

ISSN 1346-4345

# 鳥取県産業技術センター研究報告

Reports of the Tottori Institute of Industrial Technology

No.13

2010

地方独立行政法人  
鳥取県産業技術センター

Tottori Institute of Industrial Technology

## 目 次

### (研究論文)

境港産クロマグロのヤケ肉に関する研究 ……小谷幸敏、加藤 愛、本多美恵、石原幸雄… 1

スキャニング測定における測定精度向上に関する研究

外径スキャニング測定における測定精度に影響を及ぼす要因の特定 ……木村勝典、野嶋賢吾… 11

### (技術レポート)

杉と LED を組み合わせた照明装置の開発 ……草野浩幸、金谷翔子、花田好正… 17

鳥取ブランド純米酒の開発

麹菌の開発 ……茂 一孝、西尾 昭… 21

高吸油性、高吸水性を有する因州和紙あぶらとり紙の開発 ……寺田直文、木村伸一、小西裕美… 24

エチレン共重合体の水蒸気およびリモネンの透過性の制御 ……山本智昭、木村伸一、吉井英文… 28

スイカ花から分離した発酵性酵母の性質 ……西尾 昭… 31

マイクロ水力発電システムの開発

試作 2 号機の実証試験 ……野嶋賢吾、角 力、柏木秀文、鈴木好明、吉田裕亮、桑原豊彦… 34

ニッケルめっき液のほう素フリー化に関する研究 ……今岡睦明… 38

# CONTENTS

## (Research Papers)

- Studies on the “Yakeniku” of *Thunnus thynnus* Unloaded at the Sakaiminato Fishing Port  
.....Yukitoshi Kodani , Ai Kato , Mie Honda and Yukio Ishihara 1
- Study on the Improvement in Measurement Accuracy in Scanning Measurement.  
Specification of the Factor which Affects the Measurement Accuracy in Outer Diameter Scanning Measurement  
.....Katsunori Kimura and Kengo Nojima 11

## (Technical Reports)

- Report on Test Production of Eco-Friendly Future Lighting Gig “Chizu-sugi Hikari Tuitate” (Cedar Illumination Boards) in  
Collaboration with “Light Emitting Diodes (LED)” and Japanese Cedar  
.....Hiroyuki Kusano, Shouko Kanetani and Yosimasa Hanada 17
- Development of Tottori Original Sake, Junmai-Shu  
Development of Koji-Strain for Sake Brewing  
.....Kazutaka Shigeru and Akira Nishio 21
- Development of the Insyu Japanese Paper Aburatorigami (Facial Oil Blotting Paper) with High Oil and Water Absorptivity  
.....Naofumi Terada, Shiniti Kimura and Hiromi Konishi 24
- Effect of Ethylene Content in Copolymer on Permeability of Water and d-Limonene Vapor  
.....Chishou Yamamoto, Shinichi Kimura and Hidefumi Yoshii 28
- Characteristics of Fermenting Yeasts Isolated from Flowers of Watermelon  
..... Akira Nishio 31
- Development of a Micro-Hydro-Electric Generation System (2<sup>nd</sup> Report)  
Verification Tests on the Second Prototype of Micro-Hydro-Electric Generation System  
Kengo Nojima, Tsutomu Sumi, Yoshiaki Suzuki, Yusuke Yoshida Toyohiko Kuwahara and Hidefumi Kashiwagi 34
- Study of Nickel Electro-Plating Process on Boron-Free  
.....Mutsuharu Imaoka 38

# 境港産クロマグロのヤケ肉に関する研究

Studies on the “Yakeniku” of *Thunnus thynnus* Unloaded at the Sakaiminato Fishing Port

小谷幸敏・加藤 愛・本多美恵・石原幸雄\*

Yukitoshi Kodani , Ai Kato , Mie Honda and Yukio Ishihara

\*鳥取県水産試験場

境港産クロマグロは漁期の後半(7月中旬～8月上旬)にかけてヤケ肉が多発しており、同時期に増加する生殖腺熟度指数、漁獲個体サイズとの関係が類推された。ヤケ肉の発生は魚体中心部の背側肉付近に集中して発生しており、塩溶解性、筋原繊維(Mf)-Ca-ATPase 比活性の顕著な低下が見られた。畜養マグロを使ったモデル試験で、鰓、内臓の除去がマグロ中心部の冷却に効果があり、品質向上に役立つ可能性があることが分かった。

The outbreaks of Yakeniku in tuna meat that were unloaded at the Sakaiminato fishing port were investigated. The phenomena of Yakeniku occurred frequently in the period from the middle of July to the beginning of August. At the same period, large-weight tunas were unloaded and tuna gonads were ripe. Therefore, it was considered that one of the causes of the outbreak was the tuna size and the gonad ripeness. Yakeniku meats were frequently found at the center of the back side of the body. The Yakeniku meats showed noticeable low salt dissolubility and low myofibril-Ca-ATPase ratio activity. It was confirmed that the removal of the internal organs and gills were effective for cooling the center of the tuna, and might help quality improvement, by the model examination that it used a short terms farming tuna.

## 1. はじめに

夏季に日本海で漁獲されるクロマグロは、大半が境港に水揚げされ、全国に流通されている。境港に水揚げされるクロマグロは、「旋網漁法」で漁獲されたものであり、一度に大量に漁獲されることから、品質面で劣る危険性が高いとされている。中でも、正確な原因は究明されていないが、漁獲時のストレスと緩慢冷却が影響していると推察される「ヤケ肉」の発生は、商品価値を著しく低下させるばかりではなく、魚体の外観からは判断できず、消費市場に輸送、解体されて初めて判明することから、取り扱い漁港である境港の信頼を著しく低下させる一因と考えられている。そこで、境港産クロマグロの「ヤケ肉」発生状況ならびに肉質の調査を行うとともに、陸揚げ時の肉質の判別方法や、畜養クロマグロを用いたモデル試験により、発生防止策について検討したのでそ

の概要を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 境港産クロマグロのヤケ肉発生状況調査

#### 2.1.1 「ヤケ肉」に関する聞き取り調査

地元解体業者4社、県外荷役・解体業者(静岡、大阪、東京、仙台)4社から境港産クロマグロの「ヤケ肉」に関する調査票記入あるいは対面による調査を行った。

#### 2.1.2 境港に水揚げされたクロマグロの日別本数と平均魚体重調査(2008年)

鳥取県境港水産事務所集計データより、日別本数と重量を調査し、平均魚体重を計算した。

#### 2.1.3 境港産クロマグロのヤケ肉発生状況調査(2008年)

鳥取県内マグロ解体業者4社および県外マグロ

解体業者 3 社にヤケ肉調査日誌の記入を依頼し、鳥取県内マグロ解体業者 3 社および県外マグロ解体業者 1 社より回答を得てヤケ肉の発生状況を集計した。

## 2.2 境港産クロマグロの水揚げ直後の魚体温、pH 調査

2009 年の 6 月中旬から 8 月上旬にかけて、境漁港に水揚げされたクロマグロ（調査日ごとに 5～20 個体ずつ）の魚体温と pH を測定した。魚体温測定については、直接魚体中心部の温度を測定することが難しかったため、魚体中心部の温度に近いと考えられる内臓について、デジタル温度計（株式会社佐藤計量器製作所製 SK-250WP）を用いて測定した。pH 測定は、マグロが仲買業者の手に渡り輸送の前に尾部が切断された個体について、接触式 pH メーター（ラコムテスター pH Spear）を用いて切断面の pH を測定した。

## 2.3 境港産クロマグロの肉質調査

### 2.3.1 境港産クロマグロの肉質調査

2008 年 6 月～8 月に水揚げされ、地元企業で解体した 36 個体（正常肉 24 個体、ヤケ肉 12 個体）の中落ちから正常肉は背肉、ヤケ肉は背肉、尾肉、腹肉をサンプリングし以下の項目について測定した。

- ① pH：10 倍量の蒸留水で破砕して、pH メーター（株式会社堀場製作所製 F-24）により測定した。
- ② 乳酸量：HPLC 法（株式会社島津製作所製 LC-15A）により測定した。
- ③ K 値：HPLC 法（株式会社島津製作所製 LC-15A）により測定した。
- ④ 筋原繊維(Mf)-塩溶解性：
  - ・筋原繊維懸濁液の調製

魚肉 1 g に 50 ml の 0.1 M NaCl 20 mM Tris-HCl (pH 7.5) Buffer を添加し、ガラス棒で 10 分間混合後、5℃で 3000 rpm、5 分間遠心分離を行い、上清を捨てる。沈殿に上記 Buffer を 10 ml 添加し、冷却しながら、ホモジナイ

ザーで 12,000 rpm ×4 回ホモジナイズする。オクチルアルコール 10 μl を添加し、上記 Buffer で 40 ml にメスアップしたものを、生ごみネットを使って濾過し、調製した。

- ・塩溶解性の測定

筋原繊維懸濁液(タンパク質濃度を 2-2.5 mg/ml)に、終濃度が 0.5 M になるように、NaCl, Tris-HCl (pH 7.5)、2 mM になるように Mg-ATP を添加し、遠心分離 (5000 rpm 室温 10 分)の有無それぞれについて電気泳動をし、(株)プラネトロン社製 Gel-Pro Analyzer ver.3.1 を用いてミオシン HC 量を定量し、遠心分離有無の比を溶解度とした。

- ⑤ 筋原繊維(Mf)-Ca-ATPase 比活性：前述④と同様に抽出した各部位の筋原繊維画分を用いて、新井の方法の簡便法<sup>1)</sup>により比活性（1 分間に 1 mg のタンパク質が遊離するリンの μmol）を測定した。

### 2.3.2 ヤケ肉発生個体の部位別肉質調査

2009 年 7 月 17 日に解体され、発見されたクロマグロヤケ肉発生個体の部位別（図 1 ④、⑧、図 2 背骨側魚体中心部(1)、体側側皮下部(2)、背骨側皮下部(3)）の肉質を調査した。

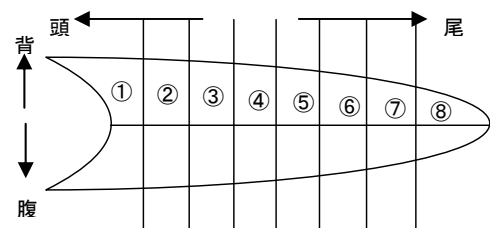


図1 ヤケ肉発生個体魚肉採取部位

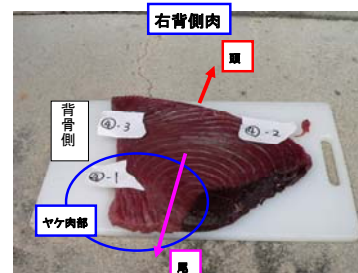


図2 ヤケ肉発生個体魚肉採取位置

### 2.3.3 部位別 pH 調査

2008年に水揚げされたクロマグロ10個体（6月13日2個体、6月25日2個体、7月11日4個体、7月18日2個体（魚体温追跡個体））について背骨に沿って解体された右半身の魚肉表面のpHを測定した。測定には接触式pHメーター（ラコムテスターpH Spear）を用いた。

## 2.4 クロマグロ心臓の硬さと肉質

2009年に境港に水揚げされたクロマグロの心臓の硬さ別に心臓の化学成分分析をするのと同時に、心臓の硬さの異なる個体を解体し、肉質を調査した。

## 2.5 畜養クロマグロを用いた水揚げ後処理モデル試験

2009年12月14日、15日に京都府与謝郡伊根町の畜養クロマグロを用いて以下の①～③のモデル試験を行い、魚体温を追跡するとともに、24～48時間冷却後の肉質を調査した。なお、冷却水槽の温度は-1.5～0℃であり、鰓・内臓除去した魚は、腹腔内にポンプにより冷却海水を循環させた。

### 試験区

- ① 締め、脱血、延髄・神経破壊、鰓・内臓除去処理区：体重126.5kgの個体を締め、脱血、延髄・神経破壊、鰓・内臓除去処理を行った後、海水水中(食塩追加)で冷却
  - ② 締め処理区：体重68kgの個体を締め処理を行った後海水水中(食塩追加)で冷却
  - ③ 締め、鰓・内臓除去処理区：体重63kgの個体を締め、鰓・内臓除去処理後海水水中(食塩追加)で冷却
- 肉質調査：ドリップ、pH、メト化率、塩溶解性、Mf-Ca-ATPase比活性について調査した。
- ・ドリップ量：試料を低温処理室(約5℃)の中で、試料の入っている袋の角を一部切断してスタンドにぶら下げ、30分間に流出したドリップ重量を測定し、試料重量に対するドリップ割合を算出した。
  - ・メト化率：尾藤の方法<sup>2)</sup>により測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 境港産クロマグロのヤケ肉発生状況調査

#### 3.1.1 「ヤケ肉」に関する聞き取り調査

境港産クロマグロのヤケ肉の発生状況を把握するため、まず、仲買や荷役、解体業者等マグロ関係者からの聞き取り調査を行い、その結果の概要を表1に示した。

その結果、まず、ヤケ肉とはどのような特徴を有しているかを質問したところ、マグロ肉の特徴である鮮やかな赤色が失われて白っぽくなっており、保水性も弱く、身が割れやすいといった外観の特徴だけではなく、酸味が強くてスポンジのような肉質で筋っぽく、臭いも悪くて不味であるとの回答があった。中には、加熱したときのような状態に似ているという表現もあり、ヤケ肉がタンパク質の変性と密接な関係を連想させる回答であった。

境港産クロマグロのヤケ肉発生頻度について聞いたところ、正確な数値把握はしていないとのことであったが、全般に6月は少ないが、7月8月になると季節が進むにつれて増加し、8月になると20～30%がヤケ肉になると回答した解体業者もあった。また、ヤケ肉の発生頻度は漁獲する船によって異なるという回答も見られたことから、漁獲並びに冷却時の処理方法によっては、ヤケ肉の発生が低減される可能性があるのではないかと推察された。

境港産クロマグロにおける「ヤケ肉」で予想される発生原因について聞いたところ、夏場の高海水温、漁獲方法、一度に漁獲するマグロの量、冷却速度、陸揚げ後の解体速度などが影響しているのではないかと回答があり、漁獲ストレスや魚体温が影響しているのではないかと推察されているようであった。

表1 マグロ関係者からの「ヤケ肉」に関する聞き取り調査結果

質問	回答
ヤケ肉とは？	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ヤケ肉は身の色が白っぽい又は茶褐色を帯びる。</li> <li>・保水性が失われ、身(切り口)がバラバラと割れる。</li> <li>・ヤケが強くなると酸味が強くおいしくない。筋っぽい。</li> <li>・ヤケ肉は臭いも悪い。</li> <li>・ヤケるとスポンジ状になる。</li> <li>・ヤケ肉は加熱したような状態になり、弾力がない。</li> </ul>
境港産クロマグロのヤケ肉発生頻度は？	<ul style="list-style-type: none"> <li>・7月下旬～8月に10～20%程度(県内仲買・解体業者)</li> <li>・ヤケは2.3回しかなかった。(県内仲買・解体業者)</li> <li>・7月初めは1～10%、8月は10%程度(県内仲買・解体業者)</li> <li>・6月中旬で2%(県内仲買・解体業者)</li> <li>・漁獲した船によって異なる。(県外荷役・解体業者)</li> <li>・20%程度。ヤケ肉の程度 薄・中・大=3:4:3。6月5～10%、7月10～20%、8月20～30%(県外荷役・解体業者)</li> </ul>
境港産クロマグロのヤケ肉発生原因は？	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ヤケる原因は水温、漁獲方法、保管方法。夏場の海水温24℃はヤケやすい。</li> <li>・マグロの巻きすぎ。持つて出る氷の量が相対的に少ないのでは。</li> <li>・海水の入れ替えを行っているかどうか？</li> <li>・陸揚げしてからの処理時間が長い。</li> </ul>

### 3.1.2 境港に水揚げされたクロマグロの日別本数と平均魚体重(2008年)

境港に水揚げされるクロマグロの漁獲日別の水揚げ量やサイズを把握するため、鳥取県境港水産事務所が集計したデータをもとに、日別本数と平均魚体重を図3に示した。

その結果、6月上旬から7月上旬までは平均30～60kgサイズの個体が多量に水揚げされたが、7月中旬以降は、本数は激減するものの、大型サイズが水揚げされており、平均魚体重が200kgを超える日も見られた。

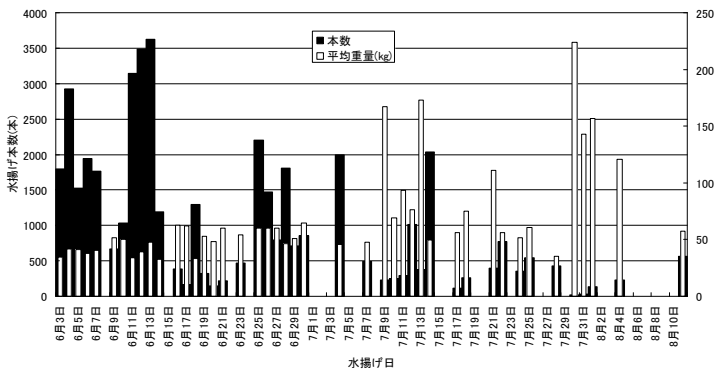


図3 境港産クロマグロ(2008年)日別水揚げ本数と平均魚体重  
鳥取県境港水産事務所集計結果(日別水揚げ量ならびに水揚げ本数)より  
平均魚体重は日別水揚げ量と水揚げ本数から試算

### 3.1.3 境港産クロマグロのヤケ肉発生状況

境港産クロマグロのヤケ肉の正確な発生頻度の調査は行われたことはないと思われ、ヤケ肉は解体してみないと分からないことから、マグロ解体

業者にヤケ肉発生個体数の記録日誌の作成を依頼した。協力の得られた、鳥取県内マグロ解体業者3社および県外マグロ解体業者1社より得られたデータを集計し、解体本数とヤケ肉発生個体数を漁獲時季別に集計したものを図4に示した。

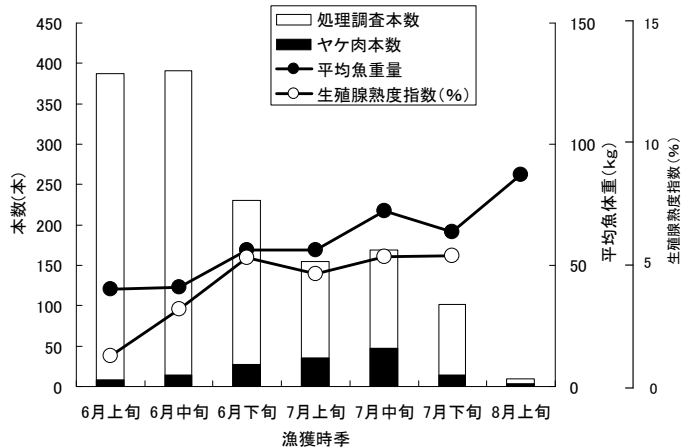


図4 境港産クロマグロ(2008年)の漁獲時季別ヤケ肉発生本数、漁獲平均魚体重、生殖腺熟度指数  
※ 生殖腺熟度指数(%) = 生殖腺重量 ÷ 体重 × 100  
(鳥取県水産試験場調査(未発表)より)

その結果、2008年境港に水揚げされたクロマグロ(ヨコワを除く)1,443本(境港全水揚げ本数の約3.2%)の解体個体を調査した結果、ヤケ肉の発生割合は全体で約10%であった。漁獲時季別に見ると、解体本数の多い6月上、中旬の発生率は5%以下であったが、6月下旬から増加しはじめ、8月中旬の漁期終了まで増加傾向が続き、前述の聞き取り調査結果(3.1.1)と同様な傾向が数値的に確認された。

この原因については、前述の聞き取り調査でも上がっていたように、季節の進行とともに漁獲時の海水温や気温が上昇すること(データの検証はしていない)が影響していることも考えられるが、前述(3.1.2)のように漁獲時季後半に魚体重が急激に増加することも何らかの影響がある可能性があり、相関を取ってみたところ、魚体重とヤケ肉発生率には高い相関(n=7、相関係数0.908)が認められた(図5)。魚体重の増加に伴い、魚体中心部の冷却速度が低下する(鳥取県水産試験場調査、

未発表) ことから、高体温に長時間晒されることがヤケ肉発生に影響を与えたのではないかと推察された。

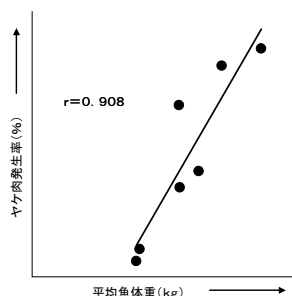


図5 境港産クロマグロ (2008年) のヤケ肉発生率と平均魚体重の関係

また、漁獲時季後半に性成熟度が高くなることから、性成熟を示す生殖腺熟度指数 (鳥取県水産試験場調査、未発表) との相関についても比較してみたところ、魚体重ほどではないが相関 (n=6、相関係数 0.742) が見られた (図6)。

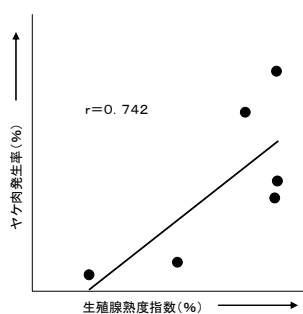


図6 境港産クロマグロ (2008年) のヤケ肉発生率と生殖腺熟度指数の関係

ヤケ肉発生原因が高魚体温と低 pH であると考えた場合、漁獲時季の進行に伴ってヤケ肉が多発する原因は、個体サイズ大型化による冷却遅延が主原因であると考えられるが、性成熟が進行することにより、何らかの肉質 (体質) 変化が起こり、ストレス耐性の低下が起こることも考えられ、それもヤケ肉発生に起因した可能性もあると考えられる。山下<sup>3)</sup> は、産卵期のクロマグロおよびマサバの中には通常に比べて血中セレン含有量が少なく、酸化ストレス耐性が弱い個体があり、その個体がヤケ肉を生じやすいのではないかと推

論しており、今回の結果もそれに起因している可能性もある。

### 3.2 境港産クロマグロの水揚げ直後の魚体温、pH 調査 (2009年)

マグロヤケ肉の発生には、魚肉の低 pH と高魚体温が影響していると考えられていることから、境港に水揚げされるクロマグロの水揚げ直後の魚体温と魚肉 pH を調査し、その結果を図7に示した。

その結果、水揚げ直後の魚体中心部の温度 (内臓部温度) は、漁獲時季に関係なく、全期間を通して 5°C 以下であったが、6月下旬に 10 °C 以上の高い日が見られた。境港に水揚げされるクロマグロは、漁獲直後から冷却海水水中で保管されて運搬されており、水揚げ直後の魚体温は、漁獲時の魚体温や魚体サイズ、冷却方法、冷却時間などにより異なると考えられ、水揚げ時の魚体温だけでは、マグロの品質を推察することは難しいが、水揚げ後のセリや輸送における温度上昇などを考慮すると、より低い温度で水揚げすることが望ましいと思われる。

水揚げ直後の尾部切断部の接触 pH は、7月下旬に若干低い日が見られたが、漁獲時季的な傾向は認められず、全般を通じて 6.0 付近であった。ただし、水揚げ直後の魚体温が高かった 2009年6月24日には、5.7程度の低い個体も見られた。

なお、鳥取県水産試験場を中心に 2007年、2008年に実施された、同様な調査 (未発表) においても水揚げ直後の魚体温や魚肉の接触 pH は漁獲時季に依存した一定の傾向は認められていなかった。



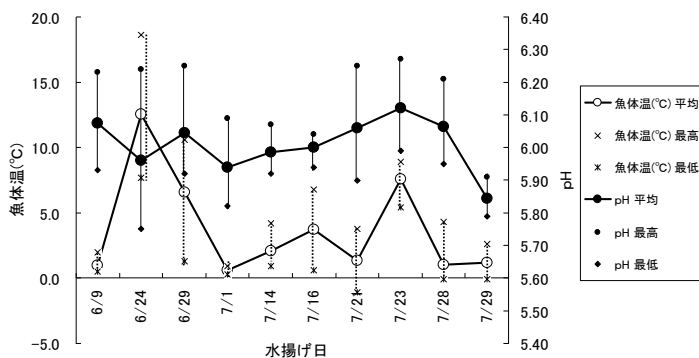


図7 境港産クロマグロ（2009年）水揚げ日別平均魚体温と尾部切断部接触pH

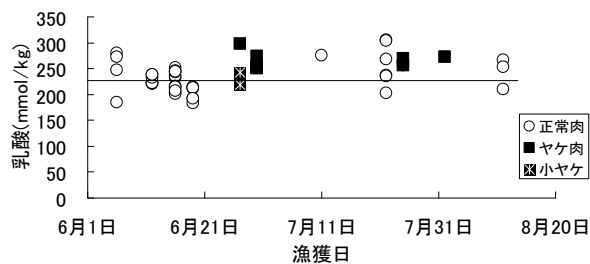


図9 マグロ中落ち背側肉の乳酸含有量

pHについては、ヤケ肉の平均は5.51で正常肉の5.60より若干低いものの差はわずかであり、pHでヤケ肉の判断は出来ないと思われた。しかし、pH5.4より低いものはヤケ肉が発生していたことから、pHが非常に低い個体はヤケ肉発生の危険性が高いことが推察された（図10）。

### 3.3 境港産クロマグロの肉質調査

#### 3.3.1 境港産クロマグロの肉質調査

ヤケ肉は正常肉に比べて解体時に白色化が観察され、その後、筋肉色素のオキシ化(発色)に伴って目立たなくなるものも見られたが、図8に示したように、ヤケ肉の程度が著しいものは、発色も抑制された。

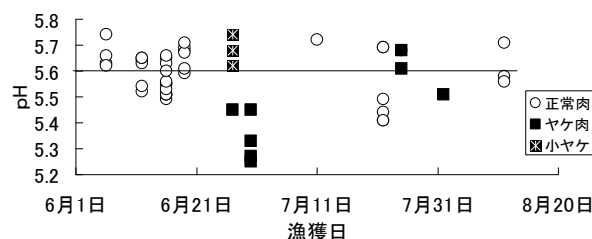


図10 マグロ中落ち背側肉のpH

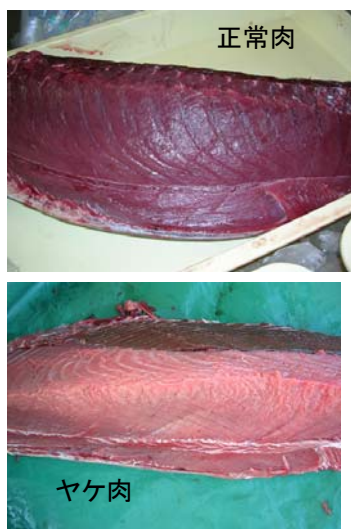


図8 クロマグロ正常肉とヤケ肉

解体個体の中落ち中骨背側肉の乳酸含有量、pH、塩溶解性、Mf-Ca-ATPase 比活性測定結果を図9～12、表2に示した。

その結果、乳酸含有量はヤケ肉の発生の有無に関わらずシーズンを通して、240 mmol/kg程度であった(図9)。

塩溶解性と Mf-Ca-ATPase 比活性は、一部の個体を除きヤケ肉とよく相関しており、ヤケ肉はタンパク質の変性現象であることが強く示唆された(図11,12)。塩溶解性と Mf-Ca-ATPase 比活性を組み合わせる(図13)ことによりヤケ肉の判定が可能になると思われた。

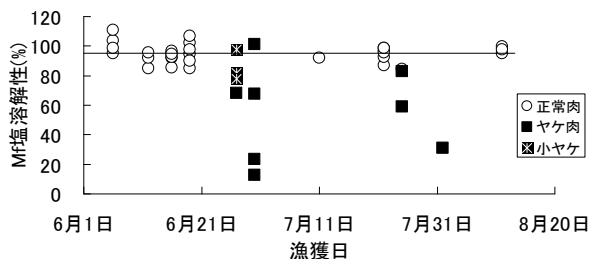


図11 マグロ中落ち背側肉のMf 塩溶解性

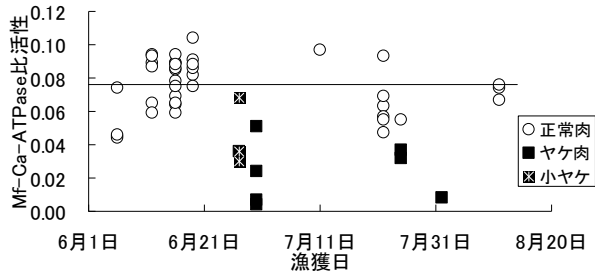


図12 マグロ中落ち背側肉の Mf-Ca-ATPase 比活性

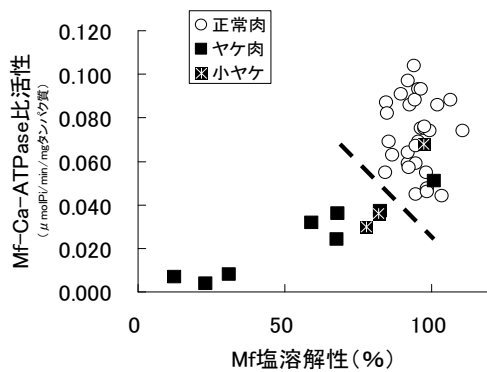


図13 Mf 塩溶解性と Mf-Ca-ATPase 比活性の関係

また、ヤケ肉が発生した個体を部位ごと(背肉、尾肉、腹肉)に調査した結果(表2)、ヤケ肉が発生した背肉部とヤケ肉がほとんど発生していない尾肉部、腹肉部の乳酸、K値、pHに大差がなかったが、塩溶解性、Mf-Ca-ATPase比活性には差が見られた。

その中で、Mf-Ca-ATPase比活性はヤケ肉の発生していた背肉部に比べれば低下は少ないものの、ヤケ肉の発生していない尾部肉でも正常肉に比べて低い傾向が見られたことから、尾部肉のMf-Ca-ATPase比活性を測定することにより、ヤケ肉発生の推定ができる可能性が示唆された。

表2 境港産クロマグロ中落ちヤケ肉の部位別品

試料	検体数(本)	乳酸(mmol/kg)	K値(%)	塩溶解性(%)	Mf Ca-ATPase比活性※	pH
正常肉背肉	24	233	24.9	95.0	0.075	5.60
ヤケ肉背肉	12	257	28.6	63.9	0.030	5.51
ヤケ肉尾肉	8	267	23.3	89.4	0.046	5.55
ヤケ肉腹肉	8	233	24.6	77.2	0.040	5.55

※ μmolPi/min/mg タンパク質

### 3.3.2 ヤケ肉発生個体の部位別肉質調査

ヤケ肉発生個体の魚肉採取部位及び採取位置と肉質の関係を表3に示した。その結果、ヤケ肉発生部位である4-1(図1, 図2参照)はMf-Ca-ATPase比活性および塩溶解性はいずれも低下していたが、その他の背肉、尾肉はいずれも塩溶解性の低下は見られなかった。先に提案した塩溶解性とMf-Ca-ATPase比活性測定のみ組み合わせ判定法によると、4-1以外はヤケ肉ではないと判断されるが、このヤケ肉発生個体は、尾部でもMf-Ca-ATPase比活性が若干低い傾向が見られたことから、ヤケ肉自体は局所症状として現れているが、Mf-Ca-ATPase比活性の低下は全身症状として現れていると思われ、前述(3.3.1)の中落ち肉の試験結果と同様な傾向であった。

表3 ヤケ肉発生個体の部位別肉質

採取位置	pH	Ca-ATPase比活性*2	塩溶解性(%)
背肉 4-1	5.62	0.018	62.7
4-2	5.68	0.045	93.8
4-3	5.74	0.034	97.0
尾肉 8-1	5.74	0.042	98.4
8-2	5.82	0.043	95.5
8-3	5.78	0.048	99.3

4, 8は図1の魚肉採取部位、-1~-3は図2魚肉採取位置

### 3.3.3 クロマグロ肉の部位別 pH 調査結果

図14に解体した右半身の魚肉表面の接触pHを示した。各部位の値に顕著な差はなく平均で5.86であった。また、腹部(腹膜)は平均5.92とやや高い値を示した。7月18日♀No.1の個体はややヤケが確認できたものの、脊椎両側のヤケ肉発生部位のpHは他部位と大きく異なる値は示さなかった。このことから、発生したヤケ肉を判断する指標としてpH単独では有効でないと判断された。しかし、尾部と最もヤケ肉の発生しやすい中骨背肉部付近のpHはほぼ一致していることから、尾部のpHを測定することによって中骨背肉部付近のpHが推察できるものと思われた。なお、今回は測定個体数が10個体と少なかった(雌雄判別

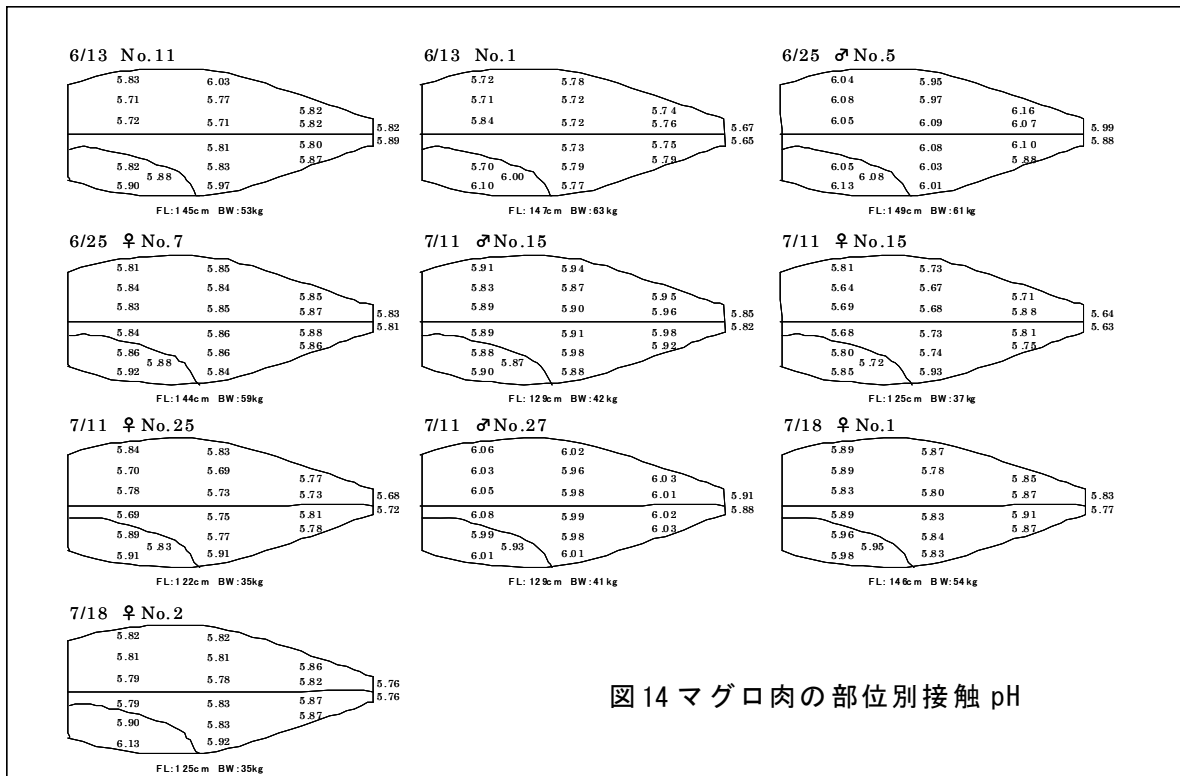


図 14 マグロ肉の部位別接触 pH

は 8 個体) ことから、はっきりしたことは言えないが、今回調査した個体では雌の個体は雄の個体に比べて接触 pH が若干低い傾向が見られた(図 15)。

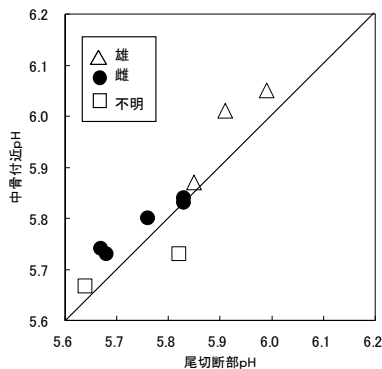


図 15 尾部切断部と背側中骨付近魚肉の接触 pH

その結果、わずかではあるが、心臓が硬い個体のほうが、心臓の乳酸量が多い傾向が見られた(表 4)。また、心臓の硬さの異なる 2 個体の肉質は、心臓が硬い個体のほうが、pH が低く、Mf-Ca-ATPase 比活性も低下している傾向が見られた(表 5)。このことから、心臓の硬さと肉質には何らかの関係がある可能性が得られた。

表 4 クロマグロの心臓の硬さと成分含有量

心臓の硬さ	検体数	乳酸 (mmol/kg)	K値(%)
柔らかい	18	159.8	78.6
硬い	16	165.1	79.8
すごく硬い	7	165.5	82.8

### 3.4 クロマグロ心臓の硬さと肉質

旋網漁法で漁獲されたクロマグロ水揚げ時に除去される心臓に顕著な硬さの差があることから、心臓の硬さが何らかの漁獲直後の情報を保持している可能性があるとの推察から、心臓の硬さ別成分含有量、および魚肉の肉質について調査した。

表 5 クロマグロの心臓の硬さと魚肉の肉質

心臓の硬さ	魚体重量 (kg) (総、内臓を除く)	魚肉の品質 <sup>*1</sup>		
		pH	Ca-ATPase比 活性 <sup>*2</sup>	塩溶解性 (%)
柔らかい	59	5.63	0.054	96.4
硬い	63	5.55	0.036	97.5

<sup>\*1</sup>: それぞれの個体の背肉2カ所、腹肉2カ所、合計4カ所の平均

<sup>\*2</sup>:  $\mu$  molPi/min/mg protein

### 3.5 畜養クロマグロを用いた水揚げ後処理モデル試験

畜養クロマグロを用いた鰓・内臓の有無によるクロマグロの冷却速度を調査した結果、体重 60 kg 台の魚では、鰓・内臓を除去した場合は、しない場合に比べ、魚体温が 5℃ に冷却されるまで約 4 時間早いことが明らかになった (図 16)。

魚肉の品質を調査したところ、締めだけしか行わなかった個体 (鰓・内臓除去なし) は、わずかではあるが、pH が低く、ドロップ量が多く、メト化率が高い傾向がみられた (表 6)。各試験に用いたクロマグロを解体後、氷蔵で 1 日経過したときの血合肉の写真を図 17 に示した。その結果、締めだけしか行わなかった個体の褐色化が顕著に進行していることが観察された。

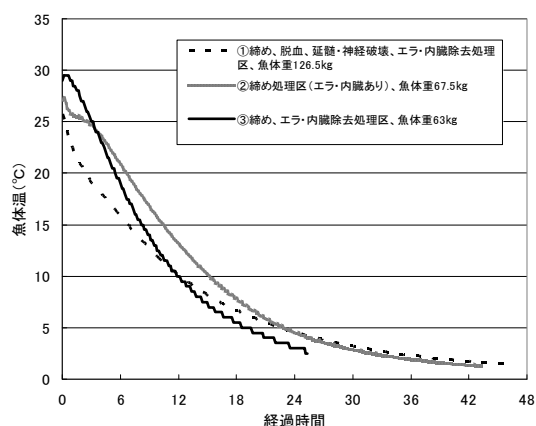


図 16 畜養クロマグロの魚体処理別品温の変化

表 6 畜養クロマグロ冷却前処理モデル試験

試験区	体重 (kg)	ドロップ (%)	pH	メト化率 (%)	Ca-ATPase 比活性*1	塩溶解性 (%)
①	127	0.40	5.84	30.5	0.056	96.1
②	68	1.99	5.79	36.0	0.085	96.0
③	63	1.10	5.81	30.0	0.098	97.6

\*1:  $\mu\text{molPi}/\text{min}/\text{mg protein}$

①締め、脱血、延髄・神経破壊、鰓・内臓除去

②締め

③締め、鰓・内臓除去



図 17 魚体処理別畜養クロマグロ切り身保管 (氷蔵 1 日) 後の血合肉の色調

①締め、脱血、延髄・神経破壊、鰓・内臓除去処理区、魚体重 127kg

②締め処理区、魚体重 68kg

③締め、鰓・内臓除去処理区、魚体重 63kg

## 4. おわりに

- (1) 仲買や荷役、解体業者等にマグロヤケ肉に関する聞き取り調査を行ったところ、ヤケ肉の特徴は、赤色が失われて白っぽくなっており、保水性も弱く、身が割れやすいといった外観の特徴ならびに酸味が強くてスポンジのような肉質で筋っぽく、臭いも悪くて不味であるとの回答であった。
- (2) 境港産クロマグロ (2008 年) は、6 月上旬から 7 月上旬までは平均 30~60 kg サイズの個体が多量に水揚げされたが、7 月中旬以降は、大型サイズが水揚げされ、本数は大幅に減少した。
- (3) マグロ解体業者に境港産クロマグロのヤケ肉の発生頻度調査を依頼したところ、6 月上、中旬の発生率は 5% 以下であったが、6 月下旬から増加しはじめ、8 月中旬の漁期終了まで増加傾向が続くことが分かった。
- (4) 平均魚体重や生殖腺熟度指数は境港産クロマグロにヤケ肉が多発する漁期後半 (7 月中旬月~8 月上旬) にかけて増加することから、これら何らかの影響を与えている可能性があるのではないかと考えられた。
- (5) 境港産クロマグロの漁獲時季別の肉質を調査したところ、ヤケ肉の発生していない個体の魚肉乳酸量、pH、塩溶解性、筋原繊維(Mf)Ca-ATPase 比活性はいずれも漁獲時季を通じて特徴的な変化は見られず、ほぼ安定していた。
- (6) ヤケ肉の発生している個体は正常個体に比べて乳酸含有量や pH にほとんど差は見られなかったが、塩溶解性や Mf-Ca-ATPase 比活性に低下が

見られ、ヤケ肉発生部位は顕著であった。

- (7) ヤケ肉の正確な判定には、塩溶解性とMf-Ca-ATPase比活性の組み合わせが有効であると判断された。
- (8) 魚肉のpH値が5.5を下回る個体はヤケ肉の発生リスクが高かった。また、切断尾部のpHとヤケ肉が発生しやすい背側肉部のpHはほぼ相似していたことから、尾部のpH測定により5.5以下の個体をヤケ肉発生リスクが高い個体として選別することが可能になると思われた。
- (9) クロマグロの心臓の硬さと肉質の関係を調査したところ、心臓が硬い個体のほうが、pHが低く、Mf-Ca-ATPase比活性も低下している傾向が見られた。このことから、心臓の硬さと肉質には何らかの関係がある可能性が得られた。
- (10) 畜養クロマグロを用いた鰓・内臓の有無によるクロマグロの冷却速度を調査した結果、鰓・内臓を除去したほうが、速やかに冷却されることが分かった。
- (11) 畜養クロマグロを用いて水揚げ時の各種処理が魚肉の品質に及ぼす影響について調査したところ、締めだけしか行わなかった個体（鰓、内臓除去なし）は、わずかではあるが、pHが低く、ドリップ量が多く、メト化率が高い傾向がみられた。また、氷蔵で1日経過したときに締めだけしか行わなかった個体の血合いは褐色化が顕著に進行していることが観察された。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、共和産業株式会社、株式会社島谷水産、大海株式会社、株式会社仙山水産、株式会社うおいち、三共水産株式会社、東都水産株式会社様に調査協力頂きました。深くお礼申し上げます。なお、本研究は、平成19～21年度先端技術を活用した農林水産研究高度化事業委託事業（農林水産省）「大型魚類のストレス防止技術導入による高鮮度維持システムの開発」により行われたものであることをここに明記します。

## 参考文献

- 1) 新井健一；水産生物化学・食品学実験書，（株）恒星社厚生閣，p189～194，（1974）.
- 2) 尾藤方通；水産生物化学・食品学実験書，（株）恒星社厚生閣，p275～280，（1974）.
- 3) 山下倫明；「漁獲ストレスと生体反応」，水産学シリーズ165 生鮮マグロ類の高品質管理（日本水産学会編集），（株）厚生社厚生閣，p81～94，（2010）.

## スキャニング測定における測定精度向上に関する研究

Study on the Improvement in Measurement Accuracy in Scanning Measurement.

### 外径スキャニング測定における測定精度に影響を及ぼす要因の特定 Specification of the Factor which Affects the Measurement Accuracy in Outer Diameter Scanning Measurement

木村勝典・野嶋賢吾

Katsunori Kimura and Kengo Nojima

スキャニング速度と測定力の組み合わせおよび測定軸方向により、測定値への影響が異なることがわかった。最適な測定条件を選択すれば、ポイント測定と同様の測定精度により測定できることも確認した。

The combination of scanning speed, measurement force and the direction of the measurement axis showed that the influences on measured values differed. When choosing the optimal measurement conditions, it was also checked if it could measure with the same measurement accuracy as point measurement.

## 1. はじめに

近年、国内で生産される製品は高精度な加工を必要としながらも、機能性やデザイン性を求められていることから複雑な形状加工品が増加している。また、これまで加工されてきた製品では、製品開発の短サイクル化により、設計から加工・評価・納品までの期間の短縮化が要求されている。そのような状況において、複雑な形状評価に合った測定方法の見直しや製品の信頼性を確保するための計測評価時間の高速化も求められ始めている。

そこで本研究では、測定時間の短縮化が難しい従来のポイント測定から三次元測定機（以下CMM）を用いたスキャニング測定における測定精度の向上を目指して実施した。測定形状に合った測定方法の見直しを行うとともに、スキャニング測定による測定値への影響や測定精度について検証したので報告する。

## 2. 測定方法

### 2.1 測定機器

測定機の概要を表1に、外観図を図1に示す。

表1 測定機の概要

高精度三次元測定機（Zeiss 製）	
型 式	UPMC 550 CARAT（門移動型）
指示精度	(0.5+L /900) μm



図1 CMM外観

### 2.2 測定方法

測定方法<sup>1)</sup>として使用したスタイラス、スキャニング速度および測定力を表2に示す。

表2 測定技法

	スタイラス 1	スタイラス 2
スタイラス	φ 5mm L 75mm シャフト径 φ3.5mm	φ 8mm L 114.5mm シャフト径 φ6.0mm
	速度 1	50mm/s
スキャニング 速度	速度 2	10mm/s
	測定力 1	200mN
測定力	測定力 2	100mN

スタイラスは通常最も使用頻度の高い2つのタイプ

を選定した。測定速度については影響度を把握するため、推奨値（直径の1/10）と50 mm/sの2種類とした。そして、測定力については、装置で通常設定できる範囲で2倍の差をつけた。

### 2.3 測定中のワーク温度及び温度測定方法

測定中の温度測定は、白金測温抵抗体（株式会社チノー製）を用いて行った。ワークの温度は測定室に十分放置してあるため測定室内温度と同等とした。温度計測器はCMM定盤上の測定領域付近に配置し、測定開始時と終了時に温度計測器の表示値を読み取り、その読み取り値の平均値を測定時の温度とした。

### 2.4 測定対象物

測定対象物は上面から5 mm刻みで異なる円筒面を持っている2種類（S35C、SKS3）の円筒ワーク（外径 約φ100 mm）を用いた。図2に写真を示す。



図2 測定対象物

また、ワーク測定結果の検証を実施するために、校正球（校正值φ29.9981 mm：Retter製 以下マスター球）を比較のため測定した。図3に写真を示す。



図3 校正球

### 2.5 測定対象物の姿勢および座標系の構築

測定方向は図4に示す2つの方向とした。

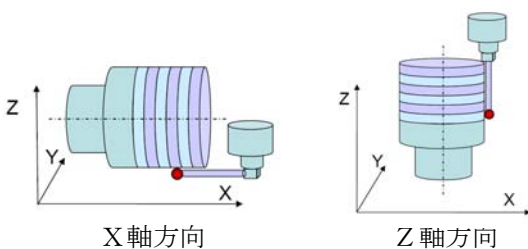


図4 測定対象物の姿勢

また、座標系の構築は、円筒上部面を基準平面として円筒中心を原点、円筒上面の穴A、Bを結ぶ線をX軸とし、軸の方向は、A→Bの方向とした。実際にセッティングした状態の写真を図5に示す。

X軸方向

Z軸方向

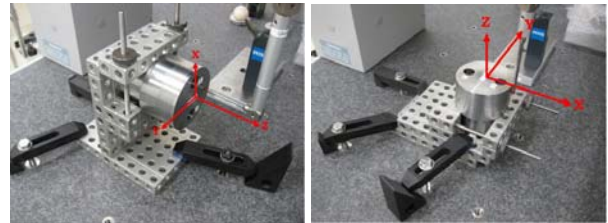


図5 座標系の構築

### 2.6 測定内容

S35C及びSKS3の2種類のワークに対して、以下の測定を実施した。

- 1) 図4に示す2つのセッティング
- 2) 表2に示す2種類のスタイラス
- 3) 表2に示す2種類のスキニング速度
- 4) 表2に示す2種類の測定圧力

以上32通りのスキニング測定を実施し、スキニング測定時のサンプリング数は100点とした。

マスター球の測定も2通りのスタイラス、姿勢、測定力、測定速度にて合計16通りの測定を行った。

また同時にポイント測定も実施し、1周100点程度の測定で、スタイラスはφ5 mmタイプ、測定力は200 mNとした。このデータを参照値とした。

これらの測定は全て3回繰り返した。

## 3. 測定結果と考察

測定物や円筒面の違いによる測定結果について比較を行った結果、ほぼ同様の結果であったことからS35CでZ=-2.5 mmでの測定結果について述べる。

### 3.1 直径値

直径値について、X軸方向の結果を図6、Z軸方向を図7に示す。また、図6、7でポイント測定結果と比べて値の大きく異なった2つのデータを除いた結果を再解析結果として図8、9に示す。

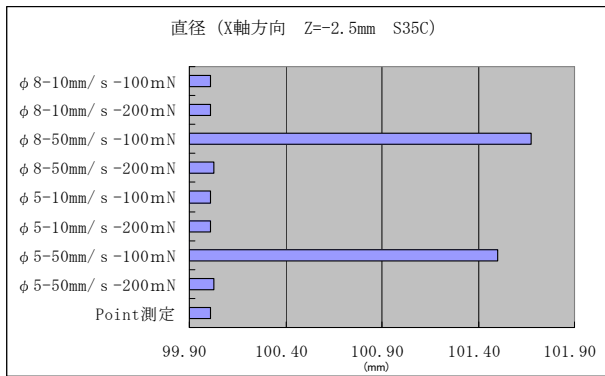


図6 X軸方向の直径値測定結果

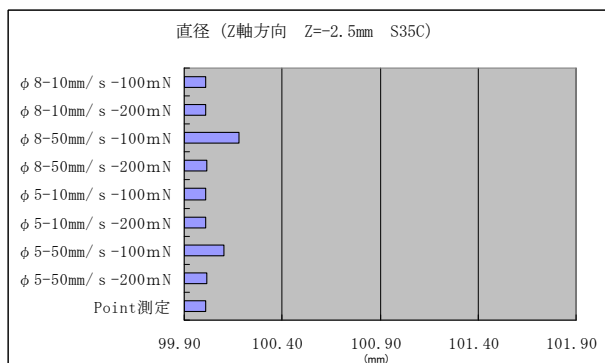


図7 Z軸方向の直径値測定結果

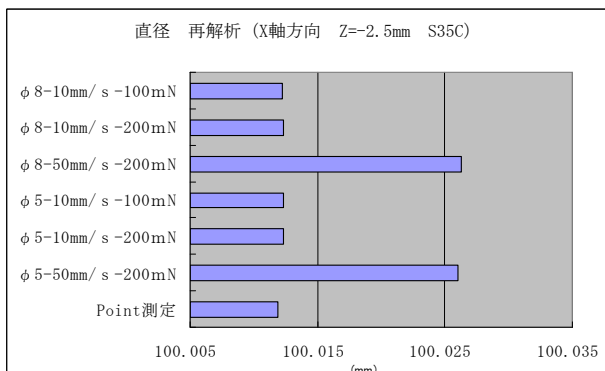


図8 X軸方向の直径値測定結果（再解析）

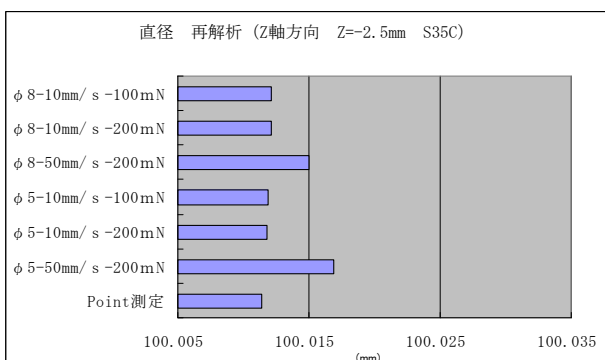


図9 X軸方向の直径値測定結果（再解析）

直径値については、スタイラスのサイズに関係なく測定速度が速く、測定力が低い条件の結果が悪かった。またその傾向はZ軸方向と比べてX軸方向に大きく現れていた。測定速度については速くても測定力を上げることで、ある程度は測定精度を上げることは出来ることも確認出来た。測定速度が遅い場合はスタイラスのタイプや測定力にほとんど影響を受けることなく、ポイント測定と同等の測定結果を得ることが出来た。この結果から、測定中のスタイラスへの遠心力が影響していると考えられることから、測定速度の設定に注意が必要であることがわかった。

### 3.2 真円度

真円度について、X軸方向の結果を図10、Z軸方向を図11に示す。

また、図10、11でポイント測定結果と比べて値の大きく異なった2つのデータを除いた結果を再解析結果として図12、13に示す。

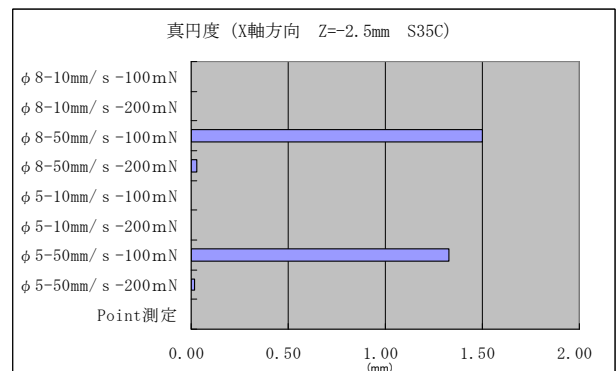


図10 X軸方向の真円度測定結果

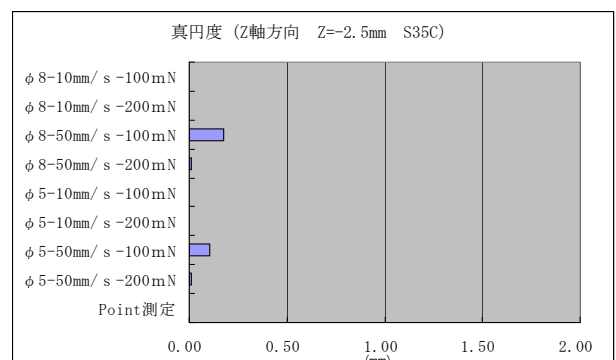


図11 Z軸方向の真円度測定結果



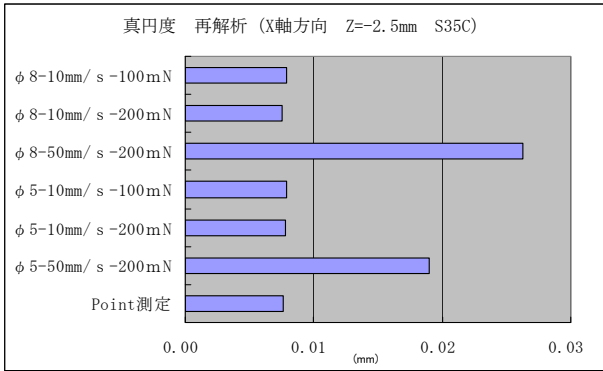


図 12 X 軸方向の真円度測定結果 (再解析)

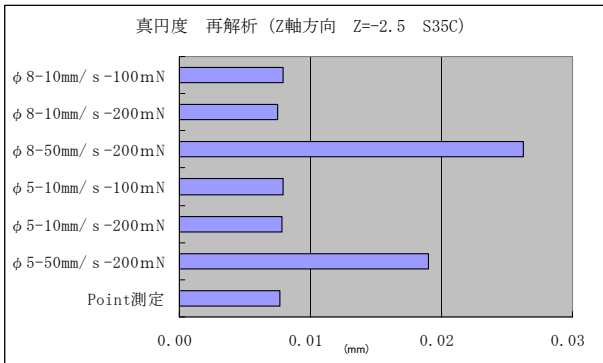


図 13 X 軸方向の真円度測定結果 (再解析)

真円度については、直径値よりも測定条件による測定値への影響が大きく出た。その他の結果は直径値と同様の結果であり、形状評価を行う場合も測定速度と測定力の条件によっては、ポイント測定と同程度の評価が出来ることがわかった。

### 3.3 中心位置

中心位置について直径値で示した結果と同様に各 X 軸方向の結果を図 14、Z 軸方向を図 15 に示す。

また、図 14、15 でポイント測定結果と比べて値の

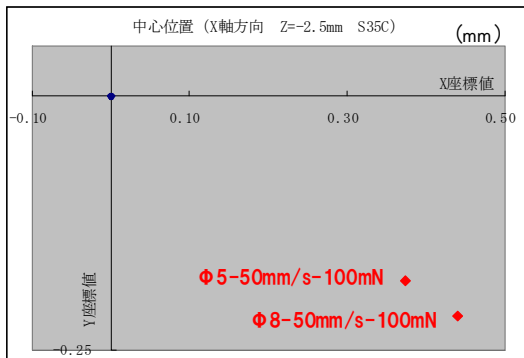


図 14 X 軸方向の直径値測定結果

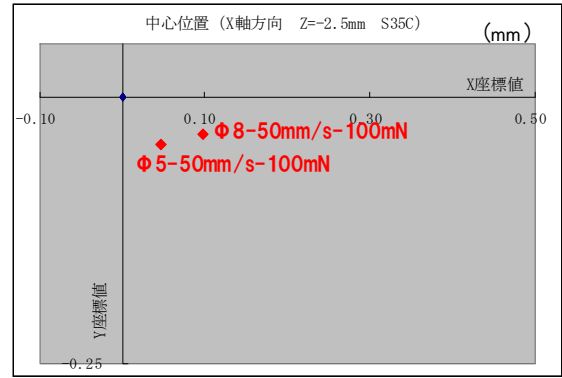


図 15 Z 軸方向の直径値測定結果

大きく異なった 2 つのデータを除いた結果を再解析結果として図 16、17 に示す。

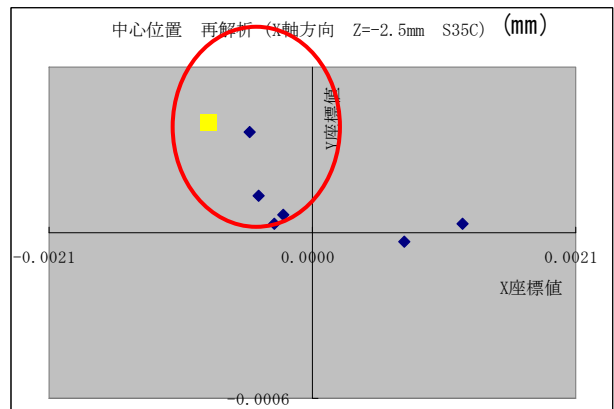


図 16 X 軸方向の直径値測定結果 (再解析)

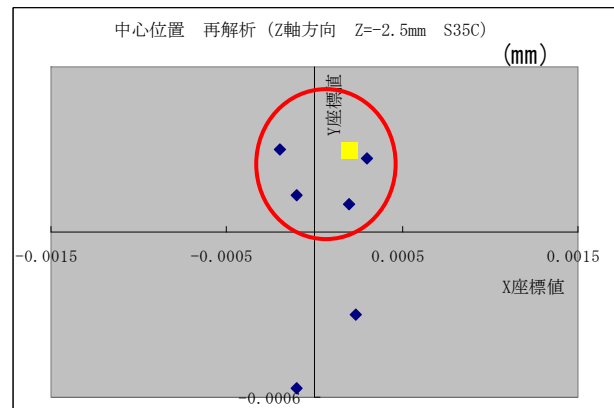


図 17 Z 軸方向の直径値測定結果 (再解析)

中心位置についても、直径値・真円度と同様に測定速度が速く測定力の小さい測定条件ではその他の測定結果と大きく異なっていた。また図 16、17 に示した丸の範囲は□で示したポイント測定結果と測定速度の遅い 4 つの測定条件での結果の範囲を示しており、測定速度を遅くする測定条件ではポイント測

定結果で求めた中心位置と  $0.5 \mu\text{m}$  範囲内に抑えることがわかった。

### 3.4 マスター球測定結果

マスター球についても同様にスキヤニング測定を実施した結果、円筒ワーク測定と同様の結果であった。そこで、測定速度の変化による測定値への影響の程度を把握するため、測定速度を2条件ではなく5条件（30, 25, 20, 5, 2 mm/s）にて実施した。測定速度の影響が大きかった X 軸方向の直径値の結果を図 18、真円度の結果を図 19 に示す。

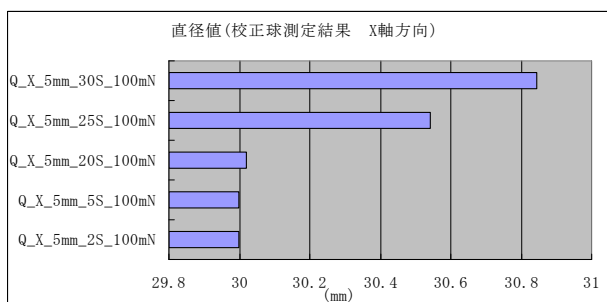


図 18 X 軸方向の直径値測定結果

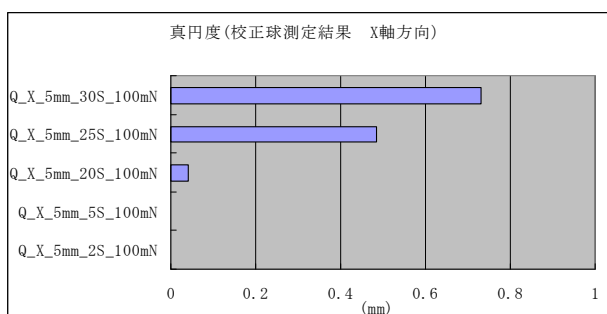


図 19 X 軸方向の真円度測定結果

また、図 19 で値が特に大きかった測定速度 30 mm/s 及び 20 mm/s の 2 つのデータを除いた結果を再解析結果として図 20 に示す。

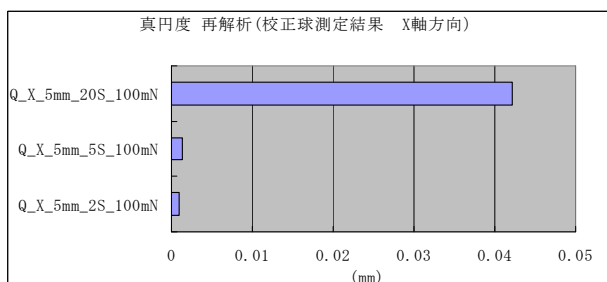


図 20 X 軸方向の真円度測定結果（再解析）

マスター球の測定で実施した測定速度の変化によ

る測定値への影響について、直径値、真円度ともに測定速度を遅くすると校正値に近づいていった。測定速度の影響は比例ではなく、ある速度から急激に測定値への影響が大きくなることがわかった。特に真円度については、5 mm/s 以下の測定速度であればポイント測定と同程度の高精度な測定が行えることがわかった。

## 4. まとめ

測定結果からはスキヤニング速度が速く、測定力が低い場合の測定値が、その他の測定結果と比較して大きく現れた。円筒ワーク及びマスター球の測定において直径値、真円度、中心位置の全てにおいて同様の結果であった。測定精度を上げるためには測定力を上げて測定速度を遅くする必要がある。ただし、測定速度を遅くすればするほど測定精度が上がることは確認出来なかった。

測定方向については、Z 軸方向の測定に比べて X 軸方向の測定が測定値への影響が大きかった。

中心位置については、大きく中心位置がずれていた 2 つの結果以外はポイント測定で求めた中心位置とほぼ同等の結果であり、 $0.5 \mu\text{m}$  範囲内に抑えることが出来た。

本研究でのスキヤニング測定条件としては、通常良く使用するスタイラス径を用いて、特に測定速度において大きく異なる条件とし、測定力についても 2 倍の差をつける測定条件を設定した。その結果、測定条件により測定結果に大きく影響を及ぼす要因を特定できると共に、その影響度も把握することが出来た。

使用するスタイラスにより、測定条件において測定方向に加えてスキヤニング速度と測定力の設定によりポイント測定と同等の測定が出来ることが把握でき、実際の測定で十分利用できることがわかった。

## 謝 辞

本研究は、(独)産業技術総合研究所が実施した計測分科会主催の「CMM スキャニング測定評価」に参加した結果である。この持ち回り測定に参加した以下の機関の方に感謝します。

(独)産業技術総合研究所 大澤尊光 氏、岩手県工業技術センター 和合健 氏、福島県ハイテクプラザ 吉田智 氏、群馬県立群馬産業支援センター東毛産業技術センター 鏑木哲志 氏、栃木県産業技術センター 江面篤志 氏、茨城県工業技術センター 青木邦知 氏、埼玉県産業技術総合センター 宇野彰一 氏、東京都立産業技術研究センター 中西正一 氏、神奈川県産業技術センター 阿部顕一 氏、山梨県工業技術センター 高尾清利 氏、富山県工業技術センター 吉田勉 氏、石川県工業試験場 廣崎憲一 氏、広島県立総合技術研究所東部工業技術センター 佐々木秀和 氏、広島県立総合技術研究所西部工業技術センター 山下弘之 氏、福岡県工業技術センター 竹下朋春 氏、(株)東京精密 荒井正敏 氏、(株)ミツトヨ 阿部誠 氏

## 文 献

- 1) 知的基盤部会計測分科会形状計測研究会 CMM スキャニング測定評価 Protocol Final(2009)

## 杉と LED を組み合わせた照明装置の開発

Report on Test Production of Eco-Friendly Future Lighting Gig “Chizu-sugi Hikari Tuitate” (Cedar Illumination Boards) in Collaboration with “Light Emitting Diodes (LED)” and Japanese Cedar

草野浩幸・金谷翔子・花田好正

Hiroyuki Kusano, Shouko Kanetani and Yosimasa Hanada

県内で製造される LED 部品と県産地域資源である杉や和紙との組み合わせによる LED 固有の特長（長寿命、省エネルギー、発光色の高選択性、発光パターンの高制御性）を活かした 3 タイプの新しい光デザイン機器を開発した。

### 1. はじめに

21 世紀に入り、経済のグローバル化が進むなか、基幹産業の製造や技術の海外流出が急速に進行している。例えば、2001 年、日本が世界に先がけ上市した液晶テレビの世界市場は現在、推定 1 億 2000 万台を越える規模に拡大したが、マーケットリーダーは韓国や中国系企業である。グローバル化の波は地方を直撃し、その疲弊を招いている。地方は自らの創意工夫により地域固有資源を活用した経済活動を模索すべきであるとする。それには地域資源の再発見・再評価に基づく産業の再デザイン活動が必須である<sup>1)</sup>。鳥取の地域資源の一つに智頭杉がある。日本の有史以来、日本本島の西北部、日本海側に位置する鳥取の山地“智頭”は日本杉に覆われている。樹齢 80 年を過ぎた杉の木から製材された板材はあざやかな pinky red と creamy white のコントラストが特徴の材木ブランド“智頭杉”と呼ばれ、珍重されてきた。齢 100 年に近い老木の適度な伐採は杉山の緩やかな世代交代を促し、森林の生命活性と保水力の維持にも貢献する。

本報告では伝統的かつ地域固有な地域資源“智頭杉”と先端技術が生んだ微小照明部品“LED”を組み合わせた環境照明機器の開発について述べる。われわれは軽量かつ堅くない杉薄板を透して、省エネルギー、長寿命の LED から発する近未来的なイメージの鋭い白色光が柔らかな魅力的な光に変化するまったく新しい光デザイン機器を生み出した。

### 2. 試作

#### 2.1 製品企画

平成 21 年 4 月に省エネルギー法が改正され、流通小売・外食企業への規制が強化された事を機に、省エネルギー、長寿命の LED 照明の需要が急速に高まった。平成 21 年 4 月に技術調査を行った第 1 回次世代照明技術展（東京）において、300 社を超える企業・団体が LED に関連した製品を展示していたが、その多くは大量需要は見込めるが、デザイン要素の少ない規格品（白熱灯、蛍光灯）の代替製品であった。特に、点光源である LED を大型面光源として応用したデザイン製品は見られなかった。

いっぽう、鳥取県内には全国に多くない LED 照明器製造企業がある。その製造数が急増し、性能・信頼性が向上している。また、県内の伝統産業関連企業からは、LED を活用した高付加価値商品開発支援の要望がある。

以上の要因を踏まえ、地域固有な地域資源“智頭杉”や因州和紙と微小照明部品“LED”を組み合わせた照明装置の試作開発を行うこととした。

#### 2.2 試作 1

図 1 に智頭杉と因州和紙を組み合わせた LED パーテーション試作品を示す。上部に因州和紙、下部に智頭杉の柾目板を配し、智頭杉の特徴である赤目と白目のコントラストが発揮した杉板（幅 90 mm×高さ 600 mm×厚さ 6 mm）を 9 枚並べた。全体は外寸（幅 960 mm×高さ 900 mm×厚さ 30 mm）のパネル

2枚1組を互いに蝶番で接続し角度可変とした。杉板表面にレーザ加工により、鳥取伝統芸能である因幡傘踊りに用いられる踊り傘を図案化し、図のように配置した。

LEDは青色発光色と県内企業が開発した“肌色”発光色の砲弾タイプを各5個、因州和紙の裏面に配置した。電源は充電式電池駆動による独立電源方式とした。

図に示すように、点灯時に日本海の風物詩である漁り火をイメージ出来るよう、LEDを配置した。



消灯時



点灯時

図1 漁り火をイメージした試作品

## 2.2 試作2

試作2では杉板面の発光とパネルの大面积化を検討した。和紙は本来うすく、光透過性があり、ランブシェード等への活用は、過去、多く検討されてい

る。一方、木材は厚く光の透過がないという固定概念があり、木材が発光することは意外性、つまり驚きのデザインとなることに着目した。木材の発光を実現するため、突板技術を活用した。突板は希少性の高い美しい木目を持つ木材を薄く(0.2~0.6 mm)スライスしたもので、元来は化粧合板の表面に使われている<sup>2)</sup>。

突板加工機(スライサー)は丸仲鉄工所製(SL-1型)を用いた。板材は試作1で述べた杉材を約0.2 mm厚にスライスした。図2に試作品の外観写真を示す。光源として、蛍光灯向け白色LED器具を用いた。装置の筐体は木材、発光面は厚さ3 mm、高さ750 mm、幅1200 mmの亚克力板を2枚、片面を凹凸化したあと、0.2 mmの杉の薄板を接着した。

LED器具を点灯しない場合は、和風衝立として用いることが出来、日光の照射が少ない屋内および夜間は面照明となる<sup>3)</sup>。



消灯時



点灯時

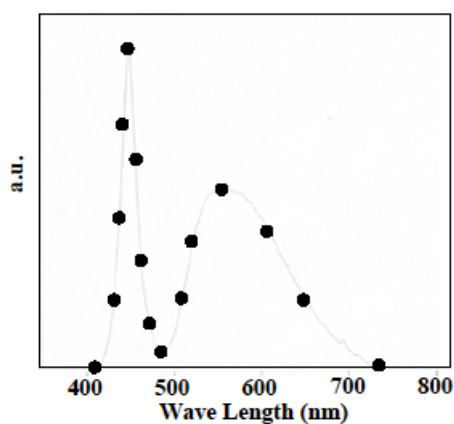
図2 光る杉板をイメージした試作品

図3に試作2に用いた白色LED、試作品の白色部及び赤色部の杉板透過光スペクトル測定結果を示す。スペクトル測定装置は、オーシャンオプティクス社製モノクロメータ USB2000 を用いた。

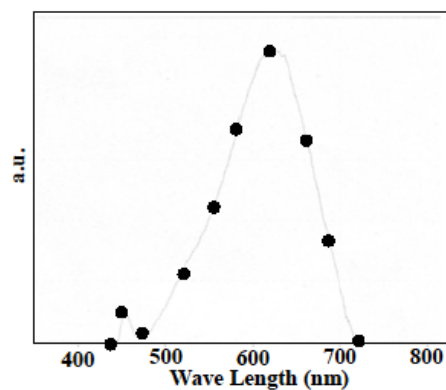
(a) は 450 nm (青色) にピークを持つ鋭い単色プロファイルと約 550 nm (緑) 付近にピークを持つブロードなプロファイルを有する2つのピークから成る。青色のピークが本来のLEDからの発光スペクトル、長波長側のブロードなスペクトルは青色光に励起された蛍光材料からの蛍光と考える。強い青色発光ピークにより視感的に発光色が青白く感じられる。

(b) も (a) と同様に 450 nm にスペクトルピークが見られるが、(a) に比較して大幅に強度が減少しているのがわかる。長波長側のピーク値も 550 nm から 630 nm 付近にシフトし、発光色が暖色系に変化していることがわかる。

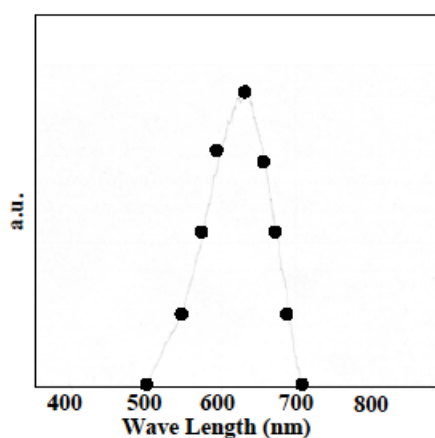
(c) では短波長側のスペクトルは消滅し、長波長側のスペクトルについても (b) に対して 500~600 nm の範囲の発光強度が減少している。この範囲の光は人間の視感度をもっとも高い領域であり、その強度が減少していることはより赤味の強い色として感じられることを示唆している。このことから、杉の赤味部では青色LEDの青色発光をほぼ完全に吸収し、600~700 nm (赤) の強い発光色が得られていることが裏付けられた。



(a) 光源 (白色LED)



(b) 杉板面：白色部



(c) 杉板面：赤色部

図3 発光スペクトル (試作2)

### 2.3 試作3

試作3では試作2で確立できた杉板パネル化技術を応用した板面にレーザー加飾を施すことで、LED点灯時に任意の発光パターンが浮き上がる照明装置の開発を検討した。

レーザー加工機は飯田工業(株)製 レーザーマチック L-702PC を用いた。レーザー加飾技術は前報<sup>4)</sup>にて報告したレーザー加工技術を適用した。図4に示すように、砂丘風紋模様をレーザー加工により模様部のみ杉板を除去することができた。LEDを発光させると風紋模様がより鮮明に浮かび上がることがわかる。



消灯時



点灯時

図4 月明かりの砂丘をイメージした試作品

### 3. まとめ

県内で製造される LED 部品と県産地域資源である杉や和紙との組み合わせによる LED 固有の特長（長寿命、省エネルギー、発光色の高選択性、発光パターンの高制御性）を活かした3タイプの新しい光デザイン機器を開発した。

軽量かつ堅くない杉薄板を透して、LED から発する光が柔らかな魅力的な光に変化する新しい光デザイン機器をはじめて生み出した。

今回の開発が地域資源の再発見・再評価に基づく産業の再構築（デザイン）活動に発展することを期待する。

### 謝辞

試作資材調達においてご協力を頂きました株式会

社サカモト、アロー産業株式会社ならびに風紋データをご提供頂きました清水デザイン研究所代表清水文人氏に感謝いたします。

### 文献

- 1) 宮崎清志；地域資源活用に基づく地域づくり、第57回日本デザイン学会オーガナイズドセッションB 概要集、p.1-7(2010)
- 2) 雇用・能力開発機構 職業能力開発総合大学校 能力開発研究センター 編；木材加工系実技教科書、p.98(2001)
- 3) 草野浩幸,金谷翔子,花田好正；発光機能を有する衝立,特願 2009-2777994
- 4) 金谷翔子,花田好正,坂本トヨ子,草野浩幸；智頭杉パーティーションの試作開発、鳥取県産業技術センター研究報告,No.11,p.35-38(2008)

## 鳥取ブランド純米酒の開発

Development of Tottori Original Sake, Junmai-Shu

### 麹菌の開発

Development of Koji-Strain for Sake Brewing

茂 一孝・西尾 昭

Kazutaka Shigeru and Akira Nishio

独自の麹菌の開発を行い、清酒の差別化を図る目的で、自然界より胞子が緑色を呈する麹菌を2株分離し、特性を評価した。

その結果、分離株を用いた米麹は両方とも十分な液化力、糖化力を示し、小仕込試験において、分離株を用いた製成酒は比較的濃厚な酒質を示した。清酒用の米麹以外に、焼耐用の米麹として利用できると考えられた。

## 1. はじめに

清酒業界は全国的に消費量の減少傾向が続く厳しい状況の中、各県において独自の酒造好適米、酵母の開発などを行い商品の差別化・高品質化が図られている。

鳥取県においても鳥姫（鳥系酒87号）が、鳥取県農業試験場において育種されており、前報<sup>1)</sup>でその酒造適性について報告を行った。

一方、清酒の原料である米麹は発酵における酵素の供給源として重要であり、清酒の品質に大きな影響を及ぼしている。その酵素類は麹菌によって生産されており、様々な種類の種麹が使用されているものの、各県独自の麹菌を使用し、差別化を図っている例は非常に少ない。

そこで本研究では、広く自然界より麹菌を検索し、独自の麹菌の開発について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試素材

#### 2.1.1 供試菌株

*Aspergillus oryzae* RIB40, *Aspergillus flavus* NBRC30107 及び白峯（株）樋口松之助商店社製 粒状種麹）を使用した。

### 2.2 試験方法

#### 2.2.1 自然界からの分離方法

分離源試料を100 ml 胞子懸濁液（0.1% tween80, 0.9%

NaCl）に懸濁し、ガラスフィルター（25G-1）で濾過後、上澄み液を得た。4,500 rpm で15分遠心し、沈殿物を適度に希釈した後に、AFPA 培地（酵母エキス2%, ペプトン1%, クエン酸鉄アンモニウム（緑色）0.05%, グリセロール17%, ジクロラン2ppm, クロラムフェニコール100ppm (pH 6.3)）に塗布し、分離を行った。

#### 2.2.2 分離株の同定

カビの分離・培養と同定<sup>2)</sup> 及び Identification of common *Aspergillus* species<sup>3)</sup> に従い同定を行った。

また、ITS-5.8S rDNA 解析については、（株）テクノスルガ・ラボに委託した。

#### 2.2.3 各種酵素活性の測定

製麹はシャーレ製麹法<sup>4)</sup> に従い行った。シャーレ（直径9 cm）に $\alpha$ 米15 gを入れ、95℃で2時間乾熱殺菌を行った。次いで、胞子懸濁製麹水（ $2 \times 10^5$  胞子/ml）6 ml を $\alpha$ 米に加え、攪拌後、シャーレをステンレスバットに入れ、バットに6.5%（w/w）水酸化ナトリウム溶液を注いだ。

35℃で36時間培養後、得られた米麹について酵素力価の測定を行った。尚、酵素力価測定（ $\alpha$ -アミラーゼ、糖化力及び酸性カルボキシペプチダーゼ）にはキッコーマン社製の測定キットを用いた。

#### 2.2.4 小仕込み試験と製成酒の評価

分離した菌株及び市販種麹を用い、総米150 gの仕



込試験を行った。原料米は平成21年度産の鳥姫（精米歩合70%）を用い、酵母はKU61を使用した。発酵は15°C一定で行い、炭酸ガス減量を測定することで発酵経過を観察した。遠心分離により得られた製成酒の分析は、国税庁所定分析法注解<sup>5)</sup>に従い行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 分離菌株の同定

AFPA 培地を用いて自然界より孢子が緑色を呈する糸状菌を3株分離した。それら菌株の形態観察、培養試験の結果を表1に示す。ITS-5.8S rDNA 解析結果（データ非掲載）も合わせ、3菌株のうち分離株1、2を *Aspergillus oryzae*、分離株3を *Aspergillus flavus* と同定した。よって、以降の試験には分離株1、2を用いることとした。

表1 分離株の形態観察結果

	RIB40	分離株1	分離株2	分離株3	A.flavus	
菌落の直径(mm)	CYA25 MEA25	54 73	66 76	60-62 76	70 78	63-67 77
菌落の色調(表面)	CYA25	灰黄色	オリーブ黄色	オリーブ黄色	灰緑色	黄緑色
分生子頭の様態		放射状	放射状	放射状	放射状	放射状
隔壁	あり	あり	あり	あり	あり	あり
アスペルジラ分生子柄	2列(CYA)	主に2列(CYA)	主に2列(CYA)	2列(CYA)	2列(CYA)	2列(CYA)
頂蓋(μm)		粗面	粗面	粗面	粗面	粗面
トレ(μm)		33-60	41-55	41-64	21-33	31-41
フィアライド(μm)		10-14	12	7-10	5-7	7-10
分生子(μm)		10-14	5-10	7-10	7-10	7-10
分生子(μm)		3.8-4.3	3.1-5.5	3.3-5.1	2.8-4.2	3.3-4.9

#### 3.2 分離株の酵素活性

シャーレ製麹法による分離株の酵素力価測定結果を表2に示す。

市販種麹と比較したところ、分離株1、2ともに高いα-アミラーゼ活性、糖化力を示し、酸性カルボキシペプチダーゼ活性は逆に低い値を示した。

液化力、糖化力ともに十分に高い活性を示したことにより、種麹として使用可能であると考えられた。

また、カビ毒として知られるアフラトキシンについて米麹中の分析を行ったところ、分離株1、2及び3ともに非産生であることを確認した（データ非掲載）。

表2 酵素力価測定結果

種麹	水分 (%)	αアミラーゼ (U/g dry)	糖化力 (U/g dry)	糖化力/αアミラーゼ	酸性カルボキシペプチダーゼ (U/g dry)
分離株1	25.5	1307	478	0.37	6036
分離株2	26.4	1320	478	0.36	5916
白峯	27.7	985	369	0.37	9708

#### 3.3 小仕込み試験

発酵経過及び得られた製成酒の分析結果を図1、表3に示す。いずれの種麹においても、順調な発酵経過を示した。

成分分析の結果、市販種麹と比較して、分離株1、2の両者とも、酸度、アミノ酸度、エキス分が高く、比較的濃厚な酒質を示した。同時に、アルコール収量も高くなっていることより、液化力、糖化力が高いため原料米がモロミ中でより溶解されたと思われる。

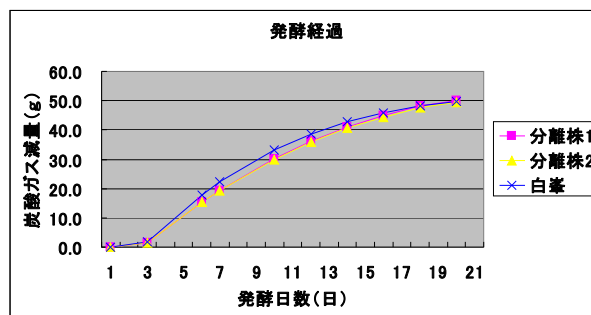


図1 炭酸ガス減量測定による発酵経過

表3 製成酒の成分値

菌株	アルコール分 (%)	日本酒度	酸度 (ml)	アミノ酸度 (ml)	直接還元糖 (%)	エキス分 (%)	原エキス分 (%)	アルコール収量 (L/1000g・米)	糖歩合 (%)	黒粕
分離株1	19.2	4.4	3.0	2.7	2.6	5.4	35.9	342	58	有
分離株2	19.2	4.0	3.2	2.6	2.6	5.5	36.0	340	59	有
白峯	19.1	8.4	2.7	2.4	1.8	4.7	35.0	322	67	無

### 4. おわりに

自然界より新しい麹菌を2株分離し、特性を評価した。分離株を用いて米麹を作成し酵素力価を測定したところ、十分な液化力、糖化力を示した。

また、米麹においてカビ毒であるアフラトキシン非産生性を示したことで安全性も確認された。

小仕込試験において、分離株を用いた製成酒は比較的濃厚な酒質を示し、高い液化力、糖化力により蒸米がモロミ中でより溶解されたためと考えられた。従って、清酒用の米麹以外に、焼酎用の米麹として利用できると考えられる。

今後、欠点として黒粕の発生が認められたため、褐変性を示さない菌株育種が必要と思われる。

## 謝 辞

原料米を提供していただいた鳥取県農業試験場に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 茂一孝, 西尾昭; 鳥取県産業技術センター研究報告, (11), p58-60(2008)
- 2) 宇田川ら; カビの分離・培養と同定 (1983)
- 3) Maren A. Klich; Identification of common *Aspergillus* species(2002)
- 4) 岡崎直人; 日本醸造協会誌, 74(11), p.738-739(1979)
- 5) 第4回改正国税庁所定分析法注解(1993)

# 高吸油性、高吸水性を有する因州和紙あぶらとり紙の開発

Development of the Insyu Japanese Paper Aburatorigami (Facial Oil Blotting Paper) with High Oil and Water Absorptivity

寺田直文・木村伸一・小西裕美\*

Naofumi Terada, Shiniti Kimura and Hiromi Konishi

\*株式会社ヒロデザインスタジオ

鳥取県の伝統産業である因州和紙は、以前から様々な植物繊維を配合することによって、吸墨性を巧みに制御した画仙紙、書道用紙を生み出してきた。本研究では、因州和紙で吸墨性の改善に用いられる植物繊維の吸油性、吸水性について数値化し、竹繊維を配合することで和紙の吸油性、吸水性を高めることを確認した。その結果を基に、高吸油性・高吸水性を有する因州和紙あぶらとり紙を開発した。

## 1. はじめに

市販のあぶらとり紙は、顔の皮脂を拭き取ることを主な目的としており、同時に汗も効率的に拭き取ることができる製品はほとんど見あたらない。しかしながら、実際には、皮脂と汗を同時に拭き取ることができなければ、あぶらとり紙を使用するたびに化粧直しが必要となる。

一方、因州和紙は、古くから様々な植物繊維を用いて吸墨性を巧みに制御した優れた画仙紙、書道用紙を生み出し、鳥取県は全国有数の書道用紙の産地となっている。

本研究では、因州和紙で実績のある和紙原料繊維の吸油性・吸水性についての効果とその原理について検討し、高吸油性・高吸水性を有するあぶらとり紙の開発を行った。

その結果、竹繊維を用いたあぶらとり紙では、皮脂および汗を同時に拭き取ることを確認したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 各種和紙原料の繊維化

乾燥竹に 5wt% NaOH 水溶液を竹が全量浸るまで添加し、150℃で 6 時間蒸煮したのち、80 メッシュ（目開き 180 μm）の網で薬液と分離、中性に

なるまで水洗を行った。さらに、2wt% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液で 12 時間漂白を行い、その後、中性になるまで洗浄して竹繊維を得た。コウゾ、サイザル麻、マニラ麻、針葉樹クラフトパルプ（カナダ産ハウサンド社製、原料：スギ・マツ・トウヒ、以下 NBKP と略す）は、市販品を使用した。各原料を JIS P 8221-1 に基づいてこう解処理し、ろ水度 630-750CSF になるように調製した。ろ水度は、JIS P 8121 に準拠し、カナダ標準ろ水度試験機を用いて測定した。

### 2.2 各種原料の抄紙

繊維化したコウゾ、竹、サイザル麻、マニラ麻、NBKP 及びその混合繊維をそれぞれ、熊谷理機工業（株）角型シートマシン 250 mm 角（抄き網：40 メッシュ）で、坪量 20 g/m<sup>2</sup> になるように抄紙して試験紙を得た。

### 2.3 吸水度試験

吸水度は、JIS P 8141 に規定されるクレム吸水度試験に準拠した方法で測定した。吸水量は、10 分間に水が毛管現象によって、上昇した高さ（mm）で表記した。

### 2.4 吸油度試験

吸油度は皮脂の成分でもあるスクワランを水の代わりに使用して、クレム吸水度試験の方法に準

じて測定した。吸油量は、10 分間にスクワランが毛管現象によって、上昇した高さ (mm) で表記した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 各種和紙原料の吸油性・吸水性への効果

あぶらとり紙に適した原料を明らかにするためコウゾ、竹、サイザル麻、マニラ麻、NBKP からなる試験紙を用いて吸油性・吸水性について検討を行った。

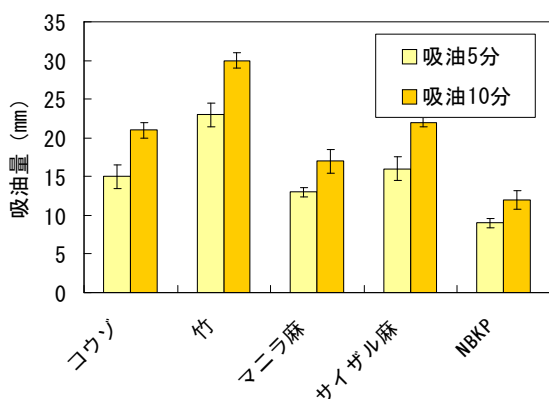


図1 各種植物繊維で調製した和紙の吸油性

各試験紙の吸油量を図1に示す。竹繊維を用いた場合、その他の繊維を用いた場合に比べて吸油量が非常に高いことを確認した。NBKP に比べ、竹繊維の吸油量は2倍程度、コウゾは1.5倍、麻系は1.5から2倍程度高かった。

各試験紙の吸水量について図2に示す。竹繊維で抄紙した試験紙は、他の繊維で抄紙した試験紙よりも高い値を示した。

NBKP に比べ、竹繊維の吸水量は3倍程度、麻系は1.5から2倍程度高かった。コウゾは、吸油性は高かったが、吸水性は悪かった。

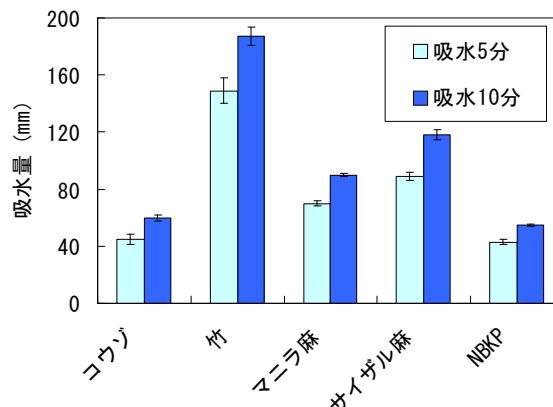


図2 各種植物繊維で調製した和紙の吸水性

これらの結果から竹繊維を用いた紙は、吸油性・吸水性に優れており、本研究の目的である、あぶらとり紙に適した原料であると考えられる。

次にNBKPにコウゾ、竹、マニラ麻、サイザル麻をそれぞれ1:1で配合した試験紙の吸油性・吸水性について試験した結果を図3、図4に示す。

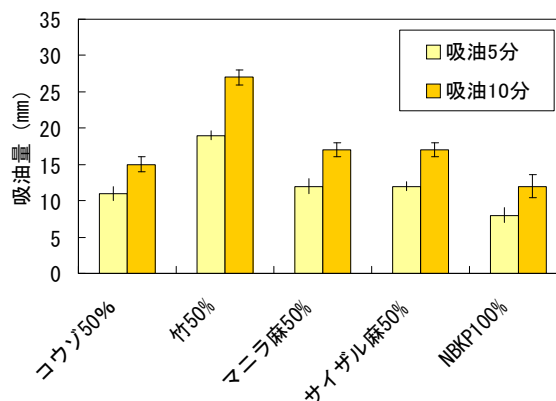


図3 あぶらとり紙原紙としてNBKPに50%植物繊維原料を混抄した和紙の吸油性

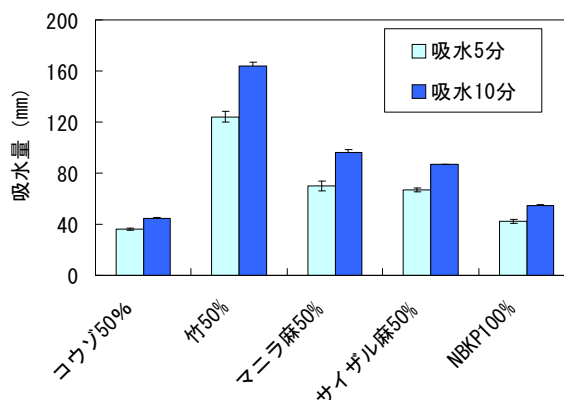


図4 あぶらとり紙原紙としてNBKPに50%植物繊維原料を混抄した和紙の吸水性

竹繊維を、配合したものは、他の繊維を使用したものに比べて吸油性・吸水性共に優れている。また、NBKP と 1 : 1 で混抄した場合でも、吸油量は 27mm、吸水量は 165mm であり、竹単独で抄紙した試験紙の吸油量 30 mm、吸水量 185 mm とほぼ同程度の値を示した。

### 3.2 各種和紙の形態観察

各種繊維で作成した試験紙の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。

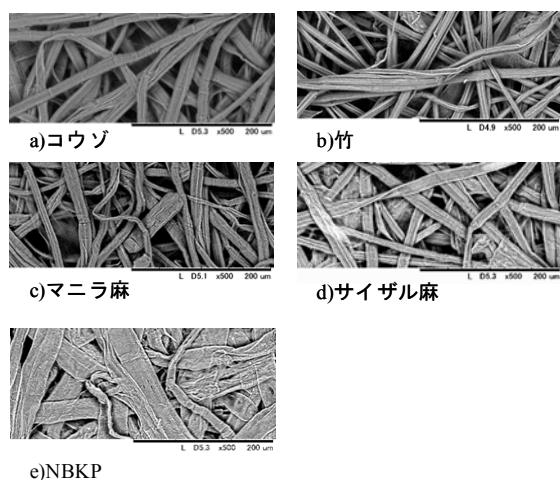


図 5 各種植物繊維の電子顕微鏡写真 (500 倍)

NBKP で抄紙した試験紙は、他の試験紙と比較して空隙が非常に少ない。一方、その他の原料パルプで抄紙した試験紙では、繊維間に多くの空隙が観察された。

次に NBKP と竹繊維を混抄した試験紙の電子顕微鏡写真を図 6 に示す。

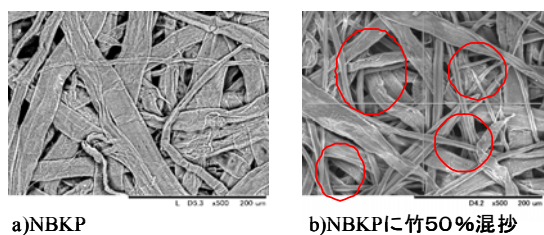


図 6 竹混合和紙の電子顕微鏡写真 (500 倍)

竹繊維を配合することにより、繊維間の空隙が

増加することが確認できた。紙の吸油性・吸水性に繊維間の空隙が非常に大きく関係していると考えられる<sup>2)</sup>。空隙が同程度であるが吸油性および吸水性に差がある竹とマニラ麻については、繊維形状等の違いなどが原因となっていると考えられるが、さらに検討する必要がある。

### 3.3 因州和紙あぶらとり紙と他社製品との比較

試験結果から、目的のあぶらとり紙に適した原料として、竹繊維が最適であると考えられ、竹繊維を用いて皮脂と同時に汗も吸収する因州和紙あぶらとり紙を開発した。このあぶらとり紙と他社製品の吸油性・吸水性の比較を行った結果を図 7 に示す。他社製品と比較して吸油性・吸水性が非常に高いことが分かる。吸油性については 2.5 倍、吸水性については 4 倍の高い値を示した。

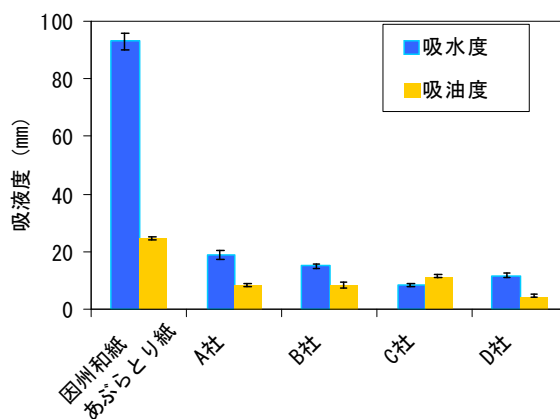


図 7 あぶらとり紙製品の性能比較

## 4. おわりに

因州和紙の書道用紙の抄紙技術をもとに、高吸油性・高吸水性のあぶらとり紙を開発することができた<sup>3)</sup>。

なお本研究は、(財)鳥取県産業振興機構の次世代・地域資源産業育成事業を活用して(株)ヒロデザインスタジオと(地独)鳥取県産業技術センターとの共同研究で実施した。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、ご協力いただいた、いなば和紙協業組合、(株) ARAI メタリックス、(株) 勝原製作所、(有) サンパックに感謝いたします。

## 文 献

- 1) 門屋卓ら, 紙パルプの種類とその試験方法,
- 2) 紙パルプ技術協会誌編, 三好印刷株式会社, p.261-262(1966).
- 3) 門屋卓, 水溶液の浸透, 製紙科学, 門屋卓ら, 中外産業, p.263-264(1982).
- 4) 特許第 441516 号『あぶらとり紙』.

## エチレン共重合体の水蒸気およびリモネンの透過性の制御

Effect of Ethylene Content in Copolymer on Permeability of Water and d-Limonene Vapor

山本智昭・木村伸一・吉井英文\*

Chishou Yamamoto, Shinichi Kimura and Hidefumi Yoshii

\* 香川大学 農学部 応用生物科学科 食品工学研究室

湿度に応じて天然抗菌剤を徐放するマイクロカプセルの開発を目的として、マイクロカプセル基材の検討を行った。エチレン共重合体を基材としたときのエチレンユニットの比率が水蒸気およびリモネン透過性におよぼす影響について、エチレン共重合体フィルムを用いて検討した。共重合体中のその他の分子構造の影響も考慮する必要があるが、エチレンユニットの比率が高いほど水蒸気透過性は高くなり、リモネン透過性は低下することがわかった。

## 1. はじめに

プラスチック製品や壁紙などに用いられる銀系化合物などの無機抗菌剤は、安全性が高く、その効果は長期間にわたって持続する。しかし、無機抗菌剤では、菌が対象面に接触してはじめてその抗菌能が発揮されるため、その効果は加工面に限定される。

それに対して、本研究で対象としている揮発性の天然抗菌剤は、近傍の空間に対しても抗菌性を示すことが期待でき、安全性も比較的高い<sup>1)</sup>という特徴がある。しかしながら、抗菌剤が徐々に減少していくので、抗菌効果の持続期間は短いという短所がある。

一方、その対象となる細菌やカビは、一般的に湿度が80%以上のときに繁殖するので、それ以下の湿度では抗菌剤を殆ど必要としない。そのため、環境の湿度に対応して必要なときだけ抗菌剤を徐放できれば、天然抗菌剤の長寿命化が期待できる。

環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CD)は、小さな分子を包接できる程度に環状構造の内部が空孔となっている。環状構造の外側はヒドロキシ基が存在しているため親水性で、内部は疎水性となっている。そのため、疎水性化合物を包接し易く、さらに包接した化合物を水分子と置き換えて放出することが出来る<sup>2)</sup>。

本研究では、シクロデキストリンに天然抗菌剤を包接させ、マイクロカプセル化することで、環境の湿度に呼応して抗菌物質を徐放する天然抗菌剤の開発を目的としている。マイクロカプセル中の湿度応答性を制御するには、カプセルの水蒸気透過性や抗菌剤の揮発量の把握が重要である。

そこで、天然抗菌剤のモデル物質として揮発性の高

いリモネンと、マイクロカプセルを基材として用いるエチレン共重合体でフィルムを作製し、その水蒸気およびリモネン透過性に対する共重合体中のエチレンユニット比率の影響について検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 フィルム用試料

フィルムは、エチレン・アクリル酸エマルジョン溶液(固形分濃度:20%)、共重合体中のエチレンユニット比率が10%および40%のエチレン・酢酸ビニルエマルジョン溶液(固形分濃度:50%)、ポリビニルアルコール溶液(固形分濃度:10%)を用いて作製した。これらの組成を表1に示す。

ただし、エチレン・アクリル酸エマルジョン溶液のエチレンユニットの比率が低い試料を入手できなかったため、異なる組成ではあるがエチレン・酢酸ビニルエマルジョン溶液(共重合体中のエチレンユニット比率が10%および40%)を用いた。

天然抗菌剤は、*d*-リモネン((株)和光純薬工業製)を用いた。

表1 フィルム用試料の組成

試料	エチレン共重合体の組成比率 (%)			
	エチレン	アクリル酸	酢酸ビニル	ビニルアルコール
エチレン・アクリル酸	80	20	-	-
エチレン酢酸ビニル (エチレン比率 40%)	40	-	60	-
エチレン酢酸ビニル (エチレン比率 10%)	10	-	90	-
ポリビニルアルコール	0	-	-	100

## 2.1 フィルムの作製方法

50 ml のプラスチック容器に、試料溶液を固形分 1 g になるよう秤りとり、蒸留水を加え、全量を 30 ml に調製した。5 分間攪拌した後、底面にテフロンシートを貼り付けたシャーレに広がるように加えた。80℃で 2 時間乾燥させた後、得られたキャストフィルムを実験に用いた。

エチレン・アクリル酸エマルジョンから作製したフィルムを EAA、エチレンユニット比率が 10% および 40% のエチレン・酢酸ビニルから作製したフィルムを EVA10 および EVA40、ポリビニルアルコールから作製したフィルムを PVA とする。

## 2.2 試験方法

### 2.2.1 水蒸気透過性試験

5 g の蒸留水を 10 ml サンプル管に入れ、サンプル管をフィルムでシールした。次いで、80℃の恒温槽中に 36 時間置き、その後室温で 1 日静置した。試験前後の全容器の重量変化を水蒸気揮発量とした。水蒸気透過率を式(1)のとおり定義し、算出した。

$$\begin{aligned} & \text{[水蒸気透過率 (\%)]} \\ & = (1 - [\text{水揮発量(g)}] / [\text{初期水重量(g)}]) \times 100 \cdots \\ & \text{(式 1)} \end{aligned}$$

### 2.2.2 リモネン透過性試験

0.6 g のリモネンを入れたマイクロチューブ ( $\phi$  1 mm×5 mm) を 30 ml サンプル管に入れ、サンプル管をフィルムでシールした。次いで、恒温恒湿槽 (タバイエスペック社製, PR-1ST) に 60℃、相対湿度 (RH) 30% および 60℃、RH90% で 36 時間置き、その後、室温で 1 日静置した。試験前後の全容器の重量変化をリモネン揮発量とした。リモネン透過率を式(2)のとおり定義し、算出した。

$$\begin{aligned} & \text{[リモネン透過率(\%)]} \\ & = (1 - [\text{リモネン揮発量(g)}] / [\text{初期リモネン重量} \\ & \text{(g)}]) \times 100 \cdots \text{(式 2)} \end{aligned}$$

## 3. 結果と考察

### 3.1 フィルムの水蒸気透過性

試験後の各試験体の重量変化から算出したフィルムの水蒸気透過率を表 2 に示す。

表 2 フィルムの水蒸気透過率

フィルム	フィルム中のエチレンユニットの比率 (%)	水蒸気透過率 (%)
EAA	80	14.8
EVA40	40	11.7
EVA10	10	30.0
PVA	0	30.4

共重合体中のエチレンユニットの比率が多い EAA と EVA40 に比べて、エチレンユニットの比率が小さく、親水基が多い PVA や EVA10 の水蒸気透過率は高い。特に、同じエチレン酢酸ビニルである EVA40 と EVA10 を比較すると、EVA 中のエチレンユニットの比率が小さいほど、高い水蒸気透過性を示している。

一方、EAA と EVA40 の水蒸気透過率は、共重合体中のエチレンユニットの比率が大幅に異なっているにも関わらず、ほぼ同程度で低い値となっている。この理由として、エチレン共重合体の側鎖が影響しているのではないかとと思われる。EAA の側鎖は、酢酸ビニル基の  $-\text{COOCH}_3$  基のエステルである。EAA 共重合体中のアクリル酸  $-\text{COOH}$  基は、親水性である。酢酸ビニル側鎖の  $-\text{COOCH}_3$  基の親水効果が、アクリル酸  $-\text{COOH}$  よりもかなり弱いので、エチレンユニットの比率が小さい EVA40 においてもエチレンユニットの比率が高い EAA と同程度の水蒸気透過性を示したものと考えられる。

### 3.2 フィルムのリモネン透過性

共重合体中のエチレンユニットの比率が、リモネン透過性に影響するかどうか検討するために、RH30% および 90% の条件でのリモネンの重量変化率について検討した結果を表 3 に示す。



表3 RH30%およびRH90%条件でのリモネン透過率

フィルム	フィルム中のエチレンユニット比率 (%)	リモネン透過率 (%)		RH30%→90%のリモネン透過性の増加率 (%)
		RH30%	RH90%	
EAA	80	35.0	51.7	16.7
EVA40	40	11.7	30.0	18.3
EVA10	10	5.0	45.0	40.0
PVA	0	15.0	45.0	30.0

EAA のリモネン透過率は、RH30%条件時およびRH90%条件時とも高い値を示している。共重合体中のエチレンユニット比率が80%と高いEAAは、親水基ユニットの比率が低いため、親水性ユニット同士の相互作用が少なく、分子鎖が自由に動き回ることができる。そのため、分子鎖間の隙間が多く、リモネンが透過しやすいのではないかとと思われる。また、EAAはRH30%とRH90%のリモネン透過性の増加が作製したフィルムの中で最も小さかったが、これは、フィルム中の親水基の割合が小さいため、高湿度環境における水素結合などの緩和による影響が小さかったためと考えられる。

次に、エチレン基が少なく、親水基が多いPVAやEVA10は、RH30%のリモネン透過率は15%以下と低いですが、RH90%では、リモネン透過率は45%と急激に増加している。これらの共重合体は、OH基や $-COOCH_3$ 基の親水基が多く、低湿度下では、強い水素結合で分子鎖間の隙間が小さくなりリモネンの透過性が低くなるが、高湿度下では、分子鎖間に水が入り込むために水素結合が緩和され、リモネンが通り易くなったためと考えられる<sup>3)</sup>。

EVA40については、低湿度(RH30%)のリモネン透過率がPVAとほぼ同じで、高湿度(RH90%)では用いたフィルム中で最も低い値を示している。EVA40の分子構造は、エチレンユニットの比率が40%で、側鎖に比較的弱い親水性基である $-COOCH_3$ 基を有していることであるが、このバランスがリモネン透過性の安定化を実現しているのかもしれない。詳細については、今後検討していく予定である。

### 3.3 マイクロカプセルの設計について

湿度に応答して抗菌剤を徐放する機能は、マイクロカプセル中のシクロデキストリン(CD)が担っており、CD内の抗菌剤が水分子と置き換わることによって放出されていく。

今回の結果により、マイクロカプセル内への水分子の透過性やマイクロカプセル内のリモネンの外気への透過性をエチレンユニットの比率や側鎖の種類などを総合的に検討することが、CDから放出される抗菌剤の量を湿度で制御するマイクロカプセルの設計を行ううえで重要であることがわかった。

## 4. おわりに

今回、エチレンユニットの比率をかえた共重合体の水蒸気透過性、RH30%およびRH90%条件時のリモネン透過性について検討を行った結果、共重合体中のエチレンユニットの比率が高いほど、水蒸気透過性は小さくなり、リモネン透過性は高くなることがわかった。

ただし、高湿度下(RH90%)では、エチレンユニットの比率が高いEVA40%のリモネン透過率はエチレンユニット比率の低いEVA10%の値より小さかった。

いずれにしても水蒸気透過性、リモネン透過性とも共重合体中のエチレンユニットの比率、側鎖の親水性の影響を受けることがわかった。

今後、今回の結果を基に、CD中に天然抗菌剤を包接したマイクロカプセルによる検討を行う予定としている。

## 文献

- 1) 西野敦, 富岡敏一, 荒川正澄; 抗菌剤の科学, p.64-121 (1997).
- 2) 住吉秀行, 大石真奈美, 中村信之; ナノマテリアル シクロデキストリン, p.203-218 (2005).
- 3) 岩波清立; プラスチック・機能性高分子材料辞典, p.99-103 (2004).

# スイカの花から分離した発酵性酵母の性質

## Characteristics of Fermenting Yeasts Isolated from Flowers of Watermelon

西尾 昭

Akira Nishio

スイカの花から酵母を分離し、その種属を *Saccharomyces cerevisiae* と推定した。発酵試験を行いその性質を調べたところ、発酵力は清酒酵母にやや劣り、酸度は高く、アミノ酸度は低く、香気生産性は高級アルコール類が多く、エステル類は少なかった。

### 1. はじめに

スイカは全国5位の収穫量（平成20年産）を誇る鳥取県の特産品であるが、近年、栽培面積、販売額とも減少傾向にあり、栽培農家にとっては厳しい状況となっている。その状況を打破するためにスイカの加工品、特に発酵食品であるスイカ酒、スイカ酢の開発に現在取り組んでいる。その中で、使用する酵母もスイカから分離できないか検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 分離源

平成21年6月に鳥取県東伯郡琴浦町、北栄町のスイカ畑から分離した花を酵母分離源として用いた。

#### 2.2 酵母分離方法

麹培養液を用いて酵母の分離を試みた。<sup>1),2)</sup> すなわち、麹汁(pH5)10mlに麹菌(秋田今野)を接種し、30℃にて2日間の静置培養を行い、これを麹汁1Lに添加し、30℃にて17日間静置培養した後、No.2濾紙を用いて濾過し麹培養液を調製した。これにBrix17%、pH3.1となるようにブドウ糖、乳酸を添加し、500mlの三角フラスコに250mlずつ分注し、オートクレーブ後95%エタノールで殺菌したカゼインを5%となるように添加したものを集積培地とした。

この培地に採取したスイカの花を入れ、28℃で1週間培養し、発泡および糖度の減少が見られたものをYPDプレートで培養した。出現したコロニーの中

から大コロニーを選抜し、麹汁培地(Brix30%、pH4)で培養し、発酵が良好なものを発酵性酵母として分離した。

#### 2.3 分離酵母の同定

酵母の同定は、ITS1プライマーにより増幅されたrDNAの介在配列ITS1の塩基配列の相同性を比較することにより行った。

#### 2.4 発酵試験

分離酵母を用いて小仕込試験を行った。すなわち、 $\alpha$ 米100g、乾燥麹30g、乳酸0.2ml、水225mlに麹汁培地(pH5)で前培養した酵母10mlを添加し、15℃で静置培養し、炭酸ガス減量が約45gになったとき、遠心分離(8000rpm、20分)により上槽した。

上槽酒のアルコール分はアルコール濃度計(矢崎計器)、日本酒度は振動式密度計(京都電子工業)により分析した。酸度、アミノ酸度は国税庁所定分析法注解<sup>3)</sup>に従い、香気成分はヘッドスペース法、有機酸組成は有機酸分析システム(島津製作所)、アミノ酸組成はアミノ酸分析システム(島津製作所)により分析した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 酵母の分離

採取したサンプル2種を集積培地に入れ培養したところ、1つのサンプル(琴浦町)に発泡と糖度の減少(Brix17%→6.0%)が見られ、YPDプレート培養を行った。出現した208コロニーの中から大コ

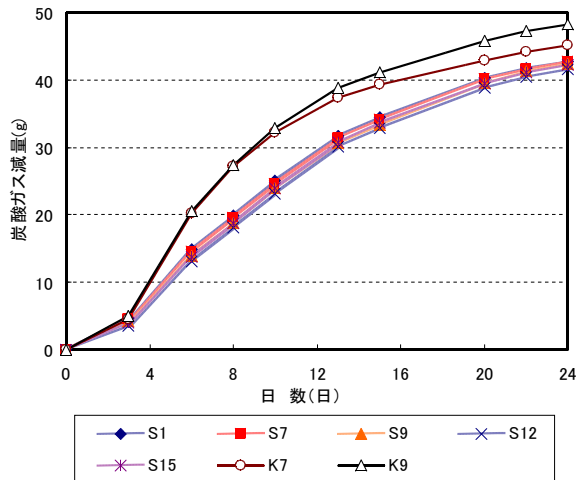


図1 分離酵母の発酵経過

ロニー 16 個を選抜し麴汁培地 (Brix30%、pH4) を用いて培養 (20 °C) し、発酵が良好なもの (炭酸ガス減量が多いもの) 5 株 (S1, S7, S9, S12, S15) を発酵性酵母として分離した。

### 3.2 分離酵母の同定

データは示さないが ITS1 プライマーにより増幅された塩基配列の相同性を比較した結果、配列は 99% (543/544) 一致し、分離酵母は *Saccharomyces cerevisiae* と推定された。

### 3.3 分離酵母の性質

小仕込試験の発酵経過を図 1 に示す。対照として清酒酵母協会 7 号、協会 9 号 (以下 K7, K9) を用いたが、全ての分離株は対照株に比べ発酵スピードが遅く、発酵力は清酒酵母に比べやや劣ることが分かった。

小仕込試験を行った 5 株の成分分析結果を表 1、2、3 に示す。分離株は、K7, K9 に比べ発酵力が劣るため、アルコール生成量が 1 ~ 2 % 少なく、日本酒度が 10 以上低い値となった。

酸度は高く、有機酸組成を比較すると、コハク酸、乳酸、酢酸の量が多かった。アミノ酸度は低く、アミノ酸組成を比較すると、アラニン、アルギニン、グルタミン酸は低く、プロリン、トリプトファンが高かった。特にトリプトファンは倍以上残存していた。

香気生産性については、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール等の高級アルコール類が多く、逆に酢酸エチル、酢酸イソアミル、カプロン酸エチル等のエステル類が少なかった。

表 1 小仕込み清酒の成分分析結果

項目	スイカ花分離酵母					対照 (清酒酵母)	
	S1	S7	S9	S12	S15	K7	K9
アルコール分(%)	18.1	18.1	18.0	18.2	18.2	19.2	20.2
日本酒度	3.3	2.3	1.0	4.0	3.1	14.1	16.7
酸度(ml)	4.40	4.35	4.40	4.65	4.50	3.15	2.75
アミノ酸度(ml)	1.65	1.70	1.70	1.65	1.70	2.20	2.20
香気成分(ppm)							
イソブチルアルコール	225.7	220.4	214.3	219.7	223.6	124.3	98.5
イソアミルアルコール	287.6	285.3	278.1	288.8	285.9	227.9	203.7
酢酸エチル	66.8	65.3	62.8	75.3	66.2	130.2	151.6
酢酸イソアミル	1.53	1.60	1.49	2.65	1.59	10.52	8.92
カプロン酸エチル	0.91	0.95	0.93	1.07	0.95	1.49	1.29

表2 アミノ酸組成

(単位 : mg/100g)

アミノ酸	スイカ花分離酵母					対照(清酒酵母)	
	S1	S7	S9	S12	S15	K7	K9
アスパラギン酸	3.8	3.8	3.8	3.9	3.7	3.4	3.1
スレオニン	7.6	7.6	7.4	7.2	7.2	9.1	8.7
セリン	7.7	7.6	7.5	7.2	7.3	7.1	6.9
グルタミン酸	21.5	21.1	20.8	21.6	20.1	25.9	33.9
プロリン	24.6	24.7	24.2	26.2	23.5	18.6	21.9
グリシン	9.2	9.2	8.9	9.5	8.7	19.2	18.7
アラニン	24.1	24.1	21.7	21.3	21.2	45.2	64.9
シスチン	1.6	1.7	1.6	1.7	1.5	N.D.	N.D.
バリン	7.4	7.5	7.2	6.5	6.9	10.6	9.7
メチオニン	1.8	1.7	1.4	0.8	1.4	2.9	1.9
イソロイシン	4.7	4.5	4.5	3.9	4.3	5.5	5.0
ロイシン	14.8	14.2	14.1	12.4	13.6	15.8	13.9
チロシン	10.4	9.7	9.8	9.0	9.4	13.9	12.3
フェニルアラニン	9.3	9.4	9.1	8.3	9.1	8.3	7.4
ヒスチジン	9.9	10.5	10.6	11.0	10.5	11.8	11.3
リジン	6.9	6.6	6.2	5.2	6.3	14.0	11.7
トリプトファン	20.4	25.7	13.9	25.6	23.2	3.8	6.6
アルギニン	22.6	22.3	21.7	19.4	21.4	55.5	58.0

N.D.: 検出されず

表3 有機酸組成

(単位 : ppm)

		リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
スイカ 分離 酵母	S1	425	758	2,982	483
	S7	448	769	2,999	462
	S9	388	757	2,818	460
	S12	518	779	2,862	413
	S15	445	790	2,851	449
対照	K7	627	714	2,586	256
	K9	406	593	2,124	161

清酒製造には適していないことが分かった。今後、スイカ酒、スイカ酢への使用を検討する予定である。

## 謝 辞

酵母の同定を行っていただきました鳥取大学農学部 會見忠則教授に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 中田久保ら; 醸協, 75(9), p.761-764(1980)
- 2) 穂坂賢ら; 醸協, 94(12), p.998-1005(1999)
- 3) 第四回改正国税庁所定分析法注解

## 4. おわりに

スイカの花から *Saccharomyces cerevisiae* と推定される酵母を分離した。発酵試験の結果、この酵母は

## マイクロ水力発電システムの開発 (第2報)

Development of a Micro-Hydro-Electric Generation System (2<sup>nd</sup> Report)

## 試作2号機の実証試験

Verification Tests on the Second Prototype of Micro-Hydro-Electric Generation System

野嶋賢吾・角 力・鈴木好明・吉田裕亮・桑原豊彦・柏木秀文

Kengo Nojima, Tsutomu Sumi, Yoshiaki Suzuki, Yusuke Yoshida Toyohiko Kuwahara and Hidefumi Kashiwagi

試作したマイクロ水力発電装置の実環境における発電の安定性および耐久性・耐食性を評価するため、養魚場の排水路において半年間を超える実証試験を行った。その結果、実証試験に用いた試作2号機は、安定したDC電力を出力し、照明と温水ヒータを連続して稼動させた。また、数時間だが、家庭用電化製品にAC電力を供給し、これを正常に動作させた。2号機のA型には、およそ4ヶ月間の実証試験において不具合が発生したが、これを改良したB型には、およそ11ヶ月間の実証において不具合は発生していない。

## 1. はじめに

鳥取県産業技術センターでは、農業用水路等の低落差(1~5 m)の水エネルギーを利用して発電するマイクロ水力発電システムの実用化を目指し、開発を行っている<sup>1)~3)</sup>。

前報<sup>3)</sup>では、試作1号機に対して行った、延べ6時間程度の実証試験の結果について報告した。

本報では、試作機の実環境における長時間の出力の安定性および耐久性・耐食性について調査するため、鳥取県倉吉市関金町小泉にある小泉川養魚場の排水路において半年間を超える実証試験を行った結果を報告する。実証試験には、1号機を小泉川養魚場の水路に設置できるよう改造した2号機を用いた。

## 2. 実験方法

## 2.1 発電装置

平成21年度に開発した試作2号機的主要仕様を表1に、2号機に用いたクロスフロー水車の外観写真を図1に示す。2号機は、既に報告した1号機<sup>2) 3)</sup>を落差1 m以下の水路等で利用できるよう改造したものである。2号機の仕様は、1号機と基本的に同じとしたが、発電機、水車幅および材質について次の変更

を加えた。発電機については、1号機に用いた回転数300~600 min<sup>-1</sup>において約22~44 V(無負荷)を発生する定格出力1.5 kWの永久磁石式発電機から、同じ回転数において約110~220 Vを発生する300 Wの永久磁石式多極発電機(SKY-HR250)へ変更した。水車幅については、低落差での使用による吸込み流量の低下を補うため、1号機の150 mmから200 mmへ拡大した。水車およびその筐体の材質については、10年間程度の耐食・耐久性を確保するため、1号機の軟鋼(SS400)からステンレス鋼(SUS304)へ変更した。

表2に示すとおり、A型およびB型の2種類の2号機を開発した。二つの違いは、水車と発電機との動力伝達方式と、受水部の水をノズルへ供給する導水部の断面形状である。2号機の外観写真を図2に示す。

表1 発電装置の主な仕様

水車形式	クロスフロー水車
水車直径	φ270 mm
水車幅	200 mm
ブレード枚数	30 枚
ブレード入口角	30 °
ブレード出口角	90 °
ノズル入口形状	200×150 mm
発電機定格出力	300 W



図1 クロスフロー水車の外観写真

表2 2種類の2号機

	A 型	B 型
動力伝達方式	タイミングベルト 駆動側: $Z_1=20$ 被動側: $Z_2=30$	直結駆動 弾性カップリング
導水部の形状	矩形断面 入口: 200×200 mm 出口: 200×150 mm	円形断面 JIS 200A



(a) A 型



(b) B 型

図2 2号機の外観写真

## 2.2 実証地点

ごみや水量の管理が行われている小泉川養魚場の養殖プール排水路の段差部において2号機の実証試験を行った。図3に小泉川養魚場の写真を示す。

水路の流量は約  $0.035 \sim 0.05 \text{ m}^3/\text{s}$  で、総落差はおおよそ  $0.8 \sim 0.9 \text{ m}$  である。



(a) 養魚場全景



(b) 実証地点

図3 小泉川養魚場

## 2.3 実証方法

実証試験では、発電機から出力される3相AC電力をダイオードによりDCに整流して、照明と温水ヒータへ連続供給した。この際、バッテリーによる充電は行わず、発電機から出力される電力をダイレクトに供給した。

さらに、バッテリーレスによるAC電力を家庭用電化製品へ供給する数時間の実証試験も行った。DCからACへの変換は、整流器からの出力電圧をDC/DCコンバータで一定電圧(DC24V)に調整したのち、DC/AC正弦波インバータにより行った。このAC電力により、DVDプレイヤー、14インチブラウン管テレビおよび蛍光灯を同時に作動させた。

## 2.4 実証試験期間

試作2号機の実証試験を次の期間行った。

A型: 平成21年7月8日～平成21年11月3日

B型: 平成21年12月16日～平成22年11月(継続中)

## 3. 結果と考察

### 3.1 設置作業

図4に2号機の設置作業の様子を示す。2号機は軽量(70kg)・コンパクト(330×500×500mm)であるため、軽貨物に積載可能で、積み下ろしを人の力で行うことができる。2号機の水路への設置は、チェーンブロック等を用いて人の力で行うことも可能だが、実証試験では、小型の建設機械を用いて10分間程度で設置した。2号機の搬入から運転までに要した時間は、約30分間であった。

2号機を水路に設置した様子を図5に示す。



(a) 搬入



(b) 設置

図4 設置作業の様子



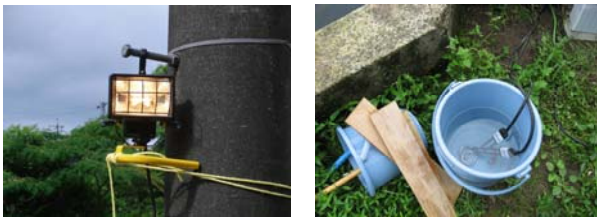
(a) A型 (b) B型

図5 2号機を水路に設置した様子

### 3.2 DCによる電力供給の実証試験結果

実証地点において、A型およびB型は、140~150WのDC電力を出力し、照明と温水ヒータに電力を供給した。図6に照明および温水ヒータの写真を示す。

実証試験中には、30℃を超える真夏日や氷点下の真冬日、さらには暴雨および積雪を経験したが、2号機が運転停止することはなかった。実証試験中に経験した積雪の様子をこれらの一例として図7に示す。



(a) 照明 (b) 温水ヒータ

図6 DCによる電力供給



(a) 全景 (b) 詳細

図7 実証地点における積雪の様子

### 3.3 ACによる電力供給の実証試験結果

A型が出力するAC電力によりDVDプレイヤー、小型テレビおよび蛍光灯(全電力:約140W)を正常に作動させることができた。実証試験の様子を図8に示す。



(a) 全景 (b) 詳細

図8 ACによる電力供給

### 3.4 耐食性・耐久性の評価結果

A型の実証試験を開始して、およそ4ヶ月間が経過した平成22年11月3日に、同装置が発電停止しているのを確認した。不具合箇所として、タイミングベルトの破断と送電ケーブルの焼損が見られた。図9にタイミングベルトの破断状態を、図10に送電ケーブルの焼損状態を示す。タイミングベルトの破断と送電ケーブルの焼損は、送電ケーブルが短絡したため起こったと考える。まず、送電ケーブルの短絡は、現地における聞き取り調査から、保護せず地上に配線した送電ケーブルを野生動物が噛んだため起こった可能性が高い。次に、タイミングベルトの破断は、慣性モーメントが異なる発電機と水車が、短絡による急制動を受けたため、回転差が生まれ、ベルトに過大な荷重が働いた可能性が高い。

A型で採用したタイミングベルトは、10年間程度の長期間使用においては耐久性が低いと判断し、弾性カップリングによる直結方式のB型へ改良した。なお、ベアリング等の消耗部品については、耐久性を引き続き調査するため、A型で用いたものをB型にも用いた。

およそ4ヶ月間の実証試験を行ったA型の腐食状況を調査した結果、すき部において軽微な腐食はみられたものの著しい腐食は見られなかった。



図9 タイミングベルトの破断状態

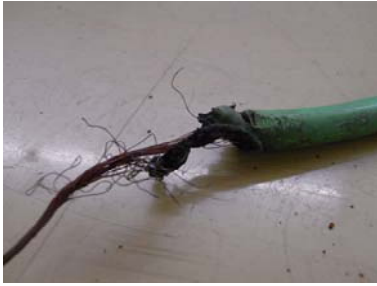


図10 送電ケーブルの焼損状態

#### 4. おわりに

1号機を落差1 m以下の水路等に設置できるよう改造した2種類の2号機を開発し、小泉川養魚場の排水路において実証試験を行った。

2号機は、総落差0.8~0.9 m、流量0.035~0.05 m<sup>3</sup>/sの排水路において140~150 WのDC電力を出力し、照明と温水ヒータを連続して稼働させることができた。また、数時間の実証ではあったが、家庭用電化製品にAC電力を供給し、正常に動作させることもできた。

2号機のA型は、およそ4ヶ月間の実証試験において不具合が発生したが、これを改良したB型は、およそ11ヶ月間（平成22年11月現在）の実証において不具合は発生していない。

引き続き、B型の耐久性や耐食性を評価する実証試験を継続している。

#### 謝 辞

実証試験の実施にあたり、小泉川養魚場の小椋勝美代表をはじめ従業員の方々に多大なご協力をいただいた。ここに記して謝意を表す。

#### 文 献

- 1) 野嶋賢吾, 鈴木好明, 柏木秀文, 佐藤崇弘, 木村勝典; マイクロ水力発電システムに関する研究, 鳥取県産業技術センター研究報告, No.9, p.11-14, (2006).
- 2) 野嶋賢吾, 柏木秀文, 桑原豊彦; マイクロ水力発電システムの開発, 鳥取県産業技術センター研究報告 No.11, p.44-45, (2008).
- 3) 野嶋賢吾, 柏木秀文, 鈴木好明, 桑原豊彦, 今岡睦明, 菊井一樹; マイクロ水力発電システムの開発試作1号機の実証試験, 鳥取県産業技術センター研究報告 No.12, p.37-41, (2010).



# ニッケルめっき液のほう素フリー化に関する研究

## Study of Nickel Electro-Plating Process on Boron-Free

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

ニッケルめっき用ワット浴は水質規制強化の動きを受けてその代替技術が検討されている。クエン酸を使用するめっき浴は代替技術として有望視されているが、建浴時の極端な pH 低下によって浴調製が難しい。これを改善する方法としてクエン酸塩を利用する方法を評価した結果、クエン酸二ナトリウムの場合 0.15mol/L 以上、クエン酸二アンモニウムの場合 0.03~0.05mol/L の添加で良好なめっき皮膜が形成されることを確認した。

### 1. はじめに

ニッケルめっきは、装飾や防食あるいは貴金属めっきの下地として、工業的に広く利用されている<sup>1)</sup>。ニッケルめっきはめっき液（めっき浴）としてワット浴、全塩化ニッケル浴（ウッド浴）、およびスルファミン酸浴が利用される<sup>2)</sup>。最も利用されるワット浴の主成分は硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびほう酸である。ほう酸は浴の pH を保つための緩衝剤として重要な役割を果たしている。このワット浴を使用する工場の排水のほう素濃度は高くなる傾向にある。通常の中和・凝集沈殿法では排水に含まれるほう素を十分に除去できない。また、これ以外の簡便な処理技術がなく、処理後の排水にほう素が残留するケースが多い。

1999（平成 11）年に水質汚濁に係る環境基準の一部が改正され、人の健康に関する環境基準の項目にほう素が追加された。2001（平成 13）年には、水質汚濁防止法が改正され、人の健康に係る被害を生ずるおそれがある物質として排水基準に「ほう素及びその化合物」が追加された。この中で、基準値は 10mg/L であることが示された。電気めっき業等の業種では、この排水基準に直ちに対応することが困難であるとして、暫定排水基準 50mg/L が設定されている状況である。

このような中、ワット浴のほう酸の代替としてクエン酸を使用する“クエン酸浴”が注目されている。クエン酸浴はめっきによる浴の pH 変動、めっき速

度等がワット浴と同等水準であり<sup>3)</sup>、ワット浴の代替として利用が拡大する可能性が高い技術である。しかし、クエン酸は建浴時に pH が 2 以下に低下する<sup>4)</sup>ため、pH 調製が容易であったワット浴と比べて建浴時の薬品使用量、ろ過作業などの負担が大きい。クエン酸ナトリウム塩等の利用がめっきに影響なければ、添加時の極端な pH 低下が抑えられ、建浴作業が容易となる。

本研究では、既存のワット浴のめっき条件を基本として、ほう酸の代わりにクエン酸、クエン酸ナトリウム、およびクエン酸アンモニウムを使用した場合のめっき試験を行い、めっき前後におけるめっき浴の pH 変化と製品へのめっき状態からクエン酸塩の使用条件を明らかにした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 めっき浴（ワット浴）

表 1 に、本実験で用いた光沢ニッケルめっき用ワット浴の組成とめっき条件を示す。

表 1 ワット浴の組成

成分	濃度[mol/L]
硫酸ニッケル NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.91
塩化ニッケル NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.19
ほう酸 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.49
サッカリンナトリウム	0.011
2-ブチン-1,4-ジオール	0.0023

ここで、サッカリンナトリウムと 2-ブチン-1,4-ジ

オールは光沢剤である。建浴には純水および1級以上の試薬を使用した（サッカリンナトリウムは工業用として市販されているものを使用）。試験前のめっき浴 pH は 4.0 とし、pH 調整が必要な場合には塩基性炭酸ニッケルを添加した。

## 2.2 ハルセル試験

本実験では、ハルセル試験器（（株）山本鍍金試験器製）を用いて、めっきの電着状態の外観を目視による観察で評価した。表 2 に、ハルセル試験の条件を示す。

表 2 ハルセル試験条件

めっき液量	250mL
全電流	3A
めっき時間	5分
浴の初期温度	45℃
浴の初期pH	4.0
攪拌条件	無攪拌
めっき基板(陰極)	黄銅板
陽極	電解ニッケル板

めっきの電着状態の評価は、陰極電流分布 0.5～15A/dm<sup>2</sup> の領域で、試験後に現れたハルセル陰極板の不良を“焦げ”、“はがれ”、“条痕”、および“くもり”の4項目で評価した。また、試験前後のめっき浴の pH を測定した。

## 2.3 めっき厚さ測定

エスアイアイナノテクノロジー（株）製蛍光X線膜厚測定装置 SFT9400 を用いて、ハルセル試験後の陰極板上のめっき厚さを測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ほう酸使用効果の確認

図 1、図 2 にほう酸の添加量を変えたワット浴のハルセル試験結果を示す。ワット浴では陰極における水素発生に伴って浴の pH が上昇する<sup>2)</sup>が、通常のほう酸添加濃度である 0.5mol/L 程度では、ハルセル

試験後の浴 pH が 4.3 に上昇した。以降の検討では、試験後のめっき浴の pH 変化として 0.3 程度は許容されるものとして検討を進めた。

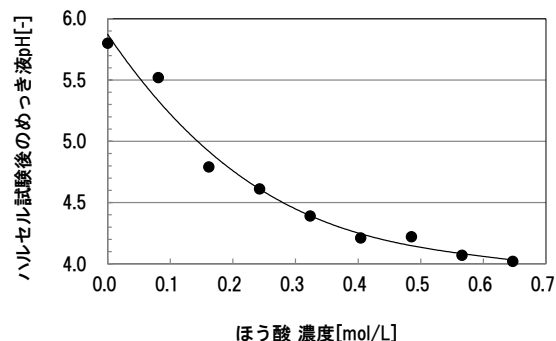


図 1 ほう酸添加時のハルセル試験後の浴 pH

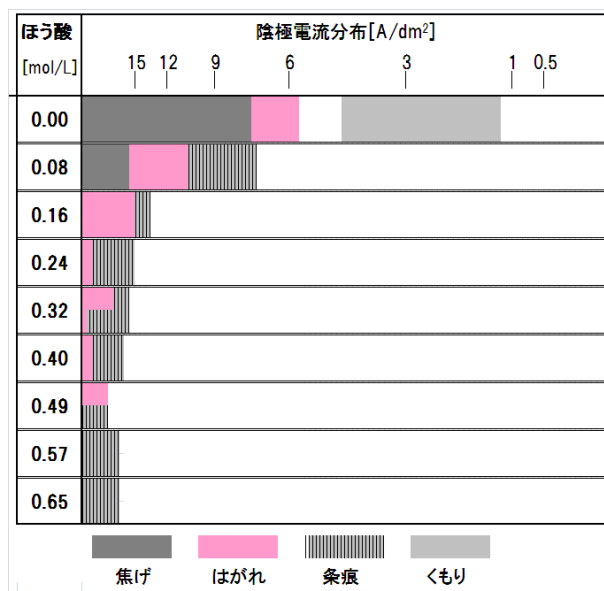


図 2 ほう酸添加時のハルセル外観

### 3.2 クエン酸使用効果の確認

図 3、図 4 にほう酸の代わりにクエン酸を用いたときのハルセル試験結果を示す。クエン酸浴のクエン酸添加濃度として 0.1mol/L 程度が適当<sup>3)</sup>とされているが、今回の検討では pH 緩衝性およびめっき状態から 0.15mol/L 程度の添加が必要であった。

### 3.3 クエン酸塩使用効果

クエン酸塩としてクエン酸二ナトリウム (Na<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)、クエン酸二アンモニウム

$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  を使い、クエン酸の場合と同様の検討を試みた。図5、図6にハルセル試験結果を示す。どちらの塩でも添加量を増加させると pH 上昇は抑制された。特に、クエン酸二アンモニウムは pH の緩衝能が大きく、0.05mol/L 以上の添加で pH は上

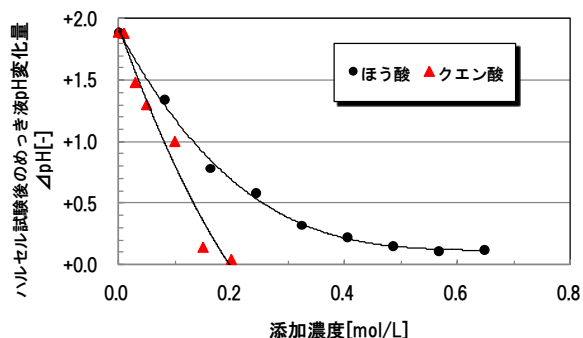


図3 クエン酸添加時のハルセル試験後の浴 pH 変化

陰極電流密度  $6\text{A}/\text{dm}^2$  地点の測定結果を示す。いずれの場合もめっき厚さは同程度であり、電流効率に大差はなかった。

以上、今回の検討で良好な結果を示しためっき浴について、建浴時 (pH 調製前) の浴 pH と、pH4.0 に調製するために添加した炭酸ニッケル量 (めっき浴 1L 当たり) を表3に示す。クエン酸塩を用いた

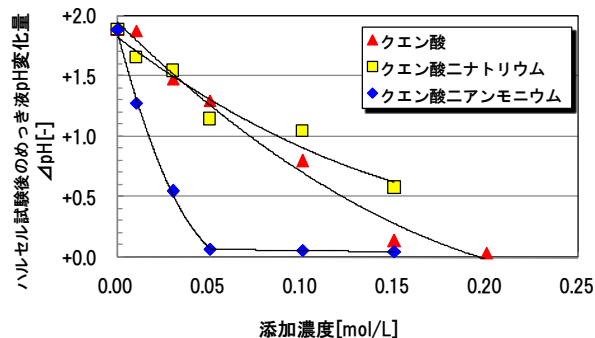


図5 クエン酸塩添加時のハルセル試験後の浴 pH 変化

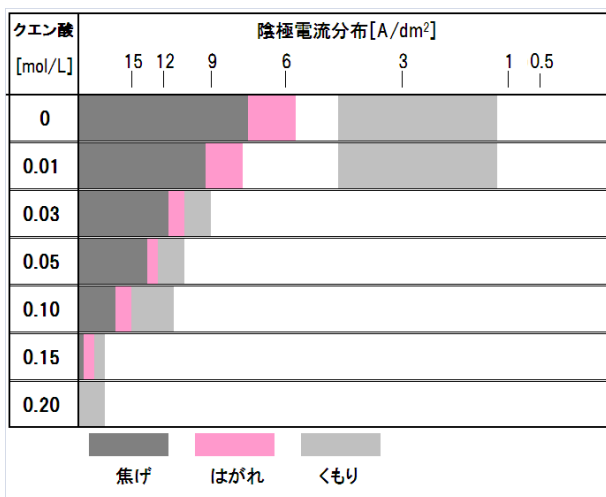


図4 クエン酸添加濃度におけるハルセル外観

昇していない。一方、クエン酸二ナトリウムはクエン酸やクエン酸二アンモニウムよりも緩衝能が小さかった。めっきの電着状態については、クエン酸二ナトリウムでは 0.05mol/L 以上添加した場合に良好となった。クエン酸二アンモニウムの場合、添加濃度 0.03~0.05mol/L のときに光沢面の占める領域が最も広がった。ただし、12A/dm<sup>2</sup> 以上の高電流密度域にくもりが認められた。

ここで、陰極電流効率を確認するために、ハルセル試験後の陰極板のめっき厚さを測定した。表2に

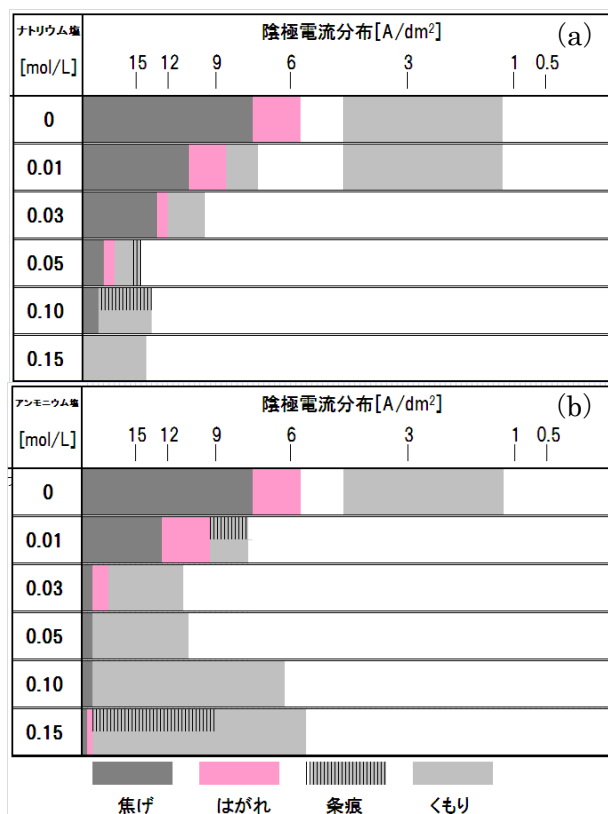


図6 クエン酸塩添加濃度におけるハルセル外観  
(a) : クエン酸二ナトリウム  
(b) : クエン酸二アンモニウム

表2 陰極電流密度 6A/dm<sup>2</sup> 地点のめっき厚さ測定結果

添加物質	濃度 [mol/L]	めっき厚さ [μ m]
ほう酸	0.49	6.5
クエン酸	0.15	6.5
クエン酸二ナトリウム	0.15	6.6
クエン酸二アンモニウム	0.05	6.5

表3 建浴時 (pH 調製前) の浴 pH と pH 調製のために添加した炭酸ニッケル量

添加物質	濃度 [mol/L]	pH調製前 の浴のpH	炭酸ニッケル 添加量 [mol]
ほう酸	0.49	3.8	0.01
クエン酸	0.15	1.2	0.20
クエン酸二ナトリウム	0.15	2.6	0.04
クエン酸二アンモニウム	0.05	2.8	0.04

めっき浴は、炭酸ニッケル添加量がクエン酸添加の場合の 1/5 程度に抑制できることを確認した。

#### 4. まとめ

ハルセル試験器を用いて、光沢ニッケルめっき用ワット浴のほう酸代替としてクエン酸二ナトリウムあるいはクエン酸二アンモニウムを使用した場合のめっきを評価した。その結果、次のことが明らかになった。

- ① クエン酸二ナトリウムを 0.15mol/L 以上添加すると、陰極電流密度 0.5~15A/dm<sup>2</sup> の領域で良好なめっき皮膜が形成された。
- ② クエン酸二アンモニウムを 0.03~0.05mol/L 添加する場合に光沢面の占める領域が最も広くなった。しかし、12A/dm<sup>2</sup> 以上の高電流密度域に不良が発生した。

#### 謝 辞

本研究は、財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

#### 文 献

- 1) 藤ヶ谷雄章;めっき技術ガイド改訂版,日本鍍金材料協同組合(2004).
- 2) 小暮秀雄;電気ニッケルめっき光沢ニッケルめっきの普及,表面技術,60(9),p.584-586(2009).
- 3) 土井正ほか;ホウ酸の代わりにクエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴,東京都立産業技術研究所研究報告第4号(2001).
- 4) 特開 2001-172790

地方独立行政法人  
鳥取県産業技術センター研究報告編集委員会

委員長	門脇 互				
副委員長	梅林志浩				
編集委員	今岡睦明	草野浩幸	小谷幸敏	佐藤崇弘	茂 一孝
	高橋智一	玉井博康	中野 陽	西尾 昭	吉田晋一
	吉田大一郎				

---

鳥取県産業技術センター研究報告

No. 13

編 集

地方独立行政法人鳥取県産業技術センター

〒689-1112 鳥取市若葉台南7丁目1-1

TEL 鳥取(0857)38-6200

FAX 鳥取(0857)38-6210

平成23年3月

---