ISSN 1345-5974
２０２０－ＮＯ.６５

令和２年度・第 65 号

研　究　報　告

Report of
Miyazaki Prefectural Industrial Technology Center &
Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center
FY 2020

MITC 宮崎県工業技術センター
MFDC 宮崎県食品開発センター

目　　次

工業技術センター

【報告】

バイオマス燃焼時の飛灰を原因とするクリンカの防止に関する研究 ……大迫　貴太・溝口　進一
赤﨑　いずみ ……1

直接膜乳化の規則正しい液滴分裂に関する考察……清水　正高 ……5

蒸気圧測定による W/O エマルション水滴内溶質濃度の算出 ……清水　正高 ……9

赤外吸収分析による樹脂の経時劣化および深さ方向の劣化評価 ……赤木　剛・湯浅　友識
下池　正彦……13

太陽光発電所における出力異常診断技術に関する研究 ……鳥原　亮・小玉　昂史
野田　龍三・長友　一則
岩切　厳……17

生ニンニクの長期鮮度保持貯蔵に関する可能性調査研究 ……野口　大介・布施　泰史
籾木　利彦……23

【技術レポート】

3 m 法電波暗室における放射エミッション測定用
ハイブリッドアンテナの利用方法の検討 ……小玉　昂史・小田　誠
前田　教行……27

食品開発センター

【報告】

畜産副生物を活用した食品素材開発 ……有簾　真奈美・福良　奈津子
高橋　克嘉・平川　良子……33

宮崎県産キクイモを用いたノンフライチップスの開発 ……高橋　克嘉・松井　愛
中武　榮子・北原　優美
平川　良子 ……39

新系統甘藷の焼酎醸造特性評価
～九州 200 号および九州 194 号について～……山本　英樹・水谷　政美
祝園　秀樹・福良　奈津子
喜田　珠光・菊池　祐一郎
小林　晃 ……45

新規乳酸菌スターターによる醤油中ヒスタミンの低減化 …… 福良　奈津子・水谷　政美
喜田　珠光 ……51

Contents

Miyazaki Prefectural Industrial Technology Center

【Paper】

Study on the Prevention of Clinkers due to Fly Ash Depositions during Biomass Combustion
Takahiro OSAKO, Shinichi MIZOGUCHI and Izumi AKAZAKI ……1

Consideration on the Regular Droplets Breaking-up by the Direct Membrane Emulsification
Masataka SHIMIZU……5

Presumption of Solute Concentration of Aqueous Droplets Dispersed in W/O Emulsion by Means of Vapour Pressure Measurement
Masataka SHIMIZU……9

Secular Change and Depth Direction Profile of Infrared Absorption Spectrums Obtained from the Deteriorated Resins
Takeshi AKAKI, Tomonori YUASA and Masahiko SHIMOIKE ……13

Study on Diagnosis Method of Abnormality in Power Supply in Solar Power Plants
Ryo TORIHARA, Takafumi KODAMA, Ryuzo NODA, Kazunori NAGATOMO and Iwao IWAKIRI……17

Study on Possibility Raw Garlic for Long-term Freshness Preservation Storage
Daisuke NOGUCHI, Yasufumi FUSE and Toshihiko MOMIKI ……23

【Report】

Study of how to use the Hybrid Antenna for Radiated Emission in Anechoic Chamber for 3m Method
Takafumi KODAMA, Makoto ODA and Noriyuki MAEDA ……27

Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center

【Paper】

Development of Food Materials Utilizing Livestock by-Products
Manami ARIKADO, Natsuko FUKURA, Katsuyoshi TAKAHASHI and Yoshiko HIRAKAWA ……33

Development of Non-fly Chips Using *Kikuimo* from Miyazaki prefecture
Katsuyoshi TAKAHASHI, Ai MATSUI, Eiko NAKATAKE, Yumi KITAHARA,
and Yoshiko HIRAKAWA ……39

Evaluation of the Characteristics of *Shochu* Brewing Using the New Sweet Potatoes
～Regarding Kyushu No.200 and Kyushu No.194～
Hideki YAMAMOTO, Masami MIZUTANI, Hideki IWAIZONO, Natsuko FUKURA,
Tamami KIDA, Yuichiro KIKUCHI and Akira KOBAYASHI ……45

Reduction of Histamine in Soy Sauce Using Novel Lactic Acid Bacterium Starter
Natsuko FUKURA, Masami MIZUTANI and Tamami KIDA ……51

バイオマス燃焼時の飛灰を原因とするクリンカの防止に関する研究*

大迫　貴太*1・溝口　進一*2・赤﨑　いずみ*1

Study on the Prevention of Clinkers due to Fly Ash Depositions during Biomass Combustion

Takahiro OSAKO, Shinichi MIZOGUCHI and Izumi AKAZAKI

本研究は，バイオマスボイラーで問題となっている飛灰を原因とするクリンカについて，その防止を目的として，飛灰クリンカを再現する小型燃焼装置を開発し，クリンカ生成防止に有効な化合物を用いた燃焼試験を行ったものである．はじめに，鶏ふんおよび竹を対象としたクリンカ生成防止効果を有する化合物の選定試験の結果，いずれにおいても酸化マグネシウムに有効性を確認した．その後，開発した燃焼装置において燃焼試験を行った結果，酸化マグネシウムを一定量添加することで，クリンカの原因となる飛灰の付着量が減少することを明らかにした．

１　はじめに

全国でも有数の畜産県である当県では，年間 30 万トン以上の鶏ふんが発生している．この過剰な鶏ふんの有効利用を目的として鶏ふん発電所が設置され，県内で発生するブロイラー由来の鶏ふんのほぼ全量が燃料として利用されている[1)]．

一方で，鶏ふんなどのバイオマスは燃焼させるとクリンカと呼ばれる灰の塊状物が発生することが知られている．クリンカは燃料が投入される装置下部（炉底）のみでなく，燃焼に伴い舞い上がった灰（飛灰）が付着する装置上部の壁面や熱交換器等にも付着し，炎の立ち消えや熱交換効率の低下などの原因となり，装置の安定的な連続操業に悪影響を及ぼす．そのため，クリンカは定期的に除去する必要があるが，装置の停止による経済的な損失や，除去作業に危険を伴うといった複合的な問題も生じており，クリンカの発生がバイオマス燃料の利用を阻害する一因となっている．

当センターではこれまで，燃料となるバイオマスに化合物を添加することによるクリンカ防止方法を開発し，クリンカの生成しないバークペレットの製造に成功している[2)]．しかし，飛灰を原因とするクリンカについては，実際のボイラーの構造に近い試験装置が必要[3)]として，研究は行っていなかった．そこで本研究では，飛灰によるクリンカを再現する燃焼装置を設計し，鶏ふんおよび今後燃料としての利用が期待される[4)]竹を対象に飛灰クリンカの生成防止に関する研究を行ったので報告する．

２　実験方法

２－１　燃焼灰の調製

県内で採取した鶏ふんおよび竹を実験室で燃焼し，燃焼灰を調製した．燃焼炉中 550℃の温度で 2 時間加熱燃焼することにより有機物を除去した．

２－２　燃焼灰の化学分析

燃焼灰の化学分析は，蛍光 X 線分析装置（㈱リガク，ZSX Primus Ⅳ）を用いて，ファンダメンタルパラメーター（FP）法により行った．

２－３　鶏ふんクリンカの結晶相同定

県内の鶏ふん発電所で採取した飛灰を原因とするクリンカについて，X 線回折装置（㈱リガク，RINT-TTR）を用いた結晶相の同定を行った．分析条件は，管電圧 40 kV，管電流 60 mA，走査速度 2 deg/min，回折角（2θ）は 3～60 deg とした．

２－４　クリンカ生成防止剤の選定試験

選定試験に用いる化合物は，それぞれのバイオマスについて，融点や価格および加熱時の安全性から選定を行った．

＊　平成 30~令和２年度企業局試験研究機関連携推進事業
＊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）

化合物の燃焼灰への添加率は 20wt%とし，乳鉢で均一に混合し，アルミナボート上で電気炉（ADVANTEC㈱，FUH-622PA）により加熱し，クリンカが生成しているか目視で確認した．

加熱温度は，鶏ふん燃焼灰は 1,000℃，竹燃焼灰は 1,100℃とし，加熱時間はいずれも 2 時間とした．

２－５　小型燃焼装置の設計および燃焼試験

バイオマス発電所での熱交換器への飛灰の付着によるクリンカの生成を再現するため，熱交換器を模した冷却部を有する燃焼装置を設計した（図１および図２）．

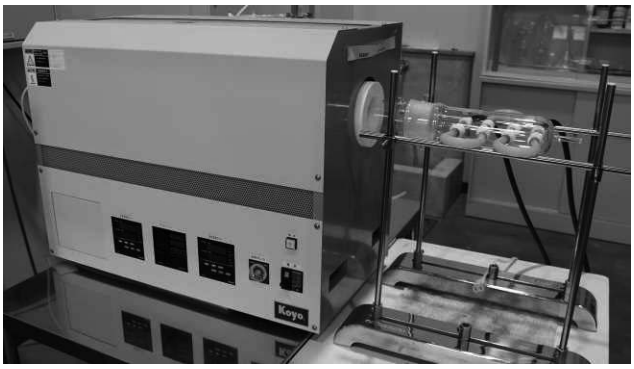


図１　設計した燃焼装置の外観

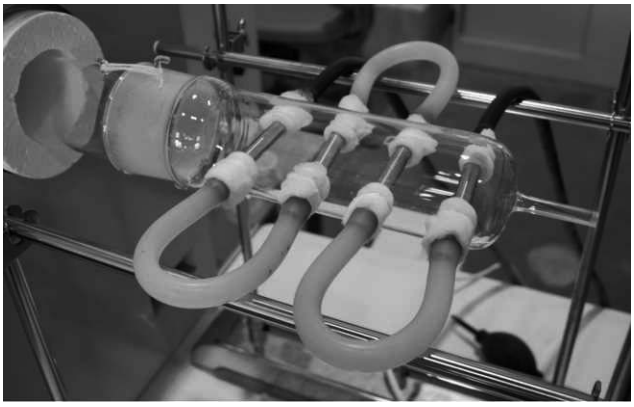


図２　燃焼装置の冷却部

本装置は，市販の管状電気炉の石英管の延長に，ステンレス製の水管（外径 12 mm）を設置し，冷却水を循環させることで揮発した成分を冷却し，管上へ飛灰を付着させ，クリンカを生成させるものである．電気炉上流から一定流量の空気を流通させると，炉内でのサンプルの燃焼により発生した飛灰がステンレス管へ到達することを確認した．

クリンカ生成防止剤の選定試験の結果をもとに，燃焼試験を行った．燃焼試験条件は，燃焼温度 950℃，昇温速度 10℃/min，燃焼時間 2 時間とした．

３　結果および考察

３－１　燃焼灰の分析

鶏ふん燃焼灰および竹燃焼灰の化学分析の結果を表１に示す．

鶏ふん燃焼灰の主な成分は酸化カルシウム（CaO），五酸化二リン（P_2O_5），酸化カリウム（K_2O）であった．また，竹燃焼灰の主な成分は酸化カリウム（K_2O），二酸化ケイ素（SiO_2），酸化マグネシウム（MgO）であった．

表１　燃焼灰の化学組成（酸化物換算,wt%）

成分	鶏ふん燃焼灰	竹燃焼灰
MgO	6.0	6.2
SiO_2	5.2	24.6
P_2O_5	19.3	2.8
SO_3	6.3	2.3
Cl	3.1	1.5
K_2O	13.5	55.3
CaO	41.9	5.7
Others	4.7	1.6

３－２　鶏ふんクリンカの結晶相同定

鶏ふんクリンカのＸ線回折装置による分析結果を図３に示す．主な結晶性成分は塩化カリウム（KCl），副成分は硫酸カリウム（K_2SO_4）などの硫酸塩であることがわかった．融点の低いカリウムが鶏ふんクリンカの主要成分であることを確認した．

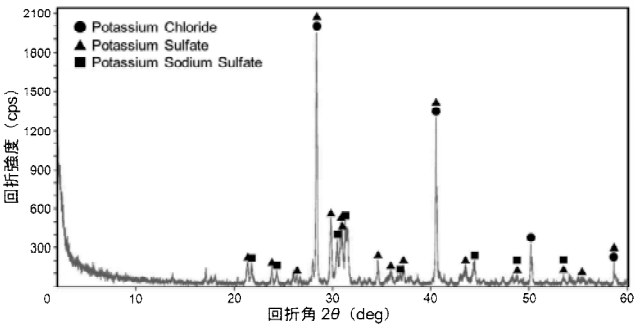


図３　鶏ふんクリンカの X 線回折パターン

３－３　クリンカ生成防止剤の選定試験

鶏ふん燃焼灰における，クリンカ生成防止剤の選定試験の結果を表２に示す．鶏ふん燃焼灰では，酸化マグネシウム，二酸化チタン，ハイドロタルサイトの３種についてクリンカ生成防止効果を確認した．

表２　鶏ふん燃焼灰における選定試験結果

化合物	結果
二酸化ケイ素（SiO_2）	×
酸化アルミニウム（Al_2O_3）	△
酸化鉄（Fe_2O_3）	△
酸化マグネシウム（MgO）	○
二酸化チタン（TiO_2）	○
酸化カルシウム（CaO）	×
炭酸カルシウム（$CaCO_3$）	×
リン酸水素カルシウム二水和物（$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）	×
ヒドロキシアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）	△
ハイドロタルサイト（$Mg_6Al_2(OH)16CO_3 \cdot 4H_2O$）	○

○：クリンカ生成なし
△：クリンカがわずかに生成
×：クリンカ生成あり

次に竹燃焼灰におけるクリンカ生成防止剤の選定試験の結果を表３に示す．竹燃焼灰では，酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムでクリンカ生成防止効果を確認した．

表３　竹燃焼灰における選定試験結果

化合物	結果
二酸化ケイ素（SiO_2）	×
酸化アルミニウム（Al_2O_3）	○
酸化鉄（Fe_2O_3）	×
四酸化三鉄（Fe_3O_4）	×
酸化マグネシウム（MgO）	○
炭酸カルシウム（$CaCO_3$）	×
リン酸二水素カルシウム（$Ca(H_2PO_4)_2$）	×
リン酸水素カルシウム二水和物（$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）	×
ヒドロキシアパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）	×

３－４　鶏ふん燃焼灰の燃焼試験

鶏ふん燃焼灰について燃焼試験を行ったところ，水管には飛灰によるクリンカが生成した．また，燃焼装置中ではクリンカは生成していなかった．水管に付着したクリンカのＸ線回折の分析結果を図４に示す．本装置にて生成したクリンカの主な結晶性成分は塩化カリウムであることが分かった．

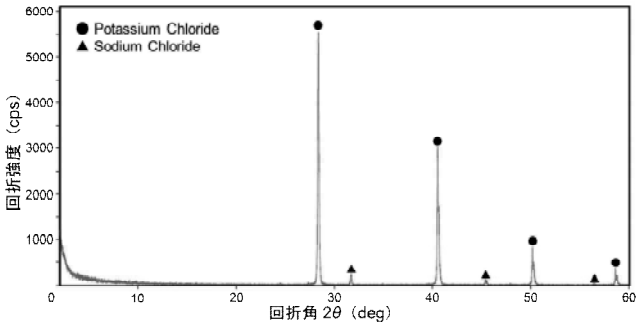


図４　鶏ふん燃焼灰の燃焼試験で生成したクリンカのＸ線回折パターン

上述の鶏ふんクリンカの分析結果と比較すると，鶏ふんクリンカの副成分である硫酸カリウム等の硫黄化合物は検出されなかったが，本燃焼試験装置で飛灰によるクリンカの生成が概ね再現できたことが確認された．

３－５　酸化マグネシウムを添加した鶏ふん燃焼灰の燃焼試験

クリンカ生成防止効果を確認した酸化マグネシウムを鶏ふん燃焼灰に添加して燃焼試験を行った．添加率は上述の選定試験と同じく鶏ふん燃焼灰に対して 20 wt%とした．

燃焼後の水管にはクリンカが生成したが，目視により生成量の減少を確認した．また，燃焼装置中ではクリンカは生成していなかった．

このクリンカを電子線マイクロアナライザー（㈱島津製作所, EPMA-1720H）により分析したところ，主成分は塩化カリウムであり，酸化マグネシウムの添加により，クリンカの成分は変化しないことが分かった．

以上のことから,酸化マグネシウムの添加により，クリンカの主成分である塩化カリウムの飛灰が減少したと考えられる．

３－６　竹燃焼灰の燃焼試験

次に，竹燃焼灰を燃焼皿上で燃焼装置により燃焼したところ,水管に飛灰によるクリンカが生成した.

また，燃焼装置中では竹燃焼灰が溶融したクリンカが生成していた.

水管で生成したクリンカを電子線マイクロアナライザーで分析したところ，主成分は塩化カリウムであった.

３－７　酸化マグネシウムを添加した竹燃焼灰の燃焼試験

竹燃焼灰においてクリンカ生成防止効果を確認した酸化マグネシウムを添加して燃焼試験を行った.添加率は上述の選定試験と同じく竹燃焼灰に対して20 wt%とした.

燃焼後の水管にはクリンカが生成したが，鶏ふんでの試験と同じく，目視により生成量の減少を確認できた．また，燃焼装置中でのクリンカの生成を防止できた.

水管のクリンカを電子線マイクロアナライザーにより分析したところ,主成分は塩化カリウムであり,酸化マグネシウムの添加により，クリンカの成分は変化しないことを確認した.

以上のことから，竹燃焼灰においても酸化マグネシウムの添加により，クリンカの主成分である塩化カリウムの飛灰が減少したと考えられる.

４　まとめ

飛灰を原因とするクリンカの生成を防止するため,クリンカの生成を再現する燃焼装置を設計し，その防止技術の開発を行った．その結果，次のことが明らかになった.

1) 設計した燃焼装置で，飛灰によるクリンカの生成を確認した．鶏ふんボイラーで採取したクリンカとの成分比較により，副成分である硫黄化合物は検出されなかったが，主成分が一致しており，鶏ふんクリンカを概ね再現できた.
2) 鶏ふん，竹のいずれにおいても，酸化マグネシウムの添加により，水管でのクリンカの発生量が減少した．クリンカの成分は塩化カリウムのまま変化しなかったことから，クリンカの減少は塩化カリウムの飛灰が減少したためと考えられる.

５　謝辞

本研究は，宮崎県企業局試験研究機関連携推進事業の成果である．ここに記して謝意を表す.

６　参考文献

1) 宮崎県:家畜排せつ物の利用の促進を図るための県計画(2017)
2) 溝口進一, 竹田智和, 落合克紀, 嶋貫祐次, 久木﨑雅人:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 60, 5-8(2015)
3) 溝口進一, 下池正彦, 小玉誠, 高橋克嘉, 清水正高:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 63, 7-9(2018)
4) 株式会社三菱総合研究所 地域創生事業本部 地域エネルギーグループ:鹿児島県竹バイオマスエネルギー利用可能性調査報告書(2019)

直接膜乳化の規則正しい液滴分裂に関する考察

清水　正高＊[1]

Consideration on the Regular Droplets Breaking-up by the Direct Membrane Emulsification

Masataka SHIMIZU

多孔質ガラスを分散素子とする直接膜乳化法によってエマルションを生成した場合，細孔径の約 2.8 倍の液滴径を有する単分散エマルションが製造できる．この比例関係は液滴形成のメカニズムから導かれるはずであるが，一般には細孔出口に形成された分散相液滴が連続相の流れで引き千切られるという誤ったイメージで議論されることが多い．本報では，Rayleigh が導出した液柱分裂理論を基礎にした液滴形成メカニズムを提案し，直接膜乳化法を系統立てて説明した．

１　はじめに

膜状のシラス多孔質ガラス Shirasu Porous Glass（以下，SPG [1-2]）を分散素子として使用する直接膜乳化法 [3-6] は，最適な条件下であれば，細孔径の約 2.8 倍の液滴径を有する単分散エマルションを製造できることが知られている．具体的には，細孔径の異なる SPG 膜を選択することにより，0.6～200 μm の範囲で液滴径を制御したエマルションが得られる．こうした特異的なエマルションコントロールは一般的な他の乳化技術では難しい．

さらに，液滴径と細孔径に存在する比例関係（液滴径／細孔径＝2.8）は，エマルション系が異なっても成立する．O/W エマルション [3]，W/O エマルション [4]，W/O/W エマルション [5] および液体金属分散体 [6] のいずれにおいても液滴径／細孔径＝2.8 が成立する．また，直接膜乳化が成立する条件では，分散相膜通過速度，分散相と連続相の種類，界面活性剤の種類と濃度，連続相の膜面せん断速度，分散相粘度と連続相粘度，油水体積比，両相の界面張力など，一般的な他の乳化技術では液滴径変動要因となるファクターの影響が非常に少ない．

こうした直接膜乳化法の特徴は，液滴形成のメカニズムから導かれるはずである．しかし，全ての現象を説明できるモデルの提案はなく，ほとんど現象論的な議論に留まっているに過ぎない．しばしば，細孔出口に形成された液滴が連続相の流れで引き千切られるというイメージを述べた例 [7] もあるが，それでは上記のファクターが影響し合い，直接膜乳化法の本質に触れることはできないと筆者は考えている．

本報では，Rayleigh が導出した液柱分裂理論 [8] を基礎にした液滴形成メカニズムを提案し，直接膜乳化法を系統立てて説明することを目指す．同理論は液滴径と液柱径が一義的な関係にあることを明らかにしており，直接膜乳化の成立条件も含めて液滴形成メカニズムを矛盾無く説明できると考えた．以下，直接膜乳化法の特徴を列挙し，液柱分裂理論を拡大応用して直接膜乳化のメカニズム解明に迫る．

２　直接膜乳化法の特徴

２－１　SPG 膜と直接膜乳化法

SPG 膜を分散素子に使用する直接膜乳化法の概念を図１に示す．分散相を SPG 膜の細孔に圧入透過すると均一液滴が連続相側に形成される．

SPG の細孔径は比較的よく揃っており，かつ 50 nm～70 μm の広い範囲で任意に制御できる．ただし，50～200 nm の SPG 膜では単分散液滴は得

＊1　材料開発部

られない．また，SPG はシリンドリカル細孔が絡み合った構造をしており，ガラス骨格と細孔はポジとネガの相似形である．

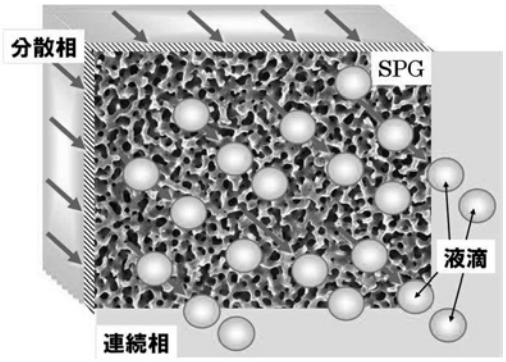


図１ SPG 膜を分散素子とする直接膜乳化の概念

分散相と連続相は，O/W エマルションの場合に油相と水相，W/O エマルションでは水相と油相，W/O/W エマルションでは W/O エマルション相と水相，液体金属分散体では液体金属と油相になる．

２－２　直接膜乳化の成立

種々の乳化要件を列記し，直接膜乳化を成功させる上で確保しなければならない条件を，本報では簡単に紹介する．ただし，詳細な理由については紙面の都合で別の機会に譲る．

２－２－１　分散相の膜透過速度

単分散液滴の形成は，分散相の細孔内透過速度に依存しており，速度がある限界を超えると液滴は多分散となる．関連する分散相の透過圧力は，Young-Laplace 式で表される臨界圧 Pc [3] からその 2～3 倍相当の範囲に限定される．

２－２－２　連続相の膜面せん断速度

パイプ状 SPG 膜を用いた外圧式直接膜乳化による単分散 O/W エマルションの生成概念を図２に示す．ここでは連続相のせん断速度が大きいほど単分散を維持でき，小さくなると液滴は多分散になりやすい傾向を示す．

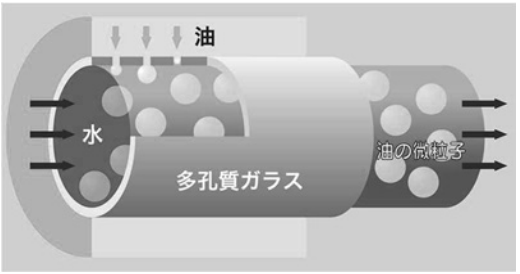


図２ SPG 膜の外圧式直接膜乳化による単分散 O/W エマルション生成の概念図

２－２－３　界面活性剤の種類と濃度

界面活性剤の種類は，直接膜乳化の成立を決定的に左右する．基本的に液滴の安定性と分散性が確保できる界面活性剤が適しており，界面張力を必要以上に低下させない界面活性剤の方が単分散液滴を形成しやすい．

一方，その濃度は，臨界ミセル濃度 CMC 程度以上であれば影響することがほとんどない．

２－２－４　分散相粘度と連続相粘度

極端に高い粘度の相でなければ，ほとんど単分散性は影響を受けない．従って，分散相と連続相の体積比によって変化するエマルション系のレオロジーにも影響しない場合が多い．

２－２－５　界面張力

一般に W/O エマルションや W/O/W エマルション系の界面張力は 10 mN/m 以下，O/W エマルション系は 10～30 mN/m，金属液体系は数 100 mN/m である．また，相の種類，界面活性剤の種類と濃度によっても大きく変化する．それにもかかわらず，いずれも上記条件が共通して成立し，液滴径と細孔径の比は同じになる．

２－２－６　膜厚と細孔構造

実験的には，SPG 膜が厚いほど単分散液滴の形成に適しており，薄い場合は多分散になりやすい．これは SPG の絡み合い型構造に起因した結果であると考えられ，直行の細孔を持つ他の膜では全く直接膜乳化は起こらない．

２－３　直接膜乳化における液滴径と細孔径の比

直接膜乳化が成立した O/W エマルション，

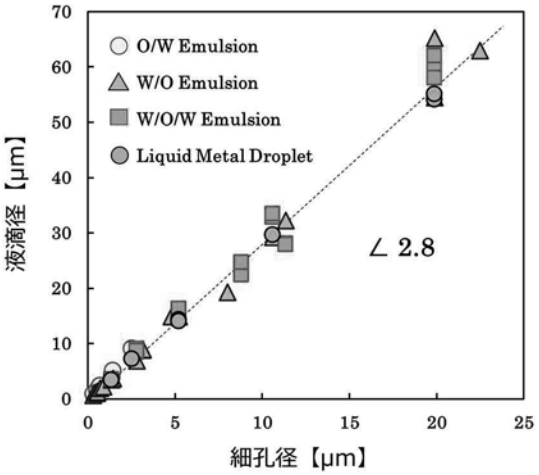


図３ 異なる系における細孔径と液滴径の比例関係

W/O エマルション，W/O/W エマルションおよび液体金属分散体系における液滴径と細孔径の比例関係[3-6]を図３に示す．高界面張力の液体金属を使った場合でも液滴径／細孔径＝2.8 となり，ここに真のメカニズムが隠されていると考えられた．

２－４　濡れが原因となる直接膜乳化の不成立

詳細は省略するが，液滴が多分散になる原因の多くは分散相によるガラス骨格表面の濡れである．一度濡れると回復せず，また，広がる．分散相の膜透過速度が大きい場合は細孔内，連続相のせん断速度が小さい場合は膜面，その他の要因の場合は複合的に濡れる．

本報では，この濡れを回避し，液滴径が細孔径によって一義的に決定される液滴形成メカニズムを探索した．

３　理論の提案と考察

３－１　液滴形成メカニズムの提案

直接膜乳化は，しばしば，細孔出口に形成された液滴が連続相の流れで引き千切られて起こると言われることがある．分散相は SPG 細孔内を透過して細孔出口で液滴を造り，これが連続相の膜面せん断によって分断される．そのイメージを O/W エマルションを例に図４に示す．

しかし，このメカニズムであれば上記の直接膜乳化条件を満たすことができず矛盾が多い．膜透過速度，せん断速度，分散相粘度あるいは界面張力などによって液滴径は変化しなくてはならない．また，現実には膜面の凹凸・粗さは数 10 μm あるため不均一な分断になって単分散液滴は得られないと考えられる．

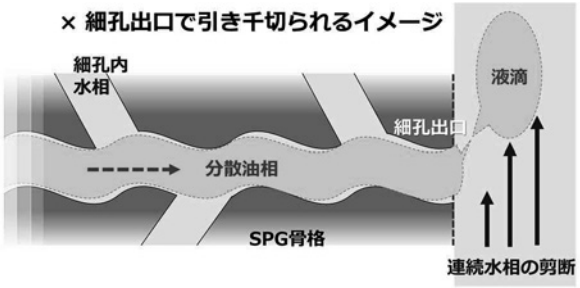


図４　一般にイメージされている誤った液滴形成メカニズム

そこで，直接膜乳化に活用されている細孔はごく一部であり，未活用細孔から連続相が供給されて細孔壁（ガラス骨格）と分散相の濡れを防いでおり，さらに，図５に示す Rayleigh の液柱分裂現象が細孔内もしくは細孔出口で発生しているメカニズムを考えた．Rayleigh 理論によれば液滴は規則正しく分裂し，その径は液柱径によって決定される．すなわち，これが細孔内で発生しているのであれば，細孔径によってのみ決定される直接膜乳化の実験結果と一致する．必要な連続相の流れは形成された液滴を阻害しないように洗い流す役目を担っていると考えられる．

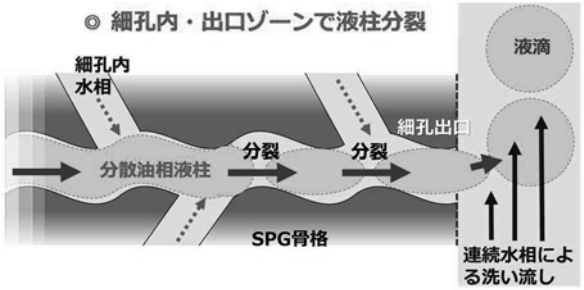


図５　細孔内・出口の液柱分裂に基づく液滴形成メカニズム

３－２　液柱分裂理論

ノズルから放たれた液体は特定条件下で液柱となり，先端は表面・界面張力の擾乱による規則的な振動によって分裂し，均一な液滴となる．この現象は最初に Rayleigh によって数学的に解析された．その後，Weber[9] や Taler[10] など多くの研究者[11-18]によって理論と実証の研究が行われた．液柱分裂の概念図を図６に示す．

擾乱による液柱表面 z-軸振動幅の t-時変化 $R(z,t)$ は，

$$R(z,t) = R_0 + \varepsilon \exp(\omega t + \mathrm{i}kz) \qquad (1)$$

ここで R_0 は液柱半径（$= 1/2D_L$），なお液柱径と SPG 細孔径は等しく $D_L = D_m$．ε は擾乱の振幅≪R_0，ω は不安定成長率，k は擾乱の波数，i は虚

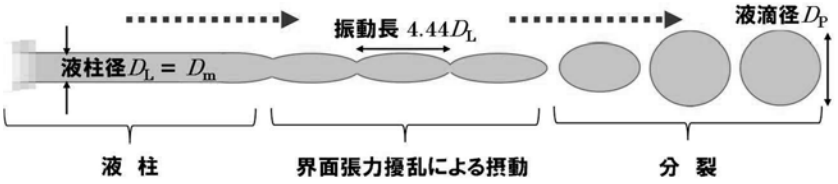


図６　単分散液滴が形成される液柱分裂のモデル図

数単位.

擾乱液柱表面の半径方向振動幅 $R(r)$ は，１次修正ベッセル方程式により次のように表せる.

$$r^2\,\mathrm{d}^2R/\mathrm{d}r^2 + r\,\mathrm{d}R/\mathrm{d}r - (1+k^2r^2)R = 0 \qquad (2)$$

(1)式と(2)式から，空間が真空で流体が非粘性流であれば，Rayleigh の厳密解

$$D_P = 1.89D_L \qquad (3)$$

流体が粘性流であれば，Weber の解

$$D_P = 1.88D_L\,[1+3\,\mu/(\rho\sigma D_L)^{1/2}] \sim 1.88D_L \qquad (4)$$

が得られる．μ は粘度，ρ は密度あるいは密度差，σ は表面・界面張力であるが，この最終項は無視できるほど小さい.

(3)式と(4)式のいずれも液滴径 D_P と細孔径 D_m（= 液柱径 D_L）は一義的な比例関係にあることを表している．また，一般的に言われる他の要因を考慮する必要が無く，特に，表面･界面張力の影響が少ない.

4　まとめ

直接膜乳化法の実験結果や知見と整合性がとれる液滴形成メカニズムとして，液柱分裂理論を基礎とする新たな解釈を提案した．これによって，多くの因子に左右されずに液滴径が SPG 細孔径によって決定される最大の特徴を説明することができた．液柱が均一な大きさの SPG 細孔に閉じ込められるため，液滴が安定して形成されているとも考えられる.

一方，液柱分裂理論は自由空間での運動を表しており，直接膜乳化に十分適応しているのか現段階では不明である．特に，液滴径／細孔径が 1.9 であり，実験値の 2.8 よりもかなり小さいことから，SPG の細孔径分布や細孔形状の効果を吟味する必要があると考えられる．最も大きな課題は，本報で採用した液柱分裂理論自体が，ミクロ領域や非常に低い界面張力の乳化系でも成立するのか検証が困難なことであり，今後の研究に期待したい.

5　参考文献

1) 中島忠夫，清水正高，セラミックス，**21**，408-412 (1986)

2) T. Nakashima, M. Shimizu, *J. Ceram. Soc. Japan*，**101**，528-533（1993）

3) 中島忠夫，清水正高：化学工学論文集，**19**，6，984-990（1993）

4) 清水正高，中島忠夫，久木崎雅人：化学工学論文集，**28**，3，310-319（2002）

5) 清水正高，中島忠夫，膜 *MEMBRANE*，**31**，1，51-56（2006）

6) 清水正高，鳥越清，赤﨑いずみ：化学工学会第 40 回秋季大会，O-113 (2008)

7) Goran T. Vladisavljevic，I. Kobayashi，M. Nakajima, R. A. Williams, M. Shimizu and T. Nakashima：*Journal of Membrane Science*, **302**，243-253 (2007)

8) Lord Rayleigh：*Proceeding of London Mathematical Society*, Vol.s1-10, Issue1, 4-13 (1878)

9) Constantin Weber：*PZtschr. F. angew. Math. und Mech.*, **Band 11**, Heft 2, 136-154 (1931)

10) G. I. Taylor：*Proceedings of the Royal Society of London*, **Vol.146**, No.858, 501-523 (1934)

11) 大竹傳雄，藤田重文 ： 化学機械, **Vol.13**, No.6, 199-200 (1949)

12) 藤縄勝彦，丸山俊彦，中池康夫 ： 化学工学, **Vol.21**, No.4, 194-200 (1957)

13) Raymond Defay and Jacques R. Hommelen：*Journal of Colloid Science*, **13,** 553-564 (1958)

14) R. Defay and G. Petre：*Journal of Colloid Science*, **17,** 565-569 (1962)

15) George F. Scheele and Bernard J. Meister：*AIChE Journal*, **Vol.14**, No.1, 9-19 (1968)

16) M. Perrut and R. Loutaty：*The Chemical Engineering Journal*, **Vol.3**, 286-293 (1972)

17) 新城淳史 ： 日本マリンエンジニアリング学会誌, **Vol.44**, No.3, 55-60 (2009)

18) 鈴木孝司，森本悠介，大野雅裕，光石暁彦，北村健三 ： 実験力学, **Vol.14**, No.4, 271-281 (2014)

蒸気圧測定による W/O エマルション水滴内溶質濃度の算出

清水　正高＊1

Presumption of Solute Concentration of Aqueous Droplets Dispersed in W/O Emulsion by Means of Vapour Pressure Measurement

Masataka SHIMIZU

W/O エマルションの分散水滴に溶質がどれほど溶けているのか調べるため，平衡蒸気圧から間接的に明らかにする方法を提案した．密閉容器内に W/O エマルションを静置し，湿度センサーで相対湿度を求める湿度測定用実験機と水分活性測定装置を用いて実証試験を行ったところ，W/O エマルションの平衡蒸気圧（相対湿度）は同じ溶質濃度の水溶液と等しく，本研究の提案は有効なことが判明した．また，このことから，ケミカルポテンシャル差を駆動力に平衡に至るまで水分子が油相を拡散移動するメカニズムが明確になった．

１　はじめに

W/O エマルションは油中に水滴が安定して分散した乳化系のことである．食品や化粧品など多くの製品が存在し，その水滴には目的に応じた様々な物質が溶解している．実際には，W/O エマルションと言いながらも水滴内に不溶物や結晶が浮遊していることも多く，真の溶解濃度を知ることは難しい．

一方，精密な調製技術が求められる医薬品や電子機器などでは，ナノエマルション，あるいは，それを経由して製造される機能性ナノ粒子の研究開発が盛んに行われている．それらの研究では，前駆体である W/O エマルションの分散水滴に溶質がどれほど溶けているのか，その濃度を知ることは非常に重要である．単純に，当初の処方箋に従った溶質濃度を保持している場合もあるが，エマルション調製中の加温・脱水工程によって溶質濃度が大きく変化することも多い．

後述するように，大気下に放置している間に吸湿あるいは脱水が起こる場合もある．特に，ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル類 [1] の油性界面活性剤を使用した場合は，この界面活性剤分子がキャリア（運搬役）になって水分子を拡散移動し，見かけ上，水滴のケミカルポテンシャル差を駆動力に油中を水が透過 [2-5] する．

本研究は，水滴内溶質濃度の変化を間接的に測定する手法を確立するために実施した．これは，次回報告する予定の W/O エマルションを脱水して油中ナノ粒子分散体を生成するプロセスの追跡に不可欠である．

前述したように，ケミカルポテンシャル差に沿って水分子は油相を拡散移動する．このことは，W/O エマルションの水滴と気相の間に油相が介在しても，一般的な気液平衡が成立することを意味する．例えば，気相が乾燥していた場合，水滴から水分子が油相へ移動し，油相から気相へと蒸発する．もし，気液平衡が W/O エマルションにも適用できたならば，気相側の蒸気圧（湿度）測定から水滴の溶質濃度を容易に推定可能となる．

そこで本研究では，密閉系の湿度測定装置と水分活性測定装置を用いて湿度測定試験を行い，W/O エマルションの水滴と気相の間に気液平衡が成立し，容易に溶質濃度が測定できることを明らかにしたので報告する．

２　実験方法

２－１　湿度測定用サンプル

NaCl を主な溶質とし，LiCl，KCl，NaBr，

＊1　材料開発部

$MgCl_2$，K_2CO_3 および K_2SO_4 の無機成分を補助的に使用した．以下，特別な記載がない限り，原材料や試薬類は富士フイルム和光純薬製である．

W/O エマルションの油は大豆油かパルミチン酸イソオクチル（日光ケミカルズ㈱，IOP），油性界面活性剤はテトラ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）を用いた．W/O エマルションは，溶質水溶液 40 重量部に対して CR-310 を 10 wt%溶解した油相（油＋油性界面活性剤）70 重量部の割合で混合し，高速ホモミキサー（IKA，T25）により 24,000 rpm，3 分間乳化して調製した．W/O エマルションの平均水滴径は 0.5～0.6 μm であり，実験中の水滴沈降の影響は小さいと考えられた．

２－２　湿度測定方法

測定には信頼性を確保するため 2 つの手段を用いた．まず，試作した湿度測定用実験機を図 1 に示す．吸引ろ過瓶を利用して密閉空間を作り，そこに湿度センサー（ESPEC，RS-14）を吊した．測定対象の W/O エマルションや溶質水溶液はビーカーに入れてスターラーを使いかくはんし，これらを恒温恒湿器（ADVANTEC，AE-215）内に 30℃で設置した．なお，恒温恒湿器の湿度は，吸引ろ過瓶内の予想される平衡相対湿度に近い値に設定した．

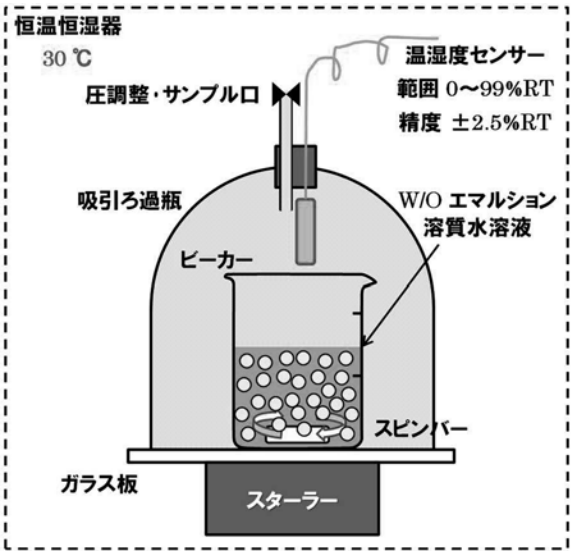


図１　湿度測定用試作実験機

第二の手段として，食品分野で使用される水分活性測定装置（Defensor，TH2）を利用した．「水分活性」は相対湿度と同義語であることから，W/O エマルションからの蒸気圧を測定できると考えた．約 30 ml の湿度センサー接続密閉空間に 5 ml 程度のサンプルを静置する．温度は上記と同じく 30℃に設定した．

湿度測定用実験機と水分活性測定装置の校正と精度確認は，LiCl，KCl，NaBr，$MgCl_2$，K_2CO_3 および K_2SO_4 の飽和水溶液に対する文献値 [6] を基に行った．

３　結果および考察

３－１　相対湿度の計算

相対湿度 RH%は，蒸気圧 P（飽和蒸気圧は P_e）と純水の飽和蒸気圧 P_0 から RH% = P／P_0×100 である．以下，本報では RH%を使って蒸気圧を表す．無機成分などの溶質を含む水溶液の P_e は，純水の飽和蒸気圧 P_0 より低い値を示し，溶質濃度が上がるとより低くなる．これらの実測値は文献 [6-7] に詳しい．

先述したように，本研究は，水溶液の気液平衡が，W/O エマルションの水滴と気相間でも成立すると予想して始めた．その概念図を図 2 に示す．もし，気液平衡が水溶液(A)と同様に W/O エマルション(B)にも適用できたならば，P_e（RH%）の測定値から水滴の溶質濃度を容易に推定できることになる．

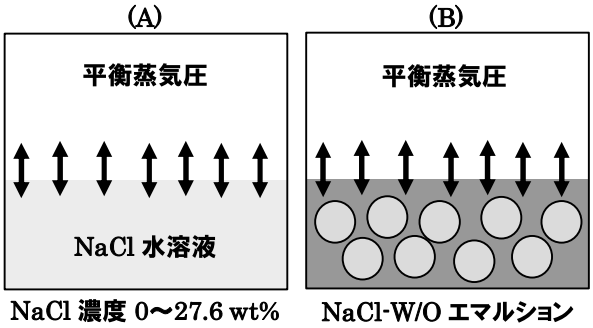


図２　W/O エマルションの気液平衡概念図

一方，無機成分を溶質とする水溶液の飽和蒸気圧 P_e については，佐古らによる以下の実験式 [8] が存在する．

$$\log P_e\,(\mathrm{mmHg}) = A(m)+B(m)/[t+228.0] \quad (1)$$

$$A(m) = A_0+A_1m+A_2m^2+A_3m^3 \quad (2)$$

$$B(m) = B_0+B_1m+B_2m^2+B_3m^3 \quad (3)$$

ここで，m は溶質の重量モル濃度（mol/kg），t は温度（℃）．溶質が NaCl の場合，A_0 =

7.9629，A_1 = －0.027517，A_2 = 0.0039203，A_3 = －0.00029878，B_0 = －1667.1，B_1 = 3.8431，B_2 = －1.2151，B_3 = 0.061735 である．なお，P_0 は 31.83 mmHg（30℃）．

３－２　W/O エマルションの湿度測定結果

湿度測定用試作実験機と水分活性測定装置により測定した W/O エマルションの RH%を図３に示す．水滴の NaCl 濃度は 5～27.6 wt%の範囲で変えた．平衡に達する時間は，前者で 3～5 h，後者では 0.5～1 h であった．佐古らの実験式は NaCl 水溶液の RH%を表しており，W/O エマルションであっても水溶液と同じ RH%になることが判明した．

この結果は，ケミカルポテンシャル差を駆動力に平衡に達するまで水分子が油相を拡散移動する以前からの主張を実証するものであった．実際には，図３を経由して RH%から W/O エマルション水滴内の溶質濃度を測定できることにつながる．

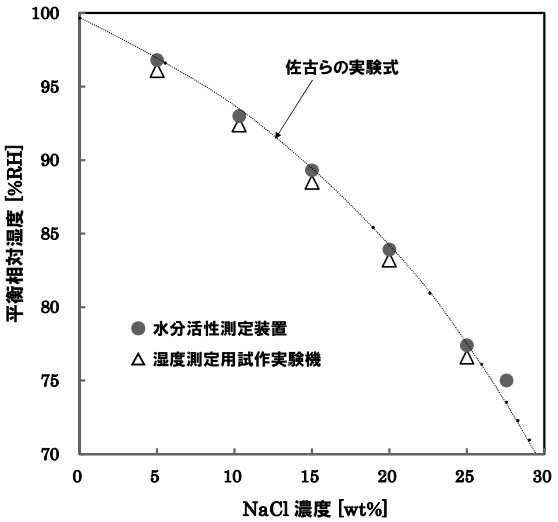


図３　平衡相対湿度測定結果

４　まとめ

水滴内溶質濃度を間接的に測定する手法の確立を目指して本研究を実施した．これは，次回報告する予定の W/O エマルションを脱水して油中ナノ粒子分散体を生成するプロセスの追跡に欠かせない手法となる．例えば，水滴の溶質水溶液が過飽和状態であるのか，あるいは，溶質が結晶化しているのか容易に判別できるようになる．

一方，湿度測定用実験機と水分活性測定装置を比較した結果，平衡到達時間が短く，サンプル量が少なく，操作も簡便なことから，水分活性測定装置の方が利用しやすいと考えられた．

５　謝辞

宮崎県食品開発センター食品開発部の平川良子部長には水分活性測定装置の操作方法をご指導いただいた．ここに記して謝意を表す．

６　参考文献

1) 阪本薬品工業株式会社：ポリグリセリンエステル，阪本薬品工業株式会社，81 (1994)
2) 清水正高，中島忠夫，久木崎雅人：化学工学論文集，**28**，3，304-309 (2002)
3) 清水正高，中島忠夫：膜 MEMBRANE，**31**，101-106 (2006)
4) 清水正高，中島忠夫，久木崎雅人，後藤雅宏，中塩文行：宮崎県工業技術試験場・食品加工研究開発センター研究報告，No39，27-32 (1994)
5) 清水正高，東秀史，西片奈保子：オレオサイエンス，**19**，No5，33-39 (2019)
6) 日本化学会編：化学便覧，丸善，911 (1975)
7) 杉山幹雄：日本塩学会誌，**15**，3，128-136 (1961)
8) 佐古猛，原谷賢治，小畑健三郎，白田利勝：日本海水学会誌，**37**，3，165-170 (1983)

赤外吸収分析による樹脂の経時劣化および深さ方向の劣化評価*

赤木　剛*1・湯浅　友識*2・下池　正彦*1

Secular Change and Depth Direction Profile of Infrared Absorption Spectrums Obtained from the Deteriorated Resins

Takeshi AKAKI, Tomonori YUASA and Masahiko SHIMOIKE

屋外暴露試験および促進劣化試験によるPPおよびABS表面の経時劣化を評価した結果，特に屋外暴露試験に供したABSについて，暴露時間に対する劣化度の直線的な相関は認められなかった．また，ABSを対象とした深さ方向の劣化評価の結果，樹脂表面に対する深さ方向の劣化の進行度合いは，光や加熱など劣化の要因により異なった．以上のことから，劣化樹脂スペクトルを収録したライブラリとの検索結果に基づき，測定試料が経た劣化環境の定量的な情報（光暴露時間や加熱温度等）を判断することは困難であると考えられる．この知見は，当該劣化樹脂ライブラリを活用して技術支援を行う際の留意点として重要である．

１　はじめに

当センターでは，工業製品や材料に混入した異物の分析に関する相談に対応しており，特にフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）による赤外吸収分析は，異物が樹脂のような有機物と疑われる場合に有効な手法である．

前報[1)]では，設備利用等の企業支援における赤外吸収分析の高度化を目的として，各種劣化試験により調製した劣化樹脂から測定した赤外吸収スペクトルを基に，劣化樹脂ライブラリを構築した．複数の樹脂を対象に，屋外暴露試験，促進劣化試験，加熱および加熱加湿試験によるスペクトル変化を確認した結果，樹脂表面における変化の有無は樹脂の種類や劣化条件で多様であり，変化の主な要因として酸化劣化の進行が示唆されることを報告した．

そこで本報では，劣化樹脂表面におけるスペクトル変化が特に顕著であったポリプロピレン(以下PP)およびアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（以下ABS）を対象に，屋外暴露および促進劣化試験における表面劣化の経時変化について報告する．また，ABSについては，屋外暴露，促進劣化および加熱試験による樹脂深さ方向の劣化の進行についても報告する．

＊　劣化樹脂の赤外吸収スペクトルライブラリの構築（第２報）
＊1　材料開発部
＊2　材料開発部（現 食品開発センター 食品開発部）

２　実験方法

２－１　劣化樹脂の調製

ABSおよびPPのシート樹脂を，各種劣化試験（屋外暴露試験，促進劣化試験および150℃加熱試験）に供した．試験時間等の劣化条件は，前報[1)]による．

２－２　観察

各劣化試験後の試料表面を，システム金属顕微鏡（DSX500－SA，オリンパス㈱）で観察した．

また，Pt-Pd蒸着で前処理した後に，FE-SEM（電界放出形分析走査電子顕微鏡S-4800，㈱日立ハイテクノロジーズ）により二次電子像を観察した．

２－３　試料表面の劣化評価

劣化試料表面における赤外吸収分析はATR測定を行った．測定条件は前報[1)]による．

２－４　試料深さ方向の劣化評価

試料表層から深さ方向の劣化の進行を評価するため，ミクロトームを用いて厚さ約10 μmの断面薄片試料を作製し，FT -IR（Nicolet continuμm，サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱）を用いて顕微透過反射法によるマッピング測定を行った．ピクセルサイズは100 μm×100 μmで，分解能4 cm^{-1}，積算回数１回，波数の範囲は650 cm^{-1}から4000 cm^{-1}とした．測定後は，樹脂深さ方向の各分析点の赤外吸収スペクトルを抽出し，劣化度の評価に係る特定波数の吸収ピークを解析した．

3 結果および考察

3－1 表面劣化の経時変化

屋外暴露試験および促進劣化試験によるPPの外観および電子顕微鏡画像を図1に示す.両試験とも,試験後は暴露表面に粉末状の樹脂が付着するチョーキング現象が観察され,電子顕微鏡による観察では暴露表面に細かなひび割れが確認された.

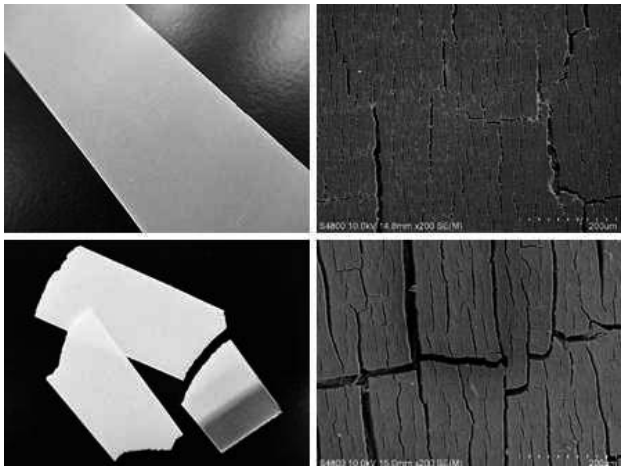


図1 各劣化試験後のPP表面の観察
上段:屋外12ヶ月暴露,下段:促進劣化1400時間
左:外観,右:PP表面の電子顕微鏡像

図2に,PP表面から取得した赤外吸収スペクトルを示す.なお,図2の各スペクトルは,酸化劣化により影響されない1460 cm^{-1}メチレン基の吸収ピーク高さで規格化している.屋外暴露試験および促進劣化試験の結果,1730 cm^{-1}付近のカルボニル基や3400 cm^{-1}付近のヒドロキシル基の吸収ピークが生成された.また,試験期間の経過に伴い当該ピークの伸長が認められ,酸化劣化によるスペクトル変化が示唆された.

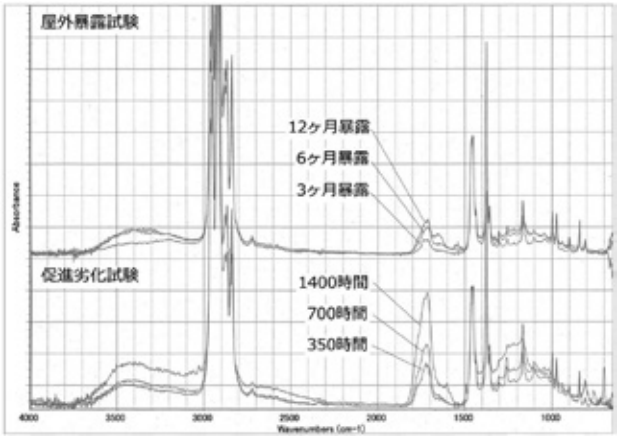


図2 PP劣化試料表面の赤外吸収スペクトル

生成した1730 cm^{-1}カルボニル基の吸光度と,1460 cm^{-1}メチレン基の吸光度との比から求めた劣化度について,試験時間との相関を図3に示す.促進劣化試験と屋外暴露試験ともに,時間経過により劣化度は直線的に増加し,相関係数0.8を超える高い相関性が確認された.屋外暴露試験12ヶ月で得られた劣化度は,促進劣化試験の直線近似式上で約420時間に相当した.

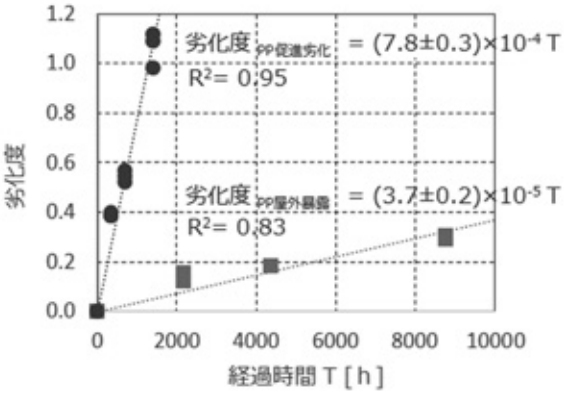


図3 劣化試験時間に対するPP表面劣化度
●:促進劣化試験,■:屋外暴露試験

次に,各種劣化試験によるABSの外観(図4)および表面の電子顕微鏡画像(図5)を示す.

屋外暴露試験および促進劣化試験により,ABS表面はともに黄変した.電子顕微鏡による観察の結果,屋外暴露12ヶ月の試料表面にはひび割れが散見された.また,促進劣化試験1400時間の試料表面では,ひび割れに加えて鱗状の亀裂が観察された.一方,150℃加熱に14日間供した試料は,表面が褐色に変色したが,電子顕微鏡による表面観察において顕著なひび割れは確認されなかった.

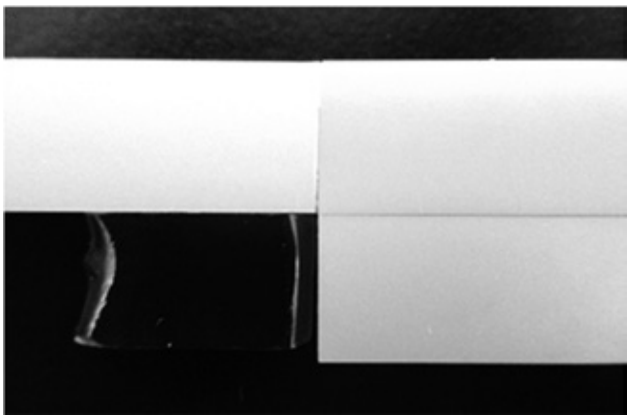


図4 各劣化試験後のABS表面の観察
左上:試験前,右上:屋外12ヶ月暴露
左下:150℃14日加熱,右下:促進劣化1400時間

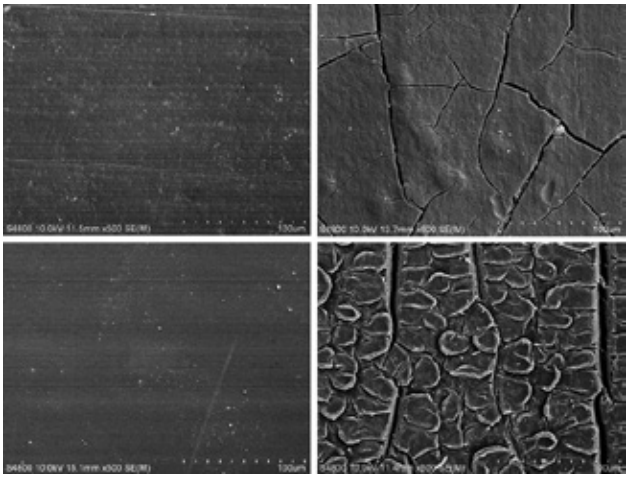


図５ 各劣化試験後の ABS 表面の SEM 観察
左上：試験前，右上：屋外 12 ヶ月暴露
左下：150℃14 日加熱，右下：促進劣化 1400 時間

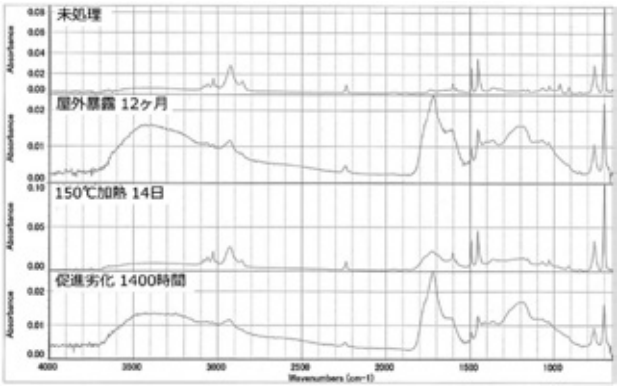


図６ ABS 劣化試料表面の赤外吸収スペクトル

図６に，ABS 表面から取得した赤外吸収スペクトルを示す．なお，図６には，屋外暴露試験，150℃加熱試験および促進劣化試験について，本試験で設定した最長の試験時間に供した場合のデータのみを掲載している．各劣化試験に共通して，ブタジエンの C=C 結合に相当する 970 cm^{-1} 付近の吸収ピークが消滅した．また，1730 cm^{-1} 付近のカルボニル基や 3400 cm^{-1} 付近のヒドロキシル基の吸収ピークの生成が見られた．以上の結果から，ABS 表面におけるスペクトル変化は，各劣化試験に共通して酸化劣化によることが示唆された．各試験で設定した最長試験時間におけるスペクトル変化の程度を，酸化劣化により生長する 1730 cm^{-1} 付近や 3400 cm^{-1} 付近の吸収ピークと，酸化劣化による影響を受けない 1500 cm^{-1} 付近のベンゼン環の吸収ピークの高さの比を基に評価すると，ABS 表面においては，150℃加熱よりも屋外暴露や促進劣化のような光暴露による劣化の方が，変化が大きい傾向にあった．

続いて先述の PP と同様に，促進劣化試験と屋外暴露試験における ABS の劣化度の時間変化について図７に示す．ABS の劣化度は，生成した 1730 cm^{-1} カルボニル基の吸光度と，1500 cm^{-1} ベンゼン環の吸光度との比で評価した．促進劣化試験では，時間経過により劣化度は直線的に増加し，相関係数 0.9 を超える高い相関性が確認された．一方，屋外暴露試験では，経過時間と劣化度について直線的な相関は得られなかった．屋外暴露試験 12 ヶ月で得られた劣化度は，促進劣化試験の直線近似式上で約 750 時間に相当した．

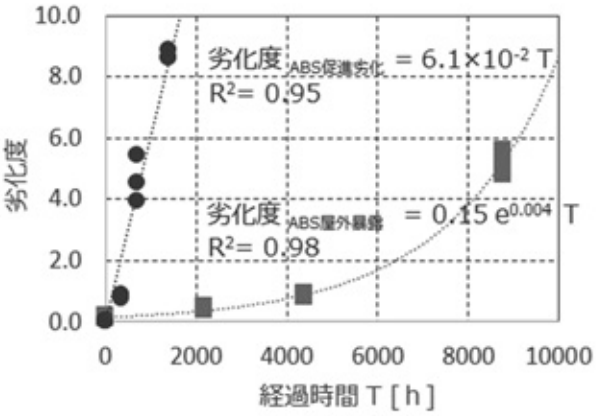


図７ 劣化試験時間に対する ABS 表面劣化度
●：促進劣化試験，■：屋外暴露試験

以上のとおり，PP および ABS を対象とした屋外暴露試験および促進劣化試験における樹脂表面の経時変化については，特に屋外暴露試験について，暴露時間に対する劣化度の直線性は必ずしも担保されなかった．本研究で設定した屋外暴露期間は１年で試験後半が夏期に相当したため，屋外暴露に供した ABS 表面では，季節変動を反映して暴露期間後半の劣化度の増加が顕著であったと考えられる．一方，屋外暴露に供した PP 表面では劣化度の増加に及ぼす季節変動の影響が ABS と比較して顕著ではなかった．PP 表面では劣化による樹脂の細粒化と離脱が観察されたことから，試料表面に劣化樹脂が保存されにくく季節変動の影響が劣化度の増加に反映されない状況にあったと考えられる．

3－2 樹脂深さ方向の劣化評価

各劣化試験による ABS 断面の外観を図８に示す．屋外暴露試験および促進劣化試験については，光暴露面から黄変する様子が観察された．両試験とも，

最長試験時間で黄変が観察された深さは 100 μm 未満であった．一方, 150℃加熱に 14 日供した場合，表面から内部にかけて褐色に変色した様子が観察され，変色が及んだ深さは約 400 μm であった．

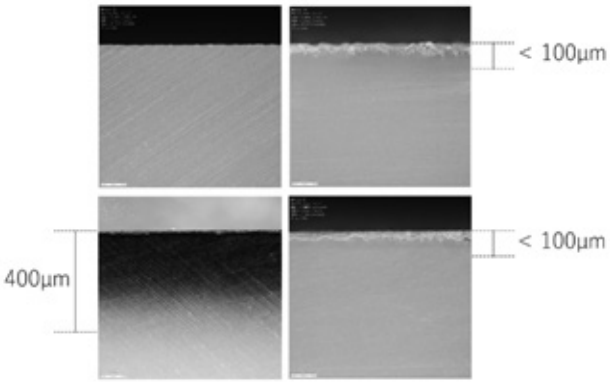


図８ 各劣化試験後の ABS 断面の観察
左上：試験前，右上：屋外 12 ヶ月暴露
左下：150℃14 日加熱，右下：促進劣化 1400 時間

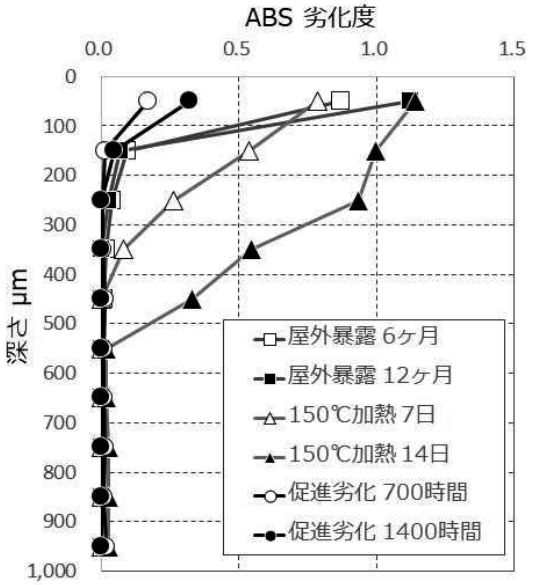


図９ ABS 劣化試料内部の劣化度の推移

続いて, ABS の深さ方向に対する劣化度の変化を図９に示す．屋外暴露試験および促進劣化試験については，表面から深さ 200 μm にかけて劣化度が減少し，より内部では酸化劣化の影響は見られなかった．

一方，150℃加熱試験の場合は，加熱 7 日で深さ 400 μm，加熱 14 日で深さ 500 μm まで酸化劣化によるスペクトル変化が検出された．上述のとおり，ABS 表面においては，150℃加熱よりも屋外暴露や促進劣化のような光暴露による劣化の方が，変化が大きい傾向にあったが, ABS 断面における深さ方向の劣化の進行は，150℃加熱の方が，屋外暴露や促進劣化よりも顕著であった．

ABS を対象とした深さ方向の劣化評価の結果から，樹脂表面に対する深さ方向の劣化の進行度合いが，劣化の要因により異なることが示唆された．

４　まとめ

PP と ABS の経時劣化および ABS の深さ方向の劣化を赤外吸収分析により評価した結果，屋外暴露において暴露時間に対する劣化度の直線性は必ずしも担保されず，表面に対する深さ方向の劣化の進行度合いは, 劣化の要因により異なった. 以上により，前報 [1]で報告した劣化樹脂ライブラリを活用して測定試料が経た劣化環境を評価する場合は，①屋外暴露期間が１年で季節変動による影響を受けやすい条件で取得したデータである．②樹脂の種類によっては劣化の進捗に伴って樹脂の細粒化や離脱が生じるため，劣化度の情報が保存されない場合がある．③劣化の要因により樹脂の表面と深さ方向とで劣化の進行度合いが異なる場合があることを考慮する必要がある. 特に劣化樹脂が経た環境の定量的な情報（光暴露時間や加熱温度等）をライブラリ検索から判断することは困難であると考えられるため，技術支援の際には留意を要する．

５　参考文献

1) 赤木剛, 湯浅友識, 下池正彦：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, 64, 9-12 (2019)

太陽光発電所における出力異常診断技術に関する研究

鳥原　亮*1・小玉　昂史*1・野田　龍三*2・長友　一則*2・岩切　厳*2

Study on Diagnosis Method of Abnormality in Power Supply in Solar Power Plants

Ryo TORIHARA, Takafumi KODAMA, Ryuzo NODA
Kazunori NAGATOMO and Iwao IWAKIRI

本研究では，太陽光発電システムの出力異常診断の手法として，発電状態における各ストリングの電流を計測比較することにより，出力異常のあるストリングを検出する手法を開発した．また，実際の太陽光発電システムにおいてPVストリングの電流測定および提案手法によるデータ解析を行い，複数のPVストリング出力のうち，出力に異常のあるPVストリングを検出できる可能性を示唆した．

1　はじめに

近年，太陽光発電システム（以下，PVシステム）導入件数の増加に伴い，不具合に関する情報も顕在化してきている．このことは当県内においても同様であり，当センターでは太陽光発電所を管理する電気主任技術者や太陽光発電メンテナンス業者からの技術相談に対応しながら，地域ごとのPVシステムの長期安定運用のあり方について日々議論を行っている．PVシステムの長期安定運用において必要となる保守管理(Operation and Maintenance：O&M)では，特に現地における電気的な健全性を測定する手法や測定機器の開発が注目されている．例えば電流電圧特性測定（I-V測定）やインピーダンス測定，配線探査器による発電性能確認，または不良の太陽電池モジュール（以下，PVモジュール）の特定など挙げられる．これらの計測はPVシステムを停止させ，接続箱内等において，開閉器の太陽電池側のケーブル接続側端子にプローブを接続することが必須であるが，PVシステムを停止させても太陽電池側の端子は，日中において電圧を生じているため，測定時は感電や端子を短絡させないよう安全作業が求められる．また，接続箱内の部品の小型化が進むとともに接続箱自体が狭小となっているものや，パワーコンディショナシステム(Power Conditioner System：PCS)と接続箱が一体化した装置の普及が進み，容易に点検作業ができない設備も増えている．さらに，発電所の所有者の意向により，日中にシステムを停止できない，または停止時間を最小限にとどめるという要求により，計測が困難であるという現場も少なくない．このため，発電状態で異常を検出するためのデータを収集し，異常のある箇所を事前に把握した上で現地での点検手順や点検手法を計画することが望まれる．このことは現地での作業コストを低減させる観点からも有効である．

筆者らは異常を検出するためのパラメータについては,これまでの研究[1)-3)]により，複数の太陽電池モジュールを直列接続した回路（以下，PVストリング）単位で電流を測定・比較することで異常を検出できる可能性があることを示唆した．本研究では，複数のPVストリングの電流を同時測定する装置を開発し，測定したPVストリング電流データから不具合ストリングを検出する解析手法の提案および提案手法による実測データの解析結果について報告する．

＊1　機械電子部
＊2　株式会社シーディエヌ

2　実験方法

2－1　ストリング電流同時測定装置の製作

図１に５つの PV ストリングで構成される PV システムの概要を示す．一般的な PV システムは PV モジュールを複数直列に接続した PV ストリングを複数並列に接続した単位（以下，PV アレイ）で PCS に接続され，直流電力を交流電力に変換した後，自家消費または電力会社へ売電される．

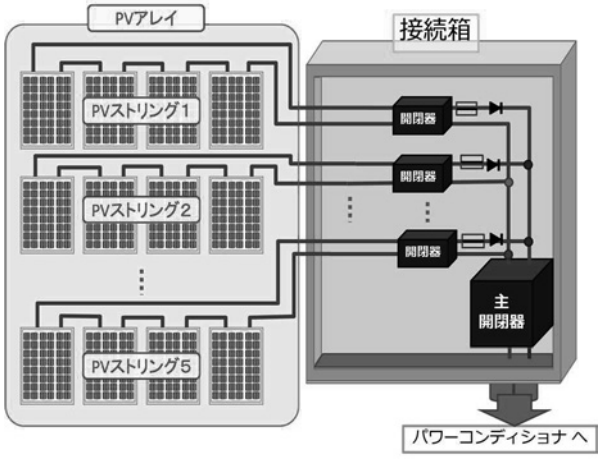


図１　PV システムの概要図

図１では５つの PV ストリングがあり，それぞれの動作電圧(V_{op})は PCS によって制御されている．PCS は，接続されている PV アレイの V_{op} およびその時の動作電流(I_{op})の積が最大となるよう，常に V_{op} を変動させる．図２に PV アレイの電気的特性と最大出力追従制御の概要を示す．図２の上図は PV アレイの電流-電圧特性のカーブ（以下，I-V カーブ）であり，下図は縦軸を電流-電圧の積とした電力-電圧特性のカーブ（以下，P-V カーブ）である．PCS による最大出力動作点の追従は山登り法がよく用いられている[4]．例えば図２の V_1 を初期の動作点とし，PCS が V_2 を設定する．V_1 時の出力 P_1 と V_2 時の出力 P_2 を比較すると $P_2 > P_1$ であるため，PCS はさらに電圧を低くし，V_3 を設定する.P_3 と P_2 を比較すると $P_3 > P_2$ であるので，さらに電圧を低下させた V_4 を設定する．P_4 と P_3 を比較すると $P_4 < P_3$ となり，出力が低下したため，電圧を増加させ V_3 を設定する.このような制御を常時繰り返しており，P-V カーブにおける山の頂点（最大出力点）を目指す動きをするため，山登り法と呼ばれている．この制御における電流は図２の上に示す I-V カーブ上にあるため，電圧が変動すると電流も変動する．この I-V カーブは PV ストリング内に断線や抵抗となるハンダの不良などがあると様相が変わるため，全 PV ストリングの電流を同時に計測し，測定値を比較することができれば，電流の変動具合の差異から不具合のある PV ストリングを検出できる可能性がある．

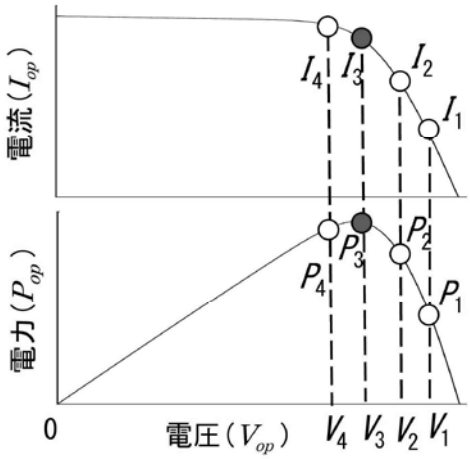


図２　PV アレイの I-V カーブおよび P-V カーブを用いた PCS の最大出力追従制御の概要図

これらの現象を検証するため，本研究では図３のような電流同時測定装置を製作した．装置は PV ストリング電流を測定する直流電流センサ（以下，DC センサ）を 10 回路，日射強度を測定する日射センサを１回路，および電圧測定プローブを１回路搭載しており，計測間隔は 500 ミリ秒から１時間まで７段階で調整可能とした．DC センサは図４のように各 PV ストリングのケーブルに取り付け，一定間隔で計測する．

図３　製作したストリング電流同時測定装置の外観

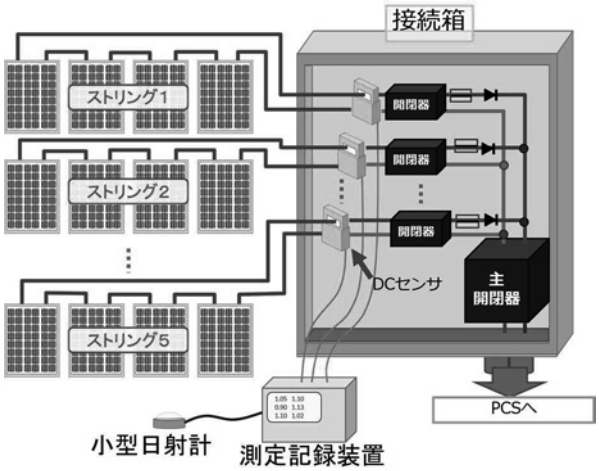


図４　開発装置による電流および
日射強度計測の概念図

２－２　PV ストリング電流測定実験

PV ストリング電流測定は，当センターに設置の PV システムで実施した．測定方法は，１つの接続箱に集約されている５つのストリングで行い，測定間隔は１秒とした．ストリング電流の測定と同時に日射強度も測定した．図５に測定状況，図６に測定した１日分の結果を示す．図６において，各ストリング電流値に差があることがわかる．また，各ストリングで電流変動の振幅が異なることも確認できる．具体的には電流値の低いストリングほど電流の振幅が大きい傾向にある．これらの差異の要因を調べるため，各ストリングの I-V カーブを測定した．図７に測定結果を示す．I-V カーブは測定時の日射強度や温度に依存するため，実測データを基準状態（Standard Test Condition：STC）に換算している[5]．また，図７の破線は PV システム導入時の定格値から作成した STC 時の I-V カーブである．この設備は平成 10 年から発電を行っている設備であり，各ストリングの I-V カーブは初期定格値に比べて大きく変形しており，出力が低下している．特にストリング３，４は横軸である電圧軸との交点(V_{oc})が初期定格値より大きく低下していることがわかる．これは太陽電池モジュール内で発電に貢献できていない太陽電池セル群があり，ストリング電流が迂回用のダイオードを通流している故障（以下，クラスタ故障）箇所があることを示している．図８にクラスタ故障の具体的なイメージを示す．このような状況の PV モジュールは故障の状態を調査し，状況によっては PV モジュールを交換するなどの処置が必要である．実際にストリング３および４には３つのクラスタ故障があることを確認している．

図５　ストリング電流の測定状況

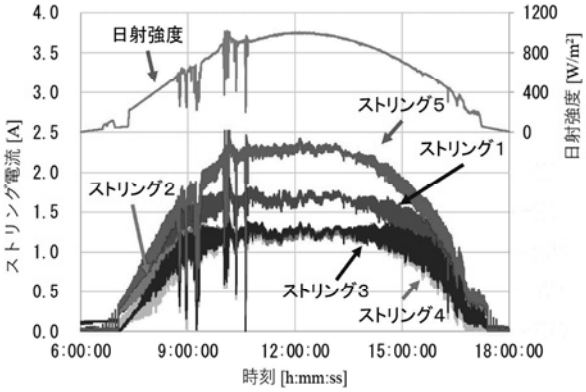


図６　１日の各ストリング電流および日射強度の変動

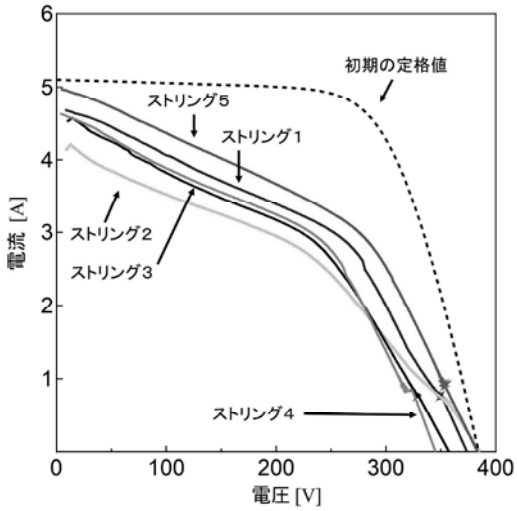


図７　各ストリングの I-V カーブ

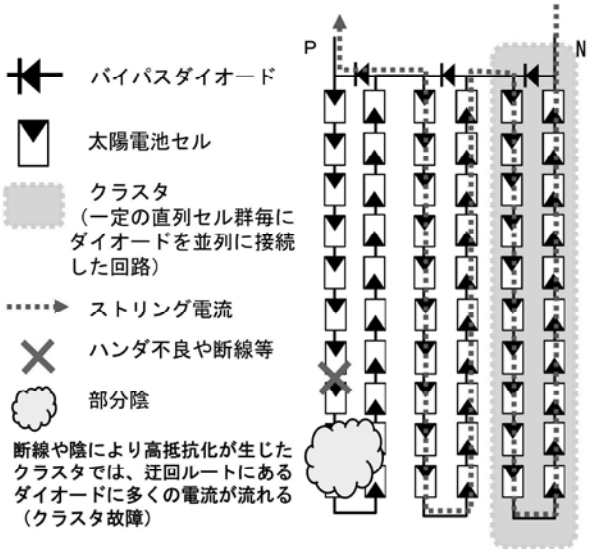


図８　PV モジュールのクラスタ故障のイメージ

PV システム停止状態での I-V 特性測定により，クラスタ故障があると思われる PV ストリングを特定することは可能であるが，これを発電状態で検出するデータ解析手法の検討が本研究の目的である．次にデータ解析手法について述べる．

２－３　PV ストリング電流データを用いた不具合解析手法の提案

図２で示したように，PV システムは動作電圧を変化させながら最大出力点を探し続ける．それに伴いストリング電流も変動するが，特に I-V カーブが異なる複数のストリングを制御する場合，各ストリング電流値および電圧変動時の電流変動幅が異なる．図７で示した I-V カーブに動作電圧の領域と，その時の電流変動幅を追記したグラフを図９に示す．測定時の動作電圧 V_{op} は PCS の制御により，主に 250 V～290 V の領域で±5 V／秒でステップ的に変動していた．各ストリングの電流変動幅を $\Delta I_{(k)}$ （k：ストリング番号)で示すと，$\Delta I_{(5)}$の電流値が高く，変動幅が低いことがわかる．また，クラスタ故障が確認されているストリング３および４では，ストリング５と比較して電流値が低く，電流変動幅が大きいことが確認できる．これをより明瞭にするため，各ストリングの t 秒時における発電貢献度合い（以下，I_{cont}）と電流変動度合い（以下，I_{dof} ）を次の式[3)]のとおり考案した．

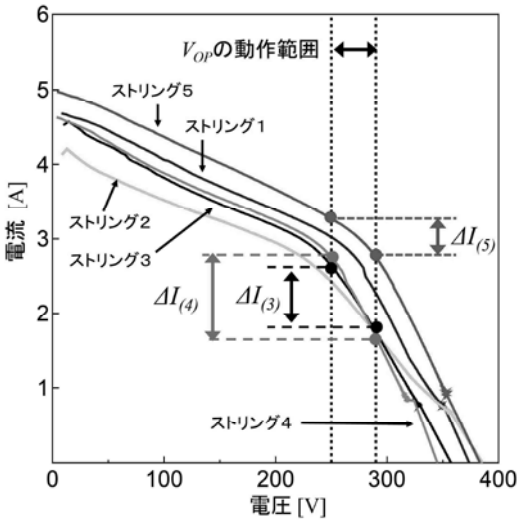


図９　各ストリングの I-V カーブから見た動作電圧付近の電流変動幅の違い

$$I_{cont}(k,t) = \frac{I_{st}(k,t)}{\left(\frac{I_{st-all}(t)}{n}\right)} - 1 \qquad \cdots(1)$$

$$I_{dof}(k,t) = \frac{I_{st}(k,t) - I_{st}(k,t-1)}{I_{st}(k,t-1)} \qquad \cdots(2)$$

I_{st}：ストリング電流
k：ストリング番号
n：全ストリング数

式(1)は各ストリングの t 秒時の電流が全電流の何割かを示す指標となり，各ストリングで電流にバラツキがなければ I_{cont} 値は 0 付近に集中し，バラツキがある場合は，電流の大きいストリングほど I_{cont} 値は大きい値（正）に，電流の小さいストリングほど I_{cont} 値は小さい値（負）に集中する．式(2)は t 秒時の電流が t-1 秒からどれくらいの割合で変動したかを示しており，電流の変動が大きいほど I_{dof} 値は大きな値が出現する傾向がある．I_{dof} 値が大きいストリングでは，図９で示すストリング３および４のようにクラスタ故障が生じている可能性があると考えられる．

この式にて得られた I_{cont} および I_{dof} を軸とした散布図（以下，I_{cont}-I_{dof} プロット）を作成した．

３　実験結果および考察

３－１　I_{cont}-I_{dof} プロットによる出力異常の視覚化

図 10 に１日分の電流測定データを用いた I_{cont}-I_{dof} プロットを示す．縦軸が I_{cont}，横軸が I_{dof} であ

る．この解析には発電状態のデータのみを用いるため，測定データのうち日射強度が 250 W/m² 以上のデータを採用した．グラフからは，ストリング５の I_{cont} が最も大きく，I_{dof} が最も小さいことが確認できる．また，クラスタ故障の確認されているストリング３および４では I_{cont} が負に集中しており，I_{dof} が大きいことが確認できる．このことから，測定した５つのストリングにおいては，ストリング３および４に不具合があることが明瞭になり，早急に調査する必要があることがわかる．

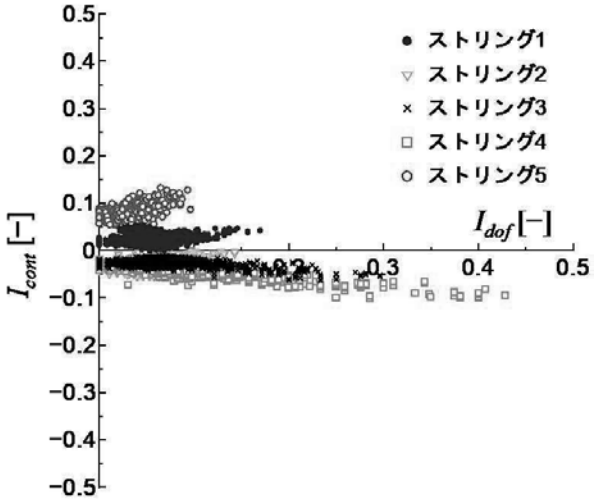


図 10　当センターＰＶシステムにおける
ある１日の I_{cont}-I_{dof} プロット

３－２　長期監視中に生じた出力異常の発生と I_{cont}-I_{dof} プロットの変化

３－１節と同様に I_{cont}-I_{dof} プロットを継続して作成し，それぞれのストリングで傾向に変化が生じるかを約１年間にわたって検証したところ，ストリング１に変化が生じた．図 11 に変化が生じる前の５日分のデータによる I_{cont}-I_{dof} プロットを，図 12 に変化が生じた日から後の５日分のデータによる I_{cont}-I_{dof} プロットを示す．各図はデータ数が膨大であるため，1/100 に間引きしている．図 11 と図 12 を比較すると，ストリング１の I_{cont} が正から負に転じ，併せて I_{dof} の値が大きい点が現れていることがわかる．このデータ検証の後，ストリング１にて I-V 特性測定を行ったところ，１枚の PV モジュールでクラスタ故障が発生していることが確認された．長期監視においては，日ごとに I_{cont} および I_{dof} の差分を取り，閾値の設定等を行うことで異常の検出ができる可能性がある．

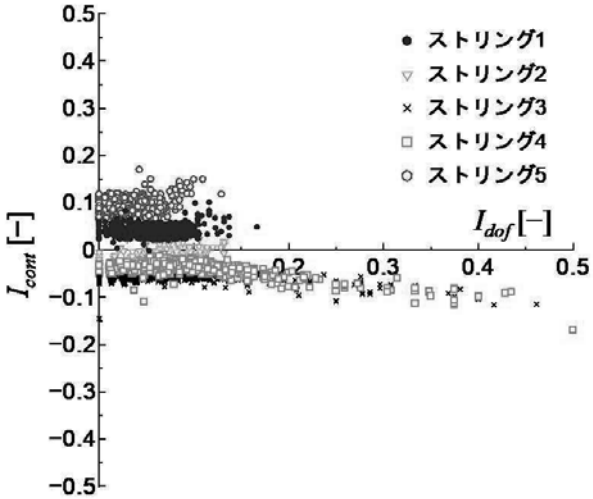


図 11　ストリング１の出力異常発生５日前から
前日までのデータを使用した I_{cont}-I_{dof} プロット

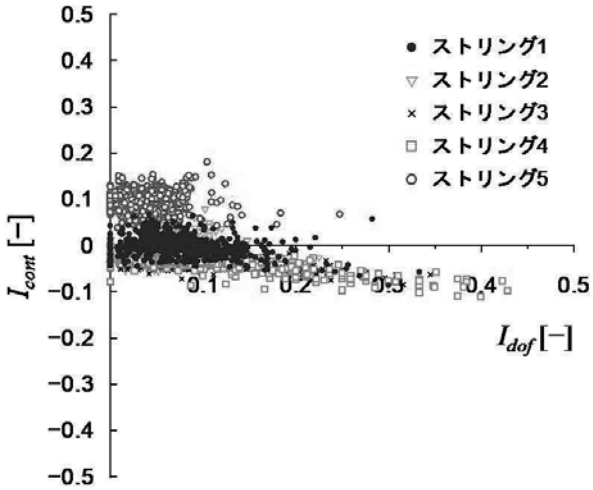


図 12　ストリング１の出力異常発生日から５日
経過分のデータを使用した I_{cont}-I_{dof} プロット

４　まとめ

本研究では，発電状態における PV システムの不具合検出を目的として，複数のストリング電流を同時に計測する装置を開発し，ストリング電流および日射強度の計測を行った．現在，遠隔監視システムを導入していない PV システムにおいても，本研究で製作した装置は後付け可能であるため，発電状態での不具合検知が可能となる．さらに，得られた１秒ごとの電流データから不具合解析として２つの指標（I_{cont}，I_{dof}）を提案し，これらを用いたグラ

フ作成を行った．結果としてクラスタ故障が確認されたストリング３および４に特徴が見られるグラフを得ることができた．また，長期監視において，ストリング１のクラスタ故障発生を検知することができた．このことから，発電状態のストリング電流測定および電流変化量を分析・比較することは不具合診断に有用であることが分かった．しかしながら，今回の実験から不具合を検知するためには専門的な知識が必要であり，社会実装のためには専門知識を有しない PV システムユーザーに分かりやすい情報として変換し，異常を知らせる必要がある．

今後様々な発電状態の PV システムにて同様の解析を行い，精度の検証を深めていくとともに，解析の自動化等を進めていく．

５　謝辞

本研究の一部は，宮崎県企業局試験研究機関連携推進事業および宮崎県産業振興機構産学官共同研究開発事業の研究成果である．ここに記して謝意を表す．

６　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，長友一則，岩切厳，永井恭兵，山下一男，野田龍三，林則行，Development of a Portable Online String-Current Measurement Device Applicable to Small and Middle Scale PV Power Plants：平成 29 年度 電気・情報関係学会九州支部連合大会，337-338(2017)

3) 鳥原亮，小玉昂史，竹之内修，迫田達也，林則行，太陽電池ストリングの発電電流及び日射変動の関係性を用いた異常ストリング検出手法の検討：日本太陽エネルギー学会講演論文集(2019),39-42(2019)

4) 板子一隆：太陽光発電システムのパワーコンディショナシステム入門，オーム社, 28-31 (2014)

5) 日本産業規格：結晶系太陽電池モジュール出力測定方法（JIS C 8914）,日本規格協会（1998）

生ニンニクの長期鮮度保持貯蔵に関する可能性調査研究*

野口　大介*1・布施　泰史*2・籾木　利彦*3

Study on Possibility Raw Garlic for Long-term Freshness Preservation Storage

Daisuke NOGUCHI, Yasufumi FUSE and Toshihiko MOMIKI

生ニンニクは５月が収穫時期であり，通年での食品加工のためには長期貯蔵が必要である．収穫時期である夏には市場に多く流通するが，秋から春にかけては自社で貯蔵した生ニンニクを黒ニンニクの材料として加工している．生ニンニクの最適貯蔵環境は，温度－2℃，相対湿度 65～70％RH であり，自社にあるコンテナ型貯蔵庫では，結露発生等の要因による腐敗等の不良発生が課題であった．

本研究では貯蔵時の温湿度環境をモニタリングすることで現状の貯蔵環境を見える化し，当センターが開発した「バブリング調湿法」を用いた小型の貯蔵装置による小ロット規模の実験を行い，生ニンニクの長期鮮度保持貯蔵に一定の効果が確認されたので報告する．

１　はじめに

株式会社 MOMIKI（以下，MOMIKI）は黒ニンニクの生産販売を行っており，材料となる生ニンニクは国産品（九州・四国地方で生産）を採用している．

黒ニンニクとは，生ニンニクを高温高湿度の樽内環境下で熟成させることで，辛みやえぐみを取り除き食べやすくしたもので，熟成の過程でニンニクの色が白から黒へ変化する．ただし，原料の生ニンニクは秋から春にかけての国内流通量が限られており，この期間の加工は，自社で貯蔵した生ニンニクを使用している．

生ニンニクの貯蔵温度は－2℃付近の低温，かつ低い相対湿度 65～70％が最適と言われている[1)]が，MOMIKI が所有するコンテナ型貯蔵庫（設定：温度－2℃，湿度成り行き（55～90％RH））では，貯蔵期間が３ヶ月以上経過した生ニンニクは品質が低下し，黒ニンニクの材料として使える数が半減してしまう貯蔵庫もあった．課題としては，湿度環境が安定制御できていないため貯蔵する生ニンニクが高い湿度環境にさらされてしまうことが原因であると推察される．

筆者らは現貯蔵庫の温湿度を IoT 機器等を用いてモニタリングし，湿度の維持が不安定であることで高湿度状態が続き結露が発生することをデータの見える化により確認した．そこで，低温環境下においても安定した湿度環境が維持できる方法として，当センターオリジナル技術である「バブリング調湿法」を用いた長期鮮度保持実験に取り組んだ結果について報告する．

２　実験方法

２－１　実験条件の設定と装置構成

MOMIKI 所有のコンテナ型貯蔵庫を図１に示す．貯蔵庫内は－2℃付近の低温に保たれており，相対湿度は成り行き（55～90％RH）である．

図１　コンテナ型貯蔵庫

＊1　機械電子部（現　宮崎県商工観光労働部企業振興課）
＊2　機械電子部
＊3　株式会社 MOMIKI

図２　貯蔵庫内の状況

実験は，MOMIKI が所有するコンテナ型貯蔵庫内（5℃設定）にて行い，その中に小型バブリング貯蔵装置を設置した（図２，３）．小型バブリング貯蔵装置内に貯蔵した生ニンニクを実験区，コンテナ型貯蔵庫に貯蔵したものを対照区とした．

図３　生ニンニク（左）と小型バブリング貯蔵装置(右)

実験区で使用した小型バブリング貯蔵装置は，当センターが開発した装置で湿度調整機能を有する調湿液（プロピレングリコール水溶液:PG 液）を用いており，調湿液中に気泡（バブリング）を発生させることで貯蔵空間内を高湿度に維持する特徴を有している[2)]．図４に小型バブリング貯蔵装置の構成図，図５にバブリング装置内の相対湿度の変化を示す．

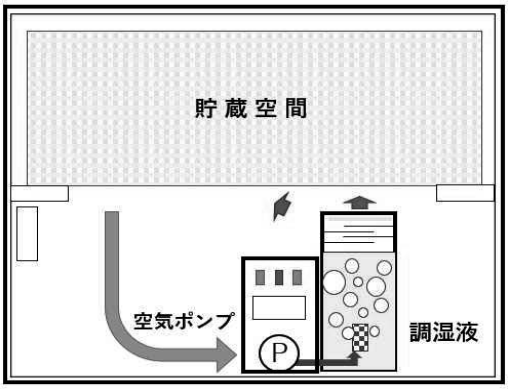


図４　小型バブリング貯蔵装置の構成

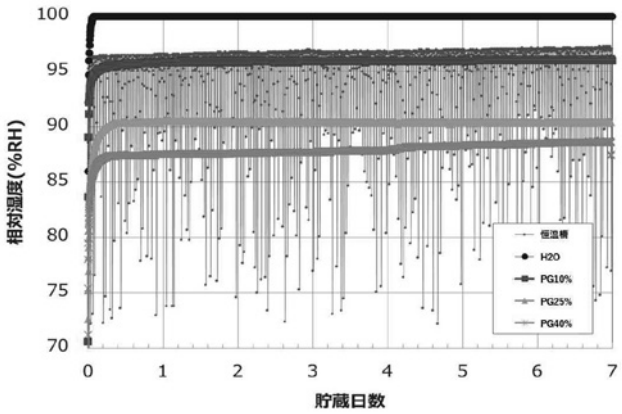


図５　温度 5℃におけるバブリング貯蔵装置の相対湿度変化の様子

２－２　調査項目

貯蔵生ニンニクにおいて以下の項目を１ヶ月間，１週間ごと約５ヶ月間調査した．

1)　重量歩留まり

入庫時の重量を 100 とし，貯蔵 150 日後まで，毎月１回程度重量を測定し，重量歩留まりを測定．

2)　水分率変化

水分率計を用いて，貯蔵後の水分率を測定．

3)　品質外観評価

写真評価および目視による外観評価を行い商品化の価値判定．

以上の調査項目を評価判定とした．

３　結果および考察

３－１　温度・湿度について

貯蔵試験中の温度変化を図６に示す．対照区（コンテナ型貯蔵庫）では，庫内温度 0～－8℃の間で変動しているが，概ね－2℃程度の低温環境である．湿度は，60～80%RH 程度で大きく変動しており，生ニンニクの最適貯蔵環境を維持できていないことがわかる．一方，実験区（小型バブリング貯蔵装置）では，温度，湿度ともに概ね生ニンニクの最適貯蔵温湿度で安定した環境を作ることができた．一次的に温度がピーク状になっている（もしくは，局所的に大きく減少している）部分は，ニンニクの貯蔵状態を調査するために扉開放したタイミングであり，庫内に外気が侵入することによって生じる変動である．

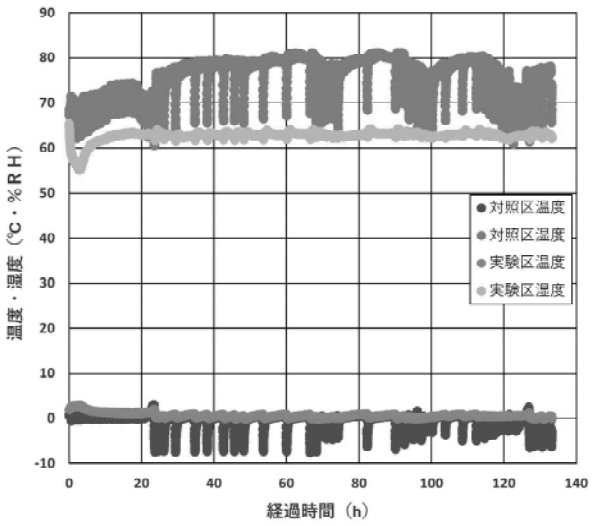


図６　生ニンニク貯蔵時の温度・湿度（1 週間分）

実験は 9 月 30 日に開始し，測定重量は，かごを含めた重量，サンプルは 1 ヶ月ごとに取り出し，ニンニク重量の歩留まり値を算出した．実験終了は 3 月 5 日まで計 156 日間の貯蔵実験を実施した．

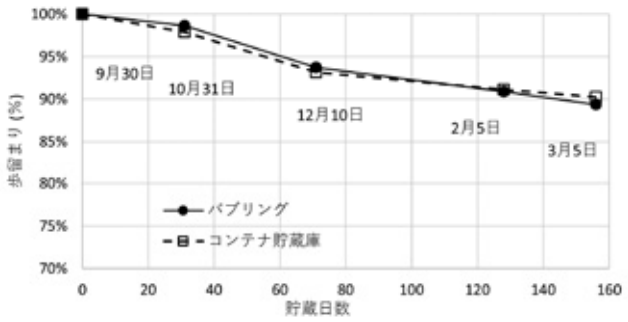


図７　実験区と対照区の貯蔵生ニンニクの歩留まり変化

３－２　貯蔵生ニンニクの重量歩留まり変化

実験区および対照区における貯蔵生ニンニクの歩留まり変化を表１，２，図７にそれぞれ示す．

表１　実験区の貯蔵生ニンニクの歩留り変化

実験区	日	g	g	g	%
	経過日数	測定重量	ｻﾝﾌﾟﾙ取出	ﾆﾝﾆｸ重量	重量歩留り
初期値	0	1,535	0	1,337	100%
10 月	31	1,518	40	1,319	99%
12 月	71	1,411	0	1,253	94%
2 月	128	1,373	69	1,215	91%
3 月	156	1,284	89	1,195	89%

表２　対照区の貯蔵生ニンニクの歩留り変化

対象区	日	g	g	g	%
	経過日数	測定重量	ｻﾝﾌﾟﾙ取出	ﾆﾝﾆｸ重量	重量歩留り
初期値	0	1,358	0	1,207	100%
10 月	31	1,333	41	1,182	98%
12 月	71	1,235	0	1,125	93%
2 月	128	1,210	57	1,100	91%
3 月	156	1,143	53	1,090	90%

実験区，対照区の貯蔵生ニンニクは，大きな違いはなく，ともに 156 日経過後も 90％程度の重量歩留まりを保っていた．

３－３　水分率変化について

実験区および対照区における貯蔵生ニンニクの水分率変化を図８に示す．

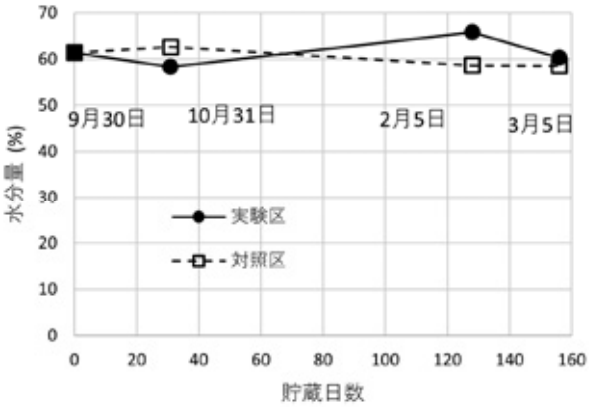


図８　実験区，対照区の貯蔵生ニンニクの水分量変化

重量歩留まり同様，実験区，対照区の貯蔵生ニンニクは，大きな違いはなく，ともに 156 日経過後も 60％程度の水分量を保っていた．

３－４　品質外観評価について

実験区および対照区における貯蔵生ニンニクの外観評価を図９にそれぞれ示す．

図９　実験区，対照区の貯蔵生ニンニクの外観評価
（上：10 月 31 日，下：翌年 3 月 5 日）

貯蔵 156 日経過後の外観評価では，全体的に実験区の貯蔵生ニンニクの方が良好な触感であり，貯蔵前の堅さを保持していたのに対して，対照区の貯蔵生ニンニクは柔らかく，黒ニンニクの生産には使えないものもあった．この特徴が現れた代表的な貯蔵生ニンニクの写真を図 10 に示す．

図 10　貯蔵生ニンニクの外観変化
実験区(左)：貯蔵前の堅さを保持
対照区(右)：柔らかく品質低下

4　まとめ

生ニンニクの長期鮮度保持貯蔵を目的に従来の低温貯蔵法と当センターが開発したバブリング調湿法で比較検証したところ，以下の成果を得た．

1)　既存の冷蔵コンテナ（温度－2℃設定）に開発装置を設置することで，装置内にて 65～70％湿度を一定に保った環境を構築した．
2)　実験区（開発環境），対照区（既存環境）にて 156 日間の貯蔵試験を行い，重量歩留，水分量，品質外観評価を調査し，重量歩留，水分量調査では実験区と対照区の間で，大きな違いが見られなかった．
3)　外観評価では，貯蔵 156 日後の生ニンニクで，実験区と対照区の間に触感による違いが現れた．この違いは，商品の材料として不適な物もあり，よりスケールの大きい実験を行うことで本研究で開発した装置のさらなる有効性を検証できると推察される．
4)　生ニンニクを高い湿度状態にさらさないことが，長期貯蔵の成功率を上げることのポイントであることを確認した．

以上，本研究により小型バブリング装置の有効性を検証することができた．開発した装置はバッテリー駆動で使用しており部品も安価であるため，低コストの貯蔵装置としての活用が見込める．

また，本装置を用いることで，今回の実証試験のような小ロットでの最適湿度貯蔵試験を比較的容易に行えることから，生ニンニクに限らず幅広い生産品への適用が見込める．今後，商品化等の開発を検討する予定である．

5　参考文献

1)　ニンニク周年供給のための収穫後処理マニュアル，独立行政法人 農業･食品産業技術総合研究機構(2013)
2)　野口大介，小野貴哉，陰山翼，長友良行：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，63，31-36(2018)

3 m 法電波暗室における放射エミッション測定用ハイブリッドアンテナの利用方法の検討

小玉　昂史*1・小田 誠*1・前田　教行*1

Study of how to use the Hybrid Antenna for Radiated Emission in Anechoic Chamber for 3m Method

Takafumi KODAMA, Makoto ODA and Noriyuki MAEDA

MHz 帯域の放射エミッション測定においてハイブリッドアンテナを用いた場合，3 m 法電波暗室では一般的に測定の誤差が大きくなると言われている．しかし，利便性の観点からハイブリッドアンテナを用いた測定法は有用である．そこで本稿では，バイコニカルアンテナとログペリオディックアンテナを併用した従来法と，ハイブリッドアンテナを使用した測定方法を比較し，利用者が利便性と正確性を損なわずに測定を行うために注意すべき点を検討した．検討の結果，ハイブリッドアンテナによる測定値と従来法による測定値の測定周波数帯域における傾向を把握することができた．この傾向を認識したうえで，測定フローに従った測定を行うことで利便性と正確性を損なわずに測定を行うことが可能であることが分かった．

1　はじめに

電子機器製品は，国内外の電磁両立性（以下，EMC）に関する規格に適合するように対策を行った後，認定試験所において適合試験に合格してから販売を行う必要がある [1]．このような適合試験に合格するための支援機関として当センターのような公設試験研究機関（以下，公設試）があり，当センターにおいても認定試験所と同等レベルの試験ができるように，平成 10 年および平成 30 年に電波暗室を整備し，製品開発のための予備試験や EMC 対策を企業が効率的に行えるように支援を行ってきた．

EMC 試験のうち，『電子機器などが周囲に不要な電磁ノイズを放出すること』を電磁障害，エミッション（以下，EMI: Electromagnetic Interference）と呼び，このようなノイズが出ていないかを確認する試験の 1 つに雑音電界強度測定（放射エミッション測定）がある．この試験では，機器から放射される電磁ノイズを離れた位置に設置したアンテナで水平，垂直の双方の偏波について測定する [2]．

放射エミッション測定の 30～1000 MHz の帯域（以下，MHz 帯域）における測定では，30～300 MHz でバイコニカルアンテナ（略称: BC）を，300～1000 MHz でログペリオディックアンテナ（略称: LP）を使用する [3]．しかし，公設試における測定は適合試験を行う前の開発段階で行われることが多く，測定，対策，測定，…を繰り返し行うことが多いため，測定時のアンテナの交換は利用者の大きな負担となっている．

そこで当センターでは，このような負担を解消するため，令和元年度に 30～1000 MHz の帯域を一括で測定できるハイブリッドアンテナ（別名: バイログアンテナ，略称: BLG）を導入した．しかし，ハイブリッドアンテナでの測定は利便性が高い反面，以下のような問題点があると言われている [3]．

・測定距離 3 m に対し，アンテナが相対的に大きいため，測定誤差が大きくなってしまう．
・バイコニカルアンテナ部分の中心とログペリオディックアンテナ部分の中心に差があるため，測定誤差が大きくなってしまう．

これらを踏まえ本稿では，当センターで MHz 帯域の放射エミッション測定を行う利用者が，利便性と正確性を損なわずに測定を行えるように，従来法で

＊1　機械電子部

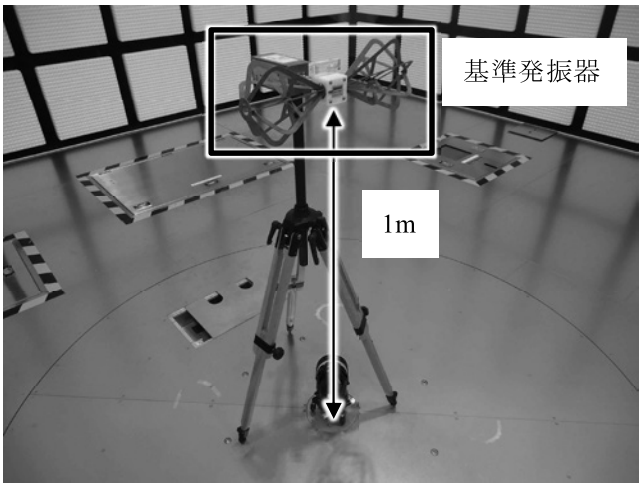


図１　基準発振器の設置

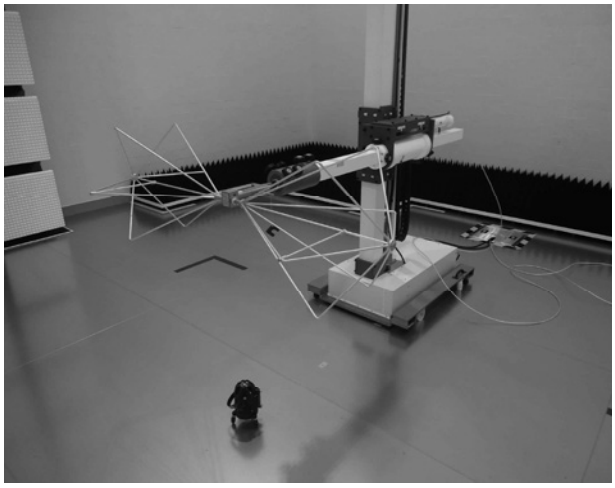


図２　バイコニカルアンテナ VHA9103

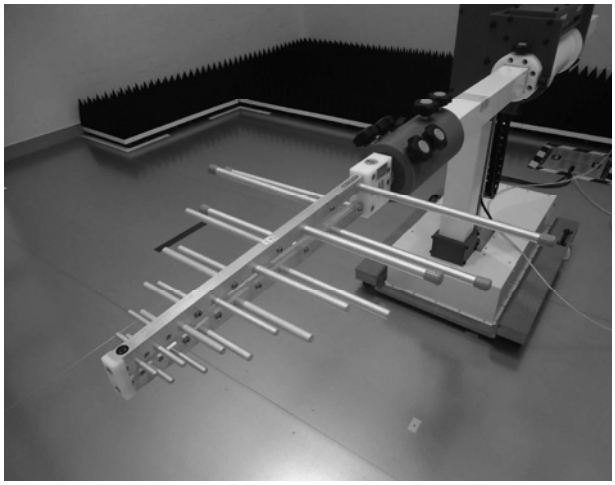


図３　ログペリオディックアンテナ UHALP9108

あるバイコニカルアンテナとログペリオディックアンテナによる測定結果およびハイブリッドアンテナによる測定結果を比較し，ハイブリッドアンテナの利用方法について検討した結果を報告する．

２　実験方法

例年，当センターを含む EMI 測定に携わる公設試では，共通の発振器を用いた持ち回り測定を行っている．この持ち回り測定では，図１に示すような基準発振器（コムジェネレータ）および小型バイコニカルアンテナを疑似供試装置（EUT）として用いている．コムジェネレータ（Teseq 製，RSG1000）は，バッテリ駆動により 30 MHz から 1000 MHz の範囲で，10 MHz 間隔ごとの周波数成分を持つ信号を発生させることができる装置である[4]．今回はこのコムジェネレータを用いて検討を行う．測定は以下の 2 種類行う．

1)　EMI レシーバ（信号受信器）による Peak 測定
2)　30, 40, 60, 120, 200, 280, 440, 600, 920 MHz の 9 つの周波数について受信アンテナを 1~4 m の範囲で上下させてハイトパターンを測定後，最大受信強度点を探し，そのアンテナ高さでレシーバにより準尖頭値（QP 値：ノイズの持続時間が長いか頻度が高い時に測定結果が高くなる検波方法．Peak 値と平均値の中間的な値になる．[5]）を測定

コムジェネレータに取り付ける小型バイコニカルアンテナの中心は図１のようにターンテーブルの中心に高さが 1 m となるように設置し，アンテナの向きは水平偏波を測定する際には横向き（図１の状態）に，垂直偏波を測定する際には縦向きにしたうえで，ターンテーブルは回さずに測定を行う．また，測定はコムジェネレータの動作を安定させるため，起動 30 分後に行う．測定機器の設定は通常と同じであるが，EMI レシーバの故障防止のため，$30 \leq f < 100[MHz]$ではローパスフィルタ（Mini-Circuits 製，NLP-70）を，$100 \leq f \leq 1000[MHz]$では 20 dB アッテネータ（HUBER+SUHNER 製，6820.17.A）をプリアンプの前段に挿入する．以上の測定をバイコニカルアンテナ（Schwarzbeck 製，VHA9103，図２）およびログペリオディックアンテナ（Schwarzbeck 製，UHALP9108，図３）とハイブリッドアンテナ（Schwarzbeck 製，VULB9168，図４）を使用して行い，結果を比較する．

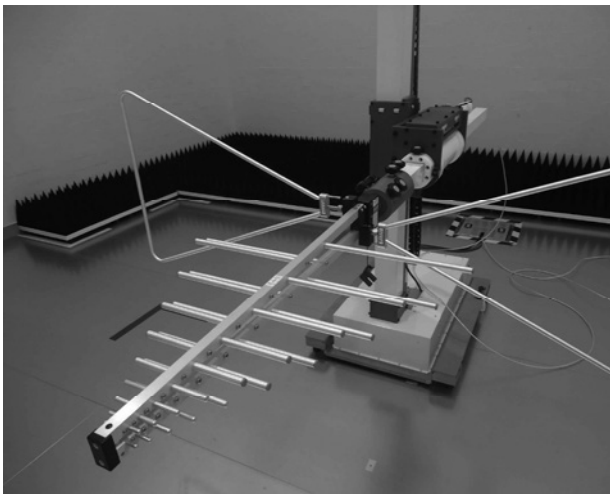


図４　ハイブリッドアンテナ VULB9168

３　結果および考察

３－１　Peak 測定

図５に水平偏波の Peak 測定結果を，図６に垂直偏波の Peak 測定結果を示す.

図５，６より，低い周波数では測定値が低めに，高い周波数では高めに出る傾向があるが，ハイブリッドアンテナ使用による影響は，顕著には現れなかった.

また，ハイブリッドアンテナによる測定結果と従来法による測定結果からの差の統計量は表１のとおりであり，測定値に差はあるものの，標準偏差は１dB 未満で，平均値，中央値ともに０付近にあることから，全体の傾向として大きな差は出ていないことがわかる.

表１　BLC-BC・LP の統計量

統計量	水平偏波[dB]	垂直偏波[dB]
最小値	-2.04(990MHz)	-1.45(300MHz)
最大値	2.26(590MHz)	2.55(850MHz)
平均値	-0.0359	0.262
中央値	-0.195	0.150
標準偏差	0.923	0.793

３－２　QP 測定

QP 測定の結果は表２および表３のとおりである.

水平偏波，垂直偏波いずれにおいても，30～200 MHz 付近では低めに，280～920 MHz 付近では高めに出ている．これは，図４で示すハイブリッドアンテナにおいて，30～300 MHz に高い応答性を持つバイコニカルアンテナ部分の中心がアンテナの中心よりも供試装置から遠くに位置しており，300～1000 MHz に高い応答性を持つログペリオディックアンテナ部分の中心がアンテナの中心よりも供試装置から近くに位置していることが原因であると考えられる.

また，測定値の差についても Peak 測定時よりも誤差が小さくなっている．これは，QP 測定ではノイズが最大となる周波数，アンテナ高さ，ターンテーブル角度を探し測定を行うため，アンテナの中心

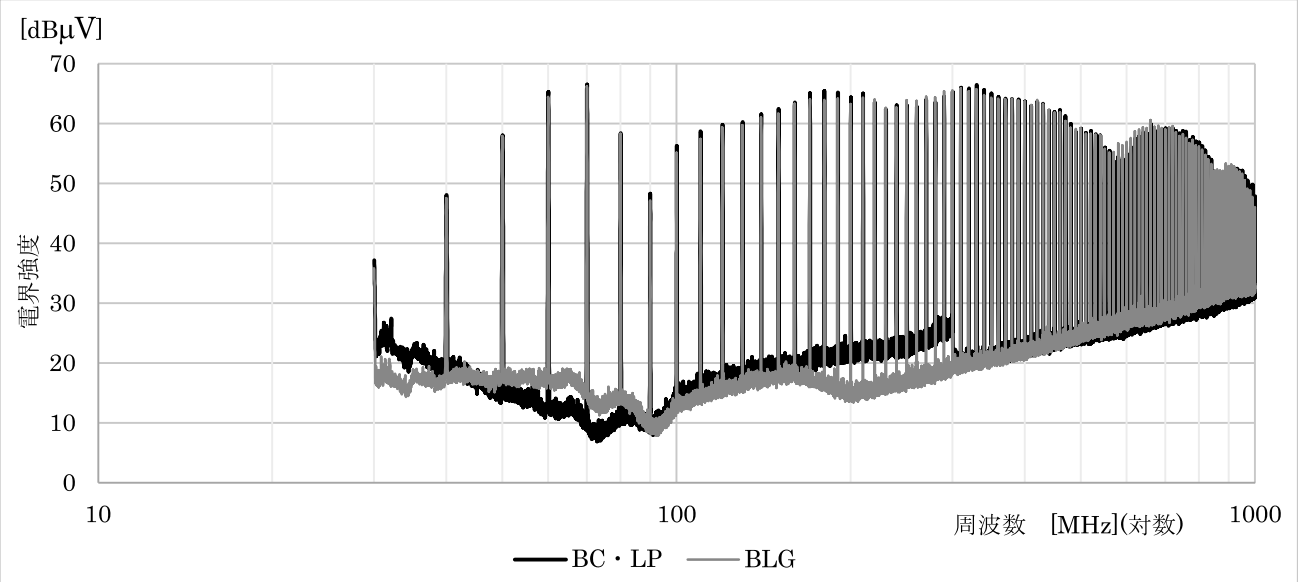


図５　水平偏波における各測定法の Peak 測定の結果

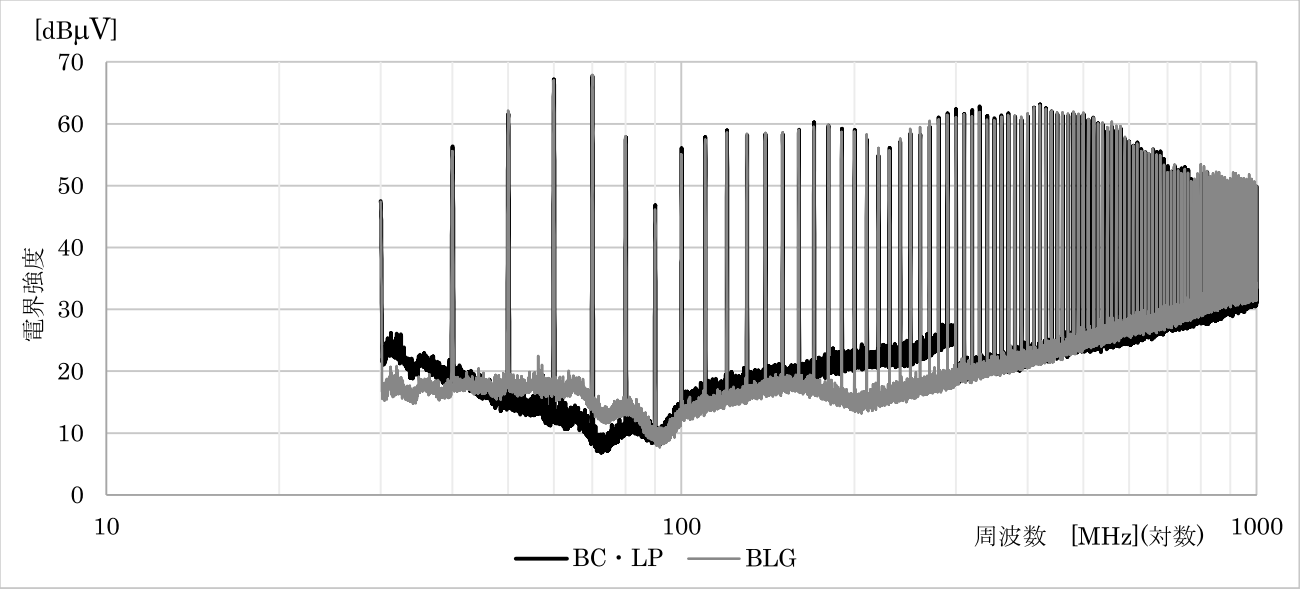


図６　垂直偏波における各測定法の Peak 測定の結果

位置のずれや大きさの影響以外の誤差（不確かさ）の要因が少なくなったためではないかと思われる．加えて，QP 測定では数秒間の測定の最大値を利用した測定になり，コムジェネレータの出力の揺らぎによる影響も少なくなったのではないかと考えられる．

4　まとめ

本稿では，当センターの 3 m 法電波暗室で MHz 帯域の放射エミッション測定を行う利用者が，利便性と正確性を損なわずに測定を行えるように，従来法であるバイコニカルアンテナおよびログペリオディックアンテナによる測定値とハイブリッドアンテナによる測定値を比較し，ハイブリッドアンテナの利用方法について検討した．

検討の結果，30～300 MHz においては測定値が低めに，300～1000 MHz 付近では測定値が高めに出ることがわかった．また，Peak 測定時の従来法との誤差のばらつきは比較的小さいものではあるが，±2.5 dB 程度の誤差が出る可能性があるため，測定時には注意が必要である．また，QP 測定（最終測定）まで行えば，従来法からの誤差はさらに小さく抑えられる傾向があることもわかった．

以上を踏まえたうえで，必要に応じて以下のフローで測定を実施すれば，ハイブリッドアンテナを使用することにより放射エミッション測定の利便性が

表２　QP 測定結果（水平偏波）の差

周波数 [MHz]	BC・LP [dBμV]	BLG [dBμV]	BLG-(BC・LP) [dB]
30	36.23	35.38	-0.85
40	47.73	47.40	-0.33
60	65.65	64.59	-1.06
120	60.74	59.96	-0.78
200	64.40	63.49	-0.91
280	64.20	64.27	0.07
440	62.89	63.36	0.47
600	60.53	61.03	0.50
920	53.16	53.37	0.21

表３　QP 測定結果（垂直偏波）の差

周波数 [MHz]	BC・LP [dBμV]	BLG [dBμV]	BLG-(BC・LP) [dB]
30	47.34	47.33	-0.01
40	56.35	55.57	-0.78
60	67.37	67.19	-0.18
120	58.47	58.59	0.12
200	59.14	58.72	-0.42
280	60.86	61.17	0.31
440	62.24	62.39	0.15
600	57.11	57.45	0.34
920	51.18	52.18	1.00

向上する可能性があると考えられる（図７参照）.

1) 測定開始時には，全帯域のノイズを測定する必要があるためハイブリッドアンテナを使用する.
2) ハイブリッドアンテナの傾向を考慮に入れたうえで，規格限度値から十分なマージンがある場合には，ノイズ対策は不要であるため，従来法による最終確認を行った後測定を終了する.
3) ノイズ対策が必要となった場合，対策後にその確認のための測定を行うことになるため，ハイブリッドアンテナを使用して測定を行う.
4) ノイズ対策を終えた場合には，全帯域において従来法による測定を行い，正確性の確認を行った後測定を終了する.

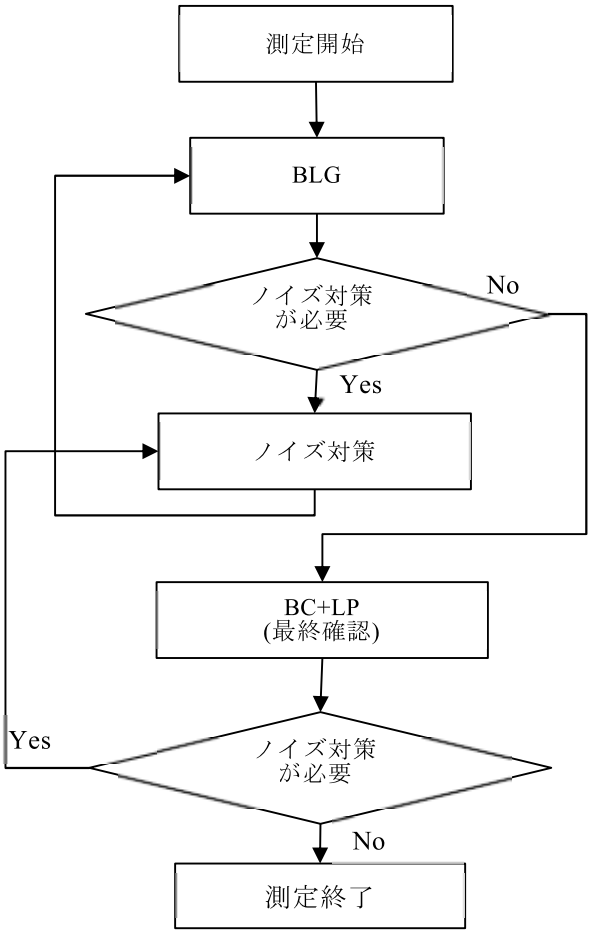


図７　利便性と正確性を損なわないための測定フロー

このように，ハイブリッドアンテナの傾向を理解し，目的に合わせた使い分けを行うことで，利便性と正確性を損なわずに測定を行うことが可能である．ただし，社内レポート等に記載する値については従来法のデータを用いるのが望ましい.

５　参考文献

1) エミッションとは／EMI とは, EMC 入門講座, CEND.jp -EMC 対策・ノイズ対策の総合情報サイト, 科学情報出版株式会社, 令和 3 年 9 月 16 日閲覧, https://cend.jp/emc_primer/basic/emi.html
2) EMI 試験とは(エミッション試験とは・エミッション測定とは, EMC 入門講座, CEND.jp -EMC 対策・ノイズ対策の総合情報サイト, 科学情報出版株式会社, 令和 3 年 9 月 16 日閲覧, https://cend.jp/emc_test/basic/emit.html
3) 諮問第 3 号「国際無線障害特別委員会(CISPR)の諸規格について」のうち「無線周波妨害波及びイミュニティ測定装置の技術的条件第 1 部－第 4 編:無線周波妨害波及びイミュニティの測定装置－放射妨害波測定用のアンテナと試験場－, 国内答申された CISPR 規格, 総務省電波利用ホームページ, 2016 年 10 月答申, 令和 3 年 9 月 16 日閲覧, https://www.tele.soumu.go.jp/resource/j/inter/cispr/hyousi/c16-1-4.pdf
4) レファレンススペクトル発生器 1MHz-1GHz RSG1000, 製品ページ, Ametek, Inc. (TESEQ) , 令和 3 年 9 月 16 日閲覧, https://www.teseq.jp/products/RSG-1000.php
5) 製品知識 EMC 試験, COSEL 技術情報, COSEL, 令和 3 年 9 月 16 日閲覧, https://www.cosel.co.jp/technical/productinfo/0015.html

畜産副生物を活用した食品素材開発

有簾　真奈美*1・福良　奈津子*2・高橋　克嘉*1・平川　良子*1

Development of Food Materials Utilizing Livestock by-Products

Manami ARIKADO, Natsuko FUKURA, Katsuyoshi TAKAHASHI and Yoshiko HIRAKAWA

主に廃棄物として処理されている畜産副生物に，食品としての利用価値を付与するため，麹菌による発酵試験を実施した．麹菌は，味噌用や醤油用麹のうち，タンパク質分解能力の高い麹を使用した．その結果，いくつかの菌株で畜産副生物の持つ特有の臭いを消臭する効果が得られた.原料の水分量を調整することで，更に麹菌の増殖が促進され不快臭が抑制されることが期待された．畜産副生物を麹菌で発酵させた肉麹を用いた肉醤を試作したところ，完成品は原料臭が抑えられ，香ばしい匂いを呈していたが，多少の生臭さが残っていた.

１　はじめに

当県は国内でも有数の畜産県であり，牛は全国で3番目となる25万頭，豚は全国で2番目となる83万頭が飼養されている．県の農業生産額のうち，畜産産出額は全体の約6割を占めている[1)]．

畜産副生物とは，牛や豚の生体から，枝肉と原皮を除いたものを総称したものであり，頭・内臓・脚・血液などがそれに該当する.一頭あたり，牛で280 kg，豚で35 kgと推計されている[2)]．畜産副生物のうち，舌（タン）や肝臓（レバー）などは食用として消費されているが，あまり市場に流通していない畜産副生物は，特有の臭いが強いことや，鮮度が落ちるのが早く腐敗しやすいことなどの要因により，食品としての利用は進んでいない．本研究では，畜産副生物のうち，特有の臭いがあるために利用率が低くなっている臓器を用いた．利用率の低い畜産副生物に麹菌や乳酸菌などの微生物を作用させ，微生物の持つタンパク質分解能力や酸生成能力を利用し，特有の臭いを抑えたり，呈味性を向上させたりすることで利用価値を向上させることを目的とする．今回，豚の腎臓，脾臓および膀胱に麹菌を作用させ，麹菌の消臭作用を確認することができたので，その結果を報告する．

＊1　食品開発部
＊2　応用微生物部

２　実験方法

２－１　供試材料

県内の畜産加工メーカーより，利用率の低い畜産副生物として，令和2年に豚の腎臓，脾臓および膀胱を入手した．入手した試料は，解凍後3 cm角程度に切り，フードプロセッサーでミンチ状にしたものを，真空包装し，使用直前まで冷凍保存した．一部は角切りにして凍結乾燥機で乾燥させた後に，0.5 mmフィルターで粉砕し粉末にして，各種分析に用いた．麹菌発酵試験用として，腎臓はミンチ機を用い8 mmのダイスでミンチ状にした．脾臓および膀胱は生のまま数mm角にみじん切りにした．

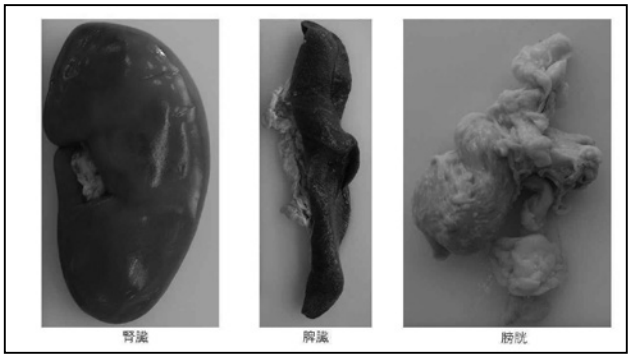


図１　使用した畜産副生物原料

２－２　成分分析

２－２－１　粗タンパク質量の定量

分解管に凍結乾燥試料 0.5 g を量り取り，助剤と濃硫酸 14 ml を加え，分解装置で 2.5 時間加熱分解した. 分解後はケルダール分析装置(㈱アクタック，1500 型）で蒸留し，窒素量を求め，タンパク質換算係数（6.25）を乗じて粗タンパク質量を算出した.

２－２－２　粗脂肪量の定量

粗脂肪は，ソックスレー抽出法で測定した．生試料を 50 ml ビーカーに 3 g 量り取り, ケイソウ土 2.5 g を加えガラス棒でよく混ぜながら，ホットプレートで乾燥するまで加熱した．試料を乳鉢に移し，無水硫酸ナトリウムと海砂をそれぞれ 2.5 g 加えてよくすり潰した物を円筒濾紙に入れ，溶媒としてジエチルエーテルを用い，脂質迅速抽出装置（三田村理研工業㈱，FE-6S）を用いて抽出した．その後，脂肪瓶を 105℃の乾燥機で乾燥し, 1 時間冷却した後，重量を測定し，粗脂肪量を算出した.

２－２－３　水分量の定量

水分は，常圧加熱・乾燥助剤法で測定した．アルミ容器に，生試料 4.5 g と海砂 23 g をよく混ぜ，常圧条件下で 135℃で 1 時間加熱し, 45 分放冷後重量を計測し，水分量を算出した.

２－２－４　灰分量の定量

凍結乾燥試料 1 g を電気炉で 550℃で 5.5 時間加熱し，1 時間放冷後，重量を計測し，灰分量を算出した.

２－２－５　無機成分(ナトリウム, マグネシウム，カリウム，カルシウム，クロム，マンガン，鉄，銅，亜鉛，鉛）の定量

凍結乾燥試料 0.5 g と，硝酸(60%) 6 ml と過酸化水素(30%) 1 ml を専用容器に加え，高速試料分解装置（マイルストーンゼネラル㈱，ETHOS900-MG）を用いて分解処理をした. 冷却後, 溶液を純水で 100 ml にメスアップしたものを分取し, ICP 発光分光分析装置（㈱島津製作所，ICPS-7510）を用いて測定した.

２－２－６　遊離アミノ酸の定量

凍結乾燥試料 0.5 g に 0.02N HCl 70 ml を加え，10 分間超音波で抽出した後，100 ml にメスアップし，適量を遠心分離した．上澄みを 2 ml 分取し，10%トリクロロ酢酸溶液を等量加え，除タンパクを行った．その上澄みを 2 ml 分取し，等量のヘキサンを加え脱脂を行った後, 0.2 μm フィルターバイアルを用いて濾過したものを試料溶液とした．アミノ酸一斉分析は，高速アミノ酸分析計（㈱日立製作所, L-8900 型）を用いて，ニンヒドリン発色法により測定した.

２－２－７　加水分解アミノ酸の定量

凍結乾燥試料 0.007 g と 6N HCl 1 ml をバキュームリアクションチューブに加え，脱気した後，常圧下で 110℃に設定したブロックヒーターで 22 時間加熱した．加熱後は，エバポレーターを用いて乾固させたものを分取，希釈し，0.2 μm フィルターバイアルを用いてろ過したものを，高速アミノ酸分析計を用いて測定した.

２－３　種麹を用いた麹菌発酵試験

センターが所有している種麹のうち，主に味噌，醤油製造に用いられるもので，タンパク質分解能が高いと思われる 13 種類の種麹を使用し発酵試験を行った．使用した麹菌を表 1 に示す．畜産副生物に種麹を振りかけ，それぞれの温度，湿度条件で培養を行った. 培養後は試験者 3 人で臭気の確認をした.

２－３－１　各畜産副生物を用いた消臭効果の確認

試料として, 入手した 3 種類の豚の臓器を用いた. 生試料を 3 種類と，腎臓および脾臓は加熱試料を作成した．加熱試料はスチームコンベクションオーブン（㈱マルゼン，SSCX-06THNU）で 140℃で 10

表１　使用した麹菌

品名	販売元	属種	形状
スリーダイヤ	ヒグチモヤシ	*Aspergillus oryzae*	粉
麦味噌用	ヒグチモヤシ		粉
BF1 号菌	ヒグチモヤシ		粉
味噌用・甘酒用	河内源一郎商店		粒
白麹 3 号菌	秋田今野		粉
白麹雪こまち	秋田今野		粉
白麹すずらん	秋田今野		粉
EM-2 号菌	日本醸造		粉
味噌 F 菌	日本醸造		粉
M-1 菌	日本醸造		粉
九州純白	ヒグチモヤシ		粉
ソーヤ No.9	ヒグチモヤシ	*Aspergillus sojae*	粒
醤油麹菌	菱六		粒

分加熱したものを用いた．シャーレに試料を各 10 g ずつ分取し，種麹を粉状のもので 0.04 g，粒状のもので 0.4 g 振りかけてよく混ぜ，温度 30℃，湿度 90%の条件で 3 日間培養した．

２－３－２　炒めた豚腎臓を用いた消臭効果の確認

ミンチ状にした豚腎臓を炒ったもの 50 g（水分量約 59%）にグルコース 5 g を加えよく混ぜた後，種麹を 0.2 g 振りかけてよく混ぜ，温度 30℃，湿度 90%の条件で 3 日間培養した．

２－３－３　乾燥豚腎臓を用いた消臭効果の確認

炒めた豚腎臓を更に温風乾燥機にかけて水分量を約 30%に調整したもの 47.5 g にグルコース 2.5 g を加えよく混ぜた後，種麹を 0.25 g 加え混ぜ合わせた．悪臭を発生する雑菌の増殖を抑えるため，温度を 28℃に下げ，湿度 90%の条件で，培養期間も 1 日短縮し 2 日間培養した．より雑菌の増殖を抑えるため，スリーダイヤ，BF1 号菌，EM-2 号菌，ソーヤ No.9，醤油麹菌の 5 種類の麹については抗生物質のクロラムフェニコール(150 μg/g)を添加したサンプルを併せて作成した．

２－４肉麹を用いた肉醤の試作

豚腎臓肉麹を用いた肉醤は，豚腎臓，NaCl および水を用いて試作した．まず，豚腎臓肉麹は，炒めた豚腎臓ミンチ 66.15 g（水分量約 44%）にグルコース 3.5 g と 2－3－3 で消臭効果が確認された種麹 8 種をそれぞれ 0.35 g 加えて，28℃，湿度 90%で 2 日間培養した．肉醤に使用した豚腎臓は，0.5% NaCl および 0.5%クエン酸を添加した水溶液で 85℃5 分間ボイルし，2 mm のざるで回収して固形分を使用した．腎臓ミンチ 90 g と NaCl 30 g と水 60 ml および作成した肉麹 20 g を混合し，50℃で 1 ヶ月間発酵した．培養後，不織布に入れて圧搾し，搾汁液を 85℃で 20 分間火入れ後，冷蔵庫で 2 日間静置し，遠心分離し固形物を分離した後に No.2 ろ紙でろ過し，肉醤とした．

３　結果および考察

３―１－１　粗タンパク質量，粗脂肪量，水分量，灰分量

各副生物の粗タンパク質，粗脂肪，水分量，灰分量を測定した結果を表 2 に示す．粗タンパク質量は腎臓が最も多かった．水分量は，脾臓が最も多かった．灰分量は，腎臓と脾臓が同程度で，膀胱はその半分程度だった．

３－１－２　無機成分

各副生物のミネラル分を測定した結果を表 3 に示す．腎臓はナトリウムとカリウムが多く，脾臓はカリウムとナトリウムが多い上，鉄も他の部位に比べて多く含まれていることがわかった．膀胱はカルシウムが他の臓器に比べて少し多めに含まれていたが，全体的に金属成分は腎臓と脾臓に比べたら少なかった．また，腎臓には銅が含まれていた．クロム，マンガンおよび鉛はどの部位も検出下限値以下だった．

３－１－３　アミノ酸量

各部位の遊離アミノ酸および加水分解アミノ酸量を表 4 に示す．遊離アミノ酸を比較すると，腎臓はグリシンが他の臓器に比べて多く含まれていた．脾臓はアスパラギン酸が他の臓器に比べて多く含まれていた．膀胱は全体的に遊離アミノ酸量が少なかった．

加水分解により，呈味成分であるアスパラギン酸

表２　粗タンパク質量，粗脂肪量，水分量，灰分量

(g/100g)	腎臓	脾臓	膀胱
粗タンパク質	15.1	13.5	11.9
粗脂肪	4.4	2.1	6.4
水分	79.3	81.7	78.6
灰分	1.2	1.2	0.6

表３　無機成分量

(mg/100g)	腎臓	脾臓	膀胱
ナトリウム	129.3	47.2	68.7
マグネシウム	15.7	16.3	8.0
カリウム	204.3	265.6	131.6
カルシウム	6.7	3.6	7.4
クロム	0.0	0.0	0.0
マンガン	0.0	0.0	0.0
鉄	3.3	20.6	0.6
銅	0.5	0.0	0.0
亜鉛	2.3	1.8	1.7
鉛	0.0	0.0	0.0

表４　アミノ酸量

(mg/100g)	遊離アミノ酸			加水分解アミノ酸		
	腎臓	脾臓	膀胱	腎臓	脾臓	膀胱
アスパラギン酸	6.3	47.9	5.8	1214.7	1087.7	906.2
トレオニン	17.3	9.2	2.6	617.8	514.7	421.4
セリン	19.7	10.5	2.4	649.2	566.5	485.2
アスパラギン	7.2	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0
グルタミン酸	107.7	109.4	35.9	1773.7	1599.2	1545.0
グルタミン	14.2	15.0	12.3	0.0	0.0	0.0
グリシン	56.7	32.7	7.8	905.8	790.7	1361.9
アラニン	36.1	13.4	5.7	805.6	753.6	766.8
バリン	13.1	11.9	3.3	752.4	642.2	481.2
シスチン	1.9	1.7	0.1	191.7	124.4	121.1
メチオニン	5.6	4.6	0.9	265.9	228.7	144.5
イソロイシン	8.0	7.1	1.6	553.6	416.6	360.4
ロイシン	18.2	23.6	3.1	1166.3	997.7	727.2
チロシン	9.6	8.4	2.1	506.0	405.3	320.2
フェニルアラニン	10.3	11.9	1.5	637.1	517.8	389.1
トリプトファン	3.0	3.4	0.4	1.1	0.5	0.1
リジン	16.1	11.6	2.6	913.8	865.7	658.3
ヒスチジン	5.8	5.7	1.5	333.9	306.3	206.3
アルギニン	8.0	9.4	2.4	915.9	798.7	835.2
プロリン	11.8	6.5	1.4	694.4	596.6	830.1

とグルタミン酸が増加することから，麹菌によりタンパク質が分解されることでうま味成分が増えることが期待された．

３－２　麹菌発酵試験結果

３－２－１　各畜産副生物を用いた消臭効果の確認

いずれの試料からもアンモニア臭や納豆臭など異臭が感じられた．水分量が多く，麹菌よりも *Bacillus* 菌等の麹菌以外の菌が優勢となっているためだと考えられた．以降の試験は，麹菌による消臭効果を確認するため，脾臓より臭いが強く，また，膀胱よりも麹菌が生えやすい環境を作りやすいと考えられる腎臓を用い，原料を乾燥することにより水分量を調整して試験することとした．

３－２－２　豚腎臓を用いた消臭効果の確認

腎臓の水分量を約 59%に調整した．いくつかの試料で原料由来の臭気が抑えられているようであったが，全体的にアンモニア臭が強かった．また，麹菌以外の雑菌の増殖により，試料に粘りが生じていた．雑菌の増殖を抑え，麹菌の働きを優勢にするために，より水分を減らす必要があると考えられた．

３－２－３　乾燥豚腎臓を用いた消臭効果の確認

水分量を約 30%に調整した豚腎臓を用いた発酵試験では，全体的に臭いが抑えられている傾向にあった．特に，香ばしいにおいや麹菌由来のキノコのような臭いを呈しているものもあり，麹菌による消臭効果が期待された．雑菌の増殖を抑えるために抗生物質を添加した試料は更に臭いが薄くなっており，麹菌による消臭効果が豚腎臓に対してみられることが確認できた．結果を表５に示す．

３－３　肉麹を用いた肉醤の試作

50℃で１ヶ月間速醸したところ，液化が進行し，すべての試験区で肉醤を得ることができた．火入れ後の肉醤の臭気を確認したところ，多少の生臭さが残っていたが，いくつかの麹菌で香ばしい匂いを呈し消臭効果がみられ，原料由来の不快な臭いが抑えられていることが確認された．肉麹を作成した時点

表５　麹菌を用いた豚腎臓の消臭効果

品名	乾燥豚腎臓を用いた消臭効果		肉麹を用いた肉醤の消臭効果
	抗生物質なし	抗生物質あり	肉醤加工後
スリーダイヤ	○	○	△
麦味噌用	×	―	―
BF1 号菌	△	○	○
味噌用・甘酒用	△	―	△
白麹 3 号菌	×	―	―
白麹雪こまち	×	―	―
白麹すずらん	△	―	○
EM-2 号菌	×	○	△
味噌 F 菌	△	―	―
M-1 菌	×	―	―
九州純白	○	―	○
ソーヤ No.9	△	○	×
醤油麹菌	×	○	○

※消臭効果が特にあった…３点，消臭効果があった…２点，わずかに消臭効果があった…１点，消臭効果がなかった…０点とした．

３人の平均をとった後，平均値２以上を○，１以上を△，それ未満を×とした．

で麹の生えがよくなかった試料は消臭効果も弱い傾向にあった．50℃で発酵したことにより，腎臓に含まれていた油が分離し，酸化したような異臭を呈しているものもあった．臭いの原因物質については，今後 GC-MS で定性分析することを検討している．生臭さや油分由来の臭気を抑えるため，発酵温度や期間などの条件や，肉麹ではなく米麹や大豆麹を用いるなど,麹原料の変更などを検討する予定である．

４　まとめ

豚の腎臓，脾臓および膀胱の成分分析を行った結果，タンパク質が多く含まれていることが分かり，タンパク質分解能力の高い麹菌で発酵させた．その結果，いずれの部位も水分量が全体の８割程度を占めていることが原因でうまく麹菌が生育できなかった.水分量を減らしたところ,麹菌がうまく生育し，消臭効果が確認された．麹菌は水分活性が 0.980～0.990 の間でよく増殖し，それを外れると増殖が抑制される報告がある．また，麹菌の生育限界水分は 27%であるとされている[3]．今回，水分量を約 30%から 44%に調整した豚腎臓を用いた肉麹製麹が可能であることが確認できた．肉醤の試作では，腎臓の原料臭が抑えられて，麹菌により香ばしい匂いが呈されていたが，多少の生臭さや油臭さなどが残っており，改善のために発酵条件や使用する麹原料などをさらに検討する必要があると考えられた．

今後は，豚の腎臓以外の豚の畜産副生物や，牛の畜産副生物でも同様の試験をし，食品として活用できるよう試験を進めたい．

５　参考文献

1) 宮崎県農政水産部畜産新生推進局 : 宮崎の畜産 2020(2020)
2) 公益財団法人日本食肉協議会：畜産副生物の知識,11(2016)
3) 奈良原英樹：日本醸造協会誌第 83 巻第 11 号, 729-733(1988)

宮崎県産キクイモを用いたノンフライチップスの開発

高橋　克嘉*1・松井　愛*1・中武　榮子*2・北原　優美*2・平川　良子*1

Development of non-fly chips using Kikuimo from Miyazaki prefecture

Katsuyoshi TAKAHASHI, Ai MATSUI, Eiko NAKATAKE,
Yumi KITAHARA and Yoshiko HIRAKAWA

宮崎県産キクイモを原料に，ノンフライチップスの製造を目指し試験を行った．収穫時期による成分の違いを比較したところ，2 月の収穫までは，時期とともにイヌリンが減少し，スクロースの量が増加する傾向が見られた．また，イヌリンの鎖長については，短い鎖長のものが多くなる傾向が見られた．3 月に収穫したものは原料としては，イヌリンの量が増加する傾向が見られたが，不適な状態となったため，チップスの原料としては 2 月に収穫したものが適当であると考えられた．スチームコンベクションオーブンを用いてチップスを試作したところ，蒸し時間 90～120 分，焼成時間 20～40 分のかさ密度が小さく，製造条件として適当であると考えられた．100℃蒸し，130℃焼成という加工条件はイヌリンの量に影響を及ぼさなかった．

1　はじめに

キクイモは，北アメリカ原産のキク科の多年草であり，文久年間に渡来し，全国に広まった[1),2)]．地下茎が肥大してこぶの多い大きな塊茎を作り，その部分が家畜の飼料や食料として利用されている．塊茎には「イヌリン」が多く含まれており，近年その機能性が注目され，機能性表示食品としての登録も増加している．

イヌリンは，フルクトースの重合体（フルクタン）であり，スクロースにフルクトースがβ2→1結合した物質である．俗に，「血糖値の急激な上昇を防ぐ」「コレステロールを下げる」などと言われており，高トリグリセリド血症に有効性が示唆されている[2)]．

本研究では，宮崎県産キクイモを用いた，ノンフライチップスの開発を目的に，最適な製造条件を把握するため，収穫時期の違うキクイモについて，イヌリンやフルクトース，スクロース，ポリフェノールの分析を行った．また，キクイモの乾燥スライスを原料としたノンフライチップスの試作を行い，その評価を行った．

図１　キクイモ（白色種，2020 年 11 月収穫）

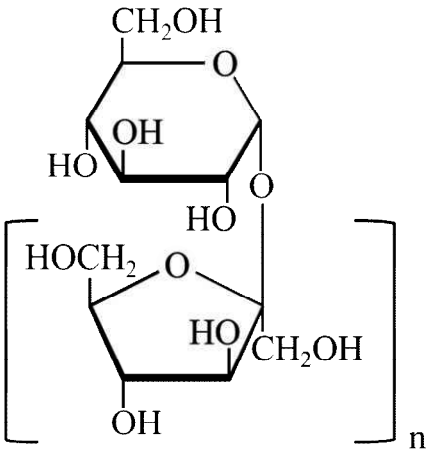


図２　イヌリンの構造

*1　食品開発部
*2　マムポテト

2　実験方法

2－1　試験試料

キクイモは，マムポテトの自社ほ場（宮崎県西諸県郡高原町）にて栽培したものを用いた．季節変動を調べるための試料として，令和2年6月に苗を植え，11月から翌年3月までに収穫した白色種および紫色種を用いた．キクイモは，凍結乾燥後，高速微粉砕機（㈱Retsch，ZM-200）で 0.5 mm 以下に粉砕したものをキクイモ粉末として各種分析に用いた．加工試料用としては，令和3年2月に収穫した白色種を洗浄後，5 mm 厚にスライスし，60℃で熱風乾燥したもの（㈱ドライアップジャパンに製造委託）を用いた．

2－2　イヌリン，遊離糖の分析

石黒ら[3)]の方法に従い分析を行った．すなわち，キクイモ粉末約100 mgを10 mlの純水に溶かし，85℃で1時間加熱し，抽出液を得た（分解前液）．抽出液1 mlに1N HClを100 µl 添加し，60℃1時間加熱してイヌリンを加水分解後，1N NaOH 100 µlで中和した(分解後液).それらの液をHPLCで分析し，グルコース，フルクトース，スクロースの量を測定した．HPLCの分析条件は下記のとおり．

表1　糖の分析条件

装置	日本分光高速液体クロマトグラフ
検出器	示差屈折率
カラム	Shodex VG-50 4E (4.6mmΦ×250mm)
温度	３０℃
移動相	アセトニトリル：水＝75：25
流速	1.0mL/min

イヌリン含量は下記の式により算出した．

イヌリン含量

＝（Ft＋Gt—Ff—Gf—1.05×S）／1.1

Ft：全フルクトース含量（分解後液）

Ff：遊離フルクトース含量（分解前液）

Gt：全グルコース含量（分解後液）

Gf：遊離グルコース含量（分解前液）

S：スクロース含量（分解前液）

2－3　総ポリフェノール量の分析

総ポリフェノール量は，フォーリン・デニス法にて測定した．すなわち，キクイモ粉末 100 mg に 10 ml の 80%エタノールを加え，煮沸した水溶液中で5分間加熱し，ポリフェノール成分を抽出した．3000 rpm で 10 分間遠心分離し，上澄 100 µl を遠心エバポレーターにより蒸発・乾固し，等量の純水で溶解した．96 ウェルマイクロプレートを用いて，抽出液 15 µl に2倍希釈フォーリン・チオカルト試薬（㈱SIGUMA）15 µl，飽和炭酸ナトリウム水溶液 30 µl，蒸留水 240 µl を加えて室温で 30 分間静置した．マイクロプレートリーダー（㈱BioTek，SynergyMX）により，760 nm の吸光度を測定した．総ポリフェノール量は，没食子酸を用いて検量線を作成し，没食子酸等量として算出した．

2－4　イヌリンの重合度の分析

分析は２－２の遊離糖の分析と同様の手順で，移動相の組成をアセトニトリル：水＝65:35 に変更し行った．

2－5　チップスの試作

熱風乾燥したキクイモスライス約 30 g を，スチームコンベクションオーブン（㈱マルゼン，SSCX-06TH）を用いて，蒸気モード 100℃で一定時間蒸した．その後，熱風モード 130℃で一定時間加熱し，キクイモチップスを得た．蒸し工程，焼成工程で適宜重量を測定した．

2－6　かさ密度の測定

かさ密度はアルミナビーズを用いた置換法で計測した．すなわち，直径約 3 cm のキクイモチップスを，円筒形のガラス容器（40 mmΦ×高さ 45 mm）の内部に 3 枚立て，そこに 1 mmΦアルミナビーズ（㈱ニッカトー，HD ボール）を容器にすり切りいっぱい充填し，キクイモチップスを入れないときとの充填量との差から容積を求めた．用いたキクイモチップスの重量をその容積で割り，かさ密度を求めた．

3　結果および考察

3－1　収穫時期の違いによる成分変化

11 月から翌年 3 月までに収穫した白色種および紫色種キクイモのイヌリン等の含量を測定した結果を表2に示す．イヌリンの量は，白色種，紫種ともに最初の収穫である 11 月のものが最も多かった．収穫時期の経過とともにイヌリン量が徐

表２　収穫時期ごとのイヌリン，糖，総ポリフェノール含量および各イヌリン鎖長の割合

採取日	品種	水分量（%）	イヌリン	スクロース (g/dry 100g)	フルクトース	総ポリフェノール量 (mg/dry g)	各鎖長のイヌリンの割合(%) GF2～GF4	GF5～GF7	GF8～GF10
11月下旬	白	79.47	54.03	8.78	2.37	2.28	44.3	34.1	21.6
11月下旬	紫	80.88	57.05	5.97	1.98	2.65	38.1	31.3	30.6
12月下旬	白	79.31	49.94	14.96	1.43	1.53	55.3	31.5	13.3
12月下旬	紫	81.03	47.15	11.53	0.84	2.53	55.2	34.5	10.3
1月中旬	白	80.02	47.89	14.50	0.43	2.86	52.9	31.8	15.3
1月中旬	紫	82.21	47.81	12.66	0.21	4.26	49.8	33.7	16.5
2月上旬	白	79.81	34.12	15.54	0.82	3.38			
2月下旬	白	81.87	34.72	18.19	0.82	3.01	62.6	31.7	5.7
2月下旬	紫	77.01	33.30	15.58	0.79	2.85	60.6	31.4	8.0
3月中旬	白	82.10	36.19	13.45	0.80	2.97	55.1	32.0	12.9
3月中旬	紫	81.04	39.45	10.35	1.72	3.47	48.6	36.5	14.9

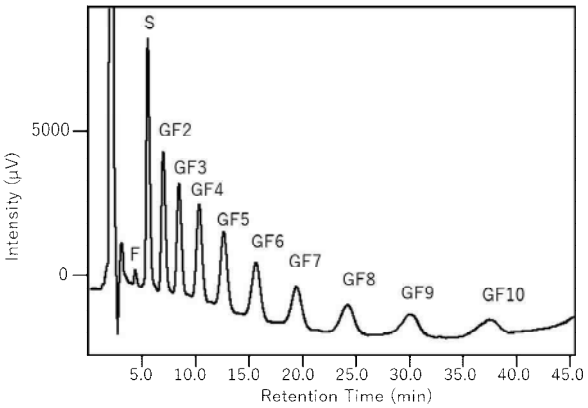


図３　イヌリン鎖長分布測定の例
F:フルクトース，S:スクロース
GF2～GF10:各重合度のイヌリン

々に減少し，2 月に最も低くなった．3 月に収穫したものでは若干増加する傾向が見られた．スクロースの量は逆に徐々に増加する傾向にあり，2 月に収穫したもので最も多くなり，3 月に収穫したものでまた減少した．総ポリフェニール量に関しては，大きな差は無かったが，収穫後期および紫色種のものが若干多くなる傾向が見られた．

イヌリンの重合度は,今回用いた測定方法では，GF10（スクロースのフルクトース残基にフルクトースが 9 個繋がったもの）までしか正確に計測できなかった（図３）．さらに長鎖のイヌリンも存在していると考えられるが，国産のキクイモでは，重合度の小さいイヌリンがメインであるとの報告 [4]もあることから，今回は GF2～GF10 のピーク面積の総和に対する各ピーク面積の相対比を見ることで，収穫時期ごとのイヌリン鎖長の変化を検討した．収穫時期の経過とともに鎖長の短いイヌリンが増加する傾向が見られた．2 月に収穫したものでは，GF2～GF4 の合計の割合が 6 割を超え，GF10 のピークは確認されなかったことから，GF9 以下のイヌリンしか含まれていないことが予想された．3 月に収穫したものでは，若干鎖長が長くなる傾向が見られた．

ゴボウの低温における長期貯蔵でイヌリンが低分子化したという報告 [5]や，佐賀県産のキクイモで 2 月に収穫したもので，イヌリンが減少しフルクトースが増加したという報告 [6]があり，低温がイヌリンの分解，遊離糖の増加に関与していると考えられる．今回の宮崎県産のキクイモにおいても，気温の低下とともにイヌリンの分解が進み，気温の最も低い 2 月に収穫したものが最もイヌリン含量が低くなったのではないかと考えられる．一方，3 月に収穫したものはイヌリンが増加し，外見的にもキクイモからひげ根が生え，キクイモ内部に空洞が発生した.これは逆に気温が上昇し，キクイモの活動が活性化し，イヌリンの分解から合成に転じたためではないかと考えられた．今回製造するキクイモチップスは，自然の甘さを特徴とした製品を目指しているため，スクロースの含量が最も多い 2 月に収穫したキクイモを使用するのが最適であると判断された．

３－２　ノンフライキクイモチップスの試作

当初は，剝皮したキクイモを 1 cm 程度のキューブ状にカットし，加熱加工した製品を製造したが，加工にかかるコスト，歩留まり等から，剝皮

はせず，5 mm にスライスしたチップスの形状へと変更した．また，通年での生産を想定し，生のキクイモからの製造ではなく，スライスしたキクイモを一度乾燥したものを保管しておき，それを原料として製造することとした．キューブ状の製品は,蒸し工程の後の熱風による焼成工程により，膨化した軽い食感の製品となることをマムポテトが見いだしている．そこで，チップスも 100℃蒸し工程と 130℃焼成工程により膨化した製品となるように試作を行うこととした．

スチームコンベクションオーブンの蒸気モードで，乾燥スライスを 100℃で蒸した際の重量の変化を表３に示す．蒸し時間の経過とともに水分量は増加したが，90 分加熱から 120 分加熱では重量の増加はほとんど見られなかった．

表３　蒸し時間による水分量の変化

		水分増加量（%）
蒸し時間	10分	13.8
	20分	22.6
	30分	28.7
	40分	32.2
	60分	41.2
	90分	52.0
	120分	55.3

次に，各蒸し時間の乾燥スライスを，130℃で焼成した際の重量の変化を表４に示す. 20 分加熱では蒸し時間の違うサンプル重量に差があり，一部柔らかいものもあったが，40 分加熱では，差はほぼ無くなり, 水分量は約 4.5%で全体的に焼成されていた．このことから，焼成時間を 40 分と設定し，その膨化を比較することとした．

表４　焼成時間による重量の変化

焼成後重量（%）		蒸し時間 30分	60分	120分
焼成時間	20分	94.7	97.3	100.0
	40分	92.7	92.7	92.1
	60分	92.1	92.4	91.4

※乾燥スライスの重量を 100 としたときの値

蒸し時間の違いによる，キクイモチップスのかさ密度の違いを表５に示す．蒸し時間 120 分のものが焼成時のかさ密度が最も小さくなっており，最も膨化していた．蒸した乾燥スライスの状態を見てみると，蒸し時間 30 分の段階では，乾燥したままの状態に近い不透明な白色の部分がスライス各所に残っていたが，蒸し時間の増加とともにその部分が減少し，全体的に少し透明感のある薄い飴色の状態となった．白色の部分は，焼成後も繊維状であまり膨化していない様子が観察された．このことから，蒸し時間を長くすることで，均一に吸水・加熱され，その水分が蒸発することで膨化が促進されたのではないかと予測された．

また, チップスのイヌリン量を測定したところ，加熱時間による差はなく，原料の乾燥スライスと同じ量であり，今回の加熱条件はイヌリンに影響を及ぼさないと考えられた．以上から，ノンフライチップスの製造には，蒸し時間 90～120 分，焼成時間 20～40 分が適当であると考えられた．

表５　蒸し時間によるかさ密度とイヌリン量

		かさ密度 (g/cm^3)	イヌリン (g/100g)
蒸し時間	30分	0.828	34.7
	60分	0.801	34.7
	90分	0.783	35.4
	120分	0.736	35.1

4　まとめ

1）キクイモ中のイヌリン量は，2 月に収穫したものまでは，時期とともに減少する傾向が見られ，スクロースの量は増加する傾向が見られた．3 月に収穫したものは，イヌリン量が増加したが，チップスの原料としては不適な状態となった．

2）スチームコンベクションオーブンを用いてチップスを試作したところ，蒸し工程 100℃，90～120 分，焼成工程 130℃，20～40 分とすることでかさ密度が小さく，軽い食感の製品を製造可能となった．

3）100℃で蒸し，130℃で焼成するという加工

条件は，製品 100 g あたりのイヌリンの量に影響を及ぼさなかった.

5　参考文献

1) 地域資源活用　食品加工便覧　10　素材編　野菜　山菜　その他草本植物，農文協，163-166
2) 国立健康・栄養研究所，「健康食品」の安全性・有効性情報，https://hfnet.nibiohn.go.jp
3) 石黒浩二，横田聡，日本食品科学工学会誌，**65** 号,7-14(2018)
4) 戸松誠，秋田県総合食品研究センター報告，**22** 号,1-10(2020)
5) 加藤陽治，藤田美香，浅利宇多子，弘前大学教育学部紀要，**69** 号,131-135(1993)
6) 安田みどり，斎木まど香，児島百合子，西日本大学健康栄養学部紀要，**3** 号,1-8(2016)

新系統甘藷の焼酎醸造特性評価

～九州 200 号および九州 194 号について～

山本　英樹*1・水谷　政美*1・祝園　秀樹*2・福良　奈津子*1・喜田　珠光*3
・菊池　祐一郎*4・小林　晃*5

Evaluation of the Characteristics of *Shochu* Brewing using the New Sweet Potatoes
～Regarding Kyushu No.200 and Kyushu No.194～

Hideki YAMAMOTO*1, Masami MIZUTANI*1, Hideki IWAIZONO*2, Natsuko FUKURA*1,
Tamami KIDA*3, Yuichiro KIKUCHI*4 and Akira KOBAYASHI*5

新系統甘藷九州 200 号（白系），九州 194 号（橙系）について，焼酎用原料としての醸造適性を把握するため，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タマアカネを用いた．芋焼酎二次仕込みにおける新系統甘藷の蒸しに要した時間は，対照と同等であり，蒸し後の粉砕は対照よりも容易であった．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比較して順調であり，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対照より高かった．芋焼酎の一般成分（pH，酸度，紫外部吸収）および主要香気成分（アルコール類，エステル類）について，九州 200 号製芋焼酎は対照と顕著な差は認められなかった．一方，九州 194 号製芋焼酎の主要香気成分濃度は，対照のタマアカネ製と比較してアセトアルデヒドが低く，酢酸 i-アミルが高かった．また，微量香気成分濃度は，リナロールが高く，β-イオノンは低かった．芋焼酎の官能検査において，新系統甘藷製は対照よりも評価が高かった．また，九州 200 号製はコガネセンガン製と同様に，「甘い」，「原料特性」，「旨みある」等の良好なコメントが得られた．一方，九州 194 号製はタマアカネ製と同様の「甘い」，「原料特性」，「きれい」，「旨みある」等のコメントに加え，「柑橘香」，「エステル香」，「フルーティ」等の華やかな評価が得られた．

１　はじめに

本県の単式蒸留焼酎の出荷数量における芋焼酎の割合は，8 割を超えている．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，シロサツマ，コナホマレ，アヤムラサキ，ムラサキマサリ，タマアカネ等も使用されている．

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．さらに，近年市場において焼酎の品質の多様化が求められていることから，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，宮崎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および対照のコガネセンガン，タマアカネを用いて，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 200 号（白系），九州 194 号（橙系）および対照のコガネセンガン（白系），タマアカネ（橙系）は，本年度に県総合農業試験場畑作園芸支場（宮崎県都城市）で栽培された

＊1　応用微生物部
＊2　応用微生物部（現　宮崎県日南保健所）
＊3　応用微生物部（現　宮崎県衛生環境研究所）
＊4　宮崎県総合農業試験場畑作園芸支場
＊5　九州沖縄農業研究センター　暖地畑作物野菜研究領域
カンショ・サトウキビ育種グループ

ものを用いた．甘藷の水分を赤外線水分計（FD-600，ケット科学研究所）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 kawachii*）を使用し，飯米を用いて常法により行った．一次もろみは，２日間静置培養した平成宮崎酵母（MF062）および汲水を米麹に加えて５日間発酵させた．二次もろみは，供試甘藷を蒸煮粉砕し，熟成一次もろみに汲水とともに掛けて８日間発酵させた．その後，熟成二次もろみを常圧蒸留し，和水してアルコール分 25 度の芋焼酎を得た．

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

麹歩合 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（アルコメイト AL-2，理研計器）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（GC2010 Plus，島津製作所）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，β-ダマセノンおよびβ-イオノンについてはガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2010 Plus，島津製作所）を用いて行った．焼酎の微量香気成分の測定試料の調製は，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，オートインジェクター（AOC-5000，島津製作所）を用いて 40℃，500 rpm で攪拌しながら 5 分間加温した後，SPME ファイバー（85 μm ポリアクリレート，SUPELCO）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５名をパネリストとして４点法（1：秀，2：優，3：良，4：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九州 200 号（白系），九州 194 号（橙系）および対照のコガネセンガン（白系），タマアカネ（橙系）の水分およびデンプン価を表２に示した．九州 200 号および九州 194 号は対照に比較して，水分が低くかつデンプン価が高かった．

表２　供試甘藷の水分およびデンプン価

原料名	水分（%）	デンプン価
コガネセンガン	64.7	26.5
九州 200 号	59.2	32.9
タマアカネ	73.3	17.0
九州 194 号	63.1	29.2

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．白系について，コガネセンガンは通常どおり粉砕し易かった．九州 200 号はコガネセンガンよりもべたつきがなく，容易に粉砕できた．また，栗香がして，コガネセンガン様の香りであり，濃い黄色であった．一方，橙系について，タマアカネは冷えが悪く，べたつきがあり，ニンジン様の橙色であった．九州 194 号はカボチャ様の黄色で，さばけが良く，タマアカネと比較して容易に粉砕できた．

表３に芋焼酎の熟成二次もろみのアルコール分，

表３　芋焼酎の熟成二次もろみ純アルコール数量等

	コガネセンガン製	九州200号製	タマアカネ製	九州194号製
熟成二次もろみアルコール分（%）	15.9	17.0	12.2	15.8
熟成二次もろみ数量（ℓ）	4.27	4.26	4.35	4.33
二次もろみ熟成歩合（%）	77.3	77.0	80.0	79.3
熟成二次もろみ純アルコール数量（ℓ）	0.68	0.72	0.53	0.68

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部吸収

	コガネセンガン製	九州200号製	タマアカネ製	九州194号製
ｐＨ	5.7	6.2	4.8	5.5
焼酎酸度	0.2	0.1	0.5	0.2
紫外部吸収	0.054	0.050	0.067	0.063

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，紫外部吸収の値を示した．白系については，大きな差は認められなかったが，橙系については，九州 194 号製の pH は 5.5 でタマアカネ製の 4.8 よりも高く，また，焼酎酸度は 0.2 でタマアカネ製の 0.5 よりも低かった．いずれも問題のない値でありアルコール発酵が順調に進んだことが推察された．

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 200 号製はコガネセンガン製に比べて，β-フェネチルアルコールが若干低い値であったが，その他はほぼ同等であることが分かった．一方，九州 194 号製はタマアカネ製に比べて，アセトアルデヒドが低い値であることが分かった．アセトアルデヒドは濃度が高いと野菜臭と表現されるオフフレーバーとなるが，低沸点成分であるので，貯蔵や容器間の移動により揮発し，問題のない値まで低減できる．しかし，熟成期間が長くなると，商品化までに時間がかかる難点がある．このことから，タマアカネ製に比較してアセトアルデヒド濃度の低い九州 194 号製芋焼酎は，熟成期間を短縮できることが期待できる．また，n-プロピルアルコール，i-ブチルアルコール，i-アミルアルコール等のフーゼル油については，多少の濃度差は認められるものの，問題のない値であった．酢酸 i-アミルはバナナの華やかな香りであるが，九州 194 号製はタマアカネ製に比較して濃度が高いことが分かった．

表６に芋焼酎（アルコール分 25%（v/v））の主要アルコール比を示した．n-プロピルアルコールをＰ，i-ブチルアルコールをＢ，i-アミルアルコールをＡと表した時に，これらの比について，九州 200 号製芋焼酎は，コガネセンガン製と比較して大きな差は認められなかった．一方，九州 194 号製芋焼酎のＡ／Ｐ比およびＡ／(Ｐ＋Ｂ)比は 3.6，1.6 で，タマアカネ製の 2.3，1.2 に比較して値が大きく，違いが認められた．このことより，酒質に違いがあることが推察された．

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)

	コガネセンガン製	九州200号製	タマアカネ製	九州194号製
アセトアルデヒド	122	102	390	142
酢酸エチル	113	125	103	110
ジアセチル	0.9	1.3	1.0	0.9
n-プロピルアルコール	148	152	191	147
i-ブチルアルコール	214	182	175	194
酢酸 i-アミル	7.3	8.0	3.5	7.6
i-アミルアルコール	564	516	430	528
カプロン酸エチル	0.4	0.3	0.3	0.3
カプリル酸エチル	0.8	0.9	0.7	0.8
カプリン酸エチル	0.5	0.5	0.4	0.4
酢酸 β-フェネチル	2.5	2.5	1.1	1.4
β-フェネチルアルコール	90	55	47	39

表６　芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の主要アルコール比

	コガネセンガン製	九州200号製	タマアカネ製	九州194号製
A/P 比	3.8	3.4	2.3	3.6
A/B 比	2.6	2.8	2.5	2.7
B/P 比	1.4	1.2	0.9	1.3
A/(P+B)比	1.6	1.5	1.2	1.6

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７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．九州 200 号製はコガネセンガン製に比べて，β-ダマセノン濃度が若干高いものの，その他はほぼ同等で，特徴香成分に大きな差がないことが分かった．一方，九州 194 号製はタマアカネ製に比べて，リナロール濃度が高いことが分かった．リナロールは花様の香りで，芋焼酎にフルー

ティな華やかさの特徴を付与していると考えられた．また，β-イオノン濃度については，九州 194 号製はさらに，β-ダマセノン濃度が高いことが分かった．タマアカネ製よりも低いことが分かった．

表７　芋焼酎（アルコール分 25%（v/v））の特徴香微量成分濃度

(μg/ℓ)

	コガネセンガン製	九州200 号製	タマアカネ製	九州194 号製
リナロール	16	5	213	352
α-テルピネオール	16	14	50	67
シトロネロール	28	33	61	41
ネロール	9	11	17	31
ゲラニオール	15	20	34	59
β-ダマセノン	3	8	7	24
β-イオノン	ND	ND	7	2

表８　芋焼酎（アルコール分 25%（v/v））の官能検査結果

原料甘藷	平均	コメント
コガネセンガン製	2.2	甘い(3)，なめらか(3)，原料特性(2)，旨みある(2)，香ばしい，おだやか，渋味(2)，油臭，苦味
九州 200 号製	1.8	甘い(3)，原料特性(2)，香ばしい(2)，旨みある(2)，きれい，なめらか，油臭(2)，渋味
タマアカネ製	2.6	原料特性(4)，甘い(3)，きれい(2)，旨みある(2)，辛い(2)，渋味(2)，アルデヒド臭
九州 194 号製	1.8	甘い(4)，原料特性(3)，柑橘香(3)，きれい(2)，なめらか(2)，旨みある(2)，エステル香，フルーティ，ライチ様 辛い(2)，うすい，渋味

4 点法（1：秀，2：優，3：良，4：可）

5 名の焼酎官能評価経験者で検査を行った．

３－３　芋焼酎の官能評価

表８に芋焼酎（アルコール分 25% (v/v)）の官能検査結果を示した. 九州 200 号製の平均点は 1.8 で, コガネセンガン製の 2.2 よりも評価が高いことが分かった．また，九州 200 号製はコガネセンガン製と同様に，「甘い」，「原料特性」，「旨みある」等の良好なコメントが得られた．一方，九州 194 号製の平均点は 1.8 で，タマアカネ製の 2.6 よりも評価が高いことが分かった．九州 194 号製はタマアカネ製と同様の「甘い」，「原料特性」，「きれい」，「旨みある」等のコメントに加え，「柑橘香」，「エステル香」，「フルーティ」等の華やかさの評価が得られた．このことは，特徴香成分のリナロール濃度および酢酸 i-アミル濃度が高かったことに起因していると考えられた.

４　まとめ

新系統甘藷九州 200 号（白系）および九州 194 号（橙系）について焼酎用原料としての適性を把握するため, 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評価を行ったところ，以下のことが分かった.

1) 新系統甘藷九州 200 号（白系）および九州 194 号（橙系）は，対照のコガネセンガン（白系），タマアカネ（橙系）に比較して水分が低くかつデンプン価が高かった.
2) 芋焼酎二次仕込みで蒸しに要した時間について，新系統甘藷は対照と同等であり，蒸し後の粉砕は対照よりも容易であった.
3) 芋焼酎の試験醸造で，新系統甘藷製の熟成二次もろみアルコール分および純アルコール数量は，対照に比較して高かった.
4) 九州 200 号製芋焼酎の香気成分濃度は, 対照のコガネセンガン製とほぼ同等であった.
5) 九州 194 号製芋焼酎の主要香気成分濃度は, 対照のタマアカネ製と比較してアセトアルデヒドが低く，酢酸 i-アミルが高かった．また，微量香気成分濃度は，リナロールが高く，β-イオノンは低かった.
6) 芋焼酎の官能検査で, 新系統甘藷製は対照よりも評価が高かった．また，九州 200 号製はコガネセンガン製と同様に,「甘い」,「原料特性」,「旨みある」等の良好なコメントが得られた. 一方, 九州 194 号製はタマアカネ製と同様の「甘い」，「原料特性」，「きれい」，「旨みある」等のコメントに加え，「柑橘香」，「エステル香」，「フルーティ」等の華やかな評価が得られた.

以上より，本試験で検討した新系統甘藷は焼酎原料用甘藷として有望であると推測され，今後試験を継続し，実用化を図っていく.

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)

新規乳酸菌スターターによる醤油中ヒスタミンの低減化*

福良　奈津子*1・水谷　政美*1・喜田　珠光*2

Reduction of Histamine in Soy Sauce Using Novel Lactic Acid Bacterium Starter

Natsuko FUKURA, Masami MIZUTANI and Tamami KIDA

醤油製造において，アレルギー様食中毒を引き起こすヒスタミンが問題となっている．その原因となる野生乳酸菌増殖の対策として，県内の醤油もろみからヒスタミン非産生新規乳酸菌 *Tetragenococcus halophilus* MS0204 株を分離し，スターターとして添加することの有効性を調べた．また，本研究では，新規乳酸菌の分譲へ向け，拡大培養の検討と県内醤油製造場での実証試験を行った．新規乳酸菌は，県内製造の淡口生揚を用いた培地により，30～35℃で培養することで拡大培養が可能となり，冷蔵で２週間の保存もできることが確認できた．また，実規模の試験醸造を行ったところ，本菌の添加がヒスタミンの産生を抑制することが確かめられた．さらに生揚醤油の官能評価は，無添加のものと同等以上であり，新規乳酸菌が醤油用スターターとして有効であることが確認された．

１　はじめに

醤油製造において，もろみタンクに生息する野生乳酸菌によってアレルギー様食中毒を引き起こすヒスタミンが生成され，醤油中に残存することが問題となっている．その対策として，工場内の洗浄と仕込み時のヒスタミン非産生乳酸菌の添加が有効とされている[1)~3)]．そこで，当センターでは，既報にて本県におけるヒスタミンの実態調査と醤油製造に適したヒスタミン非産生乳酸菌の選抜を行ったことを報告した[4)]．

引き続き，本研究では，選抜した乳酸菌スターター *T. halophilus* MS0204 株の分譲へ向け，拡大培養の検討と県内醤油製造場での実証試験を行ったので報告する．

２　実験方法

２－１　拡大培養，輸送および保管方法の検討

日本農林規格（JAS）により拡大培養の培地に使用できるものに制限があるため，既報を参考に県内で製造された淡口生揚を用いた培地を検討した．①30%生揚，1%グルコース，②25%生揚，1%グルコース，③25%生揚，2%グルコースの生揚培地（pH7.0）で MS0204 株を培養し，恒温振とう培養装置（TVS062CA，ADVANTEC）で増殖速度を調べた．さらに，③の培地で 27.5～37.5℃での増殖速度を測定し，最適な培養温度を検討した．

スケールアップを行うため，フラスコでの静置培養およびジャーファーメンターでの培養を行った．静置培養は三角フラスコを用いて 30℃で行い，2 日ごとに水酸化ナトリウム水溶液で pH7.0 に調整し 5 日間培養した．ジャーファーメンター培養は，県内製造場にて行い，生揚培地 100 L 当たり淡口生揚 25 L，ブドウ糖 2 kg，食塩 7.5 kg（pH7.0）の組成で，30℃で 4～5 日間培養した．

さらに，輸送容器の検討のため，拡大培養液を各種容器に移し替え，冷蔵便でセンターへ輸送し，保存試験を行った．培養液の一般生菌数，真菌数は常法により測定し，耐塩性乳酸菌数は，塩化ナトリウムを 10%，寒天 1.2%を添加し，pH を 7.0 に調整した MRS 培地（Difco）により測定した．

継代培養や凍結保存，拡大培養した際，乳酸菌の形質が保持されているか確認するため，0.1%のアルギニン塩酸塩またはアスパラギン酸を添加した

＊　宮崎県における醤油もろみ中のヒスタミンの状況とその低減に有効な乳酸菌スターターの選抜（第２報）
＊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　衛生化学部）

10%塩化ナトリウム加 MRS 培地（pH7.0）で 6 日間 30℃で培養し，発酵前後の遊離アミノ酸を測定した．

２－２　県内醤油製造場での実証試験

実製造スケールでの新規乳酸菌 MS0204 株の有効性を確認するため，県内製造場にて実証試験を行った．添加する乳酸菌の拡大培養は前述の生揚醤油培地で 35℃の静置培養で行い，20 L の培養液の上澄を除いて 10 L としたものを使用した．5 t タンクに，醤油麹（脱脂大豆 720 kg，こうじ麦 720 kg，種麹 390 g），塩水 2,592 L（ボーメ 18.2）を添加し，さらに 10L の乳酸菌培養液を添加したタンクを試験区，無添加のタンクを対照区とした．実証試験の対象としたタンクは混合醸造であるために約半年経過したところでアミノ酸液を添加するが，その前 5 ヶ月経過時点まで各タンクの醤油もろみを経時的にサンプリングし，ヒスタミン濃度を LC/MS/MS（API3200，㈱エービー・サイエックス，内部標準法）により測定した．アミノ酸は高速アミノ酸分析計（L-8900，㈱日立製作所），有機酸は高速液体クロマトグラフ （Prominence 有機酸分析システム，㈱ 島津製作所）で測定した．さらに，生菌数とヒスタミン生成遺伝子であるヒスチジン脱炭酸酵素遺伝子（*hdc*A）の有無を確認した．それぞれ測定方法は，既報[4]のとおりとした．

２－３　生揚醤油の官能評価と分析

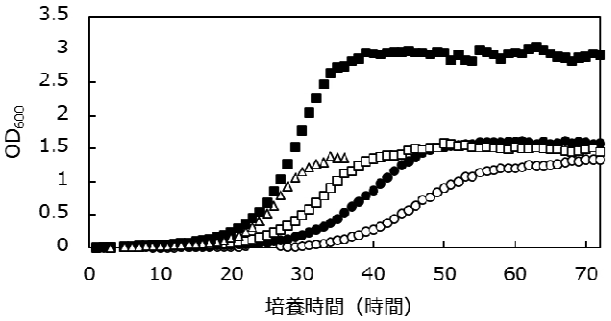
5 ヶ月経過した醤油もろみを圧搾し，85℃，20 分火入れした生揚醤油について，きき味検査員 5 名による官能評価（5 点法）を行った．

また，生揚醤油の全窒素分および無塩可溶性固形分を定法により測定した．

３　結果および考察

３－１　拡大培養，輸送および保管方法の検討

県内製造生揚醤油を用いた 3 つの組成を検討したところ，いずれの組成でも問題なく増殖することが確認できた（データ省略）．また，設定温度 27.5，30，32.5，35，37.5℃における増殖速度を測定したところ，27.5～35℃の範囲では温度が高いほど比増殖速度（対数増殖期における単位時間当たりの増殖量）が大きくなり，35℃で比増殖速度，最終濁度ともに最大となった（図１）．37.5℃に設定した培養槽は実測平均が 40℃に達しており，36 時間以降細胞塊を形成し測定不能であった．以上より，MS0204 株の培養温度は，30～35℃が適していることが確認された．



設定温度：○ 27.5℃ ● 30.0℃ □ 32.5℃ ■ 35.0℃ △ 37.5℃

図１　各培養温度における増殖曲線

静置培養でのスケールアップを 2 L 三角フラスコまで検討したところ，0.3～0.5 mg-dry-cell/mL（10^{10} cfu/mL 以上）の培養液が得られた．

更なるスケールアップのため，ジャーファーメンターでの拡大培養を検討した．その結果，拡大培養液の耐塩性乳酸菌生菌数は，冷蔵輸送直後で 10^9～10^{12} cfu/mL であった．培養液を冷蔵保存したところ，2 週間後では生菌数はほぼ変わらず，3 週間後で 1/10 程度に減少した．また，検討した輸送容器の中では，2 L 広口ポリプロピレン製ボトルのコンタミネーションが最少であり，3 週間冷蔵保存後の一般生菌数は 2.5×10^2 cfu/mL 真菌数は 5.6×10 cfu/mL であった．

凍結保存，拡大培養した乳酸菌の形質が保持されているか確認するため，2013 および 2015 年に作製したフリーズストック，ジャーファーメンターの拡大培養液からそれぞれ培養した乳酸菌を MRS 培地に添加し，アミノ酸資化性について確認した．その結果，いずれもアスパラギン酸を脱炭酸しアラニンを生成した（図２）．また，アルギニンを分解せず，シトルリンやオルニチンを生成しなかった（図３）．醤油乳酸菌にはアルギニンデイミナーゼ経路を有し，アルギニンをシトルリン，さらにオルニチンまで分解する株が存在するが，このような株は火入れ工程の加エタノール分解により発がん性が危惧されるカルバミン酸エチルを生成するおそれがある．新規乳酸菌株はアルギニンを分解せず，発がん性物質の前

駆体を生成しない．これらのことは，新規乳酸菌 MS0204 株の特徴であり，今回の実験により，凍結保存や拡大培養を行っても乳酸菌の形質が損なわれないことが確認できた．

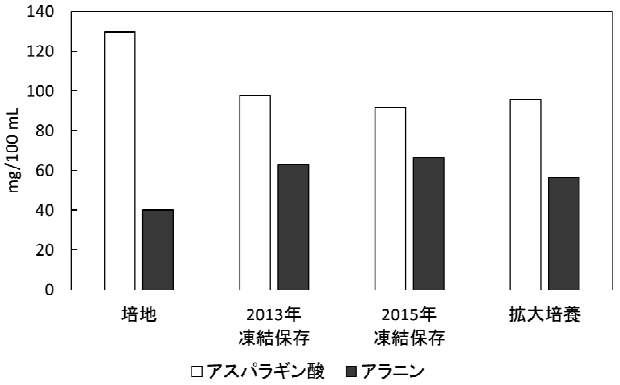


図２　拡大培養新規乳酸菌のアスパラギン酸代謝

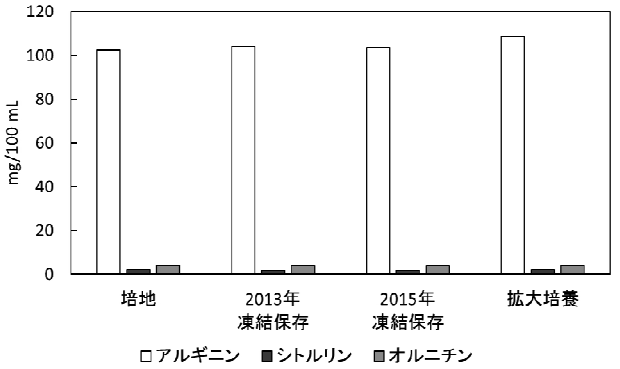


図３　拡大培養新規乳酸菌のアルギニン代謝

３－２　県内醤油製造場での実証試験

仕込み時に新規乳酸菌 MS0204 株を添加した試験区と無添加の対照区の各もろみの pH の変化を図４に示す. 試験区では仕込み 40 日後までで pH が低下したのに対し，対照区は pH が下がりきらず，一般的な醤油とは異なる挙動を示した．これは，試験区の仕込み時には 20℃程度あった気温が, 対照区の仕込み後に低下したため，野生乳酸菌の増殖が緩慢になり pH が低下しなかったためであると考えられる．

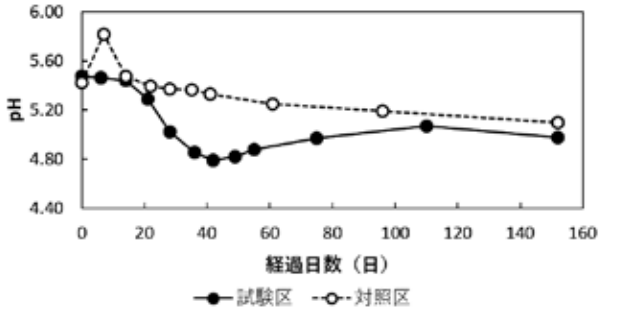


図４　醤油もろみの pH 変化

醤油もろみ中の耐塩性乳酸菌数および乳酸濃度の変化を図５に示す．試験区，対照区ともに乳酸菌の増殖に伴って乳酸が増加した．対照区は，野生乳酸菌の立ち上がりが遅れており，前述の pH と整合する結果であった．さらに，生じた乳酸菌コロニーの *hdc*A の有無を PCR により確認した．乳酸菌数が試験区および対照区でそれぞれ最大になった時点で比較すると，試験区では *hdc*A 非検出であったのに対し，対照区では保有率が 15%であった．これは，対照区ではヒスタミン生成遺伝子を有する野生乳酸菌が増殖したのに対し, 試験区では MS0204 株の添加によりヒスタミン生成遺伝子をもつ野生乳酸菌の増殖が抑えられたためと考えられた．

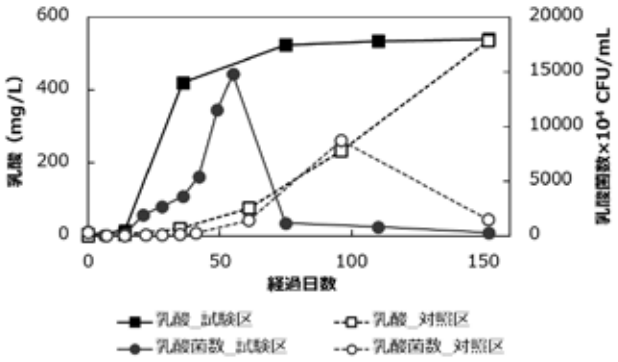


図５　醤油もろみ中の耐塩性乳酸菌数と乳酸濃度

醤油もろみ中のヒスタミン濃度の変化を図６に示す．試験区は，対照区と比べて 5 ヶ月経過後のヒスタミン濃度が低く抑えられていた. 対照区は, 野生乳酸菌の増殖に伴い, ヒスタミンが増加した. 試験区では, 新規乳酸菌 MS0204 株の添加により, ヒスタミン生成遺伝子を有する野生乳酸菌の増殖が抑えられたことで，ヒスタミンが低減されたものと考えられた．醤油の製造中，もろみには 10^2~10^4 cfu/g 多くて 10^6 cfu/g 程度の野生乳酸菌が存在することが報告されており [5]，実際，対照区の醤油もろみ中の仕込み時の乳酸菌数は 10^6 cfu/g であった．筆者らは，既報 [4]にて MS0204 株をヒスタミン産生菌の 1000 倍となるよう添加することでヒスタミンの産生を抑制することを確認している．今回添加した乳酸菌（>10^9 cfu/g）はヒスタミンの生成を抑制するのに十分な量であったと考えられた．

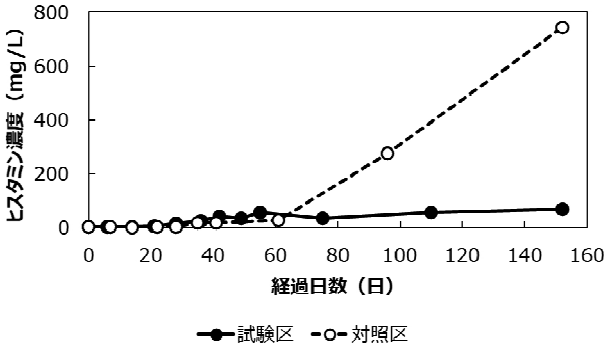


図６　醤油もろみ中のヒスタミン濃度

醤油もろみ中の遊離アミノ酸の変化を図７に示す．対照区ではアスパラギン酸が分解されていないのに対し，試験区では分解され，アラニンが生成された．また，アルギニンは，対照区で分解されたのに対し，試験区では分解されなかった．醤油もろみ中でも新規乳酸菌の特徴を確認した．

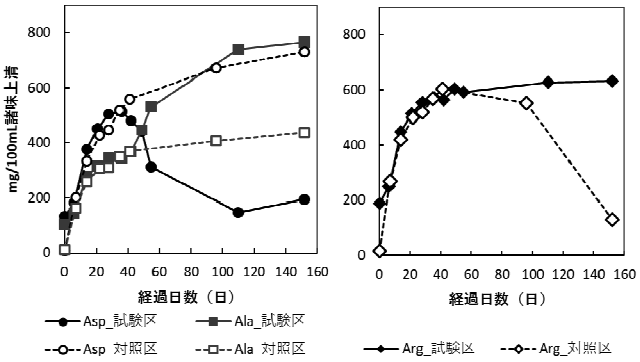


図７　醤油もろみ中の遊離アミノ酸の変化

５ヶ月経過した醤油もろみを圧搾し火入れした生揚醤油について，きき味検査員５名による官能評価を行った（表１）．評価は５点法で，数字が小さいほど評価が高いことを示す．その結果，試験区の生揚醤油は，対照区と同等以上の評価であり，うまみがある，まるみがある，といった評価が得られた．新規乳酸菌 MS0204 株のようなアスパラギン脱炭酸株は，酸味のあるアスパラギン酸を脱炭酸し，甘みのあるアラニンを生成するため醤油をまろやかにすると言われており[6]，試験区の評価は，新規乳酸菌のアミノ酸代謝によるものと考えられた．また，全窒素分および無塩可溶性固形分は，試験区と対照区に大きな違いはなく，乳酸菌添加の悪影響はないものと考えられた．

表１　生揚醤油の官能評価と分析結果

サンプル	評価点	主なコメント	全窒素分(%)	無塩可溶性固形分(%)
対照区	1.8	新鮮さがある，香味バランスがよい，塩角，やや刺激がある	1.48	24.1
試験区	1.6	うまみがある，まるみがある，香味バランスがよい，容器臭	1.49	24.5

４　まとめ

県内の醤油もろみから分離したヒスタミン非産生新規乳酸菌 *T. halophilus* MS0204 株について，乳酸菌スターターとしての有効性を確認するため，拡大培養の検討および実証試験を行った．その結果，MS0204 株の拡大培養の方法や保存期間を明らかにすることができた．また，実規模製造においても MS0204 株の添加が醤油中のヒスタミンの低減化に有効であり，かつ，乳酸菌を添加しても，生揚醤油の官能評価は従来（無添加）と同等以上の結果であることが確かめられた．

新規醤油乳酸菌スターターの利用が安定した醤油醸造を可能にし，県産醤油のヒスタミン低減化，品質向上につながるものと期待している．

５　参考文献

1) 田上秀男:醸造協会誌, **112**, 179-192(2017)
2) 袴田雅俊, 上村慎子, 遠藤衛作, 大坪倫子, 杉山直人, 鈴木邦明:醤油の研究と技術, **42**, 61-66(2016)
3) 植木達朗, 片岡由希子, 脇山元気, 案浦謙二, 大場和徳, 野田義治:醤油の研究と技術, **42**, 155-160(2016)
4) 高山清子, 福良奈津子, 山本英樹, 水谷政美, 岩佐達也, 児玉崇, 吉田秀恵:醤油の研究と技術, **45**, 265-273(2019)
5) 脇山元気, 植木達朗, 野田義治:日本醸造協会誌 **114**, 491-500(2019)
6) 内田金治:醸造協会誌, **77**, 740-742(1982)

日本の
ひなた
宮崎県

令和２年度・第65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
令和３年11月発行

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