

# 目 次

## 宮崎県工業技術センター

### 看護・介護技術の教育用評価システムの開発

－グローブセンサを用いた介護荷重計測と腰痛対策－ ..... 布施 泰史・渡邊 優香 ..... 1

LED照明を用いたVHF-LISN, クランプによるサイト相関性向上の検証 ..... 小田 誠・藤本 正克  
石松 賢治・尾前 宏 ..... 5

エンドミル切削面のヤスリを使用した表面粗さ改善について ..... 長友 良行・戸島 勇市  
黒木 雄太 ..... 9

スイートピーの品質向上を目的としたLED補光技術の研究 ..... 山下 一男・中岡 直士  
中村 薫・鳥原 亮 ..... 13

### 長期運用中における太陽光発電システムの性能評価手法の検証

－屋外での太陽電池モジュール特性評価－ ..... 鳥原 亮・平 栄蔵  
長友 良行・山下 一男  
川越 新吾 ..... 17

### ウォータージェット加工技術高度化研究

－産業廃棄物処理を必要としない研磨材の可能性検討－ ..... 川越 新吾・長友 良行  
戸島 勇市・黒木 雄太  
竹山 隆仁 ..... 21

農産物用低温調湿貯蔵庫の開発および実証実験 ..... 平 栄蔵・御手洗正文 ..... 25

化粧品原料のS/Oナノ粒子化への試み ..... 山本 建次・青山 勝治  
芦澤 一英 ..... 29

### CIS系薄膜型太陽電池パネルからのレアメタル回収技術の開発（第2報）

－アルカリ処理によるCIS膜の回収－ ..... 竹田 智和・落合 克紀  
久木崎雅人・平山 公夫  
久保田英世 ..... 33

### CIS系薄膜型太陽電池パネルからのレアメタル回収技術の開発（第3報）

－乾式法によるセレン（Se）の分離回収－ ..... 落合 克紀・竹田 智和  
久木崎雅人・平山 公夫  
久保田英世 ..... 37

## 宮崎県食品開発センター

ヒュウガナツ果皮における苦味の低減方法の検討	福山 明子・永山 志穂	41
熱風乾燥によるドライマンゴー製造法の検討	野上麻美子・福山 明子 柚木崎千鶴子・尾本 聖子	45
官能評価と味覚センサーとの相関	高橋 克嘉・杉本未奈子 柚木崎千鶴子	49
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	53
麹菌を用いた新規発酵乳飲料の開発	祝園 秀樹・都成 謙三 山田 和史・水谷 政美	57

## 再録

焼酎もろみから分離した新規焼酎酵母 MF062 の香気成分生成特性	山本 英樹・水谷 政美 山田 和史・祝園 秀樹 高山 清子・日野未奈子 工藤 哲三・太田 広人 木田 建次・森村 茂	61
オカラを原料とした麹を用いたシイラ魚醤油の製造	越智 洋・水谷 政美 山田 和史・祝園 秀樹 山本 英樹・林 幸男	67

## Contents

### Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center

Development of Educational Evaluation System of Nursing-Care Technology – Care Load Measurement and Low Back Pain Measures using the Glove Sensor – Yasufumi FUSE and Yuka WATANABE .....	1
Verification of Site Correlation Improvement by VHF-LISN and CMAD using LED Lighting Makoto ODA, Masakatu FUJIMOTO, Kenji ISHIMATSU and Hiroshi ONOMAE .....	5
For the Improvement of Surface Roughness Using the Rasp of the End Mill Cutting Surface Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA and Yuta KUROKI .....	9
Study of Supplemental LED Lighting on Quality in Sweetpea ( Lathyrus odoratus L.) Kazuo YAMASHITA, Naoshi NAKAOKA, Kaoru NAKAMURA and Ryo TORIHARA .....	13
Inspection of the Performance Evaluation Technique of the PV System during the Long-term Use – Characteristic Evaluation Method for Solar Cell Modules installed Outdoors – Ryo TORIHARA, Eizo HIRA, Yoshiyuki NAGATOMO, Kazuo YAMASHITA and Shingo KAWAGOE .....	17
Study on Water-jet Machining Technology Advancement - Possibility Examination of the Abradant which doesn't need Industrial Waste Treatment - Shingo KAWAGOE, Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA, Yuuta KUROKI and Takahito TAKEYAMA .....	21
Development of Humidity Control Cold Store and Actual Proof Experiment of Freshness Preservation for Fresh Foods Eizo HIRA and Masafumi MITARAI .....	25
An Attempt at Preparation of S/O Nanoparticles of Cosmetic Raw Material Kenji YAMAMOTO, Katsuji AOYAMA and Kazuhide ASHIZAWA .....	29
Development of Rare-metal Recovery from CIS-based Thin Film Solar Cells -Recovery of CIS Films by Alkali Treatment- Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI, Masato KUKIZAKI, Kimio HIRAYAMA and Hideyo KUBOTA .....	33
Development of Rare-metal Recovery from CIS-based Thin Film Solar Cells - Selective Separation of Selenium by Drying Method - Katsunori OCHIAI, Tomokazu TAKEDA, Masato KUKIZAKI, Kimio HIRAYAMA and Hideyo KUBOTA .....	37

## Miyazaki Prefecture Food Reserch and Development Center

Development of Methods to Reduce the Bitterness of Citrus Tamurana Hort Peel Akiko FUKUYAMA, Shiho NAGAYAMA .....	41
The Study about a Method for Producing Dried Mango by Convecting Drying Mamiko NOGAMI, Akiko FUKUYAMA, Chizuko YUKIZAKI and Shoko OMOTO .....	45
Correlation with Organoleptic Evaluation and Taste Sensor Katsuyoshi TAKAHASHI, Minako SUGIMOTO and Chizuko YUKIZAKI .....	49
Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms Kazufumi YAMADA, Kiyoko TAKAYAMA, Hideki YAMAMOTO, Hideki IWIZONO and Masami MIZUTANI .....	53
Development of the New Milk - based Beverages Fermented with <i>Aspergillus oryzae</i> Hideki IWAIZONO, Kenzo TONARI, Kazufumi YAMADA and Masami MIZUTANI .....	57

## Reprints

Characteristics of Aromatic Compound Production using New <i>Shochu</i> Yeast MF062 Isolated from <i>Shochu</i> Mash Hideki. YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA, Hideki Iwaizono, Kiyoko. TAKAYAMA, Minako HINO, Tetsuzo KUDO, Hiroto OHTA, K. KIDA and S. MORIMURA .....	61
Manufacture of Dolphin Fish Sauce Using <i>Koji</i> that Made of <i>Okara</i> Hiroshi OCHI, Masami MIZUTANI, Kazufumi YAMADA, Hideki YAMAMOTO and Sachio HAYASHI .....	67

# 看護・介護技術の教育用評価システムの開発 －グローブセンサを用いた介護荷重計測と腰痛対策－

布施 泰史\*<sup>1</sup>・渡邊 優香\*<sup>2</sup>

Development of Educational Evaluation System of Nursing-Care Technology  
－ Care Load Measurement and Low Back Pain Measures using the Glove Sensor －

Yasufumi FUSE and Yuka WATANABE

本研究では、看護・介護作業で日常的に行われている移乗動作に着目し、ベッド上における体位変換について介護する側（以下、介護者）の手にかかる荷重を定量化するとともに、力のかかる範囲やかけ方など一連の動作を計測するセンシング技術について検討した。実験では、腰痛リスクを低減するため抱え上げ作業の制限値で警報を発する警報器付きグローブセンサを試作し、動作介助について熟練者と初任者で比較検証した。結果、初任者の抱え上げ作業では、初期動作でもある肩周辺の介助の際に制限荷重値（危険荷重域）オーバーとなることがわかった。また、危険荷重域の回避動作には聴覚への刺激が有効であることが明らかになった。

キーワード：動作介助、ボディメカニクス、聴覚フィードバック、グローブセンサ、荷重

## 1 はじめに

看護・介護作業では、日常的にベッドから車いすなどへの体位変換や動作介助を複数回行うことにより介護者の身体的負担を伴う。特に前屈みや中腰姿勢で要介護者を抱え上げる作業では、腰・膝・肩などに大きな負担がかかる。また、看護・介護職の初任者研修では、ボディメカニクスなどの理論に基づいて負担の少ない動作介助方法を習得するが、数値的な有効性などについては示すことができていない。加えて、体位変換で多用される抱え上げ作業においては、作業者の手に加わる力は未だ把握されていないのが現状である。

厚生労働省「職場における腰痛対策指針（2013改定）」<sup>1)</sup>によると、人力による人の抱え上げ作業は、満18歳以上の男子労働者の場合、人力のみにより取り扱う物の重量では体重のおおむね40%以下、満18歳以上の女子労働者では、男性が取り扱うことのできる重量の60%位までと定義されている。

このような背景から腰痛予防の対策は、ますます重要な要素となっている。

そこで本研究では、適切な動作介助が習得できているかどうか初任者の教育研修用として、介護者に役立つ教育システムを研究する。具体的には、患者を抱え上げる際の手に加わる力を数値化し、腰痛対策指針の人力による抱え上げ制限荷重値に従い、適正な荷重値を作業者にフィードバックさせるシステムを構築することを目的とし、試作と評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 実験装置

体位変換など抱え上げ作業時の手に加わる力を計測し、抱え上げ作業の制限値をオーバーしたかどうかを介護者にリアルタイム通知するシステムを検討した。人が危険を感じ回避動作をとるためには、聴覚刺激が有効であると言われている。これを聴覚フィードバック<sup>2)</sup>ともいい、リハビリテーションの歩行訓練等で利用されている手法である。本研究では、手に加わる力を計測し制限荷重値を聴覚にフィードバックさせる機能を付加したシステムを試作した。

実験装置は、手に加わる荷重を検出するグローブセンサ部、検出したデータを演算処理する電子回路部、制限

\*1 機械電子部

\*2 宮崎県高齢者総合支援センター

荷重値の設定と警告音として発報する警報回路部で構成される。

グローブセンサを設計するにあたり、介助する動きを妨げず、指などへの圧迫を軽減する構造を検討した。グローブ素材は、フィット感を高めるため、伸縮性のあるラバー材を用いた。各指に取り付けるセンサには、曲げなどの影響を考慮し柔軟性のある上下2層のポリエステルフィルムで導電材料（銀）を封入した感圧フィルム材を採用した。このセンサは、感圧センサ（ニッタ製、FlexiForce）と呼ばれ、応答特性が高く比較的安価で入手しやすい。その特長は、荷重を加えると内部の抵抗値が減少する特性を持った感圧素子の一種である。

実験では、丸型センサ（φ 9 mm）を親指から小指までの五指用として使い、角型センサ（45 mm）を手のひらや手首用として用いた。図1にグローブセンサの構成図を示す。センサ1個あたりの測定感度は約0～200 N（約20kg）で、各センサの検出エリアを図中に示す。丸型センサの親指は①、人差し指を②、中指を③、薬指を④、小指を⑤とし、それぞれ指先の力を検出する。さらに、角型センサの手のひらを⑥、手首を⑦とし、各センサから発信された信号は、下図の警報器付制御回路（PICマイコン）で処理され、制限荷重値を超えた場合ブザー音として発報する。

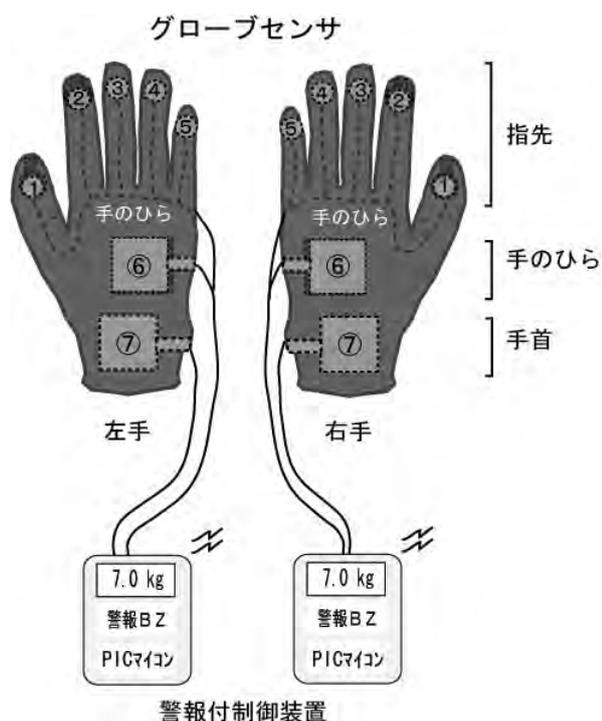


図1 実験装置の構成

## 2-2 計測方法

試作した図2のグローブセンサシステムを用い、宮崎県高齢者総合支援センターの協力を得て、介護者側として熟練者と初任者各1名、要介護者側に被験者1名を配置し、横臥位から端座位までの動作介助に発生する荷重をベッド上で計測した（図3）。

熟練者は、ボディメカニクス（表1）の基本原則を理解している介護施設経験者、初任者は介護未経験者である。動作介助における制限荷重値は、表2にしたがって熟練者13kg、初任者14kgとした。

左右の手が均等に荷重を受けると想定し片手側で熟練者6.5kg、初任者7kgに警報ブザーを設定し危険を回避させるため設定荷重値以上で発報させた。

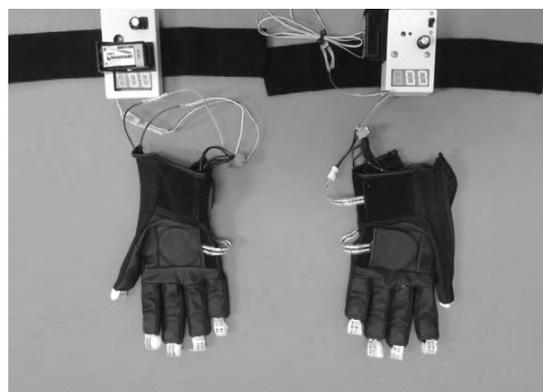


図2 試作した警報器付きグローブセンサ



図3 動作介助の実験状況

表1 ボディメカニクスの基本原則

- ① 支持基底面積を広くし、重心を低くする。
- ② 骨盤を安定させる。
- ③ 被験者にできる限り接近する。
- ④ 身体をねじらず、腰と肩を平行に保つ。
- ⑤ 大きい筋群を使い水平移動を使う。
- ⑥ てこの原理を応用する。
- ⑦ 身体を小さくまとめる。

表2 制限荷重値の設定

介護する側	体重 a (kg)	制限荷重 (kg)
熟練者		
40代・女性	55	13 ( $a \times 0.4 \times 0.6$ )
初任者		
40代・女性	59	14 ( $a \times 0.4 \times 0.6$ )

### 3 結果および考察

#### 3-1 熟練者と初任者の動作介助比較

図4に熟練者と初任者の体位変換の動作介助を分けて示す。

動作①では、要介護者の頭部側に体重心を傾けて頭部保持ができていられるかどうかの違いが確認できる。初任者は頭部と膝を同時に抱え上げ、要介護者の安全性の確保ができていないことがわかった。

動作②から③では、要介護者への接近（密着性）と身体を小さくまとめる（BOX型）動作、さらに腰と肩を平行に保ち水平移動が実践できているかどうかの判断ができる。熟練者は、要介護者に身体を密着させコンパクトな姿勢で体位変換を行っていた。一方、初任者は各々の状態で姿勢保持が不安定で持ち直しも確認された。以上のような動作介助の特長をボディメカニクス基本原則を基に評価し、表3のように分類した。

表3 動作介助の特長と比較

動作	熟練者	初任者
①	頭部を支えながら上半身を抱え上げる。 (安全性の確保)○	頭部から膝まで全身を持ち上げる動作。 (安全性の確保)×
②	頭・肩・膝の3要素を動かす基本介助。 (体位変換の基本)○	頭部支えなし。肩を無理に抱え上げている。膝の抱え上げ位置が不十分。 (体位変換の基本)×
③	身体をコンパクトにすることで介助しやすい。 (BOX型動作介助)○	頭部の支え不十分。介護姿勢が無理な前傾姿勢。 (BOX型動作介助)×
評価	○	×

#### 3-2 抱え上げ作業の最大荷重値

要介護者を動作介助する際、介護者側の手に加わる最大荷重値を各部位ごとに計測した結果を表4に示す。最大荷重値は、熟練者、初任者ともに左手側の肩介助が最大荷重となり、熟練者で最大6kg、初任者で最大14kgとなった。警報ブザーの発報については、初任者側のみ発報し危険回避をとる姿勢行動につながった。また、熟練者は頭から膝まで部位間の最大荷重値のばらつきが少ないことから、ボディメカニクスの基本原則にしたがって適切な動作介助を実践していると推測される。

表4 部位ごとの最大荷重値 (kg)

介護する側	頭	肩	腰	膝
熟練者	5	6	5	3
初任者	6	14	5	7

#### 3-3 アンケート調査

動作介助実験後にアンケート調査を行ったところ、次のような意見があった。

- 1) 制限荷重値を音で確認できるので、持ち手の荷重を把握し易い。
- 2) 危険荷重域での聴覚刺激は、初任者の作業姿勢や動作介助の見直しにつながるのではないかと。
- 3) 介護施設や病院等の安全委員会「腰痛予防対策」の研究ツールに役立つのではないかと。



図4 体位変換の動作介助

#### 4 まとめ

本報では、体位変換など抱え上げ作業時の手に加わる力を計測し、抱え上げ作業の制限値を介護者にリアルタイム通知するシステムを試作した。介護経験者（熟練者）と未経験者（初任者）で動作介助を実験した結果、熟練者の持ち手にかかる最大荷重値は、要介護者の頭から膝までの各部位間でおよそ一定していた。一方、初任者は、肩を無理に抱え上げるように介助していることから最大荷重値も自身の制限荷重を大幅に超え警報ブザー発報となった。

小川ら<sup>3)</sup>の報告においても熟練者と初任者の手のひらの圧力をプレスケール発色濃度により体位変換ごとに計測比較し、手全体の使い方や介護者への荷重呈示の重要性を示している。

本研究が初任者の教育用システムを目的としていることから、制限荷重値の呈示と回避動作には聴覚への刺激が有効であることがこれらの実験結果から明らかになり、介護研修上の安全意識の動機づけになったのではないかと考える。

また、アンケート調査結果からも同様の意見があったことで、おおむね良好な結果が得られたと言える。

今回試作した警報器付きグローブセンサシステムを用いることで、抱え上げ時の手に加わる制限荷重値を介護者に知らせることができることから、介護の腰痛対策や安全教育に貢献できるのではないかと考えられる。

#### 5 参考文献

- 1) 厚生労働省基発 0618 第 1 号 (2013)：職場における腰痛予防対策指針
- 2) 鳥浦哲也：聴覚的なフィードバックを利用したリハビリテーション用荷重コントロール装置の開発，宮崎大学医学部附属病院リハビリテーション部報告，3 (2013)
- 3) 小川鑛一，鈴木玲子ら共著：看護動作のエビデンス，東京電機大学出版局，134 (2003)

# LED照明を用いたVHF-LISN, クランプによるサイト相関性向上の検証\*

小田 誠\*<sup>1</sup>・藤本 正克\*<sup>2</sup>・石松 賢治\*<sup>3</sup>・尾前 宏\*<sup>4</sup>

Verification of Site Correlation Improvement by VHF-LISN and CMAD using LED Lighting

Makoto ODA, Masakatu FUJIMOTO, Kenji ISHIMATSU and Hiroshi ONOMAE

九州地域の企業は EMI 測定（放射妨害波測定，雑音端子電圧測定，雑音電力測定）を九州地域公設試の複数の電波暗室（サイト）において行うことがあり，サイトによって結果が異なることが問題となっている．特に，放射妨害波測定に使用するサイトの電源設備のインピーダンス特性がサイトによって異なるために，放射妨害波の測定結果が測定したサイトによって異なることが問題となっている．そこで，九州地方知事会 EMC 研究会（山口県，福岡県，熊本県，鹿児島県，宮崎県）において放射妨害波測定結果のサイト間の相関性を向上させるための方法を検討した．検討の結果，VHF-LISN を使用することによりサイト間の相関性を向上させることがわかった．

キーワード：VHF-LISN，CMAD，EMC，放射妨害波測定，電源インピーダンス

## 1 はじめに

放射妨害波測定に使用するサイトの特性は，規格により正規化サイトアッテネーション（NSA）値が基準値に対して  $\pm 4\text{dB}$  以内であるように定められているが，放射妨害波の測定結果がサイトによって異なることが問題となっている．これは，測定施設の電源設備（敷設された電源ケーブル）のインピーダンス特性に関する規定がないため，サイト間の電源インピーダンス特性にばらつきがあることが原因とされている．特に  $30\sim 300\text{MHz}$ （VHF 帯）の測定に与える影響が大きいと考えられている<sup>1)</sup>．このため，吸収クランプ（CMAD）や VHF 帯エミッション測定用疑似電源回路網（VHF-LISN）等による対策方法が提案されている<sup>2)</sup>．

本研究では，工業技術センターの電波暗室と VCCI 登録済み商用 EMC サイト（商用規格サイト）の電波暗室における放射妨害波測定結果の違いを調査し，測定結果の相関性を向上させるために，CMAD や VHF-LISN を使用した LED 照明の放射妨害波測定を行い，その効果を確認することにした．

## 2 実験方法

### 2-1 測定サイト

当県工業技術センターの電波暗室（ $D8.46\text{m} \times W8.46\text{m} \times H5.2\text{m}$ ）と商用規格サイトの大型電波暗室（ $D12\text{m} \times W21\text{m} \times H9.47\text{m}$ ）において測定距離  $3\text{m}$  で放射妨害波測定（ $30\sim 300\text{MHz}$ ）を行った．

### 2-2 測定方法

供試装置（EUT）を高さ  $0.8\text{m}$  の測定用機の端に設置し（国際規格 CISPR22 適用），電源ケーブルを机から金属床面まで垂直に垂らし，次の 3 条件で測定を行った．

条件①：電源タップに接続し，電源タップコードを床面上で水平に這わせ，ターンテーブルの EUT 用コンセントに接続する．

条件②：電源タップコードに CMAD を取り付け，EUT 電源ケーブルを電源タップのコンセントに接続し，電源タップコードを床面上で水平に這わせ，ターンテーブルの EUT 用コンセントに接続する．

条件③：VHF-LISN のコンセントに EUT 電源ケーブルを接続し，VHF-LISN コードを床面上で水平に這わせ，ターンテーブルの EUT 用コンセントに接続する．

今回の研究では，2 種類の LED 照明機器（LED1，LED2）を EUT として使用した．LED1 は，消費電力  $11.2\text{W}$  で電球 60 形相当の LED 電球である．LED2 は，消費電力  $11.8\text{W}$  で白熱球  $100\text{W}$  相当の LED ダウンライ

\* マイクロ波 EMC ノイズ測定・EMC 対策技術に関する研究（第 2 報）

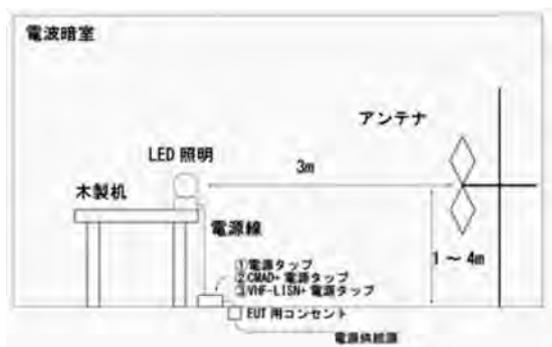
\* 1 機械電子部

\* 2 山口県産業技術センター

\* 3 熊本県産業技術センター

\* 4 鹿児島県工業技術センター

トである。ランプの安定化時間は、国際規格 CISPR15を参考に15分とした。アンテナ高さは1~4mで可変し、ターンテーブルを回転させ、放射妨害波を測定しMaxHoldの値を取得した。偏波は、水平・垂直の両方を測定した。図1に模式図と写真を示す。



(a) 模式図



(d) 条件3 (VHF-LISN)

図1 放射妨害波測定方法



(b) 条件1 (標準)



(c) 条件2 (CMAD)

### 2-3 CMADの仕様

表1に研究で使用したCMAD (Luthi社, FGZ40X15E)の仕様を示す。

表1 CMADの仕様

項目	仕様
周波数帯	1-1000MHz
挿入損失	8-68dB
サイズ	58 × 53 × 615mm
開口直径	22mm
重量	3.4Kg

### 2-4 VHF-LISNの仕様

図2に研究で使用したVHF-LISN (協立電機株式会社, KNW-4602)の回路を示す。

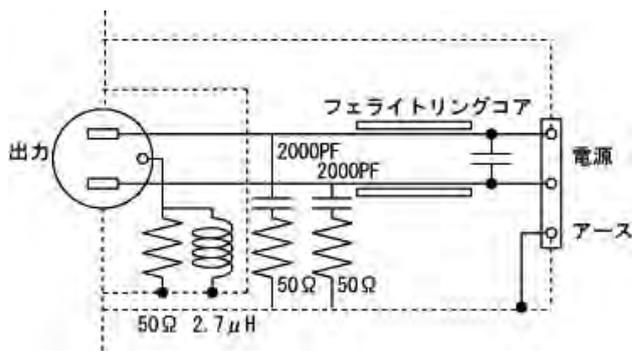


図2 VHF-LISN回路図

### 3 結果および考察

#### 3-1 LED1 測定結果

LED1の放射妨害波測定結果を図3～図5に示す。また、測定結果の評価結果を表2に示す<sup>3)</sup>。

測定に使用した2つのサイトは、VCCI技術基準に基づいた登録設備であり、サイトのサイトアッテネーションは理論値に対して $\pm 4$ dB以内であるが、いずれの条件においても最大差分は4dB以上となった。水平偏波の30～50MHzと250～300MHzの偏差は、ノイズフロアの違いによる影響であるためデータを考慮しなくても良いが、標準測定の場合は、ピークの周波数特性が異なるため、ピークにおいて両偏波で10dB以上の偏差を確認できる。CMADを使用した場合は、両偏波でピークの周波数特性が近づいたことが確認できた。特に垂直偏波では、ほぼ同じ周波数特性になり相関が高くなったが、両偏波で測定レベルに4～5dBの差異を確認できる。一方、VHF-LISNを使用した場合は、測定レベルと周波数特性の両方が改善され、サイト間の相関が最も高くなることが確認できた。

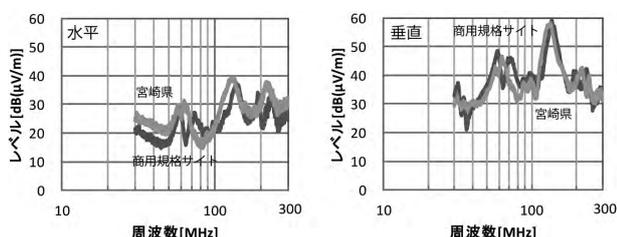


図3 LED1 放射妨害波測定結果 (標準)

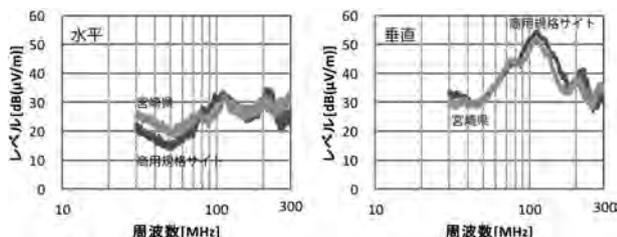


図4 LED1 放射妨害波測定結果 (CMAD)

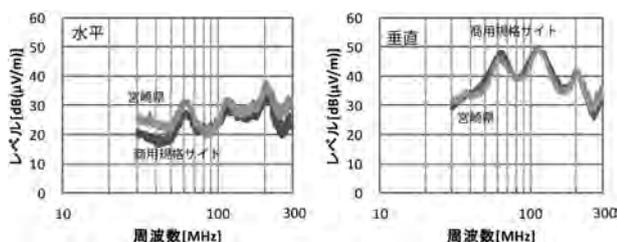


図5 LED1 放射妨害波測定結果 (VHF-LISN)

表2 LED1 測定結果の比較評価

測定条件		相関係数	標準偏差	最大差分
標準	水平	0.66dB	2.82dB	13.5dB
	垂直	0.83dB	2.43dB	10.6dB
CMAD	水平	0.66dB	2.03dB	9.1dB
	垂直	0.92dB	1.99dB	8.8dB
VHF-LISN	水平	0.8dB	2.16dB	10.6dB
	垂直	0.97dB	1.0dB	5.6dB

#### 3-2 LED2 測定結果

LED2の放射妨害波測定結果を図6～図8に示す。また、測定結果の評価結果を表3に示す。

水平偏波の30～50MHz、200～300MHzと垂直偏波の200～300MHzの偏差は、ノイズフロアの違いによるものであるが、LED1での検証結果とほぼ同じ結果になり、サイト間の測定結果の相関性を向上させるためにCMADやVHF-LISNを使用することは有効な手段であることがわかった。しかしLED1・LED2両方の測定で、標準の測定とVHF-LISNを使用した測定では、ピークの数や周波数が比較的近いのに対し、CMADを使用した場合には、ピークの数や周波数が変化することがわかった。このことから、CMADよりVHF-LISNの方が電源インピーダンスの安定化に効果的であると考えられる。

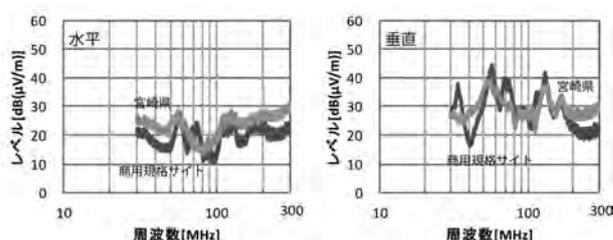


図6 LED2 放射妨害波測定結果 (標準)

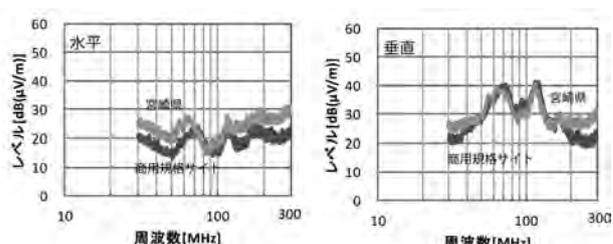


図7 LED2 放射妨害波測定結果 (CMAD)

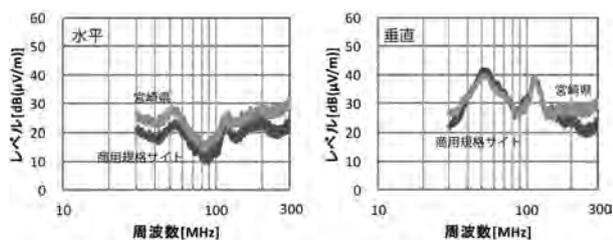


図8 LED2 放射妨害波測定結果 (VHF-LISN)

表3 LED2 測定結果の比較評価

測定条件		相関係数	標準偏差	最大差分
標準	水平	0.62dB	2.14dB	10.2dB
	垂直	0.65dB	2.81dB	13.4dB
CMAD	水平	0.63dB	2.17dB	10.6dB
	垂直	0.84dB	2.55dB	10.3dB
VHF-LISN	水平	0.87dB	1.85dB	10.2dB
	垂直	0.86dB	2.54dB	10.0dB

#### 4 まとめ

LED照明のように筐体が小さく、スイッチング電源を搭載したEUTは電源ケーブルがアンテナとして作用するため、電源ケーブルからの放射が支配的となる。電源ケーブルのインピーダンスは規定されていないが、ケーブルの長さや引き回し方によって抵抗、ケーブル間の結合、対地インピーダンス等が変化しケーブルの共振周波数が変化するため、測定結果に差異が生じる。また、サイトによってターンテーブル下の電源ケーブル長、浮遊

容量、EMIフィルタ特性が異なるので、サイト間の相関を悪くする。今回の研究では、CMAD、VHF-LISNを使用することによって、電源ケーブルの共振特性がサイトによらずほぼ同じになるため、サイト間の相関が改善されることが確認できた。

今回、VHF-LISNの方がCMADよりも相関性が良かった理由は、VHF-LISNがどのサイトにおいてもEUT直下に設置できたのに対し、CMADはコンセントの位置によって置き方が同一にならなかったため、電源線配置に差が出たためであると考えられる。また、CMADはハイインピーダンスでコモンモード電流を抑制するデバイスであり<sup>4)</sup>、ディファレンシャルモード電流を抑制する効果が少ないためと考えられる。

現行の規格ではCMADやVHF-LISNが規格化されていないので、サイト間で測定結果に差異が生じることは避けられない。VHF-LISNの規格化(CISPR)が必要である。

本研究は九州地方知事会EMC研究会の共同実験であり、同様の実験を山口県産業技術センター、福岡県工業技術センター、熊本県産業技術センター、鹿児島県工業技術センターの電波暗室でも実施した結果、他のサイトにおいてもVHF-LISNの使用により、サイト間の相関性を向上できることを確認できた。

#### 5 参考文献

- 1) 田中嶋克行：EMCCレポート，26，12-17（2010）
- 2) 奥山真一：技術シンポジウム，VCCI，（2013）
- 3) 大橋弘幸，原本欽朗：東京都立産業技術センター研究報告，6，142-143（2011）
- 4) 本田達郎，桑原伸夫，河野次郎：電子情報通信学会誌，J94-B（12），1566-1575（2011）

# エンドミル切削面のヤスリを使用した表面粗さ改善について\*

長友 良行\*<sup>1</sup>・戸島 勇市\*<sup>1</sup>・黒木 雄太\*<sup>1</sup>

For the Improvement of Surface Roughness Using the Rasp of the End Mill Cutting Surface

Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA and Yuta KUROKI

半導体関連装置製造企業や航空機関連部品製造企業をはじめ機械加工分野では、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磨き作業を必要とする場合がある。本研究では、エンドミル加工のカッターマーク除去に波目ヤスリによる切削加工を検討した。前報では、加工時に発生する微小なビブりの抑制や加工の際に波目ヤスリの刃と被削材の加工面を平行に設定することが課題として残った。この報告では、これらの課題に関する改善結果について報告する。

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，特に県内の機械加工の現場では，ステンレス鋼をエンドミル加工後，カッターマーク除去に紙ヤスリを用いた手作業で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 $10\mu\text{m}$ 以下ではあるが，硬く，紙ヤスリで除去するには手間がかかる。この磨く作業を軽減するための電動工具は多々市販されている。しかし，現場での作業には，削り過ぎが発生したり，形状によっては対処できず，紙ヤスリによる手作業が行われることが多い。本研究では，この紙ヤスリによる磨き作業において，作業者にかかる負荷を少なくすることを目的に，エンドミル加工後のカッターマーク除去の方法としてヤスリを応用した手作業工具について検討した<sup>1)</sup>。その結果，適正な切削面粗さが得られ，目詰まりしにくく，切り屑除去が良好に行える点から，波目ヤスリを応用することが適すと考えた。しかし，手作業工具として応用するためには次の点を考慮しなければならないことがわかった。①加工の際に波目ヤスリの刃と被削材の加工面を平行に設定し，削り過ぎを防ぐこと。②切削工具としては多数の刃を持つため，加工時に大きな負荷がかかり，それが発生原因と考えられる微小なビブりを抑制すること。それらについて検討した結果を報告する。

## 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。加工形状としては，幅 30mm，厚さ 15mm の角材をエンドミル加工し，企業の現場で加工されている表面粗さ  $5\mu\text{mRz}$  程度の面とした。

### 2-2 使用した波目ヤスリ

市販されている平型の幅 21mm，厚み 4.5mm，刃のピッチ 2.3mm の荒目を切断して使用した（図 1）。

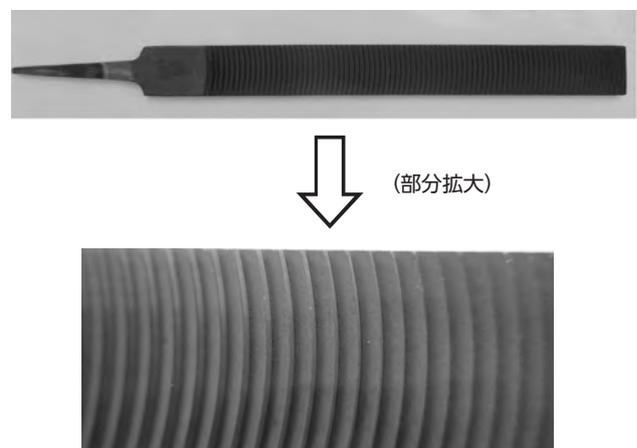


図 1 波目ヤスリ（荒目）

\* 切削面磨きの研究（第 2 報）

\* 1 宮崎県工業技術センター 機械電子部

### 2-3 被加工物と波目ヤスリの刃の平行

波目ヤスリの刃（以下「刃」）が加工面に食い込み過ぎないようにする方法として、図2の様に刃をケースに入れることを検討した。ケースの面からカッターマークの高さより $10\mu\text{m}$ ほど刃が突き出るようにセットする。そうすることで、ケース底面が仕切りとなり、刃の被加工物への食い込み過ぎを防げると考えた。加工面に傷を付けないため、ケースはアルミニウム（A5052）製とした。ケースは図3に示す手作業工具（以下「工具1」）に固定できるようにした。加工する場合はケース面を被加工物に向けて押し付ける。ケースに収める刃の長さは、手作業工具としての扱いやすさを検討するため、10mm、20mm、40mmを準備し、感圧紙（フジフィルム製プレスケール）に押し付け、前後動を加えて、刃の接触具合やバランスを検討した。

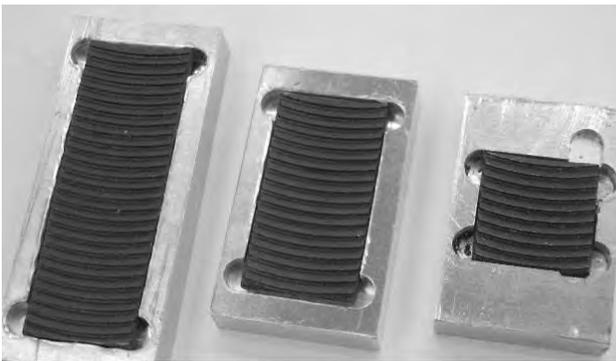


図2 ヤスリ収納ケースとヤスリ

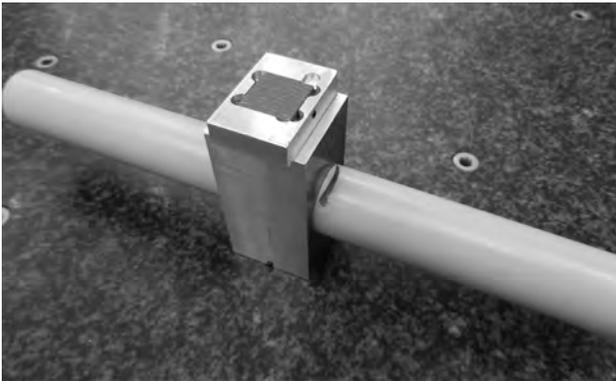


図3 手作業工具（工具1）

### 2-4 ビビリ振動の抑制

今回使用した幅21mmの一刀に掛かる負荷を試算してみた。エンドミルによる加工面が、高さ $5\mu\text{m}$ の正三角形とすると、高さ $2.5\mu\text{m}$ の位置で、 $127.5\sim 215.7\text{N}$ 、面を平らにする場合、 $255.0\sim 431.5\text{N}$ となる。ヤスリの刃は多刃であるので、刃が多いほど負荷は増え、ビビリ

振動を発生しやすくなる。刃に掛かる負荷を軽減するため、刃の数を減らすことや刃に刻み目を入れることを検討した。刃の形状による抵抗の違いを測定するため、長さ10mmの刃を二枚固定できるようにした手作業工具（以下「工具2」）を図4に示す。工具2はアルミニウム製で、「2-3」同様、刃の突出高さが $10\mu\text{m}$ になるように刃の取り付け箇所が加工してある。取り付ける刃の長さは10mmとし、取り付ける刃は二個とした。工具2に取り付けて加工を行った刃を図5～7に示す。図5は手を加えていない刃で工具2に取り付けた場合の刃の合計は八枚となる。図6は刃の数を減らし、10mmの長さに対し刃を一つとしたもので、工具2に取り付けた場合の刃の合計は二枚となる。図7は刃に刻み目を入れたもので、工具2に取り付けた場合の刃の合計は八枚となる。ビビリ振動の発生は、被加工物を切削動力計（佐藤マシナリー(株)製AST-ML型フライス工具動力計）に取り付け、被削材面のカッターマークが無くなるまで削った時の状況を観察して確認した。削る面にはあらかじめ切削用油を塗布した。

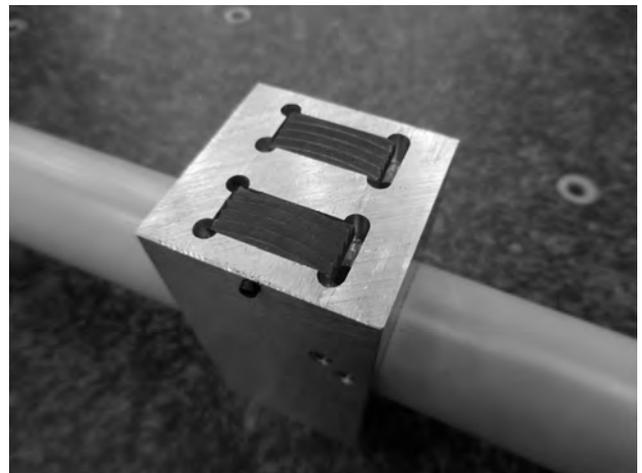


図4 手作業工具（工具2）



図5 手を加えていない刃

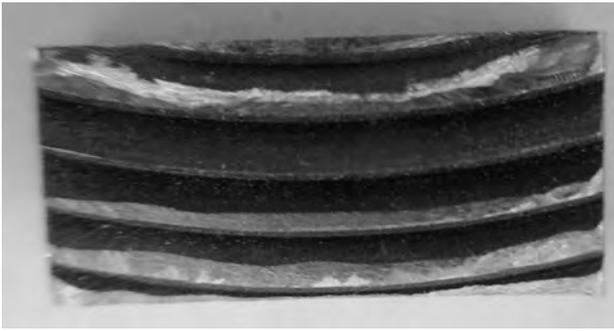


図6 刃の数を減らした刃

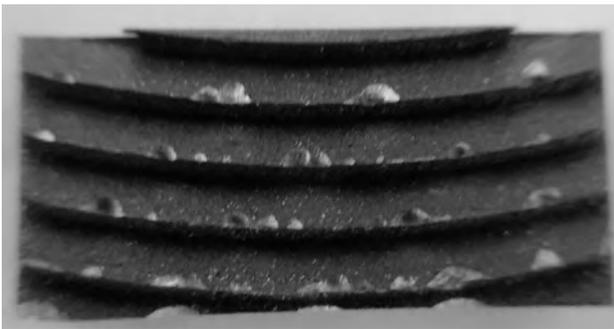


図7 刃に刻み目を入れた刃

### 3 結果および考察

#### 3-1 感圧紙による観察結果

感圧紙に刃を押し付けた結果を図8に示す。押し付けた跡からは、どの長さの刃も全体が面当たりしているが、工具操作の安定感としては、刃の長さ10mmでは不安定で、刃の長さ20mm以上であれば安定していた。このことを参考に、工具2では、長さ10mmの刃を20mm以上離して取り付けられるようにした。

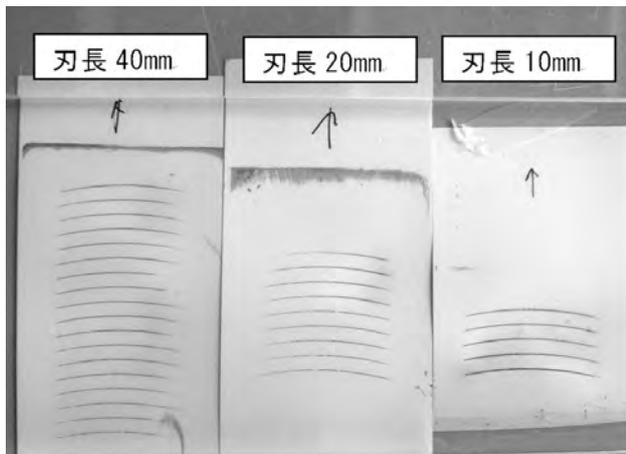


図8 感圧紙に残った刃を押し付けた跡

#### 3-2 加工時の切削力比較

被削材を切削動力計に取り付け、工具2により加工する状況を図9に示す。その際、被削材表面が、図10の状

態から図11の状態へ変化するように加工した。図10のエンドミル切削面は表面粗さ $2.4 \sim 3.4 \mu\text{mRz}$ 、図11の工具2で加工した面は表面粗さ $0.7 \sim 0.8 \mu\text{mRz}$ である。工具2に取り付けた刃の種類別に発生した最大切削力を表1に示す。表1より、刃の数を減らした刃の場合と刃に刻み目を入れた刃の場合に発生する前向き切削力が、刃に手を加えていない刃の場合に比較して小さいということがわかる。また、手を加えていない刃で削った場合、ビビリ振動は発生したが、刃の数を減らした刃の場合と刃に刻み目を入れた刃の場合、ビビリ振動は発生しなかった。これは発生していた前向き切削力の影響と考えられる。手作業の場合、前向き切削力が大きいと、余計な力が発生し、それを強引に押そうとして、削りと滑りが交互に発生し、ビビリ振動につながると考えられる。また、食い込み過ぎについては、発生しなかった。これは、刃をケース底面から $10 \mu\text{m}$ 程度しか突き出していなかったため、当初のねらい通り、ケース底面が仕切りとなったためと考えられる。ケース底面と被削材が接触した時の感触としては、抵抗を感じられなかった。

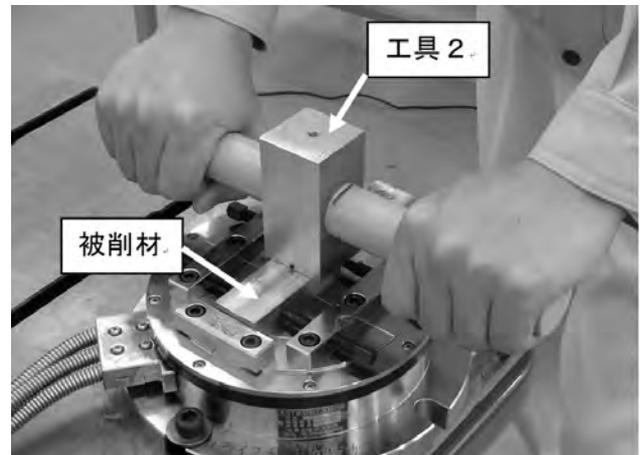


図9 切削動力計上での加工状況

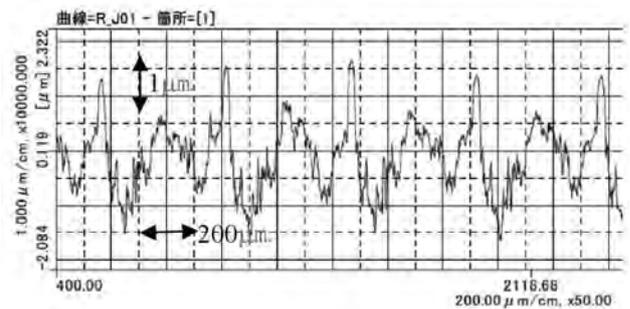


図10 エンドミル切削面の粗さ曲線

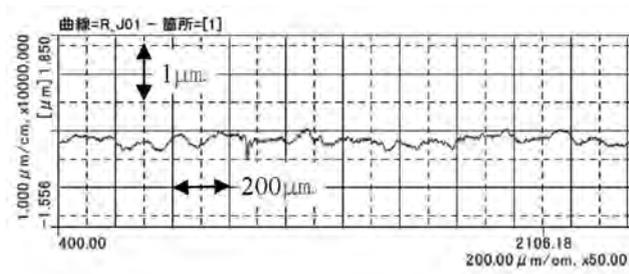


図 11 工具 2 による加工面の粗さ曲線

表 1 刃の形状と発生した切削力

刃の形状	前向き 最大切削力 (N)	下向き 最大切削力 (N)
手を加えていない刃	105.9	213.8
刃の数を減らした刃	96.1	204.0
刃に刻み目を入れた刃	76.5	202.0

#### 4 まとめ

本研究で、エンドミル加工のカッターマーク除去用工具を試作し、その効果を検証した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 刃の枚数を減らしたり、刃に刻み目を入れることで加工時に発生する力が減り、ビビリ振動を発生させることなく加工できた。
- (2) 刃をケースに収め、ケースからの刃の突出高さを  $10 \mu\text{m}$  程度としたことで、被削材への削り過ぎを抑制できた。

#### 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)

# スイートピーの品質向上を目的としたLED補光技術の研究

山下 一男\*<sup>1</sup>・中岡 直士\*<sup>2</sup>・中村 薫\*<sup>3</sup>・鳥原 亮\*<sup>1</sup>

Study of Supplemental LED Lighting on Quality in Sweetpea (*Lathyrus odoratus* L.)

Kazuo YAMASHITA, Naoshi NAKAOKA, Kaoru NAKAMURA and Ryo TORIHARA

当県は、恵まれた気候を生かした花き栽培が非常に盛んであり、特に生産量日本一のスイートピーはその代表的な品目となっている。スイートピーは、曇雨天が続くと蕾が落ちる「落蕾」を生じる性質を持ち、落蕾が発生すると、切り花としての品質が低下するとともに生産量が減少するため、この落蕾の克服がスイートピー生産における長年の課題となっている。そこで、本研究では、スイートピーの落蕾の抑制を目的としてLEDを用いた補光実験に取り組んだ。本報では、小型のLED器具による補光が落蕾の発生および切り花品質に及ぼす影響についての検証を報告する。

キーワード：LED，スイートピー，補光，落蕾

## 1 はじめに

当県は、冬季でも温暖で多日照という恵まれた気象条件を生かした花きの生産が非常に盛んである。なかでもスイートピーは全国一位の出荷量（平成24年度実績，宮崎県農産園芸課調べ）を誇る県を代表する品目であり，ハウスでの促成栽培により秋から春にかけて切り花の生産が行われている。

スイートピーは、その栽培期間中に連続した曇雨天があると、光合成産物の分配の競合により蕾が落ちる落蕾が発生する。一度落蕾が発生すると、栄養器官の形成と生殖器官の形成のバランスが崩れ、さらに落蕾を誘発する<sup>1)</sup>ため、結果として切り花の生産量が低下する。そのため、この落蕾の克服は、スイートピー生産上重要な課題となっている。

この課題を解決するため、これまでも高圧ナトリウムランプや白熱灯等の人工光源を用いて曇雨天時の日照不足を補う補光の取り組みが行われてきたが、コストや増収効果の面から実用化には至っていない。近年では、その補光用の新たな光源としてLEDに期待が持たれている。LEDは、他の光源に比べ消費電力が小さく効率もよく、また、スペクトル幅の狭い単色光を得ることがで

きるため植物の成長に適した特定の光を柔軟に設定して照射することができる等の大きな特長を有している。

そこで、本研究では、人工光源としてLEDを用いた補光実験を行った。

## 2 実験方法

### 2-1 照射器具の試作

実験に用いる照射器具として、小型でハウスに容易に設置ができる電球型の器具（楕ノアシシステム，特注品）を用意した（図1）。

器具は、直径75 mm，高さ130 mmの大きさで、消費電力は9 Wである。



図1 試作した照射器具

\*1 機械電子部

\*2 宮崎県総合農業試験場（現 宮崎県中部農林振興局）

\*3 宮崎県総合農業試験場

植物生育における光環境としては、一般的に波長 400 ~ 700 nm の光放射が光合成に特に有効とされ、また、700 ~ 800 nm の遠赤色光も茎の伸長促進などの形態形成に影響を及ぼすとされている<sup>2)</sup> ことから、今回の器具は、乳白色のカバー内に、赤色光（主波長 660 nm）と遠赤色光（同 730 nm）の 2 種類の LED チップを数量 3:6 の割合で実装した。

この器具のスペクトル分布を光学特性測定装置（大塚電子（株），FM-9200HS）で計測したところ、波長 660 nm と 730 nm の 2 つのピークを持つものであることを確認した（図 2）。

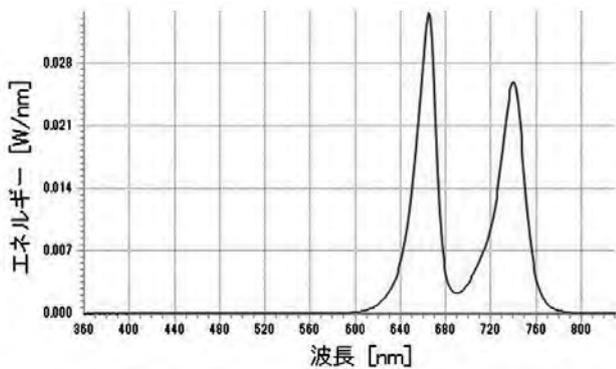


図 2 照射器具のスペクトル分布

## 2-2 照射方法の検討

今回の補光栽培実験では、硬質フィルム被覆ハウス内に約 2 m の高さで水平に展張したワイヤーに照射器具を設置し、地面から上方に伸長する植物体に対して上方から照射する形態をとる。

試験区は畝の長さ 1.2 m で、照射方法を検討するため、試験区に照射器具を 1 個設置した場合（中央に配置）と 3 個設置した場合（器具間隔 40 cm で配置）を想定し、高感度分光放射輝度計（大塚電子（株），HS-1000AK）を用いて、暗室内で照射器具の光量子束密度（測定波長範囲 360 ~ 830 nm）の分布を計測した。

照射器具を 1 個設置した場合の光量子束密度分布を図 3 に、3 個設置した場合のものを図 4 に示す。

器具直下の距離 5 cm の位置での光量子束密度は、器具 1 個の場合は  $299 \mu \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、器具 3 個の場合は  $262 \sim 294 \mu \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  であった。器具 1 個の場合は、器具を中心として鉛直方向 40 cm、横方向 20 ~ 30 cm の範囲外では光量子束密度が極端に小さくなるが、器具 3 個の場合は、個々の器具の光が重なり、器具の間でも光源から遠ざかることによる光量の低下が抑制され、試験区内の光量子束密度は光源からの鉛直距離によりほぼ等しい帯状の分布を示した。

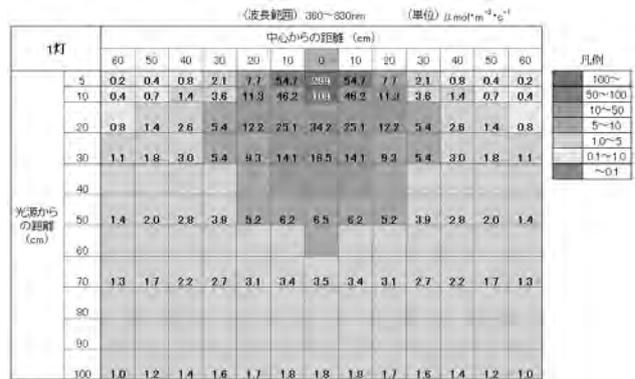


図 3 光量子束密度分布（器具 1 個/区）



図 4 光量子束密度分布（器具 3 個/区）

この結果を踏まえ、補光栽培実験においては、極力強い光を照射するために、1 試験区あたり 3 個の器具を設置し、10 cm 程度の近接距離から株に照射することとした。

## 2-3 補光栽培実験

実験に供試した品種は「紅式部」で、催芽後 2℃ の暗黒下で 4 週間冷蔵した種子を平成 25 年 9 月 10 日に硬質フィルム被覆ハウス内に直播きした。栽植様式は、畝幅 135 cm、株間 12 cm、条間 20 cm の 2 条植とし、その他の栽培様式は慣行とした。

試験区は、補光を施す補光区と補光を施さない対照区の 2 区を設け、試験規模は 1 区 10 株の 4 反復とした。補光区では、1 区あたり 3 個の照射器具を株の上部に吊り下げて取り付け、茎の伸長に合わせて器具と株の頂部との距離が常に 10 cm 程度となるようコードを巻き上げて位置を調整した。補光処理は、9 月の播種後から 3 月に収穫を終えるまで、天候に関係なく毎日、午前 7 時から午後 5 時までの 10 時間点灯して行った。

切り花の調査は、11 月 2 日から 3 月 31 日まで行い、花梗の下端から第 1 小花の位置までの花梗長、着輪数、落蕾数、開花数など切り花の形質を調査した。補光区の栽培の状況を図 5 に示す。



図5 補光栽培実験の状況

### 3 結果および考察

#### 3-1 収量および落蕾に及ぼす影響

切り花本数と落蕾の発生した本数を表1に示す。切り花本数は、対照区が31.6本であるのに対し、補光区が32.4本であり、有意な差が認められた。落蕾率は、対照区が14.0%、補光区が12.5%となったが、有意差は認められなかった。

表1 切り花本数および落蕾本数に及ぼす影響

区	切り花本数	落蕾本数	落蕾率
対照区	31.6 ± 0.2 <sup>z</sup>	4.5 ± 0.6 <sup>z</sup>	14.0%
補光区	32.4 ± 0.3 <sup>z</sup>	4.1 ± 0.5 <sup>z</sup>	12.5%
有意性	* <sup>y</sup>	n.s. <sup>x</sup>	n.s. <sup>x</sup>

<sup>z</sup> 平均値±標準誤差

<sup>y</sup> t検定(スチューデント)により5%水準で有意差あり

<sup>x</sup> マン・ホイットニ検定により5%水準で有意差なし

#### 3-2 切り花の品質に及ぼす影響

出荷本数と規格別発生本数を表2に示す。出荷本数は、対照区が27.1本、補光区が28.0本で有意差は認められなかった。切り花は出荷する際、小花数(P)と第1小花までの花梗長によりSから2Lまでの長さで規格が分けられるが、4P2L~4PMの本数も各区間に有意差は認められなかった。逆に、4PSの本数は、対照区2.0本、補光区2.9本で補光区の方が多くなる結果となった。

#### 3-3 考察

スイートピー栽培では、曇雨天が続くと落蕾が発生する。並河、三浦<sup>3)</sup>は、光合成有効日射量と落蕾には明らかな相関があり、落蕾は日照不足により光合成量が低下するためとしていた。その後、札埜ら<sup>1)</sup>は、この落蕾のメカニズムについて調査し、曇雨天時に落蕾が発生するのは、茎頂部と発達中の花蕾との間で光合成産物の配分の競合があり、茎頂部に多く分配されるためとしている。そのため、曇雨天時に光合成量を高めるための補光が注目されているが、実用化はしていない。

スイートピーに対するLEDでの補光については、古藤ら<sup>4)</sup>、中村ら<sup>5)</sup>がこれまでに報告している。古藤らは、14時間日長で光を照射しており、落蕾防止効果があったとしている。また、中村らは16時間および24時間照射し、落蕾防止効果はあったが、切り花長が短くなり、草勢が低下したとしている。スイートピーは、日照時間が長くなると花芽をつける長日植物で、長日が続くと開花するが草勢は低下しやすくなり、草勢が低下すると一般に落蕾は少なくなる。

今回の試験では10時間日長で照射を行ったが、落蕾

表2 出荷本数および規格別発生本数に及ぼす影響

区	出荷本数 <sup>z</sup>	4PS本数 <sup>y</sup>	4PM本数 <sup>x</sup>	4PL本数 <sup>w</sup>	4P2L本数 <sup>v</sup>
対照区	27.1 ± 0.7 <sup>u</sup>	2.0 ± 0.3 <sup>u</sup>	6.2 ± 0.5 <sup>u</sup>	10.9 ± 0.6 <sup>u</sup>	7.9 ± 0.6 <sup>u</sup>
補光区	28.0 ± 0.4 <sup>u</sup>	2.9 ± 0.3 <sup>u</sup>	6.1 ± 0.4 <sup>u</sup>	9.6 ± 0.6 <sup>u</sup>	9.4 ± 0.8 <sup>u</sup>
有意性	n.s. <sup>t</sup>	* <sup>s</sup>	n.s. <sup>r</sup>	n.s. <sup>r</sup>	n.s. <sup>r</sup>

<sup>z</sup> 落蕾がなく第1小花までの花梗長が20cm以上、小花数3以上の花

<sup>y</sup> 落蕾がなく第1小花までの花梗長が20cm以上、小花数4以上の花

<sup>x</sup> 落蕾がなく第1小花までの花梗長が25cm以上、小花数4以上の花

<sup>w</sup> 落蕾がなく第1小花までの花梗長が30cm以上、小花数4以上の花

<sup>v</sup> 落蕾がなく第1小花までの花梗長が35cm以上、小花数4以上の花

<sup>u</sup> 平均値±標準誤差

<sup>t</sup> マン・ホイットニ検定により5%水準で有意差なし

<sup>s</sup> マン・ホイットニ検定により5%水準で有意差あり

<sup>r</sup> t検定(スチューデント)により5%水準で有意差なし

率に差はなく、落蕾防止効果は認められなかった。このことから、古藤ら、中村らの落蕾防止効果は、より長い照射時間による長日処理が影響したのではないかと考えられる。

今回、落蕾防止効果が認められなかった原因としては、一つには実験時の気象環境によるものが考えられる。今回の実験では、遮光処理等により擬似的に曇雨天環境を設けることはせず、自然まかせで補光を施したが、実験期間中、特に11月から1月の間の天候は例年に比べて好天が多かった(表3)ため、日照不足による落蕾や品質の低下が現れにくかったということが考えられる。補光による効果を確実に評価するためには、曇雨天環境を設定した上で補光実験を行う等、実験方法のさらなる検討が必要であると考えられる。

表3 実験期間中の日照率 (%)

	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
実験時 (25年度)	51	49	65	65	70	51	57
過去10年 (平均)	46.4	49.0	51.8	61.9	58.8	51.6	53.8

\* 気象庁ホームページ：過去の気象データ<sup>6)</sup>より

また、今回実験に用いた器具は、生産農家への普及を考慮し、コストの負担が小さく、電球ソケットを用いて容易に取り付けができる小型の電球型のものとしたが、これを株の上方から照射したため、光の当たる部分が株の頂部付近に限られ、下方では補光の光量が極端に小さくなる。このため、全体的な落蕾防止の効果が現れなかったと考えられる。植物体に対し有効な範囲に効率よく光を照射するための配光特性を考慮した器具の改良と照射方法の検討が必要であると考えられる。

補光での照射光の成分に関しても、今回の実験では、赤色光(主波長660 nm)および遠赤色光(同730 nm)を有効と推定して照射器具を用意したが、これらとは異なる波長での補光効果の検証も必要であると考えられる。

#### 4 まとめ

今回、LED技術を農業分野へ応用することにより、当県の代表的な特産花きであるスイートピーのさらなる生産性向上と高付加価値化を目指して補光技術に関する研究に取り組んだ。今回の実験では、落蕾防止の明確な効果を得ることはできなかったが、安価で導入時の負担が小さいLED器具により、切り花の生産性や品質を高めることが可能になれば、生産農家さらには当県一次産業の貢献につながると考えられるため、引き続きスイートピー栽培における補光技術も含め、LED応用技術の研究を深めていく予定である。

#### 5 参考文献

- 1) 札埜高志, 林孝洋, 矢沢進: 園芸学会学雑誌, 70,102-107 (2001)
- 2) 村上克介, “第1章 生物と光環境 1. 植物”, 後藤英司編: 人工光源の農林水産分野への応用, 農業電化協会, 2-4 (2010)
- 3) 並河治, 三浦泰昌: 神奈川県園芸試験場研究報告, 22, 109-115 (1974)
- 4) 古藤澄久, 平本廣幸, 桐生進, 吉田光晴, 雨木若慶: 園芸学研究別冊, 9-2, 540 (2010)
- 5) 中村薫, 郡司定雄: 九州の農業気象 第2輯, 19, 4-5 (2010)
- 6) 気象庁:  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

# 長期運用中における太陽光発電システムの性能評価手法の検証\*

## －屋外での太陽電池モジュール特性評価－

鳥原 亮\*<sup>1</sup>・平 栄蔵\*<sup>1</sup>・長友 良行\*<sup>1</sup>・山下 一男\*<sup>1</sup>・川越 新吾\*<sup>1</sup>

Inspection of the Performance Evaluation Technique of the PV System  
during the Long-term Use

－ Characteristic Evaluation Method for Solar Cell Modules installed Outdoors －

Ryo TORIHARA, Eizo HIRA, Yoshiyuki NAGATOMO,  
Kazuo YAMASHITA and Shingo KAWAGOE

太陽光発電システムの劣化には様々な要因が考えられる。本研究では、当センターにおいて15年に亘って運用している太陽光発電システムについて、電流-電圧特性、熱変化、電流変化の同期などの視点から測定・解析を行った。その結果として、各ストリングの電流同期測定が、現場における太陽電池モジュール不具合解析の簡易な診断方法となる可能性があることが分かった。本報では、各手法における測定結果とその考察を報告する。

キーワード：多結晶シリコン太陽電池、電流電圧特性測定、小規模太陽光発電システム

### 1 はじめに

世界的にエネルギーと環境への関心が高まるなか、当県においては、その恵まれた日照条件から、太陽光発電システムの導入が盛んになっている。太陽光発電システムは、導入後数十年の長期にわたって運用されるものであるため、その間、安定した発電性能が要求される。このため、運用中における劣化や不具合の状況を把握することが重要である。

工業技術センターでは、産業技術総合開発機構（NEDO）の事業により、平成10年度から、屋上に太陽光発電システム（以下、本システム）を導入している（図1）。



図1 本システムのモジュール概観

本システムの仕様は表1のとおりで、運用から約15年が経過している。

表1 本システムの仕様

太陽電池モジュール	
種類	多結晶シリコン
公称最大出力	108.3 W
公称開放電圧 $V_{oc}$	31.7 V
公称短絡電流 $I_{sc}$	5.13 A
公称最大出力動作電圧 $V_{pm}$	23.9 V
公称最大出力動作電流 $I_{pm}$	4.54 A
太陽電池アレイ（A、B、C、Dの4エリアで構成）	
モジュール直列×並列数 （モジュール総数 384枚）	12直列×11並列（A、B） 12直列×5並列（C、D）
定格出力	41,472 W
パワーコンディショナー	
定格出力	40 kW

\* 長期運用中における太陽光発電システムの性能評価手法の検証（第1報）  
\* 1 機械電子部

導入当初の年間発生電力量のシミュレーション値は、式(1)で算出され、約41,582 kWhとされている。

$$kWh = \frac{UPP_n}{P_o} \eta_p \eta_i \eta_c \quad (1)$$

U : 日射量 (kWh / m<sup>2</sup> · day)    P : モジュール出力 (W / 台)  
 P<sub>n</sub> : モジュール台数 (台)        P<sub>0</sub> : 放射照度 (1,000W / m<sup>2</sup>)  
 η<sub>p</sub> : 汚れ係数                    η<sub>i</sub> : インバータ効率  
 η<sub>c</sub> : ケーブル損失係数        η<sub>t</sub> : 温度補正係数

図2に本システムの2005年から2013年までの年間発生電力量の推移を示す。

2005年度の発生電力量は42,686 kWhであり、導入当初のシミュレーション値に近い値を示している。

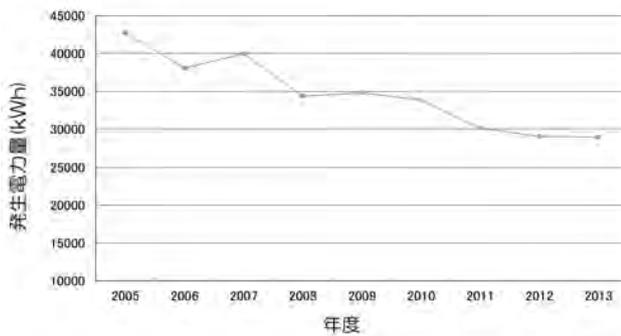


図2 本システムの年度別発生電力量の推移

しかしながら、2013年までの9年間において、発生電力量は減少傾向にあり、2013年度の年間発生電力量は、シミュレーション値の70%を下回っている。図3に月別の日照時間を示す。日照時間は気象庁のデータベースを参考とし、設置場所に最も近い宮崎県西都市のデータを用いた<sup>1)</sup>。日照時間はこの9年間で低下しているような傾向は見られないため、発生電力量の低下は日照時間に起因するものではなく、本システムに何らかの不具合があると考えられる。

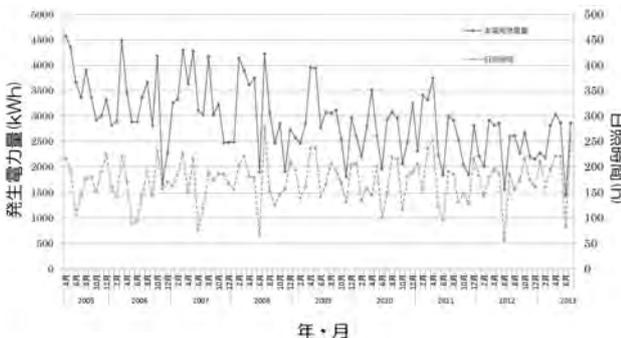


図3 年間発生電力量と日照時間の推移

そこで、本システムの出力低下の原因について、いくつかの手法を用いて実験及び解析を行った。

## 2 実験方法

### 2-1 電流 - 電圧特性測定

太陽電池の電流 - 電圧特性は図4のような曲線の形状を示している。縦軸を電流、横軸を電圧としたときの縦軸との交点が「短絡電流 (I<sub>sc</sub>)」、横軸との交点が「開放電圧 (V<sub>oc</sub>)」である。太陽電池はこの曲線の一点で動作することができ、その時の出力値は電流と電圧の積になる。この積が最大となる動作点を「最大出力動作点 (P<sub>m</sub>)」といい、その時の電流および電圧を「最大出力動作電流 (I<sub>pm</sub>)」、「最大出力動作電圧 (V<sub>pm</sub>)」という。また、短絡電流と開放電圧の積に対する最大出力の割合を「曲線因子 (FF)」という<sup>2)</sup>。

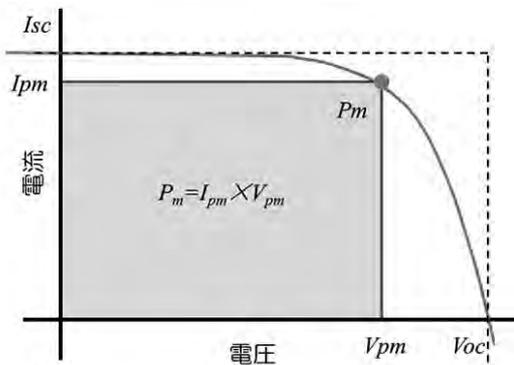


図4 太陽電池セルの電流 - 電圧測定の例

これらのパラメータや曲線の状態は、太陽電池の製造において性能を決定するファクタとして重要であるとともに、運用中の太陽電池モジュールの状態を経時的に観察するための手法としても有効とされている。

図5に本システムのアレイ構成を示す。実験では、I-Vチェッカー (英弘精機 (株), MP-170) を用いて、アレイDにおける各ストリング単位の電流 - 電圧特性について測定を行った。

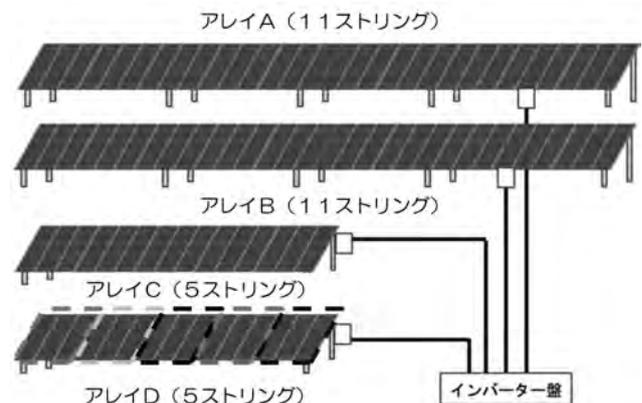


図5 太陽電池アレイの構成

## 2-2 熱画像による調査

次に、晴天時の発電状態における各モジュールの熱画像を撮影した。撮影にはサーモカメラ（NEC Avio 赤外線テクノロジー（株），TH6300R）を用いた。主にモジュール裏側から撮影し、異常発熱の有無を調査した。

## 2-3 各ストリングの電流変化測定

現場で行われる電流-電圧特性測定は、太陽電池モジュールとパワーコンディショナ（以下、PCS）のケーブル接続部が収納された接続箱で行い、測定時はその接続を切り離し、モジュール側にプローブを当て測定する。近年の接続箱では、この接続を容易に切り離すため、ストリング毎に開閉器が設置されているケースが多い。しかしながら、本システムでは、図6のようにモジュール側のケーブルとPCS側のケーブルは端子台で接続されているため、離線して測定せざるを得ない。このような場合、作業中に感電する危険性や端子台からのケーブル着脱の繰り返しによる端子の劣化などの可能性がある。そこで、離線せずにシステムの発電状態を確認するため、各ストリングの電流変化を、クランプ式電流計（三和電気計器（株），DCM400）を用いて測定した。

測定は5ストリングを同時に計測し、3分間隔で30分測定した。

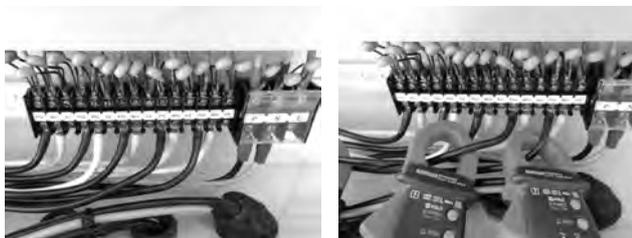


図6 接続箱内の端子台（左）と電流測定状況（右）

## 3 結果および考察

### 3-1 電流-電圧特性測定

図7にアレイDで測定した各ストリングの電流-電圧特性のグラフ、表2に各パラメータを示す。

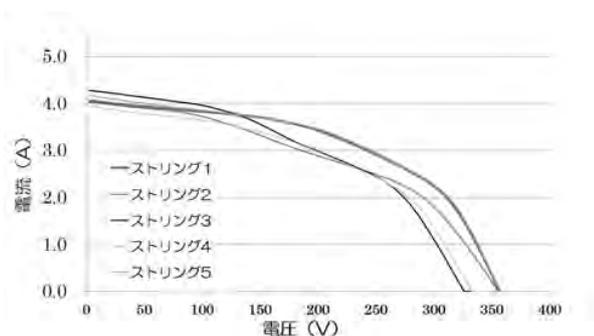


図7 アレイDの各ストリングのIV特性曲線

表2 アレイDの各ストリングのパラメータ

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
$P_m$ (W)	723.2	620.0	610.7	606.0	731.7
$V_{oc}$ (V)	355.3	354.4	330.8	337.5	355.4
$I_{sc}$ (A)	4.02	4.03	4.28	3.94	4.16
$V_{pm}$ (V)	250.8	256.0	240.1	237.7	247.1
$I_{pm}$ (A)	2.88	2.38	2.54	2.55	2.96
日射強度 (kW/m <sup>2</sup> )	0.98	0.98	0.98	0.96	0.96
FF	0.50	0.43	0.43	0.46	0.49

太陽電池モジュールは、個々の性能にばらつきがあるため、各ストリングの導入当初の $P_m$ が必ずしも一致するわけではないが、5つのストリングを比較すると、ストリング2, 3, 4がストリング1, 5よりも $P_m$ ,  $I_{pm}$ , FFが低いことが分かった。

### 3-2 熱画像による調査

アレイDでは、撮影した60枚のモジュールのうち10枚で異常な発熱箇所が見られ、その全てが図8のように太陽電池モジュール内部のセル同士を接続するインターコネクタのはんだ部で発生していた。異常発熱の無い箇所での温度が約58℃であるのに対し、最大で99℃が観測された。

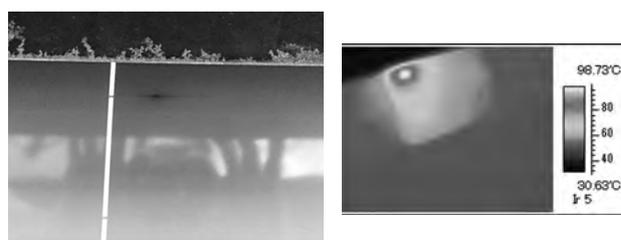


図8 異常な発熱のあるモジュール  
 (左 可視画像, 右 サーモ画像)

### 3-3 各ストリングの電流変化測定

アレイ D の各ストリングの電流変化を図 9 に示す。ストリング 1 よび 5 に比べ、ストリング 2, 3, 4 の電流値が低く、何らかの不具合があることが考えられる。測定中、太陽電池モジュールは PCS に接続されているため、計測した電流値は PCS にて制御された値となる。よって、この電流値は電流-電圧特性測定での  $I_{pm}$  に概ね相当する。

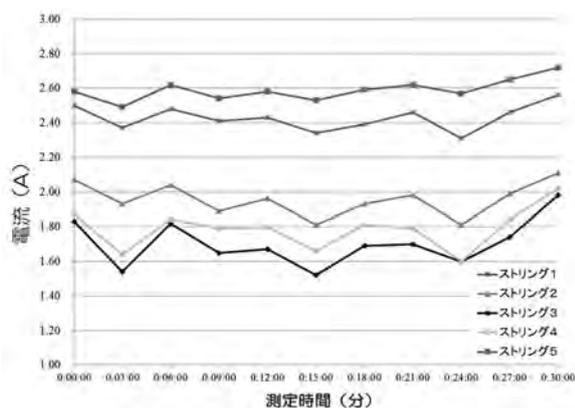


図 9 アレイ D の各ストリングの電流変化

この手法は試案であり、ストリング単位での比較および良否判断の材料にはなり得るが、不具合の原因を絞り込むには至らなかった。今後、サンプリング期間やサンプリング間隔、電流変動幅の解析等を行うことで、簡易的な不具合診断ツールを構築できる可能性があると考えられる。

### 4 まとめ

本報では、長期間運用中の太陽光発電システムの現場での不具合解析・調査について、当センターの太陽光発電システムでの測定事例を説明した。電流-電圧特性測定（以下、詳細評価）は細かく特性を評価することができるが、データを解読する専門知識が必要となる。また、現場で回路を遮断し、全ストリングを人力で測定するため、多額の点検コストがかかる。一方、試案である各ストリングの電流変化測定（以下、簡易診断）は簡易な方法であり既設のシステムにも応用することができ、自動化も可能と考える。しかしながら比較測定でしかないため、この手法についてさらに追究を行うこととする。

将来的にこのような簡易診断で不具合の絞り込みを行い、詳細評価を行っていくことが現実的な点検手法になると考える。

### 5 参考文献

- 1) 気象庁  
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 2) 加藤和彦:太陽光発電システムの不具合事例ファイル, 日刊工業新聞社, 16-40 (2010)

# ウォータージェット加工技術高度化研究 －産業廃棄物処理を必要としない研磨材の可能性検討－\*

川越 新吾\*<sup>1</sup>・長友 良行\*<sup>1</sup>・戸島 勇市\*<sup>1</sup>・黒木 雄太\*<sup>1</sup>・竹山 隆仁\*<sup>2</sup>

Study on Water-jet Machining Technology Advancement  
- Possibility Examination of the Abradant which doesn't need Industrial Waste Treatment -

Shingo KAWAGOE, Yoshiyuki NAGATOMO, Yuuichi TOJIMA,  
Yuuta KUROKI and Takahito TAKEYAMA

本研究は、ウォータージェット加工機を保有する企業が共通して持つ課題を解決し、ウォータージェット加工技術の向上を図る目的で実施した。課題の一つとして、一般的に研磨材として用いられるガーネット等は使用後産業廃棄物として処理され、その処理費用が加工コストに影響することが上げられる。そこで、廃棄コストを押さえるため、ガーネット等に代わる水溶性砥粒を選定し、その効果について検討したので報告する。

キーワード：ウォータージェット，重曹

## 1 はじめに

ウォータージェット加工（以下 WJ 加工）は、高圧水を加工対象材料に噴射し切断する加工法である。

加工が行われる際に、いくつかの課題が県内企業から寄せられた。その一つに、使用済み砥粒の産業廃棄物処理がある。一般的に、切断加工時の研磨材としてはガーネットやアルミナなどの砥粒が使用される。使用後は砥粒と加工対象物が一体となったスラッジ状の物質を水と分離し、産業廃棄物として処理されているが、コスト削減対策のため、一般排水として処理可能な水溶性砥粒を使用することが考えられる。本研究では、水溶性砥粒を使用した場合の効果について検討したので報告する。

把握するため、約 1,100cm<sup>3</sup> のホッパーと高圧ノズルまでをデリバリーホースで結んだ外付け研磨材供給装置が付いている。今回選定した水溶性砥粒の実験は、この装置を使用した。

表1 装置仕様

最高圧力	414MPa
XY ストローク	1300 × 1300mm
Z ストローク	150mm
軸旋回	B 軸 ± 60° C 軸 ± 540°

## 2 実験方法

### 2-1 実験装置

WJ 加工機（株）フロージャパン、Mach4 1313b Dynamic Waterjet）の仕様を表1に示す。この装置には通常の研磨材供給装置に加え、少量の砥粒で加工状況を

### 2-2 水溶性砥粒の選定

WJ 加工にて用いられる砥粒は、一般的にガーネット、アルミナなどに代表される非水溶性のものである。今回、砥粒として求められる条件として、次の①～⑥がある。①水溶性であること。②廃液が一般排水として流せること。③加工能力がある硬度を有すること。④粒径が揃っていること。⑤安価であること。⑥入手が容易であること。今回、検討した水溶性砥粒とその硬度を表2に示す。

\* ウォータージェット加工技術高度化研究（第2報）

\*1 機械電子部

\*2 機械電子部（現 宮崎県機械技術センター）

表2 水溶性砥粒とその硬度

砥粒	モース硬度
グラニュー糖	3.0 程度
クエン酸	-
重曹	2.5 程度
食塩	2.0 ~ 2.5 程度
(参考) ガーネット	6.5 ~ 7.0 程度

表2の各粉末について、厚さ3mmのアルミニウム(A5052)板に200MPaで噴射し、100mm/minの送り速度でノズルを移動させて、加工溝深さにて加工能力を判定した。加工溝深さの測定は、非接触三次元表面構造解析顕微鏡(Zygo NewView5010)を使用した。

### 2-3 水溶性砥粒の観察

金属顕微鏡(オリンパス株, DSX500)を用いて、選定した水溶性砥粒の観察を行った。

### 2-4 水溶性砥粒による切断加工

水溶性砥粒を用いてCFRP材等の切断加工を行い、切断面性状と加工コストの面から水溶性砥粒の用途に対する可能性を調査した。CFRP材は切削加工を行った際に粉じんや加工性の問題を生じることから、湿式加工であるWJ加工は航空業界などの現場でも活用されている。加工対象物としたCFRP材は、厚さ3mmのフェノール樹脂複合材料である。

加工方法を表3に示す。切断加工条件は、圧力300MPa、研磨材供給量320g/min、ノズル移動速度は、加工1, 2, 3は330mm/min、加工4, 5は165mm/minとした。切断加工面の観察は金属顕微鏡(オリンパス株, DSX500)、測定は表面粗さ測定機(株)ミットヨ, SV-C634)で行った。

表3 加工方法

加工1	高圧水のみでおこなう加工
加工2	ガーネットを研磨材として用いた加工
加工3	重曹を研磨材とした加工
加工4	重曹を研磨材とした加工(速度変更後)
加工5	ガーネットを研磨材として用いた加工 (速度変更後)

### 2-5 コスト比較

重曹とガーネットによる切断加工のそれぞれのコスト比較を行った。加工対象物は厚さ3mmのアルミニウム(A5052)で、切断加工条件は、重曹は圧力300MPa、速度は100mm/min、ガーネットは圧力を200MPa、300MPaとし、速度はそれぞれの水圧における最大切断速度とした。費用は電気代、水道代、研磨材費用、使用済砥粒の処分料金で算出し、ノズル等の機器損料は含んでいない。

## 3 結果および考察

### 3-1 水溶性砥粒の選定

各種粉末を用いて行った溝加工実験の測定結果を表4に示す。参考までに高圧水のみの場合と、ガーネットの場合の結果もあわせて示している。

最も大きな加工能力を示した砥粒は重曹であった。溝深さが一定とならず安定性に欠けたが、これは粉体の吸湿等に起因するのではと推察された。この結果から重曹を採用することとした。

表4 水溶性砥粒の加工能力

砥粒	溝深さ [mm]
グラニュー糖	0.24
クエン酸	0.20
重曹	0.58
食塩	0.12
(参考) 高圧水のみ	0.15
(参考) ガーネット	貫通

### 3-2 水溶性砥粒の観察

今回選定した水溶性砥粒の重曹(粒度80)と一般的に用いられるガーネット(粒度80)の形状観察を行った。その結果を図1, 2に示す。

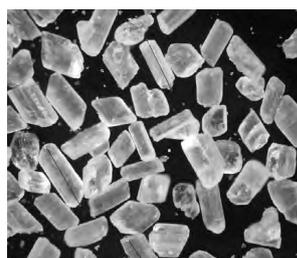


図1 重曹



図2 ガーネット

重曹とガーネットの長手方向寸法を測定したところ、重曹は平均約 395  $\mu\text{m}$ 、ガーネットは約 515  $\mu\text{m}$  であることが分かった。同じ粒度で、重曹の方が細かい形状であるが、これは粒度の測定方法による。

### 3-3 水溶性砥粒による切断加工

今回使用する重曹については、流動性向上が必要であるため、使用前の前処理としてふるいにかけ、またデリバリーホースを短くすることで供給する距離を短縮して、供給条件の向上を図った。そのような工夫の下に CFRP 材の切断加工を行った。加工面を観察した画像を図 3 から図 7 に示す。さらに、表面粗さ測定機にて、切断面の表面粗さの測定箇所は、切断面の噴流に接触する面を上面として、上面から 0.5mm の位置、1.5mm の位置、2.5mm の位置とした。その結果について、算術平均粗さ Ra を表 5 に、最大高さ Rz を表 6 に示す。

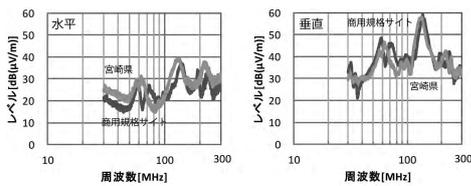


図 3 加工 1 (水のみ, 330mm/min)



図 4 加工 2 (# 80 ガーネット, 330mm/min)



図 5 加工 3 (# 80 重曹, 330mm/min)

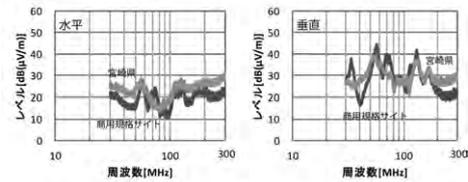


図 6 加工 4 (#80 重曹 : 165mm/min)

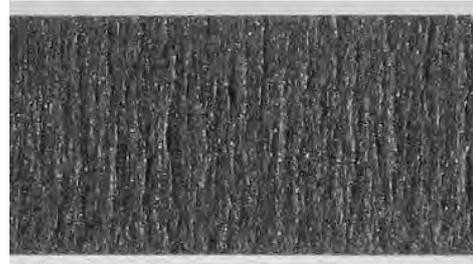


図 7 加工 5 (#80 ガーネット : 165mm/min)

表 5 表面粗さ測定結果 (算術平均粗さ Ra)

Ra[ $\mu\text{m}$ ]	加工 1	加工 2	加工 3	加工 4	加工 5
上面	8.77	5.79	5.67	3.90	4.31
中央	13.70	5.17	8.98	3.95	4.15
下面	24.06	5.91	18.62	5.81	5.32

表 6 表面粗さ測定結果 (最大高さ Rz)

Ra[ $\mu\text{m}$ ]	加工 1	加工 2	加工 3	加工 4	加工 5
上面	62.7	38.1	33.5	25.4	29.4
中央	82.0	34.1	58.7	25.7	27.8
下面	134.5	37.7	104.9	40.1	34.3

まず、加工 1 の高圧水だけの切断加工の結果より、水のみでも切断加工は可能であることは確認できた。加工 3 にてその切断面性状が向上していることから重曹の研磨材としての効果は十分得られていることがわかった。

また、加工 2 の通常のガーネットによる加工と同条件で研磨材のみを変えた加工 3 では、WJ 加工機の特徴であるキックバックが見うけられるが、半分の厚みまではガーネットと同等の表面粗さを得られている。このことから、1.5mm 以下の薄物であれば、十分同条件で加工可能であることがわかった。

さらに、加工 4 で速度条件のみを変更することで、キックバックもなくなり、加工 3 よりも、外観上も表面粗さの結果からも同等以上の良好な切断面が得られているこ

とが確認できた。ここで、加工2の通常のガーネットによる加工において、加工4と同じ速度で加工した加工5と比較すると、加工4の方が見た目も数値的にも全体的になめらかな表面をしている。加工5は多少の水流のラインが見られるがそれ自身も均一になっている。

### 3-5 コスト比較

比較結果は図8のとおり。結果的にガーネットの方が安価であった。研磨材の単価としては重曹の方が安価であるが、ガーネットの方が加工時間を短縮できることから廃棄処分費用を含めてもコスト安となった。

水溶性砥粒の特徴を考えて薄物加工に関して活用でき

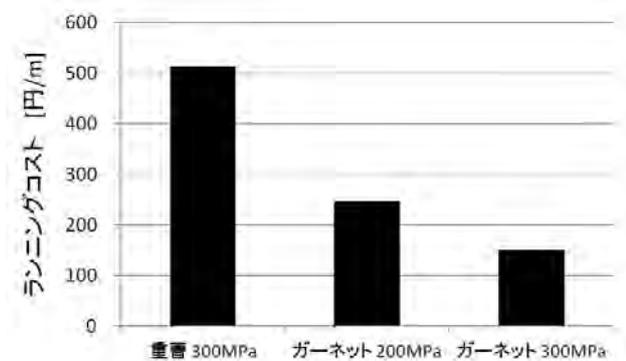


図8 1m切断したときのコスト比較

る範囲を広げることが出来れば、コスト面についても多少なりと軽減でき、環境に優しい取組みが可能となるのではと考えられる。

### 4 まとめ

WJ加工について、産業廃棄物処理を必要としない水溶性砥粒の探索およびその切断加工への応用可能性を検討し、次の結果を得た。

- (1) ガーネットによる切断加工をベースとして比較すると、重曹を用いて同条件で加工した場合、約半分程度の厚みまでは同様に加工できることが分かった。このことから薄物への加工応用の期待がもたれる。
- (2) 重曹を用いた加工では、速度を落とすことでガーネットによる加工と同等以上の切断面を得られることが分かった。
- (3) 重曹を研磨材として加工することは、実際の現場において環境に優しい取組となるが、現時点ではコスト高になってしまう。

### 5 参考文献

- 1) 日本ウォータージェット学会：ウォータージェット技術辞典，丸善(株)，1993

# 農産物用低温調湿貯蔵庫の開発および実証実験\*

平 栄蔵\*<sup>1</sup>・御手洗正文\*<sup>2</sup>

Development of Humidity Control Cold Store and Actual Proof Experiment of  
Freshness Preservation for Fresh Foods

Eizo HIRA and Masafumi MITARAI

本県は全国有数の農産物生産・供給地域であり、農業等一次産業を支援する技術開発が求められている。

今回、①生産農家等の収穫時期・出荷調整、②店頭での鮮度保持・販売期間の延長、③輸送中の鮮度劣化防止等に活用可能な簡易構造・低価格の農産物用鮮度保持貯蔵庫（低温調湿庫）の開発に着手した。

農水省等によると、多くの農産物等の最適貯蔵温度は0～10℃、相対湿度は85～95%程度であり、エチレングス等の除去、農産物等への微細ミスト・結露付着の防止等が望ましいとしている。これらを達成する手段として、アルコール系吸湿液の不凍性・調湿作用等に注目し、5℃程度の低温度で、相対湿度95%程度を長期間高精度で保持できる低温調湿庫を開発した。本低温調湿庫を用いて、イチゴ等農産物の低温貯蔵実験を行い、鮮度保持性能に優れることが実証された。

キーワード：吸湿液の不凍性・調湿作用、気液接触器、温・湿度高精度制御、農産物等鮮度保持

## 1 はじめに

本県は全国有数の農産物生産・供給地域であり、農業等の一次産業を支援する農商工連携等の技術開発が求められている。

本研究では、①生産農家等の農産物収穫時期および出荷調整、②店頭での鮮度保持および販売期間の延長、③東京、大阪など大消費地への輸送中の鮮度劣化防止等に活用可能な簡易構造で低価格の農産物用鮮度保持貯蔵庫の開発に着手した。

表1は農林水産省の農研機構野菜品質・機能性研究グループや日本冷凍空調学会等が推奨している農産物等の最適貯蔵温度と相対湿度等の一部を示す。多くの農産物等の最適貯蔵温度は0～10℃、相対湿度は85～95%程度で、熟成を促すエチレングス等の除去に加えて農産物等への微細ミストや結露の付着を防止することが望ましいとされている。これを達成する一つの方法として、図

1a および 1b に示す「吸湿液を用いた農業温室用除湿機の開発」において採用したアルコール系吸湿液の不凍性および湿度調節作用等に注目し、5℃程度の低温度域でも湿度調節が可能な貯蔵庫の開発を実施した。

本報では、開発した農産物用鮮度保持低温調湿貯蔵庫（以降、低温調湿庫）の基本性能とイチゴ等農産物の鮮度保持に関する実験例について報告する。

表1 農産物の最適貯蔵温度および相対湿度の例

品目名	最適貯蔵温度℃	最適貯蔵湿度RH%	蔵可能期間	エチレン生成量	エチレン感受性
イチゴ	0	90～95	7～10日	少	低
ブロッコリー	0	95～100	10～14日	極少	高
ホウレンソウ	0	95～100	10～14日	極少	高
豚肉(新鮮)	0～1	85～90	3～7日		
牛肉(新鮮)	0～1	88～92	1～6週間		
鮮魚	-1～3	90～95	5～20日		
伊勢エビ	-4～4.5	80	1か月		

\* JST「地域ニーズ即応型研究開発事業」および経常研究「農林水産業を支援するエネルギー技術に関する研究」

\* 1 機械電子部

\* 2 宮崎大学農学部

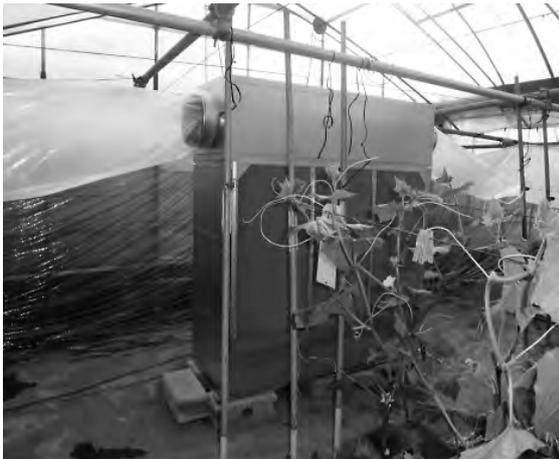


図 1a 吸湿液用いた農業温室用除湿機の除湿ユニット



図 1b 吸湿液用いた農業温室用除湿機の再生ユニット

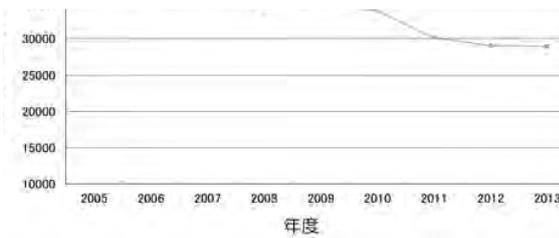


図 2 試作した農産物用低温調湿貯蔵庫

## 2 実験装置および方法

図2に試作した低温調湿庫の外観を示す。本調湿庫は、庫内気温5℃、相対湿度95%を長期間高精度で維持し、加えて庫内貯蔵品目等への微細ミストおよび結露の付着を抑制する目的で、①冷却した水また濃度10%以下の食品添加物用プロピレングリコール水溶液(PG)を用い、②微細ミストの発生および飛散防止用の低速循環送風、接触面積拡大方式の気液接触器、微細ミスト捕集器等で構成した。

実験は、調湿庫外に設置した吸湿液冷却機を用いて吸湿液を設定温度まで冷却し、調湿庫内に設置した吸湿液貯留タンクとの間で循環する。庫内では低温の冷水または低濃度吸湿液を気液接触器上部へ滴下し、気液接触器の網目状繊維表面に流下液膜を作る。庫内空気を気液接触器に対して直行流(クロスフロー)で流すことにより通過する空気温度と相対湿度とを同時に制御する。庫内は差圧送風方式を採用し、その循環風速は0.5m/s以下に設定した。庫内の気温と相対湿度は庫内外に設置したT型シース熱電対と通風式乾湿計を用いて1分間隔で記録した。

## 3 実験結果および考察

### 3-1 吸湿液の特性

本調湿庫では、冷却した水、または濃度10%以下の食品添加物用プロピレングリコール水溶液(PGと略称する)を用いて、庫内相対湿度を調整している。

ユニオンカーバイド社の技術資料と本調湿庫の実測値を加味してPGの特性を説明する。

図3は10℃程度の柔軟な密閉容器に入れたPG水溶液の濃度と空気の相対湿度の関係を示す。PG濃度を任意に設定することにより同一容器内の相対湿度を確定できることがわかる。図4は図3と同様に柔軟な密閉容器に入れたPG水溶液の温度と相対湿度の関係を示す。温度が変化しても相対湿度の変化量は少なく安定していることがわかる。図5はPG濃度と凍結温度を示す。PG濃度が10%の時の凍結温度は-5℃程度であり、氷点下での湿度調節操作が可能であることがわかる。

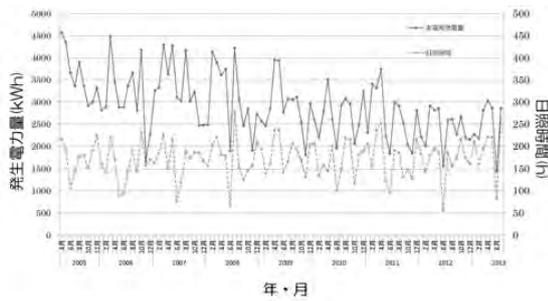


図3 PG濃度と相対湿度

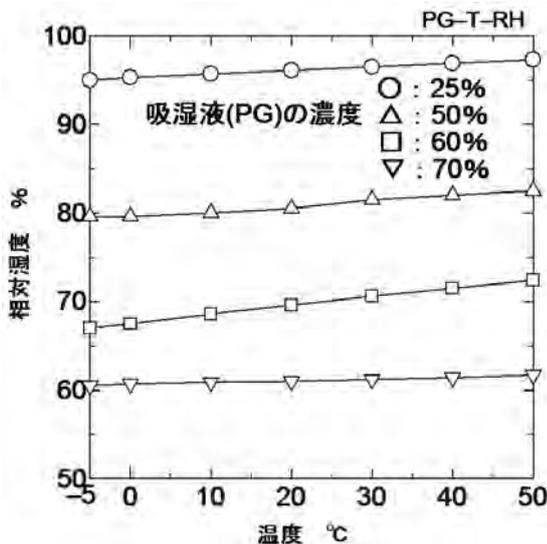


図4 PG濃度と相対湿度

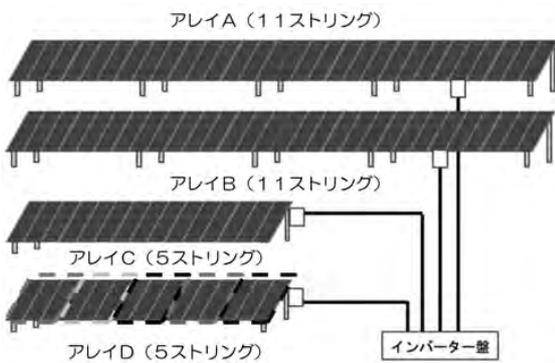


図5 PG濃度と凍結湿度

### 3-2 農産物の鮮度保持実験の例

宮崎大学農学部と共同で農産物の鮮度保持比較実験を行った。①実験用農産物は図9～12の4種類で、②冷蔵装置は、図6に示した湿度調節機能が無い市販低温恒温器と図2の湿度調節機能付きの調湿庫を用いた。③気温設定は共通で5℃、相対湿度の設定は市販恒温器の場合は成り行き、調湿庫の場合は95%とした。④実験期間は図9～12の下に記入した最短10日から最長110日である。⑤調査項目は気温と相対湿度の経過、糖度、酸度、表面色、重量減少率を測定記録した。イチゴと日向夏については食味の調査を追加した。

イチゴに関する鮮度保持実験の際の貯蔵庫内の気温と相対湿度は、図7および8に示すように、①市販恒温器内の気温は $5 \pm 1^\circ\text{C}$ と安定したが、相対湿度は70～85%と大きく変動した。②調湿庫の気温は $5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度は $95 \pm 1\%$ で、ともに安定していた。図10～12のブロッコリー、日向夏、ゴーヤーの場合の庫内温度と相対湿度は、図9のイチゴの場合の図7および8と同様の経過を示していた。

一方、農産物の鮮度保持の指標となる重量減少率（データは省略）については、図9、10のイチゴ、ブロッコリーの場合、調湿庫の方が重量減少率は小さく、水分を保有しており鮮度保持に優れると判定された。

図11の日向夏の長期鮮度保持実験において、重量減少率が5%に達する日数は、市販恒温器の場合は19日で、調湿庫の場合は71日と3倍以上改善された。貯蔵110日後の重量減少率は、調湿庫では7.5%程度にとどまったが、市販恒温器では25%を超えて乾燥が進み、商品価値を逸したと推察された。

図12はゴーヤーの鮮度保持実験の場合で、調湿庫のゴーヤーの表皮には結露水の付着はなく、病害も発生せず、新鮮な光沢を保持した。これらより、調湿庫の方が鮮度保持に優れると判定された



図6 農産物の鮮度保持実験に用いた市販恒温器 (相対湿度の調節機能はない)

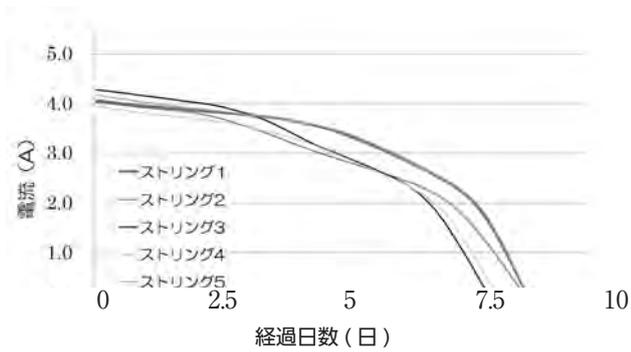


図7 湿度調節機能がない市販恒温器の温度、相対湿度

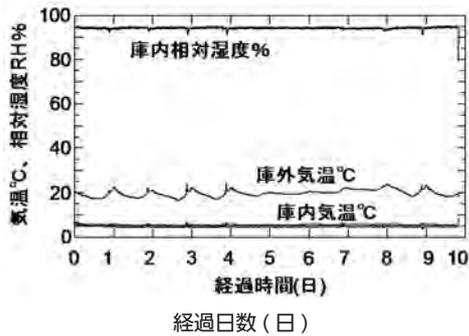


図8 湿度調節機能付き調湿庫内の温度、相対湿度



実験期間：10日間，設定気温共通：5°C  
設定相対湿度：市販恒温器 = なし  
調湿庫 = 95%  
図9 イチゴ



実験期間：10日間，設定気温共通：5°C  
設定相対湿度：市販恒温器 = なし  
調湿庫 = 95%  
図10 ブロッコリー



実験期間：110日間，設定気温共通：5°C  
設定相対湿度：市販恒温器 = なし  
調湿庫 = 95%  
図11 日向夏



実験期間：14日間，設定気温共通：5°C  
設定相対湿度：市販恒温器 = なし  
調湿庫 = 95%  
図12 ゴヤー

#### 4 まとめ

冷水または冷却した低濃度の吸湿液 (食品添加物用プロピレングリコール) を用い、0.5m/s 以下の低速の風を気液接触器に与えて気温と相対湿度とを同時に制御・保持するとともに、微細ミスト等を捕集除去することが可能な農産物用低温調湿貯蔵庫を開発した。

本装置を用いて調湿庫内の温・湿度制御および農産物の鮮度保持実験を実施し、

- ①本低温調湿庫は庫内気温 5°C，相対湿度 95% を長期間高精度で維持することが可能で、結露等の付着がないことを確認した。
- ②実験したすべての農産物において、鮮度保持に優位であることが実証された。

本研究の成果を基に新鮮野菜用大型冷蔵施設，店頭での低温ショーケース，長距離大型冷蔵車，冷蔵コンテナ用の低温調湿装置として応用・展開したい。

# 化粧品原料の S/O ナノ粒子化への試み

山本 建次\*1・青山 勝治\*2・芦澤 一英\*3

An Attempt at Preparation of S/O Nanoparticles of Cosmetic Raw Material

Kenji YAMAMOTO, Katsuji AOYAMA and Kazuhide ASHIZAWA

本研究は、当県が保有する S/O サスペンション特許を活用した実用化研究の一つに位置付けているものであり、今後製品化が見込まれる化粧品原料について、ナノ S/O サスペンションの調製、すなわち、S/O ナノ粒子化の実現可能性を調べた。その結果、特許に記載の製法により、化粧品原料の S/O ナノ粒子を調製可能であることが分かった。特に、S/O サスペンションの前駆体である W/O エマルションの安定性が成否の決定要因であり、エマルションの調製に使用する乳化剤の選択が重要であることを明らかにした。

キーワード：化粧品原料，ナノ粒子，S/O サスペンション，W/O エマルション，乳化剤

## 1 はじめに

当センターは、これまでに取り組んできた製剤関連の研究開発の中で、微細な固体粒子が油中に分散した S/O サスペンションおよびその製造技術を確立し、特許を取得した<sup>1)2)</sup>。S/O サスペンションとは、水溶性物質が微細な固体粒子の状態で油中に分散したものであるが、中でも特に、固体粒子の粒径が 1000 nm 未満のナノ S/O サスペンションにおいては、本来油に溶けないはずの物質があたかも溶けているかのような状態、いわゆる、疑似溶解状態になっているとの特徴を有していることから注目を集め、医薬品、化粧品、食品など多岐の分野から既に多くの引き合いが来ている。そこで、本研究では、実際に製品化が見込まれている化粧品原料について、ナノ S/O サスペンションの調製、すなわち、粒径が 1000 nm 未満の微細な S/O ナノ粒子化の実現可能性を調べた。

## 2 実験方法

### 2-1 S/O サスペンションの調製方法

図1に従って、まず、化粧品原料（水溶性の常温固体物質の一種）の 0.5 重量% 水溶液である水相と、ある種の植物性混合油中に 20 重量%の割合で乳化剤を溶解させ

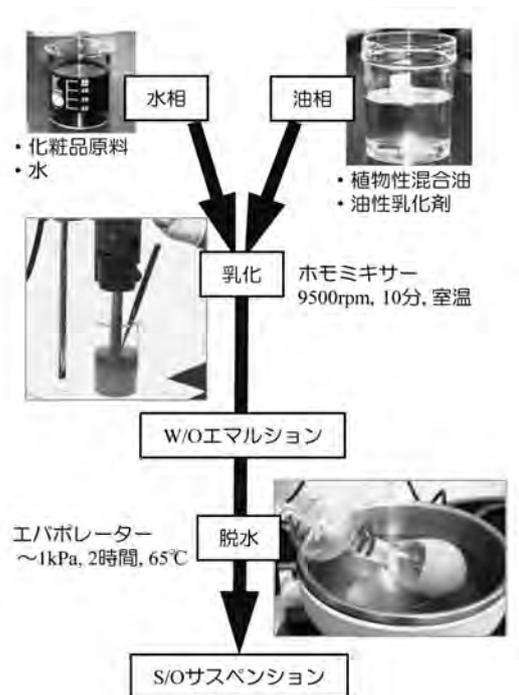


図1 S/O サスペンションの調製フロー

た油相からなる W/O エマルションを、水相：油相 = 1：4 の重量比で調製し、次に、これを脱水することにより、W 滴中の化粧品原料が濃縮されて微細な固体粒子となった S/O サスペンションを得た。なお、油相に添加する乳化剤には、テトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル TGCR（阪本薬品工業(株)，CR-310）、ショ糖エルカ酸エステル（三菱化学フーズ(株)，ER-290）およびポリオキ

\*1 材料開発部

\*2 元材料開発部

\*3 エーザイフード・ケミカル株式会社

シエチレン硬化ヒマシ油（日光ケミカルズ株, HCO-5）の3種類を選択した。また、ここでは、乳化剤の違いによるW滴径の差を確認するために、W/Oエマルションの調製手段として、W滴径について特段の制御のないホモキサーによる簡易的なかくはん法を採用した。

## 2-2 調製したサンプルの評価方法

調製したW/Oエマルションおよび脱水後のS/Oサスペンションの外観を目視により比較した。さらに、脱水前後の粒径（W/OエマルションのW滴径及びS/OサスペンションのS粒子径）を、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（株島津製作所, SALD-2000またはSALD-7100）で測定し、平均粒径（体積積算分布の50%径）を比較することにより評価した。

## 3 結果および考察

### 3-1 調製したサンプルの外観

調製後のW/Oエマルションについては、図2に示すとおり、乳化剤TGCRを用いた場合および乳化剤HCO-5を用いた場合にはピンク色の、乳化剤ER-290を用いた場合には比較的濃い赤色のものが得られた。なお、調製から72時間経過後においても、特に外観の変化は見られなかった。

一方、脱水後のS/Oサスペンションについては、乳化剤TGCRの場合には透明度の高いものが得られたが、乳化剤ER-290およびHCO-5の場合には透明度が低く、特にHCO-5ではS粒子が目視でも確認できる程の大きさになっていた。

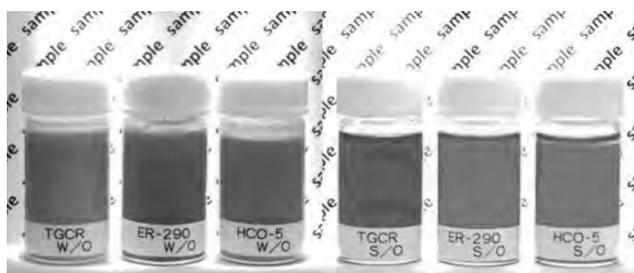


図2 調製したW/OエマルションおよびS/Oサスペンションの外観

### 3-2 乳化剤が粒径に及ぼす影響

表1に示すとおり、使用する乳化剤の種類によって、W滴径およびS粒子径に大きな差が見られた。

まず、調製直後のW滴径については、乳化剤TGCRの場合のみ1000nmを下回る509nmであった。さらに、調製から3時間経過後のW滴径（表1中のカッコ内の値）

表1 粒径測定結果

乳化剤	W 滴径 [nm]	S 粒子径 [nm]
TGCR	509 (469)	149
ER-290	2770 (2790)	549
HCO-5	1660 (14200)	22400

※ W 滴径はSALD-2000, S 粒子径はSALD-7100による測定結果  
※カッコ内は、調製から3時間経過後のW 滴径

を見ると、乳化剤HCO-5の場合のみ、調製直後に比べて著しく粗大化していることが分かる。これは、乳化剤HCO-5で得られたW/Oエマルションが不安定であるため、W滴同士の合いが起こったものと考えられる。一方、他の2種類の乳化剤（TGCRおよびER-290）の場合では、3時間経過後においてW滴径の大きな変化は見られず、安定であった。つまり、使用する乳化剤によって、得られるW/OエマルションのW滴径および安定性が異なることが明らかとなった。

脱水後のS粒子径に関しては、乳化剤TGCRおよびER-290の場合において、1000nm未満、すなわち、所望のS/Oナノ粒子になっていた。特に、乳化剤TGCRの場合では、S粒子径が149nmと極めて微細であり、外観の透明度が高かったのは、このためと考えられる。また、乳化剤HCO-5の場合には、S粒子径の測定結果が22400nmであり、脱水前のW滴径よりもはるかに大きくなっていった。これは、脱水工程の途中でW滴の合いが起こったことにより、S粒子が粗大化したものと考えられ、上述のW/Oエマルションの不安定性とも符合する。つまり、所望のS/Oサスペンションを得るためには、W/Oエマルションの安定性が重要と言える。

さらに、脱水前後の粒子径を比較すると、W/Oエマルションの安定性が高かった2種類の乳化剤（TGCRおよびER-290）では、両者のW滴径とS粒子径には差が見られたものの、図3に示すとおり、両者ともに、W滴が合えずS粒子を形成した場合に成立する次式から得られるS粒子径の理論計算値（図3中の破線）に近い値を示した。

$$Ds = (Cs / 100d)^{1/3}Dw$$

Ds; S粒子径, Cs; 水相中の固体物質重量%濃度, d; 固体物質の比重, Dw; W滴径

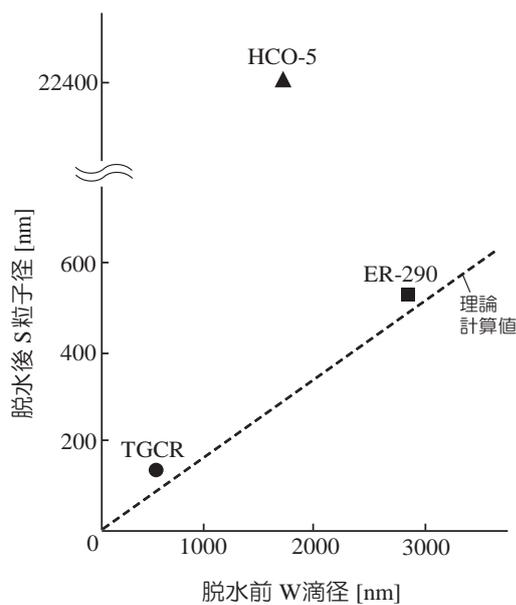


図3 W 滴径と S 粒子径の関係

上記の結果から、乳化剤 ER-290 を使用した場合であっても、W/O エマルション調製の際に、例えば、多孔質ガラ

ス膜を使用するなどして W 滴を微細なサイズに制御できれば、乳化剤 TGCR の場合と同等の微細な S 粒子を得られることが期待できる。

#### 4 まとめ

当県が保有する S/O サスペンション特許に記載の基本的製法により、化粧品原料のナノ粒子化が可能であることが示された。特に、使用する乳化剤の種類によって、ナノ粒子化を成功させる上で重要な W/O エマルションの安定性が決定されるため、今後実用化を進めていくにあたっては、W/O エマルションの調製手段および乳化剤の選択が重要になると考えられる。

#### 5 参考文献

- 1) 清水正高, 松田成信, 中島忠夫: 第 36 回 SPG フォーラム講演要旨集, 70-73 (2001)
- 2) 宮崎県特許「S/O サスペンション及びその製造方法」(2009 年 7 月 31 日登録, 特許第 4349639 号)



# CIS系薄膜型太陽電池パネルからの レアメタル回収技術の開発(第2報) — アルカリ処理による CIS 膜の回収 — \*

竹田 智和\*1・落合 克紀\*2・久木崎 雅人\*3・平山 公夫\*4・久保田 英世\*4

Development of Rare-metal Recovery from CIS-based Thin Film Solar Cells  
— Recovery of CIS Films by Alkali Treatment —

Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI, Masato KUKIZAKI,  
Kimio HIRAYAMA and Hideo KUBOTA

CIS系薄膜型太陽電池パネルのリサイクルを目的として、太陽電池パネルのアルカリ処理による光吸収層(CIS膜)の剥離・回収条件の検討を行った。アルカリ溶液の濃度が高く、アルカリ溶液の温度が高いほど、CIS膜が剥離しやすいことが分かった。また、アルカリ処理によって薄膜中のCIS膜のみを固形物として剥離することができ、さらにCIS膜回収後の太陽電池パネルを酸処理することによって、クリーンな基板ガラスを回収できることが分かった。

キーワード：薄膜型太陽電池、リサイクル、CIS膜、レアメタル

## 1 はじめに

近年、石油や石炭等の化石燃料を用いた従来のエネルギー利用から、風力や太陽光など再生可能エネルギーの有効利用が拡大している。その中でも、太陽光発電によるエネルギー利用は家庭の小規模発電から企業での大規模発電まで普及拡大が著しい。太陽電池材料は、シリコン系と化合物半導体系に大別されるが、後者は、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム(Ga)およびセレン(Se)等から成るカルコパイライト系化合物が主に用いられている。この化合物半導体の太陽電池はCIS系薄膜型太陽電池と称され、図1に示すように、基板ガラス上に厚さ数ミクロンの薄膜層が形成されており、薄膜層は、さらに透明電極層、バッファ層、光吸収層(CIS膜)、裏面電極層の4層構造となっている<sup>1)</sup>。一方、薄膜型太陽電池パネルのCIS膜には、In、Ga、Se等のレアメタル(希少金属)が多量に含まれており、これらの回収技術・リサイクル技術



図1 CIS系薄膜太陽電池の構造

が強く求められている。

これまで、CIS膜の回収に用いられていた物理的な手法において課題であったCIS膜の完全な剥離、剥離した粉じんの発生を解決するため、著者らは、化学的な手法であるアルカリ処理により薄膜型太陽電池パネルからCIS膜を選択的に回収する技術開発を行った。本研究では、薄膜型太陽電池パネルをアルカリ溶液に浸漬するのみで、最上層の透明電極層(ZnO)とバッファ層をアルカリ溶液に完全溶解させる一方で、CIS膜を固形物として剥離できることを見出した。この手法は、従来法の

環境リサイクル技術開発促進対策事業  
(公益財団法人宮崎県産業振興機構)

\*1 資源環境部(現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

\*2 資源環境部(現 宮崎県総務部消防保安課)

\*3 資源環境部

\*4 西日本環境技研株式会社

上記2つの課題を克服できるため、実用可能性の高い技術と考えられる。実験ではアルカリ濃度や液温の影響について検討するとともに、アルカリ浸漬後の残渣物（モリブデン（Mo）の付着した基板ガラス）を酸処理してクリーンな基板ガラスカレットを回収する技術の検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 アルカリ濃度の検討

水酸化ナトリウム（和光純薬工業（株）製，特級）を用いて，濃度が2.50, 3.00, 3.75, 5.00, 6.25 および 7.50 mol/l の6種類のアルカリ溶液を調製した。次に，水酸化ナトリウム溶液 100 ml に，図1に示す CIS 系薄膜型太陽電池パネルから 4 cm × 5 cm に切り出した試験片約 10 g を浸漬し，20℃に設定した恒温器（タバイエスベック（株）製，PG-2KHP）内で 24 h 浸漬した。浸漬終了後，試験片を溶液から取り出し，CIS 膜の剥離状況を目視で観察した。次に，水酸化ナトリウム水溶液を孔径 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，ろ液中の Zn イオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置（ICP：島津製作所（株）製，ICPS-7510）により定量した。

### 2-2 透明電極層の亜鉛溶出量測定

水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解させ，5.0 mol/l に調整した水酸化ナトリウム溶液 90 ml に，図1に示す CIS 系薄膜型太陽電池パネルから 3 cm × 5 cm に切り出した試験片約 9 g を浸漬し，マグネチックスターラーでかくはんしながら 20℃，30℃ および 40℃ に設定した恒温器内に静置した。次に，一定時間経過した後に，水酸化ナトリウム溶液を採取し，孔径 0.2 μm の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過し，ろ液中に含まれる Zn イオン濃度を ICP により定量した。また，20 min 後および 60 min 後の CIS 膜の剥離状況を目視で観察した。

### 2-3 アルカリ処理で剥離した CIS 膜の評価

濃度が 5.0 mol/l の水酸化ナトリウム溶液と CIS 系薄膜型太陽電池パネルから切り出した試験片の重量の液比が 10 cm<sup>3</sup>/g となるように，試験片を水酸化ナトリウム溶液に浸漬し，CIS 膜を剥離させた。次に，孔径 0.2 μm の PTFE 製メンブレンフィルターでろ過した後，CIS 膜を蒸留水で洗浄し，110℃で乾燥させて CIS 膜を得た。さらに 3 mol/l の塩酸と 3 mol/l の過酸化水素の混合溶液で CIS 膜を完全に溶解し，溶液に含まれる金属イオンを ICP で分析し，CIS 膜に含まれる In, Ga, Se, Cu, Zn および Mo

等の濃度を調べた。

### 2-4 裏面電極の溶解・基板ガラスの回収

5.0 mol/l に調整した水酸化ナトリウム溶液に，3 cm × 5 cm に切り出した太陽電池パネル試験片を浸漬させて CIS 膜を完全に剥離した後，裏面電極が積層された基板ガラスを取り出して水洗後，乾燥させた。乾燥後の基板ガラスを，濃度が 1 mol/l の塩酸と 1 mol/l の過酸化水素の混合溶液に浸漬し，裏面電極の Mo を完全に溶解させた。Mo 溶解後の基板ガラスを洗浄・乾燥後，蛍光 X 線分析装置（理学電機工業（株）製，ZSX100e 型）を用いて，回収した基板ガラスの化学組成を調べた。

## 3 結果および考察

### 3-1 アルカリ処理におけるアルカリ濃度の検討

太陽電池パネル試験片からの CIS 膜の剥離について検討した結果，2.50 ~ 7.50 mol/l の濃度に調整した水酸化ナトリウム溶液いずれを用いた場合も CIS 膜が剥離した。剥離状況を目視で観察した結果を表1に示す。剥離の速度は水酸化ナトリウム濃度が 5.00 mol/l 以上の場合に上昇した。また，水酸化ナトリウム濃度によらず，溶液に含まれる Zn イオン濃度は，いずれの試験片もほぼ同じであり，酸化亜鉛（ZnO）からなる透明電極層と，バッファ層（Zn(O, S, OH)<sub>x</sub>）のいずれも完全に溶解した。

表1 NaOH 濃度と CIS 膜剥離状況

NaOH濃度 [mol/l]	2.50	3.00	3.75	5.00	6.25	7.50
24h後の評価	○	○	○	◎	◎	◎

○：Zn イオンがほぼすべて溶解し，CIS 膜が剥離。

◎：Zn イオンがほぼすべて溶解し，CIS 膜の剥離速度が速い。

### 3-2 アルカリ処理における亜鉛溶解速度

太陽電池パネル試験片のアルカリ浸漬処理時において，透明電極層とバッファ層から溶出する Zn イオンの溶出速度の温度依存性を検討した。図2に試験片から溶出した Zn イオン濃度の経時変化を示す。水酸化ナトリウム溶液の温度が高いほど Zn イオンの溶解速度が速くなったが，いずれの温度においても浸漬後約 20 min で，試験片に含まれる Zn がほぼ全て溶解した。この結果から液温が 20 ~ 40℃ の範囲において，太陽電池の透明電極層とバッファ層を完全溶解するのに要する時間は約 20 min であった。剥離状況を目視で観察した結果を表2に示す。

20 min 後にはいずれの液温でも CIS 膜が剥離しており、液温が高いほど剥離が速くなることが分かった。

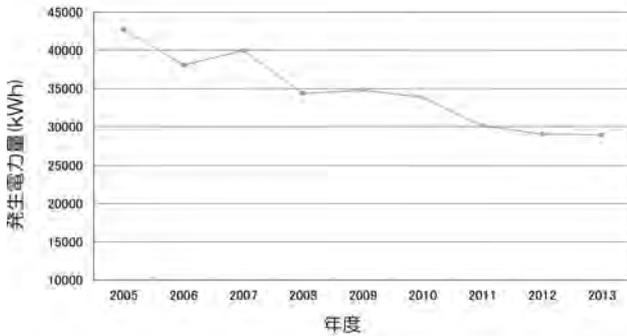


図2 Znイオン濃度の経時変化

表2 NaOH 溶液温度の違いによる CIS 膜の剥離状況

	mg/100 g (DW)		
	① 未処理	② 5分ボイル+1時間水さらし	③ 5分ボイル(3%食塩水)+1時間水さらし
フリンゲン	2.48	0.59	0.57

注) nd : 検出せず

- △ : CIS 膜が剥離.
- : CIS 膜がほぼ全て剥離.
- ◎ : CIS 膜が完全に剥離.

### 3-3 剥離した CIS 膜の評価

剥離した CIS 膜を酸溶解した後、溶液に含まれる元素を ICP により分析した結果、溶液中に CIS 膜の構成元素である Se, In, Cu および Ga は含有していたが、Mo と Zn は検出されなかった。この結果から、アルカリ処理により CIS 膜が剥離する一方、裏面電極は剥離せずに基板ガラスに残存することが分かった。

### 3-4 裏面電極の溶解による基板ガラスの回収

アルカリ処理により太陽電池パネル試験片から CIS 膜を剥離した後、塩酸と過酸化水素の混合溶液により Mo を溶解させた基板ガラス片を蛍光 X 線分析装置により定性分析を行った結果、CIS 膜の構成元素である Se, In, Cu および Ga, 裏面電極の Mo, 透明電極層およびバッファ層の構成元素の一つである Zn については、いずれも検出されず、基板ガラスの構成元素のみが検出された。この結果から、塩酸と過酸化水素の混合溶液を用いれば裏面電極が完全に溶解することが分かった。

## 4 まとめ

CIS 系薄膜型太陽電池パネルを一定の条件下で水酸化ナトリウム溶液に浸漬するのみで CIS 膜を剥離できることを明らかにした。

また、処理後の残渣物を塩酸と過酸化水素の混合溶液に浸漬することにより、裏面電極の Mo を完全に溶解でき、クリーンな基板ガラスを回収することができた。

この二つのプロセスにより、薄膜型太陽電池パネルから CIS 膜と基板ガラスの双方を回収することができる。この方法は、CIS 系薄膜型太陽電池をリサイクルする上で、低コストで作業環境性に優れた実用可能性の高い技術であると考えられる。

## 5 参考文献

- 1) 榎屋勝巳: 電子情報通信学会誌, 93-3, 194-197 (2010)

## 謝辞

本研究は、公益財団法人宮崎県産業振興機構の環境リサイクル技術開発促進対策事業において実施したものであり、ここに謝意を表す。



# CIS系薄膜型太陽電池パネルからの レアメタル回収技術の開発(第3報) —乾式法によるセレン (Se) の分離回収—\*

落合 克紀\*1・竹田 智和\*2・久木崎 雅人\*3・平山 公夫\*4・久保田 英世\*4

Development of Rare-metal Recovery from CIS-based Thin Film Solar Cells  
— Selective Separation of Selenium by Drying Method —

Katsunori OCHIAI, Tomokazu TAKEDA, Masato KUKIZAKI,  
Kimio HIRAYAMA and Hideyo KUBOTA

CIS系薄膜型太陽電池パネルからのレアメタル回収を目的として、アルカリ処理法により太陽電池パネルから剥離・回収した光吸収層(CIS膜)の熱処理を行い、CIS膜に含有されるセレン(Se)を分離回収するための処理条件を検討した。その結果、空気雰囲気において700℃で1h、CIS膜を熱処理することによりCIS膜中のSeをSeO<sub>2</sub>として昇華させた後、約150℃まで冷却することによりSeO<sub>2</sub>をほぼ100%分離回収できることがわかった。

キーワード：薄膜型太陽電池，リサイクル，乾式法，レアメタル，セレン

## 1 はじめに

再生可能エネルギーの利用が推進される中、太陽光発電は太陽エネルギーをエネルギー源とし、クリーンで設置場所を選ばないなどの理由から、全国各地で導入が進められており、その市場も拡大している。当県においても世界最大規模の生産量を有するCIS系薄膜型太陽電池工場が稼働している。CIS系薄膜型太陽電池は、薄膜系の太陽電池の中で最も変換効率が高く、経年劣化が少ないなど、次世代太陽電池として期待されている。

一般に、CIS系薄膜型太陽電池パネルは、基板ガラスの上面から、裏面電極層、CIS光吸収層(以下CIS膜)、バッファ層および透明電極層の順に積層された構造となっている。これらの層の中でも光電変換機能を有するCIS膜は、厚さが数ミクロンの薄膜状であり、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が用いられている。

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系薄膜型太陽電池の製造工程中に発生する規格外品、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<sup>1,2)</sup>。特に、Seは太陽電池の他に、ガラスの着色用、化学薬品向け、整流器・乾式複写機向け、顔料向け等の用途で用いられ、一般的に非鉄金属製錬の電解スライムを約700℃で焙焼し、二酸化セレンSeO<sub>2</sub>として昇華させて回収している<sup>3)</sup>。

このため、著者らは太陽電池パネルからレアメタルを分離回収する研究開発に取り組み、パネルをアルカリ処理することによってCIS膜を固形物として取り出す方法を開発し、特許出願するに至った(特開2014-79667号)。本報では、この分離技術によって得られたCIS膜の固形物(図1)から、乾式法によりSeを選択的かつ効率的に分離回収することを目的に、熱処理による回収条件の検討を行った結果を報告する。

環境リサイクル技術開発促進対策事業  
(公益財団法人宮崎県産業振興機構)

\*1 資源環境部(現 宮崎県総務部消防保安課)

\*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

\*4 西日本環境技研株式会社



図1 回収したCIS膜の外観写真

## 2 実験方法

### 2-1 CIS膜のTG/DTA分析

示差熱天秤測定装置(TG/DTA:(株)リガク, TG/DTA-8120)によってCIS膜の熱分析を行った。測定では、空気を200 ml/minの流速で流しながら、室温から10℃/minの速度で昇温後、1000℃で30 min保持した。

### 2-2 Se回収実験装置

図2に示す電気炉加熱装置を用いてSeの回収試験を行った。即ち、試料容器に計量したCIS膜を石英ガラス管内に入れ、ガスを一定の速度で流しつつ昇温し、昇華したSeを管状電気炉出口部に装着した石英ガラスウールに捕集回収した。

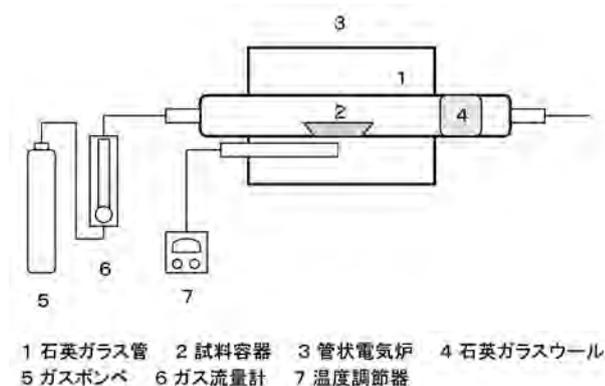


図2 Se回収用電気炉加熱装置の概念図

### 2-3 熱処理雰囲気の影響

酸化あるいは還元熱処理雰囲気がSe回収に及ぼす影響を検討するため、空気または窒素ガスの気流下で回収試験を行った。CIS膜を50 mg精秤し、ガスを流速100 ml/minで流しながら800℃で1 h熱処理を行った。処理前後のCIS膜および石英ガラスウール捕集物に含まれる金属成分を高周波プラズマ発光分析装置(ICP:(株)島津製作所, ICPS-7510)により分析した。

### 2-4 熱処理条件(温度・時間)の検討

熱処理の温度や時間がSeの回収性能に及ぼす影響を調べるため、これらの条件を変化させてSeの回収試験を行った。まず、温度の影響を調べるため空気流量100 ml/min、熱処理温度500~800℃の条件で、CIS膜50 mgを1 h熱処理した。

次に、温度を500℃に固定し、CIS膜100 mgを空気流量100 ml/minの条件で、熱処理時間を1~4 hと変えて時間の影響を調べた。処理前後のCIS膜に含まれるSe含量をICPで測定し、CIS膜からのSeの昇華除去率を求めた。

### 2-5 Se回収に係る回収部の温度分布の測定

SeO<sub>2</sub>の析出温度範囲を明らかにすることを目的に、熱処理条件の違いによるSe回収部の温度分布を詳細に調べた。実験では、空気流量100 ml/minの条件で、処理温度を600~800℃に変化させて、電気炉出口の温度分布を1 cm間隔で測定した。

## 3 結果および考察

### 3-1 CIS膜の熱分析によるSe回収の可能性評価

図3に示すTG/DTA分析のTG曲線によると、約350℃から重量減少が始まり、約800℃で減少が停止した。また、DTA曲線では740℃付近に酸化分解反応と思われる大きな発熱ピークが認められた。このため、空气中で加熱することによりCIS膜中のSeが酸化分解され、約800℃で完全にSeO<sub>2</sub>として昇華されるものと推定された。

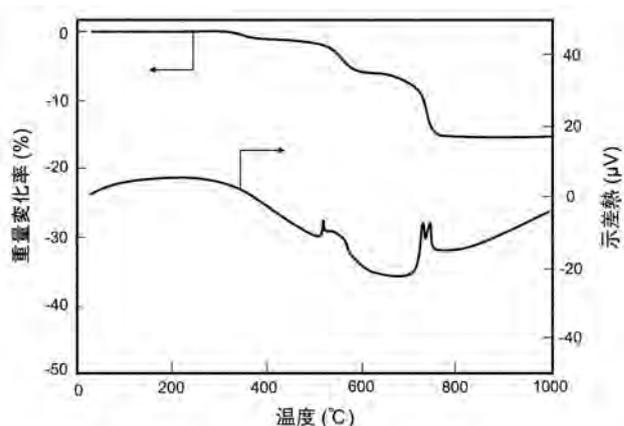


図3 CIS膜のTG/DTA分析結果

### 3-2 熱処理雰囲気の影響評価

空気雰囲気において、電気炉出口に設置した石英ウールからはSeのみが検出され、熱処理後の残渣からはSeが検出されなかった。また、このときSeの回収率はほぼ100%であった。加熱によるCIS膜中のCu, Inおよ

びGaはほとんど変化せず、処理残渣に残存していた。これらの結果から、CIS膜の固形物を空气中で加熱することによりSeのみを選択的に回収することができた。一方、窒素雰囲気においては、石英ウールからSeのみが検出されたものの、その回収率は約19%と低く、Seの多くは処理残渣に残されたままであった。また、処理後の石英ウールは金属Se特有の赤黒色を呈したことから、窒素気流中では金属Seとして得られたものと推定された。このため、Seの回収方法として空気雰囲気の方が好ましいことがわかった。

### 3-3 熱処理条件(温度・時間)の影響評価

図4に熱処理温度の違いによるSe回収試験の結果を示す。CIS膜からのSeの昇華除去率は、処理温度500℃においては64%であったが、600℃以上では99%以上であった。また、処理時間を変化させた試験では、図5に示すとおり時間の増加とともに昇華除去率が高くなり、500℃程度の処理においても4h熱処理することにより98%回収された。

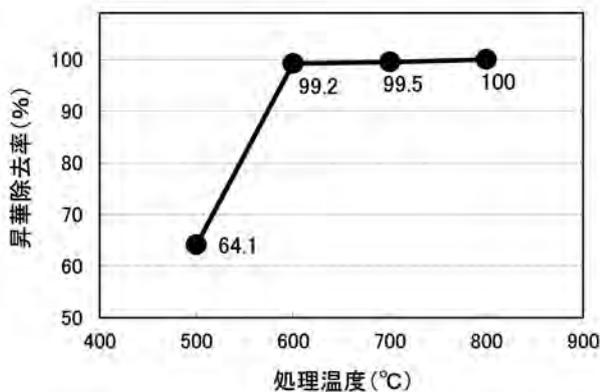


図4 処理温度とSe昇華除去率の関係

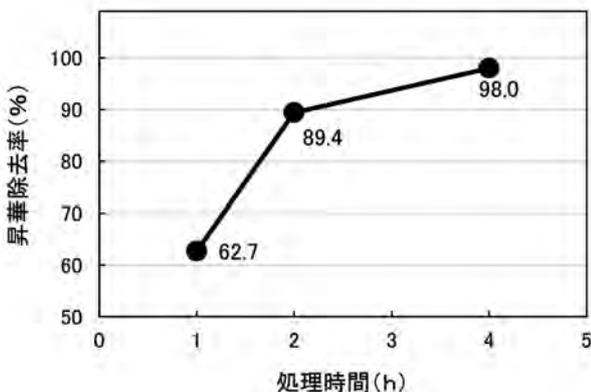


図5 500℃における処理時間と昇華除去率の関係

一方、CIS膜の実用的な回収工程においては、処理操作によって粉状の基板ガラス破片が生じ、結果的に回収するCIS膜への混入が避けられず、Se回収操作の妨げになることが懸念される。従って、ガラス粉を混ぜたCIS膜の熱処理を行い、処理物を電子線マイクロアナライザー((株)鳥津製作所, EPMA-1720H)を用いて微構造観察したところ、750℃でガラスの軟化が認められ、さらに800℃ではCIS膜とガラス粉の熔着が確認された。これらのことから、実用的な熱処理条件として、Se除去率が高く、基板ガラスが軟化する前の700℃で1h程度の処理が適切であると考えられた。

### 3-4 Se回収に係る回収部の温度分布の測定

空気流下において処理温度を600~800℃に変えて、図6のように電気炉出口部の温度を1cm間隔で測定し、温度分布を調べた結果を図7に示す。各処理温度とも電気炉出口直後において200~250℃を示した。その後、徐々に温度は下がり、出口7cm位置で約50℃まで低下した。700℃でCIS膜を処理した場合、図6に示すとおり約1~3cmの位置で結晶の大部分が析出しており、その部分の温度である約150℃以下でSeO<sub>2</sub>として捕集可能であることがわかった。

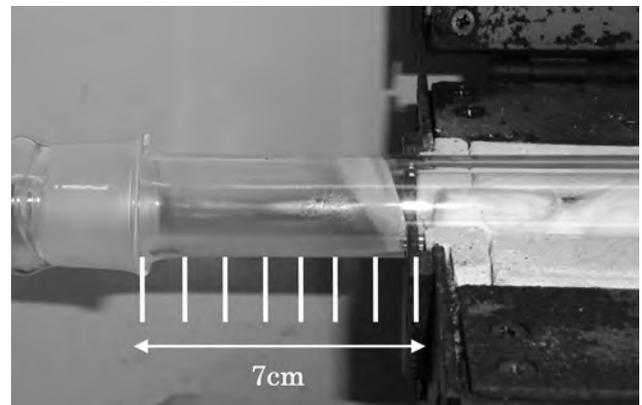


図6 700℃におけるSeO<sub>2</sub>の析出

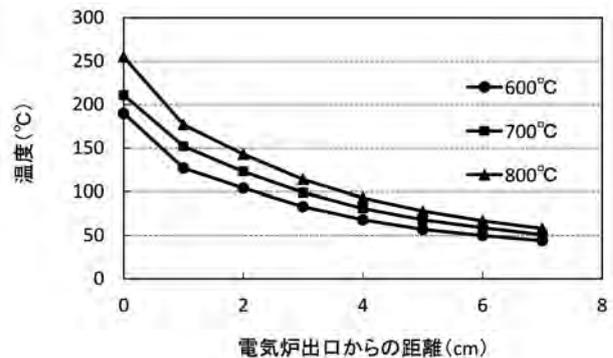


図7 電気炉出口の温度分布

#### 4 まとめ

CIS系薄膜型太陽電池から剥離回収したCIS膜を熱処理することによりSeを分離回収する技術開発を行い、次のことが明らかとなった。

- 1) 空気雰囲気下で効率よく $\text{SeO}_2$ として回収可能であった。
- 2) 温度 $600^\circ\text{C}$ 以上、1 hの処理でほぼ全量回収可能であった。
- 3) 混入する基板ガラス粉の軟化を避けるため、処理温度は $700^\circ\text{C}$ 以下が適切と考えられた。
- 4)  $\text{SeO}_2$ の回収温度は $150^\circ\text{C}$ 以下が適切であった。

なお、Se回収後のCIS膜残渣からのInおよびGaの分離については、硫化物沈殿法を用いた基盤技術を確立しており<sup>4)</sup>、この技術を組み合わせることにより、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可能であると考えられる。

#### 5 参考文献

- 1) R. E. Gozner, *et al.*, *Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 1161-1163 (1997)
- 2) S. Menezes, *Proceedings of 2nd World on Conference Photovoltaic Energy Conversion*, 6-10, 597-600 (1998)
- 3) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構「鉱物資源マテリアルフロー 2011 セレン」, [http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/32.Se\\_20120619.pdf](http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2012-05/32.Se_20120619.pdf)
- 4) 竹田智和, 小玉誠, 落合克紀, 久木崎雅人: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 57, 51-53 (2012)

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人宮崎県産業振興機構の環境リサイクル技術開発促進対策事業において実施したものであり、ここに謝意を表す。

# ヒュウガナツ果皮における苦味の低減方法の検討\*

福山 明子\*<sup>1</sup>・永山 志穂\*<sup>1</sup>

Development of Methods to Reduce the Bitterness of Citrus Tamurana Hort Peel

Akiko FUKUYAMA, Shiho NAGAYAMA

当県の特産カンキツであるヒュウガナツにおいて、従来から行われている苦味抜きの方法（5分ボイル+1時間水さらし、5分ボイル（3%食塩水）+1時間水さらし、5分ボイル×3回）を実施した際の苦味の低減度合いと、ヒュウガナツの風味の残存程度を比較検討した。その結果、果皮の軟化度が大きいと官能検査では、果皮の苦味を少なく感じる傾向がみられた。また、5分ボイル×3回は苦味がなく柔らかいが、甘味、酸味、香りの評価も低く、5分ボイル（3%食塩水）+1時間水さらしは塩味が強く、水でのボイルより苦味も強かった。5分ボイル+1時間水さらしは苦味は少しあるが、香りも高く、総合評価が高かった。

キーワード：ヒュウガナツ，果皮，苦味，官能検査

## 1 はじめに

ヒュウガナツは当県の代表的な特産カンキツであり、加工用としても近年、用途開発が要望されている。第2報では、収穫時期や部位によって含まれている成分が異なることを報告した。

カンキツ類の果皮には独特の苦味があり、加工するには苦味の低減が必須である。カンキツ類の苦味成分はフラボノイドやリモノイドと言われている<sup>1)</sup>。

本研究では従来から行われている苦味抜きの方法で、実際にどの程度苦味が低減されているかをフラボノイド含量と官能検査から検討し、ヒュウガナツの風味を活かした処理方法を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 使用原料および苦味低減処理

ヒュウガナツは市場より購入した果実を用いた。果実を洗浄後、約1mm～2mm幅にスライスし真空包装後、急速冷凍して凍結保存した。苦味の低減処理は①未処理の試料を対照として、②20倍量の沸騰水中で5分

ボイル後1時間水さらし、③20倍量の沸騰した3%食塩水で5分ボイル後1時間水さらし、④20倍量の沸騰水中で5分ボイルを3回実施の計3通りで行い各サンプルの官能検査を行った。また、2mm幅以上のサンプルを選んで外果皮の厚さを2mmに切りそろえた後、2mm×3mm角のブロックを切り取り硬さを測定した。さらに一部は、凍結乾燥後粉末にしてフラボノイド含量の測定に供した。

### 2-2 フラボノイド含量測定

フラボノイド含量の測定は野方<sup>2)</sup>の方法を用いた。凍結乾燥粉末試料100mgを蓋付き試験管に取り、5mL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1mL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、5mLのメタノールおよび5mL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10mLの10%メタノールで洗浄後、4.5mL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

\* ヒュウガナツの部位ごとにおける収穫時期別成分変化（第2報）

\*1 食品開発部

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 $\mu$ m フィルターでろ過した。

表1 フラボノイドの分析条件 (HPLC)

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
グラジエント	A液 70% (0-55分) → 55% (95分) → 0% (100分) → 0%

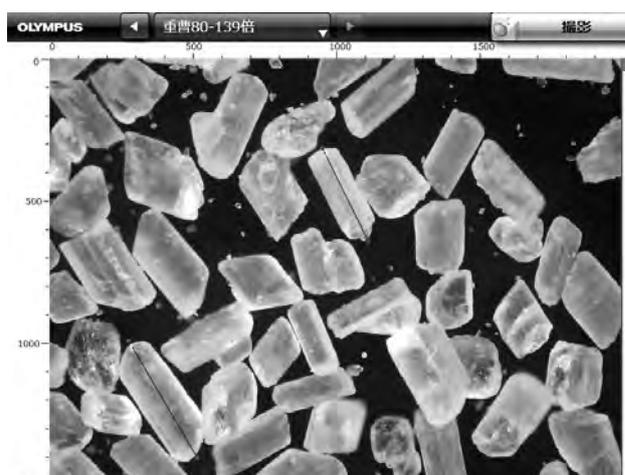


図1 各処理後のフラボノイド含量

Turkeyの多重比較検定によりabcd異なる文字間で有意差あり (p < 0.05) (n=3)

### 2-3 外果皮の硬さの測定

切り取ったブロック角の表皮を上面としてレオメーター ((株) サン科学 CR200DS) を用い、円形プランジャー径 2 mm, 貫入速度 100 mm/min で測定し、外果皮の硬さを測定した。

### 2-4 官能検査

15名をパネルとして、味、外観、香り、食感について評価した。味については「苦味が弱い-苦味が強い」「甘味が弱い-甘味が強い」「酸味が弱い-酸味が強い」「塩味が弱い-塩味が強い」、外観については「色合いが悪い-色合いが良い」、香りについては「素材の香りが無い-素材の香りがある」、食感については「硬い-柔らかい」の7項目とし、5段階 (「非常に思う」5点~「全く思わない」1点) で評価を行った。そこで得られた評価得点を集計し、平均点を算出した。また、総合評価として最も好ましいサンプルを1つ選択してもらい、その人数を集計した。

表2 ナリンギン含量

	mg/100 g (DW)			
	① 未処理	② 5分ボイル+1時間水さらし	③ 5分ボイル(3%食塩水)+1時間水さらし	④ 5分ボイル×3回
ナリンギン	2.48	0.58	0.37	nd
		注) nd: 検出せず		

### 3-2 外果皮の硬さ

レオメーターを用いて外果皮の硬さを測定した結果を表3に示した。

①対照区と比較すると、③>②>④の順に果皮硬度が小さくなり、軟化度が大きかった。

表3 果皮硬度

	果皮硬度 (g)
① 未処理	1151.5
② 5分ボイル+1時間水さらし	1076.4
③ 5分ボイル(3%食塩水)+1時間水さらし	1122.3
④ 5分ボイル×3回	998.0

## 3 結果および考察

### 3-1 フラボノイド含量

②~④の各試験区のフラボノイド含量と①区と比較した結果を図1に示す。Turkey法による多重比較検定を実施したところ、いずれの区も有意にフラボノイド含量が減少した。④区で最も減少し対照区と比較して残存率は約23%、②区は対照区の約52%、③区は約57%であった。

またフラボノイド類について苦味を呈すると言われていたナリンギン<sup>3)</sup>は①の対照区の2.48 mg/100 g (DW) が最も多く、他の区にはほとんど含まれていなかった (表2)。

### 3-3 官能検査

官能検査では、①区を除くと苦味の強さは③>②>④の順であった。苦味を呈すると言われているナリンギンは①区以外にはほとんど含まれていなかったが、官能検査では②区よりもナリンギン含量が低い③区で苦味を感じる傾向がみられた。カンキツ類の苦味を呈する成分の一つであるリモノイド類の定量は今回行っていないが、リモノイド類の苦味閾値は低く、ナリンギンよりも低い濃度で苦味を呈するとの報告もあることから<sup>4)</sup>その影響もあることが考えられる。

また、果皮硬度と苦味の官能検査結果とを比較すると、果皮の軟化度が大きいと苦味を少なく感じている傾向が

みられた。これは果皮の軟化により苦味が溶出されやすくなっていると推察された<sup>5)</sup>。

試験区ごとに結果をみると、②区は苦味が少しあるが、色合い、香りがよい評価であった。③区は塩味が強く、水でのボイルより苦味も強かった。④区は苦味がなく柔らかいが、甘味、酸味、香りも低かった。

また、①区以外の試験区について最も好ましい区を選択してもらった結果、②区が57%と最も高く、③区が43%、④区は0%であった。このことから、ヒュウガナツの風味を活かしつつ、苦味を低減するには②区の方法が適していると思われた。

表4 官能検査の評価平均値

	①未処理	②5分ボイル+1時間水さらし	③5分ボイル(3%食塩水)+1時間水さらし	④5分ボイル×3回
苦み	4.40	2.87	3.57	1.73
甘み	3.13	1.53	2.13	1.27
酸味	3.00	2.00	2.50	1.40
塩味	2.20	1.67	4.20	1.33
色合い	4.67	2.67	2.87	1.80
香り	4.07	3.33	3.13	2.87
柔らかさ	2.64	3.57	3.62	4.64

#### 4 まとめ

従来から行われている方法を実施して、ヒュウガナツ果皮の苦味の低減度合いと風味の残存程度を比較した結果、以下の知見が得られた。

1) フラボノイド含量はいずれの試験区でも①区と比較

すると減少しており、残存率は④<②<③の順で高くなる傾向であった。苦味を呈すると言われているナリンギンは①区以外にはほとんど含まれていなかったが、官能検査では②区よりもナリンギン含量が低い③区で苦味を感じていた。

2) 処理した果皮の硬さをレオメーターで測定した結果、③>②>④の順に果皮硬度が小さくなり、軟化度が大きかった。果皮の軟化度が大きいと、苦味を少なく感じている傾向がみられた。

3) 官能検査の結果、④区は苦味がなく柔らかいが、甘味、酸味、香りの評価も低く、③区は塩味が強く、水でのボイルより苦味も強かった。②区は苦味が少しあるが、香りも高く、総合評価が高かった。

以上からヒュウガナツの風味を活かしつつ苦味を低減する方法として②区の5分ボイル+1時間水さらしが適していると思われた。

#### 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, 37 (2008)
- 2) 野方洋一, 近中四農研報5, 19-84 (2005)
- 3) 森下敏子, 調理科学 27-2, 111-114 (1994)
- 4) 大野一仁, 食品中の健康機能成分の分析マニュアル (2010)
- 5) 森下敏子, 和田令子, 調理科学 19-4, 330-334 (1986)



# 熱風乾燥によるドライマンゴー製造法の検討\*

野上 麻美子\*<sup>1</sup>・福山 明子\*<sup>1</sup>・柚木崎 千鶴子\*<sup>1</sup>・尾本 聖子\*<sup>1</sup>

The Study about a Method for Producing Dried Mango by Convecting Drying

Mamiko NOGAMI, Akiko FUKUYAMA, Chizuko YUKIZAKI and Shoko OMOTO

当県は国内有数のマンゴー産地である。また、近年のドライフルーツの人気に伴い、マンゴーの乾燥方法についても複数の食品加工業者・個人から相談を受けるようになってきている。本研究では、マンゴーの熱風乾燥における問題点の確認とその解決法について検討を行った。まず、予備試験で剥皮した完熟マンゴーの果肉を1.0 cm幅にスライスし、熱風乾燥を行ったところ、薄く扁平な乾燥品ができた。また前処理のカットの際、多量のドリップがあった。そこで、乾燥前に剥皮を行わず、果肉と種部とに切り分け、ある程度乾燥させてから剥皮を行った。結果、予備試験時に比べると乾燥時間が長くなったものの、厚みがある乾燥品を得ることができた。

キーワード：マンゴー，アーウィン，乾燥，水分活性，糖度

## 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り、中でも完熟マンゴーについては確立された栽培法と品質の高さが、県外からも高く評価されている。また、近年、ドライフルーツの需要が高まっているが、国内で流通するドライフルーツの多くを輸入品が占めている一方、国産果実を使用したドライフルーツのニーズは高まっており、保存性の高い加工法である乾燥品へのニーズも把握できている<sup>1)</sup>。このような背景から、県内の食品加工業者・個人から県産マンゴーを使ったドライマンゴーの加工に関する相談も受けるようになってきた。そこで、試作試験を通して、まず、ドライマンゴー製造における問題点の確認を、次にその解決法について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2-1 ドライマンゴー市販品の調査

フリーズドライを除く市販のドライマンゴー8品について原材料や糖度、pH、水分活性を確認した。なお、当研究において糖度はポケット糖度計((株)アタゴ、

((株)アタゴ, PAL-J)を、pHはpHメーター((株)堀場製作所, D-51型)を、水分活性はポータブル水分活性計(デカゴン社, Pawkit)にて測定しており、市販品の水分活性値に関しては各試作品の参考値とした。

### 2-2 ドライマンゴー試作試験

マンゴーの品種はアーウィンで、市販の完熟果を購入して使用した。マンゴーは平らな種が中心部に入っているため、種を避けるように3枚に切り分け(以下3枚おろし)、皮を剥いて約1.0 cm幅にスライスし、えびらに並べて熱風乾燥を行った。種周りの果肉もできるだけ切り取って試験に用いた。乾燥は循環型電気式小型乾燥機(フルタ熱機(株), エコかんUCE)を用い、50℃で7時間、13時間放置後追加で2時間(計9時間)を行った。この試験区で試作したものを「完熟/乾燥前剥皮」とした。なお、当研究における各試験の乾燥終了は1時間単位の重量変化が微減になった時点とし、でき上がった試作品については水分活性及び糖度の測定を行った。

### 2-3 ドライマンゴー製造工程の検討

市販のアーウィン種の完熟果を購入し試験に用いた。マンゴーは洗浄後3枚おろしにして種と果肉を切り分け、皮を切断しないよう1.0 cm幅に果肉へ縦方向に包丁を入

\* 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

れた。果肉と皮の間にも包丁を入れ、果肉が皮から離れるようにした。次に皮を反らせ、果肉部が盛り上がるようにして、えびらに並べた。えびらには3枚おろしの種部も皮をつけたまま並べ、乾燥を行った。表面が乾き、果肉がある程度硬化した時点(図1)で皮を剥き、種周りの果肉も切り落とした。剥皮及び除種後の果肉はえびらに戻し並べ、さらに乾燥させた。なお、乾燥は50℃で12時間、16時間程度乾燥を中断した後に、剥皮を行い、追加で11時間(計23時間)行った。この試験区で試作したものを「完熟/乾燥途中剥皮」とした。



図1 乾燥してある程度硬化した剥皮前の状態

#### 2-4 未熟果を使用した試作試験

当県のマンゴー栽培は樹上で完熟させ、完熟して収穫ネットに落下した完熟果を収穫するのが一般的であり、アーウィンについては開花から平均115日が落果の目安と言われている。また、アーウィンの早どり果実について、25℃の温度条件下、1~2週間で完熟状態に到達するとの報告<sup>2),3)</sup>を参考に、開花100日程度の未熟果を宮崎県総合農業試験場亜熱帯作物支場より2回サンプリングした。1回目のサンプリング分は3つの処理区に分けた。具体的には追熟を行わないもの(未熟果0日)、25℃の恒温機に入れたもの(追熟25℃6日)、室温保管(追熟室温10日)のものであった。25℃保管分は恒温機庫内の風が直接果実にあたり、果実が過呼吸状態となったためか、皮にしわが出て、追熟が進んだため6日目に試験に供した。また、室温保管分は追熟10日目に試験に供した。乾燥は循環型電気式小型乾燥機(フルタ熱機(株)、エコかんUCE)を使い、50℃で行った。

サンプリング2回目の未熟果については当初追熟日数に応じて果実を試作試験に供することとしていたが、個体差があり、一様に追熟を行うことが困難であった。そこで、果皮の着色具合、芳香、触感<sup>4)</sup>、重量の変化率から判断して追熟を止め、試験に供することとした。追熟は、室温で行った。なお、処理量の都合から追熟が6日

以内の分(追熟室温6日以内)は大型送風定温乾燥器(アドバンテック(株)、FV-1000)を使用し50℃で乾燥を行った。追熟が7日以上(追熟室温7日①、②、追熟室温19日)は循環型電気式小型乾燥機(フルタ熱機(株)、エコかんUCE)を使用し、45℃で乾燥を行った。追熟7日分については、処理量と乾燥機の都合により、2回に分けて行った。いずれも剥皮は乾燥途中に行った。

### 3 結果および考察

#### 3-1 市販のドライマンゴー

市販品の全てが輸入品で原材料には砂糖、酸化防止剤が使用されているものが多かった。市販品の中で一品だけは砂糖不使用のものであった。砂糖使用品については平均糖度、pH、水分活性がそれぞれ、83.0%、3.4、0.60で、砂糖不使用品で83.6%、4.6、0.70であった(表1)。乾燥に強いと言われるカビや酵母について、耐乾性カビや耐浸透圧性酵母では0.65~0.61という低い水分活性でも生育可能<sup>5)</sup>といわれている。従って、保存性の面からも水分活性0.60以下を一つの乾燥程度の目安に設定することができると考えられた。

また、砂糖使用品のpHに着目すると、これまでの研究や当センターでの加工で用いたアーウィン種の完熟マンゴーでは、原料時点での果肉のpHの平均値が4.0未満を下回るものはなかった。また、アルフォンソ、パイリ、ラングラ、チャーサー等の品種において、追熟日数が経過するにつれ、pH値が上がり、その値が最終的には4.5以上となった報告もある<sup>3)</sup>。これらのことを考慮すると砂糖使用品については、アーウィンとは異なる品種であるか、または同品種であっても成熟度が異なり、成熟途中果を使用しているのではないかと考えられた。

#### 3-2 ドライマンゴー試作試験

原料は糖度15.6%、pH4.51であった。マンゴーを3枚におろして皮を剥き、スライスする前処理の工程でドリップの発生があった。試作品は果肉が薄く、扁平になり、ボリュームに欠けるものとなった(図2-上)。特に薄い部分はえびらに接着し、取り外す作業に労力と時間を要した。

#### 3-3 ドライマンゴーの製造工程検討

原料は糖度14.1%、pH4.27であった。皮をつけたままにすることで乾燥時間が長くなったが、保形された状態で乾燥が進み、その後皮を剥いた後も型崩れはなかった。また、剥皮時点で、ある程度果肉が硬くなっていたため、薄い部分もえびらへの接着が殆どなく、試作品の回収は予備試験時と比べ容易であった(図2-下)。

表1 市販ドライマンゴー

商品名	原材料名	原産国名	糖度	pH	Aw
A	マンゴー, 砂糖, 酸化防止剤 (二酸化硫黄)	フィリピン	83.2	3.6	0.60
B	マンゴー, 砂糖, 酸化防止剤 (亜硫酸塩)	フィリピン	79.1	3.6	0.63
C	マンゴー, 砂糖	フィリピン	82.8	3.2	0.56
D	マンゴー, 砂糖, 酸化防止剤 (二酸化硫黄)	フィリピン	83.2	3.7	0.62
E	マンゴー, 砂糖	フィリピン	82.6	3.1	0.62
F	マンゴー, 砂糖	フィリピン	85.1	3.1	0.58
G	マンゴー, 砂糖	フィリピン	85.2	3.5	0.60
平均 (砂糖使用品)			83.0	3.4	0.60
H	アップルマンゴー, 酸化防止剤 (亜硫酸塩)	南アフリカ	83.6	4.6	0.70

### 3-4 未熟果を使用したドライマンゴーの試作試験 および全試作品の測定結果

乾燥前処理時のドリップ対策と、厚みをもたせたドライマンゴーづくりを目的に未熟果マンゴーを試験に用いることにした。ただ、製造工程検討の結果により、剥皮工程を乾燥途中で行うことである程度の型崩れを防止できることが分かったため、この試験においては、全て剥皮を乾燥途中で行う方法で試作を行った。

追熟0日の原料は果実がしっかりと固く、果肉の



図2 (上) 予備試験での試作品 (乾燥前に剥皮)  
(下) 乾燥途中で剥皮した試作品

着色はまだ不十分であった。サンプリング2回目の20個の未熟果について追熟日数は4日が1個、6日が7個、7日が11個、19日が1個であった。試験に供した際の追熟果の糖度は10.8～14.7% (平均12.5%), pHは3.86～4.58 (平均4.20) であった。

追熟0日の試作品は、白みのある淡い黄色で、試食を行ったところ繊維質が際立ち、マンゴーらしさを感じられないものであった。(Aw 0.66, Brix 54.3)

未熟果を含め追熟果について、原料処理の際、全ての果肉は市販の完熟マンゴーよりやや硬く、前処理の際のドリップも少なかった。このことから当試験では剥皮を乾燥途中で行う処理を行ったが、その果実の状態から、乾燥前に剥皮を行い、乾燥する検討を行うべきであった。

なお、当試験における全試作品の測定結果を見てみると水分活性は0.58～0.70であった(表2)。

表2 ドライマンゴー試作品の試作結果

	果実の状態	乾燥温度	乾燥時間	剥皮 (乾燥経過時間)	原料		試作品	
					Brix	pH	Aw	Brix
完熟/乾燥前剥皮	完熟	50	9	-	15.6	4.51	0.65	81.6
完熟/乾燥途中剥皮	完熟	50	23	12	14.1	4.27	0.58	90.5
未熟果0日	未熟果	50	15	5	9.9	3.72	0.66	54.3
追熟25℃6日	追熟果	50	20	13	15	4.08	0.67	82.3
追熟室温10日	追熟果	50	19	14	12.1	4.06	0.70	81.5
追熟室温6日以内	追熟果	50	25	13	13.4	4.27	0.70	75.8
追熟室温7日①	追熟果	45	27	15	11.8	4.09	0.63	82.8
追熟室温7日②	追熟果	45	29	18	12.3	4.29	0.66	79.6
追熟室温19日	追熟果	45	16	13	10.9	3.88	0.67	77.4

未熟果処理分を除いて水分活性と糖度の相関を見てみると糖度が高いほど水分活性が低くなる傾向が見られた(図3)。

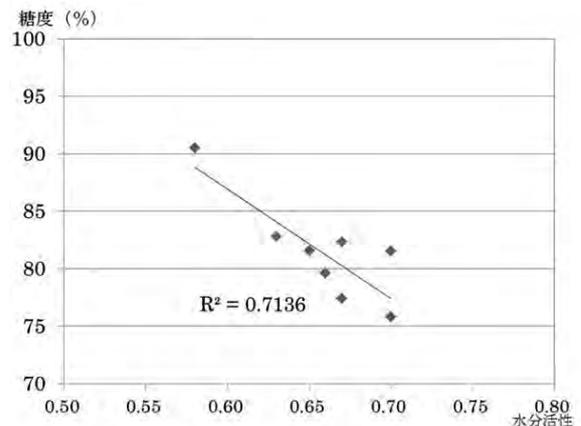


図3 糖度と水分活性の相関

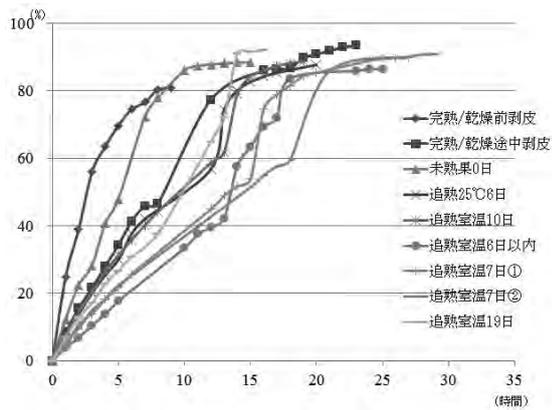


図4 乾燥経過時間に伴う重量減少率の推移

剥皮のタイミングについては、未熟果を除いて乾燥時間が12時間以上経過した時点であった。

各サンプルにおける乾燥速度を、乾燥開始5時間までの重量減少率に着目して見たところ、皮付きであることで顕著に乾燥速度が遅くなることが確認できた。また、未熟果の乾燥速度が速かったが、この理由として、未熟果は果肉および皮が硬く、3枚おろし後の1.0cm幅に包丁を入れる際、皮が破断してしまい、1枚1枚が切り分かれた状態になったものが多くあったため、熱風の通りが良く、乾燥が早まったと考えられる。また、乾燥温度が低くなることで乾燥速度が遅くなることも確認された。6日以内の完熟果については乾燥機が異なった点で乾燥速度に違いが出たと考えられた(図4)。

#### 4 まとめ

- 1) 調査した市販のドライマンゴーの全ては輸入品で原材料には砂糖、酸化防止剤が使用されているものが多く、殆どの水分活性は0.60付近であった。  
また、そのpH値から原料は本県で主に栽培されて

いるアーウィンと異なる品種か、同品種であっても成熟度が異なり、成熟途中果を使用しているのではないかと考えられた。

- 2) 完熟マンゴーについて剥皮後乾燥をさせたところ果肉が薄く、扁平で、ボリュームに欠けるものとなった。また、前処理のカットの際、果肉が柔らかく、ドリップがあった。
- 3) 3枚おろしにした完熟果について1.0cm幅に果肉に包丁を入れ、皮付きのまま12時間乾燥を行い、16時間程度乾燥を中断した後に皮を剥いて更に乾燥をしたところ、乾燥時間は長くなったが、保形された状態で乾燥が進んだ。
- 4) 試作品の水分活性と糖度の相関を見たところ、糖度が高いほど水分活性が低くなる傾向が見られた。
- 5) 開花100日程度の未熟果を使った試作品は白みのある淡い黄色で、試食を行ったところ繊維質が際立ち、マンゴーらしさを感じられないものであった。
- 6) 追熟果では、市販の完熟マンゴーより果肉がやや硬く、前処理の際のドリップも少なかった。

#### 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) 吉武均, 安富徳光: 九州農業研究成果情報, No.10, 503-504 (1995)
- 3) 北尾次郎: 日本コールドチェーン研究会誌「食品と低温」, 9-2, 38-46 (1983)
- 4) 伊東卓爾, 佐々木勝昭, 吉田保治: 園学雑, 66-3, 4, 629-635 (1997)
- 5) 河端俊治, 他 共編: 実務食品衛生, 中央法規出版, 142-143 (1987)

# 官能評価と味覚センサーとの相関

高橋 克嘉\*<sup>1</sup>・杉本 未奈子\*<sup>1</sup>・柚木崎 千鶴子\*<sup>1</sup>

Correlation with Organoleptic Evaluation and Taste Sensor

Katsuyoshi TAKAHASHI, 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、人による官能試験との比較を行った。基本的な呈味物質を用いた味覚センサーによる分析結果は、同じ味覚の物質同士が近いグループに分けられることが確認できた。また、センサーの応答値は、人の主観的な味の強さの評価と同じく Weber-Fechner の法則に従い、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。ヒュウガナツ果汁を用いて、人とセンサーによる官能評価を行ったところ、酸味と渋味に関しては人とセンサーの評価にある程度の相関が見られた。甘味に関しては、さらに検討する必要があると考えられた。

キーワード：官能評価、味覚センサー、ヒュウガナツ果汁

## 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。センサーを用いることにより、味覚などの感覚を、数値化することが可能となる。しかし、センサーによる各種食品の評価と、人による官能評価との相関は、未知の部分も多い。

そこで本報では、基本的な味覚物質を用い、人による官能試験を行うとともに、センサーによる評価を行い、その比較を行った。

## 2 実験方法

### 2-1 味覚感受度テスト

人による味覚の官能評価をおこなう場合の評価者（パネル）の訓練及び能力の確認のため、味の素(株)での方法<sup>1)</sup>を参考に、5味識別テスト、味の濃度差識別テスト、食品の味の識別テストを実施した。各テストの方法を表1、表2、表3に示す。

表1 5味識別テスト

試験方法	水（無味）3個とともに5味の入った溶液を提示し、各味を選ぶ
甘味	ショ糖水溶液 0.4 %
塩味	塩化ナトリウム水溶液 0.13 %
酸味	酒石酸水溶液 0.005 %
苦味	カフェイン水溶液 0.02 %
旨味	MGS 水溶液 0.05 %

MGS: グルタミン酸ナトリウム

\*1 食品開発部

表2 味の濃度差識別テスト

試験方法	濃度の異なる2つの溶液を対として比較し、各味の強い方を選ぶ
甘味	シヨ糖水溶液 5.00,5.50 % の対 シヨ糖水溶液 5.00,5.25 % の対
塩味	塩化ナトリウム水溶液 1.00,1.06 % の対 塩化ナトリウム水溶液 1.00,1.03 % の対
酸味	酒石酸水溶液 0.020,0.024 % の対 酒石酸水溶液 0.020,0.026 % の対
旨味	MGS水溶液 0.200,0.266 % の対 MGS水溶液 0.200,0.242 % の対

表3 食品の味の識別テスト

試験方法	3種類の食品を用い、3個1組の試料から異質のもの1つを選ぶ
しょうゆ	市販しょうゆ10倍希釈 市販しょうゆにだし液を加えて10倍希釈
コンソメ	顆粒コンソメスープ1.85 %
スープ	水溶液顆粒コンソメスープ1.54 % 水溶液
ヒュウガナツ果汁	濃縮ヒュウガナツ果汁を2.5倍希釈濃縮 ヒュウガナツ果汁を3.0倍希釈

## 2-2 味覚センサーによる5味分析

基本的な呈味物質を用いて、味覚センサー（アルファ・モス(株)、電子味覚システム ASTREE）の応答を確認した。ASTREEは7本のセンサー（SRS,GPS,STS,UMS,SPS,SWS,BRS）があり、そ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。呈味物質としては、5味識別テストで用いた溶液を用い、さらに酸味の物質としてクエン酸（0.005 %）とリンゴ酸（0.005 %）、苦味の物質として硫酸キニーネ（0.0005 %）を追加した。

## 2-3 味の強さの評価

濃度の違う基本的な物質の水溶液を用いて、パネルによる官能評価と、味覚センサーによる評価を行い、その比較を行った。試験に用いた水溶液の濃度を表4に示す。パネルによる官能試験では、各味の水溶液についてその味の強さを0～100点の採点法で評価した。パネルはセンターの職員11名（男性5名、女性6名）とした。

## 2-4 ヒュウガナツ果汁の評価試験

前処理・搾汁方法の違うヒュウガナツ果汁6種を用い、甘味、酸味、渋味、苦味、を評価項目とし、1（弱）～5（強）点の採点法でパネルによる官能評価を行った。パネルはセンターの職員11名（男性5名、女性6名）とした。また、その果汁の味覚センサーによる評価を行い、比較を行った。

表4 味の強さの評価

試験方法	濃度の最も濃い溶液を100点とし、各溶液の味の強さを採点法で評価する。
甘味	シヨ糖水溶液 0.4,1.7,3.4,6.8,17,34,68 %
塩味	塩化ナトリウム水溶液 0.13,0.29,0.58,1.17, 2.9,5.8 %
酸味	酒石酸水溶液 0.005,0.015,0.03,0.075, 0.15,0.3 %
旨味	MGS水溶液 0.05,0.2,0.4,0.8,1.6,3.2 %

## 3 結果および考察

### 3-1 味覚感度テスト

今回行った3つのテストの合格基準は、それぞれ以下のように設定されている<sup>1)</sup>。すべてのテストに合格したものが正常なパネルとして判断される。

#### ① 5味識別テスト

5味中の誤数（X）が1個以下（ $X \leq 1$ ）

#### ② 味の濃度差識別テスト

8対中の誤数（Y）が2個以下（ $Y \leq 2$ ）

#### ③ 食品の味の識別テスト

6組中の誤数（Z）が2個以下（ $Z \leq 2$ ）

今回試験を行ったパネルの結果は、表5のとおりである。11名中5名が合格基準に達していた。食品の味を正確に判断するには、基本的な味を判断できるパネルの選定が重要である。今回のテストでは合格が5名であったが、5味識別テストについて複数日実施したところ、誤数が減少する傾向が見られた。また、訓練を行うことでパネルの識別力が高まるという報告もある。今後、食品の味の識別能力を向上していくために、職員の味覚識別に関する訓練を継続する必要があると考えられた。

表5 パネルの成績表

パネル	誤数			合否
	X	Y	Z	
1	3	3	3	×
2	0	0	1	○
3	0	2	1	○
4	0	3	2	×
5	2	2	3	×
6	0	2	0	○
7	1	0	1	○
8	0	1	0	○
9	2	0	2	×
10	1	3	3	×
11	2	5	2	×

### 3-2 味覚センサーによる5味分析

5味識別テストで用いた各溶液を電子味覚システムにて測定し、その7本のセンサーの応答値を主成分分析した結果（第一主成分を縦軸、第二主成分を横軸）を図1に示す。それぞれの成分は重なることなく、別の位置に配置された。さらに、3味（酸味、苦味、塩味）について溶液を追加し主成分分析を行った結果を図2に示す。苦味物質であるカフェインと硫酸キニーネ、酸味物質である酒石酸、リンゴ酸、クエン酸は類似する位置に配置された。今回用いた味覚物質の場合、ASTREEはそれぞれ違った応答を示すが、酸味や苦味など同じ味覚の物質はそれぞれ味覚ごとに類似した傾向を示すことが確認された。

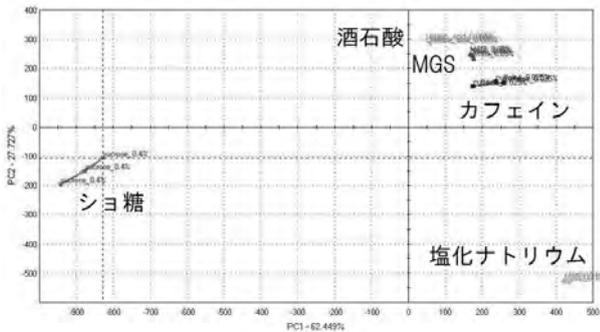


図1 5味の主成分分析結果

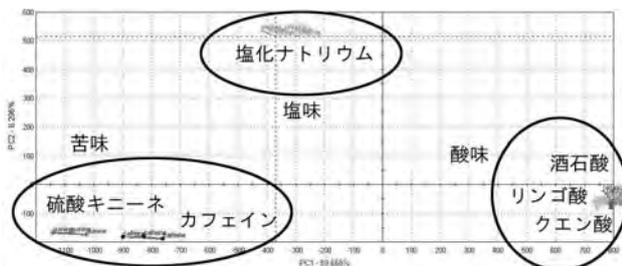


図2 3味の主成分分析結果

### 3-3 味の強さの評価

4つの呈味物質の、各濃度におけるパネルによる味の強さの採点結果は図3のとおりである。人の主観的な味の強さは、Weber-Fechnerの法則に従い、その呈味物質の濃度の対数に比例して増加することが多いと言われている<sup>2)</sup>。今回行った評価でも使用した4つの呈味物質において、ほぼWeber-Fechnerの法則に従っている様子が確認された。

一方、各呈味物質の水溶液を味覚センサーで測定した結果を図4～7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表した。ASTREEは、STSセンサーが主に塩味を、SRSセンサー

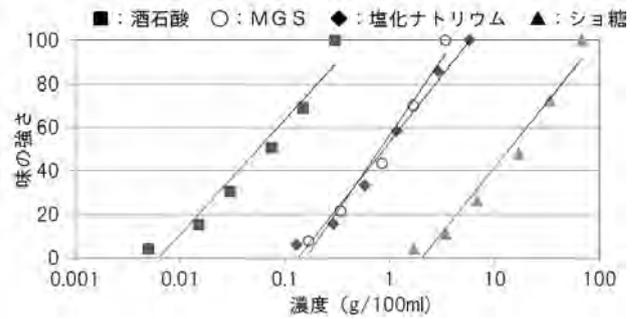


図3 呈味物質の濃度と味の強さの採点結果

が酸味を、UMSセンサーが旨味を計測するように、また、SRS,UMSセンサーは酸味、旨味の増加により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,UMS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-Fechnerの法則に従っている様子が確認された。このことから、塩味、酸味、旨味に関しては、それぞれSTS,SRS,UMSセンサーの応答値から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いるが、一定以上の濃度を超えると、センサーの応答値が減少する傾向が見られた。これは、センサーの測定範囲を超えていることが原因ではないかと考えられた。甘味を測定する場合は、希釈が重要であると思われる。

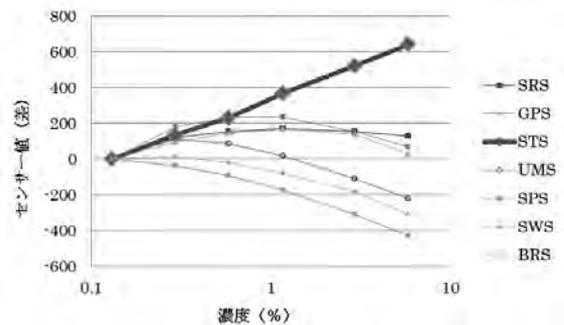


図4 塩化ナトリウム水溶液によるセンサーの応答値

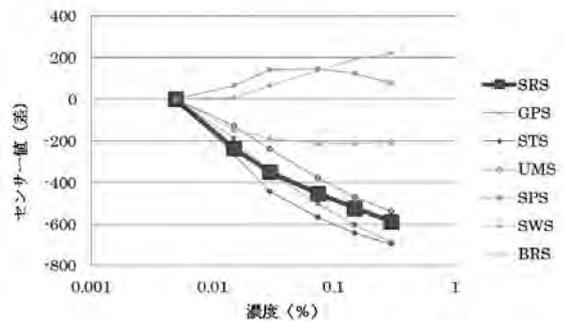


図5 酒石酸水溶液によるセンサーの応答値

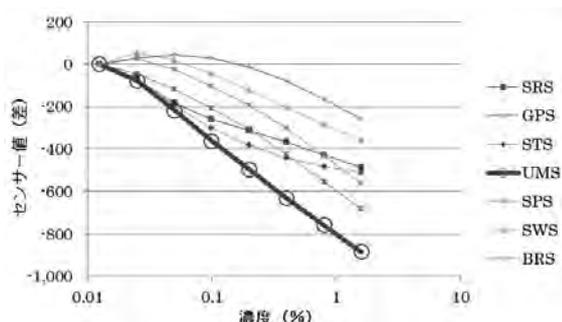


図6 MGS水溶液によるセンサーの応答値

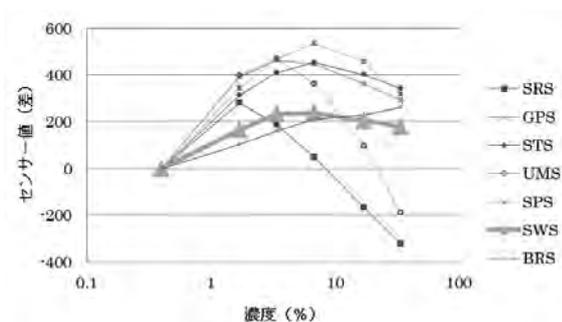


図7 ショ糖水溶液によるセンサーの応答値

### 3-4 ヒュウガナツ果汁の評価試験

6種類の果汁を用いた、パネルによる官能評価結果を表6に示す。今回用いた試料では、酸味、渋味にはある程度の差が見られたが、甘味、苦味に関しては差が少なかった。同じ試料を味覚センサーで分析した結果を表7に示す。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っているので、(応答値 - 平均値) / 標準偏差 × 2の正負を逆にして計算している。

表6 ヒュウガナツ果汁のパネルによる評価結果

果汁	甘味	酸味	渋味	苦味
①	2.8	3.3	2.1	3.0
②	3.0	2.4	2.3	2.7
③	3.6	2.4	1.9	2.3
④	2.8	4.3	2.9	3.0
⑤	2.8	4.0	2.6	2.5
⑥	3.0	3.8	2.9	3.0

表7 ヒュウガナツ果汁の味覚センサーによる評価結果

果汁	SRS	GPS	STS	UMS	SPS	SWS	BRS
①	5.2	6.1	7.2	4.6	5.1	4.6	4.6
②	4.5	7.4	6.6	4.6	7.3	5.2	3.5
③	3.9	7.7	6.1	4.3	7.7	5.8	4.8
④	9.9	6.6	4.7	10.1	8.6	5.7	8.7
⑤	7.2	3.7	5.5	6.9	4.2	7.2	7.0
⑥	5.5	4.5	5.9	5.3	3.2	7.2	7.4

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8に示す。酸味に関してはSRSセンサーとBRSセンサー、渋味に関してはBRSセンサーとの相関が比較的高かった。BRSセンサーは苦味、渋味系の物質に反応しやすいセンサーであり、ヒュウガナツの渋味を評価できているのではないかと考えられた。酸味に関してもSRSセンサーで評価できていると考えられた。一方、甘味に関してはうまく評価出来ていなかった。ただ、今回用いたヒュウガナツ果汁試料は、官能評価による評価の差が小さく、特に甘味に関しては、香りの影響の強い1試料を除いては、ほぼ差が見られなかった。センサーの結果も、応答値として見ると、ほぼ差が見られなかった。果汁の甘味については、ある程度甘味の差のある果汁を用いて、センサーによる応答を検証する必要があると考えられた。

表8 味覚センサーとパネルによる官能評価の相関

	甘味	酸味	渋味	苦味
SRS	-0.622	0.859	0.732	0.413
GPS	0.541	-0.698	-0.578	-0.191
STS	0.134	-0.658	-0.700	0.000
UMS	-0.520	0.795	0.699	0.348
SPS	0.311	-0.314	-0.261	-0.201
SWS	-0.038	0.497	0.585	-0.161
BRS	-0.382	0.912	0.844	0.362

### 4 まとめ

- 1) 人による味の強さの評価と、センサーの応答値が同様の傾向を示す事が確認できた。
- 2) 味覚センサーにより、ヒュウガナツ果汁の酸味、渋味について評価可能であると考えられた。

### 5 参考文献

- 1) 古川秀子：おいしさを測る，幸書房，5-14（1994）
- 2) 山野善正，山口静子：おいしさの科学，朝倉書房，5-14（1994）

# 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\*<sup>1</sup>・高山 清子\*<sup>1</sup>・山本 英樹\*<sup>1</sup>・祝園 秀樹\*<sup>1</sup>・水谷 政美\*<sup>1</sup>

Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms

Kazufumi YAMADA, Kiyoko TAKAYAMA, Hideki YAMAMOTO,  
Hideki IWIZONO 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 $\gamma$ -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、GABA やオルニチンを増加させる可能性のある微生物の存在が確認できた。

キーワード：食品廃棄物、栄養成分、必須アミノ酸、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<sup>1,2)</sup>。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<sup>3)</sup>、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、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、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 センター保有株を用いた試験

当センターで焼酎粕や漬物から分離した保存菌株の中からアミノ酸の生成に有望と考えられた *Staphylococcus warneri* 60H, *Staphylococcus pasteurii* A3, *Pseudomonas saccharophila* HD35, *Kocuria Kristinae* A4 の4株を選出し、アミノ酸の生産性を調べた。MRS 培地

(ペプトン 10.0 g, ラブ-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 28℃ で 2 日間前培養した培養液 0.1 ml を植菌して、30℃ で 4 日間培養し、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 20 倍希釈し、0.2  $\mu$ m 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 菌株保有機関分譲株を用いた試験

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<sup>4)</sup>を選定し、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 *Cryptococcus launtii* NBRC0609, *Pseudomonas aeruginosa* NBRC3080, *Lactobacillus brevis* NBRC12005, *Providencia rettgeri* NBRC13502, *Corynebacterium glutamicum* NBRC12168, *Cellulosimicrobium cellulans* NBRC103059 の6株を用い、いも焼酎粕をろ過して加圧滅菌（121℃, 15分）した培地（焼酎粕培地）5 ml に MRS 培地で 2 日間前培養（28℃）した培養液 0.1 ml を植菌し、28℃ で 7 日間培養後、培養液を 10 倍に希釈し

\* 食品廃棄物のリサイクルに関する研究（第4報）

\*1 応用微生物部

て遊離アミノ酸濃度を測定した。

また、*L. brevis* NBRC12005 について培養温度を 15℃ から 40℃ まで 5℃ ごとに設定し、小型振とう培養装置（アドバンテック東洋（株）製 TVS062CA）を用いて各温度での増殖経過を測定した。

### 2-3 乳酸発酵した焼酎粕からの微生物分離

県内の 2 酒造場 T および H で飼料用に乳酸発酵した焼酎粕中の微生物によるアミノ酸の生産性を調べた。焼酎粕 0.1 ml を YPD 培地（酵母エキス 1%、ペプトン 2%、ブドウ糖 2%）5 ml に加え、28℃ で前培養した培養液 0.1 ml を焼酎粕培地 5 ml に添加し、28℃ で 3 日間培養した後、前培養液および焼酎粕培地中の遊離アミノ酸を分析した。

また、それぞれの酒造場から単離した微生物についても同様の試験を行った。

## 3 結果および考察

### 3-1 センター保有株を用いた試験

培地中の遊離アミノ酸濃度を図 1 に示した。測定した 41 種類のアミノ酸のうち、増減の見られたものを主として示している。4 株のうち *S. warneri* 60H、*S. pasteurii* A3 の 2 株でセリンとアルギニンが減少し、オルニチンが増加していた。アルギニンは、アルギナーゼの働きでオルニチンに変換されていると考えられるが、セリンはエネルギー源として資化されていると推察された。

### 3-2 菌株保有機関分譲株を用いた試験

焼酎粕培地中の遊離アミノ酸濃度を図 2 に示した。6 株のうち、*L. brevis* で GABA とオルニチンの顕著な増加が見られた。グルタミン酸とアルギニンが減少していることからそれぞれ脱炭酸酵素とアルギナーゼが働いたものと考えられる。*C. cellulans* でもわずかに GABA の増

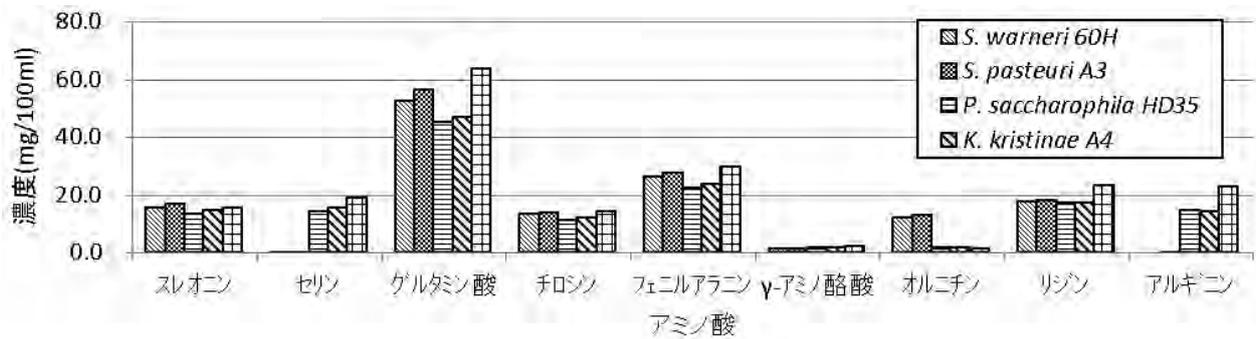


図 1 MRS 培地中のアミノ酸濃度 (mg/100ml)

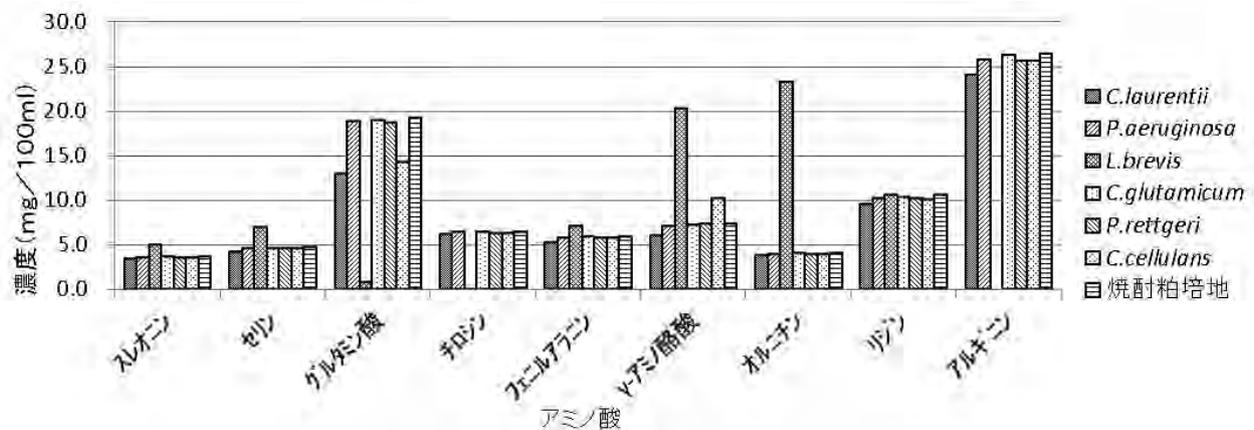


図 2 焼酎粕培地中のアミノ酸濃度 (mg/100ml)

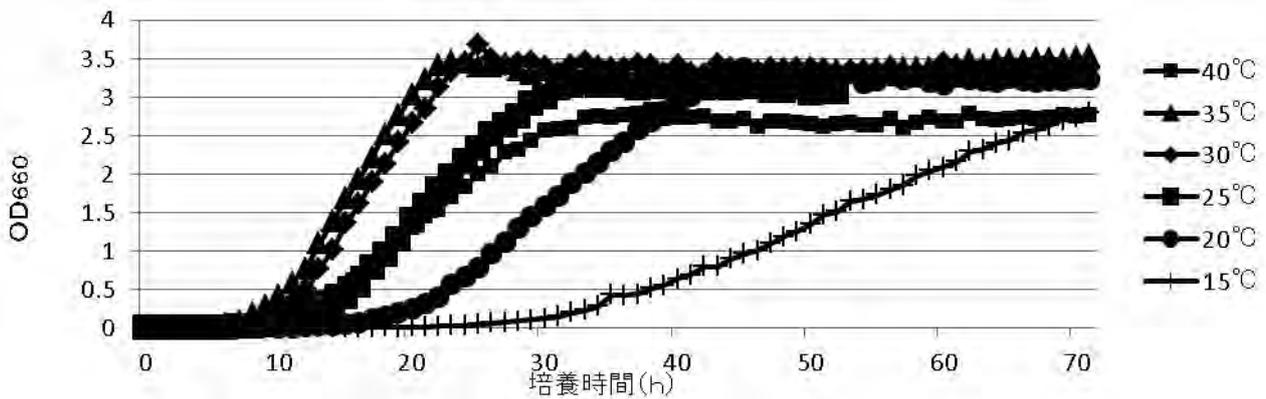


図3 *Lb. brevis* NBRC12005 の各温度での増殖経過 (OD660)

加が認められたが、これも脱炭酸酵素の働きによるものと推定された。

また、*L. brevis* では、セリンおよび必須アミノ酸であるスレオニンとフェニルアラニンがわずかながら増加しており、飼料化への可能性が示唆された。

次に、*L. brevis* について培養温度を変えた増殖経過を図3に示した。35°Cでの増殖性が一番良く、次いで30°Cが良いが、40°C、25°C以下では増殖性は良くないことがわかった。

### 3-3 乳酸発酵した焼酎粕からの微生物分離

焼酎粕中の微生物にアミノ酸を増加させる可能性のあるものが存在するかを確認するため、直接焼酎粕をYPD培地に添加し、培養液中の遊離アミノ酸濃度を測定した結果を図4に示した。酒造場TではGABAとオルニチンが、酒造場Hではオルニチンが増加しており、GABAやオルニチンを生成する微生物が存在していることが確認された。

次に、この培養液を焼酎粕培地に植菌し、培養後の培

養液中の遊離アミノ酸濃度を測定した結果を図5に示した。焼酎粕培地では、含まれている遊離アミノ酸がYPD培地ほど多くないためGABAとオルニチンの生成は少なくなっていることがわかった。

また、それぞれの酒造場から単離した微生物を焼酎粕培地で培養した培養液中の遊離アミノ酸濃度を測定した結果を図6に示した。酒造場Tから分離した2株でオルニチンの顕著な生成が認められたが、酒造場Hからは、GABAをわずかに増加させる株（酒造場H②）以外にアミノ酸を顕著に生成するものは分離できなかった。焼酎粕を直接YPD培地に添加し培養した結果とは異なっており、YPD培地に比べて焼酎粕培地のアミノ酸濃度が全体的に低いため、微生物の育成に影響し、アミノ酸の生成も異なると考えられた。他の酒造場の焼酎粕や分離した微生物の培養方法などを検討する必要がある。一般に食品廃棄物では、アミノ酸などが遊離の状態では十

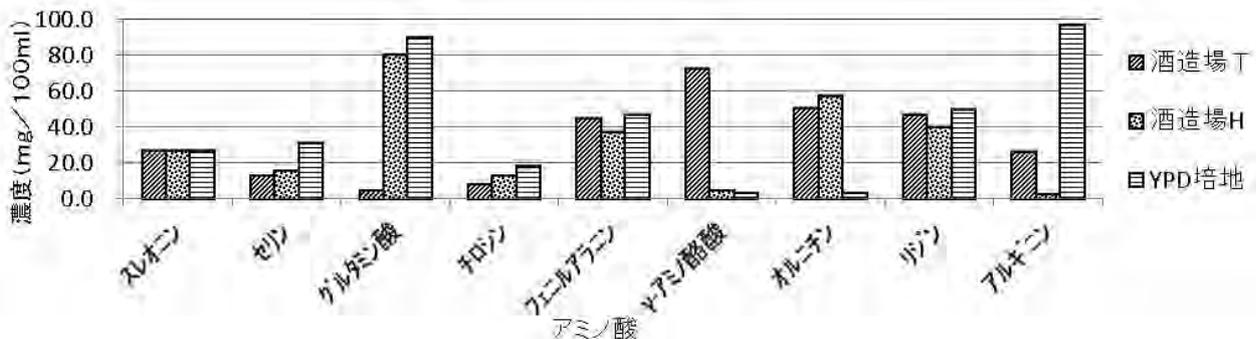


図4 YPD培地中のアミノ酸濃度 (mg/100ml)

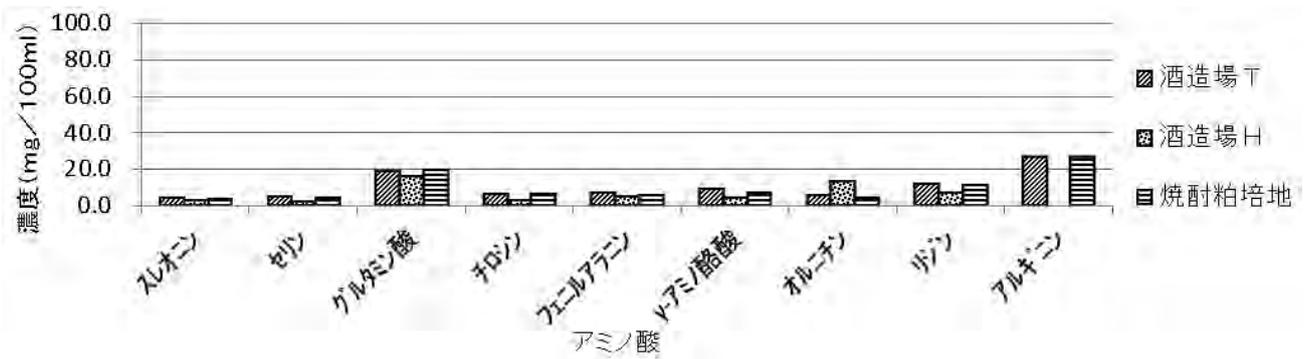


図5 焼酎粕培地中のアミノ酸濃度 (mg/100ml)

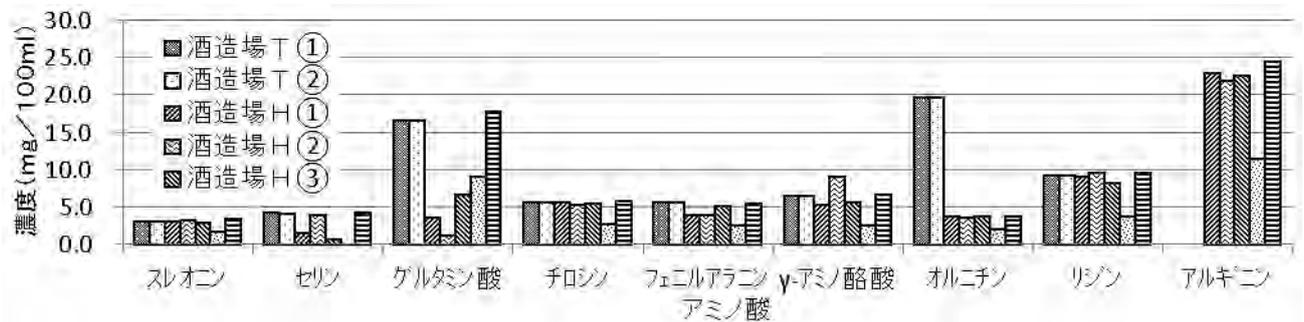


図6 焼酎粕培地中のアミノ酸濃度 (mg/100ml)

分存在しないので、蛋白質分解酵素などの併用も考慮する必要があると思われる。

#### 4 まとめ

センター保有株4株と菌株保存機関からの分譲株6株を用いて、MRS培地や焼酎粕培地で生成する遊離アミノ酸濃度を測定した結果、GABAとオルニチンを生成するものがあることが確認できた。

また、県内の2酒造場で飼料用として乳酸発酵した焼酎粕を直接YPD培地で培養したところ、培地中のGABAやオルニチンが増加していた。さらに焼酎粕から単離した微生物を焼酎粕培地で培養したが、培養液中のGABAやオルニチンの顕著な増加は認められなかった。YPD培地やMRS培地に比べて、焼酎粕培地に含まれる遊離アミノ酸濃度が低いことが影響していると考えら

れ、食品廃棄物への利用を考える場合、蛋白質分解酵素などの利用を検討する必要があると思われる。

#### 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 (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 (2010)
- 3) 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)
- 4) 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

# 麹菌を用いた新規発酵乳飲料の開発

祝園 秀樹\*<sup>1</sup>・都成 謙三\*<sup>2</sup>・山田 和史\*<sup>1</sup>・水谷政美\*<sup>1</sup>

Development of the New Milk - based Beverages Fermented with *Aspergillus oryzae*

Hideki IWAIZONO, Kenzo TONARI, Kazufumi YAMADA and Masami MIZUTANI

麹菌と県産牛乳を用いた新規発酵乳飲料の開発を目的として、甘酒用米麹による発酵試験を行い、糖組成や遊離アミノ酸濃度の測定および官能評価を行った。発酵試験により、2時間、55℃で発酵させた甘酒には20%以上のグルコースが含まれていることが分かった。この甘酒に牛乳を混合し、さらに4時間発酵を続けたところ、甘酒に水を加え発酵させた場合に比べ、約2倍の遊離アミノ酸総量（約700 mg/100 mL）となり、麹菌の酵素により牛乳のタンパク質が遊離のアミノ酸まで分解が進んでいることがわかった。官能評価では、牛乳の味がやや強い傾向があったが、味が良いとの評価を得ることができた。

キーワード：麹菌，甘酒，牛乳，酵素

## 1 はじめに

全国の飲用牛乳生産量は、平成6年をピークに減少傾向にあり、本県の生産量も同様に減少傾向である<sup>1)</sup>。一方で、ヨーグルトやチーズなどの発酵乳製品は、増加傾向であるため、このカテゴリーの製品は、健康志向等の観点からも、今後の消費量の増加が期待できる。また、これらの発酵乳製品は、多くが乳酸菌により製造されており、甘酒と牛乳または乳酸発酵乳を混合したものはあるが、牛乳を麹菌により発酵させた乳飲料は、見受けられない。

本研究では、県産牛乳を用いた新規麹菌発酵乳飲料の開発を目的として、製品試作を行い、糖類、アミノ酸含有量の評価および官能評価を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2-1 原料

麹は、市販の甘酒用米麹（*Aspergillus oryzae*：河内源一郎商店製）を用い、飯米と牛乳は、県産のものを使用した。

### 2-2 発酵試験

麹と炊飯米および水を等量混合し、2～5時間発酵させて甘酒を製造した。製造した甘酒に55℃に加熱した牛乳を甘酒の2倍量混合し、さらに2～4時間発酵させた甘

酒牛乳の糖類および遊離アミノ酸量の経時的な変化を調べた。対照として牛乳の代わりに等量の水を加えた甘酒水の変化も調べた。

### 2-3 糖分析

試料を適量の蒸留水で希釈し、定容したのち、遠心分離を行った。上清を0.45μmフィルターでろ過後、高速液体クロマトグラフ分析（日本分光株、LC-2000 Plus）に供した。カラムは、NH2P-50 4E（Shodex 製φ 4.6 mm × 250 mm）を用い、移動相は、75%アセトニトリル溶液を使用した。流速を1 mL/min、カラム温度を30℃とした。検出器に示差屈折計（日本分光株、RI-2031 Plus）を使用した。

### 2-4 ラクターゼ活性試験

酵素液は、麹10 gに0.5%塩化ナトリウム0.1M酢酸緩衝液（pH5.0）または0.5%塩化ナトリウム0.1Mリン酸緩衝液（pH6.5）50 mLを加え、3時間スターラーでかくはんしながら浸出させた。

試験方法<sup>2)</sup>は、4%ラクトース（基質）1 mLを10 mL試験管にとり、上記緩衝液を0.1 mL加え48℃のウォーターバスで5分間保温した。酵素液を0.2 mL加え、30～120分間反応させた。反応停止液（0.1 M炭酸ナトリウム水溶液）0.7 mL加え、常温まで冷却したのち糖分析を行った。2%ラクトースのみを120分間加熱させたものをブランクとした。

\* 1 応用微生物部

\* 2 有限会社 白水舎乳業

## 2-5 遊離アミノ酸分析

試料 5 mL に 0.1 M トリクロロ酢酸 5 mL を混合しタンパクを除去した後、ろ紙でろ過した。ろ液を適量の蒸留水で希釈し、0.2 μm フィルターでろ過した後、アミノ酸分析計（日立製作所、L-8900 計）を用いて測定した。

## 3 結果および考察

### 3-1 糖分析

製造した甘酒のグルコース濃度は、発酵 2 時間で 20% を超えており、十分発酵が進んでいることを確認した（表 1）。

表 1 発酵時間とグルコース濃度

発酵時間	2 h	3 h	4 h	5 h
グルコース濃度 (%)	20.7	22.3	23.2	24.3

2 時間発酵させた甘酒に牛乳又は水を混合し、2～4 時間発酵させた時のグルコース濃度およびラクトース濃度を図 1 に示した。グルコース濃度は、両者とも混合後の時間の経過とともに増加したが、水を混合した試験区の方が高くなる傾向が認められた。また、牛乳を混合した試験区のラクトース濃度は、時間の経過とともにわずかに減少していることが認められた。

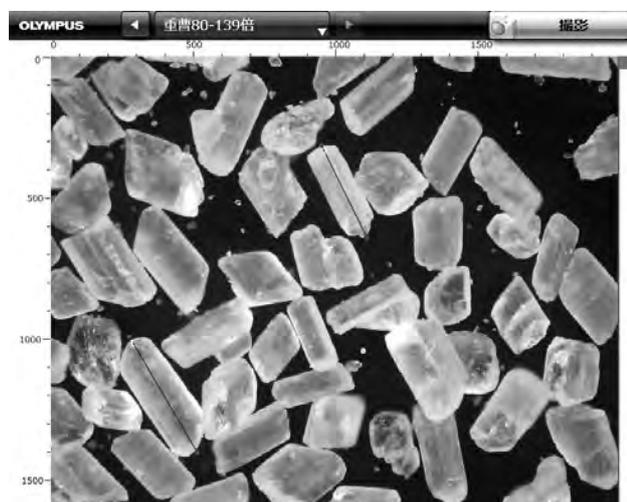


図 1 甘酒に牛乳または水混合後の糖濃度の推移

### 3-2 ラクターゼ活性試験

図 1 から牛乳混合後のラクトース濃度が、時間の経過とともにわずかに減少傾向を示したので、使用した麹のラクターゼの活性を調べた。反応温度を 48℃ とし、pH は 5.0（至適 pH<sup>3)</sup>）と pH 6.5（甘酒牛乳 pH）において測定を行った（表 2）。

反応時間および pH によるラクトース濃度の変化は見られず、2 時間程度の反応時間では、ラクトースの分解は、

表 2 反応時間とラクトース濃度 (%)

反応時間 (min)		30	60	120	Blank
ラクトース濃度 (%)	pH5.0	1.9	1.8	2.0	2.0
	pH6.5	1.9	1.9	2.0	1.9

ほとんど起こらないことが分かった。ラクターゼは、ラクトースをグルコースとガラクトースに分解し、一部はラクトースにガラクトースが転移する反応を起こす<sup>3)</sup>。4 時間発酵させた甘酒牛乳には、ガラクトースがわずかに検出されたことから、使用した麹にラクターゼは含まれるものの、ラクトースを数時間で数%分解できるような活性はないと考えられた。

### 3-3 遊離アミノ酸分析

甘酒に牛乳を混合した試験区の遊離アミノ酸濃度の経時変化を図 2 に示した。また、水を混合した試験区の経時変化を図 3 に示した。

混合 4 時間後の遊離アミノ酸総量は、牛乳を混合した方が (701 mg/100 mL)、水を混合したもの (367 mg/100 mL) に比べ、約 2 倍になっていた。使用した牛乳中の遊離アミノ酸総量は 5 mg/100 mL だったことから、牛乳中のタンパク質に麹のプロテアーゼが作用してペプチドとして可溶化し<sup>4)</sup>、さらにこれらのペプチドにペプチダーゼが作用してグルタミン酸をはじめとした遊離アミノ酸に分解していると考えられた。生乳 100 g あたりのアミノ酸組成<sup>5)</sup> は、グルタミン酸 230 mg、ロイシン、プロリン 110 mg、リジン 95 mg の順に高く、発酵後のこれらの遊離アミノ酸は大きく増加していた。遊離型のロイシンの増加量が特に多くなっている要因としては、牛乳のアミノ酸組成に加え、麹由来のロイシニアミノペプチダーゼ活性が高く分解が促進されたものと推測された。ロイシンは、体のタンパク質を増やす働き等が知られているが、苦味成分であるため、増えすぎると甘酒牛乳の味を損なうおそれと考えられた。

### 3-4 甘酒牛乳の官能評価

甘酒と牛乳混合 4 時間後の甘酒牛乳の官能試験結果について表 3 に示した。官能試験はパネラー 8 人により実施した。味については、7 人が良いと回答し、高評価であった。香りについては、半数が良い評価を与えた。甘さについては、30～40 代で甘い評価が多くなった。甘酒の味に比べ、牛乳の味がやや強い傾向が見られた。ペプチドやロイシンなどの苦味も思ったほど気にならず、全体的に良好な結果が得られ、さらに改良を加えることにより新商品の開発につながることも可能であると思われた。

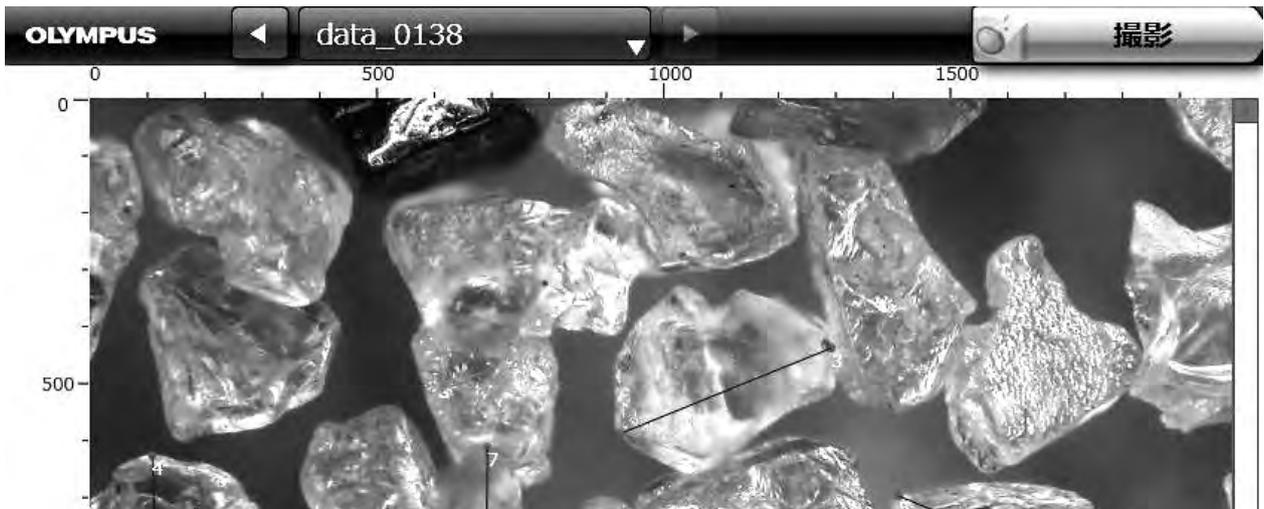


図2 甘酒に牛乳を混合した試験区の遊離アミノ酸濃度

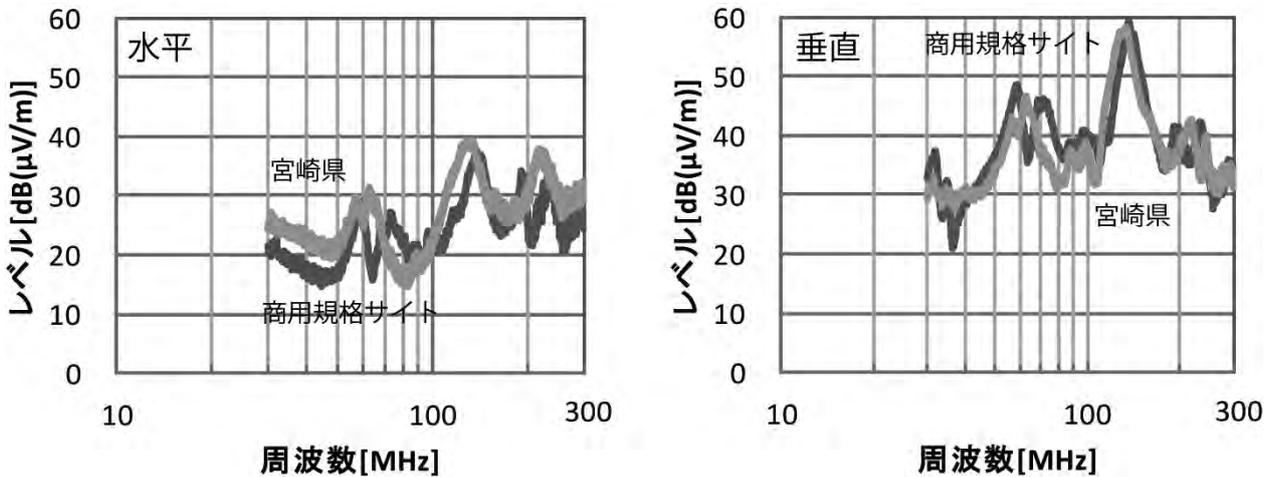


図3 甘酒に水を混合した試験区の遊離アミノ酸濃度

表3 甘酒牛乳の官能評価

年代	性別	味	香り	甘さ	甘酒の味	牛乳の味
30	男	良い	普通	甘い	普通	普通
30	女	良い	普通	普通	普通	強い
30	女	良い	普通	甘い	普通	普通
40	男	良い	良い	甘い	普通	普通
40	女	良い	良い	普通	普通	強い
50	男	普通	普通	普通	不足	普通
50	男	良い	良い	普通	強い	普通
60	男	良い	良い	普通	普通	強い

※味、香り (良い、普通、悪い)、甘さ (甘い、普通、足りない)  
甘酒、牛乳の味 (強い、普通、足りない)

#### 4 まとめ

麹菌による牛乳の発酵試験を行い、検討したところ以下の結果を得た。

- ① 麹と炊飯米および水を等量混合し、55℃で2時間発酵させると、グルコース濃度が20%以上になることが分かった。
- ② 麹由来のラクターゼは、数時間の発酵では、ほとんど活性を示さなかった。
- ③ 麹と牛乳を混合し発酵させることにより、牛乳のタンパク質が遊離アミノ酸まで分解し、遊離アミノ酸総量が約2倍に増加した。
- ④ 試験製造した甘酒牛乳の官能評価では、牛乳の味がやや強い傾向があったが、味が良いとの評価を得ることができた。

本研究の成果をもとに、仕込み条件、発酵条件の改良

が加えられ、特許を申請するとともに、新規発酵乳飲料「百白糍」を開発するに至った。「百白糍」は、(有)白水舎乳業により平成26年4月に商品化された。

## 5 参考文献

- 1) 農林水産省：牛乳乳製品統計調査(2014)
- 2) 小崎道雄監修：酵素利用ハンドブック，地人書館 430-431 (1980)
- 3) 金井晴彦, 池田雅和: フードケミカル 10, 43-52 (2012)
- 4) 越智 洋, 水谷 政美, 山本 英樹, 黒木 加奈子, 工藤 哲三: 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, 53, 91-94 (2008)
- 5) 科学技術・学術審議会資源調査分科会：日本食品標準成分表準拠 アミノ酸成分 (2010)

## Research article

Received: 18 December 2012

Revised: 14 January 2013

Accepted: 14 January 2013

Published online in Wiley Online Library: 15 February 2013

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jib.57

# Characteristics of aromatic compound production using new *shochu* yeast MF062 isolated from *shochu* mash

H. Yamamoto,<sup>1,2</sup> M. Mizutani,<sup>1</sup> K. Yamada,<sup>1</sup> H. Iwaizono,<sup>1</sup> K. Takayama,<sup>1</sup> M. Hino,<sup>1</sup> T. Kudo,<sup>1</sup> H. Ohta,<sup>2</sup> K. Kida<sup>2</sup> and S. Morimura<sup>2\*</sup>

The effect of temperature on the production of aromatic compounds using *Heisei Miyazaki yeast* MF062 was compared between 10 industrial yeasts. All yeasts tested produced characteristic patterns of alcohols and esters in fermentation tests with rice-*koji* at 20, 28 and 38°C. The concentration and composition in mature *moromi* with rice-*koji* at 20, 28 and 38°C were almost the same as those with barley-*koji*. Therefore, it was suggested that fermentation temperature is an important factor in the production of aromatic compounds. MF062 produced almost the same concentration of  $\beta$ -phenethyl alcohol at both 38 and 28°C. The concentration was higher than that generated by the other 10 yeasts. MF062 produced higher concentrations of *i*-butyl alcohol than the other yeasts at higher fermentation temperatures. Moreover, compared with the other yeasts, MF062 produced a lower concentration of acetate, which can give an off-flavour in excess concentrations in *shochu*. The production of acetoin was divided into two groups – a high producing group and a low producing group – at all temperatures. MF062 belonged to the latter group and showed preferred characteristics in the production of *shochu*, resulting in a high concentration of preferred aromatic compounds and a low concentration of compounds that impart an off-flavour. Copyright © 2013 The Institute of Brewing & Distilling

**Keywords:** *shochu* yeast MF062; fermentation temperature; higher alcohol; ethyl ester; off-flavour

## Introduction

*Shochu* is a Japanese alcoholic drink distilled from various materials. Sufficient fermentation of *shochu* mashes and higher alcohol yields are required for the production of *shochu*. Therefore, strong alcohol fermentation power, appropriate resistance against citric acid and thermotolerance are essential characteristics for *shochu* yeasts. *Shochu* yeasts also need to generate a desirable flavour to produce higher quality *shochu*. An excellent *shochu* yeast, *Heisei Miyazaki yeast* (MF062) was successfully isolated. MF062 was selected from 272 isolates from *shochu* breweries in Miyazaki Prefecture for its high fermentation ability and thermotolerance, as well as desirable flavour-producing characteristics on the basis of growth, fermentation, and small-scale *shochu* production tests (1). MF062 is used for commercial *shochu* production in seven *shochu* breweries. Sweet potato and barley *shochu* have been awarded high scores in sensory tests (2).

Fermentation tests using *Saccharomyces cerevisiae* yeast strains show similar profiles in the production of esters. On the other hand, the production of acetoin differs from that of the tested strains. In this study, the effect of fermentation temperature on the production of aromatic compounds at 20, 28 and 38°C was investigated using MF062 and 10 industrial yeasts.

## Materials and methods

### Tested yeasts

MF062 isolated from *shochu moromi* (the fermented mash) obtained from *shochu* breweries in Miyazaki Prefecture was the

main yeast used. Miyazaki yeast (MK021), C-14, and i-33 (Miyazaki Prefectural Food Research and Development Centre) were used as controls. Industrial Brewing yeasts A–G (Japan Society of Brewing) were also used as controls.

### Fermentation tests

Yeasts were pre-cultivated statically for 24 h at 28°C in MYGP medium (0.3% malt extract, 0.3% yeast extract, 0.5% peptone, 1% glucose, pH 4.0). A 70 mL aliquot of water was poured into 40 g of dry rice *koji* (MKS; Tokushima Seikiku Corporation, Osaka, Japan) for *shochu* brewing with 100  $\mu$ L of pre-cultured yeast to make the mashes. Mash was fermented for 9 days at 20, 28 and 38°C. Mash weight was measured regularly as an index of fermentation progress. The concentration of ethanol and the aromatic compounds of the matured mashes were measured on day 10. Fermentation tests with barley *koji* were carried out for 9 days, where 60 mL of water and 50 g of barley *koji* were mixed with 100  $\mu$ L of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature in the manner previously described (1).

\* Correspondence to: Shigeru Morimura, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto City, Kumamoto 860-8555, Japan. E-mail: morimura@gpo.kumamoto-u.ac.jp

<sup>1</sup> Miyazaki Prefectural Food Research and Development Centre, 16500-2 Higashikaminaka, Sadowaracho, Miyazaki City, Miyazaki, 880-0303, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto City, Kumamoto, 860-8555, Japan

### Analytical methods

Matured mashes were centrifuged at 8000g at 4°C for 10 min. The alcohol content of the supernatant was measured using a Hewlett Packard 5890 Series II gas chromatograph (DB-wax; i.d. 0.53 mm × 30 m, 55°C for 5 min → increasing 4°C/min to 170°C 170 °C for 5 min, flame ionization detector (FID)). Acetate content was determined by GC-MS (GCMS-QP2010 Plus, Kyoto) using a J&W DB-wax column (i.d. 0.25 mm × 30 m, film 0.25 μm) under linear temperature increases from 50 to 230°C (4°C/min). The sample for the measurement of acetate content was prepared by solid-phase microextraction (SPME). Five millilitres of *moromi* with 0.1 mL of 250 mg/L 1-pentanol as the internal standard was poured into a glass vial and sealed. The sample was mixed in an autoinjector (AOC-5000, Shimadzu, Kyoto, Japan) at 500 rpm at 40°C for 5 min and extracted using an SPME fibre [Supelco 60 μm CW (PEG)] with agitation for 30 min. The sample was released into the GC-MS injector for 5 min. Aromatic compounds such as higher alcohol, β-phenethyl alcohol and ethyl esters in matured *moromi* using rice *koji* were measured using a head-space gas chromatograph [TurboMatrix HS, Perkin-Elmer and GC2010 Plus with J&W DB-wax; i.d. 0.53 mm × 30 m, film 1 μm, 50 → 225°C (4°C/min), FID detector, Shimadzu] after mixing 5 mL of *moromi* with 0.1 mL of 250 mg/L 1-pentanol as the internal standard in a glass vial and sealing. Higher alcohol and β-phenethyl alcohol levels in matured *moromi* using barley *koji* were measured using a Hewlett Packard 6890 Series II gas chromatograph [DB-wax; i.d. 0.53 mm × 30 m, 1 μm of film, 55 → 225°C (4°C/min), FID detector] after mixing 10 mL hexane and 1 g sodium chloride with 10 mL of each mash and extracting the aromatic ingredients in hexane fractions.

## Results and discussion

### Effect of temperature on ethanol production in fermentation tests with rice *koji*

The ethanol content of matured *moromi* in fermentation tests with rice-*koji* is shown in Table 1. The ethanol content was

**Table 1.** Ethanol content of matured *moromi* in fermentation tests with rice-*koji*

Strains	Ethanol (%(v/v))		
	20°C	28°C	38°C
MF062	20.2	17.5	10.6
MK021	20.5	17.8	9.7
C-14	12.7	17.9	11.6
i-33	19.1	17.4	11.4
A	19.6	16.4	9.9
B	17.9	17.3	9.6
C	20.1	17.9	10.6
D	17.8	16.4	10.2
E	17.8	18.0	10.7
F	20.0	18.3	11.4
G	18.6	17.0	9.4

Ethanol content was determined by fermentation tests where 70 mL of water and 40 g of dry rice *koji* were mixed with 100 μL of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature.

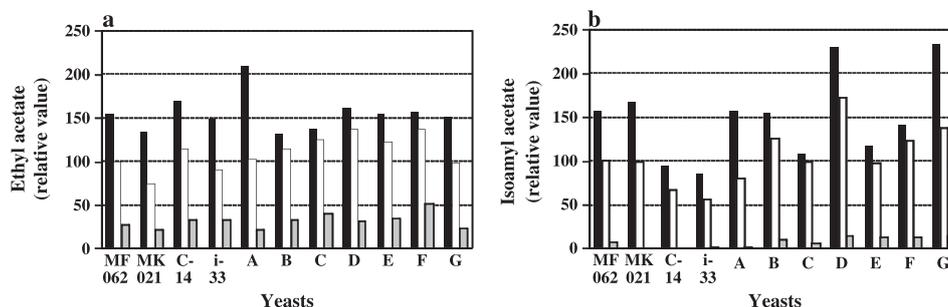
highest in the 20°C fermentation and decreased with increases in fermentation temperature. The ethanol content of matured *moromi* using MF062 was almost the same as that of the 28°C fermentation and was higher at 20°C than that of the other yeasts. The ethanol content decreased at 38°C with all yeasts. However, MF062 showed almost the same content of ethanol compared with the other yeasts. The ethanol content obtained with MF062 in the fermentation tests with barley *koji* was higher than that obtained with the other yeasts (1). This result may be dependent on some components contained in barley *koji*. MF062 showed excellent fermentation ability at both low and high temperatures in the tests with rice *koji*.

### Production of aromatic compounds

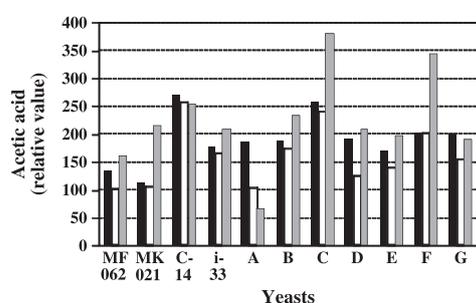
The aromatic compounds produced by MF062 were compared with those from other yeasts in fermentation tests with rice *koji*. The levels of acetate esters such as ethyl acetate and isoamyl acetate decreased drastically with an increase in fermentation temperature, especially at 38°C (Fig. 1). Since the acetate content was lowest at 28°C and increased at 38°C (Fig. 2), a low level of acetate esters was not dependent on low acetate concentration but on low alcohol acetyltransferase (AATase) activity at 38°C (3). The quality of *shochu* might be low with high acetate content in *moromi*, since acetate will move to *shochu* from *moromi* mash during distillation. The acetate content of *moromi* mash using MF062 was lower than that of the other yeasts and did not increase at higher fermentation temperatures. This is one reason for the high quality of *shochu* made using MF062. The alcohol content of matured *moromi* obtained in fermentation tests with rice *koji* at each temperature is summarized in Table 2 and the calculated ratios are shown in Table 3. The alcohol content obtained using barley *koji* is summarized in Table 4 and the ratios are shown in Table 5. The level of β-phenethyl alcohol in rice *koji*, which gives a rose-like flavour, was lowest at 20°C and increased at 28 and 38°C. The level of β-phenethyl alcohol was low at all temperatures using C-14, while it was higher than that of other yeasts using MF062 and did not decrease at 38°C compared with the level at 28°C.

The compound β-phenethyl alcohol imparts a sweet flavour to *shochu*. The level of β-phenethyl alcohol in matured *moromi* found in fermentation tests with barley *koji* was different from that produced with rice *koji*. The level was highest at 28°C and decreased at 20 and 38°C. The difference between barley *koji* and rice *koji* may affect a change in the metabolic process that generates β-phenethyl alcohol. The level of *i*-amyl alcohol was highest at 28°C and that of *n*-propyl alcohol decreased at increasing fermentation temperatures, before decreasing drastically at 38°C. The level of *i*-butyl alcohol was the same as that of *i*-amyl alcohol and highest at 28°C. The *i*-butyl alcohol content produced by MF062 at 28°C was almost the same as that produced by other yeasts; however, this amount was higher at 38°C than that produced using other yeasts. A high content of *i*-butyl alcohol with MF062 was obtained in the commercial-scale production of *shochu* as described previously (2) and this was supported by the current results. The data obtained in the production of higher alcohol with barley *koji* (2) were the same as that with rice *koji*, indicating that fermentation temperature was a key factor.

Two pathways are reported in the production of higher alcohol: the amino acid synthesis pathway and the Ehrlich pathway (4–6). In the amino acid synthesis pathway, α-isovaleric acid is



**Figure 1.** Levels of ethyl acetate (a) and isoamyl acetate (b) after 9 days of fermentation with rice *koji* at 20, 28 and 38°C. Content was calculated against the value of MF062 at 28°C (100). Black bar, 20°C; white bar, 28°C; grey bar, 38°C.



**Figure 2.** Content of acetic acid after 9 days of fermentation with rice *koji* at 20, 28 and 38°C. Content was calculated against the value of MF062 at 28°C (100). Black bar, 20°C; white bar, 28°C; grey bar, 38°C.

changed to *i*-propyl aldehyde and then changed to *i*-butyl alcohol by alcohol dehydrogenase. In this pathway,  $\alpha$ -isovaleric acid is also changed to *i*-valeraldehyde via  $\alpha$ -ketoisocaproic acid and changed to *i*-amyl alcohol by alcohol dehydrogenase. In the Ehrlich pathway, *i*-butyl alcohol is generated from  $\alpha$ -ketovaleric acid, which is an intermediate in the valine pathway, and *i*-amyl alcohol is generated from  $\alpha$ -ketoisocaproic acid, which is an

intermediate in the synthesis of leucine. Yeasts can take up amino acids into the cells and utilize them for protein synthesis. When valine or leucine is deficient in the medium, they are generated by the amino acid synthetic pathway in the yeast cells. In the amino acid synthetic pathway, the production of higher alcohols is regulated by the concentrations of nitrogen sources such as precursors of amino acids or ammonium. However, when the level of amino acids contained in the medium is adequate, amino acid synthesis is regulated by feedback inhibition and higher alcohols are synthesized by the Ehrlich pathway. The amount of higher alcohols produced is dependent on the amino acid content in the medium and the uptake of amino acids by the yeast. As described above, *i*-butyl alcohol and *i*-amyl alcohol are produced by the same pathway, but the optimum temperatures of the related enzymes are different (7,8). Nakata *et al.* (9) reported that the ratio of *i*-amyl alcohol to *i*-butyl alcohol (A/B ratio) decreased with increased *i*-butyl alcohol at 25–30°C and the A/B ratio increased with a decrease in *i*-butyl alcohol at 20°C in *awamori* brewing. This was based on the characteristics of the *awamori* yeast and the data was the same as that obtained in this study. Yoshizawa (10) explained how higher alcohols can be the index of regulation during the brewing process, since higher alcohols are mainly composed of aromatic

**Table 2.** Alcohol content of matured *moromi* in fermentation tests with rice *koji*

Strains	mg/l											
	<i>n</i> -Propyl alcohol			<i>i</i> -Butyl alcohol			<i>i</i> -Amyl alcohol			$\beta$ -Phenyl ethyl alcohol		
	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C
MF062	129	95	26	66	125	92	128	161	125	58	100	111
MK021	128	91	12	90	129	48	135	162	84	61	108	77
C-14	132	113	31	71	123	49	108	133	63	43	65	40
i-33	116	79	31	98	168	65	98	135	78	47	99	64
A	168	118	70	84	177	75	131	172	120	48	78	80
B	112	111	25	56	94	57	151	186	111	56	104	95
C	143	131	24	59	115	57	112	153	101	57	96	103
D	135	119	37	65	121	78	152	190	114	57	99	100
E	138	124	25	64	124	89	110	152	123	36	82	115
F	165	116	24	58	111	63	106	151	108	39	79	101
G	116	92	26	104	184	91	154	187	134	71	95	147

Alcohol content was determined by fermentation tests where 70 mL of water and 40 g of dry rice *koji* were mixed with 100  $\mu$ L of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature.

Characteristics of aromatic compound production

**Table 3.** Alcohol ratio of matured *moromi* in fermentation tests with rice *koji*

Strains	A/P Ratio			A/B Ratio			B/P Ratio		
	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C
MF062	1.0	1.7	4.9	1.9	1.3	1.4	0.5	1.3	3.6
MK021	1.1	1.8	7.0	1.5	1.3	1.8	0.7	1.4	4.0
C-14	0.8	1.2	2.0	1.5	1.1	1.3	0.5	1.1	1.6
i-33	0.8	1.7	2.5	1.0	0.8	1.2	0.8	2.1	2.1
A	0.8	1.5	1.7	1.6	1.0	1.6	0.5	1.5	1.1
B	1.3	1.7	4.5	2.7	2.0	1.9	0.5	0.8	2.3
C	0.8	1.2	4.2	1.9	1.3	1.8	0.4	0.9	2.4
D	1.1	1.6	3.1	2.3	1.6	1.5	0.5	1.0	2.1
E	0.8	1.2	4.8	1.7	1.2	1.4	0.5	1.0	3.5
F	0.6	1.3	4.6	1.8	1.4	1.7	0.3	1.0	2.7
G	1.3	2.0	5.2	1.5	1.0	1.5	0.9	2.0	3.5

P, *n*-Propyl alcohol; B, *i*-butyl alcohol; A, *i*-amyl alcohol.

Alcohol ratio was obtained by fermentation was determined by fermentation tests where 70 mL of water and 40 g of dry rice *koji* were mixed with 100 µL of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature.

**Table 4.** Alcohol content of matured *moromi* in fermentation tests with barley *koji*

Strains	mg/l											
	<i>n</i> -Propyl alcohol			<i>i</i> -Butyl alcohol			<i>i</i> -Amyl alcohol			β-Phenyl ethyl alcohol		
	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	38°C	38°C
MF062	115	113	37	138	163	109	349	357	281	220	228	180
MK021	81	76	26	175	187	72	363	392	226	201	239	133
A	158	136	67	98	147	81	256	324	190	210	237	94
B	127	117	37	104	134	69	402	405	214	202	210	130
C	157	111	33	110	164	65	256	407	212	134	261	145
D	113	136	45	195	150	93	325	386	251	187	237	145
E	105	112	35	133	169	96	332	347	248	206	221	163
F	121	124	34	113	145	73	305	353	221	201	229	148
G	100	96	43	170	214	98	424	440	318	257	281	240

Alcohol content was determined by fermentation tests where 60 mL of water and 50 g of barley *koji* were mixed with 100 µL of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature.

**Table 5.** Alcohol ratio of matured *moromi* in fermentation tests with barley *koji*

Strains	A/P Ratio			A/B Ratio			B/P Ratio		
	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C	20°C	28°C	38°C
MF062	3.0	3.2	7.7	2.5	2.2	2.6	1.2	1.4	3.0
MK021	4.5	5.1	8.7	2.1	2.1	3.2	2.2	2.5	2.8
A	1.6	2.4	2.8	2.6	2.2	2.3	0.6	1.1	1.2
B	3.2	3.5	5.8	3.9	3.0	3.1	0.8	1.1	1.9
C	1.6	3.7	6.4	2.3	2.5	3.3	0.7	1.5	2.0
D	2.9	2.9	5.6	1.7	2.6	2.7	1.7	1.1	2.1
E	3.2	3.1	7.2	2.5	2.0	2.6	1.3	1.5	2.8
F	2.5	2.9	6.5	2.7	2.4	3.0	0.9	1.2	2.1
G	4.2	4.6	7.4	2.5	2.1	3.2	1.7	2.2	2.3

P, *n*-Propyl alcohol; B, *i*-butyl alcohol; A, *i*-amyl alcohol.

Alcohol ratio was determined by fermentation tests where 60 mL of water and 50 g of barley *koji* were mixed with 100 µL of pre-cultured yeast and incubated for 9 days at each temperature.

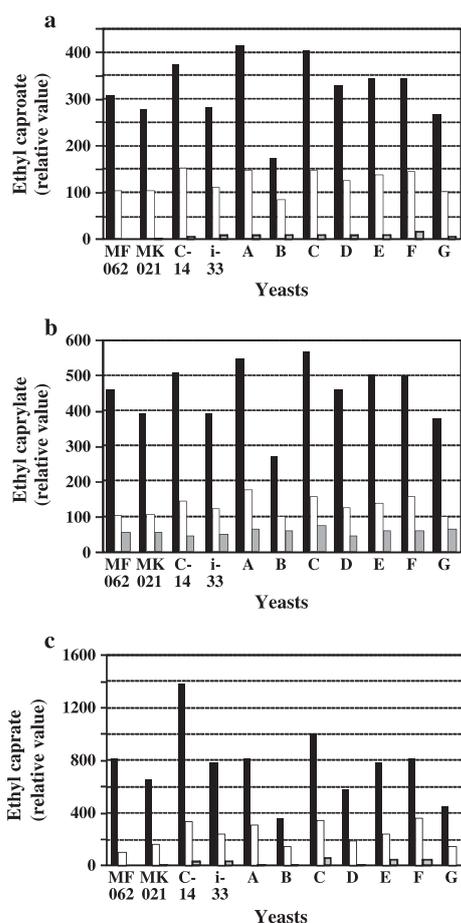


compounds and the composition will be altered by the brewing conditions. In addition, it is important to control the fermentation temperature in *shochu* brewing. In this study, the levels of the major aromatic compounds such as ethyl esters were altered between 20, 28 and 38°C. The higher alcohol levels were changed at different fermentation temperatures, suggesting that the characteristics of the *shochu* produced could be estimated by the concentration and components of the higher alcohol levels. The levels of ethyl caproate, ethyl capriate and ethyl caprylate decreased with increasing fermentation temperatures and drastically decreased at 38°C (Fig. 3). Yeast synthesizes ethyl caproate, and alcohol acyltransferase and esterase are the key enzymes in the synthetic pathway (11). The concentration of ethyl caproate is dependent on the activity of the synthetic enzyme, the concentration of caproic acid by fatty acid synthesis and the activity of the degrading enzyme. Palmitic acid and stearic acid are the main products and small amounts of other fatty acids are generally produced during the synthesis of fatty acids. In this pathway, the ratio of short chain fatty acids increases with decreasing fermentation temperatures. Since caproic acid is an intermediate in the fatty acid synthetic

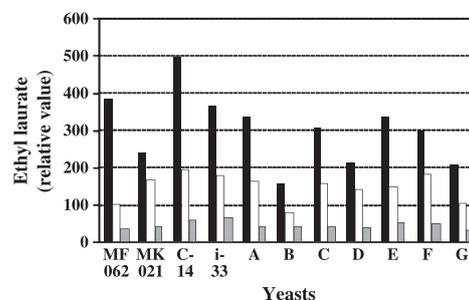
pathway, its content cannot increase without alterations in the content and composition of the fatty acids. This could provide a reason why the level of ethyl caproate was highest at 20°C. The levels of ethyl capriate and ethyl caprylate were also highest at 20°C. This was also based on the content of capric acid and caprylic acid, which are intermediates in the fatty acid synthetic pathway. Ethyl caproate imparts a pleasant apple-like flavour to *shochu* and ethyl caprylate gives a fruity flavour, while ethyl capriate imparts a grape-like flavour. MF062 produced these flavours in fermentation tests, as did the other yeasts. The content of ethyl laurate, which gives a flower-like flavour, decreased with increases in fermentation temperature (Fig. 4). MF062 produced a high content of ethyl laurate at 20°C compared with other yeasts.

### Production of acetoin

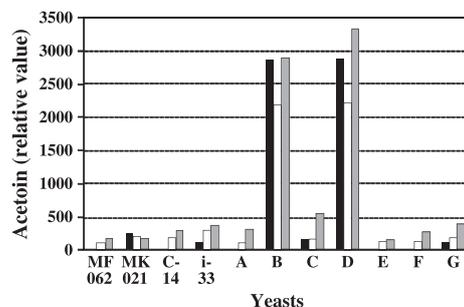
The acetoin levels produced by all yeasts at 20, 28 and 38°C are summarized in Fig. 5 and two groups were formed from the results. One group included the yeasts that produced a high content of acetoin and the other included those that produced a low content at each temperature. Strains B and D produced more than 20 times the amount of acetoin compared with MF062. The acetoin content in matured *moromi* produced by MF062 slightly increased with increases in temperature but was low compared with other yeasts. *Tsuwarishu* (literally the smell of morning sickness) is generated by the production of diacetyl. Acetoin is changed to diacetyl by microorganisms and chemical reactions and produces an off-flavour. MF062



**Figure 3.** Levels of ethyl caproate (a), ethyl caprylate (b) and ethyl capriate (c) after 9 days of fermentation with rice *koji* at 20, 28 and 38°C. Content was calculated against the value of MF062 at 28°C (100). Black bar, 20°C; white bar, 28°C; grey bar, 38°C.



**Figure 4.** Content of ethyl laurate after 9 days of fermentation with rice *koji* at 20, 28 and 38°C. Content was calculated against the value of MF062 at 28°C (100). Black bar, 20°C; white bar, 28°C; grey bar, 38°C.



**Figure 5.** Content of acetoin after 9 days of fermentation with rice *koji* at 20, 28 and 38°C. Content was calculated against the value of MF062 at 28°C (100). Black bar, 20°C; white bar, 28°C; grey bar, 38°C.

## Characteristics of aromatic compound production

produced a low content of acetoin at all fermentation temperatures. Thus, a low content of acetoin contributed to the production of high-quality *shochu*. It has been reported that acetoin is not generated from  $\alpha$ -acetolactate but from pyruvate or acetaldehyde in *S. cerevisiae* (12,13). Furthermore, some studies report that overexpression of the *GPD1* gene (14), combined with the deletion of *ALD6* gene (15), increases the production of acetoin in *S. cerevisiae*. Overexpression of the *ADH2* gene has also been found to increase acetoin production with altered redox balance in cells (16). In addition, the redox balance based on NADPH influences the level of acetoin (17). Furthermore, it was reported that the composition of the medium is related to acetoin production in *S. cerevisiae* (18). In this study, a clear relationship was not observed between acetoin content and fermentation temperature and the yeasts tested were separated into two groups: one group produced high amounts of acetoin and the other produced low amounts of acetoin.

Sweet potato *shochu*, produced using MF062, received excellent evaluations in sensory tests with comments such as 'balanced taste', 'wonderful taste', 'residual characteristics of the raw material', 'sweet' and 'mild' (2). From the results described above, MF062 produced components that imparted a good flavour, such as the ethyl esters, as did the other industrial yeasts, and produced a low content of off-flavour components such as acetate, which can cause an acidic flavour, and acetoin, which can change to diacetyl causing *tsuwarishu*. This seemed to be the main reason for the excellent results that the sweet potato *shochu* produced using MF062 received in the sensory tests. Moreover, it was suggested that temperature control of *moromi* during fermentation could regulate the quality of *shochu*, since the levels of the aromatic compounds changed with changes in the fermentation temperature. In the future, it will be important to determine the levels of the aromatic compounds in *shochu* produced at a commercial scale using MF062 to produce high quality *shochu*.

## References

1. Yamamoto, H., Morimura, S., Mizutani, M., Yamada, K., Ochi, H., Takayama, K., Kudo, T., Ohta, H., and Kida, K. (2011) Isolation and characterization of *shochu* yeasts with the superior brewing ability from *shochu* mashes, *J. Inst. Brew.*, 117, 627–633.
2. Yamamoto, H., Morimura, S., Mizutani, M., Yamada, K., Ochi, H., Takayama, K., Kudo, T., Ohta, H., and Kida, K. (2013) The utility evaluation and characterization of yeast (MF062) isolated from *shochu* mash in commercial scale brewing tests, *J. Brew. Soc. Japan*, 108, 45–51.
3. Lilly, M., Lambrechts, M. G., and Pretorius I. S. (2000) Effect of increased yeast alcohol acetyltransferase activity on flavor profiles of wine and distillates, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 744–753.
4. Fukushige, T. (1998) Changes of whisky flavor using the yeast mutants regulated higher alcohols biosynthesis, *J. Brew. Soc. Japan*, 93, 37–41.
5. Akita, O. (1992) Breeding of sake yeast producing a large quantity of aroma, *J. Brew. Soc. Japan*, 87, 621–625.
6. Yoshizawa, S. (1980) Higher alcohols and esters of sake, *J. Brew. Soc. Japan*, 75, 451–457.
7. Dickinson, J. R., Lanterman, M. M., Danner, D. J., Pearsoni, B. M., Sanz, P., Harrison, S. J., and Hewlins M. J. E. (1997) A  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance investigation of the metabolism of leucine to isoamyl alcohol in *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Biol. Chem.*, 272, 26871–26878.
8. Dickinson, J. R., Harrison, S. J., and Hewlins, M. J. E. (1998) An investigation of the metabolism of valine to isobutyl alcohol in *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Biol. Chem.*, 273, 25751–25756.
9. Nakata, H., Teguchi, H., Shikina, K., and Hosaka, M. (1991) Effect of fermentation temperature and yeasts on the formation of higher alcohol in awamori mash, *J. Brew. Soc. Japan*, 86, 133–136.
10. Yoshizawa, S. (1966) The effect of intake of yeast and pre-culture conditions on the formation of higher alcohols, *J. Brew. Soc. Japan*, 61, 951–952.
11. Ichikawa, E. (1993) Sake yeast with improved ethyl caproate productivity, *J. Brew. Soc. Japan*, 88, 101–105.
12. Ng, C. Y., Jung, M. Y., Lee, J., and Oh, M. K. (2012) Production of 2,3-butanediol in *Saccharomyces cerevisiae* by *in silico* aided metabolic engineering, *Microb. Cell Fact.*, 11, 68–81.
13. Chuang, L. F. and Collins, E. B. (1968) Biosynthesis of diacetyl in bacteria and yeast, *J. Bacteriol.*, 95, 2083–2089.
14. Remize, F., Roustan, J. L., Sablayrolles, J. M., Barre, P., and Dequin, S. (1999) Glycerol overproduction by engineered *Saccharomyces cerevisiae* wine yeast strains leads to substantial changes in by-product formation and to a stimulation of fermentation rate in stationary phase, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 143–149.
15. Cambon, B., Monteil, V., Remize, F., Camarasa, C., and Dequin, S. (2006) Effects of *GPD1* overexpression in *Saccharomyces cerevisiae* commercial wine yeast strains lacking *ALD6* genes, *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 4688–4694.
16. Maestre, O., Garcia-Martinez, T., Peinado, R. A., and Mauricio, J. C. (2008) Effects of *ADH2* overexpression in *Saccharomyces bayanus* during alcoholic fermentation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 74, 702–707.
17. Celton, M. Sanchez, I. Goelzer, A. Fromion, V. Camarasa, C., and Dequin S. (2012) A comparative transcriptomic, fluxomic and metabolomic analysis of the response of *Saccharomyces cerevisiae* to increases in NADPH oxidation, *Genomics*, 13, 317–330.
18. Chuang, L. F. and Collins, E. B. (1968) Biosynthesis of diacetyl in bacteria and yeast, *J. Bacteriol.*, 95, 2083–2089.

## オカラを原料とした麴を用いたシイラ魚醤油の製造

越智 洋<sup>\*1\*2§</sup>・水谷政美<sup>\*3</sup>・山本英樹<sup>\*3</sup>・林 幸男<sup>\*2\*4§</sup>

- \* 1 宮崎県衛生環境研究所衛生化学部
- \* 2 宮崎大学大学院農学工学総合研究科
- \* 3 宮崎県食品開発センター応用微生物部
- \* 4 宮崎大学工学部環境応用化学科

### Manufacture of Dolphin Fish Sauce Using *Koji* that Made of *Okara*

OCHI Hiroshi<sup>\*1\*2§</sup>, MIZUTANI Masami<sup>\*3</sup>, YAMAMOTO Hideki<sup>\*3</sup> and HAYASHI Sachio<sup>\*2\*4§</sup>

- \* 1 *Miyazaki Prefectural Institute for Public Health and Environment, 2-3-2, Gakuen Kibanadai Nishi, Miyazaki City, Miyazaki 889-2155*
- \* 2 *The interdisciplinary Graduate School of Agriculture and Engineering, University of Miyazaki, 1-1, Gakuen Kibanadai Nishi, Miyazaki City, Miyazaki 889-2192*
- \* 3 *Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center, 16500-2, Higasikaminaka, Sadowaracho, Miyazaki City, Miyazaki 880-0303*
- \* 4 *Faculty of Engineering, University of Miyazaki, 1-1, Gakuen Kibanadai Nishi, Miyazaki City, Miyazaki 889-2192*

In this study, we examined the manufacture of dolphin fish sauce using *Koji* that made of *Okara*. From the results of brewing test using raw fish meat and the *Koji* made by *Okara*, it was expected that the extract content and nitrogen content were high. Then, the steamed fish meat, two kinds of *Koji* starter, *Aspergillus oryzae* or *Aspergillus sojae*, and two kinds of *Koji* materials *Okara* or soy sauce *Koji*, are used to perform test brewing. The sensory evaluation scores of the fish soy sauce using *A. sojae* which usually used in soy sauce manufacturing were higher than that of one made not using *Koji*. In addition, the sensory rating was enhanced by using *Koji* made by *A. oryzae* and *Okara*. The results suggested that the amount of nitrogen, organic acids, sweet-tasting amino acids, and umami amino acids increased because of the use of *Okara Koji*. Multivariate analysis of the increase in the sensory rating indicated that these aspects influence the sensory rating. We prepared fish sauce with *Okara* of low availability and *A. oryzae* used for soy sauce production. In comparison with fish sauce using normal soy sauce *Koji* by sensory evaluation, we clarified that the better taste of the present fish sauce was correlated to the high levels of sweet-tasting amino acid, umami amino acid and malic acid.  
(Received Oct. 17, 2013 ; Accepted May 7, 2014)

**Key words** : *Okara, Koji, fish sauce, dolphin fish, sensory evaluation*

オカラ, 麴, 魚醤油, シイラ, 官能評価

魚醤油は魚介類を原料とし、自己消化酵素を利用して、1年以上の期間、発酵させて製造される発酵調味料である<sup>1)</sup>。日本では、東北地方の「しょつつる」や北陸地方の「いしる」、東南アジアでは「ナンプラー」や「ニョクマム」等の魚醤油が広く知られているが、魚由来の独特の風味や臭いをもつものが多く、日本人には馴染みが薄く、その臭いを不快に感じることも多い。

シイラは、宮崎県の夏の魚にもあげられ漁獲高も全国有数<sup>2)</sup>であるが、獲れる期間が短く大量に水揚げされるために、安値で取引されたり、そのまま廃棄されることもある。また、豆腐製造後の残渣であるオカラは、家畜の飼料として一部は利用されるが、水分を多く含み、腐敗しやすいため、多くは産業廃棄物として処分されることが多い<sup>3)</sup>。しかし、オカラは大豆と同等に栄養価が高

\* 1 〒889-2155 宮崎県宮崎市学園木花台西 2-3-2

\* 2 〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1

\* 3 〒880-0303 宮崎県宮崎市佐土原町東上那珂16500-2

\* 4 〒889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1

§ Corresponding author, E-mail: ochi-hiroshi@pref.miyazaki.lg.jp, shayashi@cc.miyazaki-u.ac.jp

く食品としての利用が十分に期待できる<sup>9)</sup>。

これまで、オカラを原料とした麴（以下、オカラ麴と表記）の製麴と性質の検討の報告<sup>9)</sup>やオカラを用いた醤油の開発の報告<sup>6)</sup>はあるが、オカラ麴で魚醤油を製造した報告はない。

そこで、原料処理方法、添加麴菌および麴原料を組み合わせる試験醸造を行い、その成分分析および官能評価を行ったので報告する。

## 実験方法

### 1. 原料

シイラ (*Coryphaena hippurus*) は、宮崎県日向灘で漁獲されたものを使用した。内臓を取り出して皮と骨を含め丸ごと5 cm程度にブツ切りにしたものとこれに内臓を加えたものを原料として使用した。オカラは、豆腐工場で発生したものを新鮮なうちに凍結乾燥し、製麴時に重量に対し30%加水して使用した。醤油麴の原料の大豆と小麦の重量比は1:1とし、小麦は炒って荒く砕き、大豆は蒸して使用した。

### 2. 供試菌株および製麴方法

種麴には、糖化力とプロテアーゼ力価の高い *Aspergillus oryzae* (W-52,  $\alpha$ -アミラーゼ4,445units/g 醤油麴, プロテアーゼ (pH6.0) 1,023units/g 醤油麴; (株)樋口松之助商店) とプロテアーゼ力価の高い *Aspergillus sojae* (ソーヤNo.9,  $\alpha$ -アミラーゼ455units/g 醤油麴, プロテアーゼ1,483units/g 醤油麴; (株)樋口松之助商店) の2種類を使用し、常法に従い製麴した。オカラを原料とした麴は乾燥オカラに30%加水した後蒸煮し、35℃に冷却し、種麴を散布後、約40時間出麴とした。醤油麴もオカラ麴同様に35℃で種付けし、約40時間出麴とした。

### 3. 試験醸造

(1) 生魚肉を用いた醸造 試験は、Table 1 に示した配合で内臓の有無や麴原料の種類により、4区を設けた。Table 2 に示した配合で生魚肉、食塩 (14~16%)、麴 (7.6~8.7%)、水をガラス製の容器に入れ、十分に攪拌を行い、25℃で6か月間発酵させた。発酵期間中、最初の2週間は1日2回攪拌を行い、その後2か月までは1週間に1回攪拌をし、その後は約1か月に1回攪拌を行った。発酵後のろみはナイロン製のろ布で圧搾ろ過した。圧搾ろ液を90℃で10分間火入れを行い、オリ下げ後、ろ過したものを魚醤油として以後の試験に用いた。

(2) 蒸煮魚肉を用いた醸造 生魚肉を30分間蒸煮したものを蒸煮魚肉として用いた。蒸煮魚肉を用いた場合における麴菌と麴原料の組み合わせ (Table 3) の影響を検討した。Table 4 に示した配合で、食塩 (14%~16%)、麴 (7.6%~8.7%) とし、仕込み後は生魚肉の醸造と同様の操作を行った。

### 4. 一般成分

(1) 色度 醤油比色用標準液セット ((財)日本醬

**Table 1** Materials for the fermentation of different fish sauces prepared using raw fish

	N-1	N-2	SW-1	SO-1
Treatment	With internal organs	Raw	Raw	Raw
<i>Koji</i> -mold	—	—	<i>A. sojae</i>	<i>A. sojae</i>
<i>Koji</i> materials	—	—	Wheat and soybean	Okara

※raw mean without internal organs

**Table 2** Content of materials for the fermentation of fish sauces using raw fish

Ingredients	N-1	N-2	SW-1	SO-1
Fish (g)	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>Koji</i> (g)			200	170
Salt (g)	310	310	370	320
Water (g)	640	640	740	740

**Table 3** Materials for the fermentation of different fish sauces prepared using steamed fish

	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
Treatment	Steamed	Steamed	Steamed	Steamed
<i>Koji</i> -mold	<i>A. sojae</i>	<i>A. oryzae</i>	<i>A. sojae</i>	<i>A. oryzae</i>
<i>Koji</i> materials	Wheat and soybean	Wheat and soybean	Okara	Okara

**Table 4** Content of materials for the fermentation of fish sauces using steamed fish

Ingredients	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
Fish (g)	1,000	1,000	1,000	1,000
<i>Koji</i> (g)	200	200	170	170
Salt (g)	370	370	320	320
Water (g)	740	740	740	740

油技術センター)を用いて、目視にて比色して求めた<sup>7)</sup>。

(2) 全窒素分 JAS法に従い、セミマイクロケルダール法により測定した<sup>8)</sup>。

(3) 食塩分 JAS法に従いモール法により測定した<sup>7)</sup>。

(4) エキス分 (無塩可溶性固形分) JAS法に従い糖用屈折計の示度から食塩分の値を差し引いて値を求めた<sup>7)</sup>。

(5) pH pHメーター (TOA HM-50V, 電極TOA DKK GST-5421C) を使用し測定した。

### 5. 有機酸分析

有機酸の測定は、試料を25倍希釈し、0.45 $\mu$ mフィルターでろ過後、有機酸分析システム (LC-10A: 島津製作所) を用いて測定した<sup>8)</sup>。分析条件は次のとおりである。

カラムは、Shim-packSCR-102H ( $\phi$  8 mm $\times$ 300mm, 2本直列)を用いた。移動相に5 mM *p*-トルエンスルホン酸を、緩衝液に20mMBis-tris (100 $\mu$ M EDTAを含む)を使用した。流速を0.8ml/min, カラム温度を40 $^{\circ}$ Cとした。検出器に電気伝導度検出計を使用した。

#### 6. アミノ酸分析

アミノ酸の測定は、試料を200倍希釈後、0.45 $\mu$ mフィルターでろ過後、アミノ酸分析計(日立製作所製L-8800形)を用いてニンヒドリン発色法により測定した<sup>8)</sup>。

#### 7. 揮発性成分分析

香気成分は、固相マイクロ抽出(SPME)によるヘッドスペース法<sup>9),10)</sup>で測定した。試料5 mlを20mlのバイアル瓶に入れ、40 $^{\circ}$ Cで30分間、固相ファイバー(70 $\mu$ m Carbowax/DVB StableFlex)に香気成分を吸着させた後、ガスクロマトグラフ質量分析計GCMS-QP2010Plus(島津製作所)にて下記条件で分析した。カラムは、DB-WAX(内径0.25mm,長さ30m,膜厚0.25 $\mu$ m)を用いた。カラム温度を初期温度50 $^{\circ}$ C(5分),昇温4 $^{\circ}$ C/分,最終温度230 $^{\circ}$ C(5分)とし,注入口温度を230 $^{\circ}$ C,検出器温度を230 $^{\circ}$ Cとした。流速を1.57ml/秒とし,スプリットレスの条件で,サンプリング時間を1分,イオン源温度を200 $^{\circ}$ C,インタフェース温度を230 $^{\circ}$ Cとして測定した。香気成分の同定はNISTマスマイブラリーデータを用いて行い,分類はMICHIHATAらに準じた<sup>11)</sup>。

#### 8. 官能評価

官能評価は,宮崎県内在住の公認醤油官能検査員6名と宮崎県食品開発センター職員3名の計9名(男性7名,女性2名)で行い,5点法で点数が小さいほどよいと評価した。

#### 9. 多変量解析

統計解析ソフトRを使用して多変量解析を行った。解析はクラスター分析と主成分分析を用いた。クラスター分析は標準ユークリッド距離を用い,最遠隣法を採用して樹形図を得た。主成分分析での合成変量は,第一主成分と第二主成分で表した。

### 実験結果および考察

#### 1. 試験醸造魚醤油の一般成分

(1) 生魚肉を用いた醸造 生魚肉を用いた魚醤油の一般成分の結果をTable 5に示した。pHはN-2が6.8であったが,これ以外は5.3~5.6の範囲にあった。色度はすべて40以上でうすくち醤油(18以上)に該当するが,窒素分はN-2を除いて1.50%以上であり,こいくち醤油の特級に該当した。エキス分は,SO-1が19.5%と最も高く,こいくち醤油の特級16%以上であり,内臓と麴を添加していないN-2の2.2倍であった。魚類内臓<sup>12)</sup>および醤油麴<sup>13)</sup>には,多種類のたんぱく質分解酵素,糖質分解酵素や脂質分解酵素等の存在が報告されているので,内臓および麴を添加した試験区ではこれらの酵素の作用によりエキス分が高くなったと推定された。一般成分の

Table 5 Chemical composition of fish sauce using raw fish

Item name	N-1	N-2	SW-1	SO-1
Salt (%)	31.6	30.1	26.2	28.1
Brix (%)	43.8	38.8	41.0	47.6
Extract (%)	12.2	8.7	14.8	19.5
Color density	50	40	40	40
Entire nitrogen (%)	1.77	0.99	1.88	2.17
pH	5.3	5.2	5.4	5.5

Table 6 Chemical composition of fish soy sauce using steamed fish

Item name	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
Salt (%)	27.8	26.9	27.8	28.3
Brix (%)	47.0	47.4	48.2	47.4
Extract (%)	19.2	20.5	20.4	19.1
Color density	42	40	42	42
Entire nitrogen (%)	2.01	2.01	2.35	2.25
pH	5.3	5.2	5.4	5.5

分析結果から麴原料にオカラを使用することによりエキス分と窒素分の高い醤油の製造が可能となると判断された。しかし,生魚肉では不快臭が強いため,香りについても改善された魚醤油の製造を目指して,蒸煮魚肉を原料とした試験醸造を行った。

(2) 蒸煮魚肉を用いた醸造 蒸煮魚肉を用いた魚醤油の一般成分の結果をTable 6に示した。pHは5~6の範囲で,色度はすべて40以上であり,うすくち醤油に該当した。窒素分とエキス分はそれぞれ2%以上および19%以上であり,こいくち醤油の特級に該当した。蒸煮魚肉の方が生魚肉より窒素分で1.1倍,エキス分で1.3倍高かった。魚肉を蒸煮することにより魚肉たんぱくが熱変性したことにより,麴のたんぱく質分解酵素が原料に作用しやすくなったのではないかと考えられた。シイラを用いた魚醤油に関する文献値の窒素分1.9%,エキス分15.3%と比較しても高い値を示した<sup>14)</sup>。一般成分の結果で,麴の種類による大きな差は確認されなかった。

#### 2. 試験醸造魚醤油の有機酸

魚醤油中の有機酸は雑菌の増殖抑制や腐敗防止の役割を担うと共に魚醤油がもつ複雑な香りと味の形成に寄与している。Table 7に示したように,N-2以外は有機酸総量が500mg/100ml以上であり,本醸造うすくち醤油程度の有機酸量であることが確認された<sup>15)</sup>。本試験では乳酸菌を添加していないにもかかわらず,すべての試験区で乳酸量が有機酸量の約40%であった。魚肉と麴由来する乳酸菌によるものと考えられたが,麴を用いていないN-1やN-2にも乳酸が含まれていることから,生魚肉に付着していた乳酸菌が原因の可能性も考えられた<sup>16)</sup>。SO-1に乳酸が最も多く,麴原料にオカラを使用した場合に多くなる傾向がみられた。また,*A. oryzae*を使用し

**Table 7** Organic acid content of fish sauce (mg/100ml)

Organic acid name	Raw*1				Steamed**2			
	N-1	N-2	SW-1	SO-1	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
Citric acid	66	0	39	31	53	87	42	39
Tartaric acid	0	0	0	0	0	0	5	0
Malic acid	0	0	15	49	12	30	43	62
Succinic acid	5	0	0	22	8	11	15	15
Lactic acid	530	214	373	538	352	459	400	445
Formic acid	2	10	5	6	6	6	4	8
Acetic acid	8	16	13	62	37	23	45	27
Pyroglutamic acid	199	7	145	360	154	395	282	393
Total	809	248	591	1068	621	1012	836	989

\* 1 Raw: Fish sauce using raw fish meat

\* 2 Steamed: Fish sauce using steamed fish meat

た場合に有機酸総量が最も多く、中でも乳酸とピログルタミン酸が増加していた。リンゴ酸は麴を使用していない試験区では確認されなかったため、麴菌の代謝により生成したと考えられ、特にオカラを麴原料に使用したものが多く含んでいた。

### 3. 試験醸造魚醤油のアミノ酸分析

遊離アミノ酸量は、N-2を除くすべての試験区で

6,000mg/100ml以上であった (Table 8)。アミノ酸を甘味系、旨味系、苦味系<sup>17),18)</sup>に分けると苦味系が最も多く、遊離アミノ酸総量の約50%であった。N-2は内臓および麴を添加していないので、たんぱく質の分解が進まなかったために、遊離アミノ酸量が少なかったと考えられた。麴原料にオカラを使用した試験区は、遊離アミノ酸が多く、甘味系アミノ酸のグリシンとアラニンが増加

**Table 8** Free amino acid content of fish sauce (mg/100ml)

Amino acid name	Raw*1				Steamed**2			
	N-1	N-2	SW-1	SO-1	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
<b>Sweet-tasting amino acids</b>								
Thr	361	75	366	501	333	359	518	437
Gly	160	91	200	278	258	290	363	338
Ala	450	185	487	634	546	591	725	671
Ser	329	33	361	462	327	368	470	422
Pro	92	6	158	235	195	254	205	171
Sub total	1,392	389	1,570	2,110	1,660	1,861	2,281	2,038
<b>Umami amino acids</b>								
Asp	410	176	533	809	478	541	710	691
Glu	604	394	1,037	1,034	1,043	908	1,119	997
Sub total	1,013	571	1,569	1,843	1,521	1,448	1,829	1,688
<b>Bitter-tasting amino acids</b>								
Val	425	157	468	595	417	433	629	525
Met	271	87	256	251	214	211	227	207
Ile	492	122	494	505	385	392	517	444
Leu	747	244	770	626	690	704	680	696
Tyr	159	66	123	155	181	190	228	191
Phe	379	73	402	424	298	292	436	342
Trp	121	15	124	142	63	67	121	82
Lys	764	335	785	1015	756	820	889	958
Arg	480	187	541	654	565	621	754	664
Sub total	3,837	1,286	3,963	4,367	3,569	3,730	4,481	4,110
Total	6,242	2,246	7,103	8,320	6,751	7,040	8,591	7,836

\* 1 Raw: Fish sauce obtained using raw fish meat

\* 2 Steamed: Fish sauce obtained using steamed fish meat

した。特に、オカラと *A. sojae* を組み合わせた麴を使用した試験区でアミノ酸量が多かった。麴を使用した試験区では、甘味系と旨味系を合計したアミノ酸量において、魚肉の処理方法による大きな差は認められなかった。しかし、SW-1とSW-2、SO-1とSO-2を比較すると、それぞれ、生魚肉より蒸煮魚肉のほうがアラニンの量が多かった。アラニンは塩なれ効果<sup>19)</sup>があることが知られていることから、味の改良に影響していることが考えられた。

一般的な醸造方法であるN-1とOO-2で比較すると、OO-2の遊離アミノ酸量は約1,600mg/100ml多く、このうち甘味系と旨味系の合計が約1,300mg/100mlであり、苦味系は約300mg/100mlであった。遊離アミノ酸の甘味系と旨味系の合計量は苦味系に比べ1,000mg/100ml多かった。特に、旨味系アミノ酸のグルタミン酸量は、OO-2にN-1の約1.6倍含まれており、約400mg/100ml多かった。また、甘味系アミノ酸のスレオニン、グリシン、アラニン、セリン、プロリンのすべてにおいて大きく増加していることが確認された。麴を使用した試験区では、使用しないものと比較して、特にグルタミン酸が大きく増加しており、味の改良に大きく影響していると考えられた。

#### 4. 試験醸造魚醤油の揮発性成分測定

魚醤油の揮発性成分は種類が多く<sup>13)</sup>、8試験区を合計すると約200種類の香气成分が検出された。Table 9に多くの試験区で検出されてTICが大きいものを示した。不快臭として指摘されるイソ吉草酸がN-2、SO-1、SO-2で、酪酸がN-2、SW-1、SO-1、SO-2で検出された。SO-1、SO-2においてはイソ吉草酸が顕著に多かった。アルデヒド類は2種類検出され、すべての試験区においてベンズアルデヒドが検出された。ベンズアルデヒド様の香りを有するアセトフェノンもすべての試験区で検出された。また、OW-2、SO-2で2、3-ブタンジオールが検出された。N-2にのみアンモニア臭を有するホルムアミドが検出され、たんぱく質分解酵素が存在しないために発酵が順調に進んでないことが考えられた。N-1、N-2、SW-1、SW-2において、ジプトキシメタンを検出した。ジプトキシメタンは、官能的には生臭く、不快臭であるが、蒸煮魚肉を原料とした場合に生成しにくい傾向が確認された。また、他の成分についても蒸煮魚肉のほうが、不快臭が減少する傾向が確認された。不快な酸化臭の原因となる魚肉の余分な油脂が蒸煮によって除去されたこと、たんぱく変性によりたんぱく質分解酵素が作用しやすくなったことにより発酵が早く進んで不快な揮発性成分が生成しなかったことが不快臭減少の原因として考えられた。

#### 5. 試験醸造魚醤油の官能検査

香り、味、総合評価共にOO-2が最も高く、N-2が最も評価が低かった (Table10)。麴を使用していないN-1、N-2と比較して、麴を使用したものはすべて評価

が高かった。逆に、内臓または麴を使用していないN-2 (3.8) では、揮発成分であるジプトキシメタンが多く生成され、このことが低評価となった原因と考えられた。原料処理で比較すると、麴原料に醤油麴を使用したSW-1 (3.0) とSW-2 (3.1) は同等程度であった。麴原料にオカラを使用した場合、蒸煮魚肉を使用したSO-2 (2.8) のほうがSO-1 (3.1) と比べて評価が高かった。すなわち、オカラを原料に使用すると蒸煮魚肉の評価が高くなる傾向が認められた。また、SW-2 (3.1) とOW-2 (2.8)、SO-2 (2.8) とOO-2 (2.3) を比較すると、*A. oryza* を使用したほうが *A. sojae* を使用するより官能評価が高くなる傾向にあった。微生物汚染により生成する特有な不快臭であるイソ吉草酸やイソ酪酸を多く含むN-2、SO-1では香りに関する官能評価が低かった。SO-2については、イソ吉草酸やイソ酪酸を多く含むが、評価は2番目に高く、その他の成分によりこれらの不快な香りがマスキングされ、評価が高くなったと考えられた。OO-2は揮発性成分中に酢酸が多く含まれるが、不快臭が少なく最も香りの評価が高かった。同じ成分が官能評価の高いものと低いものに含まれている場合もみられるが、その含量とその他の成分の違いで大きく評価が分かれたものと考えられた。

麴を使用しない一般的な醸造方法であるN-1とオカラ麴を使用したOO-2を比較すると、OO-2は有機酸総量がN-1の約1.2倍で、コハク酸や酢酸の増加、リンゴ酸の生成、乳酸の減少が確認された。また、リンゴ酸と味の官能評価には相関 ( $R=0.81$ ) が認められ、これらの有機酸の増減が官能評価に影響していると考えられた (Table11)。

アミノ酸の種類により呈味力は違うので、アミノ酸の量だけで、官能評価と結びつけることは難しいが、アミノ酸量の約半分を占める苦味系と、甘味系と旨味系の合計の差が小さいと、官能評価が高い傾向がみられた。Fig. 1は官能評価の味に関する評価と甘味系アミノ酸量と旨味系アミノ酸量の合計との相関を表す。相関係数0.87で負の相関がみられ、甘味系と旨味系のアミノ酸量が多いと味の評価が良くなる傾向がみられた。さらに、アミノ酸量と味に関する官能評価には負の相関が確認され、甘味系ではグリシン ( $R=0.91$ )、アラニン ( $R=0.88$ )、旨味系ではグルタミン酸 ( $R=0.84$ )、苦味系ではアルギニン ( $R=0.88$ ) に認められた。このため官能評価と相関が高い甘味系と旨味系アミノ酸が多いSO-2とOO-2の官能評価が高くなったと考えられた。

これらのことから、OO-2の官能評価が高かったのは、官能評価と相関が高いリンゴ酸および甘味系アミノ酸のグリシンやアラニンが多量に含まれていることが要因と推定された。また、通常の醤油製造に使用される麴を使用したSW-2とオカラを麴原料にしたOO-2を比較することにより、オカラを原料にした麴を使用することで魚醤油の官能評価が高くなることが推察された。

**Table 9** Volatile compounds in fish sauce

(TIC/100,000)

Compound name	Raw* <sup>1</sup>				Steamed* <sup>2</sup>			
	N-1	N-2	SW-1	SO-1	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
<b>Acid</b>								
Acetic acid	42	9	60	170	204	154	189	129
Formic acid	2	1	1	1	ND	1	ND	ND
Propionic acid	5	3	2	2	3	5	5	3
3-Methylpentanoic acid	2	ND	ND	ND	ND	ND	40	ND
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	14	12	19	27	28	26	29	30
Isobutyric acid	ND	4	ND	ND	17	ND	12	ND
Butyric acid	ND	5	6	6	ND	ND	7	ND
Isovaleric acid	ND	13	ND	512	ND	ND	118	ND
2-Methylpropanoic acid	ND	ND	35	ND	ND	ND	ND	ND
3-Methyl-Pentanoic acid	ND	ND	57	ND	51	ND	ND	24
2-Methyl-Propanoic acid	ND	ND	ND	86	ND	4	ND	ND
<b>Aldehydes</b>								
3-Methylthio-Propionaldehyde	7	2	12	3	ND	5	ND	ND
Benzaldehyde	32	18	19	5	12	10	10	6
<b>Ketones</b>								
2,5-Octanedione	2	ND	1	ND	ND	1	1	ND
Acetophenone	3	4	3	2	6	18	8	16
Acetoin	ND	ND	6	ND	7	ND	ND	ND
1-Hydroxy-2-propanone	ND	ND	3	3	2	3	2	1
2-Methyl-3-methoxy-4H-pyran-4-one	ND	ND	5	ND	7	5	2	ND
2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone, acetate	ND	ND	12	ND	ND	ND	ND	ND
2,3-Dihydro-5,6-dimethyl-1,4-Dioxin	ND	ND	ND	8	ND	ND	ND	ND
4,5-Dimethyl-1,3-Dioxol-2-one	ND	ND	ND	ND	11	18	12	ND
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-hexanone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13	ND
Ethyl-Decanoate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	17
<b>Alcohols</b>								
2-ethyl-Hexanol	13	9	ND	9	12	ND	10	9
2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol	34	23	32	43	31	31	34	29
Isopentyl alcohol	ND	1	62	8	ND	ND	ND	ND
2-Methyl-1-Butanol	ND	ND	10	ND	ND	ND	ND	ND
2-Ethyl-hexanol	ND	ND	34	ND	ND	11	ND	ND
Guaiacol	ND	ND	6	ND	ND	ND	ND	ND
Pentaethylene glycol	ND	ND	ND	ND	ND	45	ND	ND
2,3-Butanediol	ND	ND	ND	ND	ND	219	188	5
1-Octen-3-ol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	24	ND
<b>Sulfur-containing compounds</b>								
2-Naphthyl-Mercaptan	3	ND	2	7	ND	ND	ND	ND
<b>Nitrogen-containing compounds</b>								
2,6-Dimethylpyrazine	ND	1	ND	2	ND	ND	ND	ND
Formamide	ND	127	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,5-Dimethylpyrazine	ND	ND	1	34	2	ND	3	ND
2-ethyl-6Methyl-Pyrazine	ND	ND	1	6	2	2	5	4
2-Acetyl-pyrrole	ND	ND	2	3	4	4	5	3
Trimethyl-Pyrazine	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	ND
<b>Furans</b>								
3-Phenyl-Furan,	ND	ND	ND	10	3	4	7	7
<b>Ester</b>								
Dodecanoic acid, isoctyl ester	1	1	1	1	ND	ND	1	1
Di(Butoxyethyl) adipate	5	6	6	6	6	5	5	4
1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-Methylpropyl ester	2	1	2	2	ND	1	4	3
<b>Others</b>								
Ethylene diglycol monoethyl ether	ND	ND	ND	ND	ND	9	14	ND
Dibutoxymethane	302	612	359	ND	243	ND	ND	ND

The numbers in the table represent the TIC

ND: Not detected

\* 1 Raw: Fish sauce using raw fish meat

\* 2 Steamed: Fish sauce using steamed fish meat

**Table 10** Results of Sensory evaluation of the fish sauce

Evaluation item	Raw**1				Steamed**2			
	N-1	N-2	SW-1	SO-1	SW-2	OW-2	SO-2	OO-2
Smell	3.8	3.7	3.0	3.2	2.9	2.6	2.4	2.0
Taste	3.5	3.9	2.8	3.0	3.1	2.6	2.5	2.3
Synthesis evaluation	3.6	3.8	3.0	3.1	3.1	2.8	2.8	2.3

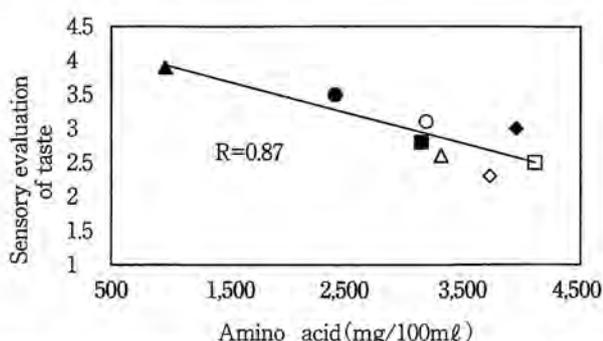
Evaluations were performed using a 5 point scale: 1 (very good), 2 (good), 3 (usually), 4 (bad), 5 (really bad)  
 Values are the average for 9 panellists.

\* 1 Raw: Fish sauce using raw fish meat  
 \* 2 Steamed: Fish sauce using steamed fish meat

**Table 11** Correlation coefficient of each component and the sensory evaluation of taste

Item name	R	Item name	R
Salt (%)	0.69	Amino acid	
Brix (%)	0.71	Thr	0.75
Extract (%)	0.84	Gly	0.91
Color density	0.27	Ala	0.88
Entire nitrogen (%)	0.87	Ser	0.81
pH	0.65	Pro	0.77
		Asp	0.79
Organic acid		Glu	0.84
Citric acid	0.41	Val	0.77
Tartaric acid	0.00	Met	0.44
Malic acid	0.81	Ile	0.62
Succinic acid	0.56	Leu	0.65
Lactic acid	0.39	Tyr	0.77
Formic acid	0.14	Phe	0.62
Acetic acid	0.33	Trp	0.39
Pyroglutamic acid	0.79	Lys	0.78
		Arg	0.78

R: Correlation coefficient

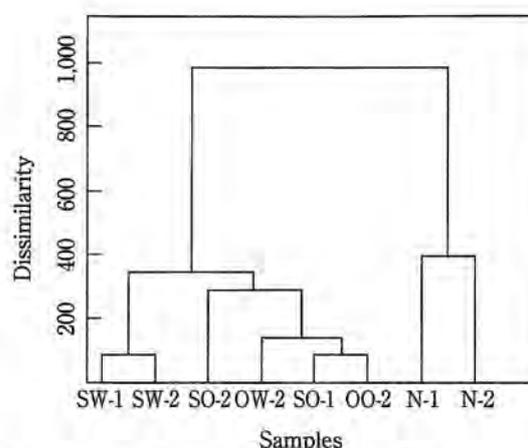


**Fig.1** Correlation of the Sensory evaluation of taste with the total amount of sweet-tasting amino acids and umami amino acids in fish sauce

Symbols: ●, N-1; ▲, N-2; ■, SW-1; ◆, SO-1; ○, SW-2; △, OW-2; □, SO-2; ◇, OO-2

### 6. 多変量解析

クラスター分析の結果をFig. 2に示した。結合距離約400で切断すると、麴添加区と麴無添加区の大きく2つのクラスターに分かれた。さらに麴添加区は結合距離約300で醤油麴原料に麴菌*A. sojae*を使用した試験区とそれ



**Fig. 2** Cluster analysis of fish sauces. The analysis was performed using the complete linkage method and the dissimilarity was determined by standardized Euclidean distance

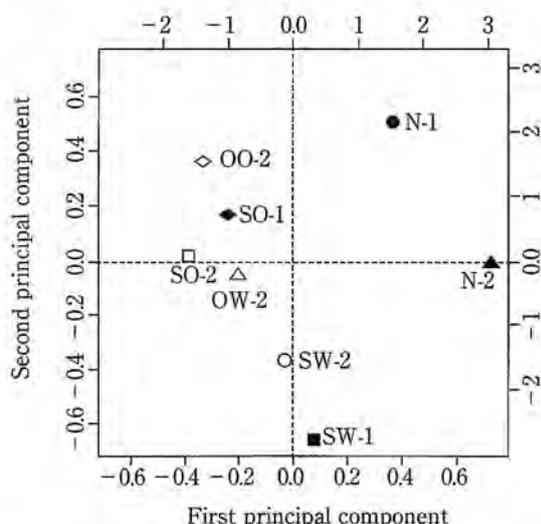
以外の試験区の2つに分かれた。試料間の非類似度は、OO-2とSO-1で0.96、OO-2とSO-2で1.40、SW-1とSW-2が1.58、SO-2とOW-2で1.95、N-1とN-2が3.22、N-2とOO-2が7.17であった。オカラ麴を用いたSO-1とSO-2、OO-2の類似度が高く、麴菌の種類よりも麴原料の影響が大きいたことが示唆された。また、麴を使用していないN-1、N-2と麴を使用したものは非類似度が高く、麴の有無の影響も大きかった。

主成分分析の結果、第1主成分の寄与率は約80%で第2主成分の寄与率は11%であり、第1主成分と第2主成分の累積寄与率は約91%であった (Table12)。さらに、第1主成分をX軸に第2主成分をY軸に取り、各試料の主成分得点をFig. 3にプロットした。主成分得点からの試料間のまとまりは、SO-1、SO-2、OW-2、OO-2で1グループ、N-1とN-2で1グループ、SW-1とSW-2で1グループの3つの集団に分かれた。各変数と第1主成分との主成分負荷量の数値は、アラニン-0.385、グリシン-0.383、エキス分-0.379、窒素分-0.378であった。第1主成分の負の方向は魚醤油のアミノ酸を含む窒素分と有機酸を示し、数値が大きいものほどこれらの量が多いことを示している。第2主成分の正の数値が大きいものほど食塩分とピログルタミン酸が多いことを示し、

**Table 12** Component loadings by multivariate analysis of fish sauce

Element	Component 1	Component 2
Extract	-0.379	
Entire nitrogen	-0.378	
Salt	0.251	0.762
Malic acid	-0.338	0.285
Pyroglutamic acid	-0.336	0.413
Gly	-0.383	
Ala	-0.385	0.123
Glu	-0.359	-0.365
PV	0.803	0.110
CPV	0.803	0.913

PV: Proportion of Variance  
CPV: Cumulative Proportion

**Fig. 3** Scatter diagram of the principal components of fish sauces

Symbols: ●, N-1; ▲, N-2; ■, SW-1; ◆, SO-1; ○, SW-2; △, OW-2; □, SO-2; ◇, OO-2

食塩分は0.762, ピログルタミン酸は0.413であった。X軸負側でY軸正側に位置したSO-1, SO-2, OO-2はアラニン, グリシン, エキス分, 窒素分が多く, 成分分析結果と一致していた。また, N-1, N-2は原点から遠くこの2区のみX軸, Y軸共に正側に位置し, 麴を使用した魚醤油と大きく離れており, 成分分析結果とも同様の傾向がみられた。

官能評価が高いOW-2, SO-2, OO-2はX軸の負側0.2以上の距離にあり, 窒素成分, アミノ酸, 有機酸が多い特徴がみられた。この3区と主成分値に近いSO-1はリジンやアルギニン等の苦味系アミノ酸が多いため官能評価は低くなったと推察された。オカラ麴を使用したものはすべてこのエリアに位置していた。

多変量解析の結果と各種成分分析の結果から魚醤油の

製造にオカラ麴を用いることにより, 窒素分, 有機酸, 甘味系アミノ酸, 旨味系アミノ酸が増加し, 官能評価が高まることが示唆された。また, オカラを利用することにより, 原料コストの削減だけでなく, 廃棄物としての処理費用の削減につながると考えられた。

## 要 約

オカラを原料とした麴を用いたシイラ魚醤油の製造について検討した。生魚肉を用いた醸造試験の結果から, オカラを麴原料とした麴を使用することにより窒素分とエキス分の含量が高い魚醤油の製造が期待できた。そこで, 蒸煮魚肉を用い, 麴原料にオカラと醤油麴の2種類, 種麴に*A. oryzae*と*A. sojae*の2種類を使用して試験醸造を行った。その結果, 通常の醤油製造で使用される*A. sojae*を使用した場合でも麴を使用しない魚醤油より官能評価が高くなるが, オカラを原料に*A. oryzae*による麴を使用した魚醤油は官能評価がさらに高くなることがわかった。オカラ麴を使用すると, 窒素分, 有機酸, 甘味系アミノ酸, 旨味系アミノ酸が増加したが, 多変量解析の結果からこれらの成分が官能評価に影響していることが示唆された。

今回, 利用度の低いオカラと醤油製造に使用される*A. oryzae*を用いた麴による魚醤油の試験醸造を行い, 通常の醤油麴で製造した魚醤油と比較して, 官能評価と相関が高い旨味系, 甘味系アミノ酸およびリンゴ酸が増加した魚醤油であることを明らかにした。

## 文 献

- 1) 藤井建夫: 魚介類の保蔵から生まれた発酵食品, 日食保蔵誌, 25, 245~252 (1999)
- 2) 九州農政局宮崎農政事務所統計部, 平成17年宮崎県水産業の動き, 別表1 魚種別漁獲量, 45, (2005)
- 3) 日本豆腐協会, 食品リサイクル法に係る発生抑制, 資料2-6, 平成23年12月2日
- 4) 文部科学省 科学技術・学術審議会 資源調査分科会報告/五訂増補食品成分表(女子栄養大学出版社)(2009)
- 5) 日渡美世・大塚規博・伊藤雅子・児島雅博・村瀬誠: オカラ麴の製麴と性質の検討, 愛知県産業技術研究所研究報告, pp.112~115 (2003)
- 6) 大竹嘉尚・中嶋 淳: 食品副産物を利用した機能性食品の開発(オカラを用いたしょうゆの開発), 茨城県工業技術センター研究報告, 25, 51~53 (1997)
- 7) しょうゆ試験法: (財)日本醤油研究所(1985)
- 8) 水谷政美・高山清子・山本英樹・越智 洋・加藤聡・黒木邦彦: 焼酎粕の乳酸発酵による飼料化, *J. Brew. Soc. Japan*, 106 (11), 785~790 (2011)
- 9) 船津保浩・加藤一郎・川崎賢一・小長谷史郎・白井一茂: マルソウダ加工残滓から調製した魚醤油と数種アジア産魚醤油との揮発性成分の比較, 日水誌, 67

- (3), 489~496 (2001)
- 10) 船津保浩・深見克哉・近藤秀裕・渡部終後五：マルソウダ魚醤油のもろみから分離した *Staphylococcus nepalensis* による黒作りイカ塩辛の臭気の改良，日水誌，71 (4)，611~617 (2005)
- 11) MICHIHATA, T., Yano, T. and ENOMOTO, T.: Volatile Compounds of Headspace Gas in the Japanese Fish Sauce *Ishiru*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66 (10), 2251~2255 (2002)
- 12) 谷口 (山田) 亜樹子：魚類消化管中の各種消化酵素の精製と作用機作に関する研究，日食保蔵誌，31 (4)，189~197 (2005)
- 13) 村上英也：麴学，328~344 (1986)
- 14) 高野隆司・船津保浩：低利用水産資源を活用した魚醤油の開発，食品工業，52 (5)，42~52，(2009)
- 15) 牛島重臣，浜田孝司，神戸千幸：「液体クロマトグラフィーによる醤油中有機酸の高感度定量，日本醤油研雑誌，6，58~63 (1982)
- 16) 堂本信彦・王 鏗智・森 徹・木村郁夫・郡山 剛・阿部宏喜：穀醤油醸造技術を応用した新規魚醤油の開発，日水誌，67 (6)，1103~1109 (2001)
- 17) 木村 毅：アミノ酸の味 その1，食と健康の情報誌，No.199 (2000)
- 18) 船津保浩・小長谷史郎・加藤一郎・竹島文雄・川崎賢一・井野慎吾：マルソウダ加工残滓から調製した魚醤油と数種アジア産魚醤油と旨味成分の比較，日水誌，66 (6)，1026~1035 (2000)
- 19) 内田金治：醤油醸造における乳酸菌の多様性と応用，醸協，77，740~742 (1982)
- (平成25年10月17日受付，平成26年5月7日受理)