

平成 14 年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

No. 1 (2002)

平成 15 年 12 月

THE ANNUAL RESEARCH REPORT OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY INSTITUTE, MIYAGI PREFECTURAL GOVERNMENT

目 次

1. 特別研究

- IC 応用ソフトウェア開発事業 1

2. 経常研究

2-1 新素材応用研究開発事業

- 生分解プラスチックの分解制御に関する研究 6

2-2 バイオ・食品加工技術開発事業

- 食品病原微生物の簡易迅速検出方法の開発 10

2-3 環境・エネルギー技術開発事業

- 工業洗浄における洗浄度の評価技術に関する研究 15

2-4 デザイン開発支援事業

- 三次元設計および RP・RT 技術を活用した商品化支援研究 22

2-5 EMC 対策技術開発事業

- 筐体の EMC 対策技術開発 26

2-6 産業化研究事業

- 古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発 30

3. 受託研究

- 新規活性酸素消去発光系を利用した食品・環境・医薬用評価装置の開発 39

CONTENTS

Development of μ ITRON4.0 specification real time operating systems	Kazuhiko IMAI, Shinichi OHTA, Hiroaki UJIIE, Hiroshi OGUMA, Kazuhiko MORI	1
Research on the degradability control of biodegradable plastics	Noriyuki SATOH, Tetsuhiro AKAMA, Hitoshi YAGUCHI	6
A simple and rapid detection method of food-poisoning microorganism — A novel enzymatic assay for inorganic pyrophosphate to measure product accumulation in polymerase chain reactions —	Misako TAGIRI-ENDO, Noriyuki SAITO, Noboru MARUYAMA	10
A Study of Evaluating Removal Ratio by Detergency on Industrial Cleaning	Nobuhiro ITO, Tatsuya MIYAMOTO, Asao NAKATSUKA	15
Development of supporting commercialization by using 3-D CAD technology, rapid prototyping technology and rapid tooling technology	Noriaki KAWAMURA, Hayato KOMATSU, Toshinori ITO, Katsutoshi ITO, Yoichi WATANABE, Masahiro HAYASHI, Yoshihumi SAITO	22
Development of Radio Disturbance control method using the resistance loss	Isao NAGAIWA, Kazuhiko MORI, Tutomu IWAMA, Takashi NUMAYAMA	26
Development of Production Technique for Foam Molded Ecomaterial Made from Used Paper	Noboru MARUYAMA, Kazuhiko ARISUMI	30

Development of evaluation equipment of XYZ
emission system for foods,environment and medicine
- Application for foods -

Noboru MARUYAMA,
Kazuhiko ARISUMI

39

<特別研究事業：IC 応用ソフトウェア開発事業>

μITRON4.0 仕様リアルタイム OS の開発

今井和彦・太田晋一・氏家博輝・小熊博・守和彦
機械電子情報技術部

名古屋大学の高田研究室（当時は豊橋技術科学大学）と共同で μITRON4.0 仕様リアルタイム OS TOPPERS/JSP カーネル^①の SH1 版および H8S 版を開発した。SH1 版の性能評価を行った結果、サービスコール rot_rdq(rotate ready queue)使用時のタスク切替時間は 130 μ sec から 48 μ sec に改善された（クロック周波数 20MHz）。

SH1 版は平成 13 年 5 月 10 日より、H8S 版は平成 14 年 4 月 10 日よりインターネット上で無料公開しており、累計で 13,710 件のダウンロードがあった（平成 15 年 6 月 30 日現在、名古屋大学、エアアイコーポレーション社の Web サイト分を含む）。

また、県内企業 7 社に対して技術移転を行った。

キーワード：組込みシステム・制御・リアルタイム OS・TOPPERS/JSP カーネル

Development of μITRON4.0 specification real time operating systems
Kazuhiko Imai, Shinichi Ohta, Hiroaki Ujiiie, Hiroshi Oguma, Kazuhiko Mori
Machinery, Electronics & Communications Dept.

We developed μITRON4.0 specification real time operating systems, TOPPERS/JSP kernel for SH1 and H8S with Takada Lab. in Nagoya University (Toyohashi University of Technology at that time). As a result of performance evaluation tests, we approve a task switching time of TOPPERS/JSP kernel for SH1 by a service call rot_rdq(rotate ready queue) from 130 μ sec to 48 μ sec at 20MHz.

We have opened TOPPERS/JSP kernel SH1 version since 10 May 2001 and H8S version since 10 April 2002 on our Web site. They were downloaded 13,710 times (counting at 30 Jun 2003 including Web sites of Takada Lab. and A.I. Corporation).

We transferred this technology to 7 manufacturers in Miyagi prefecture.

Keywords : embedded system, control, real time OS, TOPPERS/JSP kernel

1. 緒言

一般にマイコン制御技術を用いて高付加価値化された機器は組込みシステムと呼ばれている。近年、携帯電話に代表される組込みシステムの大規模化・複雑化に伴い、組込みソフトウェアの開発工数が爆発的に増大しているが納期は逆に短くなる傾向にある。そのため、品質テストに十分な時間が確保できず、不具合を含んだまま市場に投入され、後で不具合が表面化した際に回収に至るケースが増えている。組込みソフトウェアの不具合 1 つでもメーカーに与える損害は大きく、今や開発現場では工数の短縮、品質の維持が非常に大きな問題になっている。このような問題に対するキーテクノロジーとして、リアルタイム OS（以下、RTOS）を利用したアプリケーション開発が知られている。また、組込み業界では、企業内でノウハウが閉じているため技術情報が流通しにくく、技術者の不足という深刻な問題を抱えており、業界では安価で設計情報が公開された RTOS が求められていた。この現状を踏まえ、当センターでは豊橋技術科学大学（当時）と共同で μITRON4.0 仕様に準拠したリアルタイム OS を開発し、平成 13 年 5 月から

オープンソースソフトウェアとして公開している。

以下、これらについて報告する。

2. 設計と開発

TOPPERS/JSP カーネルは以下の 4 つの項目を元に設計される。

1. μITRON4.0 仕様
2. JSP カーネル・ファミリ全体に共通する設計方針
3. マイコンのハードウェア仕様
4. コンパイラの仕様

以下、それぞれの項目について述べる。

2. 1 μITRON4.0 仕様

μITRON4.0 仕様では、タスクコンテキストと非タスクコンテキストを明確に区別している。

タスクコンテキストでは

- ・タスク
- ・タスク例外処理

非タスクコンテキストでは

- ・割込みハンドラ

が実行される。

CPU 例外ハンドラを実行するコンテキストについて、 μ ITRON4.0 仕様では特に規定していない。(JSP カーネル・ファミリにおける CPU 例外ハンドラの扱いについては次節参照)

2. 2 JSP カーネル・ファミリ全体に共通する設計方針 (JSP : Just Standard Profile)

割込みハンドラの扱い

JSP カーネルでは、割込みハンドラ本体を C 言語で記述し、OS が用意するアセンブラルーチンから割込みハンドラを呼び出す方法を採用している。アセンブラルーチンではレジスタの待避/復元、ディスパッチャの呼び出し、タスク例外処理ハンドラの起動などを行う。また、非タスクコンテキスト (割込み、CPU 例外) 処理時には、割込み専用のスタック (割込みスタック) に切り換える。つまり、割込みハンドラの出口では戻り先がタスクコンテキストか、非タスクコンテキストか (初段の割込みの出口か、多重割込みにおける 2 段目以降の割込みの出口か) で処理が異なるので、注意が必要である。スタックを切り換えることによって、各タスクのスタックで割込み分の消費量を重複して賄う必要がなく、1ヶ所にまとまるため、メモリの節約を図ることができる。

CPU 例外の扱い

μ ITRON4.0 仕様では、CPU 例外ハンドラが実行されるコンテキストを特に規定していないが、TOPPERS/JSP カーネルでは CPU 例外ハンドラを非タスクコンテキストで実行している。(スタックは割込みスタックを使用する。)

2. 3 マイコンのハードウェア仕様

割込み受付時の動作を規定するマイコンのハードウェア仕様、特に割込みコントローラの仕様により OS の構造が

大きく影響される。具体的には割込み発生時に以下の項目がどのようになっているかが重要になる。

- ・待避されるレジスタ
- ・割込みマスクに設定される内容
- ・割込み受付直後に割込み禁止か否か
- ・スタック自動切替の有無
- ・レジスタ・バンク切替の有無
- ・特権モードの有無

SH1、H8S の各マイコンの割込みアーキテクチャの比較を表 2.2 に示す。

2. 4 コンパイラの仕様

使用するコンパイラのコーリンコンベンション (関数呼出時のレジスタ割り当てやスタック・フレームの構造) に合わせて、ディスパッチャと割込みの出入口処理を設計する。表 2.3 に SH1 用 gcc コンパイラのレジスタ割り当てを示す。

開発に使用した機材と開発風景を表 2.1 と図 2.1 に示す。

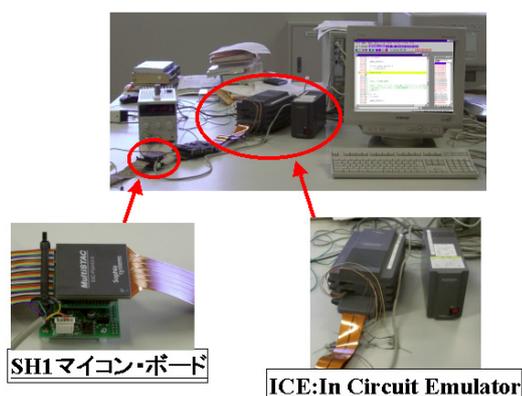


表 2.1 使用した開発機材

	SH1(HD6417032F20)	H8S
ボード	SH7032 コンパクト CPU ボード SH1/CPUB ((株) 常盤商行製) RISC 評価キット SH-1 (CQ 出版(株))	H8S/2350 EVA ((株) ミスボ)
コンパイラ	gcc 2.95.2	H8S・H8/300 シリーズ C/C++ コンパイラ V3.0A (日立エンジニアリング(株))
ICE	MultiSTAC SH1 (ソフィアシステムズ(株))	MultiSTAC H8S (ソフィアシステムズ(株))

表 2.2 SH1 と H8S の割り込みアーキテクチャの比較³⁾

	SH1 (HD6417032F20)	H8S/2350	
		割り込みモード	
		割り込みモード 0	割り込みモード 2
レジスタ構成	汎用レジスタ r0~r15 (r15 は SP として使用) ステータスレジスタ SR、 グローバルベースレジスタ GBR、ベ クタベースレジスタ VBR、 積和レジスタ MACH、MACL、プロ シージャレジスタ PR、 プログラムカウンタ PC	汎用レジスタ : ER0~ER7 (ER7 は SP として使用) PC、EXR、CCR	
CPU 動作モード	なし	ノーマル、アドバンス	
割り込み優先順位	0 (最低) ~15 (最高)	0 (最低) ~7 (最高)	
割り込みマスクビット	SR の I7~I4 ビット	CCR の I ビット	EXR の I2~I0 ビット
割り込み受付時の動作			
レジスタの待避	ハードウェアが自動的に退避 (PC、SR をスタックに退避)	ハードウェアに自動 的に退避 (PC、CCR をスタッ クに退避)	ハードウェアに自動 的に退避 (PC、CCR、EXR をス タックに退避)
割り込みマスクの設定	ハードウェアが自動的に行う (SR の I7~I4 ← 受け入れた割り込みの 優先順位)	ハードウェアが自動 的に行う (CCR の I ビット ← 1)	ハードウェアが自動 的に行う (EXR の I2~I0 ← 受け 入れた割り込みの優先 順位) (NMI では、EXR の I2 ~I0 ← 0x7 【最高優先順位】)
割り込み受付直後の状態	割り込み許可 (いつでも多重割り込みを受付ける)	割り込み禁止	割り込み許可 (いつでも多重割り込み を受付ける)
スタック切替	スタックの自動切換えなし	スタックの自動切換えなし	
割り込みハンドラの 開始アドレス	ベクタテーブルに記述 (割り込み要因別に開始アドレスが異 なる) (VBR を使用しベクタテーブル移動 可)	ベクタテーブルに記述 (割り込み要因別に開始アドレスが異なる) (ベクタテーブル固定)	
CPU 例外処理	一般不当命令 スロット不当命令 CPU アドレスエラー DMAC/DTC アドレスエラー	なし	
エンディアン	ビッグエンディアン	ビッグエンディアン	

表 2.3 SH1 用 gcc コンパイラのレジスタ割り当て⁴⁾

レジスタ	役割
r0	リターン値
r1~r3	作業用
r4~r7	第1引数~第4引数 (第5引数以降はスタックに積まれ る)
r8~r13	レジスタ変数用
r14	フレームポインタ
r15	スタックポインタ (ハードウェアの仕様)

3. 性能評価

開発した RTOS の性能評価として、いくつかの条件でタ
スクスイッチ時間等の性能指標を測定した。測定方法につ
いて以下に述べる。

測定項目

1. タスクコンテキストからの呼び出されたサービスコ
ール実行時間
サービスコール rot_rdq (rotate ready queue : タスク
優先順位の回転) によるタスクスイッチ
2. タイマ割り込みの実行時間

- 2-1. 割込み1 : tic の供給のみ
- 2-2. 割込み2 : 周期起動ハンドラとサービスコール `irotdrdq()` によるタスクスイッチを含む場合

測定方法

高い精度で測定を行うため、測定はすべてハードウェア的に行った。各タスクに出力ポートを1つずつ割り当て、タスクは対応する出力ポートを連続的に ON/OFF する。この様子をオシロスコープで観測することにより、どのタスクがどのようなタイミングで実行されているかを計測した。オシロスコープでの観測例を図 3.1 に示す。

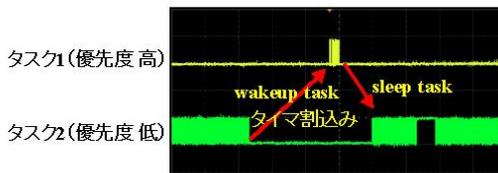


図 3.1 オシロスコープでの観測例

測定条件

RISC マイコンの場合、メモリ・アクセス速度がシステム全体の性能を決めてしまうほど影響が大きい。同じクロック周波数でもバス・ステート・コントローラの設定により、メモリ・アクセス時に挿入されるウェイトステート・サイクル数が変わるため、実行速度が大きく左右される。(元々は動作速度の異なる様々なメモリデバイスに対応するための機能) 今回、性能を比較するため、バス・ステート・コントローラの設定を変えて、以下の3つの条件で測定を行った。なお、いずれの条件もクロック周波数はプロセッサ、メモリ共に 20MHz である。また、キャッシュは用いていない。(ハードウェア自体がキャッシュ機能を備えていない。)

条件1 外部メモリ：デフォルトのウェイト

- ROM領域 (エリア0)
- 5ウェイトステート+WAIT信号による待ち
- 外部RAM (エリア7 SDRAM)
- リードサイクル/ライトサイクル
- 2ウェイトステート+WAIT信号による待ち

条件2 外部メモリ：最小のウェイト

- ROM領域 (エリア0)
- 2ウェイトステート
- 外部RAM (エリア7 SDRAM)
- リードサイクル
- 1ウェイトステート
- ライトサイクル
- 2ウェイトステート+WAIT信号による待ち

条件3 内蔵RAM使用

- ROM領域 (エリア0)
- 2ウェイトステート

内蔵RAM

- リード/ライトサイクル
- 1ステート

測定結果

測定結果を図 3.2 に示す。バス・ステート・コントローラを適切に設定することにより、デフォルトの設定の場合と比較して実行時間が 1/3 程度に短縮されている。これよりメモリ・アクセスを高速にすることがシステム全体の性能を改善する上でいかに重要かが分かる。

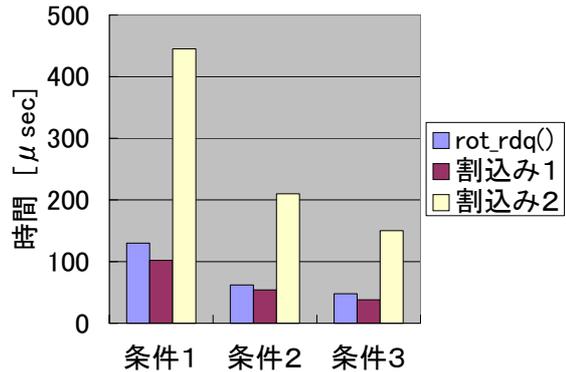


図 3.2 測定結果

代表的な例として、サービスコール `rot_rdq()` 使用時のタスク切替時間はデフォルトの設定で 130 μsec かかっていた処理が 48 μsec に改善された。これは SH3 版の測定結果 43 μsec と比較しても、妥当な結果と思われる。(測定条件：プロセッサ SH7709A、キャッシュ off、内部クロック 133MHz、バスクロック 33MHz)

4. 結言

組込みソフトウェアの開発工数とコストの削減を目的として、 $\mu\text{ITRON}4.0$ 仕様リアルタイム OS TOPPERS/JSP カーネル SH1 版および H8S 版を開発した。SH1 版の性能評価を行った結果、サービスコール `rot_rdq()` 使用時のタスク切替時間は 130 μsec から 48 μsec に改善できた (クロック周波数 20MHz)。

謝辞

本研究は、名古屋大学 高田研究室 (当時 豊橋技術科学大学) と共同で行った。本研究を遂行するにあたり、高田教授には多大なるご助言を頂いた。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) $\mu\text{ITRON}4.0$ 仕様：(社)トロン協会 ITRON 部会 (1999)
- 2) TOPPERS プロジェクト：
<http://www.ertl.jp/TOPPERS/>
- 3) 太田晋一, 今井和彦：研究報告書 $\mu\text{ITRON}4.0$ 仕様リアルタイム OS TOPPERS/JSP カーネル H8S 版の開発について (2002)

- 4) 今井和彦: 研究速報 μ ITRON4.0 仕様リアルタイム OS
JSP カーネル SH1 版の基本設計 (2001)
- 5) 高田広章, 若林隆行, 本田晋也: オープンソースの μ
ITRON 仕様 OS TOPPERS/JSP カーネル, 第3回 LSI
IP デザイン・アワード (2001)

生分解性プラスチックの分解性制御に関する研究

佐藤 勲征、赤間 鉄宏、矢口 仁
材料開発・分析技術部

地域や環境を考慮し、作物に合わせた分解性を持つ材料の開発及びマルチフィルムとしての実用化を目的に、生分解性プラスチック（フィルム形状）の環境因子の影響調査ならびに天然有機物を用いた分解性制御について検討した。その結果、生分解性プラスチックの分解性は温度と土壌水分に大きく依存すること、天然有機物であるよもぎ粉末を混練することにより、生分解性樹脂の分解性を促進することがわかった。また、県内企業の協力のもと試作したマルチフィルムはマルチとして十分使用できる強度を実現し、宮城県農業・園芸総合研究所ほ場での埋設試験ではマルチ必要期間の強度は維持し、使用後のすきこみ試験も良好であった。

キーワード：生分解性プラスチック、マルチフィルム、環境因子、分解性制御、粉体混練

Research on the degradability control of biodegradable plastics

Noriyuki SATOH, Tetsuhiro AKAMA and Hitoshi YAGUCHI
(Material Development and Analytical technology Dept.)

For the purpose of the material development with the biodegradability united with crops, and the utilization as mulch films, investigation of the environmental factor exerted on a biodegradable plastic and research on the biodegradability control using natural organic matter were done.

The results were summarized as follows.

- i) The biodegradability of a biodegradable plastics were greatly dependent on temperature and soil moisture.
- ii) By mixing mugwort powder which is natural organic matter, the biodegradability of biodegradable plastics were promoted moderately.
- iii) The trial products using this research results were manufactured in the prefecture company.
- iv) The trial products were presenting intensity sufficient as mulch films.
- v) Strength of the films was maintained all through the cultivation term in the field-test in Agriculture and Gardening Institute of the prefecture.
- vi) In after cultivation, mulch films were plowed into field with no trouble.

Key words: Biodegradable plastics, mulch film, environmental factor, control of biodegradability, natural organic antimicrobial agent

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注目されている。この生分解性プラスチックはコストや分解性の制御等の問題が解決されれば、農林水産業など現在汎用プラスチック製品が多用されている分野のみならず、様々な分野において幅広い用途展開が期待できる。従って生分解性を制御しながら物性や成形性を良好に保つことは重要な課題である。

特に農業用資材（マルチフィルム、育苗ポット等）は処理・処分の問題、作業の省力化の観点から早急に代替することが望まれているが、現在生分解性マルチフィルムとして上市されているものは地域や環境によって異なる分解性を十分に考慮していない。そこで、商品モチーフとして農業用マルチフィルムを想定し、地域や環境を考慮し作物に合わせた分解性をもつ材料の開発を目的にマルチフィルムとしての実用化を検討した。

2. 目標と実施内容

本研究の目標を次のように設定した。

- 1) 生分解性プラスチックの分解性制御法の確立
使用される地域（環境、土壌）に合わせ分解性制御した材

料の作製

2) 生分解性フィルムの強度等特性の向上
厚さ 0.02mm として引張切断荷重 1.47N、伸び 150%、引裂強度 0.78N 以上

3) 作物栽培影響の把握
作物収量低下がないこと

4) 生分解性マルチフィルム実用化検討
実用化体制の構築、試作の実施

以上の目標を達成するため、生分解性プラスチックのフィルム化手法、分解性評価手法を確立の上、生分解性フィルムの環境因子の影響調査ならびに生分解性プラスチックの分解性制御、各種物性の評価、これら結果を受けた一次試作及びフィールド試験を行った。また、平行して宮城県農業・園芸総合研究所において、生分解性マルチフィルムの栽培方法の検討および作物収量へ影響を検討した。ここでは、生分解性フィルムの環境因子の影響調査ならびに生分解性プラスチックの分解性制御、これら結果を受けた一次試作及びフィールド試験の結果について、報告する。

3. 実験方法と結果および考察

3.1 生分解性フィルムの環境因子の影響調査

3.1.1 実験方法

昭和高分子製ビオノーレ#3001（ポリブチレンサクシネー

ト・アジペート共重合体)をインフレーション成形したフィルム(厚み:30 μ m)をダンベル試験片型に打ち抜き、供試体とし、環境因子を変化させた生分解性試験を行った。

生分解性試験は環境に影響を受けにくくするため、室内土壌埋設試験を採用し、表1に示した生分解性に影響を与える環境因子を変化させて試験を実施した。なお、評価項目は外観検査、重量変化、強度(伸び)変化とした。

表1 生分解性環境因子

項目	ふり幅
温度【℃】	5、23、40
土壌水分【重量%】 ^{※1}	10、20、30
土壌種類	黒ぼく土、森林褐色土、河川沖積土 灰色低地土
初期微生物濃度 ^{※2}	0、1

※1 土壌水分は土壌総重量に占める水分重量とした

※2 初期微生物濃度0は採取した土壌を加熱滅菌し土壌水分を調節したものを表し、初期微生物濃度1は採取した土壌そのままのものを表したもので、微生物濃度を測定したものではない

3.1.2 結果と考察

今回変化させた環境因子の中で、特に依存が大きかったのは温度と土壌水分であり、土壌種類と初期微生物濃度については評価項目の誤差範囲内にはいる程度での変化となった。温度依存性と土壌水分依存性を図1、2として示した。

図1は横軸に温度を縦軸に埋設後3週間目の引張強さ保持率をとったグラフである。引張強さ保持率は次式で求めた。

$$\text{引張強さ保持率【\%】} = \frac{\text{埋設後引張強さ}}{\text{初期引張強さ}} \times 100$$

なお、引張強さ保持率が10%位まで低下してくると外観的にも穴あきがみられ、強度維持が困難になってくる。図1より、温度が高いと生分解性は大きくなり、今回変化させた範囲内ではほぼ直線的な傾向がある。

図2は横軸に土壌水分量を縦軸に埋設後3週間目の引張強さ保持率をとったグラフである。図2より、土壌水分が多くなると生分解性は大きくなり、今回変化させた範囲内ではほぼ指数関数的な傾向がある。

生分解性プラスチックは使用される温度と土壌水分量を十分考慮して、材料設計する必要があることがわかった。

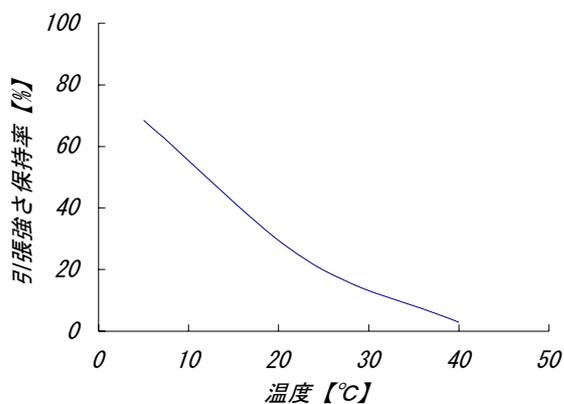


図1 生分解の温度依存性

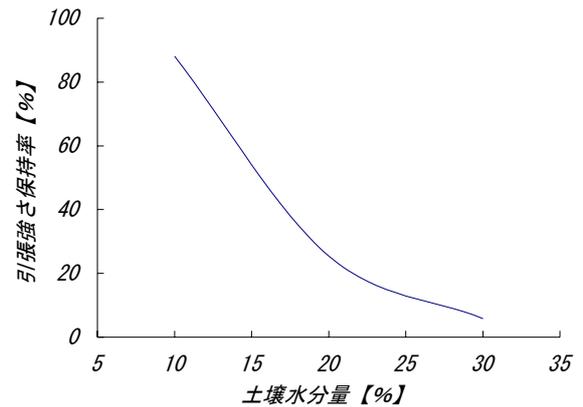


図2 生分解の土壌水分依存性

3.2 生分解性プラスチックの分解性制御

生分解性プラスチックの分解性(材料の組成、添加剤や厚みによって異なり、澱粉系高分子を配合した材料は生分解性が著しく促進する。しかしながら、澱粉系高分子を分解する微生物は非常に多く、厳密な制御とくにフィルム用途での制御は困難とされている。また、保管中に分解が進行するという問題もある。

本研究では天然有機系抗菌剤に着目し、材料に混練することで分解性制御を検討した。

3.2.1 実験方法

生分解性樹脂として、昭和高分子製ビオノーレ#3001(ポリブチレンサクシネート・アジペート共重合体)とイレケミカル製エンポールG8000(ポリブチレンサクシネート・アジペート・テレフタレート共重合体)を用いた。天然有機系抗菌剤として、よもぎ粉末を用いた。なお、よもぎ粉末は新光電子(株)より粒径の異なるものを提供していただいた。

よもぎ粉末はあらかじめ乾燥させ、所定濃度で生分解性樹脂とドライブレンドし、二軸押出機(HAAKE社製ポリメックスPW25p)を用い、溶融混練し、Tダイ成形を行い50 μ mフィルムを作製した。使用した材料を表2にまとめた。

表2 使用した材料

項目	材料
生分解性樹脂	昭和高分子製ビオノーレ#3001 イレケミカル製エンポールG8000
よもぎ粒度	~5 μ m、5~15 μ m、15~40 μ m
よもぎ配合割合	0、1、3、20重量%

作製したフィルムは、強度および生分解性の試験を行った。強度試験はJIS K6781 農業用ポリエチレンフィルムの試験方法に従って実施した。生分解性試験は室内埋設試験を採用し、森林褐色土を用い、温度23℃、土壌水分20%で試験を行った。

3.2.2 結果と考察

よもぎ粉末の混練は生分解性樹脂に十分分散されるように加工条件を最適化し、フィルムを作製した。使用した生分解性樹脂の生分解性はイレケミカル製エンポールG8000より昭和高分子製ビオノーレ#3001の方が速かった。粒度15~40 μ mのよもぎ粉末を使用したフィルムは必要十分な物性が得られず、粒度5 μ m以下のよもぎ粉末を使用したフィルムは分散を得るのに分散剤等の添加剤が必要であるこ

とがわかった。

表3 強度試験結果

配合割合 【%】	引張切断荷重 【N】	引張切断伸び 【%】
0	8.6	454.4
1	7.3	493.1
3	6.0	415.3
20	3.3	129.0

生分解性樹脂としてイレケミカル製エンポール G800 をよもぎ粉末として粒度5~15 μ mのものを使用し、配合割合をかえた時の強度試験の結果を表3にまとめた。表3より、よもぎ粉末を3%まで混練してもほとんど物性の低下はみられず目標値を上回ったが、20%まで配合すると、伸びが目標値を下回った。

上記組成のフィルム試験片の生分解性試験結果を図3に示した。図3は横軸によもぎ粉末の配合量を縦軸に埋設後6週間後の引張強さ保持率をとったグラフである。図3より、配合量を増すことによって生分解性が促進することがわかるが、よもぎ粉末を20重量%配合したものでは引張強さの評価が不可能な状態まで分解が進行している。6週間で引張強さ保持率を10%にするにはよもぎ粉末を3重量%配合すればよいことがわかる。

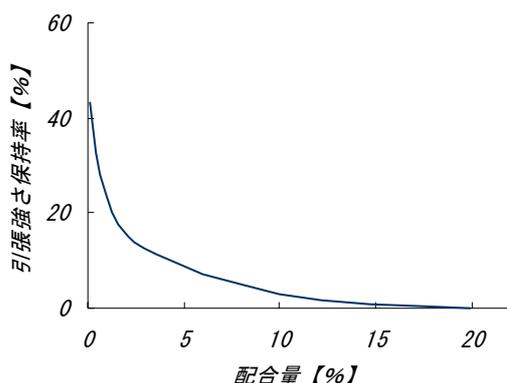


図3 生分解の材料依存性

3.3 マルチフィルム一次試作及びフィールド試験

3.1、3.2の実験結果をふまえ、森林褐色土の秋冬のマルチ栽培に適合する分解性をもたせた材料を作製し、県内企業の協力のもとマルチフィルムとして使用可能な大きさの一次試作を実施した。

作製した生分解マルチフィルムの外観を図4に、寸法と強度試験結果を表4として示した。

試作したマルチを宮城県農業・園芸総合研究所ほ場にて10月から12月の3ヶ月間フィールド試験（マルチ栽培試験、埋設試験）を行った。マルチ栽培試験では試作したマルチを展開、穴あけを行い、3ヶ月間作物を栽培し、機械で土壌をすきこんだ。また、マルチ栽培を行ったほ場の一角にダンベル型のフィルム試験片を埋設し、土壌中での分解性を評価した。

その結果、試作マルチは展開、穴あけに大きな問題もせずに作業が行われた。展開後の様子を図5に示した。3ヶ月間の栽培期間を終了した後の土壌へのすきこみも問題なく行われた。すきこみ後の様子を図6として示した。

ほ場に埋設した試験片の生分解性試験結果を図8に示した。図7は横軸の埋設期間を縦軸に引張強さ保持率をとったグラフである。図7より、栽培終了となる12週間後に引張強さ保持率が10%程度となっており、マルチ栽培試験後のすきこみがすみやかに行われたことを裏付けたデータとなった。

表4 試作マルチの物性等

項目	試作生分解マルチ	市販生分解マルチ
寸法	100cm幅 0.03mm厚	135cm幅 0.02mm厚
引張切断荷重 【N】	13.2	10.5
引張切断伸び 【%】	397	236
引張強度 【N】	5.1	4.9



図4 試作した生分解マルチフィルム外観



図5 試作マルチの展開後の様子



図6 試作マルチのすき込み後の様子

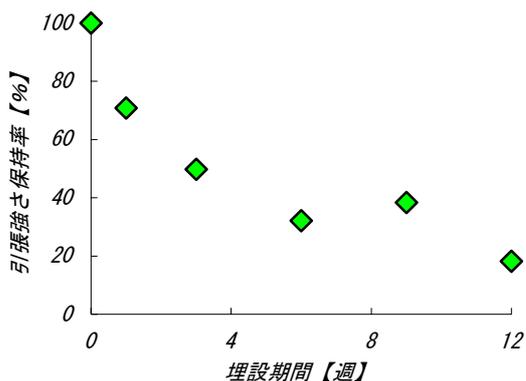


図7 試作フィルムの埋設試験結果

4. あとがき

地域や環境を考慮し、作物に合わせた分解性を持つ材料の開発及びマルチフィルムとしての実用化を目的に、生分解性プラスチック（フィルム形状）の環境因子の影響調査ならびに天然抗菌剤を用いた分解性制御を試みた結果、以下のようなことが明らかとなった。

- 1) 今回変化させた環境因子の中で、特に依存が大きかったのは温度と土壌水分であり、土壌種類と初期微生物濃度については評価項目の誤差範囲内にはいる程度での変化となった。
- 2) 天然有機系抗菌剤としてよもぎ粉末を用い、ポリブチレンサクシネート・アジペート・テレフタレート共重合体の分解性制御を試みたところ、よもぎ配合量を多くすることにより、生分解性樹脂のもつ分解性を促進することがわかった。その程度は、室内埋設の生分解性試験の6週間で引張強さ保持率を10%にするにはよもぎ粉末を3重量%配合すればよいことがわかる。
- 3) 県内企業の協力のもと試作したマルチフィルムはマルチとして十分使用できる強度を実現し、宮城県農業・園芸総合研究所ほ場での埋設試験ではマルチ必要期間の強度は維持し、使用後のすきこみ試験も良好であった。

今後の予定としては、次のことを（財）みやぎ産業振興機構主催の生分解性プラスチック実用化研究会農業用マルチフィルム分科会と連携し、実施することとしている。

- 1) 今回試作したマルチの適用可能性地域の調査、
- 2) 春夏作（温度、水分量の異なる時期）に適合する分解性をもったマルチフィルムの試作
- 3) マルチフィルムとしての実用化を目指したビジネスプランの作成

参考文献

- ① JIS K 6781 農業用ポリエチレンフィルム

食品病原微生物の簡易迅速検出方法の開発

— 新規ピロリン酸定量法を用いた核酸増幅副生成物の検出 —

遠藤美砂子^a・齋藤紀行^b・丸山昇^a
^a食品バイオ技術部・^b保健環境センター

核酸増幅産物の検出には毒性の高い試薬や高価な装置を必要とするため、核酸増幅法を用いた細菌の同定法は、食品工場などの現場には導入されていないのが現状である。そこで、安全かつ簡易に核酸増幅の有無を判断する方法として、核酸増幅副生成物であるピロリン酸の新規検出法を開発した。本法は、テトラゾリウム塩の存在下、ピロリン酸にヒポキサンチン-グアニンホスホリボシルトランスフェラーゼおよびキサンチンオキシダーゼ/デヒドロゲナーゼを作用させて、呈色生成物に導くことで、ピロリン酸の定量を行う。本法を応用して細菌同定を行った結果、電気泳動よりも簡便迅速に細菌の有無判定を行うことができた。

キーワード：遺伝子増幅；ピロリン酸；ヒポキサンチン-グアニンホスホリボシルトランスフェラーゼ；キサンチンオキシダーゼ/デヒドロゲナーゼ；食中毒菌

A simple and rapid detection method of food-poisoning microorganism
—A novel enzymatic assay for inorganic pyrophosphate to measure product accumulation
in polymerase chain reactions —

Misako TAGIRI-ENDO^a, Noriyuki SAITO^b, Noboru MARUYAMA^a
^aDepartment of Food & Biotechnology, ^bInstitute of Public Health & Environment

A new coupled enzyme assay for measuring inorganic pyrophosphate (PPi) in biological samples is described. The total PPi is determined by a reaction with inosine 5'-monophosphate, catalyzed by hypoxanthine - guanine phosphoribosyl transferase, yielding hypoxanthine and phosphoribosyl pyrophosphate. The hypoxanthine is oxidized to uric acid by xanthine oxidase / xanthine dehydrogenase and can be measured by formation of formazan when a tetrazolium salt is used as the oxidant. The method is also useful for detecting and quantifying the release of PPi from nucleotides during polymerase chain reactions. We applied this assay to identification of food-poisoning bacteria. The rapid and simple method for detecting amplified nucleic acids permits monitoring by eye or with a simple spectrophotometer at low cost.

Keywords: Gene amplification; Inorganic pyrophosphate; Hypoxanthine-guanine phosphoribosyl transferase; Xanthine oxidase/xanthine dehydrogenase; Food-poisoning bacteria

1. 緒言

食中毒細菌をはじめとする食品の細菌検査は、通常、増菌培養や分離培養および菌株の同定など操作が煩雑で、検査結果が得られるまでに4～5日程度を要する。このため、さまざまな原理に基づく細菌の簡易迅速検出法が開発されている。微生物の簡易迅速同定法の一つである核酸増幅法（PCR法、LAMP法など）は生物固有の遺伝子をターゲットにした検査法で生化学や臨床分野で利用されている。その遺伝子同定の迅速性・正確性から、食品分野にも応用され、食中毒病原細菌の検出、食肉製品の肉種鑑別などの用途で使われることが多い。しかし、核酸増幅産物の検出には毒性の高い試薬や高価な装置を必要とするため、食品工場などの現場には導入されていないのが現状である。そこで、本研究では、安全かつ簡易に核酸増幅の有無を判断する方法として、核酸増幅副生成物であるピロリン酸の新規検出法を開発するとともに、PCRで遊離したピロリン酸を検出することで、細菌の有無を判断する方法について検討した。

遺伝子増幅反応では、DNAポリメラーゼの作用によるDNA鎖の伸長反応時に、dNTPが取り込まれると同時に副生成物のピロリン酸が放出する。通常、遺伝子増幅反応の成功（ターゲット遺伝子の存在）は、増幅DNAの量をDNAインターカラー蛍光色素によって判別している。本法の特徴は、遺伝子増幅副生成物のピロリン酸量を測定することで増幅

反応の有無を判断することにある。

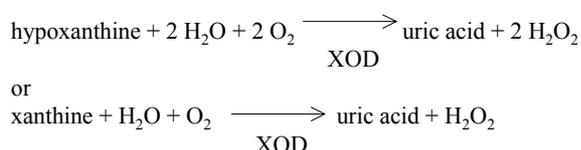
現在、ピロリン酸の測定法は数多く開発されている²⁻⁶が、その中でも最も高感度な方法であるNyren and Lundin法⁴は、中間生成物がATPであるため、試料中のATPがバックグラウンドとして検出されやすく、かつ高価な生物発光検出器を必要とする。また呈色検出法の多くは、ピロリン酸をリン酸に分解した後、リン酸を測定しているため、試料中のリン酸がバックグラウンドとして検出されるといった欠点を有する。そのため、より正確にピロリン酸を測定することができる測定法が開発が望まれている。

本法は、ピロリン酸にヒポキサンチン-グアニンホスホリボシルトランスフェラーゼ(HGPRT)およびキサンチンオキシダーゼ/デヒドロゲナーゼ(XOD/XDH)を作用させて、呈色生成物に導くことで、ピロリン酸の定量を行う。HGPRTとXOD/XDHを共役させた反応はよく知られており⁷⁻¹³、イノシン酸(IMP)¹²やホスホリボシルピロホスフェート¹³の測定法として利用されているが、ピロリン酸の測定に応用したという報告はない。このピロリン酸(PPi)測定法の原理をScheme 1に示した。本法は従来のピロリン酸測定法^{4,6,14-16}とは異なり、酵素の添加順序を変えるだけで、酵素共役反応の中間生成物（本法ではヒポキサンチン）の影響を受けずに測定することが可能である。

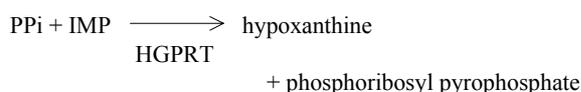
Principle of PPI measurement

The quantitation of PPI is based on the following three sequential reactions:

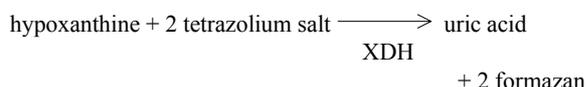
(i) Exclusion of endogenous hypoxanthine and/or xanthine:



(ii) Production of hypoxanthine from PPI:



(iii) Production of formazan from hypoxanthine:



Scheme 1

2. 実験方法

2.1. ピロリン酸の測定方法

2.1.1. 試薬の調製

① 0.4 U/ml キサンチンオキシダーゼ (XOD; Roche Diagnostics), 10 mM MgCl₂, 20 mM イノシン酸 (IMP) を含む 100 mM Tris/HCl buffer (pH 7.6) (この試薬を XOD/IMP とする)

② 100 U/ml ヒポキサンチンゲアニンホスホリボシルトランスフェラーゼ (HGPRT; Sigma), 10 mM MgCl₂, 4 mM 2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyltetrazolium (INT; Molecular Probes) を含む 100 mM Tris/HCl buffer (pH 7.6) (この試薬を HGPRT/INT とする)

2.1.2. 測定方法

ピロリン酸を含む試料 50 μl に、XOD/IMP 10 μl を加え 60°C で 1~2 分インキュベートした後、HGPRT/INT 40 μl を加え 60°C で 10~20 分インキュベートした。そのうち、90 μl を 96 穴マイクロプレートにとり、マイクロプレートリーダー (Bio-Tek Elx800) にて吸光度を測定した。吸光度の値は、515nm における吸光度から、630nm における吸光度を引いて求めた。

2.1.3. 試料夾雑物の影響

ピロリン酸をそれぞれ 0 及び 500 μM 含む 10 mM Tris/HCl buffer (pH 8.0) に、それぞれ 10~50% 牛血清、1~10 mM ATP, 1~10 mM KH₂PO₄, 50~500 μM ヒポキサンチン、50~500 μM キサンチンとなるように溶解し、2.1.2 の方法を用いて吸光度を測定した。

2.2. PCR

2.2.1. λDNA の増幅

PCR には、Ready-To-Go PCR Beads (Amersham Pharmacia Biotech) を用いた。テンプレートとして λDNA (Takara Bio) を PCR 反応液 25 μl あたり、0、0.1、1 及び 10 ng となるように調製した。PCR は、94°C で 5 分インキュベートした後、熱変性 94°C で 30 秒、アニーリング 55°C で 30 秒、伸長 72°C で 1 分を 1 サイクルとし、0、10、20、25、27、30 及び 35 サイクル実施した。サーマルサイクラーは TaKaRa Thermal Cycler Personal TP240 を使用した。PCR 終了後、ピロリン酸濃度は 2.1.2 の方法で、増幅 DNA 量は PicoGreen dsDNA quantitation kit (Molecular Probes) を用いて蛍光分光法 (Jasco FP-6200) で測定した。

2.2.2. 細菌 DNA の増幅

PCR には、Ready-To-Go PCR Beads (Amersham Pharmacia Biotech) を用いた。PCR 条件は熱変性 94°C で 1 分、アニーリング 55°C で 1 分、伸長 72°C で 1 分を、35 サイクルとした。サーマルサイクラーは Applied Biosystems GeneAmp PCR system 9700 を使用した。PCR 終了後、ピロリン酸濃度は 2.1.2 の方法で、また増幅 DNA 断片の確認は電気泳動 (3% アガロースゲル、エチジウムブロマイドによる蛍光検出) 法で行った。

2.3. 病原細菌の同定

検体は、宮城県保健環境センターで分離・保存されているサルモネラ属菌等の食中毒原因菌株および環境分離菌株のうち 20 菌種を、液体培地で 1 晩培養した後、98°C で 10 分加熱処理して使用した。細菌検出用のプライマーは、サルモネラ菌 invA 遺伝子検出用 (SIN), 腸炎ビブリオ耐熱性溶血毒遺伝子検出用 (VPD), 腸管出血性大腸菌 VT 遺伝子検出用 (EVC), 赤痢菌及び腸管侵入性大腸菌 invE 遺伝子検出用 (INV), 赤痢菌及び腸管侵入性大腸菌 ipaH 遺伝子検出用 (IPA), サルモネラ菌エンテロトキシン遺伝子検出用 (SIN), ウェルシュ菌毒素遺伝子検出用 (CPE), 黄色ブドウ球菌エンテロトキシン A 遺伝子検出用 (SEA) (以上 Takara Bio) を使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1. 検量線の作成

本ピロリン酸測定法を用いて作成した検量線を Fig. 1 に示した。本法では、ピロリン酸濃度 50~1000 μM の間で定量性が得られた。

3.2. 試料中夾雑物のピロリン酸測定に与える影響

食品や培地に存在しピロリン酸測定反応に影響を与える可能性のある物質を調べた。食品モデルとして牛血清、菌体や食品に多く存在する ATP とリン酸、酵素反応での中間生成物であるヒポキサンチンとキサンチンを選抜し、それらの影響を調べた。その結果、50% 牛血清を含む試料は牛血清の褐色の着色により測定値が高くなったが、多量 (10mM) の ATP やリン酸が存在しても測定精度には影響しないことがわかった (Table 1)。またヒポキサンチンやキサンチンは本測定条件では、100 μM まで共存してもピロリン酸測定に影響しなかった。

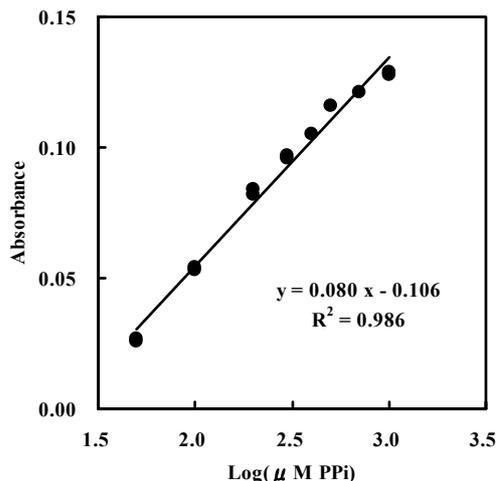


Fig. 1. Calibration curve of PPI. The abscissa represents the concentration of PPI expressed as $\log(\mu\text{M PPI})$. The ordinate indicates the absorbance at 515 nm minus absorbance at 630 nm

Table 1 Effect of various substances on the PPI assay

Substances	Amount of substances	Amount of PPI (μM)	Absorbance ^{a,b}
none		0	0.011 ± 0.002
		500	0.103 ± 0.012
serum	10%	0	0.014 ± 0.004
		500	0.116 ± 0.012
	50%	0	0.027 ± 0.002 ^c
KH ₂ PO ₄		500	0.129 ± 0.018 ^c
	1 mM	0	0.008 ± 0.001
		500	0.084 ± 0.001
	5 mM	0	0.010 ± 0.002
		500	0.086 ± 0.001
	10 mM	0	0.012 ± 0.000
ATP		500	0.094 ± 0.003
	1 mM	0	0.011 ± 0.001
		500	0.084 ± 0.001
	5 mM	0	0.011 ± 0.001
		500	0.096 ± 0.003
	10 mM	0	0.015 ± 0.004
Hypoxanthine		500	0.103 ± 0.004
	50 μM	0	0.013 ± 0.001
		500	0.098 ± 0.007
	100 μM	0	0.016 ± 0.003
		500	0.101 ± 0.003
	500 μM	0	0.094 ± 0.023 ^c
Xanthine		500	0.174 ± 0.012 ^c
	50 μM	0	0.014 ± 0.003
		500	0.098 ± 0.009
	100 μM	0	0.015 ± 0.002
		500	0.105 ± 0.005
	500 μM	0	0.099 ± 0.024 ^c
		500	0.159 ± 0.022 ^c

^a Absorbance at 515nm minus absorbance at 630 nm.

^b Mean \pm SD (n=3)

^c Significantly different from no substance ($p < 0.05$)

3.3. PCRにおけるピロリン酸生成量と増幅DNA量の関係

λ DNAの濃度を0, 0.1, 1, 10 ng/25 μl とし、PCRを0~35サイクル実施した後、ピロリン酸測定および蛍光法によるDNA定量を行った。 λ DNAが0及び1 ngの場合のサイクル数の上昇に伴う吸光度の変化をFig. 2に示した。0.1, 10 ngの場合も同様の傾向が見られた。サイクル数が上昇する

につれてピロリン酸生成量は増加し、かつ初期鋳型量が多いほどよりピロリン酸生成量が多いことがわかった。またPCRで生成するDNA量とピロリン酸量の間には、相関が認められた (Fig. 3)。

以上のことから、PCRを利用した場合、従来の増幅DNA量で目的遺伝子の有無を判断する場合と同様に、ピロリン酸生成量を指標として目的遺伝子の有無を判断できることが示唆された。

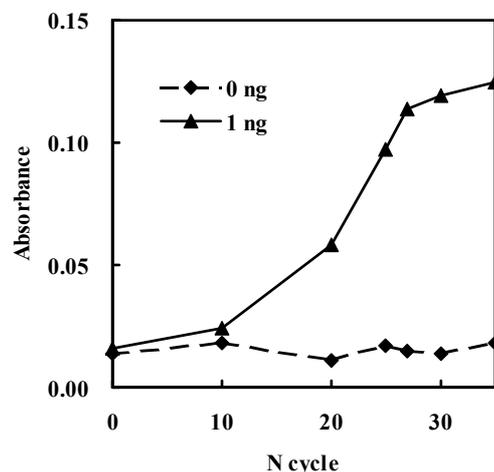


Fig. 2. Amplified by-products detected according to the number of PCR cycles. The numbers of PCR cycles are indicated on the abscissa versus absorbance at 515 nm minus absorbance at 630 nm by PPI method on the ordinate. Starting amount of template DNA were 0 and 1 ng.

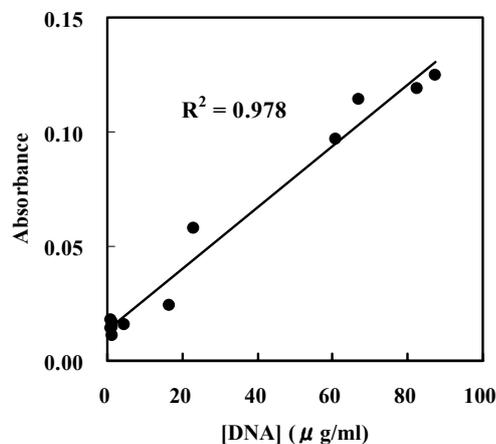


Fig. 3. Correlation between the absorbance by the PPI measurement system and the DNA yield during PCR process. The ordinate indicates absorbance at 515 nm minus absorbance at 630 nm. DNA yield was measured by PicGreen method

3.4. 細菌核酸の増幅で生成するピロリン酸の量

細菌核酸のPCRで生成するピロリン酸量と増幅DNA量の関係を調べた。尚、PCR反応液中のピロリン酸量は、検量線 (Fig. 1) から算出した。

培養した *Salmonella* Enteritidis, *Salmonella* Thompson, 大腸菌 O148, O6 を熱水抽出し、SINプライマーを用いて35サイクルのPCR (プラトーに達する) を行った。その結果、ポジティブコントロールやサルモネラ菌では、200~400 μM のピロリン酸が遊離したが、ネガティブコントロール、大

腸菌では 60 μM 以下であった。尚、ポジティブコントロールとして 0.1ng (0.1ng/25 μl PCR 反応液) の特殊細菌検出用 Positive Control Template SN を用いた。以上の結果から、ピロリン酸生成量を指標として、細菌の同定が可能なが示された。

3.5. 市販プライマーを用いた菌特異性の検討

宮城県保健環境センター所有の 20 菌種 (160 検体) の菌株を用いて、7 種類のプライマーによる PCR を行い、その反応生成物についてピロリン酸測定および電気泳動による DNA 検出を行った。STN プライマーを用いた場合の電気泳動の結果を Fig. 4 に示した。エンテロトキシン遺伝子を有する菌 (*Salmonella* Oranienbug, *S. Thompson*, *S. Enteritidis*) は電気泳動で 264 bp の特異的な遺伝子断片が検出され、かつピロリン酸呈色反応の吸光度も高かった (0.14~0.10) が、エンテロトキシン遺伝子をもたない菌 (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) では泳動断片は検出されず、かつ吸光度が低かった (それぞれ 0.02, 0.02)。一方、エンテロトキシン遺伝子をもたない腸炎ビブリオ 04:K34 (*Vibrio parahaemolyticus* 04:K34) は非特異的な増幅断片 (レーン 8) が検出され、吸光度も高かった (0.06)。吸光度で 0.04 以上を示した反応液は目視でも呈色 (赤紫色) を示したので、以後吸光度 0.04 以上を陽性と判断することとした。

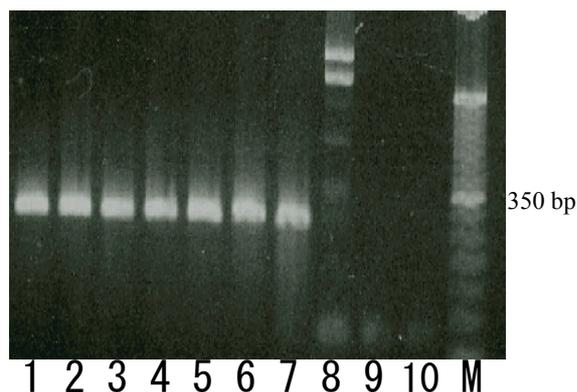


Fig 4 Specificity of STN primer: PCR products by electrophoresis assay were shown: *Salmonella* Oranienbug (lane 1-5), *Salmonella* Thompson (lane 6), *Salmonella* Enteritidis (lane 7), *Vibrio parahaemolyticus* 04:K34 (lane 8), *Escherichia coli* (lane 9), *Staphylococcus aureus* (lane 10).

全てのプライマーの結果を Table 2 に示した。プライマーの種類によっては、遺伝子非保有菌で非特異的増幅が認められ、呈色反応においても陽性と判断される場合があるが、陽性菌が陰性と判断されることはなかった。よって本ピロリン酸測定法は、細菌検査における特定遺伝子の有無判定に有効な手法であることが示された。

4. 要約

新規なピロリン酸測定法を開発して、核酸増幅産物の検出に応用し、次のような結果を得た。

- (1) 本ピロリン酸測定法は、従来の方法と異なり、試料中に存在する測定妨害物質 (酵素反応の中間生成物) の影響を受けずに、精度良くピロリン酸量を測定することができた。
- (2) PCR 増幅したサンプルのピロリン酸量および増幅 DNA 量を測定した結果、両者の間には相関が認められ、本ピロリン酸測定による分光光度法または目視によって増幅の可否が判断できることが示された。
- (3) 本ピロリン酸測定を用いて細菌の同定を行った結果、電気泳動よりも簡便迅速に細菌を同定することが可能であった。

本研究の一部は、平成 13 年度補正地域新生コンソーシアム研究開発事業「呈色反応モニター型微生物検出・同定システムの開発」の一環として行われた。

Table 2 The electrophoresis and PPI assay to identify the bacterial strain

Primer	Number of sample	Bacteria with target gene		Bacteria without target gene			
		Electrophoresis-positive	PPI assay-positive	Electrophoresis-negative	Electrophoresis-false positive ^a	PPI assay-negative	PPI assay-positive
STN	29	12	12	17	5	12	5
VPD	34	9	9	25	8	17	8
CPE	23	7	7	16	1	15	1
EVC	16	5	5	11	0	11	0
INV	16	2	2	14	2	12	2
IPA	16	2	2	14	0	14	0
SEA	26	2	2	24	0	24	0
Total	160	39	39	121	16	105	16

^a Unspecific fragments were detected by the gel electrophoresis

参考文献

- 1) Tagiri-Endo, M. (2003) A colorimetric assay for inorganic pyrophosphate that is also useful for measuring product accumulation in polymerase chain reactions. *Anal. Biochem.* **315**, 170-174.
- 2) Drake, H.L., Goss N.H., and Wood, H.G. (1979) A new, convenient method for rapid analysis of inorganic pyrophosphate. *Anal. Biochem.* **94**, 117-120.
- 3) de Groot, H., de Groot, H., and Noll, T. (1985) Enzymatic determination of inorganic phosphates, organic phosphates and phosphate-liberating enzymes by use of nucleoside phosphorylase-xanthine oxidase (dehydrogenase)-coupled reactions. *Biochem. J.* **230**, 255-260.
- 4) Nyren, P., and Lundin, A. (1985) Enzymatic method for continuous monitoring of inorganic pyrophosphate synthesis. *Anal. Biochem.* **151**, 504-509.
- 5) Upson, R.H. Haugland, R.P., Malekzadeh, M.N., and Haugland, R.P. (1996) A spectrophotometric method to measure enzymatic activity in reactions that generate inorganic pyrophosphate. *Anal. Biochem.* **243**, 41-45.
- 6) Gibson, N.J., Newton, C.R., and Little, S. (1997) A colorimetric assay for phosphate to measure amplicon accumulation in polymerase chain reaction. *Anal. Biochem.* **254**, 18-22.
- 7) Giacomello, A., and Salerno, C. (1977) A continuous spectrophotometric assay for hypoxanthine-guanine phosphoribosyltransferase. *Anal. Biochem.* **79**, 263-267.
- 8) Giacomello, A., and Salerno, C. (1978) Human hypoxanthine-guanine phosphoribosyltransferase. Steady state kinetics of the forward and reverse reactions. *J. Biol. Chem.* **253**, 6038-6044.
- 9) Salerno, C., and Giacomello, A. (1979) Human hypoxanthine-guanine phosphoribosyltransferase. IMP-GMP exchange stoichiometry and steady state kinetics of the reaction, *J. Biol. Chem.* **254**, 10232-10236.
- 10) Salerno, C., and Giacomello, A. (1981) Human hypoxanthine guanine phosphoribosyltransferase. The role of magnesium ion in a phosphoribosyl-pyrophosphate-utilizing enzyme. *J. Biol. Chem.* **256**, 3671-3673.
- 11) Salerno, C., and Giacomello, A. (1982) Apparent equilibrium constant of the hypoxanthin guanine phosphoribosyltransferase-catalyzed IMP-GMP exchange. *Experientia* **38**, 1196-1197.
- 12) Salerno, C., and Giacomello, A. (1981) An enzymatic spectrophotometric assay for inosinic acid. *Experientia* **37**, 223-224.
- 13) Salerno, C., Giacomello, A., and Messina, E. (1979) A spectrophotometric method for the determination of 5'-phosphoribosyl-1-pyrophosphate. *Experientia* **35**, 1016-1017.
- 14) Tabary, T., Ju, L.-Y., and Cohen, J.H.M. (1992) Homogeneous phase pyrophosphate (PPi) measurement (H3PIM). A non-radioactive, quantitative detection system for nucleic acid specific hybridization methodologies including gene amplification. *J. Immunol. Methods* **156**, 55-60.
- 15) Durward, E., and Harris, W.J. (1998) Colorimetric method for detecting amplified nucleic acids. *BioTechniques* **25**, 608-614.
- 16) Nygren, M., Ronaghi, M., Nyren, P. Albert, J., and Lundeberg, J. (2001) Quantification of HIV-1 using multiple quantitative polymerase chain reaction standards and bioluminometric detection. *Anal. Biochem.* **288**, 28-38.

工業洗浄における洗浄度評価技術に関する研究

伊藤伸広、宮本達也、中塚朝夫
材料開発・分析技術部

適切な洗浄法とその条件選択には、被洗浄物の洗浄度を把握することが不可欠である。これまで被洗浄物の汚れを定量測定するには、FT-IR や XPS といった分析機器が必要であるため、その結果を洗浄条件に反映させるには手間と時間がかかっていた。そこで、生産現場で容易に定量測定できる洗浄評価法の開発を試みた。その結果、①水の接触角を利用した簡易定量評価法の開発、②水晶振動子マイクロバランスによる洗浄過程のリアルタイム評価法の開発、③高感度観察を可能にした紫外領域蛍光顕微鏡の開発に成功した。

キーワード：洗浄、洗浄度、FT-IR、XPS、接触角、水晶振動子マイクロバランス、紫外領域蛍光顕微鏡

A Study of Evaluating Removal Ratio by Detergency on Industrial Cleaning

Nobuhiro Ito, Tatsuya Miyamoto and Asao Nakatsuka

Several evaluation methods of cleanliness were developed those are available at production scene or process quickly and quantitatively, and correspondent to the upgrading of demandable cleaning standard. ① a simple quantitative evaluation method using contact angle of water, ② a real-time evaluation method of cleaning process by quartz crystal microbalance system, and ③ ultraviolet region fluorescence microscope which enable supersensitive observation.

Keywords : industrial cleaning, cleanliness, evaluation, FT-IR, XPS, contact angle, QCM(quartz Crystal Microbalance), ultraviolet region fluorescence microscope

1. 緒言

洗浄は工業のあらゆる分野で行われるが、特に工業素材の準備や、製造工程で行われる表面処理等のための洗浄技術は、製品の品質や製造を支配する重要な因子である。洗浄技術は、洗浄を行う部品の種類や付着している汚れが非常に広い範囲にわたっており、要求洗浄度も千差万別である。工業洗浄のグレードは、行程間・ボルトナットなどの荒洗浄を行う粗洗浄、塗装前処理・メッキ前処理のための一般洗浄、精密部品・電子部品のための精密洗浄に分けられる。

プリント基板あるいは、精密機械部品の洗浄には、1990年頃までは、ほとんどフロン及びトリクロロエタンが用いられてきた。これらの化合物の製造禁止に伴い、水系・非水系への代替洗浄への転換が図られてきた。しかしながら、フロンやトリクロロエタンはほぼ万能ともいえる洗浄剤であったため、代替洗浄への転換後に洗浄工程の制御に困難をきたしている企業もある。特に鉱物油類（プレス加工油等）は溶剤では容易に除去できるものであり、トリクロロエタンなどを使用していた際は、全く問題が生じなかった。ところが水系への転換以後は洗浄不良が生起している企業もある。

このような現在生起しているトラブルを解決し、さらに水系への円滑な移行をめざすには、適切な洗浄方法の選択が必要であり、そのためには、まず被洗浄物の洗浄度を把握することが必要であることは、明白である。現在、県内企業においては目視判定で洗浄度をみているにすぎず、高度な洗浄を実現するには、生産現場で利用可能な洗浄度評価を確立し、洗浄プロセスの最適化を図ることが必要と考える。そこで、洗浄工程の現場において評価可能であり、要求洗浄度の高度化に応じた、簡便、定量可能な洗浄評価方法を策定することを目的とした。

目的を達成するために研究課題として次の3つを掲げた。

表1 研究課題

課題	内容
1	現場において定量可能な洗浄評価法の開発
2	洗浄過程のリアルタイム評価
3	高感度観察法の開発

各課題のポイントを次に示す。

現場において定量可能な洗浄評価法の開発

生産現場において洗浄プロセスの構築・最適化を行うには、洗浄評価用の標準試験片を洗浄現場に持ち込み、洗浄を行うのがもっとも適している。洗浄度を簡単に判定するには、水ぬれ法や接触角法の利用が優れているが、まず、これらの値と汚染物付着量の相関関係を把握することが必要である。このため、一定量をの汚染物を付着させた標準試験片を作製しX線光電子分光分析法（XPS）、フーリエ変換洗顔分光分析法（FT-IR）により付着量を求め、接触角法・水濡れ法との相関分析を行うことを計画した。この評価法における評価レベルの目標値は1monolayer 以上である。

洗浄過程のリアルタイム評価法の開発

水系洗浄への移行をはじめとした環境付加低減およびランニングコストの低減のためには被洗浄物及び汚染許容量に応じた適切な洗浄法を選択する必要がある。あらかじめ課せられた除去レベルを達成するための洗浄プロセスを構築するためには、洗浄システム（洗浄剤、洗浄装置、付帯設備）→洗浄手順・条件の確立が必要である。本課題では現場において変更可能な洗浄パラメータ（洗浄剤、濃度、温度、時間、付加条件（超音波、揺動））の影響について調査を行うこととした。洗浄プロセスの評価法として、水晶振動子マイクロバランスを用いる。

高感度観察法の開発

現在現場での洗浄度評価は殆ど目視しかないが、一部顕微鏡を用いているところがある。顕微鏡法は単なる拡大から光の持ついろいろな機能を利用した高度な測定まで数多くあり、洗浄評価に応用できる可能性がある。その特徴は、①簡便であり、現場で利用できる、②空気中で測定可能、③肉眼視の延長の場合は像がわかりやすい、④非接触測定が可能である。また、コンピュータによる画像解析なども考えられる。

紫外部に吸収を持つ汚染物に対して、紫外部の励起光を用い、その蛍光を検出すれば、汚染物の検出感度は著しく向上することが考えられる。例えば、赤外部のモル吸光係数は10~100程度であるが、汚染物が紫外部に吸収を持つ場合、その吸光係数は1000~10000以上と考えられる。この値から、紫外光を励起光として用いた場合の紫外蛍光顕微鏡の感度は通常の赤外分光法の約100倍になると予想される。この紫外蛍光顕微鏡を開発できれば、その有用性は著しいものがあり、洗浄度の評価に大きな進歩をもたらすと考えるものである。

2. 実験内容

2.1. 現場において定量可能な洗浄評価法の策定

洗浄用標準試験片と実際の製品を再現したモデル試験片を作製し、洗浄後における膜厚と接触角の関係について評価した。なお、環境からの汚染を防止するため、実験はクリーンルーム (class1000) 内で行った。

2.1.1. 洗浄用標準試験片の作製

表2の条件でガラス基板を洗浄し、スパッタリング装置(日電アネルバSPF-210H)を使い無酸素銅をスパッタリングした。スパッタリングの条件は、 3.0×10^{-1} Torr, 300V, 3min.

表2 ガラス板とその洗浄条件

サイズ	10mm×40mm×1mm
種類	ソーダ石灰ガラス板
洗浄液	非リン系液体アルカリ洗浄液 (第一工業薬品製 CW-7425 をイオン交換水で10倍希釈)
温度	60℃
pH	12.5
揺動	手動で上下に振幅(1回/2秒)
浸漬時間	10分
水洗い	30秒
酸洗い	30秒
乾燥	高純度窒素ガスで風乾

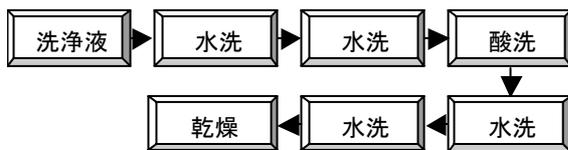


図1 ガラス基板の洗浄工程

スパッタリング基板の膜厚と表面粗さは、非接触三次元表面粗計で測定。その結果、Cuの膜厚は500Å、表面粗さはRa=0.2nmであった。

モデル汚染物質には、加工によく使われる潤滑油の主成分の一部と同じ分子構造を有し、また高真空でも蒸発し難いものとして飽和炭化水素:n-トリアコンタンC₃₀H₆₂を選択した。スパッタリング基板を図2のようにセットし、モデル汚染物質を蒸着させた。蒸着の条件は、表3の通り。モデル汚染物質の表面温度は、熱画像装置にてモニタリングした。

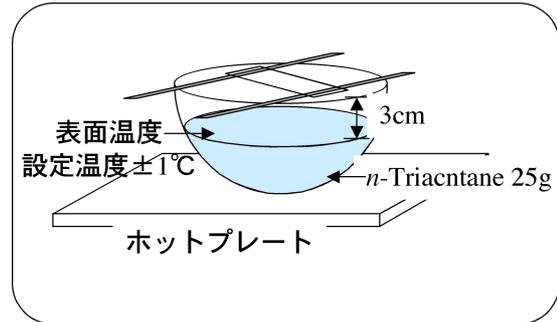


図2 モデル汚染物質の蒸着法

表3 モデル汚染物質の蒸着条件

蒸着温度	150℃
蒸着時間	10min
汚染膜厚	500Å

※膜厚はXPSにて測定

2.1.2. 実際の製品汚染を再現した試験片の作製

清浄基板は、洗浄用標準試験片と共通のものを使用した。汚染物は、プレス加工用潤滑油(日本工作油(株)製PG-3080)を使用した。清浄基板をプレス加工用潤滑油に浸漬させ、遠心振り切り(1500rpm、10~30min)したものを実際の製品汚染を再現した試験片とした。

2.1.3. 汚染物付着量測定と接触角

X線光電子分光分析装置による分析

XPSは試料のチャージアップが少なくナノレベルの汚染物付着量が分析可能であることから、洗浄用標準試験片の汚染物付着量はX線光電子分光分析装置(XPS)を用いて測定することとした。

スパッタリング基板と汚染物の二層構造モデルを考えた場合(図3)、各層からの光電子強度比から平均の膜厚として汚染物付着量が計算可能である。A/B層からの光電子強度比 I_A/I_B は(1)式のように表される。膜厚と光電子強度比の関係は図4のようになる(A層:有機汚染物、B層:CuOとして計算)。測定は、表面粗さの影響を受けない検出角 0° で行った。

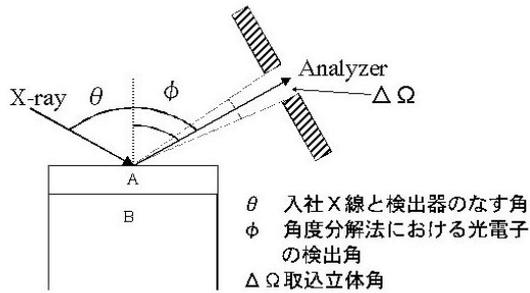


図3 二層モデルにおける光電子の検出角度 ϕ と試料表面の関係

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\lambda_a^a \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_a^a \cos\phi}\right)\right) N_a \sigma_{ni}^a \left(1 + \frac{\beta_{ni}^a}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1\right)\right)}{\lambda_b^b \exp\left(-\frac{d}{\lambda_b^b \cos\phi}\right) N_b \sigma_{ni}^b \left(1 + \frac{\beta_{ni}^b}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2\theta - 1\right)\right)} \dots (1)$$

- | | | | |
|---------------|----------------------|-----------------|---------------------|
| I_A | A層中のa原子による光電子強度 | σ_{ni}^a | a原子の光イオン化断面積 |
| I_B | B層中のb原子による光電子強度 | σ_{ni}^b | b原子の光イオン化断面積 |
| N_a | a原子の単位体積中の数 | β_{ni}^a | a原子による光電子の非対称性パラメータ |
| N_b | b原子の単位体積中の数 | β_{ni}^b | b原子による光電子の非対称性パラメータ |
| λ_a^a | a原子による光電子のA層中の平均自由行程 | θ | 入射X線と検出器のなす角度 |
| λ_b^b | b原子による光電子のB層中の平均自由行程 | ϕ | 角度分解法における光電子の検出角度 |
| λ_a^b | a原子による光電子のB層中の平均自由行程 | | |
| λ_b^a | b原子による光電子のA層中の平均自由行程 | | |

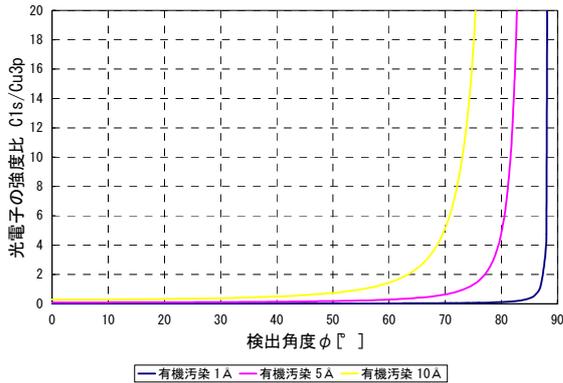


図4 平滑面における光電子強度比

FT-IR による分析

実際の製品汚染を再現した試験片では、①常温で液体の汚染物であること、②付着量が多いことからFT-IR 高感度反射法で付着量を測定することとした。

静的接触角測定

接触角は、液滴法（静滴法）により液滴を作り CCD カメラにてとらえた画像を三点法により測定（接触角計：協和界面科学株、CA-X 型）。接触角測定を基板全域で行い、その数平均とした。

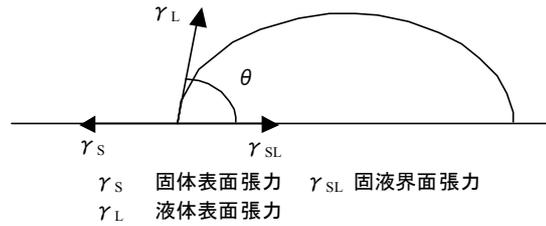


図5 静的接触角測定

2.1.4 標準試験片の洗浄

2.1.4.1 実際の洗浄工程をモデルにした洗浄

実際の製品汚染を再現した試験片（PG-3080 を付着させたもの）と洗浄用標準試験片（n-トリアコンタンを付着させたもの）の洗浄速度の比較を行った。洗浄工程は、一般的なアルカリ洗浄剤で推奨されているものを採用した（図6）。

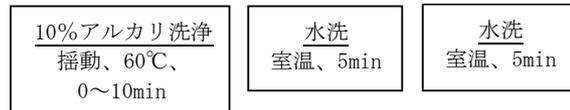


図6 試験片の洗浄工程

洗浄剤：メタルクリーナー（広栄化学工業社製）

図7において、洗浄用標準試験片はと実際の製品を再現したモデル試験片を比較するとそれぞれ1~2分程度で残存率10%以下まで低下している。現実的な洗浄制御を考慮すれば、この洗浄速度で洗浄用標準試験片を使った評価が可能と推定された。

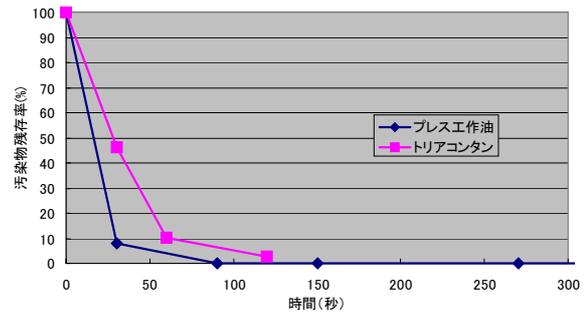


図7 洗浄後の汚染物残存率の経時変化

2.1.5 まとめ

付着量と接触角の関係は、図8の通り。以上の実験から得られた知見は以下の通り。

1. 均一に付着した汚染物を用いることにより再現性のある付着量と接触角の関係（CCプロット）が得られた。
2. 洗浄方法によっては、洗浄後の汚れの付着量にムラが生じた。

※液滴を小さくし、多点測定することが必要である。

3. CCプロット作成により、洗浄現場での簡便な洗浄度評価が可能となった。
4. トリアコンタンを用いた洗浄試験片は、常に均一に洗浄され、CCプロットの再現性が良いため、絶対的な洗浄能の評価に使用できると考えられる。

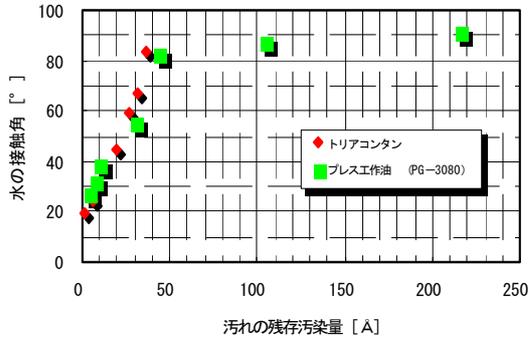


図8 洗浄後の接触角と汚染物付着量

2.2. 洗浄のリアルタイム評価法の開発

予備実験により、水晶振動子マイクロバランスを用いて、洗浄プロセスの評価が可能であることが判ったので、実験条件を確立し、実際に企業で行われている状態を模して実験を行った。

2.2.1. QCMを用いた実験系の確立

洗浄は通常液温が 40℃から 60℃の範囲で実施されているので、まず清浄な電極セットしたセルを室温 (25℃) から 50℃の蒸留水中に浸漬し、共振周波数の変化を調べた。この結果2つの問題点が明確になった。

- ① 室温から室温の蒸留水中に浸漬した場合は、共振周波数は浸漬と同時に急激な変化を示したが、室温から 60℃の蒸留水中へ浸漬した場合は急激な変化の後に緩慢な変化を伴い、洗浄評価には使用できないことが判った。この原因は、温度変化により、電極締め付け用のOリングの状態が変化するためと考え、先ずセルを液温と同じ温度の恒温槽に入れ、温度が一定になってから液中に浸漬した。この操作により、浸漬による共振周波数の変化は1秒以内に完了し、洗浄評価に充分使用できることが判った。
- ② 60℃の液中にセルを浸漬した場合、市販のセル (セイコーEG&G社製) をそのまま使用した場合は、僅かではあるが、共振周波数の緩慢な上昇が観察され、洗浄の終点を判定することが不可能であった。この原因は、電極の裏面に水蒸気が凝縮し、それが徐々に気化するためと考え、次の二つの対策を施した。
 - (1) 電極の裏面のOリングにテフロンシートを貼り付け、電極裏面に水蒸気が凝縮しない構造とした。
 - (2) 僅かに露出した部分への水蒸気凝縮を防ぐため、リード線が通過する穴を密閉した。

この二つの対策を実施したところ、それまで見られた共振周波数の僅かな増加は無くなり、一定した共振周波数が得られた。このことにより、洗浄の終点を確定することが可能になった。

2.2.2. 現場を模した系でのQCMを用いた洗浄実験

洗浄プロセスの評価手法の確立を目的とし、県内A企業で実施されている洗浄条件をモデルとしてQCMを用いた洗浄実験を行った。

表4 洗浄条件

モデル汚染物	n-トリアコンタン ($C_{30}H_{62}$)
付着方法	n-ヘキサン溶液 (0.1%) をマイクロシリンジにて電極表面に滴下、乾燥 (5 μ リットルずつ4回)
付着量	付着量 2000 ng / 0.159 cm^2
QCM電極	金蒸着電極 (鏡面 ATカットタイプ セイコーEG&G) 表面積0.159 cm^2 、共振周波数9MHz
清浄化処理	電極をDKBクリヤーCW-7425 (第一工業株式会社製 アルカリ洗浄剤) 5%溶液の2分浸漬、超純水で2回すすいだ後、窒素ガスにて乾燥。
QCMセル	型式QCA922-20 (セイコーEG&G社製)、電極裏面テフロンシール貼り、リード線導入口密閉
セル温度	洗浄液液温より3℃上に設定。温風乾燥炉 (アドバンテック社製) 使用 予熱時間30分
QCM測定装置	セイコーEG&G社 QCA922型 測定分解能0.1Hz、測定サンプリング周期0.1秒
洗浄液	Mクリーナー (広栄化学工業株式会社製 強アルカリ性) 珪酸塩、リン酸塩、非イオン及び陰イオン界面活性剤含有
洗浄剤濃度	3%
洗浄温度	30、35、40 \pm 0.5℃ (温度調節器 デジタル式サーモコントローラーTC-20型使用)
攪拌方法	マグネチックスターラーにて攪拌
洗浄時間	0~30分まで

洗浄液温度 40℃における共振周波数変化を測定した結果を図9に示す。ディップセルを洗浄液中に投入することにより、瞬時 (0.5秒以内) に2000Hz程度共振周波数が低下する。これは、液体の粘度が高いために生じる現象である。

共振周波数が低下した後、電極表面の付着物 (n-トリアコンタン) が洗浄液によって脱離するため、今度は共振周波数が上昇する。洗浄液の温度が40℃の場合、洗浄開始後3.2秒で付着物の量が半減し、60秒後には99%の付着物が表面から除去された。図10には、洗浄液の温度が30,35,40℃の場合の共振周波数の変化を示した。モデル汚染物の付着量にバラツキがあるため、縦軸は洗浄開始時の付着量を

1000 に規格化している。洗浄液の温度が 30℃ の場合の洗浄進行は遅く、半減期は 60 秒であるが、温度の上昇とともに洗浄速度は著しく増加する。

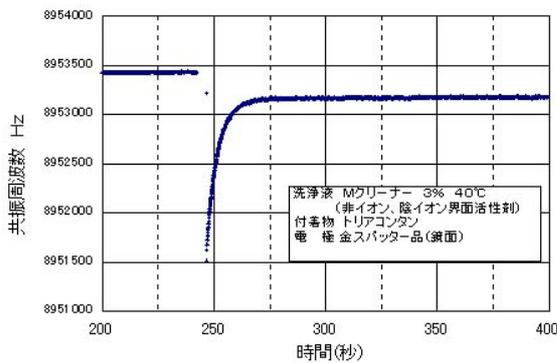


図 9 洗浄進行に伴う共振周波数変化

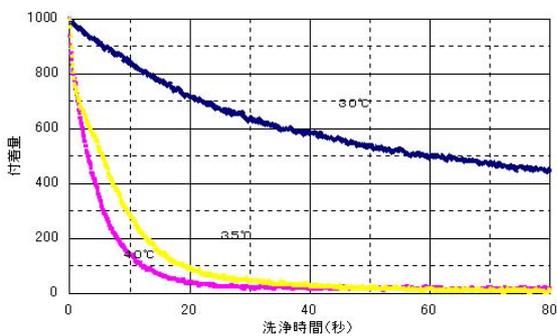


図 10 洗浄進行状況

洗浄プロセスを反応と考えた場合、洗浄速度の温度依存性から活性化エネルギーを求めることができ、洗浄プロセスの解析を行うことが可能である。洗浄時間と汚染物付着量の対数をプロットものを図 11 に示すが、洗浄時間が 20 秒までは非常に良い直線性を示し、洗浄反応が一次で進行していることが判った。洗浄時間 20 秒以降は直線からのずれが大きくなっているが、これが複数の洗浄反応が絡んでいるのか、あるいは、測定上の問題なのか、詳細な実験が必要である。複数の洗浄過程が関与する原因としては、汚染物同士の相互作用の大きさや汚染物と基板との相互作用の大きさの違い等が考えられる。

洗浄の半減期から一次反応速度定数を求めることが出来、更に、一次反応速度定数の温度依存性から、アレーニウスの式を用いて活性化エネルギーを求めることができる。

$$t_{1/2} = 0.693 / k \quad k = A e^{-E_a / RT}$$

$$\log k = (-E_a / 2.303RT) + \log A$$

温度の逆数と反応速度 (洗浄速度) の対数をプロットしたものを、図 12 に示す。この図から、活性化エネルギーは 55.8Kcal (234KJ) / mol と求められる。

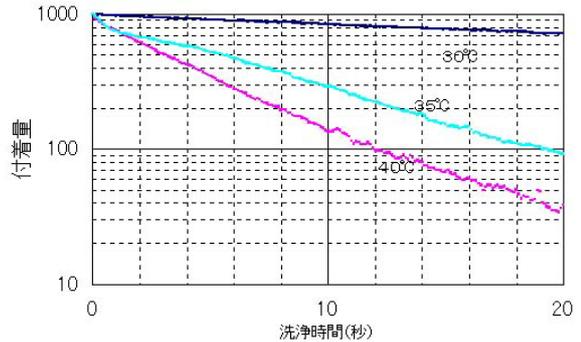


図 11 洗浄進行度

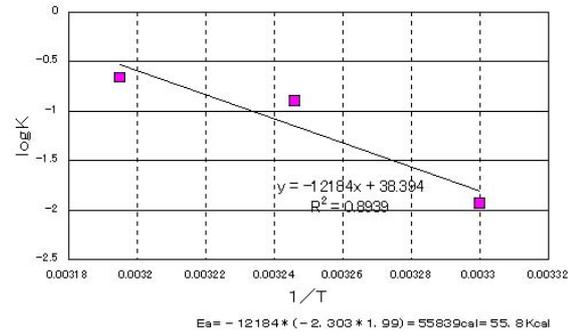


図 12 活性化エネルギーの算出

この活性化エネルギーの値についての考察は、下記のとおりである。

気体や液体中での拡散現象の活性化エネルギーはほぼ 20kJ/mol (5kcal/mol) 程度であり、多くの化学反応の活性化エネルギーは 50kJ/mol (12kcal/mol) 以上である。今回求められた活性化エネルギーは、化学反応の活性化エネルギーとしても大きいほうであり、洗浄プロセスが化学結合の変化を伴うものではなく、分子間力レベルの結合の変化と考えれば、この値は異常に大きい。

これは、洗浄が 1 分子ではなく、集合体として進行していることを示唆している。即ち、分子 100 個が集合すれば、1 集合体あたりの分子間力は 10 倍になると考えられる (形状が相似の場合)。集合体が大きくなればなるほど、1 集合体あたりの分子間力は大きくなる。

これは、分子量が大きくなればなるほど、蒸発熱が大きい (融点が高い)、即ち、分子一個あたりの分子間力が大きいことと同じである。集合体が大きくなった場合は、単に分子間力を考えるだけでなく、粒子の荷電によるエネルギー障壁の寄与も考えなくてはならないが、洗浄モデルを構築することにより、これらについての解析が可能になり、現場への応用ができるものと考えられる。

今後、QCM を用いて、標準試験片の材質、性状及び付着物の種類、量を変化させ、更に洗浄剤の種類・濃度・温度を変化させた場合の洗浄実験を行い、また、超音波を付加し、その強度を変化させた場合、あるいは電解洗浄を実施した場合の洗浄進行についてのデータを蓄積・解析することにより、様々な洗浄現場における要求清浄度に適合した最適な洗浄条件を確立できると考えられる。

2.2.3. まとめ

QCMの実験から得られた知見は以下の通り。

- 以下の項目の改善により、洗浄進行を連続的にモニターできるQCM測定条件を確立
 - 電極締付圧の最適化
 - 電極温度を洗浄温度に保持
 - セルの部分密閉化
 - 共進周波数のバラツキ低減
 - 初期の共進周波数変化を防止
 - 終点の共進周波数のドリフトを防止
- QCMにより洗浄液温、洗浄液組成、汚染物の種類の影響を検討することが可能
- 洗浄における活性化エネルギー (50kcal/mol 以上) を算出

2.3. 紫外蛍光顕微鏡の開発

汚れを高感度で観察可能にすることを目的とし、「紫外領域蛍光顕微鏡、蛍光物質同定方法および洗浄度評価方法」を開発し、平成13年に特許(特願2001-275788号)を出願した。ここでは、この特許の内容を中心について紹介する。

2.3.1. 紫外蛍光顕微鏡の基本構成

紫外蛍光顕微鏡の基本構成を図13に示す。

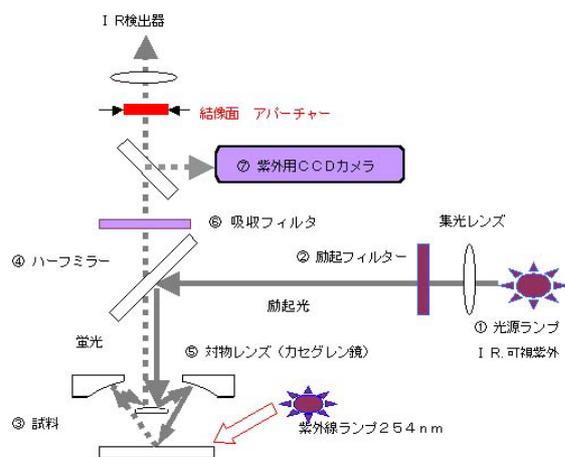


図13 紫外蛍光顕微鏡の基本構成

この際、測定対象物に合わせた励起フィルターと吸収フィルターを選定する必要がある。我々が考えている測定対象物は主にプレス油など、機械加工油残渣であるが、これらについては蛍光スペクトルを測定した報告例は皆無である。今回、実際に県内企業で用いられているプレス油二種について蛍光スペクトルを測定し、その結果に基づいて紫外蛍光顕微鏡のフィルターを選定した。

蛍光スペクトルの測定条件は表5のとおりである。

NP-1について測定した結果を図14に示す。252nm励起により、333nmにピークを持つ蛍光スペクトルが得られた。275nm付近のショルダーは溶媒(ヘキサン)のCH伸

縮振動によるラマンバンドであるが、295nm近辺のショルダーは蛍光そのものと考えられる。

表5 蛍光スペクトルの測定条件

試料 1	切削油 シンクール99X-NP-1 (株シンクール製)
試料 2	プレス工作油 PG-3080 (日本工作油(株)製)
希釈溶剤	無蛍光ヘキサン (株和光純薬)
試料濃度	5~250ppm
使用機器	蛍光分光光度計(日本分光FP-6200DS型)
励起波長	225, 252, 262nm
蛍光測定波長	220~700nm

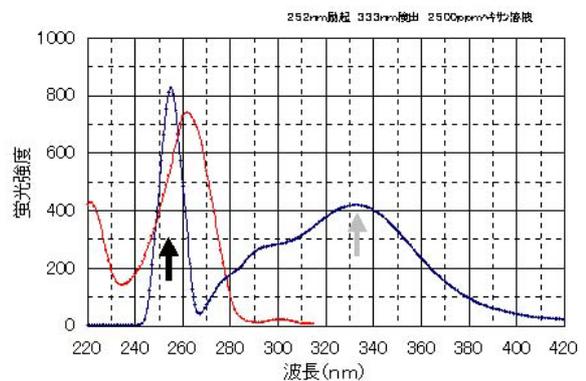


図14 プレス工作油(NP-1)の蛍光および励起スペクトル

図15にGP3080について蛍光・励起スペクトルを測定した結果を示す。蛍光の極大波長は318nm、また励起スペクトルの極大波長は262nmで、NP-1と比較的似た形状であるが、5ppmで相対蛍光強度500の値があり、NP-1と比較すると、著しく強度が大きい。これは、添加量にもよるが、蛍光を発する化合物の蛍光量子収率の差が非常に大きいためと考えられる。

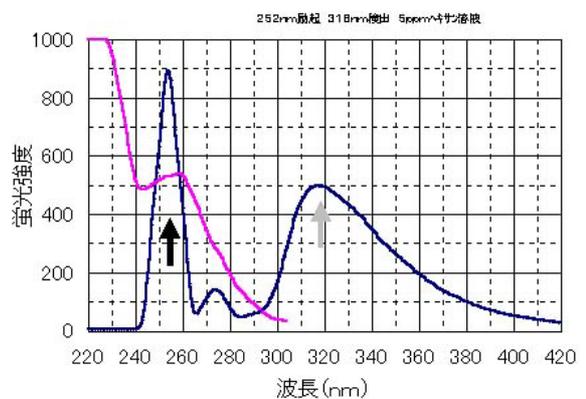


図15 プレス油(PG3080)の蛍光および励起スペクトル

製造元のMSDSによれば、シンクールNP-1は、有機リン系化合物(リン酸エステル)2%前後、防錆剤(カルボ

ン酸誘導体 エステルタイプ) 1%前後、ベースオイル (精製鉱物油) 97%である。

NP-1の励起スペクトルは262nmに極大を持つので、リン酸エステルがトリクレジルフォスフェートのようなベンゼン環を有するものであれば、その化合物の蛍光である可能性が高い。防錆剤としてのカルボン酸エステルが、ソルビタンモノオレエートのようなものであれば、蛍光を発する可能性は少ない。

PG-3080の配合は、石油系炭化水素 50%、油性剤 10～50%、塩素系極圧添加剤 10～50%、防錆添加剤 1～10%となっている。蛍光を発する化合物は、励起スペクトルから推察すると、ベンゼン環を含むものと考えられる。

以上の結果により、紫外蛍光顕微鏡の励起光として低圧水銀灯の254nmを用いた場合の励起フィルター、吸収フィルターとしては、下記のものが適当と考えられる。

励起フィルター

- 金属干渉フィルター (中心波長 254nm 半値幅 20nm 以下)
- プラズマイオンコートバンドパスフィルター (低圧水銀灯の282nmの発振線の影響を全くなくす場合)

吸収フィルター

- 蛍光強度が弱い場合
バンドパスフィルター (最透過波長 340～360nm、254nmでの透過率 0.01%以下)
- 蛍光強度が強い場合
渉フィルター (中心波長 10nm 毎、半値幅 20nm 以下)

2.3.2. 紫外領域蛍光顕微鏡による蛍光観察

開発した紫外領域蛍光顕微鏡を使って観察した例を図16に示した。従来技術では観察できなかった極少量汚染物でも紫外領域蛍光顕微鏡により観察が可能となった。

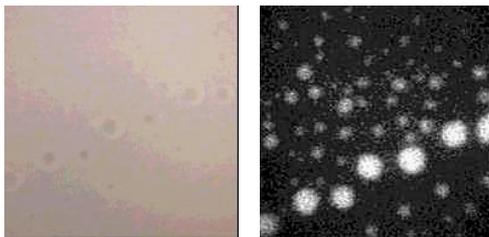


図16 紫外蛍光顕微鏡像

左：可視領域のCCD像 右：紫外領域蛍光顕微鏡像

試料：PCB (KC-300)

2.3.3. まとめ

紫外領域蛍光顕微鏡の開発結果は以下の通り。

1. 平成13年度、紫外領域蛍光顕微鏡の基本特許取得特許 (特願 2001-275788 号)
2. 加工油、クリームはんだ、PCB等の少量汚染物を高感度で観察可能にした。

参考文献

- 1) 工業調査会編：「すぐ使える洗浄技術」P342 (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) 日本産業洗浄協議会編：「よくわかる洗浄のすべて」(日刊工業新聞社、1999)
- 4) 角田光雄、間宮富士雄編著：「Q&A 洗浄の理論と応用操作マニュアル」P258 (R&Dプランニング、2001)
- 5) 日本表面科学会編：「X線光電子分光法」(丸善、1998)
- 6) 鈴木洋：「界面と界面活性物質」P37 (産業図書、1990)
- 7) 化学工学会編：「改訂六版 化学工学便覧」P52 (丸善、1999)
- 8) 伊藤伸広、宮本達也、中塚朝夫：「産業技術連携推進会議 東北・北海道地域部会研究論文集第1号」P17-19 (2002)
- 9) 小野周：「表面張力」P71-85 (共立出版、1980)
- 10) 藤居真理子、角田光雄：表面科学、12(1)、P2-7 (1991)
- 11) 酒井英樹、藤井富美子：表面科学、19(7)、P453-456 (1998)
- 12) 野田和俊：QCM センサー技術セミナー講演要旨 (平成13年11月8日 仙台、2001)
- 13) 栗原和枝、今野純：「平成11年度地域コンソーシアム研究開発事業「超臨界流体を用いた環境調和型工業洗浄装置の開発」第3年度成果報告書」P62-65 (NEDO、2000)
- 14) 奥山春彦、皆川基編：「洗剤・洗浄の事典」P265-269

三次元 CAD 設計技術、ラピッドプロトタイピング技術 およびラピッドツーリング技術を活用した商品化支援研究

川村憲明、小松迅人、伊藤利憲、伊藤克利 機械電子情報技術部
渡辺洋一、林正博、斉藤佳史 材料開発・分析技術部

下請け的企業からの脱皮や、多品種少量生産が拡大する中で、県内企業においても、市場ニーズに対応した迅速な商品づくりが課題となっている。本研究では商品開発期間の短縮化を図りながら付加価値の高い商品づくりを支援するため、三次元設計やラピッドプロトタイピング技術、ラピッドツーリング技術などの一体活用とその構築を図り、さらに型設計から型加工生産における型生産システムの確立を目指すもので、「3次元設計～金型製作までのシステム構築」「R P装置による低コスト、小ロット生産用の型製作技術の開発」「金型の高効率加工に関する研究」の3つのサブテーマを実施したものである。

Development of supporting commercialization by using 3-D CAD technology, rapid prototyping technology and rapid tooling technology

Noriaki Kawamura, Hayato Komatsu, Toshinori Ito, Katsutoshi Ito
Yoichi Watanabe, Masahiro Hayashi, Yoshihumi Saito

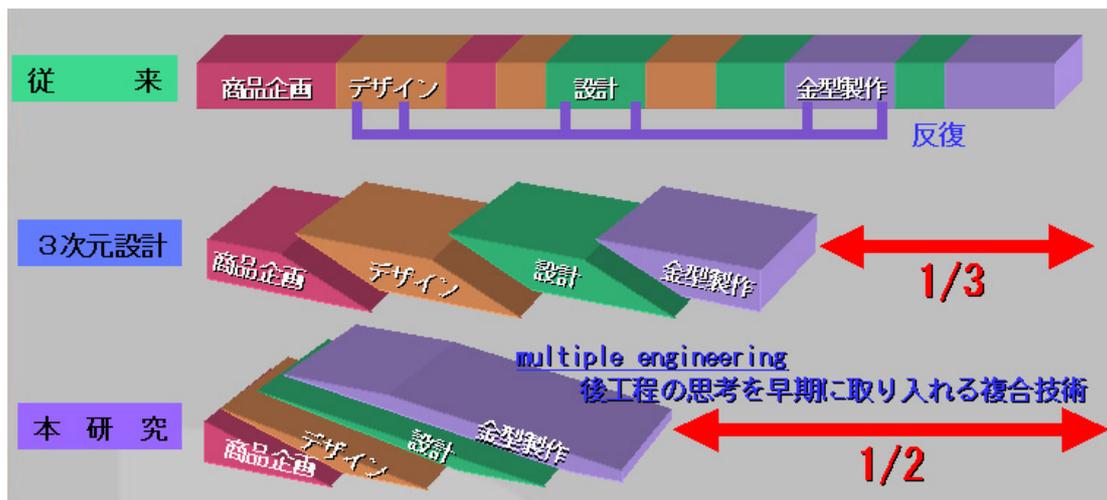
There is a demand for getting out of a subcontractor and producing a small quantity of a wide variety of products in the companies in Miyagi. In this circumstances, the rapid production corresponding to market needs is important. Therefore, we made unified use of 3-D CAD technology, rapid prototyping technology and rapid tooling technology in this development, and constructed the system. We also established the integral production system from die production to mold forming. In this way, we shortened a product development period and supported commercialization of high value-added goods.

「3次元設計～金型製作までのシステム構築」

1. 目的

商品開発期間の短縮化を実現するために意匠設計(CG)、製品設計(CAD)、シミュレーション(CAE)、試作(RP)、流動解析(CAE)、金型設計(CAD)、CAM、高速切削、成型(射

出成形)のプロセスを実践し、各プロセスにおける問題点の抽出&解決、技術ノウハウを修得する。また従来の設計加工方式との比較において開発期間短縮(1/2)、を実証し、幅広い分野への商品開発に関わる技術支援を可能とする技術を蓄積する。

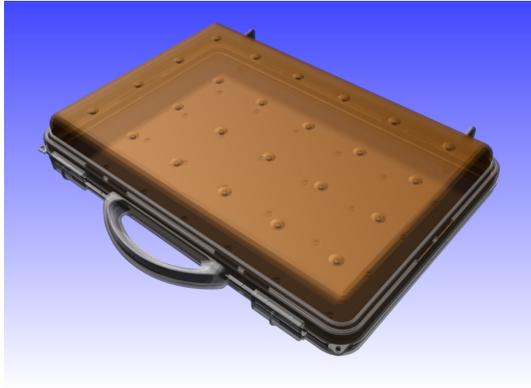


2. 方法

年度毎に下記の内容を実施

<平成11年度>

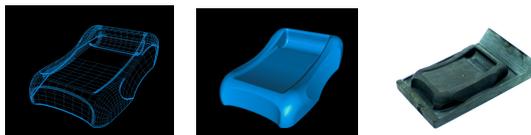
- ・造形機パラメーターの模索
- ・データ互換実験
- ・ネットワークによるデータ送受信上の互換性の検証
- ・3次元CAD設計技術を活用した商品開発トライアル



(トライアルした多目的収納ケース)

<平成12年度>

- ・3次元CAD設計技術を活用した商品開発トライアル
- ・3次元設計、RP技術の工芸分野への応用



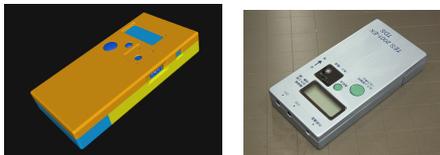
(雄勝硯への応用)



(漆器のダイレクト木地への応用)

<平成13年度>

- ・3次元CAD設計技術を活用した商品開発トライアル
- ・技術移転&人材育成

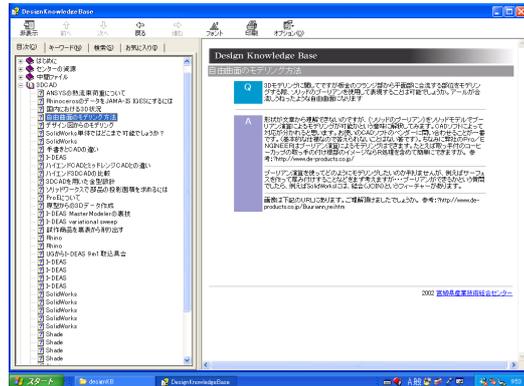


(トライアルした電子測定機器ケーシング)

<平成14年度>

技術移転&人材育成

技術ノウハウのマニュアル化



(Q&A方式のデザインマニュアル)

3. まとめ

設計データ作成までのフローをマルチプルエンジニアリングという概念のもと概ね構築し、CAD、CAM間の作業時間短縮化パラメータ及び設計データの信頼性の実証・検証ができた。また、当センターの三次元CAD関連機器の迅速活用ができるようにデザインルールの策定を行い、技術移転、技術改善支援やIT融合化研修など実践に随時応用活用している。今後は技術移転、技術改善支援やIT融合化研修などで随時課題を抽出し、中小企業の実ニーズに対応したデザインルールの拡張を随時行って行く予定である。

「RP装置による低コスト、小ロット生産型製作技術の開発研究」

1. 目的

本テーマでは商品開発期間の短縮化を図りながら付加価値の高い商品づくりを支援するために、デザイン開発、3次元CAD設計技術、RP技術などの一体活用とその構築を図り、さらに型設計から型加工生産における簡易型生産システムの構築を目的とする。また、新商品開発において必要な試作品の作製におけるコストの低減と期間短縮を行うことをも目的とする。

2. 実現方法

紙積層造形装置は、試作モデルを造形する装置であるが、表面処理、塗装、含浸等の組み合わせにより小ロット生産の型として対応可能な性能を持っている。

ここでは、紙積層造形モデルによるダイレクト型として成型可能とする技術開発を目標に、3次元CAD設計技術、RP技術および真空成型法により行った。

真空成型法の選定理由としては、デザイン開発に関わるコスト・生産コストの低減を考慮に入れると真空成型法が最良であると考えこの方法をターゲットにした。また、デザイナーと技術者のコンセンサスをとる手段として3次元CAD設計技術およびRP技術があると考えた。

紙積層造形装置では、200×200×50(mm)以上の大きさになると応力等の発生により造形モデル自体に割れが生じ、造形モデルの精度低下を招く。また、剥離等の発生により造形中断が起こる。それらを低減するために3次元CADによる応力低減設計、紙積層造形装置による適正パラメータ

の設定も行った。

3. 課題

本テーマで対象とする真空成型では、1回の成型でRPモデルの表面温度が60℃近辺にまで上昇することが予備実験で確認されており、連続10ショット成型では70℃以上にまで上昇する。

真空成型機の成型法は、材料に熱を加えることで軟化させ、型にあて下から吸引する。成型材料には、PP（ポリプロピレン）1.5mm厚を使用。PP1.5mm厚は軟化時に表面温度が150℃以上になる。紙積層造形モデルは、50℃付近で紙と紙を接着している接着剤が軟化し場合によっては、剥離や割れが見られるようになる。

真空成型機は熱を利用し、紙積層造形モデルは熱が弱点である。紙積層造形モデルの強度向上、精度向上が課題となる。

放熱、耐熱が十分でない場合、1ショットにつき最大5分ほどの冷却時間を要し、競争力に欠けることが予備実験で実証されていることから、形状による放熱の検討と、表面処理による耐熱性と耐久性の向上を計った。

検証に使用するモデルはトレイ形状を選択し、放熱対策を施した形状やデザインを、3次元CADを活用し設計し、モデリング、造型を行った。(図1、図2)

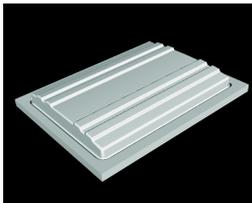


図1 型モデル表面

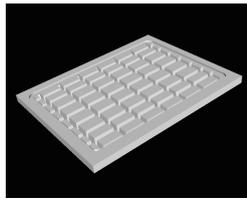


図2 型モデル裏面

4. 対策

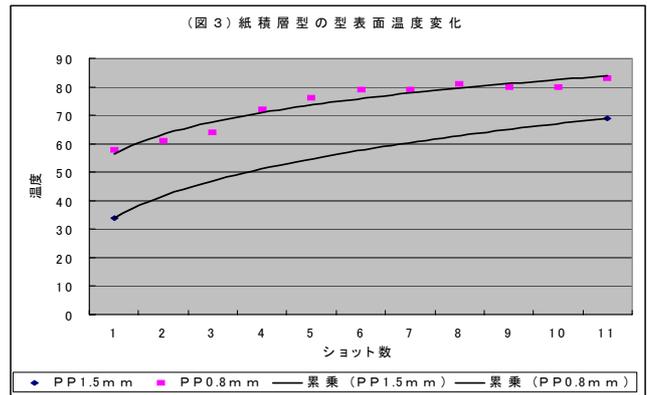
モデルの割れや剥離については、熱ローラーの速度を速め、熱ローラーと紙の隙間を縮め、熱ローラーの温度を高めにするにより抑えられた。

また、表面処理の実験を行った結果、鉄粉配合室温硬化型液状エポキシが、80℃、湿度90%条件下の3時間耐候実験で変形があまり見られず良好な結果が得られた為、強度な組成膜を形成するこの素材を採用した。

5. 実験結果

放熱と耐熱対策を施したモデルにより成型実験を行い、1ショットあたり60秒での実用に耐え得る速度での連続成型を確認した。また、型表面温度も70~80℃近辺にはなるが、割れや剥離が見られず、安定した成型が可能となった。

(図3)



型製作費用の比較

- ・[従来]切削 24時間×8日間=192時間：約50万円
- ・[今回]RP 24時間×2日間= 72時間：約15万円

6. 結論

デザイン開発と3次元CAD設計技術およびRP技術の融合により、迅速なデザイン提案、RP型による安価で小ロット型の製作が可能になり、テスト販売や季節モデル、限定モデル商品など大量生産を必要としない商品の開発手法を概ね確立した。

「金属粉末積層金型の高精度化に関する研究」

1. 目的

金属粉末積層装置は、試作用金型や少ロット用の金型製作に用いられており、短時間に金型を作製できるため、CADによる設計から金型の完成までの期間を大幅に短縮することが可能である。しかしながら積層条件によって寸法精度（表面あらさ）が大きく低下することが問題になっている。本研究では形状精度向上のための造形条件を決定した。

2. 実験

金属粉末積層装置での造形ではレーザー速度が造形時間に大きな影響を及ぼす。本研究ではレーザー速度を変更して造形した試験片の表面粗さの測定を行い、レーザー速度と表面粗さの相関を調査した。

レーザー速度は50~1000nm/sec. で変化させた。

3. 結果

レーザー速度を変化させた場合の表面粗さの結果を表に示す。レーザー速度を低下させると表面粗さが低下する傾向が見られた。

表 レーザー速度と表面粗さの関係

レーザー速度[nm/sec.]	表面粗さ[μm]
50	35
300	120
500	102
1000	98

4. まとめ

レーザー速度を低下させることで表面粗さを改善できることがわかった。造形時間を考慮すると、表面部分の造形のみレーザー速度を調整すればよい。

「ラピッドツーリングを活用した金型の高能率加工に関する研究」

1. 目的

小径のエンドミルによる高速切削加工は、微小切り込みと高速送りにより、焼き入れ鋼の切削加工も可能である。本研究では金型モデルをもとに、焼き入れ鋼を直接切削した際の加工時間を算出し従来加工方法との比較を行う。また、切削動力の測定からエンドミルの変形量を予測し、加工精度への影響を調査する。

2. 実験

焼き入れ鋼である SKD11 材を金型形状に切削加工した。工具はΦ2.0mmの超合金製 (TiAlN コーティング) を使用しオイルミストによる冷却を行った。CAD データから NC データを生成し、実際の加工が終了するまでの時間を算出し、従来の加工方法との比較を行った。次に、切削動力計により焼き入れ鋼を加工した際の切削動力の測定を行い、切削動力値から CAE により工具変形量の予測を行った。

3. 結果

焼き入れ鋼を直接切削した場合の加工時間と従来方法で加工した場合の加工時間の比較を図に示す。焼き入れ鋼を直接加工することで従来の約 1/2 の時間で加工できることがわかった。

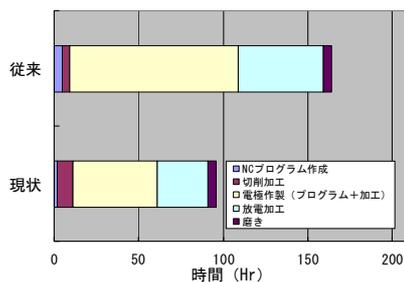


図 加工時間の従来方法との比較

径方向、軸方向ともに 0.3mm 切り込んだときの送り速度と工具変形量の相関関係を図に示す。工具変形予測により NC データの修正を行うことで高精度な加工ができるものと思われる。

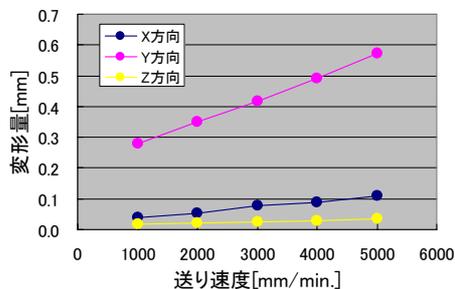


図 送り速度と工具変形量

4. まとめ

高速切削加工により従来加工方法の約 1/2 の時間で加工できることがわかった。また切削動力の結果より選ばれた工具変形量の予測にて高精度な加工ができることがわかった。

筐体の EMC 対策技術開発

長岩 功、守 和彦、岩間 力、沼山 崇
機械電子情報技術部

不要電波放射の要因となる金属筐体の共振による内部電子機器の不要電波の増幅現象を低減するため、筐体に抵抗性損失を利用した共振抑制構造を付与することによる、不要電波の抑制方法を検討した。基板から放射する不要電波を電磁シールドするために金属筐体を使用される場合が多いが、GHz 以上の高周波帯域では金属筐体自体が内部の基板の不要電波により共振し、その不要電波を増幅する。また、プラスチック筐体を使用される場合は、不要電波がそのまま放射されたため、電磁シールド効果を得るためにメッキ等を施す必要が生じる。その場合、金属筐体と同様になる。そこで、筐体内部の壁面に抵抗性損失を付与した共振抑制構造による、不要電波の低減効果を調べた。その結果、不要電波をシールドする導電率の高いシールド層、共振を抑制する導電率の低い共振抑制層、その2つを絶縁する絶縁層、の3層の共振抑制構造により不要電波を低減することが確認された。

Development of Radio Disturbance control method using the resistance loss

Isao Nagaiwa	Machinery, Electronics& Communications Dept.
Kazuhiko Mori	Machinery, Electronics& Communications Dept.
Tutomu Iwama	Machinery, Electronics& Communications Dept.
Takashi Numayama	Machinery, Electronics& Communications Dept.

The purpose of this research is reduction of unnecessary electromagnetic radiation.

In order to reduce the phenomena of amplifying the radiated emission in GHz frequency region caused by the cavity resonance of the metal case with an electronic device, we studied the inner surface structure of the metal case by attaching the resistive loss. We attached the conductive paint to the inner surface of the metal case and controlled the surface resistance of that. We recognized that the most effective structure for the control of cavity resonance is the three layer one of the metal, insulating and resistive layer. For the plastic case, the metal layer is substituted by the electromagnetic shielding plating or paint.

Keywords: Radio Disturbance, resonance, resistance loss

1. はじめに

近年、さまざまな電子機器の小型化、高周波動作化、あるいは無線化に伴い、不要電波として放射される電波も高周波領域に伸びつつある。不要放射のメカニズムとしては、放射のもとになる「信号源」と実際に放射する「放射源」およびそれを「結合」するさまざまな要因からなる。「信号源」としては IC/LSI の動作のために発生する高周波の電流であり、それが基板上で放射・伝搬され、最終的にはケーブルや筐体自身から筐体外部へと放射される。

ケーブルおよび筐体からの放射に関してはそれぞれ共振現象が大きくかかわっている。共振現象はその対象を電気回路に置き換えた場合、インピーダンスのリアクタンス成分が0になることであり、電流の損失が最小となり不要電波が大幅に増大することになる。⁽¹⁾

さらに筐体の場合、それが導体でできたもの場合はそれ自体が内部に定在波を発生させる空洞共振器となり、その形状、寸法により共振周波数が決まってくる。不要放射の場合、その周波数がそのまま放射されるとは限らないが、その共振が不要放射に大きく寄与していることは、容易に考えられる。

周波数 1GHz 以下に関しては、筐体の寸法が大きいものでない限り寸法が波長の共振のあわないため、共振による不要電波の共振が観測されないが、GHz 以上の高周波帯域で

は筐体の寸法による共振が出現する。現在、情報機器等の不要電波の規制周波数の上限は 1GHz までであるが、今後 18GHz まで上限が引き上げられることが決まりつつある。そのため、今後のその規制開始とともに、1GHz 以上の不要電波に関しても大きな問題となる。

本研究では、今後の GHz 帯の高周波不要電波規制に向けて高周波の不要電波対策として、筐体の内部に抵抗性損失を付与することにより、筐体内部での電波の反射を減少させ定在波の発生を抑制し、主に筐体が空洞共振器として働くことによる不要放射を低減するために、実験的検討をおこなった。

2. 共振について

不要電波の放射の要因としてはさまざまあるが、そのうちのひとつとして筐体の共振による不要電波の放射があげられる。

共振とは電気回路的には、インピーダンスのリアクタンス部分が0になることにより、ある特定の周波数での損失が最小になり、エネルギーが減衰しない状態である。6面が導体で覆われた金属筐体の場合は、空洞共振器と考えられる。空洞共振器の共振周波数は式(1)で与えられる。⁽²⁾

$$f_{mnq} = C_0 \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 + \left(\frac{q}{2c}\right)^2} \quad (1)$$

ただし C_0 : 光速
 a, b, c : 各辺長
 m, n, q : モード番号

この式から金属管体内部ではその寸法により共振周波数が決まり、また、モードによりさまざまな周波数で共振していることがわかる。

全く隙間がなかったり、外部に対してケーブル等が接続されていない金属管体であれば、いかに管体内部にてさまざまな周波数で共振していようと不要放射されることはないが、実際の機器においてはそのようなことは不可能である。実際の機器では間隙があり、また、外部とのインターフェース等でケーブルが接続されている。そのため、これらに管体内部で共振による発生した不要電波が結合し、外部へと放射されることになる。

3. 測定方法

電波暗室において試作管体からの不要電波放射の電界強度を測定し、その電界強度値の減少の程度を共振が抑制された効果とした。

管体内部にループアンテナを取り付け、信号発生器からの出力をループアンテナに接続し電波を放射させ、そのループアンテナから距離 3m の位置にホーンアンテナを設置し電界強度を測定した。管体は高さ 80cm の木製机の上に設置し、出力周波数を 1GHz から 2.9GHz まで掃引し測定した。受信のホーンアンテナは通常の放射 EMI 測定と同じように 1m から 4m の高さを掃引し、電界強度の最大値を記録した。

管体およびループアンテナの寸法を図 1 にしめす。

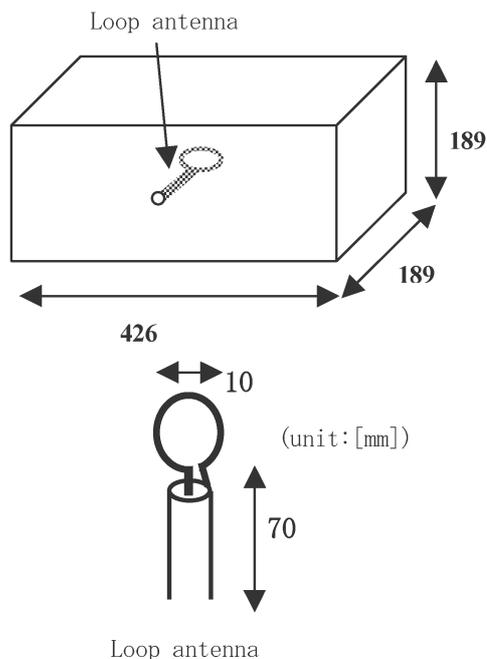


図 1 管体およびループアンテナの寸法
 Fig 1. A case size and loop antenna size

4. 金属管体への適用

最初に金属管体への適用について検討を行った。抵抗損失層の表面抵抗値や、その厚さについて検討し最適な共振抑制が得られるよう試験を行った。

4.1 共振抑制構造

抵抗性損失による共振抑制を実施するにあたり、金属管体においては管体内部金属面に直接抵抗層を抵抗性塗料等により設けた場合、抵抗値が大きくなる。そのため、抵抗性塗料を塗布した紙（以下導電紙とよぶ）を管体内部の壁面に設置することにより、抵抗性損失による共振抑制構造とした。

図 2 にその構成を示す。

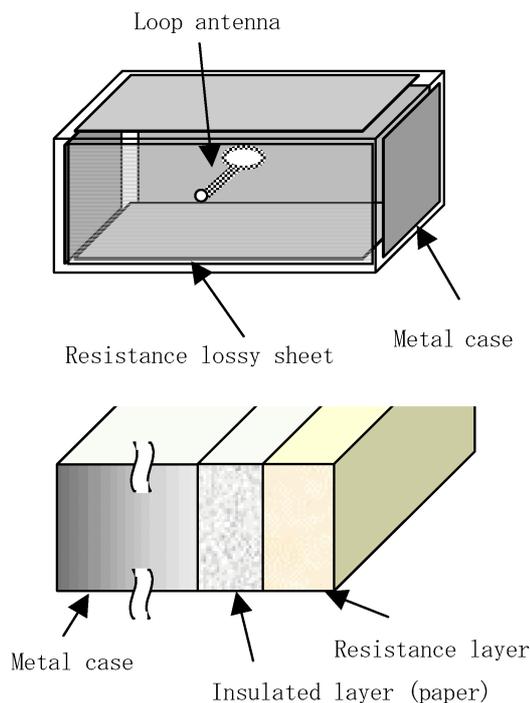


図 2 管体に導電紙を貼付した例とその構成
 Fig 2. Resistance lossy sheet in a metal case and internal structure

4.2 表面抵抗値の検討

(1) 材質による検討

最初に広範囲な表面抵抗値を実現するために抵抗層の材料の選定に当たり、銀メッキ銅タイプ (Acheson 社製 SP-029)、銅銀タイプ (Spraylat 社製 599-B3740)、ニッケルタイプ (神東塗料 (株) 製 E-3063) の 3 種類を検討した。銀メッキ銅 < 銅銀 < ニッケルの順で表面抵抗値が大きくなる。

3 種類とも溶剤により希釈し、エアスプレーにて紙に塗装した後、70°C の乾燥炉にて 30 分乾燥させた。

この導電紙を金属管体の内側に張り付け、前述した方法にて電界強度を測定し、その最大値の増減を共振抑制効果と見なした。

図 3 にその結果を、表 1 に表面抵抗値を示す。

一番良好な結果が得られたニッケルタイプの表面抵抗値を測定したところ、約 2.5 Ω/□であった。他の 2 つは、0.1 Ω/□以下であった。

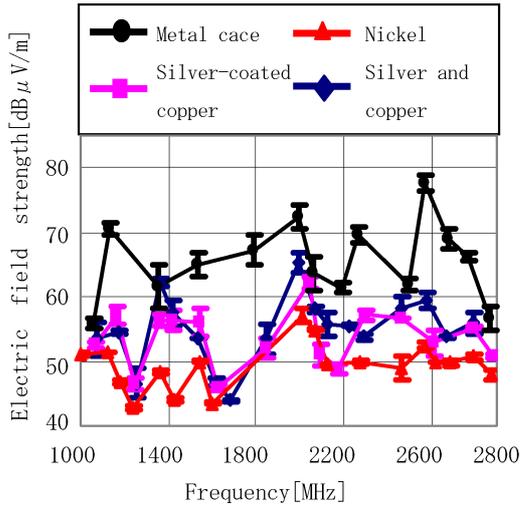


図3 共振抑制結果（垂直偏波）
Fig. 3. Effect for Reduction of Electromagnetic Radiation (Vertical Polarization)

表1 各作成試料の表面抵抗値
Table 1. Measured values of resistivity of sample

Sample	Ω/\square (avg)
Nickel	2.48
Silver and copper	0.01
Silver coated copper	0.06

(2) 厚さによる検討

次に抵抗層の厚さを変化させることにより表面抵抗値を変化させ、共振抑制に対する影響を測定した。

ニッケルタイプの導電塗料の塗布する量を調整し表2に示す3種類の表面抵抗値の違う導電紙を作成し、同様に電波暗室にて電界強度の測定を実施した。図4にその結果を示す。

製作したすべての試料で共振抑制効果が得られた。今回製作した試料では表面抵抗値の値としては約 0.85~20 Ω/\square の範囲であり、この範囲において抑制効果が得られることがわかった。

表2 層の厚さと表面抵抗値
Table 2. Measured values of resistivity, thickness of layer

Thickness(um)	Ω/\square (avg)
26	19.68
39	2.48
86	0.85

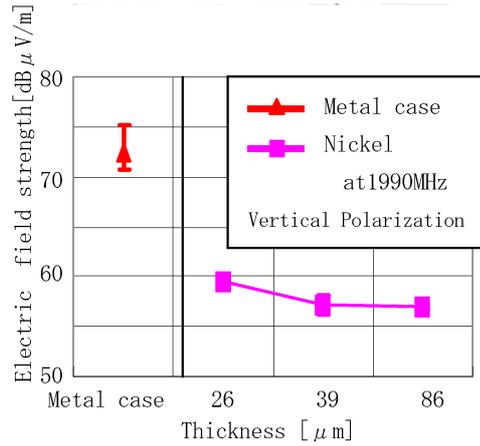


図4 共振抑制に対する抵抗層厚さの影響
Fig. 4. Electromagnetic Radiation vs. Thickness of layer

5. プラスチック管体への適用

プラスチック管体の場合は金属管体と違いそのままではシールド効果がなく、また、当然共振も発生しない。そのため、シールド性能を保ちつつ、共振抑制を実現する必要がある。金属管体への適用時において銀メッキ銅タイプと銅銀タイプには明確な差が得られなかったことから、プラスチック管体に対しては、銀メッキ銅タイプ、ニッケル系タイプの2種類を検討した。

5.1 シールド性能

アドバンテスト法をもちいて表3に示す3試料とアルミ板について50MHzから1GHzまでのシールド性能を測定した。図5にその結果を示す。

銀メッキ銅タイプで製作した試料をもちいた場合、周波数400MHz以上において60dBのシールド効果がえられた。400MHz以下においては測定装置のダイナミックレンジが狭いため、測定限界となり金属板と同等の性能となった。この試料の表面抵抗値は0.03 Ω/\square であった。

ニッケルタイプで製作した試料に関しては、周波数400MHzにおいて25, 35, 40dBのシールド効果がえられた。この試料の表面抵抗値は順に約1.5, 0.6, 0.2 Ω/\square であった。

この結果から、40dB以上のシールド性能を得るためには0.2 Ω/\square 以下の表面抵抗値にする必要がある。

表3 作成試料の表面抵抗値
Table 3. Measured values of resistivity

Sample	Ω/\square (avg)
Silver coated copper	0.03
Nickel 1	1.46
Nickel 2	0.56
Nickel 3	0.25

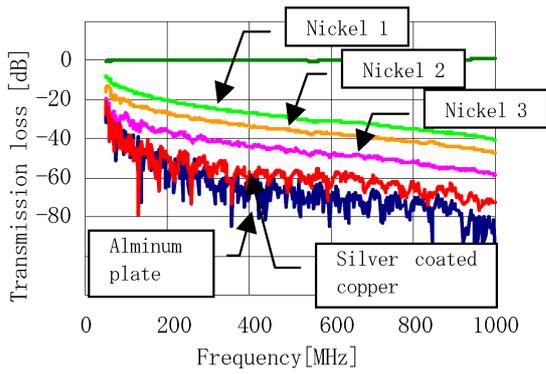


図5 シールド性能
Fig 5. Shield characteristics vs. resistivity

5. 2 共振抑制構造

金属管体の場合は、金属管体の壁面がシールド層、導電紙の紙の部分絶縁層、導電紙の抵抗層の部分共振抑制層となったが、プラスチック管体の場合は管体に対して新たにシールド層を付加する必要がある。そのため、最初に、プラスチック管体にシールド性能の得やすい銀メッキ銅タイプによるシールド層を付与し、その後その内側に、非絶縁層を設け、さらにその内側にニッケルタイプによる抵抗層を設けた。

図6にその構造を示す。

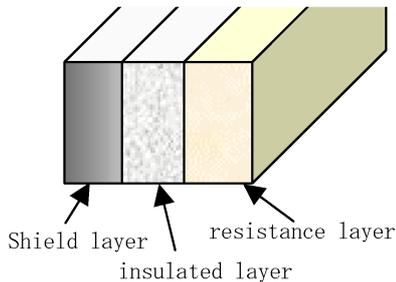


図6 共振抑制3層構造

Fig 6. Resonance control structure of three layers

5. 3 表面抵抗値の検討

シールド層の表面抵抗値の基準として60dBのシールド効果が得られた $0.03 \Omega/\square$ とし、抵抗層の表面抵抗値を導電紙の場合と同様に塗布する量を調整し3種類の表面抵抗値の違う試料を作成し、電波暗室にて放射電界強度の測定を実施した。

図7にその結果を示す。

製作した試料の表面抵抗値は $0.56 \sim 2.38 \Omega/\square$ であり、この範囲において共振抑制効果が得られた。

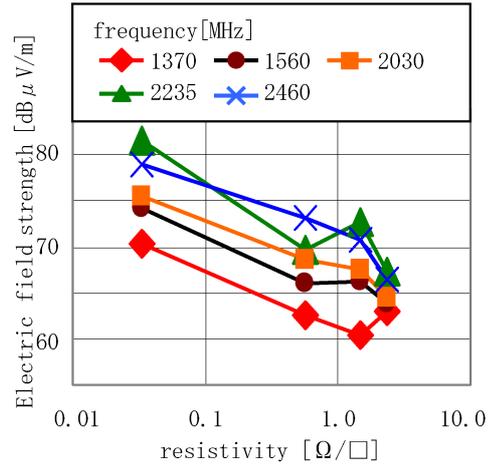


図7 共振抑制効果に対する表面抵抗値
Fig 7. Effect for Radio Disturbance vs. resistivity

6. むすび

本研究は、抵抗性損失による共振抑制効果に着目し電子機器の筐体からの不要放射を低減することを目的とした。その結果、シールド層、絶縁層、共振抑制層の3層構造にすることによりシールド性能を保ちつつ、筐体からの不要放射を減少させることができることがわかった。今後の課題として、絶縁方法を含めた最適なパラメータを求める必要がある。

文 献

- (1) 高橋丈博 “EMC と共振” 2002EMC フォーラム セッション8 pp.3-8
- (2) 電子通信ハンドブック 電子通信学会編 オーム社

古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発

丸山 昇、有住和彦
食品バイオ技術部

古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの製品適合範囲を拡大するため、ゼラチン代替材料の開発を行った。その結果ゼラチン代替材料として、部分けん化型ポリビニルアルコールが適用可能であることが明らかとなった。さらに原料スラリー減水技術の開発を行った結果、工程見直しと要因解析実験による条件最適化により原料スラリー水分量を現状比 63%減の 2,450g/紙 1kg までの水分量低減が可能となった。

キーワード：古紙、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水分量低減

Development of Production Technique for Foam Molded Ecomaterial Made from Used Paper

Noboru MARUYAMA, Kazuhiko ARISUMI
Department of Food & Biotechnology

In order to spread usage of foam molded ecomaterial made from used paper, the substitutive materials for gelatin were explored. It was found that the partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol) were applicable to the substitutive materials for gelatin. Further more, by adopting a combination of improving the manufacturing process and tuning in the most suitable process parameters due to the analyzing the factors of manufacturing process, it was achieved that the amount of water in a slurry of the raw material could be reduced up to 2,450g/1kg-paper, by 37% as compared to traditional blend.

Key words: Used paper, Gelatin, Poly(vinyl alcohol), Decrease of the amount of water

1. まえがき

発泡スチロール(EPS)や発泡ポリウレタン(EPU)、発泡ポリエチレン(EPE)等の発泡体は包装用緩衝材や保温・防音を目的として建材等へ広く使用されている優れた素材である一方、廃棄された場合に環境に与える負荷が非常に大きく有害なゴミとして問題化しており、欧米ではこれらの緩衝材の包装への利用が控えられる方向にある。また国内においても環境負荷の少ない素材に対する要求が高まっている。一方、紙は古くからリサイクルが定着しており、古紙として回収され再生紙等の原料として活用されてきた。しかしながら古紙は市場流通と回収再生を繰り返すことに伴い、パルプ繊維が切断されて劣化し、再生紙原料とすることには限界がある。

このような背景の下、当センターでは平成 10 年度から平成 12 年度にかけて新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)委託事業として鈴木工業(株)、三菱化工機(株)と共同研究により、古紙を原料とした発泡成形素材(商品名：パルフォームTM)およびその製造装置の開発を行ってきた¹⁾²⁾³⁾。その結果、製品の品質および製造原価において EPE シート品代替材(厚さ 5mm および 10mm)としての適用可能性を見いだし、パルフォームは平成 13 年度に工業生産を開始したが、さらに拡大量産を図るためには、古紙を結着するバインダー材料であるゼラチンの資源量および原価が課題となることが明らかとなった。また、現行製品では原料スラリー水分量が 6,600g/紙 1kg と多いため、水分を除去して製品を得るための乾燥負荷が大きかった。乾燥工程効率は製品表面積に

大きく依存するため、現状の原料スラリー水分量では幅 1,000mm×厚み 10mm 程度の薄物シート製造は可能ではあるが、さらに製品厚みを増したり、型成形品の製造を目指す場合には、製品表面積減少による乾燥時間の増加が課題となる。さらに現状のパルフォーム製造工程においても乾燥工程が律速工程となっているため、乾燥負荷低減の実現により現状パルフォームの生産性向上が期待できる。

したがって本研究ではパルフォームの製品適合範囲を拡大するため次の開発を行った。

- 1)資源量、原価的制約の少ないゼラチン代替材料の開発
- 2)乾燥工程負荷軽減のための原料スラリー減水技術の開発

2. 試験方法

2.1 ゼラチン代替材料の開発

2.1.1 バインダー材料の必要特性に基づく候補物質選定

ゼラチン代替材料の選定に先立ち、パルフォーム向け古紙バインダーとしての必要特性を明確化し、原料の市場供給性、コストも併せて候補物質の絞込みを行った。

2.1.2 ゼラチン代替バインダー候補物質を用いた試作試験

2.1.1 において絞込みを行ったバインダー候補物質について、バインダー必要特性を確認するためにバインダー候補物質と水、柔軟化剤としてのグリセリンの 3 成分を混合し、起泡性および泡安定性、乾燥品の定性評価によりゼラチン代替バインダー物質を決定した。

具体的には蒸留水約 280g ヘグリセリン(和光純薬工業(株)製)を約 22.5g 溶解した後、バインダー候補物質約 17g を室温にて前記溶液へ分散した。次いでこの分散液を攪拌しながら 90℃まで加熱しバインダー候補物質を溶解しバインダー水溶液を得た。その後バインダー水溶液をホイッパーを備えたミキサー((株)愛工舎製作所製 KM-230)のボールへ注ぎ、ホイッパー公転 120rpm、ホイッパー自転 410rpm にて 7 分間攪拌混合し、バインダー候補物質の起泡性、泡安定性を観察した。また得られた混練物を縦 15cm×横 10cm×深さ 2cm の大きさのポリプロピレン製容器へ充填し、100℃の熱風乾燥機中で 300 分乾燥を行い、乾燥品の状態を観察した。

さらに上記定性試験により選択したゼラチン代替バインダー材料を用いてパルフォームを試作し従来型パルフォームと比較を行った。

具体的には蒸留水約 280g ヘグリセリン(和光純薬工業(株)製)をそれぞれ約 22.5g 溶解した後、ゼラチン代替バインダー材料約 17g を室温にて前記溶液へ分散した。次いでこの分散液を攪拌しながら 90℃まで加熱しバインダー材料を溶解しバインダー水溶液を得た。その後バインダー水溶液をホイッパーを備えたミキサー((株)愛工舎製作所製 KM-230)のボールへ注ぎ、無灰パルプ(アドバンテック東洋(株)製)約 50g を加え、ホイッパー公転 120rpm、ホイッパー自転 410rpm にて 7 分間攪拌混合し、原料スラリーを得た。この原料スラリーを縦 15cm×横 10cm×深さ 2cm の大きさのポリプロピレン製容器へ充填し、100℃の熱風乾燥機中で 300 分乾燥を行い、得られた製品の密度および圧縮硬さを測定し、ゼラチン使用パルフォームと比較した。製品密度はサンプルを縦約 10cm×横約 10cm×厚さ約 2cm に切断した後、外形をノギスで測定し、サンプル重量と見かけ体積から求めた。また圧縮硬さ測定はサンプルを縦約 2cm×横約 2cm×厚さ約 2cm のブロック状に切り出し、直径 20mm の円筒型プランジャーを備えたクリープメータ((株)山電製 RE2)にて圧縮速度 1mm/sec で圧縮を行い、初期厚さの 25% 圧縮時の応力にて評価した。

2.2 原料スラリー減水技術の開発

2.2.1 原料スラリー減水のための製造工程見直し

原料スラリー水分量 3,300g/紙 1kg (現行製品比 50%減)によるパルフォーム製造を考えた場合、スラリー粘度の増大による混練不均一が予想されたため、混練工程の見直しを行った。

2.2.2 原料スラリー減水処方における混練および製品特性を支配する要因の解析

原料スラリー減水処方における混練および製品特性を支配する要因を明らかにし、減水処方の条件最適化を図るため、特に原料配合を中心に要因解析実験を行った。実験に取り上げた制御因子は①粉碎紙種類、②バインダ種類、③バインダ量、④グリセリン量、⑤界面活性剤種類、⑥界面活性剤量の 6 因子とし、各 3 水準にて L27 直交表割付による実験計画法に基づいて実験を行った。また信号因子には①バインダー液粘度、②オーバーラン(バインダ泡立ち性)、③スラリー密度、④製品ダマ有無、⑤製品密度、⑥製品圧縮硬さの 6 因子とした。

信号因子の評価は次のように行った。①バインダー液粘度は B 型粘度計を用い、20℃にて測定を行った。②オーバ

ーランは以下のように定義される量であり、泡立てによる原料液の体積増加をしめす。

オーバーラン(%)

$$= \text{泡立ち液体積} / \text{原料液体積} \times 100$$

実際には原料液または泡立ち液をそれぞれ容積 150mL のプラスチックカップに量り取り、その重量から見かけ密度を求め、さらにその密度比からオーバーランを評価した。③スラリー密度はスラリーを容量 150mL のプラスチックカップに量り取り、その重量から見かけ密度を求めた。④製品ダマ有無は製品の目視観察により 1:ダマ無し、2:ダマ有りとして評価した。⑤製品密度はサンプルを縦約 10cm×横約 10cm×厚さ約 2cm に切断した後、外形をノギスで測定し、サンプル重量と見かけ体積から求めた。⑥圧縮硬さ測定はサンプルを縦約 2cm×横約 2cm×厚さ約 2cm のブロック状に切り出し、直径 20mm の円筒型プランジャーを備えたクリープメータ((株)山電製 RE2)にて圧縮速度 1mm/sec で圧縮を行い、初期厚さの 25% 圧縮時の応力にて圧縮硬さを評価した。

試作品の製造手順は以下のように行った。スラリー全体重量を約 500g 一定に設定し、L27 直交表割付に従い所定重量のグリセリン(和光純薬工業(株)製)、所定重量バインダー材料、所定重量の界面活性剤、所定重量の粉碎紙を秤量し、全体重量 500g からグリセリン重量、バインダー重量、界面活性剤重量、粉碎紙重量を差し引いた重量分の蒸留水を秤量した。次いで容量 500mL の丸底セパラブルフラスコに秤量した蒸留水、グリセリンを加え、マントルヒーター中にフラスコを設置した後、攪拌機で内容物を攪拌溶解した。さらに予め秤量しておいたバインダー材料を室温にて攪拌しつつ前記溶液へ分散した。次いでこの分散液を攪拌しながら 90℃まで加熱しバインダー材料を溶解しバインダー水溶液を得た。その後バインダー水溶液をホイッパーを備えたミキサー((株)愛工舎製作所製 KM-230)のボールへ注ぎ、予め秤量しておいた界面活性剤を加え、ホイッパー公転 120rpm、ホイッパー自転 410rpm にて 7 分間攪拌混合し、泡立てバインダー液を得た。次いで予め秤量しておいた粉碎古紙を泡立てバインダーへ加え、ホイッパー公転 160rpm、ホイッパー自転 530rpm にて 2 分間攪拌混合し原料スラリーを得た。この原料スラリーを縦 15cm×横 10cm×深さ 2cm の大きさのポリプロピレン製容器へ充填し、100℃の熱風乾燥機中で 300 分乾燥を行い試作品を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 ゼラチン代替材料の開発

3.1.1 バインダー材料の必要特性に基づく候補物質選定

パルフォーム向け古紙バインダーとしての必要特性はゼラチン特性との比較から以下のとおりである。

【必要機能】

- ・水溶性であること
- ・適度な粘性 (5~100mPa·s at 10wt%溶液)
- ・乾燥などで固化すること
(固化時圧縮硬さ 10~60 N/cm² at 25%歪)
- ・生分解性があること

上記必要機能に基づき、Table 1 にパルフォーム用ゼラチン代替候補物質をまとめた。Table 1 の候補物質の中から原料の市場供給性およびコストに注目して絞込みを行った結果、デンプンおよびポリビニルアルコール(PVA)が最有力と判断し、試験に供した。

Table 1 パルフォーム用ゼラチン代替候補物質

	ゼラチン	代替候補物質				
		ポリビニルアルコール		デンプン	カルボキシメチルセルロース	ポリエチレングリコール
		けん化度 86.0~90mol%	けん化度 96.0mol%以上			
熱水可溶	50wt%以上可溶	15wt%以上(90~95°Cで溶解)		14wt%以上	可溶	可溶
冷水可溶	膨潤・ゲル化	可溶	膨潤	不溶	可溶	可溶
溶液粘性	5~100mPa・s at 10wt% (60°C)	80mPa・s (40°C)	100mPa・s (40°C)	2,000~4,000mPa・s (50°C)	pHまたは分子量依存で変化	分子量依存で変化
無水物の状態	固体	固体	固体	固体	固体	液体/固体
生分解性	6ヶ月で85%以上分解	活性汚泥、土壌細菌にて分解可能	活性汚泥、土壌細菌にて分解可能	容易に分解	分解	不明
参考価格(試薬級 500g)	2,000	1,900		1,500	1,600	2,000
供給価格(円/kg)	550	280~340(01.8月次)		200~410	440	550
国内消費量	1.6万ト/年	20.1万ト/年		260万ト/年	16万ト/年(世界)	100万ト/年(世界)

3.1.2 ゼラチン代替バインダー候補物質を用いた試作試験
パルフォーム用バインダーとしてデンプン(和光純薬工業(株)製、バレイショ由来)を用いた場合、デンプンは起泡性、泡安定性が悪く、ホイッパー攪拌による発泡ができなかった。したがって、デンプンはパルフォーム用ゼラチン代替バインダーとしては不適と判断した。

一方パルフォーム用バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を用いた場合、完全けん化型PVA(和光純薬工業(株)製完全けん化型ポリビニルアルコール1000、けん化度96.0mol%以上)では起泡性、泡安定性悪くホイッパー攪拌による発泡ができなかったが、部分けん化型PVA(和光純薬工業(株)製完全けん化型ポリビニルアルコール1000、けん化度86~90mol%)は十分な気泡安定化効果を発揮し、ゼラチン代替バインダーとして使用可能と考えられた。

そこで発泡原料スラリーからパルフォームを製造し、製品密度および圧縮硬さ測定を行いゼラチン(新田ゼラチン(株)製G-0408K)を用いた従来型パルフォームと比較を行ったところ、製品密度および圧縮硬さともに、ほぼ従来型パルフォームと同等の特性が得られた(Fig 1)。

したがって、ゼラチン代替バインダーとしては部分けん化型PVAを採用可能と考えられた。

圧縮硬さ at25%歪
[N/cm²]

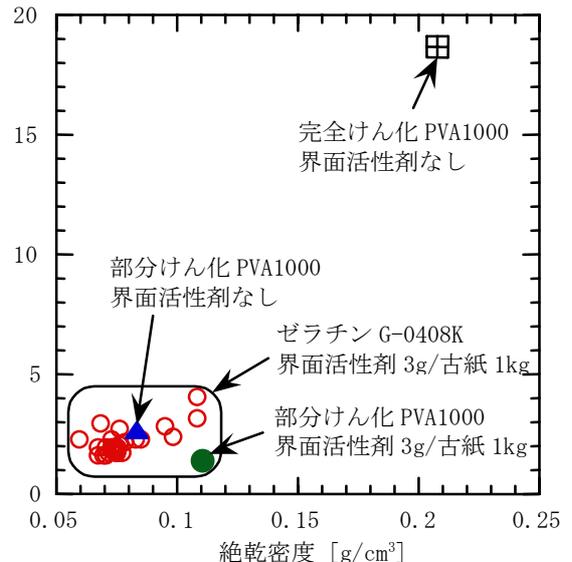


Fig 1 ゼラチン使用パルフォームとPVA使用パルフォームの比較

3.2 原料スラリー減水技術の開発

3.2.1 原料スラリー減水のための製造工程見直し

従来のパルフォームでは原料スラリーの成形性確保のため原料スラリーの粘性を下げる必要から、原料スラリー水分量が6,600g/古紙1kgと多く、水分除去のための乾燥負荷が高かった。そこで原料スラリー水分を従来比50%低減(3,300g/古紙1kg)を目標に、減水技術の開発を行った。

一般にスラリーの見かけ流動性(見かけ粘度)に最も大きな影響を与えるパラメータは固体粒子容積濃度と言われている⁴⁾。したがって古紙をバインダー溶液に分散したパルフォーム原料スラリーの水分を単純に減少していった場合、

スラリー中の古紙容積濃度が増加し、原料スラリー粘度の急激な増大による混合不良(ダマ発生)や成形不良の発生が予測される。そこで原料スラリーの水分低減に先立ち、スラリー中の古紙容積濃度増加を緩和することを狙いに Fig 2 に示すように工程見直しを行った。

その結果、新工程ではバインダー液を予め泡立てることにより見かけ体積を増加させ、原料スラリー水分低減に伴う古紙容積濃度増加を緩和することが可能となり、原料スラリー水分量 3,300g/紙 1kg(現状比 50%減)での製品製造が実現した。

3.2.2 原料スラリー減水処方における混練および製品特性を支配する要因の解析

原料スラリー減水処方における混練および製品特性を支配する要因を明らかにし、減水処方の条件最適化を図るため、特に原料配合を中心に要因解析実験を実験計画法に基づいて行った。各因子の水準を Table 2 に、L27 直交表を Table 3 に示す。

得られた結果を Table 4 に示す。まず減水条件での均一混練を達成するため、各制御因子と製品ダマ有無との相関関係に関して分散分析を行った。その結果製品ダマ有無の主要因はバインダー量であり(99%有意で寄与率 45.2%)、バインダー量が多いほど製品ダマが無くなる、すなわち均一混練が達成されることが明らかになった。バインダー量はバインダー液粘度も支配しており(バインダー液粘度に対するバインダー量の影響は 95%有意で寄与率 26.6%)、バインダー量増加とともにバインダー液粘度も増加する。一般にスラリーの均一混練を達成するためには攪拌動力の関係から分散媒の粘度はできる限り低いほうが望ましいが、今回の結果は一般的な混練とは逆の傾向を示し、具体的には Fig 3 に示すようにバインダー液が約 100mPa・s 以上の粘度になると製品のダマ発生が認められなくなった(従来のゼラチンバインダー液では液粘度 30~40mPa・s)。一方、粉碎紙のような繊維質を混練する場合には分散媒にある適切な粘性を付与することが良い場合もあるため、今回の系においてはバインダー液粘度が高い場合に粉碎紙繊維の分散が促進されたものと考えられた。

また減水条件での原料スラリーの固体粒子容積濃度(紙/バインダー液比)に関しては、従来の原料配合では紙/バインダー液比=1/7.1 であったが、減水条件での原料スラリー混練においてバインダー量が支配要因であり、固体粒子容積濃度の影響は少ないことから、Fig 4 に示すようにおよそ 1/3.6 まで容積濃度を増加させても均一混練可能であった。

なお界面活性剤添加量に関しては、2.5g/紙50g(50g/紙1kg相当)までは界面活性剤添加の効果はほとんどなかった。

さらに上記知見に基づき原料スラリーの水分量低減を図った結果、原料スラリー水分量2,450g/紙1kg(現状比63%減)までの水分量低減が可能となった。

次に製品特性を支配する製品密度と製品圧縮硬さに注目し、分散分析に基づき各制御因子との相関をまとめた。Fig 5 に示したバインダ濃度とバインダ液粘度の関係から、バインダ液粘度の対数がバインダ液濃度にほぼ比例することがわかった。次に Fig 6 に示したバインダー液粘度とスラリー密度の関係から、バラツキは大きいもののほぼバインダー液粘度の対数とスラリー密度が比例していた。また Fig 7 に示すスラリー密度と製品密度の関係から、製品密度はスラリー密度と正の相関があることがわかった。

さらに Fig 8 に示す製品密度と圧縮硬さの関係から、製品密度が製品圧縮硬さをほぼ決定することが明らかとなった。また、Fig 8 ではグリセリン量の違いにより製品密度に対する製品圧縮硬さの傾きが異なっており、グリセリン添加による母材(発泡していない材料部分)の柔軟化の影響が現れたものと考えられた。

以上の結果をまとめると Fig 9 のような関係が明らかとなった。すなわち製品圧縮硬さは結果的にはバインダー量(99%有意で寄与率 41.6%)およびグリセリン量(95%有意で寄与率 20.7%)の 2 因子により制御できる可能性が示された。

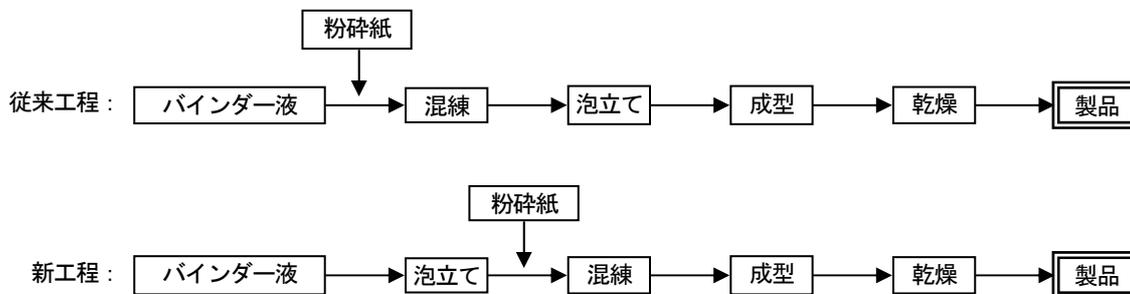


Fig 2 原料スラリー減水のための工程見直し

Table 2 因子水準表

因子・水準				
No	種類	因子名	水準 No	水準具体値
A	制御	紙種類	1	無灰バルブ
			2	段ボール
			3	中質古紙
B	制御	バインダ種類	1	部分けん化 PVA1000
			2	部分けん化 PVA2800
			3	部分けん化 PVA3500
C	制御	バインダ量	1	5g/50g 紙
			2	15g/50g 紙
			3	25g/50g 紙
D	制御	グリセリン量	1	0g/50g 紙
			2	25g/50g 紙
			3	50g/50g 紙
E	制御	界面活性剤種類	1	ドデシル硫酸ナトリウム(SDS、アニオン性)
			2	ドデシルトリメチルアモモニウムクロリド(DTMAC、カチオン性)
			3	ポリオキシエチレンアリルエーテル(POELE、ノンイオン性)
F	制御	界面活性剤量	1	0.5g/50g 紙
			2	1.5g/50g 紙
			3	2.5g/50g 紙

Table 3 L27 直交表への因子割り付け

水準組み合わせ						
No.	紙種類(A)	バインダ種類(B)	バインダ量(C)	グリセリン量(D)	界面活性剤種類(E)	界面活性剤量(F)
1	無灰バルブ	部分けん化 PVA1000	5g/50g 紙	0g/50g 紙	SDS	0.5g/50g 紙
2	段ボール	部分けん化 PVA1000	5g/50g 紙	25g/50g 紙	DTMAC	1.5g/50g 紙
3	中質古紙	部分けん化 PVA1000	5g/50g 紙	50g/50g 紙	POELE	2.5g/50g 紙
4	段ボール	部分けん化 PVA1000	15g/50g 紙	0g/50g 紙	DTMAC	0.5g/50g 紙
5	中質古紙	部分けん化 PVA1000	15g/50g 紙	25g/50g 紙	POELE	1.5g/50g 紙
6	無灰バルブ	部分けん化 PVA1000	15g/50g 紙	50g/50g 紙	SDS	2.5g/50g 紙
7	中質古紙	部分けん化 PVA1000	25g/50g 紙	0g/50g 紙	POELE	0.5g/50g 紙
8	無灰バルブ	部分けん化 PVA1000	25g/50g 紙	25g/50g 紙	SDS	1.5g/50g 紙
9	段ボール	部分けん化 PVA1000	25g/50g 紙	50g/50g 紙	DTMAC	2.5g/50g 紙
10	段ボール	部分けん化 PVA2800	5g/50g 紙	50g/50g 紙	SDS	0.5g/50g 紙
11	中質古紙	部分けん化 PVA2800	5g/50g 紙	0g/50g 紙	DTMAC	1.5g/50g 紙
12	無灰バルブ	部分けん化 PVA2800	5g/50g 紙	25g/50g 紙	POELE	2.5g/50g 紙
13	中質古紙	部分けん化 PVA2800	15g/50g 紙	50g/50g 紙	DTMAC	0.5g/50g 紙
14	無灰バルブ	部分けん化 PVA2800	15g/50g 紙	0g/50g 紙	POELE	1.5g/50g 紙
15	段ボール	部分けん化 PVA2800	15g/50g 紙	25g/50g 紙	SDS	2.5g/50g 紙
16	無灰バルブ	部分けん化 PVA2800	25g/50g 紙	50g/50g 紙	POELE	0.5g/50g 紙
17	段ボール	部分けん化 PVA2800	25g/50g 紙	0g/50g 紙	SDS	1.5g/50g 紙
18	中質古紙	部分けん化 PVA2800	25g/50g 紙	25g/50g 紙	DTMAC	2.5g/50g 紙
19	中質古紙	部分けん化 PVA3500	5g/50g 紙	25g/50g 紙	SDS	0.5g/50g 紙
20	無灰バルブ	部分けん化 PVA3500	5g/50g 紙	50g/50g 紙	DTMAC	1.5g/50g 紙
21	段ボール	部分けん化 PVA3500	5g/50g 紙	0g/50g 紙	POELE	2.5g/50g 紙
22	無灰バルブ	部分けん化 PVA3500	15g/50g 紙	25g/50g 紙	DTMAC	0.5g/50g 紙
23	段ボール	部分けん化 PVA3500	15g/50g 紙	50g/50g 紙	POELE	1.5g/50g 紙
24	中質古紙	部分けん化 PVA3500	15g/50g 紙	0g/50g 紙	SDS	2.5g/50g 紙
25	段ボール	部分けん化 PVA3500	25g/50g 紙	25g/50g 紙	POELE	0.5g/50g 紙
26	中質古紙	部分けん化 PVA3500	25g/50g 紙	50g/50g 紙	SDS	1.5g/50g 紙
27	無灰バルブ	部分けん化 PVA3500	25g/50g 紙	0g/50g 紙	DTMAC	2.5g/50g 紙

Table 4 実験結果

No.	バインダー液粘度 (mPa·s)	オーバーラン (%)	スラリー密度 (g/cm ³)	製品ダマ有無	製品密度 (g/cm ³)	圧縮硬さ (N/cm ² at 25%歪)
1	9	558.2	0.202	2:ダマ有り	0.06	1.5
2	11	412.2	0.480	2:ダマ有り	0.20	4.0
3	16	572.6	0.498	2:ダマ有り	0.28	2.4
4	50	371.6	0.633	2:ダマ有り	0.34	27.2
5	84	708.8	0.519	1:ダマなし	0.26	8.4
6	162	365.0	0.358	1:ダマなし	0.24	1.5
7	363	437.3	0.623	1:ダマなし	0.33	31.1
8	646	56.0	0.518	1:ダマなし	0.29	12.8
9	1,980	141.5	0.526	1:ダマなし	0.46	18.0
10	46	278.4	0.210	1:ダマなし	0.11	0.2
11	18	106.2	0.117	2:ダマ有り	0.07	0.7
12	26	419.2	0.343	2:ダマ有り	0.15	1.5
13	3,010	799.2	0.470	1:ダマなし	0.33	8.8
14	808	106.2	0.537	2:ダマ有り	0.27	36.9
15	1,288	204.7	0.311	1:ダマなし	0.19	4.6
16	62,200	250.8	0.611	1:ダマなし	0.51	21.2
17	10,900	100.0	0.599	1:ダマなし	0.43	28.5
18	17,780	115.3	0.697	1:ダマなし	0.45	12.2
19	33	108.5	0.546	1:ダマなし	0.24	4.9
20	40	339.2	0.178	2:ダマ有り	0.10	0.2
21	22	683.6	0.190	2:ダマ有り	0.09	4.1
22	2,120	52.5	0.510	1:ダマなし	0.34	4.8
23	4,420	143.0	0.532	1:ダマなし	0.49	7.5
24	1,043	471.4	0.325	1:ダマなし	0.17	8.0
25	41,830	167.4	0.644	1:ダマなし	0.51	12.4
26	114,300	291.8	0.702	1:ダマなし	0.50	11.9
27	17,350	141.4	0.636	1:ダマなし	0.35	34.3

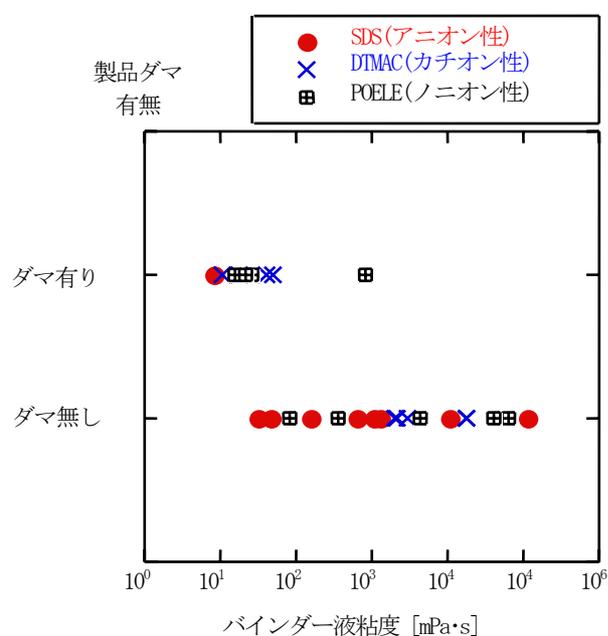
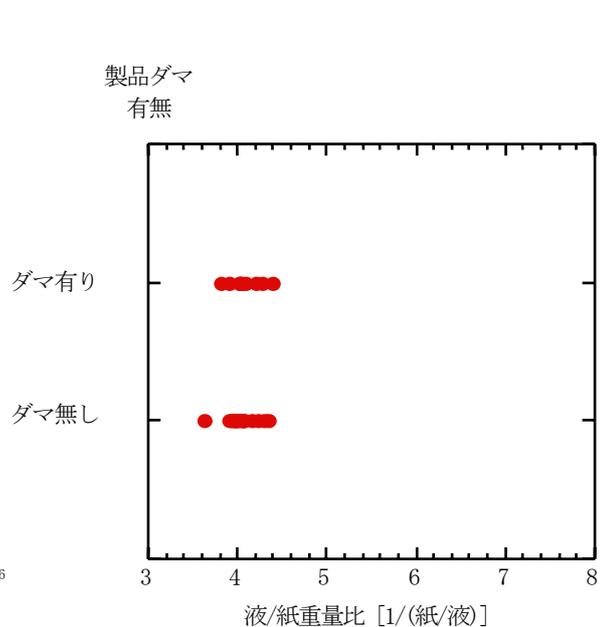
Fig 3 バインダー粘度とダマ有無
(界面活性剤種類で層別)

Fig 4 液/紙比とダマ有無の関係

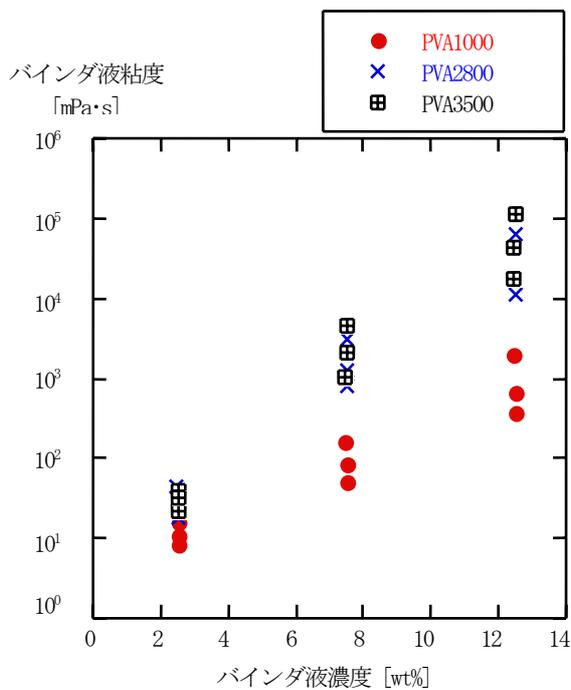


Fig 5 バインダ濃度とバインダ液粘度の関係

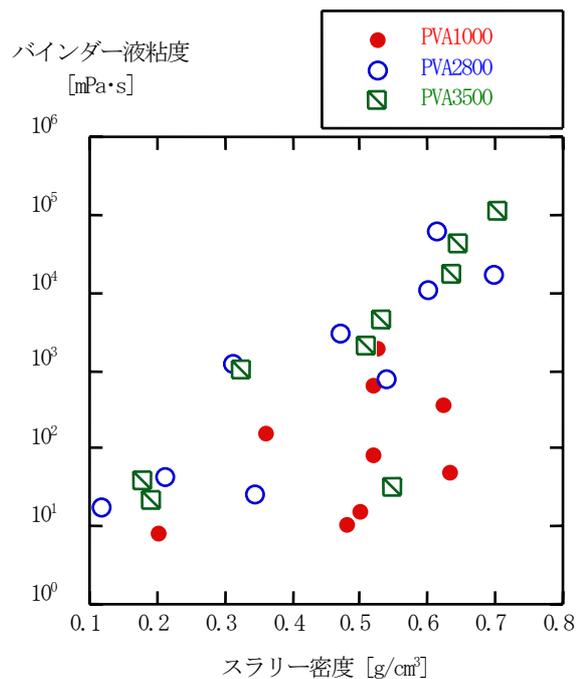


Fig 6 バインダ液粘度とスラリー密度の関係

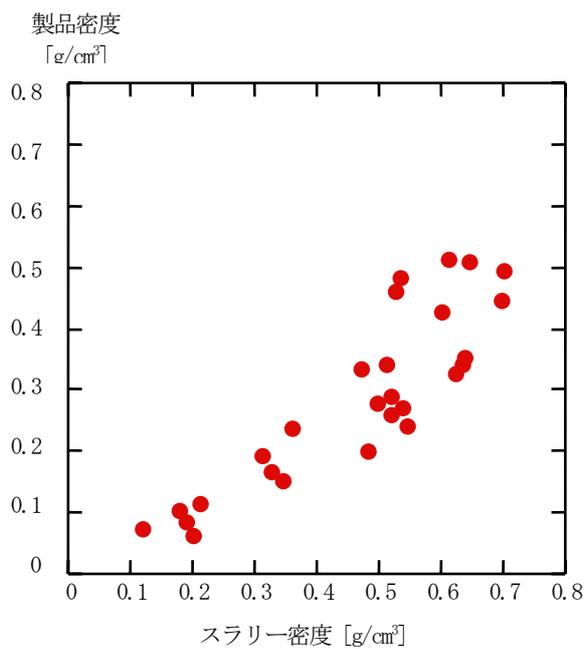


Fig 7 スラリー密度と製品密度の関係

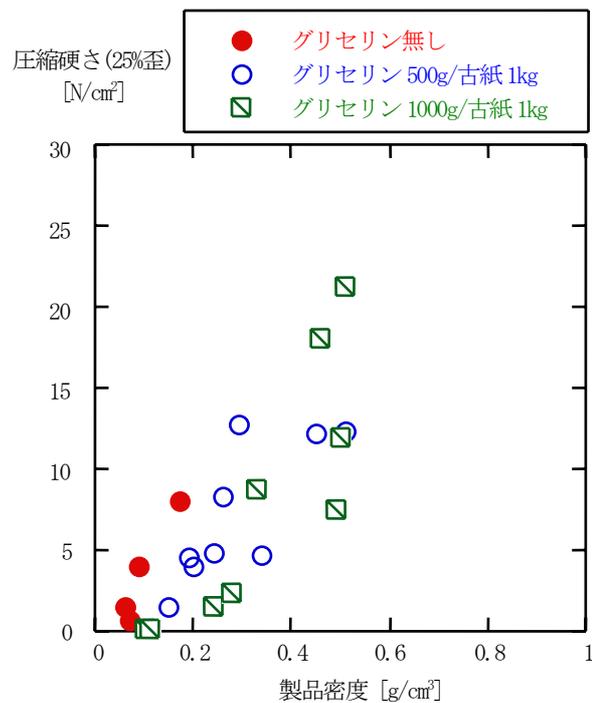


Fig 8 製品密度と圧縮硬さの関係

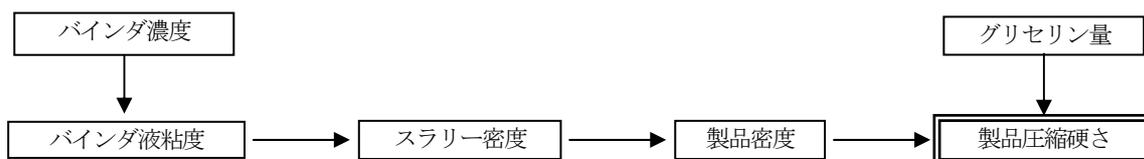


Fig 9 因子の相関関係

Table 5 バインダー粘度に関する分散分析表

要因	平方和 S	自由度 f	分散 V	分散比 F0	寄与率 ρ	F検定
バインダ種類 B	1758118088	2	879059044	2.73	6.7%	
バインダ量 C	5045252261	2	2522626130	7.83	26.6%	95%で有意
グリセリン量 D	1492288316	2	746144158.1	2.32	5.1%	
B×C	3097149505	4	774287376.2	2.40	10.9%	
誤差 e	5152055342	16	322003458.9	-	50.6%	
計 T	16544863512	26			100%	

Table 6 スラリー密度に関する分散分析表

要因	平方和 S	自由度 f	分散 V	分散比 F0	寄与率 ρ	F検定
紙種類 A	0.021	2	0.010	0.58		
バインダ種類 B	0.013	2	0.007	0.37		
バインダ量 C	0.433	2	0.217	12.24	51.3%	99%で有意
グリセリン量 D	0.029	2	0.014	0.82		
界面活性剤種類 E	0.030	2	0.015	0.85		
界面活性剤量 F	0.018	2	0.009	0.50		
B×C	0.055	4	0.014	0.77		
誤差 e	0.177	10	0.018	-	48.7%	
計 T	0.776	26	-	-	100%	

Table 7 製品ダマ有無に関する分散分析表

要因	平方和 S	自由度 f	分散 V	分散比 F0	寄与率 ρ	F検定
紙種類 A	0.222	2	0.111	1.25	0.7%	
バインダ種類 B	0.222	2	0.111	1.25	0.7%	
バインダ量 C	2.889	2	1.444	16.25	45.2%	99%で有意
グリセリン量 D	0.667	2	0.333	3.75	8.1%	
界面活性剤種類 E	0.667	2	0.333	3.75	8.1%	
界面活性剤量 F	0.222	2	0.111	1.25	0.7%	
B×C	0.222	4	0.056	0.63		
誤差 e	0.889	10	0.089	-	36.3%	
計 T	6.000	26	-	-	100%	

Table 8 製品密度に関する分散分析表

要因	平方和 S	自由度 f	分散 V	分散比 F0	寄与率 ρ	F検定
紙種類 A	0.014	2	0.007	1.45	0.8%	
バインダ種類 B	0.006	2	0.003	0.66		
バインダ量 C	0.351	2	0.175	35.68	64.5%	99%で有意
グリセリン量 D	0.046	2	0.023	4.72	6.9%	95%で有意
界面活性剤種類 E	0.025	2	0.012	2.52	2.8%	
界面活性剤量 F	0.009	2	0.005	0.96		
B×C	0.027	4	0.007	1.38	1.4%	
誤差 e	0.049	10	0.005	-	23.5%	
計 T	0.528	26	-	-	100%	

Table 9 製品圧縮硬さに関する分散分析表

要因	平方和 S	自由度 f	分散 V	分散比 F0	寄与率 ρ	F検定
紙種類 A	40.23	2	20.12	0.34		
バインダ種類 B	40.83	2	20.41	0.35		
バインダ量 C	1476.74	2	738.37	12.51	41.6%	99%で有意
グリセリン量 D	794.60	2	397.30	6.73	20.7%	95%で有意
界面活性剤種類 E	156.44	2	78.22	1.33	1.2%	
界面活性剤量 F	45.91	2	22.96	0.39		
B×C	119.71	4	29.93	0.51		
誤差 e	590.19	10	59.02	-	36.5%	
計 T	3264.65	26	-	-	100%	

4. あとがき

パルフォームの製品適合範囲を拡大するためゼラチン代替材料の開発および原料スラリー減水技術の開発を行った結果、以下のようなことが明らかとなった。

- 1) ゼラチン代替材料として、部分けん化型ポリビニルアルコールが適用可能であることが明らかとなった。
- 2) 工程見直しと要因解析実験による条件最適化を行った結果、原料スラリー水分量 2,450g/紙 1kg (現状比 63%減) までの水分量低減が可能となった
- 3) 減水条件での均一混練にはバインダー液粘度 100mPa・s 以上が必要であった。
- 4) 減水条件で均一混練には固体粒子容積濃度は紙/バインダー液比およそ 1/3.6 まで増加可能であった。
- 5) 界面活性剤量 50g/紙 1kg までは、界面活性剤添加の効果はほとんどなかった。

参考文献

- 1) 平成 10 年度 新エネルギー・産業技術開発機構委託「雑誌古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発」成果報告書 (1999)
- 2) 平成 11 年度 新エネルギー・産業技術開発機構委託「雑誌古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発」成果報告書 (2000)
- 3) 平成 12 年度 新エネルギー・産業技術開発機構委託「雑誌古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発」成果報告書 (2001)
- 4) 粉体工学会編. 粉体工学便覧. p 203 (1986)
- 5) 粉体工学会編. 粉体工学便覧. p 643 (1986)

新規活性酸素消去発光系を利用した食品・環境・医薬用評価装置の開発 —食材への応用—

畑中咲子、毛利哲、櫻田ルミ、丸山昇*、鈴木康夫
食品バイオ技術部、*新産業振興課

新規活性酸素消去発光系（XYZ理論）を用いて、大豆の産地、保存、味噌の種類・製造工程と抗酸化性の関係について検討した。年度間の大豆の抗酸化性の差は10倍だった。市販味噌では麦味噌・豆味噌のY値は米味噌より高い傾向がみられた。また、米味噌の製造工程において、Y値は熟成により増加し、Z値は加熱で減少することがわかった。

キーワード：新規活性酸素消去発光系、評価装置、大豆、味噌

Development of evaluation equipment of XYZ emission system for foods, environment and medicine — Application for foods —

Sakiko HATANAKA, Satoshi MOHRI, Rumi SAKURADA, Noboru MARUYMA* and Yasuo SUZUKI
Food and Biotechnology Dept., *Miyagi Prefectural Government New Industry Development Division

Relationship between antioxidative activity and soybeans or Miso and producing districts storing conditions of varieties and process was studied by using XYZ emission system. The soybeans harvested in 2001 is ten times the value of Y of those in 2002. The value of Y of soybean/varley Miso were generally stronger than those of rice Miso. On the process of producing rice Miso, the value of Y has increased on storing process and on the other hand, the value of Z has decreased on heating process.

Key words: XYZ emission system, antioxidative activity, soybeans, Miso

1. まえがき

過剰に発生した活性酸素が人体において様々な疾病に関与することが明らかになり、抗酸化性を有する食品への期待が高まっている。そこで、活性酸素消去をトータルに測定できる方法として新規活性酸素消去発光系（XYZ系活性酸素消去発光=以下XYZ）に着目し、東北電子産業（株）、（株）ライト製作所、東北大学、独立行政法人食品総合研究所とともに装置開発に取り組んだ。当センターではデータ解析ソフトの評価、開発装置の評価、食材への応用検討を分担し、本報では、大豆の産地、肥料、保存、味噌の種類・製造工程と抗酸化性の関係について報告する。

2. 実験方法

栽培地比較のために供試した大豆は、生育調査のために県内6ヶ所（本吉、築館、石巻、古川、仙台、大河原）で栽培されたタンレイ種で、栽培条件は現地慣行のため、種子は同じだが播種日や収穫日、除草剤の回数などの条件は異なった。被害粒や粒の小さいものを除きサンプルとした。大豆の水分は9~11%だった。また、大豆の保存試験は古川農業試験場で慣行条件で栽培したタンレイを用い、-20℃、5℃、20℃、30℃に各500gずつ保管し経時的にXYZ測定法により抗酸化性を測定した。味噌は宮城県味噌醤油

工業協同組合の協力により入手したものと県内小売店より購入したものの合わせて31サンプル（米味噌22、豆味噌8、麦味噌1）を供試した。

製造工程の抜き取りは、県内味噌製造メーカー5社の協力により行った。

XYZ測定の方法は表1のとおり行った。測定結果として単位表面積、単位乾物当たりの平均輝度を求めた。

3. 実験結果および考察

3-1 大豆の栽培地とXYZ測定値

栽培地の測定値の関係は図1のとおりであった。H13年、H14年とも同年度内でみるとY値、Z値とも最大の値は最小の値の約2倍であった。ところが、H13年とH14年を比べるとH13年はH14年の約10倍の値だった。年度間の差の大きさは気温、日照量、降水量などの自然条件が肥料や土壌の要因よりも強く影響すると考えられた。また、H13年にみられた産地の傾向（ex. 古川のZ値は大河原の2倍）は、H14年は再現しなかった。

3-2 大豆の保存温度とXYZ測定値

保存300日まで経過を観察したところ、すべての温度条件でY値、Z値とも低下した（図2）。Z値は保存に伴いほぼ直線的に、Y値は60~180日の間に顕著に減少した。低温においてもY値、Z値の低下がみられることから、大豆

保存中における食味や発芽率の低下との関係に興味を持たれ、今後の課題である。

原料や熟成期間が影響していると考えられた。

3-3 市販味噌のXYZ測定値

市販されている味噌の測定を行った(図3)。米味噌に比べ、豆味噌、麦味噌はY値が高かった。米味噌同士の間ではZ値で最大約5倍、Y値で最大約60倍の差があった。Y値はポリフェノール成分をよく反映し、また、メイラード反応生成物とも関係あるといわれていることから、使用

3-4 味噌製造工程におけるXYZ測定値

原料大豆のZ値は加熱により1/2~1/10に減少した(図4)。味噌のY値は熟成するにつれ増加する傾向にあるが、熟成期間が3ヶ月と短かったため、測定した市販味噌の中では低いレベルになったと考えられた。今後は、加熱と熟成を対象を絞り、抗酸化性との関係を検討する予定である。

表1 XYZ評価の測定条件

粉碎方法	大豆、米等 味噌、麹等	10gを30秒コーヒャーミルで粉碎→1mmメッシュ以下 適量の蒸留水を加え攪拌
測定重量		Y値：測定値が0.1~40となるよう希釈し1ml Z値：測定値が0.01~10になるよう希釈し1ml
測定容器		12穴のマイクロウェルプレート(直径22mm)
試薬		X試薬：2%過酸化水素水 Y試薬：飽和没食子酸/10%セトアルデヒド、 Z試薬：飽和炭酸水素カルウム/10%セトアルデヒド
測定方法		容器にサンプルを秤量(1サンプル×2回(=2穴))→必要な試薬を1mlずつ添加→画像測定装置(浜松ホトクス製AQUACOSMOS/VIMマクロシステム(VIMマクC2400-35、discrimination level 5))で10分間の発光を積算→単位表面積あたりの平均輝度を計算

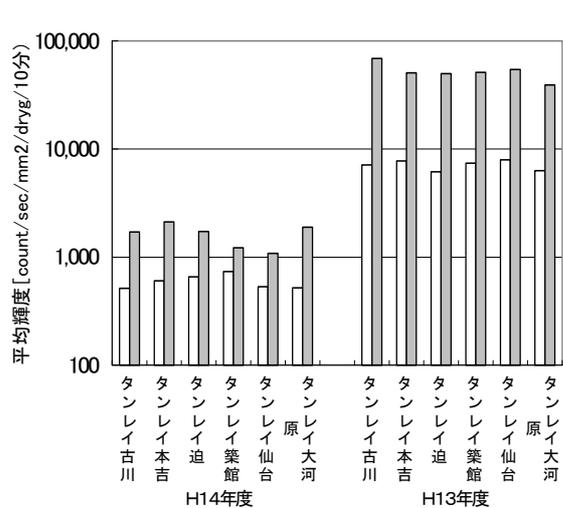


図1 大豆の産地とXYZ測定値(2カ年)

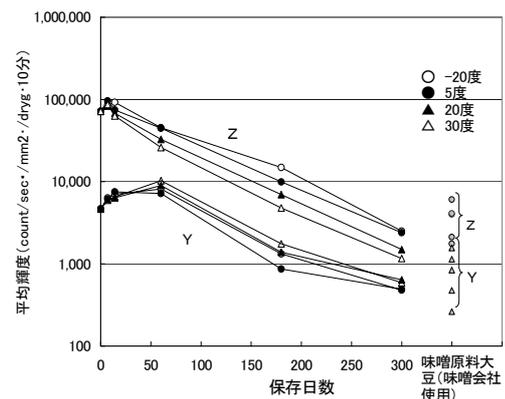


図2 大豆の保存とXYZ測定値

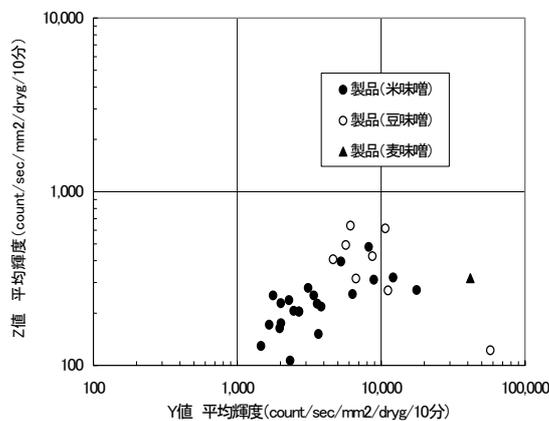


図3 市販味噌のXYZ測定値

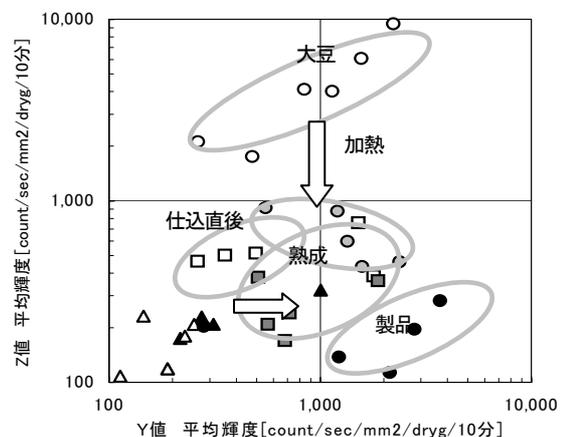


図4 味噌の製造工程とXYZ測定値

4. あとがき

大豆保存中の Y 値、Z 値の低下の要因は、今回の-20～30℃の温度要因以外にもあることを示しており、今後含有成分と Z 値の関係を含め調べていく。

また、味噌の Y 値の増加はメイラード反応生成物によると考えられるので、今後、成分分析と併せて詳しく調べる。

なお、大豆の Z 値の保存による経時低下や加熱による低下は酵素的要因とも考えられるが、Y 値の経時低下と併せ今後の検討課題である。

参考文献

- 1) 東北経済産業局、コンソーシアム研究開発事業成果報告書（公開版）（2003）

平成 14 年度
宮城県産業技術総合センター研究報告 No. 1 (2002)

平成 15 年 12 月

発行

宮城県産業技術総合センター
〒981-3206
仙台市泉区明通 2 丁目 2 番地
TEL 022 (377) 8700
FAX 022 (377) 8712



古紙配合率 100%再生紙を使用しています。



この印刷物は 300 部作成し 1 部当たりの印刷単価は 円 (税別) です。

