

ISSN 1345-5974
2017-NO.62

平成 29 年度・第 62 号

研 究 報 告

Report of
Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center &
Miyazaki Prefectural Food R&D Center
FY 2017



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

合わせガラス型太陽電池の低コストリサイクルに関する研究	溝口 進一・下池 正彦 原田 秀樹・久木崎 雅人	1
油中ナノ粒子分散体の調製条件に関する検討	河野 拓人・濱山 真吾 山本 建次・落合 克紀 清水 正高	5
分散水滴を反応場に合成したサブミクロン磁性粒子	清水 正高・石黒 圭亮 西片 奈保子・丹山 竜一郎	9
褥瘡等を早期発見するための生体情報検出に関する研究	松清 真一・川野 宜彦 布施 泰史	15
吸湿液を用いた低温調湿鮮度保持技術に関する研究	平 栄蔵・野口 大介 陰山 翼	21
3D3 プロジェクトへの取組	陰山 翼・布施 泰史 野口 大介・川野 宜彦	29

食品開発センター

ブルーベリー葉および緑茶葉を用いたブレンド粉末素材の開発	松浦 靖・野崎 雅彦 廣澤 直也・山田 和史	35
新系統甘藷の焼酎醸造特性評価	山本 英樹・水谷 政美 祝園 秀樹・藤田 依里 喜田 珠光・高山 清子 菊池 祐一郎・小林 晃	41

再録

焼酎麹菌による抗酸化物質 pyranonigrin-A の生産特性	祝園 秀樹・藤田 依里 高山 清子・山本 英樹 水谷 政美	47
---	---	----

Contents

Miyazaki Prefecture Industrial Technology Center

A study on Low Cost Recycling of Laminated Glass Solar Cells Shinichi MIZOGUCHI, Masahiko SHIMOIKE, Hideki HARADA and Masato KUKIZAKI	1
Study on Preparation Condition of Nanoparticle-in-Oil Dispersion Takuto KAWANO, Shingo HAMAYAMA, Kenji YAMAMOTO, Katsunori OCHIAI and Masataka SHIMIZU	5
Submicron Magnetic Particles Synthesized in Dispersed Aqueous Droplets where are Reaction Fields Masataka SHIMIZU, Keisuke ISHIGURO, Naoko NISHIKATA and Ryuichiro NIYAMA	9
Study on Detection Method of Biological Information for discovering Pressure Ulcers at Early Stage Shinichi MATSUKIYO, Nobuhiko KAWANO and Yasufumi FUSE	15
Study on Humidity Control Refrigerator using Moisture Absorption Liquid for Freshness Preservation Eizo HIRA, Daisuke NOGUCHI and Tsubasa KAGEYAMA	21
An Approach on the “3D3 Project” Tsubasa KAGEYAMA, Yasufumi FUSE, Daisuke NOGUCHI and Nobuhiko KAWANO	29

Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center

Development of powder blended with blueberry leaves and green tea Yasushi MATSUURA, Masahiko NOZAKI, Naoya HIROZAWA and Kazufumi YAMADA	47
Characterization of <i>Shochu</i> Brewing Using New Varieties of Sweet Potatoes Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Hideki IWAIZONO, Eri FUJITA, Tamami KIDA, Kiyoko TAKAYAMA, Yuichiro KIKUCHI and Akira KOBAYASHI	41

Reprints

Production characteristics of the antioxidant ingredient “pyranonigrin-A” using <i>shochu-koji</i> fungi Hideki IWAIZONO, Eri FUJITA, Kiyoko TAKAYAMA, Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI	47
--	----

合わせガラス型太陽電池の低コストリサイクルに関する研究*

溝口 進一*¹・下池 正彦*²・原田 秀樹*³・久木崎 雅人*⁴

A study on Low Cost Recycling of Laminated Glass Solar Cells

Shinichi MIZOGUCHI, Masahiko SHIMOIKE, Hideki HARADA
and Masato KUKIZAKI

合わせガラス型太陽電池のホットナイフを使用したリサイクルプロセスについて検討した。ホットナイフ処理後の基板ガラスに残存する EVA は、塩酸に浸漬することにより CIS 膜を溶解することなく分離できることが分かった。さらに、塩酸処理後の基板ガラスをアルカリに浸漬することにより有価物である CIS 膜を 90%以上の高い割合で回収できた。また、最終的に基板ガラスに残る Mo 膜は、塩酸と過酸化水素の混合溶液に浸漬することにより濃度が 50ppm 以下と低い残存量で除去できることを確認した。

1 はじめに

太陽光発電は、2012 年に固定価格買い取り制度が開始したことにより、急速に普及が進んだ。太陽光パネルの寿命は 20～30 年といわれており、2030 年以降に大量の使用済み太陽光パネルが廃棄されると予想され、太陽光パネルのリサイクル技術の開発が求められている。当県には、国内最大の CIS 系合わせガラス型太陽電池の製造工場が立地しており、当センターではこれまでに CIS 膜からの有価金属分離回収技術の開発を行ってきた^{1)~4)}。しかし、現実に廃棄される合わせガラス型太陽電池はエチレン酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) で強固に封止されているため、リサイクルプロセスの構築に当たっては、太陽電池を構成する各部材ごとに分離するための技術開発が必要となる。

CIS 系合わせガラス型太陽電池はカバーガラス、EVA、薄膜層の成膜された基板ガラスの積層構造体である (図 1)。薄膜層は、透明電極層、バッファ層、CIS 膜 (銅 (Cu)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、

セレン (Se))、裏面電極層 (Mo) の 4 層構造となっており、その厚さは数ミクロン程度ある。

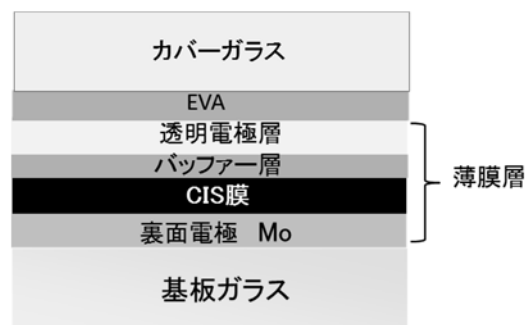


図 1 合わせガラス型太陽電池の構造

本研究では、加熱したナイフ (ホットナイフ) を用いて太陽電池の分解を試み、構成部材を分離・回収する方法について検討を行った。図 2 にプロセスのフローを示す。

なお、リサイクルコストを 5 円/W 以下とするために、以下の基本方針に従って実施した。

- 1) カバーガラスは 1 枚板で回収し、再利用する。
- 2) レアメタルを含む CIS 膜は有価物として売却する。
- 3) CIS 膜の回収率は 90%以上とする。
- 4) 基板ガラスに含まれる Mo 含量は 50 ppm 以下とする。

太陽光発電リサイクル技術開発プロジェクト

(国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)

*1 資源環境部

*2 資源環境部 (現 材料開発部)

*3 ソーラーフロンティア株式会社

*4 資源環境部 (現 宮崎県機械技術センター)

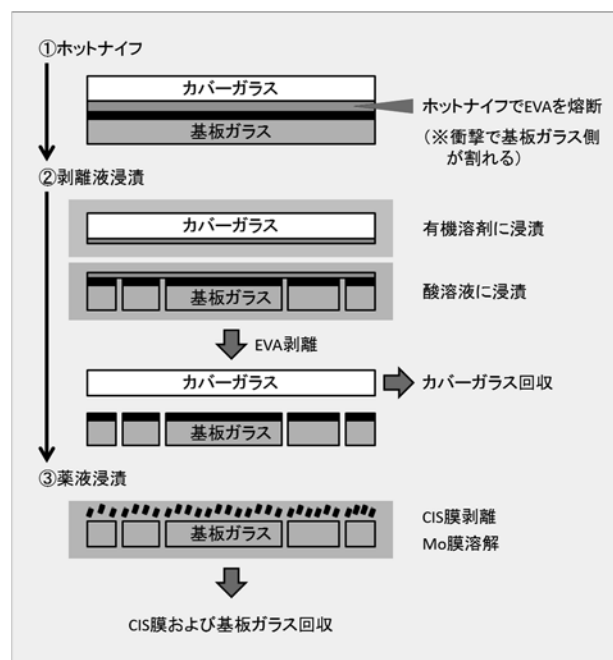


図2 合わせガラス型太陽電池の分離・回収プロセス

2 実験方法

2-1 ホットナイフによるカバーガラスの回収

ホットナイフによるカバーガラスの回収の検討は、共同研究先であるソーラーフロンティア㈱が実施した。

30 cm 角の太陽電池をホットナイフ処理装置を用いて分離を行った。ホットナイフ処理装置は加熱したナイフをEVAに押し当て、EVAを加熱により軟化してよう断する方法で、カバーガラスは一枚板で回収できる。

また、薄膜層の成膜された基板ガラスは、ホットナイフ処理によって細かく割れた状態となり、よう断されたEVAシートによって、一枚板の形状を保持していた。

2-2 基板ガラスに残存するEVAの分離

ホットナイフ処理後の基板ガラスに残存するEVAの分離方法について検討を行った。薄膜層の最表面は透明電極層(酸化亜鉛(ZnO))であり、この層を選択的に溶解することができれば、基板ガラスからEVAを分離することが可能となる。そこで、ホットナイフ処理後の基板ガラス(約10 cm 角)を2 M-HCl, 240 mLにサンプルを浸漬し、超音波照射(38 kHz, 80 W)のもと、経時変化を観察した。

2-3 塩酸に対する薄膜層の溶解性の確認

本研究では有価金属を含むCIS膜を薄膜の状態でも回収することを基本方針としており、塩酸浸漬によってCIS膜が溶解してはならない。塩酸に対する薄膜層の

溶解性を確認するために、基板ガラスに薄膜層を成膜したモデル材(7cm 角)を2 M-HCl, 400 mLに浸漬し、かく拌しながら一定時間毎に浸漬液を採取した。2 h 浸漬後、モデル材を回収し、残存する薄膜層を3 M-HClと3 M-H₂O₂の混合溶液(混合比1:1)を用いて完全に溶解した。各溶液に含まれる薄膜層の構成元素濃度を高周波プラズマ発行分析装置(ICP: 株式会社ICPS-7510)を用いて定量した。

2-4 CIS膜の剥離及び回収率の検証

ホットナイフ処理と塩酸浸漬処理により、回収された基板ガラスからCIS膜を剥離するため、既報²⁾に従いアルカリ溶液を用いた浸漬処理を行った。細片を20%-NaOH(60℃)に浸漬し、剥離したCIS膜を孔径0.8 μmのPTFE製メンブレンフィルターを用いて回収した。前記、塩酸-過酸化水素混合溶液を用いて回収したCIS膜と基板ガラスに残存したCIS膜をそれぞれに溶解し、ICPを用いて各溶液に含まれるCu, In, Ga濃度を定量した。CIS膜の回収率 η は次式により算出した。

$$\eta = C_1 / (C_1 + C_2) \times 100$$

C_1 : 回収したCIS膜のCu, In, Gaの含量

C_2 : 回収した基板ガラスに残存したCu, In, Gaの含量

2-5 表面電極層の溶解及び残存量の検証

CIS膜回収後の基板ガラスに残存するMoを溶解・除去するために、塩酸-過酸化水素混合溶液による処理を行った。混合溶液は0.5, 1, 3 Mの塩酸及び過酸化水素を混合比1:1で組み合わせて調製し、基板ガラスを浸漬後、かく拌を行いながら一定時間ごとに浸漬液を採取した。浸漬液中のMo濃度の経時変化はICPを用いて測定した。次に、浸漬処理後の基板ガラスに残存するMo含量を湿式法(全溶解法)により求めた。

湿式法では、基板ガラスの粉碎物約0.3 gに過塩素酸(HClO₄)1 mL、硝酸(HNO₃)1 mLおよびフッ酸(HF)5 mLを加えて加熱しながら溶解し、白煙を生じさせてHFをさらに2 mL追加した。HFが完全に駆逐された後、HCl 1 mLと純水5 mLを加えて完全に溶解した。得られた酸溶解液は、ICPにより定量分析した。

3 結果および考察

3-1 基板ガラスに残存するEVAの分離

ホットナイフ処理後の基板ガラスに残存するEVAを除去するためにHCl浸漬を行った。その経時変化を図

3に示す。割れた基板ガラス上の薄膜は黒色であるが、HClに接触した部分から徐々に灰色に変化する様子が観察された。これは透明電極層の溶解に起因するものであると推察され、割れた基板ガラス1つ1つに対する黒色部分の割合が減少するにつれて、EVAから薄膜付き基板ガラスが脱落した。90 minの浸漬によりEVAの分離が完了した。

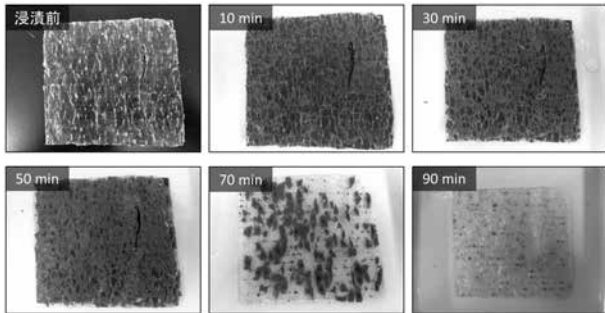


図3 ホットナイフ処理後の基板ガラスの塩酸浸漬の様子（経時変化）

3-2 塩酸に対する薄膜層の溶解性の確認

基板ガラスに薄膜層を成膜したモデル材を、塩酸に浸漬したときに溶出した各元素の濃度を表1に示す。主に透明電極層の構成元素であるZnは、浸漬開始直後から終了時点までほぼ一定の濃度で推移しており、浸漬終了後のモデル材から同元素は検出されていないことから、透明電極層は塩酸によって速やかに完全溶解することが分かった。それ以外の元素については、CuやGaにおいて溶出が認められるが、モデル材の残存量に比べて微量であり、塩酸はモデル材の透明電極層のみを選択的に溶解可能であることが明らかとなった。

表1 薄膜層を成膜した基板ガラスから溶出した各元素の濃度（経時変化，単位：ppb）

時間 (min)	Zn	S	Cu	In	Ga	Se	Mo
1	7326	+	11	—	12	—	—
2	7356	—	11	—	23	—	—
3	7415	—	10	—	30	—	—
4	7137	—	11	—	38	+	—
5	7310	+	9	—	39	—	—
7.5	7117	—	10	+	49	—	—
10	7285	+	11	+	66	—	—
15	7311	+	9	+	48	—	—
20	7245	+	9	+	22	—	—
30	7187	+	10	—	18	—	—
45	7221	+	11	+	10	—	—
60	7342	+	10	+	+	—	—
90	7388	—	11	+	30	—	—
120	7401	—	11	+	+	—	—
完全溶解	—	485	2297	2758	1081	5141	2514
検出限界	0.4	7.2	0.5	13.0	2.9	12.1	37.6
定量下限	1.3	24.0	1.8	43.4	9.7	40.5	125.2

(+：検出限界以上，定量下限未満，—：検出限界未満)

3-3 CIS膜の剥離及び回収率の検証

ホットナイフ処理、塩酸浸漬処理後の基板ガラス細片を水酸化トリウムに浸漬してCISの剥離、回収を行い、回収できたCIS膜と基板ガラスに残ったCIS濃度から回収率を求めた。

実験の結果、CIS膜の回収率 $\eta = 92\%$ であり、目標の90%を超える値が得られた。

3-4 裏面電極層の溶解及び残存量の検証

3-4-1 Mo膜剥離に及ぼす薬液濃度の影響

アルカリ浸漬処理後の基板ガラスに残存するMoを溶解・除去するためにの最適条件の検討を行った。

液温が40℃一定の条件で、HClとH₂O₂の濃度がMoの剥離溶解に及ぼす影響を調べた結果を図4に示す。図から、濃度が高いほどMoの溶解速度は増大し、3M-HClと3M-H₂O₂の条件では5 min以内に溶解剥離が終了した。また、1M-H₂O₂の条件では、HCl濃度が1Mと3Mの場合でMoの溶解速度は、ほぼ同じであった。1M-HClと1M-H₂O₂で十分な速度(目安として10min以内)で溶解したため、この酸濃度で以下の実験を実施した。

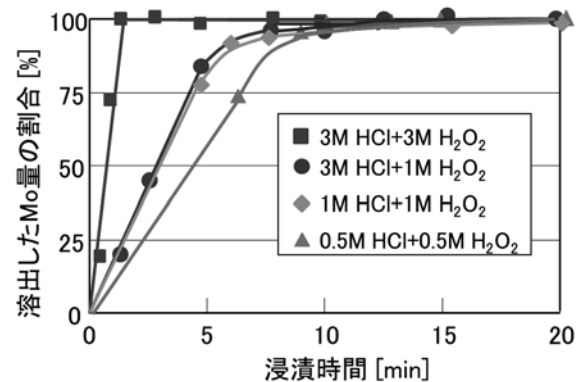


図4 Moイオン濃度の経時変化（酸濃度の影響）

3-4-2 Mo膜剥離に及ぼす液温の影響

濃度が1M-HClと1M-H₂O₂の条件で液温の影響を調べた結果を図5に示す。図から、液温が高いほどMoの溶解速度は増大し、60℃では5 min以内にMo溶解剥離が終了した。

温度が高いほうが、溶解速度は増えるが過酸化水素の分解も促進されると考えられるため、十分な速度で溶解した40℃を最適な条件とした。

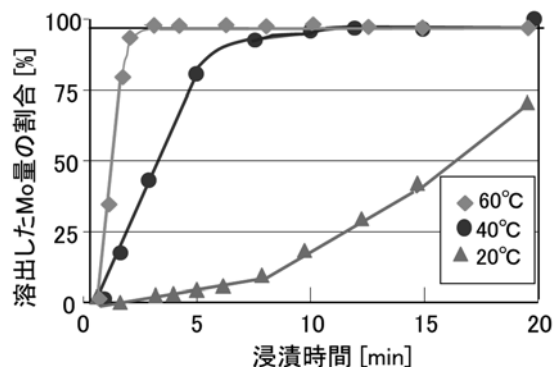


図5 Mo イオン濃度の経時変化（液温の影響）

3-4-3 Mo 膜溶解により回収した基板ガラスの Mo 含量

浸漬処理後の基板ガラスに残存する Mo 含量を湿式法（全溶解法）により求めた。Mo 膜溶解により回収した基板ガラスの Mo 含量を湿式法により求めた結果、50 ppm 以下にするという目標を上回る 14 ppm まで含量を低下させることができた。

4 まとめ

使用済みの薄膜型太陽電池モジュールの構成部材を分別回収する技術を開発するために必要な試験を行い、次のことを明らかにした。

(1)ホットナイフ処理後に、基板ガラスを塩酸に浸漬することにより、CIS 膜を溶解することなく、EVA を除去できることが分かった。

(2)塩酸処理後の基板ガラスを、アルカリ浸漬することによって、CIS 膜を 90%以上回収率で回収することができた。

(3)Mo 剥離プロセスにおける薬液濃度や液温等の最適条件を見いだした。

また、回収された基板ガラス中の Mo 含量は、ガラスの再利用の基準となる 50 ppm 以下であることを確認し、再利用が十分可能であるとことを示した。

5 参考文献

- 1) 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)
- 2) 竹田智和, 落合克紀, 久木崎雅人, 平山公夫, 久保田英世:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **58**, 33-36(2013)
- 3) 落合克紀, 竹田智和, 久木崎雅人, 平山公夫, 久保田英世:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **58**, 37-40(2013)
- 4) 久木崎雅人, 竹田智和, 落合克紀:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **59**, 5-10(2014)

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「太陽光発電リサイクル技術開発プロジェクト」により行われた。記して謝意を表す。

油中ナノ粒子分散体の調製条件に関する検討*

河野 拓人^{*1}・濱山 真吾^{*2}・山本 建次^{*1}・落合 克紀^{*1}・清水 正高^{*3}

Study on Preparation Condition of Nanoparticle-in-Oil Dispersion

Takuto KAWANO, Shingo HAMAYAMA, Kenji YAMAMOTO,
Katsunori OCHIAI and Masataka SHIMIZU

当工業技術センターのオリジナル技術である「油中ナノ粒子分散体製造技術」について、前報では、従来の減圧脱水法と比較して非常に簡便な沸騰脱水法により油中ナノ粒子が製造可能であることを報告した。本報では、沸騰脱水法の汎用性を検証するため、種々の水溶性物質、油剤、界面活性剤を用いて油中ナノ粒子分散体の製造を試み、ナノ粒子の生成および分散状態への影響を検討した。結果として、今回実施した全ての製造条件においてナノ粒子の分散体を得ることができ、その粒子径制御の可能性についても新たな知見が得られたことから、食品や化粧品をはじめとする様々な産業分野において本技術を汎用的に活用できる可能性があることを明らかにした。

1 はじめに

ナノテクノロジーの重要性が認識されるようになった今日、様々な産業分野においてナノスケールの材料が開発され、実用化に向けた取組が進められている。ナノスケールの粒子を取り扱う上で、粒子サイズを保持した分散体の調製技術は極めて重要である。しかしながら、技術的な難易度が高いために、実用化に向けた研究開発がさほど進んでいない状況にある。

こうした中、当工業技術センターでは、ナノスケールの水溶性物質を油の中に分散させた S/O サスペンションの調製技術^{1)~3)}をはじめとするオリジナルの分散体製造技術を開発し、実用化に向けて取り組んできた。この取組の中で、従来法に比べて簡便かつ効率的にナノスケールの分散体の製造が可能となる「油中ナノ粒子分散体製造技術⁴⁾」を開発し、前報においてその一部を報告した。本技術は、水溶性物質を含む水溶液を分散相とする W/O エマルションを前駆体とし、これを沸騰を伴う脱水操作に供す

ることにより、水相中の水が蒸発し、ナノスケールの水溶性物質油中分散体を製造できる技術である。

従来法では沸騰を伴わない穏やかな加熱、減圧条件による脱水あるいは凍結乾燥により液滴中の水分を除去して油中ナノ粒子を製造するため、その粒子径は脱水前の液滴径や水溶液濃度に依存する。一方、本技術では、脱水時間を短縮できることに加え、前駆体の調製方法（前駆体の液滴径の大小等）によらず、約 200 nm 以下のナノ粒子分散体を得られることが明らかになっており、実用面において非常に優れたメリットを有すると考えられる。

前報では、水溶性物質、油剤、界面活性剤をそれぞれ 1 種類のモデル物質に固定した系について、従来法と比較しながら本技術のメリットについて報告した。しかし、食品や化粧品をはじめとする多岐の産業分野において本技術を活用するためには、様々な物質に対する本技術の適用の可否を検証する必要がある。そこで本報では、水溶性物質、油剤、界面活性剤の種類を変化させ、分散体の調製を試み、ナノ粒子の生成および分散状態への影響を検討したので、その結果を報告する。

* 油中ナノ粒子分散体の調製技術に関する研究（第 2 報）

*1 材料開発部

*2 材料開発部（現 宮崎県商工観光労働部企業振興課）

*3 資源環境部

2 実験方法

2-1 W/O エマルジョン型前駆体の組成と調製方法

W/O エマルジョン型前駆体の水相および油相に使用した物質を表 1 に示す。水溶性物質には、前報で報告したスクロース（和光純薬工業㈱）に加え、色素の代表成分であるメチレンブルー三水和物（和光純薬工業㈱）、分子構造が粒子径へ及ぼす影響を調べるため、グルコースのみを構成成分とする高分子のデキストラン（和光純薬工業㈱、平均分子量 180,000～210,000）、側鎖にヒドロキシ基が付いており親水性の高い合成樹脂であるポリビニルアルコール（和光純薬工業㈱、平均重合度 900～1,100）を選択した。さらに、水溶性物質が脱水後も液体である場合を検証するため、エチレングリコール（和光純薬工業㈱）を選択した。

油剤には、化粧品用途で用いられ、前報で使用したパルミチン酸イソオクチル（IOP）（日本サーファクタント工業㈱、NIKKOL IOP）に加え、同じく化粧品用途で用いられるスクワラン（和光純薬工業㈱）および、植物油である大豆油（和光純薬工業㈱）を使用した。

また、溶解させる界面活性剤には、前報で使用したテトラグリセリン縮合リシノレイン酸エステル（阪本薬品工業㈱、CR-310）に加えて、食品添加物や化粧品用途として使用されるショ糖エルカ酸エステル（三菱化学フーズ㈱、ER-290）、ソルビタントリオレイン酸エステル（和光純薬工業㈱、Span85）、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王石鹸㈱、エマルゲン 906）を使用した。

W/O エマルジョン型前駆体の調製フローを図 1 に示す。W/O エマルジョン型前駆体の水相には、水溶性物質を 1% 含んだ（一部スクロースを 10% 含んだ

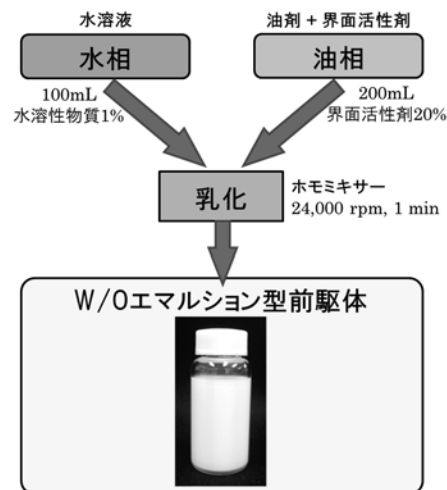


図 1 W/O エマルジョン型前駆体の調製フロー

条件あり）水溶液 100 mL を用意し、油相には油剤に界面活性剤を 20% 溶解させた（一部 CR-310 を 5%、ER-290 を 15% スクワランに溶解させた条件あり）ものを 200 mL 用意した。ここで、組成に使用する百分率は質量パーセント濃度を表す。

これら水相と油相を混合し、ホモミキサー（IKA ジャパン㈱、T25）を使用して 24,000 rpm, 1 min の条件で乳化することで、W/O エマルジョン型前駆体を調製した。

2-2 油中ナノ粒子分散体製造フロー

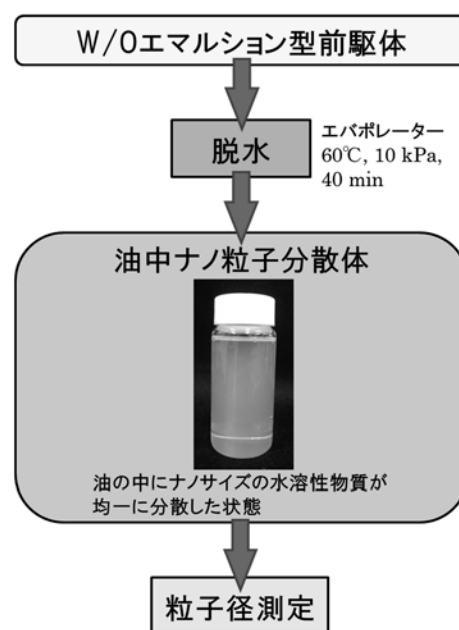


図 2 油中ナノ粒子分散体の製造フロー

図 2 に油中ナノ粒子分散体の製造フローを示す。2-1 で調製した W/O エマルジョン型前駆体をエバポ

表 1 W/O エマルジョン型前駆体の組成

水溶性物質	油剤	界面活性剤
スクロース	IOP	CR-310
メチレンブルー三水和物	スクワラン	ER-290
デキストラン	大豆油	span85
ポリビニルアルコール		エマルゲン906
エチレングリコール		

レーター（IKA ジャパン㈱，RV10 control）を使用して，60℃，10 kPa，40 min の条件で脱水し，油中ナノ粒子分散体を製造した．操作終了時には気泡が発生しない状態になっていることを確認した．

2-3 粒子径の測定

脱水後の粒子径は，動的光散乱光度計（大塚電子㈱，ELSZ-2）を使用し，25℃においてバッチ式セルにて測定した．解析には CONTIN 法を用い，散乱強度分布の 50% 径を平均粒子径とした．

3 結果および考察

3-1 水溶性物質が油中ナノ粒子分散体の粒子径に及ぼす影響

表 2 に，油剤に IOP，界面活性剤に CR-310 を使用し，水相の水溶性物質を変化させた場合の粒子径を示す．粒子径は，デキストラン，エチレングリコール，メチレンブルー三水和物，スクロース（10%）ポリビニルアルコール，スクロースの順に 50～189 nm となり，全ての水溶性物質において 200 nm 以下の粒子径を達成したものの，使用する水溶性物質の種類や濃度によって粒子径が変化しており，水溶性物質の構造や濃度が粒子径に影響することが分かった．この要因については解明されておらず，今後の研究において追究していく．

また，表中の固・液状態は，水溶性物質の一般的性状であるが，エチレングリコールのような液状物質であっても，油中ナノ粒子が製造可能であった．このことから，本技術が従来の S/O 技術とは異なるメカニズムで水溶性物質をナノサイズ化していることが示唆され，様々な水溶性物質を汎用的に使用可能であることが明らかになった．

表 2 水溶性物質の種類と粒子径の関係

水溶性物質	固・液状態	粒子径(nm)
スクロース	固体	189
スクロース(10%)	固体	162
メチレンブルー三水和物	固体	66
デキストラン	固体	50
ポリビニルアルコール	固体	181
エチレングリコール	液体	65

3-2 油剤の影響

表 3 に，水溶性物質にスクロース，界面活性剤に CR-310（油剤にスクワランを使用したもののみ CR-310 を 5%，ER-290 を 15%）を使用し，油剤を変化させた場合の粒子径を示す．使用する油剤によって粒子径が変化し，油剤の種類が粒子径に影響することが明らかになり，特に大豆油を使用した条件では 59 nm の小さな粒子が得られた．

表 3 から，粘度は IOP，スクワラン，大豆油の順に高く，一方で粒子径はこの順で小さくなる傾向があると分かる．油剤に使用する物質の粘度によって粒子径が制御できる可能性が示唆されたため，今後の研究により明らかにしていく．

表 3 油剤の種類と粒子径の関係

油剤	粘度(mPa・s, 25℃)	粒子径(nm)
IOP	10	189
スクワラン	30	115
大豆油	50	59

3-3 界面活性剤の影響

表 4 に，水溶性物質にスクロース，油剤に IOP を使用し，界面活性剤を変化させた場合の粒子径を示し，それぞれの界面活性剤について，水と油への親和性の程度を示す値である HLB 値を併記した．また，図 3 に各界面活性剤を使用した場合の粒子径分布を示す．ここで，縦軸の相対粒子量は体積分率を表す．

表 4 および図 3 のとおり，使用する界面活性剤の種類が粒子径に影響する．全ての条件で約 200 nm 以下の粒子が得られたものの，界面活性剤により粒子径分布が変化した．使用した界面活性剤の HLB 値を見ると，HLB 値が比較的小さい（親油性が高い）場合に粒子径が小さくなる傾向があ

表 4 界面活性剤の種類と粒子径の関係

界面活性剤	HLB 値	粒子径(nm)
ER-290	2	134
Span85	1.8	163
CR-310	約 3	189
エマルゲン 906	14.5	217

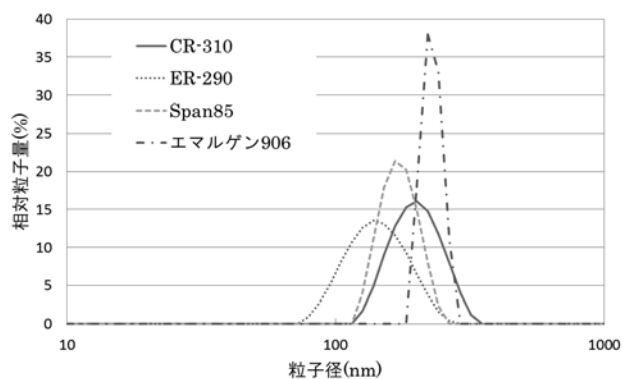


図 3 各界面活性剤条件での粒子径分布の比較

る。このことから、油中ナノ粒子分散体を製造する上で、界面活性剤の種類や HLB 値を変化させることで、粒子径が制御できる可能性が示唆された。

4 まとめ

当県のオリジナル技術である「油中ナノ粒子分散体調製技術」の汎用性を実証するため、種々の水溶性物質、油剤、界面活性剤を用いて油中ナノ粒子分散体の調製を試みた。その結果、今回実施した全て

の調製条件において、約 200 nm 以下の粒子の分散体が得られた。また、分散させる水溶性物質に対して、適切な油相や界面活性剤を用いることで油中ナノ粒子の粒子径制御が可能であることが示唆された。

ただし、前駆体の液滴径に関わらず一定の粒子サイズに収束するメカニズムについては未だ解明に至っていないため、今後の研究に委ねる。

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) 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, 宮崎県)
- 3) 特許「油性外用製剤及びその製造方法」(2014 年 5 月 9 日登録, 特許第 5531230 号, 宮崎県, 中森製薬(株))
- 4) 特許「油中ナノ粒子分散体の製造方法」(2015 年 1 月 26 日出願, 特願 2015-12854, 宮崎県)
- 5) 山本建次, 濱山真吾, 芦澤一英: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **60**, 13-15(2015)

分散水滴を反応場に合成したサブミクロン磁性粒子

清水正高^{*1}・石黒圭亮^{*2}・西片奈保子^{*3}・丹山竜一郎^{*4}

Submicron Magnetic Particles Synthesized in Dispersed Aqueous Droplets where are Reaction Fields

Masataka SHIMIZU, Keisuke ISHIGURO, Naoko NISHIKATA and Ryuichiro NIYAMA

市販ナノ磁性粒子の活用が困難であることが判明し、分散性に優れた W/O エマルションを経由して分散水滴中に溶解した鉄イオンからマグネタイト Fe_3O_4 を合成するプロセスを検討することにした。その結果、水滴径に応じた大きさのサブミクロン Fe_3O_4 磁性粒子の生成に成功し、S/O サスペンション型磁性流体も簡単に得られた。特に、本報では磁性粒子の分散性に注目して評価した。これは、磁性粒子が磁力によって集合と再分散を無限サイクルで繰り返しても、初期分散状態に復元できなければ実用的な使用が不可能なためである。

また、本研究をナノ磁性粒子開発研究の第一弾と位置づけ、安全性や原料価格、生産性などから、実用性に最も近い Fe_3O_4 に限定して実験を実施した。

1 はじめに

2000 年代に入り、ナノ磁性体^{1~4)}を活用した疾患治療や検査薬など医学分野の研究^{5~7)}が盛んに行われるようになった。筆者らが開発した S/O/W エマルション⁸⁾技術に注目した研究者らからも、S/O/W エマルションの微細油滴“O”にナノ磁性粒子“S”を封じることができれば、新たな DDS 製剤を創出できるとの提案があった。

一方、工学的には、磁性流体技術のブレイクスルーが期待されている。磁性流体とは、「磁力に応答する液体」であり、マグネタイトやフェライトなどの磁性材料の微粒子を液体に分散したサスペンション(懸濁液)のことを指す。磁性流体は主に回転軸のシール材等に用いられており、固体同士の接触がないため摩擦による微粉が発生しないことや、損失トルクが少なく高速回転が可能となることなどが特徴で

ある。具体例としては、記憶媒体ハードディスク装置の真空シールなどがあげられる。その他、磁場で磁性流体の粘度が増大する現象を利用したダンパー、自動車の懸架装置のショックアブソーバーなども検討されている。

しかし、DDS 製剤や磁性流体に含まれる磁性粒子には、いくつかの解決すべき課題がある。サイズを小さくして沈降を防止すること、 Fe_3O_4 から Fe_2O_3 への酸化を防いで磁性を保つこと、凝集を阻止して安定性を確保することなどである。

本報では、最も対策が難しいと予想される分散性に注目した。磁性粒子の場合、磁力によって粒子が部分的に集合した後、磁力が除かれると再分散して初期状態に戻る必要がある。これは無限のサイクルで繰り返されるが、もし、粒子が凝集するのであれば、磁性粒子としての利用は不可能であることを意味する。磁力がなくなればブラウン運動や攪拌によって再分散しなければならない。

そこで、市販のナノ磁性粒子を油相に投入して分散性が確保できるか調べた。しかし、満足でき

*1 材料開発部

*2 材料開発部 (現 宮崎県機械技術センター)

*3 宮崎県産業振興機構 (現 宮崎大学)

*4 材料開発部 (現 宮崎県企業局施設管理課)

る評価が得られなかったため、分散性に優れた W/O エマルションの水滴を反応場にして微細な磁性粒子を合成し、油相中でも分散性を確保した磁性粒子を製造する新たな方法に挑戦した。その結果、 FeCl_2 と FeCl_3 を溶解した水滴を持つ W/O エマルションに NH_3 ガスを導入、あるいは、 NH_4OH 水溶液を添加し、水滴中に Fe_3O_4 のサブミクロン磁性粒子を析出させた。この後、脱水してサブミクロン磁性粒子が分散した油相、磁性流体を造ることに成功した。

さらに、これが強磁性体であることを確認した。

以下、サブミクロン、または、ナノ磁性粒子の開発研究の第一弾として、油相中での分散性に着目し、水滴を反応場に磁性粒子を合成するプロセスを中心に報告する。磁性体は、安全性や価格、生産性が実用に近いと見え、 Fe_3O_4 に限定した。

2 方法

2-1 市販のナノ磁性粒子と分散試験

入手した市販のナノ磁性粒子を表 1 に示す。これら大豆油、カカオ脂、あるいは、それらに油性界面活性剤である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、CR-310）を 1 wt% 溶解した油相（再分散用油相）に対する分散性を評価した。分散と凝集の判断は光学顕微鏡観察で行った。なお、表 1 の記載内容はカタログに従った。一次粒径は 10 nm との表示であった。

No 1～No 3 は、油相への分散が容易のように表面を親油化処理してある。それぞれ 1 g を再分散油相 10 ml に添加し、攪拌後、超音波処理を行って顕微鏡観察へ供した。カカオ脂の場合は 50℃ に加熱した。

No 9～No 12 も、それぞれ 1 ml を再分散油相 10 ml に添加し、同様の操作を行った。

No 4 は、いったん水に投入した 1 ml を、また、No 5～No 8 は、それぞれの 1 ml を TGCR 5 wt% 含有大豆油に再投入し、攪拌・超音波処理して W/O エマルションを調製した。これをエバポレータで脱水し、分散性を評価した。

以下、履歴が記載していない試薬は、富士フィルム和光純薬が購入元である。

表 1 市販のナノ磁性粒子例

No	磁性体	状態	粒子表面処理／分散媒	界面活性剤
1	Fe_3O_4	乾燥粒子	脂肪酸系分散剤コーティング	
2	Fe_3O_4	乾燥粒子	高分子系分散剤コーティング	
3	Fe_3O_4	乾燥粒子	疎水化コーティング	
4	Fe_3O_4	乾燥粒子	極性化コーティング	
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	水相分散	水	Cationic
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	水相分散	水	Anionic
7	Fe_3O_4	水相分散	水	LAS
8	Fe_3O_4	水相分散	水	—
9	Fe_3O_4	油相分散	α -ポリオレフィン	N/A
10	Fe	油相分散	α -ポリオレフィン	N/A
11	$(\text{MnO})_n(\text{ZnO})_m\text{Fe}_2\text{O}_3$	油相分散	α -ポリオレフィン	N/A
12	Fe_3O_4	油相分散	イソパラフィン	N/A

LAS：直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸 Na

2-2 Fe イオン含有 W/O エマルションの調製

水滴を反応場に磁性粒子を合成するため、その第一段階である W/O エマルションを調製する。まず、塩化第一鉄四水和物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が 0.4 mol/l、塩化第二鉄六水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が 0.8 mol/l の水相 100 ml と TGCR を 20 wt% 溶解した大豆油の油相 200 ml をホモミキサー（IKA ジャパン、T25）により 24,000 rpm、5 min の条件で高速攪拌して W/O エマルション 300 ml を調製した。その Fe^{2+} と Fe^{3+} を含有する水滴径をレーザー回折／散乱式粒度分布計（島津製作

所, SALD-2000) で測定したところ, 平均値は $1\mu\text{m}$ 前後であった。

2-3 アルカリ添加による磁性粒子の合成と脱水方法

Fe^{2+} と Fe^{3+} を含有する水滴を反応場にマグネタイト Fe_3O_4 を合成するため, ①NaOH 水溶液, ②アンモニア NH_3 ガス, ③アンモニア水 (NH_4OH 水溶液) のアルカリ反応物質 3 種を準備した。①NaOH と ③ NH_4OH は, それぞれ濃度 3.2 mol/l , 総量 100 ml の合成に必要な化学量論比を超える過剰量を添加した。

まず, $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{Fe}^{3+}$ 含有 W/O エマルジョン 300ml をエバポレータのナス形フラスコに入れ, 適度に回転させながらサンプル投入チューブから上記①NaOH 水溶液, または, ③ NH_4OH 水溶液を添加した。これらは W/O エマルジョンの中で新たな水滴となり, $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{Fe}^{3+}$ 含有水滴とアルカリ水滴が共存する状態になった。

② NH_3 ガスの場合は, 同ボンベからサンプル投入チューブを経由して回転流動している W/O エマルジョンに直接吹きかけた。

いずれも反応時間は 3 h であり, 室温で合成を行った。次に, ①と③では減圧脱気し, アンモニア臭が消失したことを確認後, 60°C に加熱して脱水操作を行った。

2-4 油中サブミクロン磁性粒子の評価

Fe_3O_4 が分散した S/O サスペンション⁹⁾ は, 回収後に $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター, あるいはポリカーボネート膜を用いて減圧濾過し, トルエンやエタノール洗浄後に乾燥磁性粒子として回収した。

X線回折装置 (リガク, RINT-TTR) を用いて結晶構造を調べた。粒径分布測定はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (島津製作所, SALD-7100), 形状観察は FE-SEM (日立ハイテクノロジーズ, S-4800) を使用した。

3 結果

3-1 市販ナノ磁性粒子の分散性評価

表 1 の各市販ナノ磁性粒子を, 大豆油, カカオ脂, それらに TGCR を溶解した油相に再分散操作を行ったが, 全て凝集し, 分散性は得られ

なかった。具体的には以下の通り。

No 1~No 3 は顕著な凝集を示した。そこで, いったんアルコールやトルエンに予備投入, 攪拌・超音波処理したものを油相に再分散しても, 凝集は解消されなかった。No 9~No 12 は, 攪拌・超音波処理した当初, 比較的均一な分散状態を見せたが, やがて沈降した。小さな凝集体がフロックを形成して沈降していた。No 4 と No 5~No 8 は著しい凝集を示した。

TGCR は多くの油性界面活性剤の中でも最も分散能を発揮する。図 1 に例示するように, これを用いてもほとんど効果が現れなかったことから, 本報の操作では, 市販ナノ磁性粒子を分散させることは困難であると判断した。

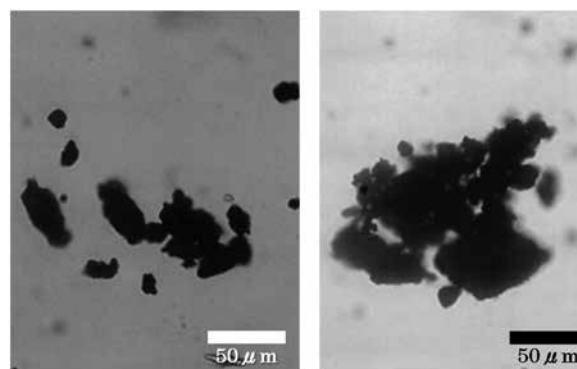
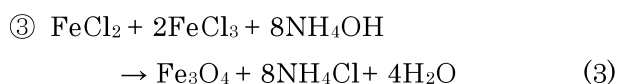
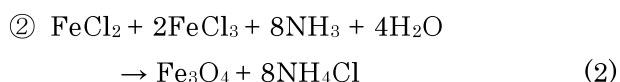
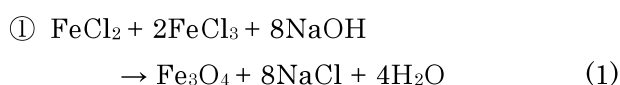


図1 市販ナノ磁性粒子をTGCR 溶解油相に再分散した後の凝集を示す光学顕微鏡写真

左はナノ乾燥粒子, 右は No 9~No 12 の油相中ナノ粒子を再分散した例

3-2 アルカリ添加によるサブミクロン磁性粒子の合成

図 2 に本報で開発したサブミクロン磁性粒子製造プロセスを示す。図中の“乳化”操作は 2-2, “合成反応”から“脱水”操作は 2-3 に従った。W/O エマルジョンは白濁しているが, ②と③のアルカリを投入すると数 min で茶から焦げ茶色へ変化し, 黒色の Fe_3O_4 が生成したことが推測された。 Fe_3O_4 の合成反応は次の通り。



NH_3 ガスを導入した場合は、 NH_3 が油相を透過して水滴に到達し、その中で②の反応が進行する。同様に、 NH_4OH 水溶液を添加した場合も $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の NH_3 が拡散し、③の反応が進んだと推測される。

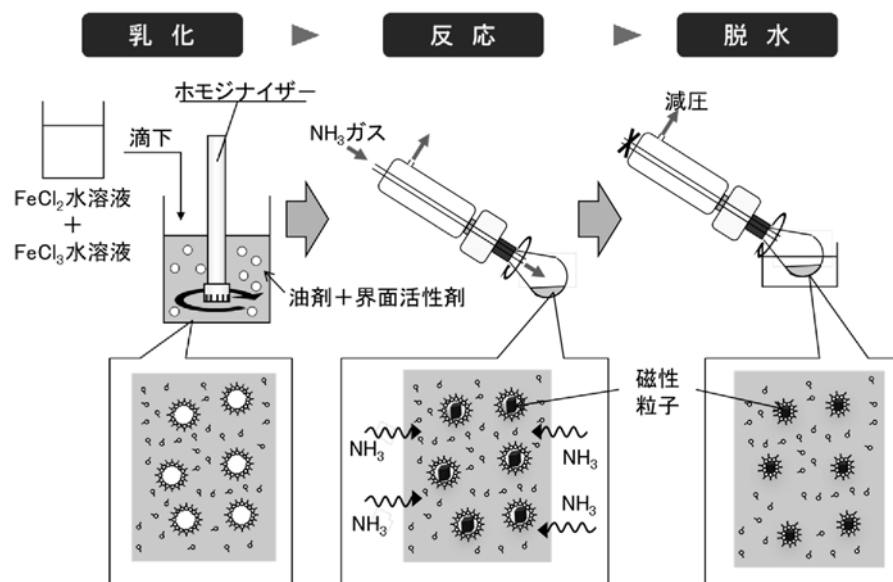


図2 本報で開発したサブミクロン磁性粒子製造プロセス(NH_3 ガスを導入して合成する例)

一方、 NaOH 水溶液を加えた場合は、①の反応が順調に起こったのか不明である。一部 Fe_3O_4 の生成が見られたが、大きな塊が沈降し、W/Oエマルションも壊れた。強アルカリの NaOH が大豆油とTGCRを分解したことが原因だと考えられる。エバポレータを減圧して残留 NH_3 を除去し、次

いで脱水操作を行うと黒色のS/Oサスペンションとなった。これが磁性流体なのか検証試験に供した。また、プロセス全体は実質3~5hで終結したことから、本法は簡易でスケールアップに適した実用的な製造プロセスであると考えられる。

3-3 合成した油中サブミクロン磁性粒子の評価

図2のプロセスで得られたS/Oサスペンションの光学顕微鏡写真を図3に示す。②と③によって生成した磁性粒子は、 $0.8 \sim 1 \mu\text{m}$ の大きさで均一に分散していた。粒径分布を図4に示す。W/Oエマルションの水滴が $1 \mu\text{m}$ 前後であったことから、若干小さくなっていた。すなわち、調製直後の平均粒径（メ

ディアン径）は 690 nm であり、また、調製から1ヶ月経過した粒子は 870 nm であった。粒径変動が26%と小さく、さらに粒径変動を小さくすることにより、単分散で安定性の高い磁性粒子を生成できると期待される。1ヶ月後に粒径分布がわず

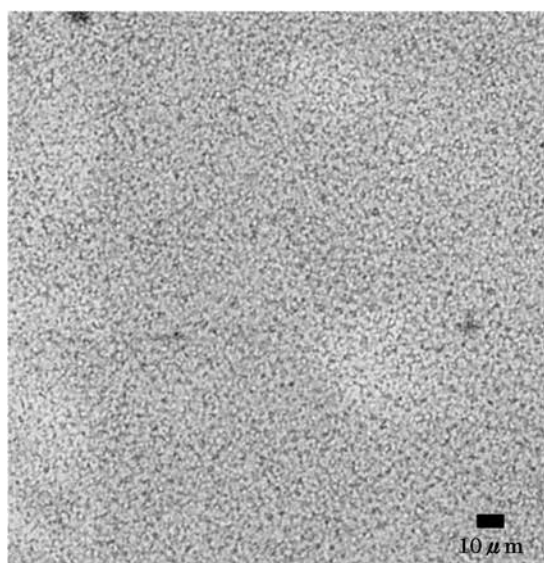


図3 NH_3 ガス導入によって合成したサブミクロン磁性粒子のS/Oサスペンション光学顕微鏡写真

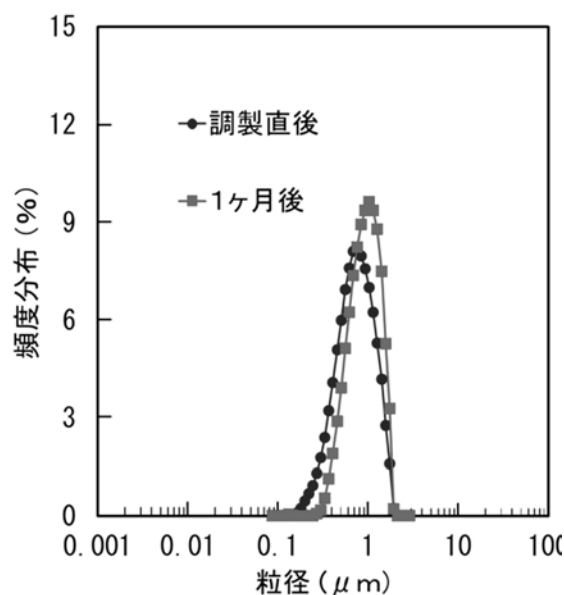
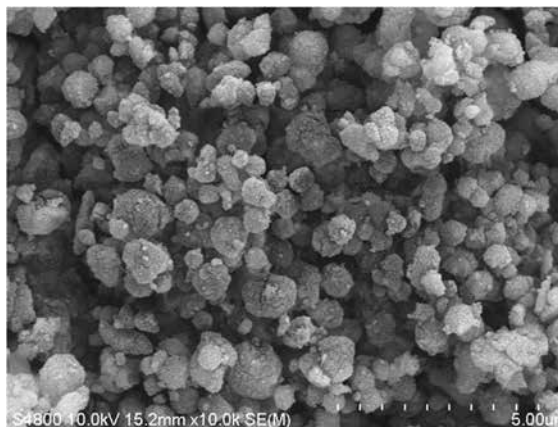


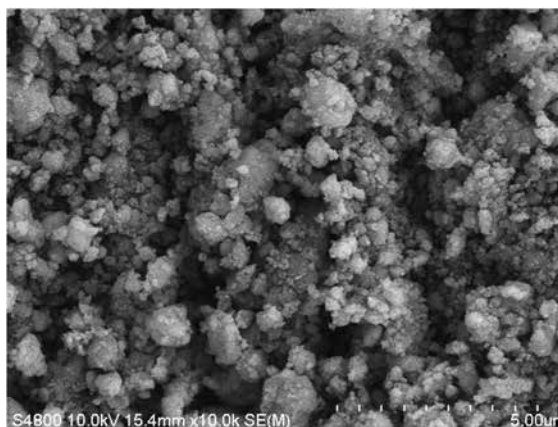
図4 油中サブミクロン磁性粒子の粒径分布

かに大きい方へシフトした理由は、一次粒子が合体したか、凝集が発生したのか詳細は不明である。乾燥粒子として回収した磁性粒子の FE-SEM 写真を図 5 に例示する。(2)と(3)式から明らかなように、 Fe_3O_4 磁性粒子には副生成物として NH_4Cl が必ず共存する。(a) 写真はトルエン洗浄後の磁性粒子であるが、粒径が図 3 と図 4 に類似していることから、 Fe_3O_4 と NH_4Cl が複合した粒子であると考えられ、現実には生成するのは、このタイプのサブミクロン磁性粒子である。(b) 写真はトルエン洗浄後にエタノールで再度洗浄した粒子である。エタノールによって NH_4Cl が洗い流され、粒子が崩壊していた。

X 線回折測定によると (a) 粒子は Fe_3O_4 と NH_4Cl の回折ピークが現れた。(b) 粒子は図 6 に示す Fe_3O_4 のみの回折ピークであり、本法によってマグネタイト Fe_3O_4 が生成できたことが明確になった。



(a) トルエン洗浄



(b) トルエンとエタノール洗浄

図5 回収したサブミクロン磁性粒子の FE- SEM 写真

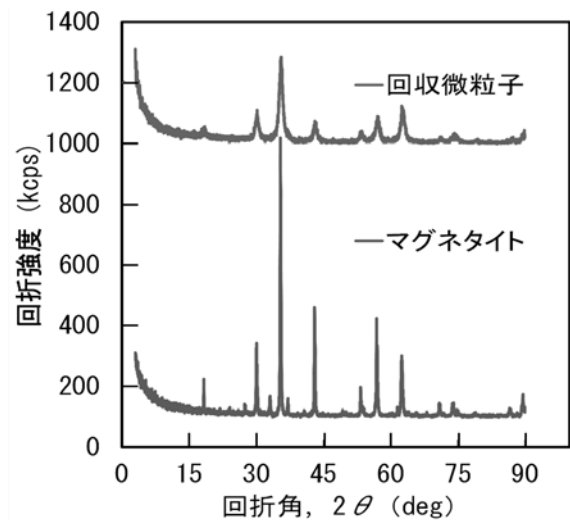


図6 サブミクロン粒子が Fe_3O_4 であることを示す X 線回折ピーク

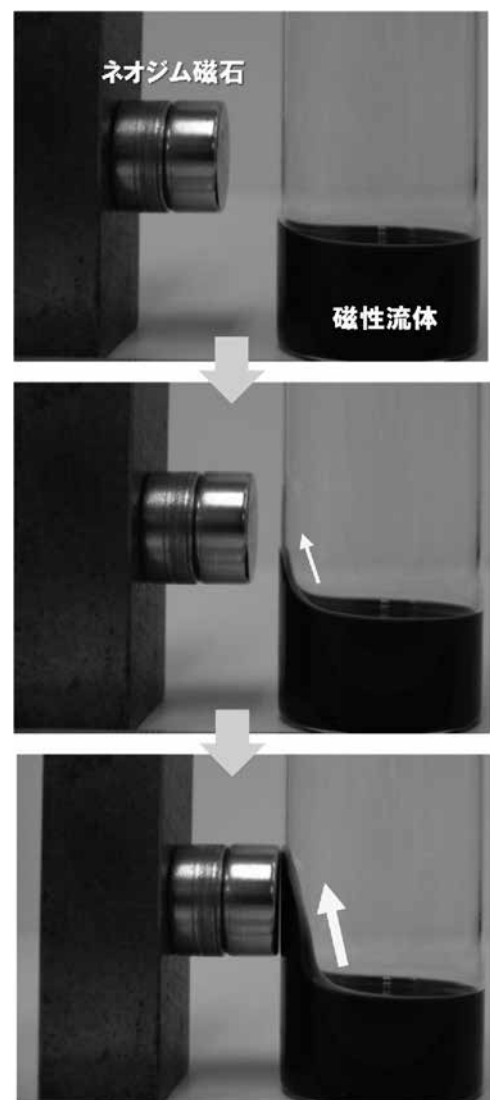


図7 磁力に応答する本法の磁性流体

次いで、S/O サスペンションの磁性流体が磁石に引き寄せられる様子を図 7 に示す。磁気特性を保持していることが明らかである。

4 まとめ

W/O エマルションの水滴を反応場にして、サブミクロンの磁性粒子が油相に均一分散した磁性流体を製造する新しいプロセスを提案した。本法は、プロセスが比較的シンプルであることから、従来の製法より生産性が高いと予想された。また、約 1 ヶ月間の分散安定性と粒度分布の維持が確認された。

一方、副生成物の残留が重要な課題であることが明白となった。今後、反応経路を再検討し、副生成物が析出しない手順を開発する必要がある。磁性粒子のナノ化、磁力応答性の向上、マグネタイト以外の磁性粒子生成、これらを活用する応用研究なども今後検討する予定である。

5 参考文献

- 1) 神山新一, “磁性流体アクチュエータ”, 日本ロボット学会誌, **2**, No4, p45-49 (1984)
- 2) 神山新一, “磁性流体(1. 磁性粒子を含む流体の特性)”, *Japanese J. Multiphase Flow*, **10**, No1, p76-82 (1996)
- 3) 松井功, “ナノ粒子磁性体とその磁気特性”, 東芝レビュー, **62**, No1, p38-41 (2007)
- 4) 林幸壺朗, “マグネタイトナノ粒子クラスターの合成と MRI と磁気ハイパーサーミアを統合したセラノステイクスへの応用”, セラミックス, **49**, No6, p483-489 (2014)
- 5) 城潤一郎ら, “深部治療に対応したナノ磁性体を応用した次世代 DDS 型治療システム”, *Drug Delivery System*, **22**, No5, p558-568 (2007)
- 6) 齊藤元ら, “磁性体を用いた癌治療”, *Drug Delivery System*, **29**, No4, p304-314 (2014)
- 7) 田上辰秋ら, “ナノ・マイクロ粒子の DDS 技術と臨床応用”, *Organ Biology*, **24**, No1, p54-60 (2017)
- 8) 特許第 4269078 号, 「S/O/W エマルション及びその製造方法」 宮崎県
- 9) 特許第 4349639 号, 「S/O サスペンション及びその製造方法」 宮崎県

【謝 辞】

本研究の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST) の研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラムフィージビリティスタディ (FS) ステージにより行われた。記して謝意を表す。

褥瘡等を早期発見するための生体情報検出に関する研究*

松清 真一^{*1}・川野 宣彦^{*1}・布施 泰史^{*1}

Study on Detection Method of Biological Information for discovering Pressure Ulcers at Early Stage

Shinichi MATSUKIYO, Nobuhiko KAWANO and Yasufumi FUSE

介護施設や病院などの現場では、寝たきりなどの状態にある人の褥瘡^{じよくそう}（床ずれ）が問題となっている。褥瘡等を早期発見するための生体情報検出について、第 1 報¹⁾では近赤外光を用いて皮膚近傍の血中酸素化ヘモグロビン濃度を測定し、皮膚表層部の発赤発現においてヘモグロビン濃度差検出が可能であることを見出したが、被験者ごとにばらつきが確認された。そこで今回、新たな計測手法の確立を目的に生体電気インピーダンス法を用いて、健康者を対象にアルコールパッチテスト²⁾による発赤を発生させた場合と止血器を用いて止血圧迫を行った場合について測定を行った結果、インピーダンスの変化が確認された。さらに、実際の褥瘡患者で生体電気インピーダンスの測定を行い、インピーダンス値の減少を確認した。

1 はじめに

褥瘡は、治療が困難で再発しやすい創傷であり、脊髄損傷者、車いす利用者、寝たきりの患者に多く発症する。褥瘡の判別は、専門性を持つ者が、ガラス板や指で発赤部を圧迫し赤い色調が退色するかどうかにより褥瘡度を判定する。しかし外観による検査であるため信頼性は低いとされている。今後、国内の寝たきり高齢者数は、ますます増加することが予想されることから褥瘡の治療時間の短縮、看護者の負担軽減並びに医療費用の軽減が可能になる早期発見技術の確立は、医療介護の臨床現場での大きな助けとなる。

第 1 報では、光トポグラフィ法により生体透過性の高い近赤外光を用いて、擬似的に発症させた発赤に対して光を照射し、血中ヘモグロビン濃度検出が可能であることを見出したが、時間とともに変化するヘモグロビン濃度が被験者ごとにばらついており、明確な有意差を見出すまでには到らなかった。

そこで本報では、人体に微弱な電流を流し内部抵抗の変化を検出する生体電気インピーダンス法を用いて、健康な部位と初期炎症部位との生体内抵抗差を検出し、褥瘡等の早期発見に役立つ基盤技術を確認することを目的に健康者と褥瘡患者で実験を行った。なお、本研究は事前に「人を対象とする研究のための倫理規程」および「倫理審査委員会設置要領」に基づき、倫理審査委員会で研究実施計画が承認された。被験者には、本研究内容と実験手順に関するインフォームド・コンセントを行い、同意を得た上で実験を行った。

以下、生体電気インピーダンス法の実験方法並びに実験結果とあわせて報告する。

2 実験について

2-1 実験対象者（被験者）の概要

実験対象者は、健康者 2 名（当センター職員）と褥瘡患者 1 名とした。健康者 2 名（男性、平均年齢 36 歳）は、アルコールパッチテストで陽性反応を示した被験者である。褥瘡患者は、県内介護施設の入所者（女性、91 歳、要介護 5）で褥瘡の程度はステージⅡである。なお、ステージⅡは真皮までの部分欠損程度の症状である。

* 「医療・福祉技術に関する研究開発」第 2 報

*1 機械電子部

2-2 測定原理と実験装置の構成

人体に微弱な電流を流し内部抵抗の変化を検出する生体電気インピーダンス法について図1に模式図を示す。なお、今回の実験では、測定法として接触インピーダンスを低減する目的から四端子法を用いることとした。

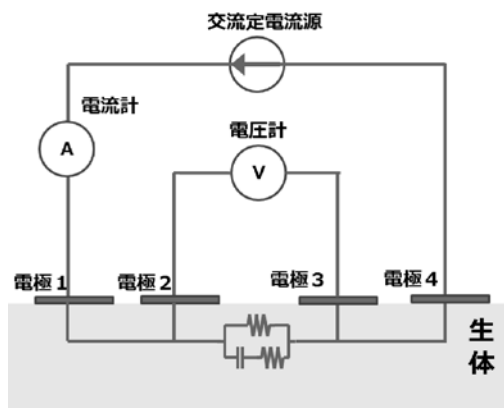


図1 測定の模式図（電流・電圧）

[測定手順]

- ① 皮膚へ電極(1~4)を取り付ける。
- ② 電極1および4には、人体に電流を流す電流回路のプロープを、電極2および3には、インピーダンスに応じて発生した電圧を測定するプロープを、それぞれ取り付ける。
- ③ 交流定電流源より電流を流し、発生した人体での電圧を測定しインピーダンスを演算する。

次に、本実験で用いた測定システムの構成を図2に示す。

測定には、LCRメータ（柊NF回路設計ブロック、ZM2376）を使用した。また四端子法での測定を効率的に行うために、測定リードとしてケルビンクリップを用いた。電極は湿式ディスプレイ電極を使用した。

生体に流す電流は $10\mu\text{A}$ 一定とした。また周波数によるインピーダンス特性を確認するために、10Hz から 100kHz まで周波数を掃引して測定を行った。

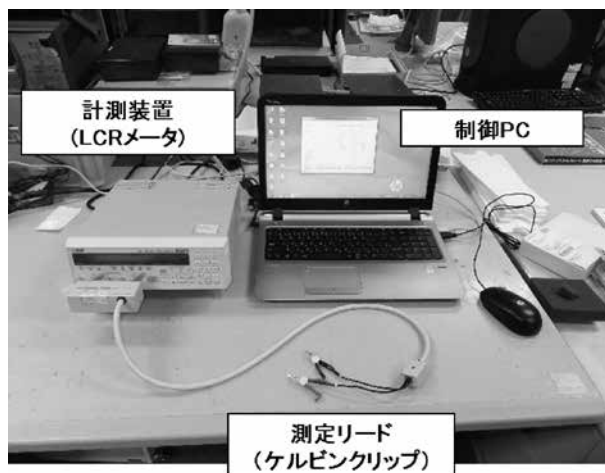


図2 実験装置の構成

2-3 実験方法

健常者の実験について、2種類の方法で実験した。まず初めに、褥瘡患部が初期段階で発赤を発症することから、アルコールパッチで模擬的に発赤を発症させ、発症箇所の両端に電極を取り付け、インピーダンスを測定した。

次に、発赤より褥瘡状態の再現に近いと思われる止血圧迫状態でインピーダンスを測定した。

なお、どちらの測定も事前に健常状態での測定を行い、健常状態から模擬褥瘡状態へのインピーダンスの変化の傾向を調べた。

2-4 健常者発赤部位のインピーダンス測定

発赤部位のインピーダンス測定状況を図3に示す。電極間の距離は40mmで、被験者の前腕部の内側に電極を装着した。

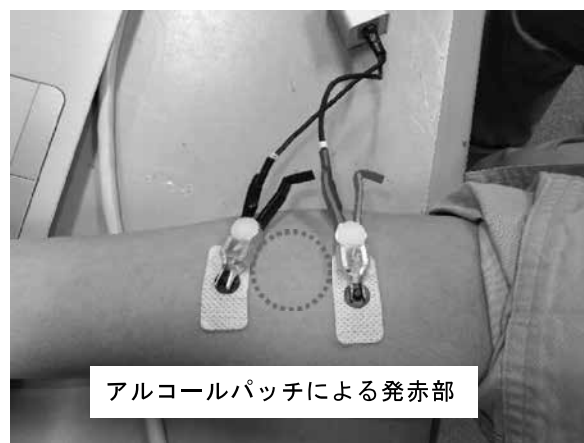


図3 発赤部位の測定状況

2-5 健常者止血圧迫のインピーダンス測定

止血圧迫状態での測定状況を図4に示す。止血圧迫には図に示す止血器を用いて、止血圧32mmHg以上の圧迫状態で測定した。



図4 止血圧迫状態での測定状況

2-6 褥瘡患者のインピーダンス測定

図5に褥瘡患者に対するインピーダンス測定箇所を示す。本被験者は仙骨周辺に褥瘡患部がある。褥瘡患者の測定では、健常者に対する測定と異なり、全く同じ箇所では健常状態と褥瘡状態の比較をすることが出来ないため、まず褥瘡患部で1箇所、比較のためにその近傍で1箇所（比較部位）、さらに健常状態の参考として1箇所（参考部位）の計3箇所インピーダンス測定を行った。

また、実際の電極設置状況を図6に示す。

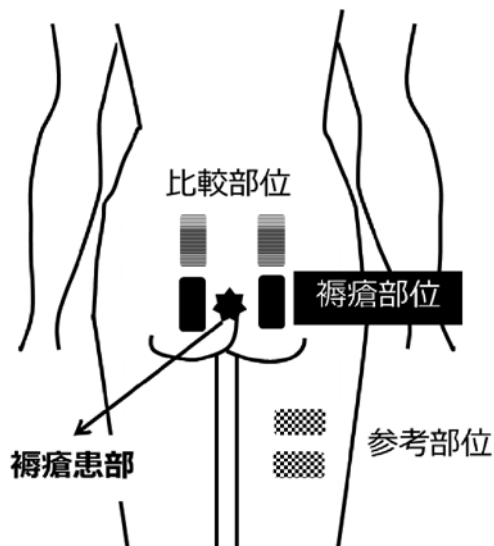


図5 褥瘡患者測定箇所模式図

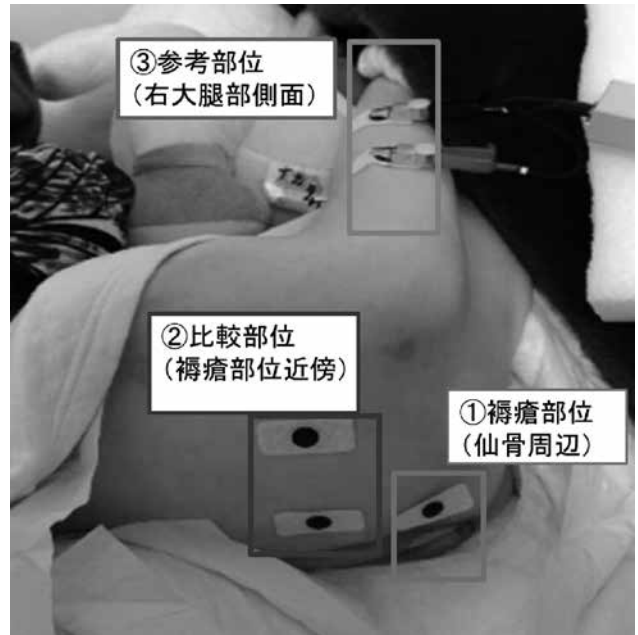


図6 実際の褥瘡患者に対する電極設置状況

3 結果

3-1 健常者発赤部位のインピーダンス測定

図7に健常状態とアルコールパッチによる発赤部のインピーダンス値の変化を示す。

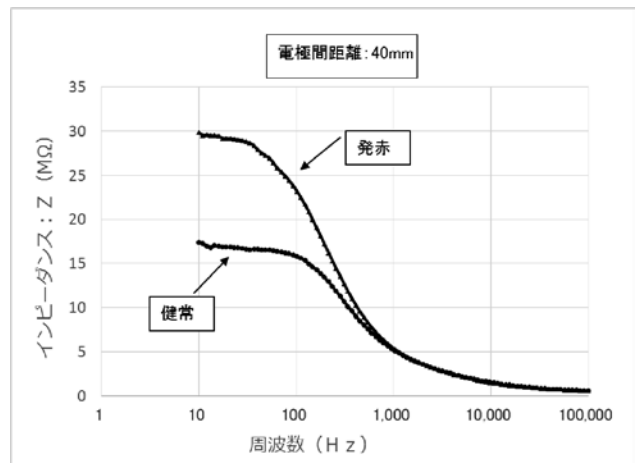


図7 発赤によるインピーダンスの変化

発赤を発症させた場合のインピーダンスは、発赤発症前と比較して、インピーダンスが上昇する傾向が見られた。

3-2 健常者止血圧迫のインピーダンス測定

図8に健常状態と止血圧迫状態のインピーダンス値の変化を示す。

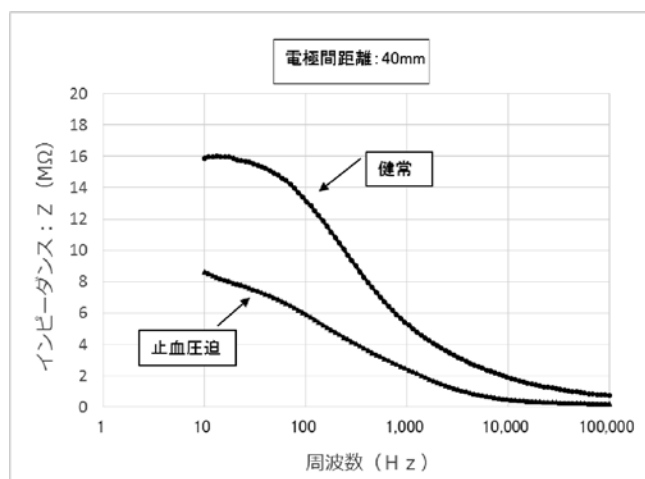


図 8 止血圧迫によるインピーダンスの変化

止血圧迫した場合のインピーダンスは、止血圧迫前と比較して、インピーダンスが低下する傾向が見られた。

3-3 褥瘡患者のインピーダンス測定

図 9 に実際の褥瘡患者について測定したインピーダンス値を示す。

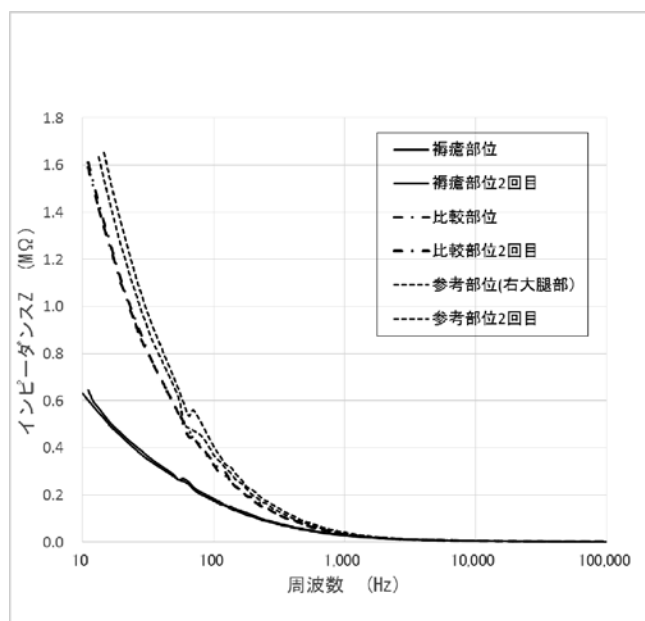


図 9 褥瘡患者のインピーダンス測定データ

図 9 のように、褥瘡部位のインピーダンスは、健常な近傍の比較部位や参考部位と比較して、インピーダンスが低下する傾向にあることが確認された。

4 考察とまとめ

今回の実験では、健常者による模擬褥瘡（発赤および止血圧迫）と実際の褥瘡患部のインピーダンス測定を行い、いずれの場合も特に低い周波数帯におけるインピーダンスの変化が観測された。

ただし、模擬褥瘡として想定した発赤と止血圧迫で異なる結果が見られた。このことについては、発赤は、局所血流の増加により水分量が増える一方で、絶縁体である赤血球の濃度も増加した影響により、インピーダンスが増加³⁾したのではないかと推察される。一方、止血圧迫においては、通常の細胞では、低周波数信号は細胞膜を通過せず迂回する形の経路をたどるものが、止血圧迫等で細胞膜にダメージが起こり、細胞膜を通過しやすくなるため低周波信号においてもインピーダンスが低下したのではないかと推察される。

また、実際の褥瘡患部において低周波数域でのインピーダンスが低下したことで褥瘡の模擬としては止血圧迫が適当であると考えられる。

褥瘡患部のインピーダンスが減少する傾向は、宮嶋ら⁴⁾の実験によっても、毛細血管拡張と損傷領域の血流量増加や内出血等の水分増加により、インピーダンスが減少することが報告されており、本実験結果も同様の傾向を得ることができた。

今回の研究では、最終的に実際の褥瘡に対して測定を行いデータを得ることができた。しかしながら 1 名の被験者データであることから、さらなる検証のためにはサンプル数を増やして検証することが当面の課題である。

5 謝辞

本研究は、(株)たすけあいの郷つれづれ庵、ならびにその御利用者様と御家族の皆様方の御協力を得て実施することができました。ここに心より感謝の意を表します。

6 参考文献

- 1) 布施泰史，小田誠，早水昭二：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，37-40(2016)
- 2) 樋口進，アルコール臨床研究のフロントライン，厚健出版(1996)

- 3) キーサイト・テクノロジー合同会社：ライフサイエンス分野におけるインピーダンス測定の基礎, 17(2014)
- 4) 宮嶋正子ら：電気インピーダンス計測からみた消退しない発赤・1 度褥瘡判定の妥当性の検討, 日本看護研究学会誌 Vol.36 , No3,148(2013)

吸湿液を用いた低温調湿鮮度保持技術に関する研究*

平 栄蔵^{*1}, 野口大介^{*1}, 陰山 翼^{*1}

Study on Humidity Control Refrigerator using Moisture Absorption Liquid for Freshness Preservation

Eizo HIRA, Daisuke NOGUCHI and Tsubasa KAGEYAMA

不凍液性で、吸湿液の濃度に対応した湿度調節作用があり、かつ安全性が高いアルコール系吸湿液を用いて、農産物等の鮮度保持長期貯蔵を目標とした低温調湿貯蔵庫を開発した。本貯蔵庫の性能は、庫内が 0～10℃程度の低温度域でも、庫内の相対湿度を 85～98%の範囲で任意に設定でき、またその際の庫内気温および相対湿度の誤差は設定値 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ および $\pm 0.5\%$ 程度で、高精度の制御・保持が可能である。

本報告では、採用した吸湿液の特性、開発した低温調湿貯蔵庫の構造および特長、本貯蔵庫を用いて実施した①庫内気温および相対湿度を高精度で維持した場合のイチゴ等農産物の鮮度保持実験、②収穫後も呼吸や蒸散等が活発な宮崎県日向市特産の「青ものへべす」を対象とした簡易 CA 法による鮮度保持長期貯蔵実験、そして実用化へ向けた共同研究などについて概説する。

1 はじめに

表 1 に(国研)農業・食品産業技術総合研究機構(以下、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および相対湿度の一例を示す。

多くの農産物等の貯蔵最適温度は 0～10℃(多くは 0℃付近)、相対湿度は 85～98%程度で、熟成を促すエチレングラス等を除去し、加えて貯蔵物等への微細ミストおよび結露等の付着を抑制することが望ましいとしている。

そこで、農研機構等が推奨している 0～10℃程度の低温度域において、相対湿度 85～98%程度を制御・維持可能な実用装置の調査を行った。図 1 は市販の恒温恒湿装置に共通した温湿度制御範囲図を示す。本図は横軸に温度を縦軸に制御可能な相対湿度の範囲を示している。多くの恒温恒湿装置では、0～10℃の温度範囲に対応した相対湿度の表示はなく、制御範囲外である。表 1 の鮮度保持に最適な温度およ

び相対湿度の範囲は図 1 の温湿度制御範囲外にある。すなわち、現状の多くの恒温恒湿装置は、装置内の空気を冷却・除湿した後、加温器で昇温し、さらに超音波加湿器等で加湿する方法を採用しているが、例えば、装置内の気温を 0～10℃程度に設定すると、冷却・除湿部が凍結・閉塞する可能性があること、加えて 0～10℃程度の低温度では加湿操作が難しいことなどから、庫内気温 0～10℃に対応した相対湿度の制御は温湿度制御範囲外となっているものと考えられる。

表 1 農産物等の最適貯蔵温度・相対湿度の例

品目名	貯蔵最適 温度℃	貯蔵最適 相対湿度%	貯蔵可能 期間
イチゴ	0	90～95	7～10 日
トマト(完熟)	8～10	85～90	1～3 週間
ブロッコリー	0	95～100	10～14 日
ホウレンソウ	0	95～100	10～14 日
牛肉(新鮮)	0～1	88～92	1～6 週
豚肉(新鮮)	0～1	85～90	3～7 日
鮮魚	-1～3	90～95	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
「吸湿液を用いた温湿度コントロール技術に関する研究」

*1 機械電子部

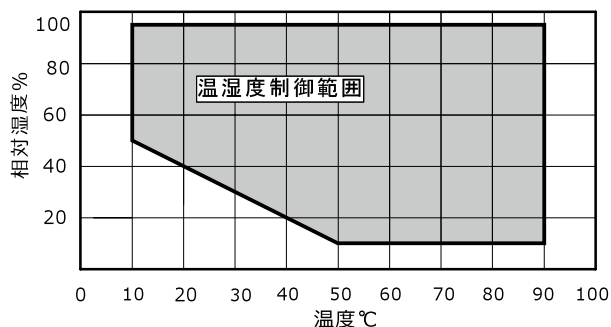


図1 恒温恒湿装置の温湿度制御範囲の例

そこで、本研究では、庫内気温 0～10℃、庫内相対湿度 85～98%を高精度で任意に制御保持できる低温調湿貯蔵庫(以下、低温調湿庫)の開発および開発した低温調湿庫を用いた短期および長期鮮度保持実験等について概説する。

2 低温調湿貯蔵庫の開発

2-1 アルコール系吸湿液の活用

本研究開発より以前に実施していた「吸湿液を用いた農業温室用除湿機の研究開発」において活用したアルコール系吸湿液の不凍液性、吸湿液の濃度に対応した湿度調節作用に着目し、庫内気温 0～10℃の低温度において庫内を 85～98%の範囲において任意の相対湿度を高精度で制御保持できる低温調湿庫の開発に着手した。

本低温調湿庫では、冷却した水、または冷却した吸湿液(食品添加物仕様プロピレングリコール水溶液、PG と略称する)を用いて、庫内の気温と相対湿度を同時に調整する。吸湿液として採用した食品添加物仕様 PG の特性について、ユニオンカーバイド社の技術資料や実測データ等を加味して説明する。

図2は柔軟な密閉容器に入れた 10℃の PG 水溶液の濃度と 10℃の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空気の相対湿度を確定できることがわかる。

図3は図2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恒湿性を示すことがわかる。

図4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。

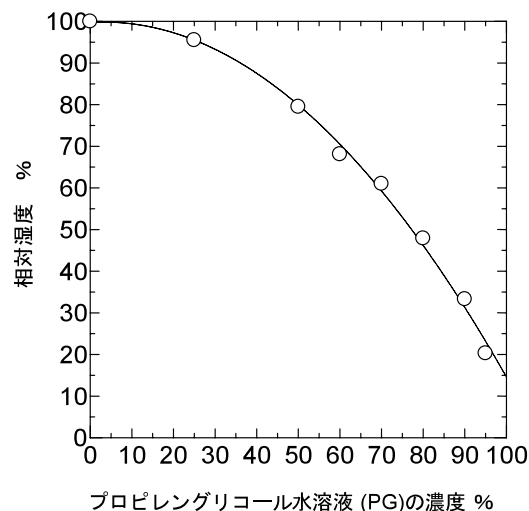


図2 PG 濃度と相対湿度の関係

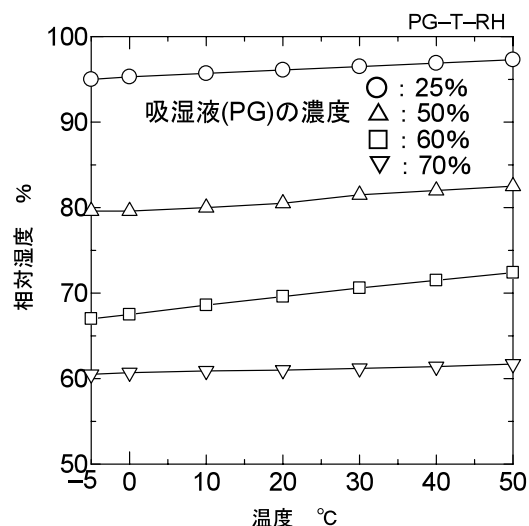


図3 PG 温度と相対湿度

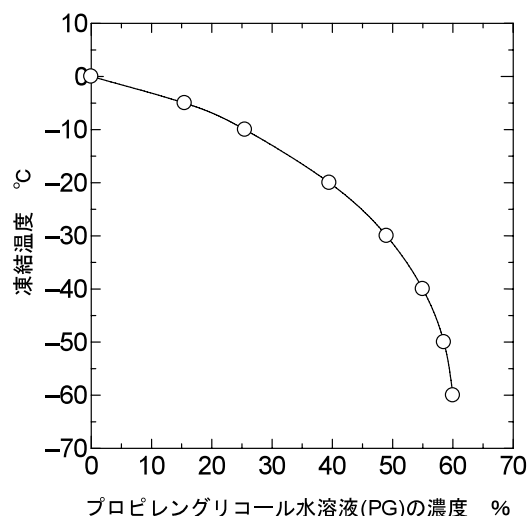


図4 PG 濃度と凍結温度

2-2 低温調湿庫の構造と特長

写真1に食品添加物仕様プロピレングリコール水溶液を用いた低温調湿庫の外観を示す。また図5に低温調湿庫の構造を示す。

低温調湿庫はプレハブ保温庫、庫内に設置した低温調湿ユニット、庫外に設置した吸湿液冷却および濃度再生ユニットおよび制御ユニットにより構成されている。

庫内に設置した低温調湿ユニットは、吸湿液タンク、吸湿液を気液接触器へ滴下させる循環ポンプ、庫内空気を吸い込み気液接触器を通過させ再び庫内へ差圧送風する循環送風機等により組み立てられている。

気液接触器は、ヘチマの骨格構造に似た繊維状立体構造で、滴下された吸湿液は繊維状立体構造の繊維表面上に付着し、液膜状となり接触面積を拡大して自然流下する。吸引した庫内の空気は、風速0.3m/s程度の低速で気液接触器内を通過する。この際、自然流下する低温の液膜と接触して、冷却されるとともに、液膜表面との間で水分の授受、いわゆる熱および物質の同時移動がなされる。気液接触器を通過した空気は気温と相対湿度とを同時に調整され、低温調湿庫内へ送風される。

気液接触器の後方にミスト捕集器と空気偏向板を、さらに低温調湿庫への差圧送風口にもミスト等微細浮遊物を除去するフィルターを設置する。このような構造を採用することにより、微細ミスト発生の抑制および微細浮遊物等の捕集・除去を行い、貯蔵庫内空間の清浄性を維持することができる。



写真1 開発した低温調湿庫

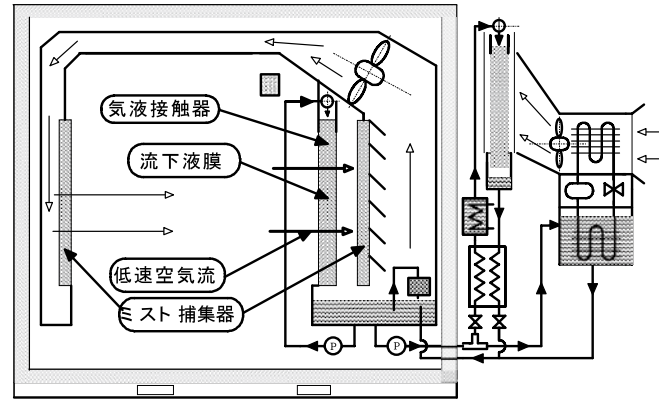


図5 低温調湿庫の構造

3 低温調湿庫を用いた鮮度保持実験

3-1 農産物の鮮度保持実験(庫内気温と相対湿度を高精度で維持した場合)

宮崎大学農学部と共同で農産物の鮮度保持に関する実験を行った。図6および7は冷蔵装置として用いた湿度調節機能がない冷蔵ショーケース(貯蔵容積約200リットル)および湿度調節機能付きの低温調湿庫の温度および相対湿度のデータである。

本データはイチゴに関する鮮度保持実験時のもので、横軸に経過日数を、縦軸に庫内の気温と相対湿度を示す。

図6の冷蔵ショーケース内の気温は $5^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ と安定していたが、相対湿度は70~85%と大きく変動した。庫内相対湿度の変動は庫内気温のオンオフに対応し、わずかな気温変化でも相対湿度は大きく変化していることがわかる。

図7に示した低温調湿庫の場合の気温は $5^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 程度、相対湿度は $95 \pm 0.5\%$ 程度である。吸湿液の冷却および湿度調節作用が有効に作用し、庫内の温度・相対湿度ともに安定的に維持されている。

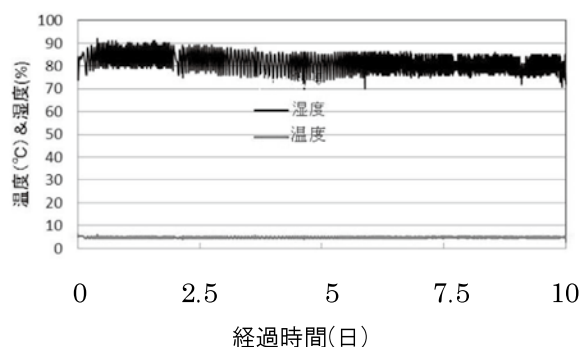


図6 湿度調節機能がない冷蔵ショーケース内の温度、相対湿度の経過

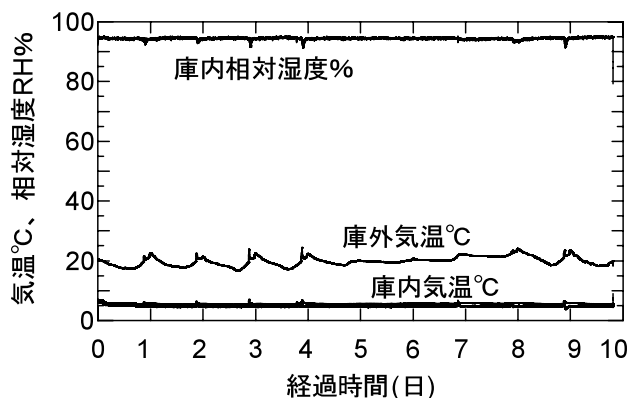


図7 湿度調節機能付き低温調湿庫内の
温度、相対湿度の経過

写真2～5は鮮度保持実験に用いたイチゴ、ブロッコリー、日向夏、ゴーヤーを示す。実験期間は最短10日から最長110日であり、貯蔵期間中の気温や相対湿度の条件は写真2～5の下段に記入した。なお、本実験では糖度、酸度、表面色、重量変化等を計測・記録した。

写真3～5のブロッコリー、日向夏、ゴーヤーの場合の庫内気温、相対湿度はともに図6および7と同様の経過を示していた。本実験より、写真2および3のイチゴ、ブロッコリーの場合、低温調湿庫に貯蔵したものの方がより少ない重量減少率であり、鮮度保持に優れると判定された。

写真4の日向夏の長期鮮度保持実験において、販売可能な重量減少率とされる5%に達する経過日数は、湿度調節機能がない冷蔵ショーケースの場合は19日後で、低温調湿庫の場合は71日後となり3倍以上に改善された。貯蔵110日後の重量減少率は低温調湿庫での貯蔵では7.5%程度にとどまったが、冷蔵ショーケースでの貯蔵では25%を超えており、果実の乾燥が進み商品価値を逸したと判断された。

写真5は表皮が薄く、病害に弱く鮮度劣化しやすいとされているゴーヤーの鮮度保持実験を示す。鮮度保持実験の結果、低温調湿庫内のゴーヤーの表皮には病害の原因とされる微細ミストや結露水滴の付着及び病害発生がなく、実験終了後も表皮は新鮮な光沢を保持していた。

これらの鮮度保持実験から湿度調節機能がなく庫内相対湿度が変動する冷蔵ショーケースより、湿度調節機能を有し、安定した相対湿度を保持可能な低温調湿庫の方が鮮度保持に優れると判定された。



実験期間：10日間、設定気温共通：5℃

設定相対湿度：低温調湿庫=95%

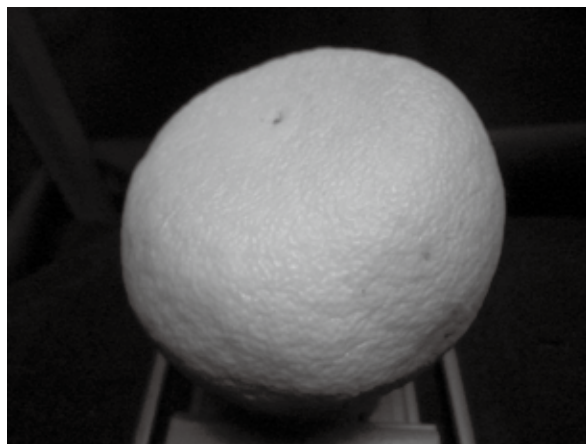
写真2 イチゴの鮮度保持実験



実験期間：10日間、設定気温共通：5℃

設定相対湿度：低温調湿庫=95%

写真3 ブロッコリーの鮮度保持実験



実験期間：110日間、設定気温共通：5℃

設定相対湿度：低温調湿庫=95%

写真4 日向夏の鮮度保持実験



実験期間：14日間，設定気温共通：5℃

設定相対湿度：調湿庫=95%

写真5 ゴーヤーの鮮度保持実験

3-2 低温調湿庫を用いた「青ものへべす」の鮮度保持長期貯蔵実験(庫内の気温と相対湿度を保持し，かつ庫内ガス環境を制御した場合)

宮崎県日向市固有果樹の「青ものへべす」は果皮からの清々しい香りと控えめな酸味の果汁で，上品な食味を有するとされており，特に冬季の鍋物の季節に良く合い，焼酎や刺身等の添え物，香味としての需要が多い。しかしながら，果皮が薄く，2～3週間程度で表皮が黄化し商品価値を失うなど，鮮度保持が困難な柑橘類とされている。

そこで，平成26年度と27年度，宮崎県総合農業試験場生産流通部，宮崎県東臼杵南部農業改良普及センター，日向市役所，JA日向と連携して「青ものへべす」の鮮度保持長期貯蔵実験を行った。

平成26年度は庫内気温を5℃程度，相対湿度を95%程度の低温高湿状態で鮮度保持長期貯蔵実験を行った。平成27年度は平成26年度の条件に加え，低温調湿庫内の酸素および二酸化炭素濃度をそれぞれ9%および4%に設定して実施した。平成26年度，平成27年度ともに糖度，酸度，搾汁率，重量変化，外観写真を測定し，記録した。

実験期間は，平成26年度は平成26年8月25日から平成27年1月19日の147日間で，平成27年度は平成27年8月28日から平成28年2月19日の175日間である。

平成26年度および平成27年度の実験期間中の庫内の気温は $5\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 程度，相対湿度は $95\pm 0.5\%$ 程度に維持された。一方，平成27年度の酸素濃度の実験期間内の平均値は12.4%で設定値より3.4%程度

の増加，二酸化炭素濃度の平均値は3.4%で設定値0.6%の減少となった。当初の設定より酸素および二酸化炭素濃度が増減したのは，低温調湿庫の気密性が不十分であったものと考えられる。

図8は，「青ものへべす」の糖度の変化を示す。平成26年度の場合の糖度変化を■印で，平成27年度のそれを●印(以下，図9～11も同様)で示す。貯蔵開始当初の糖度には大差がないが，時間経過とともに平成26年度の場合105日過ぎから糖度が減少している。一方，平成27年度は貯蔵開始後122日まではやや増加傾向にあるが，その後糖度が減少していることがわかる。

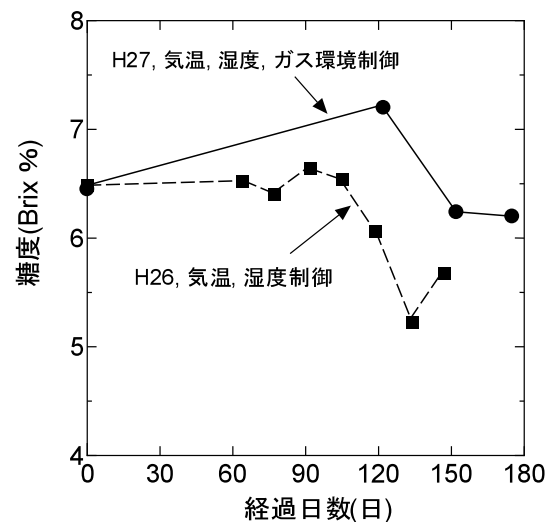


図8 糖度の変化

図9は酸度の変化を示す。貯蔵開始当初の酸度には大差がないが貯蔵時間の経過とともに，平成26年度の場合，貯蔵開始後105日頃以降，酸度が減少している。一方，平成27年度は貯蔵開始後122日頃以降から酸度が大きく増加している。

図10に搾汁率の変化を示す。平成26年度の搾汁率は貯蔵開始後105日頃をピークに，これ以降減少し始めること，平成27年度の場合は貯蔵開始後122日頃がピークでこれ以降減少に転じている。

図11に重量変化の経過を示す。貯蔵開始当初の重量を100%とし，時間経過後の重量を%で示す。本図より，気温と相対湿度に加えて，ガス環境制御を行うことにより，「青ものへべす」の重量減少速度が緩和されることがわかる。

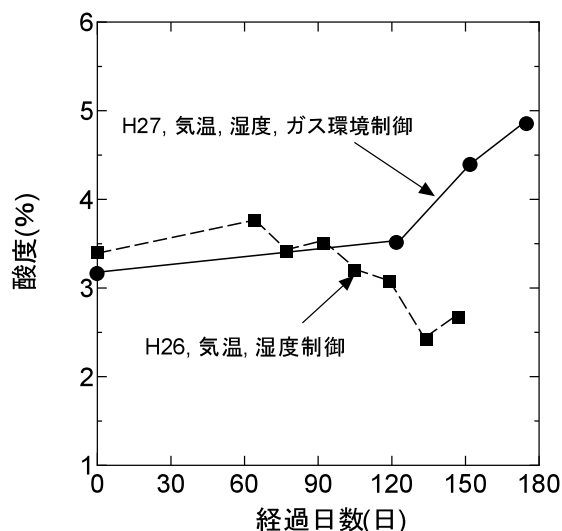


図9 酸度の変化

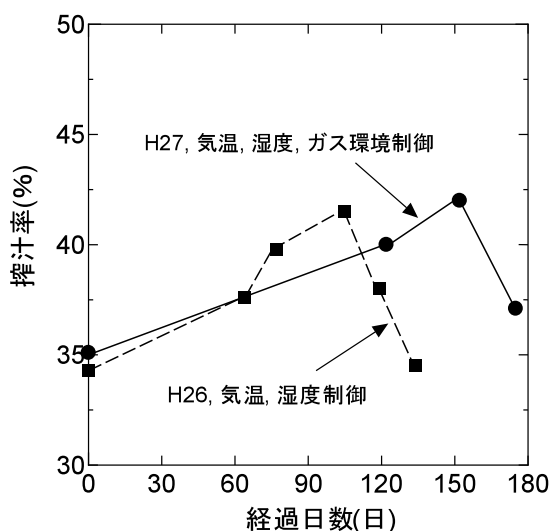


図10 搾汁率の変化

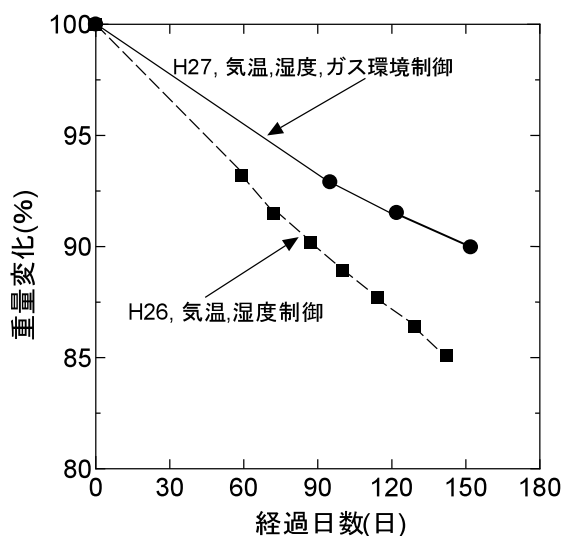


図11 重量変化

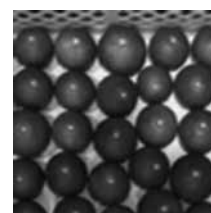
写真6～9は、貯蔵開始から2か月後、3か月後、4か月後の順に、低温調湿庫内の気温と相対湿度を高精度で制御保持した場合(左側の写真、平成26年度の実験)と、この条件に加えて庫内の酸素濃度および二酸化炭素濃度を調整維持した場合(右側の写真、平成27年度の実験)の「青ものへべす」の果皮色の変化を示す。

写真6の左右の写真とも、貯蔵当初の果皮色に大差はないが、2か月後から平成26年度の実験の左側の青ものへべすが黄化し始め、3か月後、4か月後と黄化が進行する。一方右側の平成27年度の実験の青ものへべすは時間経過に伴い、わずかに黄化するものの鮮度を保っていることがわかる。

写真9の4か月後の右側(平成27年度の実験)の気温、湿度およびガス環境の調整による「青ものへべす」は、貯蔵した60個中47個が販売可能との判定がなされた。庫内の気温、相対湿度に加えてガス環境の調整を行うことにより、青ものへべすの鮮度が改善されたものと考えられる。



平成26年度の実験

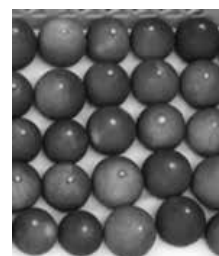


平成27年度の実験

写真6 庫内ガス環境制御の効果(貯蔵当初)



平成26年度の実験



平成27年度の実験

写真7 庫内ガス環境制御の効果(貯蔵2か月後)



平成 26 年度の実験



平成 27 年度の実験

写真 8 庫内ガス環境制御の効果(貯蔵 3 か月後)



平成 26 年度の実験



平成 27 年度の実験

写真 9 庫内ガス環境制御の効果(貯蔵 4 か月後)

4 まとめ

本報告では、不凍液性及び湿度調節作用を有する食品添加物用プロピレングリコール水溶液を吸湿液に用いた低温調湿庫の開発および農産物等の鮮度保持実験を行った。その結果、次の知見が得られた。

- (1) 開発した低温調湿庫は、庫内気温と相対湿度を高精度で維持できた。
- (2) 低温調湿庫の気温を 5℃程度、相対湿度を 95%程度で制御・保持してイチゴ、ブロッコリー、ゴーヤーを 2 週間程度貯蔵した実験、また完熟した「日向夏」を 4 か月間程度貯蔵した実験を行い、良好な鮮度保持性能を確認した。
- (3) 呼吸が活発で、果皮が薄く、長期貯蔵が困難とされていた「青ものへべす」の長期貯蔵実験を行った。平成 26 年度の実験の結果、低温調湿庫内の気温と相対湿度を高精度で維持しても貯蔵後 2 か月後から「青ものへべす」の表皮が黄化し、商品価値が失われた。
- (4) 平成 27 年度の実験では、庫内の気温と相対湿度を高精度で保持し、かつ庫内のガス環境を調整調することにより、「青ものへべす」は貯蔵開始 4 か月後でも 60 個中 47 個が販売可能と判定された。

以上の実験により「青ものへべす」の長期貯蔵の可能性が確認されたことから、蒸散および呼吸等が活発で、かつ結露水滴等の付着で病害を発生しやすい他の多くの青果物に対しても鮮度保持長期貯蔵可能との足掛かりが得られたものと考えられる。

現在、本研究の成果をもとに、①低温調湿機能を有する予冷库、新鮮野菜等の大型冷蔵施設、②長距離大型冷蔵車への低温調湿機能の付与の検討、③店頭での調湿機能付き低温ショーケースなど、県内企業と共同研究開発等に着手している。

このような技術開発の成果をベースに、農産物等の収穫後の予冷・貯蔵から大消費地への輸送、店頭での販売促進までの一連のプロセスに低温調湿鮮度保持技術を活用する調湿機能を付与したコールドチェーンの構築に期待したい。

参考文献

- 1) 特許「低温調湿装置」(特許第 6047804 号、平成 28 年 12 月 2 日登録、宮崎県)
- 2) 平 栄蔵、御手洗正文: 農業機械学会九州支部例会講演要旨集 66 巻(2012)
- 3) 平 栄蔵、御手洗正文: 日本機械学会九州支部、鹿児島講演会(2013 年 9 月 28 日)
- 4) 平 栄蔵、御手洗正文: 日本冷凍空調学会、第 15 回西日本地区技術交流会(2014 年 9 月 25 日)
- 5) 平 栄蔵: 日本食品保蔵科学会 第65回大会(宮崎大会),(平成28年6月26日)
- 6) 平 栄蔵、野口大介、陰山 翼: 農業電化、第 70 巻第 6 号増刊号 47-51(平成 29 年 10 月 5 日)

謝辞

本研究開発を行うにあたり、御指導、御協力をいただきました宮崎大学 御手洗正 名誉教授、宮崎県食品開発センター、宮崎県総合農業試験場生産流通部、宮崎県東臼杵南部農業改良普及センター、日向市役所、JA 日向、(株)キヨモトテックイチ、(株)日向中島鉄工所、(株)フジキン、(公財)宮崎県産業振興機構の関係各位に感謝いたします。

3D3 プロジェクトへの取組

陰山 翼^{*1}・布施 泰史^{*2}・野口 大介^{*2}・川野 宣彦^{*2}

An Approach on the “3D3 Project”

Tsubasa KAGEYAMA, Yasufumi FUSE, Daisuke NOGUCHI and Nobuhiko KAWANO

製品の設計・製造・検査などの一連の工程において、デジタルデータを使って効率化するデジタルエンジニアリングが発展している。その中で、3D プリンタや 3D スキャナを活用し、ものづくりの工程の PDCA サイクルを回すことで生産性を向上するクローズドループエンジニアリングに対する期待が高まっている。

本研究では、3D3 プロジェクト^{*}（以下、本プロジェクト）に参画し、造形精度評価用器物（以下、器物）を当センターの 3D プリンタで造形し、測定機を用いて形状測定を行った。その結果、今回造形した器物においては最大で 300 μm 程度の造形誤差があること、またその造形誤差を補正することで造形精度を向上できることがわかった。

1 はじめに

公設試や産業技術総合研究所（以下、産総研）が連携して 3D プリンタおよび 3D スキャナに関する知見を相互に深め、連携強化を図るために、3D3 プロジェクトという研究会活動を行っている。その活動の中で CAD により設計し、造形および加工した物の形状寸法を計測し、その数値を CAD データにフィードバックすることでより高精度な物を製造するクローズドループエンジニアリングの高度化を目指している。

本プロジェクトの実施内容は、器物を 3D プリンタにて造形し、その造形物を各種測定機器にて測定し、CAD データと造形物の形状寸法差を調べることである。このことで、3D プリンタの造形精度を把握し、また誤差を補正するソフトウェアの開発を図っている。

今回、「3D 造形器物補正データ取得方法と補正方法の確立」を目的とした全体課題と「二次

元的な器物による XY 面内を主体とした誤差評価」を目的とした地域課題の 2 テーマについて参画した。本報では各テーマにおいて造形および測定の結果を報告する。

2 全体課題

2-1 造形方法

（1）器物の形状

器物は、直方体（L30 mm）の各コーナーに球（ $\phi 15\text{ mm}$ ）の中心を配置した図 1a（最大寸法：45 × 45 × 65 mm）の形状とした。また、測定評価を容易とする観点から、固定時に使用できる円柱（ $\phi 10\text{ mm}$, L20 mm）を下部に取り付けた。造形した器物について図 1b に示す。

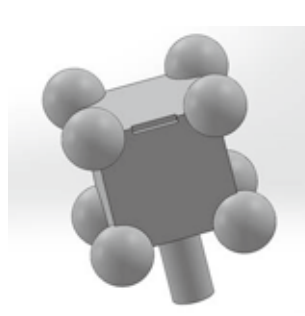


図 1a 器物データ

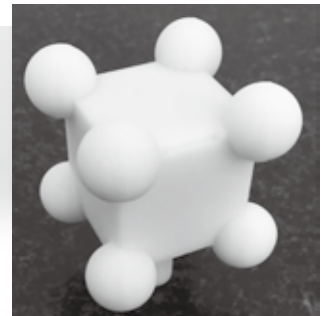


図 1b 造形した器物

^{*} 国立研究開発法人産業技術総合研究所プロジェクト、平成 29 年度 3D 計測エボリューション（3D3 プロジェクト）

^{*1} 機械電子部（現 宮崎県県土整備部営繕課設備室）

^{*2} 機械電子部

（２）造形物の概要

造形に使用した 3D プリンタおよび造形条件を表 1 に示す。器物は内部を密とした。

表 1 3D プリンタおよび造形条件

3D プリンタ	Fortus 250mc (Stratasys 社製)
造形方式	熱溶解積層方式
造形材料	ABS 樹脂
積層ピッチ	0.178 mm
造形位置	造形エリア左下
サポート材	スパース構造 (メーカー推奨)

（３）器物の造形および保存方法

表 2 に器物の造形時期および保存方法を示す。

3D プリンタを用いて課題の器物を計 4 個造形した。造形時間は 1 個あたり約 7 時間であった。

造形完了後、ベースプレートから取り外し、手作業でサポート材を除去した。

器物の保存方法は、保存環境（主に湿度）の影響に着目し、湿度約 40%RH 一定のデシケータの中で保存したものと湿度約 90%RH 一定のデシケータの中で保存したものの 2 種類とした。前者で保存した器物を a と b、後方で保存した器物を c と d とする。

表 2 器物の造形時期および保存方法

	器物 a	器物 b	器物 c	器物 d
造形日	9 月 1 日	12 月 12 日	9 月 1 日	12 月 18 日
保 存 期 間	3 ヶ月半	3 週間	3 ヶ月半	3 週間
保 存 方 法	湿度約 40%RH のデシケータ内		湿度約 90%RH のデシケータ内	

2-2 測定方法

器物の測定にはマイクロメータ 25-50mm (株ミットヨ, No.293-422-20), 50-75mm (株ミットヨ, No.293-403) と接触式 CNC 三次元測定機 (株ミットヨ, Crysta-ApexC9166) (以下, 三次元測定機) を用いた。表 3 に三次元測定機の仕

様を示す。マイクロメータは、本体をホルダに固定し、器物を持ち手で測定した。

三次元測定機では中空の円柱に器物の固定部を挿入し、ボルトで締め付ける治具を用いて器物を固定し、測定した (図 2)。測定方法についてはガイドライン¹⁾に従い、図 3 において座標系を S111 から S211 の方向を X 軸, S111 から S121 の方向を Y 軸, S111 から S112 の方向を Z 軸, C 面を基準面, X 軸と Y 軸の交点を原点として設定した。また、自動測定用のプログラムを作成し、8 個の球体を各々、測定点数 9 点で測定を行い、X 軸, Y 軸, Z 軸それぞれ 2 つの球の最大距離を計測した。

表 3 測定機の仕様

装 置	接触式 CNC 三次元測定機
本体精度	最大許容指示誤差 (MPE _e)(1.7+3L/1000) mm
測定範囲	W 905×D 1605×H 605 mm

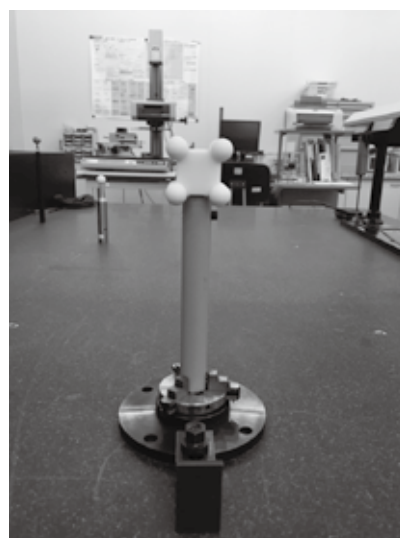


図 2 三次元測定機固定方法

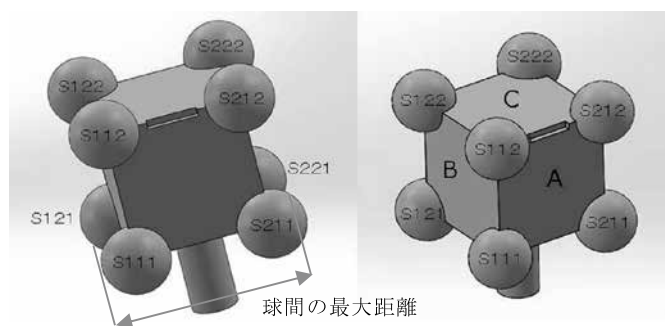


図 3 測定箇所

2-3 結果および考察

(1) 測定結果

測定機器による比較結果（器物b）を図4に、保存環境による比較結果について、器物aと器物cを図5に、器物bと器物dを図6に示す。

図4においてX軸、Y軸方向においては測定機器の違いによる差は0.1 mm以内であったが、Z軸では0.2 mm以上の差があった。他の器物についても同様の傾向を示した。

図5においては、保存環境による方向別の差は0.02 mm程度で、図6についても同様の傾向であった。

(2) 測定機器による差についての考察

図4で測定機器別にZ軸方向に差が生じたのは、三次元測定機で測定した結果によれば、各球の真球度が0.3 mm以上であり、十分精度良く造形されていないことが影響していると考えられる。つまり、マイクロメータは各球の頂点を測定しているのに対し、三次元測定機では球の中心位置に各球の半径を補正していることによる差と考えられる。造形状況を観察すると、球と立方体形状が交わる箇所に造形のムラがある。FDMタイプの3Dプリンタでは、こういった異なる形状が交差する箇所の造形精度に影響したものと推察される。

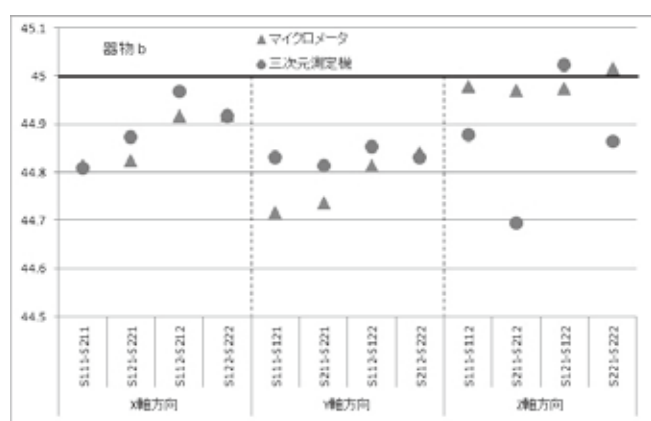


図4 測定機による比較

(3) 保存状況による差についての考察

図5および図6の結果からすると、今回の実験では保存環境の湿度による差は小さいと考える。

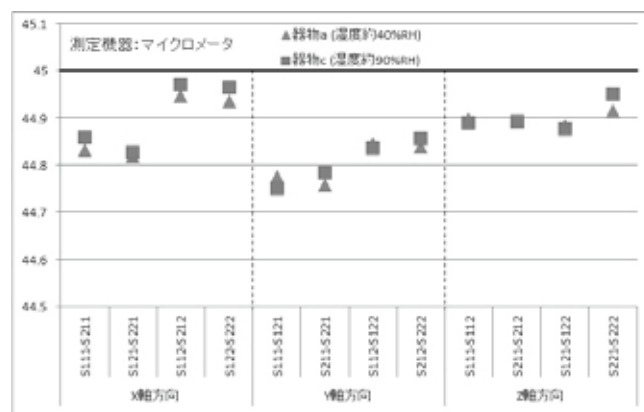


図5 保存環境による比較（マイクロメータ）

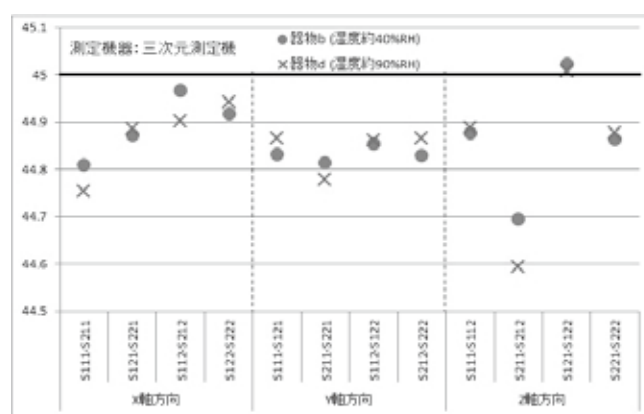


図6 保存環境による比較（三次元測定機）

(4) 3Dプリンタの造形精度についての考察

各測定機器による測定結果から、今回作成した造形物では、全体的に設計値より小さく造形されていた。

3 地域課題

3-1 造形方法

(1) 器物の造形および保存方法

器物の形状は、図7に示すような100×100×5 mmで、内径2 mmの通し穴を5×5個の格子状に配置した薄板ホールプレートである。この器物についてガイドライン²⁾に従い造形を行った（図8）。造形条件は全体課題と同様（表1）である。

サポート材はベースプレートから手作業で取り外し、除去した後、温度23℃、湿度約30%RHの室内に保存した。

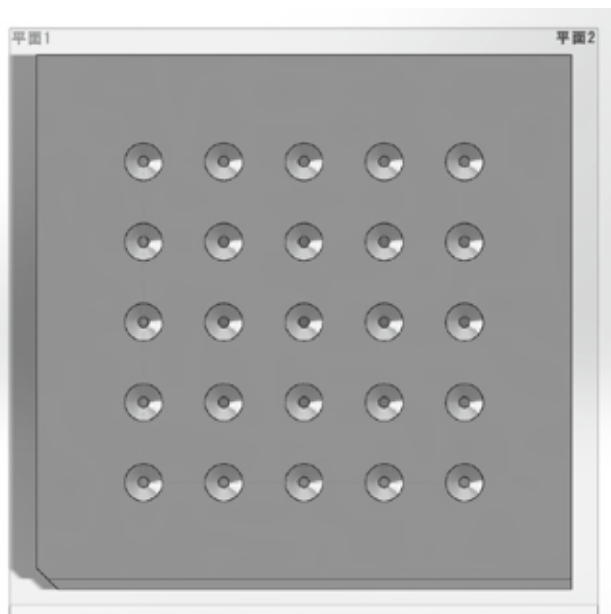


図 7 3DCAD データ

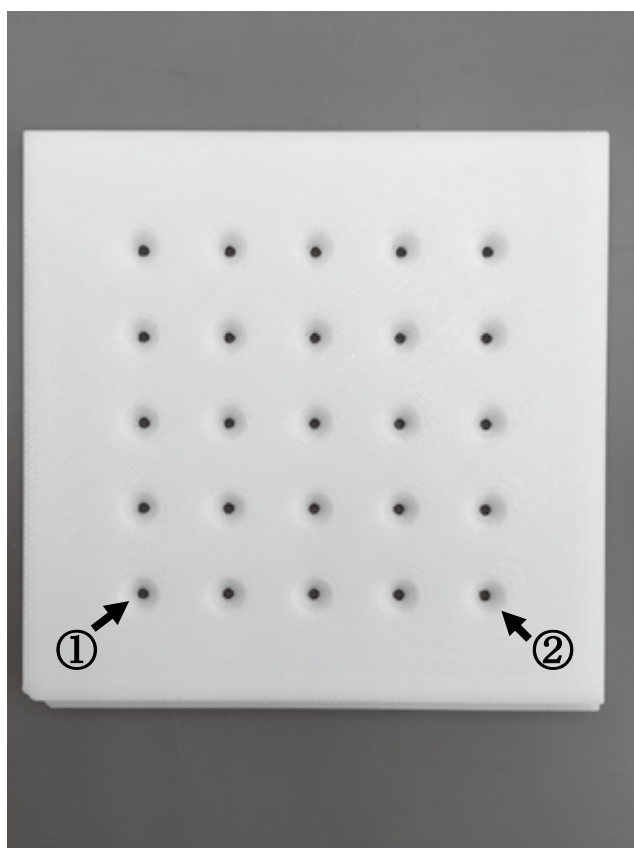


図 8 造形した器物

3-2 測定方法

器物の測定には CNC 画像測定機(株)ミットヨ, QVH4A-H404P1L-D) を用いた。測定機の仕様を表 4 に示す。

器物は、テーブルにアルミのアングルを固定し、そのアングルに直角スコヤを固定し位置決めを行った(図 9)。測定方法についてはガイドライン²⁾に従い、図 8 において座標系を①の穴の中心を原点とし、①の穴の中心と②の穴の中心を通る直線を X 軸、X 軸から反時計回りに 90 度の方向を Y 軸として設定した。

表 4 測定機の仕様

装 置	CNC 画像測定機
測定精度	E1(XY):(0.8+2L/1000) μm E1(Z):(1.5+2L/1000) μm
測定倍率	1.0~6.0 倍
測定範囲	W 400×D 400×H 250 mm

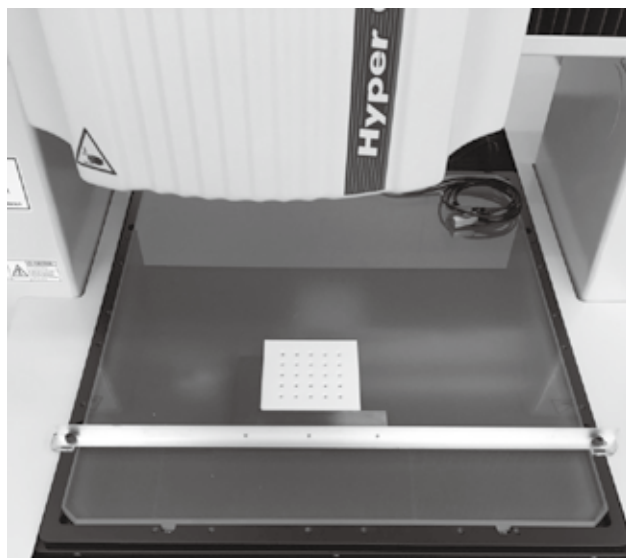


図 9 固定方法：画像測定器

3-3 結果および考察

(1) 測定結果

穴の中心位置を測定した結果を図 10 に示す。図中では誤差を 30 倍に拡大し、設計値との位置誤差をわかりやすくした。最初の造形(補正前)では、設計値に対して誤差が X 軸方向で最大 200 μm, Y 軸方向で最大 110 μm であった。この結果だけでは造形誤差の規則性を判断することが困難であったが、造形誤差を小さくするために、造形誤差の差分を求めて逆算する方法で設計値の補正を行い、再度造形した。例えば、設計値の X,

Y 座標が (15.00 mm, 15.00 mm) に対し、測定値が (14.95, 14.90) だった場合、設計値を (15.05, 15.10) に補正。補正後の設計値に対しての誤差は、X 軸方向では最大 160 μm 、Y 軸方向では最大 60 μm であり、補正前に比べ精度が改善されていることがわかった。

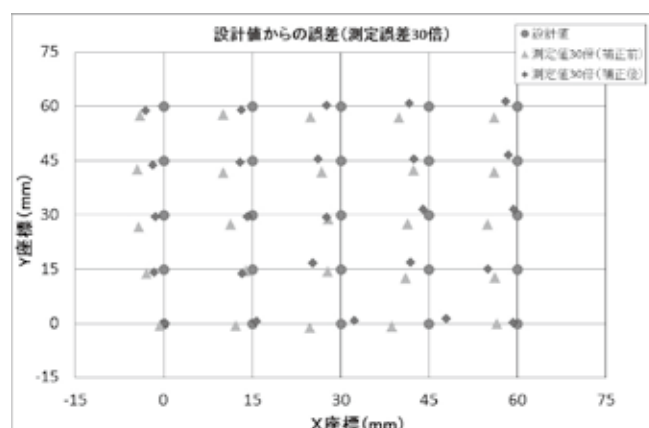


図 10 設計値からの誤差評価（誤差 30 倍）

(2) 考察

今回の造形では各円の同じ箇所に凸部が観察された（図 11）。この箇所は円の造形の終点であり、造形誤差に少なからず影響を与えていると推察される。また、造形の際にわずかに器物の反りが生じておりこれも造形誤差に影響を与えていると推察される。これらの課題は、造形位置および造形方向を変更することや、造形後に加工などの後処理で改善できるのではないかと考えている。今回の結果で補正前に比べ補正後は 50 μm 程度改善していることから、上記の課題の改善と再度補正を行うことで、より高精度に造形することができるのではないかと推察される。

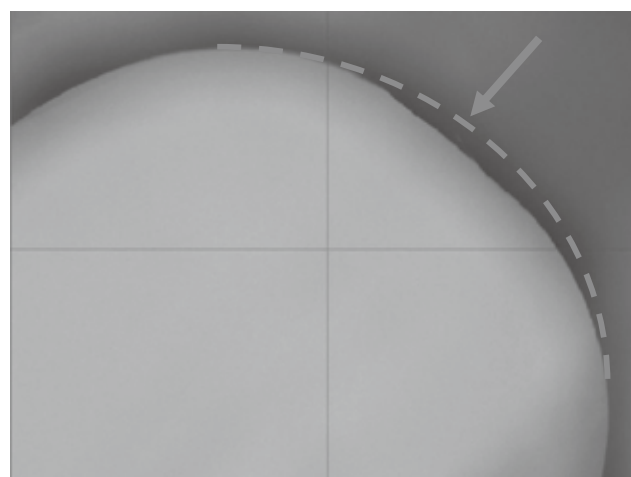


図 11 円の凸部

4 まとめ

今回、本プロジェクトに参加し、3D プリンタで造形および形状測定を行った。それにより今回造形した器物においては、設計値より小さく造形がされること、また、造形物には造形誤差があるが、造形誤差を逆算する方法で補正することで、造形精度を向上できることがわかった。

本プロジェクトでは 3D プリンタの特性に合わせて、誤差を補正できるソフトウェアの開発を図っており、今後も知見を深め、県内企業への技術支援に役立てて行きたい。

5 参考文献

- 1) 産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D 計測エボリューション」（3D3 プロジェクト）実施ガイドライン 2017 年度 全体課題
- 2) 産総研地域連携戦略予算プロジェクト「3D 計測エボリューション」（3D3 プロジェクト）実施ガイドライン 2017 年度 地域課題 2

ブルーベリー葉および緑茶葉を用いたブレンド粉末素材の開発

松浦 靖*¹・野崎 雅彦*²・廣澤 直也*²・山田 和史*³

Development of powder blended with blueberry leaves and green tea

Yasushi MATSUURA, Masahiko NOZAKI, Naoya HIROZAWA and Kazufumi YAMADA

ブルーベリー乾燥葉および緑茶葉粉末を組み合わせた青汁タイプの全葉粉末素材を開発するため、両素材の重量割合を変えたブレンド粉末試料の食味について官能評価した。基本五味および渋味の項目について各試料間で強度を比較した結果、旨味、酸味および渋味の3項目で有意差が認められ、呈味に変化が起これることを確認した。好ましさについては、ブルーベリー乾燥葉を20%ブレンドした試料で評価点が最も高く、次に緑茶葉のみの試料の順であった。さらに、素材のブレンドによる色調変化を評価した結果、素材の色調は明度、色相ともに変化した。素材の見た目や食味変化への影響については、ブルーベリー乾燥葉の割合が20%を超えると顕著になることがわかった。

1 はじめに

緑茶葉は、熱湯で蒸らし茶飲料として日常的に摂取されるが、全葉粉末も抹茶などの加工食品として利用されている。緑茶葉は、生活習慣病予防効果^{1)~3)}、免疫賦活作用⁴⁾⁵⁾、抗アレルギー作用^{6)~8)}などの様々な健康機能が報告されている。緑茶葉には機能性に関与するカテキンが豊富に含まれ⁹⁾、他の機能性食材と組み合わせた食品開発も行われている。立花らは緑茶とニンニク、緑茶とカンキツ果実を組み合わせるにより、緑茶が持つ機能性をさらに増強させることができる¹⁰⁾¹¹⁾と報告している。

当県では、産学官連携共同研究において開発された健康食品素材としてブルーベリー葉があり、脂質代謝改善作用^{12)~14)}、血圧上昇抑制作用¹⁵⁾¹⁶⁾、インスリン抵抗性改善作用¹⁷⁾などの生活習慣病予防効果やアルコール代謝亢進作用およびアルコール性肝障害抑制作用¹⁸⁾、ドライアイ予防効果¹⁹⁾なども明らかにされている。ブルーベリー葉は、プロアントシアニジン、クロロゲン酸、ルチンなどのポリフェノ

ールが豊富に含まれ²⁰⁾、緑茶とは関与成分が異なる。このように、緑茶とブルーベリー葉では、数多くの健康機能が報告され、関与成分の異なる素材を組み合わせた素材においても、機能性が増強することが期待できる。緑茶葉の利用形態として、全葉をまるごと粉末として食する形態も増加している。一方、ブルーベリー葉は、茶や熱水抽出エキス末を用いた飲料やサプリメント商品が販売されているものの、青汁等の全葉を用いた素材については商品化されていない。

本研究では、全葉をまるごと食する青汁タイプの素材開発を目指し、健康機能性ばかりではなく、食味に優れたブレンド素材とするため、官能評価を実施したので報告する。

2 実験方法

2-1 供試材料

2016年5月に五ヶ瀬町で栽培されたやぶきた、おくみどりおよび在来種の3品種の有機緑茶葉を蒸熱し、揉捻後、乾燥等の工程を経て乾燥葉を得た。一方、ブルーベリー葉は、2016年7月に都農町で栽培されたくにさと35号の葉を殺青し、揉捻後、乾燥等の工程を経て乾燥葉を得た。得られた乾燥葉

* 産学官共同研究開発支援事業（公益財団法人宮崎県産業振興機構）

*1 食品開発部

*2 株式会社 SUNAO 製菓

*3 食品開発部（現 応用微生物部）

は、石臼グラインダーで微粉碎し、ブレンド原料とした。ブレンド比率は表 1 のとおり。

2-2 粉末素材の測色

ガラスシャーレ（φ 30 mm）に粉末試料 0.4 g を入れ、分光測色計（SD-6000, 日本電色工業㈱）を用いて、ハンター表色系で L^* （明度）、 a^* （赤色度）、 b^* （黄色度）を求めた。

2-3 粉末飲料の調製

青汁タイプの飲用を想定し、表 1 の試験区に示した粉末素材 1.5 g に対し、蒸留水 500 mL を加えた。その後は、25℃で 5 分間かくはんし、30 分間静置したものを官能評価に供した。

2-4 粉末飲料の提示方法

A～F の記号を付けたプラスチック容器に粉末飲料を 20 mL ずつ入れ、常温で提供した。なお、順序効果の影響を防ぐため、A～F へのサンプル割り当てはランダムに行った。また、見た目の印象による影響を防ぐために、容器は黒色のものを使用した。

2-5 官能評価

㈱SUNAO 製菓（男性 3 名、女性 1 名）と食品開発センター（男性 3 名、女性 4 名）の職員 11 名を評価者として、粉末飲料の基本五味（甘味、旨味、酸味、苦味および塩味）と渋味について評価した。さらに、濱口ら²¹⁾の方法に準じ、味の濃さ、香りの強さ、バランスの良さ、すっきり感、後味の良さ、お茶らしさおよび好みについても評価した。基本五味、渋味、味の濃さおよび香りの強さについては「強い、2 点」「やや強い、1 点」「どちらともいえない、0 点」「やや弱い、-1 点」「弱い、-2 点」の 5 段階で評価した。その他の項目については「当てはまる、2 点」「やや当てはまる、1 点」「どちらともいえない、0 点」「やや当てはまらない、-1 点」「当てはまらない、-2 点」の 5 段階で評価した。

2-6 統計処理

試料間の差は、一元配置の分散分析と Tukey による多重比較検定を行い、 $p<0.05$ をもって有意差ありとした。さらに、試料間の類似性を確認するためにクラスター分析を行った。以上の解析は、官能評価ソフトウェア（FIZZ ver.2.50, BIOSYSTEMS）により行った。

表 1 各素材のブレンド割合

試験区	ブレンド割合（重量%）	
	緑茶	ブルーベリー葉
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

3 結果および考察

3-1 粉末素材の色調

緑茶葉、ブルーベリー乾燥葉およびブレンド粉末の色調を測定した結果を表 2 に示す。明度を示す L^* 値については、緑茶葉のみの試料で 65.17、ブルーベリー乾燥葉を 20%ブレンドした試料で 64.90 であり、ブルーベリー乾燥葉をブレンドすることで明度がやや低下したものの有意な差は認めなかった。しかしながら、ブルーベリー乾燥葉の割合が 40%以上になると、緑茶葉と比較して明度が有意に低下した。赤色度を示す a^* 値は、ブルーベリー乾燥葉の割合が高くなるに従い、濃度依存的に増加し、緑茶葉の緑色が消失していく傾向にあった。一方、黄色度を示す b^* 値については、ブルーベリー乾燥葉の割合が高くなるに従い、 b^* 値は濃度依存的に減少し、黄色味が淡くなり、青色味が濃くなる傾向が認められた。

表 2 各ブレンド素材の色調の違い

明度・彩度	試験区（ブレンド割合）					
	1 (100 : 0)	2 (80 : 20)	3 (60 : 40)	4 (40 : 60)	5 (20 : 80)	6 (0 : 100)
L^*	65.17±0.02 ^a	64.90±0.08 ^{ab}	64.47±0.11 ^c	64.66±0.13 ^{bc}	64.56±0.09 ^c	64.54±0.02 ^c
a^*	-4.72±0.01 ^f	-3.58±0.04 ^e	-2.28±0.08 ^d	-1.09±0.04 ^c	0.30±0.03 ^b	1.68±0.02 ^a
b^*	26.31±0.07 ^a	25.18±0.13 ^b	24.42±0.06 ^c	22.90±0.14 ^d	21.60±0.04 ^e	20.07±0.02 ^f

平均値±標準偏差（n=3） 異なる文字間で有意差あり（ $p<0.05$ ）

表3 各ブレンド素材の官能評価結果

評価項目	試験区（ブレンド割合）					
	1 (100 : 0)	2 (80 : 20)	3 (60 : 40)	4 (40 : 60)	5 (20 : 80)	6 (0 : 100)
1. 甘味	0.50±0.81	0.27±0.75	0.09±0.67	-0.09±0.79	0.18±0.94	-0.18±1.27
2. 旨味	1.09±0.51 ^a	0.45±0.89 ^{ab}	0.00±0.67 ^b	0.09±0.67 ^b	-0.09±0.90 ^b	-0.18±1.03 ^b
3. 酸味	-1.00±0.89 ^c	0.27±0.75 ^b	0.27±1.05 ^b	1.00±0.89 ^{ab}	1.00±0.74 ^{ab}	1.91±0.29 ^a
4. 苦味	0.18±1.11	0.00±0.74	0.00±0.85	-0.09±0.67	0.27±0.62	0.18±0.72
5. 塩味	-0.36±0.64	-0.36±0.64	-0.55±0.78	-0.10±0.83	-0.36±0.64	-0.36±0.88
6. 渋味	0.09±1.16 ^b	0.36±0.88 ^{ab}	0.27±1.05 ^{ab}	0.73±0.96 ^{ab}	0.45±0.99 ^{ab}	1.36±0.88 ^b
7. 味の濃さ	0.00±0.95 ^b	0.00±0.85 ^b	-0.18±0.72 ^b	0.45±0.89 ^{ab}	0.27±0.96 ^{ab}	1.18±0.72 ^a
8. 香りの強さ	0.09±1.00	0.18±0.72	0.55±0.78	0.36±0.88	0.73±0.96	1.09±0.90
9. バランス	0.91±0.67 ^a	0.64±0.77 ^a	0.27±0.75 ^a	0.55±0.89 ^a	0.00±0.74 ^a	-1.18±0.39 ^b
10. すっきり感	0.91±0.67	0.82±0.72	0.45±0.50	0.64±0.77	0.18±0.83	0.27±1.29
11. 後味の良さ	0.73±0.62 ^a	0.64±0.77 ^{ab}	0.09±0.90 ^{abc}	0.00±0.74 ^{abc}	-0.36±0.77 ^{bc}	-0.91±0.90 ^c
12. お茶らしさ	1.55±0.50 ^a	0.91±0.79 ^{ab}	0.45±0.66 ^{bc}	0.27±0.75 ^{bc}	-0.36±0.77 ^{cd}	-1.09±0.67 ^a
13. 好ましさ	0.91±0.67 ^a	1.00±0.43 ^a	0.27±0.62 ^{ab}	0.27±0.75 ^{ab}	-0.09±0.79 ^b	-0.45±0.99 ^b

平均値±標準偏差 (n=10~11) 異なる文字間で有意差あり (p<0.05)

ブルーベリー葉は、加工する際の加熱処理により、緑色が消失し、やや褐色となる。試験に供したブルーベリー乾燥葉粉末飲料の pH は 3.2 と低い。クロロフィルは、pH5.0 以下の酸性下ではフェオフィチンに変化し、顕著な分解褪色を示す²²⁾とされている。このことから、ブルーベリー乾燥葉をブレンドすることで、緑茶葉の明度や色相に変化が生じ、粉末素材の見た目に影響を及ぼすものと考えられた。

3-2 官能評価

各評価項目に対する平均値、分散分析および多重比較検定の結果を表 3 に示した。分散分析の結果、13 項目中 8 項目に試料間の有意差が認められた。中でも基本五味および渋味の 6 項目については、3 項目（旨味、酸味および渋味）で有意差が認められ、緑茶葉に対しブルーベリー乾燥葉をブレンドすることでこれらの呈味に変化が起ることを確認した。田村らは、各種飲料の基本五味等についてそれぞれ強度を求め、呈味構造パターン（味要素別強度のパターン）を作成した²³⁾。緑茶の呈味構造は、中程度の渋味、旨味、苦味と弱い甘味から構成される²⁴⁾。緑茶中には有機酸類が実際には含まれているが、他の成分との相互作用により、酸味をほとんど感じることはなく、またクエン酸においては相互作用によって中和され、むしろ甘い味になることが報告されている²⁴⁾。本試験において得られた結果を用いて、呈味構造パターンを比較した結果を図 1 に示す。ブ

ルーベリー乾燥葉の酸味と渋味はそれぞれ 1.91, 1.36 であり、ブルーベリー乾燥葉を 20%ブレンドした試料でも呈味構造パターンに違いが認められた。

本試験では、先に示した基本五味等の 6 項目以外に、味の濃さ、香りの強さ、味のバランス、すっきり感、後味の良さ、お茶らしさおよび好ましきの 7 項目についても評価した。その結果、5 項目（味の濃さ、バランス、後味の良さ、お茶らしさおよび好ましき）に試料間の有意差が認められ、緑茶葉に対しブルーベリー乾燥葉をブレンドすることで、味の濃さ、味のバランス、後味の良さ、すっきり感、お茶らしさが変化し、結果的に好ましきに影響することがわかった。好ましきの平均点は、ブルーベリー乾燥葉を 20%ブレンドした試料で 1.00 と最も高く、次に緑茶葉のみの試料で 0.91 であった。しかしながら、これらの試料間に有意差は認められなかった。その他の試料における好ましきの平均点は、ブルーベリー乾燥葉を 40%, 60%ブレンドしたもので 0.27 であり、平均点は大きく減少した。さらにブルーベリー乾燥葉の割合が 80%および 100%となると平均点は、それぞれ -0.09, -0.45 であり「どちらともいえない, 0 点」と「やや当てはまらない, -1 点」の間にあり、好ましきが低下する傾向にあった。

以上の結果を踏まえ、試料間の類似性を明確にするため、官能評価得点を用いてクラスター分析を行った。ブルーベリー乾燥葉を 20%ブレンドした試料

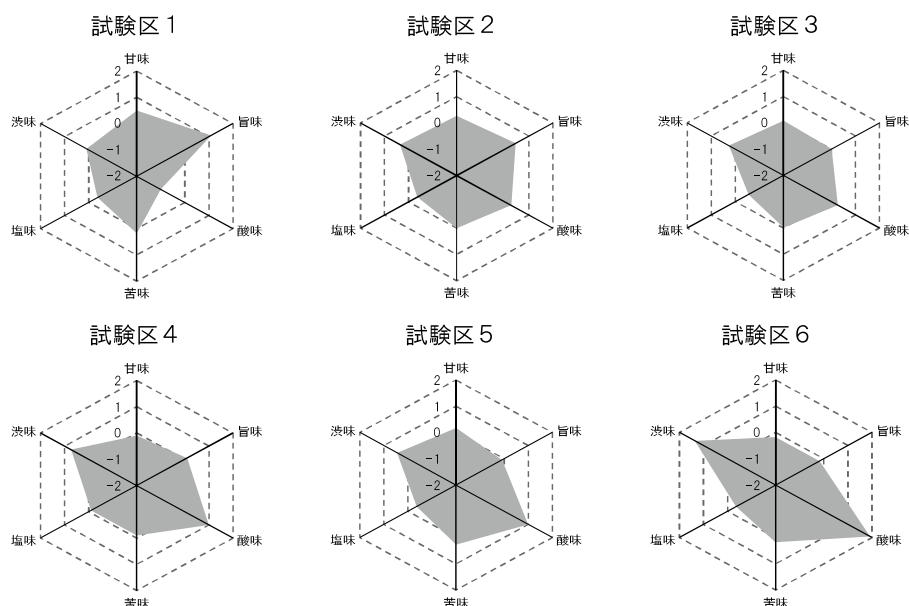


図1 基本五味および渋味の呈味構造パターン

は、緑茶葉の試料と同じクラスターに分類され、好まれやすいものであることを確認した(図非掲載)。

次に、各項目に対する評価の相関性を検討するために項目間の相関係数を求めた結果を表4に示す。好ましきについては、「甘味」「旨味」「バランスの良さ」「すっきり感」「後味の良さ」「お茶らしき」に有意な正の相関が認められた。一方、「酸味」「渋味」「香りの強さ」「味の濃さ」については、有意な負の相関が認められた。しかしながら、ブルーベリー葉を20%ブレンドした試料は最も好ましいと評価されたにもかかわらず、正の相関が認められた項目では、緑茶葉の試料に比べ評価が低かった。

食品は、成分間相互作用が呈味に影響を及ぼすこともあるため、負の相関が認められた項目が好ましきの評価を高めた可能性もあり、複合的な要因の影響については、今後さらに検討したい。

4 まとめ

緑茶葉、ブルーベリー乾燥葉をブレンドした粉末飲料を官能評価したところ、ブルーベリー乾燥葉をブレンドすることで旨味、酸味および渋味に変化が認められた。好ましきについては、ブルーベリー乾燥葉を20%ブレンドした試料で最も高かった。本試験結果より、好まれ易いブレンド粉末飲料の条件と

表4 各項目間の相関関係

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1. 甘味	1.00												
2. 旨味	0.85*	1.00											
3. 酸味	-0.91*	-0.90*	1.00										
4. 苦味	0.26	0.03	0.05	1.00									
5. 塩味	-0.29	0.02	0.24	-0.31	1.00								
6. 渋味	-0.86*	-0.65*	0.89*	0.08	0.30	1.00							
7. 味の濃さ	-0.73*	-0.50	0.80*	0.26	0.37	0.96*	1.00						
8. 香りの強さ	-0.74*	-0.83*	0.85*	0.41	-0.17	0.80*	0.75*	1.00					
9. バランス	0.72*	0.72*	-0.84*	-0.39	0.15	-0.87*	-0.97*	-0.84*	1.00				
10. すっきり感	0.61*	0.88*	-0.77*	-0.44	0.19	-0.55	-0.91*	-0.50	0.78*	1.00			
11. 後味の良さ	0.81*	0.85*	-0.91*	-0.34	-0.04	-0.85*	-0.98*	-0.82*	0.93*	0.90*	1.00		
12. お茶らしき	0.82*	0.89*	-0.95*	-0.30	-0.05	-0.86*	-0.96*	-0.81*	0.93*	0.90*	0.98*	1.00	
13. 好ましき	0.79*	0.84*	-0.85*	-0.36	-0.01	-0.77*	-0.96*	-0.75*	0.88*	0.92*	0.99*	0.95*	1.00

*有意差あり ($p < 0.05$) , ■ 有意な正の相関関係, ■ 有意な負の相関関係

して、酸味や渋味の強度が弱く、甘味や旨味を感じる粉末飲料が好まれやすいことがわかった。

なお、ブレンド粉末の色調についても、ブルーベリー乾燥葉を 20%以上ブレンドした試料では明度や色相が変化した。以上の結果より、素材の見た目や食味への影響については、ブルーベリー乾燥葉の割合が 20%を超えると顕著になることがわかった。

5 参考文献

- 1) Nagao, T., Hase, T. and Tokimitsu, I., *Obesity (Silver Spring)*, **15**, 1473-1483 (2007).
- 2) Nagao, T., Meguro, S., Hase, T., Otsuka, K., Komikado, M., Tokimitsu, I., Yamamoto, T. and Yamamoto, K., *Obesity (Silver Spring)*, **17**, 310-317 (2009).
- 3) Kuriyama, S., Shimazu, T., Ohmori, K., Kikuchi, N., Nakaya, N., Nishino, Y., Tsubono, Y. and Tsuji, I., *The Journal of the American Medical Association*, **296**, 1255-1265 (2006).
- 4) Bub, A., Watzl, B., Blockhaus, M., Briviba, K., Liegibel, U., Müller, H., Pool-Zobel, B.L. and Rechkemmer, G., *The Journal of Nutritional Biochemistry*, **14**, 90-98 (2003).
- 5) 物部真奈美, 江間かおり, 徳田佳子, 山本(前田) 万里, 茶業研究報告, **113**, 71-76 (2012).
- 6) 安江正明, 池田満雄, 永井寛, 佐藤克彦, 光田博充, 山本(前田) 万里, 藪根光晴, 中川聡史, 梶本佳孝, 梶本修身, 日本臨床栄養学会誌, **27**, 33-51 (2005).
- 7) Maeda-Yamamoto, M., Ema, K. and Shibuichi, I., *Cytotechnology*, **55**, 135-142 (2007).
- 8) Masuda, S., Maeda-Yamamoto, M., Usui, S. and Fujisawa, T., *Allergology International*, **63**(2), 211-217 (2014).
- 9) 村松敬一郎, 茶の科学, 朝倉書店, 115-123 (1991).
- 10) 国立大学法人九州大学, メタボリックシンドロームの予防又は改善用食品組成物及び医薬組成物, 特開 2018-143110 (2018).
- 11) 国立大学法人九州大学, カテキンの機能性増強法, 再表 2015-199169 (2015).
- 12) Nagao, K., Higa, K., Shirouchi, B., Nomura, S., Inoue, N., Inafuku, M., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **72**, 1619-1622 (2008).
- 13) Inoue, N., Nagao, K., Nomura, S., Shirouchi, B., Inafuku, M., Hirabaru, H., Nakahara, N., Nishizono, S., Tanaka, T., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **75**, 2304-2308 (2011).
- 14) Yuji, K., Sakaida, H., Kai, T., Fukuda, N., Yukizaki, C., Sakai, M., Tsubouchi, H., and Kataoka, H., *J. Oleo Sci.* **62**, 89-96 (2013).
- 15) Sakaida, H., Nagao, K., Higa, K., Shirouchi, B., Inoue, N., Hidaka, F., Kai, T., and Yanagita, T., *Biosci. Biotech. Biochem.*, **71**, 2335-2337 (2007).
- 16) 松浦靖, 金子真緒, 平原秀秋, 日高史絵, 境田博至, 柚木崎千鶴子, 窄野昌信, 日本食品科学工学会誌, **60**, 689-694 (2013).
- 17) Yamasaki, M., Matsuyama, Y., Hayasegawa, R., Hamada, K., Nishiyama, K., Kai, T., Kamenaga, K., Arakawa, T., Tari, H., Shimizu, Y., Matsuura, Y. and Yukizaki, C., *Food. Sci. Technol. Res.*, **21**, 827-833 (2015).
- 18) Yamasaki, K., Nagatomo, H., Kawamura, Y., Sugamoto, K., Kai, T., Kamenaga, K., Takeshita, M., Kikuchi, Y., Matsuura, Y., Yukizaki, C., Nishiyama, K. and Yamasaki, M., *Eur. J. Biochem. Res.* **140**, 352-365 (2016).
- 19) 備前化成株式会社, 眼精疲労及び／又はドライアイの予防及び／又は治療用組成物, 特許第 6293559 号 (2018).
- 20) Matsuo, Y., Fujita, Y., Ohnishi, S., Tanaka, T., Hirabaru, H., Kai, T., Sakaida, H., Nishizono, S., and Kouno, I., *Food Chemistry*, **121**, 1073-1079 (2010).
- 21) 濱口郁枝, 河西直美, 大野奈々子, 菅原由紀, 水谷佳奈子, 山内藍, 和泉眞喜子, 日本官能評価学会誌, **13**, 125-129 (2009).
- 22) 吉田優子, 植田志摩子, 帯広大谷短期大学紀要, **9**, 7-10 (1992).
- 23) 田村真八郎, 石間紀男, 食糧研報, **27**, 77 (1972).
- 24) 中川致之, 茶業研究報告, **40**, 1-9 (1973).

新系統甘藷の焼酎醸造特性評価

山本 英樹^{*1}・水谷 政美^{*1}・祝園 秀樹^{*1}・藤田 依里^{*1}・喜田 珠光^{*1}
高山 清子^{*2}・菊池祐一郎^{*3}・小林晃^{*4}

Characterization of *Shochu* Brewing Using New Varieties of Sweet Potatoes

Hideki YAMAMOTO^{*1}, Masami MIZUTANI^{*1}, Hideki IWAIZONO^{*1}, Eri FUJITA^{*1},
Tamami KIDA^{*1}, Kiyoko TAKAYAMA^{*2}, Yuichiro KIKUCHI^{*3} and Akira KOBAYASHI^{*4}

新系統甘藷九州 181 号, 九州 188 号, 九系 329, 九系 336, 九系 343, 九系 344 および九系 345 について, 焼酎用原料としての醸造適性を把握するために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. なお, 対照としてコガネセンガンおよびスズコガネを用いた. 芋焼酎二次仕込みにおける蒸しに要する時間は, 新系統甘藷 7 種類と対照とは同等であり, 蒸し後の粉碎も容易であった. 芋焼酎の試験醸造において, 新系統甘藷を使用したもろみの発酵経過は対照と同様に順調であり, 得られた熟成二次もろみのアルコール分および純アルコール数量は高かった. 芋焼酎の一般成分 (pH, 酸度, 紫外外部吸収) および主要香気成分 (アルコール類, エステル類) について, 新系統甘藷製は対照と顕著な差は認められなかった. 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, 九州 181 号および九系 336 製芋焼酎はリナロール濃度が他よりも顕著に高かった. また, 九系 329 および九系 343 製の β -ダマセノン濃度は他に比較して高かった. 官能検査では, 九系 329 および九州 188 号製は対照に比較して評価が高く, 甘味や旨味があり, 原料特性が高く, フルーティさや柑橘香を有していた. その他の新系統甘藷製についても評価は概ね良好であった.

1 はじめに

焼酎原料用甘藷としてはコガネセンガンが最も多く使用されているが, 高系 14 号, シロユタカ, ジョイホワイト, ときまさり, ムラサキマサリ, タマアカネ等も利用されている. 芋焼酎のアルコール収得量および酒質は, 原料用甘藷の種類および品質に大きく依存している. 芋焼酎の消費量は近年大きく伸びる一方, マーケットにおける酒質の多様化が求められており, 優れた新系統甘藷を選抜して焼酎用原料として実用化することが重要となっている.

本研究では, 九州沖縄農業研究センターで育種され, 県総合農業試験場畑作園芸支場で試験栽培された新系統甘藷 7 種類, 対照のコガネセンガンおよ

びスズコガネを用いて芋焼酎の試験醸造を行い, 醸造適性について検討したので報告する.

2 実験方法

2-1 供試甘藷の水分およびデンプン価

本試験に供した新系統甘藷九州 181 号, 九州 188 号, 九系 329, 九系 336, 九系 343, 九系 344, 九系 345 および対照のコガネセンガン, スズコガネは, 当年度に県総合農業試験場畑作園芸支場 (宮崎県都城支場) で栽培されたものである. 甘藷の水分を赤外線水分計 (ケット科学研究所製 FD-600) で測定し, デンプン価を国税庁所定分析法¹⁾に準じて測定した.

2-2 芋焼酎の試験醸造

芋焼酎の試験醸造の仕込み歩合を表 1 に示した. 製麹は種麹として河内白麹菌 (*Aspergillus kawachi*) を使用し, 飯米を用いて常法により行っ

*1 応用微生物部

*2 応用微生物部 (現 宮崎県衛生環境研究所)

*3 宮崎県総合農業試験場畑作園芸支場

*4 九州沖縄農業研究センター 畑作研究領域 サツマイモ育種グループ

た．一次もろみは，2日間静置培養した平成宮崎酵母（MF062）および汲水を米麴に加えて6日間発酵させた．二次もろみは，供試甘藷を蒸煮粉碎し，熟成一次もろみに汲水とともに掛けて10日間発酵させた．熟成二次もろみを常圧蒸留して芋焼酎を得た．

表1 芋焼酎の仕込み歩合

原料	一次	二次	計
米 (kg)	0.5	-	0.5
甘藷 (kg)	-	2.5	2.5
汲水 (L)	0.6	1.35	1.95

麴歩合 20 %，汲水歩合 65 %

2-3 芋焼酎の成分分析

芋焼酎熟成二次もろみのアルコール分は，簡易アルコール分析器（理研計器製アルコメイト AL-2）で測定した．芋焼酎のアルコール分および芋焼酎（アルコール分 25 % (v/v)）の pH，酸度，紫外外部吸収の測定は国税庁所定分析法¹⁾に従った．芋焼酎（アルコール分 25 % (v/v)）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）を用いたヘッドスペース法で，また，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²⁻⁵⁾で行った．アルコール分 25% (v/v) の焼酎 5 mL および内部標準溶液（1-ペンタノール 250 mg/L）0.1 mL を 20 mL 容ガラスバイアルに入れて密栓し，島津製作所製 AOC-5000 オートインジェクターを用いて 40 °C，500 rpm で攪拌しながら 5 分間加温した後，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

芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）について，焼酎官能検査経験者 7 名をパネリストとして 5 点法（1：秀，2：優，3：良，4：可，5：不可）により官能検査を行い，酒質を評価した．

3 結果および考察

3-1 供試甘藷の水分およびデンプン価

本試験に供した新系統甘藷および対照の水分およびデンプン価を表 2 に示した．九系 344，九州 188 号および九州 181 号は対照に比較して水分が低くかつデンプン価の値が高かった．

3-2 芋焼酎の試験醸造および香気成分

新系統甘藷の蒸しについて，所要時間はコガネセンガンと同等で 45 分であった．蒸し後はコガネセンガンと同様に容易に粉碎が可能であった．

表 3 に芋焼酎の熟成二次もろみのアルコール分，数量，熟成歩合および純アルコール数量を示した．供試した全ての新系統甘藷のもろみは発酵が順調であり，対照に比べて熟成もろみのアルコール分および純アルコール数量が高かった．

表 4 に芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の pH，焼酎酸度，紫外外部吸収の値を示した．いずれも大きな差は認められなかった．

表 5 に芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の主要香気成分濃度を示した．九州 188 号，九系 329，九州 344 および九系 345 製芋焼酎は，表 3 のとおり熟成二次もろみの純アルコール数量が高く，和水割合は他の甘藷製より 1 割程度多かったもので，n-プロピルアルコール，i-ブチルアルコールおよび i-アミルアルコール等のフーゼル油濃度がその分低い結果となった．一方，九州 181 号および九系 344 製芋焼酎

表2 供試甘藷の水分およびデンプン価

原料名	コガネ センガン	スズ コガネ	九州 181 号	九州 188 号	九系 329	九系 336	九系 343	九系 344	九系 345
水分 (%)	63.3	61.9	61.6	58.9	61.3	63.6	62.7	57.7	63.4
デンプン価	31.7	31.8	32.1	34.8	31.0	30.5	29.8	35.9	31.2

は酢酸 i-アミル濃度が高く、さらに、九系 344 は和水割合が他の甘藷製より 1 割程度多かったので、発酵により顕著に多く生成されたと推測された。コガネセンガン製芋焼酎は他に比べて酢酸 β -フェネチルおよび β -フェネチルアルコール濃度がやや高かった。各芋焼酎の主要香気成分濃度にやや違いがあったが、顕著な差は認められなかった。

表 6 に芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）のモノ

テルペンアルコールおよび β -ダマセノン等の特徴香微量成分濃度を示した。九系 336 および九州 181 号製芋焼酎はリナロール濃度がそれぞれ 159 $\mu\text{g/L}$ および 85 $\mu\text{g/L}$ で、他の芋焼酎よりも顕著に高かった。また、九系 329 および九系 343 の β -ダマセノン濃度はそれぞれ 16 $\mu\text{g/L}$ および 11 $\mu\text{g/L}$ で、他の芋焼酎に比較して高かった。

表 3 芋焼酎の熟成二次もろみ純アルコール数量等

	コガネ センガン	スズ コガネ	九州 181 号	九州 188 号	九系 329	九系 336	九系 343	九系 344	九系 345
熟成もろみ アルコール分 (%)	15.2	14.7	15.6	16.7	16.4	15.7	15.6	16.6	16.0
熟成もろみ数量 (L)	4.25	4.25	4.30	4.17	4.22	4.25	4.28	4.30	4.30
もろみ熟成歩合 (%)	76.7	76.7	78.3	74.0	75.7	76.7	77.7	78.3	78.3
熟成もろみ 純アルコール数量 (L)	0.65	0.62	0.67	0.70	0.69	0.67	0.67	0.71	0.69

表 4 芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の pH, 焼酎酸度および紫外外部吸収

	コガネ センガン	スズ コガネ	九州 181 号	九州 188 号	九系 329	九系 336	九系 343	九系 344	九系 345
pH	4.9	5.0	5.0	4.8	5.0	4.9	4.8	4.9	4.8
焼酎酸度	0.7	0.7	0.8	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
紫外外部吸収	76	91	79	85	73	75	72	74	81

表 5 芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の主要香気成分濃度

(mg/L)

	コガネ センガン	スズ コガネ	九州 181 号	九州 188 号	九系 329	九系 336	九系 343	九系 344	九系 345
酢酸エチル	83	89	96	83	89	92	85	97	88
n-プロピルアルコール	116	136	127	105	115	117	119	104	107
i-ブチルアルコール	178	159	168	144	146	160	168	145	146
酢酸 i-アミル	2.1	2.3	2.7	2.0	2.1	2.4	2.1	2.6	2.1
i-アミルアルコール	351	333	361	293	303	340	343	301	297
カプロン酸エチル	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
カプリル酸エチル	0.4	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
カプリン酸エチル	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
酢酸 β -フェネチル	1.3	0.7	0.7	1.1	0.7	1.1	0.7	1.1	0.9
β -フェネチルアルコール	69	37	31	31	27	29	31	42	44

表 6 芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の特徴香微量成分濃度

(μg/L)

	コガネセンガン	スズコガネ	九州 181 号	九州 188 号	九系 329	九系 336	九系 343	九系 344	九系 345
リナロール	17	61	85	24	15	159	31	35	18
α-テルピネオール	21	31	34	19	13	53	30	21	17
シトロネロール	24	30	27	27	29	31	25	24	24
ネロール	10	8	11	12	21	28	30	16	14
ゲラニオール	15	21	23	5	18	33	16	19	18
β-ダマセノン	5	3	3	5	16	2	11	6	3

表 7 芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の官能検査結果

5 点法（1：秀，2：優，3：良，4：可，5：不可）

7 名の焼酎官能評価経験者で検査を行った。

原料甘藷	平均	コメント
コガネセンガン	2.3	甘味(6), すっきり(2), 旨味(2), 原料特性, 芳醇, まるみ, おだやか, きれい 辛味(2), 渋味(2), 香り低い
スズコガネ	2.3	甘味(5), 原料特性(3), 旨味(3), 芳醇, なめらか 辛味(2), 苦味, 渋味, コゲ臭, ガス臭
九州 181 号	2.4	甘味(5), 旨味(4), 芳醇(2), 原料特性, おだやか, なめらか, フルーティ 渋味(3), 辛味(2), ガス臭, ろ過ぐせ
九州 188 号	2.1	甘味(5), 旨味(2), 原料特性(2), 芳醇(2), おだやか(2), すっきり, きれい, フルーティ, キレあり 辛味(2), 苦味(2), 渋味(2)
九系 329	2.0	甘味(4), 原料特性(3), 旨味(2), 芳醇, キレあり, 柑橘香, なめらか 渋味(2), 辛味, 苦味, 味うすい
九系 336	2.4	甘味(4), フルーティ(2), 原料特性(2), 芳醇(2), 旨味, おだやか 苦味(3), 渋味(2), 辛味, 酸味, ヤニ臭
九系 343	2.4	甘味(4), 旨味(3), 芳醇(2), 原料特性, おだやか, なめらか 渋味(4), 辛味(2), 苦味, ガス臭
九系 344	2.7	甘味(2), 旨味(2), 原料特性(2), おだやか(2), 芳醇, まるみ, きれい 辛味(3), 渋味(2), 苦味(1), 薬品臭
九系 345	2.4	旨味(4), 甘味(3), 原料特性(2), 芳醇(2), おだやか 渋味(4), 辛味, 苦味, 荒さ

3-3 芋焼酎の官能評価

表 7 に芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の官能検査結果を示した。九系 329 および九州 188 号製芋焼酎の得点平均はそれぞれ 2.0 および 2.1 で、対照のコガネセンガンおよびスズコガネ製の 2.3 に比較して良好な評価であった。また、これらの新系統甘藷製焼酎は、甘味や旨味があり、原料特性が高く、フルーティさや柑橘香を有していた。その他の新系

統甘藷製焼酎についても評価は概ね良好であった。

4 まとめ

新系統甘藷 7 種類について焼酎用原料としての適性を把握するために、甘藷の水分およびデンプン価の測定、芋焼酎の小仕込み試験、成分分析および官能検査を行ったところ、以下のことがわかった。

1. 九系 344, 九州 188 号および九州 181 号は対照のコガネセンガンおよびスズコガネと比較して水分が低く, デンブン価が高かった.
2. 芋焼酎二次仕込みで蒸しに要する時間について, 新系統甘藷 7 種類は対照のコガネセンガンおよびスズコガネと同等であり, 蒸し後の粉碎も容易であった.
3. 芋焼酎の試験醸造で, 新系統甘藷を使用して得られた熟成二次もろみのアルコール分および純アルコール数量は高かった.
4. 芋焼酎の主要香気成分濃度にやや違いがあったが, 顕著な差は認められなかった.
5. 芋焼酎の特徴香微量成分濃度について, 九系 336 および九州 181 号製はリナロール濃度が, 九系 329 および九系 343 製は β -ダマセノン濃度が顕著に高かった.
6. 芋焼酎の官能検査において, 九系 329 および九州 188 号製は対照と比較して高い評価であった.

その他の新系統甘藷製についても, 評価は概ね良好であった.

以上より, 本試験に供した新系統甘藷は芋焼酎醸造適性が高いと推察された. 今後, 試験醸造を繰り返し行い, 畑作栽培結果を勘案して, 焼酎用原料として優れた新系統甘藷を選抜する.

5 参考文献

- 1) 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)
- 2) 宇都宮仁: 醸協, **94**-3, 252-257 (1999)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 下田満哉: ぶんせき, **No.2**, 75-79 (2002)

焼酎麹菌による抗酸化物質 pyranonigrin-A の生産特性

祝園秀樹*・藤田依里・高山清子・山本英樹・水谷政美
(宮崎県食品開発センター)

平成 28 年 12 月 16 日受理

Production characteristics of the antioxidant ingredient “pyranonigrin-A” using *shochu-koji* fungi

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

(Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center, 16500-2 Higashikaminaka, Sadowaracho,
Miyazaki City, Miyazaki 880-0303, Japan)

In this study, the production characteristics of pyranonigrin-A by sixteen *Aspergillus* strains using rice *koji*, barley *koji*, and buckwheat *koji* were investigated. Results showed that *A. oryzae* had little capacity for producing pyranonigrin-A. In contrast, it was found that *A. luchuensis* had a production capacity for pyranonigrin-A. In addition, it was estimated that the difference between DPPH radical-scavenging activities *A. oryzae* and those of *A. luchuensis* depended on the difference in the production of pyranonigrin-A. More pyranonigrin-A could be produced by using buckwheat for raw materials rather than rice or barley. It was clarified that the difference in the amount of pyranonigrin-A by *shochu-koji* fungi depended on the difference of the pyranonigrin-A production per conidial production and unit conidium.

Key words : 焼酎麹菌, ピラノリグニン A, 分生子, そば麹

緒 言

焼酎麹菌である *A. luchuensis* mut. *kawachii* (*A. kawachii*) および *A. luchuensis* は、黄麹菌である *A. oryzae* および *A. sojae* に比べてクエン酸をつくる能力が高く、もろみを酸性に保ち、雑菌汚染を防ぐことから焼酎醸造に使用されている。焼酎麹菌の特異的なクエン酸高生産性については、遺伝子的な解析も進められている¹⁾が、クエン酸以外の焼酎麹菌特有の代謝産物についての研究は少ない。Pyranonigrin-A は、米種麹 (*A. saitoi*, *A. kawachii*, *A. luchuensis*) 抽出液から単離され、フェルラ酸と同程度の DPPH ラジカル消去活性を有するポリケタイド化合物である。Kim らは、*A. kawachii* と *A. oryzae* を種麹として培養した米麹における代謝物質のプロファイリングに関

する報告を行っており、その中で、*A. kawachii* は *A. oryzae* よりも pyranonigrin-A を多く生産し、2 種の識別に有効な物質であると指摘している²⁾。また、pyranonigrin-A は、黄麹菌では生産されず、焼酎麹菌の米麹製造工程において分生子形成時に米種麹中に誘導されることが示唆された等の報告³⁻⁶⁾がある。しかし、米麹以外での pyranonigrin-A の生産性に関する報告は、小麦フスマを用いた例⁷⁾があるのみで、焼酎麹菌の菌株間の比較も行われていない。また、黄麹菌で生産されるか否かも十分には確認されていない。麹菌以外では、*A. niger* が pyranonigrins を生産する報告^{5, 12, 13)}があり、生合成機構の検討がなされている。

そこで、本研究では、麹菌株および麹原料の違いによる pyranonigrin-A の生産性および抗酸化活性について、比較検討を行い、麹中の pyranonigrin-A 含有

量と分生子数との関係を明らかにしたので報告する。

実験方法

1. 原料および供試種麹菌

麹原料は、市販の米（精米度 90）、大麦（精麦度 65）およびそば（破碎脱皮）を用いた。麹菌は、種麹メーカーより入手した焼酎用麹菌 5 株（*A. kawachii* 3 株、*A. luchuensis* 2 株）、清酒、味噌および醤油用黄麹菌（*A. oryzae*）9 株、醤油用黄麹菌（*A. sojae*）2 株の計 16 株を使用した（Table 1）。

2. 製麹

(1) 麹原料の前処理

米は、洗米後 150 min 水に浸漬し、120 min 水切り後、50 min 蒸した。大麦は、洗麦後 50 min 水に浸漬し、50 min 水切り後、50 min 蒸した。そばは、原料比 40% の水を加え、120 min 静置後、50 min 蒸した。蒸した原料は、35℃ 程度まで放冷し、麹原料とした。

(2) 種麹菌の接種と製麹条件

麹原料各 20 g をプラスチックシャーレ（90 × 15 mm）に入れ、種麹 0.01 g を接種後、10 ヶ所程度穴を開けたアルミ箔で覆い、湿度 97 ~ 98 % の恒温恒湿培養器（エスベック製、ブラチナス PR-3KP）内で製麹した。

通常製麹時（製麹時間：42 h）の品温経過は、30℃（18 h）→ 33℃（4 h）→ 35℃（20 h）とし、製麹開始 18 h 後と 25 h 後に手入れを行った。なお、長期製麹時の品温経過は 35℃ 一定とした。

3. Pyranonigrin-A の定量

ミル（松下電器（株）製、MK-61M）で粉碎した試料 1 g に 80 % メタノール溶液 5 mL を加え、5 min 振とう（120 rpm、タイテック（株）製、レシプロシェイカー NR-1）させたものを抽出液とした。抽出液を遠心分離し、上清を 0.45 μm フィルターでろ過後、高速液体クロマトグラフ分析（日本分光（株）製、LC-2000 Plus）に供した。カラムは、5C18-MS- II（ナカライテスク製 φ4.6 mm × 150 mm）を用い、移動相は、アセトニトリル：50 mM 酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液（pH4.0）= 20：80 を使用した。流速を 1 mL/min、カラム温度を 40℃、検出波長を 320 nm とした。検量線用の pyranonigrin-A（AdipoGen Life Sciences Inc. 製）は、80% メタノール溶液に溶かし使用した。pyranonigrin-A の定量値は、分生子試料を除き、粉末試料乾物 1 kg 当たりの含有量として表示した。

4 抗酸化活性測定（DPPH ラジカル消去活性）

3 と同様の方法にて抽出を行い、DPPH（1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl）溶液の 520 nm における吸光度を 96 穴マイクロプレート法⁸⁾（マイクロプレートリーダー、BioTek Instruments Inc. 製、Synergy MX）にて測定した。DPPH ラジカル消去活性は、粉末試料乾物 1 g 当たりの Trolox 相当量として表示した。

5 分生子数の測定

ミルで粉碎した試料 1 g に水 10 mL（0.1 % Triton X-100 含む）を加え、5 min 振とうした後、必要に応

Table 1 The koji fungi strains used in the study.

Abbreviation	Koji name	Category	Source
<i>A. kawachii</i> ①	Kawachi White <i>Koji</i>	<i>Shochu</i>	Kawauchi Genichiro Shoten Co.Ltd
<i>A. kawachii</i> ②	Rice <i>Koji</i>		Higuchi Matsunosuke Shoten Co.Ltd
<i>A. kawachii</i> ③	Barley <i>Koji</i>		Kawauchi Genichiro Shoten Co.Ltd
<i>A. luchuensis</i> ①	Kawachi Kuro <i>Koji</i>		Higuchi Matsunosuke Shoten Co.Ltd
<i>A. luchuensis</i> ②	Black <i>Koji</i> Fungus		
<i>A. oryzae</i> ①	Yellow <i>Koji</i> Fungus	Sake	
<i>A. oryzae</i> ②	Hikami Ginjo		
<i>A. oryzae</i> ③	Moromi	Soy Sauce	
<i>A. oryzae</i> ④	Three-dia	<i>Sake, Shochu</i>	Kawauchi Genichiro Shoten Co.Ltd
<i>A. oryzae</i> ⑤	Barley Yellow <i>Koji</i>	Barley <i>Miso</i>	Higuchi Matsunosuke Shoten Co.Ltd
<i>A. oryzae</i> ⑥	BF1	Rice <i>Miso</i>	
<i>A. oryzae</i> ⑦	W-20	Rice <i>Miso</i>	
<i>A. oryzae</i> ⑧	Hikami 7	Sake	
<i>A. sojae</i> ①	<i>A. sojae</i> no.9	Soy Sauce	Hishiroku Co.Ltd
<i>A. sojae</i> ②	Soy sauce <i>Koji</i>		

じて水で希釈し試験液とした。試験液の分生子数は、トーマ氏血球計数器を用いて測定した⁹⁾。

6 分生子の分離

通常製麹を行った麦麹を目開き 500 μm のふるいにかけ、分生子を分離した。分生子試料 0.01 g 及び分生子を取り除いた麦麹 1 g を秤取り、3 と同様の方法により、それぞれ pyranonigrin-A の定量を行った。

実験結果および考察

1. 米麹、麦麹およびそば麹の pyranonigrin-A の含有量

16 種類の麹菌により米、麦およびそばを原料に用いて製麹し、各麹中の pyranonigrin-A の含有量を調べた。まず、焼酎麹菌において、通常製麹 (42 h) した時の pyranonigrin-A の含有量を Fig. 1 に示した。麹原料別では、そばが最も多く、次いで大麦、米の順であった。菌株間では、*A. kawachii* ②株および①株の含有量が最も多く、*A. kawachii* ③株の含有量が最も少なかった。すなわち、麹原料および菌株の違いが生産量に影響していた。

次に、黄麹菌において、通常製麹した時の pyranonigrin-A の含有量を調べたが、米、麦およびそばともに pyranonigrin-A は検出されなかった。Kim らの報告²⁾によれば、米麹における *A. oryzae* の pyranonigrin-A 含有量は、*A. kawachii* (KCCM 60345) と比

較して 1/10 ~ 1/20 (面積値) とされていたが、本実験においては、黄麹菌には、pyranonigrin-A 生成能がないと判断された。

Pyranonigrin-A の生合成機構は、¹³C ラベル体による実験¹⁰⁾や遺伝子強制発現および破壊株の実験¹¹⁻¹³⁾などにより明らかになりつつある。アセチル CoA を開始基質に、主にマロニル CoA を伸長基質としてポリケトン鎖を形成し、酵素を構成する触媒ドメインの作用により、還元や脱水、メチル化などの修飾が加わり、pyranonigrins の複雑な骨格を作り出していると考えられており、黄麹菌においては、これらの生成機構が働いていないと推測された。

2. 米麹、麦麹およびそば麹の DPPH ラジカル消去活性

焼酎麹の DPPH ラジカル消去活性 ($\mu\text{mol Trolox eq./g}$ of *koji*) を Fig. 2 に示した。原料別では、そばが麦、米に比べ 3 倍以上活性が高く (13.5 ~ 14.0)、次いで麦 (3.9 ~ 4.7)、米 (2.8 ~ 3.3) の順であった。麹原料のそばには、麦、米に比べ抗酸化物質であるフェノール性化合物が多く含まれているため¹⁴⁾、そば麹の抗酸化活性が高くなったと考えられた。また、菌株間の違いはほとんど見られなかった。

次に、黄麹菌において、製麹した時の DPPH ラジカル消去活性を Fig. 3 に示した。原料別では、焼酎麹菌と同じく、そば (9.9 ~ 14.1)、麦 (2.5 ~ 3.9)、米

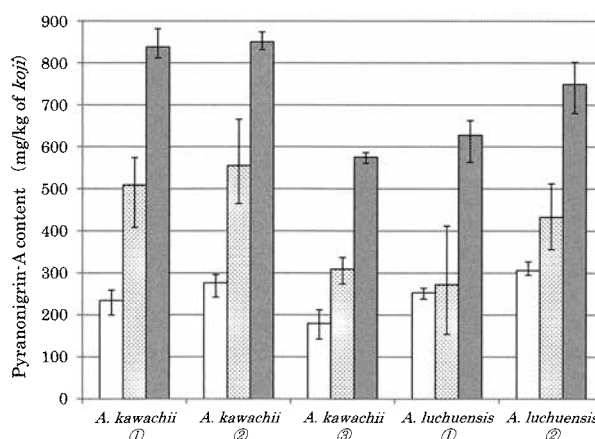


Fig. 1 Pyranonigrin-A content of *koji* fermented by different *Aspergillus* strains (*A. kawachii* and *A. luchuensis*). (n = 3)

□, Rice *koji*; ▨, Barley *koji*; ■, Buckwheat *koji*

Culturing temperature : 30 °C (18 h) → 33 °C (4 h) → 35 °C (20 h)

Humidity : 98 %

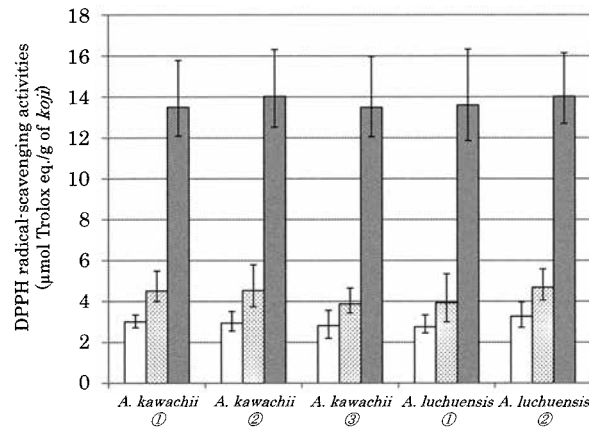


Fig. 2 DPPH radical-scavenging activities of *koji* fermented by different *Aspergillus* strains (*A. kawachii* and *A. luchuensis*). (n = 3)

□, Rice *koji*; ▨, Barley *koji*; ■, Buckwheat *koji*

Culturing temperature : 30 °C (18 h) → 33 °C (4 h) → 35 °C (20 h)

Humidity : 98 %

(1.2 ~ 2.3) の順に活性が高かったが、菌株によりやや違いが見られた。また、既報^{15,16)}と同様に焼酎麹菌よりも DPPH ラジカル消去活性が低い傾向が見られた。

標品 1 mg あたりの Pyranonigrin-A の DPPH ラジカル消去活性を測定したところ 2.7 であったことから、焼酎麹中の pyranonigrin-A の DPPH ラジカル消去活

性を求め、麹の総 DPPH ラジカル消去活性から差し引くと、黄麹菌の DPPH ラジカル消去活性と同程度 (そば 11.2 ~ 12.0, 麦 3.0 ~ 3.5, 米 2.1 ~ 2.5) となった。したがって、焼酎麹菌と黄麹菌の DPPH ラジカル消去活性の違いは、pyranonigrin-A の寄与が大きいことを示唆していた。

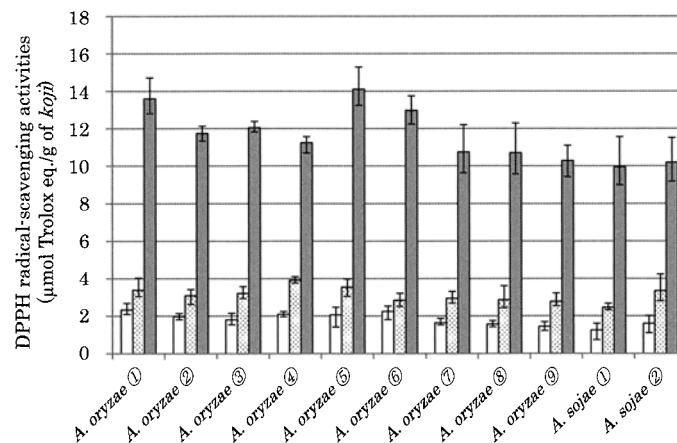


Fig. 3 DPPH radical-scavenging activities of *koji* fermented by different *Aspergillus* strains (*A. oryzae* and *A. sojae*). (n = 3)

□, Rice *koji*; ▨, Barley *koji*; ■, Buckwheat *koji*

Culturing temperature : 30 °C (18 h) → 33 °C (4 h) → 35 °C (20 h)

Humidity : 98 %

3. 製麹中の pyranonigrin-A 含有量，分生子数および DPPH ラジカル消去活性の変化

Fig. 1 の結果より，焼酎麹菌 5 株の中で pyranonigrin-A 生産量が最も多かった *A. kawachii* ②株において，製麹中の pyranonigrin-A 含有量，分生子数および DPPH ラジカル消去活性の変化を調べた (Fig. 4)。なお，サンプリングは，製麹開始 18 h 後，24 h 後，30 h 後，42 h 後，67 h 後および 163 h 後に行った。

Pyranonigrin-A 含有量と分生子数の増加挙動は良く一致しており，30 h 後から 42 h 後にかけて，急速に増加していた。一方，DPPH ラジカル消去活性は，緩やかに上昇する傾向が見られた。原料別に見ると，そば麹と麦麹は，製麹 163 h 以降も pyranonigrin-A と分生子数が増加する傾向が見られたが，米麹は，製麹 42 h 以降は，両者ともほぼ一定の値となり，生産量に限界があることが分かった。しかしながら，米麹の DPPH ラジカル消去活性は，67 h 以降も上昇傾向が見られており，次第に米麹が褐変化して行ったこと

から，メイラード反応¹⁷⁾による抗酸化物質の増加によるものと推定された。

4. 麹原料の違いによる分生子数と pyranonigrin-A 含有量の関係

Table 2 に *A. kawachii* ②株における麹原料の違いによる分生子数 (/ng of koji) と pyranonigrin-A 含有量 (mg/kg of koji) の関係を示した。相関係数は，米が 0.95，麦が 0.98，そばが 0.99 となり，非常に高い正の相関があることが分かった。また，分生子を X 軸，pyranonigrin-A 含有量を Y 軸とした最小二乗法による原点を通る近似直線の傾きは，米が 1.02，麦が 1.16，そばが 1.30 とやや違いが見られた。今回の製麹における麹 1 ng 当たりの最大分生子数は，米麹 1,418 個，麦麹 3,760 個，そば麹 5,459 個であることから，傾きの違いは，分生子数の分布幅（生産限界）の違いによるものが大きいのと思われる。麹原料の区別なく，同様に関係性を見ると，相関係数は 0.99，傾きが 1.25 となったことから，*A. kawachii* ②株は，1 分生子当

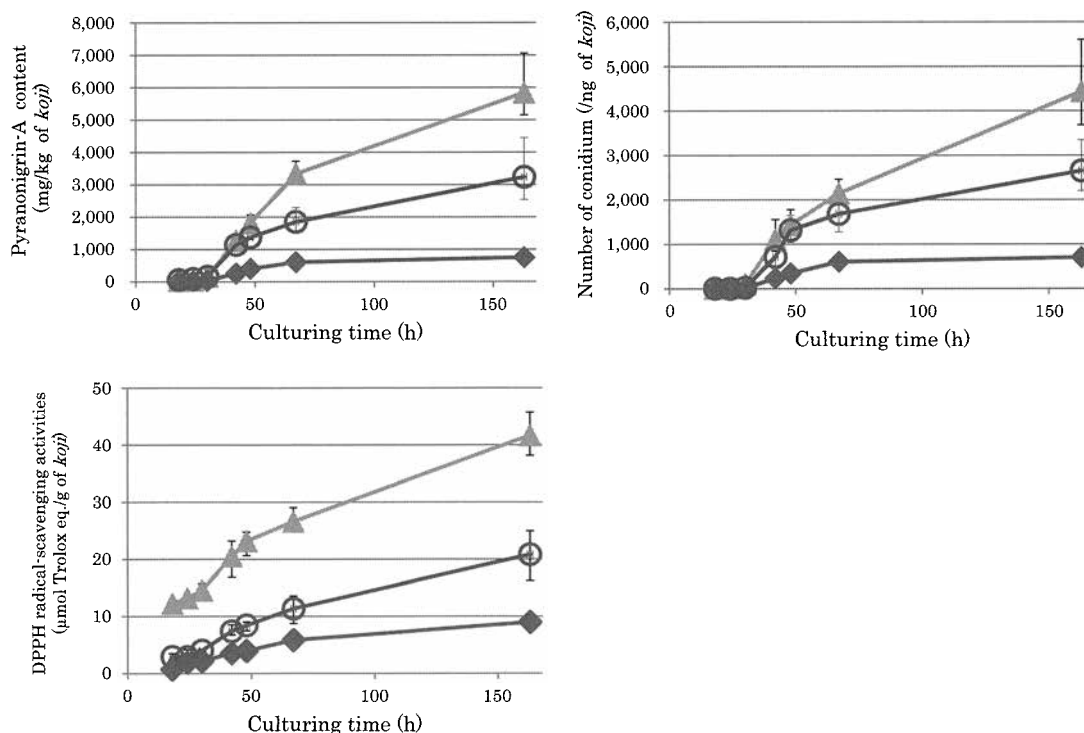


Fig. 4 Changes in contents of koji fermented by *A. kawachii* ② in a long-term culture. (n = 3)

▲, Buckwheat koji; ○, Barley koji; ◆, Rice koji

Culturing temperature was 35 °C, and the humidity was 98 %.

Table 2 Relationship between pyranonigrin-A content and conidial number by *Aspergillus kawachii* ②.

Material of <i>koji</i>	Inclination ^{*1}	Correlation coefficient ^{*2}	Number of samples
Rice	1.02	0.95	21
Barlay	1.16	0.98	24
Buckwheat	1.30	0.99	23
Rice, Barlay, Buckwheat	1.25	0.99	68

※1 Inclination of an approximately straight line passed through an origin obtained by approximating the distribution between conidial number X and pyranonigrin-A content Y.

※2 Correlation coefficients were calculated between conidial number X and pyranonigrin-A content Y.

たり、pyranonigrin-A を 1.25×10^{-15} g 生産すると推定された。

5. 焼酎麹菌株の違いによる分生子数と pyranonigrin-A 含有量の関係

Table 3 に焼酎麹菌株の分生子数と pyranonigrin-A 含有量の関係を示した。原料による生産性の違いを考慮し、米麹、麦麹およびそば麹の3試料で3回繰り返し試験を行い、菌株毎の比較を行った。*A. kawachii* ①株、および③株、*A. luchuensis* ①株および②株は、危険率1%未満で統計的に有意な正の相関があり、*A. kawachii* ②株も5%未満で有意な正の相関があったことから、麹中の分生子数と pyranonigrin-A 含有量は比例関係にあることが分かった。一方、最小二乗法による原点を通る近似直線の傾き（単位分生子当たりの pyranonigrin-A 量）は、菌株毎に大きく異なっていた。*A. luchuensis* ①株の傾きが0.50と最も低く、*A. kawachii* ①株が1.57と最も高かった。すなわち、単位分生子当たり3倍もの含有量の違いがあることが明らかとなった。しかし、Fig. 1の結果を見ると、最も pyranonigrin-A 含有量が少なかったのは、*A. kawachii* ③株となっており、単位分生子当たりの py-

ranonigrin-A 量と麹中の pyranonigrin-A 含有量の結果が異なっていた。そこで、Fig. 1の焼酎麹菌株毎の1 μ g 麹当たりの分生子数の平均値を調べると、*A. luchuensis* ①株(762) > *A. luchuensis* ②株(667) > *A. kawachii* ②株(436) > *A. kawachii* ①株および③株(337)の順であった。

以上の結果から、*A. kawachii* ①株および②株は、麹中の分生子数は少ないものの、単位分生子当たりの pyranonigrin-A 量が多いことから、麹中の pyranonigrin-A の含有量が多くなったと考えられた。また、*A. kawachii* ③株は、麹中の分生子数が非常に少ないことから、麹中の pyranonigrin-A の含有量は最も少なくなったと考えられた。一方、*A. luchuensis* ①株および *A. luchuensis* ②株は、麹中の分生子数は非常に多かった。単位分生子当たりの pyranonigrin-A 量は、両株とも少なかったが、*A. luchuensis* ①株より *A. luchuensis* ②株のほうがやや多いため、*A. luchuensis* ②株の方が、麹中の pyranonigrin-A の含有量が多くなったと考えられた。

6. 分生子の pyranonigrin-A 含有量

Fig. 5 に *A. kawachii* ②株で製麹した麦麹から分離

Table 3 Relationship between pyranonigrin-A content and conidial number by different *Aspergillus* strains (*A. kawachii* and *A. luchuensis*).

Abbreviation	Inclination ^{*1}	Correlation coefficient ^{*2}
<i>A. kawachii</i> ①	1.57	0.91**
<i>A. kawachii</i> ②	1.22	0.79*
<i>A. kawachii</i> ③	1.12	0.90**
<i>A. luchuensis</i> ①	0.50	0.91**
<i>A. luchuensis</i> ②	0.74	0.82**

※1 Inclination of an approximately straight line passed through an origin obtained by approximating the distribution between conidial number X and pyranonigrin-A content Y.

※2 Correlation coefficients were calculated between conidial number X and pyranonigrin-A content Y. The inclination and the correlation coefficient for every examination group were calculated by nine data. Symbols : ** 1% internal, $r(9, 0.01) = 0.798$, *5% internal, $r(9, 0.05) = 0.632$

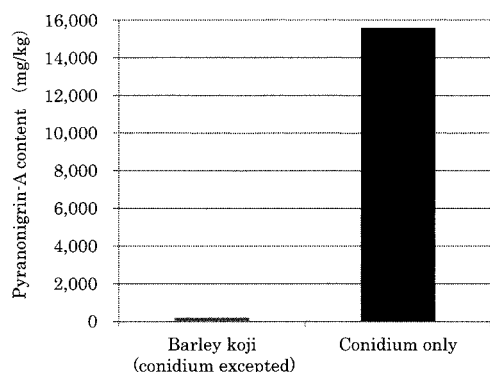


Fig. 5 Pyranonigrin-A content of conidium separated from Barley *koji* by *A. kawachii* ② and that of the remaining Barley *koji*. (n = 3)

Culturing temperature : 30 °C (18 h) → 33 °C (4 h) → 35 °C (20 h)

Humidity : 98 %

した分生子および残った麹の pyranonigrin-A 含有量を示した。分生子には、pyranonigrin-A が 15,575 mg/kg 含まれており、残った麹 (204 mg/kg) に比べ非常に高い含有量であった。Pyranonigrin-A は、菌糸等で生産されているのではなく、分生子に含まれていることが強く示唆された。このことは、米種麹 (*A. saitoi*) を分生子と米粒とに分け、それぞれを測定した結果から、pyranonigrin-A は、分生子中にあると示唆されたという報告⁶⁾を支持するものであった。

以上のことから、焼酎麹菌株間の麹中の pyranonigrin-A 含有量の違いは、分生子の生成能と単位分生子当たりの pyranonigrin-A 量の違いにより、説明できることが明らかとなった。

Pyranonigrin-A は、2007 年に見出された新しい化合物であり、その機能性については、ほとんど調べられていない。今後、新しい機能性が見出されていくものと考えられ、*A. kawachii* 及び *A. luchuensis* が、焼酎以外の用途にも幅広く利用される可能性が期待できる。

文 献

- 1) 後藤正利, 二神泰基, 梶原康博, 高下秀春: 醸協, **109**, 219-227 (2014)
- 2) Kim, Ah-Jin, Jung-Nam Choi, Jiyoung Kim, Hy-

- ang-Yean Kim, Sait-Byul Park, Soo-Hwan Yeo, Ji-Ho Choi, Kwang-Hyeon Liu, and Choong Hwan Lee: *J. Microbiol. Biotech.*, **22** (1), 100-106 (2012)
- 3) 三宅義明, 井藤千裕, 糸魚川政孝, 和久豊, 大澤俊彦: 平成 19 年度日本醸造学会大会講演要旨集, 5 (2007)
- 4) Yoshiaki Miyake, Chihiro Ito, Masataka Itoigawa, and Toshihiko Osawa: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **71** (10), 2515-2521 (2007)
- 5) Risa Riko, Hitomi Nakamura, and Kazutoshi Shindo: *J. Antibiot.*, **67**, 179-181 (2014)
- 6) Yoshiaki Miyake, Mika Mochizuki, Chihiro Ito, Masataka Itoigawa, and Toshihiko Osawa: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **72**, (6), 1580-1585 (2008)
- 7) 新藤一敏, 加藤友佳里, 嶋谷真理, 阿野泰久, 藤原大介: 日本栄養・食糧学会大会講演要旨集, **66**, 193 (2012)
- 8) 沖智之: 食品機能性評価マニュアル集第 II 集 (公益社団法人日本食品科学工学会), 71 - 78 (2008)
- 9) 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), 233-234 (2000)
- 10) 新藤一敏, 中村仁美, 理光理沙: 日本農芸化学会講演要旨集 (2013)
- 11) 山本剛, 恒松雄太, 野口博司, 渡辺賢二: 日本農芸化学会講演要旨集 (2015)
- 12) Tsuyoshi Yamamoto, Yuta Tsunematsu, Hiroshi Noguchi, Kinya Hotta, and Kenji Watanabe: *Org. Lett.*, **17**, 4992-4995 (2015)
- 13) Takayoshi Awakawa, Xiao-Long Yang, Toshiyuki Wakimoto, and Ikuro Abe: *ChemBioChem.*, **14**, 2095-2099 (2013)
- 14) Hung Pham Van, Naofumi Morita: *Food Chem.*, **109** (2), 325-331 (2008)
- 15) 越智洋, 水谷政美, 山本英樹, 高山清子, 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, **52**, 91-93 (2007)
- 16) 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・食品開発センター研究報告, **53**, 91-94 (2008)
- 17) 村上英也: 麹学 (公益財団法人日本醸造協会, 東京), 377-379 (1986)



平成29年度・第62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31年2月1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