌の小仕込み試験

3.1 の現状調査で味噌の製造条件を調査し、アグリコン生成に関連ある工程要因として①麴、②蒸し大豆の硬さ、③仕込時に通すチョッパーの目の直径に絞りこみ、小仕込試験を行った。このうち②、③は物理的な酵素作用のしやすさに影響すると考えたためである。

県内4社の麴で味噌を仕込み熟成味噌のアグリコン化率を比較したところ、麴b、cが高く、麴a、dが低かった(図-3)。蒸し大豆の硬さを変えて仕込んだ味噌では、標準的な硬さ(300～400g)より硬くなるとアグリコン生成は低下するが、熟成につれその差は小さくなった(図-3)。仕込時のチョッパーの目の大きさを変えて仕込んだ味噌では、標準的な直径

6mmとそれより大きい8mmで大きな差はなかった(図-3)。以上の結果から、麴がアグリコン生成に大きく関わる要因と判断した。

3.4 β-グルコシダーゼ測定条件の検討

小仕込み試験において、麴のβ-グルコシダーゼ活性とその麴で製造した味噌のアグリコン化率の傾向は一致しなかった。原因として、β-グルコシダーゼ以外の酵素等の関与も考えられたが、合成基質のNPGで測定したβ-グルコシダーゼ活性がイソフラボン配糖体への作用を測定していない可能性も考えられた。

そこで、活性測定時の基質をイソフラボン配糖体のゲニスチンにして測定した結果、ゲニスチン基質のβ-グルコシダーゼ活性は味噌のアグリコン化率の傾向とほぼ一致した(図-4)。以後の活性測定はゲニスチンで行うことにした。

3.5 β-グルコシダーゼと塩分

味噌は塩分を約12%含んでおり、β-グルコシダーゼに対する活性阻害があると考えられる。そこで、ゲニスチン基質のβ-グルコシダーゼ活性測定系に塩分を添加し、塩分濃度と麴の活性について調べた。アグリコン化率は塩分0～1%では麴b、cが高いが、塩分5%以上ではいずれの麴も大きく阻害された(図-5)。

以上の結果から、味噌熟成中のアグリコン生成について以下のとおり推察した。味噌では熟成初期において組成が不均一であることが知られているが、局所的に塩分が低い部分でアグリコン生成が進み、塩分0～1%におけるアグリコン生成能の差が味噌のアグリコン生成量に反映されると考えられた。

4. 結言

味噌の製造条件とアグリコン生成について調査した結果、麴のイソフラボン配糖体に対する加水分解能を測定することで、味噌のイソフラボンアグリコン生成能を予想できることがわかった。

参考文献

- 1) 池田綾子：日食工誌, 42(1995), p.100
- 2) 渡辺隆幸：味噌の科学と技術, 53(2005), p.388
- 3) 江幡淳子：農化, 46(1972), p.323

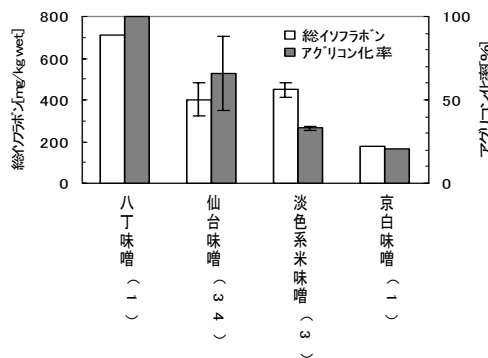


図-1 市販味噌のイソフラボンとアグリコン化率
()内はサンプル数

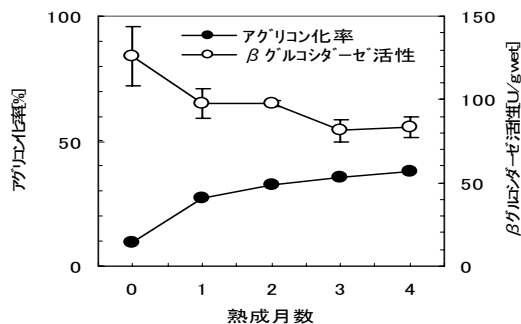
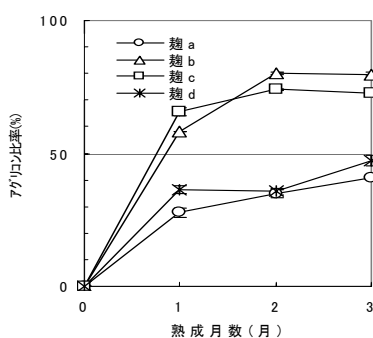


図-2 味噌熟成中のβ-グルコシダーゼとアグリコン化率の変化

表-1 小仕込み味噌の製造条件(20kg 規模)

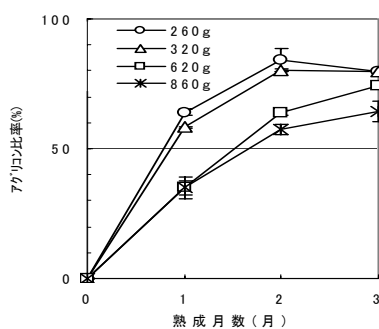
	麹	βグルコシダーゼ* (unit/g wet)	蒸し大豆の硬さ(g)	チョッパーの目の直径(mm)
1	a社	259	320	6
2			320	8
3	b社	134	860	6
4			620	6
5			320	6
6			260	6
7	c社	123	320	6
8	d社	183	320	6



【麹の比較】

蒸し大豆の硬さ 320g

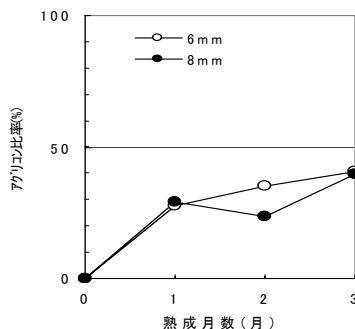
チョッパーの目の大きさ 6mm



【蒸し大豆の硬さの比較】

麹b

チョッパーの目の大きさ 6mm



【チョッパーの目の大きさの比較】

麹a

蒸し大豆の硬さ 320g

図-3 味噌の製造条件とアグリコン化率

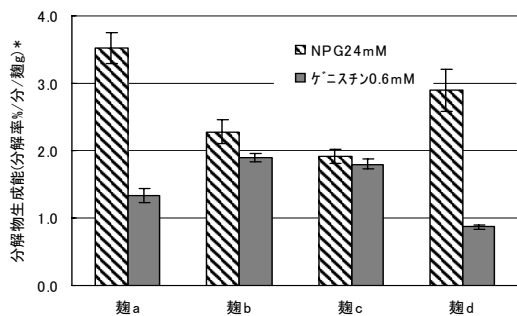


図-4 β-グルコシダーゼ測定基質と活性

*分解物は p-ニトロフェノール又はゲニステイン

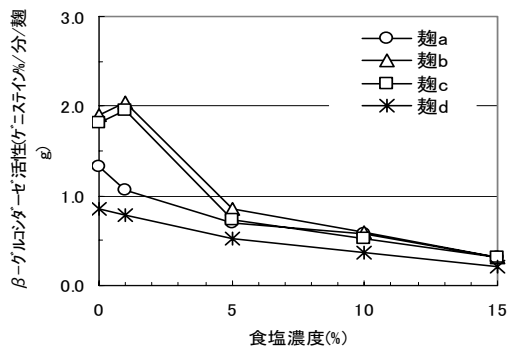


図-5 塩分によるβ-グルコシダーゼ阻害

(反応時間6hr)

食品中有害物質の簡易評価法に関する研究

羽生幸弘*・水上浩一*・原田牧人*・鈴木康夫*

*食品バイオ技術部

食用油の劣化指標の1つであるカルボニル価は操作性・安全性に難があるために食品工場などの現場には導入されていない現状にある。そこで、安全かつ簡易にカルボニル価を測定する方法として、シッフ試薬及びその呈色成分であるフクシンを利用した測定法を開発した。

キーワード：油脂劣化、カルボニル価、簡易測定、シッフ試薬、フクシン

1. 緒言

食用油は、食品加工工場で主にフライ用として用いられている。油は加熱や光によって劣化する。劣化した食用油を使用すると胸焼けを引き起こす、製品の色が悪くなるなど、その製品の価値を著しく下げてしまう。食品衛生法の衛生規範では、油脂劣化は酸価、カルボニル価、発煙点を指標として管理するよう定められている。この中で簡易測定キットが開発されている酸価が食品加工工場によく用いられている。一方、カルボニル価は加熱劣化を精度よく表すとされているが、公定法ではベンゼンや水酸化カリウムを使用すること、また、測定は分光光度計を用いるとされているため、安全性や操作性の問題があり実際の現場ではほとんど用いられていない。しかし、油脂の劣化には様々な要因があるため、酸価のみで管理することは必ずしも十分とは言えない。

また、測定用溶媒として用いられてきたベンゼンの代わりに、1-ブタノールを使用しても従来法と遜色ない精度でカルボニル価を求められることが分かっており、食品衛生検査指針にもその記載があり測定時の安全性の向上が図られた。さらに、簡易測定法として加熱及びアルカリ添加の省略を検討した結果、目視でのカルボニル価測定の可能性は示された。しかし、この方法では呈色試薬(2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH))溶液を測定ごとに調製する必要があり、さらに呈色の濃淡で判別するには色調の変化が少ないこと、などの問題があった。

そこで、本研究では、食品加工工場でのフライ油の管理の指標として、カルボニル価を付与できる方法の開発を目指す。そのために分光光度計のような装置を用いずに測定が可能であり、安全性の高い試薬を用いた簡易測定法と共に、その方法を用いた簡易測定キットの開発が必要であるため、2,4-DNPHに代わる呈色試薬について検討した。

2. 実験方法

2.1 シッフ試薬を用いた簡易測定法

シッフ試薬とは糖タンパクの検出法であるPAS染色(Periodic Acid Schiff stain)に用いられる試薬である。シッフ試薬自体は、過ヨウ素酸でアルデヒドとなった糖と反応し、紫赤色を呈する試薬である。カルボニル価はカルボニル化合物(アルデヒド類・ケトン類)を検出しているが、油脂の劣化で主に生じるのはアルデヒド類であるため、アルデヒドと反応するシッフ試薬で加熱劣化が目視で判別できることが期待できる。

2.1.1 測定用試薬の調製

trans-2-デセナール 308 mgを100 mlメスフラスコに正確に量り採り、1-ブタノールでメスアップした(20 mmol/l溶液)。これを1-ブタノールで希釈して1 mmol/l、800 μ mol/l、600 μ mol/l、400 μ mol/l、200 μ mol/l、100 μ mol/lの標準溶液を作製した。

2.1.2 測定方法

市販のシッフ試薬 200 μ lに対し濃塩酸 10 μ l添加し、次に2-プロパノールを500 μ l、1-ブタノールを1.9 ml加え反応液とした。そこに標準物質溶液 500 μ lを反応液に加え、攪拌し5分後の呈色を観測する。

加熱劣化の判定については、油脂試料を1 mlを量り採り、溶媒(1-ブタノール) 12 mlで溶解させて試料溶液としたものを標準物質の代わりに用い、呈色を観測した。

2.2 フクシンを用いた簡易測定法

目視でさらに精度の高いカルボニル価判定を目指すため、シッフ試薬の呈色成分であるフクシンを用いて簡易測定法の構築を検討した。

2.2.1 測定用試薬の調製

フクシンを 200 mg を 100 ml のエタノールに溶解させた後、2% 亜硫酸水溶液 200 ml を加えた。振り混ぜて薄桃色になったところへ濃塩酸を 2 ml 加え、色が完全に消失するまで静置（フクシン反応液）した。

また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）それぞれ 1% 及び 8% 溶液を作製した。

2.2.2 試料採取量の決定

採取量を規定するためにディスポーサブルのスポイト（容量 1 ml）を挿入角度 45° 及び 90° で試料を採取、秤に一滴垂らし、そのときの重量を測定した。

2.2.3 比色による CV の測定

15 ml のディスポーサブルチューブにスポイトで油脂試料を 2 滴滴下し、各界面活性剤溶液 4 ml に溶解させた。攪拌して油脂試料を分散させた後、フクシン反応液 4 ml を混合した。3 分後、標準物質と比色を行い、カルボニル価を概算した。

2.3 簡易キット（試作品）によるカルボニル価の測定

上記の結果より、簡易キットの試作品を作製した。これを用いて、単純に加熱させた油のカルボニル価の変化求めた。また、公定法と比較をし、従来の方法と相関が取れるかを検討した。

2.3.1 試験方法

市販の食用油（米油）500 ml を簡易フライヤーに入れ、180°C で加熱した。30 min ごとに油を採取し、簡易キットでカルボニル価を求めた。これをカルボニル価が 50 を超えたと判断できるまで繰り返した。その後、採取した各サンプルのカルボニル価を公定法で求めた。

2.4 カルボニル価の測定方法（ベンゼン法）

上記簡易キットによるカルボニル価の測定において、比較として用いたカルボニル価公定法（ベンゼン法）について測定方法を示す。

2.4.1 測定用試薬の調製

2,4-DNPH 50 mg を 100 ml メスフラスコに採取し、ベンゼンでメスアップした（0.05% 2,4-DNPH 溶液）。また、トリクロロ酢酸 4 g を 100 ml メスフラスコに採取し、ベンゼンでメスアップした（4% トリクロロ酢酸溶液）。水酸化カリウム（KOH）4 g を 100 ml メスフラスコに採取し、精製エタノールでメスアップした（4% KOH 溶液）。KOH 溶液に

ついては、一晩冷暗所に静置した後、上澄みを用いた。

2.4.2 測定方法

50 ml メスフラスコに試料油を 10 ~ 100 mg 精密に採取し、ベンゼン 10 ml に溶解させた。そこに 4% トリクロロ酢酸溶液を 4 ml、0.05% 2,4-DNPH 溶液を 5 ml 加え軽く栓をした後、60 °C で 30 分加熱した。加熱終了後、室温まで放冷し、4% KOH 溶液を 10 ml 加え、エタノールでメスアップした。30 分放置した後、440 nm の吸光度を測定した。カルボニル価は次の式より算出した。

$$\text{カルボニル価 (ベンゼン法)} = A/S$$

(A: 440 nm における吸光度、S: 油脂採取量)

3. 実験結果及び考察

3.1 シッフ試薬を用いた簡易測定法

3.1.1 標準物質の濃度変化

標準物質を用いて呈色させた際の様子を図 1 に示す。



図 1. 標準物質での呈色

図 1 にもあるように、段階的な色の変化が見られることから、目視でも十分判定が可能であることが示された。

3.1.2 加熱劣化油脂の判定

200°C で 5 時間加熱し、劣化させたなたね油と加熱処理を施していないなたね油の 2 つについて試験を行い、加熱の有無で呈色にどのような差が表れるかを確認した。結果を図 2 に示す。



図 2. シッフ試薬による加熱劣化油脂の判定

写真の左からブランク、未加熱油、加熱劣化油の順に並んでいる。油脂の溶解度の関係から白濁は起きているものの、加熱の有無は明確に判別できることが分かった。

著しい加熱劣化の有無の判定は可能であるが、段階的な加熱劣化を表すためには、①油脂試料による濁り、②時間経過に伴う色の変化、③ブランクでの呈色、の問題が残った。

3.2 フクシンを用いた簡易評価法

3.1 で残った課題、特に油脂試料の影響と思われる測定時の濁り、及びブランクでの呈色について検討するため、シッフ試薬の呈色成分であるフクシンを用いて系の再設計を行った。

3.2.1 反応溶液の調製

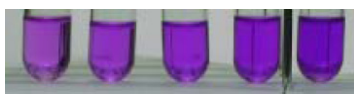
シッフ試薬の一般的な調製法は、フクシンを水溶液にし、そこに亜硫酸ナトリウムを加えて溶液が透明になるまで静置する。その後、生成した沈殿をろ過し、塩酸を加えるというものである。つまり、シッフ試薬は水系であるため油脂を混合すると乳化が起きて溶液が白濁してしまう。

そこで、なるべく油脂が溶解しやすい環境にするために、フキシンの溶剤を水から有機溶媒に変更した。また、亜硫酸ナトリウムは有機溶媒にはほとんど溶解しないが、フキシンの色の消失には二酸化硫黄か亜硫酸ナトリウムを使用する。そのため、亜硫酸ナトリウムは水溶液の状態で混合することとした。また、シッフ試薬調製と同様の量をフクシン溶液と混合すると沈殿が生じ、安定した測定を保証することができない。そのため、沈殿が生じず、フキシンの色が完全に消失する濃度を検討したところ、2%が適当であることが分かった。油脂溶媒についてはアルコールとするとブランクでも呈色が見られることから、TBA 値測定でも用いられている8.1% SDS 水溶液を用いることとした。

3.2.2 標準物質の濃度変化

標準物質の種類および濃度は3.1と同様のものを用いた。フクシン反応液を使用した際の呈色を以下に示す。

1-ブタノール



SDS 溶液



図 3. 溶媒による呈色性の違い

濃度は左からブランク、0.5 mM、1 mM、2 mM、4 mM である。このことから、SDS 溶液を溶媒にすることによってブランクの呈色を抑えることが可能であることがわかる。また、標準物質のカルボニル価を求めたところ、カルボニル価 50 に相当するのは 0.4 mM であった。



図 4. 標準物質による呈色

濃度は左からブランク、0.2 mM、0.4 mM、0.6mM、1.0mM である。ブランクの呈色を抑えることができ、かつ段階的な色調の変化も見られた。また、目視での判別も可能であることが分かった。

3.2.3 簡易測定キットの試作と試作品による評価

以上の結果より、簡易測定の可能性が示されたため、簡易測定キットの試作を行った。以下に試作品を示す。

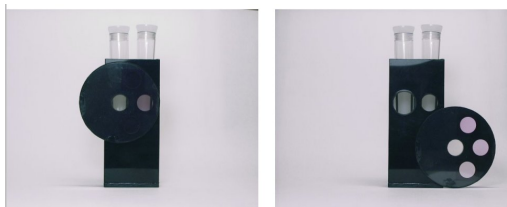


図 5. 簡易測定キット試作品外観

測定方法としては、左のチューブに反応溶液とサンプルを混合する。右のチューブには溶媒のみを入れる。容器にセットする。標準物質でカルボニル価が 10、30、50 に相当する標準色票のダイヤルがセットしてあるので、混合して3分経過した後にダイヤルを回してサンプルと同じ濃さの部分を探し、その値を読むというものである。

これを用いて、市販の食用油（米油）の加熱劣化を測定した。キットでのカルボニル価の判断基準を設定した。また、公定法での測定と比較を行うために、グラフ上での数値を設定した。

表 1.キットでの CV 判断基準及びグラフ上の数値

判断基準	グラフ上での値
10 より薄い	5
10 と同程度の濃さ	10
10 より若干濃い	15
10 と 30 の中間の濃さ	20
30 より若干薄い	25
30 と同程度の濃さ	30
30 より若干濃い	35
30 と 50 の中間の濃さ	40
50 より若干薄い	45
50 と同程度の濃さ	50

上の表の判断基準に基づき測定を行った結果を次に示す。

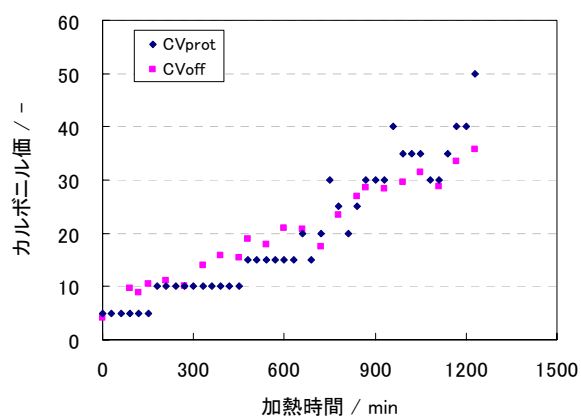


図 6.キットと公定法との相関

キットによる測定値を CVprot、公定法による測定値を CVoff で示してある。これより、キットでのカルボニル価は公定法と相関が高いということが分かる。しかし、カルボニル価の上昇に伴い、判定誤差も大きくなっている。

4. 結言

4.1 CV 簡易測定法について

油脂の劣化指標の 1 つであるカルボニル価の簡易測定の開発を行い次のことを達成した。

1) 従来使用されている呈色試薬である 2,4-DNPH の代わりに、糖タンパクの染色方法である PAS 染色で用いられているシッフ試薬を利用することによって、困難で

あった目視での判定の可能性を示した。

2) シッフ試薬の呈色成分であるフクシン、及び溶媒を 8%SDS 水溶液にすることによって、カルボニル価の測定系を再設計し、油脂の測定に有機溶媒を使用せず、水系で行うことが可能となった。

3) カルボニル価の簡易測定キットの試作を行い、ダイヤル式の試作品を開発した。

4) 試作品及び公定法により食用油の加熱劣化に伴うカルボニル価の変化を追い、試作品は公定法と高い相関があることが分かった。

4.2 今後の展望

実用化に向け、食品加工工場の廃油の CV を調査したが、規制値を越えるものは見られなかった。しかし、CV は加熱劣化の程度をよく表すことが今回の研究においても示せた。従って、AV では把握できない劣化度合いを補完する指標として有効であると思われる。

参考文献

- (1) 日本油化学協会, 油脂一般試験法, 「改訂三版 油脂化学便覧」, 丸善, 278-296 (1990)
- (2) 食品衛生研究会, 弁当及びそうざいの衛生規範について, 「食品衛生小六法」, 平成 18 年度版, 新日本法規, 1536-1551, (2005)
- (3) 日本油化学会編, 基準油脂分析試験法, 日本油化学会, (1977).
- (4) 五十嵐脩, 島崎弘幸, 「生物化学実験法 34 過酸化脂質・フリーラジカル実験法」, 学会出版センター, (1997)
- (5) 遠藤泰志, 李 昌模, 藤本健四郎, 遠藤美砂子, 遠山かおり, 薄木理一郎, 2-プロパノールを溶剤に用いたカルボニル価測定による水産加工食品製造におけるフライ油劣化の評価, 日水誌, 69, 80-81, (2003)
- (6) 遠藤泰志, 李 昌模, 藤本健四郎, 遠藤美砂子, 油脂のカルボニル価の測定方法及び該方法において使用する溶剤並びに測定キット, 特開 2002-365274, (2002.12.18)
- (7) 田村誠基, カルボニル含有量の指標化方法, カルボニル価の測定方法, およびカルボニル濃度の測定方法, 特開 2004-132723, (2004.4.30)
- (8) R. A. Kapitany, E. J. Zebrowski, A high resolution PAS stain for polyacrylamide gel electrophoresis, Anal. Biochem., 56, 361 (1973)
- (9) 今堀和友, 山川民夫, 「生化学辞典 第二版」, 東京化学同人, 283, (1990)

室温動作の超高感度磁気センサによる非破壊検査、生体磁気計測

中居倫夫・阿部宏之・太田靖
機械電子情報技術部

薄膜磁気インピーダンスセンサは、室温で動作する超高感度磁気センサとして知られている。本研究では、このセンサを非破壊検査および生体磁気計測へ応用することを目的として、主に、センサ素子構造の検討、および、検出回路の構成について検討を行い、室温動作する磁気センサの高感度化を実現した。本研究開発は、東北経済産業局の委託事業である地域新生コンソーシアム研究開発事業で行われたものである。

キーワード：磁気インピーダンスセンサ、磁区構造、ステップ特性、高感度、反射法、位相変化

1. 緒言

薄膜磁気インピーダンスセンサは、室温で動作する超高感度磁気センサとして知られている。センサ素子は、小型・低消費電力であり、携帯電話の磁気方位センサ等様々な用途への応用が期待されている。地域新生コンソーシアム事業では、このセンサを非破壊検査および生体磁気計測へ応用することを目的として研究開発を行った。宮城県産業技術総合センターの分担課題は、主に、センサ素子構造の検討、および、検出回路の構成についてであり、研究開発の結果として、室温動作する磁気センサの高感度化を実現した。宮城県産業技術総合センターの課題は、以下の2点である。

課題の一つめは、振幅変調型検出方式における素子の小型化とこれに適した検出回路の構築である。薄膜軟磁性体を幅数十ミクロン、長さ数 mm の矩形状に成形して作製する高周波キャリア型磁界センサの特性において、センサ素子の長さが1 mm 程度以下になると、素子端部に生じる磁極に起因する反磁界の効果が顕著に現れるようになる。磁性体形状が回転楕円体である場合には、この反磁界は磁性体内部で均一な磁界分布となることがよく知られている。一方、我々が作製する薄膜磁気インピーダンスセンサにおいては、素子形状を、回転楕円体で作製することは現実的ではなく、矩形状を基本とした形状となっている。この場合、素子端部に発生する磁極に起因する反磁界は、素子内部で不均一となり、特に、素子端部で強い反磁界を発生することが解析的に得られている。特に、素子長さ1 mm 以下の素子においては、素子内部において磁界が均一になる部分が存在しないことがわかっている。この素子内部磁場の不均一は、素子磁性体を実効的に感じる磁界強度の分散を意味するものであり、この磁界強度の分散はセンサ素子の感度を低下させる効果があることが

予測されている。本課題では、この問題を解決し小型超高感度磁気センサを実現することで、非破壊検査の欠陥検出分解能を向上させることを目的とした。

課題の二つめは、位相計測型検出方式における素子の小型化である。さらに、生体磁気計測に適した位相変化型の超高感度磁界センサ開発を目的として、薄膜積層構造センサ素子の構造開発に関する研究を実施した。位相変化型素子は、センサ素子を通過した高周波信号の位相がセンサ素子を通さない場合に比べて、位相角度で何度変化するかを検出する測定方法である。位相検出型の超高感度磁界センサシステムに用いられる素子においては、外部磁界に対し急峻に位相が変化する素子が求められる。本研究では、以上2点の課題について検討した。

2. 素子内部磁場分布制御による素子・検出回路開発

2.1 反射信号を用いた振幅変調回路と素子の最適化

2.1.1 等価回路解析に基づく素子設計指針の検討

超高感度磁界センサを小型化して、磁界検出の空間分解能を向上させることは、非破壊検査における欠陥検出分解能を向上させ、微小欠陥の検出を可能にする他、欠陥位置の検出精度を向上させるなどメリットが大きい。素子内部磁場の均一化で実現する小型超高感度な磁界検出素子に関しては、本コンソーシアムの成果として報告された論文に詳細に述べられている¹⁾。本検討では、この素子に適した検出回路を実現することを目的に、高周波の反射信号を利用した検出回路を提案して、この回路において磁界検出感度を最大にするための素子設計指針を明らかにした。

解析から導出されたセンサの動作点インピーダンスと側波帯信号レベルの関係は、図1となる。本図は、センサ入力-10 dBm、交流磁界振幅 10^{-8} Oe とした場合の、

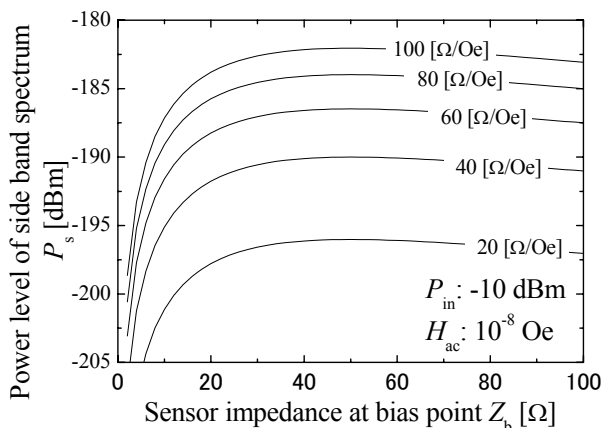


図1 センサインピーダンスと側波帯レベルの関係

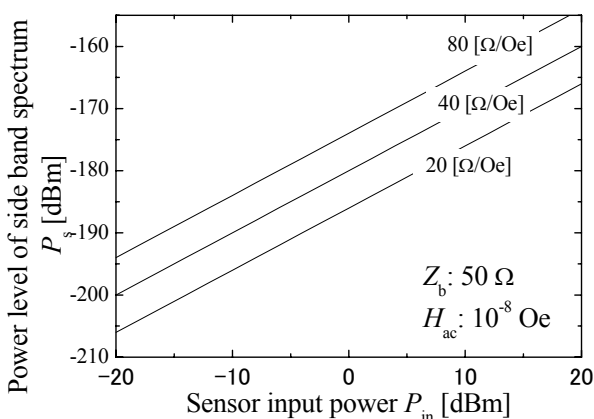


図2 センサ入力電力と側波帯レベルの関係

センサ素子の規格化した感度一定の曲線をプロットしている。本図から、感度一定の場合、センサ動作点インピーダンスが 50Ω の条件で側波帯信号レベルが最大になることがわかった。これは、反射信号検出を用いた検出回路において、磁界信号レベルを最大にする素子インピーダンスは、 50Ω であることを示している。

図2は、動作点インピーダンス 50Ω 、交流磁界振幅 10^{-8} Oe とした場合の、センサ入力電力と側波帯信号レベルの関係を示している。本図から、側波帯信号レベルはセンサ入力に比例することがわかり、センサ入力電力の増加が磁界信号レベル増加に有効であることを示している。

2.1.2 試作評価による感度確認

検討した結果に基づき、反射信号測定回路に適した小型センサ素子を設計し、試作・評価した。本検討では、試作されたセンサ素子の特性評価を行うとともに磁界検出感度が最大になる動作点を設定するためのアルゴ

リズム検討を行なった。さらに、この設計指針に基づいて試作された素子の特性再現性の確認を行った。

図3に試作した素子の顕微鏡写真を示す。電極で挟まれた磁界検出部の長さは 1 mm 、端部磁性体の長さは 0.4 mm とした。CoNbZr 磁性膜の幅は $20 \mu\text{m}$ 、膜厚 $2.14 \mu\text{m}$ である。CoNbZr 磁性膜の成膜後に施した磁場中熱処理条件は、 400°C 、 3 kOe で回転磁場中熱処理を2時間、 400°C 、 3 kOe で素子幅方向から 50° 傾けた方向に磁界を印加して静磁場中熱処理を1時間行ない、磁気異方性の容易軸を素子幅方向から傾けた方向に付与した。センサ素子に形成される磁区構造を Kerr 効果顕微鏡で観察した結果を図4に示す。図に示されるように、本素子には、傾斜したストライプ状磁区構造が形成されている。傾斜したストライプ状磁区構造を有した素子において、傾斜角度を制御することで、素子感度を増加させる手法が知られている²⁾が、本試作においては、この手法を用いて素子感度を向上させている。試作素子のインピーダンスの外部磁界に対する変化を図5に示す。本図において、外部磁界は、 -50 Oe から $+5 \text{ Oe}$ と増加させ、さらに $+50 \text{ Oe}$ から -50 Oe と減少させて素子インピーダンスを測定した。図に示されるように外部磁界増加時(■)と外部磁界減少時(△)では、特性にヒステリシスが発生していることがわかる。しかしながら、プロットの傾きとして与えられる素子感度は、非常に高感度な特性を示している。

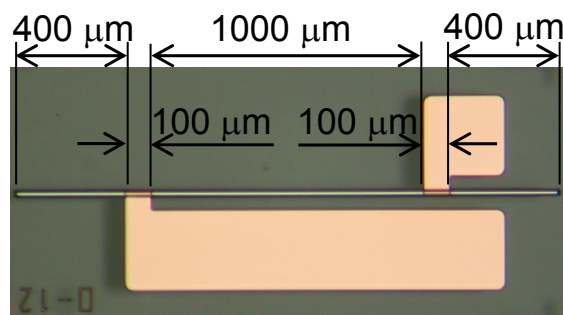


図3 試作素子の顕微鏡写真

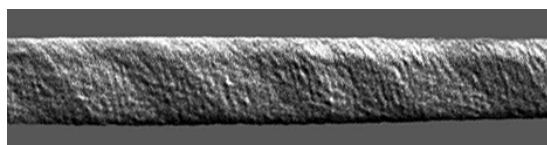


図4 試作素子の磁区構造

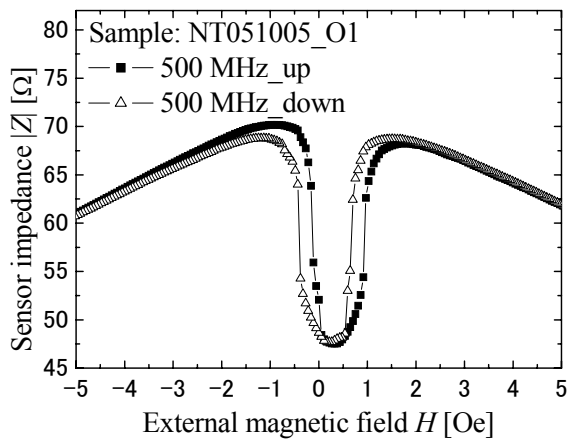


図5 試作素子のインピーダンス特性

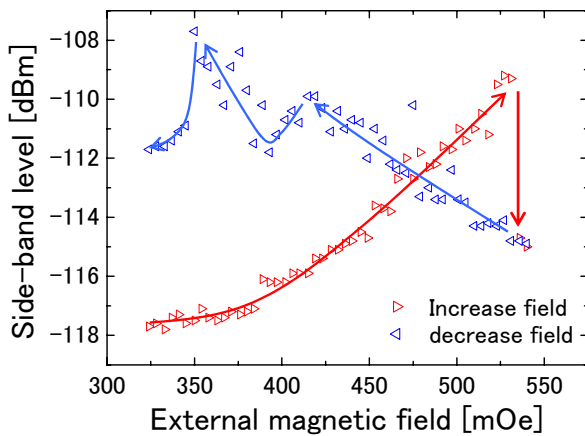


図6 外部磁界と側波帯レベルの関係

図6に外部磁界と側波帯レベルの関係を示す。本図において、外部磁界は、320 mOe から 540 mOe まで増加させ、連続して 540 mOe から 320 mOe に減少させて測定した。外部磁界を 320 mOe から 540 mOe まで増加させた場合、530 mOe までは、側波帯レベルが増加していき 530 mOe 付近で側波帯レベルの極大値-109 dBm をとり直後に-115 dBm まで減少する。側波帯レベルが急激に減少した後、外部磁界を増加させても側波帯レベルは増加しない。次に、外部磁界を 540 mOe から 320 mOe に減少させた場合、側波帯レベルは-115 dBm から増加し 400 mOe 付近で小さな減少を示した後、350 mOe で最大値-108 dBm となり、その後、減少する特性を示す。この特性は、図5に示した素子インピーダンスと外部磁界の関係におけるヒステリシス特性に起因した現象であると考えられる。次の検討として、同じ素子において、外部磁界とノイズレベルの関係を測定した。結果を図7に示す。本図において、外部磁界の変化経路は図6と同じであり、320 mOe から 540 mOe まで増加、

連続して 540 mOe から 320 mOe に減少させて測定したものである。本図に示されるように、ノイズレベルは、外部磁界に依存せず-140 dBm とほぼ一定である。以上で示したように、素子高感度化の結果として生じるヒステリシス特性を容認して素子設計を行った場合、側波帯レベルを最大にするためにはバイアス磁界を感度最大点付近で増減させながら側波帯を最大値に収束させていく必要があることがわかった。

次の検討として、磁界検出感度を最大にするセンサ素子入力の検討を行った。磁界検出感度とは、側波帯レベルとノイズレベルの差に対応し、これを最大にする条件の検討を行った。図8にセンサ入力電力を変化させた場合の側波帯レベルとノイズレベルの関係図を示す。側波帯レベルは、センサ入力 2 dBm まで増加してその後減少する、一方、ノイズレベルは 0 dBm まで殆ど増加しないものの、それ以上で急激に増加することがわかった。この結果から、本試作素子において、磁界検出感度を最大にするセンサ入力は 0 dBm であることがわかった。

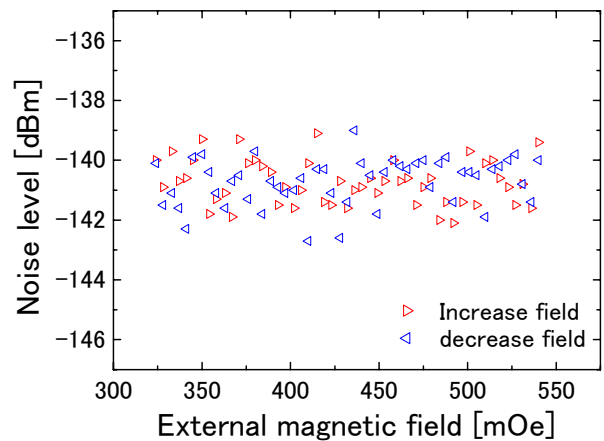


図7 外部磁界とノイズレベルの関係

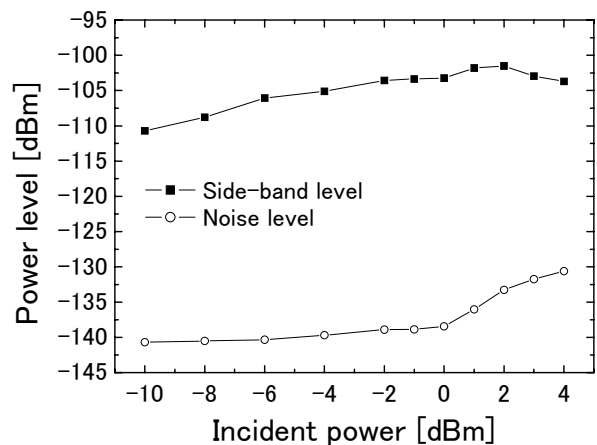


図8 センサ入力電力と側波帯レベルおよびノイズレベルの関係

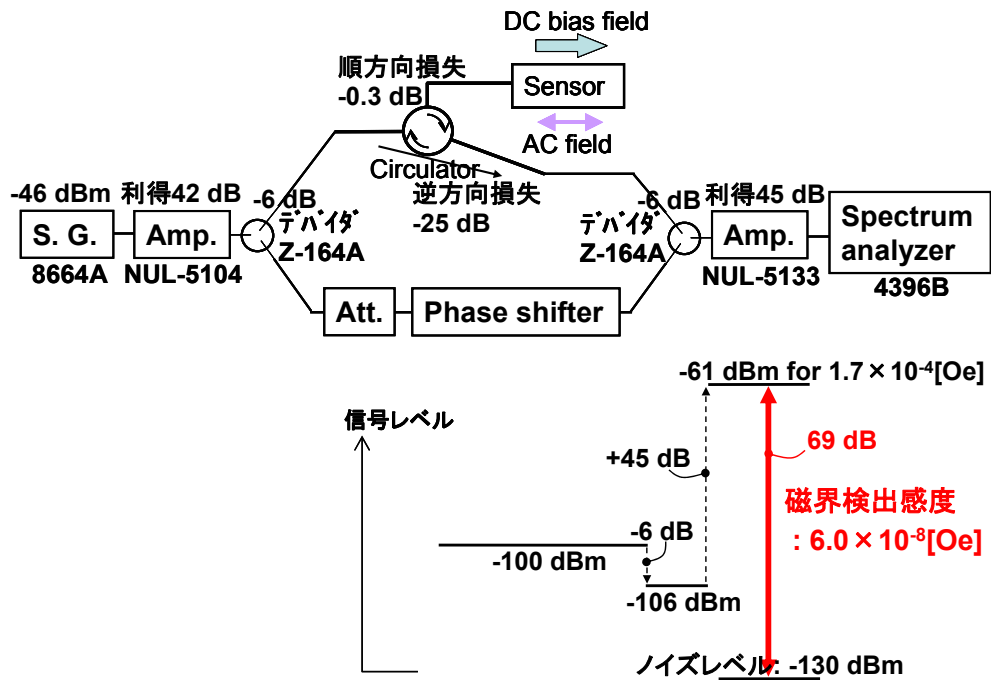


図9 側波帯レベルおよびノイズレベルから換算した磁界検出感度

以上の検討から得られた結果から、本試作素子を搬送波抑制回路に接続した場合の磁界検出感度を予測してみた。搬送波抑制回路のブロック図と各々の装置・素子の利得あるいは減衰の関係を図9に示す。本図の数値は、本事業において試作したプロトタイプ装置の値を使用している。ここで、センサ素子から出力される側波帯レベルとノイズレベルを本検討で得られた最適値を用いることとすると、交流磁界 1.7×10^{-4} Oe に対して、側波帯レベルは -100 dBm、ノイズレベルは -138 dBm である。このセンサ出力は、デバイダで -6 dB 減衰し、後段のアンプで $+45$ dB 増幅される。これを図9下部の信号レベル図に示した。アンプ出力のノイズレベルは、センサ出力のノイズレベルより増加するため、この値を -130 dBm と仮定すると、最終的に測定される側波帯レベルは -61 dBm であることから、磁界検出感度に換算すると 6.0×10^{-8} Oe/Hz^{1/2} が得られることがわかった。

3. 積層構造素子による位相変化型素子の開発

本章の課題は、位相変化型の超高感度磁界センサシステムに適した、薄膜積層構造センサ素子の開発に関する研究課題である。位相変化型素子は、センサ素子を通過した高周波信号の位相がセンサ素子を通さない場合に比べて、位相角度で何度変化するかを検出する測定方法である。位相変化型の高感度磁界検出に関しては、素子サイズ 25×25 mm の素子において、 200°

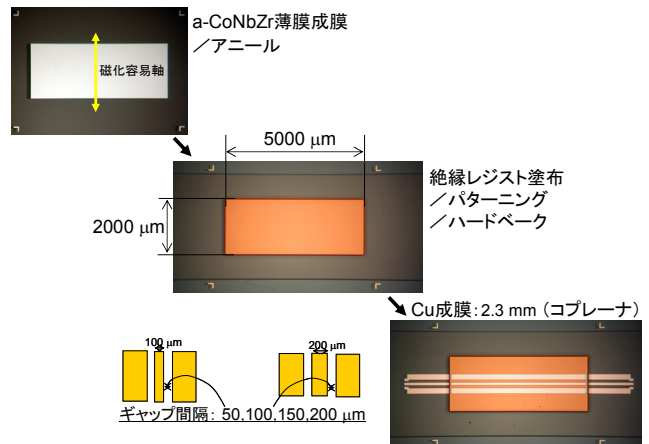


図10 シングル構造センサ試作過程の写真

<熱処理条件400°C-3kOe>

絶縁層厚	3.8 μm	2.6 μm	0.8 μm
磁性膜厚			
CZN: 4 μm	作製	作製	
CZN: 1.5 μm	作製	作製	作製
CZN: 1.0 μm		作製	

<熱処理条件300°C-3kOe>

絶縁層厚	3.8 μm	2.6 μm	0.8 μm	0.4 μm	0.2 μm
磁性膜厚					
CZN: 3 μm			作製		
CZN: 1.5 μm	作製	作製	作製		
CZN: 1.0 μm			作製	作製	作製
CZN: 0.5 μm			作製		

図11 シングル構造センサの試作条件

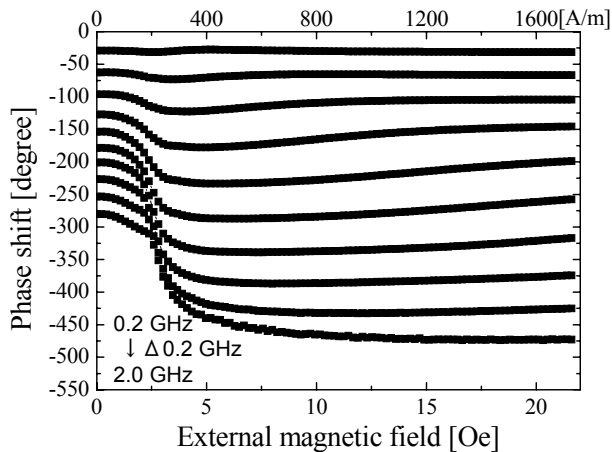


図 12 133° /Oe を実現したセンサの位相特性

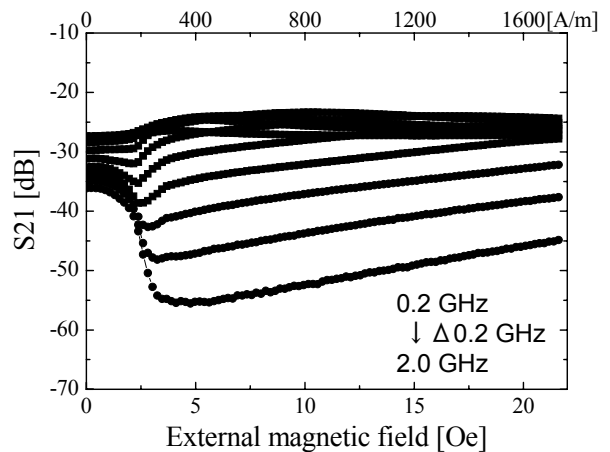


図 13 133° /Oe を実現したセンサの減衰特性

/Oe の感度を実現しており、この素子を検出回路に接続することで、 $4 \times 10^{-8} \text{Oe/Hz}^{1/2}$ の感度を実現されている。更なる高感度化のためには、位相検出型磁界センサシステムに用いられる素子においては、外部磁界に対し急峻に位相が変化する素子が求められる。

図10は本研究で提案したシングル構造素子の作製工程毎の素子写真である。作製工程は、CoNbZr 磁性薄膜のスパッタ成膜。磁場中熱処理による磁気異方性誘導。絶縁層形成(絶縁層レジストのハードバーク処理)の手順で作製した。高周波伝送線路のコプレーナライン形成(銅薄膜、膜厚 2.3 μm)。となっている。なお、CoNbZr 磁性薄膜の磁場中熱処理では、高周波通電方向と直角方向に磁化容易軸を形成している。

本検討では、外部磁界変化に伴う位相変化率(素子感度)を最大にする素子構造開発が目的であるため、以下の項目をパラメータとして検討した。

①コプレーナラインの形状

- 信号線幅 100 μm 、200 μm
- GND 線幅 200 μm
- 信号線-GND 線間隔 50 μm 、100 μm 、150 μm 、200 μm

②磁性膜、絶縁層の膜厚、熱処理温度

図11に検討した条件マトリックスを示す。

これらの条件検討の結果を踏まえ、高感度な素子を試作した。得られた結果を図12、図13に示す。図12は素子を通過した高周波の位相の外部磁界依存性、図13は、素子減衰特性の外部磁界依存性である。磁性膜厚

1.0 μm 、絶縁層膜厚 0.2 μm の条件において、磁場中熱処理温度 300°C で作製した、信号線幅 200 μm の素子において、133° /Oe(周波数 1.6 GHz)の素子感度が得られた。

4. 結言

薄膜磁気インピーダンスセンサを非破壊検査および生体磁気計測へ応用することを目的として、主に、センサ素子構造の検討、および、検出回路の構成について検討を行い、室温動作する磁気センサの高感度化を実現した。

結果として、振幅変調型センサでは、検出領域 1mm の小型素子で、 10^{-8}Oe 台の検出感度を実現し、位相変化型素子では、従来素子と同程度の感度を維持したまま、素子サイズを 1/25 に小型化する構造を実現した。

参考文献

- 1) 仙道雅彦、中居倫夫、橘奈緒子、星則光、鈴木秀夫、堀越直、藪上信、石山和志、荒井賢一、日本応用磁気学会、Vol. 30、pp.225-228(2006).
- 2) 中居倫夫、阿部宏之、藪上信、山口正洋、荒井賢一、日本応用磁気学会、Vol. 27、pp.832-838(2003).
- 3) 平成 16、17 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「室温動作の超高感度磁気センサによる非破壊検査、生体磁気計測」成果報告書、東北経済産業局

ワイヤレスネットワークを中心としたハードウェア IP の開発 ～5GHz 帯超高速無線 LAN 端末開発から～

小熊 博*・太田 晋一*・堀 豊*

*機械電子情報技術部

我々は、平成 15 年 7 月に東北大学電気通信研究所と包括協定提携し、無線通信システムの研究開発を行っている。本報告では、我々が参画した IT-21 センター「次世代モバイルインターネット端末の開発」プロジェクトのうち、5GHz 帯 100Mbps 超無線 LAN 端末の開発及びハイビジョン画像伝送システムの構築を行った事例を報告する。無線 LAN 端末開発には、Stratix、Virtex II、Nios プロセッサ、PowerPC プロセッサ内蔵 Virtex II Pro 等、Altera 社、Xilinx 社の最先端 FPGA テクノロジーを駆使した。その結果、MAC においてスループット 100Mbps 超の伝送速度を達成した。

キーワード：高速無線 LAN、FPGA、100Mbps

1. はじめに

無線 LAN のシステムは IEEE802.11 規格の登場以来、11b、11a、11g と 2Mbps、11Mbps、54Mbps をサポートする高速アクセスへと発展してきた。また、利用周波数帯も 2.4GHz から 5GHz と高周波化してきた。IEEE802.11 委員会では、現在の無線 LAN における最大伝送速度を有する IEEE802.11a の後継規格として、MAC 層においてスループット 100Mbps 以上を実現する次世代無線 LAN 規格 IEEE802.11n の策定が進んでいる。

一方、我が国では、世界最先端の IT 国家実現へ向けた「e-Japan 戦略」に基づき平成 14 年から開始された文部科学省新世紀重点研究創生プラン～RR2002～の IT プログラムでは、5 カ年計画の産学連携による IT 先端技術研究開発として、「次世代モバイルインターネット端末の開発」をプロジェクトとして採択した。「次世代モバイルインターネット端末の開発」プロジェクトは東北大学電気通信研究所 IT-21 センターで実施され、5GHz 帯 100Mbps 超及び 60GHz 帯 1Gbps 超の無線端末開発とともに、超小型無線通信端末の開発を目的に、異種材料統合三次元システムチップ開発も行っている。

我々は、5GHz 帯 100Mbps 超無線通信（以下 WLAN）端末開発と、ハイビジョン画像伝送システムの構築を平成 15 年初頭から開始した。我々の開発した 5GHz 帯 100Mbps 超 WLAN 端末のうち、既にチャンネル構成、MAC 層の一部機能に関して、標準化規格審議中の IEEE802.11n に対し標準化提案を行った。

本稿では、5GHz 帯 100Mbps 超の WLAN 端末開発のうち、MAC 層開発に関してその詳細を述べる。

2. 超高速 MAC 層開発の概要

2.1 ハイビジョン画像伝送システムの構成

本プロジェクトでは、WLAN 端末開発と同時に、ハイビジョン MPEG2 画像伝送システムを構築し、

従来の IEEE802.11g WLAN（以下 11g）端末と開発した WLAN 端末との性能評価を行う。図 2.1 に、ハイビジョン画像伝送システムの構成図を示す。システムは、ハイビジョンカメラ、ハイビジョンテレビ、WLAN 端末、送受信制御用 PC、及び品質比較用の 11g 端末から構成される。ハイビジョンカメラ（HDCAM）は、撮影した画像を 20Mbps の MPEG2 画像に圧縮し出力する。HDCAM の出力映像は、IEEE1394 を用いて送信制御用 PC に取り込む。送信制御用 PC は、MPEG2 フレームを TCP/IP パッケージ化し、PC の Giga Ethernet ポートから WLAN の接続されているネットワークへ出力する。なお、同時に、比較のための 11g 端末が接続されているネットワークへ、別の Giga Ethernet ポートを使用して出力する。

開発した WLAN 端末及び 11g 端末で伝送された TCP/IP パッケージは、各々の受信制御用 PC で受信される。受信された TCP/IP パッケージは、MPEG2 フレームとして IEEE1394 経由で MPEG2 デコーダ（今回は、ハイビジョンビデオデッキを利用）へ送り込まれ、HDTV に投影される。また、ネットワークに接続された PC により、任意のトラフィック負荷を発生させることが可能な構成としている。

開発する WLAN 端末は、上記のハイビジョン画像をトラフィック負荷が存在する状況においても、高品質に伝送可能なスループット 100Mbps を獲得することを最大の目的として行われた。開発する WLAN 端末は、上記の目標を達成するために、下記の設計指針を設定した。

- 1) スループット 100Mbps を確保するため、PHY は OFDM を採用し、IEEE802.11a のチャンネルを 6 チャンネル束ねる構成とする。
- 2) 広帯域信号伝送のため、帯域内の伝送品質偏差に対応したチャンネル毎の変調方式を制御可能なリンクアダプテーション機能を付加する。
- 3) 必要な伝送速度やチャンネルの使用状況に応じて、通信チャンネルを選択するダイナミックチャンネルアサイン機能を付加する。
- 4) MAC におけるスループット向上のため、MAC

レベルでのフレームアグリゲーション機能を付加する。

5) Giga Ethernet インターフェイスを装備する。

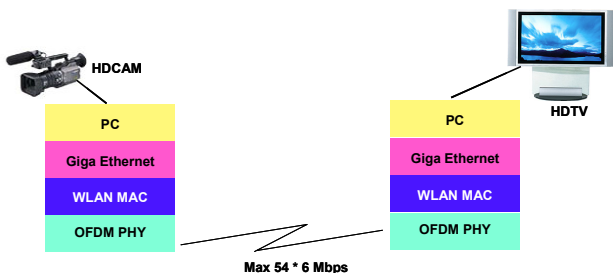


図 2.1 開発したハイビジョン画像伝送システム

MAC 開発は、大きく分けて、RJ45 を介する PC 側との通信用 Giga Ethernet の MAC 処理部と Back Board I/F を介する WLAN PHY との通信用 WLAN MAC 処理部から構成される。WLAN PHY が IEEE802.11a の 6 倍高速化されたことに対応し、WLAN MAC レベルでも少なくとも 6 倍高速で動作させる必要がある。さらに、全体の実効速度の向上には、PHY の高速化だけでは限界となっており、MAC そのものも、高速化に対応した変更が必要である。そこで、WLAN MAC では、PHY の高速化に対応した IEEE802.11 MAC HW 部を実現し、さらにデータ伝送の効率化を図るため、データの送受信単位であるフレームを複数個束ねて伝送するフレームアグリゲーション機能や、次々刻々変化する電波の状況に応じて、使用するチャネル数やデータ量を最適化するリンクアダプテーション機能を搭載した。

図 2.2 に、レイヤ（層）構成図を示す。MAC 開発は、以下の 4 層の処理より構成される。

- ・ Giga Ethernet MAC 層・・・Giga Ethernet MAC 処理
- ・ Combine Multi Ethernet Frames 層・・・Ethernet Frame を複数個束ねる処理（フレームアグリゲーション）
- ・ IT21 WLAN 802.11 MAC・・・802.11 機能を有する超高速 MAC 処理
- ・ Convergence 層・・・PHY の各チャネルと連動した Frame body の分割および PHY の各チャネルへ分配

Ethernet PHY は、市販のチップを用いた。WLAN PHY は、「5GHz 帯 324Mbps 高速無線 LAN 端末開発における FPGA・実装設計(1)」にて紹介した開発部である。

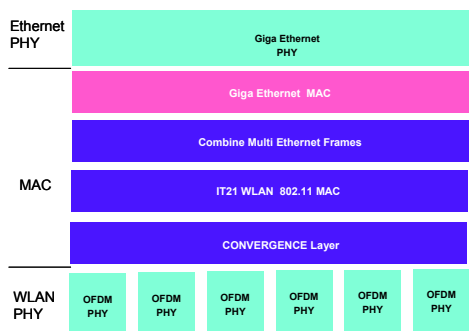


図 2.2 MAC 開発におけるレイヤ構成

2.2 フレームアグリゲーションの効果

図 2.3 に、Combine Multi Ethernet Frames 層が無い状態での Ethernet 部から WLAN 部へデータ転送した場合の模式図を示す。Giga Ethernet MAC がサポートしている最大データ量 1500 バイトを、WLAN PHY の最大伝送速度 324Mbps で送信した場合の伝送時間は $37 \mu \text{sec}$ である。これに、無線 LAN 通信に必要な平均 Back Off ($67.5 \mu \text{sec}$)、DIFS ($34 \mu \text{sec}$)、SIFS ($16 \mu \text{sec}$)、PHY のプリアンブル+ヘッダ時間 ($20 \mu \text{sec}$)、ACK ($4.6 \mu \text{sec}$ 、24Mbps を想定) を加算すると、1500 バイトのデータを伝送するのに要する時間は、 $179.1 \mu \text{sec}$ となる。本来伝送すべきデータ量が 1500 バイトに対し、処理に要した時間が $179.1 \mu \text{sec}$ であることより、スループットは、 $1500 \times 8 \text{bit} / 179.1 \mu \text{sec} \approx 67 \text{Mbps}$ となる。このように、PHY の伝送速度を IEEE802.11a の 6 倍の 324Mbps に高速化しても、Giga Ethernet の制限が律速となり、開発目標である MAC におけるスループット 100Mbps を実現できない。そこで、スループットの向上のため、我々は Combine Multi Ethernet Frames 層を設けた。図 2.4 に、Combine Multi Ethernet Frames 層を設けた状態での Ethernet 部から WLAN 部へデータ転送した場合の模式図を示す。Combine Multi Ethernet Frames 層において、Ethernet Frame をフレーム結合することにより 1 度に送信できるデータ量を増加させた。PHY の高速化に対応した 6 つフレームを結合させた場合、 $1500 \times 6 = 9000$ バイトのデータを一度に伝送することができる。その結果、MAC 層において、理論上の最大スループットが、 $1500 \times 6 \times 8 \text{bit} / (222.2 + 67.5 + 34 + 16 + 20) \mu \text{sec} \approx 200 \text{Mbps}$ 可能となった。

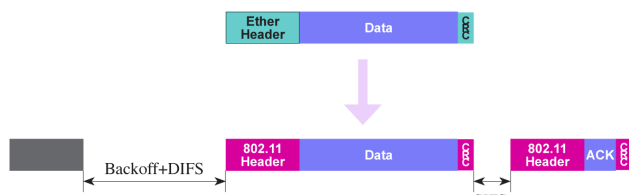


図 2.3 Ethernet 部から WLAN 部へデータ転送した場合の模式図（フレームアグリゲーション無）

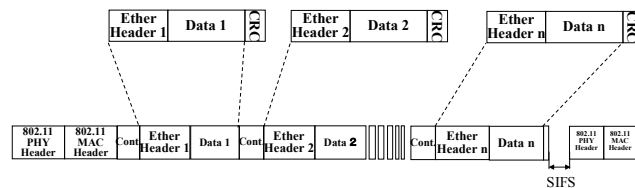


図 2.4 Ethernet 部から WLAN 部へデータ転送した場合の模式図（フレームアグリゲーション有）

3. 超高速 MAC 層処理 FPGA

3.1 超高速 MAC 層開発アーキテクチャ

図 3.1 に、開発した超高速無線 LAN 用 MAC 層のシステムブロック図を示す。システム実現する際に使用した FPGA は、以下の 4 つから構成される。

- Convergence Layer FPGA
- WLAN MAC FPGA
- Ethernet MAC FPGA
- Main Control FPGA

HDCAM からのデータは、制御用 PC から送信される。Giga Ethernet MAC (以下 Ether MAC) は、制御用 PC からのデータを受信すると、Ethernet DMA により共有メモリに転送される。Ethernet のフレームをそのまま、WLAN で転送するのでは、オーバーヘッドにより転送効率が上がらないため、Ether_CPU からの指示により、共有メモリ上のデータを複数フレーム結合 (Combine Multi Ethernet Frames 層の処理) して、WLAN に渡すデータを作成する。WLAN に渡すデータができると、Ether_CPU は WLAN_CPU に対して、割り込みを発生させる。Ether_CPU からの割り込みを検出した WLAN_CPU は共有メモリ上のデータに WLAN MAC のためのヘッダを付加し、WLAN DMA に対して共有メモリ上のデータを転送するよう指示を出す。WLAN MAC は WLAN DMA により送られたデータをプロトコルに従い、Convergence Layer に送信する。Convergence Layer はシンボル単位にデータを分割し、PHY 基板へ送信する。受信データのフローは送信フローの反対となる。PHY 基板からデータを受信した Convergence Layer はデータの再構築を行い、正しいフレーム構成にして WLAN MAC に送信する。WLAN MAC では、受信データをプロトコルに従い処理し、WLAN DMA を使い共有メモリに転送する。WLAN DMA の転送が完了すると、WLAN_CPU は Ether_CPU に対してデータがあることを通知する。WLAN_CPU は共有メモリ上のデータを Ethernet フレームに分割して、ヘッダを付加して Ethernet DMA を使いデータを Ether MAC に転送する。Ether MAC は DMA により転送されたデータをプロトコルに従い Ethernet に送出する。このような共有メモリと 2 つの DMA を使う構成により、CPU は直接データ本体を処理することなく、データの送受信が可能になり、CPU の処理を低減させることができる。また、DMA のバスと CPU のバスを別にする事で、DMA がデータの転送中であっても、CPU はメモリーバスに接続された、ROM/RAM/IO などのリソースにアクセスすることを可能にしている。

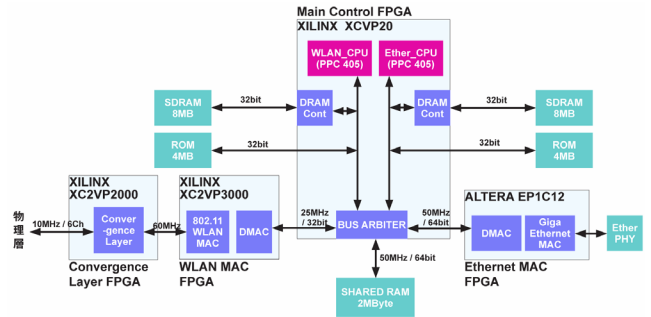


図 3.1 超高速無線 LAN 用 MAC 層のシステムブロック図

3.2 本装置に使用した FPGA の概要

5GHz 帯 324Mbps 高速無線 LAN 端末の MAC 層開発で設計した FPGA について記す。

MAC の各処理は Xilinx 社の FPGA (Virtex II、Virtex II Pro) および Altera 社の FPGA (Cyclone) を用いて実現した。その諸元を表 3.1 に示す。

表 3.1 各 FPGA の諸元

処理	マスタデバイス	動作周波数	ロジック使用率	注
Convergence Layer	XC2VP2000-6	60MHz	77%	
WLAN MAC	XC2VP3000-6	60MHz	84%	
Ether MAC	EP1C12F324C6	125MHz、50MHz	67%	
Main Controller	XC2VP20-6	100MHz	57%	CPU × 2

図 3.2 に、MAC ボードの概観図を示す。当時の FPGA の入手性およびデバッグの観点から、4 個の FPGA を搭載した。現状、XC2VP70 等の FPGA の入手性が良くなったため、1 個の FPGA に収めることが可能である。よって、ボードの大きさを 1/4 程度の抑えることが可能である。

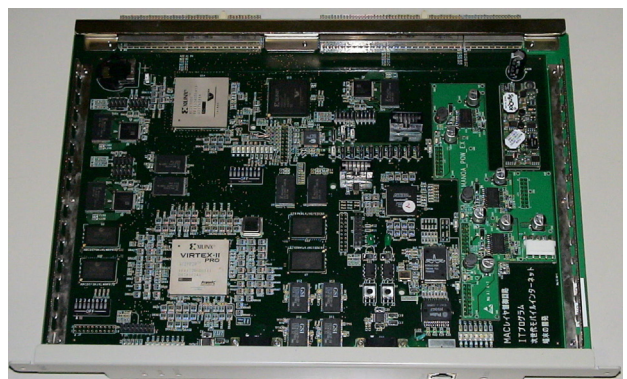


図 3.2 超高速無線 LAN 用 MAC ボード概観図

MAC 開発と PHY 開発との大きく異なる点は、MAC 開発では組込みソフトウェア（以下 SW）を実装する点にある。Ether MAC および WLAN MAC の実装には、認証処理、無線伝播状況に応じたフレキシブルなデータの結合・分割等を行うため、割り込み処理を伴うことから、CPU を用いた SW による処理が伴う。試作段階で SW の実装を行う手法として、1 チップマイコンを活用する方法と CPU を搭載した FPGA を用いる方法が考えられる。本開発では、WLAN MAC 層でスループット 100Mbps 超の実現を最大の目標としている。そこで、伝送速度最優先の観点から、ハードコア CPU を搭載した FPGA を候補とした。ハードコア CPU を搭載した FPGA として、ARM922T 搭載の Altera 社 ExcaliburARM と IBM 社 PowerPC405 搭載 Xilinx 社 Virtex II Pro がある。両者の比較を、以下に示す。まず、CPU コア単体の性能は、両者とも、カタログスペック値で、数 100MHz で動作するとの情報より、優位な差は無いとした。ツール・入手性・製品の種類に関して、ExcaliburARM は、Virtex II Pro よりも、市場に先行して登場しており情報が入手しやすく、さらに SOPC-BUILDER という設計ツールも事前に大よそ把握できていたというメリットがあった。一方、懸念点として、FPGA 内のハードコア CPU 数が 1 個のみのラインアップであった。Virtex II Pro に関して、メリットとしては 2 個の CPU を搭載する FPGA を入手できる点があった。デメリットとして、開発開始当時、情報が非常に少なく、さらに、ソフトウェア設計ツールが SDK から EDK に大幅リニューアルされた状況であった点であった。本開発は、ハイビジョンカメラによる画像伝送をしつつ、さらに無線 LAN の MAC における実効速度 100Mbps を実現する仕様である。MAC 開発では、Giga Ethernet および WLAN の機能を 1 つのボードで実現する必要があった。Single-CPU で Ether MAC、WLAN MAC の制御、データのルーティング及び結合、分解処理を行うことは、CPU の負荷・性能面から非常に難しい。さらに、Single-CPU より Dual-CPU の方が、Ether MAC、WLAN MAC の SW のコーディング・検証の観点で、切り分けが容易である。そこで、本開発では、FPGA 内に 2 個の IBM 社製 PowerPC405 プロセッサが搭載された Virtex II Pro (XC2VP20) を Main Controller 用 FPGA として活用し、Ether MAC 制御用 Ether_CPU および WLAN MAC 制御用 WLAN_CPU の Dual-CPU とし処理を分散させた。

3.3 Convergence Layer FPGA

図 3.3 に、一例として 3 チャンネル同時使用時（ただし、チャンネル 1：54Mbps、チャンネル 2：24Mbps、チャンネル 3：24Mbps）の Convergence Layer FPGA の処理内容を示す。まず、シンボル長ごとに、フレームを分割する。その次に、各チャンネルに分配する。各チャンネルのトータルフレーム数を合わせるように、図 3.3 のチャンネル 3 にあるように、最後のフレームに PAD を挿入することにより調整する。このことにより、各チャンネルで異なる変調及び伝送速度の場合

でも、同時時間で処理することができる。本試作端末は、6 チャンネル同時使用時も、同様の機能を実現できる。

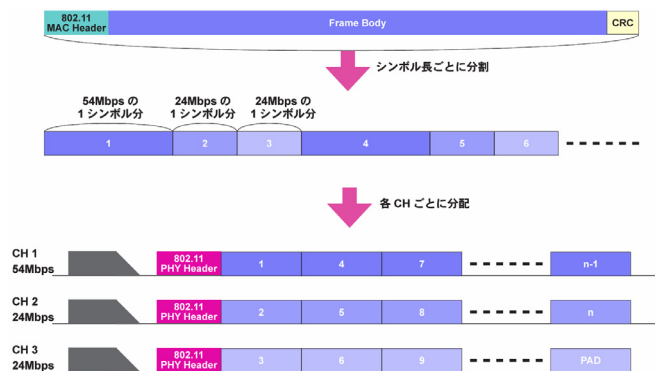


図 3.3 Convergence Layer FPGA の処理フロー

3.4 WLAN MAC FPGA

WLAN MAC FPGA では、802.11 無線 LAN の MAC 機能を実装している。主な機能は以下の通りである。

- Data Frame、Management Frame の再送
 - Data Frame、Management Frame の送出
 - WEP/RC4
 - NAV 管理機能 DCF 基本アクセス
- IFS 管理
- バックオフアルゴリズム
- 自動再送機能
 - RTS フレームの自動生成・送信
 - CTS、ACK フレームの自動送信
 - Power Management
 - 定期的な Beacon フレームの送出

3.5 Ethernet MAC FPGA

Ethernet MAC FPGA では、Giga Ethernet の MAC の HW 機能を実装している。主な機能は以下の通りである。

- IEEE802.3 1998 Edition 準拠
- 10BASE、100BASE、1000BASE MAC 機能
- 1000BASE-X PCS 機能
- 半二重動作、全二重動作の双方が可能
- Pause パケット受信による送信自動停止機能
- Pause パケット送信機能
- 送受信独立の FIFO 型バッファ
- GMII インターフェイス
- 高速 DMA コントローラ

3.6 Main Controller FPGA

Main Controller FPGA では、主として Ether MAC および WLAN MAC の制御を行っている。図 3.4 に、Main Controller FPGA 内のシステムブロック図を示す。XC2VP20 内の 2 個の IBM PowerPC は、100MHz で動作させた。また、内部バスは、EDK で用意されている Xilinx のソフト IP を使い 100MHz/32bit とした。

各 CPU には、外部メモリとして FPGA の外部に SDRAM を 8MB、ROM が 4MB 用意した。また、OS には、フリーの組み込み用リアルタイム OS である eCos を搭載した。

Ether_CPU のファームウェアの処理は、以下の通りである。

- Ether MAC HW のコントロール
- MAC フレーム
 - 送信フレームの生成受信フレームの解析
- DMAC コントロール
 - ディスクリプタ生成管理
- フレーム結合、分解
 - Ethernet フレームの結合フレームの分解
- WLAN_CPU との CPU 間通信

WLAN_CPU のファームウェアの処理は、以下の通りである。

- 802.11 無線 LAN MAC プロトコル
- ビーコンの生成
 - Association/Authentication 機能スキャン
- MAC フレーム
 - 送信フレームの生成受信フレームの解析
- 802.11 無線 LAN MAC HW のコントロール
- DMAC コントロール
 - ディスクリプタ生成管理
- Ether CPU との CPU 間通信

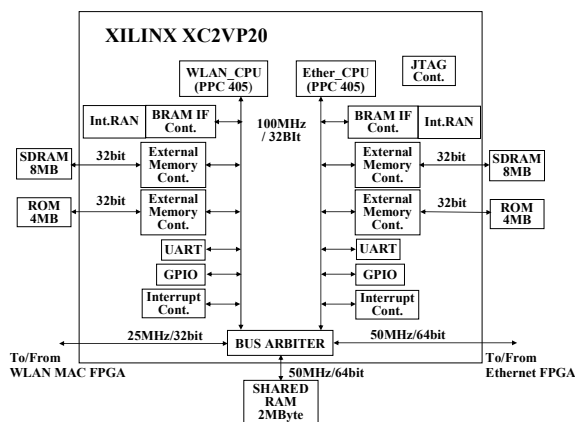


図 3.4 Main Controller FPGA のブロック図

4. Dual-CPU 搭載 XC2VP20 内の HW/SW デバッグ

XC2VP20 の使用にあたり、Dual-CPU の SW デバッグ手法の確立に加え、XC2VP20 内に実装したユーザー側で作成したロジックの HW デバッグを行うため、以下の点に関して改良を行った。

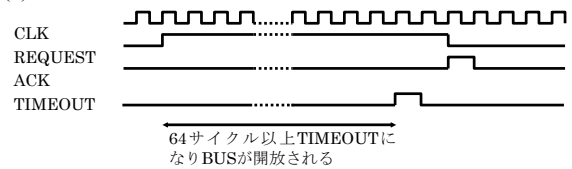
- ① 2 個の CPU のための別々の elf ファイル (BootROM) を別々の CPU に割り当てるための手法の確立
- ② アービトレーションのために、CPU に対して任意の長さの WAIT をかける機能の確立

- ③ WAIT 中であっても、CPU の先読み、後書きの機能により、バスへのアクセスが発生する現象の抑制
- ④ ChipScope を併用しながらの HW および Dual-CPU の SW デバッグ手法の確立

①に関して、FPGA 用のコンフィグ ROM に書き込むデータに FPGA 内の ROM 領域を使い Boot 用のプログラムを 2 つの CPU に貼り付ける方法である。結果的には EDK の機能により、ビットファイルに BMM ファイルをインポートし、EDK のコンパイルにより生成されたそれぞれの CPU のフォルダーに貼り付けたい ELF ファイルを置くことで実現できることがわかった。

②に関して、通常、CPU に対する WAIT はレジスタ設定により特定サイクルの WAIT をさせることが可能である。しかしながら、今回のようにアービトレーションを行った場合、常に同じ時間 WAIT が必要なわけではない。また、図 4.1(1)のように、最大 WAIT 時間にも制限があり 64 サイクル時間を越えて ACK を返さないと、バスがリリースされる。このような問題点を解決するため、WAIT が可能なバスインタフェースモジュールを Verilog-HDL にて新たに作成することで、図 4.1(2)のように、任意の長さの WAIT を可能にした。これにより、他方の CPU が使用中は WAIT 信号を Arbiter がアサートすることにより、共通の COMMON Resource を使った 2 つの CPU 間のデータの受け渡しが可能になった。

(1)ACKによるBUSのWAIT



(2)TOUTSUPによるBUSのWAIT

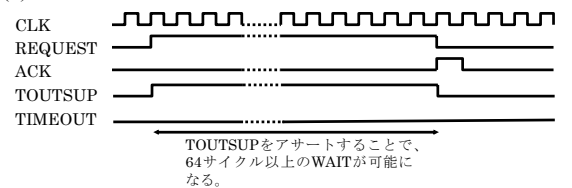


図 4.1 WAIT をかける機能の確立

③に関して、WAIT 中であっても、CPU の先読み、後書き機能を ON、CASH を ON にした場合は、バスへのアクセスが発生することがある。そこで CPU の動作設定を変更して、先読み、後書きが行われないように変更をおこなった。

④に関して、Dual-CPU のデバッグは、ParallelCableIV を使い、JTAG 経由により TCP ポートで GDB を接続して行った。FPGA 内のハードウェアロジックのデバッグのために ChipScope を使用した。図 4.2 に、設計ツールのバージョンアップに伴うデバッグ方法の変遷を示す。図左に示す EDK3.2 環境

においては PPC コントロールモジュールが PPC 1つしかサポートしておらず、2つの CPU をコントロールするためには別々の ParallelCableIV 使わなくてはならない問題もあり、2つの CPU と、ChipScope 用とで3本の ParallelCableIV を用いた。EDK の 6.1 へのバージョンアップにより、図右に示すように、PPC コントロールモジュールが2つの CPU をサポートできるようになったため、1つの ParallelCableIV で2つの GDB と ChipScope を使用することが可能になった。さらに、ParallelCableIV を介し、Dual-CPU をデバックする場合は、2つの TCP ポートにそれぞれの CPU を接続する必要がある。それぞれの PPC を異なる TCP ポートに割り当てることにより1つの ParallelCableIV で2つの GDB を使うことが可能になり、Dual-CPU の SW デバックを容易に行うことができるようになった。

端 FPGA テクノロジーを駆使した。その結果、PHY において 324Mbps、MAC においてスループット 100Mbps 超の伝送速度を達成した。

謝辞

本試作装置は、東北大学電気通信研究所 IT-21 センター（センター長 坪内和夫教授）をプロジェクトリーダーとし、三菱電機㈱、ネットクリアシステムズ㈱、東京コンピュータサービス㈱、中日電子㈱、大井電気㈱、ノーザンコミュニケーションシステム㈱等々の企業と共同で開発されました。

なお、本研究成果は第 12 回 FPGA/PLD Design Conference ユーザープレゼンテーションで、審査員特別賞を受賞しました。

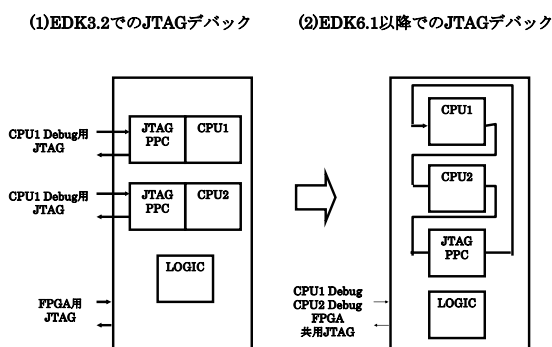


図 4.2 デバック方法の変遷

5. 性能評価

アジレント社製 N2X/ルータテスト 900 を用い、開発した MAC システム全体のパフォーマンス解析を行った。その結果、パケットの種類：UDP パケット、サイズ：1200byte の条件下において、スループットで 144Mbps を記録した。

以上のように、開発目標であるスループット 100Mbps を実現することができた。

6. まとめ

我々は、平成 15 年 7 月に東北大学電気通信研究所と包括協定提携し、無線通信システムの研究開発を行っている。本報告では、参画した IT-21 センター「次世代モバイルインターネット端末の開発」プロジェクトのうち、5GHz 帯 100Mbps 超無線 LAN 端末の開発及びハイビジョン画像伝送システムの構築を行った事例を報告する。無線 LAN 端末開発には、Stratix、Virtex II、Nios プロセッサ、PowerPC プロセッサ内蔵 Virtex II Pro 等、Altera 社、Xilinx 社の最先

人間中心機器設計システムの開発

太田 靖*・宮田 登*・古川博道**

*機械電子情報技術部 ・ **企画・事業推進部

近年少子高齢化、社会のバリアフリー化、健康を志向する人の増加などにより「使いやすい」、「人にやさしい」機器の開発が望まれている。このような機器の開発を支援するためには「使いやすい」、「人にやさしい」を客観的に、力学的に評価する必要があるが、適切な指標がないのが現状である。そこで、これらを実験するために三次元動作解析システム、座圧分布計測システムを整備し、身体にかかる負担の評価を試みた。これらの結果を県内の企業、学術機関、福祉関連機関などと連携することで広く普及させ、保健福祉分野における産業振興の一助とさせた。

キーワード：人間中心、三次元人体モデル、三次元動作解析、座圧分布、疲労評価、産業振興

1. 緒言

近年、一般機器・作業環境にも人間工学に基づく使いやすい快適なものが望まれており、使う人の体格や動きに適合していることが顧客満足度を高め、ひいては他社製ヒントの差別化・高付加価値化のポイントとなってきている。このような「人間」を中心とした設計指針はISO13407 や JIS Z8530 にまとめられ、積極的な活用が推奨されている。そのなかで人間中心な設計とは改善するべきところを見出して改善することを繰り返す必要があるが、実際に改善するべきである身体にかかる肉体的負担を定量的に評価する方法は確立していないのが現状である。

身体にかかる負担を評価するためには体節の位置や関節角度、身体にかかる外力の測定が必要であるが、それには三次元動作解析システムや座圧分布計測システムが広く用いられている。Vicon (Oxford Metrics 社) などに代表される三次元動作解析システムは身体評点にマーカを貼り付け、その位置座標を計測することで重心位置や関節角度を求めることができる。さらにフォースプレートによる床反力の計測と組み合わせることでトルク解析なども可能となりリハビリテーションなどの分野で広く用いられている。また、座圧分布計測システムはイスの座面にかかる圧力の分布を計測するものであり、カーシートの乗り心地評価や車いすユーザーの褥瘡予防などに広く用いられている。

これらの装置からは多様な計測データを求めることができるが、大抵の場合計測データそのものだけでは身体の負荷を評価することはできない。したがって評価するためのモデルや手法が必要であり様々なものが提案されているが、ものづくりの現場で身体にかかる負担を評価するに足るものはできていないのが実情である。

そこで本研究課題では三次元動作解析システムや座圧分布計測装置などから得られた測定結果から身体の負担を評価するモデルや手法を検討した。

2. 動作解析支援ツールの作成

2.1 評価用人体モデルの開発

身体への負担を評価するモデルとしては臨床歩行分析研究会が提案する2次元人体モデルや ARMO や Plug-in-gait のようなパッケージが存在する。しかし、前者はリハビリテーションにおける身体機能の回復度合いを評価するために歩行などある一定の決まった動作を評価するのに特化しており、日常動作のように多様な動作を評価するためのモデルとは言い難い。また後者は既存の人体モデルパッケージに合わせた動作解析実験を行う必要があるため評価項目の自由度が下がる。特に人間の関節は屈曲・伸展だけではなく内外旋や内外転などの三次元的な動きを伴うため、正確な解析が困難となっている。そこで、まず複雑な身体動作を評価するための人体モデルを作製した。

身体にかかる負担としての身体重心や関節トルクなど運動学的な指標を導出するために、各体節の重心位置や回旋半径などの力学的定数が求められていること¹⁾やマーカの貼り付け位置を特定しやすい²⁾ことを考慮して全身を14個の体節に分割する剛体リンクモデルを作成した。本モデルでは両手、両前腕を除いた各体節に部分座標系を設定できるので、それらをつなぐ股関節、膝関節、足関節、肩関節および首関節について三次元的な評価が行えるようになっている。

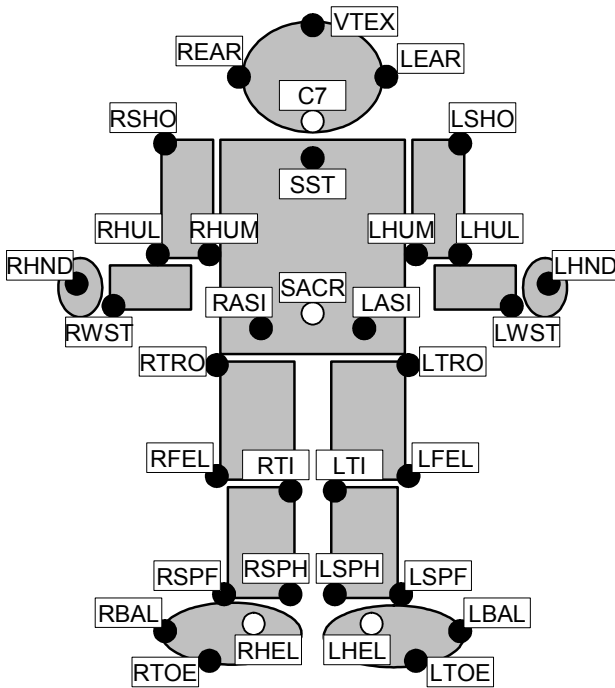


図 1 作成した14体節剛体リンク人体モデルと測定用マーカ位置および名称

2.2 関節変位・トルク計算ツールの作成

作成した人体モデルに基づいた身体負荷評価ツール KANEE を開発した。本ツールでは関節角度や身体重心など運動学的な情報のほかに、床反力データを取り込むことでトルクなどの動力学的な情報が得られることになっている。また、上述の関節は三次元的な回転角度を求めることができ、さらに下肢関節（股関節、膝関節、足関節）についてはトルクについても三次元的に求めることができるようになっている。

各関節の三次元回転角度は関節を挟む二つの体節の姿勢同士の交換関係から求めることができる。隣接する体節の姿勢を表す部分座標系を Σ_i , Σ_j とすると、これらの関係は以下の数式で記述できる。

$$\Sigma_j = R \cdot \Sigma_i \quad (1)$$

R は姿勢変換行列である。 R は部分座標系の座標軸ごとの3回の回転角度で記述できるので、それを解剖学的な座標軸とあわせることで身体動作に対応した三次元回転角を求めることができる。

下肢関節のトルクは下肢関節に設定した部分座標系や重心位置を以下のニュートンおよびオイラーの運動方程式を三次元的に解くことにより求めることができる。

$$f_i = f_{i+1} + F_i$$

$$n_i = N_i + n_{i+1} + P_{C_i} \times F_i + P_{i+1} \times f_{i+1} \quad (2), (3)$$

ただし、

F_i : セグメント i へ作用する慣性力

f_i : セグメント $i-1$ からセグメント i へ作用する力

N_i : セグメント i へ作用する慣性モーメント

n_i : セグメント $i-1$ からセグメント i へ作用するトルク

P_{C_i} , P_i : セグメント i の重心および関節 i の位置。

これらの計算を行うコードは汎用数値演算ソフト MATLAB により記述した。また、これらのコードをモジュール化して GUI 画面から操作できるようにしたものが評価ツールの KANEE である。入力する実験データと出力する解析データの書式などを記述したマニュアルなども整備し、県内企業や県内の学術機関からの技術支援に使用している。本ツールの他の主な機能は以下のとおりである。

- スティックピクチャによる実験結果の表示
- 複数のサンプリング周波数に対応
- ローパスフィルターにおける任意のカットオフ周波数の設定
- 任意の床反力計の組合せによる床反力の合成
- 体幹自体のねじれ角度と、傾斜角度の導出

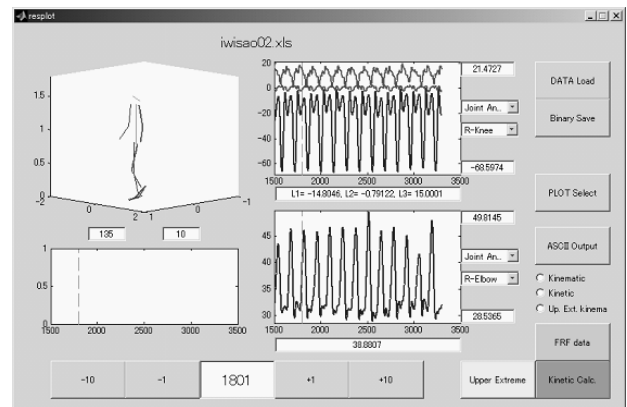


図 2 身体負荷評価ツール KANEE の GUI

2.3 実験環境の整備

これまで通常の歩行や、リハビリ動作など比較的遅い動作を測定対象としていたが、最近では速歩や滑りの解析など、比較的速い動作の解析への要望が多くなってきていた。そこで三次元動作解析装置及び床反力計のサンプリング周波数を大きくした。三次元動作解析装置は 60Hz から 120Hz とすることで速歩よりも速い動作である走行についても測定できるようになり、また、床

反力計についても最小のサンプリング速度が 60Hz から 240Hz になったことで、特に滑り現象の解析に大きく貢献することができた。

また、計測データの書き出しには後のデータ使用の自由度も考慮して付属計測ソフト”workstation”のプラグインある”Export data to ASCII File”の使用を推奨するものとした。このプラグインにより書き出したデータを軌道データ、アナログ計測データおよび床反力データに分ける Excel マクロも作成し、ユーザーへの便宜を図っている。

2.4 成果

2.4.1 ナンパ的歩行における歩行の効率性評価³⁾

東北大学医学系研究科とともに日本古来の歩行法とされている「ナンパ」の分析を行った。江戸時代の飛脚はこのような走り方により長距離を走り続けられたといわれていることから、本歩行法の解析により体の合理的な使い方あるいは高齢者にやさしい歩き方を見出せる可能性がある。しかし歩行法自体の形態についても定説が定まっていないことから、その効率性の起源と共に歩行の形態について検討を行った。その結果、ナンパ歩行習得者の床反力を分析すると、歩行の推進力に相当する進行方向成分が制動力に相当する進行逆方向の成分より大きく観測され、推進力の力積が有意に増加することが見出された。これはナンパ的な歩行法が推進力を大きく引き出す歩行法であることを示している。

本研究ではさらに下肢関節トルクなどについても解析を行い、その効果を検討している。

2.4.2 ノルディックウォークにおける体幹ひねりの評価⁴⁾

ノルディックウォークはクロスカントリースキーの夏場のトレーニングを起源とするフィンランド発祥のスポーツであり、ストックを手に持って歩くことを大きな特徴とする。ノルディックウォークは上肢を積極的に活用するため下肢への負担が軽減されることや自覚的な運動強度の増大が小さいため高齢者が始めやすいスポーツとして注目されており、東北福祉大学などで普及に取り組んでいる。その一環として東北福祉大学では初心者を対象にしたノルディックウォークの動作の分析を行い、その解析について技術的支援を行った。

ノルディックウォークはストックを持ち大きく体幹を動かすことを特徴とするが、初心者では逆に体幹の回旋が減少することが見出された。この結果は初心者が陥りやすい誤りを見出したものであり、ノルディックウォークの普及に向けた初心者への指導法の確立に有用であると考えられる。

2.4.3 歩行時の滑り現象の評価⁵⁾

2004 年度の転倒、転落による死者は全国で 6412 人に上り、少子高齢化が進む現況では年々増加傾向にある。このような状況であるので転倒事故を防止するための床材や靴底の開発は重要であり、その基礎となる歩行時の滑り現象について東北大学大学院工学研究科と共同研究を行った。

通常の歩行と実際に滑った際の床反力の前後方向成分から求められる接線力係数 (μ_s) を求め、踏み込み時には $\mu_s < 0.26$ で、蹴り出し時には $\mu_s < 0.30$ で滑りが生じることを見出した。この結果は床材や靴底材料を開発する際の、滑らないための指標となりうると思われる。

2.4.4 段差昇降時の力学的負担の評価と感性評価⁶⁾

ハートビル法の施行などによりバリアフリー化が進み身の回りから段差が少なくなっているが、やむを得ず段差をつける必要がある場合どの程度の高さまで許容されるかについては明確な基準はない。そこで高さが 10 ~ 60cm の段差について三次元動作解析実験を行い下肢関節にかかる関節トルクを評価すると共に、「つらい」、「手すりが欲しい」などの項目に関する主観評価を行い、その比較から適当な段差の高さを評価した。

降段時の後脚にかかるトルクは屈曲伸展トルクについては段が高くなってもそれほど変化しないにも関わらず、回旋動作については内旋トルクから外旋トルクに移行していく様子が評価された。また、降段時の「手すりがほしい」という主観評価に対しては 35cm 以上の段差で「ほしい」という解答に移行するが、そのとき踏み出し脚の股関節の伸展トルクが増大し、主観評価との一致が見られた。本成果は階段などの設計に応用できると考えられる。

2.4.5 座位保持機能付き事務イスの転倒リスク評価⁷⁾

ここでいう「座位保持機能付き事務イス」とは座位保持機能に優れた自動車用のバケットシートに移動を容易にするために普通の事務イスに使われているキャスター付き台座を取り付けたものであり、ALS などの神経難病を患うユーザー向けに宮城県生活支援機器開発研究会のフィッティングメンテナンス分科会(通称:「ゆめかじや」)が試作したものを指す。このイスは相対的に大きいバケットシートがそれに比べて小さな台座に載った構造になっており、転倒リスクを指摘されても不自然ではない外見となっている。通常安定した状態では体も含めたイスの重心が支持基底面内にあるため、人がリクライニングした状態のイスに座った状態で床反力の計測を

行い、その作用点とイスの台座の位置を検討することで転倒リスクの評価を行った。大きくリクライニングをしてさらにイスをゆすっても作用点の位置は中心から大きくずれることがなかったことから、本イスは転倒リスクがそれほど大きくはないということが示唆された。

3. 座圧分布計測システムの整備とその応用

3.1 座圧分布計測装置 XSensor

イスや車いすに着座すると座面には体重のかかなりの量の負荷がかかるため、負荷が集中して座圧が大きくなると座り心地が悪くなるだけではなく褥瘡の原因ともなる。そのため座面にかかる座圧の分布を計測することは快適な着座環境を製作する上で非常に重要である。本研究ではみやぎ産業振興機構より管理を委託された座圧分布計測装置 XSensor X2 (XSENSOR TECHNOLOGY CORPORATION 製)による座圧の測定例とその評価の事例を紹介する。なお、納品直後に温度依存性、時間依存性および場所ムラの評価を行ったが、測定結果に大きく影響すると思えるものはなかった。

3.2 応用例

3.2.1 車いすクッションの選択基準

同一のクッションを用いて、被験者とその姿勢によりどのように座圧が変化するかを測定した。図 3 および図 4 にその結果を示す。被験者間を比較すると比較的スリムな体型の方では座骨の突起部分に荷重が集中してしまうのに対して、ふくよかな体型の方では荷重が分散されている様子が見える。また姿勢が少し崩れた座位(ずり座り)では座骨のほかに仙骨の突起部分にも荷重が集中するため荷重が中央によってくる傾向があり、座位姿勢を保持させる重要性が認識できる。

また、同時にクッションを変えて座圧測定を行い、その性能も評価した。なかには経験豊富な作業療法士の感覚とまったく異なるものもあるなど、座圧分布計測の重要性を再認識させられるものもあった。

本成果により座圧分布計測装置は宮城県障害者更生相談所(現宮城県リハビリテーション支援センター)など福祉関連機関や企業から多数の相談が寄せられている。

3.2.2 着座時の疲労度評価

座圧の圧力中心は座圧分布を評価するための代表的な指標であり、その時間変動(軌跡)を評価することで座り心地や疲労度の評価に使用できると考えられる。

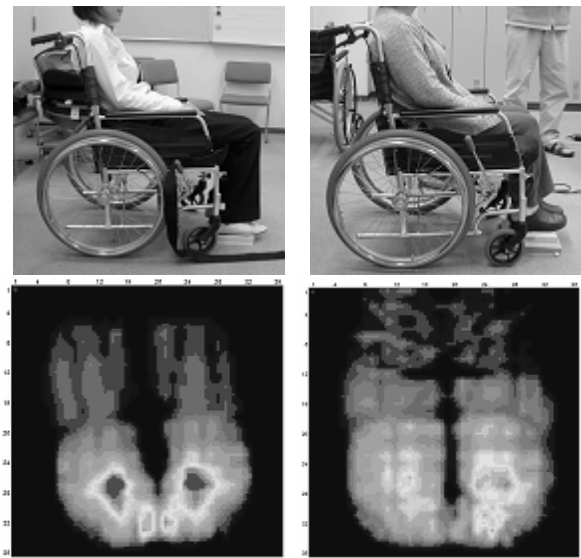


図 3 体格の異なる被験者における座圧計測の例。左:160[cm],43[kg]、右:148[cm],58[kg]

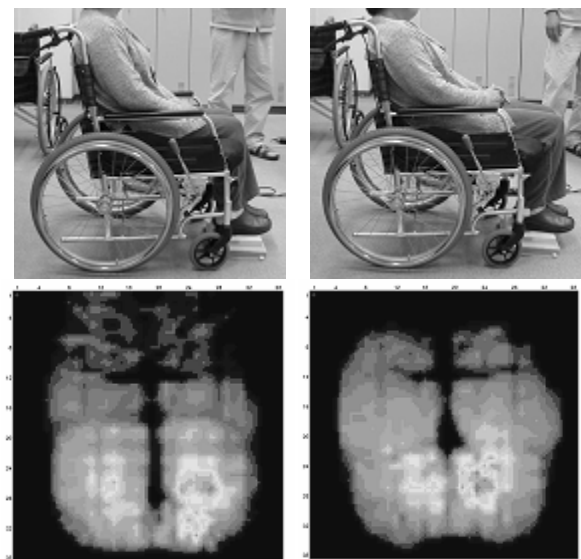


図 4 着座姿勢が異なる場合の座圧計測の例。左:正常姿勢、右:ずり座り

そこで座圧分布は時間と共に変動しているため、座圧分布を評価する一つの指標である圧力中心の時間変動(軌跡)を求めることで疲労度の評価を行った。

図 5 に 45 分間ワープロ打ち込みを行った後の座圧の変動の様子とその後 10 分間の休憩の後、繰り返して 45 分間のワープロ打ち込みを行った際の、終了直前の座圧の圧力中心の変動を示す。2 回目の打ち込みのあとの方の変動が大きくなっていることが示されており、実際にこの区間の変動の標準偏差を求めてみると、一回目で 1.05/1.02(左右/前後)であるのに対し、二回目で

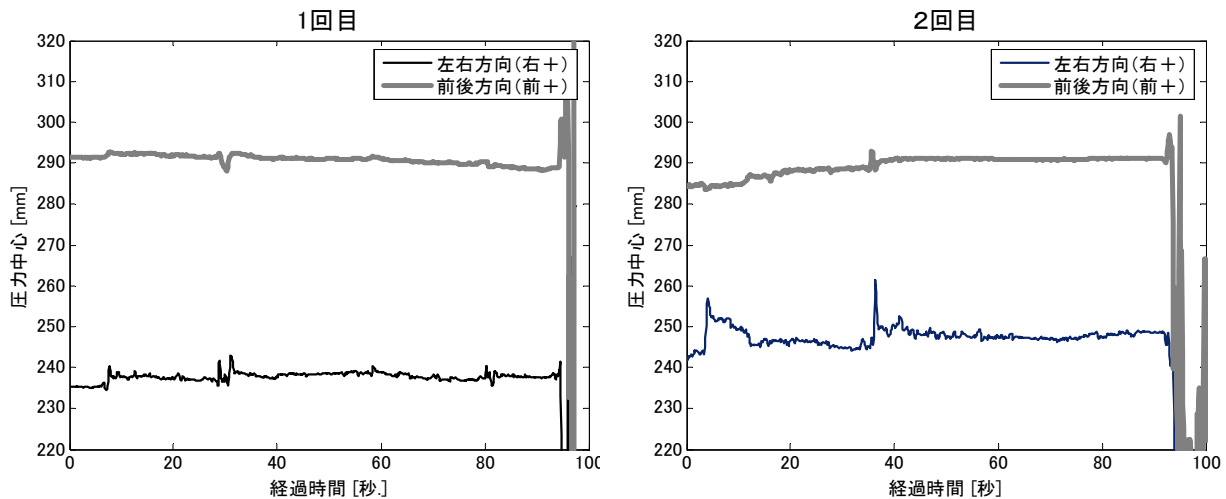


図5 ワープロ打ち込み動作における座圧の圧力中心の時間変化。

左:45分一回目終了直前、右:45分二回目終了直前

は 2.14/2.31(同)と増加した。このことは疲労により体の変動が激しくなったためと考えられ、座圧中心の評価により着座時の疲労度が評価できるものと考えられる。

4. 成果の普及

4.1 技術相談

本研究課題に関連する技術相談は、のべ 186 件寄せられた(平成 16 年度:68 件、平成 17 年度:118 件)。今後も同数又はそれ以上の問い合わせが寄せられるものと予想される。相談者は約半数が大学等学術機関であり、残りの半分が製造業を中心とした企業および保健福祉系行政機関からのものである。また内容としては約 1/3 が歩行に関わるものであり、以下、福祉機器、計測技術などに関するものが続く傾向にある。これらから有償の改善支援に発展したものも数件ある。

4.2 センター外他機関との連携

上述の共同研究、技術支援以外の本研究課題に関連した外部機関との連携としては次のものが挙げられる。

産業経済部新産業振興課からは同課が主催する宮城県生活支援機器開発研究会フィッティングメンテナンス分科会(ゆめかじや)事業を通じて生活支援機器等開発・評価事業の執行が委任されており、同課、宮城県介護研修センターおよび製造業を中心とした県内の企業と共にユーザーのニーズに合わせた福祉機器の改修、新規製作を行っている。本活動には東北文化学園大学医療福祉学部からも開発案件の紹介を受けるなど、活発な活動が行われている。

また、同課主催の嚙下食普及連携会議に参画し、正

常な嚙下動作の確認方法の検討や、嚙下訓練食を提供するためのテーブルの試作などを行った。

4.3 センター他事業との連携

センター内部での連携事業としては、基盤技術高度化支援事業のなかで人間工学的支援を行うため研究会に参画しており、ビデオ解析によるイス着座時の快適性評価に関して積極的な成果報告を行っている。

5. 結言

「人にやさしい」機器の開発の支援に向けて身体動作の負担を力学的に評価できるようにするため、三次元動作解析環境と座圧分布計測システムの整備を行い、次のような成果を得た。

(1) 身体動作を三次元的に評価するための人体モデルを開発し、それに合わせて重心の軌跡や関節角度など運動学的な指標およびトルクを求める測定、解析環境を整備した。

(2) イス、車いすの座り心地評価にむけ座圧分布計測システムを整備し、体に合う車いすクッションの選択や疲労度の評価に向けた実測例を示した。

(3) 上述の成果を広く県内企業、学術機関および福祉関連機関へと普及させ、保健福祉分野における県内の産業振興の一助とさせた。

6. 謝辞

独立行政法人産業技術総合研究所人間福祉医工学研究部門の横井孝志主任研究員、金子文成研究員、名古屋大学大学院工学研究科の長谷和徳助教授からは人体モデルの構築および関節変位・トルク計算ツ

ルの作成、段差昇降に関する研究に関してご指導いただきました。東北大学大学院医学系研究科永富良一教授、佐藤明助教授および斎藤輝樹氏からは人体モデルの構築および関節変位・トルク計算ツールの作成、ランバ的歩行の解析に関してご指導いただきました。東北福祉大学の藤田和樹特任助教授からはノルディックウォークの解析に関してご指導いただきました。東北大学大学院工学研究科の堀切川一男教授、山口健助手からは滑り減少の解析に関してご指導いただきました。宮城県介護研修センターの大場薫作業療法士、高橋智子氏からは「ゆめかじや」事業の推進、座圧分布計測システムの整備に関してご指導いただきました。後藤康治会長(株登米精巧代表取締役)をはじめとする「ゆめかじや」の会員企業(13社)の皆様には「ゆめかじや」事業の推進に関してご協力いただきました。東北文化学園大学の藤澤宏幸教授からは「ゆめかじや」事業へご助言、ご協力をいただきました。宮城教育大学の桂雅彦教授からは座圧分布計測システムの応用に関してご助言をいただきました。仙台医療福祉専門学校の桜庭ゆかり先生からは嚥下訓練食提供用テーブルの開発に関してご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 阿江通良、湯海鵬、横井孝志: バイオメカニズム, 11(1992), p23
- 2) 生命工学工業技術研究所: 設計のための人体計測マニュアル(1994)
- 3) 斎藤輝樹、宮田登、佐藤明、永富良一: 第60回日本体力医学会大会予稿集, (2005) p281
- 4) 藤田和樹、斎藤輝樹、永富良一: 感性福祉研究所年報, 7(2006), p23
- 5) T. Yamaguchi, Y. Suzuki, K. Abe, R. Aiuchi, Y. Ota, N. Miyata and K. Hokkirigawa : Proc. ASIATRIB 2006, (2006)
- 6) 宮田登、横井孝志、芳川美代子、後藤泰徳: 日本機械学会 2004 年度年次大会講演論文集 Vol.5, (2004), p153
- 7) 宮田登、太田靖、古川博道、大場薫: 理学療法への歩み, 17(2006), p7

バイオ生分解性素材の実用化研究

佐藤 勲征*・赤間 鉄宏*・斎藤 雅弘*

*材料開発・分析技術部

生分解性フィルムは現行の包装資材に比較して透湿度が高いため、現状では包装資材としての応用に限りがある。生分解性フィルムの包装資材としての利用可能性を広げるために、比較的安価な添加剤の配合による生分解性フィルムの透湿度制御技術の開発を行った。その結果、生分解性素材に幅と厚みのアスペクト比が大きく比較的安価な雲母粉を添加することで生分解性フィルムの透湿度制御技術を開発することができた。生分解性素材中の雲母粉添加量増加によって透湿度は指数関数的に低下する。また、ポリ乳酸フィルムの柔軟化処理(軟質ポリ乳酸フィルムとする)が透湿度に及ぼす影響を確認した。

キーワード: 生分解性素材(樹脂、プラスチック)、ポリ乳酸、生分解性フィルム、透湿度、制御、雲母、包装資材

1. まえがき

昨今の環境問題から、一般に存在する微生物の作用によって最終的には水と二酸化炭素に分解される生分解性プラスチックが使用され始めている。中でもポリ乳酸に代表されるバイオ生分解素材は、生分解のみならず、石油資源に依存しない素材と言うことから特に注目されている¹⁾。この素材が食品の包装資材に利用されれば、生ごみや残飯と一緒に堆肥化が可能となるメリットがあり非常に要求の高い用途になっている。

しかしながら、生分解性フィルムは現行の包装資材(素材はポリエチレン、ポリプロピレンなど)に比較して水蒸気バリア性が低く(透湿度が高く)²⁾、被包装物を乾燥させてしまう場合があり、現状では包装資材としての応用に限りがある。また、ポリ乳酸に限っては柔軟性が少ない。しかしながら、適度な透湿度は被包装物の呼吸に伴い発生する水蒸気を袋外に放出する、いわゆる結露・ドリップ水が発生しにくい効果が期待され、適度に透湿度が制御された生分解フィルムが望まれている。

フィルムの透湿度は、周辺の温湿度、材料の分子構造・結晶性・配向、各種添加剤、フィルム厚みなどにより影響を受ける。現在、生分解性フィルムの透湿度制御については、層状化合物による複合化やフィルム表面へのコーティング³⁾の報告があるが、いずれも安価な手法とは言いにくい。

そこで、本研究では包装資材としての利用可能性を広げるために、比較的安価な添加剤の配合による生分解性フィルムの透湿度制御技術の開発、ならびにポリ乳酸の柔軟化処理がフィルム透湿度に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 生分解性フィルムの透湿度評価

生分解性フィルムを境界面として、40℃で一方を相対湿度 90%、他方を吸湿剤(CaCl₂;MERCK 製塩化カルシウム)によって乾燥状態に保ち、フィルムを透過した水蒸気の量を測定した。図 1 に透湿カップによるフィルム透湿度評価の原理を示す。透湿カップ(JIS Z 0208 に規定された容器)の中に CaCl₂ 約 20g を入れたシャーレを置き、図 1 に示すようにフィルムをカップにセットし封ろうした。この透湿カップを温度 40℃相対湿度 90%に設定された恒温恒湿槽の中に入れ、一定時間で透湿度カップを取り出し重量を測定後、単位面積・時間あたりのフィルムの透湿度を算出した。

一般的にフィルムの透湿度は、周辺の温湿度、材料の分子構造・結晶性・配向、各種添加剤、フィルム厚みなどにより影響を受ける。今回は、透湿カップ法により、厚みの異なる生分解性フィルムの透湿度性を評価し、透湿度に与える材料組成及び厚みの影響を調べた。なお、評価した生分解性フィルムは、2 種類の生分解性樹脂(表 1 参照)を原料とし、二軸押出機(HAAKE 社製 RheomexPTW25)で熔融混練し、T ダイ法により作製した(図 2 参照)。

表 1 使用材料

商品名	メーカー	グレード	組成 ^{*1}
Ecoflex	BASF Japan	BX 7011	PBAT
Lactron	カネボウ	700DA	PLA

*1 PBAT;ポリブチレンアジペート・テレフタレート共重合体
PLA;ポリ乳酸

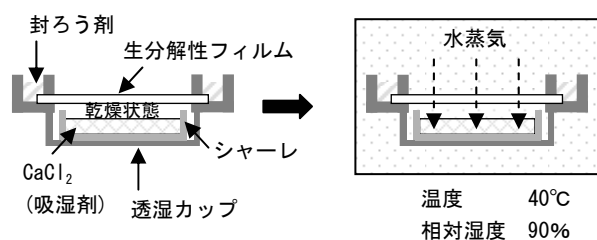


図 1 透湿カップによるフィルム透湿度評価

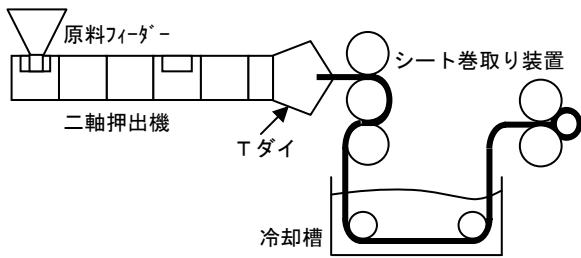


図2 フィルム成形方法

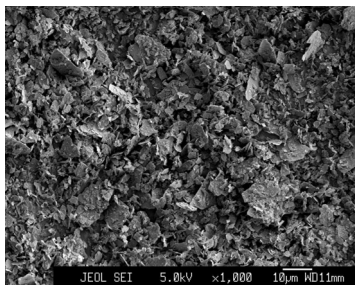
2.2 添加剤配合フィルムの作製

2.2.1 原材料

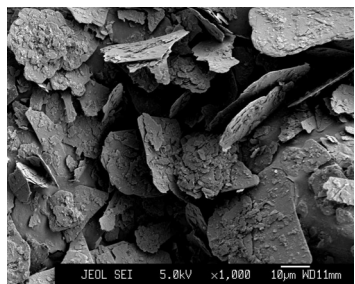
生分解性樹脂として BASF 社製 Ecoflex を用い、添加剤として幅と厚みのアスペクト比が大きく、比較的安価な山口雲母工業所製雲母粉 3 種類(表 2 参照)を用いた。使用した雲母粉 3 種類の電子顕微鏡写真を図 3 に示した。

表 2 使用添加剤

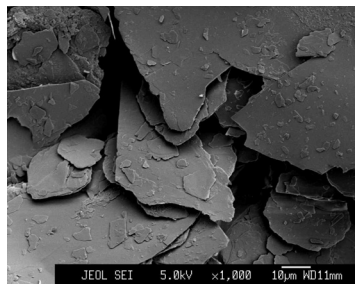
規格名	嵩比重【g/ml】	平均粒子径【μm】
A-11	0.12	5.2
A-21	0.17	22.5
A-41	0.31	42.8



A-11 (×1000)



A-21 (×1000)



A-41 (×1000)

図3 雲母粉電子顕微鏡写真

2.2.2 雲母粉マスターバッチの調整

雲母粉マスターバッチは、乾燥した生分解性樹脂 (Ecoflex) ペレットと乾燥した雲母粉をそれぞれ原料供給フィーダーで送り、二軸押出機 (HAAKE 社製 RheomexPTW25) を用い、粒径の異なる 3 種類の雲母粉マスターバッチ (雲母配合量:60 重量%) を調整した(図 4 参照)。

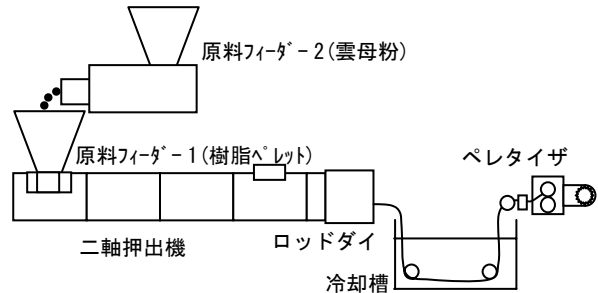


図4 マスターバッチ調整方法

2.2.3 フィルム作製

原料配合を変化させ、温度、スクリー回転数などの押出条件は一定とし、巻取り時の速度を変化させ数種類のフィルムを作製した。フィルム作製時のパラメーターを表 3 にまとめて示した。

表 3 フィルム作製パラメーター

スクリー回転数 【rpm】	バレル温度 【℃】	ダイス温度 【℃】	巻取速度 【rpm】
60	160~180	180~200	6~40

2.2.4 評価

作製したフィルムは前述した透湿カップ法により透湿度の評価を行った。また、JIS Z 1702 に従って引張試験を行い、引張強度と破断伸びを求めた。なお、引張試験条件は表 4 に示す。

表 4 引張試験条件

装置名称	東洋精機製作所製 ストログラフ V10-C
ロードセル	10kN or 500N
チャック間距離	80mm
試験速度	50mm/min

2.3 ポリ乳酸の柔軟化処理が透湿度に及ぼす影響

硬質であるポリ乳酸を柔軟化するために、ポリ乳酸(カネボウ製 Lactron、以下 PLA とする)に軟質生分解性樹

脂であるポリブチレンアジペート・テレフレート共重合体 (BASF Japan 製 Ecoflex、以下 PBAT とする) を配合し、前述の T ダイ法でフィルムを作製した。作製したフィルムの透湿度と引張強度及び破断伸びを評価した。

また、PLA と PBAT のポリマーブレンドに、雲母粉を配合したフィルムの透湿度と引張強度及び破断伸びについても調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 生分解性フィルムの透湿度に与える材料組成及び厚みの影響

透湿カップ法により算出した材料組成の異なる 2 種類の生分解性フィルムの透湿度の厚み依存性を図 4 に示した。なお、フィルム厚みはシックネスゲージを用いて計測した。

この結果より、透湿度はフィルム厚みに大きく依存し、PBAT と PLA では透湿度が異なり、PBAT フィルムは PLA フィルムより透湿度が大きく、水蒸気を良く通すことがわかった。これは、PBAT と PLA の分子構造の違いのほか、PBAT のガラス転移温度 (Tg) が今回の試験温度よりも低く、PLA の Tg は試験温度よりも高いこと、すなわち PBAT の方がポリマーの主鎖が動きやすく水分子が拡散しやすかったものと考えられる。

また、2 種類の生分解性フィルムとも、透湿度と厚みには一定の関係があり、その近似式は次の通り表された。

$$y (\text{透湿度}) = 18.93x (\text{厚み})^{-1.06} ; \text{PBAT フィルム}$$

$$y (\text{透湿度}) = 10.53x (\text{厚み})^{-0.88} ; \text{PLA フィルム}$$

この式により、作製したフィルムの厚みを計測することで、透湿度が推定できることがわかることを示唆される。

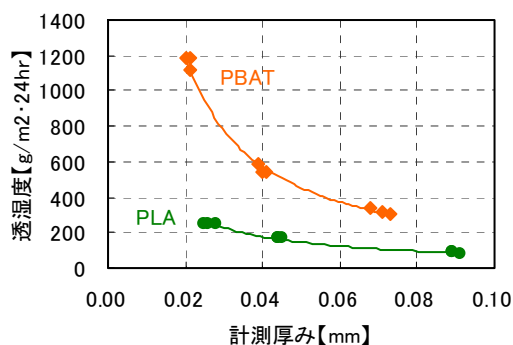


図 4 生分解性フィルムの透湿度の厚み依存性

3.2 添加剤配合による生分解性フィルムの透湿度制御技術の検討

3.2.1 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度に与える厚みと添加剤配合量の影響

生分解性樹脂として BASF 社製 Ecoflex を用い、添加

剤として山口雲母工業所製雲母粉 A-21 を用い、添加剤配合量 10 及び 20 重量%の厚みの異なるフィルムを作製し、透湿度の評価を行った。透湿カップ法により算出した配合量の異なる 2 種類の添加剤配合生分解性フィルムの透湿度の厚み依存性を図 5 に示した。なお、添加剤配合フィルム厚みは重量と比重に換算される値とした。

この結果より、添加剤配合生分解性フィルムの透湿度もフィルム厚みに大きく依存し、雲母粉添加量によって透湿度が低下することがわかった。アスペクト比が大きい雲母粉がフィルム厚みに対して、平行に配向していることによる水分子の透過経路が長くなったことによるものと考えられる。(図 6 参照) 雲母粉 20 重量%配合したフィルムの厚み方向の断面 SEM 写真 (図 7) から、雲母粉の配向が確認される。

また、添加剤配合生分解性フィルムについても、透湿度と厚みには一定の関係があり、その近似式は次の通り表された。

$$y (\text{透湿度}) = 14.95x (\text{厚み})^{-1.02} ; 10 \text{ 重量\% 配合}$$

$$y (\text{透湿度}) = 9.97x (\text{厚み})^{-1.04} ; 20 \text{ 重量\% 配合}$$

この式により、添加剤配合量により変化するの切片のみで傾きはほとんど変わらないことがわかる。このことは配合量が異なる添加剤配合生分解性フィルムの概略の透湿度が予測できることを示唆される。

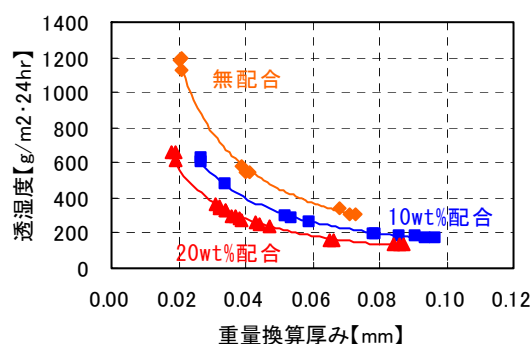


図 5 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度の厚み依存性

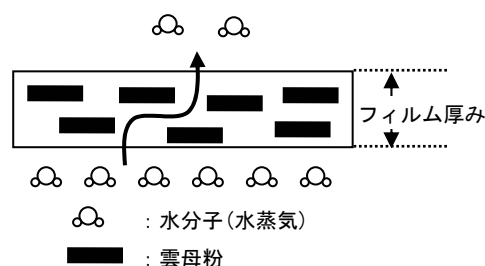


図 6 添加剤配合生分解性フィルムの断面イメージ

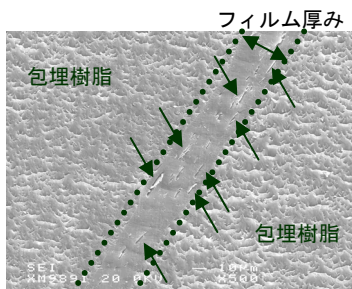


図 7 添加剤配合生分解性フィルムの断面 SEM 写真

次に、生分解性樹脂として BASF 社製 Ecoflex を用い、添加剤として山口雲母工業所製雲母粉 A-21 を用い、添加剤配合量 5 及び 40 重量%の厚み 0.1mm のフィルムを作製し、透湿度の評価を行った。透湿カップ法により算出した配合量の異なる 5 種類(配合量:0,5,10,20,40 重量%)の 0.1mm 厚さの添加剤配合生分解性フィルムの透湿度を図 8 に示した。

この結果より、雲母粉添加量によって透湿度は変化し、雲母粉配合量が増えれば、透湿度は指数関数的に低下することがわかった。これは雲母粉が増すことで水分子の透過経路が長くなったことによるものと考えられる。

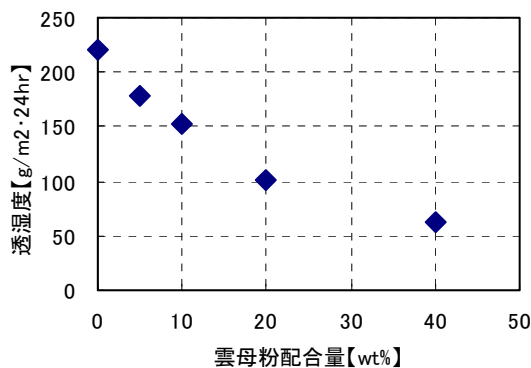


図 8 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度の添加剤配合量依存性

3.2.2 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度に与える添加剤粒径の影響

生分解性樹脂として BASF 社製 Ecoflex を用い、添加剤として粒径の異なる山口雲母工業所製雲母粉 A-11、A-21、A-41 を用い、添加剤配合量 20 重量%の厚み 0.1mm のフィルムを作製し、透湿度の評価を行った。透湿カップ法により算出した粒径の異なる 3 種類(平均粒径:5.2、22.5、42.8 μm)の 0.1mm 厚さの添加剤配合生分解性フィルムの透湿度を表 5 に示した。

表 5 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度の添加剤平均粒径依存性

平均粒径 [μm]	透湿度 [g/m ² ·24hr]
5.2	114
22.5	109
42.8	106

この結果より、添加剤配合生分解性フィルムの透湿度は今回実験を行った範囲の粒径にはほとんど影響されないことがわかった。これは粒径が異なることでフィルム中の雲母粉の分散状態や配向度合いなどが異なり、純粋に平均粒径のみの影響が確認できなかったためと考えられる。また、今回実験に用いた雲母粉は粒径は異なっていたが、アスペクト比はほぼ同じであり、アスペクト比の異なる粉体での実験が必要と考える。

3.2.3 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度に与える加工条件の影響

本検討では、アスペクト比が大きい雲母粉がフィルム厚みに対して、平行に配向している割合によって、透湿度が変化することが考えられるため、フィルム作製時の加工で、最も配向割合に影響を及ぼす条件とし、フィルム巻取り時の速度(巻取り速度)を取り上げ、巻取り速度が添加剤配合生分解性フィルムの透湿度に与える影響を調べた。生分解性樹脂として BASF 社製 Ecoflex とカネボウ製 Lactron を用い、添加剤として山口雲母工業所製雲母粉 A-11、添加剤配合量 20 重量%の厚み 0.1mm のフィルムを作製し、透湿度の評価を行った。フィルム作製時の巻取り速度を遅いもの(6rpm)と速いもの(40rpm)とで透湿度を比較した。透湿カップ法により算出した加工条件の異なる 4 種類の 0.1mm 厚さの添加剤配合生分解性フィルムの透湿度を表 6 に示した。

表 6 添加剤配合生分解性フィルムの透湿度の加工条件(巻取り速度)の影響

原料	巻取り速度 [rpm]	透湿度 [g/m ² ·24hr]
Ecoflex	6	106
〃	40	106
PLA	6	40
〃	40	37

この結果より、添加剤配合生分解性フィルムの透湿度は今回実験を行った範囲の巻取り速度には、生分解性樹脂の材質が異なってもほとんど影響されないことがわかった。これは今回実験を行った範囲の巻取り速度では雲母粉の配向度合いを変える程の延伸効果はなかった

ためと考えられる。今後、樹脂の Tg 以上の温度での延伸処理の実験が必要と考える。

3.3 ポリ乳酸の柔軟化処理が透湿度に及ぼす影響

PLAに軟質生分解性樹脂であるPBATを所定量配合し厚み0.1mmのポリマーブレンドフィルムを作製した。作製したフィルムの引張強度及び破断伸びを評価した結果を図9に示した。この結果より、ポリ乳酸に軟質生分解性樹脂を配合することで引張強度は低下するが、破断伸びは向上しており、ポリ乳酸フィルムが軟質化している。

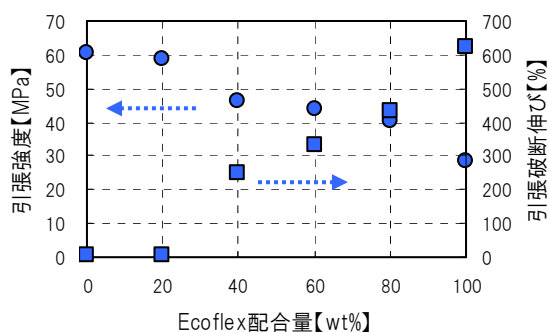


図9 ポリマーブレンドフィルムの機械的特性

次に透湿カップ法により算出した0.1mm厚さのポリマーブレンドフィルムの透湿度を図10に示した。

この結果より、ポリ乳酸に軟質生分解性樹脂を配合することで、透湿度は低下していることがわかる。次に、ポリマーブレンドに山口雲母工業所製雲母粉A-11を20重量%配合し、厚み0.1mmのフィルムを作製した。透湿カップ法により算出した0.1mm厚さの添加剤配合ポリマーブレンドフィルムの透湿度を図11に示した。なお、添加剤配合フィルム厚みは重量と比重に換算される値とした。

この結果より、ポリマーブレンドのポリ乳酸と軟質生分解性樹脂の配合割合によらず、雲母粉を添加したフィルムは、添加していないフィルムに比べ50~60%低下することがわかった。また、軟質生分解性樹脂を配合して低下した透湿度は雲母粉を添加することで向上させることができることがわかった。なお、雲母粉を配合しても、破断伸びは若干低下するが、引張強度はほとんど変わらないことも確認している(図12)。

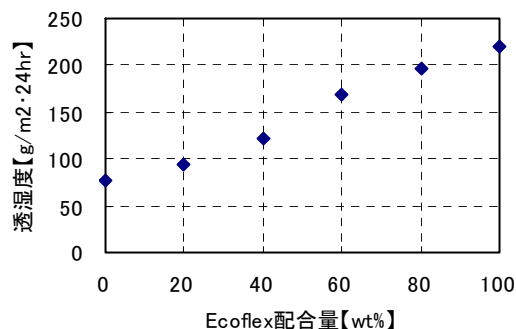


図10 ポリマーブレンドフィルムの透湿度

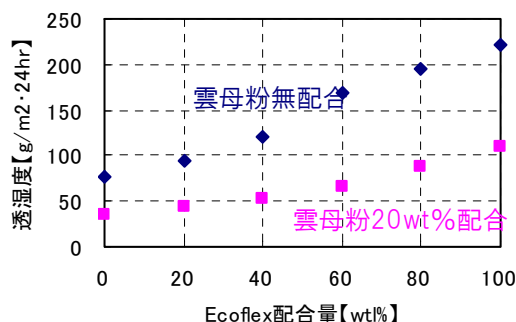


図11 添加剤配合ポリマーブレンドフィルムの透湿度

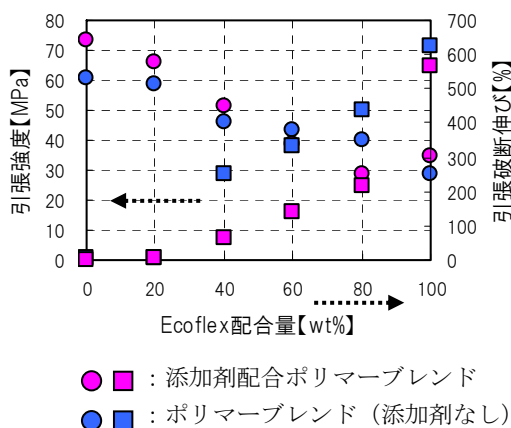


図12 添加剤配合ポリマーブレンドフィルムの機械的特性

4. あとがき

生分解性素材の包装資材として利用可能性を広げるために、雲母粉の配合による生分解性フィルムの透湿

度制御技術の開発、ならびにポリ乳酸の柔軟化処理がフィルム透湿度に及ぼす影響について検討した結果、以下のようなことが明らかとなった。

- 1) 透湿度はフィルム厚みに大きく依存し、透湿度と厚みに一定の関係を見出した。また、材料組成では透湿度が異なり、EcoflexフィルムはLactronフィルムより透湿度が大きく、水蒸気を良く通す。
- 2) 生分解性素材に幅と厚みのアスペクト比が大きく比較的安価な雲母粉を添加することで生分解性フィルムの透湿度を制御することができた。生分解性素材中の雲母粉添加量増加によって透湿度は指数関数的に低下する。一方、添加する雲母粉の平均粒径、巻取り速度については、今回の実験範囲ではほとんど影響がなかった。
- 3) ポリ乳酸に軟質生分解性樹脂を配合することで、ポリ乳酸フィルムを軟質化することが出来るが、透湿度は低下する。この透湿度の低下は雲母粉の配合により抑えることが出来る。なお、雲母粉を配合しても、引張強度はほとんど変わらなかった。

今後の予定としては、これまで得られた知見をもとに、食品包装資材や農業用資材として適用可能なサイズの試作を行い、特性評価を進めていくことを予定している。

謝辞

本研究を遂行する上で、弊所実用化研究室利用企業である株式会社トラスト 針谷憲彦氏に多大なる協力をいただいた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 大島一史,プラスチック,56(1),134~137(2005)
- 2) SHOGREN R, 'Water Vapor Permeability of Biodegradable Polymers.' J Environ Polym Degrad,5(2),91~95(1997)
- 3) 藤田友晴ら, 'シリカゾル及びラテックスコーティングがポリ乳酸の水蒸気透過性に及ぼす影響' 鹿児島大学工学部研究報告,44,57~61(2003)

定量的清浄度評価技術を用いた低環境負荷水系洗浄技術に関する研究

伊藤伸広*・宮本達也*・曾根宏*・荒砥孝二*・中塚朝夫*

*材料開発・分析技術部

平成 12～14 年度に開発した簡易かつ定量的な清浄度(洗浄度)の評価技術を応用することにより、環境汚染の原因となる洗浄剤をできるだけ使わない、新規な低環境負荷水系洗浄方法を開発した。この方法の一般洗浄から精密洗浄レベルまで広範囲な産業洗浄分野への適用が期待される。

キーワード:水系洗浄、分散、低環境負荷、超音波、ラジカル、接触角、シミュレーション

1. 緒言

工業洗浄は、食料品関連業、化学・窯業関連業、鉄・非鉄関連業、金属製品関連業、機械関連業、電子・輸送関連業などの製造プロセスで行われる装置・製品等の表面汚染物質を除去する清浄化工程として広く利用されている¹⁾。

製品等の表面は、外観の美しさや表面処理のしやすさという面で清浄であることが望ましい。また、工業洗浄は労働環境および地球環境により適応した洗浄であることが望ましい。しかし、従来のいわゆる水系・炭化水素系洗浄では、十分な洗浄力はあるものの、労働環境および地球環境の面で負荷がきわめて大きいものである²⁾。

そこで、近年では、労働環境および地球環境の負荷低減を目的として、有機溶剤や界面活性剤等の環境負荷物質を使用しない機能水洗浄に関する研究が盛んに行われている³⁾。しかし、いずれも洗浄の能力が低く、適用できる工程も半導体産業等に限定されているという大きな問題があった。

そこで、本研究では、上記背景を鑑み、機械加工・表面処理の前後に行われるような一般工業洗浄に適応する低環境負荷洗浄方法の開発を行うものとした。この洗浄方法の開発における技術的要件は以下のとおりである。

- (1) 食料品関連業、化学・窯業関連業、鉄・非鉄関連業、金属製品関連業、機械関連業、電子・輸送関連業などの製造プロセスで行える一般および精密洗浄であること

※精密洗浄レベル:接触角 30° 以下 (30° :付着量 100ng/cm²:水の接触角を用いた汚れの定量技術より⁴⁾)

工業洗浄のほとんどが上記関連業に該当し、その要求清浄レベルが一般もしくは精密洗浄であることによる。

- (2) 水系洗浄であること

労働安全性および VOC(Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物)規制を考慮したもの。工業用洗浄剤は塗料、印刷インク、接着剤に次いで VOC 排出が多い物質である⁵⁾。

- (3) 界面活性剤等の環境負荷物質を従来の 1/10 以下に削減

界面活性剤等の洗浄剤が PRTR法(特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善促進に関する法律)の対象物質であることによる。水系洗浄剤中の代表的な PRTR 対象物質は表 1 のとおりである⁶⁾。

表1 水系洗浄剤中の PRTR 対象物質

水系洗浄の対象物質	備考
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩(炭素数 10～14)	洗浄剤主成分
ポリオキシエチレンアルキルエーテル	洗浄剤主成分
ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル	洗浄剤主成分
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	洗浄剤主成分

- (4) 環境負荷物質を含んだ洗浄廃液とリンス廃液を従来の 1/10 以下に削減

一般水系洗浄に掛かる経費の大部分を廃液および排水処理が占めており、実施における経済性を考慮したもの。

開発する洗浄方法は、食料品関連業、化学・窯業関連業、鉄・非鉄関連業、金属製品関連業、機械関

連業素、電子・輸送関連業などの製造プロセスの全てで行える一般および精密洗浄方法であることが理想である。これら関連業種の中では、機械加工後の洗浄が最も多いこと、また以前の洗浄度評価技術に関する研究⁴⁾において、銅板の接触角による簡易洗浄度評価法が確立されていることから、洗浄モデルとして機械加工後の銅板の洗浄工程を想定し低環境負荷水系洗浄法の開発を進めることとした。具体的には、水に超音波を照射することで発生するラジカル種を利用し上記技術的要件の達成を目指す。このラジカル種の発生量は十分でないことから、新規な予備洗浄法、および超音波強度の分布状態を計算する超音波音響シミュレーションを組み合わせ、一つの低環境負荷水系洗浄法として開発することとした。図1に低環境負荷水系洗浄法のイメージを示す。この洗浄方法では周波数が異なる2種の超音波を併用している。

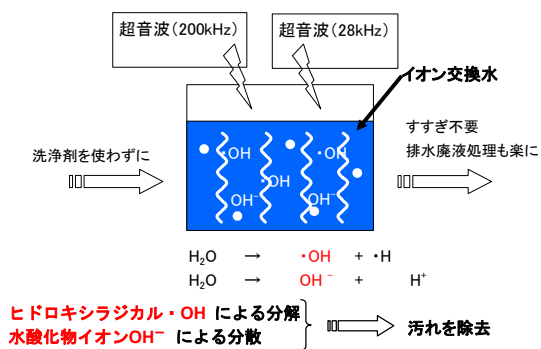


図1 低環境負荷水系洗浄法のイメージ

この方法を開発するための課題は、次の3つ。

- ① 新規な予備洗浄法の開発
- ② ラジカル種を利用した洗浄法の開発
- ③ 超音波音響シミュレーションの応用

これらの課題の検討結果を以下に示す。

2. 成果

2.1 超音波を用いた予備洗浄法の開発

2.1.1 最適な周波数および音圧の検討

付着した油の剥ぎ取りに最適な周波数の検討を行った。アルカリ洗浄した銅ハルセル試験板に工作油(PG3080)を塗布し、このハルセル板を純水に浸漬させて超音波を照射した。この油の付着量は

10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (膜厚換算:100nm)であった(FT-IR 高感度反射法にて測定)。

結果を図2に示す。接触角測定により汚染量を測定しているため、20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上は測定不可能である。超音波周波数28kHz, 40kHz(15mV)の場合に一般洗浄として要求される汚染量1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下をクリアできている。また周波数200kHzの場合、超音波強度が5, 10, 15mVと高くなっても2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にはならなかった。

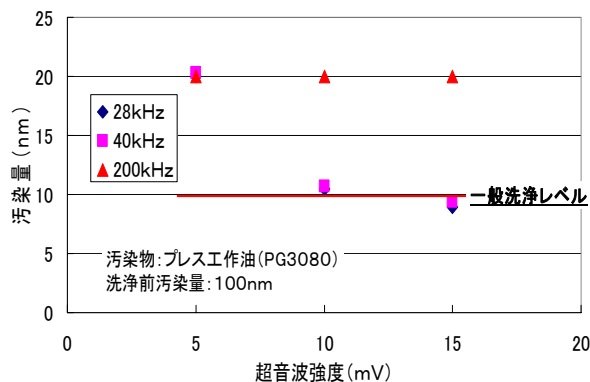


図2 超音波強度と洗浄度の関係

2.1.2 分散に最適な音圧の検討

純水中での油(工作油 PG3080)の分散に最適な音圧の検討を行った。油を添加した純水に超音波(28kHz)を印加し、油を純水に分散させた。この水溶液の光の透過率を比較すると、28kHzの場合、音圧5mVですでに飽和まで達していた(図3)。よって、油の分散に最適な音圧は5mV(28kHz)であると判断される。

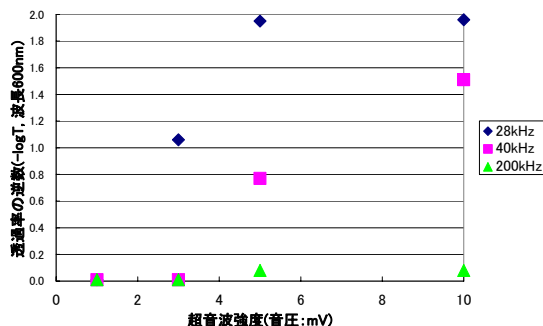


図3 超音波強度と油の分散の関係

2.1.3 油の飽和分散量について

純水に添加する油(工作油 PG3080)の量を変化させ、2.1.2と同様の実験を行った。その結果を図4に

示す。飽和分散量は水 100ml に対しておよそ 200 μ l であると判断される。

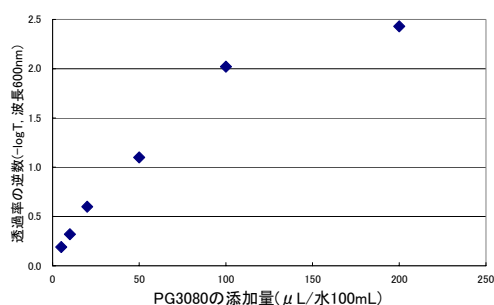


図4 油の添加量と分散量の関係

2.1.4 油の種類と分散安定性

油滴の分散安定性に関する研究報告⁷⁾の中で、酒井らは、油滴としての分散安定性は長鎖アルカンであって分岐構造を有するものが優れていると報告している。そこで、このことを考慮して、モデル汚染物を作製し PG3080 と分散安定性の比較を行った。具体的には 2.1.2 と同様の実験を行った。モデル汚染物質を分散量の多い順に並べると、10%オレイン酸 > 10%塩素化パラフィン > 10%リン酸エステル > 流動パラフィンとなった。また比較用の PG3080 は 10%オレイン酸より分散量が多かった。この結果から、分散安定性について考察できないか検討するために、モデル汚染物の HLB 値⁸⁾の評価を行った。モデル汚染物質の構成物を HLB 値の高い順に並べるとリン酸エステル > オレイン酸 > 塩素化パラフィン > 流動パラフィンという結果になった。しかし、分散量との相関はみられず、HLB 値を用いての分散安定性は評価できなかった。

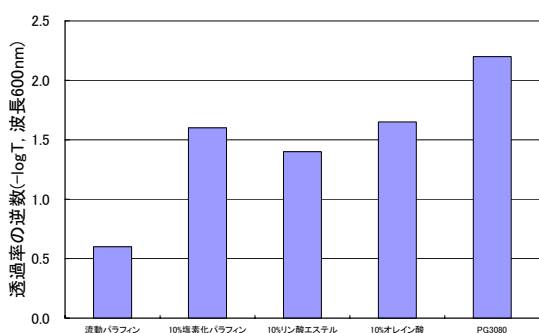


図5 油の種類と分散安定性

2.1.5 一般洗浄レベルの洗浄法の提案

汚染物の量にもよるが、28kHz (15mV) 又は 40kHz

(15mV) の超音波により汚れである油を剥ぎ取り、28kHz, 15mV の超音波で油を純水に分散させ、その量が油 1ml/水 1l 以下になるように保てば、一般洗浄、又は予備洗浄として適用できると考えられる。

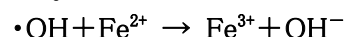
2.1.6 高周波により発生する活性種の検出

水中で発生するラジカルの定量法の検討

水に超音波を照射すると OH ラジカル(ヒドロキシラジカル)が発生することが知られている⁹⁾。このラジカルの精密な検出には ESR(電子スピン共鳴)法を用いるなど高度な手法を要する¹⁰⁾。そこで比較的簡易なフリッケ溶液法、ルミノール水溶液法による検出を検討し、定量分析について最適化を行った。

(1) フリッケ溶液による OH ラジカルの定量

水中に超音波を照射することで発生するラジカル種(例えば OH ラジカル)により、 Fe^{2+} が酸化されて Fe^{3+} となる。



このとき、波長 303nm に吸収極大が現れる。この吸光度から間接的にラジカル種の定量が可能となった。超音波周波数が 200kHz の場合、28kHz あるいは 40kHz より吸光度が増大することを確認した。

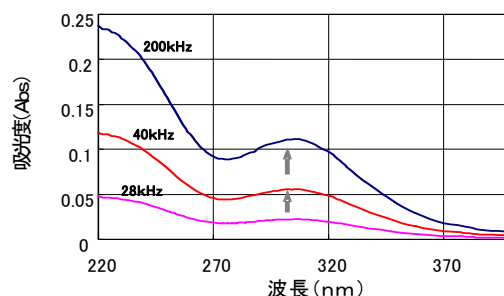


図6 フリッケ溶液の紫外吸収スペクトル

(2) ルミノールによる OH ラジカルの観察

ルミノールは、水中に超音波を照射することで発生するラジカル種により酸化され、3-アミノフタル酸の陰イオンとなる。この場合、陰イオンが励起一重項として生成されるので、基底状態に遷移するときにエネルギーの一部を青色の発光として放出する。この発光により、ラジカル種の生成を視覚的に捉えることが可能となった¹¹⁾。

2.2 ラジカル種を利用した洗浄法の開発

2.2.1 200kHz におけるラジカル増加法の開発

超純水にそれぞれのガスをバブリングさせて飽和水を作製した。これに 200kHz の超音波を照射して、音圧の最大値を 50mV とした。図7に結果を示す。酸素を溶存させた場合、顕著にラジカル生成量の増加がみられた¹²⁾。

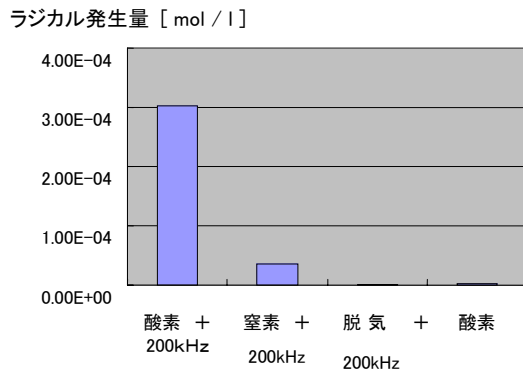


図7 溶存ガスとラジカル発生量の関係

2.2.2 ラジカル洗浄実験

ラジカルは超音波 200kHz 照射および酸素溶存下で最も生成量が多いことがわかった。しかしこの場合でも、ラジカルの濃度は 3.0×10^{-4} mol/L と、付着している汚染物の量に対しては少ない。そこで以下の表2の条件で汚染物が除去可能か、洗浄実験を実施した。

表2 ラジカル洗浄条件

洗浄サンプル	工作油を付着させた銅板を分散洗浄したもの (接触角 85°, 500ng/cm ²)
超音波周波数	200kHz
超音波強度	50mV
水	イオン交換水
溶存ガス	酸素飽和
洗浄時間	60分

洗浄後の接触角は 85° と洗浄前と変わらず、この条件では洗浄できないことがわかった。

2.2.3 低環境負荷水系洗浄法の検証

そこで条件を変えて再度洗浄を試みた。条件の因子として、溶存ガス、洗浄液の水素イオン濃度(pH)、洗浄液の化学種及び濃度、さらに過酸化水素濃度を考慮した。洗浄試料および条件は以下の通りである。

被洗浄物: ハルセル試験用銅板

汚染物 : 工作油 (PG3080、日本工作油製)

作製方法: 工作油を銅板に塗布→遠心分離器で振り切り

→予備洗浄 (28kHz 超音波洗浄)

→残存油の膜厚を 100nm 程度に設定

洗浄時間: 30 分間

超音波強度: 20mV~50mV

洗浄条件

条件1: イオン交換水 + 200kHz + 酸素

条件2: pH7 + 200kHz + 酸素

条件3: pH10 + 200kHz + 酸素

条件4: pH10 + 200kHz + 脱気

条件5: pH10

条件6: pH10 + 28kHz + 酸素

条件7: NaHCO₃-NaOH 緩衝液 (pH11) + 200kHz + 酸素

条件8: NaHCO₃-NaOH 緩衝液 (pH11) + 200kHz + 酸素 + 1%過酸化水素

洗浄度評価 → 接触角測定

条件ごとの洗浄結果を図8に示す。条件3、条件7および条件8の場合で洗浄効果が高いことが確認された¹³⁾。

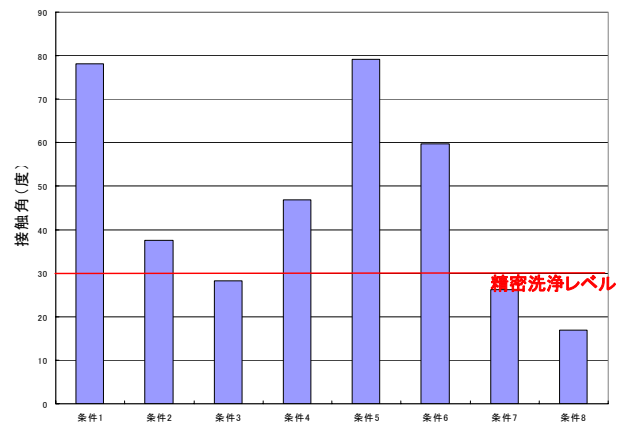


図8 洗浄条件による水系洗浄の結果 (洗浄前の接触角: 90°)

2.2.4 一般加工油への応用~極圧添加剤含有量の異なる工作油の洗浄

極圧添加剤は工作油の中でも洗浄されにくい添加成分であり、しかも洗浄後の被洗浄物において錆の発生原因となることが多い。そこで今回、極圧添加剤

に着目し、それぞれ含有量の異なる5種類の工作油(切削油)をモデル汚染物として銅板に塗布し、低環境負荷水系洗浄を行った。具体的な方法は以下のとおりである。

- (ア) 銅板(20×68mm)を10wt% CW-7425(第一工業製薬社製アルカリ水系洗浄剤)であらかじめ浸漬洗浄
- (イ) この銅板を表3に挙げた切削油に浸漬し引き上げ、余分な切削油のふき取り
- (ウ) 前述の条件7の洗浄液に(ウ)の銅板を浸漬・揺動(1Hz)し、これを低環境負荷水系洗浄
- (エ) 30分後、銅板を引き上げ、水洗→水洗→1vol%硫酸→水洗→水洗の順にすすぎ
- (オ) 水の接触角測定により清浄度を評価(精密洗浄レベル:接触角が30°以下)

極圧添加剤の異なる工作油を塗布した銅板について低環境負荷水系洗浄を行った結果、表3のとおり、いずれの工作油でも精密洗浄レベルまで洗浄可能であることが示された。このことから、この洗浄方法の汎用性が確認された。

表3 一般加工油(切削油)の洗浄結果

切削油の種類	極圧添加剤の含有量(蛍光X線のCl強度)[cps]	清浄度(洗浄後の水の接触角[度])
金属加工用切削油	0.05	16.5
アルミ加工用切削油	0.05	13.2
減摩切削剤	55.1	16.6
環境対応切削剤	57.6	13.2
金属加工用切削油	169.3	17.3
極圧添加剤100%	181.7	17.3

*洗浄前の接触角:90°

2.3 超音波音響シミュレーションの応用

洗浄の実験で使用している図9のような洗浄槽モデルを作製し超音波シミュレーションを行った。その他、ステンレス箱なし、蓋付のモデルについて、周波数の影響を検討した。

また、各槽モデルの超音波シミュレーション結果から、周波数・槽モデルの違いによって音圧分布が大きく変化することが確認された。これらの結果を用い、県内企業の実際の洗浄槽に対してシミュレーションの適用を図ることができた。

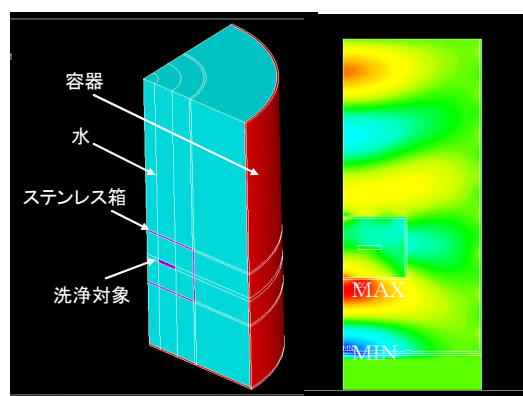


図9 洗浄槽モデル(左)とその超音波シミュレーション結果(シミュレーションソフト: ANSYS Ver.9)

3. 結言

洗浄剤をできるだけ使わない、新規な低環境負荷水系洗浄方法を開発した。その成果の一部を特許出願した(特願 2005-301244)。

酸素ガスを飽和させた pH=10 程度の緩衝溶液を洗浄液として、超音波周波数 200kHz の条件下で、電子・機械部品の精密洗浄レベル

残存汚染物の質量:100ng/cm²
(膜厚換算:1nm)

接触角:30°以下の洗浄が達成できた。この方法の一般洗浄から精密洗浄レベルの産業洗浄分野への幅広い適用が十分に見込まれる。

また、今まで実例の少なかった、周波数 200kHz での超音波分布のシミュレーションを実施し、さらに企業(実用化研究室)の洗浄槽への応用を実施した。

参考文献

- 1) 工業調査会編:「すぐ使える洗浄技術」(工業調査会,2001)
- 2) 工業調査会編:「環境問題に対応する洗浄技術入門」(工業調査会,1998)
- 3) 技術情報協会編:「(超)精密洗浄と洗浄度評価」、P175(技術情報協会,2005)
- 4) 伊藤伸広、宮本達也、中塚朝夫:平成14年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No.1、P15(2002)
- 5) <http://www.meti.go.jp/committee/downloadfiles>

/g50814a23j.pdf (経済産業省ホームページ)

- 6) 日本産業洗浄協議会編:「よくわかる洗浄のPRTR対策」(日刊工業新聞社、2001)
- 7) 酒井俊郎、加茂川恵司、阿部正彦:オレオサイエンス, 1(1)33-46(2001)
- 8) 鈴木洋:「界面と界面活性物質」(産業図書、1990)
- 9) 香田忍、野村浩康:電子情報通信学会誌、82(6)、p587(1999)
- 10) 河野雅弘:「電子スピン共鳴法」(オーム社、2003)
- 11) 木明裕孝、林悠一、川口智史、崔博坤:第12回ソノケミストリー討論会講演論文集、P63(2003)
- 12) 香田忍:化学工学、67(2)、P62(2003)
- 13) 伊藤伸広、宮本達也、中塚朝夫:第37回洗浄に関するシンポジウム予稿集(日本油化学会洗浄・洗剤部会、2005)

平成 17 年度

宮城県産業技術総合センター研究報告 No.3(2005)

平成 19 年 3 月発行

発行所

宮城県産業技術総合センター

〒981-3206

宮城県仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地

TEL 022-(377)-8700

FAX 022-(377)-8712
