

いぶし窯を活用した効率的なリサイクル炭素繊維回収技術の開発

安達春樹 中村健治 竹田真之介 井門良介 雁木邦之

Development of recycled carbon fiber recovery using Ibushi kiln

ADACHI Haruki, NAKAMURA Kenji, TAKEDA Shinnosuke, IMON Ryosuke and GANGI Kuniyuki

廃棄される炭素繊維強化プラスチック（CFRP）から付加価値の高い炭素繊維を低コストで回収することを目的に、いぶし窯を活用した CFRP のリサイクル技術の開発を行った。いぶし窯内での熱処理条件検討の結果、アルミ容器へサンプルを入れ同じ高さに設置すること、600°Cでサンプル量に応じた時間を保持すること、窒素ガスを30分以上封入することで強度のあるリサイクル炭素繊維（rCF）を回収できることが分かった。また、回収した rCF と汎用の熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（PP）と複合化することで、コストの低い新たなリサイクル炭素繊維強化熱可塑性樹脂（rCFRTP）として活用できる可能性が考えられた。

キーワード：CFRP、rCF、いぶし窯

はじめに

CFRP は、軽量・高強度、さびないなどの機能を有する高機能素材として注目されてきた。近年では、航空機の機体や一部自動車の構造材、高圧ガスのボンベなどに使用されており、市場の拡大が進んでいる。

しかしながら、使用量が増加する一方で、今後廃棄される CFRP の処理が問題となっている。CFRP はペットボトル等と異なり、一度成形すると形が固定されてしまい、再度 CFRP を溶かし、別の形に作り替えることができない。そのため、現在、CFRP 廃棄物の大部分は埋め立て処理されている。

廃棄 CFRP をリサイクルする際に問題となっているのが CFRP に複合化されている樹脂を取り除く工程であり、炭素繊維（CF）にダメージを与えることなく樹脂を取り除き、付加価値の高い CF を低コストで回収する技術が求められていた。そのような背景の中、愛媛県の特産品である菊間瓦を焼成するいぶし窯は、ガスを封入し、密閉できるという特徴があることから、不活性ガスを封入することで、酸素による CF へのダメージを抑えつつ、低コストで rCF を回収できる可能性が考えられた。そこで、本研究では、いぶし窯を活用し CFRP 廃棄物から付加価値の高い CF を回収する技術を開発した。

実験方法

1. 試料

実験に用いた CFRP 材料は、トレカプリプレグ P3252S-15（東レ株式会社）を用いた。アルミ容器の効果確認試験では、縦 40mm、横 10mm、厚さ 2 mm の試験片 5つを同一のアルミ容器に入れ、試験を実施した。窒素封入効果確認試験では、縦 40mm、横 10mm、厚さ 1 mm の試験片を 1つアルミ容器に入れ、試験を実施した。また、大型容器での試験では、窒素封入効果確認時の試験片を複数個入れ、試験を実施した。

2. いぶし窯内の温度変化の実測

いぶし窯は高砂工業株式会社の密閉冷却型単独ガス窯（縦 1 m、横 1 m、奥行き 0.85m）を用いた。昇温温度 450°C の試験では、図 4 のようにいぶし窯内の 5 ヶ所に熱電対を設置し、熱源の点火箇所は対角線上の 2 ヶ所（向かって左奥及び右手前）として温度変化を調査した。昇温温度 600°C の試験では、図 2 のようにいぶし窯内の 4 ヶ所（高さは天井より 20cm）に熱電対を設置し、熱源の点火箇所は 4 隅の 4 ヶ所として温度変化を調査した。

この研究は、「いぶし窯を活用した効率的なリサイクル炭素繊維回収技術の開発」の予算で実施した。

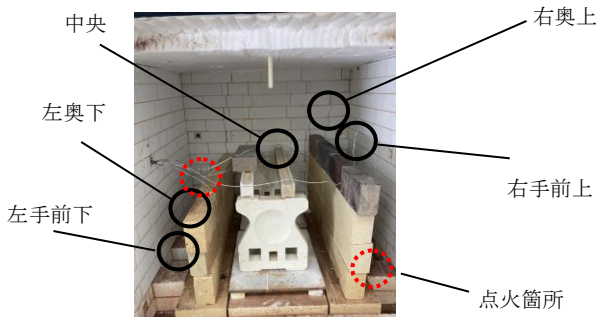


図1 いぶし窯内部の熱電対の設置場所
(450°C検討時)

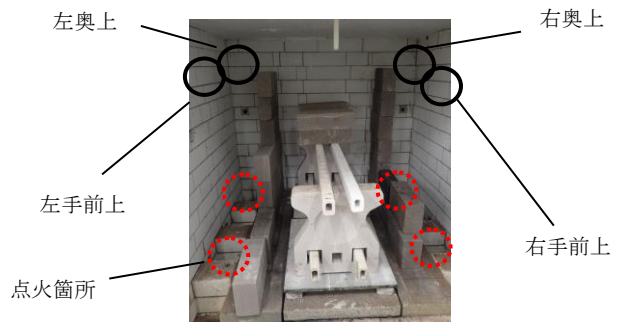


図2 いぶし窯内部の熱電対の設置場所
(600°C検討時)

3. 引張試験について

熱処理した CFRP より、rCF を取り出し、オートグラフ (AG-X plus 100kN 株式会社島津製作所) にて引張試験を実施した。試験は JIS R 7606 炭素繊維-単繊維の引張特性の試験方法に準拠し実施した。rCF の直径は 0.008 mm とした。

4. アルミ容器の効果確認試験

CFRP をアルミ容器に入れることによる酸素からのダメージ低減効果の確認を行った。アルミ容器の効果を確認するため、以下の条件で熱処理した rCF を作製後、引張強度を測定し評価を行った。温度、保持時間及びサンプル量は、樹脂除去率がおおよそ 100% となる条件で実施した。

アルミ容器の効果確認用 rCF

上部に約 7 mm の排気口を空けたアルミ容器へ約 6.5g の CFRP を入れ、600°C で 5 時間 20 分保持後、回収し rCF。

比較用 rCF-1 (保持時間が同一)

約 6.5g の CFRP をアルミ容器に入れずに 500°C で 5 時間 20 分保持し、回収した rCF。

比較用 rCF-2 (温度が同一)

約 6.5g の CFRP をアルミ容器に入れずに 600°C で 20 分保持し、回収した rCF。

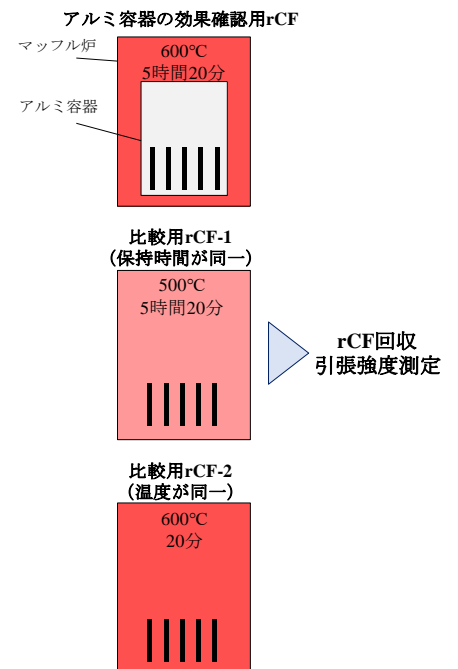


図3 アルミ容器効果確認試験模式図

5. いぶし窯での熱処理及び回収した rCF の観察

サンプルは、図 2 の熱電対と同じ場所にアルミ容器を設置した。いぶし窯での熱処理は 600°C で実施した。昇温時間は 2 時間 30 分とし、その後、サンプル量に応じた時間温度を保持後、火を止め、不活性ガスである窒素ガスを 30~60 分間 (3m³/min) 封入し、自然冷却した。CFRP はアルミ容器に入れ、上部に約 7 mm の排気口を空け、熱処理を行った。また、アルミ容器は小型のラボスケールのも (Φ74mm×192mm 厚み約 1.37mm) と実用化を視野にいたれた大型のもの (外寸 445mm×285mm×233mm フタ外寸 457mm×297mm×25mm) で試験を行った。また、再現性を確認するため、小型アルミ容器での試験は 3 回行った。

回収した rCF は、卓上走査電子顕微鏡 (JCM-5000 日本電子株式会社) で観察を行った。

6. rCF RTP の試作について

いぶし窯よりリサイクル処理を行った rCF と市販のポリプロピレン (PP NOBLEN 住友化学株式会社) の複合化を混練機 (TDR100-3 株式会社トーシン) で実施した。rCF の量は重量比で 10% とし、分散性向上のため、マレイン酸変性 PP (ユーマックス 1010 三洋化成工業株式会社) を 5% 添加した。混練条件は約 190°C で 5 分間、28rpm とし総重量 90g で実施した。

結果と考察

1. いぶし窯内部の温度変化

いぶし窯は瓦を焼成する際、本来は 1000℃程度で運転することから、450～600℃における窯内部の温度挙動を調査した。昇温温度を 450℃に設定し、測定を行った結果、窯の上下で温度差が 300℃以上あることが分かった（図 4）。また、右奥上の箇所では温度がばらついており、窯全体が均質に昇温できていないことが分かった。そのため、均質な熱処理には高さをそろえる必要があること、及び点火箇所を増加させ温度のバラつきがないよう昇温する必要があることが推察された。

前述の試験結果を踏まえ、点火箇所を 4 ヶ所に増加し、熱電対の設置場所する高さをそろえ、600℃にて同様の試験を実施した。測定の結果、昇温時の温度変化は各設置場所で大きな差は見られなかった（図 5）。以上の結果より、均質な熱処理を行うためには、温度のバラつきが無いように昇温すること、高さを合わせる必要があることが分かった。

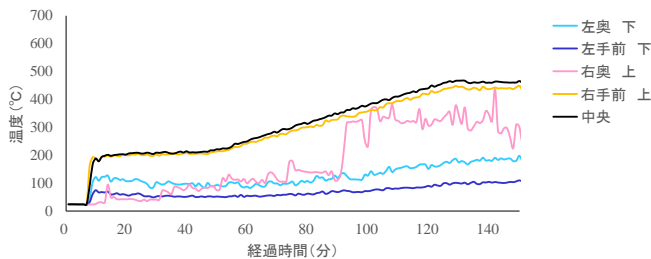


図 4 いぶし窯内部の温度変化（450℃検討時）

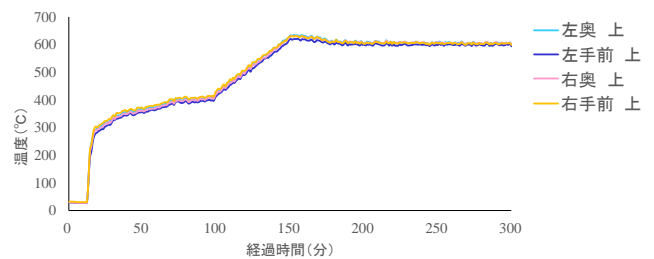


図 5 いぶし窯内部の温度変化（600℃検討時）

2. CFRP の熱分解反応及びアルミ容器に入れることによる rCF の強度上昇の可能性

CFRP は、CF とビスフェノール A 型エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂の複合材料であり、rCF を回収するためには、樹脂部分を取り除く必要がある。図 6 に CFRP の樹脂除去時の反応概略を示す。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、約 400℃で熱分解することが報告されており、第一段階の分解でビスフェノール A やフェノール樹脂類似体へ分解される¹⁾²⁾。その後、酸素が存在する雰囲気下では、ビスフェノール A は、熱分解反応（熱分解温度 220℃）を進行しつつ、温度上昇に伴い 510℃～570℃で自然発火し、燃焼反応へ移行する³⁾。また、フェノール樹脂類似体については、400～450℃で熱分解反応が進行後、580℃で全面発火し燃焼する¹⁾⁴⁾。燃焼した上記分解物は、最終的に水、二酸化炭素、エチレンオキシドやフェノールなどのベンゼン環を有する化合物となる¹⁾。しかしながら、酸素が少ない雰囲気下であれば、燃焼を伴う反応が少なくなり、熱分解反応のみとなる。なお、高純度の窒素雰囲気下では、温度が 1000℃以上となっても CF の重量が減少しないことが報告されている⁵⁾。そのため、本研究では、CFRP のリサイクル時に廃 CFRP をアルミ容器へ入れ、発生するガスで容器内を満たし、酸素がほとんどない雰囲気を作り上げることににより、rCF へのダメージ低減を試みた。

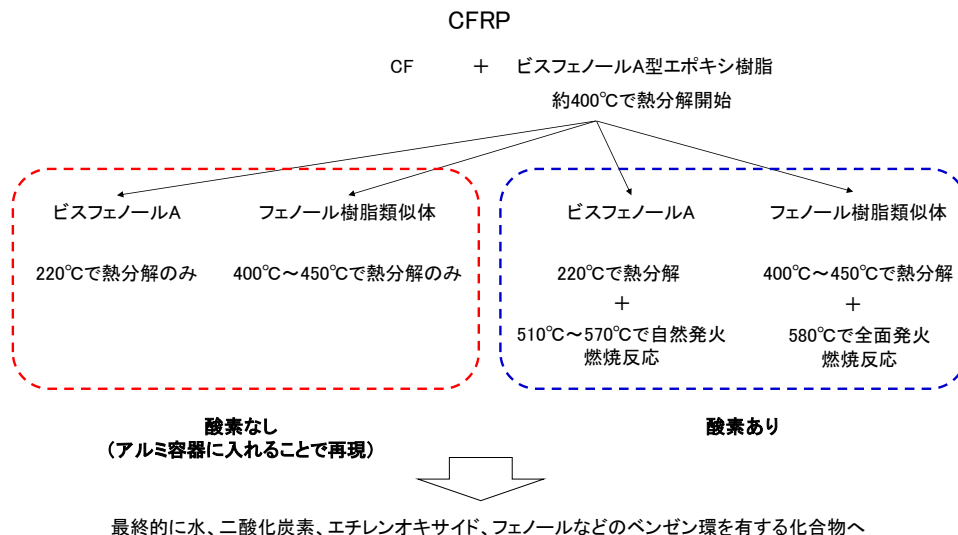


図 6 CFRP の樹脂除去時の反応概略

3. いぶし窯での熱処理及び回収した rCF の引張強度試験

(1) アルミ容器の効果

アルミ容器内へ CFRP を入れ熱処理し、発生する燃焼ガスを容器内へ満たすことで酸素からのダメージ低減を試みた。アルミ容器の効果を確認するため、「アルミ容器効果確認用 rCF」、「比較用 rCF-1 (保持時間が同一)」、「比較用 rCF-2 (温度が同一)」を作製し検討を行った。

検討の結果、アルミ容器効果確認用 rCF の引張強度は、比較用 rCF-1 (保持時間が同一) と比べた場合、引張強度が約 1.26 倍、比較用 rCF-2 (温度が同一) と比べた場合、引張強度が約 1.31 倍高くなることが分かった (表 1)。また、アルミ容器に入れた場合、繰り返し測定時のバラつきの値も小さくなることが明らかとなった。以上の結果から、アルミ容器に入れ熱処理することにより、rCF の強度上昇及び均質な熱処理が可能となることが分かった。

表 1 アルミ容器に入れることによる効果

引張強度	アルミ容器内で 熱処理したサンプル	比較用サンプル1 (保持時間が同一)	比較用サンプル2 (温度が同一)
単位	N/mm ²	N/mm ²	N/mm ²
1本目	1940	1320	690
2本目	2070	1360	1290
3本目	2270	2050	2080
4本目	2480	2060	2260
5本目	2480	2110	2260
平均	2248	1780	1716
樹脂除去率(%)	104.9	100.8	101.6

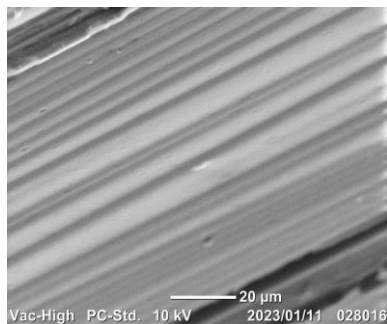
(2) いぶし窯でのリサイクル処理及び回収した rCF の引張強度

いぶし窯で熱処理し、回収した rCF の引張強度の測定を行った結果、約 2000~3000MPa の強度を保持しており、バージン材 (4100Mpa) と比較し⁷⁾、約 60% の強度を維持していた⁷⁾。

回収した rCF について、卓上走査電子顕微鏡で観察を行った結果を図 7 に示す。観察の結果、rCF 上に極少量の樹脂が残存するものの、そのほとんどが取り除かれており、樹脂の除去は十分できていると考えられた。

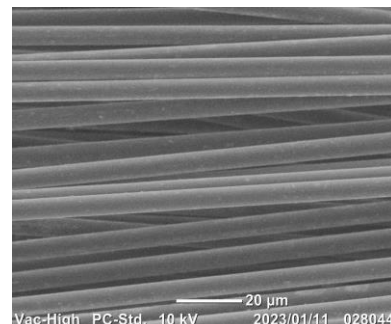
表 2 熱処理後の rCF 引張強度

引張強度 (n=5 最大値) 単位: N/mm ²	試験1回目	試験2回目	試験3回目
いぶし窯(左奥)	2880	2020	2540
いぶし窯(左手前)	2210	2280	2460
いぶし窯(中央)	2360	2810	2520
いぶし窯(右奥)	3000	2500	2510
いぶし窯(右手前)	2430	2430	2520
平均	2576	2408	2510
樹脂除去率(%) 平均	97.7	98.3	97.2



熱処理前の CFRP

×1000



いぶし窯での熱処理後 CFRP

×1000

図 7 卓上走査電子顕微鏡での観察画像

(3)窒素封入効果

CFRPの熱処理後に窒素を封入・密閉することによる効果を確認するため、いぶし窯での試験結果（窒素あり）とマッフル炉での試験結果（窒素なし）の比較を行った（表3）。比較の結果、窒素封入を行った場合、引張強度が平均約1.3倍となることが分かった。これは、窒素を封入することにより、酸素からのダメージが低減されたことに由来すると考えられる。

表3 窒素導入の有無によるrCFの引張強度比較

(n=5 中央値) 引張強度 単位: N/mm ²	窒素あり (いぶし窯)	窒素なし (マッフル炉)
いぶし窯(左奥)	2760	1470
いぶし窯(左手前)	2150	2170
いぶし窯(中央)	2270	2330
いぶし窯(右奥)	2650	1400
いぶし窯(右手前)	2280	1710
平均	2422	1816
樹脂除去率(%)	97.7	98.7

(4)大型容器での試験

大型アルミ容器で熱処理し、回収したrCFの引張強度を測定した結果、大型アルミ容器での熱処理においても小型アルミ容器で熱処理した場合と同等の引張強度があることが確認できた（表4）。

表4 アルミ容器の大きさによる回収したrCF引張強度

単位: N/mm ²	大型容器	小型容器
1本目	2560	2760
2本目	2530	2150
3本目	2990	2270
4本目	2230	2650
5本目	2150	2280
平均	2492	2422

*小型容器のデータは表3のデータ

4. rCFRTP（リサイクル炭素繊維強化熱可塑性樹脂）の試作

回収したrCFについて、混練機を用いPPとの複合化を実施した。複合化の結果、大きな問題なく実施可能であり、目視での確認では、分散性についても良好であった（図8）。現在、流通している樹脂添加剤としてのCFは、繊維長が3～6mmのチョップドファイバーや0.05～0.2mmのミルドファイバー等があり、CFRTPとして、CFの充填率が10～30%となっている。そのため、今後は、充填率の上昇や射出成形機でダンベル試験片を試作・強度試験を実施することで、現在流通している市販品と同品質以上のrCFRTPを開発し、実用化に繋げていきたい。



図8 回収したrCFとPPを複合化したrCFRTP

ま と め

いぶし窯を活用し、CFRP から付加価値の高い炭素繊維を回収する技術の開発を行い、以下のことが分かった。

1. いぶし窯内でサンプルの設置高さを合わせ、600℃にてサンプル量に応じた時間を保持後、30～60 分間窒素を封入・密閉後、自然冷却させることで、強度のある rCF を回収できることが分かった。
2. rCF と汎用プラスチックの複合化については、樹脂の種類や rCF の含有量、混練条件など、検討課題はあるものの、汎用樹脂の 1 つである PP との複合化については実施可能であることが分かった。

文 献

- 1) 石川朝之,宮原康弘,渡邊佑典,上野智永,水野幸志郎,武田邦彦「分子量の違いによるエポキシ樹脂の燃焼性と熱分解」*Journal of the Society of Materials Science, Japan* Vol 58, No.3, p.251-256(2009).
- 2) 久保内昌敏「エポキシ樹脂の化学分解とケミカルリサイクル」*J.Jpn.Soc.Colour Mater* 79 [10] p. 449-454(2006).
- 3) 安全データシート「ビスフェノール A」.
- 4) 星野昌一「合成樹脂の耐熱性と燃焼性」*生産研究*第 11 巻第 2 号(1959).
- 5) (公財) 航空機国際共同開発促進基金 (解説概要 R1-3)「R1-3 炭素繊維リサイクルの現状と今後の展望」.

5G に対応した電波吸収材の開発

清家 翼 浦元 明 柳 大介*¹ 西内正樹*¹

Development of radio wave absorbers for 5G

SEIKE Tsubasa, URAMOTO Akira, YANAGI Daisuke and NISHIUCHI Masaki

高速かつ低遅延での移動通信が可能な 5G（第 5 世代移動通信システム）を活用したサービスが開始され、自動運転や遠隔医療などの多分野での活用が見込まれている。そのような中、安定的な通信環境の維持のために 5G 周波数帯域に対応した電波吸収材の開発が望まれている。

本研究では、鉄をベースとした材料をもとに、5G の Sub-6 帯（周波数 3.6GHz～4.9GHz）において吸収特性を有する電磁吸収材を試作し、電磁波の入射角度や環境温度の変化に対する電磁波吸収特性を明らかにした。結果、鉄をベースとする材料が Sub-6 帯域用の電磁波吸収材として有効であることが分かり、実環境での有用性を証明した。

キーワード：5G、電波吸収材、電波干渉、鉄系、温度特性

はじめに

電波吸収材は、ミリ波レーダーを搭載した自動車、家電やスマホ内部における電波干渉によるノイズ対策として広く利用されている。近年、高速かつ低遅延での通信が可能な 5G（Sub-6 帯）の利用が始まり、安定的な通信環境の維持のために 5G 周波数帯域に対応した電波吸収材の開発が望まれている。

本研究では、5G 周波数帯域に対応する鉄を混錬した電波吸収材を試作し、電波の入射角度に対する吸収特性を評価した。吸収特性は暗室内でダブルリジッドガイドホーンアンテナを用い測定評価を実施した。また、温度変化に対する吸収特性や、愛媛県産業技術研究所に整備されている 5G 基地局を用いた通信品質の改善効果を調査した。

実験方法

1. 電磁波吸収材料

実験に供する材料として、本研究で試作した、カルボニル鉄粉とシリコンを混錬した電波吸収材を使用した。

2. 斜入射特性の評価

電波吸収材の吸収特性を評価するために、図 1 に示す測定系により吸収特性を測定した。

送受信アンテナに直線偏波アンテナであるダブルリジッドガイドホーンアンテナを使用して、入射角度を 10 度～50 度まで変化させて TE 波および TM 波における吸収特性を評価した。測定周波数範囲を 3.5GHz～5.5GHz とし、電波吸収材のサイズは、アンテナの放射パターンと測定距離（1.4m）から 1000mm×1000mm とした。入射角度が広がると測定対象である電波吸収材からの反射波と送受信アンテナからの直接波とを分離する必要があり、ネットワークアナライザ（Keysight 社 E4991A）のタイムゲート機能により、測定対象からの反射波のみを選択する手法で測定した。なおタイムゲートは、1 ns に設定して測定評価を行った。

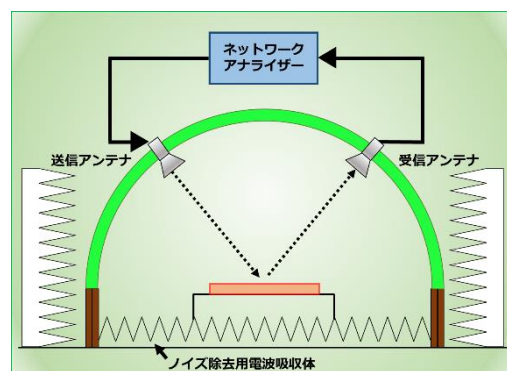


図 1 斜入射特性の評価測定図

*1 株式会社タケチ

この研究は、「5G 活用イノベーション創出事業」の予算で実施した。

3. 吸収特性の理論計算

本研究で評価した電波吸収材の構造は単層型電波吸収材に分類され、その基本構造は図2のとおりである。ここで電波吸収材の吸収特性を表す反射係数 \dot{S} は以下の式で求めることができる。

$$\dot{S} = \frac{(\dot{Z}_{in}-1)}{(\dot{Z}_{in}+1)} \quad (1)$$

また、図2について電磁波吸収理論²⁾により、電波が吸収材表面に対して垂直に入射し、その入射方向に反射する場合、吸収材の複素比誘電率 $\dot{\epsilon}_r$ 、複素比透磁率 $\dot{\mu}_r$ で表した特性インピーダンス \dot{Z}_{in} (Ω) は以下の式で表すことができる。

$$\dot{Z}_{in} = \sqrt{\frac{\dot{\mu}_r}{\dot{\epsilon}_r}} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r} \right) \quad (2)$$

ただし、 d : 吸収層厚 (m)、 λ_0 : 自由空間の波長 (m)

斜入射の場合、入射波の偏波によって異なる。そのため、TM波とTE波に分けて考える(図3)。

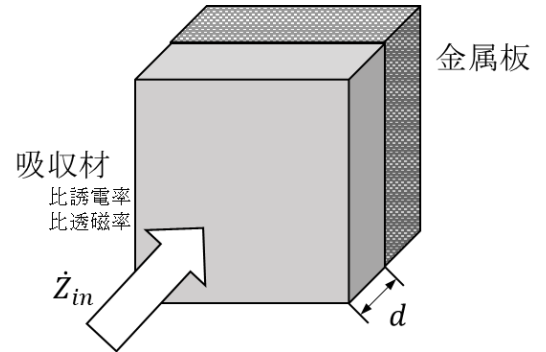


図2 電波吸収材の基本構造

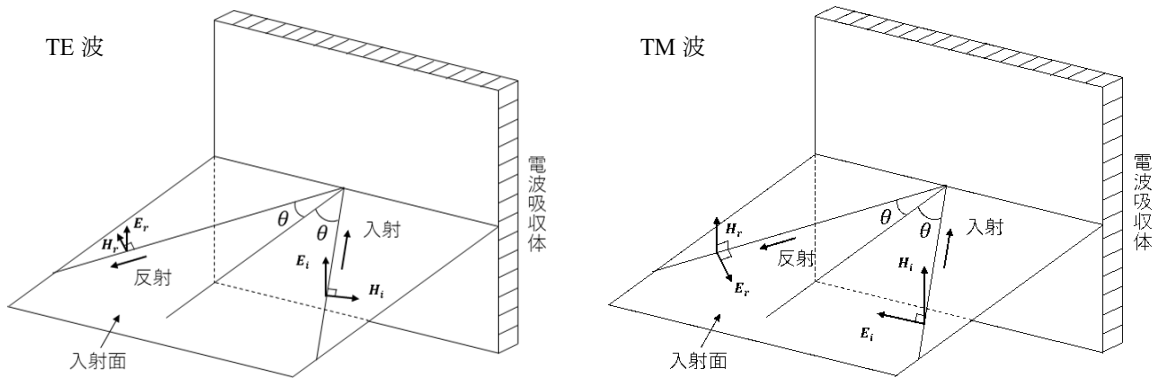


図3 入射電波の偏波の違い

<TE波>

$$\dot{S}_{TE} = \frac{(\dot{Z}_{TE}-1)/\cos\theta}{(\dot{Z}_{TE}+1)/\cos\theta} \quad (3)$$

$$\dot{Z}_{TE} = \frac{\dot{\mu}_r}{\sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta}} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta} \right) \quad (4)$$

<TM波>

$$\dot{S}_{TM} = \frac{\dot{Z}_{TM}-\cos\theta}{\dot{Z}_{TM}+\cos\theta} \quad (5)$$

$$\dot{Z}_{TM} = \frac{\sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta}}{\dot{\epsilon}_r} \left(\tanh j \frac{2\pi d}{\lambda_0} \sqrt{\dot{\epsilon}_r \dot{\mu}_r - \sin^2\theta} \right) \quad (6)$$

式(1)～式(6)より、反射係数から吸収特性を理論的に求めることが可能となる。材料定数測定値から求めた最も吸収量に優れたシートサンプルについて、電波の入射角度に対する吸収特性を評価した。

4. 電波吸収材の温度特性評価

電波吸収材の温度特性を評価するために、図1の測定法に温度制御装置を加えた測定系を図4に示す。図2における金属板の裏面に□150mm、□100mmのラバーヒーター(スリーハイ社SR100)を5箇所貼り付けて加熱した。制御温度は常温から20、30、40、60、80℃とし、各温度での吸収特性を測定した。吸収材の温度は放射温度計(CUSTOM社CT2000N)で吸収材表面の中心部分を測定した。

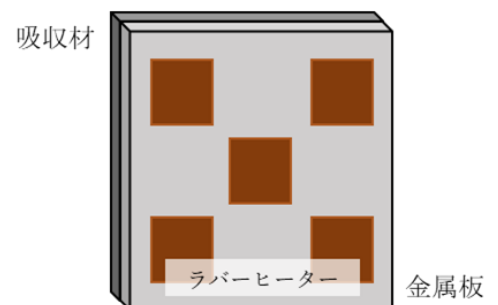


図4 温度制御装置を加えた測定

5. ローカル5Gエリアでの実環境試験

愛媛県産業技術研究所構内に設置されているローカル5G基地局を活用した実環境での吸収特性評価及び通信品質の改善効果を検証した。図5に実環境での吸収特性評価の方法を示す。ハンドヘルドスペクトラムアナライザ（アンリツ社MS2090A）を使用し、吸収材（□800mm）の吸収量を測定した。反射板（アルミ板□1000mm）を設置した場合の測定も行い、受信電力の減衰が吸収材の効果によるものであるかを調査した。

5GではMIMOアンテナのマルチパスを有効利用できる技術によって、通信速度及び安定性の向上を実現している。しかしながら、受信環境次第では特定のスポットにおける通信品質の悪化が確認されており、その原因はマルチパスの電波干渉によるものとされている。本測定では、電波干渉が生じるスポットを特定し、そのスポット付近に吸収材を設置することでマルチパスの減衰を試み、その通信品質を測定した。図6に通信品質の測定方法及び測定スポットを示す。Sub-6帯5G対応のUE（Foxconn社製5Gルーター）を使用して5G通信を行い、ネットワークパフォーマンスの測定するツールiPerf3で、送信したパケットが5Gのローカルネットワーク内のコアで折り返して戻ってくる際のパケットロス率を測定した。

図6の試験は、以下の手順で行った。

- ・①～④のスポットにてパケットロス率を測定した。
- ・パケットロス率が高い特定のスポットで吸収材を設置する方向を変えながら応答時間を測定し、マルチパスの伝搬経路を調査した。
- ・不要なマルチパスの伝搬経路上の反射物付近に吸収材を設置し、応答時間を測定した。

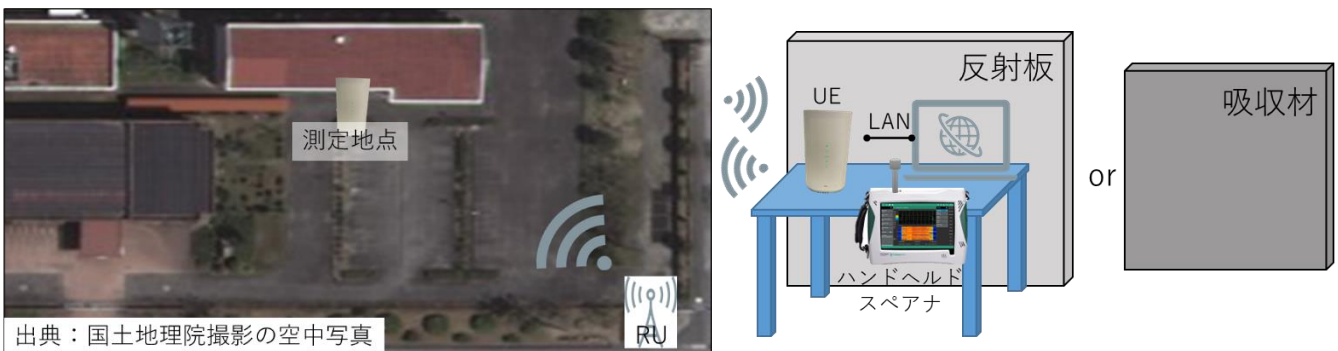


図5 実環境での吸収特性評価

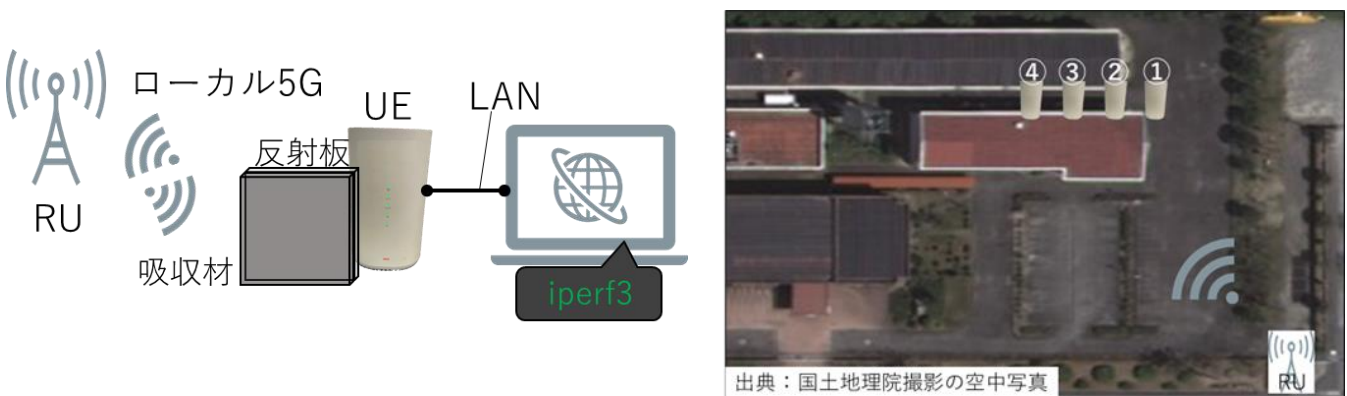


図6 通信品質の測定方法及び測定スポット

結果と考察

1. 電波の入射角度に対する吸収特性

電波吸収材の吸収特性を図1の測定系により電波暗室内で測定した。吸収特性の測定手順は、測定対象である吸収材と同じサイズの金属板をサンプル台に設置し、次に吸収材を同じ位置に設置して同様の測定を行

い、金属板と吸収材との反射波の差から吸収特性を求めた。この測定法では、測定対象である金属板と吸収材からの反射波のみを正確に測定することが重要であり、タイムゲート機能により測定対象からの反射波のみを選択し測定した。入射角度が変更しても変化しないピークが測定対象からの反射であり、送受信アンテナ間での干渉波によるピークや多重反射などの不要な反射波を除くために、今回の測定では 1 ns のゲート幅を設定し、吸収特性を評価した。

図 7 には各入射角度における TE 波の測定結果を、図 8 には TM 波の測定結果を示す。

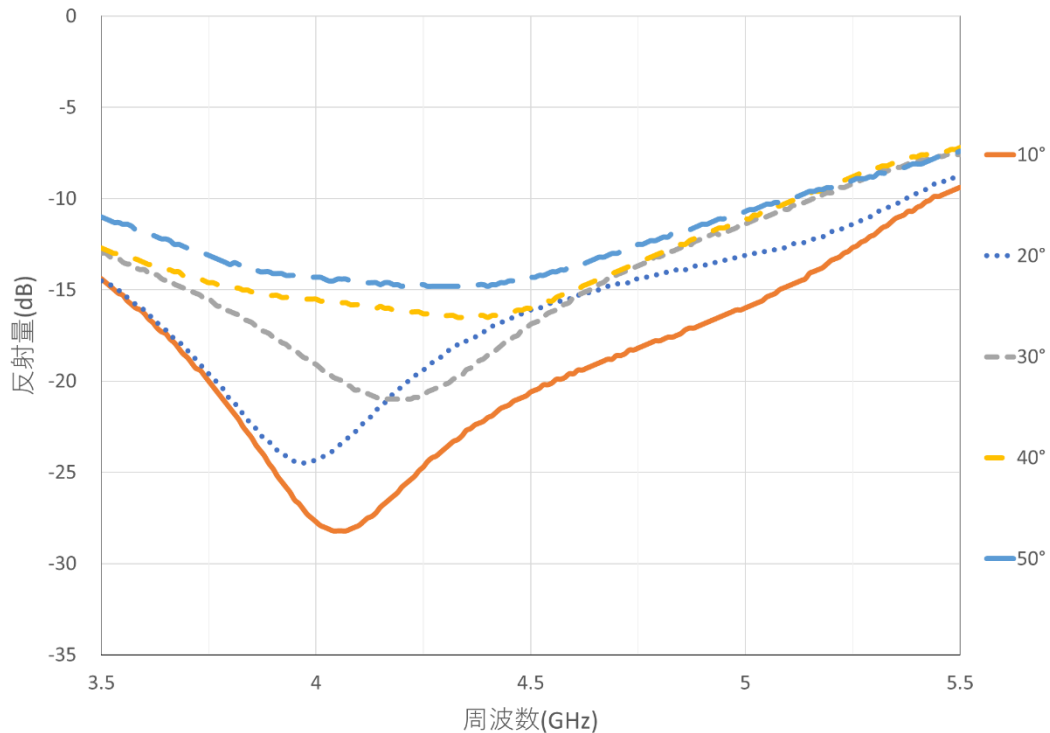


図 7 各入射角度に対する吸収特性 (TE 波)

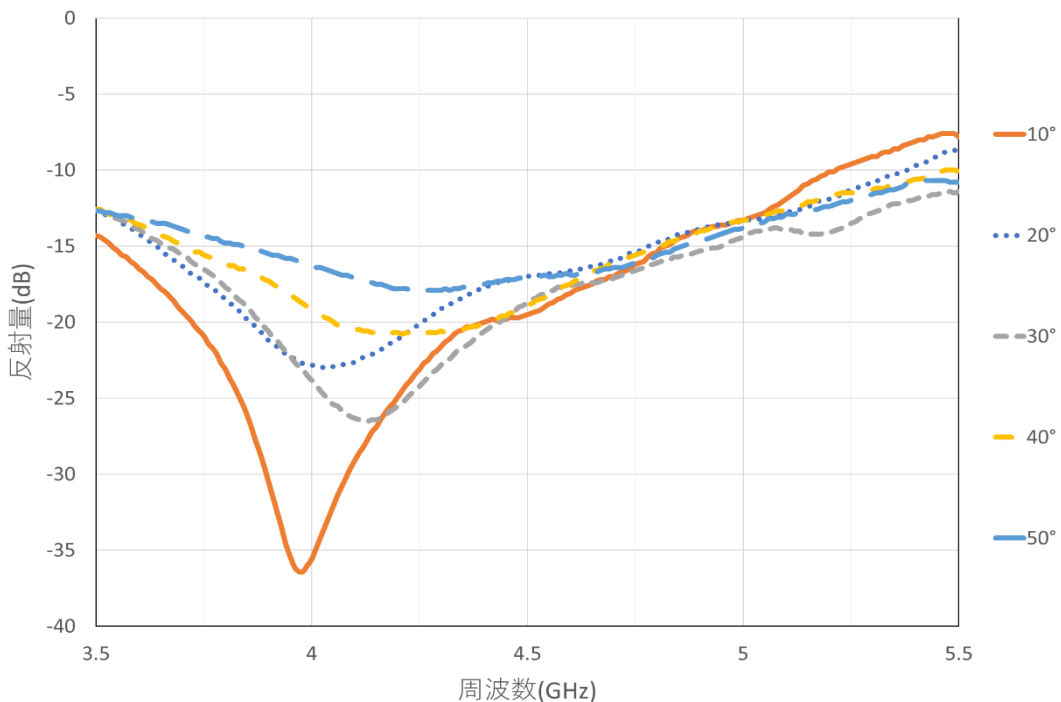


図 8 各入射角度に対する吸収特性 (TM 波)

図 7、8 の結果より、Sub-6 帯の周波数範囲 3.6GHz~4.9GHz において、10dB(電力比 90%)以上の吸収量を確保していることを確認した。TE 波と TM 波ともに、角度が大きくなるにつれて概ね吸収量は減少する傾向にあり、TM 波は TE 波より吸収量が数 dB 程度大きいことが確認された。

2. 電波吸収材の温度特性評価

図9の結果より、温度特性については、吸収量曲線のピーク位置を追ってみると、常温から加熱した場合は、40℃までは吸収量は減少するが15dB以上の十分な吸収量が確認できており、その後ピークは高周波へ遷移し、吸収量は回復する傾向が得られた。この結果、加熱により温度が変わる場合でも5GのSub-6帯（周波数3.6GHz～4.9GHz）において効果的なサンプルであることが確認できた。また、本測定は吸収量が多い入射角度が10°の時のTE波で実施した。

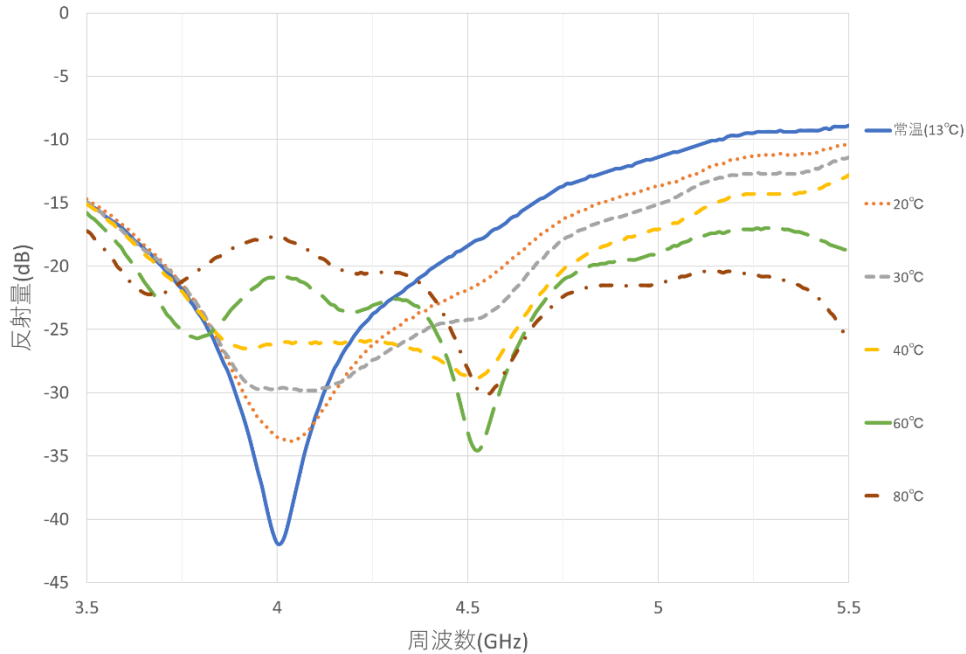


図9 温度変化に対する電波吸収特性

3. ローカル5Gエリアでの実環境試験・吸収特性

図5の方法で、通信中のUE後方からオムニアンテナを取り付けたハンドヘルドスペクトラムアナライザで電力強度を測定した。リアルタイムスペアナ（RTSA）機能を使用し、MaxHoldの値を測定した結果を表1に示す。通常電力強度と吸収材を設置した際の電力強度を比較した結果、本研究で開発した電波吸収材は実環境における5G（Sub-6帯）電波を23dB程度吸収できることを確認できた。また、通常電力強度と反射板を設置した際の電力強度を比較した結果、反射板を設置した際の電力強度では5dB程度強くなった。5G通信を行っていない時の電力強度をRTSA機能で測定したところ、その電力強度はノイズフロアに埋もれる程度に微弱であり、測定値を得られなかった。これらの結果から、本測定で得られた電力強度は5G電波の電力強度であることや、電力強度の増減が電波吸収材の吸収特性や反射板によるものであることが確認することができた。

表1 ハンドヘルドスペアナ測定結果

	リアルタイムスペアナMaxHold値(dBm)		
	通常	反射板	吸収材
電子棟前	-23.12	-17.96	-45.71

干渉スポットの調査のため、図6に示す①～④のスポットにてiPerf3でパケットロス率を測定した結果を表2に示す。通信はUDPの複数ストリームで行い、通信速度はいずれのスポットでも約250Mbpsであった。また、調査エリアは5G電波の届き辛い場所であったため、一定のパケットロス率は許容し、各スポットで30回程度の測定を行い、その平均値を算出した。結果、局所的（□数百mm程度）な電波干渉の発生を確認し、特にスポット②ではパケットロス率が23.29%と他のスポットより15%以上のロスが確認された。また、電波干渉は複数の電波の輻輳（マルチパス）によって生じることが多く、建物や乗り物等、周囲の様々な反射物が影響することから、それらが確認されたスポットは不規則であった。

表 2 iPerf3 でのパケットロス率

		パケットロス率(平均値)
電子棟-機械化学棟	スポット①	6.75
	スポット②	23.29
	スポット③	7.6
	スポット④	7.75

スポット②の周囲でマルチパスの影響を調査した結果、図 10 に示す位置に電波吸収材を設置するとパケットロス率が低くなることが確認された。何も設置していない場合と反射板のみを設置した場合のパケットロス率と比較することで、電波吸収材の効果を確認した。その結果を表 3 に示す。

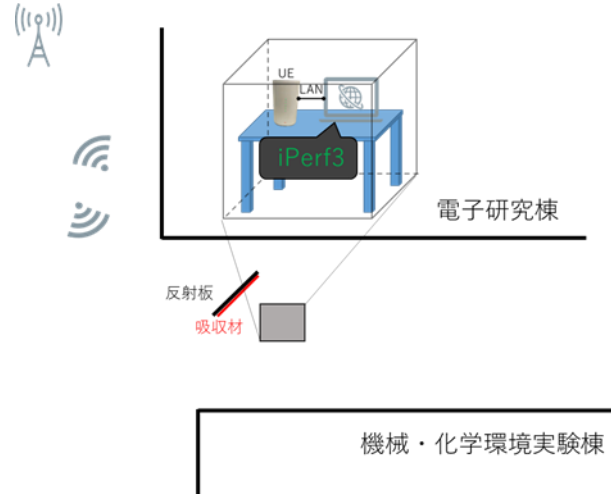


図 10 パケットロス率が低くなるスポットと電波吸収材の設置方法

表 3 吸収材を設置した際のパケットロス率

	パケットロス率(平均値)
ブランク	23.29
反射板のみ	17.71
電波吸収材	8.4

実環境にて、5G 電波に対する吸収材の性能を評価した結果、比較の見通しの良い環境で測定した RSRP 減衰量(吸収量)は 25dB となった。また、応答時間の遅延が見られる環境に対して吸収材を使用した結果、表 3 より吸収材の吸収量は応答時間改善に効果的であることが示された。建物などの影響で電波干渉が生じた場合、吸収材を設置するだけで通信品質の改善が期待できることが確認された。

ま と め

本研究では 5G に対応した電波吸収材の開発とその特性評価及び実環境での有効性について検討し、以下の結果が得られた。

1. 鉄系の材料を混練した吸収材は、Sub-6 帯の吸収特性に有効であることが分かった。電波の入射角度に対して、10 度～50 度のいずれの角度においても、3.6GHz～4.9GHz では 10dB(90%)以上の吸収量を確認できた。
2. 温度特性評価の結果、電波吸収材は常温(13°C)から 80°C と高温になるに従って最大吸収量は減少する傾向が確認された。これは、先行研究⁴⁾や実験時の様子から、温度の変化によって材料定数の変化やシートの厚みの変化が電波吸収量に影響していることが考えられる。一方で、Sub-6 帯の周波数帯域では殆どが 15dB(97%)以上の吸収量であり、温度変化に対する優れた吸収特性を有することが分かった。
3. 実環境測定によって、吸収特性は 5G 電波にも同様の特性を得られることや、電波干渉エリアにおける通信品質(パケットロス率)の改善に有効であることが示された。

文 献

- 1) 倉橋真司,重松博之,加藤秀教,堀内健太郎,西内正樹,松永真由美 : UHF 帯 RFID 対応電波吸収材の開発 (愛媛県工業系研究報告) ,No.46 (2008) .
- 2) 清水康敬,杉浦行,石野健 : 最新電磁波の吸収と遮蔽, 第 2 版, (日経技術図書) ,128-130 (1999) .
- 3) 清家翼,浦元明:5G に対応した電波吸収材の開発 (愛媛県産業技術研究所研究報告) ,No.60 (2022) .
- 4) 倉橋真司,加藤秀教 : ミリ波帯域電波吸収材の性能安定化に関する研究 (第 1 報) (愛媛県工業系研究報告) ,No.45 (2007) .

小型犬向け骨切手術用ブレードの開発

亀岡 啓 竹田真之介 大西章弘*1 松井利康*1 三井一鬼*1 寺野元規*1 宮谷尚文*2

Development of osteotomy blade for small breed dogs

KAMEOKA Kei, TAKEDA Shinnosuke, OHNISHI Akihiro, MATSUI Toshiyasu, MITSUI Ikki
TERANO Motoki and MIYATANI Naofumi

県内企業が製造している人用骨切手術ブレードをベースに、小型犬向けの骨切手術用ブレードを開発するため、刃幅等を小さくするなど改良した平型とクサビ型の2種類のブレードを試作した。これらのブレードは、模擬骨や犬骨の切除試験により、サイズや切除具合も良好であり、従来の手術では一般的に使用するガイドピンも必要ないことがわかった。また、ブレードの耐久性は、豚骨を用いた20回の切除試験により、概ね問題ないことを確認した。

キーワード：人用骨切手術ブレード (MK wedge Blade)、骨切り術、小型犬、膝蓋骨脱臼、3Dプリンター、模擬骨

はじめに

新型コロナウイルスの影響で、外出を控える人が多くなる中、巣ごもり需要の一つとして、ペット関連産業の市場規模が拡大している。そのため、県内企業の技術を活用した競争力の高いペット関連製品の開発が求められている。

前報¹⁾では、人用骨切手術ブレード(ミヤタニ社製 MK wedge Blade 以下「MK ブレード」とあらわす)の、小型犬への適用可能性について検討を行い、小型犬に多い重度の膝蓋骨脱臼症例に対する大腿骨矯正骨切り術への適用可能性が高いことや改良すべき点を明らかにした。

そこで、本研究では、既に製品化済みの MK ブレードに関する知見をベースとして、新たに小型犬向けの骨切手術用ブレードを試作し、犬や豚の骨の切除試験等の評価を行ったので報告する。

実験方法

1. 小型犬向け骨切手術用ブレード形状の検討

前報¹⁾での検討により、人用の MK ブレードは、刃のピッチやヤスリの山が大きいため緻密骨の一部を破損させたり、刃幅が大きいため筋肉組織等に損傷を与えることが分かった。このため、小型犬向けに MK ブレードの刃の幅やピッチを縮小するなどの検討を行った。

2. 手術対象となる犬種の評価

岡山理科大学附属獣医学教育病院(以下動物病院とあらわす)が保有している犬の CT データから、手術で想定される切除部位の大腿骨遠位 1/4 部での骨径を計測した。

なお、計測の対象は、手術の適用が想定される犬種として、トイプードル、ミニチュアダックス、チワワ、ポメラニアン、柴犬とした。



図1 手術対象骨径の計測

*1 岡山理科大学獣医学部 *2 株式会社ミヤタニ
この研究は、「ペット等関連産業参入支援事業」の予算で実施した。

3. 手術対象となる症例から脛骨の STL データの作製

前報¹⁾と同様に、動物病院の症例のうち、手術対象の可能性のある CT 画像データから、画像管理用フリーソフト「3D Slicer」を用いて脛骨部分を抽出し、3D プリンター出力用の STL (Stereolithography) データを作製した。

4. 樹脂造形 3D プリンターによる模擬骨の作製

前報¹⁾と同様に、樹脂造形 3D プリンター (Stratasys 社製 uPrint SE) により、材料に ABS 樹脂を使用して、各 STL データから模擬骨を作製した。模擬骨は切除試験に、新規ブレードはサイズ確認に用いた。なお、模擬骨は密度の異なる 2 種の中埋め方法 (ソリッド、中空：高密度) で作製した。

5. 金属製新規ブレードの作製及び形状検討

前述のブレード設計案に基づき、2 種類のステンレス製ブレードを作製した。これらのブレードを用いて市販模擬骨 (アヴィス社製脛骨 FC) や 3D プリンターで作製した模擬骨の切除試験を実施し、ブレードの形状や使用感について検討した。

6. イヌ解剖体における新規ブレードを用いた切除試験

試作した新規ブレードの小型犬骨切り術への適用性について、岡山理科大学の解剖学実習で使用したビーグル犬解剖体の後肢を切除し、切断面等を観察し評価した。検体は、剥皮及び筋の一部が離断されたものを用いた。矯正骨切り術の常法にしたがって、大腿骨の外側面からアプローチした。

大腿四頭筋 (外側広筋) を頭方に、大腿二頭筋を尾方に牽引・反転し、大腿骨外側面を露出した。手術部位は遠位 1/4 部分の骨幹部を患部と想定し、骨幹部から筋を剥離した後、周囲の筋組織をガーゼで保護した。骨切除は、平型ブレードで大腿骨を径の 1/2 長を切除した後、クサビ型ブレードで矯正角度を形成しながら完全に切除した。なお、切除時にブレードを誘導するためのガイドピンは使用しなかった。

7. 豚骨切除による摩耗試験

(1) 刃先観察による評価

2 種類の新規ブレードの耐久性は、豚骨を各々 20 回切除して評価した。なお、切除は、小型犬の骨を想定し、豚骨を約 10mm の深さまで切除した場合を 1 回とし、ペリスタリックポンプ (IWAKI 社製 PST110) の最大流速 20ml/min. で注水を行いながら実施した (図 2)。ブレードの摩耗具合は、デジタルマイクロスコープ (ハイロックス社製 KH-8700) を用いて、使用前と 5 回、10 回、20 回切除後のブレードの刃先を観察、比較した (図 3)。なお、観察には、(2) 質量測定による評価用に洗浄・乾燥したブレードを使用した。



図 2 豚骨切除の様子



図 3 デジタルマイクロスコープ

(2) 質量測定による評価

吉田らは、人骨用ドリルの摩耗性は、使用前後のドリルの質量変化により評価できることが報告している²⁾。そこで、この方法を参考に、平型及びクサビ型の 2 種類のブレードについて、使用前と豚骨を 5 回、10 回、20 回切除後の質量を測定した。なお、測定用ブレードは、水洗後にアセトンで 10 分間超音波洗浄を行い、105°C で 10 分乾燥した後、デシケータ中で 20 分放冷して、質量を測定した。

結果と考察

1. 小型犬向け骨切り手術用ブレード形状の検討

前報¹⁾での検討結果から、小型犬向け骨切手術用ブレードは、MKブレードに比べ刃の幅等を小さくする必要があることが分かった。そこで、刃の幅やピッチを半分程度に小さくするとともに、平型とクサビ型の2種類のブレードを考案した(図4)。

2種類のブレードの使用法として、平型ブレードで骨表面の硬い部分を切除した後、症例に適した角度を持つクサビ型ブレードで切除する方法を考えた。この方法により、骨へのダメージが軽減されて滑らかな切断面が得られることが期待できる。

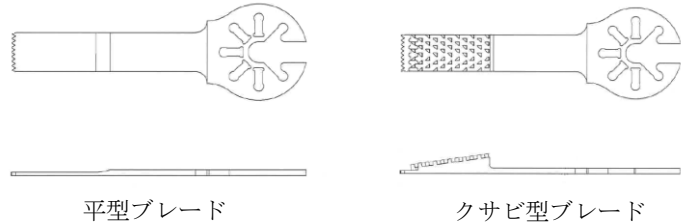


図4 新規ブレード設計案

2. 手術対象犬種の評価

手術適用が想定される犬種について、動物病院が保有するCTデータから切除部位の大腿骨径を計測した。

表1 手術適用犬種のサイズ

犬種	サンプル数	平均体重 (kg)	大腿骨遠位1/4 中央値 (mm)	大腿骨遠位1/4 最小値 (mm)	大腿骨遠位1/4 最大値 (mm)
T.プードル	13	4.05	7.4	6.0	8.8
M.ダックス	9	5.11	10.3	8.5	12.1
チワワ	4	4.12	7.3	5.6	9.0
ポメラニアン	3	3.91	6.5	5.0	8.0
柴犬	3	9.39	10.2	9.0	11.4

計測の結果、大腿骨の遠位1/4部における骨径中央値は、トイプードル7.4mm、ミニチュアダックス10.3mmであった。チワワ及びポメラニアンはトイプードルに近値を、柴犬はミニチュアダックスに近値を示した。試作ブレードの刃幅を考慮して、5kg以上のミニチュアダックスや柴犬で臨床試験を始めることが望ましいとの結論を得た。

3. 動物病院の症例CTデータから模擬骨の作製

前報¹⁾と同様に、動物病院の症例のうち、手術対象の可能性がある2症例について、画像管理用ソフト3D Slicerを用いて、CTデータから対象骨を抽出しSTLデータに変換を行った。3D Slicerに取込んだ編集した3Dモデルから赤丸で示す対象大腿骨を抽出し、そのデータから3Dプリンターで作製した模擬骨を示す(図5)。

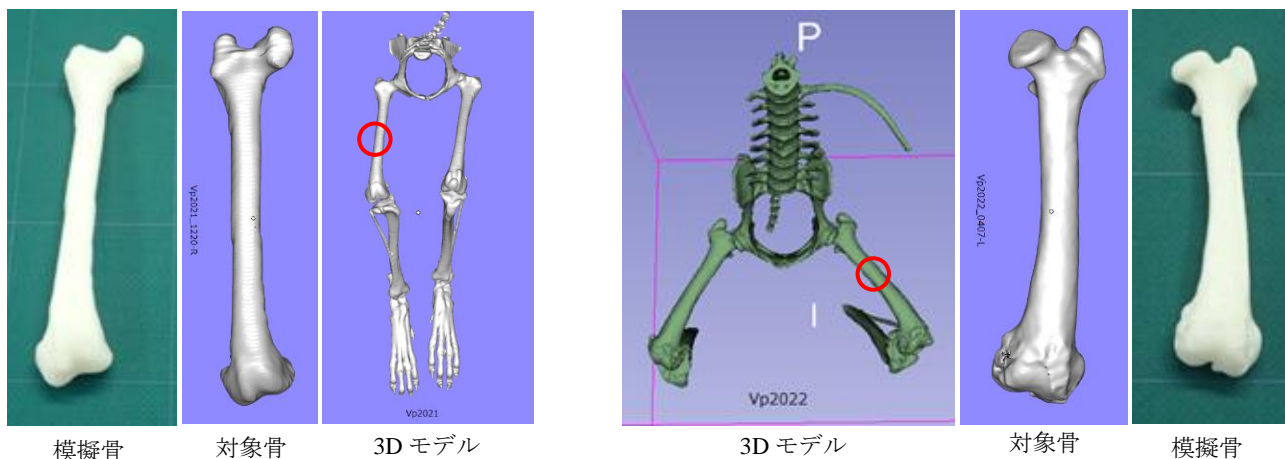


図5 3D Slicerで抽出した手術対象3Dモデル及び模擬骨

密度が異なる2種の中埋め方法（ソリッド、中空：高密度）で作製した模擬骨を用いて、後述の金属製新規ブレードで切除試験を行った。術者の操作感覚として、緻密骨・髓腔がなく均一なため切除時の圧力が一定など実物骨と異なる面があった。また、中埋め方法の違いについては、ソリッドの方が中空：高密度に比べ、切除時に発生する熱による樹脂の歪が少なく良好であった。

模擬骨を使用することで、ブレードを用いた骨切り術の操作が一通り再現できるため、実際の疾患モデルにおける切断実験やブレード切除角の術前検討への活用が期待できることが明らかになった。

3. 金属製ブレードの作製

設計案に基づきステンレス製の平型ブレードとクサビ型ブレードを試作した。

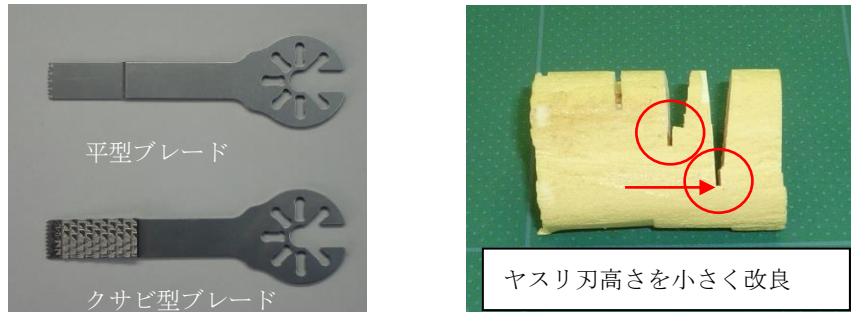


図6 金属製ブレード及び市販模擬骨切断面

これらのブレードを用いて市販模擬骨の切断試験を実施した結果、滑らかな切断面が得られることがわかった。しかし、クサビ型ブレードを用いた場合は、先端の刃先とヤスリ刃の間に段差が生じることが判明した(図6)。このため、ヤスリ部分の高さを小さくする改良を行い、再度、市販模擬骨の切断試験を行った結果、段差部分はほぼ解消されることがわかった。実際の手術においてもほぼ問題ない程度であると考えられる。

4. 新規ブレードを用いたイヌ解剖体による手術検討

ビーグル解剖体において、試作品のクサビ型ブレードを用いて手術検討を行なった。刃先の改良で切除が円滑になったため、従来必要であったガイドピンが不要となった。さらに筋の剥離後、周囲をガーゼで保護することで、課題であった軟部組織の損傷を改善できた(図7)。また、肉眼解剖による切除後の検討では、切除部の骨破折が明瞭に改善され、切除断端どうしの適合も良好であった。



図7 イヌ解剖体による手術検討

5. 豚骨切除による摩耗試験

ブレードの耐久性を評価するために、平型ブレード及びクサビ型ブレードを用いて、各々、豚骨を20回切除して、ブレードの刃先観察及び質量を測定して摩耗状況を調べた。

(1) 刃先観察による評価

図8に示すように、平型ブレードやクサビ型ブレードの刃先に番号を付け、使用前と豚骨を5回、10回、20回切除した後に、各刃先についてデジタルマイクロスコープで拡大して観察を行った。また、クサビ型ブレードについては、ヤスリ刃も同様に観察した。

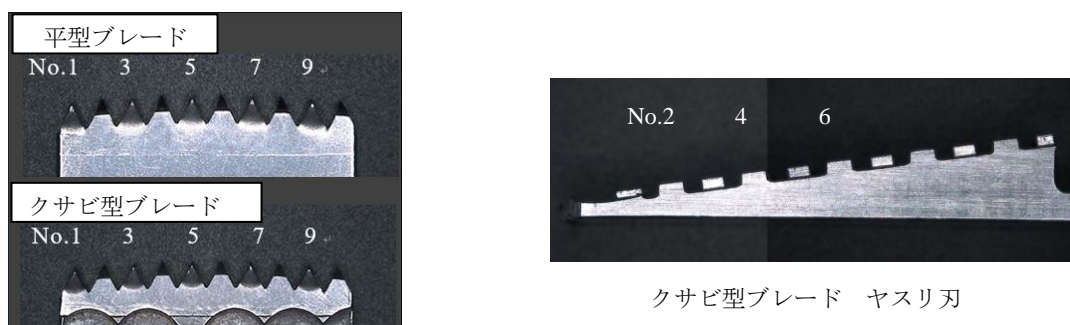


図8 観察対象とした各ブレードの刃先及びヤスリ刃

図9に、平型ブレードの使用前、豚骨を使用前と5回、10回、20回切除した後のNo1からNo9までの刃先の拡大画像を示す。これらの画像から、すべての刃先において、豚骨を20回切除しても顕著な損傷は認められなかった。

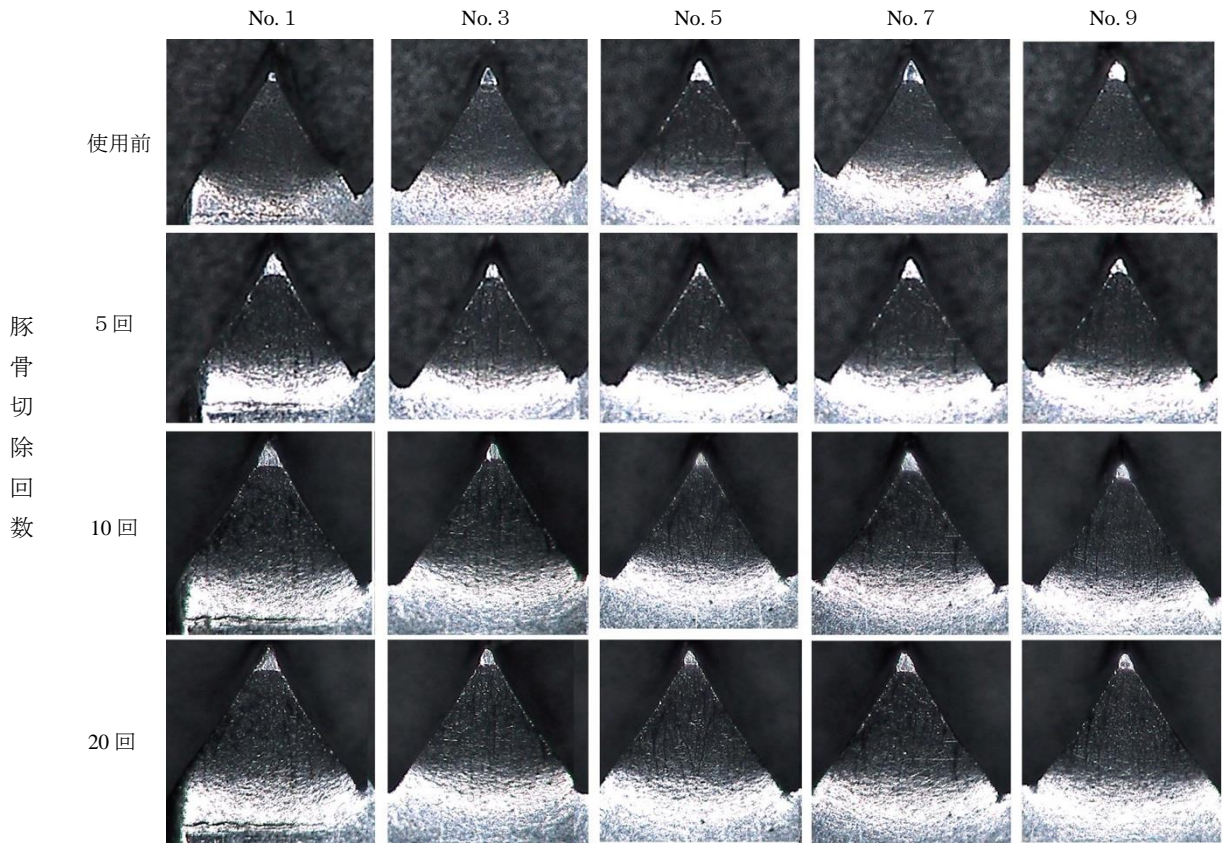


図9 平型ブレードの豚骨切除後の刃先の拡大画像（×40）

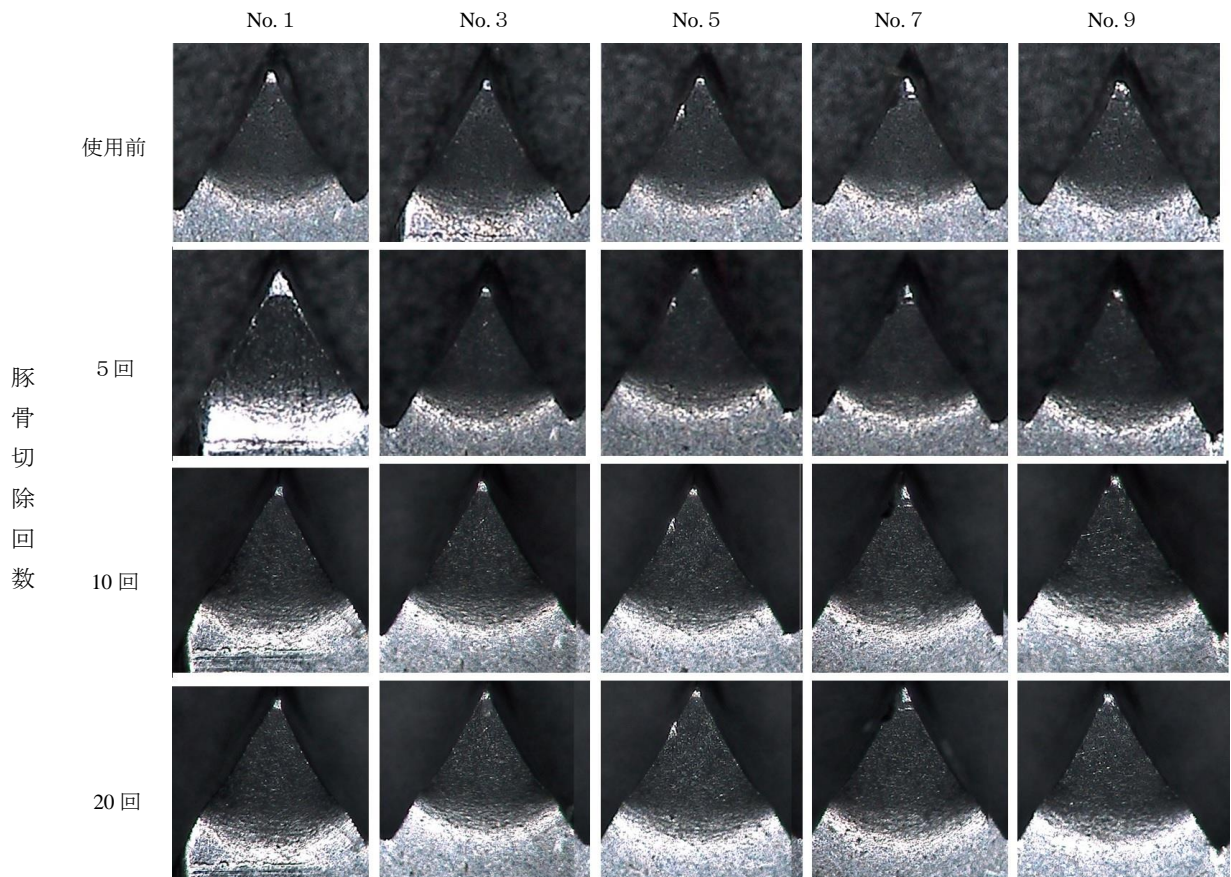


図10 クサビ型ブレードの豚骨切除後の刃先の拡大画像（×40）

図 10 にクサビ型ブレードの刃先の拡大画像を示す。No. 1 の刃先は 10 回以上の切除回数で、若干右に曲がっている様子が確認できた。これは豚骨を切除することによって少し変形したものと考えられる。しかし、他の刃先では特に変形は認められなかった。

図 11 にクサビ型ブレードのヤスリ刃を横から観察した拡大画像を示す。実際に使用する犬骨を想定して、豚骨を 10mm 程度切除した試験を行い No. 6 より上のヤスリ部分は使用しなかったため、観察は No. 2、4、6 で実施した。これらの画像から、特に変形や損傷は認められなかった。

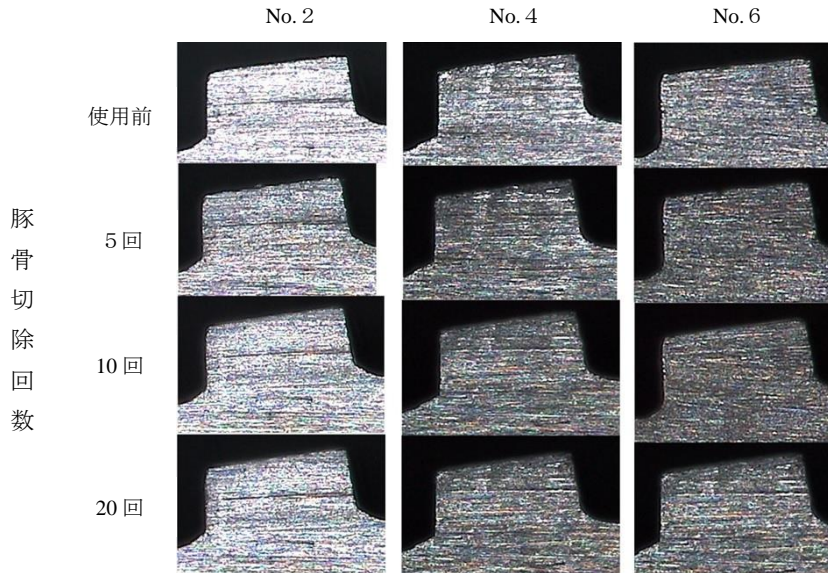


図 11 クサビ型ブレードの豚骨切除後のヤスリ刃の拡大画像（×40）

豚骨切除による耐久性試験を実施した結果、今回試作した両ブレードは、ともに著しい変形は認められず、切除回数を増やしても良好な切除が可能であった。

(2) 質量測定による評価

平型ブレード及びクサビ型ブレードについて、使用前と豚骨を 5 回、10 回、20 回切除した時の各ブレードの質量を表 2 に示す。表 2 から、豚骨を 20 回切除した場合でも平型ブレード、クサビ型ブレードともに、有意な質量変化は認められなかった。

参考文献では、ステンレス製ドリルを用いて、市販模擬骨の穿孔試験を実施し数 mg の質量変化を確認できている。評価条件は異なるものの、今回質量変化が認められなかったことは、試作ブレードの耐久性が高かったためと評価することができる。

これらの結果から、両ブレードは、実際に犬の骨切手術を実施する場合においても、繰り返し利用が可能な優れた耐久性を有していると考えられる。

本研究において、優れた骨切除機能を有し、耐久性も優れた 2 種類の小型犬向け骨切手術用ブレードを開発することができた。本ブレードを用いることで、熟練度に関わらず適切な手術が可能となることが期待できる。

今後は、多くの臨床試験で使用実績を積み重ねて製品化に繋げていきたい。

表 2 豚骨切除後のブレード質量

切除回数	質量 (g)	
	平型ブレード	クサビ型ブレード
使用前	8.7190	10.9378
5	8.7191	10.9379
10	8.7188	10.9376
20	8.7191	10.9376

ま と め

小型犬向け骨切手術用ブレードの開発について検討した結果、以下の成果が得られた。

1. 人用 MK ブレードの刃幅やピッチ等を改良し、小型犬向けの 2 種類の新規ブレードを試作した。
2. 症例 CT データから 3D プリンターで造形した模擬骨は、ブレード切除角の確認や切断実験への利用が期待できる。
3. 新規ブレードを用いたイヌ解剖体の切除試験により、骨切除時の破損も無く、滑らかな切断面を持ち適合も良好であった。また、骨周辺の筋肉組織等の損傷もガーゼによる保護で抑制できることがわかった。
4. 豚骨の切除試験により、新規ブレードは複数回の利用が可能な耐久性を有していることがわかった。

文 献

- 1) 八塚直紀,竹田真之介,大西章弘,松井利康,三井一鬼：人用骨切手術ブレードの小型犬への適用可能性の検討, 愛媛産技研研究報告,p14-19,(2022).
- 2) 吉田光,清水大暉,寺野元規,金枝敏明:骨用ドリルの穿孔性能に及ぼす刃先形状ならびに DLC コーティングの影響,精密工学会中四国支部・九州支部共催岡山地方講演会,p101-102(2021).

～エネルギーの地産地消～

省エネルギーで製造したバイオ燃料（BCF）を高配合した
重油代替燃料の開発

安達春樹 井門良介 立川京介* 高橋 真**

Development of heavy oil alternative fuel using bio clean fuel (BCF)

ADACHI Haruki, IMON Ryosuke, TATSUKAWA Keisuke and TAKAHASHI Shin

愛媛県内で廃棄されている廃食油から極力エネルギーを使わずに製造したバイオ燃料である BCF(バイオクリーンフューエル)を重油代替燃料として活用するため、重油への最大配合率の検討を行った。検討の結果、A 重油の基準を満たす最大配合率は約 80%であることが分かった。また、BCF 混合重油代替燃料の燃焼試験では、CO₂ だけでなく SO_x 及び NO_x の環境負荷低減についても期待できることが分かった。

キーワード：BCF(バイオクリーンフューエル)、重油代替燃料、てんぷら油、カーボンニュートラル、SO_x、NO_x

はじめに

西日本豪雨など気候変動による異常気象が身近なところまで迫っている中、日本政府は対策の 1 つに 2050 年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、「カーボンニュートラル」を目指すことを宣言している^{1,2)}。カーボンニュートラルの実現には石油燃料からの脱却が不可欠であるが、現状では、自動車の燃料（ガソリン）や工場で使用するボイラーの燃料（重油）など、石油由来の燃料があらゆるところで使用されている。

そのような背景の中、エコバイオ（株）では、地域のレストランやホテル、家庭から廃棄される廃食油を原料に、沈殿やろ過など、極力エネルギーを使わずに製造したバイオ燃料 BCF（バイオクリーンフューエル）を製造しており、近年、注目が集まっている。この BCF は、重油と混合することで重油代替燃料として利用可能であるものの、様々な廃食油の混合物であり、エネルギーをかけた前処理を行っていないためロット間のバラつきがある。そのため、重油へ高配合した場合、重油の規格基準（JIS K 2205）を達成できない可能性がある。上記理由から、BCF を重油へ高配合したいニーズはあるものの、経験的に配合率は 30%程度としている。

そこで、本研究では、BCF を重油へ高配合した環境に優しい重油代替燃料を製造することを目的に、劣化が少ないと思われる家庭から回収した廃食油のみで製造した BCF（家庭系 BCF）と劣化の進んでいると思われるレストランやホテルから回収した廃食油のみで製造した BCF（事業系 BCF）の重油規格基準値を分析し、測定値の幅を比較することでロットによるバラつきを定量的に評価した。また、重油代替燃料として使用可能か評価するため、ロータリーガスバーナーによる燃焼試験及び排出ガスの測定を行った。

実験方法

1. 試料

ロット間のバラつきを評価するため、家庭系 BCF と事業系 BCF の 2 系統に分け、エコバイオ(株)にて BCF の製造を行った。家庭系 BCF については県内に設置した「使用済み天ぷら油回収 BOX」よ

*エコバイオ株式会社**愛媛大学大学院農学研究科
この研究は、「R4 産学官連携共同研究開発事業」の予算で実施した。

り回収した廃食油を、事業系 BCF については県内のレストランやホテル等より回収した廃食油を用い、それぞれ約 800 L を混合・均質化し、BCF を製造した。

2. 試験項目

A 重油の規格基準 (JIS K 2205) は、水分 (JIS K 2275 準拠)、残留炭素分 (JIS K 2270 準拠)、灰分 (JIS K 2272 準拠)、硫黄分 (JIS K 2541 準拠)、引火点 (JIS K 2265 準拠)、動粘度について測定を行った。動粘度は、下記式 (1) の関係があることから、密度及び粘度の測定値から計算により算出した。密度は標準比重計を、粘度は毛細管粘度計と同等程度の精度³⁾がある B 型粘度計 (DV-I Prime 英弘精機株式会社) を用い分析を行った。

また、その他に発熱量 (JIS K 2279 準拠)、酸価 (衛生試験法・注解 2015 準拠) についても測定を行った。

動粘度の換算式

$$\text{動粘度 (cSt)} = \text{粘度 (mPa} \cdot \text{s)} / \text{密度 (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

3. 燃焼試験

ロータリーガスバーナー (ニューコロナ株式会社 型式 RT24) を使用し、燃焼試験を行った。本研究で用いたロータリーガスバーナーの送油方式は自然流下式のため、燃料を設置する高さは地上より約 1 m とし、モーター回転数は 4000rpm、燃料消費量 (最大 24L/h) については 20 段階中 8～13 へ適宜量を変更し試験を実施した。また、同時に排出ガス中の NO_x 及び SO_x について排出ガス分析装置 (ホダカ株式会社 型式 HT1300ZE) を用い測定を行った。

50%家庭系 BCF 及び 50%事業系 BCF については、A 重油及び BCF を 1 対 1 の割合で混合し作製した。100%BCF の燃焼試験は、燃料温度を上げることで動粘度が大幅に下がることから、燃焼前に約 60℃ に加温し実施した。

結果と考察

1. 酸価及び A 重油規格基準に関わる分析結果

BCF の劣化度合いを調査するため、家庭系 BCF および事業系 BCF の酸価の値を測定した。酸価は、油の劣化度合いを示す指標であり、劣化が進むにつれて値が上昇する。食品衛生法では、即席めん中に含まれる油脂の酸価は 3mg/g を超えてはならないと定められている。測定の結果、家庭系 BCF の酸価は 0.62mg/g、事業系 BCF の酸価は 2.9mg/g であり、事業系の廃食油は劣化がかなり進んでいることが明らかとなった。

製造した BCF の A 重油規格基準値を調査するため、家庭系及び事業系の BCF について、発熱量、引火点、残留炭素分、灰分、硫黄分、動粘度の分析を行った。測定の結果、残留炭素、灰分、硫黄分、引火点については、A 重油規格基準を満たす結果であった (表 1)。BCF の引火点については、A 重油と比較した場合 164℃ 以上高く、そのまま燃料として燃焼させる場合、着火時は保温するなど、燃料の温度を上げる必要があることが分かった。これは、一般に家庭用サラダ油やてんぷら油の引火点は 250℃ 程度と言われており、BCF を構成する油種の主成分であるオレイン酸やリノール酸の引火点が 189℃ (オレイン酸)、110℃ (リノール酸) と A 重油よりも高いことに由来している^{5,6)}。

表 1 家庭系及び事業系 BCF の酸価及び各 A 重油規格基準測定結果

項目	酸価 (mg/g)	発熱量 (J/g)	残留炭素分 (質量%)	灰分 (質量%)	硫黄分 (質量%)	引火点 (℃)	水分 (容量%)
家庭系BCF	0.62	39000	0.43	0.0062	0.0011	242	0.045
事業系BCF	2.9	39000	0.57	0.0087	0.0010	252	0.050
A重油 基準	-	-	4以下	0.05以下	0.5以下	60以上	0.3以下

密度と粘度の測定を行い、(1)の換算式より動粘度の算出を行った(図1, 2, 3)。50℃におけるBCFの動粘度は、家庭系BCFは26.1cSt、事業系BCFは26.9cStとA重油の規格基準を満たさなかった(A重油基準は50℃で20cSt以下)。そのため、A重油を用いてBCF配合率を90%、80%と希釈したサンプルの密度及び粘度を測定し、動粘度を算出した。その結果、80%BCFでは、50℃における家庭系BCFの動粘度は18.3cSt、事業系BCFの動粘度は19.1cStとA重油規格基準値を満たす結果となった(図3)。以上の結果より、BCFを重油代替燃料として使用する場合、律速となる項目は動粘度であることが分かった。また、動粘度を基準とした場合、BCFの最大配合量は、本研究で使用したA重油を用いた場合80%程度であることが分かった。

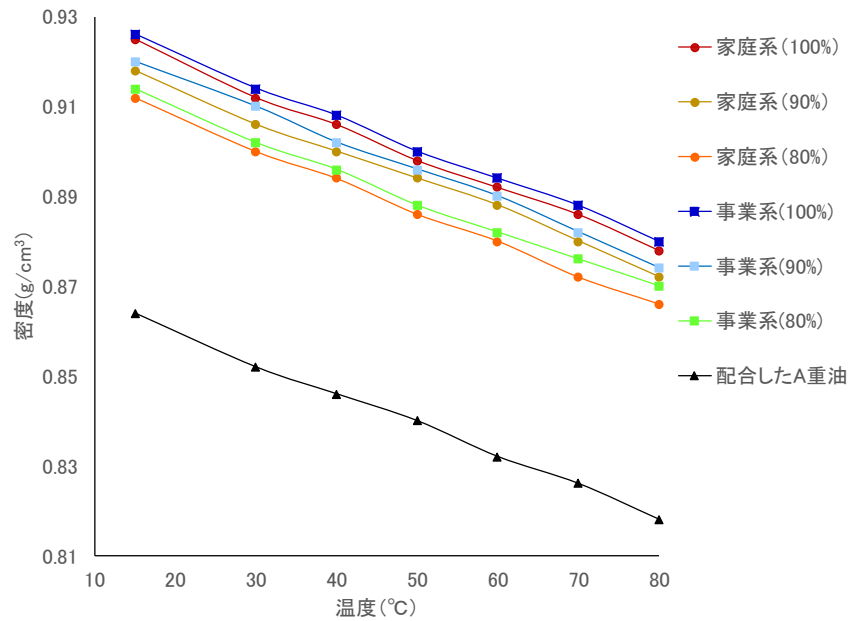


図1 各燃料の温度と密度の関係

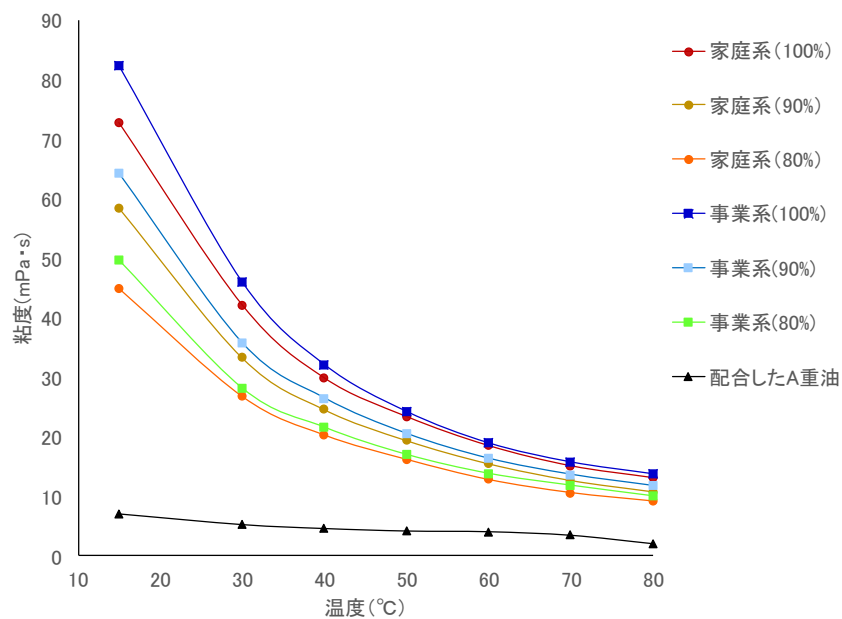


図2 各燃料の温度と粘度の関係

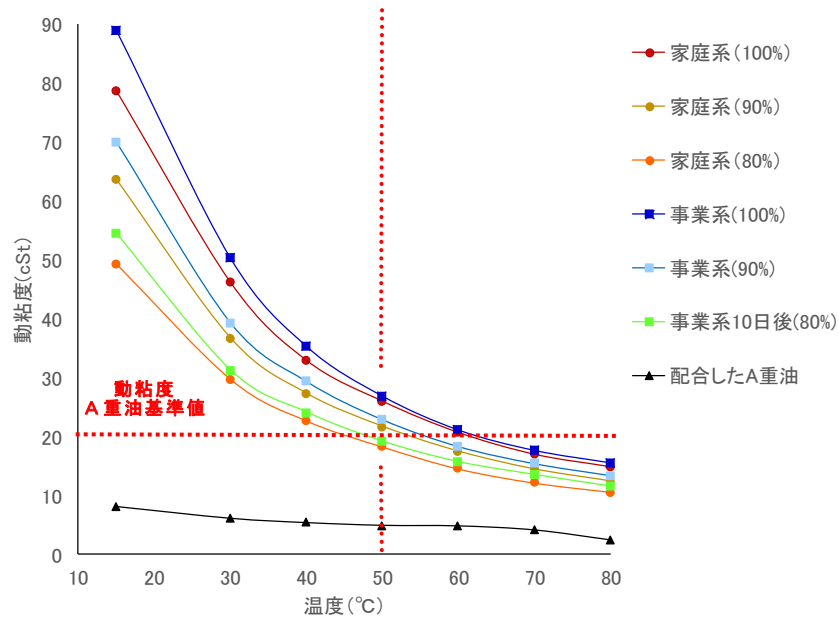


図3 各燃料の温度と動粘度の関係

2. 実機による燃焼試験

50%家庭系及び事業系 BCF について燃焼試験を行った結果、常温の燃料のまま点火しようとした場合、バーナーに火がつかなかった。50%家庭系及び事業系 BCF の引火点を測定したところ、87°Cであったことから、引火点が高いことや粘度が高く燃料がミスト状になりにくいことが原因と推察された。そのため、はじめに A 重油で暖気運転を実施し、バーナー周辺の温度を上昇後、燃料を切りかえる方法を試みた。その結果、50%家庭系 BCF については、A 重油で着火後、約 10 分暖気運転し、その後、油量を約 10% 上げ、燃料を切りかえることで燃焼した。50%事業系 BCF 燃料についても、上記試験実施後に切り替えることで同様に燃焼した。

100%家庭系 BCF については、50%BCF (家庭系) にて約 10 分暖気運転後、そのまま切り替えることにより燃焼した。燃料の消費量については、粘度が高いため、50%BCF 燃料の半分程度となったものの、炎は維持されていた。そのため、実際に A 重油と同程度の火力を維持するためには、油量及び空気量を上げるか、燃料をさらに加温し、粘度を下げる必要があることが分かった。

100%事業系 BCF については、同様に試験を実施した結果、50%BCF (家庭系) で暖気運転後、さらに油量を約 15% 上げることで炎を維持できた。

以上の結果より、BCF を加温、A 重油で着火後、暖気運転し、段階的な燃料の切りが必要であるものの、家庭系・事業系両系統の BCF とともに、100%濃度においても重油代替燃料として使用可能であることが分かった。

3. 燃焼試験時の排出ガス試験

燃焼試験時に図 4 のように簡易的な排出ガス分析装置を組み立て、NO_x 及び SO_x の分析を行った。分析の結果、A 重油と比較した場合、50%BCF 燃料は NO_x 濃度が低下するものの、100%BCF の場合は NO_x 濃度が高くなった (表 2)。生成される NO_x には空気中の窒素と酸素が高温状態になって発生するサーマル NO_x と燃料中の窒素分が燃焼中に酸化され発生し、燃焼領域での酸素濃度が高いほど発生するフューエル NO_x がある⁷⁾。サーマル NO_x は温度が 1500°C 以上になると急激に増加することが報告されているが⁸⁾、100%BCF では、燃焼時の排出ガス温度は A 重油を燃焼させた場合よりも低く、排出ガス中の酸素濃度が高くなっていることから、燃料中の窒素分が空気中の酸素により酸化され発生したフューエル NO_x が若干増加したものと推察される。一方、大気汚染防止法 (ボイラーの規模、1 万 m³N 未満) で定められている NO_x 排出基準値は、酸素濃度 4% 換算値にて 180 ppm 未満であり、その値と比べると十分低い結果であった。

SO_x については、A 重油と比較した結果、BCF を混合すればするほど数値が下がる結果であった (表

2)。一方、硫黄分の含有量から、本来であれば 100%BCF の燃焼で SOx はほとんど発生しないと思われるが、本研究では、暖気運転により 100%BCF 燃焼前に A 重油を燃焼させ、着火や暖気運転の作業を行っており、完全に燃焼しきっていない A 重油の硫黄分が加算されている可能性が推察された。



図4 排ガス分析装置 (左 寸法図 右 写真)

表2 燃焼試験時の NOx 及び SOx 濃度

項目	燃焼量 (L/h)	NOx (ppm)		O ₂ (%)	SO ₂ (ppm)	排ガス温度 (°C)	周囲温度 (°C)
		O ₂ 0%	O ₂ 4%				
A重油	7.3	114	92	2.0	274	162	9.0
家庭系50%+A重油50%	7.0	78	63	8.2	122	111	9.0
事業系50%+A重油50%	7.0	88	71	8.4	134	128	9.0
100%BCF(家庭系)	3.6	91	73	13	58	57	8.5
100%BCF(事業系)	4.1	108	87	13	65	58	8.5
備考		大気汚染防止法 基準値180ppm (ボイラーの規模、 1万m ³ N未満)4%O ₂ 換算					

まとめ

BCF を重油へ高配合することを目的に、重油規格基準の分析及びロータリーガスバーナーによる燃焼試験を行った結果、以下のことが分かった。

1. BCF の A 重油規格基準について試験を行った結果、動粘度が規格基準を満たすための律速となることが明らかとなった。
2. 動粘度について、今回用いた A 重油の場合、最大約 80%の割合で混合することで基準を満たすことが確認できた。
3. BCF 混合燃料の燃焼試験の結果、CO₂ だけでなく SOx 及び NOx の環境負荷の低減についても期待できることが分かった。

文献

- 1)内閣官房 国・地方脱炭素実現会議 地域脱炭素ロードマップ ～地方からはじまる、次の時代への移行戦略～ P1(2021).
- 2)環境省 脱炭素ポータル https://ondankataisaku.env.go.jp/carbon_neutral/about/.
- 3)小野山益弘, 佐藤武司 Brookfield 型回転粘度計による石油類の粘度測定法 石油学会誌第 8 巻第 4 号 P25-P28(1965).
- 4)戸谷洋一郎 油脂成分の試験・分析法 オレオサイエンス 第 1 巻第 6 P63-P71(2001).

- 5)池上詢 バイオディーゼルハンドブック～地球温暖化防止と循環型社会の形成に向けて～ P11 (2007).
- 6)八島正明, 水谷高彰 安全工学 業務用生ごみ処理施設の爆発災害 その2 : 測定—Vol.49 No.2 (2010).
- 7)一社海外環境協力センター (現環境省委託) 大気環境技術研修マニュアル総論 7.8 燃料改善による NO_x 対策 P150-P152(1998).
- 8)松下晴樹, 福田尚倫, 川田一輝, 大下伸浩 廃棄物燃焼における NO_x の生成挙動解析～三次元素反応解析モデルの構築～日鉄エンジニアリング技報 Vol. 11 P6～P7(2020).

「さくらひめ」の花から分離した酵母による 清酒の実施醸造試験

宮岡俊輔 中村 仁*

Plant-scale Sake brewing with Sake type yeasts isolated from flowers of 'SAKURAHIME'

MIYAOKA Shunsuke and NAKAMURA Hitoshi

筆者らは前報¹⁾において、地域独自性の強い清酒開発のため、Yeastcidin 添加麴汁培地を用いて愛媛県特産「さくらひめ」の花から清酒タイプ酵母の分離を行い、4株の優良酵母を得た。同様に Yeastcidin 添加麴汁培地を用いて東京農業大学で分離した4株を加え、計8株について愛媛県内企業5社で実地醸造試験を行い、その醸造適性を検討し、実用的にも優れた特性を有する4株の清酒タイプ酵母を選抜することができた。

キーワード：清酒、集積培養、抗菌性物質・Yeastcidin、酵母、麴菌、実地醸造、さくらひめ、花

はじめに

自然界から個性豊かな酵母を分離利用することは、製品の個性化やテロワールの構築に寄与すると考えられ、様々な取り組みが行われているが^{2)~7)}、清酒醪において高いアルコール生成を示す酵母の取得は容易ではない。東京農業大学のグループは、麴菌が産生する抗菌性物質・Yeastcidin について研究を行い、この物質は多くの酵母の生育を抑制するが、清酒酵母の未成育を抑制しないことを発見した^{8)~9)}。筆者らも前報において、Yeastcidin が清酒酵母の生育は阻害しないが、ワイン酵母およびビール酵母の生育は阻害することを改めて確認した。さらに穂坂らは^{9)~11)} これを利用して清酒用酵母の分離に成功している。

また、さくらひめは開花時期が限られているため、さくらひめの切り花および鉢植えについて開花後2週間程度県内蔵元等で保管後、花を採取し、冷蔵保存および10%グリセリン溶液中で-80℃凍結保存を行い、酵母の採取源として凍結保存が有効であることを見いだした。

これら保存した花を用いて、Yeastcidin 添加麴汁培地で集積培養したところ、13本で泡立ちと糖度低下がみられ、これら培養液から TTC 着色性により選抜し、30株の微生物を得た。この30株について総米150gの清酒小仕込み試験を実施したところ、6株は発酵性が低かったが、24株で協会9号酵母(日本醸造協会)と同程度の発酵性を示した。Yeastcidin を集積培養に使用することで清酒タイプ酵母が効率的に分離できたものと考えられる。香気成分生産能や酵母増殖能、製成酒の成分等を比較検討し、優良酵母4株を選抜した。

そこで、これら酵母の実用化を目的として、同様に Yeastcidin 添加麴汁培地を用いて東京農業大学で分離した4株を加え、計8株について愛媛県内企業5社で実地醸造試験を行い、その醸造適性を検討したので、その結果について報告する。

実験方法

1. 供試酵母

前報¹⁾で分離したさくらひめ酵母、Sa-16、-17、-24および-27の4株、東京農業大学で分離した、ESH519-22、-23、-24および-53の4株のあわせて8株を用いた。

※ (現)愛媛県庁経済労働部産業創出課
この研究は、「えひめ香る地酒商品化・プロモーション促進事業」の予算で実施した。

2. キラー性試験

久保らの方法¹²⁾により測定した。すなわち、0.003%メチレンブルーを添加した TTC 下層培地にきょうかい9号酵母を 10^6 個塗抹し、さらに分離酵母を植菌した後、28℃で培養した。24時間後に微小なコロニーが培地一面に生じた際に現れる分離酵母周辺のクリアゾーンを観察した。

3. 糖の資化性試験

酵母様真菌同定キット ID32CAPI (シスメックス・ビオメリュー (株)) に接種した菌体が資化する 31 種類の炭素源 (ガラクトース、シクロヘキシミド、スクロース、N-アセチルグルコサミン、乳酸、L-アラビノース、D-セロビオース、ラフィノース、D-マルトース、トレハロース、2-ケトグルコン酸カルシウム、 α -メチル-D-グルコシド、マンニトール、ラクトース、イノシトール、D-ソルビトール、D-キシロース、D-リボース、グリセリン、L-ラムノース、パラチノース、エリスリトール、D-メルピオース、グルクロン酸ナトリウム、D-メレチトース、グルコン酸カリウム、レブリン酸、グルコース、L-ソルボース、D-グルコサミン塩酸塩、エスクリン) について調べた。

4. 実地試験醸造

仕込みは県内企業5社で実施した。それぞれの仕込みの内容を表1に示した。

表1 実地試験醸造の内容

企業名	使用酵母	原料米	精米歩合	製法品質	総米
A	ESH519-24	山田錦	50%	純米吟醸	750kg
A	Sa-16	松山三井	55%	純米吟醸	750kg
B	ESH519-23	しずく媛	50%	純米	150kg
C	ESH519-53	しずく媛	50%	純米	190kg
C	Sa-17	松山三井	60%	純米	190kg
D	Sa-27	媛育71号	65%	純米	750kg
E	ESH519-22	松山三井	50%	純米吟醸	900kg
E	Sa-24	松山三井	60%	吟醸	750kg

5. 製成酒の分析

一般成分および香気成分は、上槽、アルコール添加前のもろみを凍結保存後、解凍遠心分離して上清を分析した。一般成分は、国税庁所定分析法注解 (第4回改正)¹³⁾ に準じて測定した。また、香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフを用いて、グルコースの定量はグルコース CII テストワコー (和光純薬工業株式会社) により分析した。酵母数は、上槽前もろみをメチレンブルー染色液で希釈、トーマの血球盤で計測した。

6. 官能評価

8種類の試験醸造酒について、愛媛県酒造組合製造技術委員会委員10名により5点法で評価した。その際、できるだけ特徴のあるものを評価し、コメントを記載するよう依頼した。

結果と考察

1. キラー性試験

キラー性を有した酵母は様々な酵母を使用する清酒製造現場では利用できないため、東京農大で選抜した4株のキ

ラー性試験を行った。結果は表2に示す通りすべての株でキラー性は見られなかった。なお、当所分離したさくらひめ酵母 Sa-16、-17、-24、-27 については、前報に示す通り、キラー性を有していないことを確認している。

これらのことから、分離した8株については清酒酒造現場で使用可能と判断し、実地醸造試験を行うこととした。

表2 東京農業大学で分離した4株のキラー性

酵母名	キラー性
ESH519-22	—
ESH519-23	—
ESH519-24	—
ESH519-53	—

2. 糖の資化性試験

前項と同様、東京農大で選抜した4株の糖の資化性について、K9株と比較して表3に示した。4株の糖の資化性は、対象のK9株と異なるタイプであった。また、前報に示す通り当所で分離した酵母 Sa-16、-17、-24、-27 では糖の資化性に異なるパターンがみられたが、東京農大分離株では4株とも同じパターンを示した。

表3 東京農業大学で分離した4株の糖の資化性

酵母名	ESH519-22	ESH519-23	ESH519-24	ESH519-53	K-9
ガラクトース	+	+	+	+	+
スクロース	+	+	+	+	+
ラフィノース	+	+	+	+	+
D-マルトース	-	-	-	-	-
α -メチル- α -D-グルコシド	-	-	-	-	+
パラチノース	-	-	-	-	+
グルコース	+	+	+	+	+

3. 実地醸造試験

仕込みは、5社で8種類の酵母をそれぞれ使用した8仕込みを実施した。小仕込み試験の結果を参考として、各社で様々な酒質設計が行われたため、原料米は「山田錦」「しずく媛」「松山三井」「媛育71号」の4種類、総米も190kgの小規模から900kgと実醸造規模まで多様な醸造が行われた。精米歩合は、50%から65%と通常の市販を考慮した規格のものとなった。もろみのBMD曲線を図1に示した。多様な仕込みであったが、もろみ日数24日から29日ですべての醸造試験は終了し、順調な発酵経過を示した。

一般成分の分析結果を表4に、香気成分を表5に示した。

すべての仕込みでアルコール分が16%程度生成され十分な発酵力を示した。また、酸度は少ないもので1.3、多いもので1.7、アミノ酸度はすべて1.2以内となった。上槽前の酵母数もすべての仕込みで 10^8 個/g以上が確認でき、実用的な性質を有していることが示された。製成酒の日本酒度は、-6.2~7.8と酒質にバラエティがあった。尿素について測定したところ、ESH519-23株とESH519-53株で10mg/L以下となり、これらの株では製成酒のカルバミン酸エ

チル精製量の低減が期待できる。香気成分生成量は、酵母により特性が異なり幅広い分布を示した。中でも重要な成分であるイソアミルアルコールは96.7~147.2 ppm、酢酸イソアミル1.2~3.6 ppm と酵母による違いが大きかった。カプロン酸エチルについては、8種類の酵母のうち6種類で2.5 ppm 以下となり、前述と併せイソアミル系の香気成分を有したものが多かった。Sa-17株とSa-24株はカプロン酸エチルを5 ppm 以上生成し、他の6種類と香気の特徴が大きく異なっていた。

4. 官能評価

官能評価の結果を表6に示した。5点法の評価(良1→欠点5)で10人の平均点が3点以上となる評価の低かったものは1種類(ESH519-23株で3.1点)のみであり、ほとんどが良好な酒質と評価された。製品の個性化やテロワールの構築を目的として、地域の食材や料理とのペアリングを意識して、香りと味の特徴が異なる酵母を4株選抜し、それぞれES1(Sa24株)、ES2(Sa27株)、ES3(ESH519-53株)、ES4(ESH519-24株)とした。

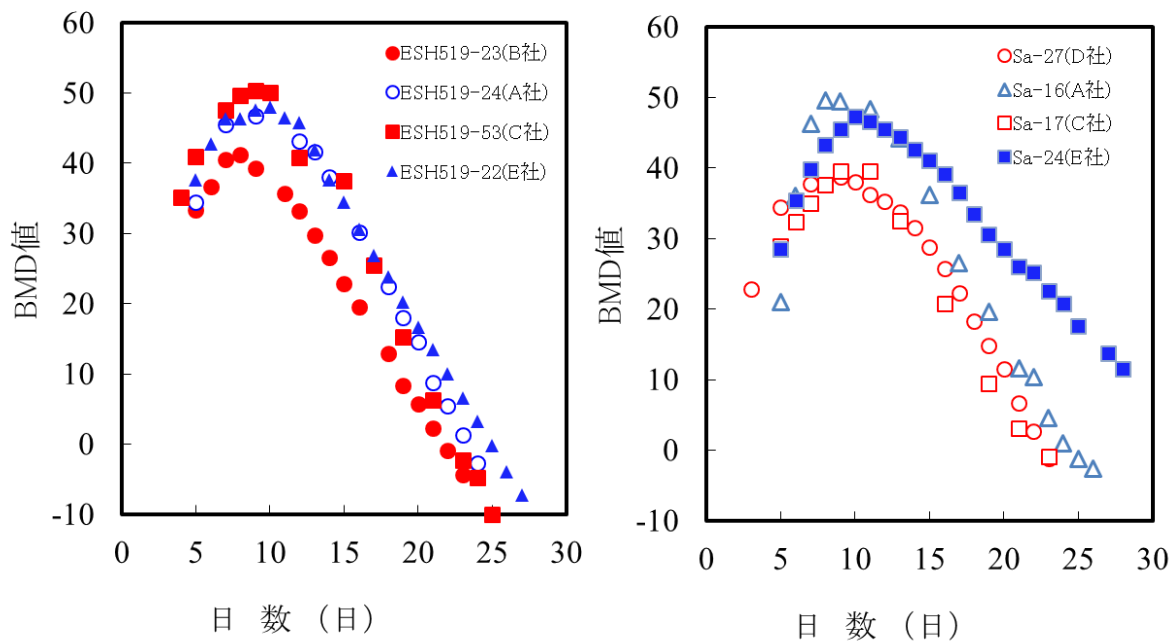


図1 実地醸造試験のBMD曲線

表4 実地醸造試験製成酒の一般成分

酵母名	企業名	アルコール分(% , v/v)	日本酒度	エキス分	酸度	アミノ酸度	尿素(mg/L)	グルコース(% , w/v)	日数	酵母数(個/g)
ESH519-22	E	16.3	2.1	5.1	1.5	0.9	10.2	1.5	28	1.94×10^8
ESH519-23	B	16.1	2.2	5.0	1.5		2.5	1.8	25	1.81×10^8
ESH519-24	A	16.4	-0.1	5.5	1.4	1.0	27.9	1.3	24	1.78×10^8
ESH519-53	C	16.7	7.8	4.2	1.7	0.9	9.7	1.0	29	
Sa-16	A	16.5	1.5	5.2	1.3	0.9	45.4	0.9	26	1.93×10^8
Sa-17	C	17.7	5.6	4.8	1.6	1.1	32.7	0.8	25	2.24×10^8
Sa-24	E	15.8	-6.2	6.4	1.7	1.2	20.3	2.9	28	1.57×10^8
Sa-27	D	16.6	0.6	5.7	1.3	1.2	24.5	0.9	23	2.61×10^8

表5 実地醸造試験製成酒の香気成分

酵母名	企業名	香気成分 (ppm)						
		アセトアルデヒド	酢酸エチル	n-プロピルアルコール	イソブチルアルコール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
ESH519-22	E	61.6	66.5	29.5	33.8	1.8	106.3	1.2
ESH519-23	B	75.0	65.4	32.2	35.6	1.9	104.6	1.2
ESH519-24	A	77.9	59.2	30.0	36.4	2.1	112.8	2.1
ESH519-53	C	14.4	65.7	32.1	43.9	2.3	116.3	0.8
Sa-16	A	46.2	57.4	85.3	45.4	3.6	146.1	2.4
Sa-17	C	26.5	49.4	51.0	57.5	2.1	147.2	5.0
Sa-24	E	56.7	34.4	50.9	27.8	1.2	96.7	6.1
Sa-27	D	107.4	64.6	36.4	44.0	2.0	109.9	1.5

表6 官能評価結果

酵母名	企業名	評点 (平均)	コメント
ESH519-22	E	1.8	味幅あり。酢イソ、酸味さわやか。きれいで純吟らしいふくらみ。やや発泡感、うま味ありバランス良。香りクセ、やや刺激味、シブ。
ESH519-23	B	3.1	ややうすく、香り重い。味わい軽い、やや香りクセ。やや酸臭、ミルク臭。
ESH519-24	A	2.0	さわやかな酸味。ふくよかな香り。酸味に特徴。バランスよくガス感あり。
ESH519-53	C	2.7	メロンやパイン様香気。酸味しっかり。酸と甘みの調和。味わいきれい。
Sa-16	A	2.5	ふくよかだが、やや青臭。松山三井らしい酒質。ややアルデヒド臭。あらい。
Sa-17	C	2.9	生老香。香りくずれ。ややうすい。ダレ、酸化。脂肪酸臭。
Sa-24	E	1.5	果実を感じさせる華やかな香り。吟醸香高い。含み香。酸味良好。ふくらみあり。適度な甘さと酸味の調和。
Sa-27	D	2.3	すっきりと柔らか。酢イソ系。バランスよく香味がよく調和している。きれい。穏やかで清涼感のある香り

ま と め

地域独自性の強い清酒開発のため、愛媛県特産「さくらひめ」の花から清酒タイプの8株の優良酵母を得たり。この8株について清酒醸造適性を検討し、以下の結果を得た。

1. キラー性を有した酵母は清酒製造現場で利用できないため、さくらひめの花から分離した8株のキラー性試験を行い、すべての株でキラー性を有していないことを確認した。
2. 東京農業大学で分離した4株について糖の資化性を検討した結果、これら4株は K9 株とは異なるパターンを示した。
3. さくらひめの花から分離した8株について、5社で8仕込みの実地醸造試験を行い、「仕込み経過」「製成酒の一般成分、香気成分」「官能評価」の結果から、香りと味の特徴が異なる4株を選抜した。

文 献

- 1) 宮岡俊輔, 穂坂 賢: 麹菌の生産する抗菌性物質・Yeastcidin を用いた「さくらひめ」からの清酒酵母の分離, 愛媛県産業技術研究所研究報告, 60, 24-30 (2022).
- 2) 宮岡俊輔, 新谷智吉, 安井正良: 柑橘の花からの酒類醸造用酵母の分離とその性質, 愛媛県工業系研究報告, 41, 25-28 (2003).
- 3) 宮岡俊輔, 新谷智吉, 佐野和男, 二宮順一郎: 柑橘の果皮からの酒類醸造用酵母の分離とその性質, 愛媛県工業系研究報告, 42, 26-30 (2004).
- 4) 柏木 亨: 桜の花から分離した酵母による清酒の商品化, 醸協, 97 (1), 2-6 (2002).
- 5) 都築正夫, 大橋正孝, 清水浩美: ササユリからの酒造用酵母の分離とその醸造特性, 奈良県産業振興総合センター研究報告, 41, 5-11 (2015).
- 6) 三井 俊, 伊藤彰敏, 山本晃司, 金政 真: 芙蓉の花から分離した酵母の清酒醸造特性評価, あいち産業科学技術総合センター研究報告, 6, 58-61 (2017).
- 7) 井田祐子, 佐藤悦人, 丸田航大, 田崎裕二: 花から分離した酵母 *Saccharomyces cerevisiae* の清酒醸造特性, 日菌報, 62, 65-75 (2021).
- 8) 中田久保, 酒井 劭, 竹田正久, 塚原寅次: こうじ菌の生産する抗菌性物質に関する研究, 醸協, 75, 761-764 (1980).
- 9) 穂坂 賢, 新宅信彦, 矢作直子, 中田久保, 酒井 劭, 塚原寅次: 麹菌 (*Aspergillus oryzae*) の生産する抗菌性物質 (Yeastcidin) の精製と性質, 醗酵工学, 65, 191-197 (1987).
- 10) 穂坂 賢, 角本琢磨, 大竹 聡, 中田久保, 酒井 劭: 麹菌の生産する抗菌性物質・Yeastcidin を用いた集積培養液からの清酒酵母の分離, 醸協, 94, 998-1005 (1999).
- 11) 穂坂 賢, 中田久保, 酒井 劭: 花から分離した酵母による清酒の試験醸造, 醸協, 95, 837-842 (2000).
- 12) 久保友佳子, 清水浩美: 橘の機能性成分の調査研究 (第3報), 奈良県産業振興総合センター研究報告, 46, 11-20 (2020).
- 13) 西谷尚道監修: 第4回改正国税庁所定分析法注解, 日本醸造協会, 231 (1993).

2-デオキシグルコース耐性株から分離した マルトース資化性清酒酵母によるビールの試験醸造

宮岡俊輔 中村 仁 *

Small-scale Beer Brewing with High Maltose Assimilation Activity Strains Isolated from 2-Deoxyglucose Resistant Mutant of *Sake* Yeast

MIYAOKA Shunsuke and NAKAMURA Hitoshi

前報¹⁾では、清酒酵母のマルトース資化性向上を目的として、2-デオキシグルコース (2-DG) を含むマルトース培地による自然変異株の分離と分離酵母の特性を検討し、EK-7 から分離した4株、K14 から分離した6株にマルトース資化性が認められた。この10株について麦汁発酵性を調べた結果、EK-7 株から分離した1株、K14 から分離した6株は麦汁を発酵することができた。そこで、この7株についてビールの試験醸造を行ったところすべてアルコール分が4%以上生成し、ビール酵母を用いた場合と異なる香味の製品を得ることができた。分離した酵母は、酵素を用いることなくビール醸造が可能で、香味に特徴のある製品開発への利用が期待できる。

キーワード：ビール、試験醸造、清酒酵母、マルトース資化性、2-デオキシグルコース耐性、2-DG

はじめに

クラフトビールが人気を集め、小規模ブルワリーは年々増加を続けている。これらの企業では、特徴的な製品が作られており、他社との差別化ばかりではなく、地域の特徴を生み出すことも重要と考えられる。特に近年はコロナウイルス感染拡大によりイベントや料飲店での需要が減少しており、輸出を含め新規需要開拓が強く求められている。一方、独自の歴史の中ではぐくまれた「清酒酵母」は、日本固有のものでありまた、清酒の多様化の中で各地域にオリジナルな酵母が数多く存在する。これをビール醸造に利用できれば輸出等にむけた地域性の高い製品が期待できる。向井らは²⁾、様々な醸造用酵母のビールの醸造適性を検討し、清酒酵母を利用した場合エステル香（バナナ様香）が生成し、ビールの多様化に期待できるとしている。さらに水野らは^{3)~5)}、 α -グルコシダーゼを利用し清酒酵母を用いたビール醸造を行い、エステル香の高いビールを得ることに成功している。

我々は前報で、清酒酵母のマルトース資化性向上を目的として、2-デオキシグルコース (2-DG) を含むマルトース培地による自然変異株の分離と分離酵母の特性を検討し、麦汁をビール酵母と同程度に発酵する7株のマルトース資化性変異株を得た。本報では、これら変異株を用いて α -グルコシダーゼ等の糖化酵素を使用することなく、ビール醸造を行ったので、その結果について報告する。

実験方法

1. 供試酵母

前報で分離したマルトース資化性変異株7株を用いた。ビール酵母 IFO 2011 株を対照とした。

2. 麦汁の調整

1 リットルの熱水に100g のモルトエキス (MORGAN'S AUSTRALIAN LAGER) と35.3g のスクロース (富士フィルム和光純薬、特級) を加えた。

3. ビールの小仕込み試験

40 mL の YPD 液体培地で28 °C、濁度2.0になるまで振とう培養した。この培養液全量を遠心分離、20 mL の滅菌水で洗浄後、10 mL の滅菌水に懸濁した。600 mL の麦汁に懸濁液10 mL を植菌し、20 °C、13日間発酵した。13日後

※ (現) 愛媛県庁経済労働部産業創出課

この研究は、「えひめの柑橘等特産物の特徴を生かした酒類の開発」の予算で実施した。

愛媛県産業技術研究所業績第6号

の発酵液 450 mL を沈殿が入らないように 500mL のビール瓶に移し、2.9 g のスクロースを加え、打栓後 17 °C で 10 日間保持、さらに 5 °C で保存した。

4. 成分分析

比重とアルコール分は、試料を遠心分離、上清を日本酒分析システム（全自動 SDK システム、京都電子工業株式会社）を用いて測定した。糖組成は、島津社製 HPLC を用い、カラムは YMC Polyamin II、75%アセトニトリル溶液を溶媒として RI 検出器により測定した。また香气成分は、内部標準にカプロン酸メチル、n-アミルアルコールを使用して、ヘッドスペースガスクロマトグラフ GC-2010plus（株式会社島津製作所）により測定した。

5. 分離した酵母の増殖特性

調整した麦汁を遠心分離し、上清 80mL を 200mL の三角フラスコに入れ 121°C、15 分間滅菌処理した。YPD 培地で前培養した培養液 100μL を加え、振とう培養装置 BR-180LF（TAITEC）を用い 100rpm で振とうしながら 5 分ごとに吸光度を測定した。

結果と考察

1. 麦汁の発酵試験

マルトース資化性が認められた 7 株について、麦汁の発酵試験を行い、発酵前後の糖組成を測定した。結果を表 1 に示した。前報で確認した通り、これらの菌株は、麦汁を発酵することができ、対照のビール酵母以上にアルコール生成量が多く、かつマルトースがほとんど残存していなかった。このことから、これらの清酒酵母変異株はビール酵母と同様に麦汁中のマルトースを資化することができ、ビール醸造へ利用することが可能と考えられた。

表 1 麦汁の発酵試験

	アルコール分 (v/v %)	糖組成 (g/100mL)			
		Fulctose	Glucose	Scurose	Maltose
発酵前	0.3	0.3	1.4	0.3	7.0
発酵後					
K14-1	5.5	0.0	0.0	0.1	0.1
K14-2	5.5	0.0	0.0	0.1	0.1
K14-3	5.6	0.0	0.0	0.1	0.1
K14-4	5.5	0.0	0.0	0.0	0.1
K14-5	5.3	0.0	0.0	0.1	0.3
K14-6	5.7	0.0	0.0	0.0	0.0
EK7-1	5.3	0.0	0.0	0.1	0.5
ビール酵母 IFO2011	4.2	0.0	0.0	0.1	1.8

2. ビールの小仕込み試験

前項によりビール醸造の可能性が示されたので、小仕込み試験を行った。生成したアルコール分と麦汁の比重の経時変化を表 2 に、13 日後（1 次発酵終了時）の麦汁の糖組成を表 3 に示した。表 2 に示されるように、分離した 7 株はすべてアルコール分を 4% 以上生成し、対照としたビール酵母より高いアルコール生成能を示した。さらに表 3 に麦汁の糖組成を示したが、すべての製成酒においてマルトース含有量が 0.1~0.4% となり、マルトースは残存していなかった。

製成酒の官能評価の結果を表 4 に示した。EK7-1 株はエステル様香気に、K14 株由来の 6 株は高級アルコール様香気に特徴があり、ビール酵母を使用した場合と異なる香味が感じられた。K14 株由来の 6 株は、香味は類似しており

最も良好な株として K14-3 株を選抜し、以下の検討ではそれを使用した。

次に、製成酒の香気成分を測定し結果を表 5 に示した。EK7-1 株、K14-3 株ともビール酵母と比較して、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、酢酸エチルといったエステル類やイソアミルアルコールなどの高級アルコールが多く生成していた。これらは清酒の特徴香でもあり清酒酵母によるものと考えられる。EK7-1 株はエステル類が多く、K14-3 株は高級アルコール類が多いという特徴があった。これらの分析結果は、官能評価の結果と一致しており、清酒酵母から分離したマルトース資化性変異株をビール醸造に利用することで、香りに特徴のある製品の製造が期待できる。

表 2 生成したアルコール分と麦汁比重の経時変化

発酵時間 (d)	アルコール分 (v/v %)			エキス分		
	0	8	10	0	8	10
K14-1	0.1	4.0	4.3	1.0398	1.1025	1.0081
K14-2	0.1	4.0	4.3	1.0398	1.0098	1.0077
K14-3	0.1	4.3	4.5	1.0398	1.0077	1.0067
K14-4	0.1	4.0	4.4	1.0398	1.0095	1.0074
K14-5	0.1	4.2	4.4	1.0398	1.0089	1.0070
K14-6	0.1	4.1	4.4	1.0398	1.0094	1.0076
EK7-1	0.1	4.0	4.3	1.0398	1.1025	1.0081
ビール酵母 IFO2011	0.1	2.6	2.8	1.0398	1.0198	1.0187

表 3 麦汁の糖組成の変化

	糖組成 (g/100mL)			
	Fulctose	Glucose	Scurose	Maltose
発酵前	0.2	0.8	3.3	4.0
10日間発酵後				
K14-1	0.1	0.0	0.0	0.2
K14-2	0.1	0.0	0.0	0.3
K14-3	0.0	0.0	0.0	0.1
K14-4	0.1	0.0	0.0	0.2
K14-5	0.0	0.0	0.0	0.1
K14-6	0.1	0.0	0.0	0.2
EK7-1	0.1	0.0	0.0	0.4
ビール酵母 IFO2011	0.1	0.0	0.1	3.2

表4 製成したビールの官能評価

酵母名	特 徴
ビール酵母IFO2011	ビールらしい香気、ややうすい
EK7-1	味がややかるく、エステル様香気が多い
K14-1~K14-6	味に渋味があり、エステルや高級アルコール様の香気が多い

表5 製成したビールの香気成分

試料名	香気成分 (ppm)					
	酢酸エチル	n-プロピルアルコール	イソブチルアルコール	酢酸イソアミル	イソアミルアルコール	カプロン酸エチル
ビール酵母IFO2011	0.22	3.13	2.31	0.03	32.11	0.06
EK7-1	5.23	4.55	4.12	0.50	41.18	0.11
K14-3	3.92	5.71	7.24	0.39	59.60	0.12

3. 分離した酵母の増殖特性

分離した変異株をビール醸造に利用するため、その発酵条件の最適化を目的として増殖特性を検討した。図1に25℃と15℃での5株の増殖曲線を示した。どちらの温度でもビール酵母の誘導期間が最も短く、清酒酵母およびその変異株の誘導期間は長くなっていた。これらの清酒酵母をビール醸造に利用する場合、誘導期間が長いことを考慮し、醸造初期の温度を高くすることや酵母添加量を増やすなどの発酵条件設定が必要と考える。取得した変異株ではマルトース資化性が向上しているため、麦汁での増殖が良好になると期待される。そのような観点から元株と変異株の増殖を比較した。K14株では誘導期間はほぼ同じであったが、変異株では増殖が速くなっていた。マルトースの資化性の向上が増殖速度に影響していることが推定される。これに対し、EK7株では誘導期間が同じであることはK14株と同様であったが、EK7-1株の方の増殖が遅くなっていた。EK7-1株は県内企業でビールの実醸造試験(発酵温度10℃、未発表)を行ったところ、発酵が遅く完成まで長期間を要した。その原因がこの増殖の遅さに関連していると考えられる。増殖が遅くなるメカニズムについては、今後検討をする必要がある。

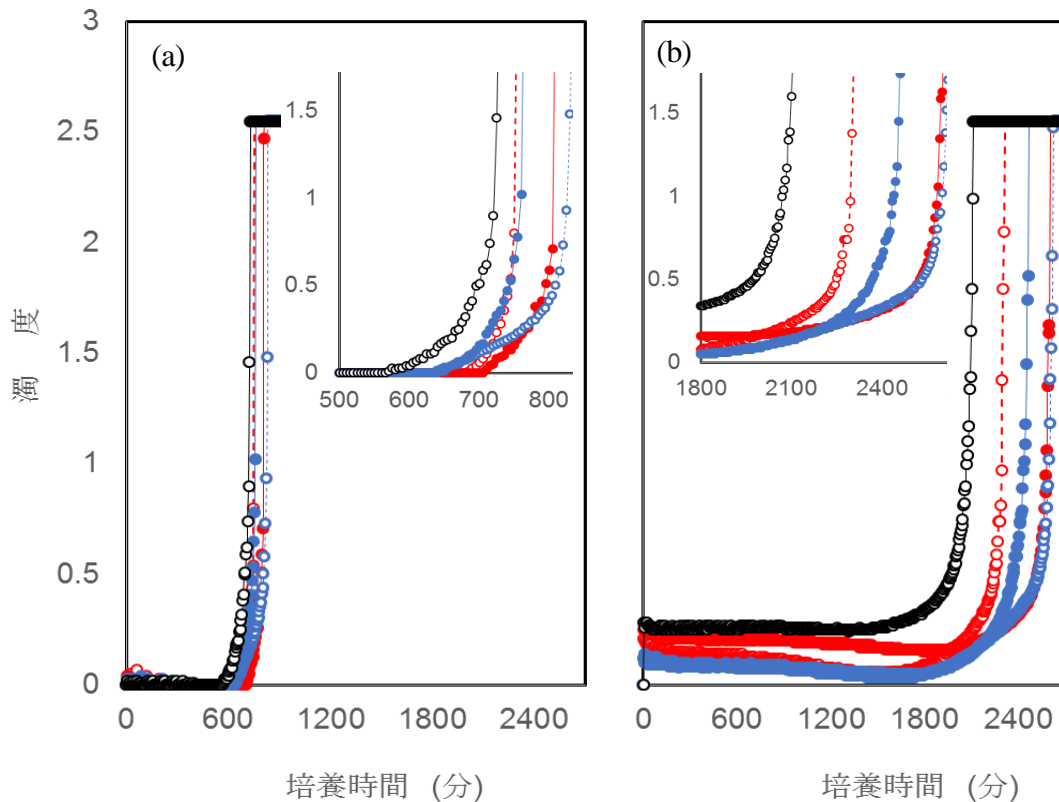


図1 麦汁中でのマルトース資化性清酒酵母の増殖曲線

(a) 増殖温度 25°C, (b) 増殖温度 15°C,

---○--- EK7, ---●--- EK7-1, ---○--- K14, ---●--- K14-3, ---○--- ビール酵母 IFO2011

ま と め

前報¹⁾で清酒酵母から分離したマルトース資化性変異株のビール醸造への利用を目的に、小仕込み試験を行い、分離酵母の特性について以下の結果を得た。

1. 分離株7株はすべてアルコール分を4%以上生成し、対照としたビール酵母より高いアルコール生成能を示した。
2. 製成したビールの香り成分を分析したところ、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル、酢酸エチルといったエステル類やイソアミルアルコールなどの高級アルコールが多くなっていた。官能的にもビール酵母とは異なる香味が感じられた。
3. 清酒酵母から得たマルトース資化性変異株は、酵素を用いることなくビール醸造に利用することが可能で、香味に特徴のある製品開発に利用が期待される。

文 献

- 1) 宮岡俊輔, 逢坂江理, 酒井美希, 金本直晃: 2-デオキシグルコース耐性株からのマルトース資化性清酒酵母の分離, 愛媛県産業技術研究所研究報告, 60, 20-23 (2022).
- 2) 向井伸彦, 岡田明彦, 鈴木昭紀, 高橋利郎: ビール酵母とその他の醸造用酵母のビール醸造特性, 醸協, 93, 967-975 (1998).
- 3) 水野昭博, 天野 仁, 向井伸彦, 佐藤和夫, 高橋利郎: α -グルコシダーゼを利用したビールの高濃度醸造 (第2報), 醸協, 98, 639-648 (2003).
- 4) 水野昭博, 篠田典子, 野村佳司: α -グルコシダーゼを利用したビールの高濃度醸造 (第3報), 醸協, 99, 809-815 (2004).
- 5) 水野昭博, 篠田典子, 野村佳司: α -グルコシダーゼを利用したビールの高濃度醸造 (第4報), 醸協, 99, 873-877 (2004).

愛媛県産ジビエの品質評価及び加工法の研究

八塚愛実 渡部将也 永田洋子 西村理子 開 俊夫

Study on Quality evaluation and Processing of game meat from Ehime

YATSUZUKA Manami, WATANABE Masaya, NAGATA Yoko NISHIMURA Satoko and HIRAKI Toshio

全国的に鳥獣被害が増加しており、愛媛県内における獣類の捕獲数も増加の一途をたどっている。捕獲獣類のジビエへの活用率は年々高まっているが、まだ一般消費者にとってはまだ馴染みのない食材であり、十分に有効活用されているとは言い難い。

県内で捕獲されたイノシシ、シカの獣肉をジビエとしての有効活用につなげるため、その品質評価とペット用ドライフードへの応用について検討を行った。獣肉の品質については、イノシシ、シカ共に抗疲労効果があるとされているイミダゾールジペプチドを豊富に含み、イノシシの方が脂質が高く、シカは非常に低脂質で鉄分を多く含むことがわかった。部位に着目すると、どちらもモモよりロースの方が脂質量が多く、柔らかく保水性が高かった。また、ペット用ドライフードについては非常にタンパク質が豊富な試作品が得られたが、総合栄養食としては脂質が不足していたため、イノシシ肉の脂質が豊富な部位を添加することにより総合栄養食の製造も可能と考えられた。

キーワード：ジビエ、品質評価、アミノ酸、脂肪酸

はじめに

全国的に農作物や人に対する鳥獣被害が深刻な問題となっており、愛媛県においても例外ではない。県内の獣類の捕獲数については、平成5年の5,200頭に対し、平成30年には40,200頭と約8倍にまで増加している¹⁾。捕獲した獣類については解体後廃棄処分がなされていたが、処分にかかる労力や費用の負担が大きく、捕獲をビジネスとするためにジビエへ活用を検討している地域が県内でもいくつか見られるようになった。捕獲した獣類(イノシシ、シカ)のジビエへの活用率は年々高まりを見せているが、それでも全体の約9%²⁾であり、十分に有効活用されているとは言い難い。

捕獲獣類の有効活用には、獣肉の品質を把握し、獣肉の特性を活かした加工品を開発することにより、獣肉を一般消費者に受け入れられやすくすることが必要である。よって本研究では、現状の捕獲した獣類に対し、捕獲時期や部位別の品質評価を行う。また、レトルトや缶詰等の加工品、食用に向かない時期の獣肉のペットフードへの活用法についても検討を行い、獣肉を活用した加工品の様々な展開を図り、ジビエの普及の壁となっている「販路の確保」と「調理法の普及」の一助とする。

実験方法

1. 試料

愛媛県内の獣肉加工施設のイノシシ、シカのロース肉とモモ肉を試料とした。物性評価に用いる場合は適切な形状に切り出し、成分分析に用いる場合は、各試料をフォースミル(大阪ケミカル(株) FM-1)にて粉碎した。

2. 各種品質評価

獣肉の品質評価を行うために、栄養成分分析、pH、遊離アミノ酸分析、脂肪酸組成、また物性評価として、加熱損失、遠心保水性、破断強度試験を行った。各評価方法を以下に説明する。

(1) 栄養成分分析：七訂日本食品標準分析表の分析法に準拠して分析を行った。各成分の分析法は表1の方法にて実施した。

この研究は、「令和4年～5年愛媛県産ジビエの品質評価及び加工法の研究」の予算で実施した。

表 1 栄養成分の分析法一覧

水分	常圧加熱・乾燥助剤法 135℃ 2時間
タンパク質	マクロ改良ケルダール法
脂質	ソックスレー法
灰分	直接灰化法
炭水化物	差引法

(2) pH：突き刺し型 pH メーター（サトウツク YK-21SP）により数か所の値を測定した。

(3) 遊離アミノ酸分析：試料を約 5g 量りとり、超純水 10ml を加え 2 分間振とうし、10%トリクロロ酢酸溶液 15ml を加え 10 分振とう後、1 時間静置し 7,000rpm、10 分遠心分離処理を行った。上清を 5ml 分取し、n-ヘキサン 5ml を加え 1 分振とう後、7,000rpm、3 分遠心分離処理を行い、上清を除去した。この操作を 3 回繰り返したのちに、水層をナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターにて濃縮乾固させ、クエン酸リチウム緩衝液で 10ml に定容、0.2μm フィルターでろ過し、測定用試料とした。高速アミノ酸分析計（(株)日立ハイテクノロジーズ L-8900）にて、生体液分析法により分析を行った。

(4) イミダゾールジペプチド分析：測定用試料については遊離アミノ酸分析の前処理と同一の処理を行い、高速アミノ酸分析計（(株)日立ハイテクノロジーズ L-8900）にて、生体液分析法により分析を行った。

(5) 脂肪酸組成：七訂日本食品標準分析表の分析法に準拠して分析を行った。クロロホルム-メタノール混液抽出物に対し、水酸化ナトリウム-メタノール溶液で加熱けん化し、三フッ化ホウ素・メタノール試薬によりメチルエステル化した後に、ガスクロマトグラフ装置（(株)島津製作所 GC-2014）にて分析を行った。

(6) 加熱損失³⁾：試料を約 50g、立方体に切り出し、重量を量った。耐熱性ポリ袋に入れ 70℃の水浴で 1 時間加熱し、加熱後流水で 30 分間冷却した。その後試料を取り出し、表面の肉汁の固まり等を流水で落とし、表面の水分を軽く取り除き、試料の重量を量り、以下の数式により加熱損失 (%) を算出した。

$$\text{加熱損失 (\%)} = \left\{ \frac{\text{加熱前試料重量} - \text{加熱後試料重量}}{\text{加熱前試料重量}} \right\} \times 100$$

(7) 遠心保水性³⁾：試料を 0.5g±0.05g 程度の立方体に切り出し、秤量した。秤量した試料をメンブレンフィルター（ADVANTEC, 10μm 47mm）の中央部に置き、肉がはみ出ないように包んでホッチキスでとめる。ガラスビーズを入れた 50ml 遠沈管にホッチキスでとめた試料を入れ、4℃、3,760rpm で 30 分遠心分離を行った後、ホッチキスを外して取り出した試料を秤量し、下記の式により遠心保水性を算出した。

$$\text{遠心保水性 (\%)} = \left(\frac{\text{遠心分離後の試料重量}}{\text{遠心分離前の試料重量}} \right) \times 100$$

(8) 破断強度：加熱損失評価用に加熱した試料を断面が 1cm×1cm となるよう短冊状に切り分け、マルチレオメーター（(株)パーカーコーポレーション PC200N）により、歯形切断用治具、貫入速度 1mm/sec、測定歪率 100%で破断強度測定を行った。

3. ペットフードへの加工試験

鬼北町において、捕獲獣類の有効活用を目的としたペットフード製造施設を建設することが決まり、ジビエペットフードプロジェクトを立ち上げることとなったので、試作等の協力依頼があった。当初の計画では翌年にペットフード試作を行う予定であったが変更して協力することとし、ドライフードの試作を行った。

用いた獣肉は鬼北町から提供されたイノシシ、イノシシ：シカ=1：1の Mix、シカの 3 種類で、副材料として米粉、乾燥卵白、ゼラチンを用い、肉類 62%、米粉 36.5%、乾燥卵白 1%、ゼラチン 0.5%の割合で混合した。イノシシ肉については皮が多く残っていたので、脂肪と共にトリミングして加工に用いた。試作手順を図 1 に示す。

4. ペットフードの栄養成分分析

3. で試作したペットフード 3 種について、七訂日本食品標準分析表の分析法に準拠して分析を行った。各成分の分析法は表 2 の通り。

表 2 ペットフードの分析法一覧

水分	常圧加熱・乾燥助剤法 135℃ 2時間
タンパク質	マクロ改良ケルダール法
脂質	ソックスレー法
灰分	直接灰化法
炭水化物	差引法

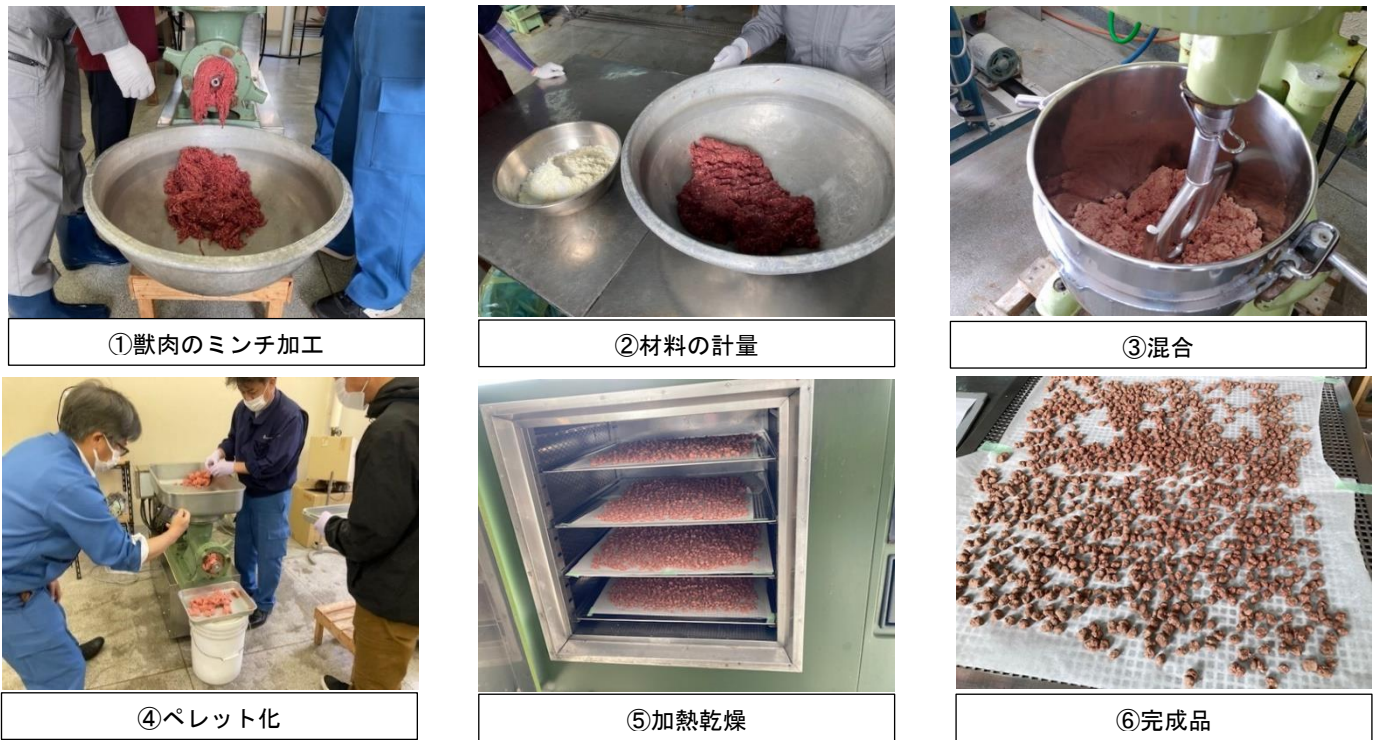


図1 ペットフード製造工程

結果と考察

1. 一般栄養成分分析結果

イノシシ肉の一般栄養成分分析結果を表3に示す。県内2か所の獣肉加工施設からイノシシ肉を入手し、分析に供したところ、水分及び脂質に大きな差が見られた。この原因としては、実際に分析に供したイノシシ肉の写真(図2)より、トリミングによってどこまで脂質の多い脂身を除去するかが大きく影響すると考えられた⁴⁾。脂身が多く含まれると脂質の割合が増え、水分やタンパク質の割合が減少するが、それ以外の成分の割合はほぼ変化は見られないことが分かった。

表3 イノシシ肉の一般栄養成分

試料名	産地	水分	タンパク質	脂質	灰分	炭水化物	鉄
モモ	産地A	59.9	16.8	21.7	0.9	0.7	1.8
	産地B	75.9	21.0	0.9	1.1	1.2	2.8
ロース	産地A	48.5	14.8	35.8	0.6	0.2	1.0
	産地B	57.8	16.8	24.3	0.8	0.3	1.5

(単位：鉄以外の成分値については g/100g、鉄については mg/100g)



図2 分析に用いたイノシシモモ肉の写真

次に、シカ肉の一般栄養成分分析結果について表4に示す。シカ肉も2か所の獣肉加工施設から入手し、分析に供した。シカ肉については全般的に脂質が非常に少ないことが知られており、外観ではイノシシ肉のようにトリミングによる差は見られなかった。分析結果については、水分の割合が非常に高く、次にタンパク質が多く、脂質、灰分、炭水化物の割合は非常に少なかった。脂質については少ないながらもモモよりロースの方が多い傾向が見られた。鉄については、3.9~5.7 mg/100g の値を示し、食品成分表 2020 に記載されているシカ肉の鉄含有量の値が 3.1~3.9mg/100g であることから、県内産のシカ肉は鉄分が多い可能性が考えられる。今後他の時期に捕獲されたシカ肉の値も調べていく予定。

表4 シカ肉の一般栄養成分

試料名	産地	水分	タンパク質	脂質	灰分	炭水化物	鉄
モモ	産地C	77.3	21.3	0.7	1.2	0	3.9
	産地D	74.1	22.0	3.0	1.1	0	4.5
ロース	産地C	74.8	21.6	2.4	1.1	0.1	5.7
	産地D	74.7	19.8	4.3	1.1	0.1	4.1

(単位：鉄以外の成分値については g/100g、鉄については mg/100g)

2. pH 測定結果

pH 測定結果を表3に示す。畜肉（牛肉）については、pH 6 を超えると異常と判断され、流通しないと判断されるが³⁾、今回評価した獣肉のうち、pH 6 を超えているものが半数以上であった。肉の pH は肉中のグリコーゲンが嫌氣的に分解され乳酸が発生することにより低下するが、ワナで捕獲した獣類は捕獲後暴れることによりグリコーゲンが消費され、屠殺後に pH を下げる乳酸が不足していることが原因と考えられるが、猟期以外はワナによる捕獲のみとなるため、肉質を向上するためにはより獣類のストレスを低減させる捕獲方法の開発が必要である⁵⁾。

表5 イノシシ・シカ肉の pH

イノシシ				シカ			
モモ		ロース		モモ		ロース	
産地A	産地B	産地A	産地B	産地C	産地D	産地C	産地D
6.5	5.7	6.8	5.9	6.7	5.9	6.7	6.8

3. 遊離アミノ酸測定結果

遊離アミノ酸測定結果を表6に示す。イノシシに関してはロースよりモモの方が、甘味の多いグリシン、アラニン、うま味、酸味を示すグルタミン酸、アスパラギン酸を多く含むことが分かった⁶⁾。苦みを呈するアミノ酸については複数検出されたが、部位による含有量の大きな差は見られず、ロイシン、リシン、アルギニンが比較的多く含まれていることが分かった。呈味性に影響はないが、血液中のコレステロールや中性脂肪を減らし、高い血圧を下げる効果があるとされているタウリンについては、モモに多く含まれていた。総アミノ酸量を比較すると、ロースよりモモの方が多い傾向が見られ、産地間の大きな差異は見られなかったが、脂質量を考慮すると産地Aの方が、アミノ酸総量が多い可能性が考えられた。

シカに関しては、アスパラギン酸はロースの方が多く、グルタミン酸、アラニンはモモの方が多かった。その他のアミノ酸については部位による含有量の大きな違いは確認されなかった。総アミノ酸量を比較すると、ロースよりモモの方が多い傾向が見られ、産地間でも 1.5 倍程度の差が見られた。

表6 イノシシ・シカ肉の遊離アミノ酸含有量

部位	イノシシ				シカ			
	モモ		ロース		モモ		ロース	
アミノ酸/産地	産地 A	産地 B	産地 A	産地 B	産地 C	産地 D	産地 C	産地 D
タウリン	35.9	54.6	13.8	12.4	14.2	20.7	11.9	8.6
ホスホエタノールアミン	2.1	0.0	1.8	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0
尿素	25.2	14.2	20.6	4.7	69.1	29.9	20.9	30.9
アスパラギン酸	10.0	5.8	6.2	6.2	19.0	4.2	25.8	15.6
トレオニン	8.9	7.8	8.3	10.6	11.3	7.4	13.3	7.5
セリン	10.4	10.1	10.3	13.5	14.8	8.5	17.9	9.9
グルタミン酸	15.6	15.2	11.4	9.2	17.1	9.6	9.1	2.4
サルコシン	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0
グリシン	12.9	13.2	10.5	11.1	15.0	7.9	16.9	9.5
アラニン	37.8	47.0	32.2	37.5	54.6	42.2	45.1	31.1
シトルリン	0.0	1.0	0.0	1.4	2.0	0.7	1.6	2.5
α-アミノ酪酸	2.1	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
バリン	9.9	8.2	9.7	10.1	15.5	9.3	16.1	9.6
シスチン	1.0	1.7	0.7	0.4	0.6	1.0	0.3	0.3
メチオニン	3.1	3.2	3.5	3.5	4.0	3.3	6.1	2.7
シスタチオニン	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
イソロイシン	6.7	6.5	6.7	6.8	8.3	6.0	10.0	5.6
ロイシン	10.6	12.0	11.0	12.7	14.8	13.3	17.8	9.6
チロシン	5.5	6.3	6.2	3.3	8.6	7.0	11.1	6.0
フェニルアラニン	5.3	6.7	5.5	6.8	7.1	7.5	8.0	4.6
β-アラニン	2.0	4.6	1.3	2.1	2.0	1.5	2.7	1.1
β-アミノイソ酪酸	0.2	0.6	0.3	0.6	0.4	0.0	0.4	0.0
γ-アミノ酪酸	0.2	0.0	0.1	0.1	1.5	0.2	1.0	1.5
アンモニア	12.8	17.4	10.7	13.1	17.7	16.1	15.5	12.2
オルニチン	0.8	0.7	2.1	2.1	1.5	1.6	1.0	2.2
リシン	12.7	11.0	12.7	14.4	18.8	8.9	21.9	11.5
1-メチルヒスチジン	0.0	0.0	0.0	0.1	1.6	1.4	0.0	0.0
ヒスチジン	5.3	5.3	5.2	6.2	7.8	5.8	9.1	5.1
3-メチルヒスチジン	0.8	0.0	0.7	0.6	0.8	1.6	1.5	1.1
アルギニン	9.7	9.8	8.0	10.2	14.5	8.6	17.2	7.6
ヒドロキシプロリン	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
プロリン	8.7	7.2	8.2	9.2	15.5	5.5	13.9	8.5
合計	256.0	271.9	208.5	210.5	358.0	233.7	316.2	207.0

(単位：mg/100g)

4. イミダゾールジペプチド測定結果

疲労低減効果や抗酸化作用があるとされているイミダゾールジペプチド⁷⁾⁸⁾であるアンセリン、カルノシン含有量は、イノシシについてはカルノシンの方が多く含まれており、部位別に見るとロースの方が含有量が多かった。また、アンセリンに関しては豚ロース⁷⁾⁸⁾と同等もしくは2倍程度の含有量であった。シカについてもカルノシンの方が含有量が多かったが、アンセリンについても高濃度で含まれており、豚ロース⁷⁾⁸⁾の10倍程度含まれていることが分かった。

表7 イノシシ・シカ肉のイミダゾールジペプチド含有量

部位	イノシシ				シカ			
	モモ		ロース		モモ		ロース	
成分/産地	産地 A	産地 B	産地 A	産地 B	産地 C	産地 D	産地 C	産地 D
アンセリン	25.6	43.6	21.0	45.6	254.5	258.6	241.9	220.6
カルノシン	358.1	428.4	411.3	509.3	389.8	393.7	476.0	411.2

(単位：mg/100g)

5. 脂肪酸組成

脂肪酸組成の分析結果を表8に示す。近年、脂質中の脂肪酸組成は食味に大きく影響することが分かってきた。脂肪酸は飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸に分類できる。豚肉においては、多価不飽和脂肪酸の割合が高いと、いわゆる「オフフレーバー」を感じやすくなると報告されている⁹⁾。これは多価不飽和脂肪酸が酸化されやすいため、酸化臭が発生することに関係していると考えられている。また、豚肉において飽和脂肪酸のうちパルミチン酸の割合が高くなると、「オフフレーバー」強度が減少する傾向にあり⁹⁾、牛肉において一価不飽和脂肪酸であるオレイン酸の割合が増えると、良い香りの強度が向上する可能性についても報告されている¹⁰⁾。牛肉及び豚肉における脂肪酸組成による食味への影響は、獣肉においても同様に作用していると考えられるが、シカ肉に関してはそもそもの脂質量が非常に低いため、これらの脂肪酸組成による食味への影響は小さいと思われる。イノシシに着目すると、産地Bのモモ肉以外はオレイン酸が5割、パルミチン酸が2割以上と恐らく良好な食味を示す組成と考えられた。

表8 イノシシ・シカ肉の脂肪酸6種組成割合

部位・産地/脂肪酸	飽和脂肪酸			一価不飽和脂肪酸	多価不飽和脂肪酸			
	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2(n-6)	18:3(n-3)		
	ミスチン酸	パルミチン酸	ステアリン酸	オレイン酸 (18:1 総量)	リノール酸	リノレン酸		
イノシシ	モモ	産地A	1.5	25.8	11.5	51.4	8.4	1.6
		産地B	0.7	22.7	16.5	32.5	26.7	0.9
	ロース	産地A	1.6	26.4	12.1	50.8	7.6	1.5
		産地B	1.2	24.1	11.1	52.8	9.3	1.5
シカ	モモ	産地C	1.4	24.4	29.4	18.5	26.3	0.1
		産地D	3.7	41.4	12.8	30.4	11.3	0.4
	ロース	産地C	3.2	40.4	15.4	32.0	8.7	0.4
		産地D	4.0	44.2	11.9	32.7	6.9	0.4

(単位：%)

6. 加熱損失

加熱損失の評価結果を図3、4に示す。イノシシ、シカ共にロースよりモモの方が加熱損失が高い傾向が見られた。これは脂質含有量と加熱損失が負の相関を示すためであると考えられた。また、産地による傾向も確認され、イノシシについては産地A<産地B、シカについては産地C<産地Dの順に加熱による損失が少ないことが分かった。

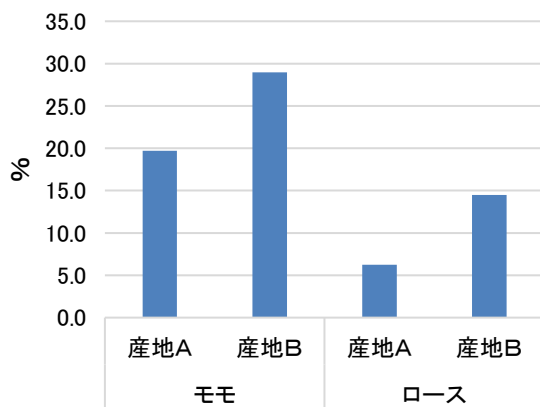


図3 イノシシ肉の加熱損失

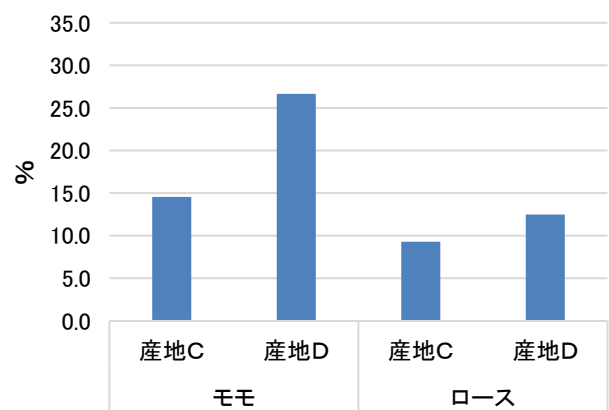


図4 シカ肉の加熱損失

7. 遠心保水性

遠心保水性の評価結果を図5、6に示す。遠心保水性については、部位による傾向は特に見られなかったが、産地による傾向は確認され、イノシシについては産地A>産地B、シカについては産地C>産地Dの順に保水性が高いことが分かった。

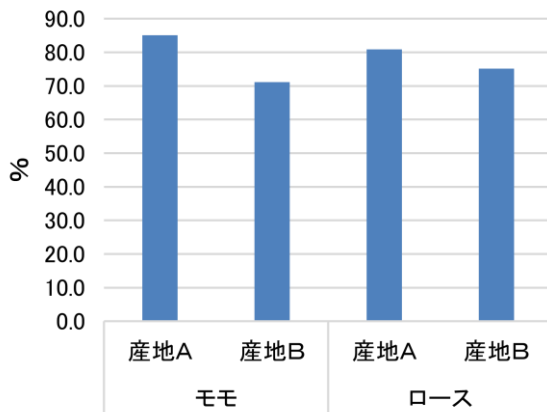


図5 イノシシ肉の遠心保水性

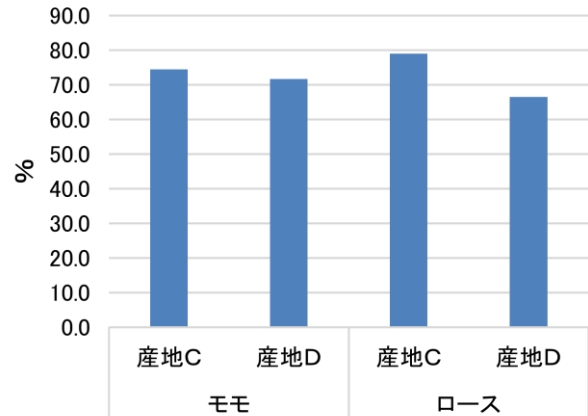


図6 シカ肉の遠心保水性

8. 破断強度

破断強度評価結果を表9、10に示す。イノシシ、シカ共にモモよりロースの方が破断強度が低い、つまり柔らかいという結果となった。これは脂質量と柔らかさが正の相関を示すことによると考えられた。また、今回評価に用いた装置の強度の上限が200Nであり、産地Bのイノシシモモ、産地Dのシカモモについてはその上限を超えているため、正しい評価ができなかった。以後の評価では治具を6mmφ円柱型に変更して評価を行うこととした。

部位	産地	破断強度 (N)
モモ	産地A	178
	産地B	200 以上
ロース	産地A	168
	産地B	145

(単位：N)

部位	産地	破断強度 (N)
モモ	産地C	125
	産地D	200 以上
ロース	産地C	103
	産地D	106

(単位：N)

9. ドライフードの成分分析

ドライフードの成分分析結果を表11に示す。イノシシのみを用いたものは、11～12月に捕獲された個体の肉であることから高脂質であることを予想していたが、トリミングにより脂肪部分が十分除去されていたためか脂質量はシカの2倍あるものの想定より低い結果であった。ペットフードには、総合栄養食、間食、療法食、一般食、サプリメント等の種類が存在しているが、総合栄養食に関してはペットが毎日の主食とできるフードを指し、栄養基準が定められている。現在国内メーカーの多くが加盟する団体である「ペットフード公正取引協議会」は、アメリカの「全米飼料検査官協会（以下AAFCO）」の栄養基準を採用している¹¹⁾。その基準の一部と今回試作したドライフードを表12に比較した。タンパク質量は、子犬用、成犬用の数値と比較してどのフードも非常に高く、反対に脂質量は低くイノシシのみ成犬用の数値をクリアしていた。定められた基準値をクリアするためには、脂質の多いイノシシと脂質の低いシカを組み合わせる製造する、シカのみで製造する場合は別の原料で脂質を足す必要があると考えられた。また基準の定められている項目はアミノ酸、脂肪酸、ミネラル、ビタミン等40項目を超えており、総合栄養食として販売するためには今後これらの分析を行う必要がある。

表 11 ドライフードの一般栄養成分及びエネルギー

試料/成分	水分	脂質	たんぱく質	灰分	炭水化物	エネルギー
イノシシ	9.5	5.7	31.7	1.6	51.5	399
シカ・イノシシ	5.8	3.1	34.5	1.7	54.9	400
シカ	8.5	3.0	32.6	1.7	54.2	389

(単位：成分値については g/100g、エネルギーについては kcal)

表 12 試作ドライフード成分値と AAFCO2016 基準値の比較

成分/試料	イノシシ	シカ・イノシシ	シカ	子犬用基準値	成犬用基準値
たんぱく質	31.7	34.5	32.6	22.5 以上	18.0 以上
脂肪	5.7	3.1	3	8.5 以上	5.5 以上

(単位：%)

ま と め

1. 県内の獣肉加工施設の獣肉について成分分析及び物性評価を行い、以下の結果を得た。イノシシは脂肪部のトリミングにもよるが脂質が豊富であり、シカについては非常に低脂質で鉄分を多く含んでいた。物性については、どちらの獣種においても、モモよりロースのほうが柔らかく、保水性が高かった。
2. 成分のうち、アミノ酸、イミダゾールジペプチド含有量については産地による傾向が確認され、また物性のうち、加熱損失及び遠心保水性についても産地による傾向がみられた。
3. ペット用ドライフードを3種試作し成分分析を行ったところ、タンパク質量は十分であったが脂質量が総合栄養食の基準に達していないものがほとんどであった。総合栄養食としてのドライフードを製造するには、シカ肉にはほぼ脂質がないため、適度に脂身を残したイノシシ肉を用いることが必要であると考えられた。

文 献

- 1) 愛媛県：野生鳥獣による農作物等被害の概況（2023. 6. 30 確認）
<https://www.pref.ehime.jp/h35500/ninaitetaisaku/documents/r03higaigaikyoku.pdf>
- 2) 農林水産省：野生鳥獣資源利用実態調査【平成 28 年～令和元年】（2023. 6. 30 確認）
<https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/jibie/https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/jibie/>
- 3) （独）家畜改良センター：技術マニュアル 21 食肉の理化学分析及び官能評価マニュアル。
- 4) 藤光洋志, 本多美恵, 加藤愛, 小谷幸敏：鳥取県で捕獲されたジビエ肉の成分とその品質（第 3 報）鳥取県産業技術センター研究報告 No. 20, (2017).
- 5) 中野陽, 本多美恵, 羽田野聡美, 梅林志浩, 矢野原泰士, 小谷幸敏：鳥取県内で捕獲されたジビエ肉の成分とその品質（第 1 報）鳥取県産業技術センター研究報告 No. 19, (2016).
- 6) 山崎慎也, 金子昌二, 高橋佑汰, 吉川茂利：長野県産鹿肉の成分及び物性に関する分析調査. 長野県工技センター研報 No11, pF17-F21, (2016).
- 7) 藤光洋志, 遠藤路子, 本多美恵, 加藤愛, 小谷幸敏：鳥取県で捕獲されたジビエ肉の成分とその品質（第 2 報）鳥取県産業技術センター研究報告 No. 19, (2016).
- 8) 西村敏英：日本調理科学会誌 Vol. 41, No. 4, 221~226, (2008).
- 9) 奥村 寿章, 窪田 朋代, 手嶋 哲矢, 松本 和典, 入江 正和： *Japanese Journal of Sensory Evaluation*, Vol. 26, No. 1, 7-16, (2022).
- 10) 鈴木啓一, 横田祥子, 塩浦宏陽, 島津朋之, 飯田文子：日本畜産学会報 84 (3), 375-382, (2013).
- 11) 迫田順哉：ペット栄養学会誌、9(2):105-110, (2016).

部屋干し臭の発生を抑えるタオル製品の開発（第2報）

—乾燥特性の評価及び抗菌性試験—

山口真美 小平琢磨 田中克典 檜垣誠司 結田清文

Development of towel products that suppress the generation of room drying odor (Part2)
- Evaluation of drying characteristics and antibacterial test -

YAMAGUCHI Mami, KOHIRA Takuma, TANAKA Katsunori, HIGAKI Seiji and YUITA Kiyofumi

部屋干し臭の発生を抑えるためには、タオルの乾燥に要する時間を短くし菌の繁殖を抑制することが有効である。そこで、タオルの乾燥性を考慮した製品開発を行うために、組織の異なるタオルや「よこ糸」又は「地たて糸」の一部にポリエステル糸を使用したタオルの乾燥性試験を実施し、タオルの乾燥特性について評価した。また、抗菌加工した糸を一部に取り入れたタオルを試織し抗菌性試験を実施したところ、「よこ糸」のみに使用することで、抗菌性能が得られることを確認した。

キーワード：タオル、乾燥、部屋干し、抗菌

はじめに

近年、洗濯物を室内に干す機会が増えているが、乾燥に要する時間が長くなるために雑菌が繁殖し、生乾きの臭いが発生する場合があります¹⁾ 対策が求められている。そこで、組織の異なるタオルの乾燥特性を把握するとともに、第1報²⁾ で明らかになった「パイル糸」に比べて乾きにくい「地たて糸・よこ糸」に着目して、部屋干し臭の発生を抑えるタオル製品の開発を行った。

実験方法

1. 組織の異なるタオルの乾燥特性

組織の異なるタオルの乾燥時間を比較するため、表1の条件でタオルを製織し30cm角に切り出した。タオルの外観及び表面の詳細を写真1、2に示す。

表1 乾燥試験用タオルの製織条件（組織の異なるタオル）

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
織機	高速レピア織機（イテマウィービング(株)製 G6500)								
筵	54羽/3.79cm								
よこ糸密度	48本/2.54cm								
パイル糸	20/1 ^s								
地たて糸	40/2 ^s								
よこ糸	20/1 ^s								
筵引き込み	GP GP								
パイル長 (mm)	6	10						6・12	12
備考	両面パイル	上げ落ちの市松模様（約mm角）					6 pic 長短 パイル	6 pic パイル	
		8	16	25	43	85			

この研究は、「部屋干し臭の発生を抑えるタオル製品の開発」の予算で実施した。

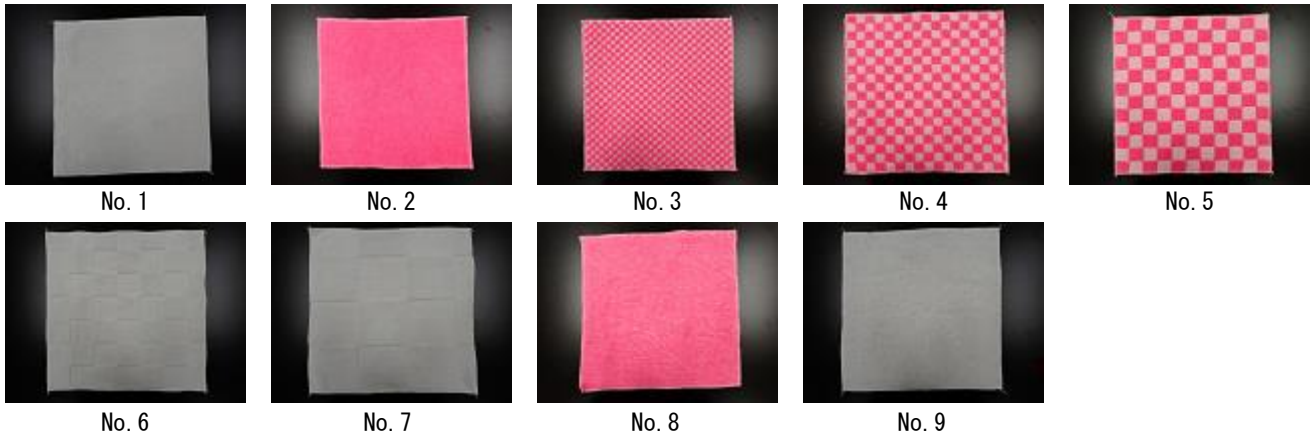


写真1 乾燥性試験用タオル



写真2 乾燥性試験用タオルの表面

タオルそれぞれ3枚を10分間水に浸漬後、遠心脱水機（株岩月機械製作所製 YDK-22）を用いて1分間脱水した。次に、標準状態（20℃、65%RH）で乾燥性試験³⁾を行い、乾燥するまでに要する時間を測定した。

2. 一部にポリエステル糸を使用したタオルの乾燥特性

ポリエステル（以下、PETとする。）を取り入れることにより乾燥時間を短くするため¹⁾、綿糸（40/1）とポリエステル紡績糸（40/1）をダブルツイスター（村田機械(株)製 No.36M）で撚糸（撚り回数：18回/2.54cm）した。この糸を「よこ糸」又は「地たて糸・よこ糸」に使用して表2の条件でタオルを製織し、1と同様の方法で乾燥に要する時間を測定するとともに、次式により含水率Xを算出した。また、吸水性⁴⁾とパイル保持性⁵⁾について試験した。

$$\text{含水率 } X (\%) = \frac{W_T - W_S}{W_S} \times 100$$

W_T : 時間 T における試料の重量 (g)
 W_S : 標準状態における試料の重量 (g)

表2 乾燥試験用タオルの製織条件（一部にPET撚糸を使用したタオル）

	ブランク			よこ糸			地たて糸・よこ糸		
織機	小幅シャトル織機								
箆	50羽/3.79cm								
よこ糸密度	48本/2.54cm								
パイル糸	20/1 ^S								
地たて糸	40/2 ^S						40/2 ^S (綿/PET)		
よこ糸	20/1 ^S			40/2 ^S (綿/PET)					
箆引き込み				GP GP					
パイル長 (mm)	5	9	13	5	9	13	5	9	13

3. 抗菌性試験

2で撚糸した糸に、サイジングワインダー（株ヤマダ製 YS-6型）を用いて市販の有機窒素系抗菌剤を付与し、表2の条件でタオルを製織した。製織後のタオルは、130℃に設定した定温乾燥機（アズワン(株)製 EOP-450B）で5分間加熱することによりワインダーを硬化（キュアー）し、多色回転ポット染色試験機（株テクサム技研製 UR/MINI-COLOR V5 12LN/12型）を用いて、90℃で60分間糊抜き処理したのから試験片を切り出し、モラクセラ菌を用いた抗菌性試験⁶⁾を実施した。更に、洗濯耐久性を評価するため、家庭用洗濯機を用

いて10回洗濯⁷⁾後の抗菌性についても評価した。

結果と考察

1. 組織の異なるタオルの乾燥特性

タオルの重量と平均乾燥時間の関係を図1に示す。タオルの重量が大きくなるほど乾燥時間も長くなり、No.2～No.7を比較するとパイル長が同じ場合は組織による差異は見られなかった。No.1,8,9を比較すると、パイルの長短を組み合わせるによってパイル長を長くしながら乾燥時間を短く保つ可能性が見出せた。

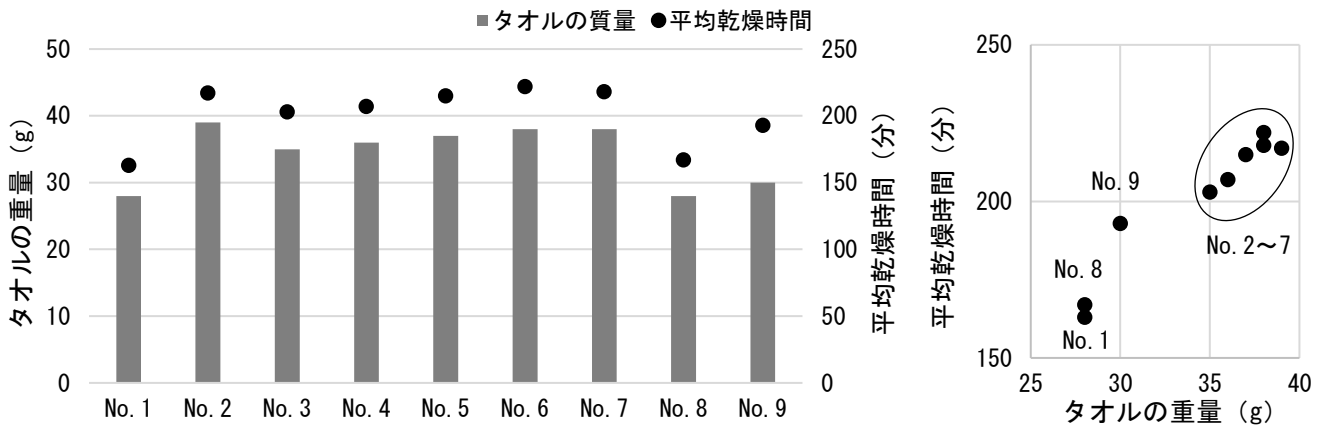


図1 タオルの重量と平均乾燥時間

2. 一部にポリエステル糸を使用したタオルの乾燥特性

乾燥に要した時間を図2に、含水率 X の経時変化（一例）を図3～5に示す。乾燥時間は「blank（綿100%）」>「よこ糸（PETをよこ糸の約半量使用）」>「地たて糸・よこ糸（PETを地たて糸及びよこ糸の約半量使用）」の順で短くなり、その差はパイル長が長くなるほど大きくなった。また、試験開始時の含水率も「blank」>「よこ糸」>「地たて糸・よこ糸」の順に小さくなったが、グラフの傾きにはほとんど差がなかった。このことから、初期の含水率を低くすることが乾燥時間の短縮に大きく影響することが分かった。

吸水性試験及びパイル保持性試験の結果を表3に示す。吸水性については「blank」と「よこ糸」はほぼ変わらず、「地たて糸・よこ糸」は大きく低下したものの今治タオルブランド商品品質基準を満たしていた。パイル保持性については、「blank」>「よこ糸」>「地たて糸・よこ糸」の順で低下したが、こちらも基準を満たしていた。

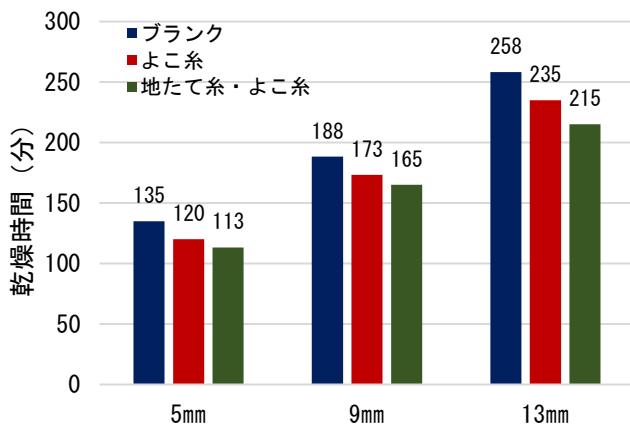


図2 平均乾燥時間

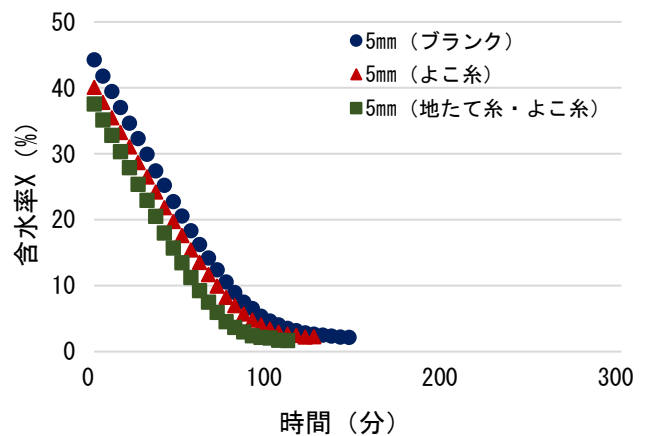


図3 含水率 X の経時変化（パイル長 5 mm）

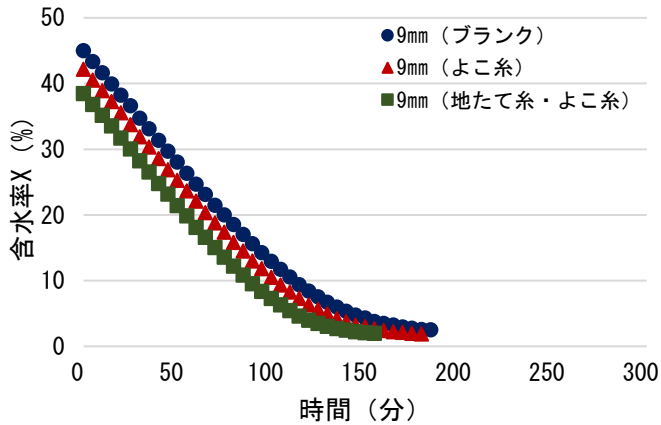


図4 含水率 X の経時変化（パイル長 9mm）

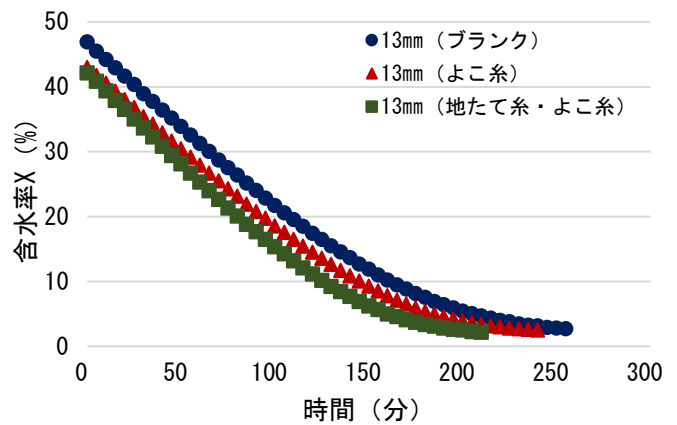


図5 含水率 X の経時変化（パイル長 13mm）

表3 吸水性試験及びパイル保持性試験の結果

	ブランク			よこ糸			地たて糸・よこ糸		
	5mm	9mm	13mm	5mm	9mm	13mm	5mm	9mm	13mm
吸水性 (沈降法)	1秒未満						2秒	4秒	
パイル保持性 (cN/パイル)	5.0	6.0	12.8	3.7	5.4	10.2	2.8	4.8	5.8

3. 抗菌性試験

抗菌性試験の結果を表4、5に示す。抗菌活性値は「よこ糸」に使用した3種類は5.6、「よこ糸及び地たて糸」に使用した3種類は6.2となり、6種類全て強い抗菌効果が認められた。パイル長が長くなることにより抗菌効果が弱まると予想していたが、パイル長が長くても抗菌加工糸をよこ糸に用いるだけで十分な効果が得られた。また、表5に示す10回洗濯後の結果から、よこ糸のみに使用したパイル長13mmのものについては値が低下したものの、JISで定義されている抗菌活性値の基準（3.0以上）を上回り、強い抗菌効果が認められた。

表4 抗菌性試験結果（0回洗濯）

	よこ糸			地たて糸・よこ糸		
	5mm	9mm	13mm	5mm	9mm	13mm
抗菌活性値	5.6	5.6	5.6	6.2	6.2	6.2
標準綿増殖値	2.4			2.6		
接種菌液濃度 (CFU/ml)	2.0×10^5			2.9×10^5		

表5 抗菌性試験結果（10回洗濯）

	よこ糸			地たて糸・よこ糸		
	5mm	9mm	13mm	5mm	9mm	13mm
抗菌活性値	6.1	6.1	4.9	5.7	5.7	5.8
標準綿増殖値	2.5			2.6		
接種菌液濃度 (CFU/ml)	2.1×10^5			1.4×10^5		

ま と め

部屋干し臭の発生を抑えるタオル製品を開発する目的でタオルの乾燥特性及び抗菌加工した糸を用いて製織したタオルの抗菌性について評価した結果、以下のことがわかった。

1. 組織の異なるタオルの乾燥性試験結果から、パイル長が同じ場合は組織による差異は見られなかったが、パイルの長短を組み合わせることでパイル長を長くしながら乾燥時間を短く保つ可能性が見出せた。
2. 乾燥時間を短くするためにポリエステルを地たて糸及びよこ糸の一部に取り入れ、吸水性とパイル保持性について今治タオルブランド商品品質基準を満たすタオルを試織することができた。
3. 抗菌加工を行った糸をよこ糸のみに使用して製織したタオルが、抗菌性能を有することが確認できた。

文 献

- 1) 兵庫県立生活科学研究所：洗濯物の室内干し，日本繊維製品消費科学会誌，47(11),63-67(2006).
- 2) 部屋干し臭の発生を抑えるタオル製品の開発(第1報).
- 3) JIS L 1096, 織物及び編物の生地試験方法(2010).
- 4) JIS L 1907, 繊維製品の吸水性試験方法(2010).
- 5) JIS L 1075, 織物及び編物のパイル保持性試験方法(2013).
- 6) JIS L 1902, 繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果(2015).
- 7) SEK マーク繊維製品の洗濯方法，一般社団法人繊維評価技術協議会製品認証部(2022).

紙基材を用いたガスバリアシートの開発と評価方法の考察

藤本真人 續木康広

Development of gas barrier sheet using paper and consideration of evaluation method

FUJIMOTO Manato and TSUZUKI Yasuhiro

現在、使い捨てプラスチック製品の排出抑制が求められている中、プラスチックの代替として紙素材の利用が検討されており、脱プラスチックとリサイクル性を兼ね備えた新素材の開発について強い関心が持たれている。

そこで、本研究では、脱プラスチックとリサイクル性を兼ね備えたガスバリアシートを開発することを目的とし、塗工に適した紙素材を基材として、高いガスバリア性に加え生分解性を併せ持つ PVA を塗工し、差圧法によるガスバリア性の評価を行った。マスキング処理をすることで信頼性の高い結果を得ることができ、PVA 塗工の効果を確認した。

キーワード：紙基材、塗工、ガスバリア性

はじめに

近年、プラスチックの代替として紙素材の利用が活発化している¹⁾。その中で、水蒸気や酸素等のガスバリア性プラスチックフィルムを紙素材に置き換える動きがあるが、紙素材単体ではガスバリア性がないため、紙素材を基材としてガスバリア性を付与する必要がある。

本研究では、紙基材にガスバリア性素材を塗工することでガスバリアシートの試作に成功したが、差圧法によるガスバリア性の評価を行う際、従来どおりの測定では十分な結果を得ることができないことがわかった。そこで、サンプル側面からのリークを防ぐため、マスキング処理を検討し、紙基材を用いたガスバリアシートが測定可能な方法を模索したので報告する。

実験方法

1. 紙基材を用いたガスバリアシートの試作

紙基材を用いたガスバリアシートを試作するために、紙基材を試作しガスバリア素材を塗工することとした。パルプは針葉樹化学パルプ（以下、N材）及び広葉樹化学パルプ（以下、L材）を使用した。N材を自動式 PFI ミル（熊谷理機工業株）にて、クリアランス 0.2mm で、回転数 12,000 回まで叩解処理を行い、L材を自動式 PFI ミルにて、クリアランス 0.2mm で、回転数 7,000 回まで叩解処理を行った。叩解処理後のカナダ標準濾水度は、N材が 485ml、L材が 450ml であった。

パルプのみではシートにした際に耐水性、サイズ性等が低く塗工が困難であるため薬品を添加することとした。叩解処理後、N材を 0.75g、L材を 3g（ともに絶乾質量）量りとり、水道水で分散させてスラリーを調製した。調製したスラリーをプロペラ攪拌機 PR-600（柴田科学器械工業株）にて 300rpm で攪拌しながら、湿潤紙力剤 WS4024（星光 PMC株）を 2%（対パルプ）、サイズ剤 KDG-3（東邦化学工業株）を 1%（対パルプ）、歩留まり向上剤 Poly-DADMAC（Aldrich 社）1wt%を 10 μ l で、それぞれの薬品をこの順番で添加した。

上記のとおり調製したスラリーを用いて、坪量 60g/m²の紙基材を試作した。紙基材の試作には、角型シートマシン（熊谷理機工業株）を使用し、JIS P 8222 の標準手すき機による方法を参考に行った。具体的には、調製したスラリーを、120 メッシュのワイヤーを使用し、角型シートマシンにて水道水で抄紙した後、吸取紙を重ねて第一プレス（圧力 410kPa で 5 分保持）、吸取紙を全て取替えて第二プレス（圧力 410kPa で 2 分保持）を行い、乾燥プレートに密着させて湿紙乾燥装置（株東洋精機製作所）にて乾燥した。

紙基材を試作後、紙基材にガスバリア性を付与するために塗工試験を行った。塗工液は生分解性の高いポリビニルアルコール系のエクセパール RS-2117（株クラレ）10wt%とし、卓上塗工機（株安田精機製作所）とフィルムアプリーケ

この研究は、「紙基材を用いたガスバリアシートの開発」の予算で実施した。

ーター (BEVS 社) を用いて塗工した。その際、フィルムアプリケーターのギャップを $10\mu\text{m}$ とし、サンプル①を、ギャップを $25\mu\text{m}$ とし、サンプル②を作製し、 120°C に設定した恒温器 (アドバンテック東洋株) にて乾燥させて、それぞれガスバリアシートを得た。

2. ガスバリアシートの評価

1 で試作したガスバリアシートについて、塗工量を測定した。塗工量は塗工前後の重量の差から算出した。

また、ガスバリアシートの塗工面の状態は、低真空走査型電子顕微鏡 JSM-IT300LA (日本電子株、以下、SEM) を用いて観察した。

3. 差圧法によるガスバリア性評価方法の検討

1 で試作したガスバリアシートのガスバリア性については、ガス透過度試験機 (GTR テック株) を用い、差圧法によるガスの透過率 (JIS K 7126-1) を参考に差圧法で評価した。ガスの流れはサンプルの塗工面から紙面に向けて流れるようにし、測定時間は透過度を確認しながら適宜調整し、測定時間における透過度の推移を調査した。測定ガスは、サンプル①は酸素と窒素を、サンプル②は酸素を流した。また、比較サンプルとしてポリエチレンフィルム (厚み約 $40\mu\text{m}$) の透過度を、測定ガスは酸素として評価した。なお、透過度は次式によって決定した。

$$\text{透過度} = \frac{\text{透過量 (cc)} \times 2}{\text{圧力 (atm)} \times \text{透過面積 (m}^2\text{)} \times \text{測定時間 (s)} \div 86400 \text{ (s)}} \quad (1)$$

次に、サンプルの側面からガスが漏れている可能性があったことから、図1のようにガスバリアシート及びフィルムにアルミテープでサンプル側面を覆うようにマスキング処理を行い、測定用サンプルを作製した。この際、ガスが透過する箇所にはアルミテープがないように調整した。

マスキング処理したサンプルについても同様にガス透過度試験機を用いて透過度を測定し、マスキング処理の有無によるガスの透過度の変化を評価した。

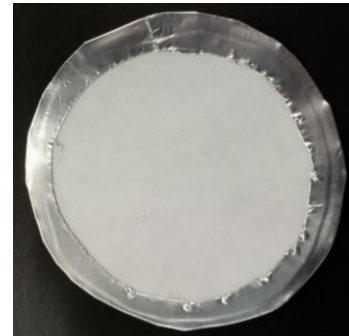


図1 マスキング処理の様子

結果と考察

1. ガスバリアシートの評価

塗工試験後、塗工前後の重量差による塗工量は、サンプル①は 8g/m^2 、サンプル②は 15g/m^2 程度であった。フィルムアプリケーターのギャップを広げたことで塗工量は多くなった。

次に、サンプルの塗工面を観察した結果を図2に示す。図2より、サンプル①は塗工面下の繊維が確認できるが、サンプル②のほうは繊維が確認できないほど塗工膜厚が形成されていることが確認できる。従って、サンプル②のほう、ガスバリア性が高いことが推測できる。

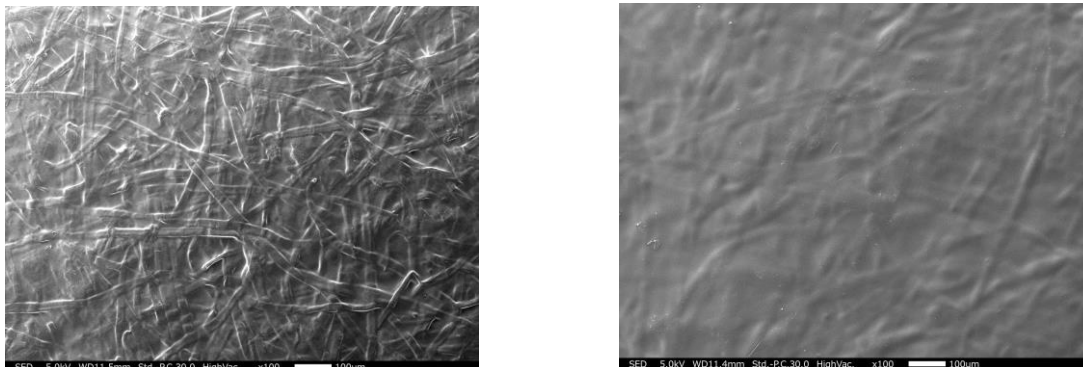


図2 SEMの観察画像 (左: サンプル① 右: サンプル②)

2. ガスバリア性の評価

サンプル①、②のガスバリア試験の結果について、表1に示す。サンプル①について、測定時間が数秒でもガスの透過が確認でき、酸素・窒素透過度は10,000以上であった。一方サンプル②は、測定時間30分経過後も酸素の透過は確認できず、この測定時間では酸素透過度が0であった。これはSEMで観察した形態のとおり、サンプル②は塗工層の膜厚が十分に形成されているため、ガスバリア性が高い結果となったと考えられる。

表1 ガス透過度試験の結果

	測定時間 (秒)	酸素透過量 (μl)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)	窒素透過量 (μl)	窒素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)
サンプル①	1	0.19	55,400	0.74	52,700
	2	0.39	56,300	1.53	54,900
	3	0.53	50,900	2.12	50,800
	4	0.61	43,400	2.38	42,600
	5	0.78	45,000	3.09	44,300
	6	0.95	45,400	3.75	44,800
	10	1.29	37,100	5.13	36,700
	20	2.15	30,900	8.63	30,900
	30	2.69	25,700	10.7	25,600
	測定時間 (分)	酸素透過量 (μl)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)		
サンプル②	30	0	0		

しかし、サンプル①の結果から、測定時間が長くなるにつれて透過度が減少することを確認した。そこで各ガスの透過量について経時変化を調査すると(図3)、測定時間と透過量は比例の関係となるはずであるが、測定時間が長くなるにつれて透過量が減少する結果となった。そのため、評価方法検討の必要性が示唆された。

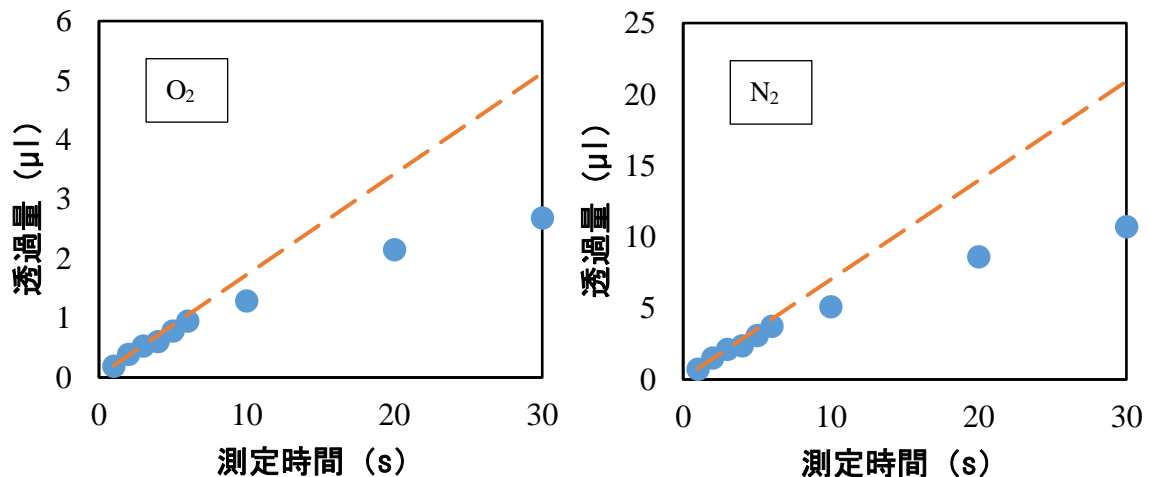


図3 サンプル①のガス透過量の推移(左:酸素 右:窒素)
破線は測定時間1,2,3秒の結果の近似直線

一方で比較サンプルのポリエチレンフィルムの酸素ガス透過度を評価すると、図4に示すが、紙基材の場合と異なり、測定時間と透過量は比例関係になっており、測定時間による透過度はほぼ一定であった。

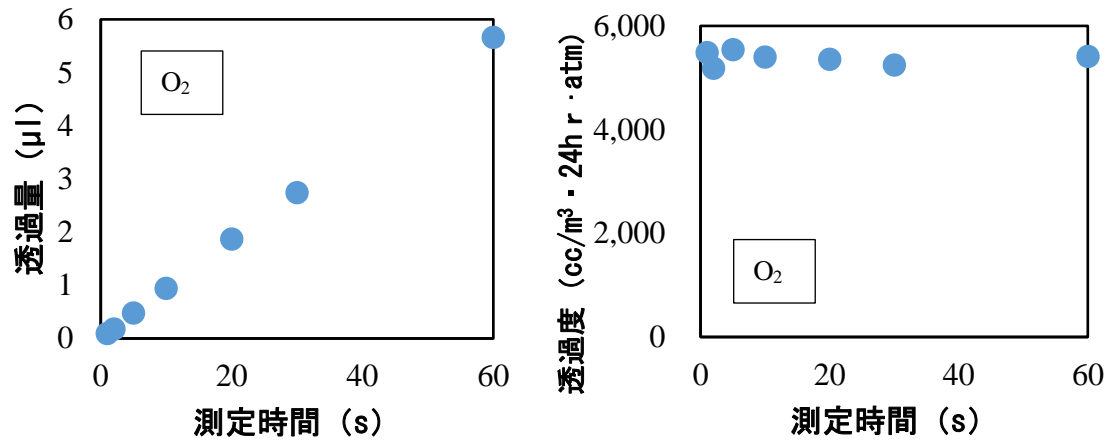


図4 ポリエチレンフィルムの透過量 (左) と透過度 (右) の推移

この結果から、紙基材を用いた場合は、測定時間が長くなるにつれて透過度の評価が十分にできなくなると考えられる。この要因としては、本研究ではフィルムと違い紙は空隙があることに注目し、紙基材の側面からガスの漏洩（懸念点①）、測定中に圧力が加わることでサンプルの変形（懸念点②）、以上の2点について考慮することとした（図5を参照）。本稿では、まず懸念点①のサンプル側面からのリークの問題について検討した。

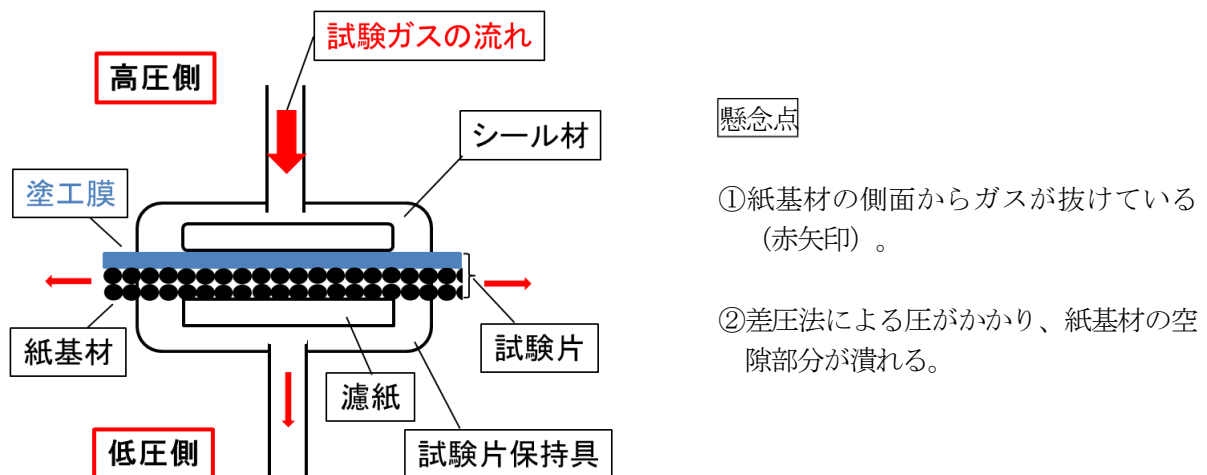


図5 紙基材を用いたガス透過度試験の模式図

3. マスキング処理を行ったサンプルのガスバリア性の評価

サンプルにマスキング処理を行った後、評価した結果を表2に示す。サンプル①、②ともにマスキング処理前と比べて透過度の値が向上した。特にサンプル②は、マスキング処理する前では測定時間30分でガスの透過が確認できなかったのに対して、マスキング処理を行うと0.5分でガスの透過を確認した。マスキング処理により紙基材の側面からのリークを防いだことで、透過度が増大したと考えられる。

表2 ガス透過度試験の結果（マスキング処理有）

	測定時間(秒)	酸素透過量 (μl)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)	窒素透過量 (μl)	窒素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)
サンプル①	1	2.41	692,000	16.2	1,160,000
	2	4.86	697,000	32.5	1,170,000
	3	6.89	659,000	46.0	1,100,000
	4	8.82	632,000	58.9	1,060,000
	5	11.2	639,000	74.5	1,070,000
	6	13.0	620,000	86.7	1,040,000
	10	19.8	568,000	132	948,000
	20	31.1	445,000	207	740,000
	30	36.3	347,000	242	577,000

	測定時間(分)	酸素透過量 (μl)	酸素透過度 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}$)
サンプル②	0.5	4.78	9,140
	1	7.61	7,280
	2	10.7	5,110

一方、比較としてフィルムにマスキング処理した際のガス透過度試験の結果を図6に示す。フィルムではマスキング処理の有無による測定時間と透過量の推移は同一であった。このことから、フィルムは内部に空隙はないため側面からのリークの心配はないが、紙層内部に空隙がある紙については、側面からのリークについて考慮する必要があることが示唆された。

なお、紙基材を用いた場合、測定時間が長くなるにつれて透過度が減少していくことは、マスキング処理をしても確認された(図7)。これは懸念点②が原因であると推測しているが、対処としては、測定時間をできるだけ短くすることが重要であり、測定条件に工夫が必要であると考えられる。

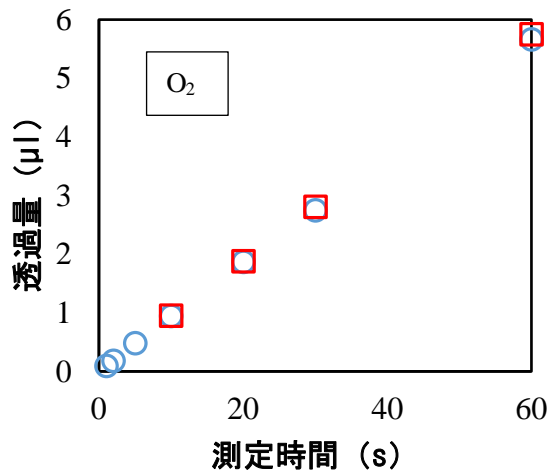


図6 フィルムのガス透過度試験結果
 ○：マスキング処理無
 □：マスキング処理有

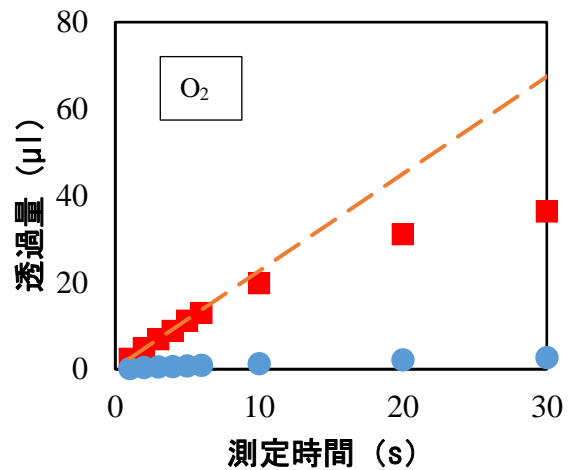


図7 サンプル①のガス透過度試験結果
 ●：マスキング処理無
 ■：マスキング処理有
 破線はマスキング処理有における測定時間1, 2, 3秒の結果の近似直線

ま と め

紙基材を用いたガスバリアシートについて、以下の結果を得た。

1. ポリビニルアルコールを用いた塗工により、紙基材を用いたガスバリアシートの試作ができた。
2. 差圧法によるガスバリア性の評価について、紙基材を用いたガスバリアシートは側面からのリークがあるため、十分に評価できていない結果が得られた。
3. 測定時にシート周辺部にマスキング処理を行うことで、サンプル側面からのリークを防ぐことができ、紙基材を用いたガスバリアシートの評価を行うことができた。精度よく評価するためには、測定時間を短くするなどさらなる工夫が必要であることが示唆された。

文 献

- 1) 望月政嗣:生分解性プラスチックの素材・技術開発(株)エヌ・ティー・エス),p.331-337(2019).

セルロース凝集体の紙への添加に関する研究

藤本真人 續木康広

Research on The addition of cellulose aggregates to paper

FUJIMOTO Manato and TSUZUKI Yasuhiro

現在、古紙パルプを使用した紙の強度不足等が問題となっており、製紙企業は繊維改質や紙力増強剤など薬品を添加することでこの問題解決に取り組んでいるが、これらの方法では紙は硬くなってしまふ。

そこで、本研究ではセルロースナノファイバーなどの微細繊維に着目した。微細繊維にカチオン凝集剤を添加し、微細繊維を凝集させることでセルロース凝集体を調製し、それを紙に内添させることで紙の強度と柔らかさを向上させる方法を見出した。

キーワード：柔らかさ、凝集、セルロースナノファイバー

はじめに

紙の重要な物性に柔らかさと強度がある。この二点に関しては今まで多くの研究が行われてきたが、強度と柔らかさはトレードオフの関係にあり、両者とも向上させることは難しい。特に、セルロースナノファイバー（以下、CNF）などの微細繊維を添加すると紙の強度は向上するが^{1,2)}、紙は硬くなってしまふ。

本研究では、紙の強度及び柔らかさをともに向上させることを目標として、微細繊維に凝集剤を添加することで凝集体を調製し、紙に添加することでシートの物性に及ぼす影響を評価したので報告する。

実験方法

1. セルロース凝集体の調製方法の検討及び評価

セルロース凝集体の調製方法を確立するために、まず微細繊維を十分に分散させ、その後カチオン凝集剤を所定量添加して得た凝集体の凝集具合を評価することとした。今回使用する微細繊維を代表して、市販 CNF である BiNF_i-s WMa 2wt%（株スギノマン）10g を 28ml 容ガラス瓶に量り取って、純水で計 20g に調製した後、遊星式攪拌・脱泡装置 K ミキサー（倉敷紡績株）を用いて、公転回転数 1,000rpm で 4 分間攪拌した。攪拌後、そこから 5g 分を 28ml 容ガラス瓶に量り取って、純水で計 25g に調製した後、K ミキサーで、再度公転回転数 1,000rpm で 4 分間分散させて WMa0.2wt% を調製した。このように、本研究では数回に分けて濃度を薄めて攪拌させることで、CNF を十分に分散させることとした。

次に、分散させて得た WMa (0.2wt%) を用いてセルロース凝集体を調製した。WMa (0.2wt%) を 5g 量り取って、純水で計 20g に調製した後、マグネチックスターラー-HSH-6D（アズワン株）を用いて 500rpm で攪拌させながら、カチオン凝集剤として Poly-DADMAC（Aldrich 社、以下、PDADMAC）、ポリエチレンイミン（Aldrich 社、数平均分子量～25,000、以下、PEI）をそれぞれ所定量添加し、1 時間攪拌させ凝集体を調製した。

得られた凝集体の凝集具合を評価するために、例えば、ナノ粒子分析装置 LUMiSizer650（LUM 社）を用いて沈降具合を調査することとした。測定セルはポリカーボネートセル（光路長：10mm）を用いて、回転速度は 200rpm とした。測定する際、ゾーン沈降を防ぐため濃度をさらに薄めることとし、調製した凝集体液を 0.5ml 量り入れた後純水を 1 ml 加えて測定サンプルとした。

2. セルロース凝集体に用いる微細繊維の調製

セルロース凝集体を調製する微細繊維として、表 1 の微細繊維を調達した。微細繊維①～③については、シートから微細繊維を得るために高濃度パルプ離解機（株東洋精機製作所）を用いて離解し、その後 120 メッシュのふるいで濾過することで得られた濾過液から、上澄み液を除き微細繊維を取り出した。また、それぞれの微細繊維のスラリー

(約 0.05wt%) に対して、マグネチックスターラーを用いて 500rpm で攪拌しながら PEI を 0.6% (対微細繊維) 添加し、セルロース凝集体を調製した。

微細繊維①及び②に関しては繊維の状態を確認するために、繊維長分布測定装置 FS-5 (Valmet 社) を用いて繊維長等の評価を行った。さらに、セルロース凝集体における繊維の劣化の影響を確認するために、シートに乾燥処理を行うこととし、105℃に設定した恒温器 DSN-115 (㈱いすゞ製作所) にシートを 24 時間放置させた。乾燥処理における劣化具合の確認は、シート②の乾燥処理前後で、X 線回折装置 UltimaIV (㈱リガク) によるセルロースの結晶化度の評価及び横型引張試験機 No.2000-C (熊谷理機工業㈱) を用いた引張強さ (JIS P 8113) の評価により行った。

表 1 セルロース凝集体に用いた微細繊維

微細繊維の種類	詳細
FMa (繊維長：極短)	(株)スギノマシン製機械的解繊 CNF
WMa (繊維長：標準)	内容 1 と同様に K ミキサーを用いて 0.2wt% まで
IMa (繊維長：極長)	濃度を薄め分散させた。
微細繊維①	シート① ^{※1} から得られた微細繊維
微細繊維②	シート② ^{※2} から得られた微細繊維
微細繊維③	乾燥処理 ^{※3} をしたシート②から得られた微細繊維

※1 針葉樹漂白化学パルプ (以下、NBKP) を、試験用パルパー (㈱大昌鉄工所) を用いて離解し、抄紙機 (川之江造機㈱) を用いて 60g/m² のシート①を連続試作した。

※2 NBKP を試験用ベーター (㈱大昌鉄工所) を用いて離解及び叩解処理し (CSF 500ml)、抄紙機を用いて 90g/m² のシート②を連続試作した。

※3 105℃に設定した恒温器に 24 時間放置し乾燥処理を行った。

3. シートの試作及び物性等評価

試作するシートの坪量は 20g/m² とし、その内 10% を凝集体の量とした。シートの原料として広葉樹漂白化学パルプ (以下、LBKP) を選択し、PFI ミル装置 No.2511-B (熊谷理機工業㈱) にて 5,000 回転処理することで叩解処理を行った (CSF 500mL)。

シートの試作には、角型シートマシン No.2557 (熊谷理機工業㈱) を使用し、JIS P 8222 の標準手すき機による方法を参考に行った。すなわち、叩解処理した LBKP に調製した凝集体を加えて、120 メッシュのワイヤーを使用し角型シートマシンにて水道水で抄紙し、吸取紙を重ねてプレス後 (圧力 410kPa で 30 秒保持)、回転型乾燥機 (熊谷理機工業㈱) にて 120℃で乾燥させた。

また、比較対象として LBKP のみで坪量 15、20、25g/m² のシートを作製した。さらに、微細繊維を凝集体にした効果を確認するために、WMa を凝集させずに添加しシート化することとした。その際試作するシートは坪量 20g/m² であり、WMa の添加量は凝集体の添加量と同じく全体量の 10% とした。なお、比較対象のシートの試作方法は、凝集体を用いた場合と同様とした。

WMa を添加しシート化する際、PEI を 0.6% (対 WMa) 添加し攪拌後シート化したが、WMa の歩留りが悪かった。そこで、ゼータ電位計 SZP-10 (フォイトターボ㈱) を用いて、WMa を添加する場合の最適な凝集剤の添加量を調査することとした。K ミキサーを用いて 0.2wt% まで薄めた WMa を 250g 量り取り、絶乾質量 4.5g の LBKP (CSF 500mL) と混合し、純水で計 500ml まで調製した後、プロペラ攪拌機 PR-600 (柴田科学器機㈱) で攪拌した。攪拌させながら、PEI 1 wt% を適量添加し 1 時間攪拌させた後、ゼータ電位計でゼータ電位を測定した。PEI の添加、1 時間攪拌、ゼータ電位測定の流れをゼータ電位の値が 0 mV になるまで行い、ゼータ電位が 0 mV の点の添加量を最適な添加量とした。

シート作製後は 23℃、50%RH の条件下で 1 晩以上調湿させ物性評価をした。物性評価として、横型引張試験機 No.2000-C を用いて引張強さ (JIS P 8113) を、ハンドルオメーター No.226 (㈱安田精機製作所) を用いて柔らかさ (JAPAN TAPPI No.34) を評価した。

4. シートの断面観察

シートの形態を確認するために断面観察を行った。シートに対してクロスセクションポリッシャー IB-19520CCP (日本電子㈱) で断面出しを行い、低真空走査型電子顕微鏡 JSM-IT300LA (日本電子㈱、以下、SEM) で観察した。なお、20g/m² のシートでは紙が薄く断面観察が困難であったため、50g/m² のシートを同条件で作製し断面観察することとした。

た。

結果と考察

1. セルロース凝集体の調製及び評価

LUMiSizer の測定結果について、図1及び図2に示す。この結果は、経時変化によるサンプルの沈降具合を評価しており、短い時間で強度が高くなったサンプルは、沈降が早く凝集体が大きいと推測されるため、本研究のセルロース凝集体として適しているとみなした。図1より、PDADMACの添加量0.2%（対WMa）では沈降が進まないのに対して、添加量0.4%（対WMa）以上は100~200秒後から沈降が進んでいく様子が確認できた。また、添加量0.4%以上は、より早い沈降は見られなかった。以上から、PDADMACの最適添加量は0.4%（対WMa）とした。

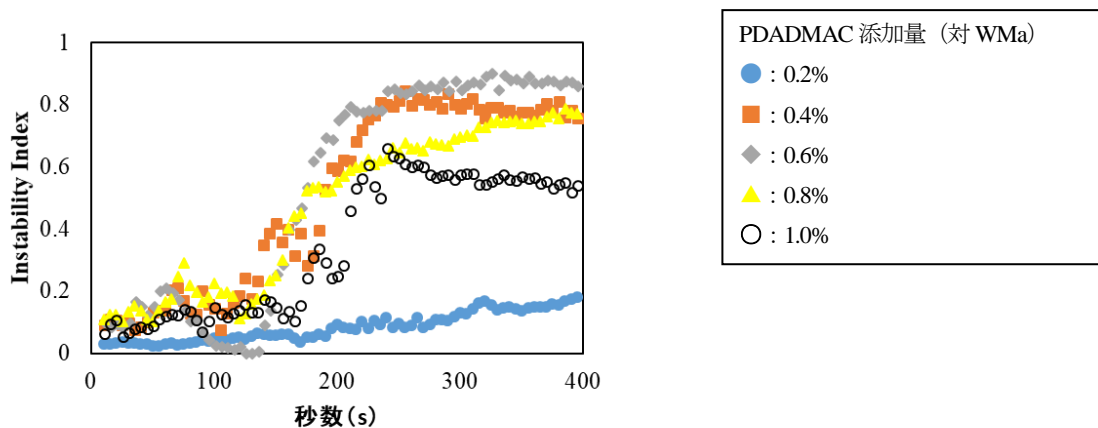


図1 沈降速度の

比較①

次に、PEIを添加したサンプルを評価した（図2）。結果、PEI添加量が0.4%（対WMa）以上から、PDADMACの添加量0.4%（対WMa）と同様な結果が得られ、PEI添加量0.6%（対WMa）が最も沈降が速いことも確認できた。

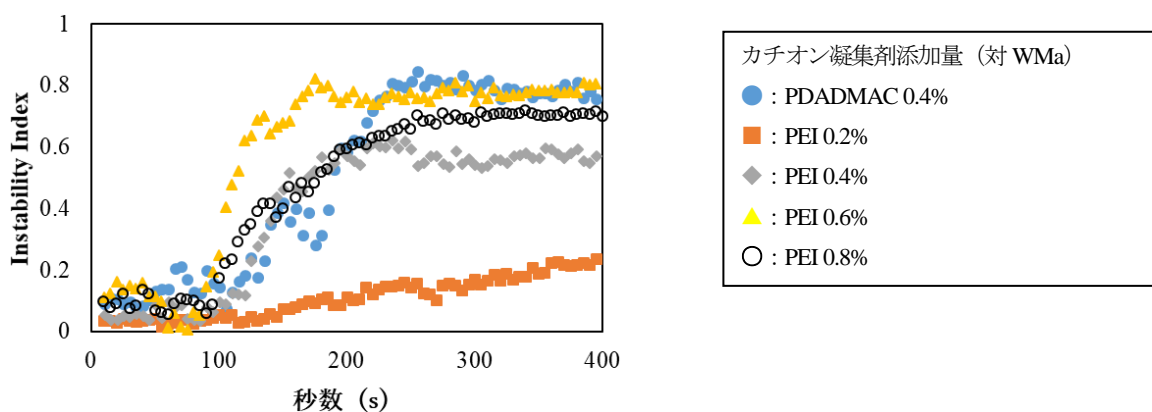


図2 沈降速度の比較②

以上の結果から、本研究におけるセルロース凝集体の調製に用いるカチオン凝集体はPEIを選択し、添加量は0.6%（対微細繊維）とした。

2. 微細繊維の評価及びゼータ電位の測定

繊維長分布測定装置による繊維長の測定結果を表2に示す。両サンプルとも長さ荷重平均繊維長が約0.1mm以下と

短く、微細繊維が回収できていることが分かった。また、微細繊維②は微細繊維①と比べて繊維長は短く、繊維幅も細いことが確認できた。これは、叩解処理の影響であると考えられる。

表2 繊維長分布測定結果

	長さ荷重平均繊維長 (mm)	繊維幅 (μm)
微細繊維①	0.104	10.02
微細繊維②	0.088	8.79

次にX線回折装置を用いて、セルロースの結晶化度を評価した(図3)。結果、乾燥前後では大きな差はなく両サンプルの結晶化度は同程度であると考えられ、繊維の劣化は確認できなかった。

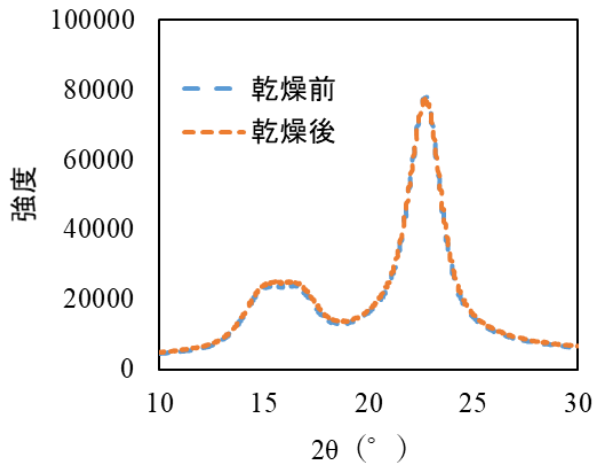


図3 X線回折によるセルロースの結晶化度の評価

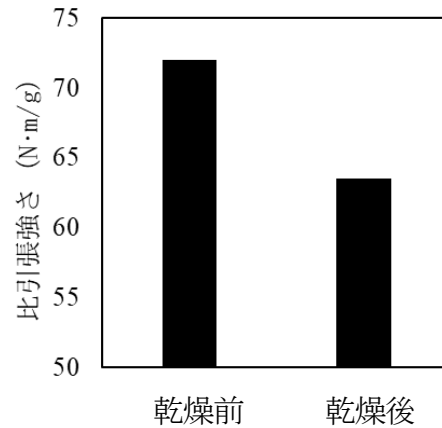


図4 シート②の乾燥前後の比引張強さ

一方で引張試験を行うと(図4)、シート②の乾燥前の比引張強さは72.0(N·m/g)であるのに対し、乾燥後は63.5(N·m/g)と低くなっていることが確認できた。これはシートを乾燥処理することで、繊維の角質化が起これ繊維間の結合が弱まったため、シート②の引張強さは乾燥後低下したと考えられる。繊維の角質化が起これ、微細繊維③の凝集体を用いた場合シートの柔らかさ等への寄与が期待できる。

WMAの添加に関して、ゼータ電位の測定を行った結果を図5に示す。WMA0.5gに対して、PEI 1 wt%の添加量が1,700 μl 程度でゼータ電位が0になることが分かった。従って、WMAを0.125g(絶乾質量)添加させる際は、PEI 1 wt%の添加量は425 μl とした。一方でセルロース凝集体を調製する場合は、PEIの添加量は0.6%(対WMA)であるので、WMA0.125g(絶乾質量)に必要な添加量は75 μl となり大きく異なる結果となった。従って、凝集体を調製してシート化したほうが、カチオン性凝集剤の添加量を少なく、微細繊維の歩留まりが高いシートが得られる結果となった。

なお、WMAの添加について、ゼータ電位の結果を活かしても歩留まりは悪かったため、ポリアクリルアミド系合成粘剤であるパムオール(明成化学工業株) 0.01%を2.5g添加して歩留まりを向上させた。

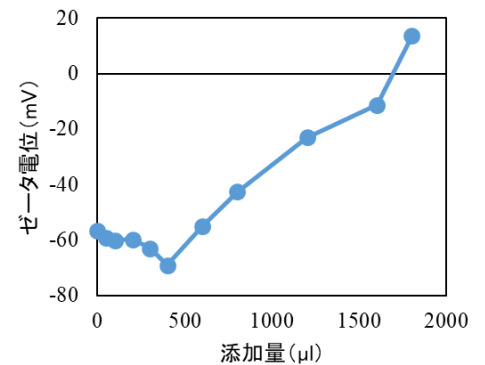


図5 ゼータ電位の推移

3. 各種シートの物性評価

物性試験の結果を、図6及び7に示す。CNFの凝集体を添加した場合は、LBKPのみと比べて引張強さが約2倍向上した。凝集体を調製せずにWMAを添加したほうが引張強さの向上が見られたが、柔らかさを評価すると、柔らかさの値がLBKPのみと比べて1割以上大きくなっており、シートが硬くなっていることが確認できた(柔らかさは抵抗値を測定しているため、値が大きいほど紙は硬い評価となる)。一方、セルロース凝集体を添加した場合、柔らかさの値が1~2割程度小さくなっており、紙が柔らかくなっている結果が得られた。

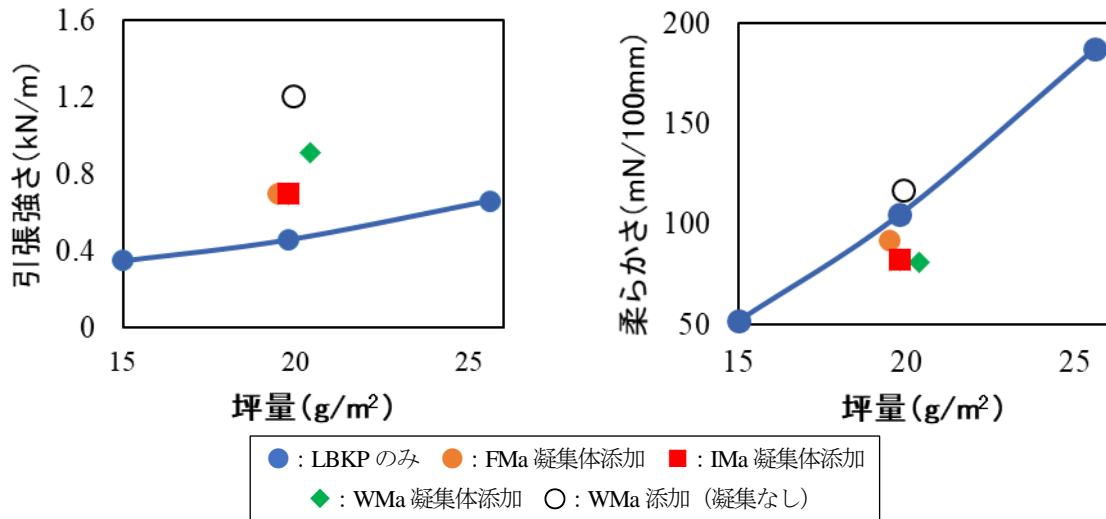


図6 シートの物性評価1 左：引張強さ 右：柔らかさ

微細繊維①～③の凝集体を用いた場合は（図7）、微細繊維①の凝集体では引張強さが低下したが、叩解処理を行った微細繊維②及び③の凝集体を用いた場合は、LBKPのみと比べて引張強さが約2倍向上した。これは、微細繊維①は叩解処理を行っていないので繊維間結合が弱い、微細繊維②及び③は叩解処理を行い微細繊維のフィブリル化が進行したことで、繊維間結合が強くなったと考えられる。また微細繊維②の凝集体では、柔らかさの変化は確認できなかったが、微細繊維③の凝集体ではLBKPのみと比べて値が2割程度低くなっており、紙が柔らかくなっている結果が得られた。これは乾燥処理により角質化が進行したことで、微細繊維②より柔らかさが向上したと考えられた。

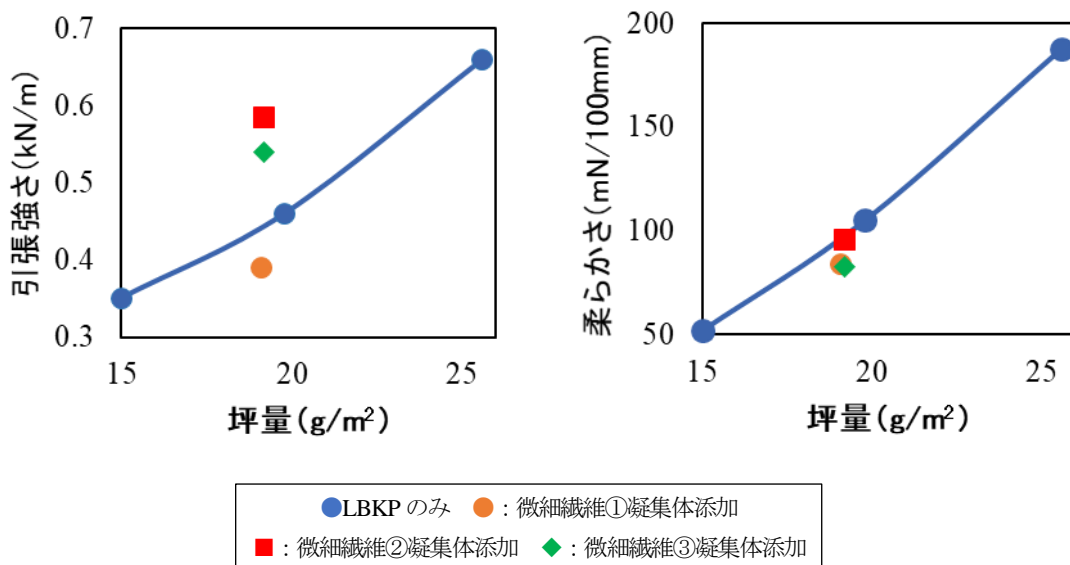


図7 シートの物性評価2 左：引張強さ 右：柔らかさ

以上の結果から、セルロース凝集体を調製し添加することで紙の強度及び柔らかさをともに向上させることが可能であり、微細繊維の種類により凝集体として添加した場合の影響が異なることが確認できた。

本研究ではPEIを用いて凝集体を調製したが、他のカチオン凝集体を用いることで凝集体の大きさ等が調整可能であり、叩解度合いや繊維の劣化具合により微細繊維の性状が変化し異なる物性が得られることから、セルロース凝集体を用いることで多種多様な物性の紙の作製が可能であることが示唆された。

4. シートの断面観察

クロスセクションポリッシャーで断面出しした後、SEMで観察した結果を図8に示す。セルロース凝集体を添加したシートのほうが、空隙が目立つ様子が確認できた。この結果から、凝集体を添加した場合には紙内部に空隙が多く

なるため、セルロース凝集体を添加したシートの柔らかさが向上したと推測できる。紙の空隙が多い場合、通常は繊維間の接触面積が小さくなり強度の低下が想定されるが、本研究ではセルロース凝集体を添加したことで、繊維間の結合は凝集体を通じて行われ、強度は低下することなく向上したと考えられる。

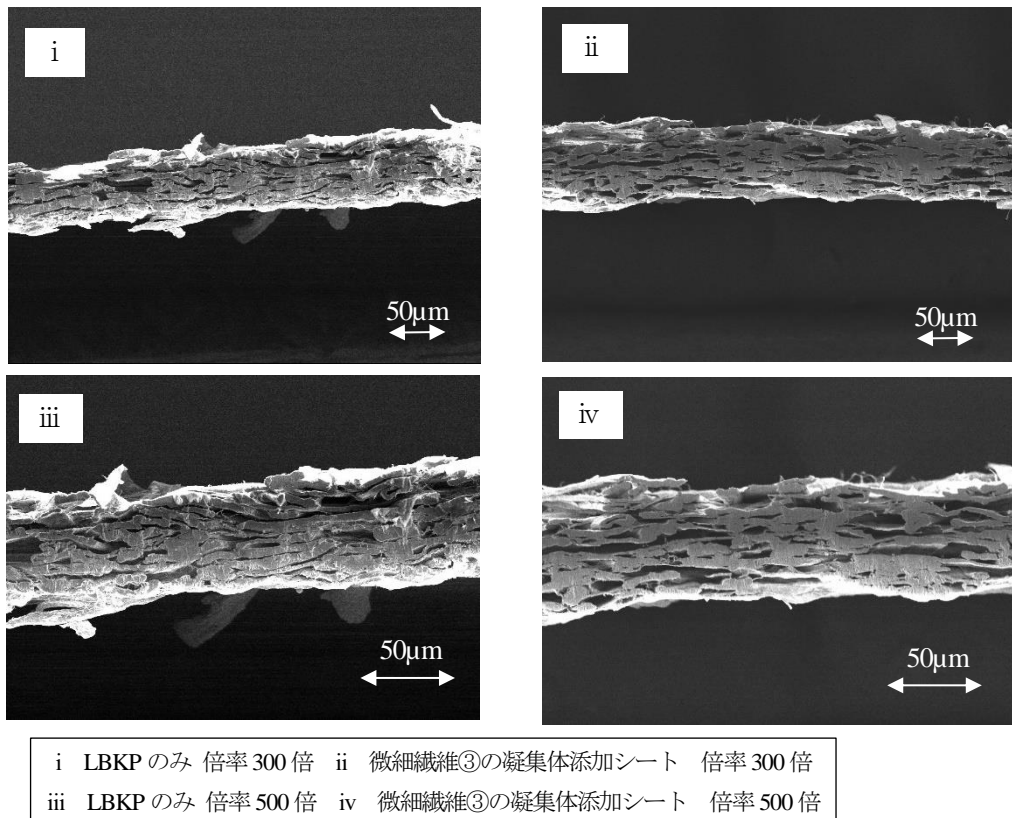


図8 シートの断面観察

ま と め

紙の強度及び柔らかさを向上させる方法の確立を目的として、セルロース凝集体を調製、シート化及び評価を行い、次の結果を得た。

1. カチオン凝集剤を微細繊維が含まれるスラリーに添加することで、セルロース凝集体を調製することができた。
2. セルロース凝集体を添加したシートを試作し評価した結果、シートの強度及び柔らかさがともに向上していることが確認できた。
3. セルロース凝集体を用いたシートの断面観察を行った結果、シート内部に空隙が多いことが分かった。この理由から、紙の柔らかさが向上しており、セルロース凝集体を用いることで、強度も向上していると考えられる。

文 献

- 1)山口智久,齋藤将人,小瀬亮太:セルロースナノファイバー添加パルプ繊維シートにおける歩留まりと引張強さの関係, *J. Fiber Sci. Technol.*, **75**(2),18-21(2019).
- 2)藤本真人,大橋俊平:セルロースナノファイバーの添加が紙の物性に及ぼす影響,愛媛産技研研究報告,58,11-17(2020).

新しい表面修飾技術を活用したナノファイバー不織布の高機能化

加藤秀教*¹

Functionalization of nanofiber-nonwovens by new surface modification technology

KATOU Hidenori

ナノファイバーを製造する技術の一つであるエレクトロスピンニング法を活用した不織布製品の開発が県内紙関連企業において取り組まれているものの、実用化事例が少ないのが現状であり、高付加価値化につながる技術の開発が求められている。そこで、新しい表面修飾技術としてポリスチレンとポリアクリル酸から成るブロック共重合体（表面修飾剤）を用い、エレクトロスピンニング法により表面修飾剤を添加したナノファイバー不織布を作製するとともに、ポリアクリル酸の有するカルボキシ基に由来する親水性発現について確認した。

キーワード：エレクトロスピンニング、ナノファイバー、表面修飾、ブロック共重合体

はじめに

エレクトロスピンニング法（以下 ES 法）は、溶媒に溶解させることのできる高分子材料から繊維径が数百 nm 程度のナノファイバーを製造する技術であり、比表面積が大きいことや圧力損失が小さいこと等の特長を活かし、付加価値の高い製品開発につながる不織布製法として注目されている。これまで著者らは、ES 法によるナノファイバー不織布（以下 NF）の基礎的研究に取り組んできた¹⁾²⁾³⁾が、ES 法を活用した不織布製品への応用展開として、さらなる高付加価値化に繋がる技術の開発が求められている。

高付加価値化手法として、機能性を有する高分子材料を単独でナノファイバー化する方法も考えられるが、そのような材料は溶解しにくい、あるいは紡糸適性が悪い等、ES 法では製造が困難な場合がほとんどである。また、表面修飾による機能性付与方法としては一般的に、コロナ処理やプラズマ処理等の物理的手法⁴⁾やカップリング処理やグラフト処理等の化学的手法⁴⁾があるものの、いずれもナノファイバーをシート化した後に別工程で行うため非効率であるとともに、別途、大掛かりな加工装置を要する。

そこで、本研究では、ナノファイバーの表面修飾による高機能化を目的に、ES 法による紡糸実績のあるポリフッ化ビニリデン（以下 PVDF）を対象とし、表面修飾剤としてポリスチレン（以下 PS）とポリアクリル酸（以下 PAA）から成るブロック共重合体を添加してナノファイバー化する技術について検討するとともに、作製した NF について機能性評価を行ったので報告する。

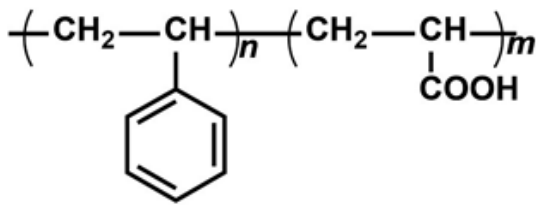
実験方法

1. 試験試料

表面修飾剤には、PS と PAA から成るブロック共重合体（図 1）を用いた（PS 及び PAA の重合度 n 及び m はそれぞれ表 1 のとおり）。比較として、合成した PS（重合度 45）及び PAA（富士フィルム和光純薬工業株式会社製、重合度 350）のホモポリマーを用いた。NF の作製には、ナノファイバーの主原料として PVDF（ソルベイ社製）を、溶媒として N,N -ジメチルホルムアミド（富士フィルム和光純薬工業株式会社製、以下 DMF）を、紡糸適性を向上させるためにテトラブチルアンモニウムクロリド（東京化成工業株式会社製、以下 TBAC）をそれぞれ用いた。紡糸用基材としては、ポリプロピレンスパンボンド不織布（目付 $60\text{g}/\text{m}^2$ ）を用いた。

* 1（現）経済労働部 産業創出課

この研究は、「ナノファイバーの高機能化に向けた表面修飾技術に関する研究」の予算で実施した。



ポリスチレン

ポリアクリル酸

図1 表面修飾剤のブロック共重合体構造

表1 ブロック共重合体の重合度

PS重合度 (n)	PAA重合度 (m)
13	450
23	220
29	610
38	120
38	210
73	340

2. 表面修飾剤を添加した紡糸溶液調製及びNFの作製

表1に示す表面修飾剤を用いて、紡糸溶液を次のとおり調製した。DMF9.0g、TBAC0.01g及び各表面修飾剤0.15gを13ml容ガラス瓶にそれぞれ量り取り、マグネチックスターラーにて攪拌して溶解させた後、PVDF1.0gを加え回転・溶解させて紡糸溶液とした（PVDFに対する表面修飾剤の添加割合は15wt%）。表面修飾剤PS₂₉-PAA₆₁₀（29及び610は、表1に示すPS及びPAAの重合度を表す）については、0.05g及び0.10gをそれぞれ量り取り、5及び10wt%の紡糸溶液もあわせて調製した。

これらの紡糸溶液について、ナノファイバー不織布製造装置（メック㈱製 NF-103）を用いて、ポリプロピレンスパンボンド不織布を表面に固定したドラム型コレクター上に2時間紡糸し、表面修飾剤を添加したNFを作製した（紡糸条件は表2のとおり）。比較として、表面修飾剤を添加しないPVDFNF、表面修飾剤の代わりにホモポリマーPAA₃₅₀を15wt%添加したNF、さらにブロック共重合体を成していないそれぞれのホモポリマーPS₄₅及びPAA₃₅₀を7.5wt%ずつ加えたNFもあわせて作製した。

作製したNFについて、低真空走査型電子顕微鏡（日本電子㈱製 JSM-IT300LA、以下SEM）にて形態観察を行うとともに、構造解析としてフーリエ変換赤外分光光度計（サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱製 Nicolet6700、以下FT-IR）により測定を行った。

表2 ナノファイバー紡糸条件

条件項目	設定
電圧	25kV
ノズル-コレクター間距離	160mm
溶液供給量	1.5ml/h
ノズル径	22G（内径0.41mm）
ノズル-トラバース距離・速度	100mm・30mm/s
コレクター（回転数）	ドラム型（120rpm）

3. 機能性評価

表面修飾剤を添加して作製したNFの機能性評価について、次のとおり実施した。作製したNFをスライドガラス表面に両面テープで貼り付け、200ml容トルビーカーに1.0×10⁻³mol/L水酸化ナトリウム水溶液（pH11）を加えてスライドガラスを全面浸漬し、5分間静置した。浸漬後に取り出して50℃で1時間乾燥し、NF表面の接触角を固液界面解析システム（協和界面科学㈱製 DropMaster300）にて測定した。あわせて浸漬・乾燥後のNFについて、FT-IR測定及びSEM観察を行った。

結果と考察

1. 表面修飾剤を添加したNFの作製

作製した各種NFのうち、PVDFのみ及びPS₂₉-PAA₆₁₀を15wt%添加したものについてSEM観察を行った画像を図2に示す。図2から、これまでに紡糸実績があり安定して作製できるPVDFNF（A）と同様、ブロック共重合体PS₂₉-PAA₆₁₀を15wt%添加して作製したNF（B）においても、繊維径が100～200nmの間ではほぼ揃ったナノファイバーが得られていることが確認できた。

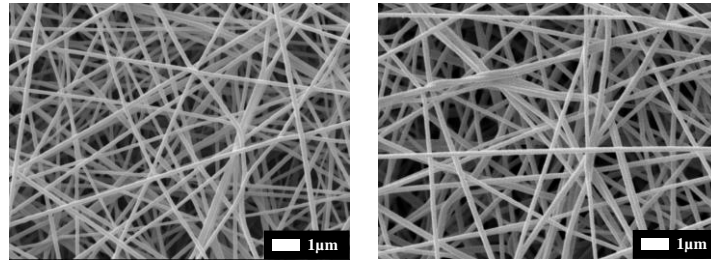
(A) PVDFNF (B) PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF

図2 作製した NF の SEM 画像

次に、作製した各種 NF のうち、PVDFNF、PS₂₉-PAA₆₁₀ と PAA₃₅₀ をそれぞれ 15wt% 添加した NF、(PS₄₅7.5wt%+PAA₃₅₀7.5wt%) を添加した NF、及び表面修飾剤 PS₂₉-PAA₆₁₀ の FT-IR 測定結果を図 3 に示す。図 3 から、PVDFNF (A) のスペクトルと比較し、PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF (B)、PAA₃₅₀ 添加 NF (C) 及び (PS₄₅7.5wt%+PAA₃₅₀7.5wt%) 添加 NF (D) には、1,700 cm⁻¹ 付近に吸収ピーク (丸印) が見られる。このピークは、(E) に示した表面修飾剤 PS₂₉-PAA₆₁₀ のスペクトルに見られる最も大きな吸収ピークの波数と一致しており、PAA に含まれるカルボニル基に由来するものであることから、作製した (B)、(C) 及び (D) の NF には、それぞれ表面修飾剤 PS-PAA 及びホモポリマー-PAA が含まれていることが推測される。(E) に示す PS₂₉-PAA₆₁₀ 単体のスペクトルでは、PS に含まれるフェニル基由来の吸収ピーク (700 cm⁻¹ 付近) が見られるものの、NF (B) のスペクトルではそのピークはほとんど見られない (矢印付近)。これは、PS₂₉-PAA₆₁₀ 分子内における PS 比率が小さく、PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF (B) の作製において、PVDF に対する PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加割合が 15wt% と小さいためである。

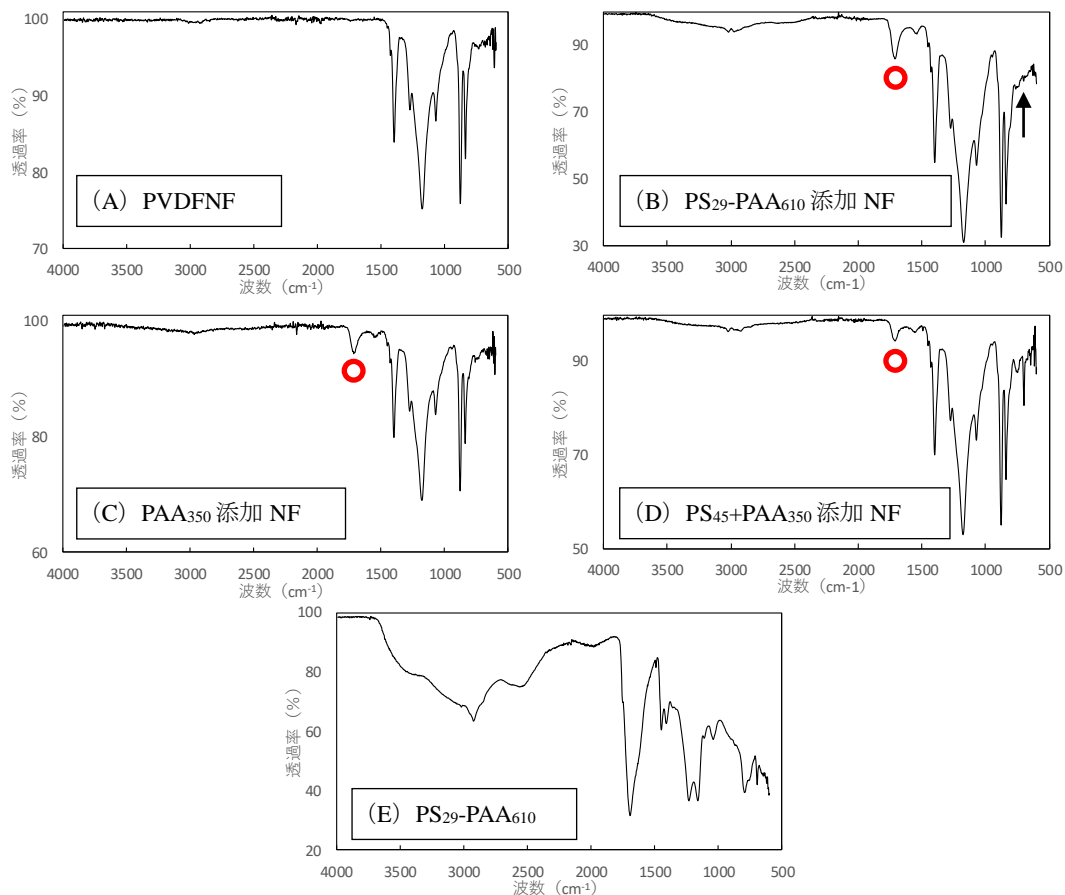


図3 作製した NF 及び表面修飾剤の FT-IR スペクトル

2. 機能性評価

1. にて作製した各種 NF のうち、PVDFNF、PS₂₉-PAA₆₁₀ と PAA₃₅₀ をそれぞれ 15wt% 添加した NF、さらに (PS₄₅7.5wt%+PAA₃₅₀7.5wt%) を添加した NF について未処理及び pH 11 処理後の接触角測定結果を表 3 に示す。表 3 から、PVDFNF (A) における接触角はいずれの条件でも大きかった。これは、PVDF 自身が撥水性

を有する素材であり、NF を形成しても、未処理ではもちろん、pH 11 処理を行ってもその性質が保持されていることを示している。それに対し、PS₂₉-PAA₆₁₀15wt% 添加 NF (B) においては、未処理では (A) と同様に 129.7° と大きいものの、pH 11 処理を施したものでは 52.4° と非常に小さくなっており、親水性の発現が確認された。PAA₃₅₀ を 15wt% 添加した NF (C) や (PS₄₅7.5wt%+PAA₃₅₀7.5wt%) を添加した NF (D) では (A) と同様、いずれの条件においても接触角は大きかった。

表 3 作製した NF の接触角

ナノファイバー不織布組成	接触角 (°)	
	未処理	pH11処理
(A) PVDF	131.5	125.5
(B) PS ₂₉ -PAA ₆₁₀ 15wt% 入 PVDF	129.7	52.4
(C) PAA ₃₅₀ 15wt% 入 PVDF	130.2	125.8
(D) (PS ₄₅ 7.5wt% + PAA ₃₅₀ 7.5wt%) 入 PVDF	126.0	125.7

次に、pH 11 処理を行った NF のうち、表 3 に示す (B)、(C) 及び (D) における FT-IR 測定結果を図 4 に示す。図 3 と比較すると、PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF (B) においては pH 11 処理後に 1,700 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは小さくなった一方、1,600 cm⁻¹ 付近の吸収ピーク (三角印) が大きくなっていることがわかる。それに対し、PAA₃₅₀ 添加 NF (C) 及び (PS₄₅+PAA₃₅₀) 添加 NF (D) においては pH 11 処理後にこのような変化は見られない。1,600 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは、カルボキシ基がイオン化した場合のカルボニル基に由来するものであることから、PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF (B) では pH 11 処理により、PS-PAA に含まれるカルボキシ基がイオン化されていることが確認できた。

表 3 に示す結果からも、NF (C) 及び (D) では、pH 11 処理により PAA に含まれるカルボキシ基はほとんどイオン化されず、接触角に変化は見られないことから、ナノファイバー表面に PAA は存在していないと推測される。一方、PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加 NF (B) では、pH 11 処理によりカルボキシ基の一部がイオン化され、かつ、接触角の大幅な低下も見られることから、ナノファイバー表面に PAA が偏在していることを示すとともに、その効果として親水性が発現している。これらの結果から、PVDFNF 作製においてブロック共重合体を成す PS-PAA を添加することにより、ナノファイバーを製造すると同時にナノファイバー表面に PAA を偏在化させ、表面修飾機能の一つである親水性を発現させることが可能となり、ES 法による新しい表面修飾技術を見出すことができた。

表面修飾剤 PS₂₉-PAA₆₁₀ について、PVDF に対する添加割合を変えて作製した NF における pH11 処理後の接触角を図 5 に示す。図 5 から、添加割合 5 wt% では接触角が 119.3° と大きいものに対し、10wt% 添加では 59.4°、15wt% 添加では 52.4° と非常に小さくなっており、10wt% 以上の添加割合で作製した NF において、表面修飾機能である親水性の発現が確認できる。このことから、表面修飾機能の発現を目的として ES 法によりナノファイバーを紡糸する際には、表面修飾剤を一定量以上添加する必要があるといえる。

表 1 に示す各組成の表面修飾剤を 15wt% 添加して作製した NF について、未処理及び pH11 処理後に測定した接触角を PS と PAA

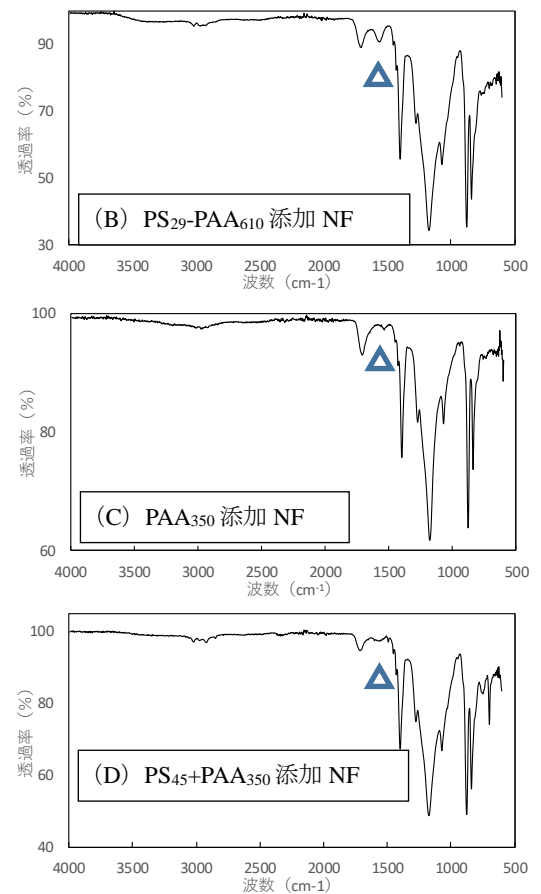
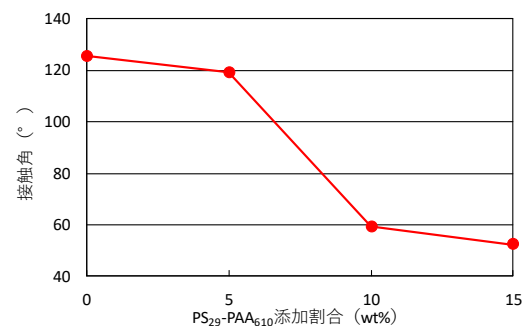


図 4 pH 11 処理を施した NF の FT-IR スペクトル

図 5 PS₂₉-PAA₆₁₀ 添加割合と NF の接触角

の重合度別に図6に示す。図6から、未処理のNFではどの重合度の表面修飾剤を用いても接触角は 130° 程度と大きく、親水性を発現していない。pH11処理を行ったNFにおいて、PS重合度と接触角の間に相関関係は見られない。一方、PAAでは、重合度が120の時、接触角は 108.6° とやや大きいのに対し、重合度210の場合は 80.5° 、重合度610では 52.4° となり、重合度が大きくなるにつれて接触角が小さくなる傾向が見られた。このことから、PS-PAA添加による表面修飾においては、PAA重合度の大きいほうが親水性をより強く発現することが確認できた。

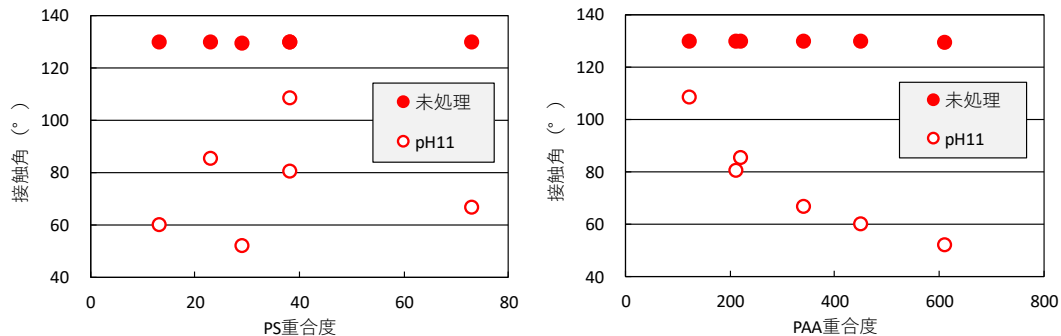


図6 NFに添加した表面修飾剤のPS（左）及びPAA（右）重合度と接触角

pH 11処理を行ったPS₂₉-PAA₆₁₀添加NF（B）について、形態観察したSEM画像を図7に示す。図7から、繊維径が100～200 nmの間でほぼ揃った、図2（B）と同様のナノファイバーであり、pH 11処理後もナノファイバーの形態が保持されていることが確認できた。このことから、ブロック共重体を利用した表面修飾技術は、ES法によるNFの新しい高機能化手法としての活用が期待される。

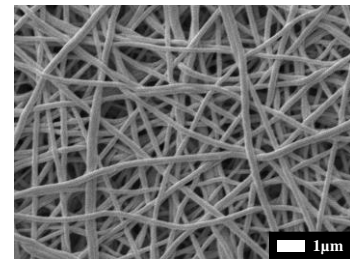


図7 pH11処理を施したPS₂₉-PAA₆₁₀添加NFのSEM画像

ま と め

ES法を活用したNF製品の高付加価値化に繋げる技術開発を目的とし、新しい表面修飾技術によるNFの高機能化について検討し、次の結果を得た。

1. PSとPAAから成るブロック共重合体を添加し、ES法によりPVDFNFを作製することができた。
2. 作製したNFにpH11処理を施すことで親水性が発現したことから、ES法による新しい表面修飾技術を見出すことができた。
3. PS-PAA添加による表面修飾機能の発現には一定量以上の添加が必要であるとともに、PAA重合度の大きいほうが、親水性をより強く発現することが確認できた。
4. pH11処理後においてもナノファイバーの形態は保持されており、NFの新しい高機能化手法としての活用が期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ブロック共重合体等の合成にご協力いただきました国立大学法人愛媛大学工学部伊藤大道先生に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1)加藤秀教,山口真美:ナノファイバー不織布製造技術に関する研究(第1報)-ポリスチレンナノファイバーの紡糸と内部構造評価-,愛媛産技研研究報告,50,1-5(2012).

- 2)加藤秀教,山口真美:ナノファイバー不織布製造技術に関する研究(第2報)-ポリグリコール酸ナノファイバーの紡糸と物性評価-,愛媛産技研研究報告,51,21-25(2013).
- 3)加藤秀教,西田典由:パラジウムナノ粒子の合成とナノファイバー不織布への複合化,愛媛産技研研究報告,57,11-15(2019).
- 4)小川俊夫:高分子の表面改質・解析の新展開(普及版)(CMC 出版)p.2-4(2012).