

ISSN 1345-5974
2015-NO.60

平成 27 年度・第 60 号

研 究 報 告

Report of
Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center &
Miyazaki Prefectural Food R&D Center
FY 2015



宮崎県工業技術センター

宮崎県食品開発センター

目 次

工業技術センター

○報告

スズめっき排水からのスズ回収技術の開発	松本 公彦・竹田 智和 落合 克紀・久木崎雅人 吉玉 和生・池田美智男 古賀 弘毅	1
バークペレット燃焼におけるクリンカ生成と防止に関する研究	溝口 進一・竹田 智和 落合 克紀・嶋貫 祐次 久木崎雅人	5
アップドロー法による SPG 基礎ガラス管の成形	外山 真也・原口 和人 丹山竜一郎・久木崎雅人	9
化粧品原料用ナノ粒子の高濃度 S/O サスペンションの調製	山本 建次・濱山 真吾 芦澤 一英	13
ローテーション手術台開発と体圧分布評価	布施 泰史・黒木 保善 黒木 吏花	17

○技術レポート

長期経過した太陽光発電所の性能評価に関する取り組み	鳥原 亮・山下 一男	21
溶接技術競技会審査でのデジタル式X線撮影の活用	隅田 雅昭	27
ウォータージェット加工による樹脂・金属複合材料の切削	荒武 崇幸	31

○抄録

論 文	35
口頭発表	35
ポスター	35

食品開発センター

○報告

味覚センサーによる柚子こしょうの分類および保存による風味変化	高橋 克嘉・篠倉 恭江 山田 和史	37
糖置換によるドライマンゴー製造法の検討（仮）	野上麻美子・尾本 聖子	43
干したくあん製造における廃液の有効利用について	上原 剛・野上麻美子 山田 和史・柚木崎千鶴子	47
新しい加工用米（み系 358）を用いた芋焼酎試験醸造と実用化	山本 英樹・水谷 政美 祝園 秀樹・高山 清子 藤田 依里	51
微生物による食品廃棄物の栄養成分生産技術の開発に関する研究	藤田 依里・山田 和史 水谷 政美・山本 英樹 祝園 秀樹・高田 清子	57

○抄録

論 文	61
口頭発表	61
ポスター	62

Contents

Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center

OPaper

Development of a Tin Recovery Process in the Waste Water from a Tin-Plating Kimihiro MATSUMOTO, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI, Masato KUKIZAKI, Kazuo YOSHITAMA, Mitio IKEDA and Hiroki KOGA	1
A study on the production and prevention of ash clinkers in a wood-burning process by using wood-bark pellets Shinichi MIZOGUCHI, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI, Yuuji SHIMANUKI and Masato KUKIZAKI	5
Forming of The Primary Glass Tubes Used for Shirasu-Porous-Glass (SPG) Membranes by Up-Drawin Method Masaya TOYAMA, Kazuhito HARAGUCHI, Ryuichirou NIYAMA and Masato Kukizaki	9
Preparation of Highly Concentrated Solid-in-Oil(S/O) Suspensions of Nanoparticles for Cosmetics Kenji YAMAMOTO, Shingo HAMAYAMA and Kazuhide ASHIZAWA	13
Development of the Rotatable Operating Table and Body Pressure Distribution Evaluation Yasufumi FUSE, Yasuyoshi KUROGI and Rika KUROGI	17
OReport	
An approach on performance evaluation of the solar power plants after passing for passed for a long term Ryo TORIHARA and Kazuo YAMASHITA	21
The Use of Digital X-ray Imaging in the Examination of Welding Skill Competition Masaaki SUMIDA	27
Waterjet Machining of Polymer-Metal Composite Materials Takayuki ARATAKE	31
Abstract	
Review	35
Presentation	35
Poster	35

Miyazaki Prefecture Food Reserch and Development Ceter

OPaper

Classification of the Yuzukosyou using the Taste Sensor and Examination of the Flavor Change by Preservation Katsuyoshi TAKAHASHI, Yasue SHINOKURA and Kazufumi YAMADA	37
The Study on the Method for Producing Dried Mango by Candied Mamiko NOGAMI and Shoko OMOTO	43
Study on utilization of waste fluid occurring from Hoshi - Takuan production Tsuyoshi UEHARA, Mamiko NOGAMI, Kazuhumi YAMADA, Chizuko YUKIZAKI	47
The Examination Brewing and Practical Use of Sweet Potato Shochu Using New Processing Rice "Mikei 358" Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Hideki IWAIZONO, Kiyoko TAKAYAMA, Eri FUJITA	51
Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms Eri FUJITA, Kazufumi YAMADA, Masami MIZUTANI, Hideki YAMAMOTO, Hideki IWAIZONO and Kiyoko TAKAYAMA	57

OAabstract

Review	61
Presentation	61
Poster	62

スズめっき排水からのスズ回収技術の開発*

松本 公彦^{*1}・竹田 智和^{*2}・落合 克紀^{*3}・久木崎 雅人^{*1}・
吉玉 和生^{*4}・池田 美智男^{*4}・古賀 弘毅^{*5}

Development of a Tin Recovery Process in the Waste Water from a Tin-Plating

Kimihiko MATSUMOTO, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI, Masato KUKIZAKI,
Kazuo YOSHITAMA, Mitio IKEDA and Hiroki KOGA

めっき工場の排水に含まれる重金属は、排水処理施設で分離回収し、産業廃棄物として処理されている。本研究は、スズめっき工程から発生するめっき排水中のスズを回収し、リサイクルすることを目的として、中和沈殿処理法によるスズ回収装置（装置規模 500 L）を開発し、その性能評価を行った。その結果、スズめっき排水を、他のめっき排水から分離し、排水の pH を中性に調整することで、排水中のスズイオンのほぼ全量を水酸化スズのスラッジとして回収することができた。また、回収装置で回収したスズスラッジは、ドライベースでスズを 62.9 wt% 含有し、忌避成分も検出されなかったため、スズの精錬原料としてリサイクル出来ることが示された。

キーワード：スズ、めっき排水、リサイクル、中和沈殿処理法

1 はじめに

スズ (Sn) は工業的に幅広い分野で使用され、今後ますます、世界中で需要が増大すると予測されている。Sn の主な用途としては、パソコンや携帯電話などの液晶ディスプレイの透明導電膜としての酸化インジウムスズ、電子基板における電子部品の接合材料としての鉛フリーはんだ、プリント基板やリードフレーム等の電子部品向けの Sn めっきなどが挙げられる。一方で、Sn 鉱石の産出は、グローバルな需要に対応できなくなっており、Sn の製錬原料は、Sn 鉱石からリサイクル材料に移行している。

一般的なめっき工場において、Sn めっき工程で発生する排水は、他のめっき排水と合わせて総合的に排水処理されている。その結果、多量のスラッジが発生し、産業廃棄物と処分されている。このため、めっき排水に含まれる Sn は全く回収されていないのが現状である。めっき排水から Sn を効率的に回

収するためには、まず、Sn めっきの排水を他の工程の排水から分離し、他の重金属イオンを極力含まないようにすることが必要である。次に、排水中の Sn を、コストに見合う方法で効率的に回収しなければならない。これまで、吉玉精鍍(株)と福岡県工業技術センターでは、中和沈殿処理法により、Sn めっき排水に含まれる Sn を水酸化スズ ($\text{Sn}(\text{OH})_2$) として回収する技術を開発してきた^{1,2)}。

本研究では、この技術を活用して、Sn を含むめっき排水から Sn を回収する装置の開発を行い、回収した Sn が、精錬原料として受け入れ可能かどうかについて検討した。Sn 回収装置の開発は、吉玉精鍍(株)と福岡県工業技術センターが行い、工場めっき排水を用いて実証試験を行った。宮崎県工業技術センターは、実証試験で用いためっき排水の水質分析と、試作装置により回収した Sn スラッジの成分分析を行い、精錬原料としての評価を行った。

* 平成 25～26 年度環境リサイクル技術開発・事業化支援事業

*1 資源環境部

*2 資源環境部 (現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

*3 資源環境部 (現 宮崎県総務部消防保安課)

*4 吉玉精鍍株式会社

*5 福岡県工業技術センター機械電子研究所

2 実験方法

2-1 模擬めっき排水と実めっき排水に含まれる Sn イオン溶解度の分析

塩化第一スズ (SnCl_2) を純水に溶解した模擬めっき液と実際の硫酸浴めっき液 (実めっき液) の双方を用いて、液のpHにより排水中のSnイオンの溶解度がどのように変化するかを調べた。模擬めっき液については、試薬グレードの SnCl_2 を純水に溶解し、Snイオン濃度 1000 mg/L、初期pH = 1 に設定した。実験では、排水に水酸化ナトリウム(NaOH)溶液を滴下してpHを変化させ、上澄み液中のSn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), ICP-7510型) により分析した。

2-2 Sn回収装置の試作

Snめっき排水から中和沈殿法により Sn(OH)_2 として回収する装置を試作した。Snめっき排水のラインとSnスラッジ回収のプロセスを図1 に示す。

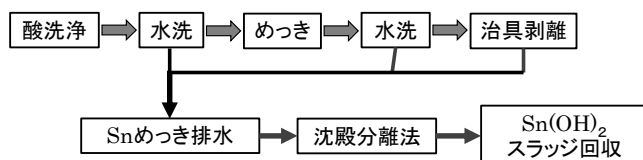


図1 スズ回収排水と処理フロー

Snめっき工程では、被めっき物を治具 (金属製のラック) に入れて酸と水で洗浄してめっきを行った後、水洗する。使用した治具の表面には、Snが付着しているため、使用済みの治具やメディアを硝酸に浸漬して、表面に付着したSnを溶解し、治具は再利用する。この酸溶解液を水洗水と混合したものをSnめっき排水とした。

この排水中に含まれるSnほとんどが2価であり、中和処理により容易に水酸化物として沈降することがわかっている¹⁾。このときの反応式を下記に示す。



装置構成の概念図を図2に示す。まず、Snめっき排水を調整槽に送り、一定の液量になった時点でポンプを用いて中和沈殿槽に送液する。次に、 NaOH 溶液を滴下して排水のpHを中性域に調整し、 Sn(OH)_2 の微粒子を生成させた。さらに、この懸濁液を沈降槽に送って微粒子を沈降させて、フィルタープレスで固液分離し、スラッジを回収した。試作装置の能力については、排水の処理速度を 10

L/min で設計し、Sn回収率の目標値を 95% 以上とした。

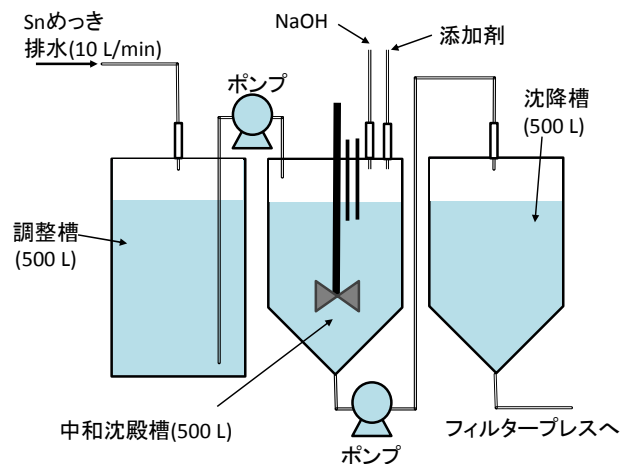


図2 試作装置の概念図

2-3 めっき排水の水質分析および回収スラッジの成分分析

試験に用いた Sn めっき排水および沈降槽の上澄み液に含まれる金属イオンの濃度を ICP により分析した。次に、フィルタープレスで固液分離して回収したスラッジに含まれる Sn 及び禁忌成分の濃度を定量分析した。精錬原料として用いる場合の忌避成分は、銅(Cu)、鉛(Pb)、ヒ素(As)、およびカドミウム(Cd)である。分析では、スラッジの試料 0.3～0.4 g を 105℃で 48 h 乾燥した後、濃塩酸に過酸化水素水を添加しながら溶解し、ICP を用いて定量分析した。

3 結果および考察

3-1 模擬めっき排水と実めっき排水のpHがSnイオン溶解度に及ぼす影響

福岡県工業技術センターによる先行研究で、中和沈殿法による Sn の回収において、溶液の pH により Sn イオンの溶解性がどのように変化するかが調査されている¹⁾。結果を図3に示す。模擬めっき排水と実めっき排水の双方とも、同様の結果が得られた。すなわち、pH1～3 の酸性域では pH の上昇に伴って溶解度が低下し、pH4 では Sn イオンのほとんどが沈殿した。また、pH5～9 で、Sn イオンのほぼ全量が沈殿した。さらに、pH10～13 の塩基性域では、pH の上昇に伴って溶解度が増大した。以上

の結果から、めっき排水の pH を 5～9 に設定すれば、Sn イオンを固形物として回収できると考えられる。

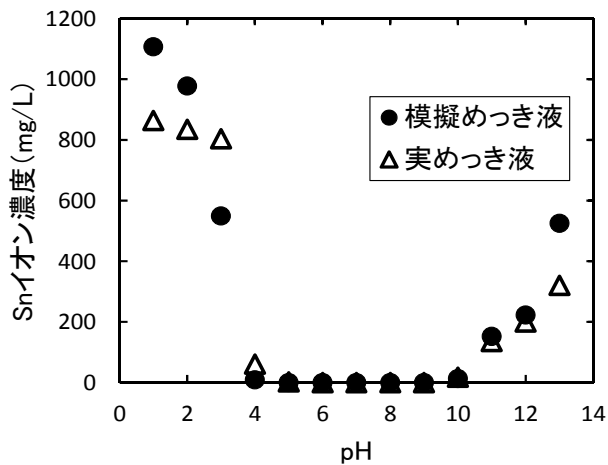


図3 Snの溶解性に及ぼす溶液pHの影響

3-2 試作装置による Sn 回収試験とスラッジの評価

実めっき排水を用いて、試作した回収装置により Sn の回収試験を行った。回収試験に供しためっき排水及び試作装置の沈降槽に存在する上澄み液中の金属イオン濃度を表 1 に示す。

表1 めっき排水及び沈殿槽上澄み液の金属イオン濃度

(mg/L)		
元素	めっき排水	沈殿槽上澄み液
Sn	123.6	ND
Cu	ND	ND
Pb	ND	ND
As	ND	ND
Cd	ND	ND
Ni	13.2	35.9
Ca	6.5	7.6
Mg	2.6	10.6
Na	ND	784.1
Cr	ND	ND
Fe	ND	ND
Zn	ND	ND

※NDは検出限界以下を示す。

めっき排水の Sn イオン濃度は約 124 mg/L で、中和沈殿処理後の沈降槽の上澄み液から、Sn イオンは検出されなかった。この結果から、排水中の Sn イオンは、ほぼ全量が回収されたと考えられる。なお、排水中の Na イオンは、NaOH を

加えたことによるものと考えられる。この結果は、目標の 95% を超える値であり、本試作機で Sn 回収が良好に行えることがわかった。

次に、試作装置のフィルタプレスにより分離回収したスラッジの評価を行った。図 4 にスラッジの外観写真を示す。スラッジを 105℃ で 48 h 乾燥して水分を除去したスラッジに含まれる Sn と忌避成分を分析した結果を表 2 に示す。Sn の回収スラッジ中における含有率は 62.9 wt% であった。

また、リサイクルの妨げとなる禁忌成分の Cu, Pb, As および Cd は、いずれも検出されなかった。精錬事業者の受入基準は、Sn 含有率が 50 wt% 以上、禁忌成分の含有率が 1 wt% 以下であることから、本試作装置により回収したスラッジは、精錬原料としてリサイクルできることを確認した。



図4 回収したSn(OH)₂のスラッジ

表2 Sn回収スラッジの評価

(wt%)	
元素	Snスラッジ
Sn	62.9
Cu	ND
Pb	ND
As	ND
Cd	ND

※NDは検出限界以下を示す。

4 まとめ

中和沈殿処理法により、Sn めっき排水から Sn(OH)₂ として回収するための処理装置を開発し、実証試験を行った。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) Sn めっきの排水を他のめっき工程の排水から分離し、他の重金属イオンを極力含まないようにして、排水の pH を中性に調整することで、排水中に含まれる Sn イオンのほぼ全量を Sn(OH)_2 として回収することができた。
- (2) 回収したスラッジは、ドライベースで 60% 以上の Sn を含有し、禁忌成分 (Cu, Pb, As 及び Cd) はいずれも 1 wt% 以下であった。この結果は、精錬事業者の受け入れ基準を満たしており、Sn めっき業者の産業廃棄物の減量化とスラッジの有価物売却による経済的効果が期待できる。

5 謝辞

本研究は宮崎県産業支援機構の平成 25～26 年度環境リサイクル技術開発・事業化支援事業により行われた。記して謝意を表す。

6 参考文献

- 1) 古賀 弘毅, 御船 隆裕, 吉玉 和生:福岡県工業技術センター研究報告, **23**, 35-38(2013)
- 2) 古賀 弘毅:表面技術, **66**, 76-80(2015)

バークペレット燃焼におけるクリンカ生成と防止に関する研究

溝口 進一^{*1}・竹田 智和^{*2}・落合 克紀^{*3}・嶋貫 祐次^{*4}・久木崎 雅人^{*1}

A study on the Production and Prevention of Ash Clinkers in a Wood-Burning Process Using Wood-Bark Pellets

Shinichi MIZOGUCHI, Tomokazu TAKEDA, Katsunori OCHIAI,
Yuuji SHIMANUKI and Masato KUKIZAKI

スギのバークペレットを燃焼したときのクリンカの発生原因を調べ、その生成防止技術を開発した。燃焼灰の化学組成、結晶相の同定、熱的特性を調べた結果、バークペレットボイラーの燃焼温度範囲において、燃焼灰に含まれる低融点の結晶性物質が熔融することにより灰の粒子同士が熔着・塊状化してクリンカを生成するものと考えられた。また、灰に酸化マグネシウム(MgO)を一定量添加すると、灰の融点が上昇し、ボイラーの燃焼温度域で塊状化は認められなかった。これらの基礎的知見をもとに、クリンカ生成防止剤として MgO を添加したバークペレットを試作し、農業用ビニールハウス向けのボイラーにより実証試験を行った結果、クリンカが全く生成しないことを確認した。

キーワード：木質バイオマス、バークペレット、クリンカ、酸化マグネシウム

1 はじめに

木質バイオマス燃料は、発電等を目的とする大規模な燃焼炉からビニールハウス用ボイラーまで、さまざまな用途で使われており、木質チップと木質ペレットの2つの形態に大別される。木質ペレットについては、その原料によりホワイトペレット(幹部)、全木ペレット(幹部と樹皮の混合品)、バークペレット(樹皮)の3種類に区分される。

これらのうち、バークペレットは安価であるが灰分量が多いため、これを燃焼させたときに燃焼灰が熔融・固化して塊状物(クリンカ)を生成する。クリンカは燃焼炉内で付着し、燃焼の立ち消え等の支障をもたらし、安定した連続運転が困難となる。このことがバークペレットの利用拡大を妨げる要因の一つとなっている。

桑尾ら¹⁾は、灰の化学組成がクリンカ生成に及ぼす影響を調べ、シリカや酸化カリウムがクリンカ生成に大きく関与すると報告している。しかしながら、

木質系バイオマス燃料について、クリンカを防止するための研究は見当たらない。

そこで本研究では、バークペレット燃焼時にクリンカが生成する原因を調べるとともに、ペレットに添加剤を加えることによる燃焼時のクリンカ生成防止について検討した。

実験では、まず、バークペレットの燃焼時に得られる灰の化学組成と熱的特性を調べ、灰に含まれる結晶相を同定することにより、クリンカ生成の原因を明らかにした。次に、融点が高く、安価で安全性の高い添加剤を燃焼灰に加え、クリンカの生成防止について検討した。これらの基礎的な知見をもとに、クリンカ生成防止剤を添加したバークペレットを試作し、清本鐵工(株)が開発した農業用ビニールハウス向けのボイラーにより実証実験を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 燃焼灰の調製

バークペレット((株)フォレストエナジー門川製)を実験室で燃焼し灰化した。灰化はガスバーナーで

*1 資源環境部

*2 資源環境部(現 宮崎県環境森林部循環社会推進課)

*3 資源環境部(現 宮崎県総務部消防保安課)

*4 清本鐵工株式会社

約 500～600℃の温度で加熱燃焼した後，電気炉（ADVANTEC(株)製，KM-280）で 700℃，2 h 熱処理し，未燃焼の有機物を完全に消失させた．

2-2 燃焼灰の化学分析と熱的特性評価

蛍光 X 線分析装置（(株)リガク製，ZSX100e）を用いて，ファンダメンタルパラメーター（FP）法により燃焼灰の化学分析を行った．次に，示差熱天秤（TG-DTA：(株)リガク製，TG/DTA8120）により燃焼灰の示差熱分析を行った．分析では，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 1450℃まで昇温した．

2-3 燃焼灰の結晶相同定

X 線回折測定装置（(株)リガク製，RINT-TTR）を用いて，燃焼灰に含まれる結晶相の同定を行った．分析の条件は，管電圧 40 kV，管電流 60 mA，走査速度 2 deg/min とし，回折角 2θ を 3～60 deg の範囲に設定した．

2-4 クリンカ生成防止剤のスクリーニング

表 1 に示す 9 種類の添加剤を，燃焼灰に対して 25 wt% 加え，電気炉（ADVANTEC(株)，FUH622PA）で加熱し，1200℃で 2 h 保持したときにクリンカが生成するかどうかを目視で確認した．添加剤については，融点が高く，安価で安全性の高い物質を選定した．

表 1 クリンカ防止剤とその評価

添加剤	評価
カオリン($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	×
シリカ(SiO_2)	×
アルミナ(Al_2O_3)	×
珪藻土(主成分: SiO_2)	×
ウォラストナイト(CaSiO_3)	×
ヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	×
酸化マグネシウム(MgO)	○
酸化亜鉛(ZnO)	△
炭酸マグネシウム(MgCO_3)	△

○：クリンカ生成なし

△：クリンカがわずかに生成

×：クリンカ生成

2-5 MgO 添加量の検討

燃焼灰に対して，MgO をそれぞれ 15 wt%，19 wt%，25 wt% 加え，電気炉（ADVANTEC(株)，

FUH622PA）により 1200℃で 2 h 加熱したときにクリンカが生成するかどうかを目視で確認した．

2-6 クリンカ生成防止剤を添加したバークペレットの試作と燃焼試験

クリンカ生成防止剤として選定した MgO 粉末（神島化学工業(株)製，スターマグ U）を配合したバークペレットを試作した．試験では，1 次破碎装置で 50 mm 以下に破碎したスギのバークをロータリーキルンで乾燥し，2 次破碎装置で 5 mm 以下に粉碎した後，比重差選別機等で異物を除去し，MgO 粉末を配合した．MgO の添加率は，バークペレットに対して 1 wt% とした．これは，灰分量に対して 25 wt% の添加率に相当する．次に，リングダイ方式のペレット成形機を用いて，直径約 8 mm，長さ約 30 mm のペレット状に成形した．さらに，清本鐵工(株)が開発した農業用ビニールハウス向けボイラーを用いて，試作ペレットの燃焼試験を行い，クリンカ生成の有無を調べた．なお，このボイラーの炉内温度を測定した結果，燃焼温度は約 800～900℃であったが，灰が堆積する火皿の温度は 1250℃まで上昇した．

3 結果および考察

3-1 燃焼灰の分析

燃焼灰の化学分析を行った結果を表 2 に示す．燃焼灰の主な成分は酸化カルシウム(CaO)，二酸化ケイ素(SiO_2)，酸化鉄(Fe_2O_3)，アルミナ(Al_2O_3)，酸化カリウム(K_2O)，酸化マグネシウム(MgO)であった．

表 2 燃焼灰の組成

成分	wt%
CaO	47.9
SiO ₂	18.8
Fe ₂ O ₃	9.2
Al ₂ O ₃	8.4
K ₂ O	5.3
MgO	3.9
Others	6.5

次に，X 線回折法により，燃焼灰に存在する結晶性物質を同定した結果を図 1 に，燃焼灰の示差熱分析を行った結果を図 2(a) に示す．図 1 から主な結晶性物質は融点が約 1170℃のケイ酸カルシウム

カリウム($\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$)であった。その他の副成分として、融点が 1540°C のケイ酸カルシウム(CaSiO_3)及び融点が 1700°C の石英(SiO_2)が認められた。燃焼灰の示差熱分析を行った結果は図 2(a)に示すとおりで、約 1240°C において結晶性物質の融解と考えられる吸熱ピークが認められた。これは、燃焼灰中の主な結晶性物質である $\text{K}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ の融点に近い結果である。

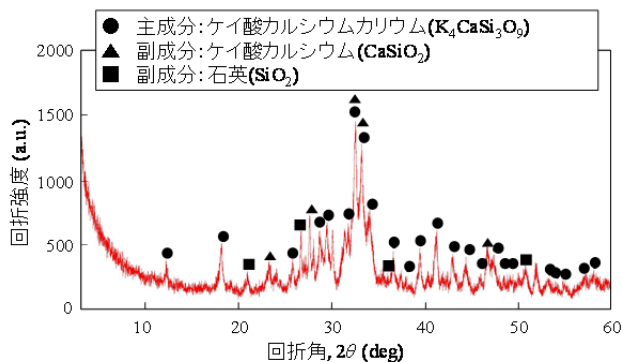


図 1 燃焼灰の X 線回折パターン

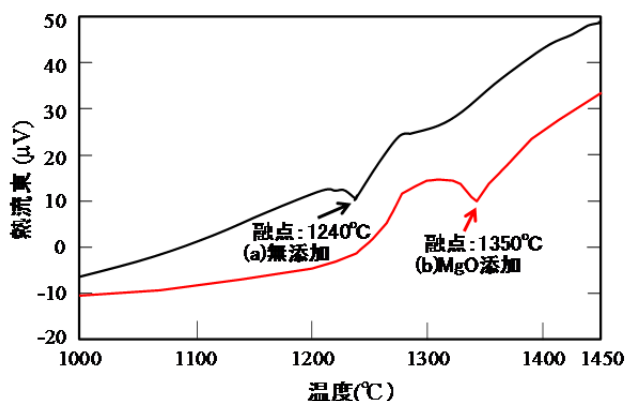


図 2 燃焼灰の示差熱特性

3-2 クリンカ生成防止剤のスクリーニング

燃焼灰にさまざまな添加剤を配合し、クリンカ生成の防止効果を調べた結果を表 1 に示す。表からクリンカ生成防止効果が認められたのは MgO 、 ZnO 、 MgCO_3 であり、この中で MgO が最も効果が高くクリンカは全く生成しなかった。

3-3 MgO 添加量の検討

燃焼灰に MgO をそれぞれ 15 wt%, 19 wt%, 25 wt% 加え、クリンカ生成の防止効果を調べた結果を図 3 に示す。 MgO の添加率が高いほどクリンカ生成が抑制された。また、添加率 25 wt% の場合、クリンカ生成は全く認められなかった。

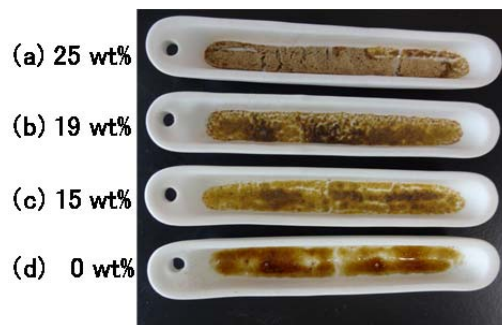


図 3 燃焼灰のクリンカ生成試験

3-4 MgO 添加バークペレットの試作と燃焼試験

クリンカ生成防止効果が認められた MgO を用いて、これを添加したバークペレットを試作した。バークペレットの成形工程において、バークに含まれるリグニンがバインダーとしての役割を果たしている。このため、無機材料の MgO 粉末を添加すると成形が阻害される可能性がある。そこで、成形時におけるバークの含水率、 MgO の粒径や添加率等の検討を行い、最適な成形条件を明らかにした。その結果、従来品と同等の型崩れしにくいペレットを試作することができた。このペレットを用いて、清本鐵工(株)が開発した農業用ビニールハウス向けボイラー(図 4)により、試作ペレットの燃焼試験を行った結果、クリンカが全く生成しないことを確認した。



図 4 試作ボイラーの外観写真

3-5 MgO を添加した燃焼灰の評価

MgO を添加した燃焼灰の示差熱分析を行った結果を図 2(b)に示す。図から約 1350°C において、結晶物質の融解と考えられる吸熱ピークが確認され、無添加の燃焼灰の融点より約 100°C 上昇することがわかった。

次に、MgO を添加した燃焼灰の X 線回折分析を行った結果を図 5 に示す。燃焼灰に MgO を添加することにより、結晶性物質の主成分は、融点が 1170℃のケイ酸カルシウムカリウムから、融点 1380℃以上のメリライト($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 系)に変化することがわかった。このほかの副成分として、融点が 2850℃の MgO と、融点が 1500℃のモンチセライト($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$)の結晶性物質が確認された。

これらの結果から、バークペレットに MgO を添加すると灰の融点が上昇し、1250℃を上限とする燃焼範囲ではクリンカが生成しないと考えられた。

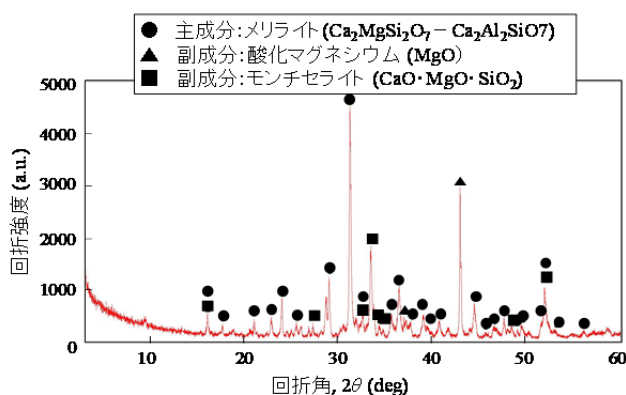


図 5 MgO を添加した燃焼灰の X 線回折パターン

4 まとめ

スギのバークペレットを燃焼したときにクリンカが生成する原因を調べ、その防止技術を開発した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) バークペレットの燃焼灰に MgO を添加すると、無添加の灰に比べて結晶性物質の融点が上昇した。この結晶性物質の融点はボイラーの燃焼温度範囲を超えるため、燃焼中のクリンカ生成を防止できると考えられた。
- (2) MgO を添加したバークペレットを試作し、農業用ビニールハウス向けボイラーで燃焼試験を行った結果、クリンカ生成が防止できることを実証した。
- (3) バークペレットに MgO を添加すると、燃焼灰に融点の高い結晶性物質が生成するため、灰の融点が上昇し、クリンカ生成が防止されることが考えられた。

5 参考文献

- 1) 桑尾房子, 十川紘一, 山村貞雄: 高知県衛生環境報, 27, 61-67(2010)

アップドロー法による SPG 基礎ガラス管の成形

外山 真也^{*1}・原口 和人^{*2}・丹山 竜一郎^{*3}・久木崎 雅人^{*3}

Forming of the Primary Glass Tubes Used for Shirasu-Porous-Glass (SPG) Membranes by Up-Drawing Method

Masaya TOYAMA, Kazuhito HARAGUCHI, Ryuichirou NIYAMA and Masato KUKIZAKI

シラス多孔質ガラス(SPG)膜の前駆体となる基礎ガラスの熱的特性を調べ、アップドロー法による成形技術を開発した。まず、火山灰シラス、石灰、ホウ酸等を原料として調製した $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系基礎ガラスの引き上げ実験の結果から、成形可能な温度域は $750\sim 850^\circ\text{C}$ であった。この温度範囲は一般的なガラスのそれよりかなり狭かった。また、基礎ガラスを 840°C 一定に保持してガラス管内に気体溜まりを設けた後、窒素ガスを管内に供給しながら $20\sim 100\text{ cm/min}$ の速度で基礎ガラス管を引き上げた結果、外径約 $9.10\sim 10.35\text{ mm}$ 、長さ約 100 cm の基礎ガラス管を調製できた。ガラス管の寸法精度を更に向上させるためには、成形時にレーザーでガラス管の径をリアルタイムで計測し、引き上げ速度等を制御する必要がある。

キーワード：シラス多孔質ガラス(SPG)、ガラス管、機械成形、アップドロー法、

1 はじめに

シラス多孔質ガラス SPG(Shirasu Porous Glass)は、南九州に豊富に産出される火山灰シラスの有効利用を目的として、宮崎県工業技術センターが独自に開発した機能性ガラスである。SPG は一般的な多孔質材料の製法とは異なり、ガラスの相分離現象を利用して造られるために、無数の均一な貫通孔を有し、3 次元的に細孔が絡み合った独特の微細構造をしている。また、SPG の製造条件を変えることで $0.5\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ の幅広い範囲で任意に孔径を設定できる特徴がある¹⁾。

このような、他の多孔質材料には見られない優れた特徴を生かして、宮崎県工業技術センターは、SPG を孔径の均一な多孔膜として用いることにより、サイズの揃った液滴のエマルションや、均一な微細気泡を生成する技術^{1,2,3)}を独自に開発した。これらの具体的な応用として、エマルション製造技術(膜乳化技術)では、肝臓がん治療用 DDS 製剤、液晶スプレー用の単分散高分子ポリマー微粒子、携帯電話やパソコン等の電子部品に用いられる単分

散はんだ微粒子などを実用化した。また、微細気泡生成技術³⁾については、ワクチンや抗体医薬等のバイオ医薬品を短期間に効率良く製造するため、動物細胞を高密度で培養する技術を開発した⁴⁾。

このように SPG を膜として用いるためには、前駆体となる基礎ガラスを成形する技術が必要である。SPG 膜の製造は、①基礎ガラスの調製、②基礎ガラスの成形、③熱処理による基礎ガラスの相分離、④相分離ガラスの酸処理の4つの工程からなる。ここで、②の工程では通常、外径 10 mm の管状に成形する。次に③の工程で、基礎ガラス管を $600^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理し、ガラスを相分離させる。続いて、④の工程で、相分離ガラス管を塩酸に浸漬し、酸に可溶なガラス相を溶出させて多孔質ガラスが得られる。SPG の孔径は熱処理工程の加熱温度とその保持時間を変えることで調節できる¹⁾。

現在、SPG の基礎ガラスは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系の化学組成のものをを用いている⁵⁾。この組成の基礎ガラスは、成形の温度域でガラスに結晶が生じない特徴があり、機械成形に対応できる。ガラスの成形時に結晶が生じる現象は、失透と呼ばれる。元来均一な組織であるガラスに微結晶が発生

*1 元 材料開発部

*2 材料開発部 (現 宮崎県立産業技術専門校)

*3 材料開発部

すると、ガラス組織が不均一になることから、SPGの品質が著しく低下する。このため、成形時に基礎ガラスの失透を防止することが欠かせない。

基礎ガラス管に成形する上で、もう一つの重要なポイントは、成形時において基礎ガラスの粘度を一定の範囲にすることである。一般に、ガラスを成形するのに適した粘度は $10^4 \sim 10^{7.6}$ dPa・s といわれている⁶⁾。例えば、一般的なホウケイ酸ガラスでは、約 $820 \sim 1250^\circ\text{C}$ がこの粘度域に相当し、約 400°C の温度幅で成形が可能である。ところが、SPGの基礎ガラスは一般的なガラスと異なり、ガラスを加熱すると、ガラス粘度が大きく低下するために、成形に適した温度範囲が狭いといった課題がある。

ガラスを管状に成形する手法としては、「ダウンドロー法」と「アップドロー法」の2つが知られている。ダウンドロー法は、ガラスを成形温度域に加熱保持して、ガラスのつぼの底部に設けられたリング状の穴から、軟化したガラスを下部へと連続的に引き出し、ガラス管を製造する方法である。この方法は、連続的にガラス管を製造できるので、決められた外径のガラス管を大量に製造するのに適した手法である。

これに対して、るつぼ内の熔融ガラス表面からガラスを引き上げて管状に成形する「アップドロー法」と呼ばれる手法がある。図1にアップドロー法の概念図を示す。この方法では、ガラス表面から引き上げ管を介して熔融ガラスを上部に引き上げてガラス管に成形する。大量生産には向かないが、引き上げ管の外径や引き上げ速度等を調節することで、ガラス管の外径を任意に設定できる特徴がある。

本研究では、職人に依存せずに、多品種少量生産

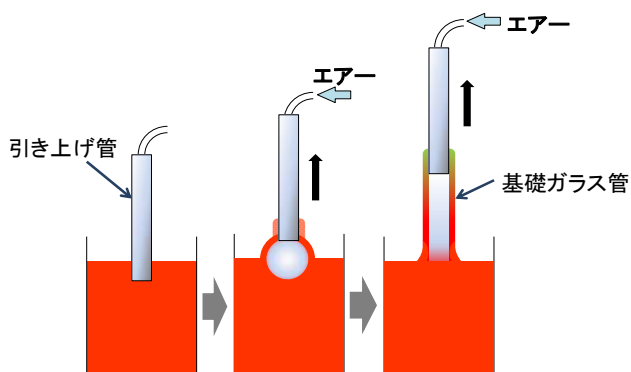


図1 アップドロー法による基礎ガラスの成形の概念図

に適したアップドロー法による SPG の基礎ガラス管の成形技術を開発した。基礎ガラスを管状に成形するために、①成形可能な温度、②ガラス管の引き上げ速度、③ガラスの管内に供給するガスの通気量（またはガス圧）が重要な操作因子となる。実験では、まず、基礎ガラスの成形に必要な基礎データとなる熱的特性（ガラス転移点、屈服点、熱膨張率）と、ガラス粘度の温度依存性を調べた。続いて、基礎ガラスの管状成形に及ぼす因子を検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 基礎ガラスカレットの調製

火山灰のシラス（九州パーミス（株）製、KP#60F）、石灰、ホウ酸、酸化ジルコニウム（いずれも試薬一級相当）等からなる原料を所定量、秤量した後、V型混合機で十分に混合した。次に、混合物を 1400°C で 2 h 加熱熔融した後、急冷し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系の基礎ガラスカレットを調製した。

2-2 基礎ガラスの化学組成と熱的特性の評価

蛍光X線分析装置（理学電機工業（株）、ZSX100e）を用いて、ファンダメンタルパラメーター（FP）法により基礎ガラスの化学組成を分析した。次に、熱膨張率測定装置（理学電機工業（株）、TMA8310）を用いて、基礎ガラスのガラス転移点、屈服点、および熱膨張率を求めた。基礎ガラスは外径 5 mm、長さ 20 mm の円筒状に成形したものを試験に供した。

2-3 基礎ガラスの粘度測定

基礎ガラスの高粘度域と低粘度域の2つに分けて粘度を測定した。まず、 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ の温度域で貫入法により測定した。次に、 $850^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲について、球落下法により測定した。これらの2つの温度域の測定値から、基礎ガラスの温度依存性を求めた。

2-4 アップドロー法による基礎ガラス成形

基礎ガラス管の成形に先立ち、基礎ガラスロッドの成形実験を行い、引き上げ管に基礎ガラスを熔着させるのに適した温度を求めた。引き上げ管には、基礎ガラスの熱膨張率に近い材質のアルミナ製のパイプ（外径 15mm、厚み 2 mm）を用いた。

次に、引き上げ管の中に窒素ガスを送りながら、750～900℃の温度範囲において、20～100 cm/minの引き上げ速度で、熔融した基礎ガラスを引き上げ、外径約 10 mm の基礎ガラス管を調製した。

3 結果および考察

3-1 基礎ガラスの化学組成と熱的特性

表 1 に基礎ガラス化学組成を示す。また、図 2 に基礎ガラスの熱膨張特性を求めた結果を示す。ガラス転移点は、熱膨張曲線の 2 つの直線部分の延長線の交点に対応する温度で、602℃であった。この温度は基礎ガラスの相分離が開始する温度に相当する。

表 1 基礎ガラスの化学組成と熱的特性

化学組成 (wt%)	SiO ₂	42.0
	B ₂ O ₃	22.2
	Al ₂ O ₃	7.8
	Na ₂ O	4.8
	K ₂ O	2.0
	CaO	16.3
	MgO	0.4
	Fe ₂ O ₃	1.1
	ZrO ₂	2.9
	その他	3.4
ガラス転移点 (°C)		602
屈服点 (°C)		665
熱膨張率 (K ⁻¹)		7.5×10 ⁻⁶

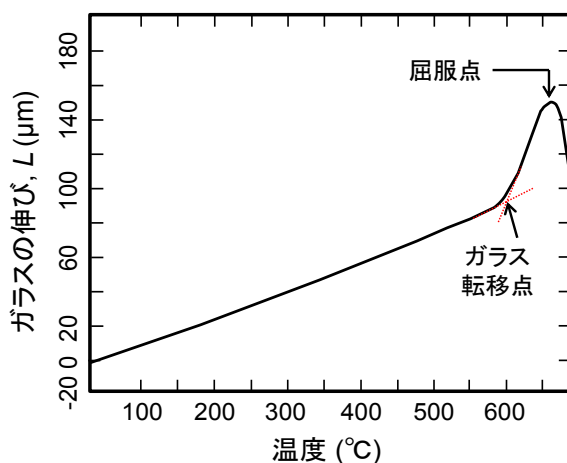


図 2 基礎ガラスの熱膨張曲線

基礎ガラスの屈伏点は、図 2 に示すように試料の膨張測定時において、ガラス試料に印加した荷重によって変形が開始する温度を示し、665℃であった。屈服点は、基礎ガラスの成形温度の下限値の目安となる。

また、図 2 の熱膨張曲線において、基礎ガラス試料の伸びと温度から求められる熱膨張率は約 $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であった。この結果は、引き上げ管に用いたアルミナの熱膨張率とほぼ等しい値である。後述するように、引き上げ管にアルミナを用いることで、引き上げ管と基礎ガラスの融着後にクラックの発生を防止することができた。

3-2 基礎ガラス粘度の温度依存性

図 3 に基礎ガラス粘度の温度依存性を示す。図から、基礎ガラスの成形に適した粘度範囲の $10^4 \sim 10^{7.6} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ に相当する温度域は、730～920℃であった。すなわち、成形可能な温度範囲は約 200℃であり、一般的なホウケイ酸ガラスの成形温度範囲より、かなり狭いことが明らかである。

一方、基礎ガラスの粘度測定時において、660～735℃の温度範囲で、ガラスが不透明となり相分離していることがわかった。このため、この温度域を除外した 735～910℃が成形温度として適していると考えられる。

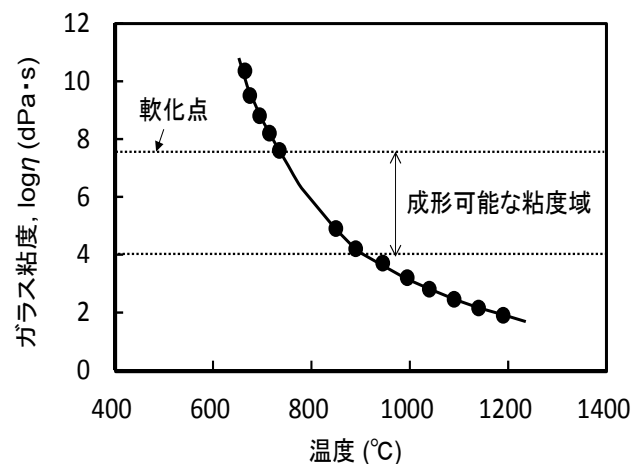


図 3 基礎ガラス粘度の温度依存

3-3 基礎ガラスの成形

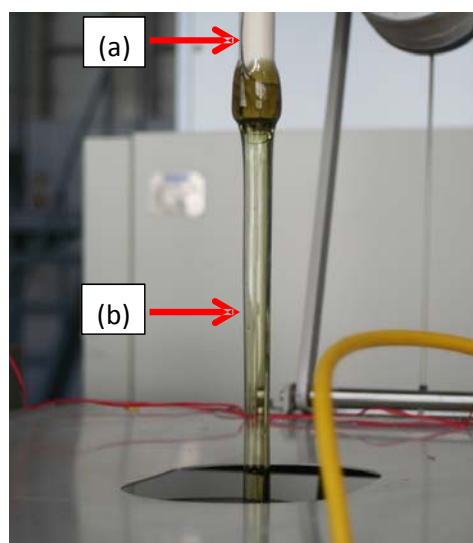
アップドロー法によるガラス管の成形に先立ち、アルミナ製引き上げ管と熔融ガラスの熔着性を調べるため、基礎ガラス棒の調製実験を行った。その結果、引き上げ管を熔融ガラスに熔着できる温度は 1000℃以上が適していることがわかった。このとき、熔着部のガラスにクラックは生じなかった。また、これより低い温度では、熔融ガラスは引き上げ管に熔着しなかった。

次に、熔融ガラスに引き上げ管を接触させる温度を 1050℃に固定し、ガラス管の引き上げ実験を行っ

た。その結果、引き上げ可能な温度範囲は 750～850℃であった。この温度範囲は、図 3 に示すガラスの粘度測定結果から導き出された成形温度域内にあった。

次に、基礎ガラスの加熱温度を約 840℃一定に設定し、引き上げ速度と引き上げ管内に供給する窒素ガス流量を変えて実験を行った。実験の様子を図 4 に示す。引き上げ速度を 20～100 cm/min、ガラス管内に送る窒素ガス流量を 30～50 mL/min に設定し、ガラス管を引き上げる直前に、図 1 に示すような「気体溜まり」を設けることで、外径 9.10～10.35 mm の基礎ガラス管を調製できた。調製した基礎ガラス管の目視観察から、ガラスに失透や相分離は認められなかった。

基礎ガラス管の寸法精度を更に向上させるためには、成形時にレーザー等でガラス管の径を計測しながら引き上げ速度やガスの供給圧をリアルタイムで調節することが必要と考えられる。



(a)引き上げ管 (b)基礎ガラス管

図4 アップドロー法による基礎ガラスの成形

4 まとめ

SPG 膜前駆体である $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系基礎ガラスの熱的特性を調べ、アップドロー法による基礎ガラス管の機械成形技術を開発した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) アップドロー法による基礎ガラスの成形実験を行った結果、成形に適した温度域は 750～850℃であった。この温度範囲は一般的なホウケイ酸ガラスのそれよりかなり低いため、より精密な成形温度管理が必要であった。
- (2) ガラス管を引き上げる直前に、熔融ガラス内に「気体溜まり」を設けることで、外径 9.10～10.35 mm の基礎ガラス管を調製できた。このときの基礎ガラスの加熱温度は約 840℃、引き上げ速度 20～100 cm/min、ガラス管内に送る窒素ガス流量 30～50 mL/min であった。
- (3) 基礎ガラス管の寸法精度を更に向上させるためには、成形時にレーザー等でガラス管の径を計測しながら引き上げ速度やガスの供給圧をリアルタイムで調節することが必要と考えられた。

5 謝辞

基礎ガラスの粘度測定に関して、松野工業(株)の今井一隆氏に多大なるご協力をいただいた。記して謝意を表す。

6 参考文献

- 1) 久木崎雅人, 清水正高: シラス台地の資源を生かした多孔質ガラス (SPG) の作成と膜技術への応用, 化学工学会誌, **74**, 66-68(2010)
- 2) G.T.Vladislavljevic, R. A. Williams, *Advances in Colloid and Interface Science*, **113**, 1-20(2005)
- 3) M. Kukizaki et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **296**, 174-181 (2007).
- 4) 久木崎雅人, 田中智博, 黒木泰至, 奥村大成, 長田靖久, 田原直樹, 小島秀蔵: 細胞または微生物の培養方法, 特願 2010-WO2011/070791 号
- 5) 久木崎雅人, 清水正高, 中島忠夫他: 分相性ガラスを前駆体とする多孔質ガラス及びその製造方法, 特許第 4951799 号
- 6) 土橋正二: ガラスの化学, 講談社, 111 (1978)

化粧品原料用ナノ粒子の高濃度 S/O サスペンションの調製*

山本 建次^{*1}・濱山 真吾^{*1}・芦澤 一英^{*2}

Preparation of Highly Concentrated Solid-in-Oil(S/O) Suspensions of Nanoparticles for Cosmetics

Kenji YAMAMOTO, Shingo HAMAYAMA 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¹⁾を活用した実用化研究の一つであり、化粧品原料として実用化が見込まれているビタミン B12 について、特許に記載の製法を基に、ナノ S/O サスペンション、すなわち、油中に分散したナノ粒子の調製およびその高濃度化（粒子濃度の上昇）を試みたものである。研究の結果、平均粒径 100～150 nm のビタミン B12 ナノ粒子を調製でき、かつ、粒径を維持したまま S/O サスペンション中のナノ粒子濃度を 0.5 wt%まで上昇させることが可能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，高濃度，S/O サスペンション，ビタミン B12

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²⁾、上記の特許を取得した。本特許における 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、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透明性の高い状態となる。さらに、ナノ S/O サスペンションにおいては、経皮吸収性や保存安定性への期待も大きく、医薬品、化粧品、食品など多岐の分野で高い市場ニーズを有している。

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ビタミン B12 について、平均粒径 100～150 nm のナノ粒子の調製および粒径を維持しながらの高濃度化（乳化および脱水を繰り返すことにより、S/O サスペンション中のナノ粒子濃度を 0.5 wt%まで上昇させること）の実現可能性を調べた。

2 実験方法

2-1 ナノ粒子の調製および高濃度化処理方法

図 1 に従って、まず、化粧品原料ビタミン B12（シアノコバラミン）の 0.5 wt%水溶液である水相と、ホホバ油（日光ケミカルズ㈱）中に乳化剤ヘキサグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（日本サーファクタント工業㈱，PR-15）を 20 wt%になるように溶解した油相からなる W/O エマルションを、水相：油相＝1：4 の重量比でホモミキサーによるかくはん乳化（9500 rpm，10 min）により調製した。次に、この W/O エマルションをエバポレーター（60℃，2 h）で脱水することにより、水滴中のビタミン B12 が濃縮されて微細なナノ粒子となった初期 S/O サスペンションを得た。なお、初期 S/O サスペンション中のナノ粒子の濃度は、計算上 0.125 wt%になるため、これを設計値とした。

さらに、ナノ粒子の濃度を上昇させるための高濃度化処理として、初期 S/O サスペンションにビタミン B12 の 0.5 wt%水溶液である水相を、水相：油相＝1：4 の重量比になるように添加後、ホモミキサーによるかくはん乳化およびエバポレーターによる脱水を上記の初期 S/O サスペンション調製時と同じ条件で実施した。この高濃度化処理を 3 回繰り返すことにより、S/O サスペンション中のナノ粒子濃度の

* 化粧品原料のナノ粒子化に関する研究（第 2 報）

*1 材料開発部

*2 エーザイフーズ・ケミカル株式会社

設計値がそれぞれ 0.250 wt%, 0.375 wt%, 0.500 wt%の S/O サスペンションを得た。

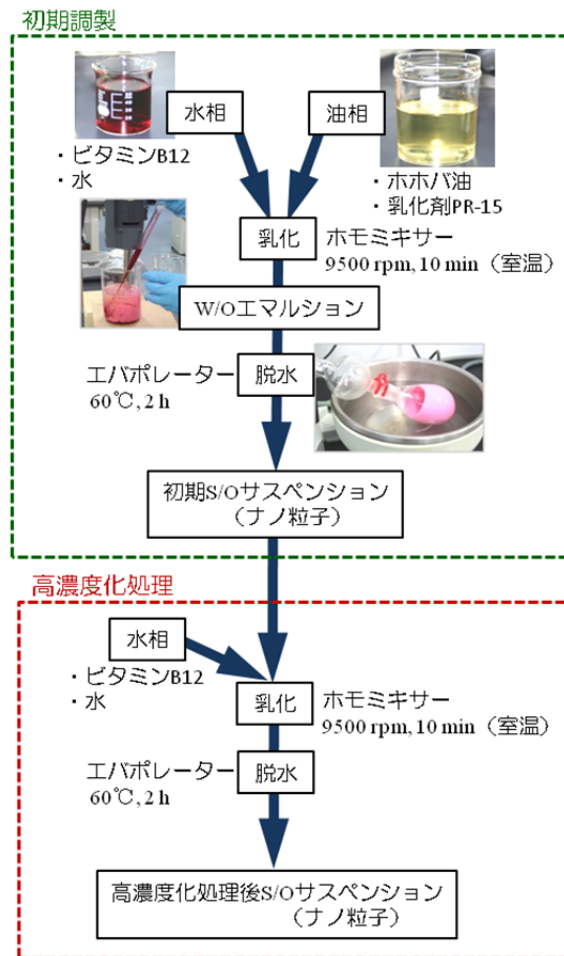


図1 初期 S/O サスペンションの調製
および高濃度化処理のフロー

2-2 調製したサンプルの評価方法

まず、調製したサンプルの粒径について、W/O エマルジョンの水滴径をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所、SALD-7100）で、脱水後の S/O サスペンション中のナノ粒子の粒径を動的光散乱光度計（大塚電子株式会社、ELS-Z）でそれぞれ測定し、平均水滴径又は平均粒径（ともに体積積算分布の50%径）を評価項目に選定した。具体的には、上記2-1に類似の条件で調製した W/O エマルジョンでは平均水滴径が比較的均一な 500~600 nm になることを既往研究³⁾で把握していたため、この値を設計値とし、得られた測定値を設計値と比較することにより評価した。同様に、ナノ粒子の平均粒径も比較的均一な 100~150 nm になることが分かっていたため、この値を設計値とし、初期 S/O サスペンシ

ョンから高濃度化処理後に至るまで、この設計値に示された範囲内を維持できているか否かにより評価した。

次に、ナノ粒子の濃度については、ビタミン B12 の濃度で評価することとした。具体的には、ビタミン B12 分子内の元素 Co（コバルト）に着目し、蛍光 X 線分析装置（理学電機工業株式会社、ZSX-100e）による定量分析を行い、上記 2-1 に記載の設計値どおりになっているか否かで評価した。なお、サンプルの前処理は特に行わず、サンプルをろ紙に滴下して分析する点滴ろ紙法を採用し、検量線法により定量した。検量線は、3 水準のビタミン B12 水溶液（0.100 wt%, 0.400 wt%, 0.800 wt%）にブランク（濃度ゼロ）を加えた計 4 点の標準試料により作成した。

3 結果および考察

3-1 粒径の評価

調製したサンプルの写真を図 2 に、W/O エマルジョンの水滴径および S/O サスペンション中のナノ粒子の粒径の測定結果を図 3 にそれぞれ示す。

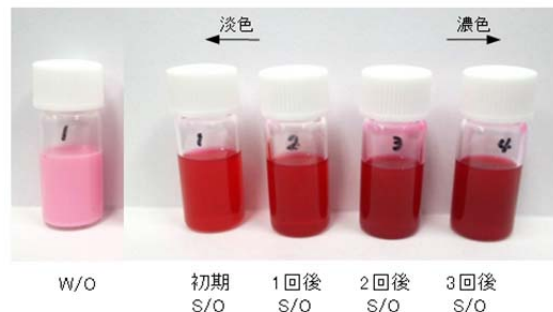


図2 調製したサンプルの外観

まず、W/O エマルジョンの平均水滴径は 527 nm であり、設計値（500~600 nm）の範囲内であった。

次に、脱水後に得られたナノ粒子の平均粒径については、初期 S/O サスペンションでは 126 nm、高濃度化処理 1 回後では 115 nm、2 回後では 110 nm、3 回後では 113 nm であり、いずれも設計値（100~150 nm）の範囲内に収まっていた。

以上のことから、高濃度化処理を繰り返しても、得られるナノ粒子の平均粒径が一定の範囲内に維持されることが分かった。すなわち、高濃度化処理の際に、当初から存在していたナノ粒子と新たに加えられた水滴との間での合一は起こらず、良好な分散

状態を維持したままナノ粒子化ができたものと考えられる。

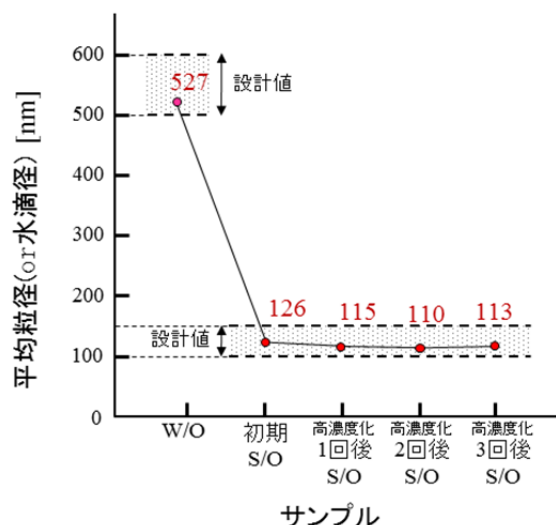


図3 粒径（または水滴径）の測定結果

3-2 ナノ粒子濃度の評価

まず、蛍光 X 線定量分析のために作成した検量線を図 4 に示す。相関係数 $R=0.9996$ （決定係数 $R^2=0.9992$ ）という相関性の高い一次式が得られた。

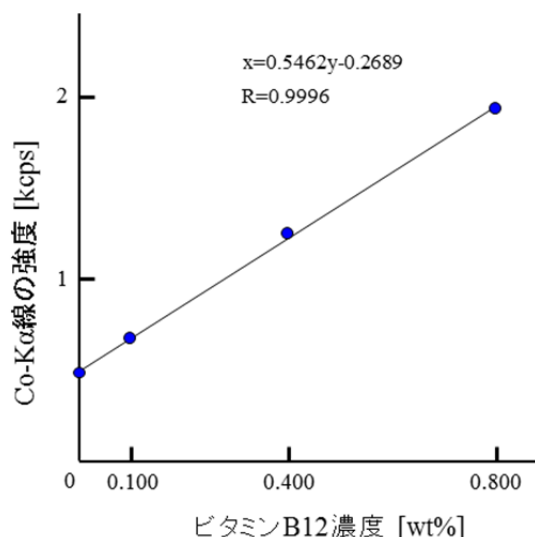


図4 蛍光 X 線定量分析に使用した検量線

次に、この検量線を使用してサンプルのナノ粒子濃度を測定した結果を図 5 に示す。初期 S/O サスペンションでは 0.132 wt%，高濃度化処理 1 回後では 0.240 wt%，2 回後では 0.396 wt%，3 回後では 0.507 wt% であり、いずれも設計値（それぞれ 0.125 wt%，0.250 wt%，0.375 wt%，0.500 wt%）に近いナノ粒

子濃度を示した。すなわち、高濃度化処理を繰り返すことにより、ほぼ設計値どおりの濃度上昇が可能であることが分かった。

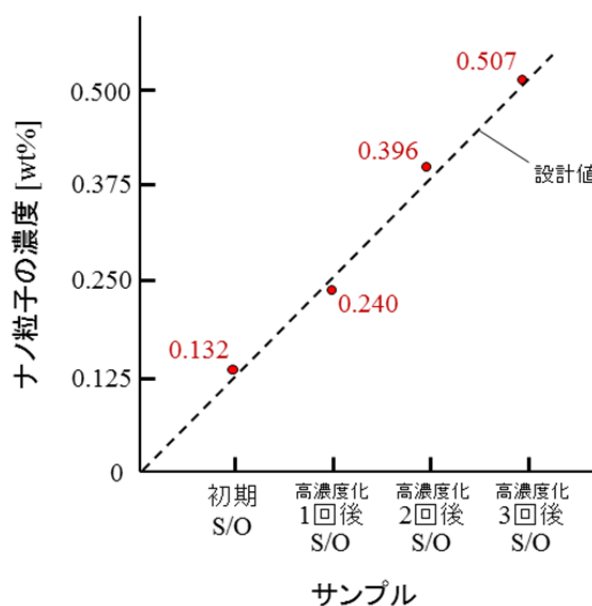


図5 ナノ粒子濃度の測定結果

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製法により、平均粒径 100～150 nm の範囲内のビタミン B12 ナノ粒子を調製でき、かつ、乳化（水相添加）および脱水を繰り返すことで、ナノ粒子の粒径を維持しながらナノ粒子濃度を少なくとも 0.5 wt% まで上昇させられることが分かった。ナノ粒子濃度をどこまで高くできるかについては、今後の研究で明らかにする予定である。

本研究の成果は、ビタミン B12 に限らず、さまざまな物質のナノ粒子化の参考になるものと考えられる。

5 参考文献

- 1) 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）
- 2) 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)
- 3) 山本建次，青山勝治，芦澤一英：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，58，29-31(2013)

ローテーション手術台開発と体圧分布評価*

布施 泰史^{*1}・黒木 保善^{*2}・黒木 吏花^{*2}

Evaluation of Body-Pressure Distributions on an Originally Developed Rotatable Operating Table

Yasufumi FUSE, Yasuyoshi KUROGI and Rika KUROGI

本研究は、術中の体位変換を必要とする内視鏡下外科手術などの低侵襲^{しんしゅう}手術用の身体変換手術台を開発し、患者の QOL (Quality of Life) 向上と手術スタッフの負担軽減に寄与することを目的としたものである。

従来手術時には、医療機器や点滴用など数多くのチューブやコード類が患者に接続されており、人の手で体位変換する方法は非常に重労働であり、患者に麻酔がかかった状態では困難な場合がある。そのため、体位変換における安全性の確保、作業負担の軽減、体位変換の迅速化による手術時間の短縮を目指して、任意角度に回転できる身体変換手術台（以下、ローテーション手術台）を開発し、「回転時の接触体圧」や「長時間の手術における負担の少ない姿勢での体圧分布」について検証した。

キーワード：低侵襲手術、手術台、人体シミュレーション、体圧分布

1 はじめに

低侵襲手術とは、内視鏡下外科手術または血管内手術に代表される従来よりも侵襲性の少ない手術である。術中に行われる患者の体位変換は、患者を支持し落下を防止することが肝要である。また、手術台に付随する ME 機器類の落下やチューブ類の巻き込みなどにも配慮した慎重な体位変換が要求される。そのため、術中の操作を一時中断し、複数名の医療スタッフが患者を持ち上げ体位変換するのが通例であり、緊急を要する手術においてはリスク事象ともなりかねない。また、労務負担も甚大である。

このような状況から、本研究では、体位変換における安全性の確保、作業負担の軽減、体位変換の迅速化による手術時間の短縮を目指して、低侵襲手術用として寝台部が 360 度回転する新規なローテーション手術台を開発した。また、試作した手術台を用いて、その機能性や体圧分布特性を調べたので報告する。

2 開発概要

今回開発した患者の体位変換を行うためのローテーション手術台には、任意角度に回転する機構が組み込まれている。体位変換のイメージとしては、手術台角度 0 deg の仰向け（以下、仰臥位）状態からうつ伏せ（以下、腹臥位）状態 180 deg まで、患者の姿勢を任意角度に体位変換できる。体位変換のポイントは、患者の体が安全に保定されることと、長時間の手術に患者がさらされることによる患者自身の体圧面の圧力管理が適切になされることである。

開発概要としてローテーション手術台の特長、人体シミュレーションによる姿勢設計、体圧分散マットの配置について以下に記す。

2-1 ローテーション手術台の特長

本研究で設計したローテーション手術台（図 1）は、次の特長を有する。

- 1) 水平状態から 360 deg まで任意角度で回転し、回転方向も正逆可能。
- 2) 回転時におけるカテーテルや医療用電気配線等の巻き込み防止のため、専用の開口部を設置。
- 3) 患者を包み込むブレードは、開閉式で任意位置を開口することが可能。
- 4) 衛生面を考慮し主要構造部はステンレス製。

* 医療関連産業機器研究開発支援事業
(公益財団法人宮崎県産業振興機構)

*1 機械電子部

*2 株式会社昭和

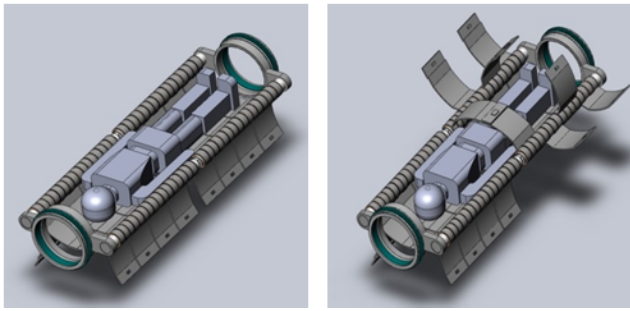


図1 手術台フルオープンと保定イメージ

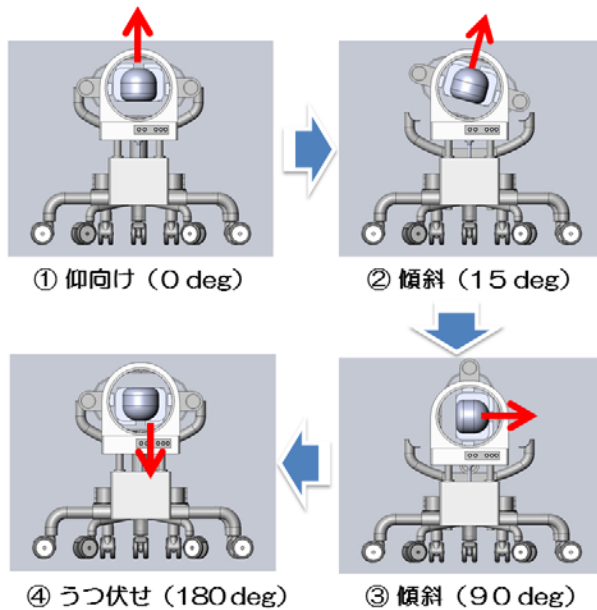


図2 ローテーション手術台の回転方向

図2は、手術台を回転させたときの角度ごとの姿勢イメージを示す。回転にかかる時間は 0 deg から 360 deg まで約 90 s である。実際の手術では、仰臥位から腹臥位への姿勢変化 (180 deg) を想定していることから、45 s 程度の短時間で体位変換が可能であり、患者への負担も軽減される。

2-2 体型別による手術台内の姿勢検証

日本人の人体計測データ¹⁾を用いて、標準的な体型を含めた人体寸法と、手術台形状との適合性や干渉等を確認した。

設計については、人体シミュレーションモデル JACK (シーメンス(株)製) と 3次元 CAD (ソリッドワークス・ジャパン(株)製) を用いて手術台各部と人体部位との干渉や空間などのスペースを算出した。次に、日本人の人体計測データから男女のモデルを選定し、手術台内に配置できる人体寸法を検証した。

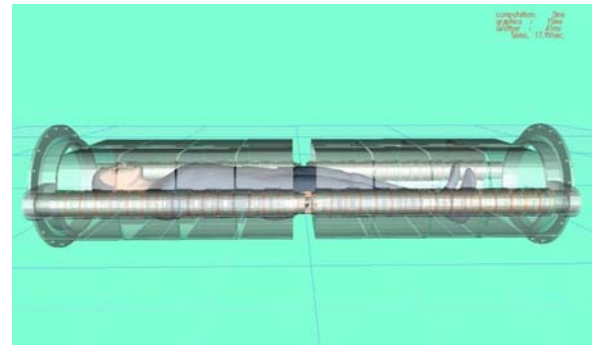


図3 身長175cm (男性) の場合の検証

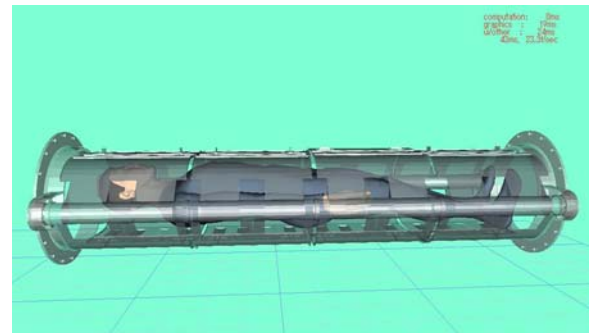


図4 身長195cm (男性) の場合の検証

標準的な体型の男性を図3に、最大身長・体重の男性 (身長195 cm, 体重100 kg) を用いた場合の検証結果を図4に示す。手術台の内寸法は長さ200 cmであることから、想定される最大身長195 cmまでの患者をカバーできることがわかる。

2-3 手術台内の体圧分散マット配置

内視鏡下外科手術は主に仰臥位、腹臥位の姿勢で行われるため、人体への圧迫の少ない姿勢保持が重要である。姿勢を安定させるためには、肩、骨盤、膝の3点以上で支持することから、マット配置を図5のように検討した。

手術時においては、腹臥位で長時間姿勢を保つことになり人体の各部に圧力がかかるため、体圧分散効果のある姿勢ポジションを保つための腹臥位用マット試作が必要である。



図5 手術中各姿勢におけるマット配置

2-4 試作したローテーション手術台

前述の設計条件，人体シミュレーションの結果を基に，低侵襲手術用のローテーション手術台を試作した（図 6）．主要な構造部材は，医療現場での使用時における衛生面に配慮してステンレス製とした．手術台の外寸法は，最大長さ約 290 cm，奥行き約 86 cm，高さ約 91 cm で，台の昇降は，最大 10 cm とした．



図 6 試作したローテーション手術台

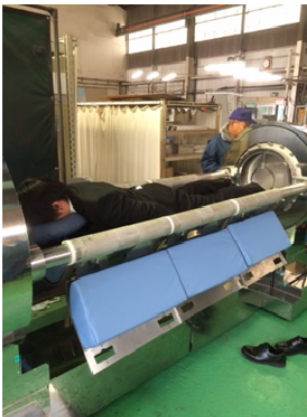


図 7 ブレード開状態



図 8 ブレード閉状態

また，手術台専用のマットを試作した．マット形状は，手術台の開閉ブレードに合わせ 2 種類設計し，計 12 個の分割型とした（図 6，7）．

マット材は，体圧分散性とフィット感を高めるため，内部を高反発ウレタン製の 4 枚からなる積層構造とした．また，表面は合皮性としメンテナンス性を考慮した．実際に手術台に取り付け，試運転（360 deg 回転）を行った結果，不具合等は確認されなかった．

3 実験方法

ローテーション手術台は，回転機構を有するため，回転に伴う人体の姿勢保定が重要である．また，患者の体型は様々であるため，手術台内部の空間は患者ごとに微調整が必要となる．

そこで，体圧分布計測システム（㈱タカノ製，FSA システム）を用いて，①体位変換を想定した手術台回転時の接触体圧，②腹臥位姿勢における市販マットと試作マットの接触体圧をそれぞれ比較計測した．

3-1 手術台回転時の接触体圧計測

手術台の開閉ブレードに分割したマット材を取付け，被験者 1 名を腹臥位状態で保定した（図 7，8）．次に，手術台本体を回転させながら体の正面・背面にかかる圧力を連続で計測した．

3-2 市販マットと試作マットの接触体圧計測

腹臥位時の顔の角度や骨盤，膝の高さなどについては，長時間の手術時に負担の少ないことが必要である．そこで，術後に腹臥位姿勢を長時間保つ必要のある眼科手術の姿勢を参考に腹臥位マット（図 9）を試作した．姿勢は円座を顔，さらに胸部，骨盤，膝に角度を付け，マットを抱くイメージで設計した．体圧分散効果を比較するため，市販マットと腹臥位マットの体圧分布を計測した．



図 9 試作マット

4 結果および考察

4-1 手術台回転時の接触体圧計測

正面と背面にかかる平均接触圧力を手術台角度 0 deg から 180 deg の範囲で連続的に計測した結果を表 1 に示す．平均接触圧は，正面で最大 9.5 mmHg，背面で最大 8.3 mmHg であった．また，手術台角度 0 deg の正面圧 5.2 mmHg は，腹臥位マットの重みとブレードの締め付けにより圧が上昇したものと推察される．

表 1 回転角度ごとの平均接触圧 (mmHg)

測定面 (deg)	0	45	90	180
正面圧 (胸側)	<u>5.2</u>	2.5	4.9	<u>9.5</u>
背面圧 (背側)	<u>8.3</u>	4.7	4.0	0



図 10 市販マットの外観，腹臥位姿勢と体圧分布状況



図 11 試作マット（顔・胸・骨盤・膝の支持）の外観，腹臥位姿勢と体圧分布状況

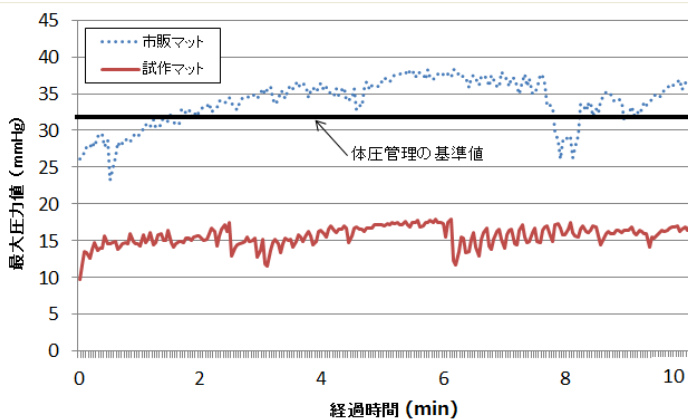


図 12 市販マットと試作マットの体圧分布比較

一般的に体にかかる圧力が末梢血管の内圧（基準値 32 mmHg）を越えると閉塞状態になり，皮膚組織の血流が低下し褥瘡になるリスクが高くなると言われている^{2) 3)}。

今回の実験結果からローテーション手術台における回転時の体圧は，基準値以下となりリスクが軽減できることが示された。

4-2 市販マットと試作マット接触体圧計測

市販マットと試作マットを用いたときの姿勢および体圧分布状況を図 10, 11 に示す。また，正面（胸側）に加わる圧力を 10 min 測定した結果を図 12 に示す。市販マットは，体圧管理基準値を 2 min 経過前にオーバーし，その後も圧力の上昇傾向が確認された。一方，試作マットは測定間にわたり，基準値以下の値を維持することができ，褥瘡リスクの軽減に一定の効果を示すことができた。

5 まとめ

本報では，ローテーション手術台の特長や試作品の概要を示し，想定される術中の姿勢について，人体シミュレーションや実機での体圧分布計測実験などにより評価を行った。その結果，手術台回転時の接触圧と試作マットを使用したときの接触圧は，体圧管理の基準値以下を維持するなど体圧分布での機能性を確認することができた。

以上のことから本研究で試作したローテーション手術台は，これまではない手術台の機能性を備え，体圧分布特性の結果から一定の効果を見出した。今後は，実用化に向け関係機関と連携し取り組む予定である。

5 謝辞

本研究は，宮崎県産業振興機構の平成 25~26 年度医療関連産業機器研究開発支援事業の支援を得て実施したものである。九州大学先端イノベーションセンター大平教授，宮崎県機械技術センターの関係諸氏に厚くお礼申し上げる。

6 参考文献

- 1) 日本人の人体計測データ，(社)人間生活工学研究センター，142(1997)
- 2) Landis EM, *Micro-injection studies of capillary blood pressure in human skin*, Heart, 209-228(1930)
- 3) 作田譲，高橋誠：血流量測定による褥瘡発症因子としての圧力とずれ力の相互作用，生体医工学，44(1)，101-106(2006)

長期経過した太陽光発電所の性能評価に関する取り組み*

鳥原 亮^{*1}・山下 一男^{*1}

An Approach on Performance Evaluation of the Solar Power Plants after Passing for a Long Term

Ryo TORIHARA and Kazuo YAMASHITA

太陽光発電所の性能評価においては、発電能力についての測定・診断はなされているが、施設を維持管理するための視点も重要である。本報では、長期運用中の太陽光発電所にて、電流電圧特性測定およびエレクトロルミネッセンス測定による太陽電池モジュールの出力低下の状況を調査し、その要因について考察を行った。また、これらの作業を実際に行う上での注意点、および構造物を維持管理するための視点についてまとめた。

キーワード：太陽電池モジュール，電流電圧特性測定，エレクトロルミネッセンス測定，架台

1 はじめに

太陽光発電の普及が広がりを見せる当県では、その設備の管理手法や異常状態の判断手法に関する技術相談が、関係機関や企業から当センターに多数寄せられる。これを受け、当センターでは、平成 25 年度より太陽電池モジュール（以下、モジュール）の性能評価に取り組んできた。また、当センター屋上に設置している太陽電池モジュールの出力評価に関する研究結果について、前報で報告し、研究会等を通じて紹介してきた^{1,2)}。

さらに、当センターでは、平成 26 年度に組織した「みやざき新産業創出研究会 次世代エネルギー活用技術分科会」にて、技術者の情報交換の場を設け、蓄積した技術の普及を行うことで、関係企業の技術力向上に貢献しているところである。

本報では、研究に取り組む課程で判明した点や留意した点を示すとともに、今後の保守管理体制のあり方について述べる。

2 太陽光発電設備の劣化に関する調査手法

2-1 発生電力量と気象状況の関係

* 長期経過した太陽光発電所の性能評価に関する取り組み
(第 1 報)

*1 機械電子部

当センターの太陽光発電設備は、平成 10 年に建設され、平成 27 年度現在で運用開始から 17 年が経過している。導入時の年間発生電力量は 41,582 kWh（設計値）に設定していたが、設置後 7 年目から徐々に低下し、平成 27 年度の年間発生電力量はわずか 58.8%の 24,454 kWh となっている。発生電力量は日照時間等の気象条件に依存するため、発生電力量と気象の関連性を検証した。

図 1 に平成 17 年度から平成 26 年度の月別発生電力量、日照時間および降水量を示す。10 年間の傾向として、日照時間の減少傾向や降水量の増加傾向は特に認められなかったのに対し、発生電力量は減少傾向にあった。

この太陽光発電設備での発生電力は、全て所内消費であり、当センターの定常負荷は 100 kW 以上であるのに対し、本設備のパワーコンディショナーの定格出力は 40 kW であるため、余剰電力が生じることはない。よって、発電量を計測している電力量計は、発電した電力全てを計測しており、データの示す発生電力の減少傾向は正しいと考えられる。

これらのことから、発電側に出力低下の原因があるとみて、主にモジュールの外観や出力低下の状況について調査を行うこととした。

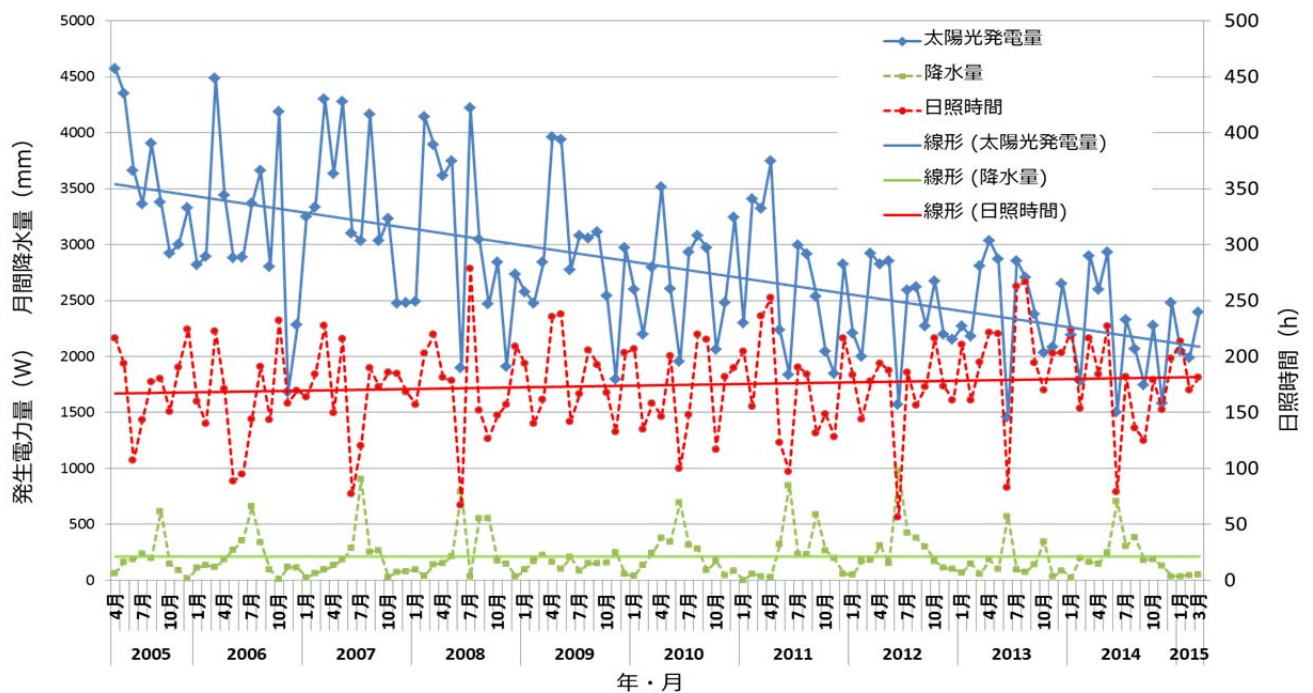


図1 月別発生電力量，日照時間および降水量の推移（2005年4月から2015年3月）

2-2 太陽光発電設備の外観調査

当センターの太陽光発電設備では，384枚のモジュールを設置しており，12枚のモジュールを直列接続した回路（以下，ストリング）が32回路ある．本システムの仕様を表1に，外観を図2に示す．

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 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） ストリング数 32
定格出力	41.47 kW
パワーコンディショナー	
定格出力	40 kW

設備の外観調査の結果，図2に示すように一部白濁したモジュールが1枚確認された．図3に，その拡大写真を示す．太陽電池の電極線が腐食しているこ



図2 当センター屋上に設置した太陽光発電設備の外観

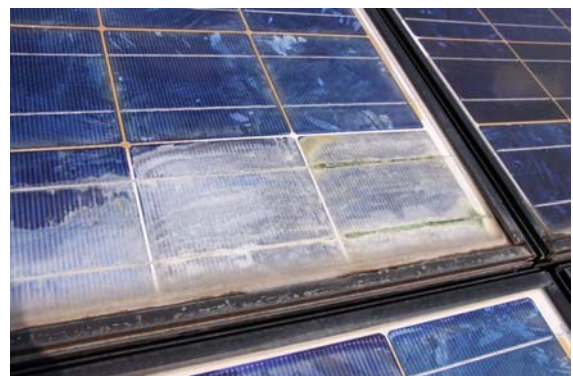


図3 太陽電池モジュールの白濁箇所

となどから、水分が浸入していると思われる。その他、全てのモジュールにおいてバックシートの日焼けが認められた。

次に、モジュールの裏側を調べた結果、銘板シールの印字が経年劣化で全て消失していることが確認された。モジュールの定格出力を現場で確認するための簡単な方法として、モジュール裏側の銘板ステッカーを目視する方法があるが、これでは、ほとんど解読できない状況であった。このため、定格出力が分かるように資料を接続箱内に残すとともに、384 枚のモジュールの位置が分かるよう、各モジュールにアドレスを示す記号と製造番号を記載したステッカーを貼った。ステッカー自体の耐久性も数年と思われるため、今後さらに改善する必要がある。

また、複数のモジュールでバックシートの膨れや、インターコネクタ部に発熱によると思われる焦げが確認された。

2-3 太陽電池の電流電圧特性測定

太陽電池の性能を検証するため、電流電圧特性測定（以下、I-V 特性測定）を行った。測定は、アレイ D（5 つのストリングから構成される）のケーブルが集約される接続箱において、ストリング単位で実施した。なお、当センターの接続箱では、図 4 に示すように、各ストリングのケーブルはブレーカ等を用いず、直接端子台に接続された後、全てのストリングが集約され、主幹ブレーカに接続されている。

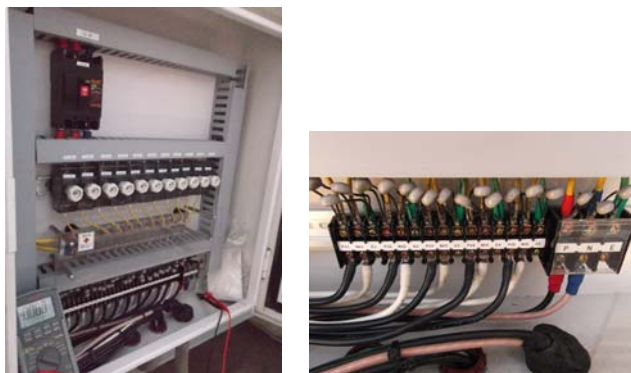


図4 接続箱の内部状況（左：全体，右：端子台）

I-V 特性測定を行うためには、ストリング単位で回路を遮断する必要があるため、本設備では端子台からケーブルを切り離さなければならない。ケーブルを離線している間も、日射があれば太陽電池には

電圧が生じるため、作業者の感電やケーブル間の短絡がないように注意して測定を行った。

ストリングの I-V 特性測定の結果を図 5 に示す。図から I-V 特性測定は右肩下りのカーブ（以下、I-V カーブ）を描く。5 つのストリングを測定した結果では、全ての I-V カーブに変形が見られた。また、この I-V カーブから、モジュールの性能評価の指標の一つである曲線因子（*FF*: Fill Factor）を算出した。*FF* 値は（1）式より算出されるもので、定格値を用いるとおよそ 0.66 であるが、測定時のストリングでは、最大で 0.5、最低で 0.4 を示した。

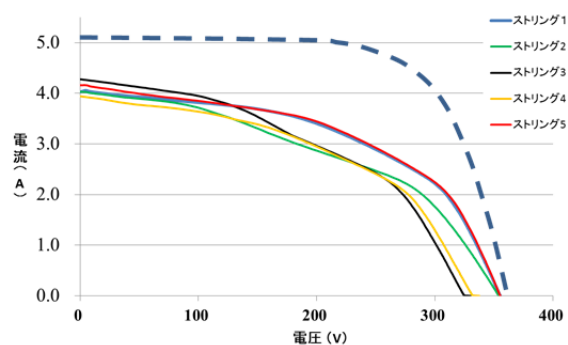


図5 ストリングのI-Vカーブ(破線は定格のもの)

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

P_m : 最大出力[W], I_{sc} : 短絡電流[A], V_{oc} : 開放電圧[V]

次に、5 つのストリングの全モジュール 60 枚に対し、モジュールごとの I-V 特性測定を実施した。測定は現場で行うため、モジュール間のケーブルコネクタを外す必要がある。コネクタは図 6 に示すように、ブーツの嵌め合いにより防水性を保つ仕様であるが、補強のために接続部が自己融着テープで巻かれており、外し作業には多大な労力を要した。



図6 ケーブルコネクタの状況

また、モジュール間のケーブルは、支持金具にて架台に沿うように整線されているが、図 7 に示すように、ほとんどの金具が腐食し、少しの衝撃を与えるだけで外れ落ちてしまう状態であった。このため、今回取り外した金具は、全て新品に交換した。



図 7 ケーブル支持金具の発錆状況

図 8 にモジュール 60 枚の出力分布を示す。横軸は初期値の出力に対する測定時の出力の割合（基準状態換算値）を、縦軸はそのモジュール枚数を表す。図から最大出力 70% を下回るモジュールが約 3 割を占めることがわかった。

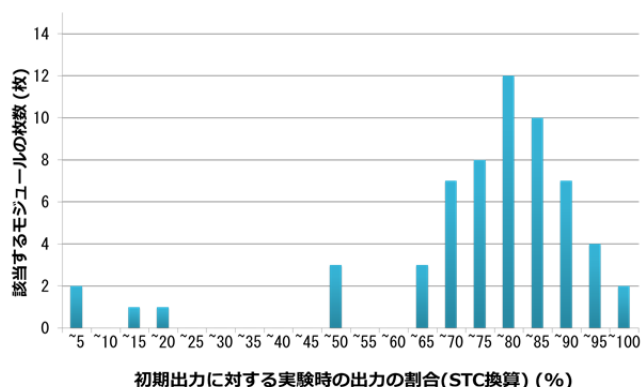


図 8 モジュール 60 枚の出力分布

2-4 エレクトロルミネッセンスの測定作業

前記 60 枚のモジュールのエレクトロルミネッセンス測定（以下、EL 測定）を実施した。EL 測定法は、太陽電池に電流を通電させたときに放射される近赤外光の発光状況を専用のカメラで撮影する手法である。太陽電池セル（以下、セル）間のはんだ不良や微少なクラック等が発生している場合、その付近は電流が流れにくくなり、ほとん

ど発光しなくなる。この状況を観察することで、不良の手がかりとなるとされている³⁾。

自然光のある環境では、この手法で発するモジュールからの近赤外光は微弱であり、撮影できない。このため、モジュールを架台から取り外し、暗所にて撮影する必要がある。



図 9 モジュール取り外し状況



図 10 モジュール運搬状況

図 9 にモジュールの取り外し状況を、図 10 にモジュールの運搬状況を示す。モジュール取り外し作業においては、感電を防止するためのケーブル端末処理やボルトの発錆除去作業などを行う必要があり、作業者の負担は大きい。ボルト外し作業においては、モジュールを見上げる姿勢で作業することとなり、ボルトから剥がれた錆が目に入りやすいため、注意が必要である。

取り外したモジュールは、ガラス面を水拭きし、砂塵を除去した後、暗室内に設置して EL 測定を

行った（図 11）．EL 測定の結果，60 枚全てのモジュールにおいて，図 12 のような暗化した部分が確認された．このことから，セル間を接続するインターコネクタのはんだ接続の劣化が多く発生していると考えられた．



図 11 EL 測定設備
（（株）アイテス，PVX-300 システム）

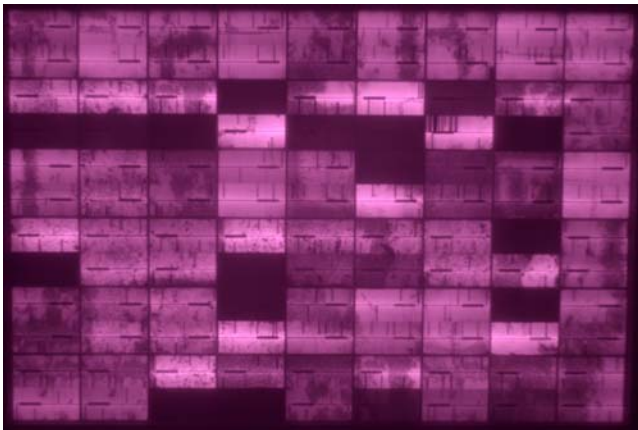


図 12 EL 測定を行ったモジュールの一例

3 考察

長期的に運用した太陽光発電所の健全性を調査する場合，大半が太陽電池の出力についてのみ議論されるが，架台や支持金具などを注視すると，構造物としての経年劣化を見落していることが分かる．この点にも目を向けて管理していかなければ，20 年以上にわたり運用できるような太陽光発電所を実現することはできない．また，EL 測定で確認されたモ

ジュールの暗化部分の状況から，モジュールの出力低下の要因の 1 つとして，セル間のはんだ接続部の劣化が考えられた．しかしながら，モジュールを施設の屋上から屋内まで運搬する際に，何らかの形でモジュールに応力が加わった可能性もあるため，不良の要因については簡単に特定できないケースもあると思われる．

4 まとめ

本報では，運用中の太陽電池モジュールの特性評価等の調査に付随する各種作業に留意する点などを示した．太陽光発電設備を長期にわたって運用する上で，出力低下をはじめ，物理的な破損や自然災害による被災など，トラブルが発生する可能性は十分にある．また，長期にわたって運用してきた太陽電池を，どのタイミングで処分するのかという方針も具体的に決めていく時期が来ることを改めて感じさせられた．本報に示した事例が，太陽光発電所管理の一助となれば幸いである．

5 参考文献

- 1) 鳥原亮，平栄蔵，長友良行，山下一男，川越新吾，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－：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，**58**，17-20(2013)
- 2) 鳥原亮，深町友，林則行，長期運用中の太陽電池モジュールの状態解析：第 33 回電気設備学会全国大会講演論文集，87-88(2015)
- 3) 冬木隆：「エレクトロルミネッセンスを用いた結晶系シリコン太陽電池の欠陥検査法」，検査技術，**19**-4，日本工業出版，17-20(2014)

6 謝辞

実験に協力していただいた一般社団法人九州電気管理技術者協会宮崎県支部の方々並びにみやざき新産業創出研究会 次世代エネルギー活用技術分科会の皆様に謝意を記す．

溶接技術競技会審査でのデジタル式X線撮影の活用

隅田 雅昭*¹

The Use of Digital X-ray Imaging in the Examination of Welding Skill Competition

Masaaki SUMIDA

溶接技術競技会は、溶接技術力の維持、向上にとって重要な競技会である。その宮崎県大会において、当センターでは、競技会作品の外観検査、X線検査、曲げ試験の3項目について審査を実施している。X線検査では、数年前からデジタル式の撮影装置を活用しており、それまでのフィルム式での撮影と比較すると作業効率が大きく短縮された。本報では、デジタル式の撮影装置を導入したメリットについて報告する。

キーワード：デジタル式X線撮影，溶接

1 はじめに

溶接は、ビルや橋・高速道路などの建造物、産業機械などの各種製造設備、また、自動車や家電製品をはじめ、さまざまなところで使われている。このように、溶接は私たちの生活の基盤を支える重要な「ものづくり」技術の一つである。特に当県は全国の中でも優秀な溶接技術者が多く、その理由の一つとして、社団法人日本溶接協会が昭和27年から毎年開催している溶接競技全国大会の存在がある。また、この大会に向けて地区大会、県大会、そして九州大会も開催され、当センターもこれに長年支援してきている。

溶接技術競技会は、アーク溶接部門と半自動溶接部門があり、いずれも厚さが異なる2種類の鉄板(厚さ4.5mmの薄板と9mmの中板)を溶接する。当県では、全国でも類を見ない「地区大会」方式を採用しており、地区大会の成績上位者は、アーク、半自動の両部門に各々20名ずつ計40名が県大会の代表者として選ばれ、その中から10名が九州大会の代表に選ばれる。さらに県大会と九州大会の成績をあわせて、最も優秀な各部門1名ずつが全国大会の代表に選ばれる。

当県は、アーク部門において最近の約15年間に3名の全国優勝者を輩出し、平成27年度も優勝者と僅か1点差で準優勝というすばらしい成績を上げた。

*1 機械電子部

国内大手の著名な企業が威信をかけて選手を送り込んでくるこの全国大会において、このような成績を上げられたのは、本県独自の「地区大会方式」の採用に加え、企業の壁を越えた技術者同士の勉強会などが功を奏しているからであろう。当センターでは、地区大会および県大会の審査を当初から支援しており、溶接作品の外観検査、X線検査、曲げ試験の3項目について審査を実施している。

本報では、X線検査について進めてきたデジタル化のメリットについて報告する。

2 実験方法

2-1 実験装置

X線検査の撮影には、(株)リガク製ラジオフレックス RF-250EGM2を使用した。装置仕様を表1に示す。

表1 撮影装置仕様

管電圧	110～250 kV
管電流	5 mA
X線管	セラミックX線管
焦点寸法	2.0 mm × 2.0 mm

画像読み取りと記録には、富士フイルムビジネスサプライ(株)製システム AC-7HRを使用した。表2にその構成を示す。

表2 AC-7HR仕様

構成	読取装置	CR-IR359S
	制御装置	CR-IR348CL
適用 IP サイズ		35.4×43.0 cm～18×24 cm

画像表示・ファイル管理装置として、富士フイルムビジネスサプライ(株)製のシステム VF-C1 を使用した。これは、パソコン、画像処理・管理ソフト、およびモノクロ液晶ディスプレイの3つで構成されている。表3にその主な機能を示す。

表3 VF-C1の主な機能

画像格納	画像読取装置により処理された画像は、ハードディスクへ自動的に格納
画像処理	濃度・コントラスト、輪郭強調
拡大処理	拡大表示 max 4 倍
計測処理	画像の線分長、交角、面積、濃度プロファイル、画素データ値表示、統計処理、厚さ算出

2-2 撮影条件

2種類の鉄板(板厚 4.5 mm の薄板と板厚 9.0 mm の中板)の撮影を行った。それぞれの撮影条件を表4と表5に示す。

表4 薄板(板厚 4.5 mm)撮影条件

管電圧	110 kV
管電流	5 mA
撮影時間	50 s

表5 中板(板厚 9.0 mm)

管電圧	140 kV
管電流	5 mA
撮影時間	100 s

2-3 撮影方法

審査の対象となる試験材の X 線画像を、蓄積記録するイメージングプレートの上に設置して撮影を行った。

3 結果

従来は、遮光カセットに入れた X 線フィルムへの撮影を行っていた。そのフィルムセット作業や現像作業は、露光しないように全て暗室で行う必要があった。しかし、デジタル撮影を行うイメージングプレートでは、遮光カセットからの取り出しと挿入を、後述する読取装置内で行うので、暗室での作業は必要としない。このため、作業性が各段に向上した。X 線撮影後は、イメージングプレートを読取装置にセットして、読み取ったデジタル画像をパソコンに保存した。

X 線画像では、X 線透過量の多い部分は黒く、透過量の少ない部分は白く写る。試験材の溶接部分は溶接ビードが盛り上がり溶接母材より厚くなるため、X 線の減衰が大きく透過量が少なくなり白く写る。これに対して、欠陥部分(空洞やスラグの巻き込み部分)は溶接ビードや母材に比べて減衰量が少ないため、画像では黒く写る。図1と図2に実際の X 線撮影画像と欠陥部分の拡大画像の例を示す。図2の矢印に示す黒い斑点状の箇所が内部欠陥である。

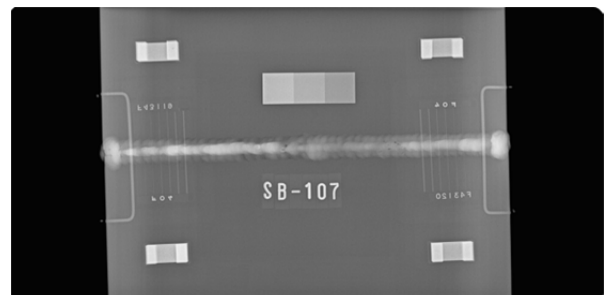


図1 X線検査画像

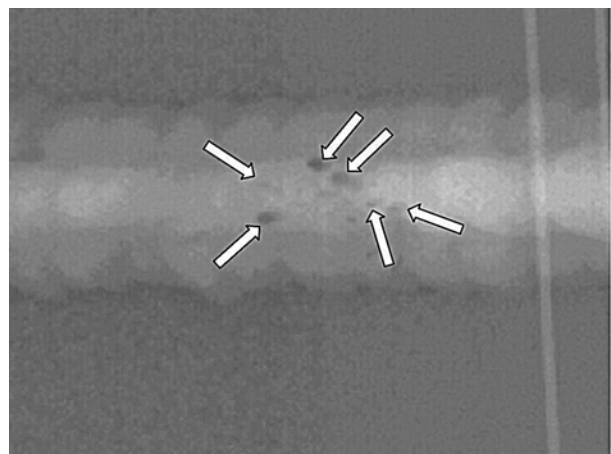


図2 内部欠陥

従来のフィルムを感光させる方式に対して、イメージングプレートを用いてデジタル化することで、以下のようなメリットがあった。

- 1) フィルムの準備や現像などを必要としないので、撮影等に要する時間を大幅に短くすることができた。実際、X線フィルムへの撮影を行っていた時には、80枚の試験材の撮影に3日を要していたが、デジタル化したことで、撮影は半日で終了した。
- 2) 撮影画像は、拡大や濃淡の変更ができることから、欠陥などを鮮明に見ることができた。このため、X線画像の観察に不慣れな人でもわかりやすかった。
- 3) 保存された画像データは、パソコン内に保存され、容易に取り出し閲覧することが可能であり、画像

とともに、撮影日時や撮影条件、画像処理記録、各種測定の結果の記録も可能であり、審査記録の見直しや整理がしやすくなった。

4 まとめ

X線検査は、外観検査や曲げ試験で確認できない内部欠陥を見出すことのできる方法である。イメージングプレート等の導入によるデジタル化で、以前に比べ、素早い検査と検査結果の確かな評価、結果の保存が行いやすくなった。

当センターでは、撮影設備、撮影および判別技術を企業に提供しているところであるが、今後もこれをさらに普及することで、県内の溶接技術のより一層の向上に貢献していきたい。

ウォータージェット加工による樹脂・金属複合材料の切削

荒武 崇幸^{*1}

Waterjet Machining of Polymer-Metal Composite Materials

Takayuki ARATAKE

当センターにはウォータージェット加工機が設置されており，特殊な切断加工についての相談が寄せられる．本報では，単一素材よりも切削が困難と予想される樹脂・銅系の複合材料の切断加工法を検討した．その結果，加工開始位置や銅材が封入されている部分ではジェットの逃げが発生し，銅材の切削面に大きな縦スジが生じた．これらの課題については加工速度を抑えることで改善が認められた．一方，樹脂部の切削面では，切り込み始めと終わりの部分の溝幅がやや広くなり，銅材近傍の切削面に食い込みが生じた．これらについては今後，改善していく必要がある．

キーワード：ウォータージェット，切断，複合材料

1 はじめに

ウォータージェット（WJ）加工は，直径約1mmの細い穴を持つノズルから噴出させた高圧の水を利用して，あるいはその水に砥粒を混ぜて，各種の材料や製品などを切断する技術である．比較的軟らかい材料（スポンジ，発泡スチロール，ゴムなど）の場合は高圧水のみでも加工できるが，硬い材料（樹脂，木材，金属，岩石など）の場合は，砥粒を混ぜた高圧水で加工を行う．したがって，WJ加工は軟らかい材料から硬い材料まで，また，それらの複合材料も加工可能である．さらに，熱の発生が少なく，水の冷却効果により，加工の際の熱歪みが非常に小さいという特徴を持つ．

このような特長を活用する事例の1つとして，県内企業から工業技術センターに対して，樹脂・金属系の複合材料の切削に関する相談が寄せられた．この相談は，樹脂・金属系の複合材料が成形品として良品であるか否かを判定するために，WJにより切断加工して被削材の断面形状を観察することを目的とするものである．成形品としての良否判定では，金属部が設計通りの位置にあるか，樹脂部が均一に成形されているか，内部に空洞が生じていないかなどを断面観察により評価する必要がある．本報では，この相談に応じるため，WJにより樹脂・金属系の

複合材料の切削加工を検討した事例について紹介する．

2 実験方法

2-1 実験装置

図1に被削材が切削される状況の概念図を示す．また，今回使用したWJ加工機の仕様を表1に，加工条件を表2に示す．

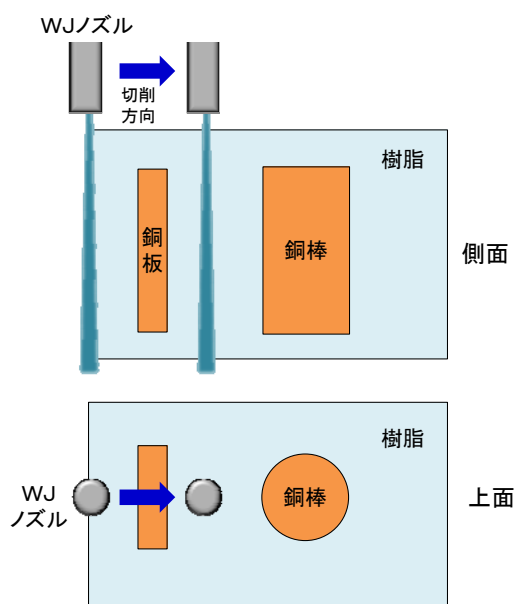


図1 被削材の概念図と切削の状況

2-2 被削材

被削材は樹脂（アクリル）の中に銅板，銅棒の埋

*1 機械電子部

め込まれた数種類の直方体ブロックで、厚さ 80 mm、重さ約 75 kg であった。

2-3 被削材の固定方法

加工終了時に被削材が固定されていないと、これが傾いて加工水槽に落下し、再度 WJ に当たって傷付く恐れがある。そこで、図 2 に示すように加工水槽の上面付近に四角柱状の支持バーを 2 本固定した。また、被削材をバーの上に固定して、切断が完了した後も被削材が落下しないよう工夫した。

表 1 装置仕様

メーカー	(株)フロージャパン
型 式	Match4 1313b Dynamic Waterjet
最大ストローク	X 方向 1300 mm×Y 方向 1300 mm
最大送り速度	低速 1000 mm/min 高速 4500 mm/min
最大水圧	414 MPa

表 2 加工条件

加工方式	アブレシブジェット(ジェットに砥粒を混合させて加工する方式)
砥粒	#80 ガーネット
砥粒混合量	280 g/min
加工水圧	330 MPa
加工速度	被削材全体を構成材料の最も硬い材料とし、さらに 20～30%厚い物として加工速度を設定：5 mm/min
切り込み速度	設定速度の約 50%の速度：2.5 mm/min

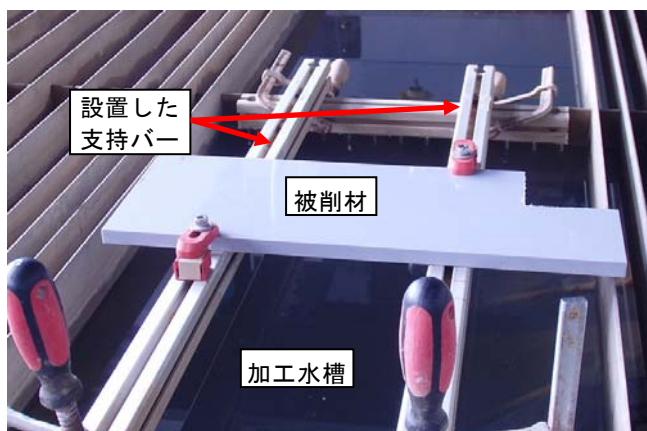


図 2 被削材支持バーおよび被削材

WJ が被削材の端部に切り込み始めると、後ろ(加工方向と反対方向)へ逃げるような状態になった。また、厚い銅材が封入されている部分の加工が始まると、WJ が後ろへ逃げて吹き出した。一方、銅材の加工が終わる部分では、前方の軟らかい樹脂部分へ逃げるような現象が見られた。そこで、装置の設定速度に対して 20～30%程度、加工速度を落として加工を行ったところ、WJ の逃げの現象は軽減された。

3-2 加工面の状態

WJ が被削材に切り込み始めた部分については、上面付近では平均的な切断部分より溝幅がやや広くなり、下面付近ではさらに大きく削り取られて溝幅が広がった(図 3(a))。

また、加工が進み、WJ が被削材に切り込んだ位置では、被削材の厚みや内部に封入された銅材の影響により、一様な加工が困難であった。特に、銅材近傍の樹脂部では、切削面に食い込み(図 3(b))が生じた。これについては、切削条件をさらに詳しく検討して改善していきたいと考えている。

一方、銅材の切削面では、加工残りが生じて突起物(図 3(c))認められ、全体として大きな縦スジ(図 3(d))が残っていた。図 4 に銅材に発生したスジの外観写真を示す。このような切削面の課題を改善するため、装置の設定速度に対して加工速度を約 50%程度低減して加工を行ったところ、縦スジが小さくなり梨地のような加工面が得られた。

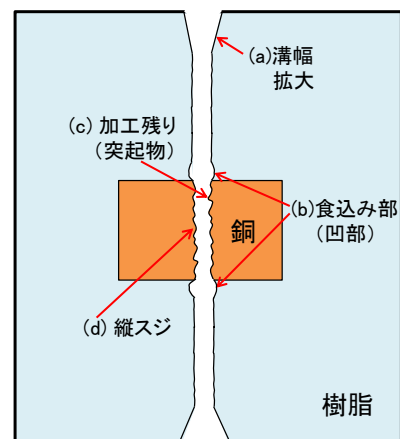


図 3 被削材の切削状況を示す概念図

3 結果および考察

3-1 ウォータージェットの逃げ



図 4 銅材部を加工したときに発生したスジ

4 まとめ

工業技術センターに寄せられた樹脂・金属系の複合材料を切削し、その断面形状を観察したいとの相談に対応するため、WJ を用いて複合材料の切削方法を検討した。その結果、複合材料の断面形状を観察できる目的は達成したが、以下のことがわかった。

1) 加工開始位置, WJ が抜け出す部分および銅材が

封入されている部分では、ジェットの逃げが発生したが、加工速度を 20～30%程度抑えることで、改善された。

2) 銅材の切削面については、加工残りが生じて突起物が認められ、全体として大きな縦スジが発生した。これを改善するため、加工速度を約 50%程度低減したところ、縦スジが小さくなり梨地のような加工面になった。

3) 樹脂部の切削面では、切り込みの始めと終わりの部分の溝幅がやや広くなった。また、銅材近傍の切削面に食い込みが生じた。これらについては今後、改善していく必要がある。

当センターに寄せられる WJ 加工の相談では、加工物の材質も形状もさまざまである。その都度材料の固定法や加工条件を検討し、できる限り相談者のニーズに応えられるよう工夫していきたい。

無巻きひげ形質のスイートピー切り花品種の特性とその省力効果の作業時間および運動解析による評価
中村薫・布施泰史・八反田憲生・福元孝一・郡司定雄・明石良

園芸学研究, **14** (3), 211-220 (2015)

省力化を目指して育成した無巻きひげ形質を持つ切り花品種‘ムジカローズ’と‘ムジカパープル’を用いて、その特性を明らかにした。さらにそれらを用いて誘引作業に要する時間や作業特性を調査し、無巻きひげ形質の省力効果について検討した。無巻きひげ形質は巻きひげ形質に対して劣性であるため、いずれの品種とも無巻きひげ形質の品種に巻きひげ形質の品種を交配して育成した.F2世代で無巻きひげ形質の個体を選抜することで、F3世代に無巻きひげ形質を固定できることが確認できた。‘ムジカローズ’は花色が鮮紫ピンク(JHS チャート 9204)で花径は大きい春咲き性の品種である。‘ムジカパープル’は花色が鮮赤味紫(JHS チャート 8906)で花径が中の冬咲き性の品種であるが、春咲き性品種と同じく促成栽培では4週間の種子冷蔵期間で管理することができる。これら無巻きひげの2品種の摘除作業時間は巻きひげ形質の品種の半分以下であった。摘除作業の運動解析によって、無巻きひげ形質の品種は巻きひげ形質の品種に対し肘および手首の作業範囲が狭く、また、肘の相対移動距離が短く、作業への負担が小さいことが示された。

抄録／口頭発表

長期運用中の太陽電池モジュールの状態解析

宮崎県工業技術センター 鳥原亮

宮崎大学 深町友・林則行

2015年(第33回)電気設備学会全国大会

太陽光発電システムは長期の運用において様々な環境ストレスを受け、想定しない発電量の低下や火災などの事故を引き起こす可能性がある。そのため、システムの状態監視が必要となる。本報告では、運用開始から15年経過した多結晶シリコン太陽電池モジュールの出力劣化状況等を把握するため、システム中の1つの太陽電池ストリングについて、電流電圧特性測定、EL測定、および配線路探索器による通電状態の解析を行った。結果として、ストリングを構成する12枚のモジュールのうち、最も出力が高いモジュールで定格出力の86%、最も低下したモジュールで定格出力の14%であることが確認された。また、EL画像によるモジュールの暗化部と

配線探索器による通電不良箇所が酷似していることが確認された。

抄録／ポスター

サツマイモ焼酎粕で培養した麹菌によるセラミド生産

霧島酒造(株) 小境敏揮・河野邦晃・岩井謙一・高瀬良和

宮崎県工業技術センター 松本公彦・藤田依里・久木崎雅人

2015年度(第67回)日本生物工学会

焼酎粕に栄養成分が豊富に含まれること、麹菌にはスフィンゴ脂質(セラミド)が含まれることに着目し、焼酎粕の新たな有効利用方法の開発を行った。そこで、焼酎粕を培地として麹菌を培養し、麹菌体から高付加価値素材であるセラミドを回収することにより、焼酎粕からセラミドを生産するプロセスについて培地及び培養条件を検討した。まず、焼酎粕原液、固液分離液及びそのろ液を培地として、麹菌を液体培養した後、麹菌体から脂質を抽出し、TLC-FID法によりセラミド生産量を確認した結果、焼酎粕原液、固液分離液及びそのろ液いずれもセラミドを生産できることが分かった。また、焼酎粕原液と固液分離液には、原料由来と考えられるセラミドが含まれていた。

Study on Physiological Function of Lipid Nanoemulsions

宮崎大学 木下和昭・西山和夫・山崎正夫

宮崎県工業技術センター 山本建次・濱山真吾・清水正高

12th Asian Congress of Nutrition (ACN) 2015

本研究チームは、これまでに、脂肪酸の1種である共役リノール酸が肝ガン細胞致死活性を有することを明らかにしてきた。しかしながら、*in vivo*におけるその効果は限定的であり、ガン組織への送達性の低さが要因となっていると推定した。本研究では、共役リノール酸のガン組織ターゲティングを目標に、ナノエマルジョン素材の調製とその抗ガン活性の評価を試みた。調製したナノエマルジョンのサイズは直径90 nm程度であり、*in vitro*でガン細胞致死活性を有していた。また、同エマルジョンを移植性肝ガンモデルマウスに400 mg/kg体重の割合で投与したところ、ガンの増殖を抑制することが示された。効率的な送達法に改善することにより、さらに効率的に抗ガン活性を有する素材開発が必要である。

共役リノール酸 (CLA) ナノエマルジョンの抗炎症作用に関する研究

宮崎大学 藤岡諒也・金崎寿敏・木下和昭・西山和夫・山崎正夫

宮崎県工業技術センター 山本建次・濱山真吾・清水正高

2015 年度 (第 19 回) 生物機能研究会

本研究チームは、これまでに共役リノール酸のナノエマルジョン化により、同脂肪酸をガン組織にターゲッティングする試みを行ってきた。これはガン組織における血管透過性の亢進を利用したものであり、血管透過性の高まった炎症組織においても本素材の有効性が期待される。本研究では、マクロファージの炎症応答に対する作用と炎症性腸疾患の病態に対する影響を検討した。その結果、直径 100 および 200 nm 程度に調製された本エマルジョンは、マクロファージに対する細胞毒性が低く、炎症応答を抑制することが示された。また、この効果は 100 nm の方がより顕著に認められることが明らかとなった。100 nm エマルジョンを炎症性腸疾患モデルマウスに投与したところ、緩やかな症状改善作用が認められたものの、有意な効果を与えるには至らなかった。

味覚センサーによる柚子こしょうの分類および 保存による風味変化

高橋 克嘉^{*1}・篠倉 恭江^{*1}・山田 和史^{*1}

Classification of the Yuzukosyou using the Taste Sensor and Examination of the Flavor Change by Preservation

Katsuyoshi TAKAHASHI, Yasue SHINOKURA and Kazufumi YAMADA

食品のおいしさを評価する上で、人の感覚（視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚）を数値化できる感覚センサーの利用は、その重要性を増してきている。今回、味覚センサーを用いて宮崎県の特産品でもある柚子こしょうを測定し比較を行った。96製品の柚子こしょうを分析したところ、酸味や旨味などに一定の傾向が見られ、今後の開発、支援に関する基礎的なデータを得ることができた。成分分析の結果、水分活性が0.8を下回るためには塩分濃度を21%以上にする必要があると考えられた。保存試験を実施した結果、柚子こしょうの色と香りの保持に、脱酸素剤が有効であることが確認された。ただ、柑橘様の香気の保持のためには、低温保存が必要であると考えられた。

キーワード：柚子こしょう、味覚センサー、保存試験

1 はじめに

食品のおいしさの評価は、人による「官能評価」が中心である。それを補完する一つの方法として、味覚センサーや嗅覚センサーといった人の感覚器官に類する人工的なセンサーを用いた評価があり、これらを活用することで、製品の差別化や、新製品の開発が有利になると考えられる。

当センターでは、前報¹⁾においてドレッシング類評価への味覚センサー活用の可能性について報告を行った。本報告では、その継続研究として「柚子こしょう」の検討を行った。柚子こしょうは、主に九州において使用されている柚子の皮、唐辛子、塩の3つの原料から製造されるシンプルな調味料の一種であり、本県においても多数生産されている。高い塩分や低いpHにより保存性は良いが、色や香りなどの保持に関して県内企業からの問い合わせも多い。そこで本研究では、味覚センサーによる分析と併せて、柚子こしょうの保存試験を実施し、保存温度や保存期間による風味変化について検討した。

2 実験方法

2-1 柚子こしょうの成分分析、菌数測定

市販の柚子こしょうおよび柚子こしょう類似物96製品（柚子86製品、かぼす6製品、へべス3製品、日向夏1製品）を購入し試験に供した。

水分は、乾燥助剤法により減圧70℃5時間加熱で行った。塩分は、モール法により測定した。酸度は、水酸化ナトリウムによる中和滴定から酢酸の量に換算し求めた。pHはpHメータ（堀場製作所、F-52）で測定した。水分活性はポータブル水分活性計（デカゴン社、Pawkit）で、サンプルを25℃の一定条件下のもと測定した。一般生菌数および芽胞数は、公定法²⁾に基づき測定した。

2-2 味覚センサーによる分類

味覚センサーを用いて柚子こしょうを測定した。柚子こしょう5gを適量の蒸留水とともに1分間ホモジナイズ後、100mlにメスアップし、ろ紙（No.5A）でろ過した液を更に5倍希釈して測定サンプルとした。味覚センサーの結果は、ASTREEの味のスクリーニングモードに基づき、以下の式により応答値を味の尺度として換算した。

*1 食品開発部

味の尺度 = ((応答値 - 平均値) / 標準偏差) × 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た。複数日にわたる測定結果の補正のため、基準となる柚子こしょうを数種類設定し、その測定結果の平均値で標準補正を行った。

2-3 保存試験

宮崎県内の柚子加工メーカーより、柚子こしょう及び原料である柚子皮塩蔵品、青唐辛子塩蔵品入手し、保存試験に使用した。それぞれを、20 g 入りの小瓶に充填し、半数のサンプルには脱酸素剤（三菱ガス化学㈱、エージレス）も封入した。保存試験の温度は、4℃、20℃、35℃とした。保存期間は、1週間(1W)、2週間(2W)、4週間(4W)、2ヶ月(2M)、3ヶ月(3M)とし、保存試験後のサンプルは、色調を画像解析装置（アルファ・モス㈱、ビジュアルアナライザーIRIS）を用いて、味は味覚センサー（アルファ・モス㈱、電子味覚システムαASTREE）を用いて、香りはガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）（㈱島津製作所、QP2010）を用いてSPME ファイバー（PDMS/DVB Stableflex/SS 65μm）を使用した吸着法で、測定を行った。分析条件を表 1 に示す。

表 1 GC-MS の分析条件

カラム	DB-WAX(0.25mm×30m,0.25μm)
カラム温度	70℃(5min) - 4℃/min - 230℃(5min)
注入口温度	250℃
気化室温度	230℃
キャリアガス	ヘリウム

3 結果および考察

3-1 柚子こしょうの成分分析

各製品の成分分析および菌数測定結果を付表 1 に示す。今回分析した柚子こしょう類は pH が 2.59～4.42、水分が 51.6～77.7%、塩分が 8.9～38.5%、水分活性が 0.73～0.91 の範囲であった。一般生菌数に関しては、一部の冷凍販売製品について菌数の多い製品があったが、85 製品が 300 以下であり、芽胞数についても 1 製品を除いて 0 であった。

各製品の塩分濃度と水分活性の関係を図 1 に示す。カビ類の増加が抑制される水分活性 0.8 を下回るの

は塩分濃度約 21 %以上、酵母の増加が抑制される水分活性 0.88 を下回るのは塩分濃度約 12 %以上であった。塩分濃度が高い製品では、その塩分により水分活性が低くなり保存性は良くなるが塩味の強い製品となる。一方、塩分濃度が低い常温保存製品では、柚子の風味の強い製品となるが、瓶詰後の殺菌による風味変化や、開栓後に冷蔵保存が必要となる点などが問題点となる。商品の販売形態によって、製品の塩分濃度や pH、殺菌温度・時間、脱酸素剤の使用、販売温度等を検討する必要があると考えられた。

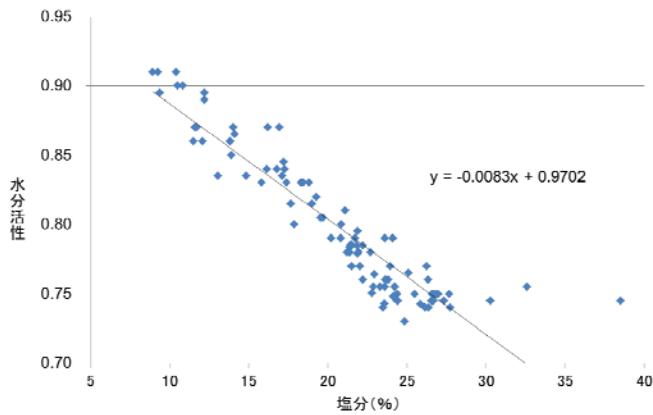


図 1 柚子こしょうの塩分と水分活性

3-2 味覚センサーによる分類

柚子こしょう 96 製品の味覚センサーを用いて測定した結果を付表 1 に示す。また、測定結果を主成分分析により解析を行い、横軸に第一主成分 (PC1) を、縦軸に第二主成分 (PC2) を表した結果を図 2 に示す。各主成分の各センサーの寄与を見ると、PC1 は比較的塩味と旨味が強く、PC2 は酸味が強く表れた。図の右方に向かって塩味・旨味が強くなり、上方に向かって酸味が強くなる傾向となった。この主

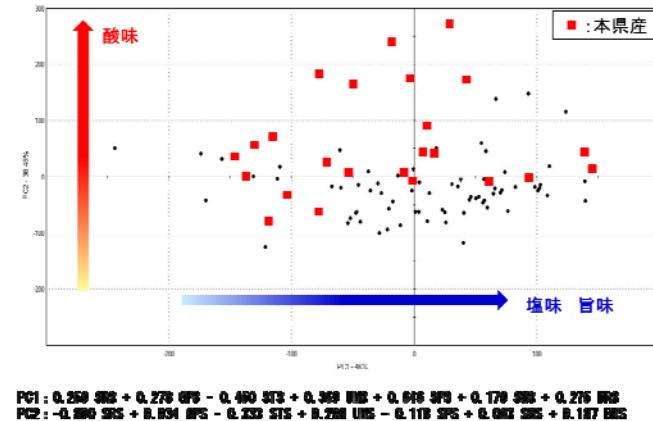


図 2 味覚センサーによる主成分分析結果

成分分析における本県産製品の位置を見ると、酸味が強めの製品が比較的多い傾向が見られた。また、他の地域の柚子こしょうは、逆に酸味が弱く塩味が強い地域も味見られるなど、別の傾向が見られた。

地域的な味の好みの差や、製品のイメージの違い、歴史的背景などもあると考えられる。今回の結果は、今後、県内企業が新たな柚子こしょう製品の開発や、既存製品の改善を行う際の比較データとして活用出来ると考えられる。

3-3 保存試験

保存試験に用いたサンプルの成分分析結果を表2に示す。柚子こしょうの塩分は12%程度であるが、瓶詰後殺菌により一般生菌数はすべて300以下であった。

表2 保存試験に用いた柚子こしょうの成分分析結果

	水分(%)	塩分(%)	pH	水分活性	一般生菌数
柚子こしょう	69.9	11.7	2.85	0.87	300以下
柚子皮塩蔵	72.3	13.0	2.80	0.86	300以下
唐辛子塩蔵	74.9	15.8	4.56	0.85	300以下

保存試験による色調の変化は、画像解析装置で撮影された画像をドットごとに4096色に分解し、各色の比率を比較した。柚子こしょうは23色、柚子皮塩蔵品が30色、唐辛子塩蔵品が13色に分解されたが、類似する色を階層的クラスター解析によりそれぞれ3色に集約し比較を行った。柚子こしょうの比較結果を図3に示す。脱酸素剤が入っていないサンプルでは、保存温度が高くなるに従い802番の暗い赤茶色系の色が増加する傾向が見られ、4℃保存では増加が殆ど見られなかったが、20℃保存では4週間目から、35℃保存では1週間目から増加が見られた。一方、脱酸素剤を入れたサンプルではすべての温度帯で殆ど増加が見られなかった。

柚子皮塩蔵品の色調の変化は、集約された色が802番の色から少し明るい1331番の暗い赤茶色系の色に変わった以外は、ほぼ柚子こしょうの結果と同じ傾向を示し、脱酸素材が入っていないサンプルでは保存温度の上昇により早く変色が起こり、脱酸素剤を入れたサンプルでは殆ど変色が見られなかった(図4)。

唐辛子塩蔵品に関しては、大きな色調の変化は見られなかった。このことから、柚子こしょうの変色は柚子皮の変色が主な原因であり、脱酸素剤により変色を抑止できることが分かった。

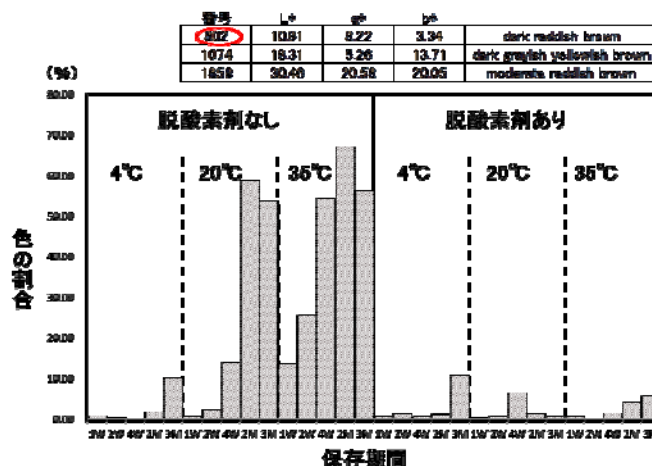


図3 柚子こしょうの色調の変化

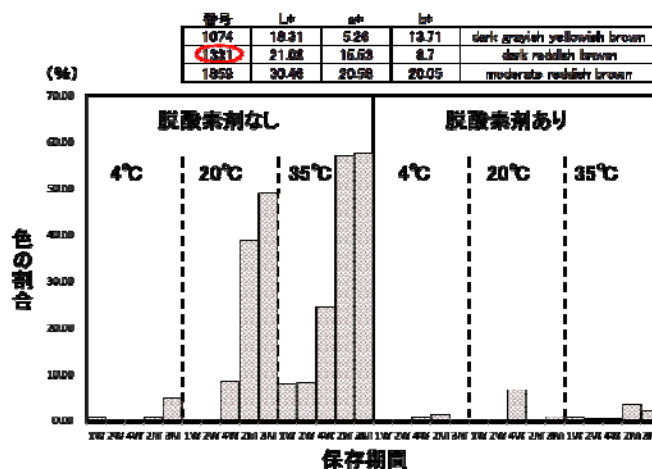


図4 柚子皮塩蔵品の色調の変化

味覚センサーの分析では、各センサーの値のうち、酸味であるSRSセンサーの結果に特に差がみられた。柚子こしょうの味覚センサーによる分析結果のうち、SRSセンサーの味の尺度を比較した結果を図5に示す。全体的に若干酸味が増加する傾向が見られるが、特に脱酸素剤が入っていない、35℃保存の分が最も酸味が増加した。柚子皮塩蔵品に関しては、ほぼ同じ傾向が見られた。唐辛子塩蔵品に関しては、大きな色調の変化は見られなかった。

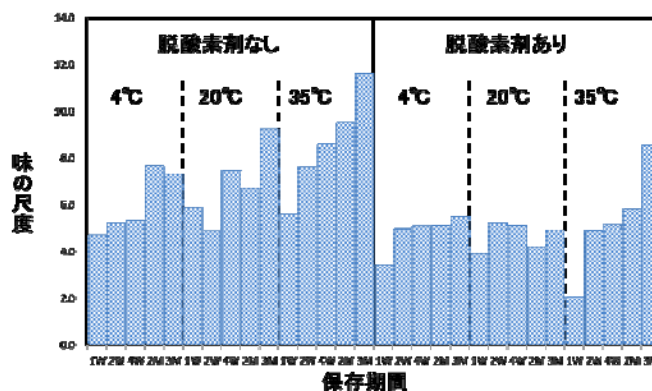


図5 柚子こしょうの味覚センサー応答値の比較 (SRS センサー)

酸味の増加に関して、微生物による変敗の可能性を考え、一般生菌数を測定したところ、保存試験前と変わらず、300以下であった。以上の結果から、柚子こしょうの酸味の増加は、柚子皮の変質が主な原因であり、微生物による変敗ではなく、酸化等による化学的な変化であると考えられた。

香りの成分をGC-MSを用いて測定した結果、ピーク面積が大きい8種の成分(α -ピネン、 β -ピネン、ミルセン、リモネン、 β -フェランドレン、 γ -テルピネン、 β -シメン、リナロール)が確認された。保存によるその成分割合の変化を確認したところ、リナロールの割合に大きな変化が見られた。35℃保存分の、保存期間によるリナロール割合の変化を図6に示す。保存期間の経過とともに、リナロールの全体に占める割合は減少する傾向が見られた。脱酸素剤を入れた場合でも、この減少傾向に大きな差は見られなかった。また、各保存温度の3カ月保存時点でのリナロールの割合を図7に示す。35℃保存分では大きく減少したのに対し、4℃保存分ではほとんど減少がみられなかった。この結果から、柚子こしょうの香気の保持には、低温保存が有効であり、脱酸素剤はあまり効果がないと考えられた。

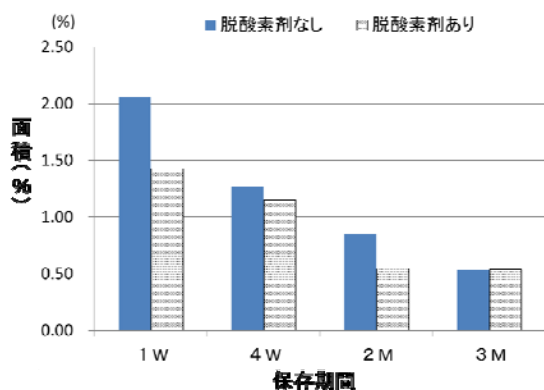


図6 香気成分全体に対するリナロールの割合
(35℃保存分)

リナロールはモノテルペンアルコールの一種であり、柑橘様・花様の香気を有する成分である。リナロールが減少することで、柑橘様・花様の香りが減少し、柚子こしょうのフレッシュ感が低下すると考えられた。

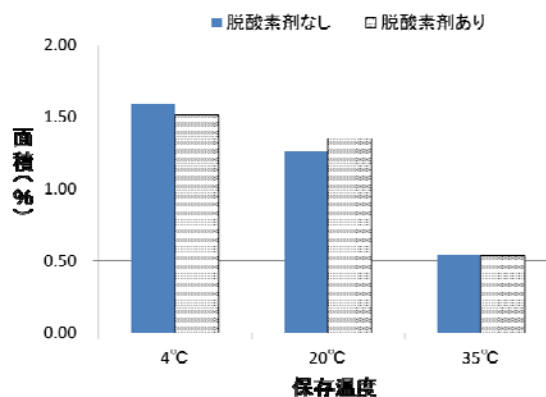


図7 香気成分全体に対するリナロールの割合
(3ヶ月保存時点)

4 まとめ

- 1) 柚子こしょう 96 製品の成分を測定したところ、水分活性が 0.8 を下回るためには塩分濃度を 21% 以上にすると必要であると考えられた。
- 2) 味覚センサーによる柚子こしょう分析の結果、地域によりある程度味の傾向に違いがあることが確認された。
- 3) 柚子こしょうの色と香りの保持に、脱酸素剤が有効であることが確認された。ただ、柑橘様の香気の保持のためには、低温保存が必要であると考えられた。

5 参考文献

- 1) 高橋克嘉, 篠倉恭江, 杉本未奈子, 柚木崎千鶴子, 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, **59**(2014), 33-38
- 2) 川井弘光: 衛生試験法・注解, 金原出版, 80-81

付表1 各柚子こしょうの成分および味覚センサーによる測定結果

	pH	水分	塩分	水分活性	一般生菌	芽胞数	SRS	GPS	STS	UMS	SPS	SWS	BRS
1	4.42	70.8	13.9	0.85	300以下	0	3.9	6.9	4.6	5.1	7.6	4.6	6.3
2	3.72	66.0	23.6	0.79	300以下	0	5.4	7.8	4.5	2.1	7.5	7.7	8.4
3	2.81	69.5	12.2	0.90	300以下	0	10.7	8.1	3.4	3.4	8.9	4.3	8.2
4	3.33	67.8	20.9	0.80	300以下	0	9.8	7.6	4.2	1.7	4.1	7.3	9.2
5	2.95	68.1	18.3	0.83	300以下	0	10.2	6.1	4.4	4.1	3.5	7.1	7.9
6	3.68	71.3	24.1	0.79	300以下	0	7.1	3.2	7.4	9.1	2.0	3.7	4.0
7	3.01	68.9	21.1	0.81	300以下	0	8.0	4.0	7.8	8.5	2.5	3.3	4.4
8	4.29	70.1	17.1	0.84	300以下	0	6.4	4.3	7.6	7.8	3.3	4.1	5.4
9	3.64	70.3	18.4	0.83	300以下	0	5.9	5.1	7.2	6.8	3.8	4.7	6.3
10	3.47	72.7	19.3	0.82	300以下	0	5.8	5.9	7.0	6.0	4.2	4.5	6.9
11	4.14	71.4	20.2	0.79	300以下	0	5.6	5.9	7.1	5.4	4.3	4.6	6.8
12	3.51	74.1	17.4	0.83	300以下	0	5.6	6.1	7.3	5.4	4.3	4.4	6.6
13	4.01	63.5	27.7	0.75	300以下	0	5.8	5.4	8.0	5.9	3.8	3.1	5.6
14	4.28	64.5	23.8	0.76	300以下	0	4.9	5.5	9.0	6.3	3.6	2.7	5.5
15	3.89	70.8	16.8	0.84	300以下	0	4.1	6.9	8.8	5.5	4.7	3.5	7.2
16	3.17	64.9	24.9	0.73	300以下	0	9.4	5.1	5.2	4.9	3.0	6.8	7.0
17	2.59	69.4	12.1	0.86	300以下	0	12.6	5.2	2.5	3.7	4.4	4.9	8.7
18	3.41	65.1	24.4	0.75	300以下	0	9.4	4.0	4.6	5.7	1.6	8.3	7.7
19	3.60	61.2	27.7	0.74	300以下	0	8.8	2.7	4.8	6.4	1.0	5.1	5.7
20	3.60	66.5	21.2	0.78	300以下	0	6.7	2.6	5.5	9.1	2.5	4.8	4.0
21	3.72	67.7	22.0	0.77	300以下	0	5.8	5.3	6.0	6.1	5.7	7.2	6.2
22	2.65	77.7	10.5	0.90	300以下	0	12.4	6.4	3.6	5.0	7.6	6.2	8.4
23	3.71	63.6	17.9	0.80	300以下	0	7.5	5.1	3.4	4.6	3.4	7.7	9.1
24	3.80	68.6	22.7	0.78	300以下	0	6.5	5.0	4.3	5.4	4.2	7.5	7.6
25	3.28	62.2	24.4	0.75	300以下	0	6.9	4.9	5.2	5.7	4.9	6.7	6.4
26	3.68	61.5	21.5	0.77	350	0	6.0	5.2	5.3	5.7	5.8	6.6	6.2
27	3.65	62.5	22.9	0.76	300以下	0	5.5	5.7	5.6	5.1	6.4	6.5	6.4
28	2.80	67.9	11.5	0.86	300以下	0	10.4	7.2	4.3	4.1	8.2	5.9	8.0
29	4.13	63.7	17.7	0.82	445	0	5.6	7.3	3.9	3.0	5.8	8.1	9.2
30	3.59	61.3	22.2	0.76	300以下	0	5.4	6.7	4.5	3.4	5.7	7.4	8.2
31	3.86	66.5	24.0	0.77	300以下	0	6.1	3.9	5.9	8.5	4.2	7.5	4.9
32	2.90	67.1	21.9	0.79	300以下	0	8.1	4.0	5.8	8.2	5.2	7.0	5.0
33	3.39	65.2	23.6	0.76	300以下	0	7.6	4.2	6.2	7.8	4.8	7.0	5.0
34	3.56	62.5	27.0	0.75	300以下	0	6.7	3.8	6.9	8.1	4.3	6.8	4.3
35	3.43	63.2	26.7	0.75	300以下	0	6.1	3.6	7.4	8.4	4.7	6.7	3.6
36	3.41	63.4	26.6	0.75	300以下	0	5.6	3.7	7.7	8.2	5.3	6.4	3.6
37	3.70	70.7	19.7	0.81	300以下	0	4.8	4.4	6.8	7.7	6.6	7.0	4.7
38	3.64	55.0	32.5	0.74	300以下	0	5.9	4.3	8.3	7.2	5.6	5.4	3.4
39	3.43	63.3	26.8	0.75	300以下	0	5.5	3.7	8.4	7.8	5.7	5.0	2.9
40	4.07	77.0	12.2	0.89	300以下	0	4.0	4.5	6.0	6.8	8.2	7.0	5.4
41	3.78	57.1	32.6	0.76	300以下	0	5.1	6.0	7.3	4.9	6.6	6.6	5.3
42	3.47	63.4	26.6	0.75	300以下	0	4.9	4.7	7.9	6.6	6.0	5.5	3.8
43	3.37	63.2	26.8	0.75	300以下	0	5.1	5.3	8.1	6.5	6.1	5.1	4.0
44	3.42	63.5	26.4	0.76	415	0	5.0	5.6	8.0	6.3	7.0	5.2	4.3
45	3.83	51.6	38.5	0.75	300以下	0	6.8	2.9	8.3	9.1	2.8	5.5	2.4
46	3.29	63.4	26.4	0.74	300以下	0	6.3	2.3	9.2	10.3	3.8	4.6	1.6
47	3.27	58.3	26.2	0.74	300以下	0	6.5	3.3	9.1	9.4	4.8	4.1	2.4
48	3.14	58.5	26.7	0.75	300以下	0	6.7	3.8	9.1	8.7	4.9	4.0	2.8
49	3.13	56.6	25.8	0.74	300以下	0	6.9	3.9	9.1	8.5	4.8	3.9	3.0
50	3.32	64.8	24.1	0.75	300以下	0	6.6	3.9	8.8	8.1	5.3	4.0	3.5
51	3.37	61.3	23.6	0.74	300以下	0	6.1	4.4	8.5	7.5	5.3	4.3	4.1
52	3.44	66.1	22.9	0.76	300以下	0	5.8	4.7	8.5	7.1	5.6	4.3	4.4
53	3.32	62.8	24.4	0.75	300以下	0	5.7	4.9	8.4	6.8	5.6	4.2	4.4
54	3.90	63.2	21.4	0.78	300以下	0	4.9	4.5	7.8	7.5	5.5	4.7	4.4
55	3.72	65.5	21.9	0.78	300以下	0	4.4	5.4	7.7	7.1	6.2	4.8	5.0
56	3.75	65.3	21.5	0.79	300以下	0	4.0	6.1	7.4	6.3	6.5	4.8	5.4
57	3.65	61.9	22.8	0.75	485	0	3.8	6.6	7.3	5.9	6.7	4.4	5.4
58	3.90	65.6	21.9	0.78	300以下	0	3.5	6.9	7.2	5.7	6.7	4.6	5.4
59	3.53	66.2	22.2	0.79	300以下	0	4.1	7.5	7.1	5.4	7.3	4.9	5.8
60	4.22	71.4	14.0	0.87	300以下	0	3.9	6.2	4.2	7.5	6.4	8.2	6.5
61	4.21	71.2	14.1	0.87	300以下	0	3.2	8.2	3.6	5.8	8.1	8.8	7.7
62	3.41	68.9	13.8	0.86	300以下	0	5.4	9.5	3.2	4.5	9.2	8.7	8.3
63	3.41	69.1	13.8	0.86	300以下	0	6.1	9.8	3.0	3.7	9.3	8.9	8.7
64	3.17	68.1	14.8	0.84	300以下	0	6.6	9.5	3.1	3.4	8.6	9.1	8.6
65	3.43	69.0	9.4	0.90	300以下	0	5.8	9.7	1.7	3.2	9.2	10.4	9.9
66	3.51	71.0	9.3	0.91	300以下	0	5.4	11.3	0.2	1.7	10.4	12.2	12.0
67	3.78	67.0	20.8	0.79	300以下	0	5.4	10.9	2.4	1.8	7.9	11.1	9.3
68	3.49	68.7	11.6	0.87	300以下	0	5.1	9.9	2.9	4.7	8.4	9.6	8.2
69	3.27	67.4	21.9	0.80	300以下	0	5.8	10.3	4.3	3.5	8.0	8.8	7.7
70	3.45	62.3	26.2	0.77	300以下	0	5.4	8.4	6.4	5.1	6.7	7.2	5.3
71	3.09	58.1	26.7	0.75	300以下	0	5.9	7.5	7.8	6.4	6.4	5.7	4.0
72	2.73	69.4	19.5	0.81	300以下	0	8.3	7.4	7.7	6.6	7.3	4.8	4.5
73	3.23	70.8	21.7	0.79	915	0	6.9	7.2	7.7	5.4	7.0	5.4	5.4
74	3.54	62.3	27.3	0.75	300以下	0	6.1	3.4	7.1	9.1	3.4	6.3	3.9
75	3.48	74.4	17.2	0.85	300以下	0	5.5	4.0	6.3	8.9	5.0	6.6	4.8
76	3.26	60.5	13.0	0.84	300以下	0	5.2	5.9	4.7	6.6	7.5	8.0	7.5
77	3.17	69.7	19.0	0.82	300以下	0	6.9	7.1	4.7	4.7	7.3	8.2	8.0
78	3.68	74.1	10.8	0.90	300以下	0	5.0	7.3	3.1	4.8	7.7	9.4	9.0
79	3.55	63.0	25.1	0.77	720	0	4.7	7.6	4.7	3.7	6.0	9.4	7.7
80	3.06	65.6	23.6	0.76	300以下	0	5.6	6.4	5.9	6.1	5.2	7.7	5.8
81	3.97	71.1	16.9	0.87	300以下	0	4.4	6.1	5.9	6.8	6.1	7.5	6.1
82	3.07	67.5	17.3	0.84	300以下	0	6.2	6.9	5.3	6.2	6.9	7.7	7.1
83	3.17	65.3	23.6	0.76	300以下	0	6.1	7.0	6.2	5.9	6.2	7.1	6.5
84	3.31	63.7	21.4	0.78	300以下	0	5.5	6.5	6.6	6.4	6.0	6.5	5.9
85	4.07	71.8	16.2	0.87	300以下	0	3.8	7.1	5.7	6.3	6.9	7.1	6.7
86	4.01	63.2	15.8	0.83	300以下	0	2.0	8.2	4.9	5.1	8.1	8.0	7.9
87	3.55	62.7	25.5	0.75	300以下	0	5.5	7.9	7.2	5.4	7.0	5.9	5.9
88	3.18	61.4	24.2	0.76	880	0	6.3	3.2	7.8	9.3	4.3	2.9	3.5
89	3.48	59.4	30.3	0.75	300以下	0	6.2	4.2	7.5	9.3	5.5	3.5	3.5
90	4.01	73.6	16.1	0.84	18500	0	5.7	4.2	8.4	7.7	5.8	3.4	3.7
91	3.85	62.6	23.5	0.74	548000	20	3.7	4.4	8.2	8.3	5.8	3.0	3.3
92	3.96	76.9	10.4	0.91	300以下	0	4.5	6.6	5.3	7.5	8.0	3.5	5.0
93	3.82	71.6	8.9	0.91	680	0	4.2	8.4	2.8	4.6	10.6	5.2	7.9
94	3.83	69.7	23.3	0.76	300以下	0	4.6	6.8	4.9	2.6	8.4	4.6	6.5
95	3.50	69.7	18.8	0.83	410	0	5.7	6.6	5.7	4.7	7.6	3.7	5.1
96	2.85	69.9	11.7	0.87	300以下	0	7.8	9.2	3.9	3.8	10.0	3.2	7.3

糖置換によるドライマンゴー製造法の検討*

野上 麻美子^{*1}・尾本 聖子^{*1}

The Study on the Method for Producing Dried Mango by Candied

Mamiko NOGAMI and Shoko OMOTO

食品の乾燥には様々な方法があるが、現場での取り組みやすさや昨今の県内企業等からのニーズを考慮し、マンゴーの糖果について検討した。カットしたマンゴーを糖液に浸漬させると、重量の減少が見られた。また、糖置換後のマンゴーを箱型熱風乾燥機を用いて、乾燥中の重量減少率を見たところ、高濃度の砂糖水に浸漬させたマンゴーで最も低くなった。機械乾燥前の水分活性値からも、糖置換の工程において浸透圧による脱水が進行したことが確認された。品質評価に関しては、糖置換を行うことでザクザクした食感が出てくるものの、硬さがソフトになり、歯切れが良くなることが確認できた。

キーワード：マンゴー、乾燥、糖果、糖置換

1 はじめに

マンゴーは当県を代表する農産物の一つに位置づけられており、青果のみならず、加工用素材としてのニーズも高い。そのような中で、箱型熱風乾燥機を使用したドライフルーツ製造に取り組む企業や生産者は少なくない。しかし、一方で、マンゴーをそのまま剥皮・カットして乾燥させても仕上がりが薄く、扁平になり、ボリュームに欠けるものになる¹⁾。市場に流通しているドライマンゴーの多くは輸入品で、その殆どが糖果である。糖果は砂糖漬菓子とも表現されるが、原料の形を残すように砂糖水（以下糖液）に漬け込み、高濃度の砂糖を原料に含ませていく製法で作られ、代表的なものに甘納豆やマロングラッセ等がある^{2) 3)}。

国産マンゴーの糖果という面や、形よく仕上げる方法という点からも、昨今マンゴーの糖果についての問合せがきている。併せて糖果は、特別な機器を必要とせず、現場でも取り組みやすい方法で製造することができる。そこで、現場への情報提供を目的に製造法の確認及びそれに係るデータの収集と試作品の性状確認を行った。

2 実験方法

2-1 マンゴー糖果の試験製造

原料は冷凍貯蔵された完熟マンゴー（アーウィン）を使用した。半解凍の状態で剥皮及びブスライスの処理を行った。実験区及び処理内容については、表1の通りとした。

表1 実験区及び各処理内容

実験区	処理内容
糖置換なし	熱風乾燥
30%糖液処理	30%糖液浸漬(一晚)→熱風乾燥
40%糖液処理	40%糖液浸漬(一晚)→熱風乾燥
50%糖液処理	40%糖液浸漬(一晚)→50%糖液浸漬(一晚)→熱風乾燥
60%糖液処理	40%糖液浸漬(一晚)→50%糖液浸漬(一晚)→60%糖液浸漬(一晚)→熱風乾燥

糖置換での糖液はグラニュー糖を使用し、原料重量と同等量になるように調整した。糖液調整時に糖液重量の0.2%クエン酸を添加した。熱風乾燥処理前にはマンゴーの周りに付着した糖液を落とすためにマンゴーを熱湯に通した。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）にて、50℃で10時間行い、3時間、6時間、8時間経過後に重量測定を行った。なお、糖置換工程においては、マンゴーの重量測定と浸漬後の糖液及びマンゴー果肉の糖度とpHを測定した。また、果肉については、水分活性の測定も行った。果肉の糖度及びpHは、ナイロンろ布で搾り取った液で測定した。なお、糖

* 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

度はポケット糖度計（(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）を用いて測定した。

2-1 試作品の品質評価

1) 性状評価

各試作品について pH，糖度，水分活性，水分，硬さ測定を行った。水分は乾燥助剤を添加し，70℃で 5 時間の減圧加熱乾燥法で測定した。硬さについては物性測定装置（(株)山電，RE2-33005C）を用い，サンプル表面より接触面積が小さい 3mm の円柱プランジャーにて測定した。なお，部位毎に厚さが異なったため，1 サンプルにつき厚い部分と薄い部分の測定を行った。

2) 官能評価

評価項目は「外観」「香り」「歯切れ」「硬さ」「総体的な食感」「総合」で，5 段階評価とし，食品開発センター職員 14 名で行った。なお，評価は「外観」「歯切れ」「総体的な食感」「総合」について，良い方から 5，4，3，2，1 の順とした。「香り」については，強い方から 5，4，3，2，1 とし，「硬さ」については，硬い方から 5，4，3，2，1 の順とした。

3 結果および考察

3-1 各工程における重量変化と糖置換工程における糖の浸透状況について

図 1 に剥皮及びスライス後を 100%とし，30%から 60%の糖液に一晩ずつ浸漬した後の重量変化率を示した。スライスしたマンゴーの重量は，浸漬した糖液濃度の上昇とともに直線的に減少し，60%糖液浸漬後の重量は 26.8%減少していた。

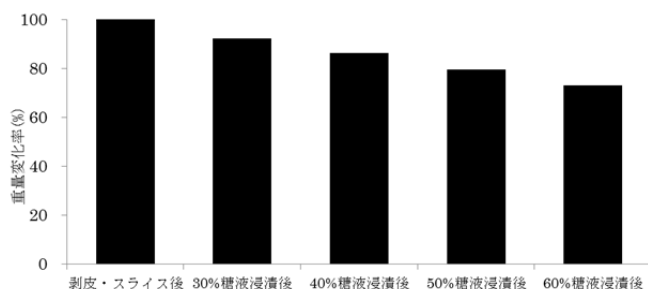


図 1 各工程における重量変化率

また，マンゴー果肉の水分活性値について，50%糖液浸漬まではそれほど水分活性値の低下は見られ

なかったが，60%濃度まで糖液に浸漬させたものは，水分活性が 0.93 と低下していた。

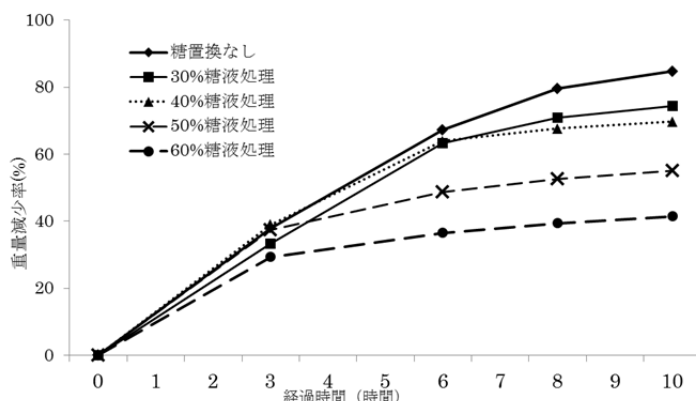


図 2 熱風乾燥工程における重量減少率

表 2 サンプルの歩留り（対剥皮・スライス後重量）

実験区	歩留り (%)
糖置換なし	16.3
30%糖液処理	23.7
40%糖液処理	26.0
50%糖液処理	35.4
60%糖液処理	41.4

熱風乾燥工程における重量減少率について図 2 に示した。糖置換を行っていないとき，10 時間経過後が 84.7%であるのに対し，60%濃度の糖液に浸漬後熱風乾燥させたときは 41.4%で，重量減少率が最も低くなった。この重量減少率は最後に浸漬した糖液の濃度が低い程高くなり，濃度が高い場合は低くなる傾向が見られた。このことは糖置換の工程で浸透圧により，マンゴーに含まれる水分が減少し，蒸散する水分が少なくなったためと考えられた。

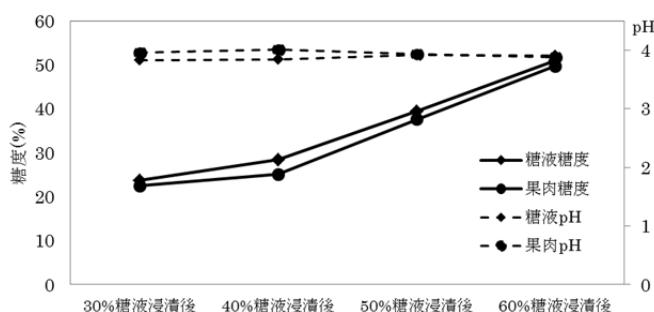


図 3 糖置換工程における糖液と果肉の糖度及び pH 剥皮・スライス後重量に対しての最終的な歩留りを表 2 に示した。最後に浸漬した糖液の濃度が高い程歩留りが高くなることが確認された。また，糖置

換工程における糖液及び果肉の糖度、pH については、一晩の浸漬で平衡に近い状態になっていた（図 3）。はじめから濃厚な糖液に浸漬しても糖分が中に入っていないと言われていたが²⁾ 40%濃度では糖を含ませていくことは可能であると考えられた。

3-2 処理の違いによる品質評価

1) 性状評価

測定結果を表 3 に示した。pH は糖置換を行ったものはクエン酸処理が伴っていたため、4.0 未満であった。糖置換を行わなかったものは pH4.20 であった。糖度は 70.2～80.4%であった。水分活性は 0.70 前後で、水分は 50%濃度、60%濃度の糖液まで浸漬させたサンプルで 17.0%程度であった。その他のサンプルの水分は 10.8～12.7%で 50%糖液、60%糖液処理のサンプルに比べ低い結果であった。ただ、水分は高くても水分活性値はその他のサンプルと変わらなかったことから、糖が水分としっかり結合することで、自由水が少なくなり、結果として水分活性値が低くなっていると考えられた。硬さについては、サンプルの厚さにばらつきがあったため、完全に貫通する力である最大荷重値をサンプルの厚さで割り、1.0mm あたりの最大荷重値により評価した。その結果、40%糖液処理のもので最も高くなったが、50%濃度、60%濃度の糖液処理をしたものでは糖置換を行わないものの 4 割程度の力となり、柔らかくなったことが示唆された（図 4）。また、波形（図省略）の結果を見ると、高濃度まで糖液処理を行うと細かなぶれが見られ、ザクザク感が出ていると考えられた。

表 3 試作品の性状測定結果

	pH	糖度(%)	水分活性	水分(%)
糖置換なし	4.20	75.0	0.64	11.6
30%糖液処理	3.79	72.2	0.68	10.8
40%糖液処理	3.94	70.2	0.70	12.7
50%糖液処理	3.88	78.4	0.73	16.9
60%糖液処理	3.86	80.4	0.68	16.8

2) 官能評価

表 4 に官能評価の結果を示した。「硬さ」については、糖置換を行っていないものでやや硬い傾向が見られ、60%糖液処理を行ったもので 1.64 という評

価であった。また、「歯切れ」について糖置換を行っていないもので 2.31 とやや低い傾向が見られた。コメントでは 40%以上の糖液処理を行ったものについて「ザクザクしている」「じりじりしている」等があり、硬さ測定の結果と一致するような内容であった。

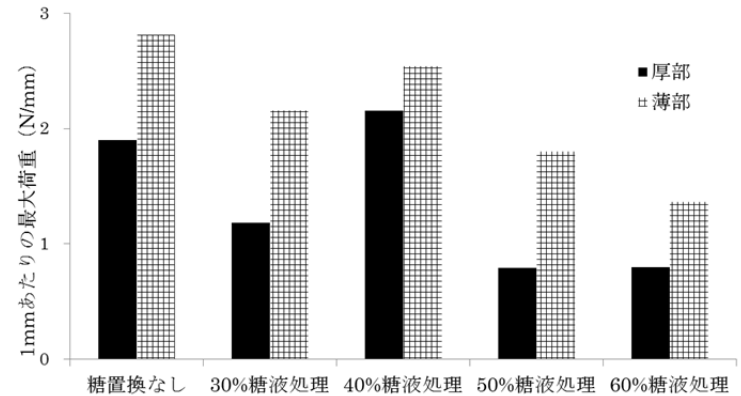


図 4 試作品の 1mm あたりの最大荷

表 4 処理方法の違いによる官能評価の結果

	外観	香り	歯切れ	硬さ	総合的な食感	総合
糖置換なし	2.64 ± 1.08 ^b	3.43 ± 0.85	2.31 ± 0.75 ^b	3.86 ± 0.86 ^a	2.57 ± 0.85	2.93 ± 1.00
30%糖液処理	3.43 ± 0.85 ^{ab}	2.86 ± 0.95	3.85 ± 0.90 ^a	2.07 ± 0.83 ^{bc}	3.29 ± 0.73	3.21 ± 0.70
40%糖液処理	3.64 ± 0.84 ^a	2.92 ± 0.86	3.69 ± 1.03 ^a	2.79 ± 0.58 ^{ab}	3.36 ± 1.15	3.36 ± 1.15
50%糖液処理	3.43 ± 0.65 ^{ab}	2.86 ± 1.03	3.69 ± 0.95 ^a	2.29 ± 0.83 ^{bc}	3.14 ± 1.10	3.07 ± 1.14
60%糖液処理	2.79 ± 0.80 ^{ab}	2.71 ± 1.07	3.31 ± 1.11 ^{ab}	1.64 ± 0.63 ^c	2.57 ± 1.09	2.36 ± 1.08
F値	3.73 [*]	1.16	5.58 [*]	17.70 [*]	2.10	1.98
平均値±標準偏差 [†]						
[*] : p<0.05. [†] : 有意水準5%の Tukey の HSD 検定、同一評価項目内で同じ文字のついた数値間に有意差はない。n=14						

4 まとめ

- 1) 糖置換の工程において、浸透圧による脱水が進行し、重量が減少した。また、糖液浸漬後の熱風乾燥では、高濃度の糖液に浸漬させたマンゴーで重量減少率が最も低くなった。このことは、糖置換の工程で浸透圧により、マンゴーに含まれる水分が脱けて、蒸散する水分が少なくなったためと考えられた。
- 2) 糖置換工程における糖液及び果肉の糖度、pH については、一晩の浸漬で平衡に近い状態になっていた。
- 3) 試作品について、高濃度の糖液に浸漬させたもので水分が高くなったが、水分活性は低かった。
- 4) 品質評価に関しては、糖置換を行うことでザクザクした食感が出てくるものの、硬さがソフトになり、歯切れが良くなることが確認できた。今回検討はしていないが、食感については、使用する糖の種類を変えること等によって改良が可能と考えられる。

5 参考文献

- 1) 野上麻美子, 福山明子, 柚木崎千鶴子, 尾本聖子:
宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告,
58, 45-48(2013)
- 2) 尾崎準一, 桜井芳人, 渡辺長男:製菓ハンドブック,
朝倉書店, 127-130(1965)
- 3) 真部孝明:一村一品・手づくり農産加工, 農文協,
166-167(1985)

干したくあん製造における廃液の有効利用について

上原 剛*・野上 麻美子*・山田 和史*・柚木崎 千鶴子*¹

Study on utilization of waste fluid occurring from Hoshi - Takuan production

Tsuyoshi UEHARA, Mamiko NOGAMI, Kazuhumi YAMADA, Chizuko YUKIZAKI

干しだいこんに含まれる γ -アミノ酪酸（GABA）は水溶性であるため、干したくあん製造中に調味液などに流出し廃棄されている。GABAを含む使用済み調味液を活用するために脱塩・濃縮したところ、GABA含量やアミノ酸総量に影響を及ぼさなかった。調味液に含まれるグルタミン酸を活用するために酵素処理をしたところ調味液中のGABA含量が増加した。また、調味漬けの工程で、GABAを含む使用済み調味液を再利用したところ、干しだいこんからのGABAの流出を抑えることができた。

キーワード： γ -アミノ酪酸，GABA，干したくあん

1 はじめに

干したくあんには、抗ストレス効果や血圧上昇抑制効果が高いとされる γ -アミノ酪酸（GABA）が生大根より多く含まれる。このGABAは大根の天日乾燥工程中に増加するが、水溶性であるため干したくあん製造中に下漬液や調味液などに流出し、廃液として廃棄されていることがわかった^{1) 2)}。これらの流出したGABAを有効に活用するため、調味液を脱塩・濃縮した場合のGABA含量の変化や、酵素処理により調味液に含まれるグルタミン酸をGABAに変換することが出来るかを検証した。また、使用済み調味液を脱塩・濃縮し、調味工程で再利用して製造した干したくあんのGABA含量を調べたので報告する。

2 実験方法

2-1 試料等の調整

県内で干したくあを製造している業者から、調味付け後に廃棄される使用済み調味液と未使用の調味液を入手した。サンプリングは3回行い、同じ製品の調味漬け工程から採取した。この調味液を、No.5Aのろ紙および、0.45 μ mのフィルターでろ過したろ液を試料とした。

粗酵素は、白首大根に0.1Mリン酸緩衝液を加えホモジナイズしたものをろ過し、ろ液を遠心分離後その上澄み液に固体硫酸アンモニウムを50%飽和状態になるように加えて4℃で一晩放置し、これを遠心分離後その沈殿物を透析膜に入れて0.01 Mリン酸緩衝液に浸し4℃で一晩放置し、透析膜中に残ったものを真空凍結乾燥して調製した。

2-2 分析方法

1) アミノ酸含量の測定

アミノ酸分析計（日立製作所 L-8900 BF）を用いて、ニンヒドリン発色法により遊離アミノ酸を測定した。

2) 塩分の測定

モール法により塩分濃度（%）を測定した。

2-3 脱塩・濃縮試験

脱塩は、卓上型電気透析装置（アストム社製、マイクロアシライザーS1）を用いた。既往研究³⁾に従い、透析膜にはアミノ酸や核酸など低分子を含む混合液の脱塩に適したイオン交換膜AC-110（同社製）を用い、電流値0.02 Aを終点として脱塩を行った。濃縮は、ロータリーエバポレーターを用いた。

脱塩した使用済み調味液を濃縮し、体積が1/8になるよう蒸留水で定容した。これをアミノ酸分析計によりアミノ酸含量を測定し、濃縮がGABA含量やアミノ酸総量に影響を及ぼすかを確認した。

* 食品開発部

*1 食品開発部（現 宮崎県商工観光労働部産業振興課）

2-4 酵素反応試験

白首大根から抽出した粗酵素を、蒸留水 1 ml に対し 3 mg を溶解し粗酵素液とした。反応液として 0.1M リン酸緩衝液 1,400 μ L に 2mM ピリドキサルリン酸 200 μ L と粗酵素液 200 μ L を加えたものを用いた。基質には、1,000 倍に希釈した調味液を用いた。

基質 1,200 μ L を反応液に加え、40℃恒温槽中で反応させ、1 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後に、それぞれ 4N-HCl を 100 μ L 加えて反応を停止させた。これを 0.02N HCl で適宜希釈して 0.45 μ m フィルターにてろ過したものをアミノ酸分析計で測定し、反応時間毎の GABA の生成量を確認した。

また、基質を蒸留水に置き換えて同様に反応させたものをブランクとした。

2-5 製造試験

干したくあんは、図 1 の工程で製造される。この調味漬工程で使用する調味液に、使用済み調味液または脱塩後 2 倍に濃縮した使用済み調味液（以下、脱塩 2 倍濃縮液）を加えて、漬け込み時における GABA 流出抑制の可能性を調べた。

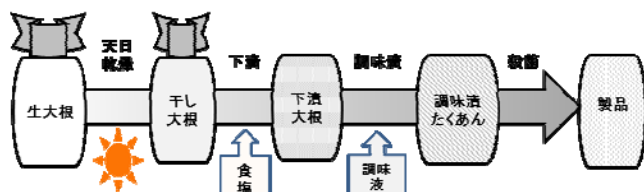


図 1 干したくあんの製造工程

調味づけに用いた下漬干しだいこんは、2 週間天日乾燥し、7%の食塩水に約 1 ヶ月漬け込んだ後にいちょう切りにし、急速冷凍後 -80℃で保存したものを用いた。脱塩 2 倍濃縮液は、漬け込み後の使用済み調味液を、卓上型電気透析装置を用いて脱塩した後、ロータリーエバポレーターを用いて 2 倍に濃縮して作成した。

調味漬は、下漬干しだいこん 50 g を、表 1 に示す A~C の調味液 100 mL にそれぞれ浸して、4℃の冷蔵庫中に 4 日間静置して行った。調味漬後のたくあんを、0.02N HCl を加えてホモジナイザーで磨砕した後、超音波処理にて抽出し、0.02N HCl で定容後、ろ紙 (No.5A) にてろ過した。このろ液および調味漬後の調味液を 0.02N HCl で適宜希釈して 0.45 μ m

フィルターにてろ過したものをアミノ酸分析計により測定した。

表 1 調味液の混合割合

A	未使用調味液 100mL
B	未使用調味液 50mL + 使用済み調味液 50mL
C	未使用調味液 50mL + 脱塩 2 倍濃縮液 50mL

3 結果および考察

3-1 脱塩・濃縮試験

調味液は黄色透明であるが、濃縮すると褐色に変わり粘性が増加した。当試験用に採取した調味液には 1,078 mg/L の GABA が含まれており、アミノ酸総量は 17,405 mg/L であった。この調味液を体積が 1/8 になるように濃縮したところ、GABA は 8,169 mg/L、アミノ酸総量も 138,766 mg/L となり、ほぼ 8 倍に濃縮することができた（図 2）。脱塩した調味液は冷蔵保存でも約 1 週間後にカビ等の発生がみられたが、脱塩 8 倍濃縮液は水分活性が 0.73 Aw 以下で、常温で 6 ヶ月保存した後もカビの発生は見られず、保存性が向上することを確認した。

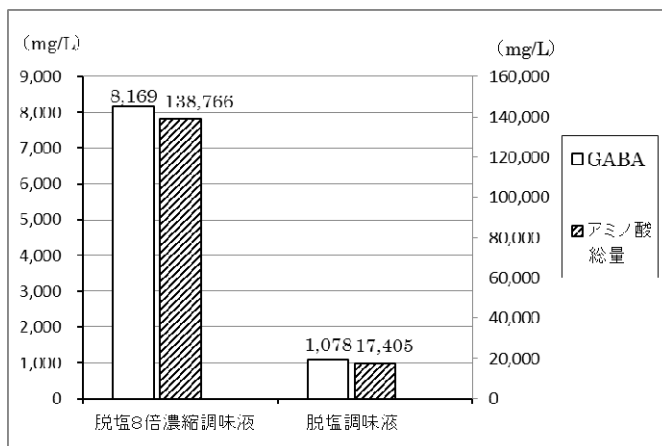


図 2 脱塩・濃縮後の GABA 含量

3-2 酵素反応試験

当試験用に採取した使用済み調味液には、1,682 mg/L の GABA が含まれており、採取時期や漬け込みの条件などの影響により、使用済み調味液の GABA 含量に差があることを確認した。

酵素反応による GABA の増加は、最初の 1 時間で大幅に進み、その後は緩やかに増加し、4 時間後では GABA は 6,406 mg/L 含まれていた。グルタミン酸は、反応前で 7,391 mg/L 含まれていたが、GABA の増加量に応じて減少し、4 時間後は 912 mg/L となった（図 3）。

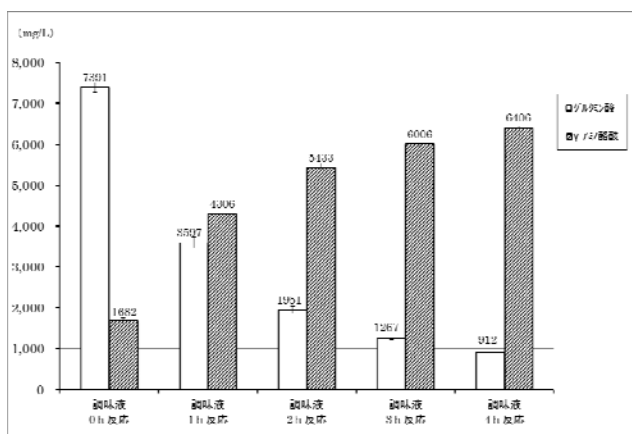


図3 調味液中のGABA及びグルタミン酸濃度

酵素反応時間毎の調味液中の GABA の増加量とグルタミン酸の減少量を比較したところ、グルタミン酸が約 1.0 mol 減少すると、GABA が約 1.0 mol 増加する傾向が確認でき、グルタミン酸が GABA に変換されていることが示唆された。(図4)

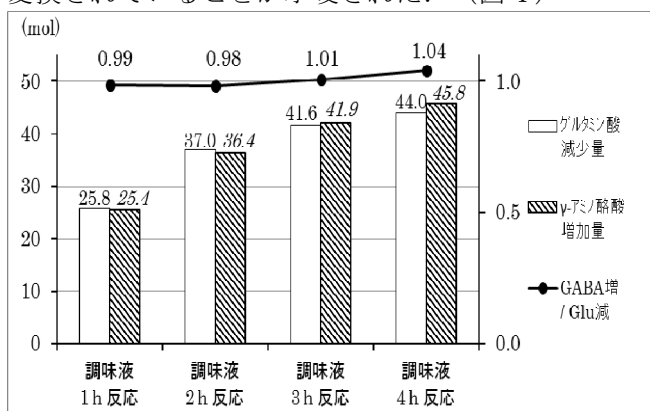


図4 調味液のGABA増加量とグルタミン酸減少量

3-3 製造試験

原料の下漬干しだいこの GABA 含量は 38.4 mg/50gFW で、塩分濃度は 7.4%であった。使用した調味液の GABA 濃度と塩分濃度を表2に示す。

表2 調味液のGABA及び塩分濃度

	未使用調味液	使用済み調味液	脱塩2倍濃縮液
GABA濃度(mg/100mL)	0	100	200
塩分濃度(%)	1.8	3.5	0.2

漬け込み後のたくあんと調味液の GABA 含量を比較した(図5)。4日間の漬け込みではいずれも調味液中の GABA 濃度が高い結果となった。

未使用の調味液で漬けた溶液 A では、GABA を含まない溶液が漬け込み後に 20.2 mg/100mL 含み、たくあんの GABA も 13.8 mg/50gFW に減少していることから、原料から調味液に GABA が溶出してい

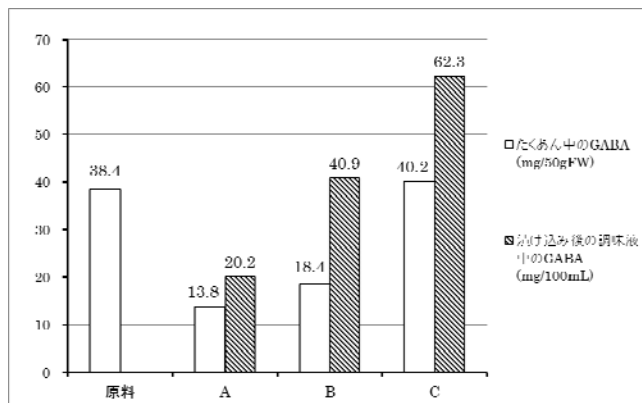


図5 漬け込み後のたくあんおよび調味液の GABA 含量を確認した。通常の調味漬けの半量を使用済み調味液に置き換えた溶液 B でも、たくあん中の GABA 含量は減少していたが、溶液 A よりも減少は抑えられていた。同様に半量を脱塩 2 倍濃縮液に置き換えた溶液 C では、たくあんに含まれる GABA と原料に含まれる GABA が同等になった。このことから、GABA を含む調味液で調味漬けを行うことにより、原料に含まれる GABA の溶出を抑えることが出来ると推察した。漬け込み後の調味液の塩分濃度は溶液 A で 3.5%、溶液 B,C が 3.0%という結果となり、概ね通常の製品の範囲内の含量となった。

4 まとめ

- 1) 調味液を脱塩・濃縮しても GABA 含量に影響を及ぼさないことが解った。
- 2) 調味液中に含まれるグルタミン酸を、白首大根由来の粗酵素で GABA に変換できることが解った。
- 3) GABA を含む使用済み調味液を、調味漬けの工程で再利用することで、原料からの GABA の流出を抑えることができると推察された。

5 参考文献

- 1) 長友絵美, 福山明子, 柚木崎千鶴子:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 52, 69-72 (2007)
- 2) 長友絵美, 福山明子, 柚木崎千鶴子:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 54, 75-77 (2009)
- 3) 上原剛, 野上麻美子, 柚木崎千鶴子:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 59, 39-41 (2014)

新しい加工用米（み系 358）を用いた芋焼酎試験醸造と実用化

山本 英樹・水谷 政美・祝園 秀樹・高山 清子・藤田 依里

The Examination Brewing and Practical Use of Sweet Potato *Shochu* Using New Processing Rice "Mikei 358"

Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Hideki IWAIZONO,
Kiyoko TAKAYAMA, Eri FUJITA

加工用米み系 358 の焼酎麹用原料としての適性を把握するために、芋焼酎の工場規模試験醸造、成分分析および官能評価を行った。み系 358 の製麹はほぼ順調であり、麹は総ハゼでハゼ込みも十分で、出麹酸度も高く良質であった。み系 358 を用いた芋焼酎の製造における一次および二次もろみのアルコール分、純アルコール収得量等の製造経過は良好であった。また、芋焼酎の一般成分（pH、酸度、紫外部吸収、フルフラール）および主要香気成分（アルコール類、エステル類）含量について、み系 358 製および対照の夏の笑み製はほぼ同等であった。一方、特徴香微量成分（モノテルペンアルコール、 β -ダマセノン）については、み系 358 製の含量が多かった。官能検査においては、み系 358 製芋焼酎は「甘味がある」、「旨味がある」、「原料特性がある」等の特徴が見られ、夏の笑み製に比べて高く評価された。

以上より、新しい加工用米み系 358 は焼酎麹用米としての醸造適性が高いと推定された。今後、栽培結果を合わせて検討し、実用化を目指していく。

キーワード：加工用米，麹，芋焼酎

1 はじめに

本格焼酎においては、芋、麦、米、そば等の多彩な原料を用いて個性豊かな商品が開発され、消費者に広く受け入れられてきた。宮崎県には 40 余りの焼酎製造場があり、平成 26 年の焼酎出荷金額は 989 億円に達しており、焼酎産業は本県屈指の主要産業である。本格焼酎の製造に不可欠なものの一つが麹であるが、その主な原料となる米の品質および必要量の確保は、焼酎業界にとって重要である。

米麹の役割は、麹菌によって生産される酵素およびクエン酸等をもろみへ十分量供給することにより、焼酎もろみの健全なアルコール発酵を促進し、焼酎の酒質を構成する数多くの香味成分生成を促す働きがある。よって、麹の品質は焼酎の生産性および酒質を決定づける大きな因子であり、その基となる原料米の選定はとても重要である。しかしながら、近年、担い手不足や天候不順による麹用原料米の不足

や価格高騰のために、本県産の加工用米への関心が高まっている。

このような状況の中、本県において加工用米の需要に対応するために、県関係機関、焼酎メーカー、米生産者および団体等が新しい加工用米の実用化への取り組みを行っている。現在、県総合農業試験場が育種した、普通期の収量の高い新しい加工用米み系 358 を焼酎麹用米として導入を試みている。

前報¹⁾においては、新しい加工用米み系 358 の焼酎麹用米としての醸造適性を評価するため、米の吸水試験、芋焼酎の小仕込み試験、成分分析および官能評価を行った。その結果、み系 358 は焼酎麹用米として醸造適性を有する可能性を確認できた。本報では、み系 358 を用いた芋焼酎の工場規模試験醸造を行い、焼酎麹用米としての醸造適性評価を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 供試米

加工用米み系 358 は、県内で栽培された新米を用いた。み系 358 を麴用米として使用し、有限会社渡邊酒造場において芋焼酎の工場規模試験醸造を実施した。対照として夏の笑みを使用した。

2-2 芋焼酎工場規模試験醸造

製麴には精白した新米 1,600 kg を用いた。浸漬は 25 分間、水切りは 80 分間行い、その後蒸しを行った。種麴は河内黒麴菌 (*Aspergillus luchuensis*) または河内白麴菌 (*Aspergillus kawachi*) を使用し、ドラム製麴機で 40 時間かけて製麴を行った。一次もろみでは宮崎酵母 (MK021) を使用して約 1 週間発酵させた。さらに、主原料のコガネセンガン 2,000 kg ずつを 4 回蒸して、熟成一次もろみを 4 分割したものにそれぞれ加えて二次もろみとし 9 日間発酵させた。熟成二次もろみを 2 仕込みずつ合わせて常圧蒸留し芋焼酎を得た。

2-3 芋焼酎の成分分析

芋焼酎 28 度の pH、酸度、紫外外部吸収、アルコール分の分析は、国税庁所定分析法²⁾に従った。芋焼酎熟成二次もろみのアルコール分は、もろみを 3,000 rpm で遠心分離した上清について、HEWLETT PACKARD 製 6890 SERIES II ガスクロマトグラフ (J&W DB-WAX; I.D. 0.53 mm × 30 m, Film 1 μm, 50→170°C (4°C/min), FID 検出器) を用いて測定した。芋焼酎の一般香気成分の分析はガスクロマトグラフ (島津製作所製 GC2010 Plus) を用いてヘッドスペース法にて、モノテルペンアルコールおよびβ-ダマセノンについてはガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製作所製 GCMS-QP2010 Plus) を用いて行った。焼酎のモノテルペンアルコールおよびβ-ダマセノン測定試料の調製は、ヘッドスペース固相マイクロ抽出 (Solid Phase Micro Extraction: SPME) 法³⁻⁶⁾で行った。アルコール分 28% (v/v) の焼酎 5 mL および内部標準溶液 (1-ペンタノール 250 mg/L) 0.1 mL を 20 mL 容ガラスバイアルに入れて密栓し、島津製作所製 AOC-5000 オートインジェクターを用いて 40°C、500 rpm で攪拌しながら 5 分加温した後、SPME ファイバー (SUPELCO 85 μm ポリアクリレート) を露出して 30 分間攪拌しながら抽出を行った。脱離は SPME

ファイバーを分析装置の注入口内で 5 分間露出して行った。

2-4 芋焼酎の官能評価

工場規模試験醸造で製造した芋焼酎 28% (v/v) について焼酎官能評価経験者 6 名をパネリストとして 5 点法 (1: 秀, 2: 優, 3: 良, 4: 可, 5: 不可) により官能評価を行い、酒質を評価した。

3 結果および考察

3-1 芋焼酎工場規模試験醸造

県産加工用米み系 358 を麴原料用米として使用し、製麴を行った。表 1 に製麴に関する製造者の所見を示した。蒸し上がりで固まりが多かった点が課題であったが、浸漬や水切り時間を調整することにより十分改善できると考えられた。製麴 2 日目以降は、良好な状況であった。図 1 にみ系 358 製米麴および対照の夏の笑み製米麴の外観を示した。これらの麴の酸度は、み系 358 製 (黒麴) が 7.8、夏の笑み製 (黒麴) が 7.2 であった。み系 358

表 1 製麴に関する製造者の所見

項目	所見
吸水性	短時間で蒸しに必要な水分を十分吸収できる。
蒸しの状況	蒸し上がりは固まりが多く、粘りはないものの、同じ工程で蒸した夏の笑みよりもほぐすのに手間取った。 米は芯が残っておらず、ベタつきもなく良い状態だった。
製麴のし易さ	蒸し上がりから種付け時までは大変だったが、16 時間後の翌朝には麴菌が満遍なく繁殖していた。多少の固まりがあったが、さばけは良好だった。また、固まりでも麴菌が中まで入り込んでいるので、手で楽にほぐせる程度の硬さだった。
出麴の状況	出麴時には固まりもなく、適度にしっとりとしており、良好だった。 味覚では、明らかに従来の麴よりも酸が強く感じられた。 香りはいつもよりも強かった。経験上良い麴は香りが強く出るように感じている。 ハゼ斑もなく総ハゼになっており、しっかりハゼ込んでいた。
総合評価	蒸し上がりの状態は、浸漬、水切り時間を調節していけば修正できる範囲内だと思われた。 蒸し後の経過はとても安定しており、粘りがないことと粒が大きいので風の抜けが良いことが、ドラムでの通風製麴に適しているように感じられた。

の麴は総ハゼになっておりハゼ込みも十分で、出麴酸度も高く、良質であった。



み系 358 の米麴（黒） 夏の笑みの米麴（黒）

図 1 米麴の外観

表 2 に芋焼酎の仕込み歩合を示した。み系 358 および夏の笑みのいずれも、一次もろみ、二次もろみの発酵および蒸留は首尾よく行われた。み系 358 製芋焼酎製造の発酵管理に関する値を表 3 に示した。それぞれ良好な値であり、アルコール発酵および蒸留が順調であったと推察された。

表 2 芋焼酎の仕込み歩合

原料	一次	二次（4 仕込みに分割）	計
麴米(kg)	1,600	—	1,600
コガネセンガン(kg)	—	2,000×4	8,000
汲水(L)	1,920	1,250×4	6,920

麴歩合 20%，汲水歩合 72%。

表 3 み系 358 製芋焼酎の発酵管理に関する値

一次熟成もろみアルコール分	16.8%
二次熟成もろみアルコール分 (4 仕込み平均値)	14.6%
焼酎原酒アルコール分 (2 釜蒸留の平均値)	39.3%
純アルコール収得量	220L/原料 t
蒸留歩合	96.1%

3-2 芋焼酎の成分分析

表 4 に芋焼酎 28 度の一般成分を示した。pH および焼酎酸度ともに通常の値であり、もろみの発酵が良好であったことが分かった。また、紫外部

吸収およびフルフラールについて大きな差は見られず、もろみの性状についても問題はないと推察された。

表 4 芋焼酎 28 度の一般成分

	pH	焼酎酸度	紫外部 吸収	フル フラール (μg/L)
み系 358 製（黒麴）	4.6	0.8	1,239	7,977
夏の笑み製（白麴）	4.4	1.1	1,105	7,003
夏の笑み製（黒麴）	4.5	1.0	1,157	7,439

表 5 に芋焼酎 28 度に含まれる主要香気成分のアルコール類およびエステル類濃度を示した。それぞれの成分について大きな違いは見られず、み系 358 製芋焼酎は主要な香気成分を十分含有することが分かった。表 6 に芋焼酎 28 度のモノテルペンアルコールおよび β-ダマセノン濃度を示した。モノテルペンアルコールについて、み系 358 を用いた芋焼酎は対照に比べて濃度が高いことが分かった。モノテルペンアルコールは芋焼酎の特徴香成分であると報告されている。甘藷中には糖が結合したモノテルペン配糖体が存在し、もろみ中で麴由来の β-グルコシダーゼで加水分解され、ゲラニオールとネロールが遊離する。一部は、蒸留工程の熱ともろみ中の酸でリナロールや α-テルピネオールに変換され、また、酵母によりシトロネロールに変換される^{7, 8)}。み系 358 を用いた芋焼酎にはモノテルペンアルコールが多く含まれており、麴由来の β-グルコシダーゼが甘藷の配糖体に十分に作用したと考えられ、原料特性が高い酒質であると推察された。また、β-ダマセノンは芋焼酎に含まれる温かみのある甘い香りの特徴香成分であり、芋焼酎の風味に寄与する⁹⁾。み系 358 を用いた芋焼酎は対照に比較して含有量がやや多いことが分かった。

もろみの発酵が良好であったことと、焼酎に十分な香気成分が含有されていたことから、み系 358 を用いた場合も麴菌の酵素生産性については問題ないと推察された。

3-3 芋焼酎の官能評価

表 7 に芋焼酎 28 度の官能検査結果を示した。み系 358 製芋焼酎の平均点は 1.8 であり、対照の 2.8 および 3.0 と比較して評価が高かった。また、

「甘味がある」、「旨みがある」、「原料特性がある」、「華やかである」等の良好なコメントが得られ、焼酎の品質が高いことが分かった。

表 5 芋焼酎 28 度の主要な香気成分濃度および高級アルコール比

	(mg/L)		
	み系 358 製 (黒麹)	夏の笑み製 (白麹)	夏の笑み製 (黒麹)
酢酸エチル	101	99	93
n-プロピルアルコール	151	121	123
i-ブチルアルコール	250	227	225
酢酸 i-アミル	6.4	6.8	5.5
i-アミルアルコール	533	480	481
カプロン酸エチル	0.2	0.2	0.2
カプリル酸エチル	1.2	1.0	0.9
カプリン酸エチル	1.6	1.5	1.1
酢酸 β -フェネチル	2.4	2.1	2.0
β -フェネチルアルコール	61	62	71
A/P	3.5	4.0	3.9
A/B	2.1	2.1	2.1
B/P	1.7	1.9	1.8
A/(P+B)	1.3	1.4	1.4

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

表 6 芋焼酎 28 度のモノテルペンアルコールおよび β -ダマセノン濃度

	(μg/L)		
	み系 358 製 (黒麹)	夏の笑み製 (白麹)	夏の笑み製 (黒麹)
リナロール	199	89	101
α -テルピネオール	178	93	113
シトロネロール	326	51	83
ネロール	163	26	38
ゲラニオール	163	57	62
β -ダマセノン	19	15	15

表 7 芋焼酎 28 度の官能検査結果

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

製品	平均	コメント
み系 358 製 (黒麹)	1.8	甘味(6), 旨味(5), 原料特性(4), 華やか(2), 芳醇, 香ばしい, キレあり, 調和, 後味が良い, 辛味(2), コゲ臭, 苦味, 渋味
夏の笑み製 (白麹)	2.8	甘味(6), 旨味(5), 芳醇(2), おだやか, 華やか, 香ばしい, 辛味(2), 渋味(2), コゲ臭, ムレ臭, ガス臭, 香り低い
夏の笑み製 (黒麹)	3.0	甘味(4), 芳醇(2), おだやか, 旨味, まるみ, 原料特性, 香ばしさ, 辛味(3), 渋味(3), コゲ臭(2), 苦味, 油臭

※ 6 名の焼酎官能評価経験者で検査を行った。

4 まとめ

加工用米み系 358 の焼酎麹用原料としての適性を把握するために、芋焼酎の工場規模試験醸造、成分分析および官能評価を行った。

- (1) み系 358 の製麹はほぼ順調であった。
- (2) み系 358 を用いた芋焼酎の製造における一次および二次もろみのアルコール分、純アルコール収得量等の製造経過は良好であった。
- (3) 芋焼酎の一般成分 (pH, 酸度, 紫外部吸収, フルフラール) および主要香気成分 (アルコール類, エステル類) 含量について、み系 358 製および夏の笑み製はほぼ同等であった。また、特徴香微量成分 (モノテルペンアルコール, β -ダマセノン) について、み系 358 製の含量が多かった。
- (4) 官能検査において、み系 358 製芋焼酎は「甘味がある」、「旨味がある」、「原料特性がある」等の特徴が見られ、夏の笑み製に比べて高い評価であった。

以上より、新しい加工用米み系 358 は焼酎麹用米としての醸造適性が高いと推定された。今後、栽培結果等を合わせて検討し、実用化を目指していく。

5 参考文献

- 1) 山本英樹, 水谷政美, 山田和史, 祝園秀樹, 高

山清子 : 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告・平成 26 年度< 59 号>, 53-58 (2014)

- 2) 注解編集委員会編 : 第四回改正国税庁所定分析法注解 (公益財団法人日本醸造協会, 東京), 34-49 (2000)
- 3) 宇都宮仁 : 醸協, **94**-3, 252-257 (1999)
- 4) 宇都宮仁, 木田 信, 牧 則光, 磯谷敦子, 岩田 博, 西谷尚道 : 醸協, **101**-6, 446-457 (2006)
- 5) 福田 央, 小林 健, 坂本和俊, 水谷 治, 金井 宗良, 平松順一 : 酒類総合研究所報告, **183**, 16-25 (2011)
- 6) 下田満哉 : ぶんせき, **No.2**, 75-79 (2002)
- 7) 太田剛雄 : 醸協, **86**-4, 250-254 (1991)
- 8) 高峯和則, 吉崎由美子, 島田翔吾, 高屋総一郎, 玉置尚徳, 伊藤 清, 鮫島吉廣 : 醸協, **106**-1, 50-57 (2011)
- 9) 神渡巧, 瀬戸口眞治, 上田次郎, 瀬戸口智子, 緒方新一郎 : 醸協, **101**-6, 437-445 (2006)

6 おわりに

本研究における芋焼酎の工場規模試験醸造は、有限会社渡邊酒造場の渡邊幸一朗氏, 渡邊潤也氏によって行われた。また、麹用原料米は、池内米生産組合の井上新三郎氏らにより供給されたものを用いた。なお、本試験醸造は、宮崎県加工用米等生産・利用拡大推進協議会の支援の下、企画、実施した。

微生物による食品廃棄物の栄養成分生産技術の開発に関する研究*

藤田 依里^{*1}、山田 和史^{*2}・水谷 政美^{*1}・山本 英樹^{*1}・祝園 秀樹^{*1}・高山 清子^{*1}

Study on Enriching Nutrition of Food Waste Treated with Microorganisms

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

微生物による代謝を利用し、おからや焼酎粕等の食品廃棄物から必須アミノ酸（リジン、スレオニン等）やγ-アミノ酪酸（GABA）等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、乳酸菌株 NBRC12005 と H-30 を用いて食品廃棄物の発酵試験を行った。

本研究により、おからにプロテアーゼを添加して乳酸菌 NBRC12005 または H-30 で発酵させると、リジン等の必須アミノ酸や GABA 等の栄養成分を増加できることがわかった。また、焼酎粕の発酵試験では、そば焼酎粕や麦焼酎粕は元々多く必須アミノ酸を含んでいること、および NBRC12005 等の乳酸菌を添加して発酵させると GABA やオルニチンが増加することが明らかとなった。

キーワード：食品廃棄物，栄養成分，微生物，GABA，オルニチン

1 はじめに

近年，飼料に動物体内では生産できない必須アミノ酸の添加が行われており¹⁾，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，食品廃棄物等の安価な素材による必須アミノ酸（スレオニン，リジン等）やγ-アミノ酪酸（GABA）等の栄養成分を増加させた飼料の開発への要望が高まっている。

当センターでは，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て飼料化する方法^{2,3)}や，GABA を生成する乳酸菌をアミノ酸アナログで馴養してスレオニン等のアミノ酸生成量を増加させる方法^{4,5)}について検討を行ってきた。本研究では，酵素等を用いた食品廃棄物の乳酸発酵試験により，食品廃棄物中の必須アミノ酸や GABA 等の栄養成分を増加させる手法について検討したので報告する。

2 実験方法

2-1 おからの乳酸発酵試験

おから 25 g をオートクレーブで滅菌（121℃，15 min）したのち，滅菌水または 3.3% プロテアーゼ水溶液のいずれかを 30 mL と，MRS 液体培地で 2 日間前培養した乳酸菌を 1 mL ずつ添加して，30℃で 5 日間静置発酵させた。蒸留水 50 mL を加えて過後，pH を測定し，高速液体クロマトグラフ（(株)島津製作所製，有機酸分析システム）と高速アミノ酸分析計（(株)日立製作所製，L-8900）を用いて有機酸とアミノ酸の測定を行った。なお，おからに添加するプロテアーゼは，プロテアーゼ YP-SS（ヤクルト薬品工業(株)）を用いた。また，乳酸菌は県内酒造場で発生した焼酎粕から単離した菌株 H-30 ならびに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（NBRC）から分譲された菌株 NBRC12005（*Lactobacillus brevis*）を使用した。

2-2 焼酎粕の乳酸発酵試験

そば，芋，麦または米焼酎粕 50 g をそれぞれオートクレーブで滅菌（121℃，20 min）したのち，MRS 液体培地で 2 日間前培養した NBRC12005 を

* 食品廃棄物のリサイクルに関する研究（第 6 報）

*1 応用微生物部

*2 応用微生物部（現 食品開発部）

1 mL ずつ添加して、30℃で5日間静置発酵させた。ろ過後、2-1と同様に pH、有機酸およびアミノ酸の測定を行った。

3 結果および考察

3-1 おからの乳酸発酵試験

おからの乳酸発酵後のろ液の pH を表 1 に、おから重量あたりの有機酸量を図 1 に示した。プロテアーゼを添加せずに乳酸発酵試験を行った場合には、pH はほとんど変わらず、乳酸や酢酸等の有機酸も少量しか検出されなかった。一方、プロテアーゼを添加して乳酸発酵を行った場合は pH が 4 以下に低下しており、乳酸と酢酸が多く検出された。このことから、おからにプロテアーゼを添加しない場合は、ほとんど乳酸菌による発酵が進まないことがわかった。これは、おから中に乳酸菌が資化できる成分がほとんど含まれていないためと考えられた。

表 1 乳酸発酵おからの pH

	NBRC 12005	H-30	Blank
プロテアーゼ無添加	5.9	5.0	6.5
プロテアーゼ添加	3.8	3.6	5.5

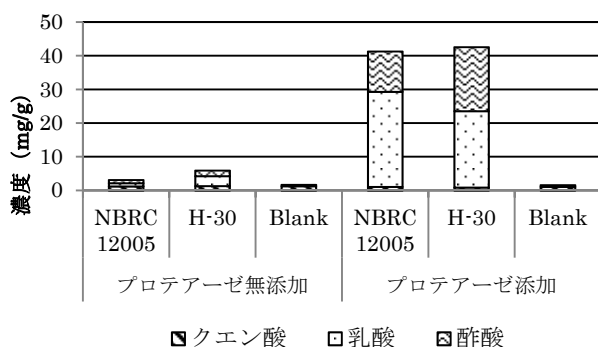


図 1 乳酸発酵おからの有機酸濃度

乳酸発酵後のおから重量あたりのリジン、スレオニンおよびトリプトファン含有量を図 2 に示した。プロテアーゼを添加した区においては、乳酸菌添加の有無に関わらずリジン、スレオニン、トリプトファンの増加が認められた。これは、プロテアーゼの働きにより、おからに含まれるタンパク質がアミノ酸に分解されたため生じたものと考

えられた。

また、乳酸発酵後おから重量あたりの GABA とオルニチン含有量を図 3 に示した。プロテアーゼを添加し、かつ乳酸菌を添加した場合に GABA とオルニチンの増加が見られ、おからにプロテアーゼと NBRC12005 を加えて静置発酵させた場合は GABA とオルニチンが、おからにプロテアーゼと H-30 を加えて静置発酵させた場合はオルニチンが著しく増加していた。乳酸菌の中には、グルタミン酸から GABA を、アルギニンからオルニチンを生成する種が存在することが知られている。乳酸発酵後のアルギニンとグルタミン酸の濃度を測定した結果、図 3 で GABA とオルニチンの生成が認められた区において、グルタミン酸とアルギニンがそれぞれ著しく減少していた（図 4）。このことから、GABA やオルニチンの生成量は、アルギニンとグルタミン酸の元々の含有量に依存することが示唆された。

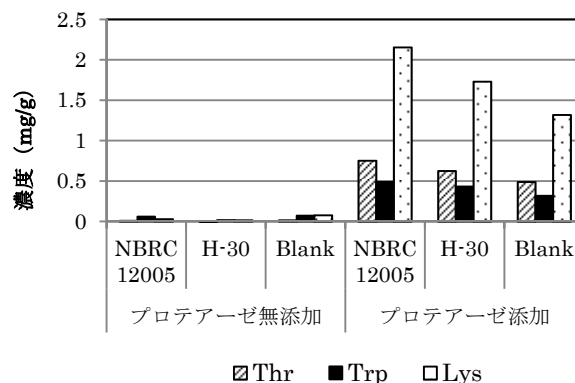


図 2 乳酸発酵おからのスレオニン (Thr)、トリプトファン (Trp)、リジン (Lys) 濃度

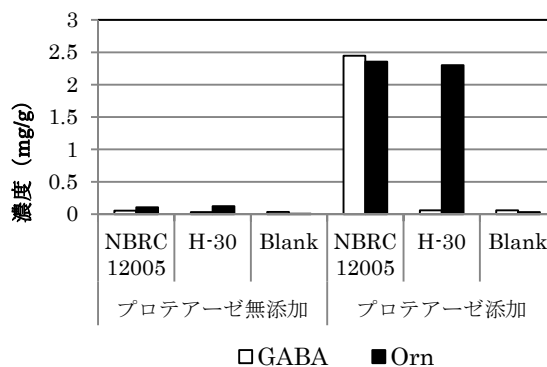


図 3 乳酸発酵おからの GABA とオルニチン (Orn) 濃度

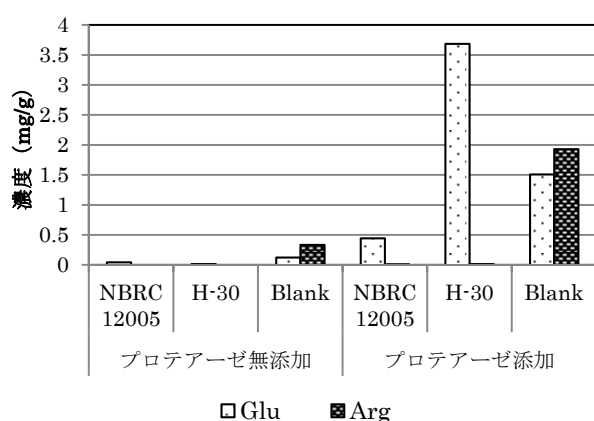


図4 乳酸発酵おからのグルタミン酸（Glu）とアルギニン（Arg）濃度

3-2 焼酎粕の乳酸発酵試験

乳酸発酵焼酎粕のろ液の pH を表 2 に、有機酸量を図 5 に示す。有機酸量、pH ともに乳酸発酵前後の変動が小さかった。これは、焼酎粕中に乳酸菌が資化できる成分が少ないため、乳酸菌の増殖が抑制されたためと考えられた。

表 2 乳酸発酵焼酎粕の pH

	NBRC 12005	Blank
そば焼酎粕	4.4	4.2
芋焼酎粕	4.1	4.3
麦焼酎粕	4.4	4.3
米焼酎粕	4.0	3.9

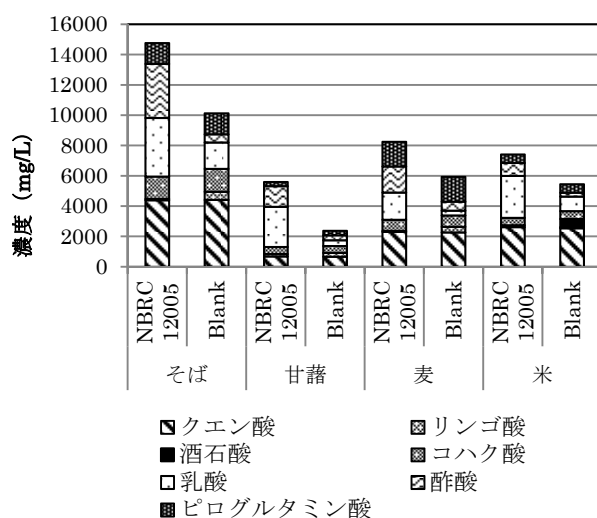


図5 乳酸発酵焼酎粕の有機酸濃度

乳酸発酵後焼酎粕のリジン、スレオニンおよびトリプトファン含有量を図 6 に、GABA とオルニチンの含有量を図 7 に示す。スレオニン、トリプトファンおよびリジンについては、そば焼酎粕や麦焼酎粕は他の焼酎粕より元々含有量が多かったが、乳酸発酵による大きな増加は見られなかった。GABA とオルニチンは、いずれの焼酎粕でも乳酸発酵により増加していたが、焼酎粕によってそれぞれ増加量は異なっており、特にそば焼酎粕で増加量が多かった。また、グルタミン酸とアルギニン濃度を測定したところ、3-1 と同様に GABA とオルニチンの増加にともなって減少していた（図 8）。このことから、GABA やオルニチンの生成量の差は、焼酎粕中のグルタミン酸やアルギニン濃度の違いから生じているものと推察された。

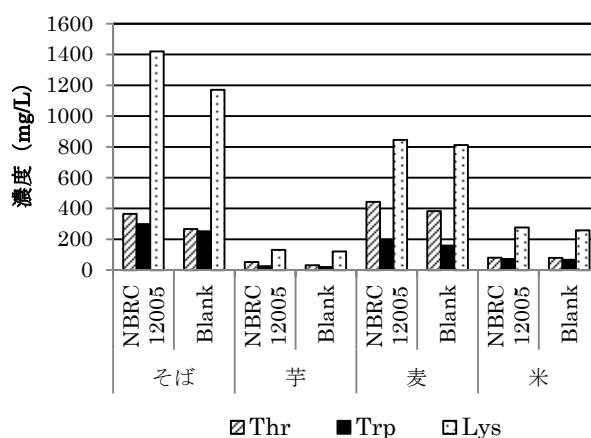


図6 乳酸発酵焼酎粕のスレオニン（Thr），トリプトファン（Trp）、リジン（Lys）濃度

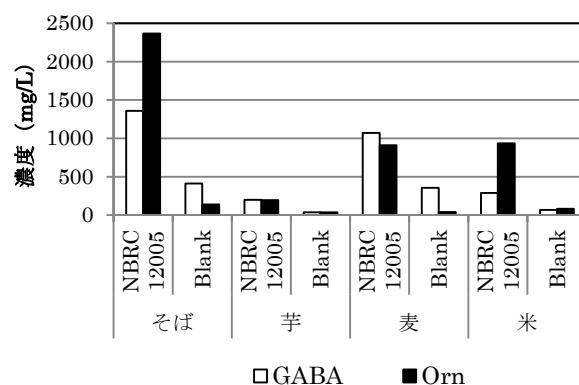


図7 乳酸発酵焼酎粕の GABA とオルニチン（Orn）濃度

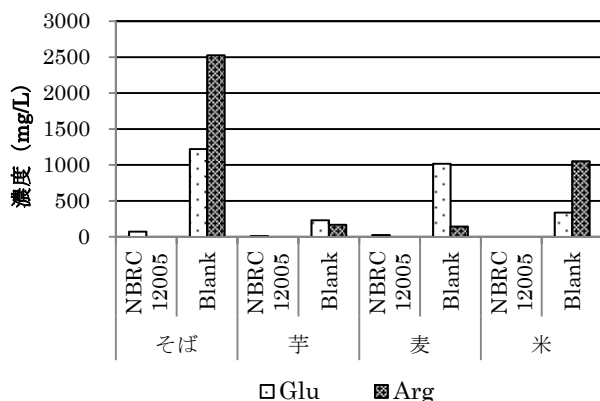


図8 乳酸発酵焼酎粕のグルタミン酸（Glu）とアルギニン（Arg）濃度

4 まとめ

おからにプロテアーゼを加えて乳酸菌 NBRC 12005 または H-30 で発酵させると、リジン等の必須アミノ酸や GABA, オルニチン等の栄養成分を増加できることがわかった。

焼酎粕は原料の種類によって元々の必須アミノ酸含有量が異なっていた。また、乳酸発酵による GABA, オルニチン生成量に大きな違いが認められた。

5 参考文献

- 1) 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)
- 2) 森永樹, 水谷政美, 高山清子, 山本英樹, 越智洋, 工藤哲三:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 55, 95-100(2010)
- 3) 森永樹, 山田和史, 高山清子, 山本英樹, 越智洋, 水谷政美:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 56, 91-94(2011)
- 4) 山田和史, 高山清子, 山本英樹, 祝園秀樹, 水谷政美:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 58, 53-56(2013)
- 5) 山田和史, 高山清子, 山本英樹, 祝園秀樹, 水谷政美:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 59, 69-71(2014)

オカラ麴を用いたシイラ魚醤油の高品質化

越智洋・水谷政美・山本英樹・林幸男（宮崎県衛生環境研究所，宮崎県食品開発センター，宮崎大学工学部）

日本醸造協会誌，**110**，583-570（2015）

オカラ麴を用いたシイラ魚醤油の製造について検討した．生魚肉と蒸煮魚肉を用い，麴原料にオカラと醤油麴，種麴に *A.oryzae* と *A.sojae* 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．多変量解析の結果から，オカラ麴の使用により窒素分，有機酸，甘味系アミノ酸，旨味系アミノ酸が増加したことが官能評価に影響していると推察された．

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製造により，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を製造することができた．

焼酎粕の乳酸発酵による飼料化

水谷政美・高山清子・山本英樹・越智洋・加藤聡・黒木邦彦（宮崎県食品開発センター，宮崎県衛生環境研究所，宮崎県農業大学校）

日本醸造協会誌，**111**，33-41（2016）

近年，飼料価格は高止まり傾向にあり，栄養分豊富な焼酎粕の飼料化が注目されている．しかし，水分量が高いことから常温での保存期間が短いことが利用の障害となっていた．そこで，焼酎粕に乳酸菌と廃糖蜜を添加して乳酸発酵することで長期保管が可能となることを示すとともに，pH，有機酸，遊離アミノ酸およびトコフェロール等を分析しその特性を調べるとともに，飼料成分分析の結果から乳酸発酵焼酎粕の飼料としての適性を確認した．また，繁殖雌牛や子牛への給与試験により，摂取することが牛の健康上問題のないことや肥育効果も高くなることを確認した．

さらに，乳酸発酵焼酎粕の飼料化の実際における効果や諸問題について検討した．

ブルーベリー発酵茶葉の開発

松浦靖・沼口美佐・柚木崎千鶴子・甲斐孝憲・亀長浩蔵（宮崎県食品開発センター，㈱なな葉コーポレーション）

日本食品科学工学会 第 62 回大会

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

ブルーベリー葉熱水抽出物の抗酸化活性

松浦靖・永山志穂・柚木崎千鶴子・甲斐孝憲・亀長浩蔵・山崎正夫・國武久登・榊原啓之・窄野昌信（宮崎県食品開発センター，㈱なな葉コーポレーション，宮崎大学大学院農学工学総合研究科）

日本清涼飲料研究会 第 25 回研究発表会

ブルーベリー葉は，緑茶に匹敵する高い抗酸化活性を有することから，本研究では，熱水抽出物

（BLEx）に含まれる抗酸化成分を探索するため，Sephadex LH20 および Diaion HP20 SS カラムを用いて分画し，その抗酸化活性を測定した．化合物の特性により，糖，有機酸等からなる画分（Fr. 1-1），配糖体等からなる画分（Fr. 1-2），クロロゲン酸，ルチン等からなる画分（Fr. 2）および PAC からなる画分（Fr. 3）の 4 つに分類した．BLEx のラジカル消去活性に対する各画分の寄与率を求めた結果，Fr. 3 が最も高く，約 70%を占めた．その他，Fr. 2 も約 24%の寄与率を示した．このことから，BLEx に含まれるポリフェノール成分が抗酸化活性に関与し，中でも PAC が強く関与していることが示された．

ピーマン種子抽出物の分離と抗菌活性

大山俊平・寺崎三季・水谷政美・澤口譲・管本和寛
・松下洋一（宮崎大学工学部，宮崎県食品開発センター，エーザイフード・ケミカル(株)）

日本化学会第 52 回化学関連支部合同九州大会

熟度の高い赤ピーマン種子の抽出物に抗菌活性があることを既に報告している。しかしながら，抗菌活性を示す成分は明らかになっていない。本研究では，ピーマン種子中の抗菌活性を示す画分の成分の分離同定を目的として実験を行った。

50℃熱風乾燥ピーマン種子を 10 倍量の水で抽出した液を，HP20，シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび逆相 TLC を用いて分画し，抗菌活性を示す Fr.9-15(3)を得た。この成分を，NMR と LC/MS で分析することにより，ピーマン種子から初めて単離された化合物 Icariside E 5 であることを明らかにした。

焼酎もろみから分離した酵母（MF062）の工場規模での実用性評価と特性把握

山本英樹・水谷政美・山田和史・祝園秀樹・高山清子

第 60 回全国酒造技術指導機関合同会議

近年，焼酎出荷量の増加および消費者の嗜好性の多様化に伴い，新しい酵母の開発が期待されていた。そこで，宮崎県内の焼酎もろみから分離収集し当センターに保存していた 272 株の野生酵母について，増殖試験，発酵試験，焼酎の小仕込み試験，遺伝子解析等を行い，醸造適性および高温耐性が高い新規焼酎酵母 MF062 を選抜した。

MF062 を使用して 7 酒造場で工場規模焼酎試験醸造を行った結果，純アルコール収得量および焼酎の香気成分生成等について，実用酵母を用いた場合と同等以上であり，醸造適性が高いことを確認した。さらに，焼酎の官能検査では高い評価を得ることができた。

そこで，MF062 を「平成宮崎酵母」と命名するとともに，平成 22 年 4 月 1 日から宮崎県内の酒造場への分譲を開始した。現在，MF062 を使用した様々な本格焼酎が商品化されている。



平成27年度・第60号

宮崎県工業技術センター
宮崎県食品開発センター
研 究 報 告

平成28年 月 日発行

宮崎県工業技術センター／〒880-0303

宮崎県宮崎市佐土原町東上那珂16500-2

TEL 0985-74-4311

FAX 0985-74-4488

宮崎県食品開発センター／〒880-0303

宮崎県宮崎市佐土原町東上那珂16500-2

TEL 0985-74-2060

FAX 0985-74-4488