熊本県産業技術センター

究報告

第47号 平成20年度

# REPORTS OF KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE No.47 2008.4-2009.3

平成22年3月

熊本県産業技術センター 〒862-0901 熊本市東町 3-11-38

Published by Kumamoto Industrial Research Institute 3-11-38, Higashi-machi, Kumamoto 862-0901 Japan

# 熊本県産業技術センター研究報告

.....

.....

第47号 (平成20年度)

目 次

【報 文】

.....

<ul> <li>         、取 又】     </li> <li>         連菌をつかった機能性食品に関する研究         ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・</li></ul>	齋田佳菜子 · · · · · · · · 松田茂樹	1
伝統的加工食品の機能性解明に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	湯之上雅子・・・・・・ 松田茂樹	6
柑橘廃糖蜜(ジュノール)を利用したバイオエタノールの製造に関する研究・・・・・・	松田茂樹 齋田佳菜子 畑田晋吾 上田一富 西祐一郎 水永欽二	11
阿蘇黄土等のキャラクタゼーションに関する研究 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	末永知子 •••••• 蔵本厚一 高水 恵	15
天草陶石を活用した環境対応次世代陶磁器の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	松尾英信 •••••• 永田正典	19
陶磁器製造技術を活用した機能性食器・照明具の研究開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	松尾英信 •••••• 永田正典 岩下邦明	24
高速・高精細ニッケル圧付け積層めっき技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	永田正典 ••••••	29
果実エキスの保健機能効果の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	荒木誠士 •••••• 工藤康文 上野華子	36

# 【転 載】

食品産業における青果物の一次加工利用に関する意識・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	・堤	えみ	••••	57
食農と環境, No.6 (2009)	後藤	一寿		

# REPORT OF KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

Vol. 47 (2008. 4–2009. 3)

CONTENTS
[Original papers]
[Original papers] Glucose production and $\beta$ -glucon degradation during Barley Ama-Zake mashing with different
Aspergillus orvzae strains
Kanako SAITA and Shigeki MATSUDA
Effect of Aspergillus oryzae inoculation to Tofu material for the nutrition components
In Tofu-no-misozuke
Masako YUNOUE and Shigeki MATSUDA ····· 6
Development of Bio-ethanol from Citrus Morasses
Shigeki MATSUDA. Kanako SAITA, Shingo HATADA, kazutomi UEDA.
Yuichirou NISHI and Kinji MIZUNAGA ···································
Study of Characterization of Aso Oudo as Constructed of Iron Oxide
Tomoko SUENAGA, Kouichi KURAMOTO and Megumi TAKAMIZU ······ 15
Development on Environment-responsive Next-generation Ceramic Ware Utilizing
Amakusa Pottery Stone
Hidenobu MATSUO, Masanori NAGATA ····· 19
Development of Functional Table Ware and Light Using Porcelain Manufacturing
Technology-Establishment of Homogenization Technique & Producting Pottery Clay of
Amakusa Pottery Stone-
Hidenobu MATSUO Masanori NAGATA and Kuniaki IWASHITA
Development of High-speed & High-definition Laminated Electoroforming Technique of
Nickel Thick Film
Masanori NAGATA ······ 29
Elucidation of health function on fruits juice extract.
Seisi ARAKI, Yasufumi KUDOH and Hanako UENO····································
[Reprinting]
Sound insulation performance of three-layered walls and floors composed of cedar plywood
Tetsuo Nakamura,Takashi Yano,Kiyoshi Murakami,Asako Hasegawa,
Tomehisa Etho, Yuki Takashi, Ryosei Kitahara ••••••••••••••••••••••••••••••••••
The 37th International Congress and Exhibition on Noise Control Engineering
Awareness of the Use of Fruits and Vegetables as Primary Processed Goods in the Food Industry
-A Needs Assessment on the Use of Kumamoto Prefecture Agricultural Products-
Emi TSUTSUMI, Kazuhisa GOTO······ 57
Syokunou to kannkyou, No. 6, pp.127-132 (June.2009)

# 麹菌をつかった機能性食品に関する研究 –異なる麹菌で製麹した大麦麹を用いた甘酒加工中の グルコースの生成及びβ-グルカンの分解-

齋田佳菜子<sup>\*</sup>·松田茂樹<sup>\*</sup>

\* 微生物応用部

# Glucose production and β-glucan degradation during Barley Ama-Zake mashing with different *Aspergillus oryzae* strains

### Kanako SAITA<sup>\*</sup> and Shigeki MATSUDA<sup>\*</sup>

大麦を原料とした甘酒の製造について検討するため、大麦麹の酵素活性を比較したところ、麹菌 No. 12 株を用いた 麹は高い糖化力・β-グルカナーゼ活性を示した。また、糖化時間・温度についても、No. 12 株を用いると、短時間で 多くのグルコース生成がみられた。これらのことから、大麦を原料とした甘酒製造に No. 12 株が適していることが示 唆された。

#### 1. はじめに

大麦は世界の主要作物であり、さまざまな環境で 耕作が可能である。同じ主要作物である米と比較す ると、食物繊維、ビタミン、タンパク質といった日 本人に不足する栄養素に富んでいる。また、2006年 5月、米国食品医薬品局(FDA)は、大麦および大麦を 含んでいる食品に対して、冠状心疾患(CHD)の危険を 減らすというヘルスクレームを正式に認めている。

日本では大麦の摂食方法として麦ご飯がよく知ら れているが、年間800万トン消費されているうちの 主食用は2万トン程度となっている。残りは主にビ ールなどの醸造に用いられている。九州地域におい ては、大麦麹をつかった麦味噌を伝統的に製造して きた背景があり、現在でも麹歩合の高い比較的甘い 麦味噌が好まれている。

甘酒は、普通白米を原料として、これに米麹を作 用させてつくる。酒と呼ぶよりはむしろ飴に似て、 米も糯、粳ともに用いられるが、その他に昔は粟、 きび、または、いも類も使われていたことがある<sup>1)</sup>。

大麦で甘酒を調製すれば、大麦に生育した麹菌の 生産する酵素による糖化で消化吸収しやすくなり、 子供から高齢者まで摂取容易な食品となる。また、 大麦に含まれる食物繊維 $\beta$ -グルカンを分解する酵 素活性の高い麹菌<sup>2)</sup>を用いれば、 $\beta$ -グルカン分解物 が多く生成する。 $\beta$ -グルカン分解物には胃潰瘍緩和 効果<sup>3)</sup>、腸内で常在乳酸菌の栄養源となるプレバイ オティクス<sup>4)</sup>などの機能性が報告されている。

そこで、本研究では、大麦を利用した甘酒の製造 について、大麦麹の酵素活性、糖化の温度・時間を 検討した。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 大麦麹の調製と酵素活性比較

大麦 100 g はよく洗い、水に 5 分間浸漬した後、水 切りを 40 分間行った。水切りした大麦は 20 分間蒸 し器で蒸し、よく冷ましてから麹菌をそれぞれ胞子 数として 1.0×10<sup>5</sup> 個/gとなるように植菌した。培 養は 32℃のインキュベーターで 40 時間行った。 麹菌は市販甘酒用麹菌 C 株(株式会社菱六)(以降 C と記載。)と、以前、松田らによって選定された No. 12 株(以降 No. 12 と記載)と No. 15 株(以降 No. 15 と記 載)<sup>2</sup>を用いた。

得られた大麦麹の糖化力については糖化力測定キット(キッコーマン株式会社)、 $\beta$ -グルカナーゼ活性については MALT BETA-GLUCANASE ASSAY KIT AZO-BARLEY GLUCAN METHOD (Megazyme)、 $\beta$ -グルカンについては MIXED LINKAGE BETA-GLUCAN ASSAY KIT (McCLEARY METHOD) (Megazyme)をそれぞれ用いて測定を行った。

#### 2.2 糖化温度と時間の検討

作成した大麦麹約 30gに対して、あらかじめ 40、50、 60℃に温めておいた 60ml の純水を加えて恒温槽でイ ンキュベートした。0、1、2、3、4、5、6、24、46 時 間後にサンプルを採取して遠心分離(10,000rpm, 5min.)し、沈殿物を取り除いた。そして、上清につい てはグルコース CII-テスト(和光純薬工業株式会社) でグルコースの定量を行った。

#### 2.3 *β*-グルカン量の変化

作成した甘酒をろ紙(No. 2)で残渣と液部にわけて、 残渣を凍結乾燥した。凍結乾燥した残渣をミキサーで 粉砕し、MIXED LINKAGE BETA-GLUCAN ASSAY KIT (McCLEARY METHOD) (Megazyme)で測定した。コントロ ールとして、麹と蒸し大麦についても凍結乾燥後、同 様に粉砕してグルカン量を定量した。

#### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 大麦麹の酵素活性比較

糖化力は麹菌のもつグルコアミラーゼとα-グル コシダーゼの活性であり、活性が高ければ大麦に主 に含まれるデンプンの分解活性が高いと考えられる。 図1に糖化力の測定結果を示した。No.12が最も高く、 No.15とCの活性はNo.12の半分くらいとなっていた。

 $\beta$ -グルカンは大麦穀粒の細胞壁に主に含まれる多 糖で粘性がある。ビールなどの醸造の際にはフィルタ ーを詰まらせてにごりの原因となり、胚乳に含まれる デンプンの分解を妨げることにもなるためマイナス要 因となる<sup>5,6)</sup>。そのため、ビール醸造の際には大麦を 発芽させることで大麦自身のもつ $\beta$ -グルカン分解酵 素である $\beta$ -グルカナーゼを作用させる。本研究では麹 菌が生成する $\beta$ -グルカナーゼを利用した。

図 2 に $\beta$ -グルカナーゼ活性測定結果と図 3 に $\beta$ -グ ルカン量測定結果を示した。 $\beta$ -グルカナーゼ活性は No. 15 が最も高く、No. 12 は No. 15 の 8 割ほど、C は半 分ほどとなっている。したがって、 $\beta$ -グルカンの量は すでに大麦麹の段階で変化がみられた。No. 15 が最も 低く、No. 12 は No. 15 の 1.5 倍ほど、C は 4 倍ほどとな っている。

No. 12 は糖化力が高く、β-グルカナーゼ活性も高く、 β-グルカン量も下がっていることから、3 種の菌株の 中で甘味が最も高い甘酒となると予想された。

#### 3.2 糖化温度と時間の検討

ー般的な甘酒の糖化は主に、麹菌の生産するグル コアミラーゼとα-グルコシダーゼによるデンプン の分解によって起こる。本研究で用いた大麦には細 胞壁成分としてβ-グルカンも全体の成分の 10%程 度含まれる。そのため、グルコアミラーゼとα-グル コシダーゼによって細胞中に含まれるデンプンの分 解を効率よく進めるためには、β-グルカナーゼによ るβ-グルカン分解も必要な要素となる。よって、3種 の酵素反応によってグルコースが多く生成する温度と 時間を把握することが必要となる。

図4にNo.12の各温度でのグルコース生成量の経 時変化を示した。No.12は40℃よりも50℃と60℃で 経時的なグルコース濃度は高まっている。グルコー ス濃度はすべての温度で、6時間程度で定常に達し ている。

図5にNo.15の各温度でのグルコース生成量の経時変化を示した。No.15は40℃よりも50℃と60℃で経時的なグルコースの生成濃度は高まっているが、46時間後ではすべての温度で濃度は同等となっている。すべての温度で46時間後までグルコースの濃



図1 大麦麹の糖化力測定結果

12 は No. 12 株、15 は No. 15 株、C は市販甘酒用麹 菌 C 株、1 分間に 1 µ mol のグルコースを生成する 酵素活性を 1 unit とする。



 図2 大麦麹のβ-グルカナーゼ活性測定結果
 12はNo.12株、15はNo.15株、Cは市販甘酒用麹 菌C株、1分間に1μmolのグルコースを生成する酵 素活性を1unitとする。





度がゆるやかな上昇を続けている。

図6に市販株Cの各温度でのグルコース生成量の 経時変化を示した。Cはすべての温度でほぼ同じよ うにグルコース濃度の上昇がみられ、46時間後まで グルコースの濃度がゆるやかな上昇を続けている。

46 時間後の最終的なグルコース濃度を比較する と、市販株 C が最も高くなった。ついで、No. 12、No. 15 となっている。

一般的に、米麹のみで甘酒を仕込む場合、55~60℃ で1~2時間の糖化を行うことを考慮すると、より短 い時間で多くの糖を得ることが重要となる。No.12 は50、60℃で6時間後において、46時間後の8割程 度のグルコースが生成していた。また、市販の清涼 飲料水と同等の100 mg/m1程度のグルコースの生成 がみられたことからもNo.12は甘酒造りに適した麹 菌と思われる。

#### 3.3 β-グルカン量の変化

各糖化温度でのβ-グルカナーゼによるβ-グルカン 分解を比較するために、図7~9にNo.12、No.15、市 販株 C の原料大麦から大麦麹、各糖化温度で46時間処 理後の各β-グルカン量測定結果を示した。No. 12 につ いては(図7)大麦麹の時点でグルカン量は原料の半分 ほどになっており、麹作成の段階でグルカナーゼが働 いたものと考えられる。加熱処理したものに関しては、 40℃から温度があがるにつれてグルカン量は増えてお り、No.12のグルカナーゼは40℃でもっとも活性が高 いと予測される。No. 15 については(図8)、大麦麹の 時点でグルカン量は原料の3分の1ほどになっており、 麹作成の段階でかなりのグルカナーゼが働いているも のと考えられる。加熱処理したものに関しては、40℃ と 60℃でグルカン量は 1%程度となっており、No15 の グルカナーゼは40℃から60℃ではだいたい同じくら いの活性をもつと考えられる。

Cについては(図9)、大麦麹の時点でグルカン量は 原料の8割ほどの8%となっており、麹作成の段階で 多少グルカナーゼが働いたものと考えられる。加熱処 理したものに関しては、40℃から温度があがるにつれ てグルカン量は減っており、Cのもつグルカナーゼは 60℃でもっとも活性が高いと予測される。

通常の甘酒用の麹菌は米を原料に製造するため、グ ルコアミラーゼとα-グルコシダーゼの活性が高い ことが求められるが、大麦を原料に用いる今回のよ うな場合はβ-グルカナーゼの活性についても高い 必要がある。もっともグルカナーゼ活性の高かった No.15 において、40℃で加熱後はβ-グルカン量が 1%程度となり、3 菌株のうちでもっともグルカン量



図4 各温度によるグルコース生成量の経時変化 (No. 12 株)

温度条件は、40℃(◆)、50℃(■)、60℃(▲)





温度条件は、40℃(◆)、50℃(■)、60℃(▲)



図 6 各温度によるグルコース生成量の経時変化 (市販株 C) 温度条件は、40℃(◆)、50℃(■)、60℃(▲)





の各β-グルカン量





が低くなった。ついで、グルカナーゼ活性が高かった No. 12 においても温度によってはグルカン量が 1%程 度となった。グルカナーゼ活性が No. 15 の 2 分の 1 程 度であった C についてはグルカン量が 4~5%となった。 いずれの菌株も、グルカナーゼ活性を反映して、グル カナーゼ活性の高い菌株はグルカン量が 1%程度と低 くなり、グルカナーゼ活性の低い菌株はグルカン量が 4 から 5%程度となった。

No. 12 については大麦麹でみられた $\beta - グルカナー$ ゼ活性や残存する $\beta - グルカン$ 量から察することがで きるように大麦細胞壁に含まれる $\beta - グルカンを十分$ 





に分解できたと考えられる。そのため、胚乳に含まれ るデンプンをグルコアミラーゼとα-グルコシダーゼ が分解しやすい状態となり、6時間程度でも図4にみ られるようなグルコースの生成がみられたものと考え られる。

#### 4. 要約

主要作物の一つであり、日本人の健康維持に役立つと期待される大麦を用いて甘酒の製造加工を検討した。

- 大麦麹を作成した結果、糖化力及びβ-グルカナ ーゼ活性、β-グルカン量が麹菌 No. 12 株、No. 15 株で市販甘酒用麹菌 C株よりも高い値を示した。
- 2) 甘酒の糖化温度と時間をグルコース生成量で検 討した結果、No. 12 株は 50、60℃で 6 時間後に おいて 100 mg/ml を超えるグルコースの生成が みられ、甘酒造りに適した麹菌といえる。
- グルカナーゼ活性の高かった No. 15 株において、 40℃、46 時間処理後はβ-グルカン量が1%程度 となり、3 菌株のうちでもっともグルカン量が 低くなった。ついで、グルカナーゼ活性が高か った No. 12 株においても 40、50℃でグルカン量 が1%程度となった。
- 4) No. 12株は大麦細胞壁に含まれるβ-グルカンを 十分にβ-グルカナーゼで分解でき、細胞内のデ ンプンをグルコアミラーゼとα-グルコシダー ゼが分解しやすい状態となり、6時間程度でも 高いグルコースの生成がみられたものと考えら れる。

#### 文献

- 1) 村上英也, 麹学, 東京, 財団法人日本醸造協会, p443-448, 1986
- 2) 松田茂樹,湯之上雅子,渕上智広, Aspergillus oryzae
   F0 7410 で製麹した麦麹味噌のβ-グルカナーゼの精製
   と性質,日本食品保蔵科学学会誌,29,p263-267,2003
- M. Yoshizawa, K. Yokoyama, Y. Nakano, H. Nakamura, Prospective Effects of Barley and Its Hydrolysates on Gastric Stress Ulcer in Rats, YAKUGAKU ZASSHI, 124, p571-575, 2004
- J. Snart, R. Bibiloni, T. Grayson et. al., Supplementation of the Diet with High-Viscosity Beta-Glucan Results in Enrichment for Lactobacilli in Rat Cecum, Appl. Environ. Microbiol., 72, p1925-1931, 2006
- 5) K. Keegstra, J. Walton,  $\beta$ -Glucans-Brewer's Bane, Dietician's Delight, Science, 311, p1872-1873, 2006
- 6)加藤常夫,石川直幸,大塚勝,徳江紀子,オオム ギにおけるβ-グルカン及びβ-グルカナーゼの環 境変動と選抜効率,栃木農研,43, p127-138, 1995

# 伝統的加工食品の機能性解明に関する研究

#### 湯之上雅子・松田茂樹

微生物応用部

Effect of *Aspergillus oryzae* inoculation to Tofu material for the nutrition components in Tofu-no-misozuke

#### Masako YUNOUE and Shigeki MATSUDA

豆腐に麹菌を接種して、または、そのまま(対照)25℃のインキュベーターで40時間脱水乾燥した後、もろみに90日間漬け込んで豆腐のみそ漬けを調製した。乾燥後、麹菌を接種した豆腐の純タンパク質含量は減少したが、水溶性窒素、4%トリクロロ酢酸可溶性窒素、75%エチルアルコール可溶性窒素の総窒素に対する割合は増加した。豆腐の漬け込み工程では、これらの成分の値は30日以降、ほぼー定の値になった。麹菌を接種した豆腐の純タンパク質含量は接種しない豆腐より低い値であり、水溶性窒素、4%トリクロロ酢酸可溶性窒素、75%エチルアルコール可溶性窒素の総窒素に対する割合は対照より高かった。機能性成分のポリアミンの中でプトレスシン、スペルミジン、スペルミンがヒトの重要なポリアミンであるとされており、麹菌を接種した豆腐のみそ漬けには対照区より多く含まれていた。

#### 1. はじめに

熊本県産の伝統的加工食品の一品に「豆腐のみそ漬 け」が挙げられる。この「豆腐のみそ漬け」は、1200 年頃に熊本県球磨郡五木村で平家の落武者によって、 保存食として利用されたことが発端とされている。

「豆腐のみそ漬け」は通常木綿豆腐を水切りし、乾燥工程を経るなどした後、みりんや調味料を添加したみそに2~3ヶ月間漬け込んで製造することにより、みそに含まれる微生物酵素の働きで熟成され、まろやかな味とチーズに似た食感が得られるものである。

沖縄県の「豆腐よう」も豆腐を乾燥し、麹と泡盛を 含む漬け汁(もろみ)に漬け込んで熟成させ製造される が、その乾燥工程で微生物を用いることにより熟成期 間の短縮が図られている<sup>1,2)</sup>。

また、中国の「乳腐」は豆腐の表面にカビを繁殖さ せてカビ、の菌糸で十分に豆腐の表面を覆った後、酒や みそあるいは醤油などのもろみに漬け込んで熟成させ たものである。熟成が進むと豆腐の組織がなめらかで ねっとりした状態になり、チーズのような食感と風味 が得られる<sup>3</sup>とされている。

今回、「豆腐のみそ漬け」の乾燥工程でも、微生物(麹 菌)を用い、熟成期間の短縮を図り麹菌やみそ中の酵母 によりタンパク質の分解を促進し、機能性成分を醸成 することについて検討した。麹菌はみそや醤油に通常 用いられているものを使用した。

機能性成分としては、キノコ類や大豆、チーズやヨ ーグルト、納豆などの発酵食品に含まれ、抗動脈硬化 や抗加齢の効果が高いとされるポリアミン<sup>4)</sup>について 検討した。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 製造工程

豆腐のみそ漬けは、製造工程(図1)に従って、豆腐に 麹菌を接種して、または、そのまま(対照)乾燥した後、 もろみに漬け込んで調製した。



図1 豆腐みそ漬け製造工程

#### 2.1.1 原料豆腐の調製

実験に供する豆腐は、乾燥試験(前発酵)では国産大 豆を使用して豆乳を調製し、凝固剤としてにがりと硫 酸カルシウムを混合して加え、家庭用豆腐製造器で調 製した。また、みそ漬け試験では、市販木綿豆腐を電 子レンジで水切りして用いた。

#### 2.1.2 麹菌胞子の調製

24 種類の麹菌(Asperguillus oryzae 14株、 Asperguillus sojae6株、市販種麹菌4株)を、ポテト デキストロース寒天培地で胞子が十分生育するまで 30℃のインキュベーターで培養し、胞子を無菌的に収 集した。

#### 2.1.3 豆腐の乾燥試験(乾燥試験)

水切りした豆腐を3cm角に切り、24種類の麹菌をそれぞれ減菌生理食塩水に懸濁したものを接種し、25℃のインキュベーターで60~65時間乾燥した。

#### 2.1.4 もろみへの漬け込み

みそ漬け用のもろみは、表1に示したI~Vの漬け 床を米麦合わせ味噌と県産の赤酒で調製し、麹菌(胞 子)を接種して乾燥した豆腐を漬け込み、冷蔵庫(5℃) に保存し15日~90日で経日変化を調べた。

#### 表 1 漬け床の組成

No.	みそ(g)	赤酒(ml)
Ι	300	300
П	200	400
Ш	150	450
IV	400	200
V	450	150

#### 2.2 分析試料の調製

乾燥試験の試料は、0、16、24、32、40、48、64 時間 で経時的にサンプリングし、凍結乾燥した後粉砕した。 みそ漬けの試料は、0、15、30、60、90 日間で経日的 にサンプリングし冷蔵保存した。

#### 2.3 分析

#### 2.3.1 水分、pH

水分:凍結乾燥しない試料をハイゼックスフィルム 袋に秤取し、70℃で5時間減圧乾燥した。

pH:凍結乾燥しない試料を10g 秤取し、水40ml を加 えてpHメーターで測定した。

#### 2.3.2 窒素成分

(1) 総窒素

試料中の総窒素量はケルダール窒素分析装置(フォ スジャパン製)で測定した。

(2) 純タンパク態窒素

「改訂食品分析ハンドブック」<sup>5</sup>に準じて行い、トリ クロロ酢酸(TCA)沈澱区分を総窒素と同様に測定した。 (3)水溶性窒素、TCA可溶性窒素、75%アルコール可溶 性窒素

安田らの方法<sup>6</sup>に準じて行い、タンパク質水溶化率、 非タンパク(ペプチド)態窒素 TCA 可溶化率、非タンパ ク(ペプチド)態窒素 75%アルコール可溶化率を計算に より求めた。

#### 2.3.3 ポリアミン

「新・食品分析法〔Ⅱ〕」"に準じて行った。

(1) 抽出及び蛍光誘導体化

試料 10g を約7%塩酸 50ml で抽出し、3000rpm、10 分間遠心分離し、No. 5C のろ紙でろ過した。このろ液を 40%Na0H で中和し、酢酸緩衝液を加え、イオン交換樹 脂アンバーライト CG-50 (Type I、100~200 メッシュ) を充填したカラムで前処理を行った。前処理の溶出液 を1%ダンシルクロライド・アセトン溶液でダンシルク ロライド化した後、トルエンに移し、トルエンを50℃ 以下の減圧濃縮で除き、残さをアセトニトリルで溶か し、HPLC で分析した。

(2) HPLC の条件

装置:高速液体クロマトグラフ1580(日本分光㈱)

カラム:Lichrospher100RP-18(e)5µm(関東化学(株))

移動相:アセトニトリル:水(60:40)(A)

アセトニトリル : 水(80:20)(B)

プログラム:0~10min:A100%

10.1~25min:B100%

25.1~40min : A100%

- 流速:1.3m1/min
- 検出器: 蛍光検出器(Ex325nm、Em525nm)

内部標準:1,6-ジアミノヘキサン二塩酸塩

#### 2.4 市販品の分析

市販されている豆腐のみそ漬け9点について、2.3 により分析を行った。

#### 3.実験結果および考察

#### 3.1 麹菌の選抜

24 種類の麹菌を用いて行った乾燥試験の結果を表2 に示した。

この中では、No. 24(*Aspergillus sojae* IF032074)が タンパク質水溶化率、TCA 可溶化率、75%アルコール可 溶化率の全てにおいて最も高い値を示したため、この 後の試験には麹菌 No. 24 を使用した。 表2 豆腐乾燥試験結果

麹菌	タンパク質	非タンパク態	非タンパク態
No.	水溶化率(%)	窒素(TCA)(%)	窒素(Alc)(%)
0	5.2	4.0	3.1
1	9.4	8.1	5.7
2	12.3	10.5	6.4
3	6.6	5.9	4.3
4	8.4	7.5	4.7
5	4.3	3.5	2.1
6	3.9	3. 3	2.3
7	5.4	4.5	3.7
8	4.9	3.8	3.0
9	5.7	5.0	4.1
10	7.1	6.8	4.9
11	6.0	5.2	4.2
12	5.8	5.2	4.1
13	9.6	8.6	6.4
14	6.1	4.8	3. 7
15	6.7	6.3	4.3
16	5.8	5.2	3.4
17	4.7	4.1	2.6
18	4.2	3.5	2.2
19	6.8	5.1	3.1
20	5.2	4.1	2.5
21	12.4	11.4	4.8
22	11.2	10.1	4.0
23	7.9	7.6	5.2
24	14.3	13.7	10.5

#### 3.2 乾燥工程(前発酵)における経時変化

麹菌 No. 24 を接種した豆腐と対照として麹菌を接種 しない豆腐をそれぞれ 25℃のインキュベーターで 64 時間乾燥した。

0、16、24、32、40、48、64 時間でサンプリングし、 分析を行った結果を図2に示した。

水分は麹菌使用区と対照区でほとんど一致した経時 変化を示し、40時間後に50.0%まで、64時間後には 40.0%まで減少した。

pHは、麹菌使用区は32時間後まで徐々に低下し、40時間後に上昇したが、対照区は48時間後に上昇した。 麹菌使用区ではpHの変化は小さかった。

総窒素は48時間後にどちらも約9.0%から約6.5% まで低下した。



図2 豆腐乾燥試験結果(麹菌N0.24)

純タンパク質、タンパク質水溶化率、TCA 可溶化率、 75%アルコール可溶化率は40時間経過で麹菌使用区は 急激に変化した。即ち純タンパク質が8.6%から6.2% に減少し、タンパク質水溶化率、TCA 可溶化率、75%ア ルコール可溶化率がそれぞれ10.4%、9.1%、6.1%に 上昇したのに対し、対照区の変化は6.6%、4.3%、2.2% と小さかった。麹菌使用区では、麹菌によりタンパク 質が分解され、水溶性のアミノ酸やペプチドなどに変 化したものと考えられる<sup>2</sup>。

ポリアミンについては、40時間後の麹菌使用区と対 照区で測定した結果を表3に示した。麹菌使用区はプ トレスシン(Put)、カダベリン(Cud)、チラミン(Tyr)が 対照区に比べて低い値であったが、スペルミジン(Spd) とスペルミン(Spm)は高い値を示した。

#### 表3 40時間乾燥後のポリアミン含量 (mg/100g)

		-		0.		
試験区	プトレスシン	カタ゛ヘ゛リン	チラミン	スペルミジン	スペルミン	
1	2.69	2.39	0.18	2.41	1.36	
2	5.57	4.79	1.53	0.45	0.74	
1. 摔营信田	<del>x</del>					

2:麹菌未使用区

#### 3.3 みそ漬け工程での経日変化

麹菌 No. 24 を接種して乾燥した豆腐と対照区の豆腐約 250g を漬け床 600g に漬け込み、経日的にサンプリングし、分析を行った結果を図 3、表4 に示した。

水分、塩分、総窒素、純タンパク態窒素、水溶性窒 素、TCA 可溶性窒素、75%アルコール可溶性窒素は30 日以降一定の値となった。

水分は、初発60~70%のものが30日後には50%台 になり、塩分は漬け床それぞれで1~5%台となった。 みその割合が多いIVとVの漬け床では、塩分が5~6% で、タンパク質水溶化率、TCA可溶化率、75%アルコー ル可溶化率が、麹菌使用区と対照区でほとんど差がな かった。これはみそに含まれる麹菌や酵母などの微生 物が多いため、乾燥工程で使用した麹菌の酵素の効果 が目立たなかったものと思われる。他方、みその割合 が少ないI~IIでは麹菌使用区と対照区でタンパク質 の可溶化率の差が大きかった。麹菌使用区では麹菌の 酵素によりタンパク質の分解が促進され、可溶性のア ミノ酸やペプチドが増加したと考えられる。

食味の観点から塩分が高いものは敬遠されがちであ る。みその割合が最も少ないIIIに漬けた豆腐の塩分は 約1.7%であったが、市販品の分析結果で最も低いもの の1.8%より低かったので、食味の点で有利である。ま た、漬け床IIIでは塩分は低いが、赤酒の割合が多いた めアルコール分が約9.4%と多く静菌効果も高いと考 えられる。



図3 浸漬中のタンパク質水溶化率の変化

タンパク質 水溶化率(%) 非タンパク態 窒素(TCA)(%) 非タンパク態 窒素(A1c)(%) 塩分(%) 漬け床 麹菌使用 麹菌使用 対照 麹菌使用 対照 麹菌使用 対照 対照 Ι 3.5 3.4 40.3 30.7 37.9 29.3 31.8 24.5 Π 2.3 2.4 31.1 26.4 28.6 24.6 23.5 20.7 Ш 1.7 1.733.1 23.231.1 21.6 23.5 17.6 IV 5.0 4.6 38.237.3 35.4 35.130.4 31.3

41.2 39.2

表4 みそ漬け30日後の塩分及び窒素成分

V

5.6

5.5

ヒトの代表的なポリアミンとされる Put、Spd、Spm の 30 日経過後の結果を表 5 に、高速液体クロマトグラ ムを図 4 に示した。漬け床 I ~Vで麹菌使用区が対照 区と比較して高い値となった。

40.2 37.2

34.4

32.6

表5 みそ漬け30日経過後のポリアミン(mg/100g)

津い古	プトレ	スシン	スペル	ミジン	スペル	レミン
頂け床	麹菌使用	対照	麹菌使用	対照	麹菌使用	対照
Ι	13.06	2.66	0.34	0.19	0.18	0.16
П	9.55	4.51	0.32	0.20	0.10	0.08
Ш	12.20	2.46	0.31	0.20	0.09	0.04
IV	7.55	4.92	0.50	0.21	0.15	0.02
V	10.25	4.91	0.49	0.28	0.05	0.14



また、漬け床IIIの麹菌使用区でのPut、Spd、Spmの 変化を図5に示したが、Put が低下傾向と逆にSpd、Spm は増加傾向であった。Put からSpd が合成され、Spd か らSpm が合成される<sup>4</sup>こととの一致を示した。



#### 4. おわりに

「豆腐みそ漬け」の製造工程改善のために,乾燥工 程(前発酵)で麹菌を用い、みそ漬け工程では県産の 「赤酒」を漬け床に用いて試作を行い、乾燥過程と熟 成過程における成分、窒素成分、機能性成分としてポ

- 9 -

リアミンの経時変化について検討した。

結果は以下のとおり。

(1) 豆腐の乾燥試験を行い、24 種類の麹菌のうち、タンパク質の可溶化率の高いNo. 24(Aspergillus sojae IF032074)を選抜した。

(2) 麹菌 No. 24 を用いて乾燥試験を行い、経時変化に ついて検討した結果、麹菌使用区でタンパク質水溶化 率、TCA 可溶化率、75%アルコール可溶化率が増加傾向 を、純タンパク質が減少傾向を示した。このことから 麹菌を乾燥工程で用いることにより、タンパク質の分 解が促進され、可溶性のアミノ酸やペプチドが増加し たことが分かった。麹菌使用区では乾燥 40 時間後のポ リアミンの Put は少なく、Spd と Spm が対照区より多か った。

(3) 米麦合わせみそと赤酒で調製した漬け床に乾燥豆 腐を漬け込み経日変化について検討した結果、漬け込 み 30 日で平衡状態となった。ポリアミンの Put、Spd、 Spm は麹菌使用区で高い値で経過した。

(4) 漬け床Ⅲ(みそ:赤酒=150g:450ml)に漬け込んだ 豆腐の塩分は約1.7%で市販品と比較して最も低かった。

#### 文 献

 1) 安田正昭:とうふよう製造に関する研究-製造秘伝の科学 的解析と技術展開-,日食工誌,<u>37</u>,403~409(1990)

2) 安田正昭・坂口真樹・音成洋充・奥浜真時・金城さきえ・ 本郷富士弥・当山清善:豆腐乾燥工程における微生物のはた す役割,日食工誌,39,870~877(1992)

3) 渡辺篤二・海老根英雄・太田輝夫:大豆食品(光琳,東京), p196(1971)

 4) 早田邦康:ポリアミン "長寿へのキーワード", 食の科学, 309, 40~49(2003)

5) 小原哲二郎・鈴木隆雄・岩尾裕之監修: 改訂食品分析ハン ドブック(建帛舎,東京), p44(1982)

6) 安田正昭・松本哲也・坂口真樹・小波本直忠: Monascus 属菌を用いたとうふようの熟成過程における化学成分の変 化,日食工誌,40,331~338(1993)

7)日本食品科学工学会・食品分析研究会共同編纂:新・食品 分析法〔Ⅱ〕(光琳,東京),p615~618(2006)

# 柑橘廃糖蜜(ジュノール)を利用したバイオエタノールの製造に関する研究

# 松田茂樹\*·斎田佳菜子\*·畑田晋吾\*\*·上田一富\*\*·西祐一郎\*\*·水永欽二\*\*

#### \* 微生物応用部、\*\*熊本県果実農業協同組合連合会事業本部

#### Development of Bio-ethanol from Citrus Morasses

### Shigeki MATSUDA<sup>\*</sup>, Kanako SAITA<sup>\*</sup>, Shingo HATADA<sup>\*\*</sup>, Kazutomi UEDA<sup>\*\*</sup>, Yuichirou NISHI<sup>\*\*</sup>and Kinji MIZUNAGA<sup>\*\*</sup>

柑橘類のジュース圧搾粕から得られるジュノール(廃糖蜜)を有効利用し、バイオエタノールを生産することを目的に試験を行った。ジュノールを効率的にエタノール化するための新規酵母の取得及びその発酵条件等について検討を行った。市販酵母からエタノール生産能力に優れた株をコントロール株として選別し、ジュノール含まれる硝酸イオンの影響を把握するため、硝酸添加寒 天培地での生育試験を行なったところ、硝酸イオン生育阻害が確認された。このため、効率的にエタノール発酵を行うには硝酸耐 性を持った酵母が必要であると考えられた。そこで、ジュノール及び果皮残渣から野生酵母を分離取得し、その中から、硝酸耐性 に優れ、コントロール株と同等のエタノール生産能力を備えた酵母 (*Trulaspora* 属)を選別した。この野生酵母の発酵条件に ついて調査を行い、スケールアップ試験を行った結果、順調に発酵し発酵効率は約72.8%であった。さらに発酵効率を上げるた めに硝酸添加培地で耐性を高めた酵母を用いることでジュノールの特性に対応したエタノール発酵が可能になった。

#### 1. はじめに

熊本県においては、加工用原料としてみかん・中 晩柑約12,000 レン/年が搾汁され、約3,000 レン強/年 の柑橘搾汁残渣が生じている。この柑橘搾汁残渣の 圧搾により得られるジュノールは約300 レン強/年に 上っており、成分的に糖分を含有しているため、バ イオマス資源として利用と考えられる<sup>1)</sup>。

このため、熊本県果実連と共同でジュノールの有 効利用について研究を行い、効率的にエタノール化 するための新規酵母の取得及びその発酵条件等につ いて検討を行った。発酵原料であるジュノールの特 性を把握するとともに発酵適性の高い酵母を選抜す るために酵母のスクリーングを行いバイオエタノー ル生産の基礎的試験を行った。

#### 2. 実験

#### 2.1 エタノール発酵試験に用いた酵母

#### 2.1.1 市販酵母による発酵性の検討

(1) コントロール株の選定

微生物分譲機関からジュノールに適していると考 えられた糖蜜及び発酵糖蜜由来の酵母11株を購入 し、ジュノールを培地として発酵試験を行なった。 NBRC224及びNBRC345の2株がエタノール生産能力 に優れていたため、コントロール株として選別した。

(2)ジュノールの硝酸濃度測定 培地として使用するジュノール原液には硝酸添加を 行っており、硝酸イオンは酵母の生育に影響を与え ると考えられるため酵素法にて硝酸イオン濃度を測 定した。

#### 2.1.2 野生酵母の取得と発酵性の検討

野生酵母の中から硝酸耐性とジュノールのエタノール 発酵に適した酵母を取得するため、果皮残渣から8株、 ジュノールから8株の野生酵母を分離し、エタノー ル発酵性を調べた。計酵母16株の中からコントロー ル株と同等のエタノール生産能力及び高い硝酸耐性 を備えた野生酵母の取得を目的とした。

#### 2.2 発酵条件の検討

#### 2.2.1 野生酵母による発酵試験

果皮残渣から得られた野生酵母について、最適な 発酵条件の検討を行った。試験はBx 20°、温度(29 ~35℃)、pH 無調整 (pH3.6~4.0)の条件において、 順調にエタノール発酵が行えることを指標とした。 またジュノール中の糖分を 70%以上消費できるこ とも基準とした。

#### 2.2.2 スケールアップ試験

果皮残渣から得られた野生酵母について、最もエ タノール生産のよかった菌株を用いて容量 10L での スケールアップ試験を行い、エタノールの生産歩留 まりを計測した。スケールアップ試験の条件を図1 に示す。

図1 ジュノールを用いたエタノール発酵

#### 3. 結果及び考察

#### 3.1.1 市販酵母による発酵性の検討

(1) コントロール株の選定

市販酵母11株を用いてジュノールを培地として 発酵試験を行なった結果を表1に示す。NBRC224及 びNBRC345の2株がエタノール生産能力に優れてい たため、コントロール株として選別した。(表1)

表1 各種酵母のエタノール生産性

試験酵母	エタノール生産量 (%)※
NBRC 216	4.91
NBRC 224	6.22
NBRC 342	2.34
NBRC 343	2.22
NBRC 344	2.27
NBRC 345	6.15
NBRC 347	1.45
NBRC 348	1.12
NBRC 349	1.28
NBRC 365	2.20
NBRC 1955	2.28

※エタノール生産量は 20°Bx ジュノール対比

発酵条件;

使用酵母:市販酵母11株
使用培地:20°Bx ジュノール液
培地量:100m1
培養温度:30(℃)
培養時間:7日間
培養方法:静置培養

(2) ジュノールの硝酸濃度測定

また、ジュノール中の硝酸イオンは酵母の生育に 影響を与えると考えられるため硝酸イオン濃度を測 定した結果、ジュノール原液(Bx 65°)には約 1300ppm含まれていた。このため、市販酵母につい て、ル<sup>\*</sup>・酵母用寒天培地及び硝酸添加寒天培地(硝 酸イオン濃 600ppm)を用いて生育試験を行なったと ころ、硝酸添加寒天培地の生菌数が減少しており、 硝酸イオンよる生育阻害が確認された。(表 2)

#### 表2 酵母の生育に及ぼす硝酸の影響

試験酵母	カビ・酵母用 寒天培地 (CFU/ml)	硝酸添加 寒天培地 (CFU/m1)
NBRC 216	152	46
N B R C 2 2 4	168	53
NBRC 342	177	35
N B R C 3 4 3	152	24
N B R C 3 4 4	161	21
NBRC 345	173	37
N B R C 3 4 7	168	2
N B R C 3 4 8	155	2
N B R C 3 4 9	172	2
NBRC 365	152	4
NBRC 1955	172	45

また、コントロール株を用いて、硝酸イオン濃度 の違いが発酵速度に及ぼす影響について検討したと ころ、酵母2株共に硝酸イオン濃度0~400ppmまで は発酵速度の低下はほとんど見られなかったが、 800ppm以上では低下する傾向が見られた。(表3)

これらのことより、硝酸イオンはコントロール株 に対して生育阻害を及ばすため、硝酸耐性を備えた 酵母を使用し生存率を高めることで、効率的にエタ ノール生産ができると考えられた。

表3 酵母の生育に及ぼす硝酸の濃度

試験酵母	0 ppm	400 ppm	800 ppm	1200 ppm	1600 ppm	2000 ppm
N B R C 2 2 4	0.066	0.065	0.042	0.032	0.026	0.021
N B R C 3 4 5	0.058	0.054	0.035	0.016	0.014	0.014

使用培地:硝酸添加液体培地(ダルコース 12.8% [20° Bx ジュノール液と同等の糖濃度]、ポリペプトン 2%、酵母エキス 1%、硝酸カリウムを用いて硝酸イオ ン濃度 0~2000ppm に調整)

#### 3.1.2 野生酵母の取得と菌種の同定

野生酵母の中から硝酸耐性とジュノールのエタノール 発酵に適した酵母を取得するため、果皮残渣とジュノ ールから16株を分離し、エタノール発酵性を調べた。 この結果コントロール株と同等のエタノール生産能 力及び高い硝酸耐性を備えた野生酵母1株(果皮残 渣由来⑦を選別した。(表4)

また、この野生酵母について、同定試験を行なった ところ、*Trulaspora*属と判定された。この属に分類 される有用酵母には、エタノール生産能力を有する グループ、エステル類、フェノール類を生産するグ ループ等が知られている。

試験酵母		エタノール 濃度(%)
コントロール株	NBRC 224	6.26
	NBRC 345	6.13
	果皮残渣①	0.25
	2	0.34
	3	0.86
	1	1.04
	5	0.83
	6	3.21
	$\bigcirc$	6.22
	8	2.13
野生酵母	ジュノール由来 ①	0.80
	2	1.22
	3	0.97
	1	0.32
	5	2.22
	6	1.21
	$\overline{O}$	2.22
	8	0.83

表4 分離酵母のエタノール生産能力

#### 3.2 発酵条件の検討

#### 3.2.1 野生酵母による発酵試験

果皮残渣から得られた野生酵母について、最適な 発酵条件の検討を行った。その結果、20°Bx、29 ~35(℃)、pH 無調整(pH3.6~4.0)の条件におい て、順調にエタノール発酵は推移しジュノール中の 糖分を 90%以上消費できることを確認した(表 5) 表5 酵母の生育に及ぼす硝酸の影響

			В	x		
分忻項日	10	20	30	40	50	60
残糖濃度 (%)	0.2	0.7	10.3	25.4	31.9	38.3
糖消費率 (%)	96.9	94.7	46.7	0.7	0.4	0.2

#### 3.2.2 スケールアップ試験

果皮残渣から得られた野生酵母について、容量 10L でのスケールアップ試験を行った。エタノール の生産歩留まりは(実測値)は約 15.5%(65° Bx ジ ュノール原液に対して)であった。(表 6)

また、エタノールの歩留り(理論値)は約21.3% (65°Bx ジュノール原液に対して)であることか ら発酵効率は約72.8%([実測値/理論値]×100) であった。発酵効率については、一般的に効率のよ い酵母の場合85~90%程度であるため本酵母につ いては改善の余地があると考えられた<sup>2)</sup>。即ち酵母 の硝酸耐性やエタノール生産能力の強化を行うこと で改善できると考えられた。

表6 スケールアップ試験における発酵経過

分析項目	0 時間後	24 時間後	48 時間後	72 時間後	96 時間後	120 時間後	144 時間後	168 時間後
残糖濃度(%)	12.80	11.80	9.36	6.80	4.80	2.64	1.00	0.56
糖消費率(%)	0	7.8	26.9	46.9	62.5	79.4	92.2	95.6
※エタノール濃度(%)	0	0.50	1.72	3.11	4.20	5.08	5.90	6.12

※エタノール濃度は 20°Bx ジュノール液の重量対

比

発酵条件;使用酵母: *Trulaspora*属(果皮残渣由来) 使用培地:20°Bx ジュノール 培地量:10L 培養温度:32℃ 培養時間:7日間 培養方法:静置培養

#### 文献

- 藤本潔,新たなバイオマス・ニッポン総合戦略,環境研究, No.142, pp13-19, 2006
- 2) 鈴木昌治, 資源循環型社会創造への挑戦, 食農と環境 No.1, pp19-21, 2005

# 阿蘇黄土等のキャラクタリゼーションに関する研究

県内資源の有効利用に関する研究

末永 知子\*、蔵本 厚一\*\*、高水 恵\*\* \*材料開発部、\*\*(株)日本リモナイト

Study of Characterization of Aso Oudo as Constructed of Iron Oxide Tomoko SUENAGA\*, Kouichi KURAMOTO\*\* and Megumi TAKAMIZU\*\*

#### 概要

阿蘇黄土と呼ばれる、ゲータイト(α-Fe00H)鉱物である水酸化酸化鉄の、工業用原材料として利用するための基礎 的性状を把握するために、平面方向と深さ方向の組成分析や水での溶出試験を行った。阿蘇黄土の焼成による組成変 化・比表面積の変化等を調べたるとともに、微細構造を観察した。その結果、組成分析では平面方向では酸化鉄は49 ~72%であり、深さ方向では53~76%であった。変動率が最も大きかった元素は平面・深さ方向ともカルシウムで、 次いで、深さ方向の硫酸イオンであった。比表面積は焼成温度400℃で94m²/gであり、常温の36 m²/gの約2.5倍と 最も大きくなった。更に酸化鉄の一次粒子径は数百 nm レベルで非常に小さく、通常は凝集した形状となっているが、 分散剤を添加することで、微細化できる可能性が示された。

#### 1. はじめに

熊本県中央部に位置する阿蘇地方は、阿蘇山に象徴 されるように 27 万年に爆発した阿蘇山の噴火物に よって特異な環境が形成されている<sup>1)</sup>。その一つが 阿蘇に位置する萱原地区一帯に産出する阿蘇黄土と 呼ばれる、ゲータイト鉱物の水酸化酸化鉄である。 図1a)に阿蘇市阿蘇町狩尾一帯を示し、図1b)に本 研究で採掘した採掘現場の地図を示す。

図1c)は採掘現場近くの写真を示す。図中の湧水 は阿蘇黄土の原料となる鉄イオン等が含まれ、現在 でも阿蘇黄土が生成されている。この一帯は地下水 が湧水となって地上に湧き出し、空気酸化され、湧 水中の鉄イオンや湧水中に存在する鉄バクテリアが、 水酸化鉄となり沈殿し、それが長い期間堆積して形 成されたと考えられている。<sup>2)</sup>

阿蘇黄土を工業的に利用するためには、 原料の キャラクタリゼーションの把握が必要である。阿蘇 黄土の地層は浅く、採掘は露点堀りでの採掘が行わ れ、表土を剥いだ後、深くて5m程度で、概ね2~3 mの深さである。表土を剥いだ後、表面から2~3m 採掘が行われている。そこで、阿蘇黄土の均一化の ために、採掘での平面方向(幅5m 長さ20m)平成 21 年度および平成22 年に採掘予定の平面方向(12 点)、および深さ方向の試料(6点)をサンプリング した。

#### 2. 実験方法

平成21年度採掘場所の試料番号No1~No6および 平成22年度採掘予定箇所の試料番号No7~No12、更 に平成21年度採掘箇所での深さ方向(表土~1.9m) での組成の把握を行った。

サンプリングした試料は自然乾燥させ、60メッシュ のフルイでふるい、木屑を除去し、60メッシュを通 過した粉体を試料とした。

得られた試料は更に微粉砕し、蛍光X線分析(リ



黒ぼく土の上に阿蘇黄土が堆積している。

図1 阿蘇黄土の産出地域の地図および採掘場所

ガク ZSX 型) によって組成分析を、結晶構造は X 線 回折(リガク RINT2400) で行った。阿蘇黄土の水 による溶出陰イオン測定はイオンクロマトグラフ (ダイオニクス社製)によって行った。また、比表面 積は5点B・E・T法(ユアサアイオニクス製 AUTOSORB 1)で測定した。阿蘇黄土粒子の微細構造は SEM(日 立 S-4000) で行った。阿蘇黄土の pH を調べるため に、土壌実験法に準じて、試験を行った。すなわち、 試料 10 g を採取し、100 ml 水溶液に浸した。スタ ーラーで 15 分攪拌し、土壌が沈降した後、1 時間、 2 時間、4 時間、24 時間後、pH を測定した。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 蛍光 X 線および X 線回折での組成分析・構造解 析

表1平面方向・深さ方向の組成分析結果

		平	面方	向						〔単作	立:	重量	%]
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		No 1	No 2	No 3	No 4	No5	No 6	No 7	No 8	No 9	No 1 O	No 1 1	No 1 2
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	00 <sub>2</sub>	21.10	14.60	27.10	14.80	14.20	21.10	18.80	16.40	24.50	13.40	20.20	14.00
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	N			2.02						2.09			
	F	1.37	4.58		3.88	2.94	3.74	2.43	6.49	1.37	2.64		1.38
	Na <sub>2</sub> 0									0.14			
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	WgO	0.11	0.09	0.18		0.07	0.04	0.12	0.07	0.15		0.14	
	Al 203	1.60	1.74	3. 33	0.98	1.23	1.33	1.26	0.78	2.04	0.68	1.76	1. 19
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	SiO <sub>2</sub>	11.20	14.60	13.90	4.73	9.93	4.73	8.73	4.30	11.00	3.72	10.10	6. 80
S0;         2.22         2.63         1.35         3.03         2.22         2.89         3.82         3.29         1.86         1.38         1.55         1.67           C1         -         -         -         0.01         - <td>P205</td> <td>0.49</td> <td>0.83</td> <td>0.22</td> <td>1.00</td> <td>0.44</td> <td>0.87</td> <td>0.52</td> <td>1.63</td> <td>0.49</td> <td>0.57</td> <td>0.39</td> <td>0.38</td>	P205	0.49	0.83	0.22	1.00	0.44	0.87	0.52	1.63	0.49	0.57	0.39	0.38
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	SO3	2.22	2.63	1.35	3.03	2.32	2.89	3.82	3.29	1.86	1.38	1.55	1.67
	CI						0.01						
300         2.09         11.80         1.67         6.68         3.81         4.62         3.14         13.10         1.78         4.62         1.55         3.22           102         0.18         0.08         0.08         0.08         0.02         0.29         0.29         0.29         0.29         0.29         0.29         0.29         0.29         0.07         0.	K20	0.34	0.08	0.44	0.05	0.08	0.04	0.21	0.11	0.38	0.06	0.29	0.07
1i02         0.18         0.23         0.23           who         0.66         0.06         0.06         0.06         0.07         0.07           epdy         58.20         48.20         44.80         64.90         60.50         60.65         0.08         0.08         0.00         0.07         0.07         0.07           epdy         58.20         48.20         44.80         64.90         60.50         60.60         53.70         53.90         72.70         63.60         71.20           synd         0.02	CaO	2.09	11.80	1.67	6.68	3.81	4.62	3.14	13.10	1.78	4.82	1.55	3.22
Hri         0.08         0.09         0.05         0.08         0.11         0.07         0.07         0.07         0.06           Fe_0.2         59.20         48.90         49.20         64.80         64.90         60.50         60.50         53.70         53.90         72.70         63.60         71.20           Sr-0         0.02         0.02         0.03         0.03         0.002         0.002         0.002	TiO <sub>2</sub>	0.19		0.43				0.18		0.20		0.29	
Fe <sub>2</sub> 03         59.20         48.90         49.20         64.80         64.90         60.50         60.60         53.70         53.90         72.70         63.60         71.20           \$YO         0.02         0.02         0.03         0.02         0.02         0.02         0.02	Wh0	0.08	0.08	0.09	0.05	0.08	0.08	0.11	0.07	0.07		0.07	0.06
Sr0 0.02 0.02 0.03 0.02 0.02 0.02 0.00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.20	48.90	49.20	64.80	64.90	60.50	60.60	53.70	53.90	72.70	63.60	71.20
	Sr0	0.02	0.02	0.03					0.02	0.02			0.00

〔単位·重量%〕

	0.5m	0.8m	1. Om	1.3m	1.5m	1.7m	1.9m	
CO2	25.50	21.00	12.67	12.77	11.42	7.64	12.30	
Ν							1.41	
F	0.00	0.00	0.00	1.76	1.81	0.00	6.08	
MgO	0.11	0.07						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.28	2.90	0.72	0.82	1.18	0.16	1.02	
SiO <sub>2</sub>	13.10	9.79	4.93	4.09	10.48	2.43	3.72	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.17	0.42	0.35	0.27	0.09	1.18	
SO3	1.67	1.02	2.45	1.26	2.71	9.49	3.04	
K₂O	0.51	0.18	0.43	0.07	0.51	2.40	0.62	
CaO	1.50	0.97	1.49	5.07	2.41	1.09	10.80	
TiO <sub>2</sub>	0.45	0.18						
MnO	0.09	0.16				0.04	0.06	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.60	63.50	76.89	73.81	69.12	69.85	59.70	
SrO	0.02				0.02		0.03	

蛍光 X線の分析結果を表1に示す。

深さ方向

表中のCO<sub>2</sub>は有機物および炭酸塩濃度を示している。 以上の結果で特にガス吸着に関係する元素である、 鉄の含有量および陰イオンであるF、SO<sub>3</sub>、有機物の CO<sub>2</sub>に着目した変動を表2に示した。

表2 平面・深さ方向の元素の変動

	深さ平均濃度(%)	標準偏差	平面平均濃度(%)	標準偏差
CO2	14.76	6.20	18.35	4.32
F	3.22	2.07	3.08	1.56
SiO2	6.93	3.81	8.65	3.61
SO3	3.09	2.70	2.33	0.77
CaO	3.33	3.32	4.86	3.70
Fe2O3	66.64	7.57	60.27	7.44

この結果から平面方向では、阿蘇黄土以外の表土の 影響により珪酸および有機物の影響で鉄の含有量が 深さ方向に比べて低くなっている。更に、深さ方向 では SO<sub>3</sub>の平均含有量に大きな差はないが、標準偏 差は大きい。これは深さ 1.7mの場所で SO<sub>3</sub>が 9%以 上あるためである。そこで、イオウ含有量が多い深 さ 1.7m 試料とフッ素含有量が大きい No8、平均的な 組成である No6 の、X線回折による構造解析を行った結果が図2である。

X線回折の結果から SO。が高い要因はジャロサイ ト (K<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub><sup>3+</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) およびフッ素が高い要因 は蛍石と呼ばれるフローライト (CaF<sub>2</sub>) に起因する と考えられる。ジャロサイト鉱物やゲータイト鉱物 の前駆体であるフェリハイドライト (Fe<sub>5</sub>0<sub>7</sub>(0H) 4H<sub>2</sub>0) やシュベルトマナイト(KFe<sub>8</sub>0<sub>8</sub> (OH)<sub>6</sub> SO<sub>4</sub>)は、近年、 ヒ素を吸着する鉱物として、注目されている<sup>3)4)</sup>。 本研究では、フェリハイドライトやシュベルトマナ イトは検出されなかった。阿蘇黄土が地下の湧水中 の鉄に由来することから、湧水が阿蘇黒ぼく土を通 過する過程で、ゲータイト鉱物の前駆体であるフェ リハイドライトやシュベルトマナイトが生成してい る可能性があり、今後、調査する価値があると考え られる。平均的な試料 No6 は主要鉱物のゲータイト (-Fe00H) でその他フローライトが若干混入して いる。

平均的な試料 No6 は主要鉱物のゲータイト (α -Fe00H)でその他フローライトが若干混入している。



#### 3.2 阿蘇黄土の pH および比表面積

その結果を表3に示す。24時間経過してもpHはほとんど、変化していない。平面方向では、pH3.46~5.0までの範囲であった。比表面積は、5点BETで測定した。各試料については、結果は得られなかった。サンプル全体での試料の測定結果では36m<sup>2</sup>/gであった。

表3 阿蘇黄土の pH および比表面積

a) 試料 No 1 ~No12 の pH

	0m	(	0.5m	0.8m		1.0m	1.3m	1	1.5m	1.7m		1.9m
2時間		3.93	4.1	5	4.45	4.1	2	4.07	4.61		4.42	5.06
4時間		3.92	4.1	8	4.45	4.1	1	4.05	4.65	i	4.42	5.11
24時間		3.97	4.3	6	4.58	42	1	4.14	4.7		4.45	5.25
b) 試料	∤表 :	t∼	1.9m	Øр	Η							
0 No	1 Nc	02	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9	No10	No11	No12
0 No 1時間	1 No 4.01	o2 4.91	No3 423	No4 4,64	No5 3.73	No6 4.58	No7 332	No8 414	No9 4 4.02	No10 4.02	No11 41	No12 1 4.60
0 No 1時間 2時間	1 No 4.01 4.01	o2 4.91 4.92	No3 423 4.18	No4 4.64 4.63	No5 3.73 3.72	No6 4.58 4.60	No7 3.32 3.33	No8 414 414	No9 4 4.02 4 4.04	No10 4.02 4.04	No11 41 41	No12 1 4.60 1 4.60
0 Nc 1時間 2時間 21時間	1 No 4.01 4.01 4.03	o2 4.91 4.92 5.03	No3 423 418 433	No4 4.64 4.63 4.76	No5 3.73 3.72 3.86	No6 4.58 4.60 4.67	No7 3.32 3.33 3.44	No8 414 414 427	No9 4 4.02 4 4.04 7 4.18	No10 4.02 4.04 4.15	No11 41 41 42	No12 1 4.60 1 4.60 3 4.71

#### 3.3 水による溶出陰イオンの測定

平面方向の試料について水による溶出試験を行った。35℃の浸とう機で0時間、4時間経過した溶液

について、特に陰イオンである硫酸イオン、フッ素 イオンについて調べた結果を図3,4に示す。硫酸イ オンは、概ね100~300mg/L溶出し、時間とともに増 加している。試料7は、その他の試料と比べて、 800mg/Lと2倍以上の濃度で溶出している。組成分 析の結果においても、3.82%とSO3濃度が最も高かっ た。しかし、組成分析では、3.3%のNo8の試料は 280mg/Lと溶出濃度は低い。結晶性の相違なのか、 現在のところ、原因は把握できていない。

フッ素イオンは、10~100 mg/L 溶出した。フッ素イ オンも時間とともに増加し、硫酸イオンと同様に No7 の試料が最も多く溶出した。組成分析では No8 の試料において、フッ素含有量が最も高かったが、 溶出イオンでは、No7 が最も高くなっている。現在 のところ原因は不明である。



#### 3.4 焼成温度と比表面積・結晶構造

阿蘇黄土の主要鉱物であるゲータイトは結晶水 を含有している。図5にゲータイトの結晶構造図を 示す。この結晶構造から水酸基が外れた時に比表面 が変化するのではないかと考え、温度による比表面 積の変化を測定した。その結果を図6に示す 図6の結果から結晶水が外れる温度は400℃前後で あると考えられる。これはTG-DTAの結果からも裏付 けられた。常温での比表面積は38m²/gと小さいが、 400℃で比表面積は最高となり、約2.5 倍の92m²/g となった。400℃から比表面積は小さくなり900℃で は常温より小さくなった。これはゲータイトの酸化 鉄粒子同士が融着したことによって空孔がなくなり 表面積が少なくなったと考えられる。このときのX 線回折パターンを図7に示す。

300℃からゲータイトの 2 θ で 35、36 度にある (130),(111)面のピークが崩れて、400℃ではヘマタ イト 36 度、38 度のピークがはっきり分離した。こ れは水酸化酸化鉄の含水物がとれ、ヘマタイトに変 化し、結晶構造が温度上昇とともに強固になってい る事を示す。フロライトは 600℃まで除々に X 線強 度が低下し、700℃ではほとんど検出されなかった。



#### 3.5 微粒子の観察

阿蘇黄土の微粒子を観察した結果を図8に示す。 この試料は No5 である。SEM 観察から一次粒子は非



図8 阿蘇黄土の微粒子観察



A)添加なし
 B)添加あり
 図 9 分散剤添加による阿蘇黄土
 沈降試験(3 時間経過後)

#### A)添加無



図10分散剤の有無による微粒子の観察

常に小さいが、凝集しているために二次粒子は大きい。そこで、粒度分布(Sysmex 製 ゼータサイザー ナノ ZS)を測定すると平均粒径は2~数+µmとばらついた。凝集している二次粒子に分散剤を添加し、 微粒子とすることができないか検討した結果を図9 に示す。試料5gを水100gに溶解させ、スターラー で30分攪拌した。分散剤は対試料に1%添加した。 添加した溶液は粒子が分散して、3時間経過しても 沈降が見られなかった。溶液の懸濁部分の SEM 観察 が図10である。

添加していない粒子は添加した試料と比べて低倍 観察での像から、粒子の塊に厚味が見られる。以上 の結果から阿蘇黄土の微粒子を得るためには、大き なエネルギーは必要ではないことを示唆している。

#### 6. おわりに

阿蘇黄土の工業的利用を目的に原材料の品質を均一 化するために、平面方向幅5m、横20mを2箇所と深 さ方向表土から1.9mまでの試料について組成分析、 結晶構造、加熱による結晶構造変化、比表面積、粒 子観察を行った結果、下記のことが明らかとなった。

- 主要元素である酸化鉄含有量は平面方向で49~ 72%であり、深さ方向では53~76%であった。変 動が最も大きかった元素は平面方向でも深さ方 向でもカルシウムでつぎに深さ方向のSO<sub>3</sub>であった。
- 2. 主要構造は Goethite (Fe00H) でフッ素の多い場 所ではフローライトを多く含有し、S03 が多い場 所ではジャロサイトが多く含有した。ジャロサイ トは深さ方向のみに確認された。
- 9. 阿蘇黄土の pH は酸性土壌で平面方向では pH は
   3. 46~5.0 での範囲に。深さ方向では pH は 3.93
   ~5.08 の範囲にあった。
- 4. 比表面積は常温で平均 36m<sup>2</sup>/g であったが、加熱とともに増加し 400℃で最高となり 96m<sup>2</sup>/g となった。 更に温度をあげると比表面積は低下した。
- 5. 阿蘇黄土の一次粒子径は非常に小さく数百 nm と 考えられるが、凝集しているため二次凝集は数十 ~数百µm と大きい。分散剤を添加することで、 一次粒子径として小さくすることの可能性が示さ れた。

以上の研究結果から、鉄濃度は、平面方向での変動 が大きいため、表土を厳密に除去す必要がある。

また、阿蘇黄土を焼成すると比表面積が増大した。 この結果は、ゲーサイト構造からも裏付けられたる。 さらに、分散剤はで微粉化が可能であることが示さ れ、今後、鉄補給剤等食品への応用が期待される。

#### 文献

- 1) 渡辺一徳「阿蘇火山の生い立ち」 一宮町史 2003 p10~18
- 2)田崎和枝 編著「バイオマット」身近な微生物が つくる生体鉱物 金沢大学理学部地球学教室バイ オマット研究会 1997
- 3) 中澤廣他「強酸性抗廃水中におけるジャロサイト の生成とヒ素除去のメカニズム」資源・素材学会 秋季大会 1997
- 4) 富岡佑他「ヒ素含有鉱物に由来する環境汚染 と修復に関する研究動向」-特に鉱滓堆積上に おけるヒ素の溶出と固定について-環境資源工 学,52,145-150(2005)

# 天草陶石を活用した環境対応次世代陶磁器の開発

松尾 英信\*、永田 正典\* \*材料開発部

Development of Environment-responsive Next-generation Ceramic Ware Utilizing

#### Amakusa Pottery Stone

Hidenobu MATSUO\*, Masanori NAGATA\*

本研究では、九州知事会共同研究事業の一環として、従来の上質天草陶石を用いる付加価値の高い陶磁器材料開発を目 指した。上質天草陶石で作られる特上陶土にリチウム系鉱物を5~10%添加すると、焼成体の透光性は特上焼成品に比べ 約3倍向上し、更に還元・酸化焼成いずれとも、焼成体の収縮が小さく、曲げ強度は大きくなり、癒し効果のある磁器製 品が製造できることを明らかにした。

#### 1. はじめに

天草陶石は主要鉱物として、石英、セリサイト、カオ リナイトからなり、鉄化合物が少量含まれているため、 還元焼成磁器素地には最適で、佐賀・長崎県下の陶磁器 業界で主に使用されている。しかし、当業界では近年の バブル経済の崩壊等により陶磁器生産が落ち込み、また 石油価格が高騰したこととも相まって苦境下にあり、そ の影響で天草陶石業界でも天草陶石の生産が減少してい る。更に、長年にわたる採掘により良質陶石資源の枯渇 も問題となっている。

一方、地球温暖化防止が叫ばれる中、炭酸ガス削減(国 が定めた CO<sub>2</sub>削減目標:「チームマイナス 6%」)を図るこ とが重要な課題となっている。

そこで、当課題を解決するため、九州知事会共同研究 の一環として、天草陶石の供給県である本県と主な使用 県である佐賀・長崎両県が、埋蔵量が豊富な「天草低耐 火度陶石(以降、低火度石と呼ぶ)」や廃陶磁器を活用し て、従来の焼成温度である1300℃(SK10)より100℃低 い「1200℃」焼成用陶磁器原料開発を目的に平成19,20 年度の2カ年実施した。

低火度石は上記主要鉱物以外に、長石が含まれており 耐火度が低い<sup>11</sup>ので現在ほとんど使用されていない。しか し耐火度を一定にする均質化を行うと目的の焼成温度に あった原料となり得る。そこで、本県では分担研究とし て、低火度石の均質配合技術の確立と、均質化した低火 度石の高付加価値化について研究するとともに、従来の 上質天草陶石を用いる付加価値の高い陶磁器材料目指し た研究開発を行った。

なお、低火度石の均質配合技術と高付加価値化につい ては、国補事業(地域資源活用型共同研究開発事業-陶 磁器製造技術を活用した機能性食器・照明具の研究開発 -H19,20)に発展させた。 したがって、本報告では、 特に上質陶石で製造している特上陶土にリチウム系鉱物 を添加することで現行より透光性の良好な磁器材料開発 を目指した研究成果について述べる。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 透光性磁器の物性評価方法

鉄分の少ない特上陶土(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>として0.4%以下)を用い、 まず特上陶土をいったん乾燥させ、これに所定量となる ペタライト(葉長石、化学組成:LiAlSi<sub>4</sub>0<sub>10</sub>)粉末を添加 しらいかい機で十分混合した混合粉体数gを金型(内径 38mm)で1軸プレス成形(全圧10t)して成形体を得た。 成形体は電気炉で1300℃、1hr 酸化焼成した。照度計上 に円盤状焼成体を設置した後、27W 蛍光灯を焼成体上面に 照射し、照度(Lux)を測定した。

また、白色度評価用試験片は以下のとおり作製した。 まず、円形・平板状成形体を固形鋳込みで作成した後乾 燥させ、更に平面研削を行い平滑にした後、900℃で素焼 きした。次いで肥前地域で使用されている石灰釉で施釉、 または無釉状態で、本焼成(1300℃(SK10))を行った。 なお、焼成雰囲気は還元または酸化とした。白色度評価 試験機には分光測色計((株)コニカミノルタ社製 CM-260 0d)を用い3回測定値の平均値を白色度とした。

次に。焼成収縮や曲げ強度を測定するための試験片を 以下のとおり作製した。

まず最終焼成試験体の寸法が幅9mm×長さ70mm×厚さ4 mm(直方体)となるように、成形体を鋳込法で作製した。 次に、成形体をそれぞれ乾燥、素焼き、本焼成(還元、 酸化)した後、直方体の幅を計測して収縮率を算出した。 また、本焼成後の試験片を用いて、曲げ強度試験(3点 曲げ法、下部支点間距離:60mm)を行った。なお、曲げ 強度試験には、水ガラスに代表される解膠剤を加えず成 形体を作るとともに無釉で焼成した試験片を用いた。

#### 2.2 分析方法

天草陶石、ペタライト配合陶土、焼成体等の鉱物組成 は粉末 X 線回折法((株)リガク RINT2000)を利用し、X 線管球電圧/電流: 30KV/40mA、SD-RS-SS: 0.5° -0.15mm-0.5°、 2 $\theta$ : 3~80°、ステップ幅: 0.01°、 スキャン速度: 毎分3°で行った。各鉱物の相対含有量は 、各 X 線回折パターンの 2 $\theta$  値でセリサイト 8.7°、カオ リナイト 12.7°、石英 20.8°、長石 25°ムライト 26.2 °付近の最大強度(CPS)と半価幅(FWHM)の積を求め、 各鉱物の総計との比として表した。

化学成分は日本工業規格「耐火物製品の蛍光X線分析 方法」(JIS R 2216:2005)を参考にして分析した。

すなわち、強熱減量分析残さ試料 0.3gと四ホウ酸リチ ウム 3g をそれぞれ精秤して混合後、白金皿に入れ、はく 離促進剤として 50%ヨウ化リチウム水溶液 100 μ1 を添 加して高周波溶融炉((株) リガク社製 0MB-32A)で溶 解後、急冷させてガラスビードを作成した。このガラス ビードについて、蛍光 X線分析装置((株) リガク製 ZSX100 e) で各元素の蛍光X線強度を測定し、定量計算 ソフト「SQX分析」(アプリケーション: EZS003 XNV) により金属酸化物の質量%値を得た。これに強 熱減量値を加へ、計算により化学分析値を求めた。なお、 リチウムは分析対象外とし、ペタライト鉱物に関する入 手先の化学分析 (Li<sub>2</sub>0%) 結果を参考に、計算上の含有量 とした。

また、日立(株)製 S4000型走査型電子顕微鏡を用いて 、焼成体の微構造観察を行った。

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 天草特上陶土の透光性向上

今回用いた特上陶土、ペタライトのX線回折パターンを 図1に示す。



特上陶土は石英、セリサイト、カオリナイトが主要鉱 物組成となっており、石英(100)、セリサイト(002)、カ オリナイト(001)各鉱物に対するX線の底面反射角度(2*θ* )である20.8°、8.7°、12.7°付近の回折パターン<sup>20</sup>から 、最大強度I(cps)、半価幅(FWHM)の積を求め、各鉱物 の相対比を計算するとそれぞれ、セリサイト:カオリナ イト:石英=15.7:17.9:66.4であった。

次に、特上陶土にペタライト粉体10%した焼成体は図1 に示したとおり、石英、ムライトが検出しているのが分 かる。それぞれムライト26.2°、石英20.8付近のピーク 強度と半価幅の積から相対比を求めると、ムライト:石英 =25.7:74.3となった。なお、ペタライトの長石、特上陶 土のセリサイト、カオリナイトの回折線は消失している ことについて、1300℃焼成によって、ガラス相を形成し たり、ムライト (2Si0<sub>2</sub>·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に変化したことが考えられる。

図3にペタライト含有量を変化させて焼成した試料破 断面(左写真)、及び焼成体を3%FF溶液に3分浸せきし、 ガラス相を溶解した後の破断面微構造(右写真)を示す。

ペタライトを添加していない場合、15µm以上の石英粒 及びその粒同士の溶着物となっており、また数µm程度の 孔が存在している様子が分かる。



図2 ペタライト含有焼成体の微構造 右3%Fエッチング後、左エッチング前

5~15%では添加量とともに破断面は密になっており、 エッチングを行うと表面にウイスカ状の集合物が生成し ている。これは針状ムライト結晶の集合体と考えられる。 しかし、20%になると、破断面は一様でなく、約10µmの 空孔も発生している。エッチング面は白色状物におおわ れており、石英粒子の粒界は消失している。

次に、ペタタイト配合焼成体の光透過率について検討 した。ペタライト添加量と光透過率の関係を図4に示す。 なお、図3にはリチウム源として蛍光X線分析用四ホウ 酸リチウムをペタライトの替わり用いた結果も示す。



図3 天草特上陶土への融剤添加量と焼成体の光透過率の関係

図3からペタライト添加量が増えるにしたがって透光 性も向上することが分かる。すなわち、5%ペタライトを 天草特上陶土に配合すると約3倍程度透光性が良くなり、 5%以降も暫時向上している。このことについて、図2に 示した破断面の微構造から、ペタライト添加とともに破 断面が密でかつ3%IFエッチング後、石英粒子の粒界が消 失していくように、石英粒子周辺がペタライトに熔けガ ラス化していく結果、透光性が増加したと考えられる。

一方、四ホウ酸リチウムは1.4%添加で急激に向上し、 5,5%では無添加陶土に比べ約6倍となり、熔融力はペタ ライトより大きいことが分かる。実際的には融剤を多く 加えると、融剤には元来可塑性はないので、成形性が悪 くなること、およびガラス製品と変わらなくなるので、 磁器製品としての魅力に欠けるようになる。

そこで、ペタライトを5~10%天草特上陶土に添加した 陶土を透光性陶土として用いることにした。

#### 3.2 白色度·色度

白色度試験結果を図4および5に示す。図4から、透光 性陶土(月華)を各条件で焼成した試験片の白色度は従来 の特上陶土の焼成品よりわずかに劣るものの、おおむね良 好な白色度を示した。このことから天草陶石を原料とする 白磁の特徴である白さにおいて、市場競争力を確保する上 で望ましい一定程度の白さを持つ陶磁器が作成できると 見込まれる。







図5 各焼成品の色度

また、酸化雰囲気下で焼成すると、月華、特上陶土の両 系で黄色味の増加が確認されたが(図5)、これらは、白磁 の「冴え冴え」とした白さに対して、「癒し」につながる 暖かみのある黄色味をさらに付加するものと期待される。

#### 3.3 物性試験結果

各条件下で作成した試験片について、収縮率、曲げ強度 を調べた結果を表1に示す。

表1各焼成試験片における収縮率、曲げ強度試験結果

試料名	焼成雰囲気	ų	又縮率(%)		最大応力(N/mm <sup>2</sup> )
		乾燥	焼成	全収縮	
月華	酸化	0.2	10.7	10.9	87.5±1.1
	還元	0.3	10.9	11.2	88.9±1.2
特上陶土	酸化	3.7	10.6	14.2	50.7±3.1
	還元	3.6	11.0	14.6	62.2±2.1

表1より比較対象として試験した特上陶土より透光性 陶土(月華)が収縮率が小さく、また曲げ強度も大きいこ とが分かる。更に、焼成雰囲気条件について、特上陶土の 場合、酸化焼成を行うと還元焼成に比べ曲げ強度が低下 (最大点応力が約15N/mm<sup>2</sup>)するが、透光性陶土(月華) の強度低下はほとんどないことが分かる。一般的に酸化焼 成では、素地内の空孔が原因と見られる強度低下が見られ るが、月華における今回の評価試験においてはその影響は 小さく、焼結が良好であることが示唆された。

以上のことから、透光性陶土(月華)を用いた焼成品は、 従来の天草陶磁器より高強度で、更に、焼成雰囲気に由来 する焼成呈色の違いから、使用場面に応じた磁器製品の製 造(例:高級感を重視した製品では顕著に白さを示す還元 雰囲気下での焼成、癒しを重視した製品では黄色味を付加 する酸化雰囲気下での焼成)が、強度を損なうことなく可 能となることが期待できる。

#### 3.4 現場的試作試験結果

研究協力企業と共同で、陶磁器製品の現場的試作を行 った。泥奬の調整はボールミルを用いて行い、従来製品 の石膏型(3種類)を用いて排泥鋳込みを中心に成形を 行った。さらに市販の石灰釉による施釉と、現在既製品 を製造しているのと同じ温度による焼成(本焼は還元雰 囲気下で実施)を行った。得られた試作品について、蛍 光灯下での様子や光を透過させた様子を図 6,7 に示す。 試作試験の結果、一部に歪みが生じるなどしたが、新規 設備の導入をせずに、かつ、既存品と同時製造が可能と みられた。また、製造コストについて検討を行った結果、 原材料費について数%の上昇と、透光性材料の作成工程 に係る人件費のわずかな上昇が見込まれた(詳細な情報 の掲載は今後の知的財産戦略を見据えて公開を見送っ た)。しかし、新規設備の導入などは不要であるため、透 光性や強度の向上という付加価値を加味することにより、 コスト上昇分を相殺し、かつ、市場競争力を高めた製品 の現場的開発が可能になると見込まれる。



図6 特上陶石(A) 特上焼成品(B) 試作品(C)の概観



図7 透光性磁器試作品 内部からの光照射 (A): 無、(B): 有

#### 4. おわりに

特上陶土にリチウム系鉱物を添加することで現行より 透光性の良好な磁器材料開発を目指した研究を行った結 果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 天草特上陶土にリチウム源として、ペタライト鉱物 を5~10%添加すると、焼成体の透光性は従来の特上 焼成品に比べ、3倍程度向上することが分かった。
- 2) 白色度は特上焼成品に比べ劣るものの、焼成収縮は 小さくなり、かつ曲げ強度は還元・酸化焼成とも大 きく、天草陶石を用いる従来の還元焼成品(冴えの ある白さ)から、従来品より高強度で、酸化焼成に よる色調から、癒し効果のある黄色みを帯びた磁器 製品ができることをが分かった。今後、天草陶石業 界の窯元と共同で実用化を目指す。

#### 参考文献

- 1) 陣内和彦 他、"重要地域技術研究開発制度成果普及講習会テ キスト、低品位窯業原料の有効利用技術"、工業技術院 九州 工業技術試験所、pp4-7 1983
- 2) 日本セラミックス協会編、"セラミックス工学ハンド ブック", 技報堂, pp2362-2398, 1989

# 陶磁器製造技術を活用した機能性食器・照明具の研究開発

### ー天草陶石の均質配合技術及び製土技術の確立-

松尾 英信\*、永田 正典\* 、岩下 邦明\*\*

\*材料開発部・\*\* 上田陶石合資会社

Development of Functional Table Ware and Light Using Porcelain Manufacturing

Technology-Establishment of Homogenization Techuniqe & Producting Pottery Clay of

#### Amakusa Pottery Stone

Hidenobu MATSUO\*, Masanori NAGATA\*, Kuniaki IWASHITA\*\*

天草陶石の産出県である本県と天草陶石を用いた陶磁器生産を長年行なっている佐賀・長崎県および関係企業が参画し 低火度陶石の有効利用による新製品開発を目指し、国補事業(地域資源活用型共同研究開発事業)として平成19,20年度 の2カ年で取り組んだ。本県では、特に低火度陶石の均質化と陶土化について研究を実施した。耐火度の異なる原石を粉 砕、分級、塩酸処理を行った結果、長石含有量のばらつきが少なくなるとともに、カルシウム分が除去されると耐火度は SK15,16からSK19,20に向上した。また、1%前後の鉄分(Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)が0.51~0.34%に減少し、スタンプミル粉砕を行う と、陶土の粒度分布は市販陶土とほぼ同様になることが分かった。

#### 1. はじめに

天草陶石は陶磁器原料として江戸時代より現在ま で長期にわたって使用され、主に佐賀・長崎県下(肥 前地域)の陶磁器業界に出荷されている。

1960年代の高度経済成長期には国内の陶磁器産 業の活況とも相まって、天草陶石の生産量は年間10 万トン(全国の陶石生産量は30万トン以上)程度に 達した時期もあった。しかし、近年バブル経済の崩 壊による国内景気の低迷、生活スタイルの洋風化に ともなう和食器ばなれ、海外からの安価な陶磁器製 品の輸入増等により、佐賀・長崎県では陶磁器製品 の生産が減少しており(図1)、その影響で天草陶石 の生産量も落ち込み、現在、天草陶石を採掘出荷し ている企業は3社、従業者数は100名を割り込んで いる(1980年代は7社、300名以上)。

従来、陶磁器原料として使用されている天草陶石に は、鉱物として石英、カオリナイト、セリサイトと、



# 図1 佐賀・長崎県下の陶磁器製品出荷額の推移 (佐賀県調査)

若干の鉄化合物(鉄分の含有量によって価格が定め られている)が含まれており、耐火度 SK26(1580℃) 以上が出荷の対象となっている。しかし、鉄分の少 ない良質陶石の可採埋蔵量は減少し、新規な陶石資 源を求めても、試掘費用、母岩等の廃土場所に問題 があり、出荷量の増加が期待できない現状では新た な採掘地を切り開くことは経営的に困難となってい る。一方、陶石化作用が不十分で、石英、カオリナ イト、セリサイト以外に、長石(大半が曹長石)が 残存し、耐火度がSK20(1530℃)以下の低火度陶石 は、埋蔵量が数億トンと言われているが長石のばら つきが大きく、耐火度が一定しないので有効利用さ れていない。そこで今回、国補事業(地域資源活用 型共同研究開発事業)の採択を受けて、本県、佐賀・ 長崎県及び関係企業が研究共同体(管理法人:佐賀 県地域産業支援センター)を創り、低火度陶石の有 効利用を中心とした共同研究を、平成19,20年の2 カ年間実施した。

特に、本県は上田陶石(合)とともに、分担研 究課題(1)、(2)について研究した。

(1) 低火度陶石の均質化・配合技術の確立(2)低火度陶石を用いる製土技術の確立

本報告では、(1)、(2)の研究成果を述べる。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 均質化、陶土調製実験方法

図2に低火度陶石の均質化研究と均質化した陶石 を用いる陶土調製実験フローを示す。

なお、本実験では、陶石原石は陶土にすると「ろ くろ成形」に適すると言われている皿山脈(切羽名 : 伝兵衛木場)と、結晶性のよいセリサイト、カオ リナイトが含まれ、皿山脈の陶石に比べ硬く粉砕し にくいが、鋳込み成形に適した陶石が産出する海岸 脈(切羽名:浜平)の2箇所から採掘した低火度陶 石を対象とし、陶石鉱脈調査結果や陶石の採掘状況 を踏まえ、均質化後の目標耐火度をSK17~19(148 0~1520℃)とした。低火度陶石の均質化は実験を 図2(左)に示す。まず、集積した原石(直径数10 cm)を1次粉砕でそれぞれ10cm以下した。更に2次粉 砕で1cm以下にした。なお、1次、2次粉砕後、振動篩 機(目開き10cm、1cm)で分級し、篩上は再度粉砕機 に戻した。次に、2次粉砕・分級操作で得られた原料 (粒径10~3mm)を、上田陶石(合)脱鉄工場の脱鉄



図2 均質化、陶土調製実験フロー

反応槽(20m<sup>3</sup>)に反応槽上面からベルトコンベアに より、皿山、浜平陶石原料について、投入速度4.7、 6.2t/Hで投入した(表1)。また投入中、15分ごとに それぞれ6.5、6.9kg採取し分析用試料とした(モニ タリングA)。

表1 低火度陶石の試料名とサンプリング条件 表2-1 天草陶石試料の採取結果と試料名

		試料採取数	脱鉄処理槽への 粉砕陶石の平均投入速度	試料名
均質化処理前	皿山陶石	6 試料	-	皿山原石 (No. 01~No. 06)
(機械採掘品)	浜平陶石	6 試料	-	浜平原石 (No.01~No.06)
均質化後・脱鉄処理前	皿山陶石	35 試料	6.5 kg/5秒 (4.7トン/時間)	皿山脱鉄前 (No. 01~No. 35)
(モニタリングA)	浜平陶石	30 試料	6.9 kg/4秒 (6.2トン/時間)	浜平脱鉄前 (No.01~No.30)
脱鉄処理後	皿山陶石	32 試料	-	皿山脱鉄陶石 (No.01~No.32)
(モニタリングB)	浜平陶石	33 試料	-	浜平脱鉄陶石 (No. 01~No. 33)

原料投入後、当工場で行われている塩酸脱鉄操作 により脱鉄処理を行った。脱鉄処理後、同様に試料 採取した(モニタリングB)。脱鉄処理品は製品置き 場で自然乾燥させた。乾燥を促進させかつ均質化を 向上させるため、随時、ブルドーザーで現場的に混 合した。

次に、均質化陶石を用い図2の右工程に示すとお り、陶土(製土)調製実験を行った。

ローラーミル粉砕は陶土の成形性を保持するため

に、均質化した皿山脱鉄陶石と浜平脱鉄陶石を各2 トン、1トンを混合して微粉砕試験を行った。また、 粉砕品に可塑性粘土等、他原料を混合させて湿式ボ ールミル粉砕混合をおこなった陶土も調製した。

#### 2.2 分析·評価方法

原石をハンマーで2分した後、現行の還元焼成炉 で陶磁器焼成条件(SK10焼成)と同様にして試焼を 行った。また試料の化学成分は、日本工業規格「耐 火物製品の蛍光X線分析方法」(JIS R 2216:2005) を参考にして分析した。

すなわち、強熱減量分析残さ試料 0.3gと四ホウ 酸リチウム 3gをそれぞれ精秤して混合後、白金皿に 入れ、はく離促進剤として 50%ヨウ化リチウム水溶 液 100µ1を添加して高周波溶融炉((株) リガク社 製 0MB-32A)で溶解後、急冷させてガラスビードを 作成した。このガラスビードについて、蛍光X線分 析装置((株) リガク社製 ZSX100e)を用いて蛍光 X線強度を測定し、定量計算ソフト「SQX分析」 (アプリケーション:EZS003XNV)により 金属酸化物の質量%値を得た。これに強熱減量値を 加え、計算により化学分析値を求めた。

粉末X線回折装置((株) リガク社製 RINT2 000V)により、2 $\theta/\theta$ 法で測定したX線回折プ ロフアイルから各鉱物を定性的に分析した。

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 天草低火度陶石の均質化実験結果

採取した試料の試焼試験を行った結果、皿山原石、 浜平原石ともに、FeCO<sub>3</sub>(変色陶石)、FeO(OH)(縞石) )由来の褐色状斑点、縞模様の呈色が見られたが、 呈色度合いにばらつきがあり、さらに、低火度陶石 特有の長石に基づく焼成呈色の違いは認められず、X 線回折、化学分析等で評価する必要があることが分 かった。

そこで、原石の現場的混合、粗粉砕・分級、脱鉄 処理による組成の均一化を行った試料を用いて、鉱 物組成と化学成分の変化を調べた。図3-1、3-2に鉱 物組成の変化を示す。図3-1の皿山脱鉄陶石の場合、 塩酸浸せきを行うことにより、X線回折プロフアイル で、2θ:29.4°付近に出る石灰石(C)由来の回折 ピークが消滅しており石灰石が除去されていること が分かる。

なお、セリサイト(S)、カオリナイト(S)、石英 (Q) について、X 線回折パターンから各結晶面の形 状・高さにはほとんど違いは認められない。



一方、図3-2の浜平脱鉄陶石は、長石類 (N,K) よりセリサイト、カオリナイトのばらつきが大きいこ

とが分かる。すなわち、X線回折からのみでは、定量 的な耐火度のばらつきを決定することは困難である ことを示唆している。そこで、化学成分による均一 性について検討した。表3に皿山、浜平原料につい て、脱鉄前後の化学分析結果を示す。表3から、石灰 石に起因するCa0分は皿山脱鉄前の場合、1.11~1.4 3%であったのが脱鉄により0.05%以下(図3-1の石 灰石のピークが消滅している)となり、また、鉄化 合物は皿山、浜平ともFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として1%前後と多いが 、脱鉄を行うと鉄分が溶解しそれぞれ0.47~0.53%、 0.34~0.37%と0.6%以下に減少している。しかし、 長石の化学成分であるNa<sub>0</sub>0は脱鉄前後で、いずれも ほとんど変化していない。なお、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分は脱 鉄後若干増加しており、脱鉄によって鉄、カルシウ ム分が減少したことにより相対的に増加したためと 考えられる。

天草陶石の耐火度と化学成分の関係については (1)式で表示できると言われている<sup>1)</sup>。

- $T_{SK} = 1585 \pm 0.549 \pm 3.47 \pm 1.9 \pm 43.5 \text{Ca}$ -44.0Na-19.5K (1)
- ここで、Si, Al, Fe, Ca, Na, Kは表3に示すSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>Oである。

表3 陶石脱鉄前後の化学分析結果 (単位mass%)

試料名         LOI.         SiO.         Al_O.         Fe_O.         TiO.         CaO         MgO         K_O         Na <sub>O</sub> O         Total           皿山 脱鉄前 No.07         3.12         74.56         15.06         0.90         -         1.33         -         3.19         1.77         99.93           皿山 脱鉄前 No.07         3.18         74.11         15.39         0.93         -         1.43         0.07         3.16         1.70         99.98           皿山 脱鉄前 No.27         3.16         74.24         15.56         1.17         -         1.11         0.07         3.20         1.44         99.95           皿山 脱鉄前石 No.02         2.38         76.39         15.60         0.51         -         -         0.07         3.20         1.44         99.95           皿山 脱鉄時石 No.07         2.36         76.53         15.71         0.49         -         -         -         3.16         1.72         99.97           皿山熊鉄時石 No.07         2.37         76.53         15.71         0.49         -         -         -         3.15         1.79         10.000           皿山熊鉄時石 No.27         2.27         76.59         15.43         0.51         -         0.04											
皿山 脱鉄前 No. 07 3.12 74.56 15.06 0.90 - 1.33 - 3.19 1.77 99.93 皿山 脱鉄前 No. 17 3.18 74.11 15.39 0.93 - 1.43 0.07 3.16 1.70 99.98 皿山 脱鉄前 No. 27 3.16 74.24 15.56 1.17 - 1.11 0.07 3.21 1.44 99.95 皿山 脱鉄前 No. 02 2.38 76.39 15.60 0.51 - 1.11 0.07 3.21 1.44 99.95 皿山 脱鉄時石 No. 05 2.41 76.52 15.60 0.47 - 0.05 - 3.25 1.70 100.00 皿山 脱鉄時石 No. 07 2.36 76.53 15.71 0.49 3.16 1.72 99.97 皿山 脱鉄時石 No. 07 2.37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00 皿山 脱鉄時石 No. 27 2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94 皿山 脱鉄時石 No. 32 2.33 76.57 15.76 0.53 - 0.04 - 3.21 1.51 99.96 浜平脱鉄時石 No. 07 2.36 75.41 15.27 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄時石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 - 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄時石 No. 07 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 17 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95	試料名	L.O.I.	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O	Total
皿山 脱鉄前 No. 17 皿山 脱鉄前 No. 27 3.18 74.11 15.39 0.93 - 1.43 0.07 3.16 1.70 99.98 皿山 脱鉄前 No. 27 3.16 74.24 15.56 1.17 - 1.11 0.07 3.21 1.44 99.95 皿山 脱鉄前 No. 02 皿山 脱鉄時石 No. 05 二41 76.52 15.60 0.51 - 0.07 3.30 1.76 100.00 皿山 脱鉄時石 No. 07 皿山 脱鉄時石 No. 07 二37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00 皿山 脱鉄時石 No. 17 二37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00 皿山 脱鉄時石 No. 32 2.33 76.57 15.76 0.53 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94 皿山 脱鉄時石 No. 07 二43 76.57 15.76 0.53 - 0.04 - 3.21 1.51 99.96 浜平脱鉄時石 No. 07 二40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄時石 No. 07 二40 75.17 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98 浜平脱鉄時石 No. 07 二5.57 76.14 15.29 0.35 - 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄時石 No. 17 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 二45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 二45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95	皿山 脱鉄前 No. 07	3.12	74.56	15.06	0.90	-	1.33	-	3.19	1.77	99.93
<ul> <li>皿山 脱鉄前 No. 27</li> <li>3.16 74.24 15.56 1.17 - 1.11 0.07 3.21 1.44 99.95</li> <li>皿山 脱鉄前石 No. 02</li> <li>2.38 76.39 15.60 0.51 - 0.07 3.30 1.76 100.00</li> <li>皿山 脱鉄前石 No. 05 2.41 76.52 15.60 0.47 - 0.05 - 3.25 1.70 100.00</li> <li>皿山 脱鉄前石 No. 07 2.36 76.53 15.71 0.49 3.16 1.72 99.97</li> <li>皿山脱鉄時石 No. 17 2.37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00</li> <li>皿山脱鉄時石 No. 17 2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94</li> <li>皿山脱鉄時石 No. 27 2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94</li> <li>皿山脱鉄時石 No. 07 2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98</li> <li>浜平脱鉄前 No. 07 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96</li> <li>浜平脱鉄前石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 - 0.04 4.49 1.47 99.93</li> <li>浜平脱鉄前石 No. 17 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95</li> <li>浜平脱鉄時石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95</li> <li>浜平戦鉄騎石 No. 27 2.43 76.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.95</li> </ul>	皿山 脱鉄前 No. 17	3.18	74.11	15.39	0.93	-	1.43	0.07	3.16	1.70	99.98
Ш山税額時宿石 No. 02     2.38 76.39 15.60 0.51 0.07 3.30 1.76 100.00     Ш山税額時宿石 No. 05     2.41 76.52 15.60 0.47 - 0.05 - 3.25 1.70 100.00     Ш山税額時宿石 No. 07     2.36 76.53 15.71 0.49 3.16 1.72 99.97     Ш山税額時宿石 No. 17     2.37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00     Ш山税額時宿石 No. 27     2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94     Ш山税額時宿石 No. 27     2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94     Ш山税額時宿石 No. 27     2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98     浜平税額時宿 No. 17     2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98     浜平税額時石 No. 27     2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 4.66 1.32 99.96     浜平税額時石 No. 07     2.55 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93     浜平税額時宿 No. 17     2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95     浜平税額時石 No. 27     2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95     浜平額額時石 No. 22     2.43 75.96 15.62 0.35 4.65 1.51 1.39	皿山 脱鉄前 No. 27	3.16	74.24	15.56	1.17	-	1.11	0.07	3.21	1.44	99.95
皿山競鉄輝石 № 02         2.38         76.39         15.60         0.51         -         -         0.07         3.30         1.76         100.00           皿山競鉄輝石 № 05         2.41         76.52         15.60         0.47         -         0.05         -         3.25         1.70         100.00           皿山競鉄輝石 № 07         2.36         76.33         15.71         0.49         -         -         -         3.16         1.72         99.97           皿山競鉄輝石 № 17         2.37         76.39         15.64         0.48         -         0.05         0.05         3.24         1.79         100.00           皿山競鉄輝石 № 27         2.27         76.95         15.43         0.51         -         0.04         -         3.15         1.59         99.94           皿山競鉄輝石 № 32         2.33         76.57         15.76         0.53         -         0.04         -         3.21         1.51         99.96           浜平飛鉄鉄荷 № 07         2.56         75.47         15.26         1.02         -         0.09         0.08         4.31         1.19         99.98           浜平飛鉄鉄荷市 № 0.7         2.40         75.17         15.37         0.99         -         0.05 <t< th=""><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th><th></th></t<>											
皿山総鉄鋼石 №.05         2.41         76.52         15.60         0.47         -         0.05         -         3.25         1.70         100.00           皿山総鉄鋼石 №.07         2.36         76.53         15.71         0.49         -         -         -         3.16         1.72         99.97           皿山総鉄鋼石 №.07         2.37         76.39         15.64         0.48         -         0.05         0.05         3.24         1.79         100.00           皿山総鉄鋼石 №.27         2.27         76.95         15.43         0.51         -         0.04         -         3.15         1.59         99.94           皿山総鉄鋼石 №.32         2.33         76.57         15.76         0.53         -         0.04         -         3.15         1.59         99.94           孤山総鉄鋼石 №.32         2.33         76.57         15.76         0.53         -         0.04         -         3.21         1.51         99.96           浜平飛送鉄前 №.07         2.56         75.47         15.26         1.02         -         0.09         0.08         4.31         1.19         99.98           浜平飛送鉄前 №.07         2.40         75.17         15.37         0.99         -         0.05         -	皿山脱鉄陶石 No. 02	2.38	76.39	15.60	0.51	-	-	0.07	3.30	1.76	100.00
皿山総鉄騎石 No.07 2.36 76.53 15.71 0.49 3.16 1.72 99.97 皿山総鉄騎石 No.17 2.37 76.39 15.64 0.48 - 0.05 0.05 3.24 1.79 100.00 皿山総鉄騎石 No.27 2.27 76.95 15.43 0.51 - 0.04 - 3.15 1.59 99.94 皿山総鉄騎石 No.32 2.33 76.57 15.76 0.53 - 0.04 - 3.21 1.51 99.96 浜平税鉄前石 No.17 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平税鉄前石 No.27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平税鉄病石 No.07 2.56 75.42 15.40 0.37 - 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平税鉄病石 No.17 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平税鉄病石 No.27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95	皿山脱鉄陶石 No. 05	2.41	76.52	15.60	0.47	-	0.05	-	3.25	1.70	100.00
	皿山脱鉄陶石 No. 07	2.36	76.53	15.71	0.49	-	-	-	3.16	1.72	99.97
皿山競്鉄術石 No. 27         2.27         76.95         15.43         0.51         -         0.04         -         3.15         1.59         99.94           皿山競送城街石 No. 32         2.33         76.57         15.76         0.53         -         0.04         -         3.15         1.59         99.94           浜平脱鉄街市 No. 32         2.33         76.57         15.76         0.53         -         0.04         -         3.21         1.51         99.96           浜平脱鉄街市 No. 17         2.40         75.17         15.37         0.99         -         0.05         -         4.66         1.32         99.96           浜平脱鉄街市 No. 27         2.80         74.94         15.41         0.83         -         0.57         -         3.87         1.55         99.98           浜平脱鉄街市 No. 17         2.25         75.62         15.60         0.37         -         -         0.04         4.49         1.47         99.93           浜平戦鉄崎市 No. 17         2.25         76.62         15.62         0.35         -         -         4.61         1.31         99.95           浜平戦鉄崎市 No. 27         2.45         76.21         15.27         0.34         -         0.05         4.51	皿山脱鉄陶石 No. 17	2.37	76.39	15.64	0.48	-	0.05	0.05	3.24	1.79	100.00
皿山総鉄騎石 No. 32 2.33 76.57 15.76 0.53 - 0.04 - 3.21 1.51 99.96 浜平脱鉄前 No. 07 2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98 浜平脱鉄前 No. 17 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄前 No. 27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平脱鉄騎石 No. 17 2.25 76.62 15.60 0.37 - 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄騎石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 27 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.95	皿山脱鉄陶石 No. 27	2.27	76.95	15.43	0.51	-	0.04	-	3.15	1.59	99.94
浜平脱鉄前 No. 07 2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98 浜平脱鉄前 No. 17 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄前 No. 27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平脱鉄時石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄時石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄時石 No. 27 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.95	Ⅲ山脱鉄陶石 No. 32	2.33	76.57	15.76	0.53	-	0.04	-	3.21	1.51	99.96
浜平脱鉄前 No. 07 2.56 75.47 15.26 1.02 - 0.09 0.08 4.31 1.19 99.98 浜平脱鉄前 No. 17 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄前 No. 27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平脱鉄衛石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄衛石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄衛石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄衛石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96											
浜平脱鉄前 No. 17 2.40 75.17 15.37 0.99 - 0.05 - 4.66 1.32 99.96 浜平脱鉄前 No. 27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平脱鉄騎石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄騎石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96	浜平脱鉄前 No. 07	2.56	75.47	15.26	1.02	-	0.09	0.08	4.31	1.19	99.98
浜平脱鉄前 No. 27 2.80 74.94 15.41 0.83 - 0.57 - 3.87 1.55 99.98 浜平脱鉄騎石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄騎石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄騎石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96	浜平脱鉄前 No. 17	2.40	75.17	15.37	0.99	-	0.05	-	4.66	1.32	99.96
浜平脱鉄獅石 No. 07 2.35 75.62 15.60 0.37 0.04 4.49 1.47 99.93 浜平脱鉄獅石 No. 17 2.25 76.14 15.29 0.35 4.61 1.31 99.95 浜平脱鉄獅石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 - 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平脱鉄獅石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96	浜平脱鉄前 No. 27	2.80	74.94	15.41	0.83	-	0.57	-	3.87	1.55	99.98
浜平脱鉄輝石 №.07       2.35       75.62       15.60       0.37       -       -       0.04       4.49       1.47       99.93         浜平脱鉄輝石 №.17       2.25       76.14       15.29       0.35       -       -       -       4.61       1.31       99.95         浜平脱鉄輝石 №.27       2.45       76.21       15.27       0.34       -       -       0.05       4.51       1.13       99.95         浜平脱鉄輝石 №.32       2.43       75.96       15.62       0.35       -       -       -       4.45       1.16       99.96											
浜平脱鉄鋼石 No.17     2.25     76.14     15.29     0.35     -     -     4.61     1.31     99.95       浜平脱鉄鋼石 No.27     2.45     76.21     15.27     0.34     -     -     0.05     4.51     1.13     99.95       浜平脱鉄鋼石 No.32     2.43     75.96     15.62     0.35     -     -     4.45     1.16     99.96	浜平脱鉄陶石 No. 07	2.35	75.62	15.60	0.37	-	-	0.04	4.49	1.47	99.93
浜平╫鉄輝石 No. 27 2.45 76.21 15.27 0.34 0.05 4.51 1.13 99.95 浜平╫鉄輝石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96	浜平脱鉄陶石 No. 17	2.25	76.14	15.29	0.35	-	-	-	4.61	1.31	99.95
浜平脱鉄陶石 No. 32 2.43 75.96 15.62 0.35 4.45 1.16 99.96	浜平脱鉄陶石 No. 27	2.45	76.21	15.27	0.34	-	-	0.05	4.51	1.13	99.95
	浜平脱鉄陶石 No. 32	2.43	75.96	15.62	0.35	-	-	-	4.45	1.16	99.96

(1)式に表3の化学分析値を代入してTskを求め、ゼ ーゲル錐番号<sup>2)</sup>で表示した耐火度(SK)を表4に示す 。皿山脱鉄前の耐火度はSK15,16と推定され、脱鉄す るとSK19,20と高くなることが分かる。

このことについて、(1)式に示したとおり、脱鉄処 理によって耐火度を下げる化学成分のFe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>, CaOが 減少したことによると考えられ、鉄化合物、石灰石 が除去されることによって、耐火度の一定化と向上 が示唆される。このように、耐火度の均一性を判断 する場合、X線回折では不十分であり、X線回折と同 時に、化学分析を行って管理することが重要である ことが分かった。

表4 耐火度の推定

X 101/(	$\sim$		
試料名		Tsk(℃)	耐火度(SK)
皿山脱鉄前	No.07	1442	15~16
皿山脱鉄前	No17	1441	15~16
皿山脱鉄前	No.27	1456	15~16
皿山脱鉄陶石	No.02	1517	19
皿山脱鉄陶石	No.06	1521	19
皿山脱鉄陶石	No.07	1523	19
皿山脱鉄陶石	No.17	1516	19
皿山脱鉄陶石	No.27	1526	20
皿山脱鉄陶石	No.32	1528	20
浜平脱鉄前	No.07	1496	18
浜平脱鉄前	No.17	1486	18
浜平脱鉄前	No.27	1476	17
浜平脱鉄陶石	No.07	1512	18~19
浜平脱鉄陶石	No.17	1517	19
浜平脱鉄陶石	No.27	1527	20
<u>浜平脱鉄陶石</u>	No.32	1528	20

#### 3.2 天草陶土調製(製土)実験結果

均質化・脱鉄処理した皿山陶石、浜平陶石を図 2 に示したとおり、スタンプミルで微粉砕後、水簸し て調製した陶土の化学成分を表5に示す。

表5 スタンプミル粉砕陶土の化学成分

•••						. — .		· •		
試料名	L.O.I.	$\mathrm{SiO}_2$	$Al_2O_3$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	$\mathrm{TiO}_2$	CaO	MgO	$K_2O$	Na <sub>2</sub> O	Total
皿山脱鉄微粉砕陶土	2.86	73.58	17.32	0.55	-	0.04	0.15	3.60	1.84	99.94
浜平脱鉄微粉砕陶土	2.89	72.72	17.78	0.41	-	0.00	0.08	4.67	1.37	99.91
特上陶土 (参考)	3.50	74.96	17.13	0.47	-	0.06	0.11	3.46	0.25	99.93

スタンプミル粉砕陶土のSi0<sub>2</sub>分は表3の原料(皿山、浜平脱鉄陶石)に比べ数%減少し、逆にA1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は約2%及びK<sub>2</sub>0は0.x%増加していることが分かる。Si0<sub>2</sub>は石英、A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>0はセリサイト、A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>はセリサイト、カオリナイト鉱物由来の化学成分と考えるなら、スタンプミル粉砕陶土はセリサイト、カオリナイト分が増加することになり、陶土の可塑性は向上すると考えられる。また、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は参考として記した特上陶土と同程度であるので、焼成体の白色度を損なわないと予想さる。次に、ローラーミル粉砕、スタンプミル粉砕陶土の粒度分布を図4に示す。

粒子径(Dp)と積算ふるい下質量%(U)の両対数

をプロットすると図4に示すとおり、皿山、浜平脱鉄 粉砕陶土の場合、ほぼ直線関係にあることが分かる



図4 粉砕試料の粒度分布(両対数プロット)

プロット点の相関を取り直線の傾きを求めるとス タンプミル粉砕皿山脱鉄陶土:0.305、スタンプミル 粉砕浜平脱鉄陶土:0.37であった。ことについて、 皿山、浜平低火度脱鉄陶石をスタンプミル粉砕する なら、佐賀・長崎県の陶磁器業界で使用されている 天草陶石を主原料としたスタンプミル粉砕市販陶土 の粒度分布<sup>3)</sup>(粒子径と積算ふるい下質量%を両対 数プロットすると直線関係にあり、傾きは0.3 ~0. 35) にほぼ一致しており、低火度陶石の特徴である 長石が含まれていても、陶土として使用する場合、 粒度分布的には問題ないと考えられる。一方、ロー ラーミル粉砕物は微粒子分が少ない上に、直線性が スタンプミル粉砕に比べ悪くて傾きが大きく、当業 界で使用される陶土の粒度分布が異なっている。そ のため陶土の成形性や焼成性状に問題が生じると考 えられる。ローラーミル粉砕物を使用する場合、図1 に示したように粘土鉱物を加え、ボールミルで湿式 混合させて現状の粒度分布、鉱物組成に合致させた 配合陶土として利用することが望ましい。

そこで、本研究では調製したスタンプミル粉砕陶 土、ローラーミル粉砕物に可塑性粘土鉱物等配合し て調製した陶土を共同研究機関に提供し、評価依頼 した。

#### 4. おわりに

埋蔵量の多い低火度陶石の均質化と陶土化を行う ため、原石の粉砕、分級、脱鉄試験およびスタンプ ミル、ローラーミル粉砕実験を行い以下の結果を得 た。

(1) 機械採掘した原石を2段階粉砕と分級で、10 ~3mmとし、更に塩酸脱鉄を行うと、耐火度が一定か つ向上(SK15,16がSK19,20)すること及び鉄分の除 去(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1%前後が0.6%以下)により、白色度の増 した陶磁器原料となることが分かった。

(2)均一化した低火度陶石を用いてスタンプミル、ローラーミルで陶土化実験を行い、化学成分、粒度分布を調べた結果、スタンプミルの場合、原料に比べて、石英分が少なくかつ粒度分布の形状から肥前地域で使用されている市販陶土に近いことが分かった。一方、ローラーミル粉砕の場合、微粒子が少ない上、粒度分布の形状が市販陶土と異なるので、他の粘土鉱物等を配合させて陶土を調製する必要があった。今後は、更に実用化に向けて、共同研究機関に均一化低火度陶石、陶土の提供を行い、評価を詳細に行う。

#### 参考文献

- 1)陣内和彦 他、"重要地域技術研究開発制度成果普及講 習会テキスト、低品位窯業原料の有効利用技術"、工業 技術院 九州工業技術試験所、p98 (1983)
- 2) 日本粘土学会編,"粘土ハンドブック",技報道 p548 (1987),
- 3)永田正典,本田悠紀雄,森繁之,河口純一,廣末英晴,粉体 工学会誌,24,575-581(1987)

# 高速・高精細ニッケル圧付け積層めっき技術の開発

永田 正典\*

\* 材料開発部

Development of High-speed & High-definition Laminated Electoroforming Technique of

## Nickel Thick Film

#### Masanori NAGATA\*

微細構造微小部品の製造方法として、ニッケル電鋳による製造技術確立を目指した戦略基盤技術高度化支援事業(国補) を実施した。スルフアミン酸ニッケルめっき浴を使用し、高速めっきとしての目標めっき速度「80μm/H」となるめっき 条件を見出した。また、実基板を用いニッケルめっき皮膜の膜厚分布、そりを減少させるための応力緩和剤添加量(3~ 4m1/L)、電流密度(6A/dm<sup>2</sup>)、かくはん速度、基板ホルダへの遮蔽板設置条件を見出した。

#### 1. はじめに

県内のめっき業界においては、電子・自動車部品 等への汎用めっき加工は、発注企業からの単価切下 げ、受注量の減少、同業者間競争が激しくなってお り、高度なめっき技術による製品開発が求められて いる。

このような状況下において、電子部品めっき企業 である西日本エレクトロニクス工業㈱ではニッケル 電鋳技術を用いるオンデマンド印刷機用微細部品の 製造依頼を受けた。

そこで、西日本エレクトロニクス工業㈱では戦略 的基盤技術高度化支援事業の認定(経済産業省)を 受けるとともに、当センターと共同で、ニッケル電 鋳技術を中心とした微細めっき技術開発に関する提 案を行った結果、本事業への採択を受けたので、平 成19,20年度の2年間共同研究を実施した。当セン ターの分担課題は(1)~(3)とした。

- (1) Ni めっきの高速化(目標:80 µ m/H)
- (2) 積層めっき応力の制御
- (3) 膜厚の均質化

なお、ニッケル電鋳を行う場合、前工程として、 フォトリソグラフィにより、基板上(シリコン基板) に微細構造体を形成させる必要がある。フォリソ技 術は、関係依頼企業から西日本エレクトロニクス(㈱ が直接指導を受けた。本報告では当センターで実施 した(1)~(3)の研究成果を中心に述べる。

#### 2. 実験方法

#### 2.1 ニッケルめっき実験

ニッケルめっき実験は以下のとおり行なった。

まず、1Lのビーカー実験では基板として 0.1dm <sup>2</sup>銅板(10cm<sup>2</sup>)を用い、前処理後、ポリエステル粘 着テープで銅基板両面をシールしたのち、片面の中 心付近を 1cm<sup>2</sup>(10mm×10mm)剥離してニッケルめっき 用試験片とした。対極に電解ニッケル板(㈱山本鍍 金試験器)、作用極として上記銅基板、標準電極 (Ag/AgC1)を1Lめっき実験槽に取り付け、それぞ れポテンショスタット(北斗電工㈱社製電気化学シ ステム HZ-5000型)に結線した。

一方、実基板を用いるニッケル電鋳込み実験の場 合(実基板の微細構造体は西日本エレクトロニクス 工業(株)で2NHC1液に2NHC1液に40℃下、30秒浸 せきして表面酸化物を除去し水洗・乾燥させた後、 SUS 製ホルダーに設定しめっき部分を絶縁テープで シールした。有効めっき面積は図1の基盤で長尺 x 短尺が 62.6x45.2mm (28.3cm<sup>2</sup>) 域内とした。なお、 基盤とホルダーの間の導通をとるため、基盤周囲に 銅テープ(住友スリーエム(株)製 電気テープNo. 1181)を貼り付け、すてめっき部分を約2.5mmとし た。



めっきにはスルフアミン酸ニッケルめっき液を用 いることとし、組成は基本的に表1に示すとおりと した。

表1 基本的めっき液組成

スルフアミン酸ニッケル(g/L)	500
塩化ニッケル(g/L)	10
ほう酸(g/L)	30
ピットレス剤(mL/L)	10
応力緩和剤(mL/L)	4
pН	4.6

#### 2.3 めっき皮膜の分析法

めっき液の主成分であるスルフアミン酸ニッケル、 塩化ニッケル、ほう酸濃度は滴定法で分析(分析試 薬は㈱山本鍍金試験器製の調整分析試薬をそのまま 使用)した。

めっき皮膜の結晶構造は X 線回折法で調べた。X 線回折装置は㈱リガク製 RINT2000 型を使用し、X 線 出力 30KV/40mA、2 θ / θ 法で Ni (111), Ni (002) 面の回 折角度・強度を測定した。また、ニッケル膜厚分布 とめっき表面の「そり」測定には、ミツトヨ社製 DIGIMATIC INDCATOR を使用した。すなわち、めっき されていない基板周辺のニッケルシード部分を基準

(0μm)とし、図1の基板横方向:①~10、たて方 向:4mm 間隔の直線との交点(全180点)の膜厚を 測定した。また表面の「そり」はめっき面を測定常 磐に吸引密着させた後、基板裏面のたて、横各3方 向に触針を走査させて最大・最小(±Xμm)値を読み 取り、そり値とした(走査開始の基板左、上端を基 準 (0µm) とした。

#### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 高速めっき実験結果

本事業ではニッケルめっき速度を可能なかぎり高 くし、均一でめっき皮膜に発生する応力を緩和させ、 そりの少ない微細構造微小部品製造技術の確立を目 指している。そこで、まず、高速めっきを行うため 通電可能な電流密度の限界を調べた。

表1のめっき組成で、銅版(1cm<sup>2</sup>)に40℃下、電 流密度を変化させながらめっきを行い、めっき終了 後、表面状態を観察した結果、30A/dm<sup>2</sup>までめっき表 面は良好であった。しかし、30A/dm<sup>2</sup>より電流密度が 高くなるとめっき表面にノジュールやピットの発生 が多くなり、特に40A/dm<sup>2</sup>以上では、実験中ポテンシ ョスタットの電源が落ちたり、めっき表面が粗く、 バリが異常成長するほか、緑色状物が生成した。印 加する電流密度の限界としては30A/dm<sup>2</sup>であること が分かった。

次に、高速めっきとしての目標めっき速度「80 μ m/H」をクリアするため、電流密度とニッケル膜厚の 関係を調べた結果を図2に示す。

目標とするめっき速度 (80  $\mu$  m/H) が得られる電流密 度は1時間: 7A/dm<sup>2</sup>、2時間: 7.5 A/dm<sup>2</sup>、3時間: 7A /dm<sup>2</sup>となり、電流密度を7~7.5A/dm<sup>2</sup>とするなら、8 0 $\mu$  m/Hが達成できることを示している。





#### 3.2 めっき皮膜の応力制御

ニッケルと基板素材間で結晶の格子定数が異なる 場合、積層ミスマッチがおこり結果として界面に応 力が生じる。ニッケルと銅、シリコンの場合、ニッ ケルには引っ張り応力が働き<sup>1)</sup>、ニッケル結晶がの びると考えてよい。ニッケル結晶格子面間に働く応 力をモデル的に図**3**のとおり描写できる。



図3 ニッケル結晶格子間に働く応力モデル そこで、応力緩和剤の添加効果を調べるため、表 1 の応力緩和剤添加量を変化させたニッケルめっき 液を調整し、電流密度を8A/dm<sup>2</sup>(-480mA)と一定に して定電流電解を行った。得られたニッケルめっき 皮膜のX線回折パターンを図4に示す。X線回折パ ターンから、めっき皮膜は(111)、(200)、(311)面反射 の強い多結晶になっていることが分かる。JCPDSカ ードによるとニッケルの場合、X線回折強度は(111) 面が最も強く、ついで(200)面となっている。しかし 本実験条件下ではむしろ(200)面の成長した結晶面 が得られることが分かった。



図4 ニッケルめっき皮膜のX線回折パターン

次に、X 線回折パターンから、最大強度を示す (200)面のピーク位置(2 $\theta$ )を調べ、更にブラッグ の公式(2 $d\sin\theta = n\lambda$ )に当てはめて d(200)値を求 め、JCPDS カードから基準ニッケル結晶格子面間隔 のd(200)値を1.762Åとし、その 差 $\Delta$ d(d(200) -1.764)を計算した。

 $\Delta d$ 値が負の場合、図3に示したようにニッケル めっき皮膜には引っ張り応力、一方 $\Delta d$ が正では、 逆に圧縮応力が働いていると評価した。(200)面のΔ dと応力緩和剤濃度の関係を図5に示す。



図 5 各ニッケルめっき温度における Ni (200) 面間 隔の変化(Δ d)に及ぼす応力緩和剤の添加 効果

図5から応力緩和剤添加量が増えるにしたがって △ d 値は+方向にシフトしており、引っ張り応力に 対し圧縮力が加わって行く様子が分かる。また、応 力が生じず $\Delta$ d値が0となるための応力緩和剤添加 量はめっき液温度が高くなるにしたがって減少する 傾向にある。引っ張り応力がニッケル皮膜に働くと、 そりの原因になる。逆に圧縮応力がかかりすぎると ニッケル皮膜の硬度が大きくなったり、シリコン基 板が凸状にそり、研磨等のハンドリングに問題が生 じることが考えられる。図5より、Ni (200)格子面間 隔の変化がなくなる最適応力緩和剤添加量は 3.5~ 4m1/Lといえる。次に、応力緩和剤の添加量による、 めっき皮膜表面の微構造を走査型電子顕微鏡で観察 した。その結果を図6に示す。応力緩和剤を加えな い場合(図 6 中 1)、めっき表面の凹凸は大きいが、 応力緩和剤を加えると表面の凹凸は減少し、結晶は 小さくなり、特に 3.5m1/L (図 6 中 3)の場合、結晶 が微細化している様子が分かる。このことについて、 一般的に応力緩和剤として 1,5 ナフタレン・ジスル フオン酸ナトリウム、サッカリン等が溶液としてニ ッケルめっき液に添加されており、有機物がニッケ ル皮膜に取り込まれることによりニッケル結晶の異 常成長抑制効果として作用する 1)と言われているの

で、応力緩和剤の添加によってめっき表面が平坦化 し、かつ結晶が微細化したためと考えられる。



図6 めっき皮膜の微構造(×3000)

#### 3.3 実基板でのニッケル電鋳実験結果

表1のめっき液と実基板を用いて、電流密度とめっ き液温度が及ぼすめっき速度への影響を調べた結果、 銅基板での実験同様、めっき速度の温度による影響は 小さく電流密度 6、7A/dm<sup>2</sup>ではそれぞれ、72、85µm/H となった。また、電流密度とニッケルめっき速度はほ ぼ直線関係にあり、7A/dm<sup>2</sup>では目標とする1時間当た りのニッケルめっき速度「80µm」以上が得られた。し かし、電流密度が大きくなると、めっき周辺のバリが 多くなった。めっきが均一に行われているかを評価す る手段として基板表面近傍にかかる電位変化を調べる ことが有効であると考えられるので、めっき速度が目 標値を達成できた電流密度 7A/dm<sup>2</sup>について、めっき時 基板表面にかかる電位の経時変化を調べるため、めっ き槽のルギン菅を基板中央付近に固定してめっきを行 った。各めっき温度における基板表面電位の経時変化 を図7に示す。

めっき開始後 10 分以内ではいずれのめっき温度で も電位の変化は大きく、Ag/AgC1 標準電極に対して数 100mV 単位でマイナスからプラス側に変化している。 このことについて、ニッケル析出初期段階でニッケル シード表面へのニッケルイオンの移動(印加された電 位とニッケルイオンの濃度差を駆動源とする電気二重 層内のニッケルイオンの表面拡散)と電子授受による ニッケル微粒子核形成に大きな電気エネルギーを必要 とするが、所定のニッケル膜厚が得られるとその後の めっきは容易に進行するためと考えられる。40,45℃の 場合、めっき終了時の電位はほぼ一致している。しか し、50℃ではめっき開始後 10 分(600S)以降、電位は ほぼ一定となるが、めっき終了時は 40,45℃に比べ 100mV以上マイナスとなっている。このことについて、 50℃になるとバリ量が多くなったので、いわゆる樹枝 状ニッケルの析出によって電位がよりマイナス側にな ったのか、原因は不明である。



図 7 ニッケルめっき時、基板表面近傍(中心付 近の1点)の電位変化

次に、ニッケルめっき皮膜の膜厚分布を調べるた め、図7より電位の経時変化が少なかった45℃で、 電流密度5A/dm<sup>2</sup>、めっき液2L、作用極(シリコン 基板)と対極(純ニッケル板5×15×0.2cm)の極間 距離を2.4cmとして2時間電解を行なった。めっき 面を上中下の9区画に等分し、各区分の中心膜厚を 測定した結果を図8に示す。



図8 ニッケルめっき膜厚分布と統計処理結果

図 8 から明らかなとおり、膜厚は 186±12.3 $\mu$ m、 $\sigma$ /X は 6.6%となり、本研究の目標値 ( $\sigma$ /X±3%) に は達しなかった。そこで、電析機構を考えるため、 作用極 (実基板)表面の電位・電流密度について検 討した。

電極表面が等電位で電極反応による分極が存在し

ない場合の電位・電流分布については電磁気学で詳 細に研究されており、電解槽内の電場の形状は電極、 電解槽の形状・配置のみで決まり、平行平板電極を 中心とした電位分布曲線とそれに直交する電流分布 曲線は電極付近が密で、また平行平板電極の一次電 流分布は作用極(シリコン基板の短尺方向の長さ) と対極(ニッケル板)との距離によって変化すると 考えてよく<sup>2)</sup>、作用極幅に比べて極間距離が大きく なると一次電流分布は大きく変化し、作用極の中央 付近では電流密度は小さく、一方、末端付近では電 流分布が大きく、電位分布からも作用極の背面にも 電位の回り込みが十分考えられる。また、作用極表 面に突起物がある場合には、突起部分に電位の集中 がおこり、電流密度の上昇によりニッケル金属の異 常析出が起こることが十分考えられる。前述のとお り、シリコン基板上で、めっき液に接触する銅テー プ(すてめっき部分)、微細加工パターン周辺域には バリの異常発生が認められた。一方、凹部のある電 極付近では、等電位線は疎でめっきされにくいこと が十分考えられる。電流分布の基本的な測定法とし ては、作用極表面に設定するルギン細管を所定間隔 で動かし、極間、極面の電位を測定して三次元的に 電位、電流分布曲線をもとめることが必要だと言わ れている2)。

しかし、本研究で使用するニッケルめっき液は緑 色状であり、めっき槽内を正確な位置で測定するこ とが極めて困難であったので、シリコン基板上に形 成されたニッケルめっき表面の膜厚を測定すること によって、ニッケル密度、めっき時間等から、各点 の電流密度に換算した。

めっき液量 2L、電流密度 5A/dm<sup>2</sup>、温度 40℃、め っき時間 2 時間と一定にして、極間距離を変化させ た場合、作用極(実基板)表面での電流密度分布が どのような挙動を示すか検討するため、各点でのニ ッケル膜厚を調べ、電流密度分布に換算した結果を 表 2 と図 9 に示す。

表2より、極間が狭いほど膜厚は大きくなり、標 準偏差、変動係数とも小さくなっていることが分か る。また、図9の電流密度分布から、極間距離が2.4cm の場合、電極幅と極間比は 1.88(45.2/24)と、他2 点(極間 4cm: 1.13, 8cm: 0.565)に比べ大きく、

#### 表2 極間を変化させたときの膜厚分布

試 料 名	CP112001	CP111901	CP111501				
極間距離(cm)	2.4	4	8				
1	136	106	102				
2	137	98	90				
3	146	102	108				
4	148	110	154				
5	148	8 1	89				
6	154	108	156				
7	156	100	108				
8	149	107	99				
9	149	114	111				
平 均 値(μ m)	147	102.8889	113				
最 大 値 ( μ m )	156	156 114					
最小値(μm)	136	8 1	89				
標準偏差(μm)	6.6	9.06	23.58				
変動係数(%)	4.46	8.8	20.87				
変動係数:標準偏差(σ)/平均値 めっき条件:5A/dm2 45℃ 2H めっき液量2/							



図9 極間を変化させた時の面内電流密度分布

したがって一次電流密度がより平均化<sup>2)</sup>されるの で膜厚が均一になったと考えられる。

次に、ビーカー規模(1.5,2.0L)実験結果をもとに、 8L 規模のめっき液を調整しさらにかくはん、基板側 面における遮蔽板の設置によるめっき表面における 電流密度分布の変化を求め、めっき条件の最適化に ついて調べた。

表3に液流循環のみ、液流循環とかくはん、さら にかくはん速度を変えてめっきを行い、基板表面の 膜厚分布を調べた結果を示す。

表3より液流循環にかくはんを加えたほうが膜厚 のばらつきは若干小さくなり、さらにかくはん速度 を上げるとばらつきは減少する傾向が認められる。 しかし、膜厚の標準偏差は大きいので精度としての 目標値(3%)に達していない。なお、かくはんにより、 めっき液の添加剤(ピットレス剤)によると思われ る気泡が発生しやすくなるので、操作性等を考慮し 以降かくはんを行う場合は、比較的気泡発生が少な かった120rpmとした。 次に、電流密度の影響を調べるため、4A/dm<sup>2</sup>と 8A/dm<sup>2</sup>で3時間めっきを行ない、膜厚分布を調べた。 表3めっき膜厚分布に及ぼす液流循環、かくはん効果

液流循環	と液流循環・攪	攪拌速度の効果(液流循環有)					
	液流循環のみ	液流循環と撹拌	攪拌器回転数	120rpm	149rpm	152rpm	
1	175	166	1	166	164	145	
2	147	139	2	139	136	137	
3	130	157	3	157	160	137	
4	160	139	4	139	127	137	
5	145	120	5	120	127	125	
6	133	136	6	136	150	160	
7	171	155	7	155	166	158	
8	158	142	8	142	158	146	
9	148	160	9	160	176	143	
平均值(μm)	151.8888889	146	平均值(μm)	146	151.5556	143.1111	
最大値(μm)	175	166	最大値(μm)	166	176	160	
最小値(μm)	130	120	最小値(μm)	120	127	125	
標準偏差(μm)	14.6	13.7	標準偏差(μm)	13.7	18.2	10.3	
変動係数(%)	9.6	9.4	変動係数(%)	9.4	12	7.2	

変動係数:標準偏差(σ)/平均値、めっき条件:5A/dm2 45℃ 3H めっき液量8L

4A/dm<sup>2</sup>では、膜厚は100~150μmで基板周辺域(外
 側)になると膜厚のばらつきが大きく、ノジュール
 (290μmの突起物)が発生したり、逆に凹部の発生
 (97μm)が見られた。

一方、8A/dm<sup>2</sup>の場合、ニッケル膜厚は基板中央付 近が周辺域に対して大きく減少した。また、膜厚は 150~200 $\mu$ m(電流密度に換算すると 4.07~5.36 A/dm<sup>2</sup>)が全体として多いものの、200~250 $\mu$ m(同 5.36~6.70 A/dm<sup>2</sup>)、250~300 $\mu$ m(同 6.70~8.04 A/dm<sup>2</sup>)、300~350 $\mu$ m(同 8.04~9.38 A/dm<sup>2</sup>)と膜厚

(電流密度)分布の広がりが見られた。なお、8A/dm<sup>2</sup> より4A/dm<sup>2</sup>と低電流密度とする方が膜厚分布は小さ くなることが分かった。

次に、基板ホルダーへ基板と左右垂直方向に遮蔽 板をつけ、電流密度分布に及ぼす遮蔽板の効果を検 討した。図 10 に 6 A/dm<sup>2</sup>での膜厚分布、及び図 11 に基板長尺方向で、左右端、中央の膜厚分布を電流 密度分布に換算した結果を示す。

図 10,11 より、遮蔽板のない場合に比べ膜厚分布 が改善された。長尺方向の中央域では膜厚、電流密 度分布ともほぼ一定で、逆に上下域の膜厚、電流密 度は減少し、左右端の電流密度は 5A/dm<sup>2</sup> 台となって いた。このことについて、遮蔽版を作用極面と対極 に対して垂直方向に左右つけることによって、作用 極表面の電流密度分布はほぼ均一化される<sup>3)</sup> といわ れており、本研究においても、遮蔽板を基板左右位 置に対極(ニッケル板)と垂直に付け、更にかくは んを行うことで、基板表面付近の電流密度分布を改 善できる見通しが得られた。



図 10 6A/dm<sup>2</sup>での実基板のニッケル膜厚分布 極間:2.4cm、遮蔽板のクリヤランス0,撹 拌速度:120rpm,めっき温度:45℃、めっ き時間3H、極間:2.4cm、めっき液量:8L





#### 4. おわりに

本研究を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) スルフアミン酸ニッケル (500 g/L) を含むめっき 液で液温、電流密度の関係を調べた結果、密度7A/d m<sup>2</sup> になると、40℃以上でニッケルめっき速度は約8 5 $\mu$ m/Hとなり、目標値(80 $\mu$ m/H以上)をクリアでき ることが分かった。しかし、温度と電流密度が高く なると、基板周辺への樹枝状ニッケル(バリ)の発 生が多くなった。

(2)めっき膜厚の均一化に及ぼす電位・電流密度について研究するため、膜厚分布を電流密度分布に換算

しめっき皮膜の均一性について検討した。その結果、 シリコン基板中央付近の膜厚が小さくなること、お よび基板周辺の膜厚が大きくなる傾向が見られたの で、膜厚分布を目標値以下にするため、極間距離、 遮蔽板、かくはん、電流密度、温度条件について検 討した。その結果、極間距離を小さく(基板短尺/ 極間=1.88)、基板ホールダーへ基板と垂直方向に左 右遮蔽板をつけ、めっき液を循環し、更にかくはん することにより、ニッケルめっき膜厚分布を改善で きることが分った。

今後、微小めっきプロセスのモデリングとシミュ レーション<sup>4)</sup>を行い、遮蔽板、かくはんによる基板 付近の電圧・電流分布シミュレーションによるめっ き厚分布の予測、パルスめっき法の導入により、さ らにニッケルめっき膜厚の均一化、そり減少につい て研究し、実用化を図る予定である。

#### 参考文献

- 日本プレーティング協会編 "現場技術者のための実用 めっき(Ⅲ), 槇書店, pp39-42 1988
- 2) 春山志郎,"表面技術者のための電気化学",丸善,pp1 04-108 2005
- 3) 森茂, 汲田幹夫, 谷本晶, 魯軍成, 化学工学論文集, Vol. 2 2(4), pp786-793 1996
- 4) 青柿良一, 表面技術, Vol. 59(10), pp682-686 2008

# 果実エキスの保健機能効果の解明

荒木誠士<sup>\*</sup>·工藤康文<sup>\*</sup>·上野華子<sup>\*\*</sup>

\*熊本県産業技術センター・食品加工室、\*\*農産加工部(現熊本県農業研究センター生産環境研究所)、

Elucidation of health function on fruits juice extract.

Seisi ARAKI\*, Yasufumi KUDOH\* and Hanako UENO\*\*

県産果実を利用した保健機能食品開発の基礎資料とするためにナシ、カンキツ等を原料にエキスを製造し、各種成分の変化や抗アレルギー性等の機能性の変化を調査した。ナシエキス製造において、ビタミンC、糖分、酸度は加熱 濃縮により単純に濃度が上昇したが、総ポリフェノール含量(乾重量当たり)は、3から4倍に増加した。DPPH ラジ カル消去活性(乾重量当たり)も増加し、食品中の機能性のひとつである抗酸化能の向上が可能であった。

また、カンキツ(川野夏ダイダイ、河内晩柑、青島、葉ミカン、タロッコ)、ナシ(新高)、ブドウ(巨峰)、メ ロン(肥後グリーン)の果汁およびエキスの抗アレルギー性をI型アレルギーの指標であるヒアルロニダーゼ阻害活 性により調査した結果、カンキツ類の川野夏ダイダイは高いヒアルロニダーゼ阻害活性を持っており、エキス製造に おいて、ヒアルロニダーゼ阻害活性を減少させることなく加熱濃縮が可能であることから抗アレルギー性などの保健 機能を持った食品製造の原料として有望であると考えられた。

#### 1. はじめに

一般に食品の褐変は品質の劣化ととらえられること が多いが、新たな風味の生成や機能性の向上など食品 としてプラスの面も多く、ナシ、カンキツ、スイカ及 びウメの果汁を煮詰めたエキスは、それぞれのど飴な どの食品として古くから利用されており、機能性を持 っていることが期待される。

近年の食に対する消費者ニーズは、栄養の摂取だけ でなく、種々の疾病に対する予防効果(保健機能効果) を期待するようになっている。特に厚生省のアレルギ 一総合研究事業(1992~1996)研究班・厚生省長期慢 性疾患総合研究事業アレルギー疫学の研究調査<sup>1)</sup>で16 歳以上の日本のアレルギー疾患有病率は、人工の約 30%と報告されているように、抗アレルギー性を持っ た食品の要望は強いと思われる。

農産物の機能性については、津志田らによる抗酸化 性検索<sup>2)</sup>、木村らによる山梨の地域農産物の血圧上昇 抑制性(アンジオテンシン変換酵素阻害活性)及び抗 アレルギー性(ヒアルロニダーゼ阻害活性及び脱顆粒 阻害活性)の検索<sup>3)</sup>、林らによる加賀野菜の抗酸化能、 血圧上昇抑制効果、抗アレルギー効果などの機能性(ヒ アルロニダーゼ阻害活性)の検索4等多くの報告がな されているが、果汁からエキスを製造し、エキス製造 時の成分の変化や機能性の変化を報告した例はほとん どない。そこで、ナシ、カンキツ等の県産果実を原料 にエキスを製造し、各種成分の変化や抗アレルギー性 等の機能性の特性を解明し、県産果実を利用した保健 機能食品開発の基礎資料とするために次の試験を行っ た。まず、ナシ果汁を原料にエキスを製造して、ビタ ミンC、糖度 (Brix)、酸度及び総ポリフェノールや抗 酸化能 (DPPH ラジカル消去活性) 等を分析しエキス製

造時のこれら成分や機能性の変化を調査した。次にカ ンキツ、ナシ、ブドウ及びメロンから作成したエキス の抗アレルギー活性をヒアルロニダーゼの阻害活性に より分析し、エキスの抗アレルギー食品としての可能 性を調査した。

#### 2. 実験方法

# 2.1 エキス製造時の各種成分及び機能性の変動 1)供試材料

供試材料にナシ(豊水、幸水および新高)を購入し 実験に供した。果実を洗浄後、果皮および芯を取り除 いた後、果肉を8分割してジューサー(Breville juice Fountain 社)で搾汁した。搾汁液はポリエチレン製袋 に入れて-20℃で保存し、ナシエキスの原料とした。 2)ナシエキスの製造法

解凍したナシ果汁 10kg を 12L 容寸胴鍋に入れ、撹拌 しながらガスコンロで加熱・濃縮した。濃縮後蒸気殺 菌したビンに100ml 充填後 30 分間蒸気で脱気・殺菌し、 室温下で 30 分倒置した後、流水で冷却し、エキスを製 造した。冷蔵庫 (5℃) で保管し、各種の分析を行った。

また、濃縮中、約1時間毎に分析サンプルを採取し -20℃で冷凍保管して、分析を行った。

3) 糖度 (Brix)、酸度及び還元型ビタミンCの測定

糖度(Brix)はアタゴ社製糖度計を用い測定し、酸 度は滴定法により測定しクエン酸として算出した。還 元型ビタミンCは RQ-flex(MERCK 社製)を使用した。 4)総ポリフェノール含量の測定

解凍した果汁 10ml にメタノールを加え 50ml に定容 し、総ポリフェノールの分析試料とした。エキスは5 gを蒸留水に溶解し 50ml に定容後、その 10ml をメタ ノールで 50ml に定容し、総ポリフェノールの分析試料 とした。

分析試料 1ml を試験管に採取し、10 倍希釈フェノー ル試薬 5ml を加え、ボルテックスで撹拌後3分間放置 した。ついで、10%炭酸ナトリウム水溶液 5ml を加え 撹拌後、60分間静置し、765nm の吸光度を分光光度計 で測定した。測定値は、クロロゲン酸相当量として算 出した。

5) DPPH ラジカル消去活性の測定試料の調整

解凍した果汁 10ml をエタノールで 50ml に定容し DPPH ラジカル消去活性の分析試料とした。エキスは5 gを蒸留水で溶解し 50ml に定容した。その 10ml をエ タノールで 50ml に定容し、DPPH ラジカル消去活性の 分析試料とした。

6) DPPH ラジカル消去活性の測定

DPPH ラジカル消去活性の測定は、須田らの方法<sup>5)</sup>に 準じた。DPPH 混液は、 $400 \mu$ M DPPH エタノール溶液、 0.2M MES (2-morpholinoethanesulphonic acid) 緩衝液 (pH6.0) と 20%エタノール溶液を(1:1:1) で混合し 調整した。 試料溶液  $800 \mu$ 1を短試験管にいれ、DPPH 混液 2.4ml を添加しボルテックスで撹拌した。20分間 静置後、520 nm の吸光度を分光光度計で測定した。測 定値は、Trolox 相当量として算出した。

#### 2.2 各種エキスの抗アレルギー効果の有無

1) 供試材料

供試材料にカンキツ類(川野夏ダイダイ、河内晩柑、

青島、葉ミカン及びタロッコ)、ナシ(新高)、ブドウ (巨峰)及びメロン(肥後グリーン)を用いた。カン キツ類(川野夏ダイダイ、河内晩柑、青島、葉ミカン 及びタロッコ)は可食部をハンドジューサーで圧搾し ガーゼで濾して果汁を得た。ナシ(新高)、ブドウ(巨 峰)及びメロン(肥後グリーン)は、可食部をジュー サーで搾汁後、ガーゼで濾して果汁を得た。果汁はポ リエチレン製袋に入れて-20℃で保存し、エキスの原 料とした。解凍した果汁2~5kgを7L容寸胴鍋に入れ、 撹拌しながらBrixが85~90%になるまで加熱・濃縮 しエキスを作成した。

これらのエキスの抗アレルギー作用を比較するため、 茶(べにふうき)<sup>6778</sup>、べにふうき緑茶飲料(アサヒ 飲料社製、メチル化カテキンを20.4mg/350ml含有)、 甜葉懸鈎子というバラ科の植物を原料とした甜茶(原 産国中華人民共和国)を対照に用いた。

#### 2) ヒアルロニダーゼ阻害活性測定試料の調整

木村らの方法<sup>3)</sup>に準じて試料を調整した。果汁は、 果汁 20g を共栓付き 300ml 三角フラスコに採取しエタ ノール 80m l を加え、5 分間振とう後、85℃で 15 分間 加熱抽出した。冷却後、ろ紙でろ過し、ろ液を300ml ナスフラスコに回収した。残渣に80%エタノール 100mlを加え再度85℃15分間加熱し、ろ紙でろ過した。 ろ液は300mlナスフラスコにあわせて回収し、エバポ レーターで減圧濃縮を行い、超純水20mlに溶解し分析 試料とした。

エキスの場合はエキス5gに80%エタノールを 100ml加え、5分間振とう後、85℃で15分間加熱抽出 した。冷却後、ろ紙でろ過し、ろ液を300mlナスフラ スコに回収した。残渣に80%エタノール100mlを加え 再度85℃15分間加熱し、ろ紙でろ過した。ろ液は300ml ナスフラスコにあわせて回収し、エバポレーターで減 圧濃縮を行い、超純水20mlに溶解し分析試料とした。 対照の茶(べにふうき)は0.2g、甜茶は5gをエキス と同様に処理し分析試料とした。べにふうき緑茶飲料 は20gを果汁と同様に処理し分析試料とした。

3) ヒアルロニダーゼ阻害活性の測定

ASADA らの方法<sup>9</sup>にしたがって測定した。

酵素溶液は、ヒアルロニダーゼ(TypeIV-S SIGMA 社 製)を4.0mg/mlの濃度で0.1M 酢酸緩衝液 (pH4.0)に 溶解した。酵素活性化液は、Compound 48/80 (SIGMA 社 製)を0.5mg/ml、塩化カルシウムを3.8mg/mlの濃度 で0.1M 酢酸緩衝液 (pH4.0)に溶解した。基質溶液は、 ヒアルロン酸ナトリウム (from rooster comb、SIGMA 社 製)を0.8mg/mlの濃度で0.1M 酢酸緩衝液 (pH4.0)に 溶解した。また、発色試薬は、p-ジメチルアミノベン ズアルデヒド5gを氷酢酸44ml、10N HC1 6ml に溶解し、 使用時に氷酢酸で10 倍希釈した。

測定は、分析試料0.1mlに酵素溶液0.05mlを混合し, 37℃で20分間保持した.次いで酵素活性化液0.1ml を添加し,37℃で20分間保持し、活性化した後,基質 溶液0.25mlを添加して37℃で40分間保持した。これ に0.4N NaOH 0.1mlとホウ酸カリウム溶液(0.8M ホウ 酸、水酸化カリウム22.4mg/ml)0.1mlを添加し,沸騰 水中で3分間加熱し酵素を失活させた後、氷水で急冷 した。反応により生成した N-アセチル基の還元末端を 発色試薬3mlを加え,37℃で20分間保持し、585nmの 吸光度を測定した.分析試料の代わりに蒸留水を入れ たものをコントロールとし,各分析試料とコントロー ルについて酵素溶液を入れないものをブランクとして, 吸光度を測定し,阻害率を求めた。また、試料の添加 量を調整し、IC50 値を求めた。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 エキス製造時の各種成分及び機能性の変動

原料に使用したナシ品種(幸水、豊水、新高)の果

#### 表 1 ナシエキスの成分および機能性分析結果

	品種 水分		ビタミンC	Brix	酸度	ポリフェノール*1	DPPH ラジカル消去
		(%)	(mg%)	(%)	(%)	$(\mu \text{ g/ml})$	活性*2(µg/ml)
幸	果汁	87.6	11.7	11.9	0.1	130	42
水	エキス	32.9	46.7	64.8	0.7	1817	967
豊	果汁	87.6	7.0	11.9	0.2	91	31
水	エキス	14.5	47.7	84.0	1.4	2694	931
新	果汁	87.5	9.5	11.9	0.1	144	62
高	エキス	20.2	53.0	80.1	0.8	3565	1476

\*1:ポリフェノール (クロロゲン酸相当量)、\*2DPPHラジカル消去活性 (Trolox 相当量)

#### 表 2 ナシエキスの成分および機能性分析結果(乾重当たり)

品種		ビタミンC	Brix	酸度	ポリフェノール*1	DPPH ラジカル消去
		(mg%乾重当	(%乾重当	(%乾重当た	(μg/g 乾重当たり)	活性*2
		たり)	たり)	り)		(μg/g 乾重当た
						り)
褂	果汁	94.4	96.0	0.8	1048	339
水	エキス	69.6	96.6	1.0	2708	1441
	増減比	0.7	1.0	1.3	2.6	4.3
豊	果汁	56.5	96.0	1.6	734	250
水	エキス	55.8	98.2	1.6	3150	1089
	増減比	1.0	1.0	1.0	4.3	4.4
新	果汁	76.0	95.2	0.8	1152	496
高	エキス	66.4	100.4	1.0	4467	1850
	増減比	0.9	1.1	1.3	3.9	3. 7

\*1:ポリフェノール (クロロゲン酸相当量)、\*2DPPHラジカル消去活性 (Trolox 相当量)

汁の水分、酸度、Brix およびビタミンCについては大 きな差はなかった。それぞれのエキスは、原料の果汁 に比べてビタミンC、Brix、酸度、総ポリフェノール 含量および DPPH ラジカル消去活性とも濃縮により増 加した。特に総ポリフェノール含量および DPPH ラジカ ル消去活性の増加が著しかった(表 1)。

乾重量当たりで果汁及びエキスの成分量を比較する と、ビタミンC、Brix、酸度は果汁とエキスでほとん ど差がなく、これらの成分は加熱濃縮により単に濃縮 されたるものと考えられた。しかし、エキスの乾重量 当たりの総ポリフェノール含量は、幸水では果汁の 2.6倍、豊水で4.3倍、新高で3.9倍に増加した。ま た、エキスの乾重量当たりのDPPH ラジカル消去活性も 幸水で果汁の4.3倍、豊水で4.4倍、新高で3.7倍に 増加していた(表2)。

加熱濃縮において、1時間おきにサンプリングし、 計時変化を見た結果、濃縮により水分は、濃縮開始後 3時間程度までは、緩やかに減少したが、3時間を過ぎ ると急激に減少した。Brix、ビタミンC含量は水分の減少に伴い増加した。DPPH ラジカル消去活性も同様に、3時間を過ぎると急激に増加した(図1)。

DPPH ラジカル消去活性の増加が、単なる濃縮効果に よるものか、あるいは濃縮工程により新規な DPPH ラジ カル消去成分が生成されるかを検討するため、可溶性 固形物当たりの DPPH ラジカル消去活性及びビタミンC 含量の推移を図2に示した。DPPH ラジカル消去活性は、 濃縮開始直後は、減少するが、その後急激に増加した (図 2)。

#### 3.2 各種エキスの抗アレルギー効果の有無

対照に用いた茶(べにふうき)のヒアルロニダーゼ 阻害活性の IC50 値は 1mg(乾物重当たり)、甜茶は 9mg (乾物重当たり)、茶飲料(べにふうき緑茶)は 0.7mg (乾物重当たり)となった(図 3)。

果実エキスの乾重当たりのヒアルロニダーゼ阻害活性 は、カンキツでは、川野夏ダイダイが IC50 値 6mg と強



く、次にタロッコ IC50 値 11mg、河内晩柑が IC50 値 15mg と強かった。青島及び葉ミカンは IC50 値 25mg 及び 21mg 比較的弱かった。また、川野夏ダイダイ、河内晩 柑、青島及び葉ミカンの4品種では、果汁とエキスで 乾重当たりの阻害活性は差がほとんどなかった。タロ ッコ果汁の乾重当たりヒアルロニダーゼ阻害活性は IC50 値 5mg と、川野夏ダイダイと同程度に強かったが、 エキスでは IC50 値 11mg と阻害活性が弱くなる傾向に あった。

巨峰の果汁は河内晩柑程度、新高果汁は青島程度の阻



害活性だったが、果汁に比べてエキスのヒアルロニダ ーゼ阻害活性が弱くなる傾向にあった。(図 3) また、メロン(肥後グリーン)は、エキスの IC50 値 49mg と特に大きく阻害活性が弱かった。

#### 4. 考察

#### 4.1 考察1

エキスは原料の果汁に比べてビタミンC、Brix 及び 酸度が増加したが、乾重量当たりで比較すると、ほと んど差がなく、加熱濃縮により濃度が上がっているも のと考えられた。分解しやすいビタミンCもエキス製 造前後で大きな減少がなく、濃縮直後はわずかに減少 するが、その後は、大きなロスがないことが示唆され た。

総ポリフェノール含量および DPPH ラジカル消去活 性は増加が著しく、乾重量当たりで比較しても総ポリ フェノール含量及び DPPH ラジカル消去活性は、果汁の 3 から 4 倍に増加していた。また、総ポリフェノール 含量と DPPH ラジカル消去活性の増加比率は、ほぼ同じ で、抗酸化能(DPPH ラジカル消去活性)と総ポリフェ ノールの相関は高いという報告<sup>4)10)</sup>もあることから、 総ポリフェノール含量と DPPH ラジカル消去活性は関 連性は強いと考えられた。

エキス製造では、ビタミンC、糖分、酸度は加熱濃 縮により単純に濃度が上昇するが、総ポリフェノール 含量は、加熱により重合化ポリフェノールなどの新規 物質が生成し増加すると考えられた。

また、がんや心疾患をはじめとする生活習慣病の予防に関与する抗酸化能(DPPH ラジカル消去活性)もこ



の新規物質の生成に関連して増加し、抗酸化能をエキ ス製造により向上させることが可能であった。

次に県産果実から作成したエキスの抗アレルギー活 性をヒアルロニダーゼの阻害活性により分析し、エキ スの抗アレルギー食品としての可能性を調査した。

今回、抗アレルギー性の分析に用いたヒアルロニダ ーゼの阻害活性は、I型アレルギーにおける肥満細胞 からのヒスタミンの遊離の過程に関与する抗アレルギ ー性の評価指標のひとつであり、花粉症など過敏感反 応を伴うアレルギー症状の緩和に対しての効果が期待 される。

今回対照に用いた茶(べにふうき)は、強い抗アレ ルギー活性を持つメチル化カテキン(エピガロカテキ ン 3-0 (3-0 メチル)ガレート)を1.49%含んでいる。 また、茶飲料(べにふうき緑茶)は、べにふうきの抗 アレルギー作用を元に開発されたペットボトル飲料で ある。また、甜茶は、バラ科植物のヒスタミンなど化 学物質が放出されることを阻害する成分(GODポリフ ェノール)が含まれているという研究成果が三重大学 医学部鵜飼教授らによって平成6年秋に発表されたこ とから、注目を集めるようになっている<sup>11)</sup>。 茶(べにふうき)の花粉症の症状緩和効果を調査した山本らの研究と比較し、抗アレルギー機能を期待できる摂取量を検討した。22.35mgのメチル化カテキンを含む茶(べにふうき)粉末1.5gを朝・昼2回(メチル化カテキンとして44.7mg)継続して摂取することにより、鼻汁、目のかゆみ、鼻づまり、咽頭痛など花粉症の症状が軽減されたという山本(前田)らの報告<sup>9</sup>から推定値を算出した。

また、茶飲料(べにふうき緑茶)も、350m1(メチル 化カテキンを20.4mg含有)を1日2本飲用することを 勧めているが、ほぼ同程度のメチル化カテキン摂取量 (40.8mg)であった。

川野夏ダイダイの果汁の場合、IC50 値がべにふうき の約6倍であることから、1.5gの6倍の9g(乾重量) を1日2回で18gで新鮮重に換算すると170gとなり、 抗アレルギーの効果が期待できる推定値になる。同様 に換算すると河内晩柑571g(新鮮重)、青島624g(新 鮮重)、新高635g(新鮮重)、肥後グリーン1325g(新 鮮重)では、多量の摂取が必要であり、甜茶27g(乾 重量)もお茶として飲用することを考えると摂取可能 な量ではなかった。 また、エキスも同様に換算すると、川野夏ダイダイ 21g、河内晩柑 49g、青島 83g(新鮮重)、新高 95g(新 鮮重)、肥後グリーン 173g(新鮮重)となり、エキス 化により摂取量を減らすことが可能になった。

ヒアルロニダーゼ阻害活性を持つ成分は、カンキツ 類では、エキスと果汁の乾重当たりの活性がほとんど 差がなく。加熱により、減少しない熱に安定な物質で ある考えられた。タロッコはエキス化により乾重当た りで活性が減少したが、活性の一部に熱に不安定な物 質があり、熱により分解されたためと示唆された。 ブドウ(巨峰)、ナシ(新高)において、エキス化によ り乾重当たりで活性が減少したのも、熱に不安定な物 質に活性があったことによると考えられた。

また、総ポリフェノール及び DPPH ラジカル消去活性 は、エキス化により増加することから、ヒアルロニダ ーゼ阻害活性と関連性は薄いと考えられた。

ヒアルロニダーゼ阻害活性から換算すると摂取可能 な量の抗アレルギー作用を持つと期待されるのは、カ ンキツ類の川野夏ダイダイであり、エキス化により乾 物重当たりのヒアルロニダーゼ阻害活性を減少させる ことなく加熱濃縮が可能であることからも抗アレルギ ー性などの保健機能を持った食品製造の原料として有 望であると考えられた。

#### 文献

- 三河春樹,平成8年度厚生省長期慢性疾患総合研究事業アレルギー総合研究報告書,1997
- 2)津志田藤治郎,各種野菜類の抗酸化性の評価及び数種の抗酸化成分の同定,日食工誌, No. 41(9), p611-618, 1994
- 木村英生,地域農産素材等の機能性解明と高付加価値製品の開発(第2報),山梨県工業技術センター研究報告, No. 21, p115-p118, 2007
- 4)林未央,県産農産物を活用した機能性食品の研究-加賀 野菜の機能性について、石川県工業試験場平成16年度 研究報告 Vol.54
- 5) 須田郁夫, 食品機能性研究法、光琳, p218-220, 2000
- 6) 山本(前田)万里:緑茶の抗アレルギー作用とがん
- 転移阻害効果, 食科工, NO. 49(10), P631-638, 2002
- 7)山本(前田)万里:抗アレルギー効果のある茶葉成分,
   日本補完代替医療学会誌 No.3、(2)p53-60,2006
- 8)山本(前田)万里,季節性アレルギー性鼻炎有症者を対象とした「べにふうき」緑茶の抗アレルギー作用評価とショウガによる増強効果、食科工、52(12)、 P584-593,2005
- 9) ASADA M., Inhibitory effect of alginic acids on

hyaluronidase and on histamine release from mast cells. Biosci Biotech Biochem, NO.61, P1030-1032,1997

- 10)木村英生、山梨県産果実の総ポリフェノール含量とその DPPH ラジカル消去活性、山梨県工業技術センター研究報告, No. 22, p59-p63, 2008
- 11) 鵜飼幸太郎、第44回日本アレルギー学会(1994)



37th International Congress and Exposition on Noise Control Engineering 26-29 October 2008-Shanghai-China

# Sound insulation performance of three-layered walls and floors composed of cedar plywood

Tetsuo Nakamura<sup>a</sup>, Takashi Yano<sup>a</sup>, Kiyoshi Murakami<sup>a</sup>, Asako Hasegawa<sup>a</sup>, Tomehisa Etho<sup>b</sup>, Yuki Takahashi<sup>b</sup>, Ryosei Kitahara<sup>c</sup> <sup>a</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan <sup>b</sup>Shinko Co. Ltd., 7-1-8-103 Tsukiide, Kumamoto 862-0920, Japan <sup>c</sup>Forest Co. Ltd.,

15 Iwano, Kahoku-machi, Yamaga,861-0698, Japan

#### ABSTRACT

In order to create a sustainable and comfortable residential environment, eco-materials are required to be used for constructing buildings. Wood is one such environment-friendly material. In the present study, the sound insulation performance of three-layered walls and floors composed of cedar plywood was measured and evaluated following ISO140-1, ISO717-1 and ISO717-2 standards and was compared with that of a conventionally constructed floor and wall. The results are summarized as follows: (1) The newly developed three-layered walls demonstrated a higher sound insulation performance over a wide frequency range than the conventionally constructed wall. Clear reduction in sound insulation performance by the coincidence effect were not found (2) When glass wool was inserted in one of the two air layers, the sound insulation performance was clearly greater than that without the glass wool. (3) Outlet holes did not decrease the sound insulation performance of the three-layered walls. (4) When joists were inserted at an interval of 433.5 mm in the lower air layer of the floors developed in this study, the lightweight floor impact sound insulation of the floors with rubber supporting the upper air layer was better than that with timber supporting, which in turn, was better than that of the conventionally constructed floor. (5) Even when a CFRP plate was bonded to the lower surface of the floor, the lightweight floor impact sound insulation did not improve because of insufficient bonding. (6) When the joist interval of the lower air layer was reduced from 433.5 mm to 289 mm, the lightweight floor impact sound insulation decreased, except in case of the floor with the CFRP plate bonding and with timber supporting the upper air layer.

#### **1** INTRODUCTION

Recently, the public demands for comfortable living environments have increased. Some of the factors that degrade the quality of the environment are noise from aircrafts, road traffic, railways, industries, and neighbors [1–7]. On the other hand, materials available for building a resource-recycling society are required to be developed in order to decrease the greenhouse gases emitted as a result of the construction of buildings [8–12]. Wood is one of the most eco-friendly materials.

Since the composition of wooden buildings is usually very complex and their physical characteristics are not uniform, it is very difficult to theoretically estimate the transmission loss and the impact sound insulation of the composite wooden materials. Thus, in order to know the practical transmission loss and impact sound insulationvalues, the measurement of sound insulation performance of real size materials is useful [13].

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Email address: nakamra@kmt-iri.go.jp

In the present study, the sound insulation performance of various three-layered walls and floors was measured in reverberation rooms, and the effects of various components on the sound insulation performance are discussed.

# 2 METHOD

# 2.1 Measurement of sound insulation performance of test walls

The test materials included a conventionally constructed wall and three-layered walls, as shown in Table 1. The conventionally constructed wall consisted of a 12.5-mm plasterboard, 105-mm air layer in which a polystyrene form was incorporated, and 9-mm lauan plywood. Twelve types of three-layered walls—with three types of structures, structure I (12-mm cedar plywood + 105-mm air layer + 24-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 12-mm cedar plywood + 60-mm air layer + 12-mm cedar plyw

No.	Surface material (mm)	Upper air-layer thickness (mm)	Center material	Lower air-layer thickness (mm)	Back material (mm)	Outlet hole	Specific density (kg/m²)
1	12.5 Plaster-board	105mm Air-layer	50t Polystyrene-form inserted		9 Plywood	No	20.7
2	12.5 Plaster-board	105mm Air-layer	50t Polystyrene-form inserted		9 Plywood	Yes	20.7
3	12 Cedar-plywood	105GW( No insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	31.7
4	12 Cedar-plywood	105GW( No insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	31.7
5	12 Cedar-plywood	105GW( insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	33.5
6	12 Cedar-plywood	105GW( insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	33.5
7	12 Cedar-plywood	66GW( No insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	30.0
8	12 Cedar-plywood	66GW( No insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	30.0
9	12 Cedar-plywood	66GW( insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	31.7
10	12 Cedar-plywood	66GW( insertion )	24 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	31.7
11	12 Cedar-plywood	66GW( No insertion )	12 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	22.2
12	12 Cedar-plywood	66GW( No insertion )	12 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	22.2
13	12 Cedar-plywood	66GW( insertion )	12 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	No	23.7
14	12 Cedar-plywood	66GW( insertion )	12 Cedar-plywood	66	12 Cedar-plywood	Yes	23.7

Table.1	Conditions	of wall	materials

The reverberation rooms at the Kumamoto University were used for performing the measurements. As shown in Fig.1, these included an upper reverberation room  $(179 \text{ m}^3)$  and a lower reverberation room  $(98 \text{ m}^3)$  divided by a floor slab with a thickness of 24 cm and an open area of 2 m × 3 m. The measurement of the airborne sound insulation performance of the test material was conducted following ISO 140-1 standard by setting three panels of size 910 mm × 1820 mm in the open area.



Fig.1 Plan and cross-section of reverberation room 1

The test materials included three-layered walls constructed as shown in Fig. 2 under the conditions listed in Table 1. The gaps between the panes were sealed with oil clay. The sound pressure levels over one-third octave bands were simultaneously measured with five microphones in the upper and lower reverberation rooms by generating white noise in the lower room. The setup of the microphones and a loud speaker is illustrated in Fig. 3.

The airborne sound insulation performance was evaluated according to ISO 717-1 standard. Sound transmission loss was calculated from the average sound pressure levels in both the rooms and the amount of sound absorption in the upper room



Fig.2 Cross-section of three-layered wall



Fig.3 Layout of a loudspeaker and microphones

### 2.2 Measurement of impact sound pressure levels of test floors

The test floors included a conventionally constructed floor and three-layered floors, as shown in Table 2. Twelve types of three-layered floors were used for the measurement: three materials supporting the surface (40 mm  $\times$  40 mm timber and porous rubber with filling rates of 63% and 67%), two joist intervals of 43 mm  $\times$  240 mm (Structure I: 433.5 mm and Structure II: 289 mm), and with and without a carbon fiber reinforced plastic (CFRP) plate. Porous rubber was produced by crushing tires into particles, bolting them and forming trapezoids at the filling rates of 63% and 67%. The CFRP plate was 2 mm in thickness and 100 mm  $\times$  1400 mm in size was bonded to the bottom of the floor in order to increase the stiffness of the floor. The tensile strength was 1200 N/mm<sup>2</sup>, and the tensile elastic modulus was 450 kN/mm<sup>2</sup>.

No	Surface material	Upper air-layer thickness (mm)	Center material (mm)	Lower air-layer thickness (mm)	Back material	Reinforcement	Absorbing sound Material	Material interval	Specific density (kg/m²)
1	15+24		12		28	_	Usual style		15.9
2	15+24	60 (No rubber)	12	43×240	28	_	GW32K50t	433.5	52.2
3	15+24	60 (No rubber)	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	433.5	54.3
4	15+24	60+Rubber 1	12	43×240	28	_	GW32K50t	433.5	52.9
5	15+24	60+Rubber 1	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	433.5	54.5
6	15+24	60+Rubber 2	12	43×240	28	_	GW32K50t	433.5	53.8
7	15+24	60+Rubber 2	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	433.5	55.4
8	15+24	60 (No rubber)	12	43×240	28	_	GW32K50t	289	58.2
9	15+24	60 (No rubber)	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	289	59.8
10	15+24	60+Rubber 1	12	43×240	28	_	GW32K50t	289	58.9
11	15+24	60+Rubber 1	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	289	60.5
12	15+24	60 + Rubber 2	12	43×240	28	_	GW32K50t	289	59.8
13	$15 \pm 24$	60+Rubber 2	12	43×240	28	CFRP Plate	GW32K50t	289	61.4

Table.2 Condition of floor materials





The tested floor materials were three-layered floorboards that were constructed as illustrated in Fig. 4 under the conditions listed in Table 2. The clearances between adjacent test boards and that between the test board and the open area were sealed with oil clay to eliminate any open clearances. An impact was provided by a tapping machine (lightweight floor impact sound source: RION FI-01 type) at the center point, as shown in Fig. 3. The impact sound was measured by the five microphones that were set in the second reverberation room, and then, a one-third octave band analysis was performed using a multi-channel analytical processor (RION Signal Analyzer SA-01). Fig. 3 indicates the location of the tested floorboards, sound receiving microphones, and impact sound generator used in these tests. The floors impact sound insulation performance was evaluated on the basis of ISO 717-2 standard.

#### 3 SOUND INSULATION PERFORMANCE OF TEST WALLS

#### 3.1 Effects of glass wool and outlet holes on sound insulation performance of Structure I

With regard to the investigation of the effects of glass wool insertion and presence of an outlet hole in Structure I (the walls having the 105-mm air layer on one side of the three-layered wall), Table 3 presents the weighted sound transmission loss (hereinafter referred to as  $R_w$ ), grade of sound insulation (hereinafter referred to as  $R_r$ ), and average sound transmission loss on the basis of an arithmetic mean calculated in the frequency range of 100 Hz to 2.5 kHz (hereinafter referred to as  $R_{m(1/3)}$ ), and Fig. 5 indicates the frequency and the grade (grade curve) of the air sound insulation performance. The  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of the wall material that was fabricated using the conventional construction method are also indicated; this material was used as a control material for the purpose of comparison with the wall materials developed in this research.



Fig.5 Effect of glass wool and outlet hole on sound insulation for Structure I (12mm plywood+105mm air-layer+24mm plywood+66mm air+12mm plywood)

The insertion of a porous material such as glass wool into an air layer generally tends to improve the sound insulation performance. It can be observed from Table 2 that  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of wall No. 3 with no outlet hole and no glass wool are 38, 30, and 35 dB, respectively, while those of wall No. 5 with glass wool are 41, 35, and 38 dB, respectively, where the  $R_r$  value is one grade higher and both the  $R_w$  and  $R_{m(1/3)}$  values are 3 dB higher. In the same manner, the  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of wall No. 4 with the outlet hole and no glass wool are 39, 30, and 35 dB, respectively, while those of wall No. 6 with glass wool are 41, 30, and 38 dB, respectively, where the  $R_r$  value is the same as that of wall No. 4. However, the  $R_w$  and  $R_{m(1/3)}$  values are 2 dB and 3 dB higher, respectively. In both the cases, the effect of glass wool insertion is established.

Regarding the effect of the outlet hole on the sound insulation performance, the  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of wall No. 1, a conventional wall without an outlet hole, are 38, 30 and 35 dB, respectively, while those of wall No. 2, a conventional wall with an outlet hole, are 39, 30 and 34 dB, respectively. There is almost no difference between the two sets of results.

Because a polystyrene form was precisely incorporated in the panel and the gap was small, the outlet hole did not degrade the sound insulation performance.

The coincidence critical frequency fc was 2323 Hz for the 9-mm lauan plywood, 1956 Hz for the12-mm cedar plywood, 978 Hz for the 24-mm cedar plywood and 3493 Hz for the plasterboard. In Fig. 5, walls No. 1 and No. 2 exhibit a dip in the sound insulation performance in the frequency range of 2000 Hz to 4000 Hz. This is consistent with the calculated value. On the other hand, clear reductions in sound insulation performance by the coincidence effect were not found in the 2000-Hz frequency range for the three-layered wall with plywoods of different thicknesses.

While the calculated resonance frequency of the conventionally constructed wall in the low frequency range was 115 Hz, the measured one was 125 Hz that was close to the calculated value.

The sound insulation performances of walls No. 3 and No. 4, both with no glass wool, were compared.

It can be observed from Table 2 that the  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of wall No. 3 with no outlet hole are 38, 30, and 35 dB, respectively, while those of wall No. 4 are 39, 30, and 35 dB, respectively, where only 1 dB difference in the  $R_w$  value is observed. It is evident from Fig. 5 that such a decrease in the sound insulation performance, as that observed in the case of the conventional wall with the outlet hole, was not observed in the high frequency range, except for a 2 dB difference at 200 Hz, and the performances overlapped over almost the entire frequency range. Though the 2 dB decrease was observed in the 200-Hz band, a decrease in the sound insulation performance in the high frequency range was not observed. This might have occurred because the incident sound through the outlet hole was insulated by the middle panel of the three-layered wall.

The sound insulation performances of walls No. 5 and No. 6, both with glass wool, were compared. It can be observed from Table 2 that the  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of wall No. 5 with no outlet hole are 41, 35, and 38 dB, respectively, while those of wall No. 6 with the outlet hole are 41, 35, and 38 dB, respectively. The decrease in the sound insulation performance in the high frequency range due to the outlet hole, as that observed in the case of the conventional wall, was not observed, and the performance was consistent over almost the entire frequency range.  $R_{m(1/3)}$  value of 38 dB was the highest among the  $R_{m(1/3)}$  values of the wall materials developed in this research.

#### 3.2 Effects of wall structure on sound insulation performance

Fig. 6 compares the frequency characteristics, grades (grade curves), air sound insulation performances, and the mass law for the following materials under the conditions of glass wool insertion and fabrication of the outlet hole: conventionally constructed wall No. 2 with the outlet hole, wall No. 6 (Structure I) composed of 12-mm cedar plywood + 105-mm air layer + 24-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 12-mm cedar plywood with glass wool and the outlet hole, wall No. 10 (Structure II) composed of 12-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 24-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 12-mm cedar plywood with glass wool and the outlet hole, wall No. 14 (Structure III) composed of 12-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 12-mm cedar plywood + 66-mm air layer + 12-mm cedar plywood with glass wool and the outlet hole, and 150-mm thick ALC wall14) that is widely used as a partition wall in apartments.



Fig.6 Comparison of sound transmission losses among conventional structure, Structures I, II, and III

As per the mass law, the sound insulation performances of Structure I (No. 6), Structure II (No. 10), Structure III (No. 14), and 150-mm ALC wall were 4, 4, 1, and 12 dB higher than that of the conventionally constructed wall (No. 2).

As shown in Fig. 6, it is evident that the three-layered walls developed in the present study demonstrated a higher performance over the entire frequency range than the conventionally constructed wall (No. 2) whose  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values were 39, 30, and 34 dB, respectively.

A low  $R_r$  value of 30 was a result of the measured values being less than those obtained from the grade curve of  $R_r$ -35 at 160, 200, and 2,000 Hz. In addition, the sound insulation performance of the conventionally constructed wall decreased in the frequency range of 2,000 to 4,000 Hz because of the coincidence effect, although this frequency range was not included in the grade curve. On the contrary, the  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of Structure I (No. 6) were 41, 35, and 38 dB, respectively, and they were 2 dB, 1 grade, and 4 dB higher than those of wall No. 2. The  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of Structure II (No. 10) were 42 dB, 35, and 38 dB; this structure demonstrated the best performance among the test materials.

However, the sound insulation performance of Structure II (No. 10) was lesser than that of Structure I (No. 6) over the frequency range higher than 1,000 Hz. The  $R_w$ ,  $R_r$ , and  $R_{m(1/3)}$  values of Structure III (No. 14) were 41 dB, 35, and 37 dB, respectively. Though the  $R_w$  value was 1 dB less than that of Structure II (No. 10), the  $R_r$  and  $R_{m(1/3)}$  values were the same as those of Structure II (No. 10).

The surface mass *m* of the 150-mm ALC wall was 75 kg/m2, i.e. more than double the surface mass of the wall composed of the test materials. Thus, the sound insulation performance as per the mass law was 12 dB higher than that of the conventionally constructed wall, and the  $R_{m(1/3)}$  value was 39 dB.

However, the sound insulation performance of the 150-mm ALC wall decreased due to the coincidence effect around the 400-Hz band. As a result, the  $R_r$  value was 30, although the 150-mm ALC wall was heavier.

#### 4 FLOOR IMPACT SOUND PRESSURE LEVEL

#### 4.1 Structure I

Table 4 presents the weighted impact sound pressure level (hereinafter referred to as  $L_{n,W}$ , the grade of the impact sound pressure level (hereinafter referred to as  $L_r$ ), and the A-weighted impact sound pressure level (hereinafter referred to as  $L_{i,AW}$  for the following floor materials impacted by a tapping machine: a conventionally constructed floor (No. 1); a floor with 60 mm × 60 mm joists to support the surface floor board (No. 2); floors with porous rubber (No. 4 and No. 6); and floors with CFRP plates bonded to the lower surface of floor No. 2, No. 4, and No. 6 (No. 3, No. 5, and No. 7, respectively). Figure 7 illustrates the relation between the frequency characteristics of  $L_{n,W}$  and  $L_r$ .

Sample No.	L <sub>n,W</sub>	L <sub>r</sub>	L <sub>i,A W</sub>
No.1	93	85	90
No.2	79	80	76
No.3	81	80	77
No.4	69	70	66
No.5	72	70	68
No.6	71	70	67
No.7	72	70	68

Table.4 Weighted normalized impact sound pressure level by lightweight floor impact source



#### 4.1.1 Effects of supporting materials in the upper air layer

It can be observed from Table 4 and Fig. 7 that the floor impact sound pressure level for the conventionally constructed floor (No. 1) is higher over the entire frequency range, particularly in the frequency range higher than 250 Hz, than the floor impact sound pressure level of the other floors. The  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 1 are 93 dB, 85, and 90 dB, respectively. On the other hand, a remarkable decrease in the  $L_{n,W}$  value over a frequency of 125 Hz or more is observed for floor No. 2 whose  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values are 79 dB, 80, and 76 dB, respectively, and these are 14 dB, 1 grade, and 14 dB lower than those of floor No. 1

The impact sound level of three-layered floors No. 4 and No. 6 with the porous rubber material is discussed. Floor No. 4 had the porous rubber with the filling rate of 63%, while floor No. 6 had the porous rubber with the filling rate of 67%.

It is evident from Fig. 7 that the tested floors with the porous rubber exhibited lower impact sound levels over the entire frequency range than floor No. 2 with joists as well as the conventionally constructed floor No. 1. For instance, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$  and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 4 are 69 dB, 70, and 66 dB, respectively, i.e., 10 dB, 2 grades, and 10 dB lower than those of floor No. 2 and 14 dB, 3 grades, and 24 dB lower than those of floor No. 1, respectively.

Comparing the effects of the filling rate on the sound insulation performances of floors No. 4 and No. 6, it was found that floor No. 4 having the porous rubber with the lower filling rate demonstrated a better sound insulation performance. The result supports the fact that the frequency at which the maximum floor impact sound level caused by hard and light impact sounds such as tapping machine is generated moves to a lower frequency range as the floor finish becomes softer9). However, a combination of the filling rate, spring constant, etc. is required to be discussed for a further comprehensive understanding.

#### 4.1.2 Effects of CFRP plate

The  $L_{n,w}$ ,  $L_r$  and  $L_{i,AW}$  values of three-layered floor No. 2 with 60 mm × 60 mm joists were 79 dB, 80, and 76 dB, respectively, while those of floor No. 3 bonded to floor No. 2 with the CFRP plates were 81 dB, 80, and 77 dB, respectively. The results indicate that attaching the CFRP plates did not improve the sound insulation performance.

The sound insulation performance of three-layered floors No. 4 and No. 6 with the porous rubbers and three-layered floors No. 5 and No. 7 bonded to floors No. 4 and No. 6 with the CFRP plates are discussed. The  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 4 were 69 dB, 70, and 66 dB, respectively, while those of floor No. 5 were 72 dB, 70, and 68 dB, respectively. This indicated that even when the CFRP plates were used, the sound insulation performance of the floors did not improve. In addition, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 6 were 71 dB, 70, and 67 dB, respectively, while those of floor No. 7 were 72 dB, 70, and 68 dB, respectively. This also indicated no effect of CFRP plates on the sound insulation performance.

#### 4.2 Structure II

In order to investigate the effects of the rigidity of floor material on the impact sound pressure level, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floors with the joist interval of 289 mm (floor Nos. 8–13) are compared in Table5. The frequency characteristics of these impact sound pressure levels and  $L_r$  are illustrated in Fig. 8.

Sample No.	<b>L</b> <sub>n,W</sub>	Lr	L <sub>i,AW</sub>
No.1	93	85	90
No.8	82	85	79
No.9	79	80	76
No.10	76	75	70
No.11	75	70	69
No.12	74	75	71
No.13	75	70	70

Table.5 Weighted normalized impact sound pressure level by lightweight floor impact source



Fig.8 Lightweight floor impact sound pressure level for floors with joist interval of 289mm

#### 4.2.1 Effects of supporting materials in the upper air layer

From Table 5 and Fig. 8, it can be observed that the lightweight floor impact sound pressure level of the conventionally constructed floor No. 1 is high over the entire frequency range. On the other hand, though the impact sound pressure level of three-layered floor No. 8 with joists is higher at 250 Hz band than the other three-layered floors, the sound insulation performance over the remaining frequency range is almost the same as that of the other three-layered floor No. 1 are 93 dB, 85 or higher, and 90 dB, respectively, while those of floor No. 8 are 82 dB, 85, and 79 dB, respectively, and the  $L_{n,W}$  and  $L_{i,AW}$  values are both 11 dB higher than those of No. 1.

The sound insulation performance of three-layered floors No. 10 and No. 12 with the porous rubbers is discussed. Floor No. 10 had the porous rubber with the filling rate of 63%, and floor No. 12 had the porous rubber with the filling rate of 67%.

It is evident from Fig. 8 that the lightweight floor impact sound pressure levels of the tested floors with the rubbers improved over frequencies higher than 250 Hz than those of the conventionally constructed floor No. 1 and floor No. 8 with joists. As a result, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of three-layered floor No. 8 were 82 dB, 85, and 79 dB, those of floor No. 10 were 76 dB, 75, and 70 dB, and those of floor No. 12 were 75 dB, 70, and 70 dB, respectively. The  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 10 were 76 dB, 75, and 70 dB, and those of floor No. 10 were 76 dB, 75, and 70 dB, and those of floor No. 10 were 76 dB, 75, and 70 dB, and 17 dB, 3 grades or more, and 20 dB higher than those of floor No.1, respectively.

This implies that the three-layered floors with the rubbers are more advantageous in improving the lightweight floor impact sound pressure levels than the conventionally constructed floor.

#### 4.2.2 Effects of CFRP plate

From Table 5 and Fig. 8, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of three-layered floor No. 8 are 82 dB, 85, and 79 dB, respectively, and those of floor No. 9 bonded to floor No. 8 with the CFRP plates are 79 dB, 80 and 76 dB, respectively. In this case, the sound insulation performance is improved, in contrast to that of Structure I.

The sound insulation performances of three-layered floors No. 11 and No. 13 bonded to floors No. 10 and No. 12 with the CFRP plates are discussed.

The  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 10 were 76 dB, 75, and 70 dB, respectively. Floor No. 11 bonded to floor No. 10 with CFRP plates exhibited a reduction in the floor impact sound pressure level in the frequency range over 500 Hz, and the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$ values were 75 dB, 70, and 69 dB, respectively, which was further improved than that of floor No. 10. In the same manner, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$  and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 12 were 74 dB, 75, and 71 dB, respectively, while those of floor No. 13 bonded to floor No. 12 with CFRP plates were 75 dB, 70, and 70 dB, respectively. The  $L_{n,W}$  values was 1dB less than that of floor No.12. However, a reduction in the floor impact sound level was observed in the frequency range over 500 Hz in the same manner as that observed in the case of floor No. 10. The  $L_r$ ,  $L_{i,AW}$ , and floor impact sound pressure level over a 63-Hz band were 1 grade, 1dB, and 12 dB lower than those of floor 12.

#### 4.3 Effects of joist interval

From Tables 4 and 5 and Figs. 7 and 8, on comparing the floor impact sound pressure levels of the floors with joists between Structure I (joist interval: 433.5 mm) and Structure II (289 mm), the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 2 (Structure I) are 79 dB, 80, and 76 dB, respectively, while those of floor No. 8 (Structure II) are 82 dB, 85, and 79 dB, respectively. This indicates the degradation in the performance of floor No. 8. On the other hand, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 3 (Structure I) with the CFRP plates are 81 dB, 80, and 76 dB, respectively, while those of floor No. 9 (Structure II) are 79 dB, 80, and 76 dB, respectively, indicating an improvement in the  $L_{n,W}$  and  $L_{i,AW}$  values.

The sound insulation performance of the floors having the porous rubber with the filling rate of 63% was compared between the joist intervals in the lower layer. The  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 4 (Structure I) were 69 dB, 70, and 66 dB, respectively, while those of floor No. 10 (Structure II) were 76 dB, 75, and 70 dB, respectively. Reducing the joist interval degraded the sound insulation performance. In the case of the CFRP plates bonding under the above-mentioned conditions, the  $L_{n,W}$ ,  $L_r$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 5 (Structure I) were 72 dB, 70, and 68 dB, respectively, while those of floor No. 11 (Structure II) were 75 dB, 70, and 69 dB, respectively, revealing the degradation in the sound insulation performance.

In the case of the floors having the porous rubber with the filling rate of 67%, the  $L_{n,W}$ ,  $L_{r}$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 6 (Structure I) were 71 dB, 70, and 67 dB, respectively, while those of floor No. 12 (Structure II) were 74 dB, 75, and 71 dB, respectively, indicating the degradation in the sound insulation performance. In the case of floors with the CFRP plates bonding under the above-mentioned conditions, the  $L_{n,W}$ ,  $L_{r}$ , and  $L_{i,AW}$  values of floor No. 7 (Structure I) were 72 dB, 70, and 68 dB, respectively, while those of floor No. 13 (Structure II) were 75 dB, 70, and 70 dB, respectively, again indicating a degradation. The results imply that the lightweight impact sound pressure level was higher when the girder space was narrow than when the porous rubber was used

#### **5 CONCLUSIONS**

The present study is summarized as follows:

- (1)The newly developed three-layered walls demonstrated a better sound insulation performance over a wide frequency range than the conventionally constructed wall. The coincidence effect was not found.
- (2)When glass wool was inserted in one of the two air layers in the three-layered walls, the  $R_{\rm w}$ ,  $R_{\rm r}$ , and  $R_{\rm m(1/3)}$  values obtained were clearly greater than those obtained without the glass wool.
- (3)The outlet holes did not decrease the sound insulation performance of the three-layered walls.
- (4)In the case of the joist interval of 433.5 mm in the lower air layer of the developed floors, the lightweight impact sound insulation of the three-layered floors with rubber supporting the upper air layer was better than that with timber supporting the upper air layer; this, in turn, was better than the performance of the conventionally constructed floor.
- (5)In the case of the joist interval of 433.5 mm in the lower air layer of the developed floors, the lightweight impact sound insulation decreased when a CFRP plate was bonded to the lower surface of the floor.
- (6)In the case of the joist interval of 289 mm in the lower air layer of the developed floors, the lightweight impact sound insulation of the three-layered floors with rubber supporting the upper air layer was systematically better than that with timber supporting the upper air layer, although the trend was not so clear as that observed in the case of the joist interval of 433.5 mm.
- (7)In the case of the joist interval of 289 mm in the lower air layer of the developed floors, when a CFRP plate was bonded to the lower surface of the floor, the impact sound insulation was improved only in the case of timber supporting the upper air layer.
- (8)When the joist interval of the lower air layer was changed from 433.5 mm to 289 mm, the impact sound insulation decreased, except in the case of the floor with the CFRP plate bonding and with timber supporting the upper air layer.

# 6 REFERENCES

- S. Kimura and Y. Mitsuda, "Actual State and Evaluation of Inhabitant Noise in Multifamily Dwelling," Architectural Acoustics and Noise Control, 21(1),39– 46,(1978)
- [2] S. Kimura, K. Inoue, M. So and k. Fujisawa, "Analysis of Occupancy Evaluation and Behaviour as to Multi-Family Dwelling Sound environment," Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering. Transactions of AIJ, 466, 1-8(1994)
- [3] K. Izumi, T. Yano and T. Yamashita, "Social Surveys on Road Traffic Noise in Hokkaido and Kyusyu: Cross-regional comparison of community response to road traffic noise Part 1," Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering. Transactions of AIJ, 442, 1-7(1992)
- [4] T. Yamashita, T. Yano, K. Izumi and K. Kurosawa, Multivariate Analysis on Community Response to Road Traffic Noise in Hokkaido and Kyusyu: Crossregional comparison of community response to road traffic noise Part 2," Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering. Transactions of AIJ, 451, 9-18(1993)
- [5] K. Inoue and K. Miyao, "Present Situation on Sound Insulation of Wood-framed House and steel-framed House," Journal of Architectural Acoustics and Noise Control, 113(1),3–8,(2000)
- [6] N. Tanaka, "On Noise Cases about Houses," Architectural Acoustics and Noise Control, 119(3),28–36,(2002)

- [7] T. Takahashi, "Science and Technology of Wood -3.Livability -" Report of Research Subcommittee Meeting of the Japan Wood Research Society,267-281(1989)
- [8] A. Takakusagi, "Study on Relationship Between Energy Saving at Building Facilities and Carbon Tax," Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering. Transactions of AIJ, 526, 43-50(1999)
- [9] T. Igarashi and N. Kanou, "Basic Study Economical Assessment of Housing Production System for Sustainable Society," Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering. Transactions of AIJ, 555, 279-286(2002)
- [10] J. Eto, T. Kusuda, T. Hisaba, To. Koyama, R. Kondo, T. Shimaoka and H. Nakayama "Continuation urban architecture system study series: Resource circulation reproduction study- Correspondence of resource dryness to Kon futuristic-, gihodosyuppan, 120-131,(2008)

# 食品産業における青果物の一次加工品利用 に関する意識

# - 熊本県産農産物活用のためのニーズ調査結果より-

Awareness of the Use of Fruits and Vegetables as Primary Processed Goods in the Food Industry — A Needs Assessment on the Use of Kumamoto Prefecture Agricultural Products—

堤 えみ\* (Emi TSUTSUMI) · 後藤 一寿\*\* (Kazuhisa GOTO)

# 1.1813615

我が国の食(内食・中食。外食の合計)市場規模は,平成 9年の79兆円3,255億円をビークに減少を続け,平成15 年には,69兆7,360億円になっている。食市場が成熟。飽 和化を迎えているのに加え,人口減少,少子高齢化の影響 から,限られたパイ(食市場)を巡って,業態・店舗。企業 間での激しい競争が続いている<sup>1)</sup>。

バブル崩壊期以降の食生活の変化と食品購買行動につい ては、永引く不況とデフレにかかわらず、1人当たりの総食 料消費量には大きな変化はみられない。しかしながら、飲 食費構成は、調理食品や便利な合わせ調味料、飲料の急増 の一方で、生鮮品消費は減少し続けており、調理の簡便化 とそれによる食生活の外部化をはっきり示している。また、 消費者の低価格志向の高まりの一方で、安全や健康への配 慮から高価格であっても高い質を求める対極的な動きもみ られる。消費者側の変化だけでなく、食品業界による新し い食品やサービスの提供が食品の消費行動を含めた食生活 全体の変化を促す可能性も小さくない<sup>2)</sup>。

一方,川下の食品企業や消費者の行動変化は,川上の農業へは波及が遅く,食品産業と農業は構造的なミスマッチ が存在してきた。しかしながら,小売り段階での低価格競 争の激化,輸入農産物の増加や価格の高騰などによって, 流通システムの合理化や国産フードシステムの確立の必要 性が高まり,農業と食品産業との連携が進展し,産学官が 一体的となった食料産業クラスターが課題となってきた。 その中で,斉藤は,試験研究機関の役割として,実需者ニ ーズを踏まえた製品開発や支援機能の強化,地方自治体の 農林水産部と商工部の連携による産業施策の展開が重要と 指摘し、産業や地域固有のビジネスモデルの形成の必 要性を主張している<sup>3)</sup>。

現在,公立の試験研究機関の食品加工研究は、機能性研 究や新たな用途開発が中心である。しかし、シーズ中心の 技術開発や研究開発は、ややもすると、成果の波及や技術 移転が難しい研究に終わってしまう場合も多い。産業支援 機関は、「売れるものづくり」が最大の目的であり、その ためには、マーケティング活動を重視した食品加工研究や 技術支援が重要である。

また、食を巡る消費動向の変化に対応するためには、最 終消費者だけでなく、食品産業実需者をマーケティングタ ーゲットとしてとらえることが必要である。そのために は、食品産業実需者の顕在ニーズを平均値で捉えるだけな く、より具体的なニーズの掘り下げと分析が不可欠であ る。

本稿では、産地での農産物の一次加工が、食品産業と農 業の連携における有効な手段となり得るのか、その意義と 方向性を解明することを目的に、一次加工品についての使 用実態と実需者の意識について熊本県産業技術センター が行ったニーズ調査を基に明らかにする。特に潜在ニーズ が業種や事業者の経営戦略とどのように関連しているの か検証を行う。この場合の一次加工品とは、食品産業にお いて利用が増加している半加工品(冷凍ピューレや缶詰め 等)を一次加工品とする。

なお,青果物,一次加工品に対するニーズの解析結果に ついては,「後藤ほか<sup>4</sup>」にて報告している。

<sup>\*</sup>熊本県産業技術センター農産加工部(Kumamoto Industrial Research Institute)

<sup>\*\*</sup>九州沖縄農業研究センター(National Agricultural Research Center for Kyushu Okinawa Region)

2. 麗蒼の対象と方法

今回実施したアンケート調査では、熊本県内の食品産業 実需者に対して、 ヒアリングなどを通してプレ調査を行い、 調査項目の設定、対象事業所の絞込みを行った。調査対象 事業所は業界団体の協力が得られた外食産業,中食産業, 食品加工業(製パン・製菓業)からそれぞれ抽出した。特 に食品加工業については、熊本県内産の青県物を対象とす ることから、製菓・製パン業に絞っている。

調査時期は平成16年2月~11月であり、配布数は366 部(回収率は42.3%)である。記入は基本的に料理長や工 場長などにお願いしている。

調査票の主な構成は属性項目(資本金規模、従業員規模 など), 青県物, 一次加工品に対するニーズ, 青県物の国 産・県産品利用および流通状況,一次加工品の利用及び使 用形態などであるが。

3. 絵製と物際

#### (1) 調査結果の概要

アンケート調査結果の概要を表1に示した。業種別では 食品加工業が最も多く,次いで外食産業,中食産業となっ ている。従業員規模別に見ると、10人未満の零細な事業所 が4割と最も多く、100人以上の従業員を抱えている大規 模な事業所は約2割であった。

また、アンケート調査結果だけでは、読み取れない実需 者の意見を収集するため、アンケート調査の回答や中間集 計結果などを参考に質問項目を準備し,9件の事業所の担 当者もしくは責任者にヒアリング調査を行った。調査実施 は、平成16年11月で、対象事業所は、外食産業3件、中 食産業2件,食品加工(製菓・製パン)4件であった。

表1 アンケート調査結果の概要

CONTRACTOR OF A CONTRACTOR OF	Stational Carlos Station Stational Contractor	14812-2000 - 1000	NUMBER OF STREET, STRE			
		従業局規模(%)				
業種	事蹩效 (%)	10人未満	10人以上 100人未満	100人以上		
		(小規模)	(中規模)	(大規模)		
外食	55 (38, 5)	19(34.5)	21 (38, 2)	14 (25.5)		
中食	20(14.0)	0(0,0)	11(55.5)	9(45.0)		
加工(製菓・製パン)	68(47.6)	37 (54.4)	21 (30, 9)	6(8.8)		
스 11 금 비	143(100.0)	56 (39.2)	53(37.1)	29(20.3)		
· 加加田子	1. 21.1.2 - St-1	221 C	8700-300a.uun het-chip (388(33)/0072/20000011			

征:未回答かあるため付計は一致しない

#### (2) 音晃物の間違晶・界度晶の割合

現在、使用している青県物全体の中で、国産品が占める 割合(アイテム数)が5割以上の事業所は、全体で76%で あり、国産志向が高い。表2は、青果物全体の中で県産品 が占める割合を示した。使用している青果物のうち、県産 品が占める割合が5割以上の事業所は、外食45%、中食40%、 (4) 管理物、一変加工品の住入れの実態 加工は33%とやや低い。また、わからないという回答も中

食や外食では、20%を超え、県産農産物を意識して使用し ている事業所が多いとは言えない。

COLUMNER OF THE STREET, STREET	N111100-064.er*****	CV NO STOTEMENT	MARY MAY YOU AND	NUMBER OF STREET	The Read of the Location	exercise and the		4111/11/10/06/64 mm
<i>fer</i> 193 gal A.	外卖	(n=54)	中愈(n=20)		加工(n=64)		合計(n=138)	
155 713 TEV ED	度歐	比較	度影	比率	度数	比齊	度敏	比率
使っていない	C	0%	1	5%	1	2%	2	1%
1 割未満	2	42/0	1	5%	9	14%	-12	9%
1 割以上3 割未満	12	22%	2	10%	15	23%	-29	21%
3割以上5割未満	10	19%	3	15%	5	8%	-18	13%
5割以上8割未満	15	23%	3	15%	13	20%	31	22%
8割以上9割未満	7	13%	5	25%	3	5%	15	11%
9割以上	2	410/ 1270	0	0%	3	5%	5	4%
すべて(10割)	0	0%	- 0	0%	2	3%	2	1%
わからない	6	11%	5	25%	13	20%	24	1.7%

(3) 一次加工系の绞層割合と利用している加工影態

次に,現在使用している青果物とその一次加工品をあわ せた原材料のうち,一次加工品の使用割合(アイテム数) を表3に示した。全体では「3割未満」の事業所が69%を 占め、一次加工品の使用は全体的に少なかった。しかし、 業種別にみると、外食では「3割以上の利用」が10%にと どまっているのに対して、中食や加工では「3割以上の使 用」が約35%だった。

表3 一次加工品の使用割合

		CONTRACTOR AND A DECEMBER OF	And the second second	NEW YORK CONCLASSION		In the second second second	00.014550-8557-8754600	NUMPER OF CHARLES CONTRACTOR
<b>宿田歯</b> △	外食	(n=54)	中食(	n=20)	加工(	(n=64)	合計	(n=138)
大 /13 129 121	度数	比率	度数	比率	度数	比率	度数	比率
使っていない	Á	7%	1	5%	10	16%	15	11%
1 割未満	30	56%	6	30%	5	8%	41	30%
1割以上3割未満	13	24%	6	30%	19	30%	38	28%
3割以上5割未満	3	6%	3	15%	16	25%	22	16%
5 割以上8 割未満	1	2%	2	10%	2	3%	5	4%
8割以上	1	2%	2	10%	5	8%	8	6%
わからない	2	4%	0	0%	7	11%	9	7%

よく、利用する一次加工品の形態について、表4に示し た。全体では、「冷凍」が65%で最も多く、その他は、外 食では「水煮」、「缶詰」、「乾燥」、中食では「カット」、「皮 むき」、「水煮」、加工では「缶詰」が主であった。

翌4 よく利用する一次加工品の加工形態

KENDEL ALS TO REPORT AND A CONTRACT	4 X 4149-2003/40077	NUMBER OF CONTRACTOR	111.121.7690 (Soldara	winationet	0000300000000000	every and a second second	AVE NO AVECTORY IN	######################################
病田劑合	外食(n=48)		中食(n=19)		加工(a=51)		合計(n=118)	
04.711 평가 다	度数	比率	度数	比率	度数	比率	度數	比率
冷 康	27	56%	12	63%	36	71%	79	65%
百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百百 <u>百百百</u> 百百百百百百	21	44%	4	21%	39	76%	67	55%
水 煮	21	4.4%	9	47%	4	8%	36	30%
カット	10	21%	11	58%	9	18%	30	25%
彩 煉	20	42%	3	16%	5	10%	28	23%
成心さ	8	17%	11	58%	5	10%	24	20%
その他		0%	1	5%	6	12%	7	6%
								A REAL PROPERTY AND A REAL PROPERTY OF A REAL PROPE

表5は青果物の主な仕入先を示したものである。全体の

6割以上で、小売業者や仲卸業者からの仕入れとなっている。業額等では、量的な対応を必要とする中食において、 JA や流通業者からの直接取引が目立つ。また、外食と加 工では、契約している生産者からの仕入れも比較的多く、 予想以上に直接取引が行われている状況が読み取られた。

衰6に一次加工品の仕入れ先を示した。全体では、「食料品卸業者から」という場合が、全事業所の78%で最も多く、次いで「小売業者から」が29%で続き、一次加工品については、直接取引等は進んでいない。この背景には、実 需者の望む多様な加工形態に生産者サイドが対応できて いないことが考えられ、直接取引の阻害要因と考えられる。

聚5 青県物の主な仕入れ先

CONTRACTOR A DECEMBER OF A DEC		DID DOUGHO DE MARTIN	en estado estadore incide					
4-7.32 4-	外食(n=55)		中式(n=20)		加工(n=59)		合計(n=132)	
LL/X4676	度数	比举	度微	比略	度数	比率	度数	比率
小売業者から	42	79%	4	20%	42	71%	- 88	67%
檜卸業者から	34	64%	15	75%	- 36	61%	85	64%
契約している生産音か	18	34%	5	25%	27	46%	50	38%
市場を経由しない流通 業者から	14	25%	9	45%	12	20%	35	27%
JAから	9	17%	11	55%	12	20%	32	24%
直接卸売市場から(相 対取引)から	7	13%	6	30%	8	14%	21	16%
その他	6	11%	0	С%	5	8%	11	8%
St. + Post - 7 39 8507 4 M	DIG E	之物物	223 (41) -	- h [m]	105.0			

注:主な仕入れ先の上位3項目を複数選択により回答。

表6 一次加工品の仕入れ先

46734 外食(n=47)		中食(n=20)		加工(n=51)		合計(n=118)		
仁人れ元	度款	比率	度数	比率	度該	比率	度故	比率
食品卸業者から	34	73%	13	65%	45	88%	92	78%
小売業者から	- 23	49%	1	5%	10	20%	34	29%
契約している生産者か	6	13%	2	10%	7	14%	15	13%
一次加工業者から直接							- XXX 1014	
仕入れ(農協や生産者	3	6%	9	45%	3	6%	15	13%
団体を含む)							o A THOM	
その他	0	0%	0	0%	2	4%	2	2%

注:主な仕入れ先の上位3項目を複数選択により回答。

(5) 一次加工品へのニーズ

食品産業の実需者がどのような一次加工品を求めて いるのかを具体的な項目を示し、5段階評価で回答して もらった。さらに潜在的なニーズを浮き彫りにするため、 因子分析を行った。第1因子として「交流,直接取引ニ ーズ」,第2因子「地場産ニーズ」,第3因子「高品質ニ ーズ」を抽出した。その結果を表7に示す。

87 一次加工品ニーズに対する因子分析結果

濟 猫	- 各因	下の負荷量
改 放	因子11	因于2 因子3
[F8] 直接取引とまではいわないが、仕入れルートを簡単化したい	14,782	-0.184 0.032
【P9】 熊本県内の産地や食谷などについての情報が欲しい	1. 18	0.193 -0.086
[F10] 生産者と直接交流する機会を増やしたい	4. 15	0.215 -0.045
【17】素材の産地や一次加工業者と直接取引したい	1.355	-0.06 0.079
[12] 熊本県内の産地で加工されたものが欲しい	0,017	6,91, -0,029
(F) 素材の生産、加工地ともに国産のものが欲しい	-0.172	0.200 0.160
[F11] 国産(県産)であれば外園産より割高になるのはやむを得ない	0.173	0.336 -0.147
[F5] 食品添加物などの添加が少ないものが欲しい	-0.038	-0.011
[F6] 使い勝手のよい形状や形態のものが欲しい	-0.01	-0.071
[F3] 減農薬・減化学肥料栽培の素材を加工したものが欲しい	0.033	0.238 0.415
[14] 味や風味、食感など高品質なものが欲しい	0.356	-0. 0891 0. 483
調有値	4.566	1.539 1.221
県績寄与率 (%)	41.5	55.5 66.6

注:主国子法による解、プロマックス回転を行っている

別稿では、検証的因子分析を試みたが、葉霮別のニー ズの違いや各事業所の経営戦略と潜在ニーズとの関連 までは、検証しておらず、課題として残っていた<sup>5</sup>。

そこで、本稿では、産地での一次加工の方向性を検討 するうえで、業績と経営規模別に因子得点の平均スコア を算出した。地場産ニーズと交流・直接取引ニーズの因 子得点の分布図を図1に示す。事業所の規模は、差1に より、従業員規模で分類している。

業種, 規模別のサンブル数に差があるが, 一次加工品 への潜在ニーズは, 外食の小規模, 中規模事業所は, 中 食, 加工(製菓・製パン)に比べると低い傾向がある。 これは, 表3の使用割合とも関連していると思われる。 また, 事業所の規模とニーズの相関はあまりみられない。



#### 図1 業種・規模別の一次加工品ニーズの 因子得点(平均スコア)

次に、地場産ニーズと交流。直接取引ニーズが高い企 業を明確にするため、0.5 という因子得点基準を採用し た。双方の因子得点が0.5 以上の事業所を、国産(県産) の一次加工品のマーケティングターゲットとして有望 な事業所として抽出し、ヒアリングやインターネットホ ームページから、取り組み状況と具体的な特徴を掴むこ とを試みた。

図2~4に業種毎の調査対象事業所の地場産ニーズ と交流・直接取引ニーズの因子得点を分布図として表し た。

図2の外食事業所の因子得点分布では、2つのニーズ の因子得点が0.5以上の事業所は、有効回答数の14%に あたる7事業所で、業態は大手ホテル、ベンション、洋 食レストラン、高級割烹等であった。

このうち、A社は、地元の旬の棄村を活かした食事づ くりに取り組み、メニューや産地情報をホームページ等 でも発信している。青果物の県産使用割合は8割。料金 は、地域の宿泊施設の中では高めで、客単価は、9,000 円~15,000円となっている。経営者は、観光協会副会長 を務める他、民間主体の地域づくりネットワークの寥務 局長としても活躍し、地域源興のキーパーソン的存在で ある。



図2 外食事業所の因子得点分布図

図3の中食。中間食材製造業事業所の因子得点分布に おいて、地場産ニーズと交流。直接取引ニーズの2つの 因子得点がともに 0.5 以上の事業所は、有効回答数の 29%にあたる5事業所であった。業態は、惣菜メーカー や県産素材のOEM加工品製造だった。

その中で、B社は、国産農産物にこだわった無添加, NON-GMOの惣菜、調理加工品や農産加工品の製造・販 売を行っている会社である。主な引き先は、生協、量販 店が中心であり、一次加工品の利用は青果物全体の5割 から8割である。また、B社は、業務用の医療介護食と してペースト状にした素材に卵白等を加えたソフト食 やムース食なども製造し、「医食同源」の追求に力を注 いでいる。情報収集等にも積極的であり、試験研究機関 の成果情報等にも関心が高い企業である。

C社は、野菜、果物等の加工専門の食品会社であり、 野菜や果物の皮や茎、種までも丸ごとすりつぶし、栄養 価や機能性などを重視した独自の技術や製法の特徴を もつ。原材料残渣ゼロで環境に優しい商品開発をめざし ている。また、HACCP にマネジメントシステムの要素 を組み込んだ ISO22000 認証取得や大手飲料メーカーと の OEM 受託契約を結ぶなど、現在、注目度の高い新た な企業である。公的機関が開催する研究会や産地交流会、 農業者と食品産業実需者のマッチングの場にも積極的 に参加している。



図3 中食・中間食材製造事業所の 因子得点分布図

図4は、加工(製菓・製パン)事業所の因子得点分布 である。地場産ニーズと交流・直接取引ニーズの2つの 因子得点が0.5以上の事業所は、20事業所で、有効回答 数の36%を占め、外食や中食業に比べると最も多い。

業態としては、客単価の高い商品展開の洋菓子店が多い。大手では、地産地消の商品づくりに意欲的な菓子メ ーカーが1 社入っている。

中規模事業所のD社は、県内でも人気の高い洋菓子店 である。1 店舗の経営であるが、従業員はバートも含め、 約 70 名の中規模事業所である。季節感を重視した県産 県物を使った商品常成で、幅広い顧客層を持つ。使用量 の多い県産果物はクリ、メロン、マンゴー、一次加工品 の使用割合は、5割となっている。商品の客単価は高め で、アンケート結果では、「国産、県産であれば外国産 より割高になるのもやむを得ない」といった項目の設問 に「とてもそう思う」と回答しており、一次加工品への 価格許容度が高い。



因子得点分布図

このように一次加工品に対する地場産ニーズ,交流, 直接取引ニーズ双方のニーズが強い事業所は,商品戦略, 経営戦略として,県産業材を使用していること,品質が 高いことを企業イメージとしていることが確認できた。 また,これらの事業所は,相対的に客単価が高く,自ら もホームページ等を活用して積極時に情報発信を行っ ている。

以上のことから、食品産業実需者の潜在ニーズは、業 種や規模によるニーズの違いよりも、事業所自身のマー ケティング戦略に強く影響していると言える。

消費者の生活行動が多様化している中で,食品産業に ついても、一般的な属性や平均値だけでは、把握できに くい状況にある。言い換えれば、産地側にとっては、連 携による商品づくりのマーケティングターゲットを明 確にすることにより、新たなビジネスチャンスの可能性 は大きいと言える。

#### (6) ヒアリング調査結果

また,アンケート調査結果だけでは,読み取れない食 品産業の意見を収集するため,ヒアリング調査を実施し た。対象事業所は,外食3件,中食2件,加工(製菓。 製パン)4件であり,アンケートの自由意見に記入のあ った事業所の中から規模別に選定した。前述のA~D社 とは、異なる事業所である。地場産ニーズと交流・直接 取引ニーズの2つの因子得点が0.5以上の事業所は、9 件中4件が該当した。一次加工品の価格許容度と情報提 供に関する実需者ニーズ、県産業材使用へのこだわりに ついての意見の集約結果を衰3に示す。

#### 衰8 ヒアリング調査結果の概要

	外食霉蒸所	中食。中間食材態造事業所	加工(製菓・製パン)事業所
— 次	(大規模) ・ 加工品の使用過は3割未満。	(大規模) ・ 付加価値があれば多少割高になってもかまわない。 羊	(大規範) ・ ターゲットと商品のコンセプトによる。 割高になって
6、加 工 品 価 辂 許 容 度	<ul> <li>加上品の便用調査る書作為。 カット野菜等の加工品については、コストの問題を 考えてしまう。</li> <li>(中規模)</li> <li>メニューを飲ることで効応、コストと旬でおいしい もののバランスを考える。</li> <li>(小規模)</li> <li>加工品は、あまり使うことがない。デザートに使う ゼリーなどは、自分たちでつくる</li> <li>- 業務用にコストを抑えたものを作ってもらえば濡用 があるのではないか。</li> </ul>	<ul> <li>・17/mmmののは3を少野崎によってもかまれかない。辛 電に入っているクリの柔煮は、技術を要し割属だが、</li> <li>**部用がある。</li> <li>(中規模)</li> <li>・ 部席になるのは容認できない。特に弁当や惣菜等は消 労者が買ってもよいという値段が大方決まっており、</li> <li>価格競争が厳しい。</li> <li>・ よい食材を使ったからといって、簡単に値段を上げられない。</li> </ul>	<ul> <li>・ テーケットと協議のコンセノトによる。創品によって</li> <li>も、こだわりをお客線に価値のあるものを認めてもらえれば必ず売れる。</li> <li>(中規規)</li> <li>・ その素材がよければ竹類をつけて高くしても売れる。</li> <li>自分たちも高くてもおいしいものなら、生産者から買うということだ。</li> <li>・ 学校絵食用のパンの価格は、よい特料を使ったからといって値上げできない。</li> <li>(小規題)</li> <li>・ 国産、県産のものは、相場もあり、多少割高になるのはやむを得ない。</li> <li>・ 品質がよいもので原材料愛がかかり、商品価格が高く</li> </ul>
<ul><li>欲</li><li>し</li><li>い</li></ul>	<ul> <li>(大規模)</li> <li>・ 誰が作ったか、どのような農薬をどの程度使った か。安全に関すること。</li> </ul>	<ul> <li>(大規模)</li> <li>・ 交流は楽しいが楽しいだけでおわってしまうことが多い。</li> <li>6歳につながるような交流をしていきたい。</li> </ul>	なっても、おいしけれは充れる手応えを感じている。 (大規模) ・使う側が必要であれば自分で調べるのではないか。県 内の産地で一次加工に取り組んでほしい。
、情報の内容や希望する交流の方法	<ul> <li>・ 殺菌の方法なども発達しているし、加工品の情報 もほしい。</li> <li>国産(原産)は、コスト高がネックである。</li> <li>(中規模)</li> <li>・ 欲しいのは旬の精報。熊本で新しく生産される食 材情報。インターネットはやらない</li> <li>・ 交流をして人と知り合えることはとても大切だが、 調理人は外での会合等に出席する時間はなかなか とれないのでは。</li> <li>・ 生産者の額がみえればとても安心。情報手段がイ ンターネットばかりになるのもどうか。</li> <li>(小規模)</li> <li>・ できる限り交流会等に参加しているが、県の会合 等は望にはまりすぎていて、もっとざっくばらん に交流したい。お互いに情報提供して勉強していくことが必要。</li> </ul>	<ul> <li>・お互いメリットのある交流にはぜひ、参加したい。交流を持たなければならない特別にきていると感じている。</li> <li>・うちの工場に生産者から食品加工について、相談があったことはない。委託加工にも積極的に取り組んでいきたい。</li> <li>(中規模)</li> <li>・欲しいのは庭地の情報、県内のどこでいつ生産されるのか情報を知りたい。</li> </ul>	<ul> <li>生産者との交流で一次加工品をつくる共同メーカーを 立ち上げようという機運も高まってきて いる。</li> <li>(中規模)</li> <li>ジュースやベースト,告詰めなど熊本で作っているー 次加工品の情報が欲しい。</li> <li>店の特徴を出すために熊本県産の一次加工品を使いた い。個人企業では、生産者からの口コミ情報を信頼す る面がある。</li> <li>交流で得たものは人つきあいからくる信用,信頼関係 を築き,熟意が一致した人と深く通り下げて商品化して いきたい。</li> <li>(小規模)</li> <li>自分たちば加工はできるが、生態はできない。</li> <li>お互い勉強して、お互い提案して可能性を広げていき たい。</li> </ul>
県 ∝ 晶 へ の こ だ わ り	<ul> <li>(不成報)</li> <li>・地産地消より、まずおいしいものをお客様に届けるのが使命。</li> <li>(小規様)</li> <li>・熊本でとれるものは熊本産を使うようにしている。お客さんの反応もよい。</li> </ul>	<ul> <li>(へが振見)</li> <li>・ 県内室にこだわるのは産地や生育履動がわかりやすく 安心できるから。ただし、県産品が市場価格より急病 になるのであれば使えない、</li> <li>(中規模)</li> <li>・ 地元にあるものをしっかり確保し、活かしていかなけ れば、うちの工場は生き残れないと思う。</li> </ul>	<ul> <li>(不規想)</li> <li>         ・ 熊本から全国へと発信していこうという大きな目標が ある。          ・ 熊本の藤産物を使うことが有効であり、県産品にこだ わる。      </li> <li>         ・ 熊本の食材に目をつけ、農家のためになる菓子職人に なることが地域装置献することになると思う。     </li> </ul>

注:規模については、表1参照。

a) 一次加工品の価格許容度

県産品を使うことによって割高になることがある 点については意見が分かれたが,菓子製造では、付加 価値がつけられれば消費者は納得するとの意見が多 かった。

b) 欲しい情報,交流方法について

いずれの業種。規模の事業所からも「もっと生産者 から情報発信をして欲しい」という要望があった。特 に加工(製菓・製バン)事業所からは、産地での一次 加工への取り組みと情報提供、遠携による商品づくり へのニーズが強く寄せられた。

o) 県産品へのこだわり

熊本県産の農産物を使う理由としては他との差別 化、店や商品の特色づくりのためという声が多かった。

#### 4. 總餐

本報告では食品産業における一次加工品の使用実態 と実需者の意識について、アンケート調査とヒアリング 調査より検討し、特に潜在ニーズが業種や経営戦略とど のように関連しているのか検証を行った。その結果、以 下の6点が明らかとなった。

第1に、食品産業における調理,加工は、分業化が進 んでいる。下処理が必要な食材は、一次加工品が利用さ れており、中食や加工(製菓,製パン)業では、使用する 青果物のうちに3割以上一次加工品を利用している事 業所は約35%となっている。

第2に利用されている一次加工品の形態は、業種全体 をとおして 冷凍品の利用が多い。その他、業種別では、 外食で、缶詰め、水煮、中食で、カット、皮むき、水煮、 加工では、缶詰めが多い。

第3に一次加工品の仕入れは、全体では、「食料品卸 業者から」という場合が8割で、業種別にみても直接取 引等は進んでいない。この背景には、実需者の望む多様 な加工形態に生産者サイドが対応できていないことが 考えられ、直接取引の阻害要因と考えられる。

第4に消費者の食の安全に対する不安や徳康志向の 高まりを反映して、県産品や国産品でかつ高品質な加工 製品に対する潜在ニーズが強く、そのために生産者や農 産物の情報等を強く求めていることが明らかとなった。

第5に交流。
直接取引ニーズと地場産ニーズの因子得 点が高い事業所は、外食では、県内有数の大手ホテルや 地産地港の食材をセールスボイントとしている観光地 の宿泊施設だった。中食や加工(製菓・製パン)業では、 素材や製法へのこだわり、品質の高さを企業イメージと している事業所が多いことが確認できた。これらの事業 所は、相対的に客単価が高く、経営戦略にあった商材を 求めると同時に自らもホームページ等を活用して續極 時に情報発信を行う、試験研究機関の成果情報等にも関 心が高い等の特徴がみられた。今後、産地での一次加工 品の供給や連携による商品づくりのマーケティングダ ーゲットとして有望である。

第6に加工(製菓。製パン)業は,他の業額に比べ, 果物の一次加工品へのニーズが参様であり,産地の農産 加工場を活用した冷涼ペーストやビューレ等の一次加 品へのニーズの強さが聴認できた。また,ヒアリング調 査からも,付加価値の高い商品は,客単価が高くても売 れるとの意見が多い。県内でも,菓子製造業者と一次加 工に取り組む生産グループや農協との連携の専例が増 えてきているが,その状況を裏付けている。

県産菜材を使った一次加工は、新たな需用を開拓した い産地にとっても、計画生産できる魅力がある。加工場 の衛生管理や品質管理の徹底、生産体制の整備等新たな 課題はあるものの商品企画段階から連携を図ることに よって、新たな産地ビジネスを創出できる可能性も大き い。

これまで、食品産業者の動向把握については、統計デ ーター等を中心にしたものは数多くみられたが、本研究 で、実需者の未充足ニーズの把握を試みたことは、今後 の業務用素材の開発支援に役立つものである。また、産 地での一次加工を検討するための基礎データーとして 活用できる。

今後は、具体的なビジネスモデルをとおして、産地で の一次加工やクラスター形成による商品開発について の条件と課題について調査研究をすすめることとする。

#### 引用文献

- 1) 高城孝助(2007): 中食市場における企業のマーケティ ング戦略, 農業と園芸第 82 号, pp.140-145.
- 時子山ひろみ(2006):食生活の変化と食品購買行動。
   食品工業5月15日号, pp.80-87.
- 3) 斉藤修(2007): フードシステムから流通農業の再編戦 略を考える、農業と園芸第82号、pp.71-72.
- 4)後藤一寿・堤えみ、豆塚木美・野間口壽子(2006):食
   品産業の求める青果物。一次加工品ニーズの分析。
   農業経営研究・第44巻第2号, pp.74-78.
- 5) 熊本県食品加工研究所(2006): 食品産業における県産 農産物(主として野菜・くだもの) 活用のためのニー ズ調査、

(2008年3月7日受付/2009年3月31日受理)

加米女只云
-------

委員	長	松	田	茂	樹
副委	員長	東		昭	
委	員	原	П	隆	
		濱	嶋	英	樹
		永	畄	昭	
		城	崎	智	洋
		I.	藤	康	文
		中	川	優	

#### 熊本県産業技術センター研究報告 第47号 平成20年度

編集・発行 熊本県産業技術センター 〒862-0901 熊本市東町 3-11-38 TEL: 096-368-2101 (代表) FAX: 096-369-1938 印刷所 白木メディア株式会社 TEL: 096-362-1255 FAX: 096-364-2349

2 1	商 産セ
2	003