

## 研究報告発刊にあたって

「平成29年度研究報告」の冊子を発刊いたしました。

本冊子「平成29年度研究報告」には、平成26年度から28年度にかけて実施した研究から7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28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26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2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
- ・ 県内企業からの依頼による受託研究23件

でした。

これらの概要については、平成29年11月に発刊した「和歌山県工業技術センター 平成28年度業務年報」にまとめていますので、ご参照下さい。

当報告書について、ご意見やご質問などございましたらお気軽にご連絡下さい。

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ご覧頂ける「研究報告」、「業務年報」などのセンター刊行物を公開しております。)

# 目次

1	ウメ「露茜」果実の親水性 ORAC 値の測定	根来圭一、赤木知裕、細田朝夫、大江孝明、竹中正好、北村祐人	1
2	ウメ新品種「橙高」のポリフェノール含量および親水性 ORAC 値の測定	根来圭一、赤木知裕、土田靖久、行森啓	3
3	県産農産物に着目した果実酒醸造に関する予備検討	藤原真紀、赤木知裕	5
4	ウメ「翠香」香気の特徴成分と加工品の品質評価	片桐実菜、根来圭一、赤木知裕、土田靖久	8
5	濃色化加工技術の再織への応用	解野誠司、宮本昌幸	11
6	3D プリンタ造形品と DIC 計測装置を活用した CAE 解析の精度向上技術の構築	上森大誠、旅田健史、花坂寿章	12
7	マイクロリアクターを利用した乳化・解乳化手法の開発	齋藤茜、森一、鳥飼仁、小石英之	16

# ウメ「露茜」果実の親水性 ORAC 値の測定

(食品産業部)

根来圭一、赤木知裕、細田朝夫

(果樹試験場うめ研究所)

大江孝明、竹中正好、北村祐人

## 要 旨

本研究では、ウメ「露茜」果実の親水性 ORAC (H-ORAC: Hydrophilic-Oxygen Radical Antioxidant Capacity) 値を測定し、「南高」果実との比較を行った。さらに、H-ORAC 値に関して、熟度と追熟処理が与える影響を調べた。その結果、「露茜」果実の H-ORAC 値は、「南高」と比較して、顕著に高いこと、熟度の進行に従い H-ORAC 値が低下することが明らかになった。

### 1. 緒言

ウメ「露茜」は、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構で育成されたスモモとウメとの種間雑種で、平成 21 年に品種登録された新品種である。この品種は従来のウメとは異なり、赤色素が豊富で、成熟やエチレンを用いた追熟に伴い果皮及び果肉まで赤色になることが特徴である<sup>1, 2)</sup>。

近年、消費者の健康意識が高まる中、野菜や果物についても機能性が注目され、機能性成分についての研究が盛んに行われている<sup>3-5)</sup>。ウメ果実にはクエン酸<sup>6)</sup>、<sup>7)</sup>などの有機酸、ソルビトール<sup>6, 8)</sup>のほか、β-カロテン<sup>9, 10)</sup>やポリフェノール類<sup>11)</sup>などの機能性成分が豊富に含まれていることが明らかになっており、他の野菜や果物の中でも H-ORAC 値がトップクラスであると報告されている<sup>12)</sup>。

そこで本研究では、「露茜」果実の特性を明らかにするため、親水性抗酸化物質についての分析法である H-ORAC 法を用い、果実の熟度及び追熟処理が H-ORAC 値に及ぼす影響について調査するとともに、「南高」果実との比較を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料調製

平成 25 年に和歌山県果樹試験場うめ研究所ほ場内植栽の「露茜」高接ぎ樹 2 樹 (中間台「南高」) を供試し、着色初期、着色中期、着色後期及び完熟期にそれぞれ果実を採取した。なお、果実熟度の指標としては、以下に示す果皮の着色指数<sup>13)</sup>を用いた。

「果皮中の着色部位」の色の濃さを「無着色」から「濃く着色」まで【0】～【5】の 6 段階に分類し、それぞれの面積が果皮総面積中に占める割合を順に a ~ f % とし、それらの数値を基に下記の式により着色指数を決定した。

$$\text{着色指数} = \{(\text{【0】} \times a) + (\text{【1】} \times b) + (\text{【2】} \times c) + (\text{【3】} \times d) + (\text{【4】} \times e) + (\text{【5】} \times f)\} \div 5$$

その結果、本研究で用いた果実の着色指数は、それぞれ 12、22、31 及び 41 となった (図 1)。それぞれの熟度の果実から 5 果をとり、凍結乾燥後 5 果をまとめて粉碎し、測定に供した。また、残りの果実をエチレン発生剤 (熟れごろ: 日園連) とともに、ガス交換が少ない機能性段ボール箱に入れ、20℃で 4 日追熟した後、5 果について前述と同様に試料の調製を行い、測定に供した。追熟後果実の果皮及び果肉の赤色着色は、着色初期及び中期で優れていた。

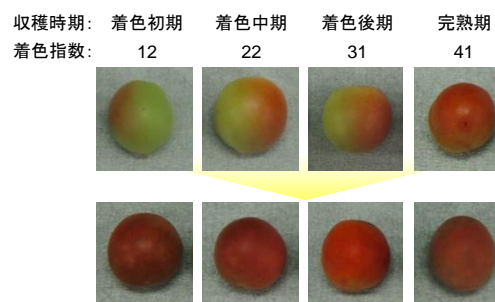


図 1 分析に用いた果実の外観と着色指数

#### 2. 2 H-ORAC 値の測定

H-ORAC 値の測定は、食品機能性評価マニュアル集第 II 集 ((公社) 日本食品科学工学会) の方法<sup>14)</sup>を参考に行った。

測定試料 1 g にヘキサニージクロロメタン混合溶液 (1 : 1 (v:v)) 10 ml を添加し、室温で 30 秒攪拌した後、遠心分離 (10,000×g、室温、10 分間) を行うことで上清を取り除いた。さらに、沈殿物にヘキサニージクロロメタン混合溶液 (1 : 1 (v:v)) 10 ml を添加し、同様に処理を行い上清を取り除いた。沈殿物に含まれる溶媒を窒素気流下で除去した後、アセトン: 水: 酢酸 (70 : 29.5 : 0.5 (v:v:v)) の抽出溶媒 10 ml を加え、

超音波処理 (37°C、5 分間) 及び遠心分離 (10,000 × g、室温、10 分間) を行い上清を得た。残った沈殿物に対し抽出溶媒 5 mL として同様の操作を 2 度繰り返し、得られた上清を全てあわせた後 25 mL に定容したものを 20~30 倍希釈して測定試料とした。96well マイクロプレート (IWAKI、3861-096) に測定試料 20 μL を分注し、フルオレセイン溶液 (94.4 nM : 75 mM リン酸緩衝液 pH7.0) 200 μL を加え、マイクロプレートリーダー (SpectrafluorPLUS (TECAN 社)、37°C) を用いて蛍光強度 (Ex : 485 nm, Em : 535 nm) を測定した。その後、マイクロプレートリーダー内において 37°C で 10 分以上加温した後、2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride 溶液 (31.7 mM : 75 mM リン酸緩衝液 pH7.0) 75 μL を加えて振とう攪拌し、添加 2 分後から 2 分間隔で 90 分間蛍光強度の経時変化を測定した。蛍光強度を経時的に記録したグラフの曲線下面積を算出し、1 g あたりの Trolox 相当量 (μmol TE/g) として H-ORAC を示した。

### 3. 結果と考察

「露茜」収穫時果実の H-ORAC 値は着色初期で最も高く、熟度の進行とともにやや減少する傾向であった (図 2)。追熟果実についても同様の推移を示し、完熟期より着色初期の方が有意に高かった。また、「露茜」果実の H-ORAC 値は、熟度及び追熟の有無にかかわらず「南高」に比べて有意に高かった。

以上のことから、着色開始期以降の「露茜」果実における H-ORAC 値は、早く収穫するほど高いこと、また、青果収穫期以降の「南高」果実に比べて高いことが示唆された。

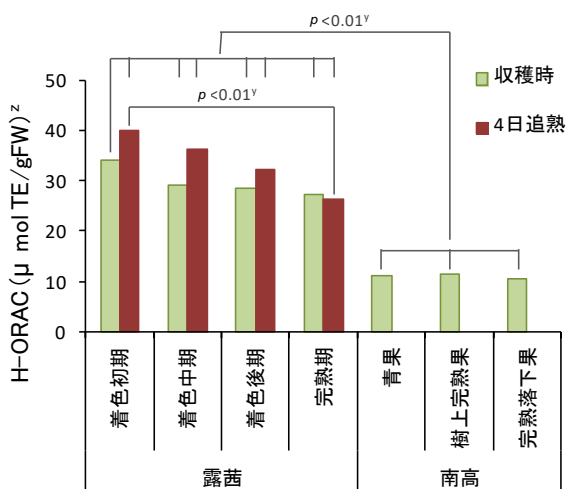


図 2 「露茜」果実の熟度、追熟処理が H-ORAC 値に及ぼす影響

<sup>2</sup> TE はトロロックス相当量を示す

<sup>y</sup> p < 0.01 は 1% 水準で有意差があることを示す

(Tukey の多重比較, n=3)

### 4. まとめ

「露茜」果実の H-ORAC 値は、「南高」に比べて有意に高いことを明らかにした。また、着色指数が 10 程度となる着色初期では、追熟後のアントシアニン含量が最大となることが報告されている<sup>15)</sup> ことから、「露茜」は着色初期に果実を収穫して追熟することで、赤色に優れ、かつ H-ORAC 値が高い果実を得ることができると考えられる。

### 5. 謝辞

本研究は、農林水産省による「農林水産業・食品産業科学技術研究推進事業 (課題番号 25097c)」において実施した。

### 参考文献

- 1) 山口正己、八重垣英明、末貞佑子、土師岳、三宅正則、内田誠 *園芸学研究* **2008**, *7*, 299.
- 2) 大江孝明、根来圭一、竹中正好、古屋挙幸、三谷隆彦、櫻井直樹 *日食科工第58回大会講演集* **2011**, *67*.
- 3) 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.
- 4) 太田英明 *日食科工* **2012**, *59*, 357-362.
- 5) 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.
- 6) 伊藤三郎 *果実の化学* (朝倉書店) **1991**, 60-65.
- 7) 尾崎嘉彦 *地域特産物の生理機能・活用便覧* (サイエンスフォーラム) **2004**, 245-250.
- 8) 戸田吉紀、高野晃一 *糖アルコールの新知識* (食品化学新聞社) **2006**, 14-22.
- 9) 田中敬一 *農業技術体系果樹編8* (農文協), **2002**, 143-148.
- 10) 矢野昌充、川崎あけみ、加藤雅也、生駒吉織、田中敬一、山田昌彦、松本光、杉浦実 *日本フードファクター学会講演要旨集* **2002**, *7*, 23.
- 11) 田中敬一 *果物のはたらき* (日園連) **2003**, 84.
- 12) 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.
- 13) 大江孝明、竹中正好、櫻井直樹、根来圭一、古屋挙幸、岡室美絵子、土田靖久 *園学研* **2013**, *12*, 411-418.
- 14) 沖智之、竹林純、山崎光司 *食品機能性評価マニュアル集 第II集* **2008**, 79-86.
- 15) 大江孝明、竹中正好、岡室美絵子 *園学研* **2013**, *12*, 107.

# ウメ新品種「橙高」のポリフェノール含量および親水性 ORAC 値の測定

(食品産業部) 根来圭一、赤木知裕  
(果樹試験場うめ研究所) 土田靖久、行森 啓

## 要 旨

本研究では、新品種「橙高」のポリフェノール含量および親水性 ORAC (H-ORAC) 値の測定を行った。青果収穫期および完熟期に収穫した果実について、それぞれの分析を行ったところ、ポリフェノール含量および H-ORAC 値ともに完熟期に値が低下することが分かった。また、追熟処理に関しても、同様の傾向が見られた。

### 1. 緒言

ウメ「橙高」は平成 21 年に和歌山県果樹試験場うめ研究所で育成された新品種である。この品種は成熟や追熟に伴い果皮および果肉が橙色を呈するのが特徴であり、一般的な品種である「南高」やβ-カロテン含量が高いことで知られる「地蔵梅」<sup>1)</sup> よりも更にβ-カロテン含量が高いことが報告されている<sup>2)</sup>。

一方、「橙高」のポリフェノール量や抗酸化能の指標とされる H-ORAC 値については報告がなく、熟度の違いや追熟処理がこれらの値に及ぼす影響も明らかになっていない。そこで本研究では、Folin-Ciocalteu 法<sup>3)</sup> および ORAC (Oxygen Radical Antioxidant Capacity) 法を用い、果実の収穫熟度と追熟処理がポリフェノール含量および H-ORAC 値に及ぼす影響について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試験果実

平成 26 年に和歌山県果樹試験場うめ研究所ほ場内植栽の 13 年生「南高」樹に高接ぎした「橙高」7~8 年生枝から、青果収穫期および完熟期にそれぞれ果実を採取した。

#### 2. 2 分析用粉末試料の調製

採取した果実 (追熟 0 日) から種を取り除いた後、回転式ナイフミルで粉碎し、凍結乾燥を行った。その後さらに小型ミルで粉碎することにより得られた粉末を、ポリフェノール含量及び H-ORAC 値の測定に供した。また、採取後 30℃で 5 日間追熟させた果実についても同様に粉末を調製し、それぞれの測定に供した。

#### 2. 3 ポリフェノール含量の測定

ポリフェノール含量は、Folin-Ciocalteu 法により測定した。なお、測定用試料は以下の方法で調製した。

粉末試料約 0.1g を正確に秤取り、5mL の 50%エタ

ノールを加えて室温で 30 秒間振とうした。その後さらに室温で 10 分間超音波処理を行った後、遠心分離 (10,000×g、室温、5 分間) を行うことで上清を得た。残った沈殿物に対し、50%エタノールの量を 2mL に変更した以外は同様の操作を 2 度繰り返し、得られた上清を全て併せた後 10mL に定容したものを測定用試料とした。なお、測定値に影響を及ぼすとされるビタミン C については、ウメ中にはほぼ含まれないことから本報告では測定していない。また、得られた値は、没食子酸による検量線より没食子酸相当量 (GE) として、サンプルの湿重量 (fresh weight:FW) 100 g 当たりのポリフェノール含量 (mg GE/100g FW) として示した。

#### 2. 4 H-ORAC 値の測定

H-ORAC 値は、Watanabe らの方法<sup>4)</sup> により測定した。なお、測定用試料は沖らの方法<sup>5)</sup> を参考にし、以下の方法で調製した。

粉末試料約 0.2g を正確に秤取り、容積比 1:1 のヘキサン-ジクロロメタン混合溶媒 10mL を加えて室温で 30 秒間振とうした後、遠心分離 (10,000×g、室温、5 分間) により上清を取り除いた。さらに、残った沈殿物に対し、混合溶媒の量を 5mL に変更した以外は同様の操作を 2 度行った。

沈殿物に残った溶媒を窒素気流下で除去した後、容積比 90:9.5:0.5 のメタノール-水-酢酸混合溶媒 5mL を加え、30 秒間振とうを行った。その後、37℃で 5 分間超音波処理を行った後、遠心分離 (10,000×g、室温、5 分間) を行うことで上清を得た。残った沈殿物に対し同様の操作を 2 度繰り返し、得られた上清を全て併せて 20mL に定容した後、10 倍に希釈したものを測定用試料とした。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 ポリフェノール含量

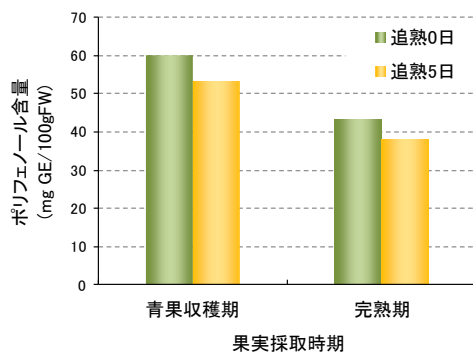


図1 「橙高」果実の採取時期、追熟処理とポリフェノール含量  
図中、GEは没食子酸相当量、FWはfresh weightを示す

ポリフェノール含量は、追熟の有無にかかわらず青果収穫期の方が完熟期よりも多くなった(図1)。また、いずれの熟度においても追熟0日より追熟5日の方が少なくなった。「南高」などの一般的なウメ品種は、熟度の進行に伴いポリフェノール含量が低下することが報告されており<sup>6)</sup>、この傾向は「橙高」も同様であることが明らかになった。熟度の進行に伴いポリフェノール含量が減少するのは、果実肥大により果実全体に対するポリフェノールの重量比が低下したことが要因の一つと考えられる。また、追熟することによるポリフェノール含量の減少については、追熟による熟度進行の過程で成分の変化が起こっていることが要因であると考えられる。

#### 3. 2 H-ORAC 値の測定

H-ORAC 値を測定した結果、ポリフェノール含量と同様に、追熟の有無にかかわらず青果収穫期の方が完熟期よりも高くなった(図2)。また、いずれの熟度においても追熟0日より追熟5日の方が少なくなったが、青果収穫樹に比べて完熟期の方が差が大きくなった。全体的に熟度の進行に伴いH-ORAC 値が低下しているのは、ポリフェノール同様、果実肥大により果実全体に対する抗酸化物質の存在比が低下したことが要因の一つと考えられる。また、完熟期に追熟の有無で差が大きくなったのは、完熟果実の方が追熟による熟度進行の過程で活性酸素吸収能を持つ成分の減少が大きい可能性が考えられる。ただし、ポリフェノールは活性酸素吸収能を持ち、H-ORAC 値に大きく影響するが、今回、ポリフェノール含量の減少割合よりもH-ORAC 値の減少割合の方が大きくなっているこ

とから、ポリフェノール以外の活性酸素吸収能を持つ成分の減少が多くなった、もしくは、ポリフェノール

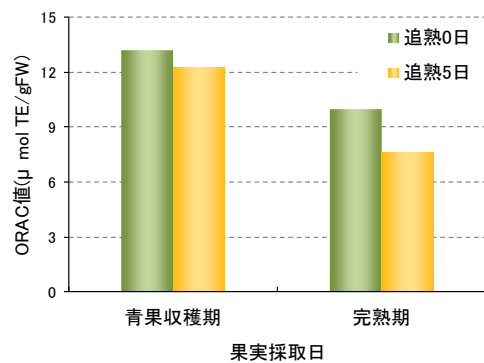


図2 「橙高」果実の採取時期、追熟処理とH-ORAC 値  
図中、TEはトロロックス相当量を示す

の中でも活性酸素吸収能の高い成分の減少割合が大きかったことが要因ではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

「橙高」果実のポリフェノール含量は、青果収穫初期に高く、その後完熟期に低下することが分かった。この傾向は、「南高」などの一般的な品種と同様の傾向であり、ポリフェノール含量の低下に伴い、H-ORAC 値も低下した。今後は、「橙高」の特長であるβ-カロテンに焦点を絞り、その含量や機能性について分析し、「橙高」の生産加工技術開発に繋げていきたい。

#### 5. 謝辞

本研究は、農林水産部の「農林水産業競争力アップ技術開発事業」において実施した。

#### 参考文献

- 1) 大江孝明、林恭平、桑原あき、根来圭一 *和歌山県農林水技研報* **2006**, 7, 55~61.
- 2) 根来圭一、林恭平、岩本和也、大江孝明 *園学研* **2007**, 6, 469.
- 3) 日本食品標準成分表 2015年版(七訂)分析マニュアル・解説
- 4) Watanabe, J.; Oki, T.; Takebayashi, J.; Yamasaki, K.; Takano-Ishikawa, Y.; Hino, A.; Yasui, A. *Analytical Sciences*, **2012**, 28, 159-165.
- 5) 沖智之、竹林純、山崎光司 *食品機能性評価マニュアル集 第II集* **2008**, 79-86.
- 6) 大江孝明、桑原あき、根来圭一、山田知史、管井晴雄 *園学研* **2007**, 6, 77-83.

# 県産農産物に着目した果実酒醸造に関する予備検討

(食品産業部) 藤原真紀、赤木知裕

## 要 旨

和歌山県産の特徴的な農産物の一つである温州ミカンを使用し、ワイン醸造用酵母による小スケール醸造試験を行った。様々な条件で検討を行った結果、外果皮を含む条件では柑橘香が強く感じられる果実酒が得られることが分かった。また、発酵に伴い生成するメタノール量の増加や、仕込初期の発酵の停滞等の課題も明らかになった。

### 1. 緒言

和歌山県は果樹の生産額が農産物の約 60%を占める果樹王国である。しかし、酒類への利用は、梅酒に代表されるリキュールへの加工が大半で、果汁を発酵させる果実酒（ワイン）への加工は少ない。そこで、本県産の特徴的な果実である温州ミカン、平核無柿、イチゴに着目し、これらを原料とする果実酒の開発を目指した予備的検討を開始した。今回は、温州ミカンを用いた結果の一部を報告する。

温州ミカンを用いたワイン醸造は果汁のみを用いることが多く<sup>1,2)</sup>、使用部位の検討はあまり行われていない。本稿では、前処理や使用部位が発酵や風味に与える影響について検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 使用菌株

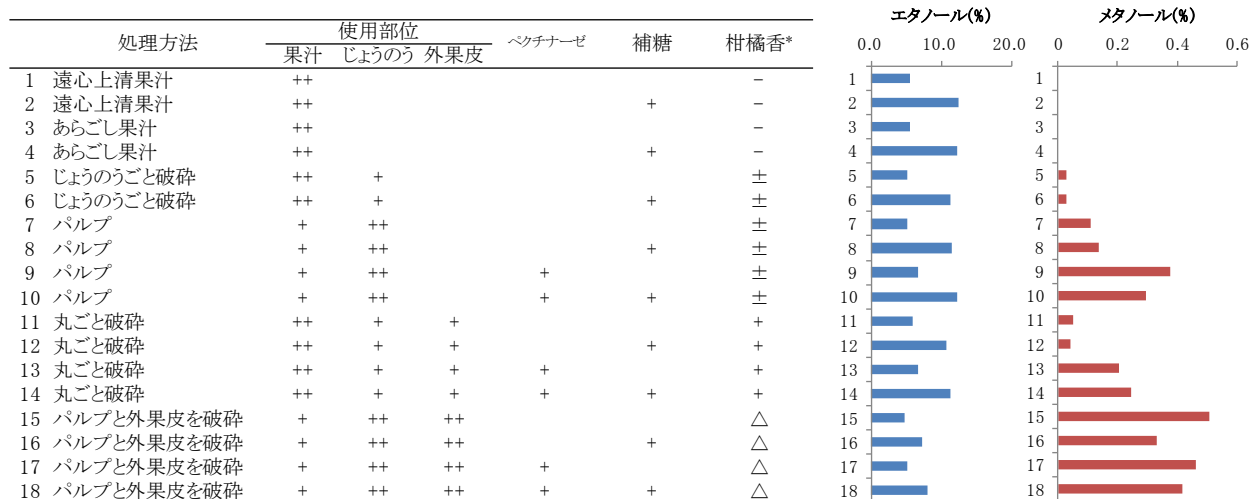
酵母はワイン醸造用酵母であるW-3 (RIB1027) を使用した。

#### 2. 2 果実酒小仕込試験

和歌山県果樹試験場より提供を受けた温州ミカン、へたを除いて使用した。ミカンの使用部位、補糖、ペクチナーゼ（アクレモセルラーゼ KM、協和化成株式会社製）処理の有無等により 18 条件（図 1）を検討した。外果皮を除き、搾汁器で搾汁したものを「あらごし果汁」、残渣を「パルプ」とした。また、あらごし果汁を遠心して不溶性画分を除いたものを「遠心上清果汁」とした。固体を含む試料は Retsche 社製グランドミックスで破碎して使用した。全ての条件で、酸化防止と野生微生物の増殖抑制のために、ピロ亜硫酸カリウムを 150mg/kg となるように添加した。補糖をする区分については Brix22 となるようにショ糖で補糖した。試料を 400g ずつガラス容器に入れ、麴汁培地で前培養した酵母を添加し、発酵を開始した。発酵は 15°C で行い、発酵容器の重量を経時的に測定した。発酵終了後、遠心分離により固体を除去し、上清を生成酒とした。

#### 2. 3 成分分析

エタノール、メタノール濃度の測定は、アジレント社製 GC-FID 6890N を使用、カラムは DB-1 (0.25mm



\*柑橘香…-:あまり感じない、加熱された時のような劣化臭を感じる、±:弱く感じる、+:強く感じる、△:強く感じるが苦味を想起させる

図 1 検討条件および生成酒のエタノール、メタノール量

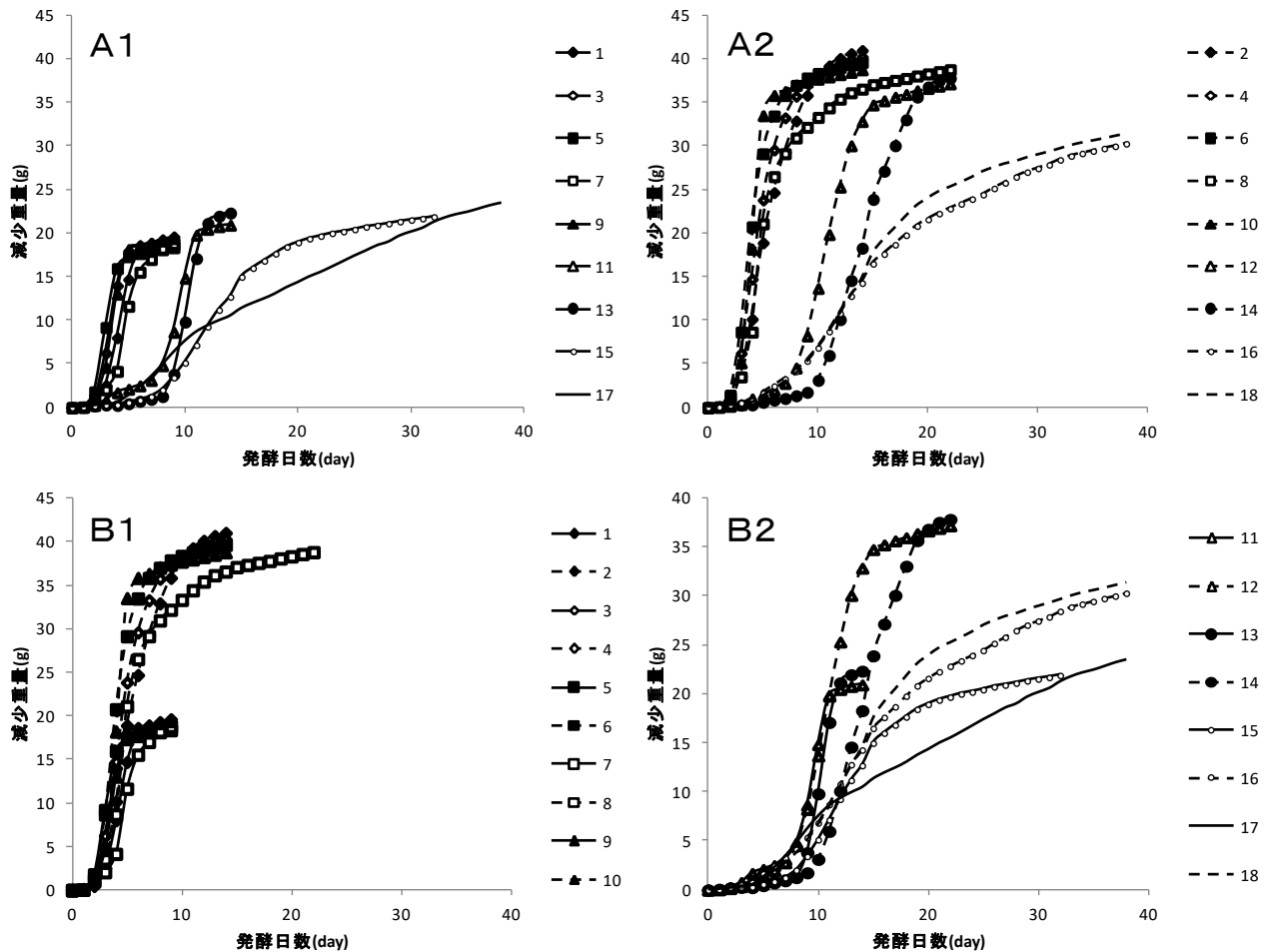


図2 果実酒もろみの重量減少  
 (A1) 補糖を行わない条件、(A2) 補糖を行う条件、(B1) 外果皮を含まない条件、(B2) 外果皮を含む条件

i. d. × 30m 膜厚 0.25 $\mu$ m) を用い、各種条件は国税庁所定分析法<sup>3)</sup>、酒類総合研究所標準分析法<sup>4)</sup>に従った。

### 3. 結果と考察

ミカンの使用部位、補糖、ペクチナーゼの有無等により 18 条件を検討した。検討条件と生成したワインのエタノール濃度等を図 1 に示す。

発酵が進むにつれて、アルコールが生成され、二酸化炭素が容器外に排出されるため、発酵容器全体の重量は徐々に減少する。経時的に発酵容器の重量を測定した結果を図 2 に示す。補糖しない条件では補糖した条件に比べて重量減少量が少なく (図 2 A)、生成したエタノールも少なかった。外果皮を含む条件 11~18 では、強い柑橘香が感じられたが、これは柑橘を特徴づける香气成分の多くが外果皮の油胞部分に含まれるためと考えられる。一方で、外果皮を含むものは発酵時の重量減少の立ち上がりが遅く (図 2 B)、何らかの生育阻害物質が存在するものと思われる。

また、メタノールの測定を行った結果を図 1 に示す。

メタノールは、ペクチンのメチルエステルがペクチンメチルエステラーゼによって加水分解されることにより生成すると考えられる。柑橘はペクチンの多い果実であるが、ペクチンの多くは果皮に含まれ、温州ミカンの場合、ペクチン含有量は果皮で 4.550%、パルプで 1.881%、果汁で 0.045%と報告されている<sup>5)</sup>。本実験においても、果汁のみの条件 1~4 ではメタノールが検出されなかったが、外果皮、パルプを含んだもので、日本の食品衛生法の規制値 (1,000ppm) を超えるものがあつた。また、ペクチナーゼを添加したもので、メタノール濃度が高くなるが、これは市販のペクチナーゼには、通常ペクチンメチルエステラーゼが含まれていることによると考えられる。

### 4. まとめ

県産果実を用いた果実酒の開発を目指し、予備的試験を行った。ミカンの使用部位による検討を行ったところ、外果皮を用いた方が風味は良好であるが、メタノールが検出されるなどの課題があつた。今回の結果



をもとに、今後は柑橘の風味を残しつつ、メタノールを低減化するための条件検討を行っていく予定である。

#### 5. 謝辞

本研究の実施にあたり、試験材料をご提供いただきました、和歌山県果樹試験場の皆様に深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 吉田保治、山田友紀子、上田茂登子、伊東卓爾、泉秀美 *園芸学会雑誌* **1988**, 57, 101-108.
- 2) 田尻尚士、藤田藤樹夫、前一己 *特開平11-18750*, **1999**.
- 3) 日本醸造協会、国税庁所定分析法注解（第四回改正） **1993**.
- 4) <http://www.nrib.go.jp/bun/nribanalysis.htm>
- 5) 川端晶子、澤山茂、瓜生恵子 *栄養学雑誌* **1974**, 32, 9-18.

# ウメ「翠香」香気の特徴成分と加工品の品質評価

(食品産業部) 片桐実菜、根来圭一、赤木知裕  
(果樹試験場うめ研究所) 土田靖久

## 要 旨

ウメ「翠香」は、香りが特徴の新品種である。本研究では、「翠香」及び「南高」果実の香気成分分析を行い、「翠香」香気の特徴成分(14成分)を推定した。さらに、これらの成分について、官能評価により閾値を推定し、香りに寄与の大きい5成分を特定した。この5成分を指標に、「翠香」のシロップを評価した結果、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特徴香をもつシロップを調製できることが示唆された。

### 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<sup>1)</sup>。しかしこれまでのところ、「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の検討はほとんど行われていない。

本研究では、「翠香」の特徴香を活かした加工品を開発するため、加熱脱着法を用いた高感度GC分析により、品質評価の指標となる特徴成分を明らかにすることを目的とした。また、加工品の代表例としてシロップを試作し、今回特定した特徴成分を指標に、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検証したので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試験果実

2016年に和歌山県うめ研究所ほ場植栽の「翠香」及び「南高」の青果、黄熟果、完熟果を採取し、20℃で0、2、4、6日間追熟した。ただし、完熟果は、追熟期間中に果実に傷みが生じたため、追熟は4日までとした。

#### 2.2 果汁の調製

果実の香気成分分析には果汁を用いた。-80℃に保管した試験果実を、適宜解凍し、種を除いた後、粉碎、遠心分離して得られた上清を試験試料とした。

#### 2.3 シロップの調製

冷凍保管した試験果実約500gと、等量のグラニュー糖を果実酒瓶に入れ、1kgの重しを載せた。5日間室温に静置し、一定量の果汁を抽出した後、重しを500gに変えた。それ以降、毎日攪拌し、果汁に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、試験用シロップとした。各試験区について、シロップの調製及び香気成分の分析は、3連で実施した。

#### 2.4 果実及び加工品の香気成分分析

果汁又はシロップ10mL中にGerstel社製Twisterを投入した。室温で1日、試料中の香気成分を捕集し、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。化合物の推定はNIST08及びAroma Office ver.2により行った。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℃(2分)→6℃/分→220℃(13分)
- ・注入方法 加熱脱着 スプリット(10:1)
- ・注入口温度 230℃
- ・キャリアガス He(1.2 mL/min)

#### 2.5 官能評価による閾値の推定と標準試料のGC/MS分析

工業技術センターの職員3名を被験者とし、BCOJ官能評価法<sup>2)</sup>に記載の3点試験法に準じて行った。対象試料(ブランク)は「南高」青果の5倍希釈シロップとし、これに表1に示す標品を段階希釈して添加した。評価は試料気相部のおいを嗅ぐことで行い、被験者がブランクと識別できない最高濃度とその次に高い濃度の相乗平均から“最良推定閾値”を算出した。全被験者の“最良推定閾値”の平均値を各成分の推定閾値とした。

また、各標品を閾値相当量含む標準試料を調製し、これを上記2.4に記載の方法と同様にGC/MS分析に供した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 「翠香」果実の香気特性

果実(果汁)のGC/MSによる分析の結果、両品種ともに、香気成分の多くは酢酸ヘキシルや酢酸ブチルをはじめとするエステル類であり、その他ラクトン類、テルペン類、アルコール類、カルボン酸類等、複数の成分が推定された(データは記載しない)。また、

「翠香」、「南高」のいずれも、熟度の進行や追熟の経過に伴い、香气成分量 (GC/MS によるピーク面積の総和) は増大する傾向があった。「翠香」は、「南高」と比べて香气成分が多く、特に保持時間の早い低沸点のエステル類が多かった。このことは、「翠香」が「南高」と比較して香り高いと感じられる理由のひとつであると考えられる。

### 3. 2 「翠香」香气の特徴成分

「翠香」の特徴香は、収穫直後 (追熟0日) の青果や黄熟果にはほとんど感じられない。収穫後の果実を追熟することで、特徴香が強くなることから、まず、追熟により増加する香气成分から特徴成分を絞り込むことを試みた。しかし、図1のとおり、追熟に伴う香气成分の変化には、多くの成分が関与し、また比較的短期間に同時進行で変化するため、特徴成分を推定することは困難であった。

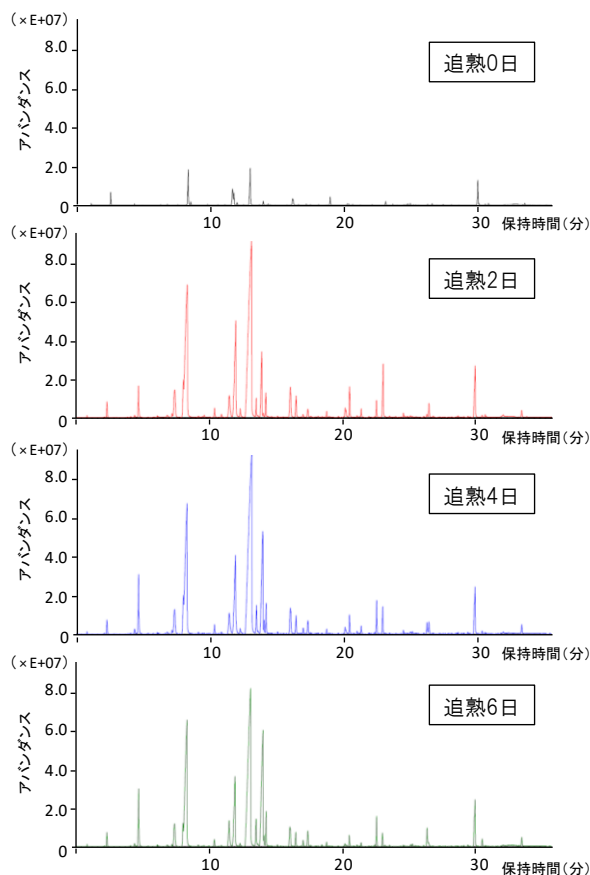


図1 「翠香」黄熟果の追熟に伴う香气成分の変化

そこで、本研究では、大江ら<sup>3)</sup>の「南高」に関する知見を参考に、果実が最も香り高い段階である黄熟果・追熟4日の両品種のクロマトグラムを比較し、特徴成分を推定した。主要ピークの面積を比較した結果、「翠香」で「南高」より顕著にピーク面積の大きい12成分 (図2; ピーク番号1~4、6~13) と、ピーク

面積が同程度で、両品種の香气に寄与すると考えられる2成分 (図2; ピーク番号5、14) が明らかになり、この14成分を「翠香」香气の特徴成分とした。

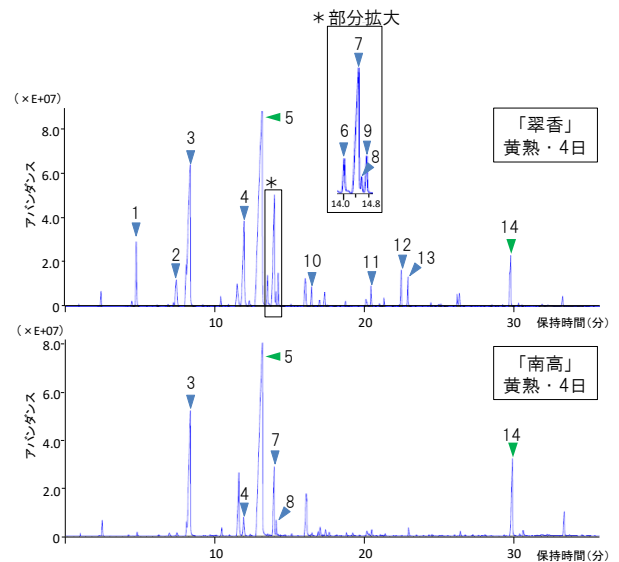


図2 黄熟果・追熟4日果実のクロマトグラム

(推定化合物 1: 酢酸エチル、2: 酪酸エチル、3: 酢酸ブチル、4: ヘキサン酸エチル、5: 酢酸ヘキシル、6: 3-ヘキセン酸エチル、7: 酢酸-3-ヘキセニル、8: 酢酸-5-ヘキセニル、9: 酢酸-2-ヘキセニル、10: オクタン酸エチル、11: 安息香酸メチル、12: 酢酸ベンジル、13: 酢酸ゲラニル (酢酸ネリル)、14:  $\gamma$ -デカラクトン)

表1 「翠香」特徴成分の推定閾値

ピーク番号*	化合物名	推定閾値 (ppm)
1	酢酸エチル	23.52
2	酪酸エチル	0.04
3**	酢酸 t-ブチル	0.89
3**	酢酸 s-ブチル	0.77
3**	酢酸イソブチル	0.77
3**	酢酸 n-ブチル	1.60
4	ヘキサン酸エチル	0.02
5	酢酸ヘキシル	0.26
6	3-ヘキセン酸エチル	0.01
7	酢酸-3-ヘキセニル	0.01
8	酢酸-5-ヘキセニル	0.05
9	酢酸-2-ヘキセニル	0.42
10	オクタン酸エチル	2.67
11	安息香酸メチル	0.34
12	酢酸ベンジル	0.10
13**	酢酸ネリル	3.74
13**	酢酸ゲラニル	0.73
14	$\gamma$ -デカラクトン	0.14

\* ピーク番号は、図2のクロマトグラムに記載の番号に対応する。

\*\* ピーク番号3、13は異性体が存在し、特定できないことから、可能性のある化合物全ての官能評価を実施した。

さらに、これらの成分のうち、「翠香」香气に寄与の大きい成分を特定するために、各成分の閾値を推定した。官能評価の結果、各成分の閾値は被験者により多少の差はあるものの、低いもので0.01ppm程度、高いもので数10ppm程度であった (表1)。

この結果を踏まえて、各標品を推定閾値量含む試料をGC/MSにより果実（果汁）と同条件で分析し、果実の分析結果と比較した。果実のピーク面積が閾値相当のピーク面積より著しく大きい成分（上位5成分；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」香気に寄与の大きい成分として特定した。

### 3. 3 「翠香」シロップの品質評価（果実の熟度・追熟期間が与える影響）

次に、この特徴成分を指標に、試作したシロップの品質評価を行った（図3）。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、これらの成分が著しく増加し、「翠香」の特徴香をもつシロップを調製できることが示唆された（表2）。

### 4. まとめ

ウメ「翠香」は、「南高」や他の従来品種とは異なる香りが特徴の新品種である。「翠香」加工品の品質評価の指標となる特徴成分を明らかにするために、「南高」との比較により「翠香」の特徴成分を推定した。さらに、官能評価によって推定した各成分の閾値を考慮し、香りに寄与の大きい5成分（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）を特定した。

またこの5成分を指標に、加工品の代表例であるシロップを評価した結果、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、これらの成分が著しく増加し、「翠香」の特徴香をもつシロップを調製できることが示唆された。

共同研究機関と合同で実施した官能評価においても、特徴成分の多いシロップは、“「翠香」らしい風味”の評点が高かった。今回特定した特徴成分は、「翠香」

加工品の品質評価の指標として十分に使用できると考えられる。

また、シロップの香気成分分析については、来年度に追試験を行い、年次変動を確認した上で、原料果実として最適な熟度・追熟期間を特定し、再来年度に共同研究先の企業において実生産スケールでの製造試験を行う予定である。

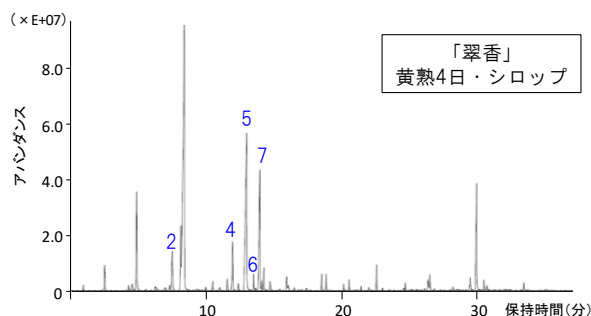


図3 「翠香」黄熟果・追熟4日シロップのクロマトグラム（図2に記載のピーク番号、化合物名と対応する）

### 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、小園照雄、福田博之、木原武士、鈴木勝征、内田誠 *果樹研報* **2014**, *17*, 1-11.
- 2) (財)日本醸造協会 *BCOJ 官能評価法* **2002**.
- 3) 大江孝明、櫻井直樹、山崎哲弘、奥井弥生、石原紀恵、岡室美絵子、細平正人 *園学研* **2012**, *11*, 273-279.

表2 「翠香」果実の熟度・追熟日数とシロップ中香気成分のピーク面積比

	青果				黄熟果				完熟果		
	0日	2日	4日	6日	0日	2日	4日	6日	0日	2日	4日
酢酸-3-ヘキセニル	0.01	0.58	9.43	15.19	0.17	3.73	11.17	12.59	1.45	13.92	25.49
酪酸エチル	0.07	0.76	4.66	4.40	0.07	4.42	5.22	3.23	0.77	3.15	3.75
ヘキサン酸エチル	0.05	0.50	2.41	2.39	0.12	3.96	3.91	1.73	1.31	6.23	6.06
3-ヘキセン酸エチル	0.00	0.08	0.56	1.07	0.00	0.49	1.06	0.83	0.12	1.15	1.97
酢酸ヘキシル	0.02	3.07	15.94	16.90	1.22	20.48	24.32	19.34	14.99	54.29	44.33

内部標準（シクロヘキサノール）とのピーク面積の比率（平均値、n=3）

# 濃色化加工技術の再織への応用

(生活・環境産業部) 解野誠司、宮本昌幸

## 要 旨

再織に対して、低屈折率被膜の形成による濃色化加工技術を適用した。特に、再織の地色に多用される黒に注目し、市販の濃色化加工剤を用いた場合の吸水性および濃色化効果について調査を行った。再織生地に対して、意匠上最も重要な黒について濃色化加工の効果を確認することが出来た。また、用途に応じた吸水性を示す加工剤を選定することが出来た。

### 1. 緒言

色柄を有する繊維製品においては、黒をより黒く、純色をより鮮やかにすることは、意匠の品位を向上させる重要な要因のひとつである。再織は、そのオリジナルがシェニール織であることから、その意匠において黒地が多用され、その黒さは、製品の印象を大きく左右すると指摘されている。

濃色化加工<sup>1)</sup>は、染色布帛の色を見かけ上より濃色に見せる技術であり、技術内容から、低屈折率被膜の形成と繊維表面の粗面化に分類することが出来る。前者は、染色物が湿潤時に濃く見える現象を利用しており、後者は光の波長以下の凹凸によって、繊維表面での光の反射を少なくする方法である。

本報では、パディング法により低屈折率皮膜を形成する加工方法を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 濃色化加工剤

綿に濃色加工効果が得られる薬剤について、県内外の繊維加工剤メーカーに対して調査を行い、表1に示す3点の薬剤を選定した。

#### 2. 2 濃色化加工

オーヤパイル株式会社より供与を受けた再織生地について、各加工剤の指定の方法に基づき表1に示す加工条件等を設定した。

表1 濃色加工剤および加工条件等

濃色化加工剤	加工剤濃度	処理方法・条件
リケンソフナー XT-585	40g/L	パディング→乾燥(100℃)→ 熱処理(150℃)
クインセッター-SI スーパー	40g/L	パディング→乾燥(100℃)
ラスターNo. 78	40g/L	パディング→乾燥(100℃)

#### 2. 3 測色

再織生地の黒地色について、分光光度計 CM-3700d

を用いて測色した。評価には、D65 光源、10° 視野におけるL\*a\*b\*表色系のL\*値を用いた。

#### 2. 4 吸水性

再織生地の吸水性は、JIS L 1907 繊維製品の吸水性試験方法の滴下法により評価した。

### 3. 結果と考察

表2には、再織生地の濃色化効果と吸水性試験の結果を示した。いずれの加工剤においてもL\*値の低下が確認できた。吸水性については、リケンソフナーXT-585 およびクインセッター-SI スーパーでは、加工により吸水性が低下した。ラスターNo. 78 は吸水性を損なうことなく加工が可能であった。

ハンカチ等の吸水性が要求される製品の濃色化加工には、ラスターNo. 78 が適していると考えられる。また、かばん等の防汚性が必要な用途には、リケンソフナーXT-585 が適していると考えられる。

表2 再織生地の濃色化効果と吸水性

試料	黒地部分 L*	吸水性 水液滴浸透時間
未処理	4.5	1秒
リケンソフナー XT-585	3.4	5分を経過しても液滴 が浸透しない
クインセッター-SI スーパー	4.1	5分を経過しても液滴 が浸透しない
ラスターNo. 78	3.6	1秒

### 4. まとめ

再織生地に対して、意匠上最も重要な黒について濃色化加工の効果を確認することが出来た。また、用途に応じた吸水性を示す加工剤を選定することが出来た。

#### 参考文献

1) 脇田登美司、解野誠司 繊維便覧 丸善、2004、393。

# 3D プリント造形品と DIC 計測装置を活用した CAE 解析の精度向上技術の構築

(機械産業部) 上森大誠、旅田健史、花坂寿章

## 要 旨

本研究では、3D プリント造形品とデジタル画像相関法 (DIC) 計測装置を活用した CAE 解析の精度向上技術の構築を目的とし、3D プリント材料の変形挙動を表現できる材料モデルの検討、DIC 計測装置を活用した CAE による計算値の妥当性検証方法に関する検討を行った。この結果、公称ひずみ 1%までを弾性、それ以降を塑性領域とした弾塑性材料モデルにより、3D プリント材料の変形挙動を表現できることが分かった。また、DIC 計測装置を活用することによって、実測値と計算値との間で、ひずみ分布の定性的比較や応力集中部のような局所部分におけるひずみ値の定量的比較が可能であることが分かった。

## 1. 緒言

近年、コンピュータやソフトウェアの低価格化・高性能化が進んだことにより、市場競争力強化のための生産性向上の手段として CAE を導入する企業が増えてきている。これに伴い、CAE を扱うために必要な基礎知識が不足した状態でソフトウェアの機能やオペレーションに依存して解析を行っているケースが増えており、結果として CAE 解析のミスによるトラブルが増えている<sup>1)</sup>。例えば、プラスチック成形品は、図 1 に示すとおり、①構造 CAE 解析による製品設計 (製品強度や耐久性の検討)、②樹脂流動 CAE 解析による金型設計 (成形性の検討)、③金型製作の流れで設計開発を行うのが一般的になってきているが、金型製作後の評価段階での製品の強度不足による品質問題に悩まされている企業が多い。その原因のひとつとして、構造 CAE 解析で製品強度を評価した解析モデルが評価試験を適切に再現できていないことがあげられる。一般的に、評価試験を適切に再現した解析モデルを作成するためには、試験を重ねて境界条件の設定等モデル作成のノウハウを蓄積しなければならないため、CAE 解析の経験が少ない企業にとっては解析モデルの作成が非常に難しい。

以上の背景より、筆者らは、製品の模型を 3D プリントで製作し、模型実験による実測値と CAE 解析による計算値との相関を取ることで解析モデルの作りこみを行い、このモデルで製品の解析を行うことで CAE 解析の精度を向上させる技術の構築に取り組んでいる。本稿では、3D プリント造形品と DIC 計測装置を活用した CAE 解析の精度向上技術の構築を目的とし、3D プリント材料の変形挙動を表現する材料モデルの検討、DIC 計測装置を活用した CAE による計算値の妥当性検証方法に関する検討について報告する。

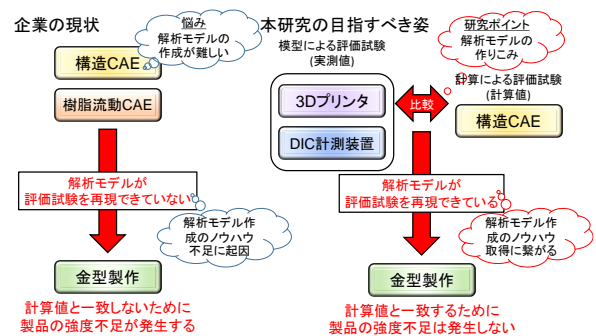


図1 CAE 解析の経験が少ない企業の現状と本研究が目指すべき姿の比較

## 2. 実験方法

### 2. 1 3D プリント材料の材料モデル作成に関する実験方法

CAE により 3D プリント造形品の強度解析を行うためには、3D プリント材料の変形挙動を表現する材料モデルの作成が必要となる。本研究では、弾塑性材料モデルを用いて 3D プリント材料の変形挙動を表現することを目的とし、JIS K 7161 に準拠した引張試験を行い、縦弾性係数、ポアソン比、公称応力-公称ひずみ線図といった材料特性を取得した。試験片の形状および寸法は JIS K 7161 の 1A 型試験片に準拠とし、材料には Endure RGD450 (Stratasys 製) を使い、インクジェット方式の 3D プリント Objct Connex260 (Stratasys 製) により製作した。試験機には、オートグラフ AG-100KND (島津製作所製) を用いた。試験に際して、荷重測定には試験機に装着されたロードセル、ひずみ測定には非接触三次元変位変形計測システム ARAMIS 6M Professional Line (GOM 製) を使い、荷重とひずみの測定データを ARAMIS の計測用ソフトウェアに取り込んだ。なお、非接触三次元変位変形計測システムとは、測定対象物の表面にランダムパター

ンを塗付し、そのパターンの移動量をDICにより測定することによって、構造物の変形量やひずみ量の測定を行う装置である。本研究では、この装置のことをDIC計測装置と呼ぶ。また、試験速度は、縦弾性係数およびポアソン比の測定では1 mm/min、公称応力-公称ひずみ線図の取得では5 mm/minとした。

## 2. 2 DIC計測装置を活用したCAEによる計算値の妥当性検証方法の検討に関する実験方法

DIC計測装置を活用したCAEによる計算値の妥当性検証方法の検討を行うことを目的とし、応力集中の代表問題である中央切欠き円孔平板の引張問題について、実験結果とCAEによる計算結果との比較を行った。応力集中とは、平板を引っ張ったときに内部に発生する応力の流れが、円孔があるために局部（図2の○の部分）で密集してしまうため、その部分の応力が大きくなってしまふ現象のことをいう（図2参照）。この応力が集中する部分は、製品が破壊するときの起点になるため、強度評価を行う上では、高精度なCAE解析や計測技術が要求されることから、この問題を題材にした。

実験では、2.1と同様の引張試験を行い、荷重とひずみの関係を取得した。また、試験片の形状は図3に示す通りとし、試験速度は5 mm/minとした。その他、実験方法に関しては、2.1と同様とした。

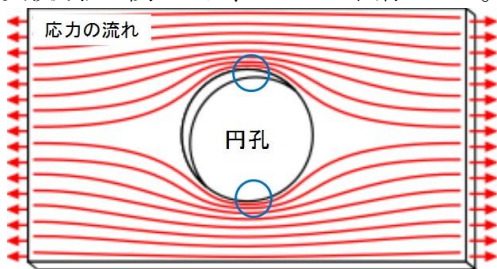


図2. 応力集中のメカニズム

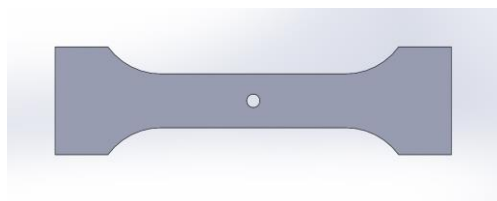


図3. 中央切欠き円孔平板試験片

## 3. 結果と考察

### 3.1 3Dプリンタ材料の材料モデル作成

本研究では、引張試験で得られるヤング率、ポアソン比、公称応力-公称ひずみ線図といった材料特性から弾塑性材料モデルを作成し、このモデルで3Dプリンタ材料の変形挙動を表現できないかを検討した。弾塑性材料モデルの概要を説明する為に、図4に金属材料の引張試験を行ったときに得られる応力-ひずみ線

図の概略図を示す。この線図は、降伏点を境にして、応力とひずみが比例関係にある線形領域（弾性領域）、比例関係のない非線形領域（塑性領域）に分けることができる。弾性領域では線形解析を行うために、応力とひずみの間にある比例定数をヤング率Eとして、 $\sigma = E \epsilon$ という関係式で変形挙動を表現する。一方、塑性領域では非線形解析を行うために、公称応力-公称ひずみ線図をそのまま利用することはできず、新たに真応力-真ひずみ線図を作成し、これをもって変形挙動を表現する。

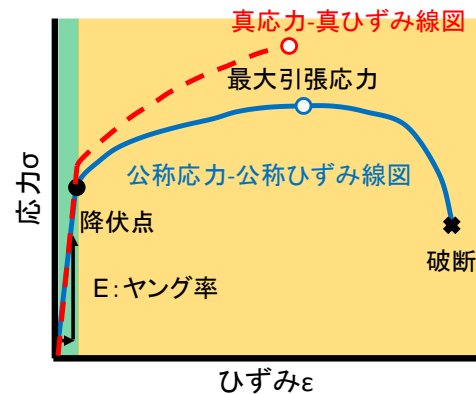


図4. 金属材料の応力-ひずみ線図の概略図

2.1で述べた3Dプリンタ材料の変形挙動を表現できる材料モデル作成のために行った引張試験に関する試験結果（公称応力-公称ひずみ線図）の一例を図5に示す。これを図4と比較すれば、3Dプリンタ材料には、金属材料とは異なり、明確な降伏点が存在しないことが分かる。よって、線形と非線形領域の分岐点が見えない。そこで、本研究では、E. Baerの弾性係数精度限界の考え方を用いて、公称ひずみ1%までを線形、それ以降を非線形領域とした<sup>2)</sup>。この結果、図6に示したとおり、線形領域に関しては、ヤング率Eが1950MPaとなるので、 $\sigma = 1950 \epsilon$ の関係式で変形挙動を表現できる。また、ポアソン比 $\nu$ は0.40となる。一方、非線形領域は、公称応力-公称ひずみ線図より変換公式(1)、(2)を利用して作成した真応力-真ひずみ線図で表現される。

公称ひずみから真ひずみへの変換公式

$$\sigma_t = \sigma_n (\epsilon_n + 1) \quad (1)$$

$\sigma_t$ : 真応力

$\sigma_n$ : 公称応力

$\epsilon_n$ : 公称ひずみ

公称ひずみから真ひずみへの変換公式

$$\epsilon_t = \ln(\epsilon_n + 1) \quad (2)$$

$\epsilon_t$ : 真ひずみ

ただし、変換公式は最大引張応力の位置までしか適用できないため、これ以降、破断に至るまでの挙動を表現できない。本研究では、この部分を表現するためには、別途、数値最適化ソフトが必要であると判断したため、今年度は研究対象とせず、次への課題とした。

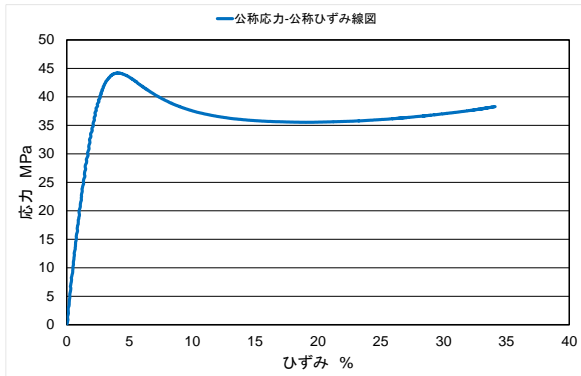


図5. 試験結果 (公称応力-公称ひずみ線図) の一例

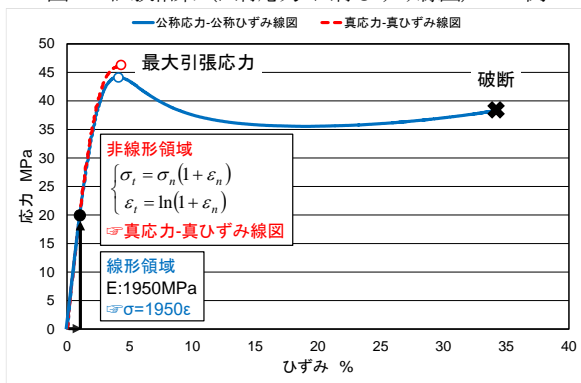


図6. 3Dプリンタ材料の材料モデル

### 3. 2 材料モデルの妥当性検証

3. 1で作成した材料モデルの妥当性を検証する。具体的には、試験片による引張試験を再現するCAE解析モデルを作成し、それを計算することで得られる荷重-変位線図で実験結果と比較した(図7参照)。これより、両者を定量的に比較すれば、最大荷重に関しては0.5%、そのときの変位に関しては5%程度の差しか発生していない。よって、CAE解析により実験結果を再現できているといえるため、本研究で作成した材料モデルは妥当であるといえる。

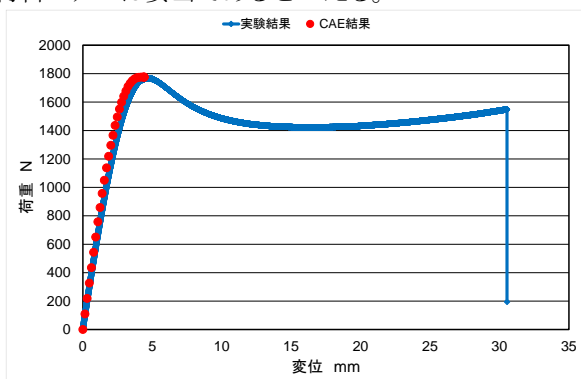


図7. 実験結果とCAE結果との比較

### 3. 3 DIC計測装置を活用したCAEによる計算値の妥当性検証方法の検討

DIC計測装置を活用したCAEによる計算値の妥当性検証方法の検討を目的とし、2. 2で述べた実験方法により得られた中央切欠き円孔平板の引張試験の結果とCAE解析の結果とを比較する。

まず、定性的比較のため、一例として実験結果とCAE解析の結果とを荷重1000Nにおける円孔周りのミーゼス相当ひずみの分布で比較した(図8参照)。また、試験片の中央部に相当する断面A-Aにおけるミーゼス相当ひずみを折れ線グラフで比較した(図9(B)参照)。この結果より、両者とも同じような分布を示していることが分かった。次に、実験結果とCAE結果との相関を定量的に比較するために、横軸に実験結果、縦軸にCAE結果をとった散布図を作成し、線形近似曲線を追加した(図9(C)参照)。この結果、 $y=1.07x$ 、 $R^2=0.89$ となった。ここで、 $R^2$ は近似曲線に対するあてはまりの良さを示すパラメータであるために、 $R^2=0.89$ よりかなり強い相関があることが分かった。仮に $R^2$ が0.5以下のような結果ができれば、両者は相関があるといえないので、解析モデルを修正しなければならないという判断ができる。このように、近似曲線の数式パラメータを利用することで実験結果とCAE結果との相関を定量的に評価することが可能となる。

また、B点の応力集中部におけるミーゼス相当ひずみ値でも実験結果とCAE結果とを比較した(図10参照)。この結果、両者の差異は最大で4%程度であることが分かった。

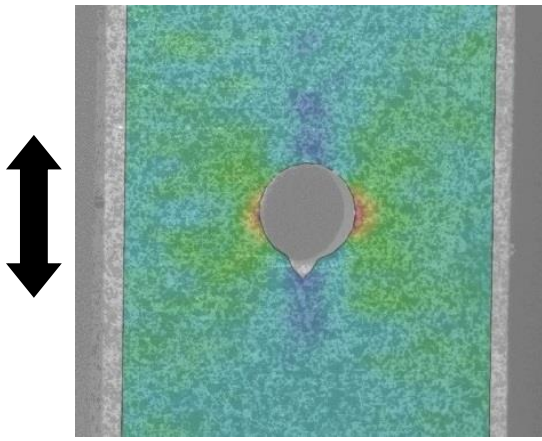
以上の結果より、CAE解析により実験結果を再現できているといえる。

### 4. まとめ

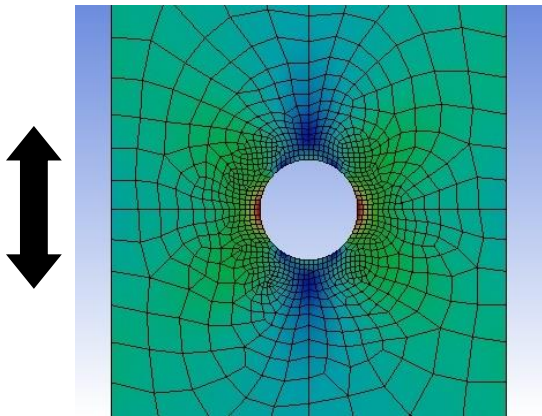
本研究では、3Dプリンタ造形品とDIC計測装置を活用したCAE解析の精度向上技術の構築を目的とし、3Dプリンタ材料の変形挙動を表現できる材料モデルの検討、DIC計測装置を活用したCAEによる計算値の妥当性検証方法に関する検討を行った。この結果、以下のことが分かった。

- (1) CAEで3Dプリンタ材料の変形挙動を表現するためには、公称ひずみ1%までを弾性、それ以降を塑性領域とした弾塑性材料モデルを利用する。
- (2) DIC計測装置を活用することによって、CAEの結果と実験結果との間で、ひずみ分布の定量的比較や応力集中部のような局所部分におけるひずみ値の定量的比較が可能である。





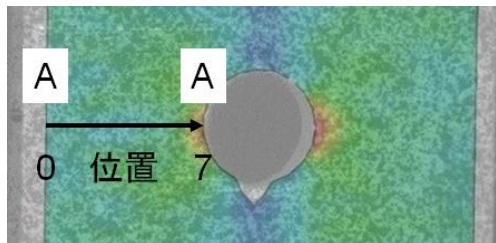
(A) 実験結果



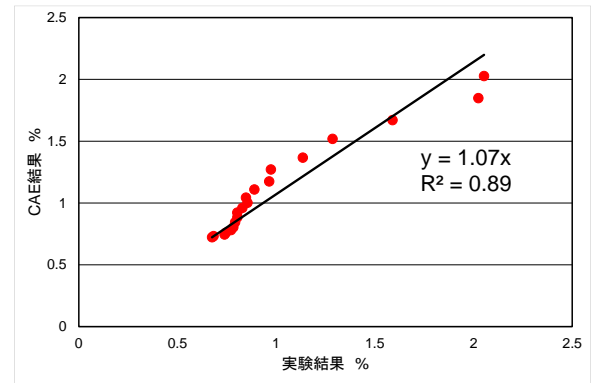
(B) CAE 解析結果

図8. 円孔周りのミーゼス相当ひずみの分布図による比較 (荷重 1000 N)

\*引張方向は矢印の方向とする。

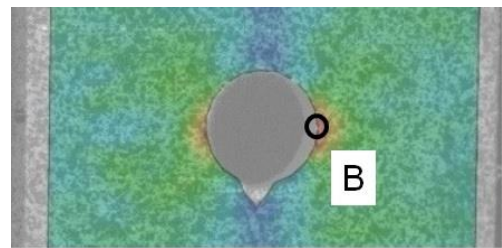


(A) 応力集中部 (円孔先端部分)

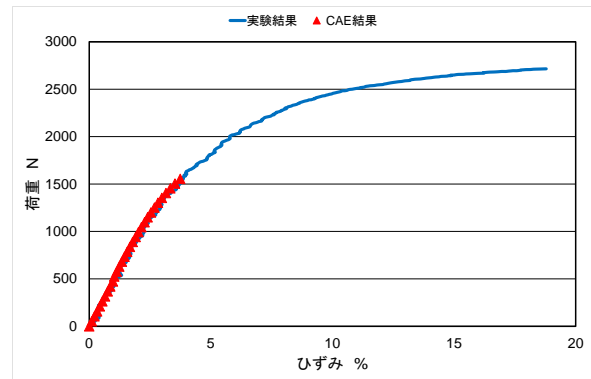


(C) 散布図による実験結果と CAE 結果との比較

図9. 断面A-Aにおけるミーゼス相当ひずみの分布図比較



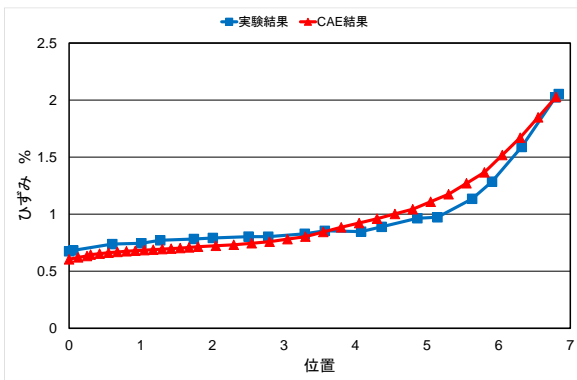
(A) 応力集中部 (円孔先端部分)



(B) 実験結果と CAE 結果との比較

図10. 応力集中部 (B点) におけるミーゼス相当ひずみの比較

(A) 断面A-A



(B) 折れ線グラフによる実験結果と CAE 結果との比較

参考文献

- 1) 日本学術会議総合工学委員会・機械工学委員会合同計算科学シミュレーションと工学設計分委会 ものづくり支援のための計算力学シミュレーションの品質保証に向けて, 2011.
- 2) 高野菊雄 トラブルを防ぐプラスチック材料の選び方・使い方 丸善出版株式会社, 2016, 58-60.

# マイクロリアクターを利用した乳化・解乳化手法の開発

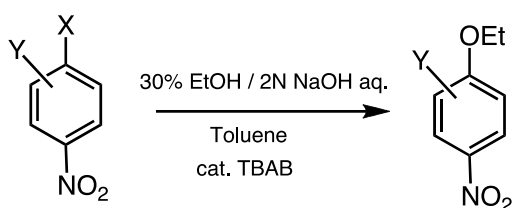
(化学産業部) 齋藤 茜、森 一  
(機械産業部) 鳥飼 仁、小石英之

## 要 旨

二相系反応では液面同士の接触が重要であるため、より接触面積が大きい乳化状態での反応が有利と考えられる。そこで本研究では昨年度に引き続き、マイクロリアクターでの反応系に適応可能な乳化・解乳化条件について検討を行った。その結果、新たに界面活性剤として Span80 および DDSA が利用可能であることが分かった。また、解乳化の検討では電場印加による解乳化手法を新たに習得し、Span80 を用いた W/O エマルジョンの場合に、中性もしくは酸性状態において解乳化が可能であることを明らかとした。

## 1. 緒言

マイクロリアクターは1 mm 以下の微小流路を反応場とする反応装置で、フラスコなどを用いる従来のバッチ合成法と比べて拡散距離が短く、迅速な混合が期待できる。また、単位体積に対する表面積が大きく、熱交換効率が高いなどの利点がある。そこで、我々はこれまで、水系と有機溶媒系からなる二相系において、スラグ流条件下での芳香族求核置換反応 (Scheme 1) について検討を行ってきた<sup>1)</sup>。



微小流路内を液滴状になった水相と有機相が交互に流れるスラグ流は、二相間の接触面積が大きいだけでなく、液滴内の循環流の効果で物質移動が促進されるという特徴を有する<sup>2)</sup>。これまでの検討で、T字型のミキサーを利用することにより比較的容易にスラグ流を形成することを確認してきたが、芳香族求核置換反応の加速化については期待したほどの効果は得られなかった<sup>1)</sup>。このため、二相間のさらなる接触面積の向上を意図して、スラグ流よりも液滴が小さい乳化状態での反応を検討することとした。実際に、乳化状態での反応は界面活性剤による反応促進効果も報告されており<sup>3)</sup>、注目に値する。

マイクロリアクターは乳化状態の形成にも有利な装置であり、微小かつ均一な粒径の液滴を形成すること

が可能である<sup>4)</sup>。我々も平成27年度に種々の混合器、溶媒等を用いた乳化条件の検討を行っており、カチオン界面活性剤である Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) やアニオン界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウム (SDS)、非イオン性界面活性剤である Tween20 を用いた水-有機溶媒系の乳化条件を明らかにしている<sup>5)</sup>。本報告では、芳香族求核置換反応に有利とされているカチオン界面活性剤<sup>3)</sup>を中心に、水-トルエン系で乳化可能な界面活性剤についてさらなる検討を行った。

また、乳化したままでは反応後の分離精製が困難となるため、乳化液の解乳化技術も必要となる。これまで温度や pH 変化による解乳化の検討を行ってきたものの<sup>5)</sup>、使用できる条件が限定されることから汎用性に乏しいという課題があった。一方、乳化液の中でも W/O (油中水滴型) エマルジョンの場合、電場印加により分極された水滴が衝突・合一を起こし、解乳化が促進されると報告されている<sup>6)</sup>。すなわち、この手法では界面活性剤の種類による影響を受けにくいと予想されるため、より汎用性の高い解乳化方法の実現を目的に電場印加による解乳化の検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 乳化検討

バッチ系 (フラスコ内) における乳化の検討は、以下の方法で行った。種々の界面活性剤 (表1) を蒸留水もしくはトルエンに溶解させ、5 wt% 溶液を作成した。この溶液と蒸留水もしくは純粋なトルエンを 1 : 1 になるようバイアルに入れてボルテックスで攪拌し、溶液の状態を確認した。乳化したものについては、各溶液を 10 mL ずつ試験管に入れて 500 rpm で 5 分間攪拌後、カウンティングチャンバーに溶液を注入し、マイクロスコブを用いて乳化状態の観察を行った。

表1 検討に用いた界面活性剤

種類	試薬名
非イオン性	Span80
カチオン性 四級アンモニウム塩系	1-Dodecylpyridinium Chloride(DPC)
	Benzyltriethylammonium Bromide(BTEAB)
	Benzylcetyldimethylammonium Chloride(BCDMAC)
	Benzylidimethylstearyl ammonium Chloride(BDMSAC)
カチオン性 ホスホニウム塩系	Tetra-n-octylphosphonium Bromide(TOPB)
両性	Dodecylidimethyl(3-sulfopropyl)ammonium Hydroxide Innner Salt(DDSA)

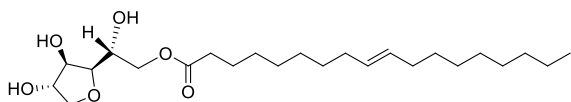


図1 Span80

バッチ系で乳化した界面活性剤については、下記に従いマイクロリアクターによる乳化を検討した。水とトルエンをそれぞれ充填したシリンジを Harvard 社製シリンジポンプに装着し、5~100 mL/h の範囲で流速を設定した。両者はシリンジポンプの先に接続したV字型ミキサー（ピークミキシングティ：GL サイエンス製）を用いて混合させた。なお配管はすべて内径 0.75 mm のテフロンチューブを用い、乳化状態の観察はバッチ系と同様に行った（図2）。

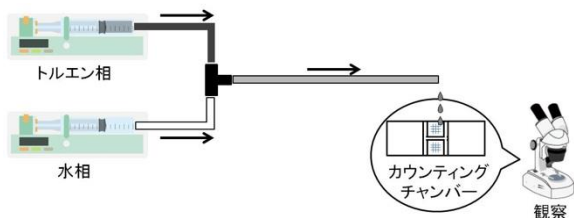


図2 マイクロリアクターでの乳化検討

## 2. 2 電場印加による解乳化検討

界面活性剤を蒸留水もしくはトルエンに溶解させ、5 wt%溶液を作成した。この溶液と蒸留水もしくは純粋なトルエンをホモジナイザーで攪拌（24,000 rpm、1分間）し、乳化液を作成した。ここで、界面活性剤は乳化することが確認できた Span80 に加えて、界面活性剤の種類による解乳化への影響を検討するために、カチオン界面活性剤の CTAB およびアニオン界面活性剤の SDS、非イオン性界面活性剤の Tween20 についても解乳化の検討を行った。

得られた乳化液を、シリンジポンプを用いて外径 3 mm、内径 1 mm、長さ 760 mm のフッ素ゴムチューブ内に 60 mL/h の速度で送液した。この際、上下から 2 枚の銅板（電極板）でフッ素ゴムチューブを挟んでおり、チューブ内を流れる乳化液に電場を印加できるように

なっている（図3）。

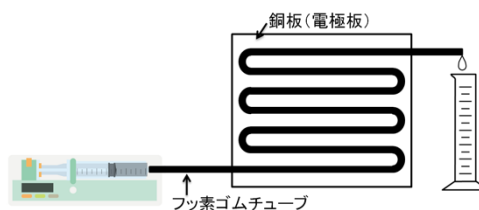


図3 電場印加による解乳化装置

電場は、高電圧発生装置およびファンクションジェネレータを用いて印加した。その際、電場の強度は 1000 kV/m、500 kV/m、250 kV/m とし、周波数は 0 Hz（直流）、10 Hz、100 Hz の矩形波を用いた。電場印加後、溶液約 4 mL をメスシリンダーで採取し、全体およびトルエン相の体積を基に以下の式により解乳化率を算出した。また、電場を印加せずにフッ素ゴムチューブ中に送液したものについても解乳化率を計算し、それをブランクとした。

$$\text{解乳化率}[\%] = \frac{\text{解乳化したトルエン相の体積}}{\text{採取した溶液中のトルエンの全体積}} \times 100$$

## 3. 結果と考察

### 3. 1 乳化検討

水-トルエン系を乳化可能な界面活性剤について検討を行った結果を、表2にまとめる。表2より、平成 28 年度研究報告で報告した CTAB や SDS、Tween20 以外にも、Span80 および DDSA が水-トルエン系の乳化に適していることが明らかとなった。この際、トルエンに溶けやすい Span80 を用いた場合には連続相が油相の W/O エマルジョン（油中水滴型）、水に溶けやすい DDSA を用いた場合には連続相が水相の O/W エマルジョン（水中油滴型）が形成された。一般的に、界面活性剤がより多く溶ける液相が連続相になりやすいことが古くから知られており<sup>7)</sup>、今回の結果はそれを支持している。

カチオン界面活性剤については、四級アンモニウム塩系およびホスホニウム塩系について新たに乳化検討を行ったが、すべて乳化することができなかった。これは、BCDMAC、BDMSAC ではベンジル基がアンモニウムイオン付近にあることにより液液界面での配列が乱れ、乳化が妨げられたことが原因と考えられる。また、DCP や BTEAB、TOPB ではアルキル基が短いことなどにより、親水性・疎水性のバランスが水相：トルエン相=1：1の系の乳化に適していなかったのではないかと考えられる。

次に、バッチ系で乳化できた系について、マイクロリアクターでの乳化を検討した。流速については 5 mL/h から検討し、乳化できなかった系については流速を上げて観察した。表2より、マイクロリアクターを

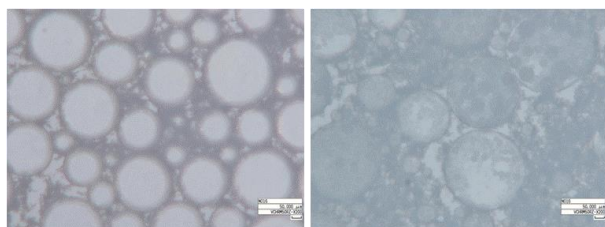
用いて乳化させることで $\sim 50 \mu\text{m}$ 程度の液滴が分散した状態になることがわかった。また、DDSA よりも Span80 を用いた場合のほうが、低速度で乳化できている。Span80 は非イオン性界面活性剤であることから、液滴の静電相互作用などによる合一が DDSA に比べて少なく、液滴の安定性が高いのではないかと考えられる。

表2 水-トルエン系での乳化検討結果

乳化剤	バッチ系	マイクロリアクター
Span80	20 $\sim$ 200 $\mu\text{m}$	$\sim 10\mu\text{m}$ (5 mL/h) <sup>*</sup>
DPC	乳化せず	-
BTEAB	乳化せず	-
BCDMAC	乳化せず	-
BDMSAC	乳化せず	-
TOPB	乳化せず	-
DDSA	10 $\sim$ 200 $\mu\text{m}$	$\sim 50\mu\text{m}$ (50 mL/h) <sup>*</sup>

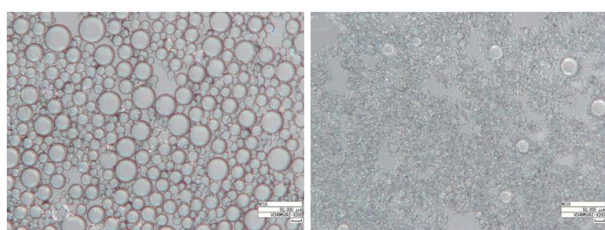
<sup>\*</sup>乳化できた最小流速

乳化状態の観察結果として、Span80 およびDDSA を乳化剤として使用した際の乳化液の拡大写真を図4、図5に示す。マイクロリアクターを用いた乳化状態の観察結果より、バッチ系で乳化させた場合よりもマイクロリアクターを用いた方が粒径の小さな液滴ができやすいことがわかる。



a)バッチ b)マイクロリアクター

図4 Span80 を用いた場合の乳化状態



a)バッチ b)マイクロリアクター

図5 DDSA を用いた場合の乳化状態

### 3. 2 電場印加による解乳化検討

次に得られた乳化液の解乳化検討を行った。乳化状態に応じて、W/O エマルジョンと O/W エマルジョンにわけて結果を報告する。

#### 3. 2. 1 W/O エマルジョン

まず、武藤らの報告<sup>7)</sup>に従い、Span80 を用いて水相：トルエン相=1：1で混合した W/O エマルジョン

の解乳化検討を行った。各種条件での解乳化率 [%] を表4に示す。縦の列は周波数、横の列は電場強度を示し、表内にはそれぞれの条件での解乳化率 [%] を示している。

表4 Span80 を用いた乳化液の解乳化検討結果

電場強度 [kV/m]	1,000	500	250
	周波数[Hz]		
0	2.7	2.1	2.2
10	87.7	88.2	2.6
100	86.1	85.9	3.4

電場を印加しない場合の解乳化率：2.2%

Span80 を用いた場合には、交流電場を印加することで解乳化を確認できた。その際、電場強度が大きく、また周波数変化がある場合に解乳化が促進されることがわかった。

また、水溶液の pH による解乳化への影響を調べるため水相に 1N HCl 酸性溶液を用いた場合、交流電場によって解乳化することができた(表5)。電場強度が強くと、周波数が大きいほうが解乳化しやすい傾向は表4の水系と同様であるが、電場強度の低い250 kV/mでも解乳化率が増加することがわかった。これは、酸性溶液では水滴中に電解質が含まれていることから比較的電場強度の弱い条件でも分極し、解乳化できたものと考えられる。ただ、中性溶液に比べて500 kV/m、10 Hzでの解乳化率が下がっており、この条件だけが傾向から外れているが、詳細については明らかになっていない。

一方、1N NaOHを用いたアルカリ性溶液系では時間の経過とともに解乳化が進行したため、電場印加が解乳化に及ぼす効果についての検討は行えなかった。

表5 Span80 を用いた乳化液の解乳化検討結果 酸性溶液

電場強度 [kV/m]	1,000	500	250
	周波数[Hz]		
0	5.3	1.4	4.7
10	84.6	44.6	12.8
100	93.2	84.9	38.3

電場を印加しない場合の解乳化率：1.4%

#### 3. 2. 2 O/W エマルジョン

次に O/W エマルジョンができやすい CTAB および SDS、

Tween20 を用いて解乳化検討を行った。この際、乳化液に水もしくはトルエンを加え、乳化液が O/W エマルジョンとなっていることを確認している。その結果、いずれの界面活性剤を用いた場合でも、界面活性剤 5 wt% を含み、かつ水相：トルエン相 = 1 : 1 の乳化液では電場印加により解乳化することができなかった。そこで、界面活性剤の濃度を下げると共に、油滴の衝突・合一の確率を上げるためにトルエンを増やした系（水相：トルエン相 = 1 : 2）において解乳化の検討を行った。各種条件での解乳化率 [%] を表 6～8 に示す。

表 6 0.1 wt% CTAB 水溶液を用いた乳化液の解乳化検討結果

電場強度 [kV/m]	周波数 [Hz]	
	1,000	250
0	16.1	23.6
10	33.5	17.1
100	15.2	17.6

電場を印加しない場合の解乳化率：20.2%

表 7 0.3 wt% SDS 水溶液を用いた乳化液の解乳化検討結果

電場強度 [kV/m]	周波数 [Hz]	
	1,000	250
0	18.9	18.7
10	11.6	25.6
100	22.1	14.2

電場を印加しない場合の解乳化率：9.5%

表 8 0.1 wt% Tween20 水溶液を用いた乳化液の解乳化検討結果

電場強度 [kV/m]	周波数 [Hz]	
	1,000	250
0	3.8	5.4
10	7.1	5.4
100	6.6	4.5

電場を印加しない場合の解乳化率：3.1%

これらの結果より、イオン性界面活性剤である CTAB や SDS を用いた場合には、電場強度と周波数には明確な傾向は確認出来なかったものの、電場を印加しない場合に比べて最大 10% 程度の解乳化効果が確認できた。これは、イオン性界面活性剤は油滴の表面に界面活性

剤由来の電荷があるため、交流電場によって油滴が振動・合一しやすいと考えられる。一方で、非イオン性界面活性剤の Tween20 ではほとんど解乳化への効果がみられなかった。これは、非イオン性界面活性剤である Tween20 では油滴表面に電荷がないため油滴が振動せず、解乳化に至らなかったと推察される。

#### 4. まとめ

乳化検討を行った結果、今回検討したカチオン性界面活性剤については良好な結果は得られなかったが、水-トルエン系で乳化することができる界面活性剤として、新たに Span80、DDSA が利用可能であることを確認した。

一方、解乳化検討では、電場印加による解乳化方法を習得し、Span80 を用いて W/O エマルジョンの中性もしくは酸性溶液でほぼ定量的な解乳化を実現した。また、O/W エマルジョンでは、イオン性界面活性剤を用いた場合には電場を印加しない系に比べて約 10% 解乳化効果が得られることを明らかにしたが、汎用性については課題が残るため、今後も検討が必要である。

今後は、実際の反応で使う溶媒系での乳化・解乳化プロセスを検討し、二相系マイクロリアクター反応の高速化の実現を目指す予定である。

#### 5. 謝辞

本研究での解乳化検討を進めるにあたり、大阪府立大学 武藤明徳 教授にご指導いただきました。厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 森一、土谷茜、森めぐみ、多中良栄 和歌山県工業技術センター平成 26 年度研究報告, 13-15.
- 2) Jovanovic, J.; Rabrov, E. V.; Nijhuis(Xander), T. A.; Hessel, V.; Schouten, J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 2681-2687.
- 3) (a) Athanassakls, V.; Bunton, C. A.; Buzzaccarinl, F. *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 5002-5009. (b) Battal, T.; Siswanto, C.; Rathman, J. F. *Langmuir*, **1997**, *13*, 6053-6057. (c) 大谷規隆、菅野昌、永井良太郎、山下剛司 *日本油化学会誌* **2000**, *4* 9, 817-824. (d) 田伏岩夫 *油化学* **1978**, *22*, 403-410.
- 4) (a) 高橋和宏、福崎智司 *表面技術*, **2013**, *64*, 120-126. (b) Matsuyama, K.; Mine, K.; Kubo, H.; Mae, K. *Chem. Eng. J.*, **2011**, *167*, 727-733.
- 5) 土谷茜、森一、森めぐみ 和歌山県工業技術センター平成 28 年度研究報告, 14-16.
- 6) (a) Muto, A.; Matsumoto, T.; Tokumoto, H., *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, *156*, 175-182. (b) Muto, A.; Hiraguchi, Y.; Kinugawa, K.; Matsumoto, T., *Colloids Surf. A.*, **2016**, *506*, 228-233.
- 7) 北原文夫、玉井康勝、早野茂夫、原一郎編 *界面活性剤-物性・応用・化学生態学-* **1979**.

---

---

和歌山県工業技術センター研究報告（平成 29 年度・第 27 号）

平成 30 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 土井印刷

TEL (073) 431-4981

FAX (073) 431-8475

---

---