

平成30年度
埼玉県産業技術総合センター

研究報告

第17巻

REPORTS
OF
SAITAMA
INDUSTRIAL
TECHNOLOGY
CENTER
Vol. 17



令和元年（2019）12月 発行

平成30年度埼玉県産業技術総合センター研究報告

第17巻

目 次 CONTENTS

ページ

○産業支援研究

| | |
|---------------------------------|----|
| ・溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル | 1 |
| ・ β -鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化 | 5 |
| ・新規アルカリ燃料電池の開発 | 10 |
| ・炭素繊維強化樹脂(CFRP/CFRTP)へのめっき技術の開発 | 13 |
| ・排煙管内清掃ロボットの開発 | 18 |
| ・麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発 | 22 |

○新技術創出調査研究

1. 独創的技術形成研究

| | |
|-----------------|----|
| ・車椅子の強度基準の検討と提案 | 27 |
|-----------------|----|

2. 技術支援高度化研究

| | |
|---------------------------|----|
| ・酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究 | 30 |
| ・埼玉酵母へのチアミンの応用 | 35 |

○外部資金導入研究

(公財) JKA「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」

| | |
|-------------------|----|
| ・普及型水蒸気透過度測定装置の開発 | 40 |
|-------------------|----|

(独) 日本学術振興会「科学研究費助成事業」

| | |
|----------------------------|----|
| ・大腸菌群フローラ解析による食品汚染源推定技術の開発 | 44 |
| ・配管外面を移動可能な蠕動運動型ロボットの開発・検証 | 47 |

(公財) 飯島藤十郎記念食品科学振興財団「学術研究助成事業」

- ・国内産小麦を使用した麺の風味形成要因の解明 49
- ・うどん中の呈味成分の製造工程における変化とその品種間差の解明 51

○先端産業創造プロジェクト 新エネルギープロジェクト推進事業

- ・次世代蓄電池技術研究開発 53

溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル (第2報)

坂本大輔*¹ 熊谷知哉*¹ 小熊広之*² 原田雅典*³ 関根正裕**Recycling of Carbon Fiber Reinforced Polyamide Composite Using Organic Solvents
(Part 2)SAKAMOTO Daisuke*¹, KUMAGAI Tomoya*¹, OGUMA Hiroyuki*², HARADA Masanori*³,
SEKINE Masahiro**

抄録

熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とし、炭素繊維(CF)と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)から炭素繊維と樹脂を分離回収することを目的として、溶剤による CFRTP の溶解-分離方法について検討した。CFRTP には、ナイロン 6 をマトリックス樹脂とした廃材 (廃 CFRTP) を使用した。前報¹⁾の結果をふまえて、Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を利用して選択した HCl-Benzyl Alcohol 溶剤を用いて、常温常圧下で超音波処理により廃 CFRTP 中のナイロン 6 を溶解させ、損傷のない CF を分離回収した。さらに、廃 CFRTP の溶解液から蒸留により 92.3%の溶剤を回収することができた。回収した溶剤は、HCl を再添加することで、CFRTP の溶剤として再利用可能であることが確認できた。

キーワード：炭素繊維強化複合材料，ナイロン6，リサイクル，廃材

1 はじめに

ポリプロピレン、ナイロン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を炭素繊維 (CF) と複合化した炭素繊維強化複合材料(CFRTP)は、短時間で低コストの成形加工が可能であることから、自動車用途を中心として、今後、市場の急拡大が予想されている²⁾。一方、CFRTP使用量の増加は、処分や再利用の難しい廃材の大量発生につながり、環境負荷低減のためにも、熱分解法、超臨界分解法、電解酸化法、加熱水蒸気法、マテリアルリサイクル法などの様々なリサイクル技術の開発が行われている³⁻⁵⁾。

本研究では、CFRTPの製造工程から排出される

廃材等を使用し、常温常圧下でCFと樹脂とを簡易な方法で分離・回収することを目的として、溶剤によるCFRTPの化学処理リサイクルについて検討を行ってきた。昨年度は、マトリックス樹脂にナイロン6を使用したCFRTPをHCl-Benzyl Alcohol 溶剤を用いて、常温常圧下でCFRTP中のナイロン6を溶解させ、CFを分離回収した結果を報告した¹⁾。本年度は、CFRTP製造業者より排出されたシート状廃材 (廃CFRTP) のリサイクルについて検討した。廃材は、CFRTPシートをプレス成形後、切断する際に発生したものをを用いた。廃CFRTPを用い、溶剤により樹脂を溶解させ、CF、樹脂及び溶剤を分離回収する条件について検討し、回収物について物性評価を行った。

*¹ 技術支援室 化学技術担当*² 技術支援室 材料技術担当*³ 事業化支援室 製品開発支援担当

** 現 早稲田大学 環境総合研究センター

2 実験方法

2.1 試料

廃 CFRTP として、一村産業(株)より提供された

CFRTP シート (ナイロン 6) の廃材を使用した。
 廃 CFRTP の寸法は、40mm×30mm×1.1mm 程度
 である。

廃材の溶剤には、前報⁶⁾において、Hansen 溶解
 度パラメータ (HSP)⁹⁾を利用して選択した
 10mol/L-HCl (5vol%)- Benzyl Alcohol 系混合溶剤
 (HCl-BZA 溶剤) を用いた。Benzyl Alcohol は、
 塗料の溶剤や合成香料の製造などに用いられる毒
 性が低い高沸点溶剤である⁷⁾。溶解実験に用いた
 試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 溶解・回収実験

2.2.1 廃 CFRTP シートの溶解実験

廃 CFRTP 1 枚を 100mL のビーカーに加え、HCl-
 BZA 溶剤を 65mL 添加した後、パラフィルムで密
 閉し、超音波洗浄器 (US-10RS、エスエヌディ社
 製) により、周波数 28kHz の超音波を 3 時間照射
 した (図 1)。処理後、CFRTP を取り出し、HCl-BZA
 溶剤及びエタノールで洗浄した後、105℃の乾燥器
 で乾燥し、処理前後の質量から溶解率を算出した。
 この処理を樹脂が溶解するまで繰り返した。

CFRTP の繊維質量含有率の測定は、JIS K7075
 に規定された燃焼法に従い、CFRTP をベンゼン
 バーナの還元炎中で加熱し、樹脂分だけを燃焼除
 去させ、燃焼前後の質量から算出した。

2.2.2 溶解液からの溶剤の回収実験

廃 CFRTP シート中の樹脂を HCl-BZA 溶剤で溶
 解させ、CF を分離した後の溶液について、図 2 に
 示す蒸留装置を用いて溶剤の回収を行った。

2.2.3 回収物の評価

回収した樹脂の評価には、熱分析装置 (DSC、
 リガク製 Thermo plus EVO2) を用いた。回収した
 CF の表面状態観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM、
 日本電子製 JIB-4600F) を用いた。

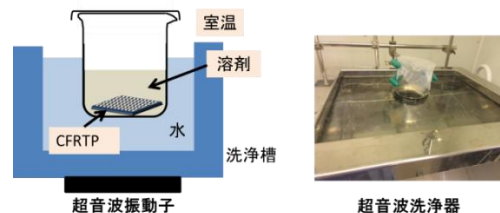


図 1 溶解処理装置

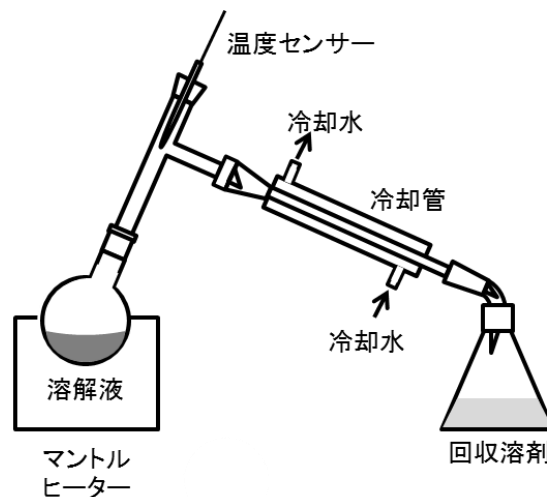


図 2 蒸留装置

3 結果及び考察

3.1 廃 CFRTP シートの溶解及び評価

廃 CFRTP シートに HCl-BZA 溶剤を添加し
 て、超音波処理により溶解実験を行った結果を図
 3、図 4 に示した。3 時間の超音波処理を 2 回行
 うことにより、ナイロン 6 樹脂を 100%溶解する
 ことができた。また、2 回の処理による CF の回収
 率は 100%であった。

溶解処理した CF の表面を走査型電子顕微鏡で
 観察した画像を図 5 に示した。比較として、新品
 の CF についても併せて示した。HCl-BZA 溶剤で
 回収した CF の SEM 画像からは、新品の CF と
 比較して損傷も見られず、表面上に差異は見られ
 なかった。

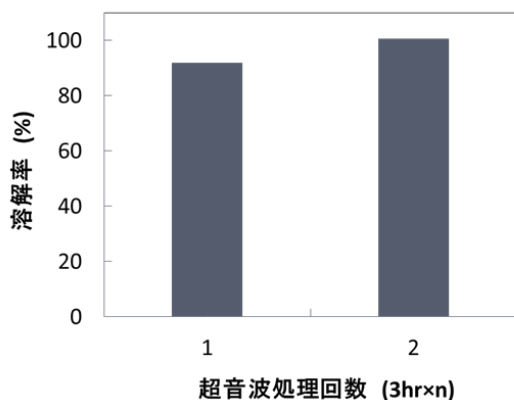


図3 廃CFRTPの溶解率



図4 溶解処理前の廃CFRTPと処理後のCF

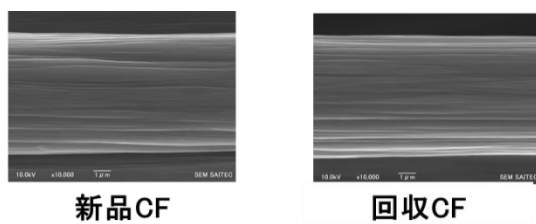


図5 CFのSEM画像

3.2 廃CFRTPシート溶解液からの溶剤、樹脂の回収

廃CFRTPシート中のナイロン6樹脂を溶解させた後、CFを分離した溶解液から、蒸留により溶剤の回収を行った結果、回収率は92.3%となった。

次に、蒸留残渣をエタノールで洗浄後、乾燥して樹脂を回収した結果、回収率は1.5%と低い値となった。さらに、回収した樹脂の色は、茶褐色に変色しており、蒸留時の加熱によるナイロン6樹脂の分解が示唆された。そこで、回収物の示差走

査熱量 (DSC) 測定を行った。ナイロン6の融点は225°Cであるが、回収物の融点は161°Cと低下したことから、蒸留時に溶剤中のHClによりナイロン6樹脂が加水分解され、ナイロン6が低分子化したと考えられた。

3.3 回収溶剤を用いた廃CFRTPシートの溶解

蒸留により回収した溶剤のリサイクル性を評価するため、回収溶剤を用いて、廃CFRTPの溶解試験を行った。試験方法は、新規の溶剤を用いたときと同様、超音波処理を3時間行ったものの、ナイロン6樹脂は全く溶解しなかった。これは、蒸留時に、HCl-BZA溶剤中のHClが揮発したため、回収した溶剤の酸濃度が低下したものと推察された。そこで、この溶剤に10mol/L-HClを5vol%追加して、再度、超音波処理を行った結果を図6に示した。新規の溶剤を用いたときと同様、3時間の超音波処理を2回行うことにより、ナイロン6樹脂を100%溶解し、CFを100%回収することができた。

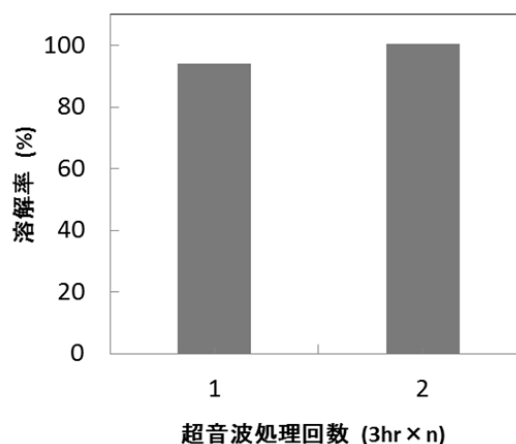


図6 10mol/L-HClを5vol%添加した回収溶剤による廃CFRTPの溶解率

4 まとめ

10mol/L-HCl(5vol%)-BZA溶剤により、常温常圧の温和な条件下でナイロン6をマトリックス樹脂とした廃CFRTPの樹脂を100%溶解し、CFを

100%回収することができた。回収した CF の表面 SEM 画像からは、新品の CF と比較して損傷も見られず、差異は認められなかった。

廃 CFRTP を溶剤で溶解させた後、CF を分離した溶解液から蒸留により溶剤の回収を行った結果、92.3%の溶剤を回収することができた。回収した溶剤に 10mol/L-HCl を 5vol% 添加することにより、再度、CFRTP の溶剤として再利用可能であることを確認できた。

溶剤を用いた本方法は、常温常圧の比較的簡易な装置で CFRTP の分離・回収を行える特徴があり、工程廃材など組成が明確な CFRTP の処理に有効であると考えられた。

謝 辞

本研究において、CFRTP シートの廃材をご提供いただきました一村産業(株)に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 坂本大輔, 熊谷知哉, 小熊広之, 原田雅典, 関根正裕: 溶剤による炭素繊維強化ナイロン複合材料のリサイクル, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **16**, (2017) 18
- 2) 影山裕史: 廃棄物資源循環学会誌, **24**, 5(2013) 351
- 3) 杉山和夫: CFRP リサイクルの現状と今後の展開, 強化プラスチック, **63**, 5(2017)199
- 4) 藤井透, 大窪和也: 炭素繊維のリサイクルと問題点, 強化プラスチック, **63**, 5(2017)226
- 5) NEDO 平成 20 年度~24 年度成果報告書, サステナブルハイパーコンポジット技術の開発
- 6) 山本秀樹: Hansen 溶解度パラメータ (HSP 値) を用いた溶解性評価, 接着の技術, **34**, 4 (2014) 1
- 7) 浅原照三他: 溶剤ハンドブック, 講談社サイエンスティフィック, (2004)388

β-鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化

稲本将史* 栗原英紀*

Practical Realization of β-iron Phthalocyanine Catalyst as Fuel Cell Cathode

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

燃料電池は、水素を燃料とし水のみを排出する非常にクリーンな電源装置として期待されるが、触媒に白金を用いるなど、高コストが課題の1つに挙げられる。そのため、白金を代替する材料の開発が望まれる。我々は鉄フタロシアニン (FePc) を用いた触媒の検討を進めてきた。そこで減圧下で加熱する手法を用いてFePcをβ構造化して炭素材料に担持させた触媒 (FePc/CN-600) をつくり、その触媒が酸素還元活性を有することを見出した。本研究では、FePc/CN-600を電極化してその出力特性と耐久性を評価した。出力特性では 0.05mA cm^{-2} 時に 0.56V が得られた。また、アルカリ環境では高い耐久性を示した。これらの結果から実用化の可能性がみえてきた。

キーワード：酸素還元触媒，鉄フタロシアニン，減圧下加熱，炭素担体

1 はじめに

燃料電池は燃料の水素が空気中の酸素と反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、CO₂削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動するなどの特徴を有し、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。

PEFCの課題の1つに触媒コストが挙げられる。現在では酸素還元触媒に白金担持カーボン触媒 (Pt/C) が用いられている。白金はおよそ5000円/gと非常に高価であり、燃料電池車一台当たり50g程度使用されるため、原材料費だけで25万円以上になる。これを2~3nmの微粒子に加工することを考慮すると、白金触媒は大幅なコストがかかる¹⁾。

また、地球が埋蔵している白金をすべてPEFC燃料電池車に使用してもおよそ4億台分であり²⁾、世界の自動車台数が10億台を超えた現在、既存の白金触媒だけの燃料電池車への切換えは困難である。

白金を代替する触媒として、フタロシアニンやポルフィリンなどの有機錯体を前駆体に用いた触媒が広く研究されている³⁾。1964年にJasinskiによってコバルトフタロシアニンの酸素還元反応 (ORR) 活性が報告され⁴⁾、その後様々な手法で合成された非貴金属触媒が報告されている。Charreter は、触媒活性点の形成には、(1)窒素源、(2)FeまたはCo、(3)カーボンの3つの要素が必要であるとした⁵⁾。これらの触媒を合成するための標準的な方法は高温による酸化、還元または熱分解である。

我々はこれまでに、鉄フタロシアニン (FePc) とケッチェンブラックを「カーボンフェルトマイクロ波プラズマ処理」⁶⁾を用いて複合化した触媒を開発し、β構造のFePc (β-FePc) が高いORR活性を示すことを見出した¹⁰⁾。その後、減圧下で加熱することを利

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

用したβ-FePc/カーボン触媒を開発した¹⁾。本研究では、昨年度の成果である FePc と CNovel（東洋炭素社）を複合化した FePc/CN 触媒について、塗工電極を作製し、実用化を目指して、単セルを用いた出力特性を評価した。

2 実験方法

2.1 触媒の合成

鉄フタロシアニン（FePc、シグマアルドリッチ社製）を N、N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、各種炭素材料を添加して超音波分散を 15 分間行った後、150℃で乾燥した。炭素材料には CNovel（grade:MH）（CN）を用いた。また、FePc と CNovel は 2:1 の重量比で混合した。

その後、その混合した試料を減圧下で加熱した。油回転真空ポンプで数 Pa まで減圧し、600℃で 10 時間加熱した。なお試料名の表記方法は、FePc/炭素名-減圧加熱温度とした。例えば、FePc と CNovel を混合し、600℃で減圧加熱した場合、FePc/CN-600 と表記した。

2.2 膜-電極接合体の作製と評価

触媒（FePc/CN-600 または Pt/C）、水、5wt% ナフィオン分散液を遊星ボールミルで 200rpm50min 混合分散してインクを作製した。Pt/C は TEC10E50E（田中貴金属社製）を用いた。カーボンペーパー（TGP-H-060、東レ社製）は、撥水性を付与するために PTFE 分散液に浸漬した後に乾燥、焼結を行った。カーボンペーパーにインクを垂らし、バーコーターで塗工した。塗工電極は 60℃大気雰囲気乾燥した。インクの比率とバーコーターの厚みを表 1 に示した。

塗工した電極は 2×2cm で切り出し、電極（FePc/CN-600 または Pt/C）| ナフィオン膜（NRE-212）| 電極（Pt/C）で重ねて、130℃熱プレスで 5 分間行った。

出力評価は燃料電池評価システム（MiniTest3000、東陽テクニカ社製）を用い、2×2cm の評価用単セル（ミックラボ社製）を用いた。セル温度 80℃100%RH、水素ガス流量および空気

流量を 400ml/min および 200ml/min にして行った。電流は 0.01mA、0.02mA、0.04mA、0.2mA を 5 分ずつ印加した。

表 1 インク混合比率

| 試料名 | H ₂ O 質量比 | I/Cat ^{*2} | 塗工厚さ[mil] |
|--------------------|----------------------|---------------------|-----------|
| Pt/C ^{*1} | 1.5 | 1 | 5 |
| Sample 1 | 1.5 | 1 | 5 |
| Sample 2 | 1.5 | 0.5 | 5 |
| Sample 3 | 0 | 0.4 | 5 |
| Sample 4 | 0 | 0.5 | 6 |

*¹Pt/C の場合は I/C で算出

*²I/Cat : ナフィオンと触媒の質量比

2.3 触媒の電気化学評価

試料 5 mg と、水とエタノール 16:9 の混合溶液を加えて 15 分間超音波分散し、5wt% ナフィオン分散液（シグマアルドリッチ社製）を加えて 15 分間超音波分散してスラリーを作製した。

そのスラリーを白金リング付きグラッシーカーボン電極（φ 5mm）にスピンドーターを用いて塗布し、常温、窒素雰囲気下で 15 分間乾燥したものを電極とした。各触媒の ORR 活性評価は、回転リングディスク電極装置（RH-301、北斗電工社製）を用いて行った。0.1M 過塩素酸水溶液中に窒素ガス及び酸素ガス通気下で、サイクリックボルタメトリー（CV）によって測定した。参照極にはカロメル電極（SCE）、対極には白金ワイヤーを用いた。ORR 活性は、窒素及び酸素ガス通気下、走引速度 10 mV/s、電位範囲-0.05～0.85V、回転数 500rpm の条件で行った。また、0.1M 水酸化カリウム水溶液中でも同様に測定した。その場合は電位範囲-0.4～0.3V、リング電圧は 0V で行った。

2.4 触媒の構造分析

触媒の構造について、走査型電子顕微鏡（SEM、SU3500、日立ハイテクノロジーズ社）、エネルギー分散型 X 線分析（EDX、X-Max20、堀場製作所）を用いて分析を行った。

3 結果及び考察

3.1 膜-電極接合体の作製と評価

FePc/CN-600 の出力特性評価の結果を図1に示した。Pt/Cのインクを作製する場合に、有機溶媒と直接接触すると発火の危険性があることから、まず純水を加えてナフィオン分散液を加えるという工程となる。Sample 1とSample 2はPt/Cと同じように水を加えたインクを作製して塗布した。Sample 1は著しい電圧低下が見られた。ナフィオン量が多いために活性点が覆われてしまい、ORRが起こりにくいと考えられた。Sample 2は、Sample 1よりも出力特性が向上した。ナフィオン量を減らしたために活性点がナフィオンに覆われなかったと考えられるが、電流密度を上げると電圧が著しく低下した。低い電流密度域ではSample 3が高い電圧を示し、高い電流密度域ではSample 4が高い電圧を示した。Sample 3はナフィオン量が少ないため、低電流密度域での過電圧が抑えられたと考えられる。Sample 4は塗工厚さを増加させたため単位面積当たりの触媒量すなわち活性点が多くなり、高電流密度域でSample 3よりも高い電圧を示したと考えられる。FePc/CN-600は、Pt/Cと比較すると低い出力特性であり、さらなる触媒活性の向上または電極作製条件の検討が必要である。

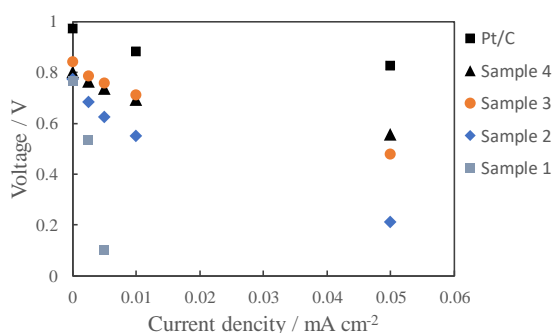


図1 FePc/CN-600の各塗工条件での出力特性

3.2 触媒の電気化学評価

回転リングディスク電極を用いたCV測定におけるI/Catと0.4V時の電流密度の関係を図2に示した。一般的にはカーボン担体に対してナフィオン量を調整する。しかし本研究では、減圧下加熱処理によって一部のFePcが昇華して担持量の測

定が困難であるため、作製した試料の質量に対してナフィオン量を最適化した。I/Cat=0.2のとき、2.5mA cm²と最も高い電流密度を示した。この結果は前項のカーボンペーパーに塗工するインクの場合も関係があると考えられる。ナフィオン量を減少して塗布する条件を変えることで、抵抗を減少させて高い電圧となることを示唆する。本研究の触媒は炭素材料表面にコーティングされたような状態と考えられ、ナフィオンに覆われやすいと推測される。したがって、塗工電極のインクの場合は非常にミクロな部分の検討が必要である。

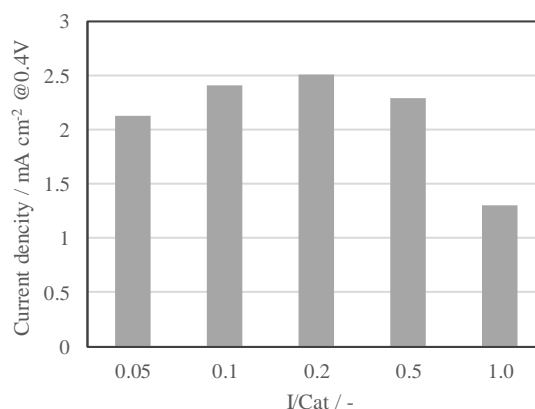


図2 I/Catと電流密度の関係

FePc/CN-600の酸水溶液中およびアルカリ水溶液中でのCVの結果を図3および図4に示した。酸水溶液中では1サイクル目と10サイクル目でORR開始電位が大きく低下した。一方で、アルカリ水溶液中では高いORR開始電位を示し、10サイクル目でもORR開始電位の低下がほとんど見られなかった。

LiらはFePcの末端の構造を変えることで酸耐久性を向上させた¹²⁾。β-FePcは原料のα-FePcよりも安定な構造となることが知られているが、FePc/CN-600は酸耐久性が不十分である結果となった。FePc/CNの表面構造は明らかにできていない部分が多い。Feの価数比(Fe²⁺とFe³⁺)や酸素の存在が活性点にどのように関与しているのかを調べていく必要がある。そのため酸耐久性についても、β構造の耐久性が不十分であるか、またはβ構造ではない活性点が存在していてその部分の酸耐久性が低いのか、今後も分析を進めていき

たい。一方でアルカリ環境には高い耐久性を示すため、その用途も検討していきたい。SAITEC ではアニオン交換電解質膜の研究も進めている¹³⁾。それらを組み合わせた PEFC も検討を進めたい。

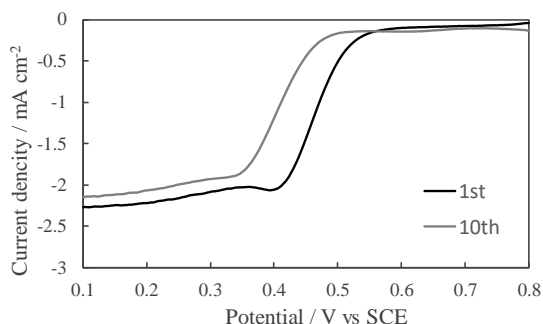


図3 FePc/CN-600 の 0.1M HClO₄ 水溶液中での ORR 特性

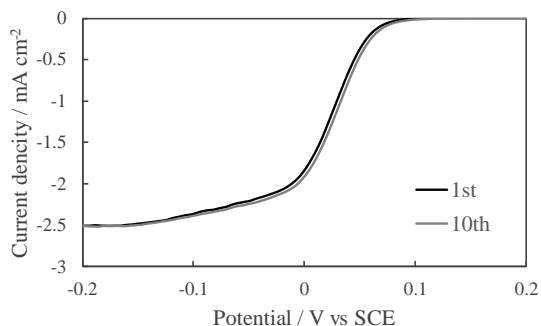


図4 FePc/CN-600 の 0.1M KOH 水溶液中での ORR 特性

4 まとめ

FePc と炭素材料 (CNovel) を減圧下で加熱して複合化した触媒について、電極を作製して出力特性を評価した結果、下記の結論を得た。

- FePc/CN-600 の塗工電極では、ナフィオン量の減少させることで、低電流密度域で高い電圧を示した。
- また、塗工厚みを増大させることで、高電流密度域で高い電圧を示した。
- ナフィオンと触媒の質量比 (I/Cat) は 0.2 が最適であった。
- FePc/CN-600 の酸またはアルカリの耐久性を評価し、酸では ORR 開始電位が大きく低下したがアルカリでは ORR 開始電位の低下がほとんど

見られなかった。

今回は実用化を目指して、単セルを用いた出力特性評価を行った。非常に小さい電流密度では 0.8V で動作することが確認できた。しかし、大幅な出力の向上、酸耐久性など課題は多い。その他、活性点の分析を進めるとともに、アルカリ環境での用途も検討を進めたい。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東洋大学の蒲生西谷美香教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) NEDO 海外レポート No.1015 燃料電池・水素特集(2008)
- 2) 太田健一郎, 石原顕光, 固体高分子形燃料電池の本格普及に向けた脱白金酸素還元触媒への展望, *粉砕*, **55**, 48 (2012)
- 3) Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, and W. Chen, Enhanced Catalytic Performance of Pt-free Iron Phthalocyanine by Graphene Support for Efficient Oxygen reduction Reaction, *ACS Catalysis*, **3**, 1263-1271 (2013)
- 4) R. Jasinski, A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature*, **201**, 1212-1213 (1964)
- 5) F. Charreureur, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for PEM fuel cells: Influence of pyrolysis gas on activity and stability, *Electrochim. Acta*, **54**, 6622-6630 (2009)
- 6) H. Kurihara, and T. Yajima, Decomposition of Toluene by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated Using Metal Salt-impregnated Carbon Felt Pieces, *Chemistry Letters*, **36**, 526-527 (2007)
- 7) 稲本将史, 栗原英紀, 矢嶋龍彦, マグネシウム二次電池正極材料としての硫黄を添加した五酸化バナジウムの電極特性, *表面技術*, **62**, 516-520 (2011)
- 8) M. Inamoto, H. Kurihara, and T. Yajima, Vanadium Pentoxide-Based Composite Synthesized Using Microwave Water Plasma for Cathode Material in

Rechargeable Magnesium Batteries, *Materials*, **6**, 4514-4522 (2013)

9) 稲本将史, 栗原英紀, 燃料電池用白金代替触媒の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第13巻 (2015)

10) 稲本将史, 栗原英紀, 燃料電池用白金代替触媒の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第14巻 (2016)

11) 稲本将史, 栗原英紀, β -鉄フタロシアニン燃料電池用触媒の実用化, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第16巻 (2018)

12) W. Li, A. Yu, D. C. Higgins, B. G. Llanos, and Z. Chen, Biologically Inspired Highly Durable Iron Phthalocyanine Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *JACS*, **132**, 17056-17058 (2010)

13) 稲本将史, 栗原英紀, 新規アルカリ燃料電池の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第17巻 (2019)

新規アルカリ燃料電池の開発

稲本将史* 栗原英紀*

Development of New Anion Exchange Membrane Fuel Cells

INAMOTO Masashi*, KURIHARA Hideki*

抄録

固体高分子形燃料電池 (PEFC) はクリーンエネルギーであり、CO₂削減効果が高く、家庭用コージェネレーションシステムおよび燃料電池車で利用されている。アニオン交換型のPEFCは、アルカリ環境であるため白金担持カーボン触媒の代替材料として非貴金属触媒が利用でき、低コスト化が期待できる。しかし、電解質膜のアニオン伝導性が不十分である。本研究では、アニオン交換型PEFC用にキトサンとポリビニルアルコールを複合化した電解質膜の開発を行った。キトサン-PVA膜のアニオン伝導度は $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。出力特性は 2.5 mW/cm^2 が得られた。

キーワード：キトサン，アニオン交換膜，電解質膜

1 はじめに

燃料電池は、燃料の水素と空気中の酸素が反応して水を生成する際に放出する化学エネルギーを電気エネルギーに変換するクリーンな電源装置である。そのため、省エネ・CO₂削減への貢献が期待される。燃料電池にはいくつかの種類があるが、固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、高いエネルギー変換効率、他の燃料電池と比較して低温作動するなどの特徴を有し、家庭用発電、自動車用動力源において実用化されている。PEFCでは低価格化が望まれるが、白金担持カーボン (Pt/C) 触媒を用いるためにコスト高となることが課題の1つである。そこで非貴金属を利用した触媒の研究が広く行われている。これまでに産業技術総合センターでは、β-鉄フタロシアニンを用いた触媒を開発し、特許出願した (特開2018-29011)。この触媒はアルカリ環境下において、Pt/C触媒に劣らないポテンシャルを有し、また、高い耐久性を示した。

現在実用化されている PEFC はプロトン交換型である。これはスタック内部が pH 1以下という厳しい環境である。一方で、アニオン交換型 (アルカリ環境) では Pt 以外の金属を用いても耐久面で劣ることがなく、非貴金属触媒が数多く報告されている。そのため、アニオンを伝導体としたアニオン交換型 PEFC も実用化が望まれる。液体電解質を用いたアニオン交換型の燃料電池は40年以上も前に実用化されていた。近年では、液体電解質にかわる固体電解質の研究が進められている¹⁾。しかし、現状の高分子電解質のアニオン伝導性が不十分であるため発電効率が低いことが課題となっている。

キトサンは、工業的にはカニやエビなどの甲殻類の外骨格から得られる²⁾ことから低コストであるが、その用途は限られている。図1にはキトサンの構造を示した。キトサンは水酸化物イオン伝導性を有する^{3, 4)}ことからアニオン交換型の電解質膜として研究が進められている材料の1つである。これまでに SAITEC では、キトサン不織布や

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

キトサン粉末を用いた電解質膜の開発を行ってきており、アニオン伝導度 $2.75 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ を得た⁵⁾。本研究ではキトサンとポリビニルアルコール (PVA) を混合して得た膜にカチオン化処理して電解質膜とし、その出力特性を評価した。

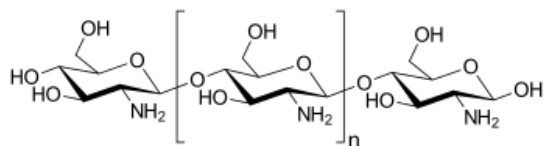


図1 キトサン構造

2 実験方法

2.1 キトサン複合膜

キトサン粉末を純水に分散し、塩酸を加えて溶解し、5wt%または10wt%水溶液とした。また、PVA粉末を15wt%となるように純水に溶解し水溶液とした。キトサン水溶液とPVA水溶液を所定の割合で混合し、シャーレにキャストして、30°Cで乾燥した。

乾燥して得た複合膜を5%ジメチルジアリルアンモニウムクロリド水溶液に3時間浸漬してカチオン化を行い、純水で洗浄した。続いて、1%グルタルアルデヒド水溶液に2時間浸漬して化学的架橋処理を行い、純水で洗浄し、30°Cで乾燥した。最後に、1.0M水酸化カリウム水溶液に3時間浸漬し、表面を純水で洗浄し、1時間純水に浸漬した後、30°Cで乾燥した。

2.2 電解質膜の評価

各種サンプルを低抵抗率測定装置 (三菱ケミカルアナリテック社 MCP-T700) を用いてアニオン伝導度を評価した。加湿環境に2時間設置した後、4端子法で測定した。

2.3 電解質膜の断面観察

電解質膜の断面は、液体窒素に浸漬後に割って電界放出形走査電子顕微鏡 (Regulus8230、日立ハイテクノロジー社製) を用いて加速電圧0.5kVで観察した。

2.4 電解質膜の出力特性評価

Pt/C電極は $2 \times 2 \text{ cm}$ で切り、Pt/C電極 | 電解質膜 | Pt/C電極で重ねて、130°C、0.85 tで熱プレスをして5分間行い、膜-電極接合体 (MEA) とした。

出力評価については、燃料電池評価システム (MiniTest3000、東陽テクニカ社製) を用いて、セル温度80°C100%RH、 H_2 ガス流量および空気流量を400ml/minおよび200ml/minにして行った。電流は0.004A、0.02A、0.04Aを5分ずつ印加した。

3 結果及び考察

3.1 キトサン複合膜

カチオン化、架橋・重合処理前後のキトサン複合膜の写真を図2に示した。従来方法では、膜の色に濃淡があり均一ではないと考えられた⁵⁾。一方で5wt%および10wt%キトサン-PVA膜は、均一な色の膜ができた。図3には、10wt%キトサン-PVA膜の断面のSEM像を示した。気泡やムラがなく、均一な膜となっていることがわかった。これにより従来法よりもアニオン伝導度が向上し、 $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。

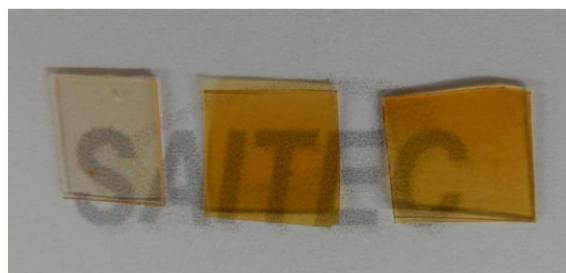


図2 キトサン-PVA膜の写真

(左からPVA膜、5wt%キトサン-PVA膜、10wt%キトサン-PVA膜)

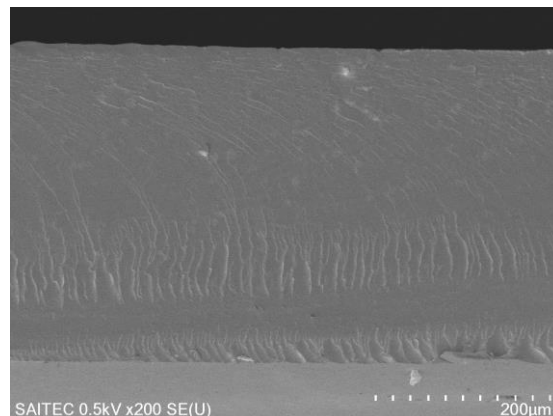


図3 10wt%キトサン-PVA膜のSEM像

3.2 電解質膜の出力特性評価

各種電解質膜の出力特性を図4に示した。開回路電圧(OCV)は10wt%キトサン-PVA膜が最も高く1.0Vであり、5wt%キトサン-PVA膜は0.98V、PVA膜は0.70Vであった。5wt%キトサンよりも10wt%キトサンの方が高い出力特性が得られた。したがって、電解質膜内部において、キトサン濃度がアニオン伝導性に影響したと考えられ、キトサンのさらなる高濃度化によってアニオン伝導性の向上が期待できる。一方、PVA膜では、OCVは低かったが5 mA cm²の電流を印加した場合には最も高い電圧となった。10wt%キトサン-PVA膜の出力特性評価後のMEAの写真を図5に示した。キトサンを含む膜は出力特性の測定で膨張し、触媒塗布電極とガス拡散層をガスの流路に押し出した。そのため、10 mA cm²では電圧が著しく低下したと考えられる。このことからキトサン-PVA膜は吸湿して膨張すると考えられ、加湿条件を調整する必要があることが分かった。

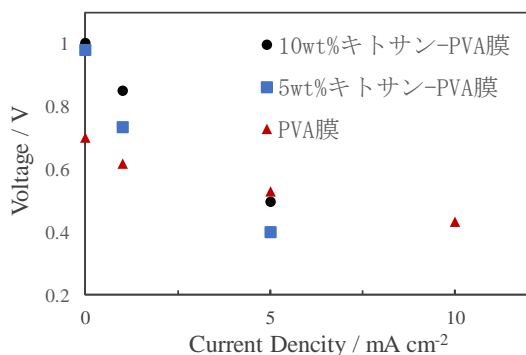


図4 出力特性

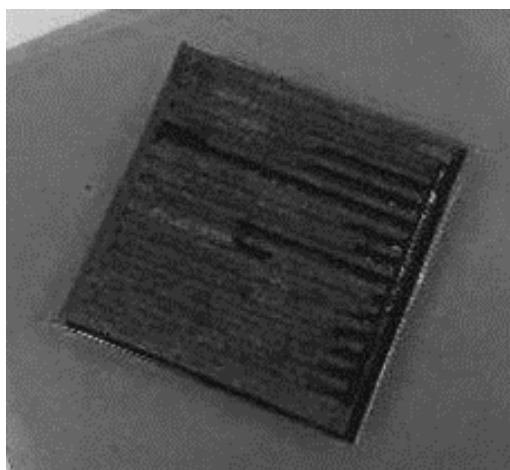


図5 出力特性評価後のMEA

4 まとめ

キトサンとPVAを複合化した電解質膜を作製して、出力特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- ・キトサン-PVA膜の製法を確立した
- ・アニオン伝導度は $1.25 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であり、出力特性は 2.5 mW/cm^2 ($5 \text{ mA/cm}^2 \times 0.5 \text{ V}$)であった
- ・キトサン濃度が5wt%よりも10wt%の方が高い出力特性が得られた
- ・キトサン-PVA膜は吸湿して膨張すると考えられ、加湿条件を調整する必要がある

キトサンの高濃度化によってアニオン伝導性の向上が期待できる。また、出力特性の評価条件も検討の余地が残されている。分析については、様々な測定方法を検討しており、今後はアニオン伝導性と構造の関係も明らかにしたい。

参考文献

- 1) 首都大学東京, 高分子電解質膜及び燃料電池, 特願2016-211648
- 2) 日本チキン・キトサン学会HP
- 3) P. Mukoma, B.R. Jooste, H.C.M. Vosloo, Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells, *J. Power Sources*, **136**, 16-23 (2004)
- 4) B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Chitosan-poly(vinyl pyrrolidone) blends as membranes for direct methanol fuel cell applications, *J. Power Sources*, **159**, 846-854 (2006)
- 5) 稲本将史, 栗原英紀, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第16巻 (2018)

炭素繊維強化樹脂 (CFRP/CFRTP) へのめっき技術の開発

熊谷知哉*¹ 須川真希代*¹ 出口貴久*²

Development of Technology Which can Provide a Plate on CFRP/CFRTP

KUMAGAI Tomoya*¹, SUGAWA Makiyo*¹, DEGUCHI Takahisa*²

抄録

エポキシCFRPの表面に密着強度の高いめっきを施すことを目的に、CFRP内部を構成する炭素繊維とCFRP外表面の間に導電性を付与する前処理方法について検討した。オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチングの各操作により前処理を行い、接触角の値と比較したところ、それら前処理操作すべてを組み合わせる時に表面改質の効果が最も大きいことが判明した。この処理の結果、テープ引きはがし試験に耐える密着強度のニッケルめっきをエポキシCFRP上に施すことができた。

キーワード：エポキシCFRP，ニッケルめっき，導電性付与

1 はじめに

炭素繊維強化樹脂 (CFRP) は、自動車、航空機、産業機械、エネルギー産業などの業界で、軽量化に必要な材料として用途拡大している¹⁾。表面は樹脂であるため、耐磨耗性、硬度、導電性、光沢を補う目的で、湿式めっきにより金属膜を形成することがよくなされる²⁾。

しかし、極性の低い樹脂表面に対金属表面と同様の方法でめっきを施しても十分な強度を得にくいことから、比表面積や極性を大きくするための前処理が行われる。この前処理ではクロム酸や過マンガン酸などの劇物が用いられ環境負荷の高いことに加え³⁾、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂に対しては効果を得にくいなどの課題がある。

一方、強度や剛性に優れたCFRPとして多用されるマトリックス樹脂はエポキシ樹脂である。

そこで、毒劇物を使用せず、エポキシCFRPに対し実用的な密着強度を得ることを目的として図1

の概念によるめっきプロセスを検討した。

すなわち、炭素繊維とCFRP表面の間にクラックを形成し導電材 (ニッケル) で埋め戻し、その導電性を活用した方法で、電解エッチングによる更なる前処理とニッケル皮膜形成を試みた⁴⁾。

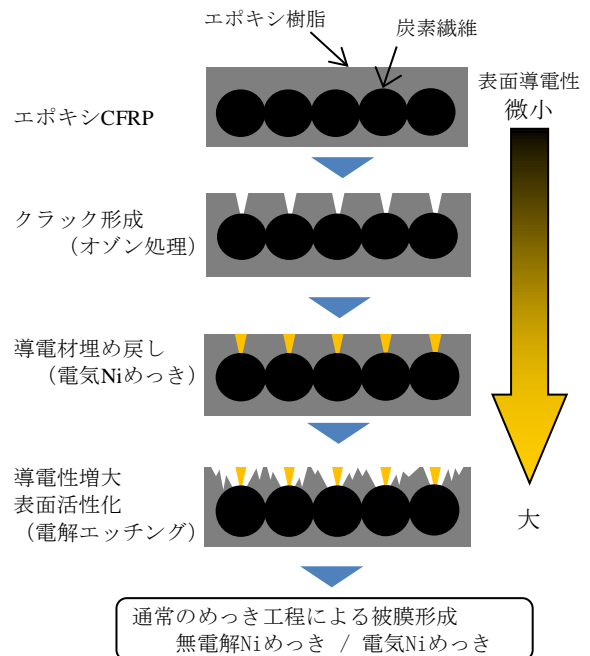


図1 めっきプロセスの検討概念

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室 副室長

2 実験方法

2.1 試験片

炭素繊維織物 1 層、平織、0.2mm 厚のエポキシ CFRP (一村産業(株)製) を幅 30mm×75mm に裁断し試験片とした。試験片の一端約 5mm の部分を炭素繊維が露出するまで研削し、電源と接続する接点とした。他端の 25mm、片面で 7.5cm²分をニトフロンテープにより面積調整し処理対象とした。

2.2 実験手順

表 1 に従い、オゾン処理、ワット浴電気ニッケルめっき、電解エッチングの順で各操作組み合わせを変え併用または単独で前処理を行った。前処理後の試験片表面の接触角を測定し、表面改質度合いを評価した。無電解ニッケルめっき、ワット浴電気ニッケルめっきの順で皮膜形成を行い、テープ引きはがし試験で密着強度を評価した⁵⁾。

表 1 実験フロー

| 操作目的 | 操作内容 | 条 件 |
|----------------------------|---|--|
| 前 処 理 | ク ラ ッ ク 形 成 | デシケータ内でオゾンガス (酸素原料、濃度 4500vol-ppm、流量 0.5L/min) に暴露 室温、処理時間 6h、または処理なし |
| | 導 電 材 埋 め 戻 し | 陽極：ニッケル板 (0.5mm×90mm×70mm (液位) 容器壁面に配置)、 陰極：試験片 電解槽：角型ガラス容器 100mm×100mm×70mm (液位)、電極間距離：70mm めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L 電流密度 13mA/cm ² 、温度 50°C、処理時間 5min、または処理なし |
| | 表 面 活 性 化 | 陽極：チタン板 (0.2mm 厚、円筒状に容器壁面に沿わせ配置)、陰極：試験片 (容器中心部) 電解槽：500mL ガラス製ビーカー 電解液：塩化ナトリウム 30g+エチレングリコール 450mL 混合液 電流密度・処理時間： 40mA/cm ² ・10min、または 40mA/cm ² ・60min、または 190mA/cm ² ・60min、または処理なし |
| 評 価 | 接触角測定 | 協和界面科学製 CA-VP 純水 2μL 滴下 |
| 金 属 皮 膜 形 成 | 無 電 解 ニ ッ ケ ル め っ き | <触媒付与> 液組成：奥野製薬工業(株)A-30 80mL/L、HCL 5.5%、処理時間：2min、室温 <触媒賦活> 液組成：奥野製薬工業(株)OPC-500 MX-1 100mL/L、処理時間：5min、35°C <めっき> めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 25g/L、クエン酸三ナトリウム 50g/L 次亜リン酸ナトリウム 25g/L、処理時間：10min、温度 45°C |
| | ワ ット 浴 電 気 ニ ッ ケ ル め っ き | 陽極：ニッケル板 (0.5mm×90mm×70mm (液位) 容器壁面に配置)、 陰極：試験片 電解槽：角型ガラス容器 100mm×100mm×70mm (液位)、電極間距離：70mm めっき液組成：硫酸ニッケル 6 水和物 240g/L、塩化ニッケル 6 水和物 45g/L、ホウ酸 30g/L 電流密度 33mA/cm ² 、温度 50°C、処理時間 60min |
| 評 価 | テ ー プ 引 き は が し 試 験 | 皮膜の試験片端寄り半分にセロハンテープを貼り付け、90度方向に引き剥がし目視評価 |

各操作に伴う、純水洗浄、アセトン洗浄、超音波洗浄、乾燥などについては記載を省略した。

3 結果及び考察

3.1 前処理操作後の試験片概観

オゾン処理を行った試験片および未処理の試験片について、ワット浴電気ニッケルめっきによる

埋め戻しを行った後の概観を図 2 に示した。

オゾン処理あり、オゾン処理なしのいずれの試験片でも、ニッケルによる金属光沢が斑点状に観察されたことから、炭素繊維の導電性を活用した

電気ニッケルめっきが施された。

全面均一ではなく斑点状となった理由は、炭素繊維織物の形状により、織物表面上のエポキシ層の厚みの小さい部分において電気ニッケルめっきが優先的に施されたためと考えられた。

オゾン処理なしの試験片においても、電気ニッケルめっきが可能であったことから、オゾン処理前の時点において、CFRP 外表面には炭素繊維を露出させるクラックが存在したものと推定された。

しかし、オゾン処理ありの試験片において、金属光沢がより明瞭に観察されたことから、オゾン処理によりクラックが拡大し、後のニッケル埋め戻しが多くなされたと考えられた。

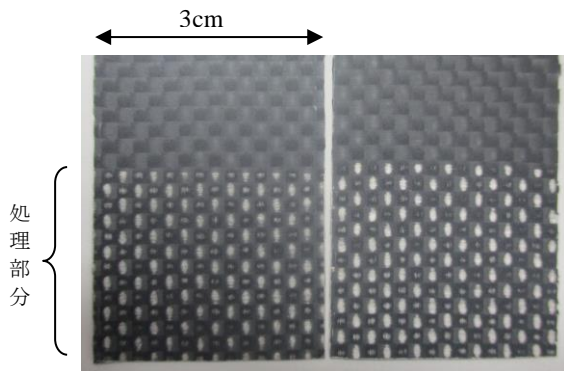


図2 ニッケル埋め戻し後の概観

(左：オゾン処理なし、右：オゾン処理あり)

3.2 各前処理の効果

各前処理の実施の有無、接触角の測定結果、テープ引きはがし試験結果について表2に示した。

なお接触角の測定は、試験片処理部分の斑点模様の際間の、光沢のない部分に純水 2 μ L を滴下し行った。

オゾン処理の有無により接触角を比較したところ、RUN2 (オゾン処理なし) の 103 度に対し RUN3 (オゾン処理あり) では 78 度、RUN4 の 98 度に対し RUN5 では 80 度、RUN6 の 84 度に対し RUN7 では 76 度、RUN8 の 84 度に対し RUN9 では 65 度であり、オゾン処理ありの場合に接触角は低下し、オゾン処理により試験片表面の濡れ性が向上することが分かった。

電気ニッケルめっき前処理の有無により接触角

を比較したところ、RUN1 (Ni めっきなし) の 106 度に対し RUN2 (Ni めっきあり) では 103 度、RUN10 の 99 度に対し RUN6 では 84 度、RUN11 の 97 度に対し RUN8 では 84 度であり、ニッケルめっきありにおいて接触角が低下し、電気ニッケルめっきにより試験片表面の濡れ性が向上することが分かった。

表2 実験結果

| RUN | オゾン処理 | ニッケル埋め戻し | 電解エッチング | | | 接触角測定値 deg | 無電解めっき | 電気めっき | テープ試験結果 |
|-----|-------|----------|-------------------------------|----|-----|---------------|--------|-------|---------|
| | | | 電流密度 (mA/cm ²) | | | | | | |
| | | | 40 | 40 | 190 | | | | |
| | | | 処理時間 (min) | | | | | | |
| | | | 10 | 60 | 60 | | | | |
| 1 | | | | | | 106 | | | × |
| 2 | | ● | | | | 103 | | | ○ |
| 3 | ● | ● | | | | 78 | | | ○ |
| 4 | | ● | ● | | | 98 | | | × |
| 5 | ● | ● | ● | | | 80 | | | ○ |
| 6 | | ● | | ● | | 84 | ● | ● | ○ |
| 7 | ● | ● | | ● | | 76 | | | ○ |
| 8 | | ● | | | ● | 84 | | | ○ |
| 9 | ● | ● | | | ● | 65 | | | ○ |
| 10 | | | | ● | | 99 | | | × |
| 11 | | | | | ● | 97 | | | ○ |

●：実施した操作

×：皮膜が剥がれた / ○：皮膜が剥がれなかった

電解エッチングの条件により接触角を比較したところ、RUN2 (電解エッチングなし) で 103 度、RUN4 (40mA/cm²・10min) で 98 度、RUN6 (40mA/cm²・60min) で 84 度、RUN8 (190mA/cm²・60min) で 84 度、また RUN3 (電解エッチングなし) で 78 度、RUN5 (40mA/cm²・10min) で 80 度、RUN7 (40mA/cm²・60min) で 76 度、RUN9 (190mA/cm²・60min) で 65 度であった。RUN5 の結果を除いては、より大きな電流密度で長時間電解エッチングを行うことにより、接触角が低下する傾向が認められた。すなわち、電解エッチングにより試験片表面の濡れ性が

向上することが分かった。

RUN1 から RUN11 まででは、オゾン処理、電気ニッケルめっき、190mA/cm²・60min の電解エッチングを行った RUN9 で 65 度と最も小さな値であり、一切の前処理を行わない RUN1 で 106 度と最も大きな値であった。測定の様子を図 3 に示した。

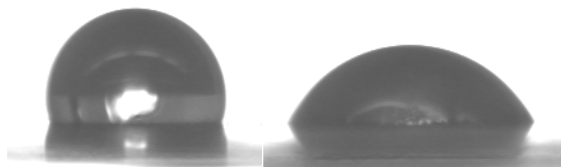


図 3 接触角測定 (左 : 106 度、右 : 65 度)

以上から、オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチングのいずれの前処理も、個々に濡れ性向上の効果が認められた。濡れ性の向上は、金属成分の表面への露出による導電性増大、表面積の拡大、極性基の増加による表面活性化を示している。それら個々の効果を併用することにより、更に大きな前処理効果を得ることができた。

3.3 金属皮膜形成の結果

図 4 に、RUN 1 (一切の前処理なし) における金属皮膜形成を目的とした無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。無電解ニッケルめっきを行っても表面に金属皮膜は形成されなかった。続く電気ニッケルめっきでは、ニッケル埋め戻し前処理と同様にニッケルによる斑点状の皮膜が目視された。ただし図 7 に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされた。

図 5 に、RUN 10 (電解エッチングによる前処理 40mA/cm²・60min 実施、その他の前処理なし) における無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。無電解ニッケルめっきによってまだらではあるが皮膜が形成され、続く電気ニッケルめっきでは同ニッケル皮膜の上に更に皮膜が形成され色相が変化した。

ただし図 7 に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされた。



図 4 RUN1 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)



図 5 RUN10 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)



図 6 RUN9 試験片概観

(左 : 無電解 Ni めっき後、右 : 電気 Ni めっき後)

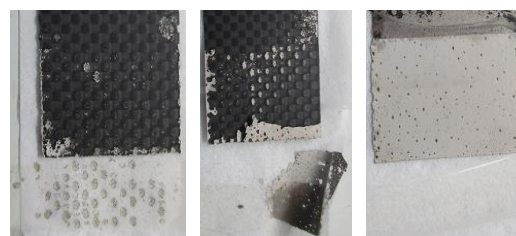


図 7 テープ引き剥がし試験後の概観

(左から、RUN1、RUN10、RUN9)

図 6 に RUN9 (オゾン処理、ニッケル埋め戻し、電解エッチング 40mA/cm²・60min 実施) における無電解ニッケルめっき後および電気ニッケルめっき後の試験片概観を示した。

無電解ニッケルめっきによってニッケル皮膜が

形成され、続く電気ニッケルめっきでは炭素繊維の織物模様が隠れるまでに皮膜が厚みを増した。

図7に示したように、その後のテープ引きはがし試験で、同皮膜は引きはがされずに CFRP 表面に保持された。

RUN1 から RUN11 までのテープ引きはがし試験の結果を表2に示した。RUN1(接触角 106度)、RUN4(98度)、RUN10(99度)において、テープとともに皮膜が引きはがされ、その他の RUN では皮膜は引きはがされずに CFRP 表面に保持された。

接触角度 97度以下の試験片では、すべての RUN においてテープ引きはがし試験に堪える皮膜が形成された。これは、前処理による導電性増大、表面活性化、電解エッチングによるアンカー効果が得られたためと考えられた。

テープ引きはがし試験では 3.2N/cm を閾値として密着強度が評価されており⁵⁾、今回それを上回る密着強度のニッケルめっき皮膜をエポキシ CFRP 上に施すことができた。

4 まとめ

エポキシ樹脂 CFRP の表面に密着強度の高いめっきを施すことを目的に、CFRP 内部を構成する炭素繊維と CFRP 外表面の間に導電性を付与する工程を含む前処理について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) オゾン処理、電気ニッケルめっき、電解エッチング等の前処理を行い、接触角により評価したところ、いずれの前処理も個々に濡れ性向上の効果があり、それらを併用した場合、更に大きな効果を得ることができた。
- (2) 前処理により接触角 97度以下とした試験片では、その後の無電解ニッケルめっきおよびワット浴電気ニッケルめっきにより、密着強度 3.2N/cm 以上と推測されるニッケル皮膜を形成することができた。

本研究では、広範囲に実用可能なめっき皮膜を得られるよう密着強度 10N/cm を目標としている。

今後、めっきプロセスの検討を引き続き行うと同時に、ピール試験による密着強度の測定を計画している。

参考文献

- 1) 富岡和彦：短繊維熱可塑 CFRP の押出素材の開発，精密工学会誌，**81**，6(2015)498
- 2) 梅田奏，野村太郎，中川陽代，中林祐稀，田代雄彦，本間英夫，高井治：ウルトラファインバブルと低濃度オゾン水を使用した ABS 樹脂の高密着めっき法，エレクトロニクス実装学会誌，**19**，7(2016)492
- 3) 電気鍍金研究会：無電解めっき-基礎と応用-，日刊工業新聞社，(1994)131
- 4) 出口貴久，河西敏雄，三木虎連：ステンレス鋼の六価クロムフリー電解研磨技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**10**，(2012)
- 5) 長瀧敬行，中出卓男，森河務：めっき皮膜の密着強度評価-各種試験による密着強度の相関性-，大阪府産業技術総合研究所報告，**28**，(2014)15

排煙管内清掃ロボットの開発

山崎彰太*¹ 荻野重人*² 山川翔平*³ 笠原章裕*⁴

Development of a Duct Cleaning Robot

YAMAZAKI Shota*¹, OGINO Shigeto*², YAMAKAWA Shohei*³, KASAHARA Akihiro*⁴

抄録

焼肉店等に設置された無煙ロースターの清掃不良による火災件数の増加や、その排気ダクトの清掃が容易ではないという背景を受けて、本研究ではドライアイス洗浄方法を用いた排気ダクト内の清掃を行うロボットの設計・試作を行った。結果、90度エルボを走行でき、360度回転可能なドライアイス噴射口を搭載した、シンプルな機構のロボットの試作機を開発した。

キーワード：ロボット，排管清掃，ドライアイス洗浄

1 はじめに

近年、焼肉店等では、各テーブルで調理を行うことができる無煙ロースターの設置が一般的となっている。無煙ロースターは、調理時に発生する煙を吸引し室外へ排出することにより、室内への煙の充満や、衣類への臭い移り等を防ぐことができるといった特徴がある。一方で、長期間の使用によって排気ダクト内に油塵が堆積し発火する危険があるため、定期的な清掃や点検が必要とされている。

しかしながら、床下に配置されていることが多い排気ダクトの清掃作業には、休業を要する工事が必要となる場合もあり、経済的損失が大きい。また、排気ダクトの清掃不良が原因で発生した焼肉店の火災件数は、増加傾向となっているのが現状である^{1)~4)}。

そこで、定期的なダクト清掃を容易とし、火災

予防に寄与することを目的に新たな試みとして、床下工事を必要とせずダクト管内を清掃することができるロボットの開発を行った。

2 設計仕様

2.1 油塵等の除去方法

排気ダクト内に堆積した油塵等の除去には、ドライアイス洗浄の方法を用いる。ドライアイス洗浄は、圧縮空気によりドライアイスのペレットを対象物に噴射することで、汚れを除去する方法である。この方法は、ドライアイスペレットを高速で対象物に衝突させた上、その隙間に潜り込んだドライアイスが昇華する際の体積膨張により汚れを剥離させることができるため、洗浄効果が高い。また、本方法は、ドライアイスは気化するために付着物や残留物が無いといった特徴がある。

2.2 想定した配管の条件

本研究で想定した排気ダクトの設置条件を図1に示した。無煙ロースター手前から床下へは約0.7m程度の排管長とし、ここから90度エルボにて、水平に埋設された約3m程度の排気ダクトに

*¹ 事業化支援室 製品開発支援担当

*² 北部研究所 副所長

*³ 北部研究所 事業化・製品開発支援担当

*⁴ 北部研究所 材料・機械技術担当

接続される。なお、管直径は一般的な 150mm を想定した。

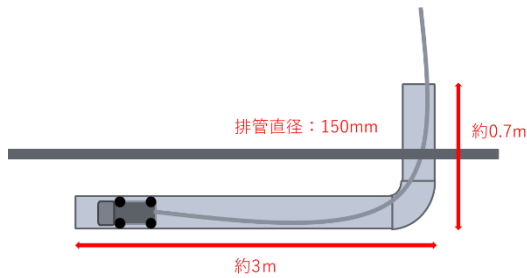


図1 配管設置の想定条件

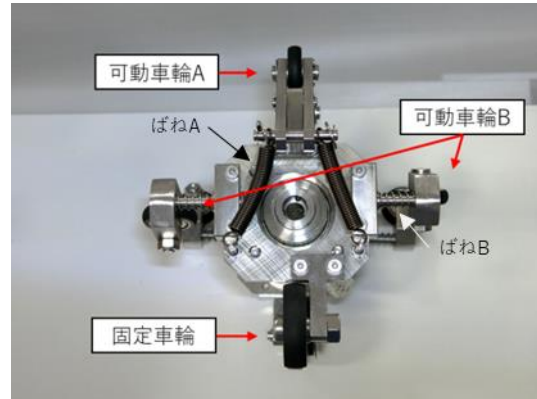


図3 車輪の配置

2.3 ロボットの要求仕様

2.1 で述べたドライアイス洗浄を用いてロボットによる排気ダクト清掃を行うためには、ダクト管の内壁全体を適切に清掃することができるドライアイス噴射口を備え、かつ図1に示したような90度エルボを含む排気ダクト内を移動することができる車体(ロボット)が必要である。

また、電気配線の断線の恐れがあることなどから、ロボットの移動等にはモータ等による駆動力を持たせず、電力を使わない設計とした。

したがって、ロボットに要求される仕様として、

- ① 90度エルボ部分を曲がることのできる機構
- ② ドライアイス噴射の反力に耐えられる機構
- ③ ドライアイス噴射口を回転できる機構
- ④ 電力を使用しないロボット本体

の4点を満たす設計を行うこととした。

3 結果及び考察

3.1 試作したロボット

試作したロボットを図2および図3、仕様を表1に示した。

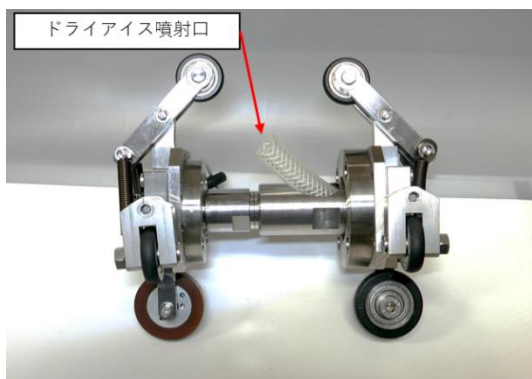


図2 試作したロボット

表1 ロボットの仕様

| 寸法 | |
|----------|-----------------------------|
| 車体 | 180×165×155 mm (全長×高さ×幅) |
| 固定車輪 | 幅 10×φ40 mm |
| 可動車輪 A・B | 幅 8×φ25 mm |
| 噴射口径 | φ9 mm |
| 重量 | 2350 g |
| ばね定数 | |
| ばねA | 1.86 N/mm |
| ばねB | 0.29 N/mm |
| 噴射口回転減速比 | 1:1.4 |
| ホース接続部規格 | R 1/2 |

3.1.1 90度エルボを曲がることのできる機構

最初に、ロボットの長さ(車長)を決定するため、モックアップの前後に2個ずつキャスターを取り付けたものを3種類(100, 150, 200mm)用意して、エルボを通過できるか確認を行った。結果、100mmでは容易にエルボを通過できるが、バランスが不安定となり進行方向に脱輪してしまった。また、200mmのものは通過できなかった。これらのことを考慮して、本試作機におけるロボットの長さは150mm程度とすることにした。

また、ロボットの長さ150mmを実現するために、ドライアイス噴射口はロボットの前部部分ではなく、中心部分に設けることとした。このため、ロボットの構成は、中心にあるドライアイス噴射

口用の回転軸に対し、進行方向に向かって前後に車輪群を設ける形となった。

さらに、エルボ部分における内輪差と外輪差を吸収させるため、内側を通る車輪にばねを用いることで、車輪位置が壁面との距離に合わせて伸縮自在となるように設計した。

3.1.2 ドライアイス噴射の反力に耐えられる機構

車輪の配置については、図3に示したようにロボットの前後に車輪群を設け、各車輪群は1つの固定車輪と3つの可動車輪を有し、それぞれの車輪は進行方向から見て90度ずつずらした配置とした。

ダクト内側を通る可動車輪Aとダクト外側を通る固定車輪の間に、可動車輪Aに引張ばねを2本用いており、強く内壁を押さえつけることができる。また、2つの可動車輪Bは、それぞれの車輪に圧縮ばねを1つずつ用いて、補助的に内壁を押さえつけられるようになっている。

ここで、表1に示した性質のばねを使用し、予備実験として、ドライアイス噴射時の圧力をやや上回る0.8MPaの圧縮空気のみによる噴射テストを行った。結果、噴射中、噴射後ともにロボットに異常は見られなかった。

したがって、これらの機構により、ドライアイス噴射の反力にも耐えられるものと考えられた。

3.1.3 ドライアイス噴射口を回転できる機構

ドライアイス噴射口の回転機構は、2.3で述べたように電力を使用しないものとした。そこで、ドライアイス噴射口と一体となった回転軸に対し、車輪の駆動力を伝達させることによって噴射口を回転させる機構とした。

図4のように、車輪および回転軸をそれぞれプーリと一体化させ、車輪からの動力をベルトで回転軸側に伝達させた。この回転方法によれば、車体の送り速度と噴射口の回転速度は同期するため、車体の送り速度を清掃途中に変えたとしても吹き付けムラは生じない。また、プーリは交換可

能であるため、任意の減速比に変更が可能である。なお、本設計では車輪の周長を12.5cm、プーリ歯数は車輪側35、回転軸側25とした。そのため、ロボットが8.9cm進む間に噴射口が1回転する。

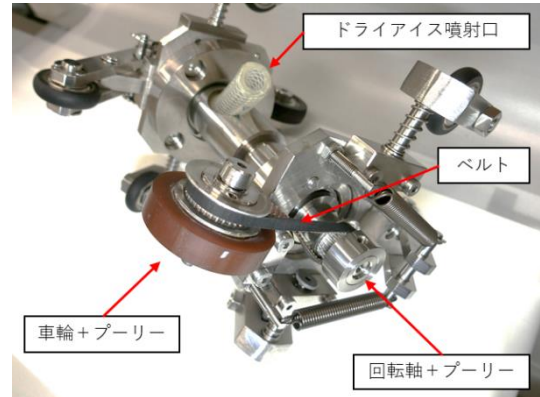


図4 ドライアイス噴射口の回転方法

3.2 試作した送り装置

ロボット車体に直結したホースを両側からベルトで挟み込み、ホースを送り出すことができる送り装置の試作を行った。試作した送り装置を図5、仕様を表2に示した。

ロボットをダクト入口に挿入した後、ベルト間を拡げてホースを装置に挿入し、再度ベルト間を縮めてホースを挟み込む。その後、モータによるベルト駆動により、ホースの送り込みができる。送り速度は任意に変更可能である。この送り装置とロボットを組み合わせることで、排気ダクト内の清掃をスムーズに行うことができる。

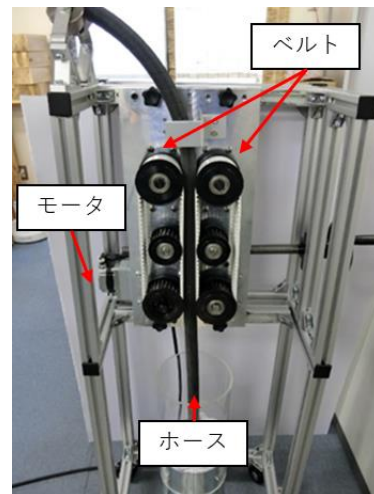


図5 送り装置

表2 送り装置の仕様

| | |
|-------|----------------------------|
| 寸法 | 360×360×560 mm |
| 重量 | 27 kg |
| ベルト周長 | 400 mm |
| モータ | |
| 型番 | BXM230-GFS(Oriental Motor) |
| トルク | 0.1 Nm |
| 減速比 | 200 |
| 電源 | AC100V |
| 最大速度 | 3 m/min |

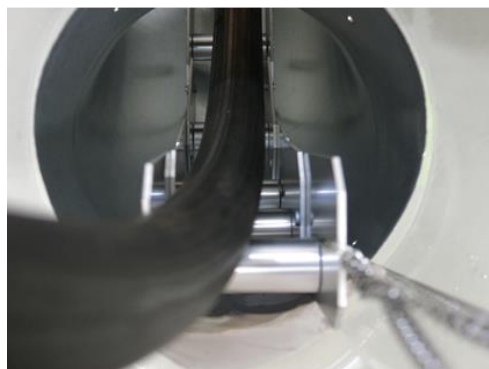


図7 ガイドローラおよび送り込み作業

3.3 ガイドローラの必要性

3.2で述べた通り、ロボットの移動方法は、ロボットに接続されたホースを利用して、これを送り込むことを行っている。しかし、本方法では図6に示したように、エルボ部分においてホースが壁面に押し付けられ、それが抵抗となって車体が奥へと進みづらくなってしまいうという問題があった。そこで、エルボの曲線に沿わせることができる、関節を持った図7および表3に示したようなガイドローラを試作し、これを用いて送り込みを行った。結果、これまでエルボ部分で抵抗となっていたホースが、ガイドローラによって奥へ送り込まれるようになり、車体の移動もスムーズに行うことができた。

表3 ガイドローラの仕様

| | |
|------|----------------------|
| 寸法 | 長さ 550×幅 60×高さ 55 mm |
| 重量 | 500 g |
| ローラ径 | φ 50 mm |
| ローラ数 | 7 |

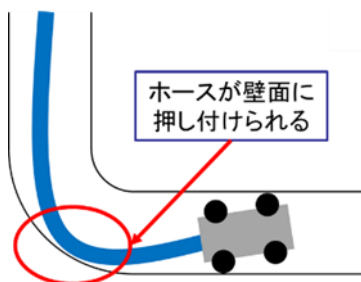


図6 ホース送りの問題点

4 まとめ

ドライアイス洗浄による排気ダクト内の清掃が可能なロボットの試作を行った。

- (1) 90度エルボを曲がることのできる機構を開発した。
- (2) ドライアイス噴射の反力に耐える機構を開発した。
- (3) ドライアイス噴射口が、ロボットの走行と同期して回転する機構を開発した。
- (4) (1)～(3)の無電力機構を実現した。

今後は、実際のドライアイスペレットを用いた噴射試験を行い、清掃現場への導入を目指す。

参考文献

- 1) 東京消防庁, <http://www.tfd.metro.tokyo.jp/hp-ogikubo/pdf/yakiniku.pdf>, 2019.3.13
- 2) 船橋市, <http://www.city.funabashi.lg.jp/curashi/shoubou/003/dakutokasai.html>, 2019.3.13
- 3) 大阪市, <http://www.city.osaka.lg.jp/shobo/page/0000288475.html>, 2019.3.13
- 4) 野田哲也, 山内一弘, 江口真, 黒田裕司: 炭式の下排気方式ロースターに関する研究, 消防科学研究所報, 41, (2004)53

麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発

仲島日出男*¹ 成澤朋之*¹ 常見崇史*² 富永達矢*²

Development of Flavor-enriching Technology for the Production of High-value-added Noodle Products

NAKAJIMA Hideo*¹, NARISAWA Tomoyuki*¹, TSUNEMI Takashi*², TOMINAGA Tatsuya*²

抄録

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化を目指して、小麦粉内在酵素により味・香りを向上させる生地熟成条件の検討を行った。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) により測定した揮発性成分では、生地のpHが5.0以下でゆで麺の風味に大きな影響を与える不飽和アルデヒドの寄与が大きくなることが確認された。また、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) により測定した麺生地中の味成分では、28℃で4時間、18℃では8時間の生地熟成により、遊離糖含量の増加が大きくなることが確認された。

キーワード：埼玉県産小麦，麺製品，高付加価値，香り成分，味成分

1 はじめに

味や香りは食品の重要な要素であり、これらの向上は製品の高付加価値化につながるものである。埼玉県産小麦などの国内産小麦粉を使用した麺製品は、オーストラリア産小麦「ASW」と比較して独特な甘みや香りを有する^{1), 2)}ことから、麺用小麦粉としての一定の需要がある。当所では、これまで埼玉県産小麦について、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた揮発性化合物の評価を行ってきた^{3), 4)}。その結果、地粉の風味が強いとされる小麦品種の農林61号のゆで麺において、特異的な揮発性化合物が存在するとともに、小麦粒の外皮に近い部分を含んだ2等粉においてその量が多くなること、また、この香り成分の生成には、脂質酸化酵素の一つであるリポキシゲナーゼ (LOX) の関与が示唆されることを報告した⁴⁾。

麺製品の製造工程では、生地のミキシング後に熟成工程をとることが多い。麺生地の熟成については、これまでに小麦中のグルテンの水和による生地物性の変化などについて多くの研究がなされてきた⁵⁾。生地の熟成中には、このような生地の構造的な変化だけでなく、小麦粉内在酵素の作用によりタンパク、でんぷん、脂質なども変化していると考えられる。その結果、遊離のアミノ酸や糖類などの酵素分解物の量が増加すると考えられる。また、LOXにより引き起こされる脂質の酸化分解により、アルデヒドなどの香り成分が生地中で生成していると考えられる⁴⁾。このように、生地熟成中の酵素反応により、味・香り成分が新たに生成すると考えられる。

本研究では小麦粉内在の酵素を活用した、味・香りの高い麺製品の製造技術の確立を目的として、麺生地の熟成工程管理の最適化について検討することとした。そこで、生地のpHや熟成条件を変えた種々の麺生地を調製し、アミノ酸や糖類などの味成分やアルデヒド等の香り成分の機器分析を行

*¹ 北部研究所 食品プロジェクト担当

*² 北部研究所 食品・バイオ技術担当

い、熟成中の各種成分の変化を確認することで、酵素活性を引き出す熟成条件を明らかにする。

2 実験方法

2.1 小麦粉試料および麺生地のパH調整

小麦粉試料は、前田食品(株)から市販されている埼玉県産小麦「農林 61 号」の 2 等粉を用いた。

麺生地の pH は、0.1M クエン酸バッファーを加水に用いることで調整した。0.2M クエン酸水溶液と 0.2M クエン酸ナトリウム水溶液の混合により、pH を 6.2, 5.8, 5.4, 5.0, 4.6, 4.2 の 6 段階に調整後、2 倍希釈した 0.1M クエン酸緩衝液を使用し、目的とする pH の麺生地を調製した。

2.2 麺生地中の揮発性成分分析

麺生地の揮発性成分分析は、GC/MS (GC : Agilent Technologies 7890A, MS : JEOL Jms-Q1000GC Mk II) を用いて、前報⁴⁾と同様の分析条件により行った。

ビーカー中で小麦粉 10g と pH を 6.2, 5.8, 5.4, 5.0, 4.6, 4.2 に調製した 0.1M クエン酸バッファー 5.0ml および塩化ナトリウム 0.2g を混合し、GC/MS 測定用の生地を調製した。この生地試料 5.0g を測定バイアルにとり、室温下で 2 時間および 8 時間熟成後、揮発性成分の分析を実施した。

検出化合物について、AMDIS (NIST 製)を用いてデコンボリューション処理を行い、NIST ライブラリとの照合およびリテンションインデックスの文献値との比較により、その推定を行った。また、これらの推定された化合物のコンポーネント面積値について、「Statistical analysis tool for 64bit and Excel 2010」⁶⁾を用いて、統計解析を行った。

2.3 味成分分析

2.3.1 生麺試料

小麦粉試料 200 g に対して塩化ナトリウム 4g、5.8, 5.4, 5.0, 4.6 の 4 段階に pH を調整した 0.1M クエン酸バッファー 73ml を加え、縦型ミキサー(カントー製)を用いて中速及び高速で 3 分 30 秒混捏した。粉の麺生地をロール間隔 4 mm 粗延べ後、

同じロール間隔で 2 回複合し、生地を 6 分割した。圧延直後および 28°C または 18°C のインキュベーターで 2, 4, 8, 12, 24 時間熟成後の麺生地について、3 mm、2.5mm で圧延後、10 番の角切刃を使用して幅 3 mm の生麺を切り出した。

この生麺を凍結乾燥後にカッターミルで粉碎処理したものを、味成分分析のための試料とした。この生麺の粉末試料 10mg に超純水 1ml を加え、既報⁷⁾と同様の処理により試料抽出溶液を得た。

2.3.2 LC/MS を用いた味成分分析

麺生地中の味成分分析は液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) を用いて行った。装置は、アジレント・テクノロジー製 1260 Infinity II HPLC および 6120 シングル四重極質量分析装置を使用した。測定対象とした成分および選択イオンモニタリング (SIM) モードによる成分検出に使用したイオンの m/z を表 1 に示す。糖分析の条件を表 2 に示す。アミノ酸については既報⁶⁾と同様の条件により分析を行った。

表 1 測定成分と SIM モニタリングイオン (m/z)

| 化合物名 | m/z | 化合物名 | m/z |
|----------|-----|---------------|-----|
| (a) アミノ酸 | | | |
| グリシン | 76 | ヒスチジン | 156 |
| アラニン | 90 | フェニルアラニン | 166 |
| GABA | 104 | アルギニン | 175 |
| セリン | 106 | チロシン | 182 |
| プロリン | 116 | トリプトファン | 205 |
| バリン | 118 | | |
| トレオニン | 120 | (b) 糖 (塩素付加体) | |
| システイン | 122 | アラビノース | 185 |
| イソロイシン | 132 | ラムノース | 199 |
| ロイシン | 132 | マンノース | 215 |
| アスパラギン | 133 | フルクトース | 215 |
| アスパラギン酸 | 134 | ガラクトース | 215 |
| グルタミン | 147 | グルコース | 215 |
| リシン | 147 | スクロース | 377 |
| グルタミン酸 | 148 | マルトース | 377 |
| メチオニン | 150 | | |

表2 糖分析条件

| | | | |
|----------|---|-------|-------|
| カラム | Unison UK-Amino UKA36 (3.0×250mm, 3µm, Intact 製) | | |
| 移動相 | A: 5mM ギ酸アンモニウム B: アセトニトリル | | |
| グラジエント条件 | (min) | A (%) | B (%) |
| | 0 | 10 | 90 |
| | 15 | 10 | 90 |
| | 15.01 | 25 | 75 |
| | 26 | 25 | 75 |
| | 26.01 | 35 | 65 |
| | 40 | 35 | 65 |
| ポストタイム | 10min | | |
| 注入量 | 5µL | | |
| 流速 | 0.5mL / min | | |
| カラム温度 | 60°C | | |
| ポストカラム添加 | 1% (v/v) クロロアセトニトリルを 含むアセトニトリル 0.1 mL / min | | |
| イオン化法 | エレクトロスプレーイオン化法 ネガティブモード | | |
| 乾燥ガス | N ₂ 350°C, 12 L / min | | |
| ネブライザーガス | N ₂ 55 psi | | |
| キャピラリー電圧 | 3000 V | | |

2.3.1 で得られた試料抽出溶液を超純水で段階的に希釈し、アミノ酸分析用の測定試料溶液とした。また、糖分析については、超純水およびアセトニトリルを使用し、アセトニトリル濃度が50%となるように試料抽出溶液を段階的に希釈し、測定試料溶液とした。

各成分について、表1に示した測定対象成分のターゲットイオン面積について、標準試料のピーク面積との比較により、成分量を算出した。

超純水、アセトニトリル、ギ酸溶液は、富士フィルム和光純薬製の LC/MS グレードの試薬を使用した。また、ギ酸アンモニウム水溶液は、同社製の液体クロマトグラフ用のものを使用した。

2.4 生菌数測定

28°C熟成生麺について、熟成中の生菌数を確認した。生地 pH 5.8, 5.0, 4.2 で、熟成時間をとらずに切り出した生麺(0h)、および 28°Cのインキュベーター中で4時間、24時間熟成後に切り出した生麺について、一般生菌数の測定を行った。

生麺 10g を生理食塩水で10倍希釈し、ストマッカーで30秒間均質化した。均質化後の試料溶液を標準寒天培地で混釈し、35°C 48時間インキュベート後に生菌数を算出した。

3 結果及び考察

3.1 揮発性成分の変化

GC/MS による揮発性成分分析により得られた各成分の面積値について、主成分分析を実施した結果を図1に示す。また、ライブラリサーチによ

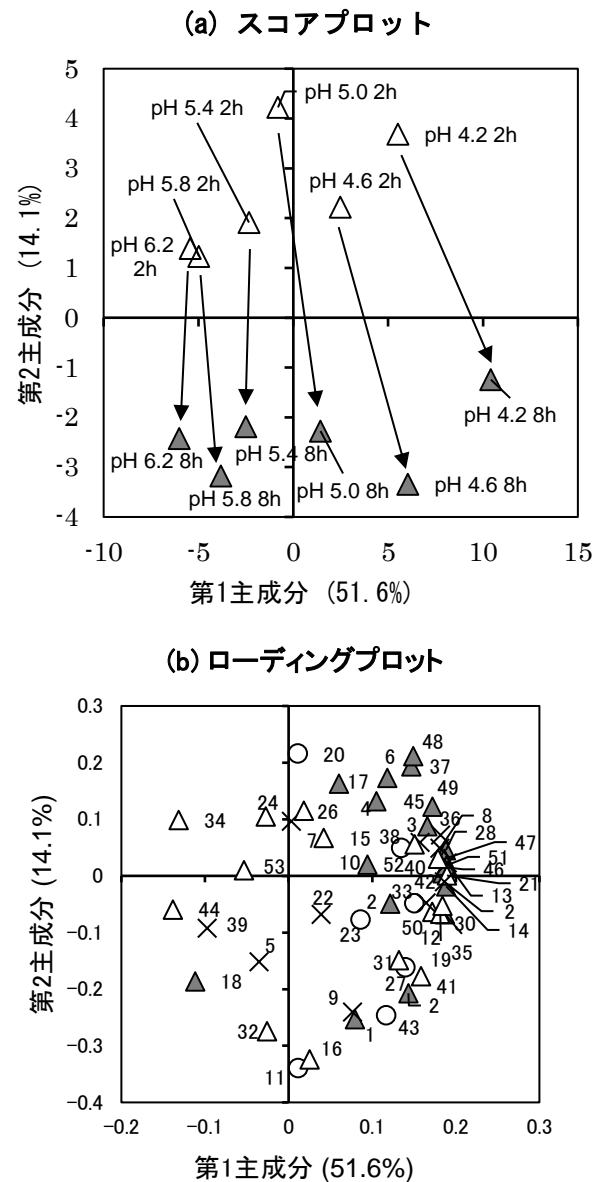


図1 揮発性成分測定結果の主成分分析結果
(a) スコアプロット (b)ローディングプロット
(b)の番号は表3の化合物に対応する。()内はそれぞれの主成分の寄与率を示す。

表3 推定された生地中の揮発性化合物

| No. | アルコール | No. | ケトン |
|-----|------------------------|-----|-------------------------|
| 12 | 1-penten-3-ol | 11 | 2-heptanone |
| 15 | 2-methyl-1-butanol | 18 | 2-octanone |
| 16 | 3-methyl-1-butanol | 20 | 2,3-octanedione |
| 19 | 1-pentanol | 23 | 6-methyl-5-hepten-2-one |
| 21 | (E)-2-heptenal | 27 | (E)-3-octen-2-one |
| 24 | 2-heptanol | 38 | (E,Z)-3,5-octadienone |
| 26 | 1-hexanol | 43 | (E,E)-3,5-octadienone |
| 30 | 1-octen-3-ol | 50 | Geranyl acetone |
| 31 | 1-heptanol | | |
| 32 | 6-methyl-5-hepten-2-ol | | |
| 34 | 2-ethyl-1-hexanol | | |
| 41 | 4-Ethylcyclohexanol | | |
| 42 | 1-octanol | | |
| 44 | 1-nonanol | | |
| 52 | benzyl alcohol | | |
| 53 | phenethyl alcohol | | |

| No. | アルデヒド | No. | その他 |
|-----|-----------------------|-----|---------------|
| 1 | methypropanal | 3 | 2-ethylfuran |
| 2 | 3-methylbutanal | 5 | decane |
| 4 | pentanal | 7 | o-xylene |
| 6 | hexanal | 8 | n-butylfuran |
| 10 | heptanal | 9 | dodecane |
| 14 | (E)-2-hexenal | 13 | 2-pentylfuran |
| 17 | octanal | 22 | tetradecane |
| 25 | nonanal | 29 | 3-furaldehyde |
| 28 | (E)-2-octenal | 33 | furfural |
| 35 | (E,E)-2,4-heptadienal | 36 | acetic acid |
| 37 | (E)-2-nonenal | 39 | pyrrole |
| 40 | benzaldehyde | 51 | hexanoic acid |
| 45 | (E,Z)-2,4-nonadienal | | |
| 46 | (E,E)-2,4-nonadienal | | |
| 47 | (E)-2-undecenal | | |
| 48 | (E,Z)-2,4-decadienal | | |
| 49 | (E,E)-2,4-decadienal | | |

番号は図1(b)のスコープロット中の化合物番号に対応する。

り推定された化合物を表3に示す。

図1(a)のスコープロットにおいて各 pH における生地熟成に伴う変化を矢印で示しているが、pH が 5.0 以下においてその変化が大きくなっていた。生地 pH が酸性になるほど、スコープロットが右側にシフトしていた。図1(b)のローディングプロットでは、検出化合物の多くが、プロット右側に位置しており、酸性側でこれらの化合物の生成が多くなることを示していた。中でも、アルデヒド類が多くこの領域にプロットされていた。これまでの研究から、農林61号などの県産小麦を使用したゆで麺では、揮発性成分における不飽和アルデヒドの寄与が高くなっており、これらが農林61号のもついわゆる地粉の香りの形成に影響していると考えられた⁴⁾。本研究のデータは、酸性側の生地熟成において地粉を特徴付けるアルデヒドの生成が優勢になることを示しており、この変化が大きくなる生地 pH5.0 以下での麺生地の熟

成が、いわゆる地粉風味を高めるうえで有効であると考えられた。

3.2 味成分の変化

生地熟成に伴うアミノ酸量の変化を図2に、また、検出された糖の変化を図3にそれぞれ示す

アミノ酸含量は、生地熟成の進行とともに増加しており、その量は 18℃熟成よりも 28℃熟成の生地で多かった。本研究で評価を行った pH5.8 か

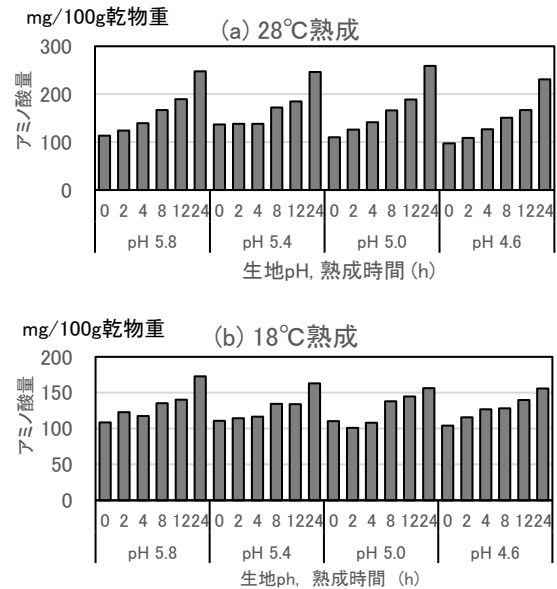


図2 熟成に伴う生麺の遊離アミノ酸含量の変化

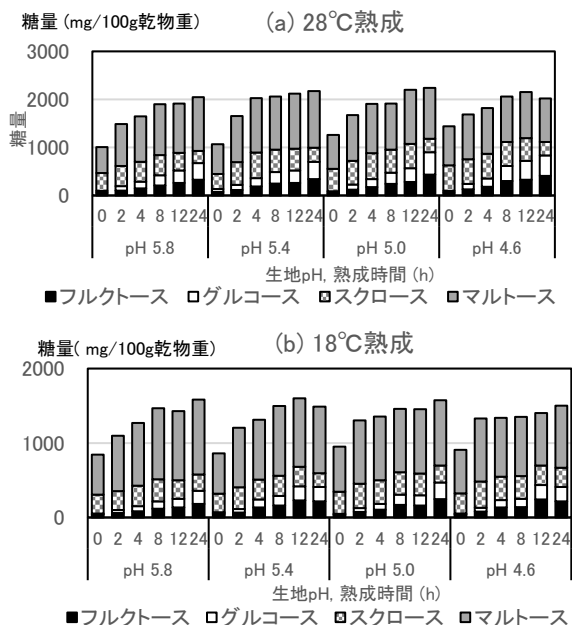


図3 熟成に伴う遊離糖含量の変化

ら 4.6 の範囲では、アミノ酸の変化の傾向に大きな違いは見られなかった。

糖については、生地熟成の進行とともに酵素分解生成物であるフルクトースやグルコースが増加した。糖含量の増加はアミノ酸と同様に 28℃熟成のものが大きかった。生地 pH の低下に伴い、糖含量の増加は早くなっていた。28℃熟成では 4 時間、18℃熟成では 8 時間以上の熟成が糖含量の増加に有効であることがわかった。

3.3 熟成生地の生菌数

生麺の生菌数を表 4 に示す。生地の pH が 5.8 の生麺では、熟成 4 時間後から一般生菌が検出されたが、pH 5.0 および 4.2 の生麺では大きな生菌数の増加は見られなかった。生地 pH が酸性側での生地熟成は、揮発性成分や味成分の増加に有効であったが、同時に熟成中の生菌制御の点でも有効であることが確認された。

表 4 28℃生地熟成生麺の一般生菌数 (cfu /g)

| | 0h | 4h | 24h |
|--------|------|---------------------|---------------------|
| pH 5.8 | <300 | 8.9×10 ² | 1.3×10 ⁵ |
| pH 5.0 | <300 | <300 | <300 |
| pH 4.2 | <300 | <300 | <300 |

4 まとめ

埼玉県産小麦を使用した麺製品の高付加価値化のため、小麦粉内在酵素を利用した味・香り成分の向上を検討するとともに、これらの酵素反応を促進する生地熟成条件の検討を行った。GC/MS により評価した揮発性成分では、生地 pH が 5.0 以下での麺生地の熟成により、麺の風味に大きな影響を与えるアルデヒド類の寄与が大きくなった。また、LC/MS による遊離糖分析では、酵素反応による生成物とみられる単糖が、生地熟成中に大きく増加することが確認された。糖含量は、28℃熟成では 4 時間後まで、18℃熟成では 8 時間後までに大きく変化した。また、生地 pH を 5.0 以下にすることで、生地熟成中の生菌数の増加を抑制することができた。以上のことから、生地 pH5.0 以下、

熟成時間は 28℃で 4 時間、18℃では 8 時間以上の熟成が味・香り成分の向上に有効であると考えられた。

今後、これらの熟成条件で作成したゆで麺の評価を進めていき、風味を高めた高付加価値麺製品の開発につなげていきたい。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました工学院大学先進工学部の山田昌治教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 奥村彪生：増補版 日本麺食文化の 1300 年、(一社) 農山漁村文化協会、(2014) 308
- 2) 木下敬三：さぬきうどんの小麦粉の話、旭屋出版、(2005) 142
- 3) 小島登貴子, 鶴菌大, 鈴木康修, 成澤朋之, 仲島日出男: 県内産小麦を用いた特色のあるパン・麺用小麦粉の開発 - 麺用粉 -, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **12**, (2014) 4
- 4) Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Asakura T. and Yamada, M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, "Udon," and their Formation During Noodle-Making, J. Food Process. Technol., **8**, 11 (2017)
- 5) 小田聞多: 新訂 めんの本, 食品産業新聞社, (2003) 68
- 6) Tsugawa, H., Cajka, T., Kind, T., Ma, Y., Higgins, B., Ikeda, K., Kanazawa, M., VanderGheynst, J., Fiehn, O. and Arita, M.: MSDIAL: data independent MS/MS deconvolution for comprehensive metabolome analysis, Nature Methods, **12**, 6 (2015) 523, http://prime.psc.riken.jp/Metabolomics_Software/StatisticalAnalysisOnMicrosoftExcel/index.html, 2019.3.19
- 7) 仲島日出男, 成澤朋之: 食品中の多成分同時検出技術の確立, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **16**, (2018) 304

車椅子の強度基準の検討と提案

香西良彦*¹ 増淵維摩*¹ 半田隆志*²

Consideration of a Strength Criterion for Wheelchairs

KOZAI Yoshihiko*¹, MASUBUCHI Yuma*¹, HANDA Takashi*²

抄録

車椅子の強度はISO等により規定され使用者の安全が図られているが、一部の試験規定の試験条件については、車椅子の使用実態を反映していないのではないかという意見もある。そこで本研究では、車椅子で実際に段差を乗り越えた際の、車椅子フレームのひずみ値の検証をおこなった。その結果、ひずみ方向によって検出されるひずみ量に違いがあることが明らかとなった。このことより計測条件の更なる検証が必要であると考ええる。

キーワード：車椅子，負荷計測，ひずみゲージ

1 はじめに

車椅子は自力での移動が困難な障害者や高齢者の生活を補助する重要な機器である。その強度はISO、JISや厚生労働省基準（座位保持装置部品の認定基準及び基準確認方法（改訂2版））により規定されている。

車椅子に求められる強度には、「障害物等と衝突した際などに生じる衝撃に対する強度」もあれば、「通常走行時に路面から加えられる振動のような、長期間持続する比較的低強度の負荷に対する強度」もある。前者の強度を調べるための試験は、ISO規格等では「衝撃試験」として規定されており、これは、重りを車椅子に衝撃的に衝突させ、その後の破損の有無を調べるものである。

後者については、「走行耐久性試験」として規定されており、これは、突起を有する回転ドラム上で車椅子を長時間走行させ、試験後の破損の有無を調べるものである。しかし、この走行耐久性試験については、その試験条件が、車椅子の使用実態を反映していないのではないかという意見も

ある。

試験条件と車椅子の使用実態が一致していると言えるか否かは、試験結果の信頼性を左右する大きな問題である。そこで、車椅子を日常的に安全に使用するために求められる十分な強度を保証できる試験条件を提案するための基礎資料を作成することを研究目標とした。

2 実験方法

ISO用ダミー（95.7kg）を乗せた車椅子（カワムラサイクル製KAJ102-40）にひずみゲージ（共和電業製KFGS-2-120-C1-23L1M2R（ゲージ長2mm、ゲージ抵抗 $120.4\Omega \pm 0.4\%$ 、ゲージ率 $2.09 \pm 1.0\%$ ））をフットレスト支柱部分に8箇所、背もたれ支柱部分に8箇所貼付し（図1-3）、ISO等^{1,2)}の走行耐久試験で規定されている12mmの段差を、試験者が操作ハンドルを手で押しながら、左側および右側の車輪で乗り越える時のひずみ値を計測した。なお、各ひずみゲージに関しては、フットレスト1ch、3ch、5ch、7chは縦方向のひずみ、フットレスト2ch、4ch、6ch、8chは横方向のひずみを主に計測し、背もた

*¹ 技術支援室 電気・電子技術担当

*² 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

これは全ch縦方向のひずみを主に計測する。図4にひずみ方向を示す。

ひずみゲージの出力は計測ユニット（キーエンス製 NR-ST04）を用いて1秒間あたりにつき100回コンピュータに保存し、解析を行った。なお、最大同時計測チャンネル数が8つのため、それぞれの段差乗り越え作業は、背もたれ8chを計測している状態と、フットレスト8chを計測している状態で2回行った。図5に試験レイアウトを示す。

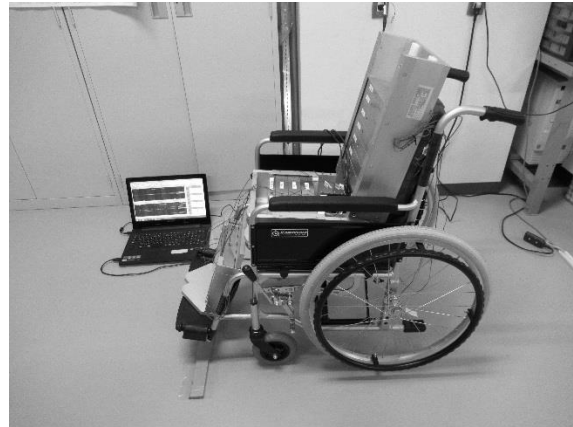


図5 試験レイアウト（段差：左）

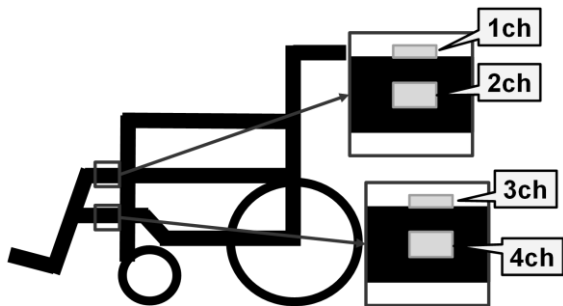


図1 ひずみゲージ貼付位置（フットレスト左）

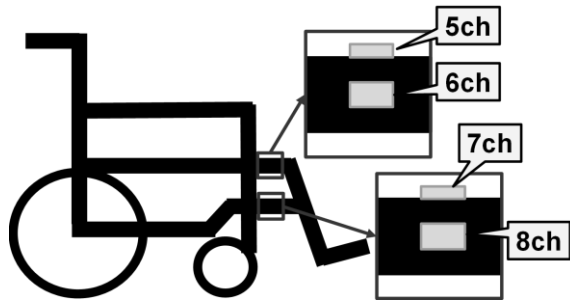


図2 ひずみゲージ貼付位置（フットレスト右）

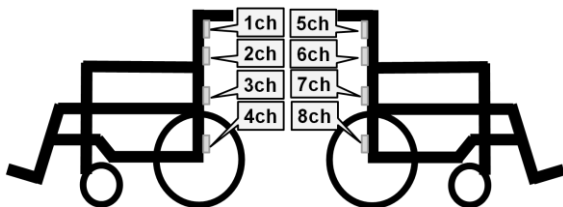


図3 ひずみゲージ貼付位置（背もたれ）

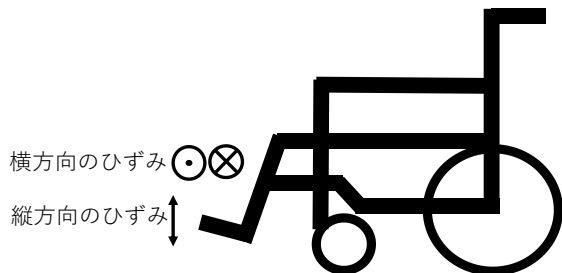


図4 ひずみ方向について

3 結果及び考察

それぞれの段差乗り越え時でのひずみ値は図6-13のとおりであった。なお、正の値はひずみゲージが伸展、負の値は圧縮したことを示す。

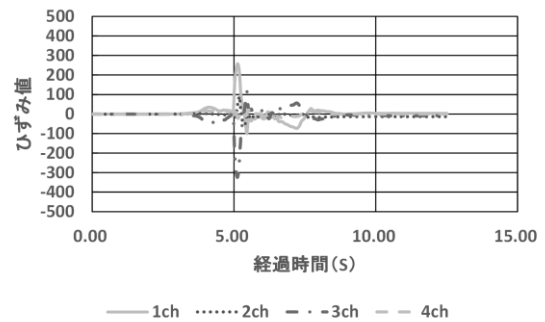


図6 フットレスト1-4ch ひずみ量（段差：左）

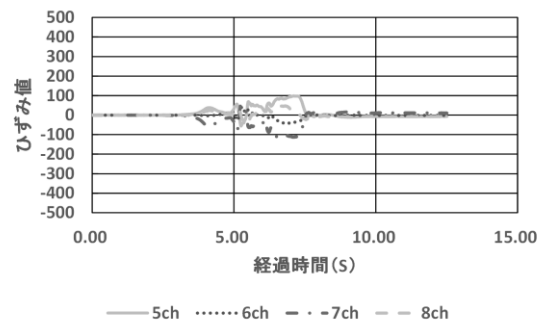


図7 フットレスト5-8ch ひずみ量（段差：左）

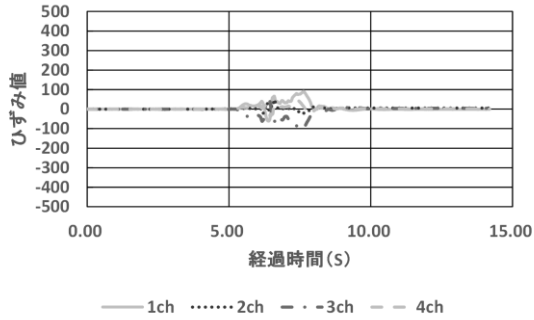


図8 フットレスト 1-4ch ひずみ量 (段差 : 右)

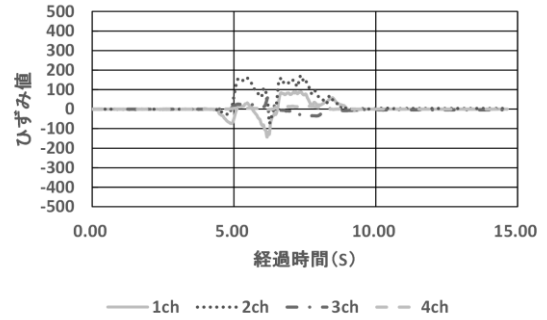


図12 背もたれ 1-4ch ひずみ量 (段差 : 右)

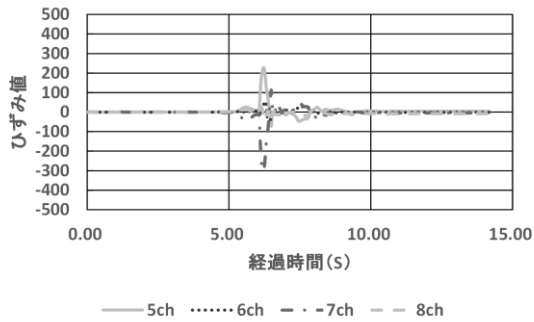


図9 フットレスト 5-8ch ひずみ量 (段差 : 右)

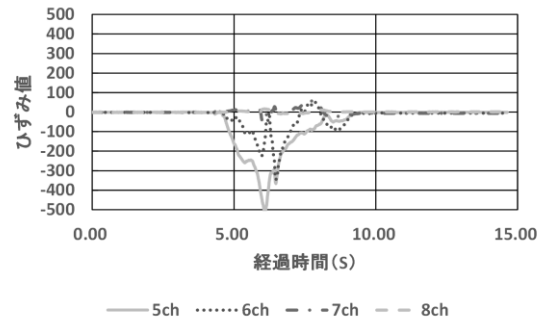


図13 背もたれ 5-8ch ひずみ量 (段差 : 右)

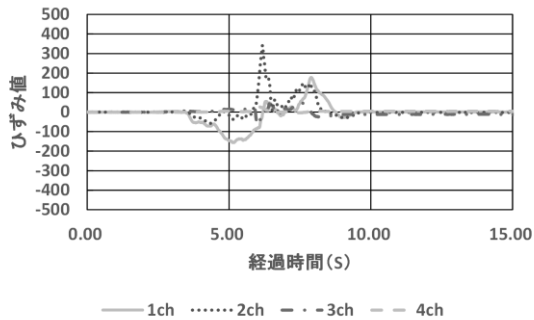


図10 背もたれ 1-4ch ひずみ量 (段差 : 左)

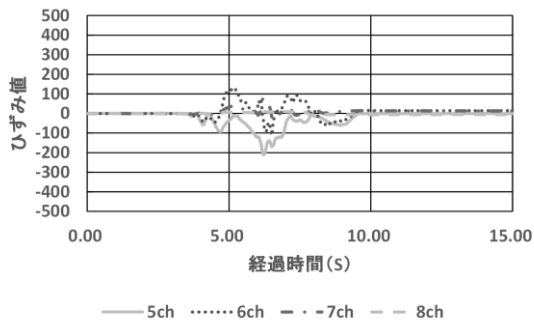


図11 背もたれ 5-8ch ひずみ量 (段差 : 左)

フットレストにおいて、横方向のひずみを主に計測する 2ch、4ch、6ch、8ch よりも縦方向のひずみを主に計測する 1ch、3ch、5ch、7ch の方が感度が良かった。このことから、段差を乗り越える際には横方向よりも縦方向の方がひずみ量が大きいと考えられる。

また、背もたれにおいて、3ch、4ch、7ch、8ch はほぼひずみ値を計測しなかった。これはダミーを背もたれの上で支える状態になっており 1ch、2ch、5ch、6ch に荷重が集中し、背もたれの下部 (3ch、4ch、7ch、8ch) にはほぼ荷重がかからなかったためと考えられる。

4 まとめ

今回の結果より、ひずみゲージ貼付位置の違いによる計測値の変化を更に検証する必要があると考える。

参考文献

- 1) ISO 7176-8:2014 Wheelchairs
- 2) JIS T9201:2016 手動車いす

酒造原料米の溶解性予測システムの確立に関する研究

—酒造原料米の吸水性及び消化性の重回帰分析による予測—

齋藤健太*¹ 横堀正敏*¹ 樋口誠一*² 和田健太郎*¹

Study on Establishment of Prediction System of Rice Solubility for Sake Making

—Prediction by Multiple Regression Analysis of Water Absorption and Digestibility of Rice for Sake Making—

SAITO Kenta*¹, YOKOBORI Masatoshi*¹, HIGUCHI Seiichi*², WADA Kentaro*¹

抄録

清酒の品質に影響を及ぼす酒造原料米の溶解性を迅速かつ簡便に予測するシステムの確立を目指した。本研究では溶解性に関連する酒造原料米の「吸水性」及び「消化性」の予測を試みた。尿素崩壊性試験、ラピッドビスコアライザー及び近赤外分析で得た迅速分析値を説明変数、酒造用原料米全国統一分析値を目的変数とした重回帰分析により予測式を作成した。さらにパス解析によって吸水性及び消化性の因果関係を見える化した。

キーワード：米，清酒，溶解性，消化性，吸水性，重回帰分析，パス解析

1 はじめに

酒造原料米（以下、原料米）の溶解性とは、掛米の消化性のことである。醪の段階で、麴や原料処理などを調整することで、掛米の溶け方が制御されている（図1参照）。

原料米の溶解性は、同じ品種であっても生産年や生産地の気象条件に左右され、醸造工程や清酒の品質に影響する¹⁾。そのため、仕込み前に原料米の溶解性を把握することが望まれる。しかし、原料米の分析には時間と手間がかかるため、多くの酒造現場で行われず、新米の溶解性は把握されないまま仕込まれ、造り手の経験則で管理されている。他方、酒米研究会が提供している酒造用原料米全国統一分析値の情報提供は遅く、仕込み前には間に合わない。また、同研究会の原料米の溶解性予測は気候による漠然とした予測であり、定量化されたものではない。

そこで本研究では、仕込み前の情報提供を実現する溶解性予測システムの確立を目指し、まずは溶解性に関連する原料米の「吸水性」及び「消化性」の予測を試みた。尿素崩壊性試験、ラピッドビスコアライザー（以下、RVA）及び近赤外分析（以下、NIR）といった迅速な分析法を組合せて原料米の溶解性が予測可能か検討した。

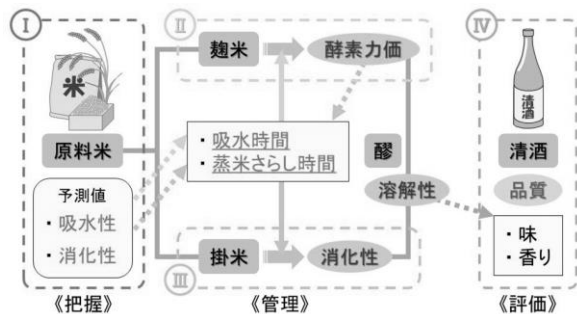


図1 原料米の溶解性の関係

2 実験方法

2.1 試料

品種、産地及び収穫年の異なる埼玉県産の原料

*¹ 北部研究所 食品・バイオ技術担当

*² 北部研究所 食品プロジェクト担当

米 21 点を試料とした (表 1 参照)。酒造用原料米
全国統一分析法²⁾に従い、精米歩合 70%、白米水
分 13.5±0.3%に調製し、以下の試験に供した。

2.2 酒造用原料米全国統一分析法

千粒重、水分、精米歩合、砕米率、吸水性 20
分、吸水性 120 分、蒸米吸水率、消化性 Brix、消
化性フォルモール態窒素 (以下、消化性 F-N)、
タンパク質及びカリウムの測定は酒造用原料米全
国統一分析法²⁾に従った。各測定は 2 回繰り返し、
平均値を求めた。

2.3 尿素崩壊性試験

白米整粒 10 粒を 3.5M 尿素溶液 10mL に 15°C で
24 時間浸漬後、ろ過した。ろ液 10mL に 0.2% ヨウ
素/ヨウ化カリウム溶液 250 μL を加えて呈色し
た。呈色した溶液を波長 530, 600, 620, 660, 680nm
の吸光度を紫外可視分光光度計 (UV-3600、島津
製作所) で測定した。3 回繰り返し測定し、平均
値を求めた。

2.4 RVA による糊化粘度特性の解析

白米をバイブレーションサンプルミル
(TI-100、アドバンテック) を用いて粉碎試料と
した。粉碎条件は酒造用原料米全国統一分析法²⁾
に従った。この粉碎試料 3.5g (水分 14.0% 換算)
に蒸留水 25.0g を加えて RVA (RVA-3D、Newport
Scientific 社) を用い、糊化粘度特性を解析した。
温度条件は 50°C で 1 分間保持、93°C まで 10.75°C/
分で昇温、93°C で 7 分間保持、50°C まで 10.75°C/
分で降温、50°C で 5 分間保持した。3 回繰り返し
測定し、糊化温度 (以下、Tv)、最高粘度 (以下、
PV)、最低粘度 (以下、MV)、最終粘度 (以下、
FV)、ブレイクダウン (以下、BD)、セットバ
ック (以下、SB) について平均値を求めた。粘度
は RVU で表示した。

2.5 NIR

近赤外スペクトルの測定には、フーリエ変換赤
外分光分析装置 (Frontier MIR/NIR plus NIRA、

PerkinElmer Japan) を用いた。近赤外反射アクセ
サリー (NIRA) の窓板を白米 (米粒のまま) で覆
い、セラミックディスクをリファレンスとして反
射モードで測定した。637~2700nm の範囲を 0.3
~0.4nm 間隔で、積算回数は 32 回とした。3 回繰
り返し測定し平均値を求めた。

データ処理は、最小二乗法を基にした平滑化と
数値微分を行い³⁾、915, 1000, 1200, 1270, 1355,
1460, 1580, 1708, 1776, 1825, 1936, 2058, 2106,
2174, 2282, 2320, 2430nm の各波長スペクトル
における 2 次微分ピーク面積の平均値を求めた。

2.6 統計解析

重回帰分析では R (version 3.5.0) のパッケージ
car を用い、ステップワイズ法で説明変数を選択し
た。多重共線性の検定では分散拡大係数 (VIF) 2
以下の測定値を説明変数として採用した。またエ
クセル統計を用い、重回帰式の算出及び残差分析
を行った。

パス解析 (共分散構造分析) では R (version 3.5.0)
のパッケージ lavaan (0.6-1) 及び semPlot を用い
た。因果モデルの適合度指標については、 χ^2 検定
の p 値は 0.20 以上、CFI は 0.95 以上、RMSEA は
0.05 未満、SRMR は 0.05 未満を適合とした⁴⁾。

3 結果及び考察

3.1 各種分析値

一例として、さけ武蔵 (平成 29 年産、埼玉県川
越市鴨田 No.1) の RVA の粘度及び温度を図 2 に、
NIR の反射率及び 2 次微分値を図 3 に示した。

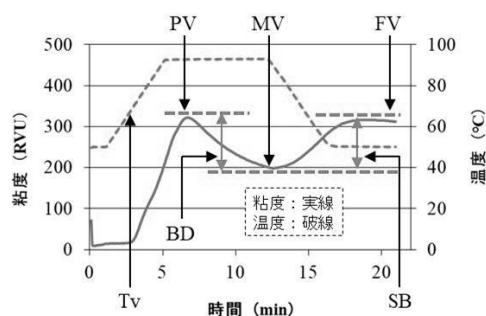


図 2 RVA の粘度及び温度

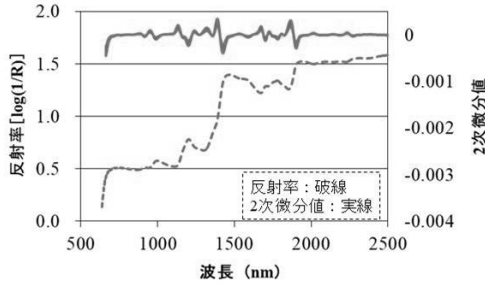


図3 NIRの反射率及び2次微分値

統計解析に用いた酒造用原料米全国統一分析値及び迅速分析値(尿素崩壊性試験、RVA及びNIR)を表1に示した。統計解析に用いた説明変数を表1の $X_1 \sim X_{12}$ とした。

表1 酒造用原料米全国統一分析値及び迅速分析値(尿素崩壊性試験、RVA及びNIR)

| 原料米 | 酒造用原料米全国統一分析値 | | | | | | | | | | 迅速分析値 | | | | | | | | | | |
|------|---------------|-----|-----|------|------|------|------|-------|------|-----|-------|-------|-------|-------|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 品種 | 産地 | 収穫年 | 砕米率 | 白米水分 | 吸水性 | | 蒸米吸水率 | 消化性 | | タンパク質 | カリウム | 尿素崩壊性 | RVA | | | NIR | | | | |
| | | | | | | 20分 | 120分 | | Brix | F-N | | | | 530nm | Tv | BD | SB | 1555nm | 1460nm | 1825nm | 2058nm |
| 五百万石 | 小千谷市 | H28 | 3.4 | 13.6 | 26.1 | 30.0 | 33.2 | 8.5 | 0.7 | 5.2 | 550 | 0.229 | 69.7 | 140 | 119 | 6.7E-05 | 1.1E-02 | 1.0E-04 | 3.0E-04 | 5.8E-04 | 2.5E-04 |

表2 重回帰式

| 重回帰式 |
|---|
| 式(1) 吸水性20分 = $-0.053X_1 + 30019X_2 + 27.05$ |
| 式(2) 吸水性120分 = $12266X_3 + 0.17X_4 + 13308X_5 - 0.021X_1 + 23.88$ |
| 式(3) 消化性Brix = $-0.38X_6 + 16949X_2 + 0.05X_7 + 25.93$ |
| 式(4) 消化性F-N = $0.12X_4 + 1.31X_8 + 8680X_2 + 5.84$ |
| 式(5) 消化性F-N = $3171X_2 + 0.21X_8 - 72.6X_9 + 0.64$ |
| 式(6) 消化性F-N = $0.10X_{10} + 0.27X_8 + 1450X_2 - 0.25$ |
| 式(7) 蒸米吸水率 = $0.06X_1 - 96604X_{11} + 7234X_{12} + 39.4$ |

表3 回帰統計、分散分析及び残差分析

| | 回帰統計 | | 分散分析 | | 残差分析 | |
|------|------------|----------|-------|---------|-----------|-----------|
| | 決定係数 R^2 | 補正 R^2 | F値 | p値 | バラツキ最小(%) | バラツキ最大(%) |
| 式(1) | 0.63 | 0.59 | 15.27 | 1.3E-04 | -5.4 | 6.8 |
| 式(2) | 0.82 | 0.77 | 17.67 | 1.0E-05 | -6.5 | 4.8 |
| 式(3) | 0.69 | 0.63 | 12.50 | 1.5E-04 | -7.8 | 9.6 |
| 式(4) | 0.79 | 0.75 | 20.90 | 6.1E-06 | -4.8 | 8.3 |
| 式(5) | 0.78 | 0.74 | 20.26 | 7.5E-06 | -11.5 | 14.8 |
| 式(6) | 0.90 | 0.88 | 49.96 | 1.2E-08 | -6.6 | 11.6 |
| 式(7) | 0.59 | 0.52 | 8.21 | 1.3E-03 | -6.3 | 8.4 |

残差分析では、重回帰式のバラツキを回帰残差/予測の平均値×100で表した。

表 4 重回帰式の各説明変数の標準偏回帰係数

| | 説明変数 | 標準偏回帰係数 | t値 | p値 | |
|-------|-----------------|---------|-------|---------|------|
| 式 (1) | X ₁ | -0.54 | -3.29 | 4.0E-03 | ** |
| | X ₂ | +0.38 | 2.33 | 3.1E-02 | * |
| 式 (2) | X ₃ | +0.47 | 3.47 | 3.1E-03 | ** |
| | X ₄ | +0.33 | 2.50 | 2.3E-02 | * |
| | X ₅ | +0.30 | 2.22 | 4.1E-02 | * |
| | X ₁ | -0.22 | -1.48 | 1.6E-01 | n.s. |
| 式 (3) | X ₆ | -0.69 | -4.29 | 4.9E-04 | *** |
| | X ₂ | +0.52 | 3.81 | 1.4E-03 | ** |
| | X ₇ | +0.33 | 2.08 | 5.3E-02 | . |
| 式 (4) | X ₄ | +0.54 | 3.66 | 1.9E-03 | ** |
| | X ₈ | +0.27 | 1.72 | 1.0E-01 | n.s. |
| | X ₂ | +0.27 | 2.07 | 5.4E-02 | . |
| 式 (5) | X ₂ | +0.69 | 4.38 | 4.1E-04 | *** |
| | X ₈ | +0.31 | 2.01 | 6.1E-02 | . |
| | X ₉ | -0.26 | -1.81 | 8.8E-02 | . |
| 式 (6) | X ₁₀ | +0.46 | 5.04 | 1.0E-04 | *** |
| | X ₈ | +0.41 | 4.67 | 2.2E-04 | *** |
| | X ₂ | +0.32 | 3.24 | 4.9E-03 | ** |
| 式 (7) | X ₁ | +0.67 | 3.87 | 1.2E-03 | ** |
| | X ₁₁ | -0.58 | -2.80 | 1.2E-02 | * |
| | X ₁₂ | -0.45 | -2.16 | 4.6E-02 | * |

*** : p<0.001 ** : p<0.01 * : p<0.05
 . : p<0.1 n.s. : 非有意

表 4 の標準偏回帰係数の絶対値で示される説明変数 X の重回帰式への影響の大きさは、式 (1) で X₁>X₂、式 (2) で X₃>X₄>X₅>X₁ の順であった。吸水性 20 分には X₁ が負の方向に、X₂、X₃、X₄ 及び X₅ が正の方向に影響した。

消化性 Brix への説明変数 X の影響の大きさは、表 4 より式 (3) で X₆>X₂>X₇、式 (4) で X₄>X₈=X₂ の順であった。消化性 Brix には X₆ が負の方向に、X₂、X₄、X₇ 及び X₈ が正の方向に影響した。RVA の Tv (X₆) が負の方向に影響したことは先行研究¹⁾と一致した。Tv とアミロペクチンの短鎖/長鎖比の間に負の相関があり、アミロペクチンの短鎖/長鎖比が大きい(アミロペクチンの側鎖が短い)ほど、澱粉の老化が遅く米が硬くなりにくい¹⁾ため消化されやすいためと報告されている¹⁾。

式 (1) 及び式 (3) と比較して、砕米率を説明変数に含めた式 (2) 及び式 (4) は補正 R²が大きく、バラツキが小さかった。このことから、吸水

性20分及び消化性 Brix の重回帰式には外的損傷の影響を考慮した方が高い予測精度を得られると考えられる。したがって、砕米率及び心白率といった構造要因を説明変数 X に追加することで、さらに高い予測精度が得られることが予想される。

消化性 F-N への影響の大きさは、表 4 より式 (5) で X₂>X₈>X₉、式 (6) で X₁₀>X₈>X₂ の順であった。消化性 F-N には X₂ 及び X₈ が正の方向に、X₉ が負の方向に影響した。また、表 3 に示した重回帰式のバラツキのとおり、式 (5) の消化性 F-N の予測値は平均値に対して 10%以上の差があり、予測精度が低かった。一方、説明変数にタンパク質 (X₁₀) を含めた式 (6) ではバラつきが若干改善され、補正 R² も大きかった。これは、消化性 F-N がタンパク質の溶けやすさの指標であるためと考えられる。さらに、式 (5) 及び式 (6) に含まれる NIR の 2174nm の 2 次微分ピーク面積値 (X₂) がタンパク質由来である⁵⁾ことから、消化性 F-N にタンパク質が深く関わっていることが予想され、予測精度向上のために X₁₀ (タンパク質) を含めたことが適切であったと示唆される。

蒸米吸水率への影響の大きさは、表 4 より式 (7) で X₁>X₁₁>X₁₂ の順で、X₁ が正の方向に、X₁₁ 及び X₁₂ が負の方向に影響した。NIR の 2106nm の 2 次微分ピーク面積値は、澱粉由来である⁵⁾ことと、RVA の BD (X₁) が影響したことから、蒸米吸水率には澱粉の寄与が大きいと考えられる。

3.3 パス解析による原料米の吸水性及び消化性見える化

図 4 に原料米の吸水性及び消化性の因果モデルを、表 5 に各因果モデルの適合度指標を示した。パス係数の標準化推定値が正の場合は実線で、負の場合は破線でパスを表示した。迅速分析値のみで因果モデルを作成したモデル No.1 では適合度指標 (表 5) の RMSEA 及び SRMR の値が大きく、基準を満たさなかった。一方、モデル No.1 から吸水性20分を除外したモデル No.2 では、適合度指標の基準を満たした。また、砕米率 (X₄) を説明変数に含めたモデル No.3 では、適合度指標の基準を

満たし、さらに吸水性20分、消化性 Brix 及び消化性 F-N の全ての関係が見える化された。

モデル No.3において吸水性20分と消化性 Brix の間に正の相関関係（偏相関係数0.63）が認められた。また吸水性20分及び消化性 Brix への碎米率の影響を示した標準化推定値（図4、 $p < 0.001$ の値）はそれぞれ0.39、0.57と大きかった。したがって、3.2で考察したとおり、碎米率（ X_4 ）の影響が大きいことがパス解析で図示できた。またタンパク質由来となる NIR の2174nm の2次微分ピーク面積値から消化性 F-N への標準化推定値も0.71（ $p < 0.001$ ）と大きく、消化性 F-N はタンパク質の影響が大きいこともパス解析で図示できた。

4 まとめ

(1) 重回帰分析による予測式の作成

尿素崩壊性試験、RVA 及び NIR で得た迅速分析値を説明変数として、従来分析に時間がかかっていた吸水性 20 分、蒸米吸水率、消化性 Brix 及び消化性 F-N を目的変数とした重回帰予測式を作成した。

(2) 原料米の吸水性及び消化性に見える化

パス解析によって吸水性 20 分、消化性 Brix 及び消化性 F-N の因果関係が見える化した。吸水性 20 分及び消化性 Brix に碎米率が、消化性 F-N にタンパク質が影響していることが示唆された。

本研究では吸水性及び消化性に対する因果モデルを作成したが、今後は溶解性を潜在変数とした因果モデルを作成して、原料米の溶解性を見る化する。

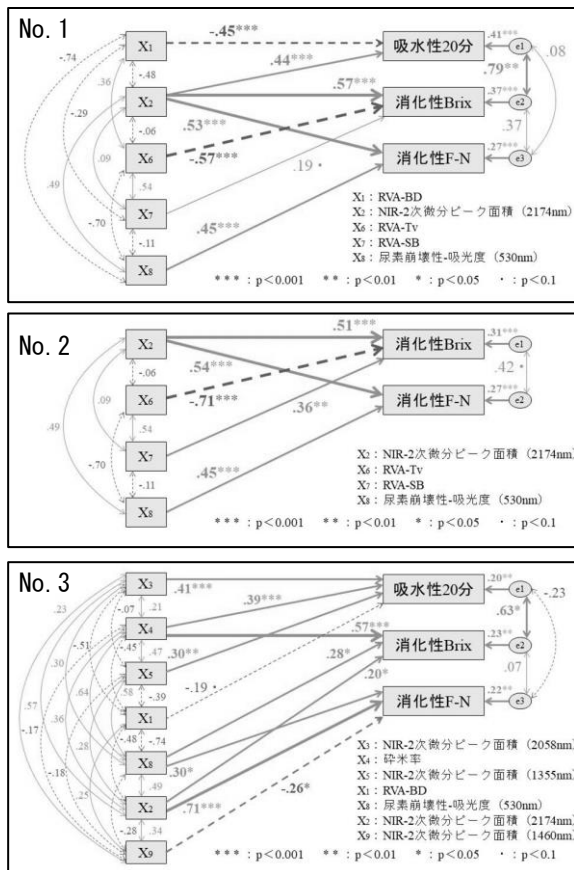


図4 吸水性及び消化性の因果モデル

表5 各因果モデルの適合度指標

| 因果モデル No. | カイ2乗適合度検定 | | | | | |
|-----------|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|
| | χ^2 | 自由度 | p値 | CFI | RMSEA | SRMR |
| No.1 | 8.599 | 8 | 0.377 | 0.998 | 0.060 | 0.057 |
| No.2 | 1.017 | 3 | 0.797 | 1.000 | 0.000 | 0.013 |
| No.3 | 10.997 | 11 | 0.444 | 1.000 | 0.000 | 0.042 |

参考文献

- 1) 奥田将生：米のデンプン構造と醸造特性・気象条件との関係，*生物工学会誌*，**90**，5(2012)227
- 2) 酒米研究会編：酒造用原料米全国統一分析法，酒米研究会，(1996)
- 3) 吉村季織，高柳正夫：Microsoft Excel を用いたケモメトリクス計算(5)―平滑化と数値微分―，*Journal of Computer Chemistry, Japan*，**11**，3(2012)149
- 4) 朝野熙彦，鈴木督久，小島隆矢：入門共分散構造分析の実際，講談社，(2005)122
- 5) 夏賀元康：近赤外分光法による穀物の品質測定（第1報）近赤外分光法の基礎特性，*北海道大学農学部邦文紀要*，**19**，2(1994)257

埼玉酵母へのチアミンの応用

樋口誠一*¹ 横堀正敏*² 和田健太郎*² 齋藤健太*²

Improvement of Sake Making with Saitama Sake Yeast by Thiamine Supplementation

HIGUCHI Seiichi*¹, YOKOBORI Masatoshi*², WADA Kentaro*², SAITO Kenta*²

抄録

清酒酵母である埼玉G酵母は、吟醸香であるカプロン酸エチル生成量が多いという特徴を持つが、発酵力が弱く、日本酒度が切れにくい傾向がある。そこで酵母発酵助成剤であるチアミンを用いて、埼玉G酵母の発酵性の改善を試みた。その結果、もろみ初期におけるチアミン添加は、埼玉G酵母の発酵性改善と、酒質改善及び製造の安定化に有効であることが確認された。

キーワード：清酒，酵母，チアミン

1 はじめに

埼玉県独自の清酒酵母である埼玉G酵母（以下G酵母）は、吟醸香であるカプロン酸エチル生成量が多いという特徴を持つ。一方で、発酵力が弱く、日本酒度が切れにくい傾向がある¹⁾。したがって製成酒は非常に香り高いが、甘く重い酒質になりやすい。また、温度管理等に問題が生じると発酵が低下あるいは停止しやすく、腐造の危険性も高まる。そのため発酵性改善、それによる酒質改善や製造の安定化が望まれている。我々はこれまでにG酵母と発酵力の強い酵母との混合仕込みを検討したが、この方法は品質のコントロールが難しいことが難点であった^{2,3)}。一方で平成18年の酒税法通達改正以来、吟醸酒醸造において発酵改善を目的に酵母発酵助成剤であるチアミン（ビタミンB₁）の添加がよく行われている^{4,5)}。酵母において、チアミンはピルビン酸の代謝の補因子であり、結果としてアルコール発酵を促進する。実際にチアミンには清酒の異臭原因となるピルビン酸

の残存を改善したり、香気成分やアルコールの生成を促進したりする効果が認められている⁴⁾。そこで本研究では、G酵母もろみの発酵性改善と、それによる酒質改善及び製造の安定化を目的に、チアミンを添加した仕込みについて検討した。

2 実験方法

2.1 チアミンの添加濃度及び添加時期の検討

チアミンの添加濃度の検討は以下のように行った。α化米 9g、乾燥麹 2g（以上、徳島製麹(株)製）、水 20mL（乳酸 0.02mL 及びチアミン塩酸塩（関東化学(株)製）0~2 μg/g 総米を含む）を混合し、G酵母培養液 0.2mL を添加して仕込みとした。仕込み後は時々混合し、性状観察及び発酵に伴う炭酸ガス発生による重量減少量を測定した。15℃で2週間経過後、8,000rpm 10分間、遠心分離した。製成酒のアルコール分はアルコメイト（理研計器(株)製 AL-2 型）、Brix は糖度計（(株)アタゴ製 PR-101）により分析し、日本酒度はそれらの値から算出した⁶⁾。その他一般成分は国税庁所定分析法⁷⁾に準じて行った。香気成分はガスクロマトグ

*¹ 北部研究所 食品プロジェクト担当*² 北部研究所 食品・バイオ技術担当

ラフィー⁸⁾、有機酸は液体クロマトグラフィー⁹⁾により分析した。

また、添加時期の検討は、チアミンを添加するタイミングを仕込み初日から 12 日目まで変えて比較した。チアミン添加濃度は 1 μg/g 総米とし、その他は前述と同様に行った。

2.2 清酒製造試験

表 1 のとおり、チアミンの条件を変え、アンブル酒母により、総米 60kg の清酒製造試験を行った。なお、4号については埼玉E酵母¹⁰⁾を比較として用いた。原料米は彩のかがやき及び彩のみのり(いずれも平成 29年、埼玉県産、精米歩合 60%)、種麴は白夜(菱六社製)を用いた。仕込み配合は表 2 のとおりとした。なお、発酵経過にしたがって各条件毎に温度の調整を行った。発酵経過中の成分分析に関しては、ピルビン酸は 3-D-G 法¹¹⁾、日本酒度は振動式密度計(アントンパール社製ビールアナライザー DSA-48)、グルコースはグルコースアナライザー(YSI 社製バイオケミストリーアナライザー MODEL 2700 SELECT)、その他は前項と同様に行った。

3 結果及び考察

3.1 チアミンの添加濃度及び添加時期の検討

チアミン添加濃度の検討を行ったところ、図 1 に示すとおり、添加濃度の増加に伴い徐々に重量

減少量が大きくなっていったが、0.5 μg/g 総米からは減少量はほぼ頭打ちとなった。製成酒のアルコール分及び日本酒度は、図 1 に示すとおり、重量減少量と同様の挙動を示した。また、香气成分は図 2 に示すとおり、添加濃度の増加に伴い、カプロン酸エチル、酢酸イソアミル及び酢酸エチルが増加し、イソブタノール及びイソアミルアルコールは減少した。有機酸は図 3 に示すとおり、クエン酸が減少し、酢酸が増加した。これらの結果は、これまでの報告と同様であった⁴⁾。

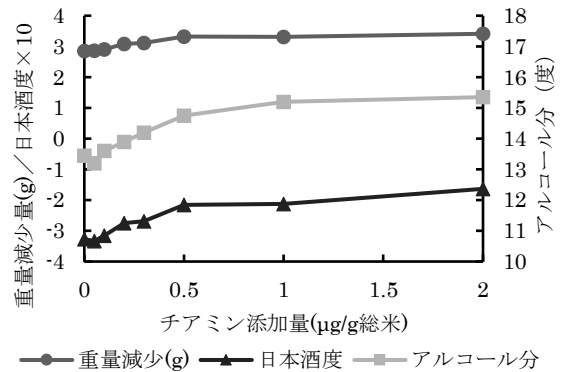


図 1 チアミン添加濃度による成分等変化

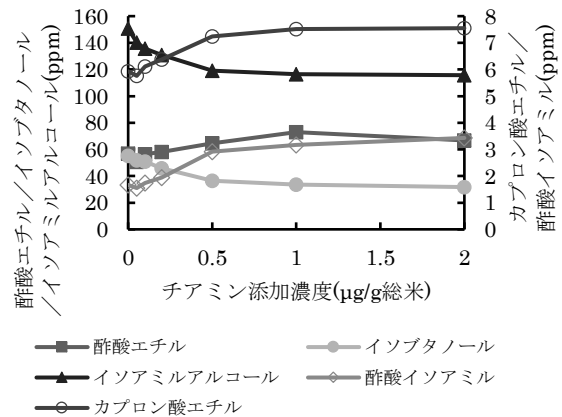


図 2 チアミン添加濃度による香气成分変化

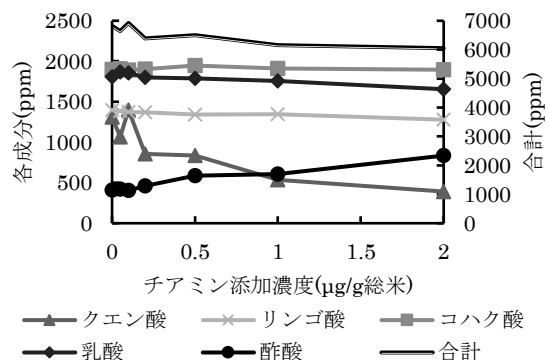


図 3 チアミン添加濃度による有機酸変化

表 1 試験条件

| 番号 | 酵母 | チアミン | 備考 |
|----|-------|------------------|------|
| 1号 | 埼玉G酵母 | 初添え時 1mg/kg総米 | 試験区1 |
| 2号 | 埼玉G酵母 | - | 対照区A |
| 3号 | 埼玉G酵母 | 中盤以降 1mg/kg総米 | 試験区2 |
| 4号 | 埼玉E酵母 | - | 対照区B |

表 2 仕込み配合

| | 酒母 | 初添 | 仲添 | 留添 | 合計 |
|----|-----|------|------|------|------|
| 総米 | 1.5 | 9.0 | 18.0 | 31.5 | 60.0 |
| 蒸米 | - | 6.5 | 14.0 | 25.5 | 46.0 |
| 麴米 | 1.5 | 2.5 | 4.0 | 6.0 | 14.0 |
| 汲水 | 6.0 | 11.0 | 18.0 | 46.0 | 81.0 |

単位: kg (ただし汲水はL)

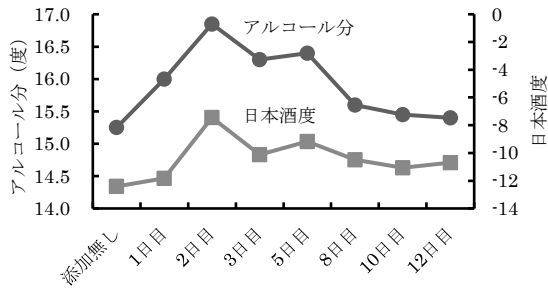


図4 チアミン添加時期の比較

また、チアミン添加時期の検討結果の一部を図4に示す。アルコール分及び日本酒度では1～5日目で大きな効果が認められ、それ以降の添加においても若干の効果が認められた。

以上の結果から、本試験におけるチアミン添加濃度は効果をはっきり現れる1mg/kg 総米とした。これ以上の添加は、酢酸エチル、酢酸などや特有のビタミン臭といったオフフレーバーが増加する

危険性が考えられた。また、添加時期は、仕込みと同時（初添え時）とすることとした。さらに、もろみ中盤以降の添加でも、若干の日本酒度等の改善が認められたことから、もろみ後半の発酵力低下時の救済対策として、チアミンが使えるかを検討するために、中盤以降（13日目）に添加する条件も追加することとした。

3.2 清酒製造試験

チアミンを添加した本試験のもろみ発酵経過を図5に示す。1号（チアミン初添え時添加）は、最初から日本酒度の増加が速く、アルコール生成も速かった。これにより最終の日本酒度は2号(対照区)よりも高い結果となり、チアミン添加の効果が認められた。ただし、もろみ後期のアルコール分が頭打ちになる傾向は2号と同様であり、この点に関してはチアミン添加の効果は見られな

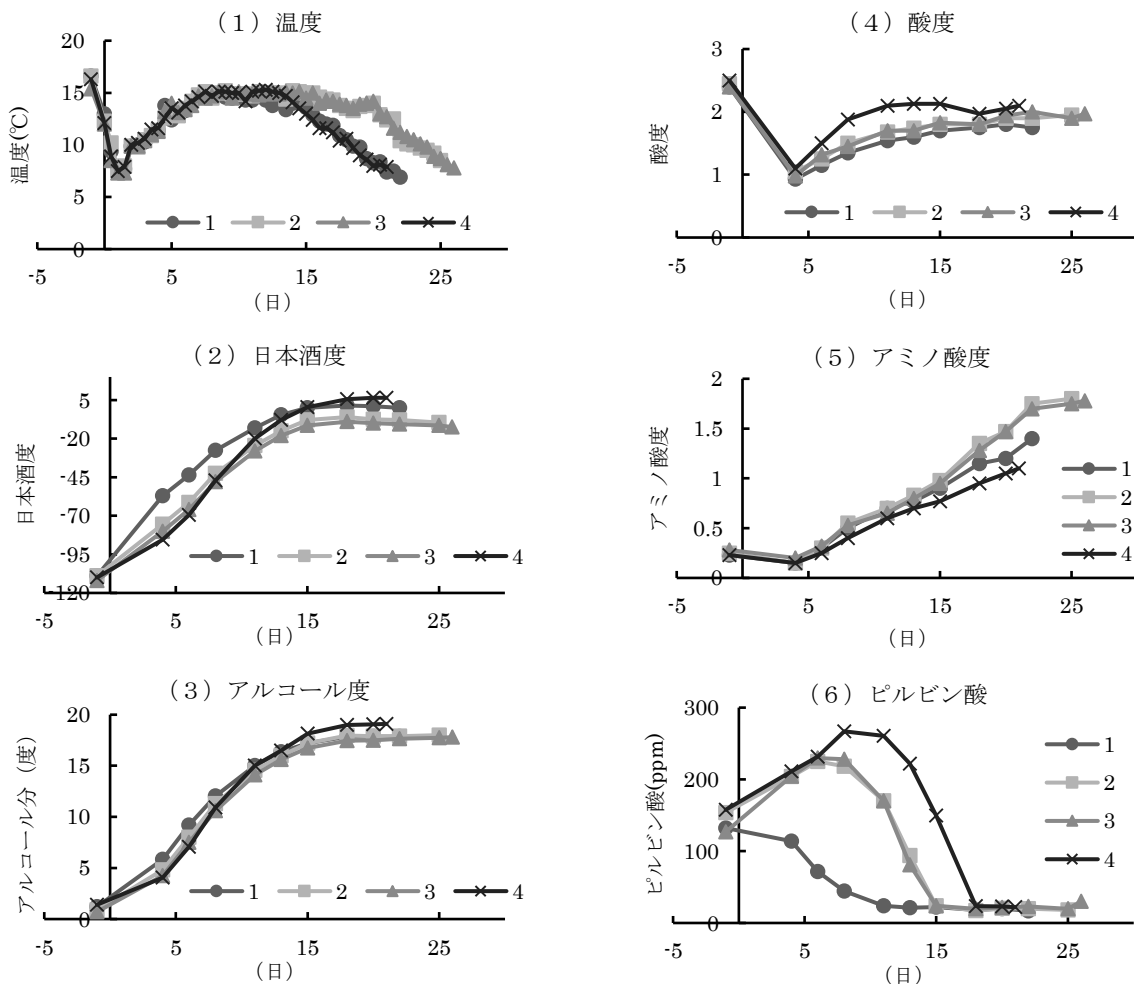


図5 もろみ発酵経過

各グラフの横軸は経過日数を示す。

った。一方、比較のため埼玉E酵母で仕込んだ4号は、もろみ後期も日本酒度の増加は持続し、最終アルコール分もG酵母で仕込んだ1~3号よりも高くなった。これらのことは酵母の持つ性質の違いを反映しているものと考えられた。つまり、チアミン添加は、発酵を進める効果はあるが、酵母のアルコール生成を高める効果はないと考えられた。酸度及びアミノ酸度に関しては、いずれも1号は2号よりも低く推移した。これは濃糖などのストレスが緩和されたためと考えられる。ピルビン酸に関しては、1号は仕込み直後から減少し始め、中盤以降は低く推移した。他の報告⁴⁾どおり、チアミンはピルビン酸低下には効果が高いことが示された。

製成結果を表3に示す。1号は2号と比べ日本酒度、酸度、アミノ酸及びグルコースが改善した。一方で粕歩合は増大し、純アルコール取得は低下した。香気成分に関しては、あまり2号と違いはなかったが、吟醸香である酢酸イソアミルは若干増大した。このことは香気のバランス調整に寄与しうる結果と考えられた。オフフレーバーである酢酸エチルも増大したが、官能的に問題はなかった。また、有機酸に関しては、クエン酸、リンゴ酸及び乳酸はやや減少し、コハク酸及び酢酸はや

や増加した。これらの変化による官能的な違いはあまりなかった。

もろみ後半の発酵力低下時の救済対策として検討した3号は、添加直後のピルビン酸の減少は認められたものの、製成結果は2号と同様の傾向となり、発酵改善にあまり効果が認められなかった。添加時にはアルコール分が15度近くになっており、添加のタイミングとしては遅い時期になってしまったためと考えられた。追い水など他の救済対策と同様、アルコール分が10度程度までが適当と推測された。

4 まとめ

チアミン添加はG酵母の発酵性改善、それによる酒質改善と製造の安定化に有効であることが確認された。効果を十分発揮させるには早め(初添え時)の添加が良く、後半では効果は少ないと考えられる。また、今回検討した添加濃度(1mg/kg総米)で問題は発生しなかったが、実際の使用では、条件によっては発酵過多となり、もろみの短期化、香味不足、異臭などを招くため、添加濃度の調整が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 横堀正敏, 南澤賢, 増田こずえ, 阿部知子: 清酒酵母の開発(第2報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **9**, (2011) 21
- 2) 横堀正敏, 増田こずえ: 高香気生成酵母の利用性向上に関する研究—埼玉G酵母と埼玉E酵母の混合仕込—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015) 47
- 3) 横堀正敏, 樋口誠一, 鈴木康修, 齋藤健太: 高香気生成清酒酵母の利用性向上に関する研究—埼玉G酵母と埼玉E酵母を単独で使用したアンプル酒母による混合仕込み—, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **15**, (2017)
- 4) 上東治彦, 加藤麗奈, 森山洋憲, 甫木嘉朗, 永田信二, 伊藤伸一, 神谷昌宏: チアミンの吟醸酒醸造に及ぼす影響, 日本醸造協会誌, **109**, 4 (2014) 310
- 5) 上東治彦, 加藤麗奈, 森山洋憲, 近森麻矢, 甫木

表3 製成結果

| | 1号 | 2号 | 3号 | 4号 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| アルコール分(度) | 17.75 | 18.00 | 17.50 | 19.05 |
| 日本酒度 | ±0 | -9.5 | -12.5 | 6.5 |
| 酸度 | 1.90 | 1.95 | 1.97 | 2.05 |
| アミノ酸度 | 1.45 | 1.85 | 1.80 | 1.20 |
| グルコース(%) | 2.41 | 3.51 | 3.69 | 1.27 |
| 粕歩合(%) | 32.9 | 25.6 | 25.4 | 27.5 |
| 純アルコール取得(L/t白米) | 337 | 350 | 344 | 364 |
| もろみ日数 | 22 | 25 | 26 | 21 |
| 香気成分(ppm) | | | | |
| カブロン酸エチル | 14.6 | 14.7 | 14.4 | 4.0 |
| 酢酸イソアミル | 1.4 | 1.0 | 0.9 | 4.5 |
| イソアミルアルコール | 110 | 107 | 105 | 153 |
| 酢酸エチル | 50.7 | 40.8 | 35.3 | 91.9 |
| イソブタノール | 28.4 | 31.1 | 29.7 | 64.1 |
| 有機酸(ppm) | | | | |
| クエン酸 | 210 | 220 | 210 | 230 |
| リンゴ酸 | 750 | 770 | 750 | 760 |
| コハク酸 | 1290 | 1180 | 1160 | 1420 |
| 乳酸 | 1530 | 1710 | 1600 | 1720 |
| 酢酸 | 780 | 690 | 720 | 550 |
| 計 | 4570 | 4580 | 4430 | 4680 |

- 嘉朗, 内山貴雄, 永田信治, 伊藤伸一, 神谷昌宏 :
チアミンの吟醸酒醸造に及ぼす影響 (第 2 報) ,
日本醸造協会誌, **110**, 12 (2015) 865
- 6) 横堀正敏, 南澤賢, 鈴木康修, 増田こずえ : 高温
もろみ対応清酒酵母の開発, 埼玉県産業技術総合
センター研究報告, **10**, (2012) 44
- 7) 国税庁所定分析法, 昭和 36 年国税庁訓令第 1 号
- 8) 横堀正敏, 成澤朋之, 小島登貴子, 鈴木康修, 樋
口誠一, 仲島日出男, 山田昌治 : フレーバー評価
技術の確立による製品の高付加価値化と品質管理
への応用－清酒について－, 埼玉県産業技術総合
センター研究報告, **13**, (2015) 33
- 9) Shodex テクニカルレポート, <https://www.shodex.com/ja/dc/03/08/16.html>, 2018.8.30
- 10) 横堀正敏, 鶴菌大, 高橋友哉, 増田こずえ : 微生
物利用技術に関する研究－新規酵母の分離と食品
への応用 (3) －, 埼玉県産業技術総合センター
研究報告, **6**, (2008) 55
- 11) 西田淑男, 久野敦史, 幅靖志, 深谷伊和男 : 吟醸
酒および吟醸酒もろみ中のピルビン酸濃度の簡易
定量方法, 日本醸造協会誌, **94**, (1999) 416

普及型水蒸気透過度測定装置の開発 (第3報)

— (公財) JKA「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」—

飯塚真也* 内田保雄** 佐藤弘** 宇田川博** 関根正裕***

Development of a Popular Type of Water Vapor Permeability Tester (Part 3)

— JKA Auxiliary business —

IIZUKA Shinya*, UCHIDA Yasuo**, SATO Hiroshi**

UDAGAWA Hiroshi**, SEKINE Masahiro***

抄録

水蒸気透過度測定のカップ秤量作業を自動化した測定装置を開発した。カップ法の測定下限値といわれる $1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ のポリテトラフルオロエチレンフィルムを測定したところ、従来の手作業による測定値とおおむね一致した値が得られ、さらに従来法では測定に24日を要したが本装置はこれを4日で測定可能とした。

キーワード：水蒸気透過度，透湿度，カップ法，JIS Z 0208，JIS K 7129

1 はじめに

水蒸気透過度（透湿度）とは、フィルムを透過する水蒸気の質量をそのフィルム 1 m^2 あたり、1日あたりに換算して $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ の単位で表したものである。

JIS Z 0208¹⁾に定められた「カップ法」は最も基本的かつ安価な水蒸気透過度測定方法であるが、1~4日毎にカップを手作業で秤量する必要があることと、測定に1週間~1ヶ月程度かかることが実用上の問題となる。他方、JIS K 7129²⁾に定められた「機器測定法」は短時間測定と自動測定が可能な優れた測定方法であるが、測定器が非常に高価であるため、産業界では安価な測定装置が求められている（表1）。

そこで本研究では、安価かつ短時間測定可能な水蒸気透過度測定装置の実用化に向けて、カップ法の測定作業を自動化した測定装置の開発を試みた。

表1 水蒸気透過度測定装置の現状と課題

| 測定方法 | 手間・時間 | 価格 | 測定範囲 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ | 検出方法 |
|--------------------------|----------------------|---------|--|----------|
| カップ法 (JIS Z 0208) | × 手作業・時間がかかる(1週間) | ○ 安価 | 1~10,000 | 電子天秤 |
| 機器測定法A (JIS K 7129 A) | ○ (自動測定、半日) | × 高価 | 0.03~10,000 | 湿度センサ |
| 機器測定法B (JIS K 7129 B) | ○ (自動測定、半日) | × 高価 | 0.005~100 | 赤外線センサ |
| 機器測定法C (JIS K 7129 C) | ○ (自動測定、半日) | × 高価 | 0.1~100 | ガスクロマトグラ |

※ ハイバリアフィルム評価用途の規格は割愛

2 実験方法

2.1 装置

水蒸気透過度測定装置のコンセプトモデルを図

* 北部研究所 食品・バイオ技術担当

** 株式会社エルテクノ

*** 現 早稲田大学 環境総合研究センター

1に示す。測定機構は前報³⁾で開発したものを採用した。新たに開発したカム式アクチュエータ（非公開）を恒温恒湿セルの下部に設置して、上下動作の安定性を向上させた。また、前報³⁾で開発したガイドを改良して湿気漏れを大幅に低減し、除湿セルを不要とした。



図1 水蒸気透過度測定装置

2.2 計測システム

前報³⁾では装置の制御にシングルマイコンボード（Arduino MEGA）を用いたが、本装置では専用の基板を設計した。また、装置周辺環境（温度、相対湿度、気圧）の変化を検知して電子天秤を自動校正する機構を組み込んだ。

2.3 ソフトウェア

LabVIEW 2017 プロフェッショナル開発システム（National Instruments 社）を用いて測定ソフトウェアを作成した（図2）。

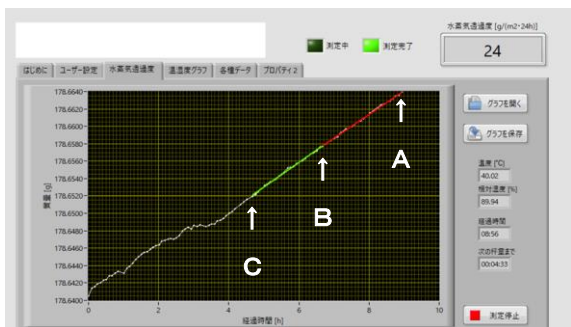


図2 測定ソフトウェア

2.4 試験片

樹脂フィルムとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE, ニトフロン No.900UL, 膜厚 0.05 mm, 日東電工製）を用いた。

2.5 水蒸気透過度測定

本装置を用いた測定（以下、開発法）では、所定時間毎に秤量を行い、以下の自動判定機能に従って水蒸気透過度を求めた。すなわち、現時点（図2, A）と現時点より質量が 10 mg 少ない秤量時（図2, C）の間における近似直線の傾きを求め、この近似直線に対して前半部分（現時点より質量が 5mg 少ない秤量時（図2, B）の間における近似直線 AB）と後半部分（近似直線 BC）の傾きがいずれも 2%以内で一致した時点で、前半部分の傾きから水蒸気透過度を決定した。比較として、JIS Z 0208 に基づいた測定（以下、JIS 法）を行った。開発法および JIS 法で用いたカップは、JIS L 1099⁴⁾で示されたねじ締め式のものとし、シール部分にオイルコンパウンド（HIVAC-G、信越化学工業製）を塗布してカップの気密性を高めた。

3 結果及び考察

JIS 法および開発法で測定した PTFE の結果を表2に示す。水蒸気透過度は両測定法でおおむね一致した。また、開発法の測定時間は JIS 法の 1/6 となる 4 日に短縮された。

表2 水蒸気透過度および測定時間の比較

| 試験片 | 水蒸気透過度 [g/(m ² ·24h)] | | 測定時間 | |
|------|-------------------------------------|-----|-------|-----|
| | JIS 法 | 開発法 | JIS 法 | 開発法 |
| PTFE | 1.6 (1.2, 1.6, 1.8) | 1.0 | 24 日 | 4 日 |

カップ法の測定下限値は 1 g/(m²·24h) 程度と言われている⁵⁾。これは、測定下限値を下回る試料をカップ法で測定すると、分析用電子天秤で質量変化が検出できる程度の水蒸気透過量を得るために長時間を要し、結果として非実用的な測定時

間となるためである。JIS 法で PTFE を測定した場合も 24 日と長時間を要した。これに対して開発法は、前報³⁾で示した理由により短時間測定が可能であり、PTFE の測定が 4 日で完了できた。したがって、JIS 法では測定時間の長さが問題となる $1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 程度のフィルムに対して、本装置は短時間で評価できることが示された。

また、JIS 法で PTFE を 3 点測定したところ、水蒸気透過度が 1.24, 1.63, 1.79 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ となり、相対標準偏差(RSD)18.2%とばらつきが大きかった。これは、ねじ締め式カップを使用したことが原因の 1 つと予想された。ねじ締め式カップ (図 3 上) は試料の装着がしやすく取り扱いが容易である反面、締め付け時に試料が撓みやすいことと、カップ端部からの湿気漏れの懸念がある。ねじ締め式カップに $30 \mu\text{m}$ 厚のアルミホイル ($0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ とみなせる試料) を装着して測定した水蒸気透過度は $0.02 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下であり、端部漏れの影響は小さいと考えられるが、試料の凹凸や作業者の熟練度によってはカップ端部の封止が達成されない。一方、封ろう式カップ (図 3 下) は溶融した“ろう”を注いで試料を固定するた

め、撓みや端部漏れの課題が大きく改善されており PTFE のような水蒸気透過度の小さい試料の測定に適している。本装置においても、試料のバリア性に合わせてカップの選択が必要と考えられた。

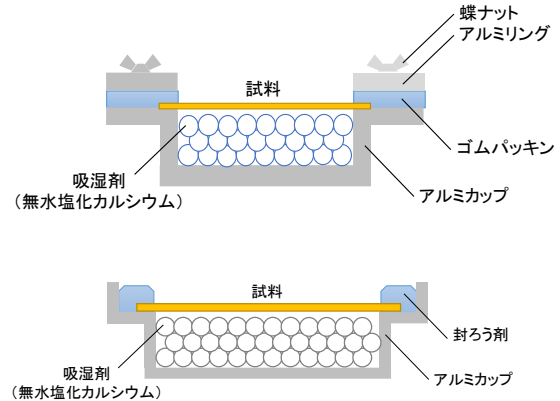


図 3 ねじ締め式カップと封ろう式カップ

開発法による PTFE の測定完了画面を図 4 に示す。秤量値 (白点) はほぼ近似直線 (赤線および緑線) 上に分布しており、安定した秤量により水蒸気透過度が確実に判定された。また、図 4 では

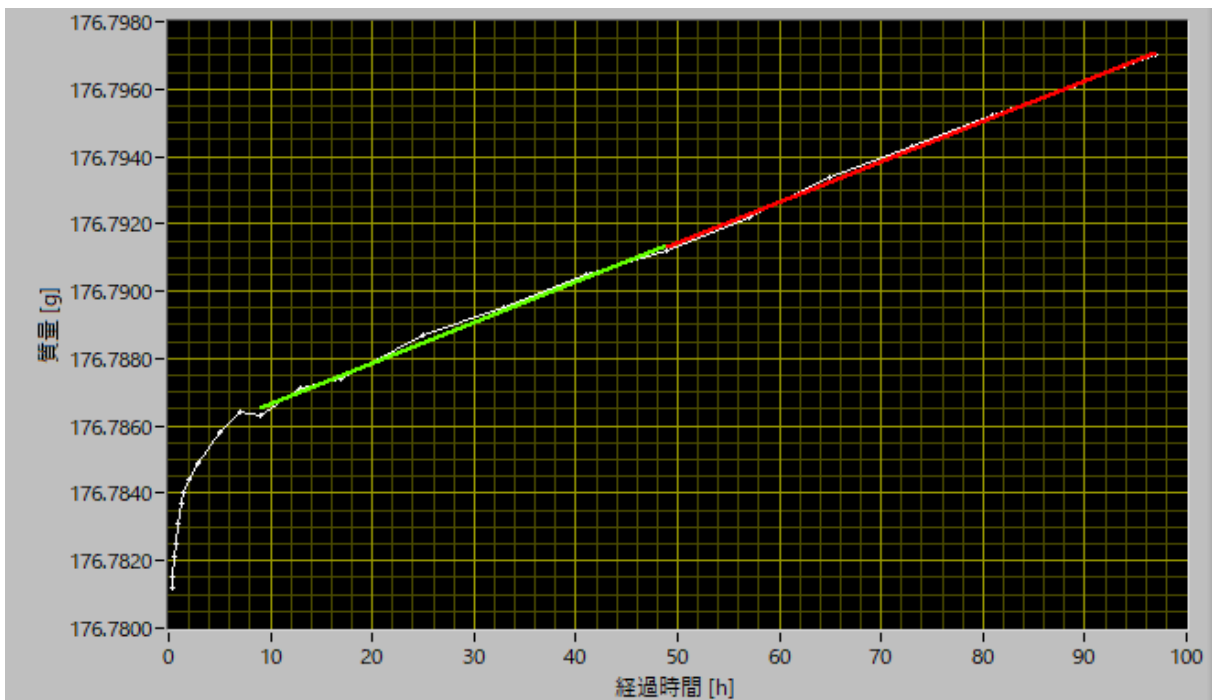


図 4 開発法による PTFE の測定完了画面

10 mg の質量変化から近似直線と水蒸気透過度を求めたが、今回のように秤量値が安定する場合はより小さな（例えば 5 mg の）質量変化から水蒸気透過度を求めることで、さらに短時間の測定が実施できると予想された。

試料の水蒸気透過度に対して所定の質量変化を得るまでに必要な時間を表 3 に示す。水蒸気透過度 1 g/(m²・24h) の試料は 10 mg の質量変化を得るまでに 3.5 日を要するため、本装置が PTFE を 4 日で測定できたことはカップ法の測定原理として妥当であった。

また、本装置が 1 mg の質量変化で水蒸気透過度を決定できると仮定した場合、表 3 より水蒸気透過度 1 g/(m²・24h) の試料が最短 0.4 日、0.1 g/(m²・24h) の試料が最短 3.5 日で評価できることが確認された。手作業の JIS 法では測定に長時間を要して評価が困難な 0.1～1 g/(m²・24h) のバリアフィルムに対しても、本装置は実用的な測定時間で評価できる可能性が示された。また、バリアフィルムの測定に向けて、本装置は次の改善が有効と考えられた。

1. 0.01 mg の秤量が可能な電子天秤を用いる。
2. 装置の測定環境を整えて秤量を安定させる。
3. カップの透過面積を拡大する。

表 3 所定の質量変化を得るまでの所要日数

| 試料の水蒸気透過度 (g/m ² ・24h) | 質量変化に要する日数 (日) | | | |
|--------------------------------------|----------------|------|------|------|
| | 10 mg | 5 mg | 2 mg | 1 mg |
| 1 | 3.5 | 1.8 | 0.7 | 0.4 |
| 0.5 | 7.1 | 3.5 | 1.4 | 0.7 |
| 0.2 | 17.7 | 8.8 | 3.5 | 1.8 |
| 0.1 | 35.4 | 17.7 | 7.1 | 3.5 |

※ 試料の透過面積 28.3 cm² (60 mmΦ) の場合

4 まとめ

カップ法で水蒸気透過度 1 g/(m²・24h) を下回るバリアフィルムを測定する場合、測定時間が長時間となるため評価が困難であったが、自動秤量と近似計算によって短時間測定が可能な本装置は、バリアフィルムを実用的な測定時間で評価できることが示唆された。今後は測定下限値の改善と

もに本装置の実用化を目指す。

謝 辞

本研究は、平成 30 年度に公益財団法人 JKA の「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」（オートレースの補助、2018M-098）を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）
- 2) JIS K 7129:2008 プラスチックフィルム及びシート -水蒸気透過度の求め方（機器測定法）-
- 3) 飯塚真也，関根正裕，普及型水蒸気透過度測定装置の開発（第 2 報），埼玉県産業技術総合センター研究報告 第 16 巻 (2018)。
- 4) JIS L 1099 :2012 繊維製品の透湿度試験方法
- 5) 高分子学会・高分子と水に関する委員会：“高分子と水分”，幸書房 p.274 (1972)

大腸菌群フローラ解析による食品汚染源推定技術の開発

富永達矢*

Development of Tracing Technology of Contamination Source in Food by Coliform Flora Analysis

TOMINAGA Tatsuya*

抄録

紙上で迅速に大腸菌群を検出できるイムノクロマト試験紙を開発し、食肉を対象に実用性を検証した。1種類の試験紙では、食肉から分離された大腸菌群の検出率は38%~76%に過ぎなかったが、7種類の試験紙を組み合わせることにより、検出率は100%に達した。菌の分離工程を省略し、直接食肉の大腸菌群を検出できるか調べたところ、10万/g以上の大腸菌群に汚染されていた食肉で検出できた。1枚の紙に4種類の抗体を固定し、食肉と菓子の大腸菌群フローラを調べたところ、両者の明確な相違が明らかになった。

キーワード：大腸菌群，試験紙，食品汚染

1 はじめに

細菌による食中毒事件は後をたたない。2015年には431事件において、6,029名の患者が細菌性食中毒に罹患した¹⁾。こうした事件の発生を未然に防ぐため、食品製造者は、大腸菌群などの衛生指標菌を対象に食品の検査を実施し、衛生管理に努めている。

大腸菌群とは、グラム陰性の無芽胞桿菌で48時間以内に乳糖を分解して酸とガスを産生する好気性または通性嫌気性と定義される一群の細菌である²⁾。*Citrobacter*属、*Enterobacter*属など多くの腸内細菌科の菌を中心に構成される。大腸菌群の検出・定量法として一般的な手法は培養法である。これは、特殊な装置を必要としないが、結果が判明するまでに2~3日を要する。PCR法による迅速検出法も開発されているが、専用装置を必要とするうえ結果を得るまでに数時間を要していた。

そのため、食品製造現場では、さらに迅速に結果を得られる手法の開発が望まれていた。

そこで、本研究では、15分で大腸菌群を検出可能なイムノクロマト試験紙の開発を目指した。

2 実験方法

2.1 試験に用いた菌株

食肉、菓子、惣菜等の食品から分離された大腸菌群を55株用いた。これらの株はLB培地を用いて37℃にて好氣的に一晩、培養した。

2.2 試験紙の構築

食肉から検出されることの多い *Aeromonas* 属、*Citrobacter* 属、*Enterobacter* 属、*Hafnia* 属、*Klebsiella* 属/*Raoultella* 属、*Pantoea* 属、*Serratia* 属を対象に7種類の試験紙を構築した。以降、*Aeromonas* 属を検出する試験紙による分析をA-LFAと略し、この略記法を本属以外にも適用する。

*北部研究所 食品・バイオ技術担当

2.3 食品試験

20種類の食肉(牛、豚、鶏)を購入し、37°Cにて8時間保温した。これらの食肉ならびに保温していない食肉 10g に 90mL の生理食塩水を加えてストマッカーで 30 秒間懸濁し、遠心処理を行った後、菌体を加熱処理し、試験紙へ展開した。菌数の測定は、XM-G 寒天培地(日水製薬㈱)を用いて行った。

3 結果及び考察

3.1 食品分離株の検出

食肉、菓子、惣菜等の食品から分離された大腸菌群 55 株の検出を試みた。C-LFA は *Citrobacter* 属、E-LFA は *Enterobacter* 属と、7種類の LFA ではすべて、標的とした属を検出することができた。個々の LFA では、大腸菌群の検出率は 38%から 76%に留まったが、7種類の LFA を組み合わせることで、検出率は 100%に達した(表 1)。

3.2 感度試験

各々の LFA の感度を調べた。A-LFA では 10^6 cfu 以上、S-LFA では 10^4 cfu 以上、それ以外の LFA では 10^5 cfu 以上の大腸菌群が試験紙に滴下した溶液中に存在するとき、陽性と判断された。

3.3 食品試験

実際の食品から大腸菌群を分離することなく検出することが可能か、20種類の食肉を用いて調べた。食肉を保温せずに LFA を実施したところ、3種類の食肉で陽性を示したが、そのときの大腸菌群数は $8.2 \times 10^4 \sim 4.3 \times 10^6$ (cfu/g)であった。これら以外の食肉は陰性であった(大腸菌群数： $1.0 \times 10^2 \sim 1.9 \times 10^4$ [cfu/g])。8時間保温後は、すべての食肉で LFA 陽性を示した(大腸菌群数： $2.4 \times 10^5 \sim 2.4 \times 10^7$ [cfu/g])。 10^5 cfu/g 以上の大腸菌群で食肉が汚染されていた場合、試験紙で検出できることが分かった。

3.4 フローラ解析

大腸菌群フローラとは、大腸菌群を構成する各

表 1 食品分離株の検出率

| 陽性率 (%) | -LFA | | | | | | | 総合 ^a |
|---|------|----|----|----|----|----|----|-----------------|
| | A | C | E | H | KR | P | S | |
| 55 株すべてについて 7 種類の LFA を行い、LFA の種類ごとに陽性率を計算した。 | 53 | 58 | 76 | 71 | 67 | 38 | 69 | 100 |

^a: 7種類の LFA のうちいずれかで陽性となった場合、陽性とした。

属の細菌の存在割合のことである。1枚の紙上で4種類(C-, E-, H-, S-LFA)の大腸菌群を検出し、フローラ解析が可能か検討した。豚肉では4種類すべての属に対し、陽性シグナルが得られたが、菓子では2種類(E-, S-LFA)のみで陽性であった。豚肉と菓子のフローラの違いを捉えることができた。

大腸菌群フローラは、食品の種類や製造工場内の環境ごとに異なることが知られる。このことを利用し、食品と工場内各所の大腸菌群フローラを比較照合して、食品の汚染源候補を推定できることが示唆されている³⁾。今後、今回、開発した試験紙を用いて、汚染源探索が可能であるか実際の工場にて検証する必要がある。

4 まとめ

(1) 食品分離株の検出

7種類の試験紙を組み合わせることにより、55株すべての大腸菌群を検出できた。

(2) 感度試験

$10^4 \sim 10^6$ cfu 以上の大腸菌群を試験紙に展開したとき、対象を検出可能であった。

(3) 食品試験

10^5 cfu/g 以上の大腸菌群で食肉が汚染されていた場合、試験紙で検出できた。

(4) フローラ解析

1枚の紙上で豚肉と菓子の大腸菌群フローラを解析し、両者の違いを捉えることができた。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東京大学大学院農学生命科学研究科の石井正治教授に感謝の意を表します。なお、本研究は JSPS 科研費 JP16K21635 の助成を受

けて実施したものです。

参考文献

- 1) 厚生労働省, 食中毒統計資料, (2015)
- 2) (社)日本食品衛生協会: 食品衛生検査指針 微生物編, (2015)
- 3) 富永達矢, 本多春樹, 関根正裕:食品製造工程における微生物検出技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 4, (2006)72.

配管外面を移動可能な蠕動運動型ロボットの開発

増淵維摩*

Development of Peristaltic Mobile Robot Moving on an Outer Surface of Pipe

MASUBUCHI Yuma*

抄録

ミミズは蠕動運動により移動を行う生物である。本研究では、配管上を移動可能なロボットの実現を目指し、ミミズの移動方法を模した蠕動運動型移動ロボットの開発を行うことを目的とした。開発するにあたり、動作シミュレーション環境を構築し、移動について評価を行った。また、吸着動作を実現するための電磁石を搭載したロボットの実機を作製し、配管上にて動作実験を行った。結果、ロボットが安定動作し、移動速度が得られた。

キーワード：制御，シミュレーション，組み込み

1 はじめに

研究背景としてインフラの老朽化と少子高齢化による保守管理者の不足問題が深刻化しており、点検時にロボットの活用が期待されている。

蠕動運動とは図1のような地面との摩擦力の差によって直進する運動のことである。配管外面を移動するロボットは配管の径より大きな検査機器を搭載可能な点、無線で制御が可能のため、配線が動作の抵抗とならない点が利点としてある。本研究では移動機構の検証を目的とし、電磁石を使用した吸着機構を有する配管外面を移動可能な蠕動運動型ロボットの動作実験を行った。



図1 蠕動運動

2 シミュレーション

2.1 動作シミュレーション

ロボットの構造は直動ユニットを多数連結したものであり、体節ユニットに直動モータと電磁石を配置し、伸縮動作と吸着動作を実現した。蠕動運動の解析を行うため、動力学モデルを構築し、数値シミュレーションを行った。図2より、各質点の力のつり合いから本ロボットの運動方程式は、

$$\left(\sum_{i=1}^N m_i\right) \ddot{x}_g = -\sum_{i=1}^N F_i - \sum_{i=1}^N (m_i \cdot g \cdot \sin\phi)$$

と導出した。摩擦モデルはこれまで²⁾と同様、静止摩擦と動摩擦を連続的に表現可能である LuGre モデル³⁾を用いた。

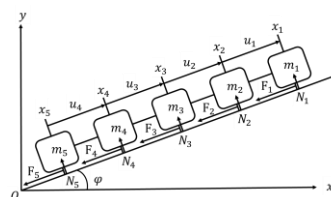


図2 斜面を考慮したロボットのモデル

* 技術支援室 電気・電子技術担当

2.2 シミュレーション結果

蠕動運動の動作パターンは、各質点間の変位を、

$$\Delta u_i = \begin{cases} \frac{A}{2} - \frac{A}{2} \cos(\omega t - i\theta) & \frac{i\theta}{\omega} \leq t \leq \frac{i\theta + 2\pi}{\omega} \\ 0 & \text{else} \end{cases}$$

$$u_i = u_0 + \Delta u_i$$

と与えた。

各パラメータは $\mu=0.5$ 、 $A=0.064[\text{m}]$ 、 $\omega=2\pi[\text{rad/s}]$ 、 $\theta=2\pi/3[\text{rad}]$ 、 $m=2.5 \times 10^{-1}[\text{kg}]$ 、 $g=9.81 [\text{m/s}^2]$ 、 $N=5$ 、 $\varphi=10\pi/180[\text{rad}]$ 、吸着力を $54[\text{N}]$ と設定した。シミュレーション結果を図3に示した。サイクルあたりの重心位置の移動距離は $0.93[\text{mm}]$ 、動作速度は $0.23[\text{m/s}]$ となった。

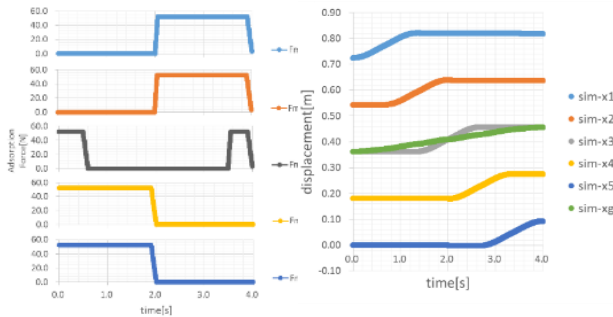


図3 吸着力の推移と各ユニットの動作推移

3 実機作製と動作解析

3.1 機構設計

検証用試作機の直動機構について、図4(左)のように作製し、直列に5つ接続した。検証用実機を図4(右)に示す。直動動作には速度指令を行なった。制御信号の構成を図5に示した。吸着を実現するための電磁石は、スイッチング回路を用いてPWM信号を生成し、制御した。

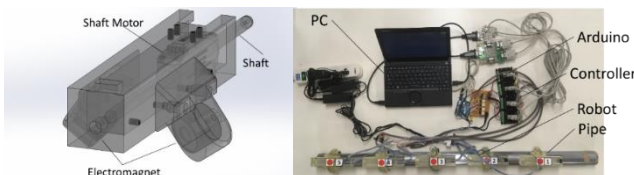


図4 直動機構と検証環境

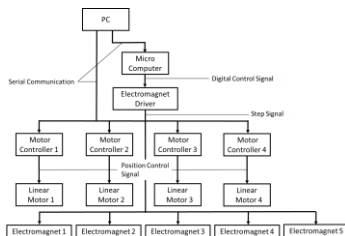


図5 制御信号

3.2 ロボットの動作実験・解析

モーションキャプチャ (OptiTrack V120Trio) を用いて各ユニットに取り付けたマーカの移動軌跡を記録し、試作機の動作検証を行った。図6に取得した変位入力結果と質点の推移と重心の推移を示した。1サイクルで重心位置が $0.0806[\text{m}]$ 前進し、 $0.0203[\text{m/s}]$ の移動速度が確認できた。

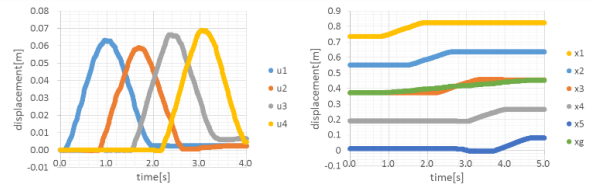


図6 動作結果

4 まとめ

シミュレーション、検証用試作機の動作実験を経て、電磁石とシャフトモータを組み合わせることで直径の一定な配管外面において移動可能な蠕動運動型ロボットを作製し、動作速度について検証した。今後、移動速度、可搬重量についてさらなる検証を進めていく必要がある。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました東京電機大学の釜道紀浩准教授に感謝の意を表します。なお、本研究は JSPS 科研費 JP16H00355 の助成を受けて実施したものです。

参考文献

- 平成27年3月国土交通政策研究所, 「社会資本の維持管理・更新のための主体間関係に関する調査研究」
http://www.mlit.go.jp/pri/shiryou/press/pdf/shiryou150327-3_2.pdf, p5~p18
- 増淵維摩, 釜道紀浩: ミミズの動作を規範とした蠕動運動型移動ロボットの運動解析(第2報), ロボティクス・メカトロニクス講演会予稿集, (2013)
- K. J. Astom, "Revisit the LuGre Friction Model", IEEE control systems magazine, pp.101-114, 2008

国内産小麦を使用した麺の風味形成要因の解明

成澤朋之*

Evaluation of Flavor Formation Factors in Noodles from Japanese Wheat Flour

NARISAWA Tomoyuki*

抄録

農林61号などの国内産小麦の麺がもつ独特な風味を形成する要因は未解明な点が多かった。そこで、小麦粉、生地、ゆで麺の揮発性成分を分析するほか、その前駆体と考えられた脂肪酸組成の分析、および酸化酵素活性を測定することにより、ゆで麺の風味形成要因の解明を試みた。小麦粉、生地、ゆで麺の揮発性成分をGC/MSにより測定し、主成分分析に供したところ、各加工工程がクラスターとして分かれ、加水後の生地、およびゆで麺ではアルデヒド類の寄与が大きいことが確認された。また、農林61号のLOX活性が他の品種と比較して高く、このLOX活性がゆで麺の風味に対して影響を与えることが示唆された。

キーワード：揮発性成分，GC/MS，LOX，麺

1 はじめに

主に麺用として使用される国内産小麦は、現在麺用として最も使用量が多いオーストラリア産小麦「ASW」と比較して、その麺に独特な甘みや香りを有することから、製麺業者などから根強い需要がある。埼玉県では、ASWにはない地粉の風味を持つ「農林61号」が麺用の小麦品種として長年栽培されてきた。しかし、近年、様々な要因から、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた。さとのそらについては、多収で製粉歩留も高く、うどんの色調も良好であることなど高評価である一方、製粉業者や製麺業者などの実需者からは、農林61号にあったような地粉の風味が感じられないとの意見が出ており、麺の風味がよい小麦粉および小麦品種の開発が望まれている。

うどんの原材料は、主として小麦粉と食塩水という単純な組成であるために、麺の風味は原材料である小麦粉の影響を強く受ける。この麺の風味

*北部研究所 食品プロジェクト担当

の要因としては、小麦粉自体がもつ揮発性成分だけでなく、加水、混捏、熟成などの製麺工程において、新たに生成する揮発性成分も含まれる。しかし、これまでにうどんの風味形成に関する研究は少ない。また、農林61号をはじめとする国内産小麦のもつ独特な風味を形成する要因となる揮発性成分やその前駆体に関しては未解明な点が多い。

本研究は、このような背景に基づき、国内産小麦を使用した麺の風味形成に寄与する要因を解明することで、国内産小麦の風味の向上に寄与する成分指標を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

2.1 試料

農林61号、さとのそらの1等粉、2等粉、および「あやひかり」の1等粉を前田食品(株)より購入した。また、ASWの1等粉および2等粉は日清製粉(株)製のものを購入した。各種商用粉について、一般成分を常法により測定した。

2.2 酵素活性測定

リポキシゲナーゼ(LOX)活性およびポリフェノールオキシダーゼ(PPO)活性は既報^{1,2)}の方法により測定した。

2.3 揮発性成分測定

小麦粉は3.3 g、生地は5 g、ゆで麺については1 cmにカットした試料5 gをサンプルバイアルにとり、これらの揮発性成分をGC/MSを用いて分析した。解析は既報^{1,2)}の方法により行った。

2.4 脂肪酸組成

脂肪酸組成の決定は既報^{1,2)}の方法により行った。

3 結果及び考察

酵素活性については、LOX活性、PPO活性のいずれも農林61号2等粉が高い結果となった。特にLOX活性に関しては、農林61号2等粉のみが他の品種よりも有意に高かった。

脂肪酸組成については、1等粉より2等粉でオレイン酸(C18:1)、 α -リノレン酸(C18:3)の割合が高かった。全体として顕著な品種間差はなかったが、他の品種と比べて農林61号では、リノール酸(C18:2)の割合がやや低い傾向にあった。

GC/MSによる揮発性成分測定の結果、49化合物が検出された。これらの化合物のコンポーネント面積値について主成分分析(PCA)を行ったところ、小麦粉、生地、ゆで麺の加工段階に従った3つのクラスターが形成された(図1)。寄与している化合物としては、小麦粉では炭化水素類やアルコール類の寄与が大きかった。生地およびゆで麺では、アルデヒド類やケトン類の寄与が大きかった。これらのことから、生地調製のための小麦粉への加水に伴い、小麦粉では寄与が小さかったアルデヒド類やケトン類が新たに生成し、これらの寄与がゆで麺で大きくなっているものと考えられた。

4 まとめ

国産麺用小麦として長年用いられてきた農林61号の独特な風味を形成している要因の一つは、LOX活性の高さであると考えられた。また、加水

後の生地やゆで麺の揮発性成分分析で寄与の大きかったケトン類やアルデヒド類は、不飽和脂肪酸の酸化により生成されたものと推測された。

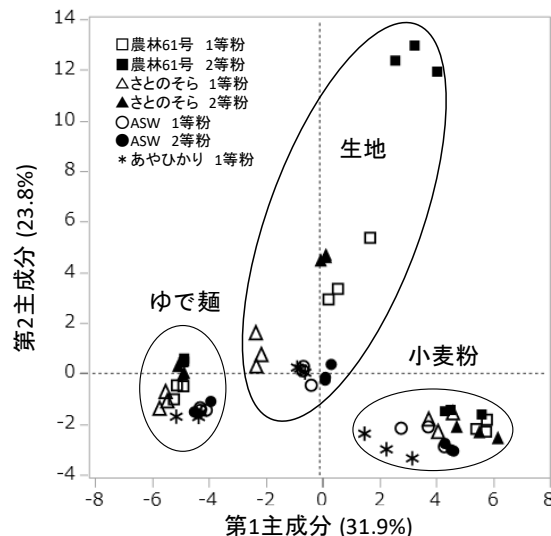


図1 揮発性成分のPCAの結果

謝辞

本研究は(公財)飯島藤十郎記念食品科学振興財団による学術研究助成(H27-14)を受けたものです。

参考文献

- 1) Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Asakura, T. and Yamada, M.: Volatile Compounds from Japanese Noodles, "Udon," and their Formation during Noodle-Making, *J Food Process. Technol.* 8:11, 2017
- 2) Narisawa, T., Nakajima, H., Umino, M., Kojima, T., Yamashita, H., Kiribuchi-Otobe, C., Yamada, M. and Asakura, T.: Cultivar differences in lipoxygenase activity affect volatile compound formation in dough from wheat mill stream flour, *J. Cereal Sci.*, 87, 231-238, 2019

うどん中の呈味成分の製造工程における変化とその品種間差の解明

成澤朋之*

Evaluation of the Changes of Taste Components in the Making Process of Udon and Its Varietal Differences

NARISAWA Tomoyuki*

抄録

国産小麦を使用したうどんの呈味成分が製造工程中でどのように形成されるか、またその品種間差が何を要因として生じているのかを明らかにすることを目的に、LC/MSを用いて小麦粉、生地、ゆで麺の有機酸、アミノ酸、糖の分析をし、呈味成分の生成に関与すると考えられた酵素について活性測定を行った。多くのアミノ酸類や糖類は生地熟成時間が長くなることに寄与が大きくなり、この変化は国内産小麦の2等粉において顕著であった。また、ゆで工程において呈味成分の寄与の減少が確認されたが、生地熟成中に増加した呈味成分が最終製品であるゆで麺へ影響していることが確認された。

キーワード：呈味成分，LC/MS，小麦，麺

1 はじめに

主に麺用として使用される国内産小麦は、現在麺用として最も使用量が多いオーストラリア産小麦「ASW」と比較して、その麺に独特な甘みや香りを有することから、製麺業者などから根強い需要がある。埼玉県では、ASWにはない地粉としての風味が好まれている「農林61号」が麺用の小麦品種として長年栽培されてきた。しかし、近年、様々な要因から、その後継品種である「さとのそら」への作付の全面転換が行われた。さとのそらについては、多収で製粉歩留も高く、うどんの色調も良好であることなど高評価である一方、製粉業者や製麺業者などの実需者から、農林61号にあったような地粉の風味が感じられないとの意見が出ており、麺の風味がよい小麦粉および小麦品種の開発が望まれている。

うどんの原材料は、主として小麦粉と食塩水という単純な組成であるために、麺の風味は原材料

* 北部研究所 食品プロジェクト担当

である小麦粉の影響を強く受ける。この小麦粉由来の味の要因としては、小麦粉自体がもつ遊離糖や遊離アミノ酸などの呈味成分だけでなく、加水、混捏、熟成などの製麺工程において、タンパク質・デンプンなどから新たに生成する呈味成分も含まれる。しかしながら、うどん中の呈味成分やその加工工程における変化に関する研究はこれまでに少ない。また、農林61号をはじめとする国内産小麦品種のもつ麺の独特な味を形成する要因に関しては未解明な点が多い。

本研究課題は、このような背景に基づき、国産小麦を使用したうどんの呈味成分が製造工程中でどのように形成されるか、またその品種間差が何を要因として生じているのかを明らかにすることで、風味の良い高付加価値麺商品を開発するための成分指標やその風味を引き出すための最適な製造条件を見いだすことを目的とした。

2 実験方法

2.1 試料

農林 61 号、さとのそらの 1 等粉、2 等粉を前田食品(株)より購入し、ASW の 1 等粉および Long 挽き粉は日清製粉(株)製のものを購入した。各種小麦粉について、一般成分を常法により測定した。加水 36.5%、食塩添加量 2%の条件で調製した生麺を 18 °C で 0 時間、2 時間および 24 時間熟成し、熟成生麺試料とした。これらの生麺について、ゆで麺の水分が 65%となるように沸騰水中で 8 分～10 分間ゆで、測定用のゆで麺を調製した。熟成生麺およびゆで麺を、既報¹⁾と同様の方法により乾燥させ粉碎したものを味成分分析用試料とした。

2.2 酵素活性測定

プロテアーゼ活性を AACC Approved Method 22-6 により、また α -アミラーゼ活性を AACC Approved Method 22-05 Format 2 により測定した。

2.3 味成分の抽出

既報¹⁾と同様の方法を用いて、各小麦粉試料および凍結乾燥粉末より味成分を抽出した。

2.4 LC/MS を使用した味成分分析

LC/MS を使用して、味成分分析を実施した。測定条件については、既報¹⁾と同様の方法を用いた。

3 結果及び考察

LC/MSにより有機酸、アミノ酸、および糖分析を行い、得られた成分値について主成分分析を実施した。結果を図 1 に示す。

小麦粉中のプロテアーゼは、1等粉よりも2等粉(ASWではLong挽き粉)で高く、2等粉においてタンパク質分解能が高いことが分かった。このことから、小麦粉へ加水を行うことで酵素が作用しやすくなり、結果として生地熟成中にアミノ酸類が増加しているものと考えられた。ASWでは有機酸類やマルトース、スクロースなどの寄与が大きく、さらに α -アミラーゼ活性も高い値を示した。

図 1 の左側には熟成時間が短いサンプルがプロットされ、右側には24時間熟成のものがプロット

されていることから、横軸は熟成時間を表していることが分かる。PC1に正の寄与をしている成分は、多くのアミノ酸および、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノースといった糖類であった。このことから、生地熟成中にアミノ酸や糖類の寄与が増加することが確認された。一方、有機酸類は生地熟成中において変化しないことが分かった。さらに、PC1の値は各種小麦粉の1等粉よりも2等粉(ASWではLong挽き粉)において大きい。このことから、高灰分の小麦粉では、これらの化合物の生成能が高いということが推測された。

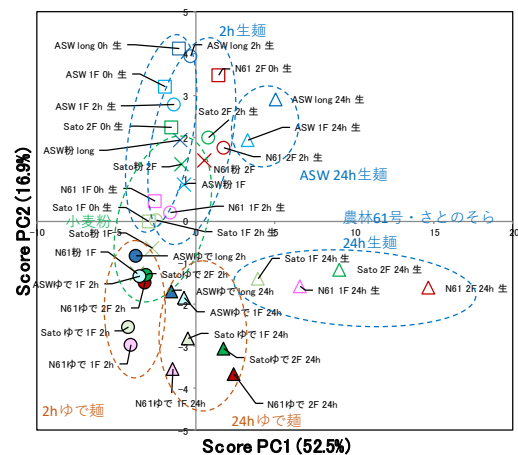


図 1 呈味成分の主成分分析結果

4 まとめ

国内産小麦は独特な味を持つと言われてきたが、これが生地熟成中における糖類やアミノ酸類の増加によるものであり、ゆで工程を経てもゆで麺中に残存していることで、国内産小麦により作成されたゆで麺の風味を形成に寄与しているものと考えられた。

謝辞

本研究は公財)飯島藤十郎記念食品科学振興財団による学術研究助成(H28-19)を受けたものです。

参考文献

- 1) 仲島日出男, 成澤朋之, 常見崇史, 富永達矢: 麺製品の高付加価値化に向けた味・香り向上技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 17, (2019) in press

次世代蓄電池技術研究開発 —マグネシウム蓄電池に関する研究—

栗原英紀* 稲本将史*

Development of Next-generation-battery —Development of Rechargeable Magnesium Battery—

KURIHARA Hideki*, INAMOTO Masashi*

抄録

次世代蓄電池の1つであるマグネシウム蓄電池の開発を行った。マグネシウム蓄電池の要素技術として、正極活物質、電解液、マグネシウム合金を開発した。これらの要素を組み合わせてマグネシウム蓄電池を構築した。蓄電池として動作することが確認された。

キーワード：バナジン酸アンモニウム，無水コハク酸，マグネシウム銅合金

1 はじめに

マグネシウム (Mg) 蓄電池は、正負極でMgイオンが反応し、電解液中をMgイオンが移動する電池である。負極に用いられるMg金属は、高いエネルギー密度を有し (Mg: 3830Ah dm⁻³; Li: 2060 Ah dm⁻³)、資源的にも豊富である (クラーク数 : Mg: 2%, Li: 0.006%)。Mg金属は、Li金属と異なり、充電時にデンドライト状に成長しないため、短絡リスクが低い。また、Mgは酸素と結合しやすいため、気体が発生しにくい。このため高い安全性が期待される。しかしながら、次の3つの課題があるため、実用化されていない。

1. 正極 : Mgイオンが正極にトラップされ充電できない。
 2. 電解液 : Mg金属が電解液と反応して不動態化する。
 3. 負極 : Mg合金の電気化学的活性が低い。
- 各課題解決のため、各要素技術の開発が行われている。

1.1 先行研究

1.1.1 正極

主に、硫化物系と酸化物系が報告されている¹⁾⁵⁾。硫化物は、Mgイオンがトラップされにくい構造が不安定であり、ハンドリングに留意が必要となる。

1.1.2 電解液

グリニャール試薬や有機ハロゲン化錯体が報告されている⁶⁾⁹⁾。しかしながら、溶媒のTHFの安定性に問題がある。安定なグライム系電解液が開発されたが、室温での動作が遅いことに課題がある。

1.1.3 負極

ビスマス等のMgイオンを吸蔵放出する材料が報告されている¹⁰⁾。溶媒が限定される等の課題がある。新しいMg合金に関する報告はない。

我々は、実用化しやすい構成で電池セルを形にする目的で次の要素開発を行った。

1.2 開発方針

1.2.1 正極

ハンドリングしやすい酸化物系、中でも高容量が

* 技術支援室 戦略プロジェクト推進担当

期待されるバナジウムキセロゲル³⁾の改良を行った。バナジウムキセロゲルは、層間に水が入っているため、Mgイオンがトラップされにくい。しかし、この水が遊離して負極が劣化することが課題であった。この水の除去を目的に高温焼成するとゲル構造が崩壊するため、課題を解決することができなかった。我々は、層間にアンモニアをピラーとして導入することにより、高温焼成による構造崩壊の抑制を図った。

1.2.2 電解液

グライム系電解液は、安定で安全である。しかし、室温では Mg 金属負極が劣化することに課題があった。劣化した Mg 金属から Mg 塩の分解物に起因する成分が検出された。我々は、リチウムイオン電池 (LiB) と同様に被膜形成を試みた。LiB で用いられているカーボネート添加剤は Mg 金属が不働態化することから、被膜形成剤として環状酸無水物を検討した。

1.2.3 負極

Mg 合金は、構造材や基材に用いるため、耐酸化性の向上を目的に開発が行われてきた。すわわち、電気化学的には活性が低いものであった。我々は、耐酸化性の低い銅 (Cu) 添加合金を開発し、Mg 蓄電池への利用を検討した。

2 実験方法

2.1 正極の開発

アンモニア挿入バナジウムキセロゲル (NVO) は、以下のように合成した。所定量の五酸化バナジウムとフッ化アンモニウムをアンモニア水に 80°C で溶解した。この溶液に硫酸を滴下し (pH < 2)、60°C で 5 時間攪拌した。析出した粒子を濾過し、水洗浄後乾燥し、290°C で 5 時間焼成して、NVO を得た (特開 2011-108478、特開 2019-053910)。

NVO の焼成温度と結晶構造の関係を TgDTA および XRD を用いて分析した。電極は、NVO、アセチレンブラックと PVdF を重量比 8:1:1 で混練

し、カーボンペーパーに塗布して作製した。

2.2 電解液の開発

環状酸化物として無水コハク酸 (SA) を用いた。電解液は、0.3M マグネシウム-ビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (MgTFSI) と 1.2M SA をトリグリム (G3) に溶解して作製した (特開 2017-022024)。

2.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金は、所定量の Mg と Cu を溶解鑄造し、0.4mm まで圧延して作製した。この合金の SA 添加 G3 電解液中での電気化学挙動は、3 極式ピーカーセルを用いて評価した。

2.4 電池セルの製造・評価

ラミネートセル用治具に開発した NVO 正極、SA 添加 G3 電解液、Cu 添加 Mg 合金を配置し、電池セルを構成した。この電池セルの充放電挙動を測定した。

3 結果及び考察

3.1 正極の開発

TgDTA による分析の結果、350°C まではゲル構造が維持されることが示唆された。これによりゲル構造を維持したまま遊離水除去 (260°C 以上焼成) が可能であると推察された。

3.2 電解液の開発

SA 添加 G3 電解液中での純 Mg の 35°C における酸化還元挙動を分析した。SA を添加しないと、還元側の電位がサイクルとともに低下するが、SA を添加すると、フラット電位が維持された。SA を添加することにより室温付近で純 Mg が安定して酸化還元することが示唆された。

3.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金の SA 添加 G3 電解液中での酸化還元挙動を図 1 に示した。汎用的な AZ31 (Al : 3%、Zn : 1%) は、電流密度を上げると、還元電位

が低下した。これは抵抗の増大を示唆しており、電解液が分解したことが推察された。一方、CZ31 (Cu: 3%, Zn: 1%) は電流密度をあげてもフラット電位が維持された。安定して充放電するためには、このフラット電位が維持される必要があり、CZ31 は AZ31 の 6 倍の電流を印加できることが示唆された。CZ31 は、Mg₂Cu 粒子が多数存在し、高い表面積を有する。このため、高い電流密度においてもフラット電位が維持されたと推察された。

3.4 電池セルの評価

NVO 正極、SA 添加 G3 電解液、Cu 添加 Mg 合金からなる電池セルの 35°Cでの充放電極曲線を図2に示した。容量 150mAhg⁻¹で 50 サイクル安定して充放電した。この結果に基づき、ラミネートセルを製造し、室温付近で蓄電池動作することを確認した。

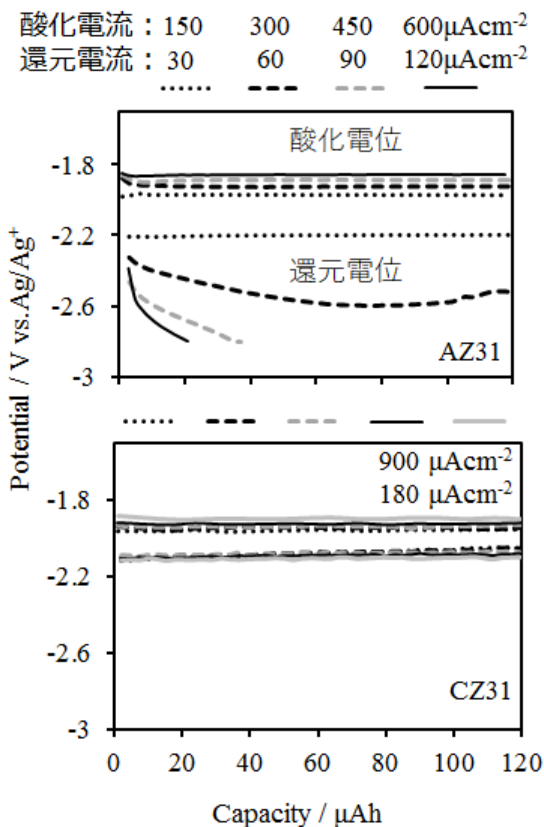


図1 Mg合金の酸化還元挙動
(W: AZ31 or CZ31, C: 活性炭電極,
R: Ag, 電解液: 0.3M MgTFSI+
0.6M SA/G3)

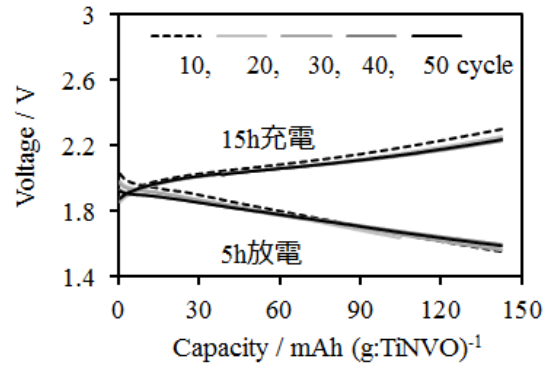


図2 CZ31-NVOの充放電曲線

4 まとめ

4.1 正極の開発

バナジウムキセロゲルにアンモニア挿入することにより、高温焼成可能で、ゲル構造維持したまま遊離水を除去できた。

4.2 電解液の開発

グライム系電解液に SA を添加することにより室温付近で Mg が安定して酸化還元した。

4.3 Mg 合金負極の開発

Cu 添加 Mg 合金は汎用合金に比べて、充電時間が 1/6 になる可能性を見出した。

4.4 電池セルの製造・評価

開発した要素技術から構成した電池セルは、室温下で、容量 150mAhg⁻¹、50 サイクル安定して充放電した。

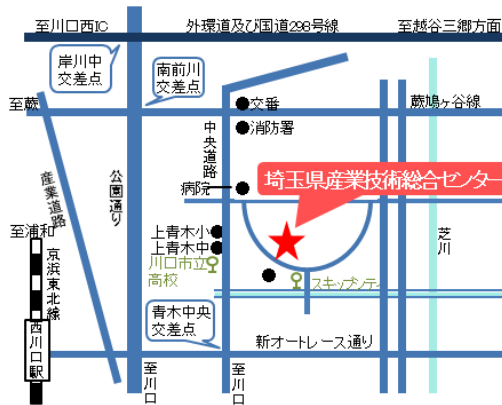
今後は、用途探索を行い、各仕様に応じて要素改良およびセル製造技術を開発し、Mg 蓄電池の実用を目指す。

参考文献

- 1) P. Novák and J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **140**, (1993) 140.
- 2) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature*, **407**, (2000) 724.
- 3) D. Imamura and M. Miyayama, *Solid State Ionics*, **161**, (2003) 173.

- 4) Q.DucTruong, M. K. Devaraju, I. Honma, *J. Power Sou.*, **361** (2017) 195.
- 5) N. Ishida, R. Nishigami, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Chem. Lett.*, **46** (2017) 1508.
- 6) T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1990) 775.
- 7) D. Aurbach, H. Gizbar, A. Schechter, O. Chusid, H. E. Gottlieb, Y. Gofer, I. Goldberg, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A115.
- 8) Y. Gofer, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Viestfrid, H. E. Gottlieb, D. Aurbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** (2006) A257.
- 9) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *Sci. Rep.* **4** (2014) 5622.
- 10) M. Matsui, H. Kuwata, D. Mori, N. Imanishi, M. Mizuhata, *Frontiers in chemistry*, **7** (2019) 7.

【問い合わせ先】



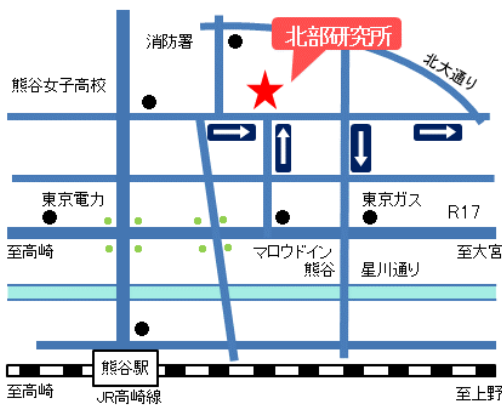
埼玉県産業技術総合センター

〒333-0844

埼玉県川口市上青木 3-12-18

TEL 048-265-1311

FAX 048-265-1334



埼玉県産業技術総合センター

北部研究所

〒360-0031

埼玉県熊谷市末広 2-133

TEL 048-521-0614

FAX 048-525-6052

平成30年度
埼玉県産業技術総合センター研究報告
Vol.17

令和元年12月発行

発行：埼玉県産業技術総合センター
〒333-0844 埼玉県川口市上青木 3-12-18
TEL 048-265-1311 (金・繰上 金) FAX 048-265-1334
URL <https://www.pref.saitama.lg.jp/saitec/>

無断複写・転載を禁じます