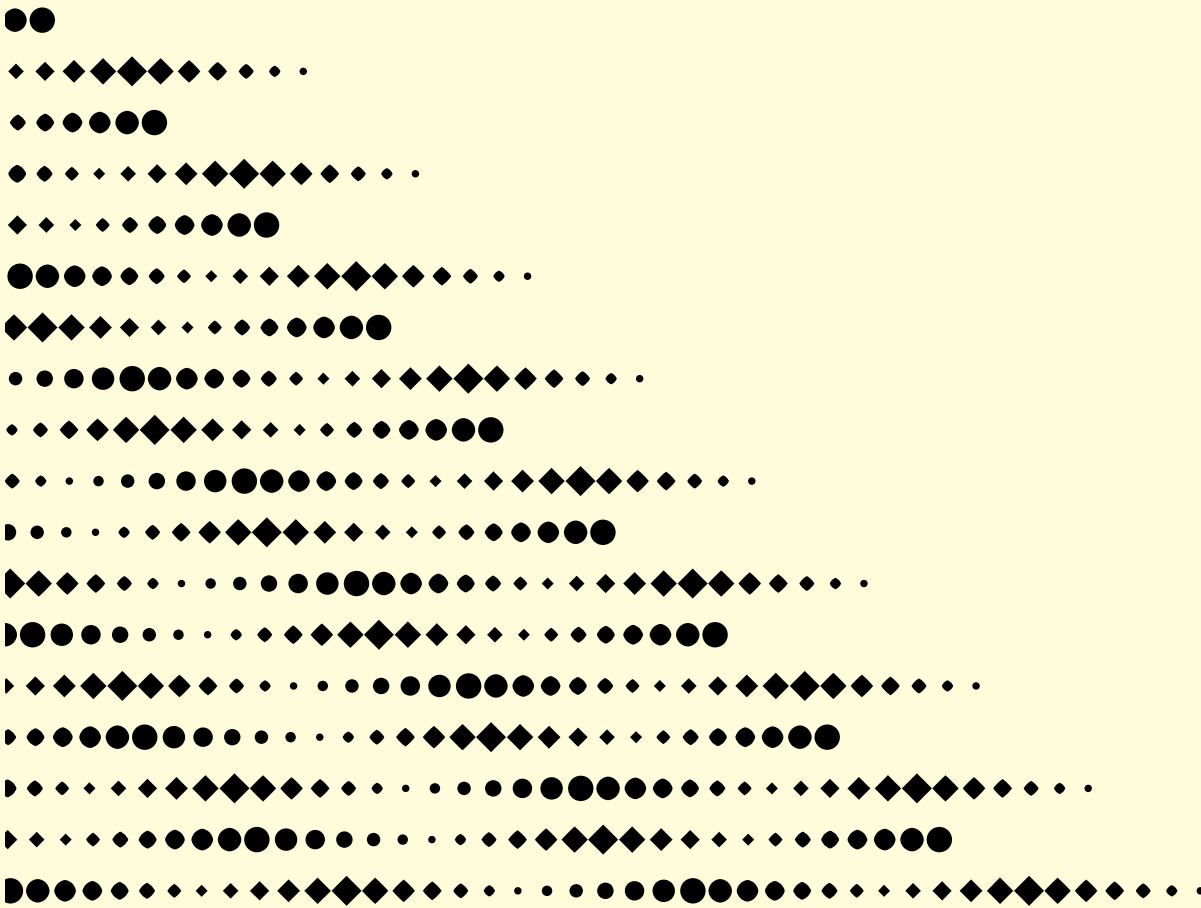




Y-CROST  
Comprehensive Research Organization for Science and Technology  
Yamanashi Prefectural Government

# 山梨県総合理工学研究機構 研究報告書 第7号

山梨県  
総合理工学  
研究機構  
研究報告書



第  
7  
号

# 山梨県総合理工学研究機構研究報告書

## 第 7 号

Y-CROST  
Research Report No. 7 (2012)



# 目 次

## はじめに

## 研究課題及び研究体制

## 研究成果報告

- 1 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究
  - 1) 山梨県における酒造米品種の栽培技術の確立…………… 1
  - 2) 山梨県で栽培された「吟のさと」および「夢山水」の酒造適性について…………… 7
  - 3) 山梨県産酒造米の登熟期気温と蒸米酵素消化性との関連…………… 11
  - 4) 有色素米の安定生産技術の確立…………… 15
- 2 醗酵食品残渣の有効利用に関する研究
  - 1) 醗酵食品残渣を使用した乳酸醗酵…………… 21
  - 2) 醗酵食品残渣成分で培養した乳酸菌が生産する高濃度乳酸の電気透析法による回収方法…………… 27
  - 3) 醗酵食品残渣を原料とした乳酸生成システムの環境影響評価…………… 33
- 3 高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発  
高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発（第3報）…………… 37
- 4 マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究  
マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究（第2報）…………… 41
- 5 南アルプスにおけるニホンジカによる高山植物への影響と保護対策および個体数管理に関する研究
  - 1) 南アルプスにおけるニホンジカによる高山植物への影響と保護対策および個体数管理に関する研究…………… 47
  - 2) タカネマンテマ (*Silene wahlenbergella*) の大量増殖系の確立と種子生産能力の調査…………… 55
  - 3) 北岳に生育するミヤマハナシノブ全4集団における遺伝的多様性と遺伝構造…………… 59
- 6 生物利用型水質浄化システムの構築と応用に関する研究  
生物利用型水質浄化システムの構築と応用に関する研究…………… 63
- 7 果樹の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発
  - 1) ブドウ「シャインマスカット」の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発…………… 75
  - 2) スモモ「サマービュート」の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発…………… 79
- 8 農畜産物の流通形態に対応した鮮度保持技術に関する研究  
エチレン作用阻害剤1-MCP処理によるモモ貯蔵果実の鮮度保持効果…………… 83

## 資料

- 1 平成23年度山梨県総合理工学研究機構の活動…………… 87
  - 別表1 山梨県総合理工学学研究機構運営委員会委員名簿…………… 88
  - 別表2 山梨県総合理工学研究機構テーマ等調整会議構成員名簿…………… 88
- 2 平成23年度山梨県総合理工学研究機構組織図…………… 89
- 3 平成23年度職員名簿…………… 90
- 4 研究課題及び担当コーディネーター一覧…………… 91

## Index

### Preface

#### Research Project and Title of Report

1. Research on Cultivation and Use of Rice for Sake Brewing and Rice Having Coloring Matter	
1) Establishment of Cultivation Techniques about Rice for Sake Brewing in Yamanashi Prefecture	1
2) Sake Making Properties of “Gin’nosato” and “Yumesansui” Cultivated in Yamanashi Prefecture	7
3) Relationship Between Air Temperature After Heading and Enzyme Digestibility of Steamed Rice Grains for Sake Brewing Cultivated in Yamanashi Prefecture	11
4) Establishment of Studies on the Stable Production on Colored-grain Rice	15
2. Component Analysis of Utilization of Fermentation Food Processing Waste and Fermentation	
1) Lactic Fermentation Using the Waste from the Fermented Food industry	21
2) Recovery of highly-concentrated Lactic Acid Produced by Lactic Acid Bacterium in the Media Containing Food Processing Waste Components using Electrodialysis	27
3) Environmental impact assessment of Lactic acid production system from Food Processing Waste	33
3. Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology	
Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology (3rd Report)	37
4. Study on Transcription Molding of Micro-pattern using Microdie	
Study on Transcription Molding of Micro-pattern using Microdie (2nd Report)	41
5. Effects of sika deer ( <i>Cervus nippon</i> ) on Alpine and Subalpine Vegetation and Their Management at South Alps, Yamanashi Prefecture	
1) Studied for effects of sika deer ( <i>Cervus nippon</i> ) on alpine and subalpine vegetation and their management at Minami-Alps mountains, Yamanashi Prefecture	47
2) Establishment of Multiplication System and Survey on Seed Productivity for Takane-mantema ( <i>Silene wahlenbergella</i> ) from Minami-Alps mountains, Yamanashi Prefecture	55
3) Genetic diversity and genetic structure of all four populations of <i>Polemonium caeruleum</i> ssp. <i>yezoense</i> var. <i>nipponicum</i> in Mount Kita	59
6. Study on the Development of the Water Purification Method in Lakes and Ponds Using Ecological Techniques	
Study on the Development of the Water Purification Method in Lakes and Ponds Using Ecological Techniques	63
7. Development of the color chart and a dedicated grasp of proper time of harvesting of fruit	
1) Development of the Color Chart and a Dedicated Grasp of Proper Time of Harvesting of Grape ‘Shine Muscat’	75
2) Development of the Color Chart and a Dedicated Grasp of Proper Time of Harvesting of Plum ‘Summer Beaut’	79
8. Studies of freshness keeping techniques corresponding to agricultural and livestock products marketing (Methods of applying Peach and Chicken meat.)	
Freshness maintenance effect on stored peach fruit by the ethylene action repressor 1-MCP processing	83

#### Appendix

1. Activity Record of Y-CROST 2011	87
Appendix 1 Administration Committee Member of Y-CROST	88
Appendix 2 Member for Liaison Committee	88
2. Diagram of Y-CROST Structure	89
3. List of Y-CROST Staff	90
4. List of Research Projects and Their Coordinator	91

## はじめに

山梨県総合理工学研究機構は、県立10試験研究機関が有する人的資源や設備を有機的に結びつけ、領域横断的な研究開発を推進し、その成果を本県の産業の発展や県民生活の質の向上に役立てる目的で、平成17年4月に設立され、今年で8年目を迎えております。

この研究報告書は、山梨県総合理工学研究機構が平成23年度に行った8課題の研究成果をとりまとめたものです。このうち「酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究」、「醗酵食品残渣の有効利用に関する研究」及び「高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発」の3課題は最終年度の研究で、6月6日に開催された運営委員会で事後評価を受け、いずれも高い評価をいただきました。

これ以外の5課題は継続中の課題ですが、「マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究」、「南アルプスにおけるニホンジカによる高山植物への影響と保護対策及び個体数管理に関する研究」のように22年度に始まり24年度に最終年度を迎える研究と、「果実の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発」、「農畜産物の流通形態に対応した鮮度保持技術に関する研究」及び「生物利用型水質浄化システムの構築と応用に関する研究」のように23年度から始まり25年度に終わる研究があります。この他、「装身具向け貴金属合金の開発に関する研究」のように23年度に始まり24年度に終わる研究がありますが、この研究は特許申請のため成果は最終年度にまとめて報告することです。

いずれも領域横断型研究としての成果が期待されております。研究は必ずしも年度始めに開始し年度末に終了できるものではなく、良い成果は研究終了後にも継続して出されるものです。事後に研究が深化されるよう願っています。

以上が、本機構に配分された資金による研究ですが、このほかに本機構の役割として、重点研究の採択と推進を行っています。重点研究は、県の研究資金を重点的に投資する研究として採り上げるもので、政策的研究と言えるかもしれません。本来、行政の出先機関として存在する試験研究機関は行政上のニーズに応じた研究をすべきで、行政上に生じた県民的課題に対して解決策を提言できるものでなくてはなりません。そこで、機構としては重点研究についても事前評価・中間評価・事後評価を行うことにし、昨年10月と本年7月に実施しました。

毎年、繰り返しくなりますが、『二番煎じの成功例より新しい失敗例の方が役に立つ』と私は思っています。勇気を持って役に立つ新しい失敗例が報告されることを希望してやみません。

世界的な景気減速と大震災による逼塞した厳しい経済環境の中では、新たな時代を拓く技術開発が強く希求されており、これまで以上の成果を県民に還元して行かねばならないと自覚しております。試験研究機関、大学、企業が連携して、持てる力を最大限に発揮するように仕向けるため、当機構は、メルマガ「こんにちは総理研です」を発刊するなどして異分野間の人的交流による知的触発や研究者同士の切磋琢磨を促し、潜在能力を引き出すとともに俯瞰的視野に立てる研究者の育成にも努めたいと思います。どうかこれからも、当機構へのご理解とご支援を宜しくお願い申し上げます。

平成24年8月5日

山梨県総合理工学研究機構

総長 小林 正彦



# 研究課題及び研究体制

(◎は主幹事を示す)

## 1 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究

山梨県総合農業技術センター ◎上野直也  
石井利幸  
山梨県工業技術センター 長沼孝多  
木村英生  
山梨大学 小嶋匡人  
奥田徹  
株式会社はくばく 岩間巧  
松岡翼

山梨県環境科学研究所

北原正彦  
杉田幹夫  
中野隆志  
土橋宏司  
亀井忠文  
横川昌史  
井鷲裕司  
中村健一  
田村哲生  
竹田謙一

山梨県酪農試験場  
山梨県立笛吹高等学校  
京都大学

東京都農林総合研究センター

信州大学

## 2 醱酵食品残渣の有効利用に関する研究

山梨県工業技術センター ◎斎藤美貴  
長沼孝多  
橋本卓也  
小嶋匡人  
木村英生  
山梨県環境科学研究所 上野良平  
森智和

## 6 生物利用型水質浄化システムの構築と応用に関する研究

山梨県衛生環境研究所

◎吉澤一家  
堀内雅人  
佐々木裕也  
高橋一孝  
山崎修平  
戸沢一宏  
宮崎淳一  
芹澤如比古

山梨県水産技術センター  
山梨県総合農業技術センター  
山梨県森林総合研究所  
山梨大学

## 3 高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発

山梨県工業技術センター ◎早川亮  
芦澤里樹  
山梨県富士工業技術センター 吉村千秋

## 7 果樹の収穫適期の把握と専用カラーチャートの開発

山梨県果樹試験場

◎小林和司  
富田晃  
宇土幸伸  
萩原栄輝  
串田賢一  
鈴木文晃  
飯田敏博  
弘中達也  
藤田美希

山梨県工業技術センター

山梨県情報通信業協会

## 4 マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究

山梨県工業技術センター ◎小松利安  
萩原義人  
石黒輝雄  
宮川和幸  
勝又信行  
佐野正明  
山梨県富士工業技術センター 山田博之  
西村通喜  
東洋大学 吉田善一  
寺田信幸

## 5 南アルプスにおけるニホンジカによる高山植物への影響と保護対策および個体数管理に関する研究

山梨県森林総合研究所 ◎長池卓男  
西川浩己  
飯島勇人

## 8 農畜産物の流通形態に対応した鮮度保持技術に関する研究

山梨県畜産試験場

◎松下浩一  
手塚誉裕  
加藤治  
上野直也  
石井利幸  
時友裕紀子  
小柴哲也

山梨県果樹試験場

山梨県総合農業技術センター

山梨大学

山梨県養鶏協会



# Y-CROST Research Report No.7 (2012)

Research Report of Comprehensive Research Organization for Science and Technology, Yamanashi Prefectural Government (Y-CROST) No.7 (2012)

## Index of Research Projects

- 1. Research on Cultivation and Use of Rice for Sake Brewing and Rice Having Coloring Matter Research on Cultivation and Use of Rice for Sake Brewing and Rice Having Coloring Matter**  
Yamanashi Prefectural Agritechology Center  
Naoya UENO  
Toshiyuki ISHII  
Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center  
Kota NAGANUMA  
Hideo KIMURA  
Masato KOJIMA  
University of Yamanashi  
Tohoru OKUDA  
Takumi IWAMA  
Hakubaku Co., Ltd.  
Tsubasa MATSUOKA
- 2. Component Analysis of Utilization of Fermentation Food Processing Waste and Fermentation**  
Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center  
Miki SAITO  
Kota NAGANUMA  
Takuya HASHIMOTO  
Masato KOJIMA  
Hideo KIMURA  
Yamanashi Institute of Environmental Sciences  
Tomokazu MORI  
Ryouhei UENO
- 3. Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology**  
Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center  
Ryo HAYAKAWA  
Satoki ASHIZAWA  
Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center  
Chiaki YOSHIMURA
- 4. Study on Transcription Molding of Micro-pattern using Microdie**  
Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center  
Toshiyasu KOMATSU  
Yoshihito HAGIHARA  
Teruo ISHIGURO  
Wako MIYAGAWA  
Nobuyuki KATSUMATA  
Masaaki SANO  
Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center  
Hiroyuki YAMADA  
Michiyoshi NISHIMURA  
University of Toyo  
Yoshikazu YOSHIDA  
Nobuyuki TERADA
- 5. Effects of sika deer (*Cervus nippon*) on Alpine and Subalpine Vegetation and Their Management at South Alps, Yamanashi Prefecture**  
Yamanashi Forest Research Institute  
Takuo NAGAIKE  
Hiroki NISHIKAWA  
Hayato IJIMA I  
Yamanashi Institute of Environmental Sciences  
Masahiko KITAHARA  
Mikio SUGITA
- 6. Study on the Development of the Water Purification Method in Lakes and Ponds Using Ecological Techniques**  
Yamanashi Prefectural Institute for Public Health and Environment  
Kazuya YOSHIZAWA  
Masato HORIUCHI  
Yuya SASAKI  
Yamanashi Prefectural Fisheries Technology Center  
Kazutaka TAKAHASHI  
Yamanashi Prefectural Agritechology Center  
Shuhei YAMASAKI  
Yamanashi Forest Research Institute  
Kazuhiro TOZAWA  
University of Yamanashi  
Jun-ichi MIYAZAKI  
Yukihiko SERISAWA
- 7. Development of the color chart and a dedicated grasp of proper time of harvesting of fruit**  
Yamanashi Fruit Tree Experiment Station  
Kazushi KOBAYASHI  
Akira TOMITA  
Yukinobu UDO  
Eiki HAGIHARA  
Yamanashi Industrial Technology Center  
Ken-ichi KUSHIDA  
Fumiaki SUZUKI  
Yamanashi Information and Communication Services Association  
Toshihiro IIDA  
Tatsuya HIRONAKA  
Miki FUJITA
- 8. Studies of freshness keeping techniques corresponding to agricultural and livestock products marketing (Methods of applying Peach and Chicken meat.)**  
Yamanashi Prefectural Livestock Experiment Station  
Kouichi MATSUSHITA  
Yamanashi Fruit Tree Experiment Station  
Takahiro TEZUKA  
Osamu KATOH  
Yamanashi Prefectural Agritechology Center  
Naoya UENO  
Toshiyuki ISHII  
University of Yamanashi  
Yukiko TOKITOMO  
Yamanashi Prefectural Poultry Association  
Tetsuya KOSHIBA

酒造米および有色素米の栽培と利用に  
関する研究

**Research on Cultivation and Use of Rice for Sake  
Brewing and Rice Having Coloring Matter**



# 山梨県における酒造米品種の栽培技術の確立

上野直也<sup>1</sup>, 長沼孝多<sup>2</sup>, 石井利幸<sup>1</sup>, 木村英生<sup>2</sup>, 小嶋匡人<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨県総合農業技術センター, <sup>2</sup>山梨県工業技術センター)

**要約** 吟醸酒用酒造米の栽培技術の確立を目的に, 移植時期や収穫時期と収量, 品質および酒造適性との関係を明らかにするとともに, 穂肥施用時の生育指標値を策定した。晩生品種「吟のさと」の県内平坦地における移植適期は6月4~5半旬で, 移植晩限は6月6半旬であった。「吟のさと」および中生品種「夢山水」の玄米収量, 倒伏程度および玄米タンパク質含有率を考慮した適正な粒数はそれぞれ, 23,000~27,500粒/m<sup>2</sup>, 25,000~27,000粒/m<sup>2</sup>で, これに対応した幼穂形成期の生育指標(草丈\*茎数\*葉色/1000)は, それぞれ800~1,200, 1,000~1,200であった。また, 倒伏しやすい「夢山水」では, 幼穂形成期の草丈が75cm以下の場合には穂肥施用しても倒伏程度を3以下に抑えられた。さらに, 「吟のさと」と「夢山水」の収穫適期は, 収量, 玄米品質および無効精米歩合より, 出穂からの積算日平均気温でそれぞれ1100~1200℃, 1000~1100℃であった。

## Establishment of Cultivation Techniques about Rice for Sake Brewing in Yamanashi Prefecture

Naoya UENO<sup>1</sup>, Kota NAGANUMA<sup>2</sup>, Toshiyuki ISHII<sup>1</sup>, Hideo KIMURA<sup>2</sup>, Masato KOJIMA<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Agritechology Center, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center)

**Abstract** We examined relationship between transplanting time, harvesting time and yield, quality, sake brewing propriety to establish a stable cultivation techniques about rice for ginjo sake brewing. The results were as follows.

- 1) The most suitable transplanting time of a late cultivar “Ginnosato” at flatland of yamanashi prefecture was from the fourth to the fifth pentad of June. The limit for delaying transplanting time was the sixth pentad of June.
- 2) The most suitable total number of spikelets at the time of harvest were 23,000~27,500 seeds per m<sup>2</sup> at “Ginnosato” and 25,000~27,000 seeds per m<sup>2</sup> at a medium cultivar “Yumesansui”. The growth index of the panicle formation stage (plant length :cm \* tiller number per m<sup>2</sup> \* SPAD index / 1000), that has an influence to total number of spikelets, were 800~1,200 at “Ginnosato” and 1,000~1,200 at “Yumesansui”. When the plant length of rice was lower than 75 cm at the panicle formation stage, the degree of lodging on a scale of 0 (none) to 5 (severe) of “Yumesansui” at the time of harvest was lower than 3.
- 3) The highest yield, appearance quality and invalidity polished ratio were obtained by harvesting when the accumulated temperature from heading time was 1,100~1,200℃ at “Ginnosato” and 1,000~1,100℃ at “Yumesansui.”

### 1. 緒言

これまでに, 吟醸酒用の酒造米品種として, 平坦地用晩生品種「吟のさと」, 中間地用中生品種「夢山水」を選定した<sup>1)</sup>。また, 平坦地における酒造米品種は登熟期の高温で, 胴割れ粒等の外観品質の低下が問題となっている。このため, 品種ごとに移植時期の試験を行った結果, 「吟のさと」を6月中旬に移植することで収量や外観品質, 酒造適性が優れることを明らかにした<sup>2)</sup>。さらに, 「吟のさと」と「夢山水」の適正な施肥量について明らかにした<sup>1, 2)</sup>。しかし, 水稻はその窒素吸収量の半分以上を地力に依存しており, 同じ施肥量でも肥沃度が違う圃場や年次によって生育が異なることから<sup>3)</sup>, 収量を確保しつつ高品質の生産物を得るには, 穂肥施用時の生育の目安となる指標値が必要である。さらに, 酒造米は大粒であること, 精米歩合が高いことから, 粳品種に比べ刈り遅れによる品質の低下が著しいことが指摘されている<sup>4)</sup>。

そこで, 「吟のさと」および「夢山水」について, 吟醸酒用の良質な原料米を得る栽培技術を確立するため, 移植期や刈り取り時期の違いによる収量や玄米品質, 酒造適性を把握するとともに, 穂肥施用時の生育指標値を策定したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 「吟のさと」の作期試験

##### (1) 生育特性および収量特性

試験は2011年に総合農業技術センター本所(甲斐市, 標高315 m, 灰色低地土, 前作:水稻)で行った。供試品種は「吟のさと」を用いた。移植は手植えにより5月18日, 6月1日, 6月18日, 6月27日の4時期, 栽植密度は18.5株/m<sup>2</sup>(畝幅30 cm, 株間18 cm), 試験規模は1区12m<sup>2</sup>の3反復とした。基肥は, N-P2O5-K2Oとして5-5-5 kg/10aを化成8号で全層施用し, 穂肥は, N-K2Oとして2-2 kg/10aをNK化成4号で減数分裂期(幼穂長2cmの時期)表面施用した。栽培管理や病害虫防除は, 山梨県稲・麦・大豆生産指導指針<sup>5)</sup>および山梨県病害虫防除基準<sup>6)</sup>に従った。生育特性, 倒伏程度, 収量構成要素を調査した。

##### (2) 玄米品質

玄米品質の評価は, 外観品質, 玄米タンパク質含有率, 心白型を調査した。外観品質は穀粒判別器(サタケ社製RGQ120A)で心白整粒と無心白整粒, 未熟粒, 胴割れ粒, その他被害粒に分別し重量割合を求めた。なお, 碎粒は胴割れ粒に含めた。玄米タンパク質含有率は食味分析計(サタケ社製RLTA10L)を用い, 乾物換算値として測定した。心白型は心白

整粒試料を用い、玄米横断面の心白の形状を、高橋ら<sup>7)</sup>に準じて分類した。

### (3) 酒造適性の評価

酒造適性の評価は、酒造用原料米全国統一分析法<sup>8)</sup>に従い、精米試験、精白米の粗タンパク質含有率、吸水性試験および消化性試験を行った。

## 2-2 生育指標値の策定

試験は、「吟のさと」は2010～2011年の2年間、総合農業技術センター本所(甲斐市、標高315 m、灰色低地土)で、「夢山水」は2009～2011年の3年間、北杜市長坂町の現地圃場(標高630 m、淡色黒ボク土)で行った。試験区は基肥窒素量として4水準、さらにそれぞれの区に穂肥施肥量としてNK化成4号で0, 2kg/10aを、減数分裂期(幼穂長2cmの時期)に表面施用した区を設けた。移植期は「吟のさと」は6月中旬、「夢山水」は5月下旬とし、機械移植により栽植密度は18.5株/m(畝幅30 cm, 株間18 cm)、試験規模は1区20 m<sup>2</sup>で3反復とした。栽培管理や病害虫防除は、山梨県稲・麦・大豆生産指導指針<sup>5)</sup>および山梨県病害虫防除基準<sup>6)</sup>に従った。穂肥直前の幼穂形成期(幼穂長2mmの時期)に各区の草丈、茎数、葉色の調査を行い、成熟期の生育や収量、玄米タンパク質含有率との関係性を検証した。

## 2-3刈取適期

2010年に総合農業技術センター本所(甲斐市、標高315 m、灰色低地土、前作:水稻)において、供試品種として「吟のさと」および「夢山水」を用い、それぞれ8月27日(6月18日移植)、8月21日(6月24日移植)に出穂した区で3連により試験を行った。施肥は基肥をN-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>Oとして5-5-5 kg/10a、穂肥をN-K<sub>2</sub>Oとして2-2 kg/10a施用した。各区において、出穂期から800～1250□を目安に、3～4日ごとに稲株を5株ずつサンプリングし、乾燥後、定法により脱穀調整した。調整時のグレーダーの篩目は2.0mmである。収量比は全籾数と精玄米歩合、千粒重から求めた。外観品質および玄米タンパク質含有率は2-1-(2)に準じて調査した。精米特性は小林<sup>9)</sup>に従い、ケツ社製パーレストで70%まで精米後、無効精米歩合と碎米率を測定した。

## 3. 結果

### 3-1 「吟のさと」の作期試験

#### (1) 生育特性および収量特性

5月18日から6月28日までの2週間ごとの移植時期の違いによる「吟のさと」の生育特性と収量特性を表1に示した。出穂期は8月19日～9月5日で移植時期が2週間遅くなるごとに、出穂期は移植時期の間隔に比べ4～7日早くなった。移植時期が遅くなるほど稈長は短く、倒伏程度は小さくなった。穂数は移植時期が遅いほど少なくなる傾向が認められた。全籾数は移植時期が早いほど多くなったが、精玄米歩合は移植時期が遅くなるほど高くなった。千粒重は、移植時期が遅いほど大きくなる傾向が認められた。玄米収量は5月18日移植が低収となり、6月中の移植では有意な差が認められなかった。

以上より、「吟のさと」は6月移植では、生育および収量性に大きな差は認められず、安定して多収となった。

#### (2) 玄米品質

玄米品質を図1に示した。心白整粒比率(心白発現率)は6月1日移植が69.2%と最も高く、他の移植時期も59.3～64.7%と安定して高かった。胴割れ粒比率は、5月18日移植が2.3%とやや高く、6月中の移植では0.4～0.5%と低かった。未熟粒比率はどの移植時期も20%程度であったが、5月18日移植では白未熟粒が、6月28日移植では青未熟粒が多かった。玄米外観品質は5月18日移植が2等相当で、6月移植は1等相当であった。玄米タンパク質含有率は7.0～7.2%、玄米横断面の心白形状は線状心白が53～65%と、移植時期による明確な差は認められなかった。

以上より、「吟のさと」は6月移植においては、心白整粒比率が高く、胴割れ粒比率は低く、心白形状比率に差が見られないことから、玄米品質は安定して良質となることが明らかになった。

#### (3) 酒造適性の評価

酒造米の精米過程での効率や歩留まりを評価するための精米試験、醸造酒の味に関係する精白米の粗タンパク質含有率、醸造適性を評価するための吸水性試験および消化性試験の結果を表2に示した。精米試験のうち、無効精米歩合は6月1日移植でやや高かったものの、概ね5%以下であった。碎米率は6月1日、6月15日移植で高くなった。精米時間は6月28日移植でやや長くなった。精白米粗タンパク質含有率は、5月18日、6月28日移植で4%以下と低かった。吸水性は20分吸水率が吸水速度を、120分吸水率が最大吸水量を表すが、「吟

表1 移植時期が「吟のさと」の生育および収量に及ぼす影響

移植時期	出穂期 月.日	成熟期 月.日	稈長 cm	穂数 本/m <sup>2</sup>	玄米重 kg/10a	千粒重 g	全籾数 粒/m <sup>2</sup>	精玄米歩合 %	倒伏程度 0-5
5月18日	8.19	9.26	86.5	322	522 a	28.0	25789	72.3	0.5
6月1日	8.26	10.08	85.5	319	564 b	28.2	26843	79.6	0.3
6月15日	8.30	10.14	82.4	302	534 b	28.4	24310	82.5	0.0
6月28日	9.05	10.21	75.5	302	527 b	28.5	23781	83.4	0.0

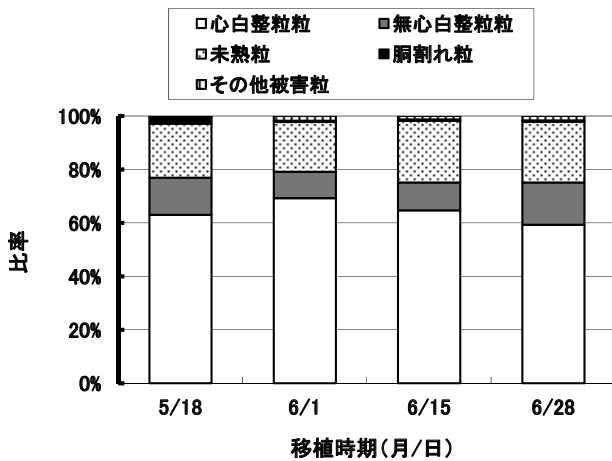


図1 移植時期の違いが「吟のさと」の玄米品質に及ぼす影響

のさと」の20分吸水率および120分吸水率は、それぞれ31.0～32.4%および30.8～32.5%であり、5月18日移植でその差が1%とやや大きかった。蒸米吸水率は42.8～48.5%で、6月1日移植、6月28日移植で大きくなる傾向が認められた。Brixは移植時期が遅くなるほど高まる傾向が認められた。

以上より、「吟のさと」は6月下旬移植で精米特性に優れ、精白米の粗タンパク質含有量が低く、他の酒造適性についても劣る点が認められなかった。

### 3-2 生育指標値の策定

水稻において、収量を確保しつつ高品質の生産物を得るには、穂肥施用時の生育の目安となる指標値が必要である。このため、酒造米品種の穂肥時期の生育と、成熟期の生育、収量構成要素および玄米タンパク質含有率について検証した。「吟のさと」と「夢山水」の全粒数と精玄米歩合および倒伏程度との関係を図2, 3に示す。全粒数が「吟のさと」では27,500粒/m<sup>2</sup>、「夢山水」では25,000粒/m<sup>2</sup>までは精玄米歩合は安定して高いが、これを上回ると倒伏程度が3以上となり、精玄米歩合が急激に低下した。「吟のさと」と「夢山水」の全粒数と玄米収量

および玄米タンパク質含有率の関係を図4, 5に示す。全粒数が「吟のさと」では27,500粒/m<sup>2</sup>、「夢山水」では27,000粒/m<sup>2</sup>まではこれに応じ玄米収量も増えたが、これ以上の全粒数では玄米収量は横ばいあるいは減少し、玄米タンパク質含有率は7%以上となった。また、両品種の目標収量である540kg/aを確保するための全粒数は、両品種ともに23,000粒/m<sup>2</sup>であった。

次に「吟のさと」と「夢山水」の幼穂形成期の生育指標値(草丈\*茎数\*葉色/1000)と全粒数との関係を図6, 7に示す。両者には高い正の相関関係が認められた。穂肥を施用した場合、収量、倒伏程度および玄米タンパク質含有率から、「吟のさと」の全粒数の下限および上限は23,000および27,500粒/m<sup>2</sup>で、これに対応する生育指標値は800および1,200であった。同様に「夢山水」の全粒数の上限と下限は23,000および25,000粒で、対応する生育指標値は1,000および1,200であった。

稈長が長く倒伏しやすい「夢山水」では、幼穂形成期の草丈と倒伏程度に高い正の相関関係が認められ、穂肥を施用した場合、倒伏程度を3以下に抑えるための幼穂形成期の草丈は75cmであった。

以上より、「吟のさと」および「夢山水」の成熟期における玄米収量や倒伏程度および玄米タンパク質含有率から、穂肥を判断する生育指標値を明らかにした。

### 3-3 刈取適期

図9, 10に「吟のさと」と「夢山水」の出穂期からの積算日平均気温と成熟期に対する収量比率および無効精米歩合の関係を示す。収量は両品種とも積算日平均気温が高くなるほど増加し、両品種とも950℃で一定となった。無効精米歩合は「吟のさと」は1150℃、「夢山水」は1050℃で最も低くなった。両品種ともに玄米の未熟粒比率は950℃以下では5%以上に、胴割れ粒比率は1250℃を超えると5%以上となり、玄米品質が低下した。

以上より、「吟のさと」および「夢山水」は積算日平均気温でそれぞれ1100～1200℃、1000～1100℃において刈り取るこ

表2 移植時期の違いが「吟のさと」の酒造適性に及ぼす影響

移植日	玄米 千粒重 (g)	60%精米試験		精白米 粗タン パク質 含有率 (乾物%)	吸水性		消化性 (蒸後24時間)	
		無効 精米歩合 (%)	碎米率 (%)		20分 吸水率 (%)	120分 吸水率 (%)	蒸米 吸水率 (%)	Brix
5月18日	26.3	2.7	9.6	3.7	31.0	32.0	42.8	1.0
6月1日	26.6	5.8	19.9	4.2	32.4	32.5	48.5	1.6
6月15日	26.7	3.7	18.0	4.6	31.8	32.2	43.4	1.5
6月28日	26.5	3.1	8.5	3.7	31.4	31.6	46.0	2.1
7月7日	27.1	5.0	13.6	3.7	30.8	30.8	45.9	2.2

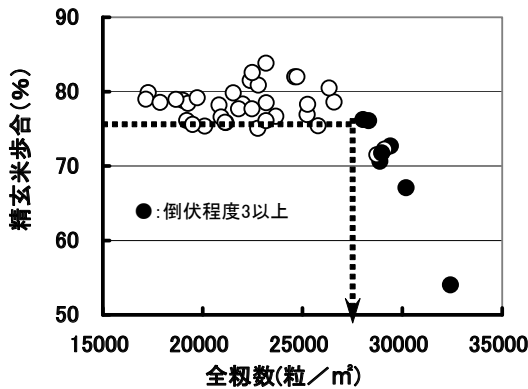


図2 「吟のさと」の全穂数と精玄米歩合および倒伏程度の関係

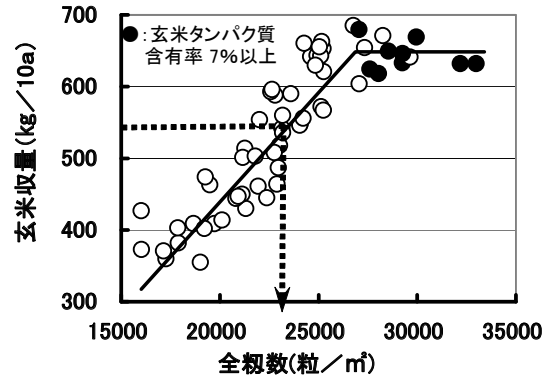


図5 「夢山水」の全穂数と全穂数および玄米タンパク質含有率の関係

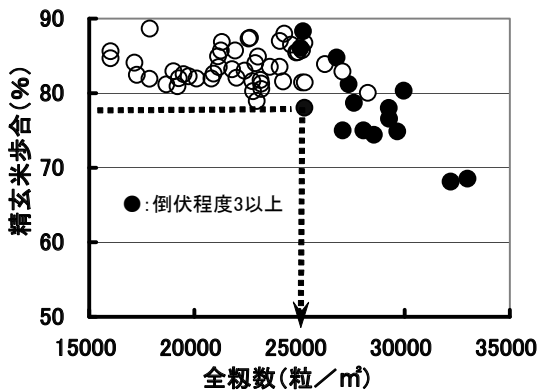


図3 「夢山水」の全穂数と精玄米歩合および倒伏程度の関係

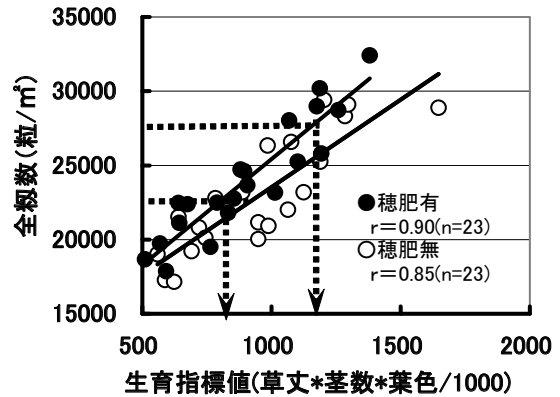


図6 「吟のさと」の生育指標値と全穂数の関係

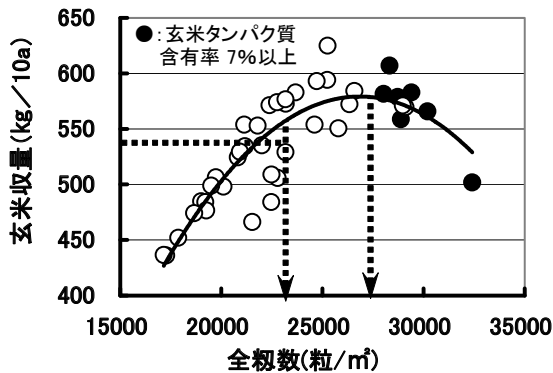


図4 「吟のさと」の全穂数と全穂数および玄米タンパク質含有率の関係

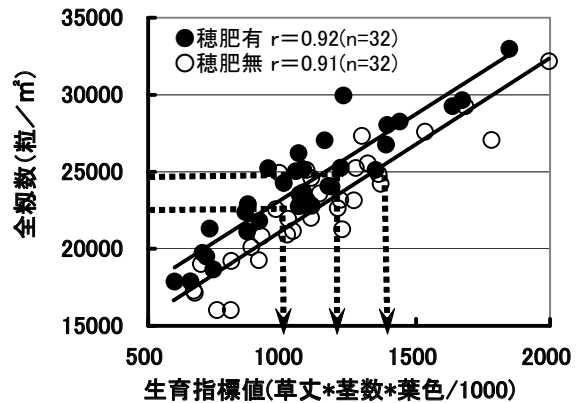


図7 「夢山水」の生育指標値と全穂数の関係

で、収量、玄米品質および精米特性の面で優れていた。

#### 4. 考察

##### 4-1 「吟のさと」の作期試験

「吟のさと」の本県平坦地における移植適期は6月中旬と考えられた<sup>2)</sup>。本試験では、これよりも晩植の試験区を加えて検証を行ったところ、6月下旬移植は酒造適性が最も優れていたが、玄米品質ではやや未熟粒の割合が高かった。6月上旬および中旬の移植は、精米特性を除き、収量や品質および他の

酒造適性の大きな低下は認められなかった。池上<sup>10)</sup>は兵庫県県の「山田錦」について、晩植により品質が向上すること、極端な晩植は低温年において未熟粒の混入により品質が低下することを指摘している。また、小倉<sup>11)</sup>は甲府盆地の粳米の出穂晩限を9月2半旬としている。「吟のさと」は「山田錦」よりも2日程度晩熟であり<sup>2)</sup>、酒造米は粳米よりも穂重型で登熟に時間がかかる。以上のことから、「吟のさと」の出穂適期は8月6半旬、出穂晩限は9月1半旬、移植適期は6月4~5半旬、移植晩限は6月6半旬と考えられた。なお、5月移植は倒伏程度が高まるこ

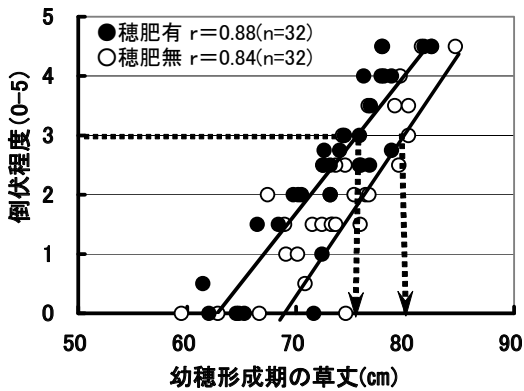


図8 「夢山水」の幼穂形成期の草丈と全籾数の関係

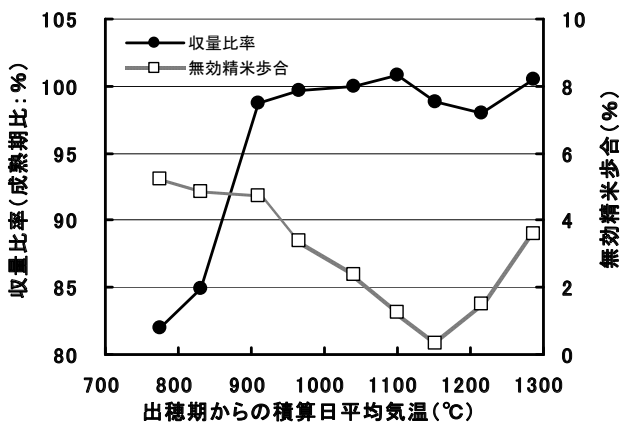


図9 「吟のさと」の収穫時期と収量比率および無効精米歩合との関係

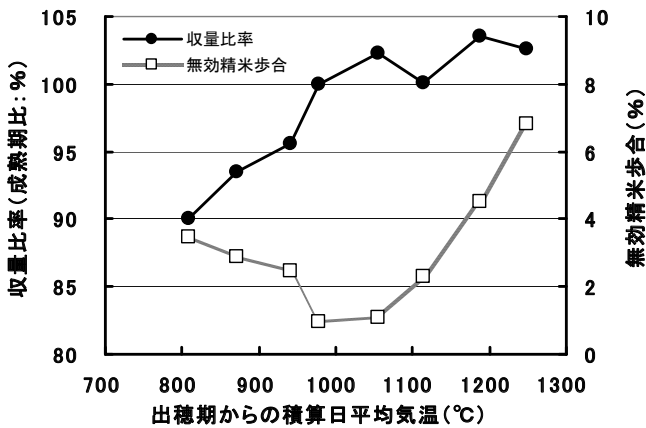


図10 「夢山水」の収穫時期と収量比率および無効精米歩合との関係

と、精玄米歩合、収量、千粒重および玄米品質が低下し、酒造適性が低下することから「吟のさと」の移植時期としては適さないことがわかった。

#### 4-2 生育指標値の策定

柴田ら<sup>12, 13)</sup>は「秋田酒こまち」で、石井ら<sup>14)</sup>は「山田錦」で、籾数や玄米収量および玄米タンパク質含有率と、生育期の草丈や茎数および葉色には高い相関関係が認められ、それ

ぞれ適正な生育の指標値を示している。また、粳品種においては幼穂形成期の草丈、茎数、葉色を用いた生育の指標値が数多く報告されている<sup>15, 16)</sup>。

本試験において精玄米歩合の安定性、玄米収量540kg/10a以上、倒伏程度3以下および玄米タンパク質含有率7%以下を満たす全籾数の範囲は、「吟のさと」で23,000~27,500粒/m<sup>2</sup>、「夢山水」で25,000~27,000粒/m<sup>2</sup>と考えられた。また、穂肥の施用を前提にした場合、適正な全籾数に対応した幼穂形成期の生育指標値は、「吟のさと」では800~1,200、「夢山水」では1,000~1,200と考えられた。さらに、生育指標値がこれよりも大きかった場合、穂肥を無施用とすれば、両品種とも指標値が1,400までは適正な全籾数の範囲に納まるものと考えられた。

稈長が長く倒伏しやすい「夢山水」では、幼穂形成期の草丈が75cm以下の場合には穂肥を施用しても、また、これ以上の場合でも80cmまでは穂肥を無施用とすれば、倒伏程度を3以下に抑えられると考えられた。

生育指標値や草丈が前述の値よりも高い場合は、倒伏軽減剤の利用や早期落水と間断灌漑組合せによる積極的な倒伏軽減策、生育抑制策が必要である。

水稲は窒素吸収量の半分以上が地力由来であり、圃場の肥沃土や土性、その年の気象条件による変動が大きい。昨年までの試験から、「吟のさと」および「夢山水」の適正な施肥量は、窒素成分で基肥をそれぞれ6~8kg/10a, 5kg/10a, 穂肥を2kg/10a施用するとした。今後、選定品種を普及する場面では、この施肥体系を基本に、穂肥時に今回示した生育指標値を活用することで、より高品質な酒造米が生産できる。

#### 4-3 刈取適期試験

「吟のさと」と「夢山水」の適正な刈り取り時期は、収量、玄米品質および無効精米歩合より、出穂からの積算日平均気温でそれぞれ1100~1200<sup>□</sup>、1000~1100<sup>□</sup>、暦日に直すと、それぞれ49~55日および42~49日と考えられた。太田ら<sup>17)</sup>は酒造米早生品種「総の舞」で、収量や碎米率から、適正な刈り取り時期は出穂からの積算気温1,050<sup>□</sup>前後であること報告しており、今回の供試品種が中生~晩生種であることを考慮するとほぼ一致した。

両品種ともこの刈り取り時期において酒造原料米として重要な形質である、無効精米歩合と碎米率が最小となるため、適期刈り取りにより高品質な原料米が生産できる。

### 5. 結言

酒造米晩生品種「吟のさと」の県内平坦地における移植適期は6月4~5半旬で、移植晩限は6月6半旬である。「吟のさと」および「夢山水」の玄米収量、倒伏程度および玄米タンパク質含有率を考慮した適正な籾数はそれぞれ、23,000~27,500粒/m<sup>2</sup>、25,000~27,000粒/m<sup>2</sup>で、これに対応した幼穂形成期の生育指標値は、それぞれ800~1,200、1,000~



1,200と考えられた。また、倒伏しやすい「夢山水」では、幼穂形成期の草丈が75cm以下の場合には穂肥施用しても倒伏程度を3以下に抑えられた。さらに、「吟のさと」と「夢山水」の適正な刈り取り時期は、収量、玄米品質および無効精米歩合より、出穂からの積算日平均気温でそれぞれ1100~1200℃、1000~1100℃であった。これらの生産技術を活用することにより高品質な吟醸酒用の原料米が生産できる。

## 6. 謝 辞

栽培試験や品質調査には、総合農業技術センターの飯島喜仁主任技能員、中嶋今朝子さん、植松誠さん、河野淳一さんにご協力いただいた。総合理工学研究機構の市川和規特別研究員には本試験のコーディネータとして、試験の進行やとりまとめに際し適切な御助言をいただいた、各位に御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 外川高雄: 山梨県における酒造米の品種選定ならびに「夢山水」の栽培特性と酒造適性に及ぼす窒素施肥量の影響, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 5, 85-90(2010)
- 2) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人: 山梨県の平坦地に適した酒造米品種の選定, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 6, 33-39(2011)
- 3) 山本富三: 暖地水田土壌における地力窒素発現量の解析と水稲施肥技術への適用, 日本作物学会紀事, 63, 549-553(1994)
- 4) 前重道雅・小林信也編: 日本の酒米と酒造り, 養賢堂(2000)
- 5) 山梨県: 稲・麦・大豆生産指導指針, 10~27(2005)
- 6) 山梨県: 平成21年度病害虫防除基準・農薬適性使用指針(2009)
- 7) 高橋仁, 廣島一郎, 中田健美, 斎藤久一, 椎木敏: 酒造好適米「吟の精」の潜在的な心白について, 日本醸造協会誌, 94, 244-251(1999)
- 8) 酒造用原料米全国統一分析法: 酒米研究会(1996)
- 9) 小林和幸: 加工用原料米育種における効率的な特性評価法の開発と実用育種への適用, 新潟県農業総合研究所研究報告, 7, 96pp(2004)
- 10) 池上勝, 勝場善之助, 大久保和男: 近畿中国四国地域における水稲高温登熟障害の要因解析と技術対策 5 酒造好適米品種における米品質, 近畿中国四国農業研究センター研究資料, 9, 122-132(2011)
- 11) 小倉高次, 早川恒之: 水稲稚苗移植栽培の田植機に関する試験—甲府盆地の晩限を中心として—, 山梨県農業試験場研究報告, 15, 1-10(1971)
- 12) 柴田智, 金和裕, 佐藤雄幸: 酒造好適米「秋田酒こまち」の玄米蛋白質含有率を高めない葉色の目安, 日本作物学会東北支部会報, 50, 111-112(2007)
- 13) 柴田智, 佐藤雄幸: 酒造好適米「秋田酒こまち」の幼穂形成期の目標生育量, 日本作物学会東北支部会報, 51, 39-40(2008)
- 14) 石井健太郎, 片野學: 葉身SPAD値による水稲酒米品種山田錦の収量および玄米タンパク質含有率の生育診断, 日本作物学会九州支部会報, 74, 27-30(2008)
- 15) 柴田康志, 芳賀静雄, 谷口恵之助: 水稲品種「はえぬき」「どまんなか」の栽培技術の確立 第1報「はえぬき」「どまんなか」の高品質・良食味米生産のための生育指標, 山形県立農業試験場研究報告, 28, 11-20(1994)
- 16) 金田宏, 野村幹雄, 高橋渉, 荒井清完, 守田和弘, 寺西敏子: 砂質土壌における水稲新品種「てんたかく」の幼穂形成期の適性生育量, 北陸作物学会報, 42, 6-8(2007)
- 17) 太田和也, 星野徹也, 小山豊: 収穫時期と乾燥方法が酒造好適米品種「総の舞」の碎米と吸水時の割れに及ぼす影響, 日本作物学会関東支部会報, 19, 50-51(2004)

## 成果発表状況

### 学会発表

- 1) 上野直也, 石井利幸: 山梨県平坦地域における移植時期の違いが酒米品種の生育および酒造適性に及ぼす影響, 日本作物学会第232回講演会, 山口市(2011)
- 2) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 奥田徹, 岩間巧, 小宮山光彦, 内松大輔: 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究, やまなし産学官連携研究交流事業研究公開, 甲府市(2011)
- 3) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 奥田徹, 岩間巧, 北原兵庫, 松岡翼: 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究, 山梨県総合理工学研究機構研究成果発表会, 甲府市(2012)

# 山梨県で栽培された「吟のさと」および「夢山水」の酒造適性について

長沼孝多<sup>1</sup>, 上野直也<sup>2</sup>, 木村英生<sup>1</sup>, 小嶋匡人<sup>1</sup>, 石井利幸<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>工業技術センター, <sup>2</sup>総合農業技術センター)

**要約** 山梨県で栽培された「吟のさと」および「夢山水」について、県酒造組合に委託し、実用レベルでの試験醸造を行った。生成された試験醸造酒は、諸成分や醸造経過において問題は見られず、官能評価は良好であった。また、前年度醸造された「吟のさと」試験醸造酒は、4℃で11ヶ月おいたものは問題を指摘されず、20℃あるいは30℃では5ヶ月が適当な熟成期間と考えられた。

## Sake Making Properties of “Gin’nosato” and “Yumesansui” Cultivated in Yamanashi Prefecture

Kota NAGANUMA<sup>1</sup>, Naoya UENO<sup>2</sup>, Hideo KIMURA<sup>1</sup>, Masato KOJIMA<sup>1</sup>, Toshiyuki ISHII<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Agritech Center)

**Abstract** “Gin’nosato” and “Yumesansui” cultivated in Yamanashi Prefecture were brewed examinational by Yamanashi Prefecture Sake Brewing Association for practical use. Generated brewages were not seen problem in brewages components and brewing progress, and organic-functions evaluations were good. Moreover, suitable mature period to brewage by “Gin-no-sato” was guessed 11 months at 4 degrees Celsius or 5 months at 20 or 30 degrees Celsius.

### 1. 緒言

我々は、既報<sup>1,2)</sup>により山梨県における中間地用品種として「夢山水」が、平坦地用品種として「吟のさと」が有望であることを明らかにした。現在、本県の清酒製造業者数社が「吟のさと」あるいは「夢山水」を県内で生産し、清酒製造への利用をはじめめているところである。

本研究では、「吟のさと」および「夢山水」の、実用レベルでの試験醸造における酒造適性を評価した。また、使用経験の少ない酒造米については、清酒製造直後のみならず、熟成による酒質の変化を確認する必要がある。そこで、既報<sup>2)</sup>により試験醸造した平成22年度産の「吟のさと」清酒の熟成による変化を、官能評価により確認したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 平成23年度産「吟のさと」および「夢山水」による醸造試験

試験醸造は県酒造組合に委託し、「吟のさと」2社、「夢山水」1社で実施した(以後、試験酒「吟のさと①」、同「吟のさと②」および同「夢山水」と称す)。供試米は各社において本県産のものを調達し、麴米、掛米ともにそれぞれの供試米を用いた。詳細を表1に示した。

各試験酒は、アルコール度、日本酒度および酸度を定法により、遊離アミノ酸含有量を全自動アミノ酸分析機(日本電子社製 JLC-500/V2)により測定した。官能評価は、後述の方法で行った。

#### 2-2 平成22年度産「吟のさと」を使用した試験酒の熟成評価

既報<sup>2)</sup>により試験醸造した試験酒(平成22年度産「吟のさと」使用、平成23年3月上槽)について、上槽後ただちに65℃、3分(中心温度)の瓶火入処理を行った後、-40℃、4℃、20℃、30℃

の環境で保存し、熟成させた。

保存開始から11ヶ月目(平成24年2月)に、①-40℃、11ヶ月冷凍品 ②4℃、11ヶ月熟成品 ③20℃、5ヶ月熟成品 ④20℃、11ヶ月熟成品 ⑤30℃、5ヶ月熟成品 ⑥30℃、11ヶ月熟成品について官能評価を行った。

#### 2-3 官能評価

試験酒の官能評価は、県酒造組合員、県総合理工学研究機構研究員など10名による絶対評価で行った。評価は、香りおよび味の評価を「良好」「やや良好」「標準」「やや難」「難」の5段階で、総合評価を「良好」「標準」「難」の3段階で行った。また、味および香りに特徴がある場合は明記してもらった。

### 3. 結果

#### 3-1 試験酒の諸成分およびアミノ酸組成

試験酒のもろみ日数、粕歩合、アルコール度、日本酒度および酸度について表2に示した。試験酒は、いずれも生原酒で、アルコール度は18度付近、日本酒度はプラス方向で辛口を示した。

また、試験酒の遊離アミノ酸含有量を図1に示した。遊離アミノ酸含有量は各社において異なったが、「吟のさと」を使用した

表1 試験醸造における酒造米および各仕込配合

	A社	B社	C社
酒造米	吟のさと	吟のさと	夢山水
種別	純米酒	純米酒	純米吟醸酒
総米(kg)	150	540	600
精米歩合(%)	60	60	55
酵母	901号	901号	1801号

2社においても差が見られた。

試醸酒の官能評価結果を表3, 表4, 表5に示した。いずれの試醸酒においても、香り、味の評価は「良好」あるいは「やや良好」が最も多く、総合評価も高いものであった。個別評価においては、いずれの試醸酒でも、香りに「さわやか」あるいは「上品」が、味に「軽快」あるいは「きれい」との評価があった。

### 3-2 平成22年度試醸酒の官能評価

平成22年度「吟のさと」を使用した試醸酒の熟成に関して、官能評価を行った。-40℃で11ヶ月冷凍したもの、4℃で11ヶ月おいたものについては欠点となる指摘はなかった。一方、20℃および30℃でおいたものについては、5ヶ月からやや過剰な熟成を示す刺激臭(老香)が指摘されたが、味は「まろやか」「コクあり」の評価となった。総合評価から、20℃および30℃では5ヶ月程度が適当な熟成期間と考えられた。

## 4. 考察

試醸酒「吟のさと①」は、試醸酒「吟のさと②」と比較してもろみ日数が長い傾向となったが、これはA社の試験醸造を開始する時期、立地、および使用したタンクの関係から、もろみが寒冷な気温の影響を受けたためと推察された。もろみ日数が長いことは発酵不良を示す場合もあるが、試醸酒「吟のさと①」は、アルコール度、日本酒度ともに十分な発酵が行われたことを示した。

今回、「吟のさと」は2社で試験醸造を行ったが、2社とも同程度の精米歩合かつ同酵母を使用しているにもかかわらず、生成酒の日本酒度や遊離アミノ酸含有量、官能評価で得られた評価も異なるものであった。一方で、味は「きれい」あるいは「軽快」と評価されており、「吟のさと」を使用した清酒は、各清酒製造業者の個性を反映するものの、低タンパク質で高級酒に向くという既報<sup>2)</sup>の結果と同様の傾向が認められた。

一方、「吟のさと」試醸酒の熟成についての官能評価から、冷蔵条件であれば11ヶ月は充分品質は保持されるものと考えられた。20℃および30℃では熟成が進み、5ヶ月で香りに熟成が負に感じられる(老香)との指摘があった。しかしながら、味はまろやかとの評価になり、また老香は、その刺激が少ない範囲では熟成香と評価されるものであることから、適切に熟成を行うことで清酒としての品質は保たれるものと推察された。

## 5. 結 言

酒造米品種「吟のさと」および「夢山水」は、実用レベルでの試験醸造において問題は見られず、官能評価は対照と比較して良好であった。さらに、昨年度醸造された「吟のさと」試験醸造酒は、4℃で11ヶ月おいたものは問題なく、20℃あるいは30℃では5ヶ月が適当な熟成期間と考えられた。

以上のことから、本県で栽培された「吟のさと」および「夢山水」は十分な酒造適性があることが明らかになった。

表2 試醸酒の諸成分

試醸酒名	吟のさと①	吟のさと②	夢山水
製造者	A社	B社	C社
酒造米	吟のさと	吟のさと	夢山水
もろみ日数(日)	27	20	20
粕歩合(%)	30%台前半	30%台前半	30%台後半
アルコール度(度)	17.8	18.0	17.8
日本酒度(度)	+4.6	+7.0	+4.0
酸度(度)	2.3	2.0	1.5

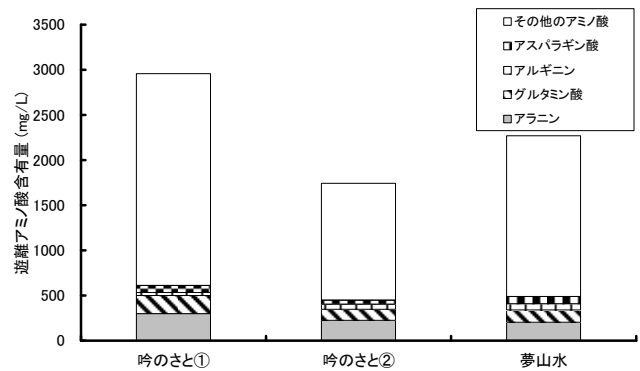


図1 試醸酒の遊離アミノ酸および旨味に関するアミノ酸の含有量

表3 試醸酒の香りに関する官能評価

	香りの評価(人)				
	良好	やや良好	標準	やや難	難
試醸酒「吟のさと①」	2	5	3	0	0
試醸酒「吟のさと②」	2	5	2	1	0
試醸酒「夢山水」	3	5	1	1	0

表4 試醸酒の味に関する官能評価

	味の評価(人)				
	良好	やや良好	標準	やや難	難
試醸酒「吟のさと①」	4	3	3	0	0
試醸酒「吟のさと②」	2	5	3	0	0
試醸酒「夢山水」	3	6	1	0	0

表5 試醸酒の総合評価

	総合評価(人)		
	良好	標準	難
試醸酒「吟のさと①」	5	5	0
試醸酒「吟のさと②」	7	3	0
試醸酒「夢山水」	8	2	0

## 6. 謝 辞

試験醸造および官能評価に御協力いただいた、県酒造組合に御礼申し上げます。また、本試験のコーディネータとして、試験の進行やとりまとめに際し適切な御助言をいただいた、総合理工学研究機構の市川和規特別研究員に厚く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 外川高雄: 山梨県における酒造米の品種選定ならびに「夢山水」の栽培特性の酒造適性に及ぼす窒素施肥量の影響, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 5, 85-90 (2010)
- 2) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人: 山梨県の平坦地に適した酒造米品種の選定, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 6, 33-39 (2011)



# 山梨県産酒造米の登熟期気温と蒸米酵素消化性との関連

長沼孝多<sup>1</sup>, 上野直也<sup>2</sup>, 木村英生<sup>1</sup>, 小嶋匡人<sup>1</sup>, 石井利幸<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>工業技術センター, <sup>2</sup>総合農業技術センター)

**要約** 山梨県産酒造米の酒造適性を探るため、出穂後30日間の平均気温と酒造米の蒸米酵素消化性との関連を検討した。出穂後30日間の平均気温は、蒸米酵素消化性と負の相関が認められた。また、酒造米のアルカリ崩壊性を測定したところ、出穂後30日間の平均気温とは負の相関関係が、蒸米酵素消化性とは正の関連関係が認められた。アルカリ崩壊性を測定することで、栽培時の気温が不明な酒造米においても、蒸米酵素消化性を予測できることが示唆された。

## Relationship Between Air Temperature After Heading and Enzyme Digestibility of Steamed Rice Grains for Sake Brewing Cultivated in Yamanashi Prefecture

Kota NAGANUMA<sup>1</sup>, Naoya UENO<sup>2</sup>, Hideo KIMURA<sup>1</sup>, Masato KOJIMA<sup>1</sup>, Toshiyuki ISHII<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, <sup>2</sup> Yamanashi Prefectural Agritechology Center)

**Abstract** The relationship between mean air temperature after heading for 30 days and enzyme digestibility of steamed rice grains for sake brewing cultivated in Yamanashi Prefecture was investigated. The mean air temperature showed a negative correlation with the enzyme digestibility. Moreover, degree of alkali decomposition of the rice grains was showed a negative correlation with the mean air temperature, and a positive correlation with the enzyme digestibility. Measurement of degree of alkali decomposition of the rice grains was possible to predict the enzyme digestibility, if the mean air temperature was unknown.

### 1. 緒言

我々は、既報<sup>1,2)</sup>により山梨県の中間地用品種として「夢山水」が、平坦地用品種として「吟のさと」が有望であることを明らかにした。現在、本県ではこれら品種を含む各酒造米品種が積極的に生産されつつある。

ところで、酒造米の清酒醸造における諸性状は栽培時の気象条件に左右されることがよく知られており、たとえば冷夏の年は米がもろみにおいて溶けやすく、逆に酷暑の年は溶けにくいとされている。このような栽培時の気温と消化性との関連については、出穂後30日間の日平均気温ともろみに近い条件での蒸米酵素消化性(デンプン消化性)が負の相関にあることが示されており、それはアミロペクチンの側鎖構造に由来することも明らかになっている<sup>3)</sup>。

酒造米の蒸米酵素消化性は、もろみにおける酒造米の溶解性に関係し、生成酒の酒質のみならず、粕歩合などの原料利用効率にも影響するため、あらかじめ消化性の予測を行うことで、清酒製造計画を効率的に運用することができる。

そこで本研究では、本県において栽培された酒造米について出穂後30日間の平均気温と蒸米酵素消化性との関連を探るとともに、蒸米酵素消化性を予測する手法として、アルカリ崩壊性を検討したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 供試試料

酒造米は、総合農業技術センター本所(甲斐市、標高315m, 灰色低地土, 前作:水稲)および岳麓試験地(富士吉田市、標高820m, 黒ボク土, 前作:水稲)で栽培されたものを使

用した。品種は、平坦地用として「吟のさと」「山田錦」および「玉栄」を、中間地用として「夢山水」を対象とし、平成22年度産の17サンプルおよび平成23年度産の22サンプルを供試した。

#### 2-2 供試試料の調製

供試試料は、水分含有量を13.8%に調整したのち、150gをテストミル(サタケ社製 TM 05C)を用いて見かけ精米歩合60%まで精米した。テストミルの装てんロールは#60、回転速度は750rpmとした。

精米後、精白米から碎米を除いたものを整粒とし、整粒の水分含有量を13.5%に調整したものを蒸米酵素消化性試験用試料として使用した。

#### 2-3 蒸米酵素消化性試験

蒸米酵素消化性試験は、既報<sup>3,4)</sup>にしたがい、蒸米酵素消化性試験用試料を蒸後24時間15□で放置した後に、酵素消化を行ったものについて測定した。

#### 2-4 アルカリ崩壊性試験

アルカリ崩壊性は、江幡<sup>6)</sup>にしたがい測定した。すなわち、供試試料をパーレスト(KETT社製)で90%に精米した白米10粒を、1.4%のKOH溶液20mlを入れたシャーレに静置した。20□で24時間静置後、江幡らが示した写真<sup>6)</sup>にしたがい粒の崩壊の程度により“全く溶けない”から“完全に溶解”までの10段階の指数を与え、10粒の平均値をアルカリ崩壊度として求めた。

### 3. 結果

出穂後30日間の平均気温について、酒造米の蒸米酵素消

化性との関係を図1に示した。出穂後30日間の平均気温は、奥田らの報告<sup>3)</sup>と同様に気温が高くなるほど酒造米の蒸米酵

にしたがい、蒸米酵素消化性が高くなる正の相関関係( $r = 0.64$ )が認められた。

#### 4. 考 察

酒造米の蒸米酵素消化性は、清酒製造時のもろみ日数や原料利用率(粕歩合)に影響する。また、一般に暑い年の清酒製造では酒造米が溶けず味が足りなくなると言われているとおり、清酒の酒質にも大いに影響を与えるものである。

今回、奥田らの方法<sup>3)</sup>にしたがい酒造米の蒸米酵素消化性と出穂後30日間の平均気温との関係を調べたところ、負の相関関係が認められた。すなわち、登熟期の気温が高いほど酒造米のアミロペクチン側鎖が長くなり、消化性が低下するとされているとする既報と同様の結果が得られた。

一方で今回、アルカリ崩壊性を指標とし、蒸米酵素消化性との関連を検討した。アルカリ崩壊性は、アミロペクチン鎖長構造を簡易に測定するため、水稻の育種や糯品種の加工適性を把握するために使用されている<sup>7,8)</sup>。アルカリ崩壊性と出穂後30日間の平均気温の間には高い相関( $r = 0.95$ )が認められたことから、アルカリ崩壊性は、蒸米酵素消化性と同様に、出穂後30日間の平均気温に影響を受けることが示唆された。さらに、アルカリ崩壊性と蒸米酵素消化性との間には正の関連関係( $r = 0.64$ )が認められ、アルカリ崩壊性を測定することにより、蒸米酵素消化性をある程度予測することができると考えられた。

このことは、酒造米の蒸米酵素消化性を予測する手法として、アルカリ崩壊性の測定が有効であることが示唆された。すなわち、栽培地域や栽培時の気象条件が明らかでないなどの理由により、出穂後30日間の平均気温が不明な酒造米に対して、アルカリ崩壊性を測定することにより、蒸米の酵素消化性の良否を予測することができるものと考えられる。

また、アルカリ崩壊性の測定は非常に簡便で、かつ2日程度で可能である。これは、調湿や精米作業が必要でかつ2週間程度の測定時間を要する蒸米酵素消化性と比較し、清酒製造の現場において実施することができる利点がある。したがって、日常的に酒造米の蒸米酵素消化性の良否を判別し管理することが可能となるため、清酒製造の現場において利用価値があるものと考えられる。

#### 5. 結 言

本県産酒造米についても、蒸米酵素消化性と出穂後30日間の平均気温との間に負の相関が認められた。また、アルカリ崩壊性は、出穂後30日間の平均気温と高い負の相関が、蒸米酵素消化性と正の関連性が認められた。蒸米酵素消化性を予測する手法として、出穂後の平均気温を得る方法の他に、アルカリ崩壊性を測定することでも可能と考えられた。

#### 6. 謝 辞

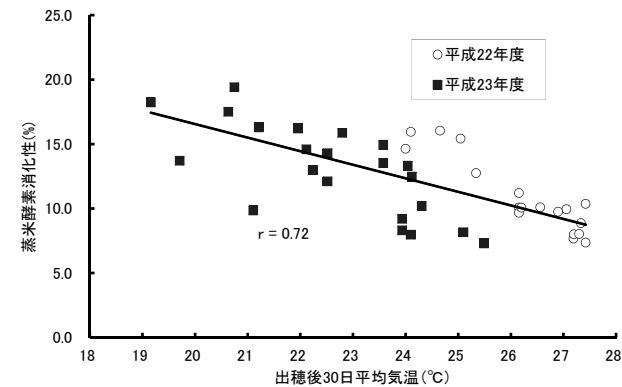


図1 酒造米の出穂後30日間の平均気温と蒸米酵素消化性との関係

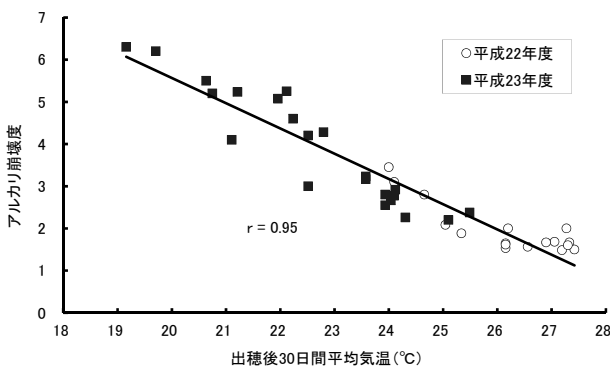


図2 酒造米の出穂後30日間の平均気温とアルカリ崩壊性との関係

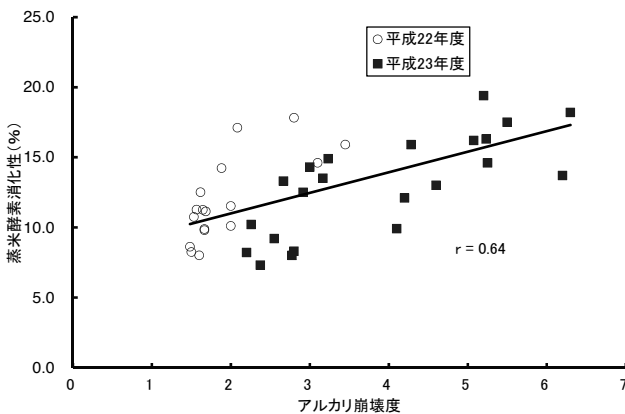


図3 酒造米のアルカリ崩壊性と蒸米酵素消化性との関係

素消化性が低下する負の相関関係( $r = 0.72$ )が認められた。また、アルカリ崩壊性との関係を図2に示した。出穂後30日間の平均気温が高くなるにつれて、アルカリ崩壊度が低下する負の相関関係( $r = 0.95$ )が認められた。この相関関係には、年度および酒造米の品種による影響は認められなかった。

図1および図2の結果から、アルカリ崩壊性と蒸米酵素消化性との関係を図3に示した。酒造米のアルカリ崩壊が高くなる

本試験のコーディネータとして、試験の進行やとりまとめに際し適切な御助言をいただいた、総合理工学研究機構の市川和規特別研究員に厚く感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 外川高雄: 山梨県における酒造米の品種選定ならびに「夢山水」の栽培特性の酒造適性に及ぼす窒素施肥量の影響, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 5, 85-90 (2010)
- 2) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人: 山梨県の平坦地に適した酒造米品種の選定, 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, 6, 33-39 (2011)
- 3) 奥田将生, 橋爪克己, 沼田美子代, 上用みどり, 後藤奈美, 三上重明: 気象データと原料米の酒造適性との関係, 日本醸造協会誌, 104, 699-711 (2009)
- 4) 酒造用原料米全国統一分析法: 酒米研究会 (1996)
- 5) 国税庁所定分析法
- 6) 江幡守衛: 米のアルカリ崩壊性に関する研究 第1報白米のアルカリ検定法について, 日本作物学会記事, 37, 499-503 (1968)
- 7) 広田雄二, 多々良泉, 徳田眞二: 登熟温度が水稻もち品種・系統のもち質に及ぼす影響, 日本作物学会九州支部会報, 73, 5-8 (2007)
- 8) 梅本貴之, 矢野昌裕, 佐藤光, 正村純彦, 中村保典: イネ胚乳でんぷんのアミロペクチン鎖長とアルカリ崩壊性の関連, 日本作物学会記事, 69, 40-41 (2000)





# 有色素米の安定生産技術の確立

石井利幸<sup>1</sup>, 岩間巧<sup>2</sup>, 奥田徹<sup>2</sup>, 松岡翼<sup>3</sup>, 上野直也<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>総合農業技術センター, <sup>1</sup>山梨大学, <sup>3</sup>株式会社はくばく)

**要約** 山梨県における水稻有色素米の安定生産技術を確立するために、施肥体系、収穫時期、粒厚について検討した。赤米「西南赤糯137号」、緑米「緑万葉」とともに施肥体系は収量性、耐倒伏性などから窒素基肥量を5 kg/10a、減数分裂期の追肥を2~4 kg/10aが適していた。収穫適期は、収量性、玄米外観品質、機能性成分含量から「西南赤糯137号」は出穂期からの積算気温900°C程度、「緑万葉」は800~900°Cであることを明らかにした。粒厚選別は1.7mm以上において、玄米外観品質などを低下させることなく、玄米収量を増やすことができた。

## Establishment of Studies on the Stable Production on Colored-grain Rice

Toshiyuki ISHII<sup>1</sup>, Takumi IWAMA<sup>2</sup>, Tohru OKUDA<sup>2</sup>, Tsubasa MATSUOKA<sup>3</sup>, Naoya UENO<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Agritechology Center, <sup>2</sup>University of Yamanashi, <sup>3</sup>Hakubaku Co.,Ltd)

**Abstract** We aimed to establish a stable production technology of red rice “Seinan akamochi 137” and green rice “Midorimanyo” in Yamanashi prefecture. The results are as follows.

### 1) Amount of nitrogen fertilizer application

Basal nitrogen of 5 kg per 10a and supplement application of 2~4 kg per 10a were excelled in high yields and lodging resistance.

### 2) Harvest time

The high yields, appearance quality and physiological functionalities were obtained by harvesting when the accumulated temperature was 900°C at “Seinan akamochi 137”, 800~900°C at “Midorimanyo”.

### 3) Grain thickness

Compared with brown rice thicker over than 1.7mm, the appearance quality of brown rice thicker over than 1.8mm was almost the same.

## 1. 緒言

有色素米は、ポリフェノールなどの有用成分を多く含み<sup>1)</sup>、その機能性と特徴的な外観から高い関心を集めている。

本県においても、紫黒米「朝紫」が平成19年に奨励品種に採用され<sup>2)</sup>、平成23年度の作付面積は、20haとなっている(山梨県花き農水産課調べ)。有色素米は、主に白米と混合して炊飯するブレンド雑穀の素材として利用されており、有色素米取扱業者からは「朝紫」の増産とともに、赤米や緑米等の他の有色素米の生産が求められている。

有色素米は、丈が長く倒れやすかったり、穂から籾が落ちやすいなど、栽培に適さない特徴が多くあったが、最近では品種改良が進み、栽培しやすい品種が育成されている<sup>3)</sup>。しかし、登熟期間の夜温が低く、気温の日較差が大きい本県の気象条件に適した品種や栽培技術に関する知見は少ない。

本研究では、これまでに本県における有望品種として赤米は「西南赤糯137号」、緑米は「緑万葉」を選定した<sup>4,5)</sup>。そこで、これらの有望品種について、施肥体系、収穫時期および粒厚の違いが、生育、収量、玄米外観品質、機能性成分含量などに及ぼす影響を明らかにし、安定生産方法を確立する。

## 2. 実験方法

2-1 施肥体系の違いが有色素米の生育、収量、玄米外観品質及び機能性成分含量に及ぼす影響

試験は、総合農業技術センター内圃場(甲斐市下今井、標高312 m、灰色低地土、前作:水稻、1-1号田)で行った。供試品種として、赤米は「西南赤糯137号」、緑米は「緑万葉」を用いた。試験規模は1区あたり9 m<sup>2</sup>として、各区2反復で行った。5月9日に播種し、6月8日に22.2株/m<sup>2</sup>(条間30 cm、株間15 cm)の栽植密度で、1株あたり3本を手植えた。試験区は基肥としてN-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O=5-5-5 kg/10aの基肥慣行区(以下、基慣区)、7-7-7 kg/10aの基肥多肥区(基多区)の2水準、減数分裂期の追肥としてN-K<sub>2</sub>O=2-2 kg/10aの追肥慣行区(追慣区)、4.4 kg/10a区(追多区)及び無施用区(追無区)の3水準を設け、化学肥料で施した。雑草および病害虫防除、水管理等は所内慣行の方法で行った。生育期間中に、出穂期、成熟期、倒伏程度、収穫後に玄米収量、収量構成要素、玄米外観品質、機能性成分含量を調査した。倒伏程度の基準は、観察により、0(無)、1(微)、2(小)、3(中)、4(大)、5(甚)の6段階とした。収穫は、2.7 m<sup>2</sup>を坪刈りして、1週間程度の乾燥後、脱穀、脱芒、風力選別、籾すり、1.8 mmの粒厚選別を行った玄米を調査試料とした。玄米外観品質は、色彩色差計(日本電色工業株式会社製、ZE2000)による色差値(「西南赤糯137号」は赤色度合を示すa\*値の高さ、「緑万葉」は緑色度合を示すa\*値の低さ)で評価した。機能性成分は「西南赤糯137号」についてプロアントシアニジン含量及び抗酸化活性(DPPHラジカル捕捉活性)を測定した。抽出及び分析方法は既報と同様に行った<sup>4)</sup>。

2-2 収穫時期の違いが有色素米の収量性、玄米外観品質及

### び機能性成分含量に及ぼす影響

試験2-1における「西南赤糯137号」及び「緑万葉」の基慣・追慣区において、出穂期24日後から2～5日ごと(表1)に4株を採取し、屋内乾燥、脱穀、籾すり後、1.8 mm粒厚選別で調整した。調査項目は、精玄米歩合、1000粒重、玄米外観品質、機能性成分含量とし、機能性成分含量の調査は「西南赤糯137号」のみ実施した。精玄米歩合と1000粒重は、従来、成熟期と判断した日(「西南赤糯137号」は帯緑色籾率5～10%、「緑万葉」は積算日平均気温約900°C)を100としたときの比率で評価した。

### 2-3 粒厚の違いが有色素米の収量、玄米外観品質及び機能性成分含量に及ぼす影響

試験2-1における「西南赤糯137号」及び「緑万葉」の基慣・追慣区で得られた玄米(1.8 mm以上)を1.75 mm, 1.7 mmの篩で選別し、1.8 mm以上, 1.75 mm以上, 1.7 mm以上及び1.7 mm以下(粒厚選別未実施)の4区分に分類した。調査項目は、それぞれの重量、玄米外観品質及び機能性成分含量とし、機能性成分含量は「西南赤糯137号」のみ調査した。

## 3. 結果

### 3-1 施肥体系の違いが有色素米の生育、収量、玄米外観品質及び機能性成分含量に及ぼす影響

#### (1)「西南赤糯137号」

施肥体系の違いが「西南赤糯137号」の生育、収量および収量構成要素に及ぼす影響を表2に示した。出穂期は基肥量の増加によって1日遅くなったが、成熟期は同日だった。稈長は追肥量の増加に伴って長くなったが、倒伏程度に及ぼす影響は小さかった。穂数は追肥の施用によって増加したが、総粒数や登熟歩合に対しては一定の傾向が認められなかった。玄米収量は基慣・追無区が他の区より有意に少なかったが、それ以外の区間に有意な差は認められなかった。

玄米の色差値(a\*値)は16.1～16.6となり、基肥量及び追肥量の違いによる影響は認められなかった。

玄米中のプロアントシアニジン含量及びDPPHラジカル捕捉活性を図1及び図2に示した。プロアントシアニジン含量は基多・追慣区で、DPPHラジカル捕捉活性は基多・追多区で他の

表1 各品種のサンプリング日

品種名	出穂日	サンプリング日
西南赤糯137号	8/9	8/31、9/4、9/6、9/9、9/13、9/15、9/18、9/21
緑万葉	9/1	9/25、9/27、9/30、10/4、10/7、10/10、10/14、10/19

区より高かったが、基肥量や追肥量の増加に伴う一定の傾向は認められなかった。

#### (2)「緑万葉」

施肥体系の違いが「緑万葉」の生育、収量および収量構成要素に及ぼす影響を表3に示した。出穂期は基肥量の増加によって1日程度遅くなったが、成熟期は同日だった。稈長は基肥量や追肥量の増加によって長くなり、倒伏程度が高くなった。穂数、総粒数は追肥によって増加した。1000粒重と登熟歩合は施肥体系の違いによる一定の影響は認められなかった。玄米収量は、追慣区、追多区が追無区より増収傾向となったが、基肥量の増加による増収効果は判然としなかった。

玄米の色差値調査結果を図3に示した。基肥量の増加による一定の傾向は認められなかったが、追肥によってa\*値が低下する傾向が認められた。]

### 3-2 収穫時期の違いが有色素米の収量性、玄米外観品質及び機能性成分含量に及ぼす影響

#### (1)「西南赤糯137号」

収穫時期の違いが精玄米歩合と1000粒重に及ぼす影響を図4、玄米色差値に及ぼす影響を図5、プロアントシアニジン含量及びDPPHラジカル捕捉活性に及ぼす影響を図6に示した。

精玄米歩合は積算日平均気温(以下、積算気温)が約800°Cまでは上昇し、その後はほぼ一定になった。しかし、観察では積算気温が1000°Cを超えると碎米が増加した。一方、1000粒重は収穫時期の違いにかかわらずほぼ一定だった。

一方、玄米色差値は600°Cの時は11.9だったのに対して、1040°Cでは18.3まで上昇し、外観上でも赤みが強くなった。

機能性成分は、プロアントシアニジン含量、DPPHラジカル捕捉活性ともに積算気温が増加するにつれて低下し、600°Cの時に比べて1040°Cでは30%以上減少した。

#### (2)「緑万葉」

収穫時期の違いが精玄米歩合と1000粒重に及ぼす影響を

表2 施肥体系の違いが「西南赤糯137号」の生育、収量及び収量構成要素に及ぼす影響

試験区	出穂期 月.日	成熟期 月.日	倒伏程度 0-5	稈長 cm	穂数 本/m <sup>2</sup>	1000粒重 g/1000粒	総粒数 千粒/m <sup>2</sup>	登熟歩合 %	玄米収量 kg/10a
基慣・追無	8.09	9.14	0	77.0	304	21.1	24.6	89.0	429 <sup>a</sup>
基慣・追慣	8.09	9.14	0	76.9	303	21.8	24.2	93.1	490 <sup>b</sup>
基慣・追多	8.09	9.14	0	78.5	386	21.8	28.0	80.5	489 <sup>b</sup>
基多・追無	8.10	9.14	0	81.2	347	21.0	27.1	84.9	482 <sup>b</sup>
基多・追慣	8.10	9.14	0	83.0	327	21.0	25.7	88.8	480 <sup>b</sup>
基多・追多	8.10	9.14	0.5	83.5	365	21.0	25.1	93.8	493 <sup>b</sup>

倒伏程度は0(無)～5(甚)の6段階評価(観察)

1000粒重、玄米収量は水分15%換算値

玄米収量右上の同一アルファベット間には有意差がないことを示す(Tukey法, 5%)

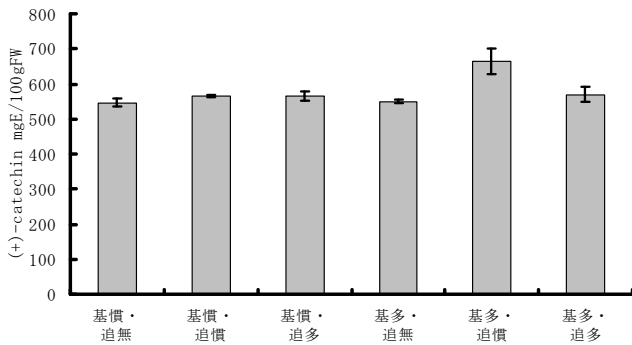


図1 施肥体系の違いが「西南赤糯137号」のプロアントシアニン含量に及ぼす影響  
ト-は標準誤差

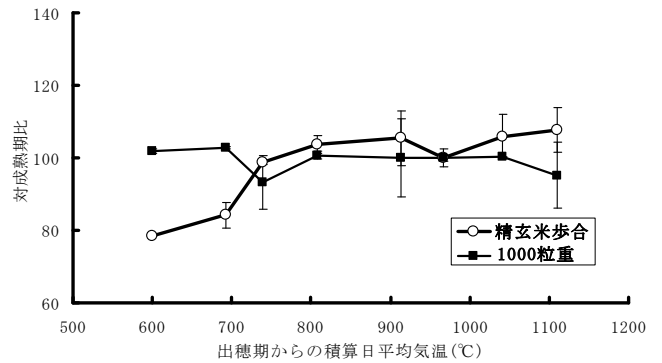


図4 積算気温の違いが「西南赤糯137号」の精玄米歩合と1000粒重に及ぼす影響(対成熟期比)  
ト-は標準誤差

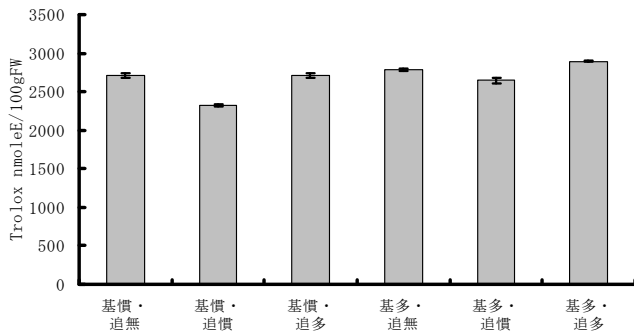


図2 施肥体系の違いが「西南赤糯137号」の抗酸化活性(DPPHラジカル捕捉活性)に及ぼす影響  
ト-は標準誤差

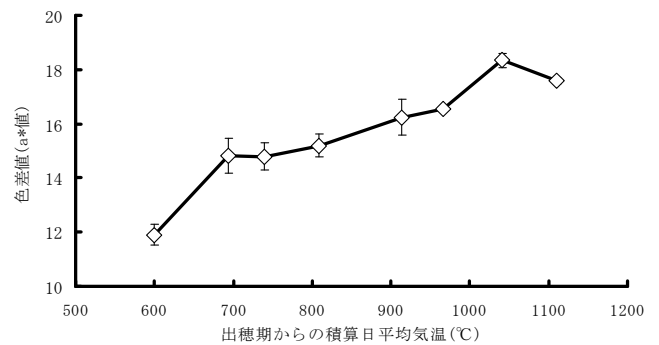


図5 積算気温の違いが「西南赤糯137号」の玄米色差値に及ぼす影響  
a\*値が高いほど赤色を呈することを示す。ト-は標準誤差

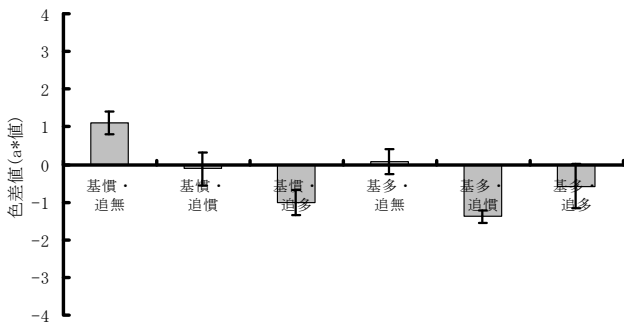


図3 施肥体系の違いが「緑万葉」の色差値に及ぼす影響  
a\*値が低いほど緑未を呈することを示す。ト-は標準誤差

粒重は収穫時期の違いによる明確な変化は認められなかった。玄米色差値は積算気温の増加に伴って高くなり、外観上は緑色を呈する米粒が減少した。特に観察調査では積算気温が950°Cを超えると一般の糯米とほぼ同じ白い粒が多くなった。

### 3-3 粒厚の違いが有色素米の収量、玄米外観品質及び機能性成分含量に及ぼす影響

#### (1)「西南赤糯137号」

粒厚別玄米収量と色差値を表4に示した。玄米収量は1.8 mm以上と比較して1.75 mm以上で1%、1.7 mm以上で4%、粗玄米(粒厚選別未実施)で5%増加した。色差値(a\*値)は1.7 mm以上まで差が認められなかったが、粗玄米では低下した。また観察では粗玄米において碎米や粃が多く混入していた。

図7, 玄米色差値に及ぼす影響を図8に示した。  
精玄米歩合は積算気温の増加に伴って高くなったが、1000

表3 施肥体系の違いが「緑万葉」の生育、収量及び収量構成要素に及ぼす影響

試験区	出穂期 月.日	成熟期 月.日	倒伏程度 0-5	稈長 cm	穂数 本/m <sup>2</sup>	1000粒重 g/1000粒	総粒数 千粒/m <sup>2</sup>	登熟歩合 %	玄米収量 kg/10a
基慣・追無	9.02	10.10	0.5	95.4	306	18.5	31.1	78.1	448 <sup>a</sup>
基慣・追慣	9.01	10.10	0.5	99.8	320	18.5	34.1	77.3	487 <sup>bc</sup>
基慣・追多	9.01	10.10	1	100.7	321	18.5	34.5	74.8	477 <sup>bc</sup>
基多・追無	9.02	10.10	1	102.2	331	18.0	35.6	72.8	467 <sup>ab</sup>
基多・追慣	9.02	10.10	1.5	101.7	348	17.9	37.6	74.2	500 <sup>c</sup>
基多・追多	9.02	10.10	1.5	103.1	354	17.9	37.8	70.2	494 <sup>bc</sup>

倒伏程度は0(無)~5(甚)の6段階評価(観察)

玄米収量, 千粒重は水分15%換算値

玄米収量右上の同一アルファベット間には有意差がないことを示す(Tukey法, 5%)

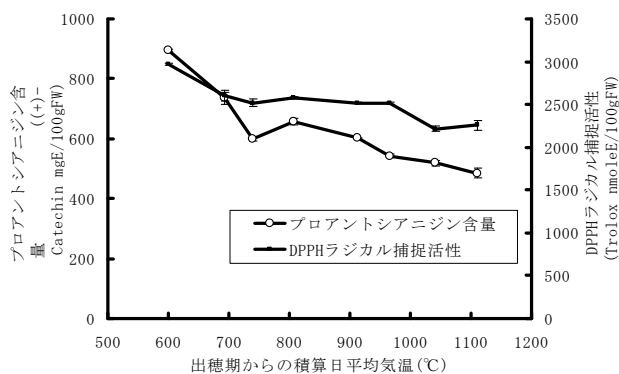


図6 積算気温の違いが「西南赤糯137号」のプロアントシアニジン含量及びDPPHラジカル捕捉活性に及ぼす影響  
┆┆は標準誤差

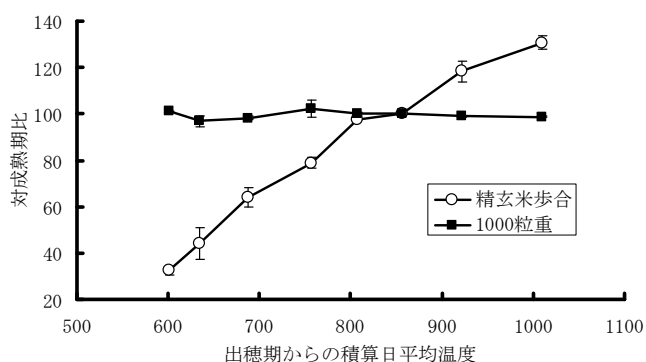


図7 積算気温の違いが「緑万葉」の精玄米歩合と1000粒重に及ぼす影響(対成熟期比)  
┆┆は標準誤差

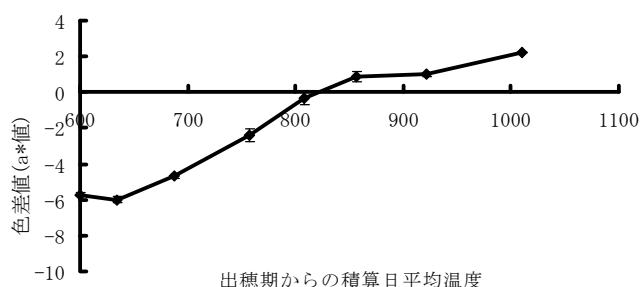


図8 積算気温の違いが「緑万葉」の玄米色差値に及ぼす影響  
a\*値が低いほど緑色を呈することを示す。  
┆┆は標準誤差

表4 粒厚の違いが「西南赤糯137号」の玄米収量と色差値に及ぼす影響

	玄米収量 kg/10a	色差値 a*値
1.8mm以上	489 <sup>a</sup>	16.4 <sup>b</sup>
1.75mm以上	494 <sup>a</sup>	16.7 <sup>b</sup>
1.7mm以上	497 <sup>a</sup>	16.1 <sup>b</sup>
粗玄米	513 <sup>a</sup>	13.2 <sup>a</sup>

右上の横益アルファベット間には有意差がないことを示す(Tukey法, 5%)

プロアントシアニジン含量及びDPPHラジカル捕捉活性は、それぞれ565~580 (+)-Catechin mg E/100 gFW, 2275~2356 Trolox mmole E/100g FWとなり、粒厚が薄くなっても成分の低下は認められなかった。

(2)「緑万葉」

玄米収量は1.8 mm以上が477 kg/10a, 1.75 mm以上が484 kg/10a, 1.7 mm以上が493 kg/10a, 粗玄米が517 kg/10aとなり、1.8 mm以上に対する増収率は、それぞれ1%, 4%, 5%だった。色差値(a\*値)は-1.1~0.18となり、粒厚の違いによる一定の傾向は認められなかった。また、赤米同様、観察では粗玄米中に碎米や粳が散見された。

4. 考察

4-1「西南赤糯137号」の安定栽培技術

窒素施肥量は基肥5 kg/10aにおいて、追肥の実施によって増収した。一方、追肥を実施すれば基肥量を増量しても玄米収量は同等だった。

玄米外観品質(色差値)と機能性成分については、窒素施肥量の違いによる影響は認められなかった。

高田ら<sup>9)</sup>によれば、紫黒米「朝紫」、赤米「ベニロマン」では玄米中のポリフェノール含量及び抗酸化能に対する施肥窒素の影響は小さいとしている。本試験で供試した「西南赤糯137号」についても同様の傾向であったと考えられる。

このことより、収量性、外観品質、機能性成分含量などを安定的に確保するための窒素施肥体系は基肥5 kg/10a, 減数分裂期の追肥2~4 kg/10aが適当であると考えられる。

収穫時期は出穂期からの積算気温の増加に伴って、精玄米歩合と玄米外観品質(色差値)が向上し、機能性成分が低下した。赤米の玄米色については出穂後の日数が進むにつれて色差値(a\*値)が高まることが報告されており<sup>7, 8)</sup>、本試験においても同様の傾向が示された。このことより、収量性、玄米外観品質、機能性成分含量の推移から、収穫適期は出穂期からの積算気温が900°C程度であると推察された。積算気温の増加によってプロアントシアニジン含量やDPPHラジカル捕捉活性が低下した要因については今後の検討を要する。

収穫後の粒厚選別については、1.7 mm以上の玄米収量は1.8 mm以上と比較して4%増加し、玄米外観品質や機能性成分の低下は認められなかった。本県の水稲産地では、玄米を出荷する際、通常1.8 mmの粒厚選別を実施している。しかし、「西南赤糯137号」については1.7 mmで選別することで玄米品質を低下させずに玄米収量を増やすことができることが明らかになった。これまでの成果では、一般品種「コシヒカリ」より少収であったが、本成果を利用することで、若干ではあるものの収量性を改善できると考えられる。

4-2「緑万葉」の安定栽培技術

窒素の施肥体系については、追肥の実施によって増収傾向となったが、基肥量の増加による一定の増収効果は認められなかった。このことより、収量などを安定的に確保するための窒素の施肥体系は基肥5 kg/10a, 減数分裂期の追肥2~4 kg/10aが適当であると考えられる。

なお、追肥の増加とともにa\*値が低下したことは、追肥により登熟期の窒素栄養状態が高く維持され、成熟期がやや遅くなった可能性がある。しかし、外観上でその違いを判断するこ

とが難しく、全区を同時に収穫したため、追肥実施区が追肥未実施区よりやや早刈りになったと考えられる。試験2-2の結果では早刈りほど緑色が濃い傾向が認められた。そのため、本試験の追肥実施区の外観品質が優れていたのは、追肥量の増加によるものではなく、収穫時期の違いによる影響と推察される。

収穫時期は出穂期からの積算気温の増加に伴って、精玄米歩合が向上し、玄米外観品質(色差値)が低下した。緑米の刈り遅れは、玄米外観品質の低下を招くといわれていたが、具体的な出穂期からの積算気温との関係は未解明であった。本試験の結果より収量性を確保しつつ、玄米外観品質が大きく低下しない収穫適期は、出穂期からの積算気温800~900°Cであることが明らかになった。ただし、積算気温800°C程度では、籾水分が高く、籾すり作業で脱ぶ率(籾から籾がらを取り除くことができる割合)が低下する可能性があるため、収穫後の乾燥を徹底する必要がある。

#### 4-3 今後の展開

赤米や緑米は一般の粳米より価格が高く取引されており、本県の水稲産地で「西南赤糯137号」や「緑万葉」を作付けすることで、生産者の経営改善に役立つことを期待する。また、赤米と緑米を含む既存雑穀商品について本試験で得られた生産物に置き換えた試作品を作製した。今後、生産者と有色素米取扱業者がタイアップし、このような新商材が開発されるよう普及指導を行っていく。

### 5. 結言

本研究では、山梨県における赤米、緑米の有望品種について、施肥体系、収穫適期、収穫後の粒厚選別技術に関する検討を行い、それぞれの安定生産技術を確立することができた。今後は、関係機関と連携し、生産農家に対する栽培の技術指導を行うとともに、生産物の利用方法を検討し、新たな6次産業の創出を目指したい。

### 謝辞

本研究の実施にあたり、種子を分譲してくださった鹿児島県農業総合開発センターには厚く御礼申し上げます。栽培管理、収量や玄米品質などの調査補助を担当していただきました飯島善仁主任技能員、中嶋今朝子さん、植松誠さん、河野淳一さんには大変お世話になりました。御礼申し上げます。総合理工学研究機構の市川和規特別研究員には、試験の遂行にあたりご指導、ご助言を賜りました。厚く感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 猪谷富雄, 建本英樹, 岡本実剛, 藤井一範, 武藤徳男: 有色米の抗酸化活性とポリフェノール成分の品種間差, 日本食品科学工学会誌49, No.8, 540-543 (2002)

- 2) 農林水産省生産局: 水稲・麦類・大豆奨励品種特性表, 78-79 (2008)
- 3) 猪谷富雄, 小川正巳: わが国における赤米栽培の歴史と最近の研究情勢, 日作紀73(2), 137-147 (2004)
- 4) 石井利幸, 廣瀬裕子, 内松大輔, 上野直也: 有色素米の栽培特性と機能性評価, 山梨県理工学研究機構研究報告書第5号, 91-95 (2010)
- 5) 石井利幸, 廣瀬裕子, 岩間巧, 内松大輔, 上野直也: 山梨県における有色素米の有望品種, 山梨県理工学研究機構研究報告書第6号, 41-45 (2011)
- 6) 高田聖, 溝渕正晃, 坂田雅正, 岩崎昭雄, 島本文子: 有色米の特性評価と安定栽培技術, 高知県農業技術センター研究報告13, 89-102 (2004)
- 7) 猪谷富雄: 赤米・紫黒米・香り米-「古代米」の品種・栽培・加工・利用-, 農文教 (2000)
- 8) 猪谷富雄, 杉戸政之, 玉置雅彦: 赤米および紫黒米における色素発現の推移と温度の影響, 日作紀67(別2), 32-33 (1998)

### 成果発表状況

#### 学会発表

- 1) 石井利幸, 上野直也, 廣瀬裕子, 笠井明穂, 岩間巧, 内松大輔: 山梨県における水稲緑米品種の栽培特性と機能性および炊飯評価, 日本作物学会関東支部第100回講演会, 埼玉県熊谷市 (2011)
- 2) 石井利幸, 上野直也, 岩間巧, 奥田徹, 廣瀬裕子, 松岡翼, 内松大輔: 収穫時期の違いが水稲有色素米の収量性, 外観品質および機能性成分に及ぼす影響, 日本作物学会第233回講演会, 東京都府中市 (2012)
- 3) 岩間巧, 石井利幸, 上野直也, 奥田徹, 廣瀬裕子: 有色素米登熟中の機能性成分の変化, 日本農芸化学会2012年度大会, 京都府京都市 (2012)
- 4) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 奥田徹, 岩間巧, 小宮山光彦, 内松大輔: 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究, やまなし産学官連携研究交流事業研究公開, 甲府市 (2011)
- 5) 上野直也, 長沼孝多, 石井利幸, 木村英生, 小嶋匡人, 奥田徹, 岩間巧, 北原兵庫, 松岡翼: 酒造米および有色素米の栽培と利用に関する研究, 山梨県総合理工学研究機構研究成果発表会, 甲府市 (2012)



醗酵食品残渣の有効利用に関する研究

**Component Analysis of Utilization of Fermentation  
Food Processing Waste and Fermentation of Yeast on  
Lees of Grape**





## 醗酵食品残渣を使用した乳酸醗酵

齋藤美貴<sup>1</sup>, 長沼孝多<sup>1</sup>, 小嶋匡人<sup>1</sup>, 橋本卓也<sup>1</sup>, 木村英生<sup>1</sup>, 上野良平<sup>2</sup>, 森智和<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨県工業技術センター, <sup>2</sup>山梨県環境科学研究所)

**要約** 醗酵食品残渣を乳酸菌の培地として利用するために、米糠を糖化して炭素源とした。甲州ブドウ搾り滓から調製した酵母エキスおよび醤油粕を窒素源とし、無機成分を加えた醗酵残渣混合培地で*Lactobacillus casei* および*Lactobacillus rhamnosus*の培養を行なったところ、MRS培地に匹敵する乳酸の生成がみとめられた。グルコース濃度を10%とした培地においても、良好な乳酸菌の生育が認められた。

## Lactic Fermentation Using the Waste from the Fermented Food industry

Miki SAITO<sup>1</sup>, Kota NAGANUMA<sup>1</sup>, Masato KOJIMA<sup>1</sup>, Takuya HASHIMOTO<sup>1</sup>, Hideo KIMURA<sup>1</sup>, Ryohei UENO<sup>2</sup> and Tomokazu MORI<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, <sup>2</sup>Yamanashi Institute of Environmental Sciences)

**Abstract** In order to produce lactic acid by using of fermentation food processing residue as medium of lactic acid bacteria, we saccharified rice bran as carbon source. *Lactobacillus casei* and *Lactobacillus rhamnosus* were cultivated using yeast extract made from lee of Koshu grape and lee of soy source were used as nitrogen source, and mineral, they showed good growth comparable to the growth of MRS medium. The two strains were grown well in the medium glucose concentration of 10%.

### 1. 緒言

平成18年3月に政府が打ち出した「バイオマス・ニッポン総合戦略」を機に、バイオマス資源の利活用の重要性が意識され、「脱石油化、植物由来への転換」が政府の環境対策の新たな方向性として示された。ポリ乳酸はバイオマス(主にトウモロコシ)を原料とする代表的なバイオプラスチックで、トウモロコシなどに含まれるデンプンを酵素によって糖化してブドウ糖に分解し、乳酸菌によって乳酸発酵して、原料となる乳酸が生成される。ポリ乳酸は植物を原材料としているので、石油資源を使用しないことと、カーボンニュートラルであることが特徴である。

しかし、原材料が食糧やバイオ燃料と競合している点と乳酸菌は栄養要求性が高いため、乳酸を高収率で回収するためには栄養豊富な培地が必要となる点が製造上の問題点となっている。また、乳酸回収・精製上の問題点として、従来法の沈殿法や蒸留法はエネルギーを大量消費するため、環境負荷が大きく、生産プロセスの環境負荷低下が求められており、それに代わる方法として、電気透析装置を用いた膜分離法が開発されている<sup>1)</sup>。

以上を踏まえ、本研究は殆ど再利用されていない山梨県内の醗酵食品業で排出される醗酵食品残渣について、乳酸醗酵培地としての利用可能性を検討し、ポリ乳酸の原料となる乳酸の生産を目的とした。山梨県工業技術センターでは乳酸醗酵を担当し、山梨県環境科学研究所で乳酸の電気透析装置による分離・精製とシステム全体の環境影響評価を担当し、環境評価はライフサイクルアセスメント手法で行なった。

工業技術センターでは昨年度までに、各種醗酵食品残渣を乳酸菌の増殖培地として使用するため、その栄養成分の分析を行なった。その結果、乳酸菌培地の炭素源は米糠が有効であることがわかった。窒素源は、甲州種ワイン搾り滓で酵母を培養しエキス化により、供給出来ることが分かった<sup>2,3)</sup>。

本年度は、炭素源として清酒醸造時に排出される米糠を使用するための糖化条件について試験した。また、窒素源として醤油粕を培地に添加する場合に、醤油粕中の食塩が乳酸菌の増殖に及ぼす影響を調べた。以上の成果を基に、米糠糖化液、自己調製酵母エキス、醤油粕および無機成分からなる醗酵食品残渣混合培地を調製し、乳酸菌の培養を行なった。また、工業的な乳酸の醗酵生産を想定して、ジャーファーメンター装置を用いて、初発糖濃度が10%の醗酵食品残渣混合培地での乳酸醗酵を試み、本培地で生成される全乳酸量およびL-乳酸量を定量をしたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 米糠糖化液での乳酸菌の培養

##### 2-1-1 供試試料

米糠は酒造好適米(夢山水, 美山錦, ひとごち, 吟のさと, 改良雄町, 山田錦および玉栄が任意の割合で混合されたもの)をテストミル((株)サタケ社製, TM05C)を用いて精米し、精米歩合60%までのものを使用した。

##### 2-1-2 米糠の糖化

米糠に3倍量の蒸留水を加え、105°Cで5分間オートクレーブした。50°Cまで室温で放冷してから、糖化酵素グルクSG(アマノエンザイム社製)またはスミチーム(新日本化学工業社製)を用法に従い加え、55°C, 回転振とう40 rpmで24時間反応させた。沸騰水中で10分間加熱し、酵素を失活させた。一部糖化液を採取し、遠心分離(4,583g, 5分間, 4°C)して、上澄を採取し、蒸留水で40倍希釈後、グルコースCIIテストワコー(和光純薬社製)でグルコース量を測定した。

##### 2-1-3 供試菌株

(独)製品評価技術基盤機構・生物遺伝資源部門から分離された*Lactobacillus casei* NBRC 15883を使用した。

#### 2-1-4 使用培地

前培養には乳酸菌用半合成培地であるMRS培地<sup>4)</sup>を使用した。本培養は米糠糖化液をグルコース濃度が2%となるように希釈し、MRS培地の構成無機成分であるクエン酸二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、酢酸ナトリウム、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸マンガン(II)五水和物をMRS培地での使用量で加えた培地を用いた。

#### 2-1-5 培養方法

前培養は6 mlのMRS培地に*L.casei*を保存用高層培地から1白金線撮取りし、37°Cで15～24時間静置培養した。分光光度計(日立製作所製, U1500)を用いて、波長660 nmの光学密度(以下OD<sub>660</sub>と略す)を測定し、本培養培地にOD<sub>660</sub>が0.05となるように接種して、37°Cで静置培養した。

#### 2-1-6 生育測定

培養液を遠心分離(4,583g, 5分間, 4°C)し、得られた上澄中の乳酸濃度を既報<sup>2)</sup>と同様に高速液体クロマトグラフで測定した。尚、この分析カラムでは乳酸の光学異性体は分離できない。また、グルコース濃度はグルコースCIIテストワコー(和光純薬社製)で測定した。

### 2-2 醤油粕添加培地での乳酸菌培養

#### 2-2-1 供試試料

県内醤油醸造企業から提供された醤油粕を使用した。

#### 2-2-2 供試菌株

*Lactobacillus casei* NBRC 15883を使用した。

#### 2-2-3 使用培地

前培養にはMRS培地を使用した。本培養はグルコース濃度を2%とした1/2MRS培地に醤油粕を0.5, 1, 3または5%添加し、ホモジナイザーで醤油粕を均一化した培地を使用した。

#### 2-2-4 培養方法および生育測定

2-1-5および2-1-6と同様に行なった。

### 2-3 醱酵食品残渣混合培地での乳酸菌培養

#### 2-3-1 供試菌株

*Lactobacillus casei* NBRC 15883, *Lactobacillus rhamnosus* NBRC3425および(独)理化学研究所微生物系統保存施設から分譲された*Lactobacillus delbrueckii subsp. JCM1105*を使用した。

#### 2-3-2 自己調製酵母エキスの調製

培地調製および前培養は既報<sup>3)</sup>と同様に行い、本培養はジャーフェーマンター(MDL-500, 丸菱バイオエンジン社製)を使用して3Lスケールで実施した。温度は30°Cに設定し、20L/minで通気しながら、200 rpmで旋回し、24時間培養した。

培養液からの菌体回収および溶菌も既報<sup>3)</sup>と同様に行なった。

#### 2-3-3 使用培地

前培養にはMRS培地を使用した。本培養にはグルコース濃度が2%となるように希釈した糖化液に自己調製酵母エキス1.5 ml, 醤油粕0.6g, MRS培地の構成無機成分であるクエン酸二

アンモニウム、リン酸水素二カリウム、酢酸ナトリウム、硫酸マグネシウム七水和物、硫酸マンガン(II)五水和物をMRS培地での使用量で加えて、全量6 mlの培地を調製した。

#### 2-3-4 培養方法および生育測定

2-1-5および2-1-6と同様に行なった。

### 2-4 高糖濃度中規模スケールでの乳酸菌培養

#### 2-4-1 供試菌株

*Lactobacillus casei* NBRC 15883および*Lactobacillus rhamnosus* NBRC3425を使用した。

#### 2-4-2 使用培地

前々培養および前培養にはMRS培地を使用した。本培養にはグルコース濃度が10%になるように希釈した糖化液に、自己調製酵母エキス375 ml, 醤油粕15g, 硫酸マグネシウム七水和物0.15g, 硫酸マンガン(II)五水和物0.075gを加え、水道水で全量1.5Lとし、ホモジナイザーで均一化した培地を用い、オートクレーブ後のpHを28%アンモニア水で6.0に調整した。

#### 2-4-3 培養方法

前々培養は6 mlのMRS培地に各乳酸菌株を保存用高層培地から1白金線撮取りし、37°Cで15～24時間静置培養した。この培養液を前培養培地50 mlにOD<sub>660</sub>が0.01となるように植え継ぎ、37°Cで16～18時間培養して、本培養培地に全量接種した。本培養はジャーフェーマンター(CLN-3000型, MBS社製)を使用した。温度は37°Cに設定し、50 rpmで旋回しながら、28%アンモニア水を用いてpHを6.0に保持し、72時間培養した。

#### 2-4-4 生育測定

2-1-6と同様に行なった。

#### 2-4-5 培養液の回収および清澄化

培養終了後の培養液を遠心分離(4,730g, 30分間, 4°C)し、上澄液を採取し、30分間沸騰水中で加熱した。濾紙(No.2)で吸引による減圧濾過または自然濾過して、夾雑物を取り除いた。

### 2-5 乳酸の光学異性体の分離および定量

#### 2-5-1 培養液中の全乳酸量の測定

2-1-6と同様に行なった。

#### 2-5-2 培養液中のL-乳酸量の測定

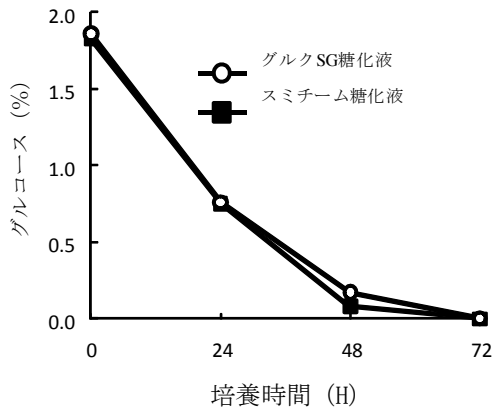
2-1-6と同様に調製した試料を光学異性体分離カラム(CHRALPAK MA(+)) 50×4.6 mm, ダイゼル化学工業社製)を使用してL体とD体を分離し、L体を定量した。移動相は2 mM硫酸銅/アセトニトリル=95/5を使用し、流速は0.5 ml/min, カラム温度は35°Cに設定し、検出はUV236 nmで行なった。

## 3. 結果および考察

### 3-1 酵素を使用した米糠糖化液での乳酸菌の培養

培地炭素源を調製するため、糖化酵素グルクSGまたはSM

(1) グルコースの消費



(2) 乳酸の生成

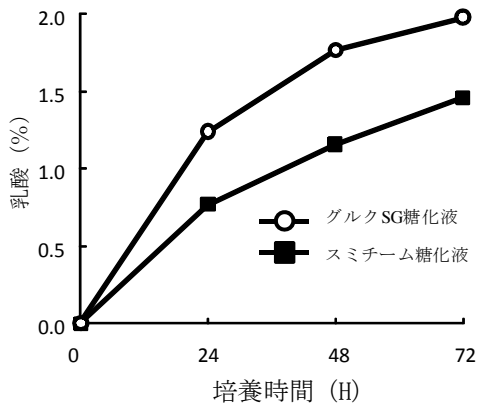


図1 異なる糖化酵素を使用した米糠糖化液での乳酸菌の培養

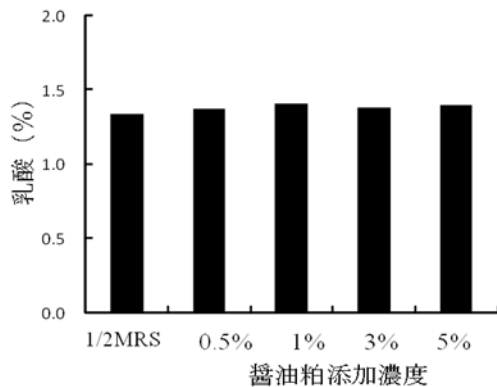
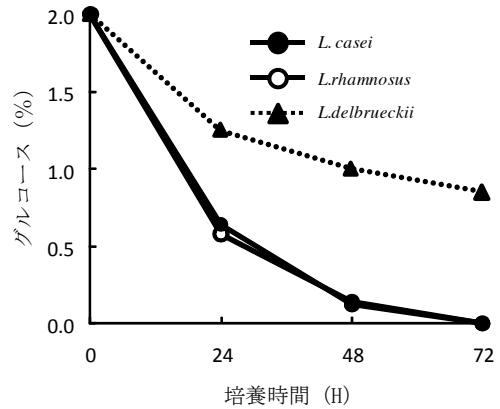


図2 醤油粕が乳酸菌の生育に及ぼす影響

チームを利用して米糠の糖化を行なった。いずれの酵素で糖化した場合も得られる糖化液中のグルコース濃度は16%程度であった。

既報<sup>2)</sup>の2-4-2と同様に、米糠糖化液を乳酸菌培地として使用した場合に不足する栄養源を調べた結果、炭素源だけではなく窒素源も供給されていることが分かり、無機成分の添加のみで乳酸菌の培養が可能であった。そこで、どちらの酵素がより培地調製に適しているかを確かめるため、それぞれの酵素を使用して調製した糖化液にMRS培地構成無機成分を加えて、

(1) グルコースの消費



(2) 乳酸の生成

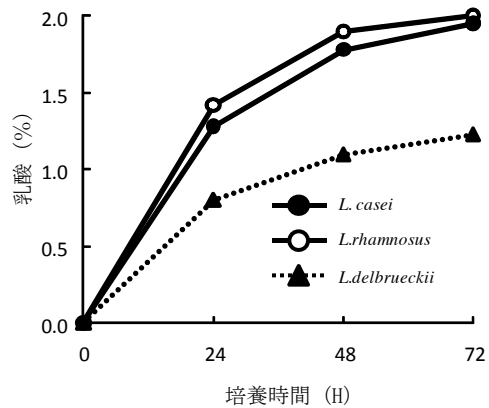


図3 醗酵食品残渣混合培地での乳酸菌の培養

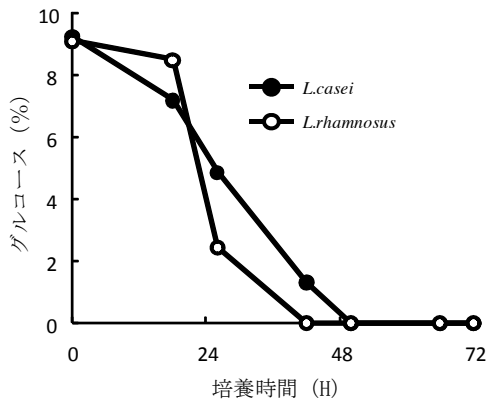
*L. casei*を培養した。グルコースはいずれも培養72時間後には消費し尽くされたが(図1-1)、乳酸の生成はスミチームよりもグルクSGを使用した糖化液の方が乳酸菌の生育が良好であった(図1-2)。

今回使用した酵素はいずれも清酒醸造において、麴の代用として使用される酵素であり、プロテアーゼも含有されるので、プロテアーゼ活性の違いが培地の窒素源成分に影響し、乳酸生成量に違いがあったものと推察される。本研究においては、培地窒素源として、自己調製酵母エキスを使用するが、より栄養豊富な培地とするために使用する酵素はグルクSGが適していることがわかった。

### 3-2 醤油粕が乳酸菌の生育に及ぼす影響

醤油粕には食塩が5~6%含有されているので、培地に醤油粕を添加した場合に、乳酸菌の生育が阻害されないかを確認した。培地の流動性を確保するために、醤油粕使用濃度は5%以下とした。図2に0.5~5%の濃度で醤油粕を含む1/2MRS培地における培養72時間後の乳酸生成量を示した。いずれの培地でも乳酸の生成量は醤油粕を含まない対照の1/2MRS培地とはほぼ同程度で、5%以下の使用では醤油粕による生育阻害がないことがわかった。しかし、醤油粕添加量と乳酸生成量に相関がなく、乳酸生成効率を有意に向上させる効果はなかった。

(1) グルコースの消費



(2) 乳酸の生成

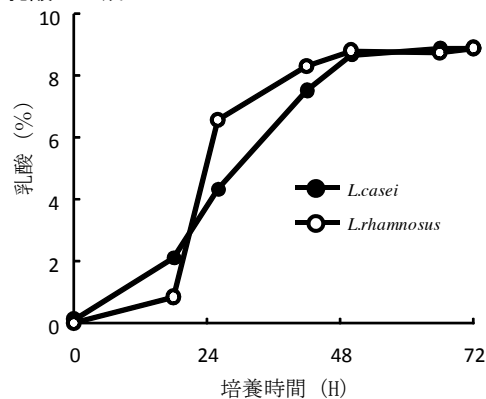


図4 高糖濃度中規模スケールでの乳酸菌の培養

表1 培養液の濁度

	OD <sub>660</sub>	目視
培養上清	1.80	濁りあり
減圧濾過	1.73	濁りあり
加熱後減圧濾過	0.85	濁りあり
加熱後自然濾過	0.29	透明

また、添加量が多いほど培地の粘度があがり、ジャーフェンターを使用した中規模スケールの培養では攪拌が困難になることが想定されたので、1%以下で添加するのが良いと判断した。

醤油粕は乳酸菌生育に必須の成分ではないが、一般的な乳酸菌半合成培地(MRS培地, GYP培地<sup>5)</sup>, WYP培地<sup>6)</sup>等)においても、窒素源は複数組み合わせで用いられるので、本培地では窒素源として主に用いるブドウ搾り滓から調製した酵母エキスと併せて醤油粕を利用することで、窒素源を增強できると考えられた。

3-3 醗酵食品残渣混合培地での乳酸菌培養

醗酵食品残渣から炭素源および窒素源を調製できたので、開発した培地で良好に生育する乳酸菌の選抜を行なった。乳酸菌はホモ乳酸醗酵を行いつつL-乳酸生成率が高い<sup>7)</sup> *Lactobacillus casei* NBRC 15883, *Lactobacillus rhamnosus*

NBRC 3425および*Lactobacillus delbrueckii subsp. JCM 1105*を用いた。培地はグルコース濃度が2%となるように希釈したグルクSGで糖化した米糠糖化液に自己調製酵母エキス1.5 ml, 醤油粕0.6g, MRS培地の構成無機成分であるクエン酸二アンモニウム, リン酸水素二カリウム, 酢酸ナトリウム, 硫酸マグネシウム七水和物, 硫酸マンガン(II)五水和物をMRS培地での使用量で加えて、全量6 mlの培地で調製した。その結果, *L.casei* および*L.rhamnosus*は糖の消費および乳酸の生成がいずれも良好であった。一方, *L.delbrueckii*は糖を消費しきれず、乳酸の生成効率も約60%と低かった(図3-1, 3-2)。栄養が十分であればホモ乳酸醗酵を行なう乳酸菌はグルコース1分子から2分子の乳酸を生成し、糖に対して90%以上の収量で乳酸を生成する<sup>6)</sup>。*L.delbrueckii*は醗酵食品残渣混合培地での培養は適さないと判断し、工業的な乳酸醗酵を想定した高糖濃度での中規模スケール培養には*L.casei*および*L.rhamnosus*を使用するのが良いと判断した。

3-4 高糖濃度中規模スケールでの乳酸菌培養

工業的な乳酸醗酵を想定して、初発グルコース濃度が10%の醗酵食品残渣混合培地で培養を行なった。グルコース濃度が10%になるように希釈した糖化液に、自己調製酵母エキス375 ml, 醤油粕15g, 硫酸マグネシウム七水和物0.15g, 硫酸マンガン(II)五水和物0.075gを加え、水道水で全量1.5Lとし、ジャーフェンター装置のpH自動調整機能を利用し、培地pHはアンモニア水で6に維持した。

*L.casei*および*L.rhamnosus*の培養結果を図4に示した。両乳酸菌とも糖を消費し尽くし、良好な生育を示した(図4-1, 4-2)。糖に対する乳酸の生成率は平均で*L.casei*が92%, *L.rhamnosus*が94%であり、生育における高糖濃度ストレスはなく、工業的な乳酸醗酵にも適応できることが分かった。また、ジャーフェンターでpHを制御しながら培養する場合は、多くの乳酸の生育に必須である2価のマンガンとマグネシウム<sup>8)</sup>のみで十分であり、クエン酸二アンモニウム, リン酸水素二カリウムおよび酢酸ナトリウムは必要ないことがわかった。

3-5 培養液の清澄化

培養液中の乳酸を電気透析装置で膜分離をする際に、透析膜の性能を維持するため、培養液中の不溶物を取り除く必要がある。培養液を遠心分離して、乳酸菌や培地固形物を取り除いた遠心上清の濁度(OD<sub>660</sub>)は1.80で、遠心分離だけでは清澄化できなかった(表1)。上清を減圧濾過しても濁度は殆ど変わらず、濁りは除けなかった。そこで、加熱処理を行ない、タンパク質を凝集させ、濾別した。その結果、上清を加熱後、自然濾過すると濁度は0.29となり、この濁度は植菌前のMRS培地の濁度(0.20)に近く、目視でも濁りは認められなかった。このことは、上清を加熱することでタンパク質が凝集し、濾過で取り除きやすくなるが、減圧濾過では凝集したタンパク質も濾別されずに濾液に混入すると考えられた。従って培養液の清澄化は、培養液を遠心分離(4,730g, 30分間, 4°C)し、採取した上

澄液を30分間沸騰水中で加熱後、濾紙(No.2)で自然濾過する方法を採択した。

### 3-6 培養液中のL-乳酸の定量

乳酸には光学異性体のL体とD体が存在するが、ポリ乳酸を製造する場合、結晶化を進行させ、加工性を向上させるために、L体またはD体どちらか一方が96%以上の高い光学純度であることが求められる<sup>9)</sup>。L体とD体どちらが生産されるか、あるいは両方生産されるかは、乳酸菌の種類と培養条件による<sup>10)</sup>。現在、発酵で生産されている乳酸の殆どがL-乳酸であるので<sup>11)</sup>、本研究では、L-乳酸を主に生産する乳酸菌を選択し、初発グルコース濃度が10%の発酵食品残渣混合培地で生産される乳酸のうち、L-乳酸の占める割合を調べた。

すなわち、予め全乳酸量を定量した試料を光学異性体分離カラムを用いて別途L-乳酸を定量し、全乳酸中に占めるL-乳酸量を測定した。その結果、培養液中の全乳酸に占めるL-乳酸の割合は*L.casei*の場合92.5%で、*L.rhamnosus*の場合97.8%であった。乳酸の生成効率やL-乳酸の占める割合から判断して、醗酵食品残渣混合培地で培養する乳酸菌は*L.casei*よりも*L.rhamnosus*が適していることが分かった。

### 3-7 乳酸生成に必要な醗酵残渣量の推定

本研究結果から、グルコース濃度10%の醗酵食品残渣混合培地から乳酸が9%以上得られることがわかった。同様の条件で乳酸醗酵を行ない、乳酸が9%得られたと仮定して、1 kgの乳酸を生成するのに必要な醗酵食品残渣量を算出した。尚、ブドウ搾り滓100gから調製できる自己調製酵母エキス量は27.4 mlとして計算した。また、糖化液のグルコース濃度は16%と仮定した。

その結果、ブドウ搾り滓は10.1 kg、米糠は1.7 kg、醤油粕は0.1 kg必要であることがわかった。

ホモ型乳酸醗酵では、グルコース1分子から2分子の乳酸が生成される<sup>12)</sup>。グルコースの供給源である米糠量から、得られる乳酸量を算出すると、本県で1年間に排出される米糠240tから得られる乳酸量は約141tと推定される。ポリ乳酸は原料乳酸の約80%の生産収率で得られるので<sup>13)</sup>、本県で製造できるポリ乳酸量は約112tと推定される。

## 5. 結 言

醗酵食品残渣を活用し、ポリ乳酸の原料となる乳酸を乳酸菌の乳酸醗酵によって得る一連の手法を検討した。

米糠を培地炭素源として使用するために、米糠の糖化酵素の検討を行なったところ、グルクSG(天野エンザイム社製)が適しており、米糠糖化液が乳酸菌培地の炭素源として利用できた。

また、窒素源としての利用を考えた醤油粕は食塩を含むため、乳酸菌の生育を阻害しない濃度での使用が求められた。培地中に占める醤油粕の割合が5%以下であれば、醤油粕に

よる乳酸菌の生育を阻害はなかったが、培地の流動性を考慮して、1%以下で使用する事とした。

米糠糖化液(グルコース濃度2%)、自己調製酵母エキス、醤油粕に乳酸菌試験研究用培地であるMRS培地の構成無機成分を加えた培地において乳酸菌*L.casei*、*L.rhamnosus*および*L.delbrueckii*培養した。*L.casei*および*L.rhamnosus*はMRS培地に匹敵する乳酸の生成を示したが、*L.delbrueckii*は糖を消費しきれず、乳酸生成量が低かった。

工業的な乳酸製造を想定して、米糠糖化液の使用量をグルコース濃度で10%とし、自己調製酵母エキス、醤油粕および微量のマンガン、マグネシウムからなる培地でpHをアンモニア水で調整しながら*L.casei*および*L.rhamnosus*を培養した。その結果、いずれも良好な生育を示し、糖に対する乳酸の生成率は90%以上であったが、*L.rhamnosus*の方が乳酸の生成効率やL-乳酸の占める割合が高く、醗酵食品残渣での培養に適していると結論した。

## 6. 謝 辞

醗酵食品残渣を提供頂いた関係各位に、厚く御礼申し上げます。

また、研究を進めるにあたり多くのご助言を頂きました山梨県工業技術センター客員研究員の飯村穰先生に深謝いたします。

最後に、本研究のコーディネーターとして、試験の進行や取りまとめに際し、適切なご助言を頂いた、総合理工学研究機構の市川和規特別研究員に厚く感謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) Madzingaidzo, L., H. Dannar, and R. Braun: *J. Biotechnology*, 96, p.223-239 (2002)
- 2) 斎藤美貴, 橋本卓也, 小嶋匡人, 長沼孝多, 木村英生, 吾郷健一, 森智和: 山梨県総合理工学研究機構研究報告, 5, p.97-102 (2010)
- 3) 斎藤美貴, 長沼孝多, 橋本卓也, 小嶋匡人, 木村英生: 山梨県総合理工学研究機構研究報告, 6, p.47-50 (2011)
- 4) Ronald M. Atlas: *HANDBOOK OF Microbiological Media*, CRC PRESS, p.892 (2004)
- 5) Ronald M. Atlas: *HANDBOOK OF Microbiological Media*, CRC PRESS, p.754 (2004)
- 6) 西山隆造: 図解応用微生物の基礎知識, オーム社, p.153 (1981)
- 7) 高分子学会編集: 天然素材プラスチック, 共立出版, p.18-20(2006)
- 8) 乳酸菌研究集談会編: 乳酸菌の科学と技術, 学会出版センター, p.121 (1996)
- 9) 小原仁美: 生分解性ケミカルとプラスチックの開発,

シーエムシー出版, p.91-99 (2000)

- 10) 辻秀人:ポリ乳酸 植物由来プラスチックの基礎と応用, 米田出版, p.34 (2008)
- 11) 小崎道雄・佐藤英一編著, 雪印乳業健康生活研究所編: 乳酸発酵の新しい系譜, 中央法規, p.13 (2004)
- 12) 村尾澤夫, 荒井基夫共編:応用微生物学改訂版, 培風館, p.170 (1993)
- 13) 川島信之:包装技術, 34, p.654-664(1996)

## 成果発表状況

### 学会発表

- 1) 斎藤美貴, 長沼孝多, 小嶋匡人, 橋本卓也, 木村英生:ワインから排出される澱の乳酸菌培地としての利用, (社)日本食品科学工学会第58回大会, 宮城県, 2011.

# 醗酵食品残渣成分で培養した乳酸菌が産生する高濃度乳酸の電気透析法による回収方法

上野良平<sup>1</sup>, 森智和<sup>1</sup>, 斉藤美貴<sup>2</sup>, 橋本卓也<sup>2</sup>, 小嶋匡人<sup>2</sup>, 長沼孝多<sup>2</sup>, 木村英生<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨県環境科学研究所, <sup>2</sup>山梨県工業技術センター)

**要約** 醗酵食品残渣由来の成分を含む乳酸菌の回分培養から、迅速に乳酸を回収するために、電気透析法の適用を試みた。私どもは、pH調整剤として高濃度アンモニアを含む、乳酸菌*Lactobacillus rhamnosus*培養後の醗酵食品残渣成分培地を用いて、乳酸とアンモニアの分離条件を検討した。毎回の透析前に、0.5% (w/v) 硝酸でバイポーラ膜を洗浄すれば、産業レベルの乳酸発酵を反映した10% (w/v)程度の高濃度乳酸を含む、乳酸菌培養後の醗酵食品残渣培地から、一旦分離したアンモニウムイオンの逆拡散を起こさずに、一度の透析操作で酸・アルカリ分離を行うことができた。本研究で提案する手法は、微生物の生育に必要な微量成分が培養液から除去されるという、既往の電気透析醗酵法の問題を解決するものと考えられる。

## Recovery of highly-concentrated Lactic Acid Produced by Lactic Acid Bacterium in the Media Containing Food Processing Waste Components using Electrodialysis

Ryohei UENO<sup>1</sup>, Tomokazu MORI<sup>1</sup>, Miki SAITO<sup>2</sup>, Takuya HASHIMOTO<sup>2</sup>, Masato KOJIMA<sup>2</sup>, Kota NAGANUMA<sup>2</sup>, and Hideo KIMURA<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Yamanashi Institute of Environmental Sciences, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center)

**Abstract** Bipolar Membrane Electrodialysis (ED) method was applied for rapid separation of lactic acid from culture of a lactic acid bacterium containing high concentration of ammonia (supplied to control pH). By washing the bipolar membrane with dilute nitric acid, ammonium and lactic acid were separated from culture broth of *Lactobacillus rhamnosus* with high concentration of lactate (ca. 10% (w/v); reflecting industrial practice) by a single ED run without back-diffusion of ammonium ion which is supposed to occur when a large amount of this compound is included in the culture. The method proposed in this work is expected to solve a problem with conventional electrodialysis fermentation which causes co-separation of the trace elements in the media that are essential for growth of lactic acid fermentation bacteria.

### 1. 緒言

本研究では、県内で発生する醗酵食品残渣を、乳酸菌による乳酸醗酵の培地成分として使用できることを明らかにしてきた<sup>1)</sup>。次の段階として、醗酵食品残渣成分で培養した乳酸菌が産生する乳酸を、簡便・迅速に精製する手法の開発が求められる。ここでは、電気化学的手法である、バイポーラ膜を用いた、3室法による電気透析を試みた。

微生物による乳酸醗酵において、乳酸菌は、自らが産生した乳酸の濃度上昇が引き起こすpH低下によって、醗酵を進めることができなくなる。これを生成物阻害という。この阻害を緩和するために、アルカリを培養液に添加してpHを制御しながら、生成した乳酸を電気透析で分離して、醗酵を促進させる手法(即ち、菌の連続培養と電気透析を組み合わせた電気透析醗酵法)が提案されている。しかし、この方法では、電気透析が本来目的とする乳酸とアンモニアの分離だけでなく、培地に微生物の生育に必要な栄養源として添加した金属塩類やアミノ酸類の分離も起こってしまうため、乳酸菌の連続培養へ電気透析を適用することには問題がある。

このような事情を考慮すれば、乳酸醗酵によって得られる乳酸の分離精製に電気透析を利用する場合、連続培養への適用よりも、回分培養後の乳酸分離を目的として用いる方が好ま

しいと考えられる。

本研究では、バイポーラ膜//アニオン交換樹脂膜//カチオン交換樹脂膜からなる3室構造の電気透析機による、回分培養を終えた培養液から、乳酸とアルカリの同時分離を行うための最適条件を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 透析装置

電気透析装置には、バイポーラ膜電気透析装置 AS-02B-5型(アストム(株))を用い、同社のバイポーラ膜BPを2枚、陽イオン交換膜 CMBIを1枚、陰イオン交換膜 AHA 1枚を1セルペアとして、20セルペア(有効膜面積0.4m<sup>2</sup>)を貼り合わせたカートリッジを使用した。図1に電気透析のメカニズムを、図2に装置の概要を示す。

#### 2-2 乳酸菌と醗酵液

*Lactobacillus rhamnosus*を、増殖用培地であるMRS培地<sup>1)</sup>、または醗酵食品残渣培地<sup>1)</sup>中で培養した。乳酸菌培養後、培地中の乳酸濃度は、前者で4.4%(w/v)、後者で8.3~11.4%(w/v)であった。

#### 2-3 模擬醗酵液、MRS培地、または醗酵食品残渣培地から乳酸の分離



酸液槽とアルカリ液槽に超純水(TOC濃度: 5 ppb 以下)を、塩液槽には模擬醱酵液として2.5~10% (w/v) 乳酸アンモニウム溶液(和光純薬製: 40% (w/v)のものを、超純粋で希釈して作成)を投入した。実際に、乳酸菌による醱酵液を用いた実験では、塩液槽に培養後のMRS培地、または醱酵食品残渣を成分とする培地(以下、食品残渣培地)を投入した。乳酸菌培養液は、予め、孔径0.45 μmのフィルターでろ過して、菌細胞を除去した後、80°C、15分間加熱して、菌体外酵素を失活させた。電気透析は塩液、酸液、アルカリ液を流速1.6 L/minでカートリッジに循環させながら、電極間で35Vの電圧を印加した。塩液とは培養液である。5分毎に各液のpHと電気伝導度を測定した。透析膜に流れる電流値が0となった時点で透析を終了した。透析終了後、迅速に各液のサンプルを採取した。

透析に使用したバイポーラ膜は、0.5% (w/v) 硝酸による洗浄(30分)を1回、続いて超純水による洗浄(30分)を2回行った後、超純水中4°Cで保存した。また、硝酸が透析膜に及ぼす洗浄効果を、次の手順で調べた。はじめに、未使用の透析膜カートリッジを使用して、2.5または10% (w/v)乳酸アンモニウム(模擬醱酵液)を電気透析に供し、透析が完了するまでの時間を測定した。次に、乳酸菌培養後の人工の栄養培地であるMRS培地(乳酸とアンモニア以外の電解質を含む)を電気透析で分離した。最後に、再び模擬醱酵液を透析して、MRS培地の透析作業を行う前後で、乳酸アンモニウムのみを含む模擬醱酵液の分離に要する速度と時間を比較した。対照として、MRS培地の透析後、硝酸洗浄を行わなかった(即ち、超純水による洗浄のみを行った)透析膜を用いて、2回目の模擬醱酵液分離を行った。

2-4 分析方法

電気透析中、5分おきに塩液、酸液、アルカリ液のpHと電気伝導度、および積算電流を測定した。測定は、塩液の電気伝導度が0になるまで行った。透析による分離後の塩液、酸液、アルカリ液中の乳酸濃度をNollの方法<sup>2)</sup>、アンモニア濃度をBergmeyerとBeutlerの方法<sup>3)</sup>で測定した。

3. 結果

3-1 模擬醱酵液からの乳酸分離

はじめに、予備実験として、高濃度アンモニアを含む培養液の特徴を反映した模擬醱酵液として、10% (w/v) 乳酸アンモニウム溶液を電気透析に供した。塩液の電気伝導度がゼロになった時点で、電気透析が可能な物質がすべて酸、アルカリ槽へ移動したものと判断して、透析を終了した(図3)。透析後の培養液槽、酸液槽、およびアルカリ液槽の各々に含まれる、アンモニウムイオンの分布を調べた(図4)。透析時間が100 minを越えると、いったんアルカリ槽へ分離されたアンモニウムイオンの逆拡散によって培養液槽のpHが上昇した(図3の点線枠部分)。従って、アンモニウムイオンの逆拡散を防ぐために、模擬醱酵液を透析に供する前に、希釈する必要があっ

電気透析は塩を酸とアルカリに分ける操作。(中和の逆)

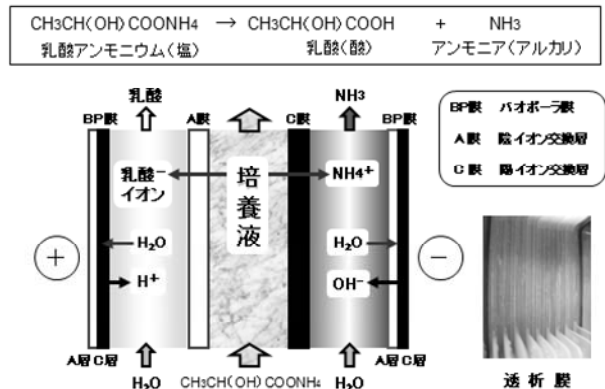


図1 バイポーラ膜を用いた電気透析の原理

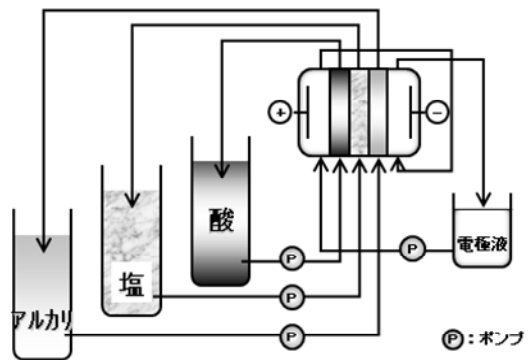


図2 電気透析装置の概要

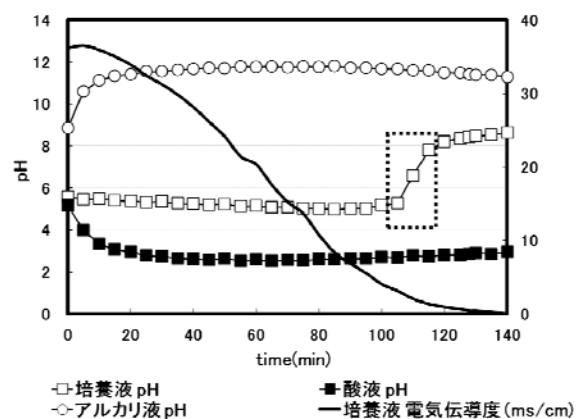


図3 10%(w/v) 乳酸アンモニウム溶液(模擬醱酵液)の電気透析結果  
点線の枠はアンモニウム逆拡散による培養液槽pHの上昇を示す。

た。そこで、模擬醱酵液として使用する乳酸アンモニウム溶液の濃度を2.5または5%(w/v)に変更して、同様の透析実験を行ったところ、アンモニウムイオンの逆拡散を防ぐことができ

た。さらに、透析に要する時間も、乳酸アンモニウム溶液の初期濃度が10%(w/v)の場合に比較して、2.5%(w/v)の場合で約6割、初期濃度5%(w/v)の場合では33%減少した。

### 3-2 乳酸菌を培養したMRS培地からの乳酸分離

つぎに、食品残渣培地中で生産された乳酸の精製を行う前段階として、乳酸菌用の栄養培地であるMRS中で、乳酸菌が生産した4.4% (w/v) 乳酸の分離を行う電気透析実験を行った。その結果、透析終了までに要した時間は4h 程度であり、10% (w/v) 乳酸アンモニウム溶液である模擬醗酵液を用いた場合の約2倍であった。その原因として、MRS醗酵液には、乳酸以外に、微生物の2次代謝産物や、微量金属塩、タンパク質消化物をはじめとする、多様な電解質が溶解しているため、酸・アルカリへの分離に時間が掛かることに加えて、分子サイズが大きい有機物の、透析膜への付着が考えられた。

また、透析終了までの積算電流値 (1.85 Ah)は、模擬醗酵液である5% と10% (w/v) の乳酸アンモニウム溶液を分離する際に必要とした積算値 (1.22と2.33 Ah) の中間の値を示した(図5)。模擬醗酵液の透析に要した積算電流値は、その中に含まれる乳酸イオン濃度に依存している(図5)。しかし、乳酸濃度が4.4%(w/v)と低いMRS培地で、積算電流値が高く出ている。これは、培地に乳酸以外の電解質を含むので、積算電流値を高くなったものである。

### 3-3 バイポーラ膜の硝酸洗浄が、透析に及ぼす影響

3-2で示したように、MRS培地は乳酸以外の電解質を多く含んでいる。これを透析すると、無色のバイポーラ膜が着色する。従って、MRS培地成分が膜に付着することは明白である。このMRS培地成分が付着したバイポーラ膜の希硝酸洗浄が、その後で行う模擬醗酵液(2.5%(w/v)または10%(w/v) 乳酸アンモニウム溶液)の分離に及ぼす影響を調べた。醗酵液槽中の電気伝導度の経時変化を図6に示す。模擬醗酵液中の乳酸濃度が2.5%の場合、希硝酸による膜洗浄を施した後にを行った透析実験では、膜洗浄を行わない場合のそれに比べて、透析に要した時間は54%短縮された。同様に、乳酸アンモニウムを10% (w/v)含む模擬醗酵液を分離した場合も、希硝酸による膜洗浄を行うと、行わない場合に比べて、分離に要する時間は14%短縮した(図中の矢印は洗浄による時間短縮を示す)。

### 3-4 乳酸菌を培養した食品残渣培地からの乳酸分離

3-3の結果から、バイポーラ膜の硝酸洗浄により、透析時間が短縮することがわかった。そこで、本実験では透析前に希硝酸による膜洗浄を行った。食品残渣培地の透析結果を図7に示す。食品残渣培地で乳酸菌*Lactobacillus rhamnosus*培養後の食品残渣成分培地を培養すると、培地中の乳酸濃度は8.3-11.4% (w/v) となり、その濃度は、3-1で行った模擬醗酵液(10%)と同様に高いため、図3に示したアンモニウムイオンの逆拡散が予想された。さらに、希硝酸で膜に付着した培地成分の除去が十分に行われなければ、乳酸分離反応の停止もありう

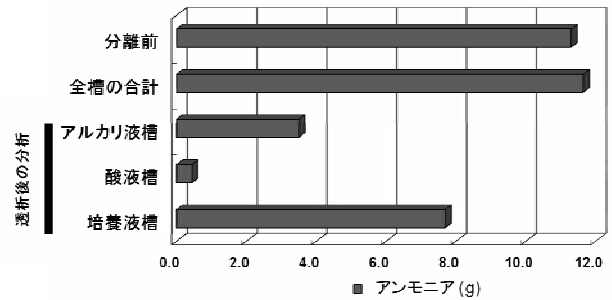


図4 10%(w/v) 乳酸アンモニウム溶液(模擬醗酵液)を145分間電気透析後、各槽中に含まれるアンモニウムイオンの分布

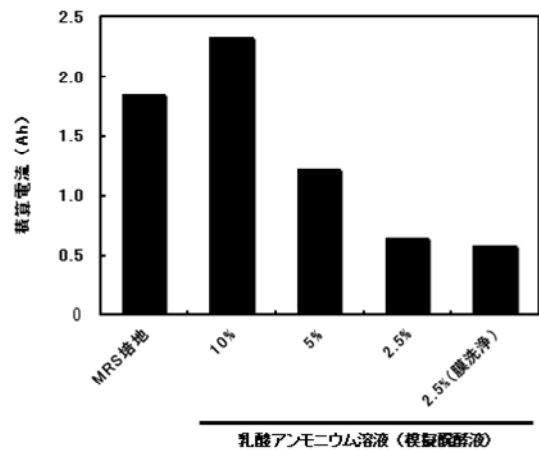


図5 濃度の異なる乳酸アンモニウム溶液(模擬醗酵液)またはMRS培地の電気透析に要した積算電量の比較。2.5%、5%、10%は、乳酸アンモニウム液の濃度を示す。

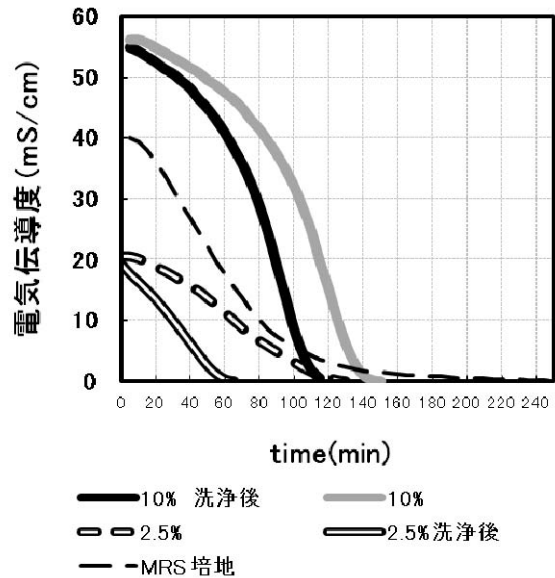


図6 MRS培地成分が付着したバイポーラ膜の希硝酸洗浄が、模擬醗酵液の透析時間に及ぼす効果。2.5%、10%は、乳酸アンモニウム液の濃度を示す。

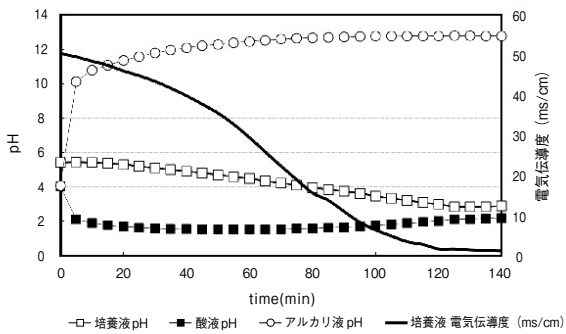
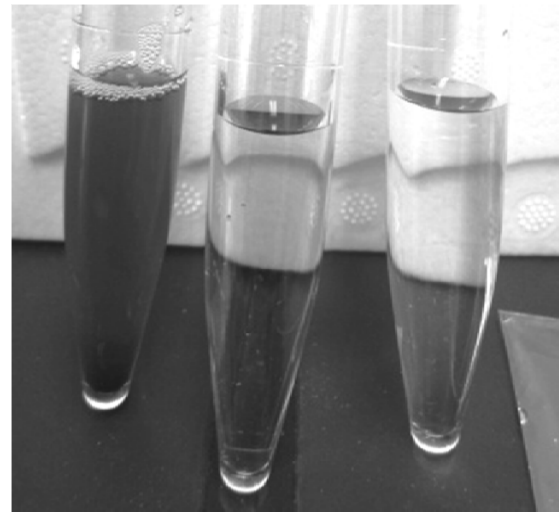


図7 *Lactobacillus rhamnosus*培養後の食品残渣培地を電気透析した結果



培地 乳酸 アンモニア

図9 食品残渣成分含有培地から分離した乳酸液とアンモニア液

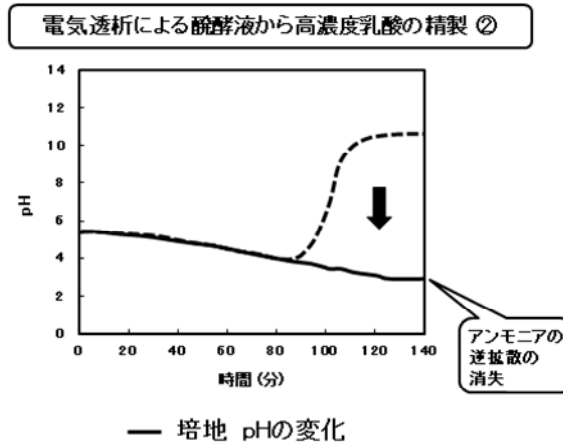
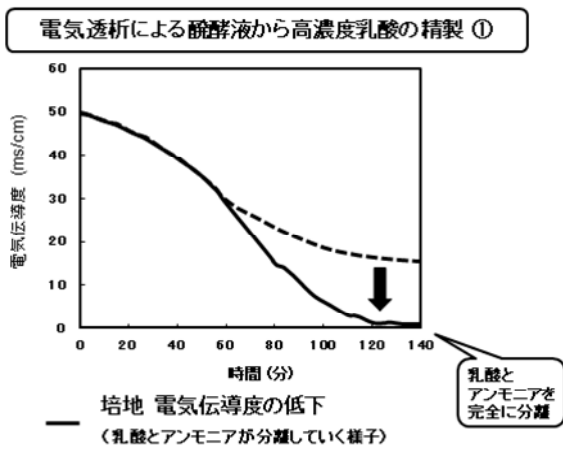


図8 膜洗浄が高濃度乳酸の分離に及ぼす影響

希硝酸洗浄により、乳酸とアンモニアの完全分離を達成(上)、またアンモニアの逆拡散を防止できた。点線は、希硝酸洗浄を行わない場合、実線は行った場合を示す。

る。しかし、実際には食品残渣培地に含まれるアンモニアの逆拡散を起さずに、電気透析による酸・アルカリ分離を行うことができた(図7)。透析膜の希硝酸洗浄が、食品残渣培地成分の分離に及ぼす影響を図8にまとめて示す。本法を用いれば、*L. rhamnosus*培養後の食品残渣成分培地(乳酸濃度 8.3%(w/v))に含まれていた乳酸54.4 gのうち98% (53.4 g)を酸液槽から回収できた(図9、図10)。

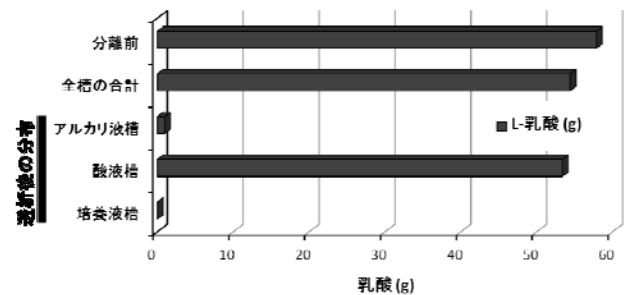


図10 8.3%(w/v) 乳酸を含む醗酵食品残渣成分培地を電気透析後、各槽に含まれるL-乳酸の分布 (*L. rhamnosus*は微量のD-乳酸を生産したが、生成乳酸のほぼ100%がL体であったことを付記する。)

#### 4. 考察

3-1で述べたように、模擬醗酵液の乳酸アンモニウム濃度を低くすれば、透析時間を減少させることはできる。しかし、分離前の乳酸アンモニウム濃度依存的に、透析時間が減少するわけではない。また、産業レベルの乳酸発酵では、発酵液中の乳酸濃度が10%(w/v)に到達する。従って、一度の透析作業で、産業レベルで生産される高濃度の乳酸を、短時間で分離するための新たな工夫が必要であると考えられた。

次に、3-3で示したように、同じ濃度の模擬醗酵液(乳酸アンモニウム溶液)を分離する場合、希硝酸による透析膜洗浄を行えば、透析に要した時間が大幅に短縮できることがわかった。その効果は、10%(w/v)の高濃度乳酸を透析した場合でも確認できた。即ち、酸、アルカリ以外の有機物を多く含む培地であるMRS培地を透析した後では、膜の分離性能が低下するが、希硝酸洗浄は、この低下を防止できる。希硝酸洗浄の効果は、透析時間の短縮にとどまらない。すなわち、高濃度の乳酸塩液を分離した際に発生する、アルカリ成分の逆拡散を防止することが明らかになった。

本研究で使用した透析膜カートリッジは、研究に先立ち、数種の塩類から酸・アルカリ成分の分離に数回用いられたものであり、水洗浄のみのメンテナンスを受けてきたものである。つまり、図3で当初認められた、電気透析中のアンモニウムイオン逆拡散の原因は、透析膜への高分子物質の付着であると推察された。

従って、透析を行うたびに、透析膜の希硝酸洗浄を励行すれば、食品残渣成分培地のような、多様な電解質を含む溶液からでも、10%(w/v)程度の高濃度乳酸を、一度の透析作業で短時間・簡便に回収することが可能となろう。

## 5. 結 言

バイポーラ膜を希硝酸で洗浄すれば、醗酵残渣成分を含む乳酸菌培養液から、一旦分離したアンモニウムイオンの逆拡散を起こさずに、一度の透析操作で酸・アルカリ分離を行うことができた。その際、希硝酸が透析膜の分離性能を低下させることはなかった。本研究の成果は、既往の電気透析醗酵法において、微生物の生育に必要な微量成分が培地から分離除去される問題を解決するものである。

## 6. 謝 辞

本研究のコーディネーターとして、試験の進行や取りまとめに際し適切なご助言を頂いた、総合理工学研究機構の市川和規特別研究員に厚く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 斎藤美貴, 橋本卓也, 小嶋匡人, 長沼孝多, 木村英生:  
山梨県総合理工学研究機構研究報告, 6, p.47-50 (2010)
- 2) Noll F: In: Bergmeyer HU (ed) Methods of enzymatic analysis, 3rd edn, Vol. VI. Verlag Chemie, Weinheim, pp 582–588 (1984)
- 3) Bergmeyer, H.U. and Beutler, H-O.: In: Bergmeyer HU (ed) Methods of enzymatic analysis, 3rd edn, Vol. VI. Verlag Chemie, Weinheim, pp 454–461 (1985)



# 醱酵食品残渣を原料とした乳酸生成システムの環境影響評価

森智和<sup>1</sup>, 上野良平<sup>1</sup>, 斎藤美貴<sup>2</sup>, 長沼孝多<sup>2</sup>, 小嶋匡人<sup>2</sup>, 橋本卓也<sup>2</sup>, 木村英生<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨県環境科学研究所, <sup>2</sup>山梨県工業技術センター)

**要約** 醱酵食品残渣を原料として乳酸を生成するシステムについて環境影響評価を行った。醱酵残渣から乳酸を生成するための様々なプロセスについてプロセスフローを作成し、環境影響となるエネルギーや資源の消費量、薬剤や副資材の投入量、環境影響物質の排出量を調査した。これらのデータから環境影響評価を行ったところ、本乳酸生成システムでは発酵プロセスや培養プロセスなど電力を用いて加熱・保温を行うプロセスで環境負荷が大きくなっていることが示された。類似の乳酸生成システムと環境影響を比較すると、乳酸生成量あたりの環境負荷が大きいため、実用化を検討する際は電力を使用するプロセスの改善やシステムの大型化による効率化などを図る必要があると考えられる。

## Environmental impact assessment of Lactic acid production system from Food Processing Waste

Tomokazu MORI<sup>1</sup>, Ryohei UENO<sup>1</sup>, Miki SAITO<sup>2</sup>, Kota NAGANUMA<sup>2</sup>, Masato KOJIMA<sup>2</sup>, Takuya HASHIMOTO<sup>2</sup>, and Hideo KIMURA<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Yamanashi Institute of Environmental Sciences, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center)

**Abstract** In this study, we evaluated the environmental impact assessment of Lactic acid production system from Food Processing Waste. We developed process flow for process in lactic acid production system and investigated the consumption of energy and resources, emissions of environmental impact and the amount of materials and chemical substances input. Results of Environmental impact assessment with these data, environmental impact was higher in the heating process such as fermentation processes and culture process in our lactic acid production system. Comparing the environmental impact of similar lactic acid production systems, Environmental impact per unit of lactic acid production is higher in our lactic acid production system. Result of comparing the environmental impact per unit of lactic acid production of similar lactic acid production systems, Environmental impact of our lactic acid production system is higher. Therefore, when considering the practical application it is necessary in order to improve the efficiency of larger systems and using electric power process.

### 1. 緒言

乳酸は近年注目されている生分解性プラスチックであるPLA (Poly Lactic Acid: ポリ乳酸)の原料であり、トウモロコシやイモ、テンサイなどの植物バイオマス中に含まれるでんぷんから得られるため、再生可能なプラスチック原料として期待されている。乳酸を生産するシステムについて、これまで様々な研究が行われており、乳酸醱酵原料や乳酸生産菌の選定、生成乳酸の分離方法など、その検討は多岐にわたっている<sup>1)</sup>。

一方、本県では特産品としてワインが有名であり、その原料であるブドウの搾り滓が毎年多く排出されるため、有効な利活用が求められていた。

これまで我々は、ブドウ搾り滓に、米糠や酒粕、醤油粕などの醱酵食品残渣を加えることで、良好な乳酸発酵培地となることを明らかにしてきた<sup>2)</sup>。

しかし、醱酵食品残渣から乳酸を生成する手法について、本当に環境に良いのか、どれだけ環境に良いのかということとはわかっていない。

そこで本研究では、山梨県内の醱酵食品業で排出される醱酵食品残渣を原料として乳酸を生成するシステムについて環境影響評価を行い、環境面での有効性や問題点、改善すべき点を定量的に把握することを目的とした。

### 2. 実験方法

本研究で検討したブドウ滓、米糠、醤油粕などの醱酵食品残渣から乳酸を生成するシステムについて環境影響評価を行った。このシステムの各プロセスにおいて投入される原材料、資源やエネルギー、排出される環境影響物質などを把握し、各プロセスの環境影響を算出することでシステム全体について環境影響を評価する。

#### 2-1 発酵残渣からの乳酸生成におけるインベントリデータ収集

評価対象となる本システムのプロセスフローを図1に示す。機能単位はこのシステムを経て1 kgの精製乳酸を生成することとした。米糠は糖化プロセス、ブドウ滓は酵母調製プロセスをそれぞれ経た後、醤油粕と併せて乳酸発酵培地となり乳酸発酵プロセスへ投入される。得られた粗乳酸液はろ過プロセス、電気透析プロセスを経て精製乳酸となる。これらのそれぞれのプロセスについて、環境影響算出のための資源・エネルギー消費データや環境影響物質の排出データを収集した。

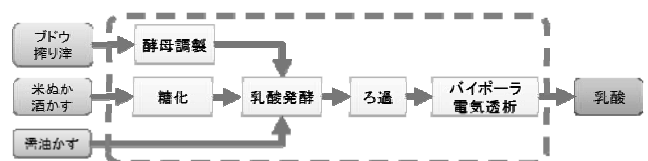


図1 乳酸生成システムのプロセスフロー

2-1-1 糖化プロセス

糖化プロセスでは乳酸発酵プロセスでの糖濃度が10%になるよう米糠と蒸留水、糖化酵素グルクSG(アミノエンザイム社製)を加え、55℃、巡回振とう40 rpmで24時間反応させた。このプロセスではユーティリティとして熱、電力、水を使用し、副資材として酵素を使用した。

2-1-2 酵母調製プロセス

酵母調製プロセスではブドウ滓に蒸留水を加えたものを、30℃、通気攪拌で28時間自己消化させた。このプロセスではユーティリティとして電力、水を使用した。

2-1-3 乳酸発酵プロセス

乳酸発酵プロセスはジャーフェーマンターを用いた嫌気乳酸発酵を行った。米ぬか発酵培地とブドウ滓酵母に破碎した醤油粕と無機成分である硫酸マグネシウム七水和物と硫酸マンガン(II)五水和物を添加し、温度は37℃、50 rpmで攪拌しながら、28%アンモニア水を用いてpHを6.0に保持し、72時間培養した。このプロセスではユーティリティとして熱、電力、水を使用し、副資材として硫酸マグネシウム七水和物と硫酸マンガン(II)五水和物、アンモニア水を使用した。

2-1-4 発酵残渣除去プロセス

発酵残渣除去プロセスでは、実験室レベルでは遠心分離とろ紙によるろ過を用いたが、乳酸1 kgを生成する工業プロセスを想定するとこの方法は現実的ではないため、ろ布による粗ろ過と精密ろ過を用いると想定した。このプロセスではユーティリティとして電力を使用し、副資材として粗ろ過、精密ろ過用のろ布を使用した。

2-1-5 電気透析プロセス

電気透析プロセスではバイポーラ電気透析膜を用いた乳酸の分離を行った。発酵乳酸液をバイポーラ膜に供給しつつ3.5時間電気透析を行い、乳酸とアンモニアを分離した。

また、本システムではバイポーラ電気透析プロセスの乳酸分離能を保つため、0.5%硝酸によるバイポーラ電気透析膜の洗浄が必要である。よってこのプロセスでは、乳酸分離時にユーティリティとして水と電力を使用し、副資材として水酸化ナトリウム、バイポーラ電気透析膜を使用する。また、副生成物としてアンモニアを得る。さらに、膜洗浄時にユーティリティとして水と電力を使用し、副資材として硝酸を使用する。

表1に各プロセスの消費ユーティリティと物質排出量を示す。

2-2 システム全体の環境影響評価

2-2-1 インベントリ分析

システム内のそれぞれのプロセスについて収集した資源・エネルギー消費データや環境影響物質の排出データを基に、乳酸1 kgを生成する際に必要な投入資源・エネルギーと排出される環境負荷物質を算出した。本研究では実験スケールでこれらのインベントリデータを得たが、乳酸1 kg生成スケールに拡張する際、エネルギー消費に関しては能力の0.6乗則に従うものとして分析を行った。

表1 各プロセスの消費ユーティリティと物質排出量

	インベントリ	使用量	単位	使用ポイント
米糠糖化	水	2.97	L	糖化溶媒
	電力	8.61	kWh	振盪培養
	酵素	0.0013	kg	糖化酵素
酵母培養	水	17.83	L	培養溶媒
	電力	13.89	kWh	保温、攪拌
乳酸発酵	水	1.76	L	糖化溶媒
	電力	21.51	kWh	保温、攪拌、ポンプ
	MgSO <sub>4</sub> 7水和物	0.0014	kg	培地用無機添加物
	MnSO <sub>4</sub> 5水和物	0.0007	kg	培地用無機添加物
濾過	28% NH <sub>3</sub>	1.11	L	pH調整
	電力	1.22	kWh	ポンプ
精製 (電気透析)	残渣処理	3.14	kg	発酵残渣
	純水	39.33	L	分離用水
	電力	3.56	kWh	ポンプ、電気透析
	NaOH	0.39	kg	透析電極液
	水	262.17	L	膜洗浄用
	排水処理	303.56	L	分離用水、洗浄水排水
	硝酸	0.26	kg	膜洗浄用

表2 乳酸生成システムのインベントリ分析結果

	名前	排出・消費量	単位
資源	一般炭	4.80	kg
	天然ガス	2.32	kg
	ケイ砂	1.7E-05	kg
大気圏	CO <sub>2</sub>	22.26	kg
	CH <sub>4</sub>	4.8E-04	kg
	N <sub>2</sub> O	9.9E-04	kg
	NMHC	8.8E-04	kg
	NO <sub>x</sub>	9.4E-03	kg
	NO <sub>x</sub> (移動発生源)	2.6E-03	kg
	PM10(移動発生源)	1.9E-04	kg
	SO <sub>2</sub>	9.9E-04	kg
	ばいじん	2.3E-04	kg
	炭化水素	4.9E-04	kg
水圏	BOD	1.3E-11	kg
	Cd	4.1E-10	kg
	Cr	8.1E-09	kg
	Hg	2.7E-10	kg
廃棄物	低レベル放射性廃棄物	2.9E-04	kg
	産廃・埋立廃棄物	3.9E-03	kg

表3 各プロセスの環境影響領域へのインパクト評価

環境影響領域	地球温暖化	酸性化	化石エネルギー資源消費
特性化モデル	GWP <sub>100</sub>	DAP	MJ
米糠糖化	3.89	2.19E-03	50.63
酵母培養	6.28	3.53E-03	81.70
乳酸発酵	9.82	5.52E-03	131.66
濾過	0.14	8.09E-05	1.87
精製(電気透析)	2.44	1.75E-03	34.18
総計	22.57	0.0131	300.04

表4 各プロセスのインベントリ分析結果

	名 前	単位	全体	米糠糖化	酵母培養	乳酸発酵	濾過	精製(電気透析)
地球温暖化	CO <sub>2</sub>	kg	22.263	3.84E+00	6.194	9.683	0.141703	2.407
	CH <sub>4</sub>	kg	4.80E-04	8.21E-05	1.33E-04	2.05E-04	3.03E-06	5.73E-05
	N <sub>2</sub> O	kg	9.95E-04	1.66E-04	2.68E-04	4.54E-04	6.14E-06	1.00E-04
酸性化	NO <sub>x</sub>	kg	9.36E-03	1.60E-03	2.58E-03	4.06E-03	5.91E-05	1.06E-03
	NO <sub>x</sub> (移動発生源)	kg	2.63E-03	4.52E-04	7.29E-04	1.13E-03	1.67E-05	3.03E-04
	SO <sub>2</sub>	kg	9.85E-04	1.13E-04	1.82E-04	2.80E-04	4.16E-06	4.07E-04
	SO <sub>x</sub>	kg	3.49E-03	6.07E-04	9.80E-04	1.52E-03	2.24E-05	3.67E-04
化石エネルギー資源消費	一般炭	kg	4.805	0.837	1.351	2.091	0.031	0.495
	原油(資源)	kg	1.017	0.155	0.251	0.388	0.005734	0.217
	天然ガス	kg	2.315	0.390	0.629	1.069	0.01438	0.214

## 2-2-2 インパクト評価

インベントリ分析で得られたデータを基に、被害算定型環境影響評価手法LIME(Life-cycle Impact assessment Method based on Endpoint modeling)<sup>3)</sup>に基づいて各環境影響領域への影響評価を行った。評価方法は各環境影響領域のインパクト評価とし、評価する環境影響領域は、地球温暖化・酸性化・エネルギー消費量とした。インベントリデータ作成で算出された環境負荷物質に、各影響領域に及ぼす効果に応じた重みを与えて、環境影響の大きさを集計した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 システム全体の環境影響評価

乳酸生成システムのプロセスフローとインベントリデータを基に、システム全体のインベントリ分析を行った。表2にインベントリ分析結果の一部を示す。

さらに、インパクト評価によってそれぞれのプロセスについて各環境影響領域への影響の大きさを評価した。表3にインパクト評価結果を示す。

表中の色が濃くなっている部分がそれぞれの影響領域の中で影響が大きい。ここから、すべての環境影響領域において乳酸発酵プロセスの環境影響が大きく、全体の40%程度を占めていることがわかった。プロセスごとのインベントリ分析結果を見ると(表4)、乳酸発酵プロセスは地球温暖化領域ではCO<sub>2</sub>の排出量が大きく、酸性化領域ではNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の排出量が、化石エネルギー資源消費領域では一般炭と天然ガスの消費量が大きくなっていることがわかる。これは、電力を得る際に発電所で排出される環境負荷物質と消費される資源が主となっており、表1と表3を見てもほぼ電力の消費量に比例して環境影響が大きくなっていることがわかる。

よって本乳酸生成システムでは、発酵や培養など保温や攪拌に電気を消費することが最も環境に影響を与えているということが示された。

### 3-2 他の乳酸生産方法との比較

本乳酸生成システムの環境影響を客観的に評価するため、他の乳酸生産方法と比較した。

米カーギル・ダウ社がトウモロコシからポリ乳酸を生成するプラントでは、1 kg乳酸生成あたりのCO<sub>2</sub>排出量とエネルギー消費量はそれぞれ3.93 kg-CO<sub>2</sub>、69.3 MJと報告されている<sup>4)</sup>。また、山形大学にて古米を原料とした乳酸生成プラントでは、1 kg乳酸生成あたりのCO<sub>2</sub>排出量とエネルギー消費量はそれぞれ2.98 kg-CO<sub>2</sub>、14.78 MJと報告されている<sup>5)</sup>。

本乳酸生成システムではCO<sub>2</sub>排出量とエネルギー消費量はそれぞれ22.57 kg-CO<sub>2</sub>、300.04 MJであり、他のシステムと比較すると環境影響は一桁大きくなってしまっている。これは、乳酸生成システムの生産スケールによるものが大きいと考えられる。カーギル・ダウ社はポリ乳酸年産14万トンの巨大なプラント<sup>4)</sup>であり、山形大学は1バッチ100 kg程度のプラント<sup>5)</sup>である。対して本乳酸生成システムは1バッチ1.5 Lの実験室レベルであり、スケールメリットを考慮して評価したとはいえシステムとしての効率が悪いと言わざるを得ない。

## 4. 結 言

醗酵残渣から乳酸を生成するシステムについて環境影響評価を行い、定量的な環境影響を把握することができた。また、他の手法による乳酸生成システムとの環境影響比較を行った結果、本システムの環境影響が必ずしも低くなるわけではないということが示された。

これから本乳酸生成システムを実用化してゆくためには、原料となる醗酵残渣の発生量からプラントの規模を想定し、より実際のプラントに近いスケールでの実証実験を行うことで、環境負荷物質の排出と消費エネルギーを抑えるようにプロセスを改善していくことが必要だと考えられる。

## 参考文献

- 1) 常盤豊: バイオプロセスと生分解性プラスチック, 環境バイオテクノロジー学会誌, Vol.4, No.1, P.5-17 (2004)
- 2) 斎藤美貴, 橋本卓也, 小嶋匡人, 長沼孝多, 木村英生, 吾郷健一, 森智和: 醗酵食品残渣の成分分析とブドウ搾り滓による酵母の培養, 山梨県総合理工学研究機構 研究報告書, Vol.5, P.97-102 (2010)
- 3) 伊坪徳宏, 稲葉敦: ライフサイクル環境影響評価手法



LIME:LCA, 環境会計, 環境効率のための評価手法・  
データベース, (社)産業環境管理協会 (2005)

- 4) Erwin T.H. Vink, Karl R. Ra'bago, David A. Glassner,  
Patrick R. Gruber.: "Applications of life cycle assessment to  
NatureWorks polylactide (PLA) production." Polymer.  
Degradation and Stability, Vol.80, No.3, P.403-419. (1999)
- 5) 森智和, 吾郷健一, 高橋 幸司:化学工学会75年会要旨  
集, P290 (2010)

高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発

**Research and Development of High Efficient  
Solar Absorbing Technology**



# 高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発(第3報)

早川亮<sup>1</sup>, 宮川和幸<sup>1</sup>, 芦澤里樹<sup>1</sup>, 吉村千秋<sup>2</sup>  
(山梨県工業技術センター<sup>1</sup>, 山梨県富士工業技術センター<sup>2</sup>)

**要約** 高効率太陽熱選択吸収膜の開発を目的として、陽極酸化法を用いてアルマイト膜を形成すると共に、アルマイト孔中に金属スズを電解析出させることによって皮膜を黒色に着色した。電解析出の条件は、電解液には硫酸スズを主成分とする水溶液を用い、電解電圧を定電圧法でAC 10 V、浴温度を20°C、電解析出時間を2~15分間とした。また、これらの試験片に対して、人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う温度変化を測定した。約20分間の光照射を行った結果、15分間の電解析出により約95%の日射吸収率が得られた試験片の温度は、約91°Cまで上昇した。

## Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology (3rd Report)

Ryo HAYAKAWA<sup>1</sup>, Wako MIYAGAWA<sup>1</sup>, Satoki ASHIZAWA<sup>1</sup>, Chiaki YOSHIMURA<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center)

**Abstract** In order to development of high efficient solar selective absorbing films, we formed aluminum oxide films by anodizing and colored the anodic oxide films black by depositing metallic Tin into the pores of that films. We maintained a condition of electrolytic depositing that electrolytic solution was mainly a sulfuric Tin solution, bath voltage was AC 10 V, bath temperature was 20°C and electrolytic times were 2 to 15 min. We measured the temperature change of the colored films by light irradiation of true artificial sunlight. As the result, the film colored by electrolytic deposition for 15 min and gotten about 95% absorption rate of solar radiation was heated to about 91°C.

### 1. 緒言

近年、地球温暖化などグローバルヒーティングの問題が顕在化しており<sup>1)</sup>、このような危機的状況から脱するには、現在の化石燃料主体の社会を抜本的に改革する必要がある。そのため太陽エネルギーの利用技術はCO<sub>2</sub>削減の面において重要であり、脱化石燃料に向けた再生可能なエネルギー開発という点でも大きな役割が期待されている。実際、アメリカやスペインなどのサンベルトにおいて大規模な太陽熱発電の商業プラントの運転が開始されており、太陽熱発電技術は電力市場に参入できるところにまで近づいて来ている<sup>2)</sup>。

しかし実用化するには、光エネルギーを高効率に吸収すると共に、吸収した熱の放射を高度に抑制することが重要である。このように高効率な太陽熱利用を行うためには、可視~近赤外の波長で高い吸収率を持ち、赤外域の波長で低い放射率を持つ選択吸収膜が必要となる。

これらの特性を備えた集光システムは、これまでに種々の材料で開発されている。しかし、高効率な選択吸収膜の製法は真空技術を応用したスパッタリング法を用いており、製造設備がきわめて高価である。

そのため選択吸収膜の製法は、より安価な製造プロセスで実現することが課題となっている。

そこで本研究では、陽極酸化法を用いたアルマイト膜形成を中心に、高効率で低コストな選択吸収膜の開発を行うことを目的とした。また、アルマイト膜の染色方法には、アルマイト孔中の底部に金属を析出させる電解着色法を用い、析出金属にはスズを選択した。また、着色した試験片について日射吸収率を調べるとともに、人工太陽照明灯を用いた光照射を行い、試験

片の温度変化を測定した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料および陽極酸化によるアルマイト膜作製

アルマイト膜の作製には、希硫酸中で処理を行う硫酸陽極酸化を用いた。この方法はコストが低く、皮膜が無色透明であり、着色仕上げに向いていることから、現在の陽極酸化の主流になっている<sup>3)</sup>。

試料には、50×67×0.3 mmの純アルミニウム板(A1080)を用いた。前処理として、アセトン中での超音波洗浄により脱脂を行った。陽極酸化処理には一般的に用いられている条件を適用し、電解液を15%硫酸、電解槽電圧を定電圧法でDC 15 V、浴温度を20°Cとした。その際、陰極には陽極と同質の脱脂処理を施したアルミニウム板(100×50×1 mm)を用い、電極間距離を100 mmとして電解時間30分間で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

#### 2-2 アルマイト膜の膜厚測定

陽極酸化後、形成されたアルマイト膜の膜厚を測定するために、倒立金属顕微鏡((株)ニコン製:ECLIPS MA200)を用いて断面観察を行った。

試験片は、各条件によりアルマイト膜を形成させた試料から10×10 mmのサイズに切り出し、エポキシ樹脂中に埋没後、エメリー紙および粒径0.3 μmのアルミナ粉末により断面を鏡面状態に研磨した。これを金属顕微鏡により断面観察し、皮膜の厚さを実測した。

#### 2-3 電解着色法による皮膜のカラー化

作製したアルマイト膜への着色として、電解着色法を用いた。この方法は、アルマイト孔中に金属を電解析出させ、析出した金属コロイド粒子が光を散乱することにより皮膜が着色されるものである<sup>4)</sup>。本研究では、可視から近赤外の波長領域において高い吸収率を得ることを目的としているため、黒色への着色が望まれる。そのため、アルマイト孔中に析出させる金属には、欧米においてアルマイトのブラック処理として一般的に用いられているスズを選択した<sup>5)</sup>。電解溶液には、硫酸スズ、硫酸、酒石酸および硫酸アンモニウムをそれぞれ15 g/L、15 g/L、20 g/Lおよび50 g/Lを溶解させた水溶液を用いた。電解析出条件は、電解槽電圧を定電圧法でAC 10 V、浴温度を20°Cとした。陽極にはカーボン板(100×90×1.0 mm)を用い、電極間距離を100 mmとして析出時間2～15分間で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

## 2-4 皮膜の評価

### 2-4-1 日射吸収率の測定

電解着色法により着色した試験片の日射吸収率 $\alpha_e$ を測定するために、まず紫外可視分光光度計(日本分光(株)製: V-570)を用いて分光反射率 $\rho$ を測定した。測定位置は、着色された領域の中心近傍における3ヶ所とし、その際の波長範囲は300～2100 nmとした。また、測定領域は10×10 mmとした。次に、得られた反射率 $\rho$ から、JIS R3106に準拠して日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた。

### 2-4-2 光照射に伴う試験片の温度変化の測定

電解着色法により着色した試験片の昇温特性を評価するために、光照射に伴う試験片の温度変化を測定した。光照射には、人工太陽照明灯(セリック(株)製: XC-500EFSS)を用いた。照射光の照度は、結晶系太陽電池測定用ソーラシミュレータについて規定しているJIS C 8912に準拠し1000 W/m<sup>2</sup>とした。なお、照度は太陽光ソーラーパワーメータ(Tenmars Electronics(株)製: TM-207)により測定した。試験片は、断熱効果を得るために発泡スチロール容器内に固定し、厚さ3 mmのソーダ石灰ガラスの板で蓋をした。温度測定には熱電対を用い、試験片の照射面に対して裏側となる面の中心部分の温度を測定した。光照射は、光源の出力が安定化してから行う必要があるため、電源を投入してから10分間保持したのちに試験片への照射を開始した。照射時間は20分間とした。この時間は、光照射による試験片の昇温速度が1°C/min以下まで減少し、試験片温度が一定状態であると判断できるのに十分な時間として設定した。

照射後の温度変化においても、試験片の温度が室温付近に低下するまで測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アルマイト膜の膜厚測定

30分間の陽極酸化処理を行った試験片の断面写真を、図1に示す。

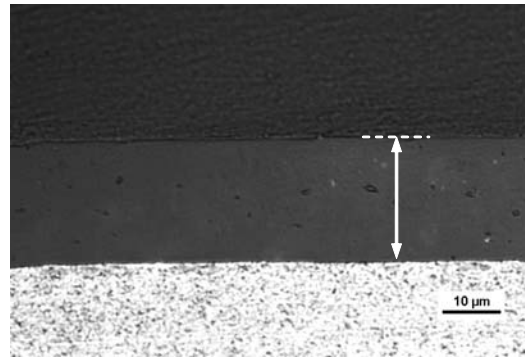


図1 30分間の陽極酸化処理を行った試験片の断面観察写真

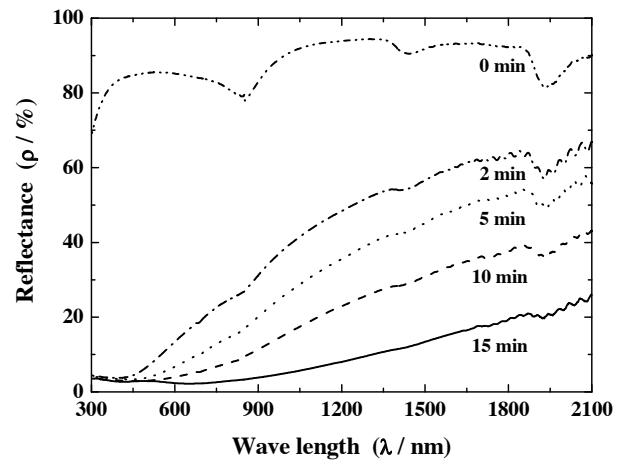


図2 電解析出時間に伴う分光反射率 $\rho$ の変化

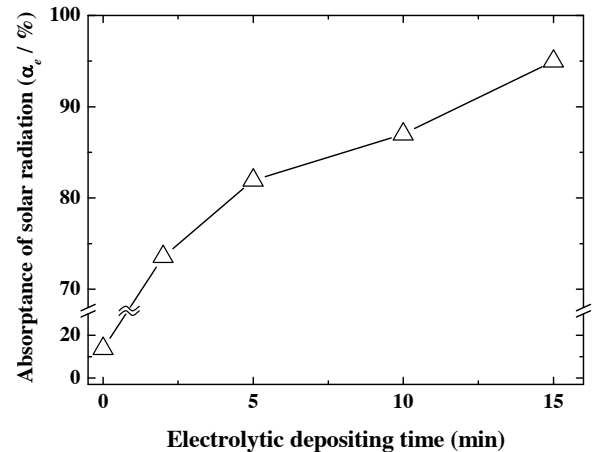


図3 電解析出時間に伴う日射吸収率 $\alpha_e$ の変化

断面観察の結果、約21 μmの膜厚を持ったアルマイト膜が形成されていることが分かった。このことから、30分間の陽極酸化処理によって、染料への浸漬による染色を行った場合に十分な染色性を得るために必要な膜厚を持ったアルマイト膜が形成されていることが分かった<sup>6)</sup>。

### 3-2 皮膜の評価

#### 3-2-1 日射吸収率の測定

紫外可視分光光度計により測定した分光反射率 $\rho$ の電解析出時間に伴う変化を、着色された領域の中心近傍における1ヶ所について測定した結果を例として、図2に示す。

2分間の電解析出処理を行った試験片における $\rho$ の波形は、アルマイト処理のみ(電解析出時間:0 min)の試験片における結果と比べて、約300~450 nmの波長領域において急激に減少すると共に、約450 nm以上の波長領域においても減少傾向が見られた。その後も $\rho$ の値は電解析出時間の増加に伴い減少し続け、15分間の電解析出処理を行った試験片において最も減少した。この試験片における最低値は波長660 nmで約2%を示し、最高値は波長2100 nmにおける約26%であった。

次に紫外可視分光光度計による測定で得られた分光反射率 $\rho$ の値に、式(1)に従って日射の標準スペクトル分布を示す重係数 $E\lambda \cdot \Delta\lambda$ を乗じて加重平均することで日射反射率 $\rho_e$ を算出した。さらに、この日射反射率 $\rho_e$ および式(2)を用いて日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた。

$$\rho_e = \frac{\sum E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \rho(\lambda)}{\sum E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad \text{..... (1)}$$

$$\alpha_e = 1 - \rho_e \quad \text{..... (2)}$$

以上の方法により求めた日射吸収率 $\alpha_e$ の電解析出時間に伴う変化を図3に示す。なお、ここに示した値は、着色領域の中心近傍において測定した3ヶ所について得られた結果の平均値である。

2分間の電解析出処理によって着色した試験片の $\alpha_e$ は、アルマイト処理のみの試験片(電解析出時間:0 min)の場合と比べ、約14%から約74%にまで急激に増加した。2分以上の電解析出処理において、 $\alpha_e$ の値は処理時間の変化に比例して増加した。15分間の電解析出処理によって着色した試験片の $\alpha_e$ は約95%の値を示した。この結果から、高い効率で日射を吸収できる皮膜が形成されていることが分かった。

3-2-2 光照射に伴う試験片の温度変化の測定

人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う試験片の温度変化を、アルマイト処理のみ( $\alpha_e$ :約14%)、2分間の電解析出処理を行った試験片( $\alpha_e$ :約74%)および15分間の電解析出処理を行った試験片( $\alpha_e$ :約95%)について測定した結果を例として、図4に示す。

光照射を開始した直後の温度変化は、アルマイト処理のみを施した試験片においては、急激な変化は見られず徐々に温度が上昇した。一方、スズを電解析出させた試験片においては、電解時間の違いに関わらず全ての試験片において急激な温度上昇が見られた。その後、温度の上昇は徐々に緩やかになり、約20分後に昇温速度が1°C/min以下になったことから光照射を終了し、その時点での試験片温度を最高到達温度 $T_{max}$ とした。光照射の終了後、試験片温度は急激に低下し室温に至った。なお、光照射終了後の温度の低下挙動は、いずれの試験片においても同様であり、大きな違いは見られなかった。

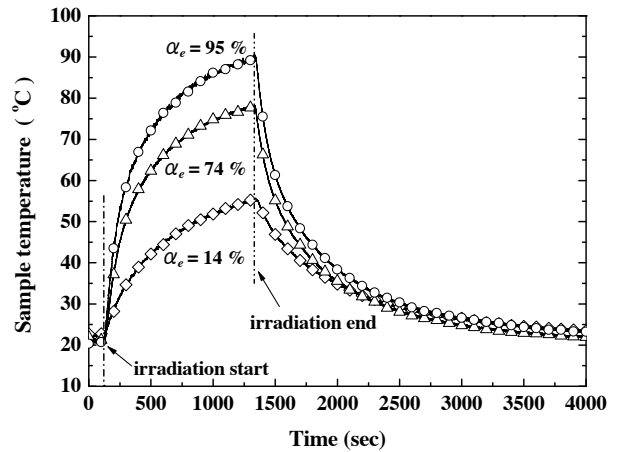


図4 光照射に伴う試験片の温度変化

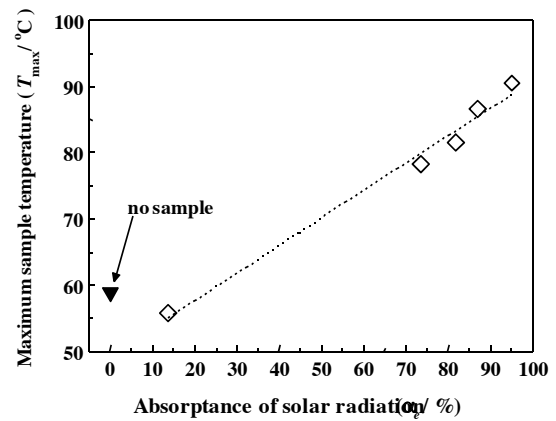


図5 試験片の光照射による最高到達温度の日射吸収率依存性

次に、光照射による温度変化の測定結果から得られた最高到達温度 $T_{max}$ の日射吸収率依存性を、図5に示す。また、試験容器のみの状態で光照射を行った場合の到達温度も合わせて示す。なお、その値は約59°Cであり、試験片を用いていない事から日射吸収率 $\alpha_e$ を0%とした。

アルマイト処理のみを施した試験片における到達温度 $T_{max}$ は約56°Cであり、日射吸収率 $\alpha_e$ が約14%であるにも関わらず、試験容器のみに対して行った試験結果と比べて低い値を示した。このことは、アルマイト膜自身の放射率が集熱特性に強く影響し、温度の上昇を阻害していることを示唆している。

より高い日射吸収率を示した試験片の最高到達温度 $T_{max}$ は、 $\alpha_e$ が約74%の場合では約78°C、約82%では約82°C、約87%では約87°C、約95%では約91°Cであった。このことから、本研究において作製した試験片においては、太陽光の照射によって約91°Cまでの昇温が可能であり、これらの最高到達温度 $T_{max}$ と日射吸収率 $\alpha_e$ はほぼ比例関係にあることが分かった。

また、試験容器の断熱性によって外部への熱流流出が十分小さく、さらにガラス蓋の光透過性が十分高いと仮定すると、光照射によって吸収された集熱量 $Q$ は、次式(3)で表すことがで

きる。

ここで、 $\varepsilon$ は試験片の放射率、 $\sigma$ はステファンボルツマン係数

$$Q = (\alpha_e I - \varepsilon \sigma T_{\max}^4) \cdot A \quad \text{----- (3)}$$

および $A$ は試験片の受光面積である。この式から集熱量 $Q$ は、試験片の温度が高くなるほど急激に小さくなり最高到達温度 $T_{\max}$ の増加率は低くなる。また放射率 $\varepsilon$ においても、試験片の黒色化が進むほど黒体放射に近づきその値は大きくなることから、日射吸収率 $\alpha_e$ が大きくなるほど最高到達温度 $T_{\max}$ の増加率は低くなる。これらのことから、最高到達温度 $T_{\max}$ の日射吸収率 $\alpha_e$ 依存性は非線形になると考えられる。しかし、本測定で得られた結果では最高到達温度 $T_{\max}$ と日射吸収率 $\alpha_e$ は比例関係にあった。この違いの原因として、アルマイト膜そのものの放射率の高さが考えられる。すなわち、電解析出による黒色化に伴う放射率の変化が与える集熱量への影響よりも、アルマイト膜の放射率が与える影響の方が十分大きいと、式(3)における $(\varepsilon \sigma T_{\max}^4)$ の項が集熱量に与える影響が小さくなり最高到達温度 $T_{\max}$ と日射吸収率 $\alpha_e$ が比例関係になったと考えられる。

これらのことから、太陽光の照射によって試験片をより高温まで加熱するためには、アルマイト膜の上に赤外線を反射するための反射層を形成させる必要があることが分かった。

#### 4. 結 言

陽極酸化法を用いたアルマイト膜形成を中心に、高効率で低コストな選択吸収膜の開発を行うことを目的として、アルマイト膜の形成と電解着色法による着色を行った。さらに、着色したアルマイト膜の特性評価として、断面観察による膜厚測定、紫外可視分光光度計による日射吸収率の測定および人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う試験片の温度変化を測定した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 硫酸濃度を15%、電解電圧を定電圧15 V、電解浴温度を20°Cとした条件において、純アルミニウム試験片に対して30分間の陽極酸化処理を行った結果、膜厚が約21  $\mu\text{m}$ のアルマイト膜が形成された。
- (2) 電解着色法によって黒色に着色した試験片において、日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた結果、電解析出時間の経過に伴い $\alpha_e$ の値は増大した。15分間の電解析出処理によって約95%の日射吸収率 $\alpha_e$ が得られた。
- (3) 人工太陽照明灯を用いて光照射を行った結果、試験片の最高到達温度 $T_{\max}$ は日射吸収率 $\alpha_e$ の増大に伴い増加した。 $T_{\max}$ は、 $\alpha_e$ が約95%の試験片の場合に最も高く、約91°Cであった。

以上の結果から、アルマイト孔中にスズを析出させることにより、約95%の日射吸収率を示した試験片は、太陽光の照射によって約91°Cまで加熱できることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 齊藤武雄:ヒートアイランド, 講談社, P.417 (1997)
- 2) 玉浦裕:太陽エネルギー有効利用最前線, P.3 (2008)
- 3) 山口裕:軽金属, Vol.59, No.4, P.204 (2009)
- 4) 佐藤敏彦, 神長京子:新・アルマイト理論, カルロス出版株式会社, P.148 (1997)
- 5) 川合慧:Alの機能的アノード処理, 槇書店, P.150 (2005)
- 6) 早川亮, 他:山梨県工業技術センター研究報告, No.24, P.148 (2010)

マイクロ金型による微細転写加工技術に  
関する研究

**Study on Transcription Molding of Micro-pattern  
using Microdie**





## マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究(第2報)

小松利安<sup>1</sup>, 萩原義人<sup>1</sup>, 石黒輝雄<sup>1</sup>, 勝又信行<sup>1</sup>, 宮川和幸<sup>1</sup>, 佐野正明<sup>1</sup>, 山田博之<sup>2</sup>,  
阿部 治<sup>2</sup>, 吉田善一<sup>3</sup>, 寺田信幸<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>山梨県工業技術センター, <sup>2</sup>富士工業技術センター, <sup>3</sup>東洋大学理工学部)

**要約** マイクロ部品は、材料への直接加工により小ロット製造されていることが多く、この場合、製造コストが高くなるため、今後は微細転写加工による量産化技術が必要になる。しかし、実用化には転写加工条件の最適化等、まだ多くの課題が残されている。そこで、本研究では、樹脂フィルムとガラスに転写加工実験を行い、基本的な加工条件等について確認した。特にガラスの場合、酸化亜鉛と窒化ホウ素の微粉末を使用することで、潤滑・離型性が改善し、さらに、金型を660°C以上に加熱することで転写性が向上することが分かった。

## Study on Transcription Molding of Micro-pattern using Microdie (2nd Report)

Toshiyasu KOMATSU<sup>1</sup>, Yoshihito HAGIHARA<sup>1</sup>, Teruo ISHIGURO<sup>1</sup>, Nobuyuki KATSUMATA<sup>1</sup>, Wako MIYAGAWA<sup>1</sup>, Masaaki SANO<sup>1</sup>, Hiroyuki YAMADA<sup>2</sup>, Osamu ABE<sup>2</sup>, Yoshikazu YOSHIDA<sup>3</sup> and Nobuyuki TERADA<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, <sup>2</sup>Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center, <sup>3</sup>University of Toyo)

**Abstract** A machining of micro parts is often produced in a small lot performed through directly from the material. Therefore, production cost become higher and it is a reason why mass production technology such as transcription molding is needed. However, there are still many problems to be solved. In this study, the basic conditions in order to transcript to plastic film and optical glass were presented. Case of transcription processing of glass, it is improved in mold lubricity and releasability when using the fine powder of ZnO and BN, and transcription when heating mold to 660 degrees or more.

### 1. 緒言

近年、マイクロテクノロジーは様々な分野への応用が期待されている。しかし、多くのマイクロ部品は、各種微細加工機を用いた小ロット加工によって製造されている場合が多く、材料を直接除去加工するため製造コストが高くなる傾向にある。このため、今後は微細転写加工による量産化技術の必要性が高まることが予想される。現在、半導体製造技術を応用したマイクロ金型の作製技術に関する研究、ホットエンボス法およびインプリント法等の転写加工技術に関する研究が盛んに行われている<sup>1-3)</sup>。しかし、実用化にはまだ多くの課題が残されている。例えば、マイクロ金型の耐久性や離型性等を含めた品質の向上、材料に応じた転写加工条件の最適化等、これらの課題を解決する必要がある。そこで本研究では、数十μmから数百μmの微細形状を有するマイクロ流体デバイスの流路加工を念頭において、実験を行った。

今年度は、被加工材として樹脂フィルムおよび一般的なガラス板を選び、転写実験用簡易マイクロ金型を用いて、微細直線溝の転写加工実験を行った。

ステンレス製薄板を積層し、複数の微小リブと微小溝を形成できる転写実験用簡易マイクロ金型を作製した。樹脂材料として、ポリカーボネート(PC)フィルムを用いて、転写加工実験を試みた。前報でも、基本的な加工条件の検討を行った<sup>4)</sup>が、本研究では、さらに詳細な加工条件について検討を行った。

他方、ガラス板(BK-7相当)に転写加工するには、型を600°C以上に加熱する必要があるため、セラミックス製の型を使用して、微細直線溝の転写加工性を求めた。この時、型にガラ

スが溶着する現象やガラス面でのクラック・割れ等が予想されるため、離型・潤滑剤の検証と、転写性が向上する加工条件について実験を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 樹脂フィルムへの転写加工実験

最初に、転写加工時の加熱温度を選定するために、定試験力押し出し形の細管式レオメータであるフローテスタを用いて、樹脂フィルムの熱特性を評価した。図1にフローテスタ・シリンダ部構造の概略図を示す。フローテスタでの測定では、ペレット状の試料をシリンダ内に充填するため、ポリカーボネート(PC)フィルムを細かく切断した試料を用いた。上部からピストンに

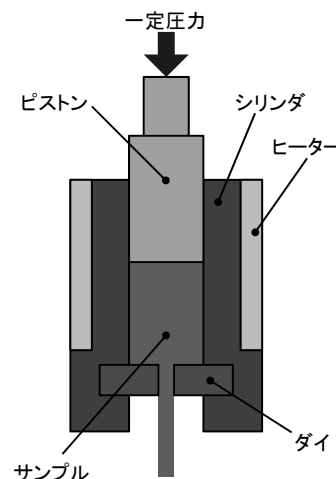


図1 フローテスタのシリンダ部の構造(断面概略図)

表1 フローテスタによる主な測定条件

測定装置	(株)島津製作所製 フローテスタ CFT-500D(PC)
試験方法	昇温法
昇温速度	5°C/min
測定間隔	1/°C
ダイ穴径	φ 1mm
ダイ長さ	1 mm
シリンダ圧力	0.49 MPa

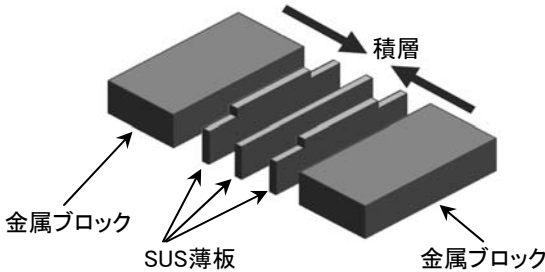
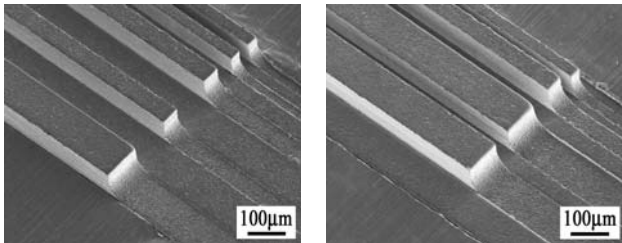


図2 金属製薄板積層によるマイクロ金型の概念図



(a) 金型作製例1

(b) 金型作製例2

図3 薄板積層による転写加工実験用簡易マイクロ金型

よって一定の圧力を加え、周囲から一定の時間比率で昇温させ軟化・溶融させ、その時のピストン移動量や移動速度を測定する昇温法により、材料の固体域や流動域の特性を評価した。主な測定条件を表1に示す。

樹脂フィルムでの実験では、図2に示すように、ステンレス(SUS304H)製薄板を積層し、複数の微小リブと微小溝を形成した転写加工実験用簡易マイクロ金型を使用した<sup>4)</sup>。金型形状として、高さが85~100 µm、幅が20・50・100 µmの微小リブを形成し、リブ間隔(溝幅)が20・50・100 µmとなるように薄板を積層した。9枚の薄板を積層した簡易マイクロ金型の電子顕微鏡観察像を図3に示す。リブ端部における曲率半径は50 µm程度と微小なため、転写性の検討に支障はないと判断した。

作製した金型を用いて、厚さ300 µmのポリカーボネートフィルムへの転写加工実験を行った。この時の加工条件を表2に示す。転写加工部分の観察には、走査型電子顕微鏡(株式会社

表2 樹脂フィルムの転写加工条件

加工装置	新東工業(株)製 精密ホットプレス CYPT-L
ステージ	185, 190, 195 °C
制御温度	(離型時温度129, 133, 137°C)
転写圧力	0.5, 0.625, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 MPa
加熱加圧時間	15, 30, 45, 60, 75, 180, 240, 300 sec
冷却時間	300 sec



図4 真空精密ホットプレス装置

表3 ガラスの転写加工条件

加工装置	新東工業(株)製 真空精密ホットプレス装置 CYPN-10
転写荷重	800N
保持時間	60sec
加熱時間	1800sec
加熱温度	640, 650, 660, 670°C
転写雰囲気	真空
冷却方法	空冷

製作所製:s-2380N)を、微小リブの高さ測定には、デジタル走査型レーザー顕微鏡(オリンパス(株)製:OLS1100SB)を使用した。

## 2-2 ガラス板への転写加工実験

ガラス板に転写加工を行うためには、型を600°C以上に加熱する必要がある。そのため、前述した樹脂フィルムの場合とは、実験方法が多少異なっている。まず、使用した型はアルミナ系セラミックスであり、高さ0.1 mm・幅0.1 mmの微細直線リブ形状を有した型を用いた。また、加熱温度が600°C以上となると、試験片や金型等が著しく酸化するため、真空内で転写加工する必要がある。本研究で使用した真空精密ホットプレス装置(新東工業(株)製:CYPN-10)を図4に、転写加工条件を表3に示す。ガラス板はBK-7相当の材質で、寸法が30×30×0.5

mmの試料を使用した。転写加工した微小溝は、非接触で表面形状の測定が可能なコンフォーカル顕微鏡(レーザーテック(株)製:OPTELCICS H1200)で測定した。微小溝を転写加工した場合、加工条件によって、図5に示すような微小溝の端部にだれが発生する。今回使用した金型はセラミックス製なので、微小リブの根元は曲面形状になっている。本研究では、微小溝端部のだれ半径が、金型に近い形状か否かを測定することにより、転写加工性の評価を行った。

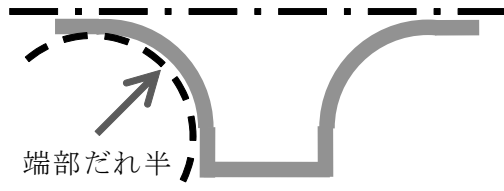


図5 微小溝形状の概念図

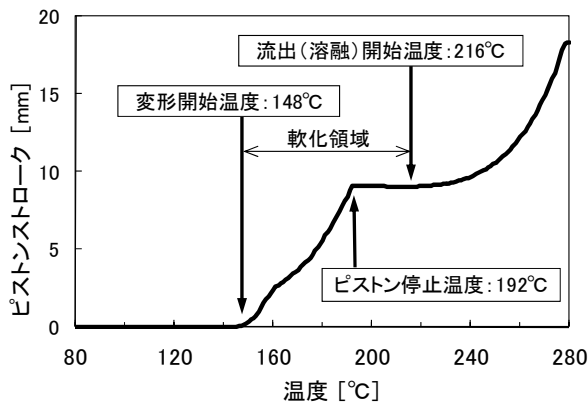


図6 フローテストによる被加工材料の熱特性評価

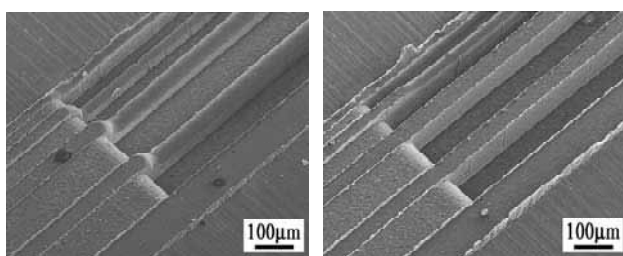
### 3. 実験結果及び考察

#### 3-1 樹脂フィルムへの転写加工実験

ポリカーボネートフィルムの熱特性測定結果を図6に示す。材料の変形開始温度が約148°Cで、溶融開始温度が約216°Cであるため、材料が軟化状態である温度範囲は68°Cとなる。転写加工時において、変形開始温度に近い場合は転写性が低下し、溶融開始温度に近い場合は離型性の悪化や材料への熱影響が起こる場合等が予想される。そこで本研究では、試料が軟化してシリンダ内に隙間なく圧縮される、約192°C近傍の温度を転写加工条件として、温度条件と転写加工状態との関係を検討した。

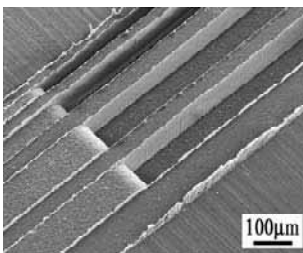
次に、加熱温度を185、190および195°Cとした場合の転写加工実験を行った。転写圧力は0.5 MPa、加圧の保持時間は60 sec、冷却時の温度降下は約56°C(冷却時間:180 sec)で一定とした。図2(a)に示す金型形状を、フィルムに転写加工した部分の観察結果を図7に示す。金型の微細形状における空間が広く、アスペクト比(幅:高さの割合)が小さく、加熱温度が高いほど転写性が向上することが分かった。また、本実験条件における転写加工の場合、フローテストにおいて樹脂が軟化してシリンダ内に隙間なく圧縮される192°C近傍は、転写加工性への影響が大きいことも分かった。

次に、金型を樹脂フィルムに押し付けて加熱・加圧する時



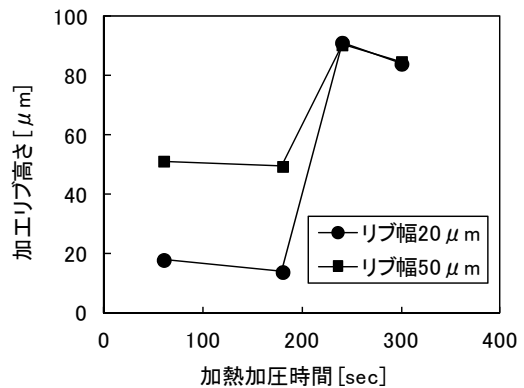
(a) 加熱温度185°C

(b) 加熱温度190°C

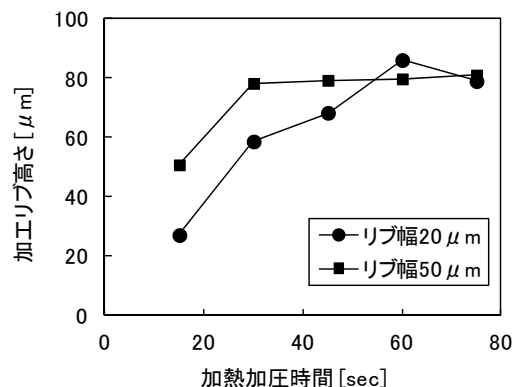


(c) 加熱温度195°C

図7 加熱温度を変えた場合の転写加工



(a) 加熱温度185°C



(b) 加熱温度195°C

図8 転写加工のリブ高さと保持時間

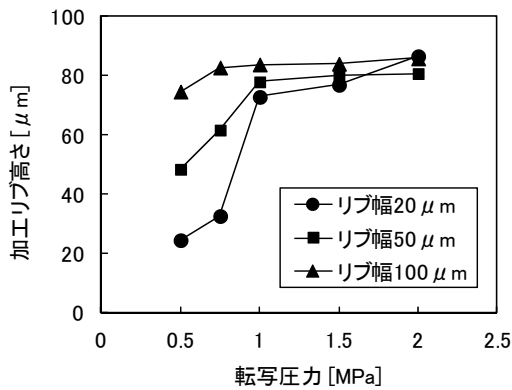
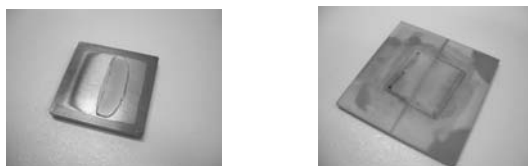
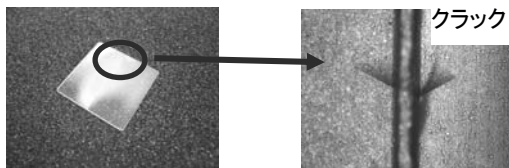


図9 転写加工のリブ高さと転写圧力

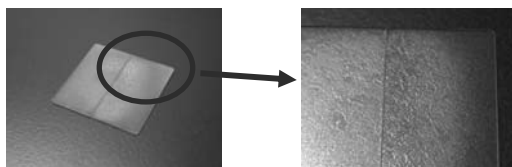


(a) 未塗布

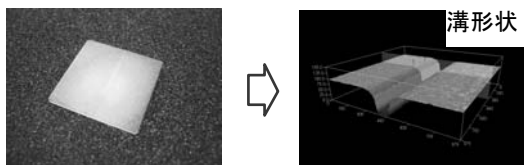
(b) 潤滑油



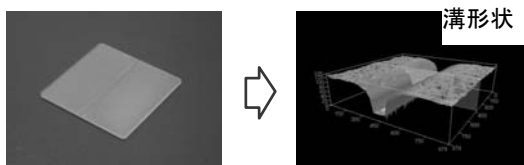
(c) アルミナ微粉末



(d) 黒鉛微粉末



(e) 酸化亜鉛微粉末



(f) 窒化ホウ素微粉末

図10 離型・潤滑剤による転写加工後のガラス

間、すなわち加工ステージの保持時間と転写加工状態について実験した。加熱温度を185および195°C、保持時間を15~300 secと変化させた。転写圧力は0.5 MPa、冷却時の温度降下は、約56°C(冷却時間:180 sec)である。転写加工された溝底面に対する微小リブの高さを測定した結果を図8に示す。加熱・加圧の保持時間が増加すると、金型の溝形状部分に被加工材料の樹脂が入り込む量も増加傾向にある。また、加熱温度が高い方が、リブ形状の転写に必要な時間が短いため加工効率は高まるが、バリの発生等が懸念される。

最後に、金型と材料を圧縮する荷重、すなわち転写圧力が及ぼす影響について実験を行った。転写圧力は0.5~2.0 MPaとし、加熱温度を185°C、保持時間を60 sec、冷却時の温度降下を約56°C(冷却時間:180 sec)とした。溝底面に対する微小リブ高さの測定結果を図9に示す。転写圧力が増加すると、金型の溝形状部分に樹脂が入り込み易くなり、本実験で用いたマイクロ金型の形状では、1 MPa以上の転写圧力が必要であることが分かった。ただし、転写圧力が過剰であると、フィルム厚さの変形や、金型破損の可能性等が考えられる。

### 3-2 ガラス板への転写加工実験

ガラス板への転写においては、ガラスの溶着が予想されるため、型等に塗布する離型・潤滑剤について検討を行った。その実験結果を図10に示す。型の加熱温度は660°Cで一定とした。

図10(a)・(b)に示すように、未塗布の場合や機械類に通常使用する潤滑油では、型にガラスが溶着した。型を高温に加熱するため、油性潤滑剤は炭化、水溶性潤滑剤は蒸発して、その機能が失われるものと考えられる。よって、本実験に適した離型・潤滑剤として、耐熱性に優れた固形潤滑剤を選択した。

そこで本実験では、固形潤滑剤として、アルミナ・黒鉛・酸化亜鉛・窒化ホウ素の微粉末を使用した。各微粉末の粒径は1~5 μm程度で、厳密に分級されていないが、溝形状の寸法と比較すれば無視できるレベルと考えた。実験結果を図10(c)~(f)に示す。アルミナ微粉末を用いた場合は、ガラス内部にクラック

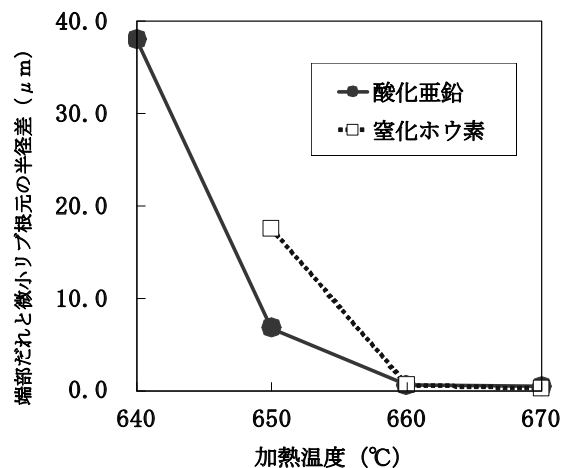


図11 端部だれ半径に対する加熱温度の影響

クが発生した。また、黒鉛微粉末の場合は、転写加工後のガラス表面の汚れが除去しにくいことが分かった。他方、酸化亜鉛と窒化ホウ素の微粉末を用いた場合は、離型性が良く、両方とも固形潤滑剤として適していることが分かった。

次に、金型の加熱温度に対する、転写性の影響について実験を行った。固形潤滑剤として、酸化亜鉛と窒化ホウ素の微粉末を用い、その実験結果を図11に示す。縦軸は、微小溝の端部だれ半径と、セラミックス型の微小リブ根元の曲率半径との差を示す。加熱温度が660°C以上になると、微小溝の端部だれ半径が、セラミックス型の微小リブの根元曲率とほぼ同じ値となるため、セラミックス金型の形状が十分ガラスに転写されることが分かった。また、酸化亜鉛と窒化ホウ素の微粉末による転写性の差異は、殆ど確認できなかった。なお、窒化ホウ素微粉末の640°Cでのデータは、転写加工終了時点で、既に試料が破損したため、測定できなかった。

#### 4. 結 言

樹脂フィルムとガラス板に転写加工性実験を行い、各種加工条件と転写加工性との関係について検討を行い、得られた結果は以下のとおりである。

- 1) フローテストによる昇温法で、測定したフィルム材料の熱特性評価結果が、転写加工における加工条件の選定に有効であることが分かった。
- 2) 加熱温度と加圧保持時間が長く、転写圧力が高い場合に、金型の溝形状部分に樹脂が入り込み易いことが分かった。加工効率の向上には、加熱温度と転写圧力の増加が重要であるが、金型の破損やバリの発生等が懸念される。
- 3) 固形潤滑剤として、酸化亜鉛と窒化ホウ素の微粉末を用いた場合は、離型性が向上し、転写加工に有効なことが分かった。
- 4) 型の加熱温度が660°C以上になると、ガラスの転写性が向上することが分かった。

#### 参考文献

- 1) (社)高分子学会編:微細加工技術[応用編], (株)エヌ・ディー・エス, P.147 (2003)
- 2) 早乙女康典:マイクロ塑性加工-マイクロ塑性加工技術の現状と展望-, 精密工学会誌, Vol.69, No.9, P.1221 (2003)
- 3) 前田龍太郎ら:ナノインプリントのはなし, 日刊工業新聞社, (2005)
- 4) 小松利安, 萩原義人, 石黒輝雄, 宮川和幸, 勝又信行, 佐野正明, 山田博之, 西村通善, 吉田善一, 寺田信幸: マイクロ金型による微細転写加工技術に関する研究(第1報), 山梨県総合理工学研究機構研究報告書, No.8, P.55 (2011)

