

# 平成21年度 研究成果発表会

## ○ 研究成果発表

長崎県産魚類を原料とした機能性醸酵食品(さかな味噌)の開発	1
L E D分光法による非破壊検査手法の開発	2
水溶性酸化剤吸着触媒を用いた海水魚陸上飼育システムの開発	3
光機能性化合物の分子設計に基づく光エレクトロニクス部材の開発	4

## ○ 事業化事例紹介

新方式携帯型糖度計	5
DLC膜コーティング技術を事業化	6
食品加工関連の事業化事例の紹介	7

平成21年4月15日（水）

 長崎県工業技術センター

# 長崎県産魚を用いた機能性醸酵食品（さかな味噌）の開発

食品・環境科 前田正道

## 1. 目的

ヒトの健康を維持するには魚肉タンパクを摂取した方が良い。畜肉タンパクにはないタンパク組成を魚肉タンパクは持っており、魚肉由来のペプチドは新規の機能性を有している可能性がある。そこで、本研究では、魚肉タンパクを大量に摂取する方法として味噌の原料である大豆の代わりに魚肉を用いて味噌風に加工し、麹菌の酵素で魚肉タンパクを分解して新規の機能性を有する味噌風の発酵食品（さかな味噌）の開発を行った。

## 2. 内容

平成18年度から20年度までの3カ年、連携プロジェクト研究として工業技術センター、総合水産試験場、環境保健研究センター、長崎県立大学シーボルト校、東京海洋大学、長崎蒲鉾水産加工業協同組合の3公設試、2大学、1民間企業の6者が参加して共同研究を行った。工業技術センターでは総合水産試験場と共同で機能性醸酵食品（さかな味噌）の製造方法について研究を行った。

## 3. 結果

### ①さかな味噌を製造する工程を確立

蒸した米に種麹を散布、培養して米麹を作り、魚肉をらいかい機でそぎ落とし、蒸気で蒸して魚肉タンパクを変性させた。その後、食塩と麹を混合して発酵用ポリタンク（10L容）に仕込み、重しをかけ、30℃の恒温庫に保持して発酵・熟成を行い、さかな味噌を製造した。麹菌は市販の味噌用麹菌16種の中からタンパク分解率の高い4個の麹菌を選抜した。

### ②さかな味噌の発酵期間と性状の変化

4種の麹菌を用いてさかな味噌を仕込み、30日、90日、180日発酵熟成させた。さかな味噌の性状を調べ、十分な発酵熟成には90日必要であることが分かった。

### ③さかな味噌の風味の改善

味噌用の耐塩性酵母または乳酸菌の培養液を仕込み時に添加してさかな味噌の風味の改善を行った。また、仕込み時に糖分を加え、耐塩性酵母の増殖を試みた。その結果、グルタミン酸の増加は認められたがさかな味噌の風味の改善までは出来なかった。

表1 「さかな味噌」の発酵期間とタンパク分解率の変化

区分	用いた麹菌	発酵期間とタンパク分解率% (H-N/T-N)		
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
No	(名称)			
1	特性NY	16.2	19.6	17.8
2	SP-01	14.8	17.3	18.1
3	粉状MI	13.2	15.2	16.0
4	特性米味噌	13.2	15.8	15.9

# LED分光法による非破壊検査手法の開発

機械システム科 兵頭竜二  
電子情報科 指方顕、田中博樹

## 1. 目的

ミカンなど果実の栽培では、糖度の高い果物を生産するため、樹木が受けている水分ストレス量を指標とした適切な灌水管理が求められる。一方、樹木に水分ストレスが与えられれば、レッドエッジのブルーシフトなど、緑葉の分光特性（葉色）に変化が現れることが知られており、その変化量から水分ストレスの物理的な指標である水ボテンシャルを推定することも可能である。

そこで、果実栽培現場での活用を前提に、市販の発光ダイオード（LED）を光源に用いて緑葉の離散的な分光反射率を測定することで、簡易に水分ストレスを推定する装置の開発を進めている。

## 2. 内容

本研究では、ミカン果樹の水ボテンシャル動態と緑葉分光特性との関係について、市販LEDの発光中心波長などの公表値を用いて擬似的に求めた反射率を統計的に評価することで、水分ストレスの推定に都合の良いLEDの組み合わせを選定した。

その上で、このLED群を実装した評価用試作機を開発し、長与町のミカン栽培現場や農業改良普及センターなどの協力を得て性能評価を試みた。

表1 従来技術との比較

	(新技術) (約1kg) 葉色の変化に着目	(既存計測器) (約6kg) プレッシャーチャンバ法	(既存計測器) (約3.2kg) サイクロメータ法
非破壊型	○ 挟むだけの非破壊	✗ 破壊	✗ 破壊
測定精度	○ 水ボテンシャル ○ および、その履歴 $\pm 0.2 \text{ MPa}$	○ 水ボテンシャル $\pm 0.1 \text{ MPa}$	○ 水ボテンシャル $\pm 0.1 \text{ MPa}$
所要時間	○ 約2秒	○ 約30秒	✗ 5分～20分
測定条件	○ 昼夜を問わず	✗ 深夜のみ	○ 昼夜を問わず
現場利用	○ 可	△ 難しい	✗ 実験室向き
価格	○ 20万円（目標）	✗ 100万円程度	✗ 200万円程度

## 3. 結果

開発した評価用試作機は、本体とプローブとが一体となった構造で、プローブ部分で緑葉を挟む動作が測定シーケンスを起動することを特徴としたものである（図1を参照）。この試作機には予め選定された12種の市販LEDが実装されており、実装されたLEDによる離散的な緑葉分光反射特性を計測して、さらにその計測結果からミカン果樹の水分ストレス量を推定することができる。

図2は性能評価結果の一例であり、縦軸は評価用試作機による推定値、横軸は従来技法（プレッシャーチャンバ法）による実測値を示している。推定値のバラツキは  $SEP=0.201$ （検量線の予測標準誤差）であり、高糖度果実の生産で必要と言われている実用的測定精度（ $\pm 0.2 \text{ MPa}$ ）を満足する。

この計測技法は、操作の簡便性などに大きな特徴があり、既存技術に対して優位性がある（表1を参照）。今後は、測定精度の向上や適用樹種・品種の拡充、利用面の開拓などの事業化課題にも取り組むとともに、市場ニーズも十分に把握しながら実用化を目指す計画である。



図1 分光式水分ストレス計（試作開発機）

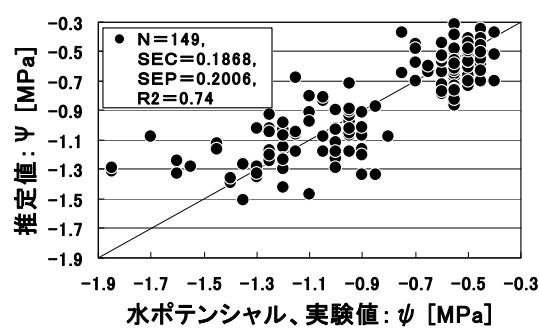


図2 測定結果例

# 水溶性酸化剤吸着触媒を用いた陸上養殖海水浄化システムの開発

食品・環境科 大脇博樹  
総合水産試験場 安元進、山本純弘、岡本昭

## 1. 目的

水槽内で魚を飼育する際には、飼育水の交換頻度を少なくするために、魚が排泄するアンモニアを硝酸まで酸化する生物濾過槽を設置するのが一般的である。海水魚の陸上養殖においても、閉鎖循環型陸上養殖を行う場合には、大型の生物濾過槽を中心とした海水浄化システムを設置する。

本研究開発では、従来の生物濾過ではなく、化学的な処理によりアンモニアを窒素に変換して飼育水中への窒素成分の蓄積を防止し、殺菌や脱色といった複数の機能を有し、且つ従来システムより著しく小容量な新規海水浄化システムの開発を目指した。

## 2. 内容

今回開発した新規海水浄化装置は、海水を電気分解するための電解装置と、海水電解により生成する次亜塩素酸と魚が排泄するアンモニアを効率よく吸着させる吸着材槽、余分な次亜塩素酸を分解する特殊活性炭槽で構成されている。本研究開発では、同装置の用途として、市場やスーパー等で一時に魚を入れておく畜養水槽、魚を生きたまま輸送する際に利用する活魚輸送水槽、養殖や放流のために人工的に魚を生産する種苗生産や中間育成に使用する水槽、一般家庭や水族館等で使用する展示用水槽、閉鎖循環型陸上養殖用水槽等を想定して、海水浄化装置の開発と性能評価を行った。

## 3. 結果

500Lの飼育水槽に、長崎県総合水産試験場にて種苗生産されたマハタを入れ、3ヶ月間の飼育試験を行った(図1)。その結果、アンモニアから窒素への直接脱窒が進行し、飼育水中に窒素成分が蓄積しないこと、飼育水に色が付かないこと(脱色効果)が確認された。また、3ヶ月間の給餌飼育によって、実験スタート時に平均505gであったマハタが、実験終了時には平均780gと成長していることが確認され、閉鎖循環型陸上養殖用の海水浄化装置として使用可能であることが示された。

開発した海水浄化装置を使ったアオリイカの活魚輸送実験を行った(図2)。その結果、収容密度6.7% (従来は2%程度が限界であった)で24時間アオリイカを生存させることに成功し、これまで実質的に不可能であった、長崎県で大量に漁獲されるケンサキイカやアオリイカ等の高価な食材を生きたまま首都圏に輸送可能などを示した。

共同研究を実施した県内企業では、開発した新規海水浄化装置を用いて、県内スーパーでの畜養試験を現在実施中である。



図1. マハタ飼育試験



図2. イカの活魚輸送実験

# 光機能性化合物の分子設計に基づく 光エレクトロニクス部材の開発

工業材料科 重光保博

## 1. 目的

情報記憶/情報表示/エネルギー変換/医療診断等の各種用途に用いられている有機光化合物は、成形柔軟性・軽量性等の優れた性質を有している。情報化社会の進展と低環境負荷材料への移行が進む社会潮流下において、有機光化合物は従来の無機光材料に替わって市場拡大が期待される。本研究では、材料設計シミュレーション技術を有機材料開発に適用して、その有効性に対する調査研究を行った。具体例として、省電力・高視野角・薄型・大画面を志向した次世代ディプレイの基幹技術として注目されている有機EL（エレクトロルミネッセンス）材料の理論分子設計と合成開発を試みた。

## 2. 内容

計算化学手法を用いた理論的分子設計技術を有機EL材料に適応してその有効性を検討し、併せて有機EL動作機構の解明に向けたシミュレーション手法（非断熱遷移を考慮した励起状態の直接ダイナミクス法）の開発と検証を行なった。

### 2-1. 高分子型ELオリゴマーの量子化学計算

代表的な高分子型EL高分子であるポリフェニレンビニレン(PPV)に着目し、PPVオリゴマーを対象とした吸収・発光スペクトルシミュレーションを行なった。具体的な手法として、基底状態の構造最適化を密度汎関数法(DFT/cc-pVDZ)、励起1重項状態の構造最適化をCI-singles法(CIS/cc-pVDZ)でそれぞれ実行し、得られた構造からのFranck-Condon遷移を仮定して吸収極大波長( $S_0 \rightarrow S_1$ )、発光極大波長( $S_1 \rightarrow S_0$ )を算出して、実験値との対応を考察した。

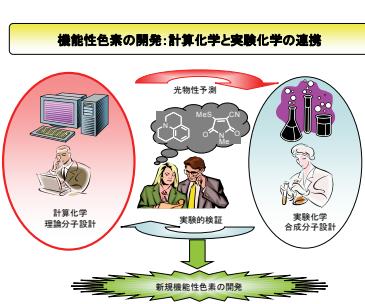
### 2-2. 低分子EL化合物の発光特性解析

新規アリールジピリジル誘導体(低分子EL候補化合物)の量子化学計算を行ない、励起1重項-3重項エネルギー差に由来するスピン軌道相互作用の強度と、発光強度との間に良い相関を見いだした。

## 3. 調査結果

PPVオリゴマーの発光スペクトル計算(図1)を示す。現在、民間企業との共同研究を行い、製品化を視野に入れた有機ELデバイス研究開発が進行中である(図2)。本研究は、長崎大学環境科学部の富永義則教授(低分子EL化合物の合成)、株式会社ツジデン(有機ELデバイスの作製)の協力の下に行なわれた。

本研究を通じて、物質シミュレーションが有機光化合物の光特性予測および分子設計に有効であることを明らかにした。発光特性の鍵を握る励起状態ダイナミクスの解明は、光材料化学の先端研究分野であり、共同研究者と連携して今後も引き続き研究を行なう予定である。



鎖長(n)	本計算	文献値(1)	文献値(2)
1	3.9347(0.705)	3.9391(0.713)	3.9391(0.717)
2	3.0100(1.647)	3.0104(1.653)	3.0140(1.715)
3	2.6294(2.507)	2.6295(2.515)	2.6309(2.570)
$\infty$	2.010	2.008	2.163

文献(1): J.-S.K.Yu, et al., J.Phys.Chem.A, 2003, 107, 4267  
文献(2): Y.-K.Han, J.Phys.Chem.A, 2004, 108, 9316

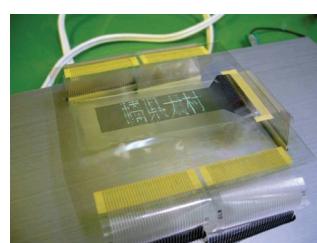


図2 有機ELデバイス試作品  
(株) ツジデン 提供資料

# 新方式の携帯型糖度計

(株)メカトロニクス 代表取締役 立石賢二  
電子情報科 下村義昭

## 1. 目的

従来の果実の非破壊糖度計はハロゲンランプと分光器を用いた分光方式で、装置構成が複雑となり大型で高価、しかも果実の品種や収穫時期に応じた検量線の更新が必要で、その手間と費用がかかる等の課題がある。本開発では、光散乱による光路長変化の影響を受けない新方式の非破壊計測技術(TFDRS: Three-Fiber-based Diffuse Reflectance Spectroscopy)を用い、①果実の品種や収穫時期の違いによる検量線の更新作業が不要、②光源の発光ダイオード化による従来コスト比1/10以下で掌サイズ等の特徴を有する携帯型糖度計の事業化を目的とした。

## 2. 内容

図1に示すTFDRS法では、散乱光の強度を2箇所で計測し、その強度比で定義される相対反射率 $R=i_2/i_1$ を測定する。さらに、散乱光路長に影響されず、しかも散乱体の組成と直線相關を有する新たな物理量として、下記相対吸光度比 $\gamma$ を新たに導入した。

$$\gamma(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \ln(R_3/R_1)/\ln(R_2/R_1).$$

ここで $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はレーザー光の波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 、 $\lambda_3$ での相対反射率をそれぞれ表す。

また、TFDRS法をベースに照射光源として数10nm以上の広い半値幅を持つ発光ダイオード(LED)を用いることができる測定手法も新たに開発した。携帯型糖度計の事業化では、市販のLEDは1波長あたり数百円と安価で、コスト面で非常に有効となる。

## 3. 結果

図2はTFDRS法をベースとした携帯型糖度計の商品モデルを示す。本装置では、光源に近赤外領域のLEDを用い、また受光ファイバーにアクリル製の導光路材を用いることで従来比1/10以下の軽量化とコスト低減を実現した。

また、TFDRS法を用いることで、これまでの品種毎や収穫時期に応じた検量線の更新作業が不要となった他、太陽光などの影響を補正する外乱光補正技術を搭載し、屋外での使用が可能等の特長を持つ。

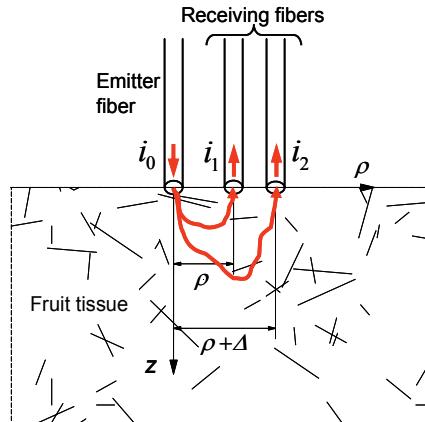


図1 TFDRS法(Three-Fiber-based Diffuse Reflectance Spectroscopy)による相対反射率の測定方法。



図2 TFDRS法をベースとした携帯型糖度計。光源に発光ダイオードを使用し、重量190g(電池重量含む)と世界最軽量を実現。

# DLC 膜コーティング技術を事業化

ファインコーティング(株) 代表取締役 古田 英司  
次長兼応用技術部長 馬場 恒明

## 1. 事業化の概要

工業技術センターではドライプロセスによる材料の表層改質に関する技術開発を進めており、これまでの研究成果を基にコーティングサービスを業務とするファインコーティング(株)が平成18年11月に大村市に設立された。技術内容は、ダイヤモンドライカーボン(DLC)膜のコーティング技術である。DLC膜は、低摩擦係数、高硬度、化学的に安定など優れた特性を持つ膜である。現在、金型、機械部品などへのコーティングとして毎年2割程度市場が増加しており、今後さらに増加することが予測されている。開発した技術を用いると、大面積および立体物へのコーティングが可能で、量産性に優れ、また膜材料で重要な高い密着強度を得ることができる。

## 2. 技術内容

開発した技術はプラズマソースイオン注入(PSII)法を基本原理とし、基材にパルス電圧を印加することにより高エネルギーのイオンを照射しながら炭素薄膜を作製する方法であり、イオン注入による基材の表層改質と薄膜作製が並行して達成される。また、真空チャンバーに入る基材全体に密着性に優れたコーティングが可能である。

## 3. 製品

ファインコーティング(株)には、サイズ 1.8m×1.4m 程度の大型基材に対応できる真空チャンバーを組み合わせたPSII装置を設置している。(図1) DLC膜コーティングを主として行い、他の薄膜に対しても対応可能である。また、チャンバーサイズが大きいことから量産性にも優れている。

現在、電子デバイス印刷用スクリーンマスクおよび工具へのDLC膜コーティング技術を完成させ商品製造を行っている。図2に示すように、スクリーンマスクは金属メッシュに乳剤をコーティングし、ペーストを印刷することにより電子部品を作るものであり、図3にマスクの拡大を示している。メッシュおよび乳剤パターンにDLC膜をコーティングすることにより、①ペーストの抜け性が格段に向上することにより微細な印刷が可能、②印刷でのパターンの伸びが飛躍的に軽減、③耐摩耗性付与によるマスクの長寿命化など優れた特性を持つマスクの作製が達成された。



図1 ファインコーティング(株)に設置された大型PSII装置



図2 DLC膜をコーティングしたスクリーンマスク

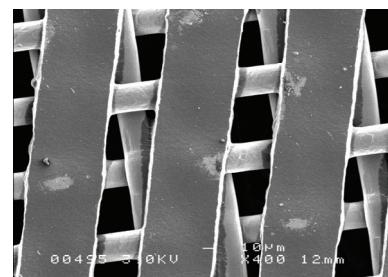


図3 DLC膜をコーティングしたスクリーンマスクの拡大

## 食品加工関連の事業化事例の紹介

(株)久原水産研究所 代表取締役 久原俊之  
食品・環境科 主任研究員 玉屋 圭

### 1. 目的

工業技術センター食品・環境科では、技術相談、共同技術開発、依頼試験などの業務を通して、地元食品企業への技術的支援を行っている。平成20年度の食品加工分野の取り組みとして、県内企業3社と実施した新製品の開発事例を紹介する。

### 2. 内容

- ① (株)久原水産研究所「酵素液化コンブ(サンサン昆)の開発と養殖フグの稚魚育成用餌料への展開」

久原氏は養殖コンブを酵素分解して液化コンブ(サンサン昆)を開発した。サンサン昆はヒトの健康に寄与する機能性成分であるフコイダンやアルギン酸のオリゴマーを豊富に有していた。また、濃縮したサンサン昆にニンニクエキスや発酵豆乳等を加えてトラフグ稚魚の養殖用餌料を開発した。

- ② 崎永海運(株)「高島フルーティートマトの栄養・機能性成分の解明」

崎永海運株式会社が生産・販売している「高島フルーティートマト」の高付加価値化を目的として、機能性成分の分析を行い、従来品種(桃太郎)との比較を実施した。

- ③ 善果園「平戸産柑橘を用いたミックスジュースの開発」

果樹栽培・加工業を営む善果園と共同で平戸産の柑橘を用いたミックスジュースを開発した。本ジュースの優位性を明らかにするために、温州みかんを使用したジュースとの成分比較を実施した。

### 3. 結果

- ① 国館産のコンブに較べ、長崎県産の養殖コンブはフコイダンは23%、アルギン酸は19%と約1割多く含まれていた。酵素液化コンブを用いたヒトへの臨床試験の結果、免疫賦活効果が見られた。また、酵素液化コンブに他の免疫賦活効果を持つ添加物を加えた餌料を用いてトラフグの稚魚の養殖試験の結果、病原性寄生虫の感染が少なく、生育歩留まりが上がることが分かった。

- ② 各種成分を分析した結果、ビタミンC含量は37 mg/100 g-F.W.であり、従来のものと比較して約3倍高い値(桃太郎; 13 mg/100 g-F.W.)であった。機能性成分であるγ-アミノ酪酸は121 mg/100 g-F.W.であり、3倍以上高い結果(36 mg/100 g-F.W.)が得られた。以上の結果から、フルーティートマトは栄養及び機能性成分を多く含み、高付加価値作物であることが示された。

- ③ 善果園が保有している柑橘から味、香りを重視して、日向夏の早摘みと黄みかんを選抜した。2種の果汁からジュースを製造し、総ポリフェノール、クエン酸、ビタミンC量を測定した。その結果、クエン酸、ビタミンCは温州みかんジュースよりもやや低いものであったが、総ポリフェノール量については2倍程度高い値(ミックスジュース; 114, 温州みかん 66 mg/100 ml)が得られた。



サンサン昆



高島フルーティートマト



ミックスジュース「爽夏」

