

# 山形県工業技術センター報告

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

No. 57 (2025)

山形県工業技術センター

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY



# 目 次

## 論 文

デザインの発想力 次の一手を引き出すみんなのデザイン……………	1
大場智博 月本久美子 木川喜裕 藤野知樹 三井俊明	
サクランボのサイズ選別・果梗グリップ両用メカニズムの 原理創案・実機具現化……………	7
齊藤梓	
イオンミリング装置による断面観察試料調製……………	11
山田直也 吉田一樹 加藤睦人	
厚膜フォトレジストの発泡対策……………	14
吉田一樹 山田直也 矢作徹 加藤睦人	
やまがたオリジナル乳酸菌を活用した発酵イノベーションの創出……………	19
長俊広 城祥子 野内義之 菅原哲也 村岡義之 遠藤和斗 紺谷明日香 樋口あかり 高砂健	
新たな県産硬質米による“濃醇辛口酒”の開発……………	28
工藤晋平 下川浩太 石垣浩佳 小倉立己 芦野祐尋 野田博行	
伝導イミュニティ試験における CDN 設計技術の確立……………	32
村山裕紀 近尚之 叶内剛広	
バルク型金属触媒の化学状態解析……………	38
櫻井孝之	
IoT 用データベースの時系列処理技術の開発……………	43
奥山隆史 中村信介 高野秀昭 多田伸吾 工藤晋平 長俊広 澤田浩之	

種々のセルロースナノファイバーと樹脂との反応塗膜の構造解析..... 47  
千葉一生 中山超 榊原圭太

抄 録 ..... 52

# CONTENTS

## Papers

Design Creativity for Everyone .....	1
Tomohiro OBA Kumiko TSUKIMOTO Yoshihiro KIKAWA Tomoki FUJINO Toshiaki MITSUI	
Designing and Developing a Mechanism for Sorting Cherries and Gripping the Stem ..	7
Azusa SAITO	
Sample Preparation by Ion Milling Equipment for Cross-sectional Observation .....	11
Naoya YAMADA Kazuki YOSHIDA Mutsuto KATO	
Optimization of Baking Conditions to Prevent Foaming in Thick-Film Photoresists .....	14
Kazuki YOSHIDA Naoya YAMADA Toru YAHAGI Mutsuto KATO	
Fermentation Innovation Using Yamagata Original Lactic Acid Bacteria .....	19
Toshihiro CHO Sachiko SHIRO Yoshiyuki NOUCHI Tetsuya SUGAWARA Yoshiyuki MURAOKA Kazuto ENDO Asuka KONTANI Akari HIGUCHI Takeshi TAKASAGO	
Development of a Rich, Dry Sake Using a New Prefectural Hard-Grain Rice .....	28
Shinpei KUDO Kota SHIMOKAWA Hiroyoshi ISHIGAKI Tatsumi OGURA Yujin ASHINO Hiroyuki NODA	
Establishment of CDN design technology for conducted immunity testing .....	32
Hiroki MURAYAMA Naoyuki KON Takehiro KANOUCHI	
Chemical state analysis of bulk metal catalysts .....	38
Takayuki SAKURAI	
Development of Time-Series Processing Technology for IoT Database .....	43
Takafumi OKUYAMA Shinsuke NAKAMURA Hideaki TAKANO Shingo TADA Shinpei KUDO Toshihiro CHO Hiroyuki SAWADA	

Investigation of the structure of coatings of various cellulose nanofibers with resin ..... 47  
Kazuki CHIBA Koyuru NAKAYAMA Keita SAKAKIBARA

Abstracts ..... 52

# デザインの発想力 次の一手を引き出すみんなのデザイン

大場智博 月本久美子 木川喜裕 藤野知樹 三井俊明

## Design Creativity for Everyone

Tomohiro OBA Kumiko TSUKIMOTO Yoshihiro KIKAWA Tomoki FUJINO Toshiaki MITSUI

### 1. 緒言

現在、県内産業全体が、デジタルトランスフォーメーションやカーボンニュートラルの促進など、急激な社会変化への対応を迫られている。しかし、これまでのやり方（下請け対応、QCDの追究、シーズ優先の開発等）だけでは対応が難しく、次の一手を導き出せない状況が続いている。このような急激な社会変化への対応には、デザイン思考（デザイナーの思考プロセスや手法を体系化し、デザインを活用できるよう整理したもの）やデザイン経営（企業・組織の存在意義の探究と新たな価値の創出を継続的に行い、企業文化を変革していく経営手法）といった広義のデザイン（以下、デザインという。）の活用が有効であり、本県では山形県デザイン振興指針（2005年度策定、2011年度改訂）において、デザインを「モノの色や形だけでなく問題解決のために計画を立てて、いろいろ創意工夫する行為」と定義<sup>1)</sup>し、当所らがその活用支援に取り組んできた。2018年には経済産業省からデザイン経営推進に関する政策提言<sup>2)</sup>がなされたが、デザインを活用できていない企業や組織は依然として多い。

そこで、本県におけるデザイン活用を促進するための新しい手法を開発することとした。

### 2 新しい手法の開発

開発手順は次のとおりとした。

- ・現状と情報を分析する（実態調査）
- ・仮説を立て解決策を考える（仮説定義）
- ・試して検証・改善を繰り返す（仮説検証）

#### 2.1 実態調査

デザインの活用が難しい要因や活用を促す方法を探るため、次の3つの方法で調査した。

##### 2.1.1 アンケート

「デザインの活用が事業の推進において重要

か」、「どんな事にデザインの活用が有効だと思うか」等を質問項目とし、デザインに関する認識を調査するアンケートを実施した。概要を表1に示す。その結果、全ての分野で約80%の方が「事業の推進においてデザインの活用は重要」と回答した。活用効果については「新たなモノ・コトを生み出す」という認識が最も多く、一方で「コミュニケーションの活性化」や「社会的変化への対応」には効果がないとする意見が多く見られ、デザインの分かりにくさが明らかとなった。

表1 アンケート

期間	令和5年7月12日～7月31日		
方法	紙, Web		
対象	県内企業	行政（山形県・市町村）	研究（県試験研究機関）
回答数	113名	1,096名	74名

##### 2.1.2 インタビュー

本県にゆかりのある広義のデザインを実践する7名のデザイナー（表2）へインタビューを実施し、現在の仕事に繋がる原体験や、能力向上のための日頃の習慣などについて調査し、デザイン的な考え方の特徴を考察した。

表2 インタビュー（敬称略、順不同）

土澤 潮	デザイン事務所ページ 代表
長谷川敦士	武蔵野美術大学 教授 株式会社コンセント 代表
酒井 聡	東北芸術工科大学 教授
吉泉 聡	TAKT PROJECT 株式会社 代表 デザイナー
吉野敏充	吉野敏充デザイン事務所 代表
萩原尚季	株式会社コロソ 代表 東北芸術工科大学 准教授
小坂橋基希	株式会社アカオニ 代表

【令和5～6年度 技術開発・改善 研究課題「次の一手を引き出す“山形版デザイン活用ハンドブック”の開発】】

### 2.1.3 文献調査

デザインの分野だけでなく、他分野（DX, SDGs, トヨタ生産方式, 工場自動化, MOT, 心理学, 中小企業の経営, ロジカルシンキング, クリティカルシンキング, スポーツマネジメント等 40 冊以上）の文献<sup>3)</sup>も幅広く調査し、思考傾向の違いや共通点を探ると共に、分かりやすい言葉の表現を検討した。

### 2.2 仮説の定義

調査結果を踏まえ、次の仮説を定義した。(図 1)

- ・県内企業ではデザインの理解が不足している。
- ・デザイン思考とデザイン経営だけでは課題解決に不十分である。

以上の仮説に基づき、分かりやすい解説と日常業務で使えるアプローチを検討した。

#### 2.2.1 分かりやすい解説

分かりやすく解説するため、様々な工夫を凝らした。ここでは 3 例を示す。

##### 1) 他の思考法と比較する

ロジカルシンキング（論理的思考）、クリティカルシンキング（批判的思考）とデザインシンキング（デザイン思考）とを比較し、思考傾向や重視する事柄、有効な場面がどのように違うのかという差を示した。

##### 2) 簡単な言葉で例える

ロジカルシンキングは「レンガを隙間なく積み重ね、横槍が入っても揺るがない説得力を得ることができる」、一方でデザイン思考は「粘土をこね、作りながら考えることで新しいものを自由に生み出すことができる」等、比喻表現を使うことでイメージしやすいようにした(図 2)。

##### 3) 身近な事例を示す

当所が支援した県内のデザイン思考やデザイン経営の具体的な事例として次の 3 件を示した。

- ① 株式会社サンカ<sup>4)</sup>(商品開発におけるデザイン思考の活用事例)
- ② 次世代自動車参入促進プロジェクト<sup>5)</sup>  
(行政プロジェクトのチームビルディングにおけるデザイン思考の活用事例)
- ③ やまがた&Dプロジェクト<sup>6)</sup>(デザイン経営を実践する勉強会の事例)

#### 2.2.2 新たなアプローチ

デザイン思考やデザイン経営は、手法としてのプロセスやフレームワークを理解することは

可能であるが、実践するのは難しい。デザイン思考は新たな価値を創出するためのプロセスであり、その効果を引き出し、組織を変革する力を持つのがデザイン経営である。それらを推進するための筋力（パワー）が必要(図 3)との仮説のもと、インタビューやこれまでの経験を基に、デザインの活用を促進するための新たなアプローチとして表 3 に示す 5 つの要素を導き、デザインの発想力と命名した。

また、その力を引き出すためのワーク手法とワークシートを立案した(表 3)。ワークは 3 名 1 チームで行う想定で設計した。



図 1 仮説の定義

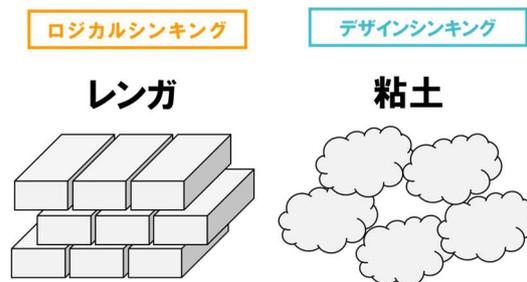


図 2 簡単な言葉で例える

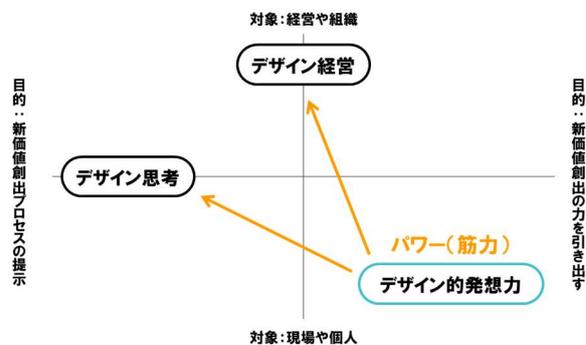


図 3 デザイン的発想力

表3 デザイン的発想力の要素とワーク（検証と改善後の最終版）

番号	要素	ワーク手法	ワークシート
①	自分をモチベートする／内発的動機を意識する	自分が誰にどのように貢献しているのかを考えることで、モチベーションを引き出すワーク。「私の仕事は、(誰)に、(何を)することで、(どんな良い状態、良い気持ちに)なってもらうことです。やっていて良かったと思うのは、(エピソード)な時です。」( )内を記入し、読み上げながら自己紹介を行う。	
②	余白を作る／想像力を掻き立てるような言葉で表現する	多角的な視点で物事を言語化することで、想像力が引き出されることを体験するワーク。 1) 自分が好きなモチーフを書く。2) モチーフを付箋で隠す。3) モチーフのご利益を3つ書く。4) ご利益を紹介し、チームメンバーにモチーフを当ててもらう。	
③	組み合わせる／異なる要素を結び付け新しいものを生み出す	物事を抽象化し、組み合わせることで新しいアイデアが発想できることを体験するワーク。 1) 2枚の要素カードを選び、上段の枠に貼り付ける。2) 要素カードの絵を自分なりに解釈し、ご利益(良い点)をカードの下に書く。3) ご利益を組み合わせることで新しいアイデアを考え、下段の枠に記入する。	
④	問いを問う／問題を捉え直して新しい問題を見つける	問題を捉え直すと、全く違う解決策を導き出せることを体験するワーク。 1) 左の枠に自身の問題と解決策を書く。2) 右側上段に、誰かになりきり問題を捉え直し、解決策を書く。3) チーム内でシートを交換し、問題と解決策を書く。4) シートを持ち主に戻し、俯瞰して問題と解決策を書く。	
⑤	作りながら考える／まず手は動かさず、手で考える	計画して作るのではなく、作りながら発想を広げることを体験するワーク。 テーマ「期待を超えていくペンケース」1) チーム内でターゲットを決める。2) インタビューする。3) 色紙でペンケースを作る。普段ペンケースを使わない方には、それに代わる“何か”を提案する。	

### 2.2.3 分かりやすい解説×デザインの発想力

分かりやすい解説と新たなアプローチを体験するワークを組み合わせ、ワークショッププログラムにまとめた。

### 2.3 検証と改善（仮説検証）

このプログラムを、表4に示す様々な職種（企業、行政、研究）による勉強会で実施した。また、開催毎にアンケートを取り、検証と改善を繰り返した。

具体的な改善点をここでは3つ示す。

#### 1) ワークの簡略化

当初、表3の①、④のワークシートは、記入する項目がもっと多かったが、時間内での思考と記入が難しかったため、簡略化しながらより効果的な内容に改善した。

#### 2) ワーク実施順番の変更

当初、表3の③と④は順番を逆に実施したが、②のワークとの繋がりを考慮し、表3の順番と

した。

#### 3) 補助する要素の追加

実施してみると、表3の②と⑤は記入の難易度が高かったため、シート内にヒントとなる文言を追加で表記することとした。

## 3 結果

### 3.1 分かりやすい解説

体験者へのアンケートでは、78%が「デザインに対する理解が深まった。」との回答であった（図4）。具体的には「日頃からデザインに対して抱いていたモヤモヤが言語化されていて納得できました。」という感想があった。

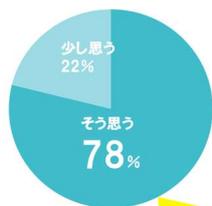
このことから、分かりやすいデザインの解説方法であることが確認できた。

### 3.2 新たなアプローチ「デザインの発想力」とワーク手法

体験者へのアンケートでは、91%が「デザインの発想力は業務に必要な力だ。」との回答であ

表4 「デザインの発想力」ワークショッププログラムの実践

1) 工業技術センター	2) 県内企業（集合開催）	3) 宮城県庁職員
令和6年2月15日／9名	令和6年2月29日／14名	令和6年7月5日／10名
		
4) 山形県市町村職員	5) 西村山地域広連携協議会	6) 県内企業（単独開催）
令和6年8月8日／18名	令和6年10月1日／11名	令和6年10月10日／9名
		



デザインに対する理解が深まった。

図4 アンケート結果1



デザインの発想力は業務に必要な力だ。

図5 アンケート結果2

った(図5)。具体的には「デザインは、自分の仕事とはかけ離れた分野だと思っていましたが、日々の業務に役立てられそうな事がいくつもありました。」という感想があった。

このことから、デザインの発想力とそのワーク手法が、課題であるデザイン活用促進のアプローチとして有効であることが確認できた。

#### 4 冊子

本研究の成果を冊子にまとめた(図6, 図7)。HPやSNSで情報発信したところ、山形新聞、日刊工業新聞にも掲載され、全国の幅広い分野から多くの問合せ(96件、令和7年10月10日時点)があった。具体的には、デザインや企画部門だけでなく、経営者、営業担当、生産現場の改善担当、人事担当、広報担当、教員(小・高・大)、支援機関職員、行政職員等、多岐にわ

たっていた。デザイン分野の専門家からの評価も高く、今後普及が望まれている内容であることが確認できた。

この冊子に関する問い合わせや配布の希望は、山形県工業技術センターのHP、または「やまがたのデザイン」のHPのお問合せフォームより連絡をいただきたい。



図6 冊子(表紙)

目次	
はじめに	2
本書の位置づけと使い方	3
第1章 イントロダクション	6
第2章 そもそも、なぜ今デザインなのか?	9
1 高いデザインへの期待度	9
2 デザインが求められる背景としての社会の変化	9
3 VUCAの時代、厄介な問題に対応するためのヒント	11
第3章 デザインとは何か?	12
1 デザインの種類と広がり	12
2 デザイン思考	13
(1) 事例「株式会社サンカとの商品開発」	14
(2) 事例「行政プロジェクトのチームビルディング」	18
3 思考法の比較	23
4 理想像としてのBTC人材	25
5 デザイン思考の課題	26
第4章 何が人を動かすのか?	27
1 ゴールデンサークル	27
2 パーパス	29
(1) 事例「やまがた&Dプロジェクト」	30
3 デザイン経営	32
第5章 デザインの発想力	33
1 デザイナーへのインタビュー	33
(1) 土澤 潮氏/デザイン事務所ページ	34
(2) 長谷川 敦士氏/武蔵野美術大学、株式会社コンセント	35
(3) 酒井 聡氏/東北芸術工科大学	36
(4) 吉泉 聡氏/TAKT PROJECT株式会社	37
(5) 吉野 敏充氏/吉野敏充デザイン事務所	38
(6) 萩原 尚季氏/株式会社コロソ、東北芸術工科大学	39
(7) 小坂橋 基希氏/株式会社アカオニ	40
2 デザインの発想力とは	41
第6章 デザインの発想力を引き出す	42
ワークショップについて	43
① 自分をモチベートする/内発的な動機を意識する	44
② 余白を作る/想像力をかき立てるような言葉で表現する	46
③ 組み合わせる/異なる要素を結びつけ、新しいものを生み出す	50
④ 問いを問う/問題を捉え直して新しい問題を見つける	54
⑤ 作りながら考える/まずは手を動かして、手で考える	58
参考タイムテーブル	63
第7章 みんなのデザイン	64
あとがき	66

図7 冊子(目次)

## 5 結 言

- 1) デザインを分かりやすく伝えるための解説方法を構築した。
- 2) デザインの活用を促進するための新しいアプローチ「デザインの発想力」と、その力を引き出すためのワークショップを開発した。

## 6) やまがた&Dプロジェクト

<https://www.yamagatanodesign.jp/report/conjugation/2628/>

## 謝 辞

デザインの発想力プログラムの検証と改善では、様々な方に体験していただき、多くの気づきを得て、ブラッシュアップすることができました。ご参加いただいた皆様に、この場を借りて御礼を申し上げます。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所の手塚 明氏には、初期のワークショップを見学いただき、冊子執筆中にも多大なるご指導とご助言をいただきました。厚く感謝を申し上げます。

株式会社コンセントの長谷川 敦士氏には、冊子の執筆にあたり、社会課題から見た本取組みの意義などについてご示唆をいただきました。深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 山形県商工観光部：山形県デザイン振興指針，2012
- 2) 経済産業省・特許庁：「デザイン経営」宣言，2018
- 3) 例えば  
荒瀬光広：1冊目に読みたいDXの教科書（なるほど図解），2022  
水野雅弘，原裕：SDGsが生み出す未来のビジネス，2020  
グロービス，嶋田毅：[実況] ロジカルシンキング教室，2011  
佐々木裕子：実践型クリティカルシンキング，2022  
田川欣哉：イノベーション・スキルセット～世界が求めるBTC型人材とその手引き，2019
- 4) 株式会社サンカ「lien」  
<https://www.yamagatanodesign.jp/andd/jirei/4911/>
- 5) 次世代自動車参入促進プロジェクト  
<https://www.yamagatanodesign.jp/report/conjugation/3431/>

# サクランボのサイズ選別・果梗グリップ両用メカニズムの 原理創案・実機具現化

齊藤 梓

Designing and Developing a Mechanism for Sorting Cherries and Gripping the Stem

Azusa SAITO

## 1 緒 言

近年、地方の人口減少や高齢化等により農業分野は深刻な人手不足となっている。山形県を代表する農産物であるサクランボも、収穫や選果、パック詰め作業の人手不足が大きな課題となっている<sup>1)</sup>。その解決策として自動化などの作業効率化が考えられるが、農産物を対象とする作業を自動化する場合、接触対象を傷つけずにハンドリングする必要があり、そのためロボットハンドが多く提案されている<sup>2,3)</sup>。サクランボの選果についても、既に提案されている自動選果機があるが<sup>4,5)</sup>、その多くは効率が重視されており、果実を傷つけてしまう場合がある。

本稿では、大阪大学ロボット機構学グループ多田隼建二郎研究室で特殊な把持機構開発について学び、研修中に創案したサクランボを傷つけずに選別・搬送工程を効率化するためのロボットハンド機構について報告する。

## 2 基本原理

### 2.1 選定作業工程について

従来のサクランボ選別作業工程の一例と本稿で目指す省力化の対象作業を表1に示す。まず収穫されたサクランボを新聞紙の上に平置きにし、図1に示す選果板によるサイズ分けを行う。選果板には各サイズの基準となる直径の穴が開いていて、作業者がサクランボの果梗を持ち、果実部分が各サイズの穴を通るか否かによりサイズを判断する。その後、果実の色付きを目視により等級分けする。その次のパック詰め工程では、サイズ・等級ごとにパック詰めするため、サクランボがサイズ・等級ごとに分類され、果梗の向きが揃った状態に整列されているとスムーズに作業できる。パック詰め作業と目視による等級分けは、品質にかかわる繊細な作業であ

るため人が行うべきと考え、本稿では、サクランボをサイズ分けすること、果梗の向きを揃えて整列させること、果梗を保持した状態で搬送することの3項目について、効率化を検討することにした。

### 2.2 提案機構について

本稿で提案する機構の単位セルは、図2に示すように開閉扉が上下に2つ並んだ構造をしていて、それぞれの扉は閉じたときでも中央に果梗が通る程度の隙間が約1mmある。図2中で青色の扉はサイズ選別を担い、黄色の扉は果梗を起立させる役割を担う。単位セル1つで1個のサクランボを処理し、機構全体は単位セルが

表1 従来のサクランボ選別作業工程

工程	作業内容	本稿の対象
1	収穫かごに入れ選別作業場まで運ぶ	
2	新聞紙の上に平置きする	
3	選果板によるサイズ選定	✓
4	目視による色選定	
5	等級ごとに整列して分ける	✓
6	各等級のパック詰め担当まで運ぶ	✓
7	一定数集まったらバックに詰める	



図1 サクランボ選果板

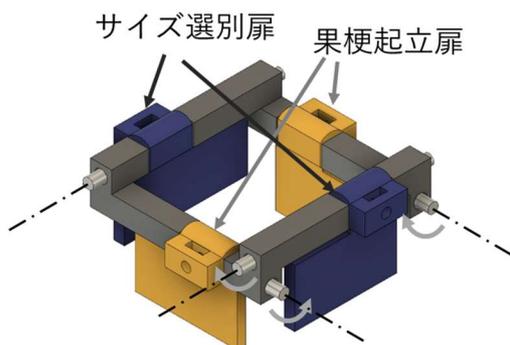


図2 提案機構の単位セル

縦横に複数個並んだもので構成される。各扉は単位セル間を渡って貫通したシャフトに結合されている。また、隣り合うシャフトは歯車で結合され、各セルのサイズ選別扉は全て同時に開閉する。果梗起立扉についても同様に各セルの扉が同時に開閉する。

本機構を使ったサイズ選別・搬送の流れを表2に、また表2の工程1~3による選果の概略図を図3に示す。選別はサイズの小さいものから順に行っていき、サイズ選別扉を基準直径以下のサクランボが下に排出される幅になるまで開く。その後、図4に示すように扉を閉じてそのサイズのサクランボの果梗を保持して搬送する。この手順を各サイズについて繰り返すことで、サイズ選別、果梗の向きの整列、果梗保持が可能になる。

表2 提案する選別作業工程

工程	作業内容	当該サイズのサクランボ
1	サイズ選別扉が閉じ果梗起立扉が開いた状態で、作業者が各セルにサクランボを置く	
2	サイズ選別扉を当該サイズが排出される幅になるまで開く	扉の下に排出される
3	サイズ選別扉を閉じる	果梗がサイズ選別扉に挟まれる
4	果梗起立扉を閉じる	果梗がセル中央に寄る
5	搬送先までロボットハンドを移動させる	果梗を保持された状態で移動する
6	果梗起立扉を全開し、サイズ選別扉を僅かに開く	搬送先に置かれる

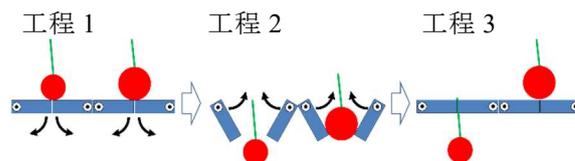


図3 提案機構によるサイズ選別の概略図

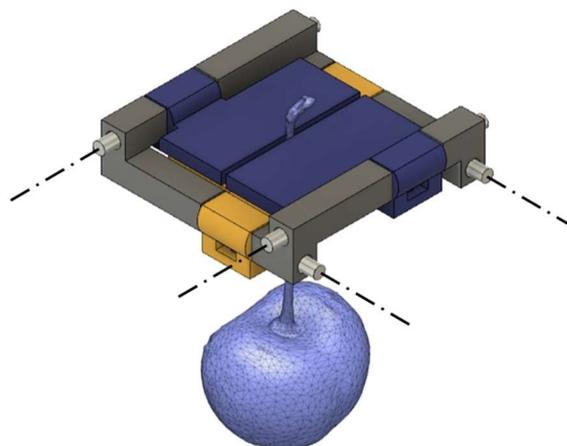


図4 単位セルによるサクランボ保持

### 3 実機具現化

#### 3.1 試験用のサクランボサンプル

本稿で取り扱うサクランボは、主な収穫時期が6月から7月に限られる青果物であり、オフシーズンに実物入手することは困難である。また、食品用ロボットハンドの開発においては、試験による食材ロスを防ぐために、形状だけでなく圧縮弾性率等も再現した食品サンプルが使用されている<sup>6-8)</sup>。本稿では、実物のサクランボを3Dスキャンして得た3Dデータをもとにサンプルを作製した。果梗部分は、3Dスキャンデータをそのまま光造形方式の3Dプリンタで造形した。果実部分はスキャンデータを編集して型

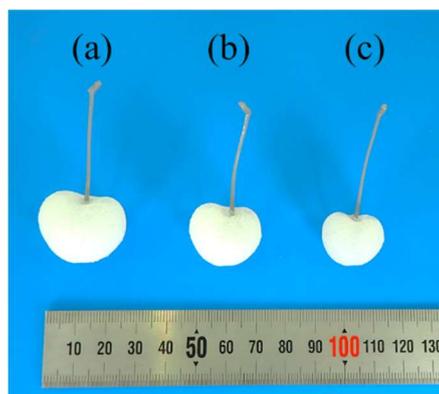


図5 選果テスト用サクランボサンプル  
(a) 2Lサイズ (b) Lサイズ (c) Mサイズ

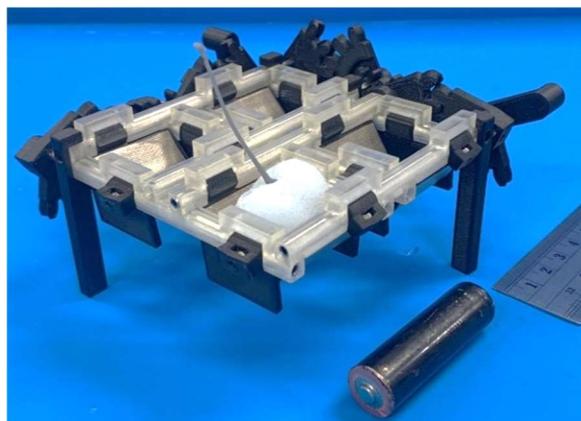


図6 2層開閉ゲート式ハンド機構

を作製し、実物の圧縮弾性率に近くなるように調整したシリコーン樹脂を成形した。このとき、果梗部分の一部をシリコーンに埋め込ませて一体化させた。3Dデータの縮尺を調整して作製した2L・L・Mサイズのサンプルを図5に示す。これらのサンプルを試作機の検証に使用した。

### 3.2 2層開閉ゲート機構の設計・試作

創案した原理に基づき、実機を設計・試作した。まず、図6に示す手で扉を開閉操作できる原理検証機を作製した。約50mm平方の単位セルを2×2に配置し、扉、歯車、シャフトガイドは、3Dプリンタで造形した。今後はさらなるユニット数での構成も考えられるが、第一次試作機においては、縦横複数並ぶユニット数として上記のように最小限の構成とした。提案機構によるサイズ選別、搬送等の機能を確認することができた。その後、図7に示すように減速ギア付きのDCモーターを組みつけて扉の開閉操作を電動化した。また、機構の外枠はアルミフレームで固定した。

## 4 実機実験

創案・実機具現化した機構の基本的な有効性を確認するため実機実験を実施した。Mサイズ2個、2Lサイズ1個のサクランボサンプルを使用して行った実験動画のコマ割りを図8に示す。各コマ左上には経過時間、左下には各コマでの作業内容に対応する表2の作業番号を示した。なお、2Lサイズのサイズ判別作業については番号にダッシュを付けた。また、各コマでのサクランボとサイズ選別扉の状態を表す概略図をMサイズについては右上に、2Lサイズについては右下に付けた。サンプルを用いた実験により、

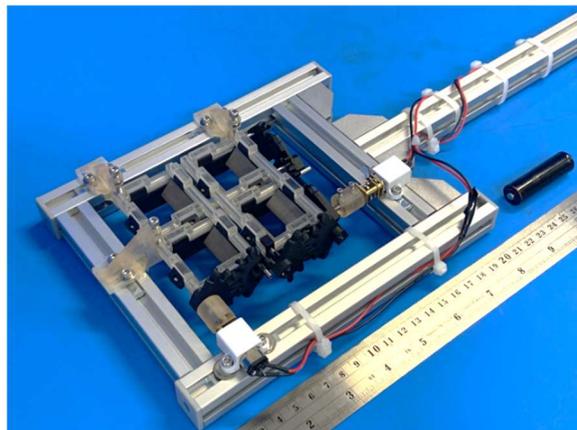


図7 試作したロボットハンド

サイズ選別、果梗の整列、搬送が可能であることを確認した。

本稿では、2×2の構成で試作したが、実用を考慮するとセル数を増やす必要がある。従来の作業では、新聞紙の上に未選別のサクランボを平置きしているが、このロボットハンドは概ね12×8の構成で新聞紙と同程度の大きさになり、96個のサクランボを処理することが可能である。この規模のセル構成を実現するためには、ハンドの軽量化等の他に、各セルにサクランボを設置することの効率化も検討する必要がある。また、サイズ選別扉を通過しなかった果実を傷つけずに低摺動で扉上に戻すための機構を検討する必要がある。

## 5 結 言

本稿では、複数個のサクランボのサイズ選別と搬送が可能な2層開閉ゲート式のロボットハンドについて原理創案、実機具現化、実機を用いた実験を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 本創案原理の基本的な有効性を確認した。
- 2) サクランボの果梗を保持し搬送することにより押し傷の発生を防ぐことが期待される。

## 謝 辞

本事業を受け入れてくださいました大阪大学大学院基礎工学研究科ロボット機構学グループ多田隈建二郎教授と研究室の皆様へ深く感謝申し上げます。また、サクランボ選別工程の省力化について、ニーズ情報をご提供いただいた那須電機株式会社様に深く感謝申し上げます。

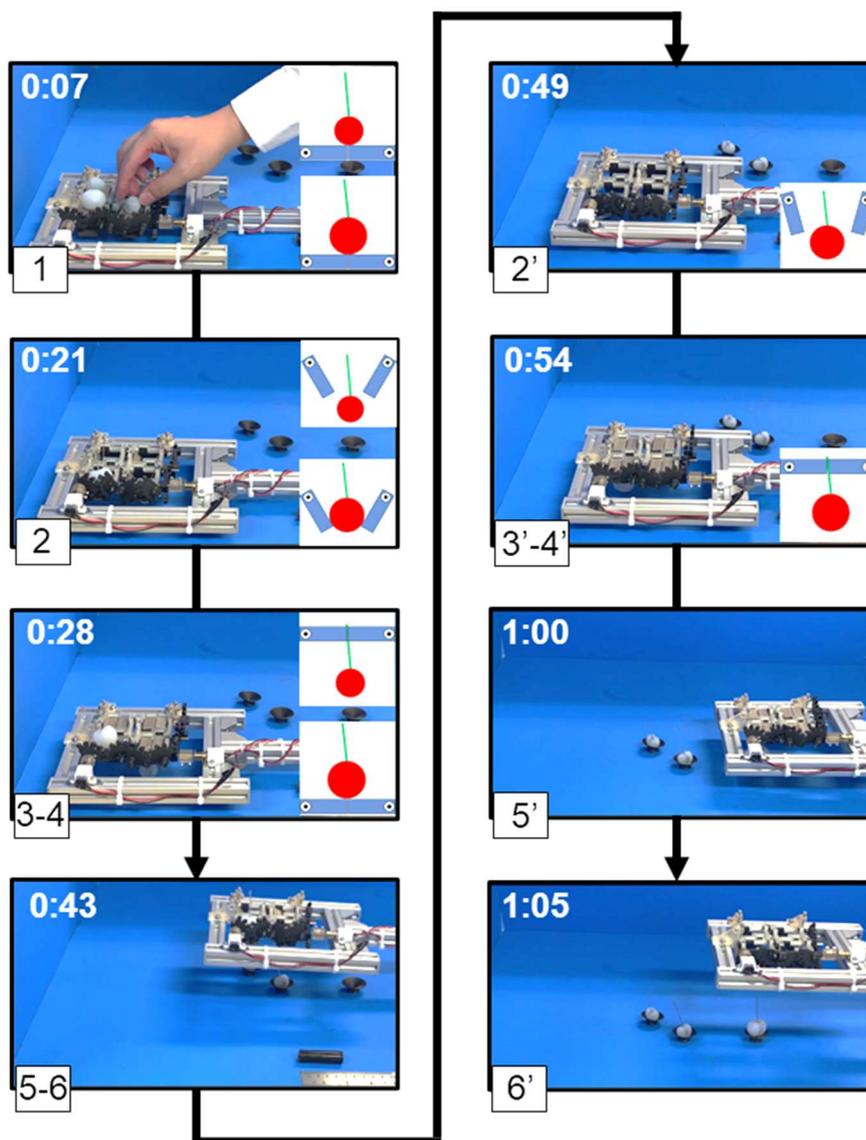


図 8 選果試験動画のコマ割り

### 文 献

- 1) 鈴木洋, 角田毅, 農村経済研究, 第 35 卷第 1 号, 2017.
- 2) Baohua Zhang, Yuanxin Xie, Jun Zhou, Kai Wang, Zhen Zhang, Computers and Electronics in Agriculture, Vol. 177, 105694, 2022.
- 3) J. F. Elfferich, Dimitra Dodou, Cosimo Della Santina, IEEE Access, vol. 10, pp. 75428-75443, 2022.
- 4) 滝口好, 実用新案登録第 3162470 号, 2010.
- 5) 田中伸明, 平井宏典, 下村義一, 高田咲子, 中川久美子, 山田久也, 特開 2008-212902, 2008.
- 6) 和田一義, 日本ロボット学会誌 Vol.42 No. 7, pp.646-655, 2024.
- 7) 亀岡将成, 渡邊洋輔, MD Nahin Islam SHIBLEE, Ajit KHOSLA, 小川純, 川上勝, 古川英光, 王忠奎, 平井慎一, Proceeding of 4DFF, OP-08. 2020.
- 8) Kai Junge, Josie Hughes, 2022 IEEE 5th International Conference on Soft Robotics (RoboSoft), Edinburgh, United Kingdom pp. 601-606, 2022.

# イオンミリング装置による断面観察試料調製

山田直也 吉田一樹 加藤睦人

## Sample Preparation by Ion Milling Equipment for Cross-sectional Observation

Naoya YAMADA Kazuki YOSHIDA Mutsuto KATO

### 1 緒 言

イオンミリング法は、真空中でイオンビームを照射して試料表面を研磨する方法であり、電子顕微鏡観察、分析試料の前処理に活用されている<sup>1),2)</sup>。当センターでは、令和3年より断面試料を作製可能なイオンミリング装置を外部利用に供しており、スパッタ、蒸着で形成した多層膜、めっき、金属組織、粉末、微小異物などの断面試料を作製する際に活用している。

装置は図1に示すように、遮蔽板側から試料断面に対してイオンビームを照射する構造であり、遮蔽板から突出した部分が加工される。作製される断面の範囲は最大約1mmと狭いが、機械研磨で生じるような加工ダメージ（研磨ダレなど）を抑制し、平滑な加工面を得ることができる。しかしながら図2に示すように、イオンミリング加工の前処理が不適切な場合、イオンビームで削られた原子が加工面に再付着する「リデポジション」が発生して観察面を覆うなど、加工安定性に課題もみられる。そこで、本報告では前処理の異なる試料を加工して、前処理が加工結果に及ぼす影響について定性的に調査した結果を報告する。

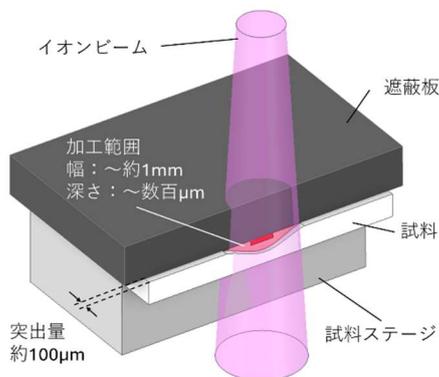


図1 イオンミリング装置の概略

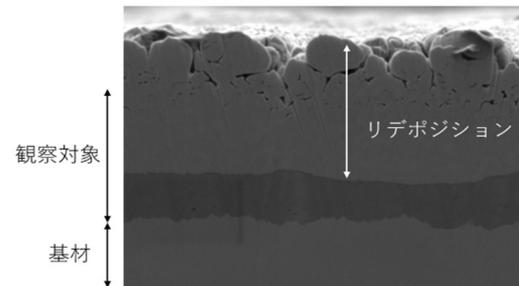


図2 リデポジションによる加工不良

### 2 実験方法

#### 2.1 加工試料の作製

加工試料としてSiウエハにCr, Auをそれぞれ50nm, 150nmとなるよう、スパッタリング装置（キャノンアネルバエンジニアリング社製：E-200S）を用いて成膜し、約8mm角となるようにへき開した基板を用意した。樹脂包埋サンプルは、G-2エポキシ（GATAN社製）とへき開した基板を、フッ素テープを貼り付けた平板に挟み込み、ホットプレートを用いて80℃で90分硬化させて作製した。作製された試料は、アルミフレーム（SUS社製）で自作した摺動研磨装置（図3(a)）を使用して、#400から#2000までのSiC砥粒を用いて粗研磨した。樹脂包埋した試料と包埋しない試料それぞれについて、図3(b)に示す試料固定バイスを使用して、研磨面がイオンビームに対して+20°、0°、-20°の角度となるように粗研磨した。それぞれの試料形状を表した模式図は表1に示すとおり。

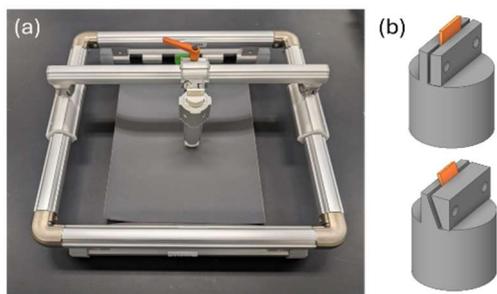


図3 前処理研磨装置の外観(a), および試料固定バイス(b)

表1 加工試料の一覧と概観

	樹脂包埋なし	樹脂包埋あり
断面の角度 ビームに対して+20°	(a)	(b)
断面の角度 ビームに対して0°	(c)	(d)
断面の角度 ビームに対して-20°	(e)	(f)

### 2.2 イオンミリング

断面加工はイオンミリング装置（日本電子社製：クロスセクションポリッシャ IB-19500CP）を使用した。主加工の Ar イオン加速電圧は 6kV で 3 時間の連続加工とし、仕上げ加工の加速電圧は 3kV で 30 分間の間欠加工（30 秒加工-60 秒休止）とした。試料表面の遮蔽板からの突出量は 100 $\mu$ m となるよう調整し、試料加工スイング機能を使用した。加工毎の条件の差異を最小限に抑えるため、 $1 \times 10^{-4}$ Pa 台の真空度に到達するまで真空引きをした状態で加工を開始した。主加工における Ar イオンビームの電流値は 180~200 $\mu$ A、仕上げ加工における電流値は約 50 $\mu$ A であった。

### 2.3 電子顕微鏡観察

イオンミリング装置で加工した断面は FE-SEM（日本電子社製 JSM-7900F）を用いて観察した。観察表面に 5nm の厚さとなるように Pt コ

ートをして加速電圧 5kV の条件で観察した。

### 3 実験結果および考察

図 4 に試料断面をビームに対して +20°, 0° として加工を行った結果を示す。樹脂包埋をしていない試料（図 4(a), (c)）では、いずれも Au, Cr の層をそれぞれ確認できるものの最表面の Au 層の上部にリデポジション（加工除去物の再付着）の層が形成されていた。これはリデポジションが試料と遮蔽板との隙間に入り込みながら堆積したものと考えられる。また断面にも無数の突起状のリデポジションが確認されており、特に断面を +20° の角度で加工した場合においては薄膜断面全体を覆う結果となった（図 4(a)）。樹脂包埋をした試料（図 4(b), (d)）では、包埋樹脂表面にわずかにリデポジションの形跡が見られるものの、観察対象である薄膜の範囲では良好な断面が形成されていた。

図 5 に樹脂包埋した試料（図 4(b), (d)）を低倍率で観察した結果を示す。ビームとなす角度を +20° とした試料（図 5(a)）では、遮蔽板と接触している樹脂表面から試料ステージ方向に数十  $\mu$ m にわたってリデポジションが発生していることが確認された。一方、イオンビームと平行な断面をもつ試料を加工した場合には広範囲のリデポジションは確認されなかった（図 5(b)）。表 1(a), (b) のような試料状態にある場合、イオンビームによって加工除去される体積が増えることに起因してリデポジションも発生しやすい状態であったといえる。図 4, 図 5 の結果から遮蔽板付近に多く発生するリデポジションが包埋樹脂の層に形成されることで、観察箇所

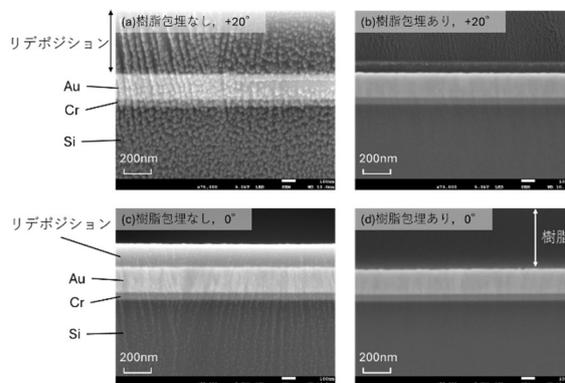


図4 断面観察結果  
(断面がビームに対して 0°, +20°)

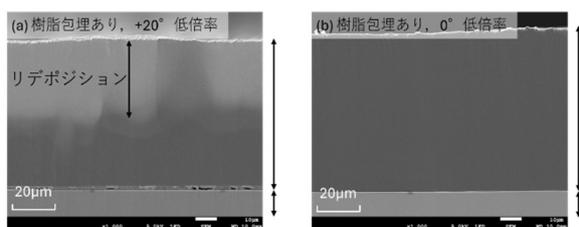


図5 断面観察結果（低倍率，樹脂包埋試料の断面がビームに対して0°，+20°）

で良好な断面を形成できることを確認した。

図6に試料断面をビームに対して-20°となるように前処理研磨してイオンミリング加工を行った結果を示す。これらは加工除去体積を最小限にするように前処理したものである。図6(a)に示すように樹脂包埋をしなかった試料では，他の試料でも観察されたような試料表面へのリデポジションが確認された。樹脂包埋の有無に関わらず試料断面にはリデポジションは確認されず，薄膜を良好に確認できる。ただし試料表面の突き出し量が100µm，ビームとなす角が-20°の場合，幾何学的な位置関係上，試料厚み方向の加工幅は約280µmであり（図6(c)），試料内の観察対象の位置に注意が必要となる。

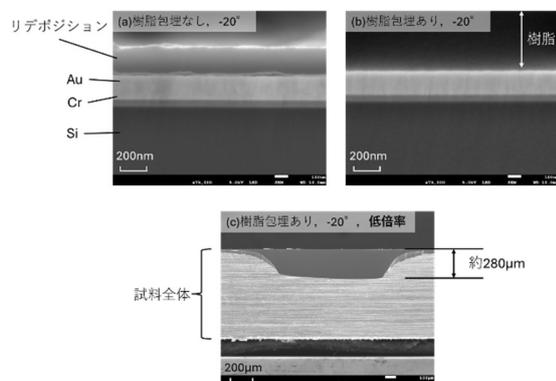


図6 断面観察結果（低倍率，樹脂包埋試料の断面がビームに対して-20°）

#### 4 結 言

本報告ではイオンミリング加工における断面作製の前処理について，樹脂包埋の有無と粗研磨面の角度が加工結果に及ぼす影響を調査した。電子顕微鏡観察の結果により定性的に以下の知見が得られた。

- 1) 樹脂包埋をすることで樹脂層にリデポジションを付着させて，観察箇所を良好な加

工面とすることができる。

- 2) 加工体積が少なくなるように試料の前処理研磨面の角度を変えることでリデポジションを低減できることを確認した。

#### 文 献

- 1) 金子朝子，高須久幸：表面技術，66(12) (2015) pp581-585.
- 2) 近藤千尋：奈良県産業振興総合センター研究報告，No.47 (2021) pp28-30.

# 厚膜フォトレジストの発泡対策

吉田一樹 山田直也 矢作徹 加藤睦人

Optimization of Baking Conditions to Prevent Foaming in Thick-Film Photoresists

Kazuki YOSHIDA Naoya YAMADA Toru YAHAGI Mutsuto KATO

**Abstract** Thick-film photoresists are used in advanced lithography to form electroplating underlayers, dry-etching masks, and three-dimensional microstructures. However, thick-film photoresists usually make foam during exposure, which can severely degrade pattern quality, particularly in high-viscosity, solvent-rich resists. In this study, we investigated prebake conditions to suppress foaming in novolac-based positive-type thick-film photoresists by evaluating residual solvent amount through weight loss. Each of the commercial photoresists, AZP4620 (Merck Electronics) and PMER P-HA1300 PM (Tokyo Ohka Kogyo), was spin-coated on quartz substrates. The substrates were prebaked on a hot plate at 110 °C or 120 °C for varying durations (10–60 min), and the residual solvent content was estimated from the reduction in sample weight. Since nitrogen gas generated during exposure can be trapped by residual solvent, incomplete solvent removal leads to bubble formation within the coated resist. For AZP4620, the weight-loss ratio approached saturation after 20 min at 110 °C and 30 min at 120 °C, indicating sufficient solvent evaporation. In contrast, PMER P-HA1300 PM exhibited saturation only after 30 min at 120 °C. In the case of prebaking at 110 °C, the weight loss did not saturate. Under the optimized conditions (AZP4620:  $\geq 110$  °C  $\times$  20 min; PMER:  $\geq 120$  °C  $\times$  30 min), both resists achieved stable, bubble-free pattern formation during exposure and development. These results demonstrate that the optimization of prebake temperature and time is critical for removing residual solvent and suppressing bubbles in thick-film photoresists. The experimental approach based on mass variation provides a simple and quantitative means of assessing residual solvent content. The established parameters offer practical guidelines for optimizing lithography processes using thick-film positive-type photoresists, contributing to improved pattern quality and process stability in microfabrication.

## 1 緒 言

フォトリソグラフィ (Photolithography) は、フォトレジスト (Photoresist: 感光性樹脂) を基板平面上に塗布し、任意の箇所にフォトレジストが反応する波長を含んだ光を照射して部分的に薬液に溶解するような化学変化を引き起こし、現像液に浸漬することでパターンを形成する技術である。フォトレジストは用途によって粘度や組成が異なり、基板への塗布条件によって膜厚が変化する。

厚膜フォトレジストは高粘度であり、基板上に数 10 $\mu$ m の厚膜を形成可能であることから、めっきやドライエッチング時のマスク、3次元立体形状 (曲面, 多段構造等) の創生に用いられている。基板上にレジストを塗布するためには一般的にスピコート法が用いられる。この

方法は、基板を任意のスピードで回転させることで溶液を塗布する方法である。レジスト塗布後、基板を加熱してフォトレジスト中の溶媒を揮発させ (プリベーク), 露光機へと基板をセットして光を照射後、現像を行うことで微細パターンを形成する。

本研究では、紫外線と反応してアルカリ性溶液に可溶になるノボラック系ポジ型フォトレジストの発泡対策を検討した。ノボラック系フォトレジストは光と反応する際に窒素 (N<sub>2</sub>) ガスを発生させるが、フォトレジスト塗布後のプリベーク工程が不十分な場合、膜中に残った残留溶媒によって N<sub>2</sub> ガスが吸着されることが報告されている<sup>1)</sup>。厚膜フォトレジストは、半導体プロセスで一般的に用いられるフォトレジストと比較すると数倍から数十倍の厚さであること

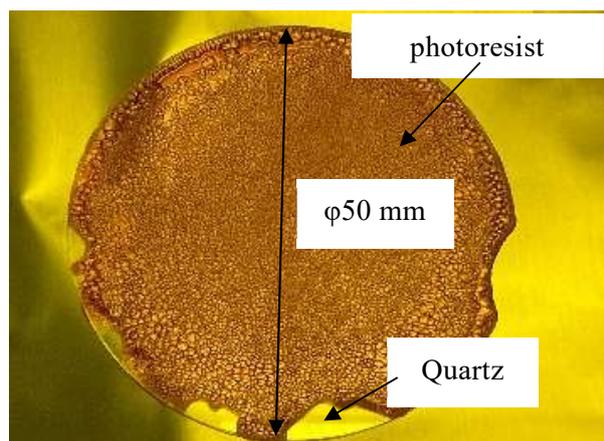


Fig.1 An example of foam formation in PMER P-HA1300 PM photoresist (30  $\mu\text{m}$ ) coated on quartz substrate without prebake.

から、膜中の多量の溶媒と露光時に発生する  $\text{N}_2$  ガスが表面に到達して揮発、脱離しづらい傾向がある。このためプリベークが不十分な場合に膜全体が泡立ち (Fig.1)、目的のフォトレジスト形状を得ることが困難となる。

本報告では、レジスト中の溶媒を十分に揮発させ、残留溶媒による発泡を抑制する条件を調査した。具体的には厚膜フォトレジストを塗布した後のサンプルプリベーク温度と加熱時間に伴うサンプルの重量変化から膜中の残留溶媒量の飽和を評価し、現像後のフォトレジストの発泡の有無を比較検討した結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 フォトレジスト塗布

本研究では厚膜フォトレジストとしてノボラック系ポジ型フォトレジスト AZP4620 (メルクエレクトロニクス) と PMER P-HA1300 PM (東京応化工業) を使用して実験を行った。また基板として直径 50mm, 厚さ 0.5mm の合成石英を使用し, SPM 洗浄 (硫酸, 過酸化水素水混合液による洗浄), 超純水による流水洗浄を行い, 有機不純物および付着物を除去した。洗浄後の基板は水分除去のために 100°C のオーブンで 10 分間加熱した。加熱乾燥後, 基板上にフォトレジストをスピコートにより形成した。各フォトレジストのスピコート条件 (タイムチャート) を Fig. 2, 3 に示す。基板を台座へとセットし, それぞれのフォトレジストを全体に滴下後スピコートした。厚膜を得るために AZP4620 にお

いてはスピコート後 100°C, 10 分の仮ベークを実施し, 同一サンプルに対して同様の手順で 2 層目を重ね塗りした。プリベーク条件は 1 層目塗布後の条件を固定し, 2 層目を塗布した後のベーク条件を検討した。PMER については 1 度の塗布で十分な膜厚が得られたため重ね塗りは実施していない。

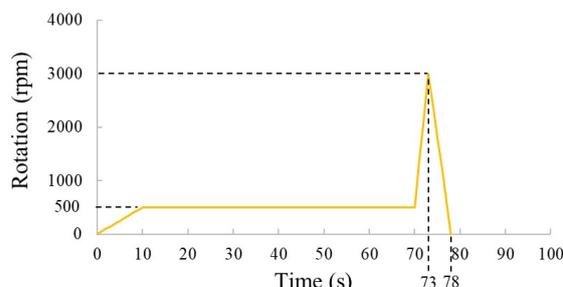


Fig.2 Time chart of AZP4620 spin coating steps.

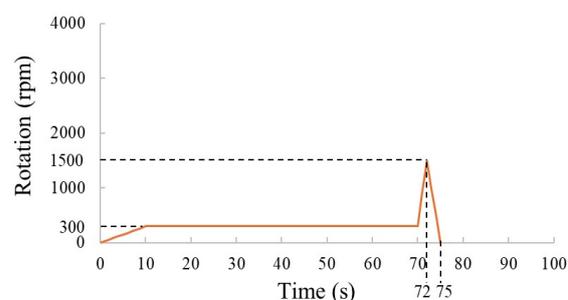


Fig.3 Time chart of PMER P-HA1300 PM spin coating steps.

### 2.2 残留溶媒評価方法

スピコートしたフォトレジストの残留溶媒量をサンプルの重量変化によって評価した。スピコート前の基板重量 ( $M_{\text{wafer}}$ ) を電子天秤にて測定後, フォトレジストをスピコートした基板重量 ( $M_{\text{spin}}$ ) を測定し, 基板重量を差し引くことでフォトレジストの重量 ( $A: M_{\text{spin}} - M_{\text{wafer}}$ ) を算出した。

プリベークはホットプレートを使用し, 温度 110°C または 120°C で加熱した。ベーク時間は 10, 20, 30, 60 分とし, 時間条件ごとに基板を準備した。所定のベーク時間経過後, ベーク後基板重量 ( $M_{\text{bake}}$ ) を測定したのちに基板重量 ( $M_{\text{wafer}}$ ) を差し引くことで, ベーク後のフォトレジスト重量 ( $B: M_{\text{bake}} - M_{\text{wafer}}$ ) を求めた。プリベーク前後でのフォトレジスト重量の差分 ( $A - B$ ) からフォトレジスト重量減少量を算出した。重量減少割合はプリベーク前のフォトレジスト重量 ( $A$ ) を基準として減少した重量比率 (%) を表

したものである。重量減少割合の計算式を以下に示す。

$$\text{重量減少割合 (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

溶媒の揮発量が多いほど重量減少割合は大きな値となり、飽和傾向がみられたとき膜中の溶媒が十分揮発したと考えられる。このことから重量減少割合が飽和する条件を求めることによってレジストの発泡を低減する条件を求めた。

### 2.3 パターニング試験方法

2.2 で得られたプリベーク条件を基にパターニング試験を実施した。基板にはプリベーク条件検討時と同様に直径 50mm、厚さ 0.5mm の合成石英を使用し、フォトレジスト塗布前の処理も同様に実施した。Fig.4 に示すテストパターンを転写したフォトマスクを用いて高圧水銀ランプによる露光後、東京応化工業製の現像液 NMD-

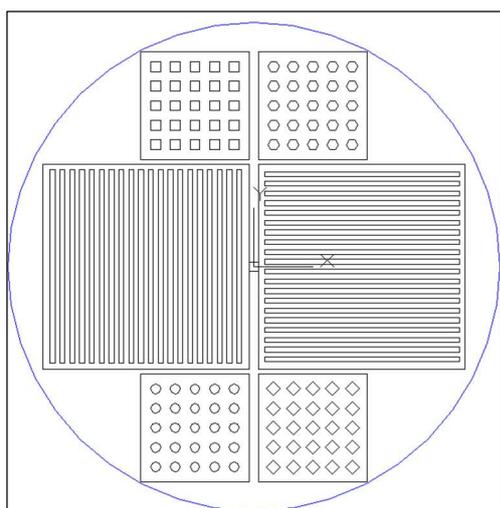


Fig.4 Lithography test pattern used to evaluate the foaming prevention conditions.

3 (テトラメチルアンモニウム水酸化物 (Tetramethylammonium Hydroxide: TMAH) ベース現像液) と P-7G (PMER 専用現像液) を用いて現像を行った。本研究におけるパターニングプロセスの詳細条件を Table 1 に示す。パターニング後のレジストの状態を光学顕微鏡で確認し発泡の有無について評価した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 残留溶媒評価, プリベーク条件検討

Fig.5 に AZP4620 を塗布した基板のプリベーク温度ごとの時間に対するフォトレジスト重量減少割合を示す。縦軸が重量減少割合、横軸はプリベーク時間である。Fig.5 よりプリベーク温度 110°Cでは 20 分以降、120°Cでは 30 分以降で重量減少割合が飽和する傾向が見られ、レジスト中の溶媒を十分に除去されていると考えられる。

同様に Fig. 6 に PMER の残留溶媒評価結果を

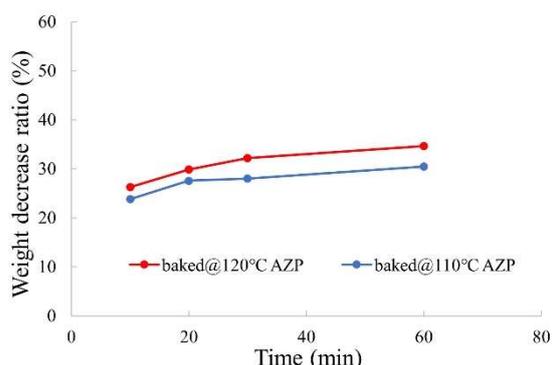


Fig.5 Residual solvent estimation in AZP4620 photoresist based on prebake time and saturation of weight decrease ratio.

Table 1 Lithography process conditions applied to AZP4620 and PMER photoresists.

Process	AZP4620	PMER P-HA1300 PM
Spin coat (speed, time)	500rpm, 60s ×2	300rpm, 60s
Prebake (temperature, time)	1st: 100 °C, 5 min, 2nd: 110 °C, 30 min	65 °C, 5 min + 120 °C, 30 min
Exposure time (High-pressure mercury lamp)	540s (3200 mJ/ cm <sup>2</sup> @365nm)	360s (2100 mJ/ cm <sup>2</sup> @365 nm)
Development	NMD-3, 7min×2 ⇒ DI water rinse	P-7G, 5min + 3min ⇒ DI water rinse

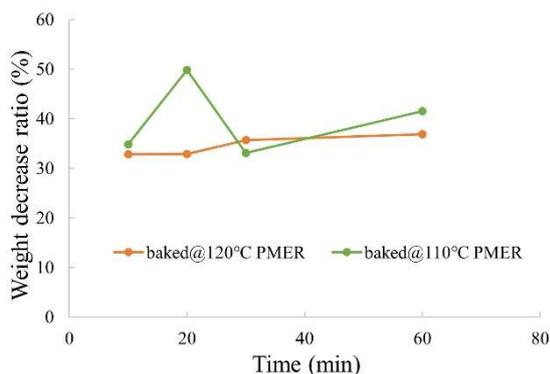


Fig. 6 Residual solvent estimation in PMER P-HA1300 PM photoresist based on prebake time.

示す。プリベーク温度 110°Cでは飽和傾向が見られず、120°Cにおいて30分以上で飽和傾向が見られた。110°Cのサンプルはプリベークによる硬化が不十分であったために実験途中の搬送過程でフォトレジストが実験器具に付着、剥離したことで重量が正確に測定できなかったことが予想される。ピンセットを使用しないハンドリングや他の実験器具へレジストが付着しないように保護するといった工夫を加えることでより正確な評価が可能になると考えられる。

以上の結果から AZP4620 では 110°C, 20 分以上, PMER では 120°C, 30 分以上のプリベークを行うことで重量減少割合が飽和し, レジスト中の残留溶媒が十分に揮発するものと考えられる。次節において, 本実験で得られたプリベーク条件を使用してパターニング実験を行い, プロセスに適用可能か評価した結果を示す。

### 3.2 パターニング試験結果

3.1 にて得られたプリベーク条件を基に各レジストのパターニング実験を行った。フォトマスク作成 (Fig.4 のパターン) の際に CAD 図右下部分のパターンがうまく転写されずブランクとなったため本試験結果においてもブランク部分が形成された。

Fig.7 に AZP4620 を使用したパターニング結果を示す。いずれのパターンも良好にパターニングすることができた。基板エッジでレジストが現像されずに残った部分が存在するが, スピンコート時に外周部の膜厚が厚くなるエッジビードによるものと考えられる。これについてはスピンコート条件の改善が必要である<sup>2)</sup>。また Fig.7(a)より縦縞パターンの一部においてわずかにレ

ジストに発泡がみられた。これはレジスト塗布時の膜厚ばらつきや, プリベーク時の熱分布による影響が考えられるがプリベーク時間を延ばすことによって改善可能と考えられる。Fig.7(b)にサンプル中央部分の光学顕微鏡像を示す。パタンの角がシャープに形成されており, レジスト残渣も見られないことから数 100 $\mu$ m 程度のパターンが形成可能であることが示された。

続いて Fig.8 に PMER P-HA1300 PM を使用したパターニング結果を示す。AZP4620 同様, いずれのパターンも良好に形成することができた。AZP4620 同様, PMER においても基板外周部にエッジビードが見られた。Fig.8(a)において PMER ではレジストの発泡が見られなかったが, 部分的にレジストが残る部分が生じた。扇子らによって PMER レジストを 140°C でベークした際に感光成分が分解されることが報告されており<sup>1)</sup>, 本実験においてもわずかにレジスト中の感光成分が劣化し, 現像後にレジストが残ったものと考えられる。サンプル中央周辺の光学顕微鏡観察像を Fig.8(b)に示す。観察領域におい

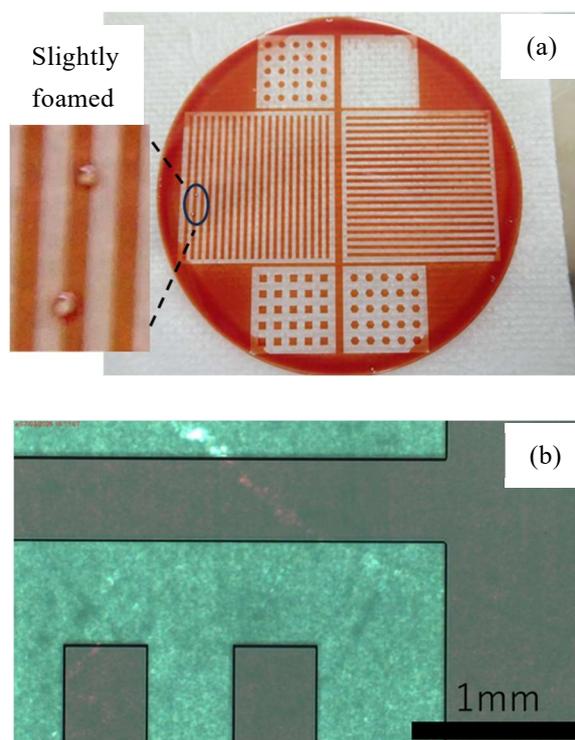


Fig.7 Test patterning results using AZP4620 photoresist. (a) Photograph of the patterned sample, with a close-up view showing slightly foamed resist. (b) Optical microscope image of the stripe pattern.

てレジストの残膜は観察されず、パタンの形状も良好であるため AZP4620 同様に数 100 $\mu$ m 程度のパタンが形成可能であることが示された。ここで、レジストのエッジ部分に皺のような模様がみられるがこれはレジストが乾燥する際に内部で対流が発生したことによるものと考えられる<sup>1,3)</sup>。この現象はレジスト溶媒雰囲気化で徐々に膜乾燥を行うプロセスの工夫により改善される可能性がある<sup>1,3)</sup>。

HA1300 PM のフォトリソグラフィプロセスにおいてプリベーク条件を調整することで、露光、現像時におけるレジストの発泡が低減され、パタン形成が可能であった。

## 文 献

- 1) 扇子 義久, 関口 淳: 電子情報通信学会論文誌 C, Vol.J86-C, No.12, pp.1350-1359
- 2) 中道 修平, 田中 宏幸, 居村 史人, 野田 周一, クンプアン ソマワン, 原 史朗: 応用物理学会学術講演会講演予稿集 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 2020. p. 1817-1817.
- 3) 坪田 実: 色材協会誌, 2009, 82 巻, 6 号, p. 250-256, 公開日 2009/09/20,

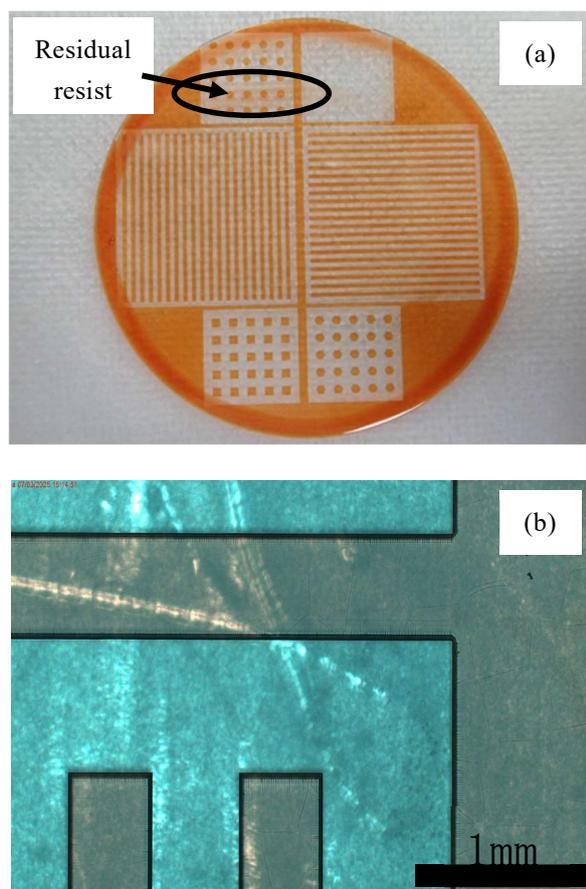


Fig.8 Test patterning results using PMER P-HA1300 PM photoresist. (a) Photograph of the patterned sample. (b) Optical microscope image of the stripe pattern.

## 4 結 言

厚膜レジストを用いたフォトリソグラフィについて、レジスト発泡低減条件を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) フォトレジストスピンコート後の重量変化から重量減少割合を測定することで残留溶媒量の変化を評価可能であった。
- 2) 厚膜フォトレジスト AZP4620, PMER P-

# やまがたオリジナル乳酸菌を活用した発酵イノベーションの創出

長俊広 城祥子 野内義之 菅原哲也 村岡義之  
遠藤和斗\* 紺谷明日香\*\* 樋口あかり\*\*\* 高砂健\*\*\*\*

Fermentation Innovation Using Yamagata Original Lactic Acid Bacteria

Toshihiro CHO Sachiko SHIRO Yoshiyuki NOUCHI Tetsuya SUGAWARA\* Yoshiyuki MURAOKA  
Kazuto ENDO\*\* Asuka KONTANI\*\*\* Akari HIGUCHI\*\*\*\* Takeshi TAKASAGO\*\*\*\*\*

## 1 緒言

山形県工業技術センターでは、令和元年度に経済産業省の「地域イノベーション基盤整備事業」に採択され、発酵食品の試作ラインや各種分析評価装置の整備を進めた。令和3年5月には「発酵試作支援センター」を開所し、県内企業および大学等と連携して、新規発酵食品の開発を推進している。

本研究は、山形県産農産物等から分離した乳酸菌を活用し、新たな発酵食品の開発を進め、地域産業の発展を目指すものである。平成29～31年度に実施した「山形オリジナル乳酸菌の分離選抜と新規発酵食品の開発」事業<sup>1)</sup>においては、県産農産物から約800株の乳酸菌の分離に成功しており、本事業ではそれらの活用を図るとともに、新たに漬物から乳酸菌を分離し、その特性評価および食品加工への応用可能性について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 乳酸菌の分離源

乳酸菌の分離源として、農事組合法人大石田漬物組合（山形県大石田町）が製造した「べそら漬け」を用いた。令和3～5年の製造工程において、ナスおよび漬け液をサンプリングし、乳酸菌分離の材料とした。

### 2.2 乳酸菌の分離

サンプルをリン酸緩衝生理食塩水で適宜希釈し、1 mg/L アジ化ナトリウムおよび1 mg/L シクロヘキシミドを添加したBCP加プレートカウントアガー培地（島津ダイアグノスティクス）を用いて混積培養法により実施した。35℃で72時間培養後、黄変コロニーを分離した。

### 2.3 乳酸菌の同定

取得した菌株はMALDI-biotyper<sup>®</sup>（Bruker）を用いて菌種同定を行った（図1）。対象菌株をMRS培地で35℃、48時間培養後、得られたコロニーを水およびエタノールで洗浄し、ギ酸・アセトニトリル混液に懸濁して試料とした。試料1 μLにマトリクス試薬（HCCA）1 μLを添加・乾燥させ、測定を行った。

### 2.4 IR-biotyper<sup>®</sup>による乳酸菌の分類

IR-biotyper<sup>®</sup>（Bruker）は、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）を用いた微生物識別システムである（図2）。対象菌株をMRS培地で35℃、48時間培養し、得られた菌体を水で洗浄後、水・エタノールで破碎懸濁した。サンプル15 μLを専用プレートに滴下・乾燥後、測定を実施した。



図1 MALDI-biotyper<sup>®</sup>



図2 IR-biotyper<sup>®</sup>

【令和3～6年度 やまがた発酵食品開発支援事業 やまがたオリジナル乳酸菌を活用した発酵イノベーションの創出】 \* 山形県農業総合研究センター食品加工開発部, \*\* 山形県村山総合支庁農業技術普及課, \*\*\* 山形県村山総合支庁西村山農業技術普及課, \*\*\*\* 山形県農林水産部農業技術環境課

## 2.5 乳酸菌の菌体外多糖 (EPS) 生産性調査

MRS 培地を用いて測定対象菌株を 35°C で 48 時間培養した。培養液を遠心分離し、上清を回収後、エタノール沈殿を 2 回繰り返した。得られた沈殿物を蒸留水に溶解し、測定用サンプルとした。サンプル 0.5 mL に 5% フェノール溶液 0.5 mL を加え混合し、濃硫酸 2.5 mL を加えて混合した。20 分静置後、吸光度 (490nm) を測定し、予め作成したグルコース検量線より総糖濃度を算出し、EPS 濃度とした。

## 2.6 豆乳ヨーグルト試作試験

市販の無調整豆乳を用いた発酵試験を実施した。MRS 培地で培養した乳酸菌を洗浄し、乳酸菌懸濁液を豆乳に接種して 30°C で 9 時間培養した。

## 2.7 乳酸発酵パンの試作試験

### 2.7.1 供試乳酸菌

「山形オリジナル乳酸菌の分離選抜と新規発酵食品の開発」事業<sup>1)</sup>において、山形県産サクランボから分離した乳酸菌を用いた。

### 2.7.2 小麦粉発酵試験

山形県農業総合研究センターと連携し、サクランボ由来乳酸菌 46 株を用いた小麦粉培地発酵試験を実施した (表 1)。すなわち、小麦粉 (パン用強力粉セイヴァリー, 日清製粉) 15g, 滅菌水 12g に乳酸菌数  $10^7$  cells/g となるように乳酸菌懸濁液 3mL (対照区は滅菌水) を添加し調製した。調製したサンプルを滅菌済みの蓋付容器に入れて 30°C, 48 時間発酵させた。経時的に、乳酸菌数, pH, 総酸度を測定し、発酵経過を観察した。

### 2.7.3 製パン試験 1

ショートニング以外の粉体原料を混和後、発酵種および水を加えて混練した (表 2, 表 3)。乳酸菌は表 1 に示した株を使用した。混合物をホームベーカリー (HB-100, HBH-100, HBK-101, MK 精工) に投入し、捏ね開始 3 分後にショートニングを添加した。食パンモード、焼き色「濃いめ」に設定し、各区 1 斤サイズを 1 本ずつ焼成した。焼成後のパンは 1 時間以上放冷したのち、ポリプロピレン袋に封入し、室温 (23°C) で保存した。焼成翌日に高さ、重量を計測後、物性および含水率の測定を行った。なお、R87 及

び S2201 のみ、ショートニング以外を混和後、発酵種と水を加え、混和物をホームベーカリーに入れ、混和開始 3 分後にショートニングを投入し、計 25 分混捏した。その後 10 分間生地を休め、生地を重量で 2 等分して成型し、半斤型に入れてドウコンディショナー (QBD-208DCLS1-MY, マルゼン, 40°C, 85RH) で生地が型上 0.5 cm になるまで発酵させた (約 40 分間)。そして、200°C で予熱したマルチクッカー (LPC-6 型, ラショナルジャパン) に入れ、シャワーボタンで 1 回霧吹きしたのちドライヒート 200°C, 湿度 100%, 風 1/2 の条件で 25 分間焼成した。

表 1 サクランボ由来乳酸菌

乳酸菌	分離元	属種
R87	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
C441	ナボレオン	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R34	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R81	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R83	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R87	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R89	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R810	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R811	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R812	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R814	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R815	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R816	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
R84	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i>
R88	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i>
R813	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i>
R430	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i>
R818	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R820	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R824	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R828	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R830	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R838	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R839	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R85	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R89	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R83	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>dextranicum</i>
R833	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>dextranicum</i>
S1101	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S1103	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S1104	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S1106	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S1901	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S1902	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
S12	紅秀峰	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
S112	紅秀峰	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
S117	紅秀峰	<i>Lactococcus lactis</i>
S19	紅秀峰	<i>Lactococcus lactis</i>
S2121	紅秀峰	<i>Lactococcus lactis</i>
S2171	紅秀峰	<i>Leuconostoc citrium</i>
U11	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
U112	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
U113	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
U114	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
U119	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
U120	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>

表 2 製パン試験 1 (配合比)

試験区	対照区		乳酸菌添加区	
	原料	重量(g)	ベーカース%	重量(g)
小麦粉	280.00	100.00	252.00	90.00
水	182.00	65.00	154.05	55.02
グラニュー糖	14.00	5.00	14.00	5.00
食塩	2.80	1.00	2.75	0.98
ドライイースト	2.80	1.00	2.80	1.00
ショートニング*	14.00	5.00	14.00	5.00
発酵種	0.00	0.00	56.00	20.00
合計	495.60		495.60	

表 3 製パン試験 1 (発酵種)

発酵種内訳	重量(g)	ベーカース%
小麦粉	28.00	10.00
水	22.40	8.00
乳酸菌懸濁液	5.60	2.00
うち水	5.55	1.98
うち食塩 (生理食塩水分)	0.05	0.02
合計	56.00	

### 2.7.4 製パン試験 2

再現性の確認のため、2.7.3 と同一条件で乳酸菌を使用した製パン試験を実施した。乳酸菌は表 4 に示した株を使用した。焼成後は 1 時間以上放冷したのち、ポリプロピレン袋に封入し、室温で保存した。焼成 1 日後に高さ、重量、含水率、物性（最大応力、凝集性）を測定し、焼成 4 日後および 8 日後に含水率および物性を同様に測定した。含水率および物性測定用の切片は、アルミラミネートスタンドパックに 2 重に封入し、25°C で調査日まで保存した。

表 4 使用乳酸菌 5 株

乳酸菌	分離源	属種
R87	佐藤錦	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
R611	佐藤錦	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>
S1902	紅秀峰	<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>
C441	ナボレオン	<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i>
U11	南陽	<i>Lactococcus lactis</i> subsp. <i>lactis</i>

## 2.8 各種分析

### 2.8.1 乳酸菌数および pH の計測

BCP 加プレートカウントアガー培地（アジ化ナトリウムおよびシクロヘキシミド添加）を用い、35°C で 72 ± 3 時間培養後に出現した黄変コロニーを乳酸菌数とした。pH は、サンプル 5g にイオン交換水 25mL を混合し、マルチ水質計（MM-60R, 東亜ディーケーケー）を用いて測定した。

### 2.8.2 小麦粉およびパンの総滴定酸度 (TTA)

サンプルを 0.1 N NaOH 溶液で滴定し、pH 7.0 に達するまでに要した NaOH 量を総滴定酸度とした。

### 2.8.3 パンの物性および含水率測定

クリープメーター（RE2-33005C, 山電）を用い、テクスチャー解析モード、平板プランジャーφ25 mm, 貫入速度 120 mm/sec, 貫入歪率 40% の条件で応力を連続 2 回測定した。

含水率は 135°C, 3 時間の常圧法で測定した。

### 2.8.4 豆乳中の菌体外多糖 (EPS) 濃度測定

サンプルを遠心分離（5°C, 10,000 × g, 15 分）し、上清を回収した。上清液にトリクロロ酢酸を最終濃度 4% (w/v) となるよう加え、30 分間振とう後、5°C で 30 分間静置した。静置後、遠心分離（5°C, 10,000 × g, 10 分）により上清液を回収し、等量のエタノールを加えて 5°C で一晩静置した。続いて、遠心分離（5°C, 10,000 × g, 10 分）により沈殿を回収し、蒸留水に溶解して測定用サンプルとした。測定サンプル 0.5 mL に 5% フェノール溶液 0.5 mL を加え混合し、濃硫酸 2.5 mL を加えて混合した。20 分静置後に吸光度（490 nm）を測定し、あらかじめ作成したグルコース検量線から総糖濃度を算出し、EPS 濃度とした。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 ペそら漬けからの乳酸菌分離

ペそら漬け製造工程より乳酸菌の分離作業を行い、2,332 株分離した。分離菌株はグリセロール添加培地に懸濁し、-80°C で保存した。

### 3.2 乳酸菌の同定

果実・野菜由来乳酸菌およびペそら漬け由来乳酸菌を MALDI-biotyper® による菌種同定を行った。結果を表 5, 表 6 に示す。果実・野菜由来乳酸菌では *Leuconostoc mesenteroides*,

*Leuconostoc pseudomesenteroides*, *Lactococcus lactis* などの球菌の乳酸菌が多く分離された。一方で、「ペそら漬け」の製造工程からは *Lactiplantibacillus plantarum*, *Lactiplantibacillus pentosus* などの桿菌の乳酸菌が多く分離された。分離源により取得される乳酸菌種に違いがみられた。

表 5 果実・野菜由来乳酸菌同定結果

属	種	株数
<i>Enterococcus</i>	<i>casseliflavus</i>	2
	<i>faecalis</i>	4
	<i>faecium</i>	1
<i>Lactobacillus</i>	<i>brevis</i>	12
	<i>curvatus</i>	3
	<i>graminis</i>	1
	<i>paraplantarum</i>	1
	<i>pentosus</i>	1
	<i>plantarum</i>	30
<i>Lactococcus</i>	<i>sakei</i>	43
<i>Lactococcus</i>	<i>lactis</i>	138
<i>Lactococcus</i> sp.		40
<i>Leuconostoc</i>	<i>citreum</i>	48
	<i>holzapfelii</i>	2
	<i>lactis</i>	125
	<i>mesenteroides</i>	190
	<i>pseudomesenteroides</i>	165
<i>Leuconostoc</i> sp.		32
<i>Weissella</i>	<i>cibaria</i>	5
	<i>confuse</i>	1
	<i>minor</i>	3
	<i>viridescens</i>	15

862 株

表 6 ペそら漬け由来乳酸菌同定結果

属種	株数
<i>Lactiplantibacillus plantarum</i>	754
<i>Lactiplantibacillus pentosus</i>	972
<i>Lactiplantibacillus paraplantarum</i>	17
<i>Levilactobacillus brevis</i>	52
<i>Limosilactobacillus fermentum</i>	5
<i>Latilactobacillus curvatus</i>	1
<i>Pediococcus pentosaceus</i>	180
<i>Lactococcus</i> sp.	19
<i>Lactococcus lactis</i>	25
<i>Enterococcus gilvus</i>	2
<i>Enterococcus faecalis</i>	1
<i>Lactobacillus rhamnosus</i>	10
<i>Lacticaseibacillus paracasei</i>	1
<i>Lactobacillus zeeae</i>	1
<i>Lactococcus garvieae</i>	1
<i>Lactobacillus sakei</i>	2
<i>Leuconostoc citreum</i>	4
<i>Weissella cibaria</i>	15
乳酸菌以外	43
未同定	227

2,332 株

### 3.3 IR-biotyper®による乳酸菌の分類

「ペそら漬け」から分離乳酸菌の中から 127 株の *L. plantarum* と対照として *L. plantarum* NBRC15891 株, 119 株の *L. pentosus* と対象として *L. pentosus* NBRC106467 株を用いて試験を実施した (表 7)。

試験結果を図 3, 図 4 に示す。*L. plantarum*, *L. pentosus* とともに各年で取得された乳酸菌が一つの大きなグループを形成した。令和 3, 4 年のグループは近い距離でグループを形成したが, 令和 5 年は離れた場所にいくつかのグループを形成した。この結果より「ペそら漬け」製造工程で優占種である *L. plantarum*, *L. pentosus* は毎年異なる株が出現しており, 特に令和 5 年製造由来の菌株は同じ年の菌株でもタイプが異なる可能性が示唆された。令和 5 年 8, 9 月の山形県尾花沢市の平均気温は令和 3, 4 年同時期に比べて 3~4°C 高かったという統計がある<sup>2)</sup>。この時期に「ペそら漬け」製造工程からサンプリングを行っており, 株間の違いの一つの要因として気温の影響が考えられた。

表 7 IR-biotyper®に用いた菌株

分離年	<i>L. plantarum</i> 株数, 株	<i>L. pentosus</i> 株数, 株
令和 3 年	43	40
令和 4 年	41	41
令和 5 年	43	38
合計	127	119

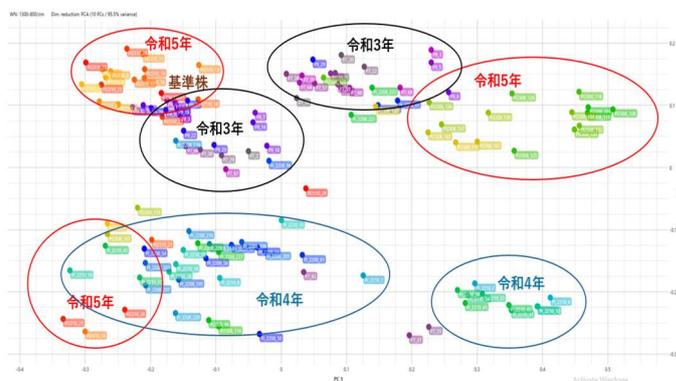


図 3 IR-biotyper®分類結果  
(*L. plantarum*, 解析領域 1300-800cm<sup>-1</sup>)

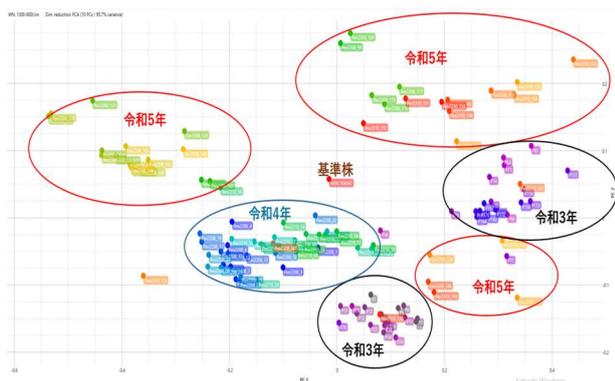


図4 IR-biotyper®分類結果  
(*L. pentosus*, 解析領域 1300-800cm<sup>-1</sup>)

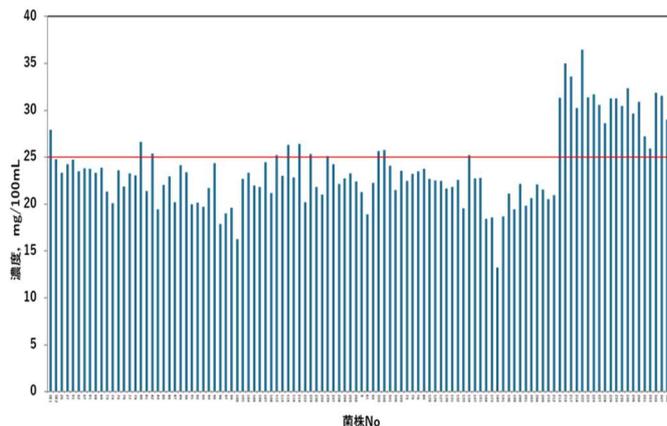


図5 選抜乳酸菌の多糖濃度分析結果  
(ラインは 25mg/100mL)

### 3.4 乳酸菌の菌体外多糖生産性調査

分離した乳酸菌の植え継ぎを進めていく中で、一部乳酸菌で顕著な粘性を有する菌株が存在することが分かった。これは乳酸菌が生産する菌体外多糖 (EPS) であると推測した。乳酸菌が生産する EPS は、安定剤、増粘剤、乳化剤、ゲル化剤として発酵食品の外観、レオロジー特性、味、食感を改善できるだけでなく、抗酸化剤、抗菌剤、コレステロール低下剤、免疫調節剤、抗腫瘍剤、抗凝固剤としての役割を持っている<sup>3)</sup>。また、乳酸菌は安全な食品グレードの微生物として認識されているため、それらが生産する EPS も安全であると考えられている<sup>4)</sup>。

そこで、「ペそら漬け」から分離した乳酸菌の中から EPS 生産性の高い菌株の選抜作業を進め、産業への応用を検討することとした。令和3年製造工程から分離した乳酸菌約 1,000 株 (乳酸菌以外の菌株、未同定株を除く) を用いてスクリーニング作業を行った。試験の結果、試験に供した大部分の乳酸菌で EPS 生産性が確認されたが、その濃度に大きな差があった。一次スクリーニング (EPS 濃度 25mg/100mL 以上) の結果、109 株の候補株を取得することができた。続いて、培養液の量を増やして同様の手法で二次スクリーニング (EPS 濃度 25mg/100mL 以上) を行った結果、32 株を選抜することができた (図 5)。さらに、選抜した菌株の培養液の粘性を調査したところ、*L. plantarum* SE1 株 (以下、SE1 株) で顕著な粘性が確認された (図 6)。本菌株を活用した新規発酵食品開発を検討することとした。



図6 SE1 株の培養後の様子

### 3.5 SE1 株を用いた豆乳発酵試験

SE1 株を用いた新規発酵食品開発を目指して、市販の無調整豆乳を用いた発酵試験を実施した。培養後の豆乳発酵物を観察すると、粘性を有する滑らかな形状に仕上がった (図 7)。また、豆乳中の EPS 含有量の増加も確認された (図 8)。SE1 株の生産する EPS により豆乳の粘性が向上し、物性が変化したものと推測された。本試験結果を活用し、地域企業と SE1 株を活用した豆乳ヨーグルトを試作することができた (図 9)。

### 3.6 乳酸発酵パンの試作試験

#### 3.6.1 小麦粉発酵試験

小麦粉培地発酵試験の結果、多くの菌株で発酵 24 時間後までに乳酸菌数が増加し、pH の低下、TTA の上昇が見られ、発酵種としてパンに利用可能であると考えられた(表 8)。乳酸菌を使用した製パン試験を実施することとした。



図 7 試作した豆乳発酵物

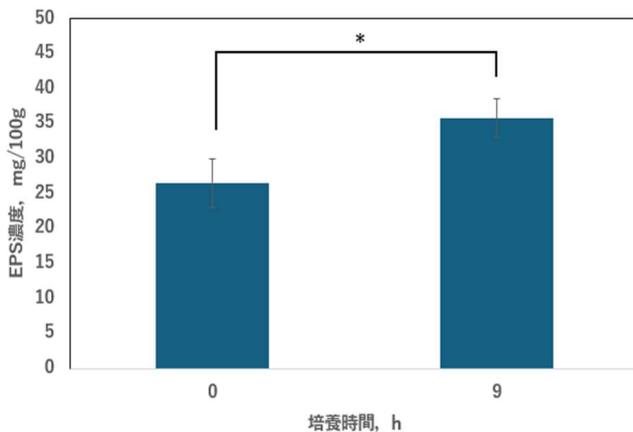


図 8 豆乳発酵物の EPS 濃度測定結果

n=3, 数値は平均値±標準偏差  
区間で有意差あり (t 検定,  $p < 0.05$ )



図 9 豆乳ヨーグルト試作品

表 8 小麦粉発酵試験の結果

No.	乳酸菌	菌数 (cfu/g) <sup>1)</sup>			pH			TTA		
		0h	24h	48h	0h	24h	48h	0h	24h	48h
1	R87	4.9 ×10 <sup>8</sup>	2.4 ×10 <sup>8</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	5.92	3.80	3.80	—	—	—
2	C441	3.9 ×10 <sup>8</sup>	2.9 ×10 <sup>8</sup>	8.1 ×10 <sup>7</sup>	5.68	3.79	3.88	—	—	—
3	R34	3.9 ×10 <sup>8</sup>	1.1 ×10 <sup>9</sup>	3.7 ×10 <sup>7</sup>	5.97	3.76	3.88	0.07	0.71	0.78
4	R61	4.2 ×10 <sup>8</sup>	2.8 ×10 <sup>9</sup>	8.6 ×10 <sup>8</sup>	4.25	3.54	3.47	0.21	1.06	1.28
5	R63	1.7 ×10 <sup>8</sup>	2.5 ×10 <sup>9</sup>	2.1 ×10 <sup>9</sup>	5.72	3.57	3.47	0.08	0.97	1.25
6	R67	6.1 ×10 <sup>7</sup>	3.0 ×10 <sup>8</sup>	1.3 ×10 <sup>9</sup>	4.57	4.03	3.97	0.13	0.46	0.52
7	R69	1.2 ×10 <sup>8</sup>	2.2 ×10 <sup>8</sup>	2.5 ×10 <sup>9</sup>	5.81	3.56	3.47	0.08	0.97	1.22
8	R610	2.2 ×10 <sup>8</sup>	5.9 ×10 <sup>8</sup>	9.9 ×10 <sup>8</sup>	5.65	3.57	3.47	0.08	0.99	1.34
9	R611	2.0 ×10 <sup>7</sup>	3.4 ×10 <sup>8</sup>	7.2 ×10 <sup>8</sup>	5.91	4.00	4.03	0.07	0.47	0.51
10	R612	8.2 ×10 <sup>7</sup>	7.3 ×10 <sup>9</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	5.89	3.50	3.49	0.07	1.03	1.15
11	R614	4.0 ×10 <sup>7</sup>	3.9 ×10 <sup>8</sup>	6.0 ×10 <sup>8</sup>	5.79	4.01	4.01	0.09	0.48	0.51
12	R615	9.3 ×10 <sup>7</sup>	6.2 ×10 <sup>8</sup>	7.4 ×10 <sup>8</sup>	5.96	3.94	3.99	0.07	0.45	0.50
13	R616	3.7 ×10 <sup>7</sup>	2.2 ×10 <sup>8</sup>	5.7 ×10 <sup>8</sup>	5.93	3.97	3.99	0.07	0.46	0.53
14	R64	1.2 ×10 <sup>8</sup>	4.2 ×10 <sup>9</sup>	2.5 ×10 <sup>9</sup>	5.77	3.58	3.47	0.09	0.97	1.23
15	R68	2.4 ×10 <sup>7</sup>	4.4 ×10 <sup>8</sup>	4.9 ×10 <sup>8</sup>	4.44	3.99	3.98	0.14	0.46	0.52
16	R613	5.7 ×10 <sup>7</sup>	4.6 ×10 <sup>8</sup>	1.1 ×10 <sup>9</sup>	5.93	3.97	4.00	0.08	0.48	0.52
17	R430	9.7 ×10 <sup>7</sup>	3.7 ×10 <sup>9</sup>	1.6 ×10 <sup>9</sup>	5.86	5.16	4.12	0.08	0.24	0.54
18	R818	2.1 ×10 <sup>8</sup>	4.8 ×10 <sup>8</sup>	7.3 ×10 <sup>7</sup>	5.20	3.81	3.86	0.17	0.74	0.77
19	R820	1.6 ×10 <sup>8</sup>	3.4 ×10 <sup>8</sup>	1.5 ×10 <sup>8</sup>	5.40	3.88	3.86	0.14	0.76	0.76
20	R824	2.1 ×10 <sup>8</sup>	3.0 ×10 <sup>8</sup>	1.2 ×10 <sup>8</sup>	5.54	3.87	3.87	0.14	0.69	0.78
21	R828	8.8 ×10 <sup>8</sup>	3.5 ×10 <sup>8</sup>	3.1 ×10 <sup>8</sup>	4.64	3.87	3.87	0.26	0.73	0.78
22	R830	9.0 ×10 <sup>7</sup>	1.9 ×10 <sup>8</sup>	1.1 ×10 <sup>8</sup>	5.23	3.92	3.84	0.06	0.70	0.76
23	R836	5.9 ×10 <sup>7</sup>	9.7 ×10 <sup>8</sup>	1.1 ×10 <sup>8</sup>	5.55	3.91	3.85	0.06	0.71	0.77
24	R839	1.0 ×10 <sup>8</sup>	4.0 ×10 <sup>8</sup>	7.8 ×10 <sup>7</sup>	5.65	3.93	3.86	0.06	0.72	0.76
25	R85	2.1 ×10 <sup>8</sup>	3.3 ×10 <sup>8</sup>	1.1 ×10 <sup>8</sup>	5.53	3.92	3.90	0.11	0.72	0.84
26	R89	1.2 ×10 <sup>7</sup>	6.8 ×10 <sup>8</sup>	2.2 ×10 <sup>8</sup>	6.01	3.94	3.90	0.07	0.68	0.79
27	R83	6.0 ×10 <sup>7</sup>	4.5 ×10 <sup>8</sup>	2.2 ×10 <sup>8</sup>	5.93	3.86	3.90	0.05	0.65	0.70
28	R833	2.2 ×10 <sup>7</sup>	2.4 ×10 <sup>8</sup>	4.3 ×10 <sup>7</sup>	5.97	3.94	3.84	0.05	0.67	0.76
29	S1101	1.3 ×10 <sup>8</sup>	2.0 ×10 <sup>9</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	4.89	3.63	3.56	0.12	0.96	1.18
30	S1103	1.4 ×10 <sup>8</sup>	1.6 ×10 <sup>9</sup>	2.2 ×10 <sup>9</sup>	5.57	3.64	3.55	0.09	0.97	1.24
31	S1104	4.4 ×10 <sup>8</sup>	1.3 ×10 <sup>9</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	5.54	3.63	3.54	0.09	0.95	1.21
32	S1106	3.3 ×10 <sup>8</sup>	3.8 ×10 <sup>9</sup>	1.7 ×10 <sup>9</sup>	5.57	3.64	3.55	0.09	0.96	1.30
33	S1901	3.2 ×10 <sup>8</sup>	2.1 ×10 <sup>9</sup>	1.7 ×10 <sup>9</sup>	5.60	3.63	3.57	0.34	1.02	1.28
34	S1902	4.6 ×10 <sup>7</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	5.97	3.63	3.56	0.07	1.00	1.16
35	S12	1.6 ×10 <sup>8</sup>	7.5 ×10 <sup>8</sup>	8.5 ×10 <sup>8</sup>	5.50	4.10	4.13	0.09	0.44	0.50
36	S112	6.7 ×10 <sup>7</sup>	2.0 ×10 <sup>8</sup>	4.1 ×10 <sup>8</sup>	5.58	4.01	4.06	0.07	0.46	0.48
37	S117	3.9 ×10 <sup>7</sup>	1.7 ×10 <sup>8</sup>	5.5 ×10 <sup>8</sup>	5.81	3.99	4.06	0.06	0.45	0.47
38	S19	2.1 ×10 <sup>7</sup>	3.2 ×10 <sup>8</sup>	6.6 ×10 <sup>8</sup>	5.88	4.12	4.01	0.09	0.46	0.55
39	S2121	1.6 ×10 <sup>9</sup>	5.5 ×10 <sup>8</sup>	2.6 ×10 <sup>8</sup>	6.04	3.96	3.91	0.07	0.53	0.60
40	S2171	1.5 ×10 <sup>8</sup>	2.0 ×10 <sup>8</sup>	2.0 ×10 <sup>8</sup>	6.21	3.64	3.90	0.05	0.75	0.78
41	U11	8.7 ×10 <sup>7</sup>	1.9 ×10 <sup>8</sup>	7.1 ×10 <sup>8</sup>	4.40	4.11	4.10	0.09	0.46	0.52
42	U112	1.3 ×10 <sup>9</sup>	3.1 ×10 <sup>8</sup>	3.4 ×10 <sup>8</sup>	4.43	4.12	4.03	0.08	0.45	0.52
43	U113	1.1 ×10 <sup>8</sup>	6.3 ×10 <sup>8</sup>	7.8 ×10 <sup>8</sup>	4.60	4.10	4.05	0.07	0.45	0.54
44	U114	3.0 ×10 <sup>7</sup>	2.3 ×10 <sup>8</sup>	5.4 ×10 <sup>8</sup>	5.06	4.11	4.06	0.06	0.45	0.50
45	U119	4.7 ×10 <sup>7</sup>	2.6 ×10 <sup>8</sup>	5.0 ×10 <sup>8</sup>	5.15	4.10	3.98	0.06	0.44	0.51
46	U120	6.9 ×10 <sup>7</sup>	3.7 ×10 <sup>8</sup>	9.4 ×10 <sup>8</sup>	6.02	3.73	4.06	0.06	0.45	0.50
47	対照区 <sup>2)</sup>	9.8 ×10 <sup>7</sup>	1.9 ×10 <sup>9</sup>	8.0 ×10 <sup>8</sup>	6.17	5.68	4.85	0.06	0.10	0.37

乳酸菌数: n=3, BCP加プレートカウント寒天培地による実測値 pH: n=1 総滴定酸度 (TTA): n=3, 乳酸換算で測定

1) No1, 2の菌株はn=2, No. 4~8, 14~15の菌株はn=1,

2) 試験毎に調整したサンプルの平均値 (n=6)、菌数は雑菌と思われたものも含む

#### 3.6.2 製パン試験 1

やまがたオリジナル乳酸菌を利用した発酵種を添加したパンの品質を調査したところ、対照区よりも高さの大きいパンとなった。また、一部の菌株で最大応力が対照区よりも有意に低く、

やわらかい物性を示した(表9)。菌株による老化抑制効果を検証するため、調査方法を検討する必要があると考えられた。多くの菌株で対照区よりもやわらかく、酸味が感じられると評価された(表10)。特に、R611, R87, C441, U11は特徴的な食感、風味が確認されたことから追試験を実施し、再現性の確認を行うこととした。

表9 パンの品質および物性試験結果

No.	乳酸菌	高さ(mm)	重量(g)	含水率(%)	最大応力(kPa)	凝集性
1	R87 <sup>1)</sup>	125.9	220.5	42.6	4.89 c	0.68 a
2	C441 <sup>1)</sup>	124.0	221.1	42.5	5.70 bc	0.66 ab
	対照区 <sup>1)</sup>	129.1	222.9	42.6	6.09 ab	0.65 b
3	R34	166.3	426.9	43.2	1.83 ± 0.58	0.82 ± 0.04
4	R61	171.8	417.1	44.0	2.27 ± 0.81	0.79 ± 0.04
5	R63	169.4	419.2	44.3	2.30 ± 1.00	0.83 ± 0.04
6	R67	167.8	423.0	44.2	2.39 ± 1.08	0.80 ± 0.04
7	R69	167.0	416.6	44.3	2.40 ± 0.99	0.80 ± 0.03
8	R610	158.4	417.7	44.5	3.33 ± 1.10	0.78 ± 0.05
9	R611	167.7	420.8	43.7	2.22 ± 0.55	0.80 ± 0.03
10	R612	160.4	424.8	43.8	2.40 ± 0.83	0.78 ± 0.07
11	R614	161.1	422.6	43.8	1.89 ± 0.38	0.81 ± 0.03
12	R615	164.9	417.8	43.6	2.02 ± 0.56	0.80 ± 0.04
13	R616	161.1	419.1	44.1	2.37 ± 0.80	0.77 ± 0.09
14	R64	163.5	429.3	44.2	2.32 ± 0.71	0.82 ± 0.04
15	R68	163.5	419.6	44.3	1.57 ± 0.51 *	0.83 ± 0.06
16	R613	159.1	420.3	44.3	2.28 ± 1.01	0.79 ± 0.11
17	R430	168.9	417.8	43.8	2.48 ± 0.80	0.80 ± 0.03
18	R818	161.4	418.7	44.3	2.52 ± 1.10	0.80 ± 0.05
19	R820	167.9	417.7	44.2	1.47 ± 0.45 *	0.83 ± 0.02
20	R824	171.9	423.0	44.3	2.85 ± 0.74	0.79 ± 0.02
21	R828	170.5	417.0	43.9	1.76 ± 0.31	0.82 ± 0.02
22	R830	174.4	409.3	44.4	1.94 ± 0.45	0.82 ± 0.03
23	R836	171.1	418.9	44.8	1.48 ± 0.56 *	0.84 ± 0.01
24	R839	180.4	417.9	44.5	1.29 ± 0.53 **	0.84 ± 0.02
25	R85	177.9	414.9	43.8	1.40 ± 0.51 **	0.83 ± 0.02
26	R89	172.3	403.3	44.7	1.63 ± 0.49	0.83 ± 0.01
27	R83	173.5	420.6	44.9	1.73 ± 0.18	0.83 ± 0.02
28	R833	170.2	412.5	44.8	1.89 ± 0.61	0.82 ± 0.02
29	S1101	164.8	420.6	44.6	2.33 ± 0.49	0.81 ± 0.03
30	S1103	166.8	413.1	44.7	1.39 ± 0.51 **	0.85 ± 0.02 *
31	S1104	168.0	416.0	44.7	1.46 ± 0.53 *	0.84 ± 0.01
32	S1106	164.0	414.3	44.4	2.06 ± 0.51	0.82 ± 0.01
33	S1901	171.0	419.5	43.7	2.32 ± 0.89	0.81 ± 0.02
34	S1902	174.6	415.9	43.6	1.67 ± 0.52	0.84 ± 0.01
35	S12	164.8	418.9	43.5	1.51 ± 0.34 *	0.82 ± 0.01
36	S112	158.9	421.6	43.1	1.23 ± 0.67 **	0.83 ± 0.01
37	S117	167.3	416.1	43.6	1.64 ± 0.16	0.82 ± 0.01
38	S19	171.1	407.2	44.2	1.70 ± 0.31	0.83 ± 0.02
39	S2121	172.5	418.0	43.8	1.27 ± 0.23 **	0.82 ± 0.01
40	S2171	171.4	417.5	43.3	1.97 ± 0.59	0.80 ± 0.01
41	U11	170.3	417.0	43.9	2.44 ± 0.58	0.81 ± 0.02
42	U112	168.0	422.1	44.6	1.46 ± 0.70 *	0.84 ± 0.03
43	U113	175.5	412.5	43.8	2.44 ± 0.44	0.80 ± 0.03
44	U114	175.7	407.7	44.4	1.85 ± 0.35	0.83 ± 0.01
45	U119	170.8	411.1	44.9	1.82 ± 0.41	0.82 ± 0.02
46	U120	164.6	414.3	43.8	2.01 ± 0.92	0.79 ± 0.06
47	対照区 <sup>2)</sup>	154.4	420.2	44.4	2.81 ± 0.51	0.78 ± 0.05

高さ：ノギスで計測。含水率：n=3 135℃で3時間  
 物性：n=6 Dunnett検定：\*\*\*;p<0.001 \*\*;p<0.01 \*;p<0.05  
 最大応力：平均値±標準偏差、低いほどやわらかい食感。  
 凝集性：平均値±標準偏差、高いほどもちり感がある。

1) R4年度実施 (n=2 Tukey検定：同一アルファベットを含まない区間には有意差あり(p<0.05))  
 2) 試験毎に製造した対照区平均値(n=6)

表10 パンの食味官能評価結果

No.	乳酸菌	弾力	やわらかさ	甘味	酸味	総合評価	コメント
1	R87 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	少しチーズのような独特の香り。
2	C441 <sup>1)</sup>	-	-	-	-	-	独特な風味と旨味のある甘味がある。
3	R34	0.2	0.5	-0.4	0.6 **	0.2	弾力あり、さっぱり、うすら酸味がある
4	R61	0.5 *	0.3	-0.1	1.1***	0.2	やや弾力がある、やわらかい、少し酸味がある
5	R63	0.4	0.1	-0.1	0.5***	0.3	弾力、ふわふわ、少し酸味
6	R67	0.2	0.3	0.2	0.1	0.5 *	やや弾力あり、少しバサつき、酸味弱い
7	R69	0.1	0.5	0.3	0.5***	0.5 *	軽い食感、少し酸臭、フルーティな味
8	R610	-0.1	0.5	-0.1	0.7***	0.2	歯切れがいい、途中から酸味、香りがかすかにチーズ
9	R611	0.5	0.9 ***	0.3	0.2	1.1***	もちもち、やわらかい、後味に酸味を感じた
10	R612	0.6 **	0.1	0.4	0.3 **	**	ロどけよい、やや弾力がある、あっさりした味
11	R614	0.6 **	0.2	0.0	0.3 *	0.4 *	やわらかくて良い、なめらか、やや酸味がある
12	R615	0.6 **	0.6 *	-0.1	0.4 *	0.6 **	やわらかくて食べやすい、香りよい
13	R616	0.4	0.2	0.1	0.4 *	0.4 *	ソフト感ある、ほかに酸味を感じる
14	R64	0.3	0.5	-0.1	0.5***	0.5	やわらかい、少し酸味、後味すかにチーズの味
15	R68	-0.3	0.9 ***	0.2	0.1	0.8***	とてもふわふわ、後味にわずかな酸味、牛乳のような味
16	R613	0.4	0.1	0.4	0.1	0.4 *	やわらかくて良い、あっさりした味、若干酸味がある
17	R430	-0.2	0.5	-0.4 *	0.5	0.2	後から酸味、さっぱり
18	R818	0.2	0.4 *	-0.4	0.8***	0.3	やわらかい、やや酸味
19	R820	0.5	0.5	0.2	0.9 **	0.5	ふわふわ、酸臭あり、酸味(チーズ?)を感じる
20	R824	0.2	1.1 **	0.1	0.7 **	0.5	なめらかな口当たり、ふわふわ、さわやか
21	R828	-0.1	0.8 *	-0.1	0.3	0.2	ふわふわ、イースト臭少ない、風味が薄い
22	R830	0.2	0.9 ***	0.2	1.0***	0.2	ふわふわ、ロどけよい、酸味強い
23	R836	-0.2	0.6 *	-0.4 *	0.6 *	0.3	柔らかい、若干甘い、酸味強い
24	R839	0.3	0.8 **	-0.1	0.7 **	0.3	少しバサついている、酸味が感じられた
25	R85	0.3	1.3 ***	-0.1	0.7 **	0.6 *	やわらかい、ロどけよい、少し酸味がある
26	R89	0.7 *	1.0 ***	-0.1	0.6 **	0.4	弾力がある、やわらかい、酸味弱い
27	R83	-0.3	0.6 *	-0.3	0.8 **	0.1	やわらかい、ロどけよい、後味に若干酸味がある
28	R833	-0.2	0.7	-0.3	1.1***	0.0	やわらか、噛んでいううちにだんだんと酸味を感じる
29	S1101	0.5	0.5	-0.1	0.3	0.3	もちり感がある、ふわふわ、後味に酸味を感じる
30	S1103	0.8 *	0.6 *	0.0	0.4	0.7 *	ロどけよい、弾力がある、酸味は感じない
31	S1104	0.5	0.6	0.1	0.3	0.4	もちり感ある、さわやか、途中から酸味くる
32	S1106	0.6	0.6	-0.1	0.3	0.6	バサついている、ほのかな酸臭
33	S1901	0.6	0.6 *	0.1	0.4 *	0.4	もちもち、後から酸味がある、チーズっぽい味
34	S1902	0.9 **	1.0 **	0.4	0.6 **	0.8 *	やわらかい、弾力がある、後味に酸味
35	S12	0.2	0.2	-0.1	0.7 **	0.0	やわらかいがつぶれる感じ、酸臭、独特の風味がある
36	S112	-0.2	0.6 *	-0.1	0.4 *	0.2	ふわふわ、甘味や弱い、風味が良い
37	S117	0.5	0.4	0.1	0.3	0.5 *	少し弾力がある、かすかにチーズの香り、ヨーグルトっぽい
38	S19	0.6 *	1.0 ***	0.1	0.3 *	0.6 *	やわらかい、しっとり、酸味弱い
39	S2121	0.2	0.7 *	0.1	0.8***	0.5	ロどけ悪い、香りが良い、程よい酸味(チーズ)がある
40	S2171	0.1	0.5 *	0.1	1.0***	0.1	やわらかい、チーズの様な香り、ヨーグルトのよう
41	U11	0.2	1.3 ***	-0.1	0.6 **	1.0 *	やわらかい、さわやか、チーズの香り
42	U112	0.4 *	0.1	-0.1	0.4	0.3	やわらかい、ロどけよい、少し酸味ある
43	U113	0.4	0.5	-0.2	0.5 **	0.3	やわらかさのある弾力、
44	U114	0.1	0.5	-0.1	0.5 *	0.3	やわらかい、ロどけよい、あっさり
45	U119	0.5 *	0.5	0.2	0.4 *	0.8 *	弾力がある、やわらかい、少し酸味
46	U120	0.2	0.4	0.0	0.4 *	0.5	弾力弱い、やわらかい、酸味が弱い
47	対照区	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	粉っぽい、ぼそぼそ、やや甘味を感じる

n=11~16 t検定 \*\*\*;p<0.001 \*\*;p<0.01 \*;p<0.05  
 「弾力」:-3(弱い)~3(強い)  
 「やわらかさ」:-3(硬い)~3(やわらかい)  
 「甘味」「酸味」:-3(弱い)~3(強い)  
 「総合評価」:-3(好ましくない)~3(好ましい)

1)R4年度実施 (n=2 連続評価)

### 3.6.3 製パン試験2

乳酸菌 R87, R611, S1902, C441, U11 を使用した発酵種を添加し製造した食パンは、乳酸菌無添加よりも腰高で、柔らかいパンとなった。これは製パン試験1でも確認された現象である。pH 低下によるグルテン網の構造変化や酵母と乳酸菌の共生発酵による炭酸ガス量の増加などを推測しているが、今後このメカニズム解明を進めていきたい。R87, U11 はチーズ様の特徴的な香りが感じられるパンとなった(表11)。R87, R611, S1902, C441, U11 を添加して製造した食パンは常温(25℃)保存で乳酸菌無添加より焼成4日後までの最大応力の変化が小さく、でんぷんの老化抑制効果があると考えられた(表12)。発酵種のpH測定を行ったところ、R87, C441 は発酵温度が30℃付近、R611 は35℃~

37°C, S1902 は 35°C~40°C, U11 は 37°C~40°C の時,それぞれ安定して酸を生成した(表 13)。U11 株は他の菌株に比べて pH の低下が速い結果であった。

表 11 パンの食味官能評価結果

乳酸菌株	官能評価
R87	少しチーズのような独特の香り、若干の甘味と酸味
R611	もちもち、柔らかい、後味に酸味
S1902	柔らかい、弾力がある、後味に酸味
C441	独特な風味と旨味のある甘味がある、若干の酸味
U11	柔らかい、さわやか、チーズの香り
乳酸菌無添加	やや甘味がある

表 12 パンの物性試験結果

試験区(菌株)	最大応力(kPa)	
	1日後	4日後
R87	2.03 b	4.10 b
R611	2.39 b	4.55 ab
S1902	2.18 b	4.14 b
C441	2.06 b	4.25 b
U11	2.10 b	3.96 b
乳酸菌無添加(対照)	3.51 a	6.67 a

n=3, 最大応力: 低いほど柔らかい食感。

Tukey検定: 同焼成後日数内で同一アルファベットを含まない区間は有意差あり( $P < 0.05$ )

表 13 発酵種の pH 測定結果

乳酸菌株発酵温度	pH					
	0h	3h	4h	18h	24h	
R87	30°C	5.95	5.93	5.89	4.01	3.92
	35°C	5.97	5.91	5.85	4.01	3.93
	37°C	5.93	5.91	5.85	4.14	4.05
	40°C	5.90	5.90	5.87	4.24	4.17
R611	30°C	5.85	5.54	5.18	3.81	3.76
	35°C	5.86	5.29	4.98	3.79	3.72
	37°C	5.82	5.22	5.06	3.84	3.75
	40°C	5.85	5.30	4.98	3.80	3.77
S1902	30°C	5.86	5.76	5.65	3.63	3.67
	35°C	5.86	5.61	5.30	3.57	3.54
	37°C	5.88	5.55	5.17	3.61	3.54
	40°C	5.88	5.54	5.18	3.58	3.56
C441	30°C	5.92	5.93	5.95	3.95	3.89
	35°C	5.73	5.92	5.87	4.03	3.95
	37°C	5.90	5.89	5.84	4.19	4.05
	40°C	5.87	5.90	5.84	4.28	4.15
U11	30°C	5.88	5.46	5.08	3.78	3.71
	35°C	5.86	4.99	4.76	3.73	3.69
	37°C	5.84	4.96	4.71	3.76	3.71
	40°C	5.81	4.96	4.70	3.79	3.72

### 3.7 乳酸菌を使用した新規食品開発

サクランボ由来乳酸菌を用いて地域企業と連携し、選抜した乳酸菌によるザワークラウトの試作試験を実施した。なお、本試験は共同研究事業として実施したものであり、詳細は非公表とする。

また、生乳から分離した乳酸菌を用いて地域企業、東北農林専門職大学附属農林大学校と連携し、選抜した乳酸菌を用いたモッツァレラチーズ試作試験を実施した。なお、本試験はトライアル共同研究の一環として実施したものであり、詳細は非公表とする。

## 4 結 言

- 1) 山形県産果実・野菜から分離した乳酸菌 862 株, 山形県産ペそら漬けから分離した乳酸菌 2,332 株について MALDI-biotyper<sup>®</sup>による菌種同定を行った。
- 2) ペそら漬け由来乳酸菌の特性調査を行ったところ、顕著な粘性を有する菌株 *L.plantarum* SE1 株を見出すことができた。
- 3) 地域企業および研究機関と連携し、やまがたオリジナル乳酸菌を使用した発酵食品(ザワークラウト, モッツァレラチーズ, 乳酸発酵パン, 豆乳ヨーグルト)を試作することができた。

## 謝 辞

本研究の推進にあたりご協力いただいた以下の企業・研究機関に感謝申し上げます。(敬称略, 順不同)

- ・(株) 本長
  - ・(株) 田村牛乳
  - ・(株) 白鷹農産加工研究会
  - ・農事組合法人 大石田漬物組合
  - ・山形県農業総合研究センター
  - ・東北農林専門職大学附属農林大学校
  - ・慶應義塾大学先端生命科学研究所
  - ・東北大学農学部農学研究科
  - ・製品評価技術基盤機構 (NITE)
- その他の関係機関の皆様

## 文 献

- 1) 城祥子, 長俊広: 山形県工業技術センター報告, No.52(2020), p46-50

- 2) 気象庁ホームページ, 各種データ・資料
- 3) Yalda Rahbar Saadat,Ahmad Yari  
Khosroushahi,Bahram Pourghassemargar,  
*Int.J.Biol.Macromol.*,257(2024),128733
- 4) Xiaoyu Yang, Chuxin Ke, Liang Li, *J. Food Eng.*  
292 (2021), 110243.

# 新たな県産硬質米による“濃醇辛口酒”の開発

工藤晋平 下川浩太 石垣浩佳 小倉立己\* 芦野祐尋\* 野田博行\*\*

Development of a Rich, Dry Sake Using a New Prefectural Hard-Grain Rice

Shinpei KUDO Kota SHIMOKAWA Hiroyoshi ISHIGAKI  
Tatsumi OGURA Yujin ASHINO Hiroyuki NODA

## 1 緒 言

市場では、「山田錦」など軟質性の酒米による“口当たりがソフトな”甘口酒が人気の一方、硬質性の「美山錦」による“キレのあるシャープな”辛口酒の需要も高い。しかし、「美山錦」は長野県で開発された酒米であることから、本県オリジナルの硬質米の開発が求められていた。

山形県水田農業研究所において、新たに硬質米として育成された「山形酒 153 号」は、「山形酒 127 号」を母に「青系酒 193 号」を父に人工交配を行い、選抜・育成した酒米品種である（図 1）。本研究では「山形酒 153 号」を使用し、次の市場ニーズと予測される“濃醇辛口酒”の開発を目的とした。濃醇辛口酒の開発は、県産酒のラインナップを強化し、市場での優位性を高めることが期待される。そのため、現在流通する各酒米を使用した清酒のメタボローム解析を行い、酒米の特徴成分の抽出により、硬質米の新しい選抜基準の作成や濃醇辛口酒の醸造方法を確立することとした。

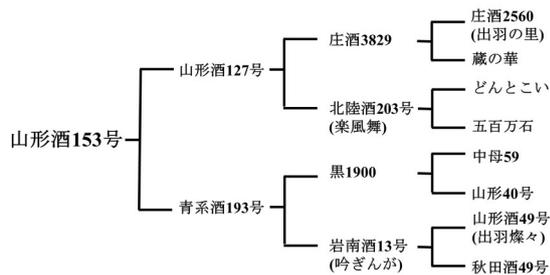


図 1 山形酒 153 号の系譜図

## 2 実験方法

### 2.1 メタボローム解析による各酒米の特徴把握

水田農業試験場で育成した山形酒 153 号及び、対照である美山錦を用いて総米 1 kg の小仕込み試験を行った（表 1）。仕込み後 5～9 日間の毎

表 1 仕込み配合（総米 1kg）

	添	仲	留	合計
総米, kg	0.2	0.3	0.5	1.0
蒸米, kg	-	0.3	0.5	0.8
麴米, kg	0.2	-	-	0.2
汲水, L	0.2	0.4	0.8	1.4

日、もろみのサンプリングを行い、サンプルは、慶應義塾大学先端生命科学研究soにて破砕、抽出、遠心濾過により各区分に分離した。その後、CE-MS, LC-MS にてオリゴ糖、有機酸、アミノ酸の定量分析を行った。

### 2.2 アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定

各県産酒米及び、五百万石（原料米分析の共通分析試料）を用いてアルカリ崩壊試験を行った。アルカリ崩壊試験は、本県で開発した「酒米のアルカリ崩壊試験法」（特許第 7402451 号）に基づき、48 穴のマイクロセルプレートを用い、1 穴に 1 粒の測定サンプルと 1.7% KOH 水溶液 1mL を入れ、20～25°C の実験室内で行った。撮影には、CCD タイプのスキャナーを使用し、試験開始から 30 分間隔でマイクロセルプレートを 30 回撮影した。得られた画像から、セル内の輝度の分散値を算出し、さらに品種により分散値の最大値や低下する時間が異なることから、判定の際は最大値で正規化したもの（以下正規分散値とする）を用いた。

### 2.3 試験醸造による濃醇辛口酒の製造

（株）秋田今野商店にて新たに開発した麴菌株 4 種（TEST1～4）を用いて製麴試験を行い、濃醇辛口酒の製造に適した麴菌の選定を行った。製麴は、精米歩合 50% の山形酒 153 号を用いて、蓋麴法で行った。包み上げは 30.5°C、包み上げ

【令和 4～6 年度 技術開発・改善 新たな県産硬質米による“濃醇辛口酒”の開発】

\* 慶應義塾大学先端生命科学研究so, \*\* 山形大学工学部

から約 20 時間後に盛り，25 時間後に仲仕事，30 時間後に仕舞仕事とし，総製麹時間は 48 時間とした。製麹試験終了後，キッコーマンバイオケミファ（株）製の酵素力価測定キットを用い，糖化力とタンパク質分解力を測定した。試験醸造は，製麹試験と同じ精米歩合 50% の山形酒 153 号を使用し，実現場での製造規模と同等の総米 600 kg で実施した（表 2）。

表 2 仕込み配合（総米 600kg）

	酒母	添	仲	留	合計
総米, kg	36	100	184	280	600
蒸米, kg	24	70	146	235	475
麹米, kg	12	30	38	45	125
汲水, L	43	100	230	467	840

仕込み目標温度は，添 12℃，踊 13℃，仲 9℃，留 7℃とし，最高温度 12℃で発酵させた。アルコールが 12～13%生成した後，徐々に温度降下を図り，目標とする日本酒度に達したところで上槽した。得られた生成酒は，一般成分分析，官能評価に供した。また，上槽後のサンプルは，山形大学工学部にて，味覚センサーによる味マッピングの分類化<sup>2)</sup>を行った。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 メタボローム解析による各酒米の特徴把握

メタボローム解析結果の一部を図 2 に示す。様々な糖類は，発酵期間中にグルコースなど分子量の小さい糖に分解されるため，含有量は減少していく。美山錦は，マルトース，マルトテトラオースなどのオリゴ糖が，発酵初期に他の品種に比べ少ないことがわかった。グルコースの生成量も少ない傾向にあり，これはオリゴ糖

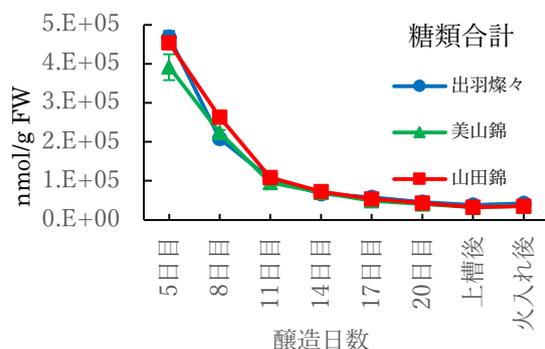
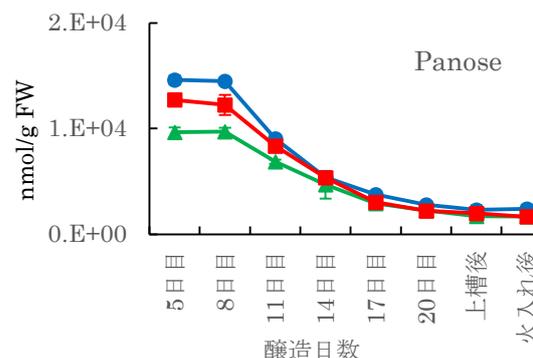
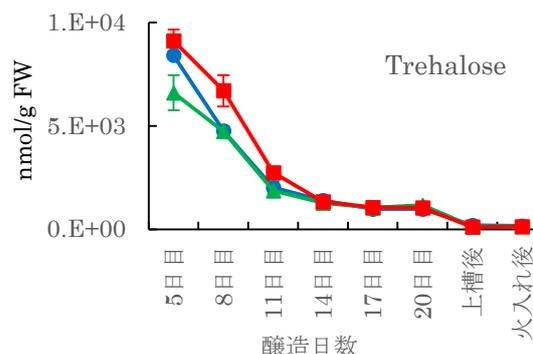
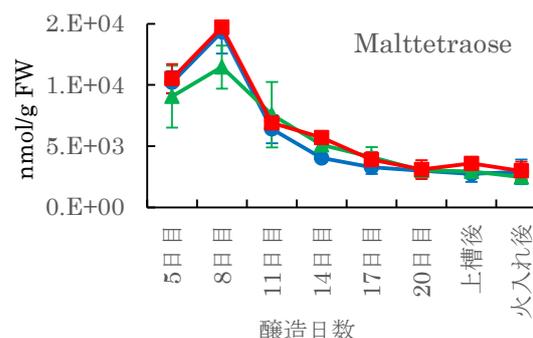
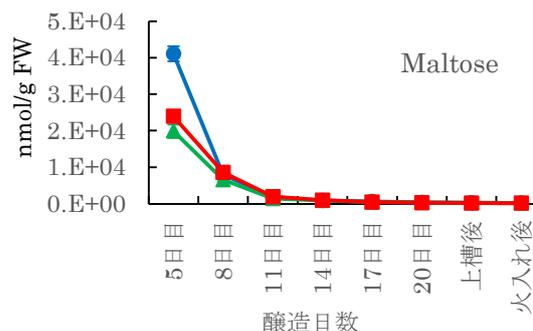
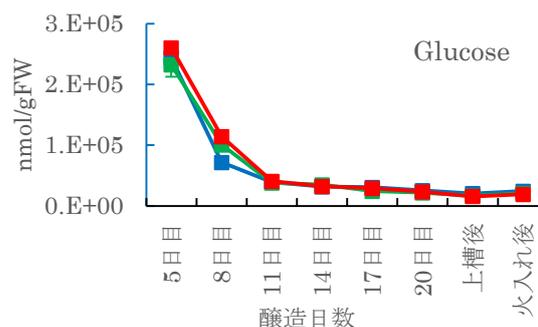


図2 メタボローム解析結果（糖類）



の生成が少ないことが起因しているためと推測された。これらのことから、糖類の総量も美山錦のもろみ初期は少なくなっており、初期ボームの出方に影響があることが推察された。

### 3.2 アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定

アルカリ崩壊試験の結果を図3に示す。アルカリ崩壊試験は、正規分散値が最大値の50%に到達した時間で、その年の米の溶けやすさを表す指標となる。さらに、試験終了時(900分経過時)の正規分散値を見ると、硬質性の五百万石、美山錦が高く、軟質性の出羽燦々、雪女神が低くなっている。この結果から、試験終了時の値が高いほど硬質性を示す可能性があり、硬質性の判定基準となりえることがわかった。また、山形酒153号も美山錦に次ぐ高い値を示したことから、山形酒153号が硬質性であることが推測された。

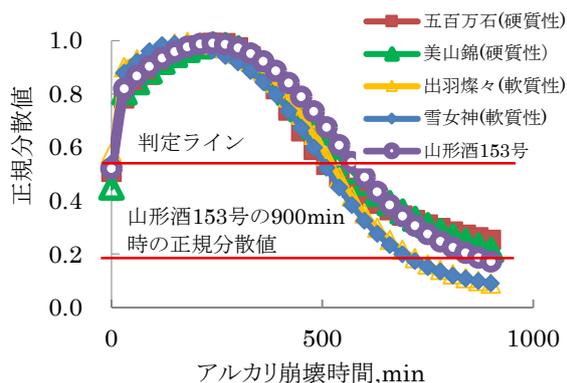


図3 アルカリ崩壊試験結果

### 3.3 試験醸造による濃醇辛口酒の製造

(株)秋田今野商店にて開発した麹菌株4種を用いた、製麹試験後の酵素力価測定結果を表3に示す。酵素力価にはそれぞれ差があり、「TEST1」、「TEST2」は、 $\alpha$ -アミラーゼ、「TEST3」は酸性カルボキシペプチターゼ、「TEST4」はグルコアミラーゼの酵素活性が高くなった。試験醸造の酒質が、濃醇で辛口という目的から、小仕込み試験の結果(表4)と合わせて、グルコースの生成を促すグルコアミラーゼ活性が低く、タンパク質分解酵素である酸性カルボキシペプチターゼ活性が高い麹菌株「TEST3」を選抜した。

表3 各麹菌株の酵素力価(U/g)

	$\alpha$ -アミラーゼ	グルコアミラーゼ	酸性カルボキシペプチターゼ
TEST1	666	134	2898
TEST2	673	175	2659
TEST3	555	133	3667
TEST4	503	250	1493

表4 小仕込み試験の一般成分分析結果

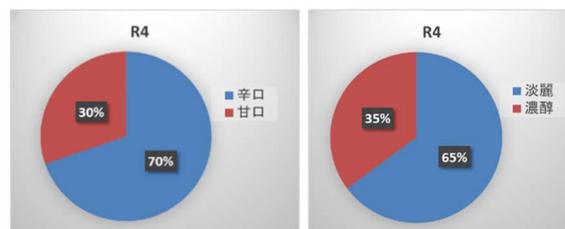
	日本酒度	Alc (%)	TA (mL)	AA (mL)	Glc (%)
TEST1	+8.6	17.3	2.3	0.9	0.7
TEST2	+7.8	17.4	2.3	1.0	0.9
TEST3	+7.1	17.5	2.2	1.0	0.9
TEST4	+4.7	17.2	2.3	0.8	2.3

Alc:アルコール, TA:酸度, AA:アミノ酸度,

Glc:グルコース

表5 試験醸造酒の一般成分分析結果と市場調査結果(令和4年度)

	日本酒度	Alc (%)	TA (mL)	AA (mL)	Glc (%)
R4	+12	16.6	1.7	0.5	0.2



試験醸造初年度の令和4年度は、麹菌株「TEST3」を用いて総米600kgの試験醸造を行った。

令和4年度の試験醸造、市場調査結果を表8に示す。辛口の酒質になるように、日本酒度が+10程度になることを目標とした。上槽後のサンプルについて、味マッピングによる分類化を行ったところ、従来の濃醇辛口酒ではなく、酸度が高いことによる濃醇タイプの辛口酒という評価となった。しかし、「美酒県やまがた」のイベント会場で行った市場調査では、淡麗の評価が多くみられたことから、濃醇さを増やすために、グルコース量を抑えたまま日本酒度をマイナスになるよう試験醸造を行うこととした。

次に、開発した麹菌株「TEST3」に、苦み成分であるアルギニンの生成が少ない「吟味」を配合した新たな麹菌株の開発を行った。配合比を変えた麹菌株4種と親株を用いた製麹試験は、先に行った製麹試験と同様とした。製麹試験後の酵素力価測定結果を表6に示す。親株の特徴が配合比に表れており、「TEST3」の比率が高いと酸性カルボキシペプチターゼが、「吟味」の比率が高いとα-アミラーゼの活性が高くなった。その後に行った総米1kgの小仕込み試験後の官能評価結果から、「No.4」を新たに選抜し、試験醸造に使用した（表7）。

令和5年度の試験醸造では、濃醇さを感じられるように、エキス分を高くし、日本酒度は±0付近になるよう試験を行った。令和5年度の試験醸造、市場調査結果を表8に示す。エキス分を高めたことから濃醇と感じる人が増え、甘口と感じる人も少し増加した。しかし、まだ淡麗と感じる割合が多いため、令和6年度はエキス分をもう少し増やすよう試験を実施した。令和6年度の試験醸造、市場調査結果を表9に示す。今回の試験醸造酒では、濃醇と感じる人の割合が過半数を超えたが、甘口を感じる人の

表6 各麹菌株の酵素力価(U/g)

	α-アミラーゼ	グルコ アミラーゼ	酸性カルボキシ ペプチターゼ
TEST3	210	96	6060
No.1	141	77	5637
No.2	190	87	5852
No.3	251	93	5908
No.4	318	92	5231
吟味	393	85	4906

TEST3と吟味の割合

No.1: 2:1 No.2: 1:1 No.3: 2:3 No.4: 1:2

表7 小仕込み試験の一般成分分析結果

	日本 酒度	Alc (%)	TA (mL)	AA (mL)
TEST3	+12	15.7	1.9	0.6
No.1	+9	14.1	2.6	0.6
No.2	+12	16.7	2.0	0.7
No.3	+12	16.9	1.9	0.7
No.4	+9	16.3	1.9	0.7
吟味	+7	15.6	2.1	0.6

表8 試験醸造酒の一般成分分析結果と市場調査結果（令和5年度）

	日本 酒度	Alc (%)	TA (mL)	AA (mL)	Glc (%)
R5	-2	16.9	1.5	0.7	0.4

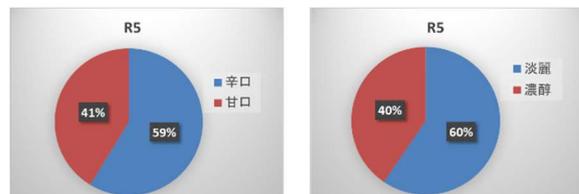
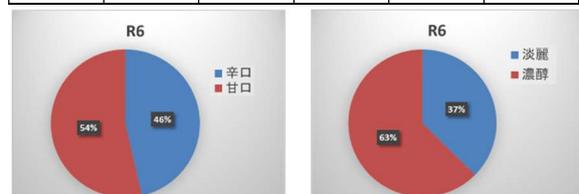


表9 試験醸造酒の一般成分分析結果と市場調査結果（令和6年度）

	日本 酒度	Alc (%)	TA (mL)	AA (mL)	Glc (%)
R6	-3	16.9	1.5	0.5	0.6



割合が、辛口と感じる人の割合よりも多くなった。また、味覚センサーによるマッピングの分類化でも、濃醇甘口に分類された。このことから、辛口・甘口のボーダーラインは、グルコース量が0.5%付近、淡麗・濃醇のボーダーラインは、日本酒度-2~-3程度であると推察された。

#### 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 「美山錦」の醸造時の米の特徴として、オリゴ糖の生成が少ないことがわかった。
- 2) アルカリ崩壊試験による硬質性の早期判定が可能となった。
- 3) 味のマッピング分類、市場調査のそれぞれで濃醇辛口酒となる酒質を把握することができた。

#### 文 献

- 1) 工藤晋平, 長谷川悠太, 中村信介, 高野秀昭, 高橋義行: 山形県工業技術センター報告, No.53(2021)75
- 2) 野田博行: 科学・技術研究, 第11巻1号(2022)23

# 伝導イミュニティ試験における CDN 設計技術の確立

村山裕紀 近尚之 叶内剛広

Establishment of CDN design technology for conducted immunity testing

Hiroki MURAYAMA Naoyuki KON Takehiro KANOUCHI

## 1 緒言

近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子機器の高性能化・高密度化が急速に進んでいる。これに伴い、電磁ノイズによる機器間の相互干渉や誤動作、動作精度の低下といった問題は国際的に増加の一途をたどっており、その対策は喫緊の課題となっている。特に、外部から侵入する電磁ノイズに対する耐性の確保は、製品の信頼性や安全性を担保する上で不可欠である。機器の配線を通じて流入する電磁ノイズへの耐性を評価する伝導イミュニティ試験（図 1）では、結合・減結合回路網（Coupling/Decoupling Network: CDN）という試験用回路を用いて電磁ノイズを試験対象機器にのみ印加して評価を行う。CDN は、配線の種類やコネクタ形状に応じて使用する型式が定められているが、種類が多いため、現状では全ての試験要求に対応することが困難となっている。そこで、本研究では対応可能な試験項目拡充を目的として、国際規格 IEC61000-4-6 を満たす CDN の設計方法を構築し、実際の試験で使用可能な CDN の試作及び評価を行う。なお、本報告では同軸線用 CDN について設計・試作・評価した結果を記載する。

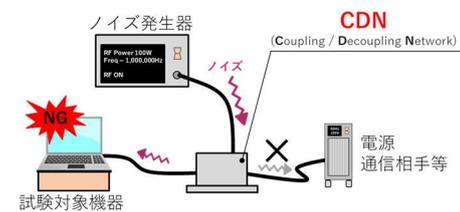


図 1 伝導イミュニティ試験の概略図

## 2 同軸線用 CDN の設計・試作

CDN は、満たすべき特性と基本的な回路構成が国際規格によって定められている。CDN が満たすべき特性を図 2、例として単相電源線の

CDN (M3) の内部構造を図 3 に示す。図 2 は CDN の測定対象機器接続端子から測定されるコモンモードインピーダンスの要求特性であり、試験周波数 0.15 MHz~80 MHz の範囲で赤い領域で示す規格内に収める必要がある。図 3 は、CDN の基本回路構成を示しており、R は抵抗、C はコンデンサ、L はコモンモードチョークコイルを表す。図 2 の要求特性を周波数範囲全体で満たすためには、CDN を構成する各受動部品の周波数特性を考慮した設計が必要となるが、それらは国際規格に明記されていない。そこで本研究では、回路シミュレーションを用いて周波数特性を考慮可能な設計手法を構築した。また、当該手法を用いて CDN の設計・試作・評価を実施し有効性を検証した。

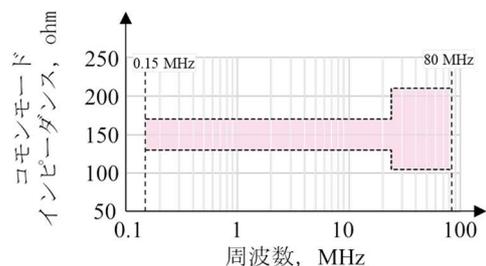


図 2 CDN 要求特性

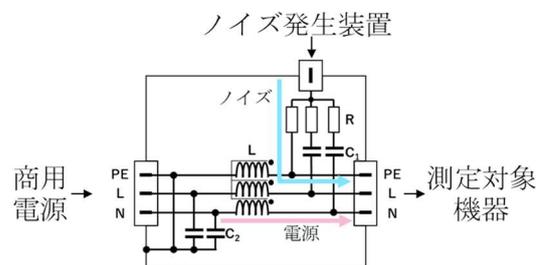


図 3 単相電源線用 CDN (M3) の基本回路

### 2.1 CDN のシミュレーションモデル構築

CDN の設計に用いることが可能な汎用的な回路シミュレーションモデルは存在しないため、

市販 CDN を基にモデルの構築方針を検討した。対象とした CDN は、当センターで保有している TESEQ 製 M316 とした。

### 2.1.1 市販 CDN の特性および内部部品の特性調査

市販 CDN に対し、コモンモードインピーダンス及び内部部品のインピーダンス測定を行った。シミュレーションモデルの構築を目的としているため、電子部品は 1 点ずつインピーダンスの測定及び実部品と等価なインピーダンス特性を持つ等価回路を作成した。

### 2.1.2 市販 CDN を対象としたシミュレーションモデル作成

シミュレーションモデルは、図 3 に示す国際規格の基本回路構成に基づき作成した。回路シミュレータは、Analog Devices 製の LTspice を用いた。また、シミュレーションモデルと市販 CDN のコモンモードインピーダンスを比較し、シミュレーションモデルの精度を評価した。

## 2.2 同軸線用 CDN シミュレーションモデルの構築及び試作

2.1 の市販 CDN のシミュレーションモデル構築方針を基に、設計で使用可能な同軸線用 CDN シミュレーションモデルを構築した。

### 2.2.1 コモンモードチョークコイルの等価回路モデル作成

図 3 の L で示されているコモンモードチョークコイルは、試験を実施する配線を用いて作製する必要があるため自作する必要がある。そのため、通常の電子部品と異なり特性が未知となる。そこで、本研究ではフェライトコアに対して試験対象の配線でコイルを巻いてコモンモードチョークコイルを作製し、そのインピーダンス特性に合うように等価回路を構築する方針とした。試作にあたり、選定したフェライトコアを表 1 に示す。選定したフェライトコアは全て非分割の円筒形状である。フェライトコアは材料によって効果的な周波数帯域が異なるため帯域ごとに選定した。コイルの巻き数は、フェライトに対して同軸線を巻くことができる回数が最大 6 回だったため、3~6 turns までを検討した。フェライトの種類と巻き数の全ての組み合わせを試作し、インピーダンス特性の測定と等価回路化を実施した。

表 1 選定したフェライトコア

メーカー	型式	帯域
北川工業(株)	TRMH-47-27-15E	~数 MHz
	KTR40-27-15E	1~50 MHz
	BRE-23-33-15	~300 MHz
(株)トーキン	ESD-R-47-P	1MHz 以下
	ESD-R-47SR-P	1MHz 以下
星和電機(株)	E04RM472715	~10 MHz
TDK(株)	HF60	10MHz 以上

### 2.2.2 同軸線用 CDN の設計・試作

国際規格における同軸線用 CDN の回路構成を図 4 に示す。図 4 に示す同軸線用 CDN と同等の構成で設計用シミュレーションモデルを作成し、図 2 の国際規格の要求特性を満たす部品構成を検討した。続いて、シミュレーションによって決定した回路構成を基に CDN を試作してコモンモードインピーダンスを測定し、シミュレーション結果との比較を行った。最後に、実使用を想定し、当センターで保有している伝導イミュニティ試験システムを用いて電圧出力特性を評価した。

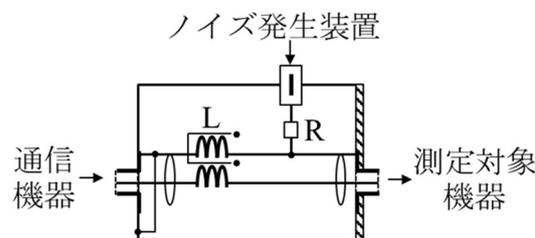


図 4 同軸線用 CDN の回路構成

## 3 結果および考察

### 3.1 CDN のシミュレーションモデル構築

#### 3.1.1 市販 CDN の特性および内部部品の特性調査

シミュレーションモデル構築の対象とした CDN (TESEQ 製 M316) を図 5、実測したコモンモードインピーダンス特性を図 6 に示す。図 5 の CDN の内部構造は図 3 と同じである。CDN を分解し、内部構造の確認と各部品のインピーダンス特性の測定を行った。部品特性の一例として図 3 の  $C_1$  の特性と、その等価回路を図 7 に示す。等価回路は試験周波数を含む 0.01 MHz~100 MHz の範囲で作成した。R,  $C_2$ , L について

も同様にインピーダンス特性の測定と等価回路化を行った。

準拠した構成で接続することで構築可能であることが分かった。



図 5 モデル構築の対象とした CDN

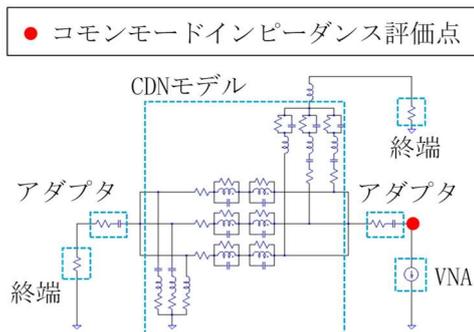


図 8 市販 CDN のシミュレーションモデル

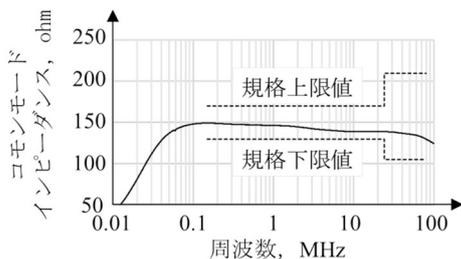


図 6 TESEQ 製 M316 の共通モードインピーダンス特性

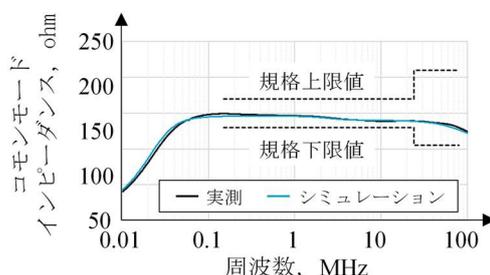


図 9 実測, シミュレーション比較

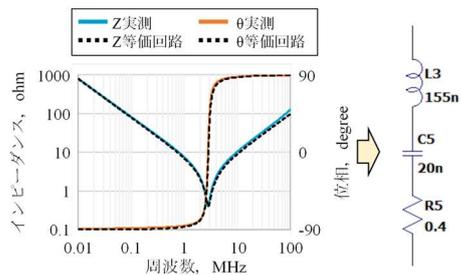


図 7 C<sub>1</sub> のインピーダンス特性および等価回路例

### 3.1.2 市販 CDN のシミュレーションモデル作成及び評価

前章で作成した各部品等の等価回路モデルを用いて、市販 CDN の特性を再現する回路シミュレーションモデルを構築した。(図 8) 本モデルでは、シミュレーション上で共通モードインピーダンスの評価を行うため、周辺回路や測定機器 (Vector Network Analyzer : VNA) もモデル化した。図 8 の評価点にて測定した共通モードインピーダンスを図 6 の実測結果と比較したグラフを図 9 に示す。図 9 から、構築した等価回路は市販の CDN の特性を十分に再現できていることが分かった。本検討から、CDN のシミュレーションモデルは、試験周波数を含む範囲で各部品を等価回路化したモデルを国際規格に

## 3.2 同軸線用 CDN シミュレーションモデルの構築及び試作評価

### 3.2.1 コモンモードチョークコイルの等価回路モデル作成

フェライトコアの種類と巻き数の組み合わせを変えながら、インピーダンスを測定した。図 10 に ESD-R-47-P をコアとして使用した場合の測定結果を示す。コイルのインピーダンスは一般的に巻き数の 2 乗及び周波数に比例するが、図 10 では 500kHz 付近まではそのコイルの特性を示していることが分かる。500 kHz~30 MHz 付近までは帯域ごとにインピーダンスが増減しており、これらはフェライトコアの材料の特性と考えられる。高周波では配線やコネクタなどの寄生的な成分の影響が強くなるため、概ね 40 MHz 付近までは巻き数に応じた大小関係を維持していることが分かる。上記から、この ESD-R-47-P をコアとした共通モードチョークコイルは、40 MHz 付近までは特性が維持できていると考えられる。フェライトコアの種類とコイルの巻き数を変えながら図 10 のようなインピーダンス特性を測定し、それぞれの条件について等価回路化を行った。共通モードチョークコイルの等価回路は LCR の並列接続を 1 ユ

ニットとし、それらを直列に複数ユニット接続

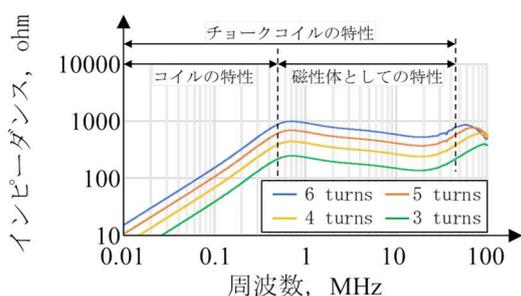


図 10 コモンモードチョークコイル特性  
(コア：ESD-R-47-P)

することで周波数特性の再現性を向上させることができる<sup>1)</sup>。ユニットが多いほど詳細なインピーダンス特性を再現可能だが、同時にパラメータフィッティングとシミュレーションの難易度が上がるため、モデル精度と実用性のバランスが重要となる。今回は全ての条件において、図 11 に示す 3 ユニットの直列接続のモデルにて図 12 に示すように実測したインピーダンス特性を近似可能であった。図 12 の結果から、図 11 の等価回路は十分な精度であると判断し、採用した。

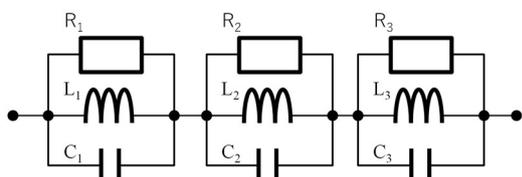


図 11 コモンモードチョークコイルの等価回路

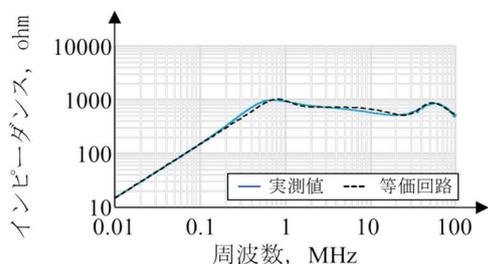
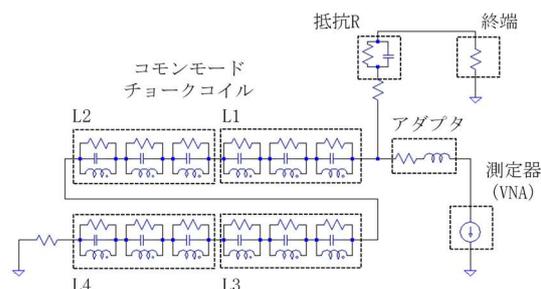


図 12 コモンモードチョークコイルのインピーダンス比較

### 3.2.2 同軸線用 CDN の設計・試作・評価

同軸線用 CDN のシミュレーションモデルを図 13(a)、シミュレーションモデル中のコモンモードチョークコイルの特性切り替え用コマ

ンド例を図 13(b)示す。同軸線用 CDN の回路構成は図 4 を参考にした。図 13(a)のモデルでは、コモンモードチョークコイルの特性を切り替えながら最適な組み合わせを探索する必要があるため、同じ形状の等価回路を 4 つ直列に接続した。また、これらの等価回路の特性をシミュレーション上のコマンドによって選択できる構成とした。



(a)シミュレーションモデル

- ```

1. TRMH -47-27-15E 6turns
.param R1_1=1500 R2_1=1500 R3_1=2550
C1_1=183.3p C2_1=8.33p C3_1=0.67p
L1_1=400u L2_1=150u L3_1=4u

2. KTR -40-27-15E 6turns
.param R1_1=1050 R2_1=5400 R3_1=300
C1_1=13.3p C2_1=0.83p C3_1=16.67p
L1_1=22u L2_1=23u L3_1=3u

3. ESD-R-47-P 6turns
.param R1_1=1950 R2_1=2100 R3_1=2100
C1_1=100p C2_1=3.33p C3_1=1.66p
L1_1=120u L2_1=116u L3_1=2u

4. ESD-R-47SR-P 6turns
.param R1_1=1650 R2_1=1200 R3_1=2700
C1_1=100p C2_1=4.33p C3_1=0.833p
L1_1=450u L2_1=100u L3_1=3u

5. E04RM472715 6turns
.param R1_1=2100 R2_1=1800 R3_1=2400
C1_1=83.3p C2_1=5p C3_1=1p
L1_1=200u L2_1=110u L3_1=3u

6. BRE-23-33-15 6turns
.param R1_1=2100 R2_1=7500 R3_1=2400
C1_1=6.67p C2_1=1p C3_1=6.67p
L1_1=2000u L2_1=100u L3_1=200

7. HF-60 6turns
.param R1_1=1800 R2_1=3600 R3_1=1500
C1_1=16.67p C2_1=1p C3_1=3.33
L1_1=55u L2_1=15u L3_1=13u
    
```

(b) コモンモードチョークコイル  
特性切り替え用コマンド例

図 13 同軸線用 CDN の設計用  
シミュレーションモデル

表 2 採用した部品

| 部品 | メーカー            | 型式等          | 巻数 |
|----|-----------------|--------------|----|
| R  | TE Connectivity | ROX5SSJ100R  | 6  |
| L1 | 星和電機 (株)        | E04RM472715  |    |
| L2 | 星和電機 (株)        | E04RM472715  | 6  |
| L3 | 北川工業 (株)        | BRE-23-33-15 | 6  |
| L4 | TDK (株)         | HF60         | 6  |

図 13 のシミュレーションモデルを用いて、図 2 の国際規格が要求するコモンモードインピーダンス特性を満たす部品の組み合わせを検討した。組み合わせは複数存在したが、本研究では規格の上限及び下限からのマージンが最も大

きい組み合わせを最適な設計とした。本研究で採用した部品を表 2 に、その設計でのコモンモードインピーダンスのシミュレーション値を図 14 に示す。なお、表 2 で抵抗は R、コモンモードチョークコイルは L と表記する。L1 と L2 は同じ構成のコモンモードチョークコイルを採用したことを意味している。本構成では、L1, L2 が低周波 (10MHz 以下) の特性を、L3, L4 が高周波 (10MHz 以上) の特性を担っている。

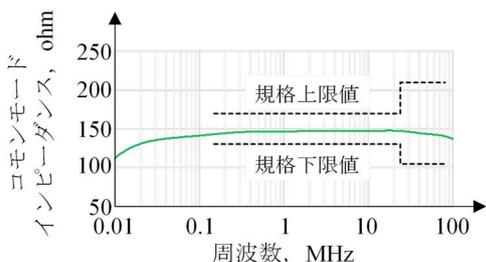


図 14 設計した同軸線用 CDN の特性

シミュレーションで設計した部品を用いて、同軸線用 CDN を試作した。試作した CDN の外観を図 15、実測したコモンモードインピーダンスとシミュレーション値の比較を図 16 に示す。図 15 の中央に示すのはシミュレーションを基に設計したコモンモードチョークコイルである。図 16 から、コモンモードインピーダンス特性はシミュレーション結果と良好に一致していることが確認できる。



図 15 試作した同軸線用 CDN の外観

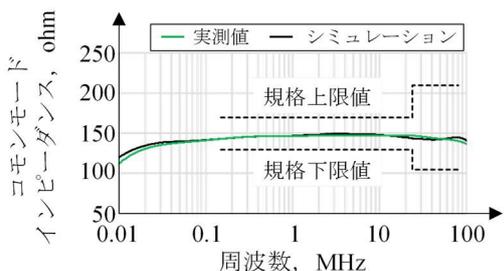


図 16 コモンモードインピーダンスの比

この結果から、本研究で構築したシミュレーションモデルを用いた設計方法は妥当であると考えられる。最後に、図 15 の同軸線用 CDN を当センターで保有している伝導イミュニティ試験システムで使用し評価した。評価は、図 17 に示す構成で接続し、CDN 出力の設定を  $3V_{emf}$  として出力電圧特性を測定した。比較対象として、当センターで保有している内部構造が類似した市販 CDN (TESEQ 製 M116) についても同様に出力電圧特性を測定し、試作品と比較した。図 17 は一般的な伝導イミュニティ試験システムのキャリブレーション時のセットアップである。図 18 に出力電圧特性の実測結果を示す。試作した CDN は市販の CDN と同等の出力特性を示していることが分かる。以上の結果から、本研究で構築した回路シミュレーションモデルに基づく設計手法の有効性が立証されるとともに、試作した CDN が実際の伝導イミュニティ試験に適用可能な実用性を有することが示された。

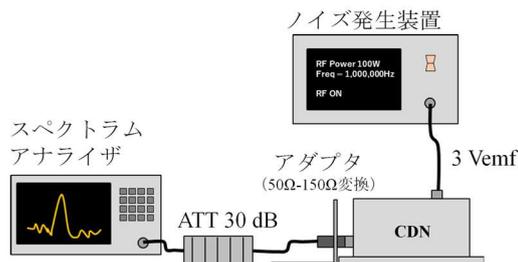


図 17 評価用セットアップ図

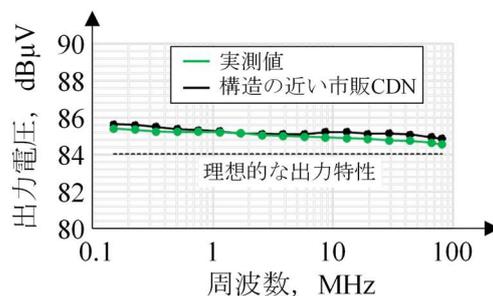


図 18 電圧出力特性の実測評価結果

#### 4 結 言

伝導イミュニティ試験の試験項目拡充を目的として、試験に用いる CDN の設計手法に関する研究を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 搭載する部品の等価回路モデルを作成し、国際規格に基づいて接続することで構築した

シミュレーションモデルにて CDN の特性を精度良く再現可能である。

- 2) 自作が必要なコモンモードチョークコイルは、当該周波数範囲では LCR の並列接続回路を 4 ユニット直列接続することで特性を再現できる。
- 3) 本手法で設計した CDN を試作して特性評価した結果、コモンモードインピーダンスが設計値と同等の性能であり、かつ伝導イミュニティ試験でも十分利用可能である。

## 文 献

- 1) 堀米毅：LTspice 部品モデル作成術，CQ 出版，2013，167 頁．

# バルク型金属触媒の化学状態解析

櫻井孝之

Chemical state analysis of bulk metal catalysts

Takayuki SAKURAI

## 1 緒 言

触媒とは、それ自体は反応せずに化学反応を促進させる性質を持つ物質のことである。触媒を調製する方法の一つとして、合金を酸・アルカリ溶液に浸して一方の金属元素のみを選択的に溶出させる（脱合金化）ことで、ナノポーラスな構造かつ微細結晶を持つ金属触媒を得られることが知られている<sup>1)</sup>。例えばこの方法で Au と Al の合金から Al を溶出させることで、CO 酸化反応に対する触媒能を持つ Au の触媒が得られる<sup>2)</sup>。

調製された触媒の評価に関する報告は多々あるが、その調製過程に主眼を置いた報告はあまり多くない。本研修では、令和 6 年 4 月から一般利用が開始された放射光施設 NanoTerasu において、上記手法によって触媒を調製する過程における化学状態の変化を調査したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 供試体の作製

Al, Cu 粉末を目的組成になるように秤量し、アーク溶解装置（技研エンジニアリング製 GMAC-1100）を用いて前駆体となる金属間化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}$  を作製した。得られた前駆体は、石英管中に Ar 雰囲気下で封入し、マッフル炉（ヤマト科学製 FO200）を用いて、550°C で 24 時間の熱処理を行い、金属組織の均質化を図った。その後、前駆体を乳鉢で粉砕し、目開き 25 $\mu\text{m}$  のふるいを通じた粉末を使用した。それを 0.1wt% 水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬させて Al を溶出させた。溶出後、純水で複数回洗浄し、大気中 40°C で乾燥させて、Cu 触媒を作製した。

前駆体  $\text{Al}_2\text{Cu}$  および Cu 触媒をそれぞれ、バインダーの BN と共に 30 分以上、乳鉢で混合し

たものを、錠剤成型機（日本分光製 100KN P-16B-027B）を用いて圧粉し、 $\phi 10 \times t 1\text{mm}$  のペレット状にした。

また、Cu 触媒はその活性の高さから乾燥後に酸化が進む可能性があるため、測定当日の朝に溶出処理をして、乾燥させずにスクリー管瓶内で水中保存した試料も準備した。

### 2.2 放射光を用いた XAFS 測定

放射光施設 NanoTerasu のビームライン BL08W XAFS ステーションを用いて、XAFS (X 線吸収微細構造) 測定を実施した。BL08W XAFS ステーションの外観写真を図 1 に示す。測定対象は Cu K 吸収端で、入射 X 線エネルギーは 9.0keV 近傍である。事前準備したペレットおよび水中保存サンプルについて、XANES (X 線吸収端近傍構造) 領域と EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 領域 (波数  $k=14 (\text{\AA}^{-1})$  まで) を測定した。

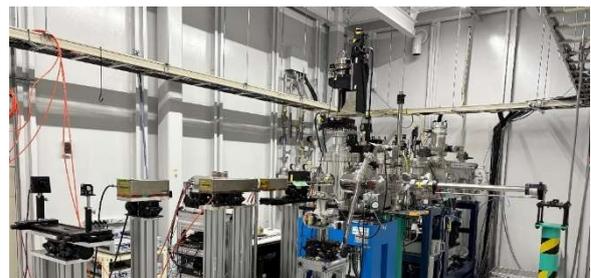


図 1 BL08W XAFS ステーション外観

また、前駆体  $\text{Al}_2\text{Cu}$  を水酸化ナトリウム水溶液に測定直前に投入して、触媒調製過程のその場 (in-situ) 観察も実施した。その場観察では化学状態が都度変化することから、1 回あたりの測定時間を短縮するために XANES 領域のみ (波数  $k=6 (\text{\AA}^{-1})$  まで) の測定とし、投入後 90 分経過するまで 10 分間隔で測定を繰り返した。

測定は透過法および蛍光法の同時測定をした。いずれのサンプルもポリ袋の中に入れた状態で測定を行った。図2にサンプルのセッティングの様子を示す。サンプルの前後に設置されたイオンチェンバーによりX線透過率を測定した。また、蛍光X線検出器により、サンプルから放出された蛍光X線を検出した。



図2 サンプルセッティング

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 Cu 触媒の XAFS スペクトル

図3に、ペレット化Cu触媒のXAFSスペクトル(透過法および蛍光法)を示す。どちらの測定法でもスペクトルを検出することができたが、蛍光法はノイズが大きく、EXAFS振動が綺麗に得られなかった。元々、蛍光法は透過法と比べるとノイズが大きい測定法であり、測定対象元素の濃度が濃いことによる厚み効果の影響もあってこのような結果になったと考えられる。そのため、以降は透過法によるデータを用いて解析を行った。

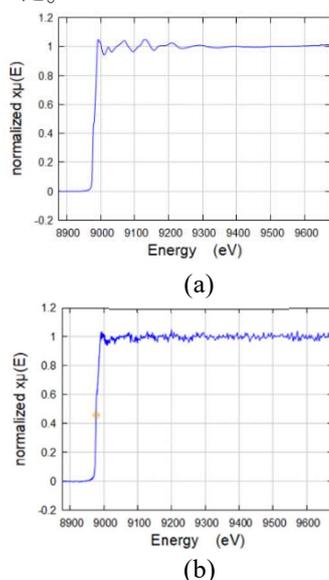


図3 Cu触媒のXAFSスペクトル (a)透過法, (b)蛍光法

#### 3.2 Cu 触媒の XANES スペクトル

図4に、ペレット化および水中保存Cu触媒について、透過法により得られたXANESスペクトルを示す。また参照データとして、Cu金属箔、Cu<sub>2</sub>OおよびCuOのXANESスペクトルも併せて示した。XANESスペクトルではそのスペクトル形状から、指紋照合的に試料の化学状態を考察できる。今回作製したCu触媒については、吸収端のエネルギー等の特徴がCu金属箔のスペクトルと近いことから、ほとんどが金属Cuの状態で存在していると推定された。一方で、緑矢印で示したCu金属箔の振動部分に関して、Cu金属箔のスペクトルと比較してCu触媒は振幅が小さい。ここで、Cu<sub>2</sub>Oのスペクトルを見てみると、緑矢印の位置では振動が谷に位置していることがわかる。このことから、Cu触媒は金属CuのみならずCu酸化物も含んでおり、緑矢印の位置において振動が打ち消しあって、振幅が小さくなった可能性がある。そこで、より広域のEXAFS領域について解析を行った。

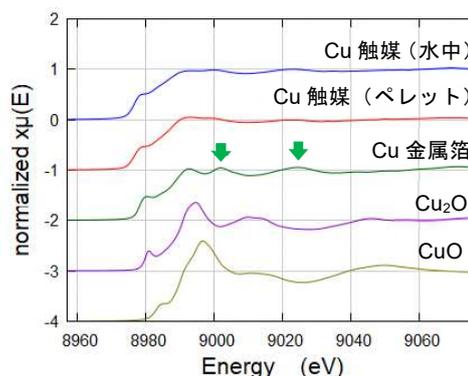


図4 Cu触媒およびCu系参照試料のXANESスペクトル

#### 3.3 Cu 触媒の EXAFS 領域における動径分布関数

図5および図6に、抽出したEXAFS振動についてフーリエ変換処理を行って得られた、各試料の動径分布関数を示す。横軸は原子間距離に対応する値であるが、原子間距離そのものではない点に注意が必要である。参照データのCu金属箔では、第一近接としてCu-Cu対の原子間距離2.56Åに対応するピークが見られ、またCu<sub>2</sub>OやCuOは第一近接としてCu-O対の原子間距離、それぞれ1.85Åと1.95Åに対応するピークが得られた。

それに対して、Cu触媒の動径分布関数では、

水中試料とペレット試料のどちらも、金属 Cu の Cu-Cu 対由来のピークが最も強い。しかし、Cu<sub>2</sub>O の Cu-O 対由来の位置にも、ペレット試料においてはピークが見られた。このことから、ペレット試料は一部が酸化して Cu<sub>2</sub>O になったと考察される。

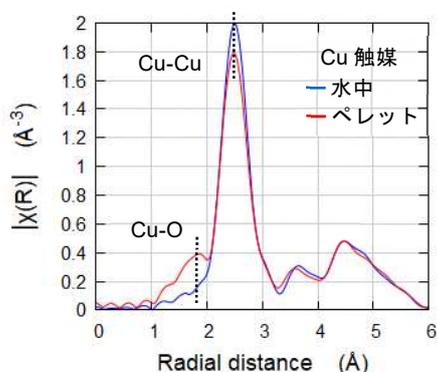


図 5 Cu 触媒の動径分布関数

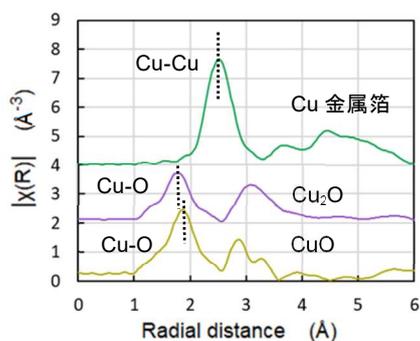


図 6 Cu 系参照試料の動径分布関数

### 3.4 カーブフィッティング解析による Cu 触媒の Cu-Cu 対構造パラメータ

上記で得られた動径分布関数について、第 1 ピークである Cu-Cu 対に対してカーブフィッティング解析を実施して得られた構造パラメータを表 1 に示す。ペレット化 Cu 触媒は、水中保存 Cu 触媒と比べて配位数がわずかに小さかった。ペレット化 Cu 触媒の一部が酸化したことで、Cu-Cu 対だけでなく Cu-O 対も存在した分、Cu-Cu 対の配位数が減ったと考えられる。また、金属 Cu は面心立方格子であるため、配位数 12 に近い値となるはずだが、それと比べると少ない配位数になった。これは Cu 触媒が微細なポーラス構造となっていることで、最表面に位置する Cu 原子が多いためだと推察される。

なお、水中保存 Cu 触媒については、ポリ袋中に水と Cu 触媒を入れた状態で測定しており、

サンプルの位置や厚みについて微調整ができなかった。そのため、X 線照射領域にサンプル不在箇所があるときに生じる「ホール効果」、厚すぎる箇所があるときに生じる「厚み効果」によって EXAFS 振動が弱まる<sup>3)</sup>ことで配位数が少なく見積もられる可能性があることは懸念事項として記しておきたい。

また、Cu-Cu 対の原子間距離については、水中保存とペレットにおける差はほぼ見られなかった。

表 1 カーブフィッティング解析による Cu 触媒の Cu-Cu 対構造パラメータ

| Cu-Cu 対 | 配位数(-) | 距離(Å) |
|---------|--------|-------|
| 水中保存    | 6.7    | 2.539 |
| ペレット    | 6.3    | 2.541 |

### 3.5 触媒調製過程の XAFS その場観察

触媒調製過程のその場観察における XANES スペクトルを図 7 に示す。なお、前駆体 Al<sub>2</sub>Cu および水中保存 Cu 触媒のスペクトルも参考として共に示した。反応開始から 40 分経過まではスペクトルに不連続な変化が見られた。これは反応時に発生するガスの影響で、測定中にサンプルが動いたためだと考えられる。アルカリ溶液の濃度を小さくして反応を抑えてガスの影響を減らす算段であったが、この方法ではガスの影響を排除しきれないことが分かった。

また、測定が安定した 50 分以降は、スペクトルに大きな経時変化は見られなかった。50~90 分時点においては、サンプルの化学状態はほとんど変化しなかったと言える。

90 分時点の XANES スペクトルを、前駆体 Al<sub>2</sub>Cu、Cu 触媒とともに図 8 に示す。吸収端のエネルギーは Cu 触媒と同じだが、8978eV 付近で吸収係数が Cu 触媒より大きくなっており、これは Al<sub>2</sub>Cu の吸収端の影響を受けていると考えられる。さらに、EXAFS 振動の位相は Al<sub>2</sub>Cu に近い。このことから 90 分経過時点においては前駆体 Al<sub>2</sub>Cu と Cu 触媒が共存した状態にあると考えられる。そこでピークフィッティングを行って、これらの比率を求めた。その結果を図 9 および図 10 に示す。

図9は解析ソフトAthenaの自動フィッティング機能を用いて線形結合フィッティングした結果である。フィッティング結果と実スペクトルを比較すると、ピークトップ位置などの形状が異なっており、うまくフィッティングできていないことが分かる。一方、図10ではスペクトル形状が近くなるように手動でフィッティングした結果であり、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ とCuを1:1の比にすると、ピーク位置等の特徴が近いスペクトルが得られた。その場観察は水中測定のため、先述した「ホール効果」と「厚み効果」によって振動が小さくなった可能性があり、その影響で自動フィッティングが正しく機能しなかったと考えられる。調製開始から90分が経過した時点では、前駆体 $\text{Al}_2\text{Cu}$ とCu触媒は1:1に近い比率で存在していると推察される。

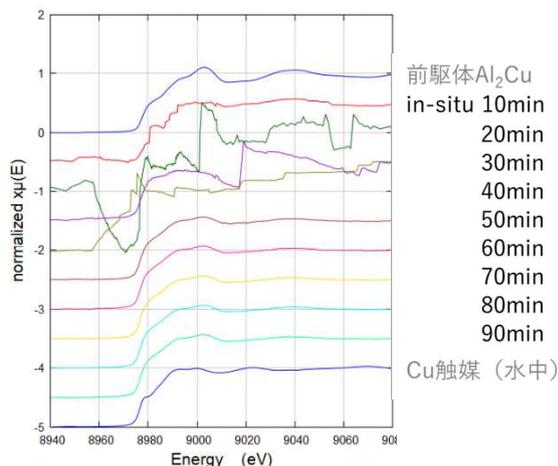


図7 Cu触媒の調製過程におけるXANESスペクトルの経時変化

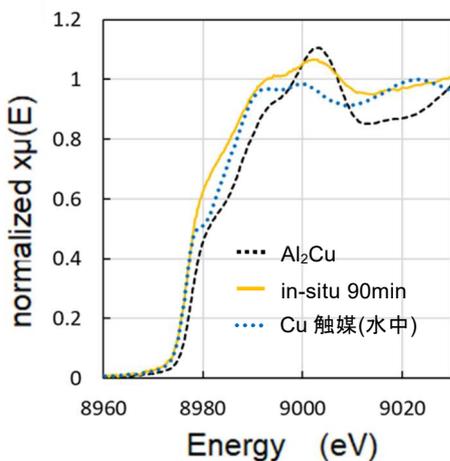


図8 その場観察90分経過および前駆体 $\text{Al}_2\text{Cu}$ とCu触媒のXANESスペクトル

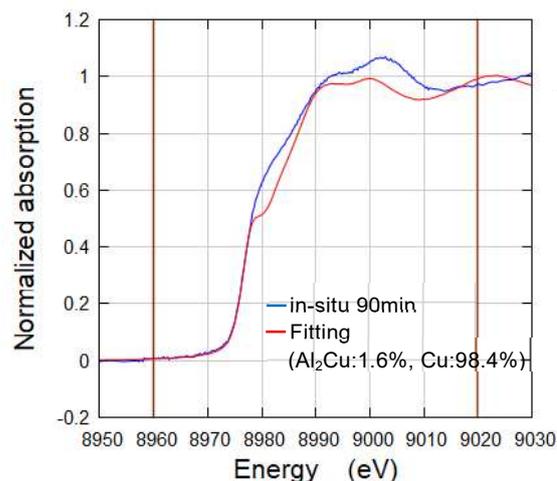


図9 その場観察90分経過における自動フィッティング結果

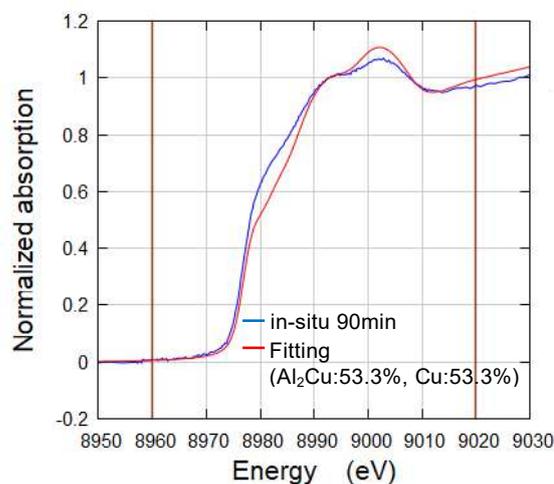


図10 その場観察90分経過における手動フィッティング結果

#### 4 結 言

本研究で以下の知見が得られた。

- 1) 脱合金化によって得られたCu触媒は主として金属Cuの状態で存在しているが、乾燥させると酸化して $\text{Cu}_2\text{O}$ が生成する。
- 2) 触媒調製から90分経過時点では、前駆体 $\text{Al}_2\text{Cu}$ とCu触媒が1:1程度の比率で共存していると推定される。

#### 謝 辞

研修を受け入れていただきました東北大学多元物質科学研究所 亀岡聡教授、亀岡研究室の皆様へ深謝いたします。

## 文 献

- 1) M. Raney : Ind. Eng. Chem.,32(1940) 1199.
- 2) V.Zielasek, et al: Angew. Chem. Int. Ed.,  
45(2006), 8241-8244.
- 3) 高橋 : 岩石鉱物科学,45(2016) 93-98.

本研究では、リファレンスデータの取得に  
日本 XAFS 研究会の国際 XAFS データベース  
ポータルを活用しました (Masashi Ishii,  
<https://ixdb.jxafs.org/>, established in 2024)

# IoT 用データベースの時系列処理技術の開発

奥山隆史 中村信介 高野秀昭  
多田伸吾 工藤晋平 長俊広 澤田浩之\*

Development of Time-Series Processing Technology for IoT Databases

Takafumi OKUYAMA Shinsuke NAKAMURA Hideaki TAKANO  
Shingo TADA Shinpei KUDO Toshihiro CHO Hiroyuki SAWADA\*

## 1 緒 言

県内企業では IoT の普及により様々なデータ収集が進んでいるが、データ整理に追われ、データ活用が進まない事例がある。例えば製品製造時間や機械の稼働率の算出には、他製品の製造時間や休業日を除外するなどの様々なデータ整理を要するが、これらを 1 アクションで実現できるデータベース (DB) や周辺ソフトウェアは無く、専用プログラムの作成や手作業での整理作業が必要になる。その結果、収集データを活用できない県内中小企業が出始めている。

そこで本研究では、IoT で集めた温湿度、電流値、CO<sub>2</sub> 濃度等の長期データを保存している DB から、指定期間内の業務時間中だけのデータや特定の条件を満たしたデータだけ抽出するといった断続的データ抽出が 1 アクションで可能なシステムを構築した。また、産総研の「つながる工場テストベッド事業」と連携し、研究成果の活用事例を作成した。

## 2 データ抽出用ミドルウェアの構築

### 2.1 全体構成

システムの全体構成を図 1 に示す。既存の IoT システムへ容易に組み込むことができるように、中間処理ソフト (ミドルウェア) 形式のシステム構成を採用した。ミドルウェア形式にすることで、既存の IoT システムの大幅な改変を避けつつ導入が可能となり、また最小限の改良で多種多様なデータベースおよび表示系ソフトウェアへの対応が可能となる。

### 2.2 HTTP クエリパラメータ

### システム概要

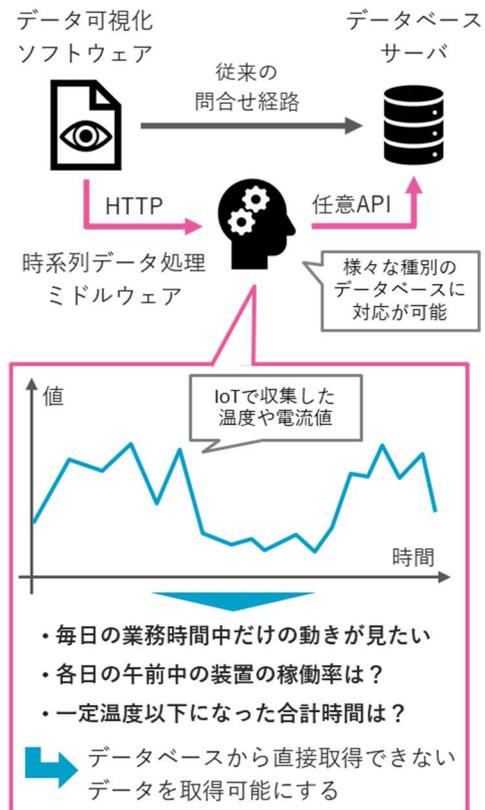


図 1 構築したシステムの全体構成

任意のデータ可視化ソフトウェアと開発したミドルウェアは HTTP プロトコルを用いてデータの受け渡しを行う。クエリパラメータとしては、データベース指定、対象テーブル、時間範囲などの基本パラメータに加え、詳細な時刻フィルタリングや曜日フィルタを指定可能である。開発したミドルウェアが対応しているクエリパラメータの一覧を表 1 に示す。HTTP レスポン

【令和 5~6 年度 技術開発・改善研究 IoT 用データベースの時系列処理技術の開発】

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所

スは時間と値を含む統一された JSON 形式で返却される。この設計により、Grafana 等のデータ可視化ソフトウェアとのシームレスな連携を実現している。

表 1 クエリパラメーター一覧

| パラメータ              | 役割                           |
|--------------------|------------------------------|
| database           | 対象のデータベース名                   |
| targetTable        | 対象のテーブル名                     |
| from, to           | データ抽出期間<br>(UNIX Time)       |
| beginTime, endTime | データ抽出時間<br>(UNIX Time)       |
| selectedDayOfWeek  | データ抽出曜日                      |
| targetField        | 抽出・計算対象の<br>データフィールド名        |
| useCalculation     | 時間計算処理の有効化                   |
| operator           | しきい値との比較演算子                  |
| threshold          | しきい値                         |
| calculationTarget  | 計算方法<br>(合計・積算時間, 閾値達成率)     |
| separateRange      | 計算結果の分割単位<br>(1 時間毎, 1 日毎など) |

## 2.1 クエリ生成と補間

ユーザが指定した日付と時間の範囲から連続しない複数の時間範囲のデータを抽出するには、複数の不連続な時間区間に対応できる命令文(クエリ)生成機構が必要となる。本研究では、指定された日付範囲 ( $d_{from}, d_{to}$ ) から 1 日毎の日付の集合  $D$  を作成し、生成した日付集合  $D$  と時刻範囲の集合  $T$  を組み合わせ、連続した時間範囲を表す集合  $W$  を形成することで、離散的な時間指定に対応したクエリを自動生成した。

$$D = \{d_1, d_2, \dots, d_n\} \text{ ただし } \begin{cases} d_1 = d_{from} \\ d_n = d_{to} \end{cases}$$

$$T = \{t_1, t_2, \dots, t_m\} \text{ ただし } t_i = (t_i^{begin}, t_i^{end})$$

$$W = D \times T$$

$$= \left\{ \left( d, t_{begin}, t_{end} \right) \mid d \in D, (t_{begin}, t_{end}) \in T \right\}$$

$W$  の各時間範囲に対してクエリを生成し、データベースからデータのリスト  $L$  を取得する。取

得したデータのリスト  $L$  の各データは連続したデータであることが保証されている。後の時間計算処理のために、 $(t_{begin}, t_{end})$  に対応するデータと、1 時間毎の端点時間を前方補間した補間データリスト  $L'$  を作成する。ここで  $T'$  は、データリスト  $L$  に含まれる時刻のうち補間が必要なものの集合を表し、 $f(t)$  は時刻  $t$  における補間値を決定する関数である。

$$L' = L \cup \{(t, v) \mid t \in T', v = f(t)\}$$

$$T' = \left\{ t \mid \begin{array}{l} t = h:00:00 \text{ または } t = h:59:59, \\ h \in \mathbb{Z}, 0 \leq h \leq 23, \\ t_{begin} \leq t \leq t_{end} \end{array} \right\} \cup \{t_{begin}, t_{end}\}$$

$$f(t) = \begin{cases} v, & \text{if } (t, v) \in L \\ v_i, & \text{if } (t_i, v_i) \in L \text{ かつ} \\ & t_{begin} \leq t_i < t \leq t_{end} \\ v_0, & \text{otherwise} \end{cases}$$

補間した時系列データに対して、計算を行う場合はしきい値条件を満たした 1 時間ごとの合計時間や積算時間、しきい値達成率を計算する。その後、必要があれば日々や月毎の単位に合算する。

## 3 実証試験および成果活用

### 3.1 つながる工場テストベッドでの実証試験と活用事例の作成

「つながる工場テストベッド事業」で設置した電流センサと温度センサから得られたデータ



図 2 電流値のデータ例 (振動試験装置)

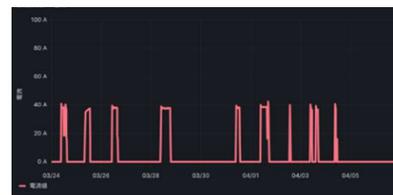


図 3 温度データ例 (恒温室)

(図2, 図3)を用い, 図4~図7に示すような研究成果の活用事例を作成した。事例では装置稼働時間, 業務時間内の装置稼働率, 基準温度を外れた合計時間等を例示した。本事業では工業技術センター内に設置したセンサで収集したデータを可視化するウェブサイト<sup>1</sup>を公開しており, 本研究成果も併せて掲載することで, 研究成果の周知と実際の現場での活用に近い具体的な事例の紹介を行うことができた。

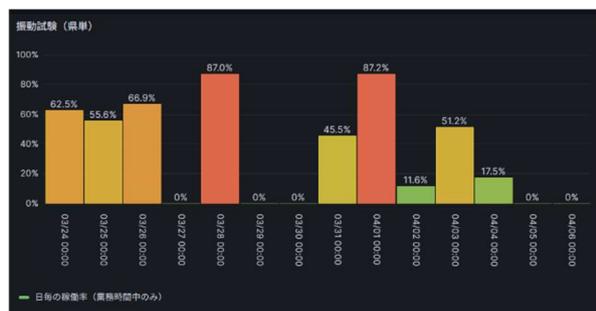


図2 電流値から算出した業務時間内の稼働率



図3 積算稼働率(午前, 午後, 昼休憩, 合計)

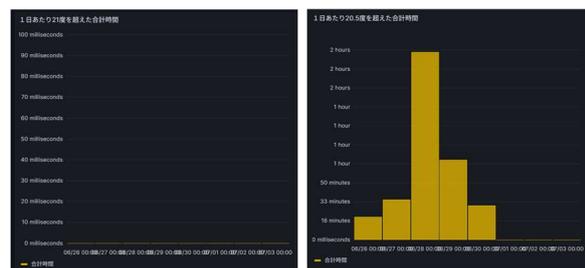


図4 一定温度を上回った合計時間  
(左: +1°C, 右: +0.5°C)

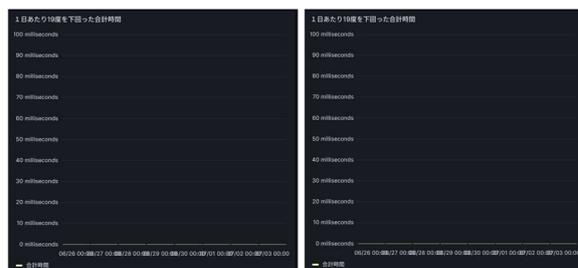


図5 一定温度を下回った合計時間  
(左: -1°C, 右: -0.5°C)

### 3.2 啓翁桜の育成温度管理への活用

県内企業との共同研究を通して, 研究成果をIoT 端末で収集した啓翁桜育成地の温度データに適用した。

啓翁桜を開花させるためには一定温度以下になった合計時間が非常に重要であり, この合計時間を下回った状態ではどれだけ後から加温しても開花しない性質がある<sup>2</sup>。啓翁桜は年始時期に需要が伸びることから, 育成者は12月中旬頃までにこの条件を満たさなければならない。従来では寒冷な山間部で育てることでこの条件を満たせていたが, 近年の暖冬傾向によって条件を満たすことが難しくなり, より厳密な温度測定と記録が必要となってきている。

これまで図8のようなIoT 端末を活用した育成地の温度データ収集は行われていたものの, 収集したデータの集計は手作業で実施していた。集計作業には1回あたり約30分かかっており, 計算ミスが発生することもあった。本研究成果を導入することで一定温度以下の合計時間や積算時間を容易に可視化でき, 数秒で正確な集計結果を得られることを確認した(図9)。また, 従来の集計と比べて細かい間隔で集計できるため, 集計と集計の間の余分な日数を削減でき, 商品化に要する期間を最大1週間程度短縮できる可能性も示唆された。



図6 温度データ収集用IoT 端末

<sup>1</sup> <https://testbed.yrit.jp/testbed/yrit/grafana>

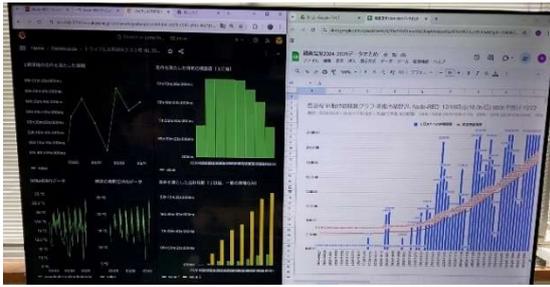


図7 集計データの比較の様子  
(左：研究成果，右：従来手法)

#### 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) データ抽出用のミドルウェアを開発し、断続的なデータ抽出や時間に関する計算を簡単に実現できる仕組みを構築した。
- 2) 指定した時間のみでのデータ抽出に加え、しきい値を基にした時間計算手法と前方補間を組み合わせ、柔軟な時間計算、数値計算の出力を実現した。
- 3) 「つながる工場テストベッド事業」で収集した温度データおよび電流データを使い、研究成果の活用例を作成した。
- 4) 研究成果を活用することで、啓翁桜の育成データ集計の省力化と計算ミス防止に効果があることを確認した。

#### 文 献

- 1) 佐藤裕則，佐藤武義，小野恵二：東北農業研究 56 (2003) : 243-244

# 種々のセルロースナノファイバーと樹脂との反応塗膜の構造解析

千葉一生 中山超\* 榊原圭太\*

Investigation of the structure of coatings of various cellulose nanofibers with resin

Kazuki CHIBA Koyuru NAKAYAMA Keita SAKAKIBARA

## 1 緒言

セルロースナノファイバー (CNF) は軽量・高弾性・低線膨張などの特性から樹脂複合材料のフィラーとして注目されている。特に塗膜分野では、力学特性や寸法安定性の向上に加え、環境負荷低減の観点から再生可能資源である CNF の活用が有効と考えられる。活用する上で市販グレードの入手が容易であるが、原料や製造方法によりその種類は数十種類と多様であり、用途に応じて慎重に選定する必要がある<sup>1)</sup>。

表 1 に CNF の主な製造方法と特徴を示す。製造方法は機械解繊法と化学的処理法に大別される。機械解繊法は圧力やせん断などの物理的な作用を与えてセルロース繊維を解繊することで繊維径が 10 nm~数 μm オーダーの CNF を得られる。一方で化学解繊法ではセルロース分子に官能基を導入することで繊維径 3-5nm の短径 CNF が得られる。製造方法によりサイズや官能基が異なるため、用途に応じた適切な選定指標が求められる。

しかしながら、CNF の結晶性および非晶性、ならびに表面官能基に違いといった構造要因が樹脂との反応性や塗膜の力学特性にどのように影響するかは十分に理解されていない。そこで本研究では、機械解繊タイプと化学解繊タイプの CNF を比較検討した。モデル試料として水酸基と反応性を有するブロックダイソシアネート (BI) 系樹脂を用い、セルロース C6 位の水酸基との架橋反応を目的とした塗膜を作製した (図 1)。CNF の構造状態を定量的に評価可能な固体 <sup>13</sup>C NMR を用い、BI 系樹脂塗膜における CNF の結晶や官能基の特徴と反応性の関係を検討した。

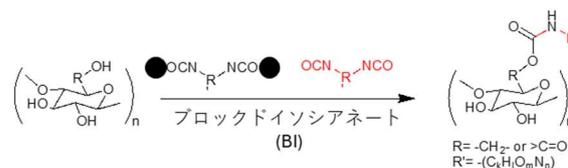


図 1 BI 樹脂とセルロースの反応スキーム

表 1 主な CNF の製造方法と特徴 (参考文献 1 を基に作成)

| CNF の主な製造方法 |                                 | 繊維径                  |
|-------------|---------------------------------|----------------------|
| 機械解繊法       | 高圧やせん断, 衝撃などの物理的な作用により繊維を解繊する方法 | 水中カウンターコリジョン法(ACC) 法 |
|             |                                 | ウォータージェット(WJ) 法      |
|             |                                 | グラインダー法              |
|             |                                 | 高圧ホモジナイザー法           |
|             |                                 | ビーズミル粉砕法             |
| 化学的処理法      | 官能基を導入することで解繊性, 分散性を向上させる方法     | TEMPO 酸化法            |
|             |                                 | リン酸エステル化法            |
|             |                                 | 亜リン酸エステル化法           |
|             |                                 | カルボキシメチル化法           |
|             |                                 | ザンデート化法              |
|             | スルホン化法                          |                      |

【国立研究開発法人産業技術総合研究所 令和 6 年度 地域産業活性化人材育成事業】

\* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門

## 2 実験方法

### 2.1 供試材

CNF は市販される次の 3 種を使用した。BiNFi-s WFo-10002 (繊維径 10-50 nm, 機械解繊 ACC 法, 標準品, スギノマシン社製)<sup>2)</sup>, BiNFi-s FMa-10002 (繊維径 10-50 nm, 機械解繊 ACC 法, 極短品, スギノマシン社製)<sup>2)</sup>, レオクリスタ I-2SX (繊維径 3 nm, TEMPO 酸化法, 標準品, 第一工業製薬社製)<sup>2)</sup>。以下 BiNFi-s WFo-10002 を WFo, BiNFi-s FMa-10002 を FMa, レオクリスタ I-2SX を I-2SX と称する。

### 2.2 反応塗膜の作製

CNF 分散液 (1wt%) 50g と BI を CNF 固形分に対し重量比で 0.5, 1.0, 2.0 を PP カップに加え, あわとり練太郎 (ARE-300, シンキー社製) を用いて 2200 rpm, 30 秒間混合脱泡した。混合液を PP トレイにキャストし乾燥機にて 100°C, 24 時間加熱し硬化物を得た。また, 混合液をセロハンフィルムにバーコーター(100μm)を用いて塗布し乾燥機にて 100°C, 24 時間加熱することで塗膜を得た。また CNF 分散液 (1 wt%) 50g を PP トレイにキャストし乾燥機にて 100°C, 24 時間加熱し得た乾燥フィルムを比較試料とした。

### 2.3 固体 <sup>13</sup>C NMR

CNF を構成するセルロース分子の分子構造や結晶構造、BI との化学反応の有無を明らかにするために固体 <sup>13</sup>C NMR 測定を実施した。Avance NEO 600 (ブルカージャパン社製, 600MHz) を使用した。CP/MAS 法 (MAS 速度 12k Hz, スキャン数 3k 回, 室温) により, CNF または反応塗膜の固体 <sup>13</sup>C NMR スペクトルを得た。また, リラクゼーションディレイは T<sub>1</sub> 測定に基づいて設定し, 十分な緩和を確保した。図 2 に示す I 型結晶構造に基づくフィブリル集

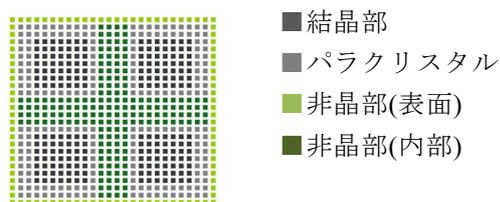


図 2 I 型セルロースのフィブリルモデル

合体モデル<sup>3)</sup>を適用し C4 位のピークデコンボリューションを行った。下記式に基づいて結晶部, 非晶部, I $\alpha$  型結晶部, I $\beta$  型結晶部を算出した<sup>4)</sup>。接触時間は各炭素ピークの強度挙動から最適化した。

$$\text{結晶部}(I_{Cr}) = \frac{a}{a+b} \quad \text{式(1)}$$

$$\text{非晶部}(I_{Am}) = 1 - I_{Cr} \quad \text{式(2)}$$

$$\text{I}\alpha \text{ 型結晶部} = I_{Cr} \times \frac{d}{(c+d+e)} \quad \text{式(3)}$$

$$\text{I}\beta \text{ 型結晶部} = I_{Cr} \times \frac{(c+e)}{(c+d+e)} \quad \text{式(4)}$$

積分範囲 (化学シフト ppm)

86-92 (a), 80-86 (b), 105.4-106.4(c), 104.4-105.4 (d), and 103.3-104.4 (e).

### 2.4 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

CNF 添加による反応塗膜の表面構造を明らかにするために AFM 測定を実施した。原子間力顕微鏡観察には MFP-3D Origin (オックスフォード・インストゥルメンツ社製) を使用した。セロハンフィルム上の塗膜を計測し二乗平均粗さ (RMS) を算出した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 CNF の固体 <sup>13</sup>C NMR

まず各 CNF の特徴を理解するために CNF 乾燥フィルムの固体 <sup>13</sup>C NMR を測定した (図 3)。いずれの CNF においても、セルロース分子を構成する炭素 C1~C6 に対応するピークが得られた。I-2SX からは 174.8 ppm にピークが観測され, これは TEMPO 酸化処理により導入されたカルボニル基の C=O に帰属される。C1 の積分比を 1 に規格化した場合に C=O の積分比は 0.18 となった。この定量結果を TEMPO 酸化 CNF が複数のセルロース分子から構成されるモデル<sup>5)</sup>を参考に, 36 のセルロース分子からなるマイクロフィブリルの断面モデルを用いて検討した (図 4)。その結果、モデル外周 (表面) のセルロース分子 20 の内 6~7 つにカルボキシル基が導入され, マイクロフィブリル表面の約 30% にカルボキシル基が導入されていると考えられる。さらに詳細な結晶状態を分析するため C4 位の

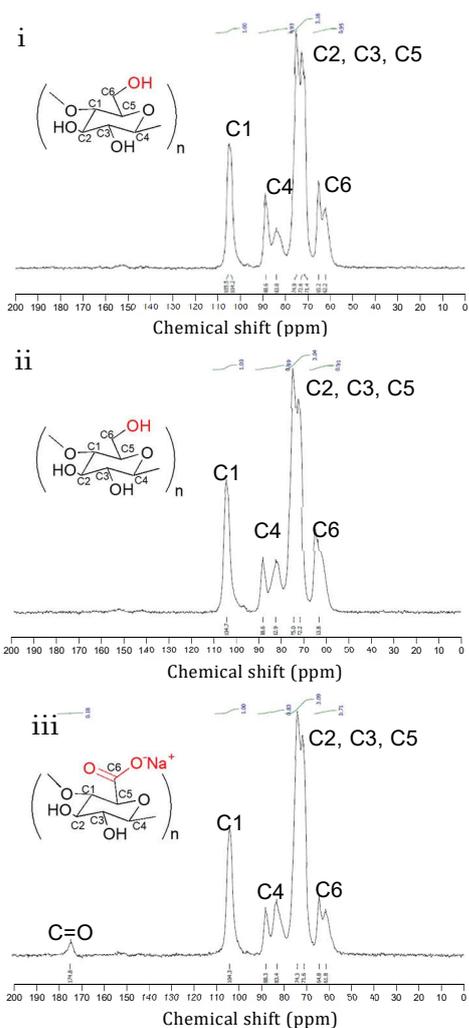


図 3 固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル  
(i) WFo, (ii) FMa, (iii) I-2SX



図 4 固体  $^{13}\text{C}$  NMR を基にしたマイクロフィブリル断面の推測モデル

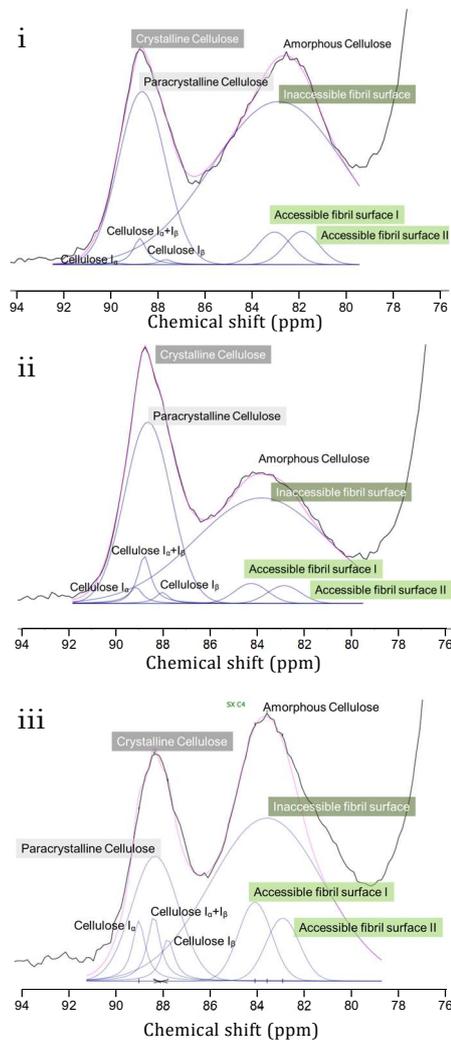


図 5 C4 位のデコンボリューション  
(i) WFo, (ii) FMa, (iii) I-2SX

ピークデコンボリューションを行った (図 5)。結晶(I $\alpha$ , I $\beta$ , パラクリスタル) および非晶(表面, 内部)に分離して結晶化度を算出した(表 2)。その結果, FMa の結晶化度が最も高く, I-2SX, WFo と続いた。FMa は WFo より結晶化度が 11.5%多く, I-2SX と WFo は同様の値だった。結晶化度は原料に依存することが報告<sup>6)</sup>されていることから, CNF 種ごとの原料由来の

表 2 各種 CNF の結晶多形ならびにカルボキシル基導用量

| サンプル  | 結晶多形       |            |                       |                      | カルボキシル基導用量<br>(%)<br>[(-COOH)]/[C1] |
|-------|------------|------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|
|       | 結晶部<br>(%) | 非晶部<br>(%) | I $\alpha$ 型結晶<br>(%) | I $\beta$ 型結晶<br>(%) |                                     |
| WFo   | 27.3       | 72.7       | 10.7                  | 16.6                 | 0                                   |
| FMa   | 38.8       | 61.2       | 14.2                  | 24.6                 | 0                                   |
| I-2SX | 28.2       | 71.8       | 10.9                  | 17.3                 | 18                                  |

特徴と考えられる。また I-2SX の結晶化度は機械解繊タイプと極端な差がないため、カルボキシル基の導入はマイクロフィブリル内部の結晶構造には影響しないと考えられる。

### 3.2 反応塗膜の固体 $^{13}\text{C}$ NMR

所定の重量比にて配合した BI 樹脂と各種 CNF を用いた反応塗膜の固体  $^{13}\text{C}$  NMR を示す (図 6)。BI を配合した場合、156 ppm にウレタン結合-NH-COO 由来のピークが観測され、水酸基との付加反応を支持している。ウレタン結合量は、反応に関与しない BI のアルキル鎖 (28ppm) とウレタン結合 (156ppm) の面積比  $\int(-\text{NH}-\text{COO})/\int(\text{alkyl})$  より算出した (表 3)。

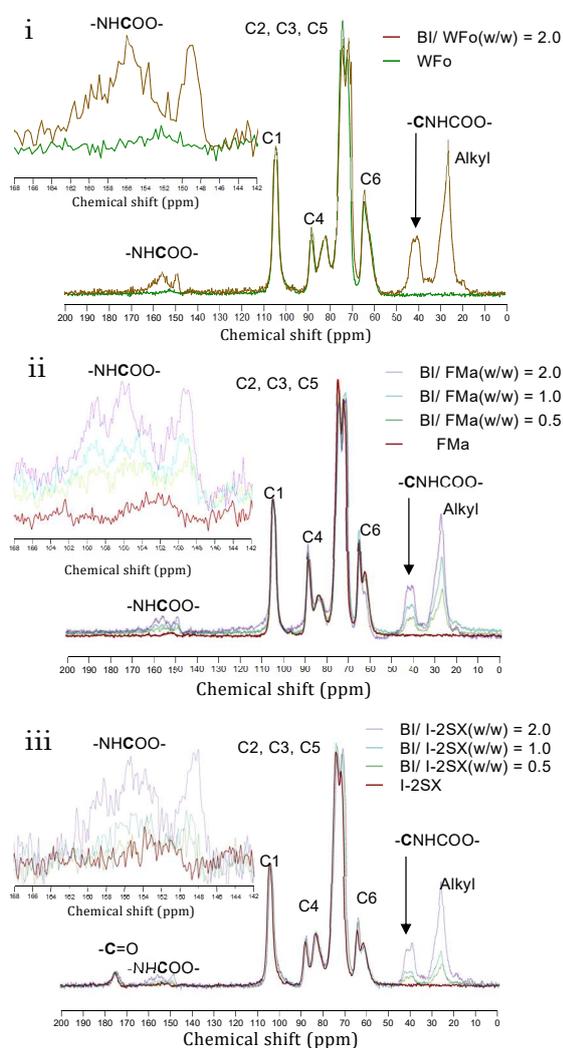


図 6 反応塗膜の固体  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (i) WFO, BI/WFO(w/w) = 2.0, (ii) FMa, BI/FMa(w/w) = 0.5, 1.0, 2.0, (iii) I-2SX, BI/I-2SX(w/w) = 0.5, 1.0, 2.0

表 3 CNF 添加 BI 樹脂硬化物の生成したウレタン結合

| サンプル  | ウレタン結合量<br>$\int(-\text{NH}-\text{COO})/\int(\text{alkyl})$ |      |      |
|-------|-------------------------------------------------------------|------|------|
|       | Ratio: BI/CNF(w/w)                                          |      |      |
|       | 0.5                                                         | 1.0  | 2.0  |
| WFO   | N.D.                                                        | N.D. | 0.17 |
| FMa   | 0.13                                                        | 0.19 | 0.16 |
| I-2SX | 0.30                                                        | 0.20 | 0.14 |

N.D. no data

BI/CNF=2 のとき I-2SX を用いた場合のウレタン結合量が最も低い。これはカルボキシル基が導入されたことにより反応点が減少したのものによると考えられる。一方で BI/CNF=0.5, 1 の場合は I-2SX を用いた場合にウレタン結合量が同等もしくは高い結果となった。CNF リッチの条件においては CNF の凝集や表面積による反応への影響についても今後検討が必要である。

### 3.3 反応塗膜の表面特性

セロハンシート上にバーコートにより作製した反応塗膜の AFM 像を示す (図 7)。WFO, FMa を用いた場合は繊維形状が観察された一方で I-2SX を使用した場合は同スケールでは繊維形状が観察されなかった。WFO, FMa の繊維径は 10-50 nm, I-2SX は 3 nm であることから繊維径によるものと考えられる。さらに RMS 値は I-2SX が最も低い結果となり、CNF の繊維径が塗膜の表面粗さに影響を与えることが示唆された。

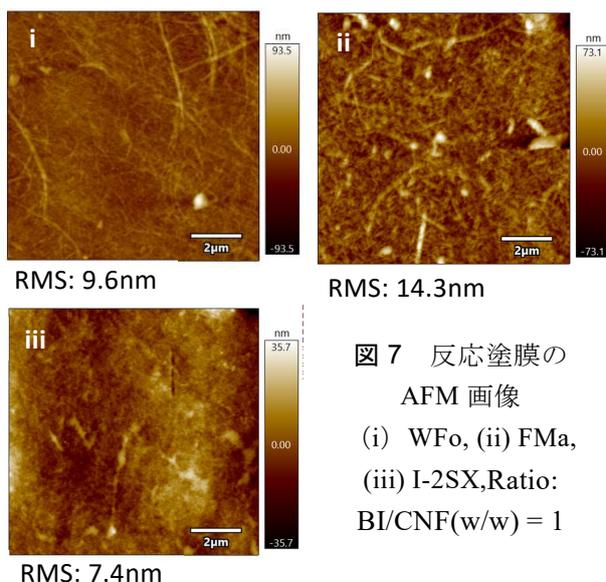


図7 反応塗膜のAFM画像  
(i) WFo, (ii) FMa,  
(iii) I-2SX, Ratio:  
BI/CNF(w/w) = 1

#### 4 結 言

本研究では、機械解繊タイプおよび TEMPO 酸化タイプの異なるセルロースナノファイバー (CNF) とブロックイソシアネート (BI) 系樹脂からなる反応塗膜を作製し、CNF の構造特性と BI との反応性および塗膜表面構造との関係を検討した。固体  $^{13}\text{C}$  NMR 解析の結果、CNF の結晶化度は種類により異なるものの、解繊方法による明確な差異は認められなかった。一方、BI との反応性は CNF の種類および BI/CNF 重量比に強く依存し、TEMPO 酸化 CNF では配合条件によって反応性が低下または同等以上となる挙動が確認された。この結果は、結晶性のみでは反応性を説明できず、CNF 表面の水酸基の可用性、繊維径に起因する比表面積、および塗膜中での分散・凝集状態が反応に寄与していることを示唆している。

AFM 観察においても、TEMPO 酸化 CNF を用いた塗膜では表面粗さが低く、膜表面粗さは CNF の結晶化度よりも、CNF の構造が塗膜表面形態 (繊維径および分散・凝集状態) に影響を与えることが示唆された。

#### 謝 辞

令和 6 年度 地域産業活性化人材育成事業にあたり受入れ及び実験の指導をいただきました国立研究開発法人産業技術総合研究所 機能化学研究部門 セルロース材料研究グループの皆様には深く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 脱炭素・循環経済の実現に向けた セルロースナノファイバー 利活用ガイドライン, 第 1 章 セルロースナノファイバー (CNF) の概要, 環境省, (2021)
- 2) セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧 (第 16 版), (地独) 京都市産業技術研究所, (2023)
- 3) Villares, Ana, et al. *Scientific reports* 7.1 (2017): 40262
- 4) H. Lennholm et al. *Carbohydrate Research* 261 (1994) 119-131
- 5) A. Isogai, Proc. *Jpn. Acad.*, Ser. B 94 (2018)
- 6) S. Andersson et al. *J Wood Sci.* (2003) 49:531-537

## 抄 録 / 論 文 発 表

### 第 8 節 メロン(第 3 編 果実, 野菜のおいしさ)

菅原哲也

青果物のおいしさの科学 (2024)

山形県庄内地域で栽培される主要なメロン栽培品種について、メタボローム解析を実施し、メロン果実における代謝物の品種間差異や果実各部位における成分特性を解析した。さらに、地域企業と連携し、工場で排出されるメロン果実加工残渣の有効活用技術開発に取り組んだ研究事例を紹介した。

## 抄 録 / 口 頭 発 表

### 軸付き球状対象物のサイズ判別・柄部保持が可能な 2 層開閉ゲート機構

齊藤梓 多田隈建二郎\*

日本機械学会 ロボティクス・メカトロニクス講演会 (2025.6.6)

山形県の特産品の一つであるサクランボは、担い手不足が課題となっている。本研究では、サクランボのサイズ選別作業の自動化を目指し、果実のサイズ選別と搬送を行うロボットハンド機構を原理創案した。この原理に基づいて実機を設計試作し、実機を用いた実験を通して、本創案原理の基本的な有効性を確認した。また、果梗を摘持し搬送することにより押し傷の発生を防ぐことが期待される。

\*大阪大学

### ハンマリング音を利用したびびり振動解析の簡易手法

佐々木雄悟 齊藤寛史

日本機械学会 第 15 回 生産加工・工作機械部門講演会 (2024.10.4)

切削加工におけるびびり振動は、加工能率や工具寿命の低下、表面品位の悪化を招くことが知られている。びびり振動は、工具や被削材の動剛性を解析することにより、加工条件を低下

させることなく抑制できることがわかっているが、解析に必要なインパルスハンマ等の機材は高価であり、手軽に評価できる手法ではない。

本研究では、加工現場で活用できる安価で且つ簡易的にびびり振動を抑制する切削条件を推定する手法について検討した。

### 超音波ナノペッキング加工及び 3D ゲルプリンター商品化プロジェクトの紹介

小林庸幸

令和 6 年度産業技術連携推進会議製造プロセス部会精密微細加工分科会積層造形研究会 II 講演会 (2024.11.21)

超音波ナノペッキング加工は、微細溝の機械加工能率を大幅に改善する技術である。金型加工に用いることで、金型形状転写後の樹脂成形品への機能性付与が期待できる。3D ゲルプリンター商品化プロジェクト (OMNYU プロジェクト) は、山形大学理工学研究科の古川英光教授の研究である 3D ゲルプリンターを、山形大学、置賜地域に製造拠点を有する企業 5 社及び置賜試験場が連携して商品化する取組み。試作機を製作する取組みについて紹介。

### これまで取り組んだ切削加工技術とその周辺技術

小林庸幸

山形大学工学部と地域企業との交流会 (2024.11.29)

以下 5 テーマについて切削加工技術の紹介を行った。1) 超音波楕円振動切削加工 2) 超音波ナノペッキング加工 3) 5 軸加工機とバレル工具を用いた立壁加工 4) 機上成形 5) HRX19<sup>®</sup>、XM-19 切削加工。

3) は、ポケット形状の立壁を工具側面 R の大きいバレル工具で加工することにより、少ない工具パスで良好な表面粗さを得る研究。岩手、宮城、山形の中東北 3 県共同研究で実施。

## セルロースナノファイバを用いたガスセンサの開発

加藤睦人 塚本貴城\* 田中秀治\*

第 15 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム (2024.11.27)

現在、我々は天然由来の素材であるセルロースナノファイバ (CNF) を感応膜に用いた気相化学センサを開発している。TEMPO 酸化 CNF を容量型センサに適用することで、湿度に対して感受性を有する湿度センサとして機能することを確認した。更に、有機系ガスへの感受性付与を目的とし、CNF の分子鎖中の水酸基をアセチル基と置換し、センサ感応膜への適用を検討した。

\*東北大学

## 石英の Deep RIE における Ar ガス添加によるエッチピットの抑制

吉田 一樹 山田直也 矢作徹 加藤睦人  
応用物理学会秋季学術講演会 (2025.9.9)

本研究では、CF<sub>4</sub> ガスを用いた石英の Deep RIE 加工において発生する多孔質異常加工部 (エッチピット) に対して、Ar ガス添加による低減効果とエッチングレートへの影響を検討した。従来の SF<sub>6</sub> 系に比べ、CF<sub>4</sub> 系での加工特性に関する知見は少なく、本報告はその基礎的理解に資するものである。

Ar ガス添加量の増加に対してエッチピットの発生は低減され、エッチングレートも小さくなることが分かった。

## 3 次元微細構造樹脂の変形による反射波長シフトの解析と評価

矢作徹 山田直也 江目宏樹\* 峯田貴\*

第 41 回「センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム」(2024.11.25)

近年、樹脂成形品表面に生物由来の微細構造を形成するバイオミメティクスへのニーズが高まっている。我々はこれまで MEMS 技術を用いて、蝶の鱗粉にみられる筋 (リッジ) 構造と微細多段フィン構造を形成し、樹脂への構造転写を行ってきた。構造転写した樹脂をリッジ方向へ延伸することで、リッジ構造のピッチや多段

フィンのギャップが変化し、変形前とは異なる波長で反射特性が得られると考えられる。本研究ではポアソン比 0.5 の材料を仮定し斜め多段フィン構造をリッジ方向に延伸した場合の、反射強度、反射波長領域の変化について、FEM 解析を行った。さらに実際に作製した樹脂成形品を延伸し、光学特性の変化を評価した。

\*山形大学工学部

## やまがた最上どりを活用した鶏節・パウダー開発

菅原哲也 小倉立己\* 佐藤美夢\* 若山正隆\*\*  
五十嵐忠一\*\*\*

第 18 回メタボロームシンポジウム (2024.10.24)

「やまがた最上どり」は、主に山形県産米を飼料して飼育されるブランド鶏であり、肉質は良好であり、精肉以外にも種々の加工品に利用されている。近年、鶏ムネ肉から製造され、強い旨味と芳醇な香りが特徴の「鶏節」が和食や中華、洋食でも注目されるようになってきている。本研究では、メタボローム解析技術を活用し、熟成処理や加熱条件を検討することで風味の良好な鶏節および鶏パウダーを開発したので報告する。

\*慶應義塾大学先端生命科学研究所、

\*\*愛媛大学大学院医農融合公衆衛生学環、

\*\*\*株式会社アイオイ

## オウトウ (Prunus avium) 果実の成分特性と加熱処理による GABA 増加技術

菅原哲也 小倉立己\* 若山正隆\*\*

日本食品科学工学会第 72 回大会 (2025.8.29)

オウトウ (甘果桜桃, Prunus avium) は、バラ科サクラ属サクラ亜属の果樹であり、山形県において最も収穫量が多く (8,590 トン, 2024 年) 全国の 75% 占めている。本研究では、本県で生食用として栽培される主要なオウトウ品種の代謝物を網羅的に解析し、GABA を増加させる果実加工技術を検討したので報告する。

\*慶應義塾大学先端生命科学研究所、

\*\*愛媛大学大学院医農融合公衆衛生学環

## カンチレバー構造への a-InGaZnO TFT の形成と外部応力の影響評価

岩松新之輔 峯田貴\*

第 41 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2024.11.26)

アモルファスインジウム・ガリウム・亜鉛酸化物薄膜トランジスタ (a-InGaZnO TFT) の MEMS、センサへの応用が注目されている。本研究では、カンチレバー構造上に形成した a-InGaZnO TFT に外部応力を与え、TFT 伝達特性の応力依存性を評価した。その結果、応力の増加とともにドレイン電流が増加する傾向が見られた。ドレイン電流増加の要因としては、応力によりトップチャンネルに酸素欠損が誘起された可能性が考えられる。

\* 山形大学工学部

## マイクロレンズアレイ金型加工における工作機械の違いによる加工精度への影響

齊藤寛史, 佐々木雄悟, 小林庸幸, 木村直樹, 澤村一実\*, 大森昭広\*\*, 遠藤大奈\*\*

精密工学会東北支部学術講演会 (2024.11.23)

空間に結像した映像を裸眼のまま見ることができる浮遊映像デバイスは、タッチレスで操作するインターフェースやデジタルサイネージとしての利用が期待される。浮遊映像はマイクロレンズアレイにより結像されるが、その射出成形金型加工技術において、単結晶ダイヤモンド工具摩耗の抑制が課題の 1 つである。本研究では、工作機械の運動精度及び主軸の振れが加工精度に及ぼす影響を調査した。ファナック製超精密複合マイクロ加工機とニデックマシンツール製 5 軸加工機で工具摩耗を比較し、後者の加工機の方が工具摩耗は 25% 以上小さい結果が得られた。

\* 株式会社 IMUZAK, \*\* 三光化成株式会社

## Development of Microlens Array Mold and Periodic Submicron Structure Mold by Using Single Crystalline Diamond Tools

Hiroshi Saito, Tsuneyuki Kobayashi, Yugo Sasaki, Satomu Kanazawa\*, Takako Matsumura\*, Kazumi Sawamura\*, Eiji Shamoto\*\*, Hirotugu Yamamoto\*\*\*

Laser Display and Lighting Conference 2025 (June 17-20, 2025)

浮遊映像向けマイクロレンズアレイと反射防止向け周期構造という 2 つの光学部品の開発について報告した。マイクロレンズアレイの開発では、浮遊像の解像度と視野角を向上させるため、光学設計と金型作製技術を検討し、光学設計では、解像度 MTF0.5 (at 1 cycle/mm) と視野角 45° を達成した。単結晶ダイヤモンド工具による金型の切削実験では、形状誤差変化量が最大 1.08 μm であった。形状精度を向上するため、半導体プロセスを応用した新たな製造方法も紹介した。反射防止向け周期構造の加工では、「ナノペッキング」と呼ばれる新たな超音波振動切削を開発し、従来の数十倍のピックフィードで、高能率に 200nm ピッチの V 溝周期構造を加工できることを示した。

\* 株式会社 IMUZAK, \*\* 名古屋大学,

\*\*\* 宇都宮大学

## ブラシ加工によるピーニング処理技術の開発

荘司彰人

精密工学会東北支部学術講演会 (2024.11.23)

ブラシピーニングの有効性を検討するため、焼入鋼を供試材とし、ブラシ加工によるピーニング効果の評価、ブラシ加工品の耐久性評価を行った。その結果、ブラシ加工により表面残留応力と表面硬さが改善すること、ピーニング効果に及ぼす加工条件 (切込量, 回転数, 送り回数, 毛材材質, 毛材線径) の影響を確認した。また、ブラシ加工品は繰返し負荷試験における破断サイクル回数が増加した。

---

山形県工業技術センター報告 No. 57(2025)

2026年(令和8年)3月

発行 山形県工業技術センター

〒990-2473

山形市松栄二丁目2番1号

Tel. (023)644-3222

---

