

室蘭工業大学

地域共同研究開発センター 研究報告

No. 29



2019



*Center for Cooperative Research
and
Development
Muroran Institute of Technology*

— 目 次 —

【平成 29 年度 プレ共同研究成果】

- (1) 新しい有機ゲルマニウム鎮痛薬候補物質の創製研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
中野 博人、佐藤 克行、関 千草
- (2) 超音波検査におけるきず自動検出システムの実現・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3
渡邊 真也、松井 貴志
- (3) パイ共役系高分子の電池材料への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
馬渡 康輝、Kai Huang
- (4) 左官アシストロボットの機能改良に向けた課題分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 11
相津 佳永、水上 雅人、花島 直彦、藤平 祥孝、
寺本 孝司、湯浅 友典、青柳 学、梶原 秀一、福地 求
- (5) 水晶振動子センサー上に形成したナノ炭素グラフェン膜の構造・・・・・・・・・・ 13
柴山 義行、山田 真也、小川 健吾
- (6) 水産加工品製造時に副生する魚油の活用法の開発のための基礎データの取得・・・・ 16
上井 幸司、横野 洋、高瀬 舞、馬渡 康輝、山中 真也
- (7) 品質評価及び産地特定を目指した携帯型ニオイセンサシステムにおける
稚内層珪質頁岩によるカラム充填剤の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 20
上村 浩信、渡辺 義範
- (8) 人工知能を用いた目的別気象図作成のためのシステム開発・・・・・・・・・・ 23
塩谷 浩之、保尊 良真、植松 孝彦、齋藤 佳彦、中村 祐介

【表紙写真】

- 左上：平成 29 年度 地域共同研究開発センター研究協力会役員会総会 (H29, 7, 10)
- 右上：北洋銀行ものづくりテクノフェア 2017 (H29, 7, 20)
- 左下：第 29 回 フロンティア技術検討会 (H29, 10, 27)
- 右下：機械工業会&室工大コラボによる高度技術セミナー (H30, 2, 19)

新しい有機ゲルマニウム鎮痛薬候補物質の創製研究

中野博人^{*1}, 佐藤 克行², 関 千草²

1 はじめに

有機ゲルマニウム「3- (トリヒドロキシゲルミル) プロピオン酸:アサイゲルマニウム (Ge-132)」**A** は、免疫賦活作用を有し安全性の確認されている水溶性の有機ゲルマニウム化合物であり、健康食品・化粧品¹⁾の基剤として(株)浅井ゲルマニウム研究所で製造販売されている。最近、この Ge-132 が生体内のシス-ジオール部位を有する分子を標的として相互作用し、ラクトン型錯体を形成することを共同研究者らは明らかにした(図1)^{1,2)}。生体内には、このシス-ジオール部位を有する様々な疾病に関与する分子が存在し、Ge-132 をはじめとしてその誘導体がそれら分子の関与する疾病の有効な医薬品候補化合物になることが期待される。本研究では上記の知見に立脚し、ウイルス株を選ばない万能型抗インフルエンザ薬としての Ge-132 誘導体 **B** の創製を試みた。すべてのインフルエンザウイルスがその表面に糖鎖をもっており、その構成糖類のシス-ジオール部位に、合成した Ge-132 誘導体を結合させることによりウイルス活性を失活させることが示唆され、特に環状部位に Ge 原子を結合させた立体的に嵩張りの大きい Ge-132 誘導体は、糖類のシス-ジオール部位とより容易に結合(脱水縮合)しラクトン型錯体 **C** を形成することが期待される。

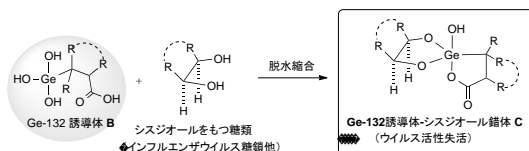


図1: The formation of Ge-132 derivative - cis-diol complex

2 結果と考察

第一に、創製した Ge-132 誘導体の抗ウイルス活性を詳細に明らかにするためには、様々な Ge-132 誘導体を効率よく好収率で合成し供給できる合成法の開発が必要不可欠である。

Ge-132 誘導体の合成は、様々な生物活性物質に汎用されている炭素-炭素結合形成反応であるマイケル反応の類似反応であるハイドロゲルミネーション反応を用いて行った。トリクロロゲルマン **1** とアクリル酸誘導体 **2, 4-11** とのハイドロゲルミネーション反応による 3-(トリクロロゲルミル)プロパン酸誘導体 (Ge-132 誘導体前駆体) **3a-i** の合成を検討した(図2)。反応は、クロロゲルマン **1** とそれぞれ対応する鎖状または環状構造を有するアクリル酸誘導体 **2-11** とを用いて行われた。その結果、反応温度や使用する基質の使用量などを検討した結果、室温、12 時間でのそれぞれの反応において目的の付加体 **3a-i** を良好な収

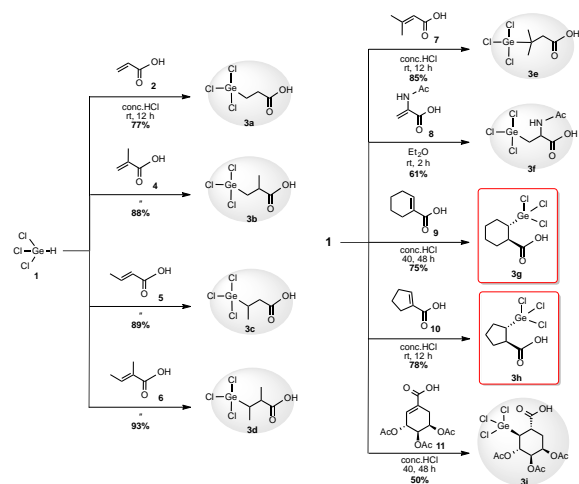


図2: Hydrogerumiration of **1** with **2, 4-11**

*1: くらし環境系ユニット

*2: (株)浅井ゲルマニウム研究所

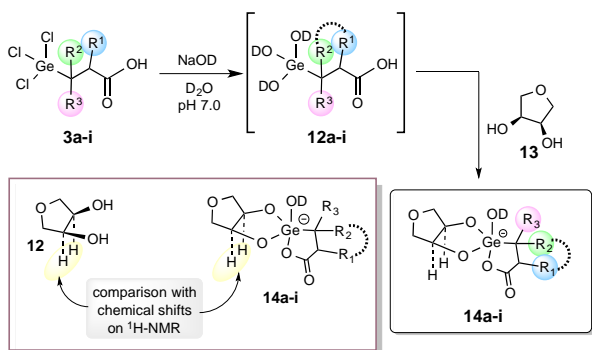
率で合成することに成功した。しかしながら、化合物

1 と立体的に嵩張りの大きい基質 9 および 11 とのそれ

それぞれの反応においては、目的の付加体 3g,i が低収率 (3g: 42%, 3i: 15%) でのみ得られたが、反応を 40 °C, 48 時間行ったところ、それぞれ収率を向上 (3g: 75%, 3i: 50%) させることに成功した。

次に、得られた Ge-132 誘導体 3a-i のシス-ジオール部位をもつ 2,3-ジヒドロキシフラン 13 との錯体形成能の評価を行った (表 1)。合成した付加体 3a-i と重水酸化ナトリウムとの置換反応を、重水中、中性 (pH 7 付近) 条件下で行い、付加体 3a-i のクロロ基が重水酸基で置換された Ge-132 誘導体 12a-i を合成した。得られた 12a-i は単離精製することなく、糖類と同様のシス-ジオール部位含有分子である化合物 13 と反応させ、それぞれ対応するシス-ジオール錯体 14a-i に変換後、それらの ¹H-NMR 解析により、錯体形成能を評価した。その結果、Ge-132 3a に比べて、Ge-132 誘導体 3g および 3h を用いたとき、どちらにおいても錯体形成能の向上が見られた (entries 7,8)。特に 6 員環構造を有する 3g を用いた場合、錯体形成能は 83% と最も大きく向上した (entry 7)。これらの結果から、合成した環状構造を有する Ge-132 誘導体が優れた抗インフルエンザ活性を有することが期待される。また、誘導体 3i において良好な収率で付加体が得られなかった理由としては、3i の立体的に嵩張りの大きい構造によりジオール 13 との反応が進行しづらかったものと考えられる。

表 1 : Formations of Ge-132 derivative-cis-diol complexes



entry	deriv. 12	R ¹	R ²	R ³	product 14	forming ability (%) ^a
1	a	H	H	H	a	58
2	b	CH ₃	H	H	b	67
3	c	H	CH ₃	H	c	60
4	d	CH ₃	CH ₃	H	d	70
5	e	H	CH ₃	CH ₃	e	78
6	f	NHAc	H	H	f	60
7	g		H	H	g	83
8	h		H	H	h	78
9	i		H	H	i	44

^aDetermined by ¹H-NMR

ジオール 13 との Ge-132 誘導体 3g,h をインフルエンザウイルスと反応させ、その抗ウイルス活性スクリーニングを実施する。ウイルス活性評価は以下の方法 (A) により実施した。

A. ウイルス不活化確認: 合成された化合物の 50% 組織培養感染量 (TCID₅₀) を Behrens- Karberb 法によって算出、ウイルス力価により抗ウイルス性を評価した。

その結果、Ge-132 誘導体 3g,h に抗ウイルス活性があることが示唆された。現在、詳細な再現性スクリーニングを行っている。また、Ge132 誘導体 3g,h の RIG-I シグナルへの影響を比較するために、3pRNA による IFNB1 のプロモーターの活性化評価も検討中である。

3 おわりに

新しい作用機序を有する有機ゲルマニウム抗インフルエンザ薬候補物質の創製を目的として、これまで報告例のない環状構造を有する Ge-132 誘導体の創製を行い、それらの抗ウイルス活性試験を行った。その結果、ウイルス不活化確認試験により Ge-132 誘導体 3g,h が抗ウイルス活性を示すことが示唆された。現在、さらなる抗ウイルス活性試験を実施中である。

新規 Ge-132 誘導体の合成法の開発およびその抗 ADA 酵素反応阻害作用試験の研究結果は、特許出願された。³⁾

文献

- (1) T. Nakamura, Y. Shimada, T. Takeda, K. Sato, M. Akiba, H. Fukaya. *Future Med Chem.* **2015**, 7(10), 1233-1246.
- (2) Y. Shimada, K. Sato, Y. Tokuji, T. Nakamura. *Carbohydr. Res.* **2015**, 407, 10-15 (2015).
- (3) 発明名称: 新規有機ゲルマニウム化合物及びこれを含む鎮痛剤, 出願番号: 2017-242584, 出願日: 2017 年 12 月 19 日

超音波検査におけるきず自動検出システムの実現

渡邊 真也*1, 松井 貴志*2

1 はじめに

主に発電所などで利用されている鋼管は、安定稼動のため定期的に検査、メンテナンスをする必要があり、その際には超音波探傷検査といった非破壊検査装置が用いられるのが一般的である¹⁾。例えば、超音波探傷検査では、鋼管内部に超音波センサを走らせ、鋼管の内側と外側での反射波の差から鋼管の厚みを推定しきずの有無を判定する。しかしながら、センサによる得られる情報には、表面の粗さや現場の環境、鋼管に付着した錆などの影響により大きなノイズ、欠損が生じるため、センサ情報から正しくきずを検出するためには熟練した技量が求められる。

近年の人手不足、労働者の高齢化という背景から、検査のための人手の負担を軽減する、究極的には人手をほとんど介さないきず自動検出システムの強く望まれている。

本研究では、上記の目標を実現するため、日鋼検査サービスとの共同により、できる限り人的負担を軽減することを目的とした自動きず検出システムの実現を目指した。ここでは、システム開発に関連する鋼管検査の基本事項について述べたあと、作成しているシステムの概要、現時点での性能について述べる。

*1：しくみ情報系領域

*2：日鋼検査サービス株式会社

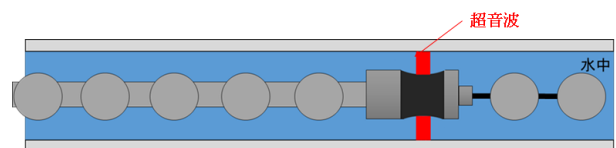


図1：超音波センサを用いた検査イメージ図

2 超音波探傷検査

超音波探傷検査とは、非破壊検査の1種であり、超音波探傷器より送信した超音波のパルス信号を金属材料などの表面又は内部に伝播させ、反射信号や反射強度、伝播時間などにより、材料内部のきずや形状などを非破壊で検査する。

本研究では、超音波探傷検査の種類の内、水浸式超音波肉厚測定検査²⁾を扱う。ここでは、水浸式超音波肉厚測定検査の具体的な検査方法及び、発見されるきずの種類、疑似と呼ばれるきずに似たノイズについて概説する。

2.1 検査方法

水浸式超音波肉厚測定検査は、図1に示すように内部が水で満たされた鋼管に超音波センサを入れて検査を行う。具体的には、挿入されたセンサは水流によって運ばれ、周囲に超音波を発信するとともに反射され戻ってきた超音波を計測することで鋼管内部の検査を実現している。計測する反射超音波には、鋼管の内部で反射され戻ってくる内面反射波と交換の外側の反射により戻ってくる外面反射波の2種類あり、それぞれの反射波の時間差から鋼管の厚み（肉厚）および鋼管内の異常を推定することができる。

本研究で想定する超音波探傷検査装置は、複数の探触子を有するタイプのものであり、一度の計測で管の

複数の周方向に超音波を発生して検査を行う。これにより、1つの超音波探触子を回転することで周全体を検査する方法に比べて高速に検査することができる上、素早い検査により水流によるセンサの位置のズレによる影響も低減化することができる。

2.1 きずの判別および種類

本研究では、きずの種類として以下の4つを想定し、その検出を試みる。

- **内面孔食**
内面孔食(ないめんこうしょく)は、管の内面にできる小さなきずのことである。内面の反射波が乱れると同時に外面の反射強度が低下するため、肉厚が計測できなくなることがある。
- **外面孔食**
外面孔食(がいめんこうしょく)は、管の外面にできる小さなきずのことである。外面の反射波が乱れて検出しづらくなる。
- **内面減肉**
内面減肉(ないめんげんにく)は、管の内面が広い範囲で削られてできるきずのことである。内面孔食に比べて計測しやすい。
- **外面減肉**
外面減肉(がいめんげんにく)は、管の外面が広い範囲で削られてできるきずのことである。外面の反射波の乱れも少なく、肉厚が薄くなるため、比較的検出しやすい。

基本的に、きずが存在する箇所では、計測による推測肉厚値が薄くなる、もしくは反射強度が極端に低下するなど何らかのセンサ異常が生じるため、経験則に基づき異常箇所を推定することができる。しかしながら、実際にはきずではないもののきずのようにセンサ異常が生じる箇所(ここでは、擬似と呼ぶ)も多数あり、真のきずであるか擬似であるかの判断には相当の知識と経験が必要となる。以下、代表的な擬似および擬似を生じさせる原因について示す。

- **スケール付着**
水に含まれるカルシウムやマグネシウム、シリカなどの無機塩類化合物が付着したものや、酸化により錆が付着した状態。管が分厚くなり、表面が凸型になる。反射波は乱れが生じ、反射強度も低下する。
- **センタリング不良**

内面の形状等により、センサーの位置がぶれる。管とセンサーの距離が変動するため、管が凹んでいる状態に似た波形が出ることもある。

- **溶接線**
溶接した部分。管が厚くなり、表面に凹凸ができるため、反射波乱れや反射強度の低下が起こる。溶接方法や施工者によって表面が変わるため、反射波の読み取りが難しい。
- **ベンド**
鋼管の曲がり部のこと。センタリング不良が起こりやすい。また、水流の強いカーブの外側はきずが出来やすい。
- **フィン**
熱交換の効率を上げることを目的として、伝熱面積を広げるために設けられる突起状の構造。管の外面で反射するはずの鋼中を進む超音波がそのままフィン内部を伝うので、外面の反射がなくなる。
- **気泡**
管の表面にできる泡のこと。波形に乱れが生じる

本研究で取り組むきず自動検出システムでは、真のきずを逃さず、しかし上述の擬似をできるだけ拾わないようなシステムの実現が目標となる。

3 きず自動検出システム

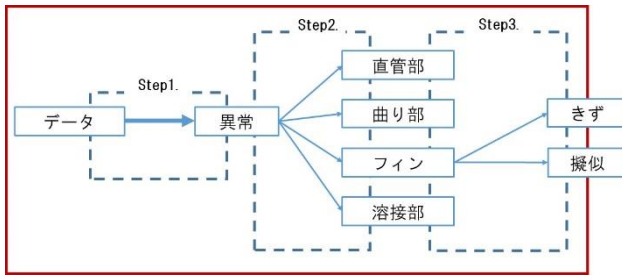
3.1 概要

本研究では、複数の探触子を有する超音波探傷検査装置の利用を想定し、これまでの知識に基づくルールを組み合わせてきずの箇所を自動で判別するシステムを実現する。一般的に、このようなルールに基づき判断するシステムをエキスパートシステムと呼び、本研究で作成しようとする検出システムも基本的にエキスパートシステムの枠組みに基づいている。

以下、作成したエキスパートシステムに基づくきず自動検出システムの概要について述べる。

3.2 判別手順

本研究では、一般的なエキスパートシステムと同様、プロダクションルールと呼ばれる「AならばBである」といった If-Then ルールの形式で知識を記述



し、その条件に基づく判定を行う。プロダクションル
図 2：きず自動検出システムの流れ

ールでは、さまざまな条件を複雑に加味して総合的な判断を行う人間と同じ知識は表現できないものの、定量的な知識としてきずでないとは判断できる部分の判別といった比較的、単純なルールとして表現できるものは容易に実現できるため、一定程度の精度ならば十分実現できると判断した。

本システムでの判別手順を図 2 および以下に示す。

Step 1) 肉厚値測定

波形から、内面反射波と外面反射波を検出し、肉厚を計測する

Step 2) 異常検出

反射強度、肉厚、周囲の状況から異常(健全でない部分)を検出する

Step 3) きずの種類分別

管の形状を、波形に見られる特徴や異常、その連続性から直管部、溶接部、フィン、バンドの 4 種類に判別する

Step 4) きず・擬似判別

各形状に対応した判別基準で、検出された異常をきずと疑似に判別する

上述の Step から分かるように、まず肉厚値およびセンサ異常を検出し、その情報にもとづき「きず」の疑いがあるかどうか、「きず」と疑われるならばどの種類かの判別を行い、最後、真に「きず」であるかの判別を行うという流れになっている。

4 検証実験

4.1 実験の概要

3 章で述べたシステムの有効性を検証するため、実際の計測データを用いたシミュレーション実験を行

い、システムの精度について検証した。

4.1 対象問題

実験は、熟練した作業員が手動で解析した生の計測データを使用した。本データは、厚さ 3mm の鋼管 1m を周方向 64 分割、長さ方向に 1mm ピッチで検査したものである。このデータは全て直管部で、50 箇所のみずが含まれている。

4.2 評価指標

本実験では、システムの性能を評価するため下記の 3 つの指標を用いた。

[再現率(recall)]

きずをどれだけ見逃しなく検出できたかの割合。

本研究において最も重要な指標であり、すべて検出できたときに「1」となる。

[適合率(Precision)]

きずと検出したものがどれだけ本当にきずであったかの割合。値が高いほど適合している（正解率が高い）こととなる。

[F 値(F-measure)-]

調和平均で適合率と再現率を結合した値。高いほど良い。

4.2 実験結果と考察

作成したエキスパートシステムに基づくきず自動検出システムを上記の対象問題に適用した結果、

- ・再現率：1.0
- ・適合率：0.444
- ・F 値：0.615

という結果が得られた。このことから、真のきずは 1 つも見逃すことなく検出することに成功していることが分かった。一方、適合率が 4 割強であることから真のきずと同数以上の疑似を拾ってしまっており、この点についてはさらに改善の余地が残されていることが分かった。

5 おわりに

本研究では、超音波センサ情報に基づく鋼管内部のきず自動検出システムを作成した。本システムは、経験則を含んだ事前知識に基づくエキスパートシステムであり、段階的に判別を行うことで、より高精度な識別の実現を図ったものである。

実際の生の計測データを用いた実験により、真のきずを見逃さない一定の性能を持ったシステムであることを検証により確認することができた。

今後は、検出した擬似の割合をさらに低減させるためのシステムの改善について検討を進める予定である。

文献

- (1) 前田 正広, 平澤 英幸, 吉川 孝男, “超音波探傷試験の反射エコー高さに及ぼす塗膜厚さの影響”, 非破壊検査 Vol.61, No.9, pp.480-487, 2012
- (2) 芦田 一弘, 滝下 峰史, 坪井 誠也, 中村 暢伴, 荻 博次, 平尾 雅彦, “点焦点型電磁超音波センサによる探傷とスリット近傍の局所振動”, 非破壊検査 Vol.66, No.9, pp.437-442, 2017

パイ共役系高分子の電池材料への応用

馬渡 康輝*1, Kai Huang*2

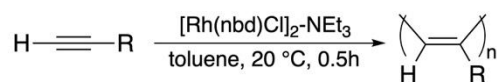
1 はじめに

申請者らが研究を進めてきたパイ共役系高分子であるらせん状置換ポリアセチレン（以下 PSA）は、炭素材料の一つであるため、リチウムイオン二次電池材料として応用できるか興味を持たれる。この PSA を用いて特性を評価するには数種類の有機溶媒に不溶である必要がある。しかし、PSA は様々な溶媒に対して比較的高い溶解性を示す。本申請では、共同研究を開始するにあたり核となる PSA の不溶化が、技術的に実現できることを確認する。

申請者のこれまでの研究結果から推定し、不溶化 PSA が得られると期待できる原料となる数種の一置換

アセチレンモノマー分子を設計・合成し、重合反応

（ポリマー合成反応）に供することとした。¹⁾



PA: R=Ph	PPA: R=Ph
4MePA: R=4MePh	P4MePA: R=4MePh
2NA: R=2Nap	P2NA: R=2Nap
2FA: R=2Flu	P2FA: R=2Flu

図 1 PSA の Rh 錯体触媒による合成

特に芳香族が置換した一置換アセチレンモノマーは、歪んだジエン分子であるノルボルナジエンが配位したロジウム有機錯体（以下 Rh 錯体と呼ぶ）を触媒に、有機塩基のトリエチルアミン（TEA）を助触媒に用いる系により、非常に高収率で PSA を与える。このため、本研究では、芳香族置換アセチレンに絞って検討を進めた（図 1）。得られたポリマーを溶剤へ浸漬し、分子鎖の切断と高次組織の変化がないことを確認する。さらに、本研究で複数の不溶化技術を見出すことができれば、共同研究で検討する性能向上に寄与するポリマーの分子設計技術の選択肢が広がり、研究推

*1：くらし環境系領域物質化学ユニット

*2：Graphene New Materials Technology

進が加速できる。

2 実験方法

2.1 モノマー合成

本研究では4種の一置換芳香族アセチレンモノマーを用いて重合反応を行った。フェニルアセチレン (PA) と 4-メチルフェニルアセチレン(4MePA)は東京化成工業から購入した。2-ナフチルアセチレン(2NA) と 2-フルオレニルアセチレン(2FA)は既報に従い合成した。

2.2 重合反応

一置換アセチレンモノマーおよび Rh 錯体のトルエン (TOL) 溶液をそれぞれ調製し、TEA を触媒溶液に添加した。両溶液が均一になった時点で二液を室温下で混合し攪拌した。30 分後に反応液を大過剰のメタノール (MeOH) へ添加して反応終了とした。生成したポリマーは、ガラスフィルターを用いた吸引ろ過で回収し、40°C で一昼夜減圧乾燥した。

3 実験結果と考察

3.1 芳香環を1つ有するモノマーの重合体

はじめに、最も基本的な芳香族一置換アセチレンモノマーである PA の重合を行った。重合反応は、モノマーと Rh 触媒溶液を混合した直後に黒色に変化し、析出物が生じない均一系で進行した。所定の時間後に重合反応を停止すると、黄色の析出物が沈殿した。これは、TOL に溶解していた生成ポリマー (ポリフェニルアセチレン、以下 PPA) が溶解度の低い MeOH に対して溶解できなくなったためである。この PPA はクロロホルム (CHCl₃) やテトラヒドロフラン (THF) に非常によく溶け、GPC 測定より求められた数平均分子量は 97,700 であった。以上のように、この PPA は、比較的極性の低い溶媒に分類される TOL や CHCl₃、および比較的極性が高い THF へ溶解することがわかった。

次に、PA のベンゼン環に官能基を導入した場合の溶解度変化を調べるために、PA の 4 位にメチル基を導入したモノマーである 4MePA の重合を試みた。この場合も PA と同様に、溶液の色はモノマーと触媒溶液を混合した直後に黒色に変化し、均一系で反応は進行した。反応停止後も同様に生成したポリマー (ポリ 4-メチルフェニルアセチレン、以下 P4MePA) は MeOH に不溶であり、黄色沈殿として得られた。しかし、P4MePA は CHCl₃ や THF に不溶であり、さらに

重合反応中は溶解していた TOL に対しても再溶解しなかった。この溶解性の変化は PA に導入したメチル基の影響であると推定でき、官能基の導入は溶解性を大きく変化させる手法として非常に有効であると言える。さらに興味深いことに、これらの3種の溶媒に P4MePA を浸すと、その色は黄色から赤黒色に瞬時に変化した。この変化はこれまでの研究成果と比較すると、らせん構造を形成しているポリマー鎖が、黄色の場合は伸びたらせん構造、赤色の場合は縮んだらせん構造であると推定された。²⁾ すなわち、重合後に貧溶媒の MeOH によって析出させられた P4MePA は溶液中でとっていた準安定相である伸びたらせん構造のままクエンチされて析出した。引き続き比較的良溶媒である Tol などに浸漬したときには、溶媒分子が伸びたらせんに近づくことで運動性が高まり、その結果、安定相である縮んだらせん構造へ転移したと考えられる。

3.2 芳香環を複数有するモノマーの重合体

前項では、1つの芳香環を有するモノマーの重合体について検討した結果、メチル基のように官能基修飾により溶解性が変化することが明らかになった。しかし、PSA が重合反応中に溶媒へ溶解するため、十分な不溶化技術とは言えない。そこで、モノマーユニッ

トが持つ芳香環の数を2つに増やしたモノマーを用いたポリマー合成を行った。芳香環が増えることによって分子内または分子間で積層して生じる π - π 相互作用の強化を不溶化に利用できないかと着想したためである。この考えに基づき、2NA および 2FA を合成し、重合反応を試みた。その結果、両モノマーの重合反応いずれにおいても、TOL 溶媒中で赤色の析出が生成した。解析の結果、両モノマーの重合体 (P2NA, P2FA) であることが明らかになった。両ポリマーは P4MePA と同様に、CHCl₃ や THF に対しても不溶であった。以上の結果から、モノマーユニットに芳香環を2つ導入することがポリマーの不溶化に非常に効果的であることが明らかになった。また、本検討では2つの芳香環の連結様式が異なるモノマーを用いたが、いずれも同様に不溶化した。このことは、ポリマーの性能向上に資する分子設計の選択肢を格段に増やす結果であり、今後の性能評価をフィードバックして再度分子設計するサイクルに非常に有効である。

4 おわりに

本研究では、PSA の不溶化技術の確立を目指し、その原料となるモノマー分子に付与する芳香環への官能

基導入と芳香環数の増加について検討した。その結果、芳香環数の増加が非常に効果的であることが明らかになった。現在は、不溶化できたポリマーの評価を進めるために、共同研究を開始している。従来の炭素材料と性能比較し、らせん状置換ポリアセチレン誘導体が電極材料として有望かどうか検討を進めていく。

文献

- (1) Tabata, M.; Mawatari, Y. *Polym. Rev.*, **2017**, *57*, 65.
- (2) Mawatari, Y.; Yoshida, Y.; Huang, K.; Tabata, M. *Polymers* **2019**, *11*, 94.

左官アシストロボットの機能改良に向けた課題分析

水上雅人^{*1}，相津佳永^{*1,4}，花島直彦^{*1,4}，藤平祥孝^{*1}

寺本孝司^{*1,4}，湯浅友典^{*1}，青柳学^{*2,4}，梶原秀一^{*2,4}，福地求^{*3}

2 課題抽出

1 はじめに

近年，高度経済成長期に構築された，橋梁，トンネル，道路を始め，農業用設備など各種インフラ設備の老朽化が顕在化しており，早急な点検・補修が求められている。また，日本では急速な少子高齢化を迎えており，インフラ設備の保守・運用・工事施工に関わる熟練技術者の不足や，いわゆる3K作業といわれる，危険を伴う作業に対する若年労働者の敬遠から技術者確保が難しいといった社会課題が大きな問題となっている。中でも，土木建設分野では，この傾向が顕著となっており，早急な課題解決が望まれている。

このような社会課題の解決に向けて，ロボット技術を用いた自動点検や補修作業の自動化を試みる取り組みが各方面で実施されてきている。

この自動化の取り組みに対して，土木建設分野における左官作業に着目し，左官職人の不足，高齢化による工事進行の滞りを解消するため，左官作業を自動化機械により，補助するロボット「左官アシスト」を株式会社南組が開発し，実用化を行っている⁽¹⁾。左官アシストを全国の多様な現場への使用に供するためには，小型・軽量化，省電力化が急務となっている。

本プレ共同研究では，現状の左官アシストの機能と性能を調査し，小型・軽量化に必要な自動化機構の課題抽出及び機構改良の方針立案を目的とした。

2.1 現状把握

左官アシストは図1に示すように，モルタル吹付機（上図）と左官ならし機（下図）の2機から構成されている。モルタル吹付機はモルタルを吐出するためのノズルとノズルを上下左右方向に移動させるための駆動機構とそれを支える支持フレーム筐体から主に構成される。また，左官ならし機はモルタルを壁面に吹きつけた後，表面を均すために用いられるものであり，均し用のブレードとブレードを振動させるためのモータ及びブレードを上下方向に移動させるための駆動機構から主に構成される。



図1 左官アシスト外観⁽²⁾

補修作業対象は，直線や曲がり用水路，BOXカルバート内壁，トンネル内壁など多様である。補修作業では，モルタル吹付機のノズル取り付け部を最下段位置に設定しておき，ノズルを装着した後，ノズルを用いて，ノズルよりモルタルを吹き付けながら，ノズル

*1：もの創造系領域ロボティクスユニット

*2：しくみ情報系領域電気通信システムユニット

*3：株式会社 南組

*4：ロボットアリーナ事業推進室

位置を左右上下に駆動機構を用いて、移動させる。吹付け対象設定面の最上面まで、ノズルを移動し、モルタル吹き付けを実行する。その後、左官ならし機に入れ替えて、ブレードを最下段に設定した位置から、ブレードを振動させながら、上部方向に駆動機構を用いて移動させて、吹き付け面の均し動作を実施する。本左官アシスト装置は、ノズルやブレードなどの重量物の作業機構を上下左右に駆動することが必要なため、支持フレーム筐体は高剛性な構造となっている。

左官アシスト装置に関して、現状把握及び駆動機構の軽量構造に関する最適化検討を行うため、現状機器の動作機構、性能、仕様を実機の動作モニタリング及び設計図面解析、力学モデリングを行うこととした。

2.2 図面解析及び実験環境準備

図面解析及び構造解析シミュレーションによる機構検討を進める準備段階として、2次元CAD図面から3次元モデルを作成するため、連携ソフトに関する調査を行った。市販ソフトであるCAD SUPER（株）アードール）の2次元CAD図面から、3次元CADであるSolidWorks図面への変換を行うツールを用いることとした。詳細な部分は変換がうまく行かないケースもあったため、2次元図面を参照し、SolidWorks上でマニュアル修正を行った。さらに改良機構の検討にあたって、現行左官アシスト機構の支持フレーム筐体の固有振動数及び固有振動モードを把握する必要があるため、静解析にはSolidWorksの静解析機能を用いることとした。また、今後のモータ駆動部やノズル、ブレードなどの可動部の動的解析が機構設計で必要となるため、動解析が可能なシミュレーションツールとして、市販の有限要素法解析ツールであるANSYS環境を構築することとした。

上述の3次元CADソフトウェア及び構造解析シミュレーションを実行する環境として、市販のWindows PCをベースとして、高速のグラフィックボード（NVIDIA製GPU搭載）を付加したシミュレーション環境を構築した。

3 構造解析シミュレーション

現行左官アシスト装置の2次元CAD図面から3次元CADで3次元モデル作成を行った。モルタル吹付機、左官ならし機の3次元モデルの外観を図2に示す。本モデル化では、まずは構造の把握を主体とし、支持フレーム筐体は中実構造でモデル化した。

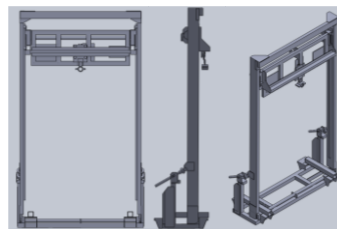


図2 3次元モデル（モルタル吹付機）

3次元モデルを用いて、SolidWorksにより、静解析シミュレーションを行った。結果を図3に示す。支持フレーム筐体では高い安全率を有する剛性の高い構造となっていることが分かった。またノズル及びブレードなどの可動部の構造が把握でき、駆動用モータの最適化や駆動メカニズムの設計に向けた知見を得た。

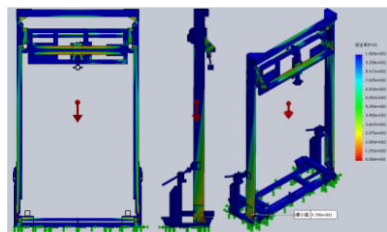


図3 応力分布（モルタル吹付機）

4 まとめ

左官アシスト装置の現状把握及び駆動機構の軽量構造に関する最適化検討を行うため、実機の動作モニタリングを実施し、現状機器の動作機構、性能、仕様を把握した。図面解析及び構造解析シミュレーションのための計算機環境及びソフトウェア環境を構築し、左官アシスト装置の3次元モデル化を実施した。3次元モデルを用いた静解析シミュレーションを実施し、支持フレーム筐体では高い安全率を有する剛性の高い構造となっていることが分かった。またノズル及びブレードなどの可動部の構造が把握でき、機構系の改良に向けた方針を確認することが出来た。

プレ共同研究にて、現状把握及び課題の抽出は行えたため、今後は、共同研究にて具体的な機構の提案、機構設計を進めていく。

文献

- (1) 株式会社南組ホームページ、
<http://www.minamigumi.co.jp/maintenance/sakan/>
- (2) 国土交通省北海道開発局ホームページ、
<https://www.hkd.mlit.go.jp/kj/jg/gijyutu/splaat000000i2m5-att/01.pdf>

水晶振動子センサー上に形成した ナノ炭素グラフェン膜の構造

柴山義行^{*1}, 山田真也^{*2, *3}, 小川健吾^{*2, *3}

1 はじめに

スマートファクトリー社会の実現に向け、高感度センサーへの期待が高まりつつある。特に近未来のユビキタス社会では、匂いが情報のキーポイントとして着目されていることから、ファインクリスタル株式会社ではこれまで、水晶振動子における表面弾性波(Surface Acoustic Wave; SAW)の縦波放射を利用したレイリー型 SAW センサーを開発し、微量試料中のタンパク質や抗体抗原反応の検知を目的としたバイオセンサーチップの開発を進めてきた⁽¹⁾。感応膜として SnO₂ ゼルゲル膜を用いたバイオガスセンサーチップでは、ガス雰囲気中に水分子が含まれるとセンサーの感度が大幅に低下してしまう。この感度低下は、親水性の SnO₂ ゼルゲル感応膜に水分子が吸着し、表面弾性波を吸収することが原因であることが判った。大気中の環境下では湿度が一定ではないため、大気中で対象ガスを検知するためには水分子の影響を受けにくい感応膜を探索する必要がある。

近年、感応膜としてグラフェン膜を使用した、電界効果トランジスタ型ガスセンサーの報告⁽²⁾がなされた。グラフェンとは単層グラファイトのことである。ベンゼン環が面内で無限に縮合重合した構造を持つため、化学的には疎水性の物質である。また物理的特性として、機械強度が強い、導電性が高い、熱伝導性が高い、比表面積が非常に大きい(2620 m²/g)という特徴⁽³⁾を持つ。この疎水性、広大な比表面積という特長は、親水性の SnO₂ ゼルゲル感応膜に代わる新たなレイリー型 SAW センサーの感応膜として大変興味深い。

本研究では、レイリー型 SAW センサーの新規感応膜としてのグラフェンの可能性を検討するため、水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の構造と物性評価を行った。

2 実験

2.1 試料

水晶基板上に直接単層グラフェン膜を形成するのは技術的に難しいため、単層酸化グラフェン分散水溶液を水晶基板上にスピコートし、酸化ナノグラフェン膜を形成した。単層酸化グラフェン分散水溶液として E M Japan 社製超高濃度単層酸化グラフェン分散水溶液 G-22S を用いた。本分散液は結晶子サイズ数 100 nm のナノグラフェンの周縁に酸素を結合させ、極性溶媒に分散させやすくしたものである。周縁官能基の存在のため酸化ナノグラフェンは親水性を示す。酸化ナノグラフェンを熱処理すると周縁官能基が熱分解し通常のナノグラフェンに還元される。この酸化ナノグラフェンの還元に伴うナノグラフェン膜の構造変化を調べるため、スピコートでナノグラフェン膜を形成した後、大気中で 100°C, 200°C, 300°C でアニールを施した試料を作成した。

2.2 アニールによる構造変化の評価

ナノグラフェン膜のアニール処理による影響を調べるため、透過率の測定によりナノグラフェン膜の層数の評価を、光学顕微鏡と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)によりナノグラフェン膜の表面状態の評価を行った。またアニールによる酸化グラフェンの還元の様子を評価するため、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM), X 線電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)による元素解析、官能基の評価を行った。

*1: もの創造系領域応用物理学ユニット

*2: ファインクリスタル株式会社,

*3: 株式会社日本製鋼所

2.3 アニールによる電気物性変化の評価

格子欠陥のないグラフェン膜は良導体だが、ナノグラフェン膜では荷電キャリアがナノグラフェンの周縁で大きく散乱されるため電気抵抗が大きく増大する。この電気抵抗はナノグラフェンの周縁の構造、特に官能基の存在に敏感に応答する。アニールによる構造変化が物性に及ぼす影響を調べるため、作成したナノグラフェン膜の電気抵抗の測定を行った。

予備実験の結果から作成したナノグラフェン膜の電気抵抗が非常に大きいことが判ったので、配線のリーク電流を数 pA 程度まで抑えることの出来る専用のテストフィクスチャーを作成し、低電圧 2 端子法で電気抵抗の測定を行った。作成したテストフィクスチャーは、1 TΩ までの抵抗を有効数字 3 桁で測定できることを確認した。

3 結果と考察

3.1 アニールによる構造変化と組成の変化

図 1 に、水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の AFM 画像(上段)と光学顕微鏡画像(下段)を示す。アニールを施していない試料、及びアニール温度が 100°C の試料の AFM 画像では、明るく光った筋状の構造が観察された。これはナノグラフェン結晶子が水晶基板に対し縦に配向していることを示している。アニール温度 200°C 及び 300°C の試料ではこのような筋状の構造はほとんど消失した。これは 200°C でのアニールに

より酸化ナノグラフェンが還元され、その際にナノグラフェン結晶子が水晶基板に対し水平に配向することを示している。200°C 以上でのアニールによりナノグラフェン結晶子が構造変化を起こす様子は光学顕微鏡画像でも観察された。アニールを施していない試料、及びアニール温度 100°C の試料の試料では、光学顕微鏡画像に大きな変化は観測されなかった。しかし、アニール温度 200°C 及び 300°C の試料ではナノグラフェン結晶子の面内サイズの増加が観測された。また、一部に色の濃い(透過率の低い)ナノグラフェン結晶子が観測された。これはナノグラフェン結晶子の面間方向のサイズが増加していることを示している。これらアニールによるナノグラファイト結晶子の面内及び面間の構造変化は、他の乱層構造カーボンでの結果^③と良く一致する。

図 2 に、XPS の測定結果を示す。アニールを施していない試料、及びアニール温度 100°C の試料の試料では、285 eV 付近と 290 eV 付近に 2 つのピークが観察された。一方、アニール温度 200°C 及び 300°C の試料では 290 eV 付近のピークが消失した。一般に炭素材料の XPS では、炭素原子同士の一重結合及び二重結合に起因するピークが 285 eV 付近に、炭素原子と酸素原子との一重結合に起因するピークが 290 eV に観測される。アニール温度 200°C 以上の試料で炭素-酸素結合に起因するピークが消失しており、200°C 以上でのアニールで酸化ナノグラフェンの還元が進行することが明らかとなった。

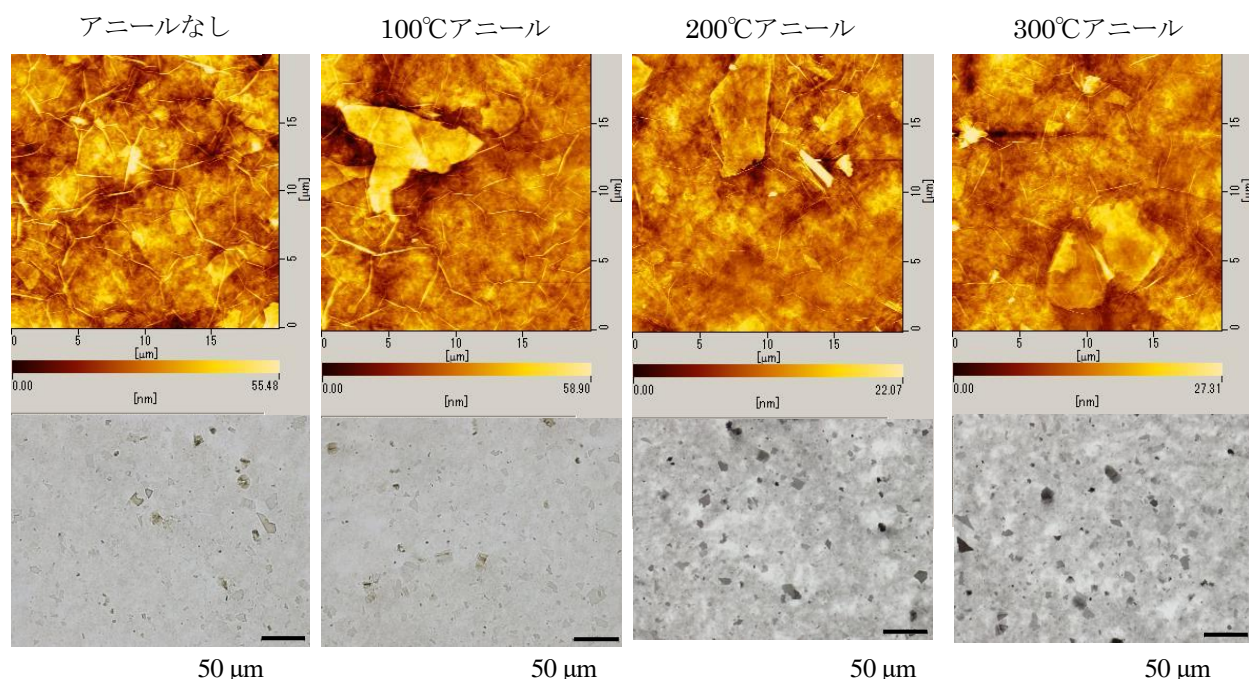


図 1 : 水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の、AFM 画像(上段)と光学顕微鏡画像(下段)。

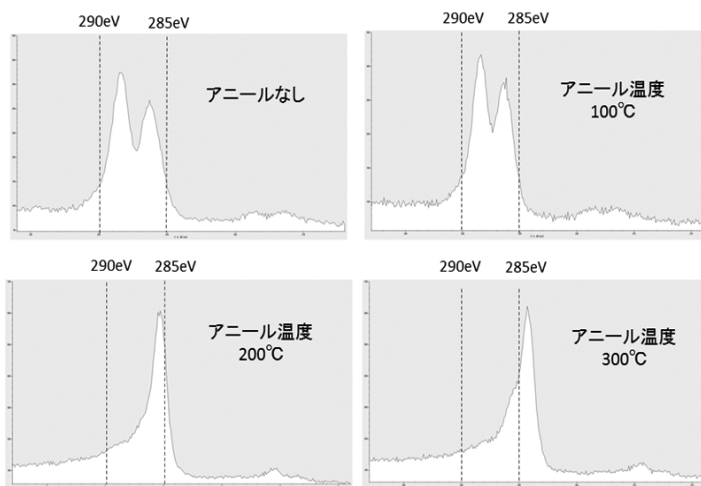


図 2：水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の、XPS.

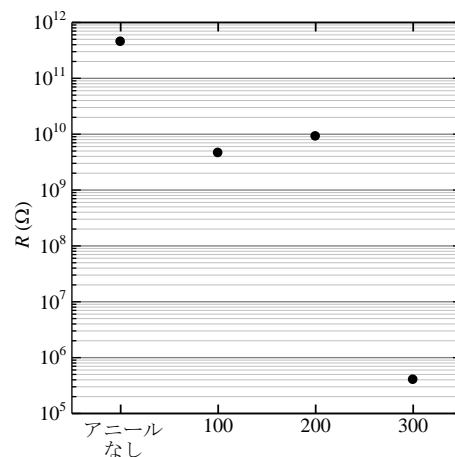


図 3：水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の、室温での電気抵抗.

3.2 アニールによる電子物性の変化

図 3 に、水晶基板上に形成したナノグラフェン膜の室温での電気抵抗のアニール温度依存性を示す。電気抵抗はアニールにより劇的に変化した。アニールを施していないナノグラフェン膜は $450 \text{ G}\Omega$ と非常に大きな電気抵抗を示す。グラフェン自身は良導体だが、本研究で作成したナノグラフェン膜は、面内サイズ数 100 nm 程度のナノグラフェンが凝集した膜である。そのため電子輸送現象はナノグラフェン間の電子のホッピング過程で律速される。アニールを施していないナノグラフェン膜では、ナノグラフェン周縁が酸素でターミネートされナノグラフェン間の相互作用が小さいため、非常に大きな電気抵抗を示したと考えられる。

アニール温度 100°C の試料では $4.6 \text{ G}\Omega$ と、電気抵抗は $1/100$ に減少する。アニール温度 200°C の試料では電気抵抗は $9.1 \text{ G}\Omega$ に上昇したが、これは最初のスピコーティングによって作成したナノグラフェン膜の試料依存性に起因し、アニール温度 100°C の試料と 200°C の試料とでは電気抵抗に本質的な差はないと考えている。アニールにより電気抵抗が減少したのは、酸化ナノグラフェンの還元及びナノグラフェンの配向性の向上により、ナノグラフェン間の相互作用が増加したためだと考えられる。アニール温度を 300°C まで上昇させると電気抵抗は $400 \text{ k}\Omega$ と、さらに $1/10^4$ に減少した。XPS の測定からこのアニール温度域では酸化ナノグラフェンの還元は既に終了しているので、この電気抵抗の劇的な減少は、アニールによるナノグラフェン膜の構造の秩序化によるものといえる。AFM 画像、光学顕微鏡画像ではアニール温度 200°C と 300°C の試料とには大きな変化は観測されなかったため、よりミクロ

な構造変化に起因すると思われる。このようなアニールによる電気抵抗の減少は他の乱層構造グラファイトでの観測⁽³⁾と良く一致する。

4 おわりに

水晶振動子を利用したレイリー型 SAW センサーの新規感応膜としてのグラフェンの可能性を検討するため、水晶振動子上に形成したナノグラフェン膜の構造とその電気物性の測定を行った。XPS の測定から、 200°C 以上の熱処理により酸化ナノグラフェンが還元されることが判った。AFM と光学顕微鏡による観察により、アニールにより構造の秩序化が進行することを確認した。電気抵抗の大きさが 300°C のアニールにより $1/10^9$ となり、ナノグラフェン膜の構造の秩序化がその電子物性に非常に大きな影響を与えることが明らかとなった。

試料作成の際、スピコーターを利用させていただいた室蘭工大院工の福田永教授に感謝申し上げます。

文献

- (1) 小川健吾, 鳥越俊彦, 澤田研, 岩佐達郎, 永野宏治, 柴山義行, 冨田芳広, 植杉克弘, 福田永, 電気学会論文誌 E, 135 巻, 490-495 (2015).
- (2) 富士通株式会社. ガスセンサ及びその使用方法. 特開 2017-227561. 2016-6-23.
- (3) Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, X. X. Bi, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 754-767, (2000).

水産加工品製造時に副生する魚油の活用法の開発のための 基礎データの取得

上井幸司*1, 横野洋*2, 高瀬舞*3, 馬渡康輝*3, 山中真也*3

1 はじめに

魚油は缶詰などの水産加工品の製造過程から出る加工残滓であり、その原料となるのはイワシやサンマなどのアラや市場に出すことのできない規格外の魚である。魚油の国内の生産量および消費量（輸入含む）はそれぞれ約 78,000 トン, 78,500 トンである。⁽¹⁾ その用途として、配合飼料に添加されるフィードオイルや食品に添加されるマーガリンやショートニング、サプリメントがある。このほかにもバイオディーゼルの燃料としても用いられており、化石燃料などの再生不可能エネルギーに代わるグリーンエネルギーとして注目されているが⁽²⁾、その卸値は 10,000 円/t 程度であり、新たな活用法を見出した高付加価値化が望まれている。

魚油には不飽和脂肪酸が多く含まれており、そのなかでも多価不飽和脂肪酸はメチル端から数えた二重結合の位置が 3 番目である ω 3 脂肪酸, 6 番目では ω 6 脂肪酸の 2 種に分けられる。リノレン酸や eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA)などは ω 3 脂肪酸であり、リノール酸やアラキドン酸などは ω 6 脂肪酸である。

ヒトなどの哺乳動物の体内では ω 3 系および ω 6 系の脂肪酸は合成することができない。そのため必須栄養素としてこれらを積極的に摂取する必要がある。一般的に ω 6 系に対して ω 3 系脂肪酸の比率が高いほど、炎症を基盤病態とする各種疾患に対して抵抗性があるとされている。特に ω 3 脂肪酸には種々の生物活性を持つことが報告されている。⁽³⁾⁻⁽⁶⁾

ところが魚油は不飽和脂肪酸を多く含むため、酸化の影響を受けやすい。特に不飽和脂肪酸は酸化の影響を強く受け、劣化する。油脂を貯蔵する際に空気中の酸素、光などの作用により不快なにおいを発し、変色し、遊離酸が増大する。また、アミン類も魚臭の原因となると考えられており、これらの成分が魚油の新しい製品原料としての活用を妨げている。

以上より、魚油の高付加価値化と有効活用法を見出すために、魚油の成分構成比と脂肪酸の酸化速度、魚油特有のアミン臭の除去についての基礎データを習得する。また、新材料としての可能性を追求する。

2 実験方法

2.1 魚油原料

平成 30 年 6 月に製造し、広洋水産株式会社より提供されたイワシ、サンマ、サケの混合魚油とイワシ油を用いた。

*1: 暮らし環境系領域化学生物工学ユニット

*2: 広洋水産株式会社

*3: 暮らし環境系領域物質化学ユニット

2.2 魚油の成分構成比と脂肪酸の酸化速度

魚油の構成比は魚油を酸性条件下、MeOH 溶液中、加溶媒分解し、得られたメチルエステルを GC-MS 分析した。また、脂肪酸酸化速度は、過氧化物価 (POV) を酸性でヨウ化カリウムを作用させ、遊離してくるヨウ素を滴定法で、酸価 (AV) は油脂を溶解し水酸化カリウム・エタノールにて中和滴定することで求めた。

3 実験結果と考察

3.1 魚油の成分構成比と脂肪酸の酸化速度

GC-MS による油脂の脂肪酸変化量を内部標準物質であるトリコサン酸とした内部標準法により測定した (Table 1)。

Table 1: The composition of methyl ester of fatty acid derived from mixed fish oil

No.	Retention time (min)	Fatty acid methyl ester	Carbon number	Peak area	Content (wt%)
1	20.630	Methyl tetradecanoate	14:0	4982342	9.36
2	26.655	Methyl hexadecanoate	16:0	10591583	19.90
3	27.715	Methyl hexadecanoate (cis-9)	16:1- Δ^9	1457497	2.74
4	32.350	Methyl octadecanoate	18:0	1401116	2.63
5	33.140	Methyl octadecanoate (cis-9)	18:1- Δ^9	1228129	2.31
6	34.770	Methyl octadecadienoate (cis-9,13)	18:2- $\Delta^{9,12}$	440484	0.83
7	36.855	Methyl octadecatrienoate (cis-9,12,15)	18:3- $\Delta^{9,12,15}$	331681	0.62
8	38.295	Methyl eicosenoate (cis-11)	20:1- Δ^{11}	1689166	3.16
9	43.230	Methyl docosenoate	22:1- Δ^{13}	807951	1.53
10	43.675	Methyl eicosapentaenoate (cis-5,8,11,14,17)	20:5- $\Delta^{5,8,11,14,17}$	2933835	5.51
11	44.825	Methyl tricosanoate [IS]	23:0	4523128	8.51
12	49.000	Methyl docosahexaenoate (cis-4,7,10,13,16,19)	22:6- $\Delta^{4,7,10,13,16,19}$	2568417	4.81

次に a(30°C, 大気下), 条件 b(4°C, 大気下), 条件 c(30°C, Ar 気流下) における不飽和脂肪酸 (DHA) 量の経時変化を示す (Figure 1)。

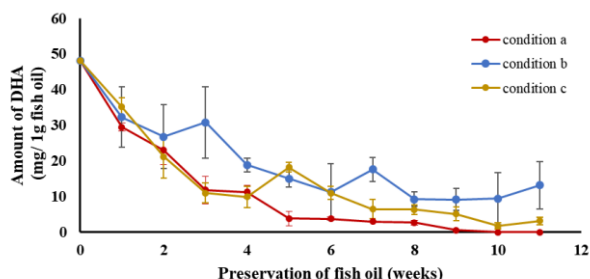


Figure 1: Changes of DHA content in fish oil stored in different conditions (a) 30°C, aerobic condition, (b) 4°C, aerobic condition, (c) 30°C, argon atmosphere

次に a(30°C, 大気下), 条件 b(4°C, 大気下), 条件 c(30°C, Ar 気流下) における過氧化物価の経時変化を示す (Figure 2)。

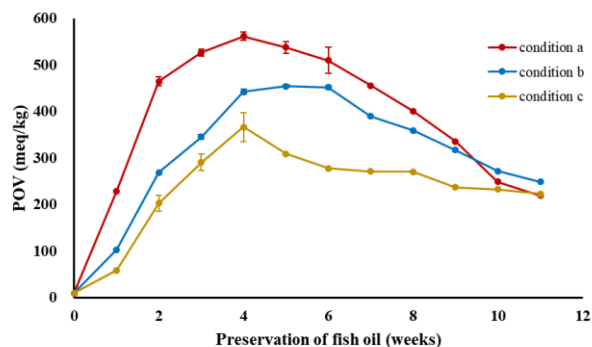


Figure 2: Changes on peroxide values (POV) of fish oil stored in different conditions (a) 30°C, aerobic condition, (b) 4°C, aerobic condition, (c) 30°C, argon atmosphere

いずれの条件でも保存開始から第2週にかけて大幅に上昇し、酸化速度が最も大きく、その POV の極大は第4週目であり、この時点からヒドロペルオキシドの分解速度が生成速度を上回っていることが示唆され、酸素非存在下、低温での保存で POV の上昇を抑制することが示唆された。

次に a(30°C, 大気下), 条件 b(4°C, 大気下), 条件 c(30°C, Ar 気流下) における酸価の経時変化を示す (Figure 3)。

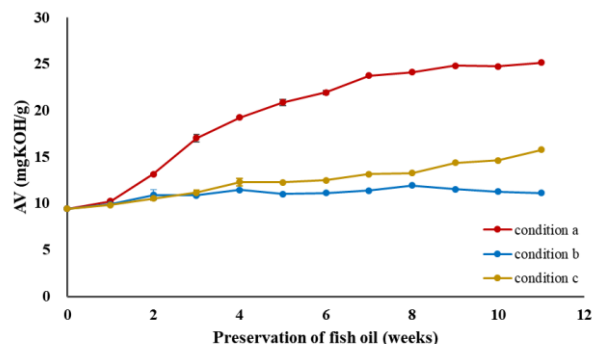


Figure 3: Changes in acid values (AV) of fish oil stored in different conditions (a) 30°C, aerobic condition, (b) 4°C, aerobic condition, (c) 30°C, argon atmosphere

条件 a (30°C, 大気下) では過氧化物価とは異なり、第1週では変化がなく第2週目から AV の値が上昇している。これはヒドロペルオキシドが生成された後に分解が始まるための時差によるものであると示唆され、低温や不活性ガス気流下で酸価の上昇を抑制することが示唆された。

以上の結果を踏まえ、さらに酸化の進行を抑制す

るため、魚油内の溶存酸素を除去するために脱気と抗酸化物質を添加し、過酸化価、酸価、脂肪酸量の変化を測定した。

条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流下, 抗酸化物質添加), 条件 e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) において GC-MS 測定から得られた不飽和脂肪酸 (DHA) 量の経時変化を Figure 4 に示す。

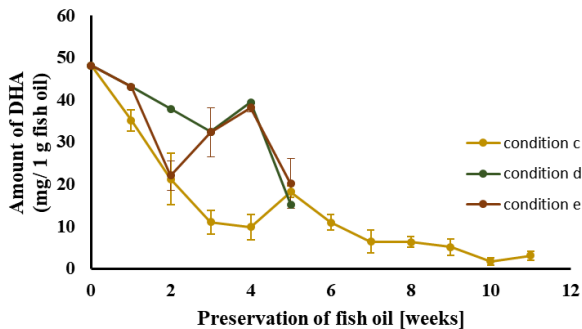


Figure 4: Changes of DHA content in fish oil stored at different conditions (c) 30°C, argon atmosphere, (d) Degassing, 30°C, argon atmosphere, (e) Degassing, Antioxidant, 30°C, argon atmosphere

条件 c(30°C, アルゴン気流下) と比較して条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流下, 抗酸化物質添加), e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) の脂肪酸量の減少速度が遅く, 脱気により魚油内の溶存酸素を取り除くことで, DHA の減少を抑制することが示唆された。

つぎに, 条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流下, 抗酸化物質添加), 条件 e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) における過酸化価測定の結果を Figure 5 に示す。

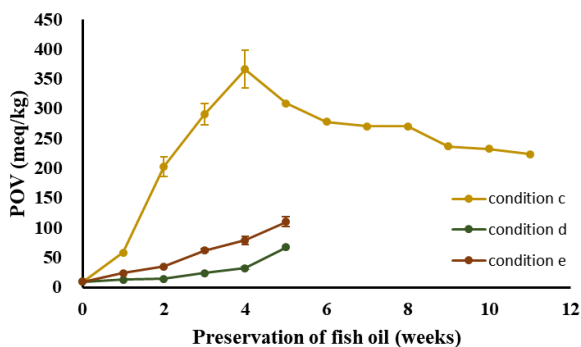


Figure 5: Changes on peroxide values (POV) of fish oil stored in different conditions (c) 30°C, argon atmosphere, (d) Degassing, 30°C, argon atmosphere, (e) Degassing, Antioxidant, 30°C, argon atmosphere

第 5 週までの結果から, 条件 c(30°C, アルゴン気流下) と比較して条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流

下, 抗酸化物質添加), e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) の POV が低く, 脱気により魚油内の溶存酸素を取り除くことで, ヒドロペルオキシドの生成を抑制することが明らかになった。また条件 e と比較して条件 d の POV が低いことが明らかになった。このことから抗酸化剤である亜硫酸ナトリウムを加えることで, POV の上昇を抑制できることが示唆された。

つぎに, 条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流下, 抗酸化物質添加), 条件 e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) における酸価測定の経時変化の結果を Figure 6 に示す。

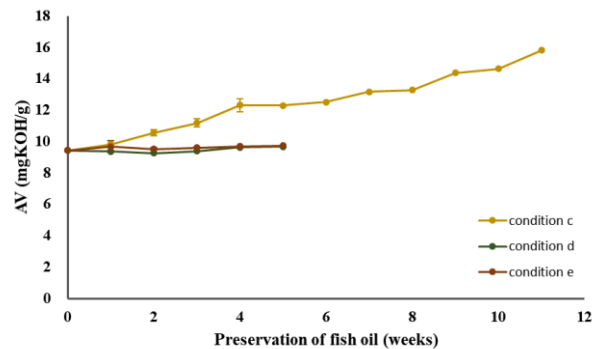


Figure 6: Changes of acid values (AV) of fish oil stored in different conditions (c) 30°C, argon atmosphere, (d) Degassing, 30°C, argon atmosphere, (e) Degassing, Antioxidant, 30°C, argon atmosphere

第 5 週までの結果から, 条件 c(30°C, アルゴン気流下) と比較して条件 d(脱気, 30°C, アルゴン気流下, 抗酸化物質添加), e(脱気, 30°C, アルゴン気流下) の AV が低く, 脱気により魚油内の溶存酸素を取り除くことで, ヒドロペルオキシドの分解による低級脂肪酸の生成を抑制することが明らかになった。また第 3 週目までの結果では AV の上昇が見られず, 条件 d, e で有意な差は見られなかった。このことから第 5 週までの実験ではヒドロペルオキシドの分解が行われていないことが示唆された。

4 おわりに

以上の結果から, 魚油の効果的な保存方法は魚油内の溶存酸素を除去するために脱気を行い, 4°C で冷蔵し, 保存容器内を不活性ガスで置換し, 抗酸化

物質を添加することが有効であると考えられる。

本研究では、引用文献^[7-9]では評価されていなかった脱気をした油脂での酸化試験を行い、その有効性を示すことができた。また、油脂の保存では用いられることの少ない亜硫酸ナトリウムを添加した酸化試験を行い、その有効性を示すことができた。

本研究成果は高品質な魚油の供給につながるものであり、この技術を利用して高品質魚油の新規材料開発へと繋げて行きたい。

文献

- (1) 一般財団法人日本水産油脂協会 平成 29 年事業報告書
- (2) D. Madhu, R. Arora, S. Sahani, V. Singh, Y. C. Sharma. *J Agric Food Chem.* 2017, **65**, 2100-2109.
- (3) M. Arita. *J. Lipid.* 2017, **26**, 27-34.
- (4) I. Buhari, A. H. Roslida, AM. Mat Jais. *J Cancer Sci Ther.* 2015, **7**, 186-189
- (5) H. Nemets, B. Nemets, A. Apter, Z. Bracha, R. H. Belmaker. *AM J Psychiatry.* 2006, **163**, 1098-1100.
- (6) R. Torres, F. Pinho, J. A. Duarte, J. M. H Cabri. *J Sci Med Sports,* 2013, **16**, 583-588.
- (7) G. Boran, H. Karacam, M. Boran. *Food Chem.* 2006, **98**, 693-698.
- (8) H. Wang, F. Liu, L. Yang, Y. Zu, H. Wang, S. Qu, Y. Zhang. *Food Chem.* 2011, **128**, 93-99.
- (9) J. C. S. Ritter, S. M. Budge, F. Jovica, A. J. M. Reid, *J Am Oil Chem Soc.* 2015, **92**, 561-569

品質評価及び産地特定を目指した携帯型ニオイセンサシステムにおける稚内層珪質頁岩によるカラム充填剤の開発

准教授 上村 浩信

有限会社 稚内グリーンファクトリー 代表取締役 渡辺 義範

1 はじめに

研究開発の背景と目的

近年、食の品質管理・産地のブランド化が進み、商品価値の尺度が大きく変容している。その中で、以前は個人差が大きく分析が難しかったニオイが、商品価値として認知されてきている。定量的な分析を行う、市販のニオイ分析装置は、大型で持ち運びが難しく、一般にはガスクロマトグラフィー法を用いて判別を行っているが、検査時間が数時間に及び、測定にかかる消耗品が多く、高価な測定となっている。

このような背景から、特に第一次産業分野において、安価で現場で気軽に簡易分析できる装置の市場ニーズは大きいと考えられる。以前から、非破壊で食品の管理・生産地を特定できるニオイセンシングシステムの開発を、酸化半導体センサを用いて進めてきた。このシステムでは、ニオイ成分の分離を行うカラムが非常に重要な役割を担っている。市販のカラム充填剤は非常に高価で100m l 約60000円である。また、本研究で用いられる一部の製品は、販売中止のものがあり、この代替品に代わるものを作る必要がある。本研究では、道産素材(稚内層珪質頁岩)を用いたカラム充填剤の開発と、システム装置の小型化を目的とする。

2 概要

目標

装置に用いるカラム充填剤には、北海道の稚内を産地とする稚内層珪質頁岩を用いて開発する。稚内層珪質頁岩は、比表面積が120 m²/gと他産地の珪藻土の約4倍であり、その細孔容積は約5倍もある(1,2)。予備

実験の結果から、これらの特性によりカラムの充填剤としての可能性を秘めている結果が得られている。稚内地区でも最大級を誇る稚内層珪質頁岩の土地を所有する稚内グリーンファクトリーと共同研究を行い、稚内産の稚内層珪質頁岩を用いたニオイセンサ用のカラム充填剤の開発を行う。

また装置のサイズ面では、当初はシステム全体がA3サイズの大きさくらいであったが、B5サイズの旅行カバン程度の大きさまでに軽量・小型化の製作を目指す。

本研究により、稚内層珪質頁岩に機能材料としての付加価値を付けることができ、この携帯型ニオイ情報識別システムと共に、北海道の第一次産業に大きく貢献できると考えます。

3 内容

ニオイセンシングシステムは、図1に示すように、乾燥空気が充填されたボンベから、ニオイをサンプル管に移行させ、その後、数種類の酸化半導体センサから発生する信号波形をコンピューターにより解析を行い食品の品質の情報・産地の識別を可能とする。

今回使用するセンサは、食品の管理を行うため、食品内部の劣化や食品に付着した細菌または、異物の影響を測定できるものである。このため、センサには、このようなものに適した硫化水素系の酸化半導体を用いる。また、産地の判別には、食品に含まれる揮発性の高い成分から低い成分を効率よく識別するために先行研究(3,4)で用いたセンサを用いる。このカラムの充填剤により、使用するセンサの特性が発揮され食品の判別が可能となる。このほかにも、測定温度とカラム充填量がデータ取得時の反応性・反応時間に大きく影響する。これらを適切なシステムとして構成するために、キャリア流量、キャリアガス、サンプル容量、

充填長、固相カラムの温度の設定が重要である。

本研究では、キャリアガスには、安価な空気を用い、キャリアガスの流量、サンプルの容量については先行研究でデータを取得している。今までの研究において、市販の充填剤に処理を施した結果、装置サイズは、B4サイズ程度のシステムを開発した。さらに、より性能の高い充填剤の開発を、細孔容量の大きい稚内産の稚内層珪質頁岩を用いて実施する。

先行試験で、稚内グリーンファクトリーの稚内層珪質頁岩においては、カラム温度を室温よりやや高くするとニオイ成分が分離され、解析可能なデータを取得可能となったが、実環境の測定を考えると、なるべく常温に近い温度で解析できる様にするために、物理的、化学的な処理を含めた稚内層珪質頁岩の最適化を目的とした前処理を行う必要がある。

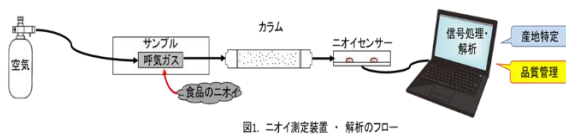


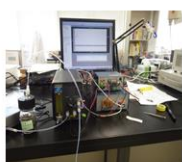
図1: ニオイ測定装置・解析のフロー

3 結果

ニオイセンシングシステム

図2は、本研究で開発されたニオイ測定装置である。概要は、図3のようになり従来よりも小型化し、カラムを中心とした温度の設定ができるようになった。

ニオイ測定装置



・短時間でニオイ成分を測定できる



図2 ニオイ測定装置

図4は、稚内グリーンファクトリーの採掘現場(上段)と珪質頁岩(中段・下段)である。この場所から提供された珪質頁岩を資料として用いた。稚内グリーンファクトリーの稚内層珪質頁岩(この珪藻泥岩に圧力や熱が自然に加わることで、硬質化したもの)数種類について物理的、化学的な処理等を行った。その中から充填剤(ニオイ成分を分離できるもの)を探索した。その結果、充填剤に適したものを得ることができた。

ニオイの分析

右側:市販の充填剤 左側:グリーンファクトリー
サンプル:呼吸ガス

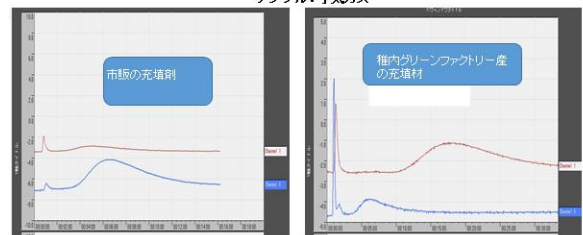


図5 稚内グリーン産の充填剤と市販の充填剤のニオイ成分の解析

図5は、本研究で開発した測定装置による稚内グリーンファクトリー産充填剤の出力された波形である。ニオイ資料は呼吸ガスを用いた。呼吸ガス成分は、品質管理等の探索にあたり分離成分が早いものと遅く出現する二峰性の波形が見られるためニオイ成分の分離には適当なものと考えられるためである。図5の波形は、酸化半導体センサを2種類用いたものである。カラムより流れてきたニオイは、分離され下段のセンサを通過し上段のセンサに流れるようになっている。したがって、下段センサが反応した後、上段のセンサに反応することになる。センサ数が増えると解析結果が増えニオイ成分の情報量が多くなりニオイ成分が判別し易くなる。縦軸は、酸化半導体センサの電位である。横軸は、反応時間である。波形の最初のピークは、揮発成分の早いものである。5分以降に見られる後半のピークは、アンモニアガス等の成分である。右図は、市販されている充填剤(市販されているもの)は、下段では2段階で分離した波形がみられるが上段では2段階の分離は見られるが波形が低い。一方、稚内産は、上段下段とも2つ以上に分離されている。下段ではガス成分が3段階に分離されている。ニオイ成分より得られた波形が分離したこのことから、今回使用した市販のものより稚内産の充填剤の方が理論段数※)においては、同等よりも良いと考えられニオイ成分の判別に適した充填剤と推察される。本研究で開発されたカラムの充填剤は測定可能なカラムの充填剤と考えられる。

まとめ

稚内層珪質頁岩によるカラム充填剤の開発について研究を行った。市販の充填剤と比較しても同等・それ

以上のニオイ成分の分離がなされ、解析可能なデータを取得できた。今後、カラムの充填剤に適するようにさまざまな実験環境で測定するために、物理・化学的な処理を含めた最適化を目的とした開発を行う必要がある。

※) 理論段数は、カラムの性能の指標です。理論段数が大きいほど性能のよいカラムといえます。性能のよいカラムとは、カラム内でのピークの広がりが小さいものをさす。

引用参考文献

1). 野村隆文, 高田忠彦, 皿井博美, 吉田憲司, 岡孝雄, 八幡正弘, 庄谷幸夫. 本道珪藻土の高度利

用と資源評価に関する研究. 平成4年度共同研究報告書 1993

2)八幡正弘, 湿度調整材料としての頁岩・珪藻質泥岩の特徴について—いわゆる” 稚内層珪藻土”の地質鉱物学的特徴—. 北海道立地質研究所報告, 北海道立地質研究所. 第74号,83-95,2003

3). Evaluation of food freshness and locality by odor sensor. Koike, T., Shimada, K., Kamimura, H., and Kaneki, N.6., Kansei Engineering International, 36巻, 7号, (頁119 ~ 124), 2011年

4). 気情報からの腎疾患診断支援を目指したニオイセンサーシステムについて. 阿部克成, 小池貴行, 佐々木春喜, 上村浩信, 金木則明, 日本味と匂学会誌, 19巻, 3号, (頁489 ~ 492), 2012年

ニオイ測定装置の開発



- ・ 今回の研究費でニオイ測定装置のサイズの縮小化と稚内産のカラムの充填剤の開発を行いました。
 - ・ 右図は、ニオイ測定装置:
ニオイを分離する部
(カラムの充填剤: 稚内層珪藻質頁岩)
 - ・ センサー部
ニオイの性質によりセンサーの選択
 - ・ 温度コントロール部
ニオイの種類により温度の調節
- 3つの部分から構成されるものです。
従来は、カラムの温度制御だけで行っていたが、今回、ニオイ分離部全体を温度コントロールできるために、室温が10度でも正確な測定が行われるようになりました。

図3 ニオイ測定装置の概要



左図(上段): 稚内グリーンファクトリーの採掘現場



左図(中段): 採掘中の稚内層珪質頁岩



左図(下段): 稚内層珪質頁岩

珪藻土とは、海水や淡水中のプランクトンである珪藻の殻(遺骸)が堆積したものであり、比較的柔らかい珪藻泥岩が主体となったもの。また、この珪藻泥岩に圧力や熱が自然に加わることで、硬質化したものを珪質頁岩(けいしつげつがん)と呼ぶ。

北海道の稚内周辺地域では、声間層、稚内層と呼ばれる海水中の珪藻が堆積した層が広く分布している。声間層は一般の珪藻土と同じように柔らかい珪藻泥岩である。しかし、稚内層は、硬質化した頁岩となっているため、稚内層珪質頁岩と呼ばれている。最近、『稚内珪藻土』と呼ばれるようになってきた高品質の珪藻土は、この稚内層珪質頁岩のことを指している。

図4 稚内グリーンファクトリーの採掘現場(中段)と珪質頁岩(上段・下段)

人工知能を用いた目的別気象図作成のためのシステム開発

塩谷浩之*1, 保尊良真*2, 植松孝彦*3, 齋藤佳彦*3, 中村祐介*3

1 はじめに

現代においては、テレビ、新聞、インターネットを介していつでも高精度な天気予報を知ることができる。その大元となる情報（高低気圧の位置、各所での気圧、各地点での天気、風力、方向など）を公表するが気象庁の役目となっている。

気象の状況全体を表す天気の地図は天気図と呼ばれる。1日に数回、気象情報から天気図に変換する。その作業は気象情報関係の会社において、気象予報士が行っている。気象庁が発表後になるべく早く、しかも見やすい天気図として描き、各地の天気予報の詳細も含めて、新聞各紙、テレビ局、インターネット関連会社などに提供する。

天気予報を使う側からの要求としては、天気図の見やすさがあり、天気図の調整作業が必要となる。天気図活用の広がりから、多岐にわたる要望が考えられる。本研究では、人工知能などの情報処理で、最適な天気図を提供するシステム開発つなげることを目標としている。

2 天気図

2.1 天気図の生成

天気図の大元となるデータは気象庁から発表される。それには各地の観測値（天気、風力と方向、気圧、気温）、低・高気圧の位置と中心気圧、前線の位置などがある。

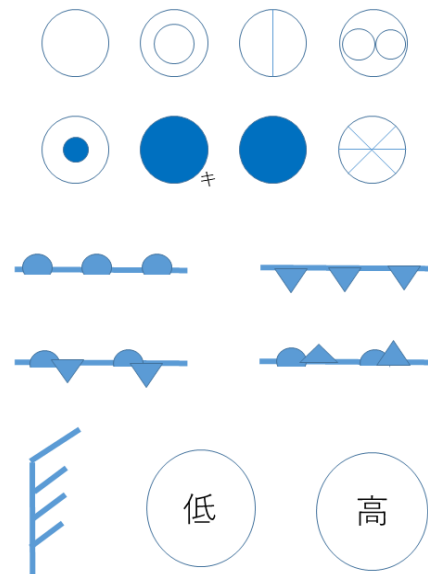


図1：天気図記号（上段）天気記号，（中段）前線，（下段）風力と方向，低気圧，高気圧。

例えばラジオでは、漁業気通報放送として「石垣島では東北東の風、風力3、雨、20 hPa、18度」、気圧情報としては、「北緯44度、東経164度には、968hPaの発達中の低気圧があり、東北東に毎時65キ

*1：室蘭工業大学 しくみ情報系領域

*2：室蘭工業大学 工学部 情報電子工学系学科

*3：雪研スノーイーターズ

ロで進んでいます」, 等圧線については, 「日本付近を通る 1016 h-Pa の等圧線は, 北緯 57 度, 東経 129 度, さらには (43, 122), (47, 131), (40, 146), (35, 145), (31, 141), (27, 142), (22, 137), (22, 128), (19, 115) の各点を通っています」と発表される。等圧線については, 天気図に必要な間隔で曲線を引くので, ある意味厳密な意味での等圧線とは少し異なる。

2.2 天気図の利用

理科教育の内容の一つとして, 天気図の書き方を教わった記憶のある方は多い。天気図では, 日本全体の気圧の状況や, 北海道, 北日本, 東日本, 西日本, 九州の領域内の各地の天気が表示されており, 天気予報の資料としてなじみ深い。

テレビや新聞の天気図では, 見やすさは重要である。天気図を利用している顧客は, テレビや新聞だけではなく, インターネット業者, 雑誌など多岐にわたっている。利用者の目的によって必要とされる天気図にバリエーションがある。それぞれの目的によって, 一定期間内に日本に影響がある領域を含む表現領域に違いがある。また, 目的によっては, 見やすさを重視することもあり, 気圧の配置で「低」「高」の記号をどのように配置するかが決まる。一般的に, 天気図作成者の表現法によるところが多い。

最近では, 気象庁のデータからソフトウェアで記号配置まで行っているが, 見やすさの調整は気象予報士による調整作業と確認作業に依存している。

2.3 天気図の調整

1 日数回発表される気象庁のデータから, 基本となる天気図の作成はすぐにできるが, 見やすさ調整は別作業となる。ここで例を示す。図 2 データによって自動生成された状態で, 高気圧の中心位置の緯度経度による配置である。中心気圧の位置は正確な緯度経度であるので, 新潟の位置の天気のマークがある関係で重なっている。中心気圧の数値は東京の天気記号と重なっている。



図 2 : データ作成図で変更が必要な例

天気図として分かりやすくメディアにおいて説明するには, 天気状況の説明にふさわしい調整が必要となる。これは簡易な例であるが, 実際には様々な状況がある。例えば, 天気図の描く領域の境界に中心気圧がある場合にも調整が必要である。描画範囲による調整も不可欠である。日本列島への経過時間の重要性で描く領域に移動するか, 記載範囲外と考え記載しないなどが考えられる。日本列島においては, 都市起点の天気記号, 風力と風向があり, 中心気圧との重なりなどの調整は複雑である。

3 天気図調整

3.1 調整の判定

天気図記号の配置調整の方法は、天気図の作成会社で行っている作業の前後の状況を示すデータがある。個別の調整方法のルールを規則化のために、確実な方法としては、作成者個々にインタビューを行って、作成における留意点などの調整事例を集めることが考えられる。

個人によって調整方法の異なりがあるが、共通要素をクラスタリング等によって集約などが考えられる。しかしながら、実業務におけるインタビューにはコストがかかるので難しいため、別なデータ収集方法を考慮する必要がある。今年度は最初の段階であるので、データの構築につなげられるデータ収集を検討につなげられるように、システム化の要件を整理した。

3.2 システム化に向けて

妥当な調整ルールの抽出し、データから AI で判定する機能を実現する機構としては、通常は階層型として最小二乗ベースの学習アルゴリズムを用いる。データの質によっては、他の誤差関数との比較も必要となる。活性化関数については、判定問題では出力が単純な 0-1 となるのでシグモイド型となるが、グレードや数量を求める場合にはランプ型となる。データとのマッチングから活性化関数を選定する必要がある。データ規模が大きいことが予想されるので、AI の構造の多層化に対応するように深層学習を用いる⁽¹⁾。中間層数はデータ数や規模に依存するので、それぞれの状況で調整が不可欠となる。

システムの作成では、プログラミング言語としては Python を用いる。学習としてのパッケージツールとし

ては Chainer とし、学習時間の高速化のために GPU も活用も視野に入れる。

今回は試験研究段階であるので、気象庁からのデータから簡易画像に変換したもので検討した。入力画像はモノクロとし、ピクセルごとの画素値は 0 から 255 とする。学習には新聞社提供用を想定したデータを用いる。実際に変更が必要は領域（図 3 左）について、作成予定の天気図提供システムが出力する例を図 3 右に示す。目的に合うように計算構造の最適化を進めて、学習性能を向上させるなどの工夫が必要となる。

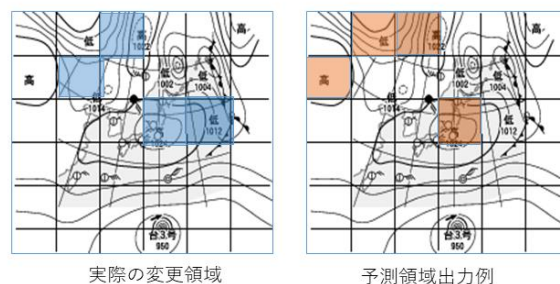


図 3：天気図提供用システムの構成

4 おわりに

天気図情報処理の検討を行い、システム化に向けて要件整理を行った。今後は、気象表現に対応するシステムとし実際に構築を進める。学習のためのデータの準備については、協力企業と共に天気図の利用と提供の状況についての調査と同時並行で進めて、天気図提供システムの開発につなげる。

文献

(1) 麻生英樹, 多層ニューラルネットワークによる深層表現の学習, 人工知能学会誌, 連載解説, 28 巻, 4 号, pp. 649-659 (2018)

**国立大学法人 室蘭工業大学
地域共同研究開発センター**

〒050-8585 室蘭市水元町27番1号
URL <http://www.muroran-it.ac.jp/crd/>

E-mail crd@mmm.muroran-it.ac.jp

T E L (0143)46-5860

F A X (0143)46-5879