

乾燥卵白フードインクを利用するレーザーフード3Dプリンタ開発

東京電機大学工学部生命科学系・教授 武政 誠

■ 緒言

電子レンジと冷凍食品の発明により、食の利便性が大きな変革を起こしたように、フードプリンタは大きな変革点にある。3Dプリンタは「デジタル設計した2次元形状に基づいて、厚みのある平面パターンを精密造形し、それらを多数積層する立体形状造形法」である。食品でも「味噌程度のペースト状食品(以後フードインク)を注射器から押し出してパターン化、積層を行う」ことにより、食材を2mm分解能で立体配置を行うことは、従来でも可能であったが、プリント可能な食感域は全食品中をカバーするまでには至っていない。

食感のプリント可能域を拡大するためには、「かたさ」を現在よりも数十倍増加させる事が必要であり、加熱によるタンパク質のゲル化が有望視されている。

現在残された課題のうち、特に食感のプリント可能領域の制約撤廃は、プリントの高分解能化で可能であり、本研究で実現すべく、レーザー式フード3Dプリンタの開発、また専用のフードインク開発を実施した。乾燥卵白の物性を活用することで、光硬化による高分解能3D造形が可能になるばかりか、高度な模造肉の構造を比較的安価に、レーザー加熱により高速に造形可能になると期待された。

■ 実験方法

レーザー照射による3Dプリント法の一般原理は確立されており、高分子材料はもちろん、金属3Dプリンタなど広い範囲で利用されている¹⁾。生体材料においても、吸光剤を利用することにより、高分子材料間の架橋反応を促進することで、3Dプリントが可能である、と報告されている²⁾。

本研究の目的であるレーザー式3Dプリンタの開発を短期間で確実に遂行するために、3Dプリンタのコア部分は、FDM方式の3Dプリンタをベースに、最小限の改造を行い、XYZステージはFDM式プリンタを流用して利用した。Reprapプロジェクト³⁾の成果物として、3Dプリンタ用の3軸ステージの制御回路、および制御ファームウェアはオープンソースとして広く公開されており、周辺分野においても迅速な装置開発が可能となっている。

現在普及段階にあるプラスチック材料用の3Dプリンタ用に多数の開発者の手で、必要な汎用技術開発が進められており、本研究にも応用が可能であった。立体物を、多数の薄い平面形状へと分割し、平面形状をプリントするための、G-codeを生成するための「スライサー」プログラムも同様に公開されている。本研究においても、これらのソフトウェア、機械設計、電子回路設計、およびそのファームウェアを流用して開発を行った。制御回路ファームウェアはMarlin⁴⁾を利用した。オープンソースのソフトウェアは改変せず、パルスモーターの制御信号に基づいて、レーザーをPWM駆動するための回路を本研究で開発、増設した。レーザー制御基板にワンチップマイコンが搭載されており、そのファームウェアについても開発したため、レーザー照射条件に関してはこちらで詳細な制御が可能となっている。

XYZステージとしては前述の通り、FDM式熱可塑性樹脂用の3Dプリンタキットを流用したが、通常安価なキットで利用されるPLA/ABSフィラメント用エクストルーダー部分を、PWM駆動の固体半導体レーザーへと置き換える事でレーザー式フード3Dプリンタの原型とした(図1)。固体半導体レーザーを採用した理由は、XYZステージによる移動時に位置決め精度向上のため、慣性質量低減を重要視した点にある。比較的高出力、入手の容易さも鑑みて、比較的軽量である空冷式半導体レーザーが最適であると考えられた。本分野において使用実績のある可食吸光剤である、タートラジン²⁾を利用し、吸収波長に対応する $\lambda=450\text{nm}$ の半導体レーザーを利用した。公称最大出力は2Wである。

フードインク開発については、タンパク質の選定と色素の選定を独立して実施した。タンパク質は、可食、安価であることは将来性を見越して必須条件とし、また立体造形後に幅広い食感を達成するために乾燥卵白粉を選定した。これは食品添加剤として広く利用され、安価に入手可能なこともあるが、かみごたえのある食感も含めて、多様な物性を産みだすことが可能であることが選定理由であ

る。卵白粉にレーザーを照射して直接凝固させることも、波長によっては可能であると考えられるが、今回はレーザーの入手性や価格も考慮して、フードインクとしては、レーザー波長を吸収する色素を併用する方向で検討した。レーザー式3Dプリンタのインク補助剤として報告²⁾があった食用色素であるタートラジンを併用したフードインク開発を行った。タートラジンの化学構造と吸光度スペクトルを図2、3に示す。

卵白フードインクに波長450nmのレーザー光を吸収された際、フードインクが硬化することが確認された(後述)が、その際、フードインク内でどのような反応、または物性変化がタンパク質に生じているか、確認するために電気泳動実験を行った。具体的には、レーザー光照射前後により卵白タンパク質の性状に変化がないかどうかを電気泳動(還元下でのSDS-PAGE)分析により確認した。

インクの配合は、乾燥卵白30%(w/w)、タートラジン0.001%(w/w)の2成分を溶質とする水溶液である。タートラジンが及ぼす影響を確認するため、乾燥卵白単独の水溶液も測定対象とした。インクおよび乾燥卵白水溶液に0.68W(実測値)のレーザー光を照射して得られた造形物と、今回の照射による発熱で達すると予想される83°Cでの加熱を、レーザーを使う事なく、ブロックヒーターで60分間加熱して得られた加熱ゲルについても、上記と同様のSDS-PAGE測定を実施した。還元剤として2-メルカプトエタノールを使用し、電気泳動では、ポリアクリルアミド4-20%のグラジエントゲルおよびラピダスミニスラブ電気泳動層AE-6530(アトー株式会社製)を用い、染色はクマシーブリリアントブルーG250で行った。

■ 結果と考察

3Dプリンタには様々な方式が存在するが、いずれも、平面形状を厚めのインクとしてパターンニングを行い、その上に、異なる(もしくは同一)形状をパターンニングする。この工程を繰り返すことで、厚みのある形状を造形する原理に基づいており、付加造形法(Additive Manufacturing, AM)と呼ばれる。フード3Dプリンタの場合では、ニードル先端の位置を設計通り変化させながら、シリンジに充填したフードインクをピストンで押し出すことで、AM式に造形を行うことが主流である。ピストンの代わりに、スクリュウを利用したモノポンプ等でペースト状のフードインクを送液する方法も存在する。いずれのケースにおいても、細径ニードルから吐出可能なレオロジー特性が必要となる。また、吐出後に設計通りの平面形状、さらには積層後に形状を保持するだけのレオロジー特性が必須となるため、3Dプリント可能なフードインクの物性に強い制約が存在する。

結果として、プリントされた食品の食感には制約が存在するため、フード3Dプリンタの応用範囲が制限される状況であった。この状況を解決するためには、造形後にプリント食品全体を加熱することや、造形中に加熱を行う方式も存在する。

今回、我々が開発したフード3Dプリンタは、レーザーでフードインクの局所加熱を行い、加熱硬化を生じさせることにより、上記のパターンニングを行う方式となっている。専用フードインクを開発し、前述のFDM式3Dプリンタを改造した、レーザー式フード3Dプリンタを利用した造形を試みたところ、PWM制御条件、つまりレーザーの照射強度を、フードインクのタンパク質、および色素の濃度と合わせて最適化することで、局所的にゲル化させることに成功した。造形速度条件も合わせて検討することで、平面内のパターンニング、および立体造形に成功した(図4)。

レーザー強度をPWM制御により変化させたところ、同一フードインクの利用にも関わらず、3段階に食感を変化させることに成功した(図5)。3Dプリンタでは、複数材料を使い分けることが可能であるが、装置が大型化しがちであり、また制御回路の構成上、2~3程度の材料が使用可能な上限となっていた。また、フード3Dプリンタにおいては、食感を構造異方性に基づいて創出するためには、異なる物性を有する複数のフードインクを併用することが重要であることから、食感設計に制限をかける状態となっていた。本研究で開発した、レーザー式フード3Dプリンタでは、単一材料からなる、1種類のフードインクを用いた場合でも、多段階(事実上無段階)のかたさを、部位ごとに調整することが可能であると示された。これにより、食感造形幅を大幅に拡大する道が拓かれた、と考えられる。

また、圧縮試験結果として最大荷重として評価した「かたさ」は、ステーキ肉並みの値を達成し、従来法のフード3Dプリンタと比較して食感のプリント可能領域を数十倍拡大させることに、本研究で成功した。

レーザー照射でゲル化されたフードインクサンプル(図6レーン3および図7レーン3)と対照(図6レーン1および図7レーン1)サンプルに対する、電気泳動結果の比較から、卵白の主要なタンパク質であるオボアルブミン、オボトランスフェリン、およびリゾチームの一次構造はレーザー照射に

より破壊されないことが確認された。また、レーザー照射しても卵白タンパク質分子間のジスルフィド結合以外の共有結合による相互作用、すなわち重合が起きていないことが確認された。この点に関して、タートラジンの有無で違いは認められなかった。

また、レーザー照射でゲル化されたサンプル(図6レーン3および図7レーン3)とブロックヒーターの加熱だけでゲル化されたサンプル(図6レーン4および図7レーン4)を比較するとバンドパターンに差異が認められなかった。この結果より、レーザー照射によるゲル化は、照射による発熱に基づいた「加熱によるゲル化」であることが示唆された。

図6において、レーザー照射有無のインクを同じ時間加熱したレーン4と6(60分間)、レーン5と7(4分間)の比較により、レーザー照射するとその後の加熱による卵白タンパク質の凝集を促進することが確認された。これはレーザー照射による発熱のため分子間架橋により、みかけの分子サイズ、分子量が増大したことが原因と考えられた。図7においてはその傾向は認められなかったが、これはタートラジンが存在しておらず、加熱が十分でなかったためであると考えられた。

以上より、レーザー照射によるタンパク質の構造や分子間相互作用の変化は認められず、レーザー照射によるタンパク質の挙動はブロックヒーターでの加熱によるタンパク質の挙動と同一であることが、電気泳動により確認された。今後レーザー造形式フード3Dプリンタを今後実用化する際、今回の測定からは、通常の加熱調理と類似した物性変化であり、遜色ない安全性を有することが期待できる。

■ 要約

本研究で、(1)レーザー式フードプリンタの装置新規開発、および専用の(2)フードインク開発、に成功し、従来のフード3Dプリンタの問題点であった、造形精度と速度を同時に解決し、フードプリンタ実用化への道を拓いた。また、レーザーの照射条件制御と、タンパク質分子間架橋の最適化により、フードプリンタで問題となっている、プリント可能食感の領域拡大させることに成功した。特に、PWM制御によりタンパク質間の架橋を食品中の部位ごとに最適化させることにより、肉様の食感を産み出すことに成功した。具体的には、繊維様の構造を0.1mmスケールで創りこむことにより、構造異方性に由来する食感を造形可能となった。

■ 文献

1. "US Patent for *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*(Patent # 4,575,330 issued March 11, 1986)
2. Bagrat Grigoryan, Samantha J. Paulsen, Daniel C. Corbett, Daniel W. Sazer, Chelsea L. Fortin, Alexander J. Zaita, Paul T. Greenfield, Nicholas J. Calafat, John P. Gounley, Anderson H. Ta, Fredrik Johansson, Amanda Randles, Jessica E. Rosenkrantz, Jesse D. Louis-Rosenberg, Peter A. Galie, Kelly R. Stevens, Jordan S. Miller, "Multivascular networks and functional intravascular topologies within biocompatible hydrogels", *Science*, 2019, 364, (6439), pp. 458-464
3. Sells, E., Smith, Z., Bailard, S., Bowyer, A., & Olliver, V. "Reprap : the replicating rapid prototyper : maximizing customizability by breeding the means of production", *Handbook of Research in Mass Customization and Personalization.*, 2009.
4. *Marlin firmware*, <https://marlinfw.org>
5. 清水純平, 武政誠, フード3Dプリンタにより食感を作り出す, 日本農芸化学会2020年度大会トピックス賞

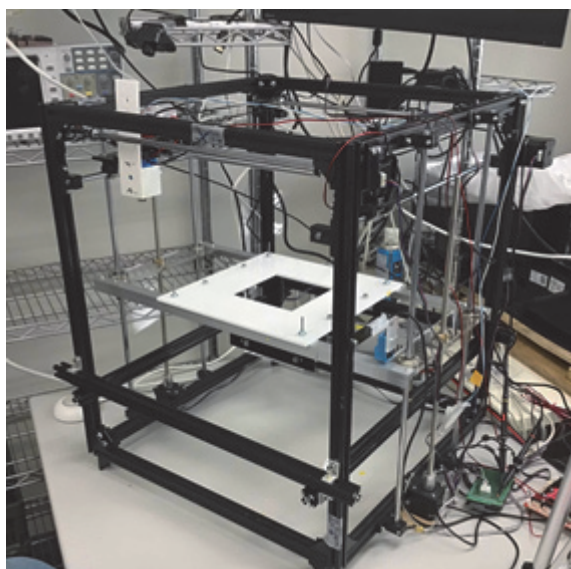


図1 開発したレーザー式3Dプリンタ

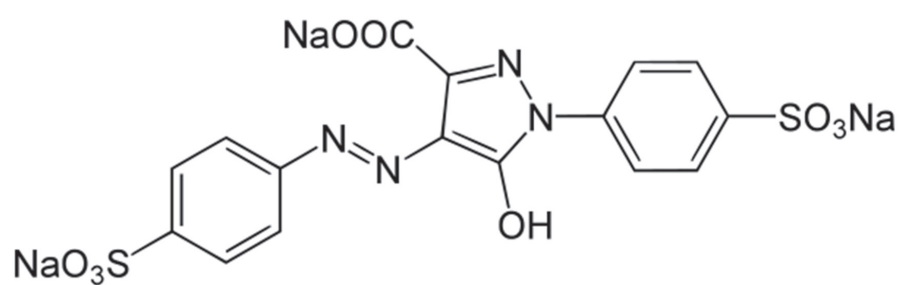


図2 光造形用フードインクとして開発した吸光剤、タートルジンの化学構造

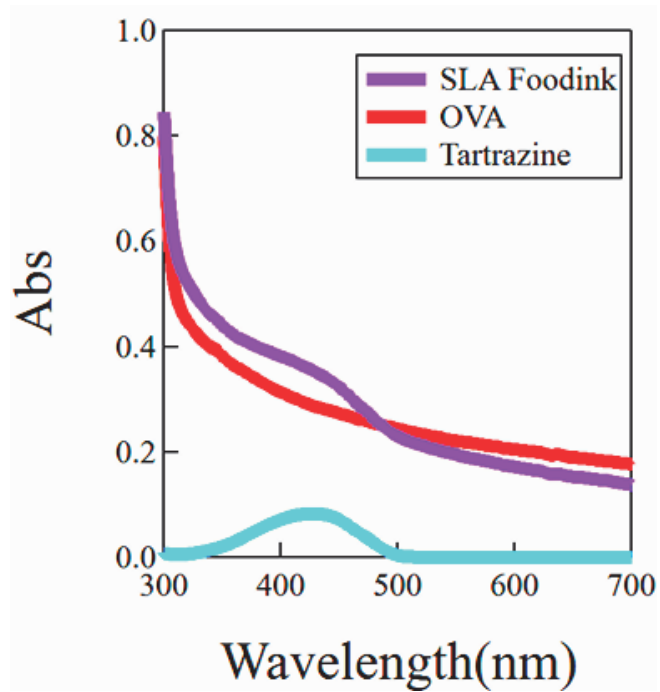


図3 フードインクの吸光スペクトル、卵白水溶液単独、タートラジン色素単独、卵白および色素混合物(フードインク)、吸光スペクトル。

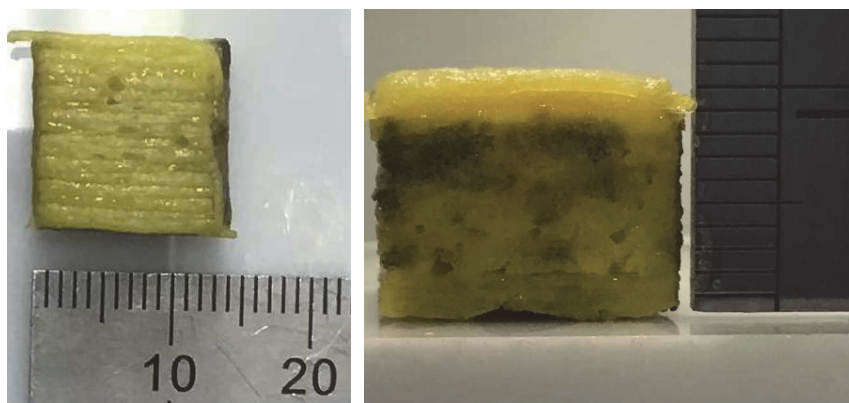


図4 開発したレーザー3Dプリンタで試作した食品

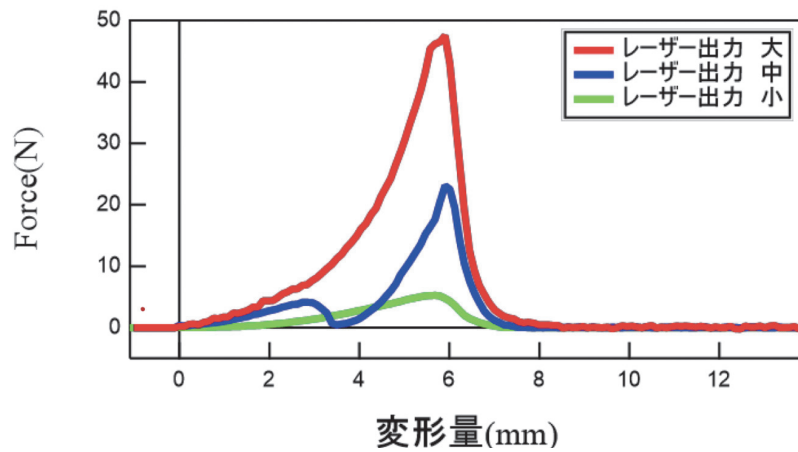


図5 テクスチャーアナライザで測定した、レーザー3D プリント食品の圧縮特性。10mm 厚の試験片を圧縮した際、PWM 制御による実効的なレーザー強度が増加するほど、の最大荷重も増加した。

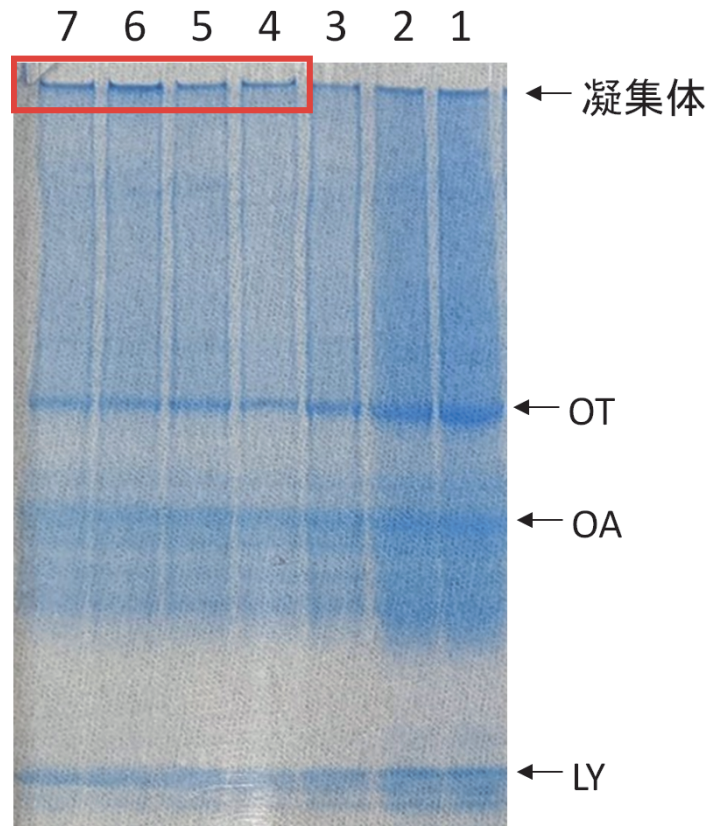


図6 電気泳動分析(光造形フードインク)OT；オボトランスフェリン、OA；オボアルブミン、LY；リゾチーム、1；コントロール、2；レーザー照射あり、液体部分、3レーザー照射あり、ゲル部(プリント造形物)、4：加熱ゲル(83℃、60分)、5；加熱ゲル(83℃、4分)、6；レーザー照射後加熱(83℃、60分)、7；レーザー照射後加熱(83℃、4分)

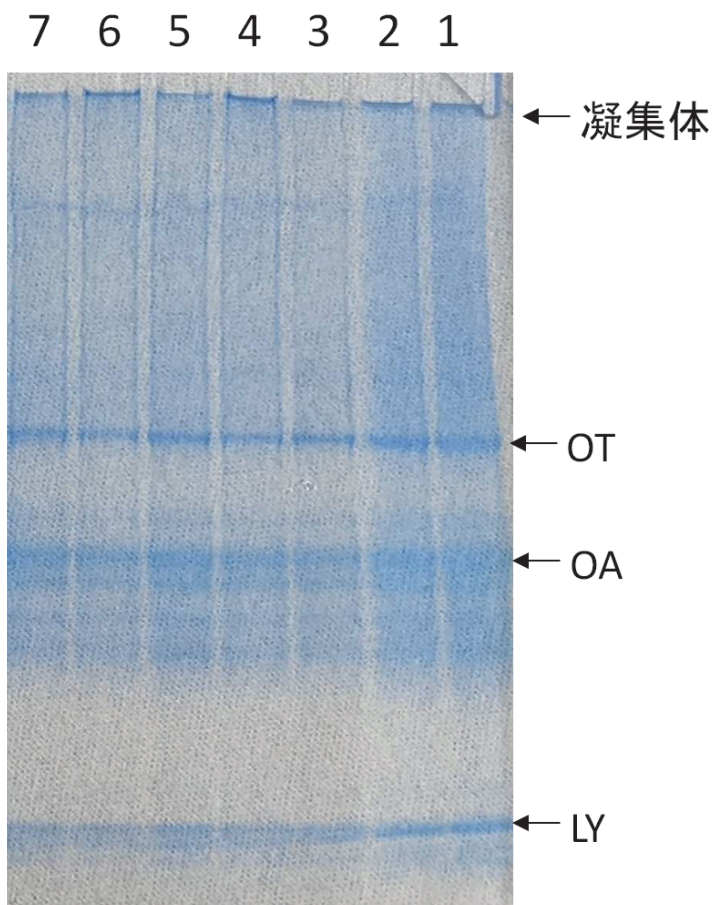


図7 電気泳動分析(乾燥卵白溶液)OT;オボトランスフェリン、OA;オボアルブミン、LY;リゾチーム、1;対照、2;レーザー照射あり、液体部、3;レーザー照射あり、ゲル部、4;加熱ゲル(83°C、60分)、5;加熱ゲル(83°C、4分)、6;レーザー照射後加熱(83°C、60分)、7レーザー照射後加熱(83°C、4分)