

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4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30年度から令和3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せん。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3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3年度 業務年報」（令和4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29件、コア技術確立事業3件、未来企業育成事業1件、農林水産業競争力アップ技術開発事業1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、令和3年度農林水産研究推進事業委託プロジェクト研究1件、公益財団法人栢森情報科学振興財団 研究助成事業1件、2021年度公設工業試験研究所等における共同研究1件

・ 企業からの依頼による研究10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	未利用光の有効活用 ～波長変換材料の開発～		
		森 岳志、森 智博、竿本仁志、増田 剛、鈴木順子	1
2	ジャバラ由来酵母の特性評価と醸造試験		
		西畑省吾、吉村侑子、藤原真紀、中村 允	5
3	応答曲面最適化法を利用したプラスチック材料モデル同定システムの開発		
		上森大誠	8
4	フロー系ニトロ化反応の応用範囲拡大に関する検討		
		西山靖浩、藤井 亮	12
5	セミドライ柿等のガス置換包装が食品保存性に及ぼす影響		
		小川大輔、上久奈緒、木村美和子	16
6	多変量解析を用いた NMR スペクトルにおける試料判別		
		大崎秀介、増田 剛、松本明弘	19

未利用光の有効活用 ～波長変換材料の開発～

(化学技術部) 森 岳志、森 智博、竿本仁志、増田 剛、鈴木順子

要 旨

光アップコンバージョンポリビニルアルコール (UC-PVA) フィルムは、延伸により光アップコンバージョン特性が著しく向上することが大きな特徴である。しかしながら、PVA フィルム中において、光アップコンバージョンに至る詳細なメカニズムは把握できていない。本研究では、PVA フィルムの延伸条件と結晶化率及び発光特性の変化から、混合した色素が延伸により PVA のアモルファス領域に集積するメカニズムが推定された。また新規色素を用いることで、赤色領域の光を黄緑～黄色領域の光に変換するフィルムの作製にも成功した。

1. 緒言

これまでの研究により、我々は、光アップコンバージョン現象を示す色素をポリビニルアルコール (PVA) に含有させ、延伸処理を行うことで、アップコンバージョン発光が強くなることを見出した¹⁾。さらに光学特性の詳細な解析からアップコンバージョン発光量子収率は約 1.5% (最大 50%) であった²⁾。この値は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を利用した固体材料と同程度であり³⁾、高酸素バリア性など PVA に特徴的な耐久性を考慮すると、PVA の利用は優位であると考えられる。一方で、UC-PVA では延伸による光アップコンバージョン特性の向上は確認できたが、その詳細なメカニズムは明確になっておらず、含有させる色素構造や含有量などの最適化に至っていない。延伸による効果を明確にすることで、PVA 中において光アップコンバージョンが効率よく起こる色素の設計及び、フィルムの作製工程の改善につながることを期待できる。

そこで、本研究では、PVA フィルム中において光アップコンバージョンに至る詳細なメカニズム解明のため、延伸による PVA 構造の変化を利用した色素凝集過程の解析を行った。また、新たに長波長光変換フィルムの試作についても検討を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 材料

図 1 に本研究で使用した色素 (ドナー、アクセプター) を示す。緑 (532nm) の光を青色に変換する色素はこれまでの報告の通りの方法で合成した¹⁾。赤色 (632nm) を黄色に変換する色素は、過去の文献を参考に合成を行った⁴⁾。水溶性化するため、テトラブチルアンモニウムカチオン (TBA) を用いた。PVA は重合度 1,700～2,000 のものを用いて、フィルム作製工程の見

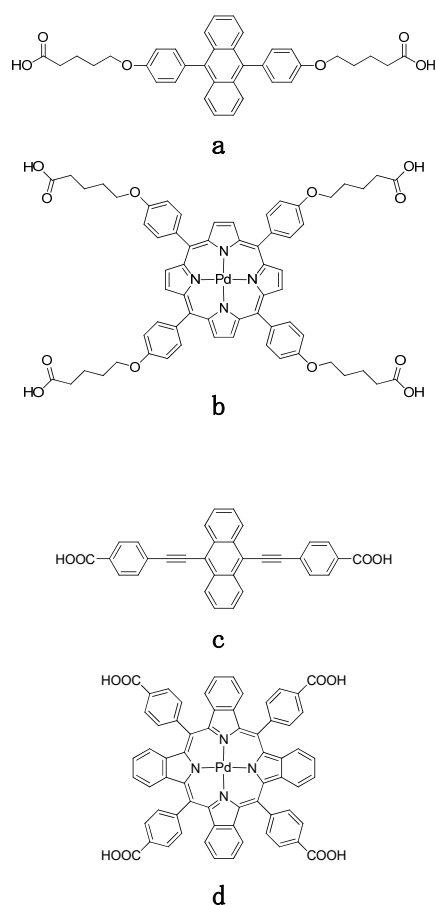


図1 (緑→青色用色素) a; アクセプター、b; ドナー
(赤→黄色用色素) c; アクセプター、d; ドナー

直しを行った。その他溶媒、試薬については市販のものをそのまま使用した。

2. 2 PVA 溶液の調製

標準試料として、10wt%になるよう PVA 粉末と水を秤量し、95°Cで3時間攪拌して十分溶解させた。透明な粘性のある溶液になっていることを確認し、室温に戻

し、フィルム作製に使用した。

2. 3 フィルムの作製方法

ドナーとアクセプターはそれぞれ PVA に対して 339.6nmol/g、47.80 μ mol/g とし、PVA 水溶液に加え、攪拌機で 10 分間、脱泡しながら均一に攪拌した。色素の導入は、通常の実験室環境と紫外線カット光源下で行い、それぞれの光学特性を比較した。攪拌後は、速やかにガラス板またはポリイミドフィルム上にコーティングし、80 $^{\circ}$ C で 20~40 分乾燥した。その後、2 \times 3 cm の大きさに切り出し、3wt% ほう酸水溶液中 25~30 $^{\circ}$ C で各倍率に延伸した。

2. 4 PVA の結晶化度測定

結晶化度 (C) は、過去の文献を参考に全反射測定法 (ATR) アタッチメント付きフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) により 1140 cm^{-1} と 1420 cm^{-1} のピーク値から下記式により求めた⁶⁾。

$$C = \frac{\text{Abs.}_{1140 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Abs.}_{1420 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

また、延伸による PVA の配向具合を比較するため、偏光 IR 測定で得られた 1325 cm^{-1} のピーク値を用いて配向関数 (f) を次式より求めた。

$$D = \frac{\text{Abs.}_{\parallel 1325 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Abs.}_{\perp 1325 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2)$$

$$f = \frac{2(1-D)}{(D+2)} \quad (3)$$

D は二色比を表し、 \perp 及び \parallel はそれぞれ延伸方向が偏光に対して垂直、並行方向の吸収を示す。

2. 5 光学測定

作製したフィルムのアップコンバージョン測定は、緑 \rightarrow 青色変換フィルムの場合、532nm の緑色レーザーを光源とし、光ファイバーを介して分光器 (QE65000) で検出した。光源のピークをカットするため、OD6 のノッチフィルターを使用した。赤 \rightarrow 黄色変換フィルムでは、光源を 632nm の赤色レーザーを用いて、同様の光学系を用いて分光器 (USB2000+) で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 結晶化度とアップコンバージョン発光の相関

図 2 に C 及び f と延伸の関係を示す。 C は延伸倍率が大きくなるほど小さくなっていることがわかった。PVA は結晶性の高分子であり、内部に結晶部位が存在するが、ほう酸水溶液中での延伸過程において、それらの結晶部位が少なくなっている。一方で、 f は延伸により大きくなっており、高分子鎖が延伸方向

に配向していることがわかった。さらに、アップコンバージョン発光量子収率は f が大きくなるほど向上しており、配向によってアップコンバージョン発光に適した色素の集合状態が形成されていることが示唆された。

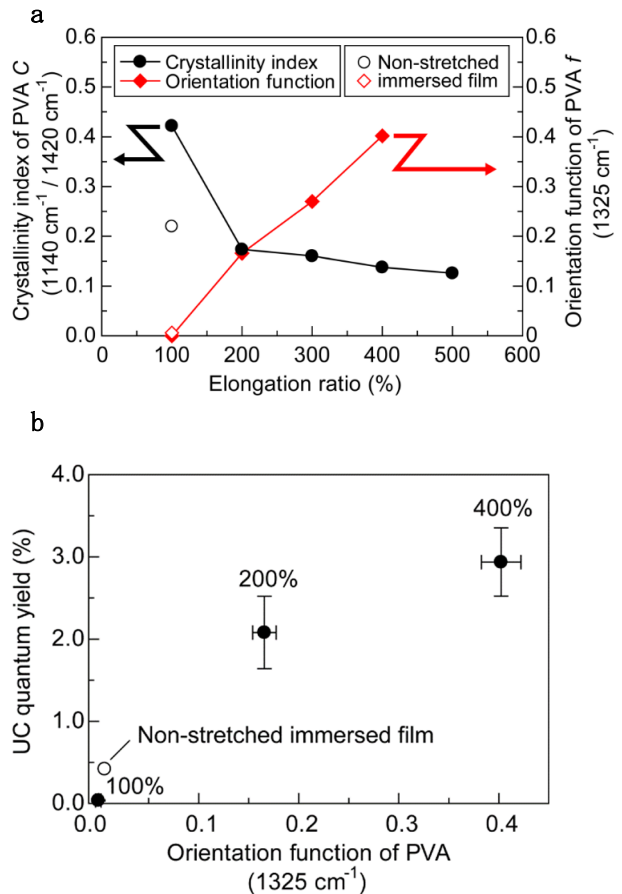


図 2 a: 結晶化度 (C) 及び配向関数 (f) と延伸倍率の相関
b: アップコンバージョン発光量子収率と f の関係

これらの結果から延伸によって図 3 に示すような過程で色素が集積していると推察した。まず、未延伸時には色素は PVA 中に均一に分散されている状態である。この未延伸フィルムをほう酸水溶液中に浸漬することで、水が PVA 内部に浸透し、PVA が膨潤、つまり高分子鎖が柔らかくなり動きやすくなる。同時に色素も移動しやすい状態となる。続いての延伸工程により徐々に高分子鎖が延伸方向に伸ばされ配向していく。延伸が進むと、高分子鎖間が狭くなり疑似結晶部位ができることで、色素はより柔らかい部位 (アモルファス) へ集まってくる (追い出される)。この集積により色素間の距離が三重項エネルギーの移動に適した距離になり、未延伸時と比較して効率よくアップコンバージョン発

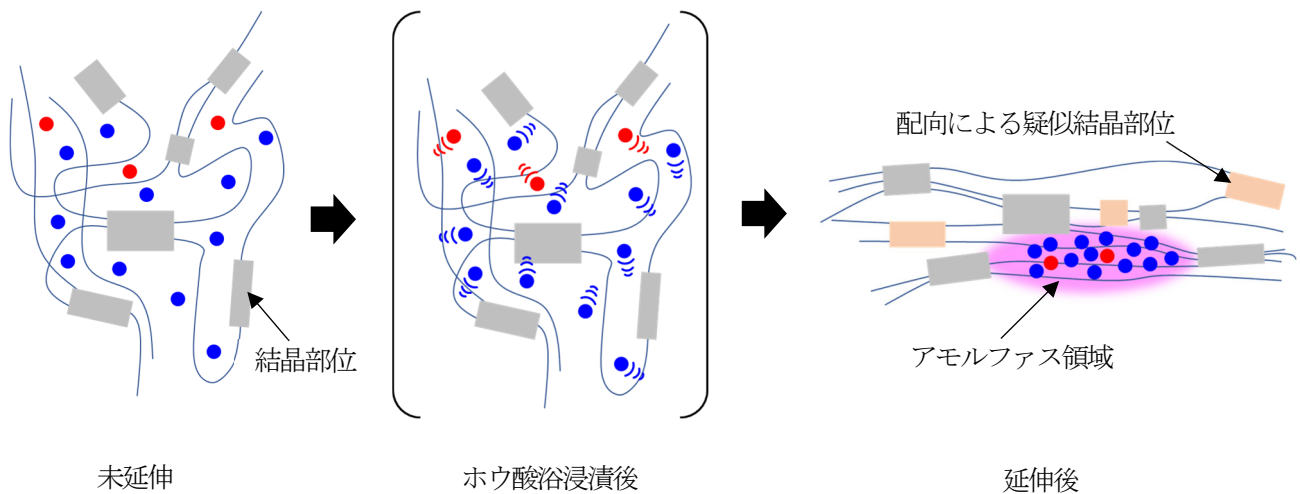


図3 延伸による色素の集積メカニズム

光を引き起こしていると推察できる。またホウ酸浴に紫外線を照射するとわずかに蛍光を発することから、延伸工程でフィルム内の色素が動いて若干溶出していることが示唆された。

3. 2 長波長光のアップコンバージョン

UC-PVA の長波長光変換は実用的な視点からも有用であり、本研究事業でも重要なテーマの一つである。そこで、今回は赤色領域の光 (635nm 付近) を変換可能な色素系を用いてフィルムの作製を行った。緑→青変換で用いたポルフィリン誘導体は、そのβ位の共役系を拡張することでQ帯の吸収波長を長波長化できることが知られているため⁵⁾、ドナー色素としてはテトラフェニルテトラベンゾポルフィリン (化合物d) のパラジウム錯体誘導体を合成した。アクセプターは化合物dの燐光に適した三重項を有する、ビスフェニルエチルアントラセン (化合物c) を用いた。フィルムの作製条件は本年度改良した条件に基づいて行った。図4に示すように、632nmの励起光により550nmにアップコンバートされた発光を確認できた。特徴的なのは延伸フィルムよりも未延伸フィルムのほうが強くアップコンバージョン発光が確認されたことである。現状では図1に示した色素系のための検討のため、詳細な原因は把握できていないが、今回使用した色素系ではアルキル鎖がないため、色素が集積したときに濃度消光が起こりやすくなったことが原因の一つとして考えられる。

4. まとめ

本年度の研究では、延伸によるPVA中の色素の集合状態の把握ができた。これにより、アップコンバージョン特性の結果から、フィルム中の色素状態を推測することが可能となり、色素構造の最適化が可能に

なった。UC-PVA の最終目標は近赤外光の変換であるため、それに適した新規色素設計につなげる。

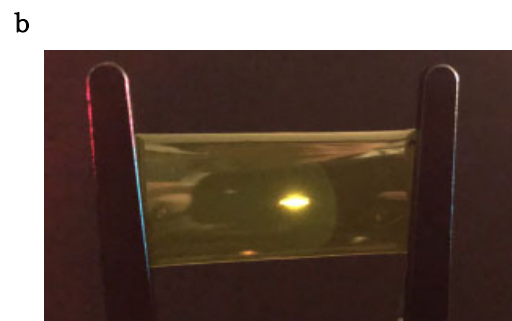
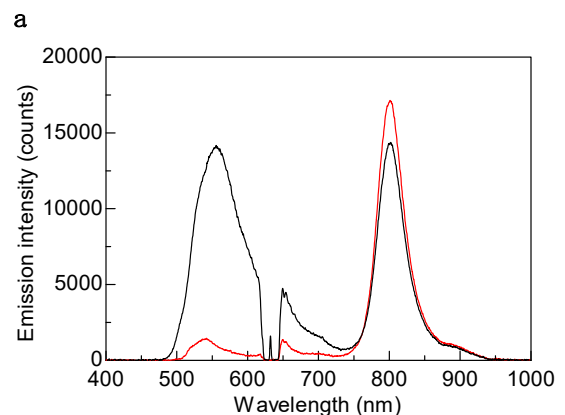


図4 a: 赤→黄色変換フィルムのアップコンバージョン発光スペクトル (黒) 未延伸 (赤) 4倍延伸
b: 発光の様子

参考文献

- 1) Mori, T. Mori, T. Saito, A. Koishi, H. Nakamoto, C. Fujii, A. Saomoto, H., *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2018**, *3*, 908-916.
- 2) Mori, T. Mori, T. Fujii, A. Saito, A. Saomoto, H. Kamada, K., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, 1422-1428.
- 3) Raišys, S. Juršėnas, S. Simon, Y. C. Weder, C. Kazlauskas, K., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 6796-6802.
- 4) Finikova, O. S. Cheprakov, A. V. Beletskaya, I. P. Carroll, P. J. Vinogradov, S. K., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 522-535.
- 5) Sommer, J. R. Shelton, A. H. Parthasarathy, A. Ghiviriga, I. Reynolds, J. R. Schanze, K. S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5296-5304.
- 6) Kenney, J. F. Willcockson, G. W. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, **1966**, *4*, 679-698.

ジャバラ由来酵母の特性評価と醸造試験

(食品開発部) 西畑省吾、吉村侑子、藤原真紀、中村 允

要 旨

本研究では、ジャバラ果汁から分離した酵母 (BCV55) の発酵特性の評価とそれを用いた醸造試験を実施した。各種糖に対するアルコール発酵特性を検証した結果、BCV55 は主要な糖をアルコール発酵できるが、マルトースを発酵できないため、パンやビール製造への利用は困難であることが明らかとなった。清酒小仕込み試験では、きょうかい酵母 K1801 と比較すると発酵能は劣るものの、アルコール度数 15%程度まで発酵できることが分かった。一方、甘味果実酒の醸造試験ではワイン酵母 W-3 と同等のアルコール発酵が可能であることが示された。

1. 緒言

地域資源から分離された野生酵母は、地域ブランドの発酵食品に利用することを目的として、全国各地でその開発が進められている。当センターではこれまでに熊野古道を由来とする古道酵母やウメ加工品を分離源としたウメ酵母を開発し、それらを分譲することで県内企業での商品化を支援してきた。本研究の対象である BCV55 は、ジャバラ果汁から分離した酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) であり、和歌山県特産果樹から分離した酵母の一つとしてその利用が期待される。そこで、本研究では BCV55 の実用化に向けた取組として、発酵特性の評価と醸造試験 (清酒小仕込み試験、甘味果実酒醸造試験) を実施した。その結果、本酵母の特性と実用化適性を明らかにすることができたため、報告する。

2. 実験方法

2. 1 酵母

BCV55 と当センターが分譲している酵母 (ウメ酵母、古道酵母、和歌山酵母)、きょうかい酵母 K1801 及びワイン酵母 W-3 を試験内容により適宜選択し、使用した。

2. 2 糖資化性試験

YPD 平板培地へ BCV55、ウメ酵母、古道酵母及び和歌山酵母を植菌し、25°C で培養した。培養した菌体を適量かき取り、滅菌蒸留水で洗浄した。滅菌蒸留水に再懸濁し、 $OD_{600}=0.05$ に揃えた後、10 倍ずつ段階希釈し、後述の組成で角型プレートに作製した糖最小培地へ 10 μ L ずつ 8 連マイクロピペットを用いてスポットした。その後、30°C で 5 日間静置培養した。目視により、陰性対照よりもコロニーが濃い場合、糖資化性有りと判断した。

○糖最小培地の組成

0.67% 酵母ニトロゲンベース、2% 寒天、0.5%

糖 (D-グルコース、マルトース、スクロース、ラク トース、フルクトース、ラフィノース、D-ガラクトー ス、D-キシロース、マルトリオース、セロビオース、トレハロース、メリビオース、ミオ-イノシトール、D-ソルビトール、デンプン (可溶性) のいずれか)

2. 3 アルコール発酵試験

YPD 平板培地へ 2. 2 と同様の株を植菌し、25°C で培養した。各菌体一白金耳分を 10 mL の YPD 液体培地へ植菌し、30°C で 4 日間培養した。4 日後、遠心分離とデカンテーションにより菌体を回収・洗浄した。そこに 5 mL の滅菌蒸留水を加えて再懸濁した後、 OD_{600} を測定した。その後、後述の組成で調製した 30 mL の糖最小液体培地へ $OD_{600}=0.05$ となるように懸濁菌液を添加した。25°C で 10 日間静置培養した後、遠心分離により上清を回収し、エタノール濃度を測定した。

○糖最小液体培地の組成

0.67% 酵母ニトロゲンベース、10% 糖 (D-グルコース、スクロース、フルクトース、マルトース、D-ガラクトースのいずれか)

2. 4 清酒小仕込み試験

清酒小仕込み試験は、難波らの方法¹⁾に従い、総米 200 g の小仕込み試験を行った。総米 200 g の仕込み配合を表 1 に示す。また、毎日発酵容器の重量を測定し、重量減少量がそれぞれ約 60 g に達したとき、発酵終了とした。発酵終了後、遠心分離により酒粕を除去し、上清を生成酒とした。

表 1 仕込み配合

	水麴	添	仲	留	計
総米 (g)	10	25	65	100	200
α 化米 (g)		25	55	80	160
乾燥麴 (g)	10		10	20	40
汲水 (ml)	55	7.5	93.5	158	314
水温 (°C)	15	15	9	7	

留添翌日から 1 日に 1°C ずつ、15°C まで昇温した。

2. 5 ジャバラ果汁を用いた甘味果実酒の醸造試験

YPD 平板培地へ BCV55、古道酵母、W-3、K1801 を植菌し、25℃で培養した。培養菌体一白金耳分を 5 mL の YPD 液体培地 2 本ずつに植菌し、25℃で 4 日間静置培養した。4 日後、遠心分離とデカンテーションにより菌体を回収・洗浄後、10 mL の滅菌蒸留水を加え、再懸濁した。各菌株について、2 本分を混合し、OD₆₀₀ を測定し、初期 OD₆₀₀ が 0.2 となるように、300 mL のジャバラ果汁溶液が入った発酵容器へそれぞれ植菌した。25℃で適宜攪拌を実施しながら静置培養し、培養終了後、遠心分離によりもろみを除去し、上清を生成酒とした。なお、ジャバラ果汁溶液はジャバラ果汁へ Brix20 程度となるようにショ糖を添加し、そこへピロ亜硫酸カリウムを終濃度 1.5 mg/kg となるように添加することで調製した。

2. 6 分析方法

エタノール及びメタノール濃度は、液体クロマトグラフ装置 (Agilent1100、示差屈折率検出器、アジレントテクノロジー製) を使用して測定した。測定カラムは Rezox ROA-Organic Acid カラム (島津 GLC 製) を用いた。有機酸は、有機酸分析装置 (Prominence 有機酸分析システム、Shim-pack SCR-102H、島津製作所製) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3. 1 糖資化性の評価

BCV55 の糖資化性試験の結果を表 2 へ示す。BCV55 は現在分譲している古道酵母などの酵母と同様の糖資化性を示し、D-グルコースなど主要な糖を資化できることが明らかとなった。

表 2 糖資化性の比較

糖	糖資化性 (+: 有り, -: 無し)			
	BCV55	古道酵母	和歌山酵母	ウメ酵母
D-グルコース	+	+	+	+
マルトース	+	+	+	+
スクロース	+	+	+	+
ラクトース	-	-	-	-
フルクトース	+	+	+	+
ラフィノース	+	+	+	+
D-ガラクトース	+	+	+	+
D-キシロース	-	-	-	-
マルトリオース	+	+	+	+
セロビオース	-	-	-	-
トレハロース	+	+	+	+
メリピオース	-	-	-	-
ミオイノシトール	-	-	-	-
D-ソルビトール	-	-	-	-
デンプン	-	-	-	-

3. 2 アルコール発酵特性の評価

平板培地で資化性を確認した主要な糖について、液体培地での培養試験を行い、培養終了時のエタノール濃度からアルコール発酵性能を調べた (表 3)。BCV55 は D-グルコース、スクロース、フルクトースについては、最終エタノール濃度が全て 4% 程度であり他の酵母よりも若干低い傾向が見られたが、アルコール発酵が可能であることが分かった。一方で、D-ガラクトース培地ではウメ酵母以外はエタノール濃度が低かった。マルトース培地については、BCV55 でエタノール濃度が 0.1% 未満となり、アルコール発酵能が非常に低いことが明らかになった。したがって、BCV55 は嫌気状態でマルトース資化性が要求されるパンやビールへの利用には不利であると考えられる。

表 3 アルコール発酵試験

糖	エタノール濃度 (v/v%)			
	BCV55	古道酵母	和歌山酵母	ウメ酵母
D-グルコース	4.34	5.30	5.22	5.66
スクロース	4.51	5.11	5.90	5.52
フルクトース	4.17	4.59	5.44	5.44
マルトース	<0.1	6.02	3.21	6.32
D-ガラクトース	1.41	1.32	<0.1	6.00

3. 3 清酒小仕込み試験

清酒小仕込み試験での減少重量の推移を図 1 に示した。BCV55 は K1801、古道酵母と比較すると発酵速度は遅いが、ウメ酵母よりも速く、21 日目には減少重量 60 g に到達した。また、生成酒のエタノール濃度は、BCV55 で 14.7% とウメ酵母 (14.7%) と同等であり、古道酵母 (16.4%) や K1801 (16.4%) と比較すると低いものの、低アルコール清酒などへは十分利用できる水準であった。また、清酒中の有機酸濃度測定の結果を表 4 に示した。BCV55 は酸臭の原因となる酢酸濃度が 366 mg/L であり、K1801 よりは高いものの、古道

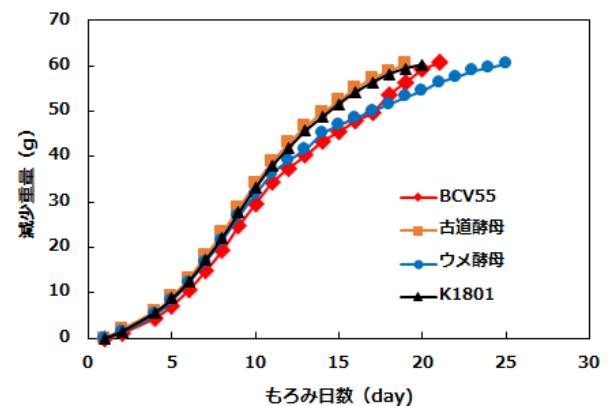


図 1 小仕込み試験での減少重量の推移

酵母やウメ酵母よりも大幅に少なかった。一方で、乳酸濃度は、今回比較した酵母の中で一番高く、BCV55の特徴であると考えられる。

表 4 清酒中の有機酸濃度

有機酸	有機酸濃度 (mg/L)			
	BCV55	古道酵母	ウメ酵母	K1801
クエン酸	118	92.7	140	88.0
乳酸	475	295	302	342
リンゴ酸	186	171	220	330
酢酸	366	646	760	62.4

3. 4 甘味果実酒の醸造試験

ジャバラ果汁を用いた甘味果実酒醸造試験を実施した。発酵終了時のエタノール濃度、発酵開始・終了時の Brix を表 5 へ示した。BCV55 を用いた場合、エタノール濃度が 8.25% であり、古道酵母の場合と比較して同程度であった。一方、メタノールについては全て 0.8 mg/mL 以下であり、食品衛生法に定められている 1.2 mg/mL²⁾ を下回っていた (データ未掲載)。また、Brix も減少重量と同様に減少することが確認できた。一方、醸造後の有機酸濃度は、BCV55 では清酒小仕込み試験と同様に、乳酸濃度が高く、古道酵母よりも酢酸濃度が低くなることが分かった (データ未掲載)。また、甘味果実酒の製造では、BCV55 のアルコール発酵能は W-3 や K1801、古道酵母と同等である

ことが示唆された。

表 5 甘味果実酒のエタノール濃度と Brix の比較

	エタノール濃度 (v/v%)	Brix (開始時)	Brix (終了時)
BCV55	8.25	20.5	9.1
W-3	8.87	20.5	9.2
K1801	6.57	20.5	8.9
古道酵母	8.47	20.5	8.5

4 まとめ

本研究では、ジャバラ果汁から分離した酵母 BCV55 について、アルコール発酵試験や清酒小仕込み試験、甘味果実酒醸造試験を実施した。その結果、BCV55 は発酵飲料の製造に使用できることが明らかとなった。一方で、マルトースはアルコール発酵できなかったため、パンやビールの製造には適さないことも判明した。今後、BCV55 を分譲するための手続きを進めていく予定である。

参考文献

- 1) 難波康之祐、小幡孝之、萱島進、山崎与四良、村上光彦、下田高久 醸造 1978, 73, 4, 295-300.
- 2) 厚生労働省 その他の監視指導に関する通知 生食発 0325 第 2 号 令和 2 年 3 月 25 日.

応答曲面最適化法を利用した プラスチック材料モデル同定システムの開発

(地域資源活用部) 上森大誠

要 旨

弾塑性解析によるプラスチック製品の CAE 解析 (数値解析) において、塑性の材料特性を表す材料定数をいかに同定するかが課題となっている。本研究では、引張試験を模擬した数値解析を行い、得られた荷重 - 変位線図が引張試験の結果を再現するように応答曲面最適化法により材料定数を同定する手法の検討とその具現化を行った。結果として、最適設計ソフトウェアと CAE ソフトウェアを連携させることにより、応答曲面最適化法によって材料定数を同定するシステムを構築した。また、3D プリンタのプラスチック材料に対して構築したシステムの検証を行い、その妥当性を確認した。

1. 緒言

近年、幅広い産業分野において、金属からプラスチック製品への置き換えが進み、金属と同様、プラスチック製品の設計にも CAE の活用が始まっている。プラスチック製品に対しては、材料が弾塑性の変形特性を示すことから、弾塑性の材料モデルを用いた弾塑性解析が行われている。しかしながら、弾塑性は複雑な変形挙動を含むため、今日に至るまで数多くのモデルが提案されてきたが、現時点ではあらゆる弾塑性変形を統一的に記述できるモデルが確立していない¹⁾。よって、プラスチック製品の設計に CAE を有効に活用するためには、プラスチック材料の材料モデルの構築と材料定数の同定手法の確立が大きな課題となる。

本研究では、結晶性汎用プラスチックであるポリプロピレン (PP) に相当する 3D プリンタ材料を対象に、弾塑性解析によって PP の変形挙動を再現することを目的とした。弾塑性解析を行うためには塑性材料の特性を表す材料定数が必要となり、この定数をいかに同定するかが課題となっている。現状では、引張試験を模擬した数値解析を行い、得られた荷重 - 変位線図が引張試験の結果を再現するように材料定数を試行錯誤や直接最適化法による最適化によって同定する手法が提案されている²⁾。しかし、直接最適化法による材料定数の同定では、引張試験を模擬した数値解析の繰り返し実行が必要なため、計算時間が長くなる欠点がある。そこで、応答曲面最適化法を利用することにより、数値解析の繰り返し実行を応答曲面モデルで代用することで、実行回数を減少させることによって短時間で最適値を同定する手法の検討と具現化を行った。

2. 実験方法

2. 1 材料試験機による引張試験

弾塑性解析によって 3D プリンタ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、弾塑性材料モデルの構築に必要な物性値を取得した。試験片の形状および寸法は図 1 に示すとおりとし、材料には Endure RGD450 (Stratasys 製) を使い、インクジェット方式の 3D プリンタ Objet Connex 260 (Stratasys 製) により製作した。なお、試験片の製作に際しては、3D プリンタの造形方向による機械的特性の異方性の影響を考慮し、造形は同一方向で行った。試験機には、オートグラフ AG-100KND (島津製作所製) を使い、チャック間距離 85mm で試験片を取り付け、試験速度 1mm/min で引張荷重を負荷した。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 (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。

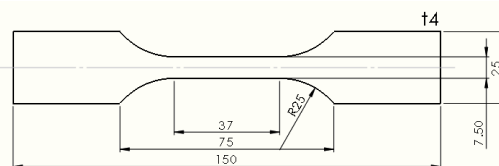


図1 試験片の形状および寸法

2. 2 数値解析による引張試験

2. 1 で述べた材料試験機による引張試験での試験片の挙動を数値解析により再現することを目的とし、汎用有限要素法ソフトウェア ANSYS (ANSYS 製、Rev. 19.2) を用いて、引張試験を模擬した数値解析を行った。

解析対象は、チャック間距離 85mm、試験片の対称性を考慮して 1/8 モデルとし、厚み方向の変形も考慮するため 3次元ソリッド要素でのモデル化を行った (図 2)。また、図 2 に示したとおり、辺 CD に比べて辺 AB の寸法を短くしており、試験片中央部 (辺 AB 間) でくびれを発生させるための初期不整を付加したことに伴

い、この部分の要素分割を細かくした。

境界条件は、解析モデルの対称性を考慮して、対称面に該当する辺 AB、辺 BF、最下面の全節点にそれぞれ対称境界条件を与えた。また、辺 EF 上の全節点に対しては、試験機のチャックによる拘束を模擬して Y 方向の変位を完全拘束し、X 方向には強制変位を与えた。なお、モデル化においては、3次元ソリッド要素で要素分割を行っているため、前述の各辺上の全節点とは図2で図示していない Z 方向の全節点を意味している。

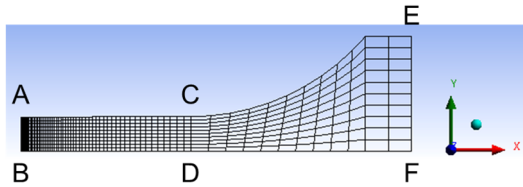


図2 有限要素モデル

2. 3 材料定数の同定

数値解析を行うためには、2. 2で述べた内容に加えて材料特性が必要となる。材料モデルとして弾塑性の構成則を用いた場合、弾性材料の特性を表す縦弾性係数、ポアソン比、塑性材料の特性を表す真応力 - 塑性ひずみ曲線が必要となる。このうち、縦弾性係数、ポアソン比に関しては、2. 1で述べた材料試験機による引張試験の結果から求めることができるが、PP のように試験片全体が均一に変形せずにくびれを生じる材料では、真応力 - 塑性ひずみ曲線を引張試験の結果から直接求めることはできない。よって、以下の手法により真応力 - 塑性ひずみ曲線の同定を検討した。

【STEP - 1】真応力 σ_t - 塑性ひずみ ε_p 曲線の定式化

真応力 σ_t が塑性ひずみ ε_p の関数で与えられると仮定する。すなわち、 $\sigma_t = f(\varepsilon_p)$ と定式化する。ここでは、以降の説明のため、未定係数を使った2次関数で曲線を定式化した場合で考える。

$$\sigma_t = f(\varepsilon_p) = C_1 \varepsilon_p^2 + C_2 \varepsilon_p + C_3 \quad (1)$$

ただし、 C_1, C_2, C_3 は未定係数である。

【STEP - 2】数値解析による荷重 - 変位曲線の取得

式(1)の未定係数 C_1, C_2, C_3 に対して、値を与えれば、真応力 - 塑性ひずみ曲線を求めることができ、弾塑性の材料モデルを構築することができる。この結果、数値解析により、図3の緑色で示した荷重 - 変位曲線を取得できる。

【STEP - 3】荷重 - 変位曲線における差分量の抽出

図3に示した荷重 - 変位曲線で材料試験機と数値解析による引張試験の結果を比較し、式(2)によって2曲線の間にある図形の面積 ΔS を求め、これを2曲線の差分量とする。

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n ABS\{NA(x_i) - MT(x_i)\} \Delta x \quad (2)$$

以上のSTEPで考えれば、結局は、 ΔS を最小とする

未定係数 C_1, C_2, C_3 の組み合わせを求める問題に帰着することができ、これが同定した材料定数となる。

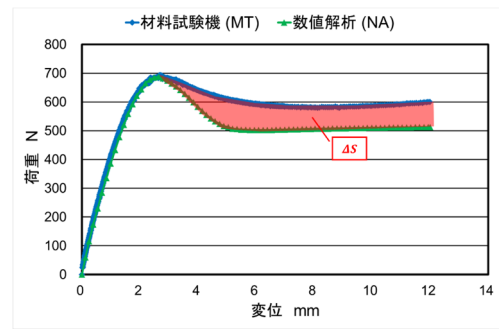
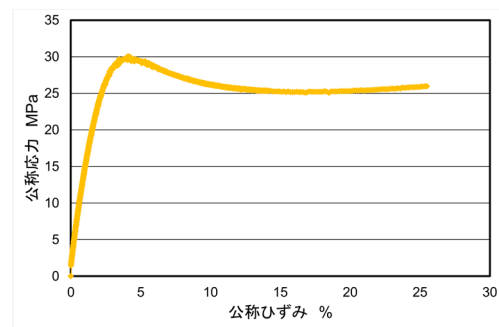


図3 荷重 - 変位曲線

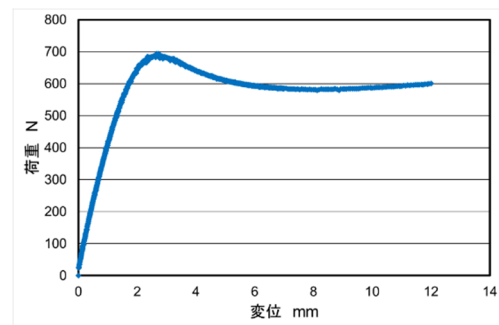
3. 結果と考察

3. 1 材料試験機による引張試験

材料試験機による引張試験の結果に関して、公称応力 - 公称ひずみ曲線、および荷重 - 変位曲線の一例を図4に示す。また、図4(A)より取得した縦弾性係数、ポアソン比の値を表1に示す。これらの値は、以降の数値解析で使用した。



(A) 公称応力 - 公称ひずみ曲線



(B) 荷重 - 変位曲線

図4 材料試験機による引張試験の結果

表1 弾性材料特性

縦弾性係数 MPa	ポアソン比
1509	0.43

3. 2 材料定数の同定における課題

2. 3で述べたとおり、荷重 - 変位曲線で材料試験機と数値解析による引張試験の結果を比較し、その差

分に注目することで真応力 - 塑性ひずみ曲線の同定を行う。この同定過程では、以下の2つが課題となる。

- 真応力 - 塑性ひずみ曲線の定式化
- 未定係数の求め方

3. 3 真応力 - 塑性ひずみ曲線の定式化

材料試験から得られる荷重 F - 変位 Δl 曲線と真応力 σ_t - 公称ひずみ ε_l 曲線の模式図を図5に示す。

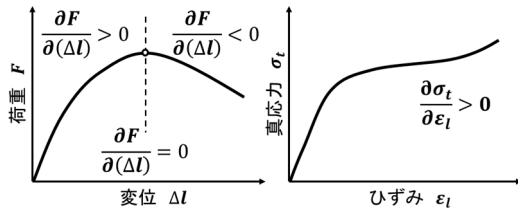


図5 荷重 - 変位曲線と真応力 - 公称ひずみ曲線の模式図
加えて、両者の間には式(3)の関係が成立する³⁾。

$$\frac{\partial F}{\partial(\Delta l)} = \frac{A}{L} \left[\frac{\partial \sigma_t}{\partial \varepsilon_l} (1 + \varepsilon_a) - \sigma \left| \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \varepsilon_l} \right| \right] \quad (3)$$

ここで、 A, L は試験片の初期寸法であり、不変の値である。また、 ε_a は真ひずみである。

式(3)より、 $\partial \sigma_t / \partial \varepsilon_l (1 + \varepsilon_a)$ と $\sigma \left| \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial \varepsilon_l} \right|$ の値によっては、 $\partial F / \partial(\Delta l)$ は正になることも負になることもあり得ることが分かるが、 $\partial \sigma_t / \partial \varepsilon_l$ の値、すなわち $\sigma_t - \varepsilon_l$ の傾きに依存していることが分かる。したがって、 $\partial F / \partial(\Delta l)$ を正にしたければ $\sigma_t - \varepsilon_l$ の傾きを大きくする、 $\partial F / \partial(\Delta l)$ を負にしたければ $\sigma_t - \varepsilon_l$ の傾きを小さくすればよいことが分かる。以上の考え方を図4(B)に示した荷重 - 変位曲線に適用すれば、真応力 - 塑性ひずみ曲線の概略図は図6のようになる。

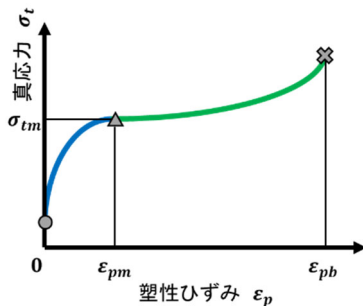


図6 真応力 - 塑性ひずみ曲線の概略図

次に、この概略図を表現可能な関数形を指定する。具体的には、以下に示したとおり、2つの区間に分け、2個の数式で関数形の指定を行った。

- ① 青色区間 (図6 ● - ▲区間に該当)

一定値 σ_{tm} に収束する関数と考え、 exp を用いた指数関数とした。

$$\sigma_t = C_{11} - C_{12} \exp(-C_{13} \varepsilon_p) \quad (4)$$

ただし、 C_{11}, C_{12}, C_{13} は未定係数である。

- ② 緑色区間 (図6 ▲ - ✕区間に該当)

単調増加関数のため3次関数とした。

$$\sigma_t = C_{21}(\varepsilon_p - \varepsilon_{pm})^3 + C_{22}(\varepsilon_p - \varepsilon_{pm})^2 + C_{23}(\varepsilon_p - \varepsilon_{pm}) + \sigma_{tm} \quad (5)$$

ただし、 C_{21}, C_{22}, C_{23} は未定係数であり、単調増加関数のため、 $C_{22}^2 - 3C_{21}C_{23} \leq 0$ を満足する。また、 $\varepsilon_{pm}, \sigma_{tm}$ は式(4)より決定される値である。

3. 4 未定係数の求め方

未定係数の求め方に関しては、それを最適化問題ととらえ、図7に示した解法フローに沿って解いた。以下、その流れを説明する。なお、図において、最適設計ソフトウェアにはOPTIMUS (Noesis製、Rev. 10.20)、CAEソフトウェアにはANSYS (ANSYS製、Rev. 19.2)をそれぞれ使用した。

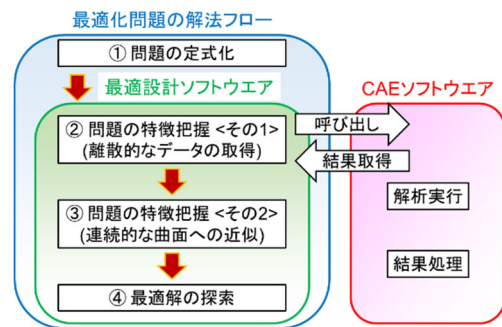


図7 解法フロー

【STEP - 1】最適化問題としての定式化

最適化では、目的関数と制約条件が必要となるため、それぞれ以下の形で与えた。ここでは、一例として、図6の緑色区間 ($\varepsilon_{pm} = 0.03 < \varepsilon_p \leq \varepsilon_{pb} = 1.5$)における目的関数と制約条件を示す。なお、式(5)の $\varepsilon_{pm}, \sigma_{tm}$ に関しては、式(4)より決定し、それぞれ0.03、32.3MPaとした。

<目的関数>

- ✓ 面積 ΔS (式(2))の値を最小化

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n ABS\{NA(x_i) - MT(x_i)\} \Delta x$$

<制約条件>

- ✓ 真応力 - 塑性ひずみ曲線

$$\sigma_t = C_1(\varepsilon_p - 0.03)^3 + C_2(\varepsilon_p - 0.03)^2 + C_3(\varepsilon_p - 0.03) + 32.3$$

- ✓ 未定係数 C_1, C_2, C_3 の範囲

$$0 \leq C_1 \leq 30, |C_2| \leq 30, 0 \leq C_3 \leq 30$$

- ✓ 単調増加関数条件

$$C_2^2 - 3C_1C_3 \leq 0$$

以上により、制約条件付きの最適化問題として考えることができる。

【STEP - 2】問題の特徴把握<その1>

問題の特徴を把握するために、最適設計ソフトウェアとCAEソフトウェアの連携により離散データを取得する。具体的には、最適設計ソフトウェア側で実験計画法の一つであるラテン超方格法により50通りの未定

係数 C_1, C_2, C_3 の組合せを決定し、それぞれの場合における面積 ΔS を計算した。(図8参照)

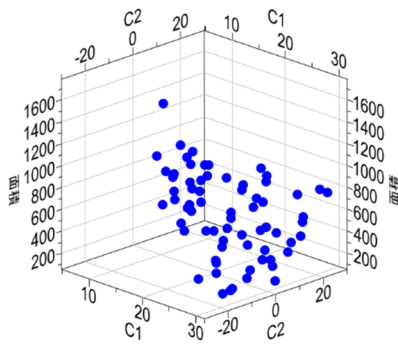


図8 3次元散布図 ($C_1, C_2, \Delta S$)

【STEP - 3】問題の特徴把握<その2>

応答曲面法を利用して、図8に示した離散データを連続的な曲面へ近似する。一例として、 C_3 を4.5としたときの $C_1, C_2, \Delta S$ の関係を応答曲面により予測した結果を図9に示す。応答曲面により、設計空間全体 ($0 \leq C_1 \leq 30, |C_2| \leq 30, 0 \leq C_3 \leq 30$) での結果を予測することができるため、曲面上で ΔS が最小となる未定係数を求めればよい。ただし、応答曲面モデルは近似式であるため、その精度が重要になってくるが、図9はMAX 値1に対して0.97と非常に高い精度で近似されていることが分かった。

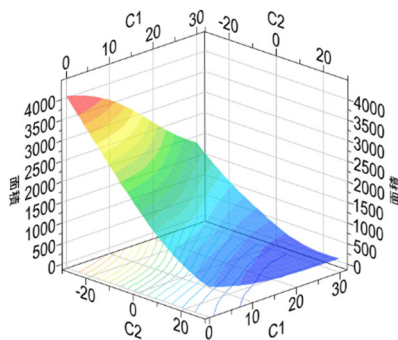


図9 応答曲面モデル (RBF モデル)

【STEP - 4】最適解の探索

最適化アルゴリズムを適用することにより、応答曲面モデル上で、 ΔS を最小化する未定係数 C_1, C_2, C_3 の組合せを決定した。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。この結果、 C_1, C_2, C_3 はそれぞれ 22.7, 5.94, 15.9 となり、図10に示したように、数値解析は材料試験機に対して精度よくフィッティングしていることが分かった。

3. 5 容器の圧縮試験に関する再現性の検証

3. 4で得られた結果を利用して、図11に示した

3D プリンタで製作した容器 (W100×H50×D65× t 1.5mm) の圧縮試験を数値解析で再現できるかを検証した。この結果、図12に示したとおり、材料試験機と数値解析による結果の傾向が一致しており、数値解析により圧縮試験の結果を再現できたといえる。

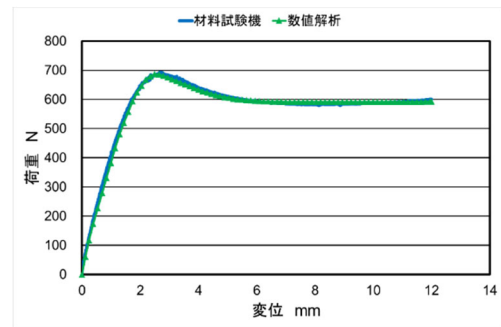


図10 材料試験機と数値解析の結果比較 (引張試験)



図11 材料試験機による圧縮試験

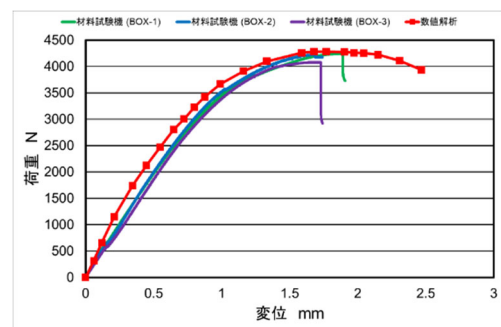


図12 材料試験機と数値解析の結果比較 (圧縮試験)

4. まとめ

最適設計ソフトウェアとCAEソフトウェアを連携させることにより、応答曲面最適化法によって弾塑性の材料モデルを用いた数値解析で必要となる塑性材料の材料定数を同定するためのシステムを構築した。また、3Dプリンタのプラスチック材料に対して構築したシステムの検証を行い、その妥当性を確認した。

参考文献

- 1) 只野裕一 *CYBERNET Mechanical CAE NEWS*, 2018, 28, 1-5.
- 2) 藤川正毅ほか *成形加工*, 2007, 19(9), 575-581.
- 3) 社団法人土木学会応用力学委員会計算力学小委員会 いまさら聞けない計算力学の常識 丸善出版株式会社, 2010, 103-121.

フロー系ニトロ化反応の応用範囲拡大に関する検討

(化学技術部) 西山靖浩、藤井 亮

要 旨

フロー系ニトロ化反応の応用範囲拡大に向け、硫酸の代替となる固体酸及びニトロ化耐性のある汎用有機溶媒の検討を行った。その結果、硫酸化ジルコニアやナフィオン等の市販固体酸が硫酸の代替として機能することを確認した。また、固体基質への対応に向けた有機溶媒探索の結果、1,2-ジクロロベンゼン及びスルホランが利用可能であることを確認した。

1. 緒言

芳香族化合物のニトロ化反応は古くから利用され、県内企業でも実際に生産が行われている。一般的に、基質をニトロ化試薬となる硝酸及び硝酸と硫酸の混酸に溶解させて反応を行うが、大量の酸を使用するため、工業的に廃酸処理が大きな問題となる。また、反応の各工程で発熱を伴うため、作業の安全性及び副生成物の抑制を達成するために、厳密な温度制御が必要となる。反応温度の精密制御の観点ではフロー系反応への展開が有利であり、実際にフロー系へと展開している例も報告されている。しかし、多くはバッチ型反応器での実施条件をそのままフロー系へと展開している¹⁾。さらに、固体の基質を用いる場合、フロー系に展開するためには溶液とする必要があるが、その場合、有機溶媒としてニトロ化耐性の高いものの工業化に利用できないハロゲン系溶媒を利用するか、大量の混酸に基質を溶解して反応しており、産業プロセスへの展開には、クリアすべき課題が残されている。

本研究では、フロー系反応における廃酸の量の低減を目指した高効率なフロー系ニトロ化反応の開発を目指した。これを達成するために、図1に示す2点について検討した。①：硫酸の代替として、固体酸を利用する。②：基質を溶解させた反応溶液のニトロ化耐性を検討する。

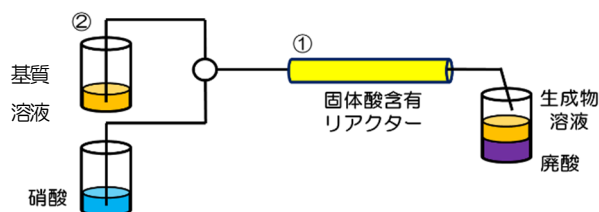


図1 本研究のコンセプト

固体酸含有リアクターを利用したフロー系ニトロ化反応は一部報告例があるが、合成触媒が使用されている上に、溶媒も工業化できないハロゲン系溶媒が利用

されている²⁾。本研究では、入手容易な市販の固体酸を検討するとともに、工業的に利用可能な有機溶媒を探索することとした。

2. 実験方法

基質溶液及び硝酸はポンプを利用して送液した。リアクターはガラスカラム（内径：8mm及び10mm、長さ：100mm及び150mm）を利用し、固体酸は市販品を用いた（硫酸化ジルコニア（富士フィルム和光純薬製）又はナフィオン（NR50、Aldrich製））。各種ガラスカラムに固体酸（2～5g程度）と割剤としてセライトを任意の割合で充填し、反応時間が20分程度になるように調整した。リアクターはGC装置用オープン内に入れることで、目的の温度（80～150℃）で反応を実施した（図2—図4）。



図2 反応装置概要

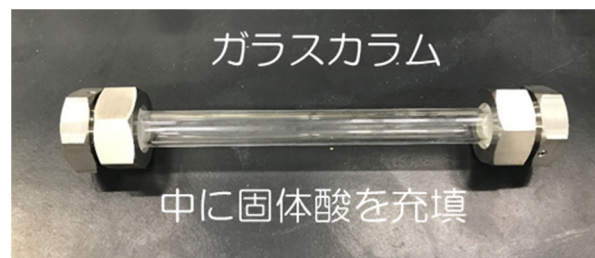


図3 反応用ガラスカラム

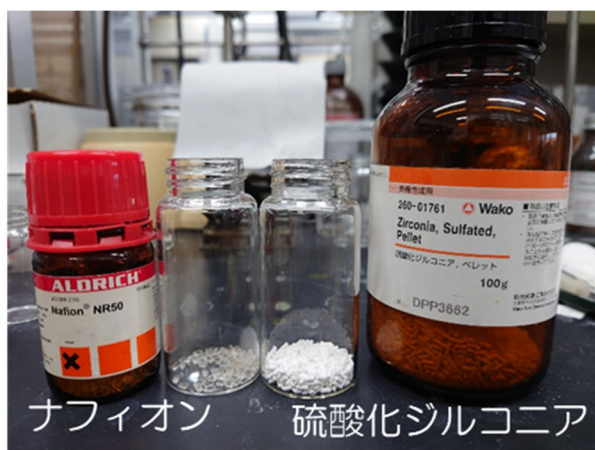


図4 本研究で使用した市販の固体酸

溶媒のニトロ化耐性実験では、基質をトルエン(2.0 M)とした。各種固体基質の反応性検討実験では、1.0 M の濃度で、反応温度 100 °C で実施した。硝酸は濃度 70% (密度 1.42 g/mL : 富士フィルム和光純薬製) を用いた。反応後の溶液を GC-MS (JMS-K9, JEOL 製) で分析し、溶媒耐性及び基質転化率を評価した。

3. 結果と考察

3.1 溶媒のニトロ化耐性に関する検討

2項に記載の条件において、図5に示す親水性及び疎水性有機溶媒 7 種類を検討した。硝酸は基質に対し、2 当量になる流量で送液し、固体酸には硫酸化ジルコニアを用いた。

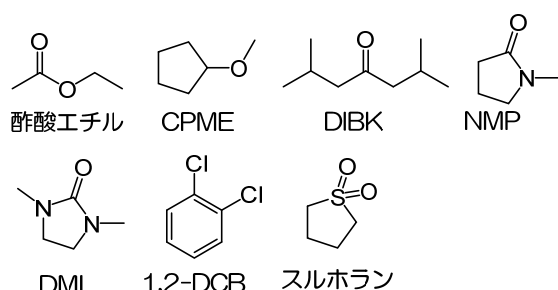


図5 検討した有機溶媒

その結果、酢酸エチルやシクロペンチルメチルエーテル (CPME)、ジイソブチルケトン (DIBK)、N-メチルピロリドン (NMP)、さらに 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) を用いた場合、溶媒の変性が見られる上に、転化率も非常に低いか全く反応しない結果となり、候補溶媒として満足する結果は得られなかった。一方、工業的に使用可能な 1,2-ジクロロベンゼン (1,2-DCB) を用いたところ、130 °C の条件で転化率 71% であるとともに、溶媒の変性もほぼ見られなかった。さらなる反応進行を期待し、150 °C で反応を行ったところ、転化率は 81% に向上したが、溶媒由来の副

生成物が確認された (図6)。ところで、大量の発煙硝酸を利用した条件であるものの、スルホラン中でフロー系ニトロ化反応を検討した例が報告されていることから³⁾、スルホラン中でニトロ化を検討した。80 °C で硝酸 5 当量用いたところ、溶媒の変性は見られなかったが、転化率は 2% 以下となった。そこで、100 °C で 10 当量の硝酸を使用したところ、88% の転化率で溶媒の変性もほぼ見られなかった (図7)。以上の結果から、本研究での溶媒の候補として、1,2-DCB 及びスルホランを選定した。

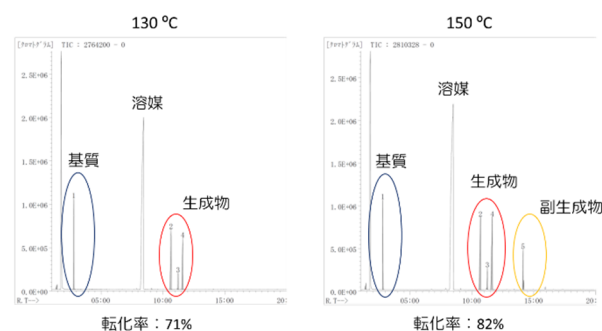


図6 1,2-DCB 中の反応結果 (GC-MS)

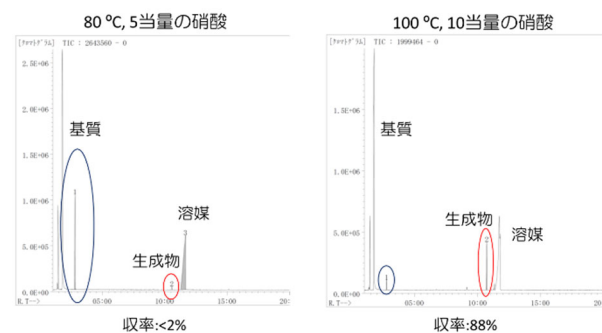


図7 スルホラン中の反応結果 (GC-MS)

3.2 固体基質を用いたニトロ化反応

本研究におけるニトロ化の候補溶媒が選定できたことから、実際に固体基質を使用したニトロ化反応を試みた。芳香族化合物のニトロ化反応はニトロニウムイオン (NO_2^+) の芳香環への求電子置換反応であり、芳香環上の電子密度が高いほど反応は速く進む。そこで、各種置換基を有する固体基質について、ニトロ化を試みた (図8)。

表1に示す通り、酸に弱い置換基であるアシル基をもつ基質①やアミノ基を持つ基質④を用いた場合、各置換基が反応した生成物のみ得られ、目的のニトロ化体は全く得られなかった。強い電子求引性を持つニトロ基を有する基質②を用いた場合、1,2-DCB においても、硝酸を 10 当量利用して、ようやく 20% 程度の転化率、収率が観測された。1,2-DCB よりも反応性が低いスルホランを用いた場合は、20 当量の硝酸を用いても 2% の転化率、収率しか観測されなかった。今回用

いた基質は全て電子供与性のメトキシ基を有しているものの、ニトロ基の電子求引性が非常に高いため、反応がほとんど進まなかったと考えられる。電子求引性のホルミル基を有する基質③を用いた場合、電子供与性の高いメトキシ基を二つ有していることから、反応はほぼ定量的に進行した。一部、ホルミル基が酸化された副生成物も見られたが、60%程度の収率で生成物を得ることができた。二つのメトキシ基を有する基質⑤を用いた場合、その高い電子供与性のため、反応は非常に良好に進行し、2当量の硝酸でもほぼ定量的に反応が進行した。収率も非常に高く、溶媒の種類や固体酸の種類に関係なく、溶媒耐性率90%以上かつ基質転化率80%以上という良好な結果を得ることができた。

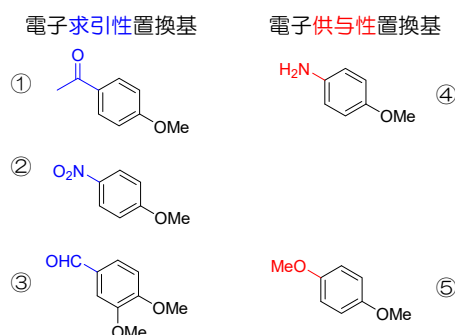


図8 検討した基質

表1 固体基質を利用したニトロ化反応の結果

基質	溶媒	硝酸当量	固体酸	転化率 (%)	収率 (%)
①	1,2-DCB	5	ナフィオン	-	-
	1,2-DCB	2	ナフィオン	10	10
②	1,2-DCB	10	ナフィオン	19	19
	スルホラン	20	ナフィオン	2	2
③	1,2-DCB	2	硫酸化ジルコニア	64	42
	1,2-DCB	5	ナフィオン	>99	59
④	1,2-DCB	2	硫酸化ジルコニア	-	-
	1,2-DCB	2	硫酸化ジルコニア	>99	94
⑤	1,2-DCB	2	ナフィオン	96	82
	スルホラン	2	ナフィオン	81	51
	スルホラン	5	ナフィオン	>99	71

3.3 固体酸の再利用について

廃酸の量を減らすメリットを有する固体酸は、それを再利用することにおいても、廃酸量の低減につながる手法となる。そこで、一度、ニトロ化反応に利用した固体酸を別途回収し、再度プロトン化させた触媒を調製して、反応に利用することを試みた。

今回用いた固体酸のうち、ナフィオンは形状が大きく、堅牢な構造であることから、ナフィオンの再生を検討した。使用済みのナフィオンを回収し、文献に記載の調製法に従って、触媒の再生を試みた⁴⁾。その結果、新品では透明な樹脂状の物質であるのに対して、

再生後は明らかに褐色に変色したため、再生触媒の大きな反応性低下が懸念された(図9)。基質⑤を用いて、1,2-DCB中、2当量の硝酸を用いて反応を行ったところ、新品の触媒では転化率96%、収率82%だったのに対し、再生品では転化率89%、収率74%となった。若干の反応性の低下は観測されたものの、いずれも転化率100%と仮定すると収率85%程度となり、ほぼ同じ反応ポテンシャルを有していることが分かった。実際にGC-MSで評価しても、ピークの強度が異なるだけで別のピークは一切観測されなかった。大きな色の違いが見られたことから、触媒の再生法については、さらなる検討が必要であることが示唆されるが、再利用という観点から考えると、十分使用に値する結果を得ることができた。



図9 ナフィオンの新品と再生品

4. まとめ

本研究では、フロー系ニトロ化反応の応用範囲拡大に向け、ニトロ化耐性のある汎用有機溶媒の探索並びに反応には直接関与しない硫酸を全く使用せず、固体酸とできるだけ少量の硝酸でのニトロ化を達成することを目的に検討を実施した。その結果、反応溶媒としては、1,2-DCBもしくはスルホランが溶媒として利用可能であることを確認した。また、硫酸の代替として、市販のナフィオン、硫酸化ジルコニアといった固体酸を用いる事で反応が進行することがわかった。1,2-DCBは、ハロゲン系溶媒ではあるが工業的に利用されており、また、特別なものではない市販固体酸でも良好な結果を与える条件を見いだせたことは、ニトロ化の新たな工業化手法として十分期待できる成果が得られたと言える。

一方で、達成できた基質は限定的であることや、今回は反応の進行等に注目したため、滞留時間やリアクターサイズについて詳細な検討は行えていないなど、クリアすべき課題や検討内容はまだまだ残されている。基質の限定的な問題については、窒素酸化物とオゾンを利用した、酸を利用しないニトロ化も報告されてい

る⁵⁾。この系は、安全性の問題やスケールアップの観点から、バッチ系よりも明らかにフロー系に適した系であると考えられ、本研究の課題をクリアする結果が得られることも期待できる。200年近く、大きな変化がなく検討されてきた芳香族化合物のニトロ化反応において、フロー系反応器など、新たな技術を利用することで、より安全かつより簡便なニトロ化が達成されることが望まれる。

参考文献

- 1) Kulkarni, A. A., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2014**, *10*, 405-424.
- 2) 日本化学会第101春季年会(2021) 要旨集 A19-4am-12.
- 3) Vaidyanathan, R. *et. al.*, *Org. Process Res. Dev.*, **2018**, *22*, 391-398.
- 4) 大和武彦 *有機合成化学協会誌*, **1995**, *53*, 487-499.
- 5) Mori, T.; Suzuki, H., *Synlett*, **1995**, 383-392.

セミドライ柿等のガス置換包装が食品保存性に及ぼす影響

(食品開発部) 小川大輔、上久奈緒、木村美和子

要 旨

食品保存性を高める技術の一つとして、包装容器内に窒素ガスや炭酸ガスを充填する「ガス置換包装」が知られている。本研究では、真空包装機を用いたガス置換包装がセミドライ柿などの食品保存性に及ぼす影響を調査した。また、加工食品の保存性向上に広く用いられている「脱酸素剤包装」との効果の違いを検証した。その結果、本研究で供試した食品では、ガス置換包装は微生物の増殖抑制に一定の効果はあるが、その効果は脱酸素剤の使用より劣ることが明らかとなった。

1. 緒言

近年、食品ロスへの関心の高まりを受け、製造者が賞味期限の延長に努めるなど食品ロスの削減が積極的に行われている。また、賞味期限の延長は、近年増加している加工食品の輸出においても重要な要素となる。このような世情の変化を背景に、県内企業の食品保存性への関心も高まっており、当センターにおいても賞味期限に関する相談や問い合わせは多い。

食品の保存性を高める技術の一つに「ガス置換包装」がある。この技術は、食品添加物として認定されている窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガスなどを単体あるいは混合して食品包装容器内に充填し、微生物の増殖抑制、酸化防止、色味保持などを行うもので、使用するガスの組み合わせで様々な食品に応用できる¹⁾。また、包装容器中に脱酸素剤を封入する「脱酸素剤包装」と違い、誤飲の危険性がないことや使用後に廃棄物が出ないといったメリットもある。一方、脱酸素剤包装はガス置換包装のような特殊な装置を必要とせず、手軽に使用できるという点で優れた手法である。

そこで、本研究では、過去に相談のあった加工食品であるセミドライ柿や丸餅を用いてガス置換包装及び脱酸素剤包装を実施し、それらの食品保存性への影響を比較したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試試料の調製

(1) セミドライ柿

和歌山県かき・もも研究所で収穫した柿(利根早生)をセミドライ柿に加工して供試した。柿加工品の一つであるあんぽ柿の含水率が40~60%であることから、本研究のセミドライ柿の含水率は50%とした²⁾。

収穫後、脱渋した柿の果皮を剥いて1cm厚にスライスし、露点制御乾燥機(SM4S-EH:(株)木原製作所)を用いて含水率50%になるまで乾燥させ、3~4分割したものを試料とした。

(2) 丸餅

県内小規模企業が製造している市販丸餅を供試した。個包装をしておらず、保存料無添加で袋内に脱酸素剤が入った商品を購入し、3~4分割して試料とした。

2. 2 ガス置換包装及び保存方法

各試料約30gを包装袋(ハイバリア疆美人XV-2030:クリロン化成(株))に入れ、通常含気包装、100%窒素ガスによるガス置換包装(窒素ガス包装)、70%窒素ガス+30%炭酸ガスによる混合ガス置換包装(窒素+炭酸ガス包装)、脱酸素剤(エージレスZP-100:三菱ガス化学(株))を入れた含気包装(脱酸素剤包装)を行った。包装には、据置傾斜型真空包装機(V-602GⅡ:(株)TOSEI)を用い、チャンバー内を99.5%容量真空引きした後、注入圧0.2MPaでチャンバー内に95%容量のガスを注入して密封した。包装後、25℃の恒温器中で保存し、以降の試験に供した。

2. 3 微生物試験

保存開始後、経時的に各試験区より1個の包装試料を取り、それぞれ10g程度の試料を採取した。採取試料に90mLの滅菌生理食塩水を加えて均質化したものを試料液とし、定法に従い希釈系列を調整して混濁法により培地へ接種した³⁾。一般生菌数の測定には、標準寒天培地を使用し、35℃、48時間培養後、コロニー数を測定した。真菌数の測定には、ポテトデキストロース寒天培地を用いた。25℃、5日間培養後、コロニー数を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 セミドライ柿の微生物増殖

保存期間中、試料の外観変化を観察した結果、含気包装では、1日目に試料が褐変し、4日目には目視でカビの発生を確認した(図1)。一方、他の試験区では、試料の褐変が観察されたのは14日目以降であり、目視でカビの発生を確認したのは、窒素ガス包装や窒素+炭酸ガス包装では14日目、脱酸素剤包装では28

日目であった。

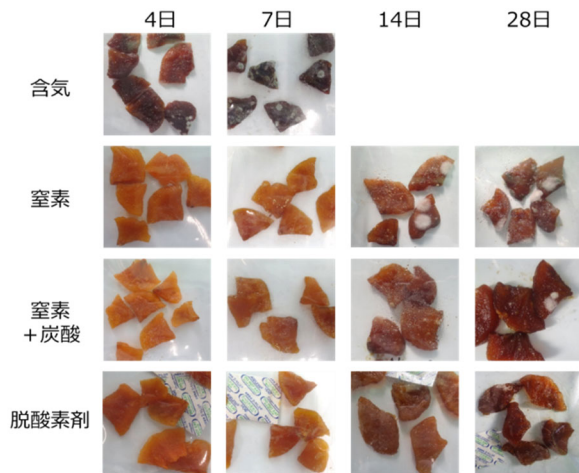


図1 ガス置換包装したセミドライ柿の外観変化

保存期間中の一般生菌数及び真菌数の変化を図2に示した。一般生菌の増殖は、含気包装が最も著しく、7日目には 10^7 個/gを超えた。ガス置換包装での増殖は緩慢で、7日目の窒素ガス包装では 10^6 個/g未滿、窒素+炭酸ガス包装では 10^4 個/gであり、14日目にどちらも 10^6 個/gに達した。脱酸素剤包装での増殖は最も遅く、7日目では 10^3 個/gであり、 10^6 個/gに達したのは28日目であった。真菌においても一般生菌と同様の傾向を示し、ガス置換包装での増殖は含気包装より遅く、脱酸素剤包装ではさらに遅かった。

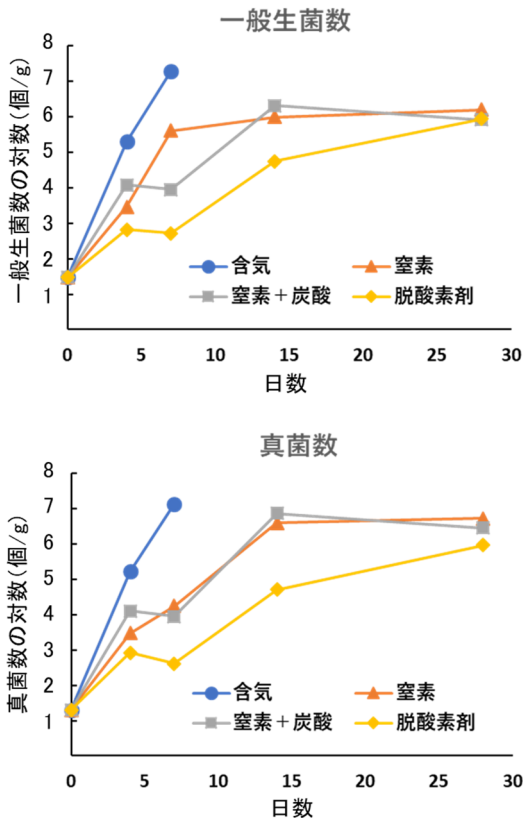


図2 ガス置換包装したセミドライ柿の一般生菌数と真菌数の変化

以上の結果から、ガス置換包装はセミドライ柿の褐変防止や微生物増殖の抑制に効果があることが明らかとなった。これは、包装内にほとんど酸素を含まないことにより、褐変の原因であるポリフェノール類の酸化が起こりにくく、また、生育に酸素を必要とする好気性菌や真菌の増殖が抑えられたためと考えられる。

しかし、微生物増殖の抑制効果においては、脱酸素剤を使用した方が効果的であった。脱酸素剤の適切な使用は、包装内の酸素量を0.1%以下に抑えることができるのに対し、今回使用した真空包装装置では、ガス置換時に0.1%以上の酸素が残存する可能性がある。また、ガスバリア性の高い包装袋（酸素透過度： $6 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ ）を使用しているが、保存中にゆっくりと酸素が透過していると考えられる。これらの結果生じる包装内の酸素量の差により、ガス置換包装と脱酸素剤包装で微生物抑制効果に差が生じたと推察される。

3. 2 丸餅の微生物増殖

保存期間中、試料の外観変化を観察した結果、含気包装、窒素ガス包装、窒素+炭酸ガス包装ではカビの発生が確認され、その日数はそれぞれ4日目、23日目、30日目であった（図3）。脱酸素剤包装では、保存期間中にカビの発生は目視では確認されなかった。

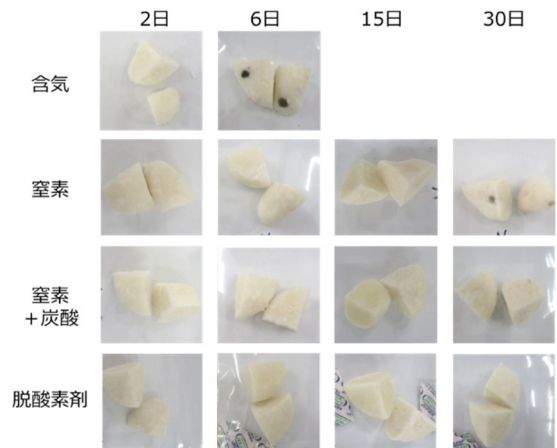


図3 ガス置換包装した丸餅の外観変化

保存期間中の一般生菌数及び真菌数の変化を図4に示した。一般生菌の増殖は、含気包装が最も著しく、2日目には 7.5×10^5 個/g、6日目には 10^8 個/g程度まで増えた。窒素ガス包装、窒素+炭酸ガス包装、脱酸素剤包装での増殖は、いずれも同様の傾向を示し、6日目には 10^6 個/g、15日目には 10^7 個/g程度となった。

一方、真菌の増殖傾向は、各試験区で異なっていた。含気包装では最も早く増殖し、6日目には 5.7×10^7 個/gに達したが、窒素ガス包装では 8.4×10^3 個/g、窒素+炭酸ガス包装と脱酸素剤包装では10個/g以下であった。15日目には窒素+炭酸ガス包装でも増殖

が見られ 10^4 個/g を超えたが、脱酸素剤包装では 15 日目においても増殖していなかった。30 日目には脱酸素剤包装でも増殖し、窒素ガス包装と同程度となった。

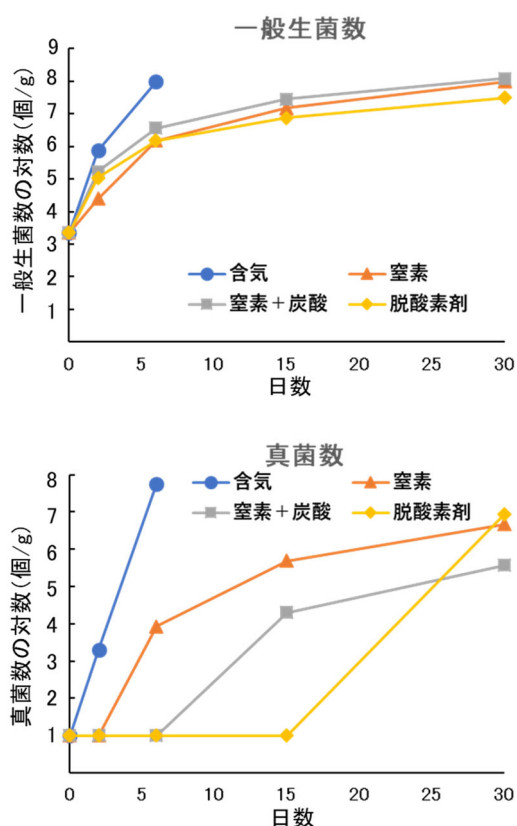


図4 ガス置換包装した丸餅の一般生菌数と真菌数の変化

丸餅の試験では、一般生菌数と真菌数の検査で異なる傾向が認められた。一般生菌数検査では、ガス置換包装や脱酸素剤包装においても初期から菌数の増加が見られた。これは、嫌気性菌による汚染があったためと考えられ、餅製品など原料由来の嫌気性菌汚染が起こりうる食品ではガス置換包装や脱酸素剤の使用だけ

では微生物抑制に不十分な場合があることを示している。実際、脱酸素剤包装した餅において、嫌気性の耐熱性菌スタフィロコッカス・サブロフィティクスの増殖による表面の白斑発生を抑制できないという報告もある⁴⁾。

また、脱酸素剤包装においては、目視では 30 日目でもカビによる明らかな着色変敗は認められなかったが、真菌数の検査では、菌が検出された。これは、餅でよく見られる黒色や緑色の着色変敗を伴うカビだけではなく、酵母など餅表面の性状の変化が少ない微生物による汚染があった可能性が考えられる。これらのことから、無菌的な製造環境を整えられない小規模企業では、ガス置換包装や脱酸素剤包装だけに頼るのではなく、初発の微生物汚染を可能な限り少なくするよう製造工程を工夫する必要がある。

4. まとめ

本研究では、真空包装機を用いて窒素ガスや炭酸ガスによるガス置換包装を行い、セミドライ柿や丸餅の保存性にどのような影響を及ぼすかを調査した。その結果、ガス置換包装は微生物の増殖抑制に一定の効果はあるが、その効果は脱酸素剤の使用より劣ることが明らかとなった。また、ガス置換包装の効果は、使用するガスの種類や対象とする加工食品により差が認められた。今後、他の加工食品での事例を蓄積し、どのような食品でガス置換包装が効果的かを検証していく予定である。

参考文献

- 1) 秦哲志 月刊フードケミカル, 2019, 8, 3-6.
- 2) 有田慎、阪井幸宏、高垣昌史 和歌山県工業技術センター 研究報告, 2014, 2-3.
- 3) 食品衛生検査指針 微生物編 改定第2版 公益社団法人日本食品衛生協会, 2018, 154-155.
- 4) 田畑広之進 ひょうごの農林水産技術 2015, 188, 11.

多変量解析を用いた NMR スペクトルにおける試料判別

(化学技術部) 大崎秀介、増田 剛、松本明弘

要 旨

メーカーの異なる 3 種類の真空ポンプオイルを測定試料として核磁気共鳴分光分析 (NMR) を行い、得られた ^1H -NMR スペクトルの主成分分析を実施した。その結果、ピークとして認識されないレベル (ベースラインの変動など) の試料間の差を差別化することで、3 種類の真空ポンプオイルを NMR スペクトルの情報のみで識別することができた。

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)}。

主成分分析は、多数の変数に含まれている情報を要約して少数の変数で表す手法で、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多変量解析法の一つである。核磁気共鳴分光法 (NMR) は、有機化合物の構造解析等を行う分析法として広く用いられ、当センターでも化成品の原料等に対する製品開発や品質管理等の目的で利用されている。NMR の特徴として、単離精製することなく混合物を測定できるため、試料の構成成分の違いや成分変動を主成分分析により解析する事例が報告されている³⁻⁵⁾。

本研究では、NMR スペクトルの比較では違いを見分けることが難しい試料間の識別を目的とし、同様の成分構成であるメーカーの異なる真空ポンプオイルを測定試料として用い、それらの ^1H -NMR スペクトルに対する主成分分析を行った。

2. 実験方法

2. 1 測定試料

3 種類の真空ポンプオイル (A : アジレント・テクノロジー (株), P/N8829951700、B : 日本電子 (株), MR-200A、C : (株) アルバック, SMR-100) を用いた。

2. 2 ^1H -NMR 測定

真空ポンプオイル 20 mg を 0.75 mL の重クロロホルムに溶解し、測定溶液とした。各試料に対し $n=5$ で測定溶液を調製し、テトラメチルシランを基準物質として核磁気共鳴装置 (AVANCE III HD 400、Bruker Biospin 製) を用いて測定した。

2. 3 多変量解析

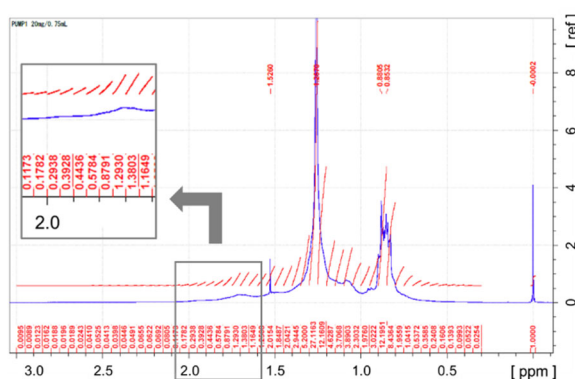


図1 バケット積分の一例

^1H -NMR スペクトルにおいて、ピークが検出される 0.3-3.0 ppm の範囲を 0.05 ppm 幅で積分し (バケット積分)、得られた積分値を 54 個の変数とした。図1にバケット積分の一例を示す。得られた変数に対してパレート法によるスケージングを行った後に主成分分析を実施した。データ解析には、多変量解析ソフト SIMCA17 (インフォコム (株) 社製) を用いた。

3. 結果と考察

真空ポンプオイルの ^1H -NMR スペクトルを図2に示す。A、B及びCそれぞれのスペクトルは、どれも同様の

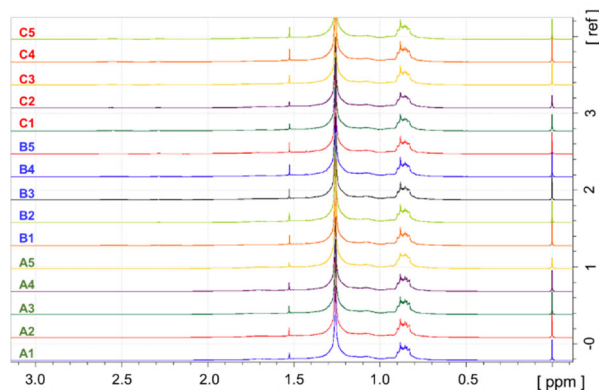


図2 真空ポンプオイルの ^1H -NMR スペクトル

スペクトルパターンを示しており、比較する（見比べる）のみでは、それぞれを見分けることは困難であった。

次に、A、B及びCに対する主成分分析を行い、得られたスコアプロットを図3に示す。ここでは、寄与率の高い、第1、第2主成分（ $t(1, 2)$ ）に加え、第3主成分（ $t(3)$ ）を加えた3Dスコアプロットとすることで、各試料の特徴を可視化し、A、B及びCを見分けることができた。

※寄与率(R^2)：第1主成分=0.794、第2主成分=0.132、第3主成分=0.0615

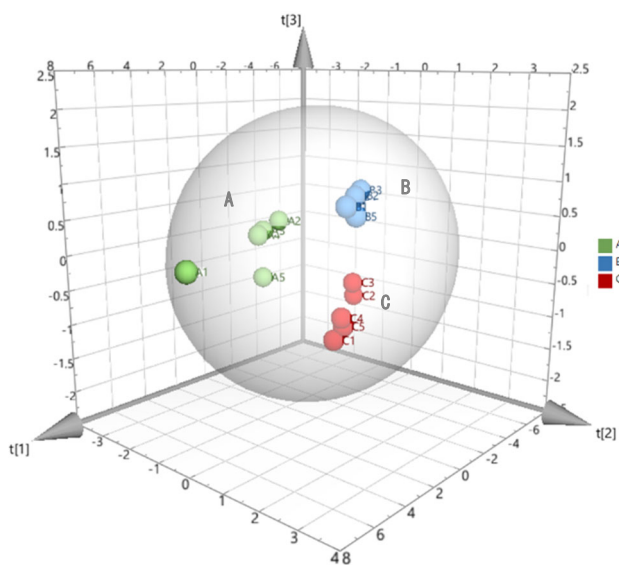


図3 主成分分析による3Dスコアプロット($t(1, 2, 3)$)

スペクトルデータのどのような差が要因となり、それぞれのデータを見分けることが可能となっているのかを考察するため、第1～3主成分の因子負荷量を確認した（図4）。因子負荷量は、各主成分がどの変数と相関を持っているかを示す。

スペクトルにおけるメインピーク（0.5-1.5ppm）に対応した変数は、第1主成分では正に作用し、第2主成分、第3主成分では負に作用していることが示されている（点線）。一方、スペクトル上ではほとんど変化が見取れない2.0-3.0ppm付近の変数においても、第2主成分では正に作用し、第1主成分、第3主成分では負に作用していることが示されている（実線）。これらのデータから、今回の主成分分析では、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでピークとして検出されている情報だけではなく、2.0-3.0ppm付近のピークとして検出されていない微細なスペクトルの変化（ベースラインの変動レベル）に対する情報も加味することで、それぞれのスペクトルを見分けることができていると考えられる。

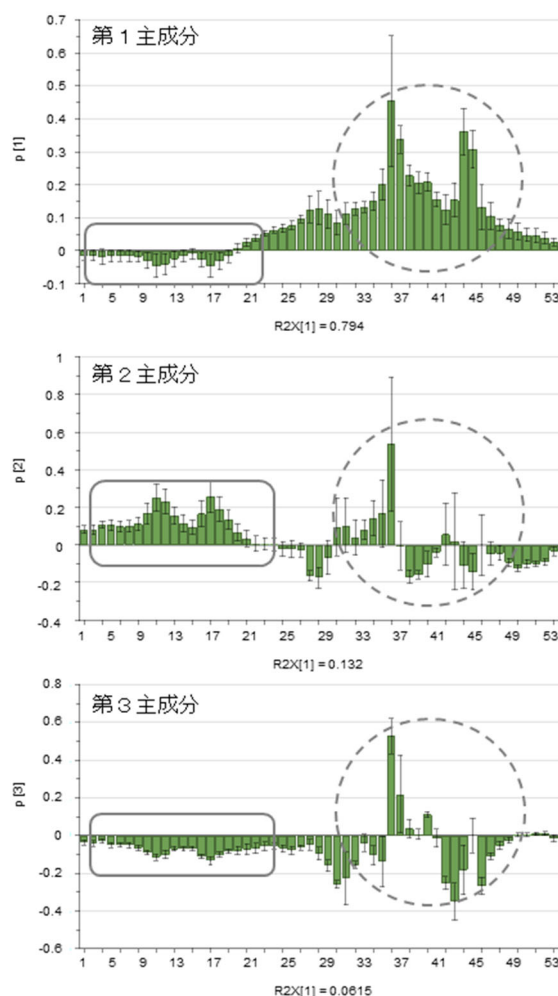


図4 第1～3主成分の因子負荷量

4. まとめ

真空ポンプオイルを分析対象として、得られたスペクトルデータの主成分解析を実施した。その結果、ピークとして認識されないレベル（ベースラインの変動など）の試料間の差を差別化することができ、3種類の真空ポンプオイルをNMRスペクトルの情報のみで識別することができた。

今後は、本解析技術を化成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していく予定である。

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) 細谷孝博、久保田通代、熊澤茂則 *BUNSEKI KAGAKU*, **2016**, 65(6), 321-329.
- 4) 堀江裕紀子ほか *日本食品化学工学会誌*, **2019**, 66(4), 139-146.
- 5) 植木直 *色材協会誌*, **2021**, 94(1), 22-26.

和歌山県工業技術センター研究報告（令和4年度・第32号）

令和5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 大黃印刷

TEL (073) 431-5207

FAX (073) 431-5208



WINTEC

未来に結ぶ技術の架け橋
和歌山県工業技術センター