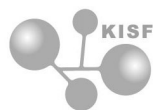


(公財) かがわ産業支援財団

地域共同研究部年報

令和元年度



(公財) かがわ産業支援財団

地域共同研究部 (RIST かがわ)

はじめに

公益財団法人かがわ産業支援財団は、県内企業の総合的な支援機関として、香川県における新産業の創出や地域企業の経営基盤強化、産業技術の高度化、科学技術の振興などを図るため、創業や新分野への進出、研究開発、国内外への販路開拓、生産性向上、人材育成、知的財産活用などの多様な企業ニーズに応じたきめ細かな支援に取り組んでいます。

また、新型コロナウイルス感染症の感染拡大により多大な影響を受けている県内企業に対する相談支援などを行っています。引き続き、香川県をはじめ、関係機関と連携協力して、コロナ危機を克服するために事業の継続・回復に前向きに取り組む県内企業を積極的に支援してまいります。

さて、当財団の地域共同研究部では、研究施設「RIST かがわ」が保有する特長技術である超臨界技術、マイクロ波技術及び環境関連技術等を活用し、技術指導実験、受託研究、共同研究、自主研究などにより県内企業の研究開発を支援しています。また、本県食品産業の成長分野である「冷凍食品産業」や「機能性食品開発企業」等への技術相談、技術支援を行うとともに、講演会の開催等を通じて最新の技術情報の提供にも努めています。機能性表示食品については、消費者庁への届出支援を行っています。さらには、効果的、効率的な支援を行うため、大学や公設試験研究機関等の関連機関との連携や橋渡しも行っていますので、各種支援制度をご活用ください。

ここに、令和元年度の地域共同研究部の年報（業務報告及び研究報告）を取りまとめましたので、ご高覧頂けましたら幸いに存じます。

今後とも、財団の研究部門として、その機能と蓄積してきた技術・ノウハウを最大限に発揮し、県内企業の研究開発・新製品開発等の支援に取り組み、地域産業の振興発展に貢献してまいりますので、皆様のより一層のご理解とご協力をお願い申し上げます。

令和3年2月

公益財団法人かがわ産業支援財団
理事長 大津 佳裕

目 次

[業務報告]

1. 総説	1
1-1 沿革	1
1-2 土地・建物	1
1-3 組織	3
1-4 業務概要	4
1-5 職員	4
1-5-1 職員の配置状況	4
1-5-2 職員名簿	4
2. 研究開発事業	5
2-1 調査・研究	5
2-2 共同研究	8
2-3 開発可能性調査研究（F S）	5
2-3 受託研究	8
2-4 産業財産権（特許）	8
3. 食品産業支援事業	9
3-1 機能性食品開発支援事業	9
3-1-1 かがわ機能性食品等開発研究会	9
3-1-2 機能性表示食品届出支援	10
3-2 冷凍食品産業支援事業	11
3-2-1 かがわ冷凍食品研究フォーラム	11
4. 相談・指導業務	12
4-1 技術相談	12
4-2 技術指導実験	13
4-3 研究機器の一般開放	13
4-4 機器利用講習会	13
4-5 技術講演会	14
4-6 「科学と発明」おもしろ体験学習	14
4-7 講師・審査員等派遣	15
5. 新かがわ中小企業応援ファンド等事業	15
6. 参考資料	17
6-1 研究成果の事例	17
6-1-1 主な製品化事例	17
6-1-2 プロセス開発事例	23

6-1-3	新素材の開発事例	30
6-1-4	装置の開発事例	31
6-2	共同研究・受託研究等制度の概要	32
6-2-1	共同開発研究型プロジェクト	33
6-2-2	開発可能性調査研究（F S）型プロジェクト	32
6-2-3	受託研究	34
6-2-4	技術相談・技術指導	34
6-2-5	機器開放（開放機器使用料）	35

[研究報告]

1	超臨界技術によるプラスチック材料への機能性付与に関する研究（Ⅰ） ープラスチック材料に及ぼす超臨界発泡および高密度ポリエチレン （HDPE）コーティングによる親油化セルロースナノファイバーの複合化 による効果に関する研究ー	中西 勉	41
2	オリーブ圧搾滓に含まれるポリフェノール評価 ーマイクロ波照射によるオリーブ圧搾滓保存前処理の検討ー	朝日 信吉	51

1. 総 説

1－1 沿革

- 平成 7 年 7 月 岡山県、香川県、徳島県が共同で「東中・四国創造的経済発展基盤地域（スーパー・テクノ・ゾーン：S T Z）」整備方針を策定し、その中で前身の高温高压流体技術研究所を中核研究施設として位置づける。（平成 9 年 3 月 高知県参加）
- 平成 7 年 8 月 産学官の関係者により、当研究所の設立発起人会を開催
- 平成 7 年 12 月 財団法人 香川県産業技術振興財団附属研究所として設立
- 平成 8 年 9 月 研究所の建設工事起工式を挙
- 平成 9 年 9 月 研究所落成
- 平成 13 年 4 月 財団法人香川県産業技術振興財団を、財団法人かがわ産業支援財団に名称変更
- 平成 22 年 4 月 高温高压流体技術研究所を、地域共同研究部に名称変更
- 平成 23 年 4 月 財団法人かがわ産業支援財団を、公益財団法人かがわ産業支援財団に名称変更
- 平成 27 年 6 月 地域共同研究部内に新機能性表示食品開発相談センターを設置

1－2 土地・建物

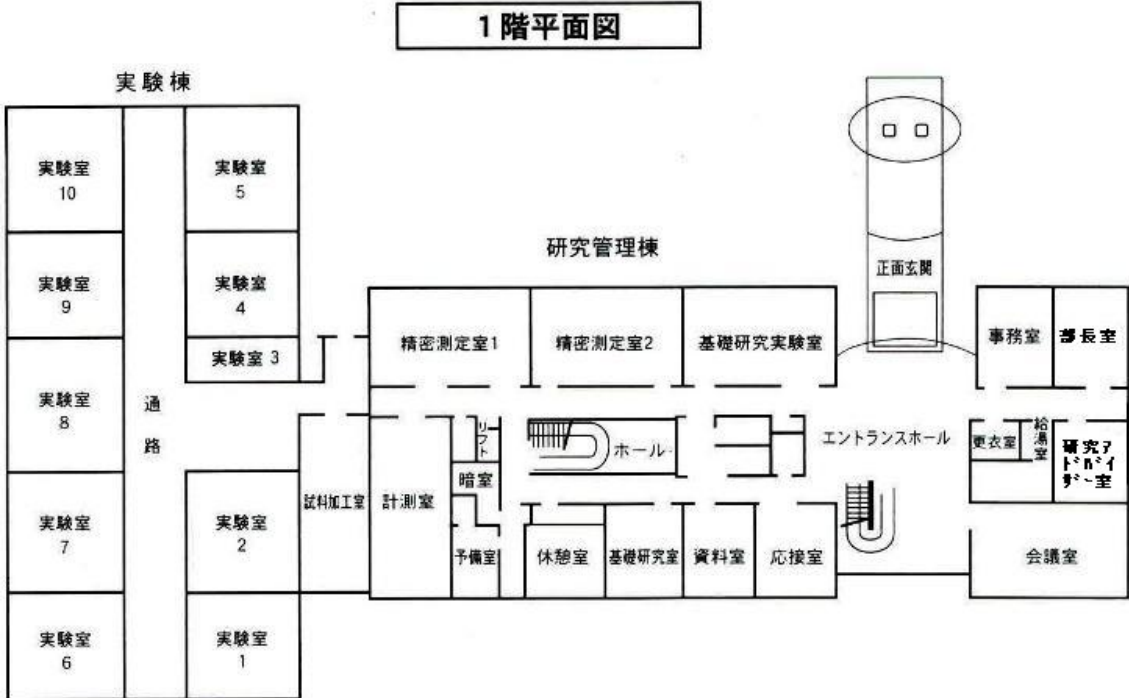
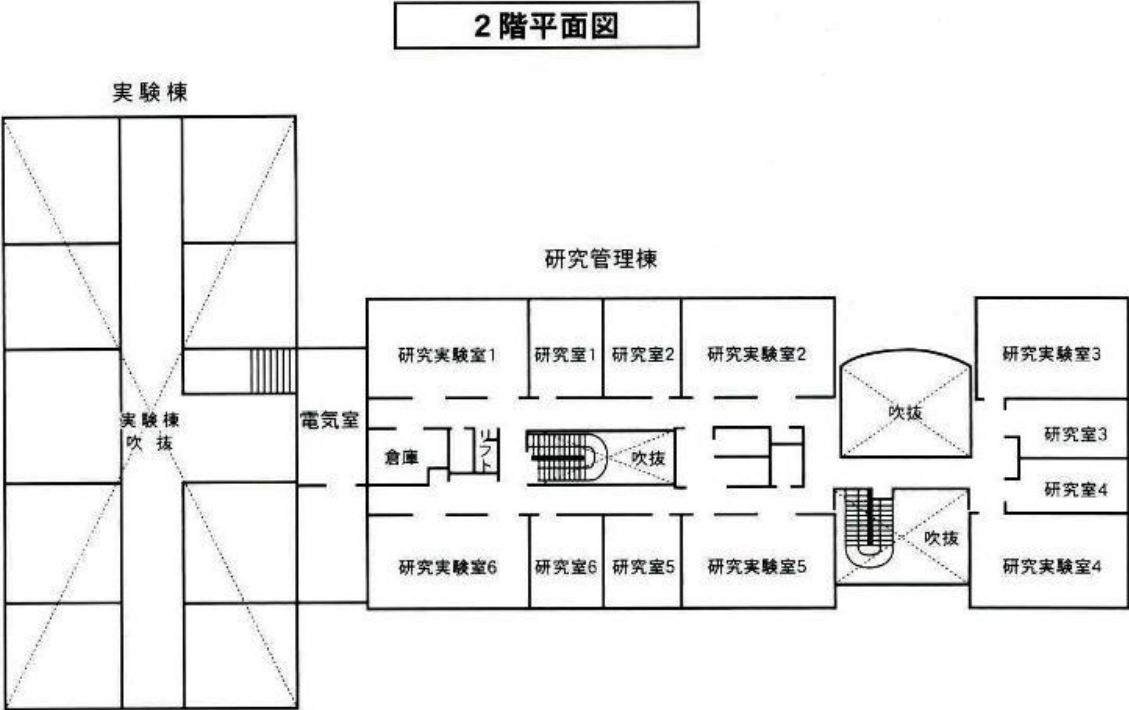
- (1) 所在地 香川県高松市林町 2 2 1 7 番地 4 3（香川インテリジェントパーク内）
- (2) 敷地面積 5, 0 0 0 m²
- (3) 建物の概要

建物は、研究管理棟と実験棟から構成されており、構造・建物面積等は次のとおりである。

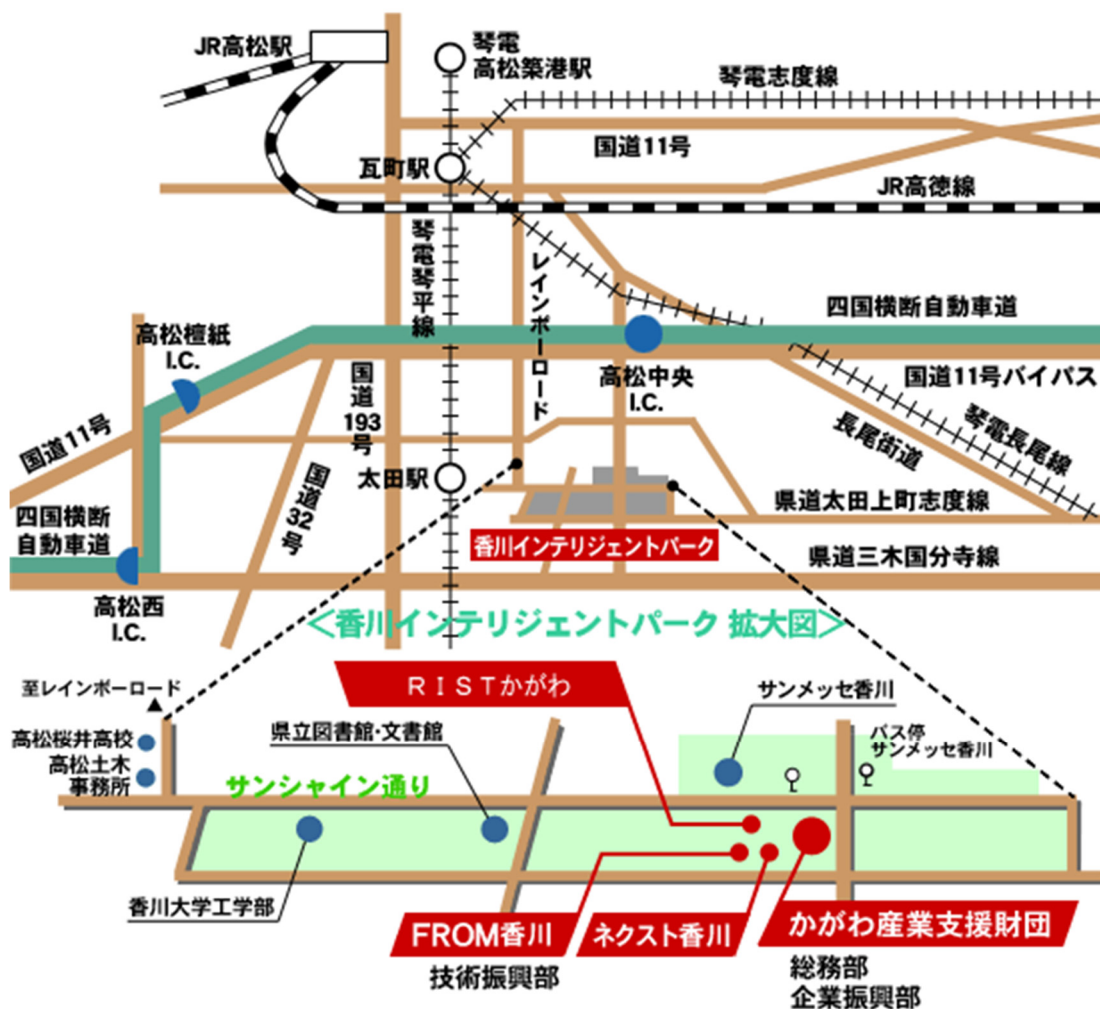
施設	構造	建築面積 (m ²)	延床面積 (m ²)
研究管理棟	鉄筋コンクリート造 2 階建	1, 0 4 9	1, 9 5 2
実験棟	鉄骨造平屋建	6 8 7	6 8 7
合 計		1, 7 3 6	2, 6 3 9

地域共同研究部の平面図、アクセス図

<平面図>

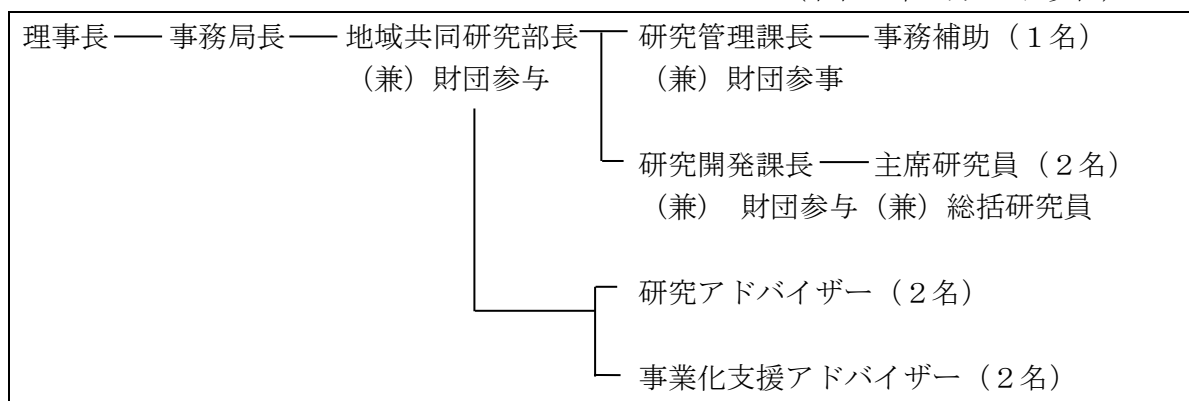


<アクセス図>



1-3 組織

(令和2年3月31日現在)



1-4 業務概要

平成 22 年 4 月に「高温高压流体技術研究所」を「地域共同研究部」に名称変更したことを契機に、事業化を念頭においた共同研究等を行うなど、県内企業の課題解決に向けた技術支援機関と位置づけ、研究以外の支援事業も積極的に行っている。

令和元年度は、研究開発事業、食品産業支援事業（機能性食品開発支援事業、冷凍食品産業支援事業）、相談・指導等業務（技術相談、技術指導実験、研究機器一般開放、機器利用講習会、技術講演会、一般開放）のほか、新かがわ中小企業応援ファンド等事業（新分野等チャレンジ支援事業）業務を実施した。

1-5 職員

1-5-1 職員の配置状況（令和 2 年 3 月 31 日現在）

区分	事務	技術	計
地域共同研究部長（財団参与兼務）		1	1
研究管理課長（財団参事兼務）		1	1
研究開発課長（財団参与兼務） （兼）総括研究員		1	1
主席研究員		2	2
事務補助	1		1
研究アドバイザー		2	2
事業化支援アドバイザー		2	2
計	2	8	10

1-5-2 職員名簿（令和 2 年 3 月 31 日現在）

所 属	職 名	氏 名	備 考
地域共同研究部	部長（兼）参与	土屋 徹秋	
研究管理課	課長（兼）参事	瓜生 義孝	平成 31 年 4 月 1 日異動 （研究開発課から）
	事務補助	岡本 恭子	
研究開発課	課長（兼）参与 （兼）総括研究員	末澤 保彦	平成 31 年 4 月 1 日採用
	主席研究員	中西 勉	平成 31 年 4 月 1 日昇任
	主席研究員	朝日 信吉	平成 31 年 4 月 1 日昇任
	研究アドバイザー	加藤 俊作	
	研究アドバイザー	太田 泰弘	
	事業化支援アドバイザー	久保 善美	
	事業化支援アドバイザー	関谷 敬三	

2. 研究開発事業

2-1 調査・研究

	研究テーマ	担当研究員	研究の概要
A	超臨界流体技術応用研究 「超臨界技術によるプラスチック材料への機能性付与に関する研究（Ⅰ）」 ープラスチック材料に及ぼす超臨界発泡および高密度ポリエチレン（HDPE）コーティングによる親油化セルロースナノファイバーの複合化による効果に関する研究ー	主席研究員 中西 勉	プラスチックフィルムへの機能性付与技術の開発を目指し、低密度ポリエチレン（LDPE）と、親油性の高密度ポリエチレン（HDPE）をエマルション化して表面をコーティングした親油化 CNF 素材との複合材料について、超臨界発泡による微細発泡化の可能性、CNF による高強度化の可能性、超臨界発泡と CNF について検討した。 圧力 15MPa、温度 100℃、処理時間 1h の条件で超臨界発泡した結果、フィルムが 12.4～23.2%の範囲で膨張し、この範囲でプラスチック材料の減量化の可能性が示唆された。LDPE（弾性率 203N/mm²、降伏ひずみ 16.5%）に CNF を 0.1～1.0%添加することによって、弾性率が 140～292N/mm² に、降伏ひずみが 13.4～16.9%に変化し、弾性率が母材の LDPE と同等で、降伏ひずみが小さく伸びない材料が作製できたが、高強度材料の作製の可能性については確認できなかった。
B	マイクロ波技術応用研究 「マイクロ波技術による冷凍食品の均一加熱研究」 ー冷凍調理ご飯の電子レンジ加熱条件の検討ー	主席研究員 朝日信吉	冷凍調理ごはん（冷凍炒飯および冷凍ピラフ）を対象に電子レンジ調理の際の加熱ムラ対策やおいしく調理できる方法について検討した。 冷凍炒飯について、庫内フラット型電子レンジによる加熱調理を行った。ラップの有無で違いを調べたところ、ラップありのサンプルでは均一な温度分布が得られたが、ラップなしのサンプルは全て加熱ムラが発生し、若干、冷たい温感の部分があった。官能試験の結果では、食感・風味に大きな違いを感じなかった。 冷凍えびピラフについて、ラップ・包装状態と電子レンジタイプを変えて電子レンジ加熱調理をした結果、ラップありサンプルおよび包装袋サンプルでは、加熱後の温度分布

			の均一性が良好であり，熱水蒸気が行き渡ったためと考えられる。電子レンジタイプ（庫内フラット型，ターンテーブル型）の違いによる加熱結果を比較した結果，ターンテーブル型において，より均一な温度分布が得られたが，一部，おこげのような固い部分が発生した。ターンテーブル型では，局所的にマイクロ波が強く当たっている部分があると考えられた。 今後の課題としては，ラップなしサンプルにおける温度ムラの解消や，ターンテーブル型によるおこげの発生メカニズムの解明などが挙げられる。本研究で用いた冷凍調理ご飯は，購入後間もない商品であったが，長期間の冷凍保存で冷凍やけ等の品質劣化を起こしたサンプルについて，電子レンジ加熱調理により，サンプルがどのように変化するかについても調べていきたい。
C	マイクロ波技術応用研究 「オリーブ圧搾滓に含まれるポリフェノール評価」 ーマイクロ波照射によるオリーブ圧搾滓保存前処理の検討ー	主席研究員 朝日信吉	オリーブ圧搾滓の乾燥処理，マイクロ波加熱処理を行い，保存2週間後の各ポリフェノール含量を HPLC 分析で明らかにした。オリーブ圧搾滓の抽出溶液には，ポリフェノール成分として主にヒドロキシチロソールとチロソールが含まれていた。冷蔵による保存では，いずれも圧搾滓中のヒドロキシチロソール含量が著しく減少した。冷凍保存においても，マイクロ波減圧乾燥および弱いマイクロ波照射の試料では，ヒドロキシチロソール含量が減少した。単純な冷凍保存およびマイクロ波ブランチング後の冷凍試料では，ヒドロキシチロソールが高い含量で保存されていた。凍結乾燥，熱風乾燥およびマイクロ波熱風乾燥による乾燥処理試料についてもヒドロキシチロソールが保存されており，文献値と比較して高い値が得られた。

2-2 共同研究

	研究テーマ	担当研究員	参加企業
A	セルロースナノファイバー複合化プラスチックの超臨界発砲技術等に係る試験・研究	主席研究員：中西 勉	1 機関 (香川県産業技術センター)

2-3 開発可能性調査研究（F S）

種別	研究テーマ	担当研究員	参加企業
F S II	環境修復に関する研究開発	主席研究員：中西 勉	1 社（県内企業）

2-4 受託研究

	研究テーマ	担当研究員	参加企業
A	マイクロ波連続反応装置のための最適なマイクロ波照射条件の確立	主席研究員：朝日信吉	1 社（県内企業）

2-5 産業財産権（特許）

平成 11 年度から令和元年度までに、103 件の特許出願を実施しており、この内 37 件が登録特許となっている。

（1）年度別特許出願等状況

年 度	出願 件数	出 願 区 分		特許登録件数	
		単独出願	共同出願	登録数	権利放棄数
令和元年度					5
平成 30 年度	2		2	1	5
平成 29 年度	2		2	1	7
平成 28 年度	2		2		4
平成 27 年度				1	5
平成 26 年度				1	2
平成 25 年度				3	1
平成 24 年度	1		1	1	
平成 23 年度				2	
平成 22 年度	1		1	4	
平成 21 年度	5	2	3	1 2	1
平成 20 年度	5		5	4	
平成 19 年度	7	3	4	3	
平成 18 年度	8	2	6		
平成 17 年度	5	1	4	2	
平成 16 年度	1 3	5	8	2	
平成 15 年度	1 0	4	6		
平成 14 年度	1 3	9	4		
平成 13 年度	1 0	8	2		
平成 12 年度	1 6	3	1 3		
平成 11 年度	3		3		
合 計	1 0 3	3 7	6 6	3 7	3 0

（2） 令和元年度登録特許 なし

発明の名称	登録年月日 登録番号	特許権者	かがわ産業支援財団 発明者

(3) 登録及び出願中の産業財産権（令和2年3月31日現在）

①登録特許

発明の名称	登録年月日 登録番号	特許権者	かがわ産業支援財団 発明者
レンズの製造方法	H21. 12. 18 特許 4426870	かがわ産業支援財団	中西 勉 畑 和明 森吉 孝 加藤俊作
繊維構造物の製造方法	H22. 10. 29 特許 4615887	かがわ産業支援財団	中西 勉 畑 和明 森吉 孝 加藤俊作
ナノ金属または金属酸化 物担持活性炭の高効 率製造方法	H23. 7. 29 特許 4787968	かがわ産業支援財団 (株)大木工藝	陳 再華 加藤俊作 酒井圭介
結晶粒子形状を制御し たチタン酸バリウムの 製造方法	H26. 7. 25 特許 5581472	かがわ産業支援財団 香川大学	近田 司
マイクロ波照射による 魚骨の軟化方法	H28. 2. 26 特許 5890612	かがわ産業支援財団 (株)キョーワ	朝日信吉
ゴマ由来の水熱処理抽 出物の製造方法	H29. 4. 7 特許 6120531	かがわ産業支援財団 かどや製油(株)	中西 勉
ゴマ由来原料抽出物お よびその利用物品	H30. 4. 27 特許 6329658	かがわ産業支援財団 かどや製油(株)	中西 勉

②出願中特許 公開4件（優先権主張特許を含む）

3. 食品産業支援事業

3-1 機能性食品開発支援事業

機能性食品に係る県内企業の研究開発や商品開発の取り組みを支援することを目的として、調査研究、技術相談等の取り組みを実施した。

3-1-1 かがわ機能性食品等開発研究会

生理機能に着目した食品や化粧品（以下「機能性食品等」という。）の開発を推進するため、産学官が連携して機能性食品等の開発に資する事業を実施することを目的として、平成25年7月に「かがわ機能性食品等開発研究会」を設立した。

令和元年度は、シンポジウム及び情報交換・施設見学会を開催する等、県内の機能性食品等の開発に取り組む食品企業等の研究開発や商品開発を支援した。

区分	内容等
第 6 回情報交換・施設見学会 (県外工場見学会)	○開催日時：令和元年 9 月 1 2 日 ○見学先：丸善製薬㈱総合研究所（広島県福山市） アサヒグループ食品㈱岡山工場（岡山県里庄町） ○参加者数：2 2 名 ※かがわ冷凍食品研究フォーラムと合同で実施
第 7 回シンポジウム	○開催日時：令和元年 6 月 2 0 日 13 時 30 分～16 時 20 分 ○開催場所：レクザムホール（香川県県民ホール）大会議室 ○講演 「食品ペプチドの機能」 京都大学大学院農学研究科 教授 佐藤 健司 氏 ○事例発表 「機能性表示食品『ぷちぷち食感蒸し大麦』の取り組み」 ㈱山清 代表取締役社長 松下 時夫 氏 「睡眠改善サプリ『ぐっすり GABA』の紹介」 富士産業㈱研究開発センター 研究員 三木 俊二 氏 「香川県産食材を用いた機能性表示食品の届出について」 (公財)かがわ産業支援財団 事業化支援アドバイザー 関谷 敬三 ○参加者数：8 9 名

3－1－2 機能性表示食品届出支援

平成 2 7 年 6 月に設置した新機能性表示食品開発相談センターの支援業務について、令和元年度は機能性表示食品届出書作成等支援業務を 6 件（5 社）受託するとともに、機能性表示食品開発・届出に関する相談業務（9 1 件）を行った。

平成 3 0 年度に届出支援業務を受託し、引き続き今年度も届出支援を行った 3 件（3 社）及び令和元年度に届出支援を行った 5 件（4 社）の計 8 件について消費者庁への届出が完了した。そのうち、令和元年度に販売開始をした機能性表示食品は、平成 3 0 年度からの支援の 3 件と今年度支援の 4 件の計 7 件となった。

今年度支援の残り 2 件のうち、1 件は届出が完了し商品化を準備中で、もう 1 件は届出中である。

【当センターが支援した機能性表示食品（令和元年度）】

商品名	讃岐もち麦ダイシモチ	大人のチョコプリン	和菓子のようなもち麦パンケーキミックス
事業者名	(株) まんでがん	(株) ルーヴ	吉原食糧 (株)
届出日	令和元年 6 月 26 日	令和元年 7 月 10 日	令和元年 9 月 5 日
機能性関与成分	大麦β-グルカン	難消化性デキストリン（食物繊維）	大麦β-グルカン
表示する機能性	食後血糖値の上昇抑制 整腸作用	食後血糖値と 血中中性脂肪の上昇抑制	食後血糖値の上昇抑制 整腸作用
商品写真			

商品名	パンケーキ大麦 パウダー	讃岐もち麦 ダイシモチゆで麦	食後血糖値が気になる方の	
			さぬきうどん オリーブうどん	さぬきうどん
事業者名	(株) 山清	(株) まんでがん	(株) めりけんや	(株) めりけんや
届出日	令和元年 11 月 14 日	令和元年 11 月 15 日	令和 2 年 1 月 30 日	令和 2 年 1 月 30 日
機能性関与成分	大麦β-グルカン	大麦β-グルカン	難消化性デキストリン	難消化性デキストリン
表示する 機能性	食後血糖値の 上昇抑制と整腸作用	食後血糖値の 上昇抑制	食後血糖値の 上昇抑制と整腸作用	食後血糖値の 上昇抑制と整腸作用
商品写真				

【機能性表示食品の届出完了状況】（令和 2 年 3 月末）

全国の届出完了数（R 元年度届出完了数）	2,951 件（882 件）
香川県の届出完了数（R 元年度届出完了数）	22 件（12 件）
R 元年度相談センター支援数（商品化数）	8 件（7 件）

3-2 冷凍食品産業支援事業

冷凍食品に係る県内企業の研究開発や商品開発の取り組みを支援することを目的として、調査研究、技術相談等の取り組みを実施した。

3-2-1 かがわ冷凍食品研究フォーラム

香川県内に立地している冷凍調理食品製造業及び冷凍水産食品製造業などの冷凍食品を製造する食品企業を対象に、新製品・新技術の開発支援並びに関係企業が抱える課題を解決するため、産学官が連携して、総合的な支援事業を実施することを目的として、平成 25 年 9 月に「かがわ冷凍食品研究フォーラム」を設立した。

令和元年度は、シンポジウム及び情報交換・施設見学会を開催する等、県内の冷凍食品関連食品等の開発に取り組む冷凍食品企業等の研究開発や商品開発を支援した。

区分	内容等
第5回情報交換・施設見学会 (県外工業見学会)	○開催日時：令和元年9月12日 ○見学先：丸善製薬㈱総合研究所（広島県福山市） アサヒグループ食品㈱岡山工場（岡山県里庄町） ○参加者数：22名 ※かがわ機能性食品等開発研究会と合同で実施（再掲）
第7回シンポジウム	○開催日時：令和元年11月7日13時30分～16時30分 ○開催場所：高松国際ホテル ○講演 「冷凍食品業界の最新の動向」 (一社)日本冷凍食品協会 専務理事 木村 均 氏 ○事例発表 「伊吹島カタクチイワシを使った冷凍『釜揚げいりこ』の商品開発と販路開拓」 ㈱キョーワ 代表取締役 加地 正人 氏 「『やわらか食』商品化の“Kiseki”」 ㈱エフアールフーズ丸亀工場開発部長 造田 浩史 氏 「本県における野菜産地の現状と加工・業務用野菜の生産拡大に向けた取り組みについて」 香川県生産流通課野菜G 課長補佐 西田 剛 氏 ○参加者数：52名

4. 相談・指導等業務

4-1 技術相談

高温高压流体技術及びマイクロ波技術に関心のある企業等に対し技術相談や企業訪問、現地指導等を実施した。令和元年度の実施結果は、次のとおりである。

技術相談			企業訪問 現地指導
来所	電話	メール	
331件	207件	394件	252件

4-2 技術指導実験

企業等からの技術相談に対応して技術指導等を実施しており、その一環で有料実験（技術指導実験）を行っている。令和元年度の実績は、次のとおりである。

技術指導実験	企業数	実施件数
	7 (県内企業 7、県外企業 0)	17

4-3 研究機器の一般開放

企業等への技術支援の一環として、高温高压流体技術やマイクロ波技術に関する装置、物性測定装置及び分析装置などの研究機器を企業等に開放した。(令和元年度利用件数：93件) 令和元年度の利用状況については、次のとおりである。

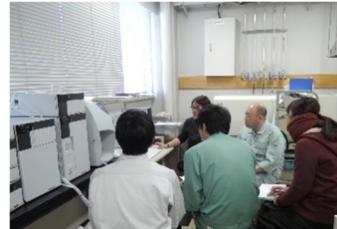
	研究機器名	延利用時間
I-1	超臨界流体反応装置	9時間
I-7	マイクロ波反応装置	25時間
II-2	高温高压熱天秤装置	2日
II-10	蛍光X線分析装置 (XRF)	20時間
II-11	粒度分布測定装置	3時間
II-12	走査電子顕微鏡 (SEM)	53時間
II-13	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)	76時間
II-17	高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP)	16時間
II-19	色差計	8時間
II-20	マイクロプレートリーダー	6時間
II-21	ガスクロマトグラフ質量分析計 GC-MS	20時間
II-23	高速液体クロマトグラフ (HPLC)	30時間
II-26	カールフィッシャー水分計	6時間
II-31	熱風併用型MW乾燥装置	4時間
II-36	高温高压リアクター	198時間

4-4 機器利用講習会

地域共同研究部では、技術開発装置や物性測定・分析装置を利用(有料)していただくため、機器利用講習会を毎年開催している。令和元年度は、12月13日(金)に開催した。

機器名	用途	講師	参加者
高速液体クロマトグラフ (ELSD)	糖類、糖脂質、アルコール、テルペノイド、界面活性剤等の高感度分析	(株)島津テクノ リサーチ 加藤 理英 氏	7名

<講習風景>



4-5 技術講演会

RISTかがわの保有技術であるマイクロ波処理技術及び超臨界処理技術等の普及を図るため、県内企業等を対象に技術講演会を開催している。今年度は、マイクロ波技術の食品等への利用に関する講演会を開催した。

区 分	内 容 等
令和元年度技術講演会 マイクロ波技術の食品等への利用に関する講演会	○開催日時：令和2年2月21日 13時30分～16時10分 ○開催場所：香川産業頭脳化センタービル2階一般研修室 ○基調講演 「バイオ技術へのマイクロ波加熱の利用」 九州工業大学大学院情報工学研究院 准教授 大内 将吉 氏 ○取組事例紹介 「濃縮、蒸留へのマイクロ波加熱の応用」 高知県工業技術センター 主任研究員 村井 正徳 氏 「マイクロ波熟成加熱装置 Aging Boosterについて」 四国計測工業(株) 主席研究員 國井 勝之 氏 ○参加者数： 36名

4-6 「科学と発明」おもしろ体験学習

かがわ産業支援財団（地域共同研究部・RISTかがわ）、大西・アオイ記念財団、香川県発明協会の共催により、小学生とその保護者を対象に、科学と発明の面白さを親子等で体験していただくことを目的として、「科学と発明」おもしろ体験学習を開催した。

区分	内容等
「科学と発明」おもしろ体験学習	○開催日時：令和元年8月18日（日） 10時～15時30分 ○内容 小学生親子を対象に、下記の体験講座を実施した。 ＜かがく実験教室＞ ①電子レンジでガラス細工 講師：朝日 信吉主席研究員 補助員：2名（香大農学部学生）

	②いろいろな顕微鏡でのぞく世界 講師：中西 勉 主席研究員 補助員：2名（香大農学部学生） <発明工作教室> 「万華鏡の不思議な世界」 講師：ELF 丸亀 副理事長 丹下 善弘 先生 ○参加者数：親子74名
--	---

<学習風景>



ガラス細工



顕微鏡観察



万華鏡づくり

4-7 講師・審査員等派遣

会 名	主 催	用 務	期 日	派遣先	派遣者
香川県醤油研究会 第238回研究会	香川県醤油研究会	講 師	6月21日	高松市	末澤 保彦
研究テーマ外部 評価委員会	香川県環境保健 研究センター	委 員	8月29日 10月4日	高松市	中西 勉

5. 新かがわ中小企業応援ファンド等事業

（新分野等チャレンジ支援事業）

（1）助成対象事業

- ①新分野進出のための商品・技術の開発
- ②市場性を見極めるための試作品作成
- ③付加価値の高い新製品開発のための実証試験
- ④新事業の可能性評価
- ⑤技術課題の解決

（2）令和元年度前期採択事業（6件）

令和元年度（前期）新分野等チャレンジ支援事業への応募事業者の開拓を行い、10社の応募があり、審査を行って6社が採択され、事業開始手続、進行状況の確認（中間検査）・フォロー等を実施した。

申 請 者	事 業 名
(株)ADSムラカミ	多目的段差解消機兼入浴補助装置への安全装置考案及び異物侵入防止策への研究・開発
(有)香川メタルス	鋳物の生産支援システムの開発
(株)小豆島クリーン ービス	環境負荷の低い天然アルカリ洗剤の生産体制の構築事業
(株)高畑精麦	香川県産はだか麦の麦稈ストローの商品開発
高松帝酸(株)	ガスを用いたCNF前処理技術の検討
(株)めりけんや	オリーブうどんをベースにした機能性表示食品の開発

＜新分野チャレンジ事業の実施による令和元年度発売開始商品＞

＜H30 助成事業＞

「讃岐もち麦ダイシモチ ゆで麦」
(まんでがん)



＜R1助成事業＞

「多目的段差解消機兼入浴補助装置」
(ADSムラカミ)



6. 参考資料

6-1 研究成果の事例

6-1-1 主な製品化事例

	食 品 熟 成 促 進 装 置 Aging Booster 食材の表面温度と内部温度を個別に制御するマイクロ波熟成促進技術を用いて、一般的な熟成法と比べ短期間で、柔らかさや旨味を向上させる装置です。牛肉の熟成に最適です。 (令和元年度発売) 【四国計測工業(株)】 ○マイクロ波による食品等の熟成に関する共同研究を行ってきた成果を活用して開発した。
	【男 性 向 け】藍 染 め 石 け ん 「もののふ」 藍色工場の「藍染め石けん」シリーズ中、最も多くアイエキスを配合し、汗ばみやすい男性の肌をスッキリと洗い上げながらも、程よく肌をいたわる石ケンです。(平成30年度発売) 【(有)藍色工場】 ○技術指導実験等により、藍生葉中のインジカン、トリプタントリン等の機能性成分の最適量となる条件を指導した。
	蒸らしてデリシャス 破裂を避ける切り目を入れないで、包装状態のままレンジ調理できる県内メーカーの発泡フィルムを利用した冷凍調理食品用機能付スタンドパウチです。 (平成29年度発売) 【(株)北四国印刷】 ○ORIST かがわの超臨界発泡フィルム調査研究結果や電子顕微鏡による観察などによる技術指導を行った。

	柑橘オリーブオイル 「同時圧搾技術」を用いて、「完熟ネーブル」「レモン」「ライム」「カラカラオレンジ」「マンダリン」の5種類の旬の柑橘とオリーブと一緒に搾り、天然果実の香りを閉じ込めています。 (平成 29 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○受託研究により、原料である柑橘由来のフレーバーであるリモネンを高濃度に含有する商品を開発できた。
---	---

	生姜(しょうが)オリーブオイル 国産生姜をオリーブオイルと加熱調理することにより、生姜に含まれる成分(ショウガオール)を配合したオリーブオイル (平成 28 年度リニューアル新発売) 【(有)井上誠耕園】 ○含水率を調整したショウガをオリーブオイルとともに加熱調理することにより、さらに生姜の風味を豊にする新製法を確立した。
--	---

	さぬきマルベリーティー 桑茶のノンカフェイン性に、レモンの風味を加味したこれまでにない新鮮で新感覚の製品。 (平成 27 年度発売) 【西森園】 ○ドライフルーツ素材の一つとしてのレモンについて、実付果皮とピール果皮の冷風乾燥と凍結乾燥をそれぞれ実施した。 ○実付果皮を冷風乾燥した素材についてレモン本来の風味が残っていることを確認した。
---	--

ナチュラル シャンプー  ナチュラル トリートメント 	ナチュラルシャンプー ナチュラルトリートメント 伊予柑オリーブオイルを配合した「シャンプー」及び「トリートメント」。 (平成 27 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を確立した。
	小豆島産緑果オリーブオイル(2014 産) スペイン産の緑果オリーブオイルに加えた小豆島産の緑果オリーブオイル(2014 年度産)。 (平成 26 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○緑果オリーブオイル及び完熟オリーブオイルの総ポリフェノールの比較分析等の支援を実施した。
ドライフルーツ・ドライ野菜 精油 (エッセンシャルオイル)   ドライ野菜・果実のパウダー 	精油 (エッセンシャルオイル) 及び ドライフルーツ・ドライ野菜及びパウダー (平成 25 年度発売) 【NPO 法人明日に架ける橋 (株)さあかす】 ○マイクロ波減圧乾燥装置による農産物加工処理を実施し、精油 (エッセンシャルオイル) の製造、野菜・果実のマイクロ波乾燥を支援した。 ○精油、蒸留水、乾燥物等の機能性成分等の分析を実施した。

	お顔の美容クリーム 伊予柑オリーブオイルを配合して「お顔の美容クリーム」。(平成 24 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を確立しました。
---	---

	伊予柑オリーブオイルを配合した マッサージクレンジングオイル 伊予柑オリーブオイルを配合したマッサージクレンジングオイルを。(平成 23 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を確立した。
--	--

	マイクロ波減圧乾燥機 農産物の加工処理用のマイクロ波減圧乾燥機。 (平成 23 年度発売) 【四国計測工業(株)】 ○マイクロ波減圧乾燥機を設計・製作し、県内企業に納品した。 ○マイクロ波減圧乾燥機の使用用途 ①ドライフルーツ・ドライ野菜の製造 ②乾燥野菜・果実のパウダー加工 ③精油（エッセンシャルオイル）抽出
---	---

	伊予柑オリーブオイルを配合した リップクリーム (平成 22 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を共同開発した。
---	--

	伊予柑オリーブオイル (平成 22 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を共同開発し、製造販売を開始。
--	--

	伊予柑オリーブオイルを配合した保湿クリーム 伊予柑の有効成分を含むオリーブオイルを配合した保湿クリーム。(平成 21 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○柑橘の未成熟果実とオリーブ果実とを同時に圧搾することにより、柑橘中の有効成分を含むオリーブオイルの製法を確立した。 ○開発可能性調査研究、受託研究等で研究開発支援を実施。
---	---

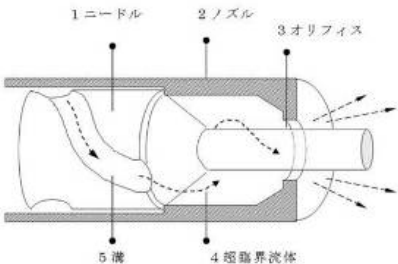
	柔らか介護食 素材の色・形・味わいを保持した柔らか介護食（嚥下食）。(平成 21 年度自社製造) 【(株)フード・リサーチ】 ○地域企業共同研究支援事業及び地域イノベーション創出研究開発事業により、超臨界二酸化炭素等を用いて機能性成分の抽出を行い、高栄養・高機能性食品の開発を支援した。
---	---

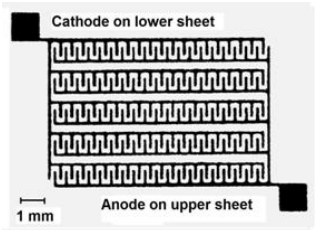
	藍染め石鹸 藍葉に含まれるトリプタンスリンなどの抗菌成分を利用した石ケン。（平成 19 年度発売） 【(有)藍色工房】 ○受託研究で藍の葉に含まれる有効成分（抗菌性成分）の研究を行い、当該製品の有用性の裏づけのためのデータを提供した。
	K 5 6 8（樹勢回復資材） 衰弱した樹木の樹勢を回復するため、欠乏した微量元素を補給する樹勢回復資材。（平成 18 年度発売） 【(株)樹木新理論】 ○受託研究により樹木中の微量元素含量を測定し、樹勢と元素量の相関関係を検証するための科学的な検証データを提供しました。
	マイクロ波反応装置（μ リアクター） 基礎的な実験用の簡易型マイクロ波反応装置。（平成 17 年度発売） 【四国計測工業(株)】 ○迅速で均一反応促進効果のある省エネルギー型の反応装置を共同で開発した。
	ガーリックオイル ニンニクに含まれる機能性成分を、オリーブオイル中に低温抽出したオイル（平成 17 年度発売） 【(有)井上誠耕園】 ○機能性成分を低温抽出したガーリックオイルオリーブオイルの技術開発を指導した。

6-1-2 プロセス開発事例

 未反応 メタノール BDF グリセリン マイクロ波一固体触媒法を用いて植物油から得られたバイオディーゼル燃料(BDF)	「マイクロ波一固体触媒」を用いた廃食用油のBDF化技術 ○マイクロ波一固体触媒法を用いたトリグリセリドのエステル交換によるBDFを合成する技術。 ○装置の小型化、工程の簡略化、廃アルカリ・廃水処理費用が不要となるなど、低コストでBDFの製造が可能。 ○JSTの平成19年度地開発可能性調査研究、平成20年度シーズ発掘試験等で実施した。
---	---

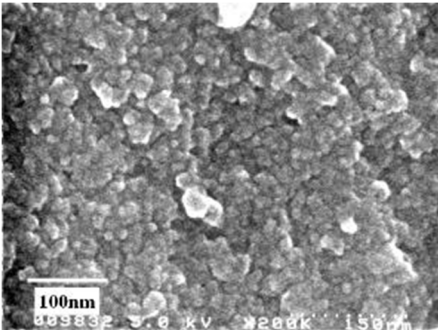
 フレーバーオイル A, B : 予柑 C, D : ポンカン	柑橘成分入りオリーブオイル ○オリーブと柑橘を別々に圧搾して混合したオイルよりも柑橘由来の有効成分が多く含まれている。 ○食品はもちろんのこと化粧品としても製品化が可能。 ○開発可能性調査研究、受託研究で実施した。
---	---

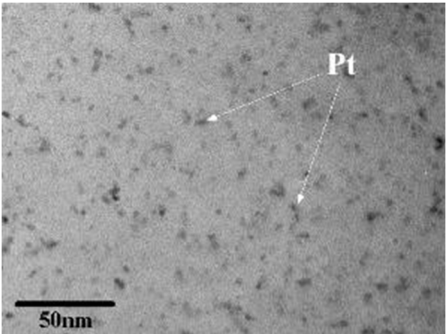
 クリアランスノズル	亜臨界あるいは超臨界流体噴射用ノズル (クリアランスノズル) ○超臨界急速膨張法に用いるノズルで、通常のノズル穴にニードルを貫通させ、その空隙より噴射するもの。 ○断面積が大きく大量の微粒子製造に適する他、目詰まりにも強いという特徴がある。 ○新分野展開技術研究開発事業(16年度県補助事業)で開発し、JSTの産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージで試作機を開発した。
--	---

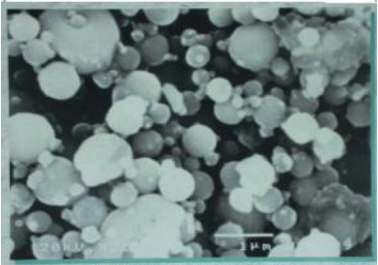
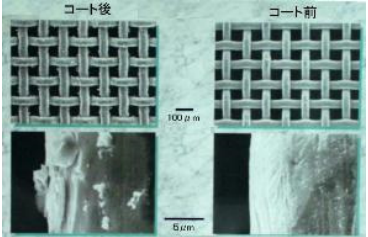
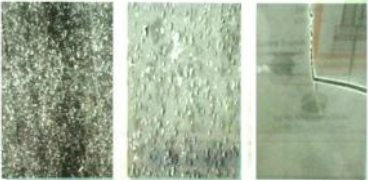
 試作微小電池	超臨界パターニング技術による微小電極及び微小電池の創製 ○超臨界 CO₂ パターニング (SCAP) 技術により、数十 μm の微細構造や 100 μm 程度の微小 Li 二次電池の形成が可能になる。 ○J S T の平成 18 年度シーズ発掘試験での成果である。
---	---

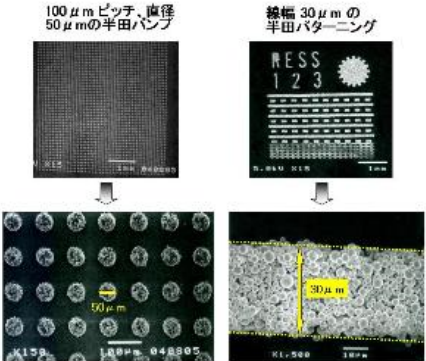
	ケイ酸カルシウム系建材の省エネルギー成形法 ○水酸化ナトリウムを添加した後、マイクロ波を照射することによって、開放系水蒸気雰囲気下、数分～数十分で、高強度で寸法安定性を有するケイ酸カルシウム系建材を成形する技術。 ○セメントを配合せず、オートクレーブを使用しないことから、省エネルギー化（従来法：180℃、12 時間）が図られ、連続製造も可能である。 ○地域コンソーシアム研究開発事業（平成 13 年度終了）での産学官の共同開発及び自主研究の成果である。
--	--

 海洋試験	海藻類生育用人工漁礁の低温成形技術 ○ケイ酸カルシウム系材料に海藻類の成長促進物質を混練し、マイクロ波処理により低温で成形固化した新規な海藻類生育用人工岩礁の製造方法。 ○低温成形固化のため成長促進物質が分解せず、また、多孔性の制御が可能のため、成長促進物質の溶出速度の制御が可能である。 ○県外企業からの受託研究で開発し、同社で実証試験を実施した。
---	--

	高品位ナノポア炭素材料の新しい製造技術 ○電気二重層キャパシタや燃料電池の電極として利用可能な、高比表面積・高密度の高純度多孔質炭素材料のマイクロ波加熱法による新しい製造技術である。 ○表面積が $3500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、最分布孔径が 2nm、灰分率が 0.3% 以下で、市販高品位活性炭よりも高い静電容量及び充放電安定性を持っている。 ○県内の共同研究企業が事業化装置の $1/10$ 規模の実証試験装置を導入し、高品位活性炭を製造中です。18年度にはJSTの独創的シーズ展開事業に採択され、実用化装置を開発した。
---	--

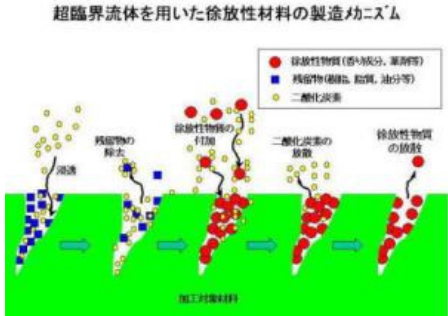
	高表面積ナノ白金担持活性炭の製造技術 ○固体高分子形燃料電池の実用化のために必須の、高性能触媒である白金活性炭複合材料の製造技術である。 ○比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、粒径 5nm 以下の白金を 10% 担持した活性炭の調製が目標。 ○超臨界二酸化炭素吸着法及びマイクロ波焼成法を用いて、白金化合物利用率 97% 以上で、5nm 以下の白金粒子を均一に担持し、目標とした活性炭複合体が生成した。
---	--

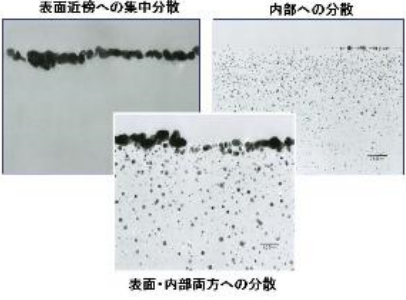
	急速膨張法による材料創製技術
 酸化チタンの球状微粒子  コート後 コート前 メッシュへの酸化チタンコーティング  酸化チタン 酸化スズ シリカ/チタニア 各種酸化物薄膜 (ガラス基盤上に製膜)	○超臨界二酸化炭素中に溶解させた金属アルコキシドを急速膨張法で噴霧させることにより、 (1) 均一微粒子の創製 (2) メッシュへのコーティング (3) 均一な薄膜、厚膜の創製 などを行う技術である。 ○「均一微粒子の創製技術」は、μm オーダーの均一サイズの球状微粒子を創製することが可能。 ○「メッシュへのコーティング技術」は、複雑な形状基盤へのコーティングが可能で、新規触媒などの創製に活用できる。 ○「均一な薄膜、厚膜の創製技術」は、有害な有機溶媒を用いることなく、強固で均一な厚みを持つ薄膜や厚膜の創製に活用できる。 ○上記技術の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発（平成12年度～14年度参加）」での研究成果である。

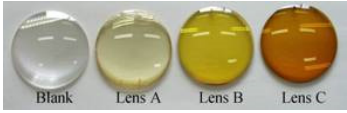
	超臨界急速膨張法による微細パターンニング技術
 100 μm ピッチ、直径 50 μm の半田バンプ 線幅 30 μm の半田パターンニング	○超臨界二酸化炭素中に分散させた金属微粒子のマスクをとおして基板上に噴射し、パターンニングを行う技術である。 ○粒子の凝縮のない状態で均一コーティングができるため、直径 50 μm のはんだバンプや線幅 30 μm のパターンニングが可能である。 ○二酸化炭素に不溶な微粒子によるパターンニングが可能であり、プリント基板への配線のほか、スクリーン印刷の代替技術や水素ガスセンサー、導電材、圧電体、光触媒等への応用が可能である。 ○県内企業と共同開発した成果である。

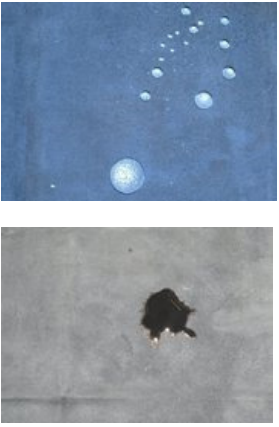
	電磁波吸収炭素繊維の製造技術
	○マイクロ波－水熱法により、炭素繊維上にフェライト（金属酸化物）を迅速にコーティングする技術である。 ○これまで未開発であった広帯域（30MHz～60GHz）の電磁波を遮断する効果のある電磁波吸収材であり、建築建材や電子機器等の幅広い分野での利用が可能である。 ○地域コンソーシアム研究開発事業（平成13年度終了）での産学官の共同研究の成果である。

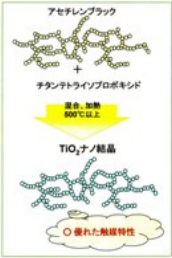
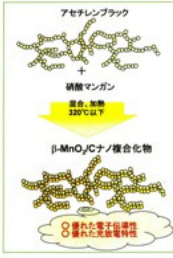
	無機微粒子分散流体(流体フェライト)製造技術
	○マイクロ波加熱法により、ナノサイズ（粒子径10nm）のフェライトが液体中に均一に分散する無機微粒子分散流体（流体フェライト）を迅速に製造する技術である。 ○磁性を有するため磁石に吸い寄せられる性質があり、ハードディスク等の記録媒体への利用が考えられる。 ○新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「ナノ粒子の合成と機能化技術（平成14年度再委託事業）」の研究成果である。

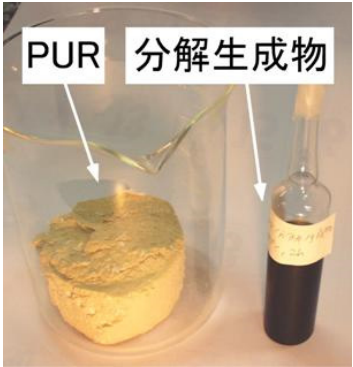
	超臨界流体による徐放性商品の製造技術
	○多孔質材料に香り成分や薬効成分、防虫成分等を直接浸透させ、その効果を長期間持続させる技術である。 ○溶媒注入法などの従来技術に比べ、微細孔内部への成分の浸透が可能で、処理工程も簡単である。 ○県内企業への技術供与により、香り付け数珠を商品化した。 ○県内企業と香り付け皮革製品の製造技術を開発、商品化した。

	プラスチックの高機能化技術 ○超臨界二酸化炭素を用いて、金属酸化物などをプラスチックの表面にコーティングしたり、内部に均一に注入し、高機能化（電磁波遮断、導電性、抗菌性等）したプラスチック素材を作製する技術である。 ○新エネルギー・産業技術総合開発機構プロジェクト「超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発（平成12年度～14年度参加）」での研究成果である。 ○岡山県立地企業と共同で製品化のための研究を実施した。
---	--

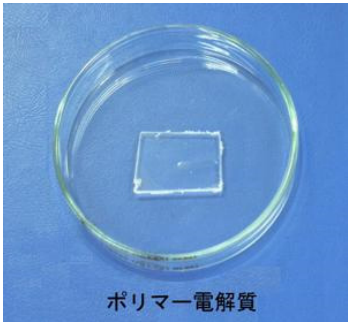
Agナノ粒子注入レンズの外観  Lens A 注 入 : 90℃, 25MPa, 2h 熱処理 : 110℃, 大気圧下, 2h Lens B 注 入 : 90℃, 25MPa, 2h 熱処理 : 110℃, 25MPa, 2h Lens C LensBに行った処理を2回実施	プラスチックめがねレンズの紫外線遮蔽技術 ○白内障の原因と考えられている長波長紫外線(UV-A)と、眩しさやちらつきの原因である近紫外青色光(BL)をカットする技術である。 ○銀の前駆体を注入処理後に、超臨界状態で加熱すると、粒子径が増加し、UV-AやBLの除去率が向上する。 ○超臨界流体注入法は、プラスチックめがねレンズ等の、透明有機高分子材料の機能化に有効な技術である。
--	--

	撥水性を付与した天然皮革製品の製造技術 ○超臨界流体注入法による皮革素材への撥水剤の注入技術で、撥水性の向上とその持続性に優れている。 ○手袋・バッグ・靴等の天然皮革製品や加工用素材に撥水性を付与する製造方法である。 ○皮革素材内部へ撥水成分を注入可能です。 ○JAPAN ブランド育成支援事業で、県内商工会からの受託研究成果である。
---	--

作製例 (TiO₂光触媒)  アセチレンブラック + チタンテトライソプロポキシド ↓ 温度: 加熱 500℃以上 ↓ TiO₂ナノ結晶 ○ 残った触媒特性 作製例 (β-MnO₂/Cナノ複合正極材料)  アセチレンブラック + 二酸化マンガン ↓ 温度: 加熱 330℃以下 ↓ β-MnO₂/Cナノ複合化合物 ○ 残った電気活性特性 ○ 残った触媒特性	アセチレンブラックを鋳型に用いた 酸化物ナノ結晶複合体の合成技術 ○熱分解性金属酸化物溶液とアセチレンブラックを混合、加熱することにより、ナノ金属酸化物を合成する技術である。 ○アセチレンブラックが鋳型となり、加熱温度によって異なった結晶性と結晶サイズの酸化物ナノ結晶複合体の合成が可能である。 ○触媒、二次電池正極材料、半導体などの作製に利用可能である。
---	---

	廃ポリウレタンの分解・原料回収技術 ○超臨界流体等を用いて廃ポリウレタンを分解し、原料として回収する技術である。 ○従来法に比べて、低温で高い分解率 (90%以上) を達成した。 ○原料であるポリオールとジイソシアネートのブロック化物 (原料のジイソシアネートは、反応性が高く常温での保存が困難) として回収します。ブロック化物は容易に熱分解して原料への回収が可能である。
--	---

6-1-3 新素材の開発事例

 ポリマー電解質	リチウムイオン電池用固体電解質 ○小型化された電気製品に大量の需要が見込まれるリチウムイオン電池用のポリマー(固体)電解質(現状：ゲル状電解質)を製造する技術である。 ○県外企業との共同研究及び課題対応新技術研究開発事業により、実用化レベルの充放電特性を有する素材を開発した。
 新規ナノサイズ二酸化マンガン電池材料 内容量：1g 結晶サイズ：30nm 従来の二酸化マンガン電池材料 内容量：1g 結晶サイズ：10μm	リチウムイオン電池用正極材料 ○有害性の高い希少金属であるコバルトの代替材料として、資源的に豊富で安全性の高いマンガンを使用して正極材料を製造する技術です。 ○結晶サイズが 30nm（従来の電池材料の約 300 分の 1）で、充放電ロスが少ない単結晶微粒子の正極材料である。 ○この正極とポリマー電解質とを一体化した高性能の電池を作製することが最終目標。
	鮮度保持多層フィルム ○生鮮食品の鮮度保持に用いる、安価な可視光応答型光触媒含有多層フィルムの製造技術である。 ○可視光型光触媒(酸素欠損型酸化チタン)を用い陳列棚等室内の照明で鮮度保持効果が得られる。 ○表面層のみに光触媒があり効果が効率的である。 ○県内の共同開発研究企業が NEDO の「平成 18 年度産業技術実用化開発費助成事業」の補助を受け、実用化のための研究を実施した。

6-1-4 装置の開発事例

	超臨界流体抽出装置 ○超臨界二酸化炭素を用いて、薬用成分や香り成分の抽出、不純物の除去等を行う装置である。 ○温度、圧力を任意に制御することが可能で、最適抽出条件を効率的に決定することが可能である。 ○県内企業との共同研究により平成12年に開発したものである。
---	--

	マイクロ波反応装置 ○マイクロ波加熱法により材料創製などを行う装置である。 ○従来の加熱法では得られない迅速で均一な反応促進効果により、省エネルギー型の反応プロセスの実現が可能である。 ○県内企業への技術指導により、平成11年に開発したものである。
--	--

	超臨界流体抽出・注入装置 ○天然物質からの有用成分の抽出と素材への機能成分の注入を行う装置である。 ○二酸化炭素を溶媒として使用する環境調和型の抽出・注入装置である。 ○徳島県立地企業への技術指導により、平成15年に開発したものである。
---	--

	超臨界洗浄・乾燥装置 ○表面張力や毛細管現象を生じないシステムにより、微細構造物を破壊せず洗浄・乾燥する装置である。 ○高圧研の技術協力により、県内企業が製品化した。 ○当該企業がさらに開発を進め、半導体ウェハーを洗浄・乾燥する装置として生産している。
---	---

6-2 共同研究・受託研究等制度の概要

地域共同研究部の前身である高温高压流体技術研究所は、平成7年に岡山県、香川県、徳島県（平成9年3月に高知県参加）が共同で「東中・四国創造的経済発展基盤地域（STZ）」整備方針を策定し、その中で、産学官の研究開発を牽引する「広域的研究開発基盤施設」として設置された研究所である。

地域企業の技術革新や新規産業の創出を行うため、平成8年度から高温高压流体技術、マイクロ波応用技術等を使用した研究開発を開始してきた。現在、「共同開発研究型プロジェクト」、「地域企業共同研究支援事業」のほか「開発可能性調査研究（FS）型プロジェクト」、「受託研究」、「技術相談」、「研究機器一般開放」などの制度を整備している。

6-2-1 共同開発研究型プロジェクト

産学官が共同で実施する開発研究プロジェクトであり、原則的に地域共同研究部（RIST かがわ）の設備を優先的に使用することができる。

（1）共同開発研究

区分	内容	
研究期間	1～3年程度	
参加企業負担金 （消費税別）	運 営 管 理 費	県内企業：100万円以上／年
		STZ地域企業及び県外中小企業：500万円以上／年
		その他企業：600万円以上／年
研究指導者	研究指導者の選任は地域共同研究部と企業が協議して決定する。	
研究員	地域共同研究部の研究員（博士の学位を有するか又はそれと同等の学歴経験を有するもの）1名以上を当該プロジェクトの担当者とする。 企業からは研究者又は製品開発担当者1名以上を配置する。（常駐を必要としない。） なお、研究指導者の判断によって適宜客員研究員を委嘱する。	

研究ブース及び実験機器の使用	基礎研究等のため、研究管理棟の実験室・研究室及び実験機器並びに実験棟のテストプラントを使用できる。
その他	研究開発に必要なテストプラントの改良・修繕費は、参加企業の負担とする。

注１：ＳＴＺ地域企業とは、岡山県、徳島県、高知県に立地する企業をいう。

注２：その他企業とは、中小企業基本法に定める企業を除く企業をいう。

（２）地域企業共同研究支援事業による共同開発研究

区分	内容
対象	香川県内の企業
研究期間	１年以内（さらに１年以内の延長可）
参加企業負担金 （消費税別）	３００万円／年以内 （同額を財団が負担）
研究指導者	研究指導者の選任は地域共同研究部と企業が協議して決定する。
研究員	地域共同研究部の研究員（博士の学位を有するか又はそれと同等の学歴経験を有するもの）１名以上を当該プロジェクトの担当者とする。 企業からは研究者又は製品開発担当者１名以上を配置する。（常駐を必要としない。） なお、研究指導者の判断によって適宜客員研究員を委嘱する。
研究ブース及び実験機器の使用	基礎研究等のため、研究管理棟の実験室・研究室及び実験機器並びに実験棟のテストプラントを使用できる。

６－２－２ 開発可能性調査研究（ＦＳ）型プロジェクト

企業等が新たな開発研究を実施する前に、その可能性を調査するためのプロジェクトである。

（１）ＦＳⅠ

〔研究・実験機器等を月５日以内で使用することを前提とした調査研究〕

区分	内容	
研究期間	月５日以内、年間６０日以内する。	
参加企業負担金 (消費税別)	基本料＋技術指導費	
	基本料	５０万円
	技術指導費	特別な技術指導を行った場合に必要な経費
研究指導	研究員は配置しないが、１時間／日以内の技術指導及び相談に応じる。	
実験機器の使用	研究・実験設備等の使用については、当地域共同研究部の使用状況を考慮して調整する。	

その他	①基本料には、機器の使用、使用機器の操作指導及び1時間／日程度の技術指導・技術相談を含む。 ②消耗品費、原材料費は参加企業の負担とする。
-----	---

(2) F S II

[研究・実験機器等を最大1年間使用することを前提とした調査研究]

区分	内容	
研究期間	1年以内とする。	
参加企業負担金 (消費税別)	基本料＋技術指導費	
	基本料	250万円
	技術指導費	特別な技術指導を行った場合に必要な経費
研究指導	研究員は配置しないが、1時間／日以内の技術指導及び相談に応じる。	
実験機器の使用	F S Iに同じ。	
その他	F S Iに同じ。	

6-2-3 受託研究

企業等の創造的事業活動及び技術革新を支援するため、企業からの委託による開発研究を実施する。

(1) 研究対象

高温高圧流体技術及びマイクロ波技術並びにこれらに関連する技術を用いた研究で、主な研究分野は「環境関連分野」、「新素材関連分野」、「エネルギー・資源分野」、「医薬・食品関連分野」とする。

(2) 受託研究費

「基本単価」、「試験材料費」、「装置運転経費（開放機器等の使用料を準用）」及び「間接経費（試験材料費、装置運転経費の8%）」の合計額（消費税別）とする。

なお、基本単価は次のとおり。

区分	基本単価（円／時間）
県内企業	4,300
S T Z 地域企業及び県外中小企業	6,450
その他企業	8,600

6-2-4 技術相談・技術指導

高温高圧流体技術及びマイクロ波技術に関心のある企業等に対し、技術力の向上や当地域共同研究部との共同研究に向けた支援を行うため、技術相談を実施している。

(1) 技術相談

技術相談は原則無料とし、必要に応じて技術指導を行う。

(2) 技術指導の実施期間

技術指導の実施期間は原則1ヶ月以内とし、技術指導に伴う実験（いわゆる「アタリ実験」）を実施する。

(3) 相談結果の活用

相談結果の活用については、共同開発研究型プロジェクト・開発可能性調査研究型プロジェクト等への展開を含め、双方が別途協議する。

(4) 技術指導費

アタリ実験に要する経費（基本料＋試験材料費・燃料費）は申込者の負担とする。

基本料は、1試料につき県内企業が2万円（ただし、中小企業は1万円）、STZ地域企業及び県外中小企業が3万円、その他企業が5万円とする。（消費税別）

6-2-5 機器開放

企業等への技術支援の一環として、研究機器を一般開放している。

(1) 対象機器

当地域共同研究部の分析機器、測定装置、実験装置

(2) 使用日時

原則として、土・日・祝日を除く週日の午前9時から午後5時まで

(3) 操作方法の指導

必要に応じて担当者が指導する。（有料）

(4) 使用料金（次頁の開放機器使用料等一覧表のとおり）

<開放機器使用料等一覧表>

令和 2 年 3 月 31 日現在)

I. 技術開発関係装置

(消費税別)

番号	機 器 名	用 途	使用 単位	使用料金	延長使用料金 (延長 1 時間につき)
1	超臨界流体反応装置	有機物質の分解及び合成実験	1 日	39,200 円	4,900 円
2	超臨界流体抽出装置	有機物質の抽出、除却、注入実験	1 日	37,600 円	4,700 円
3	超臨界急速膨張反応装置	微結晶合成や薄膜合成	1 日	28,000 円	3,500 円
4	超臨界流体晶析装置	無機・有機化合物の結晶創製	1 日	18,400 円	2,300 円
5	マイクロウェーブ高温高压反応装置	新素材の合成実験	1 時間	2,200 円	—
6	高温高压水熱反応装置	有機物質の水熱分解、抽出実験	1 日	8,800 円	1,100 円
7	マイクロ波反応装置	化合物の分解・合成実験	1 時間	1,300 円	—
8	マイクロ波反応装置 (水蒸気蒸留装置付)	物質の加熱・乾燥、化学合成実験	1 時間	200 円	—
9	水熱ホットプレス装置 (400tf)	機能性材料の合成実験	1 日	8,000 円	1,000 円

県外企業については、次表の割合を使用料金に乗じる。

区 分	割合 (%)
STZ 地域企業及び県外中小企業	1 5 0
その他県外企業	2 0 0

STZ 地域企業とは、岡山県、徳島県、高知県に立地する企業をいい、その他県外企業とは、中小企業基本法に定める企業を除く企業をいう。

II. 物性測定装置、分析装置等

(消費税別)

番号	機 器 名	用 途	使用 単位	使用料金	延長使用料金
					(延長 1 時間につき)
1	高温高压熱量計	有機物質のガラス転移点、結晶化温度、融点の精密測定	1 日	27,000 円	3,400 円

2	高温高压熱天秤装置	試料の重量変化(吸脱着)等の計測	1 日	23,000 円	2,900 円
3	卓上引張試験機 (1 k N)	材料強度等の物性の計測	1 時間	400 円	—
4	万能試験機 (10 k N)	材料強度等の物性の計測	1 時間	500 円	—
5	微小硬度計	新素材等の微小固体の硬度測定	1 時間	500 円	—
6	耐摩耗性試験機	材料表面の摩耗性・摺動性の評価	1 時間	400 円	—
7	接触角測定器	材料表面の撥水性・撥油性の評価	1 時間	100 円	—
8	テクスチャー測定器	食品のテクスチャーの評価	1 時間	200 円	—
9	X線回折装置	試料の結晶構造の分析や定性分析	1 時間	5,200 円	—
10	蛍光X線分析装置	金属元素の非破壊測定	1 時間	600 円	—
11	粒度分布測定装置	微細粒子の粒度分布計測	1 時間	1,500 円	—
12	走査電子顕微鏡 (SEM)	試料の表面形状や組成分析	1 時間	2,500 円	—
13	フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)	有機・無機物質の測定	1 時間	1,000 円	—
14	FTラマン・赤外分光測定装置	合成有機素材の構造解析	1 時間	2,200 円	—
15	システム金属顕微鏡	新素材の物性測定、材質変化の測定	1 時間	500 円	—
16	実体顕微鏡	微細物質の拡大観察	1 時間	100 円	—
17	高周波誘導結合プラズマ発光分光分析計 (ICP)	各種元素の精密測定	1 時間	2,900 円	—
18	分光光度計(UV-vis)	各種化合物の精密測定	1 時間	200 円	—
19	色差計	色の測定	1 時間	200 円	—
20	マイクロプレートリーダー	食品素材等の酵素阻害活性・抗酸化性・ポリフェノール含有量の測定	1 時間	500 円	—

21	ガスクロマトグラフ 質量分析計 (GC-MS)	有機化合物の定性・定 量分析	1 時間	1,800 円	—
22	ガスクロマトグラフ (GC)	各種化合物の精密測定	1 時間	400 円	—
23	高速液体クロマト グラフ	各種化合物の精密測定	1 時間	1,100 円	—
24	高速液体クロマト グラフ (ELSD)	食品等成分の定性、定 量	1 時間	1,500 円	—
25	全有機体炭素計 (TOC)	有機炭素量の測定	1 時間	700 円	—
26	カールフィッシャー 水分計	液体・固体中の微量水 分量の測定	1 時間	300 円	—
27	真空式グローブボッ クス	空気や水分等を遮断し た環境における試料の 前処理	1 時間	1,800 円	—
28	クリーンベンチ	クリーン環境での試料 調製や部品組立	1 時間	100 円	—
29	マイクロ波減圧乾燥 装置	素材のマイクロ波乾燥 処理	1 時間	100 円	—
30	熱風併用型マイクロ 波乾燥装置	素材のマイクロ波乾燥 処理	1 時間	900 円	—
31	凍結乾燥機	試料中の水分除去・フ リーズドライ	1 時間	400 円	—
32	送風定温乾燥機	試料中の水分除去・高 温乾燥	1 時間	200 円	—
33	防爆型乾燥機	有機溶剤・化学薬品等 試料の乾燥	1 日	2,000 円	—
34	恒温器	恒温・恒湿環境におけ る試料の保存	1 日	800 円	—
35	マッフル炉	試料の灰化・焼結処理	1 時間	100 円	—
36	高温高压リアクター	高温高压下での抽出注 入実験	1 時間	500 円	—
37	耐蝕型超臨界反応 試験装置	酸性雰囲気下での高温高 圧流体反応	1 時間	900 円	—
38	遠心分離機	試料の固液分離・油水 分離	1 時間	100 円	—
39	冷却遠心分離機	低温条件での試料の固 液分離・油水分離	1 時間	500 円	—

40	フリーザー (-40℃)	試料の冷凍保存	1 日	500 円	—
41	冷凍冷蔵庫	試料の冷凍・冷蔵保存	1 日	800 円	—
42	蛍光式光ファイバ 温度計	材料表面・内部等の温 度計測	1 時間	100 円	—

県外企業については、次表の割合を使用料金に乗じる。

区 分	割合 (%)
STZ 地域企業及び県外中小企業	1 5 0
その他県外企業	2 0 0

STZ 地域企業とは、岡山県、徳島県、高知県に立地する企業をいい、その他県外企業とは、中小企業基本法に定める企業を除く企業をいう。

Ⅲ. 機器操作指導

(消費税別)

項 目 名	内 容	単位	手数料
機器操作指導料	機器使用者に操作指導を行う	1 時間	4,000 円

超臨界技術によるプラスチック材料への機能性付与に関する研究(Ⅰ)

ープラスチック材料に及ぼす超臨界発泡および高密度ポリエチレン(HDPE)コーティングによる親油化セルロースナノファイバーの複合化による効果に関する研究ー

中西 勉

プラスチックフィルムへの機能性付与技術の開発を目指し、低密度ポリエチレン(LDPE)と、親油性の高密度ポリエチレン(HDPE)をエマルジョン化して表面をコーティングした親油化 CNF 素材との複合材料について、超臨界発泡による微細発泡化の可能性、CNF による高強度化の可能性、超臨界発泡と CNF について検討した。圧力 15MPa、温度 100℃、処理時間 1h の条件で超臨界発泡した結果、フィルムが 12.4~23.2%の範囲で膨張し、この範囲でプラスチック材料の減量化の可能性が示唆された。LDPE (弾性率 203N/mm², 降伏ひずみ 16.5%) に CNF を 0.1~1.0%添加することによって、弾性率が 140~292N/mm² に、降伏ひずみが 13.4~16.9%に変化し、弾性率が母材の LDPE と同等で、降伏ひずみが小さく伸びない材料が作製できたが、高強度材料の作製の可能性については確認できなかった。

1 緒言

食品および工業製品などの梱包材料として、一般的にプラスチック製のフィルムが用いられている¹⁾。特に食品分野においては従来から強度が高く軽量のものが求められており、母材のフィルムに各種機能性を有するフィルムを張り付けて多層化することや、各フィルムにガラス繊維やタルク等の補強材を混練する方法が用いられている²⁾。さらに、現在ではプラスチック材料の使用量削減による環境への負荷低減や低コスト化が求められている。それらの要求に応えるためには、従来技術のみならず、超臨界発泡技術によるプラスチック材料の微細発泡化³⁾や、セルロースナノファイバー(CNF)等の微細構造物を複合化することによる高強度化⁴⁾が期待されている。

超臨界発泡は、臨界点(臨界温度、臨界圧力)を超える領域にある超臨界流体(図1)を用いてプラスチック材料等を発泡する技術である。超臨界流体としては、一般的に二酸化炭素、窒素、水などが工業的に利用されており、特に超臨界二酸化炭素は、プラスチック材料等に浸透する効果が高く、当該プラスチック材料を発泡化する発泡剤として用いられている。従来は、フロン系や石油系の発泡剤が多用されてきたが、発泡時に大気中

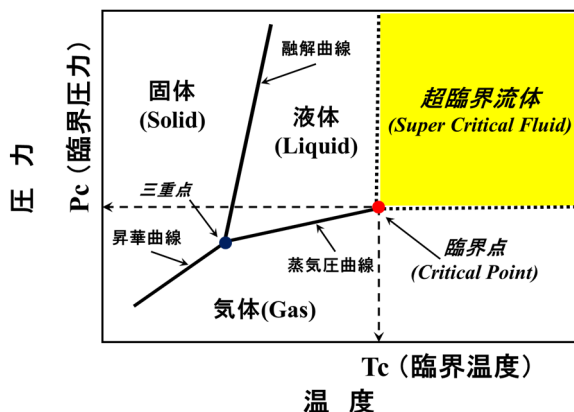


図1 超臨界流体の領域を示す相図

に発散することによる環境への負荷を低減するため、これらの発泡剤の代替品が求められており、その中で二酸化炭素と窒素が用いられるようになってきた。特に二酸化炭素（臨界温度 31℃，臨界圧力 7.4MPa）は、石油および石炭からの水素製造等の際の副生物として大量に回収され、その有効活用が望まれている。

CNF は、木材等のセルロースを含む原料中の植物繊維をナノオーダーのサイズに微細化した繊維状の素材である。一般的には木材パルプが原料として使用され、化学的・工業的な手法として、TEMPO (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) 酸化法⁵⁾、機械により粉碎する方法、水分散液同士を衝突させる水中カウンターコリジョン法 (ACC 法)、セルラーゼなどの酵素で微細化する方法など多くの技術が開発されている。一方で、当該方法等で作製された CNF は親水性を有しているために水溶液中に分散されたもの、あるいは水溶性のゲル状のものがほとんどである。親油性のプラスチック材料等への CNF の複合化の際には、別途、CNF の親油化等の工程が必要であるといわれており、香川県産業技術センターにおいては、親油性の高密度ポリエチレン (HDPE: High Density Polyethylene) をエマルジョン化して CNF 表面をコーティングした親油化 CNF 素材（以降“HDPE 添加 CNF”とする）の開発と、そのプラスチックへの複合化による機能性向上技術の開発⁶⁾に取り組んでいる。

そこで本研究では、プラスチックフィルム材料として多用されている低密度ポリエチレン (LDPE: Low Density Polyethylene) に、HDPE 添加 CNF を混合した複合材料について、原料の使用量削減効果や熱緩衝性の付与などの超臨界発泡の効果を維持した状態における CNF の添加による高強度化、および超臨界発泡と CNF 添加の 2 つを併せ持つ効果について検討した結果について報告する。

2 試験方法

2. 1 試料

試料（表 1）は、香川県産業技術センターにおいて、LDPE に HDPE 添加 CNF を混合して熔融混練後にシート化して調整したものである。CNF は、スギノマシン製の WMa-10002 型（商品名：ビンフィス）を用いた。LDPE に HDPE 添加 CNF を混合する際、CNF の親油化のために添加された HDPE も同時に混合されるため、HDPE の添加量は CNF の混合量に応じて変化する。そこで、LDPE と HDPE の混合材料でかつ CNF を含まないものを対照試料として用いた。

表 1 試料成分の混合比率の一覧

試料名	成分の混合比率 (%)			備考
	LDPE	HDPE	CNF	
1H	99.1	0.9	0	CNF 無添加の試料 フィルム厚み平均 757μm
5H	95.5	4.5	0	
10H	91.3	8.7	0	
1C	99.0	0.9	0.1	CNF を添加した試料 フィルム厚み平均 759μm
5C	95.0	4.5	0.5	
10C	90.3	8.7	1.0	
72C	72.5	20.3	7.2	

2. 2 試料の熱物性測定

試料の形状を保持した状態で超臨界発泡するための温度条件を把握するため、試料の融点を測定した。本実験では、セタラム製 C80 II 型の示差走査熱量計 (DSC)

(図 2) を用い、試料量 200mg, 昇温速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 到達温度 200°C の条件で測定した。なお、試料に含まれるプラスチックの各成分の融解ピークを明確に測定するため、HDPE の添加量の多い試料 (表 1 : 72C) を用いて測定した。

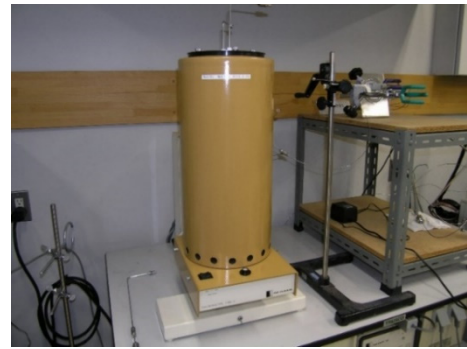


図 2 示差走査熱量計

2. 3 超臨界発泡

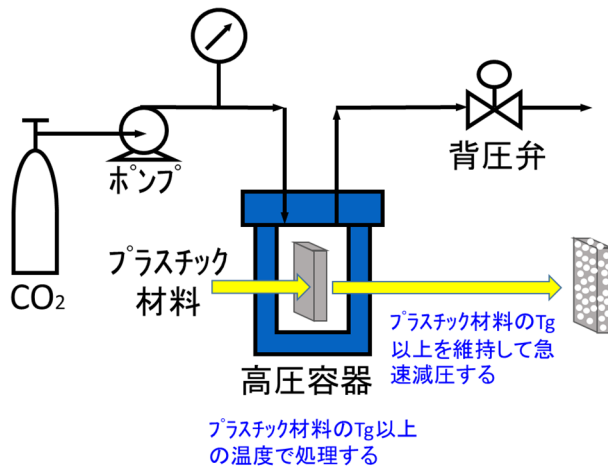


図 3 超臨界発泡の工程



図 4 高温高压リアクター

超臨界発泡の工程を図 3 に示した。まず、高压容器内でプラスチック材料と超臨界二酸化炭素とをプラスチック材料のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度でかつ、二酸化炭素の臨界圧力以上の圧力条件下で接触させてプラスチック材料に二酸化炭素を含浸し、その後、急速減圧してプラスチック材料を発泡させる。実験装置は図 3 に示した構成の装置を用いた。二酸化炭素供給用のポンプとして日本分光製 PU-980 型ポンプ、試料への二酸化炭素の含浸処理のための高压容器として OM ラボテック製 JMM-500 型高温高压リアクター (図 4 : 常用温度 300°C , 常用圧力 20MPa, 反応槽容積 500mL, 材質 SUS316), 反応槽内の圧力を制御する背圧弁として日本分光製 Bpg 型背圧弁で構成されるシステムを用いた。操作方法は、まず、反応槽内にダンベル状 (JIS K6251 7 号形) にカットした試料片を投入し、温度 100°C , 圧力 15MPa, 処理時間 1h の条件で二酸化炭素と接触させた。その後、高压容器に直結した圧力バルブを手動で開放することによって急速減圧して発泡させた。

2. 4 引張強度試験

プラスチックの強度特性に及ぼす超臨界発泡と CNF 混合の影響を調べるため、プラスチックの引張試験方法 (JIS K 7113) に沿って試料の引張強度試験を行った。プラスチック材料の引張強度試験を行った際、図 5 に示した「応力-ひずみ曲線」が得られ、材料の強度特性を表す弾性率、降伏応力、降伏ひずみなどのデータを得ることができる。粘弾性を有するプラスチッ

ク材料はフックの法則に従う領域がほぼみられないため、原点付近の傾きによって“弾性率”を求めた。また、最初に発現する凸部分を降伏点とし、降伏点におけるひずみ（降伏ひずみ）と応力（降伏応力）を求めて引張試験における強度を評価した。

本研究では、弾性率、降伏ひずみ、降伏応力、破断点の変化について調べた。引張強度試験は、香川県産業技術センター保有の島津製 AG-50kND 型オートグラフを用いた。試験速度を 10mm/min、つかみ具間距離を 20mm の条件で試験を行った。試料は各 3 個準備し、それらの平均値を評価用に用いた。応力は、試験力 (N) を試験片の切断部分の面積 (厚み×幅) で除して求めた。試験の状況を図 6 に示した。

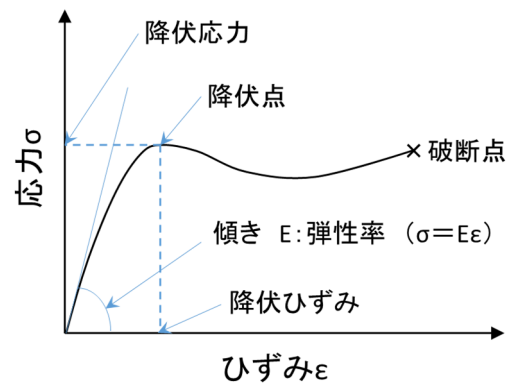


図5 プラスチック材料の応力-ひずみ曲



図6 引張強度試験の状況（左：破断前，右：破断後）

本引張試験で用いた試料を表 2 に示した。

表 2 試料の調製方法の一覧

条件 試料名	HDPE 添加率 (%)	CNF 添加率 (%)	超臨界発泡	備考
LDPE	0	0	無	ダンベル状 7 号形 JIS K6251 A：超臨界発泡有 B：超臨界発泡無
1H-B	0.9	0	無	
1H-A	0.9	0	有	
1C-B	0.9	0.1	無	
1C-A	0.9	0.1	有	
10H-B	8.7	0	無	
10H-A	8.7	0	有	
10C-B	8.7	1.0	無	
10C-A	8.7	1.0	有	

3 結果と考察

3. 1 超臨界発泡温度の決定

HDPE 添加 CNF を混合した LDPE の測定結果を図 7 に示した。CNF 複合化プラスチックは、LDPE と HDPE の両方の融解ピークが検出された。本測定結果から、試料の固相部分が残存可能な温度として、100℃を選定することとした。

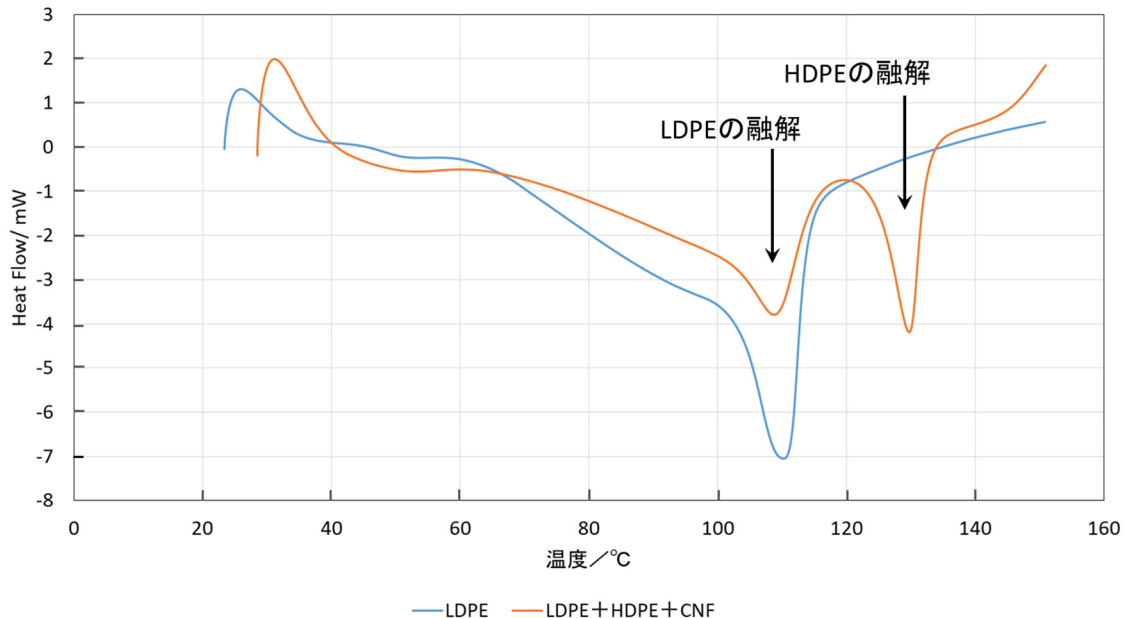


図 7 CNF 複合化プラスチックの DSC 測定チャート

3. 2 超臨界発泡

3. 2. 1 超臨界発泡の状況と試料の外観と形状の変化

超臨界発泡前後の試料の外観を比較した結果、全ての試料について超臨界発泡後に白濁化した。試料の一例を図 8 に示した。

各試料の断面について、日立製 SU-3500 型走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて発泡の状況を観察した。また、気泡の径と個数は画像解析ソフト (Image Pro Ver9.3) を用いて解析した。これら観察結果の一例を図 9 に示した。

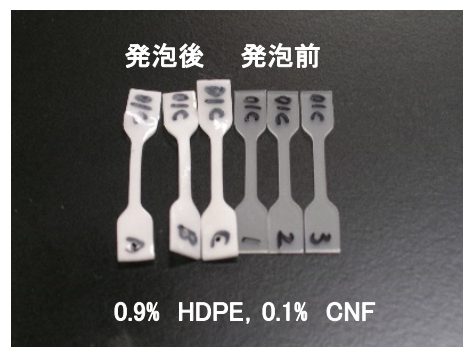


図 8 超臨界発泡前後の試料

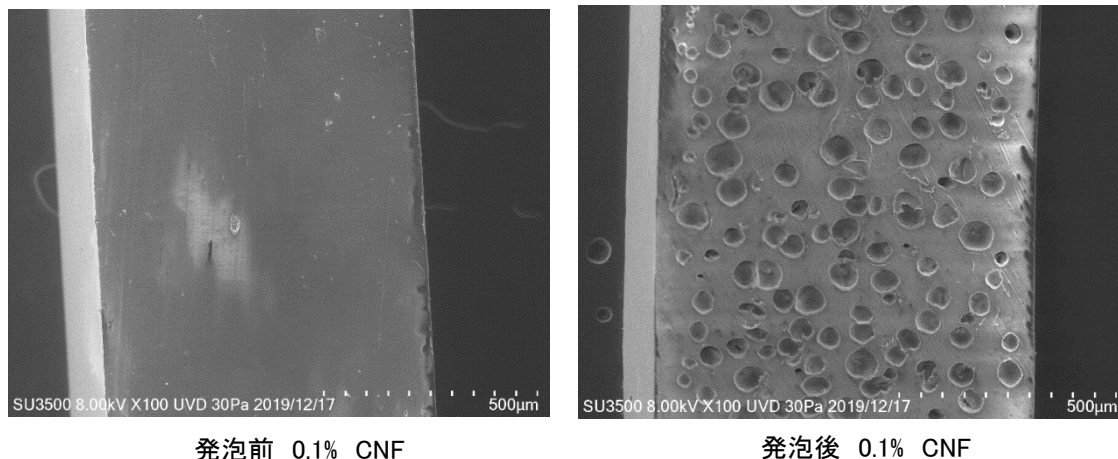


図 9 超臨界発泡処理前後の試料の SEM 画像

3. 2. 2 膨張率に及ぼす CNF の影響

超臨界発泡前後の試料の厚みを計測し、試料の膨張率を求めた（図 1 0）。超臨界発泡後の試料は、CNF の有無にかかわらず、全ての試料について厚みが増加した。そして、試料の膨張率は CNF の添加によって増加した。

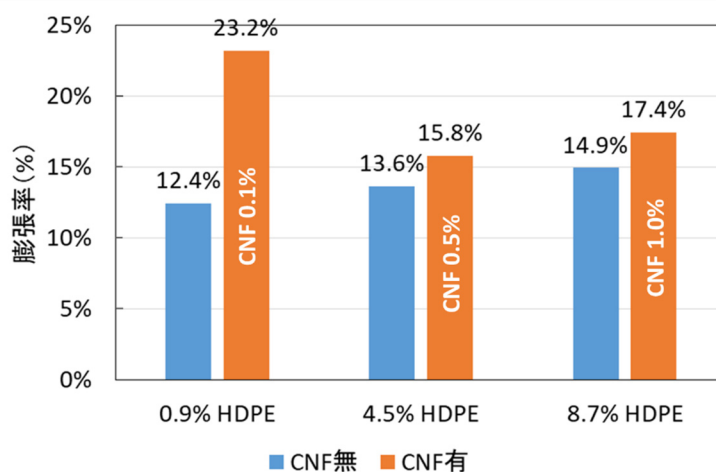


図 1 0 超臨界発泡時の膨張率に及ぼす CNF の影響

3. 2. 3 発泡数に及ぼす CNF の影響

単位面積当たりの発泡数を比較した（図 1 1）。発泡数は、CNF の添加によって減少した。これは、CNF の添加によって母材内部における CO₂ の移動が制限され、浸透した CO₂ が集合することなく、その場で分散して発泡したためと考えられた。

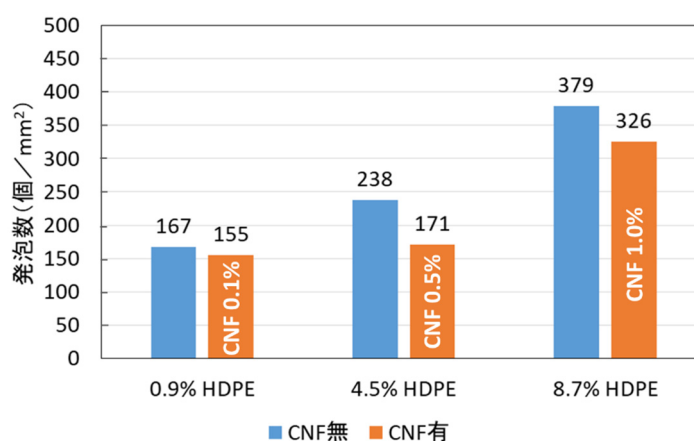


図 1 1 超臨界発泡時の発泡数に及ぼす CNF の影響

3. 2. 4 泡径に及ぼす CNF の影響

単位面積当たりの気泡の径を比較した(図 1 2). 気泡の径は, 母材における HDPE の混合率によっては CNF の添加によって増加する場合があるが, CNF 添加の有無によらず, ほぼ等しい結果となった.

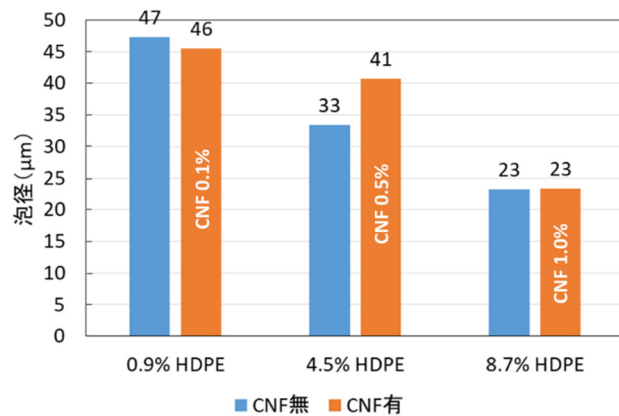


図 1 2 超臨界発泡時の気泡の径に及ぼす CNF の影響

3. 3 引張強度

3. 3. 1 応力-ひずみ曲線による破断点の評価

LDPE の試験結果を図 1 3 に示した. LDPE には, 最初の凸部分が観測され, これを降伏点として, その降伏点における応力を降伏応力, 降伏点におけるひずみを降伏ひずみとした. 他の試料も同様に解析した.

一例として, LDPE に CNF を 1.0% 混合した場合の評価を行うため, LDPE に対して HDPE を 8.7% 混合したものを母材として, その CNF 添加の有無, 超臨界発泡の有無において得られた応力-ひずみ曲線を図 1 4 に示した. 図 1 3 の LDPE の結果と比較した結果, 破断するまでのひずみと応力はいずれも小さくなった. 本研究で用いた LDPE に対しては, HDPE の添加および CNF の添加によって高強度化を達成することは困難であると推察された. CNF を 0.1% 混合したときの応力-ひずみ曲線も同様の傾向を示した.

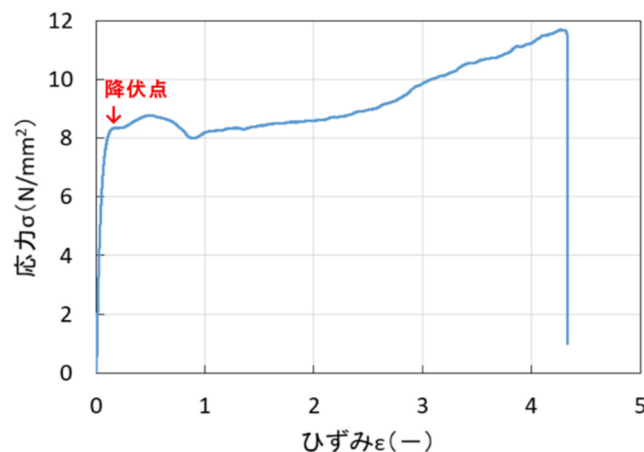


図 13 LDPE の応力-ひずみ曲線

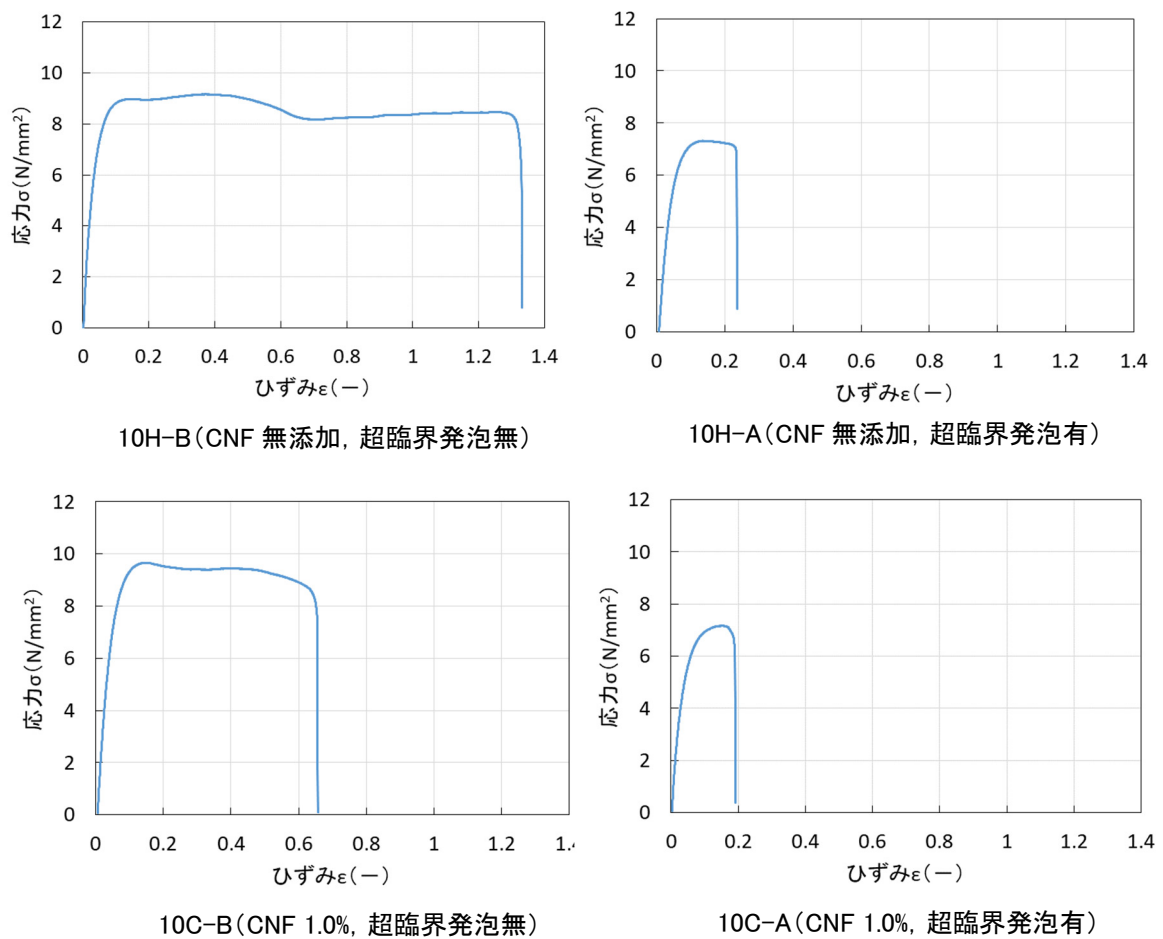


図 1 4 CNF 添加および超臨界発泡による LDPE の応力－ひずみ曲線の変化

3. 3. 2 弾性率と降伏ひずみに対する CNF の添加および超臨界発泡の影響

母材である LDPE の物性（弾性率 203N/mm^2 ，降伏ひずみ 16.5%）に及ぼす CNF の添加，超臨界発泡の影響について図 1 5 にまとめた．評価の結果，以下のことが明らかとなった．

①弾性率

本実験条件下では，弾性率が $140\sim 292\text{N/mm}^2$ の間に変化した．弾性率の値は，超臨界発泡の有無，および CNF の添加に伴って混合される HDPE の量によらず，CNF の添加による顕著な変化は見られなかった．

②降伏ひずみ

本実験条件下では，降伏ひずみが 13.4～16.9%の間に変化した．降伏ひずみの値は，超臨界発泡の有無によらず，CNF の添加によって減少する傾向を示した．一方，CNF の添加に伴って混合される HDPE の量が少ない場合には，CNF の添加によらず，超臨界発泡後のサンプルは降伏ひずみの値が大きくなった．一般的に母材よりも高強度を有する副資材を添加すると母材の降伏ひずみの値は小さくなる傾向にあるが，本実験の条件では超臨界発泡による気泡が形成されたことによって，母材の柔軟性が高くなったと考えられた．

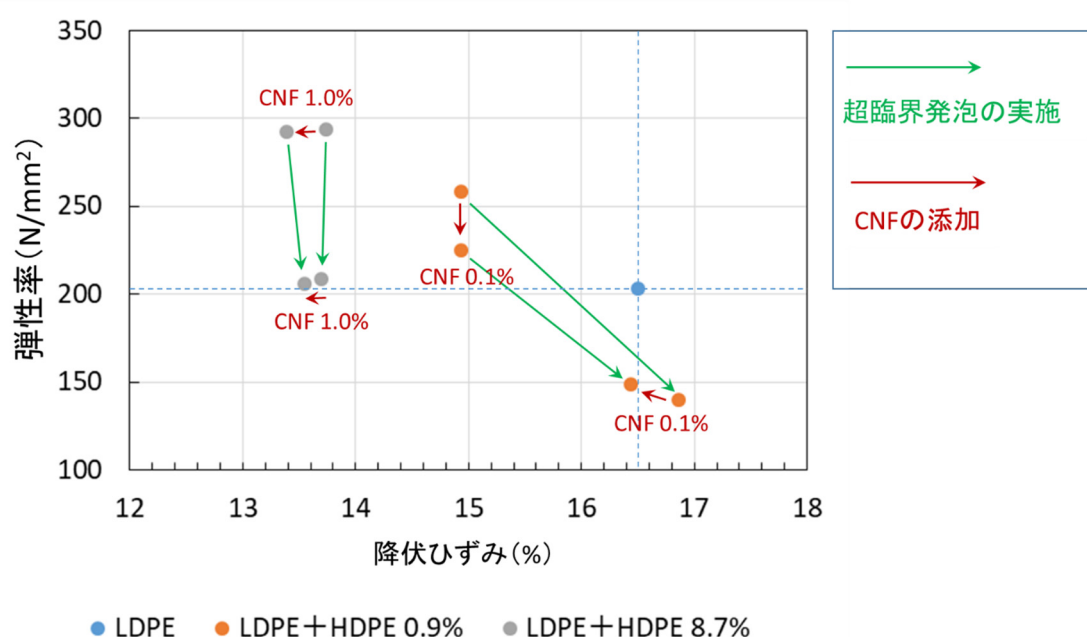


図 1 5 CNF の添加および超臨界発泡による弾性率と降伏ひずみの変化

4 結言

プラスチック材料に及ぼす超臨界発泡およびセルロースナノファイバーの複合化による効果を調べるため、プラスチックフィルム材料として多用されている低密度ポリエチレン (LDPE) に、親油性の高密度ポリエチレン (HDPE) をエマルジョン化して表面をコーティングした親油化 CNF 素材を混合した複合材料について、臨界発泡による微細発泡化、CNF の添加による高強度化、および超臨界発泡と CNF 添加の 2 つを併せ持つ効果の有無について調査し、次の結果が得られた。

- (1) バッチプロセスによる急速減圧の方法を用いて圧力 15MPa、温度 100℃、処理時間 1h の条件で超臨界発泡を行った結果、泡の発生によってフィルムが 12.4～23.2%の範囲で体積膨張した。気泡の平均径は 23～47μm、発泡数は 155～379 個/mm² の範囲のものを得ることができた。この範囲で、プラスチック材料の減量化の可能性を示唆することができた。
- (2) 引張試験装置を用いて試験を行った結果、超臨界発泡、CNF の添加、および HDPE の混合によって、母材である LDPE の物性（弾性率 203N/mm²、降伏ひずみ 16.5%）を基準として、弾性率を 140～292N/mm² に、降伏ひずみを 13.4～16.9%まで変化させることができた。強度特性改変の例として、弾性率が母材の LDPE と同等で降伏ひずみが小さい（伸びない）材料の作製が可能であったが、CNF 添加による高強度材料の創出については確認できなかった。
- (3) 本実験条件下では、超臨界発泡による微細発泡化はできたが、CNF の添加による強度の向上（弾性率の増加）はみられず、当該 2 つの効果を併せ持つ素材の作成可能性については確認できなかった。

以上のことから、プラスチック材料の高強度化のための添加材として CNF を用いる場合、HDPE で表面をコーティングして親油化した CNF を添加する効果は少ないことが明らかになった。今後は、他の方法で親油化した CNF を用いたプラスチック材料の高強度化技術の開発を進

める予定である.

謝辞

本研究は、令和元年度に香川県から受託した「セルロースナノファイバー複合化プラスチックの超臨界発泡技術等試験・研究委託業務」の成果の一部をまとめたものである。また、本研究に関して CNF 複合材料の作成と引張強度試験の実施および技術指導をして頂いた香川県産業技術センター宇高英二主席研究員に謝意を表します。

参考文献

- 1) プラスチック材料活用事典, 北条英光, 産業調査会, 7-47 (2002)
- 2) 混練・分散の基礎と先端的应用技術, 長谷川正, テクノシステム, 337-398 (2003)
- 3) 超臨界流体のすべて, 荒井康彦, テクノシステム, 277-282 (2002)
- 4) 花ヶ崎裕洋, 小島洋治, 遠藤貴士, “化学修飾した竹由来リグノ CNF の物性評価”, 広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告, **60**, 4-7 (2017)
- 5) 磯貝明, “TEMPO 酸化セルロースシングルナノファイバー複合材料”, 日本ゴム協会誌, **85** (12), 26-31 (2012)
- 6) 宇高英二, CNF とポリエチレンの複合化に関する研究, 香川県産業技術センター研究報告, **No. 18**, 34-37 (2017)

オリーブ圧搾滓に含まれるポリフェノール評価 ーマイクロ波照射によるオリーブ圧搾滓保存前処理の検討ー

朝日 信吉

オリーブ圧搾滓の乾燥処理、マイクロ波加熱処理を行い、保存 2 週間後の各ポリフェノール含量を HPLC 分析で明らかにした。オリーブ圧搾滓の抽出溶液には、ポリフェノール成分として主にヒドロキシチロソールとチロソールが含まれていた。冷蔵による保存では、いずれも圧搾滓中のヒドロキシチロソール含量が著しく減少した。冷凍保存においても、マイクロ波減圧乾燥および弱いマイクロ波照射の試料では、ヒドロキシチロソール含量が減少した。単純な冷凍保存およびマイクロ波ブランシング後の冷凍試料では、ヒドロキシチロソールが高い含量で保存されていた。凍結乾燥、熱風乾燥およびマイクロ波熱風乾燥による乾燥処理試料についてもヒドロキシチロソールが保存されており、文献値と比較して高い値が得られた。

1 緒言

香川県におけるオリーブの収穫量は 514.9 トン（平成 29 年特産果樹生産動態等調査¹⁾）で、他の都道府県と比べても圧倒的な生産量を誇っており、香川を代表する農産物の一つである。オリーブ果実を圧搾すると、オリーブオイルが得られ、同時に、廃棄物であるオリーブ圧搾滓とオリーブ果汁が発生する。圧搾滓は、搾り切れていないオイルの他、ポリフェノール成分が多く含有されており²⁻⁸⁾、有望な未利用資源である。ポリフェノールは、酸化ストレスに起因する様々な疾患の予防に効果があることも知られている。香川県内では、地元企業がこの圧搾滓を食品、化粧品、オリーブ牛の飼料として活用してきているが、まだ十分とは言えないのが現状である。オリーブ圧搾滓を活用する上での課題の一つに、圧搾滓の保存性が挙げられる。圧搾滓は数日の放置で容易に腐敗することから、含まれるポリフェノール成分も影響を受けると考えられる。

これまで、オリーブ圧搾滓へのマイクロ波（以下、MW）技術の応用研究としては、MW 照射によるポリフェノール抽出³⁻⁸⁾、バイオオイルやバイオ炭のための MW 熱分解⁹⁾、メタン発酵処理の前処理¹⁰⁾などがあるが、保存時の前処理として MW 照射を適用した例は見当たらない。本研究では、圧搾滓に含まれているポリフェノール成分を明らかにし、MW 処理の有無および保存方法の違いによる成分変化を調べ、ポリフェノール成分を効率的に保存する条件を探ることを目的とするものである。

2 実験方法

2. 1 供試材料

オリーブ圧搾滓（スラリー状）は、(株)瀬戸内オリーブから提供を受けた。圧搾滓入手後すぐに冷蔵し、翌日、2. 2に示す所定の処理を行った後、2 週間、冷蔵保存（4 °C）または冷凍保存（-20 °C）した。

2. 2 試料処理方法

試料の処理は、いずれも圧搾滓 100 g を平底の蒸発皿（φ 150 mm）に精秤した後、行った。試

料処理方法の詳細を表 1 に示す。

表 1 試料処理方法

条件 No.	処理	処理 条件	処理後の 保存温度 (℃)	試料処理方法の詳細
①未処理				
1	未処理	—	4	圧搾滓入手後すぐに 4 ℃で冷蔵し, 2 週間保存した.
2	未処理	—	-20	圧搾滓入手後すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.
②乾燥方法の検討				
3	凍結乾燥	4 日間	-20	凍結乾燥は, 凍結乾燥機(東京理化工機㈱, FDU-810)により, -20 ℃で冷凍した圧搾滓を 4 日間処理した. 処理後, -20 ℃で 2 週間保存した.
4	熱風乾燥	105 ℃, 7 時間	-20	熱風乾燥は, 送風定温乾燥機(東京理化工機㈱, FC-610)を用い, 105 ℃, 7 時間行った. 処理後, すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.
5	MW 熱風乾燥	500 W, 10 分, 80 ℃ 温風	-20	MW 熱風乾燥は, 熱風併用型 MW 加熱装置(四国計測工業㈱, ZMW-013)を用い, 圧搾滓に 80 ℃の温風を循環させながら, 500 W, 10 分間, MW 照射を行うことで乾燥した. 処理後, すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.
6	MW 減圧乾燥	12 分	-20	MW 減圧乾燥は, MW 減圧乾燥機(アズワン㈱, MVD-01)を用い, 12 分間, MW 照射により乾燥した. 途中, 5 分ごとに MW を止め, 凝結して外壁についた水の拭き取り作業を行って水分を除去した. 処理後, すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.
③MW 照射条件の検討				
7	MW 照射	500 W, 2 分	4	圧搾滓に含まれる腐敗微生物の殺菌や酵素の失活を行うため, MW 照射装置(マイルストーン社, Ethos MR)を用い, 圧搾滓に強い MW 照射(500 W, 2 分)を行った. 処理後, すぐに 4 ℃で冷蔵し, 2 週間保存した.
8	MW 照射	500 W, 2 分	-20	圧搾滓に含まれる腐敗微生物の殺菌や酵素の失活を行うため, 圧搾滓に強い MW 照射(500 W, 2 分)を行った. 処理後, すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.
9	MW 照射	100 W, 30 秒	4	圧搾滓に含まれる腐敗微生物や酵素の活性化を行うため, 圧搾滓に弱い MW 照射(100 W, 30 秒)を行った. 処理後, すぐに 4 ℃で冷蔵し, 2 週間保存した.
10	MW 照射	100 W, 30 秒	-20	圧搾滓に含まれる腐敗微生物や酵素の活性化を行うため, 圧搾滓に弱い MW 照射(100 W, 30 秒)を行った. 処理後, すぐに-20 ℃で冷凍し, 2 週間保存した.

2. 3 ポリフェノール成分分析

(1) オリーブポリフェノール標準混合溶液の調製

標準物質は、ヒドロキシチロソール (Cayman Chemical Company 製), チロソール (Toronto Research Chemicals 製, 純度 98 %) を用いた. バニリン酸 (純度 95 %), カフェ酸 (純度 98 %), バニリン (純度 98 %), p-クマル酸 (純度 98 %), フェルラ酸 (純度 98 %), オレウロペイン (純度 98 %), 桂皮酸 (純度 99.5 %), ルテオリン (純度 95 %), およびアピゲニン (純度 95 %) の 9 成分は, 富士フイルム和光純薬(株)製を用いた. 各ポリフェノールをそれぞれ 10 mg ずつ精秤し, 80 %(v/v)メタノール (以後, 80 %メタノール) 水溶液で 100 mL に定容した. 0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過して HPLC 分析用標準溶液 (各成分濃度 : 100 μ g/mL) とした.

(2) オリーブ圧搾滓抽出溶液の調製

オリーブ圧搾滓試料を専用のテフロン容器に 0.5 g 精秤し, 80 %メタノール水溶液を 40 mL 加えた. この混合液に超音波を 15 分間照射後, Habibi ら⁴⁾の MW 照射条件に準じ, MW 出力 500 W, 60 $^{\circ}$ C で 15 分間, 抽出操作を行った. 抽出後, 抽出溶液を遠心分離し, 80 %メタノール水溶液で 50 mL に定容した. 0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過して HPLC 分析用試料とした.

(3) HPLC によるポリフェノール成分分析

ポリフェノール成分の分析は HPLC 分析装置 (日本分光(株)製) により, 国際オリーブ協会 (IOC: International Olive Council) の方法¹¹⁾を若干改変し, 以下の分析条件で行った.

カラム : Kinetex C18, ϕ 4.6 $\times$ 250 mm, 粒径 5 μ m [Phenomenex]

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C

検出器 : PDA

モニタ波長 : 280 nm

注入量 : 10 μ L

流量 : 1.0 mL/分

移動相 : (A) 0.1 % ギ酸, (B) メタノール : アセトニトリル = 1 : 1

グラジエントプログラム :

時間(分)	A (%)	B (%)
0	96	4
40	0	100
45	0	100
46	96	4
65	96	4

3 結果と考察

3. 1 オリーブ圧搾滓の乾燥処理

オリーブ圧搾滓乾燥処理結果と処理前後の写真を表2に示す. 乾燥の結果, 含まれている水分量が最大 70 % (固形分率 30 %) であることがわかった. 乾燥物水分量は 30~60 %¹²⁾と報告されており, 凍結乾燥 (No.3) と 105 $^{\circ}$ C 熱風乾燥 (No.4) については, 十分な乾燥処理を行うことができた. MW 熱風乾燥 (No.5) と MW 減圧乾燥 (No.6) では, 減少した水分量が約 50 % (固形分率約 50 %) と, 乾燥は不十分であった.

凍結乾燥以外の乾燥試料は, いずれも茶褐色に変色していた. 105 $^{\circ}$ C, 7 時間乾燥後の試料は,

少し焦げた様子がみられた。MW 減圧乾燥後の試料は、黒っぽい外観に変化していた。MW 熱風乾燥試料は、熱風乾燥試料と MW 減圧乾燥試料の中間の状態であった。乾燥後の全ての試料は、従来よりも水分を失うことで保存性が増し、食品や飼料の材料として利用可能であると考えられた。

表 2 オリーブ圧搾滓の乾燥処理結果

条件 No.	処理	処理 パラメータ	乾燥前	乾燥後	固形 分率(%)
3	凍結 乾燥	4 日間			30.4
4	熱風 乾燥	105 ℃, 7 時間			30.0
5	MW 熱風 乾燥	500 W, 10 分, 80 ℃ 温風			49.8
6	MW 減圧 乾燥	最大 500W 12 分間			49.2

3. 2 オリーブ圧搾滓のマイクロ波照射処理

(1) 強いマイクロ波照射 (500 W, 2 分)

圧搾滓試料に 500 W, 2 分照射したところ, 温度が 20 °C から上昇し, 場所により 80 °C ~ 100 °C に到達した. 酵素の失活を確認する分析は, 耐熱性の高いペルオキシダーゼ活性測定¹³⁾やポリフェノールオキシダーゼ活性測定¹⁴⁾などが用いられている. ニンジンへ MW 照射を行った研究¹³⁾では, 出力 10.3 W/g で 50 秒の MW 照射によりペルオキシダーゼ活性比が 0.1 に達することから, この条件でブランシングを行ったと報告している. 本研究では, 出力 5 W/g で 2 分間, MW 照射したことで, 照射電力量としては十分であることに加え, 温度が 80 °C 以上に到達したことから, 多くの酵素が失活したと判断し, 酵素活性測定を行っていない.

(2) 弱いマイクロ波照射 (100 W, 30 秒)

種々の酵素を活性化するため, 圧搾滓試料に弱い MW (100 W, 30 秒) を照射した. この MW 出力は 1 W/g に相当する. 場所により, 最大で 5 °C 増加し, 20 °C の圧搾滓温度が 25 °C まで上昇した.

3. 3 HPLC 分析による各処理条件におけるオリーブ圧搾滓のポリフェノール含量測定

(1) 標準混合溶液の HPLC 分析

標準混合溶液の HPLC 分析を行った結果のクロマトグラムを図 1 に示す. 設定した分析条件で全てのピーク成分を分離することができた.

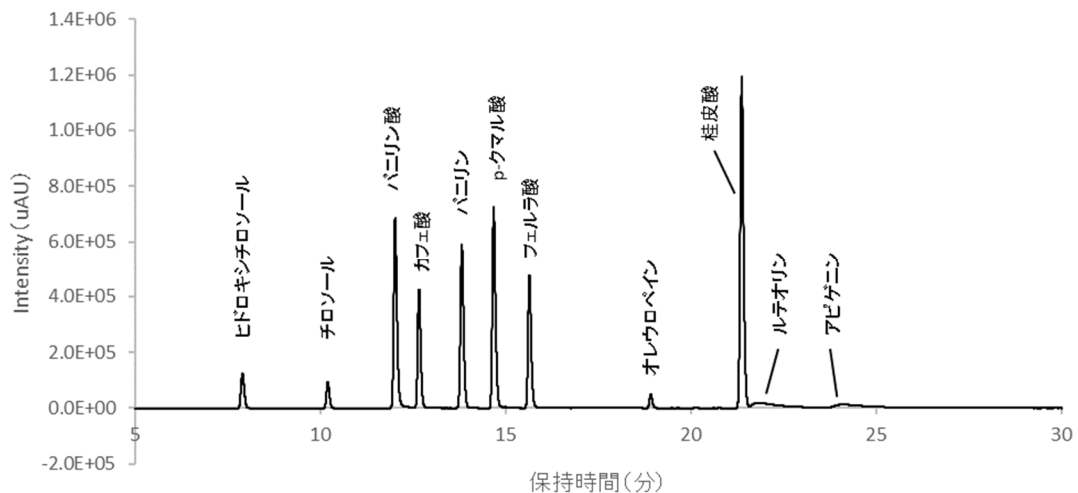


図 1 標準混合溶液の HPLC クロマトグラム (各成分濃度 : 100 μ g/mL)

(2) オリーブ圧搾滓抽出溶液 (未処理試料) の HPLC 分析

オリーブ圧搾滓試料を 2 週間, 冷蔵保存 (No.1) または冷凍保存 (No.2) した試料の抽出溶液を調製し, HPLC 分析を行った. 得られた HPLC クロマトグラムを図 2 に示す. 標準混合溶液との各成分の保持時間の比較から, 同定できた成分はヒドロキシチロソールとチロソールであった. 圧搾滓の HPLC クロマトグラムにおいては, ヒドロキシチロソールピーク (7.8 分) に重なって不明なピーク (7.9 分) が現れたため, ピークを垂直分割することにより, ピーク面積を求めた. さらに, 15.3 分と 15.8 分の位置にピークが認められ, 両者とも, 吸収極大波長 328 nm を示したが, フェルラ酸のピーク (15.6 分) は 320 nm で吸収極大を示すため, 別の物質のピーク

であると考えられた。また、オレウロペイン（18.9 分）の位置にはピークがみられなかった。このように、オリーブ圧搾滓には、フェルラ酸やオレウロペイン等の標準混合溶液の成分は含まれていないことが判明した。

ヒドロキシチロソール、チロソールおよびオレウロペインの含量結果を表 3 に示す。冷凍試料では、ヒドロキシチロソールが 716 mg/kg 含まれていたが、冷蔵試料では 220 mg/kg と低い値であった。チロソールは、冷蔵保存試料で若干高い値であった。ヒドロキシチロソールは、機能性成分としての抗酸化能力が高いため、容易に酸化されやすいことにより、冷蔵保存試料において含有量の減少がみられたものと考えられる。逆に、チロソールが冷蔵保存試料で高いのは、ヒドロキシチロソールよりは酸化されにくい一方、4℃以下で残存するβ-グルコシダーゼおよびエステラーゼの働き¹⁵⁾により、圧搾滓中のリグストロシドアグリコン等から生成したためであると推察される。

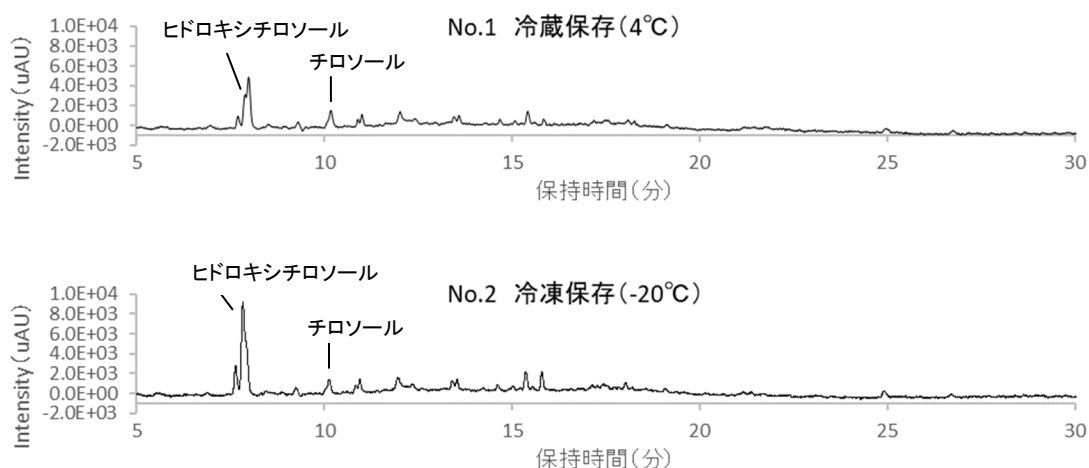


図 2 冷蔵または凍結保存した試料の HPLC クロマトグラム

表 3 圧搾滓の冷蔵または凍結保存試料のヒドロキシチロソール、チロソールおよびオレウロペイン含量

条件 No.	処理	処理 条件	保存温度 (℃)	Hyd (mg/kg)	Tyr (mg/kg)	Ole (mg/kg)
1	未処理	—	4	220 (732)	289 (964)	N.D. (N.D.)
2	未処理	—	-20	716 (2,390)	215 (716)	N.D. (N.D.)

成分含有量は乾燥前試料(kg)当たり（カッコ内は乾燥重量(kg) 当たり）で示す

Hyd：ヒドロキシチロソール，Tyr：チロソール，Ole：オレウロペイン．N.D.：検出されず

(3) オリーブ圧搾滓抽出溶液（乾燥試料）の HPLC 分析

乾燥処理を行ったサンプルの各試料抽出溶液の HPLC 分析を行った。上記(2)と同様に標準混合溶液との各成分の保持時間の比較を行った結果、乾燥試料においても、主に含まれているのはヒドロキシチロソールとチロソールであり、フェルラ酸やオレウロペイン等の他成分は含まれていないことが判明した。

ヒドロキシチロソール、チロソールおよびオレウロペインの分析結果を表 4 に示す。最も保存性がよいと考えられる凍結乾燥による試料 (No.3) において、ヒドロキシチロソール含量として 1,450 mg/kg、チロソール含量として 221 mg/kg が得られたが、オレウロペインは検出されなかった。熱風乾燥 (No.4)、MW 熱風乾燥 (No.5) の試料についても、ヒドロキシチロソール含量 1,000 mg/kg 以上が得られた。これとは反対に、MW 減圧乾燥による処理 (No.6) では、ヒドロキシチロソール含量 134 mg/kg という低い値が得られ、チロソールは 274 mg/kg と高い結果が得られた。これは、MW 減圧乾燥時に蒸気温度を 40 °C 以下に設定していることから、酵素反応が起こりやすい条件であること、HPLC クロマトグラムが冷蔵保存 (No.1) とほぼ同じであることから、冷蔵保存の時と同様の反応が起こっていると考えられた。

表 4 乾燥処理試料のヒドロキシチロソール、チロソールおよびオレウロペイン含量

条件 No.	処理	処理条件	保存温度 (°C)	Hyd (mg/kg)	Tyr (mg/kg)	Ole (mg/kg)
3	凍結乾燥	4 日間	-20	1,450 (4,820)	221 (735)	N.D. (N.D.)
4	熱風乾燥	105 °C, 7 時間	-20	1,190 (3,990)	187 (624)	N.D. (N.D.)
5	MW 熱風乾燥	500 W, 10 分, 80 °C 温風	-20	1,160 (3,870)	191 (637)	N.D. (N.D.)
6	MW 減圧乾燥	12 分	-20	134 (447)	274 (915)	N.D. (N.D.)

成分含有量は乾燥前試料(kg)当たり（カッコ内は乾燥重量(kg) 当たり）で示す

Hyd : ヒドロキシチロソール, Tyr : チロソール, Ole : オレウロペイン. N.D. : 検出されず

表 5 には、オリーブ圧搾滓に含まれるヒドロキシチロソール含量の文献値を示す。文献値は乾燥試料重量当りの含量であり、いずれの文献も抽出操作の前処理として乾燥処理を行っている。Xie ら⁷⁾の値を除き、文献値のヒドロキシチロソール含量およびチロソール含量は、本研究の乾燥試料（凍結乾燥、熱風乾燥、MW 熱風乾燥）よりも低い値であった。これは、文献記載の乾燥処理方法では温度が低いため、微生物または酵素の働きにより、ヒドロキシチロソールが反応して含量の減少が起こったためであると考えられる。Xie ら⁷⁾の値はヒドロキシチロソール含有量として非常に大きな値が得られているが、詳細は不明である。

表5 オリーブ圧搾滓(乾燥)に含まれるヒドロキシチロソールおよびチロソール含量(文献値)

文 献	乾燥条件 (オープン)	保存温度 (℃)	抽出溶媒	Hyd (mg/kg)	Tyr (mg/kg)
4	乾燥処理 (詳細不明)	—	60 %エタノール水溶液	860 -1,573	—
5	40 ℃, 3 日間	4	80 %エタノール水溶液: n-ヘキサン= 2:3 (v/v)	891	—
6	60 ℃, 7 日間	-20	NADES	196	136.7
7	50 ℃, 2 日間	—	90 %エタノール水溶液	49,300 -55,100	—

成分含有量は乾燥試料重量 (kg) 当りで示す

NADES : 塩化コリンとクエン酸をモル比 2:1 で混合し, 30 % (v/v) の水を加えたもの

Hyd : ヒドロキシチロソール, Tyr : チロソール, Ole : オレウロペイン

(4) オリーブ圧搾滓抽出溶液 (マイクロ波処理試料) の HPLC 分析

MW 処理を行った後, 2 週間保存後のオリーブ圧搾滓試料の HPLC 分析を行った. 冷蔵保存試料 (No.7, 9) のクロマトグラムは, MW 条件に関係なく, ヒドロキシチロソール (7.8 分) のピークが小さいものとなった. 冷蔵保存 (No.1) や MW 減圧乾燥 (No.6) におけるクロマトグラムと同様の結果であった. No.8 の試料 (MW 照射 (出力大) 500 W, 2 分, 冷凍 (-20 ℃)) は, ヒドロキシチロソールのピークが大きく, 保存性が高いことが明らかとなった.

ヒドロキシチロソール, チロソールおよびオレウロペインの分析結果を表 6 に示す. 冷蔵保存試料 (No.7, 9) のヒドロキシチロソール含量は低かった.

MW ブランチングを行って酵素を失活した試料 (MW 照射 (出力大) 500 W, 2 分, 冷凍 (-20 ℃)) のヒドロキシチロソール含量と, 単に冷凍保存した試料 (No.2) では, 結果に大きな差はなかった. 強い MW 加熱により酵素が失活したため, ヒドロキシチロソールが有効に残存したものと考えられた.

試料 (No.9, 10) は, 試料自身に含まれる酵素 (β -グルコシダーゼ, エステラーゼまたはリボキシゲナーゼ等) を活性化するために, 弱い MW 照射後, 冷蔵または冷凍保存したものである. 酵素の活性化による成分の増加は得られず, 逆にヒドロキシチロソール含量が低い結果となった. ヒドロキシチロソールがオキシダーゼとの反応によって減少した可能性も考えられるが, 現時点では未検討である.

本研究で用いた試料は熟果であり, オレウロペインは全ての処理試料で検出されなかった. オリーブ果実は, 成長とともに, 含まれるオレウロペイン量が増加し, 緑果で最も多くなる¹⁵⁾. 果実が熟すとともに, β -グルコシダーゼやエステラーゼの働きにより, その含有量は減少し, 最終的には化学的に加水分解が進むと考えられている. 今回は検討していないが, 総ポリフェノール量と抗酸化性能との関係も課題である.

表 6 マイクロ波処理試料のヒドロキシチロソール、チロソールおよびオレウロペイン含量

条件 No.	処理	処理条件	保存温度 (°C)	Hyd (mg/kg)	Tyr (mg/kg)	Ole (mg/kg)
7	MW 照射	500 W, 2 分	4	125 (418)	260 (868)	N.D. (N.D.)
8	MW 照射	500 W, 2 分	-20	1,120 (3,730)	219 (730)	N.D. (N.D.)
9	MW 照射	100 W, 30 秒	4	66 (218)	229 (763)	N.D. (N.D.)
10	MW 照射	100 W, 30 秒	-20	599 (2,000)	211 (704)	N.D. (N.D.)

成分含有量は乾燥前試料(kg)当たり（カッコ内は乾燥重量(kg) 当たり）で示す。

Hyd：ヒドロキシチロソール，Tyr：チロソール，Ole：オレウロペイン．N.D.：検出されず

5 結言

オリーブ圧搾滓の乾燥処理，MW 処理を行い，保存 2 週間後の各ポリフェノール含量を HPLC 分析で明らかにした。

オリーブ圧搾滓の抽出溶液には，主にヒドロキシチロソールとチロソールが含まれており，オレウロペインを含むその他のポリフェノール成分は認められなかった。

冷蔵による保存では，いずれも圧搾滓中のヒドロキシチロソール含量が著しく減少した．冷凍保存においても，MW 減圧乾燥（No.6）および弱い MW 照射（No.10）の試料では，ヒドロキシチロソール含量が減少した．単純な冷凍保存（No.2）および MW ブランチング後の冷凍試料（No.8）では，ヒドロキシチロソールが高い含量で保存されていた．また，凍結乾燥（No.3），熱風乾燥（No.4）および MW 熱風乾燥（No.5）による乾燥処理試料についても，ヒドロキシチロソールが保存されており，乾燥前処理による圧搾滓の文献値⁴⁾⁷⁾と比較して高い値であった．ヒドロキシチロソールは，生体内で発生したフリーラジカルによる生体への悪影響を軽減する抗酸化性物質として機能性を有することが知られており¹⁶⁾，ヒドロキシチロソール含量を高く保有した商品開発のためには，圧搾滓の凍結乾燥，熱風乾燥，および MW 熱風乾燥処理が有効であることが明らかとなった．本研究では，冷蔵または冷凍条件によって処理試料を保存したが，室温などのより高い温度で保存した場合，ヒドロキシチロソールを含むポリフェノール成分がどのように変化するかについては，今後の課題である。

謝辞

本研究の実施に当たり，オリーブ圧搾滓を提供していただいた(株)瀬戸内オリーブ 蓮井平記氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 香川県統計情報データベース「うどん県統計情報コーナー（「オリーブ」の収穫量）」
- 2) 柴崎博行，藤澤浩子，八木利枝：香川県産業技術センター研究報告，11，86-87 (2010)．
- 3) 山下正夫ら：香川県産の農水産物を活用した機能性食品の開発について，公益財団法人かがわ産業支援財団研究報告，47-60 (2012)．
- 4) Habibi H., Mohammadi A., Farhoodi M., Sahar J.: Application and optimization of microwave-assisted extraction and dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid

- chromatography for the determination of oleuropein and hydroxytyrosol in olive pomace. *Food Anal. Methods*. **11**, 3078-3088 (2018).
- 5) Pérez-Serradilla J.A., Japon-Lujan R., de Castro M.L. : Simultaneous microwave-assisted solid-liquid extraction of polar and nonpolar compounds from alperujo. *Anal. Chim. Acta*. **602**, 82-88 (2007).
 - 6) Panic M. et al. : Ready-to-use green polyphenolic extracts from food by-products, *Food Chem.* **283**, 628-636 (2019).
 - 7) Xie P. et al. : Enhanced extraction of hydroxytyrosol, maslinic acid and oleanolic acid from olive pomace: Process parameters, kinetics and thermodynamics, and greenness assessment, *Food Chem.* **276**, 662-674 (2019).
 - 8) Yanik D. K. : Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace, *LWT Food Sci. Technol.* **77**, 45-51 (2017).
 - 9) Kostas E. T. et al. : Microwave pyrolysis of olive pomace for bio-oil and bio-char production, *Chem. Eng. J.* **387**, 123404 (2020).
 - 10) Elalami D. et al. : Mild microwaves, ultrasonic and alkaline pretreatments for improving methane production: Impact on biochemical and structural properties of olive pomace, *Bioresour. Technol.* **299**, 122591 (2020).
 - 11) International Olive Council : Determination of the biophenols in olive oils by HPLC, COI/T.20/Doc No.29, November 2009.
 - 12) (独) 国際協力機構, エコステージエンジニアリング(株) : モロッコ国 油温減圧式乾燥機の導入によるオリーブ搾油粕の資源化のための案件化調査 業務完了報告書, p.10 (2018).
 - 13) 折笠貴寛ら : ニンジンの最適ブランチング処理法の検討に向けた品質および物理的特性の測定, 農業食料工学会誌, **79**, 122-130 (2017).
 - 14) Wang C. et al. : Assessment of different blanching strategies on quality characteristics and bioactive constituents of *Toona sinensis*, *LWT Food Sci. Technol.* **130**, 109549 (2020).
 - 15) Ramirez E. et al. : Oleuropein hydrolysis in natural green olives: Importance of the endogenous enzymes, *Food Chem.* **206**, 204-209 (2016).
 - 16) 千場智尋 : 植物ポリフェノール含有素材の開発, CMC, 195-196 (2007).

発 行	(公財)かがわ産業支援財団 地域共同研究部 〒761-0301 香川県高松市林町2217番地43 TEL 087-869-3440 FAX 087-869-3441 E-mail: rist@kagawa-isf.jp ホームページ: https://www.kagawa-isf.jp/rist//
発行日	令和3年2月

本誌から転載・複写する場合は、かがわ産業支援財団の許可を得てください。