ISSN 2759-0038

令和4年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.20

2023年8月発行

宮 城 県

MIYAGI Prefectural Government

目次

【研究論文】

1　デジタルファブリケーションによる地域商品開発 ………… 1
益田　佳奈、篠塚　慶介、伊藤　利憲

2　多相流シミュレーション技術の高度化研究 ………… 9
吉川　穣、荒木　武、齋藤　佳史、家口　心

3　ガウス過程回帰を用いたガスセンサ濃度推定回帰モデルの構築
　— 機械学習を用いた時系列データ解析 — ………… 17
岩沢　正樹、阿部　宏之

4　環境発電、多点センシング、ビッグデータ処理を活用した県内産業の高度化 ………… 25
小野　仁、中居　倫夫、今井　和彦、太田　晋一、荒木　武、高野　寛己、林　正博

5　工業材料の加工プロセスと評価技術の確立 ………… 35
阿部　一彦

6　素材先端技術活用推進事業 ………… 39
佐藤　勲征、今野　奈穂、四戸　大希

7　次世代素材活用推進事業 ………… 45
佐藤　勲征、遠藤　崇正、今野　奈穂、四戸　大希、推野　敦子

【短報】

1　メタサーフェスデバイスの研究 …… 51
小松　迅人、佐藤　裕高、高田　健一

2　10m 法電波暗室を用いた放射電磁ノイズの測定環境依存に関する調査研究 …… 57
坂下　雅幸、佐藤　裕高

3　みやぎアップグレードリサイクル推進事業 …… 61
推野　敦子、佐久間　華織、佐藤　勲征

4　新たな宮城県産酵母の育種
— 県産清酒多様化のための酵母開発 — …… 65
石川　潤一、稲生　栄子、有住　和彦

5　多変量解析を用いた工程管理手法の検討 …… 69
羽生　幸弘、浅野　壮宏、小山　誠司

6　イチゴ‘にこにこベリー’のケーキ用としての特性評価と利用拡大に向けた検討 …… 75
高山　詩織、小山　誠司、畑中　咲子

【ノート】

1 アーム式デジタイザの測定ノウハウ確立及びデータ品質評価 …… 81
篠塚 慶介、伊藤 利憲、益田 佳奈

2 高分子材料の寿命予測 …… 85
林 正博、阿部 宏之、佐藤 勲征

3 イメージング分析の高度化 …… 89
鈴木 鋭二、遠藤 崇正

4 金属材料における高分解能X線CT分析に関する研究 …… 97
伊藤 桂介、遠藤 崇正、曽根 宏

5 宮城県産セリの特性評価 …… 99
高山 詩織、小山 誠司、畑中 咲子、今野 政憲

6 熱脱着法による香気分析の基礎調査 …… 105
浅野 壮宏、小山 誠司

7 エダマメの品種特性の比較
— 熱脱着法による香気分析の基礎調査 — …… 109
小山 誠司、高山 詩織、浅野 壮宏

【研究論文】

【研究論文】　【令和3～4年度 県単独試験研究】

デジタルファブリケーションによる地域商品開発

益田 佳奈、篠塚 慶介、伊藤 利憲
企画・事業推進部

デジタルファブリケーションとは、デジタルデータを基に創造物を制作する技術である[1)]。中小企業においても、デジタルファブリケーション施設（3Dプリンターやレーザーカッター等のデジタルファブリケーション機器が設置された工房のこと）の利用や、自社設備として機器を導入して商品開発を行う事例も増加しているが、デザインプロセスと試作プロセスの不一致等の要因により、効果的に活かしきれていない現状もある。

そこで、本研究では、商品開発における試作開発のフェーズにおいて、デジタルファブリケーションを適切に使うことでより魅力的な商品開発が促進されるという仮説の下、デジタルファブリケーションとデザインの両方向から試作・検討を支援するシステムを構築し、地域企業との具体的な商品開発を通して支援システムの有効性を検証する。

キーワード: デジタルファブリケーション、レーザーカッター、UVプリンター、地域商品、デザイン

1 緒言

デジタルデータを基にものづくりを行う“デジタルファブリケーション（以下「DF」という。）”は新たなイノベーションや経済的価値を生み出す技術として世界的に注目されている。マサチューセッツ工科大学が起源とされるデジタルファブリケーション施設（以下「ファブ施設」という。）を開設する動きも世界各地で広がり、DF技術の普及を押し進めている。

現在、日本では132箇所（2021年Fabcross調査[2)]）のファブ施設が運営されているといわれ、近年では地域企業が3DプリンターやレーザーカッターなどのDF設備を積極的に導入し、試作に活用する動きが広がりを見せている。

設備導入・試作での活用が地域企業で進む一方、商品開発プロセス全体を通して見てみると、必ずしもDF技術が効果的に使われていない実情が見えてきた（県内・近県10団体に聞き取り調査）。その要因の一つとして「デザインプロセスと試作プロセスの不一致」が考えられる。

そこで、本研究ではDFによる試作とデザイン（商品の企画立案行為）を包括的に支援し、商品開発プロセスを改善するシステムを構築する。また、地域企業との具体的な商品開発を通して本システムの有効性を検証していく。

2 検証方法

2.1 支援システムの構成

システム構築に当たり、DF機器を取り入れた商品開発を実践しようとしている企業の現状をヒアリングした。その結果、DF機器を実際に導入した企業では、専門オペレータが不足していて試作品加工の技術的ハードルが高いことや、加工可能な素材の知識やパラメータ等も十分に把握できていないことが課題として挙げられた。また、社内にデザイン知識のある人材がいないことで、地域の魅力を付加するアイデア発想[3)]や加工データの作成が容易ではないという現状も多く見受けられた。

そこで、これらの課題を解決するために次の3つの支援システムを構築する。加工技術や知識の課題は「①加工パラメータデータベース」で解決し、アイデア創出の課題は地域素材の「②デザインエレメントデータベース」で解決する。さらに、感性分析による「③検索システム」により、どのイメージゾーンを狙うのかの指標、そして狙ったイメージと合っているのかの評価を行う。

これらのシステムを3つのギアのようにお互い連動させながら回していくことで、商品開発における試作・検討の工程がよりスピーディーになり、商品開発が効率的に行われるという仮説を基に支援システムを構築する（図1）。

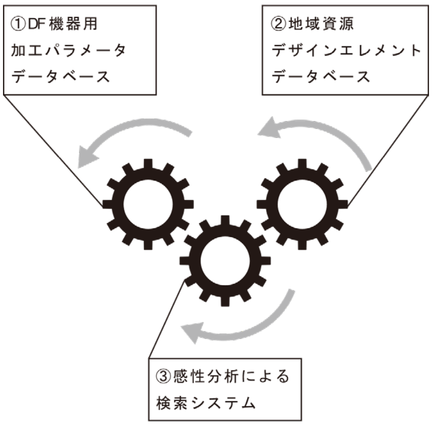


図1　支援システムの構成イメージ

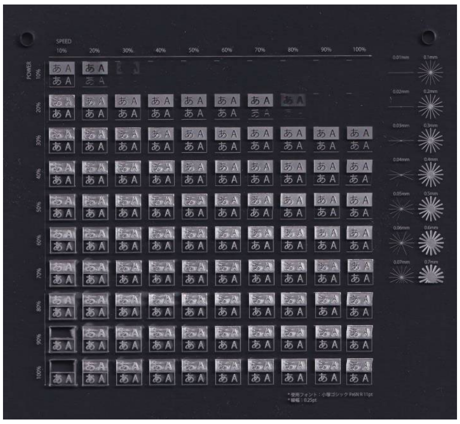


図 3　レーザーカッターの彫刻加工パラメータ見本

2.2　加工パラメータ調査

県内企業が商品開発に導入している主なDF機器としてレーザーカッター（trotec speedy100）及びUVプリンター（mimaki UJF-6042MkⅡ）の出力パラメータ実験を行った。DF機器は細かなパラメータ調整が必要なため、加工する材料の材質や厚みに合った適切な数値を都度設定しなければならない。レーザーカッターは切断加工における材質や厚み別の独自調整パラメータ（図2）と、彫刻加工におけるパラメータ出力見本（図3）を作成した。UVプリンターはインクの濃淡を確認するための特殊インク印刷見本（図4）を作成した。レーザーカッターのパラメータについては、ファイルとして書き出しすることができるため、同機種を導入した企業に随時情報提供を行っている。

今回作成したパラメーター一覧によって、最適な数値で加工するためのテスト加工の時間を大幅に短縮すると共に、材料のロスを削減することも可能になる。また、材料一覧があることで本来想定していた材料より適した材料を選定したり、新たなアイデア創出の可能性に繋げることもできる。これにより、DF機器導入企業が抱える加工知識・技術の課題が改善される。

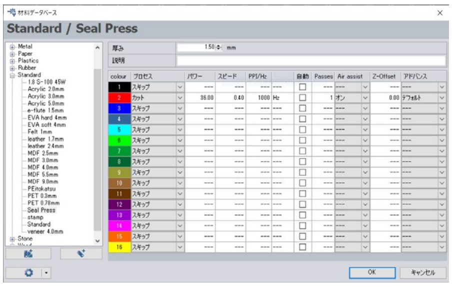


図 2　レーザーカッターの素材・厚み別独自調整パラメータ

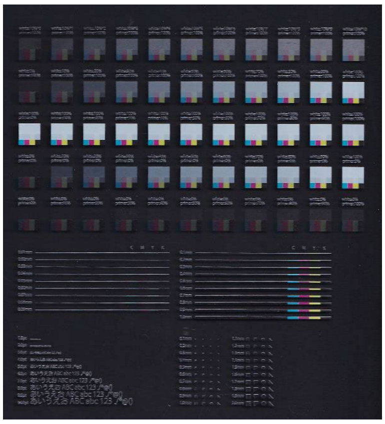


図 4　UV プリンターの特殊インク印刷加工パラメータ見本

2.3　デザインエレメント作成

観光プロモーション推進室が管理している、宮城県の観光に関する写真を検索・閲覧・ダウンロードできるWebサイト「みやぎデジタルフォトライブラリー」[4]に登録されている画像を代表的な「宮城の地域資源」の風景と定義し、形状パターン及び配色パターンを合計1000種類制作した。

2.3.1　形状パターン制作フロー

みやぎデジタルフォトライブラリーに登録されている画像から目視で図画の特徴となる点を抽出した後、それらの点と点を線で結び、適した配置方法で整列し（図5）、充填率の変更や変形バリエーションを増やすことで、地域企業のニーズに合わせた形状パターンを誰でも簡単に素早く生成する手法を確立した（図6）。この手法の検証として、画像から抽出した100種類の特徴点を基に500種類の形状パターンを制作した（図7）。

これらの形状パターンは全てシンプルなベクターのパスデータで制作されている為、IllustratorやPhotoshop等の2D描画ソフトの他、Rhinocerosのような三次元CADソフトでも使用可能である。

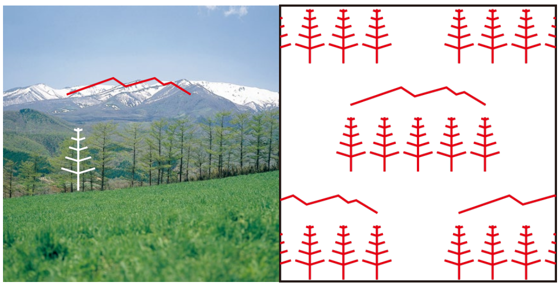


図 5　写真から特徴点を抽出し、適した方法で配置した形状パターンの例

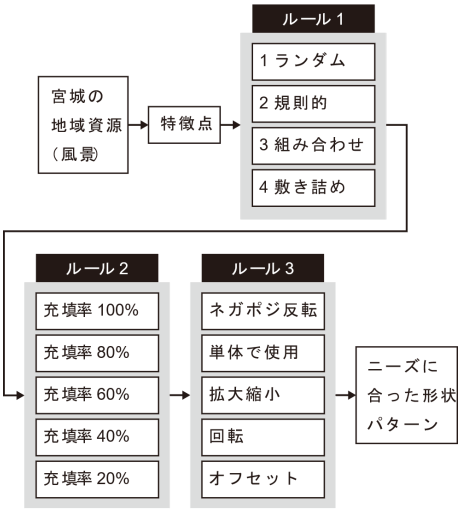


図 6　形状パターンの制作フロー

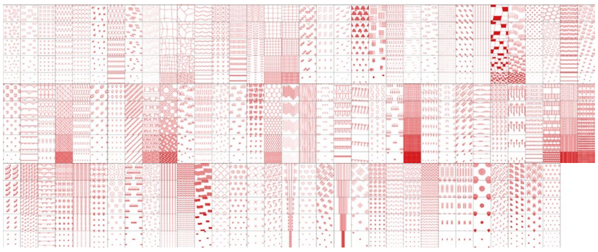


図 7　形状パターン 500 種類

2.3.2 配色パターン制作フロー

ブラウザ上で簡単に操作できるカラージェネレータ「Adobe color」[5)]の「テーマを抽出」ツールを使用し、画像から自動的に特徴的なカラーを抽出して5色の配色パレットを生成する（図8）。みやぎデジタルフォトライブラリーに登録されている画像からテーマを抽出し、500種類の配色パターンを制作する（図9）。

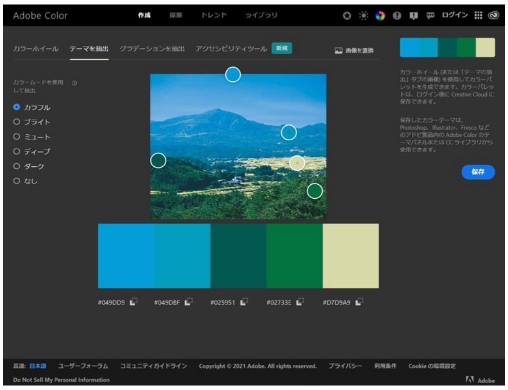


図 8　配色パターンの制作フロー（Adobe color 使用）

図 9　配色パターン 500 種類

3　地域デザインエレメント生成システム「Chiikit」の開発

3.1　「Chiikit」とは

形状パターンと配色パターンの組み合わせにより、250000種類以上のパターンが制作可能になったが、より多くのパターンを素早く生成する為に、デザインエレメント生成システム「Chiikit」（呼称：チイキット）を開発した（図10）。「Chiikit」という名称は、「Chiiki（地域）」らしさをプラスできる「Kit（道具一式）」という意味の造語である。専用ソフトウェアをダウンロードしなくても、インターネットブラウザ上で気軽に形状・配色パターンの組み合わせをシミュレーションすることが可能である。

これまでの形状パターンの制作方法は、デザイナーが手動で並べ方や間隔を定義するものだったが、地域の方が、地域のイメージを使用して直感的にデザインパターンを作成できるよう、工程の一部分を自動化することを目的に、Chiikitの開発を行った。

3.2 「Chiikit」の構成

3.2.1 データ構成および形式

　まず、以下の手順にてデータ要素の再構成とデータ構造の設計を行った。

- 形状パターンの要素の単位形状(SVG形式)
- 配色パレットのデータ化(XML形式)
- 並べ方のデータ化(json形式)

　これらのデータをChiikitのシステム内にて扱えるよう、システム管理者向け並べ方エディタ(図10)やExcelによるデータジェネレータを独自開発し、登録のスピードアップを図った。

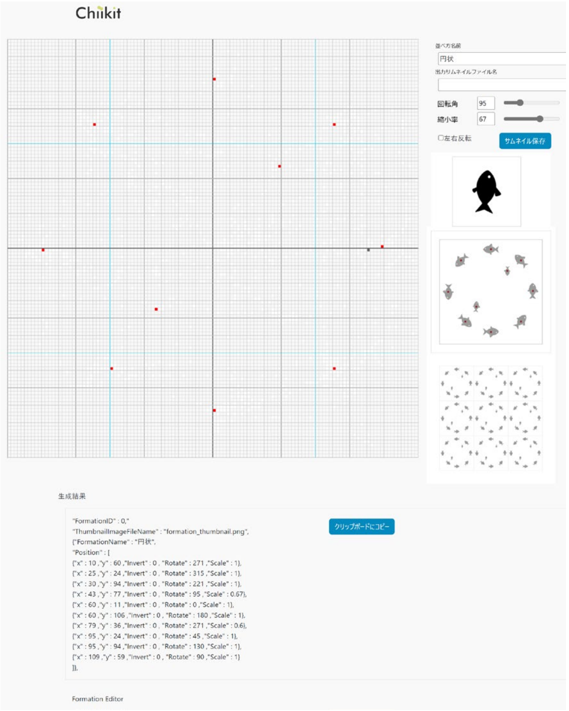


図 10 「Chiikit」並べ方エディタ

3.2.2 システム構成

　以下の構成にて、システム全体設計並びに実装を行った。

- UI動的処理: JavaScriptおよびp5.jsライブラリ
- 画面生成: Bootstrap4(HTML、CSS)
- サーバサイド処理:Python、SQLite、Flask、他

3.2.3 「Chiikit」使用方法

　形状パターンを生成する際はデータベースから任意の単位形状を選択し、Chiikit上で並べ方・サイズ・線の太さ・不透明度等を設定する(図11)。設定を調節する際はスライダーバーを使用するため、グラフィックデザインを専門としない人でも直感的に値を入力することが可能である。

　また、生成した形状パターンに対して任意の配色パターンを反映させることを可能にした(図12)。

　操作は全て、Webブラウザ上で完結するため、インターネット環境さえあれば、パソコンに限らずタブレットPCやスマートフォンでも操作可能である。

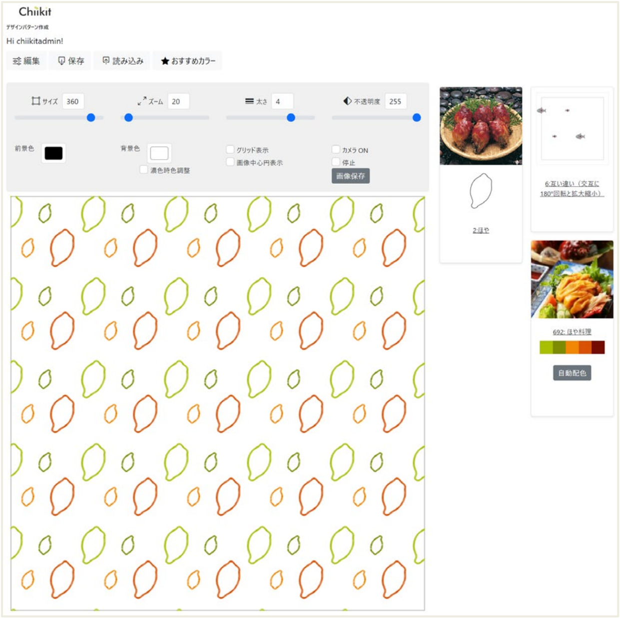


図 11 「Chiikit」のメイン操作画面

図 12 「Chiikit」で生成したパターンの例

　これらの形状パターンと配色パターンで構成されるデザインエレメントを活用し、目指すべきイメージを具体的に共有することで、関係者間の齟齬を減らし、商品開発

の試作・検討のフェーズをより効率的に行うことが可能になる。

4 商品開発プロセスへの試験導入

4.1 アロマウォーターのボトルデザイン

4.1.1 開発経緯

農山漁村なりわい課及び大河原地方振興事務所と連携し、蔵王町で100種類以上の苗木を育てる(有)グリーンプランナー太田苗園(以下「太田苗園」という。)の新商品開発プロセスに、本システムを実践活用する協力を得ることができた。太田苗園では、苗木を育てる過程で発生する未利用材を活用したアロマウォーターの試作品を開発していたが、パッケージデザインに悩みを抱えていた。そこで、本システムを用いて、ボトルの選定、ロゴデザイン案の制作を行った。

4.1.2 商品の詳細

まずは、「Chiikit」にて蔵王町の森の自然が感じられる形状パターンと配色パターンの組み合わせを生成し(図13)、パッケージデザイン案を制作した(図14)。

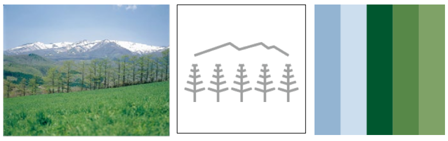


図 13 「新緑の蔵王」の形状パターンと配色パターン

図 14 初期パッケージデザイン案

上記のデザイン案を基にヒアリングを行い、事業者が求める蔵王町の森の自然らしさについて意識合わせをした結果、パターンのモチーフとなる風景には自社農園から望む蔵王の風景を取り入れたいという具体的な要望を引き出すことができた。また、併せて「蔵王の森のしずく」という商品名も決定した。

商品やブランドイメージの方向性をより細かく設定するために、まずは「蔵王の森のしずく」という商品名について、感性分析手法「9イメージ分類法」[6]を用いた分析を実施した。「9イメージ分類法」とは、117個の形容詞をそれぞれ「愛・素・優・楽・趣・品・華・格・理」の9つのグループに分類して配置した図表を用いて、分析対象のイメージを視覚的に表現する手法である。被験者10名に「蔵王の森のしずく」という言葉のイメージについてアンケートを行った結果、特に「素(素朴な)」「優(優雅な)」「品(気品のある)」の3つのゾーンの形容詞が多く挙げられていることが分かった(図15)。そこで、「素」「優」「品」のイメージに則ったロゴデザイン案をそれぞれ制作し(図16)、それらのデザインが狙いどおりのイメージで制作されているか確認するために、改めて「9イメージ分類法」を用いた感性分析を行った。分析の結果、いずれも狙いどおりのデザインができていることが分かったため、3つのデザイン案を基に、商品開発の戦略としてどのイメージゾーンを目指すか議論を重ね、「素」を基本にシンプルで自然らしいデザイン展開とすることに決定した。

図 15 「イメージの 9 分類と 117 言語の図表」[7]で狙うゾーン

図 16 左:「素」/中央:「優」/右:「品」のイメージで制作したロゴデザイン案

4.1.3 試験配布・販売の結果

事業者に提供していただいた自社農園から望む蔵王

の風景写真を基に(図17)、細かな修正を加えたロゴデザイン案をラベルシールのレイアウトに反映し(図18)、令和4年12月「第2回山の幸販売会」(会場:宮城県庁)及び「せんなんマルシェin大河原合庁」(会場:大河原合同庁舎)にて試験配布とアンケート調査を実施した(図19)。合計171名のアンケート調査の結果、パッケージデザインの印象についてはシンプルで自然らしいとのコメントが多く寄せられ、おおむね狙いどおりのデザインができていることが分かった。ただし、シンプルさを追求するあまりフォントサイズが小さく読みにくいというコメントも寄せられた。デザインのブラッシュアップを含め、今後も継続的な技術支援を行う予定である。

図 17　左:「太田苗園から望む蔵王山」の形状パターン/右:「太田苗園の苗木」の配色パターン

図 18 「蔵王の森のしずく」ラベルデザイン案

図 19　左:「蔵王の森のしずく」試験配布時の様子/右:UV プリンターで作成した樹木ごとの試香紙

4.2　生椎茸のパッケージラベルデザイン

4.2.1　開発経緯

農山漁村なりわい課及び大河原地方振興事務所と連携し、角田市で原木椎茸を栽培している遠藤農園の新パッケージ開発プロセスに、本システムを実践活用する機会を得た。遠藤農園では、これまで自社農園で栽培した原木椎茸を販売する際、市販品のラベルシールを使用していたが、自社らしさのあるラベルシールを制作したいという悩みを抱えていた。市内に同姓で生椎茸を販売している事業者もおり、販売場所も重複するため、他社との差別化が必要である。また、原木椎茸以外に加工食品も製造販売しており、それらについてもパッケージデザインの必要性を感じていた。

4.2.2　商品の詳細

まずは、「椎茸」という素材そのものの印象から「9イメージ分類法」で狙うゾーンを「格(格調のある)」に決定した。遠藤農園の近くには高蔵寺という宮城県に現存する最古の木造建築と呼ばれる由緒あるお寺がある為、高蔵寺阿弥陀如来座像の写真から抽出した配色パターンを使用した。形状パターンについてはChiikitのライブラリ内で適切なデザインをシミュレーションできなかった為、遠藤農園の椎茸の原木写真から単位形状を抽出してデータベースに追加し、形状パターンを新たに作成した(図20)。

原木椎茸以外の自社加工食品を販売する際のラベルシールも同様の配色パターンと形状パターンを使用し、シールを貼るだけで自社商品の見た目に統一感が出るよう工夫した(図21)。

図 20　左:「遠藤農園の椎茸原木」の形状パターン/右:「高蔵寺阿弥陀如来座像」の配色パターン

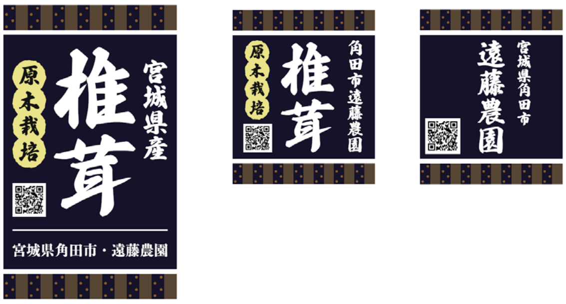


図 21　左:500 円椎茸用/中央:300 円椎茸用/右:その他自社加工食品等用

4.2.3 試験販売の結果

令和5年2月「第3回山の幸販売会」(会場:宮城県庁)にて試験販売と簡易的なアンケート調査を実施した(図22)。合計50名のアンケート調査の結果、新パッケージラベルの印象についておおむね狙いどおりのデザインができていることが分かった。

パッケージラベル以外に、出展ブースで使用する値札やポスターにも同様の配色パターンと形状パターンを採用し、簡易的なブランディングを実践した。値札のフレームはレーザーカッターとUVプリンターで制作し、中身の値札を自由に差し替えて使用することが可能な設計にした。差し替え用の値札テンプレートは一般に普及している文書作成ソフト「Word」で制作している為、今後は生産者や地方振興事務所の担当職員が、その時販売したいものや金額に合わせて内容を自由に改変することができる(図23)。

図 22 試験販売時の出展ブースの様子

図 23 左:レーザーカッターと UV プリンターで制作した値札フレーム/右:値札用 Word テンプレート

このように簡易的なブランディングを行った結果、オンラインマルシェや企業LINEによる広報活動等、事業者がチャレンジしたかった新たなチャネル開拓を実現することができた。

5 結言

本研究では、デジタルファブリケーションとデザインの両方向から試作・検討を支援するシステムを構築し、地域企業との具体的な商品開発を通して支援システムの有効性検証に取り組んだ。

実際に支援システムを使用した結果、事業者が求めている地域らしさとデザイナーが想像する地域らしさの意識共有がスムーズに行われ、試作・検討のサイクルがスピードアップし、商品開発プロセス全体の効率化が可能であるということが実証された。

特にエレメント生成システム「Chiikit」は、DF 機器を有さない地域企業でも、商品開発プロセスにおいて有効に活用できるということが分かった。機能の細かな修正や利用規約の調整等、実運用に向けて想定される問題点を洗い出すために、今後更に Chiikit の活用事例を増やしていく予定である。DF 機器の加工パラメータを活用した支援の方法についても引き続き検討していく。

また、本研究の成果を地域企業へ広く普及するに当たり、観光プロモーション推進室、農山漁村なりわい課、地方振興事務所へ情報提供を行った結果、農林水産事業者の商品開発に活かせるのではないかという意見が多く挙げられた。今後も引き続き地域企業との連携を通して、商品開発プロセスにおける支援システムの最適化を目指す。

謝辞

本研究で開発した支援システムの検証に当たり、多くの方々に御協力をいただきました。

蔵王町の(有)グリーンプランナー太田苗園と、角田市の遠藤農園には、新商品開発のプロセスにおいて本支援システムを導入する実証実験に御協力いただきました。大河原地方振興事務所林業振興部の前山恵美技術主幹には、県内企業のニーズ調査、販売会での試験販売やアンケート調査に御協力いただきました。

本研究の遂行に当たり、快く御協力いただいた皆様に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

1) 総務省.“平成28年版情報通信白書”. https://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/ja/h28/html/nc141330.html、(参照2022-05-11).
2) fabcross.“日本のファブ施設調査2021――コロナ禍

を経て微増。地方で進む小規模ラボ展開”.2021-12-28.
https://fabcross.jp/topics/research/20211228_fabspac
e.html、(参照2022-05-11).
3) 第4回日本感性工学会春季大会予稿集
「地域イメージの感性分析を活用した商品開発」
伊藤利憲(宮城県産業技術総合センター) 庄子真樹(宮
城県産業技術総合センター)
4) 宮城県観光プロモーション推進室.“みやぎデジタ
ルフォトライブラリー”.
https://digi-photo.pref.miyagi.jp/、(参照2022-05-11).
5) Adobe.“Adobe color”.
https://color.adobe.com/ja/create/image、(参照2022-
05-11).
6) 河西大介・宮内博実(2013). 感性評価手法による
イメージ提案の研究
http://design-integrate.jp/wp-
content/uploads/2014/11/KANSEI-evaluation-
method-IASDR2013.pdf、(参照 2023-05-10).
7) 株式会社デザインインテグレート. 基礎研究「イメー
ジの9分類 形容詞リスト」
http://design-integrate.jp/wp-
content/uploads/2014/12/9imagewordslist.pdf、(参照
2022-05-10).

【研究論文】 【令和3年度～令和4年度 地域競争力強化支援事業】

多相流シミュレーション技術の高度化研究

吉川 穣、荒木 武、齋藤 佳史、家口 心
自動車産業支援部

近年件数の多い多相流関連の相談に対応可能とするため、3つの気液二相流問題を設定して数値計算を行った。「液滴振動問題」では、初期に配置した楕円形水滴の振動周期が線形理論と一致する定量的な計算ができた。「ノズル濡れ問題」の計算では、気流による水流の壁面付着について検証実験にて再現できた。「液滴飛散問題」の計算では、気流と衝突した位置に対して非対称に水柱が変形する点で実験結果と定性的に一致し、液滴の径や速度からその飛行挙動が得られた。

キーワード: 気液混相流、液滴振動、ノズル濡れ、液滴飛散、数値計算

1 緒言

宮城県では、平成20年度からみやぎ発展税を有効に活用し、「富県宮城の実現」に向けた施策を行っている[1)]。中でも、県内総生産10兆円達成を目標とした産業振興パッケージでは、高度電子機械産業や自動車関連産業に関連した県内の中小企業の競争力強化を目的としており、当センターもその下に県内企業の技術の高度化を目指して日々の支援を行っている。

さて、上述の産業分野においては、デジタルエンジニアリング技術を活用した設計開発が世界的に普及しており、当センターでも平成9年度からコンピュータシミュレーションを導入して、県内企業向けに構造･伝熱を中心とした先導的な技術支援を行ってきた。ところが近年ではその分野を超え、特に流体力学分野に関して、シミュレーション（数値計算）技術を用いた設計の事前検討について、技術相談が年々増加している。例えばファンによる気流の到達距離や水冷による発熱体の温度を求めたいといった相談や、スプレーによる液滴の飛散挙動や溶融金属が流れながら冷えて固まる位置を知りたいといった相談が実際に寄せられている。前者の相談のように、気体や液体それぞれ単独の流れ（単相流）を扱う問題に関しては大方対応が可能で、数値計算利用の有無に関わらず数多くの支援を行っている。一方で、後者のように気体や液体、固体が混ざりながら流れる多相流（混相流）問題については、当センターにおいても知見がなく、現状においては対応が難しい。このような場合には、多相流現象を単相流現象と見立てた簡略モデルによる部分的な支援を行い、場合によっては対応不可とせざるを得ないケースもある。

本研究は、このような状況を打開し、県内企業が抱える多相流問題の設計開発に資するべく、令和3年度から2年間にわたって数値計算技術を培うものである。これまで当センターで対応できなかった多相流関連の問題に対して、できるだけ一般的な物理モデルを対象に選んで取り組むことで、多分野の県内企業から寄せられる相談への柔軟な対応を可能とする。もって、高度電子機械産業や自動車関連産業に関連した県内企業の競争力強化につなげる。

令和4年度は研究終了の年度に当たり、本研究報告では2年間の研究で取り組んだ内容について総括して述べる。令和3年度（1年目）は、気液間の表面張力が支配的となる現象として「液滴振動問題」を、液体の慣性が支配的となる現象として「ノズル濡れ問題」を取り上げて数値計算を行い、理論や実験と比較することで、その計算の妥当性検証を行うところまでを目標とした。令和4年度（2年目）は、液滴の飛行挙動を予測可能とすることを目標とし、水柱が気流によって微粒化する「液滴飛散問題」を数値計算にて取り扱い、実験との比較を行った。

2 計算方法と実験方法

2.1 液滴振動問題における計算方法

本節における計算では、表面張力が支配的となる現象として、重力場の影響が無視できる浮遊液滴の表面張力振動を取り上げる。本計算には、商用の流体計算ソフトウェアAnsys Fluent 2021 R2を用いて、VOF法により気液二相流を扱うこととし、表面張力モデルにはCSFモデルを採用した。気液二相流を構成する液体は水、

気体は空気として、物性値を与えている。図1に計算の初期条件と境界条件を示す。ここで、a: 楕円の長軸径、b: 楕円の短軸径、L: 計算領域の長さを表す。2次元問題とするために、奥行き方向には対象条件とし、その他の2次元平面方向の境界条件は全て開放として圧力0 Paを指定した。VOF法において、計算の対象となる水の体積分率VF_{w}は式(1)にて与えた。

$$VF_{\mathrm{w}} = \mathrm{step}\left(1 - \left(\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}\right)\right)、\ \mathrm{step}(c) = \begin{Bmatrix} 1 (c \geq 0) \\ 0 (c < 0) \end{Bmatrix} \quad (1)$$

ここでcは任意の実数である。水を楕円形の初期配置とすることで、気液界面に働く表面張力に差が生じ、液滴の運動が開始される。表1に計算条件を示す。ここでRは楕円の長軸径と短軸径の相乗平均から得られる代表液滴径を表す。表中の条件1、2に対して、表面張力の値を水と空気の間にはたらく$\sigma = 0.073$ N/mを中心に、0.292、0.01825と変えて計算を行った。計算に使用するメッシュは、x方向、y方向に$\Delta x = \Delta y = 0.0125$ mmの分解能を持つ直交等間隔格子とした。これは計算領域の1辺を80分割したことに相当する。また時間刻みは0.008 msとした。本計算におけるレイノルズ数はBasaran[2)]と同様に表面張力を用いた速度スケールで定義し、$\sigma = 0.073$ N/mにおいて$Re \equiv (\sigma R/\rho)^{1/2}/\mu = 110$とした。ここで水の密度$\rho = 1000$ kg/m^3、粘性係数$\mu = 0.001$ Pa・sである。

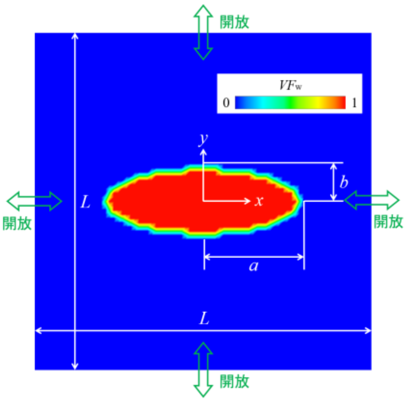


図1　液滴振動問題の初期条件と境界条件

表1　液滴振動問題の計算条件

単位: [mm]	L	a	b	$R \equiv \sqrt{ab}$
条件1	1	0.285	0.0951	0.165
条件2	10	2.85	0.951	1.65

2.2　ノズル濡れ問題における計算方法と実験方法

本節における計算では、液体の慣性が支配的となる現象として、気流による圧力低下が液体の流れの向きを変えることで、ノズル壁面を濡れる否かの状態が変化するノズル濡れ流れを取り上げる。

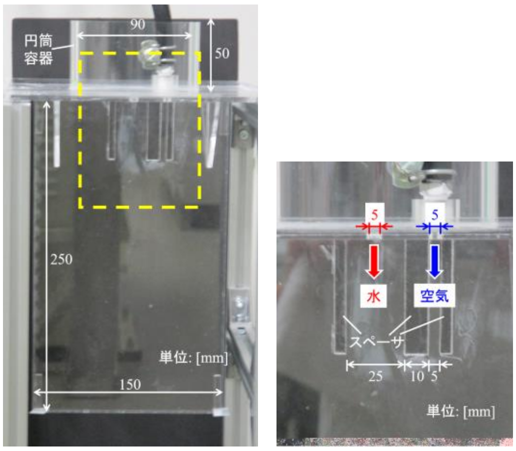
図2に計算との比較対象とする実験装置を示す。ノズル壁に見立てた3 mm厚のスペーサを挟むようにアクリル板を貼り合わせることで、テストセクションにおける水流の二次元性を確保した。また、テストセクション上部には円筒容器を設置し、水をオーバーフローさせることで水の流入流量を一定とした。水の平均流速は、30秒間流した水の質量を測定し流入孔の断面積で除すことで算出し、1.08 m/sであった。また空気の体積流量はKEYENCE社製FD-A100を用いて測定し、流速に換算して$V_0 = 0$、$V_1 = 16.6$、$V_2 = 28.3$、$V_3 = 39.4$ m/sの4条件で実験を行った。この値は、空気の流速と流入境界の奥行方向幅を代表長さとしたレイノルズ数において$Re_1 = 3.32 \times 10^3$、$Re_2 = 5.66 \times 10^3$、$Re_3 = 7.88 \times 10^3$に相当する。また、水の流速と流入境界の奥行方向幅を代表長さとしたレイノルズ数は$Re_{\mathrm{w}} = 3.24 \times 10^3$である。またウェーバー数は$We_{\mathrm{w}} = 48$である。

次に、以上の実験を対象とした数値計算の条件を示す。本計算には、商用の流体計算ソフトウェアAnsys CFX ver.19.2を用い、Homogeneous Modelにより気液二相流を扱った。「液滴振動問題」と同様に、気液二相流を構成する液体は水、気体は空気として、物性値を与えている。図3に計算領域と境界条件を示す。水の流入境界では実験と同様に速度を1.08 m/sで固定し、ハッチング領域の境界においては速度を0 m/sとした。また、空気の流入境界においては、式(2)(及び図4)に示すように速度$V_{\mathrm{in,air}}$ m/sを時間的に変化させ、実験条件と同じ速度V_{n}(n: 0~3)となるように段階的に加速させた。

$$V_{\mathrm{in,air}} = \sum_{n=0}^{2} (V_{n+1} - V_n) \left\{\tanh\left(\frac{5(t - t_n)}{t_{\mathrm{a}}}\right) + 1\right\} / 2 \quad (2)$$

ここで、tは時刻、t_nは加速の中心時刻、t_{a}は加速時間を表し、$t_1 = 0.25$ s、$t_2 = 0.5$ s、$t_3 = 0.75$ s、$t_{\mathrm{a}} = 0.1$ sである。なお「液滴振動問題」と同様に2次元問題とするため、奥行き方向には対象条件とし、その他の平面方向の境界条件は開放として圧力0 Paを指定した。図5に使用したメッシュを示す。Mechanicalメッシャーにおいて構造格子に類するメッシュを生成するべく、計算領域を領域1~7に分割して共有トポロジー機能にて領域間で隣接するメッシュを共有させた。また分解能は$\Delta x = 0.5$ mm、$\Delta y = 2$ mmとし、領域1と7にのみx方向

に格子伸長を施した。



(a)テストセクション全体図 (b)黄色破線部拡大図

図２ ノズル濡れ問題における実験装置

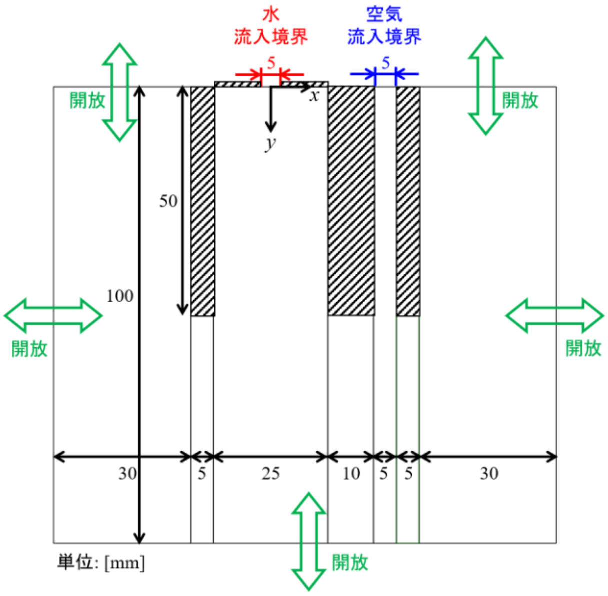


図３ ノズル濡れ問題における計算領域と境界条件

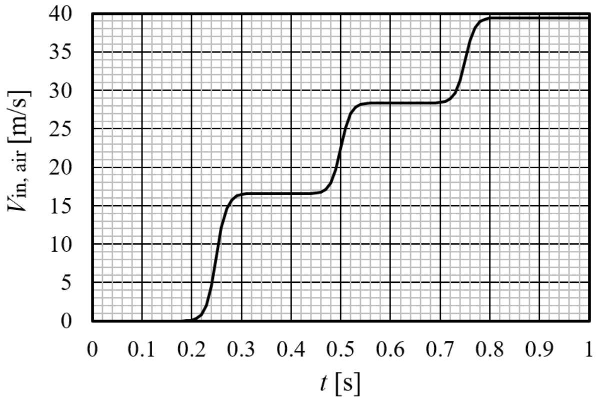


図４ 空気流入流速の時間変化

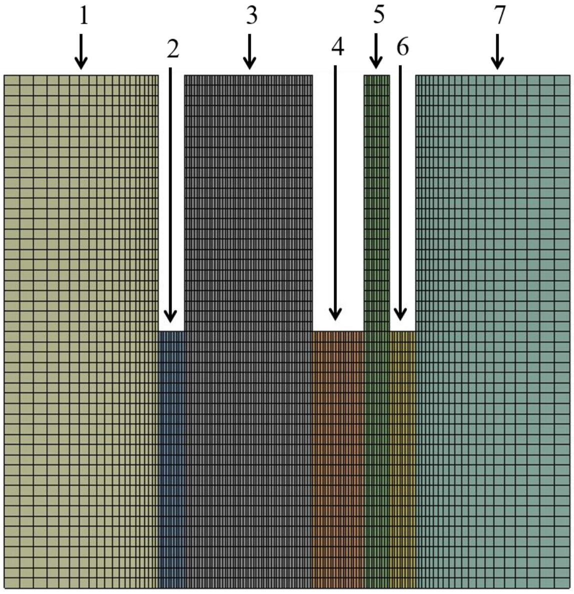


図５ ノズル濡れ問題における計算メッシュ

2.3 液滴飛散問題における計算方法と実験方法

本節における計算では、液滴の飛行挙動を扱う現象として、水柱に気流が垂直に噴きつけられる流れを取り上げる。

図6に実験装置を示す。円筒容器の底面に空けた5 mm角の孔から流出した水流に、70 mm下に位置する内径3 mmのエアノズルから圧縮空気を垂直に噴射させた。この時、水流の軸とエアノズル孔間の距離をd = 100 mmとして実験を行った。水は円筒容器からオーバーフローさせることで、「ノズル濡れ問題」と同様に流量を一定とした。水の流入体積流量は、20秒間流した水の質量を測定し、2.26×10^{-5} m^3/sであった。また空気の体積流量はKEYENCE社製FD-A100を用いて測定し、7.10×10^{-4} m^3/sであった。実験においては、高速な液滴の飛散挙動を確認するべく、フォトロン社製FASTCAM Mini AX200を用いて、図6中の黄破線内の領域を1000 fpsにて撮影した。

次に、以上の実験を対象とした数値計算の条件を示す。本計算には、商用の流体計算ソフトウェアAnsys Fluent 2022 R2を用い、VOF法およびDPM法により気液二相流を扱うこととした。本モデルでは、VOF法によって表現された空気と水の相のうち、水の相が一定の基準を満たしたときに、パーセルと呼ばれる代表粒子に変換される。本研究では、5 mm以下の粒子と等価体積とみなされる水の体積を持つ領域を、時間ステップ50回ごとにそれぞれパーセルへと変換が行われるよう設定した。この際、変換後の粒子は球形であることが仮定されるが、

水の体積分率によって表現された等価体積を持つ領域の非球面度は問わない。また、パーセルへの変換直前までVOF法にて水の変形を精度よく追跡するべく、0.113 mmを下限として自動メッシュアダプション機能を採用した。メッシュの精細化は水の体積分率$VF_{\mathrm{w}} > 0.55$かつその曲率が$10^{-12}\ \mathrm{m}^{-1}$よりも大きい領域に適用される。また表面張力モデルにはCSFモデルを採用し、$\sigma = 0.0708\ \mathrm{N/m}$とした。気液二相流を構成する液体は水、気体は空気として物性値を与え、乱流モデルとしてShielded Blended Eddy Simulation（SBES）モデルを用いている。図7に計算領域を、図8に生成した初期メッシュを示す。「ノズル濡れ問題」と同様に計算領域を領域1~3に分割し、着目する領域である領域1に最も細かいメッシュを生成するべく、Fluentメッシャーを用いてそれぞれ1 mm、4 mm、8 mmのポリヘドラルメッシュを生成した。座標系の原点は水の噴出孔に設け、$y > 0\ \mathrm{mm}$の領域に初期条件で$VF_{\mathrm{w}} = 1$を与えた。境界条件は、実験と流量が等しくなるように、水の流入孔で0.9 m/s、空気の流入孔で100 m/sの一様流速とした。またz方向は対称境界、+x方向の流出境界では流量の重みを1とし、それ以外の境界は壁面とした。初期の時間刻みは1 μsとして、時間刻み幅はアダプティブに変更することとした。

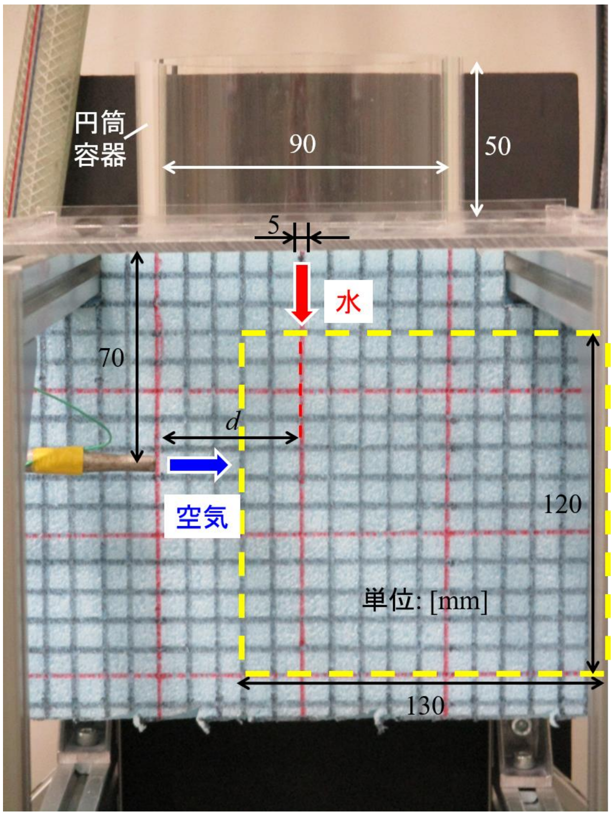


図6　液滴飛散問題における実験装置

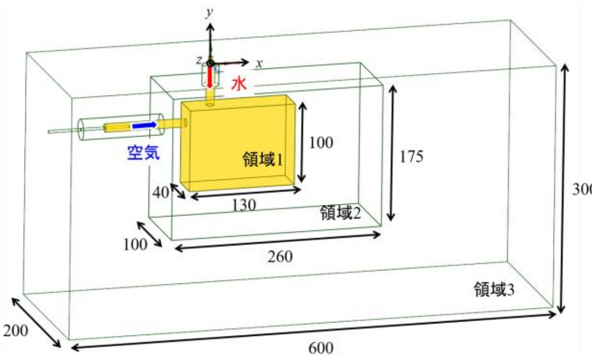


図7　液滴飛散問題における計算領域

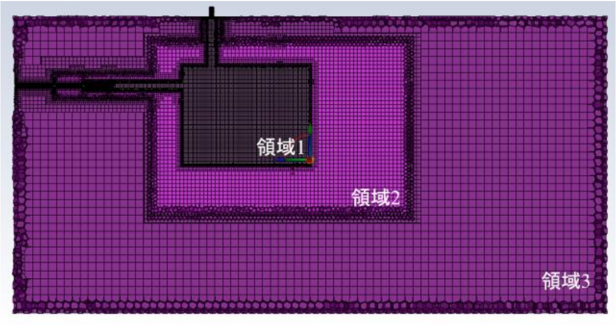


図8　液滴飛散問題における初期メッシュ

3　結果と考察

3.1　液滴振動問題

図9に条件1で$\sigma = 0.073\ \mathrm{N/m}$とした場合の計算結果を示す。$t$ = 0 msで横長の楕円形状であった液滴は、気液界面にて発生する表面張力差によって、横長→縦長→横長→…と変形を繰り返す。今回の計算条件で得られた振動周期は$T = 0.672\ \mathrm{ms}$で、図9は半周期ごとの水滴の様子を表している。同条件にて分解能を4倍に上げた計算も行ったが、水滴の振動周期は$T = 0.688\ \mathrm{ms}$で挙動に定性的な差は見られず、解の解像度依存性は低い。図10に条件1、2において、表面張力を変化させた場合の振動周期の違いを示す。液滴の表面張力振動は、円形からの無限小振幅を仮定した線形理論にて解析的に扱われており[3)]、周期は式(3)で与えられる。

$$T = 2\pi\sqrt{\rho R^3/6\sigma} \quad (3)$$

今回の計算結果（点）は線形理論の予測（線）とほぼ一致している。また、Basaran[2)]は有限要素法を用いて、レイノルズ数100における非線形領域の振幅条件（$a/b = 3$）で計算を行い、無次元時間で1周期2.8程度の振動現象となることを報告している。本計算はその振幅条件と近く、同様の時間スケールで無次元した周期は2.7となり、線形理論との比較と同様に良い一致を示したこと

から、設定した問題を定量的に解くことができたと考えられる。

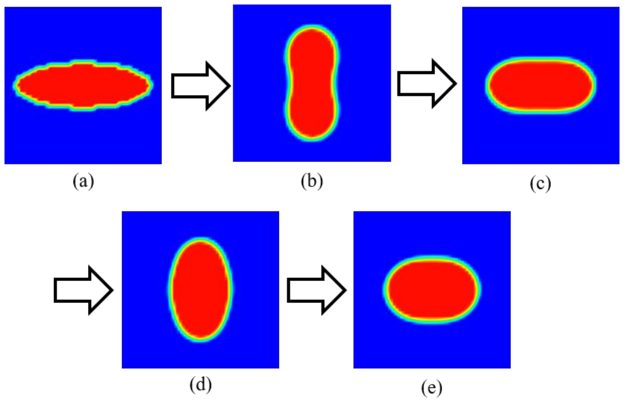


図9 液滴形状の時間変化(条件1、 $\sigma = 0.073$ N/m)
(a) $t = 0$ ms、(b) $t = 0.336$ ms、(c) $t = 0.672$ ms、
(d) $t = 1.008$ ms、(e) $t = 1.344$ ms

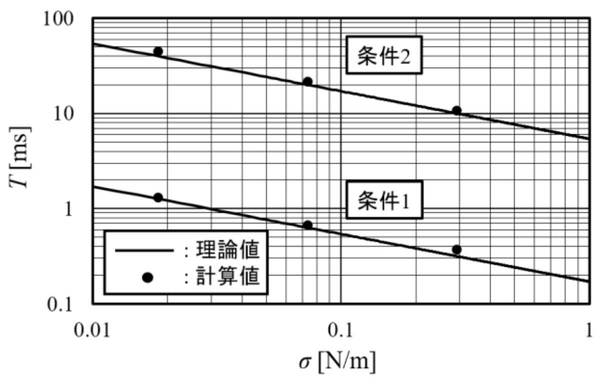


図10 表面張力に対する振動周期の違い

3.2 *ノズル濡れ問題*

図11に空気の流入速度$V_{\mathrm{in,air}}$を変化させた場合の水流の挙動について、計算結果と実験結果を併せて示す。空気を流さない場合、水は上から下に流れ落ちるだけであるが、気流が発生することで水流が気流側に吸い寄せられることが分かる。これは、Bernoulliの定理により高速領域が低圧となることで水流の左右で圧力差が生じ、その力のバランスによって水流の軌道が曲げられるためである。圧力差の大きさは空気の流速に対して単調増加となるため、水流が吸い寄せられる程度も流速の増加とともに大きくなっており、その様子は計算と実験で一致している。また本条件においては、$V_{\mathrm{in,air}} = 39.4$ m/sにおいて初めて、水流はノズル壁面に付着した。数値計算におけるこの水流の動きを定量的に扱うべく、$y = 50$ mmにおける水流位置のx座標X_{r}を式(4)で定義する。

$$X_{\mathrm{r}} = [\mathrm{maxVal}\{X \times \mathrm{step}(VF_{\mathrm{w}} - c_1)\} - c_2]/c_3 \quad (4)$$

ここで、$X \equiv x + c_2$、$c_1 = 0.9$、$c_2 = 12.5$ mm、$c_3 = 0.0125$ mmであり、maxVal関数は引数の最大値を返す関数を表す。式(4)は$y = 50$ mmにおいて水の体積分率が90%となるx座標の最大値に対応し、水の流入境界中心を0、ノズル壁面である12.5 mm位置を1として、1に近いほど壁面に近づいていることを意味する。図12にX_{r}の変化を示す。本計算では、乱流モデルとしてSmagorinskyモデルを採用しており、図中の(a)に相当する。気流が速度を持つ0.25 s近傍から水流位置は気流側へと移動し、$V_{\mathrm{in,air}} = 28.3$ m/s以上ではその位置が振れることが分かる。また、最終的に$V_{\mathrm{in,air}} = 39.4$ m/sでは壁面に付着し、この挙動は図11に示したように実験と一致する。ここで、乱流モデルをSSTモデルに変更した場合(図12(b))、水流の挙動は安定し$V_{\mathrm{in,air}} = 28.3$ m/sにおいて既に壁面に付着してしまう。一方、乱流モデルを用いない場合(図12(c))については、$V_{\mathrm{in,air}} = 39.4$ m/sにおいても壁面に付着することはなく、実験結果と定性的に一致しない。以上より、本件で扱った「ノズル濡れ問題」においては、乱流モデルの選択が現象の定性的な再現に大きく影響を及ぼすことが分かった。

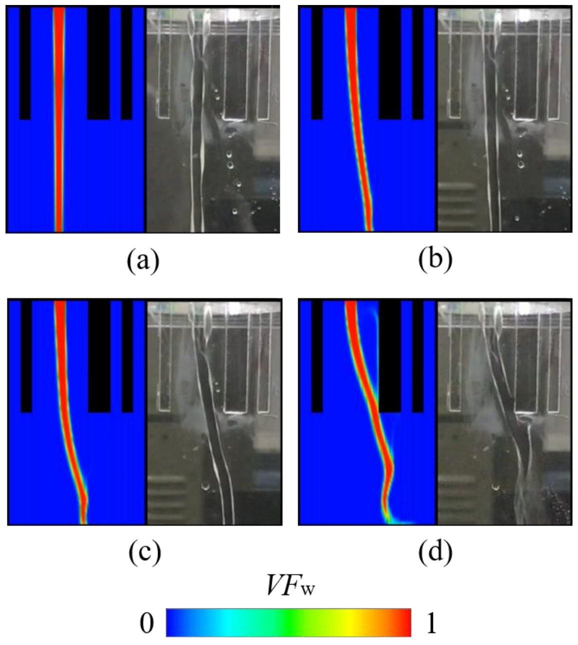


図11 計算結果(左)と実験結果(右)の比較
(a) $V_{\mathrm{in,air}} = 0$ m/s、(b) $V_{\mathrm{in,air}} = 16.6$ m/s、
(c) $V_{\mathrm{in,air}} = 28.3$ m/s、(d) $V_{\mathrm{in,air}} = 39.4$ m/s

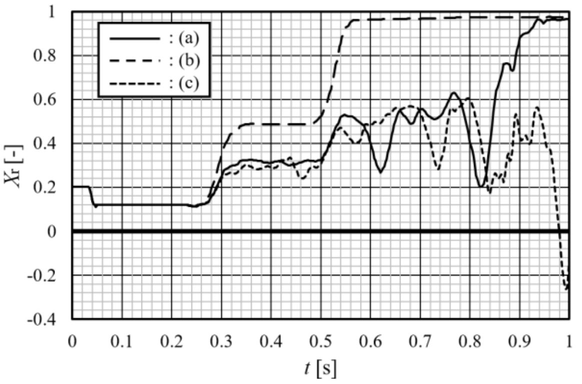


図12　$y = 50$ mmにおける水流位置の時間変化
(a) Smagorinskyモデル使用、(b) SSTモデル使用、
(c) 乱流モデル不使用

3.3　液滴飛散問題

図13に実験結果を示す。上方から定常状態で流れる水柱に、エアノズルから噴射した気流が到達した時刻を$t = t_0$ msとし、その時刻から3 msごとの水流の様子を観察した。図中の黄破線は気流が噴射された高さを示している。図13(a)、図13(b)を見ると、気流が水柱に到達した直後、気流の噴射高さと同じ高さにおいて水柱が$+x$方向へと変形する。その後徐々に変形は大きくなり（図13(c)、図13(d)）、到達から12 ms以降は変形した水流から液滴が飛散している様子がわかる（図13(e)、図13(f)）。また、到達から9 msまでは水流の変形はほぼ上下対称である一方で、その後は時間の経過に伴って、水流の変形領域は噴射位置よりも下の領域に位置するようになる。

図14に図13の実験を対象とした計算結果を示す。図13と同様に気流が水柱に到達した時刻$t = 4$ msから同じコマ数だけ描画しているが、描画の時間間隔を1 msに変えている。図において、気液界面として$VF_{\mathrm{w}} = 0.5$の等値面を緑色で、水柱と気流の中心が位置する$z = 0$のxy平面における速度ベクトル場を、カラーバーに示す速度の絶対値で色付けした。また、VOFからパーセルに変換された粒子を球で表示し、その色付けは青色～赤色を0～1 mmに対応させた（図15(a)のカラーバーに同じ）。計算結果でも時間の経過とともに水流が変形して液滴が飛散しており、その変形領域が気流の噴射位置よりも下の領域に位置している点で定性的に一致している。しかし、計算結果ではその現象が実験結果よりも3倍程度速く進んでいる。これは微粒化領域近傍における気流の速度が実験よりも大きいことが原因として考えられる。そこで計算で得られた気流の速度を見ると、流入条件で与えられた100 m/sから大きく変化していない。本実験では微粒化位置にて流速を測定していないため、現時点ではこれ以上の考察はできないが、定量的な一致が得られない理由として、計算側では乱流拡散の影響が過小評価されていた可能性が、実験側では気流の中心位置が水柱に対してオフセットがあった可能性が考えられる。

液滴の飛散挙動について調べるため、図15に$t = 10$ msにおける液滴の分布を示す。図15では、液滴の配色を(a)液滴径、(b)x方向速度、(c)y方向速度、(d)z方向速度とした。0.1 mmを超える大きな液滴は主に気流の流れ方向を軸として半径方向に遠い位置に存在するのに対して、0.1 mm未満の小さな液滴はその中心付近に分布する。また図15(b)(c)(d)を見ると、水柱と気流の衝突位置を原点として、半径方向外側に液滴が飛散している様子がわかる。以上のような液滴の飛散挙動は、ハイスピードカメラを用いても時空間解像度が原因で実験的な追跡が難しいが、数値計算では液滴径や瞬時の物理量が全場に対して得られるのが利点である。

以上の「液滴飛散問題」の計算は4コアの並列計算にて実施し、$t = 0 \sim 10$ msの結果を得るまでに8日ほど要した。

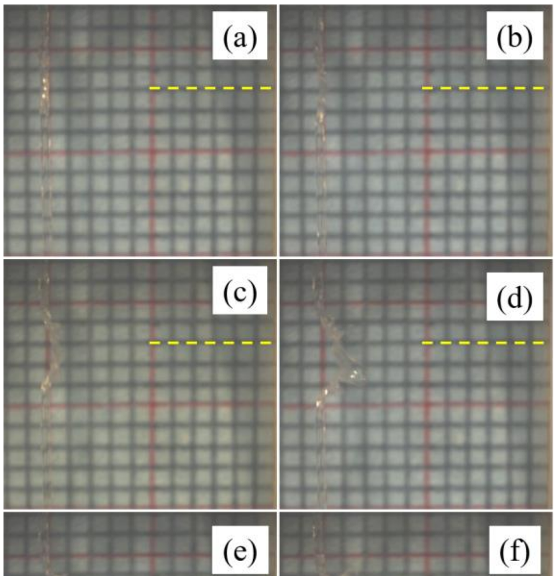


図13　実験結果
(a) $t = t_0$ ms、(b) $t = t_0 + 3$ ms、(c) $t = t_0 + 6$ ms、
(d) $t = t_0 + 9$ ms、(e) $t = t_0 + 12$ ms、(f) $t = t_0 + 15$ ms

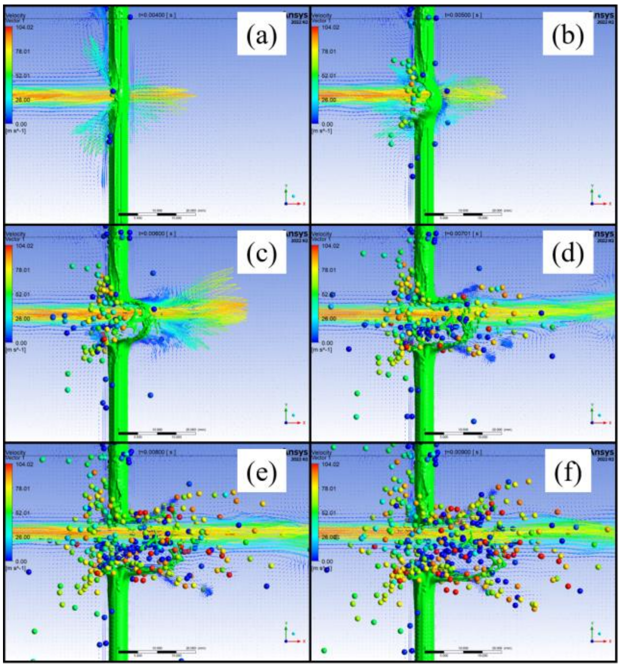


図14　計算結果

(a) t = 4 ms、(b) t = 5 ms、(c) t = 6 ms

(d) t = 7 ms、(e) t = 8 ms、(f) t = 9 ms

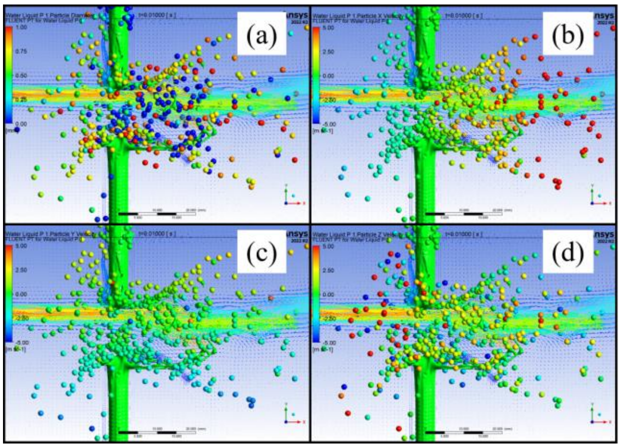


図15　t = 10 msにおける飛散液滴

(a)　液滴径、

(b) x方向速度、(c) y方向速度、(d) z方向速度

4　結言

県内企業からのニーズが多い多相流関連の問題に広く対応可能とするべく、3つの具体的な現象を対象として数値計算を行った。

まず、気液間の表面張力が支配的となる現象として選択した「液滴振動問題」では、楕円形の初期配置とした水滴の表面張力振動が観察され、その周期は線形理論から予測されるそれによく一致した。解の解像度依存性も低く、定量的な計算を行うことができたと考えられる。

次に、液体の慣性が支配的となる現象として選択した「ノズル濡れ問題」では、気流によって水流が吸い寄せられる様子やノズル壁面に付着する様子が、数値計算と検証実験とで一致した。乱流モデルを変更して同様の計算を行ったところ、SSTモデルを用いた場合、乱流モデルを用いなかった場合には、ノズル壁面に付着する現象を再現することができなかったが、Smagorinskyモデルを採用した場合には実験結果を再現できた。

最後に、液滴の飛行挙動を予測可能とすることを目標とした「液滴飛散問題」では、気流によって水柱の変形が引き起こされ、その変形が気流の中心位置よりも下方で非対称に生じる様子が数値計算と検証実験で一致した。また、実験からは解像度の問題で得難い液滴径や飛行速度の分布が数値計算から得られ、飛行挙動を確認できた。しかし、これらの現象の時間スケールは数値計算の方が3倍程度短く、定量的な一致のためには流速の測定を含め数値計算・検証実験ともに改善が必要である。

本研究期間中も数値計算技術を用いた企業支援を並行して行ったが、今後本技術のさらなる活用と普及、および進展に努める所存である。

参考文献

1)　「みやぎ発展税」の活用について https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/fukensui/hatenzei.html （参照　2023-7-7）

2)　O., A., Basaran. Nonlinear oscillations of viscous liquid drops. J. Fluid. Mech. 1992, 241, p. 169-198.

3)　NEW YORK DOVER PUBLICATIONS. HYDRODYNAMICS. Sixth Edition, 1932.

【研究論文】 【令和3～4年度 県単独試験研究】

ガウス過程回帰を用いたガスセンサ濃度推定回帰モデルの構築
― 機械学習を用いた時系列データ解析 ―

岩沢 正樹、阿部 宏之
機械電子情報技術部

半導体式ガスセンサにより測定した時系列データに対して、複数成分に対するガス濃度予測用回帰モデルの構築に取り組んだ。時系列データからの特徴量抽出には、変化点検知アルゴリズムとしてガス濃度を予測する時のリアルタイム性向上が期待できるChange Finderを採用した。回帰モデルの構築には、ガウス過程回帰を用いた。学習・推論した結果、検出するガスの単成分及び複数成分のガス濃度を予測する場合の回帰モデルについて、データの豊富な範囲での有効性を確認した。

キーワード: 時系列データ、回帰モデル、変化点検知、Change Finder、ガウス過程回帰、半導体式ガスセンサ

1 緒言

近年、深層学習に代表される機械学習分野の発展は著しく、その活用の幅が広がっている。特に、自然言語処理分野では、米国 OpenAI 社による ChatGPT の公開が社会に大きな影響を与えている [1]。また、日本では、経済産業省が、AI 導入ガイドブック [2]の作成や、より広く DX セレクション（中堅・中小企業等の DX 優良事例選定）[3]などを通じた中小企業への AI 導入を推進している。これらの動きの中、企業の製造現場においては、設備や装置の寿命予測や異常検知などの重要性が高い課題へ、機械学習の適用が期待され、今後、取り組む企業からの支援依頼が予想される。その中では、深層学習などの適用も考えられるが、機械学習のアルゴリズムは豊富であり、そのほかの様々なアルゴリズムを適材適所に活用することが重要である。そのためには、共通の事例に対して、様々なアルゴリズムを適用し、それぞれの長所と短所の理解を深めることが、当センターの支援活動において重要である。

そこで、当センターで開発中の半導体式ガスセンサ [4]で測定した電流値の時系列データを活用して、ガス濃度予測の回帰モデル構築の検討をおこなった。本報告では、先の報告 [5]で採用したニューラルネットワークによる回帰モデルとは異なるアプローチであるガウス過程回帰 [6, 7]に注目し、回帰モデル構築の検討を実施した。

2 実験と解析方法

2.1 データの測定

開発中のガスセンサでは、検出対象ガスに対するセンサの出力電流の変化でガス濃度を検出する [5]。実際の測定では、2 チャンネルの半導体パラメータアナライザを用いたため、1 枚のガスセンサ基板上に形成されている 6 本のセンサ素子のうち 2 本からの出力電流値がそれぞれ同時に記録される。具体的には、ガスの導入・排出が可能な配管の付いた金属製の容器内にガスセンサを設置し、空気を流し、電流値が安定した時間から電流値の記録を開始した。一定の時間が経過した後に、空気から検出対象ガスに切り替えた。さらに一定の時間が経過した後に、検出対象ガスを流す前の出力電流値に戻すための回復ガスとして空気を流した。各ガスの流量を 50 ml/min とした。図1に 1 回の測定で得られた 2 本のセンサ素子の典型的な応答特性を示す。測定開始後、経過時間 100 秒、及び 300 秒で空気から検出対象ガスへ切り替え、経過時間 200 秒、及び 400 秒で検出対象ガスから空気に切り替え、経過時間 500 秒まで出力電流の記録を継続した。ここで、使用した検出対象ガスは、市販の 4 種混合ガス（一酸化炭素 CO：0.30％、酸素 O_2：20.30％、ヘリウム He：10.20％、窒素 N_2：69.20％）である。本稿には示していないが、濃度の異なる7 種類の検出対象ガスに対して、2 本のセンサ素子で出力電流値の測定を行った。測定データは、時間と 2 本のセンサ素子の出力電流値がセットになった（ペアになった）時系列データで、2 回のガス濃度検出が 1 つのファイルに記録されている。

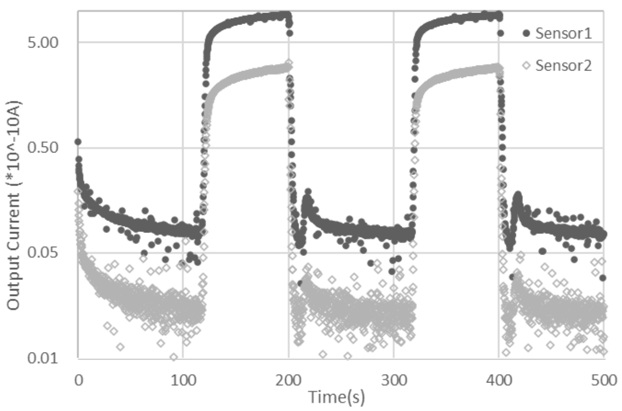


図1 2本のセンサ素子の典型的な応答特性

2.2 データセットの作成

本研究で使用したデータセットは、先の報告[5]と同様に、前述で得られたデータをセンサ素子1本ずつのデータに分離させた。このことにより、入力センサ数を変化させせることが可能となった。次に、スパイクノイズを除去した後、先の報告と同様にChange Finder[8)-10)]で検出したフラット部（図2●点）の値を特徴量として採用した

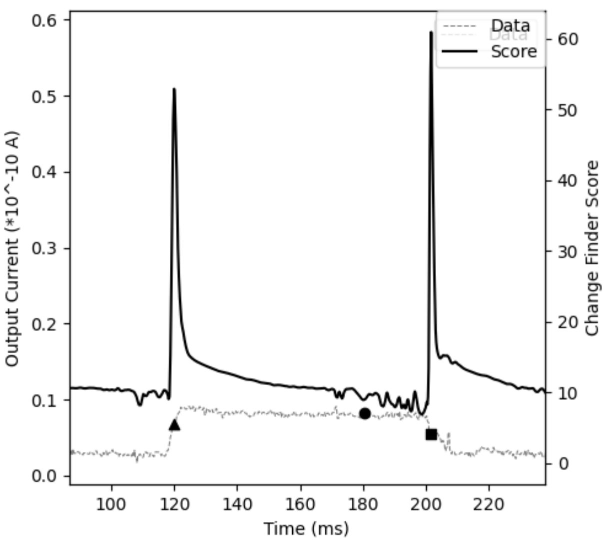


図 2 Change Finder による変化点検知

検出した特徴量から作成したデータセットの検出対象ガスについて7種類の CO ガス濃度、濃度毎のデータ数、及び回帰モデル構築に対する計算時の用途を表1に示す。測定データ中、COガス濃度が切り替わるタイミングのデータを除去している。CO ガス濃度7種類のうち、5種類を学習に、残り2種類を予測値の推論に利用した。

表1 COガス濃度毎のデータの数とその用途

	CO濃度	センサ毎のデータ数	用途
1	0.30%	5	学習
2	0.10%	5	学習
3	0.05%	5	学習
4	0.04%	5	推論
5	0.03%	5	学習
6	0.02%	5	推論
7	0.01%	5	学習

2.3 ガウス過程回帰の概要

今回採用したガウス過程回帰[6)、7)]について概説する。ガウス過程回帰は、無限次元のガウス分布とも言われるガウス過程を回帰問題に適用した、ノンパラメトリックなモデルである。回帰モデルの構築以外にも、実験計画や最適化などへの応用が可能な手法である。

簡略化のため、入力1次元x・出力1次元yの場合を考える。任意のnについて、入力を$X = (x_1、x_2、\ \dots、x_n)$とし、対応する出力を$Y = (y_1、y_2、\ \dots、y_n)$とした時、どんな入力$X$についても出力$Y$の同時分布$p(y)$が多変量正規分布（この場合は、$n$次元）に従う時、$x$と$y$の関係は、関数の分布であるガウス過程$GP$に従うと定義される。ガウス過程は、平均関数$\mu(x)$とカーネル関数$k(x、x')$により特徴づけられ、

$$f \sim GP\left(\mu(x)、\ k(x、x')\right)$$

と書き、ガウス過程GPから生成された関数fにより

$$y = f(x)$$

となる。

カーネル関数は、正規分布における分散（多変量正規分布の場合は、共分散）に相当するものである。様々なカーネル関数が提案されており、本報告では次式に示すRBFカーネルを利用した。

$$k(x、x') = \theta_1 \exp\left(-\frac{|x - x'|^2}{\theta_2}\right)$$

ここで、θ_1とθ_2はハイパーパラメータである。このカーネル関数の定義の仕方により、ガウス過程により生成される関数fが特徴づけられる。カーネル関数単体だけでなく、それらの和や積もカーネル関数として利用できる。このカーネル関数kを用いて、要素を

$$K_{i,j} = k(x_i、x_j)$$

とする行列Kが定義され、カーネル行列と呼ぶ。

既知の入力X、及び出力Yがガウス過程$GP\left(\mu(x)、k\left(x、x'\right)\right)$に従っているとき、任意の観測点$x^*$の平均と分散は、

$$\mu(x^*) = k_*{}^T K^{-1} Y$$

$$\sigma(x^*)^2 = k\left(x^*、x^*\right) - k_*{}^T K^{-1} k_*$$

と計算できる。ここで、

$$k_* = \left(k\left(x^*、x_1\right)、k\left(x^*、x_2\right)、\ \dots、k\left(x^*、x_n\right)\right)^T$$

である。この関係を用いることで、既知の値から未知の値を予測することが可能となり、回帰モデルを構築することができる。これらの式から、カーネル関数の選択方法により、フィッティングするために生成される関数が変化することがわかる。すなわち、回帰モデルを構築するときは、対象データの特徴を踏まえたカーネル関数の選択が重要となる。

2.4 ニューラルネットワークとガウス過程回帰の比較

今回のデータセットのケースにおいて、ガウス過程回帰、及び先の報告[5)]で活用したニューラルネットワークによる回帰モデル構築との比較をあえて試みる。それは、アルゴリズムの考え方が異なるため直接比較はできないが、アルゴリズムの特徴を明確にするためである。比較結果を、表2に示す。

表2 ニューラルネットワークとガウス過程回帰の概括的比較

	ニューラルネットワーク(NN)	ガウス過程回帰(GP)
モデルサイズ	△(大きい)	○(小さい)
計算時間	×(長い)	◎(早い)
設計スキル	△ (NN設計)	△ (カーネル設計)
予想結果から得られる情報	△ (誤差のみ)	○ (誤差＋分散)
多出力間の関係	○ (NN内包)	△ (設計事項)

ニューラルネットワークと比較した場合、ガウス過程回帰は、確率分布として推論できることから、推測値の分散を得ることができるところに特徴がある。これは、ガスセンサでのガス濃度推定のように推定値の確からしさを重視しなければならないケースにおいては、非常に重要な特徴となる。また、モデルサイズが小さくなるなどの特徴を有することに加えて、今回のようにデータ数が少ない場合は、計算時間が非常に短くなる(一般のガウス過程回帰の計算量は$O(N^3)$となることが知られている)。

出力yが多出力の場合、ニューラルネットワークでは、例えば、全結合層を中間層や出力層などに含むようにネットワーク構造を設計することで、各次元間の関係を暗黙的に含める形にすることができる。しかしながら、ガウス過程回帰の場合は、その関係を設計事項として考慮する必要があり、対象データに関するドメイン知識の活用が重要となる。

ニューラルネットワークとガウス過程回帰には、それぞれ長所と短所があり、互いに置き換えるものでは無く、それぞれの適材適所で活用することが求められる。

2.5 計算環境

学習並びに推論に用いた計算機環境を以下に示す。

CPU: Intel(R) Core(TM) i7-10750H CPU
GPU: NVIDIA GeForce RTX 2060、CUDA 11.0
OS: Windows 10 Pro バージョン 22H2
(OMEN by HP 15-dh1002TX上で構築)

また、今回の実装で利用したソフトウェア環境を以下に示す。回帰モデルの構築環境は、仮想環境を構築した。また、Change Finder の実装には、pipコマンドによりインストールされるChangefinderパッケージを利用した。ガウス過程に関するパッケージには幾つかあるが、扱いの容易さなどからGPyパッケージを採用した。

Python 3.8.10
Changefinder 0.03
GPy 1.10.0

3 モデル構築の結果と考察

3.1 ガウス過程回帰を用いたCOガス単成分回帰モデル

今回のデータセットに対して、ガウス過程回帰の適用を検討するに当たっては、開発中のガスセンサ全体に対して適用可能な汎用的なモデルを構築するのではなく、選択したセンサ個々に対する個別の回帰モデルを

構築することを目指した。それは、ニューラルネットワークでの回帰モデル構築の検討から、開発中のセンサにおいて、各センサ固有の構造などに由来すると考えられる特性のばらつきが見られるため、個別の回帰モデル構築が望ましいと判断したためである。そのため、データセットは学習用としたガス濃度における、選択したあるセンサの出力電流値で構成されるデータとなる。

最初に、学習データ全体に対するガウス過程回帰を適用した回帰モデル構築について述べる。カーネル関数には、

$$k(\boldsymbol{x}、\boldsymbol{x}') = \theta_1 \boldsymbol{x}^T \boldsymbol{x}' + \theta_2 \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^2}{\theta_3}\right)$$

を採用した。今回のデータセットでは、元々の測定データの電流に対する濃度の相関が非常に高く、その相関の高さを加味するための線形カーネル（第1項）に、非線形性を加えることを目指してRBFカーネル（第2項）を組み合わせた。GPy上では、複雑さを加味させるためにバイアスカーネルを加えた。

・GPyの式：GPy.kern.Linear(1) + GPy.kern.RBF(1) * GPy.kern.Bias(1)

このカーネル関数を用いたCOガス濃度のみを出力とした時の計算結果を図3に示す。ここで、点は学習に使用したデータ点、実線はフィッティングを行った結果の回帰モデル、薄く色が付いている範囲が各点での信頼区間である。

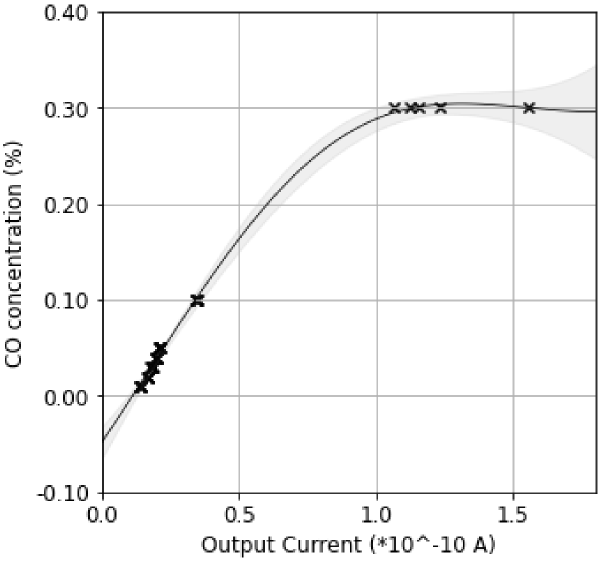


図 3 ガウス過程回帰による回帰モデル（全濃度）

今回の計算結果において、データセット中の高濃度（CO 0.30%）データのばらつきが低濃度（CO 0.10%以下）に比べて大きく、かつ、より高濃度（CO 0.30%以上）のデータが無いため、フラットな値に沿ってフィッティングしていることが分かる。これは、ガウス過程回帰は、データが無い領域では、フィッティングしようとする関数の分布が不確定となり、予測が不十分となるためである。

そこで、データセット中の最高濃度（CO 0.03%）のデータを除外し、データ間隔が狭く、データ数が多い低濃度領域（CO 0.10%以下）のデータで学習させた。ここで、カーネル関数には、

$$k(\boldsymbol{x}、\boldsymbol{x}') = \theta_1 \boldsymbol{x}^T \boldsymbol{x}' \times \theta_2 \exp\left(-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{x}'|^2}{\theta_3}\right)$$

・GPyの式：GPy.kern.Linear(1) * GPy.kern.RBF(1) * GPy.kern.Bias(1)

を採用した。

低濃度領域での計算結果を、図4に示す。ここで、全濃度領域の結果と同様に、点は学習に使用したデータ点、実線はフィッティングを行った結果の回帰モデル、薄く色が付いている範囲が各点での信頼区間である。

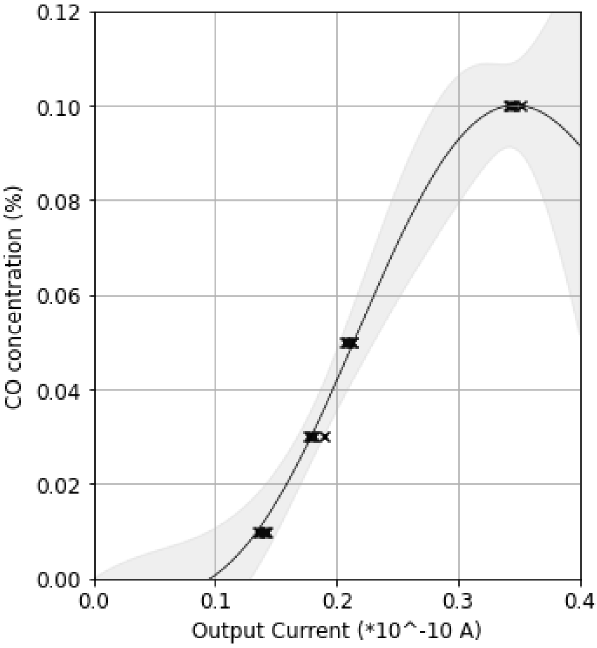


図 4 ガウス過程回帰による回帰モデル（低濃度）

データが存在する領域では、適切なフィッティングが行われている。一方で、より低濃度領域（出力電流値で約0.13×10^{-10} A以下）では、データが存在しない領域のため、フィッティングが不正確である。

フィッティングした曲線は、理論上は任意の入力に対して出力を得ることができるが、そもそもデータの存在しない領域での出力値には意味がない。そのため、データ間を補間するような回帰モデルとしての利用が適切であることがわかる。この低濃度領域での回帰モデルに対

して、COガス濃度0.04%と0.02%に対する予測結果を図5と表3に示す。

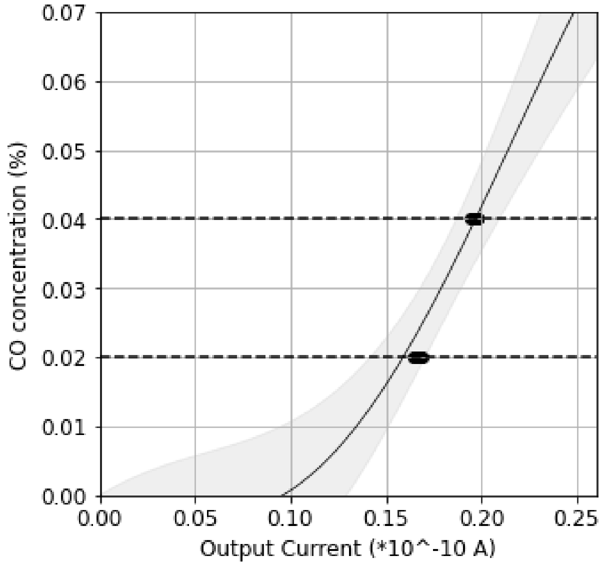


図 5 ガウス過程回帰による予測(低濃度)

表3 ガウス過程回帰による予測値

電流 (×10^{-10}A)	CO濃度 予測値	標準偏差	CO濃度 真値
0.164	0.023%	0.003%	0.02%
0.169	0.025%	0.003%	
0.166	0.024%	0.003%	
0.165	0.023%	0.003%	
0.168	0.024%	0.003%	
0.194	0.038%	0.003%	0.04%
0.197	0.040%	0.003%	
0.198	0.041%	0.003%	
0.198	0.041%	0.003%	
0.198	0.040%	0.003%	

各濃度に対して、データ数が5点あるため、各電流値に対するCOガス濃度の予測値は、広がりを持っている。この比較結果から、予測値の推定においては、COガス濃度 0.04%の方が、目的値を含み、より適切に予測していると考えられる。これは、図5のグラフ範囲外に存在するデータ(COガス濃度 0.10%)の影響を受けたために、より適切に推測していると考えられる。一方、COガス濃度 0.02%では、より低濃度側(COガス濃度0.01%以下)のデータが無い影響を受け、目的値からずれて予測されていると考えられる。以上の結果から、今回のケースにおいては、回帰モデルの有効範囲としては、およそ0.03%以上、0.05%以下のCOガス濃度の予測ができると考えられる。

この結果を踏まえて、今後、より広範囲のガス濃度に対応した回帰モデルへ拡張を試みる場合、今回の測定データ中で欠損している領域(例えば、COガス濃度0.10%以上0.3%以下)での測定データが必要である。その時には、測定回数などを軽減するために、ベイズ最適化の適用なども期待できる。

3.2 ガウス過程回帰を用いた多成分回帰モデル

出力を一酸化炭素、酸素、ヘリウム、窒素の全成分を対象とした、低濃度領域での多成分ガウス過程回帰の計算結果を図6に示す。多成分のモデル構築には、GPyに実装されているアルゴリズム[11]を利用した。また、単成分の結果を踏まえて、低濃度領域と同じカーネル関数と同じものを利用した。

多成分でのガウス過程回帰においても、各成分のフィッティングが実施できることを確認できた。データの少ない領域の影響を受け、データの端の部分では、不正確なフィッティングとなっている。そのため、回帰モデルの活用時には、事前のデータ測定において、適切な測定範囲を設定したうえで、回帰モデルの適用範囲を定める必要がある。なお、今回のデータセットでは、既存の測定データがガス成分空間中での線上データであるため、その適否判断は限定的だと言える。それは、あるガス成分の濃度をある値に固定させて、他の成分の濃度を変化させて電流値を測定したデータではないためである。今後、あるガス成分の濃度を固定させた、ガス成分空間中での面や領域中でのデータが取得でき次第、検討が必要と考えている。

4 結言

開発中のガスセンサで測定した時系列データを用いた、ガス濃度予測用回帰モデル構築の検討を行った。ガウス過程回帰による回帰モデル構築を行った結果、ガウス過程の特徴である分散が計算できることによる予測値の確からしさの推定ができることが分かった。また、回帰モデルの適用時には、適切な適用範囲を定める必要があることがわかった。今後、ガス成分空間中での面上でのデータの測定などが進む中で、更なる検討を実施する予定である。

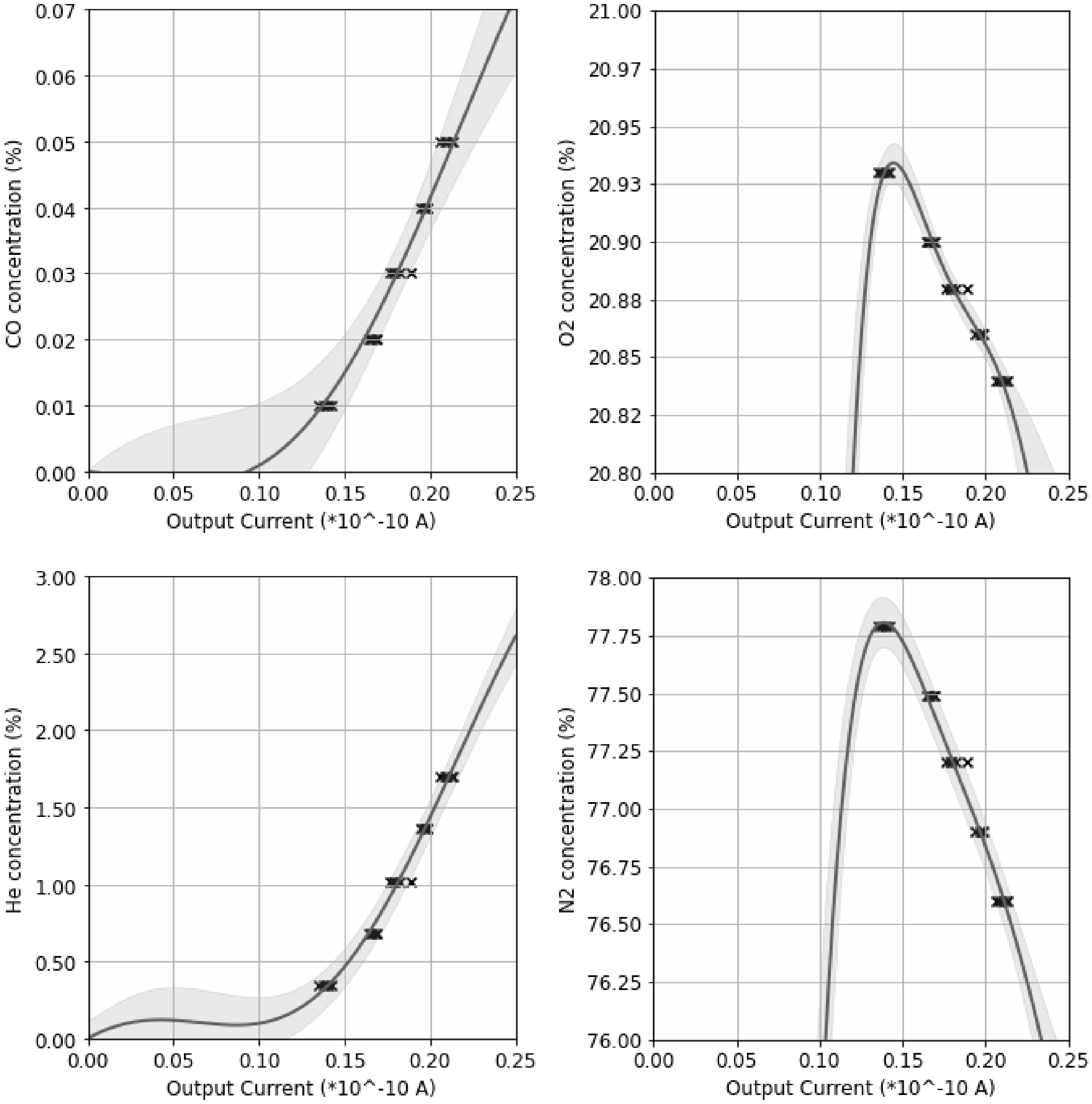


図 6 ガウス過程回帰による多成分回帰モデル（低濃度）

謝辞

本研究を進めるに当たり、有益な助言を頂いた東北大学 庭野道夫名誉教授、東北福祉大学 岩田一樹准教授に謝意を表します。

参考文献

1） OpenAI、 ChatGPT、 https://openai.com/blog/chatgpt（参照 2023-05-17）

2） 経済産業省、“中小企業向けAI導入ガイドブック”、2022、 https://www.meti.go.jp/press/2022/04/20220408001/20220408001.html（参照 2023-05-17）

3） 経済産業省、“DXセレクション（中堅・中小企業等のDX優良事例選定）”、 https://www.meti.go.jp/policy/it_policy/investment/dx-selection/dx-selection.html（参照 2023-05-17）

4) 阿部 宏之、岩田 一樹、馬 騰、但木 大介、平野 愛弓、木村 康男、庭野 道夫、“集積化ガスセンサへの機械学習の適用”、 センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集 電気学会センサ・マイクロマシン部門 [編]、 2020.

5) 岩沢正樹、 阿部 宏之、“機械学習を用いた時系列データ解析”、 宮城県産業技術総合センター研究報告、 No19、 2022

6) Carl Edward Rasmussen, Christopher K. I. Williams, Gaussian Processes for Machine Learning, The MIT Press, 2006

7) 持橋 大地、大羽 成征、 ガウス過程と機械学習、講談社、 2019

8) J. Takeuchi and K. Yamanishi, “A Unifying Framework for Detecting Outliers and Change Points from Time Series”, IEEE Transaction on Knowledge and Data Engineering, 2006, 18(4), p.482-492

9) 山西 健司、 データマイニングによる異常検知、共立出版、 2009.

10) 山西 健司、 情報論的学習とデータマイニング (数理工学ライブラリー 3)、 朝倉書店、 2014

11) Zhenwen Dai, Mauricio A. Álvarez, Neil D. Lawrence, “Efficient Modeling of Latent Information in Supervised Learning using Gaussian Processes.”, NIPS, 2017.

【研究論文】 【令和3～4年度 地域企業競争力強化支援事業】

環境発電、多点センシング、ビッグデータ処理を活用した県内産業の高度化

小野 仁、中居 倫夫、今井 和彦、太田 晋一、荒木 武[*1]、高野 寛己、林 正博[*2]
機械電子情報技術部 （[*1]現 自動車産業支援部 [*2]現 材料開発・分析技術部）

多数のセンサを異なる場所に配置しデータを収集する多点センシングは、IoTの重要な要素である。また、多点センシングを行う無線センサの電源として、環境発電の応用が期待されている。一方で、多点センシングにより得られるデータは、膨大な量となり、画像処理等において使用されるビッグデータ処理技術の活用が必要となる。そこで本研究では、多数接続可能、カスタマイズ可能な自立電源の多点無線センサシステムを開発し、地域企業等へ技術移転するとともに、ビッグデータ処理の中でも特に重要な画像処理AI技術を、地域企業が導入しやすい形で技術移転することを目標とした。結果として、自立電源化可能な省電力の多点無線センサシステムを開発し、室内温度の測定、工程見える化への応用、地震検知及び獣検知への応用を試み、有効であることを確認した。また、無線センサへの環境発電の活用を試みた。さらに、画像処理AIについては異常検知AI、アノテーションツール、説明可能AIについて調査を行ったので報告する。

キーワード: IoT、AI、多点センシング、無線センサ、ビッグデータ、自立電源、環境発電、画像処理、異常検知AI、アノテーション、説明可能AI

1 緒言

多数のセンサを異なる場所に配置し、データを収集する多点センシングは、IoTの重要な要素だが、地域企業が独自に様々な部品を選択編成し、動作するシステムにまで持って行くことは困難である。また、多点センシングを行う無線センサの電源として環境発電の応用が期待されているが、地域の環境発電デバイス関連企業が単独でIoTシステムを構築することは困難である。
一方で、多点センシング等により得られるデータは膨大な量となり、画像処理等において使用されるビッグデータ処理技術の活用が必要となるが、地域企業が単独で当該技術を導入することは困難である。
そこで、本研究では、多数接続可能、カスタマイズ可能な自立電源の無線多点センサシステムを開発し、地域企業等へ技術移転するとともに、ビッグデータ処理の中でも特に重要な画像処理AI技術を、地域企業が導入しやすい形で技術移転することを目標とした。
なお、本研究は、無線多点センサシステムを開発し、その応用展開を検討する部分と、画像処理AIについて調査する部分に分かれるので、それぞれについて節を分けて説明する。

2 多点無線センサシステムの開発と応用

無線センサは有線センサと比較して、信号線が必要ないことから、簡単に多数設置できて、設置場所の制約も少ないという優位性があり、これはセンサの数が多いほど顕著になる。また、この優位性は、電力供給のための線が必要ない（自立電源化している）場合、さらに顕著になる。そこで多点無線センサシステムを開発し、さらに多点センシングならではの応用展開を試みるとともに、環境発電の活用を試みた。

2.1 多点無線センサシステムの開発

多点無線センサシステムは、図1に示すように多数の無線センサ、1台の受信機、データ表示・保管用のパソコンから構成される。
無線センサには、先の研究により開発した小電力無線センサキット[1)]を用いた。小電力無線センサキットは、安価な市販の部品で構成され、コイン電池（CR2032）で1年以上動作可能で、コイン電池を環境発電に置き換えることも容易である。
無線データは、約100バイト ／パケットで1 分ごとに送信され、受信側は79 台までの無線センサからの受信データを1台の受信機により受信し、事務処理で使用される程度のスペックのノートパソコンにデータを保存しつ

つ、画面上にリアルタイムにグラフを表示可能であることを確認した。

ソフトウェアは、データ受信部分にはPython、グラフ表示部分にはJavascriptを用いて構築したが、Node-RED等のノーコード開発ツールで置き換えることも可能である。

また、本システムで1 分ごとに1 年間データを蓄積した場合のデータ量は、無線センサ1 台当たり87 Mバイトであり、79 台まとめると6.9 Gバイトになることを確認した。

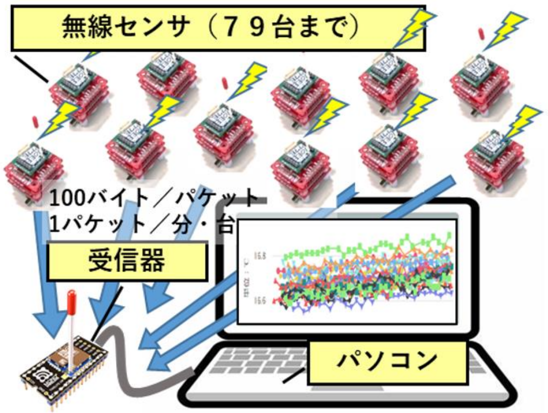


図１ 多点無線センサシステム

2.2 多点無線センサシステムの応用展開

開発した多点無線センサシステムを用いて、多点センシングのメリットを生かした応用展開を4 種類試みた。

具体的には、県内企業と共同して、多点センシングによる室内温度測定及び製造工程の見える化を試みた。また、地震検知と獣検知への応用を試みた。

2.2.1 室内温度測定への応用

金型部品や装置部品にはμm単位の加工精度を求められる場合があるが、金属の熱膨張係数は、一般に10μm /K(1 m当たり)以上であるため、精密加工を行う工場においては、精密な室温管理が要求される。一方で空調の数は限られるため、場所による室温の違いが発生することは避けられない。そこで、多数のセンサを用意し、それぞれを加工機の近くに置くことにより、より精密な室温管理が可能となる。

プラスエンジニアリング（株）では、仙台事業所の微細加工棟において、装置ごとに最大30 か所において23 ±0.5 ℃で温度管理したいというニーズがあり、開発した多点無線センサの温度センサ（ADT7410）が適用できると思われたが、全ての無線センサがシステムとして精度を長期間保てるかどうか確認する必要があった。

そこで当センターでは30 個の無線センサの温度測定精度とその経時変化を1 年半にわたり追跡した。具体的には、微細加工棟に設置した無線センサを定期的に回収し、気温23 ℃での気温測定精度を、当センターの恒温恒湿槽により確認した。恒温恒湿槽は槽内の位置による温度分布を持つことからこの点に留意し、図2に示すように大型の超低温恒温恒湿槽（PSL-4KPH）を用い、無線センサを槽の中央部に置くことにより30 個全ての温度センサをほぼ同じ温度条件になるようにした。また、温度精度±0.1 ℃の基準センサを無線センサ近傍に配置して、槽内温度を23 ℃に設定し、安定後1 分おきに60 回測定し平均値を求めた。

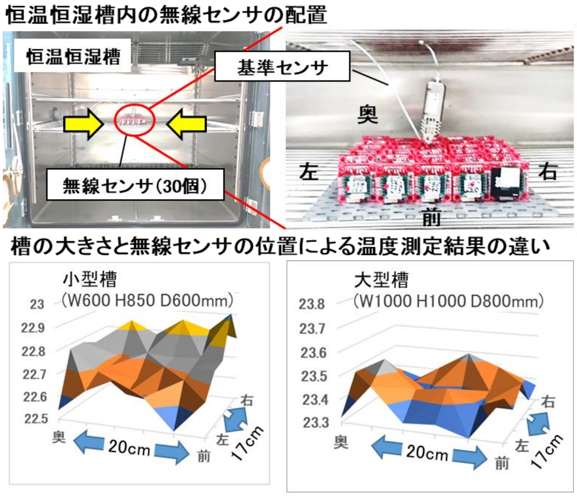


図２ 多点無線センサシステムの温度精度評価方法

温度測定値の長期間の経時変化を図3に示す。基準センサの温度が測定の度に1 ℃以下の範囲で変動しているのは恒温恒湿槽の温度制御の限界を示す。この条件で30 個の無線センサの温度測定値は、基準センサ±0.3 ℃以内に収まっており、無線センサの劣化や電池の消耗等の影響なく、開発した多点無線センサシステムにより長期的に23±0.5 ℃程度での温度管理が可能であることが確認できた。

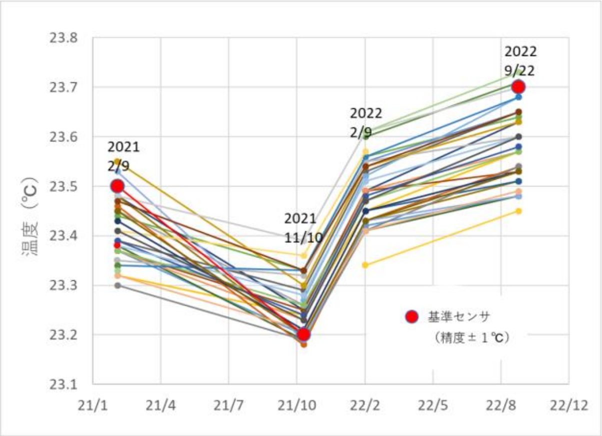
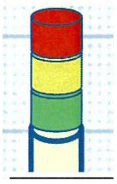


図 3 無線センサ30 個の温度測定値の経時変化

2.2.2　　工程見える化への応用

工場に新規導入される機器の多くは、既にIoTが内包されているが、過去に導入した機器を用いてIoTを実施しようとすると、電源線や通信線を這わせるスペースが無いため難しい場合があり、多点無線センサが有効である。

東北特殊鋼(株)では、工場内に数 m～数10 m間隔で数10 台ある熱処理炉の稼働状況を一箇所で監視するために、熱処理炉のシグナルタワーのモニタリング用に当センターがカスタマイズした無線センサ[1)]を10 個熱処理炉ごとに設置し、図4に示すようにパソコン上の集中管理画面を社内で内製して、熱処理工程の見える化を試行した。数週間の試行の結果として、当該システムが機能することが確かめられた。



シグナルタワー表示		意味
赤色点灯		異常
黄色点灯		熱処理完了
緑色点灯		熱処理中
全消灯		停止中

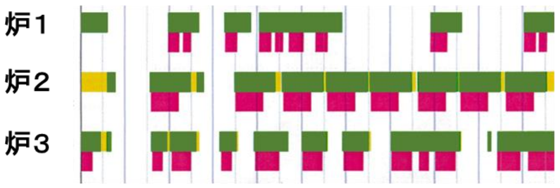


図 4 集中管理画面の例(東北特殊鋼作成)

2.2.3　　地震検知への応用

多点センシングにより、事象の原因の特定が容易になる。例えば、地理的に異なる複数の加速度センサが同時に振動を検知した場合、地震が原因であると判断できる。

宮城県北部地方振興事務所では、管内66 か所存在する防災重点ため池の内、ダム(高さ15 m以上)として管理しているため池において、地震の加速度を測定するニーズがあったので、加美町にある孫沢ため池において、多点無線センサシステムを用いた評価を実施した[2)]。

図5に示すように加速度センサ(ADXL345)を堤体上部の操作室内に1 個、操作室から約40 m離れた堤体下部の放流管出口に2 個設置し、操作室内に設置した記録装置に、加速度振幅を1 分間隔で送信した。

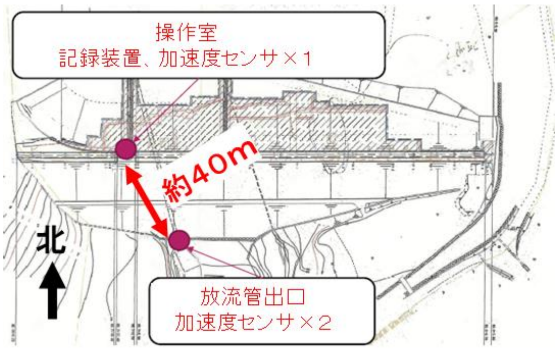


図 5 孫沢ため池における設置状況

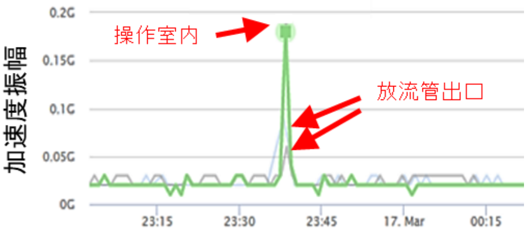


図 6 孫沢ため池における震度 5 強の地震検知結果

本システムを検証した結果、図6に示すように、2022年3月16日に加美町で震度5強の地震が観測された際、全てのセンサが加速度を検出し、地震が検知可能であることが確認された。また、操作室内で振動が検知されない状況で、放流管出口でのみ加速度振幅が0.5 Gに達する大きな振動が検出されたので調査したところ、水流により放流管が大きく振動する場合があることを発見できた。しかし本手法を適用するには、複数の震度での測定や、地震検知用に一般的に使用される加速度センサとの比較といった、測定法としての検証や、測定したデータの低コストでの遠隔送信等、様々な課題があることも明らかになった。

本実験において、孫沢ため池での無線センサや記録装置の設置・回収、データの収集、解釈等においては、北部地方振興事務所農業農村整備部農村振興班技術

次長（班長）の小泉慶雄氏に多大な支援を頂きました。深く感謝いたします。

2.2.4　獣検知への応用

多点センシングにより、1 点では不確実な情報の確実性を向上できる。例えば、焦電型赤外線センサ（PIRセンサ、人感センサ）は、温血動物（獣）が発する遠赤外線と周囲の温度差の時間変化を捉えるセンサで、安価で省電力だが、これを屋外に置いて獣検知センサとして使用しようとすると、誤検知が問題となる。この誤検知を多点センシングにより解決することを試みた。

図7に示すように、1つの獣検知ノードには2つのPIRセンサを各々反対方向に取り付け、当センターの敷地において、猪の通り道を横切る形で、PIRセンサの検知限界（5 m）以内の4～5 mおきに4 個の獣検知ノードを設置した。この設置方法により、獣が設置場所を通った際、2つのセンサが反応するため、誤検知を削除することが可能になる。

2022年の夏から秋にかけて試行した結果、3 回発生した猪被害の際には、いずれも1時間程度の間に多数のPIRセンサが反応しており、夜間という限られた条件ではあるが、獣検知の手法として有効であることが確認できた。

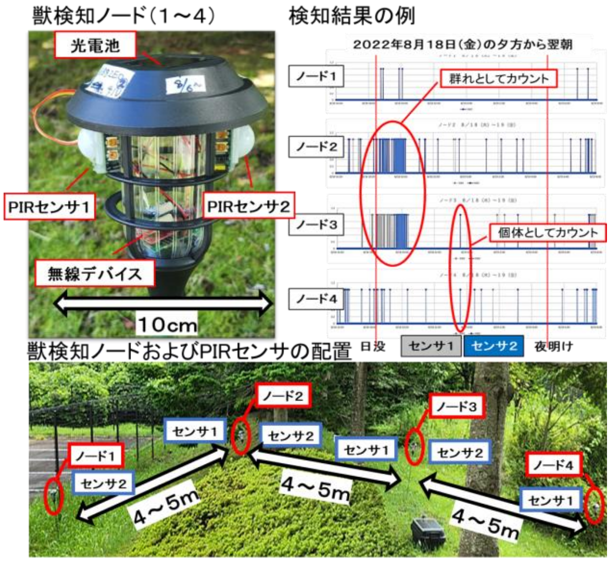


図 7　獣検知ノードと検知結果の例

2.3 無線センサへの環境発電の活用

多点センシングにおいて、無線センサは、数を増やしたり様々な場所に置くほど電池交換のコストが上昇するため、環境発電を活用した自立電源化が必要になる。

そこで本研究では、まず小電力無線センサキットによる簡易的な環境発電の活用を試みた後、回路設計をやり直し、環境発電体と一体化した無線センサの開発を試みた。なお、これらの開発において、環境発電により得られた電力を蓄積するため、先の研究開発の成果[3)]である蓄電回路[4)]を活用した。

2.3.1　小電力無線センサキットによる環境発電の活用

2.2.1で使用した30 個の無線センサは、1 分間に1 回の無線送信を行うように設定した場合の消費電力が約50 μWであり、10 cm^{2}の光電池（AM-1417CA×2 枚）で電力供給が可能である。そこで図8に示すように一部（10 台）の無線センサの電源を環境発電に置き換えることを試行した。置き換えの方法は、小電力無線センサキットの電源ボードを環境発電用ボードに交換し、上部に光電池を乗せる簡易的な方法とした。なお、全体の重量は33 gとなった。この無線センサは200 lx以上の室内光から連続動作するため、人が常に作業している環境であれば使用可能である。

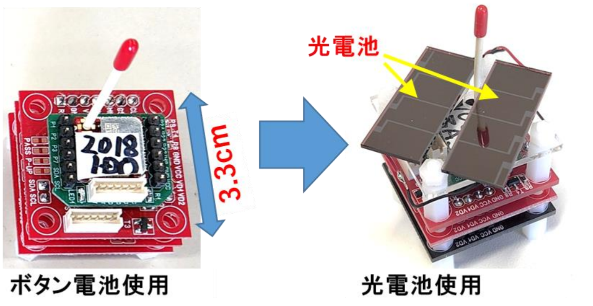


図 8　省電力無線センサキットによる環境発電の活用

2.3.2 環境発電体と一体化した無線センサの開発

小電力無線センサキットは、汎用性を重視しているため、コンパクト性や軽量性の面では劣る。そこで環境発電も含めた全ての機能を1 枚の基板上にまとめた一体化デバイスの開発を試みた。

結果として、図9に示すように、小電力無線センサキットを用いた無線センサの2 倍の面積(21 cm^2)の太陽電池を持ちながら、重量が1/3(11 g)、かつ厚みが薄い（3 mm）自立電源無線センサを開発した。この無線センサは、軽く薄いため、様々な方法で取り付けが可能で、また20 lx以上の室内光により動作開始するため、薄暗い室内の物陰のようなところでも、数10 分～数 時間ごとに1 回動作可能である。

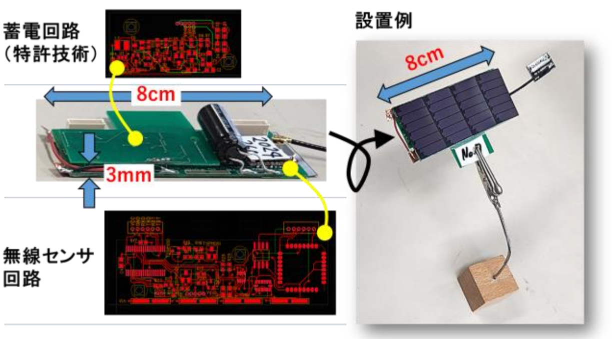


図 9 環境発電体と一体化した無線センサ

2.4 まとめ

79 台までの無線センサを1 台の受信機で処理する多点無線センサシステムを開発し、県内企業2 社へ技術移転した。また多点センシングならではの応用展開を4 件試行し、有効性を確認した。さらに、多点無線センサの電源を環境発電で置き換えることにも成功した。

これらの成果により、多点センシングと環境発電の両方の可能性を示すことができた。無線による多点センシングはセンサの数が増えるほど環境発電による自立電源化の必要性が高まるため、これらの成果は、地域企業の競争力強化のために有効である。

3 中小企業が導入しやすい画像処理 AI 技術の調査

3.1 はじめに

近年、製造現場の外観検査において、画像処理 AI の導入が盛んになっている。しかし、AI 導入の現場でのハードルがいくつか報告されており、その中でも特に課題となっているのは、①収集した学習データの正常品が多く異常品が極めて少ないこと、②AI の教師データ作成（アノテーション）に時間がかかること、③AI の判断根拠が不明瞭であることである。これらの問題を解決するためには、正常品が多く異常品が極めて少ないデータに対応するアルゴリズム（異常検知 AI）の導入が必要となる。またアノテーション効率化においては、高機能なアノテーションツールの導入が求められる。さらに、AI の判断根拠を明確化するためには、AI の判断理由を可視化する手法の導入も必要である。本研究では、これらの問題について調査し、解決策を提案することを目的とした実験及び調査を行った。

3.2 異常検知 AI

深層学習を用いた画像処理 AI の代表的技術として、画像分類、物体検出、領域分割（セグメンテーション）が挙げられるが、3 手法は全て学習データにおいて各カテゴリごとに十分枚数が必要なものである。特に画像分類では、カテゴリごとに同数の画像枚数が必要となるため、正常品が多く異常品が少ないカテゴリごとに画像枚数が不均衡な場合に適用することが困難である。そこで、こうしたデータセットでも、ある程度の判別性能が期待される異常検知 AI（良品学習）に着目し、実際の導入に向け調査を行った。

3.2.1 オートエンコーダ(AE)の仕組み

異常検知 AI で有名なアルゴリズムとして、オートエンコーダ(Auto Encoder: AE)がある。AE は、入力データを潜在変数に変換し、再び出力データに復元するニューラルネットワークである。AE は、訓練中に入力データを表現する特徴を学習し、その表現を使用してデータを再構成することができるようになる。そして、入力データと再構成されたデータとの間の再構成誤差を最小化するように訓練が行われる。異常検知においては、正常なデータで訓練した AE に、異常なデータを入力することで、再構成誤差が大きくなることが想定される。この仕組みを利用し、再構成誤差の閾値を設定することで、入力画像の異常を検知することができる。（図 10 参照）

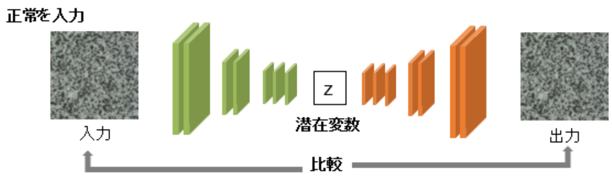


図 10 AE の構造：入出力の差分により正常と異常の判定を行う。

3.2.2 AE を用いた実験

3.2.1 に紹介した AE をオープンソースの PyTorch を用いて構築した。エンコーダ部 6 層、デコーダ部 6 層から成り、入出力の差分で閾値を設定することで正常異常の判定を行う。

実装は機械学習のフレームワークの一つである PyTorch を導入し、python3.7 を用いて開発した。開発環境として Anaconda3 を用いた。ハードウェアのスペッ

クは以下のとおりである。

- CPU: Intel Core i7-9700K CPU
- RAM メモリ:48 GB
- GPU: NVIDIA GeForce GTX1080Ti

工業製品のサンプルとしてオープンデータセットの一つであるMVTecAD[5]と呼ばれる工業製品の画像検査向けに作成された画像データセットを用いた実験を行った。15 カテゴリの工業製品から成り、それぞれに正常画像と複数種の異常画像、欠陥領域を図示したアノテーション画像が含まれている。本研究では、MVTecAD のうち工業製品に関連のある物体クラスの Bottle 及び Transistor の画像データを用いて実験を行った。訓練画像は、Bottle に関して正常画像のみ 166 枚、Transistor に関して正常画像のみ 170 枚で学習を行った。評価画像について、Bottleの正常画像63 枚、異常画像 20 枚、Transistor の正常画像 103 枚、異常画像 30 枚について評価を行った。

3.2.3　実験結果

受信者操作特性曲線(ROC 曲線)の AUC 値を性能指標として評価を行った。これは、ROC 曲線の下部分の面積を示す指標であり、0 から 1 までの値をとる。ROC 曲線は、真陽性率(TPR)と偽陽性率(FPR)をプロットしたものであり、AUC 値が 1.0 に近いほど、クラス分類器の性能が高く、完全に陽性クラスと陰性クラスを分離できることを示している。一方、AUC 値が 0.5 に近いほど、クラス分類器の性能が低く、AUC 値=0.5 がランダムに分類することと同義である。

Bottle と Transistor について、AUC 値はそれぞれ図 11、図 12 のとおり 0.97、 0.74 であり、特に Bottle においては高い性能を示した。Transistor についても良好な性能であることが分かった。また、Bottle、Transistor について評価画像例を図 13、図 14 に示す。元の画像と再構成画像の差分が大きいほど差分画像の異常領域付近が赤色で表されており、差分画像の異常度で閾値を適切に設定することで、入力画像の正否判定が可能となる。

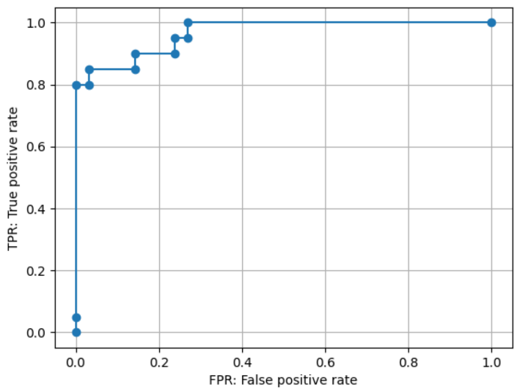


図 11　Bottle の ROC 曲線 (AUC 値: 0.97)

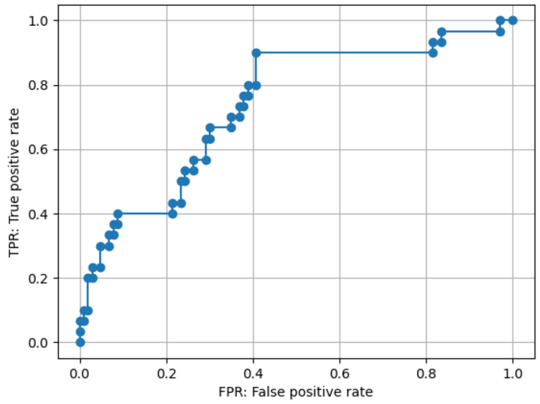


図 12　Transistor の ROC 曲線(AUC 値: 0.74)

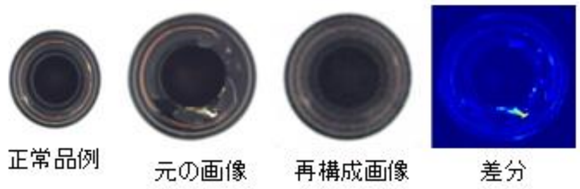


図 13 Bottle の評価例:元の画像(異常画像)と再構成画像の差分を表示しており赤色に近いほど差分が大きいことを示す。

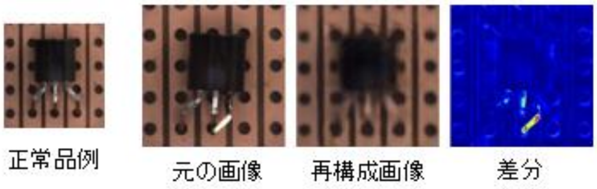


図 14 Transistor の評価例:元の画像(異常画像)と再構成画像の差分を表示しており赤色に近いほど差分が大きいことを示す。

3.3 アノテーションとは

画像処理 AI におけるアノテーションとは、機械学習・深層学習モデルの学習に必要な正解データを人手で付与することを指す。アノテーションの難易度・煩雑性は、画像分類、物体検出、セグメンテーションの順で増すものである。画像分類では、画像に対して正解クラスを割り当てるだけであり、比較的簡単なアノテーション作業で済む。ただし、分類するクラス数が多い場合、または似たような画像が多く含まれる場合には、正解クラスの付与が複雑となり学習が難しくなる。物体検出では、画像内に存在するオブジェクトの位置とその種類を特定する必要があるため、画像分類に比べてアノテーション作業の煩雑性が増す。さらに複数のオブジェクトが存在する場合には、それぞれのオブジェクトの位置と種類を正確にアノテーションする必要がある。また、オブジェクトが重なり合っている場合や、一部が隠れている場合には、より複雑かつ緻密なアノテーション作業が必要となる。セグメンテーションでは、画像内の各ピクセルに対して正解クラスを割り当てる必要がある。物体検出に比べてさらに煩雑性が増し、オブジェクトの境界が曖昧な場合には、人手で正確なアノテーションを行うことが困難となる。

アノテーションには、正確で信頼性が高く、一貫性が必要となる。また、作業には時間と費用がかかるため、GUI に優れ高機能なアノテーションツールを活用することが不可欠となる。本項では、こうした煩雑なアノテーションについて、無償で行える比較的高機能なツールから有償のツールを調査し、アノテーションの煩雑性の軽減につながる検討を行った。

3.3.1 無償アノテーションツールの例

(1) labelImg

labelImg[6] は、物体検出 AI のためのアノテーションツールとして活用でき、開発者が無料で提供しているオープンソースソフトウェアである。ユーザーは、画像上のオブジェクトを長方形(矩形)でラベル付けし、物体検出タスクに必要なオブジェクトの位置と種類を示すアノテーションデータを作成することができる。アノテーションファイルは xml ファイル形式で出力される。また画像のプレビュー機能や、ラベルと画像の保存機能も備えており、データセットを効率的に作成できるツールである。物体検出は、画像分類に比べ、アノテーションの難易度・煩雑性が高く、正確なアノテーションデータの作成が求められるため、labelImg のような高機能なアノテーションツールの活用により作業効率の向上が見込まれる。

導入は、OS:Windwos10 に Anaconda パッケージをインストールし、

1. activate (python の仮想環境名)
2. cd (labelImg.py があるディレクトリ)
3. pyrcc5 -o resources.py resources.qrc
4. python labelImg.py

と入力することで起動される。

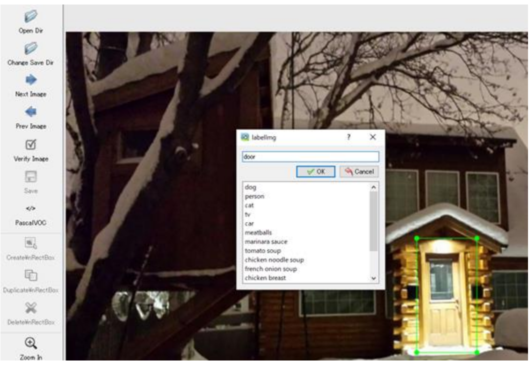


図 15 labelImg での作業画面:物体を囲むことで画像上の物体の位置が xml ファイルで出力される。

(2) labelme

labelme[7] も(1) labelImg と同様に、画像アノテーション用のオープンソースツールであり、Python のライブラリとして提供されている。labelme では、画像に対して矩形選択に加えて、ポリゴン、点などの形状でアノテートすることが可能である。アノテーションファイルは JSON ファイル形式で保存され、編集や再利用が可能である。また、ラベルの色や名前、線の太さなど、比較的効率よくアノテーションができる。labelme は、物体検出・セグメンテーションのデータセットを作成するために広く使用でき、高度なカスタマイズや、様々な画像形式のサポートなど、多様な機能を備えている。

導入は、OS:Windwos10 に Anaconda パッケージをインストールし、

1. activate (python の仮想環境名)
2. cd (labelImg.py があるディレクトリ)
3. pip install labelme
4. labelme

と入力することで起動される。

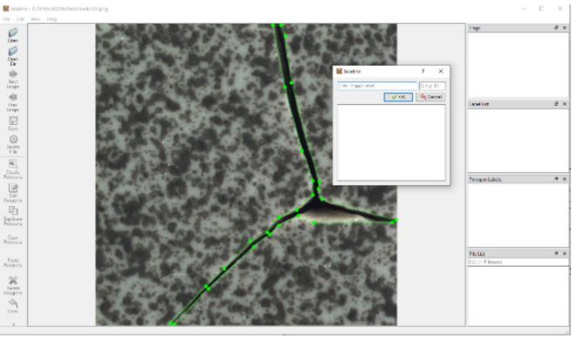


図 16　labelme での作業画面：検出したい部位を多角形で囲み、画像上の座標が JSON ファイルで出力される。

(3)　CVAT

CVAT (Computer Vision Annotation Tool)[8]は、Intel 製のオープンソースのデータアノテーションツールであり、画像や動画などのデータを効率的にアノテーションすることができる。CVAT では、複数のアノテーターが同時に作業することができ、アノテーションの進捗状況を確認することもできる。画像分類、物体検出、セグメンテーション用のデータセット作成が可能で、GUI も優れて使いやすいソフトウェアである。

導入は OS:Windwos10 に Anaconda パッケージをインストールし、以下を実行する。

1. WSL2 (Windows subsystem for Linux)を導入
2. Docker Desktop for Windows を導入
3. Git for Windows を導入
4. Chrome をインストール
5. GitBash で以下コマンドを実行
6. Chrome の URL 欄に http://localhost:8080/ と入力

高機能なアノテーションツールであるが、導入がやや難しい。

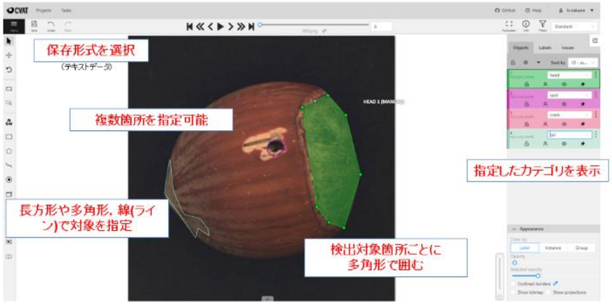


図 17　CVAT での作業画面：検出したい部位を多角形で囲み、画像上の座標が JSON ファイル等様々な形式で出力される。

3.3.2　有償アノテーションツール例

3.3.1 で紹介したアノテーションツールは、無償ながらも GUI に優れ比較的高機能なものであった。一方で、無償のツールのほとんどは、線傷のような細長い形状の物体についてを画像上から選択するには、それらを多角形で囲む必要があり、煩雑で正確な処理が必要となる。これはアノテーション作業を困難にし、時間とコストがかかる可能性がある。有償 AI ツールは、自動車や飛行機のような製品の線傷検査において、細長い線状の傷をマスクすることができ、画像の処理を簡単にできる。

画像処理ソフトウェアの Aurora Vision（旧 Adaptive Vision）における線傷のアノテーションでは、図 18 の作業をマウスクリックで塗り絵のように指定できる。他の画像処理 AI ツールの多くはセグメンテーション機能において、欠陥部位を多角形で囲むのではなくマウス操作で塗り絵のように指定することができる。これにより、線傷のような細長い欠陥及び複雑形状の欠陥を指定することが容易となる。

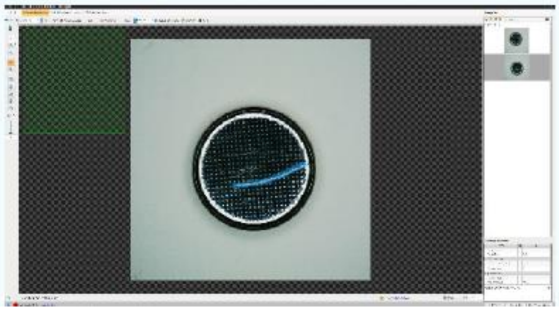


図 18　Aurora Vision におけるアノテーション作業の様子

3.4　説明可能 AI

深層学習の中身は、ブラックボックスと呼ばれることが多く、出力や予測結果の判断根拠を示す技術（説明可能な AI：explainable AI: xAI）について検討が進んでいる。この課題を解決すべく様々な技術が提案されている[9]。

画像処理ソフトウェア Aurora Vision では、判断根拠を可視化する機能が備わっており、それらを用いることで異常検知 AI 及び画像処理において判断根拠の可視化が可能となる。本項では説明可能 AI に関する実験を行い、その有効性を調査した。

3.4.1 異常検知 AI(Detect Anomalies)の説明可能性

異常検知は前項で述べたとおり、データセットにおける異常画像が少ない場合においても、ある程度有効な AI 手法である。実験では MVtecAD の Tile について正常画像 60 枚、異常画像 8 枚で学習を行った。評価データの異常画像について、異常箇所に注視領域が確認され AI が正しく欠陥位置を特定し判別を行っていることが分かった。(図 19 及び図 20 の右:赤色領域)

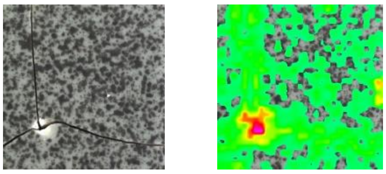


図 19 異常検知 AI の注視領域(1)
(左) 元画像 (右) AI 判断根拠画像

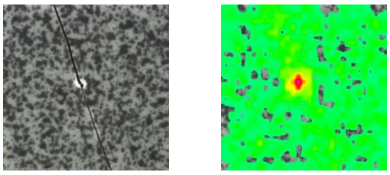


図 20 異常検知 AI の注視領域(2)
(左) 元画像 (右) AI 判断根拠画像

3.4.2 画像分類 AI(Classify Object)の説明可能性

画像分類の実験では MVtecAD の Toothbrush について正常画像 30 枚、異常画像 27 枚で学習を行った。画像分類 AI においても評価データの異常画像について、異常箇所に注視領域が確認され AI が正しく欠陥位置を特定し判別を行っていることが分かった。(図 21 及び図 22 の右:赤色領域)

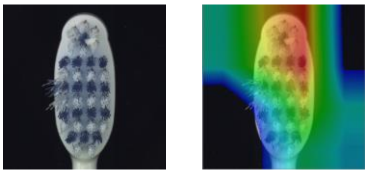


図 21 画像分類 AI の注視領域(1)
(左) 元画像 (右) AI 判断根拠画像

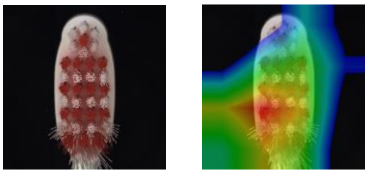


図 22 画像分類 AI の注視領域(2)
(左) 元画像 (右) AI 判断根拠画像

3.5 まとめ

地域企業が製造現場などにおいて AI 導入の課題となりうる、正常品が多く異常品が少ないというデータ不均衡に対する課題、アノテーション作業の煩雑さ、AI の説明可能性について調査・実験を行った。AI のタスクに合わせたアノテーションツールの展開や xAI を活用した企業支援にも繋がっている。

今後は特に製造現場での課題である異常データの収集が困難であり、学習データが不均衡となる課題について重点的に取り組む予定である。

4 結言

79 台までの無線センサを1台の受信機で処理する多点無線センサシステムを開発し、県内企業2 社へ技術移転した。また多点センシングならではの応用展開を4 件試行し、有効性を確認した。さらに、多点無線センサの電源を環境発電で置き換えることにも成功した。

画像処理AIについては、製造現場で必要とされる異常検知AIの基礎、アノテーションツールと説明可能AIについて調査・実験し、一定の結論を得るとともに企業支援のスキルを向上することができた。

これらの結果を用いて今後の地域企業への支援に役立てていきたい。

参考文献

1) 中居倫夫,小野仁, 今井和彦, 荒木武, 小泉協, 高野寛己, 林正博, 高田健一, 沼山崇, 坂下雅幸, 佐藤裕高:IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発、宮城県産業技術総合センター研究報告、 18、 2021、 p.27-30(文献内の「IoT体験キット」は本稿の「小電力無線センサキット」と同じ)
2) 小野仁, 小泉慶雄, 遠藤武聡:防災重点ため池の地震加速度の監視及びそのための簡易自立電源の開発、宮城県産業技術総合センター研究報告、 19、 2022、 p.115(文献内の「IoT 体験キット」は本稿の「小電力無線センサキット」と同じ)
3) 小野仁, 今井和彦, 太田晋一, 荒木武:スイッチング回路を応用した省エネルギー・エネルギーハーベスティング技術の開発、宮城県産業技術総合センター研究報告、 13、 2015、 p.6
4) 特許第6796843号「蓄電回路」(宮城県)

5) P. Bergmann、 M. Fauser、 D. Sattlegger、 and C. Steger、 “Mvtec ad-a comprehensive real-world dataset for unsupervised anomaly detection、” in CVPR、 2019.
6) https://github.com/heartexlabs/labelImg （参照 2023-07-10）
7) https://github.com/wkentaro/labelme （参照 2023-07-10）
8) https://opencv.github.io/cvat/docs/administration/basics/installation/ （参照 2023-07-10）
9) J. Adebayo 、 J. Gilmer 、 M. Muelly 、 I. Goodfellow、 M.Hardt、 and B. Kim、“Sanity Checks for Saliency Maps Grad-CAM: Visual Explanations from Deep Networks via Gradient-based Localization” in 2018

【研究論文】　【令和4年度 県単独試験研究】

工業材料の加工プロセスと評価技術の確立

阿部 一彦
材料開発・分析技術部

県内企業では、様々な工業材料を用いて、様々な加工方法により生産活動を行っており、使われる材料は金属、無機材料、有機材料と様々である。一方地域ものづくり企業のSDGsへの取組の一環としてエネルギー消費低減のためのマルチマテリアル化が推進されており、複合材料や異種材料の接合が重要な課題となっている。本研究ではプラスチック-金属接合や異種材料の接合に関して県内企業と取り組み、様々な成果を上げることができた。本報告では、その中でも県単独で実施した異種金属間の接合について報告する。

キーワード: 複合材料、異種材料接合

1 緒言

地域のものづくり企業では、顧客のニーズやトレンドに沿って材料を選択し、自社の強みとする加工（塑性加工・機械加工・二次加工）技術をさらに高度化させることで競争力のある製品を製造している。最近では、持続可能な循環型社会の推進・2050年温室効果ガスの実質排出ゼロ（カーボンニュートラル）、デジタルトランスフォーメーション（DX）などの社会的トレンドを踏まえ、ものづくり企業としてもSDGsを念頭においた企業活動が求められている。

中でも、地球温暖化対策のためのCO_2削減、さらに燃費向上を目的として、自動車などの輸送用機械を軽量化させるための取り組みが注目され、複数の素材を組み合わせ、軽量化させつつ高強度を達成するマルチマテリアルの研究が進められている。特に、強度が高い鉄（Fe）と、密度が低くて軽量であるアルミニウム（Al）の接合については盛んに取り組みが進められている。黒田らは、高周波誘導加熱型の真空接合装置にてA6061とSUS316を接合させたところ、接合界面において、主としてFe_2Al_5及び$FeAl_3$からなる反応層が形成され、反応層厚さが1～2μm程度において接合強さが最大になったと報告している[1]。この他、放電プラズマ焼結機（SPS）を用いたSKD61とアルミ合金の固体接合[2]や抵抗スポット溶接法によるFeとAl接合[3]、摩擦拡販接合による接合[4]など、様々な方法で接合が試みている。

宮城県でも樹脂-金属複合化に向けて、異種接合界面の評価技術に関する研究が進められているが[5]、異種金属同士の接合については、斎藤[6]が複合材での検討を行うにとどまってきた。 そこで、基本的な工業材料であるFeとAlの接合について検討を行ったので報告する。

2 ホットプレスによるFeとAlの接合

まずホットプレス（東京真空（株）GP-2300）による基礎的なFeとAlの接合実験を行った。

供試材としては市販の機械構造用炭素鋼S45Cと純アルミA1070を用いた。両試料とも溶製材の丸棒から切り出し、形状はS45CがΦ20 mm×20 mm、A1070はΦ25 mm×20 mmの円筒形である。接合面の処理は、P240のSiC研磨紙で乾式研磨を行い、水洗後エアーでダストを除去した。接合条件は、接合温度450 ℃、加圧力1 ton、接合時間360 min、真空度10 mPaで実施した。接合体を図1に示す。上の試料がS45C、下の試料がA1070である。S45CがA1070の面に食い込み、A1070がたわんでいるのが確認できる。これは、450 ℃で約30 MPaの負荷をかけたことによるアルミの軟化が原因である。

図1 S45CとA1070の接合写真

S45CとA1070の接合界面の光学顕微鏡観察結果を図2、SEM観察結果を図3に示す。接合界面に中間層が確認できる。

この中間層について、SEM/EDXを用いて定性分析とマッピングを行った結果を図4、図5に示す。中間層の定性分析ではFe、Alの両方が検出され、マッピング結果からは、この接合部分はAl中にFeが拡散している様子が確認できた。

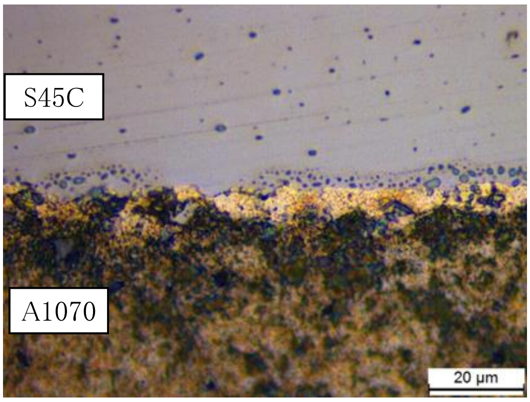


図2 S45C/A1070接合界面の状態

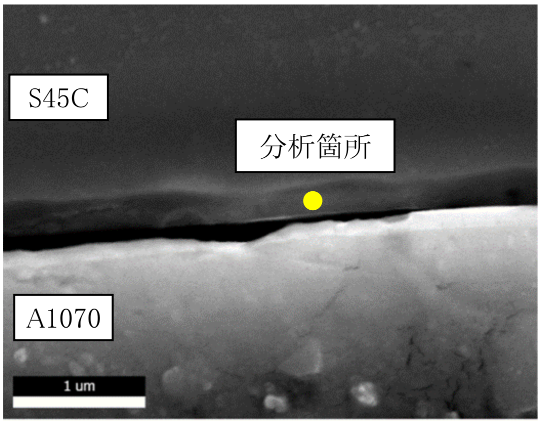


図3 S45C/A1070接合界面の拡大状態

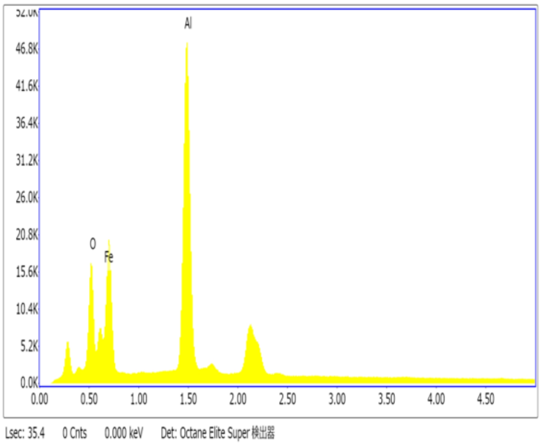


図4 測定箇所の定性分析結果

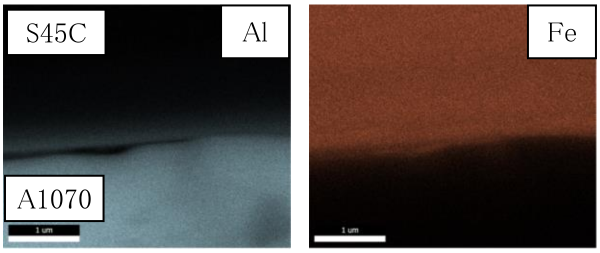


図5 マッピング結果（左）Al（右）Fe

3 パルス通電焼結によるFeとAlの接合

ホットプレスによりFeとAlの接合の可能性が示されたが、高温下で長時間、加圧することによりAlが変形してしまう課題が明らかになった。そこで、より低温で焼結等を行えるパルス通電焼結装置（住友石炭鉱業：Dr.Sinter SPS－7.40）での接合を検討した。パルス通電焼結法は機械的な加圧とパルス通電加熱とによって、被加工物の焼結・接合・合成を行う加工法で、 一般的な焼結に用いられる熱的及び機械的エネルギーに加えて、パルス通電による電磁的エネルギーや被加工物の自己発熱などを複合的に焼結の駆動力とするため、接合温度を低減できる可能性がある点に大きな特徴がある。

加えて切削や鋳造などの従来の加工法では難しい3次元複雑形状品の加工が可能で、IoT(Internet of Things；モノのインターネット)などとの整合性が高い、次世代の加工技術として注目されている金属積層造形品の接合を試みた。供試材としては新たに、金属積層造型（レーザー式粉末床溶融結合法）で作製したSUS316Lと市販の純アルミA1070を使用した。SUS316Lは30 mm×25 mm×5 mmの角型である。

接合条件は、接合温度350～450 ℃、加圧力1～2 ton、接合時間20～180 min、真空度5 Pa以下の複数の条件で実施したが、いずれも接合には至らなかった。

接合試験後の供試材の一例を図6に示す。試験時間がホットプレスよりも短時間で、温度による影響が少ないと予想していたが、実際にはA1070が加熱下で圧縮され、歪んでいることが分かる。

そこで、試料を鏡面研磨し、さらにカーボンシート厚くして、試料間の密着性を向上させ、凹凸による局所電流を低減すると共に、全体として電流が流れる断面積を増やすことでジュール熱による温度上昇を抑えて接合することを試みた。

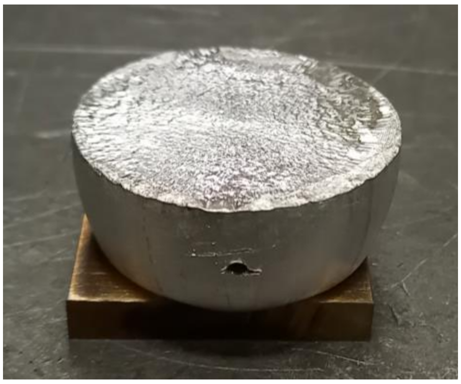


図6 試験直後のSUS316LとA1070

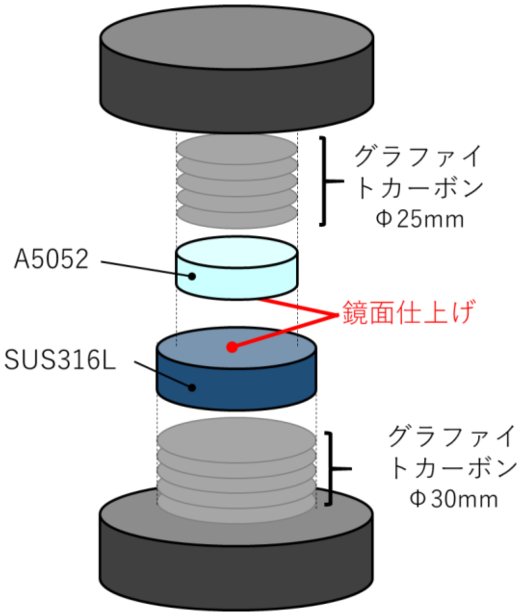


図7 局所電流を抑えた接合試験

さらに供試材としては、金属積層造型品のSUS316Lとアルミ溶製合金の一般構造材料であり加工性のよいA5052を利用した。SUS316LはΦ30 mm×10 mmの円筒形である。一方A5052はΦ25 mm×10 mmである。A5052は丸棒から切り出した。

接合面は面出し後、バフ研磨で中間研磨を行い、酸化ケイ素研磨剤を用いて仕上げ研磨を行った。

接合条件は、接合温度300 ℃、加圧力1 ton、接合時間30 min、真空度5 Pa以下とした。

その結果を図8に示す。上の試料がA5052、下の試料がSUS316Lである。A5052の融点はA1070よりも低いにも関わらず、鏡面研磨と密着性向上により電流路の断面積が増したことで、ジュール熱が抑制され、熱によるAlの変形は抑制されていることがわかる。

SUS316LとA5052の接合界面の光学顕微鏡観察結果を図9、SEM観察結果を図10に示す。接合界面に中間層が確認できる。なお SUS316LとA5052の境界面の空隙は、断面観察試料作成のために切断したことにより発生した可能性が考えられる。

この中間層について、SEM/EDXを用いて定性分析を行った結果を図4に示す。Fe、Alのほか、SUS316L成分のCr、Niや、A5052の成分であるMgなどが検出された。従って、中間層についてはSUS316LとA5052双方から拡散が起こった可能性が示唆された。

図8 SUS316LとA5052の接合写真

SUS316LとA5052の接合界面の光学顕微鏡観察結果を図9、SEM観察結果を図10に示す。接合界面に中間層が確認できる。なお SUS316LとA5052の境界面の空隙は、断面観察試料作成のために切断したことにより発生した可能性が考えられる。

この中間層について、SEM/EDXを用いて定性分析を行った結果を図11に示す。Fe、Alのほか、SUS316L成分のCr、Niや、A5052の成分であるMgなどが検出された。従って、中間層についてはSUS316LとA5052双方から拡散が起こった可能性が示唆された。

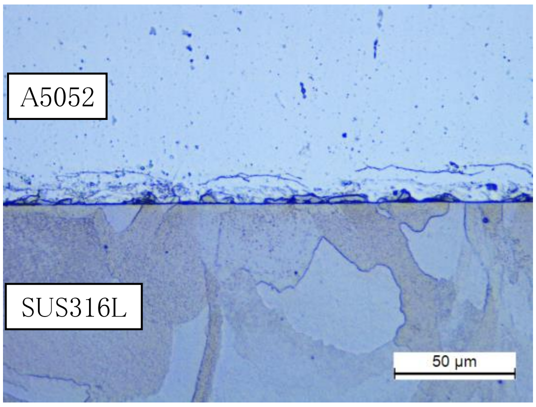


図9 A5052とSUS316L接合界面の状態

さらに、中間層のマッピングを行った結果を図12に示す。定性分析を行った箇所ではAl、Feそれぞれの元素が観察され拡散が起こっている様子は確認されなかっ

たが、その周辺ではAlとFeが重複して観察される領域があった。アルミニウムと鋼間の圧接接合ではAl中にFeが拡散し金属間化合物が生成されることが報告されていることから[7]、本接合でも同様にSUS316LとA5052間でAlとFeの拡散接合が行われたと考えられる。

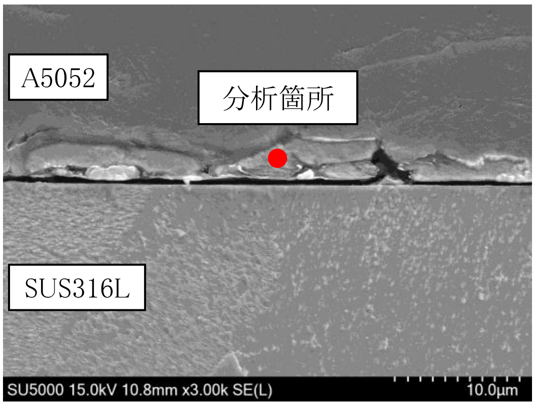


図10 SUS316LとA5052接合界面の拡大

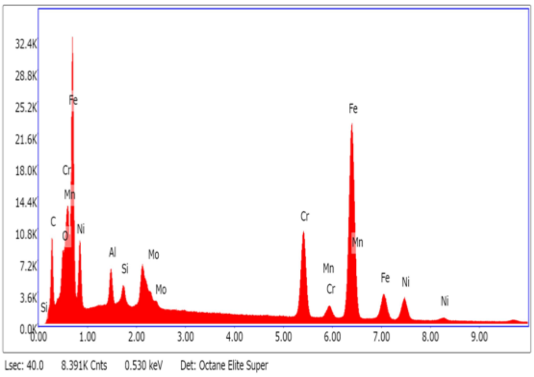


図11 測定箇所の定性分析結果

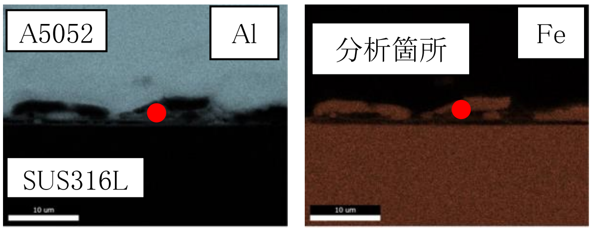


図12 マッピング結果（左）Al（右）Fe

4 結言

今回、金属異種接合の実現可能性を探るため、当センターの焼結機を用いてFeとAlの接合を行った。ホットプレスを用いた実験では、低加圧力、長時間保持の条件で市販品のS45CとA1070の接合に至ったものの、A1070に変形が生じてしまった。次にパルス通電焼結装置を用いて金属積層造形品のSUS316Lと市販品のA1070の接合を行ったが接合には至らず、A1070は変形してしまった。これは局所的に温度が想定以上に上昇したためと考え、接合温度をアルミニウムの融点の半分以下に抑え得るだけでなく、SUS316LとAA5052間の密着性を向上させ、ジュール熱による局所温度上昇を抑えることで、アルミニウムの変形を極力減らすとともに、SUS316LとA5052の間に均一に電流を流すことで接合に至ることができた。今後は条件を詰めると共に、引張試験を行って強度評価を行う予定である。

参考文献

1) 黒田晋一、才田一幸、西本和俊．A6061とSUS316の直接接合部の組織と特性．溶接学会論文集．1999、 17(3)、 pp.484-489
2) 鴇田正雄．放電プラズマ焼結（SPS）技術の接合加工分野への新展開．溶接学会誌．2004、 73(4)、 pp.238-245
3) 武田実佳子、漆原 亘、松本克史、加藤 潤．抵抗スポット溶接法によるFe-Al異材接合技術の開発．神戸製鋼技報．2007、 57(2)、 pp.69-73
4) 田中 努、森重 大樹、平田智丈．純アルミニウムと軟鋼の異種金属摩擦攪拌接合材の接合界面における金属間化合物形成機構．溶接学会論文集．2011、 29(2)、 pp.101-106
5) 佐藤勲征、四戸大希．マルチマテリアルを支える異種接合界面の評価技術に関する検討．宮城県産業技術総合センター研究報告．2021、 18、 pp.45-48
6) 斎藤雅弘、久田哲弥、矢口 仁．先端機能材料を用いた柔構造機械システムに関する基礎研究．宮城県工業技術センター研究報告．1998、 29、 pp.53-57
7) 沓名宗春ら、レーザーロール圧接によるA5052アルミ合金とSPPC鋼の接合.溶接学会論文集.2003、21、pp.282-294

【研究論文】　【令和2～4年度 素材先端技術活用推進事業】

素材先端技術活用推進事業

佐藤 勲征、今野 奈穂、四戸 大希
材料開発・分析技術部

自動車、電化製品、建築・土木材料など幅広い分野で、表面に防食性や撥水性などの機能性を持たせるため、塗装などのコーティング技術が利用されている。また、機器の軽量化を目的に、樹脂と金属の複合化が進められている。

これまで筆者らが開発したワックスを添加した滑雪塗料の低温化での滑雪機能の定量化を試み、7年間曝露試験を行った屋根板を回収したものについて、分析評価を行った。

金属と樹脂の複合化において、レーザー処理によりアルミニウム基板表面の状態変化について、放射光を用いた表面分析で行った。

キーワード:　ワックス、滑雪塗料、人工降雪装置、曝露試験、レーザー処理、ZAFS

1 緒言

自動車、電化製品、建築・土木材料など幅広い分野で、表面に防食性や撥水性などの機能性を持たせるため、塗装などのコーティング技術が利用されている。また、機器の軽量化を目的に、樹脂と金属の複合化が進められている。当該分野に関する筆者らの取組みとして、「ワックスを添加した滑雪塗料」と「金属とプラスチックの異種接合技術」があり、これらについて以下報告する。

これまで筆者らは、地域企業とともにワックスを添加した滑雪塗料を開発し、除雪車の除雪機構部のメンテナンス塗料や屋根用塗料として利用されている。特に屋根用塗料については、(国研)防災科学技術研究所雪氷防災研究センター(以下「雪氷防災研究センター」という。)との人工降雪装置を用いた低温実験や曝露試験により、ワックスを添加した塗料の滑雪機能の現象把握を行っており、一定の成果を得ている[1)-9)]。

今年度は、低温化での滑雪機能の定量化を試みるとともに、7年間曝露試験を行った屋根板を回収したものについて、分析評価を行ったので報告する。

一方、金属と樹脂の複合化において、レーザーで金属表面に形成した凹部に溶融樹脂を流し込んで接合する技術「レザリッジ」は、薬品処理等の表面処理に比べて接合力が高く[10)]、加工プロセスの非環境汚染性・リサイクル性を満足する技術として注目されており、筆者らも開発元である県内企業とともに、接合力及び信頼性向上に取り組んできた。その中で、凹部の樹脂充填率と接合強度や気密性に相関があることが分かっている。充填率に大きく影響する要因として、溶融樹脂の金属表面への濡れ性が挙げられ、金属と溶融樹脂の濡れ性評価方法を確立し、アルミニウム基板に対する溶融樹脂の濡れ性を評価したところ、レーザー処理によって溝を形成した場合、単に粗さが増す物理的変化だけではなく、濡れ性に影響する何らかの状態変化がアルミニウム表面に起きていることが考えられる。今年度は、レーザー処理によりアルミニウム基板表面にどのような状態変化が発生しているかについて、放射光を用いた表面分析で行ったので報告する。

2 ワックス添加塗料

2.1 低温化での滑雪機能の定量化の試み

2.1.1 実験方法

ワックス添加塗料及び対照塗料2種(一液シリコン塗料、二液フッ素系塗料)を塗布した模擬屋根パネルを水平に設置し、室温-5 ℃下で降雪装置(B)により降雪させた雪で作製した雪ブロックを各パネルに載せ、一定温度に保持した後、パネルの角度を水平(0 °)から垂直(90 °)まで徐々に変化させ、積雪の滑雪開始角度を計測した。雪ブロックは直径120 mm×高さ50 mmの円筒形の型に雪を詰めて作製し、重さの平均値は162 gであった。保持温度は-5 ℃及び+2 ℃とした。実験は、雪氷防災研究センターの人工降雪装置を用いて実施した。

2.1.2 実験結果

雪ブロックを各パネルに載せ、各温度で積雪が滑り出す角度を計測した。各温度とも2回計測した。1 回目は作製したての雪ブロックを用いた。2回目は雪ブロックを−15 ℃の冷凍庫内で一晩保管したものを用いた。

図1にワックス添加塗料の室温ごとの滑雪開始角度を示す(塗りつぶしは平均値)。なお、便宜上、90 ° に傾けても滑らなかったものは100 ° として図にプロットしたが、滑雪開始角度の平均値算定からは除外した。ワックス添加塗料は、界面に融雪水が生じた+2 ℃下で滑雪開始角度が小さくなる傾向を示した。

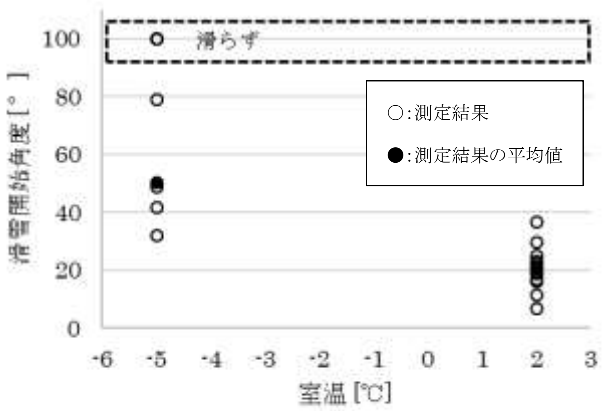


図1 ワックス添加塗料の室温ごとの滑雪開始角度

2.2 曝露試験回収屋根板の評価

2.2.1 実験方法

今回評価に供した材料は、雪氷防災研究センター新庄雪氷環境実験所に4寸勾配で設置し、曝露試験期間中の滑雪性能に大きく違いがみられた屋根板2種類(一液シリコン塗料、ワックス添加塗料)とした。この屋根板を切断し、水洗いした後評価を行った。

評価として、マイクロスコープ(キーエンス製VHX-1000)、レーザー顕微鏡(オリンパス製OLS3100)による観察、フーリエ変換赤外分光分析装置(日本分光製FT/IR-6700/IRT7200)のATR法(プリズム:ダイヤモンド、入射角度:45 °)による組成分析、接触角計(協和界面科学製CA-X)による水濡れ性、すべり摩擦試験機(スター精機製UED21-6)により塗膜表面を一定条件で擦った後の摩耗痕の観察を行った。

2.2.2 実験結果

図2にマイクロスコープによる観察結果を示す。図2より、ワックス添加塗料と比較し、一液シリコン塗料は表面があれ、下塗り塗料が表面に露出している部分が多く確認された。図3にレーザー顕微鏡による観察結果を示す。図3からもワックス添加塗料と比較し、一液シリコン塗料は表面粗さが大きいことが分かる。

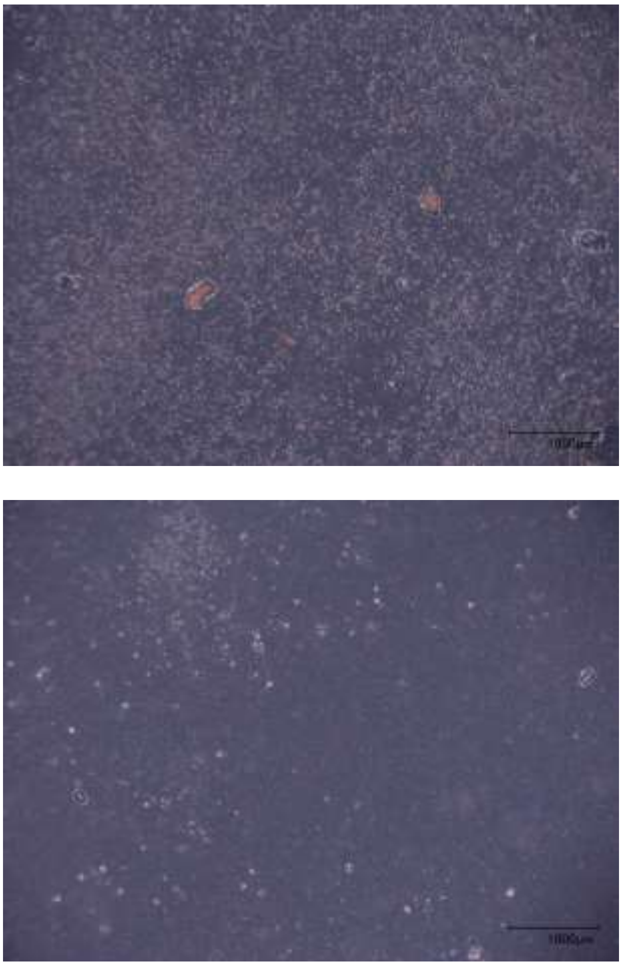


図2 マイクロスコープによる観察結果(上:シリコン一液塗料、下:ワックス添加塗料)

図4にフーリエ変換赤外分光分析装置のATR法による組成分析結果を示す。図4の実線は回収品のスペクトル、点線は初期状態のスペクトルを示す。図4より、吸光度の大きさの違いはあるものの、初期状態と比較して組成的な変化は少ないと考えられる。ワックス添加塗料の初期品は2920 cm^{-1}付近にワックス由来のピークがみられるが、回収品には見られない。

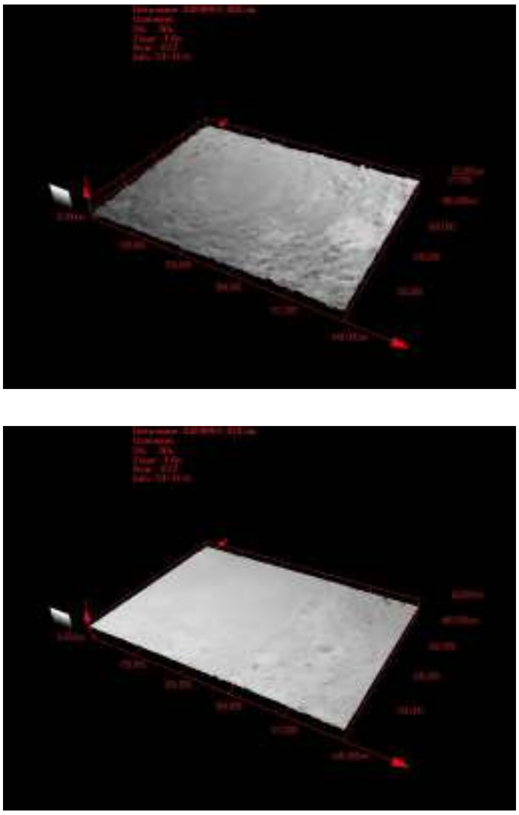


図3 レーザー顕微鏡による観察結果（上：シリコン一液塗料、下：ワックス添加塗料）

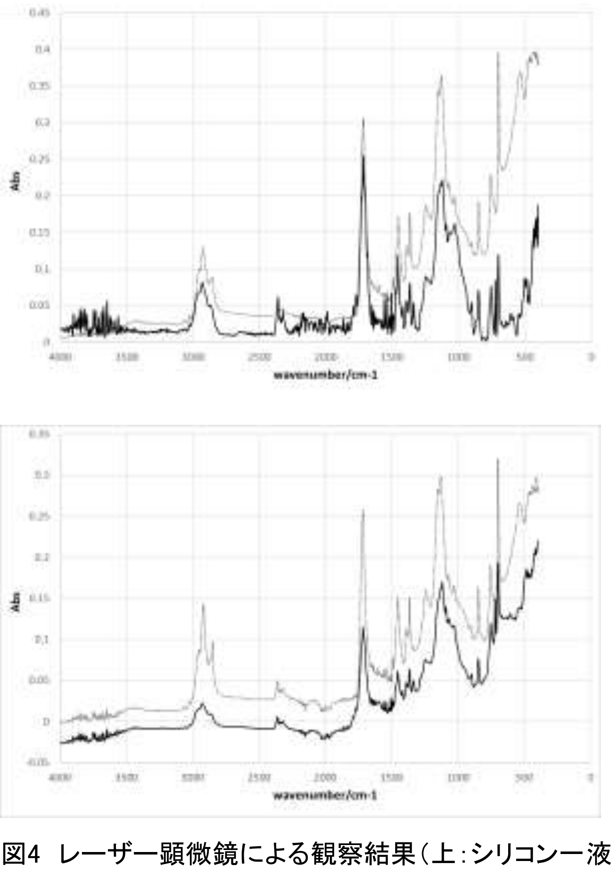


図4 レーザー顕微鏡による観察結果（上：シリコン一液塗料、下：ワックス添加塗料）

2種類の屋根板について、水接触角を測定したが、どちらも60～75 ° の範囲でばらつき、ワックス添加塗料の初期状態で見られたような撥水性は見られなかった。

図5に塗膜表面を一定条件（ボール：高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2、5/16 inch φ 、荷重：1 N、回転数：50 rpm）で5分間擦った後の摩耗痕の観察結果を示す。図5より、明らかに一液シリコン塗料の方が幅広く削れていることが分かる。

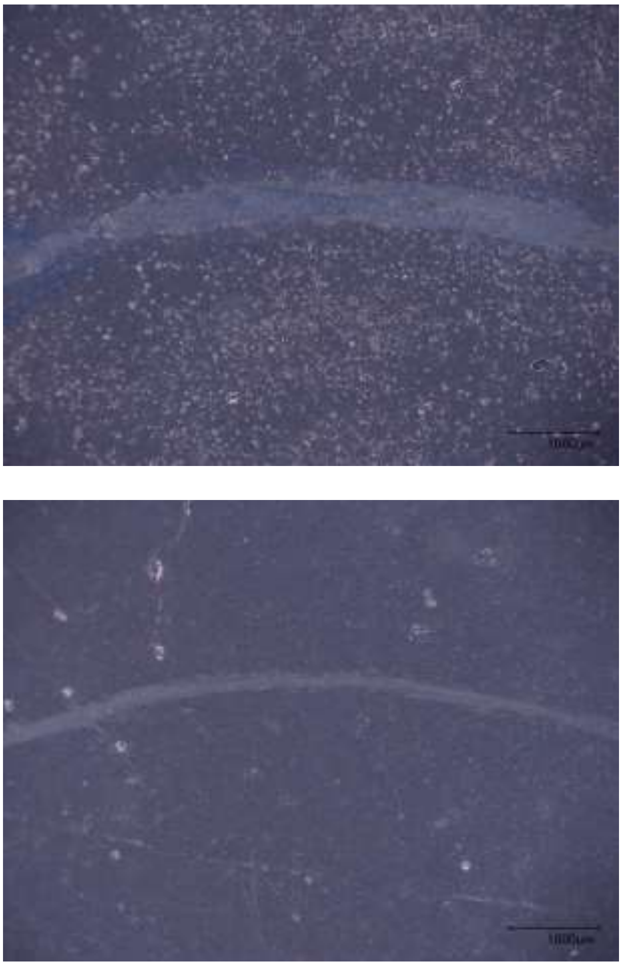


図5 擦った後の摩耗痕の観察結果（上：シリコン一液塗料、下：ワックス添加塗料）

以上のことから、7年間の曝露試験により、ワックス添加塗料は初期状態に見られた撥水性はないものの、一液シリコン塗料と比較し、表面粗さは小さく、高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2ボールとの擦れに対し削れにくいことが示された。

3 レーザー処理によるアルミニウム基板表面の状態変化

3.1 実験方法

分析サンプルはアルミニウムA5052(約2.5 %のマグネシウム含有)の板材(寸法:10 mm角、t:1 mm)とし、レーザー処理条件は全面弱照射、溝(ピッチ0.2、0.5 mm)、全面強照射、処理なしとした(図6参照)。

あいちSRのBL1N2ラインを用い、軟X線XAFS測定により、酸素、アルミニウム、マグネシウムのK吸収端のXANESスペクトルを比較した。

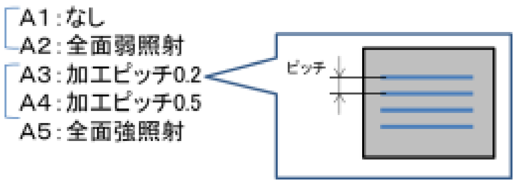


図6 レーザー加工条件

3.2 実験結果

図7にアルミニウムK吸収端のXANESスペクトルを示す。図7より、レーザー処理条件によりスペクトルが変化することがわかった。処理なし(A1)、全面弱照射(A2)は同じスペクトルで、加工ピッチ0.2 mm(A3)、加工ピッチ0.5 mm(A4)、全面強照射(A5)が同じスペクトルとなった。図7のスペクトルを先行文献[11]と比較すると、A3、A4、A5の処理では、アルミニウム表面に$Al(OH)_3$が生成された可能性が示唆された。

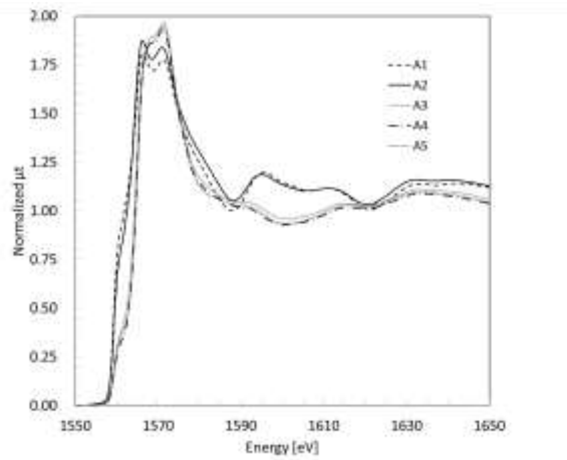


図7 アルミニウムK吸収端のXANESスペクトル

放射光を用いた表面分析の結果、レーザー処理によりアルミニウム表面にはアルミニウムの水酸化物の生成を示唆する結果が得られた。レーザー処理による溶融樹脂の濡れ性変化は、金属水酸化物の生成によるものと考えられる。

4 結言

「ワックスを添加した滑雪塗料」については、雪氷防災研究センターの人工降雪装置を用い、低温下での塗膜の滑雪機能の定量化を試みた。その結果、ワックス添加塗料は、界面に融雪水が生じた+2 ℃下で滑雪開始角度が小さくなる傾向を示した。また、雪氷防災研究センターの山形県新庄市と新潟県長岡市の露場で7年間曝露試験を行った屋根板を回収し、分析評価を行った。その結果、7年間の曝露試験により、ワックス添加塗料は初期状態に見られた撥水性はないものの、一液シリコン塗料と比較し、表面粗さは小さく、高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2ボールとの擦れに対し削れにくいことが示された。

「金属とプラスチックの異種接合技術」については、レーザー処理によるアルミニウム基板表面の状態変化ついて、放射光を用いた表面分析で行った結果、レーザー処理によりアルミニウム表面にはアルミニウムの水酸化物の生成を示唆する結果が得られた。

謝辞

ワックス添加塗料の研究を進めるにあたり、(国研)防災科学技術研究所雪氷防災研究センターの小杉健二総括主任研究員、伊藤陽一主幹研究員、田邊章洋特別研究員をはじめとする皆様に多大なる御協力をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 佐藤勲征. ワックス添加滑雪塗料の機能発現及び持続要件の探索. 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2016, No. 14, p. 7-10
2) 佐藤勲征、 加藤景輔. 機能性コーティング材料の開発. 平成29年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, No. 15, p. 88-89.
3) 今野奈穂、佐藤勲征. 機能性コーティング材料の開発. 平成30年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2019, No.16, p. 71-72.

4) 今野奈穂、加藤景輔、四戸大希、佐藤勲征. 機能性コーティング材料の開発. 令和元年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2020, No.17, p. 28-33.
5) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 令和2年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2021, No.18, p. 61-64.
6) 佐藤勲征、今野奈穂、四戸大希、小杉健二、伊藤陽一. 2021:気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 2021年度(公社)日本雪氷学会東北支部研究発表会要旨集, 2021年5月, p.30-31.
7) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征、小杉健二、伊藤陽一. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究(2). 雪氷研究大会講演要旨集 雪氷研究大会(2021・千葉-オンライン), p.106.
8) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究(2).令和3年度宮城県産業技術総合センター研究報告.2022, No.19, p. 77-81.
9) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征、小杉健二、伊藤陽一. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 第34回ゆきみらい研究発表会論文集,p. 47
10) 安岡 哲夫、竹田 智、星 光、杉本 直、岩堀 豊. チタン合金及びCFRPに種々の表面処理を施した場合の濡れ性と表面形状評価及び接着接合継手強度, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, 2017-02-15,JAXA-RR-16-014, p. 1-24.
11) Linus Michael Perander, EVOLUTION OF NANO- AND MICROSTRUCTURE DURING THE CALCINATION OF BAYER GIBBSITE TO PRODUCE ALUMINA, The University of Auckland, 2010

【研究論文】 【令和2～4年度 みやぎ発展税活用事業】

次世代素材活用推進事業

佐藤 勲征、遠藤 崇正、今野 奈穂、四戸 大希、推野 敦子
材料開発・分析技術部

セルロースナノファイバー（CNF）は、樹脂やゴム、塗料などの機能性向上のための次世代強化繊維としての活用が注目され、国内外で活発に研究されている。地域企業によるCNF活用推進のため、機械解繊タイプの疎水化CNFの置換度（DS）がCNFのPP中での分散性とポリプロピレン（PP）の機械的特性へ与える影響を調べた結果、DSの増加に伴い分散性は向上することが分かった。特に疎水化CNF/PP複合材料の降伏応力は、疎水化CNFのDSを適切にコントロールすることで、PP単体に比べ向上することが明らかとなった。一方、TEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測により、せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なることがわかった。

キーワード: CNF、疎水化、置換度、レオ・オプティクス、複屈折

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースを主要骨格とするセルロースナノファイバー（CNF）を含むナノセルロース（NC）は、非常に細く結晶化度も高いことから、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度を有している。この特徴を利用し、樹脂やゴム、塗料などの機能性向上のための次世代強化繊維としての活用が注目され、国内外で活発に研究されている[1)]。

このような背景の中、筆者らは地域企業によるCNF活用推進のため、これらの特徴を活かした用途開発、CNF疎水化処理技術開発、CNF及びCNF複合材料の特性評価技術開発並びにCNF複合材料のための分散技術開発を行ってきた。

筆者らはこれまでに疎水化した機械解繊タイプのCNFを複合化したポリプロピレン（PP）において、疎水化反応時間を変えた機械解繊タイプの疎水化CNFの置換度（DS）を算出し、DSがCNFのPP中での分散性とPPの機械的特性へ与える影響を調べた結果、DSが高いほどCNF凝集体が少なくなり、分散が良化することを明らかにした。また、TEMPO（2、2、6、6-テトラメチルピペリジンオキシラジカル）酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測を行った結果、せん断速度が大きくなるにつれて複屈折値が大きくなる傾向を示し、繊維長が短く、濃度が低ければ、低いせん断速度においても複屈折性を示すことを明らかにした[2)]。

今年度は、疎水化した機械解繊タイプのCNFを複合化したPPにおいて、様々なDSの疎水化CNFを作製し、PP中での分散性と機械的特性へ与える影響の調査を調べた（山形大学との共同研究）。また、昨年度実施したTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測結果について解析を行ったので報告する（長岡技術科学大学との共同研究）。

2 疎水化CNFのDSがPP中の分散性及び機械的特性へ与える影響

2.1 実験方法

2.1.1 材料

CNFはダイセルミライズ製セリッシュKY100G（水分散液）を原料とし、疎水化反応条件を固定し、疎水化剤の添加量を変えてDSの異なる疎水化CNFを作製した。

PPはプライムポリマー製プライムポリプロJ-700GPを用いた。

2.1.2 DSの算出と疎水化CNFの評価

既報[2)]に従い、FT-IRでピーク強度比を算出し、検量線によりDSを求めた。また、疎水化CNFの変性がCNFの結晶化度に及ぼす影響について、X線回折装置（SmartLab、リガク）を用いて調べた。結晶化度は結晶ピーク面積を非結晶面積と結晶ピーク面積で除算して求めた。

2.1.3 CNFの分散性評価

分散性評価用の試料はPPとDSの異なる疎水化CNFを用いて、疎水化CNFの添加量が1 wt%になるように二軸混練機（Xplore15、レオ・ラボ）を用いて作製した。混練条件は、温度190 ℃、回転数30 rpmでPPと疎水化CNFを同時に投入後、100 rpmに回転数を上げ10分間混練した。分散性は、透過光学顕微鏡（BH-2、オリンパス）を用いて試料観察を行った。光学顕微鏡のスケールでは比較できなかった試料の分散性はX線CT測定によって比較した。装置はサブミクロン三次元X線顕微鏡（nano3DX、リガク）を用いて、分解能1.3 μmで測定した。

2.1.4 DSCによるCNF/PP複合材料の結晶化度評価

CNFの分散性がPPの結晶化度に及ぼす影響を見るため、示差走査熱量計（Q2000、TA instruments）を用いた測定を実施した。温度範囲は30～200 ℃であり、昇温・降温ともに10 ℃/minで行った。結晶化度は2回目昇温の融解エンタルピーから求めた。

2.1.5 機械的特性の評価

機械的特性の評価試料は、PP単体、DSの異なる疎水化CNF/PPを射出成形機（IM12、Xplore Instruments）にて射出成形を行い、引張試験片を作製した。また、射出成形温度は190 ℃、金型温度は50 ℃で行った。試験条件は、試験速度20 mm/min、チャック間距離50 mm、温度25 ℃で行った。引張試験には万能材料試験機（ストログラフT、東洋精機製作所）を用いた。

2.2 実験結果及び考察

2.1.2の方法で疎水化剤の添加量を変えて作製した疎水化CNFのFT-IRにより算出したDSと、X線回折測定により求めた結晶化度を表1に示す。表1より、結晶化度は未変性CNFの57 %からDSの増加に伴い低下し、DS=1.05では未変性CNFの1/2程度と大幅に結晶化度が低下した。図1にCNF/PP複合材料の分散性を透過光学顕微鏡で観察した結果を示す。未変性CNF及びDS=0.17の疎水化CNF/PP複合材料では目視でも凝集体が確認でき、光学顕微鏡観察でも明確に分散していないことが分かる。また、DS=0.34疎水化CNF/PP複合材料では目視では確認できなかったが、光学顕微鏡観察では、明確な凝集体が確認できた。一方、DS=0.57以上のサンプルは、目立った凝集体が見られなかった。そこで、これらとDS=0.34のサンプルについては、サブミクロン三次元X線顕微鏡による観察を実施した。図2にその結果を示す。図2において白く見えるのがCNFの凝集体である。DS=0.34の疎水化CNF/PP複合材料では、光学顕微鏡でも観察されたように体積が大きい凝集体が確認できた。DS=0.57の疎水化CNF/PP複合材料は光学顕微鏡で確認できなかった凝集体が多く確認できたが、DS=0.34に比べ凝集体の体積が少ない。DSの増加に伴い、確認できた凝集体の体積が減り、DS=1.05では明確な凝集体がなくなった。これはDSの増加に伴い、CNFの自己凝集が抑制できたためだと考えられる。これらの結果から、DSの増加に伴いCNFの分散性が良くなっていることが確認できた。

表1 疎水化CNFのDSと結晶化度

サンプル	DS	結晶化度
未変性CNF	0	57
変性CNF(a)	0.17	50
変性CNF(b)	0.34	48
変性CNF(c)	0.57	42
変性CNF(d)	0.86	35
変性CNF(e)	1.05	29

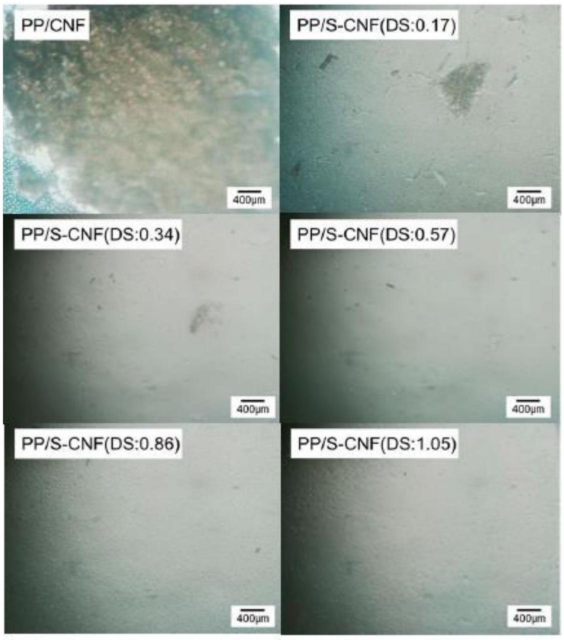


図1 DSの異なる疎水化CNF/PP複合材料の光学顕微鏡による観察結果

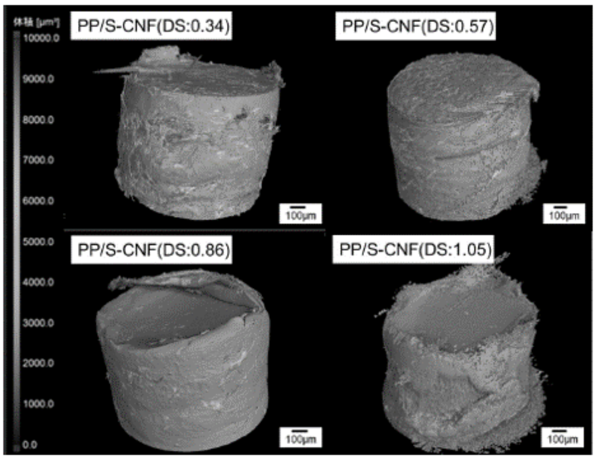


図2 CNF/PP複合材料のX線CTによる観察結果

図3に疎水化CNF/PP複合材料の結晶化度とDSの関係を示す。図3より、DSの増加に伴い結晶化度が増加し、DS=0.57では57 %と非常に高い結晶化度を示すが、これを超えたDSでは結晶化度が大幅に低下し、DS=1.05ではPP単体と同程度になった。DS=0.17、0.34において、結晶化度に大きな変化がなかったのは、CNFの凝集により均一な分散ができなかったためだと考えられる。CNFはPPの結晶核剤として働いている推定され、分散性が悪くなると結晶核生成が減ってしまうため、DS=0.17、0.34は結晶化度に大きな変化が見られなかったと考えられる。

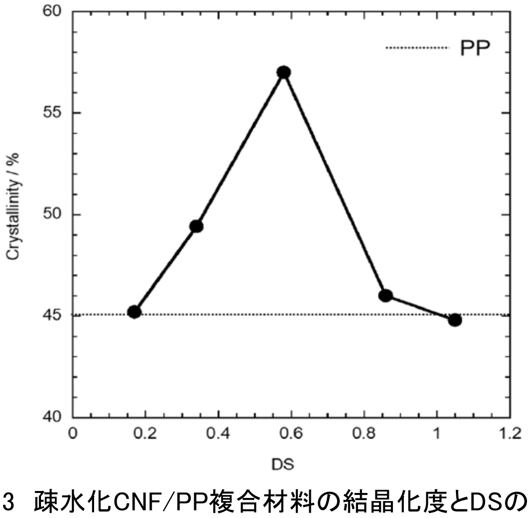


図3 疎水化CNF/PP複合材料の結晶化度とDSの関係

疎水化CNF/PP複合材料のDS=0.86、1.05の結晶化度が低下したのは、DSの増加に伴い疎水化CNF1 wt%に占める疎水化剤の量が増加し、CNFの含有量が減り、結晶核生成が少なくなったためだと考えられる。

次に、DSの異なる疎水化CNF添加PP複合材料の引張試験により得られた応力－ひずみ曲線を図4に示す。引張試験から求めた降伏応力とDSの関係を図5に、破断ひずみとDSの関係を図6に示す。

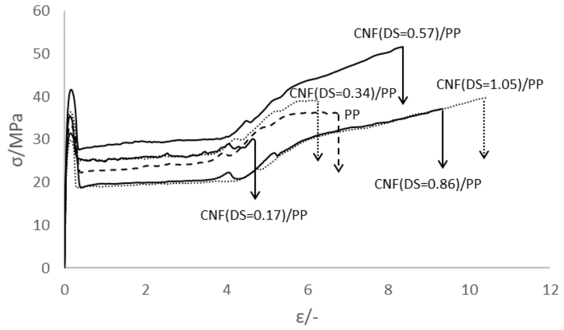


図4 CNF/PP複合材料の応力－ひずみ曲線

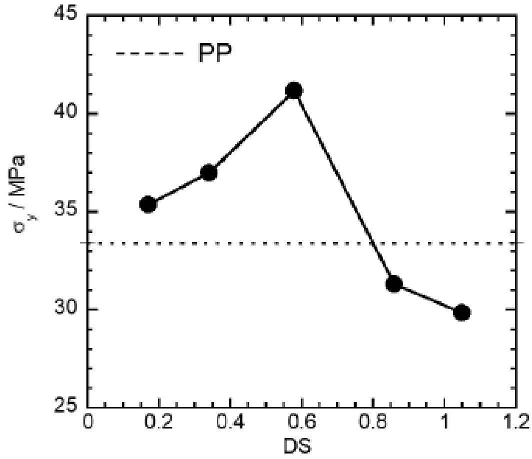


図5 降伏応力とDSの関係

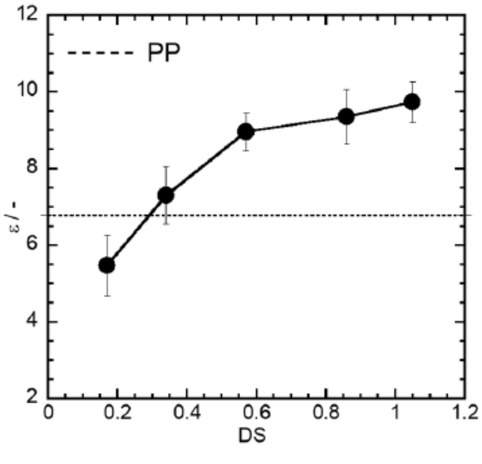


図6 破断ひずみとDSの関係

図5より、降伏応力の観点では、低DSのDS=0.17、0.34はPP単体に比べわずかな降伏応力の向上を確認できたが、明確な向上は確認することができなかった。

CNFの分散が十分でなく、凝集体で応力集中を起こしたためと考えられる。また、DS=0.86、1.05は良好な分散性を示していたのにも関わらず、PP単体に比べ降伏応力が低下した。これは高いDSを持つため、疎水化CNFの1 wt%に占める疎水化剤の量が増加し、CNFの含有量が減ったこと、CNFの結晶核剤効果が少なくなったためだと考えられる。一方、DS=0.57ではPP単体に比べ、約1.3倍の降伏応力を示し、明確な向上を確認することができた。これは疎水化によってCNFが均一に分散し、疎水化CNF内のCNFの含有量が過半数以下に低下しなかったため、DS=0.57が最も高い降伏応力を示したと考えられる。図6より、破断ひずみの観点では、DSの増加に伴い増加した。疎水化剤は可塑剤としてPPの網目構造中に入り込み分子間の結合を弱めて柔軟化させていると考えられる。可塑剤として機能する疎水化CNF内の疎水化剤の含有量がDSの増加に伴い増加したことで、破断ひずみも向上したと考えられる。

3 TEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測

3.1 実験方法

3.1.1 評価材料

既報[2)]のとおり、繊維長の異なるTEMPO酸化CNF 2種類(繊維長が短い順にSS、Sとした)を用い、それぞれの濃度はSSでは2.0、4.0、5.0(原液) wt%、Sでは0.5、1.0、2.0 wt%である。

3.2 レオ・オプティクス計測結果の解析

既報[2)]で報告した結果をもとに、SS、Sそれぞれの各せん断速度での粘度をプロットしたものを図7、8に示す。SS、Sともせん断速度が大きくなると、粘度が低下するシアシニングを示した。同じ濃度(2 wt%)では、粘度はS＞SSとなり、繊維長が短い方が低粘度である。なお、せん断速度0.1 s^{-1}及び1 s^{-1}のSS 2 wt%は上下平板間の応力差が生じており、そのものの粘度が捉えられなかった。

既報[2)]のオプティクス計測結果のAnisotropy(異方性の大きさ)から数学的手法により位相差を算出した。この位相差をSS、Sそれぞれの各せん断速度でプロットしたものを図9、10に示す。図9より、SSは高せん断速度ほど位相差が大きくなる傾向がある。図10より、Sの0.5 wt%及び1 wt%は、せん断速度10s^{-1}から位相差が増加する傾向を示す。Sの2 wt%やSSの4 wt%と5 wt%は測定開始から位相の遅れを生じる構造が形成されていると推定され、SSの4 wt%と5 wt%は1 sec^{-1}から位相差が大きくなるのに対し、Sの2 wt%では10 sec^{-1}まであまり変化せず、100 s^{-1}から位相の遅れが大きくなる予兆を示す。せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なると考えられる。位相差が生じる構造の一つにCNFクラスターの配向が考えられる。

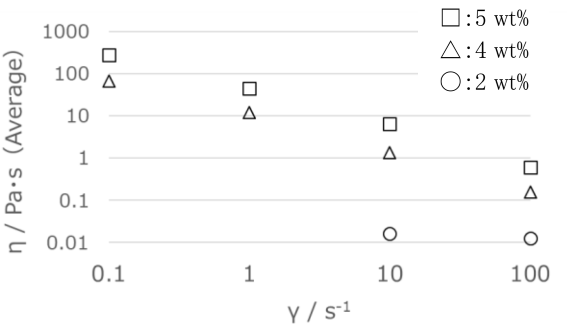


図7 SSの各せん断速度での粘度

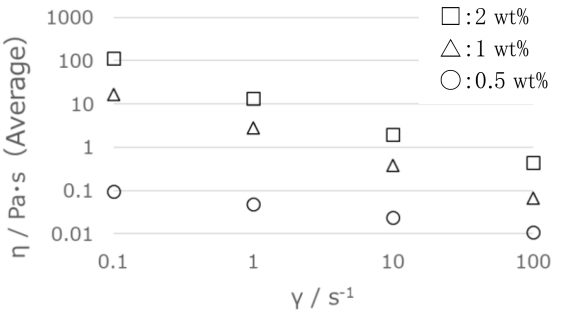


図8 Sの各せん断速度での粘度

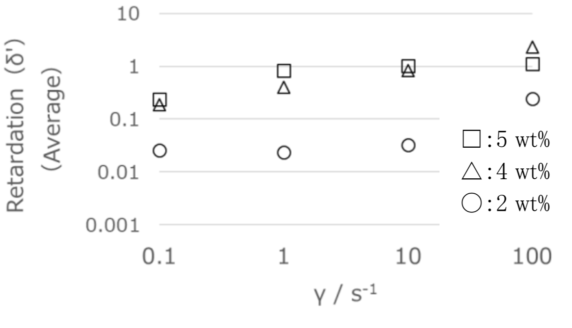


図9 SSの各せん断速度での位相差

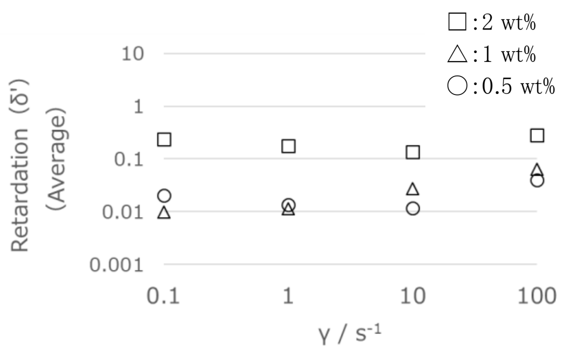


図 10 S の各せん断速度での位相差

次に、位相差(Retardation)を透過光距離(d=Gap 1 mm)と光の波長(λ=632.8 nm)で無次元化して複屈折を算出した。この複屈折を SS、S それぞれの各せん断速度でプロットしたものを図 11、12 に示す。図 11、12 より SS に比べ S の複屈折値が低いようにみられるが、SS と S で計測している濃度が違うため、図 13 として同濃度で比較した。

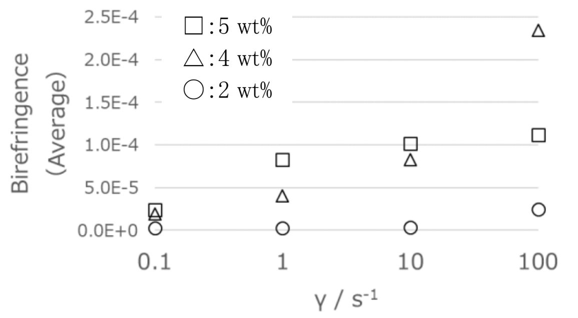


図11 SSの各せん断速度での複屈折

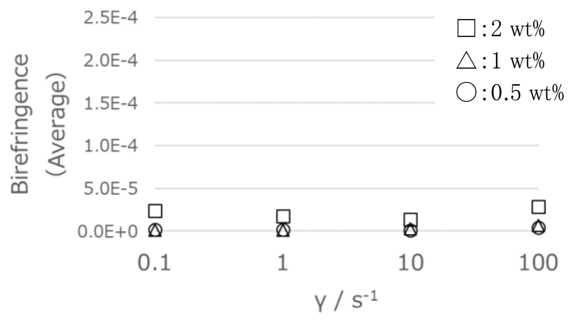


図 12 S の各せん断速度での複屈折

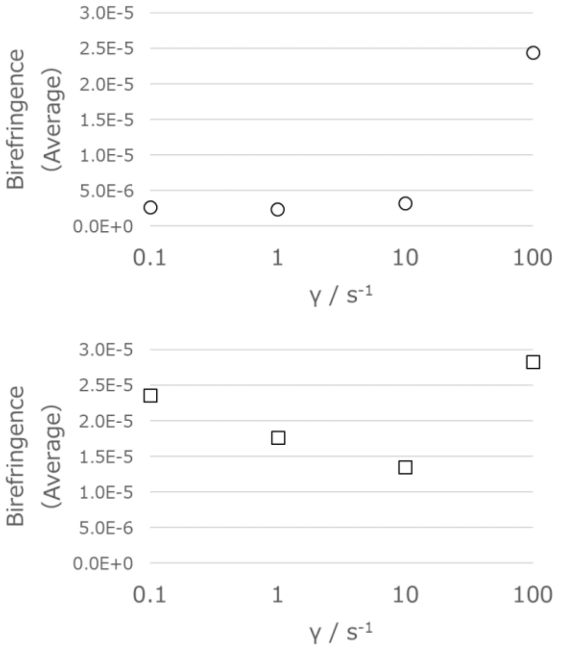


図13 同濃度での複屈折(上:SS、下:S)

図13より、同じ濃度(2 wt%)の複屈折はS＞SSとなり、長繊維の方がせん断流動による配向性が高いと推測される結果となった。流動条件の見直しや他の濃度や他の繊維長での追加検討が今後の課題である。

ところで、Sの2 wt%とSSの4 wt%は、同様の粘度を示すが、複屈折値は異なる挙動を示す。このことを利用すれば、レオ・オプティクス計測により繊維長の違いを見分けられる可能性がある。今後、検討を重ねたい。

4 結言

機械解繊タイプの疎水化CNFのDSがPP中でのCNFの分散性、複合体としての強度にどのような影響を調べた結果、分散性はDSの向上に伴い向上した。これは自己凝集を抑制できたためだと考えられる。疎水化CNF/PP複合材料の降伏応力は、DS=0.57の疎水化CNFを添加した際に最も向上し、PP単体に比べ約1.3倍向上した。これは疎水化によってCNFの含有量を大きく損なうことなく、PP中で高い分散性をしたためだと考えられる。

また、昨年度実施したTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオ・オプティクス計測結果について解析を行ったところ、せん断流動下での光学遅延を生じさせる構造のでき方やできた構造は繊維長や濃度により異なることがわかった。位相差が生じる構造の一つにCNFクラスターの配向が考えられた。

謝辞

本研究は、山形大学大学院有機材料システム研究科　杉本昌隆教授と、長岡技術科学大学工学研究科高橋勉教授との共同研究の成果である。杉本昌隆教授、高橋勉教授、研究室学生には多大なる御協力を頂いた。ここに、謝意を表する。

参考文献

1)　矢野浩之:セルロースナノファイバーとその利用.日本ゴム協会誌.2012,85(12),p.376-381.
2)　佐藤勲征、遠藤崇正、今野奈穂、四戸大希、推野敦子.次世代素材活用推進事業.令和3年度宮城県産業技術総合センター研究報告.2022,No.19

【短報】

【短報】　【令和4～5年度 県単独試験研究】

メタサーフェスデバイスの研究

小松 迅人、佐藤 裕高、高田 健一
機械電子情報技術部

無線通信の利用は、スマートフォン等の通信機器の普及に伴い、通話だけでなく情報検索、娯楽、決済手段として生活様式にまで拡大されQOL（Quality of life）の向上に貢献している。一方、急速なスマートフォンなどの携帯端末の普及は、データ量の世界的な利用増加、情報のボーダレス化も重なり、4Gの規格の周波数帯域の利用のままでは、データ通信に係る速度遅延による質の低下が考えられる。この課題には、高速データ通信化及び大容量化技術が欠かせなく、5Gに見られる新たな周波数帯の活用としてミリ波の研究及び応用展開が急がれている[1)]。

しかし、5G等に使用される高い周波数帯域の電波は、到達距離が短いことと、指向性が増すことから建物などの陰の部分に電波の回り込みができない特有の課題がある。これらの対応には、複数個の目的の角度に反射する機能を持ったアンテナが必要であると言われており、この機能性を持たせるには、メタサーフェスを活用したアンテナが有効との研究報告がされている[2)-4)]。また、ある周波数帯で機能するメタサーフェスが別の周波数帯で同じ機能を発現するためには何が寄与しているかなどの関係性の把握する必要がある。本研究では、今後活用が増加する無線技術の一つとして、高い周波数帯域の特性に対して、反射などの機能性を満たすとされているメタサーフェスの研究を行い、シミュレーションを用いて周波数帯が変化しても同様の反射機能を保持するためにディメンジョンの変更のみで発現するかの確認を目的とした。

今年度は、メタサーフェスの論文検索及び論文からモチーフのデータの作成、電磁界シミュレータによるシミュレーション、地域企業の協力による実際のアンテナパターン作製、パターンの反射計測までの一連の流れを行ったので報告する。

キーワード: 5G、メタサーフェス、電磁界シミュレーション、光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システム

1 緒言

近年、スマートフォン等のモバイル端末は、携帯電話の通話機能に加え手のひらでインターネットに繋がる情報収集・発信、娯楽や決済の手段となり利用増加の傾向が見られる。ある通信会社のデータでは、2010年数％台であった普及比率が2022年には90％台になるなどの大幅な普及が報告されている[1)]。

携帯端末による無線通信の利用は、生活様式に欠かせない技術の一つとなってきており、個々の生活の向上に貢献しているが、急速なスマートフォンなどの無線携帯端末の普及は、データ量の世界的な利用増加、情報のボーダレス化も重なり、4Gの規格の周波数帯域のままでは、データ通信速度遅延による質の低下が考えられるまでになってきている。

この課題には、高速データ通信化及び大容量化技術が欠かせなく、5Gに見られる新たな周波数帯の活用としてミリ波の研究及び応用展開が急がれている。

5G等に使用される高い周波数帯域の電波は、波長が短いことや指向性が高いことなどの特徴があるため、長い距離を伝播させるにはどうするか、建物などの陰になる部分への電波の回り込みをどう回避するかなどの課題がある。これらの課題に対応するには、複数個の機能性を持ったアンテナが必要と考えられており、また、機能性を持たせるには、メタサーフェスを活用したアンテナが有効との研究報告がされている[2)-4)]。

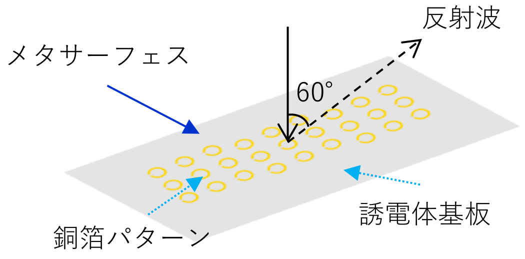


図1 メタサーフェスを利用した任意の角度への反射イメージ

そこで、高い周波数帯域の電波に対して、設計者が意図する反射角などの機能性を付与できるとされているメタサーフェスの研究を行い、モチーフを試作することで、一連の流れの技術習得を行い、企業への情報提供が行える素地を構築することを目的とする。

今年度は、メタサーフェスの論文調査、論文からのモチーフのパターンデータの作成、電磁界シミュレータによるシミュレーション、地域企業の協力による実際のアンテナパターン作製、パターンの反射計測までの一連の流れを行ったので報告する。

2　実験方法

2.1 メタサーフェス論文検索から計測までの一連の検証について

メタサーフェスとは、自然界の現象には存在しない反射の特性を備えた人工表面のことである。微細な形状パターンにより、通常の物質とは異なる反射・屈折を発現させることが出来る。計算で割り出した目的に合う形状パターンは、目的どおりの電波の反射や屈折を可能となる。メタサーフェスは、ジオメトリとディメンジョンの緻密な設計が必要である。そこで、メタサーフェスとなる条件を、報告されている研究論文から把握し、目的の屈折を発現させる形状の設計研究を行う。

今年度は、研究論文[5)-10)]からモチーフ形状を割り出し、電磁界シミュレーション、パターン作製、反射計測までの一連の検証を、下記の手順で行った。

① メタサーフェスに関する論文検索
② 論文からモチーフ形状の割り出し・データ作成
③ 電磁界シミュレーション
④ アンテナパターンサンプル作製
⑤ サンプルの反射測定

2.2　モチーフ形状の決定と電磁界シミュレーションについて

メタサーフェスの形状は、Sprit Ring Resonance(SRR)など様々あるが、任意の角度に形状で反射制御が可能とする報告があるグラディエントメタサーフェスをモチーフ形状に決め検証を進めた（図2）。

電磁界シミュレーションは、Ansys HFSS (Ver 13.0)を使用した。

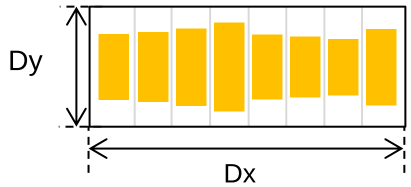


図 2　グラディエントメタサーフェスのセルイメージ

スネルの法則から

$$Dx = \lambda / |\sin\theta r - \sin\theta i|$$

θr:反射角、θi:入射角

1セルのX方向の長さが表される。

1セルのY方向の長さは、報告されている論文から Dy = λ/2 と決めた。

また、セル内のパッチの数、形状寸法については論文を参考にして決定した。

3 実験結果及び考察

3.1 メタサーフェスの電磁界シミュレーションについて

140 GHzに対応する60度反射になるグラディエントメタサーフェスのモデル（図3）を複数並列配置し、グラディエントメタサーフェス面に140 GHzの周波数の電波を垂直に入射させた際の反射波の振る舞いを電磁界シミュレーションにより解析した。シミュレーションから目的どおりの反射が見込める結果となった（図4）。

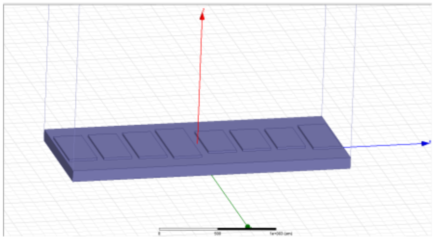


図 3　グラディエントメタサーフェスのセルイメージ

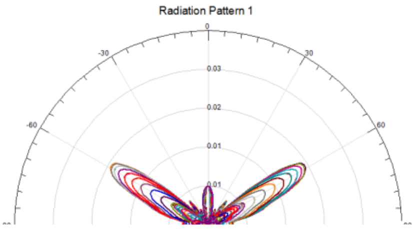


図 4　反射指向性図

次に、140 GHz に対応する30度反射になるグラディエントメタサーフェスのモデルと、5Gで使用される周波数が28 GHz帯用のパターンを作成しシミュレーションを行った。28 GHz帯30度反射用のパターンについては、140 GHz帯30度反射用のパターンのジオメトリはそのままで、ディメンジョンの決定には、28 GHzの波長を140 GHzの波長で割った値を、140 GHzのグラディエントメタサーフェスの形状の寸法にそれぞれ乗法してモデルを作成した。

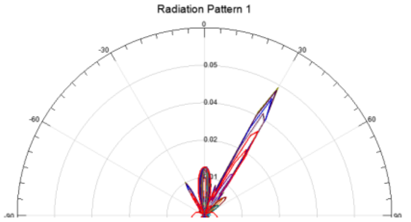


図 5 140 GHz30 度反射のグラディエント
メタサーフェスのシミュレーション結果

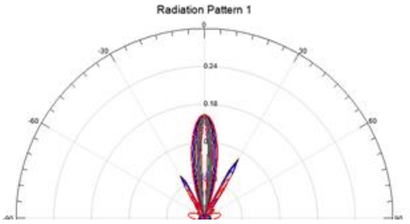


図 6 28 GHz30 度反射のグラディエント
メタサーフェスのシミュレーション結果

28 GHz帯用に、140 GHz帯用のグラジェントメタサーフェスのディメンションのみを変更したパターンは、30度反射が確認できた。一方、140 GHz帯用のシミュレーション結果には小さかった垂直方向に強い反射が見られた（図5、6）。28 GHzの波長と140 GHzの波長から求められる28 GHzの波長を140 GHzの波長で割った値は、30度反射が見られたが、垂直反射が多くなったことや利得を考えるとパッチの誘電率などからパターンの銅の厚みの調整などが必要であることが見えた。

3.2 アンテナパターンサンプル作製について

基材には、厚さ100 μmのシクロオレフィンポリマー（COP）に、メタロイドML-450[8]とレジストを配合したインクを両面塗布したものを使用した。パターン露光には高精度な露光機を使用した。

これらの技術については、令和3年度 戦略的基盤技術高度化支援事業[11]で培った技術及び装置を活用しアンテナパターンサンプルを作製した（図7）。

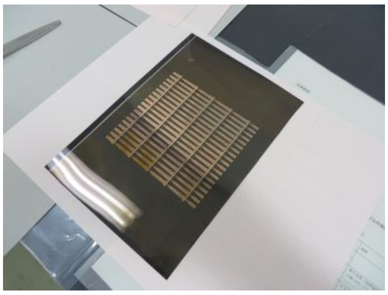


図 7 作製した反射板サンプル

3.3 サンプル反射測定について

測定には、京都府中小企業技術センター保有の光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システムを使用した（図8）。

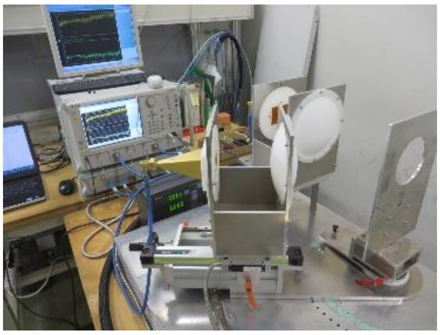


図 8 光・マイクロ波・
ミリ波ネットワーク測定システム

表 1 測定用サンプル水準

No.	目的	基材（100μm）	銅厚（μm）
1	基準モデル	COP	0.5
2	Cu表面影響	COP	0.5
3	被覆物影響	COP	0.5
4	Cu厚影響	COP	10
5	No.1と対比	LCP	0.5
6	No.4と対比	LCP	10

測定には、表1のとおりのサンプル水準の反射測定を行った。しかし、光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システムの測定系が、入射角方向に可変できる角度が45度が最小であったため、30度の鋭角に対応できず今回のサンプルのディメンションの設計では、目的の反射が発現しているかの確認が出来なかった。

そこで、可変できる範囲内で基材の違いの影響を見るためにサンプルNo.1のCOPとNo.5のLCP(Liquid Crystal Polymer)の測定を行った。表面のパッチ及び裏側のグランドプレーン厚を基準モデルと同じにして基材種を変更し60 deg(入射角を0度としてサンプル表面から30度)と70 deg(入射角を0度としてサンプル表面から20度)で測定した(図9)。

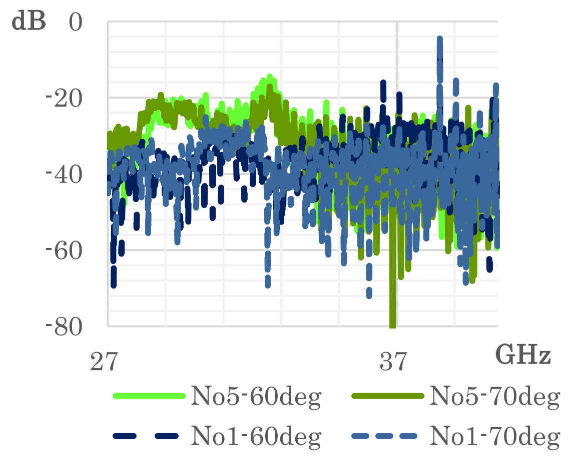


図 9　試作反射板の反射特性実測値

このグラフから左側にピークが見えるものと、右側にピークが見えるものの違いは、基材の誘電正接の違いによるものと考えられる。

4　結言

本年度は、下記のとおり、論文からモチーフとするメタサーフェスの形状を割り出し、シミュレーションによる検証、メタサーフェス作製、測定までの一連の流れの検証を行った。140 GHzで目的の反射角度を発現するメタサーフェス形状を基準として、28 GHzの波長に対応したディメンジョンの決定には、28 GHzの波長を140 GHzの波長で割った値を、140 GHzのそれぞれのセルの寸法に乗法すれば、28 GHzでも同等の反射角度を発現する関係性が得られた。新しいメタサーフェス形状検討及び作製の基礎となり今後の形状把握研究に繋げられる結果となった。

(1)　研究論文からモチーフ形状の割り出し
(2)　電磁界シミュレーション
(3)　パターン作製
(4)　反射計測

謝辞

本研究を進めるに当たり、メタサーフェスの設計に関しては、(国研)産業技術総合研究所 製造技術研究部門 機能表面グループ 栗原研究主幹，穂苅主任研究員，桑野研究員、Ansys HFSS シミュレーションに関しては、アンシス・ジャパン(株)、メタロイドとレジストを配合したインクを使った両面シート作製に関しては、(株)イオックス 中辻様，中澤様、サンプル作製・測定用サンプル水準検討に関しては、(株)丸和製作所 柴田社長，住吉常務，栗原係長，片倉様、(株)寺田 寺田社長，落合技術顧問，測定に関しては、京都府中小企業技術センター 小山様，坪井様には多大なる御協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) (株) NTTドコモ モバイル社会研究所 ウェブサイト ″モバイル社会白書Web版″に掲載された記事. https://www.moba-ken.jp/whitepaper/ ,(参照 2023-04-10).
2) (株)KDDI総合研究所 ウェブサイトに掲載された記事. ″世界初、5G本格展開時代に向けた28 GHz/39 GHz帯デュアルバンド透明メタサーフェス反射板の開発に成功″ 2021年1月20日, https://www.kddi-research.jp/newsrelease/2021/012001.html (参照 2021-02-10).
3) (株)NTTドコモ AGC(株) ウェブサイトに掲載された記事.″メタサーフェス技術により窓ガラスの電波レンズ化に世界で初めて成功-屋外から屋内へ効率的にミリ波を誘導-″, 2021年1月26日、https://www.docomo.ne.jp/info/news_release/2021/01/26_00.html (参照 2021-02-10).
4) (株)R&D支援センター. ″メタマテリアル、メタサーフェスの設計・作製と応用技術″,2020、ISBN 978-4-905507-46-8
5) 村上 靖宜.″メタ・サーフェス反射板を用いたアンテナの高性能化に関する研究″,福井大学学位論文, September 2015
6) Yuto Kato、Kohei Omori、Atsushi Sanada, ″D-Band Perfect Anomalous Reflectors for 6G Applications″, IEEE Access、vol. 9, 23 November 2021, 157512-157521, DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3130058

7) A. Díaz-Rubio, V. S. Asadchy, A. Elsakka, and S. A. Tretyakov, "From the generalized reflection law to the realization of perfect anomalous reflectors", Sci. Adv. , vol. 3, no. 8, Aug. 2017, Art. no. e1602714.
8) Shulin Sun, Kuang-Yu Yang, Chih-Ming Wang, Ta-Ko Juan, Wei Ting Chen, Chun Yen Liao, Qiong He, Shiyi Xiao, Wen-Ting Kung, Guang-Yu Guo, Lei Zhou, and Din Ping Tsai, "High-Efficiency Broadband Anomalous Reflection by Gradient Meta-Surfaces", Nano Lett. 2012, 12, 6223−6229, DOI: 10.1021/nl3032668
9) Olli Luukkonen, Constantin Simovski, Member, IEEE, Gérard Granet, George Goussetis, Member, IEEE, Dmitri Lioubtchenko, Antti V. Räisänen, Fellow, IEEE, and Sergei A. Tretyakov, Fellow, IEEE, "Simple and Accurate Analytical Model of Planar Grids and High-Impedance Surfaces Comprising Metal Strips or Patches", IEEE Transactions on Antennas and Propagation, Volume: 56, Issue: 6, June 2008, 1624 – 1632
10) (株)イオックス ウェブサイトにウェブサイトに掲載された記事.
"メタロイド", https://www.iox.co.jp/ (参照 2019-02-01).
11) 中小企業庁 ものづくり中小企業のビジネスマッチングサイトのウェブサイトに掲載された記事. "令和3年度 戦略的基盤技術高度化支援事業 「透明基材を用いた高周波デバイス対応両面配線プロセス形成技術の開発」"
https://www.chusho.meti.go.jp/sapoin/index.php/cooperation/project/detail/4223 (参照 2023-04-10).
12) 京都府中小企業技術センターのウェブサイトに掲載された記事. "光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システム" https://www.kptc.jp/mtc/wp-content/uploads/2016_09-20.pdf (参照 2022-07-10).

【短報】 【令和4～5年度 県単独試験研究】

10m法電波暗室を用いた放射電磁ノイズの測定環境依存に関する調査研究

坂下 雅幸、佐藤 裕高
機械電子情報技術部

令和3年度に整備した10m法電波暗室によってEMC評価の代表的な評価の一つである10 m距離での放射電磁ノイズ測定が可能となり、国際標準の測定距離で放射電磁ノイズ測定が可能となった。しかし、これまで地域企業に利用いただいていた3m法電波暗室との相関に関しての相談があることが予想されることから、10m法電波暗室を中心に既存3m法電波暗室や他試験場の電波暗室との放射電磁ノイズの測定環境依存を調査し、測定距離や試験場による差異、留意点を実測することで定量的に把握し、これらの結果を放射電磁ノイズ測定を実施する地域企業に展開するとともに、10m法電波暗室の利用促進を目指した。

キーワード: EMC、放射電磁ノイズ測定、10m法電波暗室、3m法電波暗室

1 緒言

EMC総合試験棟整備により、地域企業からの要望が非常に高かった10m法電波暗室(図1)を導入した。

新たに可能となった10m法での放射電磁ノイズ測定とこれまで実施していた3m法電波暗室(図2)での3m法による放射電磁ノイズ測定との相関性等についての知見を得ることで、利用企業の3m法から10m法への移行促進や、予約状況に応じてどちらの電波暗室を選択しても同等の測定が実施できるよう、測定環境依存に関する調査を実施した。

2 EMC評価について

2.1 EMCとは

EMCはElectroMagnetic Compatibilityの略で、日本語では「電磁両立性」と呼ばれており、JIS規格では装置又はシステムの存在する環境において、

① 許容できないような電磁妨害をいかなるものに対しても与えず、

かつ、

② その電磁環境において満足に機能するための装置又はシステム

と定義[1)]されている。

①を満足しているかの評価を「エミッション(EMI:ElectroMagnetic Interference)測定」といい、電子機器が周囲の電子機器などに影響を与える可能性のある電磁妨害波を放出しているか評価する必要がある。

また②を満足しているかを評価する「イミュニティ(EMS:ElectroMagnetic Susceptibility)試験」があり、電子機器が周囲の電磁環境の影響を受けても誤作動しないかを評価する必要がある。電子機器はこれらの試験をクリアし、①と②が両立していることを証明する必要があり、それら試験を総称してEMC評価という。

2.2 電波暗室について

電波暗室とは、外部からの電磁波の影響を遮断し、外部にも電磁波を漏らさない金属板の部屋に、電磁波が内部で反射しないように電波吸収体を隙間なく張り付けた試験設備であり、EMC評価などの電磁波やアンテナの電波を扱う試験や実験を行う際、外界の様々な電波と切り離すために重要な設備となっている。

EMC評価で用いる電波暗室の国際標準は測定距離10 mを確保できる10m法電波暗室であるが、当センターの既存設備としてこれまで運用していた電波暗室は小型機器のEMC試験に限定した3m法電波暗室であった。この度EMC総合試験棟整備により10m法電波暗室を整備したことで、当センターにおいても国際標準の測定環境でのEMC試験が可能となった。

図1　EMC総合試験棟に導入した10m法電波暗室

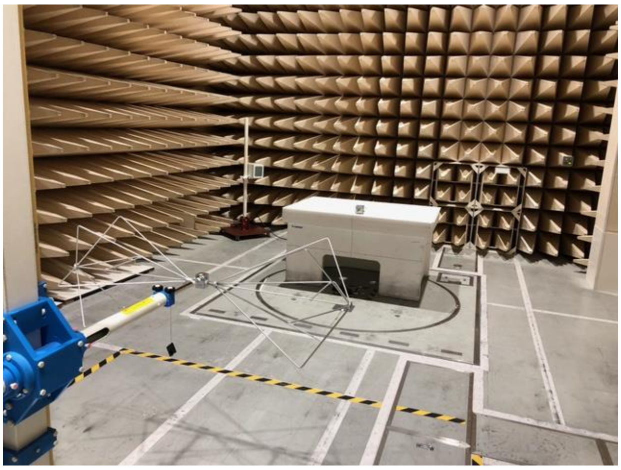


図2　3m法電波暗室

3　測定方法

10m法電波暗室では30 MHz～1 GHzの周波数範囲をバイログアンテナ(Schwarzbeck社製　VULB9168)を用い、3m法電波暗室では同様の周波数範囲をバイコニカルアンテナ(Schwarzbeck社製　BBA9106+VHA9103B)とログペリオディックアンテナ(Schwarzbeck社製UHALP9108)を用いて、評価した。使用したアンテナについては普段の測定で使用しているアンテナの組み合わせとした。ノイズ発信源としてコムジェネレータ(COM-POWER社製　CG-515)を10 MHz間隔で発信させ、各電波暗室にてピーク検波で放射電磁ノイズ測定を実施し、測定距離による違いを比較した。

なお、測定方法についてはCISPR16-2-3を参照し実施した。

4　調査結果及び考察

4.1　測定距離による違い

10m法電波暗室(測定距離10 m)と3m法電波暗室(測定距離3 m)での測定結果を図3に示す。

ただし、10m法電波暗室と3m法電波暗室では測定距離が異なり、それに伴い受信強度も異なるため、距離換算(補正値10 dB)を行い、検討を実施した。距離換算を行ったグラフを図4に示す。

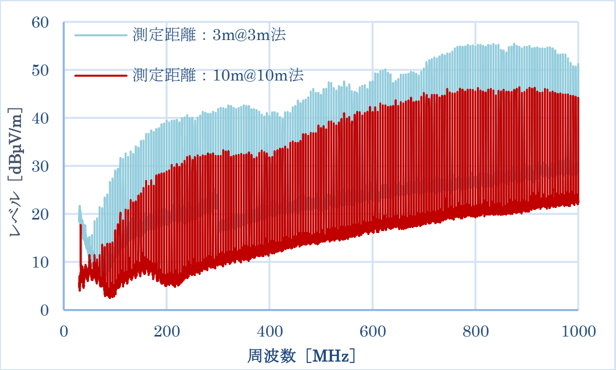
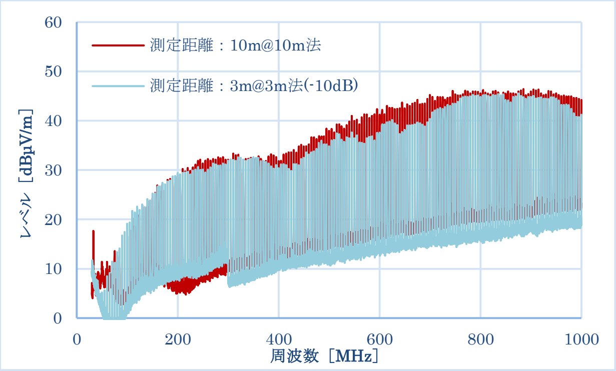
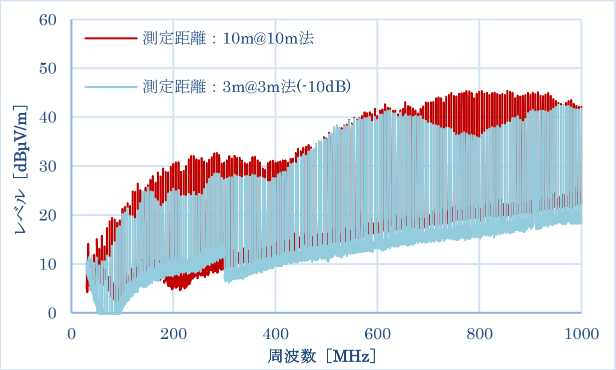


図3　10m法と3m法電波暗室の測定結果(水平偏波)



(A)水平偏波



(B)垂直偏波

図4　10m法と3m法電波暗室の測定結果(距離換算後)

水平偏波（図4（A））では400 MHz～800 MHz、900 MHz後半の帯域において、3m法電波暗室での測定結果が低く、垂直偏波（図4（B））では500 MHz以下、650 MHz～950 MHzの帯域において、3m法電波暗室での測定結果が低いことがわかる。

測定結果から、当センターの10m法と3m法電波暗室での比較では3m法電波暗室での測定結果が過小評価となる傾向があることがわかった。

測定差異の要因としては測定距離が異なることでの電磁ノイズの床反射の影響が考えられる。規格上、EMC評価の電磁ノイズ測定では電波暗室の床面は反射面とするため、測定では試験対象品からの直接波と床反射波の合成波を測定することになる。そのため、測定距離が異なることで床からの反射波が変わり、アンテナ受信時の合成波が変わることで、測定結果にも影響を与えたと推測される。

また、各電波暗室で使用したアンテナが異なっていることも要因の可能性がある。10m法電波暗室で使用したバイログアンテナは、3m法電波暗室で使用したバイコニカルアンテナとログペリオディックアンテナを連結したような形状及び周波数特性となっており、30 MHz～1 GHzの測定時にはアンテナの交換が不要になるなどのメリットがある。しかし、ログペリオディックアンテナの後ろにバイコニカルアンテナを連結したような形状となっており、周波数毎の受信ポイントが異なるため、床反射の影響と相まって測定結果への影響を増大させている可能性が考えられる。

今後の展開としては、共通のアンテナを使用して10m法電波暗室と3m法電波暗室での電磁ノイズ測定を実施し、比較評価することが考えられる。

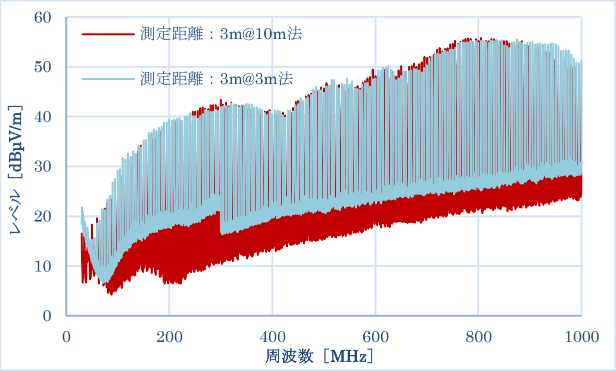
4.2 電波暗室の違い

3m法電波暗室と同様の測定距離になるよう、10m法電波暗室の中でアンテナ距離を調整し、測定距離3 mにして10m法電波暗室内で電磁ノイズ測定を実施した結果を図5に示す。

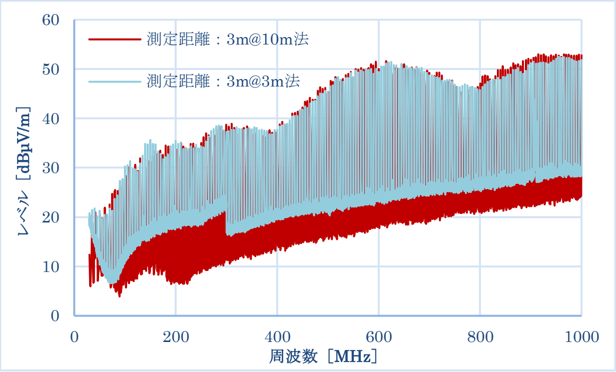
水平偏波（図5（A））においても垂直偏波（図5（B））においてもほぼ同等の測定結果となった。

本評価でも10m法電波暗室はバイログアンテナ、3m法電波暗室ではバイコニカルアンテナとログペリオディックアンテナを使用したが、測定結果での差異は見られなかった。このことから、測定距離が同等であれば床反射などの影響も同等となり、測定結果もほぼ同等となると考えられる。

こちらも今後の展開としてアンテナを共通にし電磁ノイズ測定を行い、比較評価の実施を想定している。



（A）水平偏波



（B）垂直偏波

図5 各電波暗室での測定結果

5 結言

当センターの2つの電波暗室にて比較評価した結果、

（1）10m法と3m法での放射電磁ノイズ測定の結果を比較すると3m法での結果が過小評価となることが分かった。特に垂直偏波の結果が顕著であり、3m法で評価したものを10m法に持ち込むと、場合によっては10m法では限度値を超える可能性があることが把握できた。

（2）10m法電波暗室と3m法電波暗室において、測定距離を3 mに統一した場合の測定結果はほぼ同等の結果となることが分かった。

参考文献

1） EMCに関するIEV用語（JIS C 60050-161:1997）

2） CISPR16-2-3 Ed.4.0:2016 無線妨害及びイミュニティ測定装置並びに測定方法の仕様書－第2-3部：妨害及びイミュニティの測定方法－放射妨害の測定

【短報】 【令和3～6年度 みやぎ環境税活用事業】

みやぎアップグレードリサイクル推進事業

推野 敦子、佐久間 華織、佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

宮城県の豊かな環境の適切な保全と経済の両立を図る持続的な循環型社会形成を目指し、それ自体が石油資源節約素材であるバイオマス材料を複合化した樹脂材料のリサイクルシステムを検討するため、宮城県が企業と共同開発したでん粉系樹脂複合材料を取り上げ、リサイクル性の検証を行った。

押出ペレタイズを繰り返すことによって模擬的に再生材料を作製し、物性値の変化を調べた結果、生でん粉を配合した材料では未使用品と比較して引張・曲げ強さ及び樹脂流動性に大きな変化はなかったものの、再生3回以降、衝撃強さと引張破壊ひずみが低下した。また、可塑性でん粉を配合した材料では5回再生までいずれの物性値も変化のないことを確認した。

キーワード: バイオマスプラスチック、でん粉系樹脂複合材料、可塑化でん粉、再生劣化

1 緒言

石油を原料とする樹脂の浪費を看過できない情勢と言われて久しい。石油系樹脂の際限のない消費を回避するため、抜本的・あるいは過渡的なアイディアがそれぞれの立場から提案・実行されている中[1]、本稿では(株)コバヤシと宮城県、山形大学のタッグにより生まれたでん粉系樹脂複合材料に注目した。既に15年以上にわたり市販され、石油由来樹脂使用量の削減に一役買っている材料である。

さて既報[2]のとおり、当センターでは、昨年度からプラスチックのアップグレードリサイクルに取り組んでいる。この中で、バイオマスプラスチックの使用をより増やすべく普及活動をしており、先に挙げたでん粉系樹脂複合材料がフラワーアレンジメント用の花器に採用されている。

しかしながら、いかにでん粉含量の大きい材料とはいえ、石油を使うことは事実である。そこで、我々はでん粉系樹脂複合材料の使用量増に応じた再生利用も進めたいと考える。材料の再生利用可能性を考える際には、最低限、再生工程で受けるダメージの質量を把握し、再生利用にかなう状態を保っているか確認する必要がある。そこで今回は、未使用のでん粉系樹脂複合材料を原料とし、押出ペレタイズを繰り返すことによって再生ペレットを模擬した。作製した模擬再生ペレットで試験片を成形し、押出回数による物性値の変化を評価したので、この結果を報告する。

2 実験

2.1 材料

供試材は、(1)生でん粉60 %を含んだポリプロピレン(PP)(S60PP)の真空成型用シートの粉砕材、(2)可塑化でん粉30 %を含んだポリエチレン(PE)(A30PE)のペレット、(3)可塑化でん粉55 %を含んだPE(A55PE)のペレットの3 種類である。それぞれ、本稿における呼称を「(再生回数)0 回」とする。いずれも(株)コバヤシから提供された。

2.2 模擬再生試料の作製

各材料を同方向回転二軸混練押出機(HAAKE Rheomex、 PTW25p、スクリュ径25 mm、L/D26)を用いて押出した。ストランドを空冷し、ペレタイザでカットした。作製したペレットを再びペレタイズすることを繰り返し、ペレタイズの回数が1 回、3 回、5 回のものを模擬再生試料とした。A30PEのみ、これらに加えて7 回、10 回の模擬再生試料を作製した。

このペレット状の試料を射出成形機(JSW J50E-C5)を用い、JIS K7139に規定されるA1形ダンベル試験片に成形した。ダンベル試験片の平行部長さ80 mm、平行部幅10 mm、平行部厚さ4 mm、全長約190 mmである。押出条件及び成形条件を表1に示す。

表1 各試料の作製条件

		S60PP	A30PE	A55PE
組成	でん粉	生でん粉 60wt.%	可塑化でん粉 30wt.%	可塑化でん粉 55wt.%
	樹脂	PP	PE	PE
押出	押出(再生)回数 [回]	0, 1, 3, 5	0, 1, 3, 5, 7, 10	0, 1, 3, 5
	樹脂温度[℃]	187	165	165
	スクリュ回転数[rpm]	45	60	60
成形	型温 [℃]	50	50	50
	ノズル温度[℃]	185	160	160

2.3 評価方法

2.3.1 メルトマスフローレート測定

作製したペレット形状の試料を、メルトインデックサ(東洋精機製作所、G-01)を用いてメルトマスフローレート(MFR)を測定した。ダイは JIS K7210-1 に示される標準ダイ(長さ 8 mm、公称内径 2.095 mm)を使用した。各評価対象材料におけるシリンダ設定温度、試験荷重及び試料切取り間隔を表2に示す。試験数は n=2 とした。

表 2 MFR 測定条件

	S60PP	A30PE	A55PE
シリンダ設定温度[℃]	190	190	190
荷重 [kg]	2.16	5.00	21.60
試料切取り間隔 [s]	120	60	60

2.3.2 引張試験

作製したダンベル試験片について、引張圧縮試験機(東洋精機製作所、ストログラフ V10-C)を用いて引張強さ、引張弾性率、引張破断ひずみを測定した。試験速度は 50 mm/min、チャック間距離は 115 mm である。試験本数は n=5 である。

2.3.3 曲げ試験

作製したダンベル試験片について、引張圧縮試験機(東洋精機製作所、ストログラフ V10-C)を用いて曲げ強さを測定した。試験速度は 2 mm/min、支点間距離は 60 mm とした。試験は降伏するまで行い、降伏後、全て手動で停止した。試験本数は n=3 とした。

2.3.4 シャルピー衝撃試験

ノッチ加工機(東洋精機製作所、ノッチングツールA-10)を用いて作製したダンベル試験片にノッチ加工を施した。Vノッチカッターの先端形状は、JIS K7111-1に規定される形状Aである。加工後、シャルピー衝撃試験機(東洋精機製作所、シャルピー衝撃試験機DG-CB)を用いてシャルピー衝撃試験を行った。公称衝撃エネルギーは、S60PPは2.0 J、A30PE及びA55PEは4.0 Jである。打撃方向はエッジワイズである。試験数はn=10とし、最大及び最小値を除きデータとして採用した。

3 評価結果

3.1 成形後の外観

S60PP は元来不透明白色であり、再生回数を重ねても外観上の変化はほとんど見られなかった。金型設計によっては、成形品表面にガスの痕が残ることもあるが、それ以外の部分はプラスチックらしい光沢のある成形品が成形できた。

A30PE は透明感のある淡い黄褐色の材料だが、再生回数に応じて褐色が濃くなった。

A55PE も透明感のある淡い黄褐色の材料だが、A30PE と比較すると不透明感は強い。再生回数に応じ褐色が濃くなるのも同様である。また再生回数によらず表面に白いまだら模様がみえた。これらはヨウ素液に浸すと青紫色に変色することから、可塑化が解けて生でん粉に近い状態に復したものと考えられる。

3.2 MFR 測定結果

S60PP の測定は、PP の一般的な測定条件である、荷重 2.16 kg、シリンダ温度 190 ℃で行った。図1●に示すとおり、0 回再生の MFR は 0.5 g/10 min で、再生を重ねると微増し、5 回再生で 0.7 g/10 min となった。再生時の熱負荷による樹脂の劣化が原因だとすれば、妥当な結果に見える。

A30PE の測定も S60PP に倣い同様の条件で開始したが、ほとんどダイから材料が吐出されず、MFR の測定

条件に合致しなかったため、荷重を 5.00 kg に増した。この条件で測定した結果を図1▲に示す。S60PP と異なり、0 回よりも 1 回以上再生を行った材料の MFR が小さくなった。A55PE の測定条件は、A30PE からさらに荷重を増やし、JIS K7210-1 附属書 A に規定される公称荷重の最大値である 21.60 kg とした。結果を図 1■に示す。A30PE と同様に、0 回よりも 1 回以上の再生を行った材料の MFR が小さくなった。PP ベースの S60PP とは逆の結果であり、これが再生による樹脂の変化によるものか、又はでん粉の変化によるものかは今後検討を進めたい。

S60PP、A30PE、A55PE と 3 試料全ての測定条件が異なっているため、測定結果は比較の対象にできない。しかし A30PE、A55PE ともに、今回行った測定条件未満の公称荷重ではほとんど材料が吐出されないので、流れ性の大小比較としては、S60PP＞A30PE＞A55PE の順となろう。

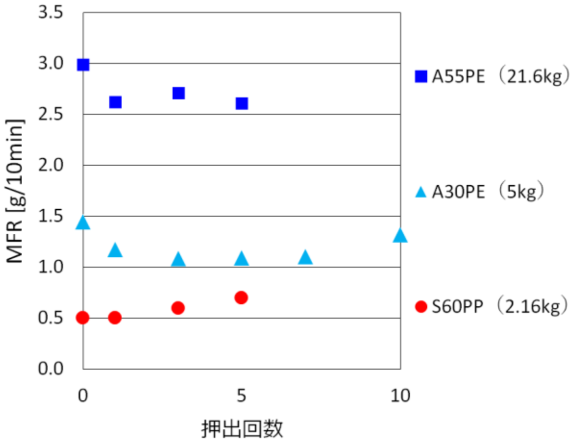


図 1　MFR 測定結果

3.3　引張試験結果

引張試験を行った結果、いずれの材料も再生回数によらず引張強さは概ね一定となった。図 2 に各材料の代表的な引張強さ－ひずみ曲線を示す（伸び率が 3 番目に大きい結果を選んだ）。一方、伸び率は特徴ある傾向を示した。図 3 に各材料の押出回数ごとの伸び率を示す。A30PE と A55PE の 0 回再生品の伸び率は概ね同じであるが、A30PE は再生回数とともに伸び率も大きくなったものの、A55PE は再生回数が増えると伸び率は小さくなった。

S60PP は 1 回目の再生で伸び率が大きくなったが、3 回目以降は大きく落ち込んだ。

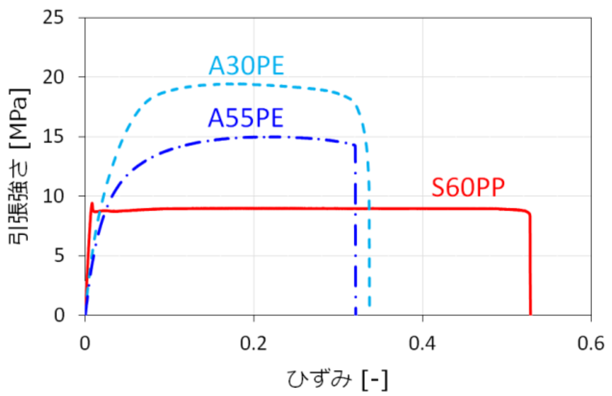


図 2　引張強さ－ひずみ曲線

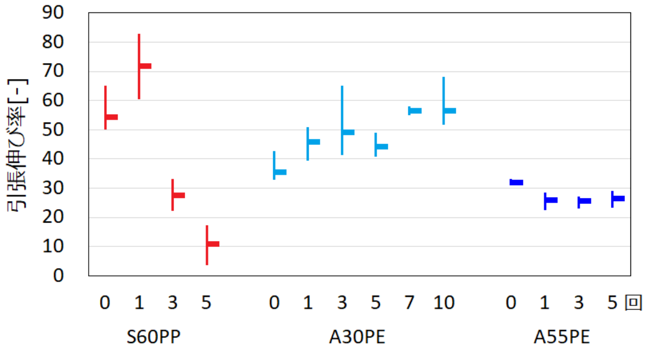


図 3　引張伸び率

3.4　曲げ試験結果

曲げ試験により得られた曲げ強さ－ひずみ曲線のうち、各 0 回再生時のデータを図 4 に示す。いずれの材料についても再生回数によらず、曲線に変化は見られなかった。

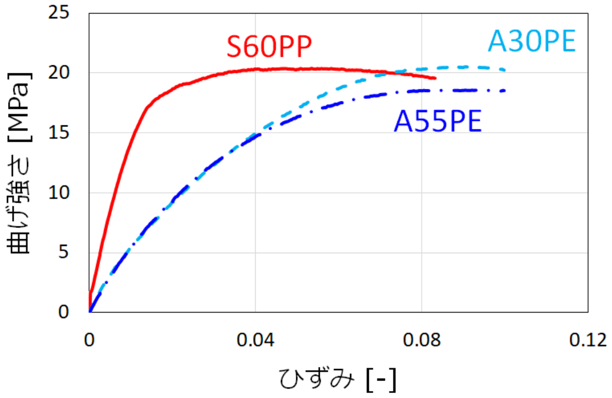


図 4　曲げ強さ－ひずみ曲線

3.5 シャルピー衝撃試験結果

図 5 にシャルピー衝撃試験結果を示す。試験片は全て部分破壊であった。A30PE は際立った衝撃強さが見られ、再生回数によらず 60 kJ/m² 前後を維持した。

A55PE は A30PE と同じ可塑化でん粉を含有するが、でん粉含量が多すぎるせいか、A30PE ほどの衝撃強さはなかった。再生回数増に応じた若干の落ち込みがあるものの、5 回再生までほとんど変化がない。

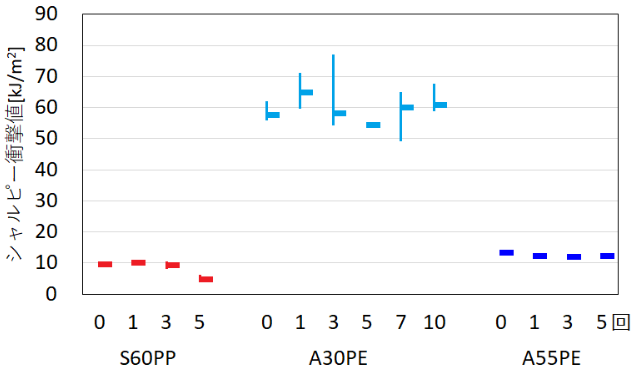


図 5 シャルピー衝撃試験結果

S60PP は 3 回再生品までは 10kJ/m² 弱の未使用品同等に近い値を保持するが、1 回再生時点でバラつきが増えはじめ、3 回再生ではそれが明らかに大きくなり、5 回再生では衝撃値そのものが半減した(図 6)。

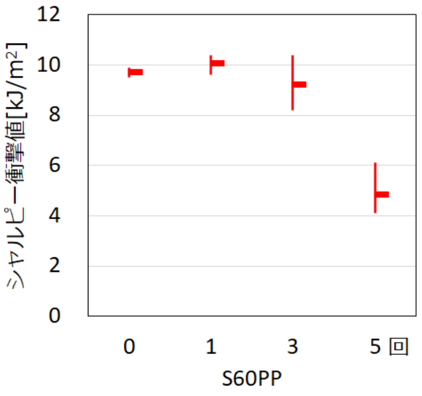


図 6 図 5 から S60PP 部分のみ抜粋

4 結言

宮城県発バイオマスプラスチックであるでん粉樹脂複合材料を押出ペレタイズにより模擬的に劣化再生し、再生回数と物性値の関係を評価した。

(1) 生でん粉を 60 %含んだ PP の引張特性・曲げ特性・MFR は、5 回再生品でも未使用品同等の成績を維持するが、衝撃強さと引張破壊ひずみは 3 回再生以降、未使用品と比べて大きく低下した。

(2) 可塑化でん粉を 30 %、60 %含んだ PE については、いずれの評価においても 5 回再生まで初期物性値がほぼ維持され、30 %含有品は特筆すべき衝撃強さが確認された。

謝辞

本事業はみやぎ環境税を活用して実施しました。また、(株)コバヤシ技術研究所　山田知夫氏、阿部奈緒美氏、大屋万季氏には試料の提供及び御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1) 工藤　謙一、高原　純一. でん粉を原料とした環境調和型プラスチック-グリーンインダストリーを目指して-. 環境技術. 2005,34(6),p.411-415. など

2) 佐久間華織、推野敦子、佐藤勲征. みやぎアップグレードリサイクル推進事業. 令和3年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2022.No.19

【短報】 【令和 4～6 年度 県単独試験研究】

新たな宮城県産酵母の育種
―県産清酒多様化のための酵母開発―

石川 潤一、稲生 栄子、有住 和彦
食品バイオ技術部

酢酸イソアミルを主体とした香りを特徴とする清酒酵母を育種することを目的に、宮城マイ酵母を親株として UV 照射による変異誘導を行い、ロイシン誘導体含有培地による選抜及びマイクロ小仕込み試験での増殖性、香気成分生成能による選抜を実施し、候補菌株を 40 菌株に選抜した。今年度は、選抜した菌株について総米 200 g 小仕込み試験を行い、得られた製成酒を評価した。香気成分や酒質の分析の結果、酢酸イソアミルを高生産し、優良な清酒の醸造が見込まれる菌株を選抜した。

キーワード：宮城マイ酵母、酢酸イソアミル、小仕込み試験

1 緒言

当センターでは県内の酒類製造業者に培養酵母を有償で配付する培養微生物配付事業を平成 13 年度から継続的に実施している。この事業では当センターで開発し、保有している純米酒用の宮城マイ酵母泡なし株 *Saccharomyces cerevisiae* MY3227 株及び MY3216 株など種々の酒造用酵母を配付している。一方、製造業者からは純米吟醸酒用の酵母としてより香りが豊かで扱いやすい酵母を望む声が聞こえてくるが、現状では必ずしもその需要を満たしているとは言えない。

そこで、本研究では宮城マイ酵母泡なし株 MY3227 株及び MY3216 株を親株として、醸造特性が良好でかつ、酢酸イソアミルを主体とした豊かな香りを有し、純米酒及び純米吟醸酒の製造に適する新たな宮城県産酵母を育種することを目的とした。本報では実醸造試験の前段階として、候補菌株 40 菌株について総米 200 g 小仕込み試験を行ったので報告する。

2 材料と方法

2.1 供試菌株

本研究で使用した微生物は全て *S. cerevisiae* であることから、菌株名のみ記載した。育種の親株は、MY3227 株、MY3216 株を選択した。総米 200 g 小仕込み試験にはマイクロ小仕込み試験 [1)] の結果を踏まえて選抜した 40 菌株を用いた。

表 1 総米 200g 小仕込み試験の配合及び設定温度

日数	1	2	3	4	5	合計量
操作	水麹	添え	踊り	仲	留	
α化米	0 g	17 g	―	39 g	56 g	112 g
A 麹	7 g	0 g	―	7 g	14 g	28 g
補水†	3 mL	7.2 mL	―	19.8 mL	30 mL	60 mL
総米	10 g	24 g	―	66 g	100 g	200 g
酵母液	10 mL	―	―	―	―	10 mL
汲水	20 mL	22 mL	―	78 mL	130 mL	250 mL
設定温度	20 ℃	15 ℃	15 ℃	15 ℃	15 ℃	―

†） α化米と A 麹の 30％重量を補水量とした

2.2 総米 200 g 小仕込み試験

総米 200 g 小仕込み試験は親株や参考の標準株を含めた 45 検体について、難波らの方法 [2)] に準じて行った。すなわち、1000 mL 容のガラス製広口瓶にポリエチレン製の内袋をセットし、その中でアルコール脱水麹（以下、A 麹という）と乳酸水を混合し、予め麹汁培地で 1 週間培養した供試菌株を植菌して 2 日間培養したものを水麹とした。水麹に α 化米、ミネラルウォーター（Crystal Geyser；CG ロクサーヌ LLC 社）を加えて振盪して混合後、蓋を半回転ほど緩めて静置し、これをもろみとした。総米 200 g 小仕込み試験の配合及び設定温度は表 1 に示した。もろみをインキュベーターにて 15 ℃に保持し、毎日重量の測定を行った。もろみ期間は全体重量の減少量が 60 g に達するか、もろみ日数が 25 日を経過した日までとし、もろみ期間が終了した検体は直ちに遠心分離機（Avanti JXN-26、Beckman-Coulter 社）を用いて 15,960 ×*g*、15 min で上槽した。上槽後、清酒は 720 mL 清酒瓶に入れ、水浴中で 63 ℃、30 min の火入れを行い、-5 ℃にて保存した。

2.3 酸度・アミノ酸度測定

酸度の測定は国税庁所定分析法に準じた。すなわち、採取した検体 10 mL に対して 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（富士フィルム和光純薬工業（株））を用いて pH 7.2 を中和点として滴定し、滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液の容量（mL）を検体の酸度とした。

アミノ酸度も同様に、検体を 10 mL 採取して pH 8.2 に調整し、中性ホルマリン（pH 8.2）を添加して 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8.2 を中和点として滴定し、滴定に要した水酸化ナトリウム水溶液の容量（mL）を検体のアミノ酸度とした。

2.4 香気成分分析

火入れ後の清酒を 1 mL 採取し、10 mL 容ヘッドスペースバイアル（（株）島津製作所）に入れ、1000 ppm の 4－メチル-1-ペンタノール 0.1 mL を内部標準液として添加して密栓し、測定サンプルとした。ヘッドスペース GC 分析は GC-8010（（株）島津製作所）を用いた。分析条件は表 2 に示した。

表 2 ヘッドスペース-GC 分析条件

検出器	FID
カラム	DB-WAX10m （10 m, i.d. 0.1 mm, 0.1 μm）
試料導入部温度	250 ℃
検出器温度	250 ℃
キャリアガス	窒素（N_2）
ヘッドスペース温度	80 ℃
バイアル保持時間	15 min

3 結果と考察

図 1 に総米 200 g 小仕込み試験における重量減少量を示した。1-1B 株を除く全ての菌株は、小仕込み試験期間中に重量減少量が目標の 60 g に到達せず、もろみ日数 25 日で試験を打ち切って上槽した。1-1B 株は、親株を含めた他の菌株よりももろみにおける重量減少速度が大きく、14 日目に 60 g に到達したため、上槽した。親株も含めて 25 日目に上槽した菌株は、重量減少量が概ね 55 g を超えており、重量減少速度が極端に遅い菌株はなかった。

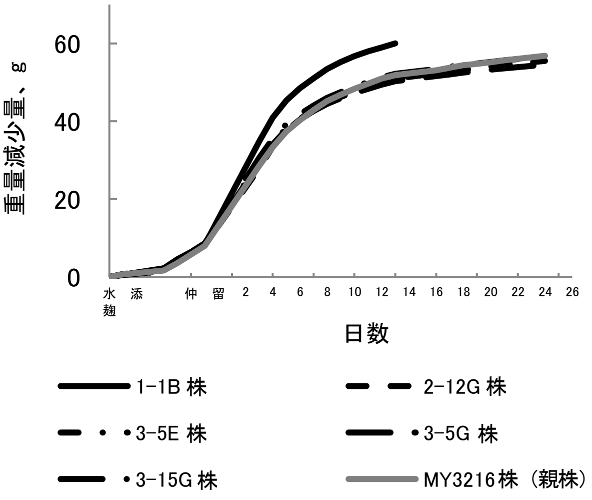


図 1 小仕込み試験における重量減少量

表 3 に遠心分離によるもろみ上槽時のデータを示した。上槽したもろみの平均重量はおよそ 400 g であり、もろみ期間中の重量減少を 55 g とすると、概ね 90%の歩留まりで上槽できたことになる。また、原料米の溶け具合を示す粕歩合は、平均で 23.4%であり、普通酒相当の溶け方であったと考えられる。

表 3 上槽データ

上槽醪平均重量	399 g
（標準偏差）	2.7
平均清酒量	360 mL
（標準偏差）	4.6
平均粕歩合	23.4%

表 4 に清酒の各種分析値（抜粋）を示した。もろみ日数の短かった 1-1B 株は酸度、アミノ酸度ともに親株よりも低かった。また、データを示したこれらの菌株は、酢酸イソアミルの濃度が親株の数倍あり、実醸造においても酢酸イソアミルを高生産する可能性が高い株であることが示唆された。しかしながら、これらの株は忌避香である酢酸エチルやイソアミルアルコールの濃度が高く、EA 比{ [100×[酢酸イソアミル濃度(ppm)] / [イソアミルアルコール濃度(ppm)] }は大きいものの、実際に香り高い吟醸香と評価されるかは現時点では判断できない。

今後は、総米 200 g 小仕込み試験により得られた清酒の利き酒を行い、官能評価と EA 比の関連性について調べていく。また、未測定のアルコール度数やグルコース濃度を測定し、分析値の解析を進めるとともに、いわゆる「吟醸造り」を模した小仕込み試験などを行い、候補株をさらに選抜していく。

4 結言

・宮城マイ酵母を親株として変異誘導及び選抜した 40 菌株について総米 200 g 小仕込み試験を行った。
・親株と比較してもろみ日数が短い可能性のある 1-1B 株が選抜された。
・複数の酢酸イソアミル高産生株が選抜された。
・今後、酒質分析、利き酒を行い、吟醸造りを模した小仕込み試験を行う。

参考文献

1) 石川潤一，吉村緑，瀬尾直美，稲生栄子，有住和彦. 新たな宮城県産酵母の育種 ―清酒製造技術の高度化―. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2022, 19, pp.49-54

2) 難波康之祐，小幡孝之，萱島進，山崎与四良，村上光彦，下田高久. 醸協. 1978, 73 (4), pp.295-300

表4 清酒の分析値（抜粋）

菌株名	もろみ日数 (days)	酸度	アミノ酸度	酢酸エチル (ppm)	酢酸イソアミル (ppm)	イソアミルアルコール (ppm)	カプロン酸エチル (ppm)	EA 比 100E/A
1-1B	14	2.6	1.7	174	5.2	310	1.3	1.7
2-12G	25+	3.0	2.1	216	16.6	589	1.4	2.8
3-5E	25+	3.6	1.8	197	12.1	559	1.4	2.2
3-5G	25+	3.2	1.9	252	16.5	614	1.4	2.7
3-15G	25+	3.2	2.4	178	10.2	581	1.4	1.8
MY3216 （親株）	25+	3.7	1.8	150	2.7	289	1.3	0.9
全検体(45)の平均		3.1	2.1	142	5.5	473	1.2	1.14
標準偏差		0.4	0.3	20	2.4	103	0.04	0.38

【短報】　【令和4～6年度 県単独試験研究】

多変量解析を用いた工程管理手法の検討

羽生 幸弘、浅野 壮宏、小山 誠司
食品バイオ技術部

食品のおいしさの評価方法として、人が味や香りを確認する官能評価と機器分析による定性的・定量的な評価とがあり、近年、官能評価を機器分析結果で数値的に把握し管理する試みが行われている。
本研究では仙台味噌の熟成工程に着目し、味や香りの機器分析結果について、統計処理の一つである多変量解析を用いた熟成度の指標化、経験やノウハウの形式知化に向けたデータ提供と管理手法の検討を行う。今年度は熟成期間ごとに採取した味噌について官能評価と機器分析を行い、製造現場の熟成判定方法を聞き取り調査して、機器分析結果との相関を確認した。その結果、味や香りの機器分析データを統合し多変量解析の一つである主成分分析の結果を図示したところ、熟成期間でマップ上の配置が異なる傾向があり、機器分析による熟成度評価の可能性が示唆された。

キーワード: 多変量解析、官能評価、仙台味噌、味覚センサー、ヘッドスペースガスクロマトグラフ（HSGC）

1 緒言

食品のおいしさの要因として、味や香りのような化学的要因やテクスチャー（かたさ、滑らかさ）、温度、音のような物理的要因が挙げられる。特に味や香りについては、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）やガスクロマトグラフィー（GC）に代表される機器を用いて、その食品に含まれる成分の定性的、または定量的な評価が行われているが、味や香りに関与する成分は全て知られているわけではないため、網羅的な分析が難しい[1)]。一方で、人の感覚により直接的に評価する官能評価は、先に挙げた要因を網羅的に評価することができるが、感覚に個人差があり、照明などの環境の影響で変化する[2)]等という課題もある。

このことから、官能評価を数値化・管理する試みが行われ、近年ではマヨネーズの口どけの定義づけと定量化（2020年）[3)]、レモン飲料における、味、香りの特長とおいしさとの関係を確認（2017年）[4)]という報告も出ている。これらの取組は産業のデジタル化であるデジタルトランスフォーメーション（DX）として、農林水産省の「農業DX構想」[5)]の策定、経済産業省等の「ものづくり白書<2021年版>」[6)]における「技能継承」などへの期待として国においても推進されていることから、今後食品分野でも促進されることが想定される。

一方、本県の特産品の一つである仙台味噌は米味噌に分類され、大豆由来の旨味と味噌らしい深い香りが特徴である。一般的に味噌の特徴的な香りは熟成過程で発現するとされ、香気成分は200を超える種類が報告されているが、依然として味噌の香気寄与成分には不明な点が多く残されている[7)]。また、熟成中の香気成分の変化[8)]や保存中の品質の変化などの報告[9)]はあるが、これらの品質指標が製造過程でどう判断されているのかは明らかになっていない。

そこで本研究では仙台味噌の熟成工程に着目し、味や香りの機器分析結果について、統計処理の一つである多変量解析を用いた熟成度の可視化、さらに製造現場の判断との組み合わせによる、経験やノウハウの形式知化に向けたデータ提供と管理手法の検討を行った。今年度は既存データの再解析を行い、製造現場の熟成判定方法の聞き取り調査及び熟成期間毎の味噌について、機器分析結果との相関を確認した。

2 実験方法

2.1 味覚センサーによる味評価

既報[10)]と同様に味覚センサー（αAstree、アルファ・モス・ジャパン（株））による測定を行った。

2.2 香気成分分析

ヘッドスペースオートサンプラー付ガスクロマトグラフ（GC2030+HS-20、（株）島津製作所。以下、「HSGC」という。）を用いて味噌の香気成分分析を実施した。

味噌5 gをサンプル瓶に密封したものを測定サンプルとした。香気成分の捕集方法はヘッドスペース法を用い、HSGCの分析条件は表1のとおりとした。

表1 HSGC分析条件

検出器:水素炎イオン検出器(FID)
温度:40 ℃,5 min-10 ℃/min-240 ℃,5 min
カラム:DB-WAX(30 m、i.d.0.3 mm、膜厚0.25 μm)
注入口:240 ℃
FID温度:240 ℃
キャリアガス:窒素(N_2)
サンプル加温:50 ℃、20 min

2.3 主成分分析(PCA)による機器分析結果の可視化

PCAには味覚センサーの付属ソフト(AlphaSoft)を用いた。味覚センサーのデータとHSGCのデータとを統合して可視化するため、HSGC結果のうち、保持時間とピーク面積値をデータ処理に用いた。

2.4 既存データを用いた解析条件の検討

統計処理により正確な評価を行うためには母数が大きいことが望ましいが、処理するデータ量が膨大になるため、解析条件の最適化による作業の簡素化が重要となる。特にHSGCは、クロマトグラムからPCAに用いるデータを適切に抽出する必要があるため、解析パラメータの最適化を実施した。解析にはHSGCに付属しているソフト(Lab Solutions、(株)島津製作所)を使用した。

2.5 官能評価と機器分析結果との相関関係調査

宮城県味噌醤油工業組合(以下、「味噌組合」という。)及び県内味噌製造業者の官能評価により熟成度の評価がなされているサンプルについて、機器分析により得られたデータのPCAの結果と熟成度との相関関係を確認した。データは令和3年度、県内味噌製造業者が80 kg程度の規模で行った中規模仕込試験の味噌で、味や香り、色の官能評価によって過熟、未熟、適当と各段階の熟成度の判断が付与され、味評価及び香気分析の機器分析結果がそろっているものを用いた。これら機器分析データについてPCAを行い、官能評価の結果との比較を行った。

2.6 熟成工程における味噌の評価

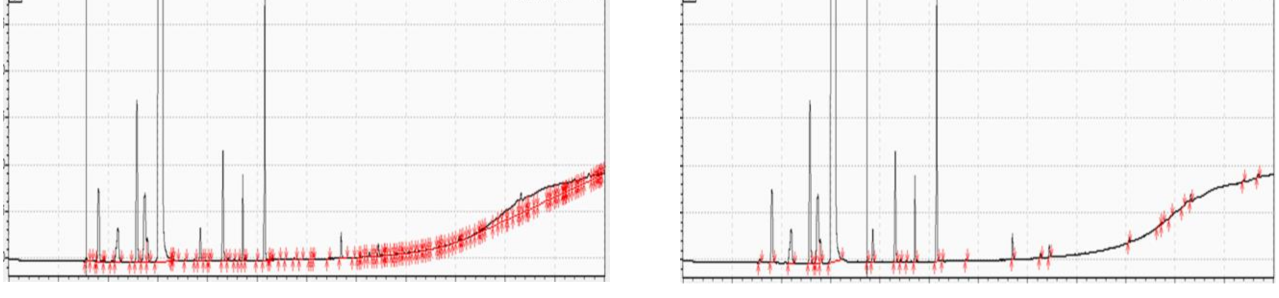
味噌組合の協力のもと、組合員5社より仙台味噌として販売している味噌について、熟成工程中に定期的に採取した。採取時期については、熟成期間0日目(仕込時)、30日目、60日目、90日目及び製品として出荷可能となった日と設定した。これらのサンプルについて、味評価及び香気成分分析を実施し、その結果を基にPCAを行った。

また、各社に味噌製造時の熟成度の評価について、評価項目及び方法並びに評価時期の聞き取り調査を実施した。

3 実験結果及び考察

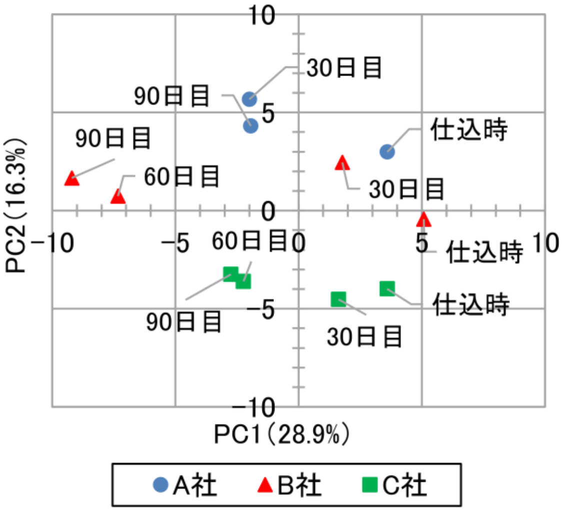
3.1 既存データを用いた解析条件の検討

HSGCによるピーク検出最適化前後のクロマトグラムを図1に示す。最適化前(図1(a))の通常の条件では汎



(a)条件最適化前　(b)条件最適化後

図 1 HSGC クロマトグラムピーク検出結果



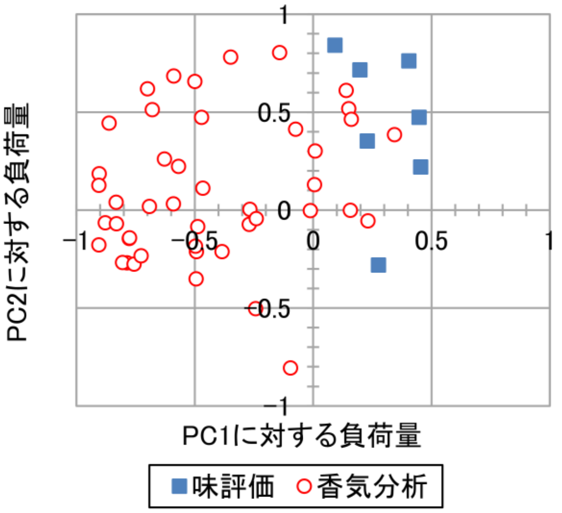


図 2　中規模仕込試験の味噌の味評価・香気分析統合結果((a)PCA 結果，(b)因子負荷量)

用性を重視し、微小なピークの検出を可能としているため、ベースラインの上昇をピークと認識するなど、検出されたピークの数は128となり、この中から必要なデータを選別する作業が必要だった。このことから、ピーク検出条件のうち、信号強度の変化(slope)、下限面積(min-area)を調整し検出されるピーク数がピーク選別後とほぼ同じ28となるよう最適化した(図1(b))。

3.2　官能評価と機器分析結果との相関関係調査

80 kg中規模仕込試験における、熟成期間毎の味噌の味評価と香気成分分析の統合によるPCAのマップ(図2(a))と負荷量(図2(b))を示す。PCAマップを見ると、熟成期間により配置が異なり、各社とも熟成期間が長くなると、第一主成分(PC1)の負の方向に配置される傾向が見られた。一方、熟成期間90日目の味噌については、官能評価ではB社は熟成度合が仙台味噌として適当との評価を受けたが、C社は過熟、A社は未熟という評価を受けていた。マップ上の配置が熟成度により異なることから、味覚センサーと香気成分分析とを併せた統計処理によって熟成度を評価できる可能性が示唆された。

また、各主成分に対する因子負荷量を算出し、図示した(図2(b))。因子負荷量は各因子と各主成分との相関係数であり、数値の絶対値が大きいほどその因子は主成分との相関が高いとされている[11)-13)]。今回の結果では、PC1や第二主成分(PC2)に対し、相関が高い味や香りの因子が存在することが分かった。

3.3　熟成工程における味噌の評価

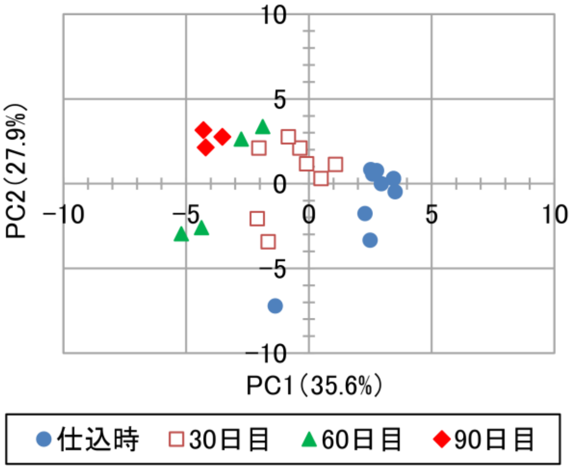
3.2のとおり機器分析の結果による熟成度評価の可能性が示されたことから、県内味噌製造業者5社より仙台味噌として販売している味噌について、熟成期間毎のサンプリングを実施し、味覚センサー及びHSGCにて評価・分析を行った(n=33)。この結果を用いてPCAを行った結果及び因子負荷量を図3に示す。

PCAの結果(図3(a))を見ると、仕込時、30日目から90日目まで熟成期間順に配置されており、実際の味噌製造においても、機器分析結果の統計処理によって熟成度評価の可能性を見出した。また、因子負荷量(図3(b))では各主成分に対する味や香りの相関の高さを示しているが、データ数として十分ではないことから、データ数を増やし、因子負荷量の大きい因子を抽出することが課題である。

一方、製造現場における熟成度の判断について、サンプル提供のあった5社のうち、4社から聞き取り調査を行ったところ、4社全てで測色計や目視により色を確認していたが、味や香りに関しては、官能評価による確認が行われており、評価内容に違いがあることが分かった。このことから、味や香りの機器分析による客観的な評価を取り入れることで、総合的な熟成判断の可能性があることが分かった。

4　結言

本研究では宮城県の特産物として知られる仙台味噌



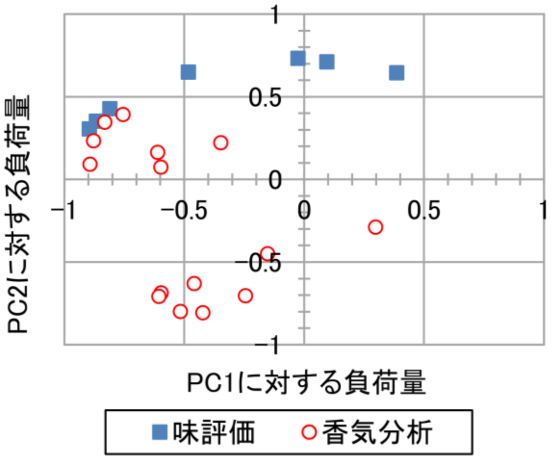


図 3　熟成期間毎の味噌の味評価・香気分析統合結果（(a)PCA 結果，(b)因子負荷量）

の熟成工程に着目し、味や香りの機器分析結果について、統計処理の一つである多変量解析を用いた熟成度の指標化、さらに製造現場の判断との組合せによる、経験やノウハウの形式知化に向けたデータ提供と管理手法の検討を行ったところ以下のことが明らかになった。

(1) 主成分分析に向けたデータ処理の作業性向上のため、ヘッドスペースガスクロマトグラフの結果について、ピーク検出条件を最適化した。
(2) 官能評価で熟成度を評価した中規模仕込試験の味覚センサー及び香気成分分析結果を統合した主成分分析により、官能評価と機器分析の相関が示された。
(3) 実際の味噌製造現場から熟成期間ごとに採取した味噌について味覚センサー及び香気成分分析結果の統合データによる主成分分析を行ったところ、熟成期間でマップ上の配置が異なる傾向があり、機器分析による熟成度評価の可能性が示された。
(4) 製造現場での熟成判断について聞き取りを行ったところ、主に色で判断していることが分かり、味や香りの機器分析による客観的な評価を取り入れることで、総合的な熟成判断の可能性があることが分かった。

謝辞

本研究の推進に当たり、宮城県味噌醤油工業協同組合及び組合員の皆様にはサンプル提供や官能評価、そして御助言を頂くなど多大なる御協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 高橋　亮、西成勝好.おいしさのぶんせき.ぶんせき.2010(8).p.388－394.
2) 山口静子.官能評価とは何か、そのあるべき姿.化学と生物.2012、50(7)、p.518-524
3) キユーピー株式会社.マヨネーズの「口どけ」の定量化に成功. キユーピー(株).2020-10-09. https://www.kewpie.com/newsrelease/2020/1912/. (参照　2023-03-24).
4) サッポロホールディングス株式会社. レモン飲料における、味、香りの特長とおいしさとの関係を確認！～「おいしさ」などの感覚を数値化し、新商品の開発に応用～サッポロホールディングス(株).2017-03-21 https://www.sapporoholdings.jp/news/items/0000020355/pdf/SH1703shikousei.pdf. （参照　2023-06-12).
5) 農林水産省　農業DX検討委員会.農業DX構想　～「農業×デジタル」で食と農の未来を切り拓く～.農林水産省.2021-03-31. https://www.maff.go.jp/j/press/kanbo/joho/attach/pdf/210325-18.pdf. (参照 2023-03-24).
6) 経済産業省、厚生労働省、文部科学省編.ものづくり白書<2021年版>.2021
7) 菅原悦子、賀来由夏.赤色系・辛口・米味噌の大豆蒸煮と熟成温度の香気成分形成に及ぼす影響.日本醸造協会誌.2002、97(4)、p.247-252.
8) 菅原悦子.みそ熟成中の香気成分の変化.日本食品工業学会誌.1991、38(12)、p.1093-1097.
9) 安平仁美.味噌の品質保持.日本醸造協会誌.1995、

90(7)、p.504-511
10)羽生幸弘、畑中咲子.減塩味噌の製造プロセスの検討.令和元年度宮城県産業技術総合センター研究報告.2020.No.17.p.67-71.
11)奥野忠一、久米均、芳賀敏郎、吉澤正.多変量解析法. 日科技連出版社.1971.
12)伊藤博通、山下律也.植物工場におけるレタス成長の解析－レタス生体重経日変化の多変量解析－.植物工場学会誌.1999、11(1)、p.50-58
13)大迫政浩、西田耕之助.におい質パターンによる複合臭の評価法の検討(第一報).大気汚染学会誌.1990、25(1)、p.46-55.

【短報】 【令和4～6年度 県単独試験研究】

イチゴ‘にこにこベリー’のケーキ用としての特性評価と利用拡大に向けた検討

高山 詩織、小山 誠司、畑中 咲子
食品バイオ技術部

宮城県育成イチゴ品種‘にこにこベリー’は、果形が円錐形で揃いが良く、果肉が硬いなどケーキ用に適した特徴を持つことが知られている。そこで、高単価で取引されるケーキ用（業務用）としての販路拡大を目指すため、根拠となる特性を評価した。その結果、既存の‘とちおとめ’に比べ、果皮硬度、果肉硬度が高く、硬いことが示された。また、果肉の赤色が強く、アントシアニン量も多かった。糖（グルコース、スクロース、フルクトース）の総量は品種間差がみられないが、スクロースは3月以降やや減少する傾向がみられ、食味評価の結果と一致した。有機酸は‘とちおとめ’に比べクエン酸が多く、リンゴ酸が少ない特徴がみられた。現在、ケーキ用として多く利用される ‘とちおとめ’に比べ、‘にこにこベリー’は果実の硬さ、食味評価の色、アントシアニンが上回り、香りは差がないことがデータで示されたため、ケーキ用としての販路拡大の可能性があると考えられた。

キーワード: イチゴ、‘にこにこベリー’、硬度、糖、有機酸、アントシアニン

1 緒言

イチゴは、宮城県の園芸品目の中で最も産出額が多く（農水省「令和3年生産農業所得統計」[1]64億円）、令和3年に見直された園芸推進プランにおいて、「令和12年までに産出額100億円」を目標に掲げ、県を挙げて振興している品目である。

イチゴは、小売店などで販売される2段又は1段詰めの生鮮用の出荷が最も多く（出荷量の約80％）、次いで主にケーキ用として用いられる業務用（約20％）となっている。業務用は、出荷量が生鮮用より少ないものの販売単価は高く、特に12月及び4月以降Lサイズ以下（11 g以下）の中～小玉果実は、他の規格と比べて業務用として出荷するメリットが高い。しかしながら、すべての品種で業務用イチゴを出荷できるわけではなく、果形が円錐形でサイズがL～M規格のイチゴが多く収穫できる品種が業務用として適している。

本県育成イチゴ新品種‘にこにこベリー’は、収量が多く、果実の色・果形が美しく揃いが良い品種である。既存の品種と比較して、春先まで果肉が硬く、中玉率（L～Mの割合）がやや高いため、生鮮用から業務用まで幅広い利用の可能性を持つが、根拠となるデータが少ない。そこで、‘にこにこベリー’の特徴を生かし、ケーキ用としての利用拡大を目指すために特性評価を行い、客観的データの取得を試みた。

2 調査内容及び方法

2.1 供試品種及び試料採取

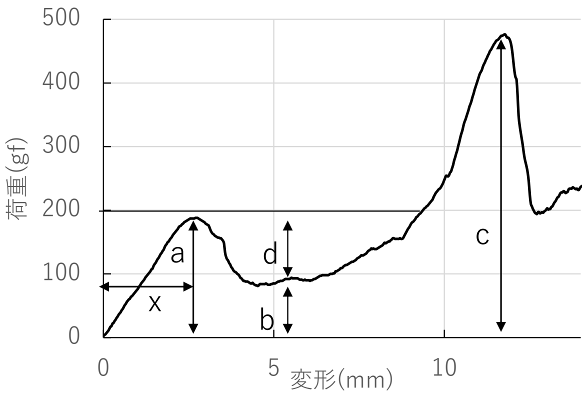
供試品種は‘にこにこベリー’と、対照として‘とちおとめ’を用いた。両品種とも、山元町の生産法人で栽培されたMサイズ8 g以上10 g以下、Lサイズ11 g以上14 g以下の正常果における完熟果実を用いた。試料は1月から5月まで月1回（各月25日頃）採取し、当センターへ搬入後、直ちに5 ℃で保存し、収穫1日後に含水率、硬度、貫入変形量、色調、香気成分測定及び食味評価を実施した。

2.2 含水率、色調、硬度及び貫入変形量の測定

含水率は、送風乾燥機を用いて110 ℃で常圧加熱乾燥法[2]により測定し、各調査日において3反復の平均値を算出した。

色調は、分光測色計（CM-700d、コニカミノルタジャパン（株））を用いて測定し、表色系はCIE LAB色空間、D65光源、正反射光除去方式（SCE）、10 ° 視野とした。各調査日において、20果の果実表面中央部及び果実裏面中央部を測定した。

硬度及び貫入変形量はクリープメーター（RE2-33005、（株）山電）でロードセル19.6 N、プランジャーNo.4（直径3 mm円柱）を用いて速度1 mm/secで測定した。貫入箇



a:果皮硬度　b:果肉硬度　c:果芯硬度　d:真の果皮硬度　x:貫入変形量

図1　イチゴ果実各部位の硬度及び貫入変形量

所は果実表面の赤道部とし、プランジャーの先端は痩果を避け果皮部に垂直に貫入するようにした[3)]。既報[4)]に従い、果皮硬度、果肉硬度、芯の硬度、真の果皮硬度、貫入変形量を求めた(図1)。また、果実断面の硬度及び貫入変形量は、縦に2等分した果実の断面の赤道部における果皮と果芯の中央部にプランジャーを貫入して測定した。各調査日において、20果測定し平均値を算出し、さらに全5回の平均値を算出した。

2.3 Brix、糖及び有機酸、アスコルビン酸の分析

Brixは、収穫1日後の果実を5果まとめて搾汁し、ポケット糖酸度計(PAL-BX|ACID121、アタゴ(株))で測定した。糖は果汁を直接測定し、2反復の平均値を算出した。

糖及び有機酸の高速液体クロマトグラフィー分析用試料の調整は、以下のとおり行った。収穫1日後の果実を縦に2等分した一方を凍結乾燥し、残りをアスコルビン酸の分析用に-80 ℃で保存した。凍結乾燥試料は、ブラストチラー(ブラストチラー＆フリーザーFRBCT6、(株)フジマック)を用い-30 ℃で3時間凍結後、40 ℃、48時間真空凍結乾燥(凍結乾燥機FD-550P、東京理化器械(株))して作成した。凍結乾燥試料2 gと75%エタノール20 mLを入れた遠心管を15分超音波処理し、その後遠心分離(3,000 rpm、10 min、15 ℃)を行い、抽出液を得た。遠心分離による抽出作業は2回行い上澄み液を合わせ50 mLに定容した。得られた抽出液は0.22 μmのフィルターでろ過後、分析試料とした。

糖の分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC Chromaster、(株)日立ハイテクサイエンス。以下「HPLC」という。)による蒸発型光散乱検出器(ELSD)を用いて実施した。分析条件は、カラムはAsahipak NH2P-50 4E((株)レゾナック)を使用、移動相は75%アセトニトリル、カラムオーブン温度40 ℃、流速1.2 mL/min及び注入量10 μLとした。

有機酸の分析は、既報[5)]のとおり行った。測定は超高速液体クロマトグラフィー(ACQUITY UPLC H-Class PLUS システム/SQ Detector2、Waters Corporation。以下「UPLC」という。)を用い、検出器はACQUITY シングル四重極質量検出器2、カラムはAtlantis Premier BEH C_{18} AX(Waters Corporation)を用いた。

2.4 アスコルビン酸の測定

試料の調製は以下のとおり行った。-80 ℃で保存した凍結試料5 gに20%メタリン酸5 mLを加えホモジナイズした後、5%メタリン酸40 mLを加えさらにホモジナイズし、遠心分離(3,000 rpm、10 min)後、上澄み液をろ紙(No.2)でろ過し試料とした。測定は反射式光度計及びリフレクトクァントアスコルビン酸テスト(RQフレックスplus10、MERCK社)を用いて実施した。

2.5 アントシアニンの分析

2-3)に用いた凍結乾燥試料0.1gを50%酢酸20 mLで24時間抽出(25 ℃、静置)し、遠心分離(3,000 rpm、10 min)を行い、濾過した上澄み液の吸光度(510 nm)を紫外可視分光光度計(UV-2700、(株)島津製作所)で測定した[6)]。アントシアニン濃度は生重1 g当たりの吸光度(OD510nm)で示した。

2.6 香気成分の分析

固相マイクロ抽出法(以下「 SPME」という。)により、スライスしたイチゴ3 gを封入したバイアル中の気相(以下「ヘッドスペース」という。)の成分を吸着させ、ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-QP2010 Plus、(株)島津製作所。以下「GCMS」という。)に供した。 SPME には Supelco StableFlex 2 cm SPME ファイバー DVB/CAR/PDMS (MERCK社)を使用し、吸着は40 ℃、30分、脱着は240 ℃、2分で行った[7)]。カラムはDB-WAX(60 m、膜厚0.5 μm、内径0.32 mm、アジレント・テクノロジー(株))、キャリアガスはヘリウムを用い、流速3 mL/min、カラム温度40～240 ℃、 昇温速度4 ℃/min、分析時間50分で行った。分析中スニッフィングポートで感知したにおいを記録した。分析により得られたマススペクトル及び保持時間をNIST20ライブラリと照合

表 1 果実硬度の比較(1～5 月の平均値)

品種	果皮硬度 (N)	果肉硬度 (N)	果芯硬度 (N)	真の果皮硬度(N)	果径 (mm)	貫入変形量 (mm)	断面の果肉硬度 (N)
とちおとめ	1.3	0.4	2.7	0.8	27.0	2.0	1.0
にこにこベリー	1.7	0.6	3.9	1.0	26.6	2.4	1.3
t検定	*	*	*	*	ns	*	*

*は t 検定により 5%水準で有意差あり. ns は有意差なし. (n=5)

表 2 明度、彩度、色相の比較(1～5 月の平均値)

品種	明度 (L*)	彩度 (C*)	色相 (H*)
とちおとめ	38.1 ± 0.38	45.6 ± 0.44	32.0 ± 0.65
にこにこベリー	37.6 ± 0.44	45.5 ± 0.41	32.4 ± 0.68
t検定	ns	ns	ns

mean±標準誤差. ns は有意差なし(n=5)

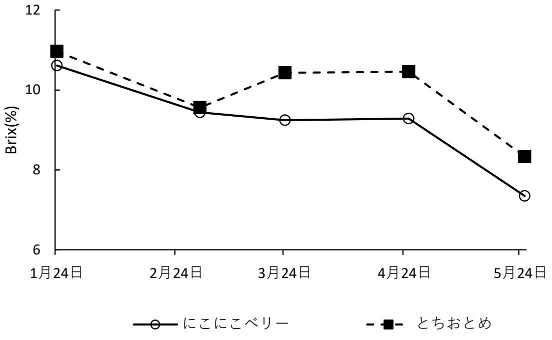


図 2 Brix の推移

することで、成分を推定した。

2.7 食味評価及び外観

当センター職員20名で、'とちおとめ'を基準に'にこにこベリー'の外観の光沢、断面の赤色、香り、甘み、酸味、好みを5点法(5点強、1点弱)により評価した。1品種につき半分にカットした果実3粒で試験を行った。

3 試験結果及び考察

3.1 硬度及び貫入変形量

'にこにこベリー'は'とちおとめ'と比較して果皮硬度、果肉硬度、果芯硬度、真の果皮硬度、貫入変形量及び断面の果肉硬度は高く硬いことが明らかとなった(表1)。

3.2 外観の色調

'にこにこベリー'は、'とちおとめ'と比較して、明度、彩度、色相に差はみられなかった(表2)。

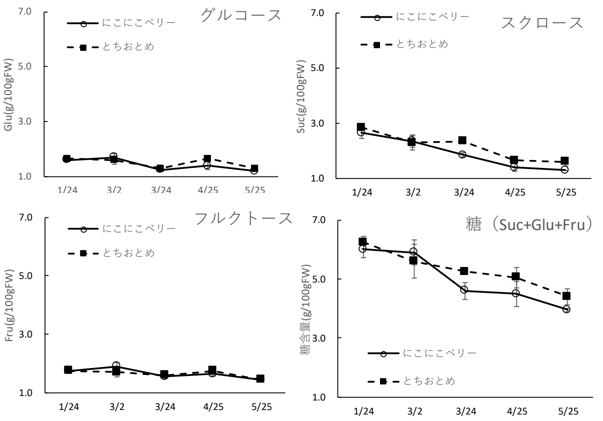


図 3 糖の推移(左上:Glc 右上:Suc 左下:Frc 右下:合計) エラーバーは標準誤差

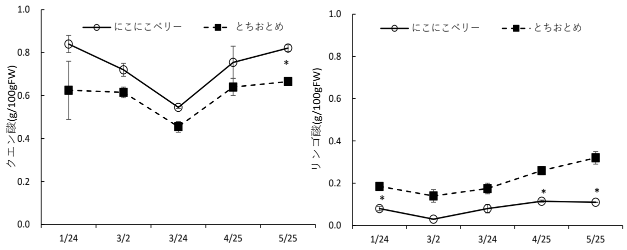


図 4 有機酸の推移(左図:クエン酸 右図:リンゴ酸)

エラーバーは標準誤差 *はｔ検定において 5%水準で有意差あり

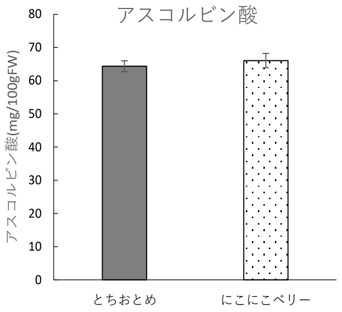


図 5 アスコルビン酸の比較(1～5 月の平均値)

エラーバーは標準誤差(n=5)

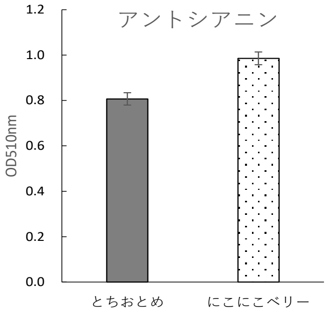


図 6 アントシアニンの比較(1～5 月の平均値)

エラーバーは標準誤差(n=5)

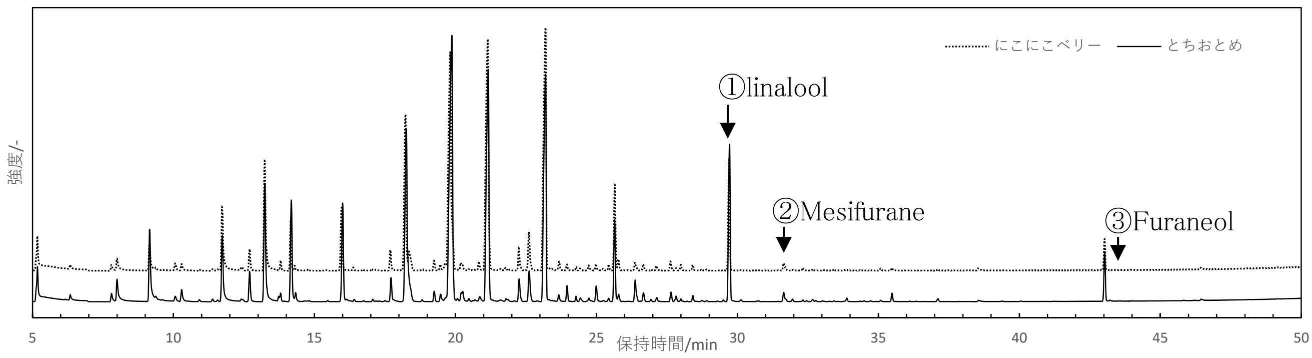


図 7 GCMS 分析結果

3.3 糖及び有機酸

‘にこにこベリー’は春先に味が落ちると言われているため、時期別に糖及び有機酸について調査した。Brixは可溶性固形分を示し、現場では糖度の目安として用いられている。‘にこにこベリー’の Brix は、3 月下旬から‘とちおとめ’より低く推移した(図 2)。グルコース、スクロース、フルクトースを合わせた糖含量も、同様に 3 月下旬から‘にこにこベリー’でやや低く推移する傾向がみられ(図 3)、糖含量の低下が春先の味落ちの原因の一つと考えられた [7]。また、イチゴの主要な酸であるクエン酸は 3 月に減少した。3 月の酸の減少については、‘にこにこベリー’、‘とちおとめ’以外の品種でも報告されており [7, 8]、3 月下旬の味落ちは、糖含量の低下だけでなくクエン酸の低下も原因の一つと考えられた(図 4)。

3.4 アスコルビン酸

アスコルビン酸はイチゴに含まれる栄養成分の一つだが、酸味を呈し、全糖量と正の相関がある [9]と言われている。そこで、‘にこにこベリー’と‘とちおとめ’を比較したが、差はみられず(図 5)、アスコルビン酸の食味への影響については判然としなかった。

3.5 アントシアニン

イチゴの赤色色素であるアントシアニンを‘とちおとめ’と比較したところ、‘にこにこベリー’で多くなった(図6)。

3.6 香気成分

‘にこにこベリー’と‘とちおとめ’のGCMS測定結果を図7に示す。認められたピークの数に違いがみられなかったことから、香りに関与する成分に大きな違いはみられないことが分かった。ピークの強度に違いがみられる成分があるが、これらの成分が香りにどう関与しているかは詳細な検討が必要である。両品種ともに、イチゴを代表する香り[10]のMesifuraneや Furaneolが検出された他、linaloolや多くのエステル類が検出された。また、スニッフィングポートからにおいを確認したところ、両品種ともMesifuraneやlinalool等の香気を強く感知した。なお、食味評価において、香りに有意差はなかった(図8)。

3.7 食味評価及び外観

‘にこにこベリー’は、‘とちおとめ’と比較して断面の赤色が有意に高く、果肉の赤さが際立っていた。1 月から 5 月の平均では、甘みが弱く、酸味が強い結果となったが、時期別にみると、3 月以降甘みが弱くなり、5 月に酸味が強いという評価が得られ(図 8)、糖及び有機酸の分析結果と一致した。

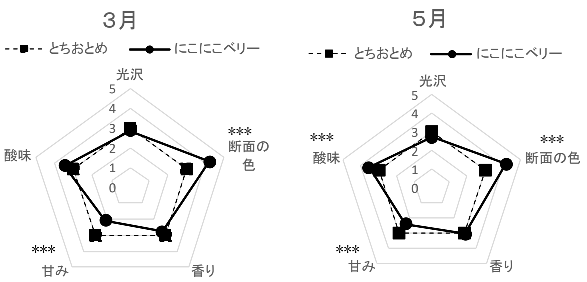


図 8 食味評価結果(左図:3 月、右図:5 月)

*****はｔ検定により 0.01%水準で有意差あり**

4 結言

以上の結果から、‘とちおとめ’と比較した時の‘にこ

にこベリー'の特性が明らかとなった。

最も特徴がみられた項目は硬度及び貫入変形量であり、'にこにこベリー'は硬いことが明らかとなった。

また、食味評価において、果肉の赤さが際立っており、アントシアニンも多く含まれていた。

味の面では、糖は全体の平均値で比較すると品種間差はみられないが、時期別に比較すると、'にこにこベリー'は3月以降Brix、スクロースが減少する傾向がみられ、これが春先の味落ちの原因の一つと推察された。食味評価の結果も3月以降甘みが弱いとの評価が得られた。有機酸については、'とちおとめ'と比較してクエン酸が多く、リンゴ酸が少ない傾向がみられた。時期別の有機酸総量に有意差はみられないが、食味評価では5月に酸味が高い評価が得られたことから、クエン酸が酸味に関係する可能性が示唆された。春先の糖度の低下は、栽培面や収穫時の熟度など他要因も絡めて今後改善策について検討する必要がある。

現在、ケーキ用として多く利用される'とちおとめ'に比べ、'にこにこベリー'は果実の硬さ、食味評価の色、アントシアニンが上回り、香りは差がないことがデータで示されたため、ケーキ用としての販路拡大の可能性があると考えられた。

謝辞

本研究の遂行にあたり、(株)燦燦園の皆様にはイチゴを提供いただき、亘理農業改良普及センターの皆様にはサンプリングに御協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

なお、本研究報告には令和5年園芸学会春季大会(令和5年3月16日開催)にて発表した内容を含みます。

参考文献

1) 農林水産省 生産農業所得統計、令和3農業総産出額及び生産農業所得(全国). 令和4年12月27日公表.
2) 厚生労働省 栄養表示基準における栄養成分等の分析方法等について. 平成11年4月26日 衛新第13号.
3) 門馬信二、上村昭二.イチゴ果実の硬さ測定法と品種間差異.野菜試報.1977、B.1、1-11.
4) 遠藤(飛川)みのり、曽根一純、藤田敏郎、森下昌三.イチゴ果実における見かけ弾性率の貯蔵、収穫時期による変化及び遺伝資源評価.九沖農研報告.2018、67、1-14.
5) Jinchuan Yang, Paul D. Rainville.ミックスモードLCカラムとACQUITY QDa 質量検出器を用いた有機酸の分析.Waters アプリケーションノート.
6) 松添直隆、川信修治、松本幸子、木村宏和、圖師一文.夜温がイチゴ果実の糖、有機酸、アミノ酸、アスコルビン酸、アントシアニン及びエラグ酸濃度に及ぼす影響.植物環境工学.2006、18(2)、115-122
7) 佐藤 公洋、北島 伸之.イチゴ'あまおう'における果実品質の収穫時期別推移及び果実品質と成熟期間中の温度との関係.福岡県農業総合試験場研究報告.2007、26、45-50
8) 田尻一裕、三原順一、石田豊明、西本太.促成栽培用イチゴの新品種"熊研い548"の育成.熊本県農業センター研究報告.2007、14、42-48
9) 曽根一純、イチゴにおける果実品質向上及び省力化に関する育種学的研究.学位論文、2010
10) 望月麻衣、河田智明、池ヶ谷篤、井狩徹、五藤由香理、竹内隆.イチゴ新品種'きらぴ香'の果実特性.静岡県農林秘術研究所研究報告.2018、11、49-53

【ノート】

【ノート】　　【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

アーム式デジタイザの測定ノウハウ確立及びデータ品質評価

篠塚 慶介、伊藤 利憲、益田 佳奈
企画・事業推進部

近年、製造業の現場でも、DX（デジタルトランスフォーメーション）による生産性・品質向上、コスト削減などが期待され、多くの企業がこの手法に注目している。その一方、宮城県内企業におけるものづくりの現場では、DXやその基盤となるデジタル技術の導入が積極的に進まず、その有用性が検証できていない場面も見受けられる。そこで、本研究では、弘進ゴム（株）と協力し、ものづくり現場でのデジタル技術活用の有用性を調査・検証することとした。具体的には、樹脂成形用金型を三次元デジタル測定したデータを用いて金型の不具合検査を行い、測定ノウハウの確立およびデータ品質の評価を行った。

キーワード: DX（デジタルトランスフォーメーション）、アーム式デジタイザ、 金型の不具合検査

1 緒言

近年、様々な製造業界でDX（デジタルトランスフォーメーション）が注目されている。経済産業省でも中小企業のDX活用を推し進めるため、ガイドライン「デジタルガバナンス・コード2.01[1)]」を発行した。その中で、DXは、データやデジタル技術を使って製品や業務、組織そのものを変革し、競争上の優位性を確立することと定義づけ、企業価値向上のために推進すべきものとしている。

宮城県内のものづくりの現場に目を向けてみると、多くの企業がDX導入による生産性・品質向上、コスト削減などの効果に期待を寄せている。その一方で、既に製造ラインが確立し、安定した生産を恒常的に行っている工場などでは、生産体制を変更する難しさから、DXやその基盤となるデジタル技術導入が進みづらく、その有用性が検証できていない現状もある。

そこで、本研究では、ゴム・ビニル製品の製造・販売を主力事業とする弘進ゴム（株）（以下「弘進ゴム」という。）亘理工場と協力し、ものづくりの現場、特に既存の製造ラインにおけるデジタル技術活用の有用性を調査した。

2 調査内容

弘進ゴムが樹脂製長靴の量産工程で運用している成形用金型を、当センターが所有するアーム式デジタイザ（VECTORON VMC8000M／東京貿易テクノシステム（株））を用いて三次元測定し、コンピューター上で不具合検査を行えるか検証した。

2.1 測定方式

本研究で使用したアーム式デジタイザは、多関節アームの先端に取り付けた非接触レーザースキャナーと有接触プローブを用いて、測定対象物の三次元座標データを取得できるものである（図1）。

図 1 アーム式デジタイザ

非接触レーザースキャナー（定点の再現性：2σ：0.060 mm）と有接触プローブ（定点の再現性：2σ：0.019 mm）はそれぞれ測定用途に合わせて交換しながら使用する。非接触レーザースキャナーは複雑な三次元形状を素早く測定することに向いている（図2）。有接触プローブは平面や円筒などの単純形状を精度良く測定することができる。

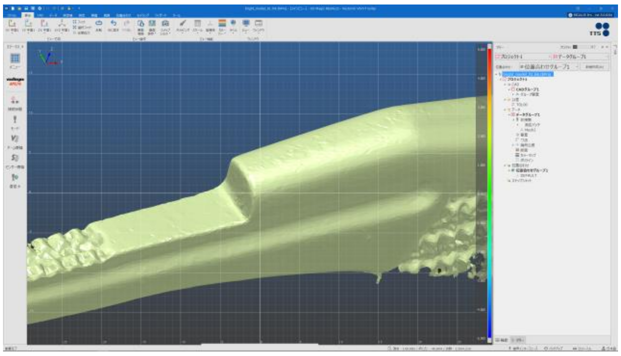


図 2　取得データの例

2.2　測定対象

弘進ゴムが宮城県亘理工場で樹脂製長靴生産のために運用している射出成形用金型の一部を測定した。

本金型で生産される製品は業務用途向け樹脂製長靴のものである。本製品を一足分（両足分）生産するためには12個の金型が使用されている（図3）。また、本製品は22.5 cmから30.0 cmまで、0.5 cmピッチでサイズ展開（全16サイズ）されており、非常に多くの金型が工場内で運用・管理されていることが分かる。

今回はそれらの内、生産数が多く、射出成形を繰り返したことによる変形や摩耗などの影響が大きいと考えられる26.0 cm、26.5 cm、27.0 cmの金型・計36点を測定対象とした。

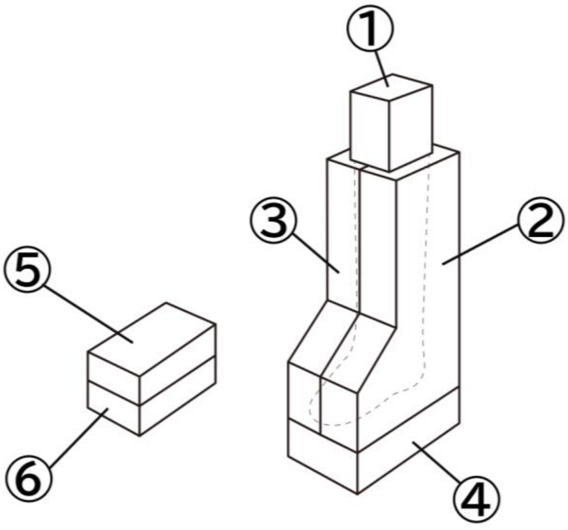


図 3　測定対象である金型の模式図（片足分）

2.3　測定方法

弘進ゴム亘理工場内にアーム式デジタイザを設置して、三次元測定を行った（図4）。

精密加工を必要としない一般的な工場は、温度変化や外光の影響が大きく、三次元測定に向いていない環境である場合が多い。そのため、気温の変化や日光の差し込みが比較的少ない時期に測定に取り組んだ。

金型は、入り組んだ形状である意匠部分（樹脂が流れ込む部分）や嵌合面を非接触レーザースキャナーで、単純形状である成形機への取り付け面を有接触プローブで測定した。

測定中は、工場内の気温の変化に注視し、本アーム式デジタイザが許容する温度変化の範囲内で測定作業を続けた。

測定した三次元データはソフトウェア上で不具合検査を行うため、三角ポリゴンデータ形式（STL形式）に出力した（図5）。出力したデータには、重複した三角ポリゴンや、不要な三角ポリゴンなどのノイズデータがあるため、リバースエンジニアリングソフトウェア「spScan」（東京貿易テクノシステム（株））を用いてノイズ除去を行った。

図 4　工場内での測定風景

図 5　出力した三角ポリゴンデータの例

2.4 不具合検査の方法

三角ポリゴンデータ形式で出力された金型データを、3D測定データ用検査ソフトウェア「Gom Inspect」(GOM社)を用いてデジタル上で組み付け、型締め時の状況を仮想的に再現して、干渉箇所や隙間などを検査した。なお、本検査方法では型締めしたときに起こる金型の歪みは再現されていない。

不具合検査は、予め想定される金型の不具合が起こりうる原因を以下の4つの要素に分解し、それぞれの状態をデジタル上で再現して行った。

① 図面寸法を基準に組み付け(金型外寸の評価)
② 金型の分割面を基準に組み付け(分割面全体の評価)
③ 金型の意匠面を基準に組み付け(パーティングライン段差の評価)
④ 位置決めピンを基準に組み付け(位置決めピンの評価)

各金型をデータ上で組み付ける方法はベストフィット[2)]と呼ばれる手法を用いた(上記①を除く)。ベストフィットは検査基準となるデータを三次元座標上で拘束し、誤差が最小となる位置に対となるデータを移動する手法である。今回は、ベストフィットの基準とするデータ範囲を②から④で示した範囲に限定した(部分ベストフィット)。また、対となるデータ同士がそれぞれの要素内に入り込むことを禁止することで、金型の型締めを仮想的に再現した(図6)。

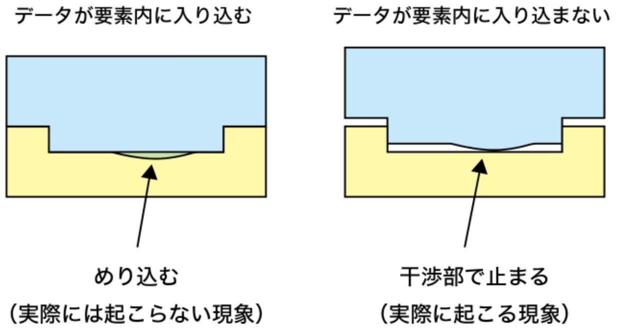


図 6 データの組み付け方法

型締めを行ったデータは、境界面でカラーマップ(対となるデータとの寸法誤差をカラーマップで図示する手法)を①から④の条件でそれぞれ作成し、金型の干渉部や隙間をデータ上で確認した(図7)。

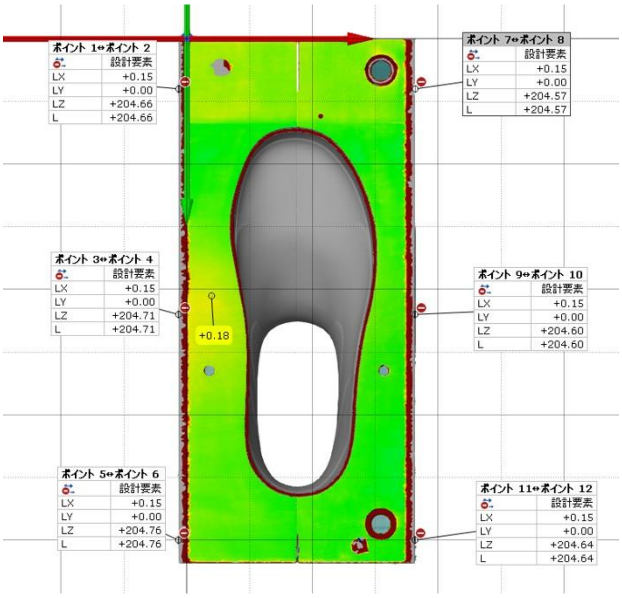


図 7 カラーマップの表示例

3 検査結果

2.4 不具合検査の方法に記した①～④の手順で検査を進めた結果、以下の内容が明らかになった。

- 三次元測定に向いていない条件下での測定であったが、気温や日光の影響が最小となる環境を整えることで、不具合検査に活用できる品質のポリゴンデータを取得することができた。

- サイズ26.5 cm、27.0 cmの金型のうち、靴底成形用の金型の嵌合部に最大で0.2 mm程度の経年劣化が原因と考えられる隙間が見られたが、成形に影響が出ていないことを確認できた。加えて、金型の型締め時のガイドとなる位置決めピンの摩耗と傾きも確認でき、金型修理のための情報を得ることができた。

- 一部の金型で、成形機に固定する側を基準に分割面の寸法を測定すると、数値に多少のバラつきが見られた。これは、プレス圧が不均一な状態で成形されている可能性を示している。今後、成形に与える影響について詳細な調査が必要である。

4 結言

今回測定した樹脂製長靴の金型は大型かつ定常的に量産ラインで運用されているため、工場外に持ち出

すことは事実上できない状況であった。しかし、金型を保管・運用している工場内で三次元測定を行う測定ノウハウを確立し、適切な測定を行ったことで、量産ラインを長時間止めること無く、不具合検査に活用できるデータを取得することができた。

また、工場内での三次元測定には、現地の状況を事前調査し、機器の運搬計画及び経路確保、アース付きの電源の確保（測定ノイズを避けるため）、十二分にハイスペックな制御用パソコンの準備（データ処理にかかる時間の短縮）、気温変化や日光の差し込みへの対策（データ品質の向上のため）等、測定準備を十分に行うことの必要性を確認できた。

今回、既に経年変化の影響がある金型のみを測定したが、新品（使用前）の金型の三次元データを取得し、それと比較することで、金型の寿命や修理時期の予測など、保守管理にも有効であると考えられる。

地域企業のものづくり現場では、DXやデジタル技術に関する有用性の検証が進んでいない現状も一部見られたが、本研究を通して、量産スケジュールに大きな影響を与えること無く、それらを活用できる場面があることを確認できた。本研究を一つのきっかけに、今後、DXやデジタル技術の活用の分野が広がっていくことを期待したい。

謝辞

本事業を進めるにあたり多大な御協力を頂きました、弘進ゴム（株）　横山尚弥氏、水戸樹氏、千葉一世氏、佐藤隆一氏に深く御礼申し上げます。

参考文献

1)　経済産業省、 デジタルガバナンス・コード2.0. 2022、 p.1-2 https://www.meti.go.jp/policy/it_policy/investment/dgc/dgc2.pdf　（参照2023-4-18）

2)　田村正篤、3D-CAD データと非接触測定点群データ の照合技術. 精密工学会誌. 2017、 Vol 83、 No8、 p.732 https://www.jstage.jst.go.jp/article/jjspe/83/8/83_732/_pdf （参照2023-5-15）

【ノート】 【令和4年度 高度電子機械産業集積促進事業】

高分子材料の寿命予測

林 正博[*1]、阿部 宏之、佐藤 勲征[*2]
機械電子情報技術部、[*2]材料開発・分析技術部
([*1]現 材料開発・分析技術部)

熱処理によって劣化を促進させた4種類の高分子材料(ポリプロピレン、酢酸セルロース、汎用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン)について、硬さ、透過率及び黄変度を測定し、そのデータをもとに重回帰分析により各材料の寿命予測式を導出した。その結果、汎用ポリスチレンでは硬さ、ポリプロピレンでは黄変度のデータから、当てはまりの良い寿命予測式を得ることができた。一方、耐衝撃性ポリスチレンと酢酸セルロースについては、適切な寿命予測式を得ることができなかった。測定する物性値や熱処理条件の再検討が必要であると考えられる。

キーワード: 高分子材料、プラスチック、劣化、寿命予測、アレニウス型、ラーソンミラー型

1 緒言

プラスチックやゴムなどの高分子材料は世の中で広く用いられているが、熱や光、薬品などの影響を受けて徐々に劣化し、製品の外観変化や強度低下の原因となる。したがって、製品の信頼性、安全性の向上のためには、使用されている高分子材料の寿命を把握することが重要である。

清水らは、化学発光測定を用いて、熱劣化に伴う酸化劣化によってポリプロピレンの粉末中に蓄積する過酸化物の蓄積速度による劣化予測手法と酸化誘導時間による劣化予測手法との比較検討を行った。130 ℃から150 ℃における過酸化物の蓄積速度から、60 ℃における劣化の進行度合いを予測した結果、酸化誘導時間による評価と比較して、精度が向上することを示した[1)、2)]。

本研究では、数多くの測定方法で物性値の測定が可能である板材を用いて高分子材料の寿命を予測する手法の検討を行った。具体的には、板材に成形した4種類の高分子材料について、熱処理による物性値の変化を測定し、そのデータをもとに重回帰分析を行うことによって寿命予測式を導出した。

2 実験

2.1 材料

実験に用いた高分子材料は、ポリプロピレン(PP)、酢酸セルロース、汎用ポリスチレン(GPPS)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)の4種の樹脂である。それぞれの材料を射出成型機で80 mm×90 mm×2 mmの角板に成形し、プラスチックカッターで所定の寸法に切断後、各試験に供した。

2.2 熱処理

熱処理には、表1に主要仕様を示した2種類の乾燥器を用いた。T型熱電対及びデータロガーを用いて槽内3か所の温度を測定した結果、表2に示すように、対流式のFS-620では、設定値との温度差が最大3.6 ℃、槽内の温度ばらつきが最大1.6 ℃であった。また、送風式のDN-62では、設定値との温度差が最大0.9 ℃、槽内の温度ばらつきが最大0.3 ℃であった。これらの温度に関する精度は寿命予測式の導出に大きく影響を与えないと考えられる。

表 1 乾燥器の主要仕様

メーカー	ADVANTEC	YAMATO
型式	FS-620	DN-62
方式	対流式	送風式
温度制御範囲	50 ℃～250 ℃	40 ℃～200 ℃

実験に用いた樹脂の種類と熱処理温度の組み合わせを表3に示す。PPについては融点(165 ℃)、その他の樹脂についてはガラス転移温度(酢酸セルロース:

160 ℃～180 ℃、PS:100 ℃)を超えないように決定した3水準の温度で熱処理を行い、保持時間を500時間、1000時間の2水準とした。

表 2 乾燥器の温度精度

型式	FS-620	DN-62
設定温度	60 ℃、120 ℃	40 ℃、80 ℃
設定値との最大温度差	3.6 ℃	0.9 ℃
槽内の最大温度ばらつき	1.6 ℃	0.3 ℃

表 3 各樹脂の熱処理温度

材料	40 ℃	60 ℃	80 ℃	120 ℃
PP	○	－	○	○
酢酸セルロース	○	－	○	○
GPPS	○	○	○	－
HIPS	○	○	○	－

2.3 物性値の取得

樹脂が劣化することによって、様々な特性が変化するが、測定する物性値によって、寿命予測の可否が決まると言える。加熱による樹脂の劣化では、樹脂の内部よりも表面で劣化が進んでいると考えられる。そこで、表面状態の影響が特性に現れやすい、硬さと色に着目した。劣化の指標となる物性値を得るため、微小硬度計による試料表層の硬さ測定と分光色彩計による透過率及び黄変度の測定を行った。硬さ測定には(株)島津製作所DUH-211を、透過率及び黄変度の測定には日本電色工業(株) SD7000を使用した。

2.4 寿命予測式の導出

寿命予測のためには特性値を温度と時間の関数として表す必要がある。ここでは、測定した物性値の中で、温度との相関があるものを特性値という。寿命予測式にはアレニウス型、ラーソンミラー型の2種類があり、特性値をP、絶対温度をT、経過時間をtとすると、それぞれ以下のように表すことができる[3)、4)]。

○アレニウス型

$$P = a_1/T + b_1 \cdot \ln t + c_1$$

左辺を特性値の対数とした場合は、

$$\ln P = a_2/T + b_2 \cdot \ln t + c_2$$

○ラーソンミラー型

$$P = a_3 \cdot T \cdot \log t + b_3 \cdot T + c_3$$

左辺を特性値の対数とした場合は、

$$\log P = a_4 \cdot T \cdot \log t + b_4 \cdot T + c_4$$

アレニウス型では、P又は$\ln P$を目的変数、$1/T$と$\ln t$を説明変数として、係数a_1、a_2、b_1、b_2と切片c_1、c_2をExcelの重回帰分析によって求めた。同様に、ラーソンミラー型では、P又は$\log P$を目的変数、$T \cdot \log t$とTを説明変数として、重回帰分析により係数と切片を求めた。当てはまりの良さの判定には、重回帰分析で得られる自由度調整済み決定係数(補正 R^2)を用い、最も1に近い補正 R^2が得られた式を寿命予測式として採用した。

3 結果及び考察

3.1 GPPS

GPPSの場合、熱処理温度が高く、熱処理時間が長いほどマルテンス硬さ(*HMT115*)が増加する傾向が見られた。熱処理時間とマルテンス硬さの関係を図1に示す。

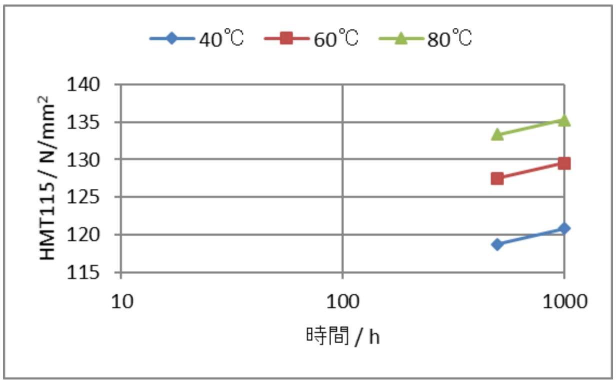


図 1 GPPS の熱処理時間とマルテンス硬さの関係

マルテンス硬さを目的変数とする重回帰分析を行った結果、以下のような回帰式が得られた。アレニウス型で目的変数をマルテンス硬さとした場合の重回帰式分析結果で最も高い補正 R^2が得られ、この式をGPPSの寿命予測式として採用した。

○アレニウス型

$HMT115 = -40241.2/T + 2.914885 \ln t + 229.5593$

補正 R^2:0.989655

$\ln (HMT115) = -317.247/T + 0.222939 \ln t + 5.651844$ 補正 R^2:0.985029

○ラーソンミラー型

$HMT115 = 0.020077\ T\log t + 0.305992\ T + 6.602733$ 補正 R^2:0.978564

$\log(HMT115) = 0.000068457\ T\log t + 0.001048\ T + 1.69131$ 補正 R^2:0.972022

3.2 PP

PPの場合、熱処理温度の上昇に伴い黄変度（⊿*YI*）が増加する傾向が見られ、120 ℃の熱処理では熱処理時間が長いほど黄変度（⊿*YI*）が増加した。熱処理時間と黄変度の関係を図2に示す。

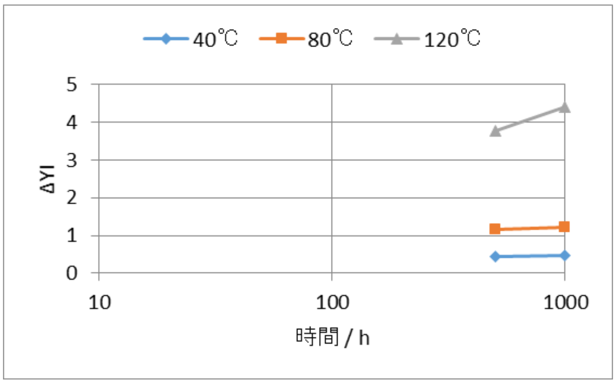


図 2 PP の熱処理時間と黄変度の関係

黄変度を目的変数とする重回帰分析を行った結果、以下のような回帰式が得られた。ラーソンミラー型で目的変数を黄変度の対数とした場合の重回帰式分析結果で最も高い補正 R^2が得られ、この式をPPの寿命予測式として採用した。

○アレニウス型

$⊿YI = -5430.38/T + 0.346247 \ln t + 15.16289$

補正 R^2:0.741672

$\ln(⊿YI) = -3315.05/T + 0.123522 \ln t + 8.934343$

補正 R^2:0.967137

○ラーソンミラー型

$⊿YI = 0.002457\ T\log t + 0.038354\ T - 14.0922$

補正 R^2:0.814839

$\log(⊿YI) = 0.000362\ T\log t + 0.010778\ T - 4.05086$

補正 R^2:0.990151

3.3 HIPS

熱処理時間と黄変度の関係を図3に示す。HIPSの場合、80 ℃の熱処理で黄変度が大きく変化したものの、40 ℃と60 ℃での変化は小さく、熱処理温度、熱処理時間と黄変度に強い相関は見られなかった。

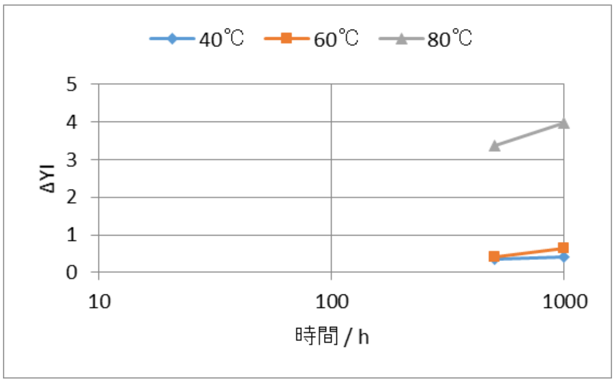


図 3 HIPS の熱処理時間と黄変度の関係

重回帰分析の結果、得られた予測式を以下に示す。HIPSの場合、熱処理温度、熱処理時間と物性値との間に強い相関を得ることができなかった。HIPSはPSとゴムの2相が混合しており、それぞれの相の劣化の進み方が異なる可能性がある。また、微小硬度計による硬さ測定はゴム相の分布状態による測定値のばらつきが大きく、精度の良い測定ができなかったことが原因として考えられる。

○アレニウス型

$⊿YI = -8926.1/T + 0.426397 \ln t + 25.60324$

補正 R^2:0.591776

$\ln(⊿YI) = -6170.76/T + 0.363015 \ln t + 16.08871$

補正 R^2:0.716533

○ラーソンミラー型

$⊿YI = 0.003048\ T\log t + 0.073689\ T - 25.8998$

補正 R^2:0.640672

$\log(⊿YI) = 0.001088\ T\log t + 0.021535\ T - 8.24903$

補正 R^2:0.757642

3.4 酢酸セルロース

熱処理時間と押し込み硬さ（*Hit*）の関係を図4に示す。酢酸セルロースの場合、120 ℃の熱処理で押し込み硬さが大きく変化したものの、40 ℃と80 ℃での変化は小さく、熱処理温度、熱処理時間と硬さに強い相関は見られなかった。

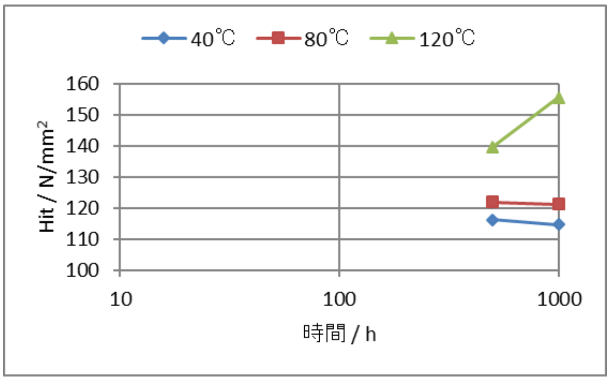


図 4 酢酸セルロースの熱処理時間と押し込み硬さの関係

重回帰分析の結果、得られた予測式を以下に示す。酢酸セルロースについては、120 ℃の熱処理後に表面の変形や局所的な変色が見られ、100 ℃以下の熱処理における熱劣化とは異なる反応が生じていた可能性がある。また、添加剤による影響も考えられる。

○アレニウス型

$Hit = -48212.4/T + 6.588949 \ln t + 222.7474$

補正 R^2:0.637975

$\ln(Hit) = -366.787/T + 0.04284 \ln t + 5.614474$

補正 R^2:0.675604

○ラーソンミラー型

$Hit = 0.04873\ T \log t + 0.264241\ T - 14.0774$

補正 R^2:0.717156

$\log(Hit) = 0.000139\ T \log t + 0.000934\ T + 1.635867$ 補正 R^2:0.750592

すべての樹脂に共通して、物性値を取得した熱処理時間が500時間と1000時間の2水準しかなく、寿命予測式の計算には最低限のデータであった。例えば、10時間、100時間など、短い熱処理時間での物性値を取得していれば、より信頼性の高い分析が可能になったと思われる。

4 結言

4種類の高分子材料（PP、酢酸セルロース、HIPS、GPPS）について熱処理による硬さ、色彩の変化を調査し、寿命予測式の導出を行った結果、GPPSとPPについて、当てはまりの良い寿命予測式を得ることができた。一方、HIPSと酢酸セルロースについては、適切な寿命予測式を得ることができなかった。HIPSは、PSとゴムの2相が混合しており、劣化の進み方がそれぞれの相で異なっている可能性がある。酢酸セルロースでは、120 ℃の熱処理後に表面の変形や局所的な変色が見られ、100 ℃以下の熱処理における熱劣化とは異なる反応が生じていた可能性がある。また、添加剤による影響も考えられる。したがって、測定する物性値や熱処理条件の再検討が必要であると考えられる。

参考文献

1) 清水芳忠、石見沙織、竹内茉利子、内田剛史、新井充．化学発光測定による樹脂の劣化評価に関する研究．マテリアルライフ学会誌. 2017, 29(1), p. 6-11.
2) 清水芳忠、石見沙織、竹内茉利子、内田剛史、新井充．ケミルミネッセンス測定を用いた樹脂の劣化予測．神奈川県産業技術総合研究所研究報告．2017, 23, p. 1-4.
3) 川瀬豊生．オンラインセミナー“高分子材料･製品の寿命予測と劣化加速試験方法”資料. 2022-9-15, 株式会社情報機構.
4) 川瀬豊生．現場で役立つ重回帰分析による高分子材料の寿命予測法．工業材料. 2019.4, Vol.67, No.4, P.48

【ノート】 【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

イメージング分析の高度化

鈴木 鋭二[*1]、遠藤 崇正
材料開発・分析技術部（[*1]現 新産業振興課）

地域企業から寄せられる多種多様な分析に対応するため、微小部蛍光X線分析装置（μ-XRF）を用いて測定対象となる物質を想定した試料を用意し、分析を行った。μ-XRFは炭素から測定が可能であるため、腐食性生物や酸化物に含まれる酸素を検出することができ、またFやNa、Kなどの軽元素についても測定ができるため、鉱物の分析に適応できる。また100μmの微小物についても測定が可能である。さらに、μ-XRFの撮影画像と元素マッピングを重ねるイメージング分析により、画像内の元素分布状況を視覚的に把握できることを確認した。

キーワード: イメージング、腐食、変色、マッピング

1 緒言

当センターではこれまで、製品中に混入・付着した異物の分析、製品表面の変色、腐食分析に関する相談に対応してきた。こうした不具合調査で、まず行うのは、マイクロスコープによる拡大観察、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDXRF）による無機定性分析、フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）による有機化合物分析である。特に不具合部分が無機物と想定される場合に大気圧で分析可能なEDXRFを利用することが多い。さらにEDXRFは定性分析の他にRoHS対応元素のスクリーニング分析にも用いられている。しかし低濃度の軽元素の感度が低く、最小領域0.2mmの点分析において検出されるX線強度も下がるため、微小物の分析には不向きであった。そこで軽元素に感度があり、微小物が測定可能な微小部蛍光X線分析装置（μ-XRF）を検討し、導入に至った。

本稿では、様々な分析を想定した試料についてμ-XRFによるマッピング分析及び画像と元素マッピング結果を重ね、分布状況が視覚的に把握できるイメージング分析の取り組みについて報告する。

2 分析条件

2.1 分析装置

測定には、令和3年度に導入された微小部蛍光X線分析装置（ブルカージャパン（株）、M4-TORNADO）を用いた。仕様としては、スポットサイズ20μm以下、測定元素はC～Amである。アパーチャーマネジメントシステムを搭載しており、凹凸のある試料を測定する際の深度焦点に対応している。

2.2 分析条件

マッピング表示には各元素の濃淡を単色の強度で表す単色マップと、濃淡を赤・緑・青といった色分けで表すヒートマップがあり、比較のため両方掲載している。また、測定対象物に合わせてイメージング分析における測定条件（観察倍率、管電圧、管電流、1点あたりの測定時間、送り幅、測定時間）も記した。

3 測定事例

3.1 金属腐食

3.1.1 10円玉表面のさび（緑青）

金属腐食特に、銅系材料の分析として、10円玉表面のさび（緑青）のマッピングを行った。

測定条件は観察倍率×100、管電圧50kV、管電流300 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は1.06 mm×0.796 mm、 送り幅4 μm、全測定時間15 min、であった。画像と元素マッピングを重ねて表示した結果を図1に示す。緑青は塩基性塩化銅の他、塩基性炭酸銅や塩基性硫酸銅も考えられるが、この緑青部では塩素（Cl）が検出されており、塩基性塩化銅の可能性がある。一方、酸素（O）については明瞭な分布は得ら

れなかった。

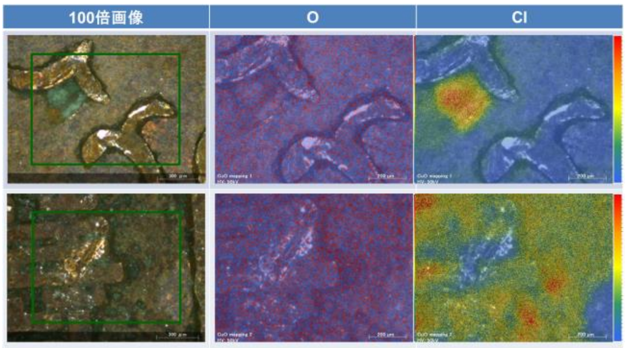


図1　緑青部分のイメージング分析結果
（上：×10、下：×100）

3.1.2　加圧酸分解容器の底部均衡板表面のさび

SUS系材料の腐食の分析として、難分解試料等に用いられる加圧酸分解容器（HU-25、三愛科学）に付属している底部均衡板表面（材質：SUS316）を分析した。

測定条件は全体像、管電圧20 kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 36.08 mm×36.07 mm、 送り幅150 μm、全測定時間19 minであった。対象元素はAl、Oである。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。

Al_2O_3分解後の底部均衡板のイメージング分析結果を示す(図2)。均衡板全体像の右側が銀白色であるのは、腐食性生物を研磨紙で除去したためである。

均衡板中央にAlが集中している領域は、均衡板の上に載せるSUS製分解容器の直径サイズと合致しており、腐食性生物全体にAlが含まれていることが分かる。

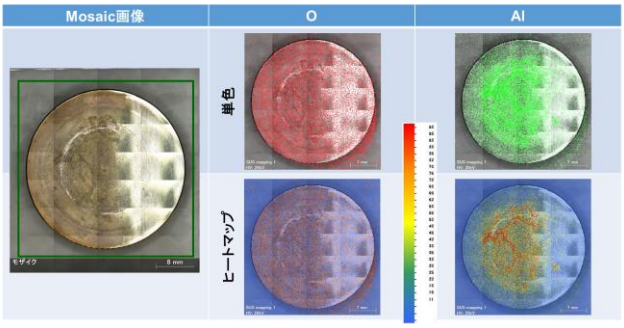


図 2　SUS 製均衡板のイメージング分析結果

3.2　金属

3.2.1　熱分析容器

同種金属で構造が異なる試料の分析を想定し、熱重量測定（TG/DTA）に用いられる容器（純Al、Al_2O_3、アルマイト処理されたFe容器）についてイメージング分析を行った。各容器の形状及び材質を図3に示す。

測定条件は全体像、管電圧50 kV、管電流300 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 18.5 mm×8.27 mm、 送り幅150 μm、全測定時間19 minであった。マッピング対象元素はO、Al、Cr、Feである。また、ヒートマップでは画像と元素マッピングを重ねて表示している。

図3　容器の形状及び材質

その結果を図4に示す。単色マップでは、Oの濃度は明瞭に差が出るが、ヒートマップでは区別が難しい。Alについては、単色マップでAl濃度の違いが見られる一方、ヒートマップではOと同様に差が見えにくい。この結果から、同種金属で構造が異なる材料の比較マッピングについては単色マップの方が明瞭な結果を得やすいと言える。

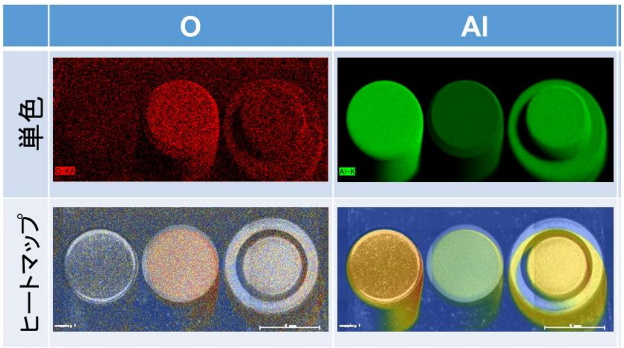


図4　各Al材料に対するO、Alの単色マッピング
及びヒートマップによるイメージング分析結果

この傾向は主要元素以外でも同様であり、AlやAl_2O_3にほとんど含まれていないCrやFeにおいても顕著である(図5)。濃度分布に変化がない場合は、ヒートマップより単色マップの方が分かりやすい。

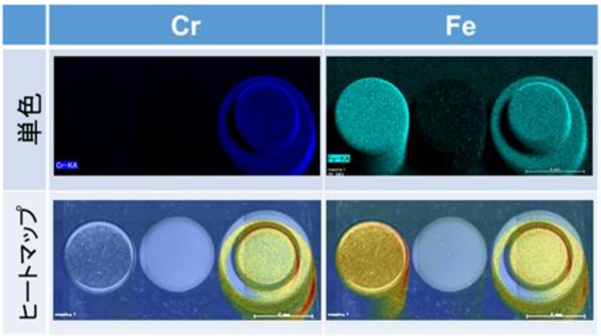


図5　各Al材料に対するCr、Feの単色マッピング及びヒートマップによるイメージング分析結果

3.2.2　基板

凹凸のある回路基板を想定し、部品によって高低差のある基板についてマッピングを行った。測定対象となる基板の全体図を図6に示す。

測定条件は全体像、管電圧50 kV、管電流300 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 61.184 mm×49.689 mm、 送り幅200 μm、全測定時間は23 minであった。マッピング対象元素はCl、Fe、Cu、Pbである。

その結果を図7に示す。μ-XRFに搭載されているアパーチャーマネジメントシステムにより、凹凸のある試料でも測定することができる。

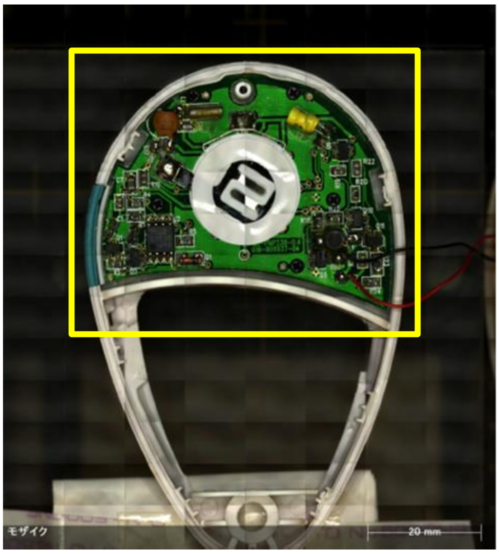


図6　測定対象となる基板
（枠内がマッピング領域）

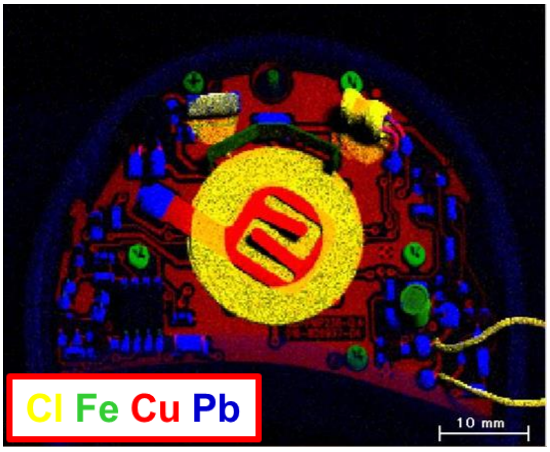


図7　基板のマッピング結果

3.2.3　チタン合金

微小試料を想定し、Φ100　μmのチタン合金についてマッピングを行った。

測定条件は観察倍率×100、管電圧50 kV、管電流300 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 0.868 mm×0.629 mm、 送り幅4 μm、全測定時間は10 minであった。対象元素はTi、Oである。

その結果を図8に示す。100 μmの粒子を明確に確認することができた。

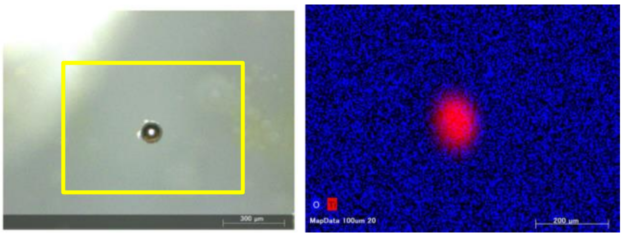


図8　Ti粉末の単色マッピング結果

3.3　ケイ素化合物

3.3.1　SiC耐水研磨紙

軽元素のSiのマッピングが可能かどうか確認するため、粒度の異なるSiC耐水研磨紙についてマッピングを行った。

測定条件は観察倍率×100、管電圧20 kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 1.07 mm×0.799 mm、 送り幅4 μm、全測定時間は15 minであった。対象元素はSiである。

その結果を図9に示す。40 μmまでの粒子を確認することができた。

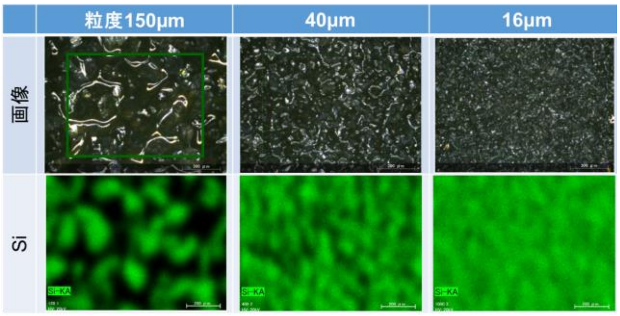


図9　耐水研磨紙のマッピング結果（×100）

3.3.2　SiC、Si_3N_4、SiO_2粉末

Siの割合が異なる粉末についてマッピングを行い、その違いを確認した。

SiC、Si_3N_4、SiO_2の粉末の設置状況を図10に示す。左側からSiC、Si_3N_4、SiO_2である。枠内がマッピング領域である。この領域における単色マップの結果を図11に示す。SiとOについては濃度の違いが確認されるが、Nはほとんど区別がつかない。

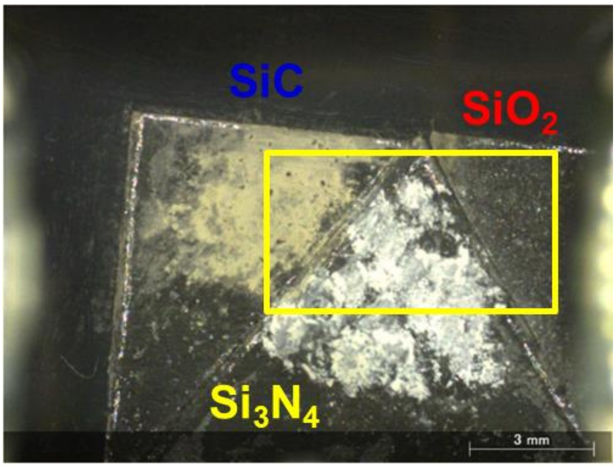


図10　SiC、Si_3N_4、SiO_2のマッピング領域（×10）

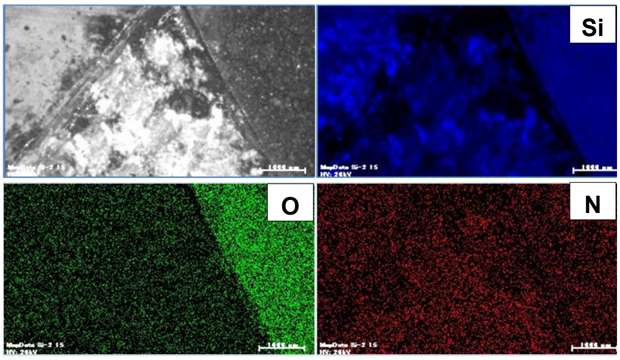


図11　基板の単色マッピング結果

さらに、SiとOについてヒートマップによるマッピング結果を図12に示す。マッピングの上に観察画像も重ねている。測定条件は観察倍率×10、管電圧20 kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 3.78 mm×6.88 mm、送り幅20 μm、全測定時間16 minであった。単色マップに比べ、ヒートマップによるイメージング分析ではSiの濃度差が明瞭に現れている。

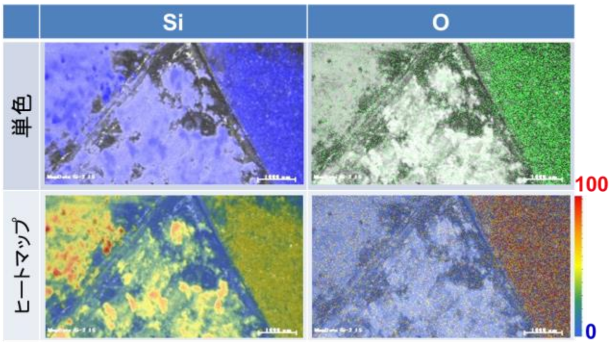


図12　SiC、Si_3N_4、SiO_2のイメージング分析結果

3.4　有機物

3.4.1　透明テープ

有機化合物の例として、透明の両面テープを用いた。観察領域を図13に示す。定性分析の結果、C、O、Caが確認されたので、上記3元素でマッピングを行った。

測定条件は観察倍率×100、管電圧20kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 1.07 mm×0.867 mm、 送り幅4 μm、全測定時間16 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。

その結果を図14に示す。PP＋粘着剤と、再生紙からなる巻芯の違いについて、単色によるイメージングではO、Caにおいて明瞭に差が見られる。また、ヒートマップによるイメージングではCaにおいて差が見られる。

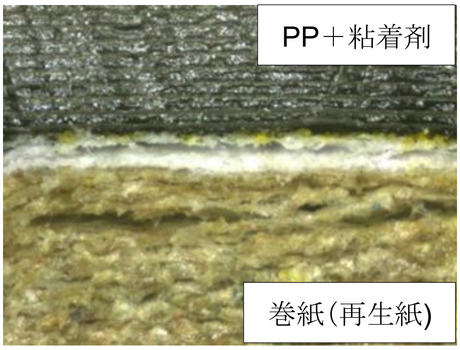


図13　透明テープの分析領域（×100）

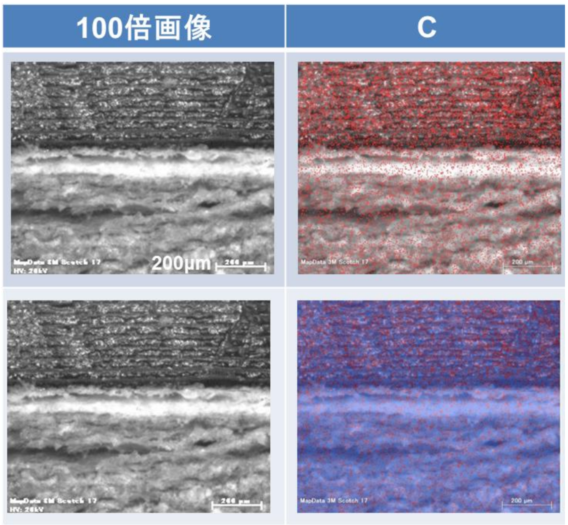


図14 透明テープのイメージング分析結果（C）
上：単色マップによるイメージング
下：ヒートマップによるイメージング

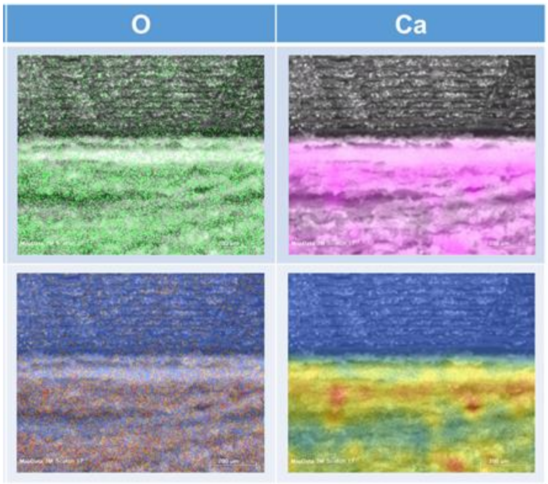


図15 透明テープのイメージング分析結果（O、Ca）
上：単色マップによるイメージング
下：ヒートマップによるイメージング

3.4.2 筒状化合物

測定対象物質を図16、17に示す。図16はICP-OES用栓であり、①はテフロン、②はOリング、③はナイロン、④はPVCである。また図17の⑤はテフロン製、⑥はゴム製のチューブの断面出しした試料である。これらの試料についてマッピングを行った。測定条件は全体像、管電圧 20kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 41.8 mm×36.3 mm、 送り幅150 μm、全測定時間は20 minであった。対象元素はC、N、O、F、S、Cl、Cr、Znである。その単色マッピング結果を図18、19に示す。X線の検出が困難なFについて、濃度分布を明瞭に確認することができる。ほかにもC、N、Oについても測定することが可能である。

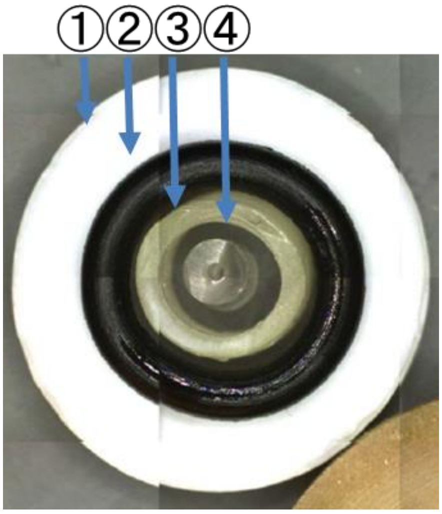


図16 ICP-OES用コルクの分析領域

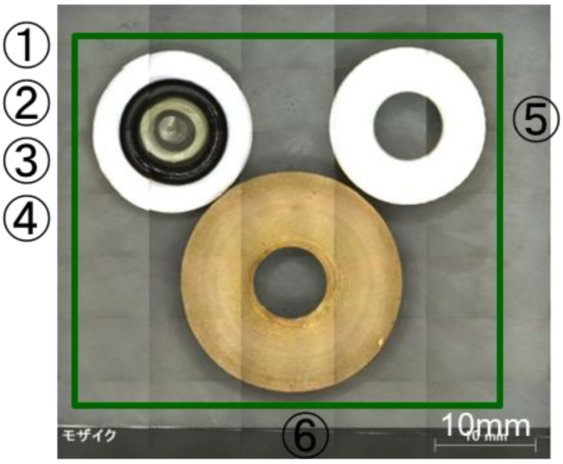


図17 コルク、ゴムの分析領域

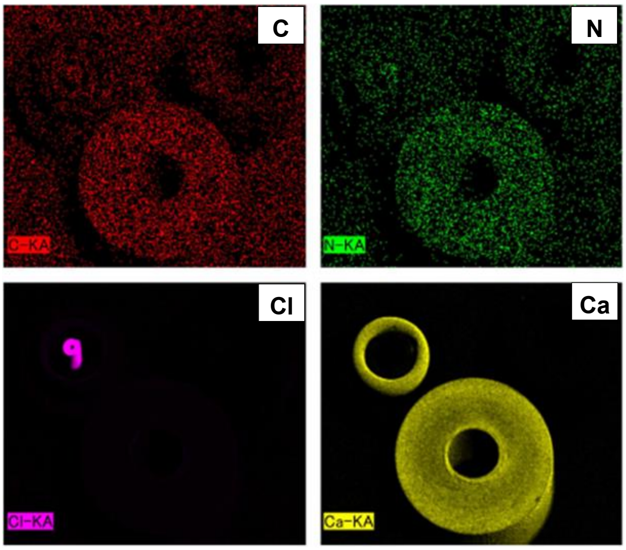


図18 筒状化合物の単色マッピング結果(1)

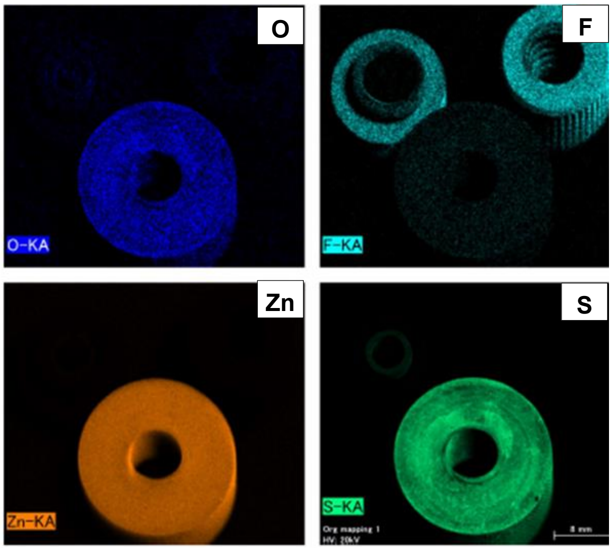


図19　筒状化合物の単色マッピング結果(2)

3.5　天然物

3.5.1　セリ

天然物に含まれる無機元素の分布状況を想定し、宮城県産セリに栄養素として含まれるKとFeについてイメージング分析を行った。セリの分析領域を図20に示す。

測定条件は観察倍率×10、管電圧50 kV、管電流300 µA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 11 mm×8.23 mm、 送り幅50 µm、全測定時間は10 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。その結果を図21に示す。単色マップ、ヒートマップのいずれにおいても、KとFeの分布状況を確認することができる。

図20　セリの分析領域

3.5.2　鉱石

異物として混入することが多い石や砂の分析を想定し、鉱石に含まれる軽元素を中心とした元素についてマッピングを行った。鉱石の分析領域を図22に示す。

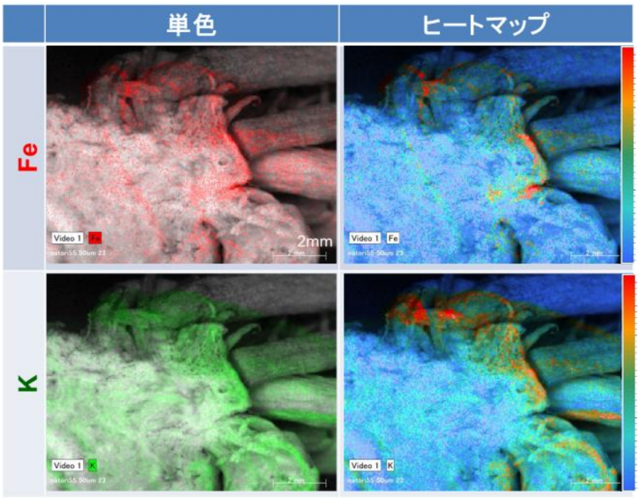


図21　セリのイメージング分析結果

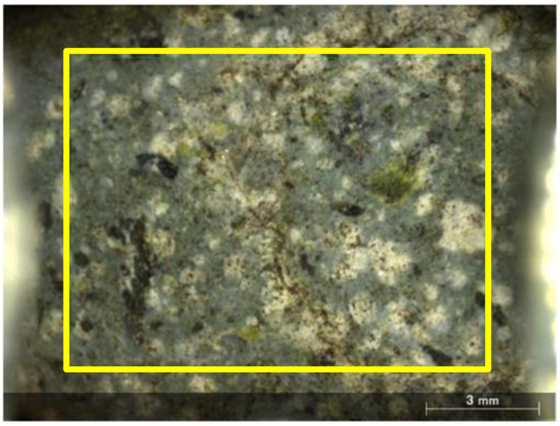


図22　鉱石の分析領域

測定条件は観察倍率×10、管電圧50 kV、管電流300 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 11 mm×8.2 3mm、 送り幅50 μm、全測定時間は10 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。その結果を図23に示す。軽元素であるMg、AlからFeの分布まで明瞭に確認することができる。

4　結言

新規導入したμ-XRFを用いて、地域企業から寄せられる分析を想定し、単色マップ・ヒートマップの両方を用い、及び画像と元素マッピング結果を重ね、分布状況が視覚的に把握できるイメージング分析を行った。

その結果、様々な試料において短時間でイメージング分析が可能となり、異物を分布(面)で確認、視覚的にわかりやすい結果を取得する条件を得ることができた。

その他、μ-XRFの特長として、

①高精細な100倍拡大画像が取得可能、数十μmの微小物でも確認・分析が可能

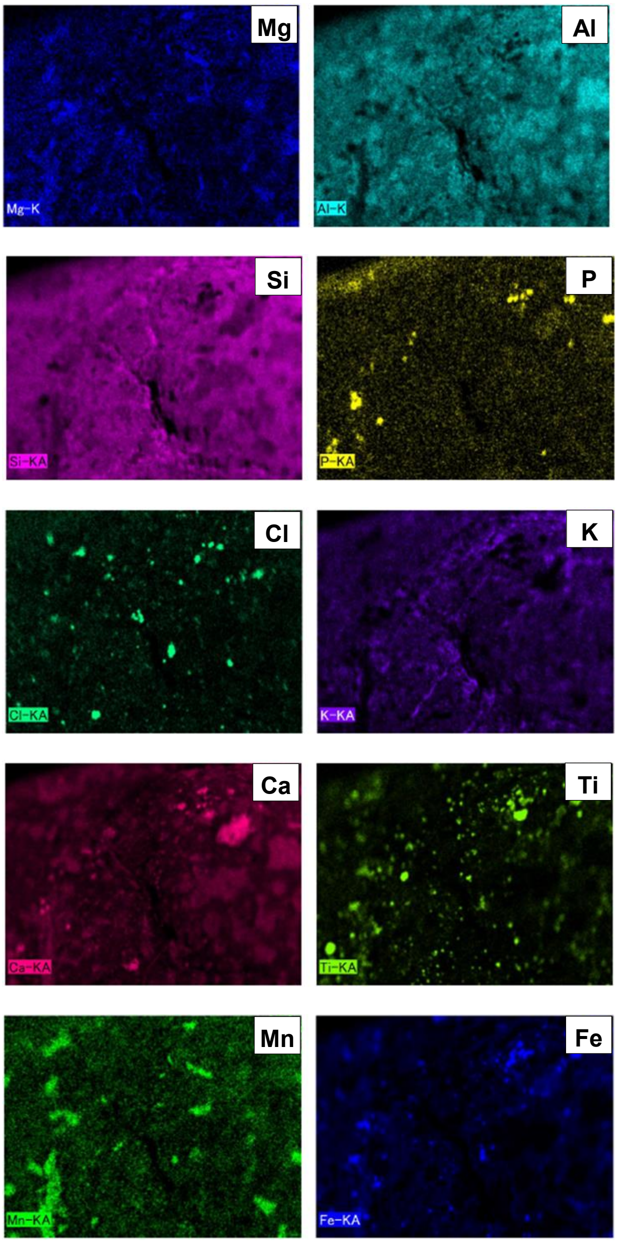


図23　鉱石のマッピング結果

②原子番号8番の酸素ぐらいから分布を確認可能、F、Na、Mgに対して感度があり、鉱物の分析に適する。

③導電性がなく、また大きいサンプルも未処理で測定可能であるため、食品などの天然素材の細かいマッピングが可能

など、これまで以上により広範な試料の分析に対応できる。

今後も地域企業の分析ニーズに応じて測定データを積み重ねていく予定である。

【ノート】 【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

金属材料における高分解能X線CT分析に関する研究

伊藤 桂介、遠藤 崇正、曽根 宏
材料開発・分析技術部

X線CT(X-ray Computed Tomography)は、X線のもつ高い透過能力を生かし、対象物質の内部を非破壊で三次元的に観察する手法である。X線さえ透過すれば試料形状や材質によらず実施可能という汎用性の高さから、分野を問わず製造業全般において広範な活用がなされている。本課題では、金属材料にX線CT分析を適用する際の最も大きな障害であるビームハードニングアーチファクトについて、数値シミュレーションソフトウェアの作成による定量的な検討を実施した。

キーワード: X線CT、ビームハードニング、アーチファクト

1 緒言

宮城県産業技術総合センターで実施している企業支援において、X線CT分析による非破壊分析の需要は多い。現在、特性の異なる複数の装置(マイクロフォーカスX線CT装置、卓上型高速X線CT装置、サブミクロン三次元X線顕微鏡)を活用し、対象試料の組成や大きさによって適宜使い分けることで、食品産業から素材メーカー、機械部品メーカーに至るまで、広範な県内企業への技術支援を行っている。これらの中で対応難易度が高い企業ニーズとして、金属材料の高分解能分析が挙げられる。これは、X線の透過率が低い金属材料においては撮影に際して種々のアーチファクト(偽像)が発生するため、試料形状を「ありのまま」で撮影することが非常に難しいためである。なかでも、ビームハードニングアーチファクトと呼ばれる現象はX線装置の特性と試料の組成(形状・組成)の組み合わせによる複合的な現象であり、実験前の事前予測が非常に難しい状況にあった。そこで本稿では、数値シミュレーションソフトウェアの作成による定量的な検討を試みた。

2 金属材料のX線CT分析における課題

2.1 X線CT分析の基本

まず、X線CT分析の基本的な手順について簡単に述べる。何らかの手段により発生させたX線を対象物に照射し、透過したX線を検出器により検出し、画像(投影像)を得る。この投影像を試料の全方位から撮影し、それらに数学的アルゴリズムに基づいた画像再構築と呼ばれる処理を施すことで、三次元的データへと変換する。

この三次元データは一般に、三次元空間を細かい立方体(ボクセル)に分割し、個々のボクセルごとに、X線の吸収量に対応した数値を持たせたものとなる。X線の吸収量は、対象物質を構成する元素の種類と密度及び使用しているX線のエネルギーによって一意に決まる値であるため、物体の形状だけにとどまらず、部位ごとの組成の違いまで定量的に確認できるのがX線CTの最大の利点といえる。

2.2 金属材料におけるX線CT測定

前項のとおり、理論上は優れた定量性をもつX線CTであるが、現実の測定においては、アーチファクトと呼ばれる偽像が生じることが知られている。実験装置の構成や対象物質の形状・組成によって多様なアーチファクトが存在するが、金属材料の撮影において顕著に現れるビームハードニングアーチファクトと呼ばれる現象が存在する。これは(i)撮影に使用するX線が有限のスペクトルを持っていること、(ii)物質中でのX線の減衰がエネルギー依存性を持つこと、という2つの条件により、入射光と透過光のスペクトルが変化することによって生じる。

このことにより得られるX線画像の定量性が崩れるとともに、微細な構造の再現性を著しく低下させるのがアーチファクトであり、高分解能撮影においても多大な障害となる現象である。このアーチファクトは、実験装置(X線発生装置、検出装置)だけではなく、試料の組成や形状によって現れ方が大きく変わる複合的な現象であり、ユーザーへの事前の情報提供、たとえばアーチファクトを避けるための方策(試料形状の加工など)を提案する

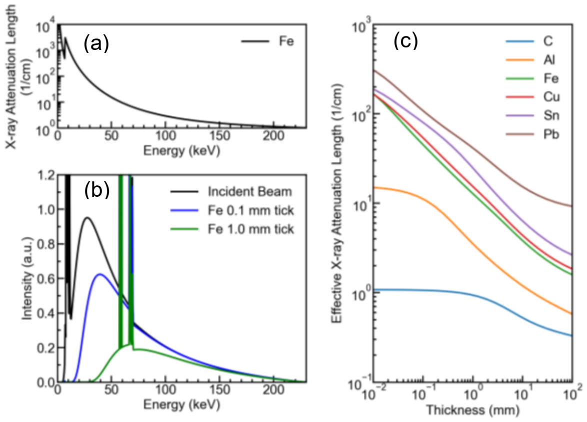


図 1(a)鉄の線吸収係数スペクトル、(b)X 線エネルギースペクトル、(c)試料厚みと実効的な線吸収係数

ことが非常に難しい状況にあった。そこで、Pythonと各種オープンソースライブラリを用いた数値シミュレーションソフトウェアを作成し、定量的な検討環境を構築した。

2.3 ビームハードニングアーチファクト

いま、エネルギーω keVのX線が単一組成で厚みd cmの物質を透過する状況を考える。あるエネルギーω keVの透過X線の強度$I(\omega)$には、入射X線の強度を$I_0(\omega)$、物質の線吸収係数をμ cm^{-1}としたとき、下記の関係が成り立つ。

$$I(\omega) = I_0(\omega)\exp\{-\mu(\omega)d\}$$

図1(a)は、鉄元素の線吸収係数スペクトルである。吸収端と呼ばれる急峻な構造の付近を除き、高エネルギーにいくほど小さな値をとる、すなわちX線の透過率が高くなる。このことによって、入射X線と透過X線のスペクトル形状には変化が生じる。図1(b)に、鉄を透過することで生じるスペクトル変化のシミュレーションを示す。黒線は、宮城県産業技術総合センターのマイクロフォーカスX線CT装置を最高加速電圧（225kV）で運用した際のX線スペクトルを、オープンソースのSpekPyツールキット[1)]を用いてシミュレーションしたものである。また、青線及び黒線で示すスペクトルは、それぞれ0.1 mm及び1 mmの厚みの鉄フィルターを透過した際に得られる透過スペクトルのシミュレーション結果である[2)]。鉄フィルターを透過することで、スペクトルの重率が高エネルギーへと顕著にシフトする様子が見て取れる。

このスペクトルの形状変化によって、実効的な透過率T_{eff}に厚み依存性が生じる。すなわち、一般的なX線イメージング撮像素子では受光側でのエネルギー分解を行わない（もしくはバンド幅が非常に広い）ため、実験的に得られるX線強度は全エネルギー領域にわたる積分値となり、実効的な線吸収係数μ_{eff}を定義すれば、下記の式で表すことができる。

$$T_{eff}(\omega) = \int f(\omega)\exp\{-\mu(\omega)d\}\,d\omega$$
$$= \exp\{-\mu_{eff}d\}$$

ここで$f(\omega)$は検出器の感度特性である。この式をもとに、簡単のため全エネルギーにわたってフラットな感度特性を仮定した際の試料厚みと実効的な線吸収係数の関係を、いくつかの元素においてシミュレーションしたのが図1(c)である。どの元素についても、基本的に試料厚みが増えるにつれて線吸収係数が減少する、すなわち試料厚みと透過率との間の定量性が成り立たなくなっていることがわかる。元素番号が大きい元素ほど線吸収係数の厚み依存性は顕著であり、たとえば鉄については、厚み10 μ mと1 mmとで実効的な線吸収係数が一桁以上異なる。この現象により、本来同じ組成であれば同じ明るさに写るはずのものが、試料の薄肉部分と厚肉部分で全く異なる明るさに写り、組成や構造の分析能力を著しく低下させることとなる。これらの検討の過程で作成したシミュレーションソフトウェアをベースとして、単一組成だけでなく複合組成への対応などの拡張を行った。その結果、ユーザーが持ち込む多種多様な試料について、ビームハードニングアーチファクト発生に関する事前検討・情報提供が可能となった。

3 結言

金属材料におけるX線CT撮影において、高分解能撮影の妨げとなっているビームハードニングアーチファクトについて、X線のスペクトルを考慮した数値シミュレーションを行うことで、アーチファクトの程度や元素依存性を定量的に検討した。また、作成したソフトウェアを活用することで、技術支援現場における適切な情報提供を行える体制を整えた。

参考文献

1) G. Poludniowski , Artur Omar, Robert Bujila, Pedro Andreo , “Technical Note: SpekPy v2.0─a software toolkit for modeling x-ray tube spectra”, Medical Physics **48**, 3630 (2021).

2) M. Newville, “Larch: an analysis package for XAFS and related spectroscopies”, Journal of Physics: Conference Series **430**, 012007 (2013).

【ノート】 【令和4年度 先端技術調査研究事業】

宮城県産セリの特性評価

高山 詩織、小山 誠司、畑中 咲子、今野 政憲
食品バイオ技術部

セリは宮城県の特産品であり、全国一の収穫量を誇っている。セリは地域や時期により作付けされる品種が異なるため、品種特性などの報告がほとんどない。そこで、本県のセリのブランド化のため、色、硬さ、食味、香り等の評価を行った。その結果、色、硬さについては、大きな違いはみられなかったが、食味評価では緑色が鮮やかな程、総合評価が高まる傾向がみられた。茎の香りは、いずれの時期もセリ特有の香気が感じられる香り成分を有することが明らかになった。

また、セリの茎葉及び根における鉄分を測定したところ、根には茎葉と比較して鉄が2倍以上含まれていることがわかり、PRポイントとなる可能性が示唆された。

キーワード: セリ、香気成分、鉄

1 緒言

セリ（*Oenanthe javanica*）は清爽な香りと、シャキシャキとした茎の食感が特徴で、県内作付面積26 ha、収穫量424 t、出荷量383 t[1)]で全国1位であり、宮城県の特産品である。県内のセリは、10月から2月までは「根セリ」と言われる根付きの姿で出荷し、4月から5月は「春セリ」と呼ばれ、早春に芽吹いた茎葉を刈り取って根を落とした状態で出荷する。県内の生産地では10月から5月まで、リレー形式で出荷するために、時期ごとの気候に適したさまざまな品種を栽培している。生産者は、それぞれの地域に根ざした品種・系統を選別し、翌年の苗をランナー増殖により増やし、定植している。セリは全国的にも生産面積が少なく、地域により生産される品種や系統が異なるため、品種特性などの報告がほとんどない。

また、近年は秋冬期におけるセリ鍋の人気が高く、県内飲食店では根付きの状態で提供される。セリは、栄養成分の特徴の一つとして鉄が挙げられることが多いが、日本食品標準成分表では茎葉のデータのみ示されており（1.6 mg/100 g生重量。生重量を以下「FW」という。）根の掲載はない。

このため本研究では、本県で生産されている「セリ」のブランド化のため、色、硬さ、食味、香り等の特性評価を行い、PRするためのデータの取得を試みた。さらに鉄の部位別含量を分析するとともに、エネルギー分散型蛍光X線分析法による簡易定量分析も検討した。

2 調査内容及び方法

2.1 水分、色調、硬さ、食味評価及び香気成分

2.1.1試料

表1 試料収穫日及び供試品種

生産者	収穫日	供試品種 ᶻ
イ	令和 3 年 11 月 23 日	A
	令和 3 年 12 月 15 日	A
	令和 4 年 1 月 30 日	B
	令和 4 年 4 月 20 日	E
ロ	令和 3 年 12 月 1 日	C
	令和 4 年 1 月 31 日	C D
	令和 4 年 4 月 11 日	D

Z 供試品種は産地に配慮して公表しないこととした

生産者イ、ロが生産したセリを表1のとおり供試した。品種名により生産地が明らかになるため、生産地に配慮して品種名は本報文では公表しないこととした。いずれも収穫1日後の出荷用に調整済みのものを入手し、収穫2日後に水分、色調、硬さ、香りの分析を実施した。搬入後は、500 gずつ新聞紙で巻き、ビニル袋をかぶせた状態でバケツに立て、5 ℃の低温室で保管した。

2.1.2 測定方法

水分測定は、5株を地際から2 cmで切断し茎葉と根に分けそれぞれ行った。茎葉は5 cmに切断、根はそのままアルミカップに入れ、80 ℃常圧加熱乾燥法[2)]で行い3反復の平均値を算出した。

色調は、葉と茎に分け、葉は最も外側の茎の上部を第1葉とし、第3葉まで測定した。茎は、株元から10 cmの部分を2 cmに切り取り測定した。色調は分光測色計（CM-700d、コニカミノルタジャパン（株））を用いて測定し、表色系はCIE LAB色空間、D65光源、正反射光除去方式（SCE）、10 ° 視野とした。いずれの試料においても、葉は10株30葉、茎は20点以上測定し、平均値と標準誤差を求めた。

硬さは、最も外側の茎の根元から10 cmの部分が、太さ2.9～3.9 mmのものを20本選び測定した。クリープメーター（RE2-33005、（株）山電）でロードセル19.6 N、剪断用プランジャー(No.21、ナイフカッター幅56 mm背)を用い、速度1 mm/secで破断点での最大荷重を測定し、平均値及び標準偏差を算出した。

食味評価は当センター職員10名で、緑の鮮やかさ、香り、甘み、苦み、歯ごたえ、総合評価を5点法（5点強、1点弱）により行った。供試したセリは、収穫2日後にスチームコンベクションオーブン（コンビオーブンFSCCWE61、（株）フジマック）で湿度100％、温度100 ℃、1分加熱（ブランチング）した後、ブラストチラー（ブラストチラー＆フリーザーFRBCT6、（株）フジマック）により-30 ℃で1時間凍結後-80 ℃で保存し、試験前に常温に放置して解凍した。

2.1.3 香気成分分析

香気成分の分析は、固相マイクロ抽出法（以下「SPME」という。）により行い、検出にはガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2010 Plus、（株）島津製作所。以下「GCMS」という。）を用いた[3)]。 SPMEにはSupelco StableFlex 2cm SPMEファイバーDVB/CAR/PDMS（Merck（株））を使用し、吸着は60 ℃、30分、脱着は240 ℃、2 分で行った。カラムはDB-WAX（60 m、膜厚0.5 μm、内径0.32 mm、アジレント・テクノロジー（株））、キャリアガスはヘリウムを用い、流速3 mL/分、カラム温度40～240 ℃、 昇温速度4 ℃/分、分析時間50分で行った。分析中スニッフィングポートで感知したにおいを記録した。セリは葉と茎の部分に分け、茎を5 mm幅に切断し3 gをバイアルに封入しGCMSに供した。分析により得られたマススペクトル及び保持時間をNISTライブラリと照合することで成分を推定した。

2.2 セリの鉄分

2.2.1 試料の調製

1束100 gを地際から2 cmで切断し、茎葉と根に分け、80 ℃で48時間乾燥した。乾燥後、粉砕器（お茶葉挽き器TSK-928T、EUPA社）で20秒間粉砕し、乾燥粉末試料とした[4)]。

2.2.2 誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下「ICP-OES」という。）による鉄の定量

試料分解のため、茎葉は乾燥粉末試料0.7 g、根は0.3 gを200 mLコニカルビーカーに取り、50 %硫酸10 mLを加え、時計皿を乗せホットプレートで強熱した。試料が炭化し白煙発生後、30 %過酸化水素水5 mLを加え、炭化物が消失するまで過酸化水素水の添加を繰り返した。分解液が無色透明になった後、分解液を50 mLメスフラスコに移し、イオン交換水で50mLに定容した。定量分析は、ICP-OES（iCAP6300、サーモフィッシャーサイエンティフィック（株））を用い、259.9 nmの発光スペクトル強度の測定で行った。試料の分解に用いた50 %硫酸及び30 %過酸化水素水はいずれも精密分析用を用いた。定量用検量線の作成には、鉄標準液(Fe100)（富士フィルム和光純薬（株））を用いた。

2.2.3 微小部蛍光X線分析装置（以下「μ-XRF」という。）による根の表面分析

根における鉄分布をμ-XRF（M4TORNADOPLUS、ブルカージャパン（株））を用いて分析した。測定条件は管球ターゲット元素Rh、励起電圧50 kV、管電流300 μA、測定範囲11 mm×8.23 mmとした。分析には、乾燥後の形状が比較的維持された凍結乾燥試料を用いた。凍結乾燥試料は、ブラストチラー（ブラストチラー＆フリーザーFRBCT6、（株）フジマック）を用い-30 ℃で1時間凍結後、40 ℃、24時間真空凍結乾燥（凍結乾燥機FD-550P、東京理化器械（株））して作成した。

2.2.4 エネルギー分散型蛍光X線分析装置(以下「EDXRF」という。)による鉄の定量分析

2.2.2に用いた乾燥粉末試料を、外径10 mm×高さ9 mmのポリプロピレン製キャップに充填し、EDXRF(EA6000VX、(株)日立ハイテクサイエンス)を用いて分析した[5)]。測定条件は管球ターゲット元素Rh、コリメータ1.2 mm×1.2 mm、励起電圧50 kV、管電流1000 μA、雰囲気は大気とした。

3 試験結果及び考察

3.1 色調、硬さ、食味及び香気成分

3.1.1 色調

セリの茎葉のa*とb*は、いずれの時期及び品種によっても有意差はみられなかった。しかし、茎と葉では有意な差がみられ、葉は茎と比較してa*、b*ともに低く、緑色が強い傾向がみられた(図1)。

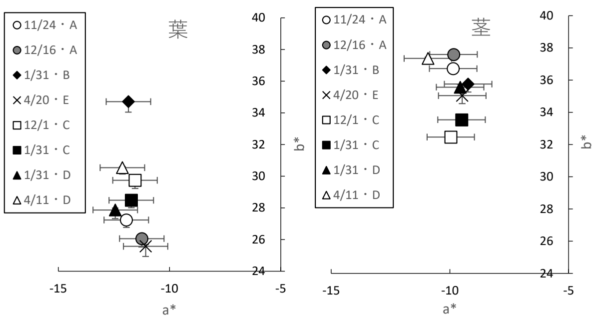


図1 茎葉の色調(左図:葉 右図:茎)

葉:n=30 茎:n=20～30 エラーバーは標準誤差

3.1.2 硬さ

収穫2日後の茎の硬さを測定した結果を表2に示した。

表 2 セリの茎における最大荷重

生産者	採取日	品種	サンプル厚さ (mm)	最大荷重(N) 平均値	最大荷重(N) 標準誤差
イ	11月24日	A	3.4 ± 0.07	7.6 ±	0.36
	12月16日	A	3.5 ± 0.09	5.8 ±	0.34
	1月31日	B	3.2 ± 0.04	6.8 ±	0.15
	4月20日	E	3.5 ± 0.07	5.1 ±	0.31
ロ	12月1日	C	3.5 ± 0.12	5.0 ±	0.14
	1月31日	C	3.5 ± 0.06	5.0 ±	0.14
	1月31日	D	3.1 ± 0.04	5.6 ±	0.15
	4月11日	D	3.6 ± 0.08	9.4 ±	0.50

数値±標準誤差 (n=8～25)

サンプルによって最大荷重は異なったが、品種や時期による傾向は判然としなかった。セリは茎の組織が薄く、内部が空洞になっているため測定しづらく、さらに測定部位に統一性を持たせるのが難しく、今後の検討課題である。

3.1.3 食味評価

ブランチング後冷凍したセリを解凍し、食味評価を行った。味の項目に比べて、色の項目において差が大きくなった(図 2)。特に生産者ロの 4 月に採取したサンプルにおいて茶色く変色する現象がみられ、色の評価が低くなった。生を冷凍解凍すると、同様の変色が起きることを確認しているが、今回の変色の原因は不明である。「総合評価」と各評価項目との相関は、「緑の鮮やかさ」で強い正の相関がみられ、緑色が鮮やかなほど「総合評価」が高まる傾向がみられた(表 3)。

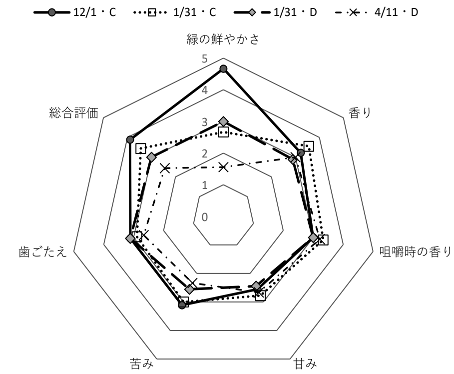


図 2 食味試験結果(生産者ロ)

表 3 総合評価との相関係数

	緑の鮮やかさ[a)]	香り	咀嚼時の香り	甘み	苦み	歯ごたえ
総合評価	0.857**	0.185	0.176	0.407	0.598	0.677

a)**は1%水準で有意差あり

3.1.4 香気成分

セリの茎の香気成分の GCMS 測定結果を図 3 に示す。品種間でピークの数に大きな違いはみられず、香りに関与する成分に大きな違いはないと考えられた。その中でピークの強度に違いがみられる成分については、香りにどう関与しているか詳細な検討が必要である。推定された成分は既報[6)]と同様にテルペン類が多い特徴がみられた。スニッフィングポートからにおいを確認したところ、α-Pinene 、β-Pinene 、β-Myrcene 、D-Limonene 、γ-Terpinene、p-Cymene 等の香気を強く感じ、いずれもセ

リ特有の香気を有していた。

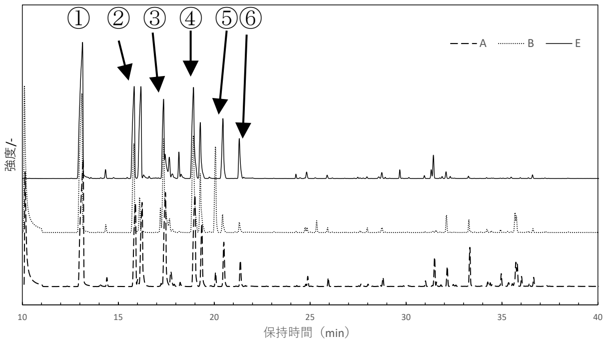


図 3 セリの茎における GCMS 分析結果 （生産者イ）

①α-Pinene ②β-Pinene ③β-Myrcene ④D-Limonene
⑤γ-Terpinene ⑥p-Cymene

3.2 セリの鉄分

3.2.1 ICP-OESによる鉄の定量

いずれの時期及びいずれの品種でも、茎葉と比較して根の鉄含有量が有意に多かった（図4、図5）。生産者イでは、根の鉄含有量は2.4～5.1 mg/100 gFWで茎葉の2.2～3.8倍、生産者ロでは根の鉄含有量は6.1～9.6 mg/100 gFWで茎葉の2.8～6.8倍となった。生産者、採取時期及び品種による傾向については、年次差等も確認する必要があると考えられた。

3.2.2 μ-XRFによる根の表面分析

根における鉄含有量が有意に高かったことから、根及び地際部の表面分析を行ったところ、根の表面に鉄が分布し、特に地際の茎と根の間の部分に鉄が多く存在した（図6）。このため、根と茎の隙間に存在する土の鉄分の可能性も考えられたが、土の主成分となるケイ素やアルミニウムのピーク強度は弱いため（データ省略）、土ではなく表面に鉄が存在していることが推察された。

3.2.3 EDXRFによる鉄の簡易定量分析

鉄の定量に用いたICP-OESは、試料の酸分解など煩雑な前処理が必要で、実験設備と化学実験操作の経験が求められる。そのため、前処理が簡便で比較的操作が容易なEDXRFによる簡易分析を試みたところ、ICP-OESにおける定量値とEDXRFでの測定値の相関は高くR^2＝0.94であった。このため乾燥粉末試料を用いて、EDXRFを用いて簡易に鉄含有量を推定できる可能性が示唆された（図7）。

4 結言

本県で生産されているセリのブランド化のため、色、硬さ、食味、香り等の評価を行った。色調及び硬さついては、採取時期や品種による違いはみられなかったが、食味評価では、色が鮮やかなほど「総合評価」が高くなる傾向がみられた。このことから、セリは緑の鮮やかさが重要であることが示唆された。香りについては、いずれの採取時期・品種においても、セリ特有の香気が感じられるα-Pinene、β-Pinene、β-Myrcene、D-Limonene、γ-Terpinene、p-Cymene等を有していた。

また、セリの根には茎葉の2倍以上の鉄が含まれることが明らかとなった。鉄の定量については、一般的に用いられるICP-OESと、前処理が簡便で比較的容易に分

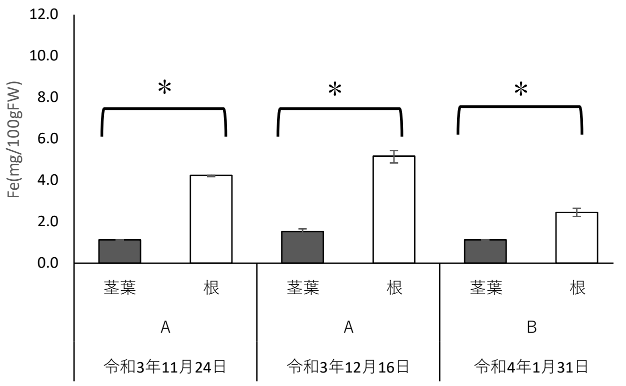


図 4 セリの茎葉及び根の鉄含量（生産者イ）

*tukey の多重検定により 5%水準で有意差あり(n=2)

エラーバーは標準誤差.

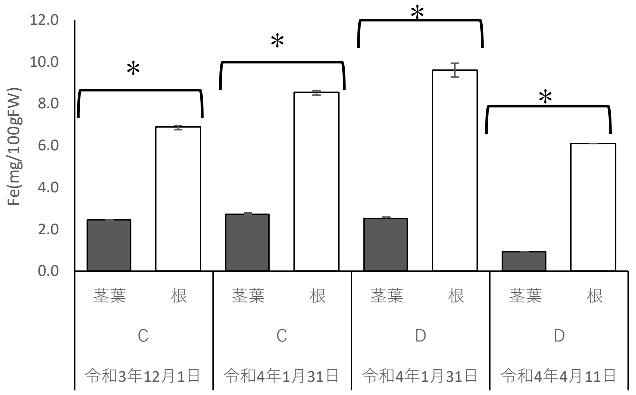


図 5 セリの茎葉及び根の鉄含量（生産者ロ）

*tukey の多重検定により 5%水準で有意差あり(n=2)

エラーバーは標準誤差.

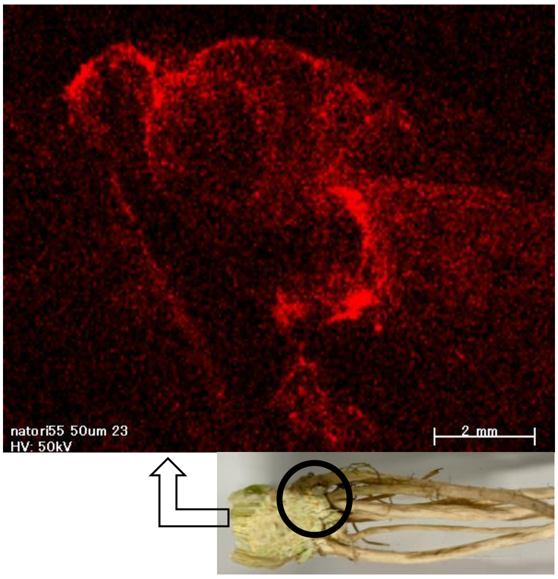


図 6 μ-XRF によるセリの根のイメージング画像

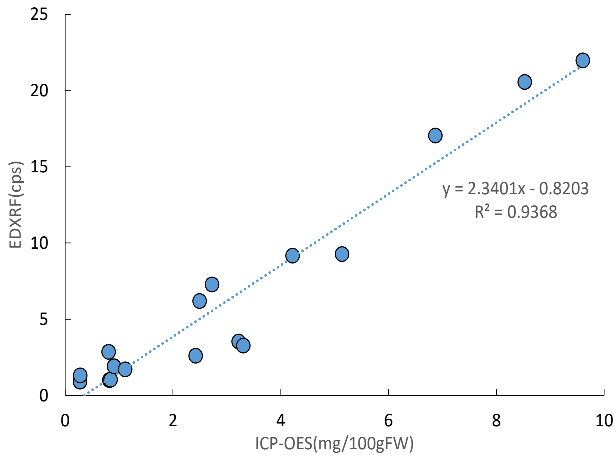


図 7 ICP-OES と EDXRF による鉄含量の相関

析が可能なEDXRFの測定値の間に相関がみられ、簡易分析の可能性が示唆された。

謝辞

本研究の遂行にあたり、セリサンプルを提供していただいた生産者の皆様、セリ産地のJA、農業改良普及センターに多大なる御支援を頂きました。ここに感謝の意を表します。

なお、本研究報告には東北農業研究発表会（令和4年8月2日開催）にて発表した内容を含みます。

参考文献

1) 農林水産省 令和2年産地域特産野菜生産状況調査. 令和4年6月30日公表. https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan_yasai/index.html.

2) 厚生労働省 栄養表示基準における栄養成分等の分析方法等について. 平成11年4月26日 衛新第13号.

3) 羽生幸弘、大坂正明、浅野壮宏. 食品の香気分析・香り評価に関する技術調査.宮城県産業技術総合センター研究報告. 2021, No.18, 101-104.

4) 簗田陽子、保倉明子、松田賢士、水平学、中井泉. 蛍光X線分析法によるホウレンソウ中の無機元素の高感度定量及び産地判別への応用.分析科学 2007.56,1053-1061.

5) 高原知佳子、大家理哉、鷲尾建紀、芝宏子、荒木有朋、赤井直彦、石橋英二. 蛍光X線分析装置による作物の簡易栄養診断手法の開発. 近中四報 2014. 24, 5-26.

6) Won Ho Seo and Hyung Hee Baek.Identification of characteristic aroma-active compounds from water dropwort (Oenanthe jaavanica DC.). J.Agric.Food Chem. 2005, 53, 6766-6770.

【ノート】 【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

熱脱着法による香気分析の基礎調査

浅野 壮宏、小山 誠司
食品バイオ技術部

新たに導入したにおい嗅ぎ装置付きガスクロマトグラフ質量分析計では、熱脱着法が実施可能になり、吸着剤を用いたより高感度な香気成分分析が期待された。そこで、エダマメを用いて熱脱着法による分析法の検討を行った。その結果、HS-MMSE法がこれまでのHS-SPME法よりピーク数、ピーク面積とも多く検出され感度面で優位であったが、捕集剤の設置位置、試料の付着などの課題が判明したため、捕集剤をセプタムからできるだけ離すなどの対策を立てた。さらに、エダマメに内部標準としてシクロヘキサノールを加え定量を試みた結果、ヘッドスペース法では検出困難だった2APが検出されたものの、シクロヘキサノールのピーク面積のばらつきが大きく定量は困難だった。

キーワード: GC-MS/O、香気成分分析、熱脱着法、エダマメ

1 緒言

食品の嗜好に大きく影響する香りは、一般に多種多様な香気成分により構成され、また、濃度も様々であり、成分によって閾値や感じ方も大きく異なる[1)]。官能評価では全体のバランスや類似性の評価が可能であるが、定量は困難である。香気成分の定量的評価には機器分析が有効で、代表的な機器としてガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という。）があり、におい嗅ぎ装置と組み合わせることで官能評価と定性・定量を同時に行うことが可能である。

令和3年度に導入したにおい嗅ぎ装置付きガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS/O」という。）では、熱脱着法が新たに実施可能になったため、吸着剤を用いたより高感度な香気成分分析が期待された。

そこで本研究では、熱脱着法による分析法の検討を、エダマメを用いて行った。エダマメはHexanalなどのほか、ヘッドスペース法では検出が困難な2-Acetyl-1-pyrroline（以下「2AP」という。）などの微量の香気成分を含む[2)、3)]ため選択した。

2 実験方法

2.1 供試試料

エダマメは、農業・園芸総合研究所のほ場で栽培された「初だるま」、「神風香」、「おつな姫」、「湯あがり娘」、「ゆかた娘」、「つきみ娘」及び「秘伝」の7品種を使用した。収穫当日に莢付きの状態でスチームコンベクションオーブン（コンビオーブン FSCCWE61、（株）フジマック）で100 ℃、3分蒸気加熱後、ブラストチラー（ブラストチラー＆フリーザー FRBCT6、（株）フジマック）を用い-30 ℃で急速凍結し、-80 ℃で使用まで保存した。

2.2 GC-MS/Oによる分析

多機能注入口（OPTIC-4、ジーエルサイエンス（株））を搭載したガスクロマトグラフ質量分析計（GCMS-QP2020NX、（株）島津製作所）にオートサンプラー（AOC-6000plus、（株）島津製作所）におい嗅ぎ装置（スニッフィングポート OP275 Pro Ⅱ、ジーエルサイエンス（株））、キャピラリーカラム（DB-WAX 60 m×0.32 mm i.d., 0.5 µm、アジレント・テクノロジー（株））を組み合わせたGC-MS/Oを用いた。ヘリウム流量は2.6 mL/minで、スプリットレスにて分析した。詳細な分析条件は各図の下部に記す。

サンプリング方法は、Head Space-SPME (HS-SPME)法、シリカモノリス捕集剤を用いて吸着・濃縮を行い試料注入口で加熱・脱着させるHead Space-Monolithic Material Sorptive Extraction（HS-MMSE）法、マイクロバイアルに試料を分取し試料注入口で直接加熱するDifficult Matrix Introduction（DMI）法の3つの方法で行った。HS-SPMEでは Smart SPMEファイバー（DVB/C-WR/PDMS 80 µm、（株）島津製作所）を用い、

HS-MMSEではMonoTrap(RGPS TD、ジーエルサイエンス(株))を用いた。

サンプルには流水解凍したエダマメを莢と薄皮を除去して電動式ミル(クラッシュミルサーifm-c20g、岩谷産業(株))で10秒間粉砕したものを使用した。HS-SPME法とHS-MMSE法では、サンプルを4.5 g秤量し、内部標準として10 wtppmシクロヘキサノール水溶液0.5 gを加えて40 ℃で20分吸着を行った。吸着した成分は、240 ℃で5分加熱することで脱離させ、カラムで分離した。DMI法では生検トレパン(BPP-10F、カイインダストリー(株))を用いてサンプル約0.035 gを30 µLマイクロバイアルに分取し、40、100、120 ℃で30分加熱してカラムで分離した。

3 結果と考察

3.1 サンプリング方法の比較

HS-SPME法、HS-MMSE法、DMI法について「湯あがり娘」を用いて比較した(図1)。

その結果、HS-SPME法に比べHS-MMSE法では検出ピーク数、ピーク面積ともに多く、成分によっては約2～5倍の面積で検出され、香気成分の分析手法として好ましいことが示唆された。一方、DMI法は、HS-SPME法やHS-MMSE法と異なり香気の抽出・濃縮がないことから試料のそのままの香気組成を得ることが期待された。DMI法において40 ℃、80 ℃、120 ℃の加熱温度で分析を行ったが、どの温度でもピーク数、ピーク面積とも少なく、エダマメの微量な香気成分の評価には適さなかった。以上のことから、以後の試験はHS-MMSE法で行うこととした。

3.2 HS-MMSE法における条件検討

予備実験として行った分析の一部で糖の脱水生成物と考えられるピークが見られた(データ省略)。これはサンプルをバイアルに入れる際に壁面に付着し、その後、挿入する捕集剤にサンプルが接触・付着した場合、高温の試料注入口において脱水反応が進行したためと考えられた。そこで、捕集剤が壁面に付着したサンプルに接触しないよう、シリコンセプタムになるべく近づけた位置で分析を行った。その結果、糖の脱水生成物は見られなくなったが、シロキサンが多く検出された。試料として食品に含まれる香気物質(Linalool, Acetophenone, cis-Jasmone 各1 wtppm aq. 100 µL, Cycrohexanol 10

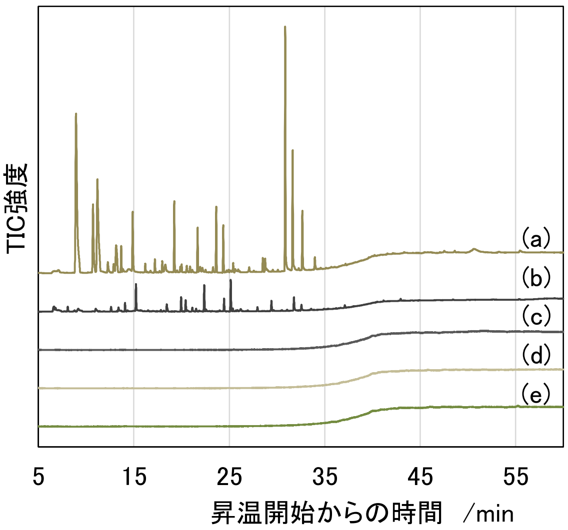


図 1 試料導入法の検討(エダマメ「湯あがり娘」)
40 ℃から 240 ℃まで 5 ℃/min で昇温、
240 ℃で 20min 保持
(a)HS-MMSE (b)HS-SPME (c)DMI 120 ℃
(d)DMI 80 ℃ (e)DMI 40 ℃

wtppm aq. 100 µL)の混合物を用いて原因を調査した。その結果、容器の蓋から針金で懸吊している捕集剤とシリコンセプタムの距離が近い場合にシロキサンのピーク面積が大きくなることを確認した(図2)。

以上の対策として、口径及び内径の大きいバイアルを用いて補集剤への試料付着が起きにくいようにし、さらに、セプタムとの間にパラフィルムを挟み、捕集剤はセ

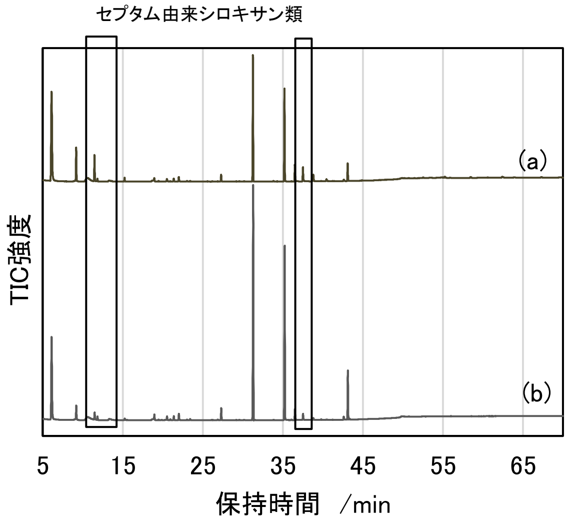


図 2 捕集剤の位置によるシロキサン検出の差
40 ℃で 5min 保持後、40 ℃から 240 ℃まで
4 ℃/min で昇温、240 ℃で 20min 保持
(a)シリコンセプタムに近い場合(0 mm)
(b)シリコンセプタムから遠い場合(約 30 mm)

プタムからできる限り離すことにした。最終的な設置状態を図3に示す。

なお、今回使用した捕集剤のMonoTrapはSPMEと異なり再利用が想定されていないが、再利用が可能か確認した。食品に含まれる香気物質(Hexanal、1-Hexanol、Ethyl Butanoate、Hexanoic acid、1-Dodecanol 、 Linalool 、 Acetophenone、cis-Jasmone(各1 wtppm *aq*)100μL、Cycrohexanol(10 wtppm *aq*)100μL)の混合物を用いた。図4に示したとおり、240 ℃30分の空焼き1回後に吸着能の低下は見られず再利用は可能と考えられた。

図３ Monotrap の設置状態

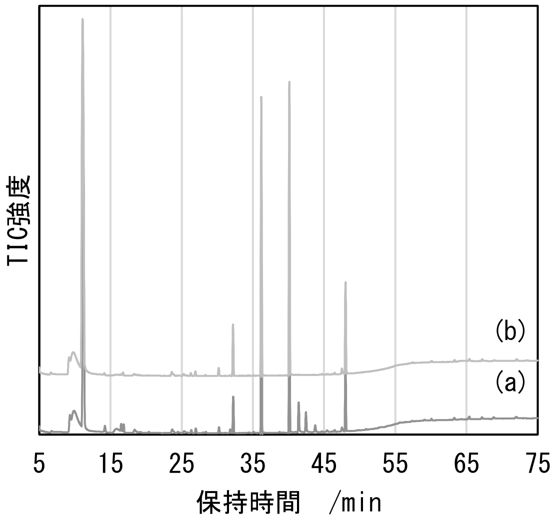


図４ MonoTrap の再利用の検討
40 ℃で 5min 保持後、40 ℃から 240 ℃まで 4 ℃/min で昇温、240 ℃で 20min 保持
(a) 新品 (b) 再利用(240 ℃30 分空焼き後)

3.3 HS-MMSE法における定量と再現性の検討

微量成分の定量を期待し、エダマメにおいて内部標準法による定量を試み、再現性を確認した。

エダマメ7品種(「初だるま」、「神風香」、「おつな姫」、「湯あがり娘」、「ゆかた娘」、「つきみ娘」、「秘伝」)について、各品種3回ずつ分析した。表1に記載した化合物は文献[2),3)]におけるエダマメの香気成分と内部標準物質である。茶豆系に特有の香りである2APは、ヘッドスペース法では検出が困難な微量の香気成分だが、「初だるま」を除くすべての品種で検出された。

一方、今回の分析において、内部標準のシクロヘキサノールの面積値のばらつきが大きかったため定量は断念した。野呂らがMMSEを用いた米飯の臭い分析において内部標準のシクロヘキサノールが一定に捕集できない事例を報告している[4)]ことから、本実験においても、付着した場所や試料の水分の違いにより揮発に差が生じたと考えられた。固体における内部標準法による定量は、さらなる検討が必要である。なお、エダマメの各香気成分の面積値は比較的安定しており、クロマトグラムでのピークパターン比較は可能と考えられた。

4 まとめ

新たに導入したGC-MS/Oにおいて熱脱着法が可能になったため、エダマメを用いて微量の香気成分の分析法の検討を行った。その結果、HS-MMSE法がこれまでのHS-SPME法よりピーク数、ピーク面積とも多く検出された。DMI法では香気成分組成がそのまま評価できることが期待されたが、濃縮されないため全体的にピークが少数、少面積だった。HS-MMSE法において捕集剤の設置位置、捕集剤への試料の付着などの課題が判明したため、口径の大きいバイアルを用い、捕集剤をセプタムからできるだけ離すなどの対策を立てた。また、エダマメに内部標準としてシクロヘキサノールを加え定量を試みた結果、ヘッドスペース法では検出が困難な茶豆系に特有の2APが検出された。しかし、シクロヘキサノールのピーク面積のばらつきが大きく定量は困難だった。エダマメのような固体サンプルの内部標準法における定量はさらに検討が必要である。

謝辞

本実験に用いたエダマメは宮城県農業・園芸総合研究所から提供いただきました。
この場にて厚く御礼申し上げます。

参考文献

1) 小林彰夫．食品香気研究法の最近の進歩．日本食品科学工学会誌．1997, 44 (3), p.169-176.
2) 菅原悦子，伊東哲雄，小田切敏，久保田紀久枝，小林彰夫．枝豆香気成分の成熟に伴う変化．日本農芸化学会誌．1988, 62 (2), p.149-155.
3) 吉橋忠．香り米と茶豆特有の香り成分2APの生成を制御する機構の解明．におい・かおり環境学会

誌. 2011, 42 (4), p.257-264.
4) 野呂渉, 髙橋誠, 赤塚昌一, 奥西智哉, 渡辺聡. 長期保存中の無菌化包装米飯におけるn-ヘキサナールの挙動と包装資材の品質への影響. 日本食品科学工学会誌. 2023, 70(3), p.129-137.

表1　HS-MMSE 法におけるエダマメ香気成分の SIM ピーク面積

品種		試料量 (g)	内標量 (g)	Hexanal (m/z56)	1-Pentanol (m/z55)	3-Hexenyl acetate (m/z67)	2-Heptenal (m/z83)	1-Hexanol (m/z69)	**2-Acetyl-1-pyrroline** (m/z83)	3-Hexen-1-ol (m/z67)	1-Octen-3-ol (m/z57)	**Cycrohexanol** (m/z82) (内部標準)
初だるま	①	4.53	0.51	32,809	306,143	47,459	23,139	1,123	0	20,795	909,080	232,316
	②	4.64	0.50	34,608	335,678	48,170	24,683	1,004	0	20,053	927,772	208,432
	③	4.52	0.49	29,470	288,117	38,978	27,541	1,336	0	16,557	885,772	128,556
神風香	①	4.71	0.49	22,017	182,905	37,189	28,198	805	8,592	10,200	448,750	241,943
	②	4.65	0.48	22,789	159,344	41,456	27,289	723	7,823	9,016	425,012	56,667
	③	4.62	0.49	31,532	179,173	46,816	32,137	939	10,115	10,297	472,029	59,973
おつな姫	①	4.63	0.50	35,067	271,189	21,137	28,751	807	11,307	6,096	295,003	174,898
	②	4.48	0.49	30,063	208,324	15,516	29,852	715	10,358	5,858	254,918	141,917
	③	4.57	0.50	36,856	251,877	18,476	30,850	817	11,721	7,216	327,281	240,028
湯あがり娘	①	4.54	0.51	50,564	171,012	4,962	29,177	1,084	7,381	641	136,531	315,661
	②	4.66	0.50	52,170	175,375	4,682	30,117	819	8,384	715	129,670	164,404
	③	4.56	0.50	53,727	607,317	5,181	33,328	3,637	34,184	1,967	281,114	761,635
ゆたか娘	①	4.33	0.50	60,458	208,969	19,265	37,747	6,787	16,815	2,058	448,230	127,963
	②	4.56	0.49	52,386	220,350	18,905	40,497	6,149	19,448	1,998	482,251	203,900
	③	4.29	0.49	58,261	189,977	17,603	36,338	5,681	18,236	1,741	416,863	66,845
つきみ娘	①	4.53	0.50	33,791	226,105	35,312	21,503	1,595	10,863	4,809	321,569	183,745
	②	4.59	0.49	35,568	241,688	40,638	20,849	2,360	10,952	5,890	353,970	184,563
	③	4.57	0.49	36,524	254,185	41,604	21,714	1,118	12,035	4,777	379,196	190,076
秘伝	①	4.61	0.50	30,175	73,181	8,381	33,756	954	13,988	17,405	174,012	194,990
	②	4.65	0.49	27,709	1,550	7,814	27,271	738	11,915	14,480	138,093	113,016
	③	4.53	0.49	30,979	58,684	8,789	35,122	1,459	12,353	14,634	161,057	95,120

【ノート】　　【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

エダマメの品種特性の比較
— 熱脱着法による香気分析の基礎調査 —

小山　誠司、高山　詩織、浅野　壮宏
食品バイオ技術部

エダマメは早晩性により播種期が限られるため同じ品種を長期間収穫することはできない。近年、山形県で多く作付されている晩生品種「秘伝」は、香りが高く加工に適するため引き合いが強いが、収穫時期が 9 月下旬から 10 月上旬と限られているため、早生、中生等の品種で秘伝と同等の加工適性を有する品種が求められている。そこで本研究では、県内で栽培される極早生から中晩性の6品種のエダマメの呈味成分、色調、硬さの測定と食味評価を行い、「秘伝」との比較を行った。

その結果、呈味成分、色調で6品種と秘伝に有意差はほぼなかったが、味覚センサー応答値の主成分分析では、「秘伝」は 6 品種と異なる位置にプロットされた。また、食味評価では、総合評価で「おつな姫」「つきみ娘」が「秘伝」と同等以上となったが、エダマメらしい香りはいずれも「秘伝」を下回った。

キーワード: エダマメ、品種特性、アミノ酸、糖類、テクスチャー評価、味覚センサー、食味評価

1 緒言

エダマメは、大豆(*Glycine max* (L.) Merr.)を未成熟な状態で収穫する食用の野菜であり、宮城県では、莢(さや)から出したエダマメの薄皮を剥き、砂糖と少量の塩を加えてすりつぶしたペースト状のものを「ずんだ」と呼び、餅に和えた「ずんだ餅」が郷土料理となっている[1)]。近年では、シェイクや大福、おかきのほか、生クリームやチーズ等と合わせた各種「ずんだスイーツ」が商品化されており、用途が広がっている。

こうした加工品向けとして、山形県で多く作付けされ、茶豆系でエダマメ特有の香り成分 2-Acetyl-1-pyrroline を持つ「秘伝」の引き合いが強いが、「秘伝」は晩生品種で収穫時期が 9 月下旬から 10 月上旬と限られている。そのため、およそ 7 月から 10 月まで順次収穫できるように様々な品種が作付けされており、これら早生、中生等の品種で「秘伝」と同等の加工適性を有する品種が求められている。宮城県内で作付けされるエダマメの中には、香り成分として 2-Acetyl-1-pyrroline が含まれる品種があることを確認したが[2)]、呈味成分の違い等は明らかになっていない。

そこで本研究では県内で栽培される極早生から中晩生の 6 品種のエダマメの呈味成分、色調、硬さの調査を行い、「秘伝」との比較を行った。

2 実験方法

2.1 試料の調製

エダマメは, 宮城県農業・園芸総合研究所が作付けしたエダマメ 7 品種(「初だるま」「神風香」(極早生)、「おつな姫」(早生)、「湯あがり娘」(中早生)、「ゆかた娘」(中生)、「つきみ娘」(中晩生)、「秘伝」(晩生))を同研究所露地ほ場から 10～20 株収穫した。ブランチングは、収穫当日に莢付きの状態でスチームコンベクションオーブン(FSCCWE61E、(株)フジマック)で 100 ℃、3 分間蒸気加熱して行った。その後ブラストチラー(FRBCT6、(株)フジマック)で -30 ℃で凍結し、使用まで -80 ℃の超低温フリーザー(REVCO ULT-1490-3J-D30、Thermo Fisher Scientific 社)で保存した。

2.2 遊離アミノ酸及び糖の定量

莢と薄皮を取り除いた剥き豆試料を凍結後、凍結乾燥機(FD-550P、東京理化器械(株))で 24 時間真空凍結乾燥を行い、乾燥試料とした。粉砕し、2 g を精秤し 10 ml の 80 % エタノールで 2 回超音波抽出を行い、抽出液を合わせて 50 ml にメスアップした。抽出液は使用まで冷凍庫で保存し、遊離アミノ酸及び糖類の分析に供した。

2.2.1 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸分析は、AccQ・Tag アミノ酸分析法(Waters 社)に準じて行った。抽出液を適宜水で希釈し、含まれるアミノ酸を AccQ・Tag Ultra 試薬(Waters 社)で誘導体化した。この誘導体化処理済みの抽出液 1 µl を超高速液体クロマトグラフ(ACQITY UPLC H Classシステム、Waters 社)に供してカラム分離し、誘導体化アミノ酸をシングル四重極質量分析器(SQ 検出器 2、Waters 社)で検出し定量した。カラムは AccQ・Tag Ultra C_{18} カラム、1.7 µm、2.1×100 mm(Waters 社)を使用した。標準試料として、アミノ酸標準混合液H型(富士フィルム和光純薬(株))を 500 µM に希釈後 100 µl 分取し、500 µM アスパラギン、500 µM グルタミン、500 µM トリプトファンを 100 µl ずつ加え、水で 500 µl としたものを適宜希釈し使用した。

2.2.2 糖類

高速液体クロマトグラフ(Chromaster、(株)日立ハイテク)により、エダマメの主要な糖類を定量した。検出器は蒸発型光散乱検出器(SofTA Model 300S ELSD、Teledyne Isco 社)、カラムは Asahipak NH2P-50 4E ((株)レゾナック)を使用した。分析条件は、移動相は 75 % アセトニトリル、カラムオーブン温度 40 ℃、流速 1.2 ml/min、注入量を 10 µl とした。標準試料としてグルコース、フルクトース、スクロース、マルトースを使用した。

2.3 測色

剥き豆試料 15 g を電動式ミル(IFM-C20G、岩谷産業(株))で粉砕し、チャック付きポリエチレン袋に入れて分光測色計(CM-700d、Konica Minolta 社)で計測した。測定条件は D 65 光源、8 mmφ、10° 視野とした。

2.4 破断荷重及び破断歪率の測定

物性(破断荷重、破断歪率)は、剥き豆試料を子葉に分割したものを、クリープメーター(RE2-33005、(株)山電)を使用し、ロードセル 19.6 N、φ3 mm の円柱プランジャー(No.4)、速度 1 mm/秒で測定した。歪率はプランジャーが試料表面から進んだ距離の試料の厚さに対する割合(%)で示した。破断点での荷重を破断荷重、破断点での歪率を破断歪率とした。

2.5 味覚センサーによる味評価

剥き豆試料 12 g に対し水 108 g を加えてホモジナイズし、2,000 rpm、10 分間遠心分離した上清を味覚システム(αAstree、Alpha MOS社)に供した。7 つのセンサー(AHS、PKS、CTS、NMS、CPS、ANS、SCS)の応答値を用いて、試料間の類似度を 2 次元マッピングで表す主成分分析を行った。主成分分析には測定・解析ソフトウェア AlphaSoft(Alpha MOS 社)を使用した。

2.6 食味評価

食味評価は当センター職員 9 名で行った。莢付きで喫食後、秘伝を対照として、甘み・うまみ、枝豆らしい香り、豆の色、食感、総合評価の 5 つを、5 段階で評価した。評価の際は 5 点を強または良、1 点を弱または否とした。

3 結果と考察

3.1 遊離アミノ酸

遊離アミノ酸の分析結果を表1に示す。いずれの品種も甘みを呈するアラニンとアスパラギン、旨味を呈するグルタミン酸が多かった。「秘伝」は、他の品種に比べてアラニンがやや少なかった。

表1 遊離アミノ酸(mg/100 g FW)の品種間差異

	アラニン		アスパラギン		グルタミン酸	
初だるま	87.1	(0.5)	68.0	(0.4)	71.5	(1.0)
神風香	59.4	(0.9)	44.6	(0.1)	59.0	(0.2)
おつな姫	45.0	(0.4)	45.6	(0.0)	54.9	(0.1)
湯あがり娘	40.2	(0.2)	36.4	(0.4)	63.5	(1.0)
ゆかた娘	73.6	(1.2)	81.2	(0.9)	79.4	(0.8)
つきみ娘	72.8	(1.0)	49.9	(0.3)	79.8	(0.8)
秘伝	28.3	(0.0)	38.9	(0.2)	62.8	(0.3)

(n=3、括弧内はSE)

3.2 糖類

糖類は、いずれの品種でもスクロース(甘味度 1)が多く、次いでマルトース(甘味度 0.32)だった。スクロースは「湯あがり娘」「つきみ娘」「初だるま」が「秘伝」に比べ多く、マルトースは「秘伝」が有意に多かった。4 種の

糖類を合計した糖含量は、「秘伝」と比べ「神風香」が有意に少なかったが、それ以外は「秘伝」と差がみられなかった(図1)。

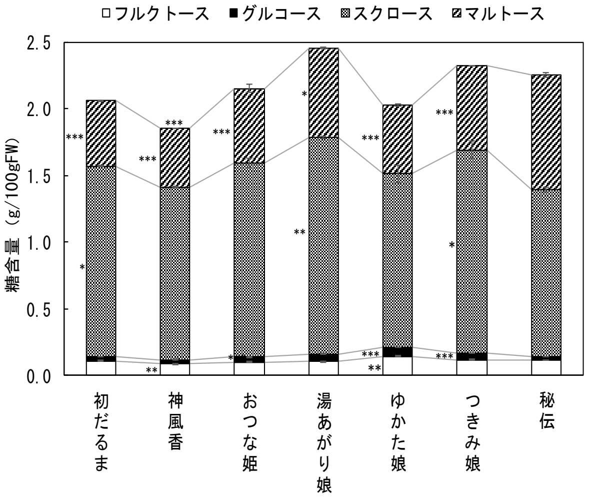


図1 糖含量の品種間差異

秘伝を対照としてDunnettの多重検定により***は0.1%、**は1%、*は5%水準で有意差あり(n=2)。棒グラフ横は各糖成分について、棒グラフ上は各成分の合計についての統計処理結果を示す。エラーバーはSE。

3.3 色調、色差

粉砕した剥き豆の色は、「湯あがり娘」は「秘伝」に対し b* 値に有意差があったが、その他の品種ではいずれの値も有意差がみられなかった(表2)。「秘伝」の L*a*b* 値とのユークリッド距離(色差 ΔE^*_{ab})を計算したところ、すべての品種で CIE76 が定義する丁度可知差異(just noticeable difference)[3]の 2.3 を下回り、離隔した場合にほぼ同一の色調であると判定されることが示唆された。

表2 色調の品種間差異

品種	L* (明度)	a* (緑(-)～赤(+))		b* (黄(-)～青(+))	ΔE^*_{ab} (色差)
初だるま	73.2 (0.9)	-13.6 (0.3)		33.9 (0.7)	1.8
神風香	73.5 (0.6)	-12.7 (0.3)		33.4 (0.2)	2.3
おつな姫	73.2 (0.2)	-13.6 (0.1)		34.5 (0.1)	1.7
湯あがり娘	71.4 (0.4)	-14.7 (0.1)	*	35.3 (0.4)	1.6
ゆかた娘	73.5 (0.2)	-14.3 (0.1)		34.3 (0.4)	2.2
つきみ娘	72.7 (0.5)	-14.3 (0.3)		34.3 (0.7)	1.5
秘伝	71.5 (0.3)	-13.5 (0.1)		34.3 (0.2)	-

ΔE^*_{ab} は秘伝を基準としたもの。Dunnettの多重検定で * は５%水準で有意差あり。括弧内はSE。n=3。

3.4 破断荷重、破断歪率

最大荷重は、対称の「秘伝」が最も大きく硬い傾向がみられた(表3)。これは、「秘伝」は豆の厚さが他品種よりも有意に厚いため、同じ加熱時間では破断荷重が大きくなったと考えられた。破断歪率は、「神風香」「おつな姫」「湯あがり娘」は「秘伝」と有意差がなかった。

表3 水分含量、物性及び厚さにおける品種間差異

品種	水分含量 (g/100gFW)	最大荷重 (kgf)		破断歪率 (%)		豆の厚さ (mm)	
初だるま	70.7	469 (14.5)	***	31.3 (0.5)	*	3.65 (0.0)	***
神風香	65.7	750 (21.8)	*	31.3 (0.6)		3.40 (0.1)	***
おつな姫	67.6	626 (27.6)	***	31.9 (0.6)		3.59 (0.1)	***
湯あがり娘	65.0	698 (18.1)	***	34.5 (0.7)		3.36 (0.1)	***
ゆかた娘	71.1	556 (18.1)	***	36.1 (0.5)	*	3.50 (0.1)	***
つきみ娘	68.8	466 (12.4)	***	36.5 (0.6)	**	3.31 (0.1)	***
秘伝	66.4	829 (24.8)		33.5 (0.6)		4.04 (0.0)	

秘伝を対照としたDunnettの多重検定により***は0.1%, **は1%, *は5%水準で有意差あり。括弧内はSE。破断歪率はアークサイン変換後検定を行った。n=24。

3.6 味覚センサーによる味評価

味覚センサーの応答値より得られた主成分分析結果を図2に示す。主成分(以下「PC」という。)1 の寄与率は 62.8 %、PC 2 の寄与率は 31.7 % であった。全ての品種が「秘伝」とは離れた位置にプロットされており、異なる味覚として検知されることが推定された。また、「ゆかた娘」「つきみ娘」「湯あがり娘」が近くにプロットされ、「初だるま」、「神風香」はそれぞれ異なる位置にプロットされた。

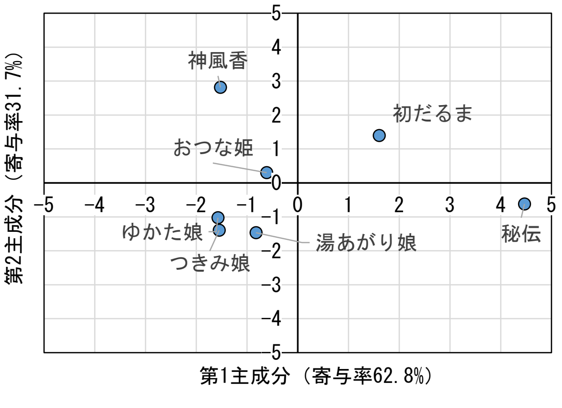


図2 味覚センサー応答値による主成分分析プロット

3.7 食味評価

食味評価において、総合評価は「つきみ娘」「おつな姫」が「秘伝」と同等又は上回ると評価されたものの、枝豆らしい香りはいずれも「秘伝」を下回るという結果になった(図3)。

糖含量、グルタミン酸等の分析値と食味評価の項目

との相関関係を表 4 に示す。甘み、うまみは糖含量、グルタミン酸と相関がみられ、食感は水分と負の相関、最大荷重と強い正の相関がみられた。総合評価は、グルタミン酸と相関がみられた。

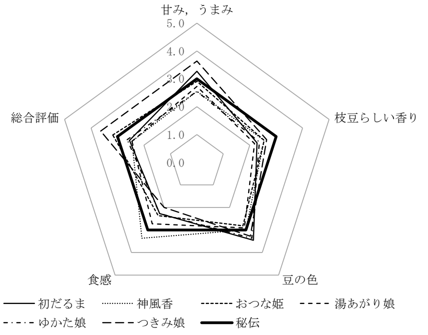


図3 食味評価のレーダーチャート（平均値）

表4 分析値と食味評価との相関係数

分析値 / 官能評価値	糖含量	グルタミン酸	明度L*	水分	最大荷重	破断歪率
甘み，うまみ	**0.407**	**0.423**	-	-	-	-
豆の色	-	-	**0.402**	-	-	-
食感	-	-	-	**-0.712**	**0.874**	**-0.513**
総合評価	0.378	**0.524**	-0.054	0.056	-0.235	0.389

4 結言

晩生の「秘伝」と県内で生産される極早生から中晩性の6品種のエダマメの呈味成分、色調、硬さの測定と食味評価を行い比較した。遊離アミノ酸はいずれの品種でも甘味を呈するアラニンとアスパラギン、旨味を呈するグルタミン酸が多く含まれていた。糖類では、いずれの品種でもスクロースが最も多く含まれ、次いでマルトースが含まれていた。4 種の糖を合計した糖含量は「神風香」は「秘伝」に比べ有意に少なかったが、それ以外の品種は差がみられなかった。剥き豆の色調は「秘伝」とほぼ同一だった。味覚センサー応答値の主成分分析では、「秘伝」とその他の品種は異なる位置にプロットされた。食味評価では、総合評価で「おつな姫」「つきみ娘」が「秘伝」と同等以上となったが、エダマメらしい香りはいずれも「秘伝」を下回った。

以上の結果は、小規模な試験ほ場で収穫されたエダマメについてなされたものであり、今後は大規模な生産ほ場から収穫された品種別のエダマメについて更なる調査が必要と考えられた。

謝辞

本研究を進めるに当たり、宮城県農業・園芸総合研究所にエダマメを提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

1) 大出京子．宮城の伝統食品．日本食生活学会誌．2001, 12 (1), p21-27
2) 日向真理子，小山誠司，櫻井晃治．宮城県産枝豆およびずんだの味・香り等の特性評価．宮城県産業技術総合センター研究報告．2017, p49-52
3) Sharma, Gaurav. Digital Color Imaging Handbook (1.7.2 ed.). CRC Press. 2003, p31

宮城県産業技術総合センター研究報告
ISSN 2759-0038
令和4年度 No.20
2023年8月発行（年1回発行）
発行
宮城県
（産業技術総合センター）
〒981-3206
宮城県仙台市泉区明通二丁目2番地
TEL 022 - 377 - 8700
FAX 022 - 377 – 8712
URL https://www.mit.pref.miyagi.jp/