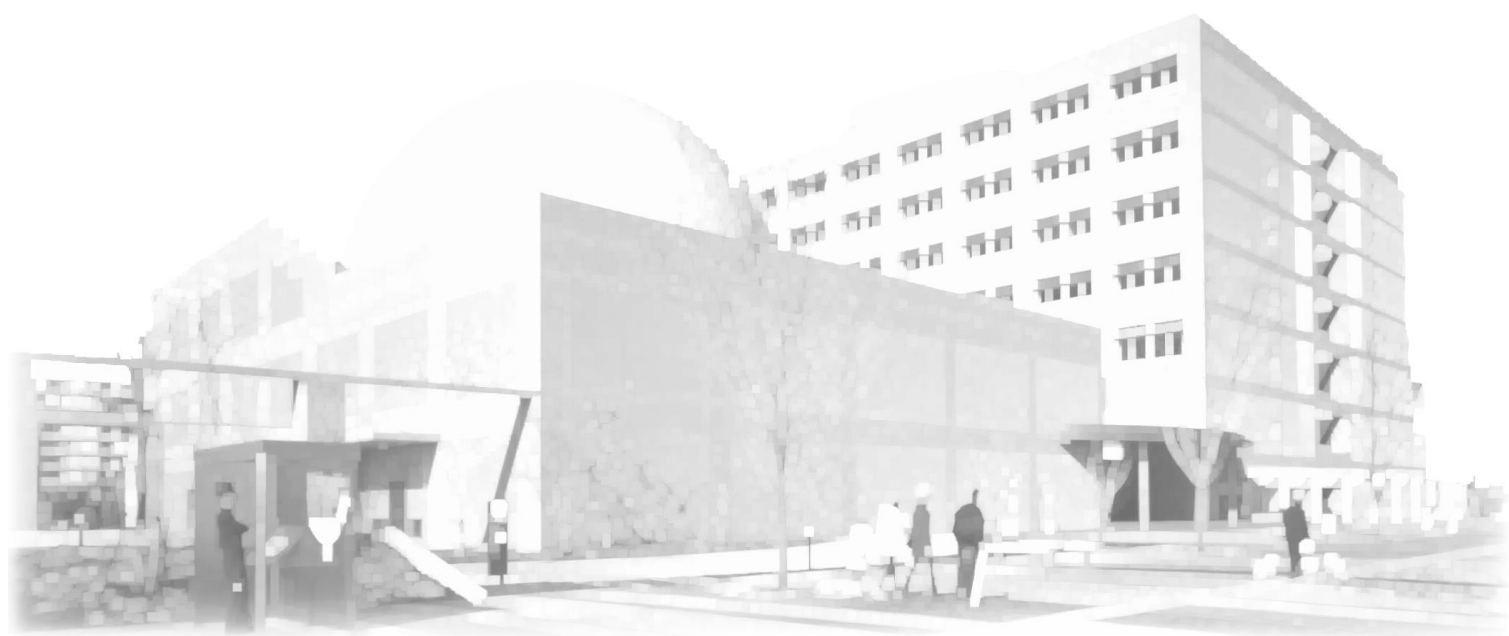


令和5年度
埼玉県産業技術総合センター

研究報告

第22巻

REPORTS
OF
SAITAMA
INDUSTRIAL
TECHNOLOGY
CENTER
Vol. 22



令和7年（2025年）3月 発行

令和5年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

第22巻

目 次 CONTENTS

ページ

○産業支援研究

・未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発	1
・生分解性バイオプラスチックの耐久性に関する研究	6
・セルロース担持メラミンセパレータの開発	11
・人工膝関節置換術支援システムの開発	16
・IoTデバイス電源とした太陽電池の発電量予測モデルの開発(1)	20
・酒造原料米の消化性Brixの機械学習による予測に関する研究	25
・そば末粉が有する機能性成分の有効利用に関する研究	29
・森林資源を活用した新たな食品開発	33
ー植物由来乳酸菌の探索と食品への利用検討ー	
・高灰分ストリーム粉の応用による麺製品の高付加価値化の検討	37

○新技術創出調査

1. 独創的技術形成研究

・蛍光X線分析法による合金上のめっきの膜厚測定へのアプローチ	41
ー真鍮上に形成したNiめっき膜厚測定ー	
・多様な色覚者同士が美術的意図を損なわずに配色を伝達する手法	46
・醤油製造工程におけるヒスタミン生成菌の迅速検出技術の開発	51
・エンジニアリングプラスチックに対応した熱溶解積層方式3Dプリンタ	54
ヘッドの開発	

2. 技術支援高度化研究

・金属3Dプリンタで造形したInconel 625焼結物の機械的強度評価	60
・電磁波測定室の遠隔指導システム構築	64

○外部資金導入研究

- ・福祉用具の開発および利活用の促進のための、安全性・機能性 67
担保方策の探求
 < 科学研究費助成事業 基盤研究(C) >
- ・麺製品の風味形成に影響する生地中の酸化酵素の挙動とその制御 72
 < 科学研究費助成事業（若手研究） >
- ・新規電解質構造体によるスーパーハイレートリチウムイオン電池の創製 76
 < 御器谷科学技術財団研究開発助成 >

未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発

熊谷知哉* 坂本大輔* 常見崇史* 伊藤幸希* 代龍之介*

Establishment of Tool to Cluing up Composition Analysis Method for Unknown Sample

KUMAGAI Tomoya*, SAKAMOTO Daisuke*, TSUNEMI Takashi*, ITO Yuki*, DAI Ryunosuke*

抄録

未知の水溶液試料に対する分析方針決定に有効な概略組成判別を、電気化学プロファイルを活用し迅速簡便に行う手法について検討した。素性既知の水溶液18種類、増感剤条件8通りについて取得した電気化学プロファイルからなる概略組成判別表を作成した。この表を、実試料としての市販洗剤の概略組成判別に適用したところ、有効性が確認できた。さらに工程管理への応用例として、塩素系漂白剤の劣化評価のため、電気化学プロファイルによる有効塩素の判別と濃度評価を検討したところ、その可能性を見出すことができた。

キーワード：未知試料，概略組成判別，電気化学プロファイル，増感剤

1 はじめに

日頃の技術相談対応において、未知の水溶液試料の成分分析に関する依頼を受ける。

含有物質により分析手法が異なるため、試料について十分な事前情報が得られない場合、分析方針の決定が難しい。その場合に、簡単に迅速な手法で概略組成を推定できれば、その後の分析方針の決定が容易になり、職員の生産性向上と相談者の利便性向上につながる。

電気化学プロファイルとは、試料中に電極を浸し所定の電圧プログラムを印加した際に得られる電流値のプロット曲線形状と既存情報を紐づけた、物質固有情報である。簡易で迅速な測定を特徴としており、既知試料のパターン形状との参照により、未知試料の概略組成判別が可能である^{1),2),3)}。

昨年度は、増感剤による高感度化の手法を取り入れての電気化学プロファイル取得を検討し、対象物質による各種増感剤への感受性の違いや、電気化学プロファイルパターン形状の違いを指標と

した判別表を作成し、有機酸類、アミノ酸類、糖類などの類型判別の可能性を見出した^{4),5),6)}。

引き続き今年度は、界面活性剤、塩素系酸化剤まで判別表を拡充するとともに、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤の判別を試みた。更に産業現場での工程管理への応用例として、市販塩素系漂白剤の劣化評価のため、電気化学プロファイルによる有効塩素の判別と濃度評価を検討した。

2 実験方法

2.1 実験装置

電極には（有）エスカル製スクリーン印刷金電極 ESQ03、定電位電解装置には（株）バイオデバイステクノロジー社製小型ポテンショスタット BDTminiSTART100 を用い、パソコンからの操作で電気化学測定を行った。

測定方法は、わずかな組成変化を高感度に検知できることで知られる微分パルスボルタメトリ (DPV)とし^{7),8)}、図1の印加電圧パターンとした。

測定の都度、電極表面の酸、アルカリによる電解エッチング処理と純水洗浄を行った。

* 化学技術担当

印加電圧

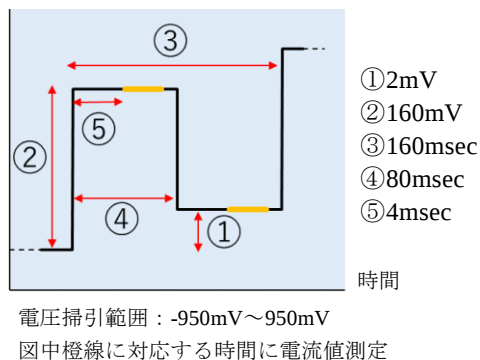
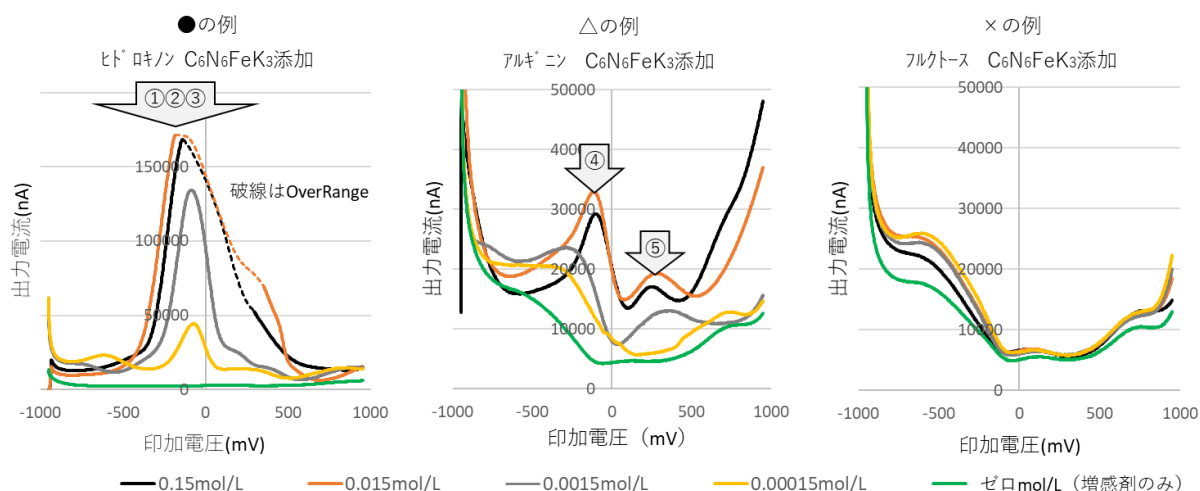


図1 DPVの印加電圧パターン

2.2 判別表作成のための測定試料

対象成分 0.15mol/L 以下または 0.015mol/L 以下の水溶液を 4 水準に調整し、増感剤を 0.021mol/L 添加し測定試料とした。測定対象成分として昨年度の 14 種類に加え、アニオン界面活性剤として n ドデシル硫酸ナトリウム、ジ 2 エチルヘキシルスルホニルこはく酸ナトリウム、ノニオン界面活性剤としてブリジ 35、塩素系酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを新たにに加え、計 18 種類を測定対象とした。増感剤は昨年度同様の 7 種類とした⁴⁾。



- の条件 ①②③を満たすこと
- ①: 試料溶液において最低値の5倍以上の極大値あり
 - ②: 上記極大値を示す印加電圧において、試料溶液とゼロmol/L (増感剤のみ) 液での出力値に2倍以上の違い
 - ③: 上記極大値を示す印加電圧において、0.015mol/Lと0.00015mol/Lでの出力値に2倍以上の違い
- △の条件 ④⑤を満たすこと
- ④: 試料溶液において最低値の2倍以上の極大値あり
 - ⑤: 任意の印加電圧において、試料溶液とゼロmol/L (増感剤のみ) 液での出力値に2倍以上の違い (極大値においてでなくて可)
- ×の条件 ●、△に該当しないこと

図2 増感剤感受性による電気化学プロファイルの区分け基準及び例示

2.3 実試料

界面活性剤を主成分とした市販の中性洗濯洗剤 (以下、洗剤 A)、同じく弱酸性台所洗剤 (以下、洗剤 B)、次亜塩素酸ナトリウムを主成分とした市販の塩素系漂白剤 (以下、洗剤 C) を、それぞれ実試料として供試した。

その他、洗剤 C については、加熱処理またはオリーブ油添加を行い、有効塩素濃度を調整し供試した。有効塩素濃度の測定は、ヨウ素滴定法 (JIS K 0102 33.3) を準用し行った。

3 結果及び考察

3.1 増感剤感受性による判別表の作成

2.2 の測定試料について取得した電気化学プロファイルを、感受性あり (●)、やや感受性あり (△)、感受性わずか (×) に区分けした。図 2 に、区分け基準及び●、△、×にそれぞれ区分けられた電気化学プロファイルを一例ずつ示した。特定の印加電圧値における出力電流値の濃度依存性が、●、△、×の例の順に大きく認められた。

表 1 測定対象物質の類型に対する増感剤感受性の区分け (●△×) を指標とした概略組成判別表

測定対象 \ 増感剤	なし	NiCl ₂	CuCl ₂	FeCl ₃	C ₆ N ₆ FeK ₄	C ₆ N ₆ FeK ₃	AgNO ₃	KMnO ₄
ポリフェノール類	没食子酸	×	△	●	●	△	●	×
	ヒドロキノン	×	●	●	●	●	●	△
	カフェイン	×	×	△	●	×	●	×
有機酸類	酢酸	×	×	△	●	△	△	●
	クエン酸	△	△	×	×	●	●	×
	ギ酸	△	△	×	×	●	●	×
アミノ酸類	アルギニン	×	×	●	●	△	△	×
	システイン	×	×	●	●	●	△	×
	フェニルアラニン	×	△	×	●	△	×	×
糖類	グルコース	×	△	△	×	×	●	×
	ラクトース	×	△	△	×	×	△	×
	フルクトース	×	△	△	×	×	●	×
多価アルコール類	エチレングリコール	×	△	△	×	×	●	△
	グリセリン	×	×	△	×	×	×	△
界面活性剤	nドデシル硫酸ナトリウム	×	△	△	×	×	●	×
	ジ ² 21 ² ヘキシルスルホコハク酸ナトリウム	×	×	●	×	△	△	×
	ブリジ35	×	×	△	×	△	●	×
塩素系酸化剤	次亜塩素酸ナトリウム	●	●	●	●	●	●	●

表 2 市販洗剤の測定結果

測定対象 \ 増感剤	なし	NiCl ₂	CuCl ₂	FeCl ₃	C ₆ N ₆ FeK ₄	C ₆ N ₆ FeK ₃	AgNO ₃	KMnO ₄
市販洗剤	中性洗濯洗剤 (洗剤A)	×	×	△	●	×	△	×
	弱酸性台所洗剤 (洗剤B)	△	△	△	×	△	●	×
	塩素系漂白剤 (洗剤C)	●	△	●	●	●	●	●

測定対象物質の類型に対する、増感剤の感受性を区分けた判別表を表 1 にまとめた。対象物質によって、その類型ごとに●、△、×の分布に傾向の違いがあり判別可能性が示された。界面活性剤では塩化銅(Ⅱ)、塩化鉄(Ⅲ)、硝酸銀を増感剤とした場合において●、△が多く分布した(表 1 破線囲み)。塩素系酸化剤では増感剤なしの場合も含め全ての増感剤条件において●であった(表 1 実線囲み)。

3.2 実試料の概略組成判別

表 2 に、市販洗剤の測定結果を示した。表 1 と比較したところ、洗剤 A、洗剤 B の測定結果について、表 1 の界面活性剤と同様の増感剤付近に●、△が分布した(表 2 破線囲み)。洗剤 C の測定結果について、塩化ニッケルを増感剤とした場合において●と△の違いがあった以外は表 1 の塩素系酸化剤と同じ結果であった(表 2 実線囲み)。

以上から、電気化学プロファイルの手法と表 1 の概略組成判別表を用い、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤を判別できる可能性が示された。表 3 に、経時劣化により有効塩素濃度の減衰した次亜塩素酸ナトリウム水溶液、及び加熱処理

やオリーブ油添加により有効塩素濃度を減衰させた洗剤 C の測定結果を示した。経時劣化により有効塩素濃度 0.01mol/L 未満まで減衰した水溶液の測定結果は、フェリシアン化カリウム添加や硝酸銀添加の場合を除き×の判定となり、開封後間もない有効塩素濃度 0.85mol/L の次亜塩素酸ナトリウム水溶液とは大きく異なった。

洗剤 C の加熱により有効塩素濃度 0.07mol/L とした水溶液の測定結果は、塩化銅を添加した場合において△の判定であり、またオリーブ油添加により 0.06mol/L とした水溶液の測定結果は、硝酸銀を添加した場合において△の判定であった。いずれも開封後間もない有効塩素濃度 0.29mol/L の測定結果と上記 1 点ずつ異なるのみで大きくは異ならず、塩素系酸化剤であることを判別できると考えられた。一方、オリーブ油添加により有効塩素濃度 0.03mol/L とした水溶液や、加熱により 0.01mol/L 未満とした水溶液の測定結果では、△や×の割合が増え開封後間もない洗剤 C の結果と大きく異なった。

以上から、加熱やオリーブ油などの汚れにより、洗剤 C 中の有効塩素濃度が 0.06mol/L 程度まで減衰した場合でも塩素系酸化剤の判別は可能である

表 3 有効塩素濃度を減衰させた次亜塩素酸ナトリウム水溶液と市販洗剤の測定結果

測定対象\有効塩素濃度(mol/L)\増感剤		なし	NiCl ₂	CuCl ₂	FeCl ₃	C ₆ N ₆ FeK ₄	C ₆ N ₆ FeK ₃	AgNO ₃	KMnO ₄
次亜塩素酸ナトリウム水溶液	0.85	●	●	●	●	●	●	●	●
	<0.01	×	×	×	×	×	●	●	×
市販洗剤C	0.29	●	△	●	●	●	●	●	●
	0.07 (加熱)	●	△	△	●	●	●	●	●
	0.06 (オリーブ油)	●	△	●	●	●	●	△	●
	0.03 (オリーブ油)	●	△	△	●	●	●	△	△
	<0.01 (加熱)	×	×	△	△	×	●	△	△

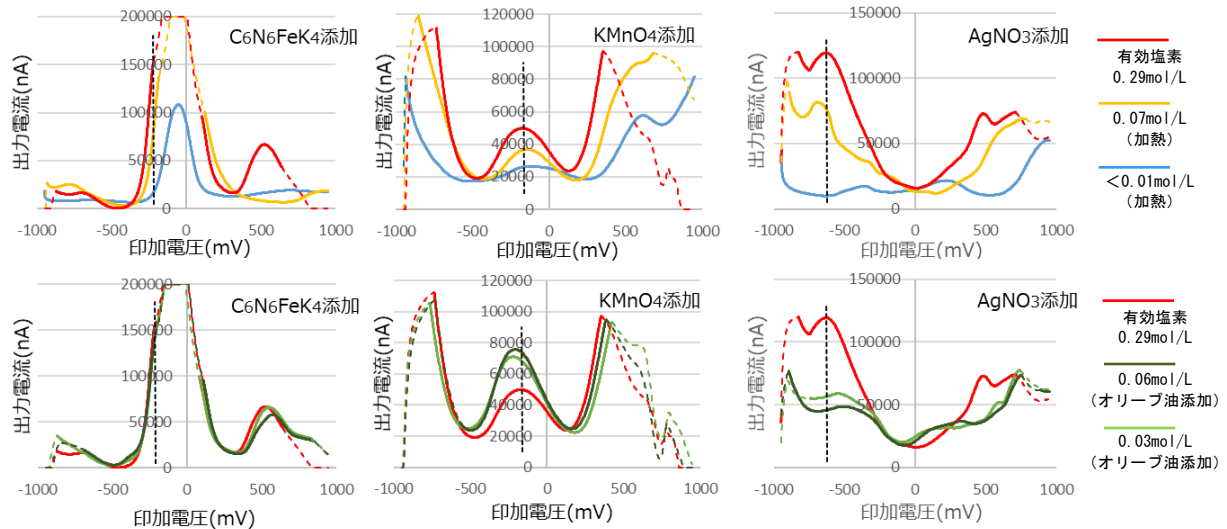


図3 有効塩素濃度を調整した洗剤Cの電気化学プロファイル（上段：加熱、下段オリーブ油添加）

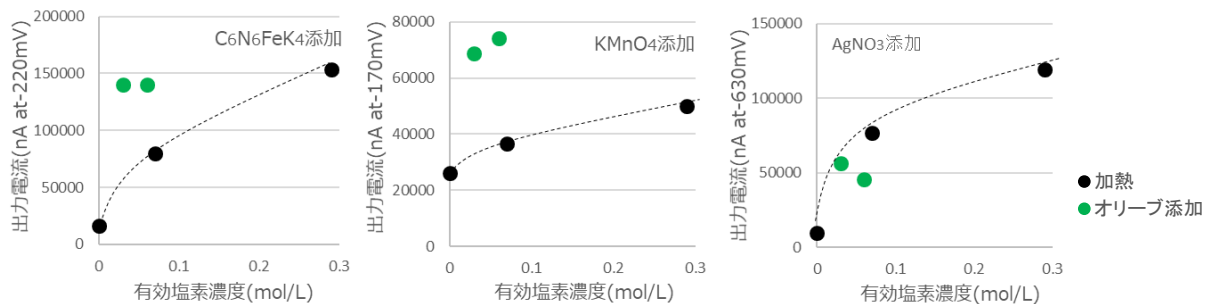


図4 有効塩素濃度と出力電流値の関係（出力電流値は図3に黒破線で示した印加電圧における値）

が、更に減衰するに従い判別が次第に困難になると考えられた。

3.3 有効塩素の濃度評価

次亜塩素酸ナトリウムは不安定な物質であり、経時劣化や有機成分との反応により濃度減衰するため、塩素系洗剤を使用する工程において、有効塩素濃度を管理することは必要である。そこで、電気化学プロファイルパターン形状から、洗剤 C の有効塩素濃度を評価することを検討した。

図 3 に、増感剤としてフェロシアン化カリウム、

過マンガン酸カリウム、硝酸銀を添加した場合の各々の電気化学プロファイルを示した。

フェロシアン化カリウム添加の場合は印加電圧 -100mV 付近、過マンガン酸カリウム添加の場合は印加電圧 -170mV 付近、硝酸銀添加の場合は印加電圧 -630mV 付近において、それぞれ出力電流の極大値を有し、それぞれ有効塩素濃度によって値の異なることが認められた。

有効塩素濃度と出力電流値の関係を図 4 に示した。なおフェロシアン化カリウム添加の場合については、印加電圧 -100mV 付近における値がオー

バーレンジのため、印加電圧-220mV における出力電流値を採用した。

加熱によって有効塩素濃度を調整した試料については、有効塩素濃度が大きくなるのに伴い出力電流値も大きくなり、濃度評価の目安とすることが可能と見られた。即ち、大きな素性変化を伴わない劣化の場合においては、残留する有効塩素濃度評価に電気化学プロファイルの手法が可能と考えられた。

一方、オリーブ油添加によって有効塩素濃度を調整した試料については、加熱で調整した試料によるプロットをつなぐ曲線上に乗らないことに加え、有効塩素濃度の値と出力電流値の間にも規則性が認められなかった。オリーブ油の存在により電気化学プロファイルのパターン形状が影響された可能性も排除できず、汚れなどによりマトリクス組成が大きく変化する場合においては、電気化学プロファイルにより有効塩素濃度を評価するには更なる検討が必要と考えられた。

4 まとめ

(1) 概略組成判別表の作成

未知の水溶液試料に対する分析方針決定に有効な概略組成判別を、電気化学プロファイルを活用し迅速簡便に行う手法について検討した。界面活性剤や塩素系酸化剤を含む、測定対象成分 18 種類、増感剤条件 8 通りについて概略組成判別表を作成し、判別の可能性を認めた。

(2) 実試料の概略組成評価

上記概略組成判別表を参照することにより、市販洗剤中の界面活性剤や塩素系酸化剤を判別できる可能性が示された。また塩素系酸化剤については、加熱や汚れにより濃度減衰しても、今実験条件において 0.06mol/L までは●、△の分布が大きくは変わらず判別可能と考えられた。以上から、概略組成判別表による判別手法の実試料への適用性が示唆された。

(3) 有効塩素の濃度評価

塩素系漂白剤の経時劣化による有効塩素濃度減衰度合いの評価を検討したところ、マトリクスの大きな組成変化を伴わない加熱劣化等での減衰であれば、濃度評価できる可能性が示され、工程管理への応用が期待された。

電気化学プロファイルを活用した概略組成判別を広く活用するためには、概略組成判別表の更なるデータ拡充と精度向上を図る必要がある。

技術相談対応での活用に向け、個々の課題解決事例を想定しながら継続的にこれらに取り組みたい。

参考文献

- 1) 熊谷知哉、関根正裕、亀山文一郎 “電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 16, (2018).
- 2) 熊谷知哉、焼田裕之 “電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20, (2022).
- 3) 埼玉県, 真韻 (株), “品質評価装置”, 特許第 5282231 号
- 4) 熊谷知哉、坂本大輔、常見崇、伊藤幸希、代龍之介 “未知試料の概略組成の初度的判別ツールの開発”，埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 21, (2023).
- 5) 守岩友紀子 “金属イオンと薬物間の錯体形成を検出するためのハイスループットスクリーニング法の開発”, 東京薬科大学 博士学位論文, (2019)
- 6) 小谷智子 “薬物定量用電気化学検出 HPLC の高感度化とその応用”, 東京薬科大学 博士学位論文, (2015)
- 7) B.Jill Venton, Dana J. Disenza, "Voltammetry", Electrochemistry for Bioanalysis, (2020)
- 8) F.R. Simos, M.G. Xavier, "Electrochemical Sensors", Nanoscience and its Applications, (2017)

生分解性バイオプラスチックの耐久性に関する研究

山田岳大*¹ 熊谷知哉*² 坂本大輔*² 小宮直己*¹ 田中拓也*³ 都知木邦裕*¹

Durability of Biodegradable Plastics

YAMADA Takehiro*¹, KUMAGAI Tomoya*², SAKAMOTO Daisuke*², KOMIYA Naoki*¹,
TANAKA Takuya*³, TOCHIKI Kunihiro*¹

抄録

脱炭素社会実現や海洋プラスチックのゴミ問題解決の要望から、海洋中においても分解し、生体適応性も高いポリヒドロキシブチレートとヒドロキシヘキサネートの共重合体（P3HB-co-3HHx）の製品化が望まれている。このため、生分解性材料の高付加価値化や製品化に当たって必要な耐久性に注目して調査した。本報告では、屋外曝露試験による耐候性と工業用に用いられる高濃度オゾンに対する耐性を評価した。耐候性評価では6ヵ月で変色が生じたものの、表面状態や化学構造の極端な変化は見られなかった。高濃度オゾンガス耐性評価では重量や硬度、表面状態に対して極端な変化は見られなかった。一方、親水性が時間の経過とともに変化した。

キーワード：バイオプラスチック，生分解性，ポリヒドロキシアルカン酸，オゾン，耐候性

1 はじめに

近年、二酸化炭素排出量の増加に伴う温暖化や海洋中に流出するマイクロプラスチックの問題から、カーボンニュートラル性を有するバイオプラスチックの利活用が求められている^{1,2)}。中でもマイクロプラスチック問題の解決の一つとして期待される生分解性バイオプラスチックが注目されている。この材料は、従来の石油由来の材料と比較して流通もまだ少ないため価格が高く、成形性も悪い。また、高機能な石油由来の樹脂と比較して特筆すべき物性が見つかっていないことから、工業製品に適用するにはこうした解決すべき課題がある。近年では、これらに対して、新たな機能性を有する材料の量産体制の構築、材料改質による成形性向上の取組が行われている。今後、生分解

性バイオプラスチックは環境意識の高まりからさらなる利用促進が期待されている。しかし、環境とビジネスを両立させた循環経済型の製品として生分解性バイオプラスチックが工業製品に適用される事例はそれほど多くない。特に生分解性は従来のプラスチックにはない機能であるがゆえに、製品化に向けた設計や品質保証、環境に流出したときの対応が従来のプラスチックの製品化に増して困難であるといった問題もある。

このような生分解性を有するバイオプラスチックを自然環境並びに循環経済に適合した製品とするに当たり、必要な要素の一つとして、バイオプラスチックの耐久性と分解性、分解に伴う環境安全性の科学的根拠に基づく理解が挙げられる。またこれらが理解できれば分解性と耐久性を制御できる要因が見いだせる可能性もあり、材料の特徴を活かした製品化につながる。

生分解性を有するバイオプラスチックの中で、

*¹ 機械技術担当*² 化学技術担当*³ 現 企画担当

自然環境や海洋中で迅速に分解するポリヒドロキシブチレート (P3HB) にヒドロキシヘキサネート (3HHx) を共重合させた高分子材料 (P3HB-co-3HHx) の開発が進んでいる³⁾。この材料は微生物の体内で蓄積される高分子材料で、微生物の遺伝子の違いで蓄積された高分子材料における3HHxの割合が変わる。このP3HB-co-3HHxは生産性も比較的良好で、環境性能に加えて生体適応性も高く、射出成形や押出成形等による量産加工も可能であるため、今後の利用が注目されている。埼玉県産業技術総合センター (SAITEC) においても企業等と共同で、3HHxの割合が高いP3HB-co-3HHxの材料開発に携わってきた。3HHxの割合を高めることによって、硬度を柔軟方向に制御できエラストマーに近い特性を有する材料も得られる。

このP3HB-co-3HHxを対象に、SAITECと埼玉県環境科学国際センター (CESS) が共同で研究を実施し、詳細が不明な分解性や工業的に優位な耐久性を明らかにする取り組みを進めた。耐久性をSAITECが、分解性についてはCESSが評価した。

本報告では、耐久性について報告する。製品として屋外で利用する際には耐候性の詳細が求められる。耐候性が明らかになることで適用製品への参考となり、製品化のための有益な情報となる。

また、工業的に優位な耐久性としてオゾン耐性を挙げた。医療や食品に関わる製品には除菌や滅菌、殺菌の工程に低温であり有害ガスの残存がない高濃度オゾンが利用される⁴⁾。一方、オゾンは強い酸化作用があり、プラスチックやゴムの劣化を促進させる⁵⁾。P3HB-co-3HHxが高濃度のオゾンに耐えることができれば、滅菌処理が求められる医療・衛生製品や、オゾン環境の利用における製品開発に繋がる。本報告では耐候性と高濃度オゾンガスに対する耐久性について報告する。

2 実験方法

原材料として 3HHx の割合が 8mol% と 25mol% の P3HB-co-3HHx を用いた。小型射出成形機 (babyplast6/12P, Rambaldi 社) によりこれら

P3HB-co-3HHx を成形し、得られた成形品のスプルー (ノズルと成形品間の流路でできた円錐形状の成形品) 並びにプレートを試験片として用いて評価した。なお、3HHx の割合が 8mol% 及び 25mol% の P3HB-co-3HHx の試験片を、今後、各試験片というものとする。

2.1 耐候性試験

図1に耐候性試験状況を示す。SAITEC 建屋の屋上に設置した曝露台により耐候性試験を実施した。屋上面に対して 45° 傾けた曝露台の面に各試験片 (スプルー) を配置した。2023 年 6 月~12 月までの 6 ヶ月間で各試験片を評価した。具体的には、各試験片の重量測定とデジタルマイクロスコープ (DVM6A, ライカマイクロスコープシステム㈱) による表面観察を実施した。また、赤外分光分析装置 (NICOLET iN10MX+NICOLET iZ10, サーモフィッシャーサイエンティフィック㈱) により赤外吸収スペクトルを測定した。



図1 耐候性試験の状況

2.2 オゾンガス曝露試験

各試験片 (プレート) は 40℃ で 24 時間真空乾燥させた。その後、オゾン発生器 (ED-OG-R4, エコデザイン㈱) を利用して、酸素ガスからオゾンガスを発生させた。図2にオゾンガス曝露試験の試験系を示す。40℃のデシケーター内の各試験片に対して、平均濃度が 108mg/L、体積濃度で約



図2 オゾンガス曝露試験

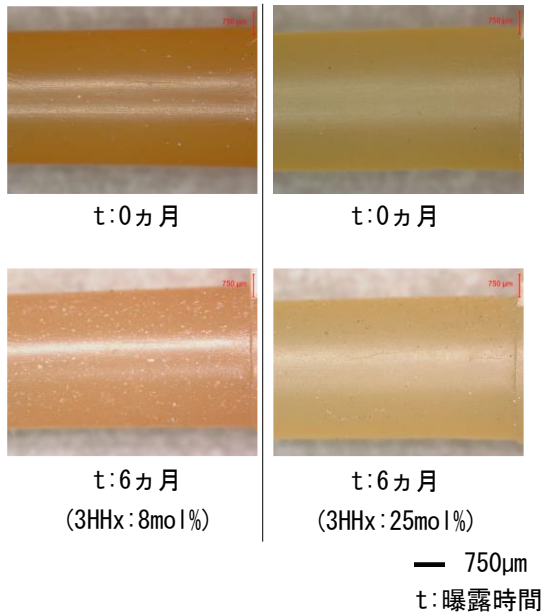
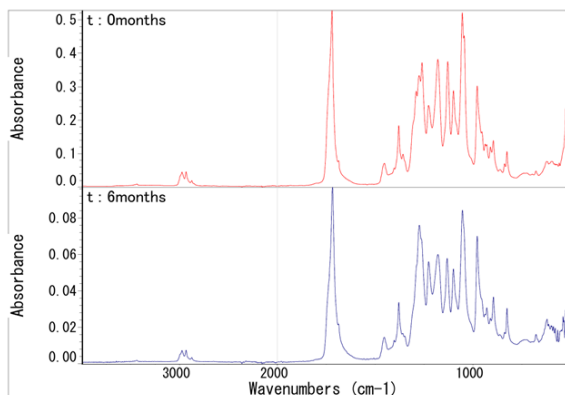
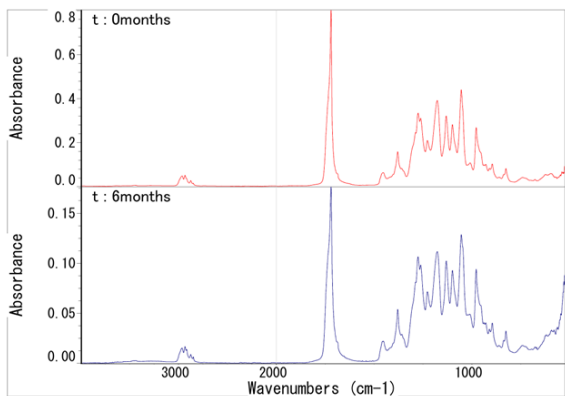


図3 耐候性試験前後における各試験片表面



t: 曝露時間

(3HHx: 8mol%)



t: 曝露時間

(3HHx: 25mol%)

図4 耐候性試験前後の各試験片表面における赤外吸収スペクトル

57,000vol-ppm のオゾンガスを 24 時間曝露させた。各試験片の重量測定とデジタルマイクロスコープシステムによる表面観察を実施した。また、赤外分光分析装置により赤外吸収スペクトルを測定した。さらには、デュロメータ (type D, アカシ㈱) により硬さを測定した。加えて、接触角測定装置 (CA-VP 型, 協和界面化学㈱) により接触角を測定した。

3 結果及び考察

3.1 耐候性試験

耐候性における各試験片の重量の経時変化では、6 ヶ月を経過すると若干の重量の低下傾向を確認した。図3に暴露前と6ヵ月後の各試験片の表面を観察した写真を示す。各試験片において若干変色が進んだものの、マクロクラックなどは発生していない。また、拡大観察によるミクロクラックも発生していないことを確認した。図4に各試験片表面付近における暴露6ヵ月前後の赤外吸収スペクトルを示す。各試験片に酸化を示す極端な波形の違いは見られない。

6 ヶ月の耐候性試験で劣化の兆しがみられるものの、物理的な破壊が進むような極端な劣化には至っていないものと推察した。

3.2 オゾンガス曝露試験

オゾンガスを曝露させた各試験片の重量の経時変化では、すべてのサンプルにおいて±0.1%以内の範囲で変化がないことを確認した。マイクロスコープにより観察した各試験片の表面を図5に示す。オゾンガスを24時間曝露させた後も各試験片にクラックなどが生じず、表面状態に変化がない。表1にオゾンガス曝露前後における各試験片の硬さを示す。24時間の曝露後では許容誤差の範囲で若干数値が変化しているものの、極端な硬度変化はない。図6に各試験片表面付近における曝

表1 P3HB-co-3HHxの硬さ

樹脂	デュロメータ硬さ	
	曝露時間: 0 時間	曝露時間: 24時間
P(3HB-co-3HHx)		
8mol% 3HHx	HDD 75	HDD 77
25mol% 3HHx	HDD 41	HDD 42

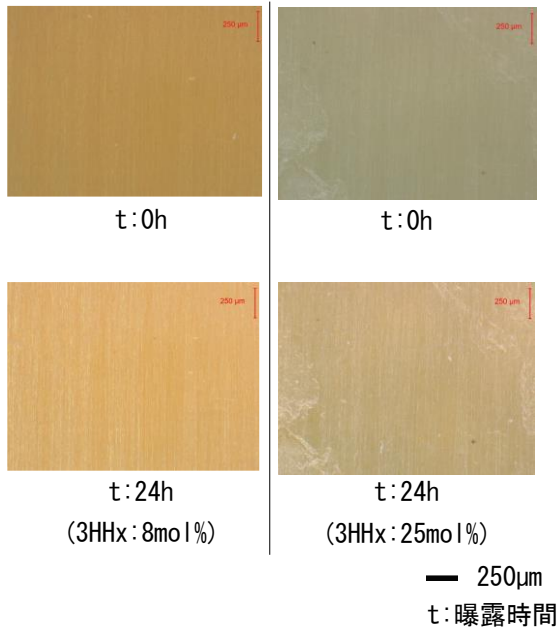


図5 オゾンガス曝露前後における各試験片表面

露時間が 0 時間と 24 時間の赤外吸収スペクトルを示す。24 時間曝露させてもこれらスペクトルに大きな変化はない。ただし、オゾン酸化によって生じると予測される OH 由来の 3232cm^{-1} 付近のピークにおいて、増加の兆しを確認した。図 7 に図 6 の $3700\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ を拡大したスペクトルを示す。24 時間曝露した各試験片では、OH 由来の 3232cm^{-1} のピーク強度が増加した。また、3HHx の割合が高い方がこのピーク強度が大きく増加した。図 8 にオゾンガス曝露前後の各試験片表面における純水の接触角を示す。0 時間と比較して 24 時間曝露した各試験片では接触角が低下した。

一般的なオゾン滅菌と比較して 300 倍以上の加速試験となる本実験において、若干の赤外吸収ス

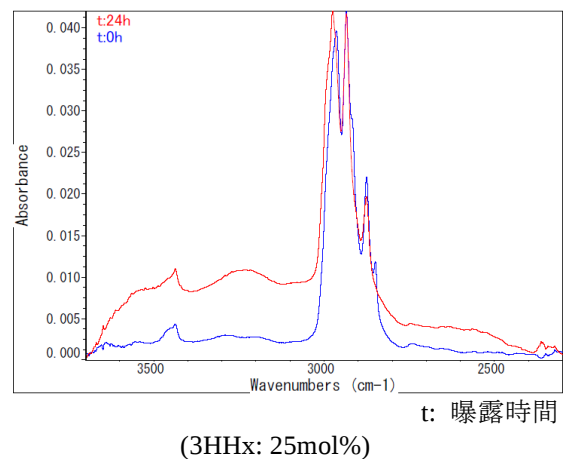
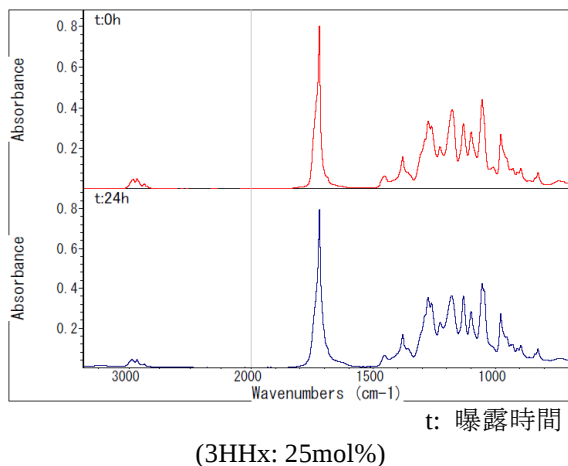
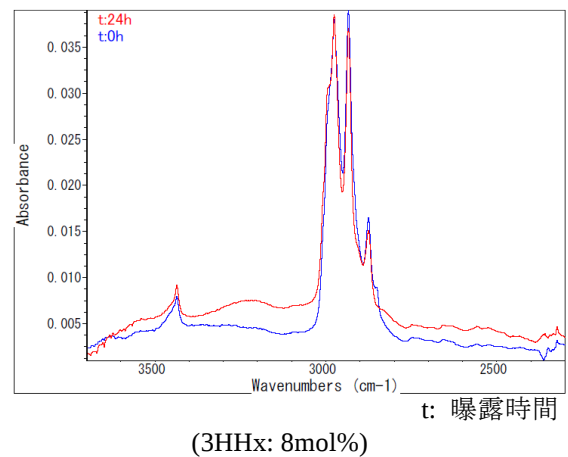
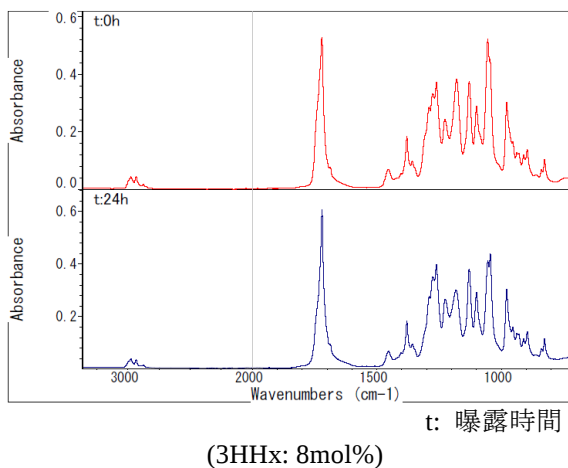
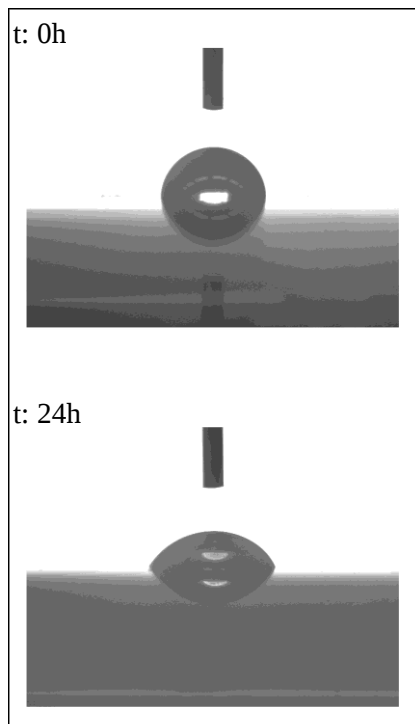
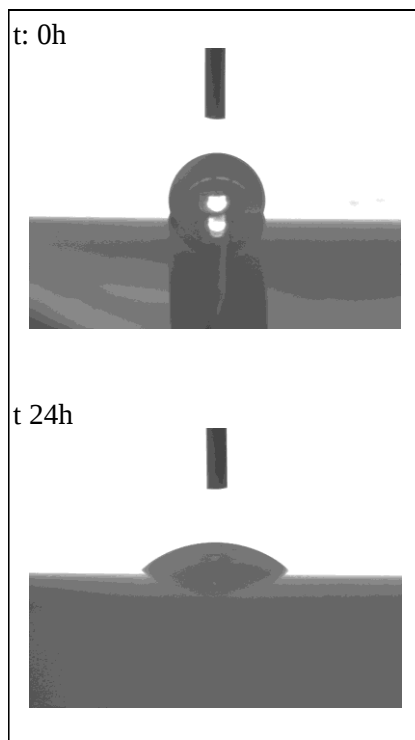


図6 オゾンガス曝露前後の各試験片表面における赤外吸収スペクトル

 図7 図6の $3700\text{-}2300\text{cm}^{-1}$ の領域を拡大した赤外吸収スペクトル



(3HHx: 8mol%)



(3HHx: 25mol%)

図 8 オゾンガス曝露前後の各試験片表面における純水の接触角

ペクトルの変化が見られるにとどまり、劣化に見られる物理的な破壊現象が見られないことから、3HHx の割合が低い P3HB-co-3HHx から高い P3HB-co-3HHx においても比較的耐オゾン性が高いと推察した。

赤外吸収スペクトルおよび接触角測定の結果より、オゾン曝露により試験片表面の親水性など変化が認められたが、傾向をはっきりと把握するには更にオゾン曝露量を増やしての試験が必要と考えた。

4 まとめ

P3HB-co-3HHx (8, 25mol% 3HHx)の試験片を用いて屋外曝露試験と高濃度オゾンガス曝露試験を実施したところ、以下の結果を得た。

- (1) 6ヵ月の耐候性試験の結果、変色など劣化の兆しが見られたが、表面のクラックといった物理的な破壊は確認できなかった。
- (2) 108mg/L (57,000 vol-ppm) のオゾンガスを24時間曝露させた結果、重量や硬度、表面状態に大きな影響は確認できなかった。親水性が変化し、表面の化学構造の変化の兆しも確認した。

参考文献

- 1) 環境省, “第四次循環型社会形成推進基本計画”, https://www.env.go.jp/recycle/recycle/circul/keikaku/pam4_J.pdf, (accessed 2018.04.01～).
- 2) 環境省, “バイオプラスチック導入ロードマップ”, <https://www.env.go.jp/content/900534515.pdf>, (accessed 2022.04.01～).
- 3) 佐藤俊輔, 有川尚志, 小林新吾, 藤木哲也, 松本圭司, “微生物による生分解性ポリマー PHBH 製造法の開発”, 生物工学, vol. 97, no. 2, pp. 66-74 (2019).
- 4) 中室克彦ら, “環境分野におけるオゾンの利用の実際”, 日本医療・環境オゾン研究会会報, 増刊 3 号, pp. 98-124 (2007).
- 5) 三輪怜史, 大武義人, “オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動と解析”, 成形加工, vol. 27, no. 5, pp. 185-188 (2015).

セルロース担持メラミンセパレータの開発

栗原英紀*、秋芳博**

Development of the Cellulose-Supported Melamine Separator

KURIHARA Hideki*, AKI Yoshihiro**

抄録

ハイレート電池を実現するため、発泡メラミン樹脂のセパレータを考案した。しかしながら、長期サイクルでは電解液が保持できずサイクル劣化する懸念があった。そこで、電解液保持性能が高いセルロースの担持を検討した。セルロース担持発泡メラミンセパレータを用いたリチウムイオン電池は1 C 充放電で 95% / 200 サイクルと高い容量維持率が得られた。この容量維持率の増大はアルカリ型のカルボキシル基に起因すると推察され、セルロースの酸化処理が効果的であった。これらの結果から、懸念された長期サイクル性能には問題がないことが明らかとなった。

キーワード：リチウムイオン電池，セパレータ，セルロース，発泡メラミン樹脂

1 はじめに

近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーの観点から電動モビリティの効率化が求められている。具体的には、自動車のブレーキエネルギーの回生率の向上やドローン用電池のサイクル特性の向上が挙げられる。このためには大電流で高速充放電が可能な（ハイレート）蓄電池が必要となる。我々は、これまでの研究においてフッ化マグネシウム被膜とメラミン樹脂発泡体（MLM）セパレータを用いることにより、リチウムイオン電池のハイレート化が可能となることを見出した。10 C 充放電（1 / 10 時間でフル充電・フル放電）において、容量維持率が50 回で 90 %となる結果を得た¹⁾。この原因は、MLMの高反発性の3次元網目構造（図1）が、充放電に伴う電極の膨張収縮に追従するためであると推察している（図2）。しかしながら、電解液は3次元網目構造に物理的に保持されているだけなので、長期間では電解液の揮発・流出による容量維持率の低下が懸念された（図3）。



図1 MLMセパレータの概観

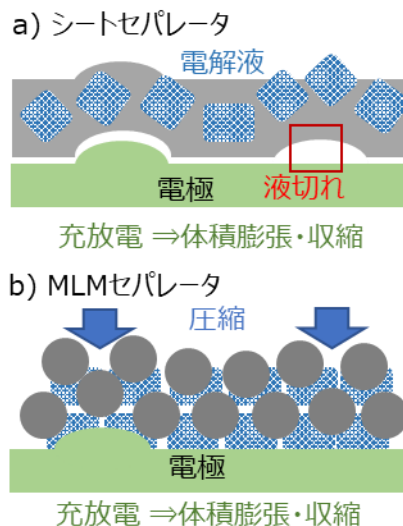


図2 MLMセパレータの概念図

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

** 有限会社三和テック

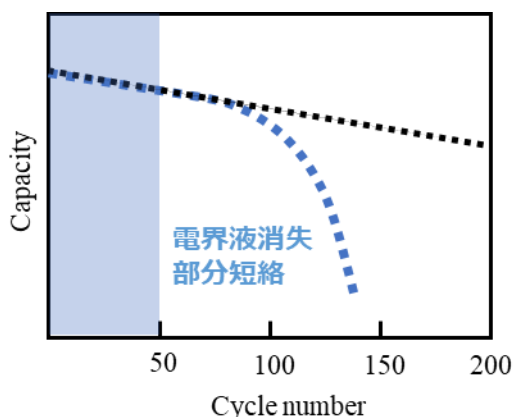


図3 MLMセパレータの懸念；
高サイクルにおける容量維持率の低下

そこで、本研究では電解液保持性能の高いセルロース (Cel) の担持を検討した²⁾⁴⁾。Cel を担持した MLM セパレータにより長期サイクルでの容量維持率向上を図った。なお、Cel にはペーパーレス化の進展により需要が低下している古紙リサイクル Cel を用いた。2023 年度は MLM セパレータの最適化により、1 C で容量維持率 80 % / 200 サイクルを目標とした。2024 年度はフッ化マグネシウム被膜等を加えて、10 C で容量維持率 80 % / 200 サイクルを目標とする。

2 実験方法

2.1 セパレータの作製

古紙リサイクル工程により抽出した Cel 分散液 (三和テック) に以下の処理を行い (図 4)、所定の MLM を含浸し、乾燥してセパレータを作製した。MLM は掃除用汎用品 (レック) をカットして用いた。

ほぐす: Cel 分散液に必要により H_2SO_4 、 NaOH または H_2O_2 を添加し、10 時間攪拌した。溶解・析出及び酸化が進むことにより Cel が解繊することが報告されている⁵⁾。

並べる: Cel 分散液に必要により CuSO_4 または CaO を添加し、10 時間攪拌した。2 価のカチオンを添加することによりイオン性官能基が配列し結晶性が向上することが報告されている⁶⁾。Cel の結晶性は X 線回折装置を用いて評価した。

含浸する: 処理した Cel 分散液を所定の濃度に希釈した。所定の厚さに切断した MLM をこの液に

浸漬し、60 °C で 24 時間乾燥した。浸漬前後の MLM の重量を測定し、Cel の含浸量を算出した。

2.2 電気化学的評価

電池治具 (16 mm Φ 用、2 極式電池セル、EC フロントティア) に銅塗工グラファイト負極 (6.4 mAh-16 mm Φ 、Piotreck)、作製したセパレータ (16 mm Φ)、アルミニウム塗工コバルト酸リチウム正極 (6 mAh-16 mm Φ 、Piotreck) を配置し、1 M LiPF_6 EC-EMC (1:1 / vol) 電解液 (キンダ化学) を添加して電池を作製した。電気化学評価は充放電試験及び交流インピーダンス測定により行った。測定は 25 °C 恒温槽内で行った。充放電試験は、0.2 C で 3 サイクルした後、1 C で 200 サイクル等を行った。交流インピーダンス測定は、電圧を 20 mV、周波数を 1 MHz ~ 0.1 Hz 印加して行った。

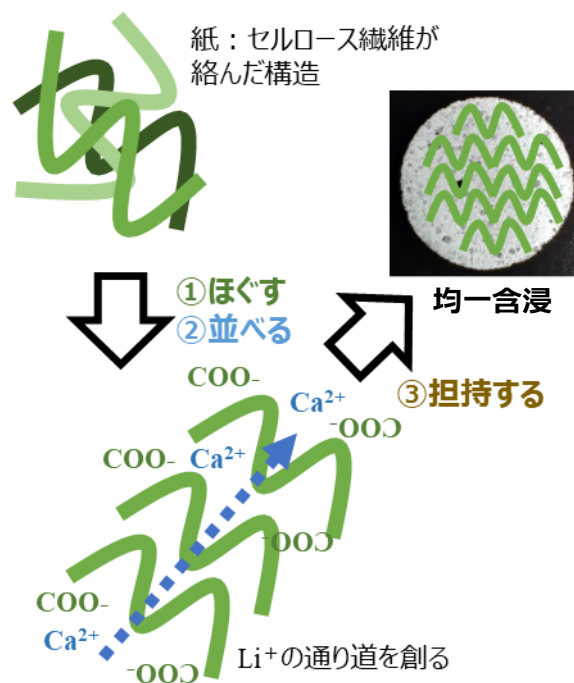


図4 Cel-MLMセパレータの製法イメージ

3 結果及び考察

3.1 Cel 担持 MLM セパレータの最適化

各条件で作製したセパレータを用いた場合の 1C-50 サイクルでの容量維持率を表 1 に示す。また、容量維持率の異なる任意のセパレータの充放電曲線を図 5 に示す。いずれもコバルト酸リチウムに起因する充放電曲線が得られた。これは容量

維持率の差異がセパレータに起因することを示唆している。 H_2O_2 による酸化処理（カルボキシル基の生成）及びアルカリ性にするにより容量維持率が向上した。この結果から COONa の状態のカルボキシル基がイオン伝導に関与することが示唆された。なお、酸性において容量維持率が低いのは COOH の状態では充放電により水素発生の反応が起こるためであると推察される。 CaO 添加により容量維持率が増大したが CuSO_4 添加では低下した。これは CuSO_4 添加により酸側に平衡が移動したためと推察される。 $\text{Cel} : \text{MLM}$ の割合は最適値があり、重量比 1 : 4 で容量維持率が最大となった。 MLM の厚さは薄くするほど容量維持率が増大した。ただし、現状の装置では 0.5 mm よりも薄くすることが困難であった。

次に、 Cel の X 線回折パターンを図 6 に示す。結晶性の高い Cel の結晶化度は 80% 程度あることから、古紙リサイクル Cel の結晶性は高くなく、 CaO を添加しても大きく変化しなかった。これらの結果から、容量維持率は Cel の結晶性よりも COONa に起因することが示唆された。

表1 各条件で作製したセパレータを用いた場合の容量維持率

ほぐす / pH	並べる 添加物	担持する		容量維持率 / % - 50 サイクル
		重量比 $\text{Cel} : \text{MLM}$	MLM 厚さ / mm	
10	無	1:4	0.5	95.1
2	無	1:4	0.5	64.2
10	CuSO_4	1:4	0.5	94.2
10	CaO	1:4	0.5	97.5
10	CaO	1:2	0.5	71.2
10	CaO	1:4	1.5	82.3
10	CaO	1:6	0.5	95.6
10 H_2O_2	無	1:4	0.5	99.3
10 H_2O_2	CaO	1:4	0.5	98.6

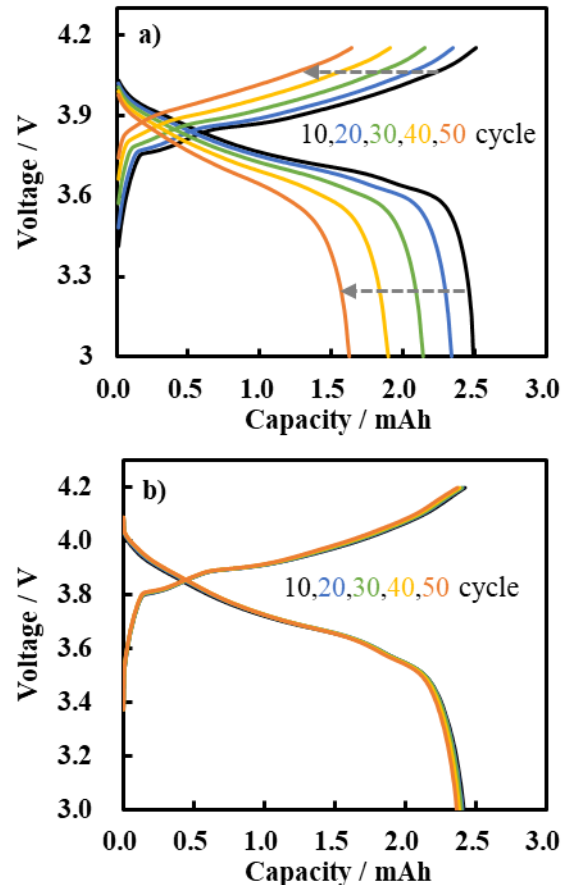


図5 Cel-MLMセパレータを用いたグラファイト-コバルト酸リチウム電池の充放電曲線；
a) pH : 2、添加物: 無、重量比 ($\text{Cel} : \text{MLM}$) = 1:4、 MLM 厚さ: 0.5 mm
b) pH : 10、添加物: CaCl_2 、重量比 ($\text{Cel} : \text{MLM}$) = 1:4、 MLM 厚さ: 0.5 mm

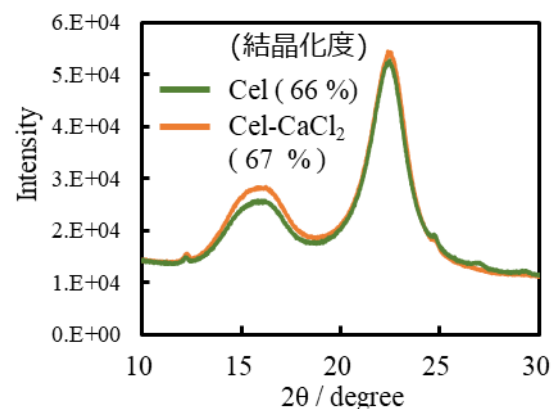


図6 抽出CelのXRDパターン

3.2 Cel 担持 MLM セパレータの性能

Cel 担持 MLM セパレータ及び比較として市販のシートセパレータを用いた場合の 1C-200 サイクルでの充放電曲線を図 7 に示す。 Cel 担持 MLM セパレータは 5 % H_2O_2 、pH 10 の 2 % Cel 分散液

に 0.5 mm の厚さの MLM を浸漬して作製したもののになる(重量比 Cel:MLM=1:4)。Cel 担持 MLM セパレータの容量維持率は 95 % / 200 サイクルであった。市販セパレータに比べても高い容量維持率が得られた。ここで、Cel 担持 MLM セパレータと市販シートセパレータを用いた場合の 100 サイクル後のナイキストプロットを図 8 に示す。これは交流インピーダンス測定から算出したものになる。半円の半径が抵抗を表しており、高周波成分(左側)が負極-セパレータ、低周波成分(右側)が正極-セパレータの抵抗を表している。Cel 担持 MLM セパレータでは負極の抵抗が小さかった。負極は体積膨張収縮が大きいことから、この結果は MLM セパレータの特徴(体積膨張収縮への追随)が顕著になったことを示唆している。さらに 500 サイクルまでの容量維持率を図 9 に示す。500 サイクルまで容量維持率の急激な低下は生じなかった。これらの結果から、懸念された MLM セパレータの長期サイクルでの安定性には問題がないことが示された。

次に、フッ化マグネシウム被膜を使わずに Cel 担持 MLM セパレータのみでのハイレート性能を評価した。Cel 担持 MLM セパレータ及び比較として市販のシートセパレータを用いた場合の 10 C 放電、0.5C 充電での 50 サイクルまでの充放電曲線を図 10 に示す。市販セパレータが著しく容量が低下するのに対して、Cel 担持 MLM セパレータでは容量が維持された。容量維持率は 98 % / 50 サイクルであった。10 C 放電はドローンの離陸に対応するレートであり、ドローン普及の課題である電池のサイクル特性の低下を解決できる可能性が示された。

4 まとめ

Cel 担持 MLM セパレータを用いたリチウムイオン電池は 1 C 充放電で 95 % / 200 サイクルと高い容量維持率が得られた。この容量維持率の増大はアルカリ型のカルボキシル基 (COONa) に起因すると推察され、Cel の酸化処理が効果的であった。これらの結果から、懸念された長期サイクル

性能には問題がないことが明らかとなった。

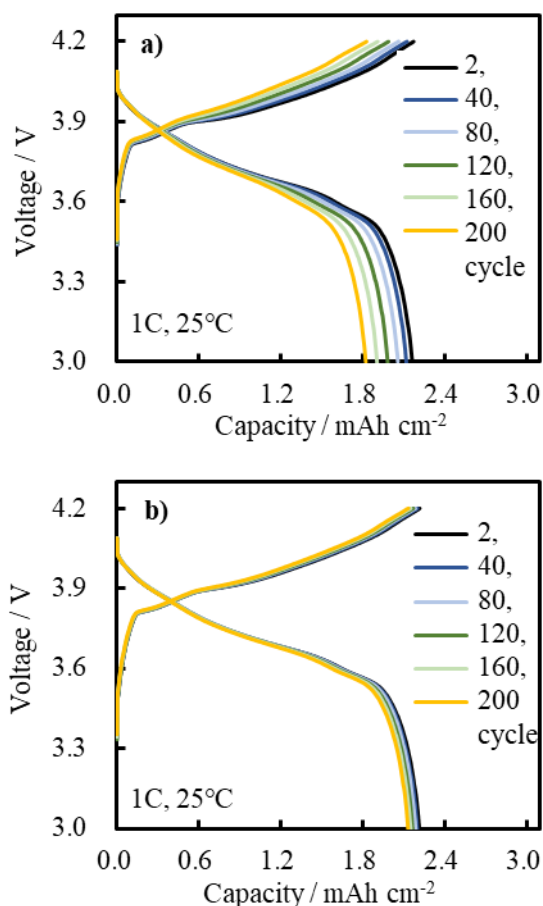


図7 グラファイト-コバルト酸リチウム電池の200 サイクル充放電曲線 ;

a) シートセパレータ

b) Cel担持MLMセパレータ: H_2O_2 添加、pH:10、添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm

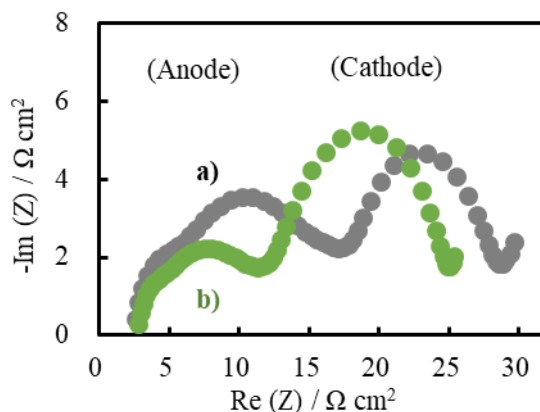


図8 1C-100サイクル後のグラファイト-コバルト酸電池のナイキストプロット ; 印加電圧: 20 mV, 周波数: 1 MHz ~ 0.1 Hz,

a) シートセパレータ

b) Cel担持MLMセパレータ: H_2O_2 添加、pH:10、添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm

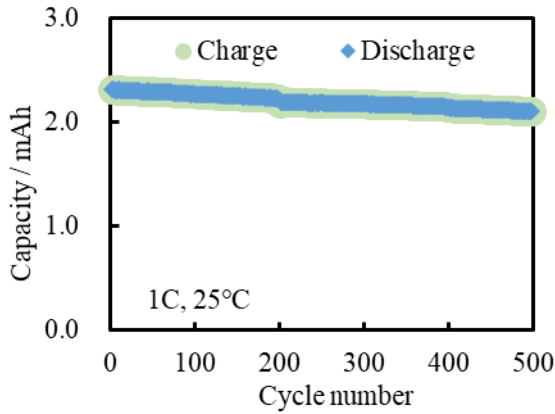


図9 Cel-MLMセパレータ使用時のグラファイト-コバルト酸電池の容量維持率；
Cel担持MLMセパレータ: H_2O_2 添加、pH:10、
添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、
MLM厚さ: 0.5 mm

参考文献

- 1) 栗原英紀, “蓄電デバイスの高性能化”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **21** (2023).
- 2) J. Sheng, S. Tong, Z. He and R. Yang, “Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators”, *Cellulose*, **24**, 4103-4122 (2017).
- 3) Y. Zhu, K. Cao, W. Cheng, S. Zeng, S. Dou, W. Chen, D. Zhao, H. Yu, “A non-Newtonian fluidic cellulose-modified glass microfiber separator for flexible lithium-ion batteries”, *EcoMat.* **3**, e12126 (2021).
- 4) D. Jianhui, C. Dongqing, Y. Xiaoqing, Z. Guoqing, “Cross-linked cellulose/carboxylated polyimide nanofiber separator for lithium-ion battery application”, *Chem. Eng. J.*, **433**, 133934(2022).
- 5) 日本製紙, 特開 2023-62024.
- 6) C. Yang, Q. Wu, W. Xie, etc, “Copper-coordinated cellulose ion conductors for solid-state batteries”, *Nature*, **598**, 590–596 (2021).

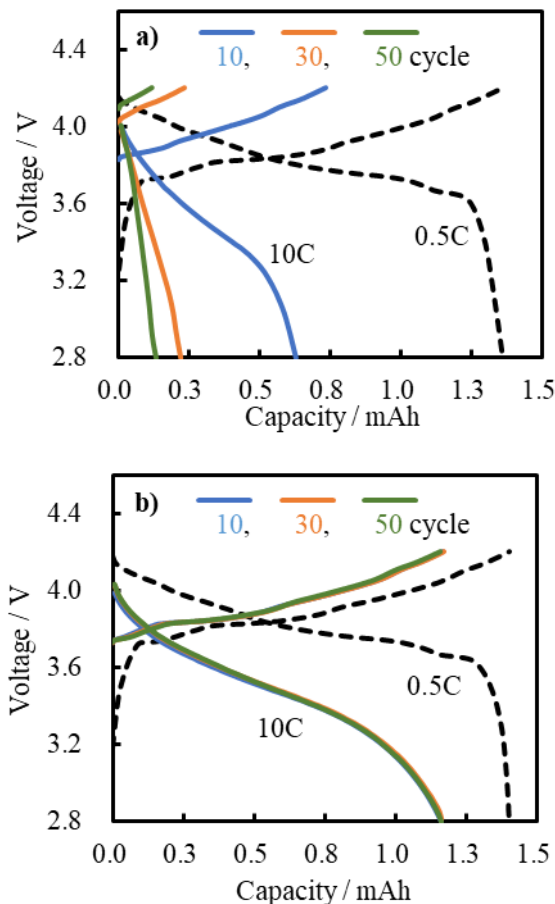


図10 グラファイト-コバルト酸リチウム電池の放電10C、充電0.5Cの充放電曲線；
a)シートセパレータ
b)Cel担持MLMセパレータ: H_2O_2 添加、pH:10、
添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、
MLM厚さ: 0.5mm

人工膝関節置換術支援システムの開発

半田隆志*

Development of Navigation-system for Total Knee Arthroplasty

HANDA Takashi*

抄録

本研究では、「理想的な角度」に人工膝関節を埋入することを可能にする、「安価・小型・簡便な人工膝関節置換術支援システム」を開発することを目的とした。そして、特に重要な指標である「大腿骨頭中心の位置」を推定する機能の開発を目指した。県内の医療機器開発ベンチャー中小企業等に対するニーズ調査を実施して必要機能を精査し、膝の動作のモデル化と評価及び理論計算式の導出を実施した上で、制御プログラム開発を実施したところ、実験室系において概ね問題なく動作する試作機を開発することができた。

キーワード：人工膝関節，全置換術，ナビゲーション，慣性センサ

1 はじめに

日本は、現在、世界一の高齢社会（高齢化率が世界一）であるが、これに伴い、変形性膝関節症の患者数と、これを改善するための人工膝関節置換術の手術件数も非常に多い。この手術件数は、年間8万件を超えている¹⁾が、今後もさらに増加することが予想されている。

この人工膝関節置換術においては、人工の膝関節を理想的な角度（原則として、大腿骨頭中心と膝関節中心を結んだ「機能軸」に直角）で埋入する必要があるが、現状では、多くの手術において、医師が「経験と勘」で埋入しているため、「理想的な角度」から大きくズレてしまうことがある。このズレは、術後の人工膝関節の早期摩耗をもたらし、再手術が必要となる可能性を高めてしまっている。

上記の「ズレ」を低減するため、「ナビゲーションシステム」と呼ばれる手術支援システムが実用化されている。しかし、いわゆる「光学式（光

学式モーションキャプチャと同様の方式）」は、高価であること、追加の切開が必要であること、手術時間が延長すること等の課題があることから、広く普及していない^{2),3)}。近年は、光学式の欠点のいくつかを解決した「ポータブルタイプ」が普及しつつあるが、従来の手術方法と比較して手術成績が有意に改善しなかったという報告⁴⁾や、手術時間が有意に増加してしまった^{5),6)}という報告もあり、改善の余地があると考えられた。そこで、本研究では、安価・小型・簡便な人工膝関節置換術支援システムを開発することを目的とした。

2 実験方法

2.1 システムの基となるアイデアについて

2.1.1 大腿骨頭中心を推定する方法の概要

前章で記載したとおり、人工膝関節は、原則として、大腿骨頭中心と膝関節中心を結んだ「機能軸」に直角に埋入すべきとされている。そのため、術中に機能軸を正確に把握する必要があるが、この機能軸を構成する大腿骨頭中心は人体内部にあるため、この位置を正確に把握することは困難で

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

ある。一方で、膝関節中心は、術中に容易に把握可能である。すなわち、人工膝関節置換術支援システムには、機能軸を正確に把握するために、「術中に大腿骨頭中心の位置を正確に推定する」機能が求められている。

人間の大腿骨は、大腿骨頭中心を回転中心として回転運動する。ここで、3軸慣性センサ（以下、「IMU」と呼ぶ）を膝に取り付け、膝をある1軸周りに回転させたと仮定した場合（図1）、「回転軸である機能軸と、IMUの軸が一致している場合」のIMUの出力は直線になる（図2）が、「一致していない場合」は、そのズレの度合いに比例してIMUの出力が曲がる（図3）と考えられる。そこで、この性質を利用することで、大腿骨頭中心の位置を推定するシステムを開発することとした。

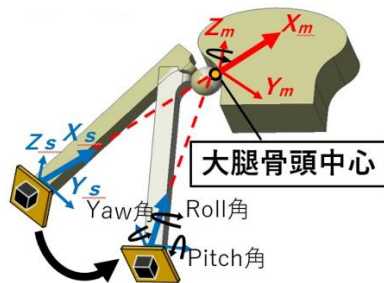


図1 IMUを膝に取り付け回転させるイメージ図⁷⁾

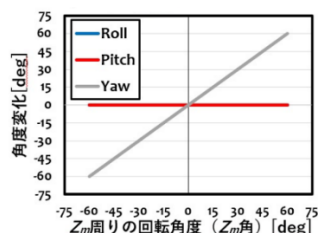


図2 機能軸とIMUの軸が一致している場合の

IMUの出力のイメージ

（RollはPitchと重なっている）

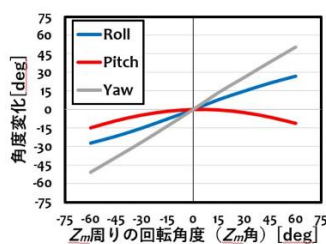


図3 機能軸とIMUの軸が一致していない場合の

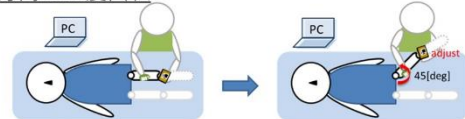
IMUの出力のイメージ

2.1.2 大腿骨頭中心を推定する手順

前項で記載したアイデアに基づいて、臨床にて大腿骨頭中心を推定するには、ユーザーである医師は、以下の手順を実施することになる。

- ① IMU付き骨切りガイド（骨を所定の位置で切るために使用する、定規のようなもの）を患者の膝の所定の位置に装着する
- ② 患者の膝を所定の角度だけ、水平（Yaw）に回転させる（図4上）
- ③ IMU付き骨切りガイドの前後（Pitch）方向（図1）のズレが算出されるので、修正する（Pitch方向について、IMU付き骨切りガイドと機能軸が一致することになる）
- ④ 患者の膝を所定の角度だけ、垂直（Pitch）に回転させる（図4下）
- ⑤ IMU付き骨切りガイドの水平（Yaw）方向（図1）のズレが算出されるので、修正する（IMU付き骨切りガイドの各軸と、機能軸が、完全に一致することになる）
- ⑥ 上記の骨切りガイドに沿って骨を切る（機能軸に垂直に骨を切ることができる）

水平方向に45度回転



垂直方向に45度回転



図4 大腿骨頭中心を推定する手順

2.2 人工膝関節置換術支援システムの試作

「2.1 システムの基となるアイデアについて」で述べたアイデアに基づいて、人工膝関節置換術支援システムの試作機を、以下の手順で開発した。

- ① 実用化に向けた必要機能のニーズ調査
- ② 座標系と操作方法の定義
- ③ 膝の動作のモデル化
- ④ モデルの妥当性評価
- ⑤ 理論計算式導出

⑥ 制御プログラム開発

3 結果及び考察

3.1 実用化に向けた必要機能のニーズ調査について

県内の医療機器開発ベンチャー中小企業等に、実用化を前提とした必要機能のニーズ調査を実施した結果、「図 1 における水平 (Yaw) 方向のズレを修正することが特に重要であり、前後 (Pitch) 方向のズレの修正は相対的に重要度が低い。そのため、前者の機能に特化した方が、早期の実用化が見込めると思われる。」との意見を得たことから、これを採用することとした。これにより、「2.1.2 大腿骨頭中心を推定する手順」における②と③の手順は省略した。

3.2 座標系と操作方法の定義及び膝の動作のモデル化について

本システムのユーザーである医師は、患者の膝を所定の角度だけ、垂直 (Pitch) に回転させる必要があるが、そのときの座標系を図 5 のとおりに定義した。また動作は「患者の踵を X 軸に沿って前後させ、また膝関節は Z 軸に沿って持ち上げること」と決定した。そして、そのときの動作 (膝に取り付けられた IMU の出力) を、式 (1) のとおりにモデル化した。

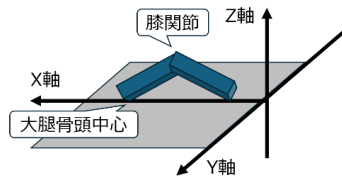


図 5 座標系

$$R_z(d)^{-1}R_x(\alpha)R_y(\beta)R_z(d)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos d & \sin d & 0 \\ -\sin d & \cos d & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos d & \sin d & 0 \\ -\sin d & \cos d & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdots (1)$$

α : 垂直面と IMU の X 軸周りの角度

β : 膝の持ち上げ角度 (水平面と大腿骨の角度)

d : 機能軸と IMU の Z 軸周りの角度

3.3 モデルの妥当性評価

前項で構築したモデルから導かれる値と、「実際に IMU を動作させたときの出力値 (実験値)」を比較した結果の一例 ($\alpha=10$ 度、 $\beta=20$ 度のケース) を、図 6 に示した。本結果より、構築したモデルは妥当であると考えられた。

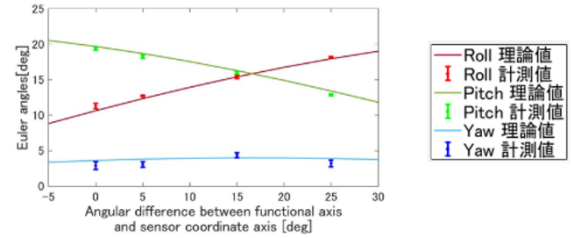


図 6 妥当性評価の結果の一例

3.4 理論計算式の導出と、制御プログラム開発について

IMU の出力 (図 2、図 3) から、「IMU 付き骨切りガイドの水平 (Yaw) 方向のズレ」を推定する理論計算式を、クォータニオンを用いて以下のとおり導出した。

$$b_0 = \cos(R) * \cos(P) * \cos(Y) + \sin(R) * \sin(P) * \sin(Y)$$

$$b_1 = \sin(R) * \cos(P) * \cos(Y) - \cos(R) * \sin(P) * \sin(Y)$$

$$b_2 = \cos(R) * \sin(P) * \cos(Y) + \sin(R) * \cos(P) * \sin(Y)$$

$$b_3 = \cos(R) * \cos(P) * \sin(Y) - \sin(R) * \sin(P) * \cos(Y)$$

R : 回転後の IMU の Roll 出力値

P : 回転後の IMU の Pitch 出力値

Y : 回転後の IMU の Yaw 出力値

$b_0 \sim b_3$: 回転後の IMU の姿勢を表す

クォータニオンの各要素

ここで、回転前の IMU の姿勢を表すクォータニオンの各要素 $a_0 \sim a_3$ とすると、軸周りの回転は以下の $l_1 \sim l_4$ のとおりとなる。

$$l_1 = a_0 * b_0 - a_1 * b_1 - a_2 * b_2 - a_3 * b_3$$

$$l_2 = -(a_1 * b_0 + a_0 * b_1 - a_3 * b_2 + a_2 * b_3)$$

$$l_3 = -(a_2 * b_0 + a_3 * b_1 + a_0 * b_2 - a_1 * b_3)$$

$$l_4 = -(a_3 * b_0 - a_2 * b_1 + a_1 * b_2 - a_0 * b_3)$$

次に、グラフィカルプログラミング開発環境「LabVIEW2020 (ナショナルインスツルメンツ社)」を用いて、制御プログラムを開発した。具体的には、主に、「①IMU と PC のシリアル通信

部分」、「②水平 (Yaw) 方向のズレの算出部分」、
「③インタフェース画面 (図 7)」を作成した。

以上で完成した試作機について、実験室系にて動作させたところ、概ね問題ないことを確認した。



図 7 インタフェース画面

4 まとめ

本研究では、「理想的な角度」に人工膝関節を埋入することを可能にする、「安価・小型・簡便な人工膝関節置換術支援システム」を開発することを目的とした。そして、特に重要な指標である「大腿骨頭中心の位置」を推定する機能の開発を目指した。ニーズ調査、膝の動作のモデル化と評価、理論計算式の導出と制御プログラム開発を実施したところ、実験室系において概ね問題なく動作する試作機を開発することができた。

謝 辞

本研究に御協力いただきました、アルスロデザイン株式会社の鬼頭縁社長に感謝の意を表します。また、連携大学院協定に基づき連携・御協力いただきました、元芝浦工業大学の玉木朗恵様、吉村智香子様、芝浦工業大学の浅利健太様、花房昭彦名誉教授、高木基樹准教授、Mohamaddan Shahrol 准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 一般社団法人日本人工関節学会日本人工関節登録制度事務局, “TKA レジストリー2022 年度症例統計”, 人工関節登録調査集計 2022 年度報告書, (2023).
- 2) E. P. Su, “Handheld navigation in total knee arthroplasty”, *Seminars in Arthroplasty*, vol. 26, no. 2, pp. 47–50 (2015).

- 3) F. Figueroa, D. Parker, B. Fritsch, S. Oussedik, “New and evolving technologies for knee arthroplasty -computer navigation and robotics: state of the art”, *Journal of ISAKOS*, vol. 3, no. 1, pp. 46–54 (2018).
- 4) I. H. Moo, J. Y. Q. Chen, D. H. H. Chau, S. W. Tan, A. C. K. Lau, Y. S. Teo, “Similar radiological results with accelerometer-based navigation versus conventional technique in total knee arthroplasty”, *Journal of Orthopaedic Surgery*, vol. 26, no. 2, (2018).
- 5) J. Li, X. Gao, X. Li, “Comparison of iASSIST navigation system with conventional techniques in Total Knee Arthroplasty: A systematic review and meta-analysis of radiographic and clinical outcomes”, *Orthopaedic Surgery*, vol. 11, no. 6, pp. 985-993 (2019).
- 6) S. Ehrendorfer, U. Erdmenger, L. M. Bocanegra, M. Boyd, J. Canal, J. Canal, A. Hoch, R. Windhager, R. Niehaus, “Comparing 28 consecutive iAssist and 28 conventional TKAs: A prospective study”, *The knee*, vol. 27, no. 6, pp. 1881-1888 (2020).
- 7) 玉木朗恵, 半田隆志, 鈴木浩之, 白石和久, 香西良彦, 鬼頭縁, 花房昭彦, “人工膝関節置換術支援のための3軸慣性センサを用いた機能軸推定システムの開発”, ライフサポート, vol. 32, no. 2, pp. 53-59 (2020).
- 8) 吉村智香子, 半田隆志, 鬼頭縁, S. Mohamaddan, 高木基樹, 花房昭彦, “人工膝関節置換術支援システムのユーザビリティ向上に向けた機能開発と実装”, ライフサポート, vol. 34, no. 3, pp. 96-103 (2022).
- 9) 浅利健太, 半田隆志, 鬼頭縁, S. Mohamaddan, 高木基樹, 花房昭彦, “人工膝関節置換術支援システムの機能軸推定精度改善”, ライフサポート学会フロンティア講演会論文集, pp. 85 (2024).

IoTデバイス電源とした太陽電池の発電量予測モデルの開発 (1)

森田博之* 白石知久*

Development of a Model for Predicting the Amount of Electricity Generated by Solar Cells Using IoT Devices as Power Sources

MORITA Hiroyuki*, SHIRAISHI Tomohisa*

抄録

屋外用IoTデバイスの電源である太陽電池及びバッテリーのエネルギー管理を効果的・効率的に行うことを目的とした、太陽電池の発電量予測モデルを開発した。Webカメラによる空画像、太陽電池のI-V特性及び最大発電量、日射量、気圧を5分間隔で測定・保存したデータをもとに太陽電池の発電量予測モデルを作成した。発電量予測と結果の最大誤差は、晴れでは16%、晴れのち曇りでは22%、曇りでは30%となった。

キーワード：太陽電池、発電量予測、人工知能、IoTデバイス

1 はじめに

パソコンやスマートフォンだけでなく、家電や自動車、センサ等もネットワークに接続され、モノのインターネット（IoT=Internet of things）の市場は増加している。

しかし、IoTデバイスの導入にあたり、「導入コスト」、「通信」、「電源」、「人材」等が課題として挙げられ¹⁾、特に商用電源から電源供給が困難な屋外でのIoTデバイスの導入はハードルが高いが、今後の需要は増大することが見込まれている。屋外でのIoTデバイスの電源として、バッテリー、または電池と太陽電池の組み合わせが非常に多い。太陽電池とバッテリーの組み合わせでは、天候変化により太陽電池の発電量が安定しないこと、及び夜間での太陽電池の発電量がほぼ0であることから、エネルギー管理はバッテリー容量に依存する傾向となっている。非日照日などのぐらゐ続くかによって、安定した電力供給可能なバッテリー容量の選定に際し大きく変わるた

め、必要とするバッテリー容量が大きくなり、その結果、サイズや重量が大きくなりがちになる。加えて、太陽光発電によるバッテリー容量回復は、考慮しにくく、優先度が低く見られている。

実際には、太陽光発電量の予測は、太陽光発電量の効率的なエネルギー利用には重要であるが、現状の大規模な太陽光発電所での運用では系統切り替えによる電力安定供給が主となっている。そのため、余剰電力となる太陽光発電の出力を抑制することで需要と供給のバランスをとっている^{2)~3)}。太陽光発電を効果的に利用する方法として、EVの電池を用いたり⁴⁾、ヒートポンプによる蓄熱の研究⁵⁾等が行われたりしている。しかし、大規模太陽光発電所に対応可能なバッテリー等は非常に大きくなり、設置場所の確保や導入・運用コストの問題が発生する。また、小規模・コンパクトな太陽電池とバッテリーの組み合わせは多くあるが、実際には太陽電池の役割はバッテリー充電の補助的な役割であり、余剰電力を効率的に利用できないと考えられる。

そこで、屋外に設置するIoTデバイスに注目し、

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

電源である太陽電池及びバッテリーのエネルギーマネージメントを効果的・効率的に行うことを目的とした、太陽電池発電の予測モデルを開発する。本研究では、バッテリー容量だけでなく太陽電池の予測した発電量を一時的にバッテリーと仮定することにより、エネルギーマネージメントができるよう、太陽電池発電量を予測するモデルを開発する。太陽電池の発電量予測をIoTデバイスで可能になるよう、ボードコンピュータでの稼働可能な学習モデルを開発する。

2 実験方法

2.1 測定データ自動取得プログラムの開発

太陽電池の電圧、電流や日射量計、気圧センサのデータを取得するためにデジタルマルチメータを用いて測定した。また、太陽電池の I-V 特性を得られるよう、トランジスタのベースに電圧を印加し発電時の電流を制御することにより、太陽電池の電圧及び電流値を測定し最大発電量を求めた。図1に示すように、デジタルマルチメータにより取得した太陽電池の電流、電圧、及び各センサの電圧値を自動制御プログラム LabVIEW で 5 分ごとに取得し、同時に Web カメラにて空画像を保存した。

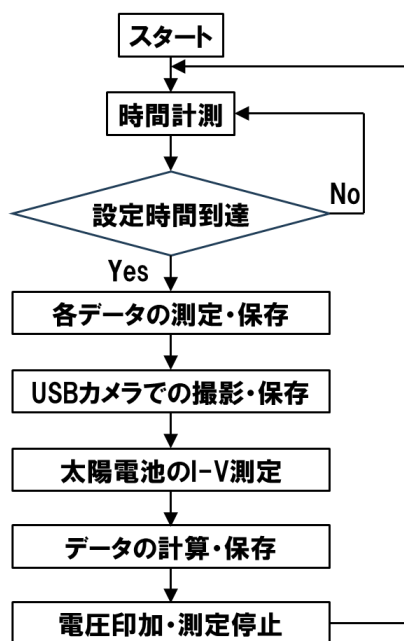


図1 データ自動取得プログラムフローチャート

2.2 測定データを用いた太陽電池発電量予測方法の検討

太陽電池の発電量を測定するには、電圧及び電流を測定する必要がある。しかし、太陽電池に接続する負荷の大きさにより、計測する電圧・電流の値は大きく異なる。例えば、太陽電池の仕様が 6V、1A の場合、1Ω の抵抗を接続しても、最大 1A の電流が流れるが、電圧はオームの法則により抵抗には 1V 印加されるため、 $1V \times 1A = 1W$ となってしまう。100Ω の抵抗を接続した場合、最大 6V の電圧が印加されるが、電流値は 0.06A となり、 $6V \times 0.06A = 0.36W$ となる。このように太陽電池の発電量は負荷に依存してしまうため、最大発電量を計測するには様々な負荷をかけたときの I-V 特性を求める必要がある。そこで、太陽電池に接続したトランジスタのベースに DC 電源を用いて 0.4~1V の電圧を印加し、発電時に流れる電流を調節することによって I-V 特性を測定することで、太陽電池の最大発電量を求めた。

2.3 太陽電池の発電量予測モデルの開発

測定した太陽電池の最大発電量、その他センサデータを用いて予測モデルを開発した。図2に示すように、Web カメラで撮影した空画像を晴れ、曇り、雨と判定し、それぞれ 1、2、3 と数値に変換し、データと数値変換した天気予報に加えた測定データをデータセットとした太陽電池の発電量予測モデルを開発した。開発した予測モデルは、翌日の天気予報を入力することで翌日の発電量を予測するモデルとした。

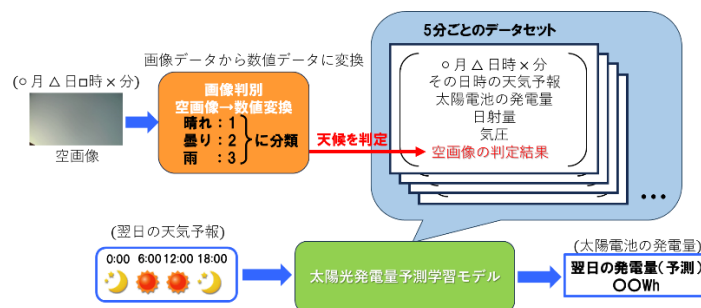


図2 太陽電池発電量予測モデル概要

3 結果及び考察

3.1 測定データ自動取得プログラムの開発

LabVIEW2014 を用いて、測定データ自動取得プログラムを作成した（図 3）。プログラムを用いて、Web カメラによる空画像、太陽電池（仕様：6V、1A）の I-V 特性及び最大発電量、日射量、気圧データを 5 分間隔で測定・保存した。

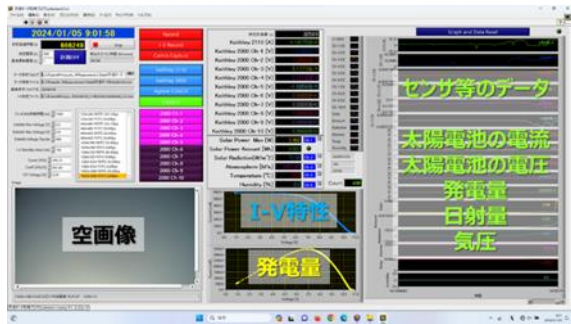


図 3 データ自動取得プログラム画面

3.2 太陽電池の発電量予測モデルの開発

3.2.1 空画像による天候判定モデル作成

空画像から天候を自動判別するため、Web カメラで撮影した空画像から、晴れ：3,184 枚、曇り：1,480 枚、雨 104 枚を使用し、TensorFlow による学習モデルを作成した。作成した学習モデルを用いて、実際の天候と空画像を比較して「晴れ」、「曇り」、「雨」に判定した結果を表 1 に示す。各天候画像の正答率は、晴れ画像が 79%、曇り画像が 100%、雨画像が 100% となり、良好な結果が得られた。また、図 4 に示すように、曇りと誤判定した晴れ画像は雲が多いが、曇りの定義である「雲の量が 9 割以上」を満たしていないことまでは判定できていなかったことが分かった。この判定については、発電量が低下するか否かを基準として、今後検討する必要があると考える。

表 1 TensorFlow による空画像の天候判定結果

天候	晴れ判定	曇り判定	雨判定	正答率
晴れ画像 (80 枚)	63	17	0	79%
曇り画像 (80 枚)	0	80	0	100%
雨画像 (20 枚)	0	0	20	100%



図 4 晴れを曇り判定とした画像（抜粋）

3.2.2 発電量予測モデル開発

時刻、天気予報、測定データ自動取得プログラムで得られたデータ及び天候判定モデルから得られた結果をデータセット（計 4,032 セット）として、太陽電池発電量予測モデルを開発した。学習モデルは、学習関数をバイス正則化、隠れ層を 40 とした。

開発した学習モデルを用いて、2024 年 1 月の「晴れ」、「晴れのち曇り」、「曇り」の天気予報を入力データとして発電量を予測し、実際の発電量と比較したものをそれぞれ図 5～7 に示す。なお、学習モデルを用いて天気予報を入力したときの太陽電池の発電量予測値を破線で示す。2024 年 1 月は降雨が少なかったため、雨天時がデータ不足により、雨天の発電量予測が計算できなかった。

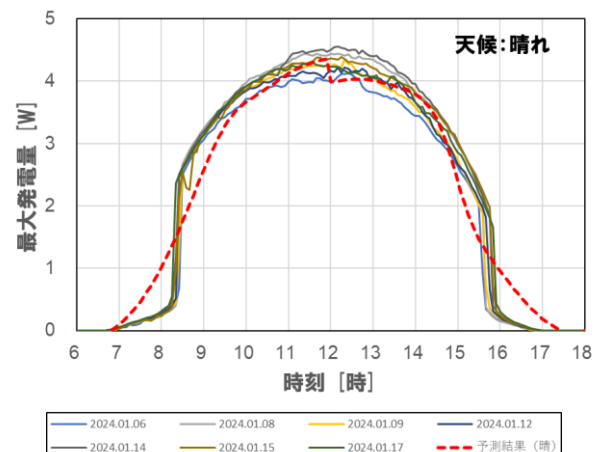


図 5 「晴れ」の発電量の実測・予測比較結果

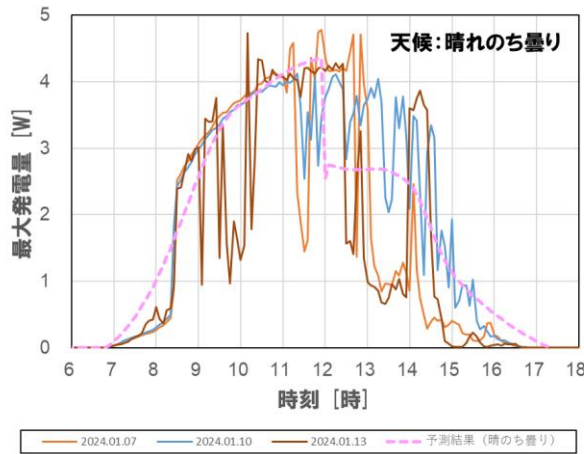


図6 「晴れのち曇り」の発電量の実測・予測比較結果

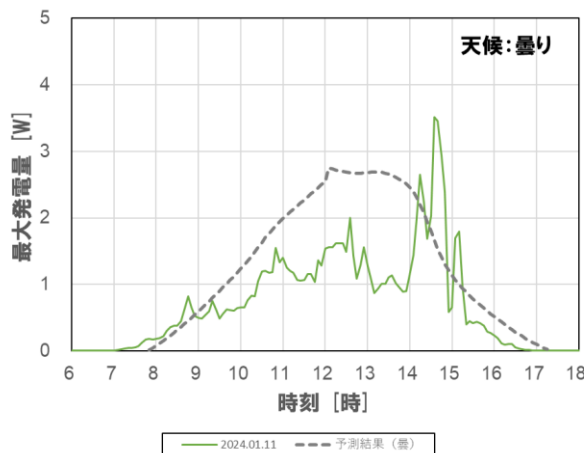


図7 「曇り」の発電量の実測・予測比較結果

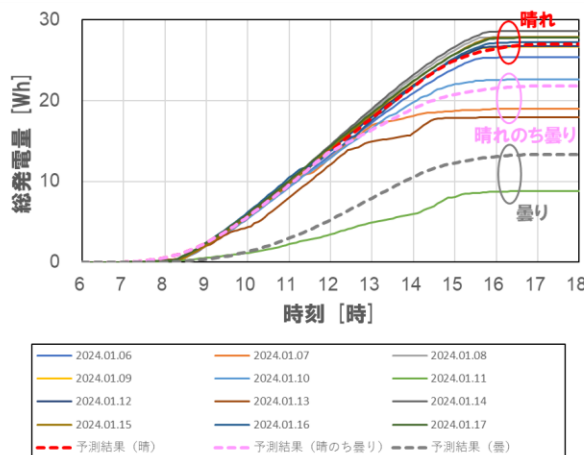


図8 太陽電池の総発電量の実測・予測比較結果

晴天時は太陽電池の発電量の増減は小さく、曇天時は発電量が大きく変化した(図6)。これは、雲の厚みにより日射量の低減率がばらついたことにより、太陽電池の発電量が大きく変化したと考

えられる。このように、曇りによる発電量の増減を予測モデルに反映するには、より多くのデータを取得し、学習モデルのパラメータを調整することを検討する必要がある、今後の検討課題である。

図5～7の発電量を1日の総発電量に変換したときのグラフを図8に示す。この結果から、発電量予測と測定結果における最大誤差は、晴れでは16%、晴れのち曇りでは22%、曇りでは30%となった。

本研究報告では、冬季の1月分の太陽電池発電量の予測モデルを開発したが、今後、春季、夏季、秋季による太陽光の変化や天候に対する発電量の変化を比較検討し、予測モデルに反映する。

4 まとめ

以上の結果をまとめると、次のとおりである。

- (1) LabVIEW2014を用いて、測定データ自動取得プログラムを作成し、5分ごとに太陽電池の最大発電量及び空画像、日射量、気圧のデータを取得した。
- (2) 空画像をTensorFlowにて「晴れ」、「曇り」、「雨」に分類する学習モデルを作成し、各天候画像の正答率はそれぞれ79%、100%、100%であった。
- (3) 空画像から分類した天候と測定データを用いて、太陽電池の発電量予測モデルを開発した。発電量予測と測定結果の最大誤差は、晴れでは16%、晴れのち曇りでは22%、曇りでは30%となった(2024年1月)。

今後、1年の太陽電池の最大発電量及び空画像、日射量、気圧のデータを取得し、春季、夏季、秋季による太陽光の変化や天候に対する発電量の変化を比較検討し、予測モデルに反映する。

また、IoTデバイスに搭載し稼働できるだけのコンパクトかつ簡易な発電量予測モデルの開発を進めていく。

参考文献

- 1) 矢野 祐二, 岩本 久, 「IoT ハードウェアの変遷・歴史とIoTシステムが有する課題」,

システム／制御／情報, 67 巻 7 号 p. 257-

262 (2023)

- 2) 牧田 大河, 加藤 丈佳, 鈴置 保雄, 「系統全体の電力余剰時における太陽光発電の出力抑制制御に関する実験的検討」, 電気学会論文誌B (電力・エネルギー部門誌), 132 巻 9 号 p. 812-819 (2012)
- 3) 次世代送配電ネットワーク研究会: 低炭素社会実現のための次世代送配電ネットワークの構築に向けて～次世代送配電ネットワーク研究会 報告書～, pp.25-34 (2010-4)
- 4) 西大條 利宜, 鈴木 道哉, 森野 仁夫, 岡 建雄, 竹林 芳久, 「地方都市における一戸建住宅の太陽光発電余剰電力の電気自動車バッテリーによる吸収に関する調査研究」, 日本建築学会環境系論文集, 80 巻 708 号 p. 149-158 (2015)
- 5) 大嶺 英太郎, 八太 啓行, 浅利 真宏, 上野 剛, 小林 広武, 「ヒートポンプ式給湯機と電力貯蔵装置を用いた太陽光発電余剰電力利用のための需要地系統運用手法」, 電気学会論文誌B (電力・エネルギー部門誌), 133 巻 7 号 p. 631-641 (2013)

酒造原料米の消化性Brixの機械学習による予測に関する研究

齋藤健太* 樋口誠一* 和田健太郎* 横堀正敏*

Study on Machine Learning Prediction of Enzyme Digestibility of Rice for Sake Making

SAITO Kenta*, HIGUCHI Seiichi*, WADA Kentaro*, YOKOBORI Masatoshi*

抄録

日本酒の品質に影響を及ぼす酒造原料米の溶解性の指標となる消化性Brixを、迅速に予測するモデルの構築を目指した。精米歩合35-80%かつ水分8-15%と対象範囲を拡大することで、仕込みに使用する原料米の溶解性を把握し、最適な原料処理が可能となると期待される。消化性Brix予測値を得るため、白米水分、吸水率、メッシュ農業気象データ及び近赤外分析で得た迅速分析値を説明変数とした機械学習による回帰分析を行い、予測精度を比較した。

キーワード：米，日本酒，溶解性，消化性，機械学習

1 はじめに

酒造原料米（以下、原料米という）の溶解性は、日本酒の醸造工程や品質に影響する。原料米の溶解性は、生育時の気象条件¹⁾、品種、精米歩合²⁾及び水分²⁾によって変化する。特に近年は異常気象により、地域や生産者ごとに溶解性が異なる。この溶解性の指標は酒造用原料米全国統一分析法²⁾による消化性Brixで表される。

白米の浸漬或いは蒸米の晒しなど、原料処理を調整することで、もろみでの蒸米の溶け方を制御できる²⁾が、その条件を決めるには仕込み前に溶解性を把握する必要がある。しかし、原料米の溶解性分析には時間と手間がかかる²⁾ため、多くの酒造現場では行われていない。

酒米研究会では、全国の原料米を調査しており、品種特性と毎年の傾向を見るため、精米歩合70%かつ水分13.5%と限定された条件の原料米の消化性Brixを酒造期後に提供している。仕込みに使用する原料米がそれ以外の精米歩合や水分である場

合は直接評価できないため、溶解性は把握されないまま仕込まれ、造り手の経験則で管理されており、十分な対応ができていない。

既報³⁾では部分的最小二乗（以下、PLSという）回帰分析による消化性Brixの予測を行い、迅速に消化性Brixを把握できるようになったが、精米歩合70%かつ水分13.5%と限定された条件であった。そこで本研究では、精米歩合35-80%かつ水分8-15%と対象範囲を拡大した消化性Brix予測モデルの構築を目的とした。そのためには迅速分析が可能な白米水分、10分吸水率、20分吸水率、近赤外分析（以下、NIRという）及びメッシュ農業気象データ⁴⁾を説明変数とし、人工ニューラルネットワーク（以下、ANNという）、ランダムフォレスト（以下、RFという）及び勾配ブースティング（以下、GBという）といった機械学習による予測モデルを構築することで、最適な説明変数及び解析手法を明らかにすることを目指した。

* 食品・バイオ技術担当

表1 試料の品種		表2 試料の精米歩合		表3 試料の白米水分	
品種	調査点数	精米歩合	調査点数	白米水分	調査点数
さけ武蔵	83	30-39%	8	7.0-9.9%	16
山田錦	35	40-49%	8	10.0-11.9%	29
五百万石	8	50-59%	29	12.0-13.9%	125
その他の酒米	31	60-69%	10	14.0-15.9%	0
一般米	14	70-79%	113	16.0%以上	1
全合計	171	80%以上	3	全合計	171
		全合計	171		

2 実験方法

2.1 試料

品種、生産地、生産年、精米歩合、白米水分の異なる原料米 171 点を用いた（表 1～表 3 参照）。生産年は 2017～2023 年産であった。

2.2 原料米分析

20 分吸水率及び消化性 Brix の測定は酒造用原料米全国統一分析法²⁾に準じた。10 分吸水率は、20 分吸水率と同様の方法で、時間を 10 分間に変えた。白米水分は酒米・麴水分計（ライスタ f7、ケツト科学研究所）の酒米精米モードで測定した。

2.3 NIR

近赤外スペクトルの測定には、フーリエ変換赤外分光分析装置（Frontier MIR/NIR plus NIRA、PerkinElmer Japan）を用いた。近赤外反射アクセサリ（NIRA）の窓板を白米（米粒のまま）で覆い、セラミックディスクをリファレンスとして反射モードで測定した。637～2700 nm の範囲を 0.3～0.4 nm 間隔で、積算回数は 32 回とした。3 回繰り返して測定し、反射率の平均値を求めた。

データ処理は、最小二乗法を基にした平滑化と数値微分を行い、915, 1200, 1355, 1460, 1580, 1708, 1776, 1825, 1936, 2058, 2106, 2174, 2282, 2320, 2430 nm の各波長スペクトルにおける 2 次微分ピーク面積値を求めた。

2.4 メッシュ農業気象データ

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構のメッシュ農業気象データシステム⁴⁾の平均気温より、出穂後 20 日間の平均気温を求めた。圃場位置が特定できない米については、県単位の平均気温とした。

2.5 回帰分析

消化性 Brix への単回帰分析での相関係数を比較した。

機械学習では R (version 4.3.0)⁵⁾のパッケージ tidymodels を用いた。説明変数には白米水分、10 分吸水率、20 分吸水率、出穂後 20 日間の平均気温、915, 1270, 1355, 1460, 1580, 1708, 1776, 1825, 1936, 2058, 2106, 2174, 2282, 2320, 2430 nm の各波長スペクトルにおける 2 次微分ピーク面積値及び 1930-1933 nm の反射率を用いた。動作エンジンには、ANN で nnet パッケージ、RF で ranger パッケージ、GB で XGboost を指定した。試料はランダムに区分し、全体の 80%に当たる 135 点を学習データ、残りの 20%に当たる 36 点を検証データとした。10 分割交差検証法を用いた。目的変数となる消化性 Brix には対数変換を行い、全ての変数を平均 0、分散 1 となるように標準化した。最適なハイパーパラメータの選択には、二乗平均平方根誤差（以下、RMSE）を指標とした。

2.6 回帰分析の予測精度

予測精度は、許容誤差 0.3 以内に含まれる試料の割合（以下、正解率という）、平均絶対誤差（以下、MAE という）、RMSE、決定係数（以下、 R^2 という）で評価した。酒造用原料米全国統一分析法²⁾に定められるばらつき許容範囲は 5%である。既報³⁾より消化性 Brix 予測値 0.5 の差があると、カブロン酸エチル濃度に差がみられたことから、許容誤差を 0.3 とした。

3 結果及び考察

3.1 各種分析値

一例として、さけ武蔵（2017 年産、埼玉県川越市鴨田）の NIR の反射率及び 2 次微分値を図 1 に示した。各種分析値の平均値、最大値、最小値の一部を表 4 に示す。

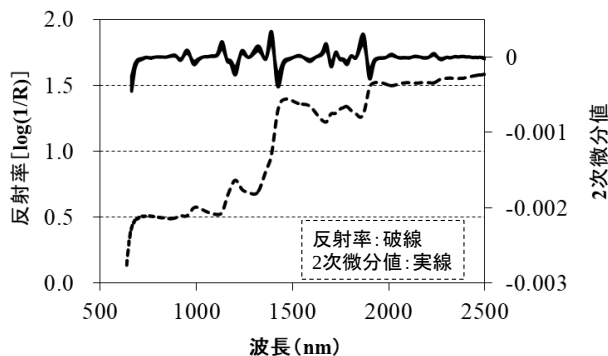


図 1 NIR の反射率及び 2 次微分値

表 4 各種分析値の平均値、最大値、最小値

変数	平均値±SD	最大値	最小値
消化性Brix (%)	10.3±0.8	12.1	7.8
精米歩合 (%)	63.7±10.8	80.0	35.0
白米水分 (%)	12.1±1.3	17.6	7.2
10分吸水率 (%)	20.6±4.5	34.2	7.4
20分吸水率 (%)	30.7±4.6	49.8	10.6
出穂後 20日間の 平均気温 (°C)	25.9±1.8	29.6	20.5

n=171

3.2 消化性 Brix への影響

消化性 Brix への各説明変数の単回帰分析による相関係数及び R^2 の一部を表 5 に示す。10 分吸水率の R^2 が 0.22 で最も高かった。

3.3 回帰分析の予測精度

3 つの機械学習による回帰分析の予測精度を表 6 に示す。正解率は、ANN で 19.4%、RF で 30.6%、GB で 41.7%であった。MAE と RMSE は、ANN が最も高く、GB で最も低かった。 R^2 は ANN が最も低く、RF 及び GB は 0.68 と 0.66 であった。表 5 の単回帰分析による R^2 よりも表 6 の機械学習による R^2 の方が 1 に近かったことから、機械学習による消化性 Brix の予測が有用な手法であると考えられる。3 つの機械学習による消化性 Brix 予測値及び実測値を図 2～図 4 に示す。ANN 及び RF の予測値が 9-11 付近に集中しているのに対し、GB による予測値は 8-11.5 と幅広く予測していた。以上のことから、現状では予測精度は不十分であるが、広範囲の予測が可能な GB による予測が適していると考えられる。

表 5 各説明変数の相関係数及び R^2

変数	白米水分	10分吸水率	20分吸水率	出穂後 20日間の 平均気温
相関係数	-0.45	0.47	0.37	-0.19
R^2	0.20	0.22	0.14	0.04

n=171

表 6 機械学習による回帰分析の予測精度

回帰分析	ANN	RF	GB
正解率	19.4	30.6	41.7
MAE	0.57	0.47	0.41
RMSE	0.63	0.57	0.52
R^2	0.49	0.68	0.66

n=36

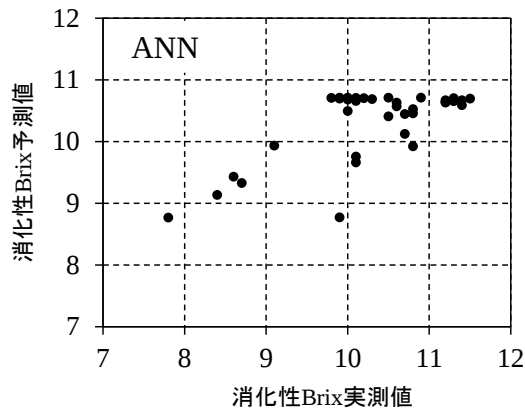


図2 ANNによる消化性Brix予測値及び実測値

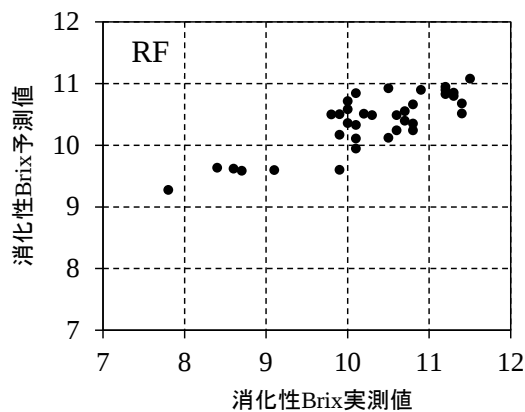


図3 RFによる消化性Brix予測値及び実測値

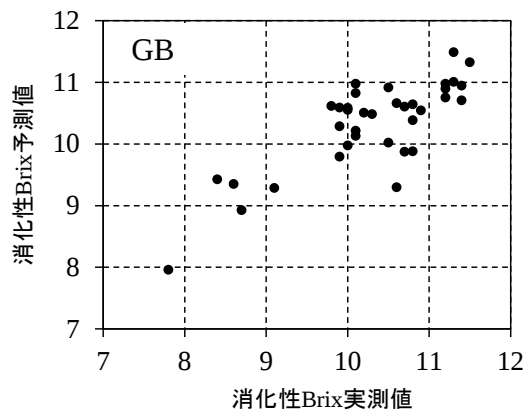


図4 GBによる消化性Brix予測値及び実測値

4 まとめ

迅速分析が可能な白米水分、10分吸水率、20分吸水率、NIR及び平均気温を説明変数として、機械学習による消化性Brix予測モデルを構築した。原料米の対象範囲を精米歩合35-80%かつ水分8-15%と拡大した。これらの原料米に対してANN、RF及びGBにより消化性Brixを予測した。現状ではGBの正解率41.7%と最も高かった。

今後は、実際に現場で使用される白米水分7-11.9%の試料を増やし、メッシュ農業気象データから得られる最高気温、最低気温、降水量、日射量、日照時間を説明変数に加えることで、予測精度の向上を目指す。正解率80%以上、MAE0.1以下、RMSE0.1以下、 R^2 0.8以上を目標とする。さらに重回帰分析、PLS回帰分析及びサポートベクターマシンとの比較を行う予定である。

謝辞

メッシュ農業気象データシステムを御提供いただきました国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構、原料米を御提供いただきました酒造会社及び農家の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥田将生：米デンプン構造と醸造特性・気象条件との関係，生物工学会誌，**90**，5(2012)227
- 2) 酒米研究会編：酒造用原料米全国統一分析法，酒米研究会，(2023)
- 3) 齋藤健太，横堀正敏，樋口誠一，和田健太郎：酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究—酒造原料米の消化性Brix予測値の活用—，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**18**，(2020)35
- 4) 農研機構 メッシュ農業気象データシステム，https://amu.rd.naro.go.jp/wiki_open/doku.php?id=start2，2025.1.22
- 5) The R Project for Statistical Computing，<https://www.r-project.org>，2025.1.22

そば末粉が有する機能性成分の有効利用に関する研究

仲島日出男*¹ 松本美樹*² 成澤朋之*¹ 原田雅典*³

Research on the Effective Use of Functional Ingredients of the Buckwheat Milling Residual

NAKAJIMA Hideo*¹, MATSUMOTO Miki*², NARISAWA Tomoyuki*¹, HARADA Masanori*³

抄録

そばの製粉時に生成する末粉の有効活用のため、そばのもつ機能性成分の一つであるレジスタントプロテインに注目し、その含量を確認するとともに、製粉方法の異なるそば末粉間でその含量を比較した。石臼挽き製粉で生成したそば末粉のレジスタントプロテイン量は、ローラー挽き製粉と比較して6倍以上の含量であった。これは製粉時の熱履歴の差異によるものであると考えられた。これまで報告されている大豆食品などと比較して遜色ない難消化性タンパク質を含んでおり、そば末粉は機能性素材として有効であると考えられた。

キーワード：そば末粉，レジスタントプロテイン，機能性食品，製粉

1 はじめに

そばにはポリフェノールの一種であるルチンや各種のアミノ酸、食物繊維などが豊富に含まれており、これらの機能性成分に関する報告は多い。そばの製粉を行う際、そばの実の中心部に近い部分から順に一番粉から三番粉までがそばの麺として使用されているが、外側の表皮に近い部分からなる末粉は、これらの機能性成分を多く含んでいるにもかかわらず、匂いやえぐみが強いことなどや繊維質のボソボソとした食感が忌避されるため、その多くが廃棄されている¹⁾²⁾。

これまでにそば末粉の食材としての有効利用に関する報告¹⁾²⁾はあるが、機能性素材としての検討例は少ない。そば末粉は食物繊維の含有量が多く、ヒトの腸管内での機能性が期待される。

近年、食物繊維と同様に人の腸内での消化を受

けにくいタンパク質である難消化性タンパク質に、血中コレステロール低下作用³⁾や大腸機能の向上作用⁴⁾などがあることが明らかとなってきた。この難消化性タンパク質がレジスタントプロテインと呼ばれており、その機能性が注目されている。また、そばタンパク質にはこのレジスタントプロテインとしての作用があることも明らかとなっている⁵⁾⁶⁾。

本研究では、現在その多くが廃棄されているそば末粉について、付加価値の高い機能性食品素材としての活用を目標として、レジスタントプロテイン含量を確認するとともに、そば製粉方法の異なる末粉における差異を確認した。

2 実験方法

2.1 そば末粉試料

県内製粉工場で製造されるローラー挽き製粉及び石臼挽き製粉で製造されたそば粉と、それらの製造時に生成する末粉の合計 4 試料について、500 μ m 間隙のふるいを通した試料を一連の試験に

*¹ 食品プロジェクト担当

*² 食品・バイオ技術担当

*³ 現 材料技術担当

供した。これらの試料の食物繊維量を富士フィルム和光純薬（株）製の食物繊維測定キットを使用して確認した。

2.2 消化処理試験

辻らの方法⁷⁾により、人工胃液及び人工腸液を使用した消化処理を行った。

人工胃液は、塩化ナトリウム 0.2 g と 36%塩酸 0.7 mL、ペプシン 0.2 g を超純水に溶解し、100 mL にメスアップして調製した。この条件で調製した人工胃液の pH は 1.2 であった。

人工腸液は、0.2 M リン酸二水素カリウム水溶液 25.0 mL と 0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液 11.8 mL、パンクレアチン 1.25 g を合わせ、超純水で

100 mL に定容して調製した。この条件で調製した人工腸液の pH は 6.8 であった。

これらの人工消化液を使用した消化処理試験の手順を図 1 に示す。人工消化処理後に残った残渣中に含まれるタンパク質をレジスタントプロテインとして定量した。

2.3 タンパク質量の確認

図1の消化処理により得られたレジスタントプロテインを含む残渣試料に、SDS-8 M尿素/50 mM リン酸バッファー(pH6.8) 20 mLを加え、室温下で15分間振とう処理を行い、タンパク質を抽出した。この抽出溶液についてNo.2 定性ろ紙を使用して吸引ろ過処理を行い、通過溶液のタンパク質量を

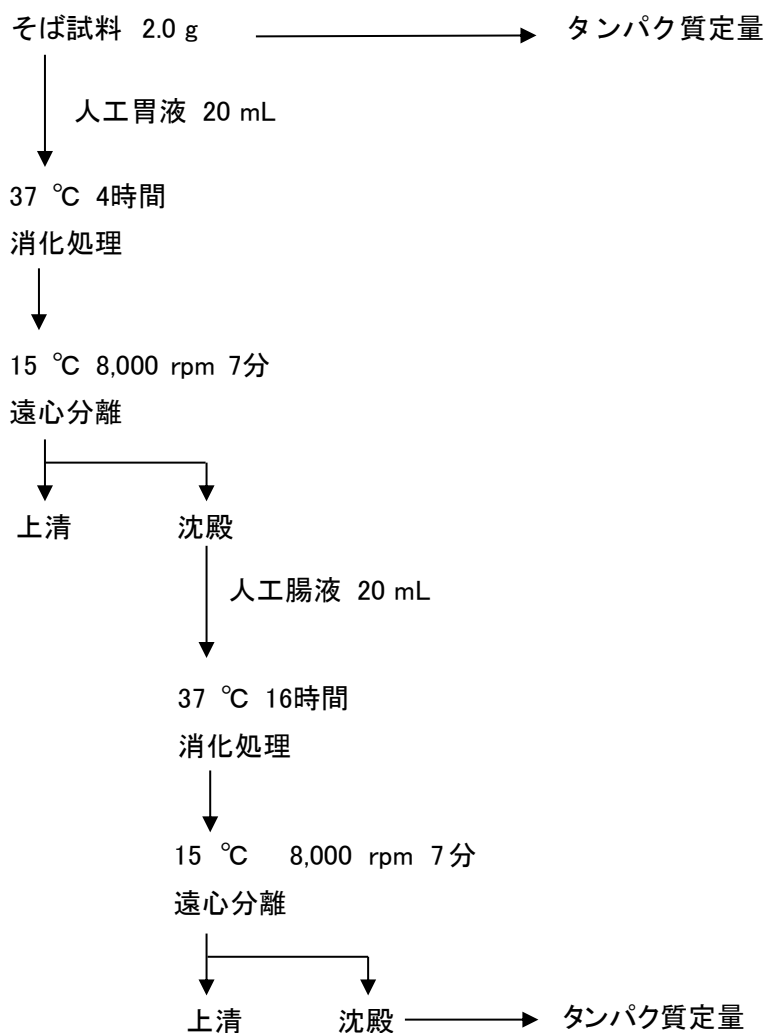


図1 消化処理試験手順

富士フィルム和光純薬（株）製のProtein Assay Rapid Kit Wako IIを使用して測定し、レジスタントプロテイン量を算出した。また、比較として消化処理前のそば粉及びそば末粉試料2.0 gについて、同様の手順でタンパク質の抽出を行い、抽出溶液に含まれるタンパク質量を比較した。

3 結果及び考察

3.1 そば末粉の食物繊維量

表1にロール挽き及び石臼挽き製粉で得られたそば末粉の食物繊維量を示す。そば末粉の食物繊維のほとんどが不溶性食物繊維であった。日本食品標準成分表2020年版（八訂）⁹⁾に掲載されているそば全層粉の食物繊維量は100 gあたり4.3 gであるが、通常そばとして食用に供されるそば全層粉と比較して、そば末粉の食物繊維量は約4～6倍であった。製粉方法で比較すると、ロール挽き製粉末粉の含量が多かった。これは、ロール挽き製粉では挽砕粉を繰り返しロールに通して製粉を行った結果、繊維質が末粉に蓄積した結果であると考えられた。

3.2 そば末粉のレジスタントプロテイン量

表2にそば粉及び末粉のレジスタントプロテイン量と消化処理前のそば粉及び末粉から抽出され

たタンパク質量を示す。抽出タンパク質量を比較すると、そば粉ではロール挽きと石臼挽き製粉で同程度であった。末粉については、石臼挽き製粉の抽出タンパク質量が約1.6倍であった。これは、ロール挽き製粉が繰り返しロール処理を行うため、末粉に移行するそば粉実胚乳部の割合が低下することが要因であると考えられた。

一方、レジスタントプロテイン量については、ロール挽き、石臼挽きのいずれの製粉方法においても末粉中の含量が高かった。特に石臼挽きの末粉において100 gあたり1.86 gで、ロール挽き製粉の6倍以上であり、それらの差は抽出タンパク質量の差異と比較して非常に大きかった。ロール挽き製粉では、製粉時のロール通過時の熱によりタンパク質の部分変性が生じているものと考えられるが、この熱の影響によりロール挽き製粉中のレジスタントプロテイン量が低下することが示唆された。そば末粉のレジスタントプロテインの熱損失が考えられることから、今後食品素材として利用する際には加熱条件などを慎重に検討する必要があると思われた。

レジスタントプロテインはそばのほか酒粕、大豆製品などで含量が高いことが知られている⁹⁾¹¹⁾。本研究と同様の人工消化処理条件での大豆加工食品のレジスタントプロテイン量が報告されている¹¹⁾¹²⁾。特に中粒納豆では100 gあたり約1.7 mgのレジスタントプロテインが含まれていると報告されている。そば末粉はこれら的大豆食品と同程度の含量がある一方で、食品素材として添加利用する際には、その量のコントロールが可能である。また、現在未利用の食品資源であることか

表1 そば末粉の食物繊維量 (g/100 g)

	ロール挽き	石臼挽き
水溶性食物繊維	0.5	0.7
不溶性食物繊維	27.1	16
総食物繊維	27.6	16.7

表2 そば粉及びそば末粉の抽出タンパク質量とレジスタントプロテイン量 (mg/g)

	そば粉		そば末粉	
	ロール挽き	石臼挽き	ロール挽き	石臼挽き
抽出タンパク質量	14.0	14.3	13.6	21.4
レジスタントプロテイン量	0.14	0.14	0.30	1.86

ら低コストで入手できると考えられる。これらのことから、そば末粉は、レジスタントプロテインの供給源として有効であると考えられた。

4 まとめ

そば末粉の機能性成分として難消化性タンパク質に注目し、その含量を確認するとともに製粉方法の違いによるその変動を確認した。製粉時に受ける熱変性はその含量の違いであると考えられたが、そば難消化性タンパク質は加熱により損失を生じることが予想されるため、加工・利用方法の検討が必要であると思われた。

そば末粉は大豆加工品と同程度のレジスタントプロテイン含量があり、安価な機能性素材原料として有効であると思われた。

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近畿大学の白木准教授及び高崎健康福祉大学の辻講師に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 舘和彦, 山川敬江, “そば末粉の成分特性と成果製品への利用”, 岐阜女子大学紀要, vol. 42, pp. 87-92 (2011).
- 2) 矢内和博, “そばの製粉残渣の有効活用法の開発”, 地域総合研究, vol. 16, pp. 143-150 (2015).
- 3) 加藤範久, “消化管で作用する疾病予防成分に関する栄養学的研究”, 日本栄養・食糧学会誌, vol. 65, pp. 258-260 (2012).
- 4) T. Morita, S. Kasaoka, A. Oh-hashii, M. Ikai, Y/Numasaki and S. Kiriyaama, “Resistant Proteins Alter Cecal Short-Chain Fatty Acid Profiles in Rats Fed High Amylose CornStarch”, *J. Nutr.*, vol. 128, pp. 1156-1164 (1998).
- 5) J. Kayashita, I. Shimaoka, M. Nakajoh, M. Yamazaki and N. Kato, “Consumption of Buckwheat Protein Lowers Plasma Cholesterol and Raises Fecal Neutral Sterols in Cholesterol-

Fed Rats Because of Its Low Digestibility”, *J. Nutr.*, vol. 127, pp. 1395-1400 (1997).

- 6) 加藤範久, 栢下淳, 佐々木真宏, ““レジスタントプロテイン”としてのそばたんぱく質とセリシンの生体調節機能”, 日本栄養・食糧学会誌, vol. 53, pp. 71-75 (2000).
- 7) 辻聡, 大泉智実, 河盛治彦, 中田啓司, 舘博, “米みそからのレジスタントプロテインの検出”, 日本健康医学会雑誌, vol. 22, pp. 196-197 (2013).
- 8) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会, 日本食品標準成分表 2020年版 (八訂) (2020)
- 9) 高橋佑汰, “大豆と豆腐に含まれるレジスタントプロテインに関する研究”, 長野県工技センター研報, vol. 15, pp. F28-F29 (2020).
- 10) 高橋佑汰, “レジスタントプロテイン含有量の調査”, 長野県工技センター研報, vol. 16, pp. F32-F33 (2021).
- 11) 湯川雅之, 伊藤大輔, 峰時俊貴, 渡辺敏郎, 広常正人, “酒粕を原料とした難消化性成分の製造とその性質”, 醸協, vol. 104 pp. 963-968 (2009).
- 12) 望月健太郎, 佐竹令奈, 杉本真依, 辻聡, 寺島祐司, 舘博, “豆味噌のレジスタントプロテインについて”, 日本健康医学会雑誌, vol. 25, pp. 194-195 (2016).
- 13) 望月健太郎, 鈴木康平, 菊池耕平, 宮坂彰吾, 辻聡, 舘博, “納豆のレジスタントプロテインについて”, 日本健康医学会雑誌, vol. 25, pp. 196-197 (2016)

森林資源を活用した新たな食品開発 ー植物由来乳酸菌の探索と食品への利用検討ー

原田雅典*¹ 和田健太朗*² 松本美樹*² 秋山稔*¹ 山川翔平*³

New Food Development Utilizing Forest Resources by Plant-derived Lactic Acid Bacteria

HARADA Masanori*¹, WADA Kentaro*², MATSUMOTO Miki*²,
AKIYAMA Minoru*¹, YAMAKAWA Shohei*³

抄録

新規食品開発を目的として、植物由来の乳酸菌を探索した。埼玉県秩父地域の森林資源（花、葉、苔など）から乳酸菌を分離したところ、凝乳特性のあるホモ型乳酸菌を単離した。これらは16S rRNA 塩基配列解析などから、*Lactococcus lactis*と*Lactiplantibacillus plantarum*と同定された。食経験がある属種のため、食品利用が可能であると考えられた。

キーワード：乳酸菌，植物由来，食品，乳製品，秩父

1 はじめに

埼玉県の森林は、全県面積の約32%を占め、県土保全・水源のかん養・保健休養など貴重な役割を担っている。また森は、広葉樹や針葉樹、動物、昆虫、微生物など、様々な動植物によって構成され、貴重な地域資源である。特に、埼玉県西部に位置する秩父地域は、面積の約8割に森林が広がっており、豊かな森林資源を活用して地域経済を活性化させる製品開発が期待されている。

近年、消費者の健康志向により、発酵食品に関心が高まっている。総務省統計局の家計調査(令和2年)によれば、1世帯当たりの牛乳やチーズの消費量は埼玉が全国上位であり、乳製品の需要が高い地域であると言える。

そこで本研究では、秩父地域の森林資源として、乳製品開発に必要な不可欠である乳酸菌に着眼した。

植物由来の乳酸菌を探索して食品への利用を検討することとし、単離した乳酸菌から新たな乳製品を開発することを最終目標とした¹⁾⁷⁾。

2 実験方法

2.1 乳酸菌の分離

秩父地域の森林資源である、花、葉、樹皮、実、種、苔を、乳酸菌の分離源とした。採取した試験片は、常温保存牛乳(市販)、またはシクロヘキシミドとアジ化ナトリウムを各々10 ppm 添加した MRS 培地(Difco 社製)で、30℃で約5日間集積培養した。常温保存牛乳では、継代培養(30℃・約2日間)を3回実施後、pH低下能(pH < 5.0)及び凝乳性(目視)を指標にスクリーニングした。シクロヘキシミドとアジ化ナトリウムを添加した MRS 培地では、白濁の有無(目視)を指標にスクリーニングした。

スクリーニングした培養液を滅菌りん酸緩衝生理食塩水で段階希釈した後、0.5%炭酸カルシウムを添加した MRS 寒天平板培地に塗抹し、30℃で約2日間培養した。コロニー形成後、MRS 培地に

*¹ 現 材料技術担当

*² 食品・バイオ技術担当

*³ 総務・事業化・製品開発支援担当

接種し、30℃で約2日間培養した。最後に、20%グリセロール添加 MRS 培地にて-80℃で保存し、これらを乳酸菌の候補株とした。

2.2 乳酸菌の選抜

乳酸菌の候補株に対し、グラム染色を行った。グラム染色は、フェイバーG「ニッスイ」(日水製薬(株)製)を使用し、青色に染色されたものをグラム陽性とした。グラム陽性であるものは、カタラーゼ試験(バイオメリュー・ジャパン(株)製 ID カラーカタラーゼを使用)を行い、ガスの発生が観察されないものをカタラーゼ陰性とした。発酵形式は、ガストラップチップ入り MRS 培地で純粋培養(30℃・約2日間)し、ガスの生産性を目視で確認して、ホモ発酵型かヘテロ発酵型かを判定した。

形態観察は、光学顕微鏡((株)ニコン製 ECLIPSE 80i)と走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-IT300LA)により行った。走査型電子顕微鏡用の試料作製は、2%グルタルアルデヒド溶液で固定し、50~100%エタノール溶液で順次脱水後、t-ブチルアルコール凍結乾燥を行った。

2.3 乳酸菌の凝乳性

1 mL の MRS 培地で、乳酸菌の候補株を 30℃・約2日間前培養した。5 mL の常温保存牛乳(市販)に、前培養液を 100 μ L 添加し、30℃及び40℃で24時間発酵させた。発酵後、目視観察と pH 測定により凝乳性を評価した。

2.4 乳酸菌の同定

2.4.1 同定キットによる菌種推定

乳酸菌同定キット(バイオメリュー・ジャパン(株)製 API50CHL)を使用して行った。培養後、プレート上の49種類の炭素源の資化性パターンから菌種を推定した。

2.4.2 遺伝子解析による菌種同定

細菌の種の同定に用いられる 16S rRNA の塩基配列を解析した。(株)マクロジェン・ジャパンへの委託試験により行った。

3 結果及び考察

3.1 乳酸菌の分離・選抜

本研究では、秩父地域の花、葉、樹皮、実、種、苔から合計500検体サンプリングを行い、乳酸菌の分離を試みた。その結果、乳酸菌の候補株として56菌株を得ることができた。

乳酸菌の候補株に対し、グラム染色、カタラーゼ試験、ガス発酵試験を行ったところ、グラム陽性・カタラーゼ陰性・ホモ発酵型に該当したものは56菌株中44菌株であった。さらに、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を使用して、球菌や桿菌の形態を確認した(図1, 2)。

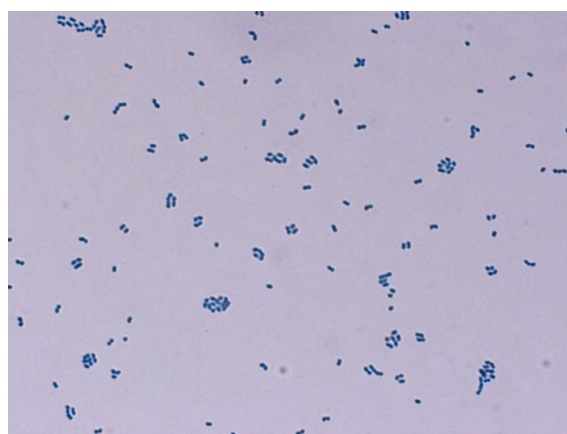


図1 グラム染色後の光学顕微鏡観察結果

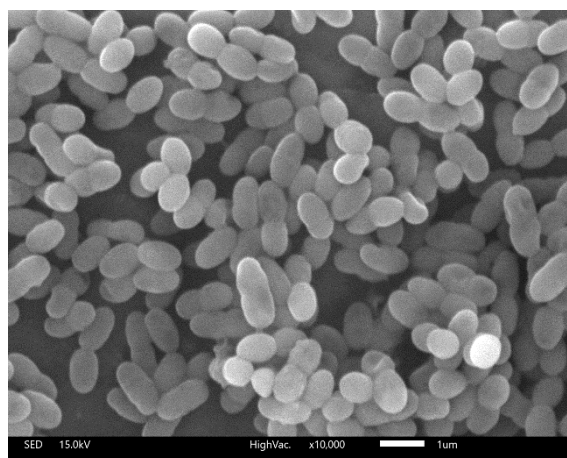


図2 走査型電子顕微鏡による観察結果

3.2 乳酸菌の凝乳性

30℃及び40℃で24時間の発酵試験後、目視観察により凝乳が確認され、pHが5.0未満に低下したものは44菌株中11菌株であった(図3)。

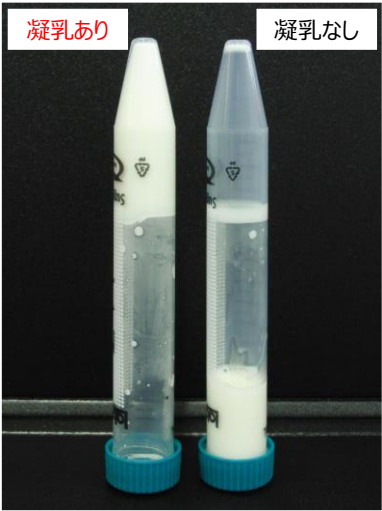


図3 凝乳性の評価

3.3 乳酸菌の同定

凝乳性が目視で確認され、pH が 5.0 未満に低下した 11 菌株に対し、乳酸菌同定キットを用いた菌種推定と 16S rRNA の塩基配列解析を行った結果、*Lactococcus lactis* が 4 菌株、*Lactiplantibacillus plantarum* が 2 菌株であった(表 1)。分離培地として常温保存牛乳を用いた場合 *Lactococcus lactis* が、シクロヘキシミドとアジ化ナトリウムを各々 10 ppm 添加した MRS 培地を用いた場合 *Lactiplantibacillus plantarum* が同定され、乳酸菌の属種がスクリーニングの条件に影響を受ける結果

となった。同定された乳酸菌は、食経験がある属種のため、食品利用が可能であると考えられた。

4 まとめ

植物由来乳酸菌を利用した新たな乳製品開発を目的として、埼玉県秩父地域の花、葉、樹皮、実、種、苔から、乳酸菌を分離した。

500 検体サンプリングのうち、グラム陽性・カタラーゼ陰性・ホモ発酵型・凝乳性が確認されたものは 11 菌株で、乳酸菌の属種が特定されたものは 6 菌株であった。これらは、*Lactococcus lactis* または *Lactiplantibacillus plantarum* と同定され、食経験がある属種のため、食品利用が可能であると考えられた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、森林資源からのサンプリングに御協力いただいた特定非営利活動法人秩父百年の森の坂本裕三様、島崎武重郎様、斎藤隆様に感謝いたします。

また、客員研究員として御指導いただきました、高崎健康福祉大学の辻聡助教に感謝の意を表します。

表 1 単離した乳酸菌の同定結果

サンプリングNo	19	82	161	184	287	298
分離源	葉	苔	苔	苔	花	花
グラム染色	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性	陽性
カタラーゼ反応	陰性	陰性	陰性	陰性	陰性	陰性
発酵形式	ホモ	ホモ	ホモ	ホモ	ホモ	ホモ
細胞形態	球菌	球菌	球菌	球菌	桿菌	桿菌
凝乳性	あり (30℃)	あり (30℃)	あり (30℃)	あり (30℃)	あり (30℃・40℃)	あり (30℃・40℃)
推定属種	<i>Lactococcus lactis</i>	<i>Lactococcus lactis</i>	<i>Lactococcus lactis</i>	<i>Lactococcus lactis</i>	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
相同率	99%	99%	100%	99%	99%	99%

参考文献

- 1) 内村泰, 岡田早苗, ” 乳酸菌実験マニュアル - 分離から同定まで - ”, 朝倉書店, 6-124 (1992)
- 2) 中川智行, 久保田太樹, 西津貴久, 妙田貴生, 久保田和花, 田島彩奈, 若山敬嗣, 日比野歩美, 佐藤優太, 福岳寛隆, 早川享志: 岐阜県郡上市の地域乳酸菌のスクリーニングとヨーグルト発酵菌としての評価, 美味技術学会誌, **13**, 2, 5-11 (2014)
- 3) 大澤克己, 松井淳一, 丸田正治, 森田祐子, 斉藤信博: すんきから分離した植物由来乳酸菌によるヨーグルトの開発, 日本食品科学工学会誌, **62**, 12, 585-590 (2015)
- 4) 玉川 英幸, 伊藤 良仁: きゅうり古漬けから分離された乳酸菌の同定と諸性質, 岩手県工業技術センター研究報告, **19**, 62-68 (2017)
- 5) 西垣ひろ美, 西尾昭: 鳥取県内の生乳から分離した乳酸菌を使用したカマンベールチーズの製造, 鳥取県産業技術センター研究報告, **21**, 23-28 (2018)
- 6) 都築正男, 藤野布久代, 西尾実紗, 北田善三: クズの根からの乳酸菌の分離とその特性, 奈良県産業振興総合センター研究報告, **45**, 13-19 (2019)
- 7) 袴田雅俊, 浅沼俊倫, 松野正幸, 堀池隼雄, 久保田かおり, 松下正明: 海洋由来乳酸菌を用いた静岡チーズの開発, 静岡県工業技術研究所研究報告, **16**, 24-28 (2023)

高灰分ストリーム粉の応用による麺製品の高付加価値化の検討

成澤朋之*¹ 松本美樹*² 原田雅典*³ 海野まりえ*¹ 仲島日出男*¹

Study on Enhancing the Value of Noodle Products through the Application of High-Ash Stream Flour

NARISAWA Tomoyuki*¹, MATSUMOTO Miki*², HARADA Masanori*³,
UMINO Marie*¹, NAKAJIMA Hideo*¹

抄録

麺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)の利用技術確立のため、麺用粉と高灰分粉での粒度分布の比較、及び揮発性成分生成への高灰分粉添加の効果を確認した。麺用粉と高灰分粉では、粒度分布全体は大きく異なっていたが、高灰分粉の方が粒度の大きい粒子がやや多いという結果となった。揮発性成分生成の影響としては、国産小麦を使用した麺の独特な風味の要因であると言われている不飽和アルデヒド類の(*E,E*)-2,4-デカジエナールなどの増加効果が大きいことが確認された。このことから、高灰分粉の添加により麺製品の風味を強化する効果があると推測された。

キーワード：国内産小麦，麺，粒度分布，香り成分，高灰分ストリーム粉

1 はじめに

近年、小麦粉加工品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。このような課題を受け、これまでに高灰分ストリーム粉(高灰分粉)をパンへ応用することにより風味を向上する研究を行ってきた^{1,2)}。

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。小麦粒の皮部近傍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、小麦粉加工品であるパンや麺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碎した小麦種皮(ふすま)が

添加されることがあるが、これらの使用は専用の製造工程が必要となるため、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で、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。また、通常の製粉工程では篩をかけることにより小麦ふすまを取り除かれているため、全粒粉のように小麦ふすまによるざらつきなどの食感への悪影響も少ないと推測された。

麺類についても風味向上技術の需要は高く、パンにおいて添加効果が確認された高灰分粉の利用が期待されるが、添加した際の影響は分かっていない。小麦粉加工品の中でも麺類は、加工工程が簡便であり、基本的には原材料が小麦粉と食塩水のみであるという特徴から、小麦粉の品質が最終製品へ大きく影響することが分かっている³⁾。

そこで本研究では、食品への応用が限定的な高灰分粉利用による風味・食感の向上技術の開発を目的に、高灰分粉の粒度分布測定及びガスクロマ

*¹ 食品プロジェクト担当

*² 食品・バイオ技術担当

*³ 現 材料技術担当

トグラフ質量分析装置(GC/MS)による揮発性成分生成に対する高灰分粉添加効果を検討した。

2 実験方法

2.1 小麦粉試料

使用した国産小麦麵用粉(中力粉)及び高灰分粉は星野物産(株)より入手した。

2.2 粒度分布測定

麵用粉及び高灰分粉の粒度分布を画像解析付粒度分布測定装置(SYNC-ST01、マイクロトラック・ベル製)を使用して、乾式測定モードにて 0.02～2000 μm の粒子径範囲で測定した。

2.3 揮発性成分測定

これまでの研究から³⁾、麵製品の揮発性成分は小麦生地段階で生成されていることが分かっており、試料調製が容易である点から、生地の揮発性成分の測定を行った。麵用粉、高灰分粉、麵用粉に高灰分粉を 10%、20%添加したブレンド粉に対して、4%食塩水を対粉比で 50%加えて混練することにより生地を調製した。この生地について、既報^{1,2)}の方法により GC/MS を使用して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ホスト側 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。3.0 g の生地試料を 20 mL スクリューキャップ付きバイアルに秤量し、30 $^{\circ}\text{C}$ のインキュベータ内で 2 時間熟成を行った後に、揮発性成分分析に供した。

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 Unknowns Analysis ツールを用いてデコンボリューション処理を行った。アルカン標準溶液($\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$)を用いてリテンションインデックス(RI)の算出を行った。その後、NIST17 ライブラリと照合、及び Aroma Office (西

川計測製)にて RI を照合して化合物の推定を行った。また、生成したイオンの中でその化合物に特徴的なイオンをターゲットイオン(TI)として、その面積値($n = 3$)を算出した。

3 結果及び考察

3.1 粒度分布の違い

麵用粉及び高灰分粉の粒度分布測定結果を図 1 に示す。

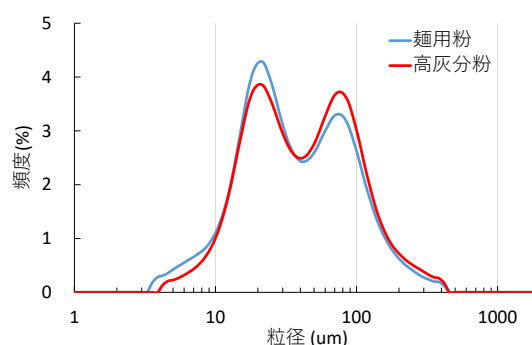


図 1 粒度分布測定結果

両試料に共通して 20 μm 前後及び 70～80 μm 前後のピークが得られた。麵用粉と比較して高灰分粉は、20 μm 前後の割合がやや低く、70～80 μm 前後の割合がやや高かった。これにより高灰分粉は径の大きい粒子がやや多いが、粒度分布全体としては大きく変わらないことが分かった。この結果より、高灰分粉を麵用粉に添加した際に食感へ与える影響は大きくなく、麵用粉と同様に違和感なく麵製品へ用いることができると考えられた。

3.2 高灰分粉添加による揮発性成分の変化

麵用粉及び高灰分粉から調製した生地の GC/MS による全イオン電流(TIC)クロマトグラムを図 2 に示す。

図 2 に示したクロマトグラムでは、アルデヒド類のヘキサナール(18.4 分)、アルコール類の 1-ペンテン-3-オール(21.7 分)、ケトン類の 3-オクテン-2-オン(30.7 分)、及びアルデヒド類の(E,E)-2,4-デ

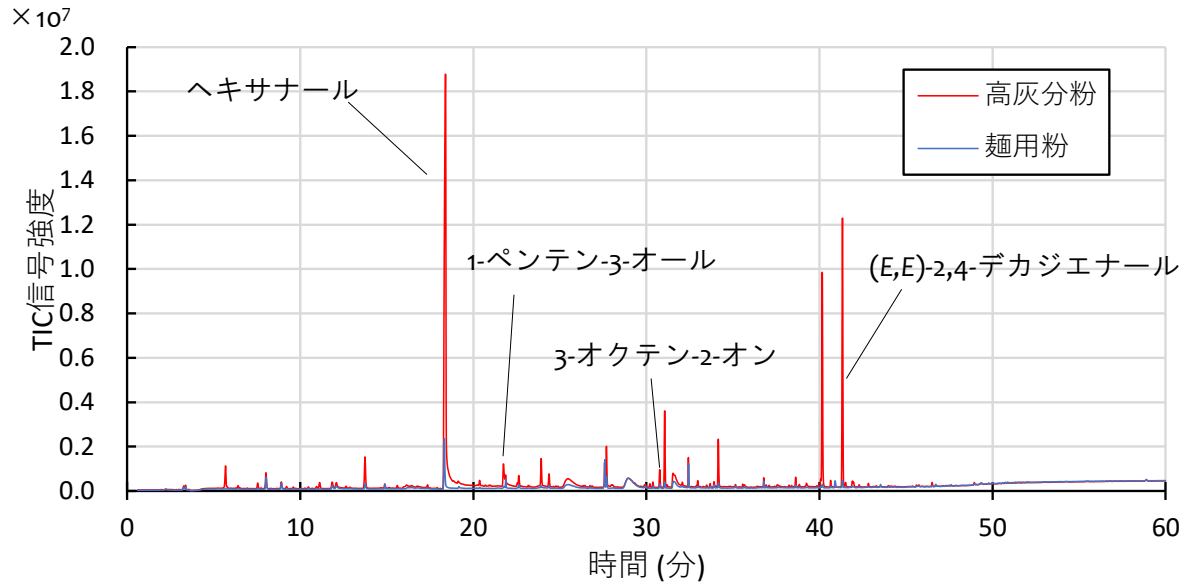


図2 麵用粉及び高灰分粉の生地 GC/MS TIC クロマトグラム

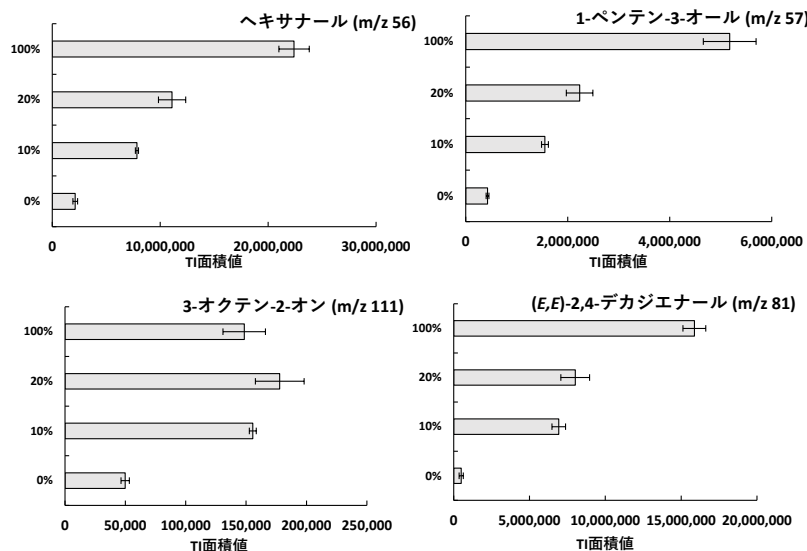


図3 高灰分粉置換割合による代表的な化合物のターゲットイオン(TI)面積値の変化

エラーバーは標準偏差を示す(n=3)

カジエナール(41.3 分)などのピークが、麵用粉と比較して高灰分粉で大きくなっていた。

これらの化合物の TI 面積値について図 3 に棒グラフで示す。各化合物は高灰分粉 10%添加でも面積値が大きく増加することが確認された。また、3-オクテン-2-オン以外の 3 化合物については、高灰分粉置換割合が 10%から 100%に増加することで面積値も増加していた。3-オクテン-2-オン以外の化合物はこれまでの研究から、リポキシゲナーゼ(LOX)という不飽和脂肪酸酸化酵素により、小

麦粉中に含まれる不飽和脂肪酸が酸化されることにより生成されると示唆されている⁴⁾。また、灰分の高い小麦粉では LOX 活性が高く、脂質及び不飽和脂肪酸が多いことも報告されている⁴⁾。このことから、高灰分粉を添加することにより、LOX 及びその基質となる不飽和脂肪酸が添加されることにより揮発性成分が多く生成されたものと推測された。特に(E,E)-2,4-デカジエナールは麵用粉では面積値が大きくなかったが、麵用粉に対して 10%添加で約 14 倍、20%添加で約 16 倍にな

っており、高灰分粉を添加した際の効果が大きい化合物であると示唆された。この(E,E)-2,4-デカジエナールのような不飽和アルデヒド類は、国産小麦の特徴的な風味を形成する要因と言われている化合物であることから^{5,6)}、高灰分粉を麺用粉に添加することにより麺製品の国産小麦独特の風味を強化する効果があると推測された。

4 まとめ

麺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)の利用技術確立のため、麺用粉と高灰分粉での粒度分布の比較を行い、さらに生地における揮発性成分生成への高灰分粉添加の効果を確認した。

麺用粉と高灰分粉では、粒度分布全体は大きく異なっていたが、高灰分粉の方が粒度の大きい粒子がやや多かった。このことから、高灰分粉を麺用粉に添加した際に食感へ与える影響は小さく、麺用粉と同様に違和感なく麺製品へ用いることができると考えられた。

また、揮発性成分生成の影響としては、国産小麦を使用した麺の独特な風味の形成要因であると言われている不飽和アルデヒド類の(E,E)-2,4-デカジエナールなどの増加効果が大きいことが確認された。このことから、高灰分粉を麺用粉に添加することにより麺製品の国産小麦独特の風味を強化する効果があると推測された。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、原料の国産小麦粉麺用粉及び高灰分粉を提供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健康メディカル学部の前田竜郎教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 成澤朋之, 江原雅人, 原田雅典, 海野まりえ, 金子雅明, 仲島日出男, “高灰分ストリーム粉の添加による国産小麦を原料としたパンの風味変化”, 日本食品科学工学会誌, 70 (7),

279-291 (2023).

- 2) 成澤朋之, 江原雅人, 原田雅典, 海野まりえ, 金子雅明, 仲島日出男, “高灰分ストリーム粉を継代に使用した醗酵種がパンの風味に与える影響”, 日本食品科学工学会誌, in press (2024).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 仲島日出男, 成澤朋之, 常見崇史, 富永達矢 “麺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, 22-26 (2019)
- 6) 仲島日出男, 成澤朋之, 常見崇史, 富永達矢 “麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発(第2報)”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 18, 6-10 (2020)

蛍光X線分析法による合金上のめっきの膜厚測定へのアプローチ

—真鍮上に形成したNiめっき膜厚測定—

萩元祥史* 内藤理恵*

Approach the Measurement of Thickness of Metal Plating on Alloy by X-ray Fluorescence Measurement

— Measurement of Thickness of Nickel Plating on Cu-Zn Alloy —

HAGIMOTO Yoshifumi*, NAITO Rie*

抄録

非破壊かつ正確な合金上のめっき膜厚測定法の確立のため、蛍光X線分析装置によりCu-Zn合金基材上に形成したNiめっきの膜厚を精度よく測定する方法を検討した。基材が標準試料と同じ組成の測定物の場合、膜厚20 μm 程度までの領域において、薄膜検量線法を用いることで顕微鏡断面観察により得られた値と比較して誤差10%以内で測定できた。また基材の元素比率が異なる場合においても、測定物と同じ組成の基材を用いて分析条件を作成することで測定できることが確認された。

キーワード：Cu-Zn合金，Niめっき，膜厚測定，蛍光X線分析装置

1 はじめに

めっきは表面処理方法の一種で金属の薄膜を様々な材料の表面に被覆する技術であり、電子機器・自動車・機械・アクセサリなどの装飾品まで、あらゆる分野で適用されている。近年では高機能化のため単一金属基材上へのめっきのみならず合金基材上へのめっきも増えている¹⁾²⁾。めっきの膜厚を非破壊で測定する方法として、蛍光X線分析装置を用いた方法がある³⁾。蛍光X線分析装置を用いた測定では、測定物の基材及びめっきと同じ元素の標準試料による校正が必要であるが、合金基材の場合、標準試料と元素比率が異なるケースが存在し、その場合の測定精度は保証されていないことから測定を困難にしている。

そこで本研究では、標準試料と異なる合金基材上のめっきにおいても蛍光X線分析装置による膜

厚の測定が可能かどうかを検討した。合金基材の中でもドアノブや家具など広く用途があるCu-Zn合金に焦点を当て、様々な元素比率のCu-Zn合金上にNiめっきを施した試料を対象として、蛍光X線分析装置による膜厚測定を試みた。具体的には、①標準試料と同じ組成のCu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定、②標準試料と異なる組成のCu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定を行った。また、Cu-Zn基材上のNiめっきの膜厚測定結果から他の合金基材上の単一めっき膜厚測定への展開の可能性を検討した。

2 実験方法

2.1 Niめっき試料作製

Niめっき処理の基材には、板厚0.5 mmの市販のCu:Zn=60:40のCu-Zn合金板(C2801)、Cu:Zn=70:30のCu-Zn合金板(C2600)及びCu:Zn=90:10のCu-Zn合金板(C2200)を用いた。50

* 材料技術担当

mm×100 mm の板の片面をビニールテープにより保護し、50 mm×20 mm の片面のみがめっき浴に浸漬するようにしてめっき処理した。

Ni めっき浴の浴組成を表 1 に示す。Ni めっき浴には、現在広く使用されている Watt 浴に光沢剤としてサッカリン ($C_7H_5NO_3S$) 及び 1,4-ブチンジオール ($C_4H_6O_2$) を添加したものをを用い、空気攪拌状態とした。また、浴温は 323 K とした。カソード電流密度は 3 A/m^2 とし、対極は Ni とした。めっき時間を変化させ、種々の膜厚の Ni めっき試料を得た。Ni めっき試料写真の一例を図 1 に示す。

表1 めっき浴組成

	濃度
硫酸ニッケル (II) 六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	240 g/L
塩化ニッケル (II) 六水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	25 g/L
ホウ酸 (H_3BO_3)	35 g/L
サッカリン ($C_7H_5NO_3S$)	2 g/L
1,4-ブチンジオール ($C_4H_6O_2$)	0.3 g/L

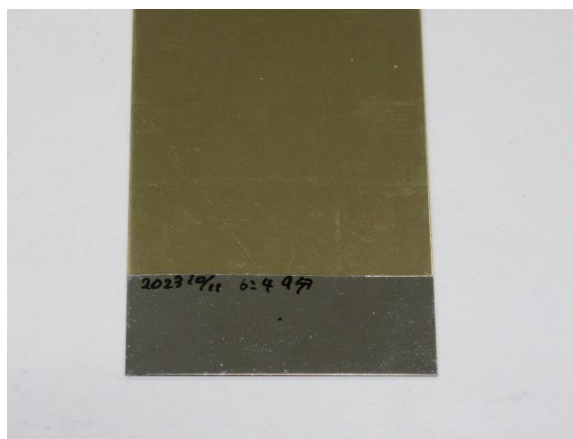


図1 めっき試料写真

2.2 蛍光 X 線分析による膜厚測定

作製した Ni めっき試料の膜厚を蛍光 X 線分析により測定した。装置は蛍光 X 線微小部分析計 EA6000VX (日立ハイテック社製) を用い、測定手法として薄膜ファンダメンタルパラメータ法 (以下、薄膜 FP 法という) 及び薄膜検量線法を用いた。薄

膜 FP 法は理論的な蛍光 X 線強度計算を利用する測定法で、めっきと基材両方の蛍光 X 線強度を計算に使用する。薄膜検量線法は膜厚既知のサンプルを標準試料として測定し、蛍光 X 線強度と濃度との関係を示す検量線を作成することで測定を行う測定法で、検量線の作成にはめっきの蛍光 X 線強度のみを使用する。薄膜 FP 法では、分析条件の作成に Cu:Zn=60:40 の真鍮 (以下、BS という) 標準試料 (日立ハイテック社製) 及び $5.13 \mu\text{m}$ 、 $9.73 \mu\text{m}$ の Ni 標準箔 (日立ハイテック社製) を用いた。薄膜検量線法では、検量線の作成に Cu:Zn=60:40 の BS 標準試料、めっきしていない C2200、Ni 標準試料 (日立ハイテック社製) 及び $5.13 \mu\text{m}$ 、 $9.73 \mu\text{m}$ の Ni 標準箔を用いた。めっき試料作製に用いた基材及び蛍光 X 線分析による膜厚測定に用いた標準試料の組成比を表 2 に示す。測定はめっき被覆部の中心付近約 3 mm 四方の内部で 5 回行い、平均値を膜厚の測定値とした。

表2 試験片及び標準試料の組成比

	組成比 (Cu:Zn)
C2801	60:40
C2600	70:30
C2200	90:10
BS 標準試料	60:40

2.3 顕微鏡断面観察による膜厚測定

作製した Ni めっき試料を膜厚測定点近傍で切断し、樹脂に埋め込んで研磨し、断面観察用の試験片を作製した。光学顕微鏡 (複合機能型) DMi8A (ライカマイクロシステムズ社製) を用いて、500 倍もしくは 1000 倍で断面を観察した。観察箇所は蛍光 X 線分析を行った箇所の近傍とした。測定は得られた断面画像内で 5 回行い、平均値を膜厚の測定値とした。なお、本研究では顕微鏡断面観察による膜厚の測定値を膜厚の真値として扱い、蛍光 X 線分析法による膜厚測定結果と比較することで蛍光 X 線分析法による測定可能範囲・測定精度について評価した。

3 結果及び考察

3.1 BS 標準試料と同じ組成比を持つ基材上の Ni めっきの膜厚測定

図 2 に C2801 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。C2801 は分析条件を作成する際に使用している BS 標準試料と同じ Cu:Zn=60:40 の組成比である。薄膜 FP 法では約 10 μm までの領域では真値とほぼ同じ値を示したが、約 25 μm を超える領域では蛍光 X 線分析による膜厚の測定値が真値を大きく下回り外れ値となった。一方、薄膜検量線法では約 25 μm の領域まで、真値と大きな差はないことから 10 μm を超える領域における測定にも適用できることが判明した。薄膜 FP 法はめっきと基材の両者の蛍光 X 線を膜厚の計算に使用している。一方で薄膜検量線法はめっきからの蛍光 X 線のみを膜厚の計算に使用する。そのため、膜厚が厚く、基材から十分な蛍光 X 線が得られない領域では薄膜 FP 法は正しい膜厚値を得られなかったのではないと考えられる。

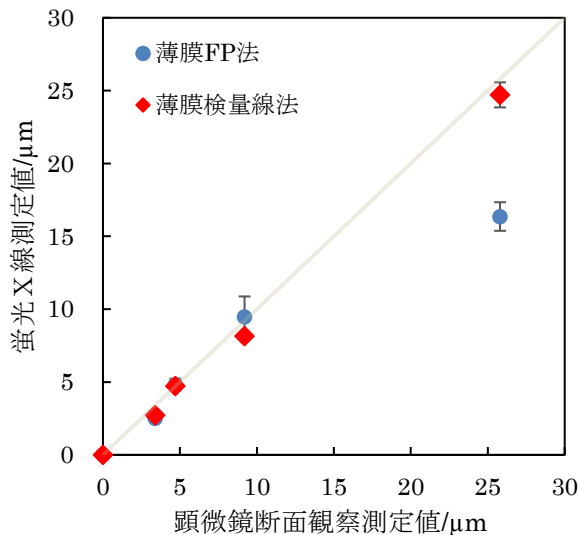


図 2 C2801 上の Ni めっきの膜厚測定結果

3.2 BS 標準試料と異なる組成比の基材上の Ni めっきの膜厚測定

3.2.1 C2600 上の Ni めっきの膜厚測定

図 3 に C2600 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。C2801 の場合と同様に薄膜 FP 法では約 10 μm

までの領域では真値とほぼ同じ値を示したが、約 20 μm を超える領域では蛍光 X 線分析による膜厚の測定値が真値を大きく下回り外れ値となった。一方、薄膜検量線法では約 20 μm の領域まで、真値と大きな差はないことから 10 μm を超える領域における測定にも適していることが判明した。C2600 は検量線作成の際に使用した BS 標準試料とは組成が異なるが、BS 標準試料が Cu:Zn=60:40 であるのに対し、C2600 は Cu:Zn=70:30 であり、その組成比が大きく変わらないために、BS 標準試料を使用して作成した検量線が適用できたと考えられる。

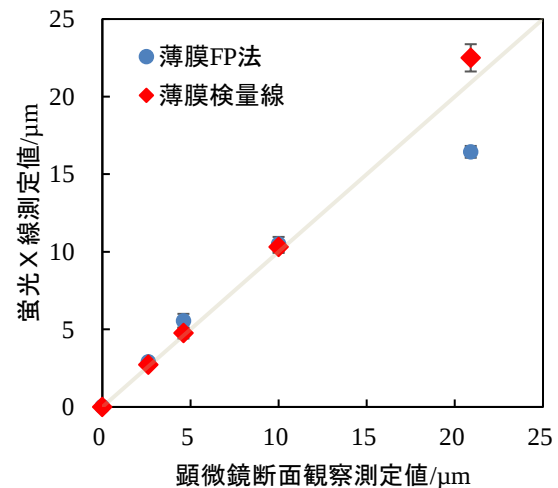


図 3 C2600 上の Ni めっきの膜厚測定結果

3.2.2 C2200 上の Ni めっきの膜厚測定

図 4 に C2200 上の Ni めっきにおける膜厚の真値に対する蛍光 X 線分析による膜厚の測定値を示す。薄膜 FP 法では、約 10 μm までの領域でも蛍光 X 線分析による膜厚の測定値と真値との間に一定程度の誤差があり、約 15 μm を超える領域ではより大きな誤差がみられた。一方、薄膜検量線法では、約 10 μm 以下の領域では約 20% 程度の誤差がみられたが、約 12 μm を超える領域では真値との誤差は 10% 以内であった。

C2200 上の Ni めっきにおいては、BS 標準試料を用いた薄膜検量線法では膜厚が薄い領域で測定誤差が大きくなった。そこで、検量線作成の際に使用する標準試料を BS 標準試料からめっきしていない C2200 に変更して検量線を改めて作成し、

測定を行った。結果を図5に示す。薄膜検量線法①は従来のBS標準試料を使用して検量線を作成した結果を、薄膜検量線法②はC2200を使用して検量線を作成した結果を示している。薄膜検量線法②では、約1~30 μm の範囲で真値と大きな誤差なく測定できた。これは次のような理由が考えられる。先に述べたように、薄膜検量線法は膜厚の計算に基材の蛍光X線は使用せず、めっきの蛍光X線のみを使用するが、実際には基材からも蛍光X線は発生しており、その蛍光X線の影響を少なからず受けていると考えられる。そのため、めっきの膜厚が薄い領域では基材からの蛍光X線の割合が相対的に大きく、検量線作成に使用したBS標準試料と実際の基材のC2200との組成の違いによる蛍光X線強度の違いがめっきの蛍光X線強度に影響を与えるため誤差が大きくなったと考えられる。測定物の基材と同じ組成比の試料を用いて

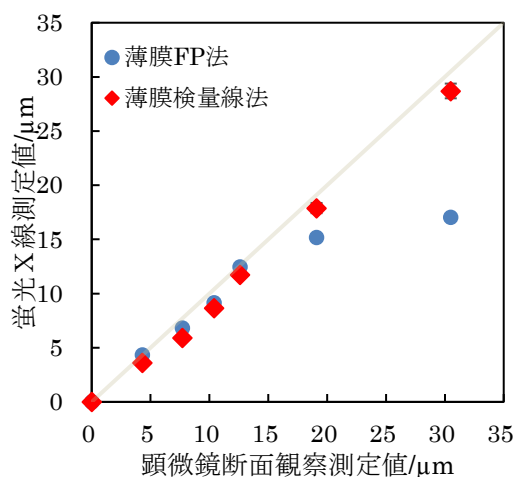


図4 C2200上のNiめっきの膜厚測定結果①

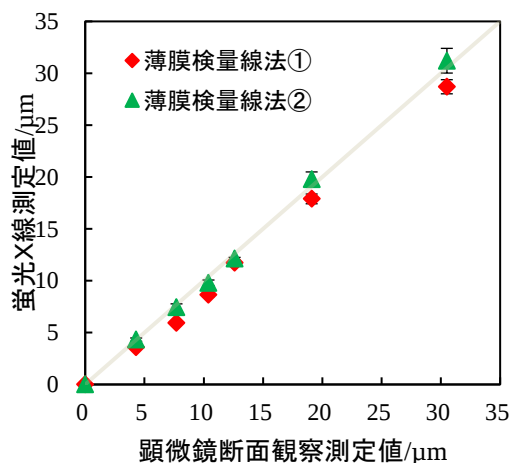


図5 C2200上のNiめっきの膜厚測定②

検量線を作成することで標準試料と実際の測定物の基材の蛍光X線強度の違いがめっきの蛍光X線強度に与える影響が小さくなり、顕微鏡断面観察の値に近い膜厚が得られたと考えられる。

3.3 他の合金基材上の単一めっきの膜厚測定への展開

蛍光X線分析法による三種類のCu-Zn合金上のNiめっきの膜厚測定の結果より、他の合金基材上の単一めっきの膜厚測定へ応用・展開できないか考察を行った。Cu-Zn合金上のNiめっきの膜厚測定の場合と同様であると仮定すると、以下の場合は薄膜検量線法により1~20 μm 程度の領域で真値との誤差10%以内で測定が可能なのではないかと予想される。

- (1) 測定物の合金基材と同じ組成の標準試料が存在する
- (2) 測定物の合金基材と同じ組成の標準試料は存在しないが、近い元素比率の標準試料が存在する
- (3) 測定物の合金基材の組成が標準試料と大きく異なるが、めっきしていない測定物の合金基材と同じ組成の試料がある

4 まとめ

蛍光X線分析装置によりCu-Zn合金上に形成したNiめっきの膜厚の測定を行ったところ、以下の結論が得られた。

- (1) 標準試料と同じ組成の基材を持つ測定物の場合、膜厚20 μm 程度の領域では薄膜検量線法により顕微鏡断面観察と誤差4.4%で測定できた。
- (2) 標準試料と異なる組成の基材を持つ測定物の場合、組成比が近ければ標準試料を用いた薄膜検量線法により1~20 μm の領域において最大誤差7.4%で測定できた。
- (3) 組成比が大きく異なると、標準試料を用いた薄膜検量線法では膜厚10 μm 以下の領域で15%以上の誤差が生じた。そこで、測定物と同じ組成の基材を標準試料の代わりに用いて検量線を作成することで1~20 μm の領域で最大誤差5.8%での測定を可能とした。

今後は、他の組成・材質の合金基材上のめっきについても測定物の基材と同じ組成比の基材を標準試料の代わりに用いて分析条件を作成することにより正確な測定が可能であるかの検討を行い、その成果を依頼試験・機器利用に活用していく。

参考文献

- 1) 大西忠一，野口泰彦，西山正敏，中山強，
“SUS316 ステンレス鋼への溶融アルミニウム
めっき時に形成される合金層の構造”，日本金
属学会誌，第 5 6 巻，第 2 号，pp198-203
- 2) 坂本浩，“車載端子用銅合金およびめっきの開
発動向”，神戸製鋼技報，vol. 69, No. 1, pp19-
24(2019)
- 3) 佐藤正雄，“蛍光 X 線膜厚測定”，表面技術，
vol. 40, No. 2, pp32-37(1989)

多様な色覚者同士が美術的意図を損なわずに配色を伝達する手法

岡崎祥吾* 鈴木浩之* 半田隆志*

Method for Communicating Color Schemes Among Diverse Color Vision Without Compromising of Artistic Intent

OKAZAKI Shogo*, SUZUKI Hiroyuki*, HANDA Takashi*

抄録

一部の知覚上の色同士の関係性が重要な芸術作品において、標準色覚者の作品は少数色覚者へ美術的意図を十分に伝えられない懸念がある。同様に、少数色覚者の作品は標準色覚者に意図を十分に伝えられない懸念もある。本研究では、広色域なディスプレイを用いて任意の2者間で錐体刺激値が一致するように補償する画像変換手法を開発した。検証においては、被験者である少数色覚の当事者一人に対して芸術的意図の伝達が改善されたことを確認した。

キーワード：色覚多様性，少数色覚，画像変換，配色，高色域ディスプレイ

1 はじめに

少数色覚者（かつての色弱・色盲）の色覚補助の方法として一般的なものにColor Universal Design（CUD）が提唱されている。この方法は、少数色覚者が色を識別しやすいように標準色覚者が識別できる配色の一部を制限するものである。ほかの先行研究では、色の識別に焦点を当て、わかりづらい色の情報を明るさの情報に変換するもの、認識しやすい色のグラデーションに色相を回転するものなどが提案されてきた^{1,2)}。これらの方法は強度の色覚異常においても色の識別を与えるということには成功してきたが、配色の持つ効果（脳内での色空間の構造の一致）までは伝えられなかった。というのも、これまでの色覚補助の目的が、意味の取り違いや事故の防止ができることであったためと思われる。

しかし、近年では暮らしのデジタル化も進み、娯楽としてのデジタルコンテンツも増えている。これに加えて、液晶ディスプレイの出荷時校正の

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

正確性も増しており、標準色覚者にとっては制作者の意図どおりの配色で鑑賞しているが、一部の少数色覚者にとっては制作者の意図しない配色で鑑賞するという状況が生じている。したがって、これまで色覚の補助手法の対象とされてきた色の識別のみならず、芸術的な意味での配色効果を伝達する方法の開発が必要である。

最終的な目標は、多様な色覚を持つ者たちの間で、芸術的なテクニックが引き起こす神経の反応を一致させることと言い換えられる。ここでの神経の反応とは、個人が主観的に感動したか、どう感じたか等ではなく、同じ視覚機能をもつ者であれば、個人によらず、ある程度同様に反応すると期待される視覚の初期機能（V4野までの反応）のことを言う。なぜならば、第一義的に少数色覚者が色覚の補助に期待することは、同じ色覚で同じ個性であった場合に得られたはずの感動であり、脳の高次機能、すなわち各人の経験や信念に基づいたその作品との相性への介入ではないと思われるからである。

2 実験方法

以上の方針により、本研究では、多様な色覚を持つ者の間で一致するべき神経の反応を、色覚の影響が顕著であると思われる色彩の心理的認知に限定した。例えば、標準色覚者にとって明度が均一に見えるカラーチャートが少数色覚者も同様に明度が均一に見えるか等を手法の有効性の指標とする。また、神経反応の計測は電気生理学的な実験（電極による直接測定、脳波解析、血流磁場、それらのディープラーニングによる解析など）を行えないため、検証用の適当な画像とその補正後の画像を比較する設問への回答をもって行う。

色彩の心理的認知を一致させる方法として、視覚の生理学的な機構に基づいた画像補正を検討した。芸術を伝達するのに十分な色に関する心理的情報は、配色、すなわち認知上の色同士の関係性である。色同士の関係性とは色の連続性や色と色の距離感や類似性などであり、この感覚的構造の表現の一例としてマンセル色立体（図1）がある。マンセル色立体は円筒座標系であって、縦軸に知覚する明るさ、中心からの距離により知覚する鮮やかさ、角度によって知覚する色相が表現され、色の連続性及び不連続性、心理的距離感などが表現されている。色と色の識別ができる最小の距離（色分別）などもおおよそ均一となるように定義されている。デジタル上で取り扱いが良く、大域的な色の配置に近い物としては L^*a^*b 色空間がある。

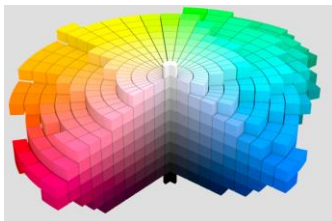


図1 マンセル色立体

File:Munsell 1943 color solid cylindrical coordinates.png:
SharkD derivative work: Datumizer (CC BY-SA 3.0)

これら色立体で表現されるような知覚上の色の構造は生理学的な知見にも矛盾しない段階説モデルで説明される（図2）。

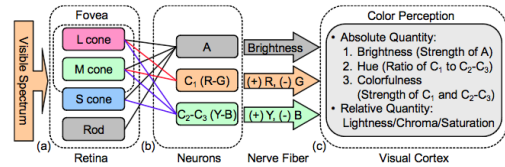


図2 段階説モデルによる色の知覚神経の働き

File:Diagram of the opponent process.png:
Googolplexbyte - Own work (CC BY-SA 3.0)

この段階説によれば、ある2人が同じ光を見た際の色彩の心理的認知、すなわち段階説のアウトプット（具体的には、図内A, $C_1(R-G)$, $C_2-C_3(Y-B)$ ）が異なる場合、この神経回路モデル以前のどこかに差異があるということになる³⁾。実際には色覚の多様性のほとんどは錐体分光感度のピーク位置の違いによりもたらされることが分かっているため、この場合の差異は段階説の最初の段階である3つの錐体の受光時の錐体の反応量が異なることに起因する⁴⁾。つまり、この差異を補償できれば、多様な色覚を持つ者の間で、色彩のもたらず体験を一致できることが期待される。ただし、段階説以降の脳機能が初期的な色彩の認知に関与していないと断定はできない。そのため、色覚多様性が段階説以降の脳機能に影響を与えていないかについても注意を払いながら検証の組み立てを行う必要がある。例えば錐体刺激値を一致するように刺激の補償を行っても知覚される明度が一致しない等の可能性も否定できない。

具体的な研究成果の例として想定している液晶ディスプレイに当てはめて考える。この場合、標準色覚の者が1ピクセルに表示された色を見る場合の錐体刺激値 LMS と同じ錐体刺激値を、P型3色覚及びD型3色覚の者が得られるようにディスプレイ出力を変換することで LMS 一致の補償をする。ここで、錐体刺激値 LMS は錐体分光感度 $l(\lambda), m(\lambda), s(\lambda)$ とディスプレイ分光輝度 $Rr(\lambda) + Gg(\lambda) + Bb(\lambda)$ の積分によって得られるとする。 R, G, B は液晶ディスプレイの各チャンネル出力（液晶のバックライト透過開度を与える）、 $r(\lambda), g(\lambda), b(\lambda)$ は各チャンネルのみのときのディスプレイ分光輝度である。補正変換の簡便のため、一度ディスプレイ出力 RGB を色空間 $CIE XYZ$ に

変換したが本質ではない。この計算を標準色覚者とP及びD型3色覚の者で行い補正変換を求める(図3)。

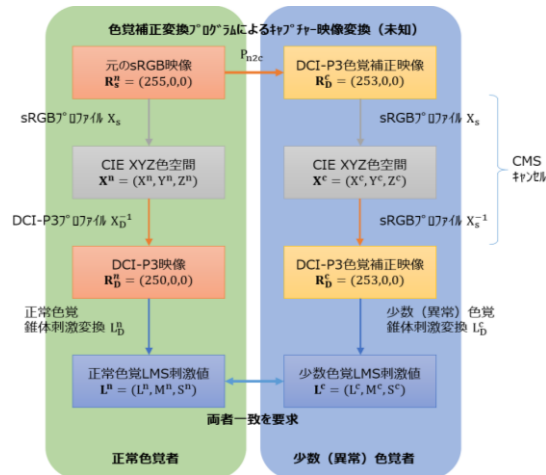


図3 補正変換計算の概略図

この補正変換の性能を検証するため、表1に示す項目に対応する複数枚の画像の変換の前後での、情報の伝達性の効果を測定した。大分類の「機能的効果」は、これまででも少数色覚者にとって不利となる場面における困難さが軽減したかど

うか(意味の伝達性)を問うものである。「審美的効果」については、画像のバランスや印象の改善の程度(配色効果の伝達性)を問う内容となっている。それぞれの設問ごとにスコア付選択肢を用意し、項目ごとに平均スコアを算出した。

官能検査に協力した被験者は産業技術総合センターの職員であり、P型3色覚の者1人と標準色覚の者3人となった。P型3色覚の者には、P型向けの変換、標準色覚の者については、2人はD型、1人はP型の補正を試みた。この効果測定はヘルシンキ宣言にのっとり行った。

3 結果及び考察

少数色覚の被験者は1人であるため客観性に欠けているが、少数色覚者(P型3色覚)においては機能的効果、審美的効果ともに改善が見られた(表1)。標準色覚3人については石原検査表と赤い文字の見やすさに改善が見られたが、補正が強いほど審美的には悪化した。

表1 補正変換による効果の検証

検査項目ごとに画像を複数用意し、補正前後の印象について官能試験を行った。被験者列ごとに設問内のスコアの平均を表示している。正が改善、負が悪化を示す。表頭のかつこ内は4人それぞれの被験者の補正変換のパラメータを示しており、l, mはそれぞれ、P、D型色覚に対応している。両者ゼロで正常C型色覚、l=1でP型2色覚、m=1でD型2色覚、両者とも0以上1未満でP及びD型3色覚に対応する補正変換であることを示している。

大分類	小分類	説明	P型3色覚 (l=0.25, m=0)	正常C型 (l=0.05, m=0.05)	正常C型 (l=0.293, m=0)	正常C型 (l=0.08, m=0.4)
機能的効果	石原検査表	標準的な色覚のスクリーニング検査	正答 +0.3 見やすさ +1.2	正答 +0.0 見やすさ +0.2	正答 +0.0 見やすさ +1.1	正答 +0.1 見やすさ +1.2
	赤い文字	P型色覚では見えづらいと知られる	+1.42	+0.25	+0.33	+0.75
	生焼けの肉	P型色覚では生焼けが見えづらい	+0.66	+0.17	±0	-0.5
	色相環 カラー チャート	標準色覚者にとってバランスがよい、逆に少数色覚者にとってバランスが悪い	±0	±0	-0.22	±0
審美的効果	紅葉や桜	P型にとっては赤が見えづらいため、紅葉は鮮やかでなく、桜はかなり白色に見える。	+0.1	±0	-0.2	-0.4
	クリスマス	赤・緑なのでP、D型とも、色の対比が弱くなる。	+1.5	±0	-0.75	-0.75
	パステル	P型は紫やピンクが灰色に見える。	+0.67	±0	±0	-0.22
	原色が効果的なイラスト	P型は赤が引っ込んで見え原色の対立バランスが崩れて見える。P・D型共に、色相環上均一に分割した配色に見えない	+0.56	+0.55	-0.27	-0.73

本研究は、ある者の色知覚と一致するようにある者の色知覚を補償するというものであるため、どのような色覚を持つ者でも識別しやすさや、画像の審美性が改善するというものではない。したがって、標準色覚3人の審美的な見えが悪化したのは想定どおりの結果である。赤い文字の識別性が上がったのは、地の黒と文字の赤でコントラスト比が向上したためと考えられる。

P型3色覚の被験者においては有彩色のグラデーションの一部が灰色でなくシアンに見えるように改善された。また、原色で描かれたイラストの色の対決による作品の印象がより強く感じ取れたことから一定の効果が検証できた。

しかし、さらなる課題も明らかとなった。

1つ目に被験者数の増加が必要である。今回の実験では被験者が少なく客観的な結果とはいえない。

2つ目に設問の改善がある。審美的効果の測定として、「色のバランスが良くなったか」、「印象が良くなったか」という漠然とした選択肢を用意したが、この選択肢によって多分に被験者の主観が入った回答となってしまった。例えば、「リアルではないが、こちらの印象の方が好きだな」という回答があったが、これは知覚上の色の構造を正確に伝えられているかの測定にならない。この問題を解決するには、設問の内容を細分化したほうがよいと考えられる。色のバランスとは、色の知覚上の構造を前提に、審美性をもって色を選択配置したものである。そもそも個人的な主観などの脳の高次機能への介入は補正の対象から除くとしているので、「審美性をもって色を選択し配置した」情報の伝達性は、本検証の設問においても可能な限り切り分けたい。

色の審美的バランス感が伝達される前提には、カラーチャートの均一性や反対色によるハレーション効果、地と図の認識(図4)、色面の群化(図5)などの認識が制作者と鑑賞者で一致する必要がある。このような、作品の印象以前の美術的テクニックの情報伝達は視覚神経機能に担保されていると考えられる。それゆえ、提案手法による美術

的テクニックの伝達性への影響を評価することは、多様な色覚を持つ者における、個人的な主観以前の「色の知覚上の構造」の一致性や、そのほかの周知的な視覚の初期機能への影響の測定になると思われる。その上で検証結果を別の側面からも評価するために、主観的な印象についての設問も加えるのがよいと思われる。



図4 図(物体)と地(背景)

“直接的知覚的経験は両領域の共通の境界線から生じ、1つの領域のみか、一方が他方よりも強く作用する。”
Josep Igo - 投稿者自身による著作物(CC表示-継承 4.0改変無)

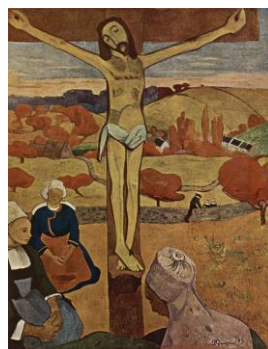


図5 色面の群化(整理)

ポール・ゴーギャンの作品 図の外形線が太く書かれ、強調される。それ以外のか所においては近い色で面がまとめられる
(パブリック・ドメイン)

美術的テクニックの伝達確認が、脳の高次機能である主観的な感想を廃して、視覚の初期機能の一致性を測ることになる例を挙げる。例えば図4においては、柱に注目するときには、穴は背景に見えるが、穴が人型であることに注目するときには、柱が背景に見える。もし、多様な色覚を持つ者同士で、図と地の認識が異なる場合、何かしらの視覚機能の差異があると考えられる。もっと固定的な図と地において、補正変換を用いることで、認識が一致するのであれば、補正変換の影響によ

り視覚の初期機能がより近くなったと言えるだろう。また、図 5 や Graffiti Art、カートゥーンでは図（物体）と地（背景）の描写において色面は単純化され、外形線は太い線で描かれる。人間の物体認識能力は、これらの現実からかけ離れたデフォルメに対してもロバストに働く。それどころか、むしろ強い印象を受ける。これらのデフォルメにおける効果の起源は、畳み込みを行う視覚神経との関係が推測される。画家は画面を整理するために、あえて同系色をまとめて大きな色面を構成し、暗に境界線を与え画面の構成を作る。構成内の色味や質感が、構成間の境界線より相対的に小さく評価され、多様な色覚を持つ者の間で画面構成が一致するのであれば、畳み込み神経を含んだ視覚の初期機能の働きが一致しているといえるだろう。この場合も制作者と鑑賞者との間で心理的な視覚の認知機能がより近くなったと言える。

別のアプローチとしては脳や生体反応の計測から同じ認知をしているか否かを判定できるかもしれない。（県内には、非侵襲の主観・感覚・運動の定量的計測を基にした研究を行っている大学がある。この研究室では計測に基づいたインターフェースや製品の開発も行っている。）

3つ目は、補正計算に必要な被験者の錐体分光感度の推定手法についてである。理論上、色覚検査装置のアノマロスコープの検査結果により個人ごとの錐体分光感度を与えられると想定した。（ただし、色覚検査装置のパラメータから錐体分光感度を与える一般式は存在しないため、今回の検証においては色相環が均一に見える補正パラメータを正とした。）しかし、協力を得られた視能訓練士のアドバイスによれば、異常の程度が強いほどアノマロスコープの測定結果である均等範囲（誤差）も大きくなるという意見もあったため、目的に則して錐体分光感度の推定精度がより高い測定手法の提案も望まれる。

4 まとめ

(1) 錐体刺激値を一致させるという新規の色覚補正ツールを作成した。

(2) 当事者である被験者1人に対しては本ツールの一定の有効性を確認した。

(3) 効果の検証方法や補正ツールの計算に必要な錐体分光感度の測定手法についての改善余地が明らかとなった。

参考文献

- 1) 山下雅彦, 横田一正, 株式会社両備システムソリューションズ “色覚異常の人々を補助するソフトウェアの開発”, 26th Fuzzy System Symposium Hiroshima, September 13-15, (2010)
- 2) 大塚作一, 比良祥子 “色相ブレンド法を用いた携帯型2色覚補助ツール” 電子情報通信学会大会講演論文集 (Sep.03,2013)
- 3) 内川恵二, 篠森敬三 “視覚 I 視覚系の構造と初期機能”, 朝倉書店
- 4) 江島義道, “三色過程から反対色過程への変換機序”, 心理学評論, vol.28. no. 1, 87-110 (1985)

醤油製造工程におけるヒスタミン生成菌の迅速検出技術の開発

松本美樹*

A Rapid Histamine-producing *Tetragenococcus halophilus* Technology to Soy Sauce Manufacturing Process

MATSUMOTO Miki*

抄録

醤油業界では製造中におけるヒスタミンの蓄積が問題となっている。現在までにヒスタミンを検出する手法が開発されているが、測定コストが高く、特別な施設・操作技術が必要とするため中小企業での試験は困難であった。そこで、原因となる醤油乳酸菌が、ヒスタミン生成時に二酸化炭素を発生させる特性を利用し、培養時の二酸化炭素を検出することで、醤油もろみ及び製造工程中におけるヒスタミン生成菌の増殖を迅速かつ簡便に検出する技術の開発を試みた。

キーワード：醤油，ヒスタミン，培養法

1 はじめに

不揮発性アミンであるヒスタミンを高濃度で含む食品を摂取した場合、顔面の紅潮、頭痛、蕁麻疹等の症状を呈することがある。近年一部の醤油からヒスタミンが検出され、業界全体でヒスタミン対策が重要視されている¹⁾。醤油醸造には必須である耐塩性乳酸菌 *Tetragenococcus halophilus* が醤油もろみの熟成初期に増殖する際に、ヒスタミン生成能を持つ株（以下、ヒスタミン生成菌という）が優勢に増殖してしまうことが大きな原因である。ヒスタミンは一旦生成されてしまうと除去が困難であるため、仕込みの早い段階で迅速に確認し対処する必要がある。

これまでにHPLC²⁾や酵素法³⁾などを用いたヒスタミンの測定方法が開発されてきたが、これらは測定費用や設備費もかかるほか、高度な技術が必要とすることから中小企業での利用が困難であった。そこで筆者らは醤油もろみ中のヒスタミン生

成菌の増殖を安価で簡便に確認できる方法として、ヒスタミン生成菌の特性を利用する「培養法」を考案した⁴⁾。この方法はヒスタミン生成菌のヒスチジン脱炭酸酵素（以下、HDC という）によるヒスタミン生成と同時に生成する二酸化炭素をダーラム管で捕集することによりヒスタミン生成菌が優勢な環境か確認する方法である。

T. halophilus は菌株ごとに特性が異なることが報告されており、特に埼玉県ではもろみを一から作る製造方法が盛んに行われていることから、醤油蔵ごとの醤油乳酸菌の性質が多岐にわたるため、培養法による検出に影響を与える可能性が考えられる。本研究では、培養法を応用し、さらに迅速かつどの企業でも利用可能なヒスタミン生成菌の検出技術構築を試みた。

2 実験方法

2.1 *T. halophilus* の分離

県内協力企業2社より提供された、製造方法の異なる醤油もろみから、10%NaCl 添加 MRS 培地

* 食品・バイオ技術担当

を用いて乳酸菌を分離した。分離した株は簡易同定のため、クリアゾーン形成、グラム染色、形態観察、耐塩性試験を実施した。また、HDC 遺伝子の検出用プライマーを用いて PCR を行い、分離株がヒスタミン生成菌に特異的な HDC 遺伝子を保有しているかを確認した。

2.2 培養法によるヒスタミン生成の確認

分離株をダーラム管入り 2.5%ヒスチジン添加 MRS 培地 (10% NaCl) にて、30℃72 時間嫌気培養を行いダーラム管内の気泡を確認した。

2.3 ヒスタミン生成菌の性質調査

新しく分離したヒスタミン生成菌の糖類資化性の確認及びヒスタミン生成量の測定を実施した。糖類資化性試験は培地の糖源をグルコース、ガラクトース、スクロース、サッカロース、マンニトールにそれぞれ変更して培養し、資化性について検討を行った。

また、ヒスタミン生成量は分離株の培養液をチェックカラーヒスタミン (キッコーマンバイオケミファ株式会社) を用いて常法に従い測定した。

2.4 培養法の改良

分離株を 2.5%ヒスチジン添加 10%NaCl MRS 培地にて 30℃で培養を行い、超小型 CO₂ センサーを用いて培養試験管内の CO₂ の挙動を継続的に確認した。ヒスタミンの生成レベルの異なる 4 菌株を用いて試験を行った。

3 結果及び考察

3.1 *T. halophilus* の分離

各醤油もろみから a1~a44、c1~c3 の合計 47 株を分離した。2.1 の各種生理試験の結果、分離した 47 株は全て *T. halophilus* であると簡易同定した。

また、PCR により、分離株のうち 12 株(a1~a12) は HDC 遺伝子を保有していることを確認した。

本研究で新しく分離した株は 12 株がヒスタミン生成菌、35 株がヒスタミン非生成菌であった。

3.2 培養法によるヒスタミン生成の確認

培養法による培養試験を実施した結果、ヒスタミン生成菌 12 株(a1~a12) は培養 72 時間後からガス発生 (CO₂) が確認できた。一方ヒスタミン非生成菌ではガス発生が確認されなかった。これらの結果から、培養法は菌株の分離源となる醤油もろみや菌株の差異に影響を受けることなく、様々な醤油蔵で利用可能であると推測される。

3.3 ヒスタミン生成菌の性質調査

3.3.1 糖類資化性試験

栄養源となる糖類を変化させた全ての培地において、全ヒスタミン生成菌が旺盛に増殖した。従って試験を実施したヒスタミン生成菌には特異的な糖類資化性はないと考えられる。

3.3.2 ヒスタミン生成量測定

分離株のヒスタミン生成量は表 1 のとおりであった。今回新たに分離したヒスタミン生成菌は培養法を実施した際に Positive control のヒスタミン生成菌と比較して、培養 72 時間時点でのガス発生量が少なく、a2、a5、a7、a10 など目視での確認が困難であったが、これは表 1 に示すように、ヒスタミン生成量が少ないことが原因だと考えられる。培地中のヒスタミン生成量が培養法での検出感度に影響を与えることが示唆された。

表1 ヒスタミン生成量

菌株	濃度(ppm)	菌株	濃度(ppm)
a1	114	a7	18
a2	31	a8	<10
a3	58	a9	39
a4	60	a10	18
a5	12	Positive1(No.4)	515
a6	63	Positive2(No.6)	201

3.4 培養法の改良

ヒスタミン生成量の異なる菌株 (ヒスタミンを高濃度生成する Positive control1(No.4)、Positive

control2(No.6)、中程度生成する a1、低濃度生成する a2) を用いて CO₂ センサーを用いた培養試験を行った結果、全ての菌株において培養開始後約 12 時間～18 時間で CO₂ の増加を確認した (図 1) 。
ダーラム管の代わりに CO₂ センサーを使用することで、従来の培養法の最短 72 時間の検出時間よりさらに迅速かつ、生成されるヒスタミン濃度の低い菌株でも高感度に検出可能となる可能性が示唆された。

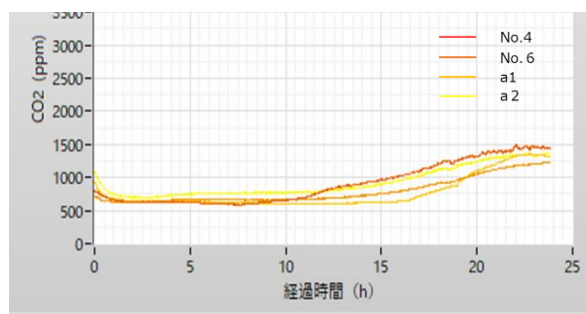


図 1 CO₂センサーによる培養時のCO₂濃度測定

4 まとめ

ヒスタミン生成菌を簡便に検出できる培養法は、先行研究⁴⁾と異なる企業の醤油もろみから分離した菌株でも利用可能であったことから、どの醤油蔵でも利用可能な技術であると考えられる。またダーラム管を用いた培養法は検出感度に課題があったが、CO₂ センサーを活用することで、迅速かつ高感度な検出が可能になると考えられる。今後 CO₂ センサーを用いて迅速にヒスタミン生成菌を検出することによって、醤油もろみ中でヒスタミンが生成される前に対応可能となり、埼玉県内の醤油製造がさらに安心・安全に実施できることが期待される。

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高崎健康福祉大学の辻助教に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 田上秀男, 醤油の研究と技術, 41, 165(2015)
- 2) B. Kimura et al. , *Int. J. Food Microbiological* , 70, 71(2001)
- 3) 一柳悠子, 大野尚子, 鈴木繁哉, 本間茂, 醤油の研究と技術, 41, 385(2015)
- 4) 松本美樹, 鈴木昂徳, 高杉菜な子, 辻聡, 館博, 醤油の研究と技術, 44, 233(2018)

エンジニアリングプラスチックに対応した熱溶解積層方式3Dプリンタヘッドの開発

横山雄哉*¹ 飯塚真也*² 山川翔平*³ 山田夏輝*⁴

Development of FDM 3Dprinter Head Adaptable to Engineering Plastics

YOKOYAMA Yuya*¹, IIZUKA Shinya*², YAMAKAWA Shohei*³, YAMADA Natsuki*⁴

抄録

3Dプリンタの普及に伴って、エンジニアリングプラスチック(エンプラ)での3D造形に興味がある県内中小企業が近年増えてきている。エンプラ造形を実際に行うと造形中に樹脂が吐出できなくなる場合がある。これは様々な要因によってプリンタヘッド冷却部における冷却能力が不足して、フィラメント軟化により吐出不良が起きているためと考えられる。今回の研究ではペルチェ素子を用いて冷却能力の安定性を改善した3Dプリンタヘッドを開発した。

キーワード：3Dプリンタ，熱溶解積層方式，エンジニアリングプラスチック，ペルチェ素子

1 はじめに

当センターは、県内中小企業に対して、強度や耐薬品性のある樹脂で造形が行える熱溶解積層式の3Dプリンタで、形状試作支援を行っている。熱溶解積層式3Dプリンタのヘッドの構造を図1に示す。



図1 ヘッドの構造

従来の熱溶解積層式3Dプリンタで、エンプラを造形しようとする、材料が冷却部内で融点に達して詰まることがある。これは冷却温度を制御していない冷却構造が原因である。本研究では冷却部に温度センサとペルチェ素子を取り付け、冷却の電子制御を行い、冷却能力の安定性が向上した3Dプリンタヘッドの開発を目的とした。

*¹ 材料・機械技術担当*² 食品プロジェクト担当*³ 総務・事業化・製品開発担当*⁴ 現 企画担当

2 実験方法

2.1 既存の3Dプリンタでの吐出実験

一般的に3Dプリンタのヘッドはワイヤー状の材料であるフィラメントが冷却部ー加熱部ーノズルの順番で通過する構造になっている。そして、熱が加熱部より上に伝わり、冷却部でフィラメントが融点に達することを防ぐために冷却部が設計されていることが多い。しかし、冷却部に温度センサが搭載されているモデルは非常に稀なため想定以上にノズルが高温になると、温度を感知できないため冷却が追い付かなくなる。この現象を確かめるために、一般的な3Dプリンタ(Tronxy社X5SA)で、エンプラであるPC(ポリカーボネート)のテスト造形を行った。吐出温度などの設定は表1のとおりである。

表1 PC造形の温度設定(X5SA)

	温度[℃]
ノズル(0.4mm 口径)	260
造形テーブル	100
チャンバー	-

なお、X5SAはチャンバーを温める機能を持たないため、チャンバーの温度制御は行えなかった。

2.2 ヘッドの開発

2.2.1 ヘッドの設計及び試作

3D プリンタでエンプラを材料として造形を行うには、冷却部に温度センサを搭載したヘッドを設計する必要がある。冷却方法には空冷、水冷、ペルチェ素子などがある。空冷式では高温環境下でファンの寿命が極端に短くなる懸念があり、庫内温度以下に制御することが難しい。また、水冷式では室温に冷却された冷却水がチャンバーの熱で温められてしまうため、動的な温度制御が難しい。よって本研究ではペルチェ素子を採用した。ペルチェ素子を搭載したヘッドのイメージを図 2 に示す。

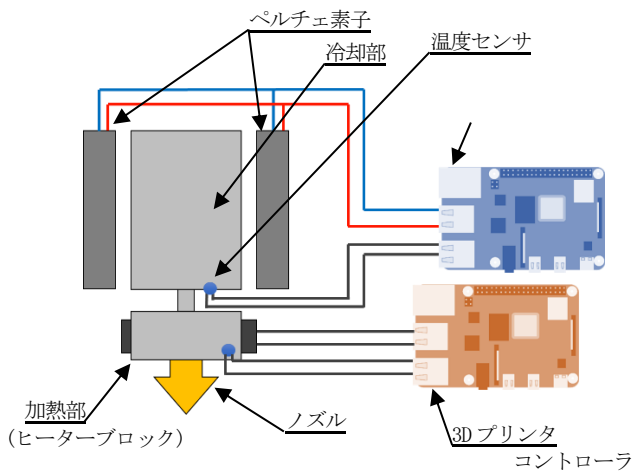


図 2 ペルチェ素子を搭載したヘッドのイメージ

ペルチェ素子のコントローラには Arduino nano every とドライバ回路(Hブリッジ回路)を組み合わせ、PI制御を行った。温度センサには K 型熱電対プローブを用いた。ペルチェ素子を張り付ける治具は加工性のよさからアルミブロックを立フライス盤で切削して試作することにした。

当センター所有の機器だけでは機械加工に限界があるため、ヘッド本体の試作は E3D 社が製造している V6 ヘッドをベースに製作することにした。V6 ヘッドは非常に入手しやすく、設計図もメーカーが公開しているため扱いやすいことが採用の理由である。

2.2.2 フィラメント吐出実験

ヘッドを加熱してフィラメントを供給した際、

通常は、図 3(a)のように一定の太さで樹脂が吐出される。しかし、冷却不足等によりフィラメントが熱で変形した場合、図 3(b)のように吐出量が減る、または図 3(c)のように全く吐出されなくなる。このように吐出量が減ってもフィラメントの供給量は変わらないため、フィラメント供給機(エクストルーダー)の送りギアが滑るかモータが脱調する。

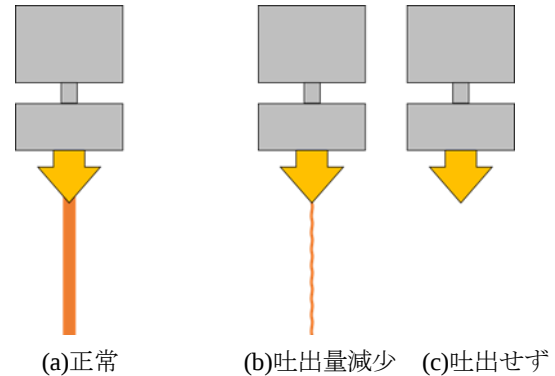


図 3 フィラメント吐出

開発したヘッドで図 3(a)のように吐出されるか確かめるために 2 つの材料で吐出実験を行った。1 つ目が県内中小企業からの相談が多い PC を選定した。吐出温度などの設定は表 2 のとおりである。

表 2 PC 造形の温度設定 (開発ヘッド)

	温度 [°C]
ノズル(0.4mm 口径)	260
造形テーブル	100
チャンバー	50
冷却部	40

造形テーブルからの熱による影響を再現するために造形テーブルも加熱した。また、冷却部の温度はチャンバー以下の温度で安定して温度制御できるか確認するため 40°C に設定した。

当センターでは製造業のみならず、医療や食品関連の利用者も多い。高温に耐えられる特性を生かした滅菌を行える点や耐油性といった油汚れに強いという特性から、2 つ目の材料としてスーパーエンプラの PEI(ポリエーテルイミド)を選定した。吐出温度などの設定は表 3 のとおりである。

表 3 PEI 造形の温度設定 (開発ヘッド)

	温度[℃]
ノズル(0.4mm 口径)	360
造形テーブル	120
チャンバー	70
冷却部	60

本来、PEI の出力には造形テーブルの設定温度を約 160℃に設定する必要がある。しかし研究開始時点で 160℃に対応した造形テーブルを入手できなかったため、今回は市販の 3D プリンタ用造形テーブルで昇温できる最大の温度である 120℃に設定した。

2.2.3 造形実験

テスト造形用のモデルは 3D データ配布サイト Thingiverse にて公開されている raphael schaaef 氏が作成した Filament Test Cube¹⁾を用いた。Filament Test Cube を図 4 に示す。

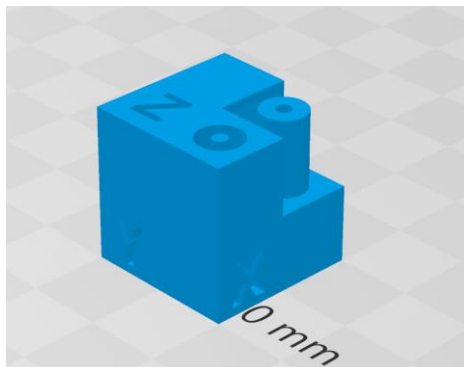


図 4 Filament Test Cube

本研究では積層造形の品質を、吐出量の違いによって大きく 3 種類に分けた。吐出量の違いによる積層のイメージを図 5 に示す。

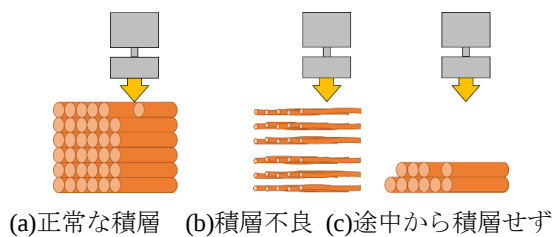


図 5 吐出量の違いによる積層のイメージ

もし、図 3(a)のように吐出できれば図 5(a)のように規則的な積層が行われるはずである。しかし図 3(b)のように吐出量が不足する場合は図 5(b)のように層同士が密着せず、側面から観察すると空気層が確認でき、手に取ると容易に破損してしまう。

または図 3(c)のように吐出が全く行われない場合図 5(c)のように、ある層以降は積層が行われないままヘッドのみが稼働し続けると考えられる。PEI の実験では造形テーブルの温度が推奨値に届かないため造形物底面部に反りが発生する可能性がある。よって今回は造形物上端部の積層の様子を側面から観察し、開発したヘッドでの積層が図 5 のいずれにあてはまるかを確かめた。

3 結果及び考察

3.1 既存の 3D プリンタでの吐出実験の結果

X5SA で造形した結果、造形開始から 10 分ほどで樹脂の吐出が確認できなくなり、ヘッドだけが動いていた。その様子を図 6 に示す。



図 6 ポリカーボネート造形結果

造形テーブルを下限に下げて、吐出を確認しようとするエクストルーダーからフィラメントが滑る音が確認できた。図 5(c)と同様の事象が発生したと考えられる。吐出が確認できなくなったヘッドのカットモデルを図 7 に示す。

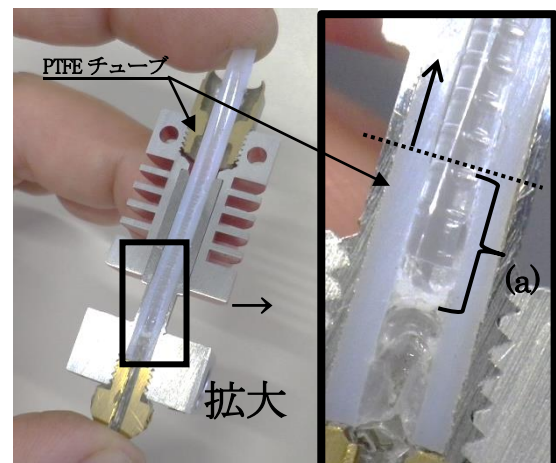


図 7 カットモデル

図 7(a)部にフィラメントの膨らみが確認できた。冷却温度を制御する機構を持たないため、図 7(a)部の温度がポリカーボネートのガラス転移温度以上に上昇し、破線上部から押し込まれるフィラメントによって変形したと考えられる。

冷却が追い付かなかったのは、メーカーが想定している温度以上になったことが原因であると推定される。また、冷却部内蔵の PTFE(テフロンフッ素樹脂)チューブが原因で、フィラメントと冷却フィンとの熱交換効率が悪いことも考えられる。PTFE チューブはフィラメント通過時の摩擦を減らす目的で使用されることが多いが、冷却部(アルミ)に比べてプラスチックの PTFE チューブは熱伝導率が低く、冷却ファンによる冷却効果が得られにくい。また、融点が約 327℃、耐熱温度 260℃²⁾なので、エンプラの造形においてはヒーターの熱によって変形する可能性が高い。そのため、冷却部の下部まで PTFE チューブを設けている X5SA では PC などのエンプラ造形には不適と思われる。

3.2 ヘッドの開発

3.2.1 ヘッドの設計及び試作

図 2 のイメージ図をもとに設計したヘッドを図 8 に示す。

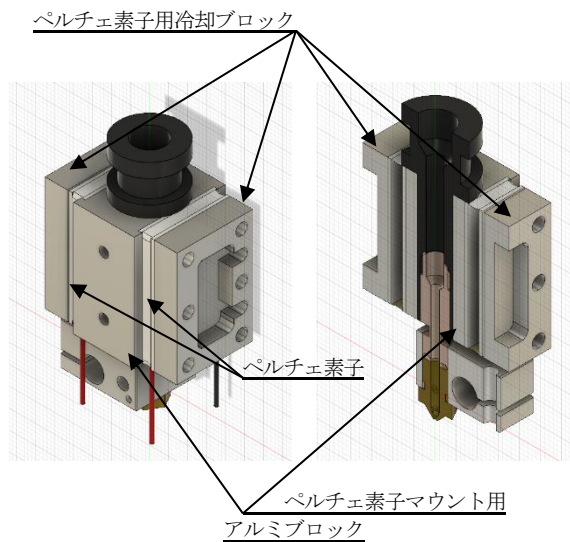


図 8 設計したヘッド(左:全体、右:カット)

ペルチェ素子は電圧を加えると一方が冷却、もう一方が発熱する。ペルチェ素子の発熱側の熱を外部へ移動させる必要があるためペルチェ素子用

冷却ブロックを追加した。このブロック内の溝に圧縮空気を流して熱を筐体の外へ移動させた。

図 8 の設計をもとに立フライス盤で「ペルチェ素子マウント用アルミブロック」及び「ペルチェ素子用冷却ブロック」の切削加工を行った。実際に組み立てたヘッドの様子を図 9 に示す。

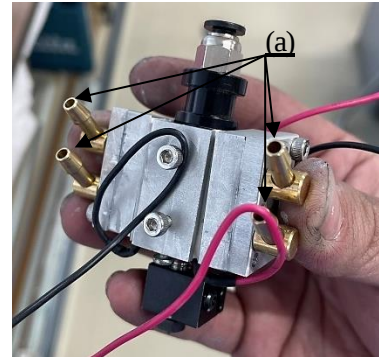


図 9 完成したヘッド

完成したヘッドは今回の研究のために製作した実験用の 3D プリンタに取り付けて吐出、造形の実験を行った。実験用 3D プリンタを図 10 に示す。



図 10 実験用 3D プリンタ

図 9(a)のニップルを通じて排気される熱気は、温度制御コントローラ付きの PTC ヒーターを経由してチャンバー内に放出される設計にした。

ペルチェ素子を駆動する回路を図 11 に示す。

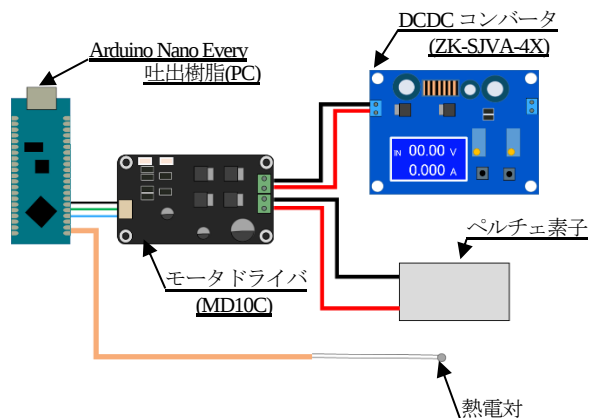


図 11 ペルチェ素子駆動回路

ペルチェ素子は熱電対からの温度値を読み取って、モータドライバ(Hブリッジ回路)をPWM制御する仕組みにした。ヘッドにはペルチェ素子を2つ1組で取り付けるため、図11の回路を2系統用いた。

3.2.2 吐出実験の結果

吐出実験は表2及び表3の温度設定を行い、5時間経過した後に吐出を試みた。これは実際の造形を想定して、冷却部と加熱部の温度を平衡状態にするためである。5時間経過した後の各部の温度は表2及び表3の値を維持していた。特にペルチェ素子の冷却温度は $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内に収まっていた。フィラメントの送り量を50mmに設定し、吐出回数は間隔をあけて3回実施した。吐出した様子を図12に示す。

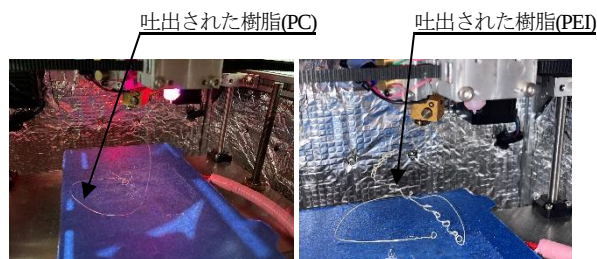


図12 吐出実験(左:PC 右:PEI)

PC、PEI共にエクストルーダーから異音は発生せず、均一に吐出できているように見えた。

吐出樹脂材料を20cmだけ切り出し、任意の3か所をNikon製の画像測定機(VMR-H3030)で観察した様子を図13に示す。ただし、(a)(b)(c)はPC、(d)(e)(f)はPEIであり、PCは透明素材のためハロゲンライトを照射した。

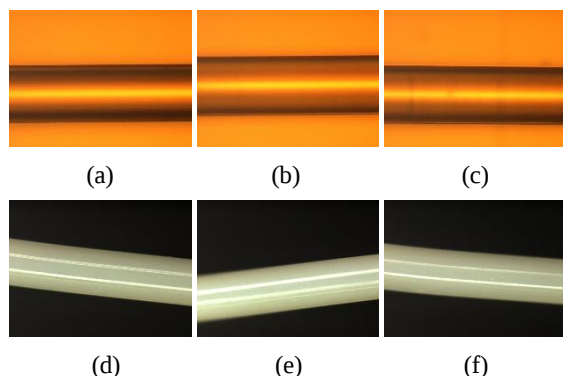


図13 観察した吐出樹脂材料

図12及び図13から、吐出の様子はいずれも図

3(a)に相当すると判断した。また、図13(a)～(f)で測定した吐出樹脂材料の直径を表4にまとめた。

表4 直径データ

	直径[mm]
(a)	0.385
(b)	0.389
(c)	0.376
(d)	0.593
(e)	0.580
(f)	0.603

PCは約0.4mm、PEIは約0.6mmの寸法を維持しながら吐出できていたことが確認できた。PCとPEIで吐出材料の直径が異なるのは、材質、温度設定の違いにより、粘度が異なるためであると思われる。今回の実験では、同一材料で寸法変化が起きていないので、安定して吐出できていると判断した。

3.2.4 造形実験の結果

造形テストを行った結果を図14に示す。

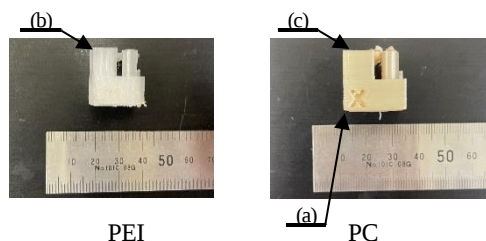


図14 造形結果

PEIにおける造形実験では、2.2.3で述べたように造形テーブルの温度が推奨値より低かったため、図14(a)部に反りが認められたが、上端部の造形は最後まで積層されていた。電子顕微鏡(JSM-IT300LA, 日本電子(株)製)を用いた図14(b)の観察を図15、図14(c)の観察を図16に示した。

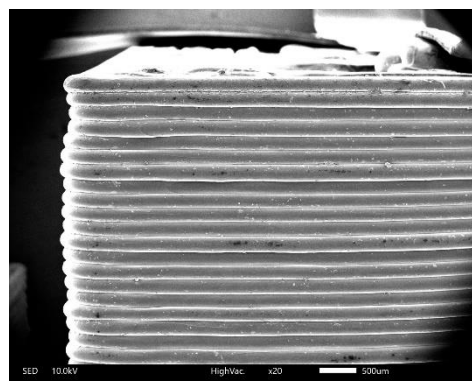


図15 積層の拡大写真(PC)

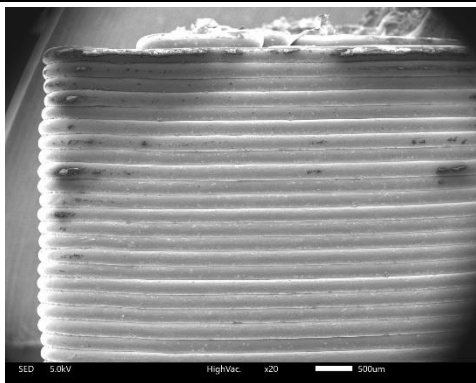


図 16 積層の拡大写真(PEI)

図 15 及び図 16 いずれも側面が規則的に積層できており、空気層も認められないため図 5(a)に相当する品質で造形できたと思われる。

4 まとめ

- (1) ペルチェ素子を搭載したヘッドで冷却部をチャンバー以下の温度に保つことができた。
- (2) エンプラ(PC)とスーパーエンプラ(PEI)の正常な吐出及び造形が確認できた。
- (3) テーブル温度の設定が推奨値に設定できなかったため、3D プリンタとして機能させるためには電源ユニットと造形テーブルユニットの見直しを行う必要がある。
- (4) 冷却部の冷却温度が最適な温度設定になるように、センサの位置と冷却部品の配置を最適化する必要がある。

参考文献

- 1) Thingiverse, “Filament Test Cube” ,
<https://www.thingiverse.com/thing:2166102> (accessed 2023.4.20).
- 2) 株式会社吉田 SKT コーティングマガジン, “コーティングマガジン” , <http://e-words.jp/> (accessed 2023.5.17).

金属3Dプリンタで造形したInconel 625焼結物の機械的強度評価

小野裕也*¹ 森本良一*¹ 小熊広之*¹ 都知木邦裕*² 女鹿貴信*** 南部洋平*²

Mechanical Strength Evaluation of Inconel 625 Sintered Product Printed With a Metal 3D Printer

ONO Yuya*¹, MORIMOTO Ryouichi*¹, OGUMA Hiroyuki*¹,
TOCHIKI Kunihiro*², MEGA Takanobu***, NAMBU Yohei *²

抄録

金属3DプリンタによるInconel 625造形部品の実用化支援のため、金属3Dプリンタで4種類の走査方向の異なる引張試験片を造形し、機械的強度の測定及び光学顕微鏡・SEMによる観察を行った。その結果、積層方向の違いによって、引張強度、破断伸びとも差があることが明らかとなった。この理由は、①試験片平行部に発生した気孔の影響②表面の凹凸や表層に発生した大きな気孔の影響と考えられる。

キーワード：金属3Dプリンタ，Inconel 625，焼結物，材料押出

1 はじめに

Inconel 625はNiとCrの他にMoとNbを固溶する固溶強化型合金で、耐熱性、耐食性が良好なため、航空機の燃焼系統に使われている他、発電所設備用部品などにも用いられている。しかし、主要成分であるNi, Cr, Mo及びNbはレアメタルであることから、使用量の削減が世界的に求められている。さらにInconel 625は切削加工性が悪く、目的形状を得るためには長時間の加工が必要となっている。

これらの問題解決のため、金属3Dプリンタによる造形が期待されている。3Dプリンタを用いれば、切削では不可能な複雑形状の部品をニアネットシェイプで造形可能であり、材料のムダが少なく、脱炭素化にも寄与する。一方、金属3Dプリンタでの造形は、金属粉を溶融（焼結）して成形するため、造形物内部に気孔が生じ強度が低下する可能性がある。本研究は、金属3Dプリンタによる

Inconel 625造形部品の実用化支援のため、気孔の発生状況、気孔及びノズルの走査方向の違いが強度に与える影響を評価した。

2 実験方法

2.1 金属 3D プリンタ

造形には、Markforged 社の Metal X を使用した。この造形機は金属粉末に油脂と熱可塑性樹脂（以下、バインダーという）を混合したフィラメントを使用する造形装置であり¹⁾、積層造形した造形物から、バインダーの除去を行い、残った金属粉末を焼結することによって金属製品を得ることができる²⁾。

2.2 試験片の造形

試験片形状は JIS Z2241:2022 に規定されている 14B 号試験片(厚さ 3mm、平行部の幅 6mm)とした。造形条件を表 1 に示した。輪郭→45°、輪郭→135° を繰り返して造形した試験片を姿勢①、同様に輪郭→0°、輪郭→90° を繰り返して造形し

*¹ 材料技術担当

*² 機械技術担当

*** 現 埼玉県計量検定所

た試験片を姿勢②とした(図1)。更に、図2のとおり、Z軸方向に輪郭→45°、輪郭→135°に造形した試験片を姿勢③、輪郭→0°、輪郭→90°に造形した試験片を姿勢④とした。

表1 引張試験片の造形条件

	奇数層	偶数層
姿勢①③	輪郭4周後、平行部 に対して45°	輪郭4周後、平行部 に対して135°
姿勢②④	輪郭4周後、平行部 に対して0°	輪郭4周後、平行部 に対して90°
走査ピッチ: 0.25 mm、積層ピッチ 0.125 mm		
脱脂時間: 12h、乾燥時間: 4h、焼結時間: 28h		

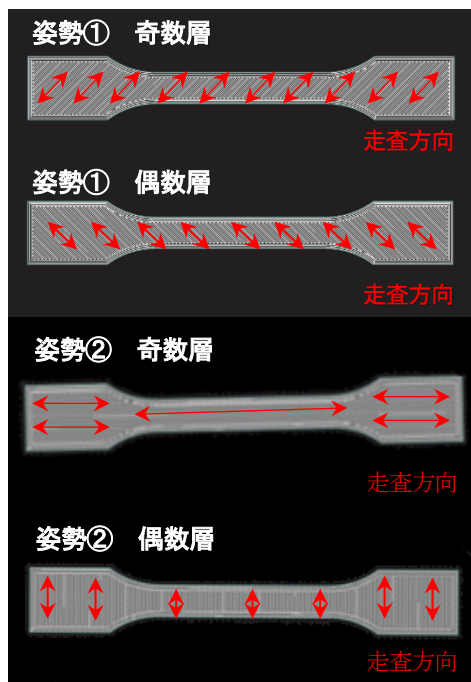


図1 引張試験片の走査方向

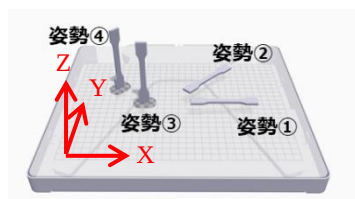


図2 引張試験片の造形姿勢

2.3 相対密度の測定

JIS Z 8807:2012 に規定されている比重瓶法により焼結物の見掛け密度を測定し、圧延材の

Inconel 625 の密度 (8.44g/cm³) を基に相対密度を算出した。

2.4 引張強度の試験

万能材料試験機 (AGX-300kN、(株)島津製作所) を用いて引張試験を行い、耐力、引張強さ、破断伸びを求めた。サンプル数は3本とした (n=3)。

2.5 硬度の測定

ブリネル硬さ試験機 (H-15338、三精工業(株)) により硬さを求めた (n=3)。

2.6 気孔・破面の観察

引張試験前の試験片 (平行部から切り出し、側面から中心部に向かって磨いた) と試験後の破面を、樹脂に埋め込んだ後に仕上げ研磨し、光学顕微鏡 (DMi8A、ライカマイクロシステムズ(株))、走査型電子顕微鏡 (SEM) (SU3500、(株)日立ハイテク) を用いて観察した。

3 結果及び考察

3.1 密度測定の結果

姿勢①③の試験片平行部から 3mm×6mm×10mm の寸法に切り出して密度を測定したところ、姿勢①が 8.22g/cm³ (相対密度 97.4%)、姿勢③が 8.05g/cm³ (相対密度 95.4%) あった。

3.2 引張試験の結果

図3に姿勢①②、図4に姿勢③④の引張試験結果を示した。姿勢①と②では走査方向が異なるが、耐力、引張強さ、伸びのいずれの値も有意な差は見られなかった。姿勢③と④の結果も有意な差は見られず、走査方向の違いによる引張強度への影響(異方性)は確認されなかった。しかし、姿勢①②に対し、姿勢③④では引張強さ及び破断伸びが低下した。

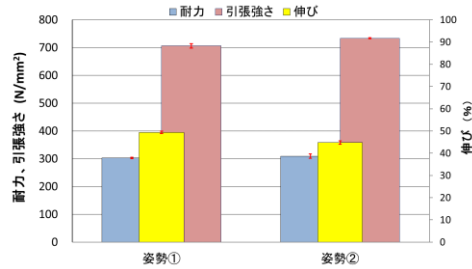


図3 引張試験結果（姿勢①②）

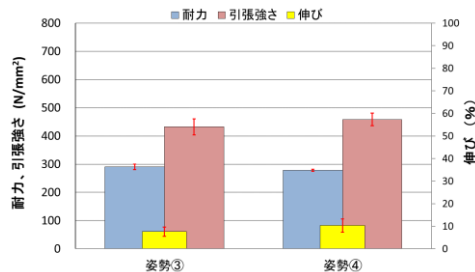


図4 引張試験結果（姿勢③④）

3.3 硬さ試験の結果

φ20mm×10mm の円柱状の硬さ試験片(姿勢①)を造形しブリネル硬さ(HBW 5/750)を測定した。測定値は 190 であった。

3.4 気孔観察の結果

引張試験前の試験片について、図5に姿勢①の光学顕微鏡及びSEM による平行部の断面観察結果を示した。断面に直径5～10μm 程度の多くの気孔が観察された。次に平行部の積層面を観察した(図6)。姿勢①と比較して姿勢③では、表面に凹凸が観察された。この凹凸間隔は積層ピッチと一致していることから造形時に形成されたものと考えられる。また、姿勢③は姿勢①よりも大きな気孔が表層部に観察された。これは、輪郭走査時にノズル先端から材料が線状に押し出される際、隣り合う走査パターンとの境界面で材料が埋めきれない空間が生じているためと考えられる³⁾。

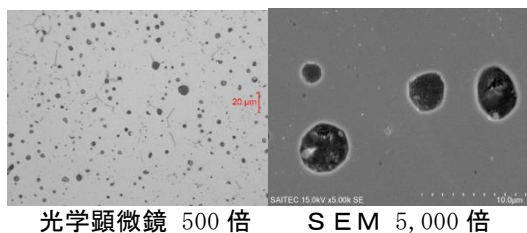


図5 姿勢①の断面観察結果

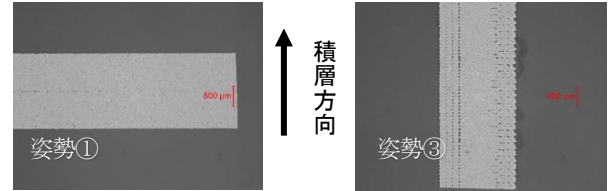


図6 平行部の積層面（12.5倍）

3.5 引張試験後の観察結果

図7に姿勢③の破断面写真を示した。この写真から表面の凹凸部の凹部が破壊の起点となり、表層にある大きな気孔に伝播して破壊が進展した様子が観察された。3.2 の項で述べたとおり姿勢①②に対して姿勢③④の引張強度、破断伸びが低くなったのは、3.1 の結果のとおり姿勢③④は姿勢①②に対して、相対密度が小さい（気孔が多い）ことと、姿勢③④では、表面の凹部が起点となり表層の大きな気孔に亀裂が伝播したことが原因と考える。

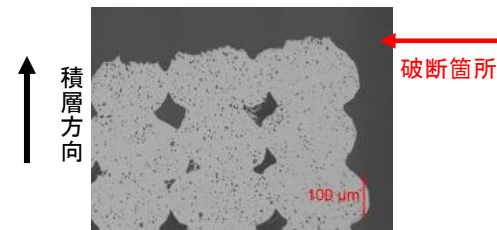


図7 姿勢③の平行部の破断面（100倍）

3.6 圧延材との比較

表2に強度試験結果を示した。姿勢①②は圧延材の Inconel 625（固溶化熱処理品）と同程度の強度であった。

表2 強度試験の結果

	耐力 (N/mm ²)	引張強 さ (N/mm ²)	伸び (%)	ブリネ ル硬さ
姿勢①	302	706	49	190
姿勢②	309	734	45	
姿勢③	290	432	8	
姿勢④	279	458	10	
Inconel 625 ⁴⁾ (固溶化熱処理品)	290 ~ 414	724 ~ 896	40 ~ 65	116 ~ 194

4 まとめ

625,(2013)3 5)

金属 3D プリンタによる Inconel 625 造形部品の
実用化支援のため金属 3D プリンタで造形した
Inconel 625 焼結物の機械的特性を評価したところ、
以下のことが明らかとなった。

(1) 焼結物には直径 5~10 μ m 程度の気孔があり、
相対密度は姿勢①が 97.4%、姿勢③が 95.4%であ
った。

(2) 姿勢①と②では走査方向が異なるが、引張強
度・破断伸びにおいて有意な差はなく、異方性は
確認されなかった。また姿勢③と④についても同
様であった。

(3) 姿勢①②の引張強度・破断伸びは、圧延材の
固溶化熱処理品と同程度であった。

(4) 姿勢③の表面に凹凸が確認された。観察した
ところその間隔は積層ピッチと考える。

(5) 姿勢①②に比べて姿勢③④の引張強度・破断
伸びが低かったのは、姿勢③④の方が気孔が多か
ったことと造形時に生成された表面の凹部と表層
部の大きな気孔の影響と考える。

(6) 造形した試験片のブリネル硬さ(HBW 5/750)
は固溶化熱処理品の規定値内であった。

参考文献

- 1) 富山 和也, 城之内 一茂, 花澤 明洋, 吉田
浩之, 中村 昌彦, 山本 貴之, MIM 応用型金
属 3D プリンターの造形精度及び造形物機械
的特性の調査 (最終報), 千葉県産業支援技
術研究所研究報告 No.20(2022)18
- 2) 多川 信也, 谷口 幸典, FFF 方式金属 3D プ
リントの脱脂・焼結プロセスにおける不良の
改善, 奈良県産業振興総合センター研究報告
No.49 (2023) 5 3) 大宮三郎, “自動制御理
論”, 丸善, p123-127 (1979).
- 3) 富山 和也, 城之内 一茂, 花澤 明洋, 吉田
浩之, 中村 昌彦, 山本 貴之, “MIM 応用
型金属 3D プリンターの造形精度及び造形物
機械的特性の調査”, 千葉県産業支援技術研
究所研究報告 No.20, pp. 11 (2020)
- 4) Special Metals Corporation : INCONEL alloy

電磁波測定室の遠隔指導システム構築

関根俊彰***¹ 天沼晃***²

Construction of Remote Guidance System for Electromagnetic Wave Measurement Room

SEKINE Toshiaki***¹, AMANUMA Akira***²

抄録

Raspberry Pi等を用いて安価に電磁波測定室（以下「測定室」とする）における遠隔指導システムの構築を試みた。複数のカメラやキャプチャボード等により、測定室の様子や機器の稼働状況が確認できる映像を取得し、測定室から離れた事務室に設置した大型モニタに映像を一括表示するシステム、館内IP電話内線網を整備し、電話により遠隔で操作方法などを案内できる手法を構築した。以上の結果、測定室の利用者に、これまで対面で対応していた指導や説明を、離れた場所から実現できるようになり、業務の生産性が向上した。

キーワード：遠隔指導，Raspberry Pi，MotionEye，カメラ，キャプチャ，IP電話

1 はじめに

近年、ものづくりの分野においてIoTの活用による変革が急速に進んでいる¹⁾²⁾。しかしながら、中小企業においては技術者不足や資金的問題から導入が進んでいない³⁾。

一方、当センターにおいてもIoTの活用により生産性向上が可能となる業務もある。例えば、電磁波測定試験を行う部屋は電波暗室、電磁波障害対策室、シールドルームの3つがあり、いずれも時間貸しをしている。年間を通して利用が非常に多く、操作に不慣れな利用者から、測定装置の使い方などについて質問を受けることも多い。そのたびに、担当者は事務室から離れた測定室がある試験棟まで移動しなければならず、無駄な時間が生じてしまう。そこで、事務室から機器の操作などを案内することができれば、時間の削減につながり、利用者はスムーズに測定を進められる。

本研究では、これまで利用者に対面で行ってい

た指導や説明を、リモートに置き換えることを目的とし、測定室の様子や機器の稼働状況が確認できるシステムの構築を試みた。併せて、利用者との通話用にIP電話による館内内線網を整備した。本システムは安価で汎用性の高いRaspberry Pi等を用いており、中小企業のIoT導入支援にもつなげることができると考えている。

2 実験方法

2.1 システムの概要

遠隔指導を実現するためには、各測定室の室内の様子、装置及び測定物の状況、計測器（スペクトラムアナライザ）の波形画面、制御パソコンの画面などの映像が必要である。また、利用者との連絡手段として、電話機が必要である。そこで、図1に示すシステムの構築を試みた。これは、各測定室の映像を館内LANで事務室へ送り、シングルボードコンピュータで集約し、大型モニタに一括表示するとともに、利用者との音声通話が可能なシステムである。

***¹ 現 産業創出課

***² 現 埼玉県新三郷浄水場

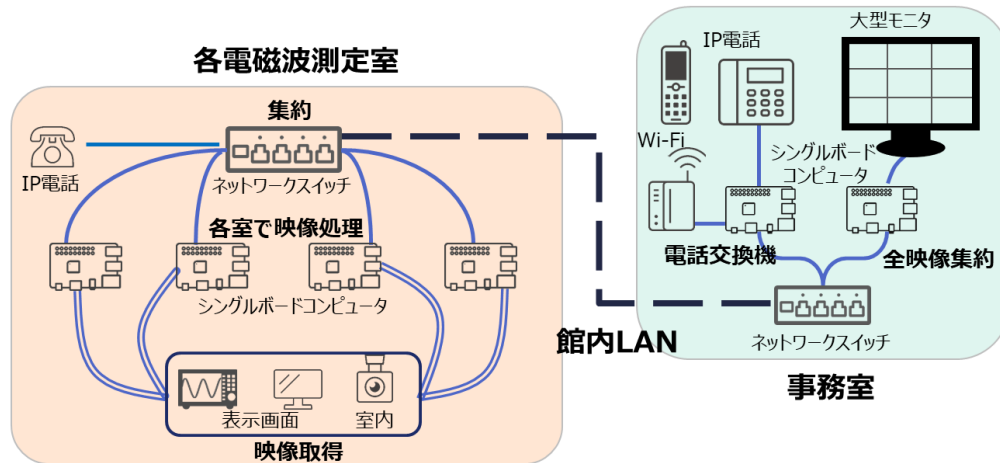


図1 遠隔指導システムの概念図

2.1.1 ソフトウェア

各測定室の映像を処理するためのソフトウェアには、MotionEyeOS を用いた。これは、Linux 用ソフトウェア「Motion」機能に特化した OS であり、様々な種類のカメラを接続し、シングルボードコンピュータをビデオ監視システムに変えるソフトウェアである。IP 電話による館内内線網の構築には、Asterisk を用いた。これは、通信サーバの機能を持つオープンソースの電話交換機ソフトウェアである。

2.1.2 ハードウェア

シングルボードコンピュータには、Raspberry Pi、室内撮影用カメラには、ネットワークカメラ（TS-NA220D、アイ・オー・データ製）及び Web カメラ（C920n、ロジクール製）、大型モニタには、65 型 4K 液晶ディスプレイ（DKS-4K65DG5、DMM.com 製）、IP 電話には、有線接続の固定型（KX-HDV130、パナソニックコネクタ製）、Wi-Fi 接続の携帯型（WP810、Grandstream Networks 製）を使用した。映像キャプチャボード、映像信号変換器、映像信号分配器などは低価格の汎用品を使用した。

2.1.3 映像取得

Raspberry Pi 上の MotionEyeOS で各種映像を取得する基本的な構成を図 2 で示す。制御用 PC や

計測器（スペクトラムアナライザ）の波形画面を取得するため、出力映像信号を変換、分配し、キャプチャボードで取り込んでいる。また、カメラ映像は直接接続、またはネットワーク経由で取り込んでいる。なお、1 つの Raspberry Pi で取り込める映像数は、ハードウェア等の能力により 2~3 が限界のため、取得すべき映像が多数ある測定室では、複数の Raspberry Pi を配置した。

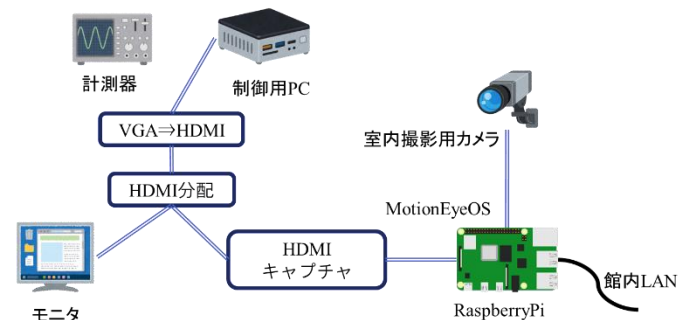


図2 Raspberry Pi での映像取得

2.1.4 映像集約

ブラウザで MotionEyeOS にアクセスすると、基本的には接続されたデバイスの映像を閲覧できる。なお、MotionEyeOS 同士で映像をリンクさせることができるため、各測定室に配置したデバイスからの映像を、事務室においた 1 台の Raspberry Pi に集約させ、ブラウザで一括表示できるように

した。

2.1.5 IP 電話

図3のように各測定室の制御パソコン付近に固定型 IP 電話を配置し、利用者は測定作業を継続しながら、事務室にいる担当者と通話できるようにした。担当者は、基本的には事務室の固定型 IP 電話で対応するが、Wi-Fi 接続の携帯型 IP 電話も持参し、事務室以外でも対応ができるようにした。



図3 測定室の IP 電話

2.2 ネットワークの構築

ネットワークは既存の館内LANを活用した。ただし、通常の業務用ネットワークに悪影響を及ぼさないよう、館内のL2スイッチを再設定し、新規のVLANを作成し、専用ネットワークとした。また、この専用ネットワークは、インターネット未接続の閉域網とし、セキュリティ性を高めた。携帯型IP電話でWi-Fi環境が必要なため、適した位置にWi-Fiアクセスポイントも設置した。

3 結果及び考察

大型モニタを設置した事務室の様子を図4に示す。これは、遠隔指導に必要な各測定室の映像を1台のRaspberry Piに集約させ、一括表示させたものである。また、近くに固定型 IP 電話を設置し、映像を確認しながら、通話できるようにした。さらに、別の事務室にも同様な指導環境を整備し、複数の場所から対応可能とした。

以上の結果より、測定室の利用者から測定装置の使い方などについて質問を受けた場合、担当者は、事務室から遠隔で直ちに指導することが可能となった。



図4 事務室に設置した大型モニタと IP 電話

4 まとめ

- (1) 市販の安価なデバイスの組み合わせでも、実用に耐えうる遠隔指導システムを構築できた。この知見は、中小企業のIoT導入に役立つと期待される。
- (2) 既存の館内LANに、専用VLANを設定することで、新たな配線作業を必要とせず、費用の低減が図れた。
- (3) 事務室から測定室の様子が確認できることにより、利用者に対し迅速な対応が可能となり、サービス及び生産性が向上した。
- (4) IoT導入費用を抑えたい中小企業向けの事例となった。

参考文献

- 1) 榊原伸介, “ロボット技術, IoT および AI の活用による製造業の競争力強化”, 精密工学会誌, vol. 83, pp. 30 (2017).
- 2) Hisashi Uematsu, Yuma Koizumi, Shoichiro Saito, Akira Nakagawa, and Noboru Harada, “Anomaly Detection Technique in Sound to Detect Faulty Equipment”, *NTT Technical Review*, vol. 15, no. 8 (Aug.2017).
- 3) 経済産業省, 厚生労働省, 文部科学省 “2019年版ものづくり白書”。

福祉用具の開発および利活用の促進のための、安全性・機能性担保方策の探求

< 科学研究費助成事業 基盤研究 (C) >

半田隆志*

Exploration for Measures that Ensure the Safety and Functionality of Assistive Devices to Promote their Development and Utilization

HANDA Takashi*

抄録

車椅子及び姿勢保持用具について、ISO規格の開発に際して「試験実施コスト」への配慮が足りないという課題があった。そこで、本研究では、「既存試験規格と同等の妥当性や信頼性を有しながら、実施に関連するコストが低減された代替案」を考案することを目的とした。車椅子試験用ダミーについては、研究の過程でその妥当性に疑義があることを見出し、これを低コストで解決する方法を考案した。座クッションのせん断特性計測方法については、大型門型加圧装置ではなく、既に普及している物品を重りとして使用する方法を案出した。そして、両案をISO会議で発表し、正式な検討議題とさせることができた。

キーワード：車椅子，車椅子用座クッション，規格，コスト

1 はじめに

福祉用具のうち、「車椅子及び車椅子用座クッション等の姿勢保持用具」（以下、「車椅子等」とする）は、高齢者や障害者が直接使用するものであり、十分な安全性と機能性を具備している必要がある。そのため、ISO（国際標準化機構）は、車椅子等の安全性・機能性を担保するための試験規格を開発・発行している。このISO規格は、JIS（日本産業規格）やEN（欧州規格）等の国内規格・地域規格の基礎となる重要なものである。

車椅子等に関するISO規格の開発に当たっては、関連する学術的研究の成果^{1)~3)}が参考にされることが多い。そして、開発された試験方法は、多くの場合、同一試験機関内信頼性や、複数試験機関間信頼性が学術的に検証されている。すなわち、学術的に慎重に開発されていると言える。一方で、

「試験実施コスト」への配慮は相対的に足りない。例えば、コスト評価はほとんど実施されておらず、それゆえ、必要以上に製造コストの高い試験装置や、ランニングコストの高い試験方法が、ISO規格として規定されていると感じられることもある。そして、これは、結果的に、資金力に劣る中小企業等に対する、いわば「福祉用具開発・商品化への参入障壁の1つ」になってしまっている可能性がある（図1）。以上を踏まえ、本研究では、車椅子等についての試験規格について、「既存試験規格と同等の妥当性や信頼性を有しながら、実施に関連するコストが低減された代替案（以下、「低コスト案」とする）」を考案することを目的とした。本稿では、特に「車椅子試験用ダミー」及び「座クッションせん断特性の計測方法」について実施した内容を記載した。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

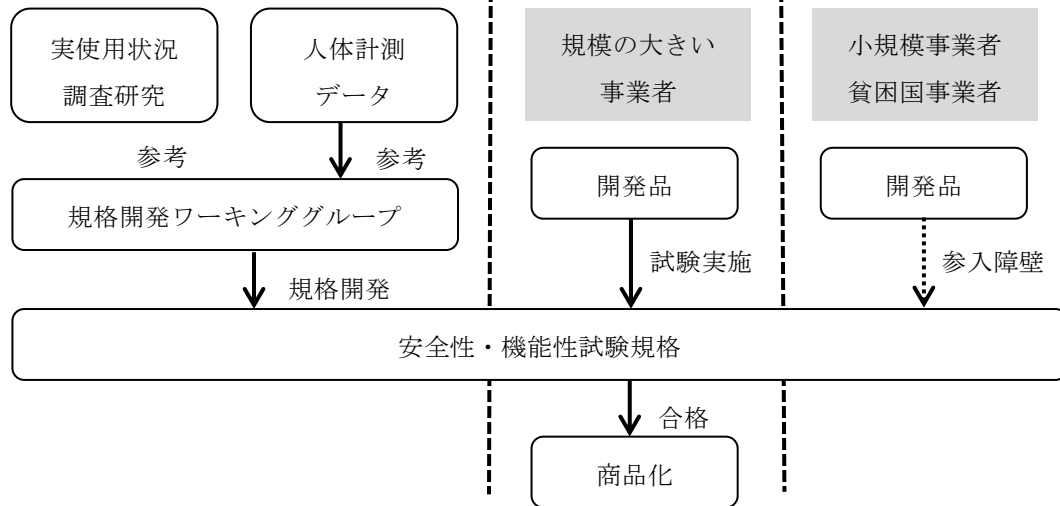


図1 車椅子等の開発と、試験規格の関係性を表す模式図

2 実験方法

2.1 車椅子試験用ダミーの低コスト案について

2.1.1 概要

車椅子の安全性・機能性を担保するためのISO規格は、多くの場合、車椅子に、疑似被験者として「ダミー（図2）」を乗せて試験を実施することとしている。そして、その寸法や重心位置は、別のISO規格である「ISO 7176-11⁴⁾」で規定されている。このダミーは、例えば自動車の衝突試験用ダミーなどと比較して、相当程度簡素化されているものの、それでも高価であり、低コスト案の開発が必要であると考えられた。そこで、このダミーの諸元のうち、特に試験結果に大きな影響を与える重要な値である「重心の水平位置（後輪車軸からの距離。以下、「重心位置」とする。）」に着目して、これが実際のヒトのものと同等と言え（妥当性を有しており）、かつ低コストで製造可能な



図2 ダミー



図3 実験の様子

ものを考案することとした。

2.1.2 既存のダミーの妥当性評価

まず、既存のダミーの重心位置の妥当性を評価した。実験は、車椅子に着座した被験者（健康成人100名）の重心位置を計測することとし、4個のデジタルヘルスマーター（タニタ社製「HD-660」）またはデジタル台はかり（Suofei社製「SF-890」）の上に、車椅子（松永製作所社製「AR-201B」）を設置して、その上に被験者を着座させた（図3）。そして、得られた質量の計測値から、重心の水平位置を算出した。同様に、車椅子に乗せたダミーの重心位置も計測した。そして、両者を比較して、既存のダミーの重心位置の妥当性評価とした。なお、本実験は、東北福祉大学研究倫理委員会の承認を得て実施した（受付番号：RS211001）。

2.1.3 低コスト案の検討

前項で実施した実験について分析と考察を実施した後、日常的に車椅子の試験や評価、品質管理に関与している事業者等と意見交換・討議を実施して、現実的な低コスト案を案出した。

2.2 座クッションせん断力試験の低コスト案について

2.2.1 概要

車椅子用座クッションには、2次障害（例えば

臀部の褥瘡など）を予防するための機能も必要とされることが多いが、近年は、特に「褥瘡発生につながるせん断力を低減する機能」が注目されてきている。そのため、「座クッション上で発生するせん断力を評価する試験方法（以下、「せん断力試験」とする）」が必要とされている。

せん断力試験は、2024 年 3 月現在、ISO 規格化されていないが、学術的には検討されている⁵⁾。その方法は、関連する ISO 規格（ISO 16840-2⁶⁾）で規定されている、大型の門型加圧装置（図 4）を使用することとしていて、試験機開発コストが高い。そのため、上記の先行研究と同等の結果が得られ、かつ大型の装置を必要としない、せん断力試験の低コスト案を考案することとした。

2.2.2 低コスト案の検討

まず、日本国内の関連する試験機器の使用状況を調査した。その結果、2021 年の段階では、門型加圧装置を所有している会社や団体は見つからなかった。一方で、車椅子試験用ダミーは、（旧型も含めると）車椅子メーカーを中心に複数の会社が所有していた。そこで、低コスト案として、新規作製が必要となる門型加圧装置ではなく、すでに一定程度普及している車椅子試験用ダミーを援用することとした。そして、この低コスト案の試験方法として、評価対象の座クッションの上に、車椅子試験用ダミーの大腿部を重りとして乗せ、また両者の間にせん断センサを挟んだのち、万能試験機により重りを水平方向に引っ張った際のせん断力の値をセンサで計測すること（図 5）とした。

2.2.3 実験手順

考案した低コスト案の実験結果と、先行研究⁵⁾の実験結果を比較することで、低コスト案の妥当性を評価した。先行研究と共通する 5 種類の座クッションを評価対象とし、「2.2.2 低コスト案の検討」に記載した方法で実験を実施した。なお、使用した万能試験機は特注品である。

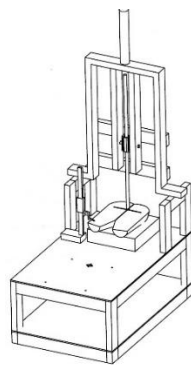


図4 門型加圧装置⁶⁾ 図5 低コスト案実施の様子

3 結果及び考察

3.1 車椅子試験用ダミーの低コスト案についての結果及び考察

「2.1.2 既存のダミーの妥当性評価」では、100 名の被験者を車椅子に着座させたが、100 名中 6 名に計測ミスが認められた。そこで、計測ミスのなかった 94 名（男 37 名、女 57 名。身長 163.9cm ± 9.3cm、体重 58.3kg ± 10.5kg。年齢 26.6 歳 ± 11.6 歳）を分析対象とした。この 94 名の被験者の実測した体重と重心位置の関係を、図 6 に示した。併せて、ISO 7176-11 で規定されている「ダミーの重心位置（体重の関数として規定されている）」を赤線で示した。

実験の結果、ダミーを車椅子に乗せた場合の重心位置は、被験者を着座させた場合と比較して、前方寄りであることが確認された。そして、これは、車椅子の耐久性等を評価する試験において、前輪（キャスト）に過剰な負荷を加えていることになり、試験実施の実務上大きな問題であって、早急に改善する必要があると考えられた。そこで、研究方針を微修正し、「既存のダミーについて、低コストで妥当性を改善・向上させる案」を考案することとした。そして、「ダミーの横幅を、『車椅子の背パイプ間距離より狭く』し、ダミーを車椅子に乗せた際、ヒトの場合と同様に、バックサポート部に沈み込むようにさせる案」を案出し、これを 2022 年に Berlin で開催された ISO/TC 173/SC 1/WG 1（主に、手動車椅子に関する ISO 規格を開発するワーキンググループ）の公式会議で提案した⁸⁾。その結果、各国から概ね良好な反

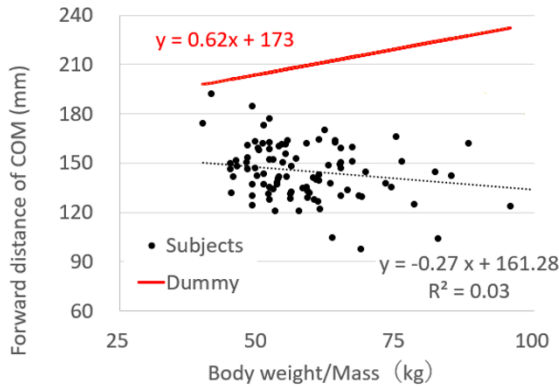


図6 被験者の体重またはダミーの重量と、
水平方向重心位置の関係⁷⁾

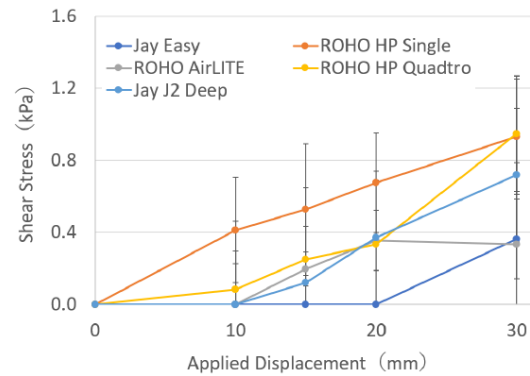


図7 低コスト案による座クッションごとの水平
方向の引っ張り距離とせん断力の関係⁹⁾

応を得ることができ、本件は、上記のワーキンググループにて、継続して審議されることとなった。

3.2 座クッションせん断力試験の低コスト案についての結果及び考察

典型的な実験の結果（座クッションごとの、水平方向の引っ張り距離とせん断力の関係を示したものを図7に示した。エアセルタイプの座クッション（ROHO HP Single 及び ROHO HP Quadtro）は相対的に大きなせん断特性を示し、一方で、ジェルタイプ（Jay Easy 及び Jay J2 Deep）は小さい特性を示したが、これは、傾向としては、先行研究と概ね同等と言える結果だった。すなわち、低コスト案として、妥当性を有する可能性が示唆された。

加えて、以下の新規知見が得られた。①エアセルタイプの座クッションを評価する際、せん断センサの計測面がエアセルの谷間に落ち込み、再現性の高い計測が不可能となる場合がある（そのため、せん断センサは一定程度の物理的な大きさを有する必要がある） ②せん断センサと評価対象座クッションの間で「すべり」が発生することがある（そのすべりも検出できるようにするため、計測は、一定の周波数以上で実施する必要がある）

以上の結果は、2022 年以降、継続的に ISO/TC 173/SC 1/WG 11（主に、「車椅子用座クッション等の姿勢保持用具」に関する ISO 規格を開発するワーキンググループ）の公式会議⁹⁾で発表してき

た。その結果、本件は、全面的に好意的な反応を得ることができ（公式議事録にもその旨が記載されている）、上記のワーキンググループの正式議題の1つとなった。現在は、日本発の ISO 規格新規制定に向けて、活動を継続している。

4 まとめ

本研究では、「既存試験規格と同等の妥当性や信頼性を有しながら、実施に関連するコストが低減された代替案」を考案することを目的とし、車椅子試験用ダミーについては、低コストで妥当性を改善する方法を考案した。また、座クッションのせん断特性計測方法については、既に普及している物品（ダミー）を重りとして使用する方法を案出した。

両案を ISO 会議で発表したところ、各国代表から概ね良好な反応を得て、正式な検討議題とさせることができた。両案ともさらなる検討・実験が必要であるが、正式に ISO 規格として採用された際は、試験実施に関連するコストの低減が見込まれ、ひいては県内の関連する企業にとって有益なものになると考えられた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、研究分担者として御協力いただきました日本保健医療大学の廣瀬秀行元教授、国立障害者リハビリテーションセンター研究所の白銀暁室長、東北福祉大学の相馬正之准

教授、群馬医療福祉大学の亀ヶ谷忠彦教授に感謝の意を表します。併せて、研究協力者として御協力いただきました川村義肢株式会社の岸本拓也様、タカノ株式会社の岡田圭司様、大友悠平様、国立障害者リハビリテーションセンター研究所の外山滋元室長に感謝の意を表します。また、実験に被験者として協力してくれた、東北福祉大学の教職員及び学生の皆様に深謝します。

本研究はJSPS 科研費 20K12775 の助成を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) A. Mhatre, D. Martin, M. McCambridge, N. Reese, M. Sullivan, D. Schoendorfer, E. Wunderlich, C. Rushman, D. Mahilo, and J. Pearlman, “Developing product quality standards for wheelchairs used in less-resourced environments”, *African Journal of Disability*, vol. 6, no. 1, pp. 1–15 (2017).
- 2) C. C. Gordon, T. Churchill, C. E. Clauser, B. Bradtmiller, J. T. McConville, I. Tebbetts, “1988 Anthropometric survey of US Army personnel: Methods and summary statistics”, *Interim Report of US Army Natick Research, Development & Engineering Center*, (1989).
- 3) D. O. Abrahamyan, A. Gazarian, P. M. Braillon, “Estimation of stature and length of limb segments in children and adolescents from whole-body dual-energy X-ray absorptiometry scans”, *Pediatric Radiology*, vol. 38, no. 3, pp. 311–315 (2008).
- 4) International Organization for Standardization, “Wheelchairs Part 11: Test dummies”, (2012).
- 5) J. S. Akins, P. E. Karg, D. M. Brienza, “Interface shear and pressure characteristics of wheelchair seat cushions”, *Journal of Rehabilitation Research & Development*, vol. 48, no. 3, pp. 225–234 (2011).
- 6) International Organization for Standardization, “Wheelchair seating Part 2: Determination of

physical and mechanical characteristics of seat cushions intended to manage tissue integrity”, (2018).

- 7) 半田隆志, 白銀暁, 相馬正之, 亀ヶ谷忠彦, “車椅子試験用ダミーと、座クッションマイクロクライメット試験方法の評価”, *LIFE 2022 論文集*, pp. 823-826 (2022).
- 8) T. Handa, S. Shirogane, M. Soma, T. Kamegaya, “Validity of the existing test dummy on ISO 7176-11:2012”, *ISO/TC 173/WC 1/WG 1 N document*, N 1293 (2022).
- 9) T. Handa, T. Kishimoto, S. Shirogane, K. Okada, S. Toyama, “Test methods for shear sensors & shear property of cushions”, *ISO/TC 173/WC 1/WG 11 N document*, N 606 (2022).

麺製品の風味形成に影響する生地中の酸化酵素の挙動とその制御

＜科学研究費助成事業（若手研究）＞

成澤朋之*

Behavior and Control Methods of Oxidative Enzymes in Dough Affecting Flavor Formation of Noodle Products

NARISAWA Tomoyuki*

抄録

麺製品の風味形成に影響するリポキシゲナーゼ(LOX)の挙動の把握とその制御方法の検討のため、小麦粉中のアイソザイム組成と小麦粉生地から生成する揮発性成分の品種間差を解析した。その結果、農林61号では過酸化脂肪酸の中で不飽和アルデヒド類が生成しやすい13-過酸化脂肪酸を生成するLOX-3の割合が高いことが明らかとなった。このことから麺にした際の特徴的な風味へ大きな影響を与えていると考えられた。一方、カロテノイドは揮発性成分生成に抑制的に働くことが知られており、酵素に特徴がある品種とカロテノイドの多い品種とをブレンドすることで、風味の制御が可能ではないかと考えられた。

キーワード：小麦、揮発性成分、リポキシゲナーゼアイソザイム、過酸化脂肪酸

1 はじめに

近年、我々は麺類の風味についての研究に着手してきた¹⁾。この背景としては、長年栽培されてきた小麦品種「農林61号」が耐病性などの理由により単収が減少してきたため、後継品種として埼玉県奨励品種となった「さとのそら」に置き換わったことに起因する。以前から農林61号は、麺などの加工品にした際に、外国産小麦にはない風味があると実需者から評価されてきた。しかしながら、後継品種のさとのそらはその風味が弱いという指摘が挙がっていた。特に、小麦粉加工品の中でもうどんに関しては、その原材料が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た。そこで我々はこれまでに、外国産小麦と農林61号のゆで麺において感じられる風味の差を官能評価

により確認し¹⁻³⁾、麺の加工工程における揮発性成分の変化を解明した⁴⁾。この加工工程での変化は、小麦粉への加水を行った生地調製時が最も大きく、ゆで工程において加熱される前に変化していたことから、加熱による化学反応ではなく酵素による反応であると推測した。そして、その変化がリポキシゲナーゼ(LOX)と呼ばれる不飽和脂肪酸酸化酵素によるものであり、またその活性に品種間差があり農林 61 号で顕著に高いことを解明してきた⁵⁾。

農林 61 号は、生地の揮発性成分に占めるアルデヒド類の比率が高いだけでなく、他の品種と比較して長鎖の不飽和アルデヒド類が多く、生地中で生成される揮発性成分のプロファイルが異なっていた。小麦粉に含まれる LOX には、アイソザイム(LOX-1~3)が存在し、アイソザイムにより生成するヒドロペルオキシ基の位置が異なることが知られている⁶⁾。このため、農林 61 号はアイソザイ

* 食品プロジェクト担当

ム組成が他の品種とは異なることが推定された。

そこで、麵製品の風味形成に影響する生地中の酸化酵素の挙動の把握とその制御方法の検討のため、小麦粉中のアイソザイム組成と小麦粉生地から生成する揮発性成分の品種間差を解析した。

2 実験方法

2.1 小麦粉試料

本研究では、麵用小麦である農林 61 号、さとのそら、あやひかり及び関東 139 号の 3 品種 1 系統を用いた。これらの小麦試料は農業・食品産業技術総合研究機構 次世代作物開発研究センター(現作物研究部門、茨城県つくば市)の同一圃場において栽培されたものを使用した。

各小麦粒は夾雑物を除去後、水分が 14.5%となるよう加水し、ブラベンダー社製テストミルにて製粉し、A 粉(低灰分粉)、B 粉(高灰分粉)、ふすまを得た。A 粉を LOX 活性分析及び後述する GC/MS による揮発性成分分析に供し、ふすまを LOX アイソザイムの分析に供した。

2.2 LOX アイソザイムの分画

LOX アイソザイムの分画は既報⁷⁾の方法により行った。

小麦ふすま由来 LOX 抽出液のアイソザイム分画には HiTrap CM FF (CM セファロース充填済みカラム、5 mL、GE ヘルスケア製)を用いた。この CM セファロースに Nanodrop2000 (Thermo Scientific 製)による 280 nm の吸光度測定によりタンパク質濃度を測定した LOX 抽出液を、タンパク質量として 50 mg 分吸着させた。次に 50 mM 酢酸バッファー(pH 5.0)を 15 mL 加えて溶出した画分を非吸着画分とした。その後、1 M NaCl 含有 50 mM 酢酸バッファー(pH 5.0)にて、カラムに吸着した成分を溶出し、吸着画分とした。

非吸着画分及び吸着画分を、それぞれ Nanodrop2000 による 280 nm の吸光度測定によりタンパク質濃度を測定した。

分画後の LOX 活性は既報⁷⁾の方法により測定した。

2.3 分画した LOX による過酸化脂肪酸の生成と異性体比の分析

前項にて分画を行った LOX を用いて、生成した過酸化脂肪酸の構造異性体比を既報⁷⁾の方法により分析した。

リノール酸溶液または α -リノレン酸溶液を基質として素通り画分及び保持画分の LOX 抽出液と反応させることにより過酸化脂肪酸分析試料として、HPLC による分析へ供した。

2.4 揮発性成分分析

小麦粉(A 粉)へ 4%食塩水を対粉比で 50%加えて混練することにより生地を調製した。この生地について、既報^{5,7)}の方法により GC/MS を使用して揮発性成分分析を実施した。

2.5 統計解析

各種統計解析は Microsoft Excel for Office 365 (Microsoft 製)及び 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 小麦 LOX アイソザイムの品種間差

小麦ふすまより抽出した LOX を分画した結果、農林 61 号以外の品種では吸着画分が 8 割から 9 割前後であったが、農林 61 号では吸着画分が 6 割程度となり、非吸着画分の割合が高い品種であることが明らかとなった(表 1)。この非吸着画分は 9-過酸化脂肪酸を生成する割合が高かった。一方、吸着画分では 13-過酸化脂肪酸を生成する割合が高かった。このことから、非吸着画分は主に LOX-3 であることが示唆され、農林 61 号は LOX-3 の活性が他の品種と比べて著しく高い品種であることが明らかとなった。逆に、吸着画分では 13-過酸化脂肪酸が主に生成され、LOX-1 が主であることが示唆された。

3.2 揮発性成分生成への影響

GC/MSによる揮発性成分測定の結果、炭化水

表 1 LOX アイソザイムの分画結果及び生成される過酸化脂肪酸の異性体比

	画分	LOX 活性 (U)	活性割合 (%)	タンパク質 (mg)	比活性 (U/mg)	リノール酸基質		α-リノレン酸基質	
						13-異性体 (%)	9-異性体 (%)	13-異性体 (%)	9-異性体 (%)
あやひかり	非吸着	118.7	16.2	13.5	8.8	28.5	71.5	2.8	97.2
	吸着	615.7	83.8	23.8	25.9	86.2	13.8	74.7	25.3
関東139号	非吸着	69.5	6.6	16.5	4.2	12.4	87.6	2.1	97.9
	吸着	981.7	93.4	33.4	29.4	83.6	16.4	89.4	10.6
農林61号	非吸着	395.4	37.4	14.5	27.3	17.3	82.7	3.0	97.0
	吸着	661.5	62.6	21.1	31.3	83.3	16.7	70.5	29.5
さとのそら	非吸着	54.7	9.6	13.7	4.0	21.3	78.7	6.1	93.9
	吸着	515.1	90.4	29.9	17.2	87.2	12.8	80.8	19.2

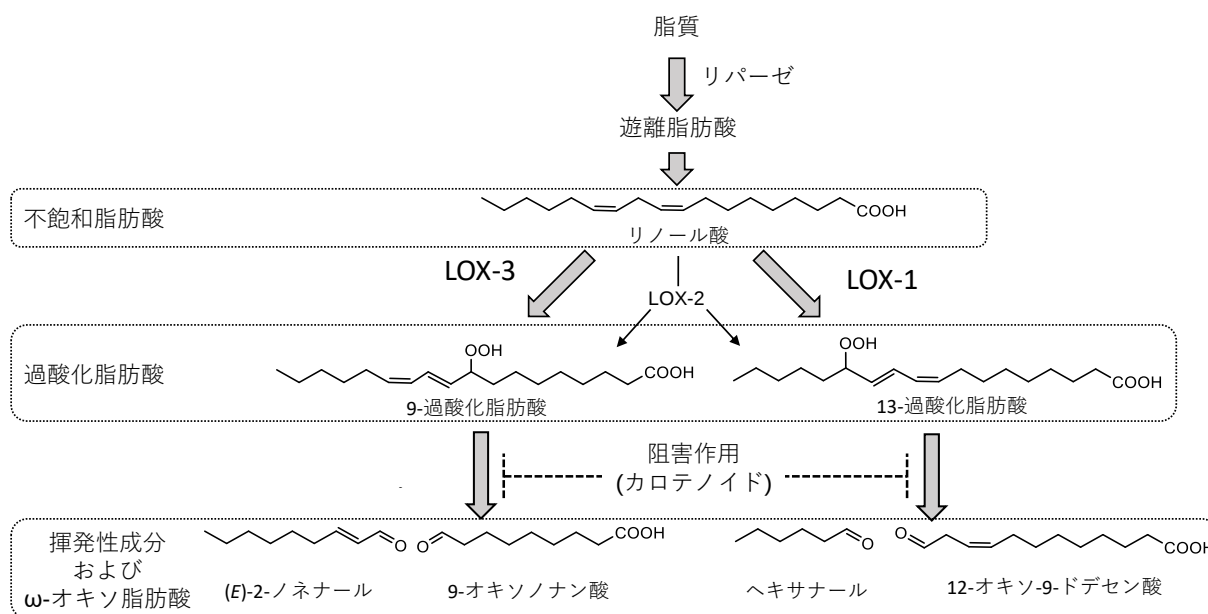


図 1 小麦粉生地における不飽和脂肪酸の LOX による酸化と揮発性成分の生成、及びカロテノイドなどの抗酸化物質による阻害作用の概略図

素類 4 種類、飽和アルコール類 13 種類、不飽和アルコール類 7 種類、飽和アルデヒド類 6 種類、不飽和アルデヒド類 11 種類、飽和ケトン類 4 種類、不飽和ケトン類 6 種類、フラン類 3 種類、アミン類 1 種類、有機酸類 5 種類の計 60 化合物が検出された。

LOX による脂肪酸酸化分解生成物と考えられるヘキサナール、(E)-2-ヘプテナール、(E,E)-2,4-デカジエナールなどの化合物が農林 61 号で多かった。特に(E,E)-2,4-デカジエナールが相対的に多かった。これは農林 61 号が LOX-3 の多いアイソザイム組成となっているためであると考えられた。一方、グラニルアセトンはさとのそらで多かった。このグラニルアセトンはカロテノイドの酸化分解

生成物であるという報告があり⁸⁾、前報にてさとのそらのルテイン含有量が多いと報告されていることから^{1,5)}、ルテインの含有量の多さに起因するものと考えられた。さらに、LOX-1 の代謝産物である 13-過酸化脂肪酸は、9-過酸化脂肪酸よりもカロテンを酸化しやすいという報告がある⁹⁾。LOX-1 割合が高いさとのそらでは、過酸化脂肪酸とルテインの反応が農林 61 号より起きやすかったためアルデヒド類の生成がされにくく、グラニルアセトンのようなカロテノイド分解生成物が生成されやすかったものと推測された。逆に農林 61 号は、アルデヒド類などの揮発性成分の生成に対して阻害物質として作用するルテインの含有量が低く、さらに総 LOX 活性の高さや LOX-3 の割合の

高さなどが影響し、不飽和アルデヒド類が生成されやすい品種であることが判明した。この不飽和アルデヒド類を生成しやすいという特性が、麺にした際の独特な風味形成に大きな影響を与えたものと考えられる。

以上の結果から推測される揮発性成分生成及び阻害についての概略図を図 1 に示す。

4 まとめ

本研究では、農林 61 号とさとのそらを使用したうどんの風味に差が出る原因について、LOX のアイソザイム組成から解明を試みた。その結果、農林 61 号では以前から LOX 活性が高い品種であると報告されていたが、その LOX のアイソザイム組成は LOX-3 の割合が高いという特徴を有していることが明らかとなった。さらに、以前の報告¹⁵⁾により小麦粉中に含まれる抗酸化物質のうち、ルテインの含有量が揮発性成分生成に影響していることが示唆された。

以上のことから、小麦生地中の揮発性成分生成の制御には、小麦 LOX の特徴把握とカロテノイド含有量の分析を行い、目的に応じたブレンドが有効であることが考えられた。

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 JP20K13834 の助成を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) 成澤朋之, 仲島日出男, 海野まりえ, 乙部千雅子, 山田昌治, 朝倉富子, 埼玉県産小麦を使用した麺の風味形成要因の解明による高付加価値化, 日本食品科学工学会誌 67(9), 315–323 (2020).
- 2) 成澤朋之, 小島登貴子, 横堀正敏, 樋口誠一, 鈴木康修, 仲島日出男, 山田昌治, フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用 一埼玉県産小

麦粉について一, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 13, 28–32 (2015).

- 3) 成澤朋之, 仲島日出男, 樋口誠一, 横堀正敏, 高橋広子, 小島登貴子, 山田昌治, フレーバー評価技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理への応用(第 2 報) 一埼玉県産小麦粉について一, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 14, 27–31 (2016).
- 4) 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).
- 5) Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Yamashita, H., Kiribuchi-Otobe, C., Yamada, M., and 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).
- 6) 畑中顯和, 植物起源の「みどりの香り」, 化学と生物. 31: 826-834, (1993).
- 7) Narisawa T., Sakai K., Nakajima H., Umino M., Yamashita H., Sugiyama K., Kiribuchi-Otobe C., Shiiba K., Yamada M., Asakura T. Effects of fatty acid hydroperoxides produced by lipoxygenase in wheat cultivars during dough preparation on volatile compound formation. *Food Chemistry* 443, 138566 (2024).
- 8) Simkin, A. J., Schwartz, S. H., Auldridge, M., Taylor, M. G., Klee, H. J. The tomato carotenoid cleavage dioxygenase 1 genes contribute to the formation of the flavor volatiles β -ionone, pseudoionone, and geranylacetone. *The Plant Journal*, 40, 882–892, (2004).
- 9) Ramadoss C.S., Pistorius E.K., Axelrod B. Coupled oxidation of carotene by lipoxygenase requires 2 isoenzymes. *Arch. Biochem. Biophys.*, 190, 549–552, (1978).

新規電解質構造体によるスーパーハイレートリチウムイオン電池の創製

<御器谷科学技術財団研究開発助成>

栗原英紀*

Creation of Super-High-Rate Lithium-ion Battery using the Novel Electrolyte Structure

KURIHARA Hideki*

抄録

本研究の意義は、新規電解質構造体によりリチウムイオン電池 (LiB) のハイレート化を達成することである。これにより、電気自動車のブレーキ時におけるエネルギー回生率の向上が可能となり、また、ドローン離陸時の電池負荷を低減して、電池の高寿命化が可能となる。本研究の特色は、この電解質媒体が電解液を充填した高反発性の三次元網目構造を有する発泡メラミン (MLM) を圧縮した構造であることにある。この構造により充放電に伴う電極の体積膨張・収縮に対して、追従が可能となり、電解液の不均一部 (液切れ) が抑制され、イオン移動抵抗が減少する。この結果、ハイレート化が可能となる。なお、MLM は防音材、洗浄用具として量産され、本セパレータはコスト低減が期待される。

キーワード：リチウムイオン電池，セパレータ，セルロース，発泡メラミン樹脂

1 はじめに

近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーの観点から電動モビリティの効率化が求められている。具体的には、自動車のブレーキエネルギーの回生率の向上やドローン用電池のサイクル特性の向上が挙げられる。このためには、従来の急速充放電を超える大電流での充放電が可能な (スーパーハイレート) 蓄電池が必要となる¹⁾³⁾。本研究は、電解液を充填した樹脂コートMLMを圧縮した新規電解質構造体により、これを達成するものである。この新規電解質構造体の①圧縮率、②樹脂の含浸量、③電解質の種類を最適化することによって、容量低下を抑制し (10C容量 / 0.2C容量 > 80 %、かつ、容量維持率80 % / 50サイクル)、LiBのスーパーハイレート対応を図るものである。

2 実験方法

2.1 圧縮率

黒鉛電極、MLM (厚さ : 2 mm)、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル (電極サイズ : 2 cm²、図1) に配置し、汎用電解液 (1M LiPF₆ / EC-EMC (1:1)、EC : エチレンカーボネート、EMC : エチルメチルカーボネート) を添加して電池を作製した。セル内のバネを変えることにより圧縮率を制御した。サンプルとして a) 厚さ0.2 mm (圧縮率 : 90 %)、b) 0.09 mm (95.5 %)、c) 0.06 mm (97 %)、比較として、d) シート状セパレータを用いた。これらの電池セルを用いて、25℃で充放電試験を行った。電流密度は 1.5 mAcm⁻² (1C)、3 mAcm⁻² (2C)、6 mAcm⁻² (4C)、12 mAcm⁻² (8C) に設定した。



図1 電池評価セル。

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

2.2 樹脂含侵量

樹脂を含侵した MLM は、所定濃度に調整したポリビニルフッ化ビニリデン(PVdF) / N-メチルピロリドン溶液に MLM を浸漬して作製した。これを電池評価セルに配置し(図2)、①圧縮率で最も高いレート特性を示した厚さ 0.09 mm (圧縮率 95.5 %) となるバネを用いて圧縮した。このセルを用いて、25 °C で交流インピーダンス測定(IMP)を行った。電圧は 20 mV、周波数 1 MHz から 200 mHz まで印加した。サンプルとして、a) PVdF 無添加、b) PVdF / MLM = 1.9 wt%、c) PVdF / MLM = 6.1 wt% を 95.5% 圧縮した物、比較として、d) 汎用シート状セパレータを用いた。



図2 IMP測定セル。

2.3 電解質の種類

黒鉛電極、MLM、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル(図1)に配置し、アニオン種を変更した電解液(1M LiPF₆ / EC-EMC (1:1)等)を添加して電池を作製した。アニオン種としてはa) ヘキサフルオロリン酸(PF₆)、b) フルオロスルホンイミド(FSI)、c) トリフルオロメタンスルホンイミド(TFSI)を用いた。この電池セルを用いて、25°Cで充放電試験を行った。電流密度は3 mAcm⁻² (2C) に設定した。

2.4 スーパーハイレート化

①圧縮率、②樹脂含有量、③電解質の種類の結果から、新規電解質構造体を作製した。0.1 wt% PVdF溶液にMLMを浸漬して、MLMにPVdFを(PVdF / MLM = 1.9 wt%)を含侵した。さらに、1M LiFSI / EC-EMC (1:1)電解液を添加して、電解質媒体を作製した。この電解質媒体、黒鉛電極、コバルト酸リチウム電極を電池評価セル(図1)に配置し、25°Cで充放電試験を行った。電流密度は15 mAcm⁻² (10 C) に設定した。

3.1 圧縮率

圧縮率を変えた MLM を用いたときの各放電電流密度での放電曲線(レート特性)を図3に示す。厚さ 0.09 mm (圧縮率 95.5 %) が最も高いレート特性を示し、シート状セパレータよりも高いレート特性が得られた。このときのバネ定数は一般的な LiB の評価で用いるものと同様であった。すなわち、従来の LiB と同様の押し圧で製造できることを示している。

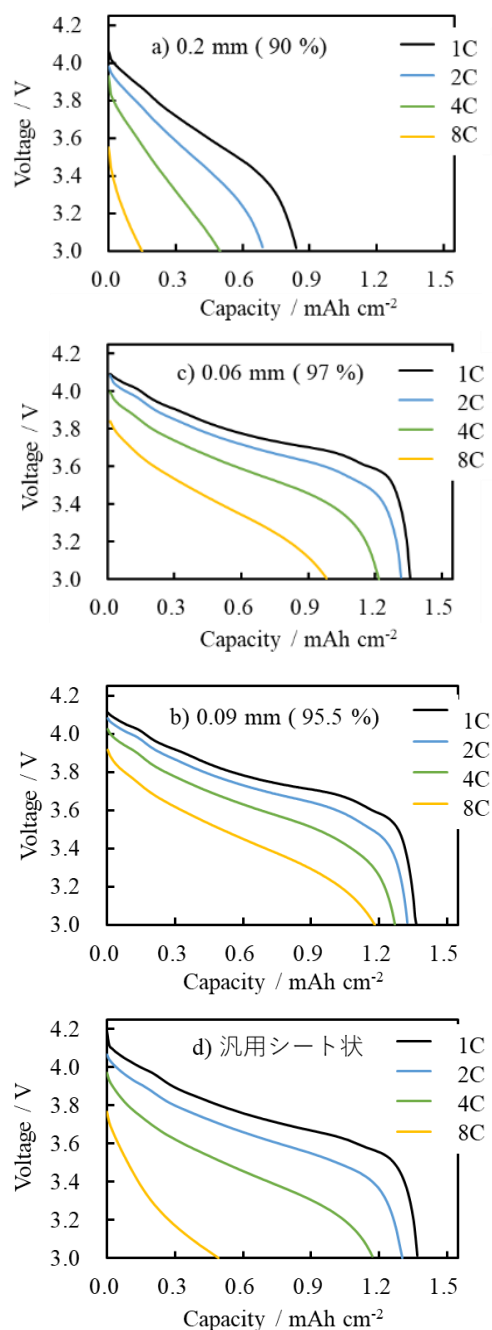


図3 MLMの圧縮率がLiBのレート特性に及ぼす影響。

3 結果及び考察

3.2 樹脂含侵量

IMP 測定によるナイキストプロットを図4に示す。実数軸切片は、シート状セパレータを用いた場合よりも PVdF 添加 MLM を用いた場合の方が小さかった。これはシート状セパレータよりも MLM の方がリチウムイオンの移動抵抗が小さいことを示唆している。さらに、PVdF の添加量 1.9 wt% の場合が最も実数軸切片が小さかった。これは抵抗が最も小さいことを示唆している。

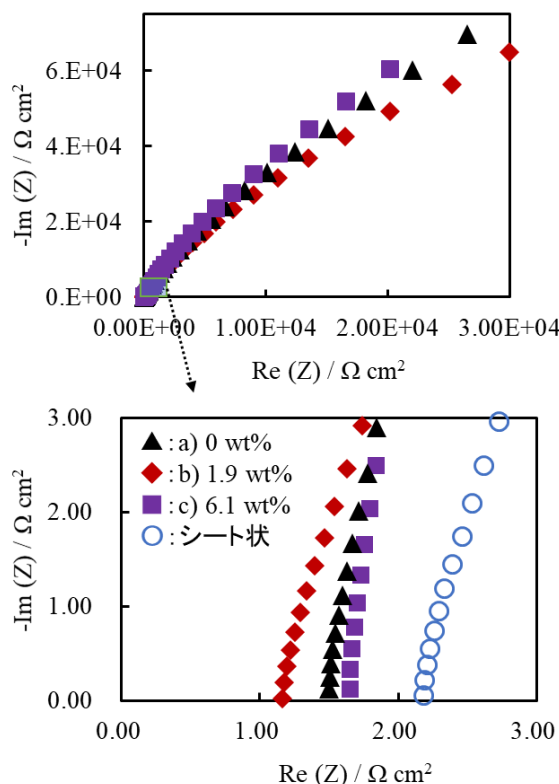


図4 PVdF添加量がIMPに及ぼす影響 (PVdF添加MLMのナイキストプロット)。

3.3 電解質の種類

各電解質を用いた場合における 50 サイクルまでの充放電曲線 (サイクル特性) を図5に示す。LiFSI、または、LiTFSI を用いた場合に、高い容量維持率が得られた。これは、FSI、TFSI の N- サイトと MLM の CN サイトの親和性により Li-FSI (Li-TFSI) の電離状態が安定するためではないかと推測している。

3.4 スーパーハイレート化

新規電解質媒体、及び、比較としてシート状セパレータを用いた10Cスーパーハイレート充放電

曲線 (スーパーハイレート評価) を図6に示す。シート状セパレータでは容量が著しく低下した。それに対して、新規電解質媒体では高い容量維持率 (98%/50サイクル) が得られた。目標としていた50サイクル容量維持率80%を大きく超える結果となった。ただし、もう1つの目標である10C容量/0.2C容量 > 80%は達成できなかった。これは、正負極性能・電池構成条件に起因する可能性もあると考えられる。

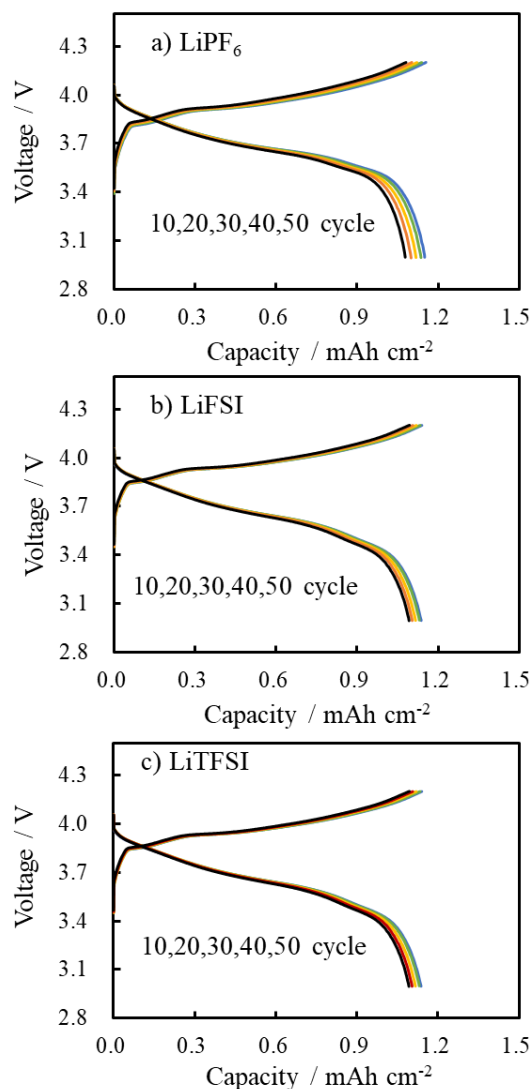


図5 各電解質がLiBのサイクル特性に及ぼす影響。

参考文献

- 1) B Yuan, K Wen, D Chen, Y Liu, Y Dong etc., “Composite Separators for Robust High Rate Lithium Ion Batteries”, Adv. Funct. Mater., 31, 2101420 (2021).
- 2) A Valverde, R Goncalves, MM Silva etc., “Metal–Organic Framework Based PVDF Separators for High Rate Cycling Lithium-Ion Batteries”, ACS Appl. Energy Mater. 3, 11907-11919 (2020).
- 3) C Zhang, L Shen, J Shen, F Liu, G Chen etc., “Anion-Sorbent Composite Separators for High-Rate Lithium-Ion Batteries”, Advan. Mater., 31, 1808338 (2019).

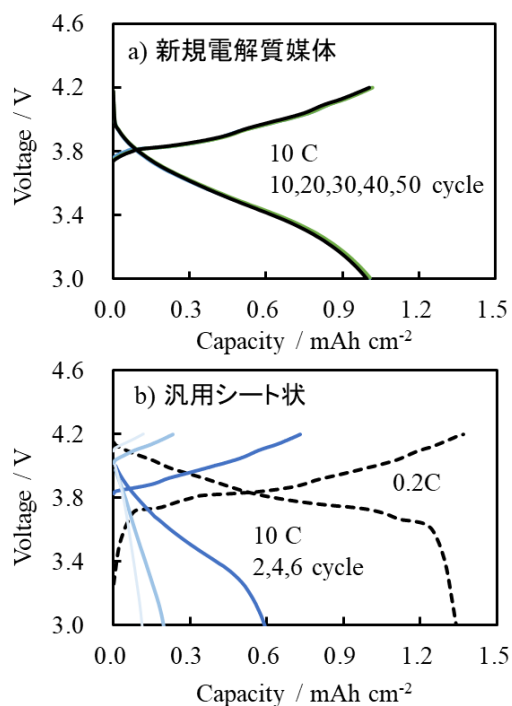


図6 新規電解質構造体を用いたLiBのスーパーハイレート評価.

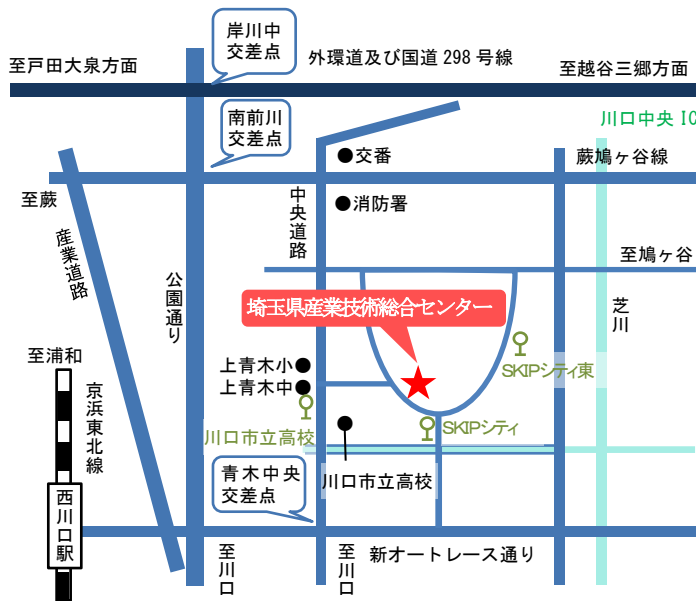
4 まとめ

本研究開発に係るMLMからなる新規電解質構造は、①圧縮、②樹脂含侵量、③電解質を最適化することにより、Liイオン移動抵抗が低減され（IMP測定）、スーパーハイレート（10C）でも高い容量維持率（98 % / 50サイクル）が得られた。これは申請時に予測していた「新規電解質媒体（3次元網構造）では、ハイレートに伴う体積膨張収縮に対して柔軟に対応して、液切れや接触不良部分が抑制される」を裏付けることが示唆され、この新規構造のセパレータがスーパーハイレートを可能にする可能性が見出された。ただし、10 C容量 / 0.2C容量 > 80 %が達成できなかった。今後の課題とする。

謝辞

本研究は「御器谷科学技術財団研究開発助成」の研究助成を受けて、実施することができました。深く感謝申し上げます。

【問い合わせ先】



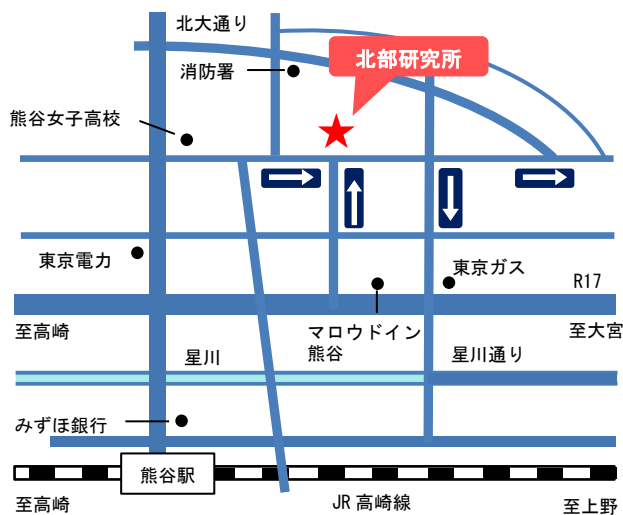
埼玉県産業技術総合センター

T 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

T 360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

令和5年度
埼玉県産業技術総合センター研究報告
Vol.22

令和7年3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 (企画・総務 企画担当) FAX 048-265-1334

URL <https://www.pref.saitama.lg.jp/saitec/>

無断複写・転載を禁じます