

和歌山県工業技術センター

研究報告

平成 30 年度

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋

研究報告発刊にあたって

「平成30年度研究報告」の冊子を発刊いたしました。

本冊子「平成30年度研究報告」には、平成27年度から29年度にかけて当センター研究員を中心として実施した研究から9報の報告書を収録しました。少しでも皆様のお役に立つ事ができれば幸いです。

なお、平成29年度に当センターで実施した研究事業は、

- ・ 所内選定による地域産業活性化促進事業21件
- ・ 所内選定によるコア技術確立事業3件
- ・ 県選定による未来企業育成事業2件
- ・ 県選定による農林水産競争力アップ技術開発事業4件
- ・ 経済産業省委託事業である戦略的基盤技術高度化支援事業1件
- ・ (国研) 農業・食品産業技術総合研究機構生物系特定産業技術研究支援センター委託事業である革新的技術開発・緊急展開事業(地域戦略プロジェクト)1件
- ・ (国研) 産業技術総合研究所委託事業である地域連携戦略予算プロジェクト1件
- ・ (公財) 廃棄物・3R研究財団廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究費助成制度1件
- ・ 日本皮革技術協会委託事業である環境対応革開発実用化事業1件
- ・ JST地域産学バリュープログラム1件
- ・ 課題解決型福祉用具実用化開発支援事業1件
- ・ 一般財団法人内藤泰春科学技術振興財団調査・研究開発助成事業1件
- ・ 県内企業からの依頼による受託研究17件

でした。

これらの概要については、平成30年11月に発刊した「和歌山県工業技術センター 平成29年度業務年報」にまとめていますので、御参照ください。

当報告書について、御意見や御質問などございましたらお気軽に御連絡ください。

連絡先 和歌山県工業技術センター 企画総務部 技術企画課
〒649-6261 和歌山市小倉60番地
TEL : (073) 477-1271
FAX : (073) 477-2880
ウェブサイト : <http://www.wakayama-kg.jp/>

(ウェブサイトにおいて、過去数年分の課題一覧やカラーで御覧いただける「研究報告」、
「業務年報」などのセンター刊行物を公開しています。)

目次

| | | |
|---|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | 県オリジナルウンシュウミカン「きゅうき」の貯蔵中における品質変化調査 野中亜優美、根来圭一、中地克之、中谷 章、岡室美絵子、水上 徹 | 1 |
| 2 | 中晩柑類の抗酸化能評価と品種間差異 野中亜優美、根来圭一、高垣昌史、岩倉拓哉、古田貴裕 | 4 |
| 3 | ウメ「翠香」の香りを活かしたシロップの調製 吉村侑子、片桐実菜、中村 允、土田靖久 | 6 |
| 4 | ウメ分散系食品の製造に向けたピューレ加工条件の検討 ～果肉の微細化が乳化安定性、分散安定性に及ぼす影響～ 片桐実菜、中村 允 | 8 |
| 5 | ゲル状食品のフレーバーリリース増幅技術に関する研究 片桐実菜、中村 允 | 11 |
| 6 | 最適化設計モジュールを用いた構造最適化手法の検討 上森大誠、小石英之 | 14 |
| 7 | 金属プレス加工における 3D プリンタの活用 花坂寿章、旅田健史 | 18 |
| 8 | 分子動力学計算の有効性調査 山下宗哲、森 一 | 20 |
| 9 | 未利用資源を虫よけ剤に活用するための研究 ～ 人工知能を用いた虫よけ植物スクリーニング手法の開発 ～ 藪内弘昭、橋爪 崇、石原理恵、河島眞由美、石井光代 | 25 |

県オリジナルウンシュウミカン「きゅうき」の 貯蔵中における品質変化調査

(食品産業部) 野中亜優美、根来圭一
(果樹試験場) 中地克之、中谷 章、岡室美絵子、水上 徹

要 旨

県オリジナル品種である「きゅうき」の越年出荷を目的として、簡易貯蔵試験を実施した。貯蔵果実について、一定期間ごとの香りの経時変化を GC-MS により分析した。その結果、貯蔵から1ヶ月程度は、香り成分の変化がほとんど無いことが分かった。また、貯蔵中に発生する貯蔵臭については、主要成分と考えられるジメチルスルフィドを対象として貯蔵中の経時変化を調べた。その結果、ジメチルスルフィドの発生量は極めて低く、1ヶ月の貯蔵試験中に発生量が増加する傾向も認められなかった。これらのことから、「きゅうき」の越年出荷が可能であることが示唆された。

1. 緒言

一般的に、1月以降に流通する主要なウンシュウミカンはじょうのう膜が厚いため、じょうのう膜の薄い早生品種のような食感及び食味を持つ果実が市場で求められている。ウンシュウミカンの県オリジナル品種である「きゅうき」は、2014年に品種登録された中生品種であり、じょうのう膜が薄く早生品種に近い良好な食味が特長である¹⁾。また、既存の中生品種より浮皮が少なく、果皮の傷みも比較的少ない。このため「きゅうき」を一定期間貯蔵することができれば、1月以降の新たな商材となる可能性がある。しかしながら、ウンシュウミカンの果実は貯蔵期間が長くなると、食用時に異臭として感じる「貯蔵臭」が発生することが知られている^{2,3)}。このため、ウンシュウミカンの一種である「きゅうき」を貯蔵後に流通できるか否かについては、この貯蔵臭発生の有無がその可能性を大きく左右する。

そこで本研究では、「きゅうき」を一定条件で貯蔵し、その間の主要な香り成分の経時変化を GC-MS で分析することで、貯蔵臭発生に関する解析を行った。

2. 実験方法

2.1 材料

材料には有田市宮原町内で栽培された12月上旬に収穫された「きゅうき」の果実を用いた。

2.2 貯蔵試験

収穫時期別の果実について、果樹試験場内の貯蔵庫及び冷蔵庫で貯蔵を行った。また処理区として、以下の4区を設定した。①4℃冷蔵区(4℃に設定した冷蔵庫内でコンテナを積み重ね貯蔵：平均温度 4.0℃、平均湿度 96.6%) ②9℃冷蔵区(9℃に設定した冷蔵庫でコンテナを積み重ね貯蔵：平均温度 9.0℃、平均湿度 96.2%) ③コンテナ区(貯蔵庫内でコンテナを積

み重ね、そのまま貯蔵：平均温度 8.9℃、平均湿度 70.6%) ④タイベック区(貯蔵庫内でコンテナを積み重ね、透湿性シート(タイベックソフト、デュポン社)で全体を被覆：平均温度 9.0℃、平均湿度 76.5%)

サンプリングは1週間ごとに行い、各処理区とも1月末まで貯蔵試験を行った。

2.3 香り成分分析

香り成分分析は、果実サンプルの果汁中に含まれている主要成分について GC/MS (GC 部：Agilent 7890A、MS 部：Agilent 5975C、加熱脱着部：Gerstel TDU/CIS4) により分析した。一般に香り成分は、固相や液相から揮発した低分子成分が、鼻腔や口中で感知されることにより「香り」として認識される。したがって、香り成分分析には、気相でガス化した成分をトラップするヘッドスペース法が採用されることが多い。しかしながらヘッドスペース法では、気相の成分のみを感知するため、それらの香り成分が果汁中でどのような機構により発生したか、あるいは、果汁中の香り成分がどのような変化を起こしているかを推察するためには十分な情報が得られないことがある。特に今回は、貯蔵臭と呼ばれる特定の成分の挙動解析を行い、これらの発生を抑制するための保存技術に展開することを主たる目的としたため、香り成分分析は、果汁そのものを分析する液打法を採用した。また、今回ターゲットとしていた貯蔵臭は、極めて微量であることが予想されたため、分析には加熱脱着法を用いた。加熱脱着法は、吸着剤に目的成分を吸着させた後、加熱により脱着し、その成分を濃縮する方法であり、高感度で分析したい場合に有用な方法である。吸着剤には、ガス化した成分を吸着するタイプや液体中の成分を吸着できるタイプ、さらに、脂溶性成分を吸着できるタイプ、親水性成分を吸着できるタイプに分類され

る。本研究では、対象とした香気成分がエステル類やジメチルスルフィドであること、果汁中から濃縮することが必要であることから吸着剤には、Gerstel 社製 Twister を用いた。搾汁した果汁 10mL を遮光ビンに分取し、内部標準としてシクロヘキサノールを 10ul 添加した後、Twister を投入し、室温で1晩香気成分を捕集した。その後、加熱脱着装置 (Gerstel TDU/CIS 4) を用いて、下記の条件で GC/MS 分析を行った。

○ガスクロマトグラフ: Agilent 7890A

- ・キャピラリーカラム: DB-WAX (30mX250 μ mX0.25 μ m)
- ・注入口温度: 240°C
- ・注入口モード: スプリット (スプリット比 10:1)
- ・昇温条件: 40°C(5min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 230°C(20min)

○質量分析装置: Agilent 5975C

- ・イオン化モード: EI
- ・イオン源温度: 230°C
- ・イオン化エネルギー: 70eV

定量は選択イオン検出 (SIM) モードで行い、m/z62 を定量イオン、m/z47 を確認イオンとして用いた。

3. 結果と考察

3.1 「きゅうき」の香気成分

一般的に、ウンシュウミカンの香気成分の主成分はテルペン系炭化水素類で、中でも多くの柑橘類に共通の *D*-リモネン (*D*-Limonene) が主成分となっている²⁾。きゅうき果汁について、GC-MS 分析を行ったところ、香気成分の主要な成分としてテルペン類である *D*-リモネン、 γ -テルピネン (γ -Terpinene)、ゲラニルアセトン (Geranylacetone)、 β -ミルセン (β -Myrcene)、*p*-シメン (*p*-Cymene)、リナロール (Linalool) が検出され、その他の微量成分としてエステル類、アルデヒド類が検出された。(表1)。

また、これらの主要成分の貯蔵期間中の変化について処理区別に表2から表5までに示した。

いずれの処理区においても、収穫直後と比較して貯蔵後にリナロール (Linalool) 及びゲラニルアセトン (Geranylacetone) が占める割合が低下する傾向が見られたものの、主要成分は貯蔵期間を通して大きな変化はなく維持されていた。果樹試験場で行われた官能試験の結果でも、いずれの処理区においても香りの変化は確認されなかった。これらのことから、「きゅうき」の食味に関わる香りについては、概ね問題なく6週後の1月末まで貯蔵できることが明らかとなった。一方、2月末までの3ヶ月間の貯蔵では、主要香気成分以外のエタノール、酢酸エチル (Ethyl acetate)、アルデヒド類 (*trans*-2-オクテナール (*trans*-2-Octenal)、*trans*-2-デセナール (*trans*-2-Decenal)、

ヘキサナール (Hexanal) 等) の増加が確認された。

また、これらの香気成分の経時変化に関しては、2シーズンに渡り調査することで、果実の年次変動が結果に影響しないことが示唆された。

表1 きゅうきの香気成分組成

| 化合物 | 内部標準比 | 組成比 (%) |
|-------------------------|---------------|---------------|
| テルペン類 | | |
| α -Pinene | 1.16 | 0.55 |
| α -Phellandrene | 0.43 | 0.20 |
| β -Pinene | 0.90 | 0.43 |
| β -Myrcene | 3.14 | 1.48 |
| α -Terpinene | 0.46 | 0.22 |
| <i>D</i> -Limonene | 156.88 | 74.03 |
| γ -Terpinene | 14.99 | 7.07 |
| <i>p</i> -Cymene | 2.11 | 0.99 |
| β -Elemene | 1.09 | 0.51 |
| α -Caryophyllene | 0.16 | 0.07 |
| α -Ionone | 0.71 | 0.33 |
| Linalool | 2.00 | 0.94 |
| β -Cubebene | 0.65 | 0.30 |
| Valencene | 1.39 | 0.65 |
| α -Farnesene | 0.66 | 0.31 |
| β -Ionone | 1.21 | 0.57 |
| β -Ionone epoxide | 0.43 | 0.21 |
| Geranylacetone | 2.69 | 1.27 |
| Geranyl acetate | 0.23 | 0.11 |
| アルデヒド類 | | |
| Hexanal | 0.23 | 0.11 |
| Heptanal | 0.22 | 0.11 |
| Nonanal | 0.61 | 0.29 |
| <i>trans</i> -2-Octenal | 0.21 | 0.10 |
| β -Cyclocitral | 0.35 | 0.17 |
| 2,4-Decadienal | 0.30 | 0.14 |
| エステル類 | | |
| Ethyl acetate | 0.37 | 0.17 |
| Diisobutyl adipate | 0.31 | 0.14 |
| Ethyl linolenate | 1.50 | 0.71 |
| ケトン類 | | |
| Hydroxyacetone | 0.24 | 0.11 |
| Nootkatone | 0.87 | 0.41 |
| 総数 | 196.49 | 100.00 |

表2 4°C冷蔵区における香気成分組成の経時変化
組成比 (%)

| 化合物 | 初期 | 2週間後 | 4週間後 | 6週間後 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| β -Myrcene | 1.08 | 1.44 | 1.20 | 1.33 |
| <i>D</i> -Limonene | 61.53 | 77.26 | 66.92 | 71.71 |
| γ -Terpinene | 6.94 | 8.45 | 6.51 | 7.65 |
| <i>p</i> -Cymene | 1.35 | 0.57 | 0.76 | 1.27 |
| Linalool | 2.57 | 0.82 | 0.71 | 1.28 |
| Geranylacetone | 6.15 | 0.71 | 1.48 | 2.75 |
| Others | 20.37 | 10.74 | 22.51 | 14.01 |

表3 9℃冷蔵区における香気成分組成の経時変化

| 化合物 | 組成比 (%) | | | |
|---------------------|---------|-------|-------|-------|
| | 初期 | 2週間後 | 4週間後 | 6週間後 |
| β -Myrcene | 1.08 | 1.49 | 1.42 | 1.33 |
| <i>D</i> -Limonene | 61.53 | 78.92 | 79.19 | 77.73 |
| γ -Terpinene | 6.94 | 7.97 | 7.63 | 7.13 |
| <i>p</i> -Cymene | 1.35 | 0.77 | 0.76 | 0.91 |
| Linalool | 2.57 | 0.76 | 0.47 | 0.78 |
| Geranylacetone | 6.15 | 0.73 | 0.60 | 2.18 |
| Others | 20.37 | 9.36 | 9.94 | 9.32 |

表4 コンテナ区における香気成分組成の経時変化

| 化合物 | 組成比 (%) | | | |
|---------------------|---------|-------|-------|-------|
| | 初期 | 2週間後 | 4週間後 | 6週間後 |
| β -Myrcene | 1.08 | 1.30 | 1.25 | 1.27 |
| <i>D</i> -Limonene | 61.53 | 67.81 | 72.37 | 66.54 |
| γ -Terpinene | 6.94 | 7.00 | 7.20 | 7.13 |
| <i>p</i> -Cymene | 1.35 | 0.60 | 0.59 | 0.64 |
| Linalool | 2.57 | 0.63 | 0.54 | 0.44 |
| Geranylacetone | 6.15 | 2.46 | 2.00 | 3.70 |
| Others | 20.37 | 20.21 | 16.04 | 22.61 |

表5 タイベック区における香気成分組成の経時変化

| 化合物 | 組成比 (%) | | | |
|---------------------|---------|-------|-------|-------|
| | 初期 | 2週間後 | 4週間後 | 6週間後 |
| β -Myrcene | 1.08 | 1.40 | 1.29 | 1.43 |
| <i>D</i> -Limonene | 61.53 | 74.32 | 73.90 | 73.88 |
| γ -Terpinene | 6.94 | 7.45 | 7.08 | 6.46 |
| <i>p</i> -Cymene | 1.35 | 0.63 | 0.76 | 0.75 |
| Linalool | 2.57 | 0.59 | 0.52 | 0.46 |
| Geranylacetone | 6.15 | 6.15 | 1.91 | 1.44 |
| Others | 20.37 | 13.69 | 15.00 | 15.13 |

3. 2 貯蔵期間中の貯蔵臭測定

長期間の貯蔵により発生する貯蔵臭の原因物質の候補には、ジメチルスルフィド、テルピネン-4-オール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、フェンチルアルコールなどが報告されており、特にジメチルスルフィドは主要な要因と考えられている。そこで、貯蔵期間中に発生するジメチルスルフィドを定量し、「きゅうき」の貯蔵臭の発生量をGC-MSにより調査した。表6に貯蔵期間中における果汁中のジメチルスルフィドの定量結果を示した。

果汁中のジメチルスルフィド濃度はいずれも低い値

を示しており、食味に対する最小感知濃度と言われている5ppmを遙かに下回る結果となった。このことから、貯蔵中の「きゅうき」の食味における貯蔵臭はほとんど問題にならないと考えられる。

表6 貯蔵期間中のジメチルスルフィド濃度

| 試験区 | 濃度 (ppb) | | | |
|--------|----------|------|------|-------|
| | 初期 | 2週間後 | 4週間後 | 6週間後 |
| 4℃冷蔵区 | — | 5.27 | — | 4.36 |
| 9℃冷蔵区 | 4.94 | 5.69 | 6.65 | — |
| コンテナ区 | — | 7.56 | 6.23 | 10.37 |
| タイベック区 | — | — | 7.65 | 4.74 |

(*「—」は検出限界以下)

4. まとめ

GC-MSを用いた香気成分分析により、「きゅうき」の保存期間中の香気成分挙動を明らかにすることができた。12月に収穫してから2月末まで貯蔵すると、テルペン類の組成比が減少していくことが分かった。一方、1月末までのサンプルでは、成分の変化はほとんど無いことが分かった。また、ジメチルスルフィドは、加熱脱着法においても検出されなかったことから貯蔵臭の生成はほとんど起こらないと考えられる。また、果樹試験場で実施された試食試験及びしなび果の発生試験の結果と本研究の結果とを総合的に評価し、「きゅうき」は、1月末までの越年出荷が可能であると判断した。

参考文献

- 1) 萩平淳也、田嶋皓、中地克之、山田芳裕 園芸学研究 第12巻 別冊1.
- 2) 下田満哉、山崎一矢、箆島豊 日本農芸化学学会誌 1980, 54, 271-273.
- 3) 下田満哉、古川 太、三宅正起、箆島豊 日本農芸化学学会誌 1981, 55, 23-30.
- 4) 郭 信子、上田悦範、黒岡浩、山中博之 園芸学会雑誌 1992, 61, 453-459.

中晩柑類の抗酸化能評価と品種間差異

(食品産業部) 野中亜優美、根来圭一、高垣昌史
(果樹試験場) 岩倉拓哉、古田貴裕

要 旨

本研究では、カンキツ新品種の育成を行うための交雑親を決定するため、22種類の中晩柑類について、カロテノイド及び抗酸化能 (H-ORAC、L-ORAC、SOAC) の測定を行った。その結果、カロテノイド量や抗酸化能は品種により大きく異なることが明らかになり、交雑親を選抜するための根拠を得ることができた。

1. 緒言

近年、中晩柑類を中心としたカンキツの品種構成は多様化し、他県では様々なオリジナル品種が登録され、ブランド化が促進されている。また、消費者の健康志向の高まりや食品の新たな機能性表示制度により、機能性成分への関心が一層高まっている¹⁻⁴⁾。そこで、和歌山県果樹試験場では、競争力の高いオリジナル品種の開発を目指し、機能性成分を多く含有した良食味な品種の育成に関する事業を開始した。当センターでは、育種目標に適した交雑組合せを決定するため、交雑親候補となる中晩柑類について、カロテノイド (β -カロテン、 β -クリプトキサンチン) 及び抗酸化能 (H-ORAC、L-ORAC、SOAC) の測定を行ったので報告する。

2. 実験方法

2018年1月までに果樹試験場で収穫適期に採取された22品種を供試した。採取した果実からアルベド及びフラベドを除去し、可食部を回転式ナイフミルで粉碎・均一化した後、 -25°C で凍結させた。引き続き凍結乾燥を行った後、ナイフミルを用いて粉末としたものを測定用試料とした。

各試料の抗酸化能 (H-ORAC、L-ORAC、SOAC) については、渡辺らの方法⁵⁻⁸⁾に従って測定を行った。また、カロテノイド2種 (β -カロテン、 β -クリプトキサンチン) については、ジューエルサイエンス株式会社技術資料⁹⁾に準じ、液体クロマトグラフィー (HPLC) を用い、下記条件にて測定を行った。

○HPLC : Agilent 1100 series

- ・溶媒 : アセトニトリル/メタノール=2/3(v/v)
- ・流速 : 1.5ml/min
- ・カラム : ODS カラム (150mm× ϕ 4.6mm)
- ・検出波長 : 455nm

なお、「カロテノイド2種の総量とSOAC」、また「フラボノイド5種の総量とH-ORAC」の相関関係については、EZR ver. 1.33¹⁰⁾を用いて統計解析を行った。ただし、カロテノイド総量及びフラボノイド総量についてはアークサイン変換した数値を用いた。

3. 結果と考察

22品種についてのH-ORAC、L-ORAC、SOACの結果を表1に示す。

表1 カンキツ品種の抗酸化能

| 名称 | H-ORAC | L-ORAC | SOAC |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------|
| | $\mu\text{mol TE} / 100\text{gFW}$ | $\mu\text{mol TE} / 100\text{gFW}$ | $\mu\text{mol } \alpha\text{-Toc} / 100\text{gFW}$ |
| 西之香 | 1,496 | 16 | 57 |
| みはや | 2,074 | 14 | 257 |
| 西南のひかり | 2,431 | 17 | 391 |
| はれひめ | 1,286 | 12 | 158 |
| 津之望 | 1,692 | 17 | 303 |
| はるみ | 1,700 | 16 | 174 |
| 天草 | 1,164 | 15 | 157 |
| TB12 | 2,492 | 20 | 404 |
| たまみ | 1,700 | 20 | 199 |
| スイートスプリング | 1,631 | 14 | 88 |
| 中野3号ボンカン | 2,113 | 14 | 157 |
| 興春ボンカン | 1,961 | 18 | 177 |
| べこばえ | 2,231 | 20 | 457 |
| あすみ | 2,166 | 17 | 203 |
| 和果試交雑 | 1,794 | 11 | 197 |
| 中間母本農6号 | 1,896 | 16 | 519 |
| タロッコ | 2,074 | 19 | 78 |
| 津之輝 | 2,481 | 13 | 470 |
| バレンシアオレンジ | 2,290 | 11 | 67 |
| 無繭己州 | 1,941 | 13 | 145 |
| ありあけ | 2,363 | 18 | 186 |
| たまみ×じゃばらNo.193 | 1,688 | 20 | 81 |

表1より、いずれの品種においても水溶性抗酸化物質の指標であるH-ORACの値が、脂溶性抗酸化物質の指標であるL-ORACの値に比べて高いことが分かった。これは、これらのカンキツ類に含まれる「酸素ラジカル吸収能に関与する成分」の多くが、水溶性であることを示している。こうした成分の代表として、フラボノイド類が知られているため、フラボノイド5種の含有量の合計値 (果樹試験場による測定値) とH-ORAC値の間で統計解析を行った。その結果、これらの間には正の相関がみられないことが明らかとなった。このことから、H-ORAC値には、フラボノイド類ではなく、ビタミンC等の他の水溶性成分の関与が強いことが示唆された。これらの成分は、交雑親候補の選定根拠と

なる可能性もあるため、引き続き詳細に調べていく予定である。

一方、抗酸化能の中でも「一重項酸素消去能」を示す SOAC は、カロテノイドやビタミン E などの脂溶性成分の関与が大きいと考えられている。そこで、カンキツ類に多く含まれているカロテノイド2種（β-カロテン及びβ-クリプトキサンチン）の含有量を測定し（表2）、SOAC 値との相関を調べた。その結果、これらの間には正の相関がみられたことから（Spearman の順位相関係数 $\rho=0.498$ 、P 値=0.0185）、カロテノイドがこれらのカンキツ類に含まれる脂溶性抗酸化成分の指標となることが示唆された。

表2 カンキツ品種のカロテノイド

| 名前 | β-クリプトキサンチン μg/100gFW | β-カロテン μg/100gFW |
|-----------------|--------------------------|---------------------|
| 西之香 | 309 | 6 |
| みまや | 590 | 71 |
| 西南のひかり | 986 | 157 |
| ははひめ | 696 | 63 |
| 津之望 | 756 | 84 |
| はるみ | 278 | 23 |
| 天草 | 272 | 22 |
| TB12 | 483 | 93 |
| たまみ | 187 | 62 |
| スイートスプリング | 89 | 16 |
| 中野3号ポンカン | 618 | 71 |
| 興春ポンカン | 637 | 49 |
| べこぼえ | 230 | 43 |
| あすみ | 716 | 34 |
| 和果試交雑 | 415 | 36 |
| 中間母本農6号 | 567 | 92 |
| タロッコ | 145 | 33 |
| 津之輝 | 1,400 | 175 |
| バレンシアオレンジ | 99 | 19 |
| 無核温州 | 583 | 69 |
| ありあけ | 1,036 | 47 |
| たまみ×じゃばら No.193 | 509 | 18 |

4. まとめ

本研究では、機能性成分を含有する県オリジナル品種を育成するため、育種母本として用いる品種の機能性成分含量及び抗酸化能を測定した。その結果、抗酸化能に寄与する水溶性成分は、フラボノイド以外にも存在していることが示唆された。一方、脂溶性成分としては、β-カロテンやβ-クリプトキサンチンの寄与が大きいと、抗酸化能の高い新品種を育成するためには、これらの含有量の高い品種が候補になることが分かった。今後、果樹試験場において、これらの基礎データと品種・系統との関連を考慮し、交雑親の選定を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 太田英明 *日食科工*, **2012**, *59*, 357-362.
- 2) 大江孝明、櫻井直樹、岡室美絵子、根来圭一、土田靖久、中西慶、細平正人 *園学研*, **2012**, *11*, 235-240.
- 3) 味村妃紗、後藤瞳、尾崎嘉彦、山西妃早子、矢野史子、三谷隆彦 *日本農芸化学会大会講演要旨集* **2005**, *100*.
- 4) 菅原晃美、澤井祐典、氏原邦博、後藤一寿、沖智之、須田郁夫 *日食科工*, **2014**, *61*, 39-44.
- 5) Watanabe, J.; Oki, T.; Takebayashi, J.; Takano-Ishikawa, Y. *Journal of Food Science*, **2014**, *79*, C1665-C1671.
- 6) Watanabe, J.; Oki, T.; Takebayashi, J.; Yamasaki, K.; Takano-Ishikawa, Y.; Hino, A.; Yasui, A. *Analytical Sciences*, **2012**, *28*, 159-165.
- 7) Watanabe, J.; Oki, T.; Takebayashi, J.; Yada, H.; Wakagi, M.; Takano-Ishikawa, Y.; Yasui, A. *Analytical Sciences*, **2016**, *32*, 171-175.
- 8) Takahashi, S.; Iwasaki-Kino, Y.; Aizawa, K.; Terao, J.; Mukai, K. *J. AOAC Int.*, **2016**, *99*, 193-197.
- 9) ジーエルサイエンス株式会社 *テクニカルノート LT028*.
- 10) Kanda, Y. *Bone Marrow Transpl.*, **2013**, *4*, 452-458.

ウメ「翠香」の香りを活かしたシロップの調製

(食品産業部) 吉村侑子、片桐実菜、中村 允
(果樹試験場 うめ研究所) 土田靖久

要 旨

我々は、特徴的な香りを有するウメの新品種「翠香」を用いたシロップの開発を行っており、昨年度は、シロップの香気が良好となる原料果実の熟度及び追熟期間を見出した。本年度は、香気成分の年次変動を確かめることを目的とし、シロップ中に含まれる香気成分を昨年度の結果と比較した。その結果、青果又は黄熟果で4日以上、完熟果で2日以上追熟した果実を用いることが最適であると判断した。

1. 緒言

ウメ「翠香」は、洋ナシ様やマンゴー様といわれる香りが特徴の新品種である¹⁾。しかし、「翠香」の香気成分に関する詳細な解析や香りを活用するための加工方法は、これまでほとんど検討されていなかった。

昨年度、「翠香」の香りを特徴付ける香気成分を機器分析と官能評価により分析し、「翠香」の香気に寄与の大きい5成分(寄与の大きい順に、酢酸-3-ヘキセニル、酪酸エチル、ヘキサン酸エチル、3-ヘキセン酸エチル、酢酸ヘキシル)を「翠香」の香気の特徴成分とした²⁾。次に、この5成分を指標に、加工品の代表としてシロップを一般的な製造方法で試作し、原料果実の熟度・追熟期間が加工後の香りに与える影響を評価した。その結果、青果で4日以上、黄熟果又は完熟果で2日以上追熟した果実を用いることで「翠香」特徴香を持つシロップを調製できることが示唆された。

本年度は香気成分の年次変動を確認するため、昨年度と同様に各熟度・追熟期間別の果実を原料に用いてシロップを調製し、昨年度の結果と比較した。

2. 実験方法

2. 1 シロップの調製

2017年に和歌山県うめ研究所ほ場植栽の「翠香」の青果、黄熟果、完熟果を採取し、20℃で一定期間追熟した。-30℃に保管した試験果実約1.5kgと等量のグラニュー糖を果実酒瓶に入れ、1kgの重しを載せ、5日間20℃で静置した。次に重しを500gに変え、それ以降毎日攪拌し、グラニュー糖を完全に溶解させた。調製開始日から7日目に果実を取り出し、得られたシロップを試験試料とした。

2. 2 GC/MS分析

既報²⁾の方法に従い行った。内部標準としてシクロヘキサノールを終濃度10ppmになるように添加した。

3. 結果と考察

昨年度調製したシロップと今年度調製したシロップの香気成分を比較したところ、検出された香気成分の種類に大きな変化はなかった(図1)。また、昨年度特定した特徴成分5成分に注目してそのピーク面積を

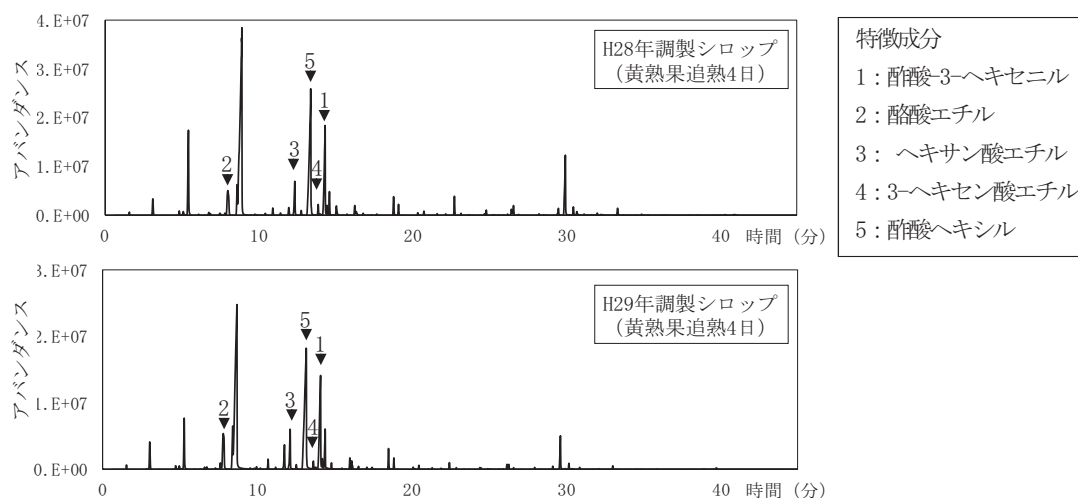


図1 昨年度及び今年度調製したシロップ中の香気成分の比較(黄熟果追熟4日)

比較したところ、熟度の進行と追熟期間の経過に伴って各成分の量が増大する傾向も同様であった(図2)。各熟度、各追熟期間における特徴成分量の年次変動を比較すると、黄熟果追熟2日のシロップでは、今年度の試料の方が昨年度よりも含まれる特徴成分の量が5成分全てにおいて少なかった。それ以外の試験区には大きな差はなかった。したがって、これまでの結果から、青果又は黄熟果で4日以上、完熟果で2日以上追熟した果実を用いると「翠香」特徴香を持つシロップを調製できることが分かった。

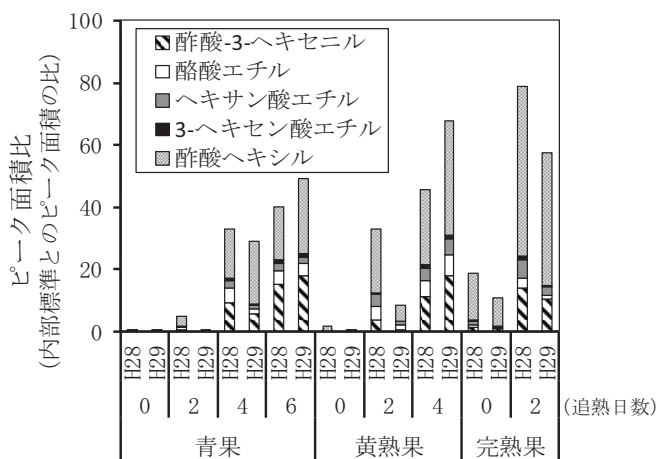


図2 昨年度及び今年度調製した各熟度・追熟期間別のシロップ中の特徴成分の比較

4. まとめ

ウメ「翠香」の特徴香を活かした加工品の開発を目的に、加工品の代表としてシロップを試作し、香気成分を評価した。2年間の結果から、青果又は黄熟果で4日以上、完熟果で2日以上追熟した果実を用いると「翠香」特徴香を持つシロップを調製できることが分かった。今後、これらの条件を用いて実生産スケールでの製造試験を検討していく予定である。

5. 謝辞

本研究は、国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 生物系特定産業技術研究支援センター「革新的技術開発・緊急展開事業(うち地域戦略プロジェクト)」の支援を受けて行った。

参考文献

- 1) 八重垣英明、山口正己、土師岳、末貞佑子、中村ゆり、京谷英壽、西村幸一、三宅正則、安達栄介、小園昭雄、福田博之、木原武士、鈴木勝征、内田誠 *果樹研報* **2014**, 17, 1-11.
- 2) 片桐実菜、根来圭一、赤木知裕、土田靖久 *平成29年度和歌山県工業技術センター研究報告*, **2018**, 8-10.

ウメ分散系食品の製造に向けたピューレ加工条件の検討 ～果肉の微細化が乳化安定性、分散安定性に及ぼす影響～

(食品産業部) 片桐実菜、中村 允

要 旨

本研究では、果肉を微細化したウメピューレを調製し、果肉粒度が分散系食品の経時安定性に及ぼす影響について調査した。本研究の結果、粒度が小さいほど、ピューレ分散液の分離・沈降は遅くなることが分かった。また、数十 μm 以下の粒度まで微細化することにより、高粘度かつ油滴径の小さな安定した乳化物が得られることが分かった。すなわち、果肉の微細化処理は、分散安定性や乳化安定性の向上に有効であることが明らかになった。

1. 緒言

分散系は、媒質（分散媒）にコロイド粒子（分散相）が分散して存在している状態を指し¹⁾、食品の多くは分散系である。例えば、マヨネーズのような乳化物は油と水の分散系であり、果肉入り飲料は果肉と水の分散系である。本来、混じり合わない分散媒と分散相が混在する状態は、エネルギー的に不利な状態にあり、分散系食品は多くの場合、時間が経つと分離してしまう。

一般的に、分散系食品は、分散媒の粘度を上げたり、分散相の粒度を小さくすることで分散状態を長期間保持できることが知られている²⁾。したがって、これらの食品では、長期間安定な分散状態を保つために、食品添加物を用いた粘度の調整や、機械的処理による分散相の微細化が行なわれることが多い。

和歌山県はウメの一大産地であり、ウメ加工業は本県の重要な産業である。近年では、ウメを活用した飲料や調味料、菓子類等、多種類のウメ加工品が開発されている。しかしながら、ウメ本来の風味の保持や物性調整等、加工に際する課題も多い。特に、ウメを用いた飲料や調味料をはじめとする、分散系食品の加工方法についてはこれまで十分に検討されていない。ウメの乳化性や分散性を効率良く高める加工方法を見出すことができれば、これらの食品の開発において有用な知見となると考えられる。

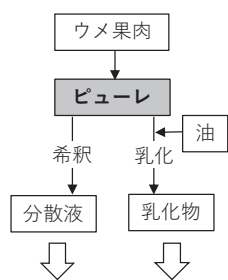


図1 ウメ分散系食品の製造フロー

本研究では、一般的な分散系食品に関する上記の知見を踏まえ、ウメ分散系食品の原料となる果肉ピューレ（図1）の粒度を調整し、乳化安定性や分散安定性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験果実

2017年に和歌山県うめ研究所ほ場植栽の「南高」完熟果を用いた。すべての果実は実験に用いるまで、冷凍保管した。

2.2 ピューレの調製

冷凍果実を一昼夜室温にて解凍した。この果実をパルパーフィニッシャー（上段スクリーンφ2 mm、下段スクリーンφ1 mm）を用いて、粉碎、裏ごしし、ピューレを調製した。

2.3 微細化ピューレの調製

上記パルパーフィニッシャーで調製したピューレ（ピューレ①）を、コロイドミル（スーパーマスコロイダーMKCA6-2、砥石#80、クリアランス-100 μm ；増幸産業（株））を用いて粉碎した（ピューレ②）。さらに、これを湿式微粒化装置（スターバーストミニ、200 MPa；（株）スギノマシン）を用いて微細化した（ピューレ③）。

2.4 分散系食品の調製

(1) ピューレ分散液（果肉分散飲料モデル）

ピューレ5 g と水 45 g を均一になるよう攪拌し、調製した。

(2) 乳化物（乳化食品モデル）

ピューレ16 g をシャフト型ホモジナイザー（回転数10,000 rpm）を用いて30秒間予備攪拌した。続けて、攪拌を行いながら、大豆油24 g を約8分間かけて添加した。さらに1分30秒間仕上げ攪拌を行い、乳化物を調製した。

2.5 経時安定性評価

(1) ピューレ分散液

分散液を 50 ml 容メスシリンダーに採取し、均一に

なるよう攪拌した後、室温に10分間静置し、さらに、4℃に移して48時間まで静置した。この間の沈殿と上清の分離界面の高さを経時的に記録した。

(2) 乳化物

調製後の乳化物を10ml容バイアルに採取し、4℃に保管して調製後2週間まで外観の変化を観察した。

2. 6 粒度分布測定

ピューレの粒度分布測定には、レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-3100; (株) 島津製作所) を使用し、屈折率1.60-0.10i でメディアン径を測定した。

2. 7 粘度測定

ピューレ及び乳化物の粘度測定には、B型回転式粘度計 (TV-10, 少量サンプルアダプタ取付; 東機産業 (株)) を使用した。試料温度20℃として0.5~100 rpmでの粘度を測定した。

2. 8 顕微鏡観察

ピューレ及び乳化物の微細構造は、光学顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果と考察

3. 1 ピューレの顕微鏡観察と粒度

ピューレの顕微鏡観察の結果を図2に示す。微細化前のピューレ (ピューレ①) 及びコロイドミル処理後のピューレ (ピューレ②) には長径約200 μm程度の細胞組織が観察され、粒度分布測定による平均粒度はそれぞれ380 μm、230 μmであった。一方、湿式微粒化装置処理後のピューレ (ピューレ③) ではこのような細胞組織は観察されず、これらの組織は破壊されていることが分かった。なお、ピューレ③の粒度は、粒度分布測定装置の測定下限付近にあり、正確な測定はできなかった。

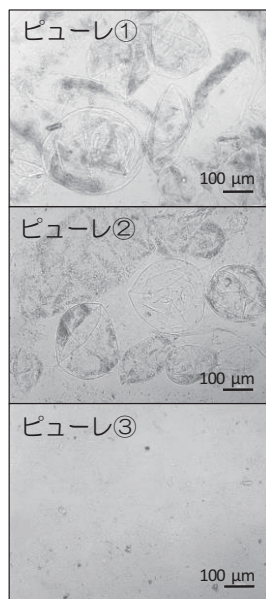


図2 ピューレの顕微鏡観察

3. 2 ピューレの粘度

各ピューレの粘度を測定した結果、微細化による粘度への影響はほとんど見られないことが分かった (図3)。

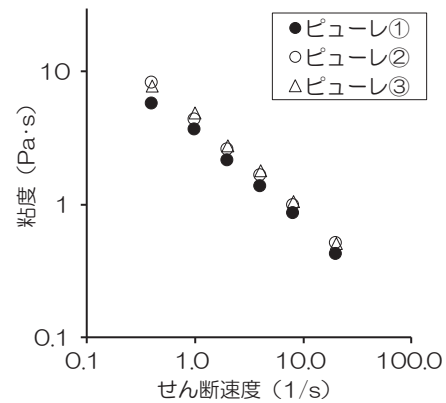


図3 ピューレの粘度

これまでの我々の研究結果では、果皮を含むウメピューレの場合には、微細化処理によりピューレの粘度が有意に高くなる結果が得られている (未発表データ)。これは、果皮由来の多糖類が微細化し、可溶化することが原因と考えている。一方、今回の試験のようにパルパーフィニッシャーで調製したピューレでは、作業の過程で大部分の果皮が除去されることから、微細化しても増粘効果が得られなかったと推察される。

3. 3 分散系食品の経時安定性

(1) ピューレ分散液

ピューレ分散液の経時安定性を評価した結果を図4に示す。この結果から、ピューレの粒度を小さくなるほど、果肉の分離・沈降が遅くなることが分かった。一般的に、分散状態の安定性は「分散相の粒度」及び「連続相の粘度」の影響を受けることが知られている。本実験においては、連続相であるピューレの粘度に大きな違いはないため (図3)、これらの分散安定性の違いは分散相である果肉の粒度の違いによるものと考えられる。

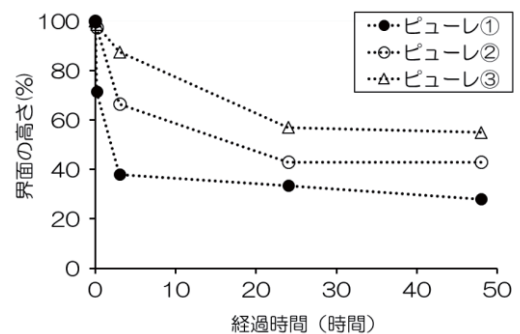


図4 ピューレ分散液の経時安定性

(2) 乳化物

乳化物の粘度測定の結果を図5に示す。ピューレ①及び②では、液状の低粘度の乳化物が得られた。一方、ピューレ③では、ほとんど流動性のない高粘度の乳化物が得られた。

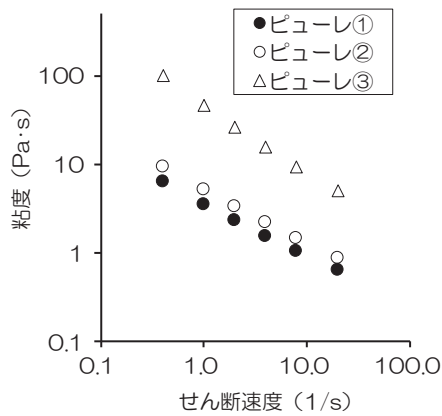


図5 乳化物の粘度

顕微鏡による観察の結果、ピューレ③の乳化物はピューレ①及び②と比べて油滴径の小さい安定な乳化物であることが分かった(図6)。また、この乳化物は、4℃で約2週間経過後も外観及び油滴径にほとんど変化が見られず、長期間安定な乳化状態を保つことが分かった。

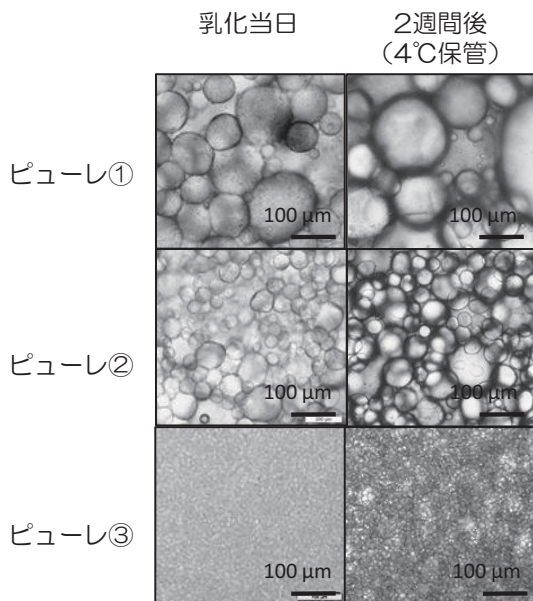


図6 乳化物の顕微鏡観察

ピューレの微細化により、乳化物の粘度及び安定性が変化した理由として、微粒子による乳化安定化現象(Pickering現象)が考えられる。この現象は、固体粒子が界面に吸着し、界面を安定化する現象として知られ、近年では微粉碎した米粉³⁾や複数の農産物⁴⁾でも報告がある。本研究では、数十μm以下まで微細化したウメ果肉微粒子が、同様の機構により油滴を安定化したと推察される。

また、乳化物を調製する際にピューレと油を高速で攪拌するため、特にピューレ③では、含有する多糖類が更に微細化、解繊され、乳化物を増粘することで安定性が向上したと考えられる。

4. まとめ

本研究の結果、ウメピューレを微細化することで、これを用いた分散系食品の安定性が向上することが分かった。

ピューレ分散液については、果肉の粒度が分散安定性に直接影響し、粒度が小さいほど分離・沈降は遅くなることが分かった。ただし、本研究では、粒度の最も小さいピューレ③でも数時間後には徐々に果肉が分離・沈降した。ピューレの微細化とともに、分散媒である水の粘度を調整し、さらに長時間分散状態を維持できないか、今後検討を行う予定である。

乳化物については、数十μm以下まで微細化処理したピューレを用いれば、乳化剤等の食品添加物を使用しなくても、極めて安定な乳化物を調製できることが分かった。

5. 謝辞

本研究は、農研機構生研支援センター「革新的技術開発・緊急展開事業(うち地域戦略プロジェクト)」の支援を受けて行った。

参考文献

- 1) 松村康生、松宮健太郎、宮本有香 *日本調理科学会誌*, **2010**, *43*, 206-212.
- 2) 鈴木敏幸 *色材*, **2004**, *77*, 28-35.
- 3) 松宮健太郎、奥野勇樹、松村康生 *食品科学工学会誌*, **2013**, *60*, 644-653.
- 4) 谷澤容子、矢吹実奈子、内海麻衣、松宮健太郎、松村康生、香西みどり *日本調理科学会誌*, **2018**, *51*, 26-36.

ゲル状食品のフレーバーリリース増幅技術に関する研究

(食品産業部) 片桐実菜、中村 允

要 旨

本研究では、ゲル状食品のフレーバーリリースを改善する新しいゲルの加工方法を検討し、ゲル中に香味成分を液体状態で内包する液体内包ゲルを考案、試作した。また、このゲルのフレーバーリリースを、既存の関連技術と比較した。その結果、液体内包ゲルはフレーバーの揮発・溶出速度において既存技術より優れていることが示唆された。

1. 緒言

食品のフレーバー（味と香り）とテクスチャー（食感）は、おいしさの二大要因と言われている。特に、食品の飲食中に感じる香りや味の強さはフレーバーリリースと呼ばれ、加工食品の開発設計において重要な要素となっている。

このフレーバーリリースの強弱は、テクスチャーにより影響され、例えば、ゲル状食品の場合にはフレーバーリリースが弱くなることが知られている¹⁾。そのため、こうしたゲル状食品には、香料や調味料を多く添加しなければならぬことが課題となっている。

一方、これまでのフレーバーリリースの増幅方法に関する研究報告によれば、フレーバーリリースは「①口腔内に拡散・接触する香味成分の量を増やすこと」及び「②食品中に香味成分を局在化させること」により増幅できるとされている。このうち、②の方法については、ゲルを内（分散相）と外（連続相）の二相構造として、香味成分を分散相側に局在化させる方法が報告されている（図1）²⁾。

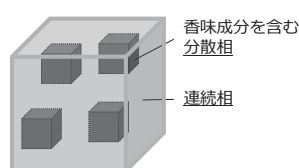


図1 香味成分局在化ゲル（ゲル内包ゲル）

この方法は、「香味増強のための添加物」や「香味抑制成分をマスキングするための添加物」を用いる手法と比べ、

- ・香味成分の種類に依存しないため適応範囲が広い
 - ・ゲル構造の設計のみでフレーバーを増幅できる
- など、優位性が高いと考えられる。

一方、この方法では、香味成分の局在化部（分散相）も「フレーバーリリースに乏しいゲル」のままとなっている。この分散相を「舌の上で拡散しやすい液体」にすれば、上記②に①の効果も加わることになるため、既存技術以上にフレーバーリリース増幅効果の

高い新たなゲル加工技術が開発できる。

これまで、このような液体を内包するゲルのフレーバーリリースに関する報告はなく、また、液体相を分散・内包するゲルの製造方法もほとんど知られていない。そこで本研究では、香味成分を液体状態で分散・内包する「液体内包ゲル」の作製方法を検討し、このゲルのフレーバーリリースについて既存技術との比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 液体内包ゲルの調製方法

分散相としてゼラチン5% (w/v) ゲル、連続相としてプロテアーゼ（プロテアーゼ P アマノ 3SD; 天野エンザイム）を0.04% (w/v) 含む寒天1% (w/v) ゲルを調製した。任意の大きさに細断した分散相ゲルと、ゲル化前（ゾル状態）の連続相ゲルを混合し、冷却、ゲル化させた後、40°Cに30分間静置し、酵素反応により分散相ゲルを溶解させた（図2）。

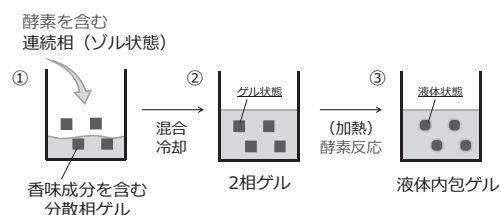


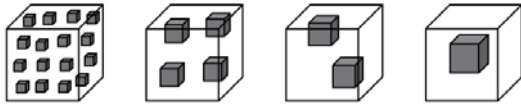
図2 液体内包ゲルの調製方法

2. 2 調製条件の最適化

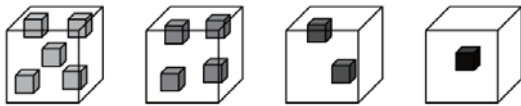
上記2. 1の方法で調製した液体内包ゲルの分散相に、フレーバーとして、市販の醤油をゲル全体の1% (v/v) となるように添加した。この液体内包ゲルを、①分散相のサイズが異なる場合（サイズ2~8 mm）又は②分散相の割合が異なる場合（割合5~50%, w/w）の種々の条件で調製し（図3）、フレーバーリリースに及ぼす影響を調べた。フレーバーリリースの評価は官能評価により行い、醤油を1% (v/v) となるように添加した寒天1% (w/v) ゲル（一相ゲル）を対象として、これより非常に弱い（—）、弱い（—）、変わらない

(±)、強い(+)、非常に強い(++)の5段階で評価した。

①分散相のサイズが異なるゲル



②分散相の割合が異なるゲル



分散相に香味成分(器油)をゲル全体の1%となるように添加した。
①分散相のサイズが異なるゲルでは、分散相の割合および香味濃度は同一であり、分散相のサイズのみが異なる。②分散相の割合が異なるゲルでは、分散相の割合の小さいゲルほど、分散相の香味の濃度は濃くなる。分散相のサイズは同一である。

図3 調製方法の最適化実験概要

2. 3 既存技術とのフレーバーリリース増幅効果の比較

本実験では、液体内包ゲルとゲル内包ゲル²⁾の、香りと味の増幅効果をそれぞれ比較することとし、ゲル内包ゲルは、上記2. 1の方法のうち、酵素を除いて調製した。また、液体内包ゲルとゲル内包ゲルのいずれも、分散相はアップル香料 0.5%(v/v) (香りの増幅効果評価時) 又はグラニュー糖 20%(w/v) (味の増幅効果評価時) を添加したゼラチン5%(w/v)ゲル、連続相は寒天1%(w/v)ゲル(液体内包ゲルのみプロテアーゼを0.04%(w/v)含む)とした。

フレーバーリリースの評価は、機器測定により行った。香氣成分については、分散相がゲルと液体の場合の香氣成分の拡散速度(香り立ちの速さ)を比較評価するため、図4に示す香氣成分の捕集系を構築した。

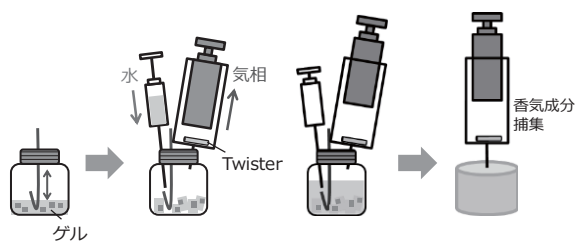


図4 ゲル破壊後の香氣成分の捕集系

この捕集系により、10 ml 容量のバイアル内で2 g のゲルを密閉状態で破壊し、一定時間経過後、このバイアル内へ水5 ml を注入すると同時に、バイアル内の気相5 ml を Twister (ゲステル社) を入れたガスタイトシリンジに吸引した。これを密栓して室温一晩静置し、気相内の香氣成分を Twister に捕集した後、GC/MS (GC 部: Agilent 7890A, MS 部: Agilent 5975C, 加熱脱着部: Gerstel TDU/CIS4) により分析した。香

料に由来する成分(酢酸ブチル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル)のピーク面積を解析し、比較した。分析条件は以下のとおりとした。

- ・カラム DB-WAX, 0.25 mmφ×30 m, 膜厚0.25 μm
- ・昇温条件 40°C (2分) →6°C/分→220°C (13分)
- ・注入方法 加熱脱着 スプリット (5:1)

また、味成分については、10 ml 容量のバイアルにゲル2 g と水5 ml を入れて密栓し、これを激しく攪拌してゲルを破壊した。さらに、ゲル破壊後の水を継続的にサンプリングし、フェノール硫酸法により糖濃度を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 液体内包ゲルの調製

本研究の結果、二相構造ゲルを2種類のゲル化剤を用いて調製し、連続相に分散相を分解する酵素を添加することで液体内包ゲルを調製できた。図5に示すゲルの断面写真では、液体内包ゲルのみ、ゲルの切断により液化した分散相が流れ落ち、分散相部分が空洞状態となっていることが確認できる。

これまでに、食品用の代表的なゲル化剤(寒天、デンプン、ジェランガム、κ-カラギーナン、ゼラチン)で同様の方法で液体内包ゲルを調製できることを確認している。

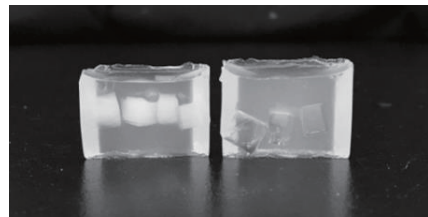


図5 ゲル内包ゲル(左)と液体内包ゲル(右)の断面

3. 2 調製条件の最適化

既存技術のゲル内包ゲルでは、分散相の割合をゲル全体の20~50%かつサイズを4 mm より大きく8 mm より小さい範囲に限定し、分散相の割合や大きさがフレーバーリリースの増幅効果に大きな影響を及ぼすことを報告している²⁾。液体内包ゲルについても同様の検討を行った。

まず、分散相の割合を固定し、サイズの違いによる影響を検討したところ、液体内包ゲルのフレーバーリリース増幅効果には、サイズの影響は小さいことが分かった(未発表データ)。液体内包ゲルでは、分散相の香味成分は、ゲルの咀嚼と同時に速やかに口中に溶出するため、サイズの小さい分散相が多数含まれるゲルであっても、サイズの大きい分散相が少数含まれるゲルであっても、分散相の総量(割合)が等しければ、大きな違いを生じないと考えられる。

次に、分散相の割合を変えて液体内包ゲルを調製したところ、分散相の割合が20%より多い場合は、ゲル

全体がゆるく崩れやすくなり、調製が難しいことが分かった。そこで、分散相 20%以下の割合で、フレーバーリリースの増幅効果が高くなる条件を検討した。その結果、表1に示すとおり、5~20%までの範囲で、香味成分の濃度が等しい均一な（一相の）ゲルと比較して液体内包ゲルでより強い香味が感じられ、特に10~20%としたとき最も強くなることが分かった。このことから、分散相を液体状態にすることで、既存技術より分散相の割合が小さくてもフレーバーリリースの増幅効果が認められることが分かった。この理由は、上記のサイズによる影響が見られなかった理由と同様に、分散相の液体の高い拡散性によると考えられる。ただし、分散相の割合が5%以下となる場合には、香味成分を含まない連続相の香味（無味無臭）が目立つようになるため、10~20%が最適な範囲となったと考えられる。

表1 「液体内包ゲル」と一相ゲルとの香味の強さの比較

| 液体内包ゲルの分散相 | | 香味の強度 |
|------------|-------------|-------|
| 割合 (%) | 香味成分の濃度 (%) | |
| 20 | 5 | ++ |
| 10 | 10 | ++ |
| 5 | 20 | + |

3. 3 既存技術とのフレーバーリリース増幅効果の比較

香りの増幅効果に関する酢酸イソアミルの分析結果を図6に示す。なお、これ以外の成分（酢酸ブチル、酢酸ヘキシル）についてもすべて同様の結果であった。

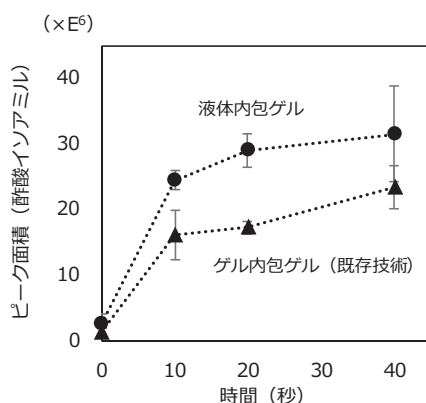


図6 ゲル破壊後の香り成分揮発量の変化 (平均値±標準誤差、n=3)

この結果から、少なくともゲル破壊後の約40秒後までは、香り成分の揮発量が液体内包ゲルで顕著に多いことが明らかになった。

次に、味成分に関する分析の結果を図7に示す。ゲル内包ゲルでは、味成分の溶出に一定時間要するのに対し、液体内包ゲルでは速やかに溶出することが分かった。

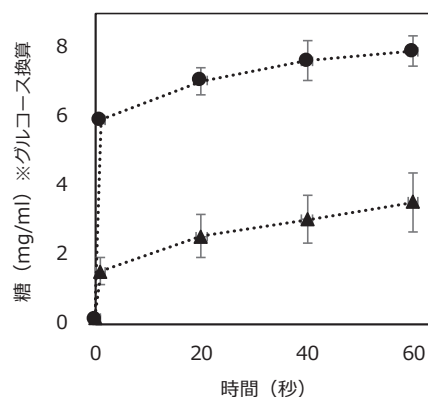


図7 ゲル破壊後の味成分溶出量の変化 (平均値±標準誤差、n=3)

これらの結果から、液体内包ゲルではゲル咀嚼後速やかに強いフレーバーを感じる事が示唆された。

4. まとめ

本研究では、ゲル状食品のフレーバーリリースを改善する新しいゲル加工技術について検討し、香味成分を液体状態で内包する液体内包ゲルを考案、試作した。

また、この液体内包ゲルのフレーバーリリース増幅効果が最大となる分散相の調製条件を特定し、既存技術より分散相の割合が小さくても増幅効果が認められることが分かった。さらに、機器測定によるフレーバーリリースの評価系において、液体内包ゲルは、既存技術に対してフレーバーの揮発・溶出速度に優れた効果のあることが認められた。

今後は、本技術の技術移転を見据え、具体的な製品を想定した検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 船見孝博 日本食品工学会誌 2012, 13, 1-12.
- 2) ゲル状食品及びその感覚強度増強方法 (特許 5940802 号) .

最適化設計モジュールを用いた構造最適化手法の検討

(機械産業部) 上森大誠、小石英之

要 旨

近年、構造・強度設計の分野では、製品の性能向上と製品開発期間の短縮を可能とする最適設計に注目が集まっている。本年度、当センターでも、ソフトウェアを始めとした設備面の整備を行い、有限要素法解析ソフトウェアと最適設計支援ソフトウェアとの連携による最適設計に取り組みことができる環境を整えた。そこで、本研究では、最適設計に対する技術レベルの向上を目的とし、2つのソフトウェアを連携させた構造最適化の事例を作成することにより、最適設計の手順や考え方について検討した。

1. 緒言

近年、構造・強度設計の分野では、有限要素法を用いた構造解析による構造物の性能予測だけでなく、要求性能を満たす部品形状を短時間で得ることを可能とする最適化手法が必要とされている。特に、2010年代に入ったころより最適設計機能が市販のCAE (Computer Aided Engineering) ソフトウェアに標準的に組み込まれるようになり、そのソフトウェアによって最適設計に取り組み始めた技術者が多い。

以上の背景より、本研究では、当センターが保有する汎用型有限要素法解析ソフトウェア『ANSYS』と汎用型最適設計支援ソフトウェア『OPTIMUS』との連携による構造最適化 (図1参照) の事例を作成することにより、最適設計の手順や考え方について検討した。

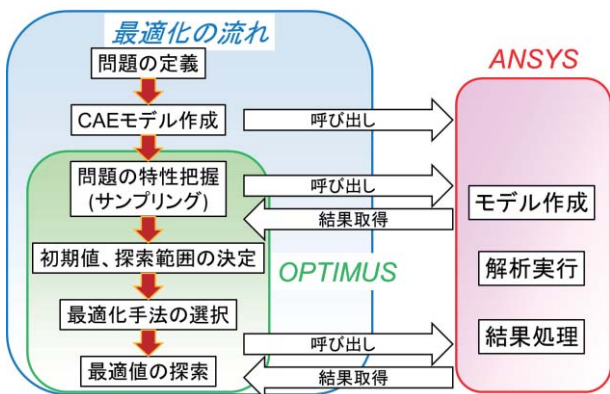


図1 『ANSYS』と『OPTIMUS』による最適化の流れ¹⁾

2. 実験方法

2.1 構造最適化の概要²⁾

最適設計の中で最適化を適用する対象が特に構造である場合を構造最適化と呼ぶ。構造最適化とは、予め決められた設計・境界条件から所望の性能を最大限得られる構造・形状を求める方法論であり、表1に示すように、①寸法最適化、②形状最適化、③トポロジー最適化の3種類に分類される。本研究では、このうち寸法最適化と形状最適化の両方を含んだ事例作成を

行った。

表1 構造最適化の分類

| 寸法最適化 | 形状最適化 | トポロジー最適化 |
|----------------|-----------|----------------------|
| 辺や厚さの寸法だけが変化する | 表面形状が変化する | 穴があいたり、埋まったりと形状が変化する |

2.2 寸法最適化・形状最適化の事例作成における課題設定

本研究では、寸法最適化・形状最適化の事例作成に際し、図2に示すようなホルダーと中空軸からなるブラケットを考え、以下のような課題設定を行った。

【課題設定】

ホルダーの4箇所をねじで壁に固定し、中空軸の先端に力5.0Nを加えた際に、ブラケットに生じる変形量、及び最大主応力が最小となるホルダーの最適形状を『ANSYS』と『OPTIMUS』との連携により求める。

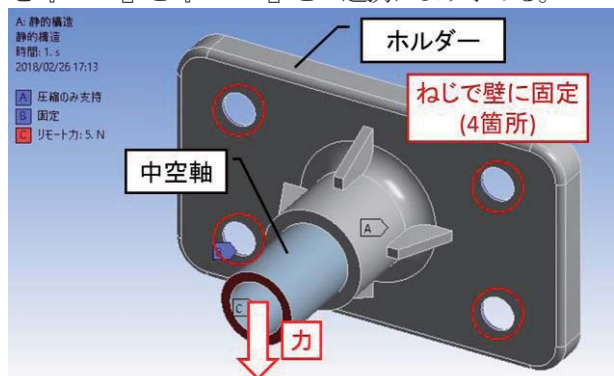


図2 課題概略図

2.3 『ANSYS』による構造解析

上述した【課題設定】を模擬するために構築した構造解析モデルの概略図を図3に示す。解析モデル作成

においては、ホルダーをねじで壁に固定した状態を固定支持<図3 [A]に該当>と圧縮のみ支持<図3 [B] [C]に該当>の境界条件で模擬することにより、ねじと壁のジオメトリ化を不要とした。また、ホルダーと中空軸の接触部分に関しては、両部品が完全に固着していると考え、ボンド接触とした。加えて、解析モデルの対象性を考慮し、1/2 モデルとすることでモデルの簡略化を図った。なお、要素に関しては3次元 SOLID 要素を使用し、要素サイズは1.0mmとした。また、構造解析で利用した、ホルダー及び中空軸の材料データを表2に示す。

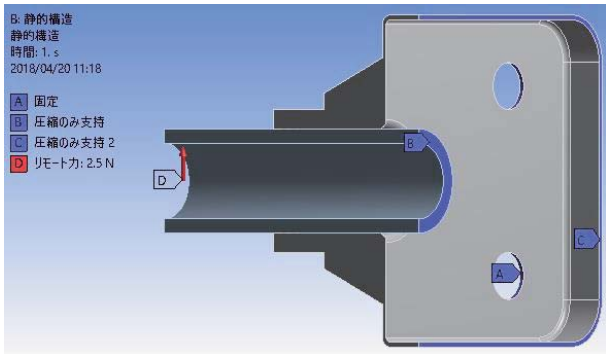


図3 構造解析モデル概略図

表2 材料データ

| 部品名 | 材料名 | 等方性弾性 | |
|------|--------|--------------------|-------|
| | | ヤング率 MPa | ポアソン比 |
| ホルダー | ポリエチレン | 1100 | 0.42 |
| 中空軸 | ステンレス鋼 | 1.93×10^5 | 0.31 |

2. 4 『OPTIMUS』による最適化解析

寸法最適化・形状最適化では、最適化解析を行う前に、解析者がまず最適化対象とする部品を考え、続いてその部品のどの部分の寸法を変更するのか、加えてその寸法範囲を考え、それぞれ設計変数、及び制約条件としてソフトウェアに入力する。本研究では、ホルダーを最適化対象とし、設計変数、及び制約条件を表3に示すように決定し、『OPTIMUS』に入力した。なお、表3の設計変数は、図4に示した箇所それぞれ該当する。

表3 入力パラメータ (設計変数、制約条件)

| 設計変数 | 初期値 mm | 制約条件 mm | |
|----------------------|-----------|---------|--------|
| | | 下限 | 上限 |
| P1-Holder_Rib_Fillet | 3.000 | 2.000 | 4.000 |
| P2-Rib_Radius | 7.000 | 6.000 | 8.000 |
| P3-Rib_Thickness | 0.500 | 0.250 | 0.750 |
| P4-Holder_Thickness | 1.000 | 0.500 | 1.500 |
| P5-Rib_Height | 8.000 | 5.000 | 11.000 |

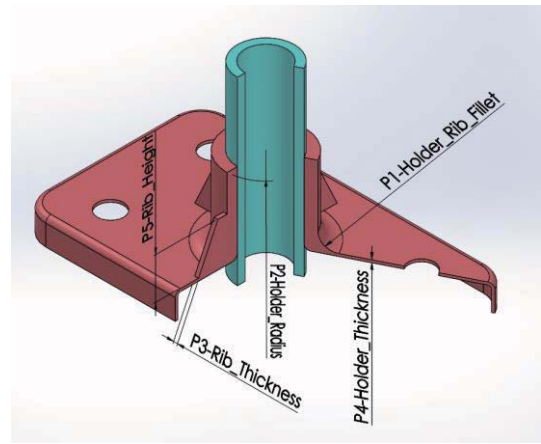


図4 設計変数

3. 結果と考察

3. 1 『ANSYS』による構造解析

構造解析の結果として、ブラケットの全変形量、及び最大主応力に関するコンター図を図5、図6に示す。これより、最大全変形量は0.4mm、最大主応力は10.5MPaであることが分かる。

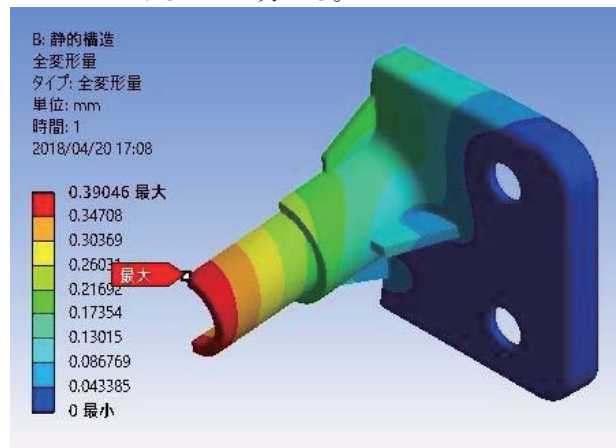


図5 変形量に関するコンター図

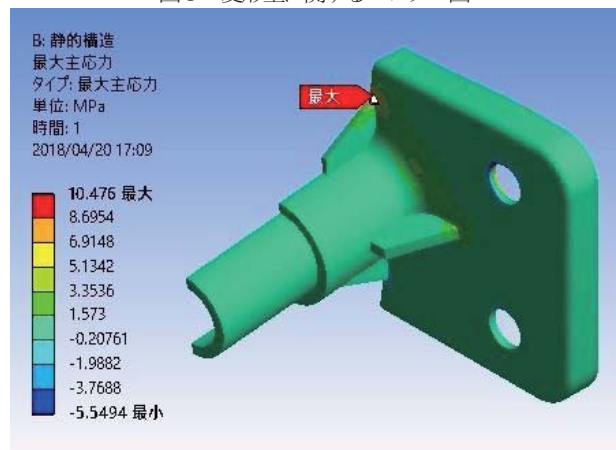
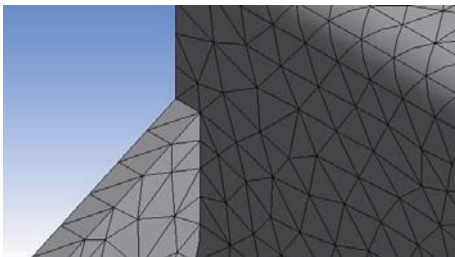


図6 最大主応力に関するコンター図

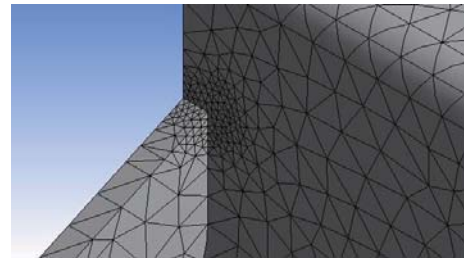
図6より、最大主応力は、ホルダーのリブの根元、すなわち形状が急激に変化している部分に発生してい

るため、この部分は特異点（理論的には無限大になる）の可能性が高い。特異点は、計算が収束しないために生じた点であり、実際の応力を反映しているわけではない。そこで、この部分が特異点であるかどうかを検証するために、図7に示すように最大主応力が発生しているリブの根元の要素サイズを変化させたときの要素サイズと最大主応力の関係を検証した（図8参照）。図8のグラフにおいて、横軸の距離は、グラフ内に示した図の経路に対し、リブの根元（①）に原点を設け、①→②の方向に一次元座標系 x を設けたときの座標値に対応している。図より、CASE に依らず、リブの根元 ($x=0$) で最大主応力が最大値をとっていることが分かるが、その値に着目すれば、CASE-1 は 10.5MPa、CASE-2 は 23.8MPa、CASE-3 は 32.9MPa となっており、リブの根元の要素サイズを小さくすればするほど応力値が大きくなっていることが分かる。これより、さらに要素サイズを小さくしていけば応力値も大きくなり、最終的には応力値が無限大になると推測できる。以上により、最大主応力が最大値を取っているリブの根元は特異点であるといえ、要素による離散化を必要とする有限要素法を用いた構造解析では正確な値を求めることができないといえる。

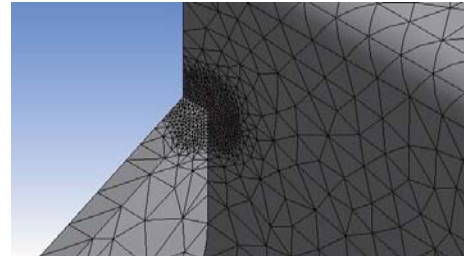
以上の考察より、本研究では、推定曲線法を用いてリブ根元の最大主応力値を推定した。推定曲線法とは、図7に示すように、縦軸に応力値、横軸に距離をプロットし、直線状態から外れる部分（特異点周辺）を無視して直線を延長した推定直線を作成し、直線と交点 ($x=0$) の値を推定応力値とする方法である。図10に示したように、一般的に断面内の応力は不均一な分布を示し、これは膜応力、曲げ応力、ピーク応力の3つの応力に分解することができる。このうち、ピーク応力は特異性を表す応力であるため、これを除外した膜応力と曲げ応力の和を求めれば、要素サイズに依存せず特異点の応力値を求めることが可能になると考えられる。実際、図9に示したように、膜応力と曲げ応力の和に関して、CASE-1 では 4.9MPa、CASE-2 では 5.8MPa、CASE-3 では 6.0MPa となっており、図8の結果とは異なり、CASE に依らずほぼ同じ値に収束していることが分かる。以上の考察より、本研究では、以降の解析において、CASE-2 の要素サイズでリブの根元の離散化を行った。



(A) CASE-1



(B) CASE-2



(C) CASE-3

図7 リブの根元の要素分割図

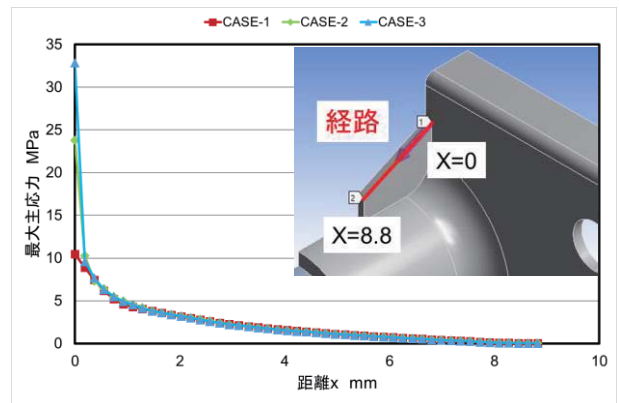


図8 リブに関する要素サイズと最大主応力の関係

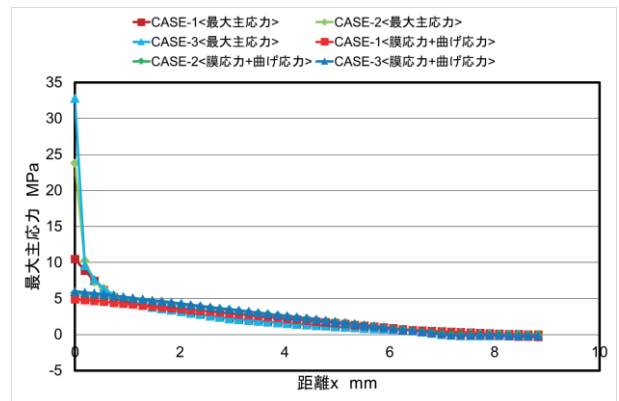


図9 最大主応力の推定曲線

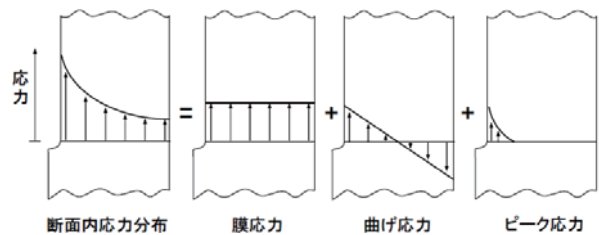


図10 断面に生じる応力の分類³⁾

3. 2 『OPTIMUS』による最適化解析

本研究で行った最適化の問題設定を以下にまとめる。

目的関数

全変形量、最大主応力（膜+曲げ応力）の最小化

設計空間（設計変数）

表3のとおり。

本研究では、図11に示すような実験計画法、応答曲面法、最適化解析法の3種類の手法から構成された応答曲面最適化法を用いた最適化を行った。

■ 実験計画法

- 設計空間全体から実験計画法により代表的な水準（設計ポイント）を選び出し、解析を実行する。



■ 応答曲面法

- 実験計画法で得られた結果を基に、応答曲面を作成し設計空間全体の挙動を推定する。



■ 最適化解析法

- 応答曲面上で、目的を満たす最適解を探索する。

図11 応答曲面最適化法の流れ

まず、実験計画法では、『OPTIMUS』により、設計空間全体から実験計画法の手法の一つであるラテン超方格法により代表的な設計ポイントを100点選び出し、そのポイントにおける変形量、最大主応力（膜+曲げ応力）を『ANSYS』により計算した。実験計画法の結果を表4に示す。表4は相関散布図であり、設計変数、出力値の全組み合わせに対する相関係数、ヒストグラム、散布図を表形式で表示したものである。表より、全変形量と膜+曲げ応力の間には非常に強い正の相関（相関係数=0.909）があることから、本研究で検討した問題は単一目的最適化問題であるといえる。

続いて、応答曲面法では、実験計画法で得られた結果を基に、応答曲面モデルを作成し、設計空間全体の挙動を推定した。応答曲面モデルとは、実験計画法で得られた不連続なサンプリングデータを連続的な曲面に近似させたモデルであり、このモデルにより応答の傾向を予測することができる。本研究では、全ての実験点を補間するモデルである Kriging、RBF⁴⁾により応答曲面モデルを作成した。作成した応答曲面モデルの精度を確認したところ、Kriging は 0.955、RBF は 0.978 であることが分かったため、本研究では以下 RBF による応答曲面モデルに対する最適化解析を行った。

最後に、最適化解析法では、最適化アルゴリズムを適用することにより、RBF による応答曲面モデル上で、全変形量、及び膜+曲げ応力が最小になる最適解を求めた。本研究で検討した問題は単一目的最適化問題であるため、最適化アルゴリズムには SAE (Self-Adaptive Evolution) を利用した。SAE は、遺伝的アルゴリズムベースの最適化アルゴリズムであり、初期値に依存せ

ず大域的に最適解を探索する手法である。SAE により求めた最適解と初期値との比較を表5に示す。これより、最適化によって、初期形状に比べ、全変形量、最大主応力（膜+曲げ応力）ともに 59%小さい値にすることが可能な形状を設計できたといえる。

表4 実験計画法の結果（相関散布図）

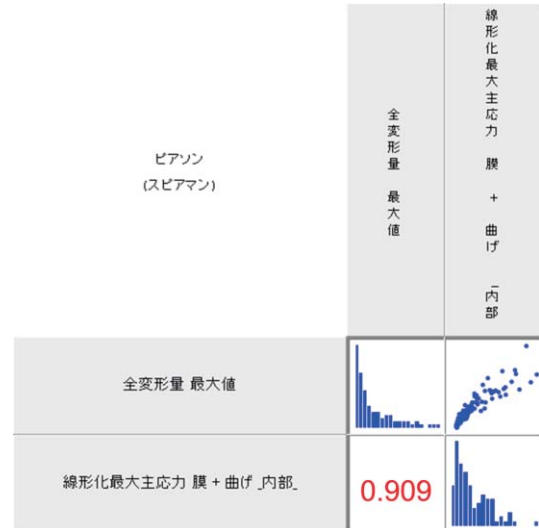


表5 最適値と初期値の比較

| 設計変数 | 最適値 (最適形状) mm | 初期値 (初期形状) mm | 制約条件 mm | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------|--------|
| | | | 下限 | 上限 |
| P1-Holder_Rib_Fillet | 3.998 | 3.000 | 2.000 | 4.000 |
| P2-Rib_Radius | 7.999 | 7.000 | 6.000 | 8.000 |
| P3-Rib_Thickness | 0.670 | 0.500 | 0.250 | 0.750 |
| P4-Holder_Thickness | 1.389 | 1.000 | 0.500 | 1.500 |
| P5-Rib_Height | 9.567 | 8.000 | 5.000 | 11.000 |
| 目的関数 | 最適値 | 初期値 | 差異 % | |
| 全変形量 mm | 0.158 | 0.387 | 59 | |
| 最大主応力 MPa | 1.757 | 4.282 | 59 | |

4. まとめ

本研究を通して、『ANSYS』と『OPTIMUS』との連携による構造最適化の事例を作成することにより、最適設計の手順や基本的な考え方を習得することができた。今後は、『ANSYS』と『OPTIMUS』を連携させた材料モデル同定システムの開発を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 西田崇 CAE における設計パラメータの最適解探索に関する研究 長野県工業技術総合センター技術報告, 2016, 11,51-53.
- 2) 西脇眞二他 トポロジー最適化(計算力学レクチャーコース) 丸善出版株式会社, 2013, 1-24.
- 3) 岩松史則他 原子力に関する疲労と原子力発電プラントの維持規格の概要 (一社)日本溶接協会原子力研究委員会 FQA 小委員会ナレッジプラットフォーム公開資料, 2015.
- 4) OPTIMUS アルゴリズムセミナー サイバネットネットシステム(株), 2012, 61-70.

金属プレス加工における 3D プリンタの活用

(機械産業部) 花坂寿章、旅田健史

要 旨

3D プリンタで作製した樹脂型を金属プレス加工用の簡易型として活用が可能かを検討するため、樹脂型と機械加工で作製した金属型を用いて、材料試験機による曲げ加工を行った。その結果、加工荷重が低く、曲げ半径が大きな加工で単発型の用途であれば活用できる可能性があることが分かった。

1. 緒言

3D プリンタによる加工は、デジタルデータ (3D CAD、CG データ) をもとに、樹脂や金属などの造形物を直接作製することができる製造技術の一つである。材料を積層することにより形を作るため、従来の造形手段である切削加工に比べ、形状に対しての制約は少なく、今まで製作できなかった製品形状や多くの工程を経て作られていた複雑な形状の物も製作できる。

製作された造形品は、製品の試作品として形状確認、機能チェックなどに用いられ、その他、治具や簡易型など幅広い業界に活用されている。当センターでは、主に樹脂成形品の試作品として企業の方に活用されており、今回これら造形品の他用途への活用範囲を広げるため、金属プレス加工用簡易型への利用を検討した。樹脂型、金属型を用いて曲げ加工を行い、型や加工板材の形状比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 曲げ加工条件及び方法

インクジェット方式の 3D プリンタ Objet Connex260 (Stratasys 製) で作製した樹脂型と機械加工で作製した金属型を用いて、材料試験機による曲げ加工を実施した。曲げ加工には、曲げ加工時の荷重による型への影響を調査するために V 曲げ加工と曲げ加工後の加工板材の形状寸法を比較するためにハット曲げ加工を実施した。樹脂型には VeroClear (Stratasys 製)、金属型には S45C 材を用い、3D プリンタと機械加工機で V 曲げ加工型とハット曲げ加工型を作製した (図 1)。また、これら型を装着できる試験装置 (図 2) を作製し、オートグラフ AG-100KND (島津製作所製) を用いて、試験速度 5mm/sec でパンチが下死点の位置に来るまで下降させた。その時、ダイにあたり加工荷重が上昇したところで終了とした。加工板材は、鋼板 (SPCC) を用いた 150mm×30mm×1.6mm、150mm×30mm×2.3mm、150mm×30mm×3.2mm の V 曲げ加工板材と 150mm×30mm×0.2mm の鋼板 (SPCC)、アルミ板 (A1050P)、銅板 (C1100P) を用いたハット曲げ加工板材を作製した。いずれも加工板材の中央部にパンチ先端部が当たるように配置し、樹脂型、金属型でそれ

ぞれ 3 枚ずつ曲げ加工を行った。なお、樹脂型は、V 曲げ加工用に板厚ごとの 3 種類、ハット曲げ加工用に材質ごとの 3 種類をそれぞれ作製し、交換しながら行った。金属型は、V 曲げ加工用とハット曲げ加工用でそれぞれ 1 個作製し試験を行った。

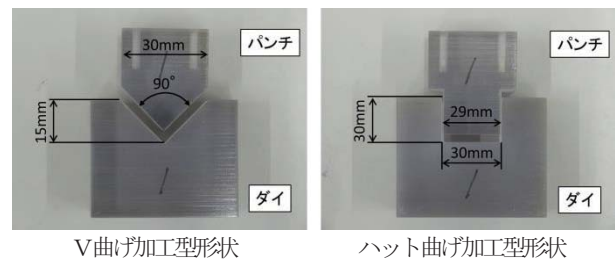


図 1 曲げ加工型

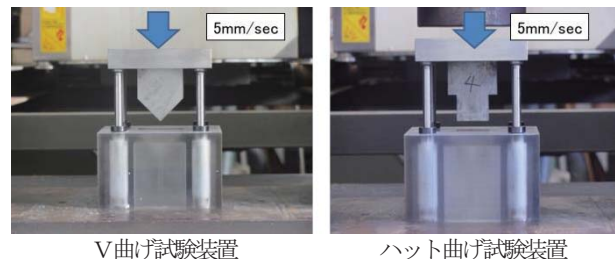


図 2 曲げ試験装置

2. 2 加工板材の計測方法

ハット曲げ加工後の加工板材の形状計測には、産業用 X 線 CT TOSCANER-24500twin (東芝 IT コントロールシステム (株) 製) を用いた。測定に際し、X 線出力 400kV、1.7mA、スライスエリア ϕ 150mm、スライス厚 0.5mm の条件で加工板材の撮影を行った。撮影時の姿勢は、図 3 に示すとおりとし、撮影中に加工板材が動かないように発砲スチロールを用いてロータリテーブルに固定した。その後、撮影データを解析ソフトに取り込み、座標計測モジュールにより測定した。

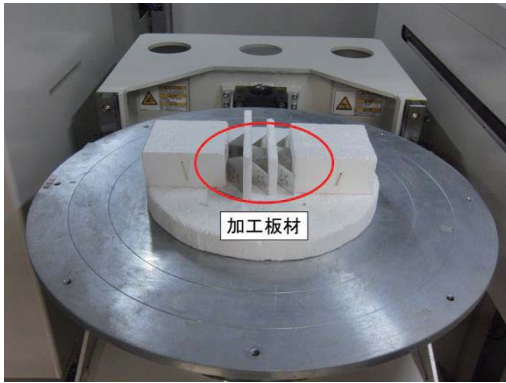


図3 曲げ加工板材の撮影

3. 結果と考察

3.1 V曲げ加工結果

図4は、V曲げ加工後の加工板材の形状を示す。金属型、樹脂型とも曲げ加工を行うことができたが、樹脂型には型の摩耗が確認された(図5)。3種類の板厚の中でも特に3.2mm厚の加工に用いた型の表面が摩耗しているため、加工荷重によっては複数回の加工は難しいと思われる。

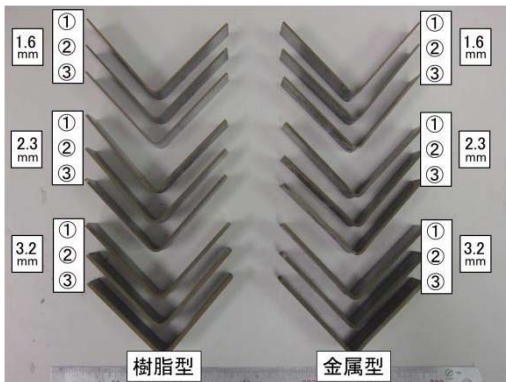


図4 V曲げ加工後の加工板材

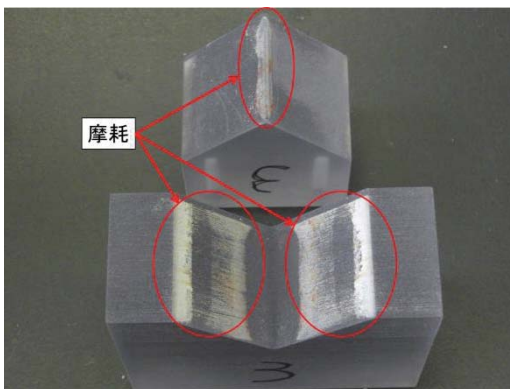


図5 V曲げ加工後の樹脂型 (3.2mm用)

3.2 ハット曲げ加工結果

表1は、加工板材の曲げ加工後の曲げ角度を示す。材質により形状精度に差が見られるが、薄板材を対象にしたことで、曲げ荷重が低く抑えられ、樹脂型でも

金属型と同じように加工することができた。しかし、加工板材のアルミ板、銅板、鋼板とも曲げ部のエッジがでていないことが確認された(図6)。樹脂型のパンチコーナ部に荷重がかかるため、樹脂型が変形し加工板材を加工することができなかったためと考えられる。そのため、曲げ半径の小さい加工には適していないと考えられる。

表1 ハット曲げ加工板材の曲げ角度

| 加工板材 | 樹脂型 | 金属型 | |
|------|-----|--------|--------|
| アルミ板 | ① | 35.12° | 27.52° |
| | ② | 32.27° | 30.95° |
| | ③ | 31.42° | 30.65° |
| 銅板 | ① | 21.11° | 20.43° |
| | ② | 20.68° | 21.11° |
| | ③ | 19.80° | 21.57° |
| 鋼板 | ① | 41.70° | 40.41° |
| | ② | 37.64° | 40.38° |
| | ③ | 39.23° | 39.52° |

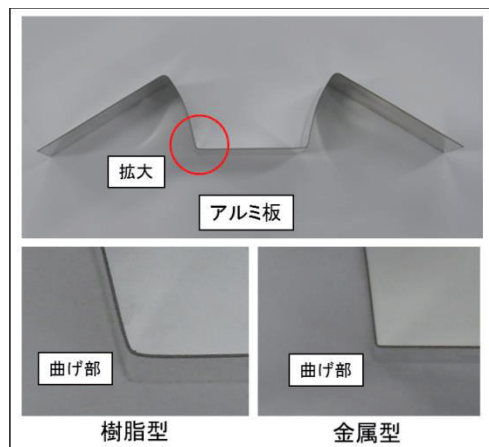
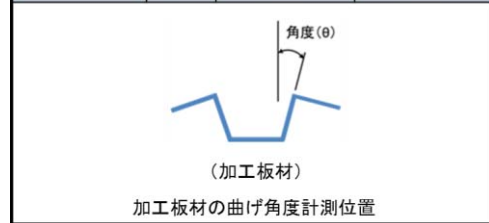


図6 ハット曲げ加工後の加工板材

4. まとめ

今回の実験結果から加工荷重が低く、曲げ半径の大きな加工で単発型の用途であれば活用できることが明らかになった。当センターでは、3Dプリンタの活用範囲を広げるとともに、企業においても多品種小ロット生産現場への簡易型として対応できるよう今後も引き続き調査検討していきたいと考える。

分子動力学計算の有効性調査

(化学産業部) 山下宗哲、森 一

要 旨

材料開発において各種材料の物性値を知ることは非常に重要であるが、これらの情報を得るために多くの費用と時間が費やされている。本研究では材料開発の効率化のツールとしての理論計算の有効性を調べることを目的として、分子動力学計算手法を用いた各種化合物の物性値の計算を行った。具体的には、分子動力学計算によるエポキシ樹脂のガラス転移温度と熱伝導率に関する計算を行い、実測と同傾向の計算結果が得られることを確認した。

1. 緒言

和歌山県内には、熱硬化性樹脂の原材料を供給する企業が複数存在する。こうした企業にとって、川下側ユーザーの要求に対応する材料の開発を行う上で、材料の物性値の情報は非常に重要である。従来これを知るためには実際に原材料をもとに硬化、成形した試験片の物性値を測定する方法が用いられてきた。しかし、これらは設備や専門知識が必要なことに加えて、多くの費用や時間がかかることが課題となっている。近年、材料開発を効率的に進めるための手法として、理論計算の材料開発への活用が行われている。このような背景のもと、和歌山県では計算化学に基づくものづくりの効率化を「ケミカルスマートものづくり」と命名し、県内企業での計算化学の利用促進に関する取組を実施してきた。本研究では熱硬化性樹脂の中でも多用途に及ぶエポキシ樹脂を対象とし、分子動力学計算による各物性値計算の有効性を調べることを目的とした。

本報告では、J-OCTA を用いたエポキシ樹脂の計算結果と実測値との比較について報告する。

2. 実験方法

2. 1 ガラス転移温度(Tg)の計算条件の検討

図1に計算の対象としたエポキシ樹脂のモノマーを示す。モノマーモデラを用いて各モノマーを United-Atom(UA)モデルで描画し、力場としてDREIDINGを用いて、分子力学計算により構造最適化を行った。なお、UAモデルは、炭素原子に結合した水素原子を省略し、CH、CH₂、CH₃等を一つの粒子とみなす手法である。架橋部位はエポキシ環を予め開いた構造として、NO-H(水素自動付加を避けるパーツ)とした。反応モデラにより架橋部位間が0.4nm以下になると結合する条件とした。各モノマー50個を密度0.7g/cm³で配置し、VSOPを用いた分子動力学法により表1の条件にて緩和・圧縮した後、架橋構造を作製した。作製した架橋構造についてCOGNACを用いた分子動力学法により、表2の条件で緩和・圧縮した後、J-OCTAのTg計算シナ

リオにより表3の条件で比体積とTgを計算した。

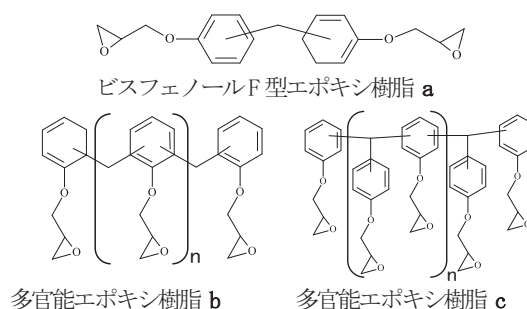


図1 Tg計算の対象としたエポキシ樹脂の構造

表1 架橋構造作製条件

| | 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|-------------|-------------------|-------------------|--------------|--------|-------------------|-----------|
| 緩和 | 2×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NPT | 1×10 ⁵ | 450 |
| 架橋構造 作製※ | 2×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NPT | 1×10 ⁵ | 450 |

※架橋構造作製については結合生成が飽和するまで複数回実施

表2 架橋構造緩和条件

| | 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|---------|-------------------|-------------------|--------------|--------|-------------------|-----------|
| 定積緩和 | 1×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NVT | 1×10 ⁵ | 550 |
| 圧縮 | 1×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NPT | 1×10 ⁸ | 550 |
| 圧縮後定積緩和 | 1×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NVE | 1×10 ⁸ | 550 |
| 定積緩和 | 1×10 ⁴ | 1×10 ² | 1 | NVT | 1×10 ⁵ | 550 |

表3 Tg計算条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 温度範囲 (K) | 温度間隔 (K) |
|-------------------|-------------------|--------------|--------|-------------|-------------|
| 1×10 ⁵ | 1×10 ³ | 1 | NPT | 250~550 | 20 |

2. 2 熱伝導率の計算条件の検討

次に、熱伝導率の計算の検討を行った。図2に計算の対象としたエポキシ樹脂を示す。メソゲン基を持つ液晶性エポキシ樹脂 DGETAM(テレフタリデン-ビス-(4-アミノ-3-メチルフェノール)ジグシジルエーテル) (樹脂 d) と芳香族アミンとして代表的な DDE(ジアミノジフェニルエタン) (樹脂 e) を対象とした。計算では、先ずモノマーモデルを用いて DGETAM 及び DGETAM/DDE=4/5 (図3参照) を全原子モデルで描画し、力場として GAFF を使い、分子力学計算により構造最適化を行った。架橋構造作製後に、容易に配向性を付与させるために、できるだけ直線となる最適化構造とした。なお、DDE の活性水素が予め DGETAM の開環したエポキシ基に付加した構造として、架橋部位は NO-H とした。また、反応モデルにより架橋部位間が 0.4 nm 以下になると結合する条件とした。DGETAM 24 個と DGETAM/DDE=4/5 4 個を $x=1.5\text{nm}$ 、 $y=2\text{nm}$ 、 $z=12\text{nm}$ のセル中へ z 軸方向に対してできるだけ平行に配置し、LAMMPS を用いた分子動力学法により表4の条件にて緩和した後、VSOP を用いた分子動力学法により表5の条件にて架橋構造を作製した。作製した架橋構造について VSOP を用いた非平衡分子動力学法¹⁾ により、表6の条件で熱流束と温度分布を計算し熱伝導率を算出した。なお、本項ではセルの xy 軸の長さを固定して分子動力学計算を行った。

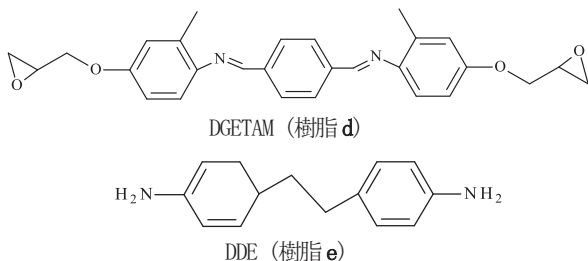


図2 熱伝導率計算の対象としたエポキシ樹脂の構造

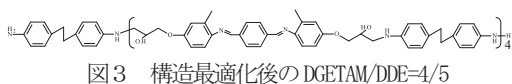
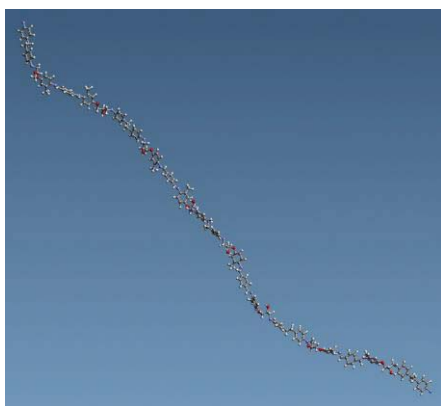


表4 緩和条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|-----------------|-----------------|-----------|--------|-----------------|--------|
| 1×10^3 | 1×10^3 | 1 | NPT | 1×10^5 | 473 |

表5 架橋構造作製条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|-----------------|-----------------|-----------|--------|-----------------|--------|
| 1×10^4 | 1×10^3 | 1 | NPT | 1×10^5 | 473 |

表6 熱伝導率計算条件

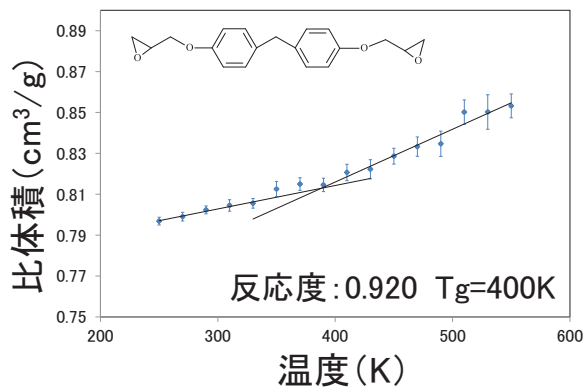
| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) | スラブ分割数 | 速度を交換する時間 (fs) |
|-----------------|-----------------|-----------|--------|-----------------|--------|--------|-----------------|
| 1×10^6 | 1×10^3 | 1 | NVT | 1×10^5 | 473 | 10 | 1×10^3 |

3. 結果と考察

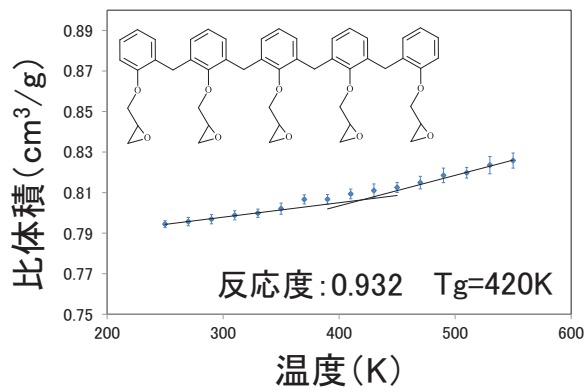
3. 1 分子動力学によるガラス転移温度(Tg) 計算

フェノール系エポキシ樹脂の最も簡単な構造の一つであるビスフェノールF型エポキシ樹脂 (樹脂 a) と高耐熱性の多官能型エポキシ樹脂二種類 (樹脂 b, c) を対象とした。これらのエポキシ樹脂は、アミン等の硬化剤を配合しておらず、各種配合を検討する場合の基盤となるもので、官能基数を変化させ、その傾向を調べやすいという特徴を有する。

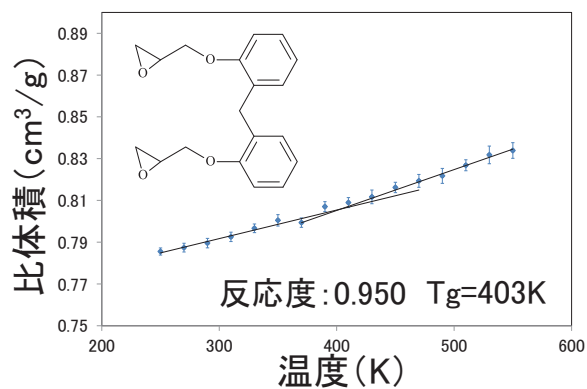
図4に比体積と Tg の計算結果を示す。2 官能(ビスフェノール F 型)エポキシ樹脂 (図4a) よりも多官能エポキシ樹脂 (図4b, c) の Tg が高い結果が得られた。一方、多官能エポキシ樹脂では、直鎖型に官能基数を増やしても Tg の変化があまり起こらず (図4-1 樹脂: b-1、2)、分岐構造にすることで Tg が高くなる結果が得られた (図4-1、4-2 樹脂: b-3、c)。実際にエポコート 806(ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン製) 及び EPPN-201(多官能エポキシ樹脂、日本化薬製) を原料とする硬化樹脂について Tg を測定した結果、それぞれ 404K (DMA tan δ ピーク、硬化条件: 2-エチル-4-メチルイミダゾール 1wt% 添加、453K-10h) 及び 453K (同条件) であった。本計算では実測値とも比較的近い結果を得られることが分かった。



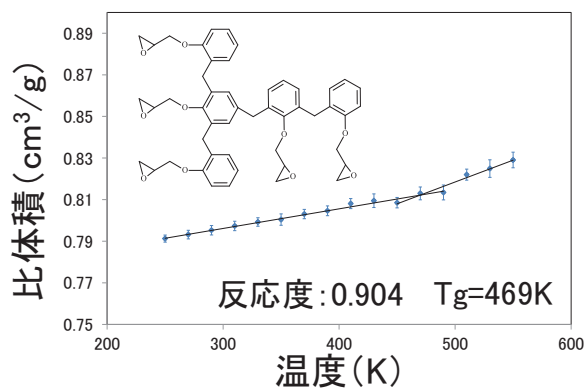
a-1 ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (p型)



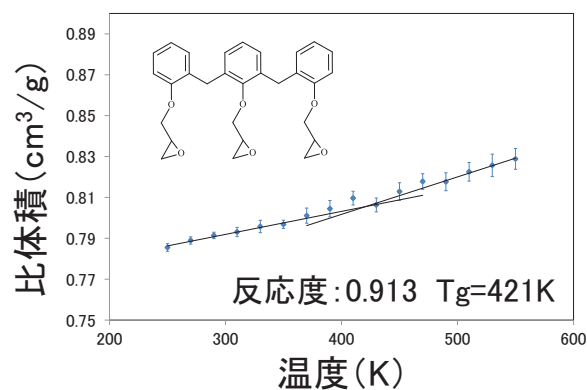
b-2 多官能エポキシ樹脂 (n=3、直鎖型)



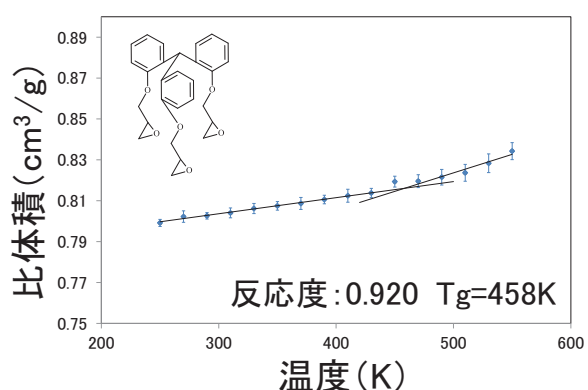
a-2 ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (o型)



b-3 多官能エポキシ樹脂 (5官能、分岐型)

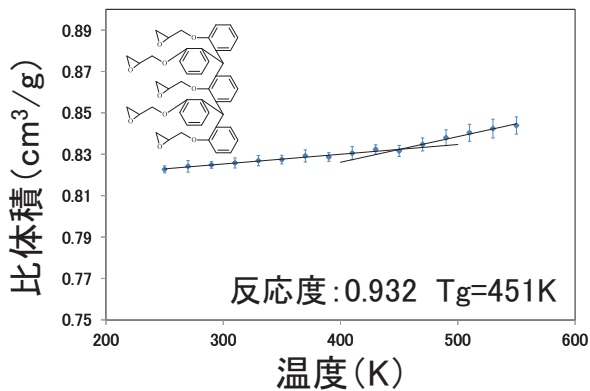


b-1 多官能エポキシ樹脂 (n=1)

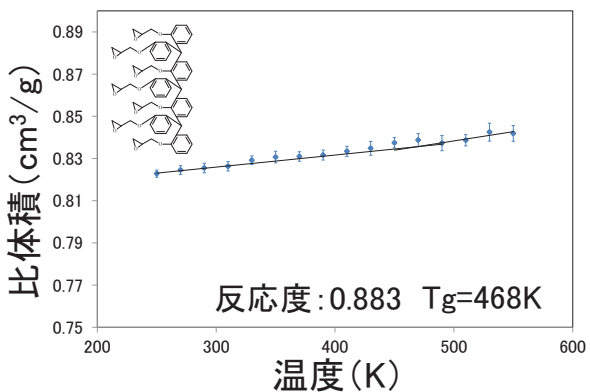


c-1 多官能エポキシ樹脂 (n=0)

図4-1 比体積及びT_g計算結果(反応度:増加した結合の数/初期配置でのエポキシ気相当部分の数)(樹脂a、b、c-1)



c-2 多官能エポキシ樹脂 (n=1)



c-3 多官能エポキシ樹脂 (n=2)

図4-2 比体積及びTg 計算結果(樹脂c-2、3)

3. 2 分子動力学による熱伝導率計算

図5に熱伝導率の計算結果を示す。熱伝導率として1.02W/m・K が得られ、文献²⁾による液晶ドメインの配向に平行方向の実測値の0.89 W/m・K よりも少し高い値が得られた。ただ、図5のセルの形状では液晶ドメインの配向に垂直方向の計算が困難であるため、初期配置のセルをy軸方向へ6個並び、x=1.5nm、y=12nm、z=12nmにDGETAM 144個とDGETAM/DDE=4/5 24個が存在する単位セルを改めて作製した。続いて表7～9の条件で架橋構造を作製し熱流束と温度分布を計算し熱伝導率を算出した。

図6に熱伝導率の計算結果を示す。z軸方向の熱伝導率が0.69W/m・K、y軸方向の熱伝導率が0.21W/m・Kであり、文献による実測値の0.89W/m・K、0.32W/m・K²⁾よりも少し低い値となった。しかしながら、計算結果も文献による実測値もz軸方向の熱伝導率がy軸方向の約3倍と同様の傾向が得られ、熱伝導率の傾向としては、概ね類似の結果が得られた。

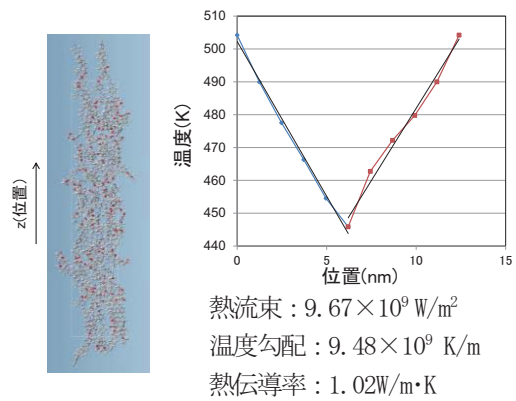


図5 熱伝導率計算結果

表7 緩和条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|-----------------|-----------------|--------------|--------|-----------------|-----------|
| 1×10^3 | 1×10^3 | 1 | NPT | 1×10^5 | 473 |

表8 架橋構造作製条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) |
|-----------------|-----------------|--------------|--------|-----------------|-----------|
| 1×10^5 | 1×10^3 | 1 | NPT | 1×10^5 | 473 |

表9 熱伝導率計算条件

| 総時間 (fs) | 出力間隔 (fs) | 単位時間 (fs) | アンサンブル | 圧力 (Pa) | 温度 (K) | スラブ分割数 | 速度を交換する時間 (fs) |
|-----------------|-----------------|--------------|--------|-----------------|-----------|--------|-------------------|
| 1×10^6 | 1×10^3 | 1 | NVT | 1×10^5 | 473 | 10 | 2×10^2 |

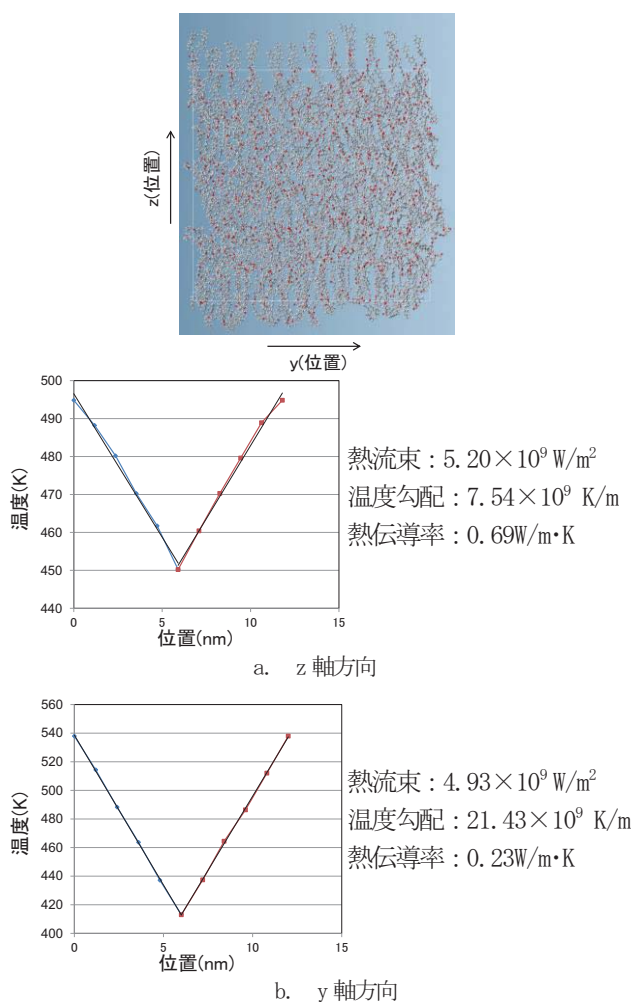


図6 熱伝導率計算結果

4. まとめ

エポキシ樹脂の対象として T_g と熱伝導率の計算を行ったところ、実測と同傾向の計算結果が得られることが確認でき、理論計算の有効性を示唆する結果が得られた。今後、周辺データなどを蓄積してゆくことで、さらに役立つ手法として活用できるようになると期待される。

参考文献

- 1) Muller P. F., *The Journal of Chemical Physics*, **1997**, 106, 6082
- 2) Harada M. et al., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41, 1739

未利用資源を虫よけ剤に活用するための研究 ～ 人工知能を用いた虫よけ植物スクリーニング手法の開発 ～

(薬事産業部) 藪内弘昭、橋爪 崇、石原理恵、河島真由美、石井光代

要 旨

本研究では、害虫忌避作用又は殺虫作用を持つ植物に関する文献を収集し、このデータを人工知能に学習させることで、虫よけ剤の原料となる植物を計算機上でスクリーニングする手法を開発した。5分割交差検証により計算機上で予測性能を評価したところ、(1)植物分類による階層データでは75%、(2)精油の組成データでは77%、(1)(2)のデータを併せて学習した場合は80%の正確度を示した。さらに、当該手法を用いて県内の植物資源をスクリーニングし、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で精油成分を分析したところ、虫よけ及び殺虫成分を主成分として含有する植物を見出した。

1. 緒言

地域産業の魅力の一つに、地域固有の資源の活用が挙げられる。現在、全国各地で地域資源を用いた製品が競うように開発されており、類似製品との区別化が成功の鍵となっている。医薬品・化粧品等の薬事関連製品では、有効成分の含有が区別化のためによく用いられる。これは、成分の含有量が品種や産地によって異なることを利用したもので、近年の健康ブームと相まって積極的な研究開発がなされている。ただし、対象となる資源が研究開始時におおむね確定しており、成分分析や品種改良を重ねながら、出口となる製品を模索することが多い。この研究開発の流れは、一つの資源を深く掘り下げられる長所を有するが、製品の有効性が最初に選ばれた資源に強く依存する。特に、従来利用されていなかった廃棄部位を用いて検討しても、十分な有効性を見出せない場合が多い。

そこで、本研究では、有効性の高い植物資源を効率よく発見するため、出口となる製品の種類を先に設定し、これに見合った資源を網羅的にふるい分けるといふ、従来とは逆向きのアプローチを試みる(図1)。具体的には、県内の殺虫剤製造業界において注目を集める「虫よけ剤」の開発をゴールに据え、虫よけ効果を示す県内産植物を選抜する。なお、当アプローチを率直に実践すると資源の比較検討に時間と費用を要するため、先行文献データと人工知能を活用することで効率的な資源探索を目指す。

2. 実験方法

2.1 虫よけ関連文献の調査

文献情報データベース PubMed¹⁾を用い、虫よけに関連する「repellent」又は「repellency」をキーワードとして検索し、全要旨を取得した。さらに、対象文献を効率的に絞り込むため、要旨から植物名・成分名・

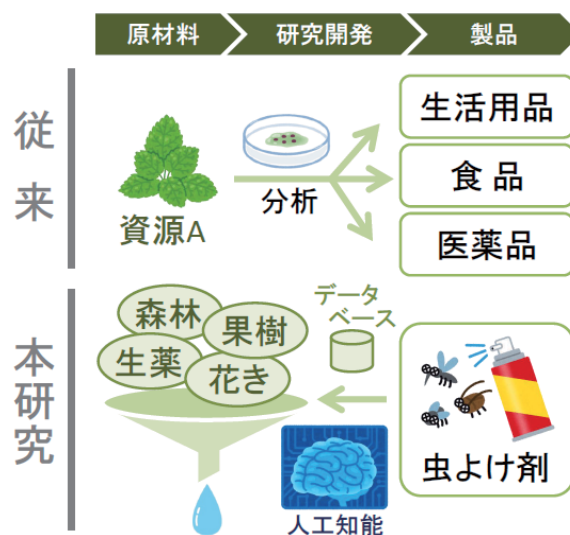


図1 研究イメージ

害虫名を自作プログラムで自動抽出した。その後、抽出結果を研究員が照合し、必要に応じて全文及び引用文献を精読し、植物・成分・忌避効力試験に関するデータを整理した。

2.2 植物データの数値ベクトル化

各植物の特徴を人工知能に理解させるために、以下の2種類のデータを準備し、それぞれ数値ベクトルとして表現した。

(1) 植物分類

生物分類データベース NCBI Taxonomy²⁾から植物の階層的分類(目/科/属など)の一覧を取得し、各植物について、それぞれの分類への所属の有無を0又は1のビット列で表現した。

(2) 精油組成

精油データベース EssOilDB³⁾から、736種類の精油について、植物名と成分組成のデータを取得した。な

お、組成の和が 50%未満又は 110%以上となる精油は削除した。

2. 3 予測モデルの構築及び計算機上の評価

収集したデータを人工知能に入力し、各植物について虫よけ効果の有無を学習させた。人工知能アルゴリズムには、分類問題において予測能が高いとされるサポートベクターマシン (SVM) を採用し、その実装ソフトとして LibSVM ver. 3.0 (ソフトマージン、放射基底関数カーネル) ⁴⁾ を用いた。植物の表現として、(1)植物分類 1860 次元、(2)精油組成 1979 次元、(3)植物分類と精油組成を連結した 3839 次元の 3 種類の数値ベクトルを用いた。

なお、虫よけ作用を示さない植物のデータ (負例) を補完するため、EssOilDB 記載の植物のうち虫よけ作用の報告が確認できなかった 519 種から正例と同数を繰り返し無作為抽出して学習モデルを構築した。そして、計算機上で予測性能を評価するため、5 分割交差検証により正確度を求めた。SVM のパラメータ (放射基底関数カーネルの係数 γ 及びコストパラメータ C) は、グリッドサーチにより最適化な組合せを選択した。

2. 4 県内植物のスクリーニング

構築した学習モデルを用い、牧野日本植物図鑑⁵⁾ 記載の植物 3000 種について虫よけ効果の有無を予測した。LibSVM のオプションで推定確率を計算できるため、これを各植物の「虫よけ確率」として出力した。なお、精油組成データは入手できる植物種が限定されるため、植物分類データを学習したモデルを用いてスクリーニングを実施した。

2. 5 シキミ葉精油の GC-MS 分析

シキミ *Illicium anisatum* の葉 (和歌山県上富田町産、2017 年 9 月採取) を 3 週間自然乾燥し、粉碎した後、水蒸気蒸留 (Clevenger 装置、3 時間) により精油を抽出した。精油 20 μ L をアセトンに溶かし 2 mL と

した後、1 μ L を GC/MS に注入した。なお、GC/MS 測定条件は以下のとおりとした。

機器: GCMS-QP2010 (島津製作所製)

カラム: DB-1MS 0.25mmI.D. \times 30m、0.25 μ m

カラム温度: 60 $^{\circ}$ C (1分) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/分) \rightarrow

180 $^{\circ}$ C (1分) \rightarrow (20 $^{\circ}$ C/分) \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (15分)

注入口温度: 270 $^{\circ}$ C

注入方式: スプリット (スプリット比 10 : 1)

イオン化電圧: 70 eV

検出器電圧: 0.88 kV

イオン源温度: 200 $^{\circ}$ C

イオン化法: EI、スキャン範囲(m/z) : 10 ~ 700

3. 結果と考察

3. 1 虫よけ関連文献の調査

調査の結果、897 種の植物に関する忌避効力試験又は殺虫試験のデータを得た。その内訳は、シソ目 *Lamiales* が 145 種と最も多く、キク目 *Asterales* 105 種、ムクロジ目 *Sapindales* 97 種、フトモモ目 *Myrtales* 95 種と続いた。なお、精油を構成する主要成分による作用も文献で示されており、モノテルペノイド 74 物質、セスキテルペノイド 37 物質、フェニルプロパノイド 16 物質等に関する報告を確認した。

3. 2 予測モデルの構築及び計算機上の評価

収集したデータを SVM に入力し、各植物について虫よけ効果の有無を学習させ 5 分割交差検証を行ったところ、表 1 のとおり、75~80%の正確度を示した。

表 1. 5 分割交差検証の結果

| 学習データ | 正確度 |
|-------------|-----|
| 植物分類 | 75% |
| 精油組成 | 77% |
| 植物分類 + 精油組成 | 80% |

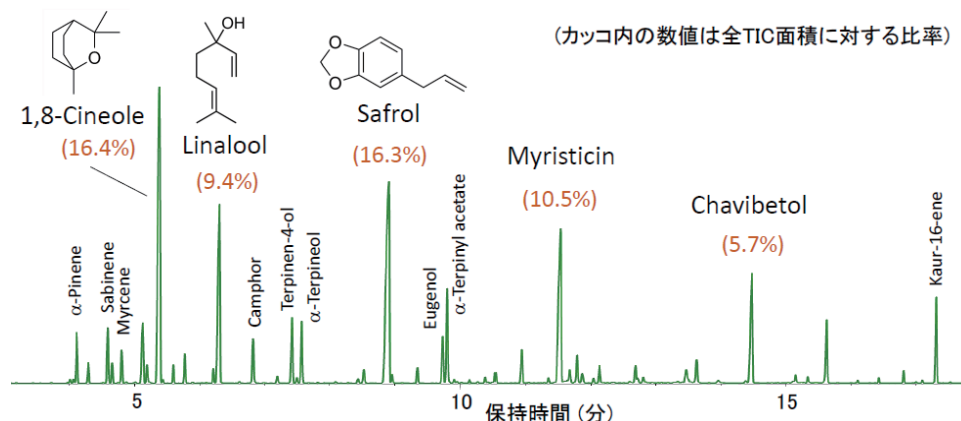


図 2 シキミ葉精油の GC/MS クロマトグラム

3. 3 県内植物のスクリーニング

植物分類データを学習したモデルを用い、国内に生息する植物 3000 種に対して予測したところ、1353 種が効果あり（虫よけ確率 >50%）と判別された。このうち県特産品であるシキミ（虫よけ確率 68%）を選び、乾燥した葉を水蒸気蒸留に供したところ、収率 0.4%（v/w）で淡黄色の精油が抽出された。GC/MS により精油の組成を分析したところ、主要ピークとして、1,8-シネオール、サフロール、リナロール等の虫よけ・殺虫成分に由来すると推定されるピークを検出した（図2）。また、当分析で得られた成分名とピーク面積比のリストを、精油組成を学習したモデルに入力したところ、虫よけ効果あり（虫よけ確率 72%）と判定され、精油組成からも虫よけ剤原料としての可能性が示唆された。

4. まとめ

本研究では、効率的に植物資源を探索するため、先行文献における忌避効果試験、植物分類及び精油組成

を入力データとした人工知能の学習モデルを構築した。そして、当該モデルを用いて簡易なスクリーニングを実施したところ、先行文献では虫よけ効果が報告されていないシキミを検出した。GC/MS 分析から、シキミは 1,8-シネオール等の虫よけ関連成分を含有すると推定され、構築したスクリーニング手法の有用性が示唆された。当該手法は、理論上、虫よけ以外の生物活性についても適用できるため、地域資源を用いた研究開発の効率化につながるものと期待される。

参考文献

- 1) NCBI Resource Coordinators, *Nucleic Acids Research*, **2018**, 46, D8-13.
- 2) Federhen, S., *Nucleic Acids Research*, **2012**, 40, D136-143.
- 3) Kumari, S. *et al.*, *Database*, **2014**, 2014, bau120.
- 4) Chang, C. & Lin, C., *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology*, **2011**, 2, 27.
- 5) 牧野富太郎, *牧野日本植物区鑑* 北隆館, **1948**.

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 30 年度・第 28 号）

平成 31 年 2 月発行

編集・発行 和歌山県工業技術センター

和歌山市小倉 60 番地

TEL (073) 477-1271

FAX (073) 477-2880

印刷所 有限会社 阪口印刷所

TEL (073) 431-5517

FAX (073) 423-5330



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター