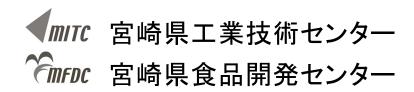
令和3年度・第66号

# 研究報告

Report of
Miyazaki Prefectural Industrial Technology Center &
Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center
FY 2021



## 目 次

### 工業技術センター

## 【報告】

太陽光パネルの基板ガラスをフィラーとして活用した 光透過性複合材料の開発 田頭 堂籠	宗幸・大迫 貴太 究・赤﨑 いずみ1
もみ殻燃焼時のクリンカおよび結晶性シリカの発生防止に関する研究大迫	貴太・赤﨑 いずみ5
均質多孔体の気体透過特性清水	正高・赤﨑 いずみ11
加熱加湿樹脂の結晶性変化による赤外吸収スペクトルの変化赤木 下池	剛・湯浅 友識 正彦15
	正彦・田上 兼輔 剛・山本 建次 正高・・・・・・19
バブリング調湿法による環境制御技術に関する研究田河 小野	智章・河野 孝平 貴哉・野口 大介23
	宣彦・田河 智章 泰史・塩見 一剛 智之······29
	昂史・肥後 一彦 公也・橋本 泰弘 亮太・中平 伸一35

### 食品開発センター

## 【報告】

漬け込み条件による下漬けたくあんの成分変化高橋 朝倉 有簾	
マンゴーの未熟果を利用したジャム加工に関する研究三輪 福山	華織・高橋 克嘉 明子・中武 榮子49
	洋・祝園 秀樹 英樹・福良 奈津子 政美53
金井	尚弥・喜田 珠光 政美・山本 英樹 洋・福良 奈津子 祐基・須崎 哲也 薫・壱岐 侑祐57
	政美・祝園 秀樹 奈津子・喜田 珠光 英樹65

### Contents

## Miyazaki Prefectural Industrial Technology Center

## [Paper]

Development of optically transparent composite using substrate glass from solar panel as fillers  Toshiyuki TAGASHIRA, Takahiro OSAKO, Kiwamu DOHGOMORI and Izumi AKAZAKI		
Study on the Prevention of Clinkers and Crystalline Silica due to Rice Hulls Combustion  Takahiro OSAKO and Izumi AKAZAKI		
Gas Permeability Properties of Homogeneous Porous Material  Masataka SHIMIZU and Izumi AKAZAKI		
Variation of Infrared Absorption Spectrums due to the crystalline state change		
in Heating and Humidifying Resins  Takeshi AKAKI, Tomonori YUASA and Masahiko SHIMOIKE15		
Droplet Size Distribution Measurement of Non-Diluted W/O Emulsions  Masahiko SHIMOIKE, Kensuke TANOUE, Takeshi AKAKI, Kenji YAMAMOTO  and Masataka SHIMIZU		
Study on Humidity Control by Bubbling Moisture Absorption Liquid Tomoaki TAGAWA, Kohei KAWANO, Takaya ONO and Daisuke NOGUCHI23		
Study on Hand tremors Suppression Technology Nobuhiko KAWANO, Tomoaki TAGAWA, Yasufumi FUSE, Kazutaka SHIOMI and Tomoyuki KOBAYASHI		
Study on Handling of Workpieces Using a Simple Robot Arm Takafumi KODAMA, Kazuhiko HIGO, Koya SAEKI, Yasuhiro HASHIMOTO, Ryota HISANAGA, and Shinichi NAKAHIRA···································		

## Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center

[Paper]
Compositional changes of pre-pickled radish depending on pickling conditions  Katsuyoshi TAKAHASHI, Shiho NAGAYAMA, Mai ASAKURA, Yoshiko HIRAKAWA  and Manami ARIKADO····································
Study on jam processing made with immature mango Kaori MIWA, Katsuyoshi TAKAHASHI, Akiko FUKUYAMA and Eiko NAKATAKE······49
The relationship between sensory evaluation and ingredients of <i>Amazake</i> using commercially available <i>koji</i> molds Hiroshi OCHI, Hideki IWAIZONO, Hideki YAMAMOTO, Natsuko FUKURA and Masami MIZUTANI
Research on production of feed containing high functional component using food waste and feeding to livestock  Naoya AMAN, Tamami KIDA, Masami MIZUTANI, Hideki YAMAMOTO, Hiroshi OCHI,  Natsuko FUKURA, Yuki KANAI, Tetsuya Suzaki, Kaoru HASHIDANI and Yusuke IKI············57
[Reprints] Improvement of <i>koji</i> for reduction of methanol generation in sweet potato <i>shochu</i>
Masami MIZUTANI, Hideki IWAIZONO, Natsuko FUKURA, Tamami KIDA and Hideki YAMAMOTO

## 太陽光パネルの基板ガラスをフィラーとして 活用した光透過性複合材料の開発\*

田頭 宗幸\*1・大迫 貴太\*2・堂籠 究\*2・赤﨑 いずみ\*2

Development of optically transparent composite using substrate glass from solar panel as fillers

Toshiyuki TAGASHIRA, Takahiro OSAKO, Kiwamu DOHGOMORI and Izumi AKAZAKI

合わせガラス型太陽電池の基板ガラスをフィラーとして活用し、光透過性複合材料を作製する方法を検討した. 基板ガラスは、ビーズミルを利用することでナノサイズの微粒子を製造できることがわかった. また、親水性の基板ガラス微粒子を親油性の樹脂に分散させるため、基板ガラスの表面改質方法について検討した. エポキシ樹脂に、ミクロンサイズの微粒子またはナノサイズの微粒子を分散させた複合材料を作製したところ、ミクロンサイズ微粒子よりもナノサイズ微粒子を分散させた複合材料の方が、ヘーズ値が抑制されていることを確認した.

### 1 はじめに

2012年7月に制定された再生可能エネルギーの固定価格買取制度(FIT制度)により、国内では太陽光発電設備の導入が著しく増加し、2020年までに50GW近くまで達している10.このように急速な普及が進む一方で、将来における膨大な量の設備廃棄が懸念されており、設備寿命を25年とした場合、2040年度で排出見込量は約80万トンと試算されている20.そのため、太陽光発電システムの健全な普及拡大には、使用済み太陽光発電設備のリサイクルシステムを構築することが重要とされている.

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いることから、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や、合わせガラス型太陽電池の低コストリサイクル技術の開発に取り組んできた 30~70.一方、パネル重量当たり 4割を占める基板ガラスは高融点ガラスであり、ガラスカレットとして再溶融利用が難しい等の理由によりリサイクルの用途開発は進んでいない.

そこで,本研究では,合わせガラス型太陽電池の 基板ガラスの新規利用方法として,光透過性複合材 料の開発に取り組んだ.一般的に複合材料は,母材中のフィラーが原因で光散乱を起こしてしまうことで透明性が損なわれ,用途に限りがある.従って,透明性を維持した複合材料は,様々な分野での活躍が期待できる高付加価値素材である.また,複合材料の光透過性は母材中のフィラー粒径が可視光波長に比べて十分に小さいと向上すると報告8がある.

そこで、本報では、ビーズミルを用いてナノレベルまで粉砕する方法®を基板ガラスに応用することで、透明性を維持した複合材料の製造方法について検討したので報告する.

### 2 実験方法

### 2-1 基板ガラスの微粒子粉砕

実験に使用したビーズミル(アシザワ・ファイン テック㈱, LMZ015, 粉砕室容量  $150 \, \mathrm{ml}$ )の構造を図  $1 \, \mathrm{cm}$ す.

ボールミルで粗粉砕した  $50 \mu m$ 基板ガラス粒子 (以下,ミクロン粒子) 50 g を水 1 L に懸濁させ,5 wt%スラリーを調製した.表 1 に粉砕条件を示す.まず,粉砕条件①により粉砕を行った.得られた回収物を 2 つに分け,一方はさらに粉砕条件②による粉砕を行い,微粒子を得た(以下,ナノ粒子).これら 2 つの粉砕粒子について,レーザー回折式粒度

<sup>\*</sup> 宮崎県産業廃棄物税基金充当事業

<sup>\*1</sup> 資源環境部(現 宮崎県都城保健所)

<sup>\*2</sup> 資源環境部

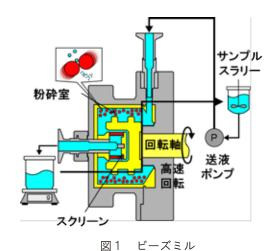


表 1 粉砕条件

		粉砕条件①	粉砕条件②
ビーズ	材質	$ m ZrO_2$	$ m ZrO_2$
	粒径	φ 500 $μm$	φ 100 μm
溶媒		水	水
スクリーン		0.2 mm	0.03 mm
粉砕時間		7 h	7 h

分布測定装置 (㈱島津製作所, SALD-7100) および電界放出形走査電子顕微鏡 (㈱日立ハイテノロジーズ製, S-4800, 以下, SEM) を用いて粒度を確認した.

### 2-2 シランカップリング剤による表面改質

親水性の基板ガラス微粒子を親油性の樹脂に安定的に分散させるためには、表面改質が必要と考えられたため、シランカップリング剤による修飾を行った.方法は山崎らが報告 100 したエバポレータ法を用いて行い、ミクロン粒子に 5 種類のシランカップリング剤で処理した.今回用いたシランカップリング剤を表 2 に示す.

表2 評価に用いたシランカップリング剤

NO	品 名
1	Octadecyltrichlorosilane
2	Phenyltrichlorosilane
3	Triethoxyvinylsilane
4	3-Methacryloxypropyl Diethoxymethylsilane
(5)	Phenyltriethoxysilane

ミクロン粒子の表面改質性の評価は、沈降挙動の確認により行った.シランカップリング剤で処理した ミクロン粒子をヘプタンに添加し、沈降挙動を目視により確認した.

### 2-3 シランカップリング剤の最適添加率

基板ガラス微粒子へのシランカップリング剤の最適添加率について、メタノールウェッタビリティー法 11)を用いて評価を行った.水 50 ml にシランカップリング剤で処理したミクロン粒子およびナノ粒子をそれぞれ 5 g ずつ添加し、かくはんさせながら、ビュレットでメタノールを滴下した.水が懸濁した時点のメタノール滴下量を読み取り、次式にて疎水化度を算出した.

#### 2-4 複合材料化の検討

樹脂は、簡便な混合が可能な 2 液反応型エポキシ樹脂に着目し、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂(以下,主剤)、変性脂環式ポリアミン(以下,硬化剤)を用いて検討した. 混練機には自転公転ミキサー(㈱シンキー製,AR-100)を用いた. 表面改質処理したナノ粒子 0.4 g に主剤 1.33 g を添加し、自転公転ミキサーで 10 分間かくはんした. 続いて硬化剤 0.67 g を添加し、自転公転ミキサーで 10 分間かくはんした後、硬化させるために 24 時間静置した. 得られた複合材料の断面を SEM で観察した.

### 2-5 複合材料の光透過性評価

表面改質処理をしたナノ粒子およびミクロン粒子を樹脂重量当たり、それぞれ 0, 5, 10 および 20 wt%混練させた複合材料の試験片を作製した。 へーズメータ(日本電色工業㈱、 $7000 \, \mathrm{II}$ )を用いて全光線透過率およびヘーズ値を測定し、評価を行った。

### 3 結果および考察

### 3-1 基板ガラスの微粒子粉砕

レーザー回折式粒度分布測定装置から得られた結果を図2示す. 粉砕の進行に伴い, 基板ガラス粒子は微粒子化されており, 粒子径1μm に着目すると, 粉砕前ではほとんど存在していないが, 粉砕条件①で回収した粉砕物は約60%まで増えており, 続

く粉砕条件②で回収できた粉砕物は 80%にまで増えていることが確認できた.

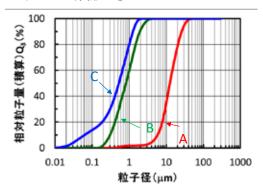


図2 粒度分布変化

(A:粉砕前, B:粉砕条件①, C:粉砕条件②)

次に、粉砕条件②で処理した粉砕物を SEM で観察したところ、ナノオーダーまで粉砕された基板ガラス粒子が確認できた(図3).これらのことから、ビーズミルの湿式粉砕法を用いることで、基板ガラスをナノオーダーまで粉砕できることが分かった.

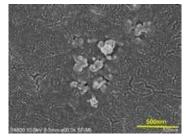


図3 基板ガラス粒子の SEM 写真

### 3-2 シランカップリング剤による表面改質

シランカップリング剤で修飾したミクロン粒子の、ヘプタン溶媒中での沈降挙動を図4に示す.シランカップリング剤③、④および⑤の3種類において沈降速度が緩やかになっており、基板ガラスの表面改質に有効であることが分かった.

これら3種類のシランカップリング剤から,基板ガラスの屈折率(n=1.454)と同等の屈折率をもつ

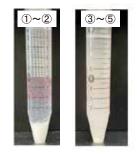


図4 沈降挙動

シランカップリング剤⑤ (n=1.459) を選択し、その後の試験を行った。

### 3-3シランカップリング剤の最適添加率の評価

メタノールウェッタビリティー法から得られた疎水化度の結果を図5に示す. ミクロン粒子では10 wt%まで,シランカップリング剤の添加率に応じて疎水化度が上昇した.10 wt%以上では疎水化度はほとんど向上しなかった. また30 wt%以降では,過剰なシランカップリング剤により十分に乾燥できなかった. 一方,ナノ粒子では30 wt%まで疎水化度の上昇が確認できた.

以上から, ミクロン粒子では 10 wt%, ナノ粒子では 30 wt%をフィラーに対するシランカップリング剤の最適添加率と評価した.

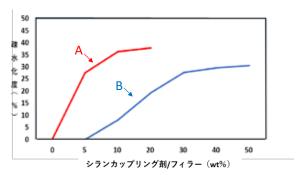
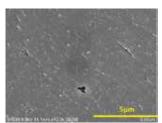


図 5 メタノールウェッタビリティーの結果 (A: ミクロン粒子, B: ナノ粒子)

#### 3-4 複合材料化の検討

表面改質したナノ粒子を自転公転ミキサーを用いてエポキシ樹脂に混練し、得られた複合材料の断面を SEM で撮影した(図 6). 凝集体として存在するナノ粒子も確認されたものの、樹脂内にナノ粒子がほぼ均一に混練されている様子を確認することができた.



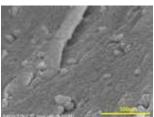


図6 SEM 写真(複合材料断面)

### 3-5 複合材料の光透過性評価

ヘーズメータから得られたデータを図7に示す. 全光線透過率に着目すると、ナノ粒子よりミクロン 粒子の方が樹脂への添加率を増やしても、透過率を 高い水準で維持していることが分かった.これは、ナノ粒子の方が重量当たりの粒子数が多く、フィラーによる全反射または光吸収による透過阻害が起こりやすくなったためと考えられた.一方、ヘーズ値に着目するとナノ粒子の方がミクロン粒子よりヘーズ値が抑制されていることが分かる.つまり、ナノオーダーの微粒子をフィラーとして用いることが複合材料中での光散乱の抑制に有効であると評価できた.

これらの結果から、粒子径を制御したフィラーを 用いることで、全光線透過率およびへーズ値の制御 に繋がることが示唆された.

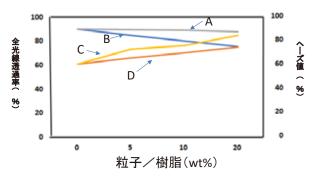


図7 ヘーズメータの結果

### 4 まとめ

新しい無機系廃棄物の利用方法の創出を目的として, 既報の手法に準じて得られたナノサイズ基板ガラス粒子をフィラーとして活用した, 複合材料の開発について検討した. その結果, 以下のことが明らかになった.

- 1) ビーズミルにより基板ガラスをナノオーダーまで粉砕することができた.
- 2) ナノサイズの基板ガラスをシランカップリング 剤で表面改質することにより、エポキシ樹脂中に 分散することができた。

3) 基板ガラス粒子をナノサイズまで小さくすることにより、複合材料のヘーズ値抑制に繋がることを確認できた.

### 5 参考文献

- 1) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合 開発機構:太陽光発電開発戦略 2020,8(2020)
- 2) 環境省:太陽光発電設備のリサイクル等の推進 に向けたガイドライン,第一版,12(2016)
- 3) 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)
- 4) 竹田智和, 落合克紀, 久木﨑雅人, 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)
- 5) 落合克紀, 竹田智和, 久木﨑雅人, 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)
- 6) 久木﨑雅人, 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)
- 7) 溝口進一,下池正彦,原田秀樹,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,**62**, 1-4(2017)
- 8) 技術情報協会:光学用透明樹脂における材料設計と応用技術,65-74(2007)
- 9) 田頭宗幸,下池正彦,高橋克嘉:宮崎県工業技 術センター・食品開発センター研究報告,**64**, 1-3(2020)
- 10) 山崎諒太,藤井秀司,中村吉伸,永田員也:日本接着学会誌,**50**,82-86(2014)
- 11) 室田正道,坪川紀夫:色材, 74, 178-184(2001)

### もみ殼燃焼時のクリンカおよび結晶性シリカの発生防止に関する研究

大迫 貴太\*1・赤崎 いずみ\*1

Study on the Prevention of Clinkers and Crystalline Silica due to Rice Hulls Combustion

#### Takahiro OSAKO and Izumi AKAZAKI

燃料としての利用が期待されるもみ殻は、燃焼によるクリンカと結晶性シリカの発生が問題となっている. 本研究では、もみ殻中に多量に含まれるシリカを抽出するためのアルカリ処理と、クリンカ防止効果のある 化合物の添加を併用する手法を開発し、アルカリ処理条件とクリンカ防止剤添加率の関係を明らかにした. また、本手法を適用したもみ殻の物性調査を行い、アルカリ処理によるもみ殻の総発熱量の増加を確認した.

### 1 はじめに

米のもみすりにより発生するもみ殻は、国内で年間約160万トン、当県では年間約3万トン排出される1). 県内では堆肥や飼料、敷料として利用されているものの、21%程度は未利用となっており、資源の有効活用の観点から新たな需要の開拓が望まれている2).

もみ殻は精米業者やライスセンター等の特定の 場所で毎年一定量が一定の性状で排出されるため、 収集の必要が無く3)、また、セルロース等の有機質 を含み高い燃焼熱量を持つ4)、といった特長を持ち、 カーボンニュートラルの観点からも燃料としての利 用が注目されている.

しかし、もみ殻は燃焼によりクリンカおよび結晶性シリカ (Cristobalite や Tridymite) が発生し 5,利用拡大の妨げとなっている (図 1).

クリンカとは灰の塊状物のことで、炎の立ち消えや熱交換効率の低下など、燃焼装置の安定操業に悪影響を及ぼすことが知られている。また、結晶性シリカは、国際がん研究機関(IARC)により発がん性物質に分類され、その粉じんを吸入することで肺がん等を引き起こすのことが知られている。

表1にもみ殻とその他のバイオマスから調製した 燃焼灰の化学組成を示す. もみ殻燃焼灰中のケイ素 の含有率は他のバイオマスに比べて顕著に高く,こ れが結晶性シリカ発生の原因となっていると考えら

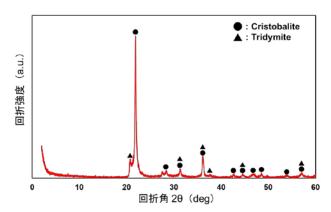


図1 もみ殻クリンカの X 線回折パターン

表1 バイオマスから調製した燃焼灰の化学組成

成分	もみ殻	竹	鶏ふん
$\mathrm{SiO}_2$	93.7	24.6	5.2
$K_2O$	3.6	55.3	13.5
CaO	0.6	5.7	41.9
$P_2O_5$	0.5	2.8	19.3
$SO_3$	0.5	2.3	6.3

(酸化物換算, wt%)

れる. もみ殻中のケイ素の有効利用を目的として,もみ殻にアルカリ処理を施し,ケイ素を抽出する研究は様々に行われており $^{7}$ ,もみ殻中のケイ素含有率を低減すれば,結晶性シリカの発生を防止できると考えた.

当センターはこれまで、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の開

<sup>\*1</sup> 資源環境部

発に成功®していることから、本研究では、アルカリ処理と化合物の添加の併用による、もみ殻におけるクリンカと結晶性シリカの発生防止に向けた検討と、本手法を適用したもみ殻の総発熱量測定を行ったので報告する.

### 2 実験方法

# 2-1 もみ殻クリンカ発生防止剤の選定試験および防止剤添加サンプルの結晶相の同定

燃焼炉で調製したもみ殻燃焼灰を用いて,クリンカ発生防止剤の選定試験を行った.試験は燃焼灰へ化合物を一種ずつ添加し,乳鉢で均一に混合した後,アルミナボート上で電気炉(ADVANTEC㈱,

FUH-622PA) により加熱し、クリンカの発生を手触りにより確認することで行った.

化合物の添加率は 20 wt%とし、加熱温度 1,000 ℃、加熱時間は 2 時間とした. なお、選定試験に用いた化合物は、融点や価格および加熱時の安全性から選定を行った.

また,選定試験でクリンカ防止効果を確認した化合物をもみ殻燃焼灰へ添加,加熱して得られるサンプルについて,結晶性シリカの発生を調査するため,X線回折測定装置(㈱リガク製,RINT-TTR)にて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  $(2~\theta)$  は 2~60~deg とした.

### 2-2 もみ殼のアルカリ処理

もみ殻からケイ素を抽出するため、水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ処理を行った。もみ殻 20~g を水酸化ナトリウム水溶液(濃度 0.5~mol/L) 500~ml 中でかくはんすることで処理とした。処理条件は、処理温度  $80^{\circ}$ C、処理時間 3~時間とし、処理を施したもみ殻から燃焼灰を調製し、蛍光 X 線分析装置(㈱リガク製、ZSX~Primus IV)を用いてファンダメンタルパラメーター法により化学分析を行った。

なお、本報では所定の条件でアルカリ処理

(Alkaline Treatment (以下、AT))を施したもみ殻を、「ATもみ殻(処理温度・処理時間)」と表記する.

### 2-3 アルカリ処理もみ殻の加熱試験および防止 剤添加試験

調製したATもみ殻(80°C-3 h)を電気炉中で 1,000 °Cにて 2 時間加熱し、クリンカおよび結晶性シリカの発生を調査した。

また、ATもみ殼(80°C-3h)へクリンカ防止剤を添加し、加熱したサンプルについて、クリンカおよび結晶性シリカの発生を調査した. なお、ATもみ殼(80°C-3h)へのクリンカ防止剤添加率は約6 wt%とした.

# 2-4 アルカリ処理条件およびクリンカ防止剤添加率の検討

アルカリ処理条件がもみ殻中のケイ素含有率や、 クリンカ等の発生に及ぼす影響を調査するため、処 理時間の異なるアルカリ処理もみ殻を調製した. 処 理温度は80%とし、処理時間は1,2時間とした.

本アルカリ処理もみ殻から燃焼灰を調製し、化学分析を行った。また、各処理条件におけるアルカリ処理もみ殻へのクリンカ防止剤の最適添加率を明らかにするため、加熱試験を行った。クリンカ防止剤無添加および添加率を 1, 3, 5 wt%としたアルカリ処理もみ殻を、電気炉にて加熱温度 1,000℃で 2 時間加熱し、クリンカおよび結晶性シリカの発生を調査した。

### 2-5 アルカリ処理もみ殻の総発熱量測定

アルカリ処理やクリンカ防止剤添加による,もみ 殻の総発熱量の変化を調査するため,処理時間が異 なるアルカリ処理もみ殻およびクリンカ防止剤を添 加したアルカリ処理もみ殻について,燃研式自動ボ ンベ熱量計(㈱島津製作所, CA-4AJ)で測定を行 った.

測定方法は JIS Z7302-2 に準拠して行い,測定回数は 2回とし,測定結果はその平均とした.測定に用いるサンプルはデシケーター中にて 24 時間保存したのちに使用した.

### 3 結果および考察

# 3-1 もみ殻クリンカ発生防止剤の選定試験および防止剤添加による結晶構造の調査

もみ殼燃焼灰におけるクリンカ発生防止剤の選定 試験の結果,2種の化合物でクリンカ発生防止効果 を確認した.本報ではこれらの化合物を防止剤A, 防止剤Bとする.

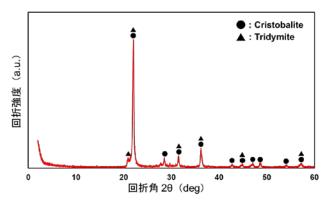


図2 防止剤 A 添加もみ殻燃焼灰の加熱後の X 線回折パターン

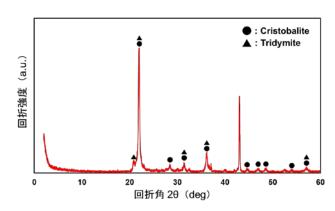


図3 防止剤 B 添加もみ殻燃焼灰の加熱後の X 線回折パターン

もみ殻燃焼灰にクリンカ防止効果のある化合物 を添加しても、Cristobalite 等の結晶性シリカの発 生が確認された.クリンカは発生していないものの、 結晶性シリカは検出され、もみ殻におけるクリンカ が結晶性シリカと必ずしも一致するものではないこ とが分かった.

### 3-2 もみ殻のアルカリ処理

ATもみ殼(80℃-3 h)から調製した燃焼灰の化学分析結果を表 2 に示す.

アルカリ処理により、燃焼灰中のケイ素含有率が 減少することを確認した.

表2 アルカリ処理もみ殻燃焼灰の化学組成

成分	AT もみ殼(80℃-3 h)
$\mathrm{SiO}_2$	74.7
$Na_2O$	17.9
CaO	3.4
$_{ m MgO}$	1.2
$SO_3$	0.6

(酸化物換算, wt%)

# 3-3 アルカリ処理もみ殻の加熱試験およびクリンカ防止剤添加試験

ATもみ殼(80°C-3h)および防止剤を添加した ATもみ殼(80°C-3h)の,電気炉での加熱試験の 結果(クリンカの発生)を表 3に示す.

表3 アルカリ処理もみ殻の加熱試験結果

<i>AT</i> もみ殼(80℃-3 h)	×
防止剤 A 添加 <i>AT</i> もみ殼(80℃-3 h)	0
防止剤 B 添加 AT もみ殻(80℃-3 h)	0

 $(クリンカの発生 <math>\bigcirc:$ なし、 $\times:$ あり)

ATもみ殼  $(80^{\circ}\text{C-3 h})$  はより強固なクリンカが発生した. 原因として, アルカリ処理により融点が低くなったことが考えられる.

単体ではクリンカが発生したATもみ殻(80°C-3 h)も、防止剤の添加が有効であることが分かった.

続いて、加熱試験後のクリンカ防止剤添加アルカリ処理もみ殻における X 線回折の結果(結晶性シリカの発生)を表 4 に、加熱後の防止剤 B 添加 AT もみ殻(80°C-3 h)の X 線回折パターンを図 4 に示す.

表4 防止剤添加アルカリ処理もみ殻の X 線回折結果

防止剤 A 添加 AT もみ殻	(80°C-3h)	×
防止剤 B 添加 $AT$ もみ殻	(80°C-3h)	0

(結晶性シリカの発生 ○:なし, ×:あり)

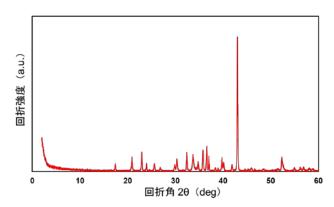


図4 防止剤 B 添加 *AT* もみ殻 (80°C-3 h) の加熱後の X 線回折パターン

ATもみ殼(80°C-3h)への防止剤 Bの添加により,防止剤 B 由来のピークは検出されたものの, Cristobalite 等の結晶性シリカの発生は確認されなかった.以上のことから,所定の処理条件におけるアルカリ処理と,防止剤 Bの添加を併用することで,もみ殼におけるクリンカおよび結晶性シリカの発生を防止できることが分かった.

### 3-4 アルカリ処理条件と防止剤添加率の検討

表 6 に ATもみ殼(80°C-1 h)および ATもみ殼(80°C-2 h)から調製した燃焼灰の化学組成を示す.

表6 アルカリ処理もみ殻燃焼灰の化学組成

成分	<i>AT</i> もみ殻 (80℃-1 h)	<i>AT</i> もみ殼 (80℃-2 h)
$\mathrm{SiO}_2$	81.5	77.0
$Na_2O$	13.7	17.3
CaO	2.2	2.8
MgO	0.7	0.9
$SO_3$	0.5	0.5

(酸化物換算, wt%)

表 2 の AT もみ殻(80  $\mathbb{C}$  - 3 h)燃焼灰の化学組成 と比較すると,アルカリ処理時間が長い方が,ケイ素含有率が低くなる結果となった.

次に表 7 に、処理条件が異なるアルカリ処理もみ殻における、加熱試験結果(クリンカの発生)を示す。なお、本試験は、上記の結果から、防止剤 B のみで検討を行った。

表 7 各処理条件のアルカリ処理もみ殻の加熱試験結果 (防止剤 B の添加率検討試験)

	防止剤 B 添加率				
	無添加	$1~\rm wt\%$	3  wt%	$5 \mathrm{\ wt\%}$	
<i>AT</i> もみ殻 (80℃-1 h)	×	×	×	×	
ATもみ殻 (80℃-2 h)	×	×	×	$\circ$	
<i>AT</i> もみ殼 (80℃-3 h)	×	×	$\circ$	$\circ$	

 $(クリンカの発生 <math>\bigcirc:$ なし、 $\times:$ あり)

加熱試験の結果,処理時間を2時間以上とすれば,防止剤 B添加率が5wt%以下でクリンカを防止できることが分かった.また,処理時間が長い方が,より低い防止剤添加率で良いことが確認できた.

続いて、クリンカが発生しなかった組合せのうち、より防止剤の添加率が低い組合せ、「防止剤 B5 wt %添加 ATもみ殻(80°C-2 h)」と「防止剤 B3 wt %添加 ATもみ殻(80°C-3 h)」の 2 つについて、加熱後のサンプルを X 線回折に供した.結果を図 5 および図 6 に示す.

いずれのサンプルも、防止剤 B に由来するピーク は検出されたものの、Cristobalite や Tridymite 等 の結晶性シリカのピークは検出されず、クリンカを 防止できた処理条件および防止剤 B 添加率で、結晶 性シリカの発生も抑制できることが分かった.

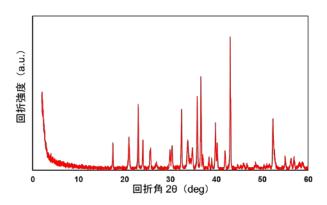


図5 防止剤 B 5 wt%添加 ATもみ殻 (80°C-2 h) の加 熱後の X 線回折パターン

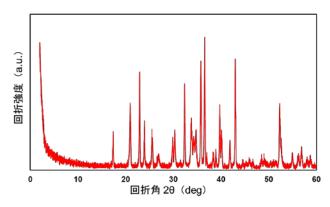


図 6 防止剤 B 3 wt%添加 ATもみ殻 (80℃-3 h) の加 熱後の X 線回折パターン

以上のことから、アルカリ処理によりもみ殻中のケイ素含有率が77.0 wt%以下となれば、防止剤Bの添加によりクリンカおよび結晶性シリカの発生を防止できる可能性が示唆された.

### 3-5 もみ殻の総発熱量測定

図 7 に各処理条件のアルカリ処理もみ殻および化合物 B を 3 wt%添加した AT もみ殻(80  $\mathbb{C}$  - 3 h)の総発熱量測定結果を示す.

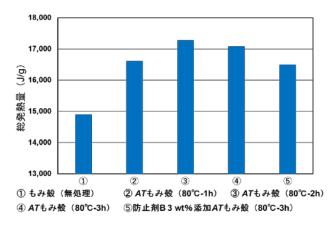


図7 もみ殻由来サンプルの総発熱量測定結果

無処理のもみ殼と比較すると、アルカリ処理を施したいずれのサンプルも総発熱量は大きくなった.これは、アルカリ処理によりもみ殻中のケイ素が減少し、有機質の割合が増加したためと考えられる.一方、処理時間2時間から3時間にかけての総発熱量のわずかな減少は、アルカリ処理により有機質も減少したことが原因として考えられる.

また,防止剤 B を添加したアルカリ処理もみ殻の 総発熱量は,無添加のアルカリ処理もみ殻より小さ くなった.この減少率は,防止剤の添加率と概ね一 致 (約3%) しており、無機質である防止剤の添加量が増加するほど、総発熱量は小さくなると考えられる.

### 4 まとめ

もみ殻の燃料利用の妨げとなっている,燃焼時の クリンカおよび結晶性シリカの発生防止に向けた検 討を行い,以下のような知見を得た.

- 1) もみ殻燃焼灰を用いた試験の結果,2種の化合物において,もみ殻クリンカの発生防止効果を確認した.
- 2) もみ殻への水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ処理と、防止剤Bの添加を併用することで、クリンカおよび結晶性シリカの発生を防止できることが分かった。
- 3) アルカリ処理時間が長いほど、もみ殻中のケイ素含有率は低くなり、また、クリンカおよび結晶性シリカの発生防止に必要な防止剤 B の添加率を抑えられることを確認した.
- 4) アルカリ処理を施したもみ殻の総発熱量は、無処理のものより大きくなった。また、防止剤 B の添加により、アルカリ処理もみ殻の発熱量は小さくなった。

### 5 参考文献

- 1) 宮崎県:宮崎県バイオマス活用推進計画(2013)
- 2) 宮崎県:宮崎県バイオマス活用推進計画 中間評 価報告書(2019)
- 3) 河端美玖, 頼泰樹: 秋田県立大学ウェブジャーナル B, vol. **6**, 223-228(2019)
- 4) 奥谷猛, 中田善徳: Netsu Sokutei, **23**-3, 117-127(1996)
- 5) 頼泰樹, 河端美玖: 秋田県立大学ウェブジャーナル B, vol. **6**, 216-222(2019)
- 6) 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部 訳:国際化学物質簡潔評価文書, No.24(2006)
- 7) 福岡修, 山田圭, 長田貢一, 山本光男: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10** 号, 62-63(2011)
- 8) 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 一研究報告, **60**, 5-8(2015)

清水 正高\*1・赤﨑 いずみ\*2

### Gas Permeability Properties of Homogeneous Porous Material

### Masataka SHIMIZU and Izumi AKAZAKI

ガスフィルター,気体分子の分離,バブリングなどの気体透過プロセスを系統立てて解析するため,均質多孔体として最適素材と考えられる SPG を用いて窒素ガスの気体透過実験を行った。SPG は  $0.20\sim3.1~\mu m$  の範囲で細孔径の異なる 7 種類を選択した。これまで検討された例がほとんどない気体の圧縮効果を加えた透過流束を求めた結果,明らかに途中で折れる 2 本の直線となり,粘性流領域と Knudsen 流領域に区分できる可能性が示唆された。しかし,ここでの遷移域は過去の文献で示される領域よりも非常に狭く,新たな理論導出が必要なことも示された。

### 1 はじめに

多孔体に気体を透過するプロセスは、ガスフィルター、気体分子の分離、バブリングなど様々な場面で頻繁に見られる。ところが、この気体透過に関しては系統立てた研究がほとんどない。一方、液体透過は非圧縮性のニュートン流体を扱うため、Hagen-Poiseuille 式<sup>1)</sup> によって整理できることが多く、解析も容易である。

多孔体に対する気体透過では、気体分子同士の衝突が力を伝達する「粘性流っ」、気体分子と多孔体細孔壁面の衝突が流れを支配する「Knudsen流(分子流)3-6)」の2種類があることが知られている. Knudsen流はウラン濃縮、水素分離<sup>70</sup>、炭酸ガス回収などの目的のため多くの研究があるが、粘性流については詳細な研究が少なく、ましてや両流遷移域に関する研究はほとんどない.

粘性流、遷移域および Knudsen 流を網羅した実験と解析がほとんど存在しない理由の1つは、実験に適した多孔体材料が一般的に知られていないためである。これに対して、シラス多孔質ガラス 8 (Shirasu Porous Glass、以下、SPG) は 100 nm  $\sim 20$   $\mu$ m の範囲でシリンドリカル細孔の相似構造を取ることができ、また、全体が同じ均質多孔体であることから、本報の研究に適していると考えた。

2つ目の理由は、気体の圧縮性に起因する. 既存の研究では粘性流と Knudsen 流のいずれにおいても圧縮性を考慮した事例が少ない. 特に、膜起泡プロセス 9 などで使用する場合には高圧が必要であり、圧縮性の影響が無視できない. これについても研究例がないため、土木砂礫への気体吹込みに関する実験の解析に利用された圧縮効果の解析例 10,110 を参照し、本実験に適用してみた.

本報では、細孔径が異なる円管状 SPG に対して窒素ガスの透過流束を調べ、粘性流と Knudsen 流領域の透過係数を比較した. ただし、減圧透過は除外した. その結果、既報 <sup>12)</sup> の区分方法に従えば、多くが遷移領域に位置し、粘性流あるいは Knudsen流のみの気体透過は起こり難いことが判明した. しかし、気体圧縮性を考慮した圧力一透過流束曲線からは粘性流と Knudsen流の明確な区分が示唆され、既報とは異なる結果が得られたので報告する.

### 2 理論的アプローチ

### 2-1 粘性流

圧力差を駆動力に気体が細孔内を移動する際には、 上記のとおり粘性流と Knudsen 流を考える必要がある. 両流れの概念を図1に示す. 粘性流は、基本的に液体の Hagen-Poiseuille 流と同じ扱いになる. すなわち、空隙を毛細管の集合体とみなし、流体は層流でシンプルな速度分布を有するため、圧力差に比

<sup>\*1</sup> 材料開発部

<sup>\*2</sup> 資源環境部

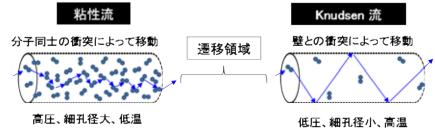


図1 粘性流と Knudsen 流の概念図

例した透過流束が得られる.

粘性流の基本式 (1) を以下に示す. 単位面積, 単位時間あたりの透過流量, すなわち, 透過流束  $J_v$  [ $m^3 \cdot m^2 \cdot s^{-1}$ ] は負荷される圧力差  $\Delta P$  (=  $P_i - P_o$ ) [Pa] に比例し, 多孔体厚み d [m] に反比例する. 比例定数である透過係数 p [ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ] は, 流体の粘度 n [ $Pa \cdot s$ ] と細孔構造因子を使った関数  $p(n, D_m, \epsilon, \tau)$  で表わすことが多い. ここで  $D_m$  は均質多孔体の細孔径 [m],  $\epsilon$  は空隙率 [n],  $\tau$  (= n) は屈曲率 (tortuosity) [n],  $\tau$ 1 は細孔実効長 [n],  $\tau$ 2 である.

$$J_{v} = p(D_{m}, \eta, \varepsilon, \tau) / d \cdot \Delta P$$
 (1)

SPG に対する液体の透過係数は次式 (2) で表現できた  $^{13)}$ . これは SPG の多孔構造が細孔径に関わらず相似形であることを意味している.

$$p \eta = D_m^2 \epsilon / (32 \tau^2) = 0.0179 D_m^2 \epsilon$$
 (2)

#### 2-2 Knudsen 流

Knudsen 流では、気体分子量 M[-] がファクターに加わり (3) 式になる.このため、気体分子分離の用途開発が盛んに行われている.

$$J_v = p'(D_m, \epsilon) \cdot (2\pi M/(RT))^{1/2} / d \cdot \Delta P$$
 (3)  
ここで、細孔構造に依存する透過係数は  $p'(D_m, \epsilon)$   
であり、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である.

粘性流と Knudsen 流は,無次元数のクヌーセン数 K (=  $\lambda/D_m$ ) によって区分できると言われている.  $\lambda$  は気体分子の平均自由行程 [m] であり, $\lambda$  に比べて相対的に細孔径  $D_m$  が小さい場合,特に,K >0.3 ( $PD_m$ <0.02,P は細孔内圧力 [Pa]) では,Knudsen 流が支配的になり,逆に $\lambda$  より  $D_m$  がはるかに大きい K<0.01 ( $PD_m$ >0.68) では粘性流が支配的となる.この間は両流の遷移領域である.

### 2-3 圧縮性の付与

後述するように気体透過では透過流束  $J_v$  と圧力 差  $\Delta P$  が必ずしも比例しない. これは上記 (1) 式お

よび (3) 式に気体の圧縮効果が含まれていないためと考えられる. そこで, 土木砂礫への気体吹込みに関する研究結果から, 気体圧縮効果を付与した気体透過流束と圧力の関係に (4) 式が成立すると仮定した.

$$J_v \propto (P_i^2 - P_o^2)/(2P_o)$$
 (4)

#### 3 実験方法

### 3-1 **SPG** サンプル

測定に供試した SPG は自作, あるいは, エス・ピー・ジーテクノ㈱製を使用した. 細孔径  $D_m$  が 0.20, 0.34, 0.50, 0.70, 1.7, 2.1, および  $3.1~\mu m$  の 7 種類であり, いずれも空隙率が  $0.45\sim0.5$ , 内径が  $8.5\sim8.9~mm$ , 肉厚が  $0.6\sim0.75~mm$  の円管状であった.

 $D_m$  が  $0.20\sim0.70~\mu m$  の場合は透過断面積(円管内側) $S_i$ を  $7.0\times10^{-4}~m^2$  前後、 $0.70\sim3.1~\mu m$  の場合は  $2.7\times10^{-4}~m^2$  前後に設定した。また、後者の場合、透過断面領域以外の細孔はアクリルシリコン塗料(㈱カンペハピオ、white)を用いてコーティング閉塞した。

### 3-2 気体透過測定装置と実験条件

窒素ガス透過実験に使用した測定装置の概念を図2に示す. フローメーター式流量計の測定範囲は (a) が $1\sim10$  L/min, (b) が $0.3\sim3$  L/min, (c) が $30\sim300$  ml/min であり,これらを適宜切り替えて使用した. 測定温度は22  $\mathbb C$ であった.

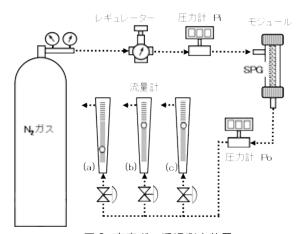


図2 窒素ガス透過測定装置

### 4 結果および考察

### 4-1 圧力差と透過流束の関係

窒素ガス透過実験における圧力差  $\Delta P$  による透過流束  $J_v$  の変化を図 3 と図 4 に示す. 破線はゼロ点を通る  $J_v$  曲線の接線であり、これから明らかなように $J_v$  は  $\Delta P$  と比例せず、 $\Delta P$  が大きくなるに従ってより増大した. また、その傾向は、細孔径  $D_m$  が小さいほど、あるいは、 $\Delta P$  が大きいほど顕著であった. 気体の圧縮に起因する現象であると推測された.

### 4-2 圧縮性を付与した透過流束の変化

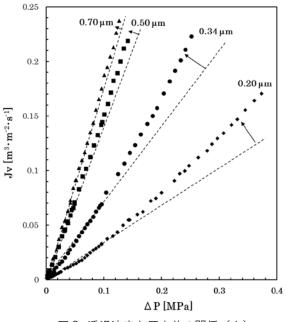


図3 透過流束と圧力差の関係(1)

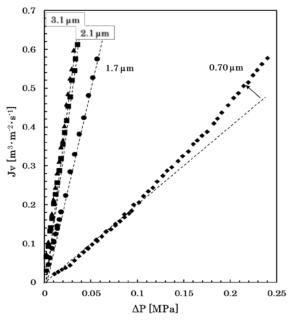
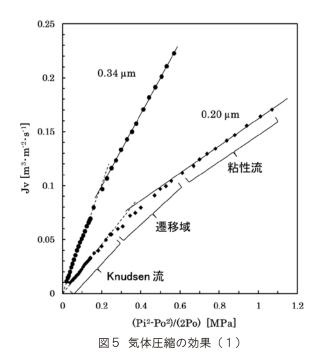


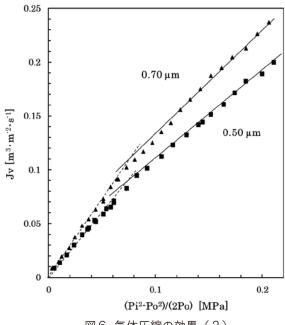
図4 透過流束と圧力差の関係(2)

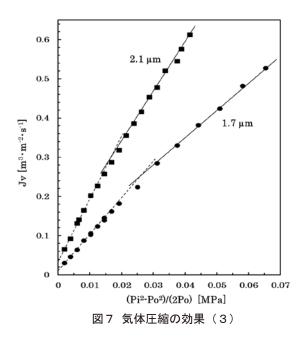
次に、図3と図4から抜粋した測定結果を (4) 式に従って図5、図6および図7に整理し直した. 図中の直線は高圧側の比例関係であり、破線は低圧側の比例関係を示し、いずれの場合も直線と破線は異なる傾きで交差した. 現段階では推測に過ぎないが、測定条件を考慮すると実線が粘性流、破線が

Knudsen 流ではないかと考えられる. こうした結果は、気体の圧縮を考慮した解析によって現れたものであり、(4) 式の体系化が望まれる.

遷移域では、粘性流と Knudsen 流が重なって  $J_v$ 







= (Knudsen 流)+f(K)・(粘性流)の関係を推定する 必要がある. 特に, クヌーセン数 K の関数である存 在比 f(K)を明らかにすることが求められるが, 詳細 な研究は今後を待ちたい.

### 4-3 粘性流一遷移域-Knudsen 流領域

図5~図7の結果から推測した遷移域を $PD_m$ でまとめて表1に示した。既報には $0.02>PD_m$ が Knudsen 流領域, $PD_m>0.68$ が粘性流領域,その間が遷移域との報告がある。しかし,本報の推測が正しいのであれば,遷移域の幅は非常に狭いことが明らかである。また,さらなる詳細な解明には,幅広い測定条件の確保が必須であり,細孔が小さくなれば高い圧力を要し,逆に細孔が大きくなれば圧力を上げられないという実験上のジレンマを解消する必要がある。

### 5 まとめ

均質多孔体として評価する上で最適な素材である SPG を用いて窒素ガスの気体透過実験を行った. その結果, 気体圧縮を考慮した解析から, 粘性流領域と Knudsen 流領域を区分できる可能性が見出された. これらは従来の研究にはない新たな知見である. 一方, 透過係数や影響因子の導出には至らず, 今後, さらなる測定と解析および新たな理論の提案が必要なことも示された.

表1 遷移域の範囲

細孔径 D <sub>m</sub>	遷移域の PD <sub>m</sub>
0.20 μm	$0.034 < PD_m < 0.044$
$0.34~\mu m$	$0.048 < PD_m < 0.058$
$0.50~\mu m$	$0.064 < PD_m < 0.072$
0.70 μm*	$0.043 < PD_m < 0.071$
0.70 μm**	$0.093 < PD_m < 0.11$
$1.7~\mu m$	$0.18 < PD_m < 0.20$
$2.1~\mu m$	$0.22 < PD_m < 0.23$
3.1 µm	$0.075 < PD_m < 0.078$

<sup>\*</sup> Si =  $6.85 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>, \*\* Si =  $2.67 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>

### 6 参考文献

- 1) 荒川正文:粉体工学研究会誌,**6**-5,357-363 (1969)
- 2) 可児明・長田晴裕・片山彰治・平林弘:日本セラミックス協会学術論文誌,99-1,63-67(1991)
- 3) 向坊隆・高橋洋一:工業化学雑誌, **64**-5, 835-839 (1961)
- 4) 矢沢哲夫・田中博史・江口清久:日本化学会誌, No2, 201-207 (1986)
- 5) 宮腰宏・佐々木九郎・平松章男: 秋田大学鉱山学 部研究報告, No10, 1-8 (1989)
- 6) 能美隆・真鍋征一・上出健二・河合徹:高分子論 文集, **34**-10, 737-745 (1977)
- 7) 竹友栄治・藤浦正己:エネルギー・資源, **5**-2, 170-175 (1984)
- 8) 中島忠夫・清水正高:セラミックス, **21**-5, 408-412 (1986)
- 9) 久木崎雅人・中島忠夫・宋軍・小濱康昭: 化学工 学論文集. **30**-5, 654-658 (2004)
- 10) 堤昭人ら:資源と材料, **119**-8, 514-518 (2003)
- 11) 谷川亘・嶋本利彦:応用地質, **47**-3, 131-139 (2006)
- 12) 千田裕彦: SEI テクニカルレビュー, No176, 1-7 (2010)
- 13) T. Nakashima and M. Shimizu: *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101** 5, 528-532 (1993)

### 加熱加湿樹脂の結晶性変化による赤外吸収スペクトルの変化\*

赤木 剛\*1·湯浅 友識\*2·下池 正彦\*1

Variation of Infrared Absorption Spectrums due to the crystalline state change in Heating and Humidifying Resins

Takeshi AKAKI, Tomonori YUASA and Masahiko SHIMOIKE

加熱または加熱加湿試験に供した PETG および PA6 の樹脂内部または表層において、結晶性変化に起因する赤外吸収スペクトルの変化が検出された。 PETG では、加熱および加熱加湿により樹脂の内部に PET 結晶が析出した。また PA6 では、加熱加湿により樹脂の表面にオリゴマーの結晶が形成された。以上の結晶性変化は、赤外吸収分析に加えて電子顕微鏡観察や X 線回折分析および示差走査熱量測定により裏付けられた。結晶化変化により変形した赤外吸収スペクトルを劣化樹脂ライブラリに追加収録することで、酸化劣化に限定されない多様なスペクトルライブラリの構築に寄与した。

### 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、その有効な手法として、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による赤外吸収分析を御利用いただいている.

前報<sup>1)</sup>では、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赤外吸収スペクトルを測定して、劣化樹脂ライブラリを構築した。劣化条件や樹脂の種類により、劣化樹脂表面のスペクトル変化の有無は多様であった。さらに続報<sup>2)</sup>では、スペクトル変化が特に顕著であった樹脂を対象に、表面劣化の経時変化や樹脂深さ方向の劣化の進行について報告した。

本報では、ライブラリデータの精査と X 線回折分析や示差走査熱量測定などによる多角的評価から、加熱や加熱加湿による結晶性変化が確認された、グリコール変成ポリエチレンテレフタラート(以下、PETG)およびポリアミドについて報告する。特にポリアミドは、前報 Dにおいて報告したポリアミド12 (PA12) に加えて、ポリアミド6 (以下、PA6)でも新たに結晶性変化が認められたので、本報ではPA6 の結果について報告する。

### 2 実験方法

### 2-1 劣化樹脂の調製

PETG および PA6 の樹脂シートを,各種劣化試験 (150  $^{\circ}$  加熱試験,80  $^{\circ}$   $^{\circ}$  290% RH 加熱加湿試験,屋外 暴露試験および促進劣化試験)に供した.試験時間 等の劣化条件は,前報  $^{\circ}$  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(オリンパス㈱,DSX500-SA)や FE-SEM(㈱日立ハイテクノロジーズ、電界放出形分析走査電子顕微鏡 S-4800)により観察した。電子顕微鏡は前処理としてイオンスパッタによる Pt-Pd コーティングを行い、二次電子像により観察した。

### 2-3 赤外吸収分析

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 <sup>1)</sup>による.

### 2-4 X線回折分析

劣化樹脂シートから 2 cm 角の試料を切り出し、 光や加熱に暴露した面を上方にして試料台に据え、 粉末 X 線回折装置(㈱リガク、RINT-TTR)を用 いて分析した. X 線源は Cu 封入管球(波長 Cu K  $\alpha$ )で、測定条件は、管電流、管電圧がそれぞれ 40 mA および 50 kV、測定角度範囲  $2\theta=5^\circ\sim50^\circ$  、 ステップ幅  $0.02^\circ$  ,発散および散乱スリットは各 1  $\infty$  、スキャンスピードは 10  $\infty$  /min で測定した.

<sup>\*</sup> 劣化樹脂の赤外吸収スペクトルライブラリの構築(第3報)

<sup>\*1</sup> 材料開発部

<sup>\*2</sup> 食品開発センター 食品開発部

### 2-5 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定は、示差走査熱量計(㈱リガク、DSC8240)を用いた。劣化樹脂の暴露面から深さ約200  $\mu$ m までをミクロトームで削出して試料とした。 試料 3 mg を窒素雰囲気で、昇温速度 10°C/min で室温から 300°Cまで 1 回目の加熱を行った後に、装置内で 40°Cまで冷却後、再び同じ昇温速度で 300°Cまで 2 回目の加熱を行った。

### 3 結果および考察

### 3-1 PETG

加熱試験後および加熱加湿試験後の PETG の外 観変化と表面の電子顕微鏡画像を図1に示す.

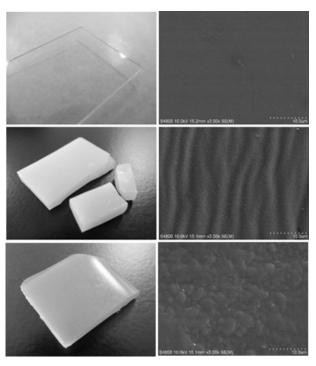


図1 加熱試験後および加熱加湿試験後の PETG 表面 上段:未処理,中段:80℃90%RH 加熱加湿 80 日,

下段:150℃加熱 14 日

(左:外観,右:PETG表面の電子顕微鏡像)

劣化試験前に透明であった PETG シートは,80 ℃90%RH の加熱加湿に80 日供した後,表面および内部が白く変化した.150℃加熱に14 日供した試料については,表面が黄色に変色しつつ内部は白く変化した.電子顕微鏡による観察では,加熱後および加熱加湿後の樹脂表面に細かな凹凸が確認された.

図2に,加熱後および加熱加湿後のPETG表面から測定した赤外吸収スペクトルを示す.前報 1)では,

屋外暴露試験および促進劣化試験に供した試料から, エステル結合の切断による 1240 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークの減衰や 3400 cm<sup>-1</sup>付近のヒドロキシル基の吸収ピークの生成など,酸化劣化を示唆するスペクトル変化が見られたことを報告した.加熱試験後および加熱加湿試験後の試料からは上記の酸化劣化を示唆する変化は検出されなかったが,加熱試験後の試料では,未処理のスペクトルと比較して 1340 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークの伸長が確認され,加熱加湿試験後の試料からも,試験時間の経過に伴い 1340 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークの伸長が認められた. 先行研究30によると,当該吸収ピークは PET の OCH および CCH 変角に対応することから, PET の結晶化に起因した吸収ピークの伸長であることが示唆された.

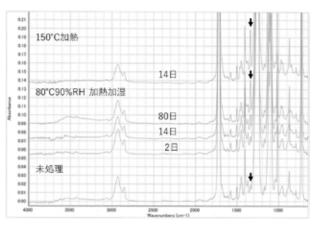


図2 PETG 熱劣化試料表面の赤外吸収スペクトル 各スペクトルは 1410cm<sup>-1</sup> のピーク高さで規格化 矢印↓は 1340cm<sup>-1</sup> のピーク位置を示す.

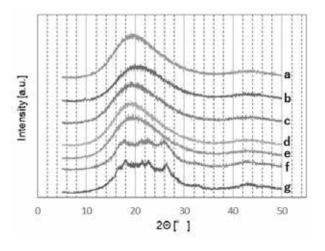


図3 各劣化試験後の PETG の X 線回折分析

a:未処理, b:屋外暴露試験 12 ヶ月

c: 促進劣化試験 1400 時間

d, e, f:80℃90%RH加熱加湿 2,14,80 日

g:150℃加熱 14日

図3に各劣化試験後のPETGのX線回折分析結果を示す。未処理の試料からは非晶質を示唆するブロードな回折パターンが得られ、屋外暴露や促進暴露に供した試料も同様の結果を示した。 $80^{\circ}$ 0%RH加熱加湿試験に2日および14日供した試料からも同様にブロードな回折パターンが得られたが、同試験に80日供した試料および $150^{\circ}$ C加熱に14日供した試料からは、 $16^{\circ}$ から $28^{\circ}$ の範囲にPET結晶の回折角に対応した複数の回折ピークが検出された。以上の結果から、加熱および加熱加湿に伴うPET 結晶の析出が示唆された。

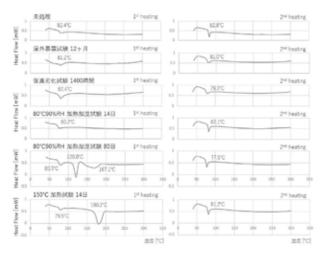


図4 各劣化試験後の PETG の示差走査熱量測定 左:昇温1回目,右:昇温2回目 吸熱ピークのピーク温度を付記 (昇温1回目以降の冷却時のデータは省略)

図4に各劣化試験後のPETGの示差走査熱量測定結果を示す.昇温1回目について,未処理試料は80℃付近にガラス転位を示唆する吸熱ピークが検出された以外には,顕著な吸熱および発熱は認められなかった.また,屋外暴露や促進暴露に供した試料からも同様の結果が得られ,80℃90%RH 加熱加湿に 14 日供した試料でも同様であった.一方,加熱加湿 80 日および 150℃加熱 14 日に供した試料については,1回目の昇温において,80℃付近のガラス転位以降に新たな吸熱ピークが検出された.これらの試料は,先述のX線回折分析でPET 結晶の晶出が示唆されていることから,80℃より高温で新たに検出された吸熱ピークは,加熱または加熱加湿により晶出したPET 結晶の溶融によるものと考えられる.なお,1回目昇温後の冷却過程においては,

図4に示した6種類の試料全てについて,顕著な吸熱および発熱ピークは検出されておらず,昇温2回目はいずれの試料でも,80℃付近のガラス転位以外に顕著な吸熱および発熱は認められなかった.

### 3-2 PA6

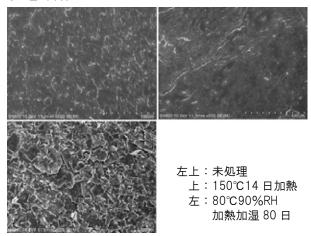


図5 熱劣化試験後のPA6表面の電子顕微鏡像

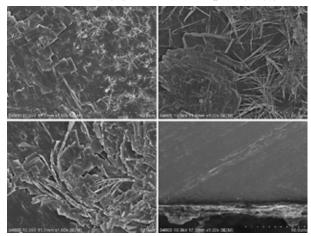


図6 加熱加湿時間による PA6 表面の比較および断面 80℃90%RH 加熱加湿試験 表面 2日:左上,14日:右上,80日:左下 80℃90%RH 加熱加湿試験 断面:右下 (画像下方が試料表面)

未処理および熱劣化試験後の PA6 表面の電子顕微鏡画像を図5に示す.150℃加熱に14日供した試料表面は、未処理の試料と比較して顕著な違いは観察されなかったが、80℃90%RH 加熱加湿に供した試料においては、表面に針状または矩形の結晶が観察された.図6のとおり、80℃90%RH 加熱加湿では試験2日から表面に結晶が観察され、14日にかけて針状および矩形の結晶が成長した.また80日後の試料表面においては、主に矩形の結晶が形成されていた.加熱加湿80日後の試料断面を観察したと

ころ,当該結晶は試料表面にのみ観察され,試料内 部に顕著な変化は認められなかった.

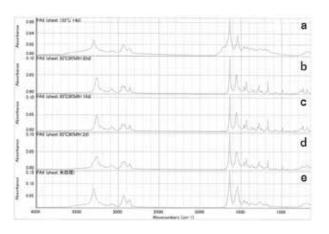


図7 PA6 劣化試料表面の赤外吸収スペクトル

a:150℃加熱試験14日, b-d:80℃90%RH加熱加湿試験 b:80日, c:14日, d:2日

e:未処理

図7にPA6表面から取得した赤外吸収スペクトルを示す.150℃加熱に14日供した場合は、未処理試料と比較して、1730 cm<sup>-1</sup>付近のカルボニル基の吸収ピークの生成が見られ、酸化劣化によるスペクトル変化が示唆された.一方、80℃90%RH加熱加湿試験に供した場合は、未処理試料と比較して加熱加湿2日から、①3300 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークが低波数側にシフトする、②2940 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークが低波数側にシフトする、②2940 cm<sup>-1</sup>付近の吸収ピークが2つに分かれる、③1500 cm<sup>-1</sup>~650 cm<sup>-1</sup>の範囲で複数の吸収ピークが生成または伸長する変化が検出された。上記と同様のスペクトルは、PA6のオリゴマー結晶に関する先行研究 4)においても報告されていることから、加熱加湿を受けたPA6表面のスペクトル変化は、表面に晶出したオリゴマー結晶に起因するものであると考えられる。

図 8 に熱劣化試験後の PA6 の X 線回折分析結果を示す。未処理試料および 150 C 加熱に 14 日供した試料からは,PA6 本体に起因する回折ピークが 20.5° と 24° 付近に検出された。 80 C 90 % RH 加熱加湿試験に供した試料からは,上記回折ピークに加えて,11.5° と 23° 付近に新たな回折ピークが検出された。 先行研究 4 では,PA6 の環状二量体の  $\beta$  型結晶から,同様の回折角付近で強い回折ピークが

検出されていることから,加熱加湿により PA6 表面 に晶出したオリゴマー結晶に由来するものと考えられる.

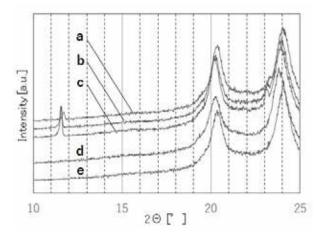


図8 各劣化試験後のPA6のX線回折分析

a-c:80℃90%RH 加熱加湿試験 a:2日,b:14日,c:80日 d:未処理,e:150℃加熱試験14日

### 4 まとめ

加熱または加熱加湿試験に供した PETG および PA6の樹脂内部または表面において,結晶性変化に 起因する赤外吸収スペクトルの変化が検出された. また,当該樹脂の結晶性変化は,電子顕微鏡観察,X線回折分析および示差走査熱量測定により裏付けられた. 以上の赤外吸収スペクトルを,劣化樹脂ライブラリに追加収録することで,酸化劣化に限定されない多様なスペクトルライブラリの構築に寄与した.

### 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)
- 2) 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, **65**, 13-16, (2020)
- James S. Becker, Ryan D. Brown, Daniel R.
   Killelea, Hanqiu Yuan and S. J. Sibener, PNAS.
   108-3, 977-982 (2011)
- 4) Lu. Peng, Jie Li, Shumin Peng, Chunwang Yi and Feng Jiang, *Royal Society Open Science*, **5**-11, 180957 (2018)

### W/O エマルションの無希釈液滴径分布測定

下池 正彦\*1・田上 兼輔\*1・赤木 剛\*1・山本 建次\*1・清水 正高\*1

Droplet Size Distribution Measurement of Non-Diluted W/O Emulsions

# Masahiko SHIMOIKE, Kensuke TANOUE, Takeshi AKAKI, Kenji YAMAMOTO and Masataka SHIMIZU

希釈操作によって分散状態が大きく変化する W/O エマルションを測定対象として、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置の高濃度サンプル測定システムを用いて無希釈状態での液滴径分布測定を試みた.油溶性乳化剤濃度の異なる W/O エマルションを調製し、光路長が最短となるように 2 枚のスライドガラスにサンプルを挟み、液滴径分布の測定を行った結果、乳化剤濃度の増加とともに液滴径が小さくなる傾向が確認され、光学顕微鏡観察においても同様の傾向が確認された。また、ホモジナイズ処理回数の増加によっても液滴径が小さくなる測定結果が得られ、W/O エマルションの液滴径の評価における高濃度サンプル測定システムの有用性を確認することができた。

### 1 はじめに

当センターでは S/O サスペンション 1)や油中ナノ粒子分散体 2.33など乳化・分散技術を応用した研究開発に取り組んでいる. これらの分散系は W/O エマルション型前駆体の液中乾燥により調製され, これまでに様々な水溶性の有効成分を油の中で微細化させることに成功し, 既に一部の分野において実用化が果たされている.

一方,前駆体である W/O エマルションに着目すると,有効成分を含有する液滴径の評価が極めて難しい系であることが知られている.一般にレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置を使用した測定においては,多重散乱を回避し,レーザー光が透過する程度にサンプルを希釈する前処理操作が必要となる.しかし,白濁した W/O エマルションを油系溶媒で希釈した場合,水分子の油系溶媒側への分配に伴う速やかな液滴収縮が生じるなど希釈操作が分散状態に大きな変化をもたらす現象が頻出する.そのため,当センターにおいては循環式の装置による測定の際に様々な工夫を施して,これまで液滴径の評価を行ってきた4.

これらの問題を回避する方策の一つとして,2枚のガラス板でサンプルを挟み,光路長を通常よりも

短くした状態で測定を行う高濃度サンプル測定システムが提案されている. 今般, このシステムを使用して無希釈状態の W/O エマルションの液滴径分布測定を行ったので, その結果を報告する.

#### 2 測定方法

### 2-1 W/0 エマルションの調製

水溶性物質として塩化ナトリウム(富士フイルム和光純薬㈱),油溶性乳化剤としてポリグリセリン縮合リシノール酸エステル(阪本薬品工業㈱,CR-310),油剤としてパルミチン酸イソオクチル(日光ケミカルズ㈱,IOP)を用いた.乳化の条件を表1に示す.なお、乳化処理はホモジナイザー(IKA,T25 digital ULTRA-TURRAX、シャフトジェネレータ:S25N-10G)を用いて行った.

表 1 乳化条件

水相	0.5 wt%-塩化ナトリウム水溶液
油相	CR-310/IOP
乳化剤濃度	1, 5, 10, 20 wt%
水相:油相	1:10
	ホモジナイズ処理
乳化	7 krpm, 1min $\rightarrow$ 15 krpm, 1 min
	ightarrow 24 krpm, 0.5 min

### 2-2 液滴径分布測定

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(㈱島津製作所、SALD-7100)の高濃度サンプル測定システムを使用し、調製したW/Oエマルションの液滴径分布測定を行った。スライドガラス(松浪硝子工業㈱、S2215)2枚を測定セルとして用い、測定1回ごとにスライドガラスの洗浄を行い、同一サンプルの再現性測定を3回行った。また、粒子径既知のポリスチレン標準粒子(Thermo SCIENTIFIC、

NANOSPHERE SIZE STANDARDS (200 nm および 400 nm), 粒子濃度約 1%) を原液の状態で測定し、測定システムの正常性を確認した.

### 3 測定結果

### 3-1 ポリスチレン標準粒子の粒度分布

高濃度サンプル測定システムを用いて2種類のポリスチレン標準粒子原液を測定した結果を図1に示す. いずれのサンプルも W/O エマルションと同様に白濁しており,通常の測定ではレーザー光の透過が不可能であったが,当該システムを使用することにより200 nm および400 nm にピークトップを有する粒度分布が得られることを確認した.

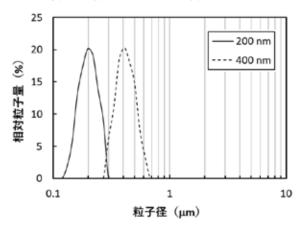


図1 ポリスチレン標準粒子の粒度分布

### 3-2 W/0 エマルションの光学顕微鏡像

調製した W/O エマルションの光学顕微鏡像を図2に示す. 乳化剤濃度が高くなるにつれて、分散水滴が小さくなる傾向が認められ、いずれのサンプルも概ね  $5~\mu m$  を下回る液滴径分布を有するものと推察された.

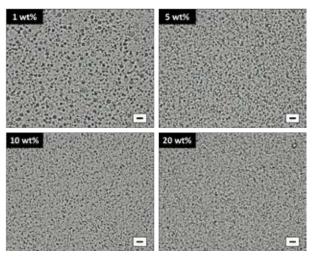


図2 W/O エマルションの光学顕微鏡像 (スケールバー:5 μm)

### 3-3 光強度分布

各サンプルの測定で得られた光強度分布を図3に示す.光強度分布の形状には再現性が認められ,乳化剤濃度が高くなるにつれて、分布の立ち上がり位置およびピークトップがセンサ素子番号の大きい側にシフトした.なお、素子番号1~54はリングセンサ、55~65はツノセンサ、66~70は側方/後方センサと称される.

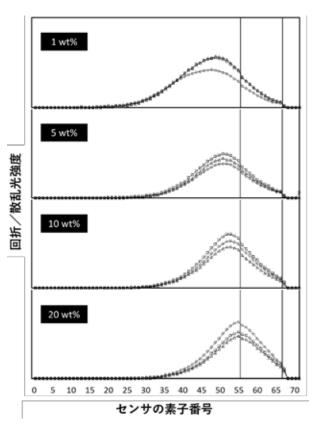


図3 各サンプルの光強度分布 (n=3)

### 3-4 屈折率パラメータの影響

各サンプルの測定データについて、早川らの方法 5.6)を適用し、10.0%液滴径および 50.0%液滴径に及ぼす屈折率パラメータの影響を調べた. 虚数部を標準屈折率に用いられる 0.20iに固定し、実数部を 1.35~4.00(刻み幅 0.05、計 54 パラメータ)に変化させて液滴径を算出した結果を図 4 に示す. 今回のサンプルにおいては、一部の屈折率パラメータを適用した場合にゴーストピークが出現するのを除き、ほぼ一定の液滴径が算出され、乳化剤濃度が高いほど液滴径は小さくなる傾向を示した.

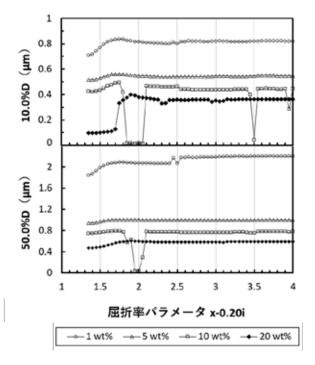


図4 屈折率パラメータによる 10.0%液滴径 および 50.0%液滴径の変化

### 3-5 液滴径分布

早川らの方法に従って選定した屈折率パラメータを用いて算出した各サンプルの液滴径の平均値を表 2 に、液滴径分布を図 5 に示す.光学顕微鏡観察において最も大きな液滴が確認された乳化剤濃度 1 wt%においては、計 3 回の測定において分布のピーク位置に若干の変動が認められたものの、それ以外の測定データに関しては分布幅、ピーク位置ともに再現性のある液滴径分布が得られた

(再現性のデータについては不掲載). また,乳 化剤濃度が高くなるにつれて分布は小液滴径側に シフトし、特に乳化剤濃度 20 wt%においてはサブミクロンサイズの液滴が大多数を占める液滴径分布が得られた.

表2 液滴径の平均値(単位: µm)

乳化剤濃度	10.0%D	$50.0\%\mathrm{D}$	90.0%D
1 wt%	0.758	1.768	3.649
5 wt%	0.563	0.996	1.605
10 wt%	0.503	0.801	1.198
20 wt%	0.392	0.593	0.900

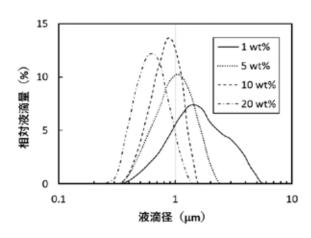


図5 各サンプルの液滴径分布

#### 3-6 ホモジナイズ処理回数の影響

今回のサンプルにおいて最も小さい液滴径が計測された乳化剤濃度 20 wt%のサンプルについて、ホモジナイズ処理回数を増やした場合の液滴径分布の変化を図 6 に示す.

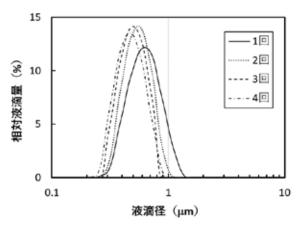


図6 ホモジナイズ処理回数の増加による 液滴径分布の変化

処理回数の増加に伴い、液滴径分布は小液滴径側にシフトする傾向が認められ、表 3 に示すとおり 50.0%液滴径は 1 回目  $0.59~\mu m$  であったものが 4 回目には  $0.45~\mu m$  に達した.

表3 液滴径の平均値(単位: μm)

ホモジナイズ 処理回数	10.0%D	50.0%D	90.0%D
1回	0.392	0.593	0.900
2 回	0.363	0.529	0.760
3 回	0.342	0.486	0.681
4 回	0.312	0.445	0.629

#### 4 まとめ

W/O エマルションを測定対象とし、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置の高濃度サンプル測定システムを用いて無希釈状態での液滴径分布測定を実施した結果、次の知見を得た.

- (1)2 枚 1 組のスライドガラスを測定セルとして用い, 同一サンプルを同一セルで繰り返し測定した結 果,得られた光強度分布には再現性が認められ, 液滴径分布にも再現性が認められた.
- (2)高濃度サンプル測定システムは分布幅が広いサンプルほど測定が難しいといわれており、今回の測定サンプルでは光学顕微鏡観察で比較的粗大な液滴の混在が確認された乳化剤濃度1wt%のサンプルにおいてその傾向が認められた.
- (3)液滴径分布と光強度分布には対応関係が認められ、センサ素子番号が大きい高角度側のセンサで回折・散乱光が検出されたサンプルほど、液滴径分布が小液滴径側にシフトする傾向を示した.
- (4)屈折率パラメータに関しては、虚数部の選択について更なる検証が必要であるが、今回のサンプルに関しては一部ゴーストピークが出現する場合

を除いて、概ね一定値に収束した.

(5)ホモジナイズ処理回数の増加によるわずかな液 滴径の変化についても高濃度サンプル測定シス テムによって検出が可能であった.

以上のとおり、高濃度サンプル測定システムは希釈によって分散状態が変化する影響を排除し、W/Oエマルションの液滴径を評価する際に有用であると考えられた.一方、再現性のあるデータを取得するためにはサンプルが毎回同じように2枚のスライドガラス間で広がる必要があり、この状況を再現することに循環式やバッチ式セルでの測定とは異なる難しさが存在した.特にスライドガラス上に存在するほこり等の異物やセルを固定するネジの締め付け具合がサンプルの広がり方に大きく影響を及ぼす場合もあり、最短の光路長を毎回同じように再現するためには、測定スキルの向上を図るとともに細心の注意を払って測定に臨むことが重要であると考える.

### 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) 濵山真吾, 山本建次, 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, **61**, 25-27(2016)
- 3) 河野拓人, 濵山真吾, 山本建次, 落合克紀, 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, **62**, 5-8(2017)
- 4) 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, **64**, 5-8(2019)
- 5) 早川修,中平兼司,椿淳一郎:粉体工学会誌, **30**-9,652-659(1993)
- 6) 早川修,安田佳弘,内藤牧男,椿淳一郎:粉体工学会誌,**32**-11,796-803(1995)

### バブリング調湿法による環境制御技術に関する研究

田河 智章\*1·河野 孝平\*1·小野 貴哉\*1·野口 大介\*2

Study on Humidity Control by Bubbling Moisture Absorption Liquid

Tomoaki TAGAWA, Kohei KAWANO, Takaya ONO and Daisuke NOGUCHI

本研究では、農作物の新たな貯蔵手法として湿度調整機能を有するプロピレングリコール(Propylene glycol,以下 PG)水溶液に微細な気泡を通過させることで空間内の湿度を調節するバブリング調湿技術の基本性能について調査を行った.具体的には、本技術を活用した装置を製作する際に必要な調湿体積・流量などの設計条件を定めるためのモデル式を導出し、実験データとの比較を行った.実験の結果から本技術は貯蔵環境温度- $5\sim15$ ℃において安定した湿度コントロールが可能であることを確認し、初期湿度と目標湿度の差が小さければモデル式を適用できることが明らかになった.

### 1 はじめに

当県では温暖な気候の下、様々な農産物の生産が盛んである。当センターではこれまで、調湿液(PG液)を用いた湿度コントロール技術に注目し、これらの農産物の長期貯蔵を目的に、輸送、販売をより効果的に行える鮮度保持システムを開発してきた。その中で、平成30年度に甘藷の生貯蔵を実現する空気調和技術としてコンパクトな装置設計で湿度のみを調節することが可能で、かつ、既存の冷蔵・冷凍機と組み合わせて用いることのできるバブリング調湿法を確立した1).

一方,バブリング調湿法の応用のためには環境温度変化などの外部負荷に対する耐性や環境制御可能範囲の調査など,システムの基礎的な性能試験やモデル設定が必要であることが分かった.

そこで本研究では、農産物の低温調湿を目的にバブリング調湿技術の基本性能について実験とモデル式の導出を行ったので報告する.

### 2 実験環境の構築

### 2-1 バブリング調温装置の構成

本研究で設計したバブリング調湿装置(図 1)は, 下記の特長を有する.

- \*1 機械電子部
- \*2 機械電子部 (現 宮崎県商工観光労働部企業振興課)

- 1) 貯蔵空間の空気かくはんが小さく,局所乾燥が起こりにくい.
- 2) 湿度調整機能のみに限定したことでユニットの小型化が可能.
- 3) PG 液の濃度に応じた相対湿度を提供可能.
- 4) 既存の貯蔵設備に湿度制御装置として後付け することが可能.

貯蔵空間の空気はポンプで圧送され散気管を通して PG 液中へ放出される. 空気が気泡の状態で PG 液と接触することで調湿され, 送風機構を要することなく貯蔵空間に空気を送ることができる.

今回、実験用の貯蔵空間としてデシケーター(体積 285 L)を用意し、図 2 のようにバブリング調湿装置をデシケーターの中に組み込むことにより、調湿された空気がデシケーター内に常時放出されるようにした。さらに、そのデシケーターを図 3 の恒温槽(エスペック(株)製、PR-3KPH)内に設置することによって、任意の一定温度環境下におけるデシケーター内の湿度の時間変化を測定できるようにした。なお、PG 液の濃度測定は、PG 濃度測定器((株)ATAGO 製、PAL-88L)、温湿度測定は温湿度計(エスペック(株)製、RS-14)を使用した(図 4、図 5)。

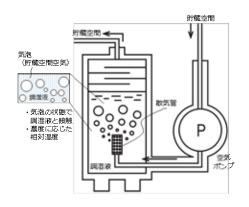


図1 バブリング調湿装置



図 2 デシケーター内に組み込んだ バブリング調湿装置



図3 恒温槽







図 5 温湿度計

### 2-2 PG 液の特性

本研究では、調湿液に PG 液を用いている. PG 液は、保湿作用や静菌作用のある添加物であり、保湿剤や食品、医薬品など様々な用途に使用されている. 特長としては、空気中の湿度と PG 液の濃度に応じて加湿・吸湿作用を行う性質がある.

また、調湿作用が PG 液の温度変化で大きく変化しないことが知られている。 PG 液の温度と相対湿度の関係を図 6 に示す。

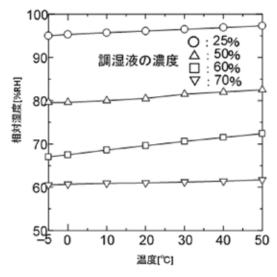


図 6 PG 液の温度と相対湿度

### 3 実験方法

### 3-1 PG 液濃度と温度の関係調査実験

バブリング調湿装置の性能を評価するためには、 貯蔵環境の温度変化に対しての湿度調整範囲や PG 液濃度との関係性などについて導出する必要があ る. まず PG 液の加湿・吸湿作用の変化を求めるた め、PG 液濃度と湿度の関係性について実験を行っ た(図 7). 本実験では、温度 10<sup> $\mathbb{C}$ </sup>の環境において任意の濃度に調整した PG 液をガラス瓶 110 ml に 20 g 入れ、湿度が一定になるまで放置し、一定になった湿度を記録した.

また、平均値を導出するため、この作業を3回 行った. なお、本研究では任意の温度環境を構築す るため、恒温槽(図3)を使用し実験を行った.

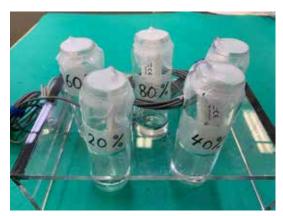


図7 PG 液濃度と湿度の関係調査

### 3-2 バブリング調温実験

バブリング調湿技術の基本性能について調査を行うため、図 2 の装置を恒温槽内に設置し、デシケーターの庫内温度(以下、庫内温度)が一定になるまで放置した。その後、流量 1.5 L/min に調節をしたバブリング調湿装置を作動させ、PG 液濃度および庫内温度が変化した場合でも安定的に湿度調節できるか実験を行った。本実験で行った実験条件を表1に示す。

表 1 バブリング調湿実験条件

調湿体積[L]	285		
流量[L/min]	1.5		
PG 液濃度[%]	0, 20, 40, 60, 80, 100		
庫内温度[℃]	-5, 0, 5, 10, 15		
実験時間[分]	0~1500		

### 4 結果および考察

### 4-1 PG 液濃度と温度の関係調査実験結果

PG 液濃度と湿度の関係調査実験結果の平均値を 図 8 に示す. 実験結果から PG 液濃度 100%では湿 度を 10%まで低下させることが可能であり、濃度 を調整することで湿度  $10\sim100\%$ の範囲で調湿可能であることが分かった.

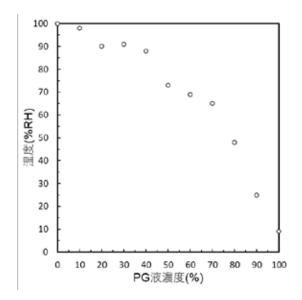


図8 PG液濃度と湿度の関係

### 4-2 PG液における相対湿度の導出

濃度 $\varphi$ の PG 液における相対湿度 $U_{pa}$ は、PG 液の蒸気圧  $e_{pa}[hPa]$ と飽和水蒸気圧  $e_{s}[hPa]$ を用いて以下のように表すことができる.

$$U_{pa} = \frac{e_{pa}}{e_c} \tag{1}$$

温度  $T[\mathbb{C}]$ における飽和水蒸気圧  $e_s$ は、Tetens の式  $^2$  より以下のように求められる.

$$e_s = 6.1078 \cdot 10^{\frac{7.5T}{T + 237.7}} \tag{2}$$

また、ラウールの法則  $^3$ より、溶媒に不揮発性の溶質を溶解した時の蒸気圧降下の大きさは、溶質のモル分率に比例する.PG 液は  $H_2O$  と  $C_3H_8O_2$  の混合液であるため、 $H_2O$  の蒸気圧を  $e_w[hPa]$ 、モル分率を  $x_w$  とし、 $C_3H_8O_2$  の蒸気圧を  $e_p[hPa]$ 、モル分率を  $x_p$  とすると、PG 液の蒸気圧 e は以下の式で表される.

$$e = e_w x_w + e_p x_p \tag{3}$$

濃度 $\phi$ の PG 液中の分子  $H_2O$  のモル質量を  $M_w[g/mol]$ ,  $C_3H_8O_2$  のモル質量を  $M_p[g/mol]$ とすると, $H_2O$  のモル分率  $x_w$  は以下の式で表される.

$$x_w = \frac{(1 - \varphi)M_p}{(1 - \varphi)M_p + \varphi M_w} \tag{4}$$

同様に、 $C_3H_8O_2$ のモル分率  $\mathbf{x}_p$  は以下の式で表される.

$$x_p = \frac{\varphi M_w}{(1 - \varphi)M_n + \varphi M_w} \tag{5}$$

温度 T における  $H_2O$  の水蒸気圧  $e_w$  は飽和水蒸気圧  $e_s$  に等しいため、式(1)は式(3)から(5)を用いて以下のように表される.

$$U_{pa} = \frac{(1 - \varphi)M_p + \frac{e_p}{e_s} \cdot \varphi M_w}{(1 - \varphi)M_p + \varphi M_w} \tag{6}$$

なお、 $H_2O$  および  $C_3H_8O_2$ の分子量から  $M_w$ =18、 $M_p$ =76 である.

 $C_3H_8O_2$ の蒸気圧  $e_p$  については、 $20[{\mathbb C}]$ のときの物性値 0.106[hPa]を使用した。図 9 に式(6)における PG 液の濃度 $\phi$ を変化させた際の相対湿度  $U_{pa}$ の変化を示す。この図から 4-1 で行った実験結果(図 8)と似た傾向が再現できていることが確認できた.

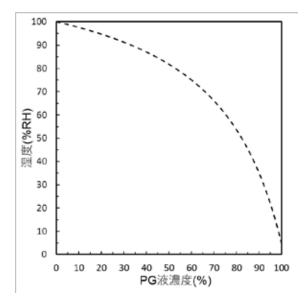


図 9 PG 液濃度と湿度の関係

### 4-3 相対温度 $\mathbb{U}(t)$ の導出

バブリング調湿技術における調湿空間の湿度の時間変化について求めていく.

温度  $T[\mathbb{C}]$ における飽和水蒸気量  $a_s[g/L]$ は以下の式で求められる.

$$a_s = 217 \times 10^3 \cdot \frac{e_s}{T + 273.15} \tag{7}$$

ある時間 t[min]における調湿対象となる相対湿度  $U_t$  の空気の体積が V[L] のとき, バブリング調湿装置から流出する 1 分当たりの空気量を Q[L/min]

とすると、1 分後の未調湿の空気に含まれる水蒸気の質量 $\overline{m_{t+1}}$  [g]は以下の式で表すことができる.

$$\overline{m_{t+1}} = a_s(V - 1 \cdot Q)U_t \tag{8}$$

また、バブリング調湿装置における泡の体積は非常に小さく、バブリング調湿装置へ流入した空気は、湿度の交換が 100 %行われるとみなすことができる.このため、t+1 分の時点で調湿された空気に含まれる水蒸気の質量  $m_{t+1}[g]$  は以下の式で表すことができる.

$$m_{t+1} = a_s Q U_{na} \tag{9}$$

よって、ある時間 t+1[min]における相対湿度  $U_{t+1}$  は、式(8)および(9)を用いて以下のように表すことができる.

$$U_{t+1} = \frac{\overline{m_{t+1}} + m_{t+1}}{a_s V}$$

$$= U_t + (U_{pa} - U_t) \cdot \frac{Q}{V}$$
(10)

また、時間 t における湿度を t についての関数  $\mathbb{U}(t)$  とすると、式(10)から導き出せる数列を解くことで以下のように表すことができる.

$$\mathbb{U}(t) = \left\{ \frac{U(0)(V - Q)}{V} + U_{pa} \left( 1 - \frac{V}{Q} \right) \right\} \left( \frac{V - Q}{V} \right)^{t-1} + \frac{U_{pa}V}{Q} (11)$$

### 4-4 実験データとモデル式の比較

庫内温度-5, 10  $^{\circ}$  における PG 液濃度に対する相対湿度の実験データとモデル式の比較を図 10, 図 11 に示す.実験開始時の湿度を初期湿度,PG 液濃度に対する湿度を目標湿度とした.庫内温度-5  $^{\circ}$  における実験データ(図 10)は PG 液濃度 20, 40, 60%でモデル式と概ね近似傾向にあることが分かる.また,庫内温度 10  $^{\circ}$  における実験データ(図 11)においては,PG 液濃度 0, 20, 80%でモデル式と概ね同様の傾向が確認できた.

また、表 2、3 に PG 液濃度を変化させた場合における初期湿度とモデル式の目標湿度との差、実験の最終湿度とモデル式の目標湿度との差をそれぞれ示す.

なお、他の実験(庫内温度 0, 5, 15  $\mathbb{C}$ )については、図 10, 図 11 と同様に低濃度の PG 液ではモデル式と概ね一致しており、初期湿度とモデル式の目標湿度との差が大きいと実験値とモデル式がかい離する傾向が見られた.

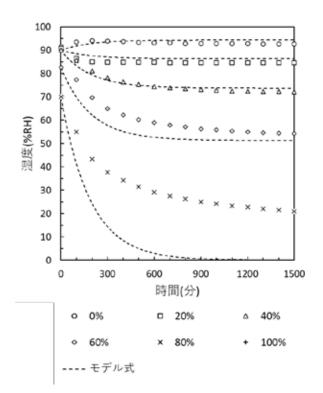


図 10 -5℃における実験結果とモデル式

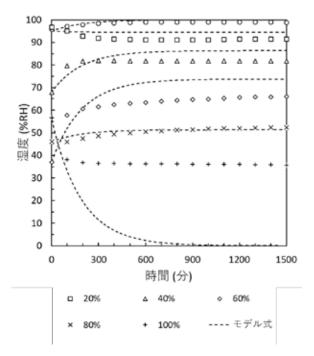


図 11 10℃における実験結果とモデル式

表 2 -5℃における初期湿度と目標湿度差

	第二章 1.1607 677 1177 1177 1177 1177 1177 1177 1				
PG 液濃度 [%]	20	40	60	80	100
初期湿度 A[%RH]	90.0	89.9	89.9	82.5	69.6
実験の最終 湿度 B[%RH]	92.7	84.7	72.1	54.2	21
モデル式の 目標湿度 C[%RH]	94.5	86.7	74.4	52.6	2.5
A-C   [%RH]	4.5	3.2	15.5	29.9	67.1
B-C   [%RH]	1.8	2	2.3	1.6	18.5

表 3 10℃における初期湿度と目標湿度差

PG 液濃度 [%]	0	20	40	60	80	100
初期湿度 A[%RH]	95	95	68.1	97.2	46	55
実験の最終 湿度 B[%RH]	98.8	91.5	81.8	66.1	52.3	35.7
モデル式の 目標湿度 C[%RH]	100	94.5	86.5	74	51.8	0.9
A-C   [%RH]	5	0.5	18.4	23.2	5.8	54.1
B-C   [%RH]	1.2	3	4.7	7.9	0.5	34.8

### 5 まとめ

本研究では、バブリング調湿技術の温度変化時における基本性能について調査を行い、導出したモデル式と比較を行った。実験の結果、バブリング調湿技術は異なる温度においても安定した湿度コントロールが可能であることを確認し、PG 液の濃度を考慮したモデル式を導出した。

本システムは農産物の低温調湿を目的に開発を行ったものであり,実運用においては基本的に低温・

高湿度な調湿を行うことになる. 実験結果とモデル式の比較を行ったところ PG 液濃度が低い場合は, 実験値とモデル式は概ね一致しており, 農産物の貯蔵等に最適な高湿度条件においてはモデル式が実用可能であると考えられる.

研究で用いた PG 液は、相対湿度が低いときに水分を吸収し、相対湿度が高いときに水分を放出する性質がある。このため、PG 液の濃度は吸収・放出した水分により変化していくが、導出したモデル式は、PG 液の濃度変化を考慮していない。このことから、初期湿度とモデル式の目標湿度との差が大きく、PG 液の濃度変化が著しい環境においては、本研究で導出したモデル式とのかい離が大きくなったと推察される。したがって、この湿度差を小さくすることでモデル式を適用できる可能性がある。

以上を踏まえ、今後はモデル式の更なる改良・精度向上を目指す。また、本研究の結果をもとに実用 化に向けて県内企業と共同研究を行い、実証データ の蓄積、改良を行う予定である。

### 6 参考文献

- 1) 野口大介, 小野貴哉, 陰山翼: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)
- 菅原広史,近藤正:飽和水蒸気圧の計算誤差,水分・水資源学会誌,440-443(1994)
- 3) 平田光穂, 小島和夫:工業化学のための科学工学, 朝倉書店, 38-41(1978)

### 手の振るえの抑制技術に関する研究

川野 宣彦\*1·田河 智章\*2·布施 泰史\*2·塩見 一剛\*3·小林 智之\*4

Study on Hand tremors Suppression Technology

# Nobuhiko KAWANO, Tomoaki TAGAWA, Yasufumi FUSE, Kazutaka SHIOMI and Tomovuki KOBAYASHI

手などの振るえ(以下,振戦)という課題を抱えている人は全国に 400 万人以上いると言われ,県内においても多くの患者がおり,当事者に加え介護する側にとっても日常生活に支障をきたす大きな課題とされている。そこで本研究では、日常生活においての筆記作業に着目し、書字動作に影響を与える振るえ要素の測定を表面筋電位と加速度等により計測し、描画した図形を画像処理にて解析を行った。結果、描画図形の軌跡を画像処理を用いて判定することで患者ごとの振戦度合いの分類が可能となった。また、振戦を制振する抑制技術の開発として専用装具の試作を行ったのであわせて報告する。

### 1 はじめに

振戦は、病気などにより手や指、腕等が振るえる症状で日常生活においては箸やスプーンがうまく使えない、字がうまく書けないなど生活の質(QOL:Quality of Life)を下げる要因となっている. 振るえの動作は不随意的な動きがあり、その症状の中で最も頻度が高いのが本態性振戦である <sup>1)</sup>と言われている.

本態性振戦とは、振るえのみが症状の病気で有病率はおよそ人口の 2.5~10% とされている <sup>1)</sup>. 振戦の特徴は手に最も多く見られ、食事や書字、衣服の着脱など日常生活動作に支障をきたすことが多い.

従来,振戦度合いの評価方法は患者の症状に応じ神経内科医の経験にもとづいて行われる. そのため 医師の診断を補助する客観的指標が必要である.

これまでに、松本らにより筆記加速度を用いた振 戦度合いの評価 <sup>2)</sup>が、畑中らにより精密作業を対象 とした装着型ロボットの開発が行われている <sup>3)</sup>が、 いずれも客観的な評価指標として実用化されていない。

そこで,本研究では,描画した図形の軌跡や目標 図形とのずれなどを画像上のピクセル数(以下,

pixel 数)から割り出し,点数化することで客観的

\*1 機械電子部 (現 宮崎県県土整備部河川課)

- \*2 機械電子部
- \*3 宫崎大学医学部附属病院 脳神経内科
- \*4 宮崎大学医学部附属病院 リハビリテーション部

指標を導出する実験に取り組んだ.また、振戦動作の抑制技術の開発として、専用装具の試作と評価結果について報告する.

なお、本研究は「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承認された研究実施計画により 実施されたものである.

### 2 実験方法について

### 2-1 書字動作測定装置の試作

書字動作におけるペンの加速度等を測定するため、図 1 の測定システムを試作した。主な仕様は、ペンの動きを検出するため、3D プリンタで造形したペンホルダーに 9 軸センサモジュール(MPU-9250、InvenSense)を内蔵し、マイクロコンピュー

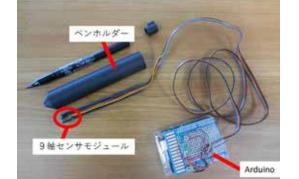


図1 ペン加速度・角速度測定システム

タ(Aruduino Uno)を介して3軸加速度・角速度データをリアルタイムに取得するシステム構成とした.

### 2-2 振戦特性測定実験

実験対象者は、振戦患者 4名(男性 3名、女性 1名)とした。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。対象者は県内病院に通院している本態性振戦患者であり、測定前に神経内科医にて、表 1 に示す基準により振戦度合いを分類した。振戦度合いは、5段階のスケールで分類し、スケール値(度合い)が大きいほど症状が重症である。

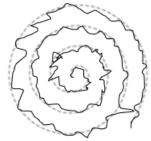


図2 アルキメデスの螺旋描画図形

表1 本態性振戦の定性化のスケール Tremor Research Group Essential Tremor Rating Assessment Scale (TETRAS)

スケール	症状	対象患者内訳
(度合		
V))		
0	正常	0人
1	振戦が確認可能	0 人
2	明らかな振戦	2 人
3	一部が判別不能	1人
4	全体が判別不能	1人

一般的に書字動作における振戦度合いの評価はアルキメデス螺旋を用いることが多い. 筆者らが図 2 の図形を用いて実験したところ, 1 種類の図形であるため書字の方向や角度の違いなど, 細かく分類することができないなどの試用評価であった.

そこで、本研究では、書字の方向による振戦への 影響に着目し、方向や角度がわかりやすく簡易な形 状である「 $\Box$ ,  $\Diamond$ ,  $\bigcirc$ 」の形状を目標書字図形とし て設定し、測定を行った(図 3、表 2).

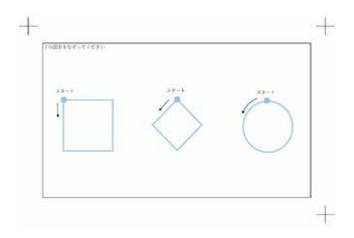


図3 書字動作目標図形

表 2 書字動作測定項目

	「□、◇、○」の図形について書字動作			
	を行う手で3回なぞる			
対象動作	動作は椅子に座り、机上で行う			
N 家助TP	机の高さは椅子に座った際の実験対象者			
	の肘の高さとし、椅子は対象者の両足底			
	が床に着く高さとする			
	① 橈側手根屈筋および橈側手根伸筋の			
	表面筋電位			
測定項目	② ・手背の 3 軸加速度(X,Y,Z)			
例是項目	・筆記ペンの 3 軸加速度(X,Y,Z),			
	・3 軸角速度(X,Y,Z)			
	③ 目標図形と描画図形とのずれ			
	表面筋電位計(日本光電工業㈱, ZB-			
	150H)			
測定機器	3 軸加速度計(日本光電工業㈱, ZB-			
例是放金	150H)			
	9軸センサモジュール (MPU-9250,			
	InvenSense)			

測定項目は、①表面筋電位(橈側手根屈筋および 橈側手根伸筋)、②加速度および角速度(手背の3 軸加速度および筆記ペンの3軸加速度・角速度)、 ③目標図形と描画図形とのずれの3項目とした。 ②加速度および角速度の軸方向は図4のとおりと し、実効値を算出し評価を行った。加速度は各軸の 直線運動を示し、角速度は各軸の回転運動とした。 ③目標図形と描画図形とのずれ具合については、描 画した図形データをスキャナで読み込み、画像処理 を用いて評価項目(1)~(4)に従い pixel 数を算出し、数値化を行った. 各評価項目は、

- (1) 描画図形の総 pixel 数(書字軌跡の長さ)
- (2) 目標図形と一致した描画図形の pixel 数
- (3) 目標図形から外れた描画図形の pixel 数
- (4) 描画されずに残った目標図形の pixel 数以上 4 つとし, (2)~(4)については各項目に重み付けをし, 振戦度合いが重症化するほど合計スコアが大きくなるようなスコア設定を行った.

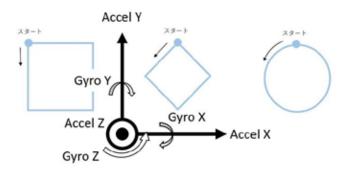


図4 加速度・角速度の軸方向

(1)~(4)の画像処理状況については図5に、測定状況および測定中の実験状況を図6に示す.

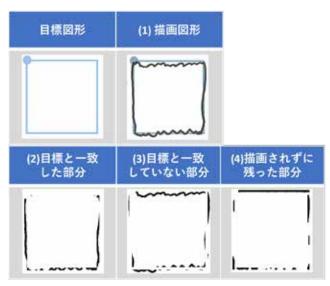


図5 画像処理状況



図6 測定実験状況

## 3 結果および考察

## 3-1 表面筋電位

振戦患者の腕の動きを計測するため、前腕部の橈側手根屈筋と橈側手根伸筋の皮膚表皮部に表面筋電位計を取付け測定した(図 6). 周波数特性はどちらの筋群においても 5~9 Hz であり、花島らが測定した振るえ動作時の振戦の特徴 1)と一致する傾向が見られた. 筋電位の大きさは伸筋より屈筋が 4~10倍大きい値となった. これは、ペンを握る力が筋電位に現れたと考えられる. また、振戦度合いが大きい患者ほど筋電位も大きい傾向が見られたが、振戦度合いが小さくとも筋電位が大きい患者もおり、振戦度合いだけでなくペンを握る力が筋電位に現れた結果と推察される.

## 3-2 加速度:角速度

測定の結果,加速度は周波数特性が 3 Hz であり,本態性振戦の診断基準  $^{1)}$ の単純振るえ動作時の振戦特徴と一致する傾向が見られた.また,振戦度合いが大きくなるほど加速度および角速度も大きくなる傾向が見られた.被験者 4 名の加速度・角速度の傾向を図形で比較すると,〇の図形で最も相関性があり,特に角速度(Gyro  $X: R^2=0.817$ , Gyro  $Y: R^2=0.931$ , Gyro  $Z: R^2=0.917$ )で強い正の相関が見られた.書字動作における書字方向については,縦方向( $\pm Y$ )や横方向( $\pm X$ ),斜め方向における大きな差異は見られなかった.

## 3-3 描画像

図7に振戦患者による描画像の一例を示す.図8に振戦度合いと画像処理から得られた総pixel数(目標図形と描画図形とのpixel数の差)の相関につ

いて示す. 結果,振戦度合いが重症化するほど総 pixel 数が多くなる傾向が見られた(図8). また,評価項目(2)~(4)を用いた合計スコアと振戦度 合いにおいても振戦度合いが重症化するほど合計スコアが大きくなる傾向が見られた(図9).

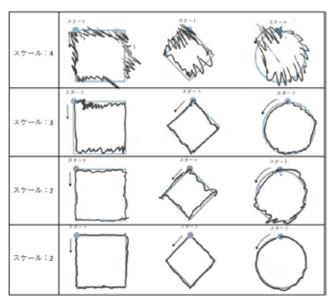


図7 書字動作描画像

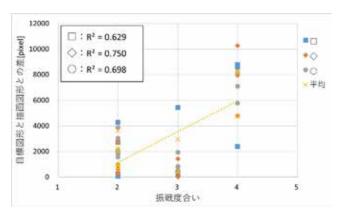


図8 振戦度合いと総 pixel 数の相関

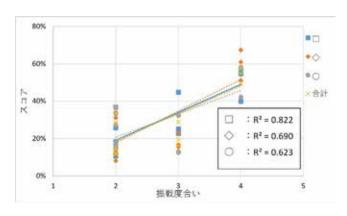


図9 振戦度合いと合計スコアの相関

## 4 振戦抑制装具の検討

## 4-1 装具試作

書字動作における振戦を抑制する装具の試作を行った.振るえの動作である不随意運動への上肢装具適用は,淺井ら切の報告においても見当たらないとされている.筆者らは,振戦を抑制し描画における振るえを少なくすることに加え,簡便な機構で着脱が容易なことを目的とし,第一段階として前腕から手関節までを抑制する関節固定装具を試作した(図10).試作品をテスト評価した結果,関節固定装具を使用することで前腕から手関節に生じる振戦は抑制される傾向が見られたが,指先から腕全体に振るえが増幅し,装具の大きさがかえって書字動作の邪魔になってしまうといった課題が確認された.

次に、前述の課題を解決するため、第二段階として手関節のみを抑制するコンパクトな装具試作を考案した。手関節の外観形状は、X線CT装置(㈱島津製作所、SMX・225CT)を用いて、図11に示すように3次元データとしてポリゴンデータ化(多角形)を行った。このデータをもとに手関節をホールドする2分割の装具を考案し、図12の手関節固定装具を3Dプリンタ(Markforged、MarkTwo)を用いて試作した。図10の試作装具と比較して関節固定を手関節1か所にすることで他の可動域をフリーにできるメリットと設計データをデジタル化することで製作工程の短縮と量産化が期待できる.



図 10 試作した関節固定装具

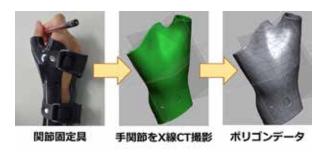
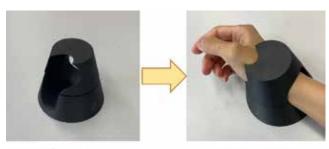


図 11 手関節のデジタルデータ化



3 Dプリンタで試作

手関節固定装具

図 12 試作した手関節固定装具

## 5 まとめ

## 5-1 描画図形による振戦度合い判定の有用性

今回筆者らは、本態性振戦患者の書字動作に着目し、描画方向がわかりやすく簡易な形状である「□, ◇, ○」の形状を目標書字図形として設定し、描画図形とのずれ具合について画像処理を用いて評価する手法を構築した.

本システムを用いて振戦患者 4名を対象に画像処理から得られた総 pixel 数(目標図形と描画図形との pixel 数の差)の相関について振戦度合いと比較した結果,振戦度合いが重症化するほど総 pixel 数が多くなる傾向が確認され,アルキメデス螺旋図形の評価法と同等の有用性が示唆された.加えて,本手法は描画図形をスキャナで読み込み,自動で分類できるシステムであることから,従来から行われてきた経験による評価手法に代わる新たな手法として期待が高まると推察される.

今後はサンプル数を増やすなど医療機関の協力を 得て、振戦度合いの評価精度を高める必要がある.

## 5-2 振戦抑制装具について

書字動作における振戦を抑制する機構として、手関節を固定する筆記装具を考案した.実際の振戦患者では評価を行っていないが、筆者らが試用した結果、振るえの抑制にある一定の効果が確認されるなど不随意運動への装具適用の可能性が示唆された.

以上のように描画図形から振戦度合いを判定するシステム,ならびに手関節固定装具による振戦抑制の研究については、臨床評価をさらに増やしQOLの向上に寄与できるよう実用化を目指す予定である.

## 6 参考文献

- 1) 日本神経治療学会治療指針作成委員会:標準的神経治療 本態性振戦,神経治療 Vol.28 No.3, 300-308(2011)
- 2) 松本義伸,吉井孝博,平川晋也,山田暢一,福本 一朗,田村正人,中島孝:振戦疾患患者におけるア ルキメデス螺旋描写動作への筆跡有無の影響,バイ オフィードバック研究 35巻 第1号,34-40(2008)
- 3) 畑中悟、小松崎俊彦、岩田佳雄, 浅沼春彦、多田薫: アクティブマスダンパを用いた振戦の抑制に冠する研究, 日本機械学会 Dynamics and Design Conference 2018 講演論文集 No.18-7, (2018)
- 4) 淺井憲義, 大寺亜由美, 幅田智也:神経難病の上 肢装具, 日本義肢装具学会 Vol.28 No.1, 40-46(2012)

## 簡易型ロボットアームを用いた 製造ワークのハンドリングに関する研究

小玉 昂史\*1·肥後 一彦\*1·佐伯 公也\*2·橋本 泰弘\*2·久永 亮太\*2·中平 伸一\*2

Study on Handling of Workpieces Using a Simple Robot Arm

## Takafumi KODAMA, Kazuhiko HIGO, Koya SAEKI, Yasuhiro HASHIMOTO, Ryota HISANAGA and Shinichi NAKAHIRA

本研究は、工場内の製造ラインにおける手作業によるハンドリング工程を対象として、簡易ロボットを用いた自動化に必要な技術の蓄積や、簡易ロボットの有用性の検証を行ったものである。自動化の際には、カメラ画像から簡易ロボットの把持位置を推定する画像処理設定と簡易ロボット自体の動作設定が必要となるため、現場の作業員でも簡便に行えるような制御ソフトを開発した。また、製造ワークの位置や角度が変わっても把持位置を特定可能なアルゴリズムを提案し、制御ソフトに組み込んだ。さらに、画像処理の誤差や簡易ロボットの繰返し誤差から発生する把持位置のずれを見越した把持補助用治具と受け治具を開発することによって、対象製造ワークの自動ハンドリングが可能となり、簡易ロボットの有用性が確認できた。

## 1 はじめに

近年の人手不足により、工場の製造ラインでは、 手作業工程を自動化すること(以下、手作業自動化) が急務となっている。手作業自動化に必要なロボットアームは一般的に高価であり、当県においても中 小企業への導入はあまり進んでいない。一方、近 年、十数万円程度の安価な簡易型ロボットアーム (以下、簡易ロボット)も販売されており、手作業自 動化のハードルは低くなりつつある。

そこで、本研究では、工場内の製造ラインにおいて製造された部品(以下、製造ワーク)を把持して、別の場所への移動等を行うハンドリング工程を対象として、簡易ロボットを用いた自動化に必要な技術の蓄積や、簡易ロボット導入の有用性の検証を行った.

## 2 実験方法および結果

## 2-1 システム構成

図1に、製造ワークである偏心軸(図1右上)と、偏心軸に接着剤を塗布するための装置(以下、接着

利塗布装置)を示す.本研究では、偏心軸を接着剤 塗布装置上の受け治具に設置する工程を自動化する 手法について検証を行った.システムは、図2の ように、簡易ロボットおよび製造ワークを撮影する ためのカメラに加え、「カメラ画像から簡易ロボットの把持位置を推定するための画像処理設定」と 「簡易ロボット自体の動作設定」が、現場の作業員 でも簡便に行える制御用のソフトウェア(以下、制 御ソフト)で構成した.

図2に示すとおり、本システムではまず対象の 製造ワークをカメラで撮影し、制御ソフトで画像処

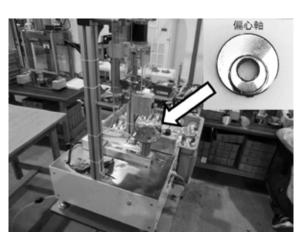


図1 接着剤塗布装置と偏心軸

<sup>\*1</sup> 機械電子部

<sup>\*2</sup> アルバック機工株式会社

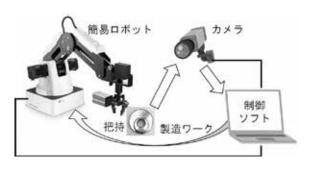


図2 システム構成



図3 制御ソフトの基本画面

理により把持位置を算出した後,その把持位置を簡易ロボットの座標に変換し,簡易ロボットに制御ソフトからハンドリングの指令を出す.これらの動作を行うためには,画像処理や簡易ロボットを制御するための初期設定が必要となるため,この初期設定は制御ソフトから行う.

使用した簡易ロボットの仕様等を表1に,カメラの仕様等を表2に示す.

## 2-2 制御ソフト

制御ソフトはプログラミング言語 Python を使用して開発した. 開発環境や使用した主なパッケージ (Python におけるプログラミングライブラリの名称)を表 3 に示す. また, 図 3 にその基本画面を示す.

本制御ソフトは以下の3つの要素で構成される.

#### ① カメラビュー

接続したカメラの映像(動画)を表示する部分. 本研究では Web カメラを使用したが, USB 接続対応のカメラであれば, 産業用カメラなどの様々なカメラを接続することができる.

## ② 設定バー

設定を行う操作部分.項目ごとに分かれており,

表1 簡易ロボットの仕様等

販売元	㈱アフレル
品名	DOBOT Magician
型番	AFD-ST38
製造元	DOBOT (中国)
自由度(軸数)	4
アーム全長	320 mm
接続方法	USB/Wi-Fi/Blutooth
動作温度	-10 ∼ 60°C
最大可搬質量	500 g
位置繰返し精度	0.2 mm

表2 カメラの仕様等

メーカー	㈱バッファロー
型番	BSWHD06MBK
映像素子	CMOSセンサー
最大解像度	1280 x 960
実験で使用した解像度	640 x 480
最大フレームレート	30 fps
フォーカス	マニュアル
焦点距離	$20~\mathrm{cm}~\sim~\infty$

表3 制御ソフトの開発環境

使用言語	Python 3.8
画像処理パッケージ	OpenCV 4.5.5.62
DOBOT 制御パッケージ	DOBOT 公式パッケージ
	DobotDllType を使用
GUI パッケージ	Kivy 2.0.0 <sup>1)</sup>
開発 OS	Windows 10
開発環境	PyCharm 2021.2.3

項目名をクリックすることで、その項目の設定を変更することができる.設定内容は、画像処理に関するものや、簡易ロボットに関するもの(自動把持やアーム制御等)であり、マウスによる簡便な設定のみで複雑な処理を行うことができるため、現場の作業員でも、関連する画像処理や制御を容易に実行可能である.

## ③ アクションバー

ソフトウェアに共通する操作を行うことができる 部分. 設定情報の保存・読込,カメラビューをクリックした際の画像座標の表示,現在の画像の png 形式での保存,接続されているカメラの切替えなど を行うことができる.

## 2-3 偏心軸の把持位置推定アルゴリズム

偏心軸の把持位置推定は制御ソフトを用いて以下 のような処理手順で行った.

- (1) 射影変換 2)による角度の補正
- (2) 明るさ補正 (ガンマ補正 2)

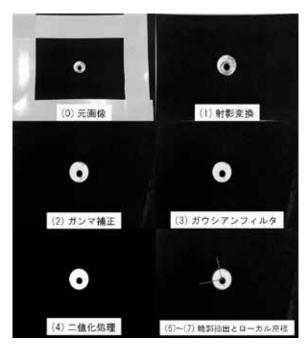


図4 把持位置推定の処理手順

- (3) ガウシアンフィルタ <sup>2,3</sup> (ぼかし効果フィルタ) による画像の平滑化
- (4) 二値化処理 2)
- (5) 輪郭抽出 2)
- (6) 輪郭内の面積による対象の限定
- (7) ローカル座標の算出
- (8) ローカル座標上の把持座標指定
- (9) ローカル座標の角度を基準とした把持角度指定 手順(1)~(7)の結果を図4に示す.

手順(1)では、製造ワークを設置する位置に幅: 高さ=4:3(撮影カメラのアスペクト比と同様の 比)の目印となる枠を設置し、その枠の四隅の画像 座標「(103.0, 107.7), (496.2, 106.7), (98.7, 384.8), (502.4, 382.6)」をカメラの四隅である「(0,0), (640,0), (0,480), (640,480)」に対応するように射 影変換をかけた。これにより、カメラの設置角度の 補正(台形補正)が可能となる。

手順(2)では製造ワークと背景の明度差をつける ために、ガンマ補正による明るさ補正を行った。実 験時の $\gamma$ 値は 0.14 に設定した.

手順(3)では画像に乗ったランダムなノイズを除去するためにガウシアンフィルタによるぼかし効果を適用した.フィルタのカーネルサイズ(幅: $w_k$ ,

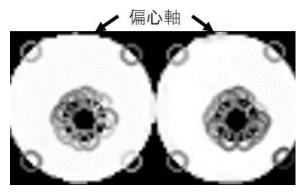


図5 偏心軸に対する Harris のコーナー検出結果

高さ: $h_k$ )は $(w_k, h_k) = (5,5)$ とし, $\sigma$ 値は以下の式<sup>2)</sup>より算出した.

$$\sigma_x = \left(\frac{n_x - 1}{2}\right) \cdot 0.30 + 0.80, n_x = w_k - 1$$
 (1)

$$\sigma_y = \left(\frac{n_y - 1}{2}\right) \cdot 0.30 + 0.80, n_y = h_k - 1$$
 (2)

手順(4)では、しきい値 65 で二値化処理を行い、 二値化後の画像を使用して手順(5)で輪郭抽出を行った.

手順(6)では、抽出したすべての輪郭において、輪郭で囲まれた範囲の面積(ピクセル数)を計算し、 余計な輪郭を可能な限り排除できるように面積 $A_c$ が $400 \le A_c \le 7200$ に合致しない場合は処理の対象 外とした.

手順(7)以降は次項に示すようなローカル座標を 使用した処理を行っている.

## 2-3-1 ローカル座標と角度推定

製造ワークの把持位置は、製造ワークが回転した場合を考慮し、製造ワークの基準点からどれだけ離れた位置かを座標で指定する必要がある。そこで、抽出した輪郭を含み、面積が最小となるように囲んだ矩形(以下、最小矩形)の重心座標を中心点とし、製造ワークの角度に合わせて軸が回転するような製造ワーク中の座標軸(以下、ローカル座標)を定義した。

ローカル座標を定義するために,製造ワークの 角度を検出する必要があるため,まずはパターン マッチングを用いて角度検出を行う方法を検討し た.パターンマッチングのためには物体のコーナ ー(角)情報が必要であるため,偏心軸に対し Harris のコーナー検出<sup>2)</sup>を行った.その2回分の結果を図 5に示す.(図中の円で囲まれた部分) 図5では、コーナーの検出はできているものの、円には角がないため、その位置は一定していないことが分かる。このことからパターンマッチングによる手法は断念し、輪郭の階層情報 2を利用する「特徴点ベクトルアルゴリズム」という手法を提案した。図6のような各製造ワーク(図中の色のついた部分)において、この特徴点ベクトルアルゴリズムの説明を行う。

図 6 (a)において,まず物体の輪郭の最小矩形の 重心( $x_c, y_c$ )および穴の輪郭の画像重心( $x_h, y_h$ )を取 得する.製造ワークに穴一つのみがあるときには, ( $x_c, y_c$ )から( $x_h, y_h$ )へのベクトル $(\overline{x_v}, \overline{y_v})$ を算出し, そのベクトルの角度を製造ワークの角度 $\theta$ とする.

また、図 6 (b)のように穴が複数存在する場合には、各穴の画像重心を算出し、同様に $(x_c,y_c)$ からのベクトルを算出する(図中破線矢印). その後これらのすべてのベクトルの合成ベクトル $\overline{(x_v,y_v)}$ (図中実線矢印)を算出し、その角度を製造ワークの角度 $\theta$ とする.

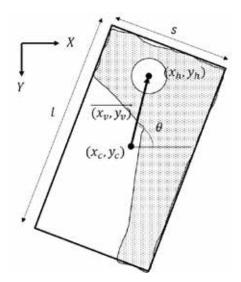
図 6 (c)のように製造ワークに穴がない場合は、 $(x_c, y_c)$ から物体の輪郭を表現する点(もしくは物体のコーナー)へのベクトルを算出し、その合成ベクトル $\overline{(x_v, y_v)}$  (図中の実線矢印)を算出し、その角度を製造ワークの角度 $\theta$ とする.

このように、特徴点ベクトルアルゴリズムによって、偏心軸の角度を算出することが可能になった.また、製造ワークの種類に合わせてより適切なアルゴリズムが適用できるように、制御ソフトでは、特徴点ベクトルアルゴリズム以外にも角度認識のアルゴリズムを複数選択できるようにした.

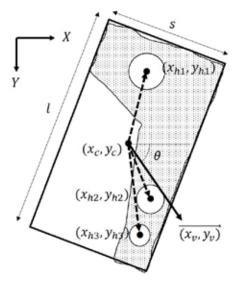
## 2-3-2 ローカル座標ー画像座標変換

ローカル座標上で製造ワークの把持位置を指定できるようにしたが、実際には把持位置をローカル座標ではなく、画像座標で取得する必要がある. そこで、図7のようなモデルを作成し、ローカル座標から画像座標への写像関数の導出を行った.

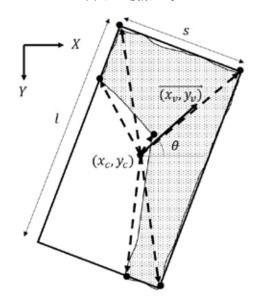
今,X-Y軸上の点O'の座標 $(x_o,y_o)$ を中心とし,角度 $\theta$ だけ傾いたローカル座標X'-Y'における点P'(x',y')を画像座標の点P(x,y)に写像することを考える.このとき,点O'からX-Y軸にそれぞれ平行な半直線 $O'\Delta X$ と $O'\Delta Y$ を引き,点PからX



(a) 穴が1つだけの時



(b) 穴が複数の時



(c) 穴がないとき 図 6 特徴点ベクトルアルゴリズムの説明

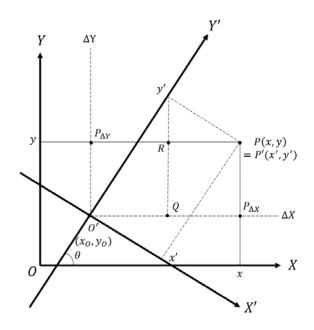


図7 ローカル座標ー画像座標写像関数の導出

軸、Y軸それぞれに垂線を引く.これらの交点を図のように点 $P_{\Delta Y}$ 、 $P_{\Delta X}$ と設定すると以下の式が成り立つ.

 $(x,y) = (x_o + \overline{O'P_{\Delta X}}, y_o + \overline{O'P_{\Delta Y}})$  (3) 点y'から半直線 $O'\Delta X$ にY軸に垂直な線を下ろし、そ の交点をQ、 $\overline{yP}$ と $\overline{y'Q}$ との交点をRとすると、

$$\overline{O'Q} = y'\cos\theta \tag{4}$$

$$\overline{Qy'} = y' sin\theta \tag{5}$$

 $\pm k$ ,  $\angle Py'R = \theta$   $\nabla b = \delta k$ ,

$$\overline{RP} = x' \sin \theta = \overline{QP_{\Delta X}} \tag{6}$$

$$\overline{v'R} = x'\cos\theta \tag{7}$$

(4), (6)より,

$$\overline{O'P_{\Delta X}} = \overline{O'Q} + \overline{QP_{\Delta X}} = y' \cos \theta + x' \sin \theta$$
 (8)  
また, (5), (7)より

$$\overline{O'^{P_{\Delta Y'}}} = \overline{Qy'} - \overline{Ry'} = y' \sin \theta - x' \cos \theta \qquad (9)$$
(3), (8), (9) \( \text{} \text{}

$$x = x_0 + y' \cos \theta + x' \sin \theta \tag{10}$$

$$y = y_0 + y' \sin \theta - x' \cos \theta \tag{11}$$

式(10)および(11)に、製造ワークの最小矩形の重心座標と2-3-1で定義した製造ワークの角度 $\theta$ を代入することにより、ローカル座標上の点を画像座標に変換することが可能である.

## 2-4 簡易ロボットの設定

制御ソフトにおける簡易ロボットの設定手順は以下のとおりである.

(1) 簡易ロボットと制御ソフトを接続

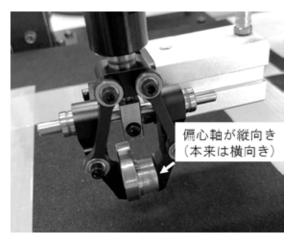


図8 把持の失敗例

- (2) 簡易ロボットの機械原点のキャリブレーション
- (3) 簡易ロボットの基準位置の設定
- (4) 製造ワークを把持する高さの設定
- (5) 把持した製造ワークを設置する位置の設定
- (6) 製造ワークが動いていないと判断するフレーム 数の設定

手順(2)のキャリブレーションについては、

DOBOT(簡易ロボット)の API の関数 setHOME Cmd()4)を使用して行った.

手順(3)については2-3の手順(1)の射影変換時に使用した目印となる枠の四隅が、簡易ロボット座標でどのような値になるかを登録した.これにより、画像座標から簡易ロボットへの射影変換行列が作成可能となり、画像座標ー簡易ロボット座標の写像が可能となる.

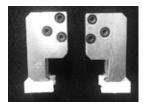
手順(6)については、製造装置から排出された製造ワークが止まっていることを確認するために、前フレームから把持位置がほとんど動いていない状態が30フレーム(1秒)続く場合のみ把持指令を出力するようにした。

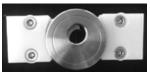
## 2-5 簡易ロボットによる自動把持実験

現場環境での把持が行えるように、まず、当センターにて、偏心軸の正しい把持が可能か、接着剤塗布装置の治具へのはめ込みが可能かを確認する実験を行い、その後現場環境にて同様の実験を行った.

## 2-5-1 偏心軸の自動把持実験

制御ソフトにより、実際に簡易ロボットで自動把 持を行ったところ、簡易ロボットのアーム部分(以 下、エンドエフェクタ)で掴む際に、偏心軸を弾い て、図8のように縦向きに掴んでしまうことがあ





(a)側面 (b)底面(把持している状態) 図9 開発した把持補助用治具

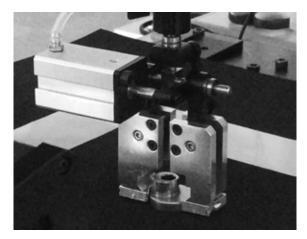


図 10 把持補助用治具での自動把持の様子

ることが分かった.これを解消するために,図9のような把持補助用治具を開発した.この治具は,偏心軸を正しい位置に固定するために,テーパー付きの溝がついており,エンドエフェクタに容易に後付可能な構造となっている.また,図9(b)に示すとおり,簡易ロボットが把持補助用治具を閉じた際に,掴み部が円形になるようになっているため,掴んだ製造ワークを必ず簡易ロボットの中心で把持することができるようになっている.この把持補助用治具を簡易ロボットに装着することにより,図10のように正確な把持を行うことができ,縦向きに掴む課題が解消された.

# 2-5-2 接着剤塗布装置の受け治具への自動はめ込み実験

接着剤塗布装置への製造ワーク取付けのためには、簡易ロボットの把持時に発生する誤差を見越した治具の開発が必要となった。図 11 に開発した受け治具を示す。この受け治具は偏心軸の設置部分(溝)と中央のピンで構成されており、溝とピンにはテーパー加工が施されている。これにより、テーパーがガイドの役割をして、多少の把持位置のずれが発生しても必ず同じ位置、同じ角度に偏心軸がはま





(a)側面

(b)上面

図 11 開発した受け治具



図 12 受け治具への自動はめ込みの様子

るようになる. 実際にはめ込みが行われている様子 を図 12 に示す.

## 2-5-3 現場環境でのハンドリング実験

当センターで行った実験をベースに,実際の工場内で簡易ロボットによる自動把持システムの検証を行った.現場の環境としては,窓は少ないものの,照明が多く,製造ワーク周辺に複数の影ができてしまったが,本システムによる画像処理を加えることで,問題なく対象製造ワークの把持および設置が可能であった.

## 2-6 工場作業員によるシステム操作

本システムを現場で活用できるように、当センターにて、工場作業員に対して、制御ソフトの設定方法や画像処理の基礎、製造ワークの配置プログラムの作成方法などの研修を行った。これにより、短期間の研修にも関わらず、本システムに関する技術について、工場作業員が扱えるようになった。

#### 3 考察

本システムにより、対象製造ワークの現場での自動把持および自動設置が可能になることを確認した.また、研究の過程でさらに以下のような課題が明らかとなった.

- (1) 連続運転での精度検証.
- (2) 今回対象とした課題を解決できるようなシステムは開発したものの、製造工程を無人化するためには、品質保証についても無人で行う必要がある。例えば「本当に接着剤塗布が行われたのか」を実際に目で確認する必要があるため、これを自動で判断できるシステムのさらなる開発が必要である。
- (3) 開発した制御システムでは設定が製造ワークごとに行われており、製造ワークの輪郭内の面積などで判定しているため、物体の「形」についての認識はできていない。このため、複数の製造ワークが同時に存在する場合には誤ったものを把持してしまう可能性がある。

## 4 まとめ

本研究では、工場内の製造ラインにおける手作業によるハンドリング工程を対象として、簡易ロボットを用いた自動化に必要な技術の蓄積や、簡易ロボットの有用性の検証を行った.

自動化の際には、工場作業員が操作することを意識し、カメラで撮影した画像の画像処理や簡易ロボットの設定が簡単に行える制御ソフトを開発した.また、特徴点ベクトルアルゴリズムによる角度推定方法を提案し、製造ワークの最小矩形の重心を原点とするローカル座標を定義することで、製造ワークの位置や角度が変わっても同じ点(把持位置)を特定することが可能となった。さらに、画像処理や簡易ロボットの誤差を見越した把持補助用治具と受け治

具を開発することにより、対象製造ワークの自動把 持が可能となった.加えて、これらの技術について 現場の担当者に対して研修を行うことで、実際に現 場の担当者が自ら設定や改造等を行えるようになっ た.これにより、簡易ロボットの現場導入の実現可 能性が高くなり、簡易ロボットが製造現場の自動化 に有用であることが確認できた.しかし、実運用の ためには長期運転の実証実験や品質保証の問題など を解決する必要があるため、今後はこれらの課題の 解決を目指す.

本システムおよび技術は安価なものであるにも関わらず、対象ワークが限定されていないため、県内の他の企業にも広く活用できる研究成果であると考えられる.

## 5 参考文献

- 1) 久保幹雄 監修, 原口和也 著:実践 Python ライブラリー Kivy プログラミング —Python でつくるマルチタッチアプリ—, 朝倉書店
- Adrian Kaehler, Gary Bradski 著, 松田晃一, 小沼千絵, 永田雅人, 花形理 訳:詳解 OpenCV 3 ーコンピュータビジョンライブラリを使った画像処理・ 認識, オーム社, 244-258, 391-425, 476-480, 617-618 (2018)
- 3) 末松良一, 山田宏尚 共著: 画像処理工学, コロナ 社, 92-100 (2000)
- 4) Shenzhen Yuejiang Technology Co., Ltd: Dobot Magician API Description V1.2.3, 20 (2019)

## 漬け込み条件による下漬けたくあんの成分変化

高橋 克嘉\*1・永山 志穂\*1・朝倉 麻衣\*1・平川 良子\*1・有簾 真奈美\*1

Compositional changes of pre-pickled radish depending on pickling conditions

## Katsuyoshi TAKAHASHI, Shiho NAGAYAMA, Mai ASAKURA, Yoshiko HIRAKAWA and Manami ARIKADO

漬け込み条件の違いが、下漬けたくあんに与える影響を分析するため、原料である干し大根の乾燥具合、塩分濃度、貯蔵温度の違う 18 試験区を設定し、それらを 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月貯蔵した下漬けたくあんを試作した。3 で貯蔵したものは、3.5 %の低い塩分でも、菌数が大きく増加することはなかったが、10 で貯蔵では 1 ヶ月目の時点から特に乳酸菌が大きく増加する様子が観察された。香気成分に関しては、「新物香」に関与するイソチオシアネート類が、干し 1 週間の水分の多い原料および干し 2 週間の塩分濃度が低い試験区で早く消失する傾向が見られた。また、「発酵臭」に関しては、10 で貯蔵区で増加した Isoamyl alcohol等の成分が関与していると考えられた。

## 1 はじめに

当県は、平成30年度の「野菜漬物製造業・製造品出荷額」が全国11位であり、また「加工向大根出荷量」は令和2年の出荷量が21,952 t と全国1位になるなど<sup>1)</sup>、漬物製造業が主要産業の一つとなっている.

食品衛生法の改正により、令和3年6月から、今まで許可が不要であった漬物製造業も製造許可が必要となり、既存の業者も令和6年5月31日までに許可を受けなければいけないことになった。また、すべての食品製造業者にHACCPに沿った製造が求められることになり、漬物製造においても、今まで以上に衛生面・品質面での管理が重要となっている。

そこで当センターでは、官能評価によるたくあんの品質評価に関する研究に取り組むこととした。その一環として、各条件における下漬け大根を試作し、香気成分を中心とした分析を行ったので報告する.

## 2 実験方法

## 2-1 試験試料

下漬けたくあんに用いた干し大根は,通常の乾燥期間である2週間乾燥したものと,通常より乾燥期

\*1 食品開発部

間が短く水分の多い1週間乾燥したものの2種類 (道本食品㈱(宮崎県宮崎市田野町)より購入)を 使用した.試験区は,表1の18試験区を設定した. 干し大根の重量を計測の上,製造現場で使用されて いる塩および糠とともに1本ずつ真空パックし,容 器に並べて重しを載せることで漬け込みを行った.

表1 漬け込み条件

	20.1	79.7 20.7 70.11		
試験区	貯蔵温度	干し期間	塩添	加量
			(外割)	(内割)
1	室温	1 週間	10%	9.1%
2			12%	10.7%
3			15%	13.0%
4		2 週間	10%	9.1%
(5)			12%	10.7%
6			15%	13.0%
7	10℃	1 週間	3.5%	3.4%
8			4.5%	4.3%
9			5.5%	5.2%
10		2 週間	3.5%	3.4%
(11)			4.5%	4.3%
12			5.5%	5.2%
13	3°C	1 週間	3.5%	3.4%
14			4.5%	4.3%
15			5.5%	5.2%
16		2 週間	3.5%	3.4%
17)			4.5%	4.3%
18			5.5%	5.2%

なお干し大根は、干し2週間のものは2つに折り曲げて、干し1週間のものは折り曲げることが不可能であったので、2つに分割して袋に挿入した。各試験区9本ずつ試作し、令和2年1月より漬け込みを開始した。漬け込みの初期段階ではガスが発生したため、数日間隔で真空パックをやり直すことでガス抜きを行った。 $1 ext{ r}$  月目、 $6 ext{ r}$  月目の時点で3本ずつ取り出し各分析に供した。

## 2-2 水分, 塩分, 水分活性, 菌数測定

下漬けたくあんの、上部(葉に近い方)、中央、下部からそれぞれ一部分を採取し、全体をみじん切りにして均一にしたうえで、分析に供した.一般生菌は標準寒天培地を、大腸菌群はデオキシコレート寒天培地を、乳酸菌はシクロヘキシミドとアジ化ナトリウムを  $10~\rm ppm$  になるように添加した MRS 培地を用いて菌数を測定した.また、塩分はモール法により、水分は乾燥助剤を用いた減圧乾燥法( $70~\rm C$ 、5時間)により、水分活性は水分活性測定装置(デカゴン、 $10~\rm Pawkit$ )により測定した.

## 2-3 硬さ測定

下漬けたくあんの、上部(葉に近い方)、中央、下部の表面および断面から、厚さ約5 mmの試験片を $3 \text{ 枚ずつ合計 } 18 \text{ 枚を採取し、クリープメーター (㈱山電、RHEONER II RE2-33005C)を使用し、くさび型プランジャーにて破断した時の応力を測定した。$ 

## 2-4 有機酸. アミノ酸測定

全体を均一にミキサーで粉砕した試料約 5g を採取し、加水してホモジナイザーにより 1 分間粉砕した.粉砕後は、蒸留水で 100 m $\ell$  に定容し、その一部を  $0.2~\mu$ m メンブランフィルターでろ過し、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-8900BF)を用いて、有機酸は、有機酸分析計(㈱島津製作所、CMBM-20AAlite)を用いて定量した.

## 2-5 香気成分測定

全体を均一にミキサーで粉砕した試料約5gをバイアルに入れ、30°Cにインキュベートし、500 rpm で撹拌しながら SPME ファイバーをヘッドスペース中に 30 分間露出し揮発成分を吸着させた.ファイバーを GC-MS(アジレント・テクノ

ロジー㈱, 5977A) に挿入し. 揮発成分を測定した. GC-MS の測定条件は表 2 のとおりとした.

表 2	GC-MS	の測定条件

カラム	DB-WAX 0.25 mm $\times$ 60 m $\times$ 0.25 $\mu$ m
SPME	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
	Stableflex <sup>TM</sup> /SS
気化室温度	230℃
カラム温度	50°C(2 min),50-230°C(3°C/min)
	230°C (5 min)
キャリアガス	ヘリウム
流量	1 ml/min
スプリット比	10:1

## 3 結果および考察

## 3-1 水分, 塩分, 菌数測定結果

結果を表3に示す.1ヶ月目の時点で,下漬けたくあんの塩分濃度は想定の濃度まで到達していた.水分量は,干し2週間の原料である④~⑥は67%程度,⑩~⑫,⑯~⑱は74%程度であったが,水分が多い干し1週間の原料では,①~③が80%程度,⑦~⑨,⑬~⑮が86%程度であった.水分活性を見ると,①~⑤は,一般的な酵母の育成限界である088より大きな値となっており²),貯蔵中に酵母による発酵が進む可能性があると考えられた.⑥は水分活性が0.87であり,貯蔵中の酵母の増殖を十分抑えられると考えられた.一方,塩分濃度の低い⑦~⑱は,いずれも水分活性が0.96以上と高く,塩分による静菌効果は限定的であると考えられた.

菌数についてみてみると、大腸菌群は、1ヶ月目の時点で、干し1週間の3℃貯蔵と10℃貯蔵、および干し2週間の10℃貯蔵で若干見られたが、3ヶ月目以降はほぼ陰性であった。一般生菌及び乳酸菌についてみてみると、室温保存の物ではほぼ確認されなかった。漬け込み開始時点は1月ということで室温も10℃程度と低かったが、5月以降は室温が20℃付近になったのにも関わらず大きな菌の増殖は見られなかった。今回の試作のように、真空パックにより外部からの酸素・汚染を遮断した状態であれば、干し大根を用いた下漬けたくあんの菌の増殖は、室温では10%程度の塩分で抑えられると考えられる。3℃貯蔵の試験区では、原料干し大根の水分に関わらず、一般生菌、乳酸菌共にほとんど増殖していなかった。

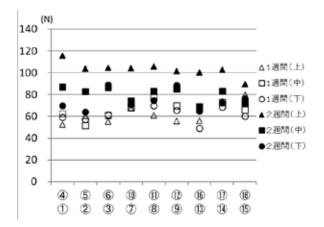
試験	塩分量	水分量	水分活		1ヶ月	(CFU/g)	I	3ヶ月	(CFU/g)		6ヶ月	(CFU/g)
区	塩ガ <u>単</u> (%)	(%)	性	大腸	一般生菌	乳酸菌数	大腸	一般生菌	乳酸菌数	大腸	一般生菌	乳酸菌数
	( /0 /	( /0 /	14	菌群	数	北欧函数	菌群	数	北欧函数	菌群	数	机欧函数
1	0.51	01 50	0.05	陰性	< 300	< 300	陰性	$3.7 \times 10^{2}$	< 300	陰性	$4.7 \times 10^{2}$	< 300
	9.51	81.58	0.95									
2	11.09	80.03	0.92	陰性	< 300	< 300	陰性	$1.8 \times 10^{3}$	< 300	陰性	$5.3 \times 10^{2}$	$3.0 \times 10^{2}$
3	13.11	77.53	0.90	陰性	< 300	< 300	陰性	$3.3 \times 10^{2}$	< 300	陰性	< 300	< 300
4	9.31	67.66	0.90	陰性	< 300	< 300	陰性	$8.0 \times 10^2$	< 300	陰性	$7.0 \times 10^2$	< 300
5	10.90	68.59	0.90	陰性	< 300	< 300	陰性	$7.3 \times 10^2$	< 300	陰性	$4.7\!\times\!10^2$	$3.0\times10^2$
6	13.13	64.98	0.87	陰性	$3.0 \times 10^2$	< 300	陰性	$9.3\!\times\!10^2$	< 300	陰性	$7.7 \times 10^2$	$4.3\!\times\!10^2$
7	3.56	86.82	0.98	37	$2.9\!\times\!10^6$	$1.9\!\times\!10^6$	陰性	$4.8\!\times\!10^3$	$3.2 \times 10^3$	陰性	$3.5 \times 10^3$	$3.1\times10^3$
8	4.34	86.68	0.99	40	$3.3 \times 10^2$	< 300	陰性	$1.9\!\times\!10^4$	$1.8 \times 10^4$	陰性	$6.0 \times 10^5$	$3.8\times10^5$
9	5.13	85.72	0.98	27	$3.9\!\times\!10^4$	$2.9\!\times\!10^4$	陰性	$2.8\!\times\!10^3$	$3.0 \times 10^3$	陰性	$5.5 imes10^5$	$3.9\!\times\!10^5$
10	3.50	74.21	0.96	780	$5.5 \times 10^3$	< 300	陰性	$2.1 \times 10^4$	$8.8 \times 10^3$	陰性	$9.9 \times 10^3$	$7.5\!\times\!10^3$
11)	4.50	73.23	0.96	50	$4.3\!\times\!10^5$	$3.8\times10^5$	3	$3.3 \times 10^2$	< 300	7	$7.7 \times 10^4$	$7.6\!\times\!10^{4}$
12	5.35	72.14	0.96	107	$1.8\times10^3$	$1.3\times10^3$	陰性	$3.0 \times 10^2$	< 300	陰性	$4.6\!\times\!10^3$	$4.4\!\times\!10^3$
13	3.18	87.93	0.99	503	$1.8 \times 10^3$	$3.0\times10^2$	陰性	$7.7 \times 10^2$	< 300	陰性	$4.0\times10^2$	< 300
14)	4.16	86.42	0.99	297	$8.5 \times 10^3$	< 300	陰性	$5.7 \times 10^2$	< 300	陰性	$1.0 \times 10^3$	$3.7 \times 10^2$
15	5.75	86.01	0.98	760	$5.1 \times 10^3$	< 300	10	$9.3 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	10	< 300	< 300
16	3.80	76.39	0.97	陰性	< 300	< 300	陰性	$8.3 \times 10^2$	< 300	3	$3.0 \times 10^3$	< 300
17)	4.44	74.78	0.97	陰性	$6.3 \times 10^2$	< 300	陰性	$8.3 \times 10^2$	$7.7 \times 10^2$	陰性	$2.2\times10^3$	< 300
18	5.57	74.87	0.96	陰性	< 300	< 300	陰性	$1.6 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	陰性	$3.7 \times 10^2$	< 300

表 3 下漬けたくあんの塩分,水分,水分活性,生菌数

一方、10℃貯蔵の試験区では、菌数が大きく増加する試験区が多数みられた。また、一般生菌数と乳酸菌数が同程度であることから、増加している菌の大部分は乳酸菌であると推定された。今回の条件では、干し大根もしくは糠由来の菌が増殖していると考えられる。現在、干したくあん製造現場で行われている3℃の冷蔵貯蔵では、乳酸発酵はほぼ進まないが、10℃程度になると、乳酸発酵により下漬けたくあんの品質が変化する可能性があることが分かった。

## 3-2 硬さ測定結果

硬さを測定した結果、表面と断面は基本的に同じ傾向を示し、断面の硬さは表面の6割程度であった。各部位の表面の硬さを比較したものを図1に示す。 干し1週間のものでは、部位による硬さの大きな違いは見られなかったが、干し2週間のものでは、上部(葉に近い方、▲表記)が他の部位より硬くなる傾向が見られた。貯蔵期間1ヶ月目と6ヶ月目を比較すると大きな違いはなく、貯蔵期間による硬さへの影響はあまりないと考えられた。



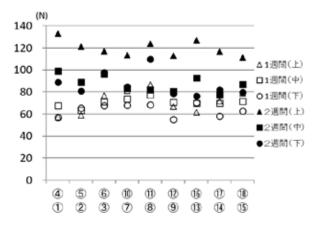


図1 下漬けたくあんの硬さ測定結果 (上段:1ヶ月目,下段:6ヶ月目)

## 3-3 有機酸,アミノ酸測定結果

有機酸の測定結果を表 4 に示す. 干し1週間と2週間の原料による差が見られるが,これは原料水分量による差だと考えられる. その他の違いとしては,⑦~⑨の貯蔵 6 ヶ月目の時点で,乳酸及び酢酸の大きな増加と,リンゴ酸及びクエン酸の減少が観察された.⑦~⑨は乳酸菌が増殖している試験区であり,この乳酸菌の発酵により乳酸と酢酸が増加し,リンゴ酸及びクエン酸は逆に乳酸菌によって資化され減

少したと考えられた. ただ、乳酸菌が増加している 1  $\tau$ 月目、3  $\tau$ 月目の時点では有機酸はそれほど増加しておらず、有機酸の増加に時間がかかる可能性が考えられた.

遊離アミノ酸組成を測定したところ,有機酸と同様に干し1週間と2週間の原料による差はあるが, 貯蔵温度,塩分,貯蔵期間による差はほとんど見られなかった(データ未掲載).

	表 4 ト漬けたくあんの有機酸組成 											
試験区		1 ケ	·月			3	ケ月			6	ケ月	
	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	酢酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	酢酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	酢酸
	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)	(mg/100g)
1	116	705	162	26	227	751	198	46	158	732	209	68
2	103	891	162	26	170	703	179	43	163	890	191	62
3	139	774	173	24	152	769	180	42	161	888	139	52
4	343	2053	664	74	426	1732	735	199	468	1785	990	252
(5)	373	1830	672	83	352	1785	721	175	521	1858	949	225
6	340	2030	857	77	380	1576	913	194	334	1639	621	207
7	147	686	170	23	151	714	626	267	141	414	624	407
8	121	675	100	26	145	824	186	50	97	119	920	894
9	143	729	153	24	178	1003	335	89	62	137	438	710
10	399	2019	832	104	408	1869	1017	226	330	1666	710	206
11)	605	2159	1002	98	449	2115	1079	323	408	1498	1493	231
12	410	2185	680	93	491	2017	764	221	409	1997	893	266
13	163	819	98	20	215	1008	133	46	156	813	232	359
14)	184	840	108	21	150	869	132	38	194	940	170	273
15	201	1059	111	27	253	1109	170	50	203	862	163	59
16	385	1699	627	65	547	2200	934	235	432	1740	729	198
17)	358	2181	599	196	363	1841	774	225	408	1915	781	210
18	314	1665	689	167	396	1726	722	172	471	1940	1134	255

表 4 下漬けたくあんの有機酸組成

## 3-4 香気成分測定結果

GC-MSで測定した結果の一部を表 5 に示す.マススペクトルと RI にてライブラリ検索した結果,44 の物質が推定された.その中で、③~⑧試験区について,イソチオシアネート成分(辛み成分であり、生大根の香りの主要成分)の一種であるエルシン、ラファサチンについて比較したものを表 6 に示す.3℃の貯蔵において、水分の多い干し1週間の原料である⑤~⑤はイソチオシアネート類が早く減少し、6ヶ月目の時点でほとんど検出されなかった.干し2週間の原料でも、6ヶ月目の時点で塩分濃度が低いほど少なくなる傾向が見られた.イソチオシアネート類はたくあんのいわゆる「新物香」に関係して

いると考えられ、KJAER らも、貯蔵とともに急速 に消失するとしている<sup>3</sup>.たくあんの新物香を長く 保つには、干し大根の水分と漬け込みの塩分濃度の 管理が重要であると考えられた.

乳酸の増加などが見られた 6 ヶ月目の9~20について,大きな差が見られた成分を比較したものを表7に示す.10℃貯蔵区である9は,いわゆるたくあん臭と呼ばれる Dimethyl disulfide,Dimethyl trisulfide,草様の臭気を持つ Hexanal が大きく減少し,Isoamyl alcohol などの主に微生物の発酵に伴い発生する成分が大きく増加した.3℃貯蔵区である10~10においても,塩分濃度が低いほど同様の傾向が見られた.このことから,3℃においても 3.5%

程度の低い塩分濃度では、ある程度発酵が進む可能性があると考えられた。また、これらの増加した香気成分が、たくあん製造におけるいわゆる「発酵臭」に関与すると予想された。実際にこれらの成分を配

合して、たくあんの臭気に添加したサンプルをたく あん製造業者に確認してもらったところ、「発酵臭」 が増強するという評価が得られた. 臭気の再現につ いては、今後も引き続き検討する予定である.

表 5 下漬けたくあんの GC-MS 測定結果

_		1ヶ月			3ヶ月			6 ヶ月		
物質名	<u>16</u>	17)	18	16	17)	18	16	17)	18	CAS No.
Methanethiol	425527	227177	213920	56906	60361	61107	36732	51482	50349	74-93-1
Ethanol	7962922	8785177	8507289	10361393	9630697	10922950	8427283	8735680	9742925	64-18-5
1-Penten-3-one				62839	50628	61397	87800	36144	48229	1629-58-9
Ethyl butyrate				0	0	0	6534	3693	0	105-54-4
Dimethyl disulfide,	29093023	25441844	21711931	46022707	45609793	45405280	38586782	41926849	41732432	624-92-0
Hexanal	614732	484766	434971	1399552	969935	1297573	1368518	1106942	1304520	66-25-1
2-Methyl-1-propanol,							0	0	0	78-83-1
Isoamyl acetate							0	0	0	123-92-2
Pentane, 1-(methylthio)-				42728	54940	61996	29165	74468	52379	1741-83-9
1-Penten-3-ol	94081	125436	167288	242115	201433	243985	260077	267295	252814	616-25-1
Ethyl crotonate							0	0	0	623-70-1
Heptanal	27091	21324	23825	43965	46207	48504	49796	54684	53048	111-71-7
Dodecane							0	0	0	112-40-3
Isoamyl alcohol				29252	39939	41085	36351	52017	55021	123-51-3
2-Hexenal	86657	42551	43448	178467	110256	159741	168529	117285	154517	6728-26-3
2-Pentylfuran	170204	122241	128902	392769	385158	491895	232518	314253	310048	3777-69-3
2-Methylbutyl cpproate							5037	15030	14234	2601-13-0
1-Pentanol	54850	72105	74533	115966	124127	137436	73658	117018	107004	71-41-0
Acetoin	43991	97093	120542	124510	94186	85015	65403	88967	93139	513-86-0
Tridecane							34962	20281	22515	629-50-5
2-Penten-1-ol	73717	87037	104758	201012	197214	228206	209621	269897	245617	1576-95-0
1-Hexanol	160092	283505	372456	235570	247454	313633	137754	218712	153103	111-27-3
Dimethyl trisulfide	14332596	13280723	11931653	19309422	20492219	19235606	17666060	18171718	19585315	3638-80-8
2-Octenal	6586	3426	0	57691	38424	39226	66133	50808	48825	2548-97-0
Ethyl n-octanoate	69824	44234	77913	91421	66836	88602	129655	177195	166092	106-32-1
Hexadecane							50925	35162	30688	433-76-3
1-Octen-3-ol							40895	53133	44177	3391-86-4
Acetic acid	3401	24063	114062	23755	28438	149751	123802	217668	137111	64-19-7
n-Pentyl isothiocyanate	112553	82465	81678	89367	84603	70953	17036	39561	49657	629-12-9
2,4-Heptadienal	11924	19556	23276	85193	56954	80576	76741	64597	74030	4313-03-5
Benzaldehyde				61864	39623	40626	69922	53571	50360	100-52-7
2-(Methylthio)-ethanol,				0	0	0	0	0	0	5271 - 38 - 5
4-Methylpentyl isothiocyanate	748640	378462	523581	247414	373280	626051	208384	352999	325648	17608-07-0
2,3-Butanediol,				0	13553	3704	8008	16735	10625	513-85-9
1-Isothiocyanato-hexane,	135833	165480	222295	96572	132229	160807	49733	97439	119473	4404-45-9
1,1-Bis(methylthio)-ethane,	762009	715420	1242660	743372	1060537	967124	789640	1538412	1166088	7379-30-8
Phenethyl acetate				0	0	0	12314	0	0	103-45-9
Phenylethyl Alcohol				0	0	3714	23253	19721	15258	1960-12-8
Propane,	116086	87750	100799	26167	33374	34797	6517	20527	26754	505-79-3
1-Butene,	73489	84868	144101	114547	70597	122545	0	48480	44823	38401-84-2
Octanoic acid							27949	33624	27179	124-07-2
Erucin	948016	672614	825923	261395	202924	255620	62503	140705	162354	4430-36-8
cis-Raphasatin	515666	408889	548521	127330	131445	172237	59708	129835	133061	123954-93-8
trans-Raphasatin	258006	210695	208728	79188	54646	61549	27928	52661	54080	13028-50-7

表 6	イソチァ	トシアネー	ト類の比較
10	1 / / /	1 / / 1	1 750 V V V V V T T T T T T T T T T T T T T

	1ヶ月				3 ヶ月			6ヶ月		
物質名	13	<b>1</b> 4	15)	13	<u>(14)</u>	15	13	<u>(14)</u>	15	
Erucin	715040	813334	1040918	53343	60111	90400	0	0	0	
cis-Raphasatin	379288	411564	645215	34729	47135	67951	0	0	28839	
trans-Raphasatin	144242	140955	283085	5362	5406	17559	0	0	0	
物質名	<u>16</u> )	<u>17</u> )	18	16)	17)	18	16	<u>17</u> )	18	
Erucin	948016	672614	825923	261395	202924	255620	62503	140705	162354	
cis-Raphasatin	515666	408889	548521	127330	131445	172237	59708	129835	133061	
trans-Raphasatin	258006	210695	208728	79188	54646	61549	27928	52661	54080	

表 7 増減の大きな香気成分の比較(貯蔵6ヶ月)

物質名	9	10	11)	12	香気特性
Dimethyl disulfide,	7637516	18392294	28309080	39411989	たくあん臭
Hexanal	771988	1797196	1811515	2576675	草様、フルーツ用
1-Penten-3-one	858073	0	0	0	ワイン、熟した果実
Isoamyl acetate	1806186	488640	231519	0	甘い果実様, 青リンゴ
Isoamyl alcohol	6141108	4075455	2140023	26895	ワイン,チーズ様
Dimethyl trisulfide	3402764	4957333	5448832	7742489	たくあん臭
Acetic acid	1109685	273951	300946	0	酸臭
Phenethyl acetate	897737	110151	55771	6521	フルーツ様、花様
Phenylethyl Alcohol	1945891	653597	746465	32826	花様、バラ

## 4 まとめ

下漬けたくあんの試作をとおして,原料干し大根の水分や貯蔵温度,塩分濃度の違いにより,「新物香」や「発酵臭」が大きく影響を受けることが分かった。また、干したくあんの乳酸発酵に関しても,発酵温度などの知見を得ることができた。これらの知見や,再現した香気成分サンプルは,県内たくあん製造業者の製造現場において,品質管理等に活用していただく予定である。

## 5 参考文献

- 1) 宮崎県, 宮崎の園芸 2022, 10, (2022)
- 2) 好井久雄, 金子安之, 山口和夫 食品微生物学, 技報堂出版株式会社, 72(1976)
- A. Kjaer, J. Ogaard, Y. Maeda, Y. Ozawa, Y. Uda, *Agric. Biol. Chem.*, 42-11, 1989-1996(1978)

## マンゴーの未熟果を利用したジャム加工に関する研究

三輪 華織\*1·高橋 克嘉\*1·福山 明子\*2·中武 榮子\*3

Study on jam processing made with immature mango

## Kaori MIWA, Katsuyoshi TAKAHASHI, Akiko FUKUYAMA and Eiko NAKATAKE

当県で生産されるマンゴーは全国的認知度が高い農産物の一つである。本研究ではマンゴーのジャム加工 適性を把握するため、果実の収穫時期別における特性を確認した。その結果、マンゴーの未熟果は pH が適 度に低くペクチンが豊富に含まれており、ジャム類の加工適性があることがわかった。さらに未熟果の加熱 処理条件の検討を行うことで、ジャムのペクチン源として利用することが可能となり、最終的にマンゴーと 砂糖のみを使用したマンゴージャム加工技術を確立することができた。

## 1 はじめに

当県は、温暖多照という恵まれた気候を生かし、 多様な農産物を生産している。中でもマンゴーは 平成30年の生産量が1,165 t で全国2位 <sup>1)</sup>と、当 県の代表的な農産物の一つとなっている。それに 伴い、マンゴーは青果用だけでなく加工向けのニーズも高い。

マンゴーを含む、県内で生産される果樹は様々な加工品が作られているが、代表的なものとしてジャムやマーマレード(以下、ジャム類)が挙げられる。ジャム類は製造の手軽さから、零細な個人事業者から食品企業まで、多くの製造者が製品を手がけており、県内外で販売されている。そのため、数あるジャム類の中から消費者に選ばれる「商品」とするためには他社との差別化が必要不可欠である。また、当センターには製造者からゲル化剤や酸味料などの食品添加物を使わないジャム類製造をしたいという要望が寄せられている。

そこで本研究では、県内事業者の加工技術の引き上げ、製品の市場競争力向上を目的として、マンゴーのジャム加工適性を把握し、果実と砂糖のみを使用したジャムの加工技術を確立したので報告する.

## 2 実験方法

## 2-1 収穫時期別の果実特性の確認

令和2年度産のマンゴー(アーウィン種)について、4、5、6月に収穫した未熟果および6月、7月に収穫した完熟果を県内生産者から購入し、試験に供した.

## 1)果実重量, pH および糖度の測定

サンプル入手後, 重量, pH および糖度を測定した. 重量を量った後, 縦半分に切った果実を剥皮し, 種子を除いて破砕後, ナイロンろ布で果汁を搾り, 得られた果汁を pH 計 (㈱堀場製作所, pH メーター F-52) および糖度計 (㈱アタゴ, ポケット糖度計 PAL-J) で測定した. なお, 4月, 5月, 7月収穫の果実は 10 個, 6 月収穫の果実は 5 個を測定に供試した.

## 2)ペクチンの分析

収穫時期別の果実のペクチンを分析した.

松浦ら $^{2}$ の方法に準じて粗ペクチン(アルコール不溶性画分: AIS)の調製および溶解度による分画を行った.

すなわち果実の果肉約 100 g を粗く破砕し、3 ~4倍量の99.5%エタノールに浸漬し80℃以上の 湯浴中で15分間加熱した. 冷却後、吸引ろ過し てエタノールを除き、フードプロセッサーで粉砕 しさらにホモジナイザーで磨砕した. 磨砕物を吸 引ろ過し、ろ液に糖反応が見られなくなるまで70

<sup>\*1</sup> 食品開発部

<sup>\*2</sup> 食品開発部 (現 宮崎県立農業大学校)

<sup>\*3</sup> 花\*あそび

%エタノールで洗浄した.洗浄した磨砕物を80%,90%,99.5%エタノール,ジエチルエーテルで順次洗浄し,ドラフトチャンバー内でしばらく風乾した後デシケーターに入れて乾燥させた.乾燥後,ミルで粉砕しAIS 乾燥粉末を得た.

得られた AIS 乾燥粉末を 200 mg 秤量し,蒸留水を 150 ml 加えてスターラーで 30 分かくはんし, 12 時間静置後 250 ml にメスアップしろ過して水溶性画分(WSP)を得た. 残った残渣に 0.4%へキサメタリン酸ナトリウム溶液 150 ml を加え, 2時間静置後 250 ml にメスアップしろ過して塩可溶性画分(HXSP)を得た. さらに残渣に 0.1N 塩酸150 ml を加え, 1 時間還流加熱し冷却後 250 ml にメスアップしろ過して酸可溶性画分(HSP)を得た.

各画分におけるペクチンの定量はカルバゾール 硫酸法によりウロン酸を測定し、ペクチン含量と した.

## 2-2 未熟果の加熱処理条件検討

## 1) スチームコンベクションオーブンによる加熱 処理

洗浄後,-20℃で冷凍保存したマンゴー未熟果(令和 3 年 5 月収穫)を流水解凍し,果皮と種子を取り除いて約 1.5 cm 角に包丁でダイスカットしたものをサンプルとした.サンプルはスチームコンベクションオーブン(ホシザキ(㈱,CookEverio)のスチームモードを用いて加熱処理した.加熱処理条件は予備加熱ありとし,設定温度 60℃,80℃,100℃と処理時間 15 分,30 分,60 分を組み合わせた 9 区とした.また,対照区として未加熱区を設けた.

## 2)ペクチンの分析

加熱処理したサンプルはペクチン分析に供した. なお,分析手法は 2-1 の 2)のとおりとした.

## 3) 香気成分の分析

加熱処理したサンプルをミルで破砕し、2gをバイアル瓶に入れ、SPME 法にて分析を行った。サンプルの入ったバイアル瓶を $30^{\circ}$ Cにインキュベートし、SPME ファイバーをヘッドスペース中に30分間露出し500 rpm でかくはんしながら揮発成分を吸着させた。ファイバーをGC-MS に挿入し、揮発成分を表 1 に示す条件にて測定した。

表 1 香気成分分析条件

装置	Agilent 製 7890A GC/5977MSD
カラム	DB-WAX(0.25 $\mu$ m $\times$ 0.25 $\mu$ m $\times$ 60m)
SPME	50/30µmDVB/CAR/
	PDMS Stableflex/ss
気化室温度	250℃
カラム温度	50°C5min→50°C~230°C(4°C/min)
	→230°C5min
キャリアガス	Не
流量	1.0 ml/min
スプリット比	10:1

## 2-3 未熟果を用いたジャムの試作と評価

## 1) 未熟果を用いたジャムの試作試験

2-2 で供試したマンゴーと同時期に収穫した 未熟果を試作に供した. 未熟果の果皮と種子を 取り除いてダイスカットし, スチームコンベク ションオーブンで加熱し、粗熱を取った後フー ドプロセッサーで破砕した. これと完熟マンゴ ーピューレ(令和3年産,糖度12.0度 以下, 完熟果とする)を鍋で混合した.マンゴー全体 量における未熟果の混合割合は15%,30%およ び 45%の 3 区とした. それぞれ, 目標糖度 50 度としてグラニュー糖の添加量を計算した上で 3分の1の量のグラニュー糖をマンゴー混合物 に添加し、加熱した. 蒸気が上がり始めたとこ ろでさらに3分の1の量のグラニュー糖を入れ、 その後 Brix 糖度計で糖度を確認しながら残り の3分の1の量のグラニュー糖を目標糖度とな るよう添加し、ジャムを試作した、ジャムはあ らかじめ加熱殺菌した食品用のガラス瓶に充填 後、スチームコンベクションオーブンで脱気お よび加熱殺菌を行い, 工程終了後速やかに流水 で冷却した.

## 2) ジャムの評価

得られたジャムについて、pH および糖度を測定し、ゲル化の程度を確認した。ゲル化の程度はジャムを 5 ml とり、プラスチック板の上に並べて、板を 45 度の角度にセットし、2 分後に垂れた長さを計測することにより評価した。

## 3 結果および考察

## 3-1 収穫時期別果実特性

1) 果実重量, pH および糖度の測定 測定結果は表 2 のとおりとなった.

表 2 収穫時期別重量および性状

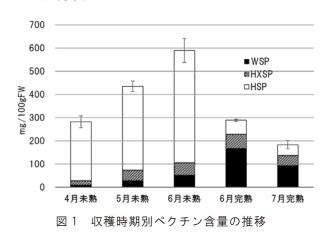
サン	プル	平均重量(g)	pН	糖度(%)
	4 月	56.4	2.94	6.9
未熟果	5 月	247.2	2.74	6.3
-	6 月	338.2	3.04	6.1
完熟果	6 月	317.3	3.94	12.8
元松木	7月	455.3	4.26	14.2

未熟果は収穫時期とともに重量が増加していったが、pH は全て3程度と比較的低く、pH、糖度ともに収穫時期による変化は少なかった.一方、完熟果は未熟果と比べてpH は1程度高くなり、糖度は約2倍となった.

## 2) ペクチンの分析

収穫時期別のマンゴーにおけるペクチン含量および組成は図1のとおりとなった。ペクチン総量は、未熟果では果実が肥大するにつれてペクチンの含量が増え、完熟になると減少した。ジャム加工においては、未熟の状態で最も肥大し、かつペクチン含量が最大となることから、6月収穫の未熟果がペクチン源として適していると考えられた。

ペクチンの構成は、未熟果では全ての時期において HSP が 80%を超えており、HXSP や WSP はそれぞれ 10%以下となっていたが、完熟果においては WSP が 50%を超え、HXSP や HSP が 20%程度となり、未熟果と完熟果でペクチンの構成比が全く異なっていた。



#### 3-2 未熟果の加熱処理条件検討

加熱条件別のペクチン組成は図 2 のとおりとなった。未加熱区と 60  $\mathbb{C}$  加熱区では HSP の割合が 80 %程度となっており,加熱による変化はほとんど見られなかったが,80  $\mathbb{C}$  や 100  $\mathbb{C}$  の加熱区では

HSP の割合が減少し、WSP の割合が増加した. また、 $80^{\circ}$ C60分、 $100^{\circ}$ C60分の処理区では同じ温度における他の処理時間区よりも WSP の割合が高くなり、 $100^{\circ}$ C60分の処理区では、WSP の割合が全ての区の中で最も高くなった. 一方、HXSPは  $100^{\circ}$ C60分の処理区で減少したが、その他の区ではほとんど変化はなかった.

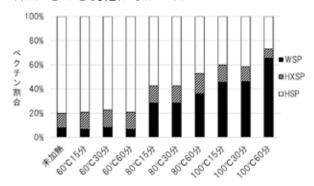


図2 加熱条件によるペクチン組成の変化

加熱温度によるペクチン組成の変化はウメ果実でも報告されている. 片桐らの報告 3)では, ウメ果実の中心温度が 60℃以上で 30 分加熱した場合に WSP の大きな増加がみられており, 70℃以上では大きな変化は見られないとしている. 本報告では庫内温度で加熱時間を設定しているため, 片桐らの報告とずれが生じたと考えられた.しかし,加熱によって WSP の割合が増加した点は本報告と共通する傾向であった.

また、GC-MSでの香気成分の分析結果を図 3に示す。未加熱区に比べ、100<sup>°</sup>C処理区は GC-MS総ピーク面積が  $24\%\sim10\%程度へ減少していた。加熱時間が長くなるごとに総ピーク面積が減少しており、加熱することで香気成分が揮発して減少するためと考えられた。$ 

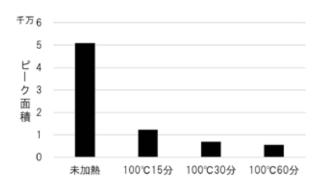


図3 各加熱条件における GC-MS 総ピーク面積 一方,フルフラールに関しては図4のとおり加 熱時間が長くなるとピーク面積が増大した.フル

フラールは焦げ臭を示す香気成分であり、加熱条件が強くなることで増加したと考えられた.

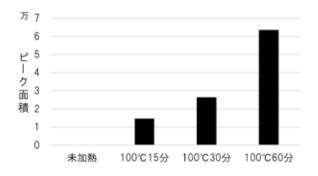


図4 各加熱条件におけるフルフラールのピーク面積 以上の結果より、未熟果をジャム製造に利用する場合の加熱温度は、水溶性ペクチンの割合が最も増える100℃が適しており、加熱時間に関しては香気成分量の減少が抑えられ、かつ、オフフレーバーとなりうるフルフラールの発生が最も少なくなる15分が適していると考えられた.

## 3-3 未熟果を用いたジャムの試作と評価

試作したジャムの性状は表3のとおりとなった.

表 3 試作ジャムにおける未熟果配合割合と性状

未熟果割合	pН	糖度(%)
15%	3.65	51.0
30%	3.41	51.1
45%	3.14	50.2

未熟果の配合割合が増えると、ジャムの pH が低下した。未熟果は前述の表 2 のとおり、 pH 3 程度と低いことから、その影響と考えられる。また、ゲル化の程度を確認した結果を表 4 および図 5 に示す。

表 4 試作したジャムのゲル化確認

未熟果割合	ジャムの垂れた長さ(cm)
15%	7.7
30%	4.3
45%	1.4

未熟果の割合が増えると、ジャムの垂れる長さが短くなった。未熟果割合 45%のジャムは斜面に置くことで全体が下方にずれただけで、ジャム全体の長さは伸びていなかった。この結果の要因として、未熟果の割合が増えるほどジャム中に含まれる水溶性ペクチンの割合が増え、ゲルが強固になったことが挙げられる。また、ペクチンのゲル化には pH が関与しており、ゲル形成に適するのは一般に pH3.0 前後とされている 4),5). 今回試作

したジャムの pH と照らし合わせると未熟果割合 45%のジャムが pH3.0 に最も近い. 以上のことから、未熟果割合 45%のジャムのゲル化が最も強くなったと考えられる.

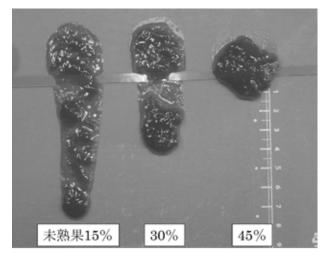


図5 試作したジャムのゲル化

## 4 まとめ

本研究では、当県の特産品であるマンゴーの未熟果について分析し、ジャム加工の検討を行った。マンゴー未熟果は完熟果と比べてpHが低く、ペクチンが豊富であることからジャム加工適性を有していた。未熟果を加熱処理することによりペクチンの組成が変化することがわかり、100℃15分の条件がマンゴー未熟果をジャムのペクチン源として利用できる最適な条件であることがわかった。結果としてマンゴーと砂糖のみを使用したマンゴージャムの加工技術を確立することができた。

## 5 参考文献

- 宮崎県農産園芸課施設園芸担当,露地園芸担当:宮崎の園芸 2022, 16(2022)
- 2) 松浦 靖,十川隆博,永山志穂,日高照利:宮崎 県工業技術センター・食品開発センター研究報告, 53,83-86(2008)
- 3) 片桐実菜, 細田朝夫, 赤木知裕, 三宅英伸, 福西伸一, 芝浩美: 日本食品科学工学会誌, 65(8), 401-408(2018)
- 4) 真部孝明:ペクチンーその科学と食品のテクスチャー,幸書房,95(2001)
- 5) 小清水正美:食品加工シリーズ®ジャム, 農山 漁村文化協会, 32(2004)

## 市販種麹を使用した甘酒の官能評価と成分の関係

越智 洋\*1・祝園 秀樹\*2・山本 英樹\*1・福良 奈津子\*1・水谷 政美\*1

The relationship between sensory evaluation and ingredients of *Amazake* using commercially available *koji* molds.

## Hiroshi OCHI, Hideki IWAIZONO, Hideki YAMAMOTO, Natsuko FUKURA and Masami MIZUTANI

単一遺伝子系統の麹菌による甘酒の官能評価と成分の関係を調べるため、市販されている種麹 33 種類の遺伝子系統解析を行い、21 種類が単一系統であることを確認した。これらの単一系統の種麹を使用し製麹を行い、各種酵素活性を測定するとともに、製麹した麹で甘酒を作成し、各種成分分析を行い、官能評価と各種成分との関係について統計解析を行った。主成分分析の結果からグルコアミラーゼ活性、α・グルコシダーゼ活性と甘酒の官能評価に高い相関がみられた。また、Sake/miso 系統の麹は、これらの酵素活性が高く、官能評価の結果も高くなる傾向が確認された。

## 1 はじめに

発酵食品の製造には様々な微生物が利用されてい る. その中でも麹菌が、多くの食品産業に使われて いる理由は、麹菌が増殖過程において、有用物質を 産生することと昔から発酵食品の製造に用いられて きた安全な微生物と認められていることにある. 麹 菌には、焼酎製造に用いられる Aspergillus luchuensisや清酒、味噌、醤油等の製造に用いられ ている A. oryzae, A.sojae などがある. A. oryzae は、増殖が早く、各種酵素生産性が高い傾向がある が,菌株によって各種酵素の生産性は大きく異なる. 発酵食品には、味噌や醤油のように麹菌、酵母菌、 乳酸菌などの複数の菌が発酵に関与している食品が 多く、微生物に麹菌のみの単菌を使用した発酵食品 は、甘酒や塩麹などが挙げられ、発酵食品製造にお ける麹菌の関与を明らかにするのに適していると考 えられる. 中でも甘酒は, 近年の発酵食品ブームも あり、市場規模が急成長しており、様々な種類の甘 酒が市販されている.

しかし,清酒,味噌,醤油,ヨーグルトなどに比べ研究例が非常に少なく,甘酒の官能の違いがどこからくるのかなど未解明な部分が多くある.今回,

甘酒の官能評価と各種成分との相関を検討したので, 報告する.

## 2 実験方法

## 2-1 供試種麹菌

麹菌は、種麹メーカー6 社 (㈱秋田今野商店、㈱河内源一郎商店、日本醸造工業㈱、㈱樋口松之助商店、㈱菱六、㈱ビオック) より入手した黄麹菌 (Aspergillus Oryzae) 33 株を使用した.

## 2-2 遺伝子の系統解析

市販の黄麹菌の種麹 10mg を滅菌水で段階希釈し、ポテトデキストロース寒天培地に塗抹し培養を行った. 培養したコロニーから微量の菌体をかきとり、Buffer A (100 mM Tris-HCl(pH9.5)、 1M KCl、10 mM EDTA) 50  $\mu$ l に懸濁させた. 95 $^{\circ}$ C、10 min インキュベートし、かくはん後、遠心分離し上清を PCR 反応液とした. PCR 試薬は、KOD FX Neo を使用し、系統判別用プライマー22 種類(11 ペア)を用いた. KOD FX Neo キット(東洋紡㈱)のプロトコールに従い、遺伝子を増幅させ、PCR 産物を得た. 電気泳動は MultiNA(㈱島津製作所)で行い、得られたバンドパターンにより系統を判別した.

<sup>\*1</sup> 応用微生物部

<sup>\*2</sup> 応用微生物部 (現 宮崎県日南保健所)

## 2-3 製麹及び甘酒の製造方法

製麹は、蒸した米を放冷し、適量の種麹を接種後、恒温恒湿器(エスペック㈱、プラチナス PR-3KP)を使用し行った。 甘酒の製造は、米麹  $100~{\rm g}$  に水  $150~{\rm ml}$  を加え、60%で  $8~{\rm Fil}$  間糖化させたることにより行った.

## 2-4 麹の酵素活性測定

麹の酵素抽出は、国税庁所定分析法に従い、麹を 浸出したろ液を透析膜に入れ、一夜透析し、酵素液 として用いた、酸性プロテアーゼは、国税庁所定分 析法<sup>1)</sup> に従い測定した、また、グルコアミラーゼ、 α-アミラーゼおよび酸性カルボキシペプチダーゼ 測定は、醸造分析キット(キッコーマンバイオケミ ファ(株)を用いた。

## 2-5 各種成分分析

甘酒の Brix,糖,有機酸および遊離アミノ酸の分析を行った.Brix は原液を糖度計で分析した.他の分析では3000 rpmで10分間遠心分離し、上清を試料として用いた.糖は高速液体クロマトグラフ(日本分光㈱,ChromNAV PU-2089),有機酸は高速液体クロマトグラフ(㈱島津製作所、Prominence有機酸分析システム)で、アミノ酸は高速アミノ酸分析計(㈱日立製作所、LA8080)を用いて測定した.

## 2-6 甘酒の官能評価

公認醤油官能検査員 4名を含む 15名の食品開発 センター職員が 4点法 (1:秀, 2:優, 3:良, 4:可)で行った. 評点が小さい程, 評価が高いことを示している.

## 2-7 統計解析

統計解析は XLSTAT で行った. 各種分析結果を変数に主成分分析を行った. また, クラスター分析は標準ユークリッド距離を用い, 凝集法にて樹形図を得た. 評価項目間の相関性は Pearson の相関関係により求めた.

## 3 結果および考察

## 3-1 遺伝子の系統解析

図1は、①の電気泳動写真を示す. バンドパターンから①は RIB40-1 系統であることが分かった. 同様にバンドパターンによる遺伝子系統解析の結果、33の市販種麹のうち21種類が単一系統の遺伝子で

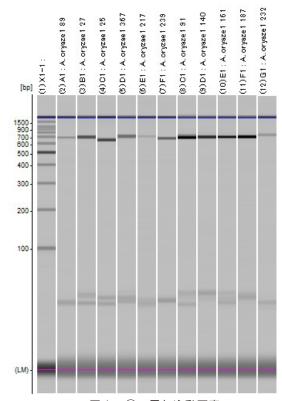


図1 ①の電気泳動写真

表 1 遺伝子系統解析結果

No.	系統	メーカー	No.	系統	メーカー
1	RIB40-1		19	C	
2	RIB40-1		20	NS2	
W	NS2	メーカーA	2	NS2	メーカーE
3	NS2	メーカーペ	2	Sake/miso	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
9	RIB40-1		w	NS2	
4	S02		23	Sake/miso	
(5)	Sake/miso	メーカーB	24)	С	
6	RIB40-1		<b>W</b>	NS2	
7	C	メーカーA	25	С	メーカーC
8	NS2		(a)	Sake/miso	7-3-0
9	NS2		26	Sake/miso	
100	Sake/miso	メーカーB	w.	NS2	
1	NS2	メーカーC	2	NS2	メーカーF
12	Sake/miso		•	Sake/miso	<i>y y</i> 1
(13)	NS2		28	NS2	
140	NS2		29	NS2	メーカーA
(15)	Sake/miso		<b>₩</b>	В	) /3 K
(II)	NS2	メーカーD	30	NS2	
16	NS2		31)	Sake/miso	
17	NS2		32)	Sake/miso	メーカーB
18	Sake/miso			NS2	
4	NS2		33	Sake/miso	メーカーA

表中に系統が2つ記載されている種麹は、2つの系統 が存在することを表す. あることが分かった. 残り 12 種類については、複数の系統が混合していることが分かった(表 1).

## 3-2 官能評価による種麹の選抜

単一系統の種麹 21 種類を使用した甘酒を試作し、 官能評価を行った結果、評価が高い 11 種類を選抜 した(表2).

## 3-3 統計解析の結果

各種成分を変数として,分散共分散行列を用いた 主成分分析を行った. その結果, 寄与率は, 第1主 成分が71.9%,第2主成分が13.1%で合わせて85.0 %と非常に高かった. 各成分の因子負荷量を表3に 示した. 第1主成分では、グルコアミラーゼ、 $\alpha$ -グルコシダーゼ、糖、有機酸において負荷量が大き く、これらの数値の大きい M: Sake/miso 系統の⑩ ②③において、第1主成分の正側にプロットされた. また、第2主成分で寄与率が大きい Brix が高い種 類においては、第2主成分の正側にプロットされた. N 系統である(II)(II)(20)(21)は第1主成分の負側の0~2 の間にプロットされた. 各成分間の相関関係を表4 に示した. 官能評価と相関があるのは、 $\alpha$ -アミラー ゼ,グルコアミラーゼ,α-グルコシダーゼの3種類 の糖の生成に関係する酵素とアミノ酸, 糖であり, これらの数値が高い図において官能評価の結果が最 も高かった. 試料間の類似性について、クラスター 解析を行った結果を図3に示す. 4 つのクラスター が形成されたが、種麹の系統の違いによるクラスタ 一形成は確認されなかった.

次に各種酵素活性を変数に主成分分析を行った 結果を図4に示す.第1主成分の寄与率が77.29%, 第2主成分の寄与率が11.09%で合わせて88.38% と高い寄与率であった. $\alpha$ -アミラーゼ活性の高いM系統の種麹を使用した甘酒が第1主成分の正側にプロットされた.また酸性カルボキシペプチダー ゼ活性の高い種類が第2主成分の正側にプロットさ れた.

表 2 選抜種麹

No.	系統	用途
1	R	焼酎
4	S	醤油
6	R	麦味噌
7	С	味噌•甘酒
10	М	味噌•甘酒
11	N	甘酒
16	N	味噌
20	N	甘酒、塩麹
21)	N	甘酒
23	М	味噌
31)	М	清酒、焼酎

表中の系統は、R:RIB40-1, M:Sake/miso, S:SO2, N:NS2を表し、用途はメーカー推奨の用途を記載.

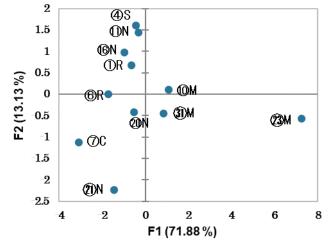


図2 主成分分析図

図中のアルファベットは系統の略称を示す.

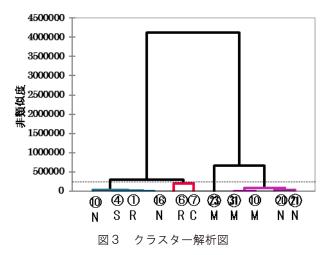
表 3 因子負荷量

項目	F1	F2	F3	F4	F5
α- アミラーゼ	0.871	- 0. 189	- 0. 261	0.269	- 0. 208
グルコアミラーゼ	0.954	- 0. 121	- 0. 010	- 0. 213	- 0. 116
α- グルコシダーゼ	0.909	- 0. 247	-0.067	- 0. 245	- 0. 077
酸性カルボキシペプチダーゼ	0.644	- 0. 647	0.155	0.339	0.125
酸性プロテアーゼ	0.882	0.292	0.307	0.119	0.131
アミノ酸	0.854	0.117	0.448	- 0. 112	- 0. 140
Brix	0.592	0.737	- 0. 108	0.239	-0.054
糖	0.939	0.063	-0.243	-0.056	0.004
有機酸	0.905	0.075	- 0. 180	- 0. 138	0.348

評価項目	グルコア ミラーゼ	α-グルコシ ダーゼ活性	酸性カルポキシ ペプチダーゼ	酸性プロ テアーゼ	アミノ酸	Brix	糖	有機酸	官能評価
α-アミラーゼ	+	+	+	+	+		+	+	-
グルコアミラーゼ		+	+	+	+		+	+	-
α-グルコシダーゼ活性			+	+	+		+	+	-
酸性カルボキシペプチダーゼ									
酸性プロテアーゼ					+	+	+	+	
アミノ酸							+	+	-
Brix									
糖								+	-
有機酸									
官能評価									

表4 各種成分の相関関係

+, -と記されたものは有意差があり(p<0.05),それぞれ正の相関関係、負の相関関係を示す・



図中点線は結合距離 250000 での切断を示す.

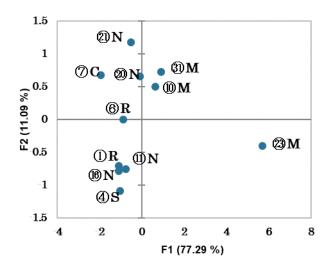


図4 各種酵素活性による主成分分析図

多くの飲料で糖酸比がおいしさの指標として使用されている<sup>2)</sup>. データは示していないが、糖酸比を項目として統計解析を行ったが、寄与率は低く、相関も低かったことと、表3の因子負荷量の結果から、甘酒の官能評価においては、糖酸比以外のおいしさの指標を作成する必要があると考えられた.

## 4 まとめ

市販種麹 33 種類の遺伝子系統解析から 21 種類が 単一系統であり、約 1/3 は複数の系統が混合されて いることが確認された. 試験醸造した甘酒の多変量 解析の結果から、甘酒の官能評価に及ぼす影響が最 も大きい因子としてアミラーゼ等の澱粉分解酵素で あることが考えられた.

今回,種麹の違いによる影響を確認するため,一定条件で製麹を行い比較した結果であり,それぞれの種麹に適した製麹を行うことや澱粉分解酵素を多く生成する条件で製麹を行うことで,より官能評価の高い甘酒の製造が可能になると考えられた.

## 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),214-226 (2000)
- 2) 斉藤敦, 長野県工技センター研究報告, 16号, F6-F9(2021)

# 食品廃棄物を用いた機能性成分高含有飼料の製造 および家畜への給餌に関する研究\*

阿萬 尚弥\*¹·喜田 珠光\*²·水谷 政美\*¹·山本 英樹\*¹·越智 洋\*¹ 福良 奈津子\*¹·金井 祐基\*³·須崎 哲也\*⁴·橋谷 薫\*⁴·壱岐 侑祐\*⁵

Research on production of feed containing high functional component using food waste and feeding to livestock

Naoya AMAN, Tamami KIDA, Masami MIZUTANI, Hideki YAMAMOTO, Hiroshi OCHI, Natsuko FUKURA, Yuki KANAI, Tetsuya Suzaki, Kaoru HASHIDANI and Yusuke IKI

## 1 はじめに

当県は本格焼酎の出荷量が日本一であり、それに伴う焼酎粕も年間 20 万 kl 以上排出されている. しかし、焼酎粕は水分が多く腐敗しやすいため、その利用が困難であることから、処理方法の検討が課題となっている. そのため、当センターは焼酎粕やおからなどの腐敗しやすい食品廃棄物を混合し、乳酸発酵させることで保存性を高め、飼料化する方法を検討してきた 1.2.3.

本研究では、保存性に加え、県内の畜産農家で問題となっている、飼育環境による家畜のストレスや、飼養管理の不備による肝機能低下の状態を改善するために、抗ストレス作用を持つとされる GABA および肝機能改善効果を持つとされるオルニチンを高産生する乳酸菌 ML530 株を用いて、機能性成分高含有飼料の製造方法を検討したので報告する.

- \* 食品廃棄物のリサイクルに関する研究
- \*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 環境科学部)
- \*3 食品開発部
- \*4 宮崎県畜産試験場 家畜バイテク部
- \*5 宮崎県畜産試験場川南支場 養豚科

## 2 実験方法

## 2-1 乳酸菌 ML530 株の生育温度の検討

Lentilactobacillus buchneri ML530 株の至適生 育温度の検討を行った。MRS 液体培地(Difco)を 試験管に 5 ml ずつ分取し,オートクレーブで滅菌(121°C,15 min)したのち,乳酸菌 ML530 株の グリセロールストックから保存液を 50  $\mu$ l 加え,30 °Cで 48 時間の前培養を行った。

さらに、MRS 液体培地を L 字試験管に 5 ml ずつ分取し、オートクレーブで滅菌(121°C、15 min)したのち、前培養液を  $50 \text{ }\mu\text{l}$  加え、小型振とう培養装置(#ADVANTEC、TVS062CA)を用いて、表1 0条件で乳酸菌 ML530 株の増殖速度を測定した.

表 1 乳酸菌 ML530 株の増殖速度測定条件

培養温度	10℃	$15^{\circ}$ C	$20^{\circ}\!$	$25^{\circ}\!\mathbb{C}$	30℃	35℃
培養方法		静	置培養	72 時	間	
測定波長	660 nm					
測定間隔	1 時間/回					

## 2-2 焼酎粕の乳酸発酵

## 2-2-1 供試試料

焼酎粕は、県内企業より提供いただいた麦製、芋製、そば製焼酎粕を使用した.乳酸菌は、当センターで分離した発酵食品由来の乳酸菌である ML530株と市販サイレージ用乳酸菌製剤のサイマスターAC (雪印種苗(株) を用いた. おからは県内企業より提供いただいたものを、その他の培地や分析用試薬は市販のものを用いた.

## 2-2-2 原料別焼酎粕の乳酸発酵

麦,芋およびそば製焼酎粕を乳酸発酵させたときの,有機酸濃度と機能性成分濃度の比較を行った. サンプル中の原料の配合量を表 2 に示す.焼酎粕とおからは,オートクレーブで滅菌(121°C,15分)したものを用いた.サンプルは 30°Cで静置培養を行い,0日,1日,2日,3日,8日,16日,24日経過後に,有機酸およびアミノ酸の濃度を測定した.

表 2 乳酸発酵試験の原料配合量

	麦製	芋製	そば製
焼酎粕(g)	167	167	167
おから (g)	33.3	33.3	33.3
ML530 培養液(ml)	1.3	1.3	1.3
プロテアーゼ (mg)	200	200	200
サイマスターAC (mg)	3.4	3.4	3.4
グルコース (mg)	500	500	500

有機酸の測定は、試料 2 ml をマイクロチューブに取り、遠心分離(8000 rpm、3 min)した上清を 20 倍希釈後、 $0.45~\mu m$  メンブランフィルターでろ過し、有機酸分析システム(㈱島津製作所、LC-10A)を用いて測定した。分析条件を表 3~c元す.

表 3 有機酸分析条件

使用カラム	Shim-packSCR-102H (2 本直列)
移動相	5 mM p-トルエンスルホン酸
緩衝液	5 mM p-トルエンスルホン酸,
极側似	20 mM Bis-tris, 100 mM EDTA
流速(ml/min)	0.8
カラム温度(℃)	40
検出方法	電気伝導度検出

アミノ酸の測定は、試料 2 ml をマイクロチューブに取り、遠心分離(8000 rpm、3 min)した上清を 100 倍希釈後、0.2  $\mu$ m メンブランフィルターで ろ過し、アミノ酸分析システム(㈱日立製作所、L-8900BF)を用いて測定した.分析条件を表 4 に示す.

表 4 アミノ酸分析条件

は田カニ)	生体液分析カラム#2622PF		
使用カラム	(855-3507)		
溶離液	MCI BUFFER PF キット		
流速 (ml/min)	0.350 (ポンプ 1), 0.300 (ポンプ 2)		
反応温度(℃)	135		
検出器	ニンヒドリン発色法		

## 2-2-3 麦製焼酎粕乳酸発酵飼料の製造

家畜への給与を行うために、500 L ポリタンクを用いたスケールアップ製造を行った. 用いた原料の配合量を表 5 に示す. 製造に使用したおからは、乳酸菌を添加することで、乳酸発酵させ、保存性を向上させたもの 4を用いた.

サンプルは屋外で保管し、定期的にかくはんを行い、製造日から0日、1日、2日、3日、7日、14日、21日経過後にサンプリングし、pH、有機酸およびアミノ酸の濃度を測定した。製造したサンプルのうち、分析は計6タンク行った。

pH の測定は,遠心分離(8000 rpm,3 min)したサンプルの上清を試験管に 5 ml 採取し,pH メーター(㈱堀場製作所,F-71)で測定した.

有機酸およびアミノ酸の測定条件は、前述のとおりである.

表 5 焼酎粕乳酸発酵飼料の原料配合量

タンク 1~12
333
67
2.7
300
6.8
1.1

#### 2-3 麦製焼酎粕の TMR 化

乳酸菌 ML530 株により乳酸発酵させ、機能性成分が増加した焼酎粕飼料を、粗飼料と混合することで、機能性成分が高含有の TMR 製造を検討した.

濃厚飼料の麦製焼酎粕乳酸発酵飼料 400 kg と, 粗飼料のイタリアンライグラス乾草 400 kg を, ミキサーを用いて混合し、細断型ロールベーラでロール化し、1 ロールあたり 200~230 kg の TMR を製造した. 同様の作業を 7 回繰り返し、計 7 ロットの TMR を作製した. ラッピング後は、屋外で 1ヶ月以上保管し、牛への給与を行うタイミングで開封し、サンプリングを行った. サンプルは、55℃で1日程度乾燥させ、フードプロセッサーで細断し、有機酸およびアミノ酸の分析に用いた. また、サンプルの乾燥前後で、水分量の測定を行った.

水分率は、恒量化したアルミカップにサンプルを 2~3g分取し、精密天秤で重量測定を行い、135℃で 2時間加熱した後に、再び重量測定を行うことで、 加熱前後の重量差を用いて算出した.

有機酸の測定は、乾燥試料 2 g を 50 ml 遠沈管に量り取り、純水 40 ml を加えて、10 分間振とうすることで抽出を行った。さらに、遠心分離 <math>(8000 rpm, 3 min) した上清を 10 倍希釈後、 $0.45 \mu m$  メンブランフィルターでろ過し、有機酸分析システムを用いて測定した。分析条件は前述のとおりである。

アミノ酸の測定は、乾燥試料 2 g を 50 ml 遠沈管に量り取り、0.02 N 塩酸 40 ml を加えて、10 分間振とうすることで抽出を行った。さらに、遠心分離 (8000 rpm、3 min)した上清を 5 倍希釈後、0.2  $\mu$ m メンブランフィルターでろ過し、アミノ酸分析システムを用いて測定した。分析条件は前述のとおりである。

## 2-4 食肉の官能評価試験

## 2-4-1 牛肉の嗜好調査

給与する濃厚飼料を焼酎粕飼料に置き換えた黒毛和種を試験区とし、市販の濃厚飼料を給与した 黒毛和種を対照区として、宮崎県畜産試験場にて 約180日間飼育し、牛肉の風味等に違いが生じる かを嗜好型の官能評価を行うこととした.

飼育した牛は、専門の食肉加工場でと畜、解体し、当センターにてロースを厚さ5 mm にスライスし、直径4 cm の丸形に成形した. なお、サン

プルに差が生じないようにするため、結合組織や 大ザシが入らないよう注意しサンプルを調製した. 成形した牛肉は、180℃に加熱したホットプレ ートで、裏表それぞれ 30 秒ずつ加熱し、63℃で 30 分間保温したものを、官能評価に供した.

官能評価試験は、当センターのおいしさ・リサーチラボ内の官能評価室にて、赤色灯を点灯させ、室温を一定に保ち、当センター職員を含めた計 56名をパネリストとして実施した.評価方法は、2点嗜好法とし、香り、食感、風味、全体評価、柔らかさ、ジューシーさ、けもの臭さ、旨みの 8項目の評価を行った.なお、牛肉は試験区が 2個体、対照区が 2個体の計 4個体で個体を区別して試験を行った.

## 2-4-2 豚肉の嗜好調査

給与する飼料の30%を焼酎粕飼料に置き換えた 豚を試験区とし、市販の飼料を給与した豚を対照 区として、宮崎県畜産試験場川南支場にて約60 日間飼育し、豚肉の風味等に違いが生じるかを嗜 好型の官能評価を行うこととした.

飼育した豚は、専門の食肉加工場でと畜、解体し、当センターにてロースを厚さ5~mmにスライスし、縦4~cm(うち脂肪1~cm)、横2.5~cmに成形した.

成形した豚肉は、230℃に加熱したスチームコンベクションオーブンで、3分間加熱し、63℃で30分間保温したものを、官能評価に供した.

官能評価試験は、牛肉と同様に実施した.なお、 豚肉は個体を区別せずに試験を行った.

#### 3 結果および考察

## 3-1 乳酸菌 ML530 株の生育温度の検討

それぞれの温度帯で、1 時間ごとに測定した 660 nm の吸光度を図 1 に示す.

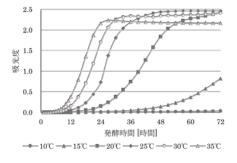


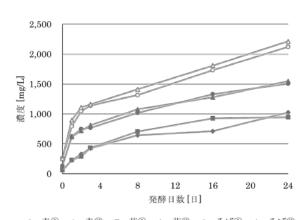
図 1 各温度帯での乳酸菌 ML530 株の増殖曲線

10  $\mathbb{C}$  の培養では、 $\mathbf{ML530}$  株の増殖はほとんど見られず、 $\mathbf{15}$   $\mathbb{C}$  の培養では、増殖はするが立ち上がりが非常に遅くなっていた。残りの  $\mathbf{4}$  条件では、 $\mathbf{72}$  時間後までに吸光度が最大値となっており、温度が高いほど立ち上がりが早いことが確認できた。しかし、 $\mathbf{35}$   $\mathbb{C}$  は吸光度の最大値が低いため、培養液中の菌数を多くするためには、 $\mathbf{30}$   $\mathbb{C}$  での培養が適していると考えられる。

## 3-2 焼酎粕の乳酸発酵

## 3-2-1 原料別焼酎粕の乳酸発酵

麦,芋およびそば製焼酎粕を乳酸発酵させたサンプルの GABA,オルニチン,乳酸および酢酸の測定結果を図2から図5に示す.



3,000 2,500 2,000 2,000 1,500 1,000 500

12

発酵日数[日]

16

20

24

図3 焼酎粕発酵試験のオルニチン濃度推移

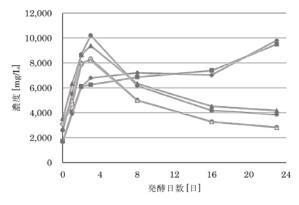


図 4 焼酎粕発酵試験の乳酸濃度推移

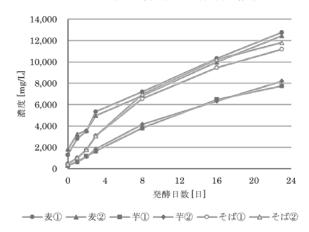


図5 焼酎粕発酵試験の酢酸濃度推移

それぞれの焼酎粕で2ロットずつ仕込みを行っ たが、ロットごとの成分量の差はほぼ見られなか った.また,機能性成分である GABA およびオル ニチンは、そば製、麦製、芋製の順で産生量が多 くなることが確認でき、最も高いそば製と最も低 い芋製の GABA の産生量の差は 1,000 mg/L 程度 で、オルニチンの産生量の差は 2,000 mg/L 程度 であった、これらの結果は、GABA およびオルニ チンの基質であるグルタミン酸およびアルギニン の濃度の差が、最終的な産生量の差につながって いるからであると推察された. 基質の濃度は、プ ロテアーゼによって分解されるタンパク質の量に 応じて変化するため、サンプル中に含まれるタン パク質の量が多いそば製, 麦製, 芋製の順50で, GABA およびオルニチンが高産生されていたと 考えられる.乳酸は,発酵開始3日目までは,全 ての焼酎粕で増加していたが、3日目以降は麦製 およびそば製で濃度が低下する現象が見られた. 酢酸は、全ての焼酎粕で増加していた.発酵3日

目以降に芋製焼酎粕以外のサンプルで,乳酸濃度の減少がみられた原因として,乳酸菌 ML530 株はグルコースが不足すると,乳酸を代謝し酢酸を生成する菌種のためら,グルコースがほぼ消費され,炭素源が不足したことで起こったのではないかと考えられる.芋製焼酎粕については,他の2種類より炭素源が多く含まれているためらり,炭素源不足にはならなかったと考えられる.そのため、酢酸については全てのサンプルで増加しているものの,麦製およびそば製で大きく増加したと考えられる.

## 3-2-2 麦製焼酎粕乳酸発酵飼料の製造

麦製焼酎粕を用いて、500 L ポリタンクでのスケールアップ製造を行った際のpH, GABA, オルニチン、乳酸および酢酸の測定結果を図6から図10に示す.なお、Lot.1~3は2日目、Lot.4~6は1日目のサンプリングを行っていないため、分析データには含まれていない.

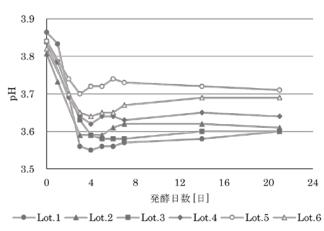


図 6 麦製焼酎粕飼料の pH 推移

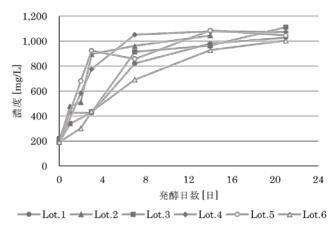


図7 麦製焼酎粕飼料の GABA 濃度推移

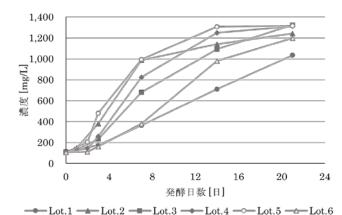


図 8 麦製焼酎粕飼料のオルニチン濃度推移

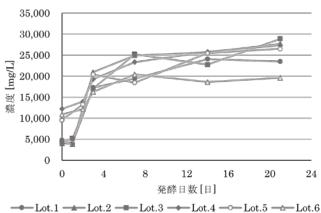


図 9 麦製焼酎粕飼料の乳酸濃度推移

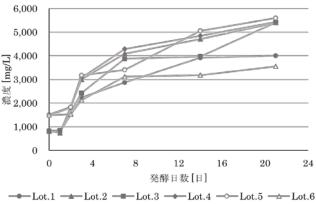


図 10 麦製焼酎粕飼料の酢酸濃度推移

全てのロットで、pH が発酵開始から 3 日ほどで大きく下がっており、それ以降は pH がほぼ変化しないことが確認できた。また、産生速度に差はあるが全てのロットで、GABA は  $1,000\sim1,200$  mg/L 程度で、オルニチンは  $1,000\sim1,300$  mg/L 産生されていた。乳酸および酢酸については、発酵開始から 3 日ほどで大きく増加しており、酢酸はそれ以降も増加していたことが確認できた。これ

らの結果より、pHが大きく下がった要因は、発酵開始後すぐに乳酸発酵が進み、乳酸が多く産生されたためであると考えられる。また、1ヶ月ほど経過した飼料のpHが変化していないため、保存性も問題ないと考えられる。GABAおよびオルニチンは、フラスコスケールで製造した麦製焼酎粕飼料と比べると、3分の2ほどの産生量になっていたが、フラスコスケールと比べると、気温が一定ではない屋外での製造であったため、発酵温度が下がり、酵素および乳酸菌の働きが抑えられていたのではないかと考えられる。

## 3-3 麦製焼酎粕の TMR 化

製造した麦焼酎粕 TMR の乾燥前後の水分率を表 6 に示す。また、グルタミン酸、GABA、アルギニン、オルニチン、乳酸の含有量の測定結果を図 11 から図 13 に示す。

X • X,000,110 1 931.75 1						
	乾燥前	乾燥後				
Lot.1	53.5%	24.0%				
Lot.2	52.2%	13.1%				
Lot.3	52.9%	6.7%				
Lot.4	53.4%	14.8%				
Lot.5	54.7%	14.8%				
Lot.6	53.6%	17.9%				
Lot.7	43.6%	14.1%				

表 6 麦焼酎粕 TMR の水分率

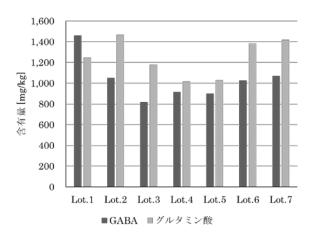


図 11 麦製焼酎粕 TMR のグルタミン酸, GABA 含有量

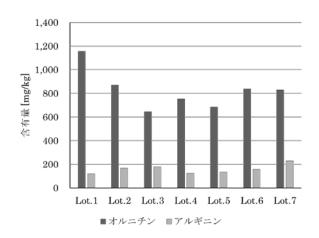


図 12 麦製焼酎粕 TMR のアルギニン, オルニチン含有量

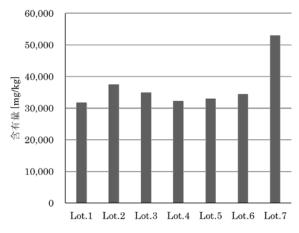


図 13 麦製焼酎粕 TMR の乳酸含有量

飼料 1 kg 中の含有量は、乾燥飼料 1 kg 中の含有量と乾燥前後の水分率より算出を行っており、グルタミン酸が  $1,000\sim1,400 \text{ mg}$ 、 GABAが  $800\sim1,400 \text{ mg}$ 、  $アルギニンが 100\sim200 \text{ mg}$ 、オルニチンが  $600\sim1,200 \text{ mg}$  であった。また、乳酸についても、1 kg あたり  $30,000\sim50,000 \text{ mg}$  ほど含まれていた。麦製焼酎粕乳酸発酵飼料を TMR 中に混合することで、GABA およびオルニチンが損なわれることなく、TMR が製造できることが確認できた。

TMR として混合する前の麦製焼酎粕乳酸発酵飼料には、GABA およびオルニチンの基質であるグルタミン酸およびアルギニンは、ほぼ含まれていなかったにも関わらず、TMR 中のグルタミン酸の含有量が高くなっていたが、TMR の保管中に、麦製焼酎粕乳酸発酵飼料に含まれるプロテアーゼが、おからやイタリアンライグラス乾草に含まれるタンパク質を分解し、グルタ

ミン酸を生成したが、ML530 株が TMR 中で十分に働かなかったため、GABA に変換されずに残っていたのではないかと考えられる.

しかし、麦製焼酎粕乳酸発酵飼料 400 kg に含まれていた GABA の含有量は 400~480 g, オルニチンの含有量は 400~520 g と概算でき、TMR としてイタリアンライグラス乾草と混合した飼料 800 kg 中に含まれている GABA の含有量は 480~960 g, オルニチンの含有量は 800~1,040 g と概算できるため、機能性成分の含有量は増加していると考えられる。また、乳酸の含有量も高いため、飼料の発酵には問題がないと考えられ、乳酸菌量や発酵温度の検討により、さらに機能性成分を増加させることができるのではないかと考えられる。

## 3-4 食肉の官能評価試験

## 3-4-1 牛肉の嗜好調査

牛肉の官能評価試験を行った結果を図 14 に示す. 試験区および対照区の各 2 個体分の結果を合わせて処理した. 対照区と比べると試験区の牛肉が, 多汁感, 柔らかさの項目で有意差が認められた. また, 有意差はないものの, うまみ, けもの臭さ, 全体評価, 風味, 食感において, 試験区の牛肉が多く選ばれていた.

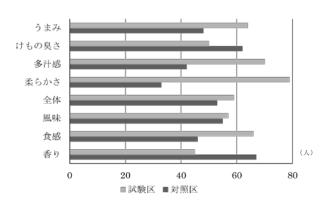


図 14 牛肉の官能評価試験結果

これらの結果より、給与する飼料の一部を焼 酎粕に置き換えると、肉質や食味性が変化する と考えられるが、全体評価に有意な差が見られ ないことから、市販の飼料のみを給与した牛肉 と比べても、嗜好性に大きな影響が生じること はないと考えられる.

#### 3-4-2 豚肉の嗜好調査

豚肉の官能評価試験を行った結果を図 15 に示す. 試験区と比べると対照区の豚肉が,香りの項目で有意差が認められた. また,有意差はないものの,けもの臭さにおいて,試験区の豚肉が多く選ばれていた.

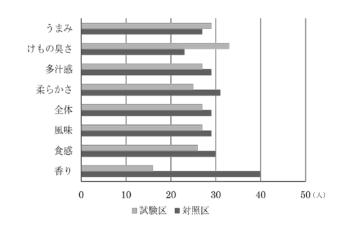


図 15 豚肉の官能評価試験結果

これらの結果より、市販の飼料を給与した豚肉と比べると、焼酎粕を給与することによって、香りに影響を生じる可能性があることが分かったが、全体評価に有意な差が見られないことから、市販の飼料のみを給与した豚肉と比べても、嗜好性に大きな影響が生じることはないと考えられる. 豚肉の香りを改善するには、飼料に混合する焼酎粕の割合等を検討する必要があると考えられる.

#### 4 まとめ

当センターで分離した、発酵食品由来の乳酸菌である Lentilactobacillus buchneri
 ML530 株と市販サイレージ用乳酸菌製剤のサイマスターAC を用いて、焼酎粕とおからを乳

イマスターACを用いて、焼酎粕とおからを乳酸発酵させると、機能性成分である GABA およびオルニチンが高産生されることが確認できた。また、至適発酵温度は 30℃であることが確認できた。さらに、用いる焼酎粕は、機能性成分の産生量が高い順で、そば製、麦製、芋製となることが分かり、焼酎粕中のタンパク質量が産生量に影響すると考えられる。

- 2) スケールアップ製造のために,500 Lポリタンクを用いて屋外での飼料製造を行ったところ,フラスコスケールと同様に,GABA およびオルニチンが高産生されることが確認できた.しかし,発酵温度が安定しないため,産生量がフラスコスケールより少なくなったと考えられ,今後は発酵温度の調整を検討する必要がある.
- 3) 焼酎粕乳酸発酵飼料をイタリアンライグラス乾草と混合し TMR を製造しても、機能性成分が失われることなく、機能性成分高含有の TMR が製造できることが確認できた.
- 4) 製造した焼酎粕飼料を家畜へ給与し、その食肉の嗜好調査を行ったが、牛肉については、焼酎粕飼料を給与した牛肉は、多汁感、柔らかさの項目で有意差が認められ、豚肉については、焼酎粕飼料を給与した豚肉は、香りの項目で有意差が認められた。そのため、豚については焼酎粕を給与する割合を検討する必要があると考えられる。

#### 5 参考文献

- 1) 水谷政美,山本英樹,越智洋,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**,95-101(2007)
- 2) 高山清子,水谷政美,山本英樹,越智洋,明 石秀人,工藤寛,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**, 103-106(2007)
- 3) 水谷政美,高山清子,山本秀樹,越智洋,加藤聡,黒木邦彦:日本醸造協会誌,**106**-11,785-790(2011)
- 4) 森永樹,水谷政美,高山清子,山本英樹,越智洋,工藤哲三:宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告,55,95-100(2010)
- 5) 向井伸彦,森本朋子,福家成美,吉田聡子, 熊崎努,寺本拓生,上佐古大貴,佐藤龍一, 西堀奈穂子,金井宗良,山田修,藤井力:日 本醸造協会誌,**112**·10,695·706(2017)
- 6) Stefanie J. W. H. Oude Elferink, Janneke Krooneman, Jan C. Gottschal, Sierk F. Spoelstra, Folkert Faber, Frank Driehuis, Applied and Environmental Microbiology, 67-1, 125-132(2001)

再録

J. Brew. Soc. Japan. Vol.116, No. 11, p. 761~768 (2021)

研究報文

## 芋焼酎のメタノール量を低減化するための麹の改質

水谷政美 <sup>1\*</sup>・祝園秀樹 <sup>1</sup>・福良奈津子 <sup>1</sup>・喜田珠光 <sup>1</sup>・山本英樹 <sup>1</sup> (<sup>1</sup>宮崎県食品開発センター)

令和3年1月7日受理

Improvement of koji for reduction of methanol generation in sweet potato shochu

Masami Mizutani<sup>1\*</sup>, Hideki Iwaizono<sup>1</sup>, Natsuko Fukura<sup>1</sup>, Tamami Kida<sup>1</sup>, and Hideki Yamamoto<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Miyazaki Prefectural Food Research and Development Center, 16500-2 Higashi-kaminaka, Sadowara-cho, Miyazaki city, Miyazaki, 880-0303)

As sweet potato shochu is produced, methanol is generated from the methyl group of pectin by pectin methylesterase. Once the methanol is generated, it is difficult to remove. We therefore investigated a method for an improvement of the koji which can reduce the amount of methanol generated while maintaining the granular shape. As a result, the amount of methanol generated could be reduced in the state which maintained the shape by adjusting the water content of koji to 40% and heating in the range of 65 -70°C for 1 -4 hours. In the improvement, the same effect was obtained in A. luchuensis and A. oryzae regardless of the type of koji. Furthermore, the type of raw sweet potato and the heating method had no influence on reducing the amount of methanol in the improved koji. It was also found that the effect of reducing the amount of methanol was maintained even when the improved koji was airdried at 40°C, and it could be used as the dry koji.

Key words: 芋焼酎 (sweet potato shochu), メタノール (methanol), 麹 (koji), 改質 (improvement) —

## 緒言

国内における単式蒸留焼酎の課税移出数量は、芋焼酎と麦焼酎で80%以上を占めている状況にある。特に、芋焼酎は独特の香りが醸し出されており、消費者に受け入れられ消費量も伸びてきているところである。しかし、焼酎には官能的にプラスの成分ばかりでなく、メタノールのように望まざる成分も含まれており、その量は芋製で217 mg/L、馬鈴薯で198 mg/L と多く、他の原料では少ないことが報告されている120。これは、芋に含まれるペクチンに芋及び麹に含まれるペクチンメチルエステラーゼ(以下、PME)が作用しメタノ

ールが生成されるためである。平成 30 年度熊本国税局酒類鑑評会に出品された 25 度のコガネセンガン製芋焼酎のメタノール含量は、平均で常圧 266 mg/L、減圧 281 mg/L と報告されている  $^{3)}$ 。 ヒトのメタノールばく露の慢性的な影響に関する知見はほとんど報告されていないが、多量摂取による急性中毒の症状は視覚障害、吐き気、腹痛、筋肉痛、めまい、衰弱、昏睡や発作を含む意識障害があるとされている  $^{4}$ 。そのため、国内では、酒類に含まれるメタノール量が制限されており、食品衛生法では上限を  $1.2 \text{ g/L}^{5}$ とされている。また、海外でも規制値を定めているところもあり、純エタノール換算で、台湾は芋製焼酎のメタノー

ルを 2,000 mg/L, 中国はその他蒸留酒のメタノール を 600 mg/L としている。

ペクチンを含む原材料を用いた酒類のメタノール量 の低減化について、フルーツブランデー6や芋焼酎70 についての報告がなされているが、これら以外の報告 はほとんどない。芋焼酎のメタノールは、原料に含ま れるペクチンが芋と麹に含まれる PME により分解さ れることにより生じる80。PMEは、高等植物由来は 55℃でも安定であるが、糸状菌由来は耐熱性が低く 30℃以上で失活しやすいことが報告されている<sup>9)</sup>。 我々は、糸状菌の PME が熱に対して弱いことを利用 した芋製焼酎のメタノール含量を低減化する方法とし て、酵母添加前の焼酎一次もろみを60℃で10分間加 熱処理することにより、エタノール収率や香気成分量 に影響なくメタノール含量を低減化できることを報告 した100。しかし、加熱冷却に時間を要することや温 度制御が困難であり保存性がない等の課題があり実用 化に至っていない。そこで、今回これらの課題を解決 し、さらに保存性を向上させたメタノール生成能の低 い麹に改質することを検討したので報告する。

## 実験方法

## 1. 原料

用いた芋は、コガネセンガン、アケムラサキ及びタマアカネの3種であり全て宮崎県総合農業試験場畑作園芸支場で栽培されたものである。種麹は焼酎用白麹 Aspergillus luchuensis (L型白麹 (A. luchuensis ①)、白麹 (A. luchuensis ②)、いずれも㈱河内源一郎商店)と日本酒用黄麹 Aspergillus oryzae (ひかみ吟醸(A. oryzae)、㈱樋口松之助商店)を用いた。

## 2. 製麹及び改質

製麹は、飯米を用いて常法により行った。麹の改質は、調製した麹 100 g(水分 32.1%)を 40℃で 5 時間の通風乾燥により水分を 13.6%まで下げた後、乾燥前麹 10 gに相当する 7.85 gを所定の水分量になるよう水を加え撹拌により均一化し、密封できるポリエチレン製袋に入れ室温で 1 時間放置後、 $50 \sim 90$ ℃で  $0.5 \sim 4$  時間の加熱処理をすることにより行った。

また, 乾燥麹の調製は, 麹をシャーレに広げ, 40℃ で4時間通風乾燥により行った。

## 3. 小仕込試験

1次仕込は、水分40%に調整した麹10g, 仕込水

15 ml に酵母培養液(宮崎酵母(Saccharomyces cerevisiae))0.2 ml を加え、28℃で4~5日間行った。2次仕込は、1次仕込液に芋50gと仕込水を加え、28℃で8~9日間行った。なお、操作性の関係から2次仕込水は、もろみを直接分析する場合は40 ml、蒸留後分析する場合は30 mlとした。芋の加熱処理は蒸煮と電子レンジの2つの方法を用いた。蒸煮の場合は、50分間蒸煮した芋を幅1 cm で輪切りにし、輪切りした芋をさらに中心を通るように8~12等分し全ての部分がもろみに含まれるようにして用いた。電子レンジの場合は、処理前に同様に8~12等分し50gずつに分け密封した後電子レンジ(600W、4 min)で加熱処理した。

#### 4. 成分分析

もろみを直接分析する場合は、発酵熟成もろみをろ紙(No2)でろ過した後  $0.45~\mu m$  のメンプランフィルターでろ過し 2 倍に希釈したものを試料とし、蒸留した場合は留液を 100~m l に定容した後そのまま試料とした。分析は、ガスクロマトグラフ(アジレント・テクノロジー(㈱製 HP6890、カラム DB-WAX( $\phi$ 0.53 mm × 30~m)、検出器(FID))を用いて、メタノール、エタノール及び低沸点香気成分を定量分析した。

## 5. 麹の酵素活性

麹の酵素の抽出方法は、国税庁所定分析法に従い行った。酸性プロテアーゼ活性測定は、国税庁所定分析法 <sup>11)</sup>に従い行った。また、グルコアミラーゼ、α-アミラーゼ及び酸性カルボキシペプチダーゼ測定は、醸造分析キット(キッコーマンバイオケミファ(料製)を用いた。

PME 活性測定は、次のとおり行った。 麹 2 g に水 8 ml を加え、30℃で1時間抽出を行った後、10 ml に定容し遠心分離した上清液を抽出液とした。反応は、5 ml の 1% カンキツ由来ペクチン(和光純薬工業㈱)水溶液(pH4.5)に抽出液 1 ml を加え、30℃で5 時間行った。その後、反応液を  $0.45~\mu m$  のメンプランフィルターでろ過し、2 倍に希釈しガスクロマトグラフで遊離したメタノールを定量分析した。なお、PME 活性は、乾燥麹 1 g が 1 時間に遊離するメタノールの $\mu$  mol 数で示した。

ポリガラクチュロナーゼ活性は、国税庁所定分析法 のベクチナーゼ力価の測定方法<sup>12)</sup>に従い実施した。 なお、力価(U/g)は、ポリガラクチュロン酸(和光

醸 協 (2021)

純薬工業㈱) に 40℃で 30 分間酵素を作用させた時, 1 µmol のガラクチュロン酸を生成する力価を 2 単位 として示した。

## 結果及び考察

## 1. 改質方法の検討

緒言で述べたとおりすでに液体麹を 60℃の加熱処理を行うことでメタノール生成量が減少すること  $^n$ を報告したが、実用性が低く普及しなかった。その後、A. luchuensis ①を用いた固体麹でのメタノール低減化について種々の検討を行う中で、麹を開放状態と袋に密封した状態で 60℃の加熱処理を行ったところ密封状態でわずかにメタノール生成量が減少することを確認した(データは示さず)。

そこで、固体麹での改質によるメタノール量の低減 化の可能性について、A. luchuensis ①を用いてさら に検討した。

まず、麹の水分の影響を調べるため、麹の水分を 15%から55%に調整し密封状態で60℃,3時間加熱 処理し、コガネセンガンを用いた小仕込試験を行った。 発酵終了後のもろみを分析した結果、Fig.1に示すと おり、麹水分45%では麹水分15%に比較して、メタ ノール量が54%減少していた。また、麹水分が15~ 45%と増加するにつれてメタノール生成量が減少するが、45%以上の水分では一定になることが分かった。 メタノール生成量が減少していく理由として、麹に含まれるメタノール生成に関与する酵素が、水分が多くなるにつれて糖類やアミノ酸等の保護作用が弱くなり失活の比率が増してきたためと推察される。

一方, もろみ中のエタノール生成量は, Fig.2 に示したとおり減少は認められなかった。

これらのことから、麹の水分調整を行った後加熱処理することにより、メタノールの低減化を図ることができると考えられた。なお、加熱処理後の麹の形状を目視にて観察したところ、水分50%及び55%では麹の糊化が認められ取扱いが難しくなることから、これ以降は麹の形状を確実に維持できる水分40%に固定し検討を行うこととした。

そこで, 麹の水分を40%に固定し, 50, 60, 65, 70, 80 及び90℃で0.5~4 h 加熱処理し, 発酵後のもろみ中のメタノールとエタノールの濃度を測定し比較検討した(Fig.3)。

メタノールの減少は、加熱温度が60℃から認められたが65℃、1 h以上と70℃、1 h以上の処理でメタノール量が最少となりそれ以上減少しないことがわかった。そこで、50 分蒸煮した芋のメタノール量を測

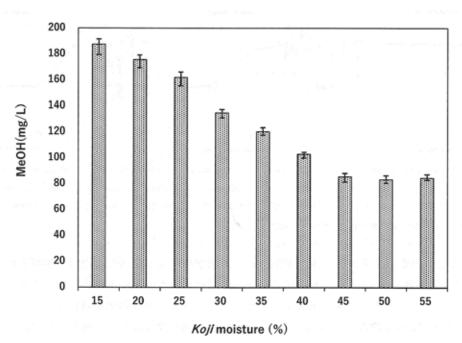


Fig. 1 Influence of koji moisture on methanol production. The fermentation test was carried out after heat treatment at 60 °C for 3 hours of the koji made by A. luchensis ①. The data show the average values (n=3).

第 116 巻 第 11 号

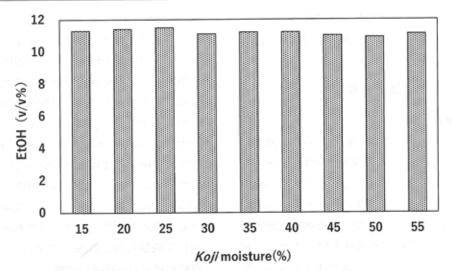


Fig 2 Influence of koji moisture on ethanol production in mash. The fermentation test was carried out after heat treatment at 60°C for 3 hours of the koji made by A. luchensis ①. The data show the average values (n=3). Since the error was within plus or minus 0.1%, the error bar is not shown.

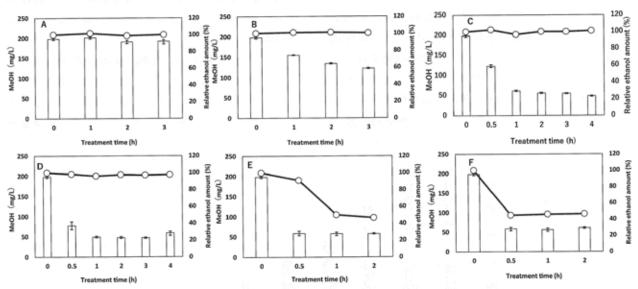


Fig. 3 Influence of heat treated koji on production of ethanol and methanol in mash at several temperatures. Heat treatment of the koji made by A. luchensis ① was carried out(A) at  $50^{\circ}$ C, (B) at  $60^{\circ}$ C, (C) at  $65^{\circ}$ C, (D) at  $70^{\circ}$ C, (E) at  $80^{\circ}$ C and (F) at  $90^{\circ}$ C. Symbols; open bars, MeOH; open circles, relative ethanol amount. The data show the average values (n = 3).

定したところ 6.5 mg/100 gのメタノールが検出された。このことは、芋を蒸している間に芋に含まれるPME がペクチンに作用しメタノールを生成するため、メタノール量がゼロにならないことを示していた。一方、もろみ中のエタノール濃度については、70℃ではほとんど影響はなかったが、80℃以上の加熱温度では減少していた。これは、糖化に係るアミラーゼ等の酵

素が熱により失活したためと推察される。なお、目視 ではあるが、もろみの性状はメタノール量が減少する につれて、芋の形状が崩れにくくなるとともに粘度が やや高くなっていると感じられた。

以上のことから、A. luchuensis ①製の麹の改質は、水分 40%、温度 65  $\sim$  70 $^{\circ}$ C、 $1\sim4$  h で行うことが効果的であると考えられる。

醸 協(2021)

## 2. 各種麹による改質処理の検討

前述のとおり、水分 40%に調整し、温度  $65 \sim 70$  で  $1 \sim 4$  h の加熱処理により A. luchuensis ①を改質できたが、A. luchuensis ②及び A. oryzae についても同様に改質できるかを調べた。改質条件は、それぞれの麹の水分を 40% に調整し、65 で 2 h の加熱処理(以下の改質処理はすべてこの条件で実施した。)をした後、それぞれの麹の酵素活性とコガネセンガンを用いた小仕込試験を行い生成したもろみ中のメタノール量を調べた。

Fig.4 に示すとおり、改質処理によりいずれの麹も メタノール生成量が大幅に減少しており、エタノール 生成量も無処理との差はなかった(データは示さず)。 このことから、A. luchuensis ②及び A. oryzae も A. luchuensis ①と同じ改質処理方法が適用できると考え られる。

改質処理前後の麹の酵素活性を調べたところ、Table 1 に示すとおり、 $\alpha$ -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、酸性プロテアーゼ及び酸性カルボキシペプチダーゼ全てにわたり改質処理により活性が低下していた。特に、A. luchuensis②で $\alpha$ -アミラーゼ活性が45%、A. oryzae でグルコアミラーゼ活性が52%と大きく減少していた。しかしながら、もろみ中のエタノール濃度は、前述のとおり無処理とほとんど差はみられなかったことから、この程度の酵素活性の低下は醸造上問題ないと考えられる。

さらに、麹中に含まれるペクチン分解に関与する PMEとポリガラクチュロナーゼの活性を調べた(Table 2)。その結果、PME活性は改質処理により1/100 程度まで低下していたが、ポリガラクチュロナーゼ活

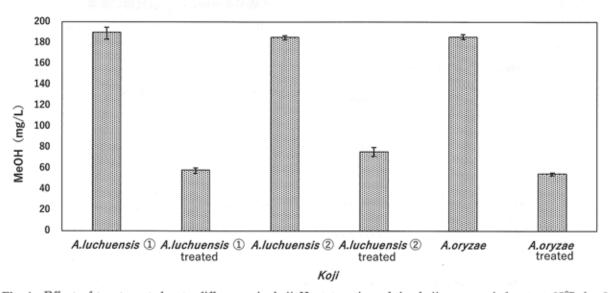


Fig. 4 Effect of treatment due to difference in koji. Heat treating of the koji was carried out at 65℃ for 2 hours after adjusting the water content of the koji to 40%. The data show the average values (n=3).

Table 1 Enzyme activities of untreated and treated koji.

Koji	Treatment -					
Koji	reaument -	α-Amylase	Glucoamylase	Acid Protease	Acid Carboxypeptidase	
A. luchuensis ①	-	77	228	11,336	8,920	
	Treated	54	186	9,070	7,892	
A. luchuensis ②	-	139	512	13,979	10,765	
	Treated	77	471	12,159	10,096	
A. oryzae	_	3,794	546	4,860	9,480	
	Treated	3,052	260	3,968	8,111	

Heat treating of the koji was carried out at 65℃ for 2 hours after adjusting the water content of the koji to 40%. The data were obtained by an experiment.

## 第 118 巻 第 11 号

性は A. luchuensis ②で 91.6%, A. oryzae で 62.3%保持されていた。このことから、メタノール生成量の減少は麹の加熱処理により PME が失活し活性が大きく低下したことによるものと考えられる。一方、ボリガラクチュロナーゼ活性の低下は、エタノール生成量から判断すると発酵に影響を与える変化ではないと考えられる。また、ポリガラクチュロナーゼ活性が加熱処理後も保持されていたことで、発酵中に芋の形状がある程度崩れたものと推察される。

## 3. 芋の加熱方法の違いによる改質麹の効果

コガネセンガンを 50 分蒸煮又は電子レンジ (600W, 4 min) で加熱処理した後, 改質処理した A. luchuensis ②と A. oryzae による小仕込試験を行い, メタノール量の低減効果を調べた (Table 3)。

その結果, 両者とも改質麹試験区でメタノール量は 大幅に減少するとともに, もろみ中のエタノール濃度 に差は認められなかった。このことから, 加熱方法の 違いが改質麹のメタノール低減効果に影響することは ないと考えられる。

## 4. 乾燥麹としての可能性検討

A. luchuensis ②と A. oryzae 製麹を 65℃, 2 h で改 質処理した後, 40℃で 4 h 通風乾燥し, 乾燥麹として の可能性を調べた。Table 4 に改質を行っていない麹 (無処理) と改質処理した麹をそれぞれ乾燥し, 小仕 込を行い比較検討した結果を示した。

A. luchuensis②と A. oryzae 製麹を改質処理した後の水分はそれぞれ38.5%と35.6%であったが、乾燥後の水分は7.6%と11.3%に低下していた。また、乾燥後の改質処理麹はメタノール量の低減効果を維持し、もろみ中のエタノール濃度については無処理と差はほとんどないことが分かった。これらのことから、改質麹は乾燥麹としての活用も可能であると考えられる。

## 5. 各種芋を原料とした改質麹の効果

改質した A. luchuensis ②と A. oryzae を用いて, 3

Table 2 Enzyme activities related to pectin .

Koji		Pectin methylesterase (μmol/g dry koji·h)	Polygalacturonase (U/g dry koji)
		5.27	3,026
A.luchuensis ② -	Treated	0.04	2,774
	15-2	1.02	604
A.oryzae –		0.01	376
	2	Treatment  2	Treatment

Heat treating of the koji was carried out at 65°C for 2 hours after adjusting the water content of the koji to 40%.

The data were obtained by an experiment.

Table 3 Influence of heating methods of sweet potato on methanol reduction of treated koji.

Koji	Heating methods	MeOH (mg/L)	EtOH (v/v%)
4.1.1	Steam	169.4	11.3
A. luchuensis 2	Microwave	207.7	12.5
4 1 1 2 2 2 2	Steam	40.4	10.9
A. luchuensis ② treated	Microwave	32.1	11.8
A	Steam	173.3	10.3
A.oryzae	Microwave	204.2	10.8
4 1	Steam	38.3	10.1
A.oryzae treated	Microwave	30.7	10.3

Fermentation test was carried out using Koganesengan.

Koganesengan was heated by steam for 50 min or by microwave at 600 W for 4 min. The data show the average values (n=3).

醸 協(2021)

Table 4 Influence of dry improved koji on components in mash.

Koji	Treatment	Moisture (%)	MeOH (mg/L)	EtOH (v/v%)
A.luchuensis ②	900 SES	6.7	185.3	10.0
	Treated	7.6	75.7	9.9
A.oryzae		7.4	185.6	9.5
	Treated	11.3	54.9	9.7

MeOH: methanol, EtOH: ethanol

Fermentation test was carried out using Koganesengan.

Koganesengan was heated by steam for 50 min.

Dry improved koji was made by ventilation heating at 40°C for 4 h after improvement (at 65°C for 2 h).

The data show the average values (n=3).

Table 5 Influence of improved koji on components in 100 ml of distillate.

Koji		Treatment	MeOH (mg/L)	EtOH (v/v%)	EtOH yield (mL)	EtOAc (mg/L)	n-PrOH (mg/L)	i-BuOH (mg/L)	i-AmOH (mg/L)	β-PheOH (mg/L)
pturk -	V	· [ · ·	193.1	14.0	12.3	44.0	98.6	68.3	204.5	144.9
	Koganesengan	Treated	109.2	13.3	11.7	35.9	91.3	68.1	203.9	161.1
A Incharancia (2)	Tomoskono	-	252.7	10.0	9.0	40.5	79.0	50.1	112.5	164.4
A.luchuensis ②	Tamaakane	Treated	111.8	10.2	9.2	35.9	92.4	54.1	118.3	181.8
	Akemurasaki	-	224.0	12.3	10.9	26.0	102.6	63.1	182.3	140.9
		Treated	106.7	12.1	10.8	30.6	100.9	64.5	189.7	148.1
K	<i>V</i>	-	208.8	13.6	12.0	55.7	87.4	115.9	268.0	159.5
	Koganesengan	Treated	79.2	13.0	11.5	32.8	85.0	101.8	264.8	175.0
4	Tamaakane	-	259.3	10.2	9.2	48.4	85.0	84.0	152.2	193.8
A.oryzae		Treated	82.3	9.8	8.8	42.3	98.0	73.2	141.0	198.9
		-	221.4	11.2	10.0	17.7	92.9	104.0	230.9	155.1
Akemurasaki		Treated	82.0	11.8	10.5	55.1	105.0	107.1	251.5	168.9

MeOH: methanol, EtOH: ethanol, EtOAc: ethyl acetate, n-PrOH: n-propyl alcohol, i-BuOH: i-butyl alcohol, i-AmOH: i-amyl alcohol, β-PheOH: β-phenethyl alcohol

Heat treating of the koji was carried out at 65°C for 2 hours after adjusting the water content of the koji to 40%.

Koganesengan, Tamaakane and Akemurasaki were heated by steam for 50 min.

種類の芋(コガネセンガン、タマアカネ、アケムラサキ)による小仕込を行い、蒸留液を100 ml に定容した後、芋の種類によるメタノール低減効果や香気成分等について調べた。Table 5 に示すとおり、A. luchuensis②では、芋の種類に関係なくメタノール生成量が無処理麹に比較して約1/2に、A. oryzaeでは約1/3に減少していた。また、エタノール濃度及び低沸点香気成分濃度は、改質麹と無処理麹に大差はなかった。このことから、水分40%に調整し65℃で2時間の改質処理を行った麹は、芋の種類に影響されず低沸点香気成分生成量に影響を及ぼすことなくメタノール低減効果を有すると考えられる。

## 第 116 巻 第 11 号

## 要約

芋焼酎製造時に、ペクチンメチルエステラーゼがペクチンのメチル基に作用しメタノールが生成される。このメタノールは、一旦生成すると除去することが困難である。そこで、我々は、粒状の形状を維持しながらメタノール生成量を低減化できる麹の改質について検討した。その結果、麹水分を40%に調整し、65~70℃で1~4h加熱処理することにより、形状を維持した状態でメタノール生成量を低減化することができた。改質処理は麹菌の種類に関係なく、A. luchuensis 及び A. oryzae のどちらでも同じ効果が確認された。

The data were obtained by an experiment.

さらに、原料芋の系統(白系、紫系、橙系)や加熱方法(蒸煮、電子レンジ)は、改質麹のメタノール量の低減効果に何ら影響はなかった。また、改質麹を40℃で通風乾燥してもメタノール量の低減効果は保持されており、乾燥麹としての活用も可能であることがわかった。

なお, 本研究の成果は特許出願中(特願 2021-000952)である。

## 参考文献

- 醸造物の成分(財団法人日本醸造協会,東京), 115-118 (1999)
- 2) 西谷尚道:醸協, 75, 641-649 (1980)
- 平成30酒造年度焼酎調査書(熊本国税局,熊本),41(2020)
- 4) 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会食品規格 部会:酒精飲料中のメタノールの取扱いについ て(資料1), 1-6 (2019)
- 5) 厚生労働省大臣官房生活衛生·食品安全審議

- 官:酒精飲料中のメタノールの取扱いについて (2020)
- 6) 浅野行蔵,渋谷直子,富永一哉,吉川修司,菊 地政則,高尾彰一:北海道立食品加工研究セン ター報告,2,57-63(1996)
  - 蟹江松雄,瀬戸山弘:鹿児島農林専門学校学術 報告,15,97-100 (1949)
  - 8) 澤田雅彦: BIO INDUSTRY, 19, (11), 45-53 (2002)
  - 9) 酵素ハンドブック (朝倉書店, 東京), 420 (1983)
- 10) 水谷政美,山本英樹,工藤哲三:宮崎県工業技 術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, 52,85-87 (2007)
- 11) 第四回改正国税庁所定分析法注解:日本醸造協会(1993)
- 12) 第三回改正国税庁所定分析法注解:日本醸造協会,471-472 (1974)



令和3年度•第66号

宮 崎 県 エ 業 技 術 セ ン タ 一 宮 崎 県 食 品 開 発 セ ン タ 一 研 究 報 告

令和4年8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



電子データはこちらから