

和歌山県工業技術センター

研究報告

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY CENTER OF
WAKAYAMA PREFECTURE



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋

令和3年度

発刊に当たって

和歌山県工業技術センターでは、研究紀要として「研究報告」を毎年1回発行し、当センター研究員を中心に行った研究の成果を皆様に御報告しています。

本年度については、平成28年度から令和2年度までの研究のうち、6報を掲載しています。これらの研究内容が、少しでも皆様方のお役に立つことを願っています。

なお、平成31年4月にセンター内の組織を再編し、部名の見直しを行っていますが、本誌に掲載している部名は、現在の部名となっていますので、御了承ください。

参考

令和2年度に当センターで実施した研究事業は、以下のとおりです。これらの研究概要については、「令和2年度 業務年報」（令和3年11月発行）を御参照ください。

・県事業

地域産業活性化促進事業 18件、コア技術確立事業 3件、未来企業育成事業 2件、農林水産業競争力アップ技術開発事業 2件

・その他事業

環境対応革開発実用化事業（特定非営利活動法人 日本皮革技術協会）1件、

・企業からの依頼による研究12件

本誌について、御意見、御質問等がある場合には、次の問合せ先まで気軽にお問合せください。

問合せ先 和歌山県工業技術センター 企画総務部 企画調整課
〒649-6261 和歌山市小倉 60 番地
電 話：(073) 477-1271
ファックス：(073) 477-2880
ウェブサイト：<https://www.wakayama-kg.jp/>

（ウェブサイトにおいて、本誌のカラー版や「業務年報」等の刊行物を公開しています。）

目次

1	ウメピューレの加工技術開発	中村 允、前田拓也	1
2	効率的な酵素酸化反応のためのメディエーターの探索	吉村侑子、森 一、森 岳志	5
3	接触角測定装置を用いた布帛のぬれ性評価	結城諒介	9
4	人工知能を用いた害虫誘引物質予測手法の開発	野村侑平、重本明彦、中嶋真弓、徳本真一、藪内弘昭	11
5	充填型混合器における各種充填剤の効果	森 一、西山靖浩、藤井 亮、齋藤 茜、花坂寿章、小石英之	14
6	多変量解析を用いたミネラルウォーターの採水地判別	大崎秀介、増田 剛、松本明弘	18

ウメピューレの加工技術開発

(食品開発部) 中村 允、前田拓也

要 旨

本研究では、高粘度、高乳化性の物性を有する「改質ピューレ」について、冷凍果実を加熱処理して調製する新たな加工方法を検討した。その結果、通常のピューレ製造工程に 80℃以上の加熱処理を導入することで改質ピューレを調製できることが分かった。また、実機で調製した改質ピューレを用いて加工品の試作を行ったところ、通常ピューレと顕著に物性の異なる加工品を作製できることが明らかになった。

1. 緒言

当センターでは、これまでウメ果実の利用拡大を目指し、高付加価値化に繋がる加工技術の開発や新品种を用いた加工品開発に注力してきた。平成 28 年度～30 年度には、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、「南高」、「橙高」、「翠香」の特長を活かした加工技術開発を実施してきた。その結果、南高を用いた梅干の加工技術に関しては、クエン酸やポリフェノールが従来よりも高含有できる漬込み技術や干し上げ方法を開発し、その成果を技術情報誌テクノリッジ 324 号にて報告した。また、香りを特長とする新品种「翠香」に関しては、香りを活かした加工技術を開発し、これらの技術を事業者へ技術移転することで、令和 3 年度に業界で初めて翠香加工品（翠香シロップ）を上市することに成功した。

一方、「南高」と「橙高」を用いた分散系食品の開発では、コロイドミルや湿式微粒化装置を用いることで、これまでにない高粘度のピューレが得られること、乳化剤が無い場合においても植物油脂と安定な乳化物を形成すること等を明らかにした^{1,2)}。ピューレの粘度は、溶解した水溶性ペクチンの量に依存して大きくなることが分かっており³⁾、微細化が水溶性ペクチン量の増加を促進したと考えられる。また、乳化安定性に関しては、ピューレの粘度上昇に加え、微細化による油滴の安定化（Pickering 現象）^{4,5)}が主要要因と考えられた。このようにピューレの微細化技術は、これまで見られなかった新たな特性を生み出すことが明らかとなり、ウメピューレの利用拡大に繋がる技術として期待できる成果であった。しかしながら、この微細化技術は装置に依存しており、設備投資が必須となることが、技術移転の大きな課題であった。そこで、微細化処理しなくても、微細化した場合と同等の粘度や乳化性能を持つピューレ（以下、改質ピューレと呼

ぶ。）の製造技術に着目してきた。先にも述べたように微細化による粘度上昇は水溶性ペクチン量に依存するため、より効率的な粉碎が重要と考えられる。そこで、粉碎前に冷凍果実を加熱処理し、粉碎しやすくすることで水溶性ペクチン量を増加させることが可能であると考えた。

そこで本研究では、「加熱処理による改質ピューレの製造方法」にターゲットを絞り、①実生産可能な改質ピューレの加工技術の確立と、②これを用いた加工食品の試作及びそれらの優位性抽出を研究課題として実施したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験果実

和歌山県うめ研究所圃場で「南高」青果を採取し、室温で放置した後、完熟したものを随時冷凍保存した。

2. 2 ピューレの調製

冷凍果実 6 果をレトルト用パックに入れ、所定の温度に設定した湯浴に浸けた。熱電対温度計で芯温を測定し、芯温が設定温度に達した時点で加熱処理を終えた。果実を取出した後、種を除去し、ナイフミル（グラインドミックス GM200；ヴァーダー・サイエンティフィック社製）を用いて 10,000 rpm で 60 秒間粉碎し、ピューレを調製した。

2. 3 乳化物の調製

改質ピューレの特性評価の指標として、下記の方法に従って乳化物を調製した。ピューレ 24g をビーカーに取り、ホモジナイザー（ラボリューション、プライミクス社製）を用い、2,000rpm で攪拌した。ここに植物油脂 18g を 90 秒かけて滴下し、90 秒滴下を止めた状態で攪拌を続け、再度、植物油脂 18g を 90 秒かけて滴下した。滴下終了後も攪拌を続け、10 分後に攪拌を止めた。

2. 4 粘度測定

ピューレの粘度測定には、B 型回転式粘度計（TV-10、

少量サンプルアダプタ取付; 東機産業社製) を使用した。試料温度 20℃としてローター回転速度 0.5~100 rpm での粘度を測定した。

2. 5 実機を用いた改質ピューレの調製

真空パックに入れた冷凍果実を高温高圧調理器 (達人釜 FCS-KM75、三洋電機社製) にて 95℃で 30 分間加熱処理をした。加熱処理後、パルパーフィニッシャー (HC-PF 型、サンフードマシナリー社製) にてピューレを調製した。メッシュは、上段を 2.0mm、下段を 1.0mm のものを使用した。

2. 6 改質ピューレを用いた加工品の試作

乳化物は、2. 3と同様にして作製した。ジャムは、ピューレ 100g にグラニュー糖 80g を加え、焦げないように攪拌しながら鍋で加熱し、重量が 140 g になった時点で加熱を終了した。ジェラートは、牛乳 312.5g、生クリーム 83.3g、グラニュー糖 104.2g を混合して調製したホワイトベースにピューレ 250g と水 100g を混ぜ、アイスクリーム製造機 (ハイパートロンミニ HTF-3、エフエムアイ社製) にて調製した。

2. 7 ジャムの圧縮試験

ジャムの圧縮試験は、クリープメータ 2 軸物性試験システム (RE2-33005C (XZ)、山電社製) を用いて行った。試験治具は、円柱形 $\phi 8\text{mm}$ を使用し、試験速度 1mm/秒で治具をジャムの表面に押し付け、歪率 (%) と荷重 (N) の関係を調べた。

3. 結果と考察

3. 1 加熱によるピューレの粘度変化

これまでの研究結果では、ナイフミルで果皮ごと粉碎し、ピューレを調製した後、湿式微粒化装置を用いて微細化処理を行った場合、粘度が上昇することが明らかになっている (未発表データ)。そこで、本研究では、冷凍果実を加熱し、芯温が所定の温度に達した後、ナイフミルを用いてピューレを調製した。図 1 に得られたピューレの粘度測定の結果を示した。ピューレ粘度は、加熱温度に従って向上しており、100℃での加熱が最も高い粘度を示した。これらの結果から、ナイフミルによる粉碎前に加熱処理を入れることで微細化処理と同等のピューレが調製できることが分かった。

3. 2 加熱による乳化物の粘度変化

加熱処理で得られたピューレを用いて植物油旨との乳化物を調製し、粘度測定を行った。図 2 にその結果を示した。乳化物の粘度は、加熱処理をしたピューレで顕著に粘度の上昇が見られ、流動性が低い、高粘度乳化物が得られた (図 3)。特に 80℃以上で加熱したピューレの場合、微細化処理で得られた乳化物と同等の粘度、性状であることから、80℃以上の加熱処理の導入で改質ピューレが調製できると判断した。

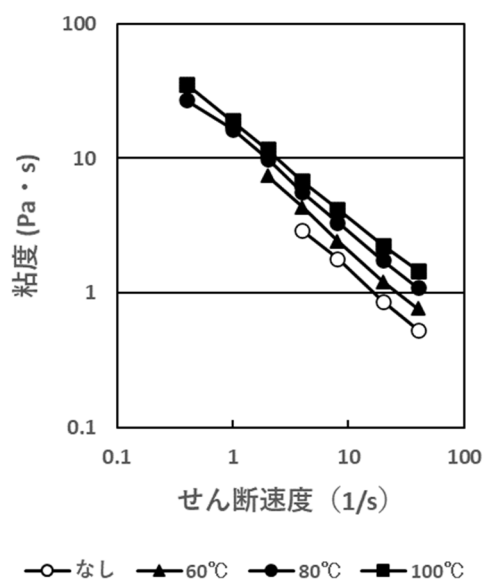


図1 調製したピューレの粘度

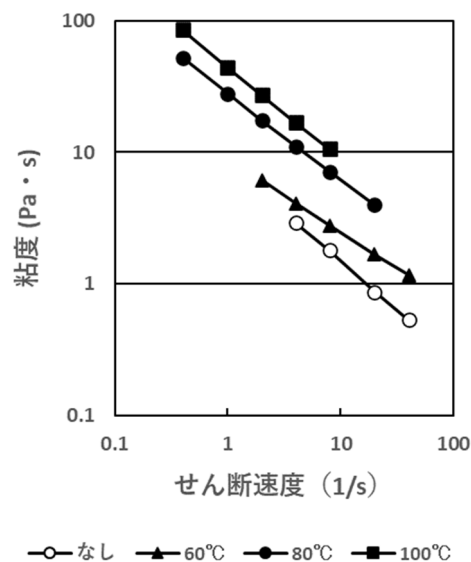


図2 調製した乳化物の粘度

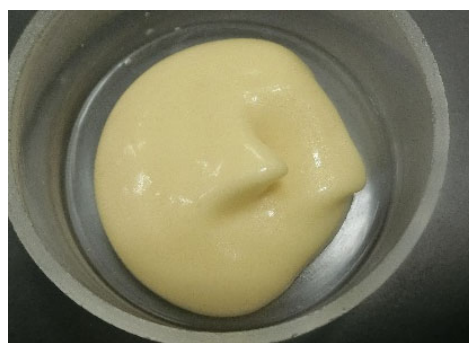


図3 高粘度の乳化物

3. 3 実機スケールにおける改質ピューレの調製

これまでの結果をもとに実機による改質ピューレの調製を行った。加熱装置や粉碎装置は種々のものが利用可能であるが、今回は、加熱処理は高温高圧調理機、粉碎はパルパーフィニッシャーを用いることとした。加熱条件は、事前の予備試験で芯温測定を行い、芯温達温が95℃になる条件（95℃、30分）で行った。またパルパーフィニッシャーは、一段目に2.0mmメッシュ、二段目に1.0mmメッシュを用いた。通常の果実を用いる場合、パルパーフィニッシャーでは、一段目のメッシュで種子とともに果皮が除去されるが、加熱処理後の果実では、果皮が軟化するため除去されずピューレに混合されることが分かった。しかしながら、冷凍状態での加熱処理では、果皮の褐変が起こる前に酸化酵素が失活するため、色鮮やかなピューレが調製できることが分かった。さらに、果皮残渣が全く出ないことから（通常果実の場合の残渣は約3%）加熱による前処理が有用であることが示された。

3. 4 加工品の試作とその特性

実機で調製したピューレ（実機調製ピューレ）を用いて、加工品の試作を行い、それらの特性を調べた。植物油との乳化物では、ラボスケールの結果と同様、流動性のない高粘度乳化物が得られ、未処理ピューレとの粘度や乳化力の違いは明らかであった（図4）。また、ジャムの物性も加熱処理の効果が顕著に見られた。図5は、ジャムの圧縮試験の結果である。ジャムの弾性率、破断強度、さらに破断後（歪率30%以降）の荷重の全てにおいて、改質ピューレのジャムは通常ピューレを用いた場合よりも大きいことから、硬く粘度の高いジャムであることが分かる。

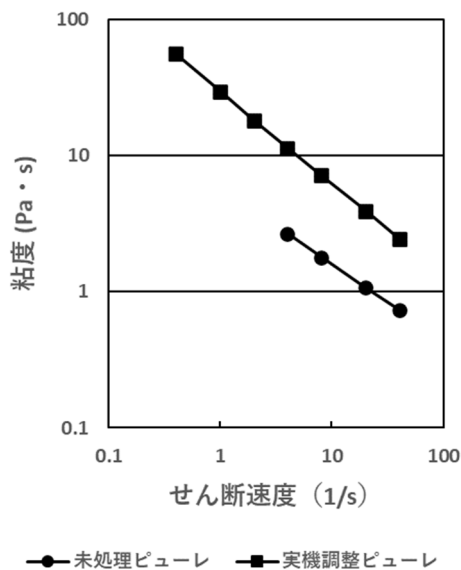


図4 試作加工した乳化物の粘度

同様に乳製品との乳化が起こるジェラートについても試作を行い、その粘度特性を調べた。改質ピューレで試作の方が粘度は高くなる傾向が観測されたが、その差は顕著なものではなく、実感も乏しいものであった。ジェラートの場合、通常ピューレを用いた場合でも高粘度の状態であるため、改質ピューレの影響が表れにくかったものと考えられる。

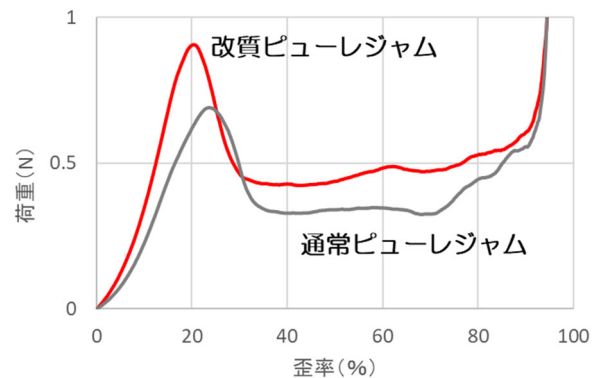
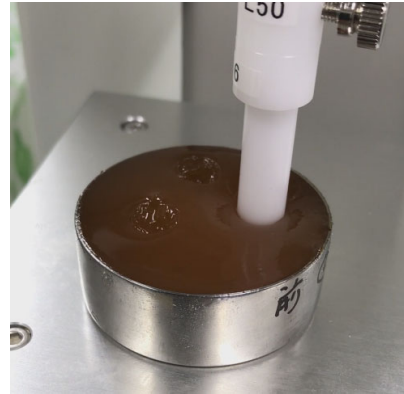


図5 試作ジャムの圧縮試験の様子（上）と荷重-歪曲線（下）

4 まとめ

本研究では、粉碎後の微細化処理により調製できる「改質ピューレ」について、微細化装置なしで調製する方法として、冷凍果実の加熱処理法を提案し、それらの優位性を検証した。その結果、加熱温度に従って、ピューレの粘度や乳化性が向上し、約80℃の芯温達温で改質ピューレと同等の乳化性を発現することが明らかになった。また、実機で調製した改質ピューレを用いて加工品の試作加工を行ったところ、植物油との乳化物やジャムは通常のピューレを用いた場合と比べ、それぞれ高粘度、高強度であることが分かった。

また、本研究では、冷凍ウメを常温で解凍し、ナイフミルで粉碎した後に加熱処理する方法でも試験を

行った。その結果、得られたピューレは、冷凍状態で加熱する方法と同様に粘度や乳化性の向上が確認できた。また、この方法では、加熱処理と殺菌処理が併用できるためプロセスが単純になるメリットがあった。一方、常温で解凍するため果皮が褐変し、商品の色味に影響することやパルパーフィニッシャーでのピューレ化では、果皮残渣が残ることが課題として抽出できた。以上のことから加熱処理を粉碎の前と後のどちらに導入するかは、使用用途により使い分けが可能であることが分かった。

参考文献

- 1) 片桐美菜、中村允、平成30年度 和歌山県工業技術センター 研究報告, 8-10.
- 2) 片桐美菜、中村允、平成31年度 和歌山県工業技術センター 研究報告, 4-5.
- 3) 川端晶子、澤山茂、名古屋知之、栄養と食料, **1977**, 30, 3, 149-154.
- 4) 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.
- 5) 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.

効率的な酵素酸化反応のためのメディエーターの探索

(食品開発部) 吉村侑子

(化学技術部) 森 一、森 岳志

要 旨

本研究では、ラッカーゼ・メディエーター系を利用した芳香族アルデヒド類合成反応の収率の改善を目的として、メディエーターの最適化について検討した。まず、計算化学を利用して、基質を効率的に酸化できるメディエーターの探索を行った。次に、メディエーター候補として選抜した化合物が、酵素活性に与える影響を確認した。検討の結果、メディエーターとしてN-ヒドロキシフタルイミド(HPI)を用いると、酵素活性への影響が小さいことを見出した。

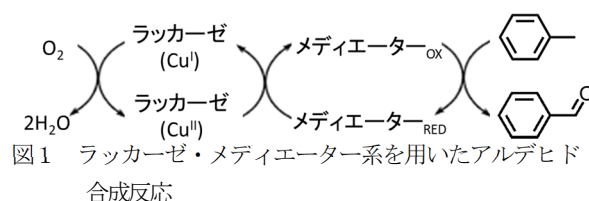
1. 緒言

酸化反応は、化学工業プロセスの中でも重要な反応の一つであり、その反応プロセスは、全化学プロセスの30%以上を占める。その一方、酸化反応は、主として酸化剤を原料に対して、当量以上使用する量論反応であるため、酸化剤由来の副生物が大量に発生し、環境面では問題のあるプロセスでもある¹⁾。このような背景から近年、分子状酸素を用いた酸化反応に注目が集まっている。酸素を酸化剤として利用できれば、反応後に副生されるのは理論上水のみであり、理想的な環境調和型の酸化法といえる。このような反応を実現するためには、反応に用いる触媒を開発する必要がある。我々は、種々の触媒の中から穏和な条件下で反応が進行する触媒として、酸化酵素の一つであるラッカーゼに注目した。ラッカーゼは、フェノール性水酸基を1電子酸化し、酸素を水に還元する反応を触媒する酵素である。更にメディエーターと呼ばれる低分子化合物を用いることで、本来の基質以外の化合物にも作用することが知られている²⁾。

そこで我々は、化成品中間体等の合成に有用な反応の一つであるトルエン類のメチル基の酸化反応³⁾をターゲットに、ラッカーゼ・メディエーター系による芳香族アルデヒド類の合成について検討を行った。一般的に芳香族アルデヒド類の合成では、目的物であるアルデヒドから更に酸化の進んだカルボン酸が副生しやすいという課題がある⁴⁾。これに対し Fritz-Langhals らは、ラッカーゼ・メディエーター系を利用することで、トルエン類を原料とした芳香族アルデヒド類の合成において、カルボン酸はほとんど副生しなかったことを報告している(図1)⁵⁾。そこで、この方法を参考に、ラッカーゼ・メディエーター系を用いたトルエン類の酸化を検討したところ、カルボン酸の副生は確認されなかったが、目的物を高い収率で得ることはできなかった⁶⁾。種々検討した結果、この原因

の一つとして、メディエーターとして用いた 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HBT)による酵素活性の低下が明らかになったため、この影響を抑制することが、収率を改善するための課題と考えられた⁶⁾。更に、収率が低い他の要因として、HBT による基質の酸化効率が低い可能性も考えられた。

そこで本研究では、ラッカーゼ・メディエーター系を利用した芳香族アルデヒド類合成反応の収率の改善を目的として、計算化学を用いて、HBT に比較して基質を効率的に酸化できるメディエーターがないかを探索した。次に、メディエーター候補として選抜した化合物が酵素に与える影響を検討したので、その結果について報告する。



2. 実験方法

2. 1 アルデヒド合成反応

ラッカーゼはラッカーゼ M120(天野エンザイム(株))、基質には3,4-ジメトキシトルエン、溶媒には50mM 酢酸ナトリウム緩衝液(pH 4.5)を用いた。反応系10mL中に終濃度20mM 3,4-ジメトキシトルエン、6mM メディエーター、0.1mg/mL ラッカーゼになるように試薬を加え、45℃で24時間反応を行った(図2)。反応液は当量の酢酸エチルで抽出し、抽出液をGC-MSに供し、生成物を定量した。

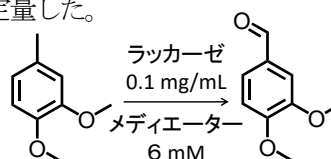


図2 検討した反応

2相反応系は、上記の反応液 10mL に、10mL の酢酸エチルを添加し、上記と同様にして反応を行った。なお界面活性剤を使用した系では、界面活性剤を 20mg 反応系に添加して、反応を実施した。

2. 2 計算手法

構造最適化及び一点エネルギー計算は、Gaussian 03 PBE1PBE/6-31 +G (d,p) または Gaussian 09W PBE1PBE/6-31 +G (d,p) レベルで実施した。

2. 3 活性測定

ラッカーゼ活性測定の基質には、(2,2'-アジノビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸二アンモニウム塩) (ABTS) (ミリモル吸光係数 ϵ_{420} : 36 (mM⁻¹cm⁻¹)) を用いた。酵素液を含む 50mM 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.5) 180μL に、10mM の ABTS 20μL を加え反応を開始した。室温で 30 秒ごとに 420nm の吸光度を測定し、吸光度の増加の直線を示す領域を活性の算出に用いた。1 U は、1 分間に 1 μmol の ABTS の酸化を触媒する酵素量と定義し、以下に示す式に従った。

[ラッカーゼ活性算出式]：

$$U/mL = \frac{\Delta \text{吸光度}(420 \text{ nm})}{36 (\text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1})} \times \frac{\text{反応液全量}(\mu\text{L})}{\text{酵素液量}(\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{反応時間}(\text{分})} \times \frac{1}{\text{光路長}(\text{cm})}$$

タンパク質濃度の定量は、ウシ血清アルブミンを標準として、バイオ・ラッドプロテインアッセイを用いた。

残存酵素活性は、試料のラッカーゼ活性 (U/mL) をタンパク質濃度 (μg/mL) で除して求めた。

3. 結果と考察

3. 1 メディエーターの種類の検討

ラッカーゼ・メディエーター系を用いたベンジルアルコール類の酸化に関する報告⁷⁾から、メディエーターには、基質酸素原子への酸化型メディエーターの配位を介して反応が進む「配位型」、ラッカーゼによって生じた酸化型メディエーターのラジカルが基質から水素を引き抜く「水素移動型」、基質とメディエーターの酸化還元ポテンシャルの差で反応が進む「電子移動型」の3種類あることが報告されており、各型のメディエーターの代表として、図3に示す化合物が挙げられている。これらの中から本研究の課題であるトルエン類の酸化に適したメディエーターの型を探索するため、各型のメディエーターを用いて、3,4-ジメトキシトルエンの酸化反応を行った。その結果、「水素移動型」メディエーターの HBT で最も収率が高

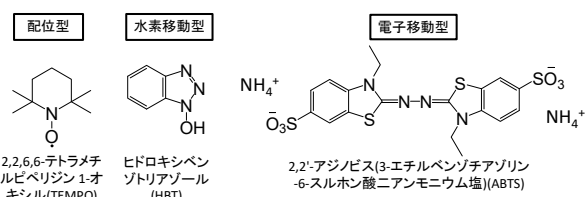


図3 メディエーターの種類と代表的な化合物

くなった(表1)。従って、トルエン類の酸化には「水素移動型」メディエーターが適していると考えられる。

表1 メディエーターの種類の検討

メディエーター	収率(%)
-	0
TEMPO(配位型)	0
HBT(水素移動型)	63
ABTS(電子移動型)	trace

収率(%) : 生成物/基質 x100

3. 2 計算化学を利用したメディエーターの探索

水素移動型メディエーターを用いた場合、その分子内に有する水酸基(R-OH)がラッカーゼに酸化されてラジカル体となり(R-O・)、このラジカルが基質から水素を引き抜くことで目的の3,4-ジメトキシベンズアルデヒドが生成する。この反応機構におけるメディエーターの水素引き抜き能はメディエーターのO-H結合解離エネルギーと相関することが報告されている⁸⁾。そこで、より高い水素引き抜き能を有するメディエーターを探索するため、O-H結合解離エネルギーを指標に計算を行うことにした。候補化合物としては、既報のフェノキシラジカル類やN-オキシラジカル類、特にラッカーゼによる酸化によって上記のラジカル体を生じることが報告されている化合物23種^{7,9,10)}を選定し、ヒドロキシル化合物(R-OH)とそのラジカル(R-O・)のエネルギー差を計算することで算出した⁸⁾。

計算の結果、HBT以上のO-H結合解離エネルギーを有すると予想される化合物は9種であった(図4及び表2)。この9種について実反応を行ったところ、N-ヒドロキシフタルイミド(HPI)、3-ヒドロキシ-4-ケトベンゾトリアジン(HKBT)では、それぞれ41%、48%と比較的高い収率で目的物が得られた(HBT:63%)が、

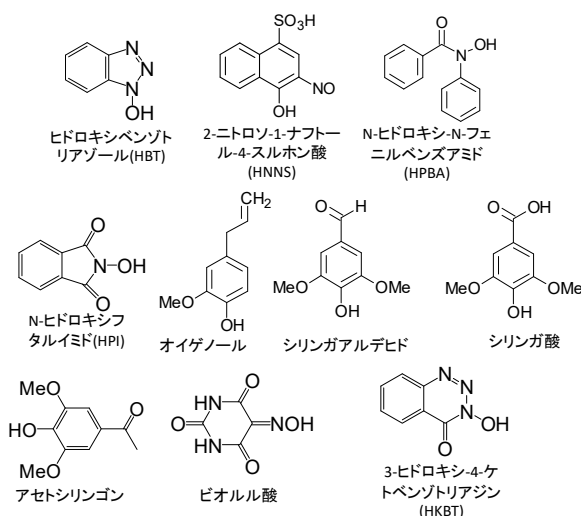


図4 HBT及びHBT以上のO-H結合解離エネルギーを有すると計算された化合物

他の化合物では非常に低い収率、もしくは全く反応しないことが分かった。他の化合物で期待する結果が得られなかった理由としては、生成するラジカルの性質や水溶液中での安定性等が要因と考えられる。

表2 0-H 結合解離エネルギーの計算値と実反応の収率

メディエーター	エネルギー (kcal/mol)	収率 (%)
HBT	81	63
HNNS	81	0
HPBA	83	0.9
HPI	86	41
オイゲノール	86	0
シリンガルデヒド	87	3.2
シリンガ酸	88	0.4
アセトシリンゴン	89	5.5
ピオール酸	89	0
HKBT	92	48

またHPI をメディエーターとして用いた場合、反応中にHPI 自身が加水分解し、生成したアミンと目的物であるアルデヒドが反応することが分かった。従って、HPI を用いる場合は、その加水分解を抑制することができれば、収率は改善可能であると考えられる。

以上の結果より、HPI とHKBT が、新たなメディエーター候補として選抜できたので、次に、これらが酵素活性に与える影響について検討を行った。

3. 2 メディエーターが酵素に与える影響の比較

新たなメディエーター候補として選抜されたHPI とHKBT に対し、アルデヒド合成反応条件下におけるラッカーゼに与える影響について、HBT との比較検討を行った。

それぞれのメディエーターを用いた際の反応終了後の残存酵素活性測定の結果を表3に示した。その結果、残存酵素活性は、HBT<HKBT<HPI となり、HPI はHBT と比較して約 20 倍の酵素活性を保っていたが、対照のメディエーター無添加系と比較すると酵素活性が1/10 以下に低下することが分かった。3つの化合物の構造を比較すると、反応の活性点である水酸基に隣接するカルボニル基の有無が、酵素に対する反応性に寄与することが示唆された。

表3 各メディエーターがラッカーゼ活性に与える影響と目的反応の収率

メディエーター	-	HBT	HKBT	HPI
残存酵素活性 (mU/μg)	74	0.36	1.3	6
収率(%)	0	63	48	41

そこで、酵素活性の低下を防ぐことを目的に、メディエーターと酵素の接触を減らすため、2相系(有機溶媒/水系)反応の検討を行った。その結果、3,4-ジメトキシベンズアルデヒドの収率は低下したが、HPI を酢酸エチル/水系で用いると酵素活性の低下を抑えることができた(表4)。また2相にすることで、HPI の加水分解も抑えることができた。そこで、HPI を用

表4 2相反応で各メディエーターがラッカーゼ活性に与える影響と目的反応の収率

メディエーター	HBT	HKBT	HPI
残存酵素活性 (mU/μg)	0.12	3.2	54
収率(%)	5.4	3.7	7.4

いた2相反応系での収率の改善を目的として、酵素とHPI の接触回数を増加させるため、界面活性剤の添加を検討した。その結果、界面活性剤の Tween20 や Span80 を用いることで、収率を 20%まで向上させることができた(表5)。

表5 界面活性剤の検討

添加試薬	収率(%)
—	7.4
Tween20	20
Span80	20

4. まとめ

ラッカーゼ・メディエーター系を利用した芳香族アルデヒド類合成反応の収率の改善を目的として、メディエーターの最適化を検討した。基質を効率良く酸化できるメディエーターの探索では、計算化学を利用した探索の結果、HBT より 0-H 結合解離エネルギーの高い化合物としてHPI とHKBT を見出した。この内、HPI はHBT と比較して酵素活性の低下が小さく、有機溶媒/水系の2相反応にすることで、更に酵素活性の低下を抑えることができた。また、界面活性剤を用いることで収率を改善できた。

謝辞：ラッカーゼM120 は天野エンザイム(株)よりご提供いただきました。感謝いたします。

参考文献

- 1) 今喜裕、千代健文、内田博、佐藤一彦、島田広道、*J. Jap. Petrol. Inst.*, **2012**, 55, 277-286.
- 2) Miguel, Alcalde., *Industrial Enzymes*, **2007**, 461-476.
- 3) Eden, Gaster.: Sebastian, Kozuch.; Doron, Pappo., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2017**, 56, 5912-5915.
- 4) Yasushi, Yoshino.; Yoshiaki, Hayashi.; Takahiro, Iwahama.;

Satoshi, Sakaguchi.; Yasutaka, Ishii., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 6810-6813.

5) Elke, Fritz-Langhals.; Brigitte, Kunath., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5955-5956

6) 吉村侑子、森一、藤原真紀、野中亜優美、和歌山県工業技術センター平成28年度研究報告、17-18.

7) Maura, Fabbrini.; Carlo, Galli.; Patrizia, Gentili., *J. Mol. Catal. B Enzym.*, **2001**, 16, 231-240.

8) Paolo, Brandi.; Carlo, Galli.; Patrizia, Gentili., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9521-9528.

9) Mehdi, Mogharabi.; Mohammad, Ali, Faramarzi., *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 897-927.

10) Adinarayana, Kunamneni.; Susana, Camarero.; Carlos, García-Burgos.; Francisco, J, Plou.; Antonio, Ballesteros.; Miguel, Alcalde., *Microb. Cell Fact.*, **2008**, 7, 32

接触角測定装置を用いた布帛のぬれ性評価

(地域資源活用部) 結城諒介

要 旨

接触角測定装置を用いて、布帛のぬれ性評価を行った。まず、液滴法による接触角の経時変化を測定し、布帛の吸水性を評価した。続いて、滑落法を用いて算出した付着エネルギーを基に撥水加工を施した布帛のはっ水性を評価した。

1. 緒言

何も加工していない紙に水滴を滴下すると、液滴がぬれ拡がり、紙の中に吸収される。一方、ハスの葉のような表面に微細な凹凸構造を有する材料は優れたはっ水性を有し、液滴がぬれ拡がらない。このように、各種材料のぬれ性は、表面構造や状態に依存する。

我々が日常的に利用している繊維材料に関しては、液体状の薬剤と接触しやすい方が湿式における加工性が高まる一方、使用時には液体を弾く性能が求められる場面等があることから、繊維材料表面のぬれ性評価は重要である。繊維材料のぬれ性は、液滴法による接触角測定で評価可能である。液滴法とは、シリンジを用いて任意の液体の液滴を形成し、固体試料表面へ着滴させた際の接触角 θ を測定する手法である。固体試料が、液体でぬれにくい場合の接触角は大きく、ぬれやすい場合の接触角は、小さい値を示す(図1)。

また、接触角の動的測定を行い、繊維材料表面の液体に対する挙動を観察することも可能である。例えば、繊維材料のはっ水性を評価する場合は、滑落法を用いて評価することが多い。滑落法とは、液滴を着滴させた固体試料を傾けていき、液滴を滑落させる手法である。液滴が一定距離滑落した時の固体試料の角度(滑落角)を測定することで、液体の固体に対する滑りやすさや付着力を評価できる(図2)。

本研究では、接触角の経時変化測定を実施し、繊維材料の吸水性を評価した。また、滑落法を用いて繊維材料表面の水に対する付着力を測定し、布帛のはっ水性を評価した。



図1 液滴法

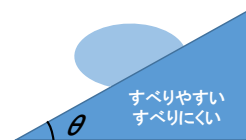


図2 滑落法

2. 実験

2. 1 試料

吸水性評価には、JIS 染色堅ろう度試験用添付白布(日本規格協会)のうち、綿布、絹布、ポリエステル布及びナイロン布を用いた。また、はっ水性評価には、それぞれに撥水加工を施した編物布A及び織物布Bを用いると共に、比較用として上記ポリエステル布及びナイロン布を用いた。なお、試料サイズは、いずれも10×50 mmとした。

2. 2 接触角測定

接触角測定には、協和界面科学株式会社製接触角測定装置(DMo-502)を用いた(図3)。測定は20℃、60%RHの環境条件下で実施した。なお、接触角測定を行う際は、蒸留水を滴下した。

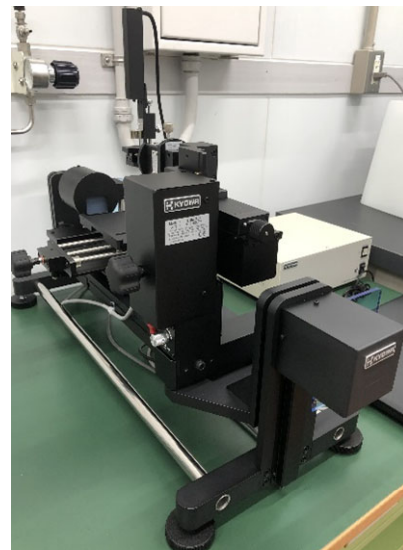


図3 接触角測定装置

2. 3 布帛試料の吸水性評価

布帛試料に2 μLの液滴を乗せ、接触角の経時変化

を 2.5 ミリ秒または 10,000 ミリ秒 (10 秒) 間隔で測定した。

2. 4 滑落法を用いた布帛のはっ水性評価

試料に 10 μ L の液滴を滴下し、3 秒後に試料台を 1° / 秒の速度で傾斜させ、滑落角、接触半径及び液体質量を測定した。ここで、滑落角は、液滴が、固体試料表面上を 15 mm 移動したときの試料台の角度とした。なお、付着エネルギーは式(1)により算出した。

$$E = \frac{mg \sin \alpha}{2\pi r} \quad \text{— (1)}$$

(E : 付着エネルギー、 r : 接触半径、 m : 液体体積及び液体密度から算出した液体質量、 g : 重力加速度、 α : 滑落角)

3. 結果と考察

3. 1 布帛試料の吸水性評価

各布帛試料に対する、接触角の経時変化を図 4 及び図 5 に示す。ここで、図 4 は比較的吸水性の高い綿布と絹布の結果を示し、図 5 では吸水性の低いポリエステル布及びナイロン布の結果を示した。なお、接触角が 0° になった時点で、蒸留水の液滴が布帛に完全に吸水されたものとした。

まず、図 4 より、絹布では約 850 ミリ秒かかって液滴が吸水されるのに対し、綿布では約 20 ミリ秒と、瞬時に吸水される様子を正確に測定できていることが分かる。この結果より、本手法を活用することで、吸水に要する時間をミリ秒単位で測定可能であることが分かった。すなわち、JIS L 1097 繊維製品の吸水性試験方法 吸水速度法では評価することが困難であった、瞬時に吸水する綿布等の吸水性の評価法として有用であることが分かった。

また、図 5 より、ポリエステル布は吸水に約 190,000 ミリ秒 (3 分 10 秒)、ナイロン布の場合は約 500,000 ミリ秒 (8 分 20 秒) かかることが見て取れる。すなわち、比較的長時間かかるような試料に対しても、吸水性の評価が可能であることが確認できた。

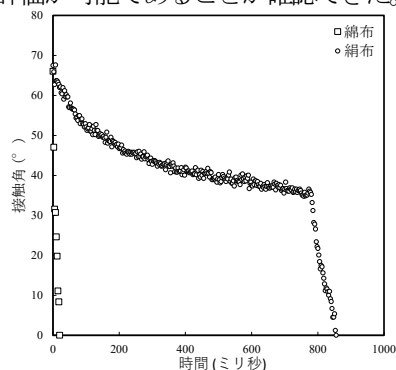


図 4 接触角の経時変化 (測定間隔: 2.5 ミリ秒)
(綿布及び絹布)

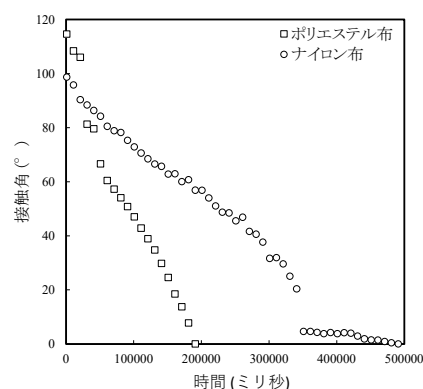


図 5 接触角の経時変化 (測定間隔: 10 秒)
(ポリエステル布及びナイロン布)

3. 2 滑落法を用いた布帛のはっ水性評価

編物布 A 及び織物布 B の滑落角、接触半径及び液体質量の測定結果並びに、そこから算出した付着エネルギーの値を表 1 に示す。この結果から、織物布 B の方が付着エネルギーが小さく、はっ水性が高いことが分かった。なお、撥水加工を施していないポリエステル布及びナイロン布では、液滴の滑落は確認されなかった。このため、無加工布は、撥水加工処理布と比べ付着エネルギーが非常に大きいことが示唆された。

本手法を用いた布帛のはっ水性評価は、付着エネルギーが小さい領域での差異を表すのに適した手法であるため、等級判定によりはっ水性を評価する JIS L 1092 繊維製品の防水性試験方法 はっ水度試験 (スプレー試験) と比べて、定量的な評価が可能と考えられる。

表 1 付着エネルギーの算出

処理布試料	編物布 A	織物布 B
滑落角 α (°)	52.0	36.0
接触半径 r (μ m)	1089.3	1262.7
液体質量 m (μ g)	8.5	10.0
付着エネルギー E (mJ/m ²)	9.6	7.3

4. まとめ

接触角の経時変化測定より、綿布等の吸水性評価が可能となった。また、滑落角測定により得られた付着エネルギーを用いて布帛のはっ水性を定量的に評価することができた。

人工知能を用いた害虫誘引物質予測手法の開発 「植物抽出物の機能性予測システムの改良」のための データ収集方法、誘引データ前処理、学習モデルの検討

(ものづくり支援部) 野村侑平、重本明彦、中嶋真弓、徳本真一
(薬業振興部) 藪内弘昭

要 旨

当センターではこれまで、害虫に対する忌避剤をより効率的に開発するため、人工知能を活用した原材料の忌避作用の予測に取り組んできた。本研究では、新たに誘引作用を予測するため、データの収集、前処理、学習方法について検討を行った。その結果、特定の節足動物に対し、誘引作用の有無の判別が可能であることが示唆された。

1. 緒言

近年の分析技術の進歩により、動物を誘引（又は刺激）する天然由来成分が、数多く同定されるようになった。これらの成分は、わずかの量で効果を発揮し、しかも、特定の動物に選択的に作用するため、他の動物への毒性が低いという特徴を持つ¹⁾。そのため、誘引剤と忌避剤を組み合わせたプッシュ・プル法のような効果的かつ環境に優しい総合的有害生物管理（IPM）への発展が期待されている²⁾。

当センターでは、これまでの研究において、文献データを人工知能に学習させる「植物抽出物の機能性予測システム」を開発し、虫よけ作用について良好な予測性能を示すことを実証した^{3, 4)}。しかし、誘引作用の予測に当システムを適用できるか不明であった。

そこで、本研究では、節足動物（昆虫、ダニ、クモ等）を誘引する化学物質（誘引物質）について文献を収集し、当該文献データを人工知能に学習させることで、節足動物-誘引物質の組合せを正しく予測できるか、また、誘引作用に関する化学構造の特徴を抽出できるか、計算機上で評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 文献データの収集

文献データベース MEDLINE⁵⁾ 及び Google scholar⁶⁾ を用い、「insect attractant」「pheromone」等をキーワードとして検索し、節足動物-誘引物質の組合せ 3,926 件のデータを収集した。なお、節足動物の定義は、NCBI Taxonomy⁵⁾ において *Arthropoda*（節足動物門）に属する生物「種」とし、同時に「目」「科」「属」等の階層的な分類データも取得した。また、各誘引物質の化学構造データを PubChem⁷⁾ から取得した。

2. 2 特徴量の計算、データセットの作成

各誘引物質の特徴量を得るために、2 次元の化学構造データを RDKit⁸⁾ に入力し、181 種類の分子記述子を

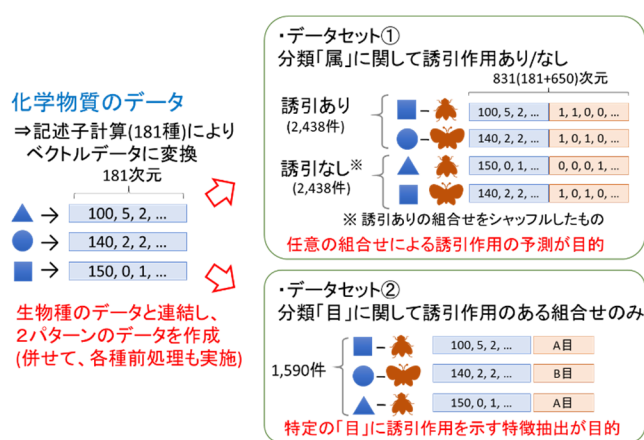


図1 データセットの概要

算出した。なお、欠損値のある記述子及び値の重複する記述子を削除し、記述子ごとに平均を 0、標準偏差を 1 とする標準化処理を行った。得られた特徴量を使用し、「①誘引作用の有無に関する予測性能の評価」及び「②予測に寄与する記述子の抽出(特徴量の重要度評価)」を目的とした 2 パターンのデータセットを作成した(図 1)。

データセット①は、まず各節足動物の特徴量として、650 種類の階層分類に対する所属の有無を示す、650 次元のビット列を作成した。次に、節足動物-誘引物質の組合せ(正例)について、それぞれの特徴量を連結し、831 (181+650) 次元の数値ベクトルとした。また、正例をシャッフルして、同数の誘引作用のない組合せ(負例)を生成した。なお、全データ 3,926 件は「種」ごとに分類されたものであり、近縁種のデータが局所的に一括登録されている等の偏りが散見されたため、上位の分類階層である「属」に統合した 2,438 件を使用した。

データセット②は、各誘引物質の 181 種類の記述子を説明変数とし、誘引作用を示す節足動物の分類クラ

スを目的変数とする形式にデータを加工した。目的変数である分類クラスには、クラス間のデータ数の偏りの影響を小さくするため、「属」よりもさらに上位の「目」を使用した。最終的に、「目」で分類されたデータの中から、数の多い順に上位5クラス（コウチュウ目、チョウ目、ハチ目、ハエ目、カメムシ目）に関する1,590件を使用した。

2. 3 学習モデルの構築と評価

データセット①を機械学習アルゴリズムに学習させ、誘引作用の有無（正例/負例）を予測する、2クラス分類モデルを構築した。学習アルゴリズムには、判別過程の可視化が容易なランダムフォレスト法⁹⁾を用いた。実装ソフトとしてRのrandomForestパッケージ¹⁰⁾を使用し、tuneRF関数を用いて学習パラメータを最適化した。構築したモデルは、5分割交差検証により予測性能を評価した。

表1 正確度の高い科(上位5種)

科名	正確度(%)
Cecidomyiidae タマバエ科	86.3
Pyroglyphidae チリダニ科	85.3
Crambidae ツトガ科	82.6
Acaridae コナダニ科	80.4
Ixodidae マダニ科	79.5

表2 正確度の低い科(下位5種)

科名	正確度(%)
Staphylinidae ハネカクシ科	39.6
Tenebrionidae ゴミムシダマシ科	43.1
Chrysopidae クサカゲロウ科	45.4
Reduviidae サシガメ科	47.5
Scarabaeidae コガネムシ科	48.8

2. 4 特徴抽出

データセット②をランダムフォレスト法により学習させ、誘引作用を示す節足動物の「目」を予測する、5クラス分類モデルを構築した。その学習結果から、各クラス、特徴量毎にジニ不純度を算出し、予測結果への寄与の大きい特徴量を分析した。

また、データセット①について、RのinTreesパッケージ¹¹⁾を用い、2. 3で構築したモデル中に頻出する判別ルール（分子記述子-節足動物分類の組合せ）を出力した。

3. 結果と考察

データセット①を使用して学習させ、交差検証により全体としての予測性能を算出したところ、67.1±1.3%の正確度が得られた。また、節足動物の分類（科）ごとに正確度を算出したところ、正確度の高いもので約86%、低いもので約40%と、大きな差が見られた（表1、2）。正確度の高い節足動物について、収集したデータにおける誘引物質の共通点を調査したところ、タマバエ科では酢酸エステル類、チリダニ科やコナダニ科では直鎖状カルボン酸、ツトガ科ではアルデヒド類が、それぞれ多く含まれていた。一方で、正確度の低いものは、このような共通点が見られなかった。このことから、誘引物質の共通部分構造が、正確度の高低と関連したと考えられる。

次に、データセット①及び②で学習した結果を基に、予測結果に寄与した特徴量を分析した（表3、4）。その結果、いずれの場合においても、部分電荷（MaxPartialCharge, MinPartialChargeなど）やアルカンの直鎖構造に関連する分子記述子（Kappa2, Kappa3など）が、上位に検出された。構造活性相関に関する先行文献^{12,13)}では、電荷の分布やアルカンの分枝構造が、フェロモンの誘引作用に関連することが示されて

表3 データセット①の学習結果から分析した予測に寄与した記述子（上位5種）

支持度	記述子名(RDKit)	節足動物分類
0.0318	MinPartialCharge	Cucujiformia ヒラタムシ下目
0.0231	Kappa2	Ditrysia 二門亜目
0.0183	Kappa2	Lepidoptera チョウ目
0.0183	MaxPartialCharge	Lepidoptera チョウ目
0.0177	MaxPartialCharge	Glossata 有吻亜目

表4 データセット②の学習結果から分析した予測に寄与した記述子（上位5種）

順位	コウチュウ目	チョウ目	ハチ目	ハエ目	カメムシ目
1	VSA_EState8	BalabanJ	FpDensityMorgan2	EState_VSA3	VSA_EState8
2	qed	Kappa2	FpDensityMorgan1	VSA_EState4	BalabanJ
3	Kappa3	qed	Kappa3	Kappa3	MinEStateIndex
4	MaxPartialCharge	MinEStateIndex	MinEStateIndex	SMR_VSA5	VSA_EState5
5	MinPartialCharge	VSA_EState8	VSA_EState5	FpDensityMorgan2	MinAbsPartialCharge

おり、人工知能を活用することで、同様の知見を得ることができた。

4. まとめ

先行文献等のデータを人工知能に学習させることで、一部の節足動物において誘引物質との組合せを正しく予測し、また、誘引作用に関する化学的特徴を抽出できることが示唆された。

参考文献

- 1) Yew J. Y., Chung H. *Progress in Lipid Research*, **2015**, 59, 8-105.
- 2) Cook S. M., Khan Z. R. Pickett J. A. *Annual Review of Entomology*, **2007**, 52, 375-400.
- 3) 藪内弘昭、橋爪崇、石原理恵、河島眞由美、石井光代 平成30年度和歌山県工業技術センター研究報告, **2019**, 28, 25-27.
- 4) 藪内弘昭 ほかに *AROMA RESEARCH*, **2020**, 21, 253-258.
- 5) Sayers E.W. *et al. Nucleic Acids Res.*, **2021**, 49, D10-D17.
- 6) <https://scholar.google.com/>
- 7) Kim S. *et al. Nucleic Acids Res.*, **2021**, 49 (D1), D1388-D1395.
- 8) <https://www.rdkit.org/>
- 9) Breiman L. *Machine Learning*, **2001**, 45, 5-32.
- 10) Package ‘randomForest’, <https://cran.r-project.org/web/packages/randomForest/>
- 11) Package ‘inTrees’, <https://cran.r-project.org/web/packages/inTrees/>
- 12) Warthen J. D. *et al. J. Chem. Ecol.*, **1996**, 22(7), 1315-1324.
- 13) Priesner E. *et al. Z. Naturforsch.*, **1977**, 32, 979-991.

充填型混合器における各種充填剤の効果

(化学技術部) 森 一、西山靖浩、藤井 亮、齋藤 茜
(ものづくり支援部) 花坂寿章、小石英之

要 旨

充填型混合器に対して、種々の充填剤を用いた際の混合性能等を検証した。2相系反応への適応の観点から、水系と有機溶媒系での微小液滴形成能力を中心に評価を実施した結果、既報で報告した充填剤以外に良好な結果を示す充填剤を見出すことができた。

1. 緒言

マイクロリアクターは、1mm 程度以下の微細流路を利用した反応装置で、従来の反応釜（フラスコ）で行うバッチ系反応と比べると、物質移動、熱伝導などが迅速に行えることから、①迅速混合、②精密温度制御、③精密反応時間制御などの利点を有する¹⁾。

これまでに、当センターでは、①迅速混合の効果に着目した反応として、2相系での芳香族求核置換反応に取り組み、マイクロリアクターを用いることで、反応が効率化できることを見出している²⁾。さらに、充填型混合器を用いて微小液滴形成条件で反応を行うことにより、反応が著しく加速できることを報告してきた³⁾。一般的には微小液滴の形成は、高流速の液体同士を衝突させ、その際に発生する大きな剪断力を利用することで実現可能である。流速の高速化には単純に送液速度を上げる方法とは別に、流路内に微細流路を形成させ、局所的に流速を上げる方法が考えられる。この方法のうち、流路内に充填剤を充填する方法は、比較的容易に局所的な狭路空間を形成できることから、安価で汎用的なフロー合成のための微小液滴形成用混合器の開発手法として、有用な方法の一つである。既報³⁾では充填剤として、多孔性のモノリス粒子を利用

していたが、入手が限定されるという課題もあった。そこで、本検討では、比較的一般的に入手可能な粒子状化合物を充填剤として用い、微小液滴形成能力及び圧力損失の観点から評価を行った。さらに良好な結果を示した粒子については、芳香族求核置換反応も行い、その効果を確認した。

2. 実験方法

2.1 微小液滴形成の観察

充填型混合器として、既報³⁾で報告している既存混合器 (COMET-X-01, Techno Applications Co., Ltd.) を活用した混合器 (図1) を利用した。本検討では、既存混合器のミキサーユニットの代わりに各種充填剤を充填し、その効果の検証を行った。微小液滴生成能力については、水およびトルエン溶液をそれぞれ HPLC ポンプで送液し、混合器出口での液滴形成の様子を確認することで行った。なお、液滴の観察は、顕微鏡とハイスピードモードを搭載したデジタルカメラ (EXILIM EX-ZR1800, CASIO Co., Ltd) を組み合わ

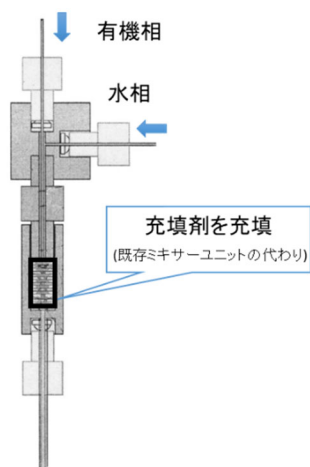


図1 使用した充填型混合器

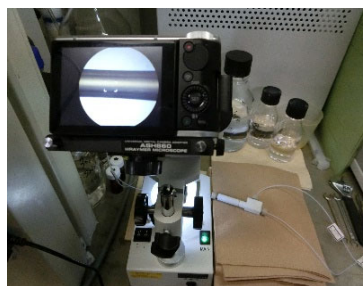


図2 チューブ内観察装置

せた装置 (図2) で行った。液滴形成の評価は、水 5 mL/min, トルエン 1 mL/min の流速条件で実施した。なお、配管は、混合器入り口までは内径 0.25 mm、混合器出口は内径 0.75mm のテフロンチューブを用いた (図3)。充填剤としては、モノリス粒子 (エマオス京都社製)、PTFE 沸石 (Chemware®)、ポリエチレン粒子 (Cospheric 社製, CPMS-0.96 250-300)、ガラス粒子

Toluene

0.25 mm PTFE tube

光照射混合器

0.75 mm PTFE tube

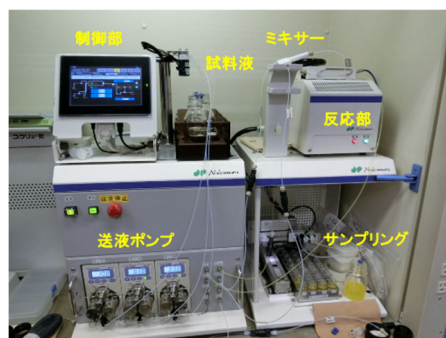
チューブ内観察装置

H₂O₂

0.25 mm PTFE tube

2.2 圧力損失の測定

4-フルオロニトロベンゼンを含むトルエンの溶液 (0.2 M) 及び相関移動触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を含むアルカリ性のアルコール水溶液 (30% アルコール/ 2N NaOH aq.) をそれぞれ送液し、図 1 に記載の混合器を用いて両液を混合させた。反応装置は、中村超硬社製のマイクロリアクターシステム (図 5) を用いた。送液チューブは、PTFE 製のチューブを用い、ミキサー部までは内径 0.25mm のものを、ミキサー出口からは内径 0.75mm のものを用いた。反応部は、ステンレス製のチューブ (内径 1mm 、長さ 3m) で行い、反応液は、2N HCl 水溶液でクエンチした。採取した液の有機層を一部採取し、*t*-ブチルベンゼンを内部標準として NMR 測定を行い、4-エトキシニトロベンゼン (2) の収率を算出した。



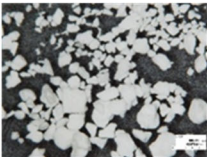
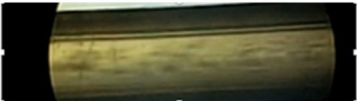
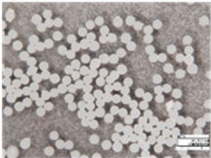
2.3 2相系反応（芳香族求核置換反応）の実施

3. 結果と考察

3. 1 充填剤の種類と液滴形成の関係について

– 15 –

表1 種々の充填剤で液滴形成の様子及び圧力損失値

充填剤	拡大観察図(50倍)	粒子径* (実測)	流れの様子(混合器出口)	圧力損失
無し (既存ミキサーユニット)	—	—		0.074 MPa
モノリス粒子		Av. 539 μm $\sigma = 237 \mu\text{m}$ CV = 43%		0.120 MPa
PTFE (沸石)		Av. 3156 μm $\sigma = 942 \mu\text{m}$ CV=30%		0.075 MPa
ポリエチレン粒子		Av. 267 μm $\sigma = 21 \mu\text{m}$ CV = 6%		0.231 MPa
ガラス粒子 1		Av. 1218 μm $\sigma = 49 \mu\text{m}$ CV = 4%		0.108 MPa
ガラス粒子 2		Av. 657 μm $\sigma = 56 \mu\text{m}$ CV = 8%		0.150 MPa
ガラス粒子 3		Av. 93 μm $\sigma = 4 \mu\text{m}$ CV = 5%		0.174 MPa

*Av.: 平均粒径 σ : 標準偏差 CV: 粒径の変動係数値(粒径の標準偏差/平均粒径)

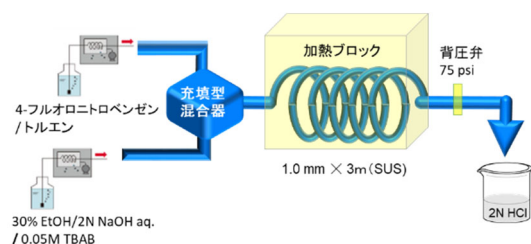
3. 2 充填剤の種類と圧力損失の関係について

次に、充填剤と圧力損失の関係について検討した。一般的に流路が狭くなると圧力損失が高くなるため、狭路が有利となる上記の液滴形成とは、トレードオフの関係になりやすい。平均粒径が 1 mm 以上の粒子 (PTFE 沸石、ガラス粒子 1) の場合は、液滴形成では望ましい結果は得られなかったが、圧力損失に関しては、既存ミキサーユニットの場合と比べて、値の上昇が 1.5 倍以内という結果となった。一方、平均粒径が 1 mm 未満の粒子 (ポリエチレン粒子、ガラス粒子 2、3) では、既存ミキサーユニットと比べて圧力損失値

が 2 倍以上であった。ポリエチレン粒子の方が、若干圧力損失値が高くなっているが、これは溶媒による粒子の膨潤の影響と考えられる。モノリス粒子では、既存ミキサーユニットと比べて圧力損失値の上昇は 1.6 倍程度であり、同様の粒子径のガラス粒子と比べて若干低い結果となった。これは、粒子が多孔性であるため圧力損失の上昇が抑えられているものと推察される。以上、粒子径が小さくなるにつれて圧力損失が上昇する傾向が確認できたが、いずれについても送液については極端に障害となるレベルではないため、いくつかの粒子について実際の反応を行うこととした。

3. 3 芳香族求核置換反応について

表2 芳香族求核置換反応の結果



Run	充填剤	収率 / % (4-エトキシニトロベンゼン 2)
1	無し (既存ミキサーユニット)	49%
2	モノリス粒子	59%
3	ポリエチレン粒子	49%
4	ガラス粒子2	50%
5	ガラス粒子3	67%

微小液滴の形成が観察された粒子に対して、芳香族求核置換反応の検討を行った (表2)。モノリス粒子を用いた場合 (Run 2) には、既存のミキサーユニットの場合 (Run 1) と比べて収率も向上しており、充填剤の効果を確認することができた。ただ、ポリエチレン粒子 (Run 3) やガラス粒子2 (Run 4) では、既存ミキサーユニット (Run 1) とほぼ同じ結果であり、残念ながら充填剤の効果を確認することはできなかった。一方、粒子径の小さなガラス粒子3を用いた場合には、従来のモノリス粒子よりも良好な収率 (67%) で目的物が得られ、充填剤による微小液滴の形成効果を確認することができた。画像観察ではこれらの粒子間で、微小液滴の形成の様子に極端な差は確認できなかったものの、粒子径の小さな充填剤を用いることで、流路幅が小さくなり局所的に溶液の衝突速度が高くなり、

液滴形成能力高くなっていることが要因と考えられる。

4. まとめ

充填型混合器に充填する充填剤として、入手が比較的容易な市販の微粒子を用いて、液滴形成能力、圧力損失の検討を行った。その結果、平均粒子径が1 mm以下の粒子で良好な液滴形成が確認できた。一方圧力損失については、平均粒子径が小さくなるに従って高くなる傾向がみられた。芳香族求核置換反応については、平均粒子径が100μm程度の小さな粒子を用いた際に圧力損失は少し高くなるものの、目的物の収率の向上が確認できた。充填剤に関しては、今後反応条件等に合わせた粒子を選択することで、より望ましい結果が得られてくるものと期待される。

参考文献

- 1) a) D. L. Hughe, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, 24, 1850-1860. b) C. D. Risi, O. Bortolini, A. Brandoiese, G. D. Carmin, D. Ragno, A. Massi, *React. Chem. Eng.*, **2020**, 5, 1017-1052. c) B. Pieber, M. Shalom, M. Antonietti, H. Seeberger, K. Gilmore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 9976-9979. d) M. B. Plutshack, B. Pieber, K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 11796-11893. e) F. Fanelli, G. Parisi, L. Degennaro, R. Luisi, Beilstein *J. Org. Chem.*, **2017**, 13, 520-542. f) K. Mizuno, Y. Nishiyama, T. Ogaki, K. Terao, H. Ikeda, K. Kakiuchi, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **2016**, 29, 107-147. g) B. P. Mason, K. E. Price, J. L. Steinbacher, A. R. Bogdan, D. T. McQuade, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2300-2318.
- 2) H. Mori, A. Saito, and Y. Nishiyama, *J. Flow Chem.*, **2019**, 9, 115-121.
- 3) H. Mori, Y. Nishiyama, A. Fujii, A. Saito, H. Torikai, T. Hanasaka, H. Koishi, *React. Chem. Eng.* **2021**, 6, 720-725.

多変量解析を用いたミネラルウォーターの採水地判別

(化学技術部) 大崎秀介、増田 剛、松本明弘

要 旨

複数のミネラルウォーターの元素分析データに対して、多変量解析手法の一つである主成分分析を試みた。その結果、濃度差のみを表現する従来のグラフでは、明確な差別化が困難なデータにおいて、各試料の採水地でのグループ分けが可能であることが確認された。

1. 緒言

多変量解析とは、複数の変数を伴うデータを基に、それら変数の相互関連を分析する統計的技法の総称である。近年、分析装置の発達により、微量成分の検出や多成分同時分析等が可能となり、得られる情報量が増大している。それらを効果的に解析する手法として、多変量解析が用いられており、混合成分の定量や試料の分類、製品の不良解析など、多岐にわたって応用されている^{1, 2)}。

一方、当センターにも、不良判定された製品の原因解析を目的とした試験依頼をいただくことがある。本来入っているはずのない成分の混入や、入っているはずの成分が入っていないなどが、分析データにおいて明確な差として検出される場合には話が早いものの、様々な分析機器を用いても分析データに注目すべき差がない場合には、試料間の違いを判断することは困難となる。そういった場合でも、分析データに対して多変量解析を行うことで、測定者の想定範囲外であった「見過ごされていた試料間の違い」を明確にできる可能性がある。

そこで、本稿ではミネラルウォーターを題材に、含まれるミネラル成分を対象とした多変量解析を適用した例について紹介する。具体的には、同種の無機成分が含有されていることが想定されるミネラルウォーターを測定試料として、それらの元素分析のデータを対象に、多変量解析を実施した。解析手法としては、個々の試料の特徴や違いを表現する場合に多く用いられる、代表的な解析法の一つである主成分分析を用いて、採水地の判別を試みた。

2. 実験方法

2. 1 測定試料

市販のミネラルウォーター（8種類）を測定対象として用いた。

2. 2 元素分析

ミネラルウォーターについては、各試料 0.5mL をウルトラキャリーライト（RIGAKU 製）に滴下し、乾燥させた。この操作を2回繰り返し行った後に、波長分散

型蛍光X線分析装置（ZSX100e、RIGAKU 製）を用いて含有元素の測定を行った。

2. 3 統計解析

統計解析ソフトである EXCEL 多変量解析 Ver. 8.0（(株) エスミ製）³⁾ を用いて、得られた含有元素に関する測定データを、式（1）に従い基準値に変換した後に主成分分析を行った。

$$\text{基準値} = \frac{\text{測定値} - \text{平均値}}{\text{標準偏差}} \quad \text{---(1)}$$

3. 結果と考察

3. 1 元素分析データ

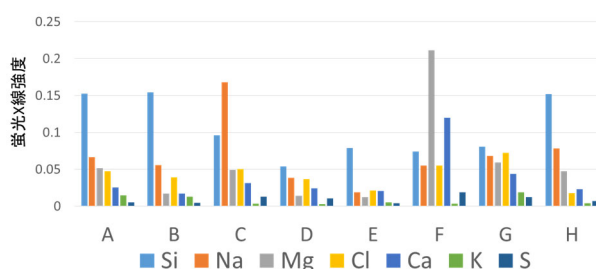


図1 各試料のミネラル成分に対する蛍光X線強度

市販のミネラルウォーター8種（A～H）のミネラル成分について、波長分散型蛍光X線分析装置を用いて測定した。各試料における検出元素と、その検出された蛍光X線強度を図1に示す。ここでは、「試料AとBは検出される元素組成が似ている」といった部分的な情報は見て取れるが、全体の傾向を端的に表現することは難しいと考えられる。

3. 2 主成分分析

図2に主成分得点プロットを示す。この結果から、試料間の類似性などを視覚的に判別することが容易となり、採水地によりグループ分けができることが確認された。そのため、本手法がミネラルウォーターの産地判別等に活用可能であることが示唆された。

ここで、主成分得点プロットの軸となっている第1主成分（縦軸）及び第3主成分（横軸）の主成分負荷量を図3に示す。主成分負荷量とは、各パラメーター

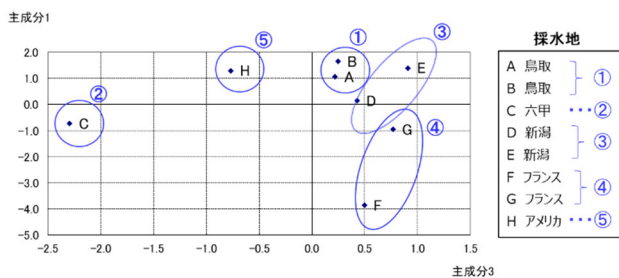


図2 各試料におけるミネラル成分に対する主成分得点
プロット

(ここでは検出された元素) がどれだけ主成分 (軸) に対して影響を及ぼしているかを示す値となる。

第1主成分については、ケイ素 (Si) 量が多く、硫黄 (S)、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) 及び塩素 (Cl) が少ない試料ほど正の値を示すこととなる。このことから、図3の第1主成分は、ミネラルウォーターの硬度の差を示す軸であると考えられる。また、第3主成分は、存在するアルカリ金属の差が大きく寄与する軸であることが推察された。

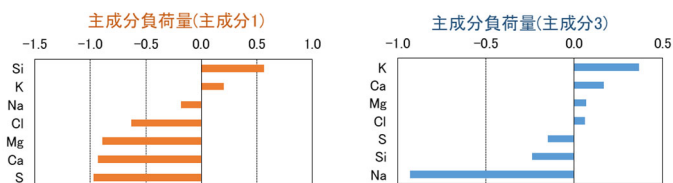


図3 ミネラルウォーターにおける第1及び3主成分の主成分負荷量

主成分分析を行った場合、図2に示すような何らかの結果が解析データとして得られる。そのデータの違いが、どのような要因で生じているのかを判断するに

は、データ解析を行う者の知識・経験と試料に関する情報などが十分に揃っている必要がある。試料等に関する情報が不十分な場合は、主観により誤った解釈とならないよう注意が必要である。

今回の解析では、事前に各試料の採水地の情報を得た上でグルーピングを行っているが、事前情報がなければ、A、B、D、E及びGに関しては、異なるグループであると判断できていなかった可能性がある。また、縦軸 (第1主成分) は硬度の高低が寄与していると説明しているが、実際は、図3の主成分負荷量から「第1主成分はMg, Ca, が多いほど負に表示される」ことを読み、そこから「Mg, Ca は硬度に大きく関与する」という知見から、「硬度の差を示す軸である」という考察に至った。

4. まとめ

複数のミネラルウォーターの元素分析データに対して、多変量解析手法の一つである主成分分析を試みた。その結果、濃度差のみを表現する従来のグラフでは明確な差別化が困難なデータにおいて、各試料の採水地でのグループ分けが可能であることが確認された。

今後は、本解析技術を製品の不良解析や品質管理・製造技術の高度化などに応用することで、県内企業への技術支援に活用する予定である。

参考文献

- 1) 三井利幸、奥山修司、肥田宗政 *BUNSEKI KAGAKU*, **2004**, 53 (8),773-791.
- 2) 滝埜昌彦 *BUNSEKI KAGAKU*, **2014**, 63(6),497-513.
- 3) 内田修、福島隆司 *例解 多変量解析ガイド* 東京図書, **2020**.

和歌山県工業技術センター研究報告（令和３年度・第 31 号）

令和４年１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