

ISSN 2759-0038

令和6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.22

2025年8月発行

宮城県

MIYAGI Prefectural Government

目次

【研究論文】

1 地域資源デザインエレメント生成システムによる商品開発	1
益田 佳奈、伊藤 利憲、篠塚 慶介	
2 みやぎアップグレードリサイクル推進事業	9
推野 敦子、遠藤 崇正、佐久間 華織、浦 啓祐、佐藤 勲征	
3 多変量解析を活用した工程管理技術の検討	15
羽生 幸弘	
4 イチゴ「にこにこベリー」の特性評価と品質向上に向けた検討 ー 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 ー	19
高山 詩織	
5 吟醸酒用宮城酵母泡無し株の取得 ー 県産清酒多様化のための酵母開発 ー	27
池田 匠、今野 知佐子、小山 誠司	

【短報】

1 OCT/OFDI 撮像可能な分岐チューブ内壁の CCI 測定 ー シリコーンエラストマーフィルムのあたらしい成形法に関する研究 ー	31
天本 義己、小松 迅人、中山 育雄	
2 印刷機を用いた機能性形状転写の研究	37
小松 迅人	
3 固化流れシミュレーション技術の開発	43
吉川 譲、内海 宏和	
4 生成画像を用いた工業画像マルチクラス分類と異常検知アルゴリズム性能の比較検証 ー 外観検査 DX に資する AI 画像処理デジタル技術開発と産業応用 ー	49
高野 寛己、高久 悠杜、太田 晋一	

5 画像 AI およびロボット+ベルトコンベアによる物品計数システムの開発と最新画像 AI アルゴリズムの産業応用検討	
ー 外観検査 DX に資する AI 画像処理デジタル技術開発と産業応用 ー	55
小泉 協、高久 悠杜、高野 寛己、太田 晋一	
6 適応的実験計画法による開発加速化	59
内海 宏和	
7 産学官連携素材技術活用支援事業	63
今野 奈穂、浦 啓祐、佐藤 勲征	

【ノート】

1 車載 EMC 試験の国連規格(ECE R10)に関する調査	67
安齋 哲、坂下 雅幸、佐藤 裕高	
2 逐次再構成アルゴリズムの導入による CT 分析技術の高度化	69
伊藤 桂介、遠藤 崇正、曾根 宏	
3 機能性材料表面の分析事例拡充	71
水上 浩一、宮本 達也、千葉 亮司	
4 放射光を活用した摺動表面の分析	75
曾根 宏、内海 宏和、遠藤 崇正、伊藤 桂介	
5 放射光の特性を生かした三次元物性イメージングの研究	79
伊藤 桂介、遠藤 崇正、内海 宏和、曾根 宏	
6 GC-MS/O の微量分析システム構築のための調査	81
羽生 幸弘、高山 詩織、佐藤 信行	

【研究論文】

【研究論文】

【令和5～6年度 県単独試験研究】

地域資源デザインエレメント生成システムによる商品開発

益田 佳奈、伊藤 利憲^{*1}、篠塚 慶介企画・事業推進部（^{*1}現 産業デジタル推進課）

宮城県は、「新・宮城の将来ビジョン（2021～2030）」¹⁾において、富県宮城を支える県内産業の地域資源を活用した高付加価値な商品・サービス創出支援を推進している。産業技術総合センター（以下、センター）でも、地域性のある商品開発の相談が増えていることから、「デジタルファブリケーションによる地域商品開発（令和3～4年度）」²⁾において、地域企業の商品開発を推進する支援システム構築に取り組んできた。

その中で開発した地域デザインエレメント生成システムは、デジタルファブリケーション機器を使用しない商品やサービスにも広く活用できることから、新たな商品開発プロセスの可能性が見えてきた。地域企業だけではなく、地域企業を支援する側が本システムの使い方を習得・活用することで、支援の幅が広がりコストの削減も期待できる。

そこで本研究では、地域資源デザインエレメント生成システムの実用化に向けて、県内企業や県庁各課への情報提供と共に商品開発初期段階における課題をヒアリングし、その解決に向けた活用方法を提案した。具体的には、地域らしさの具体化や、関係者間の認識のずれといった課題に対し、本システムの視覚的な出力や直感的な操作性が、発想支援や方向性の共有に効果を持つかを実践的に検証した。

キーワード：地域商品、地域性、商品開発、デザイン、デジタル化、Chiikit（チイキット）

1 緒言

近年、県内産業においても、地域の特色ある資源を活用した商品・サービスの開発需要が高まっている。これに対応するため、「デジタルファブリケーションによる地域商品開発（令和3～4年度）」では、地域企業の商品開発を推進する支援システムの構築に取り組んだ。その中で開発した地域デザインエレメント生成システム「Chiikit（チイキット、以下「Chiikit」という）」は、「みやぎデジタルフォトライブラリー」³⁾に掲載されている写真を宮城各地の象徴として定義し、それらを基に作成した単位形状パターンと配色パターンを組み合わせることで、自動的に宮城らしさを感じられるパターンを生成する。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誰でも気軽に使用することが可能である。（現在は試験運用中のため、IDとパスワードを付与した限定公開としている。）

デジタル庁もまた、一貫したデザインや操作性でwebサイトやアプリを提供するための仕組み「デザインシステム」⁴⁾の構築に取り組んでおり、誰でも効率的にデザインや開発を行うことができる支援をしている。こうした政府の政策背景からも、デザインとデジタル技術を組み合わ

せた業務の効率化は非常に需要が高まっていることが分かる。

このような政策的支援と市場の動向を考慮すると、地域らしさを具現化する商品開発において、「Chiikit」のニーズがより一層広がる可能性が見えてくる。そこで、本研究では「Chiikit」の実用化に向けて、実際の商品開発プロセスを通してシステムの実用性と効果を検証した。

2 検証方法

本研究では、「Chiikit」の実用性および普及性を検証するため、センター職員による県内企業への訪問など積極的な情報提供を20件、セミナー・研修会での講師活動を4件行った。情報提供や講演では単なるシステム紹介にとどまらず、対話を通じたニーズの把握や具体的な活用提案を重視し、商品を開発する地域企業や、それを推進する県庁各課が抱える悩みについてヒアリングを行った結果、特に商品開発の初期段階に共通する課題が浮かび上がった。以下に示す各課題について、「Chiikit」を活用してどのような解決が可能かを仮説として設定し、実証的な検討を行った。

(1) 新しいアイデアの創出の困難さ

- 課題:新しいコンセプトやデザインを発想することが難しい。特に地域らしさを具体的に視覚化するアイデアが不足している。
- 仮説:「Chiikit」を利用することで、宮城の地域資源を活かした独自のパターンやデザインが簡単に生成できるため、商品アイデアの具体的イメージ創出が促進される。
- 実証:担当者が選定した写真を基に「Chiikit」でパターンを生成し、商品のパッケージデザインやブランドイメージの方向性を検討した。
- 結果:具体的に何から手を付ければ良いのか分からず、取り掛かる前から停滞している状態において、まずは「Chiikit」で関連する地域資源のパターンを選択し、客観的に“地域らしさ”の要素を再確認することで、コンセプト立案の道筋が明確になった。

(2) 人手不足によるリソースの制約

- 課題:限られた人員での開発作業により、商品開発プロセスが遅延する。また、専門的なデザインスキルを持つ人材が不足している。
- 仮説:「Chiikit」は直感的な操作でパターンを生成できるため、専門的なスキルを持たない人でも効果的な商品開発が行える。
- 実証:担当者が「Chiikit」で生成したパターンを画像としてダウンロードし、WordやPowerPointのような文書作成ソフトでイメージを試作し、開発プロジェクトの企画書作成に活用した。
- 結果:開発プロジェクトの初期段階において、「Chiikit」で生成したパターンを活用することで、専門的なデザインスキルを持たなくても商品イメージの視覚化が容易になった。

(3) 予算や期間の制約

- 課題:限られた予算内で効果的な開発が求められる。また、期間も限られている場合は開発のスピード感も求められる。
- 仮説:「Chiikit」の導入により、デザイン作成の外注費用や時間が削減され、開発コストを抑えつつ効果的な商品開発が実現できる。
- 実証:開発に携わる関係者全員に「Chiikit」で生成したパターンを共有し、全ての制作物はそのグ

ラフィックパターンに則るようルールを定めた。

- 結果:複数人で作業分担をしても成果物に統一感が出た。細かな指示を出さなくてもデザインの方向性が見えるため、作業の依頼やリテイクの費用と時間が削減できた。

以上のことにより、「Chiikit」による地域性の視覚化や直感的な操作性が、商品開発における初期段階の課題に対して有効に機能することが確認された。具体的には、「何から着手すべきか分からない」「地域らしさをどう表現すればよいか分からない」といった初動の停滞が見られる状況において、地域の風景をもとに生成されたパターンが検討の出発点となり、商品コンセプトの方向性や具体的な表現方法を考えるきっかけを提供した。こうしたパターンの提示は、抽象的なイメージを視覚的に具体化する手段となり、関係者間での認識共有をスムーズに進めるうえでも一定の効果を示した。

また、リソースや専門人材に限られる場合においても、「Chiikit」の活用により、パターン生成から試作イメージの作成、さらには企画書等の資料作成に至るまでの作業を、スムーズに行うことが可能となった。たとえば、生成されたパターンをPowerPointやWordなどの汎用ソフトに取り込み、スライドや提案資料に活用することで、外注や専門的デザインスキルに依存することなく、短期間かつ低コストで開発の初動を進められる事例も確認された。

このように、「Chiikit」は商品開発に伴う情報の整理、共有、可視化を支援するツールとして、一定の実用性を有しており、とくに開発初期の方向付けにおいて有効であることが実証された。

以下では、これらの検証結果を踏まえ、県庁各課および企業と連携して実施した具体的な事例を紹介する。

3 検証事例

3.1 「Chiikit」を活用した簡易ブランディング

宮城県産材の利用拡大や木材産業の振興をしている宮城県庁の林業振興課みやぎ材流通支援班では、宮城県産木材の普及活動事業の一環で展示会やイベント出展等を予定していたが、これまで事業のブランドイメージが確立されていないことに課題を抱えていた。ブランディングに必要な予算にも制約があり、専門的なデザインスキルを持った人材もおらず、どこから手を付けて良いか分からない状態であった。そこで、「Chiikit」を

活用した簡易ブランディングをセンターから提案し挑戦することになった。

まずは「Chiikit」にて、みやぎ材の形状パターンと配色パターンを生成した。「Chiikit」のライブラリ内で適切なデザインを生成できなかったため、みやぎ材流通支援班から提供された宮城県産木材の写真から単位形状と配色を抽出してデータベースに追加し、新たな形状パターンと配色パターンを作成した(図1)。



図1 左:「みやぎ材」の形状パターン
右:「みやぎ材の机」の配色パターン

生成した形状パターンと配色パターンを基に検討を重ね、WordやPowerPointのような汎用的な文書作成ソフトウェアで利用できるデザインパーツを整備した。これにより、担当者はデザインパーツを用いて、自らチラシやポスター等の広報資料を作成することが可能となった(図2)。

さらに、生成したパターンを基に外部デザイナーに依頼した場合を想定し、デザインスキルを持ったセンター職員が広報物をデザインする実験も行った(図3～4)。その結果、みやぎ材流通支援班の担当職員らとセンター職員がデザインした広報物全体的に統一感があり、簡易的なブランディングが実現できた。

この事例を通して、事業の担当者から「自分自身の力でデザインによる課題解決を図れたことで自信を得ることができた」との感想を得た。また、予算の不足を理由に諦める姿勢から、自ら進んで創り出すという積極的な姿勢への意識改革が見られた。現在、本取り組みに興味を持った県庁の他部署からも「Chiikit」を活用した簡易ブランディングに挑戦したいという依頼が相次いでいる。



図2 林業振興課みやぎ材流通支援班の職員が制作したポスター、キャプション、のぼり旗



図3 センター職員が制作した木育イベントのウェブサイト用バナー広告



図4 センター職員が制作した木育イベントのショッピングモール用館内サインージ広告

また、同じく宮城県庁の林業振興課企画推進班から、特用林産物の消費拡大を図るための販売会開催や、特用林産物の認知度向上に向けた広報活動に取り組んでおり、みやぎ材流通支援班の事例を販売会に活かさないかとの相談があった。そこで、特用林産物の魅力発信に関する取り組みでの活用をセンターから提案し、販売会ポスターの作成において職員自らが「Chiikit」によりパターンを生成、それをPowerPoint上で作成したポスターに適用する手法を試みた。

しかし、「Chiikit」のライブラリ内には特用林産物に関するデータが十分に揃っておらず、適用可能なパター

ンが限られていた。そのため、林業振興課企画推進班から提供されたタケノコの写真から、配色を抽出してデータベースに追加し、新たな配色パターンを作成した(図5)。また、タケノコ以外にも10種類程度の山菜の形状および配色パターンを追加し、今後の活用に向けたライブラリの拡充を行った。これにより、特用林産物に関する広報活動において「Chiikit」の応用可能性が広がることが期待される。

こうした調整を経たことで、デザインの選択肢が増え、ポスター作成の作業が円滑に進行した(図6～7)。特に、配色の選定にかかる時間が短縮され、統一感のあるデザインを迅速に作成できた。林業振興課企画推進班の職員からは、「デザインの方向性が明確になり、作業効率が向上した」との評価が得られ、県の業務におけるデザイン支援ツールとしての有用性が示された。



図5 「タケノコ」の配色パターン



図6 左:「北上川、葦原」の配色パターン／右:「西方寺(定義如来)」の配色パターン

3.2 県内企業・各種団体への情報提供

県内企業・各種団体への訪問時に紹介した「Chiikit」の活用事例のいくつかを、以下に簡潔に解説する。いずれの事例においても、「Chiikit」で生成されたパターンをもとに企業担当者と方向性を検討しながら制作を進めることで、地域資源の再認識や企画の具体化、イメージの共有促進など、商品開発の初期段階における複数の課題の解決に寄与した。

(1) 軽食用包装デザインの提案

県内で農産物の生産・販売を行う企業が、自社栽培の野菜を使用したベーグルやチップスのイベント販売を検討していた。そこで、「Chiikit」で生成した宮城の田園風景のパターンを活用し(図8)、包装紙やカップスリーブといった軽食用向けのパッケージデザイン案を複数提案した(図9)。地域らしさを表現しながらも親しみやすいビジュアルを通じて、販売イメージの共有や販促手段の方向性検討に寄与した。



図8 左:「古川地方初夏の田園」の形状パターン／右:「葉葉山」の配色パターン



図7 林業振興課企画推進班の職員が制作した特用林産物販売会のポスター



図9 軽食用の包装紙やカップスリーブに活用した場合の例

(2) ギフトボックスの簡易ブランディングの提案

複数の地元食品製造企業が、合同PRイベントにおいて各社の商品を詰め合わせた形態のギフトボックスを作製していたが、視覚的な統一感が不足し

ていた。そこで、「Chiikit」で生成したパターン(図10)を用いた掛け紙のパッケージデザインを提案した(図11)。企業の枠を越えて共有できる地域的な視覚要素として、商品イメージの演出に活用され、簡易的なブランディング手法として有効であるとの評価が得られた。



図10 左:「仙台七夕まつり」の形状パターン
／右:「広瀬川灯ろう流し」の配色パターン

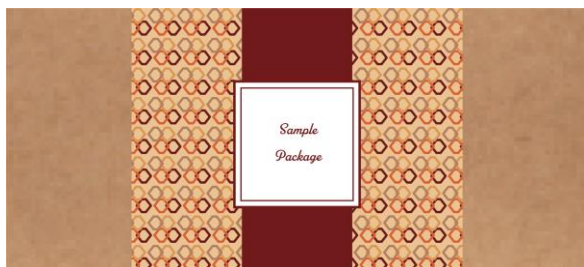


図11 ギフトボックスの掛け紙に活用した場合の例

(3) 干し柿パッケージリニューアルの提案

県内で農作物の生産・販売を行う企業が、自社製造の干し柿のパッケージリニューアルを検討していた。そこで、「Chiikit」を活用した新たなパッケージ案を複数提案した。干し柿を干す風景のパターン(図12)を使用したことで、商品とモチーフが一致し視覚的な説得力や物語性が高まった(図13)。地域資源の背景にある風景をそのまま意匠に落とし込み、親和性を高めるデザイン手法として有効なアプローチの一例となった。

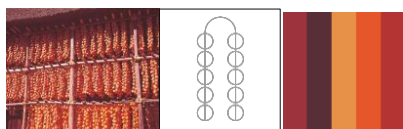


図12 左:「ほし柿」の形状パターン／右:「ほし柿」の配色パターン



図13 干し柿のパッケージデザインに活用した場合の例

(4) フレーバーラインナップの検討

食品加工企業が新商品のフレーバーラインナップを検討していたことを受け、「Chiikit」で生成した配色パターン(図14)を活用し、各フレーバーに対応する色彩案を複数提示した(図15)。視覚的な要素により、風味や特徴の違いを直感的に把握できる構成とし、パッケージや販促物への展開も見据えた活用例として紹介した。企業担当者からは、社内でのイメージ共有やアイデア発想を促進するとの評価を得た。



図14 左上:「塩竈神社の桜」の配色パターン／右上:「塩竈みなと祭」の配色パターン／左下:「マグロ(三陸塩竈ひがしもの)」の配色パターン／右下:「塩竈神社」の配色パターン

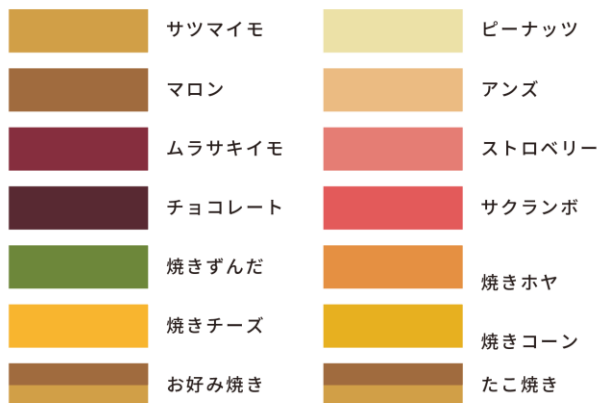


図 15 フレーバライナナップ案の検討に活用した場合の例

(5) 木工加工による新商品のアイデア発想

地域発の製品づくりに関心を持つ木工作家らに対して、新たな製品開発のアイデア創出を支援するため、「Chiikit」の活用可能性を提示した。「Chiikit」は地域の風景写真から独自の形状パターンや配色パターンを生成するツールであり、完成された加工用データを出力するものではないが、視覚的・感覚的に「地域らしさ」を捉える上で有効な素材を提供するものである。今回はその特徴を活かし、「Chiikit」の生成パターンを“組子細工のような意匠”として木材に切断加工で施す可能性について提案した。

実際の説明では、「Chiikit」で生成した形状パターンのイメージ(図16)を基に、Adobe Illustratorで加工用のベクターデータに再構成し、レーザーカッターで切断加工できる木製コースターの加工例を提示した(図17)。これにより、「Chiikit」のパターンを直接製品デザインに応用する方法を具体的に示すことができた。作家からは「地域性を感じさせる装飾要素として面白い」「小物製品から始めて展開できそう」との前向きな評価が得られた。

このように、「Chiikit」は単にデジタル上で完結するツールではなく、「地域らしさ」を視覚的に捉えることでアイデア発想を助けたり、チーム内外とイメージを共有する素材として活用できたりと、デザイン前段階の柔軟な道具として使うことができる。たとえば、試作段階では「どんな雰囲気にするか」「どう地域性を出すか」を整理する手がかりとして使える。さらに、製造工程においても、Illustratorなどのソフトウェアで具体的な加工データを作成していく、という使い方が可能である。視覚的に地域視覚的に地域らしさを形状および配色パターンとして認

識できるという特性を活かし、製造工程に進む前段階でのコンセプトづくりやデザインの原案検討において有効であることが確認された。



図 16 左:「せり」の形状パターン／右:「ミヤマネズ」の形状パターン

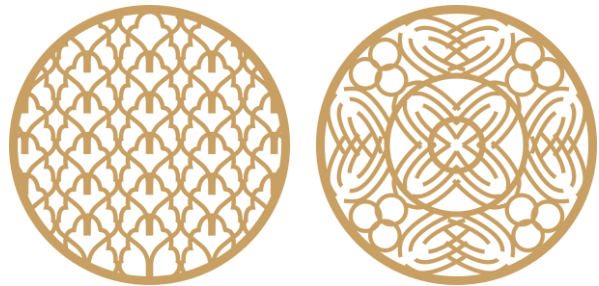


図 17 形状パターンを基に再構成したコースターの加工用ベクターデータの例

4 結言

本研究では「Chiikit」の実用化に向けて、実際の商品開発プロセスを通してシステムの実用性と効果を検証した。しかし、県庁各課や地域企業との連携により実践的な成果が得られつつあるが、現時点で地域企業との取り組みは試作開発の段階にとどまっており、販売実績には至っていない。今後は、試作段階にある事例の市場投入を支援し、成功事例を確立することで、県内企業への波及を促したい。明確な成果を示すことで、県内企業にとっても導入の指針となり、「Chiikit」の普及が加速することが期待される。

次年度以降は、この成果をさらに発展させ、生成AI時代に対応した新たな商品開発プロセスの確立を目指す(「生成AI時代における新たな商品開発プロセスの確立」R7-R8)。具体的には、生成AIを活用した画像生成技術と「Chiikit」のデータベースを組み合わせ、商品デザインやパターン開発の効率化を図る。これにより、地域資源の魅力をもっと直感的かつ効果的に表現し、デザイン面での差別化を可能にする。

さらに、生成AIによる市場分析や消費者トレンド予測を取り入れ、より精度の高い商品企画を実現する。これにより、企業が市場ニーズを的確に把握し、競争力のあ

る新商品を生み出しやすくなることが期待できる。今後の研究では、これらの技術の実証実験を行い、「Chiikit」を活用した、地域企業の持続的な商品開発支援の仕組みの確立を目指す。

参考文献

- 1) 宮城県. “新・宮城の将来ビジョン”.
<https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/seisaku/vision2021.html>, (参照 2024-05-23).
- 2) 益田 佳奈, 篠塚 慶介, 伊藤 利憲. “デジタルファブリケーションによる地域商品開発”. 宮城県産業技術総合センター研究報告.
https://www.mit.pref.miyagi.jp/wp-content/uploads/2023/12/seeds-r4_research01-r.pdf, (参照 2024-05-23).
- 3) 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2024-05-23).
- 4) デジタル庁. “デザインシステム”
<https://www.digital.go.jp/policies/servicedesign/designsystem>, (参照 2024-05-23).

【研究論文】

【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、遠藤 崇正^{*1}、佐久間 華織^{*2}、浦 啓祐、佐藤 勲征
 材料開発・分析技術部（^{*1}現 新産業振興課）、^{*2}企画・事業推進部

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澱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。

この取組を行うため、有識者や企業、地方自治体などと連携した「みやぎアップグレードリサイクルコンソーシアム」を令和3年度に設立し、各機関と連携してリサイクル性の検証を行うため社会実験を行った。

今回は、澱粉系樹脂複合材料で作製した容器を実際のイベントで使用し、その容器を回収、洗浄、粉碎、再生実験を行った。この再生材料について、物性値の変化を調べた結果、熱履歴なしのもの（未使用品）と比較して引張強さに大きな変化はないことを確認した。リサイクルによる再利用の可能性があることが分かり、最終的に再生バイオマス複合プラスチックを原料とするキーホルダーを制作し、イベントやSDGs出前授業などで配布し、これらの活動について広報活動を行った。

キーワード：バイオマス複合プラスチック、澱粉、劣化、再生

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・或いは過渡的なアイデ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、山形大学との連携により生まれた澱粉系樹脂複合材料に注目した。この材料は、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)~4)}のとおり、産業技術総合センターでは、令和3年度よりバイオマス複合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、バイオマス複合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、先に挙げた澱粉系樹脂複合材料を用いた容器を作製((株)コバヤシ製)し、各種イベントで使用していただいている。

しかしながら、如何に澱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、我々は澱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、未使用の澱粉系樹脂複合材料を原料とし、容器(皿、どんぶり)を(株)コバヤシに作製依頼し

た。この作製した容器をイベントで食器として使用し、使用済みの容器を回収、洗浄、粉碎、再生までを行う社会実験をみやぎアップグレードリサイクルコンソーシアムの関係機関と共同で行った。この回収材について、当センターで物性を調査した結果を報告する。

2 実験(社会実験、リサイクル性評価実験)

2.1 社会実験

有識者と企業、地方自治体その他の団体等が連携して、持続可能な資源循環社会を目指し宮城県が企業と共同開発したバイオマス複合プラスチックのアップグレードリサイクル体制を構築し、社会実装することを目的として、「みやぎアップグレードリサイクルコンソーシアム」を令和3年9月に設立した。この目的を達成するため、以下の活動を令和3年度～令和6年度の4年間行った。

- (1) バイオマス複合プラスチックの利用と回収、再商品化の実証試験
- (2) 使用済みバイオマス複合プラスチックのリサイクルに伴う課題の意見交換及び情報共有、研究調査
- (3) 持続可能な資源循環システムの普及と社会実装のための取組みの企画、開催への参画・協力、政策提言
- (4) (1)から(3)に掲げる活動に附帯又は関連する活動

社会実験では、東松島市で行われるイベントにて、飲食ブースで使用する容器として、バイオマス複合プラスチック(澱粉系樹脂複合材料)の容器、カトラリー、袋を提供し、会場内に回収ボックスを配置して使用後に回収した。回収ボックスでどのように分別されたかを確認し、回収したバイオマス複合プラスチックを運搬・洗浄・粉砕・再生し、リサイクル性の評価実験を行った。また、リサイクルに伴う課題の意見交換を関係者で行うと共に再商品化の検討を行った。

2.2 材料(リサイクル性評価実験)

(株)コバヤシから提供された生澱粉60%を含んだポリプロピレン(PP)(S60PP)で作製した容器(図1 皿、どんぶり)を毎年(令和3年度～令和6年度)11月に開催される東松島市産業祭にて、食器として使用した。使用済みの容器を回収・洗浄・粉砕・乾燥したものを試料として用いた。



図1 澱粉含有PP製容器(どんぶり、皿)

2.3 回収材を用いた物性評価用試験片の作製(リサイクル性評価実験)

回収材は射出成形機(JSW J50E-C5)を用い、

表1 各試料の作製条件

		S60PP
組成	澱粉	生澱粉 60wt. %
	樹脂	PP
押出	押出(再生)回数 [回]	0, 1, 3, 5
	シリンダ温度 [°C]	180
	樹脂温度 [°C]	195
	スクリュ回転数[rpm]	45
成形	シリンダ温度 [°C]	190
	型温 [°C]	50

JIS K7139に規定されるA1形ダンベル試験片に成形した。ダンベル試験片は平行部長さ80mm、平行部幅10mm、平行部厚さ4mm、全長約190mmである。成形条件を表1に示す。

2.3 評価方法

2.3.1 引張試験(リサイクル性評価実験)

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、引張破断ひずみを測定した。試験速度は50mm/min、チャック間距離は115mmである。試験本数はn=5である。

2.3.2 シャルピー衝撃試験(リサイクル性評価実験)

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。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 結果(社会実験、リサイクル性評価実験)

3.1 社会実験

前述のとおり、バイオマス複合材料プラスチックの利用と回収、再商品化の実証試験を行うため、毎年11月に東松島市で行われるイベントで、バイオマス複合プラスチック容器の使用、回収、再生までを行った。

令和3年度～令和6年度にイベントで使用したバイオマス複合材料プラスチック容器(どんぶり形状)の使用数と回収数の結果に以下に示す(表2)。

表2 使用数と回収数の推移

	令和6年	令和5年	令和4年	令和3年
使用数	1,050 枚	775 枚	2,008 枚	2,265 枚
回収数	975 枚	697 枚	1,427 枚	694 枚
割合	93%	90%	71%	31%

初年度(令和3年度)の回収割合は、31%と低かったものの、令和4年度以降回収方法を見直し、イベント会場にあるリサイクルステーションで来場者・出展者に呼びかけ等を行って周知し、回収率を上げることができた。

図2、図3は、それぞれイベントのお振る舞いで使用されたどんぶり、イベント会場に設置したリサイクルステーションの写真である。



図2 イベントで使用した容器



図3 イベントに設置したリサイクルステーション

また回収した容器は、洗浄・粉砕し、リサイクル可能な樹脂を選別・再生し、キーホルダーとして、再商品化を行った(令和6年度)。

図4～6に示すとおり、回収した容器は概ね洗浄粉砕できていたが、一部汚れや異物混入が認められ、再生量に影響した。



図4 洗浄・粉砕した容器



図5 洗浄・粉砕後、汚れが残ったもの



図6 洗浄・粉砕後、混入した異物

令和6年度の回収・再生量の結果を表3にまとめる。

表3 令和6年度の容器回収から再生までの割合

	重量	割合	備考
使用量	38.7kg	—	イベントで使用
回収量	36kg	93%	収集運搬事業者へ
引取量	30.8kg	80%	リサイクル事業者へ
再生量	21.7kg	56%	成形事業者へ

回収率93%は高いが、異物混入や洗浄不十分な場合(油汚れ等の場合)もあり、再生量は56%に留まった。

なお、令和6年度は、3年間(令和3年度～令和5年度)の社会実験の経験と成果に基づいて、本コンソーシアムをはじめ、大学、自治体、県内のリサイクル事業者及びプラスチック容器製造事業者などと連携し、すべて民間の事業者で収集・運搬・洗浄・粉碎・再生し、最終的に再生バイオマス複合プラスチックを原料とするキーホルダーを制作(再商品化)することができた(図7)。

課題はあるものの社会実装が可能であることを示すことができた。



図7 再生材を活用し商品化したキーホルダー

3.2 引張試験(リサイクル性評価実験)

回収により材料物性が低下すると、引張破断伸びやシャルピー衝撃強度が低下する。今回回収した材料の引張破断伸びの結果を過年度の回収材の結果をあわせて図8に示した。図8には、引張破断伸びの傾向をみるために過年度の実施した単純押出負荷材の結果も記載した。図2により、今回の回収材は過年度の回収材と変わらない結果であり、単純押出負荷材の1回負荷材とほぼ同じ結果である。

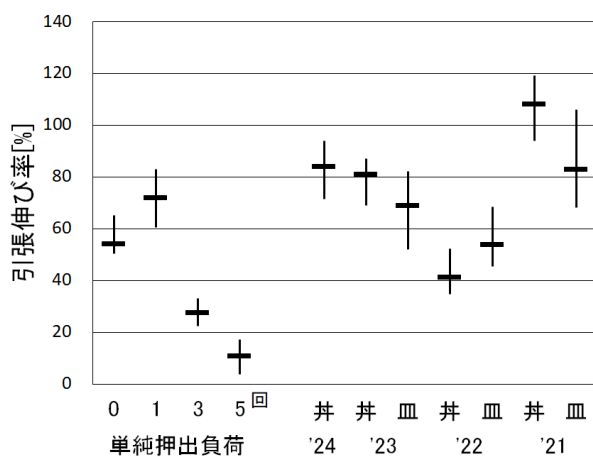


図8 引張伸び率

3.3 シャルピー衝撃試験(リサイクル性評価実験)

次に、図9にシャルピー衝撃試験結果を示す。図8同様、過年度の回収材と単純押出負荷材の結果もあわせて記載する。試験片は全て部分破壊であった。引張伸び同様、今回の回収材は過年度の回収材と変わらない結果であり、単純押出負荷材の1回負荷材と同程度の結果であり、再利用可能と判断した。

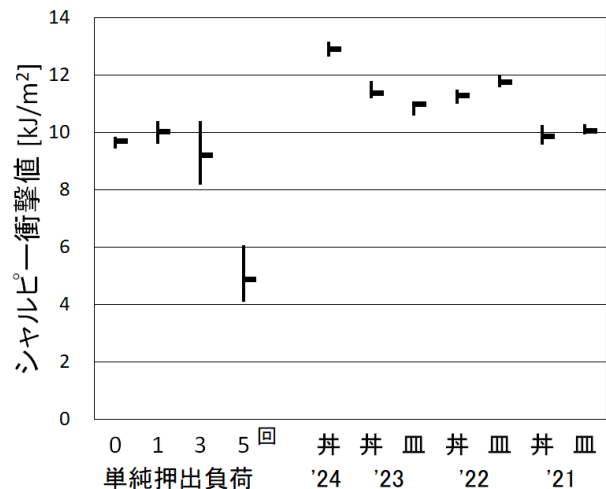


図9 シャルピー衝撃試験結果

4 結言

宮城県発バイオマス複合プラスチックである澱粉樹脂複合材料を原料とし容器を作製し、イベントで食器として使用した。使用済みの容器からの回収材の物性を調査した。その結果、今回の回収材は過年度の回収材と変わらない結果であり、単純押出負荷材の1回負荷材と同程度の結果であり、再利用可能と判断した。

令和6年度は、3年間(令和3年度～令和5年度)の社会実験の経験と成果に基づいて、本コンソーシアムをはじめ、大学、自治体、県内のリサイクル事業者及びプラスチック容器製造事業者などと連携し、すべて民間の事業者で収集・運搬・洗浄・粉碎・再生し、最終的に再生バイオマス複合プラスチックを原料とするキーホルダーを制作(再商品化)することができた。課題はあるものの社会実装が可能であることを示すことができた。

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、東北大学、東松島市、(株)コバヤシ、日の丸合成

樹脂工業(株)には社会実験に係る様々なご協力をいただきました。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. 澱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
- 3) 推野敦子、佐久間華織、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4年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2023、No.20
- 4) 推野敦子、遠藤崇正、佐久間華織、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 4 年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2024、No.21

【研究論文】

【令和4～6年度 県単独試験研究】

多変量解析を活用した工程管理技術の検討

羽生 幸弘

食品バイオ技術部

食品の香味評価には、官能評価と機器分析が広く用いられるが、前者は評価者の個人差、かつ外的要因による影響、後者は網羅的な評価が難しいなど、それぞれ課題がある。本研究では、各種機器分析結果を多変量解析による解析を行うことで総合的な評価を行い工程管理の一助とすることを試みた。

仙台味噌の熟成工程において、味噌の味や香り、一般成分を分析し、その分析値を統合して判別分析を行った結果、熟成期間毎のグループとして分かれた。さらに、未知サンプルの熟成期間の判定を試みた結果、実際の熟成期間と一致した。また、因子負荷量を基にして各データのグループ間の判別への寄与の大きさを確認したところ、従来用いられている熟成指標に加え、香氣成分の1つである3-メチルブタナールが指標として利用できる可能性があることが示唆された。

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

食品の製造管理に際しては、多くの場合、熟練工による官能評価が欠かせない。官能評価はあらゆる要素を網羅的に評価できるが、個人の能力差が大きく、温度、照明の明るさなど外的要因の影響も少なくない。一方、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) などの装置を用いた味や香りの成分分析も広く用いられているが、網羅的に評価するには限界がある。

そのため官能評価の可視化に向け複数の機器分析結果の関連性を検討するため多変量解析が用いられることが多い。多変量解析とは変数間の相互関連を分析する統計処理手法の総称であり、複数のデータを要約する主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) や類似するグループを判定する判別分析 (Discriminant Analysis, DA) などが挙げられる¹⁾。

そこで本研究では、本県特産品である仙台味噌の熟成工程をモデルケースとして取り上げ、分析結果を多変量解析により可視化、熟成程度の判定など製造現場の判断に利用可能か検討した。

令和4年度は、味覚センサーでの評価と香氣成分分析で得られたデータを結合して実施したPCAにより、熟成期間との相関を検討し機器分析により味噌の熟成を評価できる可能性が示唆された²⁾。

前報 (令和5年度) では、香りの評価の精度向上を目指し、香氣成分分析データのDAへの活用を試みた結

果、未知サンプルの熟成程度の判定の可能性が示唆された。さらにガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS) による化合物の推定結果をヘッドスペースガスクロマトグラフ (HSGC) へ適応したことにより、データ収集を効率化することができた³⁾。

今年度は、昨年度までの香りの機器分析結果に、味覚センサーやpH、アルコール等の一般成分分析の結果を統合することによる未知サンプルの熟成期間判定の精度向上、そして因子負荷量を基に判別への寄与が高いデータの抽出を試みたので報告する。

2 実験方法

本研究では、前報のHSGCの熟成期間をグループとしたDAについて、さらに、味覚センサーおよびpH、アルコール等の一般成分分析のデータを加えてDAを行った。各グループの分離状況の評価するとともに、未知サンプルの熟成期間の判定および判別への寄与が大きいデータを因子負荷量から確認した。

2.1 供試試料

昨年度分析した試料に加え、製造ラインの熟成工程より、仕込時および熟成1ヵ月ごと3ヵ月までの味噌を県内味噌製造業2社から、また、仕込時および熟成1ヵ月ごと2ヵ月までの味噌を1社からそれぞれ約1 kg提供されたものを用いた (合計35サンプル)。試料は約100 gに分

け、試験に供するまで -20°C で保管した。

2.2 香気成分分析

提供されたサンプルを前報と同様にHSGCにより香気成分分析を行った。つまり、サンプルを5 g採取し、密封したのち 50°C で30分インキュベートした際の香気成分を分析した。得られたクロマトグラムから、前報にて化合物を推定したピークのピーク面積を測定値とした。

2.3 味覚センサーによる味評価

味噌に10倍量の蒸留水を加えホモジナイズし、遠心分離(4,000 rpm、10 分)を行った後、上清をさらに10倍希釈したものを測定サンプルとして、味覚センサー(α Astree, アルファ・モス株式会社)に供した。測定はサンプルに7つのセンサー(AHS、PKS、CTS、NMS、CPS、ANS、SCS)を浸して攪拌しながら行い、応答値が安定する120秒後の値を測定値とした。

2.4 一般成分分析

試験に用いた味噌の水分、総窒素、塩分、pH、酸度Ⅰ、酸度Ⅱ、総酸度、アルコール、直接還元糖、アミノ態窒素、水溶性窒素、タンパク分解率、タンパク溶解率、色調(Yxy表色系)を基準味噌分析法⁴⁾により測定した。測定は宮城県味噌醤油工業協同組合(以下、味噌組合)で実施した。

2.5 DAによる味噌の熟成期間の判定

味噌の熟成期間の判定をHSGCによる測定値(以下、HSGCデータ)、味覚センサーによる測定値(以下、

Astreeデータ)および一般成分分析結果(以下、一般成分データ)を用いて、DAにより行った。DAはAlphaSoft(アルファ・モス(株))を用いた。

前報と同様に供試サンプルの熟成期間(仕込時、1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月)をグループとして設定した後、各期間の味噌のHSGCデータ、Astreeデータ、一般成分データをソフトウェアの判別分析機能を用いて処理し、グループの分離状況を確認した。その後、熟成期間の判定を行いたいサンプル(以下、未知サンプル)AからFの各測定データを読み込み、未知サンプルが帰属するグループを判定した。

さらに、各成分の因子負荷量を算出し、グループの判別に大きく寄与する成分の抽出を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 DAによる味噌の熟成期間の判定

前報のデータに今年度の分析データを加えて判別分析を行った。HSGCデータのみで処理をした結果(図1(a))、熟成期間毎のグループが重なり、十分に分離できなかったが、HSGCデータとAstreeデータ、一般成分データを統合して判別分析を行った結果(図1(b))、仕込時のグループとそれ以外のグループに分かれ、熟成の期間で判別される結果となった。

今回の目的は未知サンプルの熟成期間の推定であることから、仕込時を除いた残りのグループ(熟成開始後1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月)のデータを用いて再度判別分析を試みた。その結果、熟成期間が長いグループの一部の測定結果が短いグループと重なる傾向が見られた(図未掲載)。そこでサンプルの提供元に確認を行ったところ、熟成温度に異常があり進行が遅かったとのことであった。このため、該当するサンプルのデータを異常

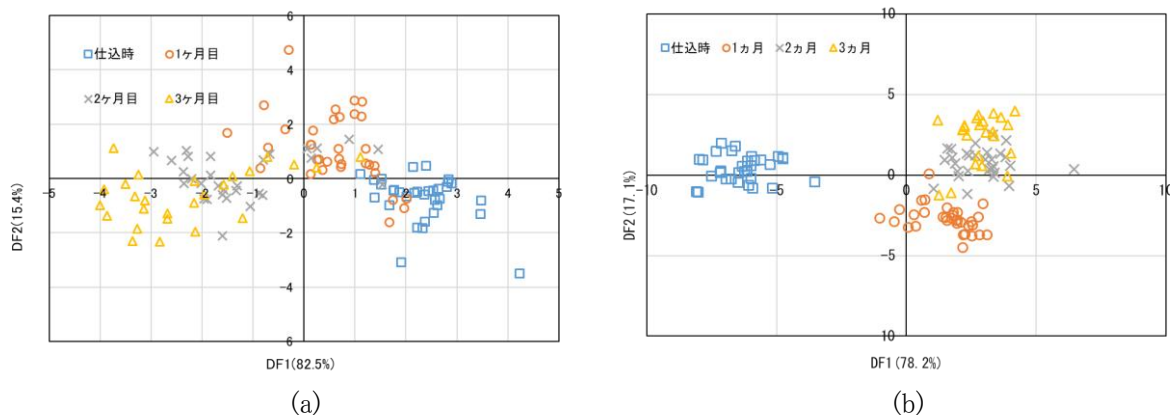


図1 判別分析結果((a)HSGC データのみ、(b)HSGC データ、Astree データ、一般分析データを統合)

値として除外し、再度判別分析を実施したところ、熟成期間の異なる各グループがまとまって配置され、熟成が進むと変化量が変換することが確認でき、さらに、DF1の寄与率が89.8%であることから各グループはDF1で判別されていることが示唆された。この結果を用い、未知サンプル6点の熟成期間の判定を行った(図2)。

判定結果を表1に示す。未知サンプルAおよびFについては、実際の熟成期間と同じ期間のグループがないため、最も近いグループに帰属されたが、他のサンプルについては実際の熟成期間と同じグループに帰属された。特にサンプルCは前報では判定結果と実際の熟成期間が異なっていたが、香り・味・一般成分データの統合により、判定結果と熟成期間が一致し、判定精度の向上が見られた。

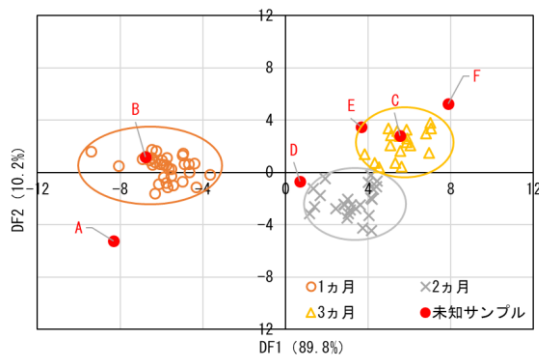


図2 熟成1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月の判別分析結果
および未知サンプル判定結果

表1 未知サンプルの判定結果と実際の熟成期間

サンプル	判定結果	実際の期間
A	1ヵ月	仕込時
B	1ヵ月	1ヵ月
C	3ヵ月	3ヵ月
D	2ヵ月	2ヵ月
E	3ヵ月	3ヵ月
F	3ヵ月	出荷時(4ヵ月)

3.2 因子負荷量を用いた寄与データの確認

判別分析の結果、未知サンプルの熟成状態がどの熟成期間に相当するかを判定することが可能となったが、判別に用いるデータ数としてHSGCが15、Astreeが7、一般成分が14であることから因子負荷量を参考にしてグループ間の判別に寄与の大きいデータの抽出を試みた。因子負荷量とは各因子(データ)と各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成分との相関が高いとされている。

各データの因子負荷量を図示した結果を図3に示す。判別分析の結果、DF1の正の方向に熟成期間が長いグループが配置されていることから、因子負荷量が正の値を示すデータは熟成期間が長くなるほど数値が大きくなることを示し、逆に負の値を示すデータは熟成期間が長くなるほど数値が小さくなることを示している。各データのDF1に対する因子負荷量(表2)を見ると、正の値を示すデータのうち、寄与が大きいものは酸度I、総酸度、3-メチルブタナールであり、負の値を示すデータで寄与が大きいのはY(%)、pH、AHS(味覚センサー)であった。

味噌は熟成が進むとともに、アミノ酸や有機酸が生成されることから、熟成に伴い酸度は増大し、pHは減少することが知られている。さらに、Y(%)は明度を表しており、本場仙台味噌統一仕込要領⁵⁾においても、熟成管理のため色の測定を推奨している。今回、これまで用いていたこれらの指標の重要性が示される結果となった。また、香気成分として因子負荷量が高かった3-メチルブタナールは濃度が低いものの、熟成の進行の指標の一つとして活用できる可能性が示唆された。

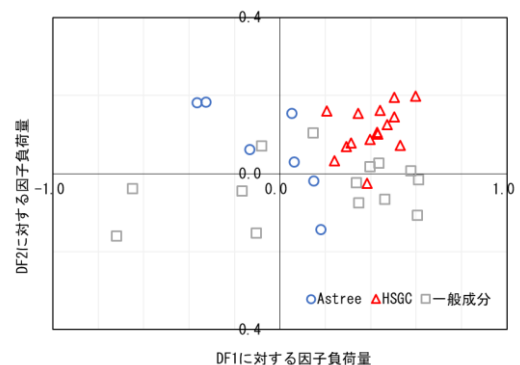


図3 熟成1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月の判別分析に
おける各データの因子負荷量

4 結言

本研究では仙台味噌の熟成工程において、味や香り、一般成分などの機器分析結果について、統計処理の一つの手法である多変量解析を用いた熟成期間の判定についての検討を行ったところ、以下が明らかになった。

- (1) HSGCデータに、Astreeデータ、一般成分分析データを統合して判別分析を行ったところ、未知サンプルの熟成期間判定の精度が向上し、客観的な工程管理につながることを示唆された。
- (2) 因子負荷量からグループ間の判別への寄与が大きい

い測定データは、既に指標として利用されているpHや酸度、色調を表すY(%)等が挙げられ、さらに香気成分の1つである3-メチルブタナールが熟成の指標となる可能性が示唆された。

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および組合員の皆様にはサンプル提供やご助言を頂くなど多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 佐藤信. 食品を対象とした多変量解析法. 化学と生物. 1982, 20(6), p.390-398
- 2) 羽生幸弘, 浅野壮宏, 小山誠司. 多変量解析による工程管理手法の検討. 令和4年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2023, 20, p.69-73
- 3) 羽生幸弘. 多変量解析による工程管理手法の検討. 令和5年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2024, 21, p.45-50
- 4) 全国味噌技術会. 新・味噌技術ハンドブック 付基準みそ分析法. 2006
- 5) 宮城県味噌醤油工業協同組合. 本場仙台味噌統一仕込要領. 2024

表2 各測定データのDF1に対する因子負荷量

データ名	因子負荷量	データ名	因子負荷量	データ名	因子負荷量
酸度Ⅱ	0.61	メチオノール	0.43	CPS	0.15
総酸度	0.61	アルコール	0.40	水分	0.15
3-メチルブタナール	0.60	酢酸エチル	0.40	NMS	0.064
酸度Ⅰ	0.58	ヘキサン酸エチル	0.38	ANS	0.053
酢酸イソアミル	0.53	2,3-ブタンジオール	0.35	塩分	-0.082
2-メチルブタナール	0.50	アミノ態窒素	0.35	総窒素	-0.10
イソペンチルアルコール	0.50	タンパク分解率	0.34	PKS	-0.13
2-メチル-1-プロパノール	0.47	フルフラール	0.31	直接還元糖	-0.17
可溶性窒素	0.46	2-メチルブタン酸エチル	0.29	SCS	-0.33
イソ吉草酸	0.44	酢酸イソブチル	0.24	AHS	-0.37
タンパク溶解率	0.44	1-ブタノール	0.21	pH	-0.65
エタノール	0.43	CTS	0.18	Y(%)	-0.72

【研究論文】

【令和4～6年度 県単独試験研究】

イチゴ「にこにこベリー」の収穫後の成分変化と輸送試験 ー 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 ー

高山 詩織

食品バイオ技術部(現 農政部園芸推進課)

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ため、高単価で取引されるケーキ用(業務用)としての適性が高いことが知られている。R6年度は、さらなる販路拡大と品質の均一化を目指し、収穫後の果実成分・硬度の経時変化の調査と、主要な出荷先である札幌への輸送試験を行った。その結果、収穫から7日後まで果皮硬度、糖、有機酸に差はみられず、札幌への輸送試験においても、果皮硬度、Brixはほぼ保たれた。一方、果皮に白い部分が多い未熟な状態で収穫すると、「にこにこベリー」は「とちおとめ」に比べ、日数が経過しても白い部分が残る傾向がみられた。

キーワード: イチゴ、「にこにこベリー」、果実成分、果皮硬度、経時変化、着色程度

1 緒言

宮城県の園芸品目の中でイチゴは最も産出額が多く(農水省「令和5年生産農業所得統計」67億円)、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。

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、ケーキを始め、和菓子、デザートなど幅広い利用が期待される。

そこで、令和4年度より品質の均一化と品質の向上による販売価格の安定とケーキ用取引の拡大を目指し、「にこにこベリー」における客観的データの取得を試みた。令和4年度は、ケーキ用として多く利用される「とちおとめ」を対照とした特性調査を実施し、果実の硬さ、食味試験の色が「とちおとめ」を上回り、香りには差がみられないことが明らかとなった¹⁾。令和5年度は、「にこにこベリー」を利用するケーキ店などから、購入時期により品質にばらつきがあるという声があり、①着色程度と果実性状、②収穫時期及び生産者と果実性状について調査し、「にこにこベリー」の出荷に適する着色程度と、ばらつきが生じる要因について糸口を見出すことができた²⁾。

今年度は、さらなる販路拡大と品質の均一化を目指し、実需者が利用するまでを想定した収穫後7日間の果実について調査を行い、実需者の手元に届くまでの

「にこにこベリー」の特性変化を把握することとした。さらに、主要な出荷先である札幌への輸送試験を行い、果実の状態を調査した。

2 調査内容及び方法

2.1 収穫後の果実変化

2.1.1 試料採取及び供試品種

「にこにこベリー」のLサイズ11 g以上15 g未満の正常果を試料とした。外観の着色については、全国農業協同組合連合会宮城県本部(以下、JA全農みやぎ)発行の「仙台いちごカラーチャート」に基づき5～6分着色を3番、4～5分着色を2番とした。試料は令和5年12月、令和6年2月、4月に採取し、直ちに当センターの低温室(5℃)に搬入し、収穫1日後、2日後、4日後、7日後に、果皮の色調、硬度、Brix、糖含量、有機酸含量、含水率及び香氣成分の測定を実施した。

2.1.2 色調及び硬度の測定

色調は、分光測色計(コニカミノルタジャパン(株)、CM-700d)を用いた。表色系はCIE Lab色空間、D65光源、正反射光除去方式(SCE)、10°視野として、各測定において、5果の果実陽光面赤道部、陽光面から180度回転した陽裏面赤道部を測定し、平均値を算出した。測定は、1日目から7日目まで同一の果実で行った。

硬度は、クリープメーター（（株）山電、RE2-33005）を用いた。ロードセル19.6 N、測定速度1 mm/sec、直径3 mmのプランジャーを用い、プランジャーの先端が果実表面の赤道部に瘦果を避けて垂直に貫入させた³⁾。既報⁴⁾に従い、果皮硬度、果肉硬度、果芯の硬度を求めた(図1)。各測定は6果の平均値を算出した。

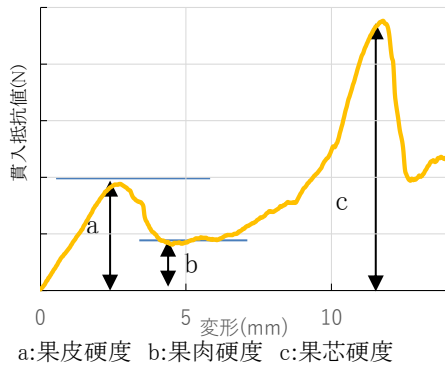


図1 イチゴ果実各部位の硬度

2.1.3 Brix、糖、有機酸及び含水率の分析

個体差を低減するため、25果を縦に4等分したものを試料とし、Brix、糖、有機酸、香気成分分析を行った。Brixは、試料のうち1/4を搾汁し、ポケット糖酸度計(アタゴ(株)、PAL-BX|ACID121)を用いて測定、2反復の平均値を分析値とした。

糖及び有機酸の分析用試料の調製は、以下のとおり行った。前述の試料1/4をまとめて凍結乾燥¹⁾し、粉碎した試料2 gに75%エタノール20 mlを加えて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。

糖含量は、高速液体クロマトグラフィー（（株）日立ハイテクサイエンス、HPLC Chromaster、以下「HPLC」という。）により分離し、蒸発型光散乱検出器(ELSD)により検出、定量した。カラムはAsahipak NH2P-50 4E（（株）レゾナック）、移動相は75%アセトニトリル、カラムオーブン温度40℃、流量1.2 ml/min及び注入量10 µLとした。

有機酸は、既報⁵⁾の通り行った。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。)により分離し、ACQUITY シングル四重極質量検出器により検出、イチゴの有機酸の主成分であるクエン酸とリンゴ酸を定量した。

含水率は、凍結乾燥前後の重量を測定し、2反復の

平均値を算出した。

2.1.4 官能評価装置付きガスクロマトグラフ質量分析装置(以下、GCMS/O)による香気成分分析

香気成分は、固相マイクロ抽出法(以下、「SPME」という。)により分析した。2.1.3Brixの測定に用いた果汁3 mlをバイアルに封入し、SPMEに気相(以下、ヘッドスペース)の成分を吸着させ、官能評価装置付きガスクロマトグラフ質量分析計（（株）島津製作所、GCMS-QP2020NX）に供した。SPMEファイバーは80 µm、DVB/C-WR/PDMS（（株）島津製作所）を使用し、吸着は50℃、30分、脱着は240℃、2分で行った。カラムはDB-WAX(内径0.32 mm×60 m、膜厚0.5 µm、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、カラム温度40～240℃、昇温速度4℃/minで行った。分析により得られた質量スペクトル及び保持時間を、米国国立標準技術研究所(NIST)ライブラリと照合することで、成分を推定した。

2.1.5 ヘッドスペースガスクロマトグラフ(以下、HSGC)による香気成分分析

香気成分は、2.1.4と同様に果汁3 mlをバイアルに封入し、ヘッドスペース法により実施した。試料を50℃、30分加温した後、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（（株）島津製作所、HS-20/Nexis GC-2030）により分離し、水素炎イオン検出器(FID)により検出、定量した。カラムはDB-WAX(内径0.25 mm×30 m、膜厚0.25 µm、アジレント・テクノロジー(株))、キャリアガスは窒素を用い、カラム温度40～240℃、昇温速度20℃/minで行った。

2.2 輸送試験

2.2.1 試料採取及び供試品種

試験には、山元町の生産者が栽培した「にこにこベリー」及び「とちおとめ」を供試した。試験は令和6年1月と令和7年1月の2回実施した。前述の「仙台いちごカラーチャート」の2番及び3番の着色程度で、11～20 gの正常果を、1パック当たり下段6粒、上段9～11粒の2段に置き並び、4パックを1つの段ボールに入れたものを、5段積み重ね紐でまとめた。札幌への輸送は、令和6年1月17日から1月19日にかけて、山元町から八戸港まで陸

上冷蔵輸送(5℃)し、八戸港から苫小牧西港まで同一のトラックで海上輸送後、苫小牧から札幌みらい中央青果株式会社まで陸上輸送した。令和7年は、1月22日から1月24日にかけて同様にトラックによる陸上冷蔵輸送を行ったが、海上輸送は仙台港から苫小牧西港まで行った。調査は、出荷前にみやぎ亘理農業協同組合(以下、JAみやぎ亘理)いちご選果場にて外観の写真撮影、硬度、Brixを測定し、着荷後は、札幌みらい中央青果株式会社で出荷前と同様の測定、及び市場関係者による食味試験を行った。写真撮影は同一のバックを用い、硬度、Brixは破壊試験のため同一ロットの別果実を用いた。輸送中の段ボール内の温度・湿度は、おんどとり((株)ティアンドデイ、TR-72U及びTR51i)で計測した。

2.2.2 硬度の測定

硬度は、アナログ果実硬度計((株)PPLS、GY-02)を用いた。貫入させるプランジャーの直径は3.5 mm、自作の稼働テーブルを用い、貫入速度は一定とした。貫入箇所は果実表面の赤道部とし、プランジャーの先端は瘦果を避け垂直に貫入するようにした³⁾。各測定において10果の平均値を算出した。

2.2.3 Brixの測定

試料は1果ごとに搾汁し、2.1.3と同様の糖酸度計を用いて測定、2反復の平均値を求めた。各測定において、10果の平均値を算出した。

2.2.4 食味試験(官能評価)

食味試験は、市場関係者、イチゴ生産者、JA全農みやぎ、JAみやぎ亘理、県関係者20名で、「外観の光沢」、「断面の赤色」、「香り」、「食感」、「甘味」、「酸味」、「総合評価」について、それぞれ5点上位の5点法で行った。

3. 試験結果

3.1 収穫後の果実変化

3.1.1 外観の色調

「にこにこベリー」は、前年の試験結果と同様に、着色程度2に比べ着色程度3は、明るさの程度を表す⁶⁾L値は低下し、赤～緑を表すa値は大きくなった(表1、図2)。

収穫後は、着色程度に関わらず徐々にL値が低下し、a値が増加する傾向がみられ、5℃で貯蔵中も、果皮の赤色部分の赤みが増すことが明らかとなった。

3.1.2 硬度

「にこにこベリー」は、収穫後7日目まで果皮硬度に差はみられなかった(表1、図2)。果肉硬度、果芯硬度は、2日目にやや低下する傾向がみられたが(データ省略)、4日目～7日目は1日目と差がみられなかった。

3.1.3 糖、有機酸及び含水率

Brix及び糖は着色程度で差がみられなかった。(表1、図2)。収穫後7日目にBrixがやや低下する傾向がみられたが、有意差はみられなかった。Brix及び糖は、収穫月で差がみられた。

有機酸も着色程度で差はみられなかった(表1、図2)。収穫後は、既報⁷⁾と同様にリンゴ酸が有意に減少したが(データ省略)、リンゴ酸の含量は微量であるためクエン酸を合わせた有機酸含量に差はなかった。

含水率は、収穫月による差がみられたが、着色程度、収穫後の日数による差はみられなかった(表1、図2)。暖候期に果実の含水率は高まる傾向がみられた。

3.1.4 香気成分

収穫1日目と7日目のHSGCの測定結果を図3に示す。クロマトグラムにおいて一部のピーク面積に差がみられた。GCMS/Oの結果から香気成分を推定し、HSGCの結果と合わせてピーク面積の比較を行ったところ、草や葉のにおいの主要な成分で青葉アルデヒドと呼ばれる2-Hexenalが、1日目より7日目で減少し、収穫後、日数が経過すると成分量が減少する傾向がみられた。

3.2 輸送試験

3.2.1 温湿度の変化

輸送過程における箱内の温湿度の推移を図5に示す。箱内温度は、令和6年は5～10℃で推移し、市場で荷下ろし後、外気の影響を受け0～5℃で推移した。令和7年は10℃前後で推移し、荷下ろし後は冷蔵庫で保管したため、5℃で推移した(図5)。

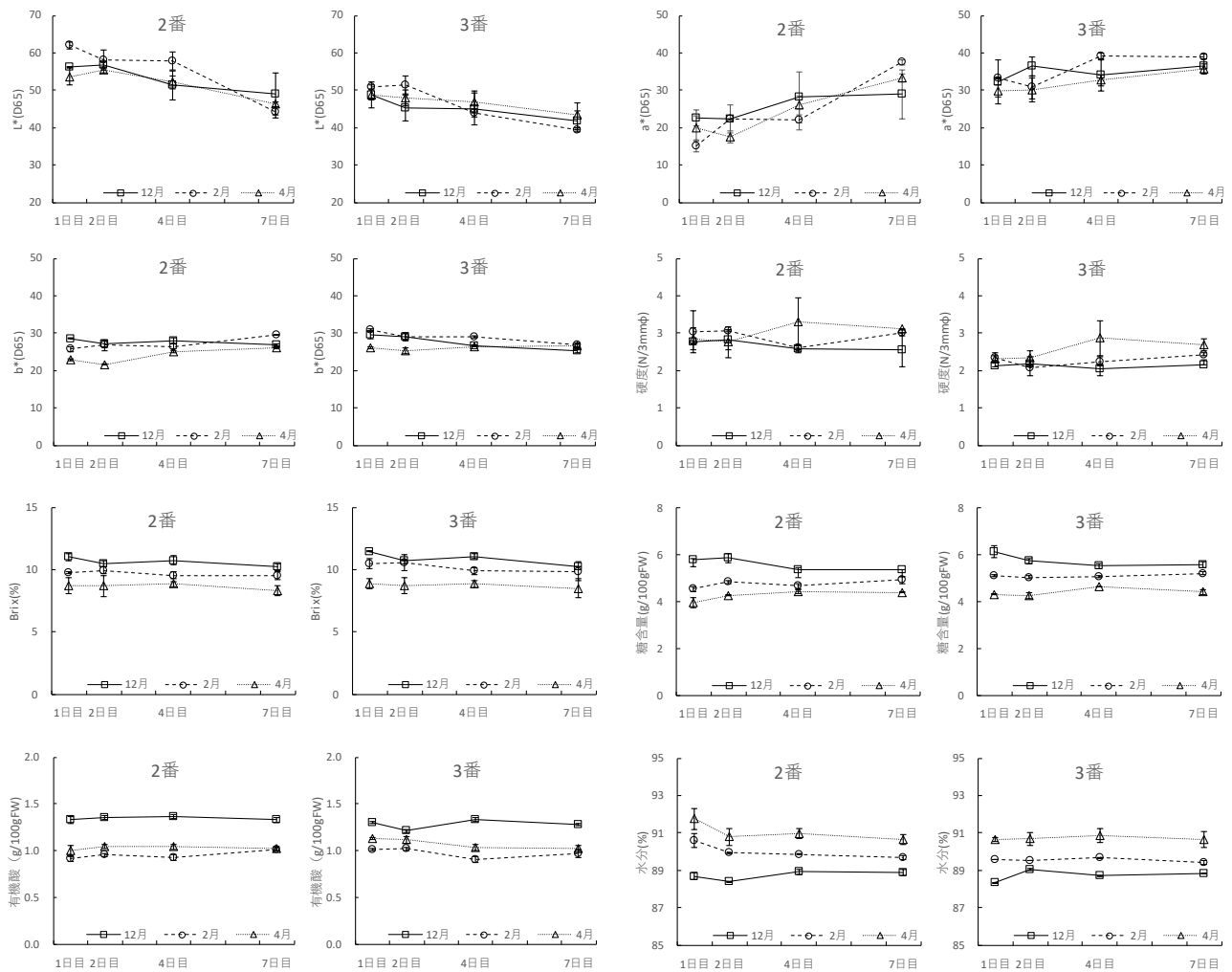


図2 収穫後の果実特性の変動
エラーバーは標準誤差を示す。

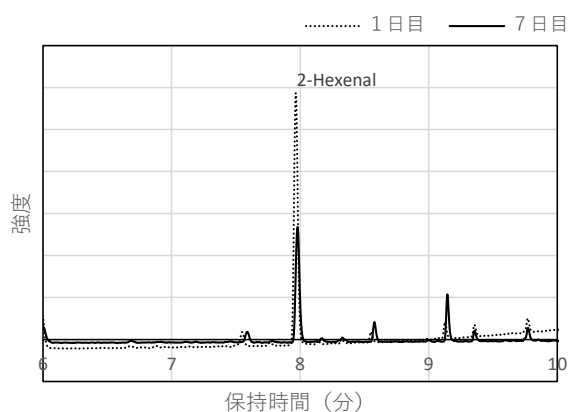


図3 収穫後1日目と7日目の果実香気成分

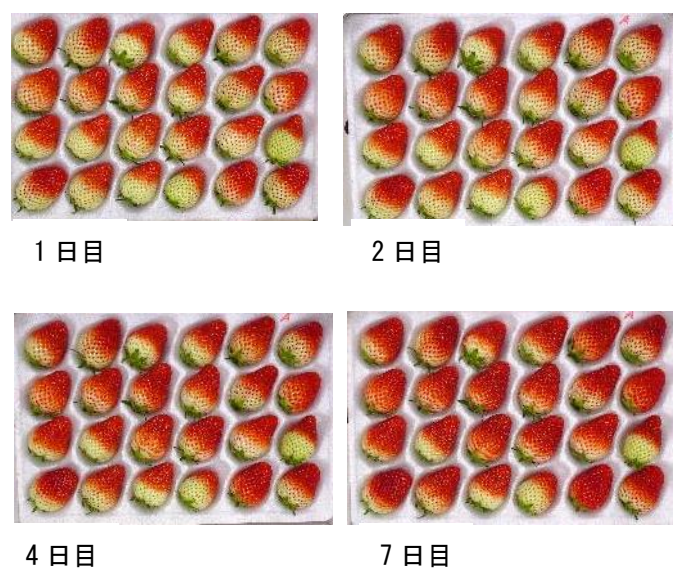


図4 収穫後の果皮色の変化
にこにこベリー-2番 (4/14 収穫)

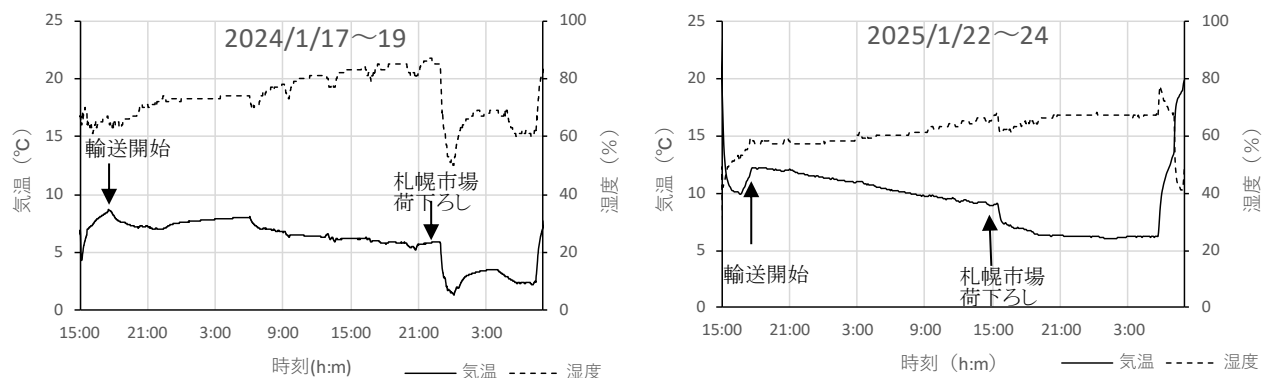


図5 輸送試験時における箱内温湿度の変化

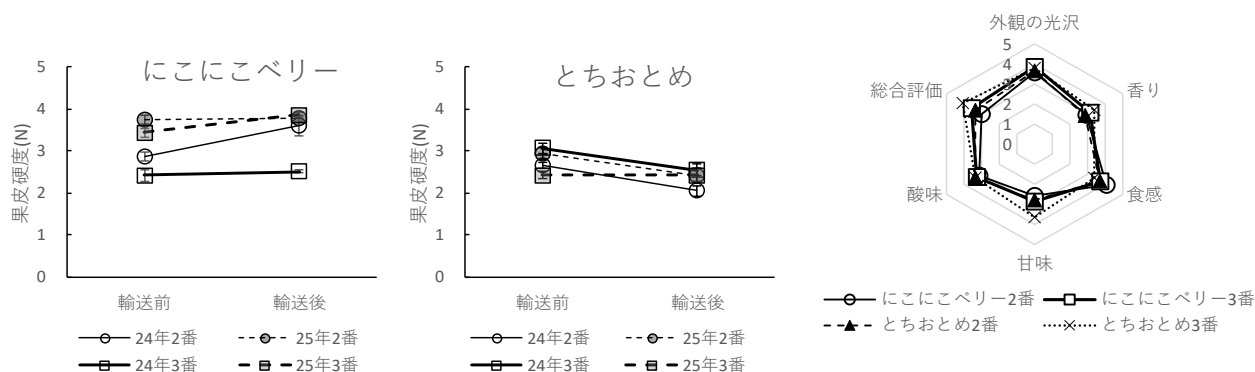
図6 輸送前後の果皮硬度の変化
エラーバーは標準誤差を示す

図8 輸送後の食味評価

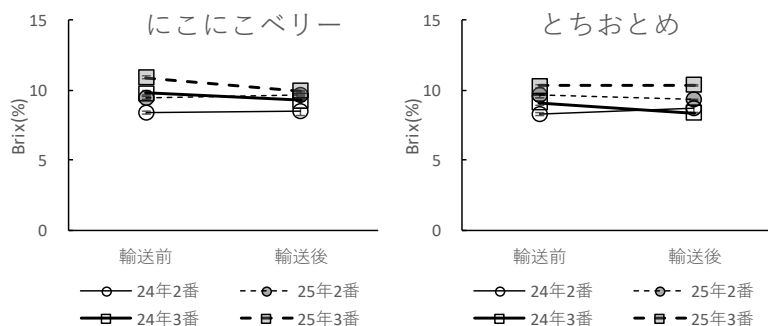
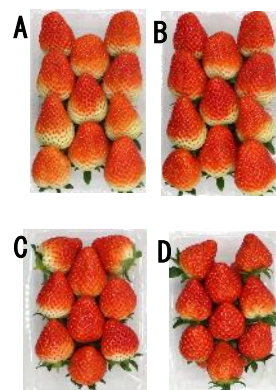
図7 輸送前後のBrixの変化
エラーバーは標準誤差を示す。

図9 輸送前後の外観の変化 (2番)

A: にっこにこベリー輸送前 B: 同輸送後

C: とちおとめ輸送前 D: 同輸送後

3.2.2 硬度及びBrixの変化

「とちおとめ」は、輸送後に硬度が低くなる傾向がみられたが、「にっこにこベリー」は硬度の変化は小さかった(図6)。Brixは、両品種共に、変化は小さいが、やや低下する傾向がみられた(図7)。

3.2.3 食味試験

甘さの評点が最も高い「とちおとめ」の3番の「総合評価」が最も高かった。「にっこにこベリー」の2番は、「総合

評価」が低かった(図8)。今回は生食用としての評価だったが、業務用としての評価項目を設定することが必要であり、今後検討する。

3.2.4 外観の変化

2番で出荷した「とちおとめ」は、輸送後果実の白い部分は赤く色づいたが、「にっこにこベリー」は、白い部分に変化がみられなかった。「にっこにこベリー」は、「とちおとめ」と比べ白色部分の着色が進みにくい傾向がみられた(図9)。

4 考察

実需者が利用するまでの期間を想定し、収穫後7日間、「にこにこベリー」を5℃で保存した結果、果皮の赤色部分の赤みは増すが、硬度、糖、酸、及び含水率の変化は小さいことが明らかとなり、適切な着色程度で収穫する重要性が再認識された。また、収穫時期により果実成分の差が大きく、Brixと糖は既報¹⁾²⁾と同様に12月が最も高く4月に低下する傾向がみられた。

冬季における輸送試験では、輸送後も「にこにこベリー」の硬度は維持され、Brixや糖、外観の変化も小さく、出荷時の状態が維持され札幌市場に到着していた。これまでの研究⁸⁾では、温度により振動の影響が大きくなったり抑制されたりすることが報告されており、10℃では振動貯蔵3日後から果実に損傷がみられ、15℃では果実硬度は急速に低下するといわれている。今回の輸送試験は、外気温の低い1月に10℃前後で正味2日間の輸送だったため、輸送前後で変化は少なかったが、3月以降の暖候期では、外気温の影響を受けることが予想される。また、今回、2番(4～5分着色)の未熟な果実で出荷した場合、「とちおとめ」は輸送後に白色部の着色が進むが、「にこにこベリー」は着色が進まないことが、両者の比較により明らかになった。「にこにこベリー」の未熟な白い果実は、日数が経っても着色が進みにくい可能性が高く、適切な着色程度での収穫に特に注意が必要であることがわかった。

「にこにこベリー」の試験を3年間行った結果、「とちおとめ」と比べ、収穫時期や着色程度を問わず果実は硬く、収穫後も硬さが保たれていることがわかった。収穫後、白い部分の着色が進みにくいことを産地に周知することで、品質の均一化、品質向上につながると考えられた。

以上の結果を元に、農政部園芸推進課と協力して、令和5年度は「イチゴ収穫出荷チェックシート」を県内生産者に配布し、令和6年度は、実需者に向け「にこにこベリーPRパンフレット」を作成し配布した。

5 結言

「にこにこベリー」の保存中の果実特性の調査と、札幌への輸送試験を行った結果、以下の特徴が明らかとなった。

- 1) 着色程度の違いにより、外観の色調と硬度に差がみられた。前年の試験²⁾と同様に、2番の未熟な果実は硬度が高く、着色が進むと硬度は低下した。
- 2) 5℃、7日間の保存中、果皮の赤色部分の赤みは増

すが、硬度、糖、酸及び含水率の変化は小さかった。香氣成分は、2-Hexenalが減少し、青臭いにおいが減少する傾向がみられた。

3) 収穫時期により硬度、果実成分が異なり、特に糖と酸、含水率は、収穫時期による差が大きかった。

4) 冬季の札幌への輸送試験において、果皮硬度、Brixはほぼ保たれた。一方、「にこにこベリー」の果皮の白い部分は、日数が経過しても着色しにくいことがわかった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、JAみやぎ亘理いちご部会の皆様、JAみやぎ亘理、亘理農業改良普及センターの皆様にはサンプル調達にご協力いただきました。札幌輸送試験では、JA全農、JAみやぎ亘理、札幌みらい中央青果株式会社の皆様に多大なご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

参考文献、引用URL

- 1) 高山詩織, 小山誠司, 畑中咲子. 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. 令和4年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2023, No.20, p. 75-79.
- 2) 高山詩織. イチゴ‘にこにこベリー’の特性評価と品質向上に向けた検討. 令和5年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2024, No.21, p. 51-56.
- 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, p. 1-11.
- 4) 遠藤(飛川)みのり, 曾根一純, 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. 九州農研報告. 2018, 67, p. 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) 日置隆一, 佐藤雅子. 表色系, 日本色彩学会編, 色彩化学ハンドブック. 東京大学出版会, 1985, p. 83-146.
- 7) 広瀬智久, 松尾浩気. イチゴの収穫後の成分変化について. 兵庫農科大学・神戸大学農学部研究報告, 1968, 8(2), 95-99
- 8) 劉蛟艶, 小島孝之. 振動および貯蔵温度がイチゴの品質変化に及ぼす影響. 農業施設 28 巻 3 号. 1997, 12, p. 135-142.

【研究論文】

【令和4～6年度 県単独試験研究】

吟醸用宮城酵母泡無し株の取得 ー 県産清酒多様化のための酵母開発 ー

池田 匠、今野 知佐子、小山 誠司
食品バイオ技術部

吟醸用宮城酵母(通称“A酵母”)は、宮城県酒造組合が県内の酒蔵から分離した酵母菌株であり、県内でもよく利用されている酵母の一つである。宮城県では、培養微生物配布規程により当該株を有償配布しているが、従来型の高泡形成する「泡あり酵母」であり、その泡無し化が求められてきた。本研究において本株の泡無し化を目指し手法の検討を進めていたところ、目的とする泡無し株を取得する手法を確立したので報告する。

キーワード：吟醸用宮城酵母、泡無し化、酸性 SE 法

1 緒言

従来、清酒製造に使用されている酵母はもろみや酒母中でかさ高い泡(高泡)を形成することが知られていたが、1970 年代に大内らの整理したいわゆる「泡無し」変異株の分離手法¹⁾²⁾により、国税庁醸造研究所(現・独立行政法人酒類総合研究所)や日本醸造協会、公設試等で盛んに「泡無し株」の取得・実用化が行われ、現在ではほとんどの清酒醸造が「泡無し株」によって行われるようになってきた。

もろみの泡については、かつては正常な発酵が行われていることの指標とされ、「筋泡」「水泡」「岩泡」「高泡」「落泡」「玉泡」「地」などといった発酵段階を泡の形状で判断できた他、泡無しのもろみは腐造など異常発酵の前兆現象を示すものとして恐れられていた³⁾⁴⁾。一方で高泡のもろみは発酵槽の使用効率を低下させ、泡消しなどの余分な操作や、槽の縁をかさ上げする「泡笠」等の取り付け、あるいは泡消しのための装置を必要とするものであった。今日では微生物学的、醸造学的な知見も蓄積され、製造技術者の経験、勘に頼るだけでなくもろみの成分分析等を行って科学的にもろみの状態を判断するのが一般的となっており、発酵管理上、泡の必要性は薄れてきていた。

吟醸用宮城酵母は宮城県酒造組合が県内の酒造場から分離し、当センターで保存・管理している実用菌株である。県内各酒造場へ広く普及しているが、従来型の高泡形成する「泡あり酵母」であったため、高泡を形成しない「泡なし酵母」の開発が求められてきた。2000年前後に取得は試みられたが達成できず、その開発は中

断を余儀なくされていた。そこで本研究では、吟醸用宮城酵母からの泡なし変異株の分離方法を検討した。

2 酵母菌株、試薬及び方法

2.1 試験材料、調製等

酵母菌株は当センターが保存している株を用いた。ポテトデキストロース寒天培地(以下、PDA 培地)、酵母エキス、ペプトンは日本ベクトン・ディッキンソン株式会社のものを、その他の試薬については富士フィルム和光純薬株式会社から試薬特級またはそれに準ずるものを使用した。ショ糖脂肪酸エステル(以下、SE)については三菱ケミカル株式会社のリョートー®シュガーエステル P-1570 を使用した。麹エキス培地については既報に準じて調製したものを使用した。水、調製した培地及び水溶液は、121℃、20 分間加熱蒸気滅菌し使用した。SE 水溶液についてはアドバンテック東洋株式会社の孔径 0.2 μm 滅菌済み DISMIC-25CS にてろ過滅菌し使用した。珪藻土については Celite Corporation のセライト®No.545(以下、セライト)を用い、180℃、3 時間乾熱滅菌して使用した。

2.2 泡無し酵母の取得

吟醸用宮城酵母 MY95 株を親株とし、以下の手法を用いて「泡無し」形質となる自然変異株の判別及び取得を試みた。

2.2.1 有機溶媒による簡易判別

布川らの方法⁵⁾及び渡部らの方法⁶⁾に準拠した。菌株を YPD 培地(1% 酵母エキス / 2% ペプトン / 2% グルコース) 3 mL に植菌し 20℃、2 日間培養後、3,200 rpm、5 分間遠心し集菌した。直ちに上清を捨て水で 2 回洗浄し、その洗浄菌体に水を加えて懸濁した。この懸濁液を分取し任意の有機溶媒を同量加えてよく攪拌後、約 20 分間放置し水層と有機溶媒層を十分に分離させ、各菌株が水層に残存するか確認した。

2.2.2 有機溶媒分配法

2.2.1 に従って菌懸濁液に任意の有機溶媒を加えて攪拌後、約 20 分間放置し水層を分取、これに 3 mL の YPD 培地を加え 20℃、2 日間培養した。この操作を数回繰り返した後、約 1,000 cells/mL になるように水で希釈し、0.1 mL を PDA 培地に播種した。20℃、3 日間培養後、出現したコロニーを釣菌した。

2.2.3 セライト吸着法

大内らの方法²⁾に準拠した。菌株を麴エキス培地 5 mL に植菌し 20℃、2 日間培養後、3,000 rpm、10 分間遠心し集菌した。直ちに上清を捨て水で 2 回洗浄し、その洗浄菌体に pH3.0 クエン酸溶液(0.06 g/100 mL)を 5 mL 添加し攪拌した。これにセライト 50 mg を添加し 1 分間攪拌した後、約 30 分間放置した。その後 1,000 rpm、5 分間遠心して上清を分取し、分取した液をさらに 3,000 rpm、15 分間遠心して上清を捨て、水 0.5 mL を加えて菌体をよく懸濁させた。この懸濁液に 5 mL の麴エキス培地を加えて上記の操作を複数回繰り返した後、約 1,000 cells/mL になるように水で希釈し、0.1 mL を PDA 培地に播種した。20℃、3 日間培養後、出現したコロニーを釣菌した。

2.2.4 SE 凝集法

大内らの方法²⁾を参考に行った。YPD 培地 3 mL に植菌し、20℃で 2 日間培養した後、SE 溶液を添加して 1 分間攪拌した。1,000 rpm、5 分間遠心して上清を分取し、さらにその上清を 3,200 rpm、5 分間遠心し菌体を回収した。2 回水で洗浄して懸濁し、全量を YPD 培地 3 mL に加えた。この操作を複数回行い、得られた酵母が 1,000 cells/mL になるように希釈し、

PDA 培地に 0.1 mL 播種した。20℃、3 日間培養し、出現したコロニーを釣菌した。

2.2.5 酸性 SE 法

大内らの方法²⁾を参考に行った。YPD 培地 3 mL に植菌し、20℃で 2 日間培養した後、3,200 rpm、5 分間遠心し菌体を回収した。水で2回洗浄し、pH 3 クエン酸溶液 3 mL、0.25% SE 溶液 0.3 mLを加え 1 分間攪拌した。その後 1,000 rpm、5 分間遠心を行い生じた凝集を除き、さらに上清を 3,200 rpm、5 分間遠心し菌体を回収した。菌体は水で 2 回洗浄し水 0.5 mL に懸濁して YPD 培地 3 mL に加え、20℃、3 日間培養した。この操作を複数回繰り返した後、約 1,000 cells/mL になるように水で希釈し、0.1 mL を PDA 培地に播種した。20℃、3 日間培養後、出現したコロニーを釣菌した。

3. 結果と考察

「泡あり酵母」吟醸用宮城酵母は、もろみでの泡の体積は若干小さいといわれている。培養液中の当該株を顕微鏡下で観察し気泡吸着性を確認したところ、気泡への吸着は判然とせずあまり見られなかった。2000 年頃行われた予備的な研究で Froth Flotation 法⁷⁾を行い泡無し化を試みたが泡無し株は得られず(データ示さず)、気泡吸着性が弱い泡あり株から如何にして泡無し酵母を得るかが課題として残されていた。

3.1 有機溶媒を用いた泡無し化の簡易判別

各種有機溶媒を用い、既存の泡あり／泡無し酵母が分配可能か 2.2.1.に従い確認した。きょうかい酵母®(以下、K) 6 号、K601 号、K7 号、K701 号、K9 号、K901 号、宮城マイ酵母及びその泡無し株をそれぞれ培養し、2.2.1 に従い分配したところへキサンは K6 号／K601 号の判別が、1-ブタノールは K9 号／K901 号の判別が困難であった。ベンゼンでは、使用した全ての泡あり株が有機溶媒層に移行し、泡無し株が水層に残存していたため(図1)、今後の簡易判別法としてベンゼンを用いることとした。

また、吟醸用宮城酵母の菌体懸濁液を O.D.600nm = 0.64 となるよう水で希釈し、懸濁液と各有機溶媒を 1:1 で激しく攪拌して酵母が水層に残存するか、あるいは有機溶媒層に移行するか確認したところ、水層への

残存率はベンゼンが 4.1%、ジエチルエーテルが 14.1%、ヘキサンが 35.8% となっていた。そこで、2.2.2 に従いベンゼンまたはジエチルエーテルを用いて泡無し酵母の分離を試みたが、酵母に対する増殖阻害が顕著に表れ、分配－増殖のサイクルがベンゼンでは 2 回、ジエチルエーテルでは 9 回で増殖が確認できなくなった。水への残存率が比較的高かったヘキサンを使って 2.2.2 に従い水層を分取し、分配－増殖のサイクルを 10 回繰り返したところ、酵母に対する増殖阻害の程度は低かった。しかし PDA 培地上に出現したコロニー約 200 株のうち半数の約 100 株について簡易判別を行った結果、全ての株で有機溶媒層への移行がみられ、この方法では泡無し酵母は得られないことが分かった。

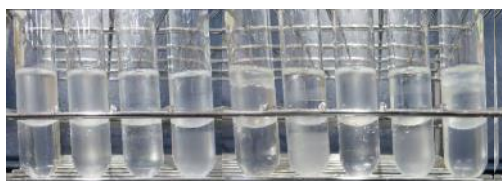


図1 水－ベンゼンの二相分離

左からK6、K601、K7、K701、K9、K901、宮城マイ酵母、宮城マイ酵母泡なし株、吟醸用宮城酵母

3.2 泡無し酵母候補株の分離

3.2.1 セライト吸着法の検討

2.2.3 に従いセライト吸着法を行い、吸着－増殖のサイクルを 10 回繰り返した後培養し、約 1,800 のコロニーを釣菌した。このうち 10 株をランダムに選び 3.1 に従って簡易判別を行ったところ全ての株が有機溶媒層に移行したため、吟醸用宮城酵母の自然変異株(泡無し変異株)の分離には不向きだったと判断した。

3.2.2 SE 凝集法の検討と酸性 SE 法の開発

2.2.4 に従い SE 凝集法で泡無し株の取得を試みた。前年までの研究では、終濃度 0.03% ～ 0.5% まで SE 濃度を変えたところ、0.5% で有望と思われる結果が得られたため(データ示さず)、SE の終濃度を 0.5% とし 10 回凝集－培養のサイクルを繰り返した。PDA 培地に出現した約 1,400 のコロニーを釣菌したが、ランダムに選んだ 10 株について簡易判別を行ったところ全て有機溶媒層に移行し、泡無し候補となる株はなかったため、条件を見直すこととなった。

条件検討のため、K7 号、K701 号及び吟醸用宮城酵母を 20℃、2 日間培養を行って集菌し、SE 濃度と酵母懸濁液の pH を変えて凝集させ、1,000 rpm、5 分間遠心して上清の濁度(O.D.600 nm)を比較した。懸濁液の pH が低下するにつれ、濁度は減少し SE の凝集効果が強く現れるようになってきたが、pH 3 以下では濁度が上昇することが分かった。SE 濃度については、0.02% ～ 0.03% で K7 号、吟醸用宮城酵母と K701 号との濁度の差が pH 3 付近で大きくなった(図2)。よって、pH 3 条件下で SE 凝集法を行うこととし、2.2.5 に従い培養－上清分取の操作を 11 回繰り返して、PDA

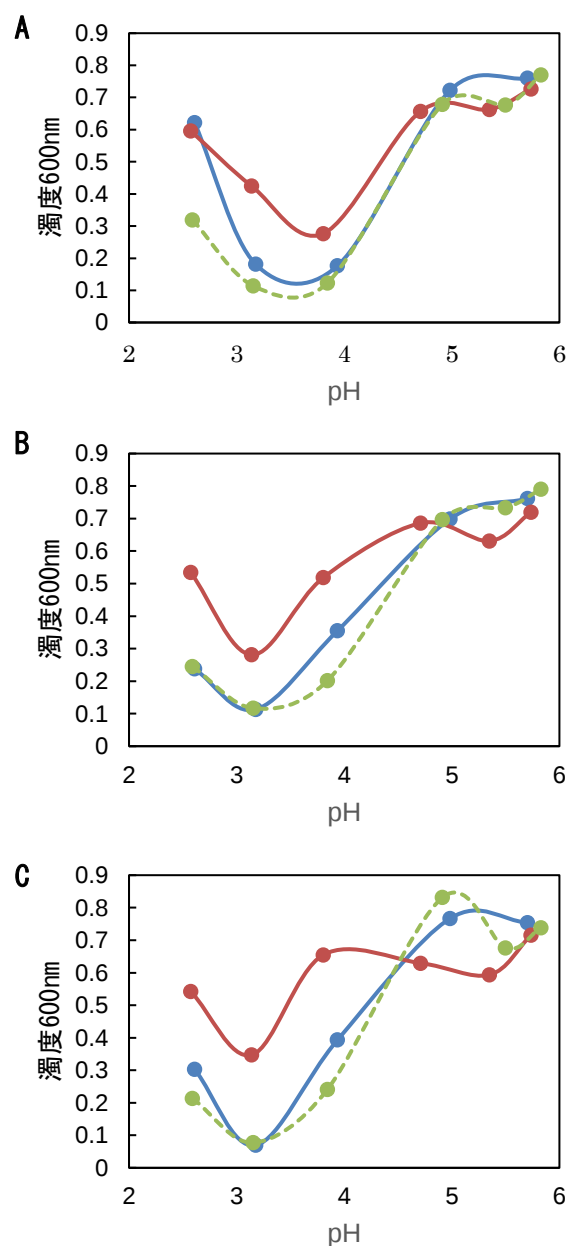


図2 各 pH における SE 処理後の上清の濁度

A: SE 0.01%、B: SE 0.02%、C: SE 0.03%

赤: K701、緑: K7、青: 吟醸用宮城酵母

培地に播種した。生じたコロニー 250 個を釣菌し、そのうち約 20 個をランダムに選んで簡易判別を実施したところ、全ての株が水層に残存し、対照とした宮城マイ酵母泡無し株と同様の挙動を示した。SE 凝集法による判別でも同様の傾向を示しており、本方法により高い確率で泡無し候補株が得られる可能性が示唆された。

4 結言

吟醸用宮城酵母泡無し株取得方法の検討を行った。

- 1) 吟醸用宮城酵母は気泡吸着性が低く、既報により報告されていた Froth flotation 法、セライト吸着法、SE 凝集法、有機溶媒分配法のいずれでも、泡無し株は取得できないことが確認された。
- 2) 新たに開発した酸性 SE 法を実施し、生じたコロニー250個のうちランダムに選んだ20個について、有機溶媒と SE 凝集法による簡易判別を行った。その結果、判別を行ったすべての株が泡無し酵母と判定され、高い確率で泡無し候補株が得られることが示唆された。

参考文献、引用URL

- 1) Kozo Ouchi ,Hiroichi Akiyama.Non-Foaming Mutants of Sake Yeasts Selection by Froth Flotation Method,Agr.Biol.Chem.1971,Vol.35,No.7,p.1024-1032
- 2) 大内弘造,布川弥太郎.清酒酵母泡なし変異株の新選択法.日本醸造学会誌.1972,Vol.67,1 号, p.54-57.
- 3) 梅田紀彦,増補改訂酒造講本,財団法人日本醸造協会,新日本印刷株式会社,2011,p.159-161
- 4) 大内弘造.泡なし酵母の歴史.日本醸造協会誌.2010,Vol.105,No.4,p.184-187
- 5) 布川弥太郎,大内弘造.清酒泡なし酵母.化学と生物.1973,Vol.11,No.4,p.216-224
- 6) 渡部貴志,近藤雄一郎,吉野功.発酵力の強い群馬 G1 酵母の泡無し化と高品質清酒の製造.群馬県立産業技術総合センター研究報告.2022,p.56-61

【短報】

【短報】

【令和3年度～令和4年度 県単独試験研究】^{注)}

OCT／OFDIで撮像可能な分岐チューブ内壁のCCI測定 — シリコンエラストマーフィルムのあたらしい成形法に関する研究 —

天本 義己, 小松 迅人, 中山 育雄^{*1}機械電子情報技術部, ^{*1}有限会社湘南化成

心臓カテーテル治療等の体腔経由治療において用いられる光干渉断層画像診断装置(OCT／OFDI)のトレーニング等に用いられる, シリコン製分岐チューブで, OCT／OFDIによる撮像が可能なチューブの内壁表面を, Coherence Correlation Interferometry(以下, CCIと略す)により, 複数箇所を観察した。どの観察箇所においても, Szが4.0 μm 以下, かつ, うねりの変化率:傾きの絶対値が0.040以下であることがわかった。

キーワード: 光干渉断層画像診断装置, 体腔モデル分岐チューブ, シリコン, 内面平滑度, CCI

1 緒言

生活習慣や加齢によって動脈硬化が進行し, 冠動脈が細くなることが原因となる心筋梗塞, 又は狭心症等の虚血性心疾患の治療においては, 心臓カテーテル治療(PCI(冠動脈インターベンション Percutaneous Coronary Intervention), PTCA(経皮的冠動脈形成術 Percutaneous transluminal coronary angioplasty))等のカテーテル治療が行われている。カテーテル治療においては, 事前に疾患の病態の解明をする必要があるため, 血管内イメージング(画像診断)が行われている。イメージングは治療後のステント留置評価にも使われる。

血管内イメージングとしては, 従来から, 超音波を用いる血管内超音波検査(血管内超音波診断装置)(IVUS: Intravascular Ultrasound)が行われており, 近年, 光を用いる光干渉断層法(光干渉断層画像診断装置)(OCT: Optical Coherence Tomography), 又はOFDI: Optical Frequency Domain Imaging)による検査も行われるようになってきている^{1,2)}。

IVUSは, 先端に超音波センサ(超音波振動子からなる送受信部が内蔵された超音波プローブ部)を搭載したカテーテルを冠動脈等の血管内に挿入し, 病変部まで通した後, 送受信部を回転させながら, 超音波センサから血管内に超音波を出射して送信し, 血管壁等の生体からの反射波(超音波エコー)を受信することでラジアル走査を行い, これにより得られた反射波に対して増幅, 検波等の処理を施すことで生成された超音波エコー信号の強度に基づいて, 血管の断層画像を描出する。

IVUSにおける断層画像は2次元で, その解像度は約100 μm , 侵入深さは約10 mmである¹⁾。

しかし, IVUSによる比較的低い分解能(100 μm ～150 μm)の限界が明らかとなり, 対照的に, OCT, 又はOFDIが, その優れた分解能(10 μm ～15 μm)^{1, 3)}, コントラストの明瞭な画像⁴⁾, 断面画像の3次元再構築が可能^{4, 5)}, 血管内プラークの性状評価が可能⁴⁾, 及びステントの留置状態を詳細に観察できる, 等の利点から, 魅力的な新しいイメージング様式として浮上してきている。

このようなOCT, 又はOFDIは, 先端に光学レンズおよび光学ミラーを取り付けた送受信部と光ファイバとが内蔵された光プローブ部を搭載したカテーテルを, IVUSと同様に, 血管内に挿入した状態で, 送受信部を回転させながら, 先端部から血管内に測定光(近赤外線)を出射し, 生体組織からの反射光を受光することでラジアル走査を行い, これにより得られた反射光と予め測定光から分割された参照光とを干渉させることで, 干渉光に基づく血管の2次元断層画像が得られ, 血管内で軸方向の位置をずらしながら連続でスキャンして得たデータをもとに3次元再構築画像を描出している。

一方, カテーテル手技のトレーニング用として, また, 治療器具としてのカテーテルの性能評価用として用いられる血管モデル等の管状モデルの製造方法, 血管モデル, 及び血管モデルシミュレータ, 等が提案されている⁶⁾。この血管モデル等の管状モデルを用い, 例えば, 心臓カテーテル治療(PCI, 又はPTCA)等の体腔経由での低侵襲治療及び診断のトレーニング等を行う際, ガイドとしてIVUSを用いると, 内面を確実に撮像できる。

ところで、近年、血管、特に血管の分岐部病変は、複雑かつ多岐にわたっており、各病態に応じ、その治療困難性克服や治療成績向上のため、医師や医療機器メーカーは、その治療方法、及び治療に用いる医療機器について、盛んに研究、開発がおこなわれている。それらの検討や評価に、血管をモデル化したチューブ、特に、分岐チューブが強く求められてきている。

しかし、上述の血管モデル等の管状モデルを用いて、心臓カテーテル治療(PCI, 又はPTCA)等の治療、及び／又は診断のトレーニング等を行う際に、治療、又は診断のガイドとしてIVUSの代わりに、OCT, 又はOFDIを用いると、血管モデル等の管状モデルの内面を確実に撮像できず、必要な3次元断層画像を取得することができない、又は撮像できても、OCT, 又はOFDIの性能に応じた精度で確実に撮像することができず、十分な精度の、かつ適切な画質の3次元断層画像を取得できないという問題が出てきた。

本研究では、光干渉断層画像診断装置による撮像が可能となった分岐チューブの内壁表面、ならびに、同チューブの作製に用いられる表面研磨された中子、および従来法で作製された中子、それぞれの表面をCCI測定したので、報告する。

2 方法および結果

2.1 分岐チューブ

CCI測定をしたY字型の分岐チューブの模式図をFigure 1に示す。チューブの寸法は、全長7 cmで、幹部が長さ4 cm、外径6 mm、内径4 mm、枝部が長さ4 cm、外径5 mm、内径3 mmである。チューブは、中空部を形成するため中子を用い、シリコンのモールディングプレス法⁶⁾により、中子の外表面をチューブ内壁面に転写して作製した。熱硬化タイプのシリコン(信越化学工業株式会社KE-1608)を用い、チューブ作製用金型の上金型および下金型の各内面にシリコンを、両シリコン内に中子を配置し、上金型および下金型の外側からプレスし、同チューブ作製金型を加熱し、シリコンを硬化させた。その後、上、下金型を分離し、中子入りチューブを取り出した後、中子を溶出しチューブを得た。

なお、中子表面は、割型で成形するため、その製法に由来して、パーティングラインが生じる。パーティングラインの存する中子をチューブ作製に用いると、チューブ内壁に同パーティングラインが転写され不都合な

ため、中子表面のパーティングラインはサンダー等により削除した。削除中に生じる傷等はパテで修正し、表面にクリア塗装した。

2.2 表面の測定

体腔モデル分岐チューブ内壁および中子の表面をコヒーレンス相関干渉法(Coherence Correlation interferometry: CCI)で測定した。AMTEK社テラーホブソン事業部CCI HD XLで、50倍の接眼レンズを用い、335 μm ×335 μm の領域を測定した。チューブ内壁を切断露出させ、直接光を当てCCI測定した。

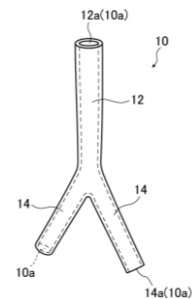


Figure 1 Schematic of a Y – type bifurcation tube.

2.3 表面の測定結果

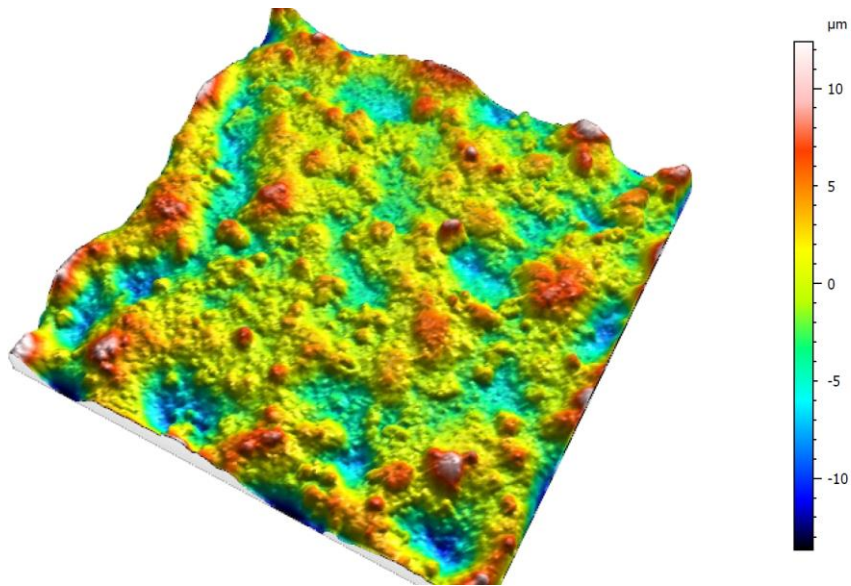
従来の方法で作製した中子の表面を20カ所CCI測定した。Figure 2Aは、うち1カ所の測定結果を3次元表示したもの。Figure 2Bは、その測定結果の中から、代表的な垂直断面プロファイルの一つを示し、Figure 2Cは、同じく、代表的な水平断面プロファイルを示している。プロファイルをマクロに見ると、幅が数 μm ～数十 μm で高さが数 μm 程度の凹凸プロファイルを認められる。そして、そのプロファイルが、高さが0.1 μm ～2 μm のより小さな凹凸の連続からなっていることが分かる。この測定箇所の高さパラメーター(ISO25178)は、Sp:12.391 μm , Sv:13.669 μm , およびSz:26.060 μm であった。図示していない他の測定箇所の3次元イメージも図示したイメージに類似しており、それぞれの高さパラメーターは、Spが10 μm ～15 μm , Svが7 μm ～15 μm , Szが17 μm ～30 μm の範囲であった。

次に、ファイングレードの研磨材で磨いた中子の表面を20カ所CCI測定した内のある1カ所の結果をFigure 3

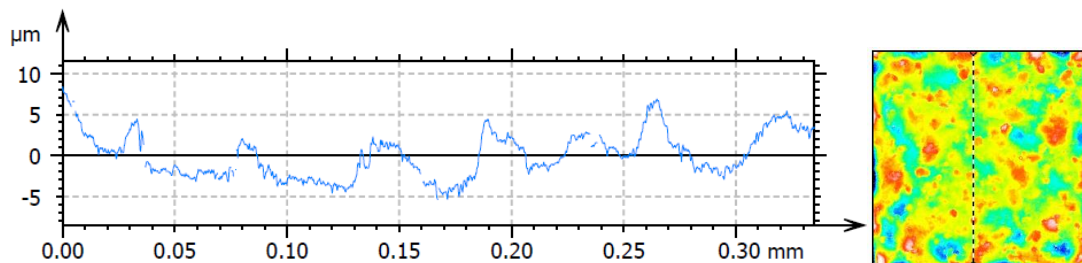
に示す。3次元イメージをFigure 3Aに示し、その測定箇所内の垂直および水平の断面プロファイルのうちの代表例を、それぞれFigure 3Bおよび3Cに示す。いずれものプロファイルも、Figure 2で見られたような $0.1\mu\text{m}$ ～ $2\mu\text{m}$ の高さの凹凸が連続するzigzagプロファイルは認められず、 S_z が $1.4\mu\text{m}$ 以下で、変化率が 0.040 以下のうねりが認められた。図示していない他の断面プロファイ

ルにおいても、同様の傾向を示し、 S_z が $4.0\mu\text{m}$ 以下、変化率が 0.040 以下であった。いくつかの断面プロファイルには、 $0.4\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ の高さの凹凸が認められ、その場合、それらピークの数、 $335\mu\text{m} \times 335\mu\text{m}$ の測定領域で概ね5～10で、稀に10以上20以内の数のピークが認められることがあった。

A



B



C

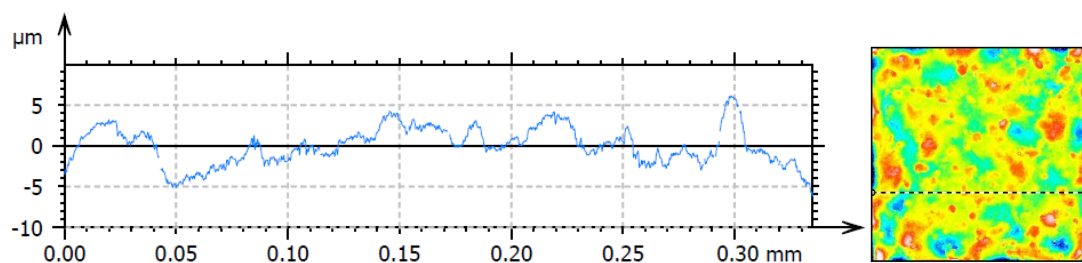
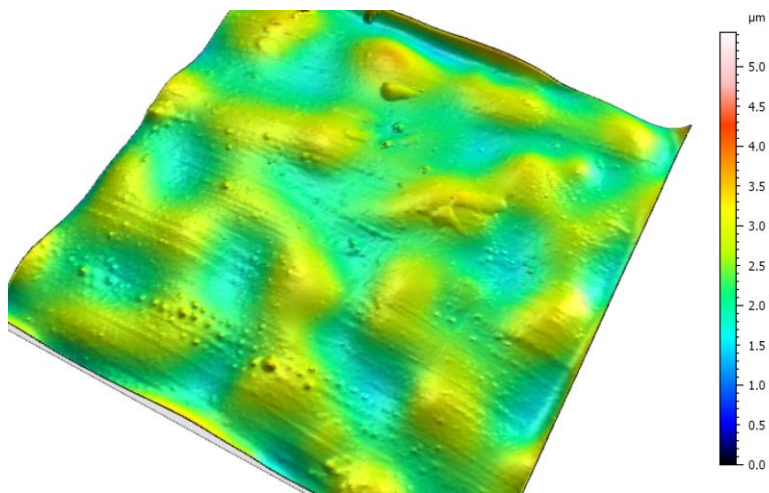
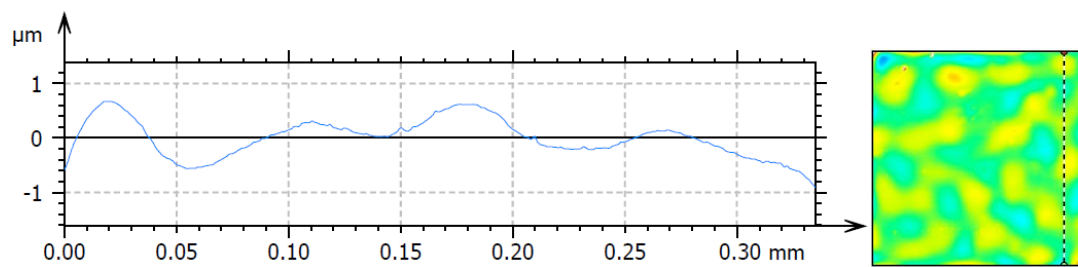


Figure 2 Three-dimensional image (A) and cross-sectional profiles (vertical (B) and horizontal (C)) of the CCI measurement on the surface of the casting core that was as-molded in a split mold.

A



B



C

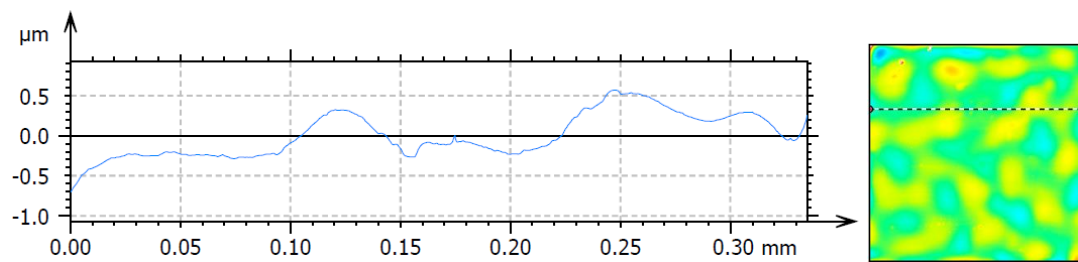
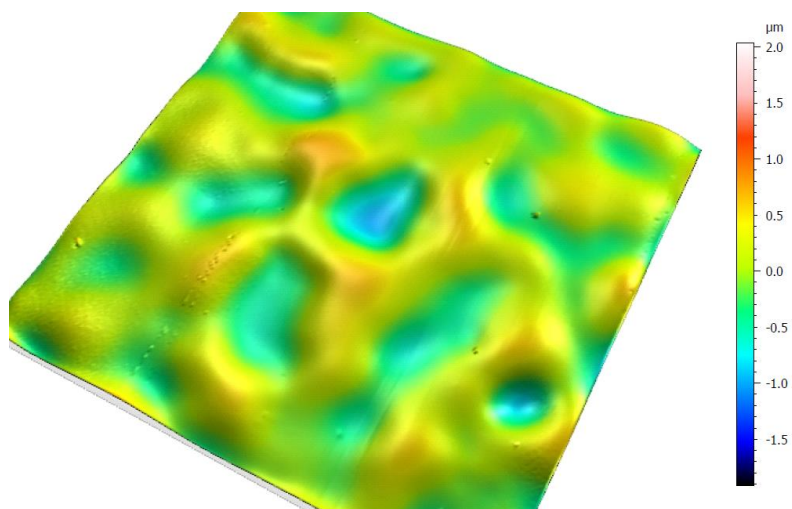
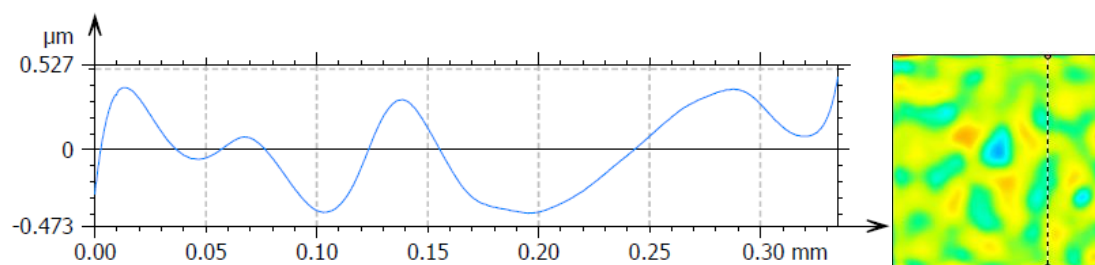


Figure 3 Three-dimensional image(A) and cross-sectional profiles(vertical(B) and horizontal(C)) of the CCI measurement on the surface of the casting core sanded with sanding sponges.

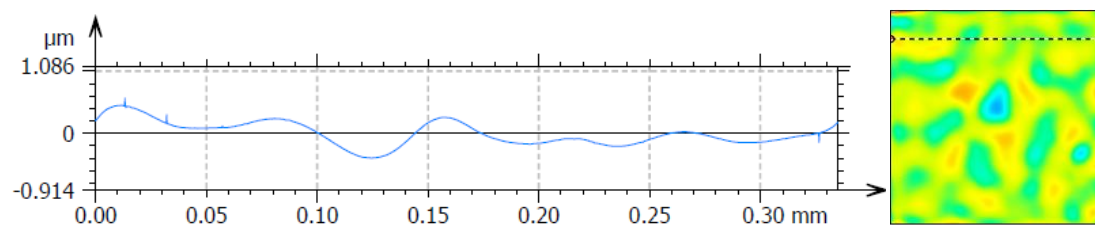
A



B



C



D

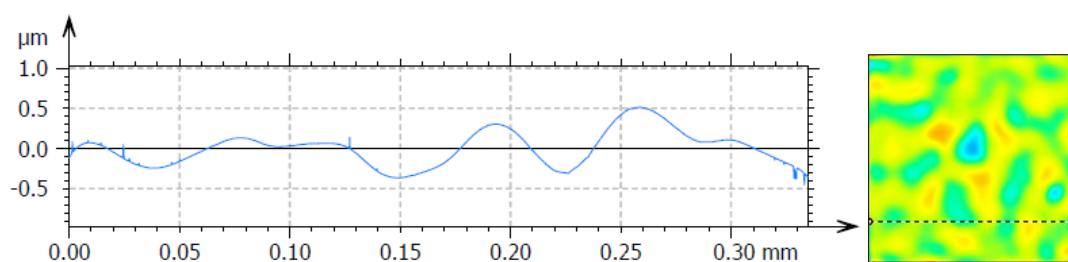


Figure 4 Three-dimensional image(A) and cross-sectional profiles(vertical(B) and horizontal(C, D)) of the CCI measurement on the inside surface of a bifurcation silicon tube.

Figure 4に、ファイングレードの研磨材で磨いた中子を用いて作製した、OCT/OFDI撮像可能な、分岐チューブの内壁のCCI測定結果を示す。Figure 4Aは3次元表示したもので、Figure 4B, 4C, および4Dは、代表的

な垂直および水平方向の断面プロファイルをそれぞれ示している。Figure 4B, 4C, および4DはいずれもSzが1.0 μm 以下であった。図示していない他の断面プロファイルにおいても、Szは大きくとも4.0 μm 、プロファイルの

変化率は、水平方向、及び垂直方向のいずれにおいても0.040以下であった。他の測定箇所でも同様であった。測定領域中、0.4 μm ～3 μm の高さの小さな凹凸の数は、概ね5～10程度で、稀に10以上20以下のピークの存する箇所があった。

3 結言

OCT／OFDI撮像可能な分岐チューブの内壁をCCI測定し、 S_z が4.0 μm 以下、凹凸の変化率が0.040以下であることを明らかにした。

参考文献

- 1) 特許第5399844号
- 2) 亀山剛義, 猪野靖, 久保隆史, 赤坂隆史, 冠疾患誌22(2016), 39-44
- 3) 池島英之, 北端宏規, 赤坂隆史, 冠疾患誌16(2010), 73-79
- 4) 久保隆史, 猪野靖, 松尾好記, 塩野泰紹, 樫山国宣, 亀山剛義, 折居誠, 山野貴司, 山口智由, 田中篤, 穂積健之, 赤坂隆史, 冠疾患誌22(2016), 1-8
- 5) 久保隆史, 片山陽介, 江守裕紀, 寺田幸誠, 赤坂隆史, 冠疾患誌23(2017), 41-47
- 6) 特許第6120504号

注) 本研究は令和6年度より前に実施したものであるが、研究内容に関する特許出願が登録となったため掲載した。

【短報】

【令和6～7年度 県単独試験研究】

印刷機を用いた機能性形状転写の研究

小松 迅人

機械電子情報技術部
(現 自動車産業支援部)

近年、印刷技術の微細化が急速に進展しており、製造業における応用が期待されている¹⁾。とりわけ、省人化や生産性の向上、省資源化といった社会的要請を背景に、新たな製造手法としての印刷技術の活用が注目されている²⁾。

本研究では、構造物構築を可能とする印刷技術の応用条件を明らかにすることを目的とし、今年度においては、スクリーン印刷法によって形成されたパターンと、半導体プロセスによるメタサーフェスの構造との機能差に着目した。両製法によるパターン形成の違いがメタサーフェスの機能性に及ぼす影響を検討し、その成果について報告する。

キーワード：スクリーン印刷、メタサーフェス、電磁界シミュレーション、フリースペース測定法

1 緒言

近年、印刷技術の微細化が急速に進展しており、製造業における応用が期待されている。エレクトロニクス分野や微細構造体の形成など、機能性を伴う新たな応用分野へと展開が進んでいる。特に、スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷といった既存の印刷プロセスに対し、微細化・高精度化・材料多様化が進められており、これまで半導体プロセスに依存してきた領域においても、簡便かつ低コストな製造技術として期待されている。これらの動きは、近年の「ファインパターン印刷技術」として体系化されつつあり、研究開発が国内外で活発に行われている³⁾。とりわけ、省人化や生産性の向上、省資源化といった社会的要請を背景に、新たな製造手法としての印刷技術の活用が注目されている。印刷手法は、同一構造の大量生産に適していることから、地域中小企業においても関心が高まりつつあるが、導入には依然として慎重な姿勢が見られる。その主因として、装置の有無のみでは製造が成立せず、電子部品等への応用においては紙媒体とは異なる転写条件やプロセス制御が求められる点が挙げられる。

一方、社会的背景として、国内の製造業は生産人口の減少による人手不足に直面しており、生産工程の自動化・省人化が急務となっている。加えて、カーボンニュートラルや資源循環型社会の実現に向けて、省資源・省エネルギーな製造プロセスへの転換が求められている。このような要請に応える手段として、印刷技術による

製造は、材料使用量の最小化、エネルギー消費の抑制、製造装置の簡素化といった観点から注目されている。

特に、同一パターンの繰り返し構造を短時間かつ大量に形成可能な印刷技術は、中小企業にとっても導入のハードルが比較的低く、ものづくり産業においても応用可能性が高いと評価されつつある。しかしながら、実際の現場では装置を導入するだけで即座に実用化できるものではなく、その技術的成立には多くの課題が残されている。

主な課題の一つとして、印刷対象物の違いに起因するプロセス条件の最適化が挙げられる。紙媒体への印刷と異なり、電子部品や樹脂、金属基板などへの印刷では、インクの濡れ性、密着性、焼成条件、さらには微細構造の精度と再現性といった要素が製品機能に直結する。また、材料の熱的・化学的特性に応じた工程制御が求められるため、プロセス開発には応用先ごとの個別検討が不可欠である。

本研究では、こうした背景を踏まえ、構造物による機能発現を目的とした印刷技術の応用において、量産技術としての成立性を持った基礎的な転写条件のパラメータの抽出を目的とする。

今年度は、スクリーン印刷法と半導体プロセスによる同じパターンのメタサーフェスを作製し、作製手法の違いによるパターン形成の違いがメタサーフェスの機能性に及ぼす影響をフリースペース法により比較・評価したので報告する。

2 実験方法

半導体プロセスと印刷プロセスでの機能発現の違いを検証するため、令和4～5年度の期間で実施した研究テーマ「メタサーフェスデバイスの研究」⁴⁾のパターン形状およびサンプルを比較用に用いた^{5)～8)}。

2.1 メタサーフェスパターン

ある角度に反射させるグラディエントメタサーフェスのパターンおよびパッチは、スネルの法則から

$$Dx = \frac{\lambda}{|\sin\theta_r - \sin\theta_i|}$$

θ_r : 反射角、 θ_i : 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、

$$Dy = \frac{\lambda}{2}$$

で求まる。

ある反射角度 θ を発現させる、 i 番目のパッチの抵抗値は下記の式で表される。

$$R(X_i) = \frac{Z_s(X_i) - \eta_0}{Z_s(X_i) + \eta_0}$$

$$Z_s(X_i) = \frac{\eta_0}{\sqrt{\cos\theta_R}} \frac{\exp(-jk_0 X_i \sin\theta_R)}{1 - \sqrt{\cos\theta_R} \exp(-jk_0 X_i \sin\theta_R)}$$

X_i は i 番目のパッチ中心座標、 $\eta_0(\Omega)$ は真空中のインピーダンス、 k_0 は真空中の空間波数

セル内のパッチの数を8個として、この式から真空中の空間波数が28GHz帯で60度反射を起こす各パッチの位置と位相を求めた(図1)。

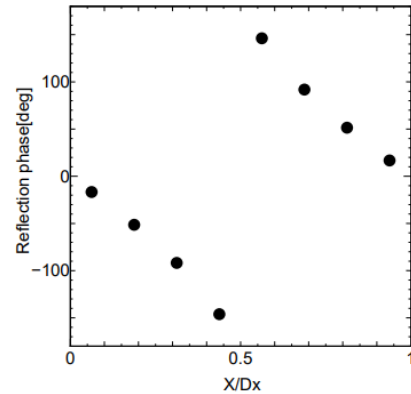


図1 パッチの位置と位相

パッチのそれぞれの長さは、電磁界シミュレーションは、Ansys HFSS (Ver 13.0)を使用し割り出した。

2.2 パターン作製方法

(1) 半導体プロセス法(フォトリソグラフィ)

基材には、厚さ100 μ mのポリエステルフィルム(コスモシャインA4160)に、メタロイドML-450⁹⁾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。

(2) スクリーン印刷法

サンプル作製に使用したスクリーン印刷では、線幅が20 μ m増加する特徴があるため、それぞれのパッチ幅の寸法を20 μ m縮小し1.23 μ mとした(図2)。

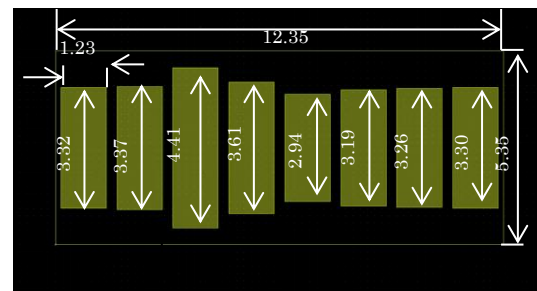


図2 1セル内のパッチの位置と寸法

スクリーン版の紗はSUS、460メッシュ、乳剤厚8 μ m、基材には、ポリエステルフィルム(コスモシャインA4160: 厚み100 μ m、50 μ m)、インクはパターン部にML-270、裏面のグランド面はML-250SLV3を使用した。

スクリーン印刷は以下の工程で実施した。

- ①裏面にML-250SLV3をバーコーターにより塗布
(wet6 μ m)→乾燥120℃×2分
- ②表面にML-270スクリーン印刷→乾燥120℃×20分
- ③アルカリ脱脂45℃×3分 浸漬→水洗
- ④無電解Cu 40℃×20分(厚み1 μ m狙い) 浸漬→水洗
- ⑤防錆処理(BTA系)RT×30秒 浸漬→水洗→乾燥
- ⑥熱処理120℃×30分

3 実験結果

3.1 作製サンプルの寸法比較

28GHz、60度反射を発現するメタサーフェスの設計寸法と、半導体プロセス法およびスクリーン印刷法で作製したサンプル寸法の違いを測定した(表1)。

半導体プロセス法では20 μ m、スクリーン印刷手法では150~200 μ mのセルの幅が増加していた(図3)。

表1 設計・シミュレーション寸法と各プロセスで作製したサンプルの計測値との関係
(測定箇所 3カ所の平均)

	設計	フォトリソ	スクリーン	スクリーン
基材厚さ	100 μ m	100 μ m	100 μ m	50 μ m
セル間 (mm)	0.3 ※+10 μ m	0.3 (+0.01)	0.19 (-0.11)	0.09 (-0.21)
セル幅 (mm)	1.23 ※-20 μ m	1.27 (+0.02)	1.38 (+0.15)	1.43 (+0.2)
インク 膜厚 (mm)	0.1	0.03 (-0.07)	0.02 (-0.08)	0.04 (-0.06)

※スクリーン印刷用に設計寸法変更

(設計寸法:セル間0.29、セル幅1.25mm)

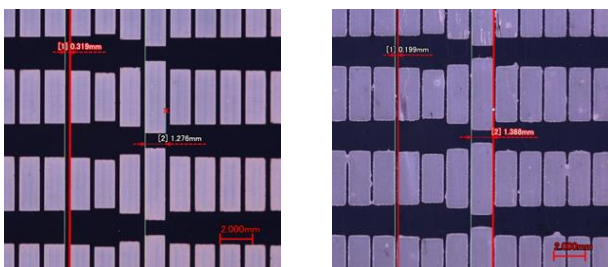


図3 フォトリソ(左側)とスクリーン100 μ m(右側)のサンプル外観

3.2 作製サンプルの機能比較

評価測定は、京都府中小企業技術センターの光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システム(アンリツ社製広帯域ベクトルネットワークアナライザ ME7838A)¹⁰⁾を使用し、フリースペース法による吸収・シールド性能を評価した(図4)。

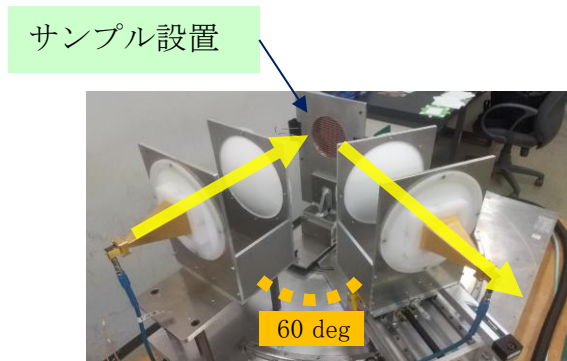


図4 測定風景

3.2.1 半導体プロセスのサンプル特性(基材t=100 μ m)

半導体プロセス(フォトリソグラフィ)により作製したメタサーフェスサンプルの26.5~40GHz帯での反射特性は、28GHz付近で変化が見られた。また、同じサンプルを180度回転させた特性は、39GHz付近で反射傾向が見られた(図5)。

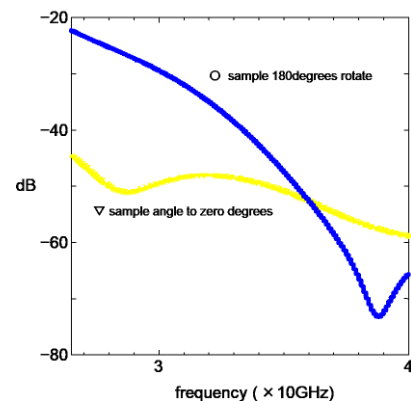


図5 フォトリソグラフィによるサンプル反射板の26.5~40GHz反射特性実測値 (PET t=100 μ m)

3.2.2 スクリーン印刷のサンプル特性(基材t=100 μ m)

PETフィルムの厚み100 μ mの基材に、スクリーン印刷により作製したメタサーフェスサンプルの18~26.5GHz帯での反射特性は、21GHz付近で変化が見られた(図6)

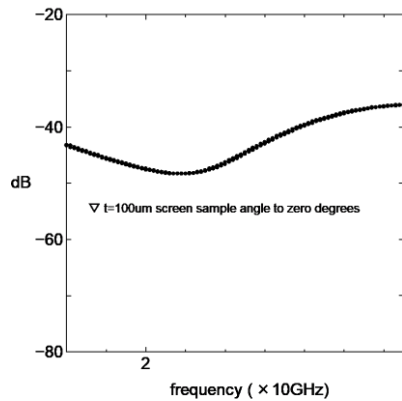


図 6 スクリーン印刷手法試作反射板の
18.5～26.5GHz反射特性実測値 (PET $t=100\mu\text{m}$)

同じスクリーン印刷で作製したサンプルを180度回転させた26.5～40GHz帯での測定では、37GHz付近で反射傾向が見られた(図7)。

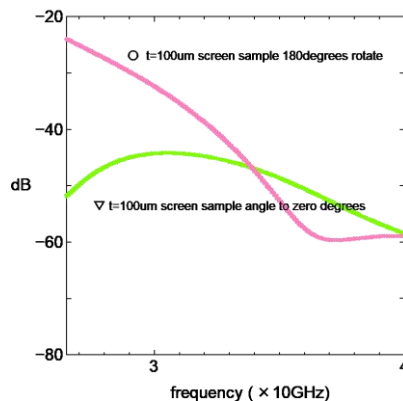


図 7 スクリーン印刷手法試作反射板の
26.5～40GHz反射特性実測値 (PET $t=100\mu\text{m}$)

3.2.3 スクリーン印刷のサンプル特性(基材 $t=50\mu\text{m}$)

PETフィルムの厚み $50\mu\text{m}$ の基材に、スクリーン印刷により作製したメタサーフェスサンプルの反射特性は、37.5GHz付近で変化が見られた。また、同じサンプルを180度回転させた特性は、38.5GHz付近で反射傾向が見られた(図8)。

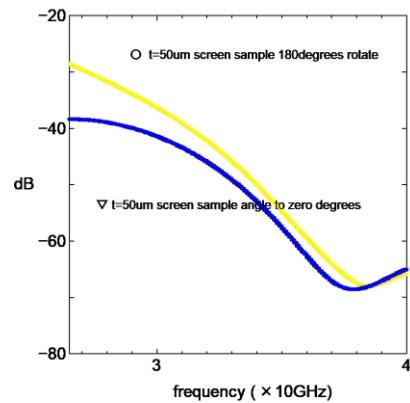


図 8 スクリーン印刷手法試作反射板の
26.5～40GHz反射特性実測値 (PET $t=50\mu\text{m}$)

半導体プロセスによるパターンでは、高精度な寸法制御が可能で、メタサーフェスとしての機能(反射制御)が明確に発現した。また、180度回転すると特性が変化するグラジエントメタサーフェスの特徴が確認できた。

スクリーン印刷法のサンプルでは、パターン寸法のばらつきやエッジの丸まりが確認された。基材の厚みが $100\mu\text{m}$ の場合は、比較的パターン形状の転写が見られたため、メタサーフェスの特徴である180度回転すると特性の変化が見られた。

一方、基材の厚みが $50\mu\text{m}$ のスクリーン印刷で作製したサンプルは、パターン形状が非対称ではなくなっていることが見られ、サンプルを180度回転させた反射特性が相似することが確認できた(図9)。

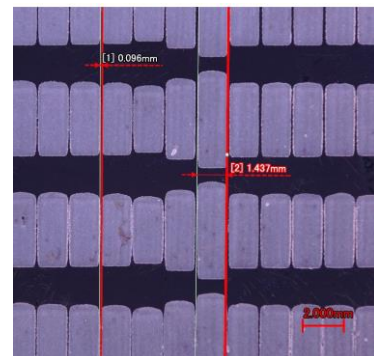


図 9 スクリーン $50\mu\text{m}$ のサンプル外観

4 考察

半導体プロセスは、高精度なパターン形成が可能である一方で、装置コストが高く、製造工程も複雑化する傾向があることから、地域中小企業への技術展開には

一定の制約が存在する。これに対し、印刷法はプロセスの簡便さおよび低コストといった利点を有するが、微細構造の形成における再現性には課題が残る。

本研究では、半導体プロセスおよびスクリーン印刷法により作製した各種グラジエントメタサーフェスのサンプルを比較した。実験結果からは、スクリーン印刷の基材の厚みが100 μm のサンプルの測定位置を180度回転した場合に、グラジエントメタサーフェスの特徴である離れた周波数帯域への反射のシフトが見られた。一方、スクリーン印刷の基材の厚みが50 μm のサンプルでは、180度回転してもほぼ同じ反射帯域であった。

これらのことから、印刷手法による機能を持たせた構造物は、印刷プロセス条件(例:インク粘度、スクリーンメッシュ、転写速度など)の最適化^{11)~14)}による印刷精度の向上で十分な機能発現が可能となると考える。

5 結言

本研究の初年度においては、メタサーフェス構造の形成手法として、半導体プロセスであるフォトリソグラフィ技術を用いて高精度に作製された基準デバイスと、スクリーン印刷法により形成されたパターン構造とを比較対象とし、印刷技術による微細構造形成の現状と課題を把握することを目的とした。具体的には、同一の設計パターンを両手法に適用し、得られた構造の形状精度、膜厚、ならびに機能性(フリースペース法を活用した反射特性)について定量的評価を実施した。

これにより、スクリーン印刷法における形成限界やプロセスのばらつきの傾向を把握するとともに、フォトリソグラフィに対する性能差を明確化することができた。これらの比較検討結果は、今後の印刷技術の工程最適化および応用展開に向けた指針を得る上での基礎資料となった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、メタロイドインクを使ったスクリーン印刷のサンプル作製に関しては、株式会社イオックス 中澤様、中辻様、測定に関しては、京都府中小企業技術センター坪井様、小山様には多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 栗山 博道, 中島 聡, 大村 知也, 鷹氏 啓吾, 梶田 倫正, 木田 仁司, 金子 哲也, 岩永 秀規, 後河内 透, ”インクジェット印刷技術によるリチウムイオン電池のデジタル製造”, Ricoh Technical Report No.45(2023), https://jp.ricoh.com/-/Media/Ricoh/Sites/jp_ricoh/technology/techreport/45/pdf/RTR45a08.pdf
- 2) 時任 静士, ”プリンテッドエレクトロニクスの新展開”, 色材協会誌 94 (8), 234-241, 2021-08-20, DOI: 10.4011/shikizai.94.234
- 3) 日下 靖之, ”電子デバイス製造のための微細印刷技術”, 『日本印刷学会誌』第59巻第3号(2022年), pp.104-109
- 4) 小松 迅人, 佐藤 裕高, ”メタサーフェスデバイスの研究”, 令和5年度 宮城県産業技術総合センター研究報告, No.21, 1-6, 2024年8月発行, https://www.mit.pref.miyagi.jp/wp-content/uploads/2024/09/Report_No_21.pdf
- 5) 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
- 6) 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.
- 7) 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
- 8) Olli Luukkonen, Constantin Simovski, Member, IEEE, Gérard Granet, George Goussetis, Member, IEEE, Dmitri Lioubtchenko, Antti V. Räsänen, 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

- 9) メタロイドインク、株式会社イオックス、
<https://www.iox.co.jp/>
- 10) フリースペース法, 光・マイクロ波・ミリ波ネットワーク測定システム, 京都府中小企業技術センター,
https://www.kptc.jp/mtc/wp-content/uploads/2016_09-20.pdf
- 11) Sarah-Jane Potts, Chris Phillips, Tim Claypole and Eifion Jewell, “The Effect of Carbon Ink Rheology on Ink Separation Mechanisms in Screen-Printing ”, Coatings 2020 , 10(10) , 1008 ,
<https://doi.org/10.3390/coatings10101008>
- 12) Sarah-Jane Potts, Chris Phillips, Eifion Jewell, Ben Clifford, Yin Cheung Lau and Tim Claypole ” High-speed imaging the effect of snap-off distance and squeegee speed on the ink transfer mechanism of screen-printed carbon pastes ” , SPRING NATMRE , Volume 17, pages 447–459 (2020)
- 13) Taejun Lee, Chihun Lee, Dong Kyo Oh, Trevon Badloe, Jong G. Ok and Junsuk Rho, ”Scalable and High-Throughput Top-Down Manufacturing of Optical Metasurfaces ”, Sensors 2020 , 20(15), 4108, <https://doi.org/10.3390/s20154108>
- 14) Nathan Zavanelli and Woon-Hong Yeo, ”Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics”, ACS Omega 2021, 6, 9344–9351,
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00638>

【短報】

【令和5～7年度 地域企業競争力強化支援事業】

固化流れシミュレーション技術の開発

吉川 穰、内海 宏和^{*1}自動車産業支援部、^{*1}材料開発・分析技術部

本研究では、凝固や乾燥によって固化が生じる流れについて、そのシミュレーション技術の開発を目的とし、鑄造プロセスに見立てた熔融金属の流動性評価試験をシミュレーションにて再現した。まず対照実験で得られた凝固金属の形状を再現するためには、表面張力の考慮と初期状態における型内部への熔融金属への侵入の仮定が重要であることがわかった。また、熔融金属の初期温度に対して凝固までの流動長が長くなるという観点で、計算結果は実験結果と定性的な一致を得た。

キーワード：固液相変化、凝固モデル、多相流、鑄造、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熔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乏しく、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があった。

我々は、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「多相流シミュレーション技術の高度化研究」を実施し、シミュレーション技術を培った²⁾。その中では、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の中でも、できるだけ一般的な物理モデルとして「液滴振動問題」「ノズル濡れ問題」「液滴飛散問題」の3つの具体的なテーマを対象として設定した。また、各テーマに対するシミュレーションを実施するだけでなく、対応する線形理論及び実験と比較することで、シミュレーション結果の妥当性を確認した。一方で、ガスアトマイズや溶射に見られるような、液滴が流れの中で凝固するような問題や、塗装やペースト塗布に見られるような、溶媒が流れの中で蒸発するような問題については、シミュレーション技術の開発に至らなかった。

そこで、本研究は「多相流シミュレーション技術の高度化研究」で残された課題として、凝固や乾燥によって固化が生じる流れについて、シミュレーション技術の開発を目的とする。凝固現象については、鑄造シミュレータの中で既に取り扱われているが、本研究では鑄造に限らず、より広範な技術分野への適用を見据えているため、汎用の流体シミュレータを用いて簡易的な取り扱いを可能とする。3年間の研究期間の前半では、鑄造プロセスに見立てた熔融金属の流動性評価試験を、後半では落下液滴の凝固をテーマとして、それぞれシミュレーションで扱う。一方、乾燥現象についてはチャレンジ課題とし、研究開発のステップには位置付けない。研究期間前半に取り組む熔融金属の流動性評価試験は、当センターで平成26年度～27年度に実施した実験研究を基にしている³⁾。この試験では、型の内部を真空中に引くことで熔融金属を吸引し、その過程の伝熱で金属

が凝固する位置を、熔融金属の温度や添加物をパラメータとして比較することで、対象とする熔融金属の流動性を評価するというものである。この現象をシミュレーションで扱うためには、液体の「潜熱を考慮した伝熱」問題と、「突発的な吸引による流れ」問題を要素技術として確立する必要がある。令和6年度は研究期間3年の2年度目にあたり、昨年度培ったこれらの要素技術を組み合わせることで流動性評価試験をシミュレーションにて取り扱った。

2 問題設定と計算方法

流動性評価試験では、型下部を液面に付着させた後、ある瞬間に型上部の圧力を引くことで、型内部に熔融金属が突発的に流入する。対照実験では、型を外径6 mm、内径4 mm、高さ250 mmのSUS304製の中空円筒とし、大気圧から圧力を20 kPa減圧することで、溶融させた鋳造用アルミ合金(AC4C)を吸い上げ、凝固後の流動長を測定している。本計算もその諸元に則り、凝固モデルを導入した熱流体シミュレーションにて現象の再現を試みた。

本シミュレーションは、商用の流体計算ソフトウェア Ansys Fluent 2024 R1を用いて実施した。流れは非圧縮性を仮定し、溶融AC4Cと空気の気液二相流問題として扱った。気液二相流モデルには昨年度「突発的な吸引による流れ」問題で採用したVolume of Fluid法を、凝固モデルには昨年度「潜熱を考慮した伝熱」問題で採用したエンタルピー・空隙率法を使用した。

溶融AC4Cの物性値⁴⁾は、密度を2640 kg/m³、比熱を963 J/(kg・K)、熱伝導率を159 W/(m・K)で一定とし、固相線温度を545 °C、液相線温度を612 °C、潜熱を390 kJ/kg、半溶融領域パラメータを 1×10^5 と与えた。なお温度に対する液体分率の変化は、図1に示す区分線形分布とした。また、表面張力係数 σ と粘性係数 μ については溶融AC4Cの値を参照できなかったため、700 °Cのアルミの物性値^{5) 6)}を参照し、その効果を検証した。計算に用いた値は次章の計算結果とともに示す。

図2に計算領域の全体図(a)と原点近傍の拡大図(b)を示す。本計算は、 x 軸を中空円筒型の対称軸とする軸対称2次元計算とし、 y 方向を半径方向とした。また型への等方的な溶融AC4Cの流入を表現するために、流入境界を円形とし、ゲージ圧を0 Paとした。一方で流出境界には、ゲージ圧-20 kPaを与えた。初期条件は、図2の緑色領域のうち $x \leq 0$ mmまたは $x \leq 10$ mmの領域を溶融AC4Cの体積分率および液体の体積分率 β を1と

して、その他の緑色領域を空気とした。なお、原点近傍の拡大図に灰色で示す領域は、SUS304の固体領域を表す。SUS304と空気の初期温度は26.85 °Cとし、溶融AC4Cの初期温度は637 °C、677 °C、717 °Cと変えてその傾向を調べた。また、場全体の初速度と初期圧力は0とし、 $-x$ 方向に重力を与えた。

計算に使用したメッシュは、円筒型内部で0.25 mmの直交等間隔格子、 $x < 0$ における原点から半径6 mm以内の領域で0.25 mmの非構造格子となるように設定し、小さな速度で流入されると予想される流入境界に近づくにつれてメッシュを5 mmまで粗大化させた。また時間刻みを $\Delta t = 0.01$ msとして、時刻 $t = 100$ msまで計算を行った。

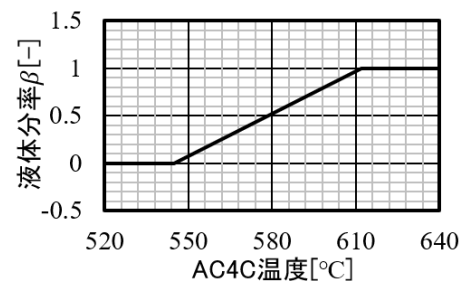


図1 AC4Cの温度と液体分率の関係

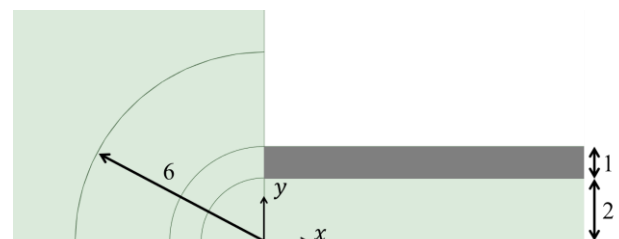
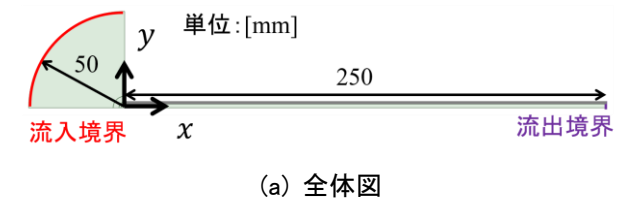


図2 計算領域

3 計算結果

図3に対照実験で得られた凝固AC4Cの一例を示す。半径方向にほぼ一様な一本の円筒状で、軸方向に延びた形状となっていることがわかる。本シミュレーションでは、まず流動性評価試験で得られたこの形状を再現

する上で必要な計算条件を探った。図4に、初期温度を637 °Cとして、表面張力係数 σ 、粘性係数 μ 、初期の溶融AC4C位置 x_{ini} の条件を変えた計算で得られた、 $t = 100$ msの溶融AC4Cの体積分率分布を示す。黒色領域は溶融AC4Cの体積分率が1の位置を、白色領域は体積分率が0の位置を表す。図4(a)は、溶融AC4Cの表面張力を考慮せず($\sigma = 0$ N/m)、粘性係数を700 °Cのアルミの粘性係数 $\mu = 3.0$ mPa・sとし、溶融AC4Cの初期位置を $x_{ini} \leq 0$ mmとした計算結果である。溶融AC4Cは流出境界に到達し、中心軸周辺のAC4Cのみが軸方向に大きく延びた形状となっている。本計算結果は、この点で対照実験の結果と異なり、半径方向に一樣な円筒形状に比べて表面積が大きい。そこで、溶融AC4Cの表面張力として700 °Cのアルミの表面張力係数 $\sigma = 0.9$ N/mを与えた計算結果を図4(b)に示す。表面積の減少により、溶融AC4Cの流出境界への到達は防ぐことができたものの、溶融AC4Cの分裂や液滴の発生が観察され、この点で対照実験の結果と異なる。このような溶融AC4C内部における相対運動は粘性係数が低い場合に生じると考えられるため、粘性係数を10倍大きくした($\mu = 30$ mPa・s)計算結果を図4(c)に示す。細かい液滴の分裂は減少したものの、 $x = 160 \sim 170$ mmの位置に液滴が残存することがわかる。この液滴は、吸引開始直後に溶融AC4Cの先端部が分裂することで生成されたもので、型内部に急激に吸引された溶融AC4C先端の局所的な加速に起因するものと考えられる。そのため、溶融AC4Cの初期位置を $x_{ini} \leq 10$ mmまで拡張した計算を行った。その結果を図4(d)に示す。液体の分裂は生じず、図3のように半径方向に一樣で軸方

向に延びたAC4C形状となったことから、対照実験で得られたAC4C形状の特徴と一致する。したがって、以下の計算では条件を $\sigma = 0.9$ N/m、 $\mu = 30$ mPa・s、 $x_{ini} \leq 10$ mmに固定して計算を進めた。

次に、その条件において図4(d)の状態($t = 0.100$ ms)に至る過程を調べる。図5に液体の体積分率分布と速度分布の時間変化を、図6に温度の時間変化を示す。なお図5では、溶融AC4Cの体積分率については図4と同様に色付け、軸方向速度で色付けした速度ベクトルと合わせて表示した。型内部では、 $y = 0$ mm近傍で速度が大きく、SUS304壁面近傍で軸方向速度が低下していることがわかる。図6の温度分布と見比べると、初期温度の低い壁面と接する溶融AC4Cが、温度低下によって壁面近傍で急速に凝固して減速する。一方で、 $y = 0$ mm近傍では温度低下が遅く、 $x = 60$ mm周辺のAC4Cが固相線温度に達して運動が止まった $t = 0.100$ msにおいても、流動性を有することがわかった。図7に、AC4Cの初期温度に対する流動長の違いを示す。黒点は対照実験の結果を、赤点は計算結果を表す。実験・計算ともに、初期温度の増加に伴って流動長が増加しており、その長さのスケールが一致することから、定性的な一致を確認することができた。一方で、初期温度に対する流動性の変化率は、計算に比べて実験の方が大きい。この理由は未解明であるが、AC4Cの密度や粘性係数の温度変化を考慮していない点や、半溶融領域パラメータが未調整である点、固相線温度と液相線温度間における液体分率の非線形性の考慮の必要性などが原因として考えられる。



図3 流動性評価試験で得られた凝固AC4Cの一例

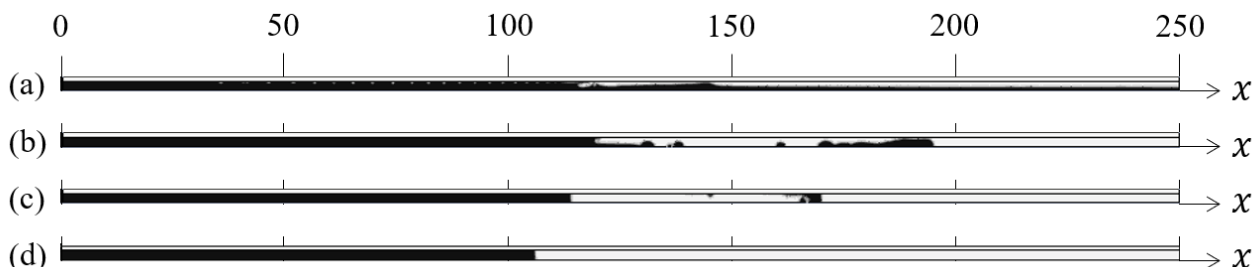


図4 $t = 100$ msにおける溶融AC4Cの体積分率分布

- (a) $\sigma = 0$ N/m、 $\mu = 3.0$ mPa・s、 $x_{ini} \leq 0$ mm
- (b) $\sigma = 0.9$ N/m、 $\mu = 3.0$ mPa・s、 $x_{ini} \leq 0$ mm
- (c) $\sigma = 0.9$ N/m、 $\mu = 30$ mPa・s、 $x_{ini} \leq 0$ mm
- (d) $\sigma = 0.9$ N/m、 $\mu = 30$ mPa・s、 $x_{ini} \leq 10$ mm

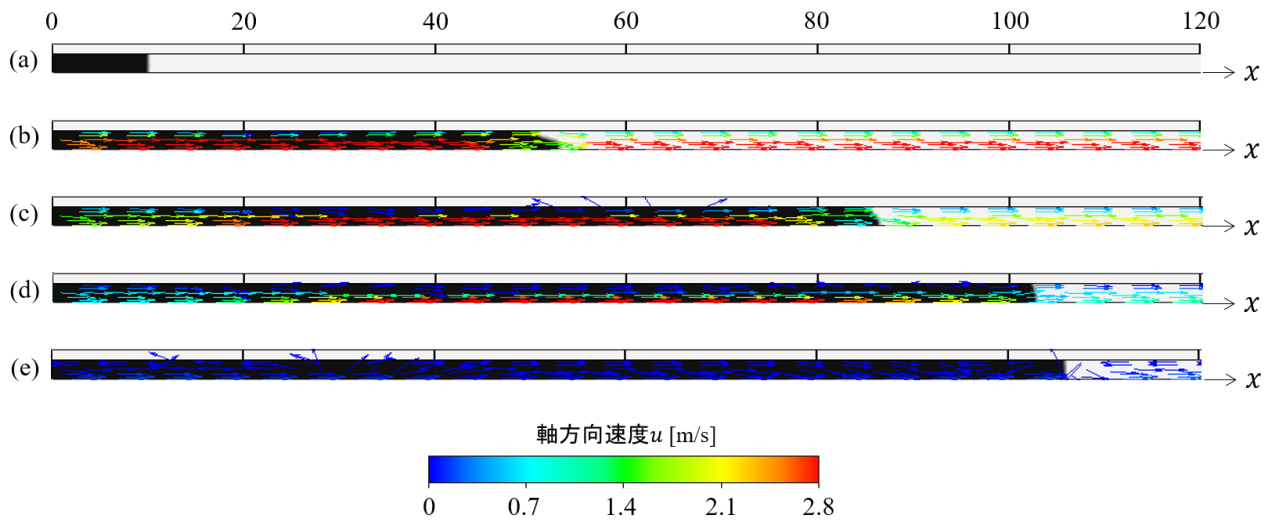


図5 溶融AC4Cの体積分率分布と速度分布の時間変化

(a) $t = 0.000$ ms, (b) $t = 0.025$ ms, (c) $t = 0.050$ ms, (d) $t = 0.075$ ms, (e) $t = 0.100$ ms

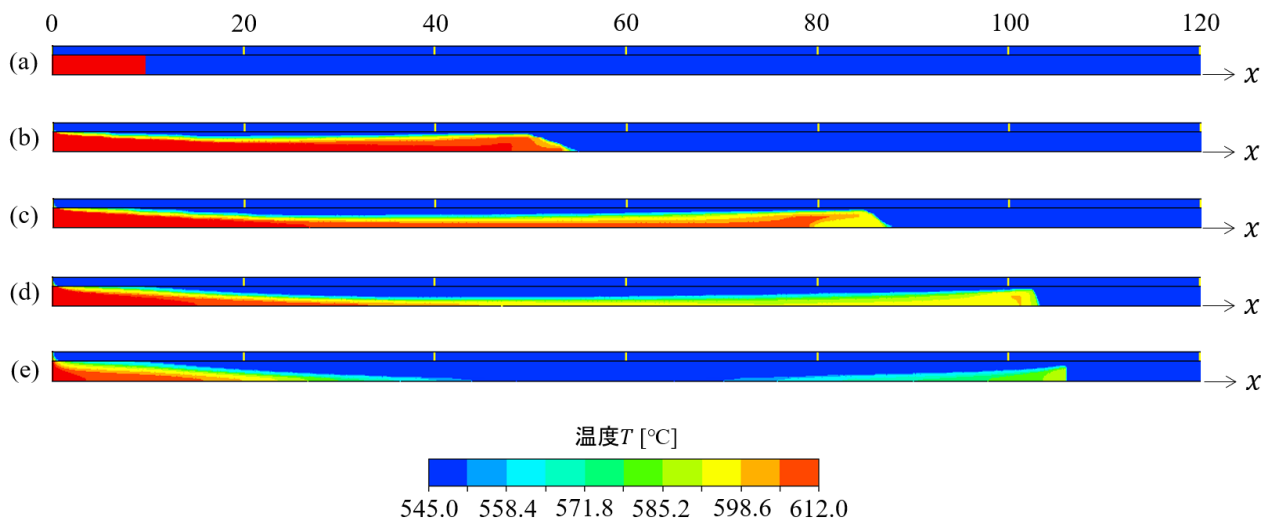


図6 温度分布の時間変化

(a) $t = 0.000$ ms, (b) $t = 0.025$ ms, (c) $t = 0.050$ ms, (d) $t = 0.075$ ms, (e) $t = 0.100$ ms

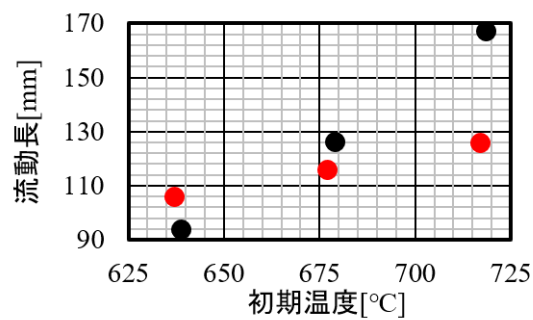


図7 AC4Cの初期温度に対する流動長の違い
(黒点:実験結果、赤点:計算結果)

4 結言

本研究では、凝固や乾燥によって固化が生じる流れについて、汎用の流体シミュレータを用いて簡易的な取り扱いを可能とするために、当センターで過去に実施した溶融金属の流動性評価試験のシミュレーションを実施した。まず、表面張力係数と粘性係数、溶融 AC4C の初期位置を変えて、適切な計算条件を探った。その結果、実験で確認された半径方向に一樣で軸方向に延びた円筒形状の凝固 AC4C を得るためには、表面張力の効果を考慮し、初期状態として型内部に一部溶融 AC4C が入り込んだ状態を仮定することが重要であることがわかった。また、溶融 AC4C の流れ場と温度場の時系列を追うことで、溶融 AC4C が初期に低温の壁面によって冷却されて凝固に至り、全体の流動が停止した状態においても先端部は流動性を有することがわかった。最後に、初期温度の上昇に伴って流動長が増加するという観点で、計算結果は流動性評価試験の実験結果と定性的な一致を確認することができた。令和 7 年度は流動性評価試験のシミュレーション技術を基にして、落下溶滴の凝固のシミュレーションとその対照実験を実施する予定である。

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 2024-6-6)
- 2) 吉川穰ほか. 多相流シミュレーション技術の高度化研究. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2023, p. 9-15.
- 3) 内海宏和ほか. アルミニウム合金の流動性評価に関する研究. 宮城県産業技術総合センター研究報告. 2015, p. 24-26.
- 4) 財団法人 素形材センター. "軽合金鋳物ダイカストの生産技術 改訂版", 2011, p. 47.
- 5) 表面張力とは
<https://www.contact-angle.jp/contact-angle/surface-tension> (参照 2025-5-23)
- 6) 【初級編】溶湯の流れ方|鋳造の基礎知識
<https://yoshidacast.com/>【初級編】溶湯の流れ方|鋳造の基礎知識/ (参照 2025-5-23)

【短報】

【令和5～7年度 地域企業競争力強化支援事業】

生成画像を用いた工業画像マルチクラス分類と異常検知アルゴリズム性能との比較検証 ー 外観検査DXに資するAI画像処理デジタル技術開発と産業応用 ー

高野 寛己、高久 悠杜、太田 晋一
機械電子情報技術部

本稿では、近年開発が進んでいる画像生成技術の一つであるdiffusionモデルを用いて、少ない異常画像から新たに画像を生成し、異常の種類を含めた正否判別に取り組んだので報告する。実験では、工業用画像の公開データセットについて、カテゴリごとの異常クラスに対し画像生成を行い、それらを分類器の学習画像として用いて、マルチクラス分類を行った。実験結果より、特にテクスチャ系の画像について高い判別性能が示され、最新の異常検知アルゴリズム性能に匹敵することが分かった。

キーワード：AI、画像処理、外観検査AI、異常検知AI、生成AI

1 緒言

製造現場におけるAIを用いた外観検査において、異常検知アルゴリズムは、正常品が多く異常品が少ない条件において有効な手法である。異常検知アルゴリズムは主に再構成手法と表現手法に大別され、特に表現手法のうちPaDiM¹⁾およびPatchCore²⁾は、正常品の画像のみから学習を行い、高い正否判定性能を示すことが報告されている。一方これら異常検知アルゴリズムは、与えられた画像が正常か異常かの2クラスを分類するものであり、複数の異なる異常クラス画像を判別することは難しい。近年、生成AIの研究が大きく進んでおり、外観検査においても、画像生成データを活用する技術も検討されている³⁾。そこで本研究では、AI手法であるdiffusionモデルを用いて、少量の異常画像をもとに、画像分類器の学習データとして有用な学習画像を生成し、異常の種類を含めたマルチクラス分類がどの程度の正否判別性能を示すか検証した。

2 関連研究

異常検知アルゴリズムのPaDiMおよびPatchCoreについて概要を述べ、公開データセットを用いた異常検知性能を示す。

2.1 PaDiMおよびPatchCoreの概要

PaDiM の仕組みについて概要を述べる。まず学習データから取り出した画像のパッチを ImageNet で事前学

習済の ResNet⁴⁾等畳み込みニューラルネットワークの中間層 3 層程度に入力し、抽出された各層での特徴量を連結し埋め込みベクトルを生成する。ここで得られた特徴量から、ランダムに次元を削減し、平均ベクトルと共分散行列をそれぞれ算出する。こうして得られたテンソルについて、平均と共分散行列を用いてマハラノビス距離を計算し、求めた距離マップをガウス分布としてモデル化することで正常値の特徴を獲得する。

PaDiM の異常検知は、テスト画像パッチを学習済ニューラルネットワークに入力し得られた特徴量について、マハラノビス距離のマップを用いて正否判定を行うものである。異常画像の距離は正常画像の距離よりも大きくなるため、閾値を超える場合、そのパッチは異常と判定される。

PatchCore についても、PaDiMと同様に、正常画像の学習データから位置情報を保持した画像パッチを、事前学習済の ResNet 等畳み込みニューラルネットワークの中間層 2 層に入力し、特徴量を得る。この際、学習パッチが増加するごとに取得される特徴量データ数が増えるため、greedy 法(貪欲法)を用いて適切にデータ量を削減し、特徴量データの集合をメモリーバンクに保存する。PatchCore の異常検知では、評価画像から得られた特徴量がメモリーバンクのパッチ特徴量と近い位置にあれば正常、遠ければ異常とすることで正否判定を行うものである。

2.2 MVTecADを用いた異常検知性能検証

2.1 で紹介したアルゴリズムの性能評価では、外観検査において著名なデータセットである MVTEC⁵⁾AD が使用されている。MVTEC⁵⁾AD はオブジェクト系画像 15 カテゴリおよび テクスチャ系画像 5 カテゴリからなる。それぞれの画像クラスに対して、筆者が画像単位の検知性能を検証した結果を表 1 に示す。AUROC は 1 に近いほど良い検出性能を表す。

表 1 画像単位の AUROC 性能

Category	PaDiM	PatchCore
Bottle	0.998	1.0
Capsule	0.915	0.987
Metalnut	0.992	1.0
Screw	0.844	0.992
Carpet	0.999	0.996
Leather	1.0	1.0
Tile	0.974	0.988

3 提案手法

diffusion モデルの概要および、追加学習 LoRA 手法について述べ、本研究で用いた画像生成手法について述べる。

3.1 LoRA を用いた追加学習

diffusion モデルは画像にノイズを付与する diffusion プロセスとノイズを除去する reverse プロセスからなる。diffusion プロセスでは画像に少しずつノイズを加えていき、ガウシアンノイズを出力する。一方 reverse プロセスでは、ガウシアンノイズから少しずつノイズを取り除くことで画像を生成するもので、取り除くノイズ予測のために UNet⁶⁾等のニューラルネットワークが用いられる。画像生成の手法として diffusion モデルではテキストを入力とし、画像を生成する text to image (T2I) や、入力画像に対し所望の概念に沿うよう新たに画像を出力する image to image (I2I) などが行える。こうした diffusion モデルは大規模なパラメータを持つため、学習に膨大な計算リソースが必要となる。そこで、本研究では大規模モデルを高速かつ低コストで fine-tuning する手法の LoRA (Low Rank Adaptation)⁷⁾を用いて、MVtecAD 内の少量の工業用異常クラス画像ごとの LoRA モデルを作成した。

3.2 LoRA の概要

LoRA は大規模拡散モデルや言語モデルのパラメータを効率的に fine-tuning する手法の一つである。大規模モデルとは別に低ランク行列を導入し、行列のパラメータを更新することで、大本の大規模モデルのパラメータ変更することなく、追加学習が可能となる。LoRA のパラメータ更新手法について概説する。学習済み行列 w_0 ($d \times d$) があり、更新後の行列を w' とし、両者の差分を $\Delta w = w' - w_0$ と表す。この差分 Δw について、LoRA では低ランク行列 A ($r \times d$) と行列 B ($d \times r$) を用いて表し、 $\Delta w = BA$ となるように A と B の学習を行う。ただし $r \ll d$ とする。ここで行列 A は正規分布でランダム化した初期値、行列 B は 0 で初期化されており、LoRA の学習は行列 A および B のパラメータを更新することで、元のパラメータ次元 d^2 から $2dr$ の次元で済ませることができる。図 1 に本手法を用いた画像生成の概要を示す。

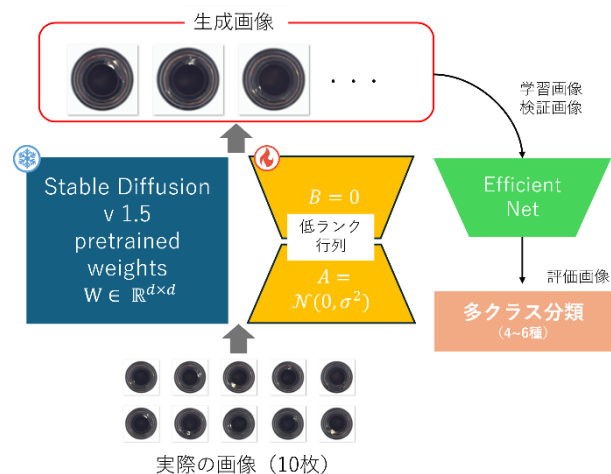


図 1 LoRA を用いた画像生成とマルチクラス異常検知

3.3 生成画像例

今回実験で使用するデータセットとして、MVTEC⁵⁾AD のオブジェクト系画像から 4 種 Bottle、Capsule、Metalnut、Screw、テクスチャ系画像から 3 種 Carpet、Leather、Tile の、計 7 種類について、LoRA 手法による画像データの生成を行った。MVTEC⁵⁾AD から実験用カテゴリを選出する条件として、工業用画像であること、異常クラスが画像カテゴリ内に 3 種以上であること、異常クラスの各画像枚数が 15 枚以上あることなどを考慮した。また画像生成モデルとして前述の diffusion モデルが使用可能なオープンツールである Stable Diffusion⁸⁾を用いた。画像生成ではカテゴリごとの異常クラス画像それぞれ 10 枚の

画像をもとに生成を行い、残りの画像を分類アルゴリズムの評価データとした。また大規模拡散モデルは stable diffusion v1.5 を用いた。

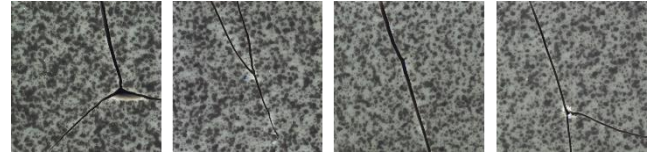
LoRA の学習条件として、カテゴリ内の各異常クラス 10 枚の画像について繰り返し回数を 20 回、バッチサイズを 1、学習 epoch を 15 回、ステップ数 3000 とし、各カテゴリの異常クラス画像ごとの LoRA モデルを作成した。

生成時は、各カテゴリ内の異常クラス画像のトリガー（異常クラス名：例 crack, scratch, color など）を設定し、正常画像を入力とし、異常クラス画像で学習した LoRA モデルから、各欠陥の概念を正常画像に対し所望の概念に沿うよう I2I 方式で異常画像を生成した。

各カテゴリの生成画像例を図 2 に示す。図 2 より、生成画像はおおむね実際の画像と類似した画像となっている。一方、生成画像の一部において、図 3 のように対象物の再現がうまくいかず、変形や歪みなど見られるものがあった。特にオブジェクト系画像の Screw では十枚に 1 枚程度見られたため、それらは実験データから取り除いた。



(f) Leather (fold)



(g) Tile (crack)

図 2 各カテゴリ(括弧内は異常クラス名)の生成画像例
(左の 1 枚目は実際の画像、2～4 枚目は生成画像)



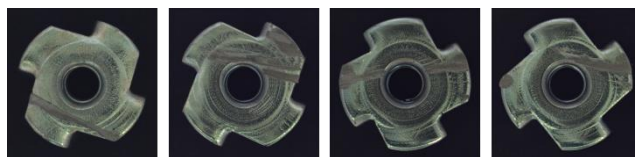
図 3 生成が上手くない例(Screw)



(a) Bottle (broken_large)



(b) Capsule (crack)



(c) Metalnut (scratch)



(d) Screw (scratch_head)



(e) Carpet (thread)

4 異常検知実験

本実験の詳細について述べる。

4.1 生成データセット

3 にて作成した、Bottle、Capsule、MetalNut、Screw、Carpet、Leather、Tile の 7 種カテゴリごとの各異常クラス画像の生成データ 50 枚を、マルチクラス分類器の学習および検証画像に用いた。実験データセットの内訳は、学習画像について、生成画像 40 枚＋生成に用いた実際の異常画像 7 枚の計 47 枚、検証画像について、生成画像 10 枚＋生成に用いた実際の画像 3 枚の計 13 枚とした。各カテゴリ内の異常クラス画像に加え、良品画像について実際の画像 60 枚を学習画像 47 枚、検証画像 13 枚に分けて用意し、マルチクラス分類の学習を行った。

評価画像は LoRA 生成に用いなかった各異常クラス画像とした。表 2 に各カテゴリにおける異常クラス数および評価画像枚数の合計を示す。異常クラスごとにはほぼ同数を用意し、クラス間の枚数の偏りがないように調整した。

表 2 テスト画像の各カテゴリ異常クラス数と合計枚数

Category		異常クラス数	評価画像枚数
Object	Bottle	4	45
	Capsule	6	71
	Metalnut	5	66
	Screw	6	83
Texture	Carpet	6	49
	Leather	6	53
	Tile	6	45

4.2 実験手順と性能指標

実験は、画像カテゴリの各異常クラス実際の画像 10 枚のみ用いて EfficientNet の学習を行う実験 1、および 4.1 の手法による生成画像を用いて学習を行う実験 2 を実施した。

本実験は各カテゴリごとのマルチクラス分類(4～6 クラス程度)であるため、性能指標としてマクロ AUC およびマイクロ AUC を採用した。マクロ AUC はクラスごとに計算した AUC を平均することで、分類器の性能を評価する指標である。各クラスを他のすべてのクラスと区別する一対全アプローチにより ROC 曲線を描き、その曲線下面積を計算する。その後、各クラスの AUC を平均することで、マクロ AUC を得る。一方マイクロ AUC は、マルチクラス分類の全予測を一つの二値分類問題として扱い、全クラスの真陽性、偽陽性、真陰性、偽陰性の数を累積することで ROC 曲線を描き、その曲線下面積を計算する指標である。

開発はオープンソースソフトである PyTorch を用い、分類器として Efficientnetb2⁹を用いた。

5 結果および考察

本実験の結果および考察について述べる。

5.1 実験結果

各カテゴリの画像単位の AUROC 値を表 3 に示す。実験 1 の AUC 値を表 3 各セルの括弧内、実験 2 の AUC 値をセル内に記した。実験結果より、生成画像と少量の実際画像を用いて学習した分類器が、少量の実際画像のみで学習したモデルより AUC 値が高いことが分かる。また実験 2 において、テクスチャ系画像である Carpet、Leather、Tile の AUC 値が 0.96 を超えており、

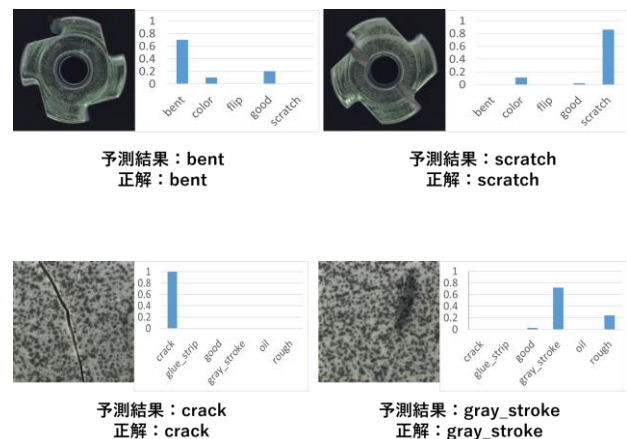
オブジェクト系画像 4 種に比較し、AUC 値が高いことが分かった。特に、Tile や Leather のそれは 0.99 を超えており、表 1 の PaDiM および PatchCore の値に匹敵する高い性能を示した。一方、オブジェクト系画像 4 種に関し、Bottle および Metalnut の AUC 値は 0.91 を超えたが、Capsule および Screw については 0.81 を超える程度となった。

表 3 画像カテゴリごとの AUROC 値

Category		マクロ AUC	マイクロ AUC
Object	Bottle	0.942 (0.6)	0.952 (0.614)
	Capsule	0.834 (0.6)	0.818 (0.582)
	Metalnut	0.910 (0.882)	0.917 (0.893)
	Screw	0.843 (0.5)	0.830 (0.489)
Texture	Carpet	0.965 (0.517)	0.965 (0.5)
	Leather	0.991 (0.82)	0.993 (0.779)
	Tile	1.0 (0.5)	1.0 (0.542)

5.2 実験結果画像例

MVTecAD 各カテゴリの異常クラス画像について分類器の出力結果を図 4、5 に示す。それぞれ、評価画像のクラスの正判別例、評価画像が誤って判別された誤判別例である。

**図 4 正判別例**

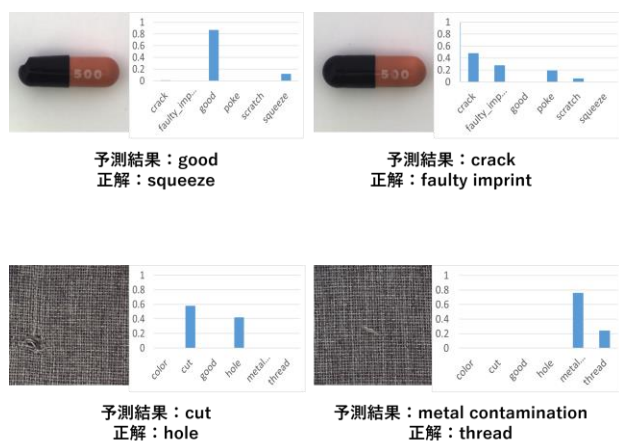


図 5 誤判別例

5.3 考察

今回、テキスト系の画像については、2.2 で紹介した異常検知アルゴリズムに匹敵する高い判別性能を示した。一方、オブジェクト系の画像ではそれには至らなかった。テキスト系の画像は画像全体にわたって類似したパターンが繰り返されるため、拡散モデルがノイズを学習して除去する過程において、比較的容易にテキストを生成する特徴量を見つけられ、安定した画像が生成されると考えられる。一方、オブジェクト系の画像は、複雑な形状や、細部の特徴に加え、物体位置や周囲との環境など様々なコンテキスト情報をとらえる必要があるため、より多くの特徴量が必要となり、ランダム性に頑健でなく、不安定な画像が生成されやすいと考えられる。オブジェクト系の欠陥画像をより忠実に再現するために、最新の diffusion モデルの使用や、画像生成時の適切なテキスト文の付与が望まれる。

6 まとめ

本研究では、diffusion モデルを用いて、少ない異常画像から画像を生成し、生成画像を用いて深層学習を用いたマルチクラス分類器の学習を行い、異常の種類を含めた正否判別性能を評価した。実験結果より、特にテキスト系の画像に関して、高い判別性能が示され、最新の異常検知アルゴリズムとほぼ同等であることが確認された。一方、オブジェクト系の画像に関しては、ある程度の判別性能が示された。本提案手法により、性能差はあるものの、テキスト系、オブジェクト系いずれの画像において、異常の種類を含めたクラス判別が可能であることが確認された。

今後の予定として、異常画像を忠実に再現する生成手法の検討、最新の生成モデルの活用、プロンプトエンジニアリングの検討を踏まえ、外観検査現場での適用を模索する。

7 結言

本稿では最新の異常検知 AI と生成 AI に関する実験について述べた。本内容は MIRU2024 学会で発表し、MIRU インタラクティブ発表賞を受賞した。今後も異常検知アルゴリズムと生成 AI 活用に関する研究・調査を行い、製造現場での更なる AI 普及を目指す。

参考文献

- 1) T. Defard, A. Setkov, A. Loesch, R. Audigier, “Padim: a Patch distribution modeling framework for anomaly detection and localization”, The 25th International Conference on Pattern Recognition Workshops and Challenges (ICPR), pp.475-489, (2021)
- 2) Roth, K., Pemula, L., Zepeda, J., Schölkopf, B., Brox, T., and Gehler, P., “Towards total recall in industrial anomaly detection”, Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, pp. 14318-14328, (2022)
- 3) D. Miyake, A. Iohara, Y. Saito, T. Tanaka, “Negative-prompt Inversion: Fast Image Inversion for Editing with Text-guided Diffusion Models”, arXiv preprint arXiv:2305.16807, (2023)
- 4) H. Kaiming, Z. Xiangyu, R. Shaoqing, and S. Jian, “Deep Residual Learning for Image Recognition”, Proc. Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), pp 770-778, (2016)
- 5) P. Bergmann, et al., “Mvtec ad-a comprehensive real-world dataset for unsupervised anomaly detection”, Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), pp.9584--9592, (2019)
- 6) I. Ronneberger, P. Fischer, and T. Brox, “U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation”, In Nassir Navab, J. Hornegger, W. M. Wells, and A. F. Frangi, editors, Medical Image Computing and Computer-Assisted Intervention - MICCAI 2015, pages 234-241, Cham, (2015)

- 7) E. J. Hu, Y. Shen, P. Wallis, Z. Chen, V. Li, A. Singh, P. Rajpurkar, "LoRA: Low-Rank Adaptation of Large Language Models", Proceedings of the 10th International Conference on Learning Representations (ICLR), (2022)
- 8) R. Rombach, A. Blattmann, D. Lorenz, P. Esser, and B. Ommer. "High Resolution image synthesis with latent diffusion models", In Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), pages 10684-10695, (2022)
- 9) Tan, M., and Le, Q. "EfficientNet: Rethinking Model Scaling for Convolutional Neural Networks", In Proceedings of the 36th International Conference on Machine Learning (ICML), pp. 6105-6114, (2019)

【短報】

【令和5～7年度 地域企業競争力強化支援事業】

画像AIおよびロボット+ベルトコンベアによる物品計数システムの開発と 最新画像AIアルゴリズムの産業応用検討 ー 外観検査DXに資するAI画像処理デジタル技術開発と産業応用 ー

小泉 協、高久 悠杜、高野 寛己、太田 晋一
機械電子情報技術部

画像AIの領域では日々新たな技術が開発されており、製造現場における新機能の実装が生産性向上に寄与することが期待されている。今回は製造現場での最新技術応用の検討および周知を目的として複数のAI機能を用い、ロボットアームがピックした袋の内容物を計数するシステムを構築した。完成した本システムをおおさき産業フェアに出展し、県内企業へのAI活用例の紹介を行った。

キーワード：AI、画像処理、外観検査AI、物体検出、画像分類

1 緒言

昨今、製造現場での部品の傷や異物を目視で確認する検査業務において、人手不足による技能継承の遅れ、高い要求水準の検査物への対応といった課題が挙げられる。その解決策として画像処理AIを用いた自動化・デジタル化が進められており、日々新たな画像処理AI技術の開発が進んでいるが、中小企業では外観検査システムの構築が難しい、AIの活用のイメージが湧かないなどの課題により、AIの導入が進んでいないことが多い。

こういった課題に対し、当所では最新AI技術も含めたデモシステムを構築し、製造現場への活用可能性について検討するとともに、県内中小企業に向けて周知を行った。

2 課題設定およびシステムの機能

製品の外観検査を行う場合、対象物によっては複数の角度から検査を行う必要があり、例えば複数の検査対象物が封入された透明な袋の内容物の計数などを行う場合は、内容物同士が重なり合っているため複数の角度から画像を取得する必要がある上、単純に計数するだけでなく、複数の画像の情報を統合し実際の内容物の数を推定する必要がある。これらの課題に対し、最新のAIアルゴリズムの活用により、設備への投資や計算量を最小限に抑えつつ、精度向上が可能かを検討した。

今回はベルトコンベア上を流れる複数種類のクッキー

ー模型が封入されたフィルムバッグの内容物を計数することを課題とし、ロボットアームにより袋を持ち上げ2方向から撮像し、それぞれの画像からクッキー模型の種類と数をAIにより検出するとともに物体追跡を行うAIアルゴリズムSegment anything model2(SAM2)を用いて同一物体の重複計数を除外することで内容物の数を推定するシステムを構築した。システムの構成および動作の詳細は次に述べる。

3 システムの構成

3.1 ハードウェアの構成

ロボットアームおよびベルトコンベア・赤外線センサはpythonプログラムで制御可能なDOBOT Magician¹⁾およびコンベヤーベルトキット(DOBOT社)を使用した。カメラはHOZAN L-836を使用し、画像処理およびロボットアーム・ベルトコンベア制御を1台のGPU搭載ノートPCで行った。制御PCはCPUがIntel Core i7、GPUがNVIDIA GeForce RTX 2060、RAMが16GBのものを使用した。システムの外観を図1に示す。

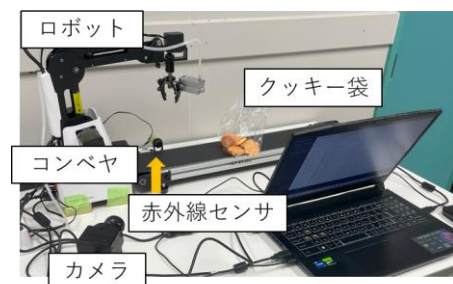


図1 外観検査 AI システムの構成

3.2 ソフトウェアの構成

プログラムはすべてpythonにより記述した。ロボット制御やAI処理に必要な各ライブラリにpythonのバージョンの制約があったため、subprocessを用い異なる環境でコードを動作させた。ロボット・コンベヤを制御するプログラムについてはpython3.7で実行し、AI画像処理プログラムについてはpython3.10で実行した。

AI は入力された画像からある物体の位置や種類を推論するアルゴリズムと、連続画像の任意のフレーム内の物体を指定すると指定された物体の他フレーム内の移動を追跡するアルゴリズムの 2 種類を使用した。

物体検出においては代表的な物体検出 AI である Yolo シリーズの Yolo v9²⁾を使用した。学習においては複数のクッキー模型が封入されたフィルムバッグの画像を学習用に 217 枚、評価用に 19 枚使用した。学習データの作成についてはアノテーションおよび学習を簡便に行える Roboflow³⁾を使用した。

物体追跡については 2024 年に発表されたアルゴリズム Segment Anything Model 2⁴⁾を使用した。本アルゴリズムは追跡する物体が一度フレームアウトしたり別の物体の影に隠れたりした際も再度フレームインしたところから追跡を行うため、今回の課題のように封入されたクッキー同士が重なり合うような課題に適していると考え採用した。追跡する物体の座標については、連続画像の 1 枚目の検出結果から、各物体の中心座標を前景(物体の一部)とし、物体の高さと幅から物体に含まれない座標 4 点を求め背景として指定した。

4 システムの動作

ベルトコンベヤを稼働させ、流れてきた検査対象が定位置に達したことを赤外線センサにより検知するとコンベヤが停止し、ロボットアームが袋を持ち上げる。アームで袋を180度回転させながら50枚の画像を撮影し、最初の画像と最後の(反対から撮影した)画像に対しAI物体検出を行う。最初の画像から検出されたクッキーそれぞれの座標を指定しSAM2を用いた連続画像の物体追跡を行い、50枚目まで追跡できたクッキーと最後の画像から検出されたクッキーの座標が重なっていた場合は計数せず、それ以外の検出されたクッキーについて加算する。計数結果が規定値であった場合は袋を右に、そうでなければ左に移動させる。以上のAIの処理を図2に示す。

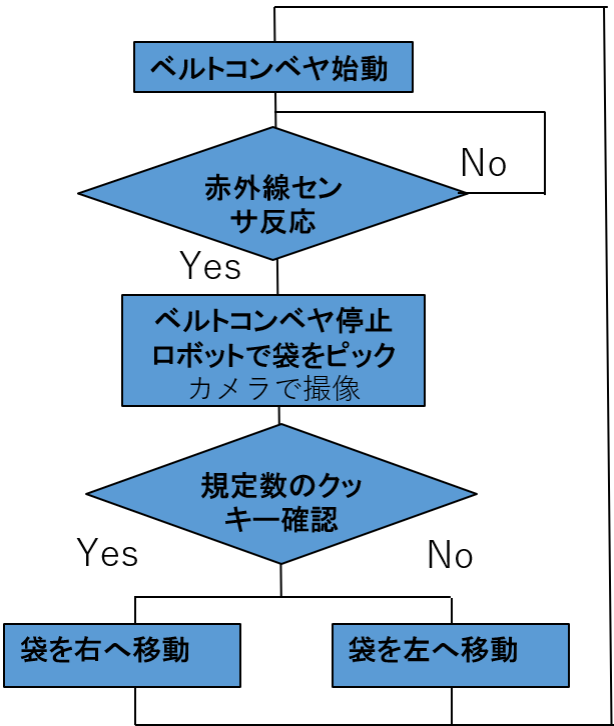


図 2 AI 処理の流れ

5 結果

今回のシステムの精度を確かめるため、4 種のクッキーを 2 個ずつ計 8 個封入し、AI による計数を 10 回行った。AI による判定結果を表1に示す。

表 1 各施行の計数結果

クッキー種類→	①	②	③	④	合計
1 回目	2	1	3	2	8
2 回目	1	0	2	2	5
3 回目	1	2	1	1	5
4 回目	0	4	3	0	7
5 回目	1	4	4	1	10
6 回目	3	1	4	1	9
7 回目	4	3	2	0	9
8 回目	4	5	0	1	10
9 回目	3	2	2	1	8
10 回目	4	2	3	1	10

本施行において正しく計数できた施行はなかった。精度が低い理由としては、検出の精度が低いことと、物

体追跡に失敗していることがあげられる。

物体検出のイメージを図 3 に示す。1 個のクッキーを複数個のクッキーとして検出した場合(重複検出)や検出漏れが見られた。似た色・形状のクッキー模型が重なりあっているため個別に検出する難易度が高く、精度が不十分であったが、より多くの学習データを用意することで精度が向上する可能性がある。

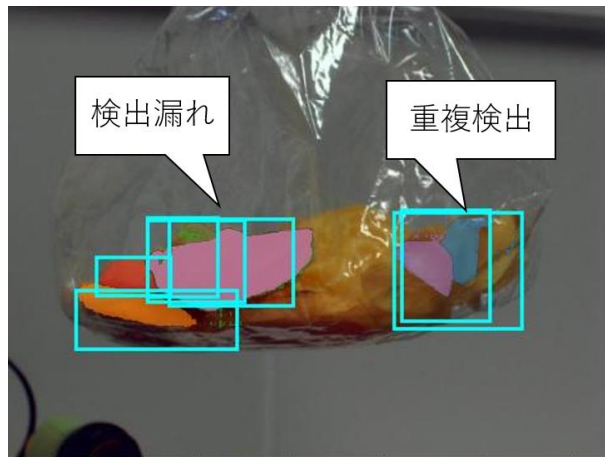


図 3 物体検出イメージ

物体追跡についてはクッキーの裏と表を同一物体と認識できず追跡が途切れる、同一形状の別の物体を誤って同一視する等のケースが見られ(図 4)、精度について改善の余地があり、正しく重複計数を除外できた場合と誤って計数から除外した場合もあり、計数において精度を上げたとは言い難い。

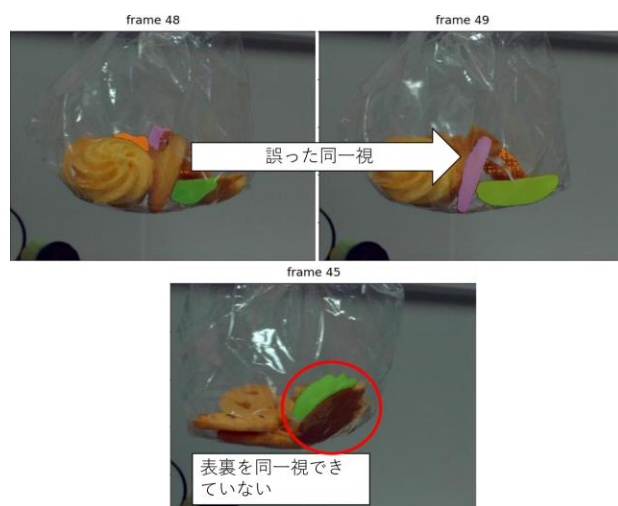


図 4 追跡の失敗

物体追跡については最初のフレーム内の物体座標を指定する際により詳細に多点で指定することや現在も開発が進められているより精度の高いアルゴリズム⁵⁾を採用すると精度改善の可能性はあるが、現時点では同色のクッキー模型同士が重なり合う状態から個別の物体を追跡することが困難だったと考えられる。

上記のとおり、今回構築したシステムは本課題の解決に適したシステムとは言い難いが、ロボットの稼働と最新 AI を組み合わせて動作する様子は AI 活用のアイデアのきっかけとなると考え、令和 6 年 10 月 18～19 日のおおさき産業フェア 2024⁶⁾および当センター内で展示を行い、使用技術および実装結果について周知を図った。

6 結言

最新 AI の産業応用を検討するためロボットと連動するシステムを構築した。期待したような精度向上は見られなかったものの、実装結果について県内企業に向けて紹介するとともに引き続き技術リサーチおよび実装に取り組む。

参考文献

- 1) <https://afrel.co.jp/product/dobot-magician/> (参照 2024-06-11).
- 2) <https://github.com/WongKinYiu/yolov9> (参照 2024-07-01).
- 3) <https://roboflow.com/> (参照 2024-07-01).
- 4) <https://github.com/facebookresearch/sam2> (参照 2024-07-11).
- 5) <https://yangchris11.github.io/samurai/> (参照 2024-10-01).
- 6) <https://osaki-industries.com/industry-fair2024/> (参照 2024-10-01).

【短報】

【令和5～7年度 県単独試験研究】

適応的実験計画法による開発加速化

内海 宏和

材料開発・分析技術部

製品やプロセス開発の効率化は、ものづくり企業にとって重要な課題である。従来の開発においては、知識や経験に基づく仮説を構築し、実験等により検証する手法であった。これに対して、近年、データから仮説を生成・検証し、その結果に基づいて新たなデータを取得する、というデータ駆動型アプローチが注目されている¹⁾。このようなアプローチを実験計画に適用する手法は、適応的実験計画法と呼ばれ、材料開発や創薬、プロセス開発に適用されている²⁾。本手法を用いれば、効率良く目標に到達することが期待されるが、規模の小さな企業が取り組むにはハードルがやや高い。そこで、本研究では、当センターのような公的機関が先んじて取り組み、事例集積を図ることで、地域企業が喫緊に取り組むべき課題の効率的な解決に貢献することを目的とする。今年度は、より実用性に優れたコードを構築し、文献から得られたデータ³⁾ に対して試験的に適用した結果を報告する。

キーワード：適応的実験計画法、ベイズ最適化、溶射

1 緒言

県内のものづくり企業を取り巻く環境は、コロナ禍も相まって急激に変化している。顧客ニーズの多様化やSDGsといった社会的要請に加えて、生産年齢の急激な減少から、製品とプロセスの変容を効率よく進めることが求められている。

従来、製品やプロセスの開発は、これまでに得られている経験や知識に基づいて仮説を立て、その仮説を検証するための実験計画を設計し、その計画に従って実験して様々なデータを得て、仮説を検証するといった手法を取ることが多い。これに対して、近年、データから研究対象に関する仮説を生成・検証し、その結果に基づいて新たなデータを取得するというデータ駆動型アプローチが注目されている¹⁾。

このようなアプローチを実験計画に適用する手法は、適応的実験計画法と呼ばれ、材料開発や創薬、プロセス開発などに適用されている。図1に、適応的実験計画法の流れを示す²⁾。特徴的なのは、モデル構築と次の実験の提案を繰り返すことで、効率よく目標に到達することを目指す点である。さらに、次の実験条件を選択する際に、ベイズ最適化を用いることで、より挑戦的な候補を選択することも可能である。

このような手法は、開発プロセスを加速化させる有力な手段であるが、規模の小さい企業が取り組むにはハードルがやや高い。そこで当センターのような公的機関

が先んじて取り組み、事例を集積することで、地域企業が喫緊に取り組むべき課題の効率的な解決に貢献する。

今年度は、より実用性に優れたコードを構築し、文献から得られたデータ³⁾ に対して試験的に適用した結果を報告する。

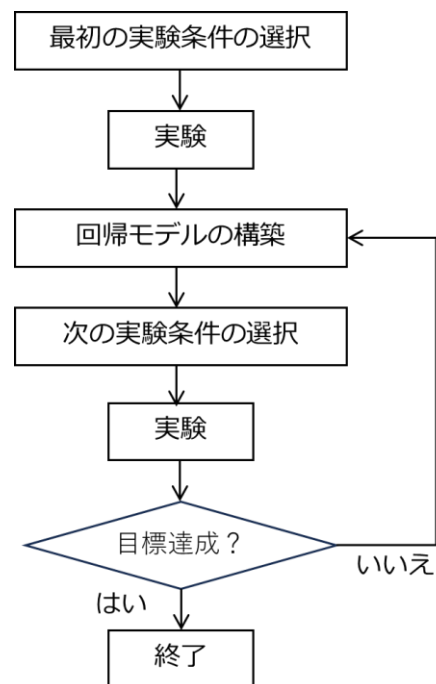


図1 適応的実験計画法の流れ²⁾

2 構築したコード

回帰モデルを1種類のみとしたS-Adaptiveと、複数の回帰モデルを適用するM-Adaptiveを構築した。いずれも無償で配布されているもの⁴⁾をカスタマイズした。図2に、構築したコードの流れを示す。

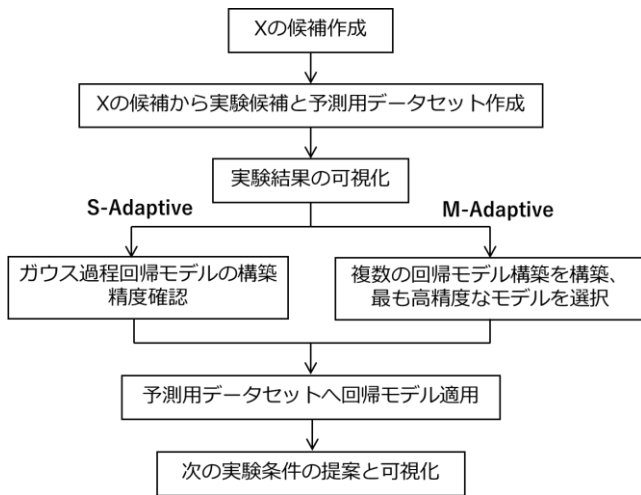


図2 構築したコードの流れ

S-Adaptiveは、ガウス過程回帰モデルのみを適用する。11種類のカーネル関数から、クロスバリデーションにおける推定結果の相関係数の二乗が最大となるものを選択する。M-Adaptiveは、7つの回帰モデルを適用し最も精度が高いものを選択する。いずれのコードも予測用データセットに回帰モデルを適用し、目的とする特性値が最大となるよう次の実験条件を提案する。ガウス過程回帰モデルを用いた場合は、ベイズ最適化により次の実験条件を提案することもできる。また、いずれのコードも目的とする特性値が複数ある場合にも対応する。

3 適用事例

園家らが報告した溶射実験結果³⁾を、作成したコードに適用した。条件Xはプラズマアーク電流、プラズマ作動ガス流量、溶射距離の3個で、特性値Yは被膜断面硬さ、空孔率、アブレッシブ摩耗量、エロージョン摩耗量(噴射角度30°、90°)の5個である。

3.1 予測用データセット作成

中心複合計画に基づき作成した実験条件から、今回のコードに適用する条件の探索範囲を決め、条件Xの

候補を10000個作成した。通常は、この探索範囲から実験条件を選択し、それ以外の候補を予測用データセットとするが、今回は作成した候補をすべて予測用データセットとし、既存の実験結果を用いて回帰モデルを構築した。

3.2 回帰モデル構築

M-Adaptiveにより、5個の特性値のうち3個については、ガウス過程回帰モデルが選択された。図3に、それ以外の2個の特性値のうち、アブレッシブ摩耗量について、回帰モデルによる予測精度の比較を示す。凡例にそれぞれのモデルにおける相関係数の二乗値を示す。この場合、非線形重回帰の方が予測精度に優れると考えられるが、その差は小さい。

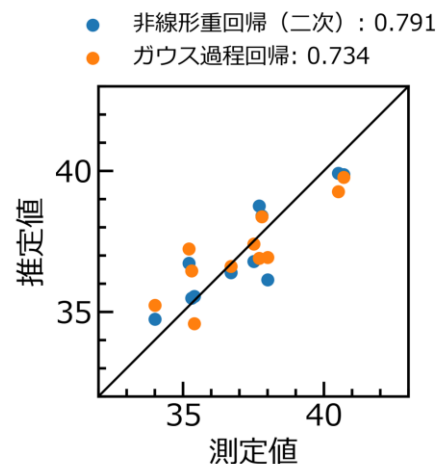


図3 アブレッシブ摩耗量に対する予測精度の比較

3.3 次の実験条件

図4に、アブレッシブ摩耗量を最小化することを目的とした場合に、次の実験条件を導出した結果を示す。非線形重回帰とガウス過程回帰を適用した場合のそれぞれについて、各溶射条件で実験結果と、次の実験条件におけるアブレッシブ摩耗量予測値を示した。回帰モデルが異なることで、ガス流量については顕著な差がみられた。園家らは、ガス流量が55 L/min程度で、アブレッシブ摩耗量が極小値を持つモデルを導いており³⁾、本結果はこれと矛盾しない。このことから、より高精度なモデルを適用することで、効率的に目標に到達できる可能性が高いと考えられる。ただし、今回の事例で示したとおり、ガウス過程回帰モデルが良い精度を示すことが多いため、多少の遠回りがあってもS-Adaptiveを用いて最適解を探索することは可能と考える。

参考文献

- 1) 今村英明、松井孝太. ベイズ最適化-適応的実験計画の基礎と実践-. 近代科学社、2023、316p.
- 2) 金子弘昌. Pythonで学ぶ実験計画法入門 ベイズ最適化によるデータ解析. 講談社、175p.
- 3) 園家啓嗣、李長久、李福海. プラズマ溶射Ni-50Cr皮膜の組織、物性および溶射条件の相関性. 溶接学会論文集. 2001、第19巻、第1号、p.27-36
- 4) https://github.com/hkaneko1985/python_doe_kspub (参照 2022-04-14)

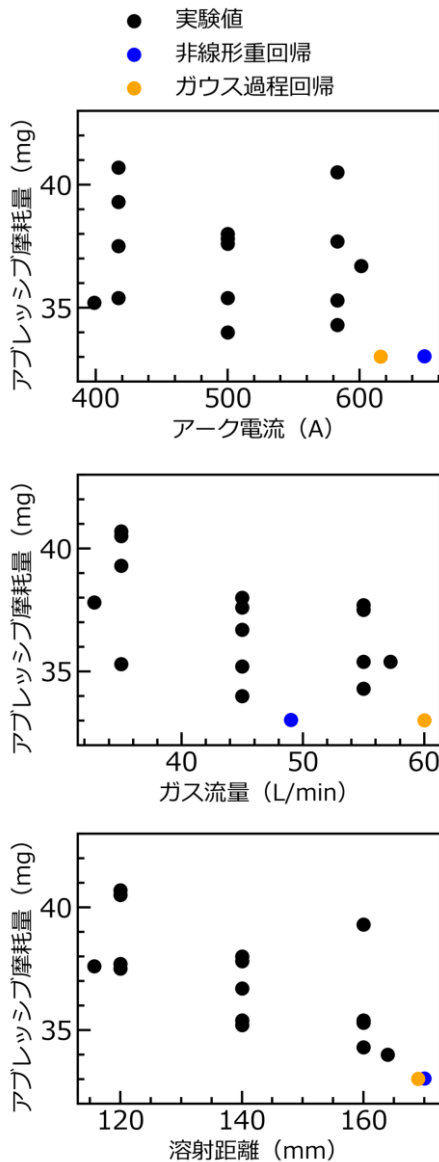


図4 アブレッシブ摩耗量を最小化する場合の
次の実験条件と予測値

4 結言

適応的実験計画法を適用するにあたり、より実用性に優れたコードを構築した。文献から得られたデータに対して試験的に適用した結果、問題なく使用できることを確認できた。M-Adaptiveに溶射実験データを適用した結果、ガウス過程回帰モデルのみを適用するS-Adaptiveよりも最適解に近づきやすい可能性を示すことができた。今後は、実際に最適解を探索する実験を実施し、構築したコードの有用性を確認する。

【短報】

【令和6～9年度 産学官連携素材技術活用支援事業】

産学官連携素材技術活用支援事業

今野 奈穂、浦 啓祐、佐藤 勲征

材料開発・分析技術部

本事業では、SDGsの達成やサーキュラーエコノミーの実現は世界的な潮流であり、県内ものづくり企業においても喫緊の課題であることから、材料・分析技術(特にプラスチック関連)において、県内企業が有する技術課題をテーマに産学官連携により材料開発に取り組むことで、県内企業の技術開発力及び競争力の向上を図り、県内製造業の発展に貢献することを目的とし、プラスチック再生材利用を拡大推進するため、プラスチック劣化評価技術の開発に取り組んでいる。

令和6年度は、ポリスチレンを対象に、プラスチック成形工場内マテリアルリサイクル材を想定した熱劣化モデル試料を作製し、そのレオロジー特性評価を行った結果について報告する。

キーワード: マテリアルリサイクル、ポストインダストリアルリサイクル(PIR)、ポリスチレン、熱劣化、動的粘弾性

1 緒言

持続可能な開発目標(SDGs)の達成やサーキュラーエコノミー(CE)の実現は世界的な潮流であり、県内ものづくり企業のプラスチック成形加工現場では、成形加工工程で排出された廃スプルー・ランナーやなどの一度熱負荷がかかった再生材を利用した工場内マテリアルリサイクル(いわゆるポストインダストリアルリサイクル;PIR)やポストコンシューマールリサイクル(PCR)が喫緊の課題である。

本事業では、このような社会的背景を受け、県内企業が有するプラスチック再生材利用に係る技術課題をテーマに産学官連携により課題解決に取り組むことで、県内企業の技術開発力及び競争力の向上を図り、県内製造業の発展に貢献することを目的とする、プラスチック劣化評価と使いこなし技術の開発に取り組んでいる。

プラスチック再生材はVirgin材とは異なる性状を示すことが知られており¹⁾、成形品の品質確保のためには、再生材の特性を適切に理解・把握した上で、再生材の混合割合や使用回数を決定し、その性状にあった成形条件の最適化を行うことが必要となる。筆者らが過去に調査を行った結果からも、地域ものづくり企業では、再生プラスチック成形材料が射出成形時に、Virgin材と異なる流動性や固化速度を示すために、バリの発生、冷却時間の延長などの生産上の技術課題を抱えていることが明らかとなった²⁾。

このことから、筆者らは、再生プラスチック成形材料が示す特性を適切に把握し、最適な成形加工条件等を選定することを目標として、ポリスチレン(PS)を対象に、PIR材を想定した熱劣化モデル試料を作製し、各種劣化度評価を行い、熱劣化モデル試料の熱負荷と劣化の関係について、多面的な評価を行った。その結果、FT-IRでは検出できない初期の劣化を化学発光法で高感度に捉えられることが分かった。また、分子量とMFR、分子量と動的粘弾性、分子量とシャルピー衝撃強度及び化学発光量とシャルピー衝撃強度に相関があることが分かった^{2), 3)}。

令和6年度は、PSの熱劣化モデル試料の劣化による成形加工性の変化をとらえるため、レオロジー特性評価及び劣化により変化したレオロジー特性の回復について検討を行ったので、その結果を報告する。

2 熱劣化モデル樹脂でのレオロジー特性評価

2.1 試料

2.1.1 成形材料

成形材料は、既報^{2), 3)}のとおり、汎用ポリスチレン(GP-PS)としてPSジャパン製HF77を、GP-PSの衝撃強度を強化するためにブタジエンを共重合した耐衝撃性ポリスチレン(HI-PS)としてPSジャパン製H9152を用いた。なお、

GP-PSは無色透明の、HI-PSは乳白色のペレットである。

2.1.2 熱劣化試料の作製

試料は、既報^{2), 3)}同様、二軸押出機(HAAKE製 Rheomex PTW25p)を用いて、熔融温度200℃で押し出して作製したものを用いた。なお、押し出し機内滞留時間は2分程度である。Virgin材ペレットを1回押し出して得たペレットを1回熱劣化試料とし、その試料を用いて同様に押し出し操作を繰り返し、最大5回まで押し出して、ペレット形状の熱劣化試料を作製した。

ペレット形状の熱劣化試料を、熱プレス機(東洋精機製作所製mini TEST PRESS-10)を用い、200℃、0 MPaで5分間予熱した後、200℃、5 MPaで5分間プレスした後速やかに40℃で冷却し、直径25 mm、厚み1 mmの円板を作製し、レオメーター測定用サンプルとした。

測定に供した試料の一覧を表 1に示す。

さらに、GP-PSについては、ペレット形状のG0とG5を、9対1、8対2、7対3の重量比で混合し、単軸押出機(エーベックスジャパン製AS-1)を用いて、熔融温度200℃で押し出して、各混合比のペレット形状の模擬再生試料を作製した。また、これらのペレット状の模擬再生試料を前述の条件でプレスして、円板形状のレオメーター測定用サンプルとした。

表 1 PS熱劣化モデル試料一覧

樹脂・形状	GP-PS	HI-PS
押出回数	ペレット、円板	
0回(Virgin)	G0	H0
1回	G1	H1
2回	G2	H2
3回	G3	H3
4回	G4	H4
5回	G5	H5

2.2 評価方法

2.2.1 キャピラリーレオメーターによるせん断粘度測定

ペレット形状の熱劣化試料を、東洋精機製作所製キャピラリーレオメーター(キャピログラフ1D)を用いて、JIS K 71909付属書(方法A1)に準じて、せん断粘度を測定した。試料を充填し、各測定温度で6分間予熱後、キャピラリー長(L) 20.0 mm、直径(D) 1.0 mm、L/D=20、流入

角180°のキャピラリーダイを用いて、ピストンの押込み速度が0.1～882.35 mm/min、みかけのせん断速度換算で1.216～10,000 s⁻¹の範囲で測定した。測定温度は220、200、180℃の3水準とした。

2.2.2 レオメーターによる動的粘弾性測定

円板状の熱劣化試料を、Anton-Parr製レオメーターMCR301又はMCR702eを用い、窒素フロー下、直径25 mmの平行プレートで挟み、温度220、200、180、℃の3水準にて、ひずみ1%(固定)、角速度0.1～100 rad/sの条件で動的粘弾性を測定した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 熱劣化モデル試料のせん断粘度

200℃で測定した熱劣化モデル試料のせん断粘度を図 1及び図 2に示す。100 s⁻¹以上のせん断速度領域はキャピラリーレオメーターによるみかけのせん断粘度(η)を、100 s⁻¹以下のせん断速度領域は、回転レオメーターによる動的粘弾性測定による複素粘度(η^*)を用い、Cox-Merzの経験則に従い重ね合わせた。各試料とも両者は良好に一致し、おおむね0.1 s⁻¹程度のせん断速度で零せん断粘度(η_0)が観察された。

一方、せん断速度100 s⁻¹以下の低せん断速度域では、GP-PSでは、熱劣化程度が低い試料(G0、G1)と熱劣化程度が高い試料(G3、G4)との η^* の差が大きくなり、熱劣化程度が高い試料(G3、G4)ほど、より高い断速度域から η_0 が観察された。HI-PSでは、熱酸化程度による η^* の差は少なかった。

η_0 は、重量平均分子量の3.4乗に比例することが経験的に知られている。GP-PSでは、G0とG1の η_0 にはほとんど差が無いが、G3及びG5はG1より大きく低下しており、押出回数1回と3回の間で、 η_0 の低下の幅が大きいことが分かる。このことは、既報^{2), 3)}により報告したGPCによる分子量分布測定結果で、G0とG1の分子量はほとんど差がなく、G3及びG5はG1よりも分子量の低下幅が大きかったことと同じ傾向を示す。

HI-PSでは、押出回数増加に伴う η_0 の低下がみられず、このことは、既報^{2), 3)}により報告したGPCによる分子量分布測定結果でも、押出回数による差がほとんどみられなかったことと同じ傾向を示す。

これらのことに加え、既報^{2), 3)}により報告した化学発光量測定結果は、GP-PSでは押出回数の増加に伴い、化

学発光量が増大していることから、GP-PSでは熱酸化により分子量低下が起きたものと推察される。

一方、HI-PSでは押出回数に伴う熱劣化による η_0 の低下はみられないものの、既報^{2), 3)}により報告した化学発光量測定結果からは押出回数の増加に伴う化学分子量が増加していることから、分子量が低下するほどではないが、何らかの酸化は生じているものと考えられる。なお、HI-PSは、GP-PSには含まれないブタジエンから酸化劣化する⁴⁾とされ、分子構造に起因する劣化挙動の差が η_0 にも影響している可能性がある。なお、既報^{2), 3)}では、HI-PSはGP-PSに比べ押出回数の増加に伴う化学発光計測における発光量の増大やシャルピー衝撃強度の低下率が高かったことから、HI-PSに含まれるブタジエン成分が先行して劣化していると推察したが、レオロジー特性に変化を生じない理由については今後の検討を要する。

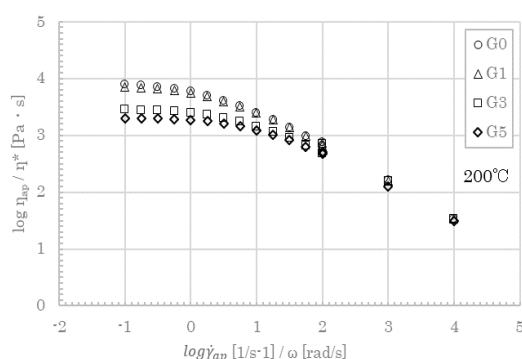


図 1 熱劣化モデル試料(GP-PS)のせん断粘度

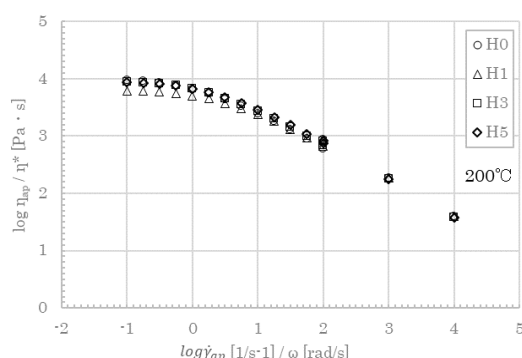


図 2 熱劣化モデル試料(HI-PS)のせん断粘度

2.3.2 模擬再生試料のせん断粘度

熱劣化モデル試料での結果より、GP-PSでは、熱負荷が高いほど、低せん断速度側での粘度が低下したことから、熱劣化試料をVirgin材と同様の条件で成形加工すると、バリなどの成形不良が発生することが懸念さ

れる。実際に、プラスチックの成形加工現場では、再生材はVirgin材よりも流動性が高くなっており成形時バリが発生するため充てん圧を十分かけられていないという課題がある。

そこで、筆者らは、再生材にVirgin材を配合することにより成形加工時の流動性を改善できるのではないかと考え、Virgin材(G0)と熱劣化モデル試料(G5)をと各種比率で配合したGP-PSの模擬再生試料で、レオロジー特性がどのように回復するか熱劣化モデル試料同様に検討した。

200 °Cで測定した模擬再生試料のせん断粘度を図3に示す。熱劣化モデル試料同様に、キャピラリーレオメーター及び回転レオメーターによる測定結果を、Cox-Merzの経験則に従い重ね合わせた。

模擬再生試料も、せん断速度 100 s^{-1} 以上では、配合比率に関わらず、同程度の η を示した。一方、せん断速度 100 s^{-1} 以下では、G0の配合比率が多いほど、より低せん断速度側からG0の挙動に近づき、G0の配合比率が多いほど、 η_0 がG0に近づいた。このことから、適切な比率でVirgin材と再生材を配合することで、再生材の利用度を最大限高めつつ、Virgin材同様の成形加工が行えるレオロジー特性を持たせることができると考えられる。

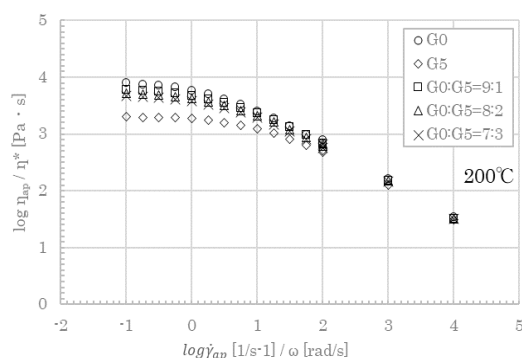


図 3 模擬再生試料(GP-PS)のせん断粘度

3 結言

GP-PSとHI-PSの熱負荷の異なる熱劣化モデル試料及びGP-PSの模擬再生試料のレオロジー特性について、Cox-Merz則を用いて幅広いせん断速度域での評価を行った。その結果、GP-PSでは、押出回数の増加に伴う低せん断速度域での粘度低下及び零せん断粘度の低下がみられた。零せん断粘度は分子量と相関があるとされ、既報^{2), 3)}のGPCによる分子量測定結果と同じ傾向を示したことから、分子量の低下をレオロジー測定による

零せん断粘度の変化から定性的に推測することができる可能性が示唆された。また、既報^{2), 3)}による化学発光量の計測結果から、GP-PSでは押出回数の増加に伴い、酸化劣化が進行したことによる分子量の低下が生じていると推察された。

本研究により、GP-PSとHI-PSのように、同じスチレン系樹脂であっても、含有成分の差により劣化機構が異なり、マテリアルリサイクル時の物性低下防止等の対策手法が異なるばかりではなく、レオロジー特性の変化も異なり、成形加工特性も変化することが分かった。

今後は、ポリプロピレン(PP)などの他の樹脂での検討として、化学発光量とレオロジー特性を中心とした熱劣化モデル試料等での多面的な評価を行い、再生材を使用した成形品の品質確保のために必要な対策を見いだしたい。また、実際に成形加工で生じる廃スプルー・ランナーなどを対象とした評価にも取り組みたい。

謝辞

本研究の遂行にあたり、レオメーターの測定では山形大学有機材料システム研究科杉本・Sathish研究室に多大なる御支援をいただいた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 高取永一. プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性. 日本ゴム協会誌. 2024, 87(11), p.441-446.
- 2) 今野奈穂、浦啓祐、佐藤勲征. 熱可塑性プラスチック再資源化技術高度化事業. 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, p. 15-20.
- 3) 今野奈穂、浦啓祐、佐藤勲征. プラスチックの工場内マテリアルリサイクルに資するための各種劣化測定結果の相関把握について. マテリアルライフ学会第14回ケミルミネッセンス研究会講演要旨集. 2022, p. 49-52.
- 4) 大澤善次郎. 高分子劣化・長寿命化ハンドブック. 丸善出版、2011, 358p. ISBN 978-4-621-08419-9

【ノート】

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

車載EMC試験の国連規格(ECE R10)に関する調査

安齋 哲、坂下 雅幸、佐藤 裕高
機械電子情報技術部

令和6年度より、ECE R10(欧州経済委員会規制第10号)の部品カテゴリにおける試験項目のほぼすべてが当センターにて可能となった。ただ、ECE R10はそれぞれのAnnex(付属)において国際規格を参照しているが、常にそれらの最新版を参照しているとは限らないことから、各Annexが第何版を参照しているかを明確にし、かつ当センターで実施可能な部分と不可能な部分を整理するために、本調査を行った。

キーワード: 車載EMC試験、国連規格(ECE R10)、アンテナ照射イミュニティ、BCIイミュニティ

1 緒言

車載機器のEMC(Electromagnetic Compatibility: 電磁両立性)試験は需要が増えている。その背景のひとつに、車載機器の多くが電子制御を主とするようになったことがある。車内の電子機器および車外の電気設備等は、多かれ少なかれ、空間(放射性)や接続ケーブル等(伝導性)に電磁ノイズを発生させている。これが、電子制御されている車載機器に悪影響を与えるおそれがある。例として、本来動作するはずの機器が動作しなかったり、逆に動作しないはずの機器が意図せず動作したり、その悪影響は多岐にわたる。車は人間を乗せて走っていることから、それらの機器が誤動作すると、命に関わる事態となる可能性が高い。よって、車載機器のEMC試験は、大いに重要なものであることが分かる。

EMC試験は、エミッション測定(電子機器が周囲に悪影響をあたえるような電磁ノイズを発生しないか測定する)とイミュニティ試験(電子機器に電磁ノイズを与えても誤動作しないか耐久性を試験する)に大別される。下表1に示すように、ECE R10では、エミッション測定についてはCISPR、イミュニティ試験についてはISOなどの国際規格を参照している。

表 1 ECE R10.06(第 6 版)の Annex について

ECE R10.06		ECE R10.06	
Annex 4	車両: 広帯域エミッション (CISPR12)	Annex 11	車両: 高周波電流 (IEC61000-3-2-12)
Annex 5	車両: 狭帯域エミッション (CISPR12/25)	Annex 12	車両: 電圧変動/フリッカ (IEC61000-3-3-11)
Annex 6	車両: アンテナ照射イミュニティ (ISO11451-2)	Annex 13	車両: AC/DC 線の伝導エミッション (CISPR16)
	車両: BCIイミュニティ (ISO11451-4)	Annex 14	車両: 通信 線の伝導エミッション (CISPR22)
Annex 7	部品: 広帯域エミッション (CISPR25)	Annex 15	車両: E/FTBイミュニティ (IEC61000-4-4)
Annex 8	部品: 狭帯域エミッション (CISPR25)	Annex 16	車両: サージイミュニティ (IEC61000-4-5)
Annex 9	部品: アンテナ照射イミュニティ (ISO11452-2)	Annex 17	部品: 高周波電流 (IEC61000-3-2-12)
	部品: TEMCELLイミュニティ (ISO11452-3)	Annex 18	部品: 電圧変動/フリッカ (IEC61000-3-3-11)
	部品: BCIイミュニティ (ISO11452-4)	Annex 19	部品: AC/DC 線の伝導エミッション (CISPR16)
	部品: ストリップラインイミュニティ (ISO11452-5)	Annex 20	車両: 通信 線の伝導エミッション (CISPR22)
Annex 10	部品: 遠隔エミッション (ISO7637-2)	Annex 21	部品: E/FTBイミュニティ (IEC61000-4-4)
	部品: 過渡イミュニティ (ISO7637-2)	Annex 22	部品: サージイミュニティ (IEC61000-4-5)

■: 部品

2 調査内容

表1における部品カテゴリ(緑着色箇所)の試験については、令和6年度より当センターでほぼすべての試験が可能となった。しかし、各Annexにおいて、それぞれ参照している国際規格が記載されているが、これらの規格は常に最新版を参照しているとは限らない。旧規格では試験周波数範囲が狭く設定されている場合等があるため、スムーズな企業支援につなげるためにも、参照規格の改訂状況の把握は急務である。よって本稿では、上記と当センターで実施可能な部分・不可能な部分の把握も含めて、調査した。なお、調査の対象範囲は表1における部品カテゴリに限定するものとする。

3 ECE R10およびその参照国際規格の改訂状況

現在施行されているのはECE R10.06(第6版)である。2019年10月15日に発効された。比較のため、2014年10月9日に発効されたECE R10.05(第5版)、2029年9月全面発効予定のECE R10.07(第7版)についても参照国際規格を調査した。全て列挙すると冗長になるため割愛するが、概ね規格書も当センターで取り揃えており、ECE R10.07が発効されても、試験システムのスペックの面でも試験の対応はほぼ可能である(Annex9のReverberation chamber(反射箱法)を除く)。試験不可能な事項は次章で述べる。

しかし、今後も継続してECE R10改訂の動向や国際規格改訂の状況には注視する必要がある、その都度規格書購入の是非や試験装置更新・購入の必要性について検討していかなければならない。なお、試験装置の校正は、年1回確実に行っている。

4 ECE R10.06における当センターでの試験実施可否

まず、当センターで実施不可能な部分について記述する。それは、Annex9の「アンテナ照射イミュニティ(ISO11452-2)」の試験周波数範囲に関する事項である。ECE R10.06では、20MHz～2GHzの放射イミュニティ試験が規定されている一方で、当センターでは、アンテナやパワーアンプのスペック上、200MHz～6GHzまでの試験が可能である。したがって、20MHz～200MHzの試験が不可能であることから、他機関を紹介する等の対応をとることとしている。なお、当センターで実施可能な2GHz～6GHz(現行規格外)の試験に関しては、今後の規格改訂(例としてECE R10.07)に備えたものとなっている。

ここで、今後の規格改定に備えた、という話題に関連して補足がある。同じくAnnex9の「BCIイミュニティ(ISO11452-4)」(BCI: Bulk Current Injection)では、置換法および閉ループ法と呼ばれる試験において、試験周波数範囲がECE R10.06では1MHz～400MHzであるが、ECE R10.07では0.1MHz～400MHzと拡張される。この改訂にも、当センターは既に対応済みである。

繰り返しになるが、実施不可能な部分については先述のAnnex9「アンテナ照射イミュニティ」における低い周波数帯での試験とAnnex9「Reverberation chamber(反射箱法)」のみで、それを除いた部品カテゴリにおける全ての試験が当センターにて対応可能である。

5 結言

現在施行されているECE R10.06を中心に、上述のとおり調査を行った。部品カテゴリにおける試験について、一部対応できないものがあることから、それについては、他試験場を紹介する等でカバーしている。他試験場が対応可能であるという情報は、もちろんインターネットでの情報収集が可能ではあるが、当センターにおいても産技連等に参加することで他試験場の担当者と直接情報交換を行い、ネットワークを構築している。地域企業からの技術相談に対応できるような情報を効率よく収集できていると感じている。

また、利用頻度の少ない試験については、試験のノウハウが蓄積できずにいたが、本調査で実際に車載機器を購入して実際に自ら試験することで経験を積むことができた。得られた試験結果については本調査の趣旨とは異なるため割愛する。

なお、今回試験対応可能としたものは、あくまでECE

R10.06の規格通りの試験である。車載EMC試験の実際の利用者ニーズとしては、メーカー独自の試験条件を設定している場合もあり、そういった特殊な試験条件での技術相談を受領した場合は、都度検討や試験設備の再校正作業が必要となることに注意を要する。

参考文献

- 1) クライソン トロンナムチャイ、きちんと知りたい！自動車EMC対策の必須知識、日刊工業新聞社 p.68-102
- 2) 野島 昭彦、第37回EMC・ノイズ対策技術展 世界のEMC規格・規制2024、(一社)日本能率協会 p.46-60

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

逐次再構成アルゴリズムの導入によるCT分析技術の高度化

伊藤 桂介、遠藤 崇正^{*1}、曾根 宏
材料開発・分析技術部(^{*1}現 新産業振興課)

X線CTにおける測定時間の短縮・画質の高精細化は常に要求されている事項であるが、露光不足によるノイズ増大などの実験上の限界により、十分な対応が出来ないケースが発生している。そこで、ノイズやアーチファクトの低減に有効とされる逐次的近似法と呼ばれる再構成アルゴリズムを試行することで、上記ケースへのソフトウェア的な対応の可能性を探るため、本調査を行った。

キーワード: X線CT

1 緒言

物質の内部を非破壊かつ三次元で観察できるX線CT分析は、製品開発から異常解析まで広範な分野で用いられる技術である。弊所では近年、サブミクロン三次元顕微鏡システムおよび高速X線CT装置を導入し、CT分析支援能力が大きく向上している。それに伴い、寄せられる技術相談案件が高難度化している状況にある。とくに、測定時間の短縮と画質の高精細化に関するニーズは強い。そこで本調査研究では、近年研究が進む逐次再構成と呼ばれるアルゴリズムを導入し、高ノイズデータや高アーチファクトデータからの再構成を試行することを目的とした。

2 調査内容

サブミクロン三次元顕微鏡(3DXRM)を用いて実測したデータを間引くことで測定条件の悪い状況を再現し、通常の再構成アルゴリズムおよび逐次再構成アルゴリズムを用いて再構成し、画質を比較した。3DXRMでの測定は、Cu線源とL0540レンズを用いて実施した。検出器は2×2のビニングで使用し(解像度1.3 $\mu\text{m}/\text{pix}$)、露光時間0.6秒/枚、撮影枚数800枚、回転範囲180度の条件で測定した。この測定によって得られた800枚の投影像を20枚に間引いたものを、仮想的な悪条件データとした。再構成には、一般的なFPB法および逐次再構成アルゴリズム(SIRT法)を用いた。

図1に、(a)全投影像(800枚)からFPB法により得られた断層像と、間引いた投影像(20枚)に(b)FPB法を適用した断層像および(c)逐次アルゴリズムを適用した断層像を示す。(a)では木質繊維や空孔の存在が良好に見

えているが、間引いたデータにFPBを適用した(b)では、試料の外形がかろうじて視認できる程度であり、細かい構造は全く確認できない。これに対し、逐次再構成アルゴリズムを適用した(c)では、ノイズは非常に多いものの、概形については概ね良好に再現できており、空孔の存在も十分に確認できる。(a)のデータが0.6秒×800枚=480秒の露光であるのに対し、(c)のデータは0.6秒×20枚=12秒の露光であり、測定時間の大幅な短縮を期待させる結果となった。

3 結言

短時間測定を模したデータに逐次再構成アルゴリズムを活用することで、一般的なFPBによる再構成と比べ、非常に良好な結果が得られることがわかった。今後、様々な試料に対する検討や、各種の逐次再構成アルゴリズム調査を実施し、技術支援メニューの拡充へと展開していきたい。

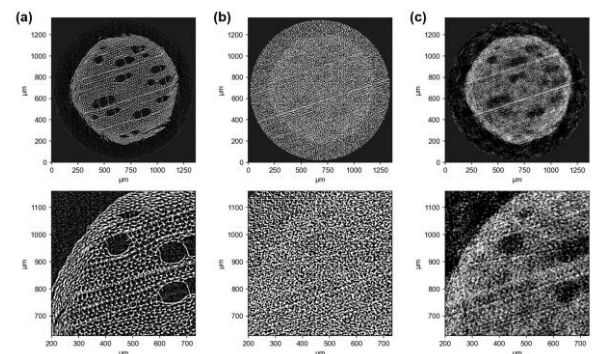


図1 (a)全データからのFPB法再構成、(b)間引きデータからのFPB法再構成、(c)間引きデータからの逐次再構成

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

機能性材料表面の分析事例拡充

水上 浩一、宮本 達也、千葉 亮司
材料開発・分析技術部

令和3年度に更新したX線光電子分光分析装置(XPS)について、従来の装置から更新された機能や追加された機能を用いた場合の注意点や分析事例を拡充し、利用促進に繋がる情報収集を行った。

キーワード: X線光電子分光、表面分析

1 緒言

当センターには多くの技術相談があり、様々な機器が利用されているが、操作や測定結果の解釈が困難な装置については、新規利用の障壁が高くなる。

そこで本研究では、測定と解析の難易度が比較的高いX線光電子分光分析装置(XPS)をモデルに、装置活用に有用な情報の充実を図った。

具体的には、エッチングレートの算出や仕事関数測定の際の手順や注意点の整備などを行った。

2 手法

2.1 装置

測定には当センターのXPS(Thermo Fisher Scientific社製 Nexsa)を用いた。XPSは試料表面にX線を照射した際に励起される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面の元素組成や化学状態を分析する装置である。

X線を利用する他の分析装置と比べ、XPSは最表面から深さ1nmオーダーの極表面領域を調べることができる。当センターのXPSは、更にArクラスターによるソフトエッチング機能や紫外光電子分光法(UPS)による仕事関数測定などのオプションを備えている。

2.2 エッチングレートの算出

XPSで深さ方向に分析を行う際、エッチングレートは分析に要する概算時間を知るために必要だが、金属種や機器によって異なる上、メーカーからは酸化タンタルの情報しか提供されていない。本研究では、Arで金属表面(Al、Cu)をエッチングした際の深さを、照射時間で

除して算出した。その際の深さの計測は、当センターの表面粗さ・形状測定機(テラーホブソン社製 PGI1250A フォームタリサーフ)で行った。分析範囲はX線のスポットサイズ(10 μm ~400 μm)、エッチングの強度は電流・エネルギーの大小、Ar原子の数等をソフトウェアメニューから選択できる。

今回は電流とAr(単原子)を一定とし、X線スポットサイズとエネルギーとの影響を検証した。

2.3 マッピング機能の比較

当センターのXPSには、試料表面の元素分布測定(マッピング)の際、ナローズキャンを利用するAreaScanとエネルギー帯を固定して簡便にスキャンするSnapMapの2種類のモードがある。

その特徴を検証するため、当センターに既設の走査型電子顕微鏡(SEM-EDS 日立ハイテクノロジー製 SU5000+EDAX Pegasus EDS/EBS)の元素マッピングと比較した。分析試料には、合金の割合が異なる金属試料を用い、その境界をターゲットとした。SEM-EDSのマッピングサイズは2.5 mm×2.0 mm、AreaScanとSnapMapは□3 mmとした。測定時間を抑えるため、SEMの積算回数は100回、AreaScanは積算回数1回で625点(25×25)、SnapMapは積算回数10回で10,000点(100×100)とした。

2.4 仕事関数の測定

紫外光電子分光(UPS)は、励起光源に紫外線を用いて、主に物質の価電子を分析し、仕事関数値を算出する。本研究では、試料に金属や有機物を用いて、分析の注意点などを検証した。

3 測定結果

3.1 Cu、Alのエッチングレートの算出と注意点

図1にエネルギー4000eVでエッチングしたCu板を示す。エッチングX線のスポットサイズを上から400 μm 、200 μm 、100 μm 、50 μm にした場合のエッチング痕を示す。この図から、スポットサイズが小さい方が深くエッチングされている様子が判る。

表1にCuのエッチングレートを示す。概ねエネルギーが大きくなるほど、また、スポットサイズが小さくなるほどエッチングレートは大きくなる。このことから、エッチングエネルギーを大きくするより、スポットサイズを絞った方がエッチングレートを大きくできることが判る。同様の傾向はAlのエッチングレート(表2)でも確認された。

これは、エネルギーを倍にする効果が直線的であるのに対し、スポットサイズを小さくする効果は面積に対する効果なので、2乗で効くためと考えられる。

エッチングレートはソフトウェア上で指定できないパラメーターであるが、エッチングエネルギーやスポットサイズを指定すると、 Ta_2O_5 の参考エッチングレートは表示される。エッチングレートの算出には深さの情報が不可欠だが、表1、2とも、エッチングレートがエネルギー順になっていない。 Ta_2O_5 は、層状の化合物で比較的表面が平滑なため、エッチングレートを算出しやすいが、他の試料で深さを正確に測ることは困難である。表1、2の算出で終わらせることなく、今後も検証を続ける必要がある。

3.2 マッピング機能の比較

図2は、当センターのSEM-EDS、XPSのAreaScan、SnapMapによる金属合金表面の分析結果である。SEM-EDSによると、合金の基材になるCuは上部と下部でほとんど含有率に差がないため、色合いの差は少ないが、Znは上部には配合されていないため、暗く表現される。他方、Niは上部の方が多く配合されているため、上部が明るい色で表現されている。

AreaScan、SnapMapの元素分布もSEM-EDSの結果と一致しており、試料表面の元素分布をみる上で遜色ないことが判った。

なお、Cuの違いは、SEM-EDSとXPSの分析深さの差によるものと考えられる。

表3にSEM-EDS、AreaScan、SnapMapで元素マッピングを行った際に要した時間や分析点数などをまとめた。

SnapMap機能を利用すると、広い範囲を迅速にマッピングできることが判る。

以上から、SnapMapは試料の最表面にある元素が判っている場合や、詳細な分析の前にどの位置にどのような元素があるかを調査するには有効な手段と考えられる。

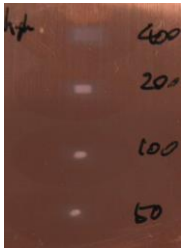


図1 Cu板のエッチング痕
上からスポットサイズ
400 μm 、200 μm 、100 μm 、50 μm

表1 Cu エッチングレート

エネルギー(eV) スポットサイズ (μm)	エッチングレート(nm/s)			
	1000	2000	3000	4000
400	0.26	0.36	0.18	0.41
200	0.41	0.48	0.66	1.19
100	0.97	1.19	2.09	4.62
50	1.48	2.23	2.60	9.71

表2 Al エッチングレート

エネルギー(eV) スポットサイズ (μm)	エッチングレート(nm/s)			
	1000	2000	3000	4000
400	0.008	0.10	0.009	0.097
200	0.34	0.33	0.40	0.62
100	0.88	1.52	1.86	2.27
50	1.09	2.11	4.21	6.29

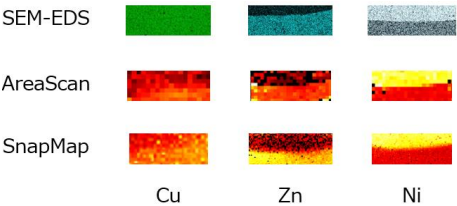


図2 SEM-EDS 及び XPS の AreaScan、
SnapMap による元素マッピング結果 左:Cu
中:Zn 右:Ni

表3 元素マッピングの装置・機能による違い

装置・機能	分析エリア (mm^2)	分析点数	積算回数	分析時間 (min)
SEM-EDS	2.5×2.0	—	100	120
AreaScan	3.0×3.0	625	1	780
SnapMap	3.0×3.0	10,000	10	180

3.3 仕事関数の測定と注意点

図3に当センターのXPSのUPSで、各種資料を複数回測定した結果を示す。この図から、Cuではほぼ一定の仕事関数値とスペクトル像が得られたが、真鍮や有機物では異常値やスペクトル像が変化する場合があることが判った。

この原因について、当センターのXPSの分析手順に着目して検証を行った。

当センターのXPSでは、分析開始前に、O1s電子の光電子のピークが最大になるように試料高さを自動調整する手順がある。この調整にはX線を使用するため、試料によってはダメージを受けるおそれがある。特に、UPSのように結合エネルギーが小さい領域を扱う分析では、ダメージの影響が大きいと考えられる。

そこで本研究では、試料高さ算出用にX線を照射した地点でUPS分析を行い、その影響について検証した。

図4に蛍光物質（フルオレセイン）のUPSの分析点を示す。X線を照射した点を原点とし、原点を通過する4線分(3mm)上に0.03mmずつ101点の分析点を設定し、合計404点の測定を行った。

図5に各測定点での仕事関数値を線分方向に並べたものを示す。垂直方向には840 μ m付近から1500 μ m付近まで、他の地点より低い仕事関数値を示す点が存在する。同様に、水平方向、斜め方向にそれぞれ1680 μ m、1440 μ m、2370 μ mほど、他の地点に比べて仕事関数値が低い地点があったため、その部分がダメージを受けていると考えられる。その部分を滑らかにつなぐと、原点付近にダメージを受けたエリアが楕円状に広がっていることが判る。今回の高さ調整はスポットサイズ50 μ mで行ったが、ダメージエリアはその40～50倍に及ぶことが判る。

以上から、高さ調整の地点はスポットサイズを小さくし、測定点から離すことが望ましい。しかしながら、試料形状によっては高さ調整点と実際の測定点の高さが異なるおそれがあるため、分析の際には注意が必要である。

4 結言

本研究ではXPS測定の際の注意点などを検証した。

- ・深さ方向分析では、スポットサイズの変更でエッチングレートが増減する。

- ・マッピングの際は、十分な分析時間を確保し、積算回数を増やすか、測定点数を増やすことで元素マッピング化できる。

- ・UPS分析では、高さの算出の際に測定希望点から

十分な距離を離すことが望ましい。

以上を考慮に入れて使用することで、より効果的なXPS分析ができる。



図 3 UPS 分析による各種試料の仕事関数値及びそのスペクトル

上段:Cu 中段:真鍮 下段:蛍光物質

外れ値はスペクトルの形が違う。

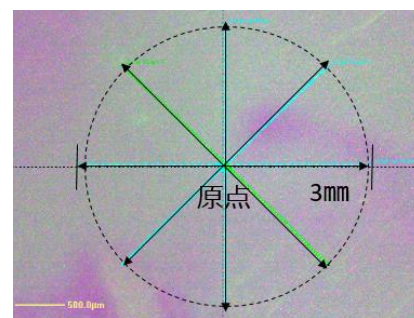


図 4 UPS 分析の測定点。各線分は 3 mm で、0.03 mm 刻みで 101 点測定

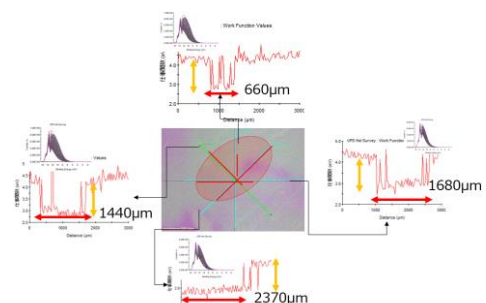


図 5 フルオレセインの仕事関数値
赤で示したエリアが仕事関数が明らかに他と異なる(グラフの下線部に相当)

【ノート】

【令和6年度 放射光施設利用促進事業】

放射光を活用した摺動表面の分析

曾根 宏、内海 宏和、遠藤 崇正^{*1}、伊藤 桂介
材料開発・分析技術部(^{*1}現 新産業振興課)

令和6年度より運用が開始されたナノテラスをはじめとする放射光施設、関連するラボ用分析機器を用いて、企業の共通的な課題として機械等の摺動面の挙動について、課題解決の可能性調査を実施した。本調査では、摺動面の固体潤滑状態の挙動に視点を当て、放射光施設、関連するラボ用分析機器を用いて分析することで、メカニズムを示唆する結果が得られた。

キーワード： ナノテラス、X線吸収分光(XAS)、トライボロジー

1 緒言

機械装置では摩擦係数が低く、摩耗が少ない摺動面が望ましい場合がある。手法の一つとして、表面コーティングによりオイルがない状態で固体潤滑を実現するなど、様々なコーティングがある¹⁾。スパッタリングで作製されたタングステンカーバイドと炭素の混合膜(以下WC/Cコーティング)は低摩擦係数、凝着摩耗低減の面で優れており、無潤滑システムなどで使用される歯車や球軸受け等広く利用されている^{2),3)}。

固体潤滑状態の表面状態の挙動についてはWC/Cコーティングと同様の炭素系コーティングであるDLCにおいて報告されている^{4),5)}。

本調査では、同様の方法、放射光のX線吸収分光で炭素の形態を決定することを試みた。

2 調査内容

2.1 サンプル

10 mm×10 mm×2 mmのアルミニウム(AHS-1)に硬質メッキを施し、WC/Cコーティングしたものを京都大学大学院工学研究科機械理工学専攻機械力学講座機械機能要素工学研究室所有のガス置換型の摩擦摩耗試験機を用い、酸素濃度2%以下の雰囲気中で摩擦試験を実施したものをサンプルとした。サンプルの写真を図1に示す。

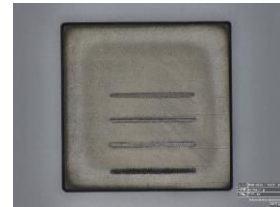


図 1 サンプル

2.2 測定_電界放出型電子プローブマイクロアナライザ

日本電子株式会社製JXA-iHP200Fを用いて、サンプルの摩擦試験を実施した部位(以下friction)と何もしていない部位(以下non friction)の元素マップ測定をした。加速電圧は15 kV、プローブ電流は20 nAとした。図2にfriction、図3にnon frictionを示す。

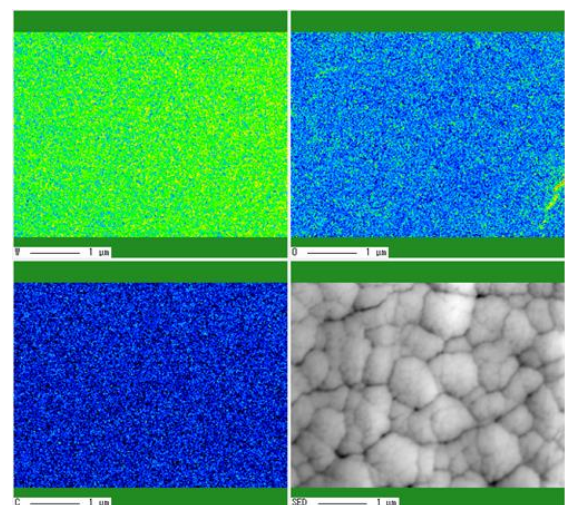


図 2 friction 元素マップ

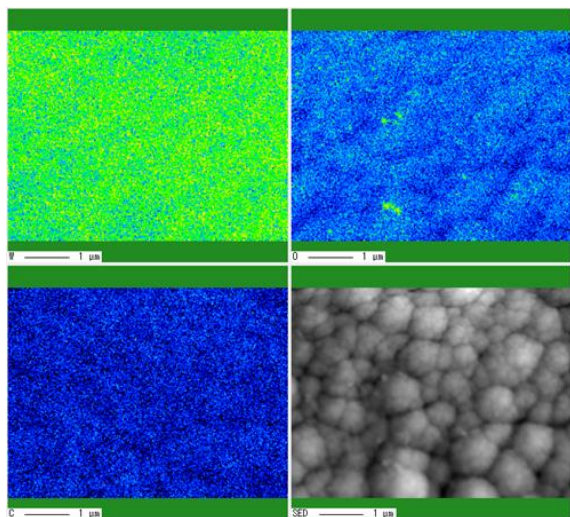


図 3 non friction 元素マップ

friction、non friction両部位ともにタングステン、酸素、炭素が様に分布しており、二次電子像も0.3 μm 程度の島状組織になっていた。

2.3 測定_軟X線分光

日本電子株式会社製JXA-iHP200Fに装備した同社製SXES-EREPを用い、軟X線分光を実施した。加速電圧は5 kV、プローブ電流は50 nAとした。図4に軟X線スペクトルを示す。

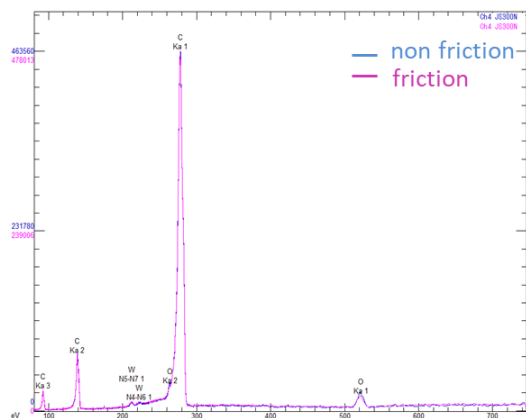


図 4 軟 X 線分光スペクトル

friction、non frictionともに炭素、タングステンが検出され、シフト量も全く同じであった。

2.4 測定_ラマン分光

株式会社堀場製作所製XploRA PLUSを用い、ラマン分光を実施した。励起光波長は512 nmを使用した。図5にラマン分光スペクトルを示す。

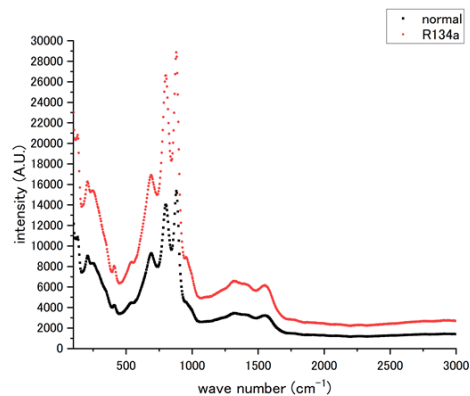


図 5 ラマン分光スペクトル

friction、non frictionともに1300 cm^{-1} 、1600 cm^{-1} にピークがあり、強度比が同等であった。

2.5 測定_X線光電子分光

ThermoFisherScientific社製Nexsaを用いてX線光電子分光を実施した。同装置はAlK α 線をX線源としている。図6に炭素の結合エネルギーのX線光電子分光スペクトルを示す。

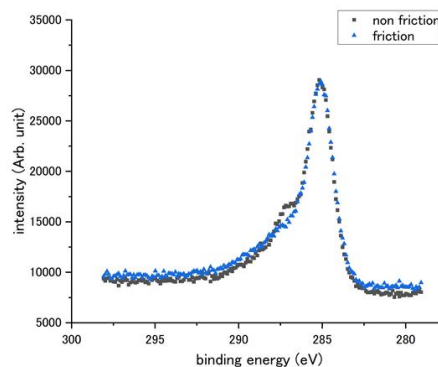


図 6 光電子分光スペクトル

non frictionのみ286 eV付近にピークが見られる以外は両部位とも同様であった。

2.6 測定_X線吸収分光

ナノテラスのBL07Uを用い、X線吸収分光を実施した。図7にナノテラスBL07Uの下流側からの写真、図8に炭素の吸収端のスペクトルを示す。

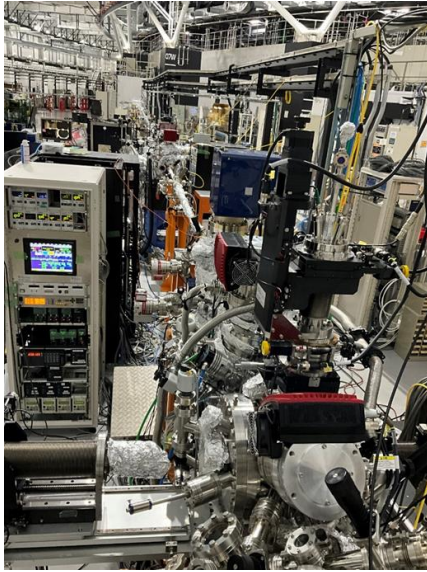


図 7 ナノテラス BL07U

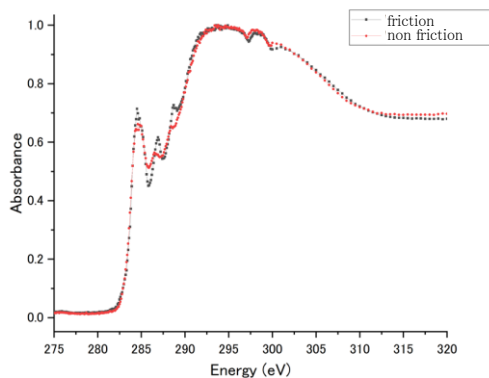


図 8 X線吸収分光スペクトル

283 eV付近のピークではfrictionが高く、293 eV以降のピークは両部位とも同等であった。

2.7 考察

元素マップ、軟X線分光、ラマン分光がfriction、non frictionともに同等の結果で、軟X線分光でタングステンが検出されていること、ラマン分光で炭素のSP2混成軌道とSP3混成軌道由来のピークが検出されていることから、表面から300nmの深さまでは炭素とタングステンの混合膜が一様に形成されていることが分かった。

X線光電子分光の結果から、C-W結合由来のピークが両部位から得られていないことから、表面から5nm付近までは炭素、酸素のみで構成されており、それらはC-C、C=O、C-Oの結合を含んでいることが分かった。

X線吸収分光スペクトルの結果から、 $\pi^*C=C$ の吸収ピークが283 eV付近にあり、frictionで高くなっていること

から、摩擦することでSP2混成軌道を持つ炭素であるグラファイトが増えていることが示唆された。

これらのことから、表面から5 nm付近まではグラファイト、DLCで構成され、摩擦を実施することで、グラファイトが生成されることが推測される。摩擦により炭素系トライボフィルムからグラファイトが生成され、摩擦係数に影響することが報告されており⁶⁾、WC/Cも同様の挙動を示している可能性が高い。

3 結言

放射光施設のX線吸収分光で、企業の共通課題である摺動面挙動の一端を理解するためのデータを得ることができた。

放射光施設は、ラボ分析機では得られないデータを現実的な時間で得ることができる強力なツールであることを示した。

4 謝辞

サンプルは国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構(NEDO)の脱炭素社会実現に向けた省エネルギー技術の研究開発・社会実装促進プログラム/スクロール方式による高速・高出力膨張機を搭載した低価格ORC発電システムの開発(事業番号23200526-0)の支援を受けて作成しました。

参考文献

- 1) 川邑正広. 表面技術. 2014, Vol.65, No12, p.591-
- 2) Moorthy etc., Tribology International. Volume 51, July 2012, p.61-
- 3) Oerlikon Balzers. HQ153EN (1511)
- 4) J. Vac. Soc. Jpn. Vol. 56, 4 (2013)
- 5) S.Ohmagari et al. : J. NANOMAT. 876561 (2009)
- 6) T.Hirayama. PF研究会Frontier of Materials Research by Synchrotron Radiation Microspectroscopy 予稿集 講演9

【ノート】

【令和6年度 放射光施設利用促進事業】

放射光の特性を生かした三次元物性イメージングの研究

伊藤 桂介、遠藤 崇正^{*1}、内海 宏和、曾根 宏
材料開発・分析技術部(*¹現 新産業振興課)

放射光の特性を活用した非破壊かつ三次元での観察技術の応用可能性を検討した。対象としてすずめつき層の高度分析を選定し、大型放射光施設SPring-8においてX線コンピュータトモグラフィ(X線CT)による分析を実施した。すずの吸収端に着目し、放射光のエネルギー可変性を生かして異なる条件で撮影を行うことで、めっき層を高コントラストかつ三次元的に可視化することに成功した。

キーワード: 放射光、X線Computed Tomography(X線CT)、すずめつき

1 緒言

X線コンピュータトモグラフィ(X線CT)は、材料の微細構造や内部状態を非破壊で三次元的に可視化できる有力な分析技術であり、製品開発から不良解析に至るまで広く利用されている¹⁾。X線CTは、対象物を多方向からX線で透過させ、その透過画像を再構成することで三次元構造を得る手法である。測定原理はラボ機と放射光施設のいずれにおいても共通であるが、使用されるX線源、検出器、撮影装置の自由度により、それぞれ得意とする観察対象や分野が異なる。ラボ機X線CTは、広視野観察や金属など高吸収材料への対応に優れており、装置の導入と運用も比較的容易である。一方、放射光X線CTは、大型施設での実験という敷居の高さはあるものの、非常に高輝度かつ単色性を有するX線を利用可能であり、微細構造の観察や元素選択的な測定、超高速撮影など多種多様な分析が可能である^{2),3)}。本研究では、放射光のこれらの特性を生かしたイメージング技術の有用性を検討した。特に、すずめつき接合部の非破壊観察に焦点を当て、放射光施設SPring-8を用いたX線CT測定を通じて、その実用性を調査した。

2 調査内容

2.1 すずめつき観察における課題

すずめつきは、防食性、電気伝導性、はんだ付け性、装飾性などに優れ、電子部品、自動車、建材をはじめとした多様な産業分野で幅広く利用されている。めっき層の厚さや界面状態は、接着強度や耐食性、耐熱性など製品性能に直接的な影響を及ぼすため、正確な評価

が不可欠である。しかし、従来の観察方法は、試料を切断・研磨したうえで電子顕微鏡を用いるのが一般的であり、手間と時間を要するうえに試料が破壊されるという課題がある。三次元的な非破壊観察手法が確立されれば、性能評価や不良解析において大きな利点をもたらすと考えられる。そこで本研究では、放射光X線CTを用いてすずめつき層の三次元構造および界面状態の可視化を試みた。特にすずのX線吸収端に着目し、その前後のエネルギーで撮影することにより、高コントラストな観察を実現することを目的とした。

2.2 放射光施設における測定

測定は、大型放射光施設SPring-8のビームラインBL47XUにて実施した⁴⁾。使用したX線のエネルギーは29 keVおよび37.7 keVとし、試料には直径Φ100 μmのすずめつき銅線を用いた。電解めっきが施された市販品を、溶融すずに漬けてめっき層を成長させ、測定に供した。図1に、X線CTにより得られた断層像を示す。(a)29 keVでの撮影では、銅線(中心部)が白く、すずめつき部がグレーに写っており、銅の方がX線の吸収が強いことが確認できた。一方、(b)37.7 keVでは、銅線がグレーに、すずが白く写っており、コントラストが逆転している。これは、すずのK吸収端(29.2 keV)を跨ぐことで、すずのみX線吸収が急増するためである。図1(c)に、銅とすずのX線吸収係数をエネルギーに対してプロットしたものである。29 keVでは銅の吸収が大きい、37.7 keVではすずの吸収が大きくなっている様子が示されている。これらの結果は、放射光のエネルギー可変性を活用することで、観察対象に適したコントラスト調整が可能であることを示している。実際、37.7 keVでの観察においては、

矢印で示した箇所において、めっき層に小さなふくらみ構造が確認された。この構造は29 keVでは視認困難である。これは、29 keVでは、銅と空気の界面における部分体積効果(ボクセル内に複数の物質が含まれる場合、グレイバリューはそれらの平均値となるために物質間の境界がぼやける効果)により、銅のグレイバリューが低下し、それがすずのグレイバリューと近接するため、両者の区別が困難となるためである。一方、37.7 keVでは、すずの吸収が顕著となるため、すずの付着部によるX線吸収の増加が視認性の向上に寄与している。このように、放射光のエネルギー可変性を生かし、元素ごとの吸収端によるX線吸収の変化を活用することで、分析目的に応じた最適なコントラストが得られることが明らかとなった。この手法は、将来的には金属間化合物など、わずかな吸収差を持つ材料同士の分布評価にも応用可能であると期待される。

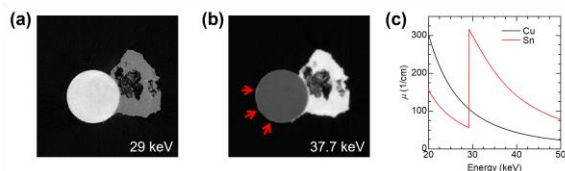


図1 (a)29 keV および(b)37.7 keV の X 線を用いて撮影された X 線 CT 断層像 (c)銅およびすずの X 線吸収係数のエネルギー依存性

3 結言

本調査研究では、放射光X線CTの特性を活かし、すずめっき層の非破壊かつ三次元的な観察を実施した。特にすずの吸収端を利用したエネルギー選択的な撮影により、めっき層の厚さや界面構造を高コントラストで可視化できることを示した。この手法は、従来の破壊的手法に代わる有効な分析手段として、性能評価や不良解析への応用が期待される。今後は、本手法の適用範囲を他の材料系や複雑な構造体へ拡張することで、さらなる材料解析の高度化が見込まれる。

参考文献

- 1) G. N. Hounsfield: Br. J. Radiology, 46(1973), 1016,1022.
- 2) M. Ge, D. S. Coburn, E. Nazaretski, W. Xu, K. Gofron, H. Xu, Z. Yin and W. K. Lee: Applied Physics Letters, 113(2018),083109.

- 3) A. A. MacDowell, D. Y. Parkinson, A. Haboub, E. Schaible, J.R. Nasiatka, C. A. Yee, J. R. Jameson, J. B. Ajo-Franklin, C. R. Brodersen and A. J. McElrone: Proc. SPIE, 8506(2012),850618
- 4) K. Uesugi, M. Hoshinio, H. Kishimoto and R. Mashita: Proc. SPIE, 9967(2016), 99670V.

【ノート】

【令和6年度 先端技術等調査研究事業】

GC-MS/Oの微量分析システム構築のための調査

羽生 幸弘、高山 詩織^{*1}、佐藤 信行
食品バイオ技術部(^{*1}現 農政部園芸推進課)

当センターで使用するガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)は、におい嗅ぎ装置(スニフアー)を備え、においを嗅ぎながらの分析が可能である。しかし、装置に導入された試料はMSとスニフアーに分岐するため、試料濃度が低下する。そこで、微量成分の検出を目的にスニフアーを外した装置構成での測定を行った。その結果、香氣成分混合試料では加熱脱着法(TD法)、固相マイクロ抽出法(SPME法)、ヘッドスペース法(HS法)にてトータルイオンカレント(TIC)強度が増加し微量成分検出の可能性が示唆された。一方、食品のセリとイチゴでは、HS法ではピークが検出されず、スニフアーを外した場合も、香氣成分の濃縮が必要であった。

キーワード: 香氣分析、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)、固相マイクロ抽出法、ヘッドスペース法、加熱脱着法

1 緒言

食品の香りは嗜好性への関与が大きく、食品そのものの質的価値に影響を与えることも多い。しかし食品の香りは数十から数千の多種多様な香氣成分から成り立つといわれ、さらに構成する各成分はその構造によって香りの質や閾値が大きく異なり、濃度によって感じ方が変化する成分も含まれる。そのため、一つの食品でも香氣成分の組成は複雑で、かつ、微妙な香氣成分の組成バランスの変化が食品全体の風味の変化に影響を与える¹⁾。

こうした香氣成分を推定するため、当センターでは検出機がMSであるGC-MSを用い、また、測定者がリアルタイムでにおいの質・特徴を確認できるスニフアーを接続して、におい嗅ぎの結果と合わせた解析を行っている。しかし、MSとスニフアーに分岐していることからサンプル濃度が低下するため、測定者がにおいを感じてもクロマトグラム上ではピークとして現れないものもあり、化合物の推定が困難な場合もある。

そこで本調査では、微量成分の検出を目的にスニフアーを外した装置構成とし、試薬により調製した香氣成分混合試料と食品について、通常用いている3つの試料導入法(TD法、SPME法、ヘッドスペース法)で測定し、香氣成分の検出状況を確認した。

2 調査内容及び方法

2.1 使用機器

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(スニフイーティングポート OP275 Pro II、ジーエルサイエンス(株))を組合せたGC-MS/Oを用いた。

2.2 微量分析システムの構築

1) 感度向上に向けた装置構成の検討

本装置では、導入した試料はMSとスニフアーに分岐していることから、分岐比率を確認の上、MSにのみ導入する構成とした。

2) 香氣成分混合試料を用いた分析結果の比較

既報²⁾を参考に、香氣成分混合試料としてアルコール3種類、アルデヒド2種類、カルボン酸3種類、エステル2種類(表1)を含む飽和食塩水3 mlを20 mlバイアルに封入し、GCMSに供した。試料導入法はSPME法、HS法、MonoTrapを用いたTD法の3種類を実施し、スニフアーの有無によるTIC強度の比較を行った。

表 1 香気成分混合試料の内容

種類	化合物名
アルコール	ethanol, 1-propanol, iso-penthyl alcohol
アルデヒド	iso-valeraldehyde, hexanal
エステル	ethyl acetate, iso-pentyl acetate
カルボン酸	acetic acid, propionioic acid, iso-valeric acid

3) 食品試料を用いた分析結果の比較

食品試料はセリ (*Oenanthe javanica*)、およびイチゴ (*Fragaria L.*)を用いた。セリの宮城県の生産量は全国第1位、イチゴが全国第10位であり、主要な農産物である³⁾。本調査では、SPME法とHS法でスニファー接続の有無によるTIC強度の比較を行った。

セリおよびイチゴはそれぞれ可食部を細断した後3 gを20 mlバイアルに封入し測定を行った。SPME法のファイバーにはセリはDivinylbenzene/ Polydimethylsiloxane (DVB/PDMS、65 μ m)、イチゴはDVB/Carbon Wide Range/PDMS (DVB/Carbon WR/PDMS、80 μ m)を用いた。

3 結果と考察

3.1 微量成分分析のための装置構成の見直し

当センターのGC-MS/OのMSとスニファーの分岐割合を確認したところ、スニファーに導入試料の80%が流入する設定となっていた。微量成分分析には導入試料をすべてMSに流入させることが最も効率がよいと考えられた。そこで、スニファー入口にシャッター等を設置することを検討したが、スニファー流路の長さが変わり、MSと合わせてある保持時間がずれる可能性があることから、スニファーにつながる配管を外し、密栓することとした(図1)。また、スニファー利用時に用いる補助ガスも停止した。

3.2 香気成分混合試料を用いた分析結果の比較

香気成分混合試料のTICクロマトグラムを図2に示す。TD法、SPME法、HS法全ての試料導入法においてスニファーを外した構成での分析結果では、TIC強度が増加しており、さらにスニファー接続した構成で検出されなかった成分についても検出できた。このことから、ス

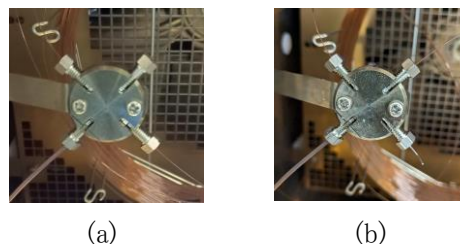


図 1 流路の接続状態((a)スニファーあり、(b)スニファー無し)

ニファー接続時に検出が困難であった微量成分も、スニファーを外した装置構成にすることによって検出できる可能性が示唆された。

一方で、スニファー有無のクロマトグラムを比較すると、スニファー無しではスニファー有より保持時間が短くなり、スニファー有で測定者がにおいを感じた時間とスニファー無しでの保持時間は一致しないことがわかった。化合物の推定精度を高めるには、ライブラリ検索結果の比較や、直鎖炭化水素混合物から求めた保持指標を用いるなどする必要があることがわかった。

3-3 食品サンプルを用いた分析結果の比較

セリおよびイチゴのSPME法によるTICクロマトグラムを図3に示す。両サンプルとも、スニファーを外した構成でTIC強度が大きくなっており、より低い濃度でも検出可能であると考えられた。一方、HS法を用いて同様の比較を行ったが、ピークの検出が見られなかった。このことから、食品を対象とした測定では、SPMEファイバーやMonoTrap等の吸着剤を用いて香気成分を濃縮させる必要があることがわかった。

4 まとめ

本調査において、以下のことが明らかになった。

1) 微量成分分析のための装置構成の見直し

GC-MS/Oにおいて、スニファーを接続した場合の分岐比率はスニファーが80%だったことから、スニファーを外した装置構成とした。

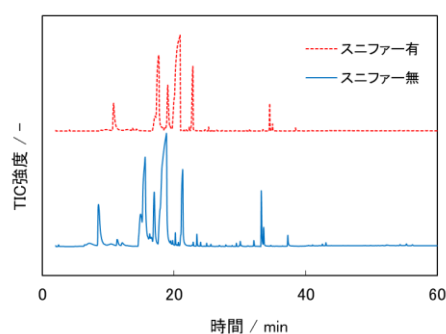
2) TIC強度の確認

試薬で調製した香気成分混合試料を用いてスニファーの有無によるクロマトグラムの比較を行った。スニファーを外すことで、SPME法、TD法、HS法すべてでTIC強度が大きくなった。一方、食品ではSPME法は混合試料と同様にTIC強度の増加が見られたが、HS法ではピークが検出されなかった。このことから、食品の測定では、

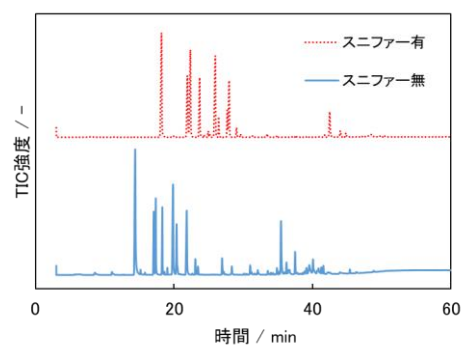
スニファー無しの構成でも、SPMEファイバー等の吸着剤を用いた香気成分の濃縮が必要であることがわかった。

参考文献、引用URL

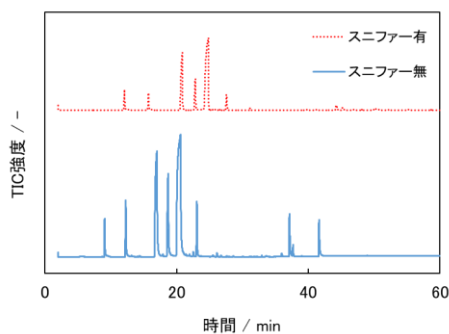
- 1) 飯島 陽子. 日本調理科学会誌. 2018, 51(4), p.197-204.
- 2) 羽生 幸弘, 大阪 正明, 浅野 壮宏. 令和2年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2021, 18, p.101-104
- 3) 農林水産省 地域特産野菜生産状況調査
https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/tokusan_yasai/index.html (参照 2025-06-18)



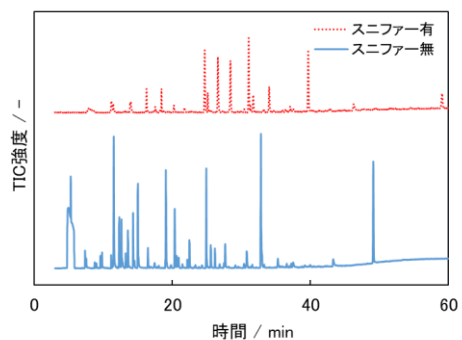
(a) TD 法



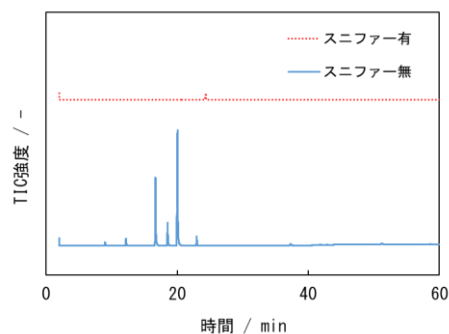
(a) セリ



(b) SPME 法



(b) イチゴ



(c) HS 法

図 3 スニファーの有無によるクロマトグラムの比較
(食品試料・SPME 法)

図 2 スニファーの有無によるクロマトグラムの比較
(混合試料)

宮城県産業技術総合センター研究報告

ISSN 2759-0038

令和6年度 No.22

2025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/>
