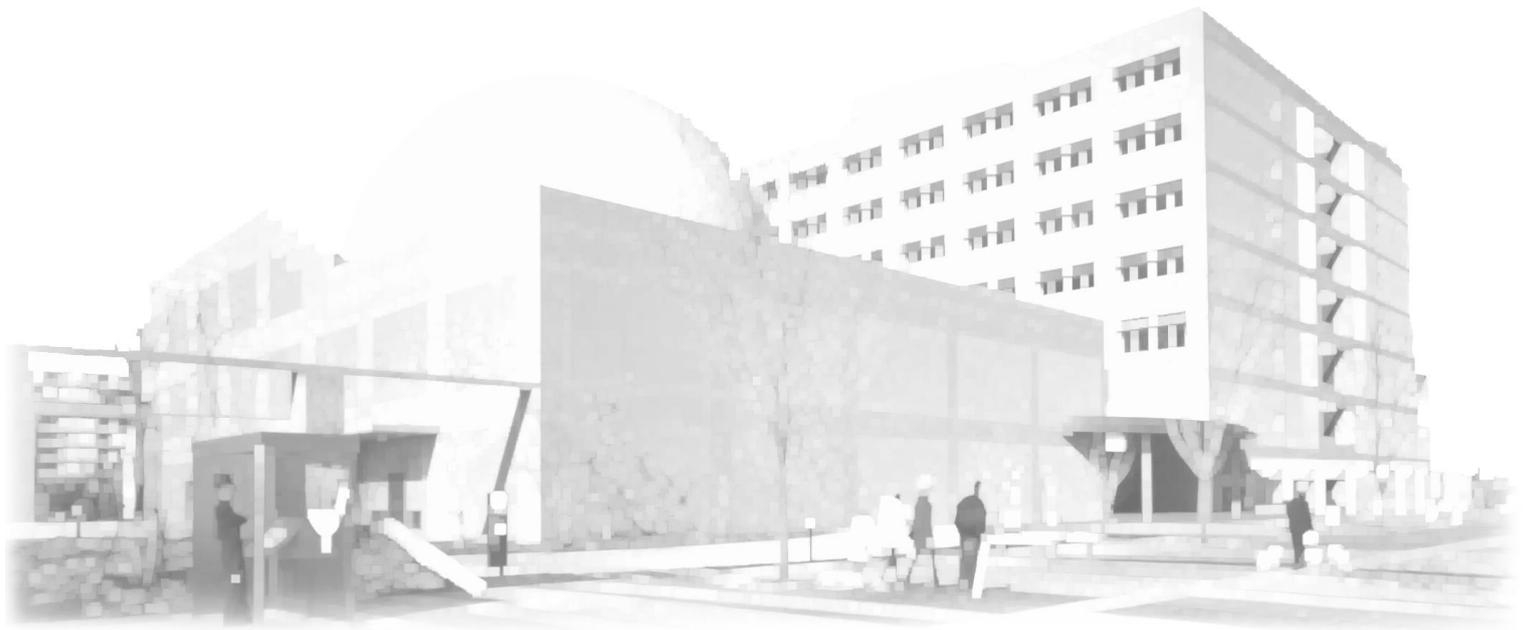


令和2年度
埼玉県産業技術総合センター

研究報告

第19巻

REPORTS
OF
SAITAMA
INDUSTRIAL
TECHNOLOGY
CENTER
Vol. 19



令和3年(2021)12月発行

令和2年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

第19巻

目 次 CONTENTS

ページ

○産業支援研究

- ・表面改質によるFRPの高機能化 1
- ・車椅子バスケットボールの競技成績向上に資する車椅子の開発 6
- ・二酸化マンガンーリチウム金属二次電池の開発 11
- ・未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上 15
- ・機械学習によるCFRP破壊過程におけるAE波形評価方法の開発 20

○新技術創出調査研究

1. 独創的技術形成研究

- ・接着剤用水分拡散係数測定セルの開発 24

2. 技術支援高度化研究

- ・積層造形物に対するめっき処理の検討 28

○外部資金導入研究

(独) 日本学術振興会「科学研究費助成事業」

- ・麺の加工工程における風味形成メカニズムの解明 33

(一財) 内藤泰春科学技術振興財団「調査・研究開発助成」

- ・MEMS温湿度センサを用いた多連式水分活性測定装置の開発 37

(公財) 飯島藤十郎記念食品科学振興財団「学術研究助成事業」

- ・イムノクロマト試験紙によるパン種微生物叢のモニター技術の開発 41

○先端産業創造プロジェクト 新エネルギープロジェクト推進事業

・次世代蓄電池技術研究開発 44
 ー金属蓄電池の開発ー

表面改質によるFRPの高機能化

小熊広之*¹ 清水宏一*¹ 鳥羽遼子*¹ 小野裕也*¹
坂本大輔*² 焼田裕之*² 白石知久*³ 森田寛之*³

Functional Enhancement of FRP by Surface Modification

OGUMA Hiroyuki*¹, SHIMIZU Kouichi*¹, TOBA Ryouko*¹, ONO Yuuya*¹,
SAKAMOTO Daisuke*², YAKITA Hiroyuki*², SHIRAISHI Tomohisa*³, MORITA Hiroyuki*³

抄録

ポリアミドをマトリックス樹脂とする炭素繊維強化複合材料(CFRP)の摺動性向上を目的として表面に窒化チタン(TiN)をコーティングした。摩擦係数を測定したところ、摺動性の向上効果は得られなかった。これはTiN皮膜の硬さが不足していたため皮膜が脱落、滞留したためと考えられる。

また、CFRP表面に酸化チタン(TiO₂)をコーティングし熱処理を行ったところ、光触媒効果を有する皮膜を形成することができた。

キーワード：ポリアミド，CFRP，酸化チタン，光触媒効果

1 はじめに

既報¹⁾ではガラス繊維強化ポリプロピレンの表面にチタンをイオンプレーティングでコーティングした際の耐候性向上効果について報告した。

本報では構造部材等に適用が進んでいるポリアミドをマトリックス樹脂とした炭素繊維強化複合材料(CFRP)を使用基材とした。この基材の摺動性向上を目的として窒化チタン(TiN)をコーティングし、摩擦係数を測定することにより評価を行った。

また、基材表面に酸化チタン(TiO₂)をコーティングし、紫外線を照射することで光触媒効果^{2),3)}を得ることができないか、メチレンブルー水溶液を用いて検証した。

2 実験方法

2.1 使用基材

本研究では炭素繊維強化ポリアミド6（平織8層、一村産業(株)製）をCFRP試料として使用した。

2.2 成膜方法

CFRP試料（35mm×35mm×2mm）およびスライドガラス（26mm×76mm×1mm）表面にイオンプレーティング装置（SIP-650、(株)昭和真空製）を用いて膜厚1μm程度のTiN、TiO₂皮膜をコーティングした。

2.3 摩擦係数測定方法

摩擦係数の測定には図1に示すボールオンディスク式の摩擦摩耗試験機(μ-3000、高千穂精機(株)製)を用いた。直径3mmの鋼球(材質:SUJ)を試料に負荷しながら試料を回転させて測定した。押付荷重5N、周速0.2m/secの条件で行った。

*¹ 材料技術担当

*² 化学技術担当

*³ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

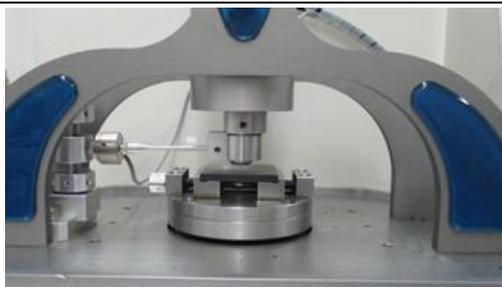
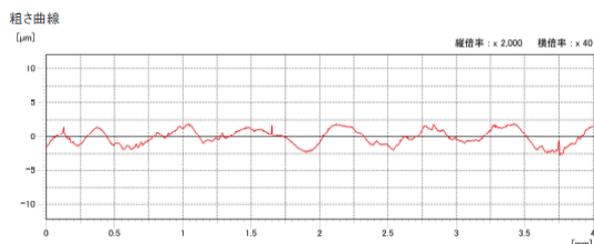


図1 摩擦摩耗試験機

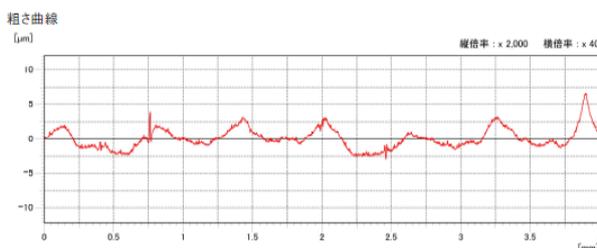
3 結果及び考察

3.1 表面粗さ測定結果

TiN コーティング前後の表面を表面粗さ計 (SURFCOM 1400D-3DF、(株)東京精密製) で測定した。図 2(a)(b)に粗さ曲線を示した。コーティング前後の表面粗さ (Rz) はそれぞれ 3.80 μm 、5.80 μm であり、コーティングにより表面が粗化したことが確認された。また、コーティング後の粗さ曲線 (図 2(b)) には細かい凹凸が観察された。



(a) コーティング前



(b) コーティング後

図2 TiN コーティング前後の粗さ曲線

3.2 摩擦係数測定結果

図 3 に摺動距離と摩擦係数との関係を示した。コーティングした試料の方が摩擦係数が高くなった。1000m 摺動した後の試料表面写真を図 4, 5 に示した。コーティングなし (図 4) の面は表面状態にほとんど変化がないが、コーティングした試

料面 (図 5) は鋼球が擦過したことによる溝が形成されていた。

また、TiN 皮膜の硬さをナノインデント (G200、Agilent Technologies 製) で測定したところ 3.4GPa (5 点平均) であり、一般的な TiN の硬さの 1/6 程度の値であることが確認された。

以上のことから、今回の実験で成膜した TiN の表面が基材よりも粗く細かい凹凸があったため、試験開始直後から試験機の鋼球との擦過により多く粒子状の TiN が発生したと推測する。この粒子状の TiN が鋼球と皮膜との間に滞留することで摩

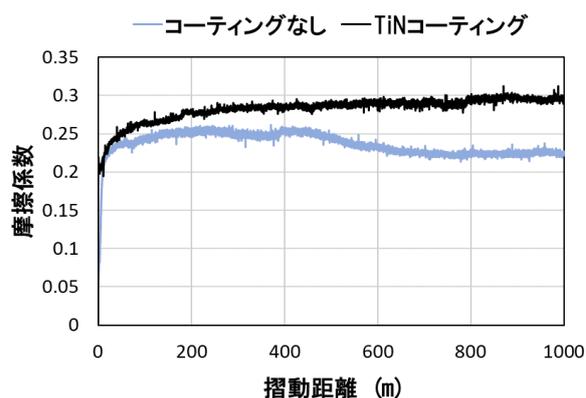


図3 摺動距離と摩擦係数



図4 コーティング無の表面

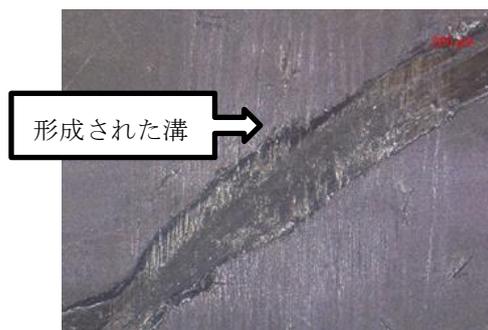


図5 TiN コーティングの表面

擦係数の上昇を招き、溝が形成されたと考える。更に、皮膜の硬さが不足していたことが皮膜の摩耗量を増大させたと考察した。

この問題の解決策は、TiN 膜の表面粗さを向上させることと、TiN 膜を硬化することであると考える。

3.3 光触媒効果の検証結果

スライドガラス表面に 2.2 成膜方法により TiO₂ を成膜した。TiO₂ などの光触媒材料は、光の照射によって表面が活性化し、有害物質の分解等が起こり、防汚性、抗菌性などの特性が得られることが知られている⁴⁾。本研究で成膜した TiO₂ は光触媒性能が高いとされるアナターゼ構造⁵⁾を有しているかを確認するため、X 線回折装置 (SmartLab 9kW、(株)リガク製) を用いて測定を行った。測定結果を図 6 に示した。この図から結晶構造は非晶質となっており、アナターゼ構造ではないことが明らかとなった。非晶質からアナターゼ型に変換できる方法がないか調査したところ、

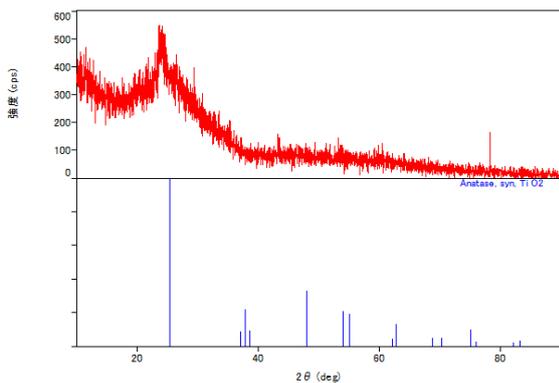


図 6 イオンプレーティング後の TiO₂

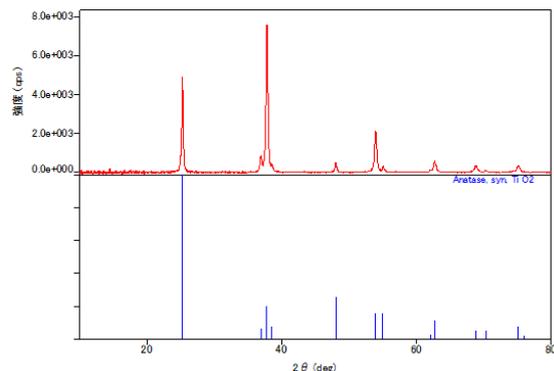


図 7 400°Cで1時間保持後の TiO₂

アニーリング温度が 300°C 以上でアナターゼ型の結晶構造を示し、光触媒効果は約 400°C において顕著になる⁶⁾との報告があり、これに従い 400°C で 1 時間保持したところ、図 7 のとおりアナターゼ型を形成することができた。

しかし、CFRP 試料のマトリックス樹脂はポリアミド 6 であるため 400°C の高温で処理すると融解してしまう。そこで一般的なポリアミド 6 の結晶融点である 225°C⁷⁾以下でアナターゼ型を得ることができないか検討した。図 8 に処理温度と処理時毎の結晶構造の状態を示した。アナターゼ型を得られた場合は○、得られなかった場合は×、中間的なものは△と表記した。この結果から 300°C 以下になると 1 時間ではアナターゼ型が得られないが、処理時間を長くすることで 200°C まで処理温度を下げられることが確認された。また、最も低温・短時間でアナターゼ型を得られる条件は処理温度 200°C、処理時間 30 時間であった。図 9 は

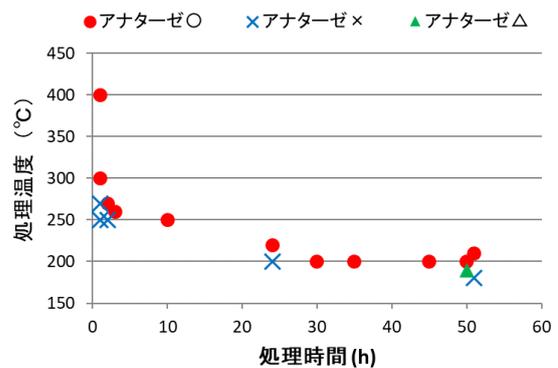


図 8 処理時間と処理温度におけるアナターゼ型の結晶形成状況

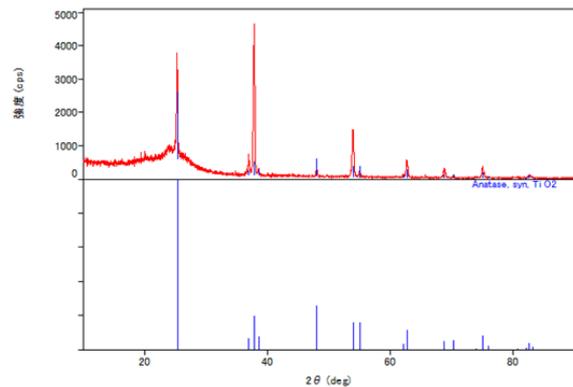


図 9 TiO₂ をコーティングした CFRP 表面 (200°C、1 時間保持)

TiO₂をコーティングした CFRP 試料を 200℃、30 時間で保持した結果である。ポリアミド 6 の融点以下の温度でアナターゼ型を得ることができた。

次に CFRP 表面上に成膜したアナターゼ型の TiO₂ 皮膜から光触媒効果を得られるのか評価試験を行った。評価手法は JIS R 1703-2「光触媒のセルフクリーニング評価試験法」を参考にして実施した。この試験法は、水に溶かしたメチレンブルーを酸化分解の指標として用いており、メチレンブルーが分解されると水溶液は脱色され透明となる⁸⁾。

図 10 に実験装置の概略図を示した。1%メチレンブルー溶液（関東化学㈱製）を蒸留水で希釈し、濃度 10mg/L(10ppm)に調整した。水溶液量は 40ml とした。直径 60mm ふた付きシャーレ内のプラスチック製の台の上に TiO₂ コーティングした CFRP を置いた。水溶液をスターラで攪拌しながら UV ランプ（LUV-6、アズワン㈱製）を用いて紫外光を照射した。紫外線強度は 1mW/cm²、紫外線波長は 365nm であった。

図 11 に紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の变化を示した。紫外線照射前は青色であったものが徐々に薄くなり、60 時間照射後にはほとんど透明になった。この結果から、TiO₂ 皮膜への紫外線照射により光触媒機能が発生し、メチレンブルーが脱色されたことが確認できた。

さらに紫外可視吸光度計（UV-3150、㈱島津製作所製）でメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルの变化を測定した結果を図 12 に示した。紫外線照射時間の増加に伴い各ピークの吸光度が減少していることが確認された。吸光度はメチレンブルーの濃度に比例するため、吸光度の減少はメ

チレンブルーの濃度が減少したことを示す⁸⁾。

また、吸光度のピークが低下するに従い 200nm 付近の吸光度が上昇しているのは、メチレンブルーの分解生成物の影響であると推測する。

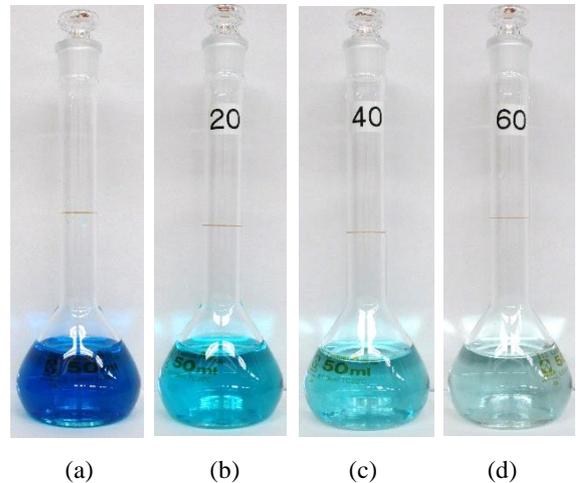


図 11 紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の变化

(a) 照射前、(b) 20 時間照射後、
(c) 40 時間照射後、(d) 60 時間照射後

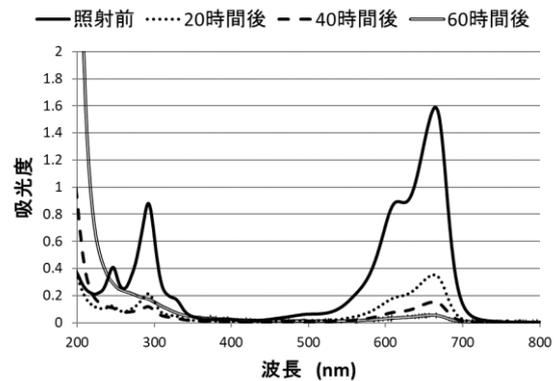


図 12 紫外線照射に伴うメチレンブルー水溶液の吸光度の変化

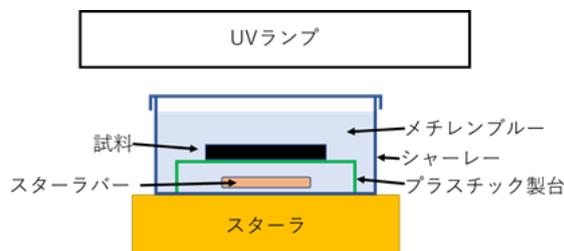


図 10 紫外線照射試験の概略図

4 まとめ

CFRP に新たな機能を付与することを目的として、イオンプレーティングにより TiN、TiO₂ をコーティングした結果、以下の結論が得られた。

(1) TiN コーティングの効果

CFRP 表面の摺動性向上を目的として、TiN をコーティングしたが、その効果は得られなかった。

これは TiN 皮膜の表面粗さが大きかったこと、硬さが不足していたことが原因と考える。

(2) TiO₂コーティングの効果

CFRP に TiO₂ をコーティングし熱処理を行うことにより、光触媒効果を有する皮膜を形成できた。

今後は、この研究成果を活用し、殺菌、防汚、消臭機能を有した FRP の製品開発等に関する研究を進めて行く所存である。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました埼玉大学の坂井建宣 准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小熊広之, 清水宏一, 森本良一, 坂本大輔, 焼田裕之, 白石知久, 森田寛之, 小林達哉: 表面処理による FRP の高機能化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **18**, (2020)11
- 2) 吉本哲夫: 光触媒の固定化法, 表面技術, **50**, 3 (1999) 242
- 3) 田中一弥, 寺島千晶, 勝又健一, 池北雅彦, 藤島昭: 光触媒の医療現場への応用, 表面技術, **67**, 6 (2016) 290
- 4) 桑嶋孝幸, 安岡純一: ナノサイズ TiO₂ 粉末を種々の方法で成膜した光触媒皮膜の特性, 日本溶射学会誌, **57**, 4 (2020) 191
- 5) 増井孝実, 伊藤雅章: 真空蒸着法による光触媒薄膜の製造に関する研究, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **27**, (2003)61
- 6) 河野浩輝, 笹原光生, 野口年優, 中村美沙, 連山寛機: イオンビーム蒸着法による光触媒酸化チタン薄膜の作製, 久留米工業大学研究報告, **30**, (2007)53
- 7) 本間精一: プラスチック材料大全, 日刊工業新聞社, (2015)28
- 8) 桑畑周司, 毛塚智子: 酸化チタン光触媒によるアズール色素水溶液の脱色, 東海大学紀要工学部, **54**, 2 (2014) 9

車椅子バスケットボールの競技成績向上に資する車椅子の開発

半田隆志* 香西良彦*

Development of a Wheelchair for Wheelchair Basketball that has superior performance

HANDA Takashi*¹, KOZAI Yoshihiko*¹

抄録

本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献することを目的として、車椅子の旋回性を分析した。歪ゲージを車椅子フレーム各部に貼付して、旋回時のフレームの歪みを計測したところ、計測対象の車椅子においては、「左右の後輪のうち、内輪には浮き上がる方向に力が加わっており、それ故、旋回性は高いとはいえないだろうこと」が推察された。また、共同研究先の埼玉大学が、開発された画像分析システム（動画像から対象選手の上肢関節角度等を推定できるシステム）の改良を実施した。その結果、任意の角度で撮影された動画像についても、車椅子の位置等の検出が可能となった。

キーワード：車椅子バスケットボール，車椅子，旋回性，歪み，画像分析

1 はじめに

近年、障害者本人および社会全体の、「障害者のQOL（生活の質）向上」への意識は高まってきている。そして、これに伴って、障害者がスポーツに取り組む雰囲気・環境は整備されつつある。

障害者スポーツの中でも、車椅子バスケットボールは、人気が高い競技である。そのため、そのトップチームである「車椅子バスケットボール日本代表チーム」は特に注目されている。

スポーツにおける選手のパフォーマンスは、一般に、「選手的能力」、「用具の性能」、「選手と用具の適合性」に左右されるが、車椅子バスケットボールは、特に「用具の性能」および「選手と用具の適合性」の影響が大きいと考えられる。そして、これらに関する研究はいくつか実施されてきているものの^{1)~3)}、十分であるとは言い難い。

この、社会的に関心の高い車椅子バスケットボールについて、用具（車椅子）の性能や適合性を

研究し、ひいてはトップ選手の競技成績向上を支援することは、公益に適うと言える。また、県内外車椅子関連産業の支援にもつながる。そこで、本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献するため、選手の能力を最大限に発揮する車椅子の形状等を明らかにすることを主な目的とした。そして、得られた知見を車椅子製造企業等に展開することで、車椅子関連産業を支援することも、研究目的の一つとした。

2 方法

2.1 概要

本研究の目的を達成するためには、「用具（車椅子）の性能を向上させること」および「選手と用具（車椅子）の適合性を向上させること」が有効であると考えられた。ここで、前者は主に機械力学や材料力学が関係してくる一方で、後者は、人間工学やシーティング等が主に関係してくる。そのため、主となる技術分野毎に以下のとおりサブテーマを設定し、それぞれを平行して遂行する

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

こととした。なお、便宜上、前者をサブテーマIとし、後者をサブテーマIIとした。

I. 車椅子の性能の、分析と向上

II-a. 実測による適合性の分析と向上

II-b. 画像分析システムの開発

ここで、サブテーマII-aでは、具体的には、車椅子座面に着目し、これの地上高や傾斜角度等を各選手の身体に適合したものに変更することで、パフォーマンスの向上（瞬発力、車椅子コントロール能力等を評価するスキルテスト結果の向上）を図ることとした。これまでに、女子日本代表クラスの選手1名を対象として、当該選手が所有する新旧2台の車椅子について、座面等の適合性を向上させた新車椅子に乗った場合には、旧車椅子に乗った場合と比較して、パフォーマンスが向上したことを示した⁴⁾。本年度は、引き続き、別の日本代表クラスの選手複数名に対して同様の実験を実施する予定であったが、感染症が蔓延する社会情勢の中、安全を最優先とするため、これの実施は見合わせた。そこで、本稿では、サブテーマIおよびII-bについて、以下のとおり報告した。

2.2 車椅子の性能の、分析と向上

車椅子スポーツで良好なパフォーマンスを発揮するためには、一般に、車椅子それ自体が良好な直進性や旋回性を有している必要がある。そして、車椅子バスケットボールにおいては、「相手選手を巧みにかわす必要がある」という競技の性質上、特に車椅子の旋回性が重要であると考えられる。

車椅子の旋回性に影響すると考えられる要因のうち、例えば「キャンバの角度（車椅子を正面から見た際の、車輪の垂直軸と、車椅子本体の垂直軸の角度）」は比較的良好に知られており、いくつかの研究⁵⁾が実施されている。一方、「フレームの構造・剛性」も、車椅子の旋回性能に影響すると考えられるが、これについては、十分に研究し尽されているとは言い難い。そこで、サブテーマIでは、特にリジッドタイプ車椅子（車椅子を構成するパイプがすべて溶接されているタイプ）と、セミアジャストタイプ車椅子（パイプの一部が溶

接されておらず、その構造を変更できるタイプ）に着目し、この両車椅子のフレーム構造・剛性が異なることによる旋回性の違いを定量化するとともに、最適な構造を明らかにすることとした。研究は、以下の手順で実施した。

手順1：普通型車椅子を用いた実行可能性調査

手順2：リジッドタイプのスポーツ用車椅子を用いた予備実験

手順3：リジッドタイプおよびセミアジャストタイプのバスケットボール用車椅子を用いた本実験

なお、手順1および2の被験者（車椅子を漕ぐ人）は、当センター職員とし、手順3の被験者は車椅子バスケットボール日本代表クラスの選手とした。また、旋回性の高低は、「旋回時のフレーム各部の歪みの方向」から推察した。すなわち、旋回時に、「内側の車輪が地面に強くグリップする方向に、フレームが歪む」ほど、旋回性が高いと判断した。

フレームの歪みは、車椅子フレーム各部に歪ゲージ（共和電業社製 KFGS-2-120-Ca-23L1M2R）を貼付して計測した（図1、2および次頁図3、4）。そして、この歪ゲージと計測ユニット（キーエン

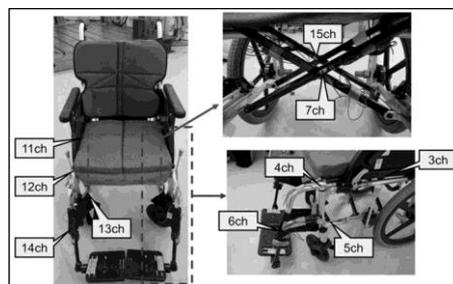


図1 手順1で貼付した歪ゲージ（前面と側面）

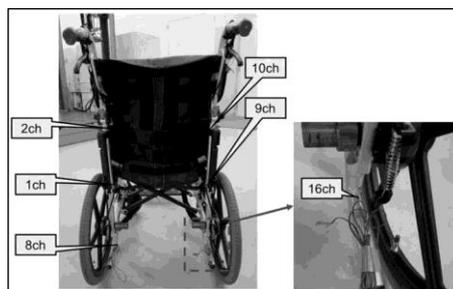


図2 手順1で貼付した歪ゲージ（背面）

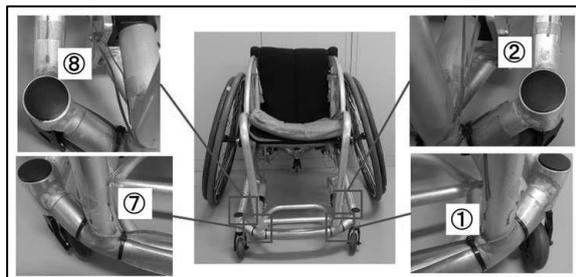


図3 手順2で貼付した歪ゲージ（前面）

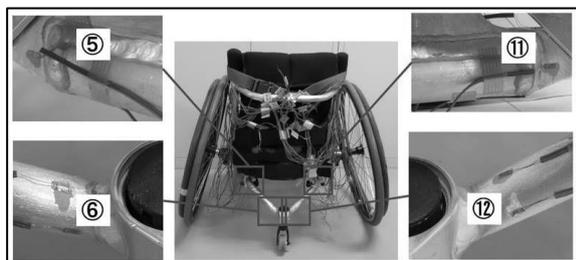


図4 手順2で貼付した歪ゲージ（背面）



図5 実験の様子

ス社製 NR-ST04) は有線で接続し、計測のサンプリングレートは 100Hz とした。

実験は、被験者が車椅子に搭乗していない状態でキャリブレーションを実施した後、被験者に、「直線を約 20m 走行して最大限に加速した後、約 90 度の右急旋回」を実施するよう指示した。なお、所有している機材では、一度に 8 チャンネル分しか計測できないことから、実験は、複数回に分けて順次実施した。この実験の様子は図 5 に示した。

なお、上記の手順 1~3 のうち、感染症蔓延下における安全性確保（外部来訪者の制限）等の観点から、本年度は手順 1 および手順 2 を実施した。

2.3 画像分析システムの開発

「選手と用具の適合性を向上させること」は、

すなわち「選手が最も能力を発揮できる身体状態（例えば上肢関節の角度）や動作を実現可能にすること」であるとも言える。そして、その「選手が最も能力を発揮できる身体状態等」については、国内外の有力選手のそれを分析して参考にすることが有効である。そのため、インターネット上にあつて入手が容易な動画像（例えば、国際大会の試合動画像等）から、出場している選手の身体状態等を分析することができれば有用である。そこで、共同研究先である、埼玉大学の小林貴訓教授、福田悠人助教、久野義徳名誉教授、福江啓太氏が、AI を応用した画像解析により、既存の動画像から漕ぎ出し動作における特徴量を抽出できるシステムの開発を進めてきた。これまでに、理想的な撮影条件下（車椅子の進行方向に対して真横から撮影できた場合等）においては、動画像から、車椅子操作者の上肢関節角度や車椅子の速度が推定可能なシステム⁶⁾を構築された。今年度は、サブテーマ II-a として、特に、任意の方向から撮影された動画像に対しても、同様の推定を可能とするよう、システムの改良を実施された。

3 結果及び考察

3.1 車椅子の性能の分析について

手順 1 の実験結果の一例を図 6 に示した。手順 1 では、実行可能性調査として、「車椅子走行時の、フレーム各部の歪みの大きさと方向の、歪ゲージによる検出可否の検討」を目的とした。図 1 に示したとおり、被験者が停止状態の車椅子に乗車したことによる歪みの大きさと方向（およそ 6 秒~15 秒経過後）、車椅子を漕ぐことによる歪み

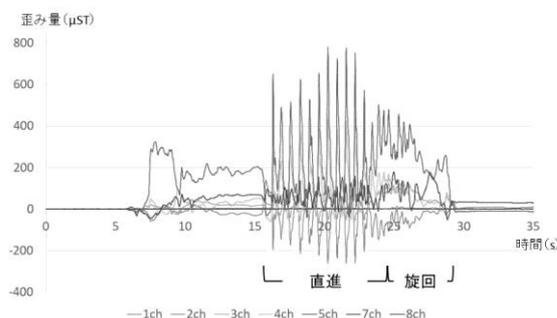


図6 手順1の実験結果の一例

の大きさと方向（およそ 15 秒～23 秒経過後）、そして旋回時の歪みの大きさと方向（およそ 23 秒～29 秒経過後）が検出可能であることが明らかとなった。なお、普通型車椅子では、その構造上、加速した後に急旋回をすることは困難であったことから、スポーツ用車椅子を用いた予備実験（手順 2）の実施の必要性が、あらためて確認された。

次に、手順 2 の実験結果を、図 7～9 に示した。各図の左には実測値のグラフを示し、右には、実測値が示した歪みの方向を、矢印で図示した。なお、ここでは、「旋回時の」フレームの歪みの大きさと方向を定量化することを目的としたことから、旋回時の計測結果のみを示した。

図 7 からは、車椅子の前方部分は、左右とも内側方向に歪んでいたことが明らかとなった。これは、車椅子のフットサポート部分を、被験者が強く踏み込んだことが原因であると推察された。ここから、前方車輪（キャスト）のグリップ力が増加していたことも推察された。また、図 8 からは、

車椅子の後方部分は、旋回時はほとんど歪んでいない（＝あまり力が加わっていない）ことがわかった。これは、図 7 の結果と両立するものであるが、併せて、旋回時には、後方転倒防止用車輪については考慮する必要性が低いことが明らかとなった。図 9 からは、車椅子の背パイプ部分は、左右ともに、旋回の外側方向に歪んでいたことが明らかとなった。これは、旋回時には車椅子の外輪に大きな力が加わっていたこと、および内側の車輪のグリップ力が小さくなっていることを示唆していると考えられた。以上より、予備実験である手順 2 からは、リジッドタイプの車椅子においては、「前方と後方で比較すると、相対的に、前方車輪のグリップ力が大きくなっていること」および「後輪については、内輪が浮き上がる方向に力が加わっており、それ故、旋回性は高いとは言えないだろうこと」が推察された。

今後は、引き続き、日本代表クラスの選手を被験者とした手順 3（本実験）を実施し、リジッドタイプおよびセミアジャストタイプの両バスケットボール用車椅子の旋回性を定量的に比較するとともに、その最適な構造を明らかにする予定である。

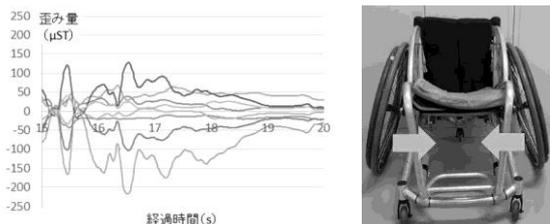


図 7 手順 2 の実験結果（前方部分）

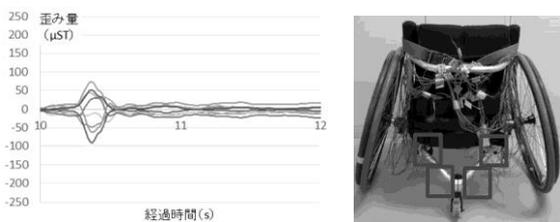


図 8 手順 2 の実験結果（後方部分）

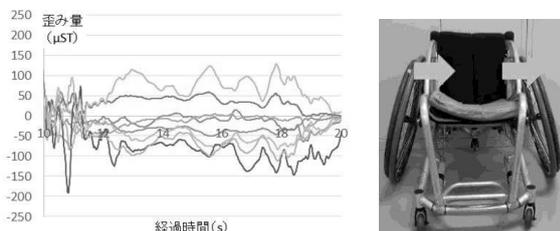


図 9 手順 2 の実験結果（背パイプ部分）

3.2 画像分析システムについて⁷⁾

動画像から有力選手の身体状態等を分析するためには、まずは、その対象選手を切り出す必要がある。これまでのシステムでは、「車椅子の後輪が円であること」を利用して対象を切り出していた。しかし、任意の方向から撮影された動画像では、後輪は必ずしも「円」として表示されないことから、そのままでは、対象の切り出しが困難だった。そこで、機械学習を用いた物体検出アルゴリズムである Single Shot Multibox Detector (SSD) を用いて、後輪のおおよその位置を推定した。これらの工夫により、任意の方向から撮影された動画像に対しても、車椅子の位置や、移動の速度および方向が、推定可能となった。今後は、この改良された画像分析システムを用いて、インターネット上にある国内外の有力選手の動画像から、そ

れら選手の身体状態や動作を分析される予定である。

4 まとめ

本研究では、車椅子バスケットボールトップ選手の競技成績向上に貢献するため、車椅子の旋回性を分析した。特に、旋回時のフレーム各部の歪みを計測したところ、使用した車椅子においては、「左右の後輪のうち、内輪には浮き上がる方向に力が加わっており、それ故、旋回性は高いとはいえないこと」が推察された。また、共同研究先である埼玉大学が、「選手が最も能力を發揮できる身体状態等」を明らかにするため、インターネット上であって入手が容易な試合等の動画像から、国内外の有力選手の身体状態等を分析できるシステムを開発した。来年度も、引き続き、これらの研究開発を実施していく予定である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御指導・御助言・御協力をいただきました東京都立大学の信太奈美准教授、東京保健医療専門職大学の杉山真理講師、神奈川リハビリテーション病院の森田智之先生、埼玉大学の小林貴訓教授、福田悠人助教、久野義徳名誉教授、福江啓太氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Garcia, J., Garner, T., and Wilson, J. R., : Factors Influencing Speed of Collegiate Wheelchair Basketball Players, Sports and exercise medicine open journal, **4**, 3(2018)66
- 2) Wilson, J. R., Liegey-Dougall, A. and Garner, D. : Relationship between Elite Women's Wheelchair Basketball Skills Testing and Future Success in the Sport, Sports and exercise medicine open journal, **4**, 1(2018)3
- 3) Kozomara, G., Petrovic, P. Nikolic, G., Jorgic, B., Kocic, M. and Aleksandrovic, M.: The Effects of Preparation Period on Motor Skills of Wheelchair Basketball Players: A Pilot Study, Journal of

anthropology of sport and physical education, **3**, 4(2019)11

- 4) Shida, N., Handa, T. Sugiyama, M. and Morita, T. : Effects of Seat Position on the Performance of a Basketball Player in Wheelchairs, 7th European Seating Symposium 2020 (2020)→2022年へ延期(ただし演題採択済)
- 5) 塩野谷明：アスリートを支えるスポーツ競技用車いす，バイオメカニズム学会誌，**44**, 1(2020)32
- 6) 福江啓太，福田悠人，小林貴訓，久野義徳，信太奈美，杉山真理，半田隆志，森田智之：車椅子バスケットボールにおける漕ぎ出し動作の画像解析，電子情報通信学会総合大会講演論文集，(2020)97
- 7) Fukue, K., Fukuda, H. Kobayashi, Y. Kuno, Y. Shida, N. Sugiyama, M. Handa, T. and Morita, T. : Video Analysis of Wheel Pushing Actions for Wheelchair Basketball Players, 27th International Workshop on Frontiers of Computer Vision (2021)

二酸化マンガン-リチウム金属二次電池の開発

栗原英紀*

Development of Manganese Dioxide - Lithium Metal Rechargeable Battery

KURIHARA Hideki*

抄録

400°Cで焼成して、二酸化マンガンの構造水を完全に除去することにより、二酸化マンガン正極の充放電利用率：80 %およびサイクル維持率：90 % / 50 回を達成した。リチウム金属用電解液を組み合わせることにより二酸化マンガン-リチウム金属一次電池の二次電池化が可能となることが示唆された。これにより、資源的に有利な物質で高温耐性の電池を実現できる可能性が示唆された。

キーワード：二酸化マンガン，構造水，リチウム金属，二次電池

1 はじめに

近年、持続可能社会の実現 (SDGs) として、低炭素社会の構築とグリーン経済への移行およびエネルギーハーベストの活用が叫ばれている。この中核として、自然エネルギーを利用した電動化車両の普及が進められている。これに伴い、資源問題が浮上し、現在のリチウムイオン電池 (LiB) では、ほぼ必須であるコバルトは重要な戦略物質となっている。一方、自然エネルギー発電とLiBとの組合せは効率が悪く、直接接続すると危険を伴う可能性が指摘されている。例えば、太陽電池の直射日光照射下ではLiBは著しく劣化する。資源的に優位な物質として、アルカリ電池で用いられている二酸化マンガン (MnO_2) がある。また、直射日光化で使用できる高温耐性が高い電池として金属電池がある。これらを組み合わせた、 MnO_2 -Li金属電池は一次電池で商品化されているが、二次電池として利用するには課題がある。

1つの課題はリチウム金属が充電により短絡し、炎上する危険性があることである。これについては先端産業創造プロジェクト次世代電池開発において研究開発を進めている。マグネシウム蓄電池の技術を応用することによりリチウム金属電池を二次電池化できる可能性を見出した。

もう1つの課題は、 MnO_2 の低い利用率である。この理由の1つは、構造崩壊によるサイクル劣化である。 MnO_2 は、 MnO_6 八面体ユニットが様々な配列した種々の結晶構造 (α 、 β 、 γ 、 ϵ 、 σ 、 λ 、R) を取りうる。このため、放電によりリチウムイオンが多く挿入されると、構造が変化して崩壊するといわれている¹⁾。このため、深い放電深度 (2.5 V以下) で動作させるとサイクル維持率が低下する¹⁾³⁾。もう1つの理由は、電解液の酸化分解によるサイクル劣化である。 MnO_2 は酸化触媒として作用するからである。このため、充電電圧 3.3 V以上で動作させることができない⁴⁾⁵⁾。これらの理由により浅い充放電深度 (3.3V-2.5V程度)、すなわち、低い利用率 (40%程度) でしか使用することができていない。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

MnO₂は構造水を有し、これが一次電池では反応に関与することが報告されている⁹⁾。我々は、二次電池でも構造水が充放電挙動に大きく影響することを見出した。本研究では MnO₂ 電極に与える脱水の効果を検討し、MnO₂ の利用率：80 %、サイクル維持率：90 % / 50 回を達成することを目的とした。なお、電解液には先端産業創造プロジェクトで開発したリチウム金属用電解液を用いた。

2 実験方法

2.1 MnO₂の焼成条件と構造分析

MnO₂は、電解で製造されたMnO₂（東ソー製）を用いて、所定温度で12時間焼成した。MnO₂の構造水は熱重量測定（Tg）により評価した。熱重量示差熱分析装置（リガク製 TG-DTA8120）を用いて、10 °C/minの昇温速度で室温から 600 °Cまで測定した。また、MnO₂の構造分析はX線回折（XRD、リガク製SmartLab）を用いて行った。

2.2 電池セルの構成および評価方法

正極は、各温度で焼成した MnO₂ に導電材としてアセチレンブラック（デンカ製）、バインダーとしてポリビニルフッ化ビニリデン（クレハ化学製）、溶剤として N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーを作製し、これをアルミニウム箔に塗工した電極を用いた。必要により薄塗り（5mg cm⁻²）または厚塗り（30mg cm⁻²）にした。負極にはリチウム金属箔（本荘ケミカル製）を用いた。電解液は、1MLiPF₆/DMCに1wt%のMgOを添加した懸濁液を用いた。セパレーターはポリプロピレン製不織布を用いた。電池セルは2極式の治具セル（EC フロンティア製、図1）を用いた。



図1 2極式治具セル

電池の性能評価は 25°C定温下での定電流充放電試験により行った。カットオフ電圧は4Vから2Vとした。充放電レートは正極容量（100 mAhg⁻¹）に対して、0.1C（10時間の充放電）または0.2C（5時間の充放電）とした。

3 結果及び考察

3.1 MnO₂の焼成条件と構造分析

MnO₂の Tg 曲線を図2に示す。100°C付近で急激に重量が減少した。これは吸着水の脱離によると推察される。また、400°C付近まで温度上昇とともに連続的に重量が減少した。これは構造水の脱離によると推察される。さらに、500°Cを超えると急激に重量が減少した。これはMn₂O₃への化学変化であると推察される。各焼成温度の MnO₂

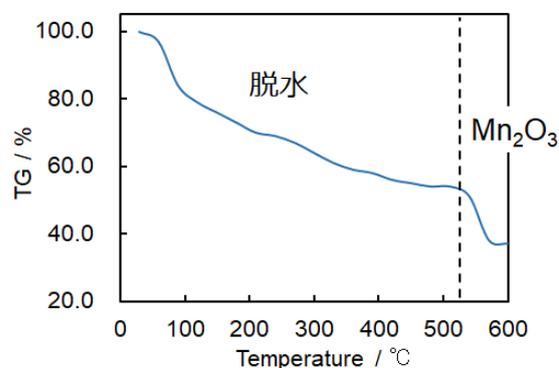


図2 MnO₂の Tg 曲線 / N₂雰囲気中

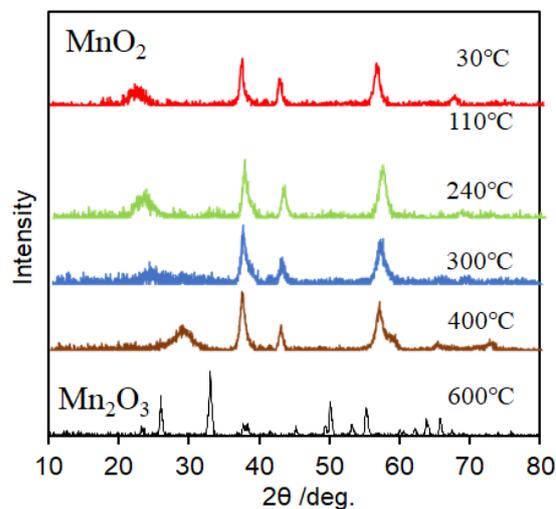


図3 各焼成温度での MnO₂の XRD パターン

の XRD パターンを図 3 に示す。400℃までは、 MnO_2 に起因する XRD パターンが検出され、600℃では Mn_2O_3 のパターンが検出された。この結果から、 MnO_2 の構造水を除去するには 400℃付近での焼成が適していると結論付けられた。

3.2 充放電試験

焼成温度の異なる MnO_2 薄塗り電極 (a: 130℃、b: 400℃) を正極として用いた場合の充放電曲線を図 4 に示す。130℃焼成では、サイクルが著しく劣化した。それに対して、400℃焼成では、容量 $96mAhg^{-1}$ すなわち利用率 80% で安定してサイクルする結果が得られた。構造水は 130℃焼成では残存しているが、400℃焼成では、ほぼ消失していると推察される。これらの結果から、構造水を除去することにより、 MnO_2 の利用率およびサイクル維持率を向上できることが示唆された。

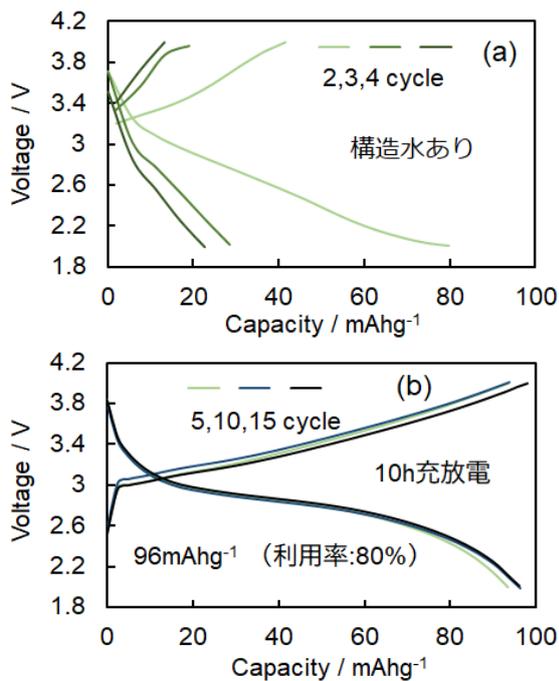


図 4 MnO_2 -Li 金属電池の充放電曲線
(a : 130℃焼成、b: 400℃焼成)

さらに、薄塗り電極または厚塗り電極を用いてサイクルを繰り返した場合の充放電曲線を図 5 に示す。いずれも 4 V - 2 V の深い充放電を行って

も安定してサイクルする結果が得られた。薄塗り電極では、0.2C で利用率 : 80 %、サイクル維持率 : 94 % / 50 回を達成した。厚塗り電極では、0.1C であれば利用率 : 80 %、サイクル維持率 : 99 % / 50 回を達成した。

4 まとめ

構造水を除去することにより、 MnO_2 の充放電利用率およびサイクル維持率が向上する結果が得られた。別テーマのリチウム金属用電解液を組み合わせるにより MnO_2 -Li 金属一次電池の二次電池化が可能となることが示唆された。これにより、資源的に有利な物質で高温耐性の電池を実現できる可能性が示唆された。

しかしながら、レート特性は低く、特に実用的となる厚塗り電極は 0.1C でも抵抗が大きい。太陽電池のような高電流型のデバイスと組み合わせるには課題が残る。

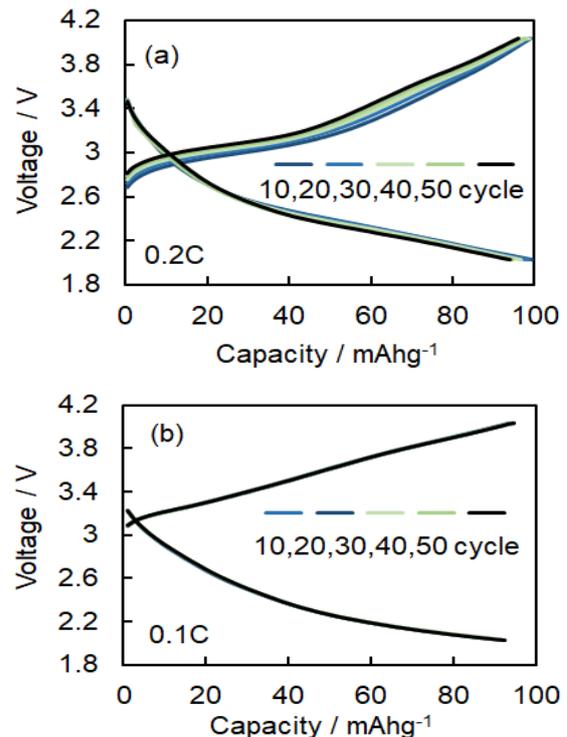


図 5 MnO_2 -Li 金属電池の充放電曲線
(a : 薄塗り電極 : $5mg\ cm^{-2}$, 0.2C、b : 厚塗り電極 $30mg\ cm^{-2}$, 0.1C)

参考文献

- 1) 特開平 05-283074.
- 2) 特開 2006-079883.
- 3) F. Jiao, P. G. Bruce, “Mesoporous Crystalline β - MnO_2 - a Reversible Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries” *Advanced Materials*, 19, 657-660 (2007).
- 4) 特開 2005-216867.
- 5) 特開 2006-228439
- 6) Y. Shi, Y. Chen, L. Shi, K. Wang, B. Wang, L. Li, Y. Ma, Y. Li, Z. Sun, W. Ali, and S. Ding, “An Overview and Future Perspectives of Rechargeable Zinc Batteries”, *Small*, 16, 2000730 (2020).

未利用小麦ストリーム粉の活用による国産小麦パンの風味向上

仲島日出男*¹ 原田雅典*¹ 海野まりえ*¹ 成澤朋之*¹ 常見崇史*²

Flavor Improvement Technology for Domestic Wheat Bread by High-ash Stream Flours

NAKAJIMA Hideo*¹, HARADA Masanori*¹, UMINO Marie*¹,
NARISAWA Tomoyuki*¹, TSUNEMI Takashi*²

抄録

小麦の製粉工程で生成する高灰分ストリーム粉（高灰分粉）を活用した国産小麦パンの風味向上技術について検討した。高灰分粉の使用により、パン生地中の遊離アミノ酸、遊離糖ともに含有量が増加した一方、焼成後は遊離アミノ酸が増加し、遊離等の含有量は減少した。また、揮発性成分分析から、高灰分粉の添加により、焼成後のパンの外皮部分でピラジン類やフラン化合物などのメイラード反応生成物が増加することが示された。高灰分粉使用パンでの遊離アミノ酸や遊離等含量の差異が加熱生成物の量と関連し、これらの増加が高灰分粉使用パンの風味向上につながるものと考えられた。

キーワード：国内産小麦，製パン，香り成分，味成分，ストリーム粉

1 はじめに

近年、製パン業界においては風味や食感などを向上させた、付加価値の高い製品開発が課題となっている。現在、国内で流通しているパンの多くが輸入小麦を使用して製造されている一方で、国内産小麦を使用したパンは、外国産小麦にはない風味や食感などが好まれ、こだわりのパンとして消費者に根強い人気がある。

小麦の製粉工場において、その製粉工程の各段階で数多くのストリーム粉が生成し、そのストリーム粉の配合により各種の小麦粉が製造されている。小麦粒の皮部に近い部位を多く含む高灰分ストリーム粉（高灰分粉）は、風味の向上につながる不飽和脂肪酸やアミノ酸などを豊富に含む反面、その生菌数や色調などから、食品への利用は限定的である。一方、パンの風味の強化や栄養価の向

上などを目的として、原料小麦粉に全粒粉や微粉砕した小麦種皮が添加されることがあるが、これらの使用は原料のコストアップにつながる。製粉工場で日常的に得られる高灰分粉を活用することができれば、低コストでの風味強化を図ることが可能になると考えられる。

本研究では高灰分粉の使用によるパンの味・香り成分の変化を確認するとともに、高灰分粉を使用した国産小麦パンの風味向上技術について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

製パンに使用した国産小麦パン用粉および高灰分粉は、星野物産（株）より入手した。表1に示した配合・工程により、国産小麦パン用粉およびその一部を高灰分粉で置換した小麦粉を使用して試料パンを焼成した。

*¹ 食品プロジェクト担当

*² 化学技術担当

2.2 味成分分析

国産小麦パン用粉、高灰分粉 10%置換、20%置換の3種類を原料としたパン生地および焼成したバゲット型のフランスパンのクラム（内相）について、遊離アミノ酸、有機酸および遊離糖の分析を行った。パン生地および焼成パンについては、凍結乾燥処理後、カッターミルで粉碎処理したものを分析試料とした。また、比較として原料の小麦粉についても同様の分析を行った。

分析試料 20mg に超純水 1ml を加え、試験管ミキサーを使用して 1 分間激しく攪拌後、65W で 1 分間超音波処理を行った。超音波処理溶液を 13,000 rpm で 20 分間遠心分離後、得られた上清について、カットオフ分子量 3,000 の 500 μ L 容遠心式フィルターユニット 2 本を使用して、4 $^{\circ}$ C、14,000 \times g で 20 分間遠心ろ過処理を行った。フィルター通過溶液を回収後、フィルターユニット上部に 400 μ L の超純水を加え、再度遠心処理を行った。遠心式フィルターユニット 2 本・2 回分の通過溶液を合わせて、2ml に定容したものを分析試料溶液とした。

これらの試料溶液について、アジレント・テクノロジー製 1260 Infinity II HPLC および 6120 シングル四重極質量分析装置を使用して、既報と同様の分析条件により、アミノ酸・有機酸分析¹⁾および糖分析²⁾を実施した。

2.3 揮発性成分分析

表 1 の配合のパン生地を 80g に分割した丸パンを焼成し、パンのクラムおよびクラスト（外皮）のそれぞれについて、ガスクロマトグラフ質量分

析装置(GC/MS)により揮発性成分分析を実施した。ゲステル製 MPS robotic pro オートサンプラー、加熱脱着装置(TDU)及びクールドインジェクションシステム(CIS)を装備した アジレント・テクノロジー製 8890 ガスクロマトグラフを宿主側 GC として使用した、5977B シングル四重極質量分析装置（アジレント・テクノロジー製）を分析に使用した。

パンの揮発性成分は Multi-Volatile Method による 2 段階のダイナミックヘッドスペース法（DHS-MVM 法）³⁾により抽出した。2.0g のクラム及びクラスト試料を 20ml スクリューキャップ付きバイアルに秤量し、揮発性成分分析に供した。DHS-MVM 法による試料抽出及び GC への試料注入条件を表 2 に、GC/MS の分析条件を表 3 にそれぞれ示した。

得られたクロマトグラムについて、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアパッケージ（アジレント・テクノロジー製）中の Unknown Analysis ツールを用いてデコンボリューション処理を行った。その後、NIST17 ライブラリと照合して化合物の推定を行った。

3 結果及び考察

3.1 製パン工程における味成分の変化

国内産小麦パン用粉および高灰分粉を使用したパンについて、製パン工程の各段階における遊離アミノ酸量、有機酸量および遊離糖含量を図 1 に示した。

遊離アミノ酸含量は原料への加水・ミキシング後に大きく増加した。高灰分粉の置換割合が高い

表1 製パン条件

配合		工程	
小麦粉	100 %	ミキシング	低速 3 分中速 4 分
ドライイースト	0.7 %	捏ね上げ温度	24 $^{\circ}$ C
塩	2 %	1次発酵	120 分(パンチ 60 分)
モルトエキス	0.3 %	ベンチタイム	25 分
加水	70 %	2次発酵	32 $^{\circ}$ C 75% 60 分
		焼成	220 $^{\circ}$ C 30 分

表 2 DHS-MVM 法による揮発性成分分析条件

DHS 1段階目			DHS2段階目		
DHS	パージガス	N ₂	DHS	パージガス	N ₂
	試料捕集	試料温度 25°C		試料捕集	試料温度 80°C
		加熱時間 5分			加熱時間 5分
		捕集管充填剤 Carbo-pack B&X			捕集管充填剤 TENAX TA
		捕集管温度 30°C			捕集管温度 25°C
		パージガス流速 10ml/min			パージガス流速 10ml/min
		パージガス流量 650ml			パージガス流量 60ml
		トランスファーライン温度 150°C			トランスファーライン温度 150°C
	ドライパージ 捕集管温度	30°C		ドライパージ 捕集管温度	40°C
		パージガス流速 50ml/min			パージガス流速 50ml/min
		パージガス流量 300ml			パージガス流量 280ml
TDU	開始温度	30°C	TDU	開始温度	30°C
	昇温速度	720°C/min		昇温速度	720°C/min
	脱着温度	300°C		脱着温度	240°C
	脱着時間	3分		脱着時間	3分
	トランスファーライン温度	300°C		トランスファーライン温度	300°C
CIS	トラップ温度	-40°C	CIS	トラップ温度	10°C
	ライナー充填剤	TENAX TA		ライナー充填剤	TENAX TA
	平衡化時間	1分		平衡化時間	1分
	昇温速度	720°C/min		昇温速度	720°C/min
	最終温度	240°C		最終温度	240°C
	保持時間	20分		保持時間	20分

表 3 GC/MS 分析条件

GC	キャリアガス	He
	試料注入	スプリット(1:2)
	カラム	DB-WAX (60m × 0.25mm i.d., 膜厚 0.25μ m)
	カラム流量	1.5ml/min
	カラム温度	40°C 10分保持 → 4°C/min 昇温 → 200°C 10分保持
MS	インターフェース温度	250°C
	イオン化方法	電子イオン化(EI)
	イオン源温度	230°C
	質量範囲	m/z 29-350

ものほど遊離アミノ酸含量が多かった。その後、生地の1次発酵の段階でその量は大きく低下し、パン酵母による遊離アミノ酸の消費がこの要因であると考えられた。パンの焼成に伴う変化は小さく、高灰分粉置換割合が高いものほど最終的なパンに含まれるアミノ酸含量が多くなることが確認された。

有機酸については、ミキシング時の大きな変化は見られなかった。アミノ酸と同様に高灰分粉の置換割合が高いものほどその含量が多かった。発

酵とともにその量が増加しており、パン酵母により有機酸生成が要因であると考えられた。焼成に伴う変化は小さく、高灰分粉の使用により焼成後のパンに残存する有機酸が増加することが確認された。

遊離糖については、アミノ酸と同様にミキシング後においてパン生地中の含量が増加したが、その後の発酵とともに減少した。アミノ酸と異なり、1次発酵および2次発酵の各段階でその量は減少していたが、パンの焼成時に再び増加した。長野らはパン生地の焼成時の加熱により焼成パン中の麦芽糖が増加することを報告しているが⁴⁾、本研究の結果と一致するものであった。焼成パンの遊離糖含量は、コントロールの国産小麦パン用粉が最も多くなり、高灰分粉使用パンでの焼成時の含量増加は小さかった。この原因の一つとして、焼成時のメイラード反応より糖が消費されたことが考えられた⁵⁾。

3.2 焼成パンの揮発性成分

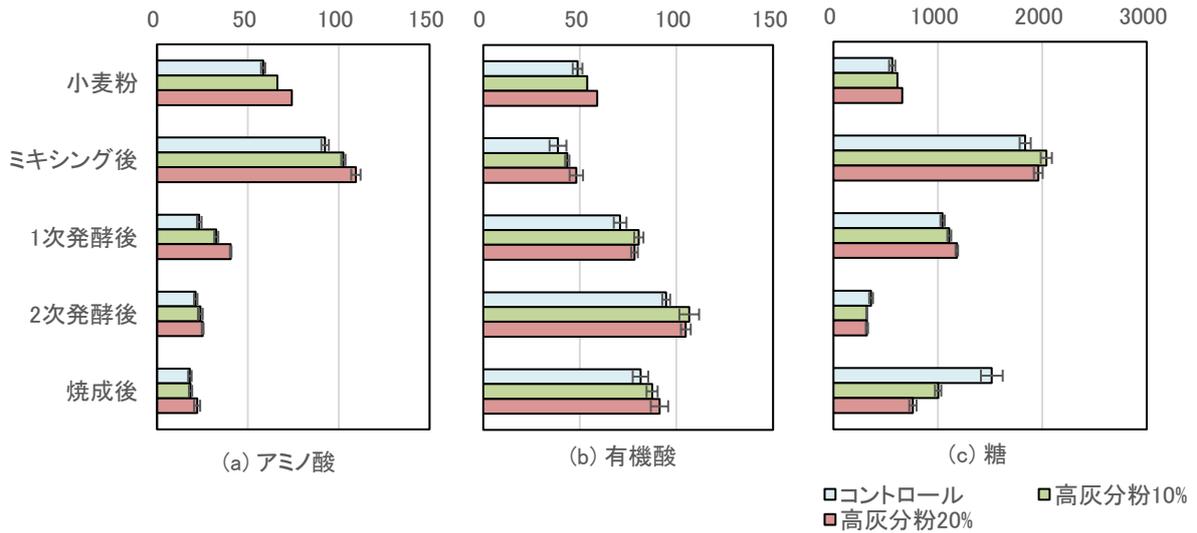


図1 高灰分粉使用パンにおける遊離アミノ酸、有機酸および遊離糖含量の変化 (mg/100g 乾物重)
誤差線は標準偏差 (n=3) を表す

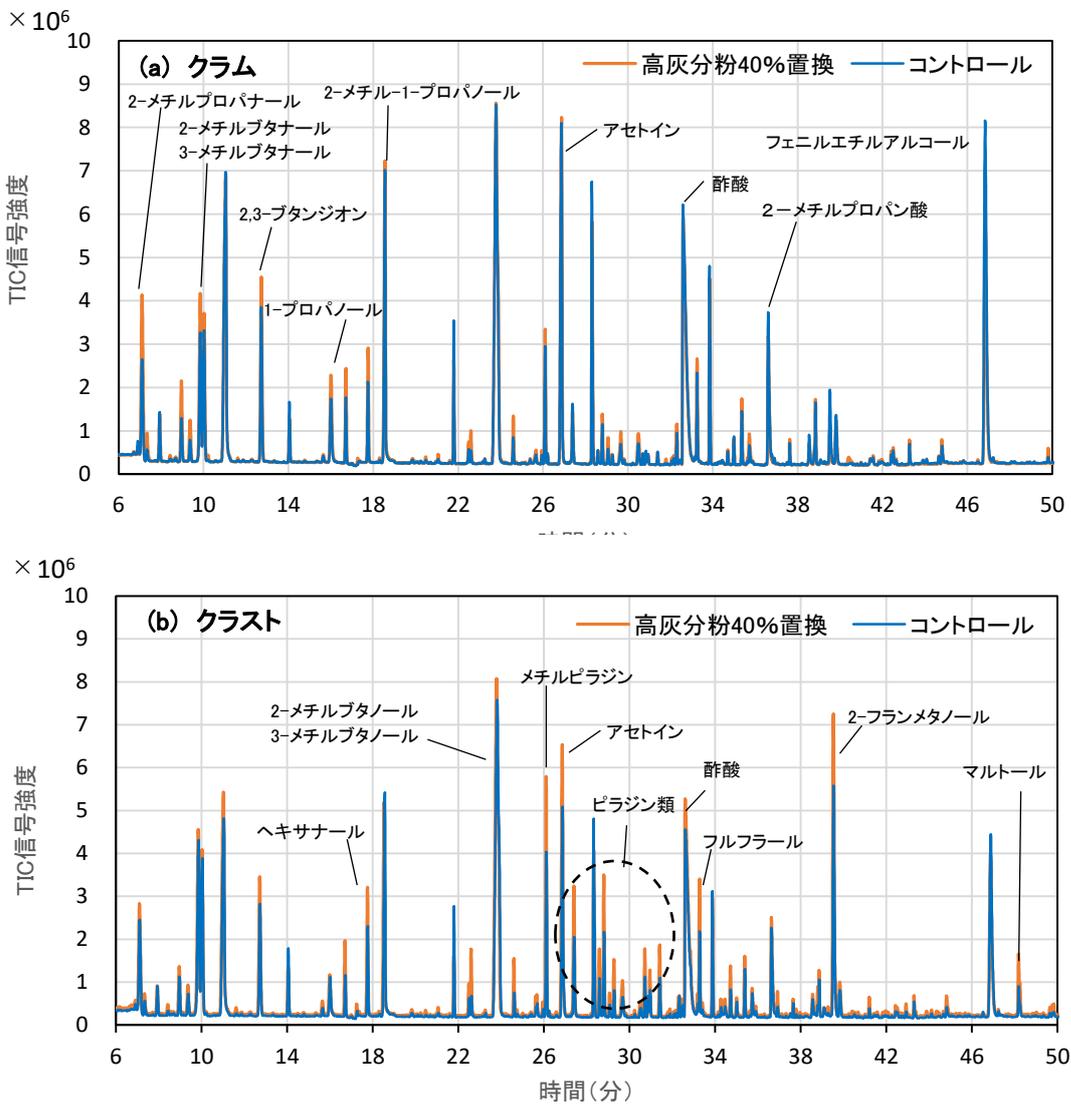


図2 高灰分粉添加パンの GC/MS TIC クロマトグラム

国産小麦パン用粉および高灰分粉40%置換小麦粉を使用したパンのGC/MSによる全イオン電流(TIC)クロマトグラムを示した。パンのクラムとクラスト(外皮)を切り分けて、それぞれについてGC/MS分析を実施した。

図2(a)に示したクラムのクロマトグラムでは、2-メチルプロパナール、2-メチルブタナール、3-メチルブタナールなどの低沸点化合物のピークが高灰分粉使用で大きくなっていた。クロマトグラム後半の高沸点化合物の差異は小さかった。

一方、図2(b)のクラストでは、全体的に高灰分粉置換のものでピークが大きかった。アセトインなどの発酵生成物だけでなく、焼成時の加熱により生じるメチルピラジンなどのピラジン類、フルフラールや2-フランメタノールのようなフラン化合物など、メイラード反応生成物のピークが大きくなっていた。高灰分粉は、生地中のアミノ酸や遊離糖などの成分が多く、結果として焼成時の加熱により生じる揮発性成分が増加していると考えられた。また、これらの成分の差異は加熱の影響を大きく受けるパン表面のクラストのクロマトグラムで顕著にみられた。

4 まとめ

国内産小麦を使用したパン製品の風味向上を目的とした高灰分ストリーム粉(高灰分粉)の利用技術を確認するため、国内小麦パン用粉への高灰分粉の添加による製パン工程の各段階における遊離アミノ酸、有機酸、遊離糖含量の変化を確認するとともに、焼成されたパンの揮発性成分分析を実施した。

小麦粉への加水・ミキシングに伴い、パン生地中の遊離アミノ酸及び遊離糖含量が増加するが、パンの発酵とともにその量は減少した。生地中のアミノ酸、有機酸および糖のいずれも、高灰分粉の置換割合とともにその含量が増加した。アミノ酸及び有機酸については焼成時の変化は小さく、焼成後のパンにおいてもその含量差は維持されており、高灰分粉の使用によりこれらの味成分が増加することが確認された。遊離糖は焼成時に再び

増加したが、高灰分粉置換割合の高いものではその増加幅が小さかった。

パンの揮発性成分分析では、クラストにおいて高灰分粉の使用による差異が大きかった。特に、焼成時のメイラード反応により生成するピラジン類やフラン化合物のTICクロマトグラムにおけるピークが、特にクラストにおいてコントロールよりも大きくなっていた。高灰分粉使用パンでの遊離アミノ酸や遊離糖含量の差異が、これらの加熱反応生成物の量と関連していると考えられ、また、これらの生成物により、高灰分粉使用パンの風味を向上させることができると考えられた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、原料の国産小麦粉パン用粉及び高灰分粉を提供いただくとともに、製パン試験にご協力いただいた星野物産株式会社に感謝いたします。また、客員研究員として御指導いただきました帝京平成大学の前田竜郎教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 仲島日出男, 成澤朋之: 食品中の多成分同時検出技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **16**, (2018) 304
- 2) 仲島日出男, 成澤朋之, 常見崇史, 富永達矢: 麵製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **17**, (2019) 22
- 3) Ochiai N., Tsunokawa, J., Sasamoto, K. and Hoffman, A.: Multi-volatile Method for Aroma Analysis using Sequential Dynamic Headspace Sampling with an Application to Brewed Coffee, *J. Chromatogr.* **1371**, (2014) 65
- 4) 長野宏子, 堀光代, 粕谷志郎, 下山田真: 石窯パンの特徴に及ぼす焼成温度の影響, 日本家政学会誌 **62**, (2011) 659
- 5) 藤巻正生, 倉田忠男: 食品の加熱香気, 化学と生物 **9**, (1972) 85

機械学習によるCFRP破壊過程におけるAE波形評価方法の開発

白石知久*¹ 森田寛之*¹ 小熊広之*²

Development of AE Waveform Evaluation Method in CFRP Fracture Process by Machine Learning

SHIRAISHI Tomohisa*¹, MORITA Hiroyuki*¹, OGUMA Hiroyuki*²

抄録

CFRP破壊モードの分類のため、初期に現れる樹脂割れ・界面はく離の一つであるトランスバースクラックに着目し、時間周波数解析をおこなった。時間周波数解析の特徴的な解析結果に着目し、解析方法を改良し、k-means法によるクラスタリングを実施した。

さらに試験片断面のその場観察結果からトランスバースクラック数を推定し、クラスタリング結果と比較した。

キーワード：AE法，トランスバースクラック，時間周波数解析，Wavelet変換

1 はじめに

CFRP (Carbon Fiber Reinforced-Plastic : 炭素繊維強化複合材料) は、軽量、高強度、錆びない等の優れた特性を有していることから、近年では、航空機や自動車を代表とする輸送分野のみならず、浄化槽などの住宅設備機器など幅広い分野において利用されつつある。しかし、均質な金属材料と比較してCFRPは不均一であるため、強度のばらつきが生じやすく、信頼性、安全性が乏しいのが現状である。またCFRPは強い衝撃を受けた場合、繊維が樹脂から剥離する為、金属系の素材と比較して耐衝撃性に劣る。さらに成型不良等により内部に欠陥が生じた場合も強度が著しく低下してしまう。CFRPの適用拡大が期待される航空機体や自動車両には、外部からの衝撃等に加え、紫外線や酸性雨、塩害、塩素等の影響が複合的に加わるため、樹脂の劣化が促進されることによる強度の

低下が懸念されている。しかも目視等による外観検査では、内部欠陥の発見や劣化の進行状況の特定は困難という問題を抱えている。このようなことからCFRPの安全性、信頼性向上のため、破壊に関する研究が重要になってきている。

一般にCFRP積層板の損傷の種類として、樹脂割れ、界面はく離、層間はく離、繊維破断が知られている。特に、初期に現れる樹脂割れ・界面はく離の一つであるトランスバースクラックを把握することは、安全な設計をするうえで非常に重要な要因である。

複合材料の破壊機構の解明に関しては、AE (Acoustic Emission) 法が有効とされている。トランスバースクラックをはじめとする損傷が生じた際に発生するAE波は、破壊モードによって異なることが知られている¹⁾。これまでにAEの周波数特性を用いた破壊モード分類等が行われてきているが、研究者によって異なる見解が示され信頼性に欠けているため、統一的な分類方法が求められている²⁾。そこで損傷モード分類を行うため

*¹ 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

*² 材料技術担当

にAE信号の時間一周波数解析に着目した。

CFRP破壊過程におけるAE波形の評価方法の開発を目指す本研究において、本年度は、比較的特徴があるトランスバースクラックに焦点を当て、トランスバースクラックの形成過程を分類するために最適な時間一周波数解析法の選定を行うことを目指した。

2 実験方法

2.1 試験片

本研究では、東レのCFRPプリプレグシート (T700S/#2592) を用いた。積層構成はクロスプライとし、[02/904]Sを用いた。CFRP積層板は、130 °C、90 min、0.2 MPaの条件でホットプレスし、全長140 mm、幅15 mmで切り出したのち、両側面をエメリー紙で研磨後、バフ研磨を施した。最後に試験片の両端面に35 × 20 mmのGFRP (Glass Fiber Reinforced-Plastic: ガラス繊維強化複合材料) タブをエポキシ系接着剤により取り付けした。

2.2 試験方法

試験は引張試験を行った。試験条件は室温大気中にてクロスヘッド速度 1mm/min で行った。試験片中央に AE センサを取り付け、その上下20mm離れたところにAEセンサを取り付けた。AEセンサはNF回路ブロック社製 AE-900M、AEの計測システムは、PicoScope4424 および、Labview®で作成した AE 計測プログラムを用いた。AEの計測条件として、プリアンプゲインを60 dB、しきい値を600mV、測定周波数を20 kHz ~ 1200 kHz とした。

2.3 時間一周波数解析方法

計測された AE 波形について、Wavelet 変換および Hilbert-Huang 変換を用いて時間一周波数解析を行った。これらの時間一周波数解析方法は、時間的特性を損なうことなく変換できるため、時系列的変化を伴う解析に有用である。

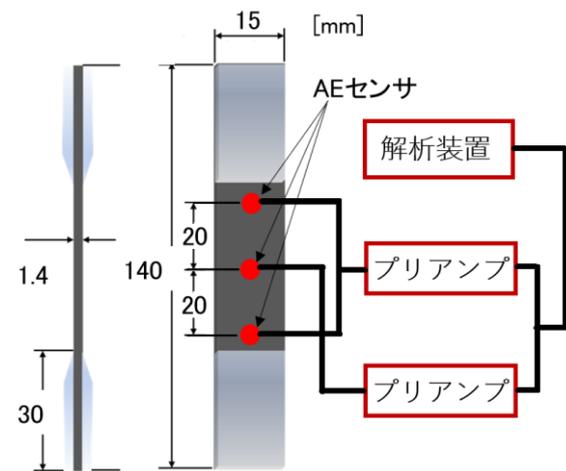


図1 試験片概要図

3 結果及び考察

3.1 引張試験結果

図2に引張試験結果を示す。横軸には試験時間を、左の縦軸に応力、右の縦軸にAE振幅および累積AEエネルギーを示す。また、試験中のその場観察により観測されたトランスバースクラックを図3に示す。トランスバースクラック発生数については、観察領域内で観察されたトランスバースクラックの数を計測し、試験片全体で発生しているトランスバースクラックの数を推定した。

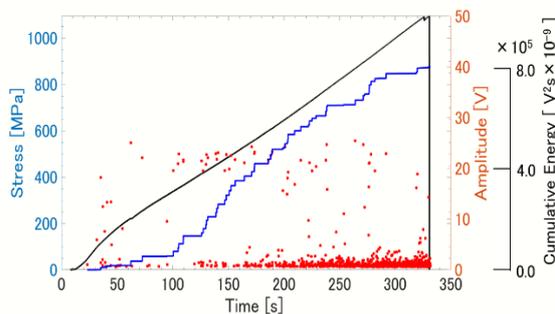


図2 時間—応力・AE線図

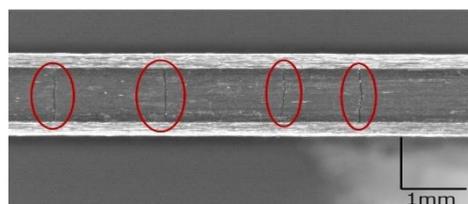
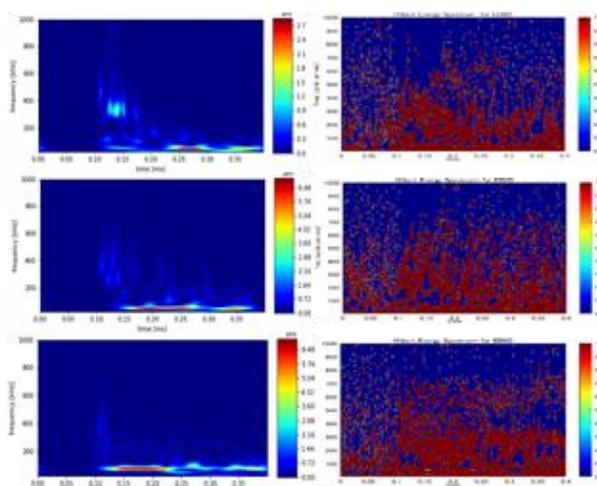


図3 トランスバースクラック観察結果



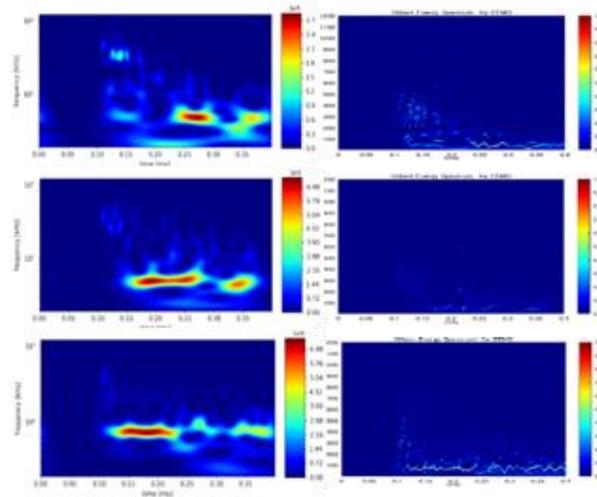
(a) (b)

図4 トランスバースクラックに対応したAE波形の時間—周波数解析結果

(a) Wavelet変換, (b) Hilbert-Huang変換

図2より、比較的大きい振幅のAE信号と比較的小さい振幅のAE信号が検出された。以前の研究成果より、低周波数かつ振幅の大きいAE信号はトランスバースクラックに対応していることが明らかにされている³⁾。

ここで、試験中に図3に示すトランスバースクラックが発生したときに計測されたAE波形をWavelet変換およびHilbert-Huang変換を用いて変換した図をそれぞれ3つずつ図4に示す。これらの図より、両手法とも低周波数帯に強い信号が検出された。しかし、図4(a)に示すWavelet変換による解析結果では全体的にWavelet強度が低く、局所的に高い値を示しており、画像分類(クラスタリング)には適していないと考え、周波数軸を対数表示して解析を行った。一方、図4(b)に示すHilbert-Huang変換による解析結果では、全体的に信号強度が高く、こちらも画像分類(クラスタリング)には適していないと考え、信号強度の最大値を1として正規化を行い、解析を行った。図4を解析しなおしたものを図5に示す。これにより、図5(a)のWavelet変換の対数表示については、信号強度の高い低周波領域が明瞭に表示できた。さらに図5(b)のHilbert-Huang変換の正規化



(a) (b)

図5 トランスバースクラックに対応したAE波形の時間—周波数解析結果

(a) Wavelet変換(対数表示), (b) Hilbert-Huang変換(正規化)

表1 k-means法によるクラスタリング結果

クラスタリングに用いた 時間—周波数解析法	クラス タ1	クラス タ2
Wavelet変換	50枚	310枚
Hilbert-Huang変換	58枚	208枚
Wavelet変換(対数表示)	51枚	863枚
Hilbert-Huang変換(正規化)	47枚	867枚

表示においては、局所的な強度の傾向がより明瞭に表示できるようになった。

3.2 クラスタリング結果

図2に示す引張試験中に計測された波形は、全部で914個あった。それらに対してWavelet変換(周波数線形表示および対数表示)、Hilbert-Huang変換(正規化の有無)を行って得られた解析結果を画像としてk-means法を適用した。

k-means法を適用するにあたり、図4に示すような周波数軸の線形表示したWavelet変換結果およびHilbert-Huang変換結果はクラスタ数を2としたクラスタリングを2度行った。これは1度目のクラスタリングで分類されたWavelet変換結果

360 枚、Hilbert-Huang 変換結果 266 枚に対して 2 度目のクラスタリングを実行したものである。図 5 に示した周波数軸を対数表示した Wavelet 変換および信号強度で正規化した Hilbert-Huang 変換もクラスタ数を 2 としてクラスタリングを 1 度のみ行った。これらの結果を表 1 に示す。

クラスタリング結果より、すべての方式において 45~60 個のクラスタとそれ以外のクラスタに分けることができた。クラスタリングされた結果、表 1 のクラスタ 1 に含まれる解析結果は、図 4・5 に示すようなトランスバースクラックを示す解析結果と同じであった。ここで、試験片側面に生じたトランスバースクラック数は約 40 本との推定であり、すべての方法において良好な結果が得られたと思われる。しかし、図 4 の解析結果を用いた場合は、クラスタリングを 2 度行わなければならない、今回提案した図 5 の解析結果の方がよりクラスタリングに適していることが明らかとなった。

4 まとめ

トランスバースクラックに対応した AE 波形の時間一周波数解析結果について、k-means 法によるクラス分類を実施した。また試験片側面の観察結果からトランスバースクラック発生数を推定し、クラス分類結果と比較した。その結果、本研究で提案した時間一周波数解析に加え、対数表示や正規化などの処理を施すことで、クラスタリングに適した結果が得られることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 駒井謙治朗, 箕島弘二, 渋谷豊茂, 日本機械学会論文集 (A 編), 56 巻 528 号, p72-79, 1990
- 2) R. Gutkin, C.J. Green, S. Vangrattanachai, S.T. Pinho, P. Robinson, P.T. Curtis Mechanical Systems and Signal Processing 25 (2011) 1393–1407
- 3) 畠山貴史, 坂井建宣, 蔭山健介, 日本機械学

接着剤用水分拡散係数測定セルの開発

飯塚真也*

Development of a Cell for Measuring the Water Diffusion Coefficient of Adhesives

IIZUKA Shinya*

抄録

接着剤硬化物に埋没させたMEMS温湿度センサの相対湿度計測値から、接着剤の水分拡散係数が推定できるか検討した。配合したエポキシ系接着剤では、相対湿度計測値と時間の関係が概ねFickの拡散に従うものであったが、ここから求めた水分拡散係数は従来法の測定結果と比べて3~6倍大きく、また、測定値のばらつきが大きかった。この理由として、センサ近傍での気泡の発生と、接着剤未反応物によるセンサの汚染が考えられた。

キーワード：接着剤，湿度センサ，水分拡散係数，自動測定，JIS K 7209

1 はじめに

自動車、航空機、住宅、さらには陸橋などの社会基盤構造物を“接着剤”で組み立てるため、大きな荷重に長期間耐えるような信頼性の高い「構造用接着剤」が利用されている。例えば、自動車の製造において燃費向上を目途として鋼材よりも軽量なアルミニウム合金や繊維強化プラスチックを車体に適用する場合、溶接に代わって構造用接着剤による接着接合が適用される¹⁾。

構造用接着剤を適用するにあたり、接着接合部の耐久性が明らかとなることが望ましい。接合部の劣化要因は、熱、光、水分、塩、薬品、冷熱衝撃および振動など様々であるが、長期的な劣化を考える場合には水分の影響を把握する必要がある²⁾。これは、接着接合部への水分の侵入が極めて遅く進行し、水分の侵入が接着強度の低下として現れるまでには数年から数十年もの長時間を要する場合があるためである。この時間の問題は耐久性評価を妨げる大きな要因となる。

接着剤の「水分拡散係数」を求めて接合部への水分侵入をシミュレーションすることは、接合部での水分劣化を短時間で予測するための有用な手法である²⁾。ここで、接着剤の水分拡散係数は、JIS K 7209に従い、厚み 1 mm の接着剤硬化物を乾燥させた後にこれを水に浸漬して吸水による質量増加を数日に1回計測することで求まる。しかし、この測定は、

1. 1 ヶ月から半年もの間、手作業による秤量作業を継続しなければならない。
 2. 均一な厚みの接着剤硬化物を作成するためには技量がいるため、試験片作成が容易ではない。
- の2点が問題となり、劣化予測に必要な物性値を得る段階から敷居が高い。

このような背景のもと、本研究では接着剤の水分拡散係数を容易に測定することを目的として、自動測定と簡易な試験片作成を実現するためのディスプレイな測定セルを開発した。本研究では、開発セルで得られた接着剤の水分拡散係数と、JISに従う従来法の測定方法で得られた値を比較して、開発セルの妥当性を評価した。

* 食品プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 接着剤

水分拡散係数を測定する接着剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (jER828, 三菱科学) に8 phrのジエチレントリアミン (試薬特級、和光純薬) を加え、自転公転可変式ミキサー (マゼルスター, KK-250S, 倉敷紡績) で15分間攪拌脱泡したものを用いた。接着剤の硬化条件は、室温で24時間の後に90 °Cで4時間とした。

2.2 測定セルおよび測定方法

開発した水分拡散係数測定セルの写真を図 1 に、測定セルの概略図を図 2 に示す。水分非透過性のアルミ基板に、アルミカップと MEMS 温湿度センサ (非公開) を組み付けた。参考として、各社から市販されている MEMS 温湿度センサの一例を表 1 に示す。このセルの中へ接着剤を注ぎ入れ、水平を保ちながら接着剤を硬化させ、さらに真空加熱乾燥 (75 °C, 2 週間) を行って接着剤中の水分を排除した。その後、センサ上部に形成された接着剤硬化物の膜厚をマイクロメーター (MDE-25MJ、ミットヨ) で測定し、セルに蒸留水を注いでアルミカップの蓋をして、25 °Cで静置しながら MEMS 温湿度センサの温度および相対湿度出力値を記録した。



図 1 水分拡散係数測定セル (左) および測定セルに接着剤を注いだ様子 (右)



図 2 測定セルの概略図

表 1 MEMS 温湿度センサの一例

メーカー	品名	価格(¥) *
Alps Alpine	HSICAL001B	156
ams AG	AS6212	179
Guangzhou Aosong Electronics	AHT20	46
Bosch	BME280	411
Honeywell	HIH8130	607
Renesas Electronics	HS3001	536
Sensirion	SHT35	640
Silicon Labs	Si7021	338
TE Connectivity	HTU31D	234
Texas Instruments	HDC2080	310

* Digi-Key, mouser, LCSC または Chip1Stop にて 100 個購入時の単価 (2020.06 調査)

2.3 水分拡散係数の算出

センサの計測値 (湿度 C/C_{∞} 、時間 t) および接着剤の膜厚 (センサ上面から接着剤上面までの距離 l) を、Fick 則に従う以下の理論式に適合させた³⁻⁶⁾。

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{2n+1} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right\}$$

具体的には、最小二乗法を用いて、上式の理論値に対する測定値の誤差の二乗の和が最小になるような D および t を求めて、このときの D を接着剤の水分拡散係数とした。計算にあたり、Excel 2019 のソルバー機能 (解決方法: エボリューションナリー) を使用し、 $n=20$ として計算した。

2.4 JIS に従う水分拡散係数の測定

接着剤の水分拡散係数の基準を得るため、JIS K 7209⁷⁾ に従う測定を行った。ポリエステルフィルムを貼り付けたガラス板を 2 枚用意して、その間に接着剤および 0.5 mm 厚のゲージを挟んで硬化させ、ガラス板を取り外して円板状の接着剤硬化物を得た。この試験片を真空加熱乾燥 (75 °C, 2 週間) させた後、25 °C に保たれた蒸留水中へ浸漬して、1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 日後、さらにその後は 1 週間毎に試験片を取り出して、キムワイプで水滴を拭き取り、0.1 mg の単位まで秤量して、再び蒸留水へ浸漬させた。3 ヶ月程度の秤量作業を続けて秤量値が一定となり試験片の吸水が概ね飽和したことを確認した後、測定値を Fick 則に従う理論式 (JIS K 7209 附属書 A 参照) に適合させて水分拡散係数を求めた。

3 結果及び考察

3.1 測定セルの事前評価

接着剤を入れて硬化させた測定セルの断面図を図 3 に示す。中心にある小さな黒い長方形が MEMS 温湿度センサであり、黄色のエポキシ接着剤に埋没している様子が確認された。水の拡散は図の上から下へ（接着剤表面からセンサ上面に向かって）進行する。セルの側面から侵入する水の拡散は、測定値を過大に見誤る誤差要因となるが、拡散距離が上下方向に対して 10 倍以上あることから、これは無視できると予想される。

図 3 のセンサ部分を拡大した図とその概略図を図 4 に示す。注ぎ入れたエポキシ系接着剤は、多孔性フィルタの上面に密着しており、多孔性フィルタの下面にあるセンサ穴およびセンサ感湿部には到達していないことが確認された。したがって、マイクロメーターで測定した接着剤の膜厚 l （図 4 下で示した部分）を水分拡散係数の算出に使用することは妥当と考えられる。

測定セルの動作確認のため、樹脂フィルムを試料とした水分拡散係数測定を行った。センサの多孔性フィルタを剥がして、この部分に厚み $125 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを貼り付けて乾燥させ、蒸留水を注いで 25°C で計測した結果を図 5 に示す。測定した湿度 C/C_∞ と時間 t の関係は、2.3 による計算値とよく一致した。また、ここで得られた水分拡散係数は $D = 1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、過去の文献値⁸⁾ ($D = 1.04 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) と概ね一致した。したがって、開発した測定セルが想定する動作を行うものと予想された。

3.2 エポキシ接着剤の測定

測定セルを用いてエポキシ系接着剤を測定した結果を図 6 に示す。このとき、測定温度は 25°C とし、接着剤の膜厚は 3.45 mm とした。図 6 では計算値と測定値が概ね一致したが、測定の後半において湿度が $C/C_\infty = 1.0$ となる手前で値が収束した。さらに、得られた水分拡散係数は $D = 1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となり、JIS 法の測定結果 ($D = 0.39 \times 10^{-13} \sim 0.49 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) と比べて 3 倍程度大きか



図 3 測定セルの断面図

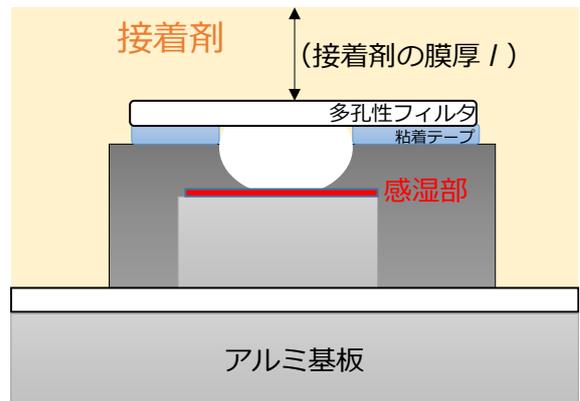
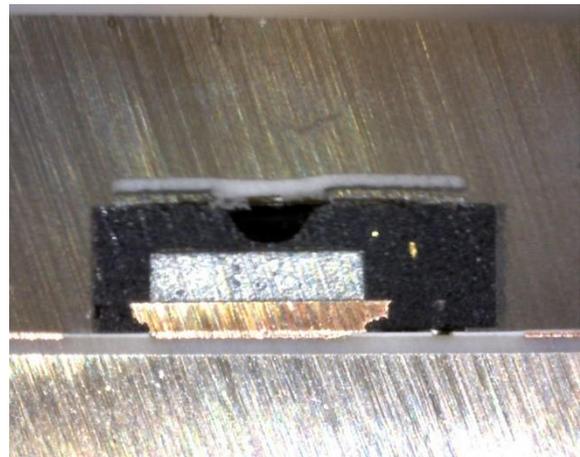


図 4 センサ部の断面図（上）と概略図（下）

った。また、ここには載せていないが、異なる膜厚や温度条件、さらには他の接着剤で測定した場合も JIS 法より大きな値となり、その差は 3~6 倍で測定結果が安定しなかった。

測定後のセルを観察したところ、一部の測定セルにおいて図7のようなセンサ近傍での気泡の混入が確認された。この気泡は水分拡散の短縮パスとなり、測定値が増大する方向に誤差を与える。したがって、図6において水分拡散係数が過大となったのは、気泡の発生が原因の1つと推察される。

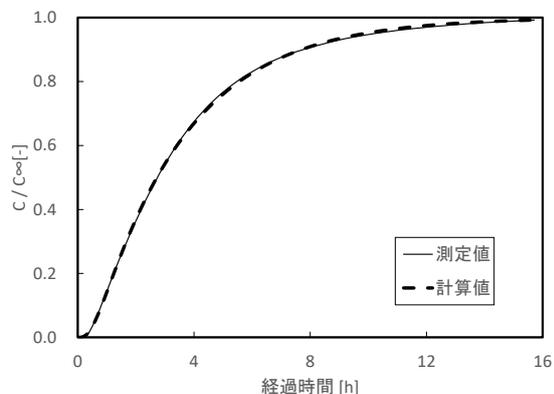


図5 ポリイミドフィルムの測定結果

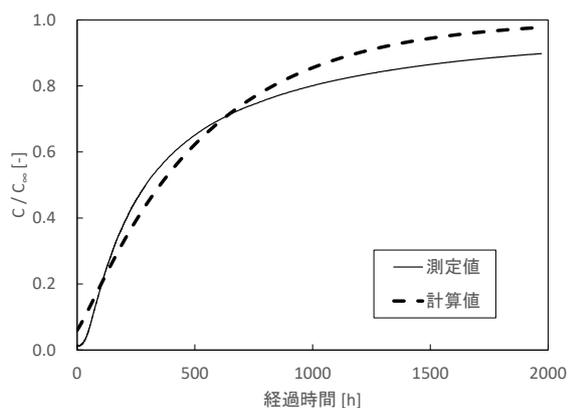


図6 エポキシ系接着剤の測定結果

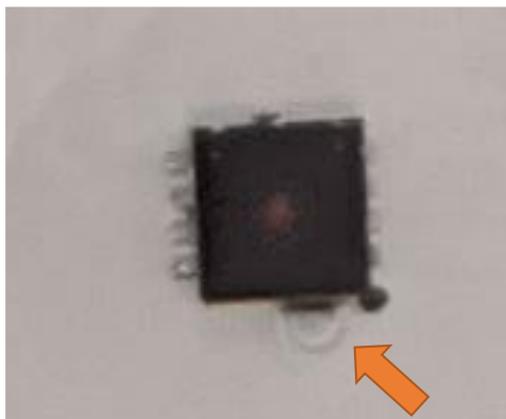


図7 センサ近傍に発生した気泡の様子

また、センサの特性を把握するため、測定セル内に蒸留水入り小皿を入れて測定したところ、センサの計測値は概ね 100%を示した。しかし、このセンサにジエチレントリアミンの蒸気を暴露させてから同様の測定を行うと、計測値は90%程度と低い値を示した。これは、センサの乾湿部がジエチレントリアミンで汚染されたことで、計測値にオフセット（残留偏差）が生じたと推察され、図6の測定後半で生じた飽和前の収束は、接着剤に含まれていた未反応物（ジエチレントリアミン）によってセンサが汚染されて生じたものと予想される。

4 まとめ

開発した水分拡散係数測定セルは、ポリイミドフィルムの測定では妥当な結果が得られたが、接着剤を測定すると JIS 法と比べて過大な値となり、ばらつきも大きかった。この理由として、接着剤ゆえに生じる気泡発生とセンサ汚染の2つが考えられた。今後、気泡と汚染の対策が取られた新たな測定セルを開発して、同様の評価を試みることにした。

参考文献

- 1) 佐藤千明, 鑄造工学, 83, 12 (2011).
<https://doi.org/10.11279/jfes.83.738>
- 2) Lucas F.M. da Silva, Chiaki Sato, “Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions” Springer (2013).
- 3) 滝澤章, “コンピュータでみる高分子材料中の物質移動”, 講談社サイエンティフィック (1994).
- 4) 高分子学会 編, “高分子と水”, 共立出版 (1995).
- 5) 高分子学会・高分子と水に関する委員会 編, “高分子と水分”, 幸書房 (1972).
- 6) 岩崎玲奈, 佐藤千明, 山辺秀敏, 日本接着学会誌, 43, 3 (2007).
- 7) JIS K 7209:2000 プラスチック—吸水率の求め方
- 8) H.Han, C.C. Gryte, M. Ree, Polymer, 36, 8 (1995).

積層造形物に対するめっき処理の検討

上杉卓矢*¹ 久野磨衣子*¹ 横山雄哉*²

Examination of Plating Treatment for Laminated Model

UESUGI Takuya*¹, HISANO Maiko*¹, YOKOYAMA Yuya*²

抄録

インクジェット式積層造形装置で出力された造形物は、表面がサポート材に覆われた状態で造形される。造形物表面にサポート材が残存した状態でめっきを行うと、めっき液の分解や密着性の低下が生じる。密着性の高いめっき皮膜を得るためにはサポート材の除去方法と、最適なめっき工程を探る必要がある。本研究では造形物の樹脂材料、サポート材除去方法、めっき処理方法の3つを検討することで、インクジェット式積層造形装置の造形物に対するめっき処理技術を確立した。

キーワード：3Dプリンタ，サポート樹脂，水酸化ナトリウム，無電解めっき

1 はじめに

平成26年度に行われた新技術創出研究「積層造形物の表面処理による高付加価値化」では造形物に対してめっき処理を行う過程でめっき液が分解して濁るという問題点が報告されている。原因はサポート材の残存、あるいは造形物表面に残るめっき阻害物質の存在であると推測される。造形物へのめっき不良に関する企業からの問い合わせは多く、この課題の解決が求められている。

平成28年には後処理装置であるウェットブラスト(ラクリム、マコー社)が導入された。また平成28年度に導入されたインクジェット式カラー積層造形装置(CONNEX3 Objet260、Stratasys社)は色や硬さを変えるだけでなくアルカリ水溶性サポート材が使用できる。これらを用いて造形物の後処理方法等の検討を再度行い、固定砥粒を伴わないめっき処理技術を確立することが今回の目的である。

*¹ 材料技術担当

*² 機械技術担当

2 実験方法

2.1 樹脂の材料の検討

樹脂材料の選定に際しては、良めっき性の他、低価格であることも重要である。今回は最も低価格な黄色半透明樹脂 (FullCure720)と、次に低価格なホワイト樹脂(Vero Pure White)の2つを実験対象とした。

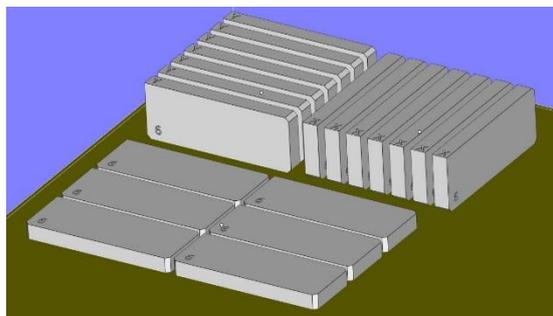


図1 試験片の造形イメージ

今回の実験で使用した試験片の造形イメージを図1に示した。板状の試験片をX、Y、Zの3方向で造形し、どの方向でもめっきが施せる材料を選定した。なお、この段階でのめっき方法はアクリ

ル樹脂に対する一般的な方法を採用した。この方法はサポート材が付着しないグロスモードでの造形物に対してめっきが施せる事が事前に分かっている。

加価値化」で得られた結果を参考にしている。また、溶液に浸漬する際は攪拌も行いながら1時間のサポート溶解処理を行った。

2.2 サポート材除去工程の検討

2.2.2 最適なサポート除去工程の検討

2.2.1 アルカリ水溶性サポート材の検討

造形終了後はサポート除去装置やアルカリ溶液の浸漬等によってサポート材を除去する必要がある。図2にサポート除去工程のフローチャートを示した。1～6の中でめっきに最適な工程を検討する。

サポート材の溶解には濃度 5%の水酸化ナトリウムを用いた。これは平成 26 年度に行われた新技術創出研究「積層造形物の表面処理による高付

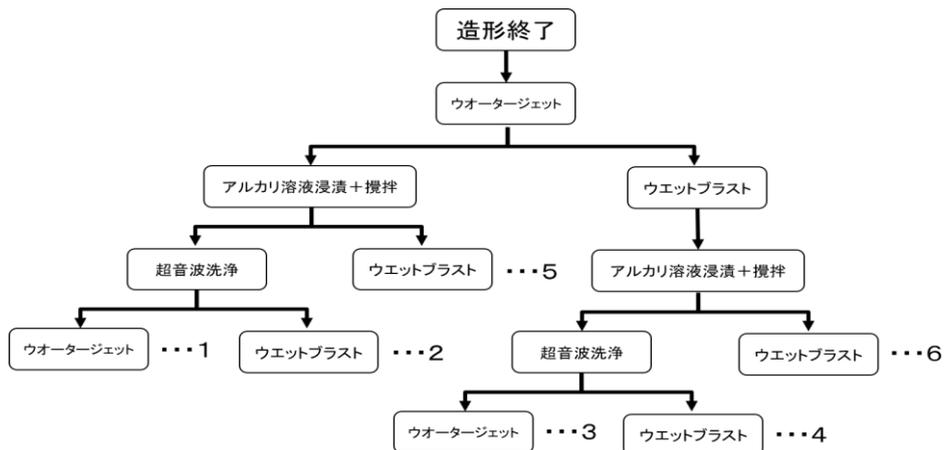


図2 サポート除去工程のフローチャート

2.3 脱脂処理の検討

表1 めっき処理手順

めっき工程における密着性不良の原因の8割はめっきの前処理工程にあると言われている。今回は2.2の手順でサポート材を除去した造形物に対して各脱脂溶液に1分浸漬後、過マンガン酸ナトリウムでエッチングし、無電解銅めっきをおこなった。脱脂溶液はアセトン、NaOH水溶液 (20g/1L)、アセトン(20g/1L)+NaOH(500g/1L)の混合溶液、ホウ酸混合溶液 (リン酸、界面活性剤) の5種類を検討した。脱脂以降の手順に関しては表1に示す。

手順	処理液・条件
①脱脂	検討内容
②エッチング	過マンガンカリウム 50g/L 水酸化ナトリウム 20g/L 60°C 5分
③中和	塩酸 50ml/L
④ソフトエッチング	硫酸 10ml/L 過酸化水素水 150g/L
⑤触媒化	塩化スズ 30g/L 塩酸 4ml/L 2分 塩化パラジウム 0.3g/L 塩酸 4ml/L 2分
⑥無電解銅	硫酸銅 8g/L ロッシェル塩 30g/L 水酸化ナトリウム 14g/L ホルマリン 10mL/L 20分

次に、より安全なめっきを検討するために脱脂液の濃度について検討した。

2.4 光沢性の改善

造形物はX, Y, Zの造形方向の違いにより表面の状態が異なる。積層痕が存在しないZ方向の表面にめっきをした際には光沢がみられたが、X, Y方向の表面においては積層痕により表面が梨地状になった。積層痕を滑らかにすることで光沢性を改善する目的で、加熱または薬液による造形物表面の溶解を試みた。検討した項目を下記に示す。

2.4.1 高温環境下での溶解

70℃または 80℃に設定した恒温恒湿槽に造形物を入れ、2時間放置した。

2.4.2 ジクロロメタンでの溶解

アクリル板の溶解・接着に用いられるジクロロメタンに造形物を浸漬させ、40分放置した。その後造形物を水洗した。

2.4.3 アルカリ溶解液での溶解

樹脂溶解剤として用いられるアルカリ溶解液（株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100）に造形物を浸漬させ、恒温恒湿槽に入れて 50℃で 2 時間放置した。その後造形物を水洗し、表面に残存した溶解物をウェットブラストで除去した。

3 結果及び考察

3.1 樹脂の材料の検討の結果

黄色半透明樹脂にめっきを施した結果、いずれのサポート除去工程においてもめっきが析出せず、めっき液が分解してしまった。



図3 (左) 分解前めっき液
(右) 分解後めっき液

図3の左側がめっき液に浸漬した直後の様子、右側が浸漬後 20 分経過した様子である。次にホワイト樹脂でめっきを行った結果、サポート除去工程によっては析出にムラはあったが、めっき液の分解は見られなかった。よってこれ以降の実験ではホワイト樹脂を採用した。

3.2 サポート除去工程の検討の結果

表 2 に処理工程ごとのめっき処理結果を示した。試験片 1、3 だけでは母材露出が見受けられた。また試験片 4、6 ではめっきの再現性もあり、比較

表 2 サポート除去工程ごとのめっき処理結果

	X 方向	Y 方向	Z 方向
試験片 1			
試験片 2			
試験片 3			
試験片 4			
試験片 5			
試験片 6			

的安定した無電解めっきが行えることが確認できた。よって工程数の少ない試験片6のサポート除去工程が、めっきに適していると判断した。

3.3 脱脂処理の検討の結果

2.3 の手順でめっき処理を行った造形物に対してX方向の導電率の測定・外観評価をおこなった。結果を表3に示す。導電率が低いと、次工程の電気ニッケルめっきのつきまわりが安定しない。導電率は各試験体のばらつきを考慮し3検体の表・裏6箇所の平均を測定した。外観評価に関しては無めっきを×、変色・黒色化を△、良好を○とした。この結果から、導電率が最もよく外観も良好であったIPAを脱脂溶液として採用した。

表3 無電解銅めっき後の導電率結果

脱脂処理	導電率	外観
アセトン	8.51	○
NaOH	0.40	△
アセトン+NaOH	1.83	○
IPA	11.4	○
ホウ酸混合溶液	0.01	×
なし	導電性なし	×

IPA を水で希釈した濃度変更後と濃度変更前のテープ試験の結果を表4に示す。テープ試験は2mm×2mmの基板目状に切れ込みを入れた25マスの内、剥がれたマスの数で評価を行った。剥がれた数は試験体のばらつきを考慮し、3点の平均値を用いた。X、Y方向ではどちらも剥がれたマスの数が0であったが、Z方向では脱脂液の濃度が薄いIPA50%が最も良い密着性が得られた。

表4 テープ試験結果

テープ試験	IPA 50%	IPA 100%
X,Y方向	0	0
Z方向	2.7	11

3.4 光沢性の改善

各条件で処理を行ったサンプルの断面写真をデジタルマイクロスコープで撮影した。結果を表5に示す。

3.4.1 高温環境下での溶解

表面形状はわずかに丸みを帯びたが、加熱による影響は非常に小さいものであった。熱により造形物全体が歪曲した。

3.4.2 ジクロロメタンでの溶解

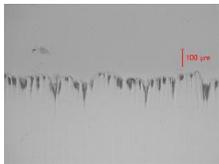
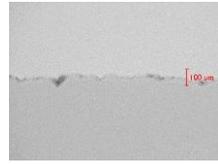
造形物表面は溶解せず、積層造形方向にクラックが入った。ジクロロメタンはアクリル板の溶解、接着に用いられるが、本研究で用いた造形物は造形時にUV硬化処理を施していたため通常のアクリル樹脂と構造が異なっており、表面が溶解しにくい構造であったと考えられる。

3.4.3 アルカリ溶解液（株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100）での溶解

造形物表面が溶解し、積層痕の凹凸が滑らくなった。

以上より、造形物表面の溶解に最も効果的であると考えられた3.4.3の手法を採択し、2.3の手順後電気Niめっきを試みた。結果を表6に示す。

表5 X方向断面写真

無処理	高温処理		ジクロロメタン	アルカリ溶解液
				
	70°C, 2 時間	80°C, 2 時間	室温, 40 分	50°C, 2 時間

アルカリ溶解液に浸漬させたことにより光沢性が改善された。

表 6 光沢性改善前・改善後のめっき完成品

	X 方向	Z 方向
光沢性改善前		
光沢性改善後		

4 まとめ

(1)表面に付着したサポート材に対して、ウォータージェット、ウェットブラスト、5%水酸化ナトリウム浸漬、ウェットブラストの順に処理を行った場合が無電解めっきの成功率が最も高く、工程数も少なかった。

(2)無電解めっきの脱脂工程では IPA が最も良い導電率を示し、良好なめっきとなった。また、IPA を水で 50%に希釈したものが原液で使用するより密着性が良好な結果を示した。

(3) アルカリ溶解液(株式会社 カネコ化学 e ソルブ 21KZE-100) に浸漬後、ウェットブラストを行うことにより積層痕の凹凸を滑らかにすることができた。

(4)3D プリンタの造形物に対して固定砥粒を伴わないめっきの作業手順を確立した。この成果として SAITEC の 3D プリンタで製造した造形物にめっきを行いたい利用者に対して技術支援が可能となった。

(5)アルカリ溶解液に浸漬後、めっきをしたサンプルの Z 方向に膨れが発生した。膨れを発生させないめっき工程の検討が必要である。

参考文献

1) 佐藤宏惟, 出口貴久, 南部洋平, 落合一裕, 町田芳明, 常木裕己: 積層造形物の表面処理による高付加価値化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)55

2) 竹村昌太, 桑原聡士, 土井正, 浦崎香織里, 高橋俊也: 光硬化性樹脂 AM モデルへのめっき技術の開発, BULLETIN OF JSSD 2018 日本デザイン学会 デザイン学研究, (2018)26

3) 竹村昌太, 浦崎香織里, 土井正, 桑原聡士, 小野澤明良, 山内友貴, 木暮尊志: めっきによるナイロン樹脂 AM(3D プリンタ)モデルへの意匠性付与, 特願 2015-125324

4) 柴原正文, 本田幸司: PTFE 基板への無電解銅めっき被覆に関する研究, 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2013)579

5) 永谷聡, 水寄英明, 高根直人, 斉藤憲洋: スズのゾルを前処理剤として用いた無電解めっきと部分めっき, 表面技術, **67**, **4**(2016)182

麺の加工工程における風味形成メカニズムの解明

＜日本学術振興会 科学研究費助成事業＞

成澤朋之*

Research on the Mechanism of Flavor Formation During the Noodle Making Process

NARISAWA Tomoyuki*

抄録

麺の加工工程における揮発性成分の変化は、加水時に大きく、それがLOXによる不飽和脂肪酸の酸化によることを見出した。農林61号はLOX活性が顕著に高く、その生地とゆで麺の揮発性成分にアルデヒド類やケトン類が多かった。そのため、農林61号にみられた地粉としての独特な風味の形成は、LOXに起因するアルデヒド類やケトン類に由来するものと考えられた。

キーワード：揮発性成分分析，製麺工程，国産小麦，GC/MS，リポキシゲナーゼ

1 はじめに

主に麺用として使用される国内産小麦は、現在麺用として最も使用量が多いオーストラリア産小麦「ASW」と比較して、その麺に独特な甘みや香りを有することから、製麺業者などから根強い需要がある。日本国内では、ASWにはない地粉としての風味が好まれている「農林61号」が麺用の小麦品種として長年栽培されてきた。しかし、近年、その収量や品質が低下してきたことに加えて、難防除病害の一つであるコムギ縞萎縮病に罹病性であることから、群馬県、埼玉県、栃木県の北関東三県では、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた。さとのそらについては、多収で製粉歩留も高く、うどんの色調も良好であることなど高評価である一方、製粉業者や製麺業者などの実需者から、農林61号にあったような地粉の風味が感じられないとの意見が出ており、麺の風味がよい小麦粉および小麦品種の開発

が望まれている。

うどんの原材料は、主として小麦粉と食塩水という単純な組成であるために、麺の風味は原材料である小麦粉の影響を強く受けると考えられる。この麺の風味の要因としては、小麦粉自体に含まれる成分だけでなく、加水、混捏、熟成などの製麺工程において、新たに生成する成分も含まれる。しかしながら、うどんの風味形成に関する研究はこれまでになかった。また、農林61号をはじめとする国内産小麦のもつ独特な風味を形成する要因となる成分やその前駆体に関しては未解明な点が多かった。

これらの背景から本研究は、農林61号に代表されるような国内産小麦を使用した麺の風味の中でも、特に香りを形成する揮発性成分の生成メカニズムを解明することで、国内産小麦を使用した麺の風味を向上させる成分指標を明らかにすることを目指した。

* 食品プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 揮発性成分分析

各種小麦粉、それらに加水した生地、成形して一定時間ゆでたゆで麺を調製し、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)による揮発性成分分析を既報¹⁻²⁾のとおり行った。

2.2 リポキシゲナーゼの活性測定

リポキシゲナーゼ(LOX)の活性測定を既報¹⁻²⁾のとおり行った。

2.3 カロテノイド含有量測定

各種小麦粉試料からカロテノイドを抽出し³⁾、高速液体クロマトグラフにより分析を行った⁴⁾。

2.4 統計解析

各種統計解析は JMP 13.1.0 (SAS Institute 製)および R ver. 3.1.3 (<http://www.R-project.org>)を用いて行った。

3 結果及び考察

3.1 麺加工工程中の揮発性成分の生成

GC/MS 測定により検出された揮発性成分のターゲットイオン(TI)面積値を主成分分析および階層型クラスター分析に供したところ、小麦粉、生地、ゆで麺が別々のクラスターを形成し、加工工程毎で揮発性成分プロファイルが異なることが示された(図1)。各加工工程に寄与している化合物は、小麦粉では炭化水素類やアルコール類であっ

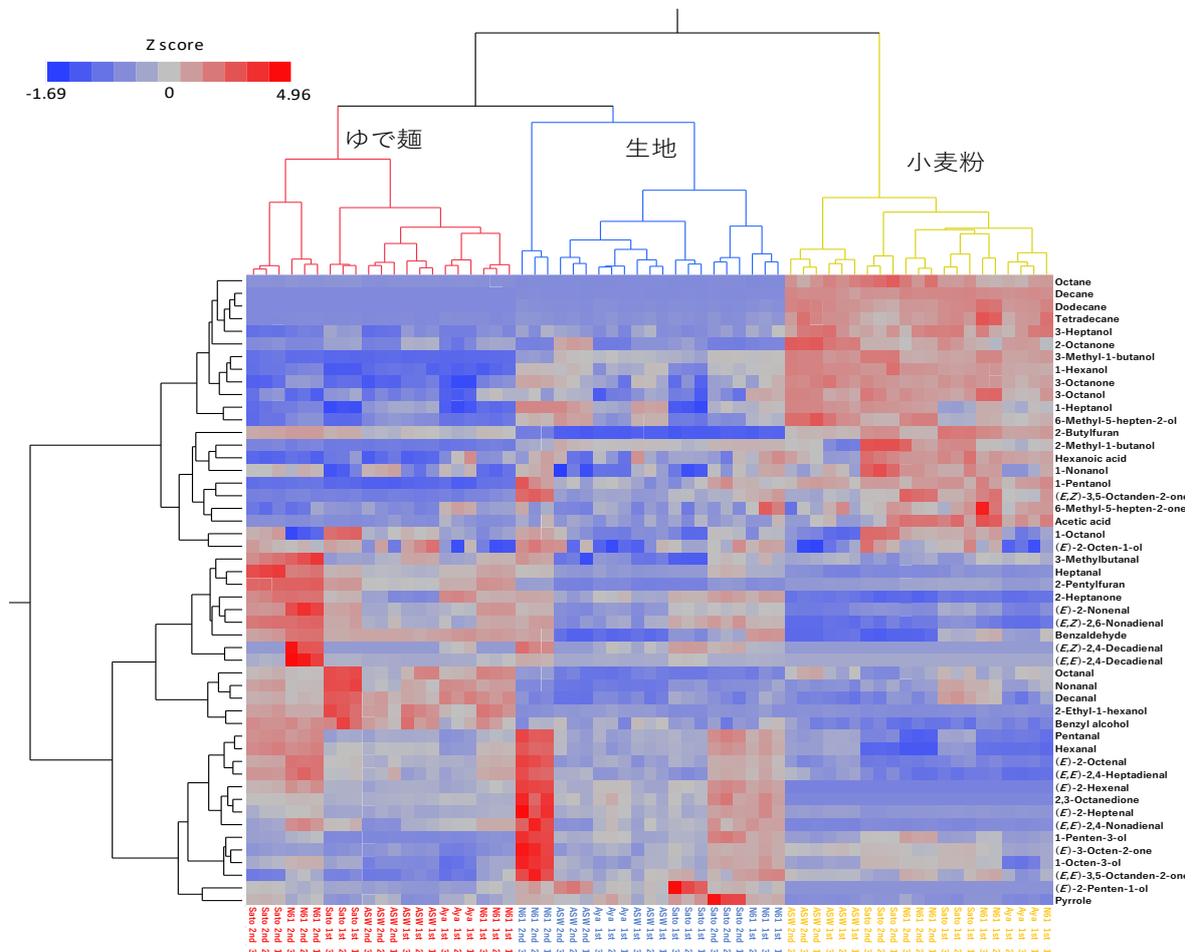


図1 各加工工程の揮発性成分プロファイルの違い

1stと2ndは小麦の等級を示す。ASW, Australian standard white; N61,農林61号; Sato, さとのそら; Aya, あやひかり。各揮発性成分のTI面積値をZ-scoreに換算し、ヒートマップにプロットした。

たのに対し、生地やゆで麺ではアルデヒド類やケトン類であった。アルデヒド類とケトン類は、小麦粉から生地になる際に増加し、ゆでることで減少するものと、ゆでることで増加しているものがあった。アルデヒド類とケトン類は、直鎖状のものが主であることから、不飽和脂肪酸の酸化分解生成物であると推定された。また、これらは小麦粉に比べて生地において増加していることから、加水後に生じた酵素反応により生成したことが示唆された。

3.2 LOX 活性の品種間差と揮発性成分生成への影響

リノール酸を基質として各種小麦粉のLOX活性を測定した結果、いずれも灰分値が高くなるにつれLOX活性が上昇し、特に農林61号は灰分当たりのLOX活性が他品種と比べて高かった(図2)。各種小麦粉から生地を調製し、GC/MSにて揮発性成分を分析したところ、農林61号では多くのアルデヒド類やケトン類のTI面積値が他の3品種よりも大きかった。したがって、生地およびゆで麺の揮発性成分の増加に関与する酵素はLOXであることが推察された。

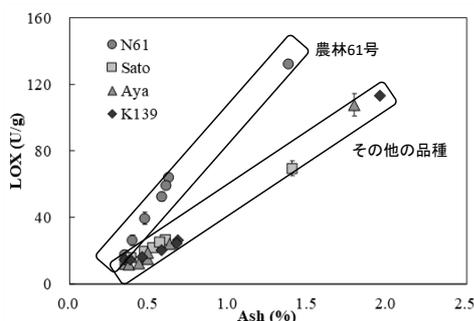


図2 各種小麦粉のLOX活性

3.3 カロテノイド含有量の品種間差の影響

各種小麦粉から検出されたカロテノイドはlutein, zeaxanthin, β -cryptoxanthin, β -caroteneの4種であった(図3)。Luteinは検出された4種のカロテノイドの中で最も含有量が多かった。品種間で比較すると、luteinの含有量はさとのそらで最も多く、農林61号で最も少なく、あやひかりと

関東139号は同程度であった。これらのカロテノイドは抗酸化物質として作用することが知られている。そのため、lutein含有量の低い農林61号は不飽和脂肪酸の酸化分解反応が阻害されにくいことが考えられた。

以上のことから、農林61号はLOX活性が高く、さらにlutein含有量が低いことから、不飽和脂肪酸の酸化分解に由来する揮発性成分の生成能力が高くなり、地粉独特の風味を形成したものと考えられた。

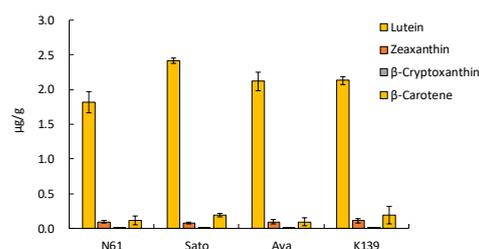


図3 各種小麦粉のカロテノイド含有量

4 まとめ

麺の加工工程における揮発性成分の変化が加水時に大きいことを見出し、それがLOXによる不飽和脂肪酸の酸化によることを見出した。農林61号はLOX活性が顕著に高い特徴を持ち、さらに抗酸化物質であるカロテノイド含有量が少ないことため揮発性成分の生成が阻害されにくいことが示唆された。以上のことから、農林61号にみられた地粉としての独特な風味の形成は、LOXが生成するアルデヒド類やケトン類に由来することものと推察された。本研究で対象とした食品はうどんであったが、小麦粉を使用した製品全般でも同様の飯盒が起きているものと考えられた。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました工学院大学の山田昌治教授および東京電機大学の椎葉究教授に感謝の意を表します。なお、本研究はJSPS 科研費 JP17K12893の助成を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) Narisawa T., Nakajima H., Umino M., Kojima T., Asakura T., Yamada M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, “Udon,” and their Formation during Noodle-Making, *J Food Process. Technol.* **8**:11, 2017
- 2) Narisawa T., Nakajima H., Umino M., Kojima T., Yamashita H., Kiribuchi-Otobe C., Yamada M., Asakura T.: Cultivar differences in lipoxygenase activity affect volatile compound formation in dough from wheat mill stream flour, *J. Cereal Sci.*, **87**, 231-238, 2019
- 3) Hussain A., Larsson H., Kuktaite R., Olsson M.E., and Johansson E.: Carotenoid Content in Organically Produced Wheat: Relevance for Human Nutritional Health on Consumption. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **12**: 14068-14083, 2015
- 4) Hentschel V., Kranl K., Hollmann J., Lindhauer M. G., Böhm V., Bitsch R.: Spectrophotometric Determination of Yellow Pigment Content and Evaluation of Carotenoids by High-Performance Liquid Chromatography in Durum Wheat Grain, *J. Agric. Food Chem.* **50**, 6663-6668, 2002

MEMS温湿度センサを用いた多連式水分活性測定装置の開発

< (一財) 内藤泰春科学技術振興財団「令和2年度(2020年度)調査・研究開発助成」 >

飯塚真也* 牧戸聡** 大澤似仁** 榎本孝紀**

Development of a water activity meter for simultaneous measurement using a MEMS temperature and relative humidity sensor

IIZUKA Shinya*, MAKITO Satoshi**, OSAWA Yukihiro**, ENOMOTO Takanori**

抄録

複数試料の同時測定に対応した水分活性測定装置を開発した。この装置は計測装置本体と複数の封止型測定セルからなり、測定セルの蓋部に通信コネクタとMEMS温湿度センサが搭載されている。計測装置の側面に複数の測定セルを固定して、測定セル内に封入した試料の水分活性を測定する。MEMS温湿度センサは飽和塩水溶液の水分活性が精度良く計測できたため、本装置は食品の水分活性をスクリーニング評価する用途に利用できる。

キーワード：水分活性，食品，HACCP，ISO 18787，静電容量式

1 はじめに

令和3年6月1日より、原則としてすべての食品等事業者はHACCP（ハサップ、Hazard Analysis and Critical Control Point）の衛生管理手法に沿った取り組みを実施することとなった¹。この実施の1つに「衛生管理の実施状況の記録と保存」があり、重要管理点に対して連続的又は相当な頻度の確認（モニタリング）をするための方法を設定する必要がある。

食品の衛生管理にあたり、「水分活性」は食品の物理的、化学的、生物学的品質変化と水分との関わりを非常に合理的に説明できることから²、HACCPの管理手段として水分活性測定が採用できる³。例えば、厚生労働省の告知⁴では乾燥食肉製品の水分活性は0.87未満であることを定めており、非加熱食肉製品および魚肉ねり製品につい

ては水分活性に応じた保存温度を定めている。また、ジャム、果実シラップ漬、野菜水煮、佃煮などの容器詰加熱殺菌食品を製造する場合には水分活性を0.94以下とする管理の例が示されている⁵。さらに、落雁、どらやき、チョコレートにおいて、水分活性を根拠とした包装設計が提案されており⁶、製造時においてもこれらの水分活性管理が重要と考えられる。

水分活性の測定方法は、厚生労働省の通知⁷またはISO 18787⁸等に規定されている。ISOに沿った鏡面冷却式⁹、電気抵抗式¹⁰、静電容量式¹¹の水分活性測定装置は各社から市販されており、また、2021年時点では規格外ではあるが利点があるものとして近赤外線式の装置が市販されている¹²。しかし、これらの装置は本体価格が200万円程度と高価であり、また一部の商品を除き同時測定点数が1点に限られる。他方、本体価格が10~50万円程度の安価な装置も市販されているが、これらの装置には温度調節機能が搭載されておらず、ISO 18787に規定された

* 食品プロジェクト担当

** 柴田科学株式会社 海外・新規事業本部

25 °Cでの測定結果を得ることが困難である。そこで本研究では、温度調節機能と多点同時測定を搭載しながら安価となる水分活性測定装置を開発し、その性能を検証した。

2 水分活性について

2.1 概要

水分活性とは、食品中で微生物が生育するために利用できる水分割合を示すものである¹³⁾。乾燥・吸湿または微生物の生育などによる食品の変質は、食品の水分含量ではなく水分活性に強く関係する。

図1のとおり、食品を一定温度の密閉容器に封入すると、食品中の水分が蒸発、または食品が水分を吸収して、食品と容器内空気との水分移動が平衡に達する。このときの相対湿度(0~100%)を100で割った値が水分活性(0~1 aw)である。awはWater activityの頭文字を取ったものであり、ISO 18787に従えば小文字の"a"に大文字下付きの"W"で表す。

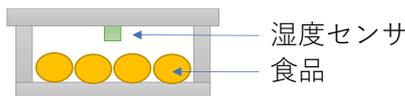


図1 水分活性測定の概略図

微生物は水分活性が低下すると生育しにくくなり、ある水分活性以下になると生育できなくなる。微生物の生育に必要な最低限の水分活性は微生物の種類によって異なり、一般的に細菌では0.90 aw、酵母では0.88 aw、カビでは0.80 aw以下では生育できない¹⁴⁾。そのため、乾燥または食塩・砂糖等の添加によって食品の水分活性を下げ、食品の保存性を向上させることができる。一方、食品の水分活性を下げ過ぎると、食品の味や食感を損なうことや、商品重量を必要以上に低下させて損失を被ることに繋がる。この他にも、酵素反応、脂質酸化、食品テクスチャー、色素、栄養素など、水分活性との関連は多岐にわたる。そのため、食品の水分活性を一定に保つことは、食品製造時の品質管理につながる。

2.2 基礎的な概念

溶質を水に溶解すると、溶質分子表面に水分子が規則的に配向して安定化(水和)するためエントロピーが減少する。この水分子は液相から蒸気相への移動が制限されており、結果として水溶液の蒸気圧は降下する。理想溶液の濃度と蒸気圧との関係はラウールの法則により表され、溶媒の蒸気圧降下の割合は溶質のモル分率と等しくなる²⁾。pを溶液の蒸気圧、p₀を溶媒の蒸気圧、n₁を溶質のモル数、n₂を溶媒のモル数とすると、ラウールの法則は次のように表すことができる。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

n₁ = 1 molの理想溶質を1 kgの水(n₂ = 55.51 mol)に溶解すると、純水の蒸気圧に対して溶液の蒸気圧は55.51 / (1 + 55.51) = 0.9823になる。水溶液の蒸気圧と純水の蒸気圧との比を水分活性 a_wとよぶ。

$$a_w = \frac{p}{p_0}$$

上記溶液の水分活性は0.9823である。また、この水溶液と平衡状態にある雰囲気中の相対湿度は98.23%である。このように、平衡状態では相対湿度とa_w × 100の値は等しくなる。食品の水分活性、すなわち平衡相対湿度(Equilibrium relative humidity)を測定する方法は、ほとんどの場合、食品試料と平衡状態になっている密閉された雰囲気中の相対湿度を測定することで達成される。

3 装置機構

3.1 概要

一般的な水分活性測定装置は、開放系の試料入り小皿を測定装置本体の内部に1点設置し、本体の蓋を締めて密閉空間を形成し、温度を25 °Cで一定にしてから、本体搭載の湿度センサで試料の水分活性を測定するものである(図2)。これに対して開発した装置は、試料入り小皿に湿度センサ付き蓋を組み付けて密閉系の小型セルを形成し、このセルをインキュベータ内に設置された測定装置本体に複数接続することで多点同時測定を実現した(図3)。

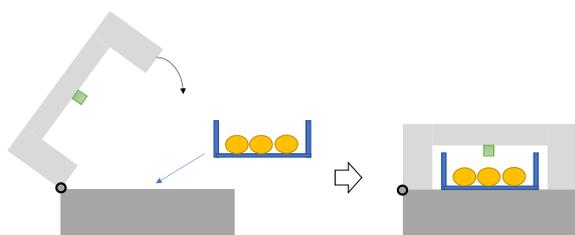


図2 一般的な水分活性測定装置

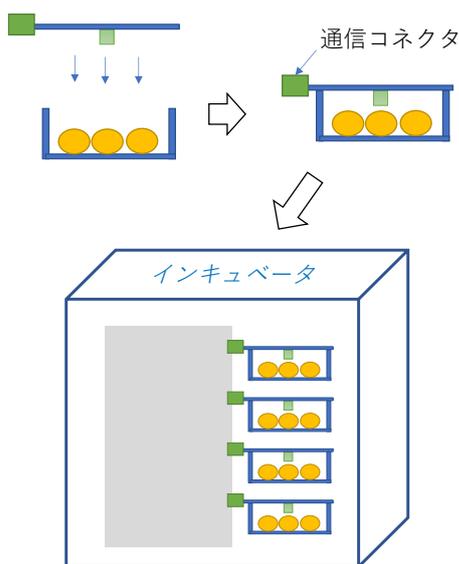


図3 開発した水分活性測定装置

3.2 測定セル

測定セルは試料容器と蓋とからなり、蓋部に通信コネクタと MEMS 温湿度センサを搭載している。一般的な温湿度センサは、温度計測素子、感湿素子、信号増幅回路、およびアナログ/デジタルコンバータ一等からなるため、計測器のサイズが大きくなるが、これを小型の MEMS 温湿度センサで代替することによって、測定セル蓋部への搭載が容易となった。

3.3 温度調節機構

温度調節機構は専用装置を新規設計せず市販のインキュベータを使用した。インキュベータの内寸は 30cm 角程度であるため、この中に測定装置本体と複数の測定セルが収まるような装置構造とした。

3.4 測定装置本体

市販されている多連式の装置¹⁵⁾は、測定装置本体に 4 点のコネクタを有し、ここにケーブルを介して計測部を接続するものである。ここで、この装置を上述のインキュベータ内に収めることを想定した場合、特にケーブルの取り回しが難しく、乱雑となり、庫内での作業性が低下する。そこで、開発した装置では接続ケーブルを排除し、測定装置本体の側面に測定セルを直接組み付ける機構を採用した(図3)。これによって、測定セルはインキュベータの内壁及び天地面から隔離された状態で装置本体に支持されることとなり、庫内での作業性が向上した。

4 結果及び考察

本装置を用いて飽和塩水溶液を試料とする測定セルの性能評価を実施した¹⁶⁾。ここでは摘要を示す。飽和塩化ナトリウム水溶液を試料として、25℃で測定セル内の相対湿度を測定した。JIS B 7920¹⁷⁾によれば飽和塩化ナトリウム水溶液の置かれた密閉空間は相対湿度が75%となるが、本装置による計測値は75%で一定値を示し、正しい相対湿度が計測できることが確認された。測定装置本体に搭載された水分活性計測プログラムによれば、測定開始から15.3分で相対湿度が一定になったものと見なし、このときの水分活性が0.752 a_w (相対湿度75.2%)であった。同様に、飽和臭化ナトリウム水溶液(58%@25℃)を試料とした場合、プログラムは測定開始から15.0分で相対湿度が一定になったものと見なし、このときの水分活性が0.582 a_w (相対湿度58.2%)であった。

塩化マグネシウム(0.33 a_w)、臭化ナトリウム(0.58 a_w)、塩化ナトリウム(0.75 a_w)および硫酸カリウム(0.97 a_w)の飽和水溶液をそれぞれ試料として、25℃の条件で低湿度から高湿度となる順に測定を行ったところ、本装置の測定値はJIS B 7920に従う基準値に対して±0.02 a_wの範囲に収まっており、さらに同一条件における3点の測定結果がいずれもほぼ一致したことから、正しい水分活性測定が実現できたと考えられる。

5 まとめ

インキュベータ内での作業が容易な多連式水分活性測定装置を開発し、飽和塩水溶液の水分活性が精度良く計測できることを確認した。測定時間は15分程度と一般的であるが、複数同時測定の実現によってトータルの測定時間を短縮できるため、本装置は食品の水分活性をスクリーニング評価する用途に利用できると考えられる。

謝辞

本研究は、一般財団法人内藤泰春科学技術振興財団 (<http://www.naito-zaidan.or.jp/>) の「令和2年度(2020年度)調査・研究開発助成」を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) HACCP (ハサップ) | 厚生労働省
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/haccp/index.html
- 2) John A. Troller, J.H.B. Christian 著、平田孝 林徹訳 “食品と水分活性” 学会出版センター (1981)
- 3) 子林勝義, “危害予防措置と重要管理点の決定の考え方” 月間食品工場長 2018. 2. p.70
<https://www.haccp.gr.jp/23.pdf>
- 4) 「食品、添加物等の規格基準」 (昭和34年厚生省告示第370号)
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/591228-1.html
- 5) 公益社団法人 日本缶詰びん詰レトルト食品協会 容器詰加熱殺菌食品 HACCP マニュアル 「HACCP の考え方を取り入れた衛生管理」
<https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/000341898.pdf>
- 6) 全日本菓子協会 等 HACCP の考え方を取り入れた菓子製造業における衛生管理計画作成の手引書 (平成 31 年 2 月 8 日)
<https://www.mhlw.go.jp/content/11130500/000478404.pdf>
- 7) 食品、添加物等の規格基準に定めるサルモネ

ラ属菌及び黄色ブドウ球菌の試験法の改正について (食安発0729第4号)

<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzendu/sikenhou.pdf>

- 8) ISO 18787:2017 - Foodstuffs — Determination of water activity
<https://www.iso.org/standard/63379.html>
- 9) METER 社 AquaLab Series4TE
<https://www.metergroup.com/food/products/aqualab-4te-water-activity-meter/>
- 10) Novasina 社 LabMaster-aw neo
<https://www.novasina.ch/labmaster-aw-neo/>
- 11) Rotronic 社 AwTherm
<https://www.rotronic.com/en/humidity-measurement-feuchtemessung-temperaturmessung/water-activity-wasseraktivitaet/awtherm.html>
- 12) METER 社 AquaLab TDL 2
<https://www.metergroup.com/food/products/aqualab-tdl-water-activity/>
- 13) 一般財団法人食品産業センター 水分活性 HACCP 手法に関する用語説明 水分活性
<https://haccp.shokusan.or.jp/glossary/suibun/>
- 14) 愛知県産業技術総合研究所 食品工業技術センターニュース 2011年12月号
http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/other/up_docs/news1112-3.pdf
- 15) Rotronic 社 HygroLab
<https://www.rotronic.com/ja-jp/humidity-measurement-feuchtemessung-temperaturmessung/water-activity-wasseraktivitaet/hygrolab.html>
- 16) 特願2021-68634 水分活性測定装置および水分活性測定方法
- 17) JISB7920:2000 湿度計—試験方法

イムノクロマト試験紙によるパン種微生物叢のモニター技術の開発

＜公益財団法人 飯島藤十郎記念食品科学振興財団2019年度助成＞

富永達矢*

Development of a monitoring method of sour-dough microflora by the immunochromatographic strip

TOMINAGA Tatsuya*

抄録

サワー種中の乳酸菌を迅速に検出可能なイムノクロマト試験紙を開発した。3種類の市販サワー種に生育している乳酸菌の種類を調べたところ、*Lactobacillus brevis*、*Lactobacillus plantarum*、*Lactobacillus sanfranciscensis*が検出された。各々の乳酸菌を検出する試験紙を用意し、特異性を調べたところ、*L. sanfranciscensis*を検出する試験紙が高い特異性を示した。小麦粉への添加試験の結果から、 1×10^7 cfu/g以上の*L. sanfranciscensis*が生育しているときにこの試験紙で検出できることが分かった。

キーワード：乳酸菌，試験紙，検出，サワー種

1 はじめに

近年、風味の豊かさから、サワー種をベースにしたパンの消費が急速に拡大している。小麦粉やライ麦粉に水を加え、混捏後に放置すると、粉や環境由来の微生物が繁殖する。このとき、酵母菌や乳酸菌が存在すると生地が発酵が始まり、サワー種になる。パン製造現場では、発酵が進んだサワー種の一部をとり、数日に一度、小麦粉や水を継ぎ足して種を継代している(種継ぎ)。

種継ぎでは、もとの種の乳酸菌を新たな種で繁殖させることが求められる。この過程において、雑菌が増殖して乳酸菌の生育が抑制されると、種から異臭がするようになり、その種はやがて使用できなくなる。そこで、サワー種中の乳酸菌数をモニターし、その数が減少する兆候がみられた場合、種継ぎの際に種と小麦粉の配合を調整することで安定的な乳酸菌の生育を維持している。モニ

ター法としては、寒天培地を用いた培養法が知られるが、結果を得るまでに2日以上も要する。また、近年、PCR法に基づく手法が開発されたが²⁾³⁾、この技術を用いても測定に数時間を要する。乳酸菌数は刻一刻と変化するため、測定時間のさらなる短縮が望まれている。

そこで、本研究では、迅速に乳酸菌を検出可能なイムノクロマト試験紙の開発を試みた。

2 実験方法

2.1 試験に用いた菌株

乳酸菌 21 株、酵母菌 3 株、小麦粉分離菌 8 株を用いた。これらの株は MRS、PDA、BHI 培地にて培養した。

2.2 試験紙の構築

乳酸菌 *Lactobacillus brevis*、*Lactobacillus plantarum*、*Lactobacillus sanfranciscensis*、を検出する 3 種類の試験紙(以降、Lbr、Lpl、Lsa)を構築

* 食品・バイオ技術担当

した。

2.3 添加試験

小麦粉 5 g に滅菌水を 5 ml 混ぜ、菓さじで混捏した。そこに適当な濃度になるよう調製した *L. sanfranciscensis* A1 懸濁液を添加し、さらに菓さじでこねたのち 1 g を分取し、9 ml の滅菌済み PBS 緩衝液に懸濁した。その溶液を試験紙に展開した。

3 結果及び考察

3.1 市販サワー種の分析

市販サワー種を 3 種類用意し(市販品 A、B、C)、これらから乳酸菌を分離し、属種の簡易同定を試みた。市販品 A からは *L. sanfranciscensis* が 100%(10 株/10 株)、市販品 B からは *L. brevis* が 54%(7 株/13 株)、*L. plantarum* が 46%(6 株/13 株)、市販品 C からは *L. sanfranciscensis* が 100%(10 株/10 株)の乳酸菌が分離された。

3.2 試験紙の構築

イムノクロマト Lbr では、想定どおり、*L. brevis* のみ検出した(表 1)。Lpl では、*L. plantarum* のみならず、多くの乳酸菌と交差反応を示した。Lsa では、1 株の *L. plantarum* と弱い交差反応を示したが、それ以外の交差反応は確認されず、*L. sanfranciscensis* を明瞭に検出した。

小麦粉分離株との交差反応性を調べた(表 1)。Lsa では交差反応はみられなかった(0 株/8 株)のに対し、Lbr では 13% (1 株/8 株)、Lpl では 38% (3 株/8 株)で交差反応を示した。

上記特異性の試験結果から、以降、特異性が高い Lsa について試験を進めた。

3.3 イムノクロマト Lsa の性能

4 株の *L. sanfranciscensis* を用い、検出感度を調べた。*L. sanfranciscensis* A1、A2 では 1×10^4 cfu/test、*L. sanfranciscensis* C1 では 1×10^5 cfu/test、*L. sanfranciscensis* NBRC111534^T では 1×10^6 cfu/test 以上の菌濃度で対象を検出できた。

サワー種には、微生物以外に、小麦粉が多量に

存在する。こうしたマトリックス中であっても、溶液が試験紙上に正常に展開され、培養液を展開したときと同等の感度を示すか調べた。その結果、 1×10^8 cfu 以上の *L. sanfranciscensis* A1 を添加した区分($\geq 1 \times 10^7$ cfu/g)から検出できた。これは $\geq 1 \times 10^4$ cfu/test に相当し、培養液を試験紙に展開したときと同等の感度を達成することができた。以上の結果から、特段の精製工程を要せずにサワー種中の乳酸菌を検出し得ることが分かった。

表 1 試験紙の特異性

	Lbr	Lpl	Lsa
<i>Lactobacillus brevis</i>	3/3	3/3	0/3
<i>Lactobacillus plantarum</i>	0/3	3/3	1/3
<i>Lactobacillus sanfranciscensis</i>	0/4	4/4	4/4
上記以外の乳酸菌	0/11	11/11	0/11
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0/3	0/3	0/3
小麦粉分離菌	1/8	3/8	0/8

陽性を示した株数 / 試験を実施した株数

4 まとめ

(1) 市販サワー種の分析

市販品から 3 種類の乳酸菌が分離された。

(2) 試験紙の構築

L. sanfranciscensis を特異的に検出できた。

(3) 性能試験

小麦粉に 1×10^7 cfu/g 以上の *L. sanfranciscensis* が存在するときに本試験紙で検出可能となった。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東京大学大学院農学生命科学研究科の石井正治教授に感謝の意を表します。なお、本研究は飯島藤十郎記念食品科学振興財団の 2019 年度助成を受けて実施したものです。

参考文献

- (1) (社)日本食品衛生協会: 食品衛生検査指針 微生物編, (2015)
- (2) Ventimiglia, G., Alfonzo, A., et al.: Codominance of *Lactobacillus plantarum* and obligate heterofermentative lactic acid bacteria during sourdough fermentation, Food Microbiol. **51**,

(2015)57.

- 3) Robert, H., Gabriel, V., et al.: Biodiversity of lactic acid bacteria in French wheat sourdough as determined by molecular characterization using species-specific PCR. *Int. J. Food Microbiol.* **135**, (2009)53.

次世代蓄電池技術研究開発

— 金属蓄電池の開発 —

栗原英紀*

Development of Next-Generation-Battery

— Development of Metal Rechargeable Battery —

KURIHARA Hideki*

抄録

マグネシウム金属蓄電池の開発においては、ラミネートセルがサイクル劣化する原因の1つがアルミニウムの溶解であることを見出し、新たにステンレスラミネートセルを開発した。また、高性能蓄電池の要望に応じたリチウム金属電池の開発においては、電解液に酸化マグネシウムを添加することによりサイクル劣化が抑制されることを見出した。

キーワード：マグネシウム蓄電池，ラミネートセル，リチウム金属電池，デンドライト

1 はじめに

電動車両の普及や自然エネルギー利用システムの進展により、蓄電池の高性能化が求められている。こうした背景の中、リチウム (Li) 金属およびマグネシウム (Mg) 金属は高い理論容量を有することから¹⁻³⁾、次世代蓄電池材料の一つとして挙げられている。ただし、いずれの金属も二次電池を構成するには課題があり、実用化されていない。

Mg金属を用いた蓄電池には正負極、電解液いずれにも課題があった。近年、これらを解決する要素技術について種々の研究成果が報告されている⁴⁻⁸⁾。これまでに我々は、硫黄またはアンモニウムイオンをドーブしたバナジウム酸化物からなる正極⁹⁻¹⁶⁾、銅を添加したMg合金 (MgCu) の負極¹⁷⁻¹⁹⁾ および無水コハク酸を添加した電解液²⁰⁻²⁴⁾を開発し、これらの材料で構成したMg金属蓄電池を提案してきた²⁵⁾。昨年度は、電池形状で主流であるラミネートセルを構築した²⁶⁾。

本年度は、マグネシウム金属電池の開発におい

て、MgCuの量産化の検証とラミネートセルの改良を検討した。サイクル劣化が生じる要因の1つにラミネートおよび集電箔で用いられるアルミニウム (Al) が溶解することを見出し、この解決を図った。

一方、リチウムイオン電池を凌駕する高性能蓄電池の要望があり、これに応じるため、リチウム金属電池の開発を行った。Li金属は、充電時にLi金属が針状に析出する (デンドライト)。これにより短絡が生じて、サイクル劣化や過充電が起こり、炎上する危険性がある。このデンドライトの抑制方法の1つとして、Mgと合金化する方法が報告されている²⁾。しかしながら、MgはLiイオン電池用の電解液では不動態化するため、著しいサイクル劣化が生じる³⁾。我々は、Mg金属蓄電池の開発において、環状カーボネートがMgを不動態化させる知見を得た。そこで、環状カーボネートを添加しなければ、不動態化が抑制されると想定し、Mg塩を添加した鎖状カーボネート電解液を用いることにより、この課題解決を図った。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 Mg 金属蓄電池の開発

量産した MgCu の分析は X 線回折 (XRD、リガク製 SmartLab) を用いて行った。電気化学評価は 3 極式ビーカーセルを用いて、定電流印加時の電位測定により行った。作用極に MgCu、対極に活性炭、参照極に Ag 電極、電解液には 0.35 M マグネシウム-ビス-トリフルオロメタンスルホニルアミド、1.4 M 無水コハク酸の N-N ジメチルアセトアミド溶液を用いた。

2.2 Li 金属蓄電池の開発

MgO を添加した電解液は、1 M ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆) のジメチルカーボネート (DMC) 溶液に、アルゴン雰囲気中で 0.5 wt% の MgO を懸濁させて作製した (図1)。MgO は 800 °C で 6 時間焼成して脱水したものを用いた。負極は Li 金属箔 (本荘ケミカル製)、正極にはコバルト酸リチウム (LiCoO₂) の Al 箔塗工電極 (ミックラボ製)、セパレーターはポリプロピレン不織布を用いた。電池セルに 2 極式の治具セル (EC フロンティア製、図2) を用いて、電池を構成した。電池の性能評価は 25°C 定温下での定電流充放電試験により行った。カットオフ電圧は 4.2 V から 3.0 V で、充放電レートは正極容量 150 mAhg⁻¹ を 2 時間で充放電した (0.5C)。充放電後の Li 金属の分析は、X 線光電子分光装置 (XPS) およびエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を用いて行った (本田技術研究所分析)²⁷⁾。



図1 MgO 懸濁電解液



図2 2極式治具セル

3 結果及び考察

3.1 Mg 金属蓄電池の開発

ロール成型により量産した MgCu (日本金属製

造) の外観と充放電後の電子顕微鏡 (SEM) 写真を図3に示す。また、量産 MgCu の XRD パターンを図4に示す。これらの結果から、MgCu はロール成型してもバッチ成型と同様に Mg₂Cu の粒子で形成されることが示唆された。定電流印加時の量産 MgCu の電位挙動を図5に示す。50 サイクル後もフラット電位が維持されており、安定して充放電することが確認された。

次に、Al の溶解を抑制するために、ステンレス (SUS) のラミネートおよび集電箔を用いてラミネートセルを製造した (藤倉コンポジット製造、図6)。SUS を用いてもラミネートセルを構成できることが判明した。



図3 量産 MgCu の外観と充放電後の SEM 像

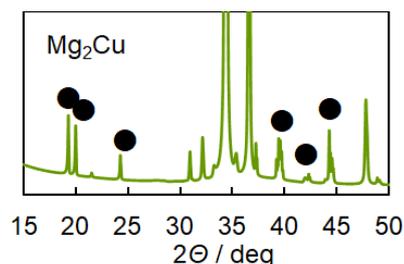


図4 量産 MgCu の XRD パターン

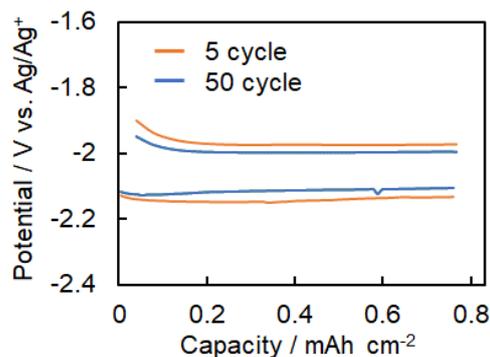


図5 定電流印加時の量産 MgCu の電位変動

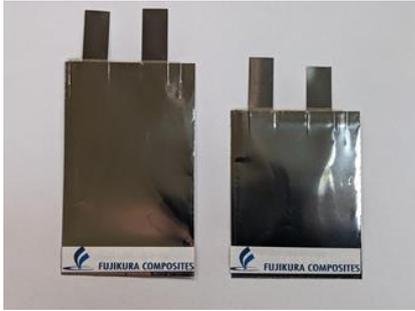


図6 Mg 金属蓄電池-SUS ラミネートセル

3.2 Li 金属蓄電池の開発

MgO を添加または無添加の 1 M LiPF₆ / DMC 電解液中での LiCoO₂-Li 金属電池の充放電曲線を図7に示す。MgO 無添加の場合は、充電電圧が上がらずに、放電容量が充電容量に満たない不可逆容量が見られた。これは、短絡が生じているためと推察される。それに対して、MgO を添加した電解液では、充電電圧が上がり、不可逆容量が著しく減少した。不織布セパレーターを用いた Li 金属蓄電池としては、極めて高い容量維持率 (97 % / 100 サイクル) が得られた。

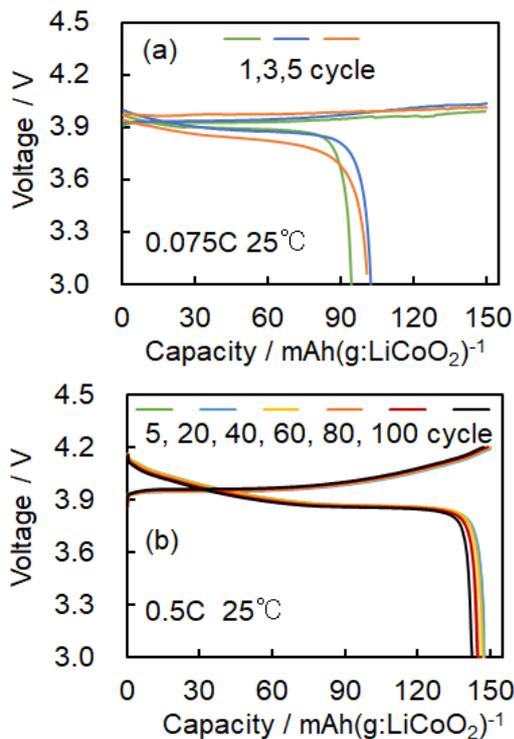


図7 (a) 1 M LiPF₆ / DMC、(b) 1 M LiPF₆ / DMC + 0.5 wt% MgO 電解液中での LiCoO₂-Li 金属電池の充放電曲線

充放電後の Li 金属の SEM 像と EDX 元素マッピング (カーボン) を図8に示す。これらの結果から、MgO 添加により形成される被膜は、そのモフォロジーが変化し、カーボンの割合が低いことが示唆された。また、被膜から Mg は検出されなかった。このことから、Mg 塩添加効果は従来の報告とは異なり、Li と Mg は合金化しないことが示唆された^{27, 28)}。これらのことから、MgO 添加により Li 金属のデンドライト成長が抑制されたのは強いルイス酸である MgO に溶媒 (DMC) が配位して、溶媒の分解が抑制されたためではないかと推察している。添加する Mg 塩の効果とデンドライト抑制メカニズムの解明は検討の検討課題とする。

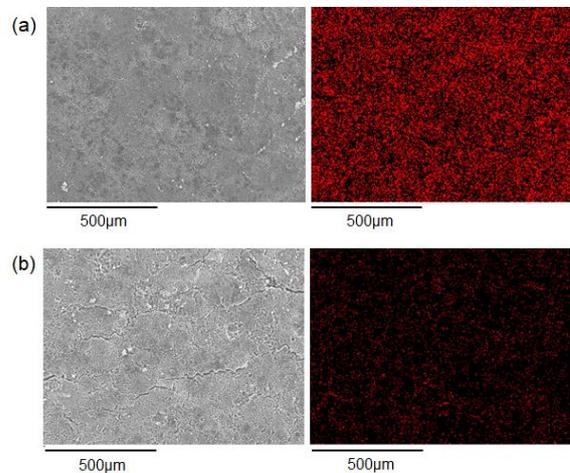


図8 (a) 1 M LiPF₆ / DMC、(b) 1 M LiPF₆ / DMC + 0.5 wt% MgO 電解液中での充放電後の Li 金属の SEM 像と EDX 元素マッピング (カーボン)

4 まとめ

4.1 Mg 金属蓄電池の開発

MgCu はロール成型で量産しても Mg₂Cu 粒子で構成され、高い電気化学活性が得られた。SUS ラミネートセルを開発し、サイクル劣化する原因の1つであるアルミニウムの溶解を抑制した。

4.2 Li 金属蓄電池の開発

高性能蓄電池の要望に応じたりチウム金属電池の開発においては、電解液に MgO を添加することによりサイクル劣化が抑制されることを見出した。

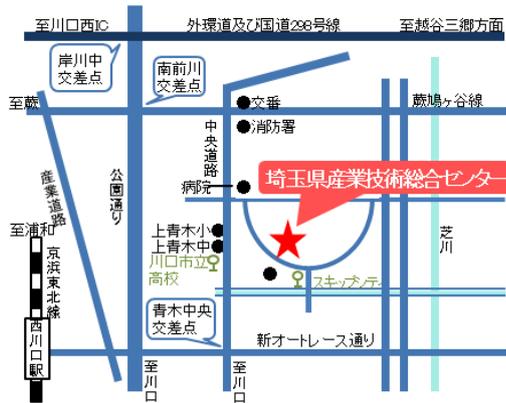
ンター研究報告, 第17巻 (2020).

参考文献

- 1) M. Hattori, et al., *J. Phys. Chem.* **122**-44, 25204-25210 (2018).
- 2) Z. Shia, M. Liua, D. Naikb, J. L. Gole, y electrodes, *J. Power Sources* **92**, 70-80 (2001).
- 3) M. Shimizu, M. Umekia and S. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1127-1133 (2018).
- 4) Y. Orikasa, et al., *Sci. Rep.* **4**, 5622 (2014).
- 5) Q. D. Truong, et al., *J. Pow. Sou.*, **361**, 195-202 (2017).
- 6) N. Ishida, et al., *Chem. Lett.*, **46**, 1508-1511 (2017).
- 7) D. Aurbach, et al., *Nature*, **407**, 724-727 (2000).
- 8) Y. Gofer, et l., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, A257 (2006).
- 9) NEDO次世代高性能自動車用蓄電技術開発成果報告書 (2012).
- 10) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Electrochem.*, **80**, 421-422 (2012).
- 11) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013).
- 12) M. Inamoto, H. Kurihara, T. Yajima, *Cur. Phys. Chem.*, **4**, 238-243 (2014).
- 13) 特開2011-108478.
- 14) 特開2012-104269.
- 15) 特開2019-053910.
- 16) 第58回電池討論会要旨集3D06.
- 17) WO-A-2020/013327.
- 18) WO-A-2020/013328.
- 19) 第59回電池討論会要旨集1G08.
- 20) 特開2012-150924.
- 21) 特開2017-022024.
- 22) 第57回電池討論会要旨集2D03.
- 23) 第58回電池討論会要旨集3D07.
- 24) H. Kurihara, M. Inamoto, H. Ogasa, *Chem. Lett.*, CL-210072, in press.
- 25) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019).
- 26) 栗原英紀, 稲本将史, 埼玉県産業技術総合セ

- 27) 第61回電池討論会要旨集2C03.
- 28) 第61回電池討論会要旨集2C02.

【問い合わせ先】



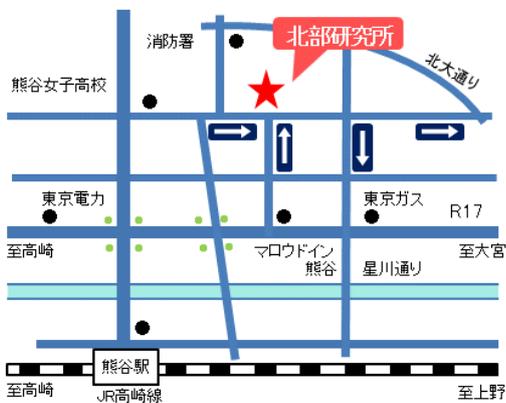
埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



埼玉県産業技術総合センター

北部研究所

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

令和2年度 埼玉県産業技術総合センター研究報告 Vol.19

令和3年12月発行

発行：埼玉県産業技術総合センター
〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18
TEL 048-265-1368 (金・繰越 金) FAX 048-265-1334
URL <https://www.pref.saitama.lg.jp/saitec/>

無断複写・転載を禁じます