

ISSN 1345-5974
2014-NO. 59

平成 26 年度・第 59 号

研 究 報 告

Report of
Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center &
Miyazaki Prefectural Food R&D Center
FY 2014

 **MITC** 宮崎県工業技術センター
 **MFDC** 宮崎県食品開発センター

目 次

工業技術センター

| | | |
|---|----------------------------------|----|
| 家畜骨を原料としたリン酸カルシウム系微粒子の調整 | 下池 正彦・竹田 智和 落合 克紀・久木崎雅人 | 1 |
| CIS系薄膜太陽電池パネルからのレアメタル回収技術の開発（第4報） －湿式法によるインジウム（In）の分離回収－ | 久木崎雅人・竹田 智和 落合 克紀 | 5 |
| 光イオン化法を用いた樹脂の定量分析 | 濱山 真吾・山本 建次 | 11 |
| ブルーベリー葉の機能性成分の増強を目的としたLED応用技術の研究 | 山下 一男・松浦 靖 沼口 美佐・鳥原 亮 | 15 |
| 波目ヤスリを使用したエンドミル切削面の表面粗さ改善について | 長友 良行・戸島 勇市 荒武 崇幸・布施 泰史 | 19 |
| 遠方界における1 GHz超妨害波発生源特定技術の開発 | 小田 誠・山下 一男 鳥原 亮 | 23 |

食品開発センター

| | | |
|---|--|----|
| 新品種キンカン「宮崎夢丸」及び「宮崎王丸」の収穫時期別成分変化 | 福山 明子・永山 志穂 佐野 真美 | 27 |
| 味覚センサー及び官能評価によるドレッシングの分類 | 高橋 克嘉・篠倉 恭江 杉本未奈子・柚木崎千鶴子 | 33 |
| たくあんの下漬液及び調味液の脱塩処理後の成分濃度変化 | 上原 剛・野上麻美子 柚木崎千鶴子 | 39 |
| マンゴーピューレの品質に及ぼす処理方法の影響 | 野上麻美子・福山 明子 高橋 克嘉・柚木崎千鶴子 尾本 聖子・永山 志穂 | 43 |
| ブルーベリー葉を用いた発酵茶葉の開発 | 松浦 靖・沼口 美佐 甲斐 孝憲・亀長 浩蔵 柚木崎千鶴子 | 47 |
| 加工用米を用いた焼酎試験醸造 | 山本 英樹・水谷 政美 山田 和史・祝園 秀樹 高山 清子 | 53 |
| 麹菌を利用したヒドロキシ桂皮産生成に関する研究 | 祝園 秀樹・水谷 政美 山田 和史・山本 英樹 高山 清子 | 59 |
| デンブ分解性乳酸菌 <i>Lactobacillus paracasei</i> HD3 を利用した乳酸発酵食品の開発 | 高山 清子・三浦 活也 永崎 収一・水谷 政美 | 63 |
| 食品廃棄物の微生物による栄養成分生産技術の開発に関する研究 | 山田 和史・高山 清子 山本 英樹・祝園 秀樹 水谷 政美 | 69 |

Contents

Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center

| | |
|---|----|
| Preparation of fine calcium phosphate particles using domestic animal bones Masahiko SHIMOIKE, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI and Masato KUKIZAKI | 1 |
| Development of rare-metal recovery from CIS-based thin film solar cells — Selective separation of Indium(In) by wetting method — Masato KUKIZAKI, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI | 5 |
| Quantitative Analysis of Resin Using Photoionization Method Shingo HAMAYAMA and Kenji YAMAMOTO | 11 |
| Study on Applied Technique of LED Lighting to Enrich the Functional Components of Blueberry Leaves Kazuo YAMASHITA, Yasushi MATSUURA Misa NUMAGUCHI and Ryo TORIHARA | 15 |
| The Surface Roughness Improvement of End Mill Cutting Surfaces with Wave Rasp Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA Takayuki ARATAKE and Yasufumi FUSE | 19 |
| Development of Noise Source Identification Technique over 1GHz in the Far Field Region Makoto ODA, Kazuo YAMASHITA and Ryo TORIHARA | 23 |

Miyazaki Prefecture Food Reserch and Development Ceter

| | |
|--|----|
| Ingredient Change for Every Harvest Time of New Kumquat 'Miyazaki Yumemaru' and 'Miyazaki Oumaru' | |
| Akiko FUKUYAMA, Shiho NAGAYAMA, Masami SANO | 27 |
| Classification of the dressing using the Taste Sensor and Organoleptic Evaluation | |
| Katsuyoshi TAKAHASHI, Yasue SHINOKURA | |
| Minako SUGIMOTO and Chizuko YUKIZAKI | 33 |
| Change of Ingredients on Waste Water at Discharged from Takuan Production Process after Desalination | |
| Tsuyoshi UEHARA, Mamiko NOGAMI and Chizuko YUKIZAKI | 39 |
| Effect of the Mango Puree Quality by Processing Methodology | |
| Mamiko NOGAMI, Akiko FUKUYAMA, Katsuyoshi TAKAHASHI | |
| Chizuko YUKIZAKI ,Shoko OMOTO and Shiho NAGAYAMA | 43 |
| Development of Oxidative Fermented Tea by Using Blueberry Leaves | |
| Yasushi MATSUURA, Misa NUMAGUCHI, Takanori KAI | |
| Kouzou KAMENAGA and Chizuko YUKIZAKI | 47 |
| Tests of Shochu Brewing Using Rice for Food Processing | |
| Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA | |
| Hideki IWAIZONO, Kiyoko TAKAYAMA | 53 |
| Study on Hydroxy Cinnamic Acid Production by <i>Aspergillus</i> Spcies | |
| Hideki IWAIZONO, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA | |
| Hideki YAMAMOTOand Kiyoko TAKAYAMA | 59 |
| Development of Lactic Acid Fermented Food Using Amylolytic Lactic Acid Bacteria <i>Lactobacillus paracasei</i> HD3 | |
| Kiyoko TAKAYAMA, Katsuya MIURA | |
| Syuichi NAGASAKI and Masami MIZUTANI | 63 |
| Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms | |
| Kazufumi YAMADA, Kiyoko TAKAYAMA, Hideki YAMAMOTO | |
| Hideki IWAIZONO and Masami MIZUTANI | 69 |

家畜骨を原料としたリン酸カルシウム系微粒子の調製

下池 正彦*1・竹田 智和*2・落合 克紀*3・久木崎 雅人*1

Preparation of fine calcium phosphate particles using domestic animal bones

Masahiko SHIMOIKE, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI and Masato KUKIZAKI

畜産県である当県において毎年大量に発生する家畜骨の工業分野での新規利用法の開発を目的として、骨灰を原料とする数十ナノから数ミクロンサイズの微粒子調製法について検討を行った。数ミクロンサイズの微粒子の調製を目的として行った乾式粉碎では、10 μm 以上の粗大粒子の残存が認められたが、クエン酸を用いた有機酸溶解処理では、この粗大粒子が消滅し、10 μm アンダーの骨灰微粒子を調製することができた。また、数十ナノサイズの微粒子の調製を目的として行った湿式粉碎では、比表面積球相当径 30 nm 程度の骨灰微粒子を調製することに成功し、この微粒子はヒドロキシアパタイトの結晶構造を保持していることを確認した。

キーワード：家畜骨，微粒子，ヒドロキシアパタイト，クエン酸，乾式／湿式粉碎

1 はじめに

全国有数の畜産県である当県においては、毎年多数の家畜が食肉処理されている。食肉を生産した後に残る不可食部位は畜産副産物と呼ばれ、別途処理が必要となる。本研究において着目した畜産副産物の「骨」は、生体重量の約 1 割を占めるものであり、当県における骨の発生量は年間 1 万トン以上に上ると推計される。現在、骨や不可食の臓器等はレンダリング施設において処理され、飼肥料への利用が行われている。しかし、用途が限定され、価格的にも安価であることから、これに代わる新規利用法の開発が求められている。また、2013 年 5 月、日本は BSE の安全性格付けにおいて、無視できる BSE リスクの国として国際的に認定され、検査対象月齢の引き上げや、特定危険部位の見直しなどが行われている。加えて、当県においては、畜産新生やフードビジネス推進等の取組みが積極的に進められており、今後、有効利用が求められる畜産副産物の量は益々増加するものと見込まれる。

生物において骨は生体の支持や臓器の保護などの

働きのほか、カルシウムやリンの貯蔵体としての役割を果たしている。これらの元素はリン酸カルシウム系化合物の一種であるヒドロキシアパタイト

($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 以下「HAp」と記す) の形態で存在し、これが骨の無機主成分となる(図 1)。HAp は生体親和性や吸着能、イオン交換能に優れ、幅広い分野での利活用が期待される機能性材料である。筆者らは家畜骨の工業分野への応用を念頭に、骨灰を原料とする数十ナノから数ミクロンサイズの微粒子の開発に取り組んでいる。本報では、数ミクロンサイズの微粒子の調製を目的とする骨灰の乾式粉碎および有機酸溶解¹⁾の結果ならびにナノサイズ微粒子の調製を目的とする湿式粉碎の結果を報告する。

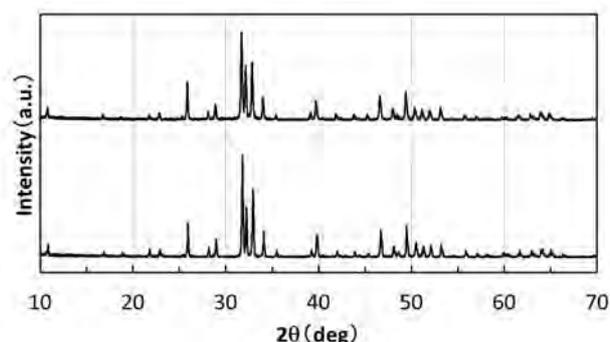


図 1 試薬 HAp (上) および骨灰 (下) の XRD パターン

*1 資源環境部

*2 資源環境部 (現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

*3 資源環境部 (現 宮崎県総務部消防保安課)

2 実験方法

2-1 家畜骨の乾式粉碎

100 μm のふるいを通した骨灰（牛大腿骨 800 $^{\circ}\text{C}$ 焼成品）10 g を高速振動試料粉碎機（株式会社シー・エム・ティ, TI-100, 粉碎容器：アルミナ）を用いて粉碎した。粉碎時間は 30 s ~ 30 min とし、粉碎後の骨灰は 0.2 wt% SDS 水溶液に分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所, SALD-2000）を用いて粒度分布を測定した。屈折率パラメータは早川らの手法²⁾を用いて決定し、1.65-0.00i を使用した。

2-2 家畜骨の有機酸溶解

前記骨灰 1 g を 10 mM, 100 mM, 1 M のクエン酸水溶液 100 mL にそれぞれ懸濁し、マグネチックスターラ（アズワン株式会社, RSH-4DN）を用いて 1,500 rpm, 24 h かくはんした。かくはんに伴う水溶液の pH 変化を pH メータ（TOADKK 株式会社, HM-30V）により測定した。かくはん終了後、遠心分離を行い、固形分については真空乾燥により回収した。また、液分については、溶出した Ca^{2+} および PO_4^{3-} 濃度を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（株式会社島津製作所, ICPS-7510）を用いて測定した。回収した骨灰については、粒度分布測定のほか、電界放出形走査電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製, S-4800）を用いて、粒子形状の観察を行った。

2-3 家畜骨の湿式粉碎

実験に使用したビーズミル（アシザワ・ファインテック株式会社, LMZ015, 粉碎室容量 150 mL）の構造を図 2 に示す。

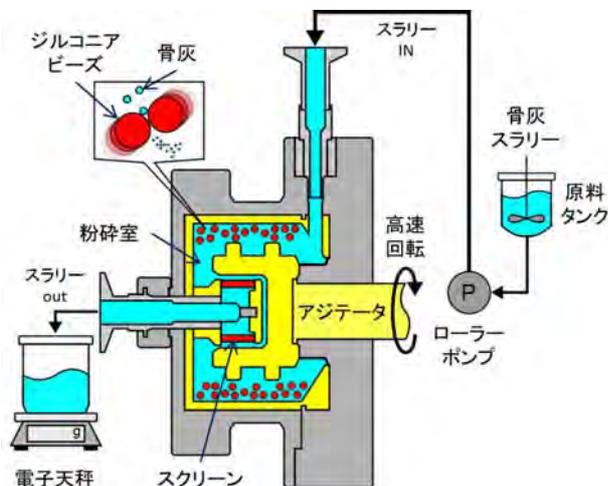


図2 ビーズミルの構造

湿式粉碎前の予備粉碎として、前記骨灰を高速振動試料粉碎機を用いて 1 min 予備粉碎し、30 μm 以下に粒度を調整した。これを 0.5 wt% SDS 水溶液に懸濁させ、5 wt% スラリー 350 g を調製した。粉碎媒体は 500 μm のジルコニアビーズを使用し、粉碎室のビーズ充填率は 80% とした。前記スラリーをローラーポンプ（1 g/s, 水, 無負荷時）を用いて粉碎室に導入し、アジテータを 3,231 rpm で回転させ、湿式粉碎を行った。粉碎された骨灰とビーズは出口のスクリーン（200 μm ）で分離し、粉碎室からのスラリーの吐出量を電子天秤を用いて測定した。原料タンクへのスラリーの供給から吐出が停止するまでを 1 パスとし、計 8 パス処理を繰り返した。粉碎物については、比表面積測定装置（micromeritics, Gemini）を用いた比表面積測定および電子顕微鏡による粒子形状観察のほか、粉末 X 線回折測定装置（株式会社リガク, RINT TTR）を用いて評価した。

3 結果および考察

3-1 乾式粉碎による家畜骨の微粒子化

高速振動試料粉碎機を用いて 0 s ~ 10 min 乾式粉碎を行って得られた骨灰の粒度分布（積算分布（フルイ下））を図 3 に示す。

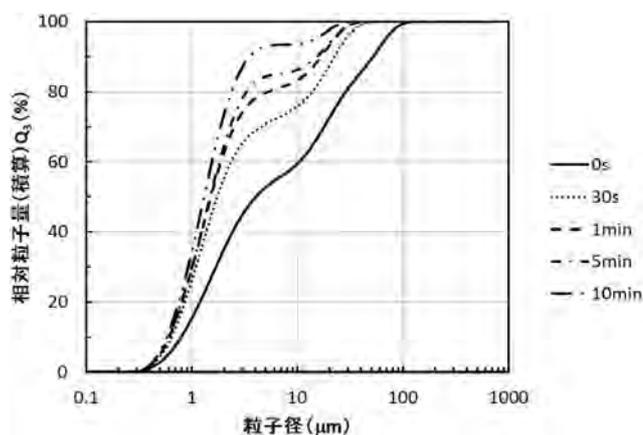


図3 乾式粉碎による骨灰の粒度分布変化 (0 s ~ 10 min)

粉碎の進行に伴い、骨灰は微粒子化されており、10 μm 以下の粒子の割合に着目すると、粉碎前 60% 程度であったものが、1 min の粉碎で 80% を超え、10 min の粉碎で 90% を超えることが分かった。次に、粉碎時間を延長し、10 ~ 30 min, 乾式粉碎を行って得られた骨灰の粒度分布を図 4 に示す。

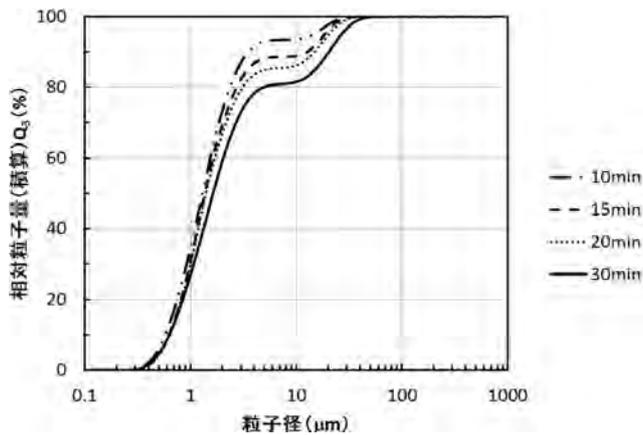


図4 乾式粉碎による骨灰の粒度分布変化 (10~30 min)

10 min の粉碎で残存していた 10% 程度の粗大粒子 ($>10 \mu\text{m}$) は粉碎時間の延長に伴い減少するものと想定されたが、逆に増加に転じた。30 min 粉碎した骨灰は 1 min 粉碎したものとほぼ同等の粒度分布となっている。長時間の粉碎における粗大粒子の増加は逆粉碎現象と呼ばれ³⁾、微粉の凝集や造粒が生じているものと考えられる。本粉碎機は粉碎媒体の強制振動によって短時間で微粉碎が可能な装置であり、骨灰の大部分を $10 \mu\text{m}$ アンダーに粉碎可能であるが、粗大粒子をゼロにすることは困難であることが分かった。

3-2 有機酸溶解による家畜骨の微粒子化

骨灰をクエン酸水溶液中で 24 h かくはんした際の水溶液の pH 変化および溶出した Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 濃度を表 1 に示す。

表 1 クエン酸水溶液の pH 変化および溶出イオン濃度

| クエン酸濃度 | | 10 mM | 100 mM | 1 M |
|--------------------|-------|-------|--------|-------|
| pH | かくはん前 | 2.64 | 2.09 | 1.43 |
| | かくはん後 | 4.43 | 3.00 | 1.95 |
| Ca^{2+} | (mM) | 9.83 | 43.7 | 102.5 |
| PO_4^{3-} | (mM) | 6.89 | 28.1 | 64.1 |
| Ca/P 比 | | 1.43 | 1.56 | 1.60 |

クエン酸濃度 1 M の条件において骨灰は完全に溶解した。溶出した各イオンの濃度より、10 mM の条件では約 10%、100 mM の条件では約 40% の骨灰が溶解したものと推察された。次に、かくはん前後の骨灰の粒度分布を図 5 に示す。

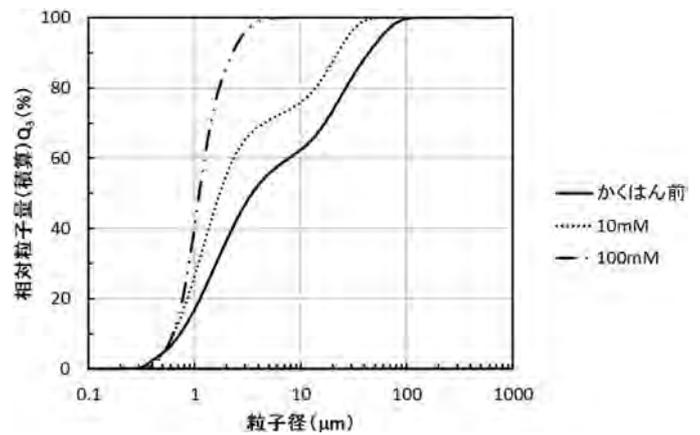


図5 有機酸溶解による骨灰の粒度分布変化

クエン酸水溶液中でかくはんした骨灰は、乾式粉碎と同じく微粒子化していることが確認された。10 mM の条件では $10 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の残存が認められるが、100 mM の条件ではこれが消失し、 $10 \mu\text{m}$ アンダーの骨灰微粒子を調製することができた。

実験に使用した骨灰は $100 \mu\text{m}$ アンダーの大小様々な粒子を含み、これが一様に溶解した場合、小径粒子ほど溶解によって消滅するため、このような粒度分布の変化は起こらない。使用した骨灰の粒子形状を観察したところ、数ミクロンの微粒子が焼成時の熱によって融着し、粗大粒子を形成している様子が確認された (図 6 左)。一方、かくはん後の骨灰はエッチングを受けたような滑らかな表面を有する微粒子であった (図 6 右)。かくはん前後の粒度分布の変化は、酸性条件下において粗大粒子の融着部分が優先的に溶解し、粗大粒子が崩壊したことによるものと推察された。また、表 1 より、低濃度のクエン酸水溶液ほど溶解液中の Ca/P 比が低く、この融着部分は P に富む組成である可能性が示唆された。

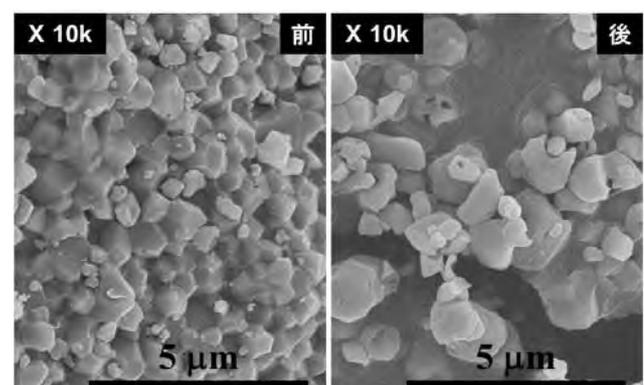


図6 有機酸溶解前後の骨灰の SEM 画像

3-3 湿式粉碎による家畜骨の微粒子化

ビーズミルを用いて湿式粉碎を行って得られた骨灰の比表面積および骨灰微粒子の形状を球と近似して算出した比表面積球相当径を図7に示す。

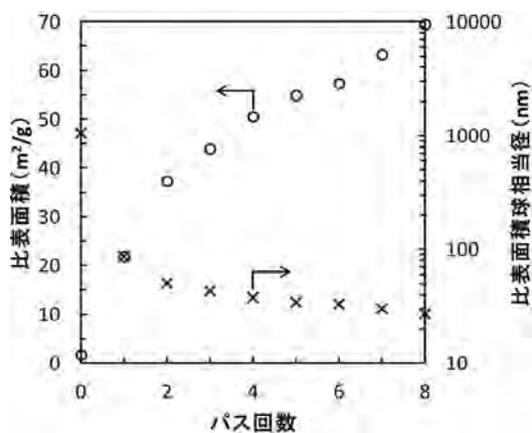


図7 湿式粉碎の進行に伴う骨灰の比表面積および比表面積球相当径の変化

1パスに要した時間は平均7.5 min程度であり、粉碎の進行に伴い、比表面積の増加(=比表面積球相当径の減少)が認められた。本研究では500 μmのジルコニアビーズを使用しており、到達粒子径はその1/1000の500 nm程度であると予想されたが、実際には1パスで100 nm程度にまで粉碎されており、骨灰は湿式粉碎処理において易粉碎性の物質であると考えられた。8パスの処理によって、比表面積は70 m²/g、比表面積球相当径で約30 nmに達しており、電子顕微鏡観察においても、同等サイズの微粒子が確認された(図8)。粉碎条件の調節により、湿式粉碎では、サブミクロンから2桁ナノサイズの骨灰微粒子を調製可能であると考えられる。

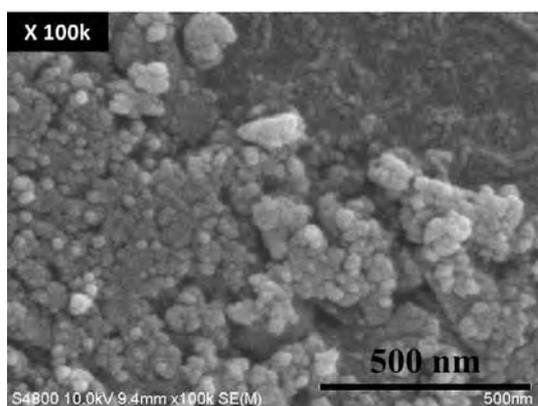


図8 湿式粉碎で得られた骨灰のSEM画像

最後に、湿式粉碎で得られた微粒子の結晶構造を粉末X線回折測定により確認したところ、図9に示すとおり、粉碎の前後で変化は認められず、骨灰微粒子はHApの結晶構造を保持していることが分かった。

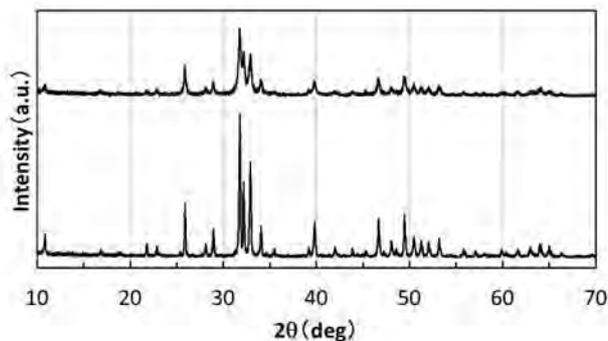


図9 湿式粉碎前(下)および8パス処理後(上)の骨灰のXRDパターン

4 まとめ

家畜骨の工業分野への応用を目的として、骨灰を原料とする数十ナノから数ミクロンサイズの微粒子調製について検討を行った。数ミクロンサイズの微粒子の調製を目的として行った乾式粉碎では、逆粉碎現象による粗大粒子の残存が認められた。一方、クエン酸を用いた有機酸溶解処理では、濃度100 mMの条件において、目的とする10 μmアンダーの骨灰微粒子を調製することが可能であった。また、ナノサイズ微粒子の調製を目的として行った湿式粉碎では、500 μmのビーズを使用して、2桁ナノサイズの骨灰微粒子を調製することに成功した。明瞭なHApの結晶構造を有するナノサイズ微粒子を試薬ベースで合成することは、焼成時の融着を防止する上で課題があり、高結晶性の家畜骨灰を原料としてブレイクダウン的手法で微粒子を調製するメリットは十分にあるものと結論づけられる。

5 参考文献

- 1) 赤澤敏之, 長野伸泰, 勝世敬一, 工藤昌史, 西陰研治: 北海道立工業試験場報告, **291**, 21-28(1992)
- 2) 早川修, 中平兼司, 椿淳一郎: 粉体工学会誌, **30**-9, 652-659(1993)
- 3) 神保元二: 粉体工学会誌, **26**-6, 444-450(1989)

CIS系薄膜太陽電池パネルからのレアメタル回収技術の開発(第4報)

—湿式法によるインジウム(In)の分離回収—

久木崎 雅人*1・竹田 智和*2・落合 克紀*3

Development of rare-metal recovery from CIS-based thin film solar cells
— Selective separation of Indium(In) by wetting method —

Masato KUKIZAKI, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI

CIS系薄膜型太陽電池パネルのリサイクル技術開発を目的に、アルカリ処理法により剥離・回収した光吸収層(CIS膜)に含まれるインジウム(In)を湿式法により分離回収するための処理条件を検討した。CIS膜から、乾式法によりSeを分離除去した後の残渣物に含まれる3元素(Cu, In, Ga)系モデル溶液を用いて、pHを0.5に調整した溶液にNaHS溶液を添加してCuイオンをCuSとして分離除去後、溶液のpHを13に再調整することによりInイオンを水酸化物として97%分離回収できることがわかった。

キーワード：薄膜太陽電池，リサイクル，湿式法，レアメタル，インジウム

1 はじめに

太陽光発電パネルはシリコン系と薄膜系に大別される。本県においてはメガワット級の大規模な薄膜型太陽電池パネルの生産工場が立地している。この工場生産される太陽電池パネルはCIS系と称される薄膜型タイプであり、実発電量の高さが最大の特徴である。すなわち、①高熱に強く夏場でも高い出力を保持できること、②曇天や朝夕の少ない日射量でも比較的高い発電量が得られることが、シリコン系太陽電池パネルに対する優位点である。

一般にCIS系薄膜太陽電池パネルは、基板ガラスの上面に厚さが数ミクロンの薄膜が形成された構造をとっている。この薄膜層は、①裏面電極層、②CIS光吸収層(以下CIS膜)、③バッファ層、④透明電極層の4層構造となっており、光電変換機能を有する②のCIS膜は、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)およびセレン(Se)等からなるカルコパイライト系化合物半導体である。このようにCIS膜には、レアメタルのIn, GaおよびSeが多量に含まれるため、資源の有効利用や産業廃棄物の低減の観点から、CIS系薄膜太陽電池の製造工程中に発生する規格外

品パネル、あるいは市場に投入された後に耐用年数を過ぎて廃棄される太陽電池パネルなどからCIS膜を分離回収し、さらには回収されたCIS膜に含まれるレアメタルを回収する技術開発が強く求められている^{1,2)}。

著者らは、これまでの研究でCIS系薄膜太陽電池を一定の条件下で水酸化ナトリウム溶液に浸漬することにより、薄膜層の透明電極層とバッファ層を溶解させる一方で、CIS膜が選択的に剥離する現象を見出した(特開2014-79667号)³⁾。また、アルカリ浸漬後に、裏面電極層(Mo膜)の付いた基板ガラスを塩酸と過酸化水素の混合溶液に浸漬することにより、Mo層を完全に溶解除去し、クリーンな基板ガラスを回収することを示した³⁾。これらのリサイクルプロセスにより剥離回収したCIS膜は有価物として精錬会社等に売却可能であり、回収した基板ガラスカレットは原料に戻して再利用できる。

一方、回収したCIS膜に含まれるレアメタルのIn, GaおよびSeの3元素を個々に分別回収できれば、より付加価値の高い有価物とすることができる。図1は著者らが検討している、CIS膜からのレアメタル回収法の概念図を示す。Seの回収は乾式法により、InとGaの回収は湿式法により検討している。

*1 資源環境部

*2 資源環境部(現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

*3 資源環境部(現 宮崎県総務部消防保安課)

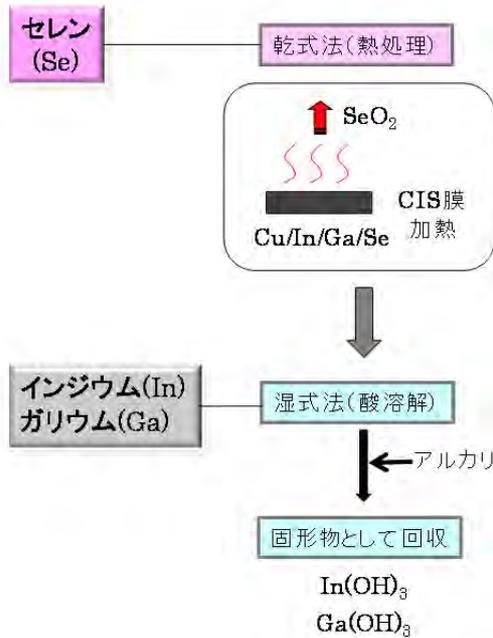


図1 CIS膜からSe, In, Gaの分離回収の概念図

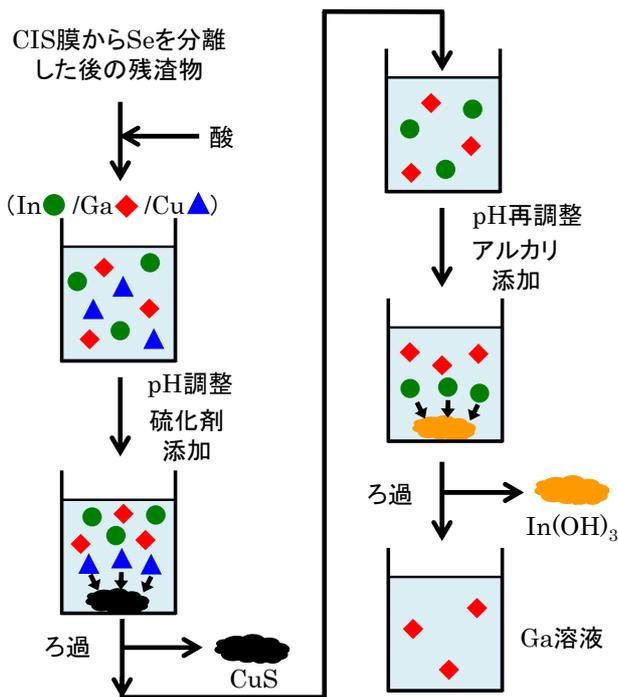


図2 CIS膜からSeを分離した後の残渣物に含まれるCu, In, Gaの3元素の回収フロー

前報において、回収した CIS 膜を酸化雰囲気中で熱処理することにより Se を酸化物としてほぼ 100% の高収率で、選択的に回収できることを報告した⁴⁾。そこで次に、CIS 膜から Se を回収した後の残渣物 (Cu, In および Ga の酸化物) から、レアメタルの In

と Ga を相互に分離回収するための技術開発を行った。In と Ga はいずれも 13 属元素に属し、物性が類似しているため相互に分離することが難しいといわれている。

本研究では、CIS 膜から Se を分離した後の残渣物に含まれる Cu, In, Ga の 3 元素を相互分離するための検討を湿式法により行った。このプロセスは、①残渣物を酸に完全溶解、②酸溶液から銅イオンを除去 (脱銅処理)、③溶液中の In イオンを水酸化物として沈殿分離する 3 つの工程からなる (図 2)。③の処理工程では、溶液の pH が高い場合に、In イオンは水酸化物として沈殿する一方、Ga イオンは溶解性に変化が無く沈殿物を析出しないことを利用した方法である。本報では、CIS 膜から Se を分離した後の残渣物に含まれる 3 元素 (Cu, In, Ga) 系モデル溶液を用いて試験を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 Cu, In, Ga イオンのモデル溶液調製

CIS 膜から Se を分離した後の残渣物に含まれる 3 元素 (Cu, In, Ga) 系モデル溶液を調製した。塩化銅、塩化インジウム、塩化ガリウム (いずれも和光純薬工業 (株) 製、特級) を蒸留水に溶解し、いずれのイオン濃度も 1000 mg/L に設定した。溶液中の Cu, In, Ga のイオン濃度は高周波誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP : (株) 島津製作所製, ICPS-7510) により定量した。また、In と Ga の溶解性に及ぼす溶液 pH の影響を調べるため、In, Ga のイオン濃度が 1000 mg/L の 2 元素系モデル溶液を調製した。

2-2 脱銅処理

モデル溶液に塩酸溶液 (和光純薬工業 (株) 製、特級) を加えて pH を 0.5 に設定した後、硫化水素ナトリウム (NaHS) 水溶液を滴下して Cu イオンを硫化銅 (CuS) として沈殿させた。次に孔径 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製メンブレンフィルターでろ過し、沈殿物を回収した。また、ろ液中の Cu イオン濃度を ICP により定量した。試薬は、いずれも和光純薬工業 (株) 製の特級相当のものを使用した。硫化水素ナトリウム水溶液の濃度は 50 g/L で、滴下速度は 1 mL/min に設定した。

2-3 インジウム回収試験

脱銅処理したモデル溶液の pH を 12, 13 または 14 に設定し, In イオンを水酸化物として沈殿させた. 次に, 溶液を孔径 0.2 μm の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過し, ろ液中の In イオン濃度を ICP により定量した.

2-4 水酸化インジウム微粒子の粒度分布測定

レーザー回折散乱式粒度分布計((株)島津製作所製, SALD2000)を用いて, 沈殿分離法により生成した $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の粒径を測定した.

3 結果および考察

3-1 In, Ga の溶解性に及ぼす pH の影響

In, Ga の 2 元素の金属イオンからなるモデル溶液を用いて, 塩酸または水酸化ナトリウムにより pH を調整し, 溶液の pH により In, Ga の溶解性がどのように変化するかを調べた. その結果を図 3 に示す.

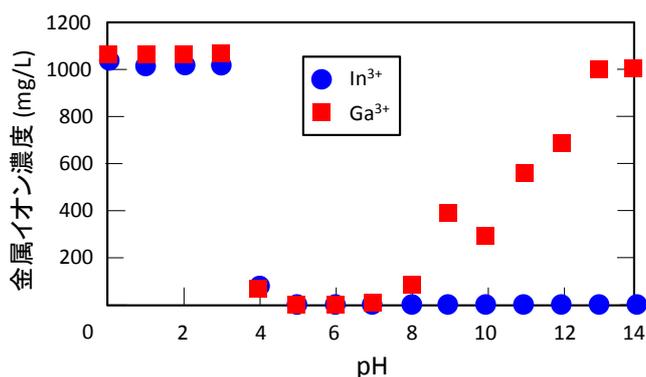


図 3 In, Ga の溶解性に及ぼす pH の影響

溶液の pH が 0~3 の酸性域では, In および Ga いずれのイオンからも沈殿物は生じなかった. pH を 4~14 に設定すると In の溶解度は著しく低下し, In の沈殿物 (水酸化インジウム, $\text{In}(\text{OH})_3$) が生成した. 一方, Ga イオンは pH が 4~8 の範囲では In と同様に溶解度の顕著な低下が認められたが, pH が 9 を超えると溶解性が回復し, pH が 13 以上では沈殿物 (水酸化ガリウム, $\text{Ga}(\text{OH})_3$) の生成は全く認められず, 完全に溶解した. これらの結果から, 溶液の pH を 13 以上に設定すれば, In イオンのみを $\text{In}(\text{OH})_3$ として沈殿させ, Ga イオンと分離できる可能性が示唆された.

3-2 Cu, In, Ga の 3 元素系モデル溶液を用いた Cu イオンの分離

Cu, In, Ga からなる 3 元素系モデル溶液を用いて, In の回収試験を行った. まず, 銅イオンの分離, すなわち脱銅処理を行った. 沈殿分離法において, 薬剤に硫化剤を用いた場合は, 硫化物の沈殿が生成する pH 域が金属イオンの種類により異なる性質を利用して異種金属を選択的に分離できる可能性がある. Cu イオンは酸性域で硫化銅 (CuS) を生成する一方, In イオンと Ga イオンは図 3 に示すとおり酸性域では沈殿物を生じない. このため, Cu, In, Ga イオンの 3 元素系溶液から Cu イオンのみを分離除去できる可能性がある.

実験では, モデル溶液の pH を 0.5 に調整した後, 濃度が 50 g/L の NaHS 水溶液をモデル溶液に滴下し, Cu イオンから CuS を生成させた. 硫化剤に NaHS を用いたのは, 滴下による pH 変動を最小限に抑えるためである. 次に, 沈殿物を膜ろ過により回収した. ろ液中の Cu, In, Ga それぞれのイオン濃度の分析結果から, Cu イオンを CuS として 97% 分離できることがわかった.

3-3 Cu, In, Ga の 3 元素系モデル溶液を用いた In 回収

脱銅処理したモデル溶液を用いて, In の回収試験を行った. 実験では, モデル溶液に NaOH 溶液を滴下して溶液の pH を 13 に調整した後, In イオンから $\text{In}(\text{OH})_3$ を生成させ, 沈殿物を膜ろ過により回収した. ろ液中の In イオンと Ga イオン濃度を分析した結果から求めた In の回収率は 99% であった. このとき, 沈殿物に Cu と Ga は認められなかった.

以上の実験から, 溶液中の Cu, In を固形物として分別回収できることが示された. 今回はモデル溶液から Ga を固形物として回収する試験は実施しなかったが, Cu と In を分離したろ液の pH を 5~7 に調整すれば, Ga を $\text{Ga}(\text{OH})_3$ として分離回収できると考えられる.

3-4 水酸化インジウム微粒子の沈降速度

沈殿分離法により目的とする元素を効率良く回収するためには, 生成した微粒子を速く沈降させることが必要であり, その結果として沈降槽の内容積をコンパクトにすることにもつながる. そこで, モデル溶液から生成した $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の沈降速度に及ぼす pH の影響を目視により評価した. その結果を図 4 に示す. 図から溶液の pH が 12~14 の範囲で

は、pH が低いほど微粒子の沈降速度が高くなったが、この範囲で $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の回収率が高いのは pH が 13 と 14 の場合であることから(図 3), $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の沈降処理に最適な溶液の pH は 13 と考えられる. 微粒子の沈降速度を更に高めるためには、荷電中和剤や凝集沈殿剤の添加が必要であり、これについては、今後、処理装置のスケールアップ時に検討したい.

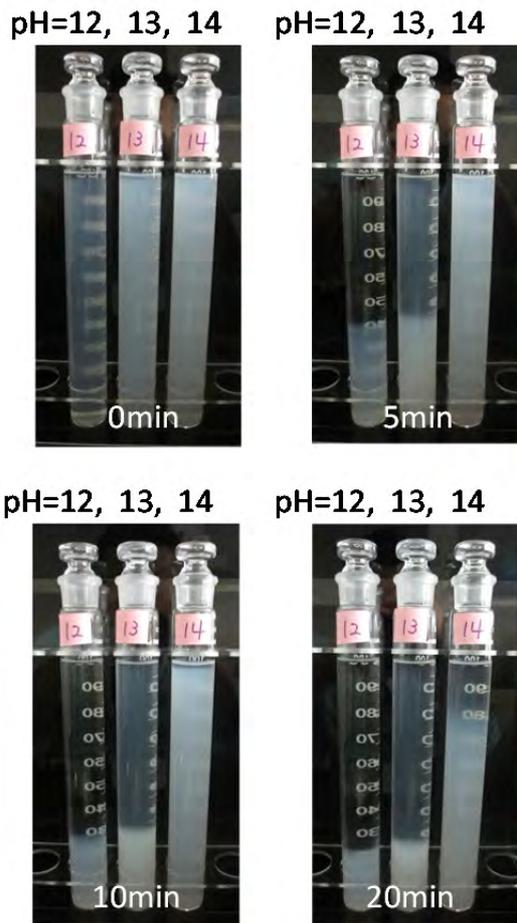


図 4 $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の沈降速度に及ぼす pH の影響

3-5 水酸化インジウム微粒子のろ過特性

沈殿分離法により生成した $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の固液分離試験を行った. レーザー回折散乱式粒度分布計により測定した $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の平均粒径は約 $5 \mu\text{m}$ であったので、ろ過実験では微粒子のサイズより小さな孔径 $0.3 \mu\text{m}$ の親水性多孔質膜を用いて、膜透過圧力 200 kPa でデンドエンドろ過を行った結果を図 5 に示す. ろ過の初期は高い透過流束が得られたが、ろ過時間の経過とともに膜面に $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子が堆積するため、しだいに透過流束が低下し

た. この結果をもとに、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の固液分離装置の設計に生かしたい.

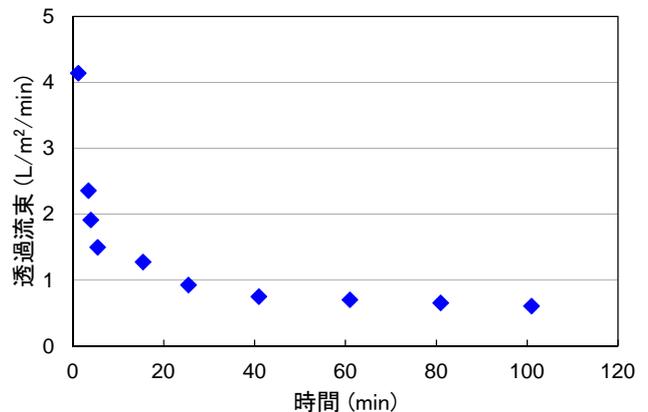


図 5 $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の膜ろ過試験結果

4 まとめ

CIS 系薄膜型太陽電池パネルに含まれるレアメタルの回収を目的に、アルカリ処理法により剥離・回収した光吸収層(CIS 膜)に含まれる In を湿式法により分離回収するための処理条件を検討した. 実験では、CIS 膜から Se を分離した後の残渣物に含まれる 3 元素(Cu, In, Ga)からなるモデル溶液を用いて、In 回収条件を調べた. その結果、次のことが明らかになった.

- 1) 溶液の pH を酸性域(pH = 0.5)に調整することにより Cu イオンを CuS として 99% 分離除去できた.
- 2) 脱銅処理した溶液の pH をアルカリ域(pH = 13)に調整することで、In イオンを $\text{In}(\text{OH})_3$ として 97% 回収できた.
- 3) 沈殿分離法により生成した $\text{In}(\text{OH})_3$ 微粒子の沈降特性評価と膜ろ過試験を行い、スケールアップに必要なエンジニアリングデータを取得した.

なお、前報⁴⁾と今回の研究結果から、ラボスケールではあるが、CIS 膜に含まれる全てのレアメタル (In, Ga および Se) を相互に分離回収することが示された. この技術は、低コストでスケールアップが容易であることから、実用可能性は極めて高いと考えられる. 今後の課題として、装置のスケールアップと実証試験が必要である.

5 参考文献

- 1) R. E. Goozner, et al., *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, pp.1161-1163 (1997)
- 2) S. Menezes., *Proceedings of 2nd World on Conference Photovoltaic Energy Conversion*, 6-10, pp.597-600(1998)
- 3) 竹田智和, 落合克紀, 久木崎雅人, 平山公夫, 久保田英世:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **58**, 33-35(2013)
- 4) 竹田智和, 落合克紀, 久木崎雅人, 平山公夫, 久保田英世:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **58**, 37-40(2013)

光イオン化法を用いた樹脂の定量分析

濱山 真吾*¹・山本 建次*¹

Quantitative Analysis of Resin Using Photoionization Method

Shingo HAMAYAMA and Kenji YAMAMOTO

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置と比較して、最適条件の探索や分析結果の解析が容易であることから、光イオン化法を用いた示差熱天秤質量分析装置による樹脂の定量分析の可能性を調査した。その結果、対象物質がポリスチレンの場合、直線性の高い検量線が得られ、この検量線を用いることで混合サンプル中のポリスチレンの割合を現場で用いるには十分な正確さで求められることを確認した。

キーワード：光イオン化法，定量分析，樹脂，示差熱天秤質量分析装置

1 はじめに

現代社会において、プラスチックは必要不可欠な材料である。それは、プラスチックの軽い、低コスト、成形しやすいといったメリットに加えて、樹脂の種類や重合度で性質が大きく異なる、添加剤の種類や量によって物性を自由に制御できる、といった特徴を有しているからにはほかならない。

そのため、当センターにおいても各種製造業から樹脂の分析に関する相談が多数寄せられており、その際に求められるデータは樹脂の種類や割合、密度、融点、重合度など多岐に渡っている。その中でも相談件数の上位を占めるのが、樹脂の種類を調べる定性分析と割合を調べる定量分析である。

一般的に、樹脂の定性分析にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を、定量分析には熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置^{1),2)} (Py-GC/MS) などを用いる。いずれの装置も解析には十分な知識と経験を要するが、特に Py-GC/MS は多岐に渡る測定条件の最適化が非常に複雑な作業となっており、熟練の技術者のみに対応できる分析方法となっている。

そこで本報では、カラムを用いずに発生ガスをダイレクトにイオン化し、マススペクトルが得られる示差熱天秤質量分析装置^{3),4)} (TG-DTA/MS) を用いた樹脂の簡易定量分析について検討した。

2 実験方法

2-1 示差熱天秤質量分析装置の特徴

TG-DTA/MS は、試料加熱に伴う重量変化 (TG) と試料加熱に伴う熱の出入り (DTA) に加えて、試料から発生するガスの質量分析 (MS) を行う装置である。これらのデータから融点や分解温度、相変化に要するエネルギー、分解ガスの質量電荷比 (m/z) などを同時に得ることができる。

さらに、質量分析計イオン化部のイオン化の方法によっても、まったく異なるマススペクトルが得られることが知られている。一般的なイオン化法として電子衝撃法 (EI 法) が挙げられるが、イオン化エネルギーが約 70 eV と高いため無機物には有効だが、有機物の場合は、単一物質でも多数のフラグメントに分かれてしまい、解析の難易度が上がってしまうというデメリットがある。しかし、光イオン化法 (PI 法) などのソフトイオン化では、イオン化エネルギーを 10 eV 程度に抑えているため、イオン化できない無機物がある一方で、有機物を分解せずにイオン化することが可能である。つまり、対象物質が有機物であれば、物質ごとにほぼ単一のマススペクトルが得られるため、解析が非常に簡単になるというメリットを有している。

これらのことを考慮し、本報では TG-DTA/MS (株式会社リガク, Thermo Mass Photo) で PI 法を用いてイオン化することで樹脂の簡易定量分析を試みた。

*1 材料開発部

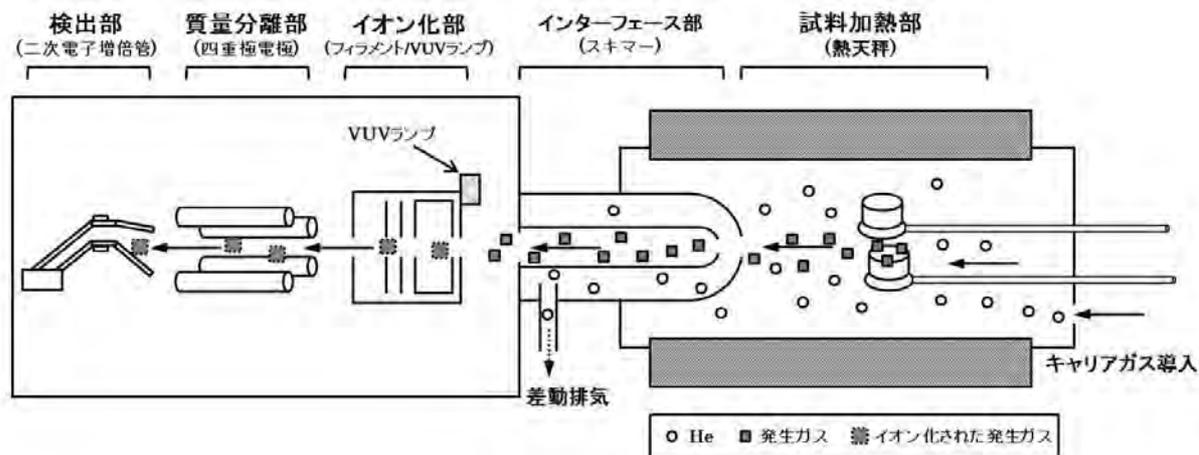


図1 TG-DTA/MSの構造

図1に示すとおり、この装置は樹脂の熱分解により発生したガスをキャリアガスであるヘリウムとともに質量分析計へ導入し、真空紫外線ランプによってソフトにイオン化されたガスの質量電荷比を測定する仕組みとなっている。

2-2 検量線の作成方法

本報では、対象物質をポリスチレン（キシダ化学株、重合度2,400）に限定し、先に述べたTG-DTA/MSを用いて分析した。

まず、検量線を作成するため、電子天秤を用いてポリスチレン1 mg、4 mg、7 mg、10 mgを精密に量り取った。これらのサンプルを室温から500°Cの範囲で、昇温速度10°C/min、キャリアガスであるヘリウムの流量300 ml/minとし、発生したガスをPI法でイオン化、質量分析した。ポリスチレンの熱分解によって発生するスチレンの分子量が104であることから、得られた質量分析結果のうち、 $m/z=104$ に着目し、このマススペクトル面積とポリスチレンの質量から一次の検量線の作成を試みた。

2-3 混合サンプルの定量分析

未知のサンプルを想定して、今回はポリスチレンとポリエチレン（シグマ・アルドリッチ、分子量125,000）を任意の割合で混合し、全量が約10 mgになるよう混合サンプルを調製し、検量線サンプルと同じ条件で分析した。この際、電子天秤を用いて量り取ったポリスチレンの質量をポリスチレン含有量の真値として、 $m/z=104$ のマススペクトル面積および先の検量線から算出した分析値を比較すること

で、本分析手法でポリスチレンの定量分析が可能か検証した。

3 結果および考察

3-1 検量線の評価

表1にポリスチレンの秤量値と $m/z=104$ のマススペクトルの面積を、図2に検量線サンプル1の $m/z=104$ のマススペクトルを、図3に得られた検量線を示す。

4種類の検量線サンプルの近似線は原点を通る直線で示されており、ポリスチレン秤量値と $m/z=104$ のマススペクトル面積の相関を示す決定係数 R^2 が0.99998と非常によい直線性を示したため、この近似線を今回の分析条件における検量線として用いることとした。

図1に示すとおり、今回使用したTG-DTA/MSのインターフェース部は差動排気タイプだったため、発生したガスの一部は一定の割合で排気され、検量線は原点を通らない直線になることを予想していたが、この結果から熱分解により発生したガスのほぼ全量が質量分析計へ導入されたと考えられる。これ

表1 検量線サンプルの分析結果

| サンプル名 | PS 秤量値[mg] | $m/z=104$ のMS 面積[A·s] |
|----------|------------|------------------------|
| 検量線サンプル1 | 10.04 | 6.143×10^{-5} |
| 検量線サンプル2 | 7.09 | 4.354×10^{-5} |
| 検量線サンプル3 | 4.10 | 2.495×10^{-5} |
| 検量線サンプル4 | 1.02 | 6.269×10^{-6} |

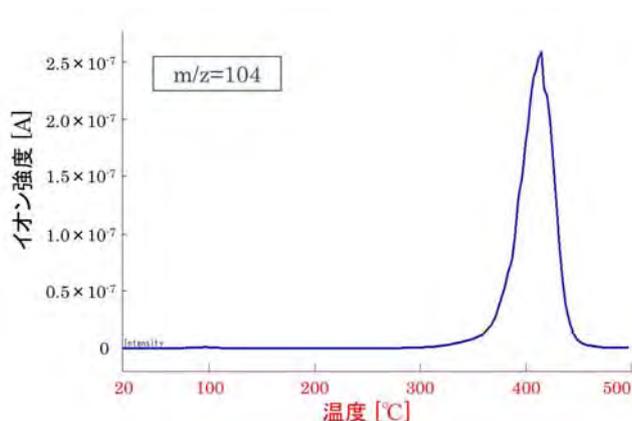


図2 検量線サンプル1のマススペクトル (m/z=104)

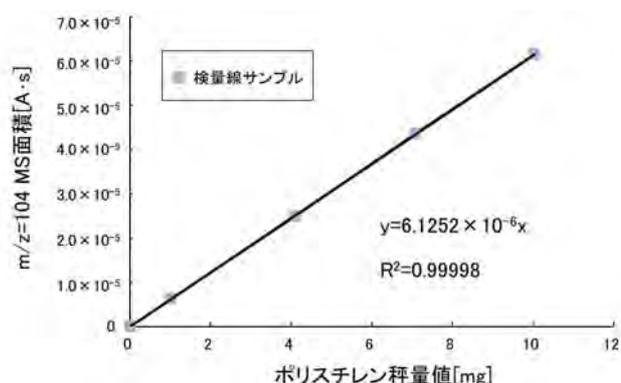


図3 ポリスチレンの検量線

表2 混合サンプルの分析結果

| サンプル名 | PS 秤量値[mg] | PE 秤量値[mg] | PS 配合率[%] | m/z=104 の MS 面積[A·s] | 検量線から算出した PS 配合率[%] |
|----------|---------------|---------------|-----------|-------------------------|------------------------|
| 混合サンプル 1 | 0.49 | 9.48 | 4.9 | 2.441×10^{-6} | 4.0 |
| 混合サンプル 2 | 2.11 | 8.25 | 20.4 | 1.271×10^{-5} | 20.0 |
| 混合サンプル 3 | 7.76 | 2.26 | 77.4 | 4.697×10^{-5} | 76.5 |

はスチレンモノマーの分子量がキャリアガスであるヘリウムと比較して 26 倍ほど大きいことから、選択的にヘリウムが排気されたためと考えられる。

3-2 混合サンプルの定量分析結果

混合サンプルの分析結果を表 2 に示す。m/z=104 のマススペクトル面積から検量線を用いて算出したポリスチレン配合率は、いずれのサンプルも真値から±1%以内のずれで測定することができた。このことから本手法は、数%以上の割合で含有している樹脂の定量には有効であると考えられ、製造現場からの要求の多くに対応できる精度であることが分かった。このように精度よく分析できた要因は、ポリスチレン、ポリエチレンともに 400°C前後で熱分解するが、ポリエチレンから発生したガスの中にポリスチレンの定量を阻害する m/z=104 の物質が含まれていなかったためと考えられる。つまり、本手法を用いて未知サンプル中のポリスチレンを定量する場合は、この点を十分に考慮して行う必要がある。

4 まとめ

TG-DTA/MS を用いて PI 法でイオン化したマススペクトルから樹脂の定量分析が可能か検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) ポリスチレンが対象物質の場合、m/z=104 のマススペクトルに着目することで、複雑な解析作業なしに定量分析が可能であることが確認できた。
- 2) 本手法による定量分析では、ポリスチレン配合率を真値から±1%以内のずれで測定できることが確認できた。

5 参考文献

- 1) 上野智永, 梶屋貴史, 石川朝之, 武田邦彦: 高分子論文集, **64-9**, 575-582(2007)
- 2) 大谷肇: 分析化学, **45-2**, 135-156(1996)
- 3) 伊佐公男, 長谷川寛, 有井忠: 熱測定, **22-3**, 160-167(1995)
- 4) 有井忠: Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, **56-4**, 189-199(2008)

ブルーベリー葉の機能性成分の増強を目的としたLED応用技術の研究

山下 一男*¹・松浦 靖*²・沼口 美佐*³・鳥原 亮*¹

Study on Applied Technique of LED Lighting to Enrich the Functional Components of Blueberry Leaves

Kazuo YAMASHITA, Yasushi MATSUURA, Misa NUMAGUCHI and Ryo TORIHARA

様々な生理機能を有する高機能性食品として当県で産地化が進められているブルーベリー葉に対し、光照射による機能性成分含量の増強を目的としたLED利用による生産技術の確立に向け検討を行った。一定環境下でのブルーベリー葉苗に対する光照射が、葉の機能性成分含量の変化に及ぼす影響について評価した結果、青色光の照射により短期間で葉にアントシアニン色素が強く発現する傾向が示され、ポリフェノール含量の増加に有効であることがわかった。また、プロアントシアニジン含量の増加には、赤色や青色等を混合した光の照射が有効であることもわかった。

キーワード：LED，ブルーベリー葉，ポリフェノール，プロアントシアニジン

1 はじめに

LED（発光ダイオード）は、他の光源に比べ消費電力が小さく、発光効率（エネルギーの可視光変換率）も高く、また、スペクトル幅の狭い単色光を得ることができる等の特長を有している。このため、照明のみならず幅広い用途で活用されており、様々な分野で研究・開発が進められている。中でも植物研究の分野では、植物の成長過程において光合成や光形態形成等の光に対する反応がその成長に影響するとされていることから、LEDの特長を利用した植物の特有作用の発現を期待した研究も広く行われている。

一方、ブルーベリー葉は、抗酸化作用、脂肪肝抑制作用¹⁾、血圧上昇抑制効果²⁾、抗C型肝炎ウイルス作用³⁾等の生理機能を有する農作物として見出され、当県において産地化が進められており、茶葉やサプリメントなど様々な加工食品に利用されている高機能性食品である。國武ら⁴⁾により、ブルーベリー培養苗葉に対する光照射実験で、ある種の光の照

射がアントシアニン含量の増加に影響することが報告されており、実際に食材として加工される成木の葉に対しても光照射による機能性成分含量の増強効果の可能性が期待される。

そこで、本研究では、LEDを用いた特定の光の照射がブルーベリー葉の機能性成分含量に与える影響について評価する実験を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 使用光源（照射器具）

植物生育に適した光環境としては、一般的に波長400～700 nmの光照射が光合成に有効であり、また、植物の緑色葉の波長特性は、青色光（400～500 nm）と赤色光（600～700 nm）の吸収率が高いことが、後藤⁵⁾により示されている。このことから、今回の試験用光源は、発光波長の異なる同型の植物育成LEDライト（（株）アルトレーダー、VEFA120W）3種類を用いた。これら3種のライトはそれぞれ、①赤色LEDライト（主波長660 nm）、②青色LEDライト（同460 nm）、③主波長の異なる3種のLED（主波長660 nm / 460 nm / 612 nm）を搭載したライト（以下、混合ライト）で、消費電力はいずれも120 Wである。

*1 機械電子部

*2 食品開発部

*3 食品開発部（現 資源環境部）

2-2 光照射実験

供試品種は、宮崎大学農学部フィールドで栽培された苗高 30~40 cm 程度に生長したラビットアイブルーベリー葉「くにさと 35 号」の苗を使用した。

試験区は、3 種類の照射器具を点灯させる 3 試験区を設け、各区とも直径 130 mm のポットに植えた苗を 12 本配置し、1 区あたり 2 台の照射器具を下向きに取り付けた。苗が受ける光量子束密度が一般的に植物生育に必要とされる数百 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ となるよう器具の発光面から苗の頂部までの距離を 10~20 cm 程度の位置に調整した。光量子量測定器 (Apogee Instruments, MQ-200) で測定した各試験区の平均の光量子束密度を表 1 に示す。

表 1 試験区の光量子束密度

| 試験区 | 発光色 (主波長[nm]) | 光量子束密度 [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] | |
|-----|---------------------|---|----------|
| | | 10 cm 距離 | 20 cm 距離 |
| 1 | 赤色 (660) | 770 | 500 |
| 2 | 混合 (660/460/612) | 580 | 300 |
| 3 | 青色 (460) | 650 | 390 |

実験は、10 月から 11 月にかけて実施した。温度 25℃、相対湿度 65% 一定の環境に制御した庫内で、苗に対し光を 24 時間連続で 10 日間照射した。葉のサンプリング方法は、①実験開始前、②5 日経過、



図 1 光照射実験の状況 (試験区 2)

③10 日経過の 3 回、苗 1 株あたり葉を 4 枚ずつ、1 区あたりで計 48 枚採取した。混合ライトを用いた試験区 2 の実験の状況を図 1 に示す。

2-3 葉の外観の評価

サンプリングした葉は全数、分光色彩計 (日本電色工業 (株), SD 6000) で表面の明度、色度を計測し、 $L^*a^*b^*$ 表色系で表した。なお、葉の色彩は一概ではなく部位により色むらがあるため、計測は葉 1 枚あたり、先端側、中央部、枝側の 3 点で行った。

2-4 葉の機能性の評価

1) 葉からの抽出液の調整

葉の機能性成分含量の評価を行うため、真空凍結乾燥装置 (FTS SYSTEM, Dura-Top MP & Dura Dry MP) を用いて乾燥葉を調整した。この乾燥葉を超遠心粉碎機で粉碎し、0.5 mm スクリーンを通して乾燥葉粉末を得た。その後、湯量 5 g に対して乾燥葉粉末 25 mg を使用し、95℃に設定したヒートブロックで 5 分おきに攪拌しながら 15 分間抽出を行った。抽出後は、0.45 μm フィルターでろ過し、試料溶液を得た。

2) ポリフェノールの測定

Folin-Ciocalteu 法⁶⁾を用いてポリフェノール含量を測定し、乾燥葉粉末 1 g あたりの没食子酸相当量で表した。

3) プロアントシアニジンの測定

Li ら⁷⁾の方法に準じ、試料溶液に 0.1% p-dimethylamino-cinnamaldehyde (DMAC) 溶液を加え 20 分間静置した後、640 nm の吸光度を測定した。標準溶液には (+)-カテキンを用い、作製した検量線によりプロアントシアニン含量を求め、乾燥葉粉末 1 g あたりのカテキン相当量で表した。

3 結果および考察

3-1 外観の変化に及ぼす影響

実験中の苗の外観を観察した限り、苗の高さや形状に大きな変化は見られなかった。しかし、葉の色彩については、試験区 1 (赤色ライト) ではあまり変化がみられないのに対し、試験区 3 (青色ライト) では緑色だった葉の表面が実験を開始して 2~3 日で赤褐色に変化する様子が見られた。分光色彩計で計測した葉の色彩の変化を図 2 に示す。

試験区 1 および試験区 2 (混合ライト) では、明度を表す L*値、色度を表す a*値、b*値のいずれも大きな変化がみられないのに比べ、試験区 3 だけが L*値、a*値、b*値のいずれも大きく変化した。この明度および色度の変化は、目視でも確認できたように緑色から赤褐色への変化の傾向を示すものとなった。

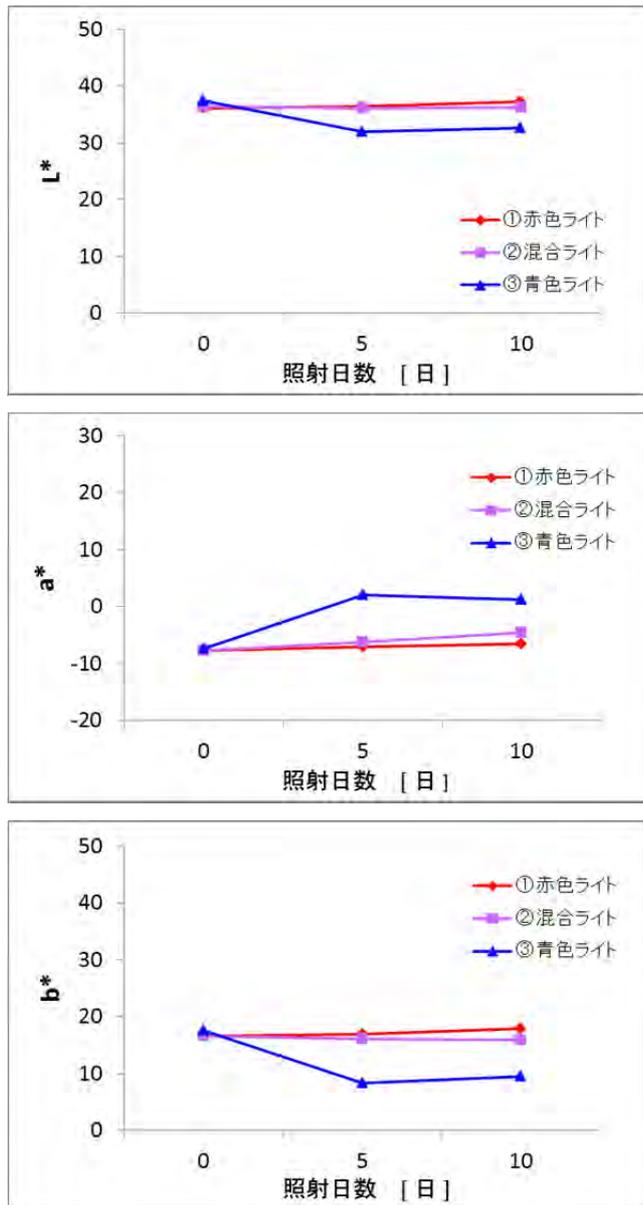


図2 葉の色彩の変化
(上) L*値, (中) a*値, (下) b*値

3-2 機能性成分含量の変化に及ぼす影響

サンプリングしたブルーベリー葉の抽出液から測定したポリフェノール含量の変化を図3に、プロアントシアニジン含量の変化を図4に示す。ポリフェ

ノール含量については、全ての試験区で含量の増加が見られたが、試験区1に比べて、青色光を含む2つの試験区において、より顕著な増加が認められた。また、プロアントシアニジン含量については、こちらも全ての試験区で増加したが、試験区2で最も大きく増加する結果となった。

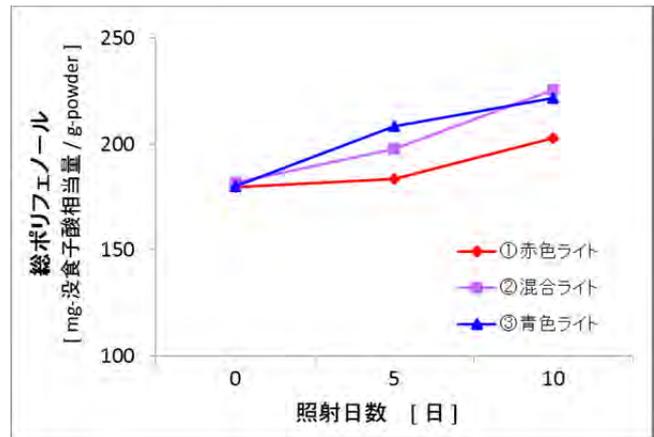


図3 ポリフェノール含量の変化

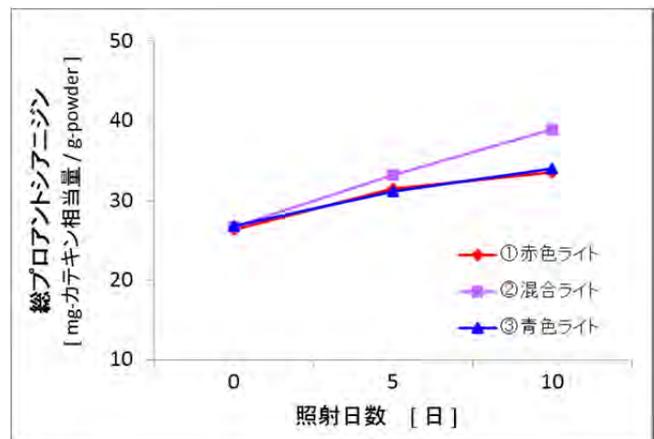


図4 プロアントシアニジン含量の変化

3-3 考察

葉の色彩に関して、青色光の照射により緑色の葉の表面が実験開始後2~3日で赤褐色に変化する様子が認められた。また、高速液体クロマトグラフィーによるアントシアニン分析 (USP, Italian and European Pharmacopoeias.) を行ったところ、青色光の区の葉からアントシアニン色素が検出された (データ非掲載)。以上から他の波長域の光に比べ青色光の照射が葉にアントシアニン色素を強く発現させたと考えられる。

ポリフェノール含量については、赤色光、青色光および混合光のいずれも増加したことから、赤色光、青色光ともに光の照射でポリフェノール含量が増加することが示唆されたが、特に青色光を含む2つの区でより顕著であった。この2つの区を比べると、混合光の増加が緩やかであるのに対し、青色光のみが初期の段階で急速に増加しており、含量変化の速度に違う傾向が見られた。生産現場での活用を考慮した場合、青色光の短期間照射が増強手法として効率的であると思われる。

プロアントシアニジン含量については、全ての区で増加したが、赤色光のみと青色光のみではほぼ同じような緩やかな増加を示したのに対し、混合光の照射が最も大きく増加し、ポリフェノール含量の変化とは異なる傾向を示した。増強を狙う成分により有効な発光波長域が異なる可能性があるため、今後さらに試験を進め、明らかにする必要があると考える。なお、平原ら⁸⁾により、葉のプロアントシアニジン含量は、1年間の活動サイクルでみると、春には低く夏から秋にかけて増加してピークを迎えた後、増加が止まるとされている。今回の実験は秋に実施しており、プロアントシアニジン含量が既に高まった状態であったが、さらに増加する結果が得られたことから、光照射による含量の増強効果があることが確認できた。今後はさらに、春季にも実験を行い、プロアントシアニジン含量の低い春季の葉に対する増強効果を検証する必要があると考える。

4 まとめ

光照射によるブルーベリー葉の機能性成分の増強効果を探るため、LEDの光照射が成分含量に与える影響を評価した。その結果、外観においては、青色光の照射により短期間で葉にアントシアニン色素が強く発現する傾向が顕著に見られた。また、光の照射が、ポリフェノール含量およびプロアントシアニジン含量を増加させること、特に、ポリフェノール含量には青色光および赤色/青色の混合光が、プロ

アントシアニジン含量には混合光が、より増強効果が高いことが認められた。

ブルーベリー葉の生産は、現在は露地栽培による年1回ないし2回収穫のものがほとんどであるが、生産関係者からはさらなる収量増加と機能性成分の増強が望まれている。照射光を制御することで、高い機能性成分含量の葉を安定的に作り出すことが可能になれば、光環境を制御できる植物工場での生産化の可能性がふくらみ、年間収穫回数を増やすことにもつながるため、周年で安定的な高機能葉の生産に貢献できると考えられる。このため、今回の結果も踏まえ、LED照射による機能性成分の増強手法等の技術確立に向けさらに研究を深めていく必要がある。

5 参考文献

- 1) N.Inoue, K.Nagao, S.Nomura, B.Shirouchi, M.Inafuku, H.Hirabaru, N.Nakahara, S.Nishizono, T.Tanaka, and T.Yanagita, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **75**, 2304-2308 (2011).
- 2) H.Sakaida, K.Nagao, K.Higa, B.Shirouchi, N.Inoue, F.Hidaka, T.Kai, and T.Yanagita, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **71**, 2335-2337 (2007).
- 3) M.Takeshita, Y.Ishida, E.Akamatsu, Y.Ohmori, M.Sudoh, H.Uto, H.Tsubouchi, and H.Kataoka, *J Biol Chem.*, **284**, 21165-21176 (2009).
- 4) 國武久登, 布施拓市, ブルーベリーの栽培方法, 特開 2011-182790 (2011.9.22)
- 5) 後藤英司, “第3章 LEDと植物育成”:LEDの農林水産分野への応用, 農業電化協会, 38-39(2006)
- 6) 須田郁夫:食品機能研究法, 218-221 (2000).
- 7) Li.Y.G., Tarner.G., and Larkin.P., *J Sci Food Agric.*, **70-1**, 89-101 (1996).
- 8) 平原秀秋, 日高史絵, 境田博至, 西園祥子, 金子真緒, 窄野昌信, 松尾洋介, 田中隆, 甲斐孝憲, 生育ステージによるブルーベリー葉の原料特性:日本食品科学工学会第56回大会講演要旨集, 120, 愛知 (2009).

波目ヤスリを使用したエンドミル切削面の表面粗さ改善について*

長友 良行*¹・戸島 勇市*¹・荒武 崇幸*¹・布施 泰史*¹

The Surface Roughness Improvement of End Mill Cutting Surfaces with Wave Rasp

Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA, Takayuki ARATAKE and Yasufumi FUSE

半導体関連製造業や航空機関連製造業をはじめとする機械加工の現場では、エンドミル切削加工後に残るカッターマークが無くなるように、あるいは一定方向の筋跡が残るような手間のかかる磨き作業¹⁾を必要とする場合がある。この作業は作業者にとって非常に負担になる作業であり、その解決策として、本研究では、波目ヤスリの特長を活かした新たな工具を試作し、従来の研磨紙による手磨き作業と比較検証を行ったので報告する。

キーワード：波目ヤスリ，エンドミル，カッターマーク，除去，工具

1 はじめに

金属，特にステンレス鋼をエンドミル加工後，カッターマークが無くなるように，あるいは一定方向の筋跡が残るように研磨紙を用いて指先による磨き作業が行われることが多い。カッターマークの高さは通 10 μm 以下であるが，これを 0.5 μm 以下まで削り取ることが求められる。ステンレス鋼のカッターマークは硬く，研磨紙を使って，手作業で除去するには手間が掛かり，指先への負担が大きい。この作業の負担軽減のためには，手作業前に，工具等でカッターマークを一定程度削ることが有効である。しかしながら，作業に適した電動工具は見当たらない。そのため本研究では，波目ヤスリを使用した工具を検討した。前報¹⁾では，ビブりを抑制し，削り過ぎが発生しない方法を検討した。今回，この検討結果に基づいた工具を試作したところ，良好な結果を得たのでこれを報告する。

2 実験方法

2-1 被加工物

磨きの対象として現場で多く使用されているステンレス鋼 SUS304 を被削材とした。幅 30 mm，厚さ 15 mm の角材を長さ 200 mm に切断し，幅

30 mm の面を， $\phi 63$ mm のエンドミルで加工し，企業の現場で加工されている表面粗さ 4 μmRz 程度の面とした。

2-2 使用した波目ヤスリ

試作工具の刃には，市販されている平型の幅 21 mm，厚み 4.5 mm，刃のピッチ 2.3 mm の荒目の波目ヤスリを切断して使用した（図 1）。



図 1 波目ヤスリ（荒目）

2-3 試作工具の考え方

試作した工具は，前報²⁾での実験結果を踏まえて次の①から③にポイントを置いた。①加工中の切り屑が圧縮空気により刃面から除去できること。②波目ヤスリの刃（以下「刃」）が加工面に食い込み過ぎないこと。③加工中にビブり振動を起こさないように，切削抵抗を減らす意味で，刃長を短くし，刃に切り欠きを設けること。「①」の対策として，工具の中に圧縮空気が通り，刃底から吹き出して切り屑を除去できる構造とした（図 2）。そのため取り付けの刃にも穴を開け，圧縮空気が刃に付着した切り屑を除去するようにした（図 3）。「②」の対策として，刃を工具の下面から 15 μm ほど突き出るようにセットできる

* 切削面磨きの研究（第 3 報）

*¹ 宮崎県工業技術センター 機械電子部

構造とした。さらに、加工時の動きを安定させるために、加工する刃と向きを逆にし、工具を支える目的の刃も取り付けた（図3）。

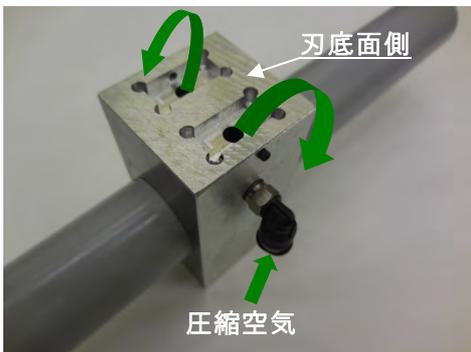


図2 試作工具における圧縮空気の流れ

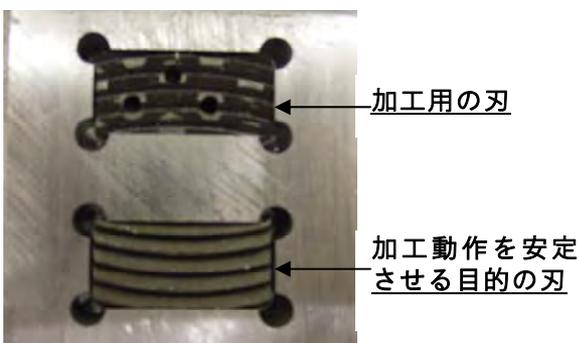


図3 刃の取り付け状況

2-4 波目ヤスリの加工

試作工具に取り付ける刃は、波目ヤスリを長さ10mmに切断し、図4に示す切り欠きと穴加工を行った。波目ヤスリ自体は高硬度であるため加工には表1に示す高硬度材加工用ドリルとエンドミルを使用した。

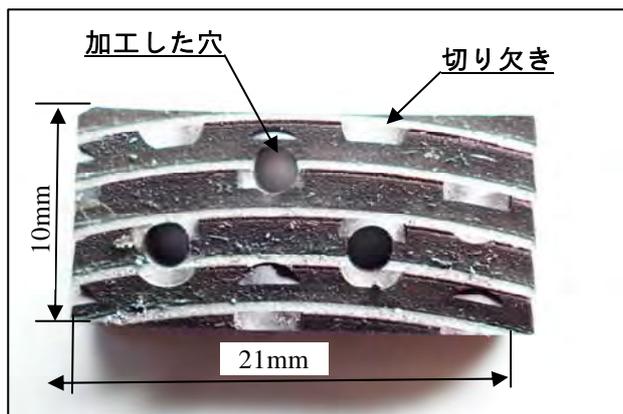


図4 加工された波目ヤスリ

表1 波目ヤスリの加工工具

| 工具名 | メーカーと型式 |
|-------|--------------------------|
| ドリル | NACHI アクアドリルハード外径2mm |
| エンドミル | NACHI GS MILL ハード外径1.5mm |

2-5 試作工具

加工した波目ヤスリを組み込んだ試作工具を図5に示す。使用方法は、圧縮空気を送りながら本工具を図6に示すように両手で押し被削材表面を削る。

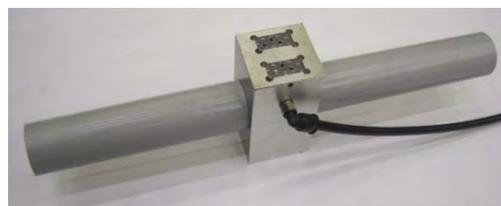


図5 試作工具



図6 試作工具の使用方法

2-6 加工面の観察

試作工具により削った被削材面の表面粗さは表面粗さ測定機（株式会社ミツトヨ製 SV-C634型）で測定し、加工回数と表面粗さの変化を観察した。加工を行う場合、加工面に切削油（非塩素系）を塗布した上で加工した。また、比較のために#120研磨紙による指先での加工も行い、加工回数と表面粗さの変化を観察した。

2-7 加工力の計測と比較

被削材は図7のように切削動力計（佐藤マシナリー株式会社製 AST-ML型フライス工具動力計）に取り付け、加工力を測定しながら加工を実施した。また、試作工具を押している手に掛かる力を圧力センサーを取り付けた手袋（以下「グローブセンサー」）により計測した。



図7 切削動力計に取り付けた被削材

3 結果および考察

3-1 試作工具による加工

加工回数と被削材表面粗さの変化を図8示す。加工回数が5回で最大高さRzは初期の33%の粗さになる。それ以降は回数を重ねても表面粗さの変化は小さい。また、工具を試作する上で重点を置いた①加工中の切り屑が圧縮空気により刃面から除去できること、②刃が加工面に食い込み過ぎないこと、③加工中にビビリ振動を起こさないことは十分クリアできていた。

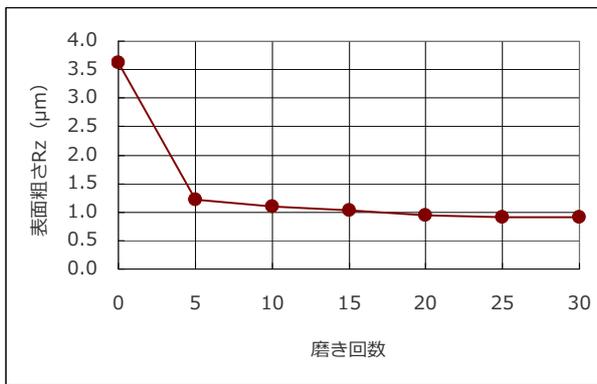


図8 試作工具による被削材表面粗さの変化

3-2 手作業との比較

#120 研磨紙による指先での加工時間と被削材表面粗さの変化を図9に示す。この場合、指先に掛かる力は約 3.5 Kgf/cm² 以上、大きい場合は 7.0Kgf/cm² 以上であった。

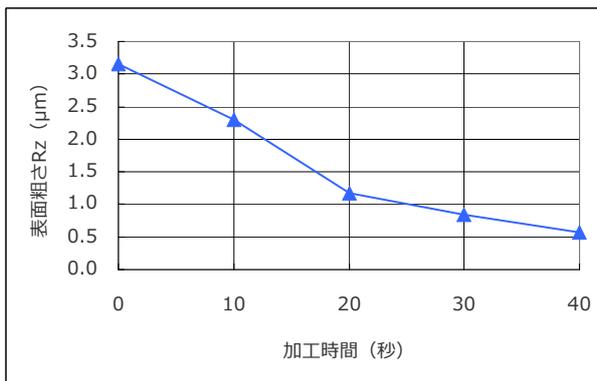


図9 研磨紙による被削材表面粗さの変化

試作工具で加工する場合、掌へ掛かる力は約 1.2 Kgf/cm² であり、指先により研磨紙で磨く作業の 1/3~1/6 に軽減され、作業負担が大幅に減少することがわかった。

3-3 複合加工

試作工具の使用方法として、先に試作工具で加工し、その後研磨紙による磨き作業を行うことで、磨き作業の負担軽減が考えられる。そこで、被削材表面を試作工具で 20 回往復し、その後 #120 研磨紙で磨き加工を行った場合、エンドミル加工のカッターマークがどのくらいの時間で除去できるか検証した (図10)。

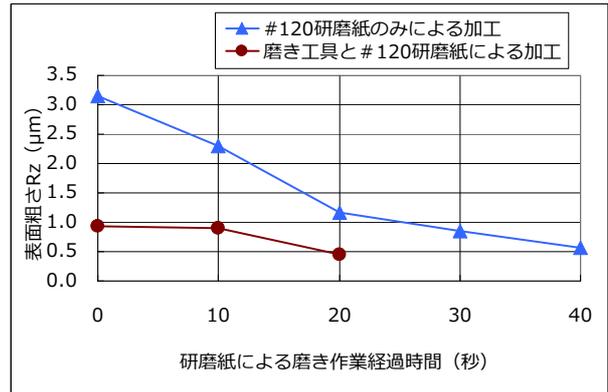


図10 試作工具と研磨紙による複合加工

図10に示すとおり、試作工具と研磨紙を組み合わせた磨き作業では、試作工具で被削材表面粗さを 1 μmRz 程度にすることで、研磨紙のみを使った磨き作業時間を 1/2 に短縮でき、指先に掛かる労力を大幅に軽減させることができた。しかしながら、試作工具形状は両手で押し付ける形で作業するため、作業性を考慮すると、片手で操作できるようにする方が、現場では使いやすいと考えられる。

4 まとめ

本研究でエンドミル切削加工後に残るカッターマークを除去する手法として波目ヤスリを応用した工具を試作し、その効果を検証した。その結果、次のことがわかった。

- 1) 切り屑除去を行いながら、刃が加工面に食い込み過ぎず、ビビリ振動の発生も無く加工できた。
- 2) エンドミルによる切削加工で残ったカッターマークのある表面の粗さを、元の約 3 割の粗さまで小さくできた。
- 3) 研磨紙のみによる磨き作業に比較し、試作工

具と研磨紙を組み合わせた磨き作業の方が作業時間及び作業者の指先への負担を大幅に軽減できた。

5 参考文献

- 1) 長友良行, 戸島勇市, 竹山隆仁:宮崎県工業技術センター研究報告, **57**, 5-8(2012)
- 2) 長友良行, 戸島勇市, 黒木雄太:宮崎県工業技術センター研究報告, **58**, 9-12(2013)

遠方界における 1GHz 超妨害波発生源特定技術の開発*

小田 誠*¹・山下 一男*¹・鳥原 亮*¹

Development of Noise Source Identification Technique over 1GHz in the Far Field Region

Makoto ODA, Kazuo YAMASHITA and Ryo TORIHARA

放射妨害波規制が強化され、周波数の上限周波数が 1 GHz から 6 GHz に引き上げられるなど、電子機器の妨害波低減対策の難しさが増している。対策には、妨害波の発生源を特定することが必要であり、現在、電子機器の近傍で磁界プローブを走査し、磁界強度分布を可視化する装置が開発されている。しかし、国際的な規制では、妨害波発生源の遠方における電界強度について規定されているため、近傍における磁界強度の把握では対策として不十分であると考えられる。そこで、本研究では、妨害波発生源の遠方でアンテナを走査させ、電界強度分布を可視化するための技術確立を目指して研究を実施した。検討の結果、アンテナに誘電体レンズを組み合わせることで、遠方界において電界分布を可視化できる可能性を見出した。

キーワード：放射妨害波，平面基板アンテナ，誘電体レンズ，遠方界，イメージング

1 はじめに

当センターでは、3 m 法電波暗室を保有し、企業に対し EMC 試験サービスを提供している。EMC 規格に対応した多種類の試験装置を保有しているが、特に放射妨害波（雑音電界強度）測定装置は多くの企業に利用されている。放射妨害波測定において測定値が規格で定める限度値を超えた場合には、対策を行う必要があるが、対策のためには妨害波発生源の特定が必要である。発生源を特定する装置として、測定対象物の近傍で磁界プローブを走査し、磁界強度分布の可視化を行う装置が既に製品化されている。しかしながら、放射妨害波測定の規格では、遠方界領域において電界強度を測定することと規定されている。また、近傍磁界強度と遠方電界強度の相関性は低いため、現在市販されている装置で測定した場合、推定した妨害波発生位置と実際の発生位置が異なることがある。さらに、電子機器の高性能化・高速化による発生妨害波の高周波化により、規制周波数の上限周波数が 1GHz から 6GHz に引き上げられた¹⁾が、磁界プローブは高周波での感度が悪い

その多くは対応周波数の上限が 1 GHz～3 GHz 程度であり、6 GHz までの測定が行えない。

そこで、放射妨害波問題の対策手法として、妨害波発生源から一定距離離れた位置（遠方界）において妨害波の電界強度を測定し、発生源を特定する技術の確立を目指し、レンズアンテナの研究・開発を行ったので報告する。なお、本研究では、手始めに 1～6 GHz の周波数を測定対象とした。

2 実験方法

2-1 アンテナ

供試機器（以下、EUT）から放射される妨害波の電界強度を測定するため、アンテナの選定を行った。周波数 1～6 GHz の広帯域な妨害波を測定するため、数多く存在するアンテナの中から、平面基板アンテナを選択した²⁾。図 1 に実験に使用したアンテナを示す。また、図 2 にアンテナ特性の測定結果を示す。

図 2 中の S_{11} は、アンテナに接続した同軸ケーブルに信号を入力した時に、入力で反射される信号の大きさの割合である。これは、周波数 1 GHz から 6 GHz にわたって -10 dB 以下が維持され、平坦であることが望ましいが、1～2.5 GHz では -5 dB 程度である。また、 S_{21} は、2 つのアンテナを対向させて配

*マイクロ波 EMC ノイズ測定・EMC 対策技術に関する研究(第 3 報)

*1 機械電子部

置した時の送信アンテナへの入力信号と受信アンテナでの測定信号の大きさの割合であり、放射妨害波を測定するためには、上記周波数領域で平坦であることが期待されるが、測定周波数範囲内で-40 dB以下を広帯域に維持している。さらに優れた特性のアンテナを開発する必要があるが、本研究では当該アンテナを実験に使用した。

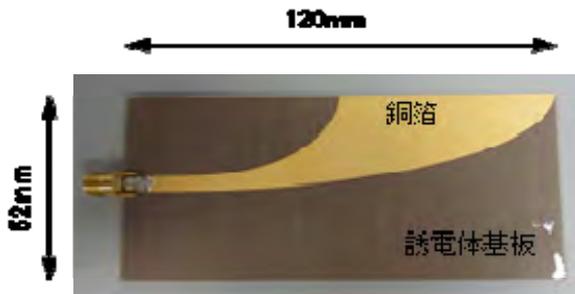


図1 平面基板アンテナ

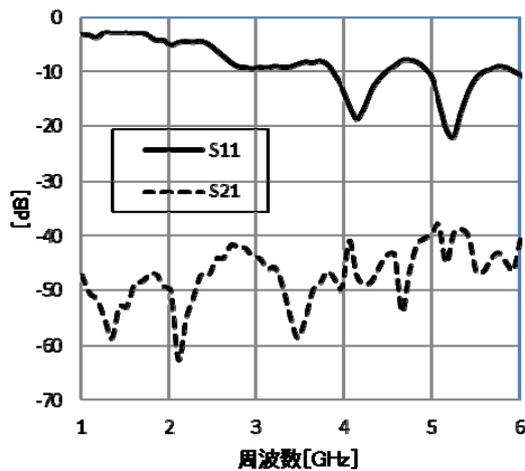


図2 アンテナ特性

2-2 誘電体レンズ開発

拡散した妨害波を集光するため、誘電率 2.46 の高密度ポリエチレンを使用した口径 200 mm、焦点距離 100 mm のレンズを製作した。レンズの前方 200 mm の位置から電磁波を照射し、レンズの後方 200 mm の位置で結像させた場合の収差が、図 3 に示すような光線追跡法により最小となるように設計した。設計には光線追跡ソフト（(株)プロリンクス、ZEMAX）を使用した。レンズの球面は、

$$Z = \frac{ch^2}{1 + \sqrt{1 - (K+1)c^2h^2}}$$

K:コーニック係数

c:面の頂点曲率

h²: X²+Y²

Z:光軸方向における XY 平面からの距離で表される。

解析の結果、レンズの表面形状は回転双曲面（非球面）となり、頂点曲率 0.011494、曲率半径 87 mm、コーニック係数-2.50186 とすることが最適であったので、結果に基づいたレンズを試作した。図 4 に試作したレンズを示す。

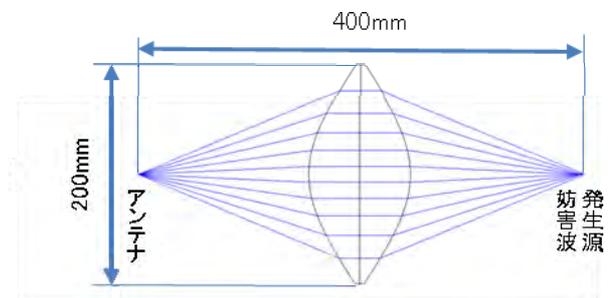


図3 光線追跡法

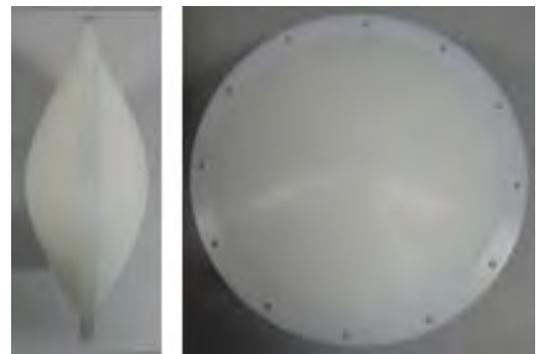


図4 試作した誘電体レンズ

2-3 放射妨害波測定システム

EUT の遠方においてアンテナを XY 走査し、電界分布を測定することは、放射妨害波発生源の特定に有効であると考えられる。そこで、XYZ 自動ステージにアンテナを取り付け、電界分布測定を行った。その状況を図 5 に示す

XYZ 自動ステージは、自動ステージ（シグマ光機（株）、SGSP26-200）を 3 台組み付けて構成し、アンテナと妨害波源の位置調整を正確に行えるように Z 軸方向にも駆動可能とした。測定では、アンテナを X 軸方向 200 mm、Y 軸方向 200 mm の範囲で XY 走査し、それぞれの位置で受信した妨害波をア

ンプで増幅した後に検波器で電圧に変換した。さらに電圧の強度により色分けし妨害波強度分布を表示した。同ステージの制御には、ステージコントローラ（シグマ光機（株），SHOT-204MS）と計測器制御ソフトウェア（National Instruments, Labview）を使用した。システム評価のための妨害波源には、コムジェネレータを使用し1~6 GHzの楕円信号をプリント基板に注入して空間に放射させた。プリント基板を用いた妨害波源を図6に示す。100 mmの間隔をあけて放射特性の異なる2つのプリント基板を設置した。

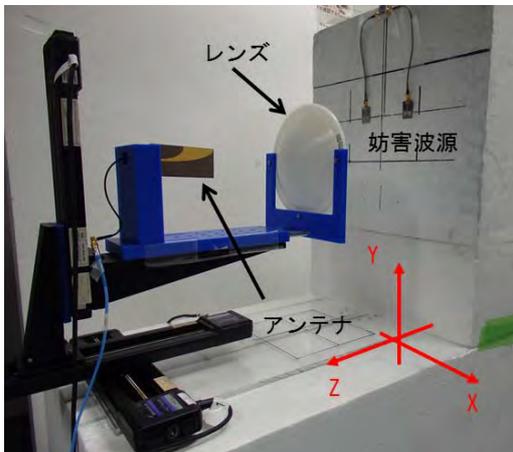


図5 放射妨害波測定システム

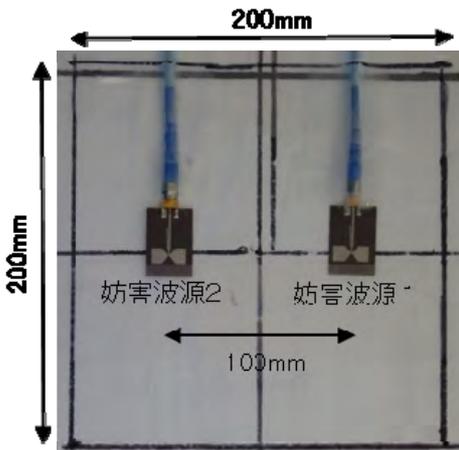


図6 妨害波源

3 結果および考察

3-1 妨害波イメージング結果(レンズを使用しない場合)

図7にアンテナにレンズを取り付けずにイメージング測定した結果を示す。アンテナ先端から妨害波源までの距離を20 mm, 50 mm, 150 mm, 200 mm

と変えて測定を行った。今回の測定の対象とした周波数は1~6 GHzであり、波長は300 mm~50 mmであるためアンテナと妨害波源の距離を150 mm以上離れた場合は、遠方界での測定、150 mm以内では近傍界測定といえる。測定距離20 mmと50 mmの近傍界での測定では、妨害波源2の強度が妨害波源1より強く検出された。しかし、妨害波源のない場所に虚像ができ、妨害波発生箇所の特定が行えない。また、測定距離150 mmと200 mmの遠方界での測定では、妨害波源1の強度が妨害波源2より強く、遠方界と近傍界では結果が異なった。さらに、遠方界の測定では、妨害波源の指向性により妨害波が拡散するため妨害波発生箇所の特定が困難であった。

3-2 妨害波イメージング結果(レンズを使用した場合)

図8にアンテナにレンズを取り付けて測定した結果を示す。レンズの主点から妨害波源までの距離を200 mmとして測定を行った。図7の遠方界での測定結果と同様に、妨害波源1の強度が妨害波源2より強くなった。また、レンズを使用したことにより、拡散した妨害波が集光され妨害波発生箇所の特定が容易になり、感度も良くなることがわかった。

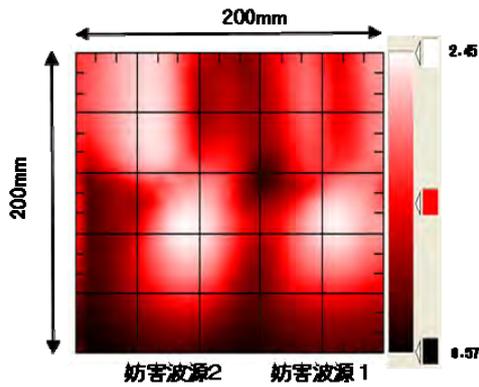
3-3 考察

一般に空間分解能 ΔX は、レイリーの分解能を使って求めることができる。レイリーの分解能の定義は、次のとおりである。2つの妨害波源を測定したとき、妨害波強度分布画像には2つのピークが現れる。この2つのピークの距離が、エアリーディスク半径と等しくなった時を分解の限界とするもので、分解能 ΔX は次式で表すことができる。

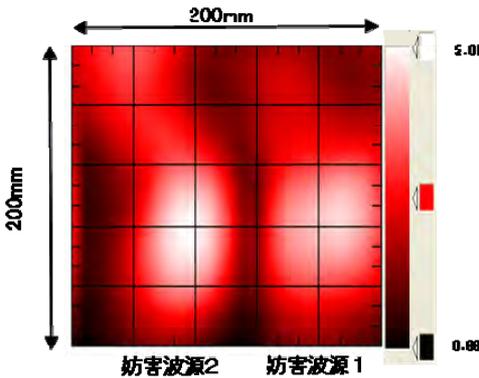
$$\Delta X = 1.22 \lambda \frac{f}{D}$$

ここで、 λ は波長、 D はレンズの直径、 f はレンズの焦点距離をあらわす。このとき、ピーク間のくぼみはピークの約74%の強度をもつ³⁾。

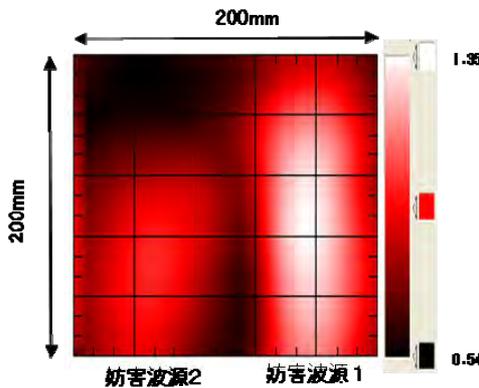
以上のことから、開発した装置の空間分解能は、183~30 mmであると考えられる。図8の結果からは、100 mm離れた2つの妨害波源を分離できたように見えるが、レイリーの分解能の定義によると分離できていないことになる。しかし、レンズの形状やEUTとレンズの距離を調整することにより分解能を高めることができると考えられる。



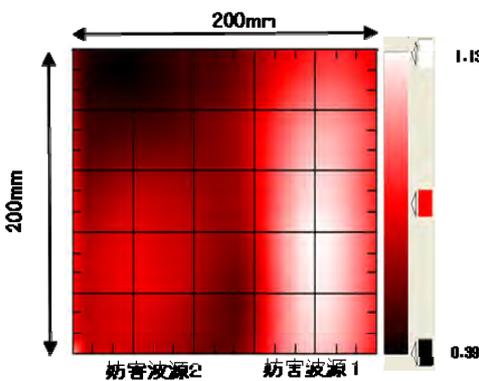
(a) 測定距離 20mm(近傍界)



(b) 測定距離 50mm(近傍界)



(c) 測定距離 150mm(遠方界)



(d) 測定距離 200mm(遠方界)

図7 妨害波スキャン結果(レンズ無し)

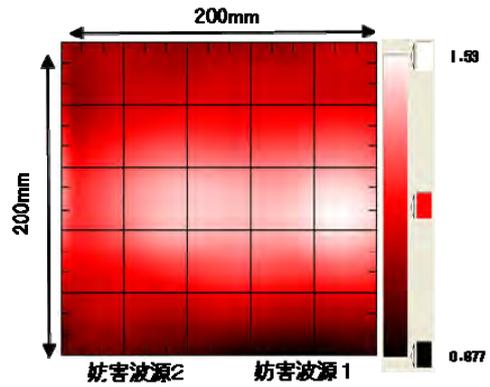


図8 妨害波スキャン結果(レンズ付き)

4 まとめ

アンテナと非球面レンズを組み合わせたレンズアンテナと妨害波測定システムを開発した。本装置を用いることにより、妨害波発生源の遠方界において電界分布を測定でき、妨害波発生源を特定できる可能性を示すことができた。今後、実用化のためにはアンテナおよび誘電体レンズ開発に関する研究を進める必要がある。

5 参考文献

- 1) CISPR16-1-4Ed.2,"Specification for radio disturbance and immunity measuring apparatus and method (2007)"
- 2) A. Mase, et al., Proceedings of. Electromagnetic Compatibility Symposium 2011, pp.57-63,(2011)
- 3)の野春樹木, 我妻壽彦, 藁科秀男, 水野皓司: EMCJ, 94(2004)

新品種キンカン「宮崎夢丸」及び「宮崎王丸」の収穫時期別成分変化

福山 明子*¹・永山 志穂*¹・佐野 真実*²

Ingredient Change for Every Harvest Time of New Kumquat `Miyazaki Yumemaru' and `Miyazaki Oumaru'

Akiko FUKUYAMA, Shiho NAGAYAMA, Masami SANO

当県の特産カンキツであるキンカンについて、県総合農業試験場で新たに品種登録された「宮崎夢丸」「宮崎王丸」について収穫時期ごとの成分変化について調査した。その結果、夢丸は種子がほとんど含まれておらず、糖度が高く酸度が低い傾向がみられた。また、フラボノイドや食物繊維といった機能性成分が王丸やネイハキンカン（ニンポウキンカン）より有意に多く含まれていた。王丸は、大玉傾向で、ネイハよりも糖度が高いが酸度は低く、種子は同程度含まれており、分析した成分においては、夢丸とネイハの中間的な性質だった。加工適性を考慮すると、夢丸は種子が少ないことから、加工時の作業労働時間の軽減が図られ、生食用はもちろん加工原料として多様な活用が期待できると考えられた。

キーワード：キンカン，新品種，宮崎夢丸，宮崎王丸，収穫時期

1 はじめに

キンカンは、当県の代表的な特産カンキツであり、全国一の栽培面積、生産量を誇っている。現在の品種は「ネイハキンカン」が主体で、施設栽培の完熟キンカンは県のブランド品目として認証され、市場でも高い評価を受けている。

しかし、ネイハキンカンは種子が含まれているために、生食では食べづらかったり、加工の際手間がかかること、また、青果として有利に販売できる2L果以上の大玉果実の品種が要望されていた。このため、県総合農業試験場では平成22年に完全種子無しキンカン「宮崎夢丸」、平成23年には大玉の割合が高い「宮崎王丸」を育成し、品種登録した。本研究では、これら2品種の加工適性を明らかにするため、収穫時期別の成分変化について検討した。

2 実験方法

2-1 使用原料および前処理

県総合農業試験場で施設栽培された「宮崎夢丸」（以下、夢丸）、「宮崎王丸」（以下、王丸）、対

照として「ネイハキンカン」（以下ネイハ）を用いた。いずれの品種も平成25年7月18日～19日に開花し、開花後140日（12月4日）、175日（平成26年1月9日）、194日（1月17日）、205日（2月6日）に収穫した果実を供試試料とした。各果実を一部は冷蔵保存し、残りは半分にカットし、種取り後、-40℃で急速冷凍した。冷凍した一部を凍結乾燥粉末として分析に供した。

2-2 果実品質

1) 果実重量，横径，種子割合の測定

収穫時期毎に20個体の果実重量，横径を測定し平均を求めた。種子割合として果実全体の重量に占める種子重量を測定した。種子を除去したキンカンから10個を選出し、フードプロセッサーで粉砕後ナイロンろ布で絞り得られた果汁を糖度計（(株)アタゴPAL-J）で測定した。酸度は滴定法で測定した。

2-3 果実の機能性成分

1) 総ビタミンC(V.C)含量測定

総V.C含量の測定は池ヶ谷¹⁾らの方法を用いた。生の試料を粉砕し、秤量後、直ちに5%メタリン酸を加え粉砕した。50mLに定容後0.45μmフィルター

*1 食品開発部

*2 宮崎県総合農業試験場果樹部（現 児湯農林振興局）

でろ過し、高速液体クロマトグラフィ（HPLC）分析に供し、アスコルビン酸（還元型 V.C, AsA）の特異吸収波長 242 nm で検出測定した。別に抽出液中のデヒドロアスコルビン酸（酸化型 V.C, DAsA）をチオスレイトール（DTT）溶液で還元して AsA として測定し総 V.C とした。表 1 に HPLC の条件を示した。

表 1 V.Cの分析条件

| | |
|-------|------------------------------|
| 装置 | 日本分光高速液体クロマトグラフ |
| 検出器 | MD-980 紫外 (242nm) |
| カラム | Inertsil ODS-3 (4.6mm×250mm) |
| カラム温度 | 30°C |
| 移動相 | 1%メタリン酸 |
| 流量 | 1.0 mL/min |

2) 糖および有機酸含量測定

凍結した試料を粉砕し、5 g 秤量後、適量の蒸留水を加え摩砕後 100 mL に定容した。0.45 μm フィルターでろ過し、HPLC 分析に供した。表 2、表 3 に HPLC の条件を示した。

表 2 糖の分析条件

| | |
|-------|---------------------------------|
| 装置 | 日本分光高速液体クロマトグラフ |
| 検出器 | 示差屈折率 |
| カラム | Asahi-pak NH2P-50 (4.6mm×250mm) |
| カラム温度 | 30°C |
| 移動相 | 75%アセトニトリル溶液 |
| 流量 | 1.0 mL/min |

表 3 有機酸の分析条件

| | |
|-------|--------------------------------|
| 装置 | 島津高速液体クロマトグラフ |
| 検出器 | 電気伝導度 |
| カラム | Shim-pack SCR-102H (8mm×300mm) |
| カラム温度 | 40°C |
| 移動相 | p-トルエンスルホン酸 |
| 流量 | 0.8mL/min |

3) フラボノイド含量測定

フラボノイド含量の測定は野方²⁾の方法を用いた。凍結乾燥粉末試料 100 mg を蓋付き試験管に取り、5 mL の抽出溶媒（メタノール：DMSO = 1:1）を加え往復振とうさせながら室温で一晩抽出した。その後遠心分離（3,000 rpm, 10 min）し、上清を回収した。沈殿に 1 mL の抽出溶媒を加え、上記条件で遠心分離し、上清を回収する操作を 2 回繰り返した。抽出液を合わせて蒸留水で 10 倍に希釈し、5 mL のメタノールおよび 5 mL の 10%メタノールでプレコンディショニングした Sep-

Pak C18 カートリッジに添加した。カートリッジを 10 mL の 10%メタノールで洗浄後、4.5 mL の溶出液（メタノール：DMSO = 1:1）を通し、フラボノイド画分を得た。抽出液は 5.0 mL に定容し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）の分析サンプルとした。サンプルは HPLC で分析する前に、0.45 μm フィルターでろ過した。表 4 に HPLC の分析条件を示した。

表 4 フラボノイドの分析条件

| | |
|----------|---|
| 装置 | 島津高速液体クロマトグラフ LC20AD |
| 検出器 | フォトダイオードアレイ |
| カラム | LiChrospher 100 RP-18 (4.0mm×250mm) |
| カラム温度 | 40°C |
| 移動相 | A液：0.01M リン酸溶液 B液：メタノール |
| 流量 | 0.6 mL/min |
| gradient | A液 70% (0-55分) → 55% (95分) → 0% (100分) → 0% |

4) 食物繊維含量測定

凍結乾燥粉末試料を Prosky 変法で定量した。³⁾ 成分値は、水溶性食物繊維、不溶性食物繊維及び両者の合計を総量として示した。

3 結果および考察

3-1 果実品質

3 品種の中で、果実重量、横径は王丸が最も大きく、夢丸が最も小さかった（図 1,2）。王丸は収穫後半になるほど、重量、横径が大きくなる傾向がみられたが、夢丸にはその傾向がみられなかった。種子割合の平均値を比較すると、ネイハ 4.8%、王丸 4.7%、夢丸 0.2%であった。夢丸には種子がほとんど含まれていないため、加工の際の種取り作業時間の軽減が期待できた。



図 1 各品種の切断面

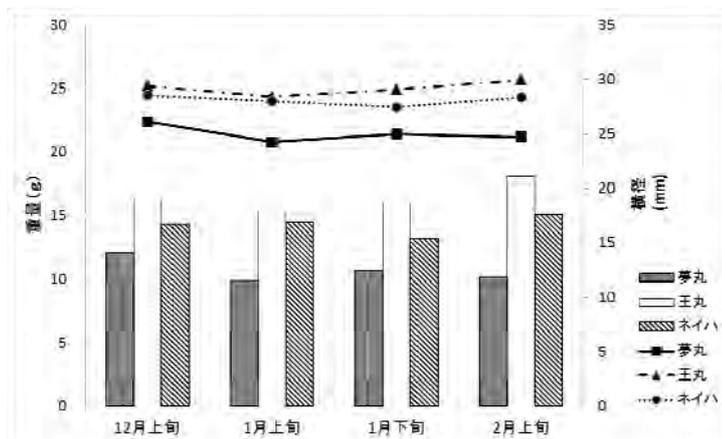


図2 収穫時期別の果実重量と横径

糖度は夢丸が最も高く、平均して20度以上あった。王丸はネイハと同程度の糖度であった。いずれの品種も収穫期後半、果実が成熟するほど糖度が高くなる傾向がみられた(図3)。

一方、酸度はネイハが最も高く次いで王丸、夢丸であった。いずれの品種も1月上旬をピークに酸度が低くなる傾向がみられた(図4)。

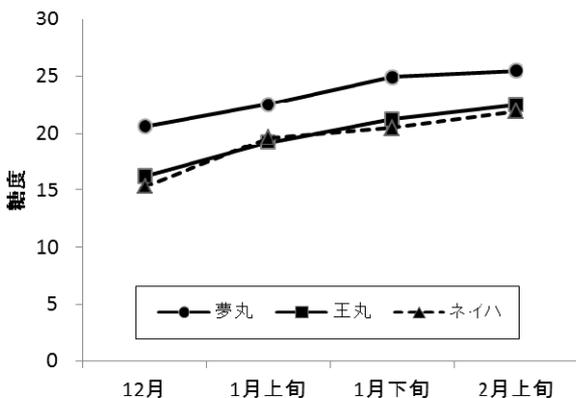


図3 収穫時期別の糖度

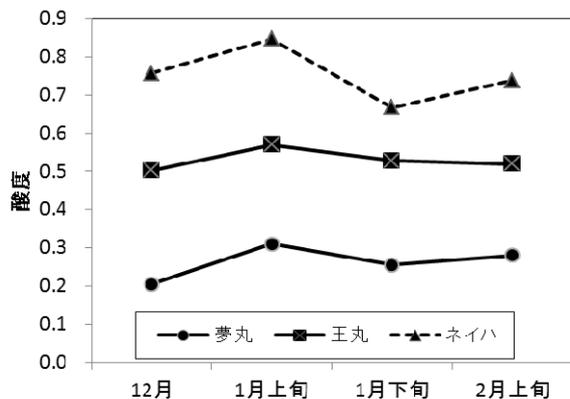


図4 収穫時期別の酸度

3-2 果実の機能性成分

1) 総V.C含量

図5に示したとおり、収穫時期別の総V.C含量を測定した結果、いずれの品種も収穫後半になるほど増加傾向であったが、同時期の含量に品種間差はみられなかった。

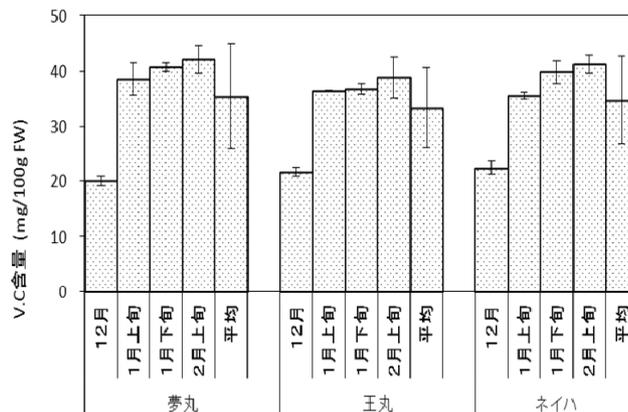


図5 総V.C含量

n=3 平均値±標準偏差

2) 糖および有機酸含量

図6に示したとおり、いずれの品種も、ショ糖の割合が最も高く、次いでブドウ糖、果糖が同程度含まれていた。糖度と同様に収穫後半になり果実が成熟するほど、糖含量は増加傾向であった。

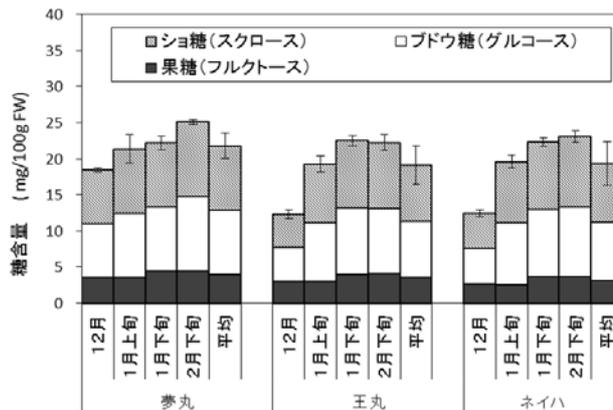


図6 糖含量

n=3 平均値±標準偏差

図7に有機酸含量を示した。有機酸組成は、ネイハと王丸は約6割がクエン酸であったのに対し、夢丸は約6割がリンゴ酸であった。有機酸含量はネイハが最も多く、次いで王丸、夢丸であった。平均値

を比較した結果、夢丸は王丸やネイハより有意に低い有機酸含量であった (Tukey の多重比較検定による $P<0.05$)。時期別では、ネイハは1月上旬、王丸は1月下旬をピークに減少傾向であった (図6)。

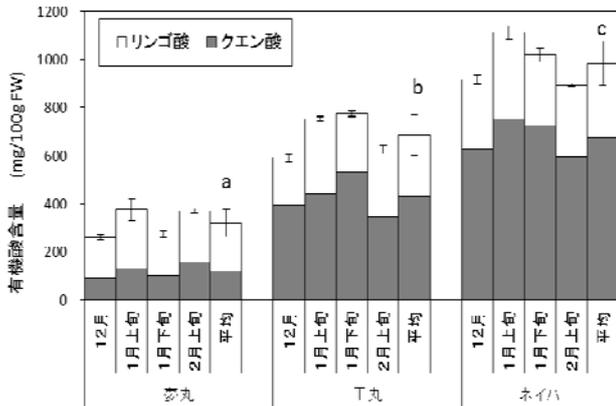


図7 有機酸含量

n=3 平均値±標準偏差

Tukeyの多重比較検定によりabc異なる文字間で有意差あり ($p<0.05$)

3) フラボノイド含量

図8にフラボノイド含量を示した。主なフラボノイドは3品種とも大部分がナリルチンであり、ナリンギン、ネオポンシリンが少量検出された。検出されたフラボノイドの総量の平均値は、夢丸は王丸やネイハと比較して有意に高い含量であった (Tukeyの多重比較検定による $P<0.05$)。また、苦味を呈するとされているナリンギンがいずれの品種にも含まれていたが、人が苦みを感じる閾値 (30mg/100g) より少なかった⁴⁾。ネイハや王丸では収穫期後半になるにつれフラボノイド含量は減少する傾向がみられた。

4) 食物繊維含量

図9に食物繊維総量を示した。食物繊維総量の平均値を比較した結果、夢丸は王丸やネイハより有意に高かった (Tukeyの多重比較検定による $P<0.05$)。いずれの品種も不溶性食物繊維と水溶性食物繊維の割合は同程度であった。また、時期別で食物繊維含量の変化に傾向は特にみられなかった。

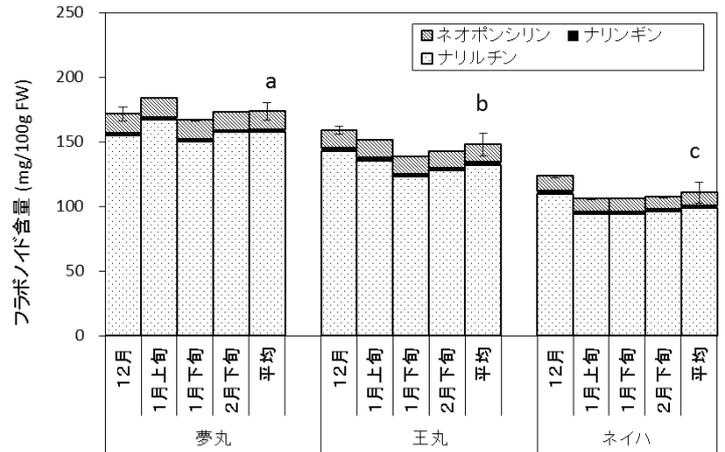


図8 フラボノイド含量

n=3 平均値±標準偏差

Tukeyの多重比較検定によりabc異なる文字間で有意差あり ($p<0.05$)

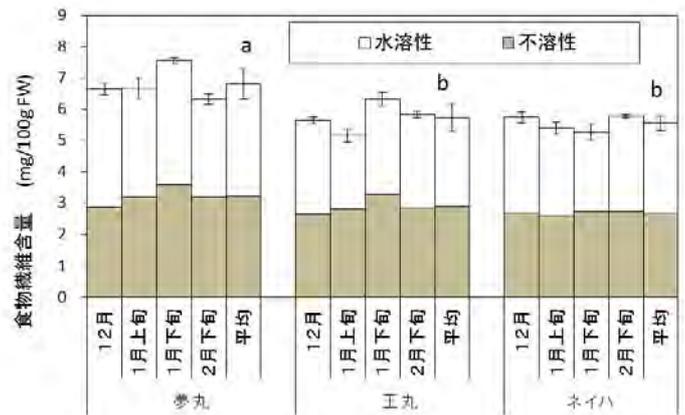


図9 食物繊維含量

n=3 平均値±標準偏差

Tukeyの多重比較検定によりab異なる文字間で有意差あり ($p<0.05$)

5) 各成分の相関

各成分の相関について比較した結果、夢丸は糖度とフラボノイド含量が高く、酸度が低い特徴を示した。王丸は、ネイハと夢丸の中間的な性質である傾向がみられた (図10,11)。

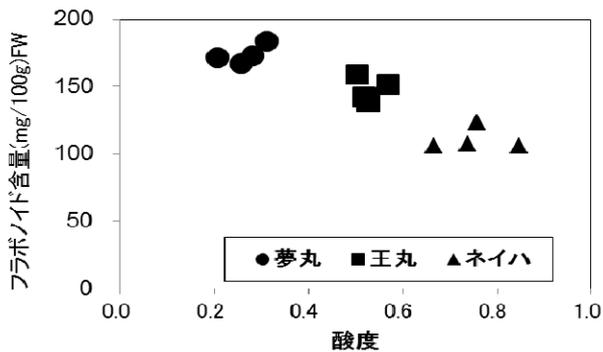


図 10 糖度と酸度の比較

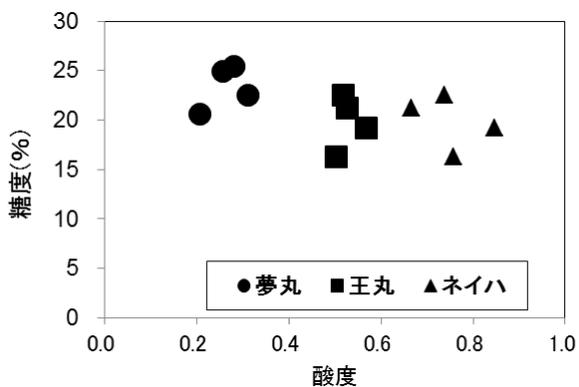


図 11 酸度とフラボノイドの比較

4 まとめ

県総合農業試験場で育成され品種登録された「宮崎夢丸」, 「宮崎王丸」の加工適性を明らかにするため「ネイハキンカン」を対照として, 施設栽培された果実の収穫時期別成分変化を調査した結果, 以下の知見が得られた.

- 1) 夢丸は果実が小玉傾向で, 種子がほとんど含まれていなかった. また, 糖度が高く酸度が低いので加工する際に酸味を調整したい場合は, クエン酸等を添加することでコントロールが可能である. また, フラボノイドや食物繊維といった機能性成分が王丸やネイハより有意に多く含まれていた.
- 2) 王丸は3品種の中で最も大玉で, 種子がネイハと同程度含まれているが, ネイハよりも糖度があり酸度は低かった. 分析した成分においては, 夢丸とネイハの中間的な値を示した.
- 3) 加工適性を考慮すると, 夢丸は, 種子が少ないことから加工時の作業労働時間の軽減が図られ, 加工原料として多様な活用が期待できると考えられた.

5 参考文献

- 1) 坂井祥平, 宇津野典彦, 武田文宣, 中川力夫, 茨城県工業技術センター研究報告第37号(2008)
- 2) 野方洋一, 近中四農研報 5,19-84(2005)
- 3) 熊谷昌士, 5訂日本食品標準成分表分析マニュアル, 財団法人日本食品分析センター, 66-80(2001)
- 4) 伊藤三郎, 果実の科学, 83-84(1991)

味覚センサー及び官能評価によるドレッシングの分類

高橋 克嘉*¹・篠倉 恭江*¹・杉本 未奈子*¹・柚木崎 千鶴子*²

Classification of the Dressing Using the Taste Sensor and Organoleptic Evaluation

Katsuyoshi TAKAHASHI, Yasue SHINOKURA, Minako SUGIMOTO and Chizuko YUKIZAKI

食品のおいしさを評価する上で、人の感覚（視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚）を数値化できる感覚センサーの利用は、その重要性を増してきている。今回、味覚センサーを用いてドレッシング類を測定し、人による官能試験との比較を行った。模擬ドレッシング液を用いた試験では、酸味、塩味に関してセンサーの応答値が、その呈味物質の濃度の対数に比例して増加することが確認できた。柑橘系のドレッシング 5 商品でセンサーの応答値と人の官能評価の結果との相関を見たところ、酸味、塩味、旨味に関して、対応するセンサーと高い相関がみられた。158 商品のドレッシング類を分析したところ、酸味や旨味などに一定の傾向が見られ、今後の開発、支援に関する基礎的なデータを得ることができた。

キーワード：官能評価，味覚センサー，ドレッシング類

1 はじめに

食品のおいしさを評価するとき、人がその感覚（視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚）を使って評価を行う「官能評価」は、最も本質的で効果的な手法である。しかし、官能評価には問題点もある。たとえば、同じ果汁を味わっても人によって甘さの感じ方が違うように人によって各種官能評価に差があること、同じ人でもその日の体調などによりバラツキが大きくなりがちであること、知覚した内容を定量的に表現するのが難しいこと、感覚器官の疲労などが挙げられる。

そういった人による官能評価を補完する一つの方法として、味覚センサーや嗅覚センサーといった人の感覚器官に類する人工的なセンサーを用いた評価がある。味覚センサーは、複数のセンサーの応答値の違いにより相対的な味の差を比較するための装置であり、多数のサンプルの味を数値化して比較することが可能となる。この味覚センサーを活用することで、製品の差別化や、新製品の開発が有利になると考えられる。

そこで本報では、ドレッシング類評価への味覚センサー活用の可能性について検討を行った。

2 実験方法

2-1 ドレッシング類の成分分析

ドレッシング類は、消費者庁が定める品質表示基準により、乳化液状ドレッシング、分離液状ドレッシング、ドレッシングタイプ調味料等に分類される¹⁾。今回は、市販のドレッシング 158 商品（分離液状ドレッシング 90 商品、乳化液状ドレッシング 23 商品、ドレッシング風調味料 45 商品）を購入し試験に供した。

水分は、乾燥助剤法により常圧 105°C 3 時間加熱で行った。塩分は、モール法により測定した。酸度は、水酸化ナトリウムによる中和滴定から酢酸の量に換算し求めた。

2-2 模擬ドレッシング液を用いた試験

ドレッシングに対する味覚センサー（アルファ・モス㈱、電子味覚システム ASTREE）の応答を確認するために、模擬ドレッシング液を調製し、味覚物質の増減によるセンサーの応答値の変化を測定した。ドレッシングは、最も配合が単純なフレンチドレッシング（サラダ油：63.5%，リンゴ酢（酸度 5%）：34.5%，塩化ナトリウム 1%，ショ糖 1%）の配合をベースとして、その中の酸、塩、糖の濃度をリンゴ酢は 24.5～43.5%，塩化ナトリウムおよびショ糖は 0.02～0.50% の範囲で変化させた。このドレッシン

*1 食品開発部

*2 食品開発部（現 宮崎県商工観光労働部産業振興課）

グを蒸留水で5倍希釈し12時間振盪，遠心分離（3000 rpm 5 min）後油脂を除去，ろ紙（No.5A）でろ過した液を測定サンプルとした。

2-3 市販ドレッシングを用いた試験

市販ドレッシング158商品を味覚センサーにて測定した。測定には，模擬ドレッシング液試験と同様に，5倍希釈液を使用した。その測定結果を，12段階の味の尺度に変換し解析に用いた。複数日にわたる測定結果の補正のため，基準となるドレッシングを数種類設定し，その測定結果の平均値で標準補正を行った。また，柑橘系のドレッシング5商品について人による官能評価も行った。官能評価は，宮崎県食品開発センター職員14名をパネルとし，5gずつ小分けにしたドレッシングをキャベツとともに供し，塩味，酸味，うま味，甘味，苦味及び総合を評価項目として1～5点の採点法で行った。味覚センサーの結果と人による官能評価の結果を比較し，その相関係数を求めた。

3 結果および考察

3-1 ドレッシングの成分分析

各ドレッシングの塩分，酸度，水分，pHの分析結果を図1に示す。今回分析したドレッシング類は塩分が1.08～8.75%，酸度が0.48～2.30%，水分が25.88～89.92%，pHが2.92～4.45の範囲であった。ドレッシング類の分類（分離液状ドレッシング、乳化液状ドレッシング、ドレッシングタイプ調味料）ごとに平均した結果を表1に示す。ドレッシングタイプ調味料が塩分5.63%，酸度1.39%と，分離液状ドレッシングの塩分4.51%，酸度1.16%より若干高く，水分が逆に低くなっていた。塩分や有機酸は，溶解度の関係からドレッシング中ではほとんど水相に存在すると考えられ，塩分による水分活性の低下や，有機酸によるpHの低下によりドレッシングの保存性を向上しようとした場合，水分の多いドレッシングでは塩分や有機酸をより多く添加する必要がある。ドレッシングタイプ調味料のほとんどは，ノンオイルタイプのドレッシングであり，塩分や有機酸を多く添加する必要があると考えられた。逆に乳化液状ドレッシングは水分が少なく，油分が多いと考えられるので，塩分（3.47%）および酸度（0.80%）が低くなったと考えられた。

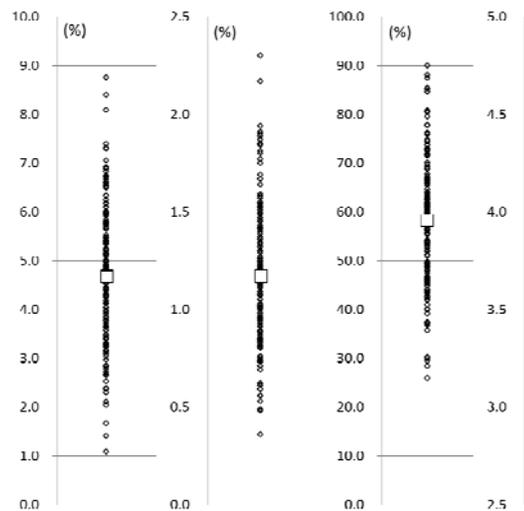


図1 各ドレッシングの分析結果
（左から塩分、酸度、水分、pH □は平均値）

表1 各分類のドレッシング成分の平均値

| | 塩分(%) | 酸度(%) | 水分(%) |
|-----|-------|-------|-------|
| 分離 | 4.51 | 1.16 | 54.31 |
| 乳化 | 3.47 | 0.80 | 44.06 |
| 調味料 | 5.63 | 1.39 | 73.24 |

3-2 模擬ドレッシング液を用いた試験

ドレッシング溶液中で各呈味物質を増減させたときの味覚センサーの応答値を図2～6に示す。測定結果は，最も濃度の薄い溶液のセンサー応答値を0とし，各濃度の応答値との差を対数グラフとして表した。ASTREEは7本のセンサー（SRS,GPS,STS,UMS,SPS,SWS,BRS）があり，それらのセンサーを溶液中に挿入し，溶液中の物質による電気的な応答値を計測する装置である。STS,UMSセンサーが主に塩味，旨味の増加と共にセンサー応答値が増加するように，SRSセンサーが酸味の増加と共にセンサー応答値が減少するように設計されている。測定結果を見ると，STSセンサーは呈味物質の増加とともに応答値が増加し，SRSセンサーは減少した。また，その応答値と濃度の関係は，ほぼ Weber-Fechner²⁾の法則に従って濃度の対数に比例して増加することが確認された。また，酸味と塩味を同時に変化させた場合でも，対応するセンサーが濃度に応じて応答する結果が得られた。このことから，塩味，酸味に関しては，ドレッシング溶液においても人と類似したような味の強弱判定が可能であると考えられた。一方，甘味に関しては，SWSセンサーが一応甘味物質と反応するセンサーとして設定されて

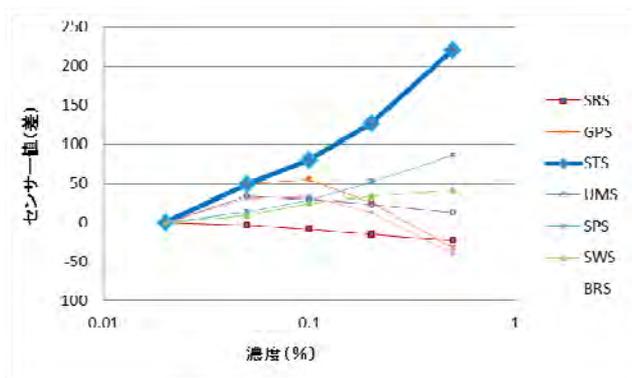


図2 塩化ナトリウム増加によるセンサーの応答値

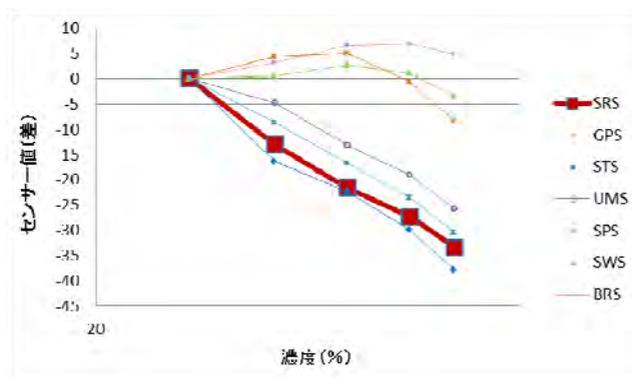


図3 酢酸増加によるセンサーの応答値

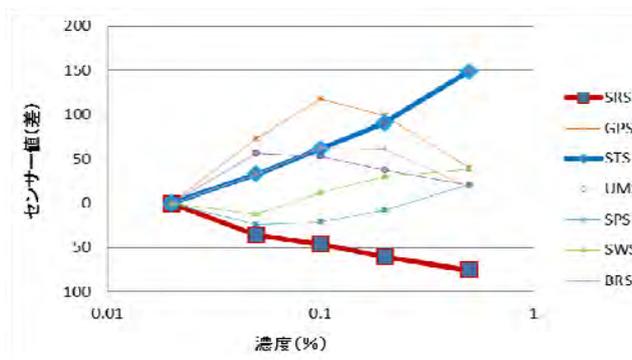


図4 塩化ナトリウム・酢酸増加によるセンサーの応答値

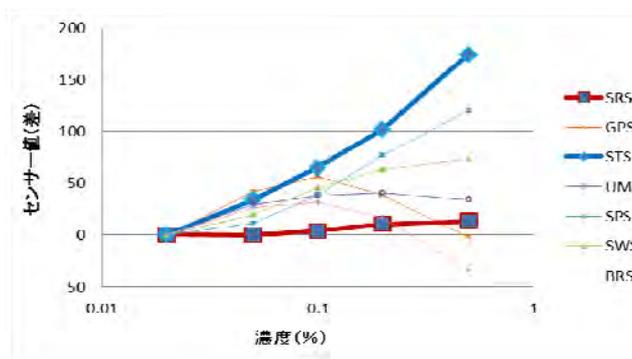


図5 塩化ナトリウム増加・酢酸減少によるセンサーの応答値

いるが、糖の増加に対して反応しておらず、むしろ SRS など他のセンサーが応答していることから、複数のセンサーで総合的に判断する必要があると考えられた。

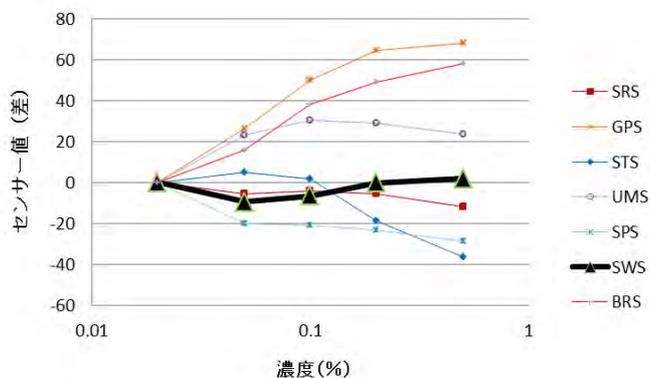


図6 ショ糖増加によるセンサーの応答値

3-3 市販ドレッシング類を用いた試験

市販ドレッシングの分析は、まず柑橘系のドレッシング 8 商品について味覚センサーによる分析を行い、センサーの応答値の差が大きかった 5 商品について人による官能評価を行った。その結果を表 2、表 3 に示す。味覚センサーの結果は、ASTREE の味のスクリーニングモードに基づき、下記の式により応答値を味の尺度として換算した。

$$\text{味の尺度} = (\text{応答値} - \text{平均値}) / \text{標準偏差} \times 2 + 6$$

SRS, UMS センサーは、応答値と味の強さが逆相関になるよう設計されているので、(応答値 - 平均値) / 標準偏差 × 2 の正負を逆にして計算した。

表 2 味覚センサーによる評価結果

| | SRS | GPS | STS | UMS | SPS | SWS | BRS |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| A社キンカン | 7.7 | 6.1 | 5.1 | 5.7 | 5.2 | 5.8 | 7.2 |
| B社日向夏 | 4.9 | 5.4 | 7.3 | 6.3 | 5.1 | 6.9 | 6.1 |
| D社キンカン | 8.5 | 3.1 | 7.4 | 8.1 | 3.0 | 4.6 | 4.6 |
| E社へべス | 8.9 | 4.0 | 6.1 | 7.7 | 3.4 | 4.0 | 5.1 |
| F社柚子 | 6.4 | 3.9 | 6.7 | 9.1 | 2.7 | 4.6 | 5.2 |

表 3 パネルによる評価結果

| | 酸味 | 塩味 | うま味 | 甘味 | 苦味 | 総合 |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| A社キンカン | 3.71 | 3.21 | 3.29 | 3.43 | 2.62 | 3.71 |
| B社日向夏 | 3.43 | 3.79 | 3.29 | 2.93 | 2.86 | 3.07 |
| D社キンカン | 4.08 | 3.54 | 3.86 | 3.64 | 1.86 | 3.93 |
| E社へべス | 3.86 | 3.43 | 3.64 | 3.14 | 1.86 | 3.86 |
| F社柚子 | 3.57 | 3.86 | 4.14 | 2.79 | 2.00 | 3.64 |

パネルによる評価結果と味覚センサーによる味の尺度との相関を表 4 に示す。酸味、塩味、旨味に関してはそれぞれ SRS センサー, STS センサー, UMS センサーとの相関が比較的高かった。これら 3 味に

関しては、それぞれのセンサー単独でドレッシングの塩味、酸味、旨味がある程度評価可能であると考えられた。一方、苦味に関しては、主に苦味にตอบสนองする BRS センサー以外にも、SWS, SPS, GPS センサーとの相関も高かった。また、甘味は SRS センサー以外あまり相関が高いものがなかった。苦味、甘味に関しては、さらにほかのドレッシングの官能評価を行い、センサーとの関係を検討する必要があると考えられた。

表 4 味覚センサーとパネルによる官能評価の相関

| | 酸味 | 塩味 | うま味 | 甘味 | 苦味 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| SRS | 0.891 | -0.682 | 0.220 | 0.660 | -0.718 |
| GPS | -0.624 | -0.329 | -0.821 | -0.129 | 0.896 |
| STS | -0.007 | 0.774 | 0.355 | -0.173 | -0.136 |
| UMS | 0.251 | 0.558 | 0.980 | -0.278 | -0.811 |
| SPS | -0.479 | -0.362 | -0.959 | 0.056 | 0.925 |
| SWS | -0.671 | 0.124 | -0.734 | -0.160 | 0.973 |
| BRS | -0.492 | -0.459 | -0.757 | 0.018 | 0.814 |

ドレッシング 158 商品を味覚センサーを用いて測定した結果を付表 1 に示す。測定結果のうち、分離液状ドレッシングの SRS センサーと UMS センサー、SRS センサーと STS センサーの結果グラフを図 7、図 8 に示す。県内メーカー 30 社と、県外大手メーカーのドレッシングを比較すると、全体的に大手メーカーのものがまとまっているのに対し、県内メーカーのものは広範囲にわたっていた。各社が大手メーカーの味と差別化を図った、独自の味のドレッシングを開発しているためと考えられた。特に、STS センサーの値は、県内メーカーのものは低いものが多く見受けられた。これは、最近の低塩嗜好に対応して、塩味の低い、素材の味をそのまま味わうタイプのドレッシングを増やしているためと考えられた。その一方、塩分が少なくなると、保存性に影響が出る可能性があるため、製造方法などを検討して品質の保持に注意を払う必要があると考えられた。

4 まとめ

- 1) 模擬ドレッシング液中 SRS, STS センサーの応答値が、その呈味物質の濃度の対数に比例して増加することが確認できた。
- 2) 柑橘系のドレッシング 5 商品でセンサーの応答値と人の官能評価の結果との相関を見たところ、酸味、塩味、旨味に関して、それに対応するセンサーと高い相関がみられた。

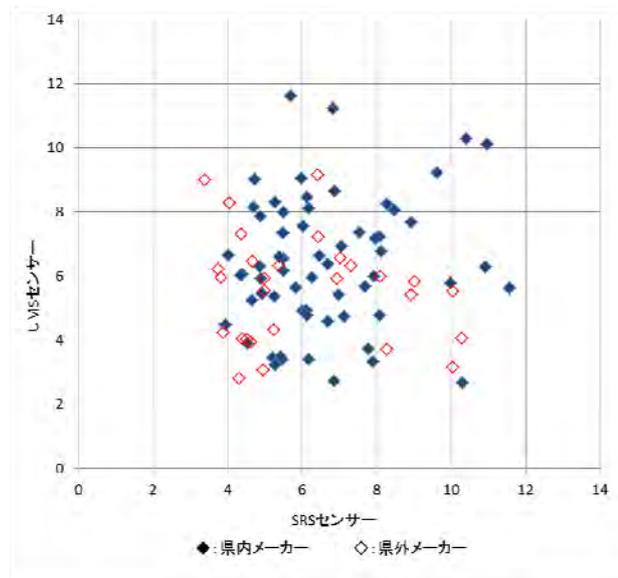


図 7 分離液状ドレッシングの評価
(SRS センサー, UMS センサー)

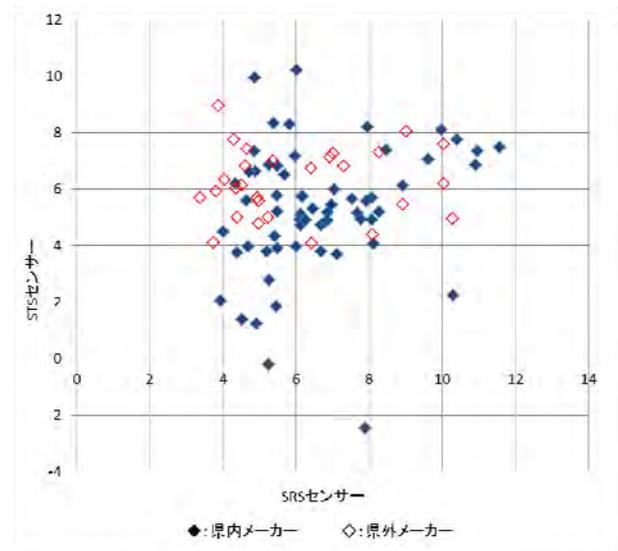


図 8 分離液状ドレッシングの評価
(SRS センサー, STS センサー)

- 3) 今回得られた 158 商品のドレッシング類のデータを今後の開発、企業支援に活用していく。

5 参考文献

- 1) 平成 23 年 9 月 30 日消費者庁告示第 10 号:ドレッシングおよびドレッシングタイプ調味料品質表示基準
- 2) 山野善正, 山口静子: おいしさの科学, 朝倉書房, 5-14(1994)

付表1 各ドレッシングの成分および味覚センサーによる測定結果

| | PH | 塩分(%) | 酸度(%) | 水分(%) | SRS | GPS | STS | UMS | SPS | SWS | BRS |
|----|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-----|------|------|
| 1 | 3.31 | 5.15 | 1.57 | 59.01 | 9.0 | 4.4 | 8.0 | 5.8 | 4.8 | 4.7 | 4.8 |
| 2 | 4.01 | 4.61 | 0.84 | 60.54 | 4.6 | 7.1 | 5.6 | 5.2 | 5.9 | 6.1 | 7.1 |
| 3 | 3.73 | 3.40 | 1.05 | 58.80 | 6.5 | 5.3 | 5.3 | 6.6 | 5.4 | 4.8 | 6.0 |
| 4 | 3.64 | 2.97 | 1.16 | 62.44 | 7.7 | 6.1 | 5.1 | 5.7 | 5.2 | 5.8 | 7.2 |
| 5 | 4.06 | 3.64 | 1.03 | 43.91 | 4.9 | 5.4 | 7.3 | 6.3 | 5.1 | 6.9 | 6.1 |
| 6 | 3.48 | 4.43 | 1.12 | 56.49 | 8.5 | 3.1 | 7.4 | 8.1 | 3.0 | 4.6 | 4.6 |
| 7 | 3.29 | 4.27 | 1.69 | 48.59 | 8.9 | 4.0 | 6.1 | 7.7 | 3.4 | 4.0 | 5.1 |
| 8 | 3.86 | 4.97 | 1.25 | 60.86 | 6.4 | 3.9 | 6.7 | 9.1 | 2.7 | 4.6 | 5.2 |
| 9 | 3.84 | 4.64 | 1.90 | 45.36 | 6.2 | 4.4 | 5.7 | 8.1 | 4.7 | 4.0 | 4.9 |
| 10 | 3.54 | 3.47 | 1.42 | 48.82 | 7.5 | 4.6 | 5.7 | 7.3 | 4.5 | 3.7 | 5.5 |
| 11 | 4.19 | 3.72 | 1.47 | 45.38 | 4.0 | 5.0 | 6.3 | 8.3 | 5.0 | 5.6 | 6.1 |
| 12 | 3.87 | 4.32 | 1.59 | 57.88 | 5.2 | 8.9 | 3.8 | 3.4 | 7.5 | 8.3 | 8.9 |
| 13 | 3.54 | 3.98 | 1.27 | 62.44 | 6.0 | 7.4 | 4.0 | 4.9 | 6.5 | 7.7 | 8.4 |
| 14 | 3.63 | 5.64 | 1.80 | 47.82 | 7.0 | 7.0 | 5.4 | 5.4 | 5.3 | 7.3 | 8.2 |
| 15 | 2.92 | 3.78 | 1.21 | 39.96 | 8.1 | 5.4 | 5.7 | 7.2 | 3.9 | 6.5 | 7.4 |
| 16 | 3.47 | 2.30 | 1.22 | 62.41 | 8.1 | 7.3 | 4.9 | 4.8 | 6.0 | 6.1 | 8.8 |
| 17 | 3.11 | 6.71 | 1.40 | 54.14 | 9.6 | 3.0 | 7.0 | 9.2 | 1.4 | 6.5 | 6.3 |
| 18 | 3.09 | 6.61 | 1.37 | 53.04 | 10.4 | 1.6 | 7.7 | 10.3 | 0.4 | 6.3 | 5.1 |
| 19 | 4.05 | 6.49 | 1.42 | 64.10 | 4.9 | 5.9 | 6.6 | 5.9 | 4.8 | 7.0 | 6.8 |
| 20 | 3.94 | 3.95 | 1.17 | 56.17 | 6.0 | 2.7 | 7.2 | 9.0 | 4.8 | 6.6 | 4.8 |
| 21 | 3.80 | 5.42 | 1.25 | 57.72 | 5.8 | 5.4 | 8.3 | 5.6 | 5.9 | 6.5 | 6.2 |
| 22 | 3.81 | 3.58 | 1.37 | 54.01 | 6.1 | 6.7 | 4.9 | 4.9 | 5.8 | 7.6 | 6.8 |
| 23 | 4.10 | 3.13 | 0.94 | 59.86 | 4.4 | 7.4 | 3.7 | 6.1 | 5.7 | 7.7 | 7.9 |
| 24 | 3.75 | 4.91 | 1.42 | 46.00 | 6.1 | 6.0 | 5.1 | 4.8 | 6.4 | 6.3 | 6.1 |
| 25 | 3.84 | 5.96 | 1.36 | 49.58 | 5.5 | 4.4 | 6.8 | 6.5 | 5.6 | 6.5 | 3.4 |
| 26 | 3.94 | 5.95 | 1.20 | 46.57 | 4.9 | 4.4 | 10.0 | 7.9 | 5.3 | 2.3 | 3.3 |
| 27 | 3.76 | 5.39 | 1.47 | 53.65 | 6.0 | 5.0 | 10.2 | 7.5 | 5.1 | 2.0 | 3.6 |
| 28 | 3.58 | 2.04 | 1.34 | 79.53 | 8.0 | 5.5 | 8.2 | 7.2 | 4.6 | 0.6 | 7.8 |
| 29 | 3.88 | 4.04 | 1.15 | 55.35 | 5.4 | 6.2 | 8.3 | 6.6 | 5.5 | 5.4 | 5.3 |
| 30 | 3.67 | 5.20 | 0.92 | 50.90 | 6.7 | 6.9 | 3.8 | 4.6 | 5.9 | 7.4 | 6.8 |
| 31 | 3.87 | 2.53 | 0.81 | 63.95 | 5.3 | 9.3 | 2.8 | 3.2 | 8.0 | 9.9 | 9.7 |
| 32 | 2.96 | 6.88 | 1.49 | 53.03 | 10.9 | 2.7 | 6.9 | 6.3 | 3.3 | 5.3 | 4.1 |
| 33 | 2.97 | 6.91 | 1.49 | 53.48 | 11.0 | 0.0 | 7.3 | 10.1 | 0.7 | 4.3 | 2.0 |
| 34 | 3.79 | 4.43 | 1.13 | 66.85 | 5.7 | 2.3 | 6.5 | 11.6 | 1.5 | 5.0 | 4.0 |
| 35 | 3.83 | 4.78 | 1.01 | 70.03 | 5.3 | 5.5 | 6.9 | 8.3 | 4.5 | 5.8 | 4.6 |
| 36 | 3.44 | 2.72 | 1.25 | 43.55 | 7.9 | 7.1 | 5.6 | 6.0 | 5.3 | 5.8 | 7.9 |
| 37 | 3.16 | 7.29 | 1.43 | 55.31 | 10.0 | 4.0 | 8.1 | 5.8 | 3.8 | 4.5 | 3.4 |
| 38 | 3.33 | 4.82 | 1.33 | 66.86 | 8.9 | 5.3 | 5.4 | 5.4 | 4.0 | 6.4 | 7.1 |
| 39 | 4.08 | 4.81 | 1.16 | 61.02 | 3.7 | 7.0 | 4.1 | 6.2 | 5.2 | 8.7 | 8.6 |
| 40 | 3.86 | 5.97 | 1.14 | 61.71 | 5.0 | 7.2 | 4.8 | 5.5 | 6.6 | 8.5 | 6.9 |
| 41 | 3.94 | 5.13 | 0.62 | 57.79 | 4.4 | 8.1 | 5.0 | 4.0 | 7.6 | 7.6 | 6.3 |
| 42 | 4.07 | 4.58 | 0.81 | 48.84 | 3.9 | 7.8 | 9.0 | 4.2 | 8.8 | 3.1 | 4.7 |
| 43 | 4.03 | 3.27 | 0.59 | 52.04 | 4.3 | 9.0 | 7.7 | 2.8 | 9.6 | 3.8 | 6.4 |
| 44 | 3.95 | 3.48 | 1.03 | 59.89 | 4.9 | 7.8 | 5.7 | 3.1 | 8.6 | 6.5 | 5.9 |
| 45 | 3.92 | 5.34 | 0.96 | 72.62 | 5.2 | 8.5 | 5.0 | 4.3 | 7.3 | 8.4 | 8.2 |
| 46 | 4.38 | 4.69 | 0.84 | 37.22 | 3.4 | 4.3 | 5.7 | 9.0 | 4.7 | 6.2 | 5.1 |
| 47 | 4.33 | 4.92 | 1.21 | 65.88 | 3.8 | 6.8 | 5.9 | 5.9 | 8.6 | 6.9 | 5.4 |
| 48 | 4.24 | 5.53 | 1.42 | 57.17 | 4.5 | 6.6 | 6.1 | 4.0 | 9.4 | 6.1 | 4.4 |
| 49 | 4.11 | 4.88 | 1.29 | 49.40 | 4.6 | 6.7 | 6.8 | 3.9 | 9.2 | 6.1 | 5.8 |
| 50 | 3.21 | 5.14 | 1.00 | 48.19 | 10.0 | 5.2 | 7.6 | 3.2 | 7.9 | 5.7 | 5.6 |
| 51 | 3.31 | 3.28 | 0.74 | 46.79 | 10.0 | 3.3 | 6.2 | 5.5 | 4.4 | 5.5 | 6.3 |
| 52 | 4.00 | 5.65 | 1.36 | 61.25 | 5.4 | 4.2 | 7.0 | 6.3 | 5.4 | 6.0 | 5.3 |
| 53 | 3.72 | 5.09 | 1.32 | 61.40 | 7.3 | 4.6 | 6.8 | 6.3 | 5.9 | 5.9 | 5.1 |
| 54 | 4.07 | 6.58 | 1.30 | 61.77 | 4.7 | 5.0 | 7.4 | 6.4 | 6.6 | 5.7 | 4.3 |
| 55 | 3.20 | 4.12 | 1.09 | 49.20 | 10.3 | 6.1 | 5.0 | 4.1 | 6.0 | 7.3 | 7.1 |
| 56 | 3.57 | 4.40 | 1.23 | 46.34 | 8.1 | 4.1 | 4.4 | 6.0 | 3.8 | 7.2 | 6.2 |
| 57 | 3.78 | 3.83 | 0.76 | 40.97 | 6.4 | 5.5 | 4.1 | 7.2 | 3.9 | 7.3 | 7.2 |
| 58 | 4.08 | 8.75 | 1.07 | 56.34 | 4.4 | 4.7 | 6.0 | 7.3 | 6.6 | 6.6 | 3.4 |
| 59 | 3.39 | 6.09 | 1.34 | 59.24 | 8.3 | 5.5 | 7.3 | 3.7 | 8.6 | 5.1 | 4.7 |
| 60 | 3.70 | 5.46 | 0.83 | 45.68 | 6.9 | 4.3 | 7.1 | 5.9 | 6.5 | 4.8 | 4.6 |
| 61 | 3.65 | 4.86 | 1.19 | 41.98 | 7.0 | 4.3 | 7.3 | 6.6 | 5.8 | 4.9 | 4.5 |
| 62 | 4.05 | 5.35 | 1.30 | 61.54 | 5.0 | 6.6 | 5.6 | 5.9 | 6.7 | 6.5 | 6.4 |
| 63 | 3.76 | 3.47 | 0.89 | 60.28 | 6.2 | 9.5 | 5.7 | 3.4 | 8.1 | 8.1 | 8.4 |
| 64 | 2.81 | 5.76 | 1.77 | 45.88 | 11.6 | 2.6 | 7.5 | 5.6 | 3.0 | 5.4 | 4.2 |
| 65 | 3.05 | 1.67 | 0.49 | 44.07 | 10.3 | 10.2 | 2.2 | 2.7 | 7.0 | 5.9 | 12.2 |
| 66 | 3.82 | 3.28 | 0.95 | 61.95 | 5.5 | 8.4 | 1.8 | 3.4 | 6.3 | 9.2 | 10.9 |
| 67 | 3.44 | 1.08 | 0.71 | 39.99 | 7.9 | 9.3 | -2.5 | 3.3 | 5.6 | 9.7 | 13.9 |
| 68 | 3.87 | 4.84 | 1.24 | 62.07 | 4.9 | 6.6 | 1.2 | 5.4 | 5.9 | 11.3 | 7.3 |
| 69 | 3.85 | 2.64 | 0.69 | 75.85 | 5.2 | 8.6 | -0.2 | 5.4 | 6.8 | 9.9 | 10.4 |
| 70 | 3.93 | 3.85 | 0.89 | 55.69 | 4.5 | 7.9 | 1.4 | 3.9 | 7.7 | 10.1 | 8.1 |
| 71 | 4.04 | 4.14 | 1.09 | 52.13 | 3.9 | 7.5 | 2.0 | 4.5 | 8.0 | 9.8 | 7.2 |
| 72 | 3.70 | 2.97 | 0.74 | 59.99 | 6.8 | 2.4 | 4.8 | 11.2 | 0.6 | 5.8 | 6.5 |
| 73 | 3.93 | 3.38 | 0.87 | 56.89 | 5.5 | 5.0 | 5.2 | 8.0 | 3.3 | 8.0 | 8.5 |
| 74 | 3.69 | 3.24 | 0.82 | 53.00 | 6.7 | 6.6 | 4.7 | 6.4 | 4.1 | 8.9 | 9.4 |
| 75 | 4.17 | 3.04 | 1.84 | 48.12 | 4.7 | 6.0 | 4.0 | 8.1 | 4.7 | 7.1 | 7.9 |
| 76 | 3.57 | 4.54 | 1.30 | 52.59 | 7.1 | 6.3 | 3.7 | 4.7 | 7.1 | 8.1 | 6.0 |
| 77 | 3.44 | 5.22 | 1.30 | 39.17 | 8.1 | 4.6 | 4.1 | 6.8 | 4.1 | 6.0 | 4.8 |
| 78 | 3.73 | 5.98 | 1.20 | 51.18 | 6.1 | 3.2 | 4.7 | 8.5 | 3.6 | 5.0 | 3.8 |
| 79 | 3.42 | 4.86 | 1.01 | 47.42 | 8.3 | 3.6 | 5.2 | 8.3 | 3.3 | 4.7 | 4.3 |

| | PH | 塩分(%) | 酸度(%) | 水分(%) | SRS | GPS | STS | UMS | SPS | SWS | BRS |
|-----|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 80 | 3.59 | 4.89 | 1.22 | 45.32 | 6.9 | 3.6 | 5.2 | 8.6 | 3.0 | 5.7 | 5.2 |
| 81 | 4.02 | 8.08 | 1.52 | 62.86 | 4.7 | 3.6 | 6.6 | 9.0 | 3.4 | 4.4 | 3.5 |
| 82 | 3.81 | 3.63 | 1.11 | 61.41 | 5.5 | 6.1 | 3.9 | 6.2 | 6.0 | 7.8 | 6.5 |
| 83 | 3.71 | 4.55 | 1.52 | 60.28 | 6.3 | 5.6 | 4.9 | 6.0 | 5.8 | 7.5 | 5.7 |
| 84 | 3.62 | 4.99 | 1.30 | 55.59 | 7.0 | 4.9 | 6.0 | 6.9 | 4.9 | 6.6 | 4.7 |
| 85 | 3.82 | 4.03 | 1.07 | 53.85 | 5.5 | 5.8 | 5.8 | 7.3 | 5.1 | 6.8 | 6.2 |
| 86 | 3.96 | 4.26 | 1.23 | 53.63 | 4.4 | 6.7 | 6.2 | 6.0 | 6.4 | 7.4 | 6.3 |
| 87 | 3.82 | 3.40 | 0.97 | 63.21 | 5.4 | 8.4 | 4.3 | 3.5 | 7.8 | 8.9 | 8.0 |
| 88 | 3.94 | 2.11 | 0.36 | 25.88 | 4.0 | 8.6 | 4.5 | 6.6 | 6.6 | 8.5 | 9.7 |
| 89 | 3.57 | 2.68 | 0.62 | 35.63 | 6.9 | 9.5 | 4.9 | 2.7 | 8.0 | 7.8 | 9.8 |
| 90 | 3.44 | 3.42 | 0.75 | 45.69 | 7.8 | 7.7 | 4.9 | 3.7 | 6.5 | 6.9 | 8.6 |
| 91 | 4.10 | 3.24 | 0.81 | 42.53 | 4.7 | 5.5 | 5.3 | 9.1 | 3.7 | 4.5 | 5.7 |
| 92 | 4.06 | 2.85 | 0.76 | 29.96 | 4.5 | 7.5 | 4.7 | 6.3 | 5.6 | 5.8 | 7.2 |
| 93 | 4.15 | 5.16 | 1.58 | 53.55 | 4.2 | 7.6 | 5.8 | 4.9 | 6.5 | 6.6 | 6.9 |
| 94 | 3.92 | 2.38 | 0.74 | 36.77 | 5.0 | 7.6 | 3.6 | 5.6 | 6.8 | 6.3 | 7.4 |
| 95 | 4.05 | 3.15 | 0.98 | 29.49 | 5.1 | 6.6 | 4.0 | 4.1 | 7.4 | 8.3 | 8.5 |
| 96 | 4.13 | 3.68 | 0.84 | 42.52 | 4.7 | 8.5 | 3.8 | 2.8 | 8.0 | 8.3 | 9.2 |
| 97 | 3.97 | 3.91 | 1.20 | 58.00 | 4.7 | 6.7 | 10.0 | 6.0 | 5.5 | 5.1 | 6.9 |
| 98 | 3.89 | 2.39 | 0.73 | 37.06 | 5.2 | 8.1 | 6.2 | 6.3 | 5.7 | 6.1 | 8.1 |
| 99 | 4.25 | 3.08 | 0.88 | 41.88 | 2.7 | 9.0 | 6.5 | 4.8 | 7.3 | 8.0 | 7.5 |
| 100 | 3.31 | 4.13 | 0.74 | 64.61 | 8.9 | 8.5 | 5.4 | 3.8 | 6.4 | 7.0 | 7.8 |
| 101 | 3.51 | 2.38 | 0.73 | 55.72 | 7.5 | 4.9 | 3.1 | 7.9 | 2.7 | 6.4 | 8.0 |
| 102 | 3.82 | 3.64 | 0.56 | 51.90 | 5.1 | 7.5 | 4.0 | 5.5 | 7.0 | 6.2 | 7.2 |
| 103 | 4.08 | 2.83 | 0.74 | 40.08 | 3.1 | 9.1 | 3.2 | 4.3 | 8.7 | 8.8 | 6.7 |
| 104 | 3.93 | 3.98 | 0.82 | 62.67 | 4.6 | 9.6 | 3.5 | 1.6 | 9.4 | 9.3 | 7.1 |
| 105 | 4.14 | 3.16 | 0.53 | 44.82 | 3.8 | 9.8 | 2.9 | 2.4 | 9.1 | 9.9 | 7.3 |
| 106 | 4.23 | 2.78 | 0.59 | 30.23 | 3.0 | 9.5 | 6.7 | 2.0 | 10.0 | 4.3 | 7.3 |
| 107 | 4.01 | 3.30 | 0.56 | 45.42 | 4.4 | 10.1 | 6.4 | 1.0 | 10.2 | 6.2 | 8.2 |
| 108 | 4.05 | 3.57 | 0.61 | 37.42 | 4.0 | 8.8 | 5.8 | 2.2 | 9.6 | 5.8 | 6.9 |
| 109 | 4.07 | 3.63 | 0.56 | 49.75 | 4.0 | 8.4 | 5.6 | 3.2 | 8.5 | 5.8 | 6.5 |
| 110 | 4.05 | 5.48 | 0.91 | 43.41 | 4.5 | 6.5 | 6.7 | 3.6 | 9.3 | 5.9 | 4.4 |
| 111 | 4.28 | 3.40 | 0.89 | 44.80 | 3.2 | 7.1 | 4.8 | 8.1 | 8.3 | 6.0 | 5.9 |
| 112 | 4.04 | 5.46 | 0.86 | 43.02 | 4.5 | 4.5 | 8.6 | 8.0 | 6.3 | 2.7 | 3.5 |
| 113 | 3.44 | 2.30 | 0.89 | 28.33 | 8.5 | 6.8 | 7.2 | 7.0 | 5.8 | 3.0 | 6.8 |
| 114 | 3.72 | 5.69 | 2.17 | 80.43 | 6.0 | 5.7 | 6.1 | 5.8 | 5.7 | 5.5 | 6.1 |
| 115 | 3.91 | 4.18 | 1.26 | 63.58 | 5.5 | 7.9 | 4.0 | 4.4 | 7.1 | 8.0 | 8.6 |
| 116 | 3.58 | 8.40 | 1.94 | 57.59 | 7.4 | 2.5 | 7.7 | 9.0 | 3.5 | 1.7 | 1.4 |
| 117 | 4.04 | 4.38 | 0.61 | 76.19 | 4.3 | 4.5 | 5.7 | 8.1 | 5.2 | 3.5 | 4.0 |
| 118 | 4.45 | 3.64 | 0.48 | 80.53 | 1.1 | 7.4 | 5.3 | 5.5 | 7.4 | 4.6 | 6.6 |
| 119 | 3.76 | 6.01 | 1.58 | 65.48 | 5.7 | 7.2 | 7.5 | 2.8 | 8.4 | 4.5 | 5.1 |
| 120 | 3.94 | 4.45 | 1.05 | 71.80 | 4.4 | 6.4 | 6.8 | 4.7 | 7.8 | 5.0 | 6.0 |
| 121 | 3.74 | 4.29 | 1.85 | 59.93 | 6.1 | 6.2 | 6.7 | 4.5 | 7.2 | 5.2 | 5.6 |
| 122 | 3.82 | 5.39 | 1.50 | 74.44 | 5.9 | 6.0 | 7.5 | 5.5 | 6.6 | 5.3 | 5.5 |
| 123 | 3.03 | 7.05 | 1.26 | 66.57 | 10.3 | 4.4 | 8.9 | 6.6 | 5.2 | 3.6 | 2.1 |
| 124 | 3.76 | 4.77 | 1.81 | 68.83 | 6.3 | 2.0 | 8.0 | 10.0 | 3.4 | 3.8 | 3.1 |
| 125 | 3.70 | 5.25 | 1.75 | 67.26 | 6.7 | 3.6 | 8.3 | 8.6 | 3.9 | 3.5 | 3.3 |
| 126 | 3.62 | 6.50 | 0.85 | 72.88 | 7.1 | 4.4 | 9.3 | 8.1 | 4.2 | 2.8 | 2.7 |
| 127 | 3.89 | 6.74 | 1.15 | 67.67 | 5.3 | 3.9 | 9.6 | 8.4 | 4.6 | 2.4 | 2.3 |
| 128 | 3.49 | 1.41 | 1.55 | 65.76 | 8.3 | 4.7 | 5.2 | 8.6 | 3.9 | 4.1 | 6.2 |
| 129 | 3.68 | 5.99 | 1.67 | 60.93 | 6.4 | 6.9 | 4.9 | 3.7 | 6.8 | 10.0 | 5.4 |
| 130 | 3.71 | 6.10 | 1.64 | 59.70 | 6.2 | 5.5 | 6.1 | 6.6 | 5.7 | 8.8 | 4.2 |
| 131 | 3.97 | 5.74 | 0.95 | 77.77 | 4.9 | 8.5 | 4.0 | 3.4 | 8.2 | 10.0 | 5.9 |
| 132 | 4.13 | 5.78 | 1.42 | 77.75 | 3.8 | 7.6 | 5.3 | 4.8 | 8.1 | 9.8 | 5.3 |
| 133 | 3.62 | 6.54 | 1.54 | 88.07 | 7.3 | 6.9 | 6.1 | 4.8 | 6.8 | 6.5 | 3.9 |
| 134 | 4.12 | 6.33 | 0.85 | 85.30 | 3.9 | 7.8 | 6.9 | 4.9 | 7.1 | 6.0 | 6.9 |
| 135 | 3.98 | 6.18 | 1.46 | 80.75 | 4.9 | 6.1 | 6.7 | 6.4 | 6.7 | 4.5 | 4.6 |
| 136 | 4.04 | 6.17 | 1.02 | 88.08 | 4.4 | 6.3 | 7.8 | 6.1 | 7.0 | 3.9 | 5.4 |
| 137 | 4.13 | 5.84 | 1.26 | 85.22 | 3.6 | 6.3 | 8.4 | 5.9 | 7.4 | 4.1 | 4.6 |
| 138 | 3.88 | 7.31 | 1.89 | 84.65 | 5.6 | 5.4 | 10.1 | 6.2 | 6.8 | 3.4 | 4.4 |
| 139 | 4.27 | 4.52 | 1.08 | 84.60 | 2.9 | 6.1 | 8.8 | 7.0 | 7.1 | 2.5 | 4.6 |
| 140 | 3.76 | 5.79 | 1.87 | 71.86 | 7.1 | 3.9 | 7.5 | 7.2 | 5.5 | 4.4 | 3.9 |
| 141 | 3.87 | 5.79 | 1.91 | 73.64 | 5.9 | 4.0 | 7.3 | 8.1 | 5.7 | 3.9 | 3.9 |
| 142 | 3.72 | 7.40 | 2.30 | 68.68 | 7.0 | 3.0 | 8.6 | 7.5 | 6.2 | 3.2 | 2.3 |
| 143 | 4.03 | 5.74 | 1.53 | 73.00 | 4.9 | 5.9 | 5.7 | 6.5 | 7.0 | 5.9 | 5.5 |
| 144 | 4.04 | 6.91 | 1.34 | 72.45 | 4.6 | 5.4 | 6.7 | 6.6 | 7.5 | 4.7 | 4.1 |
| 145 | 3.69 | 5.42 | 1.45 | 74.81 | 7.0 | 5.2 | 7.8 | 6.4 | 7.4 | 4.2 | 4.1 |
| 146 | 3.89 | 6.24 | 1.67 | 69.69 | 5.5 | 4.5 | 8.5 | 6.8 | 6.5 | 3.8 | 3.9 |
| 147 | 3.90 | 5.75 | 1.52 | 66.17 | 5.8 | 4.9 | 8.7 | 7.0 | 6.5 | 3.3 | 4.1 |
| 148 | 3.80 | 6.33 | 1.41 | 73.71 | 6.4 | 4.9 | 9.4 | 6.7 | 6.4 | 2.8 | 4.1 |
| 149 | 3.96 | 6.71 | 1.51 | 74.35 | 5.4 | 4.5 | 9.4 | 7.6 | 6.2 | 2.8 | 3.7 |
| 150 | 4.24 | 3.77 | 1.01 | 66.45 | 3.1 | 6.4 | 7.9 | 7.8 | 6.8 | 3.5 | 4.9 |
| 151 | 4.01 | 5.13 | 1.85 | 69.10 | 4.7 | 7.1 | 8.1 | 5.5 | 8.0 | 4.1 | 5.6 |
| 152 | 4.32 | 3.31 | 0.93 | 77.68 | 2.7 | 8.3 | 6.6 | 5.4 | 8.6 | 5.6 | 6.8 |
| 153 | 4.20 | 5.46 | 0.80 | 71.63 | 3.1 | 9.0 | 7.1 | 3.8 | 9.9 | 6.5 | 6.9 |
| 154 | 4.10 | 5.92 | 0.71 | 75.88 | 3.9 | 8.4 | 7.3 | 4.2 | 10.1 | 6.9 | 6.3 |
| 155 | 3.38 | 4.39 | 1.39 | 71.51 | 9.2 | 3.8 | 6.0 | 8.8 | 1.8 | 6.3 | 6.7 |
| 156 | 3.82 | 6.66 | 1.54 | 56.23 | 5.6 | 3.7 | 8.3 | 8.1 | 5.0 | 5.0 | 2.3 |
| 157 | 3.62 | 6.83 | 1.14 | 87.37 | 7.5 | 5.8 | 5.7 | 5.2 | 6.6 | 7.8 | 5.9 |
| 158 | 3.01 | 5.01 | 1.21 | 89.92 | 11.9 | 2.4 | 5.1 | 7.5 | 3.1 | 6.2 | 4.6 |

1～90：分離液状ドレッシング 91～113：乳化液状ドレッシング 114～158：ドレッシングタイプ調味料

たくあんの下漬液及び調味液の脱塩処理後の成分濃度変化

上原 剛*¹・野上 麻美子*¹・柚木崎 千鶴子*²

Change of Ingredients on Waste Water Discharged from Takuan Production Process after Desalination

Tsuyoshi UEHARA, Mamiko NOGAMI and Chizuko YUKIZAKI

干したくあんに含まれる γ -アミノ酪酸(GABA)は、製造工程中に下漬液あるいは調味液中に流出する。流出したGABAを有効に利用するため、再利用の妨げとなる塩分の除去について検討し、脱塩後の調味液に含まれるGABAなどのアミノ酸と有機酸及び糖の含量について確認した。

分画分子量300程度のイオン交換膜で脱塩を行うと、ほとんどのアミノ酸も取り除かれてしまい、分画分子量100程度のイオン交換膜で脱塩を行うと、GABAなどのアミノ酸濃度に大きな影響をおよぼすことなく0.1%塩分濃度まで脱塩することができた。

キーワード： γ -アミノ酪酸，GABA，干したくあん，脱塩

1 はじめに

既往研究^{1) 2) 3)}で、干したくあんに、抗ストレス効果や血圧上昇抑制効果が高いとされる γ -アミノ酪酸(GABA)が生の大根よりも多く含まれ、GABAは大根の乾燥工程中に増加し、生成されたGABAは、たくあん製造工程中に減少していくことがわかっている。これは下漬あるいは調味漬工程で水溶性であるGABAが流出するためと考えられた。これらの流出したGABAを有効に利用するため、再利用の際の妨げとなる塩分の除去について検討し、脱塩後の調味液に含まれるGABAなどのアミノ酸と有機酸及び糖の含量を調べたので報告する。

2 実験方法

2-1 試料の調整

試料は、県内で干したくあんを製造している二社から、塩蔵(下漬)後に排出される下漬液と調味付け後に排出される調味液を採取した。一社は低温で下漬を行い、もう一社は常温で下漬を行っている。

採取した下漬液と調味液を、No.5Aのろ紙で吸引

ろ過し、さらに0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したろ液を試料とした。

2-2 脱塩方法

脱塩は、卓上型電気透析装置(アストム社製、マイクロアシライザーS1)を用いて1つの試料につき3回試験を行った。電気透析に用いるフィルターは、アミノ酸、核酸成分などの低分子量物からの脱塩に適したAC-110(アストム社製)と、オリゴ糖、たんぱく質など中性物質からの脱塩に適したAC-220(同)の二種類のイオン交換膜を用いた。

2-3 分析方法

1) 塩分の測定

モール法により塩分(%)を測定した。

2) アミノ酸含量の測定

アミノ酸含量は、試料を0.02N HClにて適宜希釈し、アミノ酸分析計(日立製作所L-8900 BF 検出：ニンヒドリン発色法)により定量した。

3) 有機酸含量の測定

有機酸含量は、試料を蒸留水で適宜希釈し、下記測定条件により高速クロマトグラフ(HPLC、島津製作所)で定量した。

検出器：電気伝導度、カラム：Shim-packSCR-

*1 食品開発部

*1 食品開発部(現 宮崎県商工観光労働部産業振興課)

102H (φ 8 mm×300 mm), カラム温度: 40 °C, 移動相: 5 mM p-トルエンスルホン酸水溶液, 緩衝液: 5 mM p-トルエンスルホン酸および 100 μM EDTA と 20 mM Bis-Tris を含む水溶液, 流量: 0.8 mL/min

4) 糖含量の測定

糖含量は, 試料を蒸留水で適宜希釈し, 下記測定条件により高速液体クロマトグラフ (HPLC, 日本分光) で定量した.

検出器: 示差屈折計, カラム: Asahipak NH2P-50 (φ 4.6mm×250 mm), カラム温度: 40 °C, 移動相: 75 %アセトニトリル溶液, 流量: 1.0 mL/min

2-4 イオン交換膜の違い及び処理時間による脱塩試験

試料 5ml に対し, 脱塩処理を, 5 分, 10 分, 15 分, 30 分, 45 分間処理を行い, 処理後の電流値 (A), 電気伝導度 (mS), 塩分 (%), GABA 含量 (g/L) について測定し, 脱塩処理時間による GABA 含量と塩分濃度の変化について確認し, 脱塩が完了したことを判断する目標値を検討した.

2-5 脱塩後のアミノ酸, 有機酸, 糖の含量

脱塩処理の影響について確認するために, 脱塩した下漬液, 調味液について, アミノ酸, 有機酸, 糖 (ブドウ糖, 果糖, ショ糖) について測定した.

3 結果および考察

3-1 イオン交換膜の違い及び処理時間による脱塩試験

1) アミノ酸, 核酸成分などの低分子量物からの脱塩に適したフィルター AC-110 を用いて塩分 9.0 % の下漬液 5 mL を脱塩した試験では, 30 分で塩分濃度 1.0 % 以下に脱塩でき, 一方, GABA などのアミノ酸も除去されなかった. 塩分濃度と電流値, 電気伝導度とも相関が見られたが, 電気伝導度ではばらつきが大きく, 電流値の方が安定していた. このことから, 電流値 0.2A 以下を目標に脱塩を行うことで, 塩分濃度 1.0 % 以下に脱塩でき, 電流値 0.02A では 0.1% 以下となること確認した (図 1).

また, オリゴ糖, たんぱく質など中性物質からの脱塩に適したフィルター AC-220 を用いて塩分 3.4 % の調味液 5mL を脱塩した試験では, 15 分で塩分

濃度 1.0% 以下となったが, GABA などのアミノ酸も塩分とともに調味液から除去されていた (図 2).

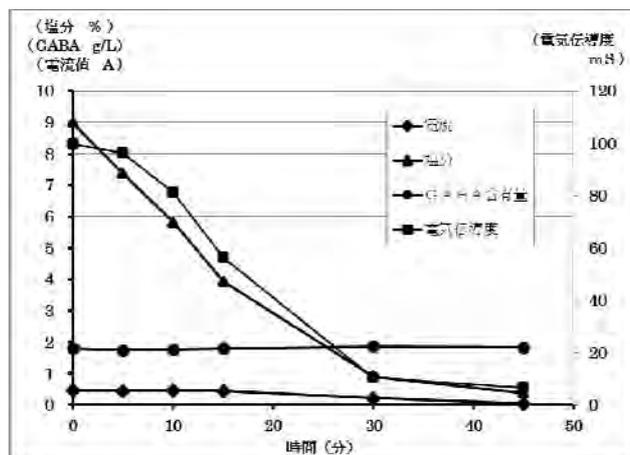


図 1 イオン交換膜 (AC-110) による下漬液の脱塩

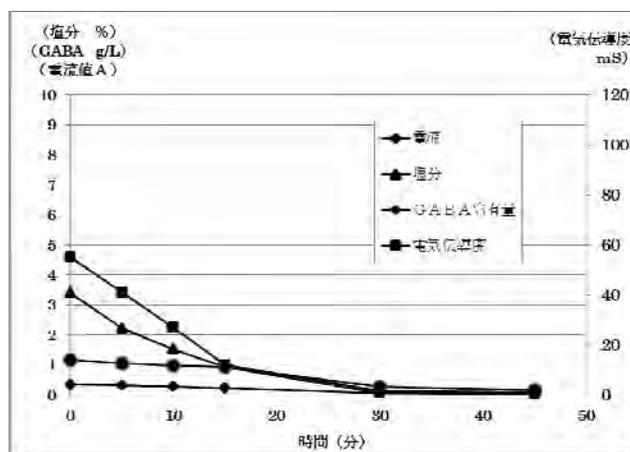


図 2 イオン交換膜 (AC-220) による調味液の脱塩

3-2 脱塩後のアミノ酸, 有機酸, 糖の含量

下漬液 (2 社 2 検体) と調味液 (2 社 3 検体) について, フィルター AC-110 を用いて電流値 0.02 A を終点として脱塩を行い, 含量を比較した.

下漬液 A は塩分 6.7 % で, 脱塩終了まで 55 分要し, 下漬液 B は塩分 11.0 % で, 脱塩終了まで 96 分を要した. 下漬液 A では脱塩により 90 % の GABA が残存し, 下漬液 B では 125% の GABA 含量であった.

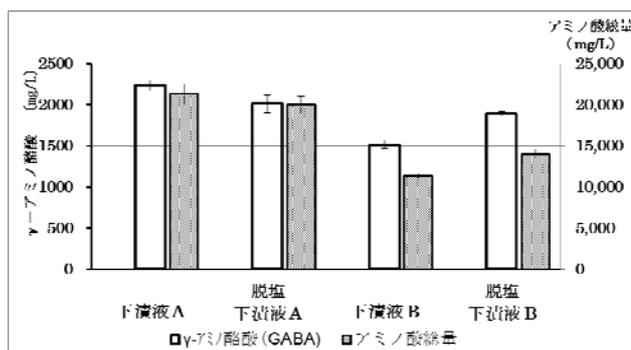


図 3 下漬液の脱塩後のアミノ酸含量

アミノ酸総量も同様の傾向にあり、大きな影響を及ぼすことなく脱塩することができた。また、脱塩後の濃度上昇については、脱塩時間が長くなると濃縮も行われることが原因と推察した（図3）。

調味液 A の塩分は 4.1 % で、脱塩終了まで 37 分、調味液 B1 は 3.3 % で 33 分、調味液 B2 は 3.5 % で 33 分、脱塩処理に時間を要した。調味液は、製品ごとに味付けが違うため、調味に由来するアミノ酸総量に差があった。

脱塩による濃度変化については、GABA はアミノ酸総量と同様の傾向で差が見られ、調味液 A で 87%、調味液 B1 で 102 %、調味液 B2 で 93 % の残存率であり、アミノ酸総量及び GABA とも大きく損失することなく脱塩することができた（図4）。

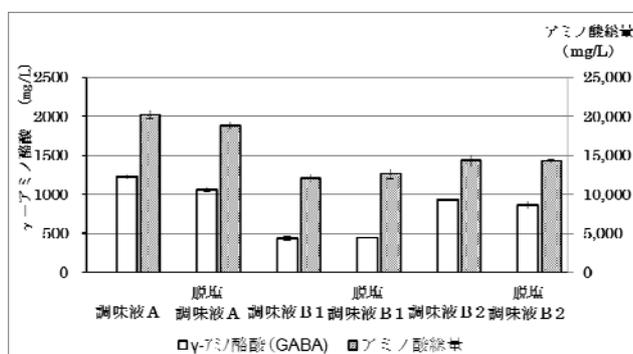


図4 調味液の脱塩後のアミノ酸含量

有機酸含量については、下漬液、調味液とも脱塩前後での大きな差は見られなかった。濃度上昇については同様に濃縮が行われたと推察した（図5）。

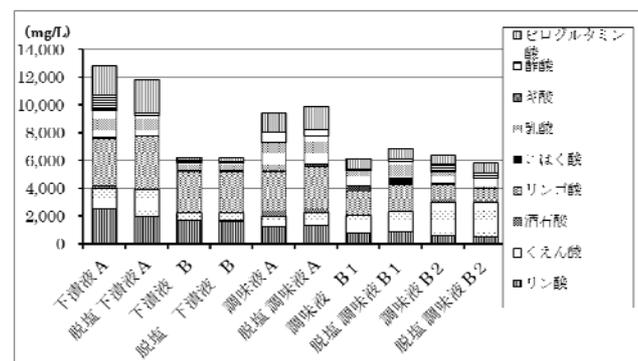


図5 脱塩前後の有機酸含量

下漬液の糖組成は、2社間に差は無く、果糖 > ぶどう糖 > ショ糖の順で含まれていた。

調味液の糖組成は、味付けに由来すると考えられる差が見られた。

下漬液、調味液とも脱塩前後での糖濃度に差は見られなかった（図6）。

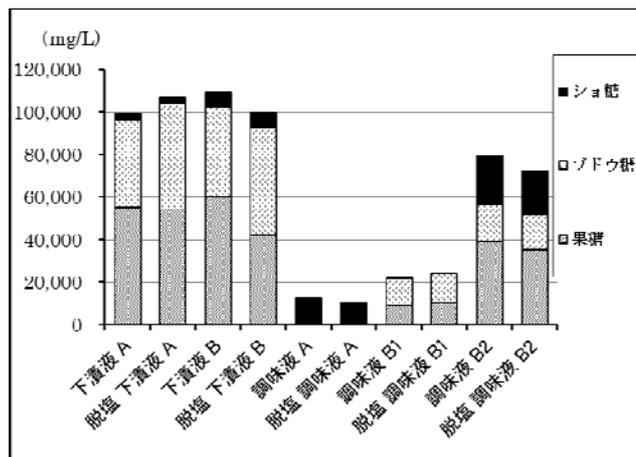


図6 脱塩前後の糖含量

4 まとめ

1) 分画分子量 300 程度のイオン交換膜(AC-220)で脱塩を行うとほとんどのアミノ酸も取り除かれてしまったが、分画分子量 100 程度のイオン交換膜(AC-110)で脱塩を行うと、アミノ酸含量に影響をおよぼすことなく脱塩することができた。

2) 脱塩を行っても下漬液では 90 % 以上の GABA が残存し、調味液では 87 % 以上の GABA が残存した。

3) 脱塩による有機酸含量の大きな変化は見られなかった。

4) 下漬液の糖組成は、2社間に差は無く、果糖 > ぶどう糖 > ショ糖の順で含まれており、脱塩による大きな変化は見られなかった。

5) 脱塩処理時間が長くなると、濃縮されたと推察されるアミノ酸や有機酸の濃度上昇があった。

5 参考文献

- 1) 長友絵美, 福山明子, 柚木崎千鶴子: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 52, 69-72 (2007)
- 2) 長友絵美, 福山明子, 柚木崎千鶴子, 児玉浩子: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 53, 67-71 (2008)
- 3) 長友絵美, 福山明子, 柚木崎千鶴子: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 54, 75-77 (2009)

マンゴーピューレの品質に及ぼす処理方法の影響*

野上 麻美子*¹・福山 明子*¹・高橋 克嘉*¹・柚木崎 千鶴子*²・
尾本 聖子*¹・永山 志穂*¹

Effect of the Mango Puree Quality by Processing Methodology

Mamiko NOGAMI, Akiko FUKUYAMA, Katsuyoshi TAKAHASHI,
Chizuko YUKIZAKI, Shoko OMOTO and Shiho NAGAYAMA

本研究では、県内外の製菓メーカー等に一次加工品としてニーズの高いマンゴーピューレの製造法を検討した。まず、裏ごし方法を手作業、機械3種をそれぞれ使用して、マンゴーのカットから裏ごしまでの1kgあたりの作業時間(分)×人数を計算した。その結果、裏ごし作業のみ機械で行う裏ごし方法では、手作業よりも半分以上に、剥皮・ミキサー工程を省略し、一気に裏ごしのできるパルパー、シノアを使用したものでは手作業よりも95%以上縮減でき、機械の利用は生産性向上に有効であることが確認できた。

次に加熱による品質への影響を調べたところ、香りについては、加熱処理を行ったもので香気成分総量が減少し、特に2,6-ノナジエナール、2-ノネナール、4-ノネナール、2-ヘプテナールの減少が顕著に見られた。官能評価の結果と照合するとこれらの香気成分と「甘い香り」、「フレッシュな香り」は相関があると考えられた。

キーワード：マンゴー、ピューレ、裏ごし、加熱、香気成分

1 はじめに

当県は、温暖な気候を活かした果樹栽培が盛んであるが、特にマンゴーは、その確立された栽培技術や品質からも高い評価を得て、当県の代表農産物の一つと位置づけられている。また、それに伴い、青果用だけではなく、加工向けとしてのニーズも高く、県内でも、カットマンゴーやピューレ、ジャムなど、マンゴーを加工する事業者は少なくない。中でもマンゴーピューレは県内外の製菓メーカー等へ一次加工品として流通しており、今後も安定した需要が見込まれている¹⁾。そこで、ピューレ製造者及び製菓メーカーに対してマンゴーピューレの製造や特性に関するデータを提供することを目的として、その製造について、裏ごし方法や加熱殺菌条件が作業性や品質面に及ぼす影響を調べた。

2 実験方法

2-1 マンゴーピューレの試験製造

原料は、宮崎県総合農業試験場亜熱帯作物支場で栽培された完熟マンゴー(アーウィン)89玉、41.8kgを用いた。原料の洗浄～消毒～水洗い工程後、4つの裏ごし方法を設定し原料を分けた。具体的には、手作業で裏ごしを行う方法(以下手作業)、裏ごし機(中井機械工業(株)製 高速裏ごし機 はやごしくん、回転数54~324rpm)、パルパー((株)橋本缶詰研究所製 チョッパーパルパーHC、回転数800rpm)およびシノア((株)エフ・エム・アイ製 オートマチックシノアC-120、回転数1500rpm)を用いる方法で行った。裏ごし方法の違いでは、歩留り、作業時間を調べると共に、各方法で製造したピューレについて品質評価を行った。次に手作業で処理したマンゴーピューレを袋充填し、中心部63℃・30分、85℃・10分、85℃・20分および85℃・30分を目標として加熱殺菌し品質評価を行った。なお、原料の消毒については、80ppmの次亜塩素酸ナトリウムに10分浸漬し、使用する器具類は熱湯消毒を行う等、衛生的な製造に配慮した。

2-2 処理の違いによる品質評価

* 県産果実を利用した加工技術に関する研究

*¹ 食品開発部

*² 食品開発部(現 商工観光労働部産業振興課)

1) 官能評価

評価項目は「香り（甘い、青い、フレッシュな）」「酸味」「甘味」「舌ざわり」「外観」「総合」で、対照区（手作業/未殺菌）に対しての5段階評価とし、食品開発センター職員12名で行った。なお、評価結果については対照区の各評価スコアを1~5の内の3とし、「香り」「酸味」「甘味」については、対照より強い場合は4,5、弱い場合は2,1の順とし、「舌ざわり」「外観」については、対照より良い場合は4,5、悪い場合は2,1の順とした。

2) 香気成分分析

ガスクロマトグラフ（株）島津製作所製、GCMS-QP2010）を用い、SPME法にて測定を行った。測定結果については、マンゴーの主要な香気成分²⁾の面積に着目し、その成分が全体の香気成分面積に占める割合で表した。

3) 衛生検査

一般生菌数、大腸菌群の定性検査を行った。

3 結果および考察

3-1 裏ごし方法の違いによる歩留り、作業時間の評価

各処理方法の歩留り（原料に対する収量割合）は、手作業で75%、裏ごし機で73%、パルパーで84%、シノアで75%となり、パルパーで最も高くなった。パルパーの裏ごし残渣を見ると、種周り及び皮の裏の繊維も殆ど擦り取れていたため、その分が収量に反映されたと考えられた。パルパー内のブラシとスクリーン間の距離を調整することで裏ごし加減が調整できるが、今回はその距離が狭かったため、強めの裏ごしとなったと考えられた。

次に、マンゴーのカットから裏ごしまでの1kgあたりの作業時間（分）×人数を計算する（表1）と、手作業61、裏ごし機27、パルパー2、シノア3であった。裏ごし作業のみ機械で行う裏ごし方法では、手作業よりも半分以下に、剥皮・ミキサー工程を省略し、一気に裏ごしのできるパルパー、シノアでは手作業よりも95%以上縮減でき、機械の利用は生産性向上に極めて有効であった。

3-2 処理の違いによる品質評価

1) 官能評価

表1 作業処理毎の作業時間（分）×人数

| 処理方法 | 処理量 (kg) | 収量 (kg) | カット・剥皮 | | | 裏ごし | | | カット~裏ごし (A×B) + (C×D) | kgあたり作業時間×人数 |
|------|----------|---------|--------|--------|-----|--------|--------|-----|-----------------------|--------------|
| | | | 時間 (A) | 人数 (B) | A×B | 時間 (C) | 人数 (D) | C×D | | |
| 手作業 | 7.02 | 5.24 | 30 | 5 | 150 | 93 | 3 | 279 | 429 | 61 |
| 裏ごし機 | 7.16 | 5.20 | 25 | 4 | 100 | 30 | 3 | 90 | 190 | 27 |
| パルパー | 13.2 | 11.0 | 2 | 3 | 6 | 7 | 3 | 21 | 27 | 2 |
| シノア | 13.2 | 9.94 | 2 | 3 | 6 | 12 | 3 | 36 | 42 | 3 |

表2に処理方法の違いによる官能評価の結果を示した。裏ごし方法の違いについては各項目で顕著な有意差は見られなかった。一方、加熱条件の違いについて、フレッシュな香りは加熱を行ったもので弱くなり、甘い香りは63℃・30分、85℃・30分の加熱を行ったもので弱くなる傾向が見られた。総合では、63℃・30分、85℃・20分以上の加熱を行ったもので評価が低くなった。

表2 処理方法の違いによる官能評価の結果

（上）裏ごし方法の違い / （下）加熱条件の違い

| | 甘い香り | 青い香り | フレッシュな香り | 酸味 | 甘味 | 舌ざわり | 外観 | 総合 |
|---------|-------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 手作業 | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 ^a | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 ^{ab} | 3.00±0.00 ^{ab} | 3.00±0.00 |
| 裏ごし機 | 2.50±0.52 | 2.82±0.40 | 2.67±0.49 ^{ab} | 3.00±0.60 | 2.92±0.51 | 2.91±0.30 ^{ab} | 3.08±0.29 ^a | 3.00±0.63 |
| パルパー | 2.58±0.51 | 3.00±0.63 | 2.50±0.67 ^b | 3.00±0.74 | 2.92±0.51 | 2.64±0.50 ^b | 2.58±0.51 ^{ab} | 2.60±0.52 |
| シノア | 2.67±0.89 | 3.09±0.54 | 2.58±0.51 ^{ab} | 3.08±0.51 | 2.83±0.83 | 3.09±0.54 ^a | 2.17±0.58 ^b | 2.64±0.67 |
| F値 | 2.23 | 0.74 | 3.79 [*] | 0.09 | 0.21 | 2.69 [*] | 15.40 [*] | 2.89 |
| | 甘い香り | 青い香り | フレッシュな香り | 酸味 | 甘味 | 舌ざわり | 外観 | 総合 |
| 非加熱 | 3.00±0.00 ^a | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 ^a | 3.00±0.00 ^a | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 | 3.00±0.00 ^a | 3.00±0.00 ^a |
| 63℃・30分 | 1.92±0.79 ^b | 2.73±1.19 | 1.83±0.94 ^b | 2.17±0.83 ^b | 2.58±0.90 | 2.91±0.30 | 2.83±0.39 ^{ab} | 2.08±1.00 ^b |
| 85℃・10分 | 2.42±0.67 ^{ab} | 2.64±0.81 | 2.17±1.03 ^b | 2.58±1.00 ^{ab} | 2.75±0.75 | 2.91±0.30 | 2.75±0.45 ^{ab} | 2.58±0.79 ^{ab} |
| 85℃・20分 | 2.50±0.90 ^{ab} | 2.91±1.04 | 2.25±0.75 ^b | 2.50±1.09 ^{ab} | 3.17±0.83 | 2.91±0.30 | 2.58±0.51 ^b | 2.33±0.89 ^b |
| 85℃・30分 | 2.25±0.87 ^b | 2.64±1.21 | 2.25±0.97 ^b | 2.83±0.94 ^{ab} | 3.08±0.79 | 2.91±0.30 | 2.67±0.65 ^{ab} | 2.33±0.98 ^b |
| F値 | 4.66 [*] | 0.88 | 6.17 [*] | 2.73 [*] | 1.32 | 0.38 | 2.85 [*] | 5.02 [*] |

平均値±標準偏差[†]

*:p<0.05, †:有意水準5%のTukeyのHSD検定、同一評価項目内で同じ文字のついた数値間に有意差はない。

2) 香気成分

図1に各処理における主な香気成分の割合を示した。裏ごし方法の違いについて、2,6-ノナジエナル（きゅうりのような香り）、2-ノネナール（グリーン、獣脂のような香り）の割合がシノアを用いたもので増加したが、このことは、官能評価との間に相関はないと考えられた。

加熱条件の違いについては、加熱したもので香気成分総量が減少し、特に2,6-ノナジエナル、2-ノネナール、4-ノネナール（フローラル）、2-ヘプテナール（グリーン、脂肪臭）の減少が顕著に見られた。なお、官能評価の結果と照合するとこれらの香り成分が「甘い香り」「フレッシュな香り」と相関があるのではないかと考えられた。

また、ヘキサナール(グリーン, 草のような香り), 2-オクテナール (脂肪臭, ナッツのような香り) については 63°C・30分加熱を行ったもので増加が見られた。ヘキサナールは豆臭の原因物質のうち主要成分の一つと言われており, この生成にはリポキシゲナーゼが関与しているとされている³⁾。リポキシゲナーゼはL-1, L-2, L-3の3種があるが, 70°CでL-1は著しく失活し, L-2, L-3ではほぼ完全に失活したとの報告⁴⁾がある。このことから, 63°C・30分の加熱下ではリポキシゲナーゼの活性により, ヘキサナールが増加したのではないかと考えられた。

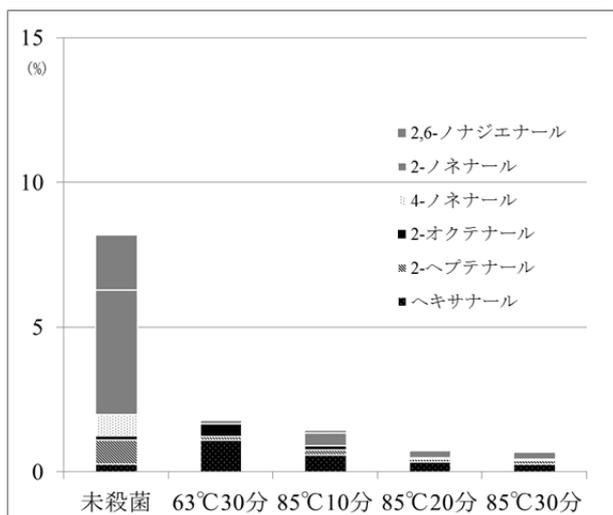
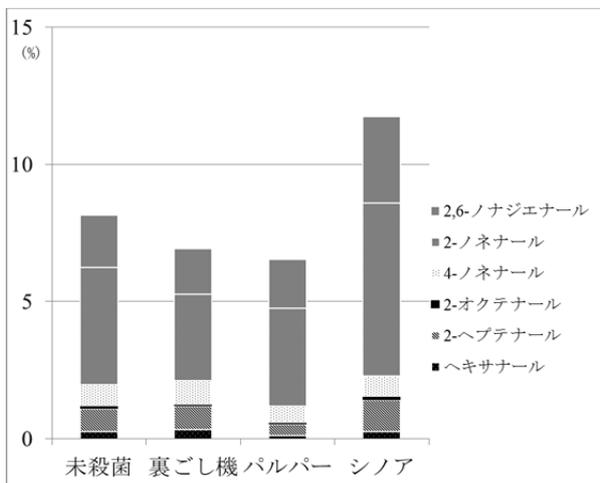


図1 各処理における主な香り成分の割合
(上) 裏ごし方法の違い / (下) 加熱条件の違い

3) 衛生検査

一般生菌数については, いずれの処理方法でも 300 CFU/g 未満であった。大腸菌群については裏ごし機の未殺菌のもので陽性反応が出た。作業中でのコンタミが考えられるが, 加熱殺菌を行ったものでは全てで陰性であった。このことから中心部 63°C・30分, 85°C・10分以上の加熱殺菌は有効であると考えられた。

4 まとめ

- 1) マンゴーピューレ製造における機械の利用は生産性向上に有効であることが確認できた。また, 裏ごし方法の違いによる品質への影響は小さいと考えられた。
- 2) 官能評価において, フレッシュな香りは加熱を行ったもので弱くなり, 甘い香りは 63°C・30分, 85°C・30分の加熱処理を行ったもので弱くなる傾向が見られた。総合では, 63°C・30分, 85°C・20分以上の加熱処理を行ったもので評価が低くなった。
- 3) 香りについては, 加熱をすることで 2,6-ノナジエンール, 2-ノネナール, 4-ノネナール, 2-ヘプテナールの減少が顕著に見られた。官能評価の結果と照合するとこれらの香り成分と「甘い香り」「フレッシュな香り」は相関があると考えられた。
- 4) 63°C・30分加熱を行ったもので見られたヘキサナールの増加はリポキシゲナーゼの活性が関与しているのではないかと考えられた。
- 5) 中心部 63°C・30分, 85°C・10分以上の加熱殺菌は一般生菌数および大腸菌群の減少に有効であると考えられた。

5 参考文献

- 1) 福山明子, 柚木崎千鶴子, 後藤一寿: 農林業問題研究, 48-1, 170-175(2012)
- 2) K.S.Shivashankara, 五十部誠一郎, 堀田博, 竹中真紀子, 椎名武夫: 園学雑, 75(3), 209-212(2006)
- 3) 高村仁知: 日本食品科学工学会誌, 53-8, 401-407, (2006)
- 4) 浅野三夫, 大久保一良, 山内文男: 日本食品工業会誌, 36-4, 318-324(1989)

ブルーベリー葉を用いた発酵茶葉の開発

松浦 靖*¹・沼口 美佐*¹・甲斐 孝憲*²・亀長 浩蔵*²・柚木崎 千鶴子*³

Development of Oxidative Fermented Tea by Using Blueberry Leaves

Yasushi MATSUURA, Misa NUMAGUCHI, Takanori KAI,
Kouzou KAMENAGA and Chizuko YUKIZAKI

春時期に収穫され、これまで利用方法のなかったブルーベリー葉を原料とし、酸化発酵技術を用いて発酵茶を試作した。発酵茶の味、香りに関し、不発酵茶を比較対照として、茶浸出液の飲みやすさを官能評価した結果、発酵茶は不発酵茶に比べ、飲みやすさの評価得点が高かった。次に、色、香り、酸味、渋味及び甘みの5項目の好ましさを官能評価した結果、発酵茶は、不発酵茶に比べ、全項目で評価が高かった。また、「食品の匂い評価用語」を用いて茶浸出液の匂い評価を行った結果、発酵茶のみで選択された用語は、「芳香性のある」「穏やかな」「暖かい」「深みのある」「重い」「さわやかな」「焦げた匂い」「果実様の」であり、成分分析を行ったところ d-limonene などの化合物が認められた。

キーワード：ブルーベリー葉，酸化発酵，発酵茶

1 はじめに

ブルーベリー (*Vaccinium ashei reade*) 葉は、産学官連携により開発した当県産の健康機能性素材である。健康機能性として、脂質代謝改善作用¹⁾²⁾³⁾、血圧上昇抑制作用⁴⁾⁵⁾、インスリン抵抗性改善作用⁶⁾、アルコール代謝亢進作用及びアルコール肝障害保護作用⁷⁾などが報告されている。ブルーベリー葉は、豊富に含まれるポリフェノールを保持するため、加工初期段階で加熱による殺青工程を設け、乾燥加工される。乾燥葉は、茶やエキス末用の原料として利用され、利用目的に応じて収穫適期を定め、収穫、加工されている。ブルーベリー葉茶は、夏から秋に収穫された葉を原料とした不発酵茶である。これまでに、4~5月に収穫したやわらかい春葉を用いた不発酵茶の試作をしたものの、茶としての評価は低く、この時期の葉の利用には工夫が必要であった。

紅茶は、茶 (*Camellia sinensis*) の内在酵素である酸化酵素の働きによって葉成分の酸化を進め、発酵を完全に行った茶⁸⁾であり、世界の茶生産量の多くを占めている。酸化発酵処理は茶葉に特有の香

気⁹⁾を与え、殺青した不発酵茶とは異なる風味を示す。土屋¹⁰⁾は、女子大生における茶類飲料の嗜好性について調査した結果、紅茶は、緑茶、ウーロン茶に比べ、香りが好きという割合が高く、紅茶独特の香りが好まれると報告している。このように、酸化発酵技術を用いた茶の開発は、茶の嗜好性を高める有効な手段の一つである。

そこで本研究では、春葉を用いた風味良い茶の開発を目指し、酸化発酵技術を用いて試作した発酵茶の味、香りに関する特性評価を実施したので報告する。

2 実験方法

2-1 供試材料

亀長茶園ほ場（延岡市北方町）で栽培されたラビットアイブルーベリー葉（ホームベル）を2014年4月に収穫し、使用した。

2-2 茶葉の調製

収穫した生葉を一晩萎調させた後、15分間揉捻し、60分間酸化発酵させた。酸化発酵後は、釜炒り用仕上げ乾燥機で乾燥させ、発酵茶葉を得た。一方、比較検討のため、不発酵茶葉も調製した。不発酵茶は、

*1 食品開発部

*2 株式会社なな葉コーポレーション

*3 食品開発部（現 宮崎県商工観光労働部産業振興課）

生葉を殺青し、揉捻後、釜炒り用仕上げ乾燥機で乾燥させた。得られた乾燥葉は、5 mm 程度に粗砕し、試料とした。

2-3 官能評価

茶葉 2 g に 95°C の熱水を 300 g 加えて、5 分間蒸らした茶を用い、センター職員 14 名をパネルとして官能評価を実施した。

(1) 「飲みやすさ」と「好ましさ」

坂本ら¹¹⁾の方法に準じ、「飲みやすさ」と「好ましさ」の 2 項目を評価した。飲みやすさは、「飲みやすい、1 点」「どちらともいえない、0 点」「飲みにくい、-1 点」の 3 段階で評価した。また、好ましさについては、色、香り、酸味、渋味及び甘みの 5 項目を「好ましい、2 点」「やや好ましい、1 点」「どちらともいえない、0 点」「やや好ましくない、-1 点」「好ましくない、-2 点」の 5 段階で評価した。

(2) 「食品の匂い評価用語」を用いた匂い評価

菅原ら¹²⁾の方法に準じ、茶に含まれる匂いについて、44 種の「食品の匂い評価用語¹³⁾」から回答させた。

2-4 呈味成分分析

2-3 で供した試料の糖、有機酸及びタンニン含量を測定した。

(1) 全糖

フェノール硫酸法¹⁴⁾に準じ、浸出液 400 μ L に 5%(w/w)フェノール水溶液 400 μ L を加え、混合した。これに濃硫酸 2 mL を加え、かくはんした。かくはん後は、30 分間静置させ、490 nm の吸光度を測定した。標準溶液にはグルコースを用い、作成した検量線により全糖含量を求めた。

(2) 有機酸

Shim-pack SCR-102H カラム (8 mm i.d.×300 mmL) ×2 本直列、移動相: 5 mM p-トルエンスルホン酸水溶液、緩衝液: 5 mM p-トルエンスルホン酸 + 100 μ M EDTA, 20 mM Bis-tris 水溶液、流速: 0.8 mL/min, カラム温度: 40°C, 検出器: 電気伝導度検出器の条件で行った。

(3) タンニン

酒石酸鉄吸光光度法¹⁵⁾に準じ、浸出液 1 mL に酒石酸鉄試薬 1 mL を加え、1/15 M リン酸緩衝液で 5 mL に定容した。蒸留水 1 mL を用いた試薬ブラン

クを対照とし、540 nm の吸光度を測定した。標準溶液には、没食子酸エチルを用い、作成した検量線によりタンニン含量を求めた。

2-5 香気成分分析

宮田ら¹⁶⁾の方法を一部改変して行った。すなわち、ガラス製のバイアル瓶 (15mL, SUPELCO) に茶葉を 0.2 g 入れ、95°C の蒸留水を 2 mL, 30%NaCl 水溶液を 15 μ L, 内部標準として 0.01% cyclohexanol 水溶液を 50 μ L 加えた。その後、Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (膜厚: 50/30 μ m, SUPELCO) を吸着剤とした固相マイクロ抽出 (SPME) ファイバーをバイアル内に挿入し、ヘッドスペースの揮発成分を 95°C で 20 分間捕集し、吸着した成分を直ちにガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-2010, GCMS-QP2010 Plus, 島津製作所(株)) に導入して測定を行った。分析条件を表 1 に示す。揮発性成分の推定は NIST マススペクトルデータベースによった。

表 1 揮発性成分の GC MS 分析条件

| | |
|------------|--------------------------------------|
| 分析装置 | GC-2010, GCMS-QP2010 Plus, 島津製作所(株) |
| カラム | DB-WAX 0.25 mm×30 m, df=0.25 |
| カラム温度 | 70°C (5min) - 4°C/min - 230°C (5min) |
| 注入口温度 | 250°C |
| インターフェース温度 | 230°C |
| キャリアーガス | ヘリウム |
| イオン化電圧 | EI 70 eV |

3 結果および考察

3-1 官能評価

(1) 飲みやすさと好ましさ

ブルーベリー葉を用いた発酵茶の飲みやすさについて官能評価した結果を図 1 に示す。飲みやすさについては発酵茶で 71%, 不発酵茶で 7%が「飲みやすい、1 点」と回答した。一方、「飲みにくい、

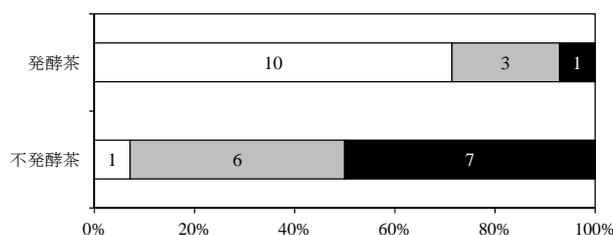


図 1 飲みやすさの官能評価結果

□, 飲みやすい; ■, どちらでもない; ■, 飲みにくい

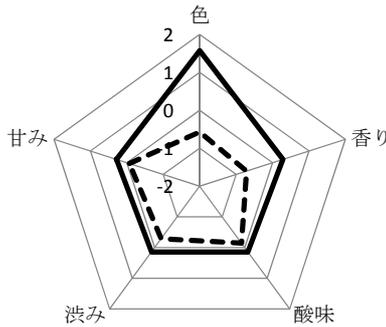


図2 好ましさの官能評価結果

—, 発酵茶; …, 不発酵茶

−1点」と回答した者は、発酵茶7%であり、不発酵茶の50%に比べ低かった。

次に、色、香り、酸味、渋味及び甘みの5項目の好ましさの評価した結果を図2に示す。発酵茶の各項目の得点は順に1.57, 0.29, 0.14, 0.14, 0.29であった。一方、不発酵茶は−0.57, −0.71, −0.14, −0.29, −0.07であった。発酵茶の色の得点は、「好ましい、2点」と「やや好ましい、1点」の間にあり、その他の香り、酸味、渋み、甘みの4項目の得点は、「やや好ましい、1点」と「どちらともいえない、0点」の間にあった。一方、不発酵茶の得点は、5項目全てにおいて、「どちらともいえない、0点」と「やや好ましくない、−1点」の間にあった。これまでに春葉を用いて不発酵茶を試作した際、茶としての評価が低かったが、今回の官能評価結果でもマイナスの評価となった。同じ春葉を用いて酸化発酵させた発酵茶は、不発酵茶と比較して5項目全てで評価が高まり、飲みやすくなったものと推察された。

(2) 「食品の匂い評価用語」を用いた匂い評価

「食品の匂い評価用語」を用いて茶浸出液の匂い評価を行った結果を図3に示す。発酵茶に含まれる匂いとして複数回答が得られた用語は、選択頻度の高い順に、「すっぱい」「芳香性のある」「穏やかな」「暖かい」「深みのある」「重い」「さわやかな」「焦げた匂い」「果実様の」「青臭い」の10種類であった。一方、不発酵茶に含まれる匂いとして複数回答が得られたのは、選択頻度の高い順に、「すっぱい」「青臭い」「特徴のない」「ツンツンした」「湿っぽい」の5種類であった。発酵茶及び

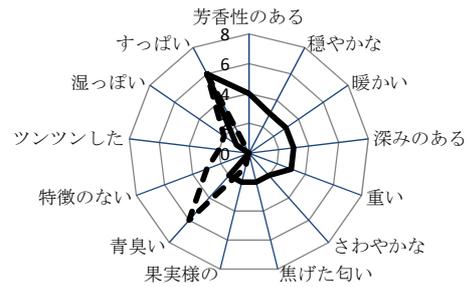


図3 におい評価用語を用いた香りの官能評価結果

—, 発酵茶; …, 不発酵茶. チャート軸は、回答数を示す。

不発酵茶の両者で選択された用語は、「すっぱい」「青臭い」であった。これらの匂いは、ブルーベリー一葉の酸化発酵の有無にかかわらず存在するものと推察された。発酵茶のみで選択された用語としては、「芳香性のある」「穏やかな」「暖かい」「深みのある」「重い」「さわやかな」「焦げた匂い」「果実様の」であり、酸化発酵処理により、このような用語で表現される香気成分が新たに生成しているものと推察された。

3-2 呈味成分分析

茶浸出液の呈味成分分析を行った結果を表2に示す。甘みを評価するための全糖含量は、不発酵茶と比較して発酵茶で高く、酸味を評価するための有機酸含量についても、発酵茶で高かった。また、渋味を評価するためのタンニン含量は、不発酵茶と比較して発酵茶で低かった。甘みと酸味にかかる官能評価と成分分析による結果の関係については、明確に見出せなかった。一方で、渋味については、発酵茶でタンニン含量が低かったことから、収斂味が軽減され、飲みやすさが向上したと推察された。

3-3 香気成分分析

茶浸出液の香気成分クロマトグラムを図4に示す。

表2 呈味成分分析結果

| 成分 | 発酵茶 | 不発酵茶 |
|--------------------------------|-------------|------------|
| タンニン (mg-没食子酸エチル相当量/150 mL) | 30.5 ± 0.6 | 39.3 ± 1.5 |
| 全糖 (mg-glucose相当量/150 mL) | 70.1 ± 2.0 | 62.7 ± 1.9 |
| 有機酸 (mg/150 mL) | 113.2 ± 0.5 | 90.5 ± 1.6 |
| pH | 3.2 | 3.2 |

平均値±標準偏差 (n=4)

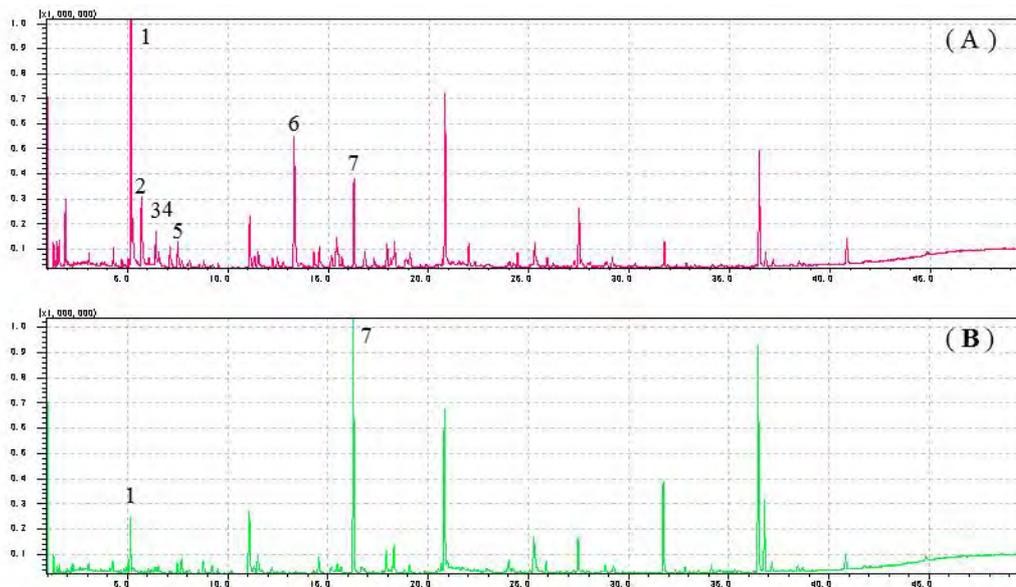


図4 各種茶の香り成分のトータルイオンクロマトグラム

(A), 発酵茶 ; (B), 不発酵茶

1, d-Limonene; 2, trans-2-Hexenal; 3, γ -Terpinene; 4, β -Ocimene; 5, Terpinolene; 6, Furfural; 7, Linalool

発酵茶と不発酵茶のクロマトグラムを比較し、発酵茶での成分強度の高い香り成分を調べたところ、d-limoneneなどの成分強度が高かった。d-limoneneを含むテルペン化合物は、柑橘の精油に比較的多く含まれる¹⁷⁾。発酵茶にもd-limoneneなどのテルペン化合物が認められたことから、発酵茶の製造過程において、これらの成分が生成され、茶浸出液にもその香りが付与されたものと推察された。一般的に紅茶 (*Camellia sinensis*) では、製造過程において、花様の香りの特徴とする linalool oxide 類, linalool, benzaldehyde, benzylalcohol, geraniol, phenylethyl alcohol, β -ionone などの香り成分が生成される⁹⁾と報告されている。今回のブルーベリー葉を用いた酸化発酵処理では、テルペン化合物が生成されていることから、紅茶 (*Camellia sinensis*) とは香り成分は異なり、生成機序も異なっているものと考えられた。今後、香り成分の消長や生成機構の解明が必要である。

4 まとめ

ブルーベリーの春葉を酸化発酵させ、試作した発酵茶の特性評価を実施したところ、発酵茶は、不発酵茶に比べ、色、香り、酸味、渋み及び甘みの全て

の項目において評価が高まり、飲みやすさが向上した。

今後は、発酵茶の加工工程中の香り成分の消長を検討し、香り成分生成を制御できる製造方法を確立していく。

5 参考文献

- 1) Nagao, K., Higa, K., Shirouchi, B., Nomura, S., Inoue, N., Inafuku, M., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **72**, 1619-1622 (2008).
- 2) Inoue, N., Nagao, K., Nomura, S., Shirouchi, B., Inafuku, M., Hirabaru, H., Nakahara, N., Nishizono, S., Tanaka, T., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **75**, 2304-2308 (2011).
- 3) Yuji, K., Sakaida, H., Kai, T., Fukuda, N., Yuki-zaki, C., Sakai, M., Tsubouchi, H., and Kataoka, H., *J. Oleo Sci.* **62**, 89-96 (2013).
- 4) Sakaida, H., Nagao, K., Higa, K., Shirouchi, B., Inoue, N., Hidaka, F., Kai, T., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **71**, 2335-2337 (2007).

- 5) 松浦靖, 金子真緒, 平原秀秋, 日高史絵, 境田博至, 柚木崎千鶴子, 窄野昌信, 日本食品科学工学会誌, **60**, 689-694 (2013).
- 6) 松山勇介, 早瀬川倫太郎, 濱田健作, 甲斐孝憲, 亀長浩蔵, 松浦靖, 柚木崎千鶴子, 西山和夫, 山崎正夫, 日本農芸化学会大会講演要旨集, 岡山 (2015).
- 7) 山崎楓, 河村由樹, 長友宏賢, 菅本和寛, 甲斐孝憲, 亀長浩蔵, 竹下正彦, 菊池幸治, 松浦靖, 柚木崎千鶴子, 江藤敏治, 西山和夫, 山崎正夫, , 日本農芸化学会大会講演要旨集, 岡山 (2015).
- 8) 村松敬一郎: 茶の科学, 朝倉書店, 52-61 (1991).
- 9) Kobayashi, A, Uchida, A and Kawashima, Y, *Agric. Biol. Chem.*, **30**, 1102-1105 (1966).
- 10) 土屋京子, 東京家政大学博物館紀要, **16**, 69-74 (2011).
- 11) 坂本恵, 荒川義人, 三好孝二, 金澤康子, 森谷梨, 日本食品科学工学会誌, **59**, 456-464 (2012).
- 12) 菅原悦子, 保坂由貴子, 日本家政学会誌, **60**, 453-459 (2009).
- 13) 下田満哉, 佐々木仁, 土肥由長, 亀田弥, 箴島豊, 日本食品科学工学会誌, **36**, 26-33 (1989).
- 14) 菅原悦子, 保坂由貴子, 日本家政学会誌, **60**, 453-459 (2009).
- 15) 岩浅潔, 鳥井秀一, 茶業報告書, **19**, 104-108 (1962).
- 16) 宮田裕次, 田中隆, 野田政之, 玉屋圭, 松井利郎, 西園祥子, 田丸静香, 田中一成, 日本食品科学工学会誌, **57**, 171-174 (2010).
- 17) 坂本宏司, 食品と容器, **54**, 409-415 (2013).

加工用米を用いた焼酎試験醸造

山本 英樹*1・水谷 政美*1・山田 和史*2・祝園 秀樹*1・高山 清子*1

Tests of *Shochu* Brewing Using Rice for Food Processing.

Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA,
Hideki IWAIZONO, Kiyoko TAKAYAMA,

新しい加工用米み系 358 の焼酎麹原料としての醸造適性を評価するため、米の吸水試験、芋焼酎の試験醸造、成分分析および官能評価を行った。み系 358 の吸水率曲線は、焼酎麹用原料として多く用いられている国内産特定米穀に類似していた。この面から、み系 358 は有望であると推測された。み系 358 の製麹は対照と同様に順当であり、麹のハゼ廻りおよびハゼ込みともに問題なかった。芋焼酎もろみの発酵は良好で、熟成二次もろみのアルコール分は対照と同等であり、芋焼酎の成分についてみ系 358 製は対照と比較して大きな差は認められなかった。官能評価においてみ系 358 製芋焼酎は「原料特性がある」、「甘味がある」等の特徴が見られ、対照と同様に良好な評価であった。

以上の結果より、新しい加工用米み系 358 は焼酎麹用米として醸造適性を有する可能性を確認できた。今後の実用化の検討については、スケールの大きな工場規模試験醸造において焼酎麹用米としての醸造適性評価を行うことが必要である。

キーワード：加工用米，麹，芋焼酎

1 はじめに

近年の食品の不正規流通事案の発生や放射線事故等により、消費者の食の「安全・安心」や「地産地消」の意識がますます高まってきた。このような背景から、本県の食品加工業界においても、安全・安心でブランド力が強く消費者への訴求力の高い加工食品を流通、販売することにしのぎを削っており、本県産原料の利用への期待も高まっている。

焼酎業界においては、近年出荷量が大きく伸びた芋焼酎に使用する麹用原料米の不足や価格高騰のために、本県産の加工用米への関心が高まっている。麹は焼酎の酒質および生産性を決定づける大きな因子であり、その基となる原料米の選定は重要である。焼酎産業は本県において重要な産業のひとつであり、麹原料用米の需要が非常に高い。このような状況の中、本県において加工用米の需要に対応していくために、県関係機関、焼酎メーカー、米生産者および

団体等が新しい加工用米の実用化への取り組みを行っている。現在、普通期の収量の高い新しい加工用米み系 358 を焼酎麹用米として導入することを試みている。

この取り組みの一環として、加工用米み系 358 について、麹用米としての醸造適性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 供試米

県産加工用米のみ系 358 は、県内で栽培されたものを用いた。対照としてタイ米、国内産特定米穀、まいひかり、夏の笑みを使用した。

2-2 供試米の浸漬吸水率

各供試米の重量 (A) を測定し、約 1 mm 網目の合繊袋に入れて一定時間 (0, 10, 20, 30, 60, 90, 120 分) 浸漬し、その後直ちに脱水機で 5 分間脱水した。脱水後の供試米の重量 (B) を測定し、次式により浸漬吸水率¹⁾を求めた。

*1 応用微生物部

*2 応用微生物部 (現 食品開発部)

$$\text{浸漬吸水率 (\%)} = (B-A) / A \times 100$$

2-3 供試米を用いた芋焼酎試験醸造

製麴は精白米各 1.5 kg を用いた。種麴として河内白麴菌 (*Aspergillus kawachii*) を使用し、通常の方法により行った。一次もろみでは、平成宮崎酵母 (MF062) を使用した。MYGP 合成培地を用いて 28℃ で 48 時間静置培養して得られた酵母培養液 3 mL と汲水 600 mL を、払い出し原料 500 g 分に相当する米麴に加えて 5 日間発酵させた。さらに、主原料の芋 2.5 kg を蒸して汲水 1,350 mL とともに一次もろみに加えて二次もろみとし、8 日間発酵させた。熟成二次もろみを常圧蒸留して芋焼酎を得た。

2-4 芋焼酎の成分分析

芋焼酎 25% (v/v) の pH, 酸度, 紫外部吸収, アルコール分の分析は, 国税庁所定分析法²⁾に従った。芋焼酎熟成二次もろみのアルコール分は, もろみを 3,000 rpm で遠心分離した上清について, HEWLETT PACKARD 製 6890 SERIES II ガスクロマトグラフ (J&W DB-WAX; I.D. 0.53 mm × 30 m, Film 1 μm, 50→170℃ (4℃/min), FID 検出器) を用いて測定した。芋焼酎の一般香気成分の分析はガスクロマトグラフ (GC: 島津製作所製 GC2010 Plus) を用いてヘッドスペース法にて, モノテルペンアルコールおよびβ-ダマセノンについてはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS: 島津製作所製 GCMS-QP2010 Plus) を用いて行った。焼酎のモノテルペンアルコールおよびβ-ダマセノン測定試料の調製は, ヘッドスペース固相マイクロ抽出 (Solid Phase Micro Extraction: SPME) 法³⁻⁶⁾で行った。アルコール分 25% (v/v) の焼酎 5 mL および内部標準溶液 (1-ペンタノール 250 mg/L) 0.1 mL を 20 mL 容ガラスバイアルに入れて密栓し, 島津製作所製 AOC-5000 オートインジェクターを用いて 40℃, 500 rpm で攪拌しながら 5 分加温した後, SPME ファイバー (SUPELCO 85 μm ポリアクリレート) を露出して 30 分間攪拌しながら抽出を行った。脱離は SPME ファイバーを GC-MS 装置の注入口内で 5 分間露出して行った。

2-5 芋焼酎の官能評価

供試米を用いて製造した芋焼酎 25% (v/v) について焼酎官能評価経験者 5 名をパネリストとして 5

点法 (1: 秀, 2: 優, 3: 良, 4: 可, 5: 不可) により官能評価を行い, 酒質を評価した。

3 結果および考察

3-1 供試米の浸漬吸水率

図 1 に供試米の浸漬吸水率の経時変化を示した。タイ米は最も吸水速度が遅く, 吸水率が低かった。次に, まいひかりの順であった。夏の笑みが最も吸水速度が速く, 吸水率が高かった。国内産特定米穀の吸水速度および吸水率は, まいひかりよりも高く, 夏の笑みよりも低かった。み系 358 の吸水パターンは国内産特定米穀に類似していた。国内産特定米穀は焼酎麴用原料として多く用いられ醸造適性が高いことが分かっている。この面から, み系 358 は有望であると推測された。

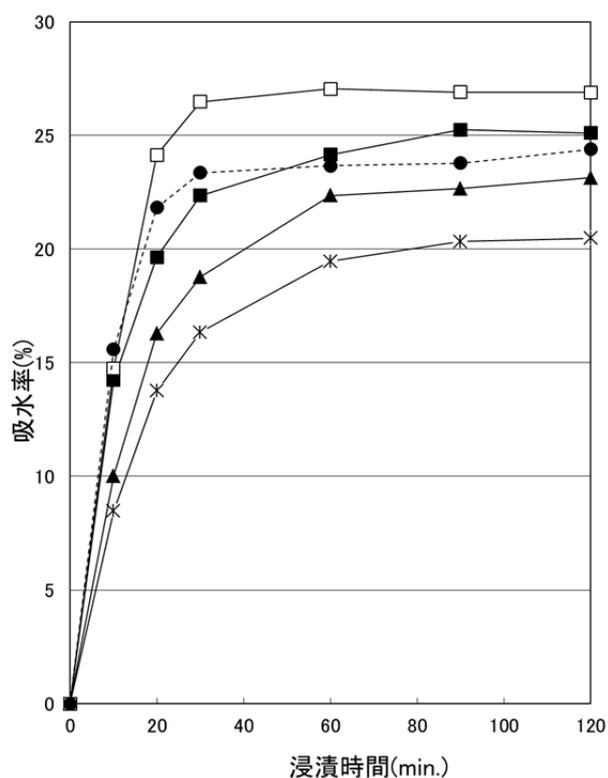


図 1 供試米の浸漬吸水率と浸漬時間の関係

—x—タイ米, —■—国内産特定米穀, —▲—まいひかり,
—□—夏の笑み, …●…み系 358

3-2 供試米を用いた芋焼酎試験醸造

表 1 に供試米の払い出し重量を 100% として製麴時の重量割合変化を示した。水切り後重量は表 1 の吸水率曲線における傾向と同様で, 米の吸水特性が反映されていた。蒸し後重量および出麴重量につい

ては製麴状況による影響が表れたものと推測されるが、み系 358 の重量変化は製麴における通常値で良好であった。

表 1 製麴に関する米および麴の重量割合

| | 水切り後重量 (%) | 蒸し後重量 (%) | 出麴重量 (%) |
|---------|---------------|--------------|-------------|
| タイ米 | 124 | 128 | 115 |
| 国内産特定米穀 | 130 | 135 | 107 |
| まいひかり | 127 | 133 | 109 |
| 夏の笑み | 133 | 138 | 122 |
| み系 358 | 128 | 131 | 118 |

注) 払い出し重量を 100 とした。

図 2 に供試米の麴の電子顕微鏡写真を示した。タイ米だけが、ハゼ廻りは良好であったもののハゼ込みがやや少なかった。これは、本試験では条件をそろえるために他の供試米同様一度蒸しのみを行ったので、給水量が適量でなかったことが原因であると考えられた。み系 358 およびその他の供試米についてはハゼ廻りおよびハゼ込みは良好であった。

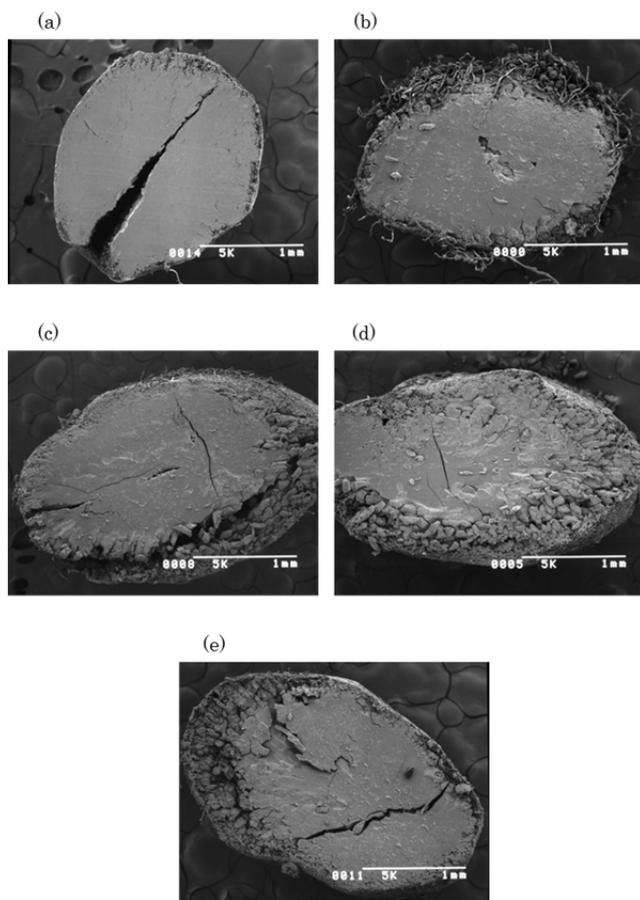


図 2 供試米の麴の電子顕微鏡写真

(a)タイ米, (b)国内産特定米穀, (c)まいひかり,
(d)夏の笑み, (e)み系 358

表 2 に芋焼酎熟成二次もろみのアルコール分を示した。み系 358 のアルコール分は 14.8% であり、他の供試米と同等であった。このことより、み系 358 を用いた場合、焼酎の一次および二次もろみの発酵は良好であることが分かった。

表 2 芋焼酎熟成二次もろみのアルコール分

| | もろみのアルコール分 (%) |
|---------|-------------------|
| タイ米 | 14.3 |
| 国内産特定米穀 | 14.1 |
| まいひかり | 14.4 |
| 夏の笑み | 14.8 |
| み系 358 | 14.8 |

3-3 芋焼酎の成分分析

表 3 に各供試米製の芋焼酎 25% (v/v) の一般成分の pH、焼酎酸度、紫外部吸収を示した。み系 358 製芋焼酎の pH は 4.5、焼酎酸度は 0.6 であり、対照と同等であった。このことより、み系 358 製芋焼酎の一次および二次もろみは雑菌汚染のない良好な発酵であったことが推察された。また、紫外部吸収は 45 であり対照と同等であったことから、み系 358 製芋焼酎の蒸留はもろみの成分が焦げることによって副生するフルフラール等の成分含量が対照と同程度であることが分かった。よって、熟成二次もろみの性状について問題ないことが分かった。

表 3 芋焼酎 25% (v/v) の一般成分

| | pH | 焼酎酸度 | 紫外部吸収 |
|----------|-----|------|-------|
| タイ米製 | 4.6 | 0.5 | 49 |
| 国内産特定米穀製 | 4.5 | 0.6 | 54 |
| まいひかり製 | 4.5 | 0.6 | 40 |
| 夏の笑み製 | 4.7 | 0.5 | 50 |
| み系 358 製 | 4.5 | 0.6 | 45 |

表 4 に芋焼酎 25% (v/v) の香気成分濃度および高級アルコール比を示した。

高級アルコールの n-プロピルアルコール, i-ブチルアルコール, i-アミルアルコールは, 酒類の香味におけるボディ感をなす重要な成分であり, 多すぎると刺激が強くて口当たりが悪く, 少なすぎると香味に厚みがなくなり, その組成も酒質に影響を与える⁷⁾. み系 358 製芋焼酎の高級アルコール濃度および組成比は対照と比較して大きな差は認められなかった. バラ様香のβ-フェネチルアルコールについてはみ系 358 製がやや対照に比較して多かった.

吟醸香の成分でありバナナ様香の酢酸 i-アミル, リンゴ様香のカプロン酸エチル, 果実様香のカプリル酸エチル等のエチルエステル類濃度についても同等であった.

表 5 に芋焼酎の特徴香であるモノテルペンアルコールおよびβ-ダマセノン濃度について示した. 生のサツマイモに含まれるモノテルペン配糖体はもろみ中で麴由来のβ-グルコシダーゼにより加水分解されてゲラニオールおよびネロールが遊離し,

その一部が酵母によりシトロネロールに変換され, また, 蒸留工程の熱と酸によりリナロールおよびα-テルピネオールに変換される. また, β-ダマセノンは甘藷の種類に関わらず普遍的に存在する芋焼酎の特異成分で, 重く温かみのある芋焼酎独特の甘い香りを強く感じ, 良好な評価が得られる成分であり, 焼酎での閾値は, 5 μg/L と低い⁸⁾. これらの成分濃度についても, 大きな差は認められなかった.

以上より, み系 358 製芋焼酎の香気成分濃度は対照を用いたものと差は認められないことが分かった.

3-4 芋焼酎の官能評価

供試米製芋焼酎 25% (v/v) の官能評価を行った結果, 表 6 に示すようにみ系 358 製芋焼酎の平均点は 2.6 で対照と比較しても問題なく, 「原料特性」, 「甘味」等の良好なコメントが得られ, 高い評価であった.

表 4 芋焼酎 25% (v/v) の香気成分濃度および高級アルコール比

| | (mg/L) | | | | |
|--------------|--------|--------------|--------|-------|----------|
| | タイ米製 | 国内産 特定米穀製 | まいひかり製 | 夏の笑み製 | み系 358 製 |
| 酢酸エチル | 94 | 79 | 67 | 77 | 77 |
| n-プロピルアルコール | 168 | 155 | 124 | 125 | 138 |
| i-ブチルアルコール | 339 | 271 | 254 | 297 | 318 |
| 酢酸 i-アミル | 5.4 | 3.5 | 3.2 | 5.1 | 4.4 |
| i-アミルアルコール | 663 | 525 | 540 | 665 | 638 |
| カプロン酸エチル | 0.11 | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.12 |
| カプリル酸エチル | 0.34 | 0.40 | 0.37 | 0.42 | 0.44 |
| 酢酸 β-フェネチル | 1.7 | 1.5 | 1.8 | 1.9 | 1.8 |
| β-フェネチルアルコール | 64 | 58 | 57 | 72 | 72 |
| A/P | 3.9 | 3.4 | 4.4 | 5.3 | 4.6 |
| A/B | 2.0 | 1.9 | 2.1 | 2.2 | 2.0 |
| B/P | 2.0 | 1.8 | 2.1 | 2.4 | 2.3 |
| A/(P+B) | 1.3 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.4 |

注) P: n-プロピルアルコール, B: i-ブチルアルコール, A: i-アミルアルコール

表 5 芋焼酎 25% (v/v) のモノテルペンアルコールおよび β-ダマセノン濃度

| | (mg/L) | | | | |
|-----------|--------|--------------|--------|-------|----------|
| | タイ米製 | 国内産 特定米穀製 | まいひかり製 | 夏の笑み製 | み系 358 製 |
| リナロール | 13 | 15 | 15 | 15 | 14 |
| α-テルピネオール | 21 | 26 | 19 | 19 | 20 |
| シトロネロール | 44 | 34 | 31 | 40 | 42 |
| ネロール | 15 | 18 | 18 | 16 | 15 |
| ゲラニオール | 15 | 21 | 24 | 23 | 21 |
| β-ダマセノン | 5 | 8 | 8 | 11 | 8 |

表 6 芋焼酎 25% (v/v) の官能評価

※ 5 点法 (1 : 秀, 2 : 優, 3 : 良, 4 : 可, 5 : 不可)

| 製品 | 平均 | コメント |
|----------|-----|---|
| タイ米製 | 2.6 | 原料特性(4), 甘味(2), 芳香, 旨味, まるみ 渋味(2), 辛味(2), 雑味, ムレ臭, 酸臭 |
| 国内産特定米穀製 | 3.0 | 原料特性(3), 甘味(2), 芳香, まるみ, フルーティ, 香ばしい 辛味(2), 渋味, ムレ臭, ガス臭 |
| まいひかり製 | 2.2 | 原料特性(3), 甘味(3), 芳香, まるみ, エステル香 辛味(3), 渋味, ろ過ぐせ |
| 夏の笑み製 | 2.8 | 原料特性(4), 甘味(2), 芳香, まるみ 渋味(2), 辛味, 香り低い, やや重い香り |
| み系 358 製 | 2.6 | 原料特性(4), 甘味(3), 芳香, まるみ, なめらか 渋味(2), 辛味(2), コゲ臭, 酸臭 |

※ 5 名の焼酎官能評価経験者で検査を行った。

4 まとめ

加工用米み系 358 の焼酎麴原料としての醸造適性を評価するために、米の吸水試験、芋焼酎の試験醸造、成分分析及び官能評価を行った。

- (1) み系 358 の吸水率曲線は、焼酎麴用原料として用いられている国内産特定米穀に類似していた。
- (2) み系 358 の製麴は対照と同様に順当であり、麴のハゼ廻りおよびハゼ込みともに問題なかった。

(3) み系 358 を用いた芋焼酎もろみの発酵は良好であり、熟成二次もろみのアルコール分は対照と同等であった。

(4) 芋焼酎の一般成分、主要な香气成分、特徴香成分について、み系 358 製芋焼酎は対照と比較して大きな差は見られなかった。

(5) 官能評価においてみ系 358 製芋焼酎は「原料特性がある」、「甘味がある」等の特徴が見られ、対照と同様に良好な評価であった。

以上の結果より、新しい加工用米み系 358 は焼酎麴用米として醸造適性を有する可能性を確認できた。今後の実用化の検討については、スケールの大きな工場規模試験醸造において焼酎麴用米としての醸造適性評価を行うことが必要である。

5 参考文献

- 1) 日本酒造組合中央会: 製造管理実習テキスト 製造管理実習(I), 9-10, (1994)
- 2) 注解編集委員会編: 第四回改正国税庁所定分析法 注解(公益財団法人日本醸造協会, 東京), 34-49 (2000)
- 3) 宇都宮仁: 醸協, **94-3**, 252-257 (1999)
- 4) 宇都宮仁, 木田信, 牧則光, 磯谷敦子, 岩田博, 西谷尚道: 醸協, **101-6**, 446-457 (2006)
- 5) 福田央, 小林健, 坂本和俊, 水谷治, 金井宗良, 平松順一: 酒類総合研究所報告, **183**, 16-25 (2011)
- 6) 下田満哉: ぶんせき, No.2, 75-79 (2002)
- 7) 福重智行: 醸協, **93-1**, 37-41 (1998)
- 8) 神渡 巧, 瀬戸口眞治, 上田次郎, 瀬戸口智子, 緒方新一郎: 醸協, **101-6**, 437-445 (2006)

麹菌を利用したヒドロキシ桂皮酸生成に関する研究

祝園 秀樹*¹・水谷 政美*¹・山田 和史*²・山本 英樹*¹・高山 清子*¹

Study on Hydroxy Cinnamic Acid Production by *Aspergillus* Species

Hideki IWAIZONO, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA, Hideki YAMAMOTO
and Kiyoko TAKAYAMA

市販されている種麹菌 15 種類を利用し麦麹を製造し、結合型と遊離型のヒドロキシ桂皮酸の生成量について評価した。その結果、麹原料中のヒドロキシ桂皮酸は、ほとんどが結合型であることが確認された。また、種麹菌の違いによって、遊離型ヒドロキシ桂皮酸の生成量が異なり、白麹菌 (*Asp. kawachii*) や黒麹菌 (*Asp. luchuensis*) よりも黄麹菌 (*Asp. oryzae* or *Asp. sojae*) の方が生成しやすい傾向があることが分かった。さらに、原料処理及び製麹過程でのヒドロキシ桂皮酸含量について評価したところ、遊離型のヒドロキシ桂皮酸は、製麹中期に含量が多くなることを見いだした。また、ヒドロキシ桂皮酸総量は、製麹過程で徐々に減少しており、分解あるいは他の物質に変化していくことが考えられた。

キーワード：麹菌、カフェ酸、フェルラ酸

1 はじめに

ヒドロキシ桂皮酸は、桂皮酸のヒドロキシ誘導体のことを指し、フェノール性の水酸基によってフリーラジカルに水素を供与することで抗酸化活性を示す。ヒドロキシ桂皮酸は、広く植物体内に存在しており、麹の原料となる米、大麦等の穀類にも含まれている¹⁾。ヒドロキシ桂皮酸のカフェ酸やフェルラ酸等は、植物細胞壁を構成するアラビノキシランなどの高分子にエステル結合して存在していることが明らかにされている(結合型)。結合型を多く含む食品を摂取すると一部は腸内で加水分解を受けて遊離型のカフェ酸やフェルラ酸が生成する²⁾が、麹の酵素等により前もって遊離させることで体内への吸収が良くなると考えられ、食品への応用が期待できる。本研究では、抗酸化活性以外にもさまざまな機能性を持つことが知られている、カフェ酸 ($C_9H_8O_4$)、p-クマル酸 ($C_9H_8O_3$) およびフェルラ酸 ($C_{10}H_{10}O_4$) の 3 化合物について製麹過程におけるヒドロキシ桂皮酸含量を評価し、麹中の遊離型ヒドロキシ桂皮酸の消長について調べたので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 原料

麹の原料は、市販の原麦および精麦度 65~90 の 6 種類の大麦および精白米を使用した。

2-2 供試種麹

市販されている焼酎用の種麹菌 5 種(白麹 3 種、黒麹 2 種)、清酒及び味噌用黄麹 9 種、醤油用黄麹 1 種の計 15 種を使用した。

2-3 麦麹の培養方法

蒸麦を冷却後、各 20 g をプラスチックシャーレに入れ、種麹 0.01 g を接種し、恒温恒湿機内で製麹した。18 時間目に手入れを行い、25 時間目に 2 手目を行った。品温経過は、30°C, 18 h, 33°C, 4 h, 35°C, 20 h とし、その間湿度は 97~98% で一定とした。

2-4 抽出方法

結合型のヒドロキシ桂皮酸は、ミルで粉碎した試料 1 g に 1 N NaOH 5 mL を添加し、60°C で 90 min 加水分解し、すべてのヒドロキシ桂皮酸を遊離させた。得られた抽出液を 6 N HCl で pH 3 以下に調製し、蒸留水で 10 mL に定容したものを抽出液とした。

*1 応用微生物部

*2 応用微生物部 (現 食品開発部)

遊離型のヒドロキシ桂皮酸は、ミルで粉碎した試料 1 g に 80%メタノール 5 mL を加え 1 min 振とうさせたものを抽出液とした。

2-5 液体クロマトグラフ分析

抽出液を遠心分離し、上清を 0.45 μm フィルターでろ過後、高速液体クロマトグラフ分析（日本分光㈱, LC-2000 Plus）に供した。カラムは、5C18-MS-II（ナカライテスク製 φ4.6 mm×150 mm）を用い、移動相は、アセトニトリル：50 mM 酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液（pH4.0）=20：80 を使用した。流速を 1 mL/min、カラム温度を 40 °C、検出波長を 320 nm とした。

2-6 抗酸化活性測定（DPPHラジカル消去活性）

試料 1 g に 80%メタノール 5 mL を加え 1 min 振とうさせた後、上清を 0.45 μm フィルターでろ過し抽出液とした。DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）溶液の 520 nm における吸光度を 96 穴マイクロプレート法（マイクロプレートリーダー, BioTek 社, Synergy MX）にて測定した。DPPH ラジカル消去活性は、粉末試料乾物 1 g 当たりの Trolox 相当量として表示した。

3 結果および考察

3-1 原料中のヒドロキシ桂皮酸含量

麴の原料とした大麦（原麦～精麦度 65）と市販精白米について、ヒドロキシ桂皮酸の含量を測定した（図 1）。

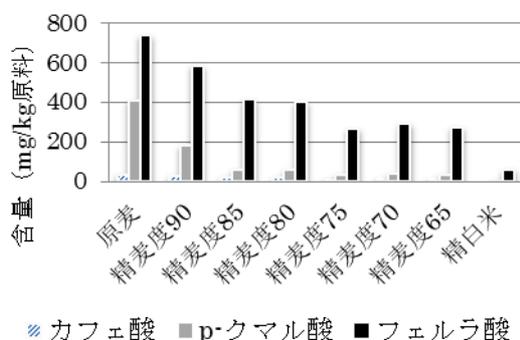


図 1. 原料中のヒドロキシ桂皮酸含量

各物質ともに精麦度が高くなるにつれ、含量が減少する傾向がみられた。3 物質の中ではフェルラ酸の含量が最も多く、精麦度 75～65 では、含

量の違いはあまり見られなかった。また、p-クマル酸は、原麦と精麦度 90 で比較的的含量が多く、精麦度 85～65 では、含量が少なく違いはあまり見られなかった。これは、フェルラ酸に比べ、その多くが外皮に多く存在しているためと考えられた。一方、カフェ酸は、どの試験区でも含量が少なかった。

原麦中の遊離型のヒドロキシ桂皮酸は、3 物質とも 3 mg/kg 以下であったことから、ほとんどが高分子などの物質と結合した状態で存在していることを確認した³⁾。

3-2 各種麴菌を用いた麦麴の遊離型ヒドロキシ桂皮酸の生成

各種麴菌と精麦度 85 の大麦を原料として製麴したところ、原料中にはほとんど存在しない遊離型のヒドロキシ桂皮酸が生成していた（図 2）。また、麴菌の種類により生成量に違いがあり、黄麴菌は、白麴菌と黒麴菌に比べて生成量が多い傾向があることが分かった。遊離にはキシラナーゼやフェルロイルエステラーゼ等の酵素反応が重要である⁴⁾ことから、生成量の違いは酵素活性の違いによるものと推察された。

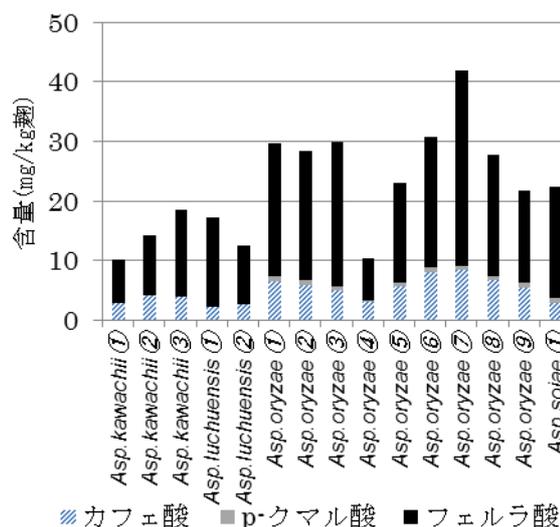


図 2. 各種麴菌の違いによる麴の遊離型ヒドロキシ桂皮酸の生成

3-3 製麴時のヒドロキシ桂皮酸及び抗酸化活性の経時変化

図 2 から菌株 *Asp.oryzae*⑦が、遊離型ヒドロキシ桂皮酸の生成能が高いことが分かったので、こ

の菌株を使用し、麴原料に精麦度 85 と 65 の大麦を用いたときの製麴中の結合型と遊離型の含量について調べた(表 1, 2)。原料中のヒドロキシ桂皮酸含量が多い精麦度 85 で製麴した方が遊離型を多く生成していた。ただし、遊離型 p-クマル酸の生成量はわずかであった。遊離型フェルラ酸は、製麴開始 24 時間後が最も高くなり、それ以降減少していた。一方、製麴中に生成した遊離型カフェ酸は、比較的安定に存在していた(7~10 mg/kg)。また、結合型のカフェ酸およびフェルラ酸は、蒸し後が最も多く、42 時間後には、含量は半分以下まで減少しており、製麴中に分解あるいは他の物質に変化していくと考えられた。

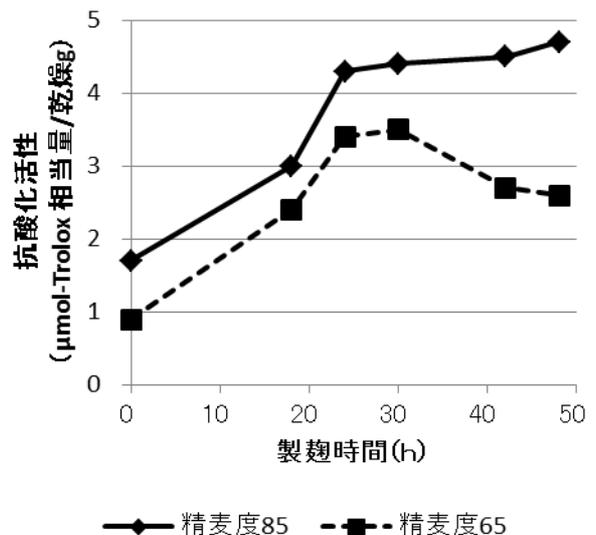


図 3. 製麴中の抗酸化活性の変化

表 1. 麦麴 (精麦度 85) 製麴中のヒドロキシ桂皮酸含量(mg/kg 麴)

| | カフェ酸 | | p-クマル酸 | | フェルラ酸 | |
|-------|------|-----|--------|-----|-------|-----|
| | 結合型 | 遊離型 | 結合型 | 遊離型 | 結合型 | 遊離型 |
| 蒸し後 | 23 | 0 | 62 | 0 | 493 | 1 |
| 18h 後 | 22 | 5 | 49 | 1 | 373 | 42 |
| 24h 後 | 18 | 8 | 57 | 2 | 304 | 64 |
| 30h 後 | 13 | 9 | 60 | 1 | 223 | 54 |
| 42h 後 | 13 | 7 | 66 | 1 | 236 | 32 |
| 48h 後 | 12 | 10 | 62 | 1 | 206 | 24 |

表 2. 麦麴 (精麦度 65) 製麴中のヒドロキシ桂皮酸含量(mg/kg 麴)

| | カフェ酸 | | p-クマル酸 | | フェルラ酸 | |
|-------|------|-----|--------|-----|-------|-----|
| | 結合型 | 遊離型 | 結合型 | 遊離型 | 結合型 | 遊離型 |
| 蒸し後 | 13 | 0 | 31 | 0 | 285 | 1 |
| 18h 後 | 11 | 5 | 27 | 2 | 216 | 26 |
| 24h 後 | 10 | 8 | 27 | 2 | 209 | 33 |
| 30h 後 | 10 | 8 | 31 | 1 | 167 | 31 |
| 42h 後 | 5 | 7 | 20 | 1 | 121 | 17 |
| 48h 後 | 5 | 7 | 14 | 1 | 108 | 16 |

製麴中の抗酸化活性は、蒸し後が最も低かった(図 3)。精麦度 65 の大麦で製麴した場合は、30 時間までは、時間の経過とともに抗酸化活性が高くなったが、それ以降減少した。一方、精麦度 85 の大麦で製麴した場合は、製麴時間の経過とともに

に活性が高くなる傾向が見られ、24 時間以降も抗酸化活性を維持していた。このことは、ヒドロキシ桂皮酸以外の抗酸化活性物質であるポリフェノールなどが製麴中に生成し、製麴後期の抗酸化活性に影響を強く及ぼしているものと考えられた。

4 まとめ

- ① 麴原料中には、遊離型のヒドロキシ桂皮酸はほとんど含まれていないことが確認できた。
- ② 遊離型ヒドロキシ桂皮酸は、製麴中に増加し、製麴開始 24 時間後に最も生成量が増加した。カフェ酸は、含量がほぼ一定であったが、フェルラ酸はそれ以降、半分以下まで減少することが分かった。
- ③ 結合型ヒドロキシ桂皮酸は、製麴 42 時間後には、製麴前の半分以下まで減少し、遊離型のヒドロキシ桂皮酸や他の物質に変化しているものと考えられた。

5 参考文献

- 1) 西澤千恵子, 太田剛雄, 江頭祐嘉合, 真田宏夫 : 日本食品科学工学会誌, **45**, 499-503(1998)
- 2) 中山勉 : FOOD RESEARCH **8**, 20-23(2008)
- 3) 松田茂樹, 工藤康文 : 日本食品保存科学会誌 **26**, 199-203(2000)
- 4) 樋口誠一, 高橋学, 山路明俊 : 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, (2008)

デンプン分解性乳酸菌 *Lactobacillus paracasei* HD3 を利用した乳酸発酵食品の開発*

高山 清子*¹・三浦 活也*²・永崎 収一*³・水谷 政美*¹

Development of Lactic Acid Fermented Food Using Amylolytic Lactic Acid Bacteria *Lactobacillus paracasei* HD3

Kiyoko TAKAYAMA, Katsuya MIURA, Syuichi NAGASAKI and Masami MIZUTANI

乳酸菌のデンプン利用について検討した。可溶性デンプンを単一炭素源とした培地を用いて乳酸生成量を比較した結果、*Lactobacillus paracasei* HD3（以下 *Lb.paracasei* HD3 と表記）の乳酸生成量は高く、デンプン分解・利用性乳酸菌として報告のある *Lb.amylovorus*, *Lb.plantarum* と同等の乳酸生成量を示した。サトイモペーストの乳酸発酵試験において *Lb.paracasei* HD3 はデンプンを利用し、乳酸を生成した。*Lb.paracasei* HD3 を用いたサトイモ乳酸発酵食品の試作品の官能評価は良好であり、成分分析の結果、通常のヨーグルトにはない食物繊維、 γ -アミノ酪酸（GABA）を含有していた。高齢者を対象とした摂食試験の結果、嗜好的にも満足できるものであることが判るとともに便通の改善や腸内細菌叢の改善がみられた。

キーワード：サトイモ，乳酸発酵，*Lactobacillus paracasei*，デンプン

1 はじめに

本県は千葉県と並ぶサトイモの産地であり、サトイモには主成分としてデンプンが 12%前後含まれている¹⁾。また、デンプンを利用できる乳酸菌として、*Lb. amylovorus*, *Lb. plantarum* が知られている²⁾。前報において、県内の発酵食品から分離した乳酸菌株からサトイモの乳酸発酵に適した乳酸菌 *Lb. paracasei* HD3 を選抜し、スターターの検討、生育温度試験結果について報告した³⁾。本報では、これまでにほとんど報告のない *Lb. paracasei* HD3 のデンプン利用、サトイモ乳酸発酵試作品の評価について報告する。

2 実験方法

2-1 生化学試験

県内の発酵食品から分離した乳酸菌 4 株 *Lb. paracasei* HD3, *Lb. plantarum* DM1, *Lb. brevis* DM3, *Pediococcus parvulus* LM2（以下 *Pd. parvulus* LM2 と表記）について定法⁴⁾に基づいて発酵形式、グルコースからのガス発生、グラム染色、カタラーゼ試験、スクロースからデキストラン形成、硝酸還元、運動性、アルギニンからアンモニア生成試験をおこなった。糖類発酵試験は Api キット（BIOMERIEUX 製）を用いた。

2-2 デンプン資化性試験

デンプン資化性乳酸菌の標準株である *Lb. amylovorus* JCM2010, 生化学試験に用いた乳酸菌 4 株を用いてデンプン資化性試験をおこなった。試験には、乳酸菌用 GYP 培地のグルコースを 0.5%可溶性デンプンに置換した培地を使用した。全体の 1%量の乳酸菌前培養液を摂取後、30℃で 72 時間静置培養し、培養後の有機酸を測定した。有機酸は、培養液を 20 倍希釈し 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過後、高速液体クロ

* 産学官共同研究推進事業、サトイモを用いた乳酸発酵食品の開発（第 2 報）

*1 応用微生物部

*2 アリマン乳業有限会社

*3 株式会社ヨフルトフィード

マトグラフ（（株）島津製作所製，Prominence有機酸分析システム）により測定した。

2-3 *Lb. paracasei*HD3 によるサトイモペーストの乳酸発酵

解凍した冷凍サトイモに 50%の水を加えペースト状にし，90℃で 10 分間加熱殺菌した。全体の 2.5%量の乳酸菌前培養液を集菌，洗浄後，菌体をサトイモペーストに接種した。発酵前，30℃にて 2，7，14 日間培養後の試料について pH，有機酸，糖，デンプン価を測定した。糖分析は，試料を 10 倍希釈し遠心分離した上清を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過後，高速液体クロマトグラフ（（株）日本分光製，LC-2000 Plus）により測定した。分析条件は，カラム：Asahipak NH2P-50 4E，移動相：75%アセトニトリル，流速：1.0 ml/min，検出器：示差屈折検出器とした。デンプン価は国税庁所定分析法⁵⁾に従い測定した。

2-4 試作品の成分分析

サトイモ乳酸発酵試作品の有機酸及び遊離アミノ酸は食品開発センターにて分析し，ポリフェノールについては（社）宮崎県ジェイエイ食品開発研究所に，その他の成分については，（株）シー・アール・シー食品環境衛生研究所に分析を依頼した。遊離アミノ酸は 0.02 mol/L 塩酸で 20 倍に希釈し，0.45 μm のメンブランフィルターでろ過後，高速アミノ酸分析計（日立製作所製，L-8900）を用いてニンヒドリン発色法により測定した。

2-5 試作品の官能評価

アリマン乳業(有)にてサトイモ 40%で製造したサトイモ乳酸発酵試作品を，20 代から 60 代の男

性 17 名，女性 7 名に，甘さ，濃さ，後味，食感，感想について試食による官能評価をおこなった。

2-6 摂取試験による腸内細菌叢解析

サトイモ乳酸発酵食品の摂取試験は，50 代から 90 代男女で試験区 8 名，対照区 2 名とし，試験区はサトイモ乳酸発酵食品 130 mL を 1 日 2 回（朝，夕）14 日間飲用した。対照区は試験期間中，乳酸菌の生菌を一切食しなかった。なお，10 名の食事内容は試験期間中同じであった。試験区及び対照区計 10 名の飲用前後の糞便をサンプリングし，

（株）テクノスルガ・ラボに T-RFLP 解析を依頼した。

3 結果および考察

3-1 生化学試験

乳酸菌の生化学試験結果を表 1，Api キットを用いた糖類資化性試験結果を表 2 に示した。*Lb. brevis* DM3 はヘテロ型乳酸発酵であり，ガスを発生したことから，*Lb. brevis* DM3 以外の菌株をサトイモの乳酸発酵に選抜した。糖類資化性試験の結果，*Lb. paracasei* HD3 および *Lb. plantarum* DM1 は，スターチ（デンプン）の判定が±であったため，さらに詳しくデンプン資化性試験を行った。

表 1 生化学試験結果

| | 発酵形式 | ガス発生 | グラム染色 | カタラーゼ試験 | デキストラン生成 | 硝酸還元性 | 運動性 | アンモニア生成 |
|--------------------------|------|------|-------|---------|----------|-------|-----|---------|
| <i>Lb. paracasei</i> HD3 | ホモ | — | + | — | — | — | — | — |
| <i>Lb. plantarum</i> DM1 | ホモ | — | + | — | — | — | — | — |
| <i>Lb. brevis</i> DM3 | ヘテロ | + | + | — | — | — | — | + |
| <i>Pd. parvulus</i> LM2 | ホモ | — | + | — | — | ± | — | + |

表 2 糖類資化性試験結果

| | アラビノース | リボース | キシロース | グルコン酸 | グルコース | フルクトース | ガラクトース | マンノース | ラムノース | セロビオース | ラクトース | マルトース | メリビオース | スクロース | ラフィノース | サリシン | トレハロース | メレジトール | マンニトール | ソルビトール | スターチ |
|--------------------------|--------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|--------|------|--------|--------|--------|--------|------|
| <i>Lb. paracasei</i> HD3 | ± | + | - | + | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + | ± | + | + | + | + | ± | ± |
| <i>Lb. plantarum</i> DM1 | + | + | ± | + | + | + | + | + | ± | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | ± |
| <i>Lb. brevis</i> DM3 | + | + | + | ± | + | + | ± | ± | - | - | - | + | ± | - | + | - | - | - | ± | - | - |
| <i>Pd. parvulus</i> LM2 | + | + | + | ± | + | + | + | + | + | + | ± | - | - | - | - | - | + | - | - | - | - |

3-2 デンプン資化性試験

デンプン資化性乳酸菌の標準株である *Lb. amylovorus* JCM2010, 発酵食品から分離した乳酸菌 4 株のデンプン資化性試験結果を表 3 に示した. 可溶性デンプンを単一炭素源とした培地において, *Lb. paracasei* HD3 の乳酸生成量は高く, デンプン分解・利用性乳酸菌として報告のある *Lb. amylovorus* JCM2010 や *Lb. plantarum* DM1 と同等の乳酸生成量を示した.

表 3 デンプン培地で培養後の有機酸濃度 (mg/L)

| | コハク酸 | 乳酸 | ギ酸 | 酢酸 |
|-------------------------------|------|------|-----|-----|
| <i>Lb. amylovorus</i> JCM2010 | 91 | 1008 | 0 | 574 |
| <i>Lb. paracasei</i> HD3 | 43 | 791 | 118 | 676 |
| <i>Lb. plantarum</i> DM1 | 84 | 623 | 88 | 794 |
| <i>Lb. brevis</i> DM3 | 46 | 148 | 0 | 624 |
| <i>Pd. parvulus</i> LM2 | 46 | 247 | 0 | 659 |

3-3 *Lb. paracasei* HD3 によるサトイモペーストの乳酸発酵

サトイモペーストを *Lb. paracasei* HD3 で乳酸発酵したときの糖, 有機酸, pH を表 4 に, デンプン価と乳酸濃度を図 1 に示した. サトイモペーストに含まれる糖類は 2 日後には全て消失し, 乳酸濃度が増加した. また, デンプン価と乳酸濃度を比較すると, デンプン価は 2 日後に大きく減少し, その後も減少した. 一方, 乳酸濃度はデンプン価とは対照的に, 2 日後に大きく増加し, その後も増加した. このことより, *Lb. paracasei* HD3

表 4 *Lb. paracasei* HD3 によるサトイモペースト乳酸発酵後の糖, 有機酸濃度 (mg/L) および pH の変化

| | 0 日 | 2 日 | 7 日 | 14 日 |
|--------|------|------|------|------|
| フルクトース | 560 | ND | ND | ND |
| グルコース | 450 | ND | ND | ND |
| スクロース | 2100 | ND | ND | ND |
| マルトース | 1900 | ND | ND | ND |
| クエン酸 | 860 | ND | ND | ND |
| リンゴ酸 | 1700 | ND | ND | ND |
| 乳酸 | ND | 3300 | 3800 | 5000 |
| ギ酸 | ND | 380 | 380 | 340 |
| 酢酸 | ND | 790 | 850 | 850 |
| pH | 6.4 | 4.4 | 4.3 | 4.0 |

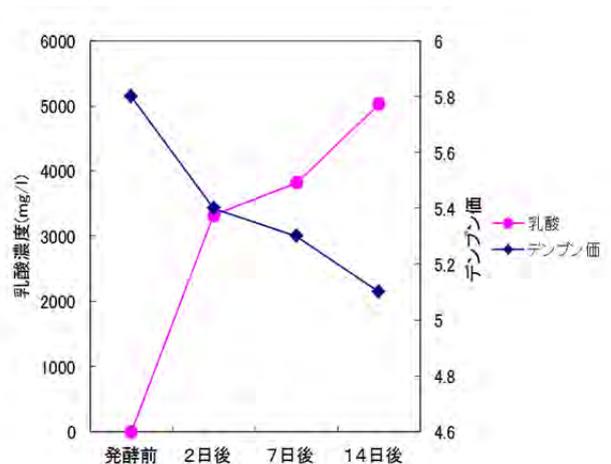


図 1 *Lb. paracasei* HD3 による乳酸発酵サトイモペーストのデンプン価と乳酸濃度の変化

はデンプンを代謝し、乳酸を生成したと推察された。

3-4 試作品の成分分析

サトイモ乳酸発酵食品の成分分析結果を表5に示した。分析の結果、通常のヨーグルト¹⁾には含まれていない繊維分 (0.2 g/100 g) , ポリフェノール (14.6 mg/100 g) , GABA (4.6 mg/100 g) が含まれ、商品の差別化が期待できた。

3-5 試作品の官能評価

サトイモ乳酸発酵食品の甘さ、濃さ、後味、食感、感想について試食による官能評価を図2に示した。試作品の官能評価では、サトイモを40%使用しているにもかかわらず、乳酸発酵することで土臭さが消え、サトイモの粘性が程よく比較的高い評価が得られた。

表5 サトイモ乳酸発酵食品の成分分析結果

| 項目 | 分析結果 |
|--------------------|---------------------|
| 生菌数 (CFU/g) | 1.5×10 ⁷ |
| 大腸菌群 | 陰性 |
| 乳酸菌数 (CFU/g) | 1.4×10 ⁷ |
| pH | 4.1 |
| 酸度 (%) | 0.38 |
| 比重 | 1.05 |
| 無脂乳固形分 (%) | 3.0 |
| エネルギー (kcal/100 g) | 62 |
| 水分 (g/100 g) | 84.7 |
| タンパク質 (g/100 g) | 1.1 |
| 脂質 (g/100 g) | 0.5 |
| 炭水化物 (g/100 g) | 13.2 |
| 灰分 (g/100 g) | 0.5 |
| ナトリウム (mg/100 g) | 13 |
| カルシウム (mg/100 g) | 46 |
| カリウム (mg/100 g) | 160 |
| 粗繊維 (g/100 g) | 0.2 |
| 葉酸 (μg/100 g) | 2 |
| GABA (mg/100 g) | 4.6 |
| ポリフェノール (mg/100 g) | 14.6 |

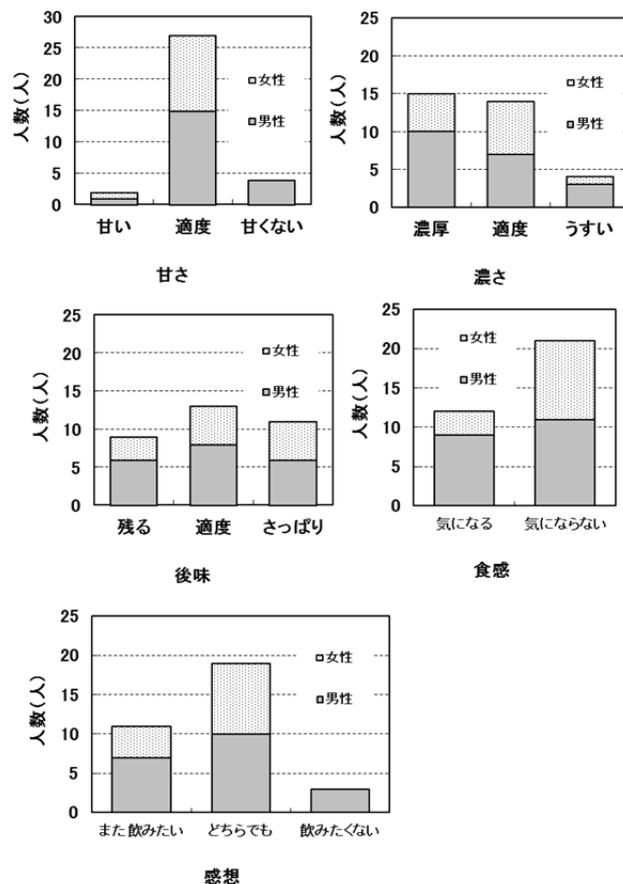


図2 試作品の官能評価

3-6 摂取試験による腸内細菌叢解析

試験区8名(1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10)及び対照区2名(3, 8)の腸内菌叢の変化を図3に示した。飲用後は *Lactobacillales* 目, *Bifidobacterium* が増加した試験者がみられた。また、飲用者及び看護師から下剤の使用数が減った等の意見もあり、サトイモ乳酸発酵食品の飲用により腸内環境が改善したことが示唆された。

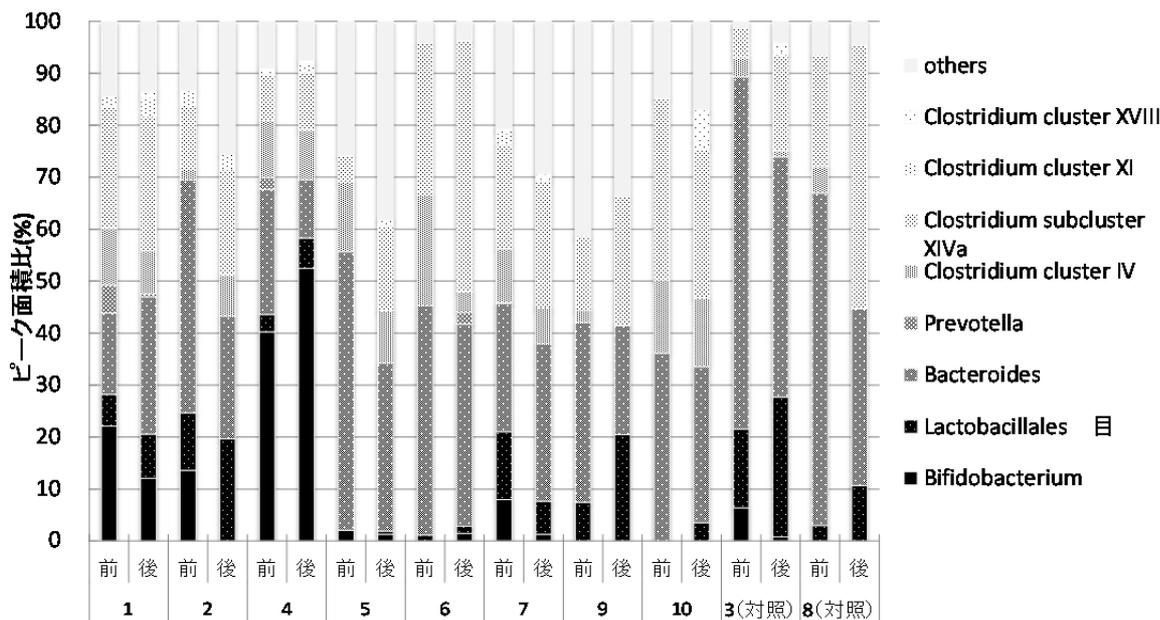


図3 サトイモ乳酸発酵食品飲用前後の腸内菌叢の変化 (T-RFLP プロファイル各 OUT のピーク面積比)

4 まとめ

Lb. paracasei HD3 は、可溶性デンプンを単一炭素源とした培地を用いた試験において、乳酸生成量が高く、デンプン分解・利用性乳酸菌として報告のある *Lb. amylovorus* JCM2010 と同等の乳酸生成量を示した。

本県特産のサトイモを使用したドリンクタイプのヨーグルト様乳酸発酵食品の開発を目指し、県内の発酵食品から分離した乳酸菌 *Lb. paracasei* HD3 を用いて試作を行った。サトイモ乳酸発酵食品の試作品の官能評価は良好であり、食物繊維、ポリフェノール、GABA を含有し、便通の改善や腸内細菌叢の改善がみられた等、今までの商

品とは異なるヨーグルトタイプの食品を開発することができた。

5 参考文献

- 1) 香川芳子: 食品成分表, 女子栄養大学出版部, 22-23 (2011)
- 2) 日本乳酸菌学会: 乳酸菌とビフィズス菌のサイエンス, 京都大学学術出版会, 347 (2010)
- 3) 高山清子, 三浦活也, 告田政秋, 告田幸子, 水谷政美: 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, **55**, 101-103 (2010)
- 4) 小崎道雄: 乳酸菌実験マニュアル, 朝倉書店, (1992)
- 5) 注解編集委員会編, 第四回改正国税庁所定分析法注解 (公益財団法人日本醸造協会, 東京), 154-157 (2003)

食品廃棄物の微生物による栄養成分生産技術の開発に関する研究*

山田 和史*¹・高山 清子*¹・山本 英樹*¹・祝園 秀樹*¹・水谷 政美*¹

Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms

Kazufumi YAMADA, Kiyoko TAKAYAMA, Hideki YAMAMOTO,
Hideki IWAIZONO and Masami MIZUTANI

微生物による代謝を利用し、おから、米ぬか、ふすまや焼酎粕などの食品廃棄物から必須アミノ酸（リジン、スレオニン等）やγ-アミノ酪酸（GABA）などの栄養成分を増加させた飼料を生産するための技術を開発することを目的とし、栄養成分としてアミノ酸の増加に関する試験を行った結果、アミノ酸アナログを用いた馴養株によりスレオニンやGABAを増加させることができた。

キーワード：食品廃棄物，栄養成分，アミノ酸アナログ，微生物

1 はじめに

これまでに焼酎粕やおから等の腐敗しやすい食品廃棄物を乳酸発酵により保存性を高め、飼料化する方法について検討してきた^{1),2),3)}。一方、近年、飼料に動物体内で生産されない必須アミノ酸の添加が行われており⁴⁾、飼料用アミノ酸の需要は増加している。

また、飼料価格が高騰していることから、食品廃棄物を利用して必須アミノ酸等の含有量を増加させ、飼料として活用することに対する農家の要望は高まっている。このため、アミノ酸アナログ耐性株を取得して、おから、米ぬか、ふすまや焼酎粕などの食品廃棄物から必須アミノ酸やGABAなどの栄養成分を増加させた飼料を生産するための技術を開発することを目的とし、アミノ酸アナログを使用した馴養により栄養成分としてアミノ酸の増加に関する試験を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 アミノ酸アナログ 2 mg/ml による馴養試験

アミノ酸アナログは、リジンのアナログとして、

S-(2-アミノエチル)-L-システイン・塩酸塩 (AEC) を、スレオニンのアナログとして、DL-3-ヒドロキシノルバリン (HN) を使用した。使用菌株は、主にアミノ酸の生産に関係すると考えられる記述のある微生物⁵⁾として、独立行政法人 製品評価技術基盤機構 Biological Research Center (NBRC) から分譲された保存株6株の中で GABA を生成する能力が高い *Lactobacillus brevis* NBRC12005，*Providencia rettgeri* NBRC13502 の2株を用い、GABA と必須アミノ酸を生産する菌株の取得を試みた。

グルコースを2%含む1/50濃度のMRS培地（ペプトン 10.0 g，ラブーレムコ末 8.0 g，酵母エキス 4.0 g，ブドウ糖 20.0 g，モノオレイン酸ソルビタン 1.0 ml，リン酸水素二カリウム 2.0 g，酢酸ナトリウム三水和物 5.0 g，クエン酸三アンモニウム 2.0 g，硫酸マグネシウム七水和物 0.2 g，硫酸マンガン四水和物 0.05 g，蒸留水 1 L，pH6.2±0.2）5 ml にアミノ酸アナログをそれぞれ 2 mg/ml になるように添加した培地（馴養培地）を使用した。

MRS 培地で 28℃，2 日間前培養した培養液 0.1 ml を馴養培地 5 ml に植菌し，28℃で 12 日間培養した。培養液を適宜希釈したものを BCP

* 食品廃棄物のリサイクルに関する研究（第5報）

*1 応用微生物部

加プレートカウント寒天培地（栄研化学(株)製）に混釈し、生育してきたコロニーを釣菌した。釣菌した8株をMRS培地5mlに植菌し、28℃で3日間培養して、培養液中の遊離アミノ酸濃度を測定した。アミノ酸の測定は、溶液を0.02 N HClで10倍希釈し、0.2 μmのメンブランフィルターでろ過後、高速アミノ酸分析計(株)日立ハイテクノロジーズ製 L-8900)を用いてニンヒドリン発色法により測定した。

2-2 アミノ酸アナログ 5 mg/ml による馴養試験

アミノ酸アナログ 2 mg/ml で馴養した8株のうち培地中のスレオニン濃度が比較的高い2株をMRS培地で28℃、2日間前培養した。この培養液0.1 mlをアミノ酸アナログ 5 mg/ml及びグルコース2%を含む1/50濃度のMRS培地5 mlに植菌して、28℃で培養し、8日目と21日目に培養液を採取した。培養液を適宜希釈したものをBCP加プレートカウント寒天培地に混釈し、28℃で培養して、生育してきたコロニーを釣菌した。釣菌した株をMRS培地に植菌し、28℃で3日間培養して、培養液中の遊離アミノ酸濃度を測定した。

3 結果および考察

3-1 アミノ酸アナログ 2 mg/ml による馴養試験

アミノ酸アナログ 2 mg/ml で馴養し混釈培養した結果を表1に示した。28℃で12日間馴養したところ、*Lactobacillus brevis* NBRC12005をHNで馴養した場合のみコロニーが生育しており、生菌数は、 8.0×10^6 CFU/mlであった。その中から比較的分離の良いコロニー8株を釣菌した。8株をMRS培地で培養し、培地中のスレオニンとGABA濃度を図1に示した。A2-1とA2-4の2株が、培地中よりスレオニンの濃度が高くなっていった。A2-4は、培地中のGABA濃度が低く、本来持っているGABA生産性が低下しており、何らかの代謝異常が起こっていると考えられた。2株を選抜し、さらに濃度の高い5 mg/mlのHNを用いた馴養試験を行うこととした。

表1 アミノ酸アナログ 2 mg/ml で馴養した場合の生菌数

| 菌株名 | AEC | HN |
|---------------------------------------|-----|-------------------|
| <i>Lactobacillus brevis</i> NBRC12005 | 0 | 8.0×10^6 |
| <i>Providencia rettgeri</i> NBRC13502 | 0 | 0 |

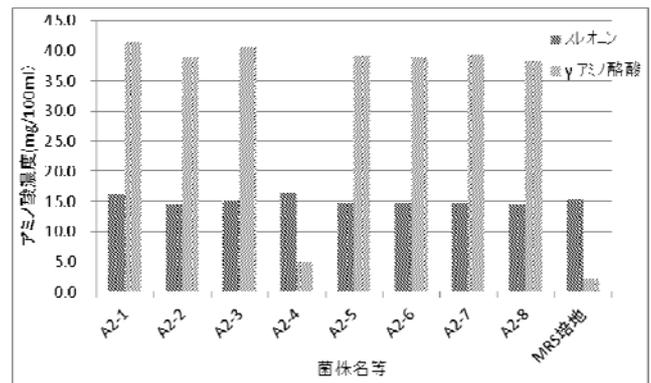


図1 培地中のスレオニンとγ-アミノ酪酸の濃度 (AEC 2 mg/ml で12日間馴養)

3-2 アミノ酸アナログ 5 mg/ml による馴養試験

A2-1とA2-4の2株をHN 5mg/mlで馴養を行い、8日目と21日目に試料を採取し、混釈培養した結果の生菌数を表2に示した。A2-1は、8日目には、コロニーの形成が見られたが、21日目にはコロニーを形成しなかった。A2-4は、8日目より21日目の生菌数が多くなっており、馴養の影響があると考えられた。

8日目と21日目の培養液中のスレオニンとGABA濃度をそれぞれ図2、3に示した。全ての菌株でスレオニン濃度がMRS培地中の濃度より高く、2 mg/mlで馴養した場合より高い傾向が見られた。

また、8日間馴養した場合より21日間馴養したものの方が、スレオニンとGABAの濃度が高くなる傾向が見られた。*Lactobacillus brevis* NBRC12005が本来持っていたGABA生産能が失われていないと考えられ、より高い濃度で馴養することにより、高濃度のスレオニンを生産する菌株が得られることが示唆された。

今後、これらの菌株を用いて、食品廃棄物でのアミノ酸生産性を確認したいと考えている。

表2 アミノ酸アナログ 5 mg/ml で馴養した場合の生菌数 (単位: CFU/ml)

| 菌株名 | 8日目 | 21日目 |
|------|-------------------|-------------------|
| A2-1 | 5.0×10^4 | 0 |
| A2-4 | 9.9×10^4 | 7.0×10^6 |

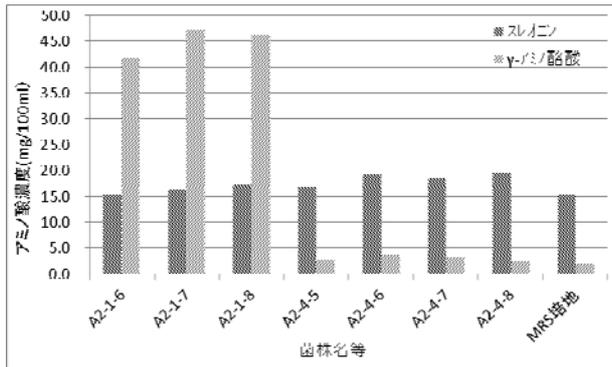


図2 培地中スレオニン濃度 (AEC 5 mg/ml で 8 日間馴養)

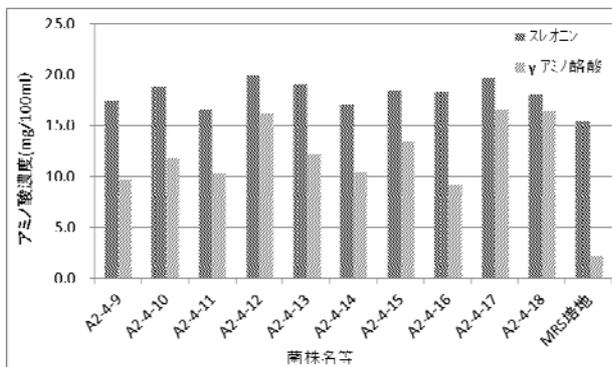


図3 培地中スレオニン濃度 (AEC 5 mg/ml で 21 日間馴養)

4 まとめ

菌株保存機関からの分譲株 2 株を用いて、アミノ酸アナログを使用した馴養を試みたところ、スレオニンのアナログである DL-3-ヒドロキシノルバリリン 2 mg/ml で馴養し得られた菌株をさらに、5 mg/ml で馴養することにより、培地中にスレオニンを高濃度に生産する菌株を得ることができた。

5 参考文献

- 1) 森永樹, 水谷政美, 高山清子, 山本英樹, 越智洋, 工藤哲三: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 55, 95-100(2010)
- 2) 森永樹, 山田和史, 高山清子, 山本英樹, 越智洋, 水谷政美: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 56, 91-94(2011)
- 3) 山田和史, 高山清子, 山本英樹, 祝園秀樹, 水谷政美: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 58, 53-56(2013)
- 4) 味の素グループ サステナビリティレポート2014, 味の素(株)CRS部, 27(2014)
- 5) NBRC Catalogue of Biological Resources Second Edition(2010), 独立行政法人製品評価技術基盤機構バイオテクノロジーセンター



平成26年度・第59号

宮崎県工業技術センター
宮崎県食品開発センター
研 究 報 告

平成28年 月 日発行

宮崎県工業技術センター／〒880-0303

宮崎県宮崎市佐土原町東上那珂16500-2

TEL 0985-74-4311

FAX 0985-74-4488

宮崎県食品開発センター／〒880-0303

宮崎県宮崎市佐土原町東上那珂16500-2

TEL 0985-74-2060

FAX 0985-74-4488