

令和 3 年 5 月 30 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04183

研究課題名(和文) 水溶液の凍結・融解に伴うpH変動測定システムの開発

研究課題名(英文) Development of fluctuation measurement system of pH on freezing and thawing process of solutions

研究代表者

山田 章 (Yamada, Akira)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：20377815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：凍結濃縮は、水が凍る過程で物質が濃縮される現象で、食品分野で多用されている。本研究では、凍結濃縮に伴う水のpH変化を測定するためのシステムを構築し、凍結過程及び融解過程におけるpH変化を実測定した。測定には半導体イオンセンサISFETと微小流体デバイスを組み合わせた測定デバイスを用いた。凍結濃縮によるpHの変化は、溶液の種類、氷の大きさ、凍結温度によって異なった。氷の大きさが大きく、凍結温度が高いときに凍結濃縮によるpH変化は大きかった。水道水の場合、凍結によるpHの変化は1.8pHにも登った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

凍結濃縮は食品産業や生命科学分野に関わる現象です。この中で、水の水素イオン濃度(pH)は溶液に含まれる物質に影響を与えるため重要な指標ですが、凍結・融解に伴ってどの程度変動するかはよくわかっていません。pHの変化を理解することで食品の処理方法、保管方法等において知見が深まり、より効率的で味の良い食品保存方法の開発に繋がっていくことが期待されます。

研究成果の概要(英文)：Freeze concentration is a phenomenon that the involving substance concentrated during the freezing process. The phenomenon often applied into food industries. In this research, we have constructed measurement system of pH change by the freeze concentration. Measurements were performed by the pH measurement device using semiconductor based ion-sensitive field effect transistor (ISFET) sensors. Changes in pH by the freeze concentrations were varied in kind of solution, size of ice, and freezing temperature. The pH changes by the freeze concentrations were large with large ice size and high freezing temperature. The tap water showed large pH change by the freeze concentration with 1.8 pH.

研究分野：生体工学

キーワード：凍結濃縮 pH ISFET

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

食品や医療分野における低温保存技術の恩恵は大きく、長期間の保存・保管に対する品質の安定性を供与できることから、日常生活のみならず科学技術等の研究開発においても必要不可欠な技術である。凍結が進行する際には、結晶化に際して不純物を排除する性質から、物質の濃度が高まる凍結濃縮現象が生じる。物質の濃縮に伴って水素イオン濃度指数(pH)が変化するため、濃縮された物質は影響を受けることになる。しかしながら、凍結濃縮に伴う pH の変動を正確に測定した報告は皆無に近いため、詳細な知見が求められていた。

2. 研究の目的

水は我々の生命活動において不可欠な存在である。温度の低下に伴って水は液体から固体へと変態して氷となり、逆に温度の上昇に伴って氷は固体から液体へと変態して水になる。凍結の際には溶解物を含めた混合物を排除して結晶化するため、氷中の物質の空間分布に偏りを生じる。溶解物の偏在によって凍結と溶解の過程では溶液の pH は変動するが、正確な測定に基づく報告はなされていない。これまでの報告に用いられたガラス電極は、易損性のため凍結直前まで測定することが困難である。またガラス電極は低緩衝能の溶液に対して電極の応答特性が低いため、凍結濃縮に伴う pH 変動の測定には不向きである。

本研究では、凍結濃縮に伴う pH の変動を、凍結側および融解側において高精度に実測することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 基礎データの収集

凍結に伴う pH 変動を実測定するため、融解過程および凍結過程の pH 変動の基礎データを収集した。以下に項目ごとに記載する。これらは、後に続くオンタイム pH 計測システム構築の前段階として不可欠である。

・ pH 測定デバイス

pH の測定には、半導体プロセスにより製造されたイオン感応型電界効果トランジスタ (Ion-Sensitive Field Effect Transistor) と微小流体デバイスを組み合わせた Flow-pH を用いた。較正は、4.01, 6.86, 9.18 の 3 種類の pH 標準液を用いて行った。

・ 溶液の種類

測定には、塩化ナトリウム (NaCl) 溶液、アルカリ性電解水、水道水 (塩素の影響)、蒸留水、を用いた。

・ サイズの効果

凍結濃縮への氷の大きさの効果を評価するために、三通りの異なる大きさの氷を作製した。融解過程の測定には、小 (1.0 mL)、中 (13.0 mL)、大 (65.5 mL) を用意した。大は球形状、中および小は四角形状とした。測定に要する融解水の量を確保するため、総体積を一定として評価した。一方、凍結過程は大を用いた。なお、製氷皿は市販品から選定して使用した。

・ 凍結温度の影響

凍結時の周辺温度は凍結速度に影響を与えるため、凍結濃縮の効率にも影響を与える。本研究では、 -20 、および -70 に設定した冷凍庫を用いた。

・ 融解過程および凍結過程の測定手順

製氷皿に溶液を充填し、冷凍庫内で保管した。

融解過程の場合：一晩冷凍庫内で保管後に冷凍庫から取出して測定を開始した。室温下で融解した水滴を回収して pH を測定した。融解した水は外周から順に 4 段階に分けて回収した。周辺温度を調節しながら 30 min ごとに測定し、約 2.5 h 後に測定を完了した。

凍結過程の場合：球形状の製氷皿では、外周から内側へ向かって凍結が進行する。凍結開始からの時間経過と氷厚さの関係を指標として、未凍結の濃縮溶液の pH を測定した。本研究で用いた容器では、冷凍庫に入れてから 200 min 後から pH 測定を開始し、中心部近郊が凍結に至るまで測定を継続した。

(2) 凍結濃縮による pH 変動の自動計測システムの構築

前述の基礎データは、比較的長い時間間隔で測定した結果であり、凍結および融解に伴う測定値の変動を短い時間間隔(例えば秒単位)で取得できたわけではない。凍結および融解の進行に伴う pH 変動を短い時間間隔でモニタすることで、凍結に伴う pH 変動の動態を明らかにできると期待できる。そこで、温度制御にペルチェ素子を用いて、凍結・融解を逐次制御しながら pH をモニタできる測定システムの構築を試みた。融解時の測定システムの構成図を Fig.1 に示す。また、凍結・融解の状態をモニタするために、画像により変化を記録できるようにして、温度、および pH との関係性の取得を試みた。

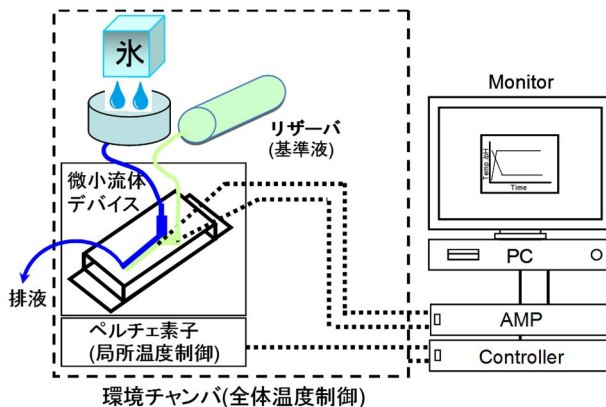


Fig. 1. 融解時の pH 測定システムの構成図

4. 研究成果

本研究では、ISFET センサと微小流体デバイスを組み合わせた独自開発の pH 測定デバイスを用いて測定した。このデバイスには以下の特長がある。

- ・凍結水のような低緩衝能の溶液であっても、優れた応答性
- ・少ないサンプル消費量で測定可能
- ・微小流体デバイス内に流れを形成することによって、測定の誤差要因となる液間電位の影響を解消

研究期間を通じて得られた成果の要点を以下に列挙する。

(1) 融解過程における凍結濃縮による pH 変動の評価

測定した溶液の内、アルカリ性電解水、水道水は比較的大きな凍結濃縮が見られた。特に、アルカリ性電解水では最大 1.86 pH の変動が見られた。

(2) サイズの効果

氷の大きさによる凍結濃縮への影響は、3 種類のサイズで比較した。その結果、サイズの大きい氷の方が凍結濃縮による pH 変動は大きかった。

(3) 凍結温度の影響

凍結温度の影響は、-20 および -70 の二つの条件によって評価した。凍結濃縮による pH の変動は、凍結温度が高い場合の方が低い場合に比べて大きかった。ただし、凍結速度は凍結温度によって変動するため、凍結温度が低いことが凍結速度を早めたために凍結濃縮に伴う pH 変動が大きくなった可能性はある。

(4) 凍結過程における凍結濃縮による pH 変動の評価

氷のサイズ大を用いて、凍結の進行に伴う未凍結水の pH 変動を測定した。一定時間ごとに冷凍庫内の未凍結水を採取して測定を続けたが、現状において再現性のあるデータを得られていない。

(5) 溶液の種類および濃度の影響

これまでに測定した溶液に対して、成分、濃度によって凍結濃縮による pH 変動は大きく異なっていた。pH の変動には氷の大きさや凍結温度などの複数の条件が同時に影響を及ぼすと考えられる。現状において一般的な規則を見いだせておらず、さらなる研究が必要である。

これらの条件の下に評価した pH 変動の測定結果(一部の条件)を、Fig. 2 に示す。

(6) 自動計測システム

前述のように、凍結濃縮に伴う pH 変動をモニタできることは確認できた。融解過程におけ

る測定は妥当な結果を得られつつあるが、一方で凍結過程の pH 変動を再現性よく測定できていない。凍結過程および濃縮過程の双方に対して、測定の精度と信頼性を高めるために、自動計測システムの構築を進めてきた。これまでに、全体設計を完了し、試作機を構築したところである。

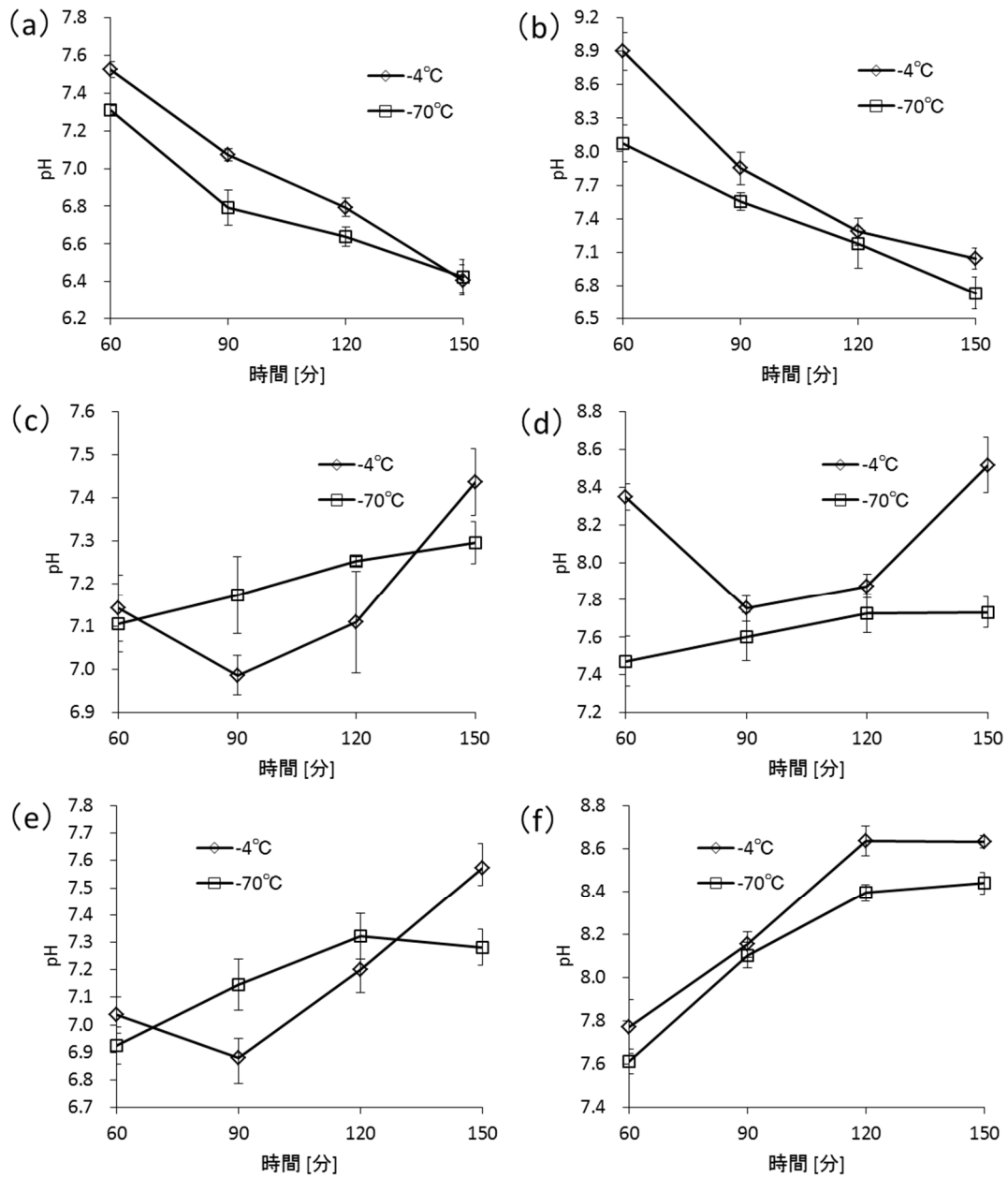


Fig. 2. 溶解過程の pH の変化 .(a)(b) 小 ,1.0 ml ,(c)(d) 中 ,13.0 ml ,(e)(f) 大 ,65.5 ml ,(a)(c)(e) 水道水 , (b)(d)(f) アルカリ性電解水 .

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Asahi Yonezawa, Miho Suzuki, Kohei Takeda, Akira Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Strength changes due to the immersion for poly(lactic acid) test pieces made from 3D printer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 2019 IEEE International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science	6. 最初と最後の頁 208-211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miho Suzuki, Asahi Yonezawa, Kohei Takeda, Akira Yamada	4. 巻 4
2. 論文標題 Evaluation of the Deterioration of the Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Structures Fabricated by a Fused Filament Fabrication 3D Printer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inventions	6. 最初と最後の頁 21
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/inventions4010021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Miho Suzuki, Asahi Yonezawa, Kohei Takeda, Akira Yamada	4. 巻 -
2. 論文標題 Evaluation of the strength characteristics of biodegradable polymer structures fabricated by a 3D printer using different nozzle scan patterns	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 2018 IEEE International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science	6. 最初と最後の頁 113-115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asahi Yonezawa, Akira Yamada	4. 巻 6
2. 論文標題 Deterioration of the Mechanical Properties of FFF 3D-Printed PLA Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inventions	6. 最初と最後の頁 1-1
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/inventions6010001	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山田 章, 瀬戸 将一朗, 米澤 旭
2. 発表標題 半導体イオンセンサISFETを内蔵した微小流体デバイスによるpH測定法と凍結濃縮現象解明への応用
3. 学会等名 第58回 日本生体医工学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 旭, 鈴木 美保, 武田 亘平, 山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで成形した充填率の低いポリ乳酸製試験片の分解に伴う強度特性の評価
3. 学会等名 第58回 日本生体医工学会大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤旭, 丹羽 亮介, 伊原 幸靖, 生津 資大, 山田 章
2. 発表標題 マイクロ曲げ試験法による生分解性樹脂の強度特性の評価
3. 学会等名 日本機械学会2019年度年次大会 講演論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤旭, 山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで成形したポリ乳酸構造物の分解に伴う強度変化へのプラズマ処理の影響
3. 学会等名 第27回日本コンピュータ外科学会大会特集号
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米澤 旭、岩田知浩、山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで成形したポリ乳酸製構造物の保管環境による強度変化の相違
3. 学会等名 第32回バイオエンジニアリング講演会論文
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 美保、武田 亘平、山田 章
2. 発表標題 3Dプリンターで成形した生分解樹脂製構造物の分解メカニズム
3. 学会等名 第57回日本生体医工学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木美保、 岩橋功樹、武田亘平、山田章
2. 発表標題 ポリ乳酸の保管条件の違いによる強度特性の評価
3. 学会等名 第36回日本ロボット学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米澤 旭、鈴木 美保、武田 亘平、山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで成形したポリ乳酸試験片の分解に伴う強度特性の検討
3. 学会等名 第36回日本ロボット学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木美保、武田亘平、山田 章
2. 発表標題 充填率の異なる3Dプリンタ製生分解構造物の分解に伴う強度特性の評価
3. 学会等名 第26回日本コンピュータ外科学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 3Dプリンタで作製した低充填率の生分解性構造物の機械的特性の評価
2. 発表標題 鈴木美保、米澤 旭、武田亘平、山田 章
3. 学会等名 第31回バイオエンジニアリング講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 美保、岩橋 功樹、武田 亘平、山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで加工したポリ乳酸の保管環境の曲げ強度特性への影響
3. 学会等名 日本機械学会東海支部第68期総会・講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米澤 旭、鈴木 美保、武田 亘平、山田 章
2. 発表標題 3Dプリンタで成形した充填率の低いポリ乳酸試験片の分解に伴う強度特性の検討
3. 学会等名 日本機械学会東海支部第68期総会・講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米澤 旭, 齋藤海真, 山田 章
2. 発表標題 冷凍保管された3Dプリンタ製ポリ乳酸構造物の強度特性
3. 学会等名 日本機械学会2020年次大会 講演論文集, J02118
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米澤 旭, 岩田 知浩, 竹本 航平, 日置 涼, 山田 章
2. 発表標題 作製方法の異なるポリ乳酸構造物の浸漬に伴う強度特性の相違
3. 学会等名 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第42回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米澤 旭, 山田 章
2. 発表標題 プラズマ処理による3Dプリンタで成形したポリ乳酸構造物の浸漬に伴う強度および親水性への影響
3. 学会等名 第29回日本コンピュータ外科学会大会, J JSCAS 22(4), p. 361
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------