

平成15年度

高知県工業技術センター研究報告

REPORTS OF  
INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF KOCHI PREFECTURE

No. 35 (2004)

平成16年11月

高知県工業技術センター研究報告

第35号 (二〇〇四年)

高知県工業技術センター

# 目次

## 食品加工部

水産練り製品の高品質化技術開発 .....	1
土佐湾で漁獲される雑魚のゲル形成特性とその利用技術	
低利用魚の食品工業資源への利用に関する研究 .....	3
ワニエソおよびトカゲエソの冷凍すり身化 (学会抄録)	
柑橘果皮の有用成分の高度利用、農産副産物の有効活用 .....	7
減圧蒸留によるユズ精油の製造法の開発およびその機能性	
食品資源由来生理活性ペプチドに関する研究 .....	13
スジアオノリおよびマクサの一般成分並びに マクサ熱水抽出物由来アンジオテンシン I 変換酵素阻害物質の精製	
優良微生物の創生と地域特性を有する酒類の開発 .....	17
1) 醸造用酵母の遺伝子解析とその応用に関する研究 清酒酵母の吟醸香カプロン酸エチル生成遺伝子の解析	
活性酵素消去機能の高い食品に関する研究 .....	21
アントシアニン色素の有するスーパーオキシドアニオン消去能の測定 (学会抄録)	
茶の機能性飲料抽出法の開発 .....	23
高カテキン系統のカテキン分析と $\alpha$ -アマラーゼ阻害活性測定	

## 生産情報部

健康増進機器 (プラスチック製装具) に関する研究 .....	27
プラスチック製下肢装具に関する継手部品の強度評価 (学会抄録)	
無線配電システムの開発 .....	29
アレーアンテナとパルス送電方法を用いたグレーティングローブ抑圧方式	
携帯端末によるネットワーク型生産管理システムの研究 .....	37
コンテキストウェア電子メール配送システム (学会抄録)	
3次元CGデータ作成方法に関する研究 .....	39
薄板板金加工におけるアナログ図面のデジタル化技術の開発	

## 材料技術部

チタンの特性を利用した新製品開発 .....	43
地雷除去システムの開発 .....	45
ー自走式ローラ型地雷除去装置の試作ー	
ジェットモールドリング法を用いた耐摩耗コーティング技術の研究 .....	49

## 資源環境部

生理活性物質製造関連技術の開発 (第2報) .....	53
スジアオノリの好酸球活性化成分	
生理活性物質製造関連技術の開発 (第3報) .....	57
クロメの抗酸化活性物質	
木質系廃棄物と無機系廃棄物の混合焼成による傾斜機能材料の開発 (第2報) .....	61
ー調湿建材への応用ー	
植物系天然由来繊維を用いた3次元成形加工技術の開発 .....	65

## エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業

海洋深層水活用システム開発研究	
ミネラル調整技術開発 .....	67
海洋深層水のミネラル調整技術 (第4報)	
深層水冷熱による低温貯蔵技術研究 .....	73

# 食 品 加 工 部

## 水産練り製品の高品質化技術開発

### 土佐湾で漁獲される雑魚のゲル形成特性とその利用技術

野村 明

#### *Gel Forming Characteristics of the Low Value Fish Caught in Tosa Bay and Technique for Utilizing*

*Akira NOMURA*

土佐湾沿岸で漁獲される雑魚の無晒肉および晒肉の温度ゲル化曲線を求め、それぞれのゲル化特性を調べた。その結果、戻りの発現パターンから無晒肉および晒肉共に戻らない魚種（Ⅰ型）、晒すと戻らなくなる魚種（Ⅱ型）、両者とも60℃付近で戻る魚種（Ⅲ型）、晒すと新たに40℃付近で戻りが発現する魚種（Ⅳ型）の4グループに大別できた。それぞれのグループの魚種について水晒しの必要性や二段加熱法を検討したところ、Ⅰ型とⅣ型、特に後者は40℃付近で新たに戻りを生ずることから、水晒しの必要はなく、Ⅱ型とⅢ型は戻らなくなったり、相対的に弾力を増強したりするので、必須であり、二段加熱はⅣ型魚晒肉以外では弾力を増強する効果が認められることから有効であることが明らかになった。

日本食品工学会誌、Vol.5、No.2、pp.83-87、Jun.2004 に掲載

# 低利用魚の食品工業資源への利用に関する研究

## ワニエソおよびトカゲエソの冷凍すり身化

北村有里

### *Studies on Effective Utilization of Fish Resources as the Materials of Fish Meat Products*

### *Preparation of Frozen Surimi from Saurida wanieso and Saurida elongata as materials of fish meat products*

Yuri KITAMURA

ゲル形成能が低く、鮮度低下が速いため高知県下ではあまり利用されていないワニエソおよびトカゲエソを有効に利用するため冷凍すり身化を試みた。その結果、ワニエソ、トカゲエソとも漁獲直後のゲル形成能は低いので、高級品には利用できないが揚物等の製品には充分利用可能であった。ワニエソはピロリン酸晒しによってゲル形成能が回復することが示唆され、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下で5ヶ月間の貯蔵では漁獲直後より高い弾力が、トカゲエソでは通常晒しにより $-20^{\circ}\text{C}$ 5ヶ月間貯蔵しても $30^{\circ}\text{C}$ で予備加熱することによって高い弾力が得られることがわかった。

#### 1. 目的

高知県下で製造される水産ねり製品の特徴として、生鮮魚を多用することがあげられる。中でも板付蒲鉾の高級品はマエソを主原料に製造される。エソ類では他にトカゲエソおよびワニエソが、ねり製品の原料として利用されているが、マエソ以外はあまり多用されず、廃棄されることもある。これらエソ類には用途がない時期（3月～7月）があり、高知市漁業協同組合が扱うだけで年間約30tが加工されず廃棄されている。さらに県内ねり製品業者からは原料の確保が難しい年末の繁忙期を何とかしたいとの要望がある。マエソの漁獲量が年々減少していることもあり、今後他のエソ類の需要は高まることが予想される。本研究では、これら未利用エソ類の水産ねり製品原料としての特性と冷凍貯蔵方法について検討し、冷凍すり身などに一次加工して有効利用することを目的として行った。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 ワニエソの冷凍すり身化およびドレス状態での冷凍保存試験

高知市御豊瀬に水揚げされたワニエソ（体長約50

cm、写真1）を供試した。このワニエソは通常水産ねり製品業者はあまり使用せず、マエソなど他の原魚の確保が困難なときのみ利用されている。これらを冷凍すり身およびドレス（頭部と内臓除去）に調製し、冷凍貯蔵後ゲル化試験を行った。



写真1 ワニエソ

##### 2. 1. 1 漁獲直後のゲル化試験

上記ワニエソの晒肉を調製して塩ずり加熱し、そのゲル強度を測定した。塩ずり身の調製及び加熱は以下のように行った。

1) 晒肉塩ずり身の調製：3mm目ミートチョッパーに通した後、魚肉の4倍量冷蒸留水に投入し、時々攪拌しながら20分間静置後、油圧搾機で40秒脱水し、さらに1.6mm目ミートチョッパーにかけ晒肉を得た。水分を87%に調整後、3%NaClとともにフードカッターで1分間播潰して塩ずり身とした。

- 2) 加熱：塩ずり身をステンレス製のリングに詰め、30℃～80℃で20分または2時間加熱しゲル化させた。
- 3) 物性測定：加熱ゲルは氷温で1晩静置後、室温に戻し、厚さ5mmに薄切り後、楕円リング状にくりぬいた試料片についてレオメーターで引張って破断させ、引張り強度と破断伸び率を求め、その積をゲル強度とした。

## 2. 1. 2 冷凍すり身調製とゲル化試験

- 1) 冷凍すり身の調製：3種類の晒し処理を行い、冷凍すり身を調製した。すなわち魚肉を採肉後、3mm目ミートチョッパーで挽肉にし、さらに魚肉の4倍量の晒し溶液に投入して10分間静置した。晒し溶液は通常使用されている水道水、0.1%NaHCO<sub>3</sub>+0.1%NaCl溶液及び0.05%Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液の3種類で行い、それぞれ通常水晒し、アルカリ塩水晒し及びピロリン酸晒しとした。その後、油圧搾機で40秒脱水し、さらに1.6mm目ミートチョッパーにかけ、晒肉を得た。この晒肉にソルビットを肉量の8%添加して、ポリ袋に封入し、-20℃および-40℃で5ヶ月間貯蔵した。
- 2) ゲル化試験：上記冷凍すり身を解凍し、水分79%（ソルビット8%を加えると実質87%）に調製後、3%のNaClとともにフードカッターで1分間播潰して塩ずり身とした。加熱および物性測定は2. 1. 1と同様に行った。通常水産ねり製品は低温で予備加熱後、高温で加熱して製造されているため、30℃1時間、40℃30分間および50℃20分間予備加熱後、80℃で30分加熱した2段加熱ゲルも作製した。

## 2. 1. 3 SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)

ゲル強度を測定後、タンパク質分子挙動を調べるためにSDSポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)を行った。すなわち未加熱すり身または加熱ゲル0.5gに8M尿素-2%SDS-0.05Mリン酸緩衝液(pH6.8)10mlを加え、ポリトロンホモジナイザーで磨砕後、2-メルカプトエタノール1mlを添加して溶解した。これを試料液として10%アクリルアミドゲルを用い、Laemmli et al.<sup>1)</sup>方法に準じて電気泳動を行った。泳動ゲルは0.12%Comassie Brilliant Blue(CBB)溶液(50%メタノール・9%酢酸に溶解)で染色後、脱色した。

## 2. 1. 4 ドレス状態での冷凍貯蔵試験

ドレス状態で保存できれば晒し処理などの手間が省け、漁協などでも加工しやすい。そこでワニエソ頭部と内臓を除去し、-50℃で1ヶ月間貯蔵後解凍した。2. 1. 1と同様に晒肉塩ずり身を調製し、加熱後ゲル強度を測定した。

## 2. 2 トカゲエソの冷凍すり身化試験

高知市御豊瀬に水揚げされたトカゲエソ(体長約40cm)を供試した。

## 2. 2. 1 冷凍すり身調製とゲル化試験

2. 1. 2と同様に通常晒しを行い、-20℃で5ヶ月間貯蔵した。解凍後同じく塩ずり身を調製加熱後、ゲル強度を測定した。加熱は30℃、40℃および50℃の2段加熱のみ行った。

## 3. 結果および考察

ワニエソ漁獲直後の破断伸び率とゲル強度を図1に示した。その結果、30℃2時間、40℃および50℃20分加熱で破断伸び率が3を超え、ゲル強度でも40℃および50℃20分加熱が約500g/cm<sup>2</sup>と他の温度帯より高い値を示した。ゲル強度が1000g/cm<sup>2</sup>を超えるマエソほどのゲル形成能は持たないが、坐りゲルはきわめてしなやかな弾力があることから他の原魚と組み合わせたり、揚げかまぼこなどの原料としては充分利用できると考えられた。

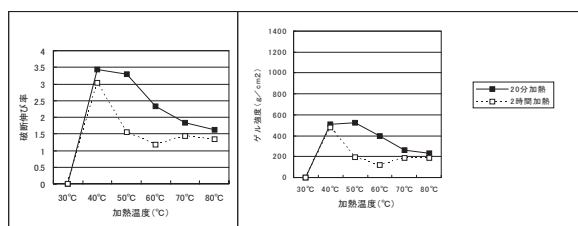


図1 ワニエソ漁獲直後の破断伸び率とゲル強度

図2に冷凍すり身として5ヶ月間貯蔵後の破断伸び率およびゲル強度を示した。破断伸び率は、ピロリン酸晒し-40℃貯蔵が漁獲直後と比べ、50℃以上の加熱ゲルで高い値を示したが、他の冷凍すり身では漁獲直後とほぼ同じ値を示していた。また、ゲル強度もピロリン酸晒し-40℃貯蔵が漁獲直後と比べ、40℃以上の加熱で高くなっており、特に50℃20分加熱では925g/cm<sup>2</sup>と高い値を示した。ピロリン酸晒し-20℃貯蔵でも、-40℃貯蔵ほどではないが、漁獲直後より高い値を示していた。他の冷凍すり身は、

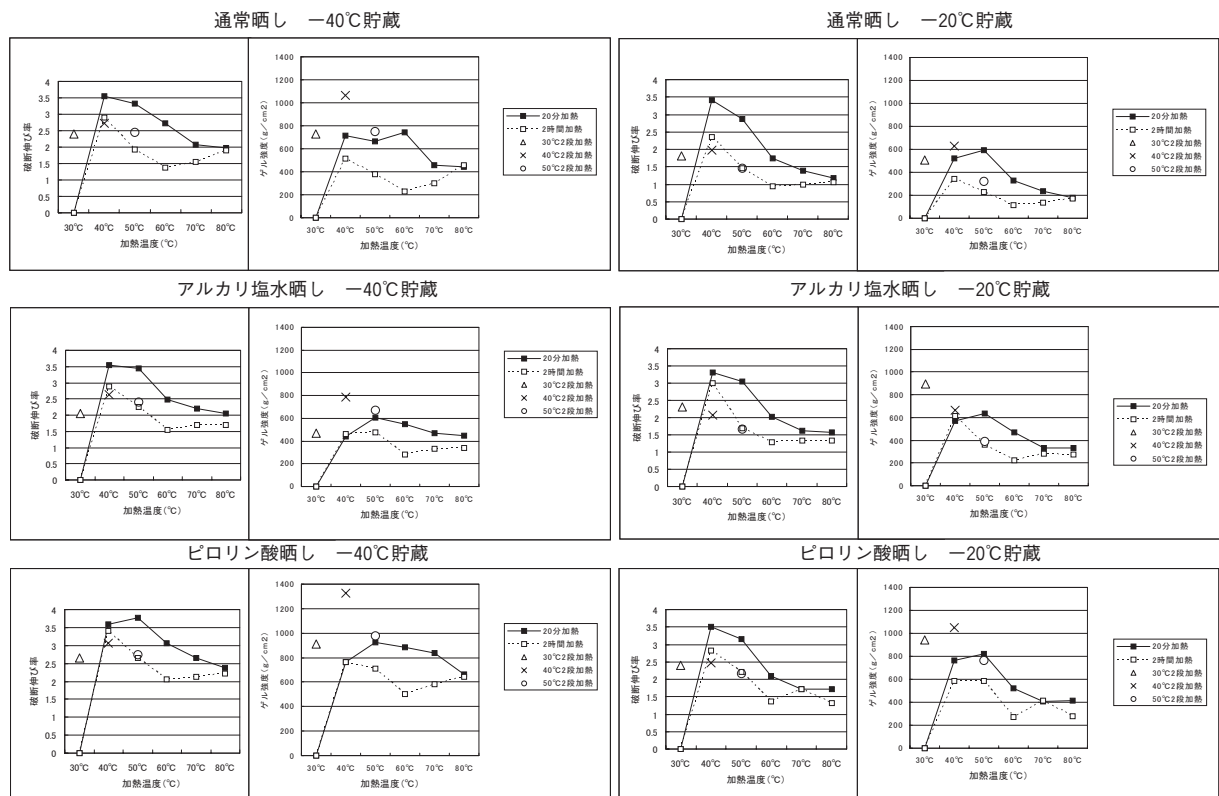


図2 ワニエソ冷凍すり身として5ヶ月間貯蔵後の破断伸び率とゲル強度

通常晒し-40℃貯蔵で40℃以上の加熱が若干高い値を示したが、おおむね漁獲直後と同じ値を示していた。ピロリン酸晒しでは漁獲直後よりも5ヶ月間冷凍貯蔵後の方がゲル強度が高くなっており、ピロリン酸晒しによる弾力増強効果が認められた。トカゲエソではピロリン酸晒しにより、ゲル形成能が高くなることが報告されており<sup>2) 3)</sup>、ワニエソでも同様にゲル形成能が高くなったことが示唆された。

2段加熱ゲルでは、破断伸び率、ゲル強度とも、全ての冷凍すり身で80℃加熱よりも高い値を示しており、予備加熱の弾力増強効果が認められたが、破断伸び率では、30℃加熱を除き、40℃および50℃の2段加熱で、それぞれの加熱温度の2時間加熱とほぼ同じ値を示しており、全ての冷凍すり身で最も高かった50℃20分加熱には及ばなかった。一方、ゲル強度では全ての-40℃貯蔵で30℃および40℃2段加熱がそれぞれの1段加熱よりも顕著に高い値を示していた。50℃2段加熱はそれぞれの50℃20分加熱とほぼ同じ値であった。-20℃貯蔵では、30℃2段加熱およびピロリン酸晒しの40℃2段加熱で、それぞれの1段加熱よりも高い値を示していたが、50℃2段加熱、通常晒しおよびアルカリ塩水晒しの40℃2段加熱ではそれほど弾力増強効果は認められなかった。ピロリン酸晒しおよび通常晒しの-40℃貯蔵で

は、40℃2段加熱で、ゲル強度が1000g/cm<sup>2</sup>を超え、破断伸び率も約3と高品質の弾力であるため、適切な晒し処理と貯蔵温度で冷凍することにより、ねり製品に充分利用可能であると考えられた。SDS-PAGE像からはいずれの冷凍すり身でも未加熱に比べ40℃2時間および50℃2時間加熱でミオシンH鎖のバンドが細くなり、その下部にミオシンH鎖の分解物と思われるバンドが若干太くなっていたが、他の加熱温度では未加熱と同様であった(写真不掲載)。各晒し処理および冷凍貯蔵温度がタンパク質の分子挙動にはさほど影響しないことがわかった。

図3にワニエソのドレスとして-50℃で1ヶ月間貯蔵後の破断伸び率およびゲル強度を示した。40℃20分加熱では破断伸び率3.3、ゲル強度580g/cm<sup>2</sup>とほぼ同じ値を示したが、他の加熱ゲルは漁獲直後より破断伸び率、ゲル強度とも低くなっていた。また、2段加熱でも破断伸び率、ゲル強度とも80℃加熱ゲ

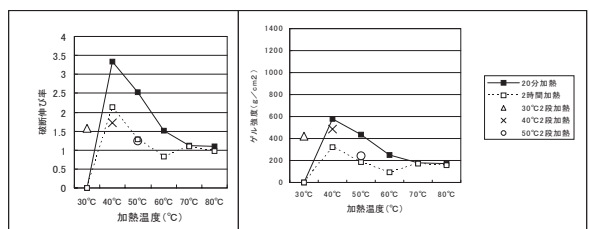


図3 ワニエソドレスで貯蔵後の破断伸び率とゲル強度



ルより高い値を示したが、ゲル化しなかった30℃ 1段加熱を除いて40℃および50℃ 2段加熱で、それぞれの1段加熱よりも高くはならず、2段加熱の弾力増強効果は高くなかった。ドレスでは、-50℃ 1ヶ月間貯蔵で漁獲直後よりゲル形成能が下がり、上記冷凍すり身ほどの冷凍耐性はなかった。

図4にトカゲエソ漁獲直後の破断伸び率およびゲル強度を示した。トカゲエソは漁獲直後、40℃ 2時間加熱が破断伸び率3.1、ゲル強度430g/cm<sup>2</sup>で最も高かったが、上記ワニエソよりゲル形成能は低かった。

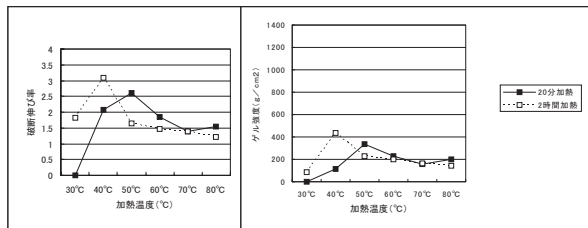


図4 トカゲエソ漁獲直後の破断伸び率とゲル強度

図5に冷凍すり身として-20℃ 5ヶ月間貯蔵後の2段加熱ゲルの破断伸び率およびゲル強度を示した。全ての加熱温度で予備加熱による弾力増強効果が認められたが、特に30℃ 2段加熱では破断伸び率2.8、ゲル強度993g/cm<sup>2</sup>と高い値を示した。トカゲエソでは、通常晒し-20℃ 5ヶ月の冷凍貯蔵でも、30℃での予備加熱を行うことで高いゲル強度が得られることが示唆された。

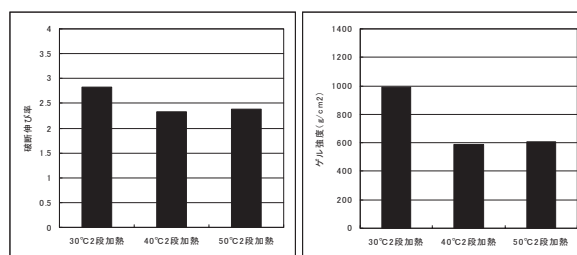


図5 トカゲエソ冷凍すり身として5ヶ月間貯蔵後の破断伸び率とゲル強度

以上のように、ワニエソ、トカゲエソとも漁獲直後のゲル形成能はマエソには及ばず、板付蒲鉾のような高級製品には利用できないが、その他の製品には充分利用可能である。ワニエソはピロリン酸晒しを施すことによりゲル形成能が上がるということが示唆され、-20℃以下で5ヶ月間の貯蔵では漁獲直後より高い弾力が得られることがわかった。また、通常晒しでも-40℃以下で貯蔵することにより、漁獲直後の弾力を保持することが示唆された。トカゲエソでは、ワニエソよりも低いゲル形成能だが、通常晒しで-20℃ 5ヶ月間貯蔵しても30℃ 2段加熱により高い弾力が得られることが認められた。

#### 4. 参考文献

- 1) Laemmler U.K. : Nature., 227, 680 (1970).
- 2) 岡弘康、安田傑、西川清文：愛媛工技研究報告、(1985) 83-88
- 3) 岡弘康、安田傑、西川清文：愛媛工技研究報告、(1985) 89-95



# 柑橘果皮の有用成分の高度利用、農産副産物の有効活用

## 減圧蒸留によるユズ精油の製造法の開発およびその機能性

杉本篤史 上東治彦

### *Effective Use of Agricultural Processing By-products*

### *Process Development of Yuzu Essential Oil by Vacuum Distillation, and its Functionality*

*Atushi SUGIMOTO Haruhiko UEHIGASHI*

ユズの精油は、食品・化粧品・入浴剤・芳香製品等の香料原料に利用可能と言われながら、低コストで効率的な精油の製造方法は確立されていない。そこで、減圧水蒸気蒸留による、ユズの搾汁後の果皮から精油の回収を検討した結果、アルベドを除かないユズ果皮1kgから、1.83mlの精油を回収した。得られた精油は、果汁から分離した精油とは品質が異なった。また、この精油のDDPHラジカルの消去能、チロシナーゼ阻害能、抗菌性を検討したが、強い活性は認められなかった。

#### 1. はじめに

四国では、各地で様々な香酸柑橘すなわち独特の香気と酸味をもつ柑橘が栽培されており<sup>1)</sup>、ユズ、スダチは商業作物として集団栽培が取り組まれている。特にユズは、高知県および徳島県が国内の主産地である。

ユズは独特の香気を有し、料理や加工食品、化粧品、入浴剤等に利用されており、この香気成分については、これまで多くの報告がされている<sup>2)</sup>。

ユズの香気成分を含む精油の回収は、一部、果汁の遠心分離や、有機溶媒による果皮からの抽出が行われているが、一般的ではない。柑橘からの精油の回収は、インライン搾汁の様に搾汁時に飛散する精油を水のスプレーで回収したり、果汁を加熱濃縮する際の蒸気から回収を行うといった方法が一般的である。しかし、ユズは、ベルト式もしくはキャタピラー式の連続圧搾機で搾汁を行うため、構造上、インライン搾汁の様に圧搾時の精油の回収は困難である。また、ユズ果汁は、加熱濃縮を行わず、搾汁液をろ過・冷凍して製品としている。このため、現行の果汁製法工程で、効率的に品質のよい精油の回収は困難である。

そこで久武らは、搾汁後のユズ果皮から、遠心分

離法（ユズ果皮を摩砕・加水・加塩し遠心分離を行う方法）、超臨界ガス抽出法、有機溶媒抽出法（ヘキササン抽出<sup>3)</sup>）、コールドプレス法（搾汁後のユズ果皮のプレス抽出）、減圧水蒸気蒸留法（ユズ摩砕物に加水したものに、低温の水蒸気を吹き込み、精油を含んだ蒸気を回収する方法<sup>4)</sup>）による精油の回収を検討している。結果は、有機溶媒抽出法、減圧水蒸気蒸留法で精油の回収が可能で、品質については、有機溶媒抽出法で得られた精油は、褐色で、果汁中から回収した精油に比べて香りが少なく品質が劣り、減圧水蒸気蒸留で得られた精油は無色透明で、多少軽い感じのユズ芳香を有するとしている。ただし、この減圧水蒸気蒸留は、ガラス器具を用いた試験室レベルであり、大型の実用機的设计は難しいと思われる。

一方、山崎らは、スピニングコーンカラム（Flavourtech製）を用いて、搾汁後の果皮を摩砕後加水したスラリーを連続蒸留する方法で精油の回収を検討し、カラム温度が55℃で良好な品質の精油を回収したとしている<sup>5)</sup>。この方法は、連続運転が可能であり、回収した精油の品質も良好なため、搾汁後の果皮から精油を回収するには、最も良い方法と思われるが、導入の際には、そのコストや廃液処理を考慮する必要がある。

これらのことより、スピニングコーンカラム以外で比較的安価な装置を検討した結果、焼酎の蒸留装置として一般的に利用されている、減圧蒸留が適当と考えられた。

そこで、著者らは、減圧蒸留による搾汁後のユズ果皮から精油を回収する方法を検討した。まず、果皮を摩砕・加水した蒸留原料を用いて蒸留試験を行った。次に、蒸留原料の酵素処理を検討した。これは、蒸留原料中のペクチン等の多糖類に精油が吸着され、精油回収率の低下が懸念されるためである。

得られた製油は、外観・嗅香評価、揮発成分のGC-MS分析を行った。さらに、抗酸化能（DPPHラジカル消去能）、メラニン生合成に関与するチロシナーゼの阻害能、皮膚疾患の原因となる*Staphylococcus aureus*に対する抗菌性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料

本実験で用いた、ユズ搾汁残さ、果汁より分離したオイルは、高知県馬路村農業協同組合より入手した。

### 2. 2 蒸留原料の調整

ユズ搾汁残さを解凍後、じょうのう膜・種子等を取り除いて果皮のみに調整し（アルベドは除かない）、鉄うす式粉碎機（増幸産業、SUP-ER MASUKOROYDER MKZA-10-10型）で粉碎して果皮摩砕物とし、これに2倍量（W）の水道水を加え蒸留原料とした。

### 2. 3 減圧蒸留

蒸留は、20L蒸留装置（ケーアイ製 V-20S、加熱部はジャケット式）で行った。なお、蒸気凝縮器には、設定4℃の冷却水を利用した（チラー、3.75kw、冷却能力10,400 kcal/h・冷水1℃、第一工業製を使用）。

1回の蒸留には、蒸留原料を18kg用いた。なお流出時間は1時間とし、1時間経過後、留液および残留液を取り出し、新たな原料を蒸留した。蒸留は3回行い、精油の回収量はその合計とした。

## 2. 4 酵素処理

### 2. 4. 1 各種酵素の活性試験

ユズ搾汁残さを解凍後、じょうのう膜・種子等を取り除いて果皮のみに調整し、同量の蒸留水と共に、ホモジナイザー（Nissei MS-11）を用いて、9,000rpm、

5分間、粉碎し、さらに、果皮と同重量の蒸留水を加え、9,000rpm、3分間粉碎した。次に、パルパー（FMI robot coup C80）を用いて漉したものを、果皮スラリーとした。

この果皮スラリー170gに酵素液30mlを加え、30℃で、15分おきに攪拌しながら作用させた。酵素は、スクラーゼ（ペクチナーゼ、三共）、セルラーゼY-NC（セルラーゼ、ヤクルト薬品工業）、ユニアーゼBM-8（アミラーゼ、ヤクルト薬品工業）、プロテアーゼYP-SS（プロテアーゼ、ヤクルト薬品工業）の市販酵素剤を用いた。

酵素活性は、粘度の低下で評価した。粘度の測定には、粘度カップ（アネスト岩田、NK-2）を用い、カップからの流出時間を測定した。

### 2. 4. 2 酵素処理試験

果皮摩砕物に、2倍量（W）の水道水、酵素液を加え、攪拌しながら室温で、一晚、酵素を作用させた。なお、この処理には20L容器を用い、攪拌は、プロペラ型4枚羽根（径65mm）の攪拌翼で、3,500rpm、15分間運転、5分間休止の繰り返しの間欠運転の条件で行った。

酵素作用による果皮の分解の程度の評価は、振動ふるい（ニッター電動ふるい ANF-30）によるふるい分けによった。また、この酵素処理した果皮摩砕物を遠心分離し、油性浮上物の分離の可否を検討した。

なお、対照は、酵素処理を行わず、果皮粉砕物に水道水を加えたものを用い、室温での1晩放置は、行わなかった。

## 2. 5 精油の品質調査

### 2. 5. 1 外観・嗅香評価

外観評価は、精油を透明なガラスビンに入れ観察した。嗅香評価は、精油をエタノールで10%（V/V）に希釈し、匂い紙につけ、匂いを嗅いだ。また、この希釈液を水道水で100倍に希釈し試飲した。

### 2. 5. 2 揮発成分のGC-MS分析

GC部のHP6890GC（Hewlett-Packard製）に、MS部のHP5973MSD（ $\times$ 製）を直結し、試料注入はヘッドスペースサンプラーHP7694（ $\times$ 製）を用いた。カラムはDB624（内径0.32mm、長さ60m、膜厚1.8 $\mu$ m、J&W社製）、カラム温度は45℃（5分）→（5℃/分）→180℃→（10℃/分）→220℃（3分）、キャリアーガスはヘリウム2.0ml/分、スプリット比15:1、線速度は

36cm/秒とした。なお、イオン化はEI法、イオン源およびインターフェース温度230℃、イオン化電圧70eVとした。成分の同定は、WILEY275ライブラリおよび後記の文献<sup>7)</sup>を参考に行った。

## 2. 6 精油の機能性調査

### 2. 6. 1 DPPHラジカル消去能

須田の方法<sup>6)</sup>を改変して行った。すなわち、200 $\mu$ M DPPH-EtOH溶液300 $\mu$ lに、サンプル液の精油エタノール溶液を900 $\mu$ l加え、2分後に520nmで吸光度を測定した。なお、反応系内の精油の濃度は5% (V/V)になる。対照は、精油エタノール溶液に換えてエタノールを用い、精油のブランクはDPPH-EtOH溶液に換えてエタノールを用いた。

得られたデータは、それぞれの吸光度を、サンプル液 (S)、サンプル液のブランク (B)、サンプル液を加えない対照 (C) とし、以下の式に従いDPPHラジカルの消去率とした。

$$\text{DPPHラジカル消去率(\%)} = (C - (S - B)) / C \times 100$$

### 2. 6. 2 チロシナーゼ阻害能

サンプル液は、精油330 $\mu$ lに、Tween80溶液 (Tween 80:EtOH=1g: 1ml ) 660 $\mu$ lを加え攪拌後、蒸留水を加えて100mlに調整した精油エマルジョンとした。対照は、サンプル液の精油を、蒸留水に換えて用いた。

0.2Mリン酸buffer (pH6.8) 0.9ml、0.3mg/mlチロシン溶液 (0.1Mリン酸buffer (pH6.8)) 1mlを試験管に入れ、試験液0.9mlを加え攪拌し、25℃10分間インキュベートした。次に、0.5mg/mlのチロシナーゼ溶液 (0.1Mリン酸buffer溶液 (pH6.8)) 0.2ml加え、37℃で10分間インキュベートし、475nmで測定した。精油のブランクは、チロシナーゼ溶液の代わりに0.1Mリン酸buffer溶液 (pH6.8)を用いた。なお、この反応液中の精油濃度は0.1%となる。

得られたデータは、それぞれの吸光度を、サンプル液 (S)、サンプル液のブランク (B)、サンプル液を加えない対照 (C) とし、以下の式に従いチロシナーゼ阻害率とした。

$$\text{チロシナーゼ阻害率(\%)} = (C - (S - B)) / C \times 100$$

### 2. 6. 3 抗菌性

サンプル液は、精油100 $\mu$ lに10% (W/V) Tween80-EtOH溶液500 $\mu$ lを加え攪拌後、蒸留水を加えて全体を10mlに調整し精油エマルジョンとした。対照は、サンプル液の精油を蒸留水に換えて用いた。試験培

地は、このサンプル液10mlにBHI液体培地 (DIFCO製) 90mlを加え、0.45 $\mu$ mフィルターでろ過滅菌したものをを用いた。

*Staphylococcus aureus* IAM12082、*Escherichia coli* IAM12119を、それぞれBHI培地 5mlに接種し、36℃で18時間震とう培養し、この20 $\mu$ lをそれぞれ試験培地 5mlに加え、36℃で震とう培養し24時間ごとに660nmで吸光度を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 ユズ果皮の酵素処理の検討

#### (1) 各種酵素の果皮スラリーに対する活性

スクラーゼSでは、粘度の低下がみられたが、セルラーゼY-NCでは、わずかな粘度の低下しかみられなかった。スクラーゼSとセルラーゼY-NCを併用すると、スクラーゼ単用より粘度が低下したが、その差はあまり大きくなく、5%程度であった (表1)。

次に、スクラーゼS、セルラーゼY-NC併用下で、ユニアーゼBM-8、プロテアーゼYP-SSを作用させたが、粘度の低下はみられないか、またはわずかであった (表1)。

これらの結果より、果皮の酵素処理には、スクラーゼSとセルラーゼY-NCの併用か、スクラーゼSの単用がよいと考えられた。

#### (2) 酵素処理試験

果皮摩砕物の酵素処理の酵素液は、スクラーゼS、セルラーゼY-NCを、それぞれ反応系中の濃度が0.1%になるように併用した。両酵素とも、果皮摩砕物に加える水道水の一部を用いて、酵素液を調整した。

酵素処理した果皮摩砕物は、外観がもとの形状とは異なり液化しており、これを振動ふるい機によるふるい分けを行うと、酵素処理前は有効径1

表1 各種酵素の果皮スラリーに対する活性

供 試 酵 素	流出時間 (S)	相対粘度
スクラーゼS	8.10	0.74
セルラーゼY-NC	10.67	0.97
スクラーゼS+セルラーゼY-NC	7.63	0.69
スクラーゼS+セルラーゼY-NC+ユニアーゼBM-8	7.50	0.68
スクラーゼS+セルラーゼY-NC+プロテアーゼYP-SS	7.54	0.69
酵素未添加	10.98	1

注) 各種酵素の濃度は0.1%。

mmのふるいを通過しないものが36.1% (W) あったものが、酵素作用後は2.0% (W) と著しく減少した (図1)。このことより、酵素処理で果皮中の多糖類が低分子化されるのが確認された (図1)。なお、酵素処理後のpHは3.5、水分97.1%であった。

酵素を作用させた果皮粉砕物の遠心分離を、3,000、6,000、9,000rpm (1,200、4,700、10,600g) で3分間行ったが、油性浮上物 (精油を含んだパルプ) や油層の分離は見られなかった。

これらの結果より、ユズ果皮粉砕物を攪拌プロペラで攪拌・剪断しながら、酵素を作用させると、効率よく果皮中の多糖類が低分子化されるのが明らかになった。一方、この酵素処理したユズ果皮粉砕物は、遠心分離しても油性浮上物や油層の分離はできないため、油性浮上物を集めて蒸留効率を向上させるのは不可能と考えられた。

### 3. 2 蒸留試験

精油の回収量は、酵素処理を行った方法では果皮1kgから1.83ml、酵素処理を行わない方法が1.26mlであり、酵素処理を行うと精油回収率が45%向上した。なお、蒸留開始後の安定した状態の蒸発缶中の

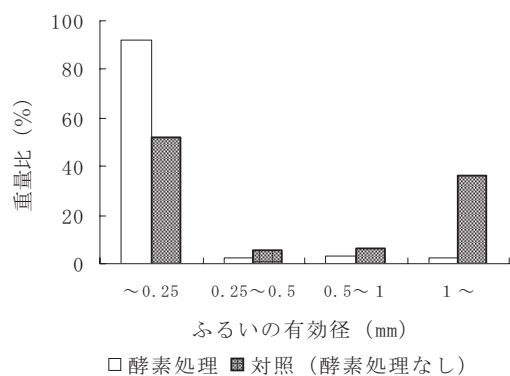


図1 ふるい分け試験の結果

表2 精油回収効率

試験区分	蒸留量	平均流出速度	精油回収量	平均精油回収効率
原料 回数	(l)	(l/h)	(ml)	(精油ml/果皮kg)
酵素処理	1	6.96	9.3	1.83 (145)
	2	7.06	6.94	
	3	6.79	10.1	
対照 (酵素処理なし)	1	6.91	6.0	1.26 (100)
	2	7.06	6.95	
	3	6.89	6.6	

液温は約30℃、装置中のゲージ圧は約-95kPaであり、チラーの設定は2℃とした。

このことより、精油の回収率を向上させるために、酵素処理を行う方法は効果が高いと考えられた。

### 3. 3 精油の品質

#### (1) 外観・嗅香評価

減圧蒸留で得られた精油は、酵素処理を行った方法、行わなかった方法とも、透明油状であった。果汁より分離した精油は、黄色油状であった。

嗅香評価は、減圧蒸留で得られた精油は、酵素処理を行った方法、行わなかった方法とも、軽く酸っぱい柑橘様の匂いであった。果汁から分離した精油は、重く、やや甘い柑橘様の匂いであった。なお、どの精油も、ユズ独特の特徴は非常に弱かったが、果汁より分離した精油の方が、減圧蒸留で得られた精油より、ユズの特徴が感じられた。また、精油の希釈液を試飲した結果も同様であった。

#### (2) 揮発成分のGC-MS分析

ピーク面積比が0.1%以上の揮発成分は、表3の様になった。蒸留法で回収した精油は、酵素処理を行った方法、行わなかった方法とも、果汁より分離した精油には、ごく微量または含まれない *n*-hexanal、*trans*-2-hexenalが含まれていた。また、sabineneのピーク面積比は、果汁より分離した精油より、蒸留で得られた精油の方が多かった。ただし、これらの成分はユズに特徴的な芳香活性成分としては報告されていない。果汁より分離した精油と減圧蒸留で回収した精油の嗅香評価の差は、本報では同定できなかった、精油にごく微量に含まれるユズに特徴的な芳香活性成分の含有量の差ではないかと考えられた。



表3 ユズ精油の揮発成分

ピークNo	物質名	ピーク面積比 (%)			保持時間 (m)
		酵素処理果皮の蒸留	蒸留対照 (酵素処理なし)	果汁より回収	
12	ethanol	0.30	0.50	0.68	5.0
46	<i>n</i> -hexanal	0.55	0.15	tr	18.6
54	<i>trans</i> -2-hexenal	0.13	0.03	-	21.4
59	$\beta$ -thujene	5.68	5.73	5.89	22.8
60	$\alpha$ -pinene	9.71	9.86	10.40	23.2
64	camphene	0.24	0.23	0.22	23.9
66	sabinene	2.46	3.59	1.84	24.8
67	$\beta$ -pinene	11.52	11.44	11.75	25.1
69	$\alpha$ -phellandrene	4.35	4.35	4.51	25.9
70	$\alpha$ -terpinene	2.52	2.37	2.48	26.4
71	limonene	29.45	28.86	29.58	26.8
72	<i>p</i> -cymene	4.96	5.51	5.01	27.1
73	$\beta$ -pinene	7.91	7.82	7.87	27.2
75	$\gamma$ -terpinene	11.26	11.00	11.22	27.8
78	terpinolene	1.83	1.74	1.77	28.8
84	linalool	3.82	3.39	3.27	29.9
98	terpinen-4-ol	tr	0.12	0.30	32.7

注) trは0.01%未満、-は未検出

### 3.4 機能性の調査

#### 3.4.1 DPPHラジカル消去能

ユズ精油のDPPHラジカル消去率は、酵素処理した果皮を蒸留して得られた精油が3.9%、果汁より分離したオイルが58.9%であった。

他の方法による抗酸化性評価を行っていないので明確ではないが、酵素処理した果皮を蒸留して得られた精油の抗酸化能は低いと思われた。また、果汁より分離した精油は、ラジカル消去能を示したものの、反応系中の精油濃度は5%であり、香料原料として実用的な濃度ではなかった。

#### 3.4.2 チロシナーゼ阻害能

ユズ精油のチロシナーゼ阻害率は、酵素処理した果皮を蒸留して得られた精油で7.90%、果汁より分離した精油で1.57%であり、反応系中の精油の濃度が0.1%では、強い阻害活性は認められなかった。

これらの結果より、ユズ精油のチロシナーゼ阻害剤としての利用は、香料原料として実用的な濃度では困難と思われた。

#### 3.4.3 抗菌性

酵素処理した果皮を蒸留して得られた精油の *Staphylococcus aureus* に対する抗菌性は、24時間までは増殖が抑えられたが、それ以後は逆に精油を加えない対照区より増殖した (図3)。このことより、ユズ

精油の *Staphylococcus aureus* に対する抗菌性は明確ではなかった

参考として行った *Escherichia coli* に対する抗菌性は、精油を加えない対照区より増殖が抑えられたものの、あまり強くはなかった (図3)。

これらの結果より、ユズ精油の抗菌剤としての利用は、香料原料として実用的な濃度では困難と思われた。

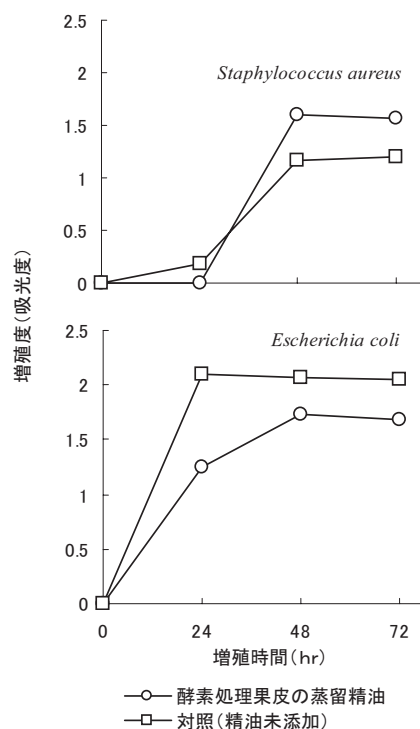


図2 ユズ精油の抗菌性

#### 4. まとめ

減圧蒸留によるユズ果皮からの精油抽出法は、ユズ果皮を摩砕後加水し、ペクチナーゼおよびセルラーゼの酵素を作用させ、蒸留することにより、果皮1kg当たり1.83mlの精油が回収できた。これは、酵素を作用させない方法に比べ、45%の回収率の向上となった。

この減圧蒸留の方法で得られた精油は、軽く酸っぱい柑橘様の匂いであった。

また、この精油のラジカル消去能、チロシナーゼ阻害、抗菌性を検討したが、香料原料として実用的な濃度での活性は認められなかった。このため、これらの機能性については、いわゆる機能性食品・化粧品への利用は難しいと考えられた。

最後に本実験を行うに当たって、馬路村農業協同組合のご協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

#### 5. 文献

- 1) 木村勝太郎・谷中登希男：香酸柑橘 四国の酢みかんー1、原田印刷出版（1988）
- 2) 沢村正義：AROMA RESEARCH、1（1）（2000）14-19
- 3) ゆず芳香資源活用推進プロジェクトチーム（高知県農林水産部園芸流通課）：ゆず芳香資源活用推進事業報告書（1998）
- 4) 未発表（高知県工業技術センター：平成10年度試験研究実績報告書）
- 5) 未発表（高知県工業技術センター：平成11年度試験研究実績報告書）
- 6) 農林水産省農林技術会議事務局・食品総合研究所編発行：食品の機能性評価マニュアル、（1999）16-18
- 7) 楊榮華ら：日食工誌39（1）、（1992）16-24

## 食品資源由来生理活性ペプチドに関する研究

### スジアオノリおよびマクサの一般成分並びに マクサ熱水抽出物由来アンジオテンシン I 変換酵素阻害物質の精製

野村 明 月原百合香\*

#### *The Proximate Compositions of Enteromorpha prolifera and Gelidium amansii and the Purification of Substance Inhibiting Angiotensin I Converting enzyme from Deep Seawater Cultured Gelidium amansii Hot Water Extract*

*Akira NOMURA Yurika TSUKIHARA\**

深層水で培養したスジアオノリおよびマクサと天然産のそれらの一般成分を比較した。スジアオノリおよびマクサ共に粗タンパク質並びに非タンパク態窒素を差し引いたタンパク質は深層水で培養した試料に多く、糖質は少なく、カジメやコンブの場合と同様の結果であった。タンパク質が増加する要因は深層水の豊富な栄養塩類が影響しているものと推察された。マクサ熱水抽出試料からアンジオテンシン I 変換酵素阻害物質を限外濾過、ゲル濾過、DEAEイオン交換および逆相HPLCを行って精製を試みた。その結果、分子量200~300の糖類か核酸系の物質であることが推察された。

#### 1. はじめに

これまで高知県ではスジアオノリ、マクサ、ワカメ、コンブ並びにカジメ等が室戸海洋深層水を使って試験培養されてきている。

中でも、県内で採取される天然のスジアオノリおよびマクサは乾燥後、大半が県外へ出荷され、産業に密着した重要な藻類である。

ところで、深層水で培養したスジアオノリとマクサ並びに天然産の両者の一般成分を比較したところ、深層水で培養した試料と天然産では大きく異なり、マクサについてはその熱水抽出試料のアンジオテンシン I 変換酵素（以後ACEと略記）の阻害作用も深層水で培養したものと天然産とでかなりの差が認められた。

ACEはジペプチジルカルボキシペプチダーゼで、C末端からジペプチド段位でペプチドを切断する酵素である。生体の血圧調節作用に重要なホルモン系に

は、血圧上昇に関与するレニン-アンジオテンシン系および血圧降下に関与するカリクレイン-キニン系があるが、ACEはこの2つの経路において作用する酵素である。まずACEはそれ自身不活性なアンジオテンシン I を動脈収縮・血圧上昇作用を示すアンジオテンシン II に変換する。一方、動脈弛緩・血圧効果作用を示すブラジキニンを不活性化することから、血圧上昇に関与する酵素と言える。したがって、ACEの阻害はこれらの反応を阻害することにより、血圧降下作用を示すことになる。

今後、血圧上昇を抑制する生理活性を有する食品素材の一つとして深層水で培養したマクサが有望であると考えられたので、その成分の精製を試み、若干知見が得られたので報告する。

#### 2. 実験材料並びに実験方法

##### 2.1 供試藻類

深層水培養試料は高知県海洋深層水研究所で培養して乾燥したもの、天然スジアオノリは四万十川産、マクサは室戸市三津産のものを供試した。以後、深層水で培養した試料についてはDSWと略記した。ここ

\*高知大学大学院 現所属 (株)加ト吉  
香川県観音寺市坂本町5-18-37



で両藻類の生息域等を紹介する。

Enteromorpha prolifera スジアオノリ 主に中国・四国の河口域に生育するものが採取されている。高知県の四万十川河口域が、天然産の国内最大であり、乾燥品として年間約10トン生産される。徳島県吉野川河口域では養殖も行われ、100トンの生産がある。その他岡山県で数トン生産されている。吸い物やお好み焼きの食材として用いられ、需要は年々高まる傾向にある。

Gelidium amansii マクサ テングサ属の代表種であり、“天草”と呼ぶ場合にはこの種をさすことが多い。生育地は北海道の一部を除き、ほとんど全国の沿岸に広く分布している。主な生産地は、伊豆半島、紀伊半島、高知、徳島など黒潮の影響が強い透明度の高いところである。テングサ類の細胞壁成分が煮沸により抽出され、冷却して凝固したのが寒天である。寒天は食品の添加剤として使われるとともに、近年では、介護食などにも使用されている。また、寒天培地は細菌培養に欠かせないものである。

## 2. 2 一般成分分析

一般成分分析は以下の方法で行った。

水分：常圧加熱乾燥法 (120℃)

粗タンパク質：ケルダール法

粗灰分：550℃常圧灰化法

粗脂質：クロロホルム-メタノール抽出法  
(クロロホルム：メタノール=2：1)

非タンパク態窒素：海藻と純水を1：29の割合で混合し、20%トリクロロ酢酸 (TCA) を同量加え30分以上攪拌した。その後、遠心分離して上清を回収し、さらに沈殿に10%TCAを加え、洗浄攪拌する作業を2回繰り返し、上清を回収した。回収した上清を100mlにメスアップし、窒素量をケルダール法により測定し求めた。

## 2. 3 マクサ熱水抽出試料の調製

DSWおよび天然マクサ11.25gに純水50mlを加え、浸漬後45分間煮沸し、室温まで冷却した。抽出試料60gに純水120mlを添加し、遠心分離して上澄液を回収した。さらに、限外ろ過して分子量10,000以下の画分を熱水抽出試料とした。

## 2. 4 ACE阻害活性測定<sup>1)</sup>

試薬の調製

Buffer：50mM Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 450ml

200mM H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 550ml

pH8.3 (4N NaOHで調整)

Substrate：7.6mM Hip-His-Leu

608mM NaCl これらを上記のBufferに溶解

Enzyme：ACE (ウサギ肺由来、Sigma製

60mU/ml (使用時の濃度))

Enzyme (1U) は上記Bufferを5ml加えて溶解し、0.5mlずつ分注して-30℃で冷凍し、さらに使用時Bufferで希釈して用いた。

0.6ml容量の遠心チューブに試料15μl、ACE (ウサギ肺由来、Sigma製、60mU/ml緩衝液に溶解) 溶液50μlを加え、37℃5分間ブロックバスで予備加熱後、基質溶液125μlを添加することによって反応を開始した。37℃30分間反応後、10%TFA (trifluoroacetic acid) 溶液20μlを加えて反応を停止した。この反応によって遊離した馬尿酸のフラグメントを逆相HPLC (カラム：μ Bondasphaerae C8, 流速：1ml/min, A液：0.1%TFA, B液：0.1%TFAを含む70%アセトニトリル) を用いて波長228nmで測定し、面積値より阻害率を算出した。

阻害率(%) =  $\frac{\{(\text{コントロールの面積} - \text{ブランクの面積}) - (\text{試料の面積} - \text{ブランクの面積})\}}{\{(\text{試料の面積} - \text{ブランクの面積})\}} \times 100$

## 2. 5 マクサ熱水抽出試料のゲル濾過

限外ろ過を行った後、試料溶液9mlをSephadex LH-20 (アマシャムファルマシア社) カラムを用いて、以下の条件でゲルろ過クロマトグラフィーを行った。溶出は10mlずつ分取した。

カラム：Sephadex LH20

(アマシャムファルマシア社, 26×920mm)

移動相：30%メタノール

流速：1.0ml/min、検出：210nm 280nm 300nm

クロマト分取装置 (AKTA explorer 100S アマシャムファルマシア社) を使用した。

## 2. 6 逆相高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による精製<sup>2)</sup>

精製を進めるための逆相HPLCの条件を下に示した。

カラム：C18 (アマシャムファルマシア社,

250×4.6mm)

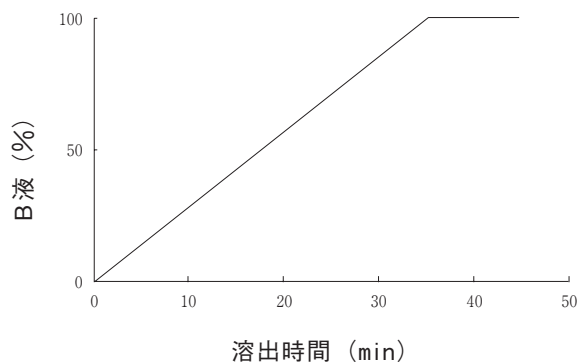
A液：0.1%TFA

B液：70%アセトニトリルを含むA液

流速：1.0ml/min、検出：210nm

グラデーションの条件はアセトニトリルのライナー

グラディエント (下図参照)



### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 DSWおよび天然産スジアオノリ並びにマクサの一般成分分析

天然産および深層水培養スジアオノリ並びにマクサの一般成分を図1に示した。粗タンパク質はDSW培養のスジアオノリおよびマクサが天然に比べて約5~7%多かった。非タンパク態窒素を除いたタンパク質もスジアオノリおよびマクサ共に、DSWの方が多く認められた。粗灰分はスジアオノリの場合、DSWが16.9%で天然に比べて約4%少なかった。マクサは両者でほとんど差はなかった。粗脂肪はスジアオノリならびにマクサともに0.1~0.6%とあまり含まれていなかったが、スジアオノリの場合DSWが天然に比べて低く、マクサはDSWが多かった。カジメやマコンブを深層水で培養すると、粗タンパク質が増加し、反対に糖質が減少することが報告されており<sup>3)~6)</sup>、スジアオノリおよびマクサも同様の結果であった。特にタンパク質が増加する要因は深層水の豊富な栄養塩類が影響しているものと推察された。

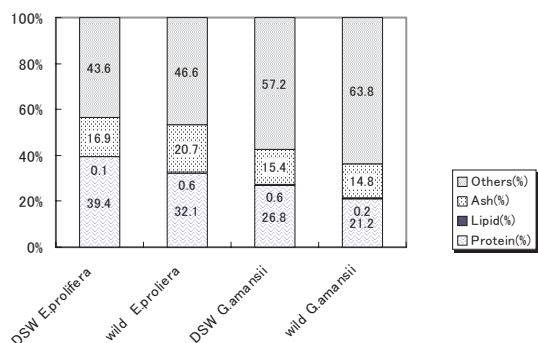


図1 DSWおよび天然産スジアオノリ並びにマクサの一般成分

#### 3. 2 マクサ熱水抽出試料のACE阻害

DSWおよび天然産マクサのACE阻害活性を測定した。その結果を表1に示した。DSWは阻害率73%、天然産

は16%とDSWは天然産の4.5倍以上の阻害率が認められた。ところが、寒天原料用同様脱色するための真水晒しと天日乾燥の繰り返し処理によって脱色した試料はACEを全く阻害しなかったことから、この阻害物質はマクサ色素に由来するものと推察された。

表1 マクサ熱水抽出試料のACE阻害活性

	ACE阻害率 (%)
深層水培養	73
上記試料を脱色	0
天然産	16

#### 3. 3 マクサ熱水抽出試料のゲルろ過クロマトグラフィー

DSWおよび天然マクサ熱水抽出試料のゲル濾過クロマトグラム並びに各フラクションの阻害率を図2に示した。

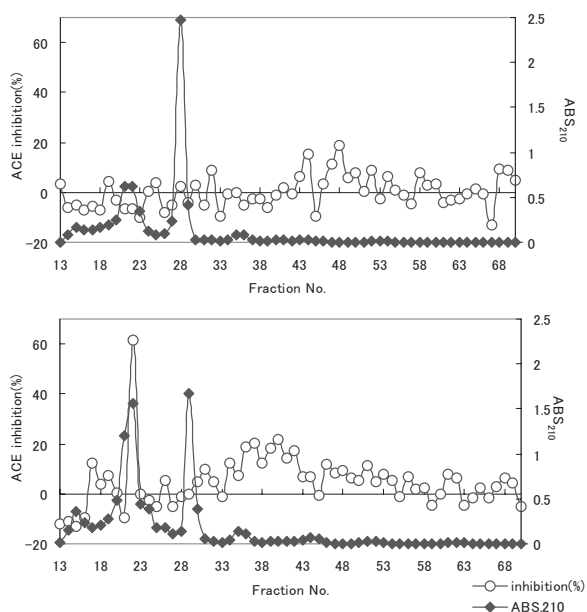


図2 マクサ熱水抽出試料のゲル濾過クロマトグラム

天然に比べ、DSWは強い阻害活性が認められた。特に、DSWのフラクションNo22が65%の非常に強い阻害率を示したのに対し、天然のものには強い阻害活性を示すフラクションは認められなかった。

#### 3. 4 熱水抽出試料のゲルろ過およびフラクション22の安定性の検討

DSWおよび天然産の熱水抽出試料ゲルろ過により得られたフラクション22をオートクレーブ処理(120℃、15min)して熱や圧力といった物理的刺激に対する安定性を検討した。その結果、DSWではオートクレーブ

処理するとその阻害率は処理前の66%まで減少し、熱および圧力といった物理的刺激に対し、不安定な物質であることが確認できた。

### 3. 5 フラクシオンNo22のDEAEイオン交換クロマトグラフィー

ゲル濾過で得られたDSWマクサ熱水抽出試料のゲル濾過フラクシオンNo22を陰イオン交換樹脂であるDEAE (Toso製 DEAE-toyopearl 650S) を用い、0～1 M NaClの濃度勾配の条件でイオン交換クロマトグラフィーを行った。その結果を図3に示した。

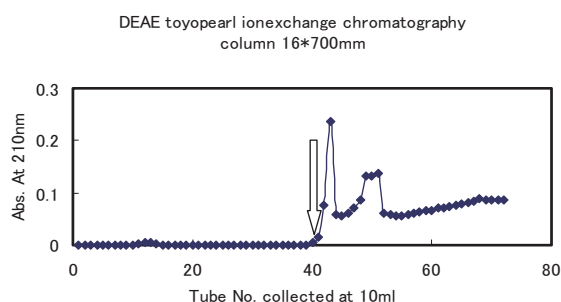


図3 ゲル濾過フラクシオンNo22のDEAEイオン交換クロマトグラフィー

その結果、図中に示した矢印の位置 (NaCl濃度0.3 M付近) フラクシオンNo. 41にACE阻害活性が認められ、阻害率は90%と非常に強いものであった。

### 3. 6 DEAEイオン交換クロマトグラフィーで得られたフラクシオンNo41の逆相HPLCによる精製

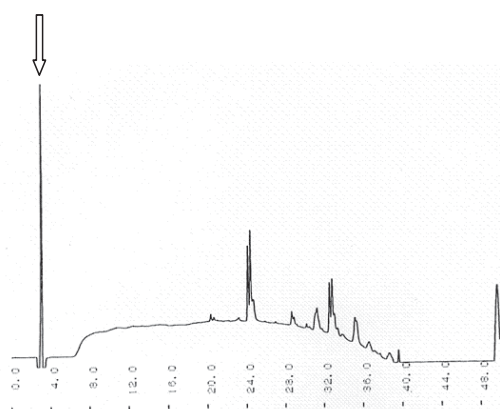


図4 イオン交換クロマトグラフィーで得られたフラクシオンNo41の逆相HPLCクロマトグラム

図4にDEAEイオン交換クロマトグラフィーでACE阻害活性のあったフラクシオンを精製するためにC18カラムを使った逆相HPLCで分画した。矢印のピークの位置に活性が認められ、そのリテンションタイムは3.04分であった。この結果からカラム内の樹脂に保持されることなく素通りしてしまう物質であることがわかった。このことからこの阻害物質の成分はペプチドではなく糖あるいは核酸系の物質であると推定した。またこのピークを回収し、その遊離アミノ酸と塩酸加水分解アミノ酸の組成を比較したところ、グルタミン酸で若干違いが認められたものの、他のアミノ酸組成に違いはみられなかった (図表不掲載)。

更にLC-MASS (サーモクエスト社製) を用い、キャピラリー温度200℃、キャピラリー電圧10V、測定波長280nmで分子量を推定したところ200～300の物質であることが推察された。

以上のことから深層水で培養したマクサ熱水抽出試料で認められたACE阻害物質は分子量200～300の糖または核酸系の成分であると推察した。

### 参考文献

- 1) H.S. Cheung, F.L. Wang, M.A. Ondetti, E.F. Sabo, and D.W. Cushman: *J. Biol. Chem.*, 255, 401-407 (1980).
- 2) A. Nomura, N. Noda and S. Maruyama: *Fish. science*, 68, 954-956 (2002)
- 3) 田島健二、山中弘雄: 高知県海洋深層水研究所報, 1, 6-11 (1996)
- 4) 田島健二、山中弘雄: 高知県海洋深層水研究所報, 2, 7-11 (1996)
- 5) 田島健二: 高知県海洋深層水研究所報, 3, 18-27 (1996)
- 6) 徳田廣、大野正夫、小河久朗: 海藻資源養殖学, 緑書房

## 優良微生物の創生と地域特性を有する酒類の開発

### 1) 醸造用酵母の遺伝子解析とその応用に関する研究 清酒酵母の吟醸香カプロン酸エチル生成遺伝子の解析

上東治彦 加藤麗奈 河本織江\* 永田信治\* 味園春雄\*

#### *Analyses of the Genes Involved in Production of Ethyl Caproate from Sake Yeast*

*Haruhiko UEHIGASHI Reina KATO Oriie KAWAMOTO  
Shinji NAGATA Haruo MISONO*

吟醸酒の主要な香気成分の一つであるカプロン酸エチルの生合成に関与するアルコールアシルトランスフェラーゼ(AACTase)をコードしている遺伝子(EHT1)と高い相同性(類似性)を持つ2種類の機能未知遺伝子(EHT2,3)をクローニングし、その一次構造を明らかにすると共に清酒酵母においてこれらの遺伝子産物がカプロン酸エチル生成能に及ぼす影響について検討した。その結果、EHT2,3をそれぞれ導入した酵母では、いずれの場合も親株の1.1~2.0倍のAACTase活性が見られた。さらに、小仕込み試験を行った結果、組換え株を用いた試験では親株と比較して、カプロン酸エチル生成量が1.2~1.7倍に増加していた。

#### 1. まえがき

カプロイル-CoAとエタノールからカプロン酸エチル(EC)を生成するアルコールアシルトランスフェラーゼ(以下AACTase)の実体は長らく知られていなかったが、近年、大関酒造の坊垣らによって清酒酵母よりAACTaseが単離・精製され、それをコードする遺伝子(EHT1)が同定された。しかし、EHT1を導入した組換え酵母では顕著なカプロン酸エチル生成能増大がみられず、また遺伝子破壊によっても生成能の顕著な減少がみられなかったことが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、カプロン酸エチル生成に関与する別の遺伝子の存在を予測し、EHT1(YBR177c)と相同性を示す遺伝子を酵母で検索したところ、50%の相同性を持つYPL095cと、31%の相同性を持つYMR210wを見出した。そこで、これらの遺伝子を酵母に導入し、組換え酵母のEC生成能とAACTase活性の変化を解析した。

#### 2. 実験材料及び方法

##### 2. 1 使用菌株及び使用培地

大腸菌は*Escherichia coli* JM109を用い、培養には50  $\mu$ g/mlのアンピシリンを加えたLB培地を使用した。

清酒酵母はKA1(熊本酵母)、A-14(泡なし熊本酵母と協会7号の細胞融合株)、CEL-19(セルレニン耐性能を持つカプロン酸エチル高生産株)とその親株であるK701(協会7号泡なし株)を用いた。形質転換株の単離には、0.5  $\mu$ MオーレオバシジンA(宝酒造)を含むAY培地(2%グルコース、2%ポリペプトン、1%酵母エキス)を使用した。

##### 2. 2 酵母染色体DNAからのEHT1遺伝子と機能未知遺伝子の増幅

K701の染色体DNAをHindIIIで制限酵素処理したサンプルを鋳型とし、制限酵素認識部位を含む各種プライマー(図1、2)を用いてPCRによる遺伝子増幅を行った。AACTase遺伝子(EHT1)と相同性を持つ2つの機能未知遺伝子をそれぞれEHT2、EHT3とした。

\*高知大学農学部



EHT1 : AAC1-BA 5' -GGGGATCCAGGAAACAGACCATGTCAGAAGTTTCCAAATGGCCAG-3  
 AAC1-PS 5' -GGCTGCAGAGGAAACAGACCATGTCAGAAGTTTCCAAATGGCCAG-3  
 AAC1-HC 5' -GGAAGCTTCATACGACTAATTCATCAAAGCTTAGTGAAA-5  
 EHT2 : AAC2-BA 5' -GGGGATCCAGGAAACAGACCATGTTTCGCTCGGGTTACTATCCAA-3  
 AAC2-SM 5' -GGCCCGGGGAAACAGACCATGTTTCGCTCGGGTTACTATCCAA-3  
 AAC2-HC 5' -GGAAGCTTATAAACTAACTCATCAAAGCTGCCAAGA-5  
 EHT3 : AAC3-ER 5' -GGAATTCAGGAAACAGACCATGCGCTTAAAGAATTGTTACG-3  
 AAC3-HC 5' -GGAAGCTTCTAATTCGCGCGAAAGGTTGTGGCTATGGG-3

図1 大腸菌組換え株に用いたプライマー

EHT1 : AAC1-SAL 5' -GGGTCGACATGTCAGAAGTTTCCAAATGGCCAG-3  
 AAC1-SAC 5' -GGGAGCTCATACGACTAATTCATCAAAGCTTAGTGAAA-3  
 EHT2 : AAC2-SAL 5' -GGGTCGACATGTTTCGCTCGGGTTACTATCCAA-3  
 AAC2-SAC 5' -GGGAGCTTATAAACTAACTCATCAAAGCTGCCAAGA-3  
 EHT3 : AAC3-SAL 5' -GGGTCGACATGCGCTTAAAGAATTGTTACCTAA-3  
 AAC3-SAL 5' -GGGAGCTCTAATTCGCGCGAAAGGTTGTGGCTATGGG-3

図2 清酒酵母組換え株に用いたプライマー

### 2. 3 酵母からの粗酵素調製

YM15液体培地 (500  $\mu$ M オーレオバシジン添加) を用いた振とう培養にて得られた菌体約1.0gをアシストチューブ (アシスト社) に移し、破碎用緩衝液 (25mM イミダゾール-HCl, 0.1M NaCl, 20% グリセロール, 1mM ジチオスレイトール, 0.1% トリトンX-100; pH7.5) 約1mlに懸濁した。遠心分離 (14,000rpm, 4 $^{\circ}$ C, 10分) 後、細胞懸濁液が約1.2mlになるように緩衝液を加え、ガラスビーズ (井内盛栄堂社) 約1.2gを加えた後、ビードビーター (MINI-BEADBEATER™ BIOSPEC PRODUCTS) によって30秒間隔で5分間破碎を行った。その後、遠心分離 (14,000rpm, 4 $^{\circ}$ C, 20分) して得られる上澄みを粗酵素液とした。

### 2. 4 酵素活性測定

10ml バイアル瓶中にて 1M Tris-HCl (pH8.0) 10  $\mu$ l, 6M エタノール 10  $\mu$ l, 200mM カプロイル-CoA 5  $\mu$ l に粗酵素液を加え全量100  $\mu$ lとし、密栓後、25 $^{\circ}$ Cで1時間加温して反応させた。煮沸により反応を停止し、生成したカプロン酸エチルをガスクロマトグラフィーにて測定した。比活性は25 $^{\circ}$ Cで1時間に1  $\mu$ molのカプロン酸エチルを生成する酵素量を1Uとして算出した。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 AACTase遺伝子と相同性をもつ機能未知遺伝子の増幅

EHT1 (YBR177c) と相同性を示す機能未知遺伝子を酵母で検索したところ、50%の相同性を持つYPL095cと31%の相同性を持つYMR210wを見出した。そこで、

AACTaseがどの遺伝子によって、また、どういう組み合わせによって制御されているのかを調べるため、まずK701株の染色体DNAを鋳型としてPCR法によりEHT1と目的とする2つの遺伝子の増幅を試みた。その結果、3種類の単一な遺伝子増幅断片が得られた (EHT1, 2, 3)。

### 3. 2 EHT1, 2, 3 を導入した組換え清酒酵母のスクリーニング

EHT1, 2, 3をpUC18を用いて大腸菌に導入した後、シーケンスによって塩基配列を確認した。大腸菌組換え株より調製した粗酵素液のAACTase活性を測定したところ、いずれの酵素でもわずかながら活性が見られ、3つの遺伝子がコードするそれぞれの酵素はいずれもAACTase活性を持つことが示唆された。しかし、その活性は低く、十分な比較は行えなかった。そこで、それらの遺伝子を導入した組換え清酒酵母を作成し、EHT遺伝子の導入が酵母のカプロン酸エチル生成能に与える影響を調べると共に、組換え体に由来する粗酵素のAACTase活性の測定を試みた。

A-14, CEL-19を親株とし、各EHT遺伝子を導入したシャトルベクターpAUR101, 123 (宝酒造) を用いて酵母の形質転換を行った結果、pAUR101を用いて作製した形質転換株はどちらの親株の場合も20~60株得られたのに対して、pAUR123を用いたものは、A-14で10株程度であり、CEL-19では組換え株は取得出来なかった。

得られた形質転換株を用いて一次スクリーニングを行い、カプロン酸エチル生成能が高かったもの36株を選択し、二次スクリーニングを行った。その結果、親株にA-14を用いた組換え株では1.3~1.8倍、CEL-19を親株に用いた場合では1.3倍程度のカプロン酸エチル生成量の増加が見られた (表1)。特にpAUR123をベクターに用いた株はpAUR101を用いた場合よりもカプロン酸エチル生成量が高い傾向が見られた。

### 3. 3 EHT1, 2, 3 を導入した組換え酵母のAACTase活性測定

スクリーニングの結果、カプロン酸エチル生成能の高かった株より粗酵素液を調製し、AACTase活性測定を行った。その結果、いずれの株も、親株以上の活性を示した (図3)。しかし、その活性の増加はA-14を親株とした形質転換株で1.2~2.0倍、CEL-19を親株とした形質転換株では1.1~1.2倍程度であった。これらの結果より、いずれのEHT遺伝子もAACTase活

表1 EHT1,2,3 組換え清酒酵母の小仕込み試験

	CO <sub>2</sub> evolved (g)	glucose (g/dl)	Alcohol (%)	Acidity (ml)	Amino acidity (ml)	n-proOH (ppm)	i-butOH (ppm)	i-amyOH (ppm)	Etyl caproate (ppm)	Etyl caprylate (ppm)	Etyl acetate (ppm)	Isomyl acetate (ppm)
A-14	26.8	0.12	13.15	2.50	2.56	41.90	71.07	160.15	1.211	0.22	71.34	4.22
pAUR101-EHT1-15	32.1	0.13	14.35	2.25	2.00	45.48	63.86	161.67	1.435	0.42	75.70	5.13
EHT1-19	33.1	0.16	14.50	2.36	2.25	43.95	62.52	159.20	1.511	0.47	72.60	4.65
EHT2-17	27.8	0.11	13.20	2.40	2.25	44.86	63.52	154.10	1.471	0.30	86.30	4.90
EHT2-20	34.0	0.12	13.80	2.46	2.21	46.22	61.35	151.97	1.472	0.34	58.87	3.55
EHT3-17	41.2	0.13	13.65	2.40	2.30	42.20	60.31	151.05	1.575	0.40	56.09	3.71
EHT3-19	33.1	0.10	13.85	2.20	1.95	51.08	65.94	151.25	1.995	0.52	62.60	3.71
pAUR123-EHT1-6	34.9	0.13	14.20	2.38	2.52	49.17	57.80	149.39	2.205	0.58	69.95	4.78
EHT1-8	36.5	0.12	13.45	2.20	1.94	44.99	57.51	147.07	2.186	0.48	70.09	4.58
EHT2-7	36.1	0.16	13.75	2.36	2.25	48.71	55.78	143.17	1.954	0.43	59.86	3.81
EHT2-10	31.2	0.10	14.20	2.43	2.50	45.00	60.66	153.85	2.195	0.49	84.24	5.21
EHT3-1	35.9	0.15	14.10	2.25	2.25	47.15	57.17	147.21	1.939	0.50	58.00	3.90
EHT3-2	39.9	0.11	13.75	2.55	2.65	45.10	59.33	151.38	1.852	0.40	55.18	3.45
CEL19	35.4	0.18	14.35	2.20	2.20	45.30	57.63	160.12	7.521	1.43	55.14	3.85
pAUR-101-EHT1-7	38.4	0.29	15.45	2.35	2.35	50.26	52.18	153.55	7.779	1.99	53.73	3.60
EHT1-14	36.8	0.35	16.15	2.25	2.22	51.90	50.18	151.70	9.428	2.55	69.47	4.67
EHT2-6	36.6	0.32	15.80	2.30	2.10	55.47	49.81	146.02	9.240	2.41	60.97	4.31
EHT2-7	35.3	0.29	15.65	2.10	1.93	54.19	50.00	144.80	9.444	2.24	63.18	4.54
EHT3-5	37.1	0.46	16.40	2.13	2.14	56.83	46.11	134.08	9.950	2.70	70.06	4.84
EHT3-11	35.7	0.23	15.65	2.20	2.18	48.67	54.04	154.41	9.493	2.08	59.39	4.15

性を持っていることはわかったが、3つの遺伝子間の活性の差を特定することはできなかった。また、組換え酵母のカプロン酸エチル生成能の増加と酵素活性の間に相関性はみられず、どの遺伝子がAACTaseとして主に働いているのかを特定することはできなかった。

また、A-14とCEL-19の親株間で顕著なAACTase活性の差がみられたことから、清酒醸造に使用されている各種酵母の粗酵素を用いて同様にAACTase活性を測定したところ、中でもCEL-19やCEL-24（セルレニン耐性能を持つカプロン酸エチル高生産株）がひとときわ高い活性を示した。これらの酵母は、脂肪酸合成酵素の変異株であるため、脂肪酸合成酵素の変異がAACTaseの働きに何らかの影響を与えている可能性が示唆された。

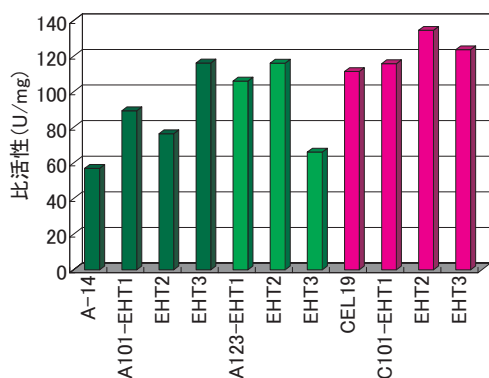


図3 AACTase活性測定

#### 4. まとめ

カプロン酸エチルの生合成に関与するアルコールアシルトランスフェラーゼ (AACTase) は大関の坊垣らによって単離・精製され、コードする遺伝子 (EHT1) が同定されている。しかし、EHT1を導入した清酒酵母のカプロン酸エチル生成能には大きな変化はみられなかった。そこで本研究では、EHT1と高い相同性を持つタンパク質をコードする2種類の機能未知遺伝子をクローニングし、清酒酵母に導入して、これらの遺伝子が酵母のカプロン酸エチル生成能に及ぼす影響について検討した。得られた2種類の相同遺伝子 (EHT2,3) を導入した大腸菌組換え株では、顕著なAACTase活性は検出できなかった。しかし、2種の遺伝子を導入した酵母組換え株の粗酵素を用いたAACTase活性測定では、いずれの場合も親株と比較して、1.1~2.0倍の活性が見られた。また、いずれの組換え株も親株と比較して、カプロン酸エチル量が1.2~1.7倍に増加していた。これらの結果より、EHT1と相同性を持つ2つの機能未知遺伝子の遺伝子産物はAACTase活性を持つが、これら遺伝子を増強しても顕著なカプロン酸エチル高生成能にはつながらないことが示された。

#### 5. 参考文献

- 1) 坊垣隆之、尾関健二、浜地正昭、熊谷知栄子  
：2000年度日本農芸化学会講演要旨集 P329

## 活性酵素消去機能の高い食品に関する研究

### アントシアニン色素の有するスーパーオキシドアニオン消去能の測定

森山洋憲 森田善彦\*<sup>1</sup> 受田浩之\*<sup>1</sup> 沢村正義\*<sup>1</sup> 寺原典彦\*<sup>2</sup>

*Studies on Radical-Scavenging Activity of Food Components*

*Superoxide Anion-Scavenging Activity of Anthocyanin Pigments*

*Hironori MORIYAMA Yoshihiko MORITA\*<sup>1</sup> Hiroyuki UKEDA\*<sup>1</sup>  
Masayoshi SAWAMURA\*<sup>1</sup> and Norihiko TERAHARA\*<sup>2</sup>*

18種類のアントシアニンを含む植物から抽出した粗色素のSOSAを測定した。電子スピン共鳴 (ESR) 法および水溶性テトラゾリウム塩WST-1を用いる分光学的手法 (WST-1法) を測定に用いた。その結果、エンドウサヤと赤ジャガイモ塊茎からの粗色素試料 (0.1 mg/ml) は、ESR法で60%以上の阻害率を示す高活性物質であった。赤ジャガイモ塊茎と紫甘藷塊根から抽出した粗色素は70%以上の阻害率をWST-1法で示した。活性物質を検索するためにそれら植物材料の主要アントシアニン色素を調製し、SOSAを測定した。エンドウサヤ由来の色素PS1の活性が最も高く、137 units/mgのSOD等価活性を示した。デルフィニジンあるいはシアニジンの骨格を持つアントシアニン類が相対的に高い活性を示した。アントシアニン類のSOSAはカフェ酸によるアシル化によって変化した。アシル化アントシアニン類の活性は、脱アシル化物の活性に依存して変化した。

日本食品科学工学会誌、第50巻、第11号、p.499-505 (2003) に掲載

---

\* 1 高知大学農学部

\* 2 南九州大学園芸学部

〒884-0003 宮崎県児湯郡高鍋町南高鍋11609



## 茶の機能性飲料抽出法の開発

### 高カテキン系統のカテキン分析と $\alpha$ -アミラーゼ阻害活性測定

岡本佳乃

#### *Study on the Functional Tea Drinks*

#### *Determination of Catechins on the High Content of Catechin Cultivars, and the Inhibitory Activities of the Green Tea and Guaba Extract on the $\alpha$ -amylase*

Yoshino OKAMOTO

緑茶品種、高カテキン系統のカテキン含量を測定した結果、総カテキン含量がヤブキタ種と比較して、一番茶で1.2~1.5倍、二番茶では1.0~1.3倍含まれていた。また、エピガロカテキンガレート含量はヤブキタ種と比較して、一番茶で1.0~1.4倍、二番茶で1.0~1.4倍含まれていることが分かった。また、 $\alpha$ -アミラーゼ活性の阻害には、グアバ茶とのブレンドが効果的であった。

#### 1. まえがき

1990年代から緑茶系無糖飲料が健康志向の消費者に支持され、売上を大幅に伸ばしてきている。それと同時に高知県内でも県産茶葉を使用した緑茶系飲料が各農協などにより販売されるようになってきた。しかし、緑茶の生産地としての知名度が低いことから、消費者に認知されるためには個性的な商品開発が必要になる。

緑茶の健康成分として知られているカテキンは、植物が様々な目的のために作り出すポリフェノールの一種で、特に茶に多く、緑茶では乾燥重量の10~20%含まれている。緑茶は主に4種のカテキンがその含量のほとんどを占めている。それらはエピカテキン (EC)、エピガロカテキン (EGC)、ガレート基をもつエピカテキンガレート (ECg) 及びエピガロカテキンガレート (EGCg) である。これらのカテキンは、これまでの研究から抗酸化性、抗がん作用、動脈硬化抑制作用並びに抗糖尿病作用などの様々な機能性<sup>1)</sup>を持つことが報告されている。

また、無糖飲料普及の背景には甘さに対する消費者の抵抗感、体重の増加を気にする消費者心理がある。さらに、糖尿病予防を目標として、デンプンの消化酵素活性を阻害するグアバ茶ポリフェノールを

含有する飲料<sup>2)</sup>が開発され、食事の際に上がる血糖値をコントロールする特定保健用食品として売り出されヒットしている。

本研究では、緑茶カテキンとグアバ茶ポリフェノールとを組み合わせた機能性飲料を開発するためにその抽出法について検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 緑茶中のカテキン類の測定

###### 2. 1. 1 試料

緑茶試料として茶業試験場より提供のあった高カテキン品種6系統、ヤブキタ種を用いた。一番茶と二番茶に分けて仕上げられたこれらの茶葉は、分析まで $-20^{\circ}\text{C}$ で保存した。茶葉は、粉碎したものを25メッシュのふるいを通させた後、よく混合して使用した。

###### 2. 1. 2 試薬

カテキン分析標品

(-) エピカテキン (EC)、(-) エピガロカテキン (EGC)、(-) エピカテキンガレート (ECg)、(-) エピガロカテキンガレート (EGCg) : SIGMA社

## 緑茶抽出用溶媒

アセトニトリル：HPLC分析用

その他の試薬は特級を、水は蒸留水を使用した。

### 2. 1. 3 カテキン類の抽出とその含量の測定

カテキン類の定量はHPLCを使った後藤<sup>3)</sup>の方法によった。茶葉500mgにアセトニトリルと水の等量混合液80mlを加え、30℃の湯せんで40分間ゆっくり振とうした試料を、100mlメスフラスコに定容した。しばらく静置した後、上清みをメンブランフィルター(0.45 $\mu$ m)にてろ過したろ液を分析した。日本分光製HPLC装置により、カラムDevelosil ODS-HG-5(野村化学(株)製)、移動相A液は水-アセトニトリル-85%リン酸(95.45+4.5+0.05 V/V/V)、移動相B液は水-アセトニトリル-85%リン酸(49.95+50+0.05 V/V/V)を使用し、図1の条件により、直線的にグラジエント溶出を行った。その他の条件はカラム温度40℃、流速1.0 ml/min、検出波長231nmで行った。

ここでは、EC, EGC, ECg, EGCg含量の4種カテキンの総計を総カテキン含量とした。

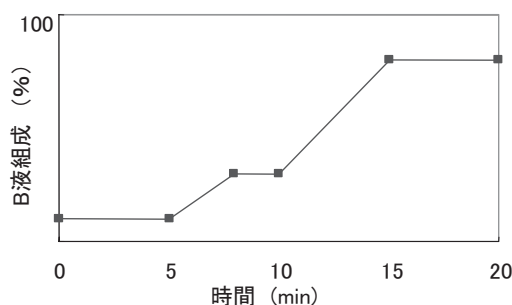


図1 グラジエント条件

## 2. 2 $\alpha$ -アミラーゼ活性の阻害

### 2. 2. 1 試料

緑茶試料として茶業試験場より提供のあったヤブキタ種と高カテキン品種、高知県幡多郡大方町産グアバ茶及び市販焙煎グアバ茶を用いた。これらの茶葉は分析まで-20℃で保存した。試料は、粉碎もしくは原料のまま抽出に用いた。

### 2. 2. 2 緑茶、グアバ葉抽出物の調製

緑茶もしくは乾燥グアバ茶100gを2Lの蒸留水中で、80℃、30分抽出した。4重にしたガーゼでろ過し、ろ液を凍結乾燥した。抽出物の収量は乾燥葉に対して緑茶約18%、グアバ茶約14%であった。この熱水抽出凍結乾燥粉末を以後緑茶の場合GrEx、グアバ茶の場合GvExと略す。調製しGrEx、GvExを酵素阻

害実験に用いた。

緑茶については、カテキンの効率的な抽出のため、粉碎し、抽出条件を変えたものを試験に用いた。抽出温度を10℃、室温、50℃、80℃にしたものや、溶媒として蒸留水、50%エタノールを用いたものを凍結乾燥した。

### 2. 2. 3 緑茶凍結乾燥物とグアバ茶凍結乾燥物の $\alpha$ -アミラーゼ阻害活性の測定

#### 1) 酵素液

$\alpha$ -アミラーゼは豚膵液由来の $\alpha$ -アミラーゼ(SIGMA社製)を435.5 Unit/ml若しくは267.5 Unit/mlになるように0.1Mリン酸ナトリウム緩衝液(pH7.0)で調製した。

#### 2) $\alpha$ -アミラーゼ活性の測定

測定法は、出口らの方法<sup>2)</sup>によった。即ち、4%デンプン溶液(0.1Mリン酸緩衝液(pH7.0))1mlに同じ緩衝液で溶解した2%GrExまたは2%GvEx1mlを添加し、37℃、5分間保温後、 $\alpha$ -アミラーゼ溶液を0.02ml加え、37℃にて、30、60、90分間反応させた。対照には緩衝液、ブランクには失活酵素を用い、反応は沸騰水中で10分間加熱して酵素を失活させ、停止した。反応後、分子量10000以下限外ろ過(10000rpm、10分)し、そのろ液中のマルトースを、高速液体クロマトグラフィーで測定し、酵素活性を測定した。阻害活性は反応に用いた基質のデンプンが完全に分解された場合に生成されるマルトース量を100%とし、それに対してGrExまたはGvEx添加、無添加の反応から生成されたマルトース量を%で示した。阻害活性は次式により算出した。

$$\text{阻害率\%} = \frac{(A - B)}{A} \times 100$$

A：対照生成マルトース量

B：GrExまたはGvEx添加時生成マルトース量

#### 3) 高速液体クロマトグラフィー測定条件

カラム：Shodex NH2P-50(昭和電工(株)製)、カラム温度：30℃、溶媒：75%アセトニトリル、1.0 ml/min、検出器：示差屈折計、試料注入量：20 $\mu$ l、市販マルトース標準品を分析して定量した。

### 2. 2. 4 凍結乾燥物の $\alpha$ -アミラーゼ活性への影響

酵素活性の50%阻害濃度(IC<sub>50</sub>)は次式により算出した。

$$IC_{50} = \frac{(50 - C)}{(D - C)} \times (E - F) + F$$

- C : 50% 阻害率を挟み込む低いほうの阻害率 (%)
- D : 50% 阻害率を挟み込む高いほうの阻害率 (%)
- E : 50% 阻害率を挟み込む高いほうの濃度 (mg/ml)
- F : 50% 阻害率を挟み込む低いほうの濃度 (mg/ml)

### 3. 実験結果及び考察

#### 3. 1 緑茶中のカテキン類の測定

緑茶の各カテキン含量と総カテキン含量を表1に示した。また、高カテキン系統のうち生育が良好な3系統とEGCgの総カテキンに対する割合の高い1系統については、茶葉5gを100mlの蒸留水で抽出した熱水抽出液のカテキン組成を図2、3に示した。

茶業試験場で育成している高カテキン系統品種茶葉のカテキン含量を測定した結果、この系統では現在日本で最も多く栽培されている品種ヤブキタに比べ、最も多いもので総カテキン量1.5倍、EGCg1.4倍のカテキンが含まれていた。

特に、総カテキン含量の多かったF<sub>167396</sub>・F<sub>167025</sub>・F<sub>167480</sub>は生育が良好な有望株である。また、F<sub>167504</sub>では、ヤブキタ種に比べて、高カテキン系統のなかでもEGCgの含まれている総カテキンに対する割合が多く、緑茶カテキンを多く含む原料としての適正があった。

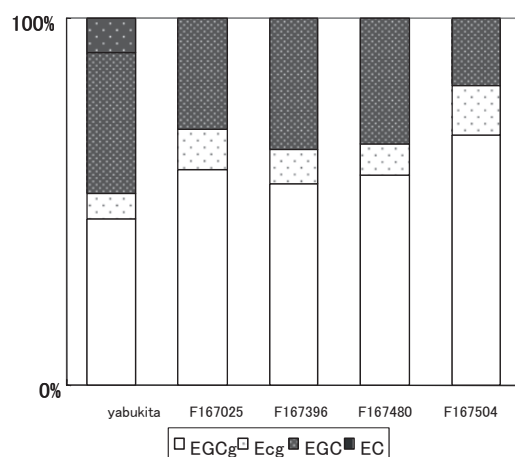


図2 一番茶の熱水抽出液のカテキン組成 (90°C、5分、pH6)

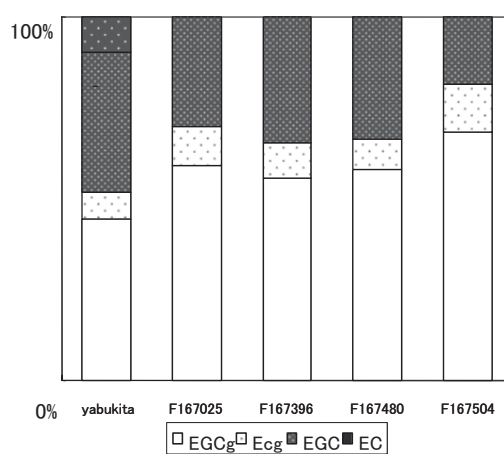


図3 二番茶の熱水抽出液のカテキン組成 (90°C、5分、pH6)

表1 緑茶葉に含まれるカテキン含量 (平均乾燥重量%±標準偏差、n = 3)

	分析項目				
	EGC	EC	EGCg	Ecg	総カテキン
一番茶yabukita	2.9±0.0	0.8±0.0	7.2±0.1	1.4±0.0	12.2±0.1
F <sub>167025</sub>	6.2±0.4	1.2±0.1	8.7±0.5	1.6±0.1	17.6±0.8
F <sub>167241</sub>	5.3±0.1	0.8±0.1	7.0±0.4	1.2±0.1	14.3±0.7
F <sub>167396</sub>	5.0±0.2	1.0±0.0	10.2±0.4	1.9±0.1	18.1±0.7
F <sub>167480</sub>	5.5±0.1	0.9±0.0	8.7±0.1	1.2±0.0	16.2±0.1
F <sub>167504</sub>	2.8±0.0	0.6±0.0	9.6±0.1	1.8±0.0	14.8±0.1
F <sub>167516</sub>	4.1±0.0	1.1±0.0	8.4±0.0	1.9±0.0	15.5±0.1
二番茶yabukita	4.9±0.3	1.2±0.1	9.7±0.7	2.0±0.1	17.8±1.2
F <sub>167025</sub>	5.2±0.3	1.2±0.1	13.4±0.8	2.7±0.2	22.4±1.3
F <sub>167241</sub>	5.1±0.2	1.1±0.0	11.1±0.3	2.3±0.1	19.6±0.6
F <sub>167396</sub>	5.4±0.2	1.2±0.0	12.6±0.8	2.5±0.1	21.7±1.1
F <sub>167480</sub>	6.0±0.2	1.1±0.0	12.4±0.5	1.9±0.1	21.5±0.8
F <sub>167504</sub>	2.7±0.1	0.8±0.0	13.5±0.3	2.9±0.1	19.9±0.5
F <sub>167516</sub>	5.2±0.2	1.6±0.1	9.4±0.4	2.4±0.1	18.6±0.8

### 3. 2 $\alpha$ -アミラーゼ活性の阻害

緑茶とグアバ茶凍結乾燥物の $\alpha$ -アミラーゼ阻害について調べた。本酵素は糖質分解酵素であり、GvEXにより強く阻害されること<sup>2)</sup>やカテキンにより阻害されること<sup>4)</sup>が知られている。図4のようにGrEX、GvEXの添加で酵素によるマルトース生成は抑制された。

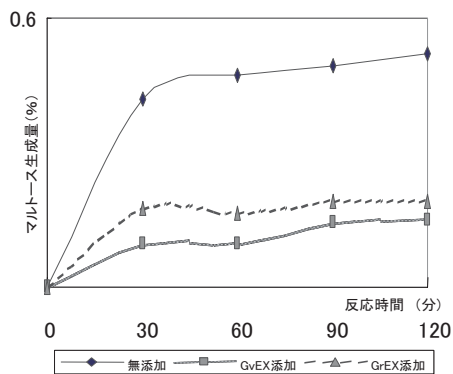


図4 GrEX、GvEX添加による酵素阻害

GvEXの $\alpha$ -アミラーゼに対する50%阻害濃度 ( $IC_{50}$ ) を求めたところ、大方町産10.7mg/ml、市販焙煎品3.4mg/mlであった。GrEXは15.6~48.8mg/mlであった。大方町産グアバ茶で市販焙煎品に比べて50%阻害濃度が高いのは、葉の裁断が5mm幅と大きく、そのまま抽出したので、抽出効率が悪いためであると推測された。そこで、大方産グアバ茶を粉碎したところ、市販品と同等の阻害活性が見られた。

また、緑茶の抽出液のカテキン組成と阻害率との相関を調べた結果、品種や抽出条件を変えることによりカテキン組成が異なり、特にEGCgというガレート基のついたエステル型のカテキン含量と阻害率は相関が高く、総カテキン含量では相関が低いことが分かった。EGCg、ECgというガレート基のついたエステル型では濃度との相関が高く、それ以外のEC、EGCという遊離型のカテキンでは濃度との相関が低いことから、総カテキン量が多くても、カテキン組成でガレート基のついたエステル型カテキン (特にEGCg) 含量が多いかによって阻害濃度に違いが出ていることが分かった (図5)。

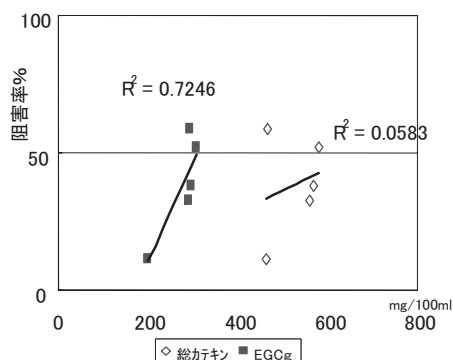


図5 二番茶の総カテキン、EGCg濃度と酵素阻害との関係

### 4. まとめ

茶飲料の原料としての適正を調べるため、高カテキン系統品種茶葉のカテキン含量を測定した。この系統では現在日本で最も多く栽培されている品種ヤブキタに比べ、最も多いもので総カテキン量1.5倍、EGCg1.4倍のカテキンが含まれていた。

特に、 $F_{1,67396} \cdot F_{1,67025} \cdot F_{1,67480} \cdot F_{1,67504}$  は、緑茶カテキンを多く含む原料としての適正があった。

また、 $\alpha$ -アミラーゼ阻害のためには、緑茶単独ではなくグアバ茶とのブレンドで効果を出す必要があることが判明した。機能性飲料に高カテキン系統の茶葉を原料として使用することは、カテキン含量に占めるEGCg濃度を高めるのに有望であると考えられた。

### 参 照

- 1) 村松敬一郎、小國伊太郎、伊勢村護、杉山公男、山本 (前田) 万里：茶の機能性、72-204
- 2) 出口ヨリ子：日本農芸化学会誌、72巻 (8号)、(1998年号) 923-931
- 3) 後藤哲久：食品機能性研究、光琳、328-331
- 4) Y.Hara, and M.Honda：Agric Biol.Chem., 54 (8) (1990) 1939-1990

# 生 產 情 報 部

## 健康増進機器（プラスチック製装具）に関する研究

### プラスチック製下肢装具に関する継手部品の強度評価

刈谷 学 日野 工\*<sup>1</sup> 森中義広\*<sup>1</sup> 稲見 靖\*<sup>2</sup> 伊野部健吉

*Research on Healthy Improvement Equipment (Plastic Orthosis)*

*Practical Testing Method for Joints of  
Plastic Lower Limb Orthosis*

*Manabu KARIYA Takumi HINO\*<sup>1</sup> Yoshihiro MORINAKA\*<sup>1</sup>  
Yasushi INAMI\*<sup>2</sup> Kenkichi INOBE*

近年、継手付きプラスチック製下肢装具は、急速に普及している。装具の機能が患者の矯正条件に適合する事が最も重要であるが、患者が日常生活に復帰し、長期間使用する事を考えると耐久性など強度評価も必要である。継手付きP.AFOやP.KAFOの矯正力を左右する継手は、その機構や形状が異なるため継手単体に対する統一した試験方法を規定する事は困難である。

本稿では、プラスチック製装具の金属製継手の耐久性を、膝と足関節の生理的な動きを2つの回転軸で実現した歩行模擬試験装置を用いて、P.KAFO全体として組み上げた状態で負荷試験を行い評価した。その試験負荷は装具使用者の歩行データをもとに決定し、繰返し負荷試験を300万回行ったが、継手等に破損変形などは認められなかった。この試験条件は、歩行周期を110cmとすると3300kmの歩行距離に相当し、例えば1日の歩行距離が3kmの患者では供試P.KAFOが3年の使用が可能なのが推察される。また、この試験負荷の決定に参考とした被験者は、P.KAFOを製作して3年間以上使用しているが、継手や装具に問題を生じていない。

この結果は、本試験装置によりプラスチック製装具継手や装具に対する一定の耐久性と安全性が評価できることを示唆している。また、装具形状や負荷条件を現実的なものとして標準化できれば、臨床現場での装具処方への参考になると考える。

日本義肢装具学会誌、19巻、2号、140～144頁（2003）に掲載

---

\* 1 FLAP技研

\* 2 新居浜工業高等専門学校



## 無線配電システムの開発

### アレーアンテナとパルス送電方法を用いたグレーティングローブ抑圧方式

武市 統 松本 紘\* 篠原真毅\* 橋本弘藏\*

*Microwave Electric Power Transmission System*

*Suppression method of Grating lobe by Pulse Power Transmission  
from an Array Antenna*

*Osamu TAKECHI Hiroshi MATSUMOTO\* Naoki SHINOHARA\*  
and Kozo HASHIMOTO\**

アレーアンテナからパルス送電してグレーティングローブ（GL）を抑圧する新しい方法を提案する。GL抑圧は、アレーアンテナからの波が所望の受電点で最大電界値に合成されても、所望以外の点では異なるアンテナエレメントから出たパルス同士が重ならないため最大電界値が合成されない事実を利用して行う。

その抑圧効果を確認する2つの計算機シミュレーションを行った。2素子で1波長を超える間隔のアレーアンテナを用いたシミュレーションにおいて、連続波ではGLを発生させるが、パルス波ではGL抑圧効果を確認できた。更に、多くの素子を使用したパルス送電シミュレーションにおいて、GL抑圧効果は、素子数が多くなるほど増し、また、パルス幅が小さいほど増すことが明らかにされた。

#### 1. はじめに

電磁波の利用方法には情報伝達と電力伝送がある<sup>1)</sup>。どちらの場合も、目的地以外への無駄なエネルギーを減少させる必要がある。特に電磁波による電力伝送は情報伝達の場合に比べ、所望点以外への伝搬を極めて小さくすることが求められる。電磁波を利用して離れた場所や隔離された場所にエネルギーを供給する方法は、山間地や離島を持つ高知県において有用であり、さらに想定される南海地震への緊急対策に不可欠な方法と考える。無線電力伝送の技術は、古くはテスラ<sup>2)</sup>から始まり、マイクロ波帯の電磁波を用いたものは、これまでに効率向上などに関連する多くの研究がされており、最近では<sup>3)~10)</sup>などの報告がある。マイクロ波電力伝送システムは送電部、電磁波伝搬部ならびに受電部の3つに大きく分けることができ、本論文ではアレーアンテナを用いた電力

送電の電磁波伝搬について注目した。

電磁波伝搬に関する研究は、アンテナの形状や配列などを工夫して、性能や指向性の向上などに関する取り組みが数多く行われ<sup>11)~15)</sup>などの報告がある。本論文では、大型パラボラアンテナなどではなく、小型・軽量化が容易に行えるアレーアンテナを使用して、鋭いビームの形成を行う方法について報告する。

アレーアンテナの指向性を鋭くする1つの簡便な方法としては、アレー素子の間隔を広げ開口面を大きくすることが挙げられる。しかしながら、素子間隔の増大はグレーティングローブ（以下GLと呼ぶ）を招き、その抑圧が大きな課題となる。これまで、電波伝搬に関連する研究は単一周波数によるものが主であったが、スペクトラム拡散やUWB（Ultra Wide Band）技術の台頭で周波数帯域の応用が盛んになった。この帯域を用いることにより、波長に対するアレー素子間隔及びアレー全長が周波数成分ごとに異なり、単一周波数成分に比べより多くの効果が得られるようになると思われる。本論文では、ア

\* 京都大学生存圏研究所



レー素子の間隔を広げたときに生じるGLの抑圧方法の1つとして、非単一周波数であるパルス送電を用いた方法を提案する。

本論文は、パルス送電方式のGL抑圧効果を確認するため、2つのアンテナを用いた最も基本的な計算機シミュレーション（以下シミュレーションと呼ぶ）ならびに素子数が多くなった場合でもGLを抑圧する効果があるか、その有無を確認するシミュレーションを行った。

その結果、「2素子によるパルス送電シミュレーション」では、連続励振の場合GLを発生させるが、パルス励振の場合GL抑圧効果が確認できた。また、「多素子によるパルス送電シミュレーション」では、素子数が多くなれば更に大きなGL抑圧効果のあることが分かった。この効果は素子数ならびにパルス幅に依存して、素子数が多いほど、また、パルス幅が小さいほど抑圧効果が増すことが分かった。そのGL抑圧量は、素子数1000個では12.5dBほどであった。

本方式の効果的な活用としては、特にマイクロ波電力伝送への応用が考えられる。マイクロ波送電では使用するアレーアンテナが大規模であり、素子数が多いことから、本方式の有用性をさらに高めると考える。高知県土は海上に焦点を持つようなパラボラを連想させる弓形をしており、海上利用を促進させる送電方法として生かせることができる。以下にこれらの有用な結果を述べる。

## 2. アレーアンテナのパルス送電方式

アレーアンテナのメインビームは素子数が一定の場合、素子間隔を広げることで鋭くできる。その反面GLが発生するため、その抑圧が必要になる。アレーアンテナの励振方法にチェビシェフ分布、テイラー分布及び余弦2乗分布などが用いられているが、これらはサイドローブを抑圧する方法である。GL抑圧方法には、不等間隔アレーアンテナにより約13dBの抑圧を実現した報告<sup>16)</sup>やスロット素子の周囲に円筒キャビティを配置させ約5dBの抑圧をさせた報告<sup>17)</sup>などがある。しかし、GL抑圧について決定的な方法は存在していない。そこで、GL抑圧の新しい方法として、パルス送電方式を提案する。

本方式は、アレー素子を等間隔で配列し、各素子から伝搬する波の位相が所望の受電点で合致するようにパルス励振させることでGLの抑圧を行う。そのGL抑圧の基本的な作用は、受電点で最大電界値が合成され、その受電点以外に同程度の電界が合成

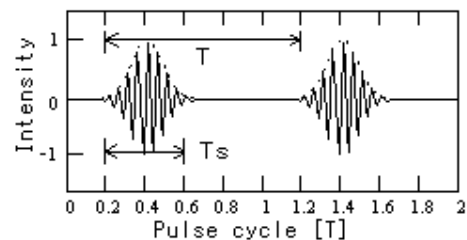
されないことによって起こる。つまり、受電点では到来するパルス波の全てが重なり合い、最大の電界値が合成されるが、受電点以外では、各々の波が相互のパルス休止時間を埋めるように伝搬するため波の重なりが生じず、合成される電界値は高くならないことが、この作用を生じさせる。

この基本的作用の確認は、2つのアンテナを用いた最も基本的なシミュレーションにより行った。次にそれを述べる。

## 3. 2素子によるパルス送電シミュレーション

シミュレーションは、2つのアンテナを連続及びパルスで励振して、所望の受電点付近で受ける電力ならびに送電箇所から受電箇所に至る広範囲の瞬時電力の分布について調べた。パルス波は図1に示すガウシアンパルスとし、ピークの1/100となる点の間隔を $T_s$ とした。周波数は2.45GHz、パルス間隔 $T$ は8.139ns、パルス幅 $T_s$ は3.256nsとした。ただし、 $T$ は20波長が伝搬する長さ（2.44m）として取り扱う。

図2は、2つの送電点L、Rから等距離1にある所望の受電点Oに向かってパルス波が伝搬した状態を示す。角度 $\alpha$ は指向性ビームの半値角、受電点Oに達したパルス波は実線円弧、その次の波は点線円弧で表す。実線円弧と点線円弧は $T_s$ の幅をもつパルスを表し、実線円弧と点線円弧の間隔はパルス間隔 $T$ を表す。



$$T=8.139\text{ns} \quad (2.44\text{m}), \quad T_s=3.256\text{ns} \quad (0.4T)$$

図1 パルス送電モデル

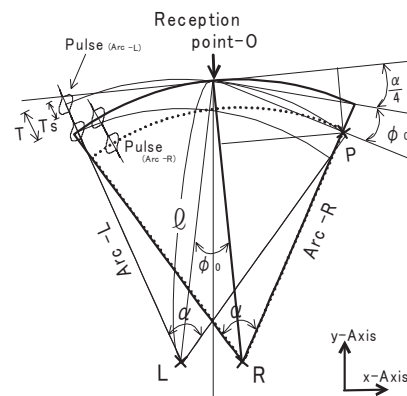


図2 伝搬モデル

$$\phi_0 = \tan^{-1} \left\{ \frac{\ell - (\ell - T) \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{(\ell - T) \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right\} - \frac{\alpha}{4} \dots\dots(1)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left\{ \frac{\ell - (\ell - T + T_s) \cdot \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{(\ell - T + T_s) \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right\} - \frac{\alpha}{4} \dots\dots(2)$$

図2はArc-Lの実線円弧とArc-Rの実線円弧が点Oで交わり、Arc-Lの実線円弧とArc-Rの点線円弧が点Pで交わっている状態を示している。角度 $\phi_0$ は2つの送電点L、Rの間隔から決まる角度を示し、式(1)で表すことができる。ここで、 $\phi_0$ を少し小さな角度にすると、2波の重なりである点Pは $\alpha$ の外に移動し、 $\alpha$ 内の重なりは受電点Oだけとなる。その角度は、パルス間隔Tの代わりにパルス幅 $T_s$ との差( $T - T_s$ )を用いることで、 $\alpha$ 内に点Pの無い状態をつくることができ、角度 $\phi$ として式(2)が得られる。

しかし、 $\alpha$ の外に波の伝搬が無いわけではなく、後ろ方向を除き、受電点O以外に重ならないようにするためにはエンドファイア側で重ならないようにすれば良い。LとRの間隔(角度 $\phi$ )を小さくした場合、点Pはエンドファイア側に移動し、LとRの間隔が( $T - T_s$ )に近づくとエンドファイア側に現れ、LとRの間隔が更に小さくなるとエンドファイア側にも無くなる。この場合、図2のArc-LとArc-Rは点Oを中心に長く重なり合うことになり、ビーム幅を鋭くできない。

そこで、本方式は、半値角を利用して導いた最大の素子間隔(角度 $\phi$ )を使用する。このことで、パルスの重なり合う部分の長さを最小にでき、最小のビーム幅の形成が可能になる。

シミュレーションに用いた伝搬に関する式は放射電界成分だけを取り扱う。受信電力 $P_{rcv}$ は式(3)で得られる。この式の送信電力 $P_{rad}$ に送信信号電界 $E_{rad}$ を代入し、また、送信アンテナ指向性利得 $g_{rad}$ に最大放射方向利得 $D_{rad}$ 及び送信アンテナ電界指向性Aを代入して式(4)を得た。更に、伝搬する電界に関連する項及び係数を用いて式(5)を定義した。ここで式(5)のEは任意の受信点の電界を表す。式(6)、(7)は、それぞれ送信点LとRから送信されたパルス波の受信点における電界を示す。また、パルス波形には図1のパルス信号、Aには図3に示す電界放射パターンを用いた。式(8)、(9)は、同様に連続波伝搬を表す式として定義した。受信点

における合成電力Pは重ね合わせの原理を用いて式(10)を得た。

このように関係式を定義し、パルス波伝搬は式(6)、(7)、(10)ならびに連続波伝搬は式(8)、(9)、(10)を用いて、波の瞬時電力の重畳状況及び受電電力を調べた。

$$P_{rcv} = P_{rad} \left( \frac{\lambda}{4\pi r} \right)^2 \cdot g_{rad} \cdot g_{rcv} \dots(3)$$

$$P_{rcv} \propto (E_{rad})^2 \cdot \left( \frac{\lambda}{4\pi r} \right)^2 \cdot (D_{rad} \cdot A^2) \cdot g_{rcv} \dots(4)$$

$$E = a_{rad} \cdot E_{rad} \left( \frac{\lambda}{4\pi r} \right) \cdot A \dots(5)$$

ここで、

- $P_{rcv}$  : 受信電力
- $P_{rad}$  : 送信電力
- $\lambda$  : 波長
- $r$  : 送受信間距離
- $g_{rad}$  : 送信アンテナ指向性利得
- $g_{rcv}$  : 受信アンテナ指向性利得
- $D_{rad}$  : 送信アンテナ最大放射方向利得
- $A$  : 送信アンテナ電界指向性
- $a_{rad}$  : 係数
- $E_{rad}$  : 送信信号電界
- $E$  : 受信電界

2つのアンテナL、Rは、式(2)から得た角度 $\phi$ を用いて配置し、それらを同相・等振幅でパルス励振または連続励振した。また、L、Rの中間に位置する1点から4倍の電力でパルス波及び連続波を送出した。これは素子数の2乗に比例した電力の意味を持たせた比較対象である。

励振振幅が同じ場合、連続波とパルス波では、等しい電力を伝搬させられないため、パルス励振振幅を連続励振振幅に比べ大きくした。ここではパルス励振振幅は連続励振振幅の約3倍であり、この値は連続波とパルス波の平均受電電力が同じになるようにシミュレーションで得られた値である。

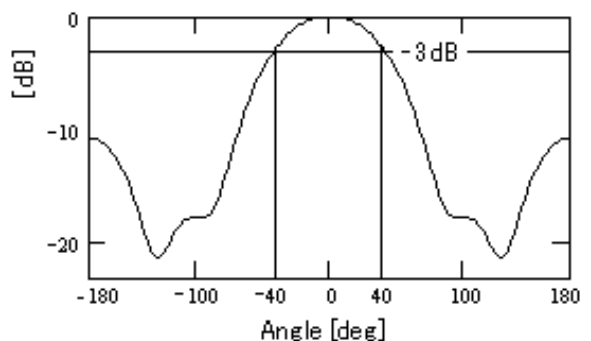


図3 電界放射パターンA( )

$$E_L^P(x,y) = \text{Gauss}(x,y) \cdot \cos\left(\frac{-2\pi r(x,y)}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{4\pi r(x,y)}\right) \cdot A\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right) - \frac{\phi}{2}\right) \dots (6)$$

$$E_R^P(x,y) = \text{Gauss}(x,y) \cdot \cos\left(\frac{-2\pi r(x,y)}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{4\pi r(x,y)}\right) \cdot A\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right) + \frac{\phi}{2}\right) \dots (7)$$

$$E_L^C(x,y) = \cos\left(\frac{-2\pi r(x,y)}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{4\pi r(x,y)}\right) \cdot A\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right) - \frac{\phi}{2}\right) \dots (8)$$

$$E_R^C(x,y) = \cos\left(\frac{-2\pi r(x,y)}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{\lambda}{4\pi r(x,y)}\right) \cdot A\left(\tan^{-1}\left(\frac{x}{y}\right) + \frac{\phi}{2}\right) \dots (9)$$

$$P(x,y) = 10 \log\left[\left(E_L(x,y) + E_R(x,y)\right)^2\right] \dots (10)$$

$$\text{Gauss}(x,y) = \exp\left[\frac{-(X_{\text{gauss}}(x,y))^2}{2(\sigma_{\text{gauss}}(x,y))^2}\right]$$

$$X_{\text{gauss}}(x,y) = \text{mod}\left[\left[-\left(r(x,y) + \frac{T}{2}\right), T\right], T\right] - \frac{T}{2}$$

$$\sigma_{\text{gauss}}(x,y) = \frac{T_s}{2} \frac{1}{\sqrt{-2 \ln(0.01)}}$$

ここで、

**Gauss ( )** : ガウシアンパルス (図 1)

パルス幅  $T_s$  はピークの 1/100 となる点の間隔

**A ( )** : 電界放射パターン (図 3)

**r ( )** : 発信点からの距離

$\phi$  : 式 (2) から得られる角度

$\lambda$  : 122mm (2.45GHz)

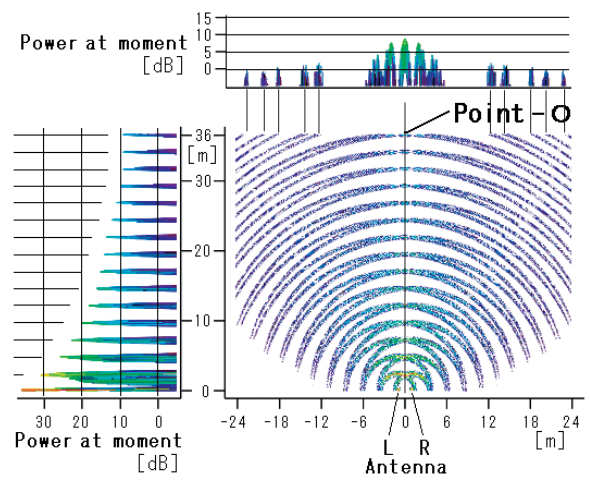
シミュレーションに用いた諸量は、波長  $\lambda$ 、パルス周期  $T$ 、パルス幅  $T_s$ 、半値角  $\alpha$ 、伝送距離  $l$  及び素子間隔 (角度  $\phi$ ) であり、以下に示す。

- $\lambda = 122\text{mm}$  (2.45GHz)
- $T = 2.44\text{m}$ 、 $T_s = 0.4T$  (図 1)
- $\alpha = 80\text{度}$  (図 3)
- $l = 36.6\text{m}$  (15T)
- $\phi = 3.2\text{度}$  (式 (2) から計算)、

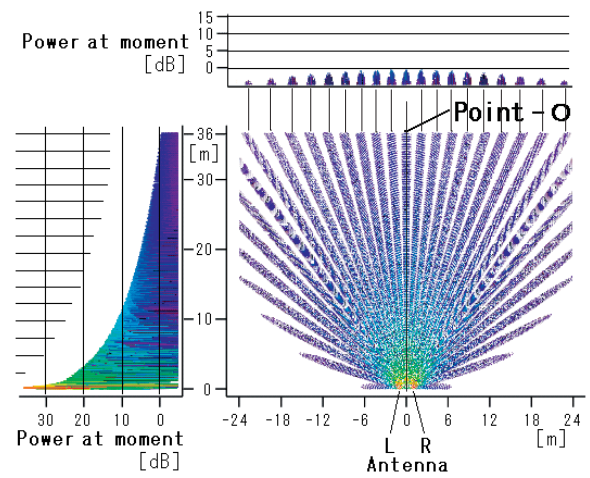
L-R 間隔約 2m (約 0.8T)

まず、図 4 (a)、(b) の右側は 2 つの送電点から受電点へ伝搬する波の瞬時電力の重畳状況であり、パルス送電方式の基本作用を視覚化しようとするものである。図の左側のグラフは、右側グラフにある受電点 O を貫く点線上の瞬時電力の大きさを示す。また、上部のグラフは受電点を中心に左右 24m の瞬時電力の大きさを示す。それらの電力の基準は (b) の受電点 O の値を用い 0 dB とした。

(a) と (b) の受電点での瞬時電力の差は約 10 dB あるが、これはパルス励振振幅が連続励振振幅の約 3 倍のためである。(b) の連続励振は素子間隔が  $1\lambda$  以上であるため、GL が発生し、受電点 O の強度と同程度のものが放射状に広がっている。(a) のパルス励振は同心円状に広がっており、円と円の重なった瞬時電力の高い部分が受電点 O に向かって離散的



(a) Pulse excitation



(b) Continuous excitation

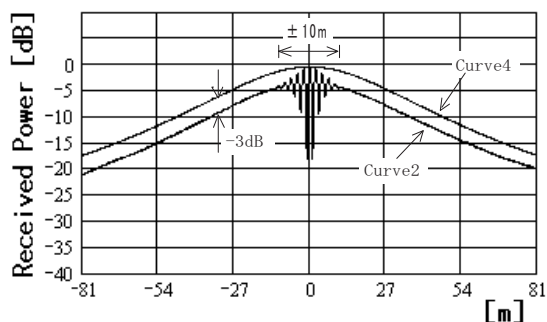
図 4 2点送電における合成瞬時電力

に続いている。つまり、受電点では 2 波の電界が加算され 2 倍 (電力では 4 倍) となり、受電点以外では波の重なりがないものの、パルス間隔  $T$  の間に 2 つパルスが存在するため平均される電力は 2 倍となる。このように瞬時電力の分布状況から、本方式が持つ GL 抑圧の基本作用を確認した。

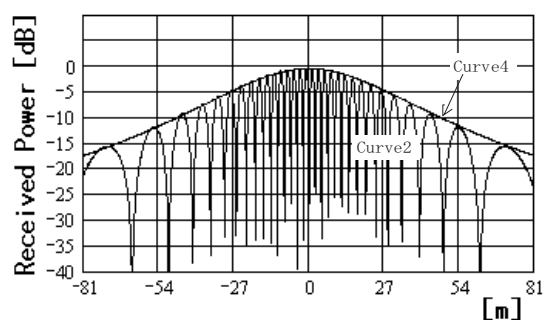
次に、図 5 (a)、(b) は受電点 O をゼロとして左右に 81m の範囲の平均受電電力を示す。カーブ 2 は、L、R、2 点から各々単位電力を出したときの受電電力であり、素子数に比例した電力を意味する。カーブ 4 は L、R の中間に位置する 1 点から 4 倍の電力を出したときの受電電力であり、素子数の 2 乗に比例した電力を意味する。

(b) の連続励振は受電点 O を最大電力として、全体的に GL が生じ、各 GL の極大値はカーブ 4 と同

等であることから、素子数の2乗に比例した電力が放射状に広がる様子を示す。一方、(a) のパルス励振は受電点Oを最大電力として±10mの範囲にGLを残し、その他はカーブ4から3dB下がった曲線である。これは、受電点から±10mの範囲以外の受電電力が素子数に比例した値であることを示しており、素子数の2乗に比例した電力が存在していないことから、パルス波送電によるGL抑圧の基本作用が確認できた。



(a) Pulse excitation



(b) Continuous excitation

図5 受電電力の比較

#### 4. 多素子によるパルス送電シミュレーション

本方式の基本作用は、前節にて2つのアンテナを用いたシミュレーションで述べた。これは最も基本的なシミュレーションであり、実用上は、多くのアレー素子数がある場合の検証が必要である。

素子数の増加に伴い重点点が増加した場合、所望の受電点で合成される最大の電界強度ほど高くないが、2つ以上の波の重なりが多数発生することでGL抑圧効果が損なわれることが懸念される。そこで、素子数が多くなった状態で、パルス送電方式のGL抑圧効果の有無を確認するシミュレーションを行った。

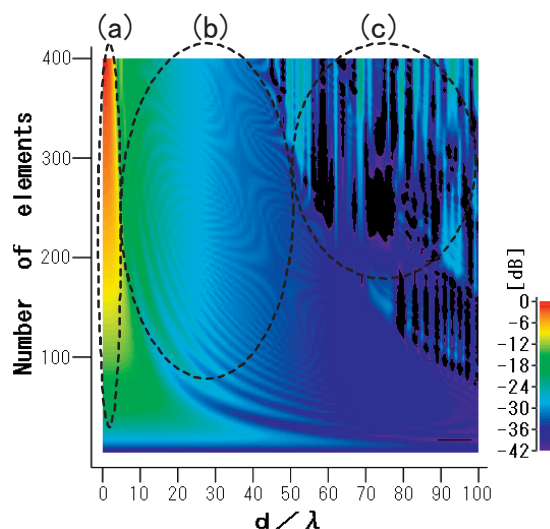


図6 素子数と素子間隔による受電点電力の変化

シミュレーションに用いる素子間隔は、素子数が多いため、前節で述べたように式(2)を用いて決定できない。その決定方法を次に述べる。

等間隔に配置された同相励振を行うアレーアンテナから48.8km離れた受電点に向かって放射された波の電力が、素子数と素子間隔の2つの値によりどのように変化するか調べた。図6はその結果であり、受電電力の変化を表している。図の色はカラーマップで示すように電力の大きさを示す。この図は3つの領域に大きく分けられ、それらは、

- (a) 通常使用される素子間隔  $1\lambda$  以内の領域
- (b) 素子間隔の増加に伴い受電電力が減少する領域
- (c) 素子間隔の増減に関係なく受電電力にバラツキが現れる領域

に分けることができる。本論文では、同相励振して生じた平面波と見なせない領域、つまり、どこにも電力を集中させられない領域(c)を用いることにした。その素子間隔は、素子数が200個の場合、 $70\lambda$ 程度であり、これに決定した。更に、アレーアンテナのエンドファイア方向や斜め方向にできるだけGLを生じさせないようにするため $0.5\lambda$ を加え、 $70.5\lambda$ とした。

このように決定した素子間隔を使用し、図7は所望の受電点Oだけで重なるように、式(6)、(7)、(8)、(9)、(10)を適応させて計算した。各素子の励振は等振幅で、連続またはパルスで行った。パルス励振振幅は前節のシミュレーションと同様に連続励振振幅の約3倍である。シミュレーションに用いた諸量を以下に示す。



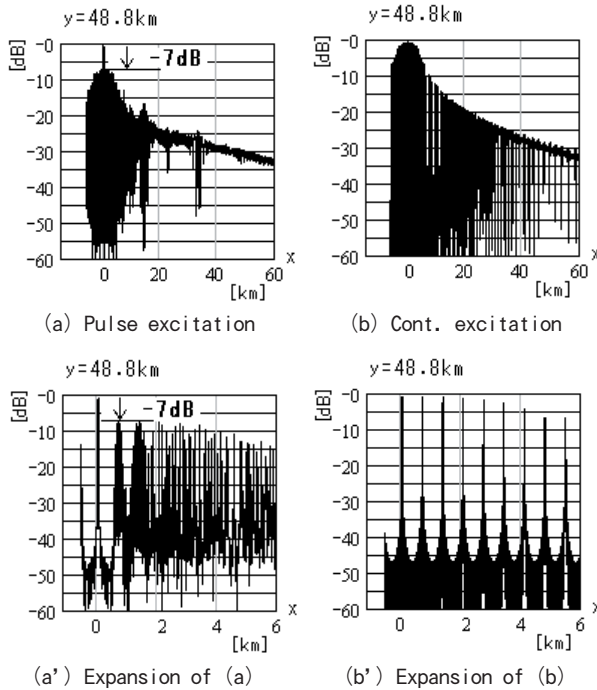


図7 200素子で素子間隔70.5λの時の受電電力

- λ = 122mm (2.45GHz)
- T = 2.44m, T<sub>s</sub> = 0.4T (図1)
- α = 80度 (図3)
- l = 48.8km
- 素子数200個
- 素子間隔70.5λ

図7(a)、(b)は受電点Oを通るx軸方向の60kmの範囲の平均受電電力を示す。(a')及び(b')は所望の受電点付近を拡大したもので6kmの範囲を示す。(a)、(a')はパルス励振、(b)、(b')は連続励振による受電電力を示す。

GLの抑圧効果はメインビームとその隣のGLを比較して評価した。(b)の連続励振は、GL抑圧はない。一方、(a)のパルス励振は7dBほど抑圧されている。さらに素子数を増やした場合のGL抑圧量と素子数の関係を、□印の曲線で図8に示す。

図8から、GL抑圧量は素子数の増加に伴い大きくなっていく。特に、このGL抑圧効果は直線的ではなく、素子数が多くなるとともに急な傾きとなっており、更に素子数を増した場合や2次元配列のアンテナを用いる場合には、更に大きなGL抑圧量が期待できる。

これらのことから、パルス送電方式によるGL抑圧効果は、アレー素子数が多くなるほど大きくなるということが明らかにされた。この原理確認は、図9に示

すように受電点(点O)に位相を合わせた3つの波面を模式的に表す円の交点を求めることで行った。

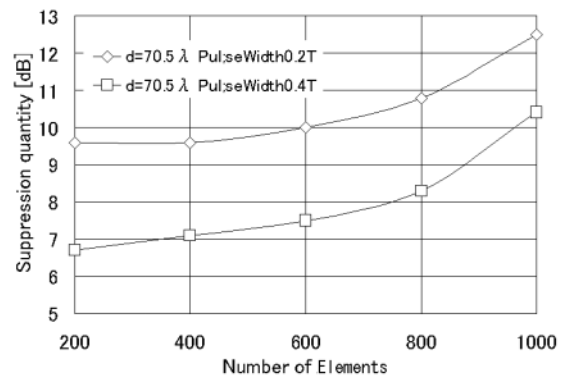


図8 素子数によるGL抑圧量の変化

図9は、原点に円C<sub>C</sub>、左右対称にC<sub>L</sub>及びC<sub>R</sub>を配置し、それぞれの円中心から同心円が広がった状態を示している。同心円の間隔はT、その半径は、それぞれn<sub>C</sub>・T、n<sub>L</sub>・Tならびにn<sub>R</sub>・Tである。ただし、点Oで3つの円が重なるようにするため、原点にない円C<sub>L</sub>及びC<sub>R</sub>には、半径に補正長を付加しており、その長さはそれぞれD<sub>L</sub>及びD<sub>R</sub>である。n<sub>C</sub>、n<sub>L</sub>ならびにn<sub>R</sub>は任意の自然数とし、図中の(0)または(1)はこの例として示す。左右の円C<sub>L</sub>及びC<sub>R</sub>の原点からの距離は、素子間隔dに任意の整数であるm<sub>L</sub>及びm<sub>R</sub>を乗じたm<sub>L</sub>・d及びm<sub>R</sub>・dで表す。

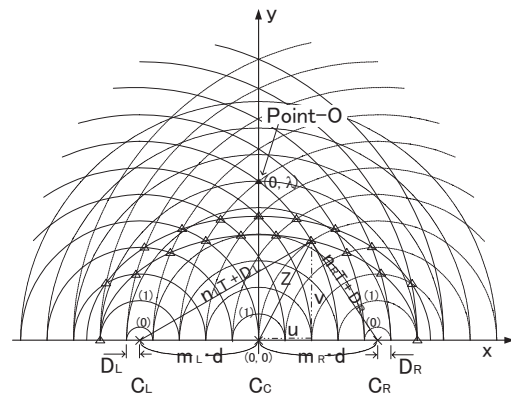


図9 3つの波面を表す3つの円の交点

図9の3つの円の交点を調べるために、左右の円の交点に対して△印を付した。この△印をなぞって補助線を加えたところ楕円となる。したがって、この楕円と円C<sub>C</sub>が結ぶ交点を調べることで、3つの円の交点の有無を確認した。

この交点を調べるために、図9に示す幾何的な関係から式を導く。図9に示された3つの直角三角形は、次の式(11)から(13)で表される。

$$z^2 = u^2 + v^2 \quad \dots\dots (11)$$

$$(n_L \cdot T + D_L)^2 = v^2 + (m_L \cdot d + u)^2 \quad \dots\dots (12)$$

$$(n_R \cdot T + D_R)^2 = v^2 + (m_R \cdot d - u)^2 \quad \dots\dots (13)$$

ここで、円  $C_L$  及び  $C_R$  は対称位置であるため、次の式 (14) の条件が与えられる。

$$m = m_L = m_R, \quad D = D_L = D_R \quad \dots\dots (14)$$

式 (11)、式 (12) 及び式 (13) を用いて斜辺  $Z$  を導き、更に、式 (14) の条件を代入することによって式 (15) が得られた。

$$z^2 = \frac{1}{2} \cdot T^2 \cdot (n_L^2 + n_R^2 + T \cdot D \cdot (n_L + n_R) + D^2 - m^2 \cdot d^2) \quad \dots\dots (15)$$

ここで、半径の補正長  $D$  と素子間隔  $d$  を次の式 (16) と仮定して、

$$D = q \cdot T, \quad d = g \cdot T \quad \dots\dots (16)$$

式 (15) を式 (17) に変形した。

$$\begin{aligned} \frac{z^2}{T^2} &= \frac{1}{2} \cdot (n_L^2 + n_R^2) + q \cdot (n_L + n_R) + q^2 - m^2 \cdot g^2 \quad \dots\dots (17) \\ &= n_c^2 \end{aligned}$$

式 (17) にある  $(Z/T)^2$  と  $n_c^2$  が等しいとき、3つの円が交わることになる。簡単のために点  $O$  と円  $C_L$  を結ぶ線上の補正項  $D$  がゼロになる特別の場合を考える。そのとき  $q = 0$  であり、 $g$  は点  $O$  から原点までの距離と点  $O$  から円  $C_L$  までの距離の関係で決まる値をとる。このような場合、ピタゴラスの定理を満たす整数解が存在する。したがって、交点の数は点  $O$  以外にゼロにはならないものの、 $GL$  発生条件にこの条件が加わり、連続波の場合に比べて加わる波の数が極端に少なくなるために、 $GL$  抑圧効果が現れる。

このように、3つの円の交点について説明したが、幅をもたない円を用いた説明であり、パルス幅に対応した幅を持つ円環を考慮した考察が必要である。そこで、幅をもたせた円環による計算機解析を行った結果、交点は存在し、その交点の数はパルス幅の増大に伴って増した。更に、パルス幅と  $GL$  抑圧量との関係を調べるために、前述のパルス幅  $0.4T$  に加え、 $0.2T$  を用いて追加解析した。その結果、図 8 に示すように、 $0.4T$  (□印) と  $0.2T$  (◇印) との差が  $3 \text{ dB}$  ほどであった。

これらのことから、パルス幅が大きくなることは、波の重畳箇所数を増やすとともに、 $GL$  抑圧量が減ることになる。したがって、パルス幅を小さくすることが  $GL$  抑圧効果を高めることになる。

ただし、パルス幅を極度に小さくするには、パルス波高を大きくするなど困難な実用的課題を伴う。

実用上、効果的な電力伝送にはパルス間隔、パルス幅ならびにパルスの波高値のバランスをとることが重要である。

## 5. むすび

本研究は、パルス送電方式によって  $GL$  の抑圧を行う方法を提案して、その検証を行った。その検証は2つのシミュレーションを行い、次の結果を得た。

- (1) 「2素子によるパルス送電シミュレーション」において、連続励振では  $GL$  を発生させるが、パルス送電方式では  $GL$  抑圧効果が確認できた。
- (2) 「多素子によるパルス送電シミュレーション」において、素子数が多くなればなるほど、またパルス幅が小さいほど、より大きな  $GL$  抑圧効果が得られることが分かった。その  $GL$  抑圧量は、パルス幅が  $0.2T$ 、素子数  $1000$  個のとき  $12.5 \text{ dB}$  ほどであった。本提案方式は少ないアンテナ素子数でグレーティングローブを抑圧しながら、大開口面のアレーアンテナを構築でき、鋭い指向性を実現できる新しい送電方式である。この方式は電力伝送のみならず信号伝送にも適用可能である。

今後の課題は、パルス幅、パルス間隔、パルス波高の最適組み合わせを見つけることである。

## 謝 辞

本研究は一部、京都大学における21世紀COEプログラム「環境調和型エネルギー教育研究拠点形成」により支援された。

## 文 献

- 1) H. Matsumoto, "Microwave power transmission from Space and related nonlinear plasma effects," International Union of Radio Science, Space and Radio Science Symposium, pp.155-190, April. 1995.
- 2) Tesla N., "The Transmission of electric energy without wires", The thirteenth anniversary number of the electrical world and engineer, March, 1904.
- 3) 篠原真毅, 國見真志, 三浦健史, 松本紘, 藤原暉雄, "目標自動追尾式マイクロ波送電器のデモンストラーション公開実験," 信学論(B-II), vol. J81-B-II, no. 6, pp.657-661, June 1998.
- 4) 村尾洋二, 高野忠, "無線電力伝送における開口面アレー形送電アンテナとレクテナの設計に関する一検討," 信学論(B-II), vol. J81-B-II, no. 1, pp.46-53, Jan. 1998.
- 5) 三浦健史, 篠原真毅, 松本紘, "マイクロ波電力伝送用レクテナ素子の接続法に関する実験的研究," 信学論(B), vol. J82-B, no. 7, pp. 1374-1383, Jul. 1999.



- 6) Y. Fujino, M. Fujita, N. Kaya, S. Kunimi, M. Ishii, N. Ogiwata, N. Kusaka, and S. Ida, "A Dual Polarization Microwave Power Transmission System for Microwave propelled Airship Experiment," Proc. of ISAP'96, Vol. 2, pp.393-396, 1996.
- 7) 藤野義之, 藤田正晴, 賀谷信幸, 日下規男, "2重偏波レクテナの偏波角特性に関する実験," 信学論(B-II), vol. J80-B-II, no. 11, pp. 963-975, Nov. 1997.
- 8) T. Shibata, Y. Aoki, M. Otsuka, T. Idogaki, T. Hattori, "Microwave Energy Transmission System for Microrobot," IECE TRANS. ELECTRON., vol. E80-C, no. 2, pp. 303-308, Feb. 1997.
- 9) 柴田貴行, 笹谷卓也, 川原伸章, "マイクロ波エネルギー伝送を用いた自律移動可能なマイクロロボット," 信学論(B), vol. J83-B, no. 5, pp. 704-710, May. 2000.
- 10) H. Matsumoto, "Research on solar power satellites and microwave power transmission in Japan", IEEE Microwave magazine, vol. 3, no. 4 pp. 36-45, December 2002.
- 11) 角田博明, 針生健一, 山佐靖彦, 川上用一, 乙津祐一, "通信衛星搭載用Sバンド大型アンテナの設計 アンテナ構成," 宇宙科学技術連合講演会講演集, Vol. 40th pp. 165-166 1996.
- 12) 長澤幸二, 木藤了治, 近藤友和, 長谷部望, "素子間結合を考慮したアレーアンテナ設計—半波長ダイポール平行配列ユニフォームアレー—," 信学論(B), vol. J85-B, no. 1, pp. 75-89, Jan 2002.
- 13) 山本学, 石崎孝介, 村本充, 佐々木金見, 伊藤精彦, "無線LAN用バックワード励振スロットアレーアンテナ," 信学論(B), vol. J83-B, no. 6, pp. 836-844, June 2000.
- 14) 山本学, 石崎孝介, 村本充, 佐々木金見, 伊藤精彦, "キャビティ付きバックワード励振スロットアレーアンテナ," 信学論(B), vol. J83-B, no. 12, pp. 1730-1738, Dec 2000.
- 15) 村尾洋二, 高野忠, "超大型開口面アレーアンテナの提案と解析," 信学論(B-II), vol. J80-B-II, no. 6, pp. 501-506, June 1998.
- 16) 溝上収, 中澤利之, 神力正宣, "クレーティンググローブを抑圧する不等間隔アレーアンテナの素子間隔決定の一方法," 信学論(B), vol. J83-B, no. 1, pp. 141-143, Jan 2000.
- 17) 榊原久二男, 渡辺俊明, 佐藤和夫, 西川訓利, "自動車レーダ用ミリ波帯導波管スロットアレーアンテナ," R&D Review of Toyota CRDL, vol. 36, no. 3, pp. 35-40, Sep. 2001.

# 携帯端末によるネットワーク型生産管理システムの研究

## コンテキストウェア電子メール配送システム

今西孝也<sup>\*1,3</sup> 久住憲嗣<sup>\*1</sup> 中西恒夫<sup>\*2,4,5</sup> 北須賀輝明<sup>\*2</sup> 福田 晃<sup>\*2,5</sup>

*A Production Control with Network in using Mobile Terminal*

*Context-aware Email Delivery System*

*Koya IMANISHI<sup>\*1,3</sup> Kenji HISAZUMI<sup>\*1</sup> Tsuneo NAKANISHI<sup>\*2,4,5</sup>*

*Teruaki KITASUKA<sup>\*2</sup> Akira FUKUDA<sup>\*2,5</sup>*

時間、位置情報、温度などのコンテキスト条件に一致したメールアドレスに対して電子メールを配信する「コンテキストウェア電子メール配送システム」の方法と実装について述べる。

携帯端末やインターネットの発展により、いろいろな場所でいろいろな人との電子メールの交換が可能となった。携帯端末にはPeer-to-Peer通信、ツアーガイド、Webブラウザなどの多彩なアプリケーションが開発され、さまざまな用途に利用されている。また、コンテキストウェアに関するアプリケーションのアーキテクチャも研究されている。特に小型軽量である携帯電話にはGPSや小型カメラが付けられ、位置情報や状況を取得し、利用できるようになった。この位置情報をスケジュール管理に利用し、動的にメッセージを配送するメッセージサービスなどに利用されている。しかし、位置情報に基づく情報伝達はあまり利用されていない。たとえば「自分の近くにいる人（半径100m以内）にメールを送る」などのサービスはまだ行われていない。

そこで、ある条件を満たす特定の人にメールを送る「コンテキストウェア電子メール配送システム」を提案する。これは、「自分の近くにいる人にメールを送る」といった位置情報に基づくサービスだけではなく、「暑い場所にいる人にドリンクの自動販売機の場所を教える」、災害時などに「2003年4月1日10:00から11:00の間にA駅付近にいる人にメールを送る」といったメール交換者の置かれている状況、すなわちコンテキスト情報に基づいて情報伝達を行うものである。

システムを設計する際には、既存電子メールシステムとの互換性を重視し、送受信機能を変更することなくサービスを提供することが重用となる。コンテキストに基づく情報伝達機能は電子メールシステムに多く利用されているSMTP、POPなどのプロトコルをそのまま利用することとした。GPS付携帯端末を用いてメール交換を行うプロトタイプの評価実験を行い、問題点ならびに今後の課題について検討した。

今西 孝也、久住 憲嗣、中西 恒夫、北須賀 輝明、福田 晃、「コンテキストウェア電子メール配送システム」、情処 マルチメディア、分散、協調とモバイル (DICOM02003) シンポジウム論文集、pp. 733-736、2003年6月

---

\* 1 九州大学大学院システム情報科学府情報工学専攻  
\* 2 九州大学大学院システム情報科学研究院情報工学部門  
\* 3 高知県工業技術センター生産情報部  
\* 4 九州大学システムL S I研究センター  
\* 5 九州大学情報基盤センター

## 3次元CGデータ作成方法に関する研究

### 薄板板金加工におけるアナログ図面のデジタル化技術の開発

今西孝也 村井正徳 本川高男 市原菜穂子\*

*Process of Converting 3DCG Data*

*Development of Converting Analog Media into Digital Format*

*Koya IMANISHI Masanori MURAI Takao HONGAWA Nahoko ICHIHARA\**

薄板板金加工にて使用する図面をスキャナ等で読み取り、CADソフトで処理できるデジタル図面に変換するプログラムを開発し、評価を行なった。図形の認識はCADソフトですぐに利用出来るほど良かった。しかし、寸法線の読み取りなど、図面に書かれた数値の図面への反映に課題が残った。

#### 1. はじめに

近年、薄板板金加工の分野においてコンピュータによる設計支援システムが盛んに用いられるようになってきた。しかし、紙に印刷された図面を受け取り、オペレータがその紙に印刷された図面を見ながらCAD・CAM機に図面を入力している場合がある。この作業を自動化することにより生産性を向上させることを目的とし、本研究を行った

今回、薄板板金加工における設計支援の目的で機械加工図面からCADデータを自動生成する方式を検討した。

紙に書かれた展開図面データのCAD/CAMシステムへの図面データ自動入力方式を実現するため、展開図自動生成方式の検討と開発を行った。Microsoft Visual C++を使用し、MDIアプリケーションにて開発した。これらの図面を構成するベクトルデータはCADソフトで処理することを考慮にいれ、DXFフォーマットのファイルで出力するようにした。また、デバッグに使用するため、同時にCSV形式でも出力した。線分はほぼ100%DXFデジタルデータに変換することが可能となり、AutoCADのR13/LT95、2000/LT2000にて処理できるようになった。

#### 2. 図面データの取り込み

コンピュータに機械加工図面像を取り込む方式は下記のものがある。

##### 2. 1 マウス

マウスで図面をトレースすることにより、フリーハンドの線画入力を行い、直線曲線の入力の支援に適している。GUIベースOSの普及で、マウスはパソコンに標準で添付される入力装置であり、図面入力するツールとして使える。

##### 2. 2 タブレット

ペン先による筆記感覚で線画をトレースするツールがタブレットである。

##### 2. 3 ビデオカメラ

TV画像の信号はNTSC、SECAM、PALとして標準化されたアナログ信号である。走査線数はフレーム画像で512本、アナログ信号をデジタル化することでビデオ信号をパソコンにカラー画像として取り込むことが出来る。

##### 2. 4 デジタルカメラ

普及型デジタルカメラの場合、RGB、CMYフィルタをそのCCDセンサの上に個別に配置しカラー画像を取り込む。パソコンとUSB接続や、メモリーカード経由

\* 高知大学大学院理学研究科数理情報科学専攻

でデジタル画像データをパソコンへ転送可能する。

## 2. 5 イメージスキャナ

忠実な画像情報を得られるよう本体に照明装置を内蔵し、かつ部屋の照明など周辺光の影響を受けないように設計されており、原稿の持つ色や階調の情報、寸法情報を忠実に得ることが可能である。

今回、手軽に使用できる事を考慮し、イメージスキャナを用いて図面を読み取った。

## 3. 展開図自動生成

イメージデータから展開図を自動生成するプログラムをMicrosoft Visual C++を使用し、MDIアプリケーションにて開発した。処理手順を図1に示す。

### 展開図自動生成処理

1. 展開図面の読み込み
2. 展開図面の傾き・ゴミ等を補正
3. ビットマップ→ベクトル変換を行う。
4. ベクトル変換された図面を元にCSVまたはDXFファイルを生成する。
5. AutoCADを使用し、正確な数値に補正を行う。

図1 展開図自動生成処理

### ① 展開図面の読み込み

スキャナから展開図面を読み込み、図面ビットマップファイルを作成する。そして、ディスク上のビットマップファイルを読み込み、ビットマップの情報取得・表示を行う。

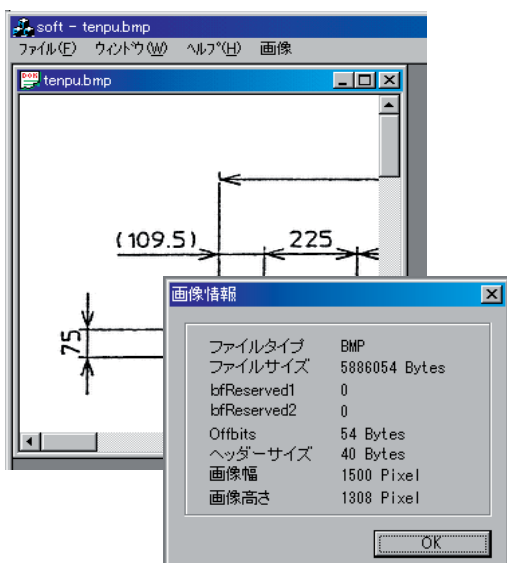


図2 展開図面の情報取得・表示

### ② 展開図面の傾き・ゴミ等を補正

読み込んだ展開図面ビットマップの傾き・ゴミ等を補正する。読み込んだ図面は傾いており、それを垂直線もしくは水平線に補正した。また、読み込み時にホコリや影が入るのである程度より小さい点は消去した。

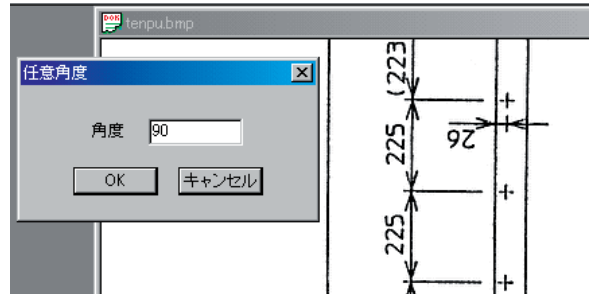


図3 展開図面の傾きの補正

### ③ ビットマップ→ベクトル変換

直線は水平線と垂直線しかないとみなし変換を行った。

円は半径を推測し、最も当てはまる円を採用し、変換した。

単位をmmにて処理を行った。今後0.1mm単位での処理検討している。

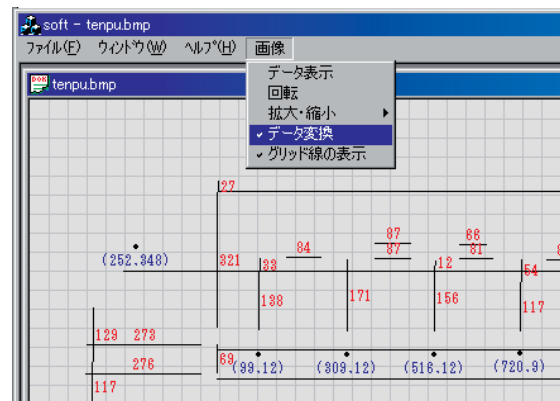


図4 ビットマップ→ベクトル変換

このような変換を行っても、すべてがベクトルに変換されるわけではないため、編集機能をプログラムに追加し、手動で補正を行った。補正する際には、寸法線や座標情報によって線や点を編集した。

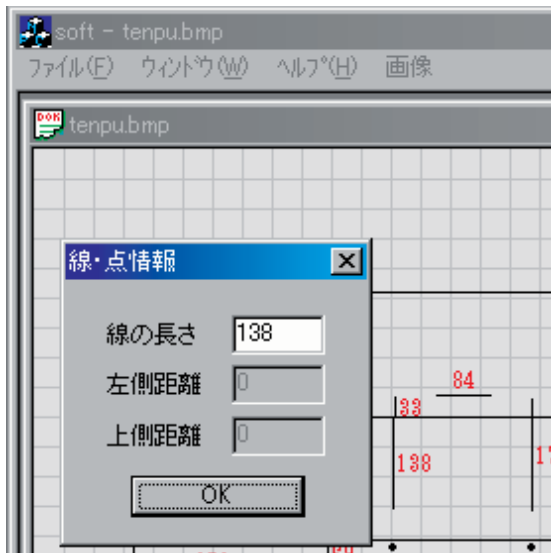


図5 寸法線の補正

④ CSV、DXFファイルへの出力

変換図形はAutoCAD R13/LT95または2000/LT2000のDXF形式とエクセル等で読めるCSV形式で保存できるようにした。

⑤ 正確な数値補正

最後にAutoCADを使用し、DXFファイルを読み、正確な数値に補正を行っている。現在OCR機能（ビットマップ上の数値を数値データとして取得する機能）が未完のためAutoCADを使用して、図面に数値データを入力し再補正している。

4. まとめ

機械加工図面からCADデータを自動生成する方式を検討した。OCR機能を入れ、寸法線に書かれた数値情報の読み込みを試みたが、寸法線か物自体の線なのか判断することが困難であり、実現できなかった。

直線や点の認識精度は良く、AutoCADですぐに使用できる程であった。

今後は、読み取り制度を向上させるため、テストパターンを増やし誤差や許容範囲を修正する。直線に関してはOCRとの連携により精度を向上させる。寸法線と対象物の線の区別、ビットマップの読み込み解像度の調整などの処理を導入していく必要がある。

# 材 料 技 術 部



## チタンの特性を利用した新製品開発

毛利謙作 南 典明 本川高男 公文弘也\*

### *Development of Cutlery using Titanium Characteristics*

*Kensaku MOHRI Noriaki MINAMI Takao HONGAWA Hiroya KUMON\**

陽極酸化法により着色可能なチタンの特性を利用して、チタンとステンレスによる多積層の着色刃物を試作した。チタンとステンレスは表面に安定した酸化皮膜を有する異種金属であるが、特別な装置や条件を必要とせず接合し、刃物として加工することができた。しかしながら、多色の着色に関しては課題が残った。

#### 1. はじめに

チタンは軽量、高強度で、耐食性、抗菌性、着色性、低熱伝導性など、他の金属にない種々の優れた特性を持つため、航空機部品、化学プラント、熱交換器、建築資材、眼鏡、時計、スポーツ用品、装飾品等に利用が進んでいる。

着色性とは、表面にある酸化皮膜の上面及び下面の反射光が干渉することにより発色するものであり、陽極酸化法等により酸化皮膜の膜厚を制御することによって、七色の着色が可能である<sup>1)</sup>。

本研究ではチタンとステンレスを接合することにより多積層刃物を作製し、陽極酸化法によってチタン部分に着色して、新製品開発につなげることを目的とした。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 Ti-SUS接合体の作製

刃物の材料となるチタンとステンレスによる接合体を作製するため、熱間圧延による接合実験を行った。チタン及びステンレスは、表面に不働態皮膜を有する耐食金属であり、容易に接合できないと想定したため、ステンレス側にイオンプレーティング法によりチタンを蒸着したものと、していないものとの両方について実験した。

材質については、チタンは純チタン、ステンレスは、刃物の刃先となる部分には焼入れ性に優れたSUS440B、その他の部分にはSUS430を使用した。

チタンの酸化を防ぐため、試験体の四辺を溶接し、ガス式加熱炉（写真1）で1,100℃または1,150℃に加熱後20分間保持し、ロール圧延機（写真2）により圧延した。圧延の圧下率は50%、つまり圧延により厚さを半分にした。作製した試験体の構成を図1、圧延処理前後の試験体を写真3に示す。



写真1 ガス式加熱炉

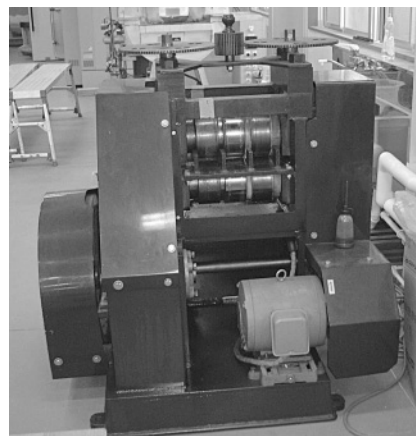


写真2 ロール圧延機

\*穂岐山刃物株式会社

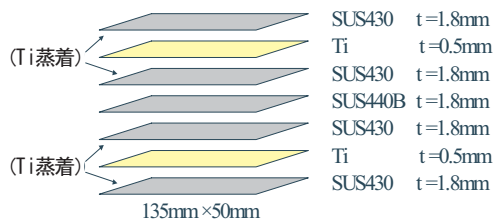


図1 試験体（7層）

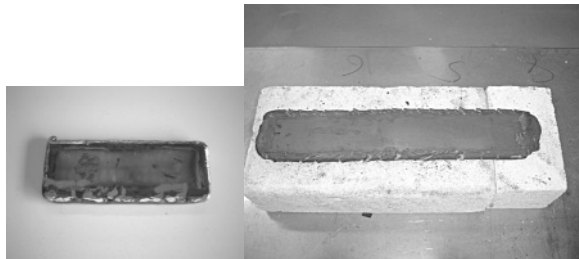


写真3 圧延処理前後の試験体（右が圧延後）

## 2. 2 接合体からの刃物の加工、着色

作製した接合体を、穂岐山刃物株式会社で刃物として加工、熱処理した。プレスで刃物の形に打ち抜き、刃先を研削加工した。熱処理は、1,050℃で7分間保持後空冷し焼き入れを、160℃で1時間保持後空冷し焼き戻しを行った。

熱処理後、陽極酸化法によりチタン部分への着色を行った。電解液として1%リン酸水溶液を使用し、ビーカー内でチタン部分を着色した。陰極にはアルミニウム板を使用した。

刃物を作製するための全工程は、「材料切断→バリ取り→表面研磨→脱脂→溶接のため固定→四辺を溶接→溶接のたれを成形→加熱→圧延→プレス→刃先の研削→熱処理→研磨→着色」となる。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 Ti-SUS接合体の作製

イオンプレーティング法によるチタンの蒸着の有無に関わらずチタンとステンレスは接合した。また、熱処理後の剥離もほとんど見られなかった。一部剥離は生じたが、試験体表面の研磨を、当初手作業で行っており、研磨が不十分な箇所があったためだと考えられる。

不働態皮膜を有するステンレスとチタンという異種金属同士の接合であり、また、ステンレスの線膨張係数が $16.5 \times 10^{-6} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ とチタンの $8.4 \times 10^{-6} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$ の約2倍であるにもかかわらず、特別な処理や条件を必要とせず、熱間圧延により接合できた。

しかしながら、1,100℃での圧延では、試験体により部分的な未接合箇所が生じたケースがあった。そ

のため、より高温の1,150℃での圧延実験を行い、接合状態は著しく改善したが、高温により軟化したチタンが圧延時に一部飛散し、チタン層が薄くなってしまい、また、工程の安全性にも問題が残った。

純チタンの融点は1,668℃であり、今回の試験温度はそれより大幅に低い。高温によりチタンが軟化し、圧延による加圧によって押し出されたと考えられる。

### 3. 2 刃物の加工、着色

刃物として加工、着色した試作刃物を写真4に示す。この試験体は15層の構成であり、チタンは片側に3層ある。

陽極酸化法による試作刃物への着色は、交流、直流の違いや電圧に関係なく、金色にしか着色できなかった。金色は、10V前後の低電圧でまず発色する色である。チタン板単体では、電圧に対応した多色の着色ができることを確認したが、今回の接合体では、チタンに薄い酸化皮膜ができた際、チタン部分の電気抵抗が増し、電流がステンレス部分を通り流れるようになり、チタンの酸化皮膜が一定以上形成されないようである。ステンレス部分のマスキングも試みたが、隙間をゼロにはできないためか効果はなかった。



写真4 試作刃物

## 4. まとめ

表面に不働態皮膜を有する異種金属であるチタンとステンレスについて、特別な装置や条件を必要とせず接合することができ、多積層の着色刃物を試作した。

着色刃物を試作するという目標自体は達成できたが、チタン部分への多色の着色に関しては課題が残った。

## 参考文献

- 1) 田村光政、本川高男、仲村譲：チタン陽極酸化皮膜に及ぼす熱処理の影響、高知県工業試験場報告、Vol.19、(1988) 7-13

# 地雷除去システムの開発

## — 自走式ローラ型地雷除去装置の試作 —

西村一仁 笹岡秀紀 毛利謙作

### *Development of Mine-Sweeping System*

#### *— Development of Self-Propelled Cylinder Type Robot for Landmine Detection and Clearing of Mine Field —*

*Kazuhito NISHIMURA Hideki SASAOKA and Kensaku MOHRI*

円筒形状で一對の枠体構造をした地雷除去ロボットを試作した。この地雷除去装置は地雷原を縦横に走行して地雷を踏んで地雷を爆破処理する。一對の枠体が各々独立して駆動することで前後左右の走行およびその場での回転ができる。起伏のある地面を加圧するために枠体の連結部はユニバーサルジョイントを用いた。搬送、メンテナンスが容易なように部品点数、部品の重量を工夫した。試作装置は、傾斜角が30度の斜面の上り下り、枠体半径の高さの障害物を乗り越える走行が行えた。

#### 1. はじめに

対人地雷は、世界71ヶ国で1億数千万個が埋設されており、その多くが対人地雷である。一般人に負傷者を出し、土地の利用を妨げ、紛争後の復興の障害となっている<sup>1)</sup>。

1997年に締結された対人地雷全面禁止条約（オタワ条約）を期に、NGOや各国政府により除去作業が進められているが、現状の人手に頼った作業では効率が悪く、地雷撲滅には500年以上かかるという試算もある。そのため、内外の研究機関で地雷除去装置の開発が鋭意進められている<sup>2)</sup>。

これまでに開発された地雷除去装置としては、軍隊の進路を確保する軍事目的の大型除去車両、建設機械を応用した重機型の大型装置、不整地を移動するための4、6足歩行ロボット、空圧駆動地雷探査プローブ、マイクロ波による地中レーダ、地中レーダと金属探知器の複合式探知器、赤外線カメラ等がある<sup>2)3)</sup>。

しかしながら人道的な対人地雷除去に有効な装置は実用化されておらず、未だ金属探知器とプロッタを用いて人手に頼った危険な作業が大半である。

地雷が埋設されている地雷原は元紛争地域であり、道路や橋など社会インフラが未整備なところが大半

である。自然環境も砂漠、ジャングル、山岳地域であり、土地の起伏、灌木、雨季のぬかるみ等の地形、気候が厳しい場所でハイテク、精密機器の使用環境としては劣悪である。現地でのオペレーションや維持管理のコストの問題もある。そのため、地雷除去装置は、機器の小型化、シンプル化、メンテナンスの容易化、ローコスト化が必要と指摘されている<sup>4)</sup>。

本研究は、現地でメンテナンスが可能な、小型、軽量、シンプルな人道的対人地雷探知・除去ロボットの開発を通して国際貢献と地域産業の振興を目指した研究を展開し、自走式ローラ型地雷除去ロボットを完成させた。

#### 2. 対人地雷の種類と特性

地雷は、少ない兵力及び武器で敵の侵入を未然に防御するために有効な武器である。対人地雷は、侵入者を阻止するのみならず対戦車地雷の探知及び除去を困難にする目的により大量に埋設されている。第二次世界大戦では、鉄製の対人地雷が使用されていたことから、金属探知機で探知が容易であった。陣地防衛においては、強力な攻撃力を有する戦車を阻止するために対戦車地雷の敷設は不可欠であり、このために金属探知による探知を困難にする必要性

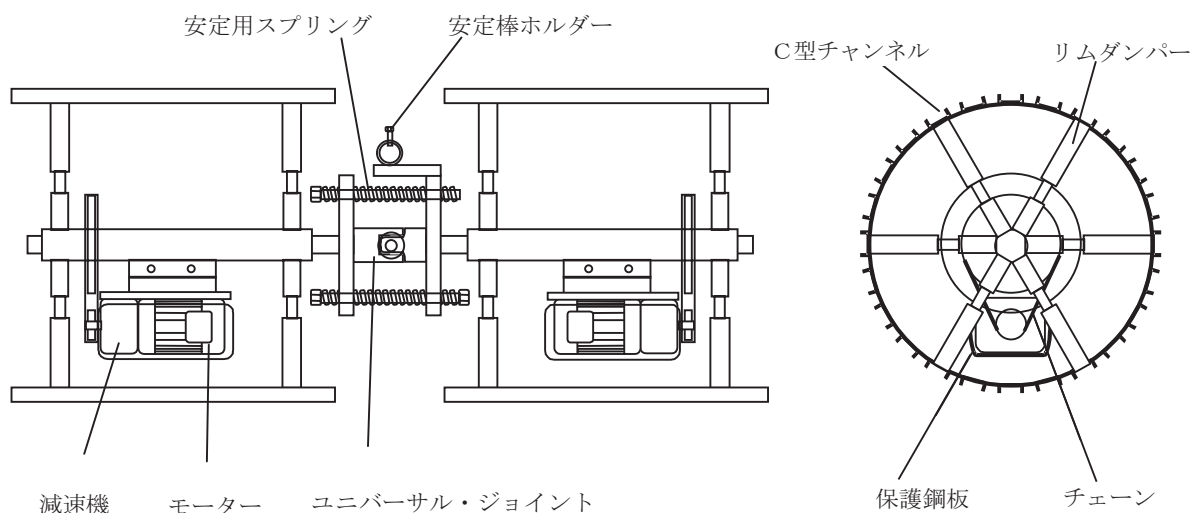


図1 地雷除去装置

から信管部に僅かに金属を使用したプラスチック地雷が多く使用されるようになった。ベトナム戦争時から殺傷力は小さくし、大人の片足程度を飛散させるように設計された直径約70mm、重さ150g、価格1USドル程度の対人地雷が多く使用されてきた<sup>5)</sup>。

起爆方式は、圧力感知、張力感知、遠隔操作、感應方式がある。圧力感知方式は対人地雷の信管部の感知部が2～5kgの加重を感知すると起爆装置が発火し内部の火薬を爆発させる。張力感知方式ではワイヤや釣り糸を使用し人が躓くことで信管部に挿入されている安全ピンが外れて周囲の目標に対して損傷を与える。遠隔操作式は、電気式信管を用いて有線または無線により目標の通過等を遠隔から監視しながら有人により起爆装置を操作する。感應式は、磁気、音響、振動、赤外線、電磁波等を認識するセンサを用いて電気式信管にセンサが捕らえた探知情報により起爆する。感應式地雷は高価であるため対人地雷にはあまり使用されない。対人地雷としては、持ち上げたとき、地雷の傾斜を感知して起爆するものもある<sup>5)</sup>。

敷設方式には、埋設方式、設置方式、散布方式がある。埋設方式は、地表面近傍または1～2cm程度の深さに埋設される。圧力感知の地雷であれば2kg程度の加重により爆発するように敷設する。機械により広域に大量の地雷を敷設する方法と人によりこの地雷を敷設する方法がある。設置方式は、罨線を用いた敷設及び遠隔操作のリモコンによる起爆装置を用いた方式がある。この場合地中には埋設しないで対人地雷を草木等で隠して敷設している。散布方式はヘリコプタ散布、ロケット散布、火砲散布等

がある。これらの散布は空中から大量に広域の地表面に散布されるため戦闘終了後これらの地雷を子供がおもちゃと勘違いして負傷する原因となっている<sup>5)</sup>。

### 3. 装置試作

試作は、ローラ型自走式地雷除去装置を作製した。二つの円筒形状の枠体を繋げた装置である。地雷原を走行し、自重により地面を加圧し、地雷を起爆処理する方式のものである。メンテナンスが容易で、搬送しやすいように重量、容量が小さく、起伏が激しい地形でも地雷処理が行える自走式の地雷処理ロボットとして製作した。図1に装置の概要図面を示す。装置は、円筒形状をした一対の枠体と枠体に支持されるシャフト、枠体二つを接続する連結部及び駆動系よりなる。連結部は、2本のシャフトを上下方向に屈曲可能にするためユニバーサルジョイントで接続した。枠体は軽量化のために籠状にした。籠形状は、一対の外枠の外周をC型チャンネルで接続し籠状に形成した。C型チャンネルは直接地面に接する個所であり傾斜地の走行が可能ないように土壌の状態に応じてその形状を任意に変更できるように外枠に簡易に取り付け取り外しが行える構造にしている。さらに、地雷が爆破したときに破壊させて爆破の衝撃をチャンネル部分で吸収し駆動部の損傷をできるだけ少なくし、破損してもすぐに交換できることから装置全体の持久力の向上を目指している。シャフトは、軸受けを介して枠体に対して回転可能なように二重構造で外枠を貫通している。枠体が回転してもシャフトは枠体の回転に同期せず二重構造のシャフトに支持された駆動部をその自重によりシャフト



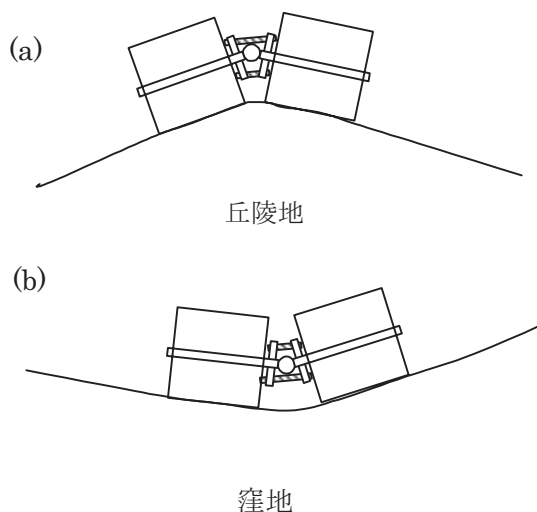


図2 地雷除去装置の丘陵地、窪地への対応

の下に位置するようにしている。駆動部は、モータと減速機からなり外周を鉄板で覆い保護している。また、枠体の中心部近くに置くことで地面から離れた位置に配置でき爆破時の機器の損傷を軽減でき、水溜り走行中に電装部品への浸水が防止できる。連結部は、ユニバーサルジョイントを介して2本のシャフトを上下方向に屈曲可能に連結する。ジョイントは、二つのヨークを用いた十字タイプを使用した。ユニバーサルジョイントは、各ヨーク部分に軸方向にフランジを設ける。フランジは、ユニバーサルジョイントを挟むようにシャフトの軸方向に対して直行する方向に延びるように形成され、中心部にシャフトを挿入する。2本のシャフトを直線状態に保持するためにフランジ部にコイルバネを6本均等に装着して弾性機構を備えている。平坦な地面では2本のシャフトが一直線上になるようにコイルバネの付勢力でユニバーサルジョイント部を保持する。起伏の激しい地形では図2 (a) (b) に示すように枠体の外周が地面の傾斜に沿うようにジョイント部で上下方向

に曲がる。このとき、シャフト間の角度が大きい側に配置されているコイルバネは伸び反対側が縮む。フランジには、走行方向に変形しないように棒状部材をねじで固定している。これによりシャフトが水平方向に対して30度までの傾斜角度で屈曲できるようにフランジ部に取り付ける棒材の径とフランジの孔径を設定した。また、走行方向への曲がりには5度以内に収まるように設定している。これは、シャフトが連結部で曲がってしまうと枠体の直線走行に支障をきたすためである。本装置は、連結部に枠体の走行方向に延びるガイドバを設けている。ガイドバは、先端部が傾斜した地面に接触し、ガイドバが枠体の支えとなって枠体の回転速度が駆動部による回転速度が外枠に正しく伝達できるよう。つまり、駆動部がシャフトの周りで回転することを防止している。駆動部の周回移動量、即ち、回転角度は、垂直方向から前後回転方向に30度を越えない範囲にガイドバの長さを設定した。枠体が上り坂を登る場合、ガイドバが無い場合には、枠体が走行方向（登り）とは反対方向に回転（後退）しようとするため、駆動部は枠体内でシャフトの回りを周回する動きをする。ガイドバを設けると図3 (a) に示すようにガイドバの先端部が傾斜した地面に接触して支えとなり、枠体の逆回転（後退）が阻止される。しかも、ガイドバを介して地面から受ける反力により枠体の接地力が大きくなる。また、下降時には、枠体が走行方向（下降）への回転が加速しようとするため、駆動部はシャフトの回りを周回する動きをしようとするが、図3 (b) に示すようにガイドバの先端部が傾斜した地面に接触して支えとなり、枠体の回転の加速が阻止されるので起伏の激しい地形でも自在な走行が可能となる。以上によるローラ型自走式地雷除去ロボットの試作を実施した。

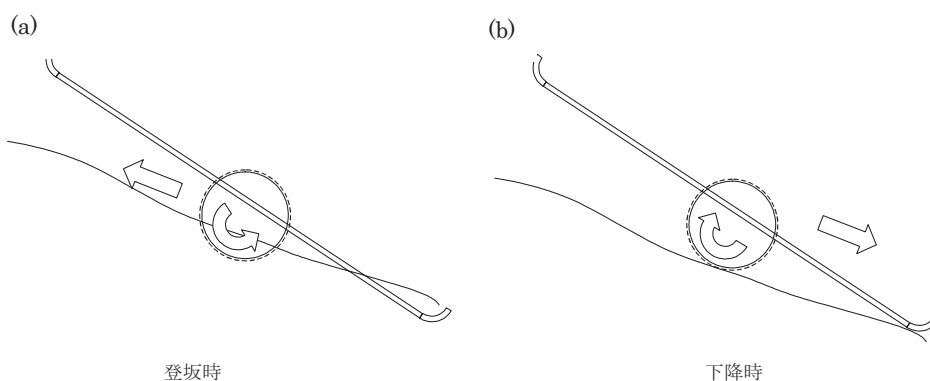


図3 登坂時、下降時の安定棒の動き

#### 4. 結果

試作装置は、坂の上り下り、湿地の走行、及び400mm高さの障害物乗越え等の走行テストを実施した。図4, 5に30度の坂の昇降、及び走行障害物の昇降試験の様子を示す。



図4 30度の坂の昇降



図5 障害物の昇降試験

ローラ型自走式地雷除去ロボットは、地雷埋設されているであろう湿地、草原、砂漠を想定した模擬走行を行い傾斜角が30度の斜面の上り下り、枠体半径の高さの障害物を乗越える走行が安定して行えた。

#### 5. 終わりに

センサを搭載した歩行ロボットによる地雷処理が検討されているが非常に高価な装置であり、高度なメンテナンスと信頼性の高い電源などの確保が地雷埋設地域では困難なため未だ実用化されていない。本研究は、低コストで安全性が高く操作性がよい地

雷処理システムの開発を目指し地域の機械、電気関連企業との共同研究を行った。その時の開発指針として、柴田崇徳「人道的対人地雷探知・除去ロボティクスの動向と展望」<sup>4)</sup>を参考にして以下の開発項目について研究を展開した。

- ・地雷が埋設されている地域の多くは社会インフラが整備されていない。
- ・重量が重いと橋が渡れない (max 2t)
- ・雨季のぬかるみ対策
- ・現地でのオペレーション・維持・メンテナンスのコスト管理対戦車地雷による破壊の危険性 (高価な装置は損失が大きい)

今後は、地場企業、大学、関係機関の協力により現地での実証試験に向けての調査研究を進める。

#### 謝辞

本製作にご協力いただきました有限会社坂本鉄工所 坂本税氏、有限会社クボタ鉄工所 窪田健哉氏、ご助言いただきました株式会社垣内 故垣内保夫氏、株式会社高知豊中技研 嶋崎誠史氏、大旺建設株式会社 井添健介氏、川村秀明氏、高知女子大学 團野哲也氏、高知工科大学 河田耕一氏、東京工業高等専門学校 下井信浩氏、東京工業大学 戸倉和氏、および株式会社システック 故沖田信一氏に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 人道的対人地雷探知・除去技術の研究推進について、日本学術会議工学共通基盤研究連絡委員会自動制御学専門委員会報告、(2000)10-12
- 2) 下井信浩：地雷撲滅をめざす技術—人道的地雷探知・除去の現状—、森北出版 (2002)
- 3) 広瀬茂男、福島文彦、加藤恵輔：人道的対人地雷撤去作業の自動化技術、日本ロボット学会誌、Vol.19, No.6、(2001) 722-727
- 4) 柴田崇徳：人道的対人地雷探知・除去ロボティクスの動向と展望、日本ロボット学会誌、Vol.19, No.6、(2001) 689-6
- 5) 下井信浩：赤外線カメラを用いた埋設対人地雷探知技術の研究、研究成果報告書 (基盤研究(B) (1)) 課題番号12450169、平成14年3月



# ジェットモールディング法を用いた 耐摩耗コーティング技術の研究

保科公彦 南 典明 楠木孝章\*

## *Study on Ceramic Coatings by Jet-molding Method*

*Kimihiko HOSHINA Noriaki MINAMI Takaaki KUSUKI\**

県内企業製品である産業用磁気ヘッドの高付加価値化を目的として、ジェットモールディング法(以下JM法と略す)を用いた、室温セラミックコーティングによる皮膜の厚膜化と潤滑性向上の検討を行った。皮膜の厚膜化については、セグメント分割により皮膜の内部応力が緩和させ膜厚 $10\mu\text{m}$ 以上の成膜が可能となった。皮膜の潤滑性向上については、アルミナに二硫化タングステンを複合することにより、アルミナ皮膜と同等の耐摩耗性を維持しながら潤滑性を向上することが可能となった。

### 1. はじめに

ATMや自動改札機等に内蔵され、カードや紙幣の磁気情報の読み取りに用いられる産業用磁気ヘッドは、カードや紙幣との摺動で、読み取り面が短期間で摩耗し、耐摩耗性の向上が求められている。セラミックシートの接着や溶射等の表面改質技術による対応が検討されてきたが、処理コストが高い、ヘッド材が熱ダメージを受ける等の問題があり、画期的な解決策にはなっていない。

これまで、産業用磁気ヘッドの耐摩耗性の向上を図るため、常温処理が可能で、コスト的にも期待できるJM法を用いて、種々の磁気ヘッド部材にアルミナ皮膜を形成し、皮膜の付着強度および硬度を評価した。その結果、多くの部材で付着強度は $20\text{MPa}$ 以上、硬度は $\text{HV}1700\pm 50$ であり、実用に供するレベルに達したが、皮膜は厚くなると内部応力が増加して剥離し、 $8\mu\text{m}$ 程度が限界であった。

そこで、本研究では、今後予想される負荷が大きい産業用磁気ヘッドへの対応を想定し、皮膜のセグメント分割による厚膜化について検討を行った。

また、皮膜の厚膜化も重要であるが、皮膜の潤滑性を向上させ、紙幣やカードによる皮膜の摺動摩耗を減少させることも有効と思われる。そこで、固体

潤滑剤の一種である二硫化タングステン微粉末をアルミナ微粉末に混合(1~20wt%)し、アルミナ-二硫化タングステン複合皮膜の作成を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 装置構成および成膜方法

JM法とは、ガスデポジション法、超微粒子ビーム法等いろいろな名称で呼ばれる成膜法であり、サブミクロンオーダーのセラミックス超微粒子を搬送ガスにより基板(ワーク)に衝突させ、厚さサブ $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ の緻密な皮膜を短時間で作成する。室温プロセスであるため、熱ダメージに弱いワークに成膜可能なことが大きな特徴である。また、他の熱プロセスとは異なり、原料粉の機能性を損なわずに良質な皮膜の形成が期待できる。

図1にJM成膜装置の概要を示す。振騰容器に入れたアルミナ超微粒子(1次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ )を、Heガス導入と振動付与によりエアロゾル化し、真空ポンプにより減圧された成膜チャンバー内に搬送、スリット状のノズルを通して、1軸往復移動する基板(磁気ヘッド)に向けて噴射し皮膜を作成した。

\*株式会社ミネルバ

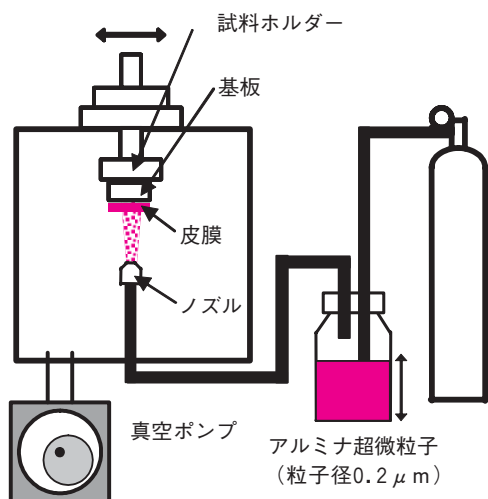


図1 成膜装置概要

表1 成膜条件

原料粉		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 μm)
チャンバー内圧力 (Pa)	成膜前	2~3
	成膜中	200
ガス流量 (L/min)		5
ノズル-基板間距離 (mm)		4~10
基板移動速度 (mm/sec)		10~15
基板		ソーダガラス パーマロイ

## 2. 2 実験条件

表1に成膜条件を示す。基板の予熱は行わず、室温成膜とした。基板には、スライドガラスと磁気ヘッドの主要材料であるパーマロイを用いた。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 皮膜の厚膜化

図2に示すように、スライドガラスやパーマロイを、ポリエステルフィルムテープでマスクングして、セグメント分割(小分割)し成膜した。図3にスライドガラス上に形成した皮膜の一例を、図4にその拡大写真を示す。その結果、厚い部分で13 μm膜厚を得ることができた。これは、セグメント分割することで、一つ一つの皮膜の付着面積が小さくなり、皮膜の内部応力が緩和され、剥離せずに10 μm以上の膜厚を作成することができたと思われる。

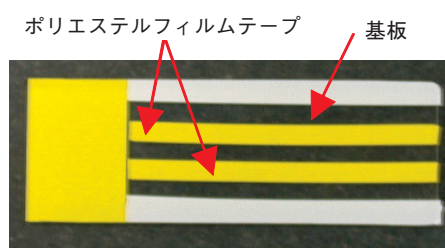


図2 基板上のマスクパターン

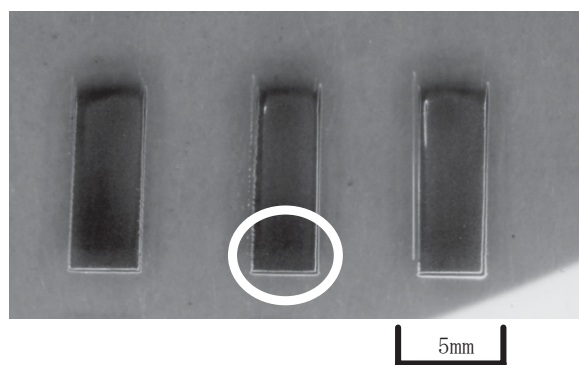


図3 セグメント分割した皮膜

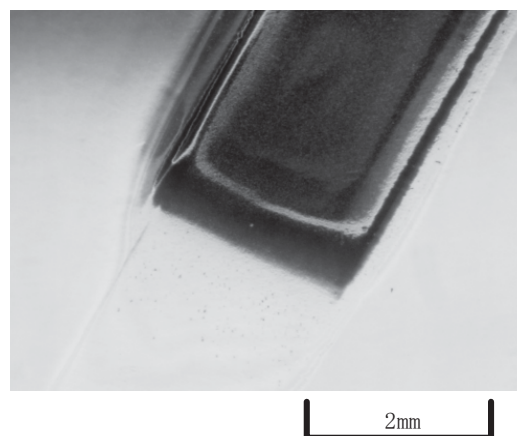


図4 拡大写真(図3 丸印)

### 3. 2 皮膜の潤滑性向上

図5にスライドガラス上に形成したアルミナ-二硫化タングステン皮膜の一例を示す。膜厚は最大14 μmであり、二硫化タングステンの複合は厚膜化も可能にした。図6に皮膜の表面マイクロ組織を示す。黒い部分は空孔であり、ポーラスな皮膜になっている。

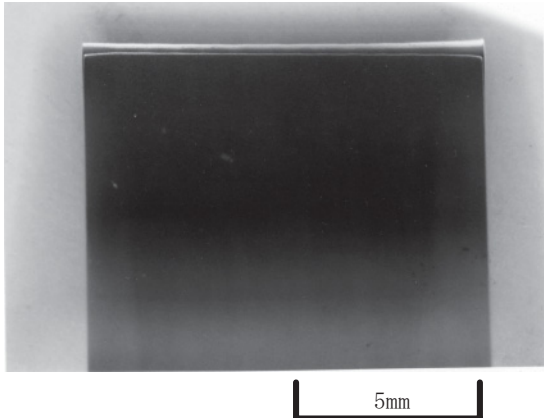


図5 アルミナ-二硫化タングステン（5 wt%）複合皮膜

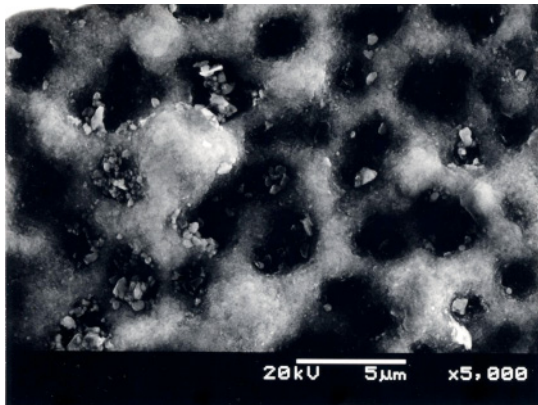


図6 複合皮膜の表面組織

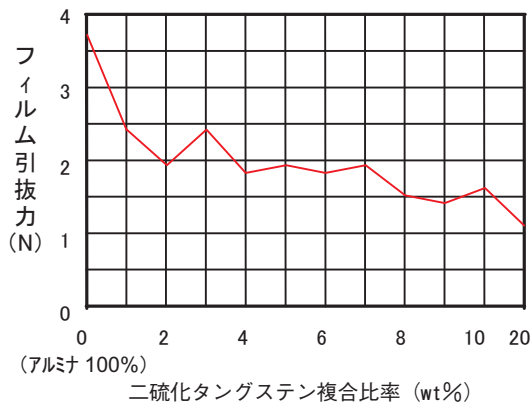


図7 複合比率とフィルム引抜力の関係

皮膜の潤滑性については、皮膜にポリエステルフィルム（厚さ0.5mm）を接触させ、20Nの荷重で押しつけておき、デジタルフォースゲージを用いて、ポリエステルフィルムを引っ張り、フィルムが外れる時の力で評価した。図7にその結果を示す。フィルムが外れる時の力（フィルム引抜力）は、二硫化タングステンの複合率が増すに従い、小さくなる傾向を示した。すなわち、二硫化タングステンの複合率が増すに従い、皮膜の滑り抵抗は小さくなり、皮膜の潤滑性が向上したと言える。

次に、#4000ラッピングフィルムを接触材として、複合皮膜の摺動摩耗試験を行った。その結果、二硫化タングステンの複合率が5%以下の場合には、皮膜の耐摩耗性はアルミナ皮膜と同等であったが、5%を超えるとアルミナ皮膜より悪くなった。この結果は、複合皮膜がポーラスな皮膜であることに起因していると考えられる。ポーラスな皮膜は緻密な皮膜に比べ強度が劣ると考えられ、複合率が5%以下の場合には、皮膜の潤滑性向上と皮膜強度の低下とが相殺し合っていると思われるが、5%を超えると皮膜強度が極端に低下し、摺動摩耗により皮膜のまとまった脱落が起こったためと思われる。

#### 4. まとめ

今後予想される負荷が大きい産業用磁気ヘッドへの対応を想定し、皮膜の厚膜化と潤滑性向上の検討を行った。

皮膜の厚膜化については、セグメント分割により皮膜の内部応力が緩和され、剥離のない10 $\mu$ m以上の膜厚の作成が可能となった。

皮膜の潤滑性向上については、複合率が5%以下では、被膜の潤滑性は向上したものの、耐摩耗性はアルミナ被膜と同等に留まった。

今後は、成膜条件を更に見直し、皮膜強度の低下を極力防止し、皮膜の耐摩耗性向上を図る。

資 源 環 境 部

## 生理活性物質製造関連技術の開発 (第2報)

### スジアオノリの好酸球活性化成分

岡崎由佳 浜田和秀 越智雅光\*<sup>1</sup> 富永明\*<sup>2</sup>

#### *Development of Physiology Activity Substance Manufacture Related Technology (Part 2)*

#### *The Eosinophil Activation Substance of Enteromorpha Prolifera*

*Yuka OKAZAKI Kazuhide HAMADA  
Masamitsu OCHI\*<sup>1</sup> Akira TOMINAGA\*<sup>2</sup>*

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) 中の好酸球活性化成分の探索を行い、活性成分がn-3系不飽和脂肪酸であることは先に報告したが、今回は、これら脂肪酸を高効率、高収率で得るための大量製法についての検討を行った。さらに、スジアオノリにおける脂肪酸の含有量を調べるとともに、得られた活性成分のうち、少量であったために単離困難であった活性成分について、標品を用いての検討も行った。

#### 1. はじめに

高知医科大学生物学教室の富永氏らによって、アトピー性皮膚炎の炎症において重要な役割を担う細胞である好酸球の活性化に対する深層水の効果が解析され、藻類成分中に、好酸球を活性化する物質が存在することが明らかとなった<sup>1)</sup>。また、この物質が抗ガン剤、抗菌剤としての効果を有することが明らかにされており、この作用物質がどのような生物由来であるか検討したところ、海藻であるアオノリ、アオサ、キリンサイの成分中に存在し、特にアオノリ中に多く含まれることが明らかとなった<sup>2)</sup>。

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) 中の好酸球活性化成分の探索を行い、活性成分がn-3系高度不飽和脂肪酸であることは先に報告したが、今回は、これら脂肪酸を高効率、高収率で得るための大量製法についての検討を行った。さらに、スジアオノリにおける脂肪酸の含有量を調べるとともに、得られた活性成分のうち、少量であったために単離困難で

あった活性成分について、標品を用いての検討も行った。

#### 2. 実験および結果

##### 2. 1 高度不飽和脂肪酸の大量製法

生鮮なスジアオノリを図1に示す方法により抽出した。すなわち、藻体 (湿重量6.3kg) を砕いてメタノールに1日浸漬し、濾過後、メタノールを減圧下留去、残渣を水懸濁液とした。これを室温下にてヘキサン、酢酸エチルで順次抽出した後、得られた各抽出液の溶媒を減圧下に留去した。この操作を2度行うことにより、ヘキサン抽出物 (76.1g)、酢酸エチル抽出物 (8.2g) を得た。

\* 1 高知大学理学部

\* 2 高知大学医学部

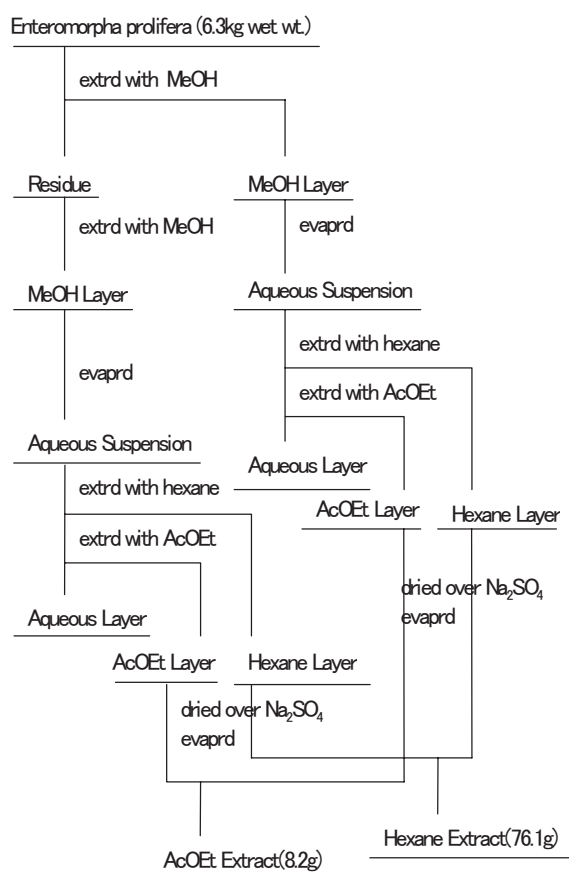


図 1

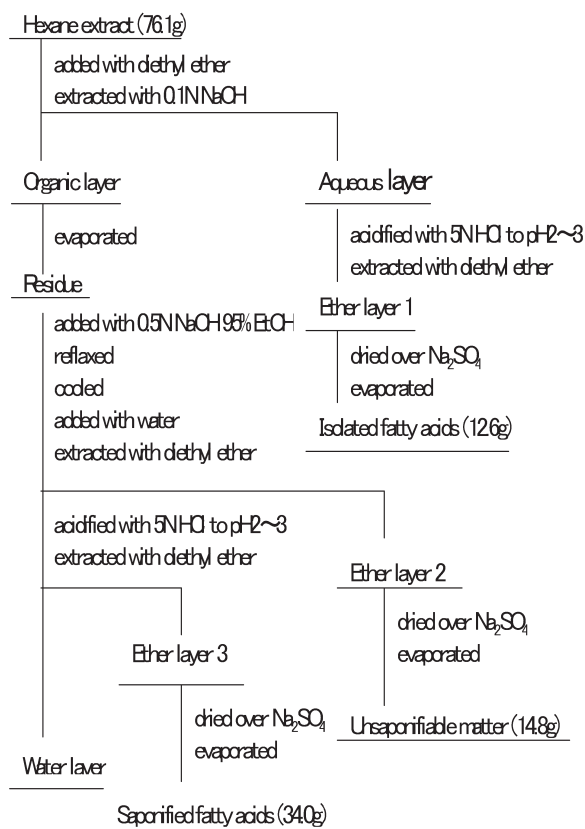


図 2

次に、得られたヘキサン抽出物 (76.1g) に含まれる脂肪酸を効率よく分離するとともに、トリアシルグリセロールなどの脂肪酸エステル化合物を加水分解することにより、さらに大収量の脂肪酸を得るために図 2 に示す操作を行った。すなわち、ヘキサン抽出物 (76.1g) をジエチルエーテルに溶解し、遊離脂肪酸を水層に溶出させるために、0.1N 水酸化ナトリウム水溶液を加え、分液漏斗で撈拌抽出した。分取した水層に 5 N の塩酸を加えて酸性 (pH 2 ~ 3) にすることで、脂肪酸を油層に遊離させた後、ジエチルエーテルで抽出した。得られたエーテル層を硫酸ナトリウムで脱水し、減圧下、溶媒を留去し、遊離脂肪酸 (12.6g) を得た。次に、遊離脂肪酸を除去した有機層を減圧下、溶媒を留去した後、残渣を 0.5 N 水酸化ナトリウム/95% エタノール溶液に溶解し、3 時間還流した。放冷後、水を加え、減圧下に濃縮し、ジエチルエーテルで抽出した。得られたエーテル層を硫酸ナトリウムで脱水し、減圧下、溶媒を留去することにより、不鹸化物 (14.8g) を得た。さらに、不鹸化物を除去した水層を 5N 塩酸で酸性 (pH 2 ~ 3) にすることで、脂肪酸を油層に遊離させ、ジエチルエーテルで抽出し、得られたエーテル層を硫

酸ナトリウムで脱水、減圧下に溶媒を留去して鹸化脂肪酸 (34.0g) を得た。

これにより、ヘキサン抽出物中の含有物質を遊離脂肪酸 (12.6g)、脂肪酸以外の物質である不鹸化物 (14.8g)、加水分解により得られた鹸化脂肪酸 (34.0g) に分離した。

## 2. 2 含有不飽和脂肪酸の同定と定量

得られた 2 つの脂肪酸分画である遊離脂肪酸、鹸化脂肪酸について、HPLC を用いて、標品と比較検討することにより、含まれる高度不飽和脂肪酸の同定と定量を行った。

まず、不純物を除去する目的で脂肪酸分画を活性炭にて処理した。HPLC にて分析するため、不飽和脂肪酸の標準サンプルとして、市販のオレイン酸 (n-7 系 18:1)、リノール酸 (n-6 系 18:2)、ドコサヘキサエン酸 (n-3 系 22:6)、ドコサペンタエン酸 (n-3 系 22:5)、ドコサトリエン酸 (n-3 系 22:3)、イコサトリエン酸 (n-3 系 20:3) のほか、以前、単離・構造解析を行った脂肪酸であるヘキデカテトラエン酸 (n-3 系 16:4)、オクタデカトリエン酸 (n-3 系 18:3) ( $\alpha$ -リノレン酸)、オクタデカテトラエン酸



(n-3系 18:4)、エイコサペンタエン酸 (n-3系 20:5) (EPA) も用意した。

分析の結果、先に報告した4つのn-3系不飽和脂肪酸のほかに、2種の不飽和脂肪酸が混在している分画が確認された。この分画には、<sup>1</sup>H-NMR (400MHz、CDCl<sub>3</sub>) (JEOL-GX-400) の測定より、ドコサペンタエン酸 (n-3系 22:5) とリノール酸 (n-6系 18:2) がほぼ1:1で存在していることが明らかとなった。

HPLCで定量した結果から、得られたスジアオノリ 1 kg中のn-3系高度不飽和脂肪酸含有量 (g) を表1に示す。

表1 不飽和脂肪酸含量 (g)

脂肪酸	16:4	18:3	18:4	20:5	22:5
遊離脂肪酸	0.46	0.47	0.36	0.05	0.10
鹸化脂肪酸	0.99	1.79	1.27	0.16	0.39
Total	1.45	2.26	1.63	0.21	0.49

### 3. まとめ

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) から好酸球を活性化する成分であるn-3系不飽和脂肪酸をトリアシルグリセロールなどの脂肪酸エステル化合物の

加水分解により、大収量で得ることができた。また、2種の不飽和脂肪酸が混合している分画は、ドコサペンタエン酸 (n-3系 22:5) とリノール酸 (n-6系 18:2) がほぼ1:1の等量で存在していることも確認された。

また、以前の報告において、最も活性が強かった $\alpha$ -リノレン酸は、HPLC実験よりスジアオノリ中の不飽和脂肪酸中で最も含有量が多いことが明らかとなった。このことから、スジアオノリの好酸球活性化成分の本体は、 $\alpha$ -リノレン酸であると考えられる。

### 謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました高知大学理学部教授 越智雅光氏、高知医科大学教授 富永明氏に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 渡辺嘉哉 富永明 松本健治 倉繁隆信：平成10年度科学技術総合研究委託費 地域先導研究 研究成果報告書，(1999) 126-135
- 2) 渡辺嘉哉 富永明 松本健治 倉繁隆信：平成11年度科学技術総合研究委託費 地域先導研究 研究成果報告書，(2000) 147-156

## 生理活性物質製造関連技術の開発 (第3報)

### クロメの抗酸化活性物質

岡崎由佳 浜田和秀 越智雅光\*

#### *Development of Physiology Activity Substance Manufacture Related Technology (Part 3)*

#### *The anti-oxidization Activity substance of Ecklonia kurome*

*Yuka OKAZAKI Kazuhide HAMADA Masamitsu OCHI\**

クロメ (*Ecklonia kurome*) 中の抗酸化活性物質の探索を行い、活性成分の化学構造を明らかにした。クロメの酢酸エチル抽出物が顕著な抗酸化活性を示したため、酢酸エチル抽出物における成分探索を行い、Eckol、6,6'-Bieckol、Bifuckolの3種の活性成分を得た。

#### 1. はじめに

スジアオノリ (*Enteromorpha prolifera*) 中の好酸球活性化成分の探索を行い、活性成分がn-3系高度不飽和脂肪酸であることは先に報告した。しかし、一般的にn-3系高度不飽和脂肪酸に限らず不飽和脂肪酸は、その不飽和基が容易に空気酸化され、高度不飽和脂肪酸の不活性化を引き起こすだけでなく、毒性発現をもたらす。そこで、得られた好酸球活性化物質には酸化防止剤を添加する必要性があり、好酸球活性に及ぼす酸化防止剤の影響も調べた。その結果、酸化防止剤ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) の濃度によらず、好酸球活性化度には何ら影響を与えないことが分かった。

現在、天然抗酸化剤の $\alpha$ -トコフェロール、合成抗酸化剤のジブチルヒドロキシアニソール (BHA)、ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) が広く用いられているが、効力の点、安全性の面から、さらにすぐれた天然の抗酸化剤の開発が必要とされている<sup>1)</sup>。そこで、新たに天然素材から抗酸化物質の開発を行うことにした。

クロメ (*E. Kurome*) は、コンブ科の大型褐藻であり、太平洋沿岸中部、九州、朝鮮半島などに分布

している。低潮線から漸深帯の岩の上に生育し、5~10mの深いところでは良く繁茂し、海中林を構成することが多い。この海中林は、魚や貝類の良いすみかとなる。また、クロメは養殖アワビの餌として利用されるほか、一部の地域では食用にされている。フロロタンニン<sup>2)</sup>は、公衆衛生や食品衛生、化粧品、生活関連抗菌製品、農畜水産生産現場での病害菌防除対策への利用も考えられており、海藻由来の天然成分として注目されている。現在までにクロメからは、Phloroglucinol、Phlorofucofuroeckol、Deickolなどのフロロタンニン化合物が報告されている<sup>2)、3)</sup>。

本研究では、2003年5月、愛媛県伊方町沿岸で採取したクロメから、顕著な抗酸化活性を示す化合物3種を単離、精製した。

#### 2. 実験および結果

##### 2.1 抗酸化物質の抽出、分離、精製

生鮮なクロメを図1に示す方法により抽出した。すなわち、藻体 (湿重量8.3kg) を砕いてメタノールに1日浸漬し、濾過後、メタノールを減圧下留去、残渣を水懸濁液とした。これを室温下にてヘキサン、酢酸エチル、ブタノールで順次抽出した後、得られた各抽出液の溶媒を減圧下に留去し、ヘキサン抽出物 (21.0 g)、酢酸エチル抽出物 (176.2 g)、ブタノール抽出物 (20.4 g) を得た。

\* 高知大学理学部

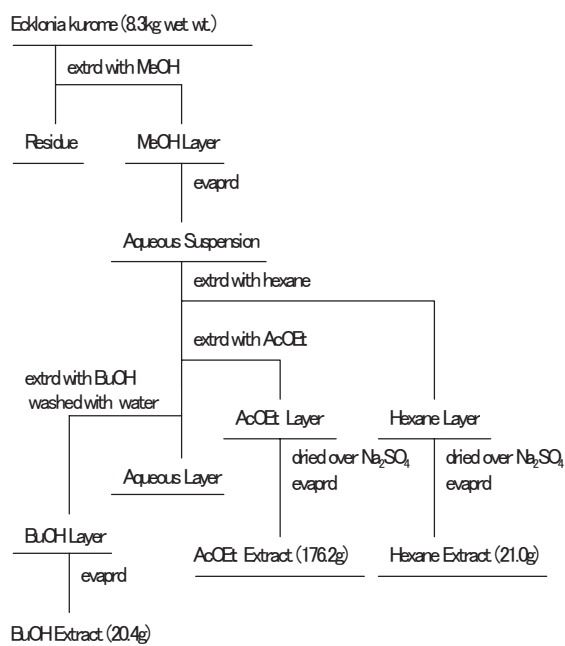


図 1

また、得られた各抽出物について、蚕幼虫に対する成長阻害、アルテミア幼生に対する致死活性、抗酸化活性の生理活性試験を行った。その結果、表 1 に示すように酢酸エチル抽出物に顕著な抗酸化活性が見られた。

表 1

Extract	A	B	C
Hexane Extract	-	±	0.319
AcOEt Extract	-	-	0.016
BuOH Extract	-	-	0.114

A : 蚕幼虫に対する成長阻害(1000ppm)

B : アルテミア幼生に対する致死活性(100ppm)

C : 抗酸化活性試験(POV法)

$\alpha$ -tocopherol	0.032
BHA	0.023
BHT	0.014

そこで、酢酸エチル抽出物についてゲル濾過を行い、11個の分画を得た。得られた分画について、再び抗酸化活性試験を行い、その活性を指標にし(表 2)、図 2 に示すように分離・精製した。その結果、3種の化合物を得ることができた。

表 2

Fraction	POVs <sup>a)</sup> /POVc <sup>b)</sup>
1	-
2	0.846
3	0.487
4	0.668
5	0.280
6	0.456
7	0.291
8	0.021
9	0.024
10	0.018
11	0.021
$\alpha$ -tocopherol	0.038
BHA	0.018
BHT	0.016

a) POVs : Peroxide value with the sample

b) POVc : Peroxide value without the sample

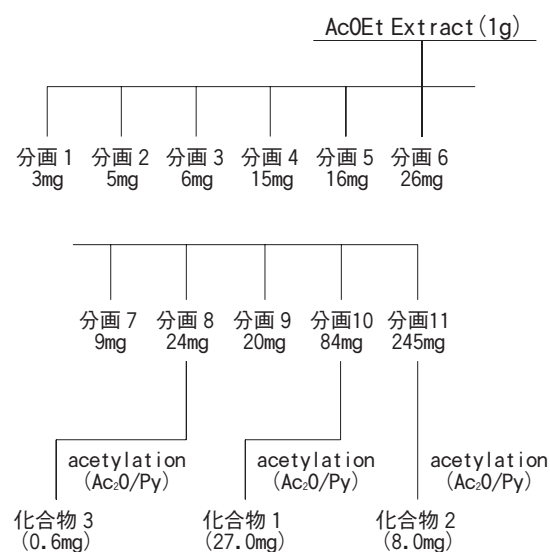


図 2

## 2. 2 生理活性試験

### 2. 2. 1 アルテミアによる生物検定

乾燥状態で保存したアルテミアの卵を濾過した海水に適量浮かべ、25℃の高温槽でふ化させ、個体差をなくすために、24時間後、走光性のあるものだけピペットで別の容器に移した。水温を20℃に変え、さらに24時間後、試料溶液中に一定量のアルテミアを移し、24時間後に観察を行った。判定は、致死個体と半致死個体の2段階によって行い、次式によって致死率を求め検定の結果とした。

致死率(%) =

$$\frac{\text{致死個体数} \times 1 + \text{半致死個体数} \times 0.7}{\text{全個体数}} \times 100$$

半致死個体は、器底に沈んで刺激を与えても泳ぐことはできないが、付属肢がわずかに動いている程度のものでした。試料溶液は、濾過海水に規定量の試料をジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させ注入した。その時、DMSOの量は海水100mlに対し0.4mlを超えない範囲で行った。

## 2. 2. 2 抗菌活性検定 (ペーパーディスク法)

試験菌は *Bacillus subtilis* K49 phage sensitive (グラム陽性菌)、*Escherichia coli* IFO 3545 (グラム陰性菌)、*Saccharomyces cerevisiae* IFO 0203 (酵母菌)、*Penicillium crustosum* Thom (糸状菌) の4種を用いた。

供試試料を定量、直径8mmのペーパーディスク (TOYO SEISAKUSHO <Thick>:0.1mlの溶媒を吸収する) に入れ、1時間放置する。溶媒がよく染みこんだところで、デシケーター中にて溶媒を蒸発させ、1mg/8mm diskのサンプルディスクを作成した。

培地として、バクテリア用は乾燥ブイヨン3%、寒天末2%、Tween80 0.1%、糸状菌用は麦芽エキス2.5%、寒天末2%、Tween80 0.1%をそれぞれ蒸留水に溶かし、これを120℃、2気圧で20分間オートクレーブにて殺菌処理し使用した。

評価は、阻止円の直径が8-10mmを±、10mm以上を+、阻止円が見られないものを-とした。

## 2. 2. 3 日本油化学協会による酸化油脂中の過酸化物の測定 (POV法)

リノール酸メチルと試料を適当な溶媒で溶解した溶液を試験管に入れ、50℃の恒温槽で24時間酸化させた。それをクロロホルム/酢酸混合溶液 (2/3) に溶解し、共栓付き三角フラスコに移し、フラスコ内を窒素ガスで置換後、ヨウ化カリウム飽和溶液を添加し1分間、激しく混合した。その後、5分間暗所で放置し、生成している過酸化物によってヨウ素イオンをヨウ素に変化させた。そして、蒸留水とでんぷん試薬を添加し、0.02Nチオ硫酸ナトリウム溶液でヨウ素の逆滴定を行いPOVを算出した。

## 2. 3 抗酸化物質の構造解析

### 2. 3. 1 化合物1の構造解析

化合物1のアセチル化物は、IR (KBr) スペクトルにおいて、1774 $\text{cm}^{-1}$ にカルボニル、1615 $\text{cm}^{-1}$ 、1505 $\text{cm}^{-1}$ 、1465 $\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の吸収を示した。さらに、 $^{13}\text{C}$ -NMR (150MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) (Varian製 Unity-plus 600) により、12個の酸素化された $\text{sp}^2$ 4級炭素 [ $\delta_c$ :131.15、131.75、132.93、134.77、136.37、138.65、139.10、141.60、145.86、151.58 $\times 2$ 、157.80]、6個の $\text{sp}^2$ 4級炭素 [ $\delta_c$ :106.29 $\times 2$ 、107.97、110.14、112.16、112.64]、6個のアセチル基 [ $\delta_c$ :167.73 20.45、167.80 19.75、168.13 20.36、168.58 21.09 $\times 2$ 、168.67 20.98] に基づくシグナルが認められた。また、 $^1\text{H}$ -NMR (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) (JEOL-GX-400) 及びCOSY、HMBC測定試験から、化合物1のアセチル化物をEckol Hexaacetate<sup>4),5)</sup>であると同定した。よって、化合物1はEckolであると同定された (図3)。

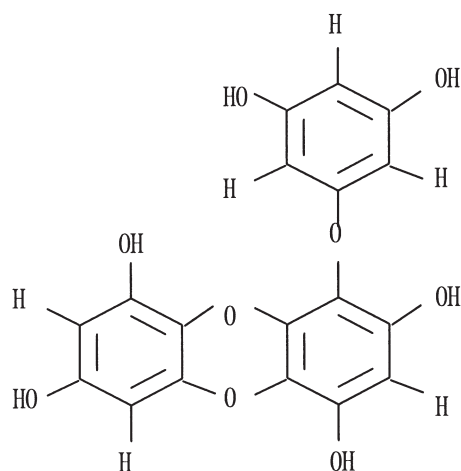


図3

### 2. 3. 2 化合物2の構造解析

化合物2のアセチル化物は、IR (KBr) スペクトルにおいて、1776 $\text{cm}^{-1}$ にカルボニル、1615 $\text{cm}^{-1}$ 、1499 $\text{cm}^{-1}$ 、1465 $\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環の吸収を示した。さらに、 $^{13}\text{C}$ -NMR (150MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) により、12個の酸素化された $\text{sp}^2$ 4級炭素 [ $\delta_c$ :131.23、131.59、132.88、135.20、136.11、138.56、139.26、140.13、144.26、151.61 $\times 2$ 、157.98]、1個の $\text{sp}^2$ 4級炭素 [ $\delta_c$ :110.31]、5個の $\text{sp}^2$ メチン [ $\delta_c$ :106.44 $\times 2$ 、110.22、112.70、112.76]、6個のアセチル基 [ $\delta_c$ :167.48 19.81、167.81 19.75、168.09 20.34、168.43 20.67、168.59 21.09 $\times 2$ ] に基づくシグナルが認められた。また、 $^1\text{H}$ -NMR (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 及びCOSY、HMBC測定

を行い、さらに既知化合物データとの比較検討によって化合物2のアセチル化物を6,6'-Bieckol Dodecaacetate<sup>5)</sup>であると同一化した。よって、化合物2は6,6'-Bieckolであると同一化された(図4)。

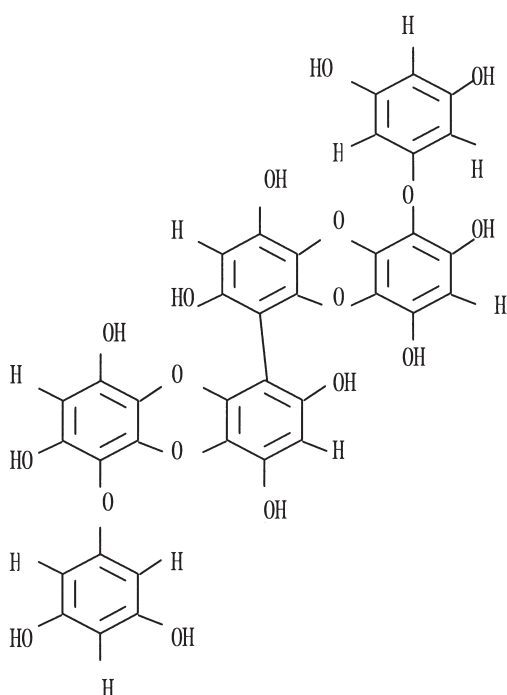


図4

### 2.3.3 化合物3の構造解析

化合物3のアセチル化物は、HRFABMS (JEOL JMS-D 300)により分子式 $C_{24}H_{22}O_{12}$ と分かった。また、 $^{13}C$ -NMR (150MHz,  $CDCl_3$ )により、3個の酸素化された $sp^2$  4級炭素 [ $\delta_c$  149.28×2, 150.59]、1個の $sp^2$  4級炭素 [ $\delta_c$  115.69]、2個の $sp^2$ メチン [ $\delta_c$  113.74×2]、3個のアセチル基 [ $\delta_c$  168.39 20.64, 168.39 20.64×2]に基づくシグナルが認められた。さらに、 $^1H$ -NMR (400MHz,  $CDCl_3$ )及びHMBC測定試験から、化合物3のアセチル化物をBifuckol Hexaacetate<sup>6)</sup>であると同一化した。よって、化合物3はBifuckolであると同一化された(図5)。

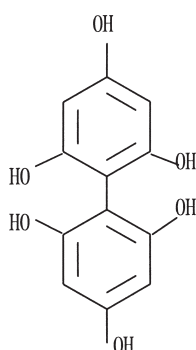


図5

### 3. 考察

クロメ (E. Kurome) 中に含まれる抗酸化活性物質の探索を行い、活性成分としてEckol、6,6'-Bieckol、Bifuckolの3種の抗酸化物を得ることができた。これらの抗酸化物は、天然抗酸化剤の $\alpha$ -トコフェロールより強い抗酸化効果を保持し、また、合成抗酸化剤と比較すると4日目まではそれらとほぼ同程度の抗酸化効果を示すが、その後、その効果は次第に弱くなることが分かった。また、合成抗酸化剤との併用による相乗効果は期待されるほど大きくなかったが、クロメ単独に比べると抗酸化効果を保持することができた(図6)。

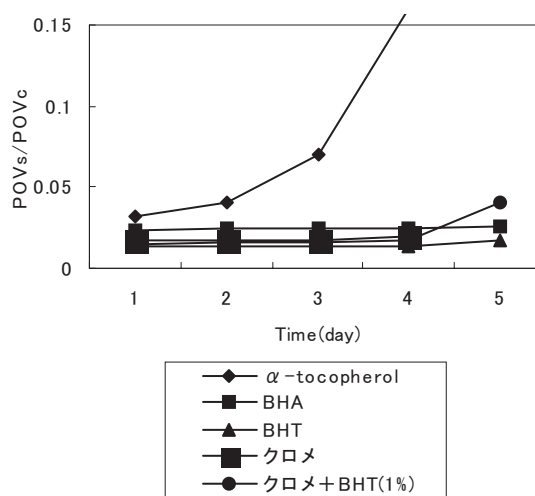


図6

### 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました高知大学理学部教授 越智雅光氏に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 日本農芸化学会誌：62(2)、(1987)170-173
- 2) <http://www.suiken.pref.kumamoto.jp/riy/kurome/furoro.htm>
- 3) Y. Fukuyama, M. Kodama, I. Miura : Chem. Pharm. Bull., 38(1)、(1990) 133-135
- 4) Y. Fukuyama, M. Kodama, I. Miura : Chem. Pharm. Bull., 37(9)、(1989) 2438-2440
- 5) Y. Fukuyama, M. Kodama, I. Miura : Chem. Pharm. Bull., 37(2)、(1989) 349-353
- 6) K. Glombittza and W. Knoss: Phytochemistry, 31 (1992)279-281



# 木質系廃棄物と無機系廃棄物の 混合焼成による傾斜機能材料の開発（第2報）

## — 調湿建材への応用 —

河野敏夫 伊吹 哲 山本 順 甲斐登起雄\*<sup>1</sup> 伊藤正幸\*<sup>2</sup> 金川 靖\*<sup>2</sup>

*Development of Functionally Graded Materials Made from  
Wood-base and Inorganic Wastes by Sintering (Part 2)*

*Application of Material to Humidity Adjustable Tile*

*Toshio KONO Satoru IBUKI Jun YAMAMOTO Tokio KAI\*<sup>1</sup>  
Masayuki ITO\*<sup>2</sup> Yasushi KANAGAWA\*<sup>2</sup>*

木質系廃棄物と無機系廃棄物から構成される機能性材料の開発を東洋電化工業(株)、高知大学、高知県工業技術センターの三者で実施した。外側がセラミックス層、内側がセラミックスおよび炭化物層で構成される傾斜構造を持つ材料の開発に成功し、調湿機能として100g/m<sup>2</sup>を付与することができた。

### 1. はじめに

木炭について吸着、吸湿、電磁波遮蔽等多くの機能が注目されている。また、建築廃材リサイクル法の整備によって、木質系廃材の有効な再利用方法が求められており、炭化による再利用プロセスが注目されている。

工業的な再利用を検討する際、木炭は形状をコントロールすることが困難であることから折角の機能を発揮させるためには、なんらかの形状付与技術が必要となる。そこで、無機系材料と木質系材料を混合して焼成し、無機系材料による基本骨格を持った材料の開発を、東洋電化工業(株)、高知大学、高知県の三者の共同で行った。

最終製品として調湿建材を想定し、調湿機能の評価および、大型製品の試作を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 テストピースの試作

無機系原料として高知市から協力を得て、高知市清掃工場で発生した一般廃棄物の熔融スラグ、木質系原料として炭化処理を行った高知県産のスギの間伐材をそれぞれ使用した。

無機系原料と木質系原料を所定量秤量し、ポットミルを用いて、粉碎混合し、得られたスラリーを乾燥した後、カルボキシシルメチルセルロース水溶液をバインダーとして、乾式プレス成形を行った。得られたテストピースは、一昼夜室内において乾燥させた後、105℃の乾燥機によってさらに乾燥させ、小型電気炉を用いて焼成を行った。

#### 2. 2 物理的特性試験

焼成したテストピースについて、収縮率、吸水率、曲げ強度の評価試験を行った。

#### 2. 3 吸放湿性試験

JIS A 1470「調湿建材の吸放湿性試験方法」に準拠して、焼成後のテストピースの吸放湿性を評価した。

\* 1 東洋電化工業(株)

\* 2 高知大学農学部

## 2. 4 大型製品の試作

内装材としての調湿建材を開発対象としていることから、300×300mmの実製品サイズの試作を試みた。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 テストピースの断面組織について（マクロ構造）

図1に木炭の配合率を変化させて成形したテストピースの各焼成温度における断面図を示す。テストピースは、木炭の配合率、焼成温度に関係なく、外側に茶色～黄土色の層を持ち、内側に黒色の層を持つ。即ち、混合時に均等に分散していた木炭成分は、焼成によって外側は消滅し、内部は残存している。このことから、当初の目的である木炭とセラミックスの複合材料の創製に成功したといえる。

また、それぞれの要因に対して注目すると、木炭配合率が高くなるに連れて、セラミックス層と木炭層のコントラストが不明瞭となり、さらに木炭層の黒色度合いが薄くなることが分かる。この理由は焼成時の木炭の燃焼・消滅反応によるものと考えられる。予め熱分析装置を用いて、混合粉体（木炭配合率：15wt%）のTG-DTA曲線を求めたところ、約400℃から燃焼反応が開始し、約550℃で完了した。即ち、木炭の燃焼温度域は約400～550℃の範囲であることが分かった。昇温速度一定（5℃/min）で行ったこ

とから、どの木炭配合率においても燃焼・消滅反応の開始温度は、ほぼ均等と想定される。しかしながら、燃焼・消滅反応は酸素を伴って生じるため、木炭配合率と断面のコントラストとの関係は、木炭と酸素の接触効率に起因すると考えられる。木炭配合率の低いものは、表面層に存在する木炭の量（体積）が少ないために、表面層の木炭の消滅による空隙は、容易にセラミックス成分の焼結による緻密化によって封孔され、テストピース内部に位置する木炭への酸素の供給が阻害される。逆に木炭配合率の高いものは、木炭の消滅による空隙の緻密化が進行せず、内部に酸素が供給され続けるために木炭の比率が下がって、黒色度合いが薄くなると考えられる。

### 3. 2 テストピースの断面組織について（マイクロ構造）

図2に木炭配合率：15wt%、焼成温度740℃のテストピースの断面の走査型電子顕微鏡像（以下SEM像）を示す。図2は、セラミックス層とセラミックス+炭化物層の界面に注目して撮影したものであり、写真上部がセラミックス層である。

前述の通り、セラミックス層はセラミックス+木炭層と比較して緻密化が進行しており、傾斜的に緻密度合いが変化していることがうかがえる。

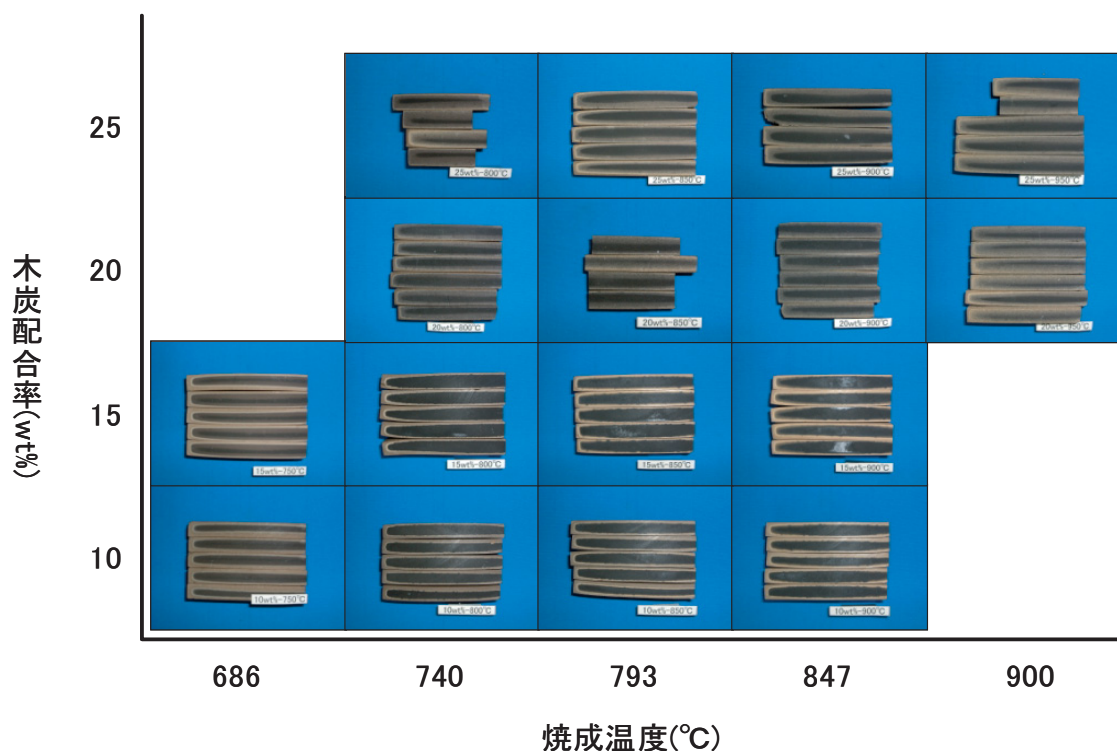


図1 焼成温度と木炭配合率を変化させたテストピースの断面図

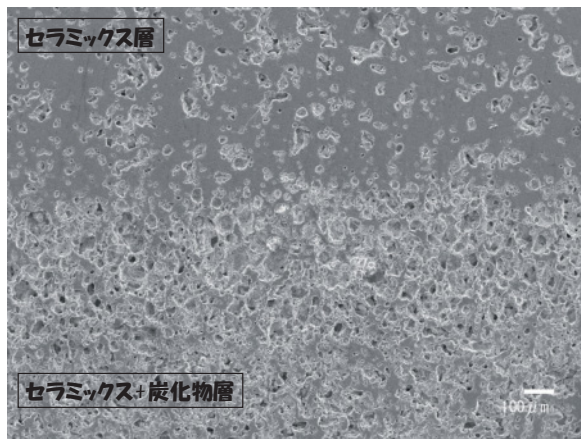


図2 焼成温度740℃、木炭配合率15wt%のテストピースのSEM像

### 3. 3 木炭配合率と物理的特性の関係について

図3～5に長さ収縮率、吸水率、曲げ強度と焼成温度、木炭配合率の関係をそれぞれ示す。

木炭配合率が増加するに従って、それぞれ長さ収縮率は減少、吸水率は増加、曲げ強度は低下する傾向が見られた。マクロ構造において述べたように、木炭配合率の多いテストピースは焼成による緻密化が進行しないため、空隙率が高くなり、これらの結果を示すものと考えられる。

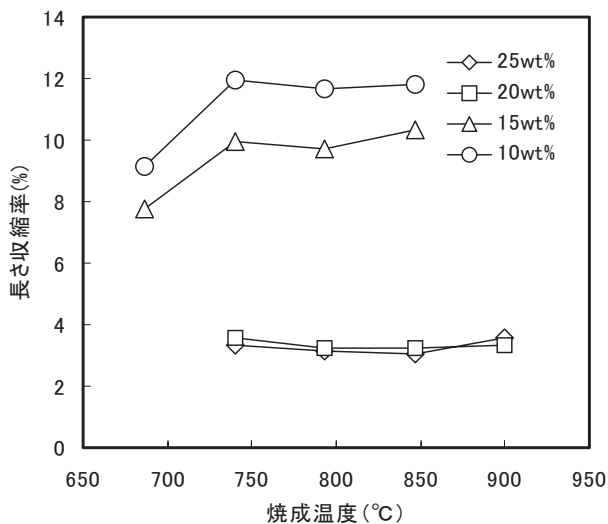


図3 焼成温度と収縮率の関係

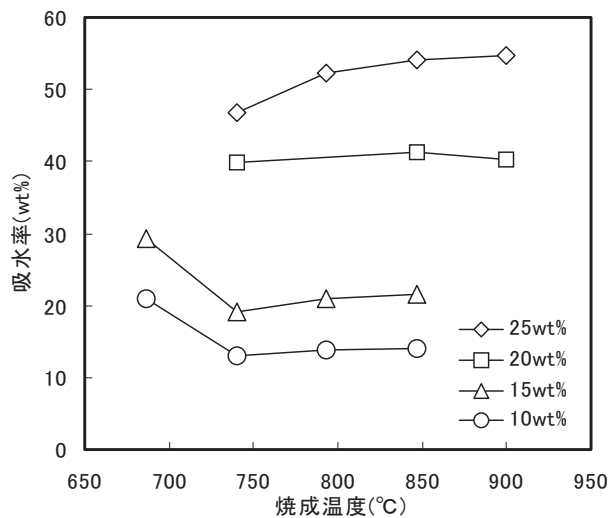


図4 焼成温度と吸水率の関係

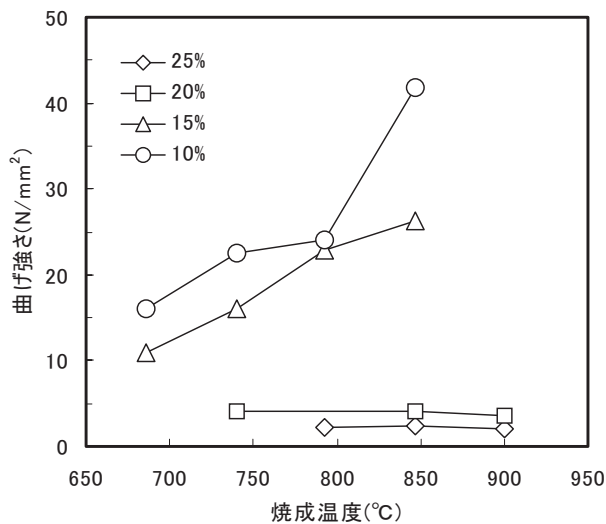


図5 焼成温度と曲げ強さの関係

### 3. 4 吸放湿特性について

図6、7にそれぞれ木炭配合率25wt%および10wt%の焼成体の吸放湿試験結果を示す。

木炭配合率が高くなるに連れて、吸放湿量の差は大きくなる傾向が見られ、調湿機能が向上する傾向が得られた。中でも、木炭配合率25wt%の低湿度領域では、約100g/m<sup>2</sup>の値が得られた。

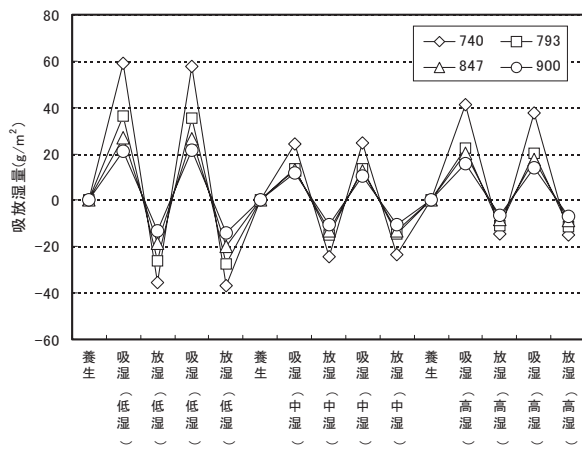


図6 木炭配合率25wt%の調湿試験結果

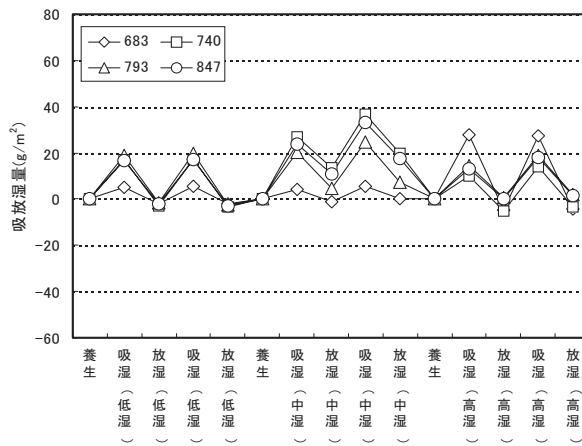


図7 木炭配合率10wt%の調湿試験結果

### 3. 5 大型板状製品の試作

大型板状製品の試作にあたって、焼成時の反り、

歪みが懸念された。反り、歪みを焼成時の収縮に起因するものと考え、収縮率を下げるために耐火度の高い原料を添加して試作を行った。試作した300×300mmサイズの写真を図8に示す。収縮率は、2～3%程度で、大きな歪みもなく良好な製品を得ることができた。

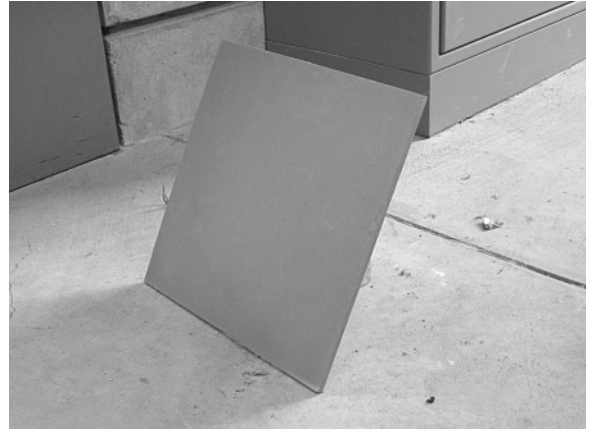


図8 300×300mmサイズの大型板状製品試作品

### 4. まとめ

無機系廃棄物である一般廃棄物の溶融スラグと、木質系廃棄物である間伐材等の木炭を用いて、調湿建材の開発を検討した結果を以下にまとめる。

- ・無機系廃棄物として一般廃棄物の溶融スラグを、木質系廃棄物として間伐材の木炭を用いて、100g/m<sup>2</sup>の調湿機能を持つ建材を開発した。
- ・収縮率を抑えた原料配合によって、300×300mmサイズの試作品の作成に成功した。



# 植物系天然由来繊維を用いた 3 次元成形加工技術の開発

鶴田 望 篠原速都 浜田和秀

## *Development of 3 Dimensional Forming Technique originated Vegetable Fibers from Nature*

*Nozomu TSURUTA Hayato SHINOHARA Kazuhide HAMADA*

木材の加工性を改善するために、木粉とプラスチックの混合成形物を作製した。試料の強度は、木粉含有量が高いものほど低下したが、改質剤を添加することで、同じ木粉含有率であっても強度が改善した。また、混合物の流動性も改善されたため、3次元形状であっても射出成形が可能になった。

### 1. まえがき

木材は、計画的に植樹・伐採することで、有効利用できる天然資源である。しかしながら、材材としてみた場合、合成高分子や金属材料とは異なり、それ自身に塑性や延伸性、弾性がなく、加工における利点がない。また、三次元形状に加工しようとするれば、切削加工しかなく、失敗しても素材を再利用することはできない。そのため、製品として仕上がった木加工品の価格は高くなる。木材に塑性を与えて加工する技術は以前より研究されているが、複雑な形状には対応できていない。

本研究では、木の風合いを生かしながら加工性能を向上させるために、合成高分子と混合することで加工性を改善して、成形加工性を付与し、押し出し加工ならびに射出成形が可能であるか調査した。

### 2. 実験

#### 2. 1 試料について

木粉は粒径#45、#100を使用し、高分子にはポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) を使用した。試料は、所定の比率で木粉と高分子を混合した後、ペレタイザーでペレット化した。その後、押し出し成型機でペレットを押し出し、板状に成形した。引っ張り強度は、板状試料から必要な大きさに切り出して測定した。

### 3. 結果

木粉とプラスチックの混合物のペレット作製は、どの混合比でも問題なく作製できた。また、それを使用した押し出し成形も問題なくできた。

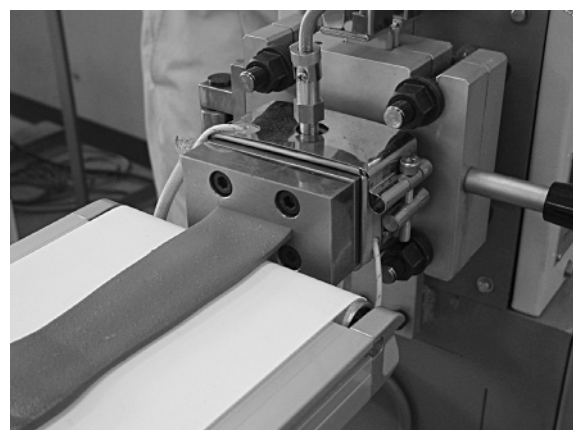
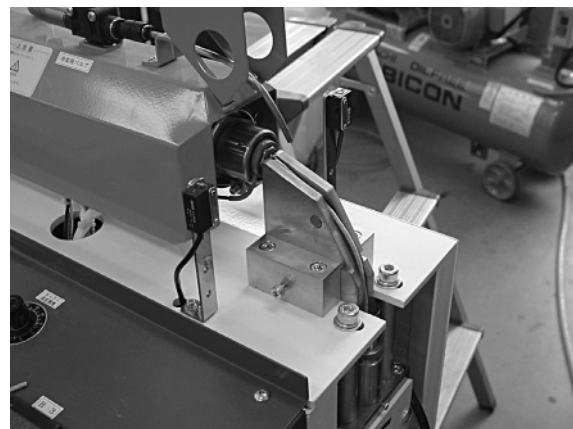


図1 試料作成に使用した機器  
(上) ペレット作製器 (下) 押し出し成型機

#### 3. 1 木粉-プラスチック試作物の物性

図2に木粉-プラスチック試作物の物性を示す。各試料の物性は、木粉含有率が高くなるにつれて引っ



張り強度が低下している。これは、プラスチックを主体としてみた場合、混合した木粉はプラスチックに対して不純物として働き、プラスチック同士の結び付きを弱くする。そのため、単位面積あたりのプラスチックの専有面積が低下するために強度の低下が起きる。また、混合した木粉の粒径のポリエチレンの試料は、同じ混合率であれば、ほぼ同程度の強度を示しており、粒径による強度の影響はないと思われる。

### 3. 2 改質剤添加の効果

木粉は親水性の物質であり、プラスチックは親油性（疎水性）の物質である。そのため、直接混合しただけでは相溶しない。そのため、両者を取り持つ物質を添加して、相溶性を改善する改質剤を添加した。

改質剤には、プラスチックの低分子量成分由来のオリゴマー系改質剤と分子自体に親水基、親油基両方を持つ脂肪酸系改質剤の2種を使用した。試料は、実験方法に従って作成し、木粉とプラスチックの合計重量の10%のオリゴマー系改質剤を添加した。脂肪酸系改質剤は、企業で木粉と混合し供試してもらった。

改質剤の添加が物性に与える影響を図3に示す。改質剤を添加したPPは、無添加材に比較して強度が改善しており、改質剤の添加の効果があると言える。また、木粉の含有率が高い方がより効果があると言える。PEの場合は、ばらつきが大きく効果があるかはっきりわからなかった。原因としては、使用したオリゴマー系改質剤が、PPオリゴマーを改質したものであったために、PEと木粉の相溶性が改善されなかったものと考えられる。

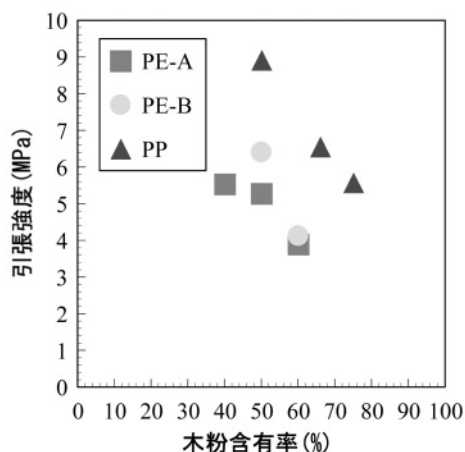


図2 試作成形物の木粉含有率と強度の相関

### 3. 3 射出成形について

より複雑な形状に成形できるか射出成形試験を行った。脂肪酸系の改質剤を添加した試料をビーカー形状の金型に射出成形した。図4に試作物の写真を示すビーカー形状の成形物ができたことから、改質剤を添加すれば、流動性を確保でき複雑な形状の射出成形ができることがわかった。

### 4. まとめ

今回の試験においてどの木粉—プラスチックでの配合比でも、ペレットならびに押し出し成形は可能であった。改質剤の効果は、木粉含有率が高い試料ほどその効果が現れた。また、改質剤の選択により射出成形も可能であった。

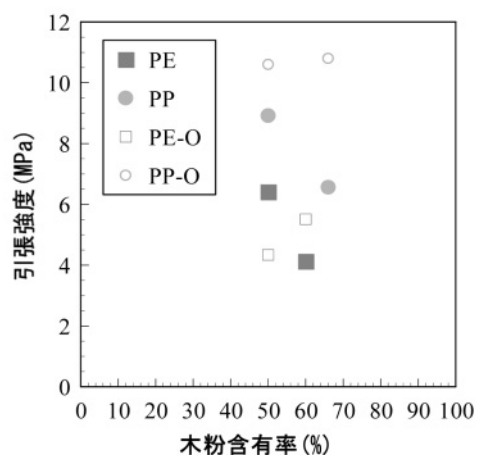


図3 改質剤を添加した場合の各試料の強度の相関 (白抜きシンボルが改質剤を添加した試料)



図4 脂肪酸系改質剤を添加した試料の射出成形試作品

エネルギー使用合理化海洋資源活用  
システム開発事業

# ミネラル調整技術開発

## 海洋深層水のミネラル調整技術（第4報）

隅田 隆 岡崎由佳 川北浩久\* 浜田和秀

### *Mineral Control of Deep Seawater by Filtration Various Membrances.(Part 4)*

*Takashi SUMIDA Yuka OKAZAKI Hirohisa KAWAKITA\*  
Kazuhide HAMADA*

ミネラル摂取用の飲料水など深層水高付加価値化のため、ナトリウム塩濃度を低減し、カルシウム、マグネシウム等のミネラル成分濃度が相対的に高い液を効率的に得るミネラル調整の膜処理システムの開発を行った。1価イオンと2価イオンの濃度が等しいか、2価イオンの濃度が高いミネラル調整液が得られた。NF膜による多段処理が可能だった。ミネラル調整液の液濃度が上昇するので希釈操作ができた。希釈用水も深層水から作成できた。電気透析による脱塩処理ができた。膜の劣化原因となる硫酸カルシウム（石膏）の析出を少なくできた。

#### 1. はじめに

本研究は、平成11年度から平成15年度まで資源エネルギー庁のプロジェクト研究「エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発」の研究の一環として実施した<sup>1)~5)</sup>。ミネラル摂取用の飲料水など深層水高付加価値化のため、ナトリウム塩濃度を低減し、カルシウム、マグネシウム等のミネラル成分濃度が相対的に高い液を効率的に得るミネラル調整の膜処理システムの開発を行った。本稿では、5年間の結果のまとめを報告する。本稿でのミネラルはカルシウム、マグネシウムを意味する。

#### 2. 実験方法

##### 2. 1 分離膜の種類、特性についての検討

各メーカーの各種NF膜を回収率試験より比較した。ED（電気透析膜）の深層水に対する分離条件を検討した。多段処理の可能性、不要成分の除去性、脱塩、浸透圧調整を考慮してシステム設計、試作を行った。

##### 2. 2 ミネラル調整装置の試作と運用試験

ミネラル調整装置の試作機を用い、深層水送水管に直結させての連続運転を実施した。また、十分利用されていないRO濃縮水からカルシウム、マグネシウム成分の濃縮試験を実施した。

##### 2. 3 ミネラル調整装置の技術評価と経済評価

この濃縮システムを従来の電気透析法、蒸留法の組み合わせで造水した場合と比較してその電力消費量を求めた。

#### 3. 結果と考察

##### 3. 1 分離膜の種類、特性についての検討

NF膜の評価試験の結果を表1に示した。NF膜については、従来ある程度の量のイオンが透過する「ラフフィルター」として位置づけられておりRO膜の前処理等に用いられていたが<sup>6)7)</sup>、近年透過するイオンの選択能がわかってきている<sup>8)~11)</sup>。選択性を示したA膜で、カルシウムが最大46.5%、マグネシウムが最大75%の回収率を得た。回収率だけから分離能を論ずることはできないが、1価イオン、2価イオンの間に異なった挙動がみられることがわかった。これは、膜の荷電密度、荷電性、孔径など複数の因

\* 高知県海洋深層水研究所

子による挙動差要因だと思われる<sup>12)</sup>。また、アニオンリッチ荷電性のNF膜（B膜）においては、硫酸イオンがほぼ回収される結果となった。海水の濃縮を行う場合、不溶塩の生成を注意する必要がある、硫酸イオンの場合硫酸カルシウム（石膏）の析出が膜の劣化をはやめることになるので、同膜による硫酸イオンの除去は必要なプロセスと考える。これらの結果より、BのNF膜を透過させ硫酸イオンを除去後、AのNF膜の濃縮処理を繰り返し、2価イオンの濃縮が可能と考えられる。

表1 膜処理による各イオンに対する除去率（%）

	A膜	B膜	C膜	D膜	E膜	F膜
Na	0.0	1.9	1.4	93.2	29.5	48.1
K	1.3	1.9	2.5	92.8	42.7	51.0
Ca	46.5	38.3	40.1	96.8	47.3	73.8
Mg	75.0	71.1	63.9	98.6	45.1	70.0
Cl	4.0	8.6	5.1	95.1	24.8	45.3
SO <sub>4</sub>	81.0	100.0	88.3	97.8	95.0	87.0

除去率は元濃度の透過しなかった濃度の割合で求めた。

EDによる1価イオンの分離処理は、1価選択性の強酸性カチオン交換膜で1価と2価イオンでの分離能が明らかな結果（図1）となった。図1では、ナトリウムに対するカルシウム、マグネシウムの濃

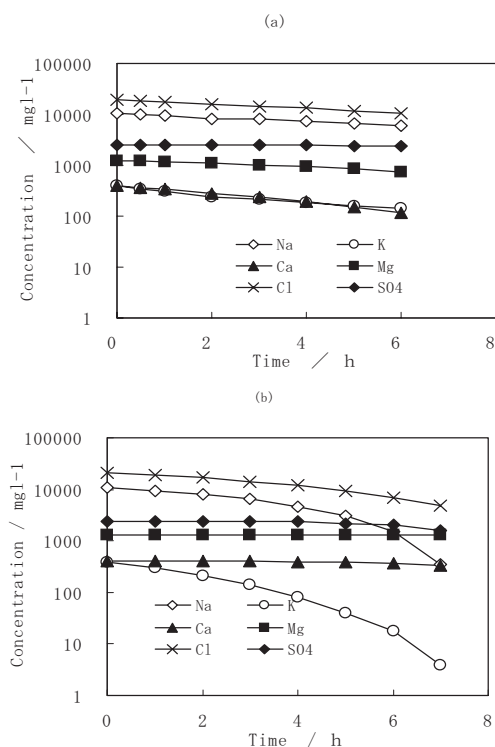


図1 (a)カチオン交換膜と  
(b)選択性カチオン交換膜による濃度変化

度比を0.98、3.8まで変化させることができた。この選択性の膜は、製塩工程上で純度の高いNaClを得るために実用化された膜である<sup>13)</sup>が、逆に脱塩処理としてシステムで有効と考えられる。

以上NF膜及びED処理の試験結果であるが、NFをミネラル調整の中心技術として位置づけ、RO、EDの膜処理技術を組み合わせたシステム設計を行った。要求されるスペシケーションは、①NFでは多段処理のできるシステムであり硫酸イオンの除去を行う必要がある、②EDでは脱塩処理装置として導入することが望ましい、さらに今回は述べなかったが、③RO膜を導入することでRO濃縮水はミネラル調整液の供給水として、RO希釈水はNF処理の前処理として処理可能な適正範囲の浸透圧に下げた希釈水と利用するの3点が考えられる。これらより図2のようなシステムが考えられた。

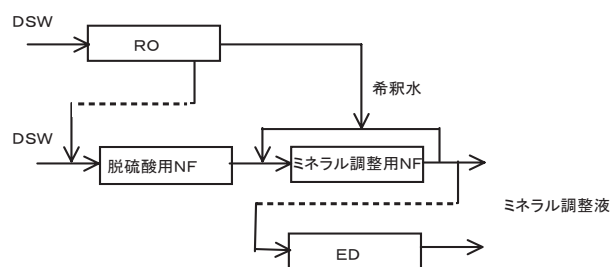


図2 ミネラル水濃縮フロー

### 3. 2 ミネラル調整装置の試作と運用試験

3. 1の結果より試作したミネラル調整装置（図3）を用い、深層水送水管に直結させての連続運転を実施した。深層水中の目的としている2価イオンの変動は小さく、海洋深層水を原料としてミネラル液を作る際に、原水変動は問題がないことを確認し



図3 ミネラル調整装置の写真

た。逆浸透による海水淡水化は1年間安定した水質の水が得られ、前処理なしで膜も1年間使用できた。NF膜を使い1段目に海洋深層水中に含まれる硫酸イオンを除去し、さらにNF膜を使い3回濃縮を繰り返すことにより2価イオンの濃度が1価イオンより濃い水が得られた。原水と比較して有用成分であるカルシウム濃度・マグネシウム濃度で3倍と5倍濃縮が可能だった。一方、ナトリウム濃度は3分の1に減少できた(図4)。RO濃縮水の濃縮試験では脱硫酸膜による硫酸イオン除去条件(透過回収率で20~40%)、ミネラル調整用NF膜による濃縮条件(濃縮回収率で17~33%)、多段濃縮による浸透圧の低減条件(希釈割合(濃縮液:希釈液)で1:2、1:4)を調べ、効率的な濃縮を繰り返すことにより2価イオンの濃縮水を得た。濃度では、1価イオン種約3200ppm程度、2価イオン種約4000ppm程度だった(図5)。深層水を原水にミネラル調整を行う場合と比べ、深層水濃縮水を原水に用いた場合の濃縮濃度は思ったよりも高くなかった<sup>14)</sup>。原因として、NF特性として塩分濃度が上がると2価イオンの分離能が下がり<sup>15)</sup>、今回の濃縮水を用いた結果として高い濃度が得られなかったためと考える。濃縮水を利用する場合は塩分調整についての検討を要する。

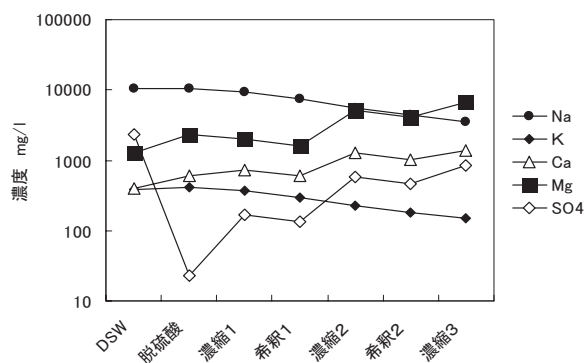


図4 ミネラル調整装置による深層水の濃度変化

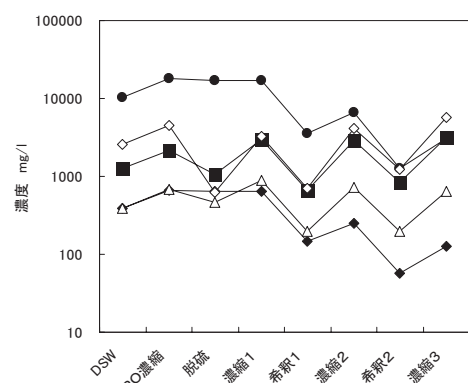


図5 ミネラル調整装置によるRO濃縮水の濃度変化

### 3.3 ミネラル調整装置の経済評価

原料海水に海洋深層水を使用する利点としては、前処理で砂ろ過等の設備の必要性がなくなり、関野ら<sup>16)</sup>によれば、表層水を利用した逆浸透膜による海水淡水化において前処理設備としてプラントスペースが20~40%、設備コストが30~40%占めており、この経費が必要なくなる。また、造水コストも76%ですむと述べている。事実、前処理なしで1年間逆浸透膜での淡水化が行えた<sup>3)</sup>。

海水淡水化の処理方法の違いによるエネルギーコストの比較を表2に示した。この表からわかるように逆浸透が海水淡水化では一番使用エネルギーが小さい。逆に言えば、濃縮においても膜処理がエネルギー的に有利となる。

表2 海水淡水化に要するエネルギー

分離プロセス名	必要動力 (KWh/m <sup>3</sup> )
理想仕事	0.7
逆浸透 (回収率40%)	3.5
〃 (回収率30%)	4.7
電気透析法 (0.15V)	2.4
〃 (0.5V)	8.0
多段フラッシュ蒸発法	10.9

平井<sup>17)</sup>より抜粋

次に、ミネラル調整液を本装置と他の方法と比較した。1価イオン総濃度3500mg/l、2価イオン総濃度7000mg/lのミネラル調整液を1m<sup>3</sup>造る場合のエネルギー消費の比較を表3に示す。ミネラル調整技術に既存方法が無いので、表3の方法の組み合わせ試算した。方法としては、電気透析で1価イオンを脱塩、その後加熱蒸発を例に取った。まず、電気透析で1価イオン濃度を800mg/lまで脱塩し、4.4倍に加熱濃縮した。1m<sup>3</sup>のミネラル調整液を造るのに必要な深層水は4.4m<sup>3</sup>だった。一方、本装置のシステムでは、RO膜、脱硫酸NF膜、ミネラル調整NF膜それぞれの回収率、希釈割合、また各ポンプの消費電力より算出した。1m<sup>3</sup>のミネラル調整液を造るのに必要な深層水は26m<sup>3</sup>であった。2つの処理方法での比では0.77の省エネ性となった。



表3 エネルギー消費量比較

処理方法	処理海水量(m <sup>3</sup> )	電力量(kWh/m <sup>3</sup> )
ミネラル調整 (RO, NF)	26	55.4
電気透析法 +蒸発法	4.4	72.2

#### 4. まとめ

海水中に含まれる1価、2価イオンを分離し、ナトリウムや塩素の少なく、カルシウム、マグネシウム等を非加熱で濃縮するシステムについて膜処理で行うことを検討した。

NF膜を使い1段目に海洋深層水中に含まれる硫酸イオンを除去し、さらにNF膜を使い3回濃縮を繰り返すことにより2価イオンの濃度が1価イオンより濃い水が得られた。原水と比較して有用成分であるカルシウム濃度・マグネシウム濃度で3倍と5倍濃縮が可能だった。一方、ナトリウム濃度は3分の1に減少できた。

ミネラル調整装置を用いてのRO濃縮水のミネラル濃縮では、3段濃縮より、カルシウム濃度は深層水の1.6倍、マグネシウム濃度は2.5倍まで濃縮できた。一方、ナトリウム、カリウム濃度は深層水の3分の1まで低減できた。この低濃縮率の原因はNF特性として塩分濃度が上がると2価イオンの分離能が下がるためと考える。濃縮水を利用する場合は塩分調整についての検討を要する。

本ミネラル調整システムで、1価イオン総濃度3500mg/l、2価イオン総濃度7000mg/lのミネラル調整液を造水した場合の省エネ性は、電気透析+蒸発法と比べ0.77となった。

#### 5. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発」資源エネルギー利用技術研究補助により実施されました。

#### 6. 文献

1) 「深層水ミネラル調整技術開発研究」平成11年度エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業成果報告書(社)日本海洋開発産業協会(2000)

2) 「深層水ミネラル調整技術開発研究」平成12年度エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業成果報告書(社)日本海洋開発産業協会(2001)

3) 「深層水ミネラル調整技術開発研究」平成13年度エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業成果報告書(社)日本海洋開発産業協会(2002)

4) 「深層水ミネラル調整技術開発研究」平成14年度エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業成果報告書(社)日本海洋開発産業協会(2003)

5) 「深層水ミネラル調整技術開発研究」平成15年度エネルギー使用合理化海洋資源活用システム開発事業成果報告書(社)日本海洋開発産業協会(2004)

6) T.K.Reynolds, "A Design of a brackish water reclamation demonstration facility using reverse osmosis, nanofiltration and electro-dialysis membranes", Membr.Technol.Conf. Proc., 413-428. American Water Works Association Denver Colo. (1997)

7) A. Unum, A. Mathiesen, "State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electro-dialysis in drinking-water supply", National report Norway. Water Supply, 14 (3/4, 20<sup>th</sup> International Water Supply Congress and Exhibition, 1995), 313-315 (1996)

8) J.-L. Bersillon, P. Cote, "State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electro-dialysis in drinking-water supply", National report France. Water Supply, 14 (3/4, 20<sup>th</sup> International Water Supply Congress and Exhibition, 1995), 304-306 (1996)

9) E. Kartinen Jr., "Selection of desalination and nitrate removal process for Camrosa water district", Proc. - Annu. Conf., Am. Water Works Assoc., (Water Resources), 227-239 (1997)

10) D.-B.Laurence, J.M. Laine, "Use of NF and EDR technology for specific ion removal: fluoride", Membr. Technol. Conf. Proc., 1-16. (1997)

11) A.M. Hassan, M.A.K. Al-sofi, A.S. Al-Amoudi, A.

- T.M. Jamaluddin, A.M. Farooque, A.Rowaili, A.G.I. Dalvi, N.M.Kither, G.M.Mustafa, I.A. R.Al-Tisan, "A new approach to membraneand thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part1), Desalination 118, 35-51 (1998)
- 12) 化学工学会・膜分離技術ワーキンググループ編 "ユーザーのための実用膜分離技術" pp.109-116 (1996)
- 13) 木村尚史、中尾真一共著 "分離の技術" pp.132-141 (1997)
- 14) 浜田和秀、川北浩久、行弘恵、岡崎由佳、関田寿一、隅田隆:高知県工業技術センター研究報告 33、73-75、(2002)
- 15) 竹内弘、川崎睦男:造水技術、23、59-63、(1997)
- 16) 関野政明、柳川明彦、谷口道子:日本海水学会誌、51(5)、297-301 (1997)
- 17) 平井光芳:日本海水学会誌、55(3)、131-140、(2001)

## 深層水冷熱による低温貯蔵技術研究

刈谷 学 本川高男 野村 明 川北浩久\* 田村光政\*

### *Cold Storage Technology using Low Temperature Characteristics of Deep Seawater*

*Manabu KARIYA Takao HONGAWA Akira NOMURA Hirohisa KAWAKITA\* Mitsumasa TAMURA\**

低温貯蔵庫において、水温が10℃と比較的高い室戸海洋深層水を冷熱エネルギーとして利用した冷却方式と、併設したパッケージ型冷蔵機を使用した場合の消費電力とランニングコストの比較をおこなった。その結果、深層水冷却の方が消費電力が少なく、深層水通水量5L/minの場合で深層水通水量1 tonあたり夏期1.82kWh/ton、冬季1.21kWh/tonの電力削減となっており、通年で換算するとパッケージ型冷蔵機に比べ年間で64.7%の電力削減率となる事を試算した。

#### 1. はじめに

低温安定性、清浄性、富栄養性等の特長を有する深層水は、資源の乏しい日本にとって、低密度ではあるが無尽蔵で再生可能な循環型資源として、その利活用が期待されている。その中でも、低温安定性は再生・循環型のエネルギー資源として注目され、その特性を最大限に生かすには、高効率なエネルギー利用技術の開発が必要不可欠である。これまで国内外で、深層水の冷熱エネルギーを冷房・空調に利用したいくつかの事例が報告されている。<sup>1)~3)</sup>

本報では、深層水温度が10℃と比較的高い高知県室戸海洋深層水を冷熱エネルギーとして利用した試作熱交換器による冷却方式とパッケージ型冷蔵機を使用した低温貯蔵庫の消費電気エネルギーとランニングコストの比較結果について報告する。

#### 2. 実験設備

既報<sup>1)</sup>より、さらに深層水冷却方式における電気エネルギーの消費効率やランニングコストを向上させるため、深層水の通水量を5L/minとし、制御バルブをボールバルブ、冷却ファンをインバータにより2速駆動を行うよう変更した。

実験設備の概略を図1に示す。図中矢印で、試作

熱交換器の1次冷媒・冷却水とする深層水の流路を示す。図2に示す試作深層水熱交換器では、温度調節器により庫内温度14.5℃でボールバルブを開き深層水を通水し、ファンを周波数60Hzで駆動し冷却、14.0℃でバルブを閉じ深層水を遮断し冷氣循環のためファンを20Hzと低速で駆動し、庫内温度を15℃に制御する。また、深層水冷却方式と比較のため低温庫にはパッケージ型冷蔵機（冷却能力0.70kW）を併設している。低温庫では、熱交換器入出口深層水温度、流量、庫内温度、庫内湿度、庫外温度、使用電力量などを測定し、2つの冷却方式の比較を行った。低温庫内には、貯蔵物が呼吸熱などで発熱すること

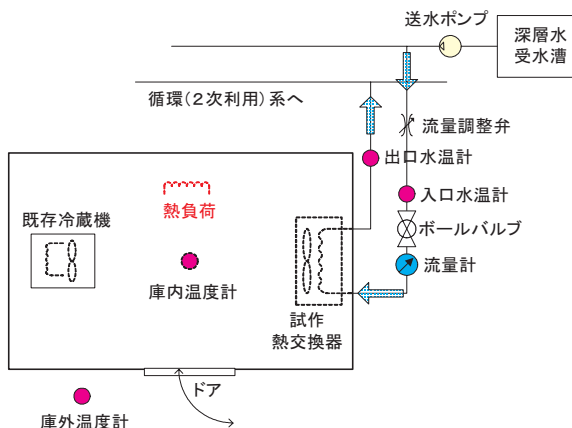


図1 実験設備

\* 高知県海洋深層水研究所

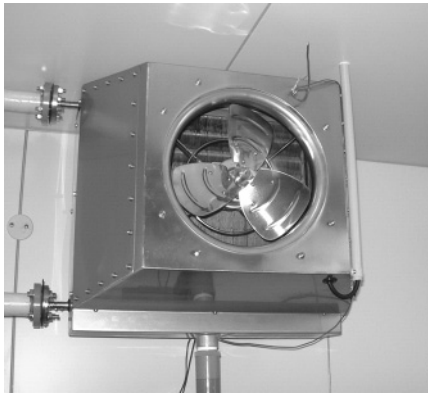


図2 試作深層水熱交換器

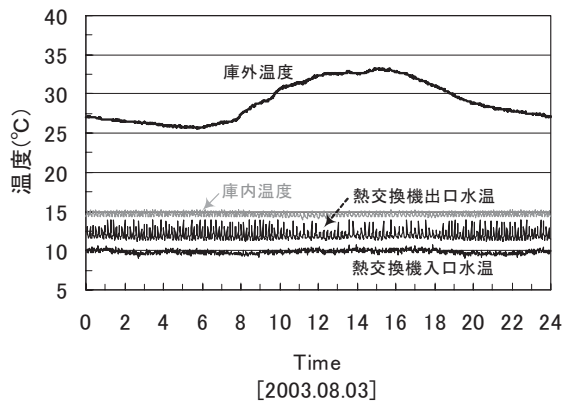


図3 運転状況

を想定して、熱負荷として140Wの白熱電球を常時点灯した。これは、仮に貯蔵物の呼吸熱を0.76kJ/kg・hとすると約660kgの貯蔵量となる。

### 3. 実験結果

#### 3.1 夏期運転結果

深層水冷却方式の運転結果を表1に示す。同表では試験期間が6月14日から8月20日であるが、試験時間等のデータは、台風やメンテナンスなどによる設備停止など異常時のデータは削除し57日間分のデータとして整理したものを示している。また、表中の仮定消費電力は、図1の送水ポンプで消費されると仮定した電力である。送水ポンプは電動機消費電力を100Wとし、深層水を通水する時間だけ運転し電力を消費すると仮定した。ここでは、電力料金を15.51円/kWh、深層水分水費用を10円/tonとして計算した。同様にパッケージ型冷蔵庫による結果を表2に示す。同表のデータも異常時のデータは削除し、57日間分のデータとして整理した。

熱負荷条件や運転時間は同条件としたが、外気や温度調節器の運転性能など両者の運転条件を全く同

表1 深層水冷却方式夏期運転結果

試作熱交換器による深層水冷却			
試験開始日時	2003/6/14 0:04	試験終了日時	2003/8/20 0:00
庫内平均温度 (°C)	14.7	庫外平均温度 (°C)	27.4
庫内温度制御幅 (°C)	1.4	庫外最高温度 (°C)	36.3
庫内平均湿度 (%RH)	87.0	庫外最低温度 (°C)	21.8
負荷発熱量 (MJ)	689	試験時間 (Hour)	1,368
深層水通水量 (L)	184,990	深層水吸熱量 (MJ)	1,799
測定消費電力 (kWh)	85	ポンプ消費電力 (kWh)	62
全消費電力 (kWh)	147	深層水分水費用 (円)	1,850
全電力料金 (円)			2,278
ランニングコスト (円) (全電力料金+分水料金100%償却)			4,128

表2 パッケージ型冷蔵庫夏期運転結果

パッケージ型冷蔵庫による冷却			
試験開始日時	2003/8/21 0:00	試験終了日時	2003/10/19 0:00
庫内平均温度 (°C)	13.9	庫外平均温度 (°C)	26.3
庫内温度制御幅 (°C)	1.7	庫外最高温度 (°C)	36.9
庫内平均湿度 (%RH)	37.2	庫外最低温度 (°C)	18.0
負荷発熱量 (MJ)	689	試験時間 (Hour)	1,368
深層水通水量 (L)		深層水吸熱量 (MJ)	
測定消費電力 (kWh)	483		
全消費電力 (kWh)	483	深層水分水費用 (円)	
ランニングコスト (円) (全電力料金)			7,497

一にすることは困難であるため、実験結果では両者の庫内平均温度、庫外平均温度に1°C程度の差が生じている。

表1の深層水による冷却では、57日間の運転で、約185tonの深層水を通水し、深層水が1,799MJを吸熱し庫内平均温度を14.7°Cに維持している。深層水冷却方式で実験において測定した消費電力（ボールバルブ、インバータ、温度調節器）の85kWhに送水ポンプ消費電力として仮定する62kWhを加え、147kWhの電力が消費されている。最下段のランニングコストは、運転に必要な全電力に、冷媒として使用する深層水分水費用をすべてこの冷却工程で負担するとして計算している。また、平均湿度は87.0%RHであった。

一方、表2のパッケージ型冷蔵庫では、483kWhの電力を消費し、庫内平均温度を13.9°Cに維持していることがわかる。最下段のランニングコストは、パッケージ型冷蔵庫では電力のみで冷却が行えるため、電力料金のみとなる。平均湿度は37.2%RHであった。

両者を比較すると、深層水方式がパッケージ型冷蔵庫に比べ336kWh消費電力が少なく、深層水冷却方式では30%の消費電力でパッケージ型冷蔵庫と同等の冷却をおこなっている。また、ランニングコストも深層水冷却方式が低い。この時の、電力削減率は70%となり、深層水を冷却に使用した場合の利用効率は1.82kWh/tonとなる。

#### 3.2 冬季運転結果

庫外温度の低い1月期に、深層水冷却方式で運転

した結果を表3に示す。同表では6日間の運転で、約9.3tonの深層水を通水し、深層水が77.2MJを吸熱し庫内平均温度を14.7℃に維持している。深層水冷却方式で実験において測定した消費電力（ボールバルブ、インバータ、温度調節器）の6.9kWhに送水ポンプ消費電力として仮定する3.1kWhを加え、10.0kWhの電力が消費されている。また、平均湿度は46.9%RHとなっている。

一方、表4のパッケージ型冷蔵機では、21.3kWhの電力を消費し、庫内平均温度を14.1℃に維持している。また、平均湿度は40.3% (RH)であった。

両者を比較すると、深層水方式がパッケージ型冷蔵機に比べ11.3kWh消費電力が少なく、深層水冷却方式では47%の消費電力でパッケージ型冷蔵機と同等の冷却をおこなっている。電力削減率は53%となり、深層水を冷却に使用した場合の利用効率は1.21kWh/tonとなる。

表3 深層水冷却方式冬期運転結果

試作熱交換器による深層水冷却			
試験開始日時	2004/1/6 0:00	試験終了日時	2004/1/12 0:00
庫内平均温度 (℃)	14.7	庫外平均温度 (℃)	14.8
庫内温度制御幅 (℃)	1.2	庫外最高温度 (℃)	21.9
庫内平均湿度 (%RH)	46.9	庫外最低温度 (℃)	9.4
負荷発熱量 (MJ)	72.6	試験時間 (Hour)	144
深層水通水量 (L)	9,343	深層水吸熱量 (MJ)	77.2
測定消費電力 (kWh)	6.9	ポンプ消費電力 (kWh)	3.1
全消費電力 (kWh)	10.0	深層水分水費用 (円)	93.4
全電力料金 (円)			155
ランニングコスト (円) (全電力料金+分水料金100%償却)			248

表4 パッケージ型冷蔵機冬期運転結果

パッケージ型冷蔵機による冷却			
試験開始日時	2004/1/14 0:00	試験終了日時	2004/1/20 0:00
庫内平均温度 (℃)	14.1	庫外平均温度 (℃)	12.8
庫内温度制御幅 (℃)	1.7	庫外最高温度 (℃)	19.0
庫内平均湿度 (%RH)	40.3	庫外最低温度 (℃)	8.7
負荷発熱量 (MJ)	72.6	試験時間 (Hour)	144
深層水通水量 (L)		深層水吸熱量 (MJ)	
測定消費電力 (kWh)	21.3		
全消費電力 (kWh)	21.3	深層水分水費用 (円)	
ランニングコスト (円) (全電力料金)			330

### 3. 3 深層水流量5L/minでの省エネルギー試算について

試作した1.5坪タイプのモデル低温での、通水量5L/minでの深層水冷却方式とパッケージ型冷蔵機冷却方式の比較実験結果から省エネルギーの試算を行った。ここでは、年間にわたる稼働を、今回の夏期データを6ヶ月、冬期データを6ヶ月分として試算した。

#### 1) 冷蔵機冷却 年間使用電力量

$$(8.47\text{kWh/日 (夏期)} + 3.55\text{kWh/日 (冬期)}) \times 0.5 \times 365\text{日} = 2,193\text{kWh/年}$$

#### 2) 深層水冷却 年間使用電力量

$$(2.58\text{kWh/日 (夏期)} + 1.66\text{kWh/日 (冬期)}) \times 0.5 \times 365\text{日} = 774\text{kWh/年}$$

$$\text{省エネルギー量} = 2,193 - 774 = 1,419\text{kWh/年}$$

$$\text{電力削減率} = \frac{1,419\text{kWh/年}}{2,193\text{kWh/年}} \times 100 = 64.7\%$$

以上の結果から、パッケージ型冷蔵機による冷却と比較すると、深層水による冷却の年間電力削減率は64.7%と試算される。

## 4 まとめ

ここでは、深層水を直接1次冷媒・冷却水として利用した深層水冷却方式の運転特性と併設したパッケージ型冷蔵機による消費電気エネルギーとランニングコストの比較を行った。その結果、深層水冷却熱を利用した方が、消費電力の面からも、ランニングコストの面からも有用であることが確認できた。また、効率的に海洋深層水の特長を利活用するためには多段利用することが言われている。例えば、1段目で冷熱エネルギーを利用し、その後段で清浄性や富栄養性などの特長を利用するミネラル回収や水産・漁業などの分野で利用を行う多段システムが構築できれば、冷熱エネルギー利用工程で深層水の分水コストを低減でき、深層水利用多段システム全体としての効率を高めることができる。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構から、(社)日本海洋開発産業協会が受託した「エネルギー使用合理化海洋資源活用研究開発事業」の一環として行われた。

## 参考文献

- 1) 森野仁夫他：海洋深層水による冷房技術の研究開発，月刊海洋／号外，Vol26，No3，1994
- 2) 森野仁夫他：海洋深層水による冷房実験，空気制御・衛生工学会論文集，No57，1995
- 3) 森野仁夫：海洋深層水による冷房と水温制御，月刊海洋／号外，No22，2000
- 4) 刈谷学他：深層水冷却熱を利用した低温貯蔵技術の開発，第6回海洋深層水利用研究会全国大会，p78-79，2002
- 5) 刈谷学他：深層水冷却熱を利用した低温貯蔵技術の発（第2報），第7回海洋深層水利用研究会全国大会，p55-56，2003



平成15年度高知県工業技術センター研究報告第35号  
平成16年11月15日 印刷発行

〒781-5101 高知市布師田3992-3

編集兼  
発行所 高知県工業技術センター

Industrial Technology Center  
of Kochi Prefecture

印刷所 西 富 膳 写 堂

この資料は再生紙を使用しています。

