

公益財団法人かがわ産業支援財団

地域共同研究部年報

令和4年度



公益財団法人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の強化、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、知的財産活用など企業の多様な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、令和2年からの新型コロナウイルス感染症の影響のみならず、昨年からのウクライナ情勢など国際情勢の変化、急激な円安に伴うエネルギー価格や原材料価格の高騰にも大きな影響を受けている県内企業に対する相談支援にも取り組んできました。引き続き、香川県をはじめ関係機関と連携協力し、県内のスタートアップ企業や事業の継続・回復に前向きに取り組む企業も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（RIST かがわ）では、その特長的な保有技術である超臨界流体技術やマイクロ波技術、また環境関連技術等を活用し、調査・研究、共同開発研究、開発可能性調査研究、受託研究、技術指導実験を行うとともに、保有研究施設・機器の一般開放などにより、県内企業の研究開発や事業化・商品化を支援しています。また、本県産業の主要産業の一つである食品分野において、その基幹産業である「冷凍食品産業」における技術向上や、健康志向に対応し魅力や競争力のある「機能性食品開発」を支援するため、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技術等の情報提供に努めています。加えて、機能性表示食品については、消費者庁への届出支援も行っているほか、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を行うなど、効果的、効率的な支援にも努めているところです。

ここに、令和4年度の地域共同研究部年報（業務報告及び研究報告）を取りまとめましたので、ご高覧いただければ幸いに存じます。

今後とも、地域共同研究部においては、地域産業の振興・発展に貢献するため、これまで蓄積してきた技術やノウハウの活用により当財団研究部門としての機能を最大限に発揮し、県内企業の研究開発・新商品開発等の支援に取り組んでまいりますので、皆様のより一層の御理解と御協力をお願い申し上げます。

令和5年6月

公益財団法人かがわ産業支援財団
理事長 近藤 清志

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	4
1-4 業務概要	4
1-5 職員	5
1-5-1 職員の配置状況	5
1-5-2 職員名簿	5
2. 研究開発事業	6
2-1 調査・研究	6
2-2 開発可能性調査研究（F S）	7
2-3 受託研究	7
2-4 産業財産権（特許）	7
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	12
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 外部発表	14
4-6 講師・審査員等派遣	14
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	29
6-1-4 装置の開発事例	30
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	32
6－2－2	開発可能性調査研究（F S）	32
6－2－3	受託研究	33
6－2－4	技術相談・技術指導実験	34
6－2－5	機器開放	34

[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（Ⅳ） ーセルロース混合ポリエチレンの強度に及ぼす混練条件の影響ー 主席研究員 中西 勉	39
2	加圧熱水反応・抽出による食品成分の抽出利用技術に関する研究 ーオリーブ果実圧搾滓からの総ポリフェノール，ヒドロキシチロソール， 及びチロソールの抽出ー 主席研究員 中西 勉	49

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：STZ）」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

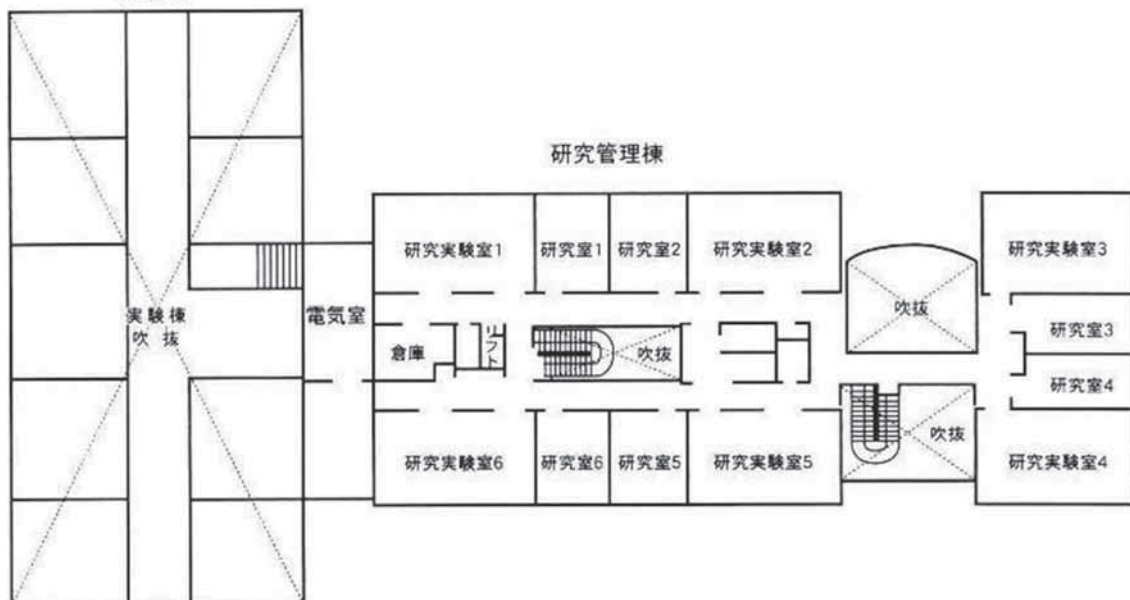
- (1) 所在地 香川県高松市林町 2217 番地 43（香川インテリジェントパーク内）
- (2) 敷地面積 5,000 m²
- (3) 建物の概要

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。

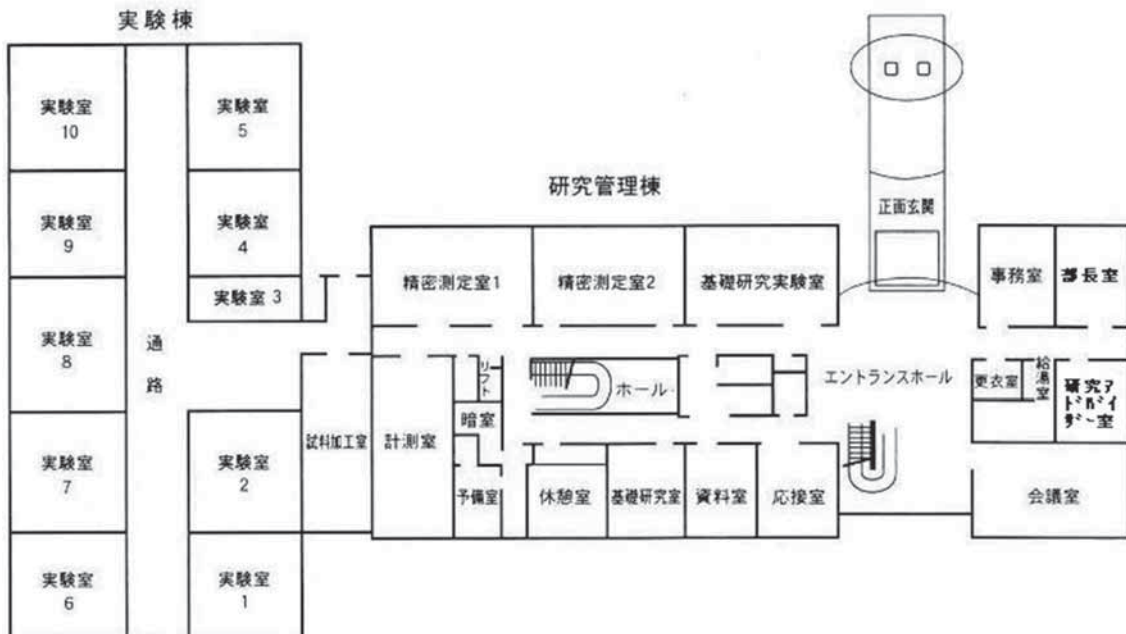
施設	構造	建築面積 (m ²)	延床面積 (m ²)
研究管理棟	鉄筋コンクリート造 2 階建	1,049	1,952
実験棟	鉄骨造平屋建	687	687
合 計		1,736	2,639

＜平面図＞

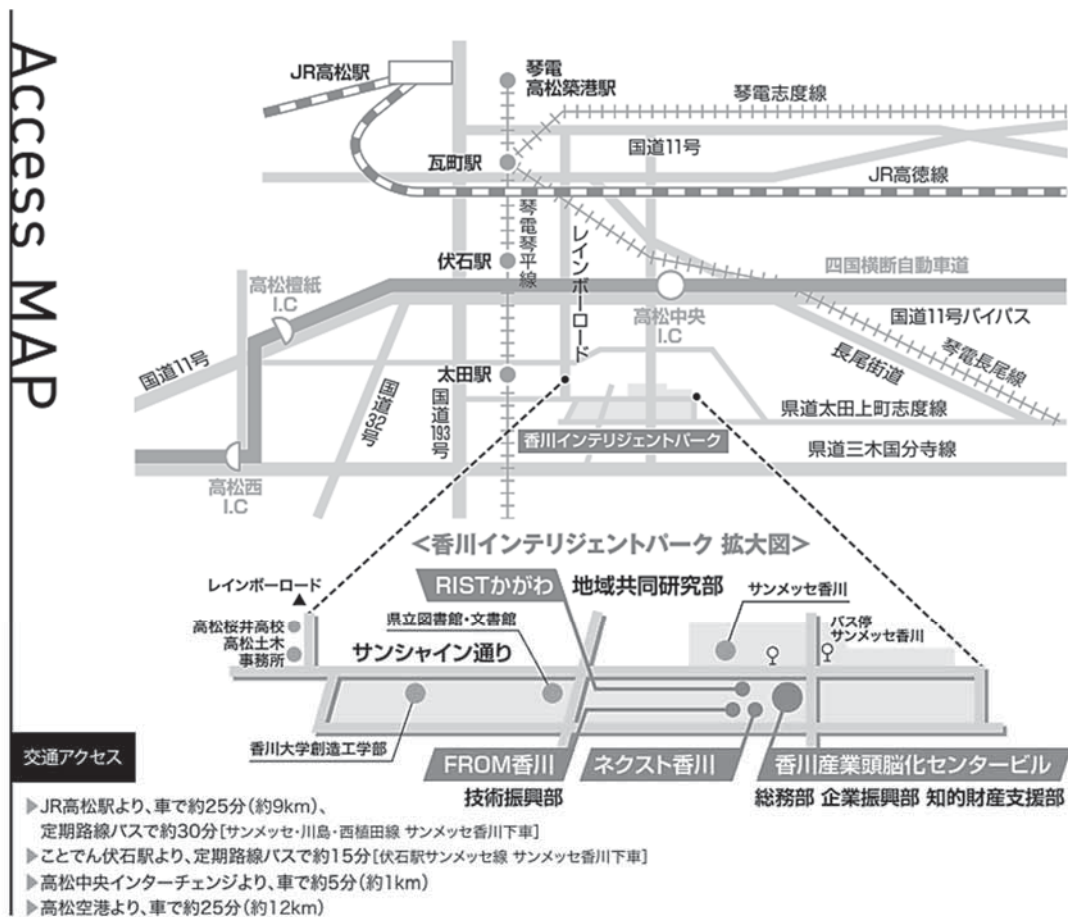
実験棟



実験棟

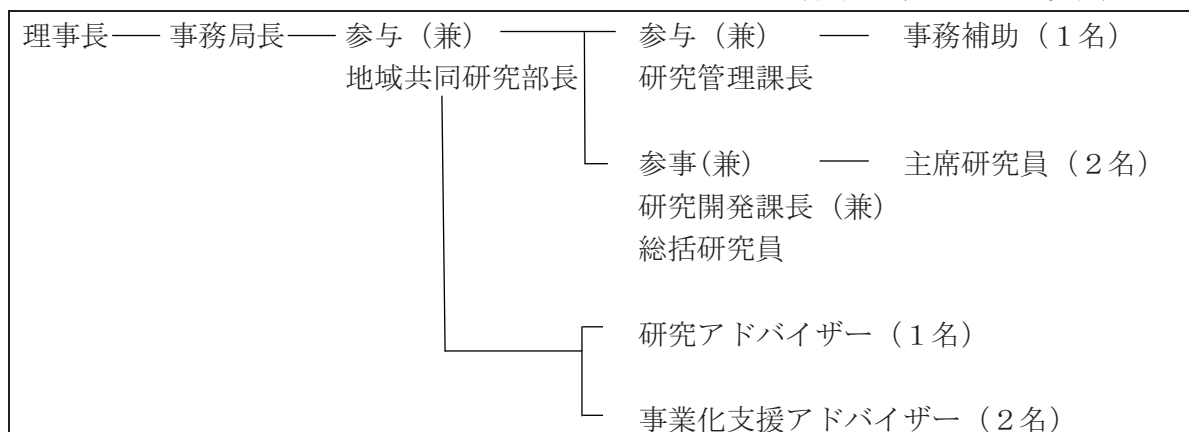


<アクセス図>



1－3 組織

(令和5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4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）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5年3月31日現在）

区分	事務	技術	計
参与（兼）地域共同研究部長		1	1
参与（兼）研究管理課長	1		1
参事（兼）研究開発課長（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		1	1
事業化支援アドバイザー		2	2
計	2	7	9

1-5-2 職員名簿（令和5年3月31日現在）

所 属	職 名	氏 名	備 考
地域共同研究部	参与（兼）部長	末澤 保彦	
研究管理課	参与（兼）課長	西川 敏博	
	事務補助	岡本 恭子	
研究開発課	参事（兼）課長（兼）総括研究員	中原 理栄	
	主席研究員	中西 勉	
	主席研究員	朝日 信吉	
	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 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 (IV) ーセルロース混合ポリエチレンの強度に及ぼす混練条件の影響ー 2 加圧熱水反応・抽出による食品成分の抽出利用技術に関する研究 ーオリーブ圧搾滓からの総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールの抽出ー	主席研究員 中西 勉	1 超臨界炭酸ガス処理により得られたアセチル化 CMF のフィルムや部材への利用をめざしている。今年度は、環境への樹脂の流出削減をめざし、CMF による樹脂の代替を検討した。ポリエチレン (PE) の 30% を CMF で代替した材料は、PE のみと比べて弾性率が 1.4 倍大きくなった。PE の使用量を CMF 代替で削減するとともに、強度が高まることを確認した。なお、複数の県内企業からは、CMF の混合率の更なる増加 (50% を超える) と、CMF 混合材料の物性のバラツキの削減が課題であるとの意見を得た。次年度は、51% 代替を検討する。 2 オリーブ圧搾滓からの抗酸化性物質の加圧熱水抽出処理を行った。今年度は、室温から 280℃ 迄の範囲で処理した結果、200℃ を超えると、総ポリフェノール含有量が増加した。今後は、処理条件の更なる最適化を検討する。
B	マイクロ波 (MW) 技術 応用研究 MW 照射処理による水産加工品の高品質化製品開発支援」 (1) MW 照射による焼魚風食品の開発 (2) MW 照射処理と既存技術を融合した魚骨脆弱化製品の開発	主席研究員 朝日信吉	(1) 本研究を提案してきた県内企業と共同で、調味液塗布を行った生魚切り身の MW 加熱による焼き魚調理技術を開発している。魚切り身には、MW 調理によって魚皮に十分な焼き目がつき、調理後もジューシーさを保つことができている。容器には、MW 調理時に切り身の破裂による汚染防止のための形状・材質を備えたものを開発している。今後も、商品化に向けた技術支援を行っていく。また、容器について、共同開発している県内企業との共同特許出願を検討中である。 (2) 当該製品は、魚骨による危害の防止とカルシウム摂取食品として付加価値化をめざしている。本研究では、イワシ魚骨を対

			象サンプルとし、酸（酢酸、クエン酸、および乳酸）浸漬処理後の冷凍状態での MW 照射処理による脆弱化を試みた。MW 照射試料では、機器測定では若干の脆弱化が認められたが、素手による官能検査では脆弱化が認められなかった。 次年度は、イワシの MW 照射による加熱調理を行い、脆弱化を検討する。
--	--	--	---

2-2 開発可能性調査研究（F S）

種別	研究テーマ	参加企業
F S II	再生可能エネルギー普及促進に関する研究開発	1 社（県内企業）

2-3 受託研究

0 件

2-4 産業財産権（特許）

平成 11 年度から令和 3 年度までに、103 件の特許出願を実施しており、この内 38 件が登録特許となっている。

令和 4 年度では、2 件が出願審査請求中であるとともに、実施予定のない 2 件の特許放棄を行い、登録特許は 3 件となった。

これまでの特許出願等の状況は次のとおりである。

①出願件数	②特許登録数	③権利放棄数	登録特許保有数(②-③)
103 件（0）	38 件（0）	35 件（2）	3 件

※（ ）内は令和 4 年度の件数

(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4年度					2
令和3年度				0	1
令和2年度				1	2
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	12	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	13	5	8	2	
平成15年度	10	4	6		
平成14年度	13	9	4		
平成13年度	10	8	2		
平成12年度	16	3	13		
平成11年度	3		3		
合 計	103	37	66	38	35

(2) 令和4年度登録特許

0件

(3) 登録及び出願中の産業財産権

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
ゴマ由来の水熱処理抽出物の製造方法	H29. 4. 7 特許第 6120531 号	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 特許第 6329658 号	かがわ産業支援財団 かどや製油(株)	中西 勉
マイクロ波乾燥藍葉、その製造方法およびその用途	R3. 1. 19 特許第 6826397 号	かがわ産業支援財団 四国計測工業(株)	朝日信吉

②審査請求中特許 公開 2 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 4 年度は、かがわ機能性食品等開発研究会の事業として、シンポジウムを開催し、機能性食品等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した。

かがわ機能性食品等開発研究会第10回シンポジウム	○日時 令和4年9月7日（水）13：30～16：20 ○場所 香川産業頭脳化センター（2階）一般研修室 ○講演 『講演1』 【演題】身近な農水産資源を活用した食品機能の開発研究 【講師】国立大学法人 香川大学 農学部 教授 田村 啓敏 氏 『講演2』 【演題】アルロース（プシコース）の食品への利用および機能性表示食品の開発 【講師】松谷化学工業株式会社 研究所第一部 機能性素材グループ 主任研究員 北川 真知子 氏 『事例発表①』 【演題】おなかの調子を整えるのり佃煮 【発表者】安田食品工業株式会社 取締役専務 藤本 伸一 氏 『事例発表②』 【演題】「ギャバ入り減塩しょうゆ豆」の開発 【発表者】大西食品株式会社 代表取締役社長 細谷 誠 氏 ○参加者 48名
---------------------------------	--

3-1-2 機能性表示食品届出支援

平成27年6月に設置した新機能性表示食品開発相談センターでは、消費者庁への機能性表示食品届出について、令和4年度は届出書類作成等支援業務を12社14件受託し、7件の届出支援を行い、2件の届出が完了した。それらとともに、機能性表示食品開発・届出に関する相談業務（令和4年度相談件数：393件）を行った。

また、令和3年度に届出支援した8件は、令和4年度に新たに1件の届出が完了し、合計6件の届け出が完了し、合計5商品（5企業）が発売開始となった。これにより、県内企業等の届出商品は今回の商品を含めて36件となり、うち相談センターが支援した県内企業の機能性表示食品届出数は22となった。

【新機能性表示食品開発センターが支援した機能性表示商品（令和４年度）】

商品名	讃岐のオリーブ 新漬けおこわ	ギャバ入り 減塩しょうゆ豆	瀬戸内ブランド パインペアー農園の マルベリー（桑の実）
事業者名	（株）夢葉房 たから	大西食品（株）	松熊工業（株）
届出日	令和４年 ２月７日	令和４年 ２月２３日	令和４年 ４月１日
機能性 関与成分	大麦β－グルカン	GABA（ギャバ）	GABA（ギャバ）
表示する 機能性	食後血糖値の 上昇抑制機能	・ 血圧低下機能 ・ 一時的な精神的ストレ スや疲労感の緩和機能	血圧低下機能
商品写真			
商品名	あらん （生卵）	釜揚げいりこ	
事業者名	（有）高島産業	（株）伊吹島 プロジェクト	
届出日	令和４年 ４月２１日	令和４年 ６月２１日	
機能性関与成分	ルテイン	DHA・EPA	
表示する 機能性	網膜（黄斑部）色素 の増加機能	血中の中性脂肪を 低下させる機能	
商品写真			

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 4 年度は、かがわ冷凍食品研究フォーラムの事業として、第 10 回シンポジウムを開催し、県内の冷凍食品を製造する企業等の研究開発や商品開発の取り組みを支援した。

区分	内容等
かがわ冷凍食品研究フォーラム第 10 回シンポジウム	○日時 令和 4 年 11 月 17 日（木） 13：30～16：30 ○場所 三豊市文化会館マリンウェーブ（2 階） 会議室 ○講演 【演 題】ポストコロナの企業価値を高める競争優位戦略 —高次機能及び栄養科学の視点から— 【講 師】香川短期大学 名誉教授 竹安 宏匡 氏 ○情報提供 【演 題】省エネの進め方と省エネ診断事例 【発表者】一般財団法人省エネルギーセンター エネルギー使用合理化専門員 松木 直哉 氏 ○事例発表 【演 題】ローカルフードバリューチェーンをふたたび 【発表者】株式会社キョーワ 代表取締役 加地 正人 氏 ○参加者 47 名

4. 相談・指導等業務

4-1 技術相談

超臨界流体技術及びマイクロ波技術並びに機能性食品開発等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 4 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	訪 問	電 話	メー ル	その他	
33 件	301 件	94 件	114 件	7 件	77 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4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
	1 (県内企業 1、県外企業 0)	1

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、超臨界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4年度利用件数：49件）令和4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	延利用単位
I-3	高温高圧リアクター	201 時間
I-5	マイクロ波反応装置	8 時間
II-1	走査電子顕微鏡	25 時間
II-2	ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）	84 時間
II-5	フーリエ変換赤外分光光度計	91 時間
II-10	分光光度計	2 時間
III-2	恒温器	3 時間
III-3	凍結乾燥機	134 時間
III-8	処理用実験室	2 半日

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）できるように、機器利用講習会を毎年開催している。令和4年度は、令和3年度に地域共同研究部（RIST かがわ）で更新したフーリエ変換赤外分光光度計（型式：IRTracer-100）の座学及び実習を行った。

- 【日 時】 令和4年7月1日（金）
【場 所】 R I S T かがわ
【講 師】 株式会社島津製作所 分析計測事業部
主任 祖父江 和樹 氏

【参加者】 午前の部：6名、午後の部：6名

機器の測定原理及び測定手法等の説明後、参加者全員が実機を使って、粉体や液体の測定実習を行った。また、参加者が持参したサンプルを測定し、解析ソフトを使ったサンプルの同定を実施した。

参加者からは、社内の研究開発や品質管理で課題となっている検出限界等についての質問もあり、本装置による新たな測定の可能性が実感できた。

4-5 外部発表

地域共同研究部の保有技術である超臨界流体技術及びマイクロ波処理技術等の普及を図るため、県内企業等を対象とした香川県産業技術センター研究成果発表会で2題を発表した。

区 分	内 容 等
令和4年度研究成果発表会	○日 時：令和4年6月10日（金） ○場 所：香川県産業技術センター ○発表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 ― アセチル化セルロース粉末の混合によるポリエチレンフィルムの高強度化 ― 発表者：主席研究員 中西 勉 ○発表2：オリーブオイル抽出液の加水分解によるオリーブポリフェノール成分量と総ポリフェノール量および抗酸化活性との相関関係 発表者：主席研究員 朝日 信吉

4-6 講師・審査員等派遣

県関係及び各種団体が行う審査会・研修講座等の委員会、講師、調査員等として、職員を派遣した。

会 名	主 催	用 務	期 日	派遣先	派遣者
第29回超臨界流体研究委員会	繊維学会超臨界流体研究委員会	講師	令和5年 3月7日	大阪市	中西 勉
小豆島地区しょうゆ品評会	小豆島醤油組合	審査員	令和4年 6月6日	小豆島町	末澤保彦
醤油 JAS 格付検査	香川県醤油工業協同組合	検査員	令和4年 4月12日 5月10日	坂出市	末澤保彦

			6月14日 7月12日 8月9日 9月14日 10月12日 11月9日 12月13日 令和5年 1月10日 2月14日 3月14日		
醤油 JAS 認証工場調査	一般財団法人 日本醤油技術 センター	調査員	令和4年 11月9日 11月11日 令和5年 2月27日 3月6日 3月16日	琴平町・他 高松市 小豆島 高松市・他 小豆島	末澤保彦
環境配慮モデル 認定審査委 員会	香川県 環境政策課	審査員	令和4年 10月26日 12月19日	丸亀市 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	令和4年 8月31日 10月6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新分野進出等のための商品・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4年度前期採択事業（7件）

令和4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、審査の結果、7社が採択され、事業開始手続、進行状況の確認（中間検査）を実施した。

企 業 名	事 業 内 容
株式会社一	庵治石を再活用したアーティスティック香炉の開発
セトラスホールディングス株式会社 (旧協和化学工業株式会社)	日本初、純国産シーアスパラガス（アッケシソウ）の通年栽培システムの開発
有限会社シティング	マグネットを使った高気密玄関引き戸の開発
徳武産業株式会社	歩行安定のための機能性ホルダーの改良・開発
丸島醤油株式会社	しぼりたて醤油を楽しむ 樽型もろみ絞りセット製作
株式会社まんでがん	香川県の逸品かしわバター 製品開発
株式会社レガン	e スポーツ市場進出の為の新商品開発

<新分野等チャレンジ事業の実施による令和4年度発売開始商品>

丸島醤油株式会社

「しぼりたて醤油を楽しむ 樽型もろみ絞りセット制作」（令和4年度事業）で実施した。

令和5年2月13日に醤油もろみのしぼりたてを楽しむ「ぼ樽(ぼたる) もろみ搾りセット」を発売開始した。



丸島醤油 HP より

6. 参考資料

6-1 研究成果の事例

6-1-1 主な製品化事例

	オリーブ葉由来エキス オリーブ葉から人にやさしい加圧熱水抽出法による抗酸化性など様々な機能性を有するヒドロキシチロソールを主成分としたエキス。 超臨界流体技術の一つである加圧熱水抽出法の技術指導、機器利用、情報提供等で支援した。(令和4年度開発) 【大倉工業(株)】
	美顔ジェル 伊予柑の有効成分を含むオリーブオイルを配合した美顔ジェル。 伊予柑オリーブオイル(当部との共同開発素材)を配合して、旧製品をリニューアルしたもの。伊予柑オリーブの添加により、旧製品よりも古い角質や毛穴汚れを取り除きやすくなった。(令和2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。
	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。

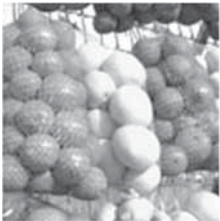
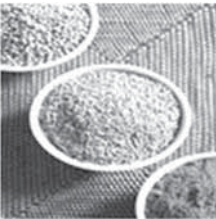
	【男性向け】藍染め石けん 「もののふ」 藍色工房の「藍染め石けん」シリーズ中、最も多くアイエキスを配合し、汗ばみやすい男性の肌をスッキリと洗い上げながらも、程よく肌をいたわる石けんです。（平成 30 年度発売） 【(有)藍色工房】 ○技術指導実験等により、藍生葉中のインジカン、トリプタントリン等の機能性成分の最適量となる条件を指導した。
	蒸らしてデリシャス 破裂を避ける切り目を入れないで、包装状態のままレンジ調理できる県内メーカーの発泡フィルムを利用した冷凍調理食品用機能付スタンドパウチです。 （平成 29 年度発売） 【(株)北四国印刷】 ○ORIST かがわの超臨界発泡フィルム調査研究結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を一緒に搾り、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した。

	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 (合同会社さあかす)】 ○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 50g	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。(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㈱】 ○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、製造販売を開始した。

	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した。

	柔らか介護食 素材の色・形・味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ブタンスリンなどの抗菌成分を利用した石鹸。 （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。
--	--

	K568(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。
---	---

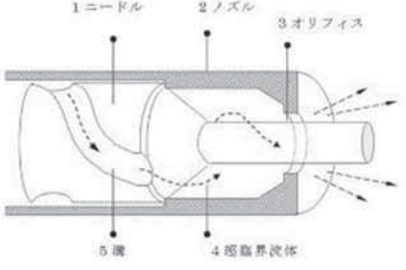
	マイクロ波反応装置(μリアクター) 基礎的な実験用の簡易型マイクロ波反応装置。 （平成 17 年度発売） 【四国計測工業(株)】 ○迅速で均一反応促進効果のある省エネルギー型の反応装置を共同で開発した。
---	--

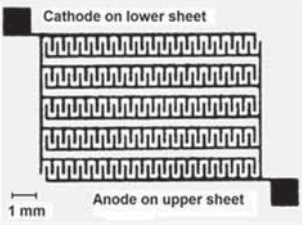
 青森産 にんにく 使用 180g	ガーリックオイル ニンニクに含まれる機能性成分を、オリーブオイル中に低温抽出したオイル (平成 17 年度発売) 【(有)井上誠耕園】 ○機能性成分を低温抽出したガーリックオイルオリーブオイルの技術開発を指導した。
--	--

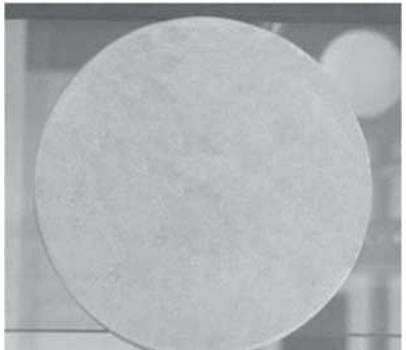
6-1-2 プロセス開発事例

 未反応 メタノール BDF グリセリン マイクロ波－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－固体触媒」を用いた 廃食用油の BDF 化技術 ○マイクロ波－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 を合成する技術である。 ○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 の製造が可能になる。 ○J S T 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。
--	--

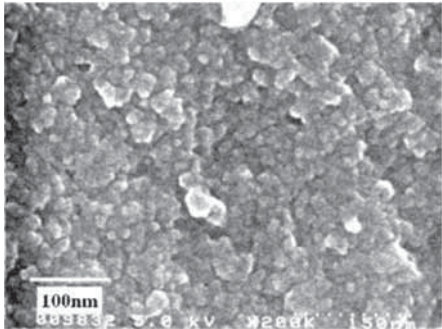
 フレーバーオイル A, B : 予柑 C, D : ポンカン	柑橘成分入りオリーブオイル ○オリーブと柑橘を別々に圧搾して混合したオイルよりも柑橘由来の有効成分が多く含まれている。 ○食品はもちろんのこと化粧品としても製品化が可能になる。 ○開発可能性調査研究、受託研究で実施した。
--	---

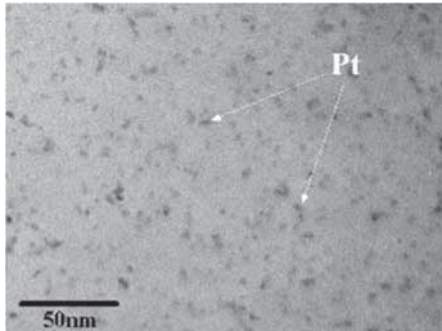
 クリアランスノズル	亜臨界あるいは超臨界流体噴射用ノズル (クリアランスノズル) ○超臨界急速膨張法に用いるノズルで、通常のノズル穴にニードルを貫通させ、その空隙より噴射するもの。 ○断面積が大きく大量の微粒子製造に適する他、目詰まりにも強いという特徴がある。 ○新分野展開技術研究開発事業(16年度県補助事業)で開発し、JSTの産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージで試作機を開発した。
--	--

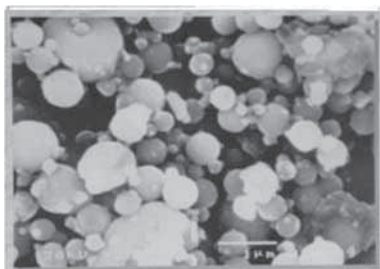
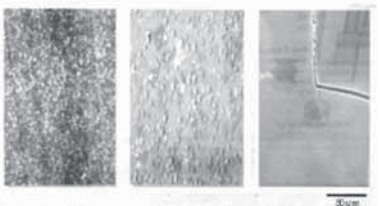
 試作微小電池	超臨界パターニング技術による微小電極 及び微小電池の創製 ○超臨界 CO₂ パターニング (SCAP) 技術により、数十 μm の微細構造や 100 μm 程度の微小 Li 二次電池の形成が可能になる。 ○JSTの平成 18 年度シーズ発掘試験での成果である。
--	---

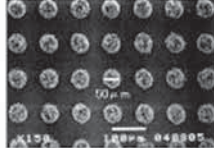
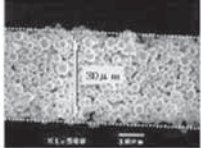
	ケイ酸カルシウム系建材の 省エネルギー成形法 ○水酸化ナトリウムを添加した後、マイクロ波を照射することによって、開放系水蒸気雰囲気下、数分～数十分で、高強度で寸法安定性を有するケイ酸カルシウム系建材を成形する技術である。 ○セメントを配合せず、オートクレーブを使用しないことから、省エネルギー化（従来法：180℃、12時間）が図られ、連続製造も可能である。 ○地域コンソーシアム研究開発事業(平成 13 年度終了)での産学官の共同開発及び自主研究の成果である。
---	---

	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である。 ○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。

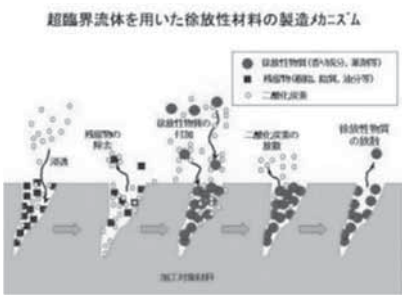
	高表面積ナノ白金担持活性炭の製造技術
	○固体高分子形燃料電池の実用化のために必須の、高性能触媒である白金活性炭複合材料の製造技術である。 ○比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、粒径 5nm 以下の白金を 10% 担持した活性炭の調製が目標である。 ○超臨界二酸化炭素吸着法及びマイクロ波焼成法を用いて、白金化合物利用率 97% 以上で、5nm 以下の白金粒子を均一に担持し、目標とした活性炭複合体が生成した。

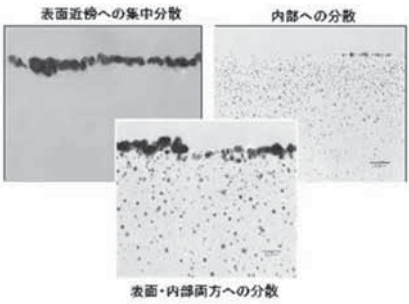
	急速膨張法による材料創製技術
 酸化チタンの球状微粒子  酸化チタン 酸化スズ シリカ/チタニア 各種酸化物薄膜 (ガラス基盤上に形成)	○超臨界二酸化炭素中に溶解させた金属アルコキシドを急速膨張法で噴霧させることにより、 (1) 均一微粒子の創製 (2) メッシュへのコーティング (3) 均一な薄膜、厚膜の創製 などを行う技術である。 ○「均一微粒子の創製技術」は、μm オーダーの均一サイズの球状微粒子を創製することが可能である。 ○「メッシュへのコーティング技術」は、複雑な形状基盤へのコーティングが可能で、新規触媒などの創製に活用できる。 ○「均一な薄膜、厚膜の創製技術」は、有害な有機溶媒を用いることなく、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。

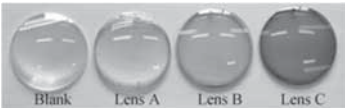
	超臨界急速膨張法による 微細パターンニング技術
100 μm ピッチ、直径 50 μm の半田バンプ  線幅 30 μm の 半田パターンニング   	○超臨界二酸化炭素中に分散させた金属微粒子のマスクをとおして基板上に噴射し、パターンニングを行う技術である。 ○粒子の凝縮のない状態で均一コーティングができるため、直径 50 μm のはんだバンプや線幅 30 μm のパターンニングが可能である。 ○二酸化炭素に不溶な微粒子によるパターンニングが可能であり、プリント基板への配線のほか、スクリーン印刷の代替技術や水素ガスセンサー、導電材、圧電体、光触媒等への応用が可能である。 ○県内企業と共同開発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

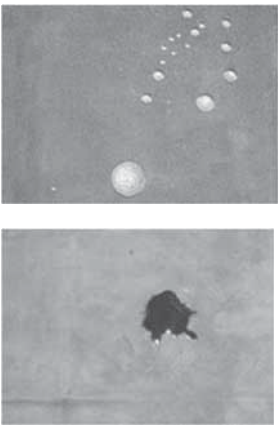
	電磁波吸収炭素繊維の製造技術
	○マイクロ波一水熱法により、炭素繊維上にフェライト（金属酸化物）を迅速にコーティングする技術である。 ○これまで未開発であった広帯域（30MHz～60GHz）の電磁波を遮断する効果のある電磁波吸収材であり、建築建材や電子機器等の幅広い分野での利用が可能である。 ○地域コンソーシアム研究開発事業（平成13年度終了）での産学官の共同研究の成果である。

	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。

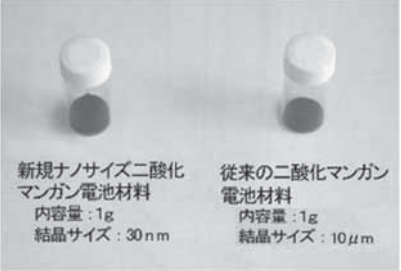
	撥水性を付与した天然皮革製品の製造技術
	○超臨界流体注入法による皮革素材への撥水剤の注入技術で、撥水性の向上とその持続性に優れている。 ○手袋・バッグ・靴等の天然皮革製品や加工用素材に撥水性を付与する製造方法である。 ○皮革素材内部へ撥水成分を注入可能です。 ○JAPAN ブランド育成支援事業で、県内商工会からの受託研究成果である。

作製例(TiO₂光触媒) アセチレンブラック + チタンテトラクロライド ↓ 混合、加熱 100℃以上 TiO₂ナノ結晶 ○優れた光触媒特性 作製例(β-MnO₂/Cナノ複合正極材料) アセチレンブラック + 酢酸マンガネン ↓ 混合、加熱 120℃以上 β-MnO₂/Cナノ複合化合物 ○優れた電子伝導性 ○優れた充放電特性	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。
---	---

PUR 分解生成物	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

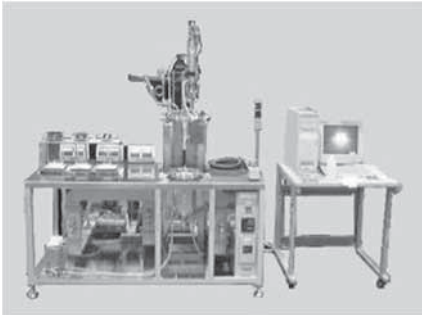
ポリマー電解質	リチウムイオン電池用固体電解質 ○小型化された電気製品に大量の需要が見込まれるリチウムイオン電池用のポリマー(固体)電解質(現状：ゲル状電解質)を製造する技術である。 ○県外企業との共同研究及び課題対応新技術研究開発事業により、実用化レベルの充放電特性を有する素材を開発した。
--	--

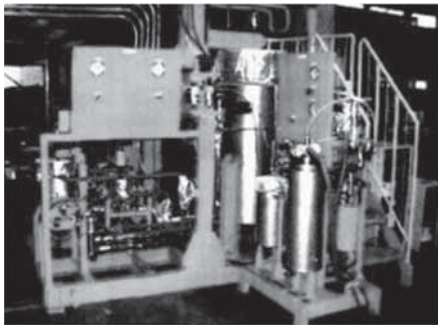
 新規ナノサイズ二酸化マンガン電池材料 内容量: 1g 結晶サイズ: 30nm 従来の二酸化マンガン電池材料 内容量: 1g 結晶サイズ: 10μm	リチウムイオン電池用正極材料 ○有害性の高い希少金属であるコバルトの代替材料として、資源的に豊富で安全性の高いマンガンを使用して正極材料を製造する技術である。 ○結晶サイズが 30nm (従来の電池材料の約 300 分の 1) で、充放電ロスが少ない単結晶微粒子の正極材料である。 ○この正極とポリマー電解質とを一体化した高性能の電池を作製することが最終目標である。
---	---

	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。
---	---

	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。

	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。

	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、半導体ウエハーを洗浄・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」、のほか「開発可能性調査研究（F S）」、「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。

令和3年4月1日に、STZ 構想の廃止に伴う STZ 関連事項の削除、内容や負担額等について各要綱を以下のとおり改定した。

6-2-1 共同開発研究

産学官が共同で実施する開発研究であり、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。

共同開発研究の内容及び必要経費は次のとおり。

区分	内容	
研究期間	1～3年程度	
参加企業負担金 （消費税等別）	運営管理費	県内企業：100万円以上／年
		県外企業：200万円以上／年
研究指導者	研究指導者の選任は財団と企業が協議して決定する。	
研究員	財団の研究員（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者）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。（常駐は必要としない）。 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なる。	

6-2-2 開発可能性調査研究（F S）

（試作・新商品開発研究を行う場所を提供する）

企業の皆様方に実験・測定・研究する場所を提供する開発可能性調査研究（F S）制度。

RIST かがわの研究室・実験室や実験棟実験室（1室）を専用で使用できるとともに、施設内にある高温高压流体設備、マイクロ波反応装置等の実験設備及び分析・測定機器が利用できる。

(1) F S I <研究・実験機器、実験室等を月 5 日以内で使用する調査研究>

区分	内容	
参加企業負担金 (消費税等別)	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/日程度の技術指導及び相談に応じる。	
実験機器の使用	①研究棟研究室・実験室、実験棟実験室が専用使用できる。 ②RIST かがわの保有する実験設備・分析機器等が使用できる。 ③実験棟実験室に利用者独自の実験設備を持ち込んで研究することができる。(ただし、③の実験設備の持込は利用日のときだけで常時置くことはできない。) 使用日程については、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なる。	

(2) F S II <研究・実験機器、実験室等を最大 1 年間使用する調査研究>

区分	内容	
参加企業負担金 (消費税等別)	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/日程度の技術指導及び相談に応じる。	
実験機器の使用	①研究棟研究室・実験室、実験棟実験室が専用使用できる。 ②RIST かがわの保有する実験設備・分析機器等が使用できる。 ③実験棟実験室に利用者独自の実験設備を持ち込んで研究することができる。	
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している。

「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 10%）」の合計額（消費税等別）とする。

なお、基本単価は次のとおりです。

区分	基本単価（円／時間）	消費税等別
県内企業	4,800 円	
県外企業	9,600 円	

6－2－4 技術相談及び技術指導実験（アタリ実験）

高温高圧流体技術やマイクロ波技術等に関心のある企業等に対し、技術力の向上や当財団との共同研究に向けた支援を行なうため技術相談を実施している。

◆ 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。

◆ 技術指導の実施期間

技術相談の実施期間は1ヶ月以内とし、技術相談に伴う実験（いわゆる「アタリ実験」）を実施する。

◆ 相談結果の活用

相談結果の活用については、開発可能性調査研究型プロジェクト、共同開発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。

◆ 技術指導費

最初の1試料に限り、アタリ試験対応を行う。

アタリ実験に要する経費（基本料＋試験材料費・燃料費）は申込者の負担となる。

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）、県外企業が5万円（ただし、中小企業は3万円）。（消費税等別）

基本料は次のとおり。

基本料（1試料当たり、消費税等別）	
県内企業（中小企業）	1万円
県内企業（その他）	2万円
県外企業（中小企業）	3万円
県外企業（その他）	5万円

◆ 産業財産権

技術相談によって得られた産業財産権の取扱いについては、双方が別途協議して定める。

6－2－5 機器開放

◆ 開放機器使用料等改定

令和3年4月1日に開放機器や使用料金等を改定した。

開放機器使用料等一覧表

I. 超臨界・マイクロ波技術開発関係装置（消費税等別）

番号	機器名	用 途	使用単位	使用料金
1	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
2	耐蝕型超臨界 反応試験装置	酸性雰囲気下の高温高压流体 反応	1 時間	900 円
3	高温高压リアクター 装置	高温高压下での抽出注入実験	1 時間	500 円
4	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
5	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
6	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
7	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
8	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
9	その他の開発装置・ 設備	理事長が認める処理等	理事長が定める単位 と額	

II. 物性測定装置、分析装置等（消費税等別）

番号	機 器 名	用 途	使用単位	使用料金
1	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
2	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
3	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
4	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
5	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
6	全有機体炭素計 (TOC)	有機炭素量の測定	1 時間	700 円

7	蛍光X線分析装置	金属元素の非破壊測定	1 時間	600 円
8	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
9	分光測色計	試料の色の測定	1 時間	200 円
10	その他の装置等	理事長が認める機器等	理事長が定める単位と額	

Ⅲ. 処理装置、等（消費税等別）

番号	機 器 名	用 途	使用単位	使用料金
1	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
2	恒温器	恒温・恒湿環境における試料の保存	1 日	800 円
3	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
4	冷凍冷蔵庫	試料の冷凍・冷蔵保存	1 日	800 円
5	送風定温乾燥機	試料中の水分除去・高温乾燥	1 時間	200 円
6	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
7	フリーザー (-40℃)	試料の冷凍保存	1 日	500 円
8	処理用実験室	サンプル等の試作	半日	1,000 円
9	その他の装置等	理事長が認める機器等	理事長が定める単位と額	

以下の業務については、次表の割合を使用料に乗ずる。

区 分		割合 (%)
県内企業	自社の研究開発・品質管理分析業務	100
	営利目的業務	200
県外企業	自社の研究開発・品質管理分析業務	200
	営利目的業務	400

IV. 機器操作指導（消費税等別）

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

消耗品等の経費は含まず、別途負担すること。延長料金等については、担当者に相談すること。

研究報告

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(Ⅳ)

ーセルロース混合ポリエチレンの強度に及ぼす混練条件の影響ー

主席研究員 中西 勉

アセチル化セルロース粉末の混合によるポリエチレンフィルムの高強度化を目的として、アセチル化セルロース粉末とポリエチレンペレットの最適な混練条件を調べた。アセチル化セルロース粉末を10%混合したポリエチレンフィルムの引張強度(試料の破断点における応力と歪)が最も大きくなる条件を調べた結果、設定温度 180 ℃、回転数 80 rpm、混練時間 30 min で混練したときに強度が最も大きくなった。また、DS 値が 0.5~0.6 となるようにアセチル化したセルロース粉末を混合したときに強度が最も大きくなった。その最適条件でアセチル化セルロース粉末の混合率を30%まで増加して調製した混合材料の曲げ強度を評価した結果、未処理のセルロース粉末を30%混合したものに比べて曲げ弾性率が1.4倍高まるとともに、原料ポリエチレンとの色差を小さくおさえることができた。

1 緒言

香川県には、食品や化成品等の梱包に用いるプラスチックフィルムの製造企業が多数ある。これらの企業においては、強度や断熱性等が優れた高機能フィルム製品の開発が進められているが、それとともに、プラスチック製品の廃棄等による環境への負荷を低減するため、プラスチックの使用量削減も進められている。それらの課題解決のためには、表面を親油性に改質したセルロースナノファイバー(以下 CNF と略)を補強材としてプラスチックと複合化して、元のプラスチックの物性を改変するとともに、プラスチックの使用量を削減することが効果的である。

従来の親水性 CNF は、TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical)を触媒にして希 NaOH 水溶液中でセルロース骨格の C6 位の 1 級ヒドロキシ基を選択的にカルボキシ基に変換する方法¹⁾、天然セルロース繊維を懸濁した水を二つのチャンバーから高压で噴出して衝突させる水中カウンターコリジョン法(ACC 法)²⁾などによって親水性 CNF が水中に分散した状態で得られていた。これらをプラスチックの補強材として使用するには水分を除去する必要がある。一方、親油性 CNF の製造技術として、湿式ディスクミルによって竹繊維を機械的に解砕した後にアセチル化あるいはオクタノイル化する方法³⁾など、多くの技術が開発されている。これらの方法では、親油性 CNF は有機溶媒等の反応溶媒中に分散された状態で得られるため、プラスチックの補強材として使用するには CNF 素材の形状を保持した状態で反応溶媒を除去することが必要である。また、あらかじめアセチル化して乾燥したクラフトパルプをプラスチックと熔融混練することによってプラスチックに CNF を分散する方法(京都プロセス⁴⁾)が開発されているが、この方法で用いるアセチル化は液相反応であり、アセチル化したパルプをプラスチックに混練する前に反応溶媒の除去が必要である。

当財団では、上記課題の解決方法として、乾燥状態でかつ結晶性を有するマイクロメートルサイズのセルロース粉末(以下 CMF と略)を用い、既に実用例があり処理が容易なアセチル化反応を選定した。その際、触媒としてピリジン等の有機溶媒を使用せず、アセチル基供与体の無水酢酸の使用量を削減するとともに、反応後のセルロース素材の乾燥等の後処理を最小限に抑えるために、気相雰囲気でのアセチル化反応を行ってきた。そして、プラスチック等の高強度化のために結晶性を保持することが必

要なアセチル化度(DS 値が 1 程度⁵⁾)を目標として研究を行ってきた。

既報⁶⁾において、小型の反応装置(反応槽容積 180 mL)を用いて無水酢酸とセルロース粉末の混合比=28 mL/2.8 g, 反応温度 160 °C, 反応時間 2 h, 圧力 20 MPa の超臨界 CO₂ の存在下において、目標とするアセチル化度(DS 値=0.93)のセルロース粉末を得ることができた。無水酢酸の使用量が 14 mL 以上の条件では、超臨界 CO₂ の添加によってアセチル化の促進効果が認められた。一方で、アセチル化したセルロース粉末は茶褐色を呈する傾向が認められた。目的とするアセチル化度の CMF を得ることができたが、プラスチックに混合してフィルム状にした際に、呈色の面で商品の品質に影響を及ぼす可能性も考えられた。

前報⁷⁾において、アセチル化反応のスケールアップ、及びアセチル化セルロース粉末(以下 AcCMF と略)を混合したポリエチレン(以下 PE と略)の品質評価(変色の有無、及び強度)を行った。大型の反応装置(反応槽容積 3.2 L)を用いて実験した結果、アセチル基供与体の無水酢酸の蒸気と超臨界 CO₂ 条件下で CMF のアセチル化が可能であった。また、超臨界 CO₂ の素材への浸透拡散効果により CMF の内部までアセチル化することが可能であった。そして、AcCMF を 10 %混合した PE は、厚みが 0.1~0.2 mm の範囲でヤング率(引張試験で得られる弾性率)が高くなった。しかし、0.2 mm 以上の厚みのものは AcCMF の混合によって強度はほとんど増加しなかった。これは、AcCMF と PE との密着性が悪かったためと考えられた。AcCMF の混合による PE の変色については抑えることができた。

そこで本研究では、AcCMF を混合した PE の強度をさらに高めることを目的として、AcCMF と PE との親和性向上のための最適な混練条件とアセチル化条件を調べ、その最適条件において AcCMF の混合率を 30 %に増加したときの強度と色の変化を評価した。AcCMF と PE の混合試料の引張試験を行い、前報⁷⁾で用いていた混練条件よりも強度が大きくなる混練条件が明らかになった。さらに、AcCMF を 30 %混合した PE は、CMF を 30 %混合したものに比べて曲げ弾性率が 1.4 倍高まるとともに、原料 PE との色差が小さかったので、それらの結果を報告する。

2 実験

2.1 試料

セルロース粉末(CMF)として結晶性セルロース粉末((株)伏見製薬所製, Comprecel S101 型, 反応溶媒として無水酢酸(富士フィルム和光純薬(株)製, 純度 99.9 %), 及び二酸化炭素(中四国エア・ウォーター(株)製, 純度 99.9 %), ポリエチレンとして低密度ポリエチレン(日生化学(株)提供, 融点 123 °C)を用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 セルロース粉末のアセチル化

反応相容積が 3.2 L の実験装置⁷⁾を用いて CMF のアセチル化を行った。実験手順として、まず初めに CMF 50 g を充てんした試料カゴを反応槽上部に固定し、無水酢酸 500 mL を反応槽下部に添加してから昇温し、所定温度(140~180 °C)に達してから 2 h 反応させ、反応後、室温まで冷却した。超臨界 CO₂ を添加する場合には、圧力 0.5~13 MPa の範囲で行った。室温付近まで冷却した試料を送風乾燥機で 50 °C, 24 h 乾燥させ、供試試料とした。

2.2.2 アセチル化度の評価

アセチル化度(DS 値)は、グルコース単位のアセチル基の置換数として、前報⁷⁾に示した中和滴定により求めた。測定の結果、未処理の CMF の DS 値が 0.2 となった。一方、FT-IR による測定では、アセチル化由来の C=O の赤外吸収(1,750 cm⁻¹~1,735 cm⁻¹に極大を示す吸収)が認められなかった。な

お、本実験で用いた CMF は木材パルプを原料にしており、不純物としてヘミセルロースが含まれている。ヘミセルロースには、酸性を示すカルボキシ基等がわずかに置換されているため、中和滴定によってカルボキシ基等の置換数が DS 値として検出される。従って、未処理の CMF の DS 値 0.2 はアセチル基由来ではなく、ヘミセルロース由来の値と考えられた。そこで、AcCMF の DS 値は、中和滴定で得られた値からブランク値として 0.2 を差し引いて求めた。測定の結果、本実験で用いた AcCMF の DS 値は、0.1～0.9 であった。



図1 小容量加熱混練機(香川県産業技術センター)

2. 2. 3 混練実験

AcCMF 5 g (DS 値=0.6) と PE のペレット 45 g を小容量加熱混練機((株)トーシン製, TDR100-3 型)(図1)に投入し、設定温度を 160 °C, 170 °C, 及び 180 °C, 回転数を 60 rpm, 70 rpm, 及び 80 rpm, 混練時間を 30 min, 60 min と変更して混練サンプルを作製した。

2. 2. 4 試験片の作製

引張試験用試験片

小型熱プレス機(アズワン(株)製, H300-15 型)を用いて、プレス板の温度を 160 °C に設定して混練サンプルをプレスし、厚みが 0.15～0.20 mm のフィルムを作製した。そして、試料裁断器(ダンベル(株)製, SDL-100 型)を用いてフィルムから強度試験用のダンベル状試験片(JIS K 6251 引張 7 号型)を作製した。

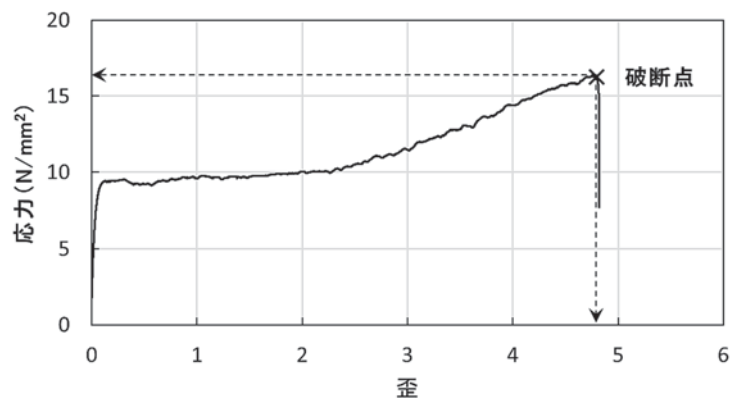


図2 応力-歪曲線(引張試験)

3点曲げ試験用試験片

プレス板の温度を 160 °C に設定した小型熱プレス機(アズワン(株)製, H300-15 型)に設置した金型(アズワン(株)製, JIS K 7171 型)に混練サンプルを投入した後にプレスして、厚みが 4 mm, 幅が 10 mm, 長さが 76 mm の試験片を作製した。

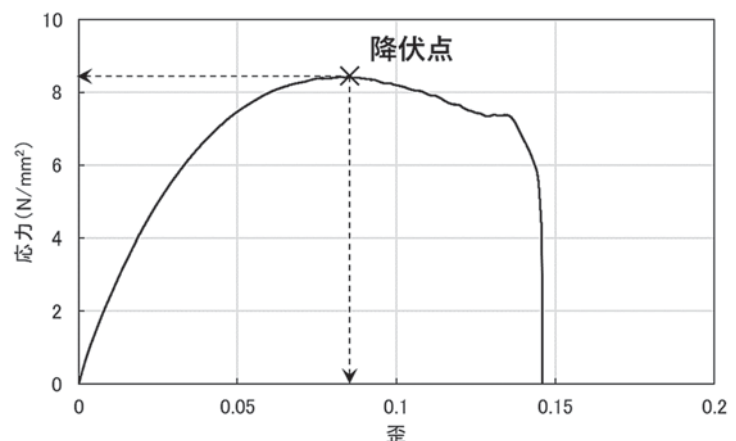


図3 応力-歪曲線(3点曲げ試験)

2. 2. 5 強度試験

引張試験

卓上型精密万能試験機((株)島津製作所製, AUTOGRAPH AGS-X 500N 型)を用い、ロードセル容量 500 N, 荷重速度 15 mm/min, つかみ具間距離 20 mm の条件で、引張試験用試験片の引張試験を行った(n=10)。試験の結果、得られた応力歪曲線(図2)から、試験

片の破断点における応力と歪、及びヤング率を求めて比較した(JIS K 7161-1 プラスチックー引張特性の求め方ー第1部:通則)。

3点曲げ試験

3点曲げ試験は、卓上型精密万能試験機((株)島津製作所製, AUTOGRAPH AGS-X 500N 型)を用い、ロードセル容量 500 N, 荷重速度 15 mm/min, 支点間距離 64 mm の条件で、3点曲げ試験用試験片の試験を行った(n=5)。試験の結果、得られた応力歪曲線(図3)から、試験片の降伏点における応力と歪を求めて比較した(JIS K 7171 プラスチックー曲げ特性の求め方)。

2. 2. 6 アセチル化セルロース粉末及び混合材料の色の評価

分光色彩計(日本電色工業(株)製, SD7000 型)を用いて、JIS 規格(JIS Z 8781-4)で定められている色空間(L*:明度, a*:赤～緑, b*:黄～青)の各指標(L*, a*, b*)を求め、各指標の値から ΔE^*_{ab} を計算して評価した。 ΔE^*_{ab} は、異なる試料の色差を数値化したものであり、値が大きいほど差が大きいことを示している。

3 結果と考察

3. 1 AcCMF と PE の親和性の向上

3. 1. 1 最適な混練条件の選定

AcCMF と PE の最適な混練条件を選定するため、AcCMF(DS 値=0.6) 10 %を PE に混合したときの試験片の強度に及ぼす混練機の回転数と設定温度の影響を調べた。混練条件と混練試料の引張強度(破断点の応力と歪)を表1にまとめた。設定温度が一定のとき、回転数を増やすと応力と歪が増加し、回転数が一定のとき、設定温度を高めると応力と歪が増加した。なお、設定温度 170 °Cで回転数が 70 rpm のとき、混練時間が 30 min と 60 min の結果はほとんど同じであった。以上の結果から、最適な混練条件を、「温度 180 °C, 回転数 80 rpm, 混練時間 30 min」と決定した。なお、最適な混練条件で作製した試験片の破断時の応力は、昨年度に用いた条件(温度 160 °C, 回転数 60 rpm, 混練時間 30 min)で作製した試験片よりも 14 %増加した。

表1 破断時の応力と歪の比較(膜厚 0.15～0.20 mm)

回転数 温度	60 rpm	70 rpm	80 rpm
160 °C	混練時間: 30 min 応力: 13.6 N/mm ² 歪: 3.9	—	混練時間: 30 min 応力: 15.1 N/mm ² 歪: 4.2
170 °C	—	混練時間: 30 min 応力: 13.5 N/mm ² , 歪: 3.9 混練時間: 60 min 応力: 13.4 N/mm ² , 歪: 3.9	—
180 °C	混練時間: 30 min 応力: 14.3 N/mm ² 歪: 4.0	—	混練時間: 30 min <u>応力: 15.5 N/mm²</u> <u>歪: 4.4</u>

3. 1. 2 最適なアセチル化度(DS 値)の選定

CMF の最適なアセチル化度(DS 値)を選定するため、AcCMF 混合 PE の強度に及ぼすアセチル化度の影響を調べた。各 DS 値の AcCMF 混合 PE の引張試験を行い、破断時の応力に及ぼすアセチル化の影響を図4に、破断時の歪に及ぼすアセチル化の影響を図5に示した。引張試験用の試験片は、前記3. 1で選定した混練条件で作製した。なお、DS 値=0 の値は、未処理の原料粉末を混練したときの値である。破断時の応力と歪が最も大きくなる DS 値は、文献値⁵⁾での推奨値 1.0 に対して、0.5~0.6 である新しい知見が得られた。

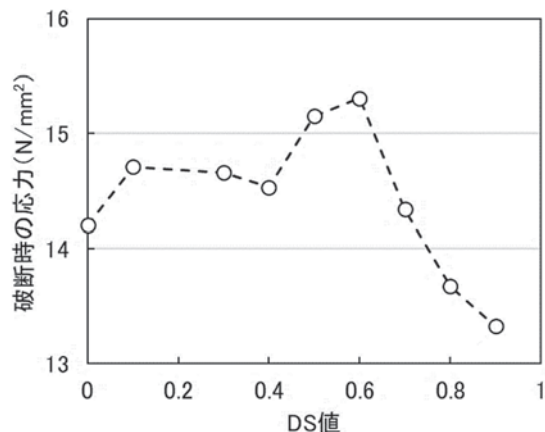


図4 破断時の応力に及ぼすアセチル化度の影響(変動係数=0.06~0.12)

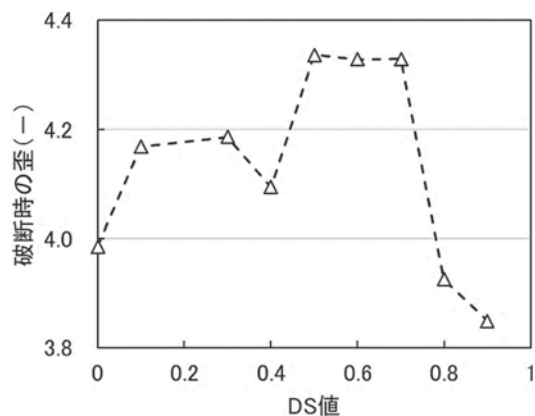


図5 破断時の歪に及ぼすアセチル化度の影響(変動係数=0.08~0.13)

実験操作の再現性を調べるため、DS 値が 0.6 のアセチル化セルローズ粉末を 10 %混合した PE を2つの異なるバッチで作製し、強度を比較した。破断時の応力を図6に、破断時の歪を図7に示した。応力と歪はともに、2つのバッチ間で有意な差がなかった。

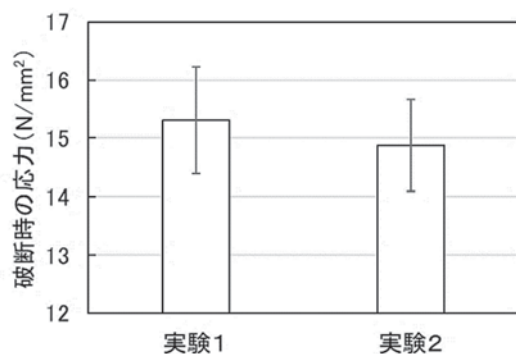


図6 破断時の応力の再現性
(DS 値=0.6)

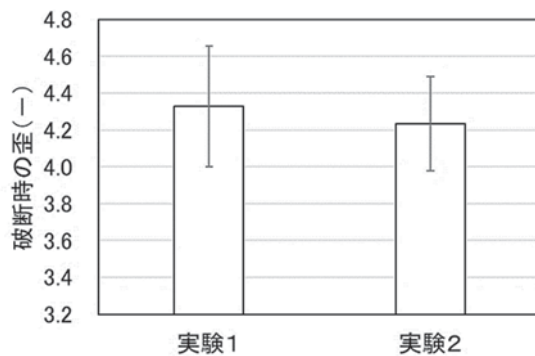


図7 破断時の歪の再現性
(DS 値=0.6)

3. 1. 3 最適なアセチル化度(DS 値)の AcCMF を得るための反応条件の選定

反応時間 3 h の条件で, AcCMF のアセチル化度(DS 値)に及ぼす圧力と温度の影響を図8に示した. DS 値は, すべての圧力条件において, 温度の上昇に伴って増加した. また, すべての温度条件において, 2.5 MPa で最大値となり, 2.5 MPa を超えると減少した.

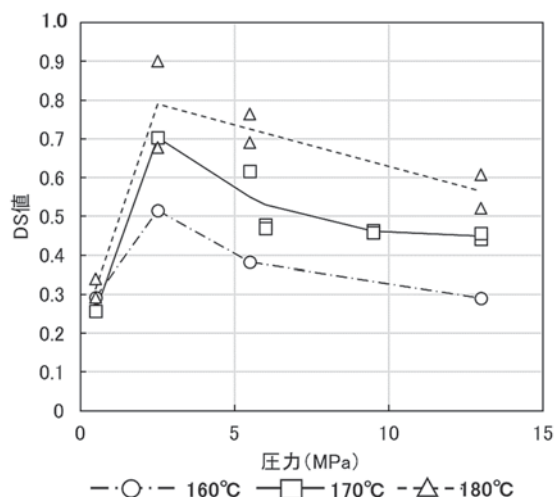


図8 DS 値に及ぼす圧力と温度の影響
(反応時間 3 h)

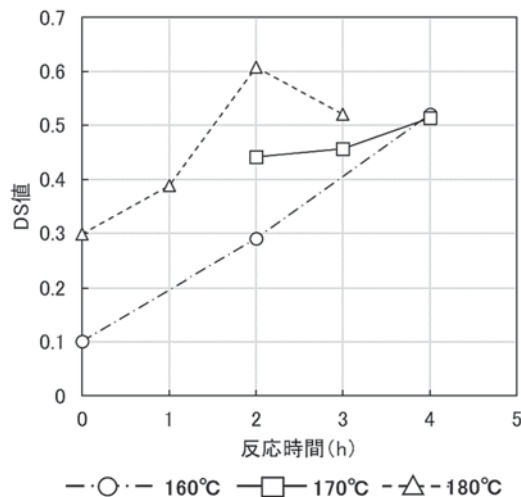


図9 DS 値に及ぼす反応時間と温度の影響
(圧力 13 MPa)

圧力 13 MPa の条件で, AcCMF のアセチル化度(DS 値)に及ぼす反応時間と温度の影響を, 図9に示した. DS 値はすべての温度条件において, 反応時間が長いほど増加したが, 反応温度が高いほど, 反応時間の延長による DS 値の増加の傾向は少なかった.

AcCMF と原料 CMF との色差(ΔE^*ab)と DS 値の関係を図 10 に示した. DS 値が大きくなるほど色差が大きくなった.

なお, アセチル化反応後, CMF (図 11) の一部がゲル状に変化した. このゲル状物質は乾燥後に固化した(図 12). CMF のアセチル化反応が進み, 樹脂化して溶着したためと考えられる. 本実験では, 回収した AcCMF の DS 値が高いほど, 粉末 CMF の樹脂化が進み, AcCMF の回収率が減少した. また, DS 値が同じ条件では, 圧力が低くなるほど AcCMF の回収率が減少した.

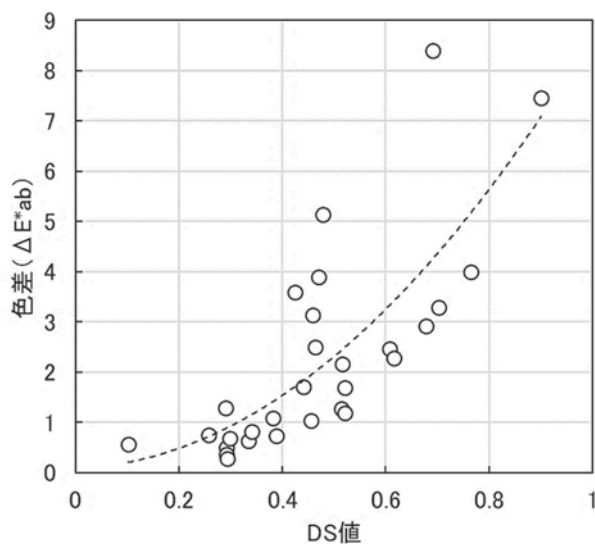


図 10 色差と DS 値の関係

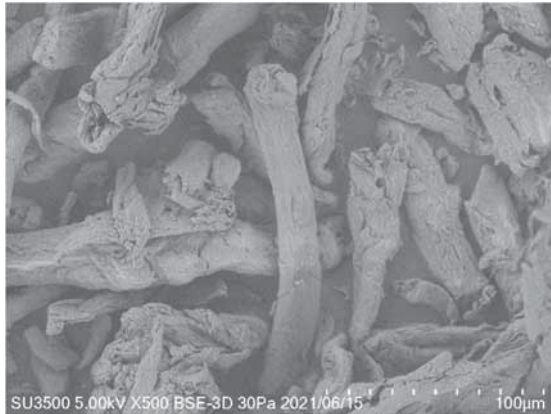


図 11 AcCMF の外観(500 倍)

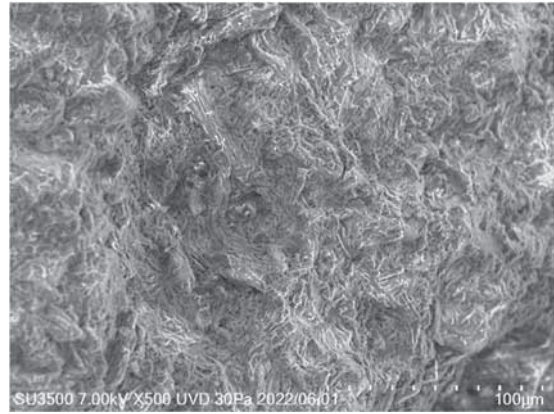


図 12 固化部分の外観(500 倍)

上記の結果から、温度を低く、反応時間を短く、 CO_2 の圧力を少なく、AcCMF の回収率を高く、AcCMF の着色を防止することを条件として DS 値が 0.5～0.6 のアセチル化粉末を得るための条件を検討した結果、温度 170 °C、反応時間 3 h、 CO_2 圧力 5.5 MPa の条件が最適であった。

3. 2 AcCMF の混合率の増加

3. 2. 1 PE の強度に及ぼす AcCMF の混合率の影響

PE, AcCMF (DS=0.5) を 10 % 混合した PE (PE+10 % DS0.5C), 及び AcCMF (DS=0.5) を 30 % 混合した PE (PE+30 % DS0.5C) の 3 点曲げ試験結果としての応力歪曲線を図 13 に示した。AcCMF の混合率を高めるほど、曲線が囲む面積が大きくなった。これは、AcCMF の混合率が高くなるほど混合材料の強度が高まることを示している。なお、降伏点における歪を比較すると、AcCMF の混合率が高いほど、歪は小さくなった。

次に、応力歪曲線から求めた降伏応力と、曲げ弾性率の関係を図 14 に示した。CMF 及び AcCMF の混合率が高くなると降伏応力と曲げ弾性率が大きくなった。これは、CMF 及び AcCMF が補強材としての機能を果たしたためといえる。

降伏応力が同じとき、CMF よりも、AcCMF を混合した方が曲げ弾性率が 1.4 倍大きくなった。これは、アセチル化した方が PE とセルロースとの相互作用が強くなったためといえる。

一方、混合率が高いほど、降伏応力、及び曲げ弾性率の値のバラツキが大きくなった。

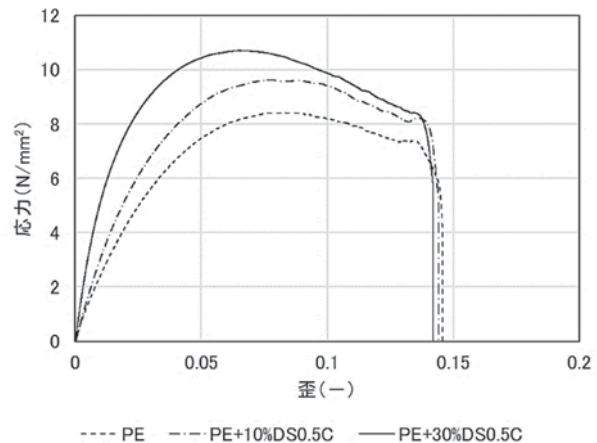


図 13 応力－歪曲線(3点曲げ試験)

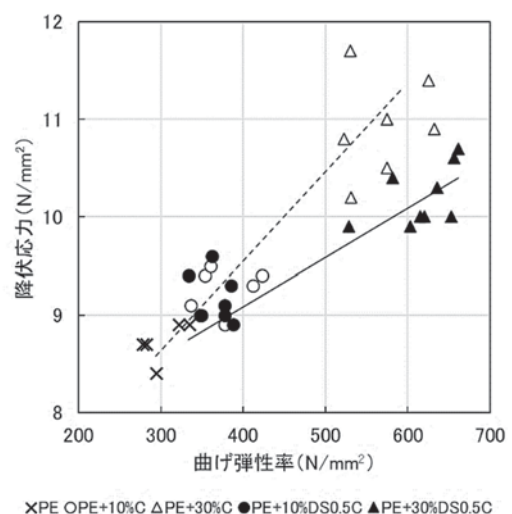


図 14 降伏応力と曲げ弾性率の関係
(3点曲げ試験)

3. 2. 2 PE の色調に及ぼす AcCMF の混合率の影響

PE の色調に及ぼす AcCMF の混合の影響を調べるため、3点曲げ試験用試験片(図 15)の色調を比較した。

CMF の 10 % 混合物 (PE+10 % C), AcCMF の 10 % 混合物 (PE+10 % DS0.5C), CMF の 30 % 混合物 (PE+30 % C), AcCMF の 30 % 混合物 (PE+30 % DS0.5C) の各試験片の色調を測定し PE の値と比較した. L^* と a^* の関係を図 16 に, L^* と b^* の関係を図 17 に, ΔE^*_{ab} を図 18 に示した.

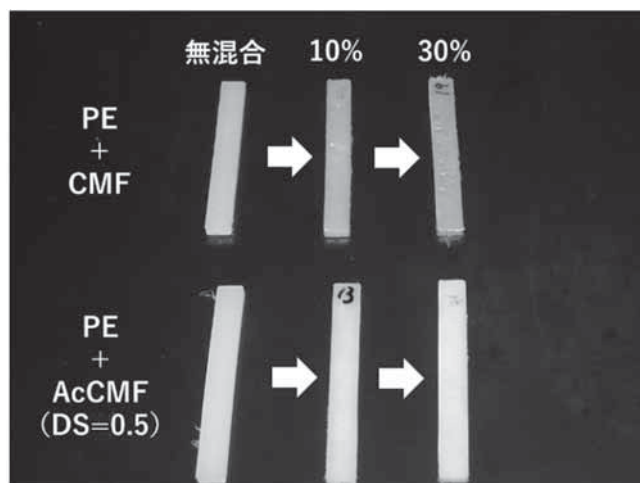
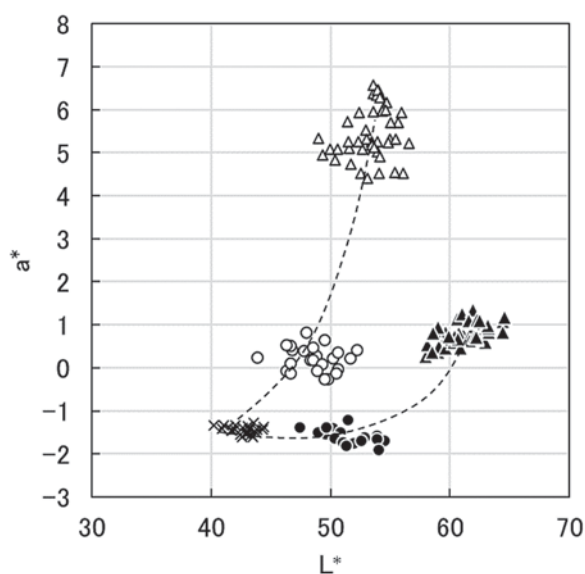
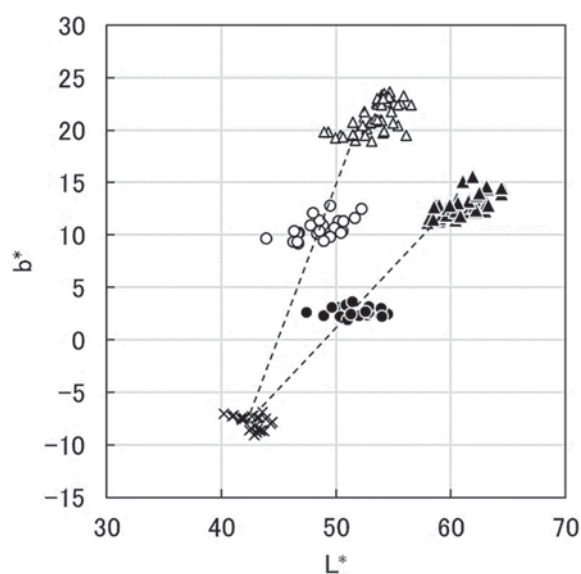


図 15 色調の測定に用いた試験片



×PE ○PE+10%C ●PE+10%DS0.5C ΔPE+30%C ▲PE+30%DS0.5C

図 16 L^* と a^* の関係



×PE ○PE+10%C ●PE+10%DS0.5C ΔPE+30%C ▲PE+30%DS0.5C

図 17 L^* と b^* の関係

L^* (明度) について, 混合率を増やすほど大きい (白い) 値になった. これは, 厚みが増すほど, 試料の透明度が低くなることを表している. 混合率が同じ場合, AcCMF を混合した方が透明度が低くなった.

a^* (緑～赤) について, 混合率を増やすほど大きい (赤が強い) 値になった. 混合率が同じ場合, AcCMF を混合した方が赤味が弱くなった.

b^* (青～黄) について, 混合率を増やすほど大きい (黄が強い) 値になった. 混合率が同じ場合, AcCMF を混合した方が黄味が弱くなった.

混合率を増やすほど色差は大きくなった。混合率が同じ場合、未処理のセルロース粉末を混合するより、AcCMF 粉末を混合した方が色差は小さくなった。

3.3 総合評価

本研究の結果、AcCMF を 30 %混合した、高強度で色彩の変化が少ないポリエチレン複合材を作製することができた。しかし、AcCMF の混合率が高くなるほど曲げ弾性率や色差等の物性値のバラツキが大きくなった。セルロース等のバイオマス由来の素材を重量基準で 25 %以上混合したプラスチック商品には、バイオマスプラマーク(日本バイオプラスチック協会認定)を取得することができる。これは企業における環境対策のアピールにつながることから関連する企業において目標の一つとなっている。企業からはセルロース等のバイオマス由来の素材を 51 %以上混合することの要望もあるので、今後、混合率をさらに増加したものの検討を行っていく。

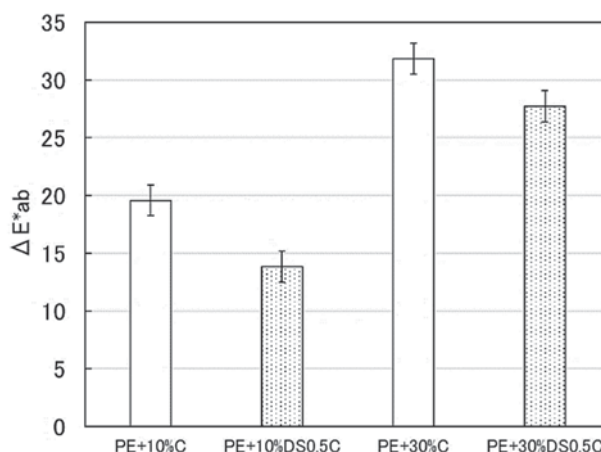


図 18 PE との色差 (ΔE^*_{ab})

4 結言

AcCMF と PE の親和性の向上、及び PE への AcCMF の混合率の増加による物性への影響を調べた結果、次の知見が得られた。

AcCMF と PE の親和性の向上

- PE ペレットと AcCMF の混練条件をさらに検討した結果、昨年度の混練条件で作製した PE 複合に比べて、引張強度が 14 %大きくなった。
- 最適な混練条件において強度が最大なる AcCMF の DS 値を調べた結果、文献値における推奨値 1.0 と異なり、0.5～0.6 であった。
- DS 値が 0.5～0.6 の AcCMF を得るアセチル化条件において、圧力が低くなるほど粉末の樹脂化が進み粉末の回収率が減った。

PE への AcCMF の混合率の増加

- 最適な混練条件で、最適な DS 値の AcCMF を 30 %混合した PE 複合材は、PE のみのフィルムと比べて色の変化が少なく、ヤング率が 1.4 倍に高まった。AcCMF の混合率が高いほど曲げ弾性率のバラツキが大きかった。
- 曲げ弾性率のバラツキが大きくなると、材料の強度が不均一になり、広面積のフィルムに穴や破れが発生した。厚手の部品の場合、同じ形状でも一部の部品に折れや曲りが発生した。

今後、本研究結果を踏まえ、材料表示の変更が可能な AcCMF の混合率 51 %を目標として、物性値のバラツキが少なく、高強度な AcCMF 混合 PE の作製に取り組む予定である。

謝辞

本研究に係るセルロース素材のアセチル化と評価方法等に関してご指導頂いた国立研究開発法人産業技術総合研究所中国センター機能化学研究部門セルロース材料グループ長 遠藤貴士氏、セル

ローズ粉末とポリエチレンの溶融混練とその強度試験に関してご指導頂いた香川県産業技術センター材料技術部門主席研究員 宇高英二氏に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 近藤哲男, “水中カウンターコリジョン法によるセルロースナノファイバーの作製”, 日本ゴム協会誌, **85**(12), 38-43 (2012)
- 3) 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)
- 4) NEDO (国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構), 国立大学法人京都大学, 地方独立行政法人京都市産業技術研究所, “高性能ナノ繊維で強化した樹脂複合材料と高効率製造プロセスを開発—京都大学内で一貫製造用テストプラントが稼働開始—”, NEDO ニュースリリース(2016 年 3 月 23 日)
- 5) 仙波健, “セルロースナノファイバーを用いた高性能複合材料の開発”, 日本塑性加工学会会報誌, **1**, 16-19 (2018)
- 6) 中西勉, “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(Ⅱ)—親油性セルロース素材の開発—”, 公益財団法人かがわ産業支援財団地域共同研究部年報, 39-48 (2021)
- 7) 中西勉, “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(Ⅲ)—アセチル化セルロース粉末の混合によるポリエチレンフィルムの高強度化—”, 公益財団法人かがわ産業支援財団地域共同研究部年報, 37-49 (2022)

加圧熱水反応・抽出による食品成分の抽出利用技術に関する研究

ーオリーブ果実圧搾滓からの総ポリフェノール, ヒドロキシチロソール, 及びチロソールの抽出ー

主席研究員 中西 勉

環境にやさしい加圧熱水反応・抽出技術を用いた有用成分抽出技術, 及び抽出残渣の全量利用による廃棄物削減技術の確立を目的として, 有効活用が望まれているオリーブ果実圧搾滓の総ポリフェノール抽出量に及ぼす処理温度の影響, 総ポリフェノール, ヒドロキシチロソール, 及びチロソールの抽出効果, 及び処理残渣の減容化について検討した. 加圧熱水・反応抽出技術は, 従来法よりも有機溶媒を用いずに水のみで高効率に総ポリフェノール, ヒドロキシチロソール, 及びチロソールを抽出回収できることが判明した. 処理残渣の発生率は温度上昇に伴って減少した. 加圧熱水反応・抽出技術は, オリーブ果実圧搾滓の減容化方法として有効と考えられる. ヒドロキシチロソールの抽出量が多く, 加熱時に生成する未知物質の影響を最小限に抑え, 処理残渣の発生量が少ない条件として, 処理温度が 240 ℃の条件が最適と考えられた.

1 緒言

水熱反応技術は, 原料と水との混合物を高温高压条件下におくことにより, 通常の水では抽出できない原料中の成分を水中に溶出させるとともに, 加水分解や熱分解等の水熱反応によって低分子化した成分を水中に溶出させる方法である. 用途に応じて処理条件が異なり, 処理温度による分類は表1のとおりである.

表1 水熱反応技術の概要

呼び名	温度と圧力の範囲	用途・特徴	本研究との関連
超臨界水	374℃以上 22MPa以上	難分解性の有害物の分解等	有機物がほとんど分解するため食品成分などは回収できず, 本研究の目的では利用できない.
亜臨界水	240℃～374℃ 3.3MPa～22MPa	高分子状の有機物の有機酸やアミノ酸等に分解	動物や魚介類の残滓等からの有機物回収に利用されているが, 植物系未利用資源の処理には過酷な条件である.
加圧熱水	120℃～240℃ 0.2MPa～3.3MPa	比誘電率が通常の水の値(80)よりも低くなり(20～30), 非水溶性で熱安定性のある物質が溶解する.	植物原料に含まれる精油関連物質などを, 有機溶剤等を用いずに水だけで回収が可能である. 本研究で, 有用成分の抽出に用いる.

農林水産物の加工場を有する事業所では, 形が不ぞろいで出荷できないもの, 寸法を統一するために切り落とされたもの, 及び圧搾滓など, 多くの未利用資源が発生している. これまでは未利用資源の多くは農地還元や付加価値の低い家畜等への飼料として処分されてきたが, 付加価値の高い原料として活用したいとの要望もある. さらに最近では, 酸, アルカリ, 及び有機溶剤を使用せずに有用成分を抽出・利用したいとの要望もある. また, 企業における顧客へのアピールポイントとして持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals:以下 SDGs と略)達成のため, 当該未利用資源の企業内循環利用技術も求められている. それらの要望に対して, 植物原料に含まれる精油関連物質などを有機溶剤等を用いずに水だけで回収可能な, 加圧熱水反応・抽出技術が効果的である.

さつまいも茎葉に含まれるポリフェノール成分は、温度 140～180 ℃の加圧熱水処理により、80 %メタノールでの抽出よりも多く抽出され、カフェ酸誘導体が加水分解されてカフェ酸が抽出された¹⁾。オカラは、温度 220～350 ℃の亜臨界水処理による可溶化と低分子化が進み、350 ℃の処理液の DPPH ラジカル消去活性が高かった²⁾。大麦わらはは、温度 160～280 ℃の加圧熱水処理で可溶化と糖化が進み、220 ℃以下ではヘミセルロースの加水分解物が得られ、240 ℃以上でセルロースの分解が進んだ³⁾。

当財団の研究では、ヒマワリ種子圧搾滓の 140 ℃加圧熱水処理でクロロゲン酸とその加水分解物のカフェ酸が抽出された⁴⁾。ゴマ種子圧搾滓の 100～155℃加圧熱水処理で、セサミノール配糖体が抽出された⁵⁾。しかし、各原料における処理温度や反応時間等の処理条件によって抽出回収可能な成分や量が異なるため、目的とする成分の最適な抽出回収条件を見出すことが課題となっている。さらに、加圧熱水処理残渣の活用も課題となっている。また、県内のオリーブ関連企業では、オリーブ成木の剪定時に発生する葉と枝の剪定屑、及びオリーブオイルの製造時に発生する果実圧搾滓の処分が喫緊の課題になっている。オリーブ果実圧搾滓には、成分としてヒドロキシチロソールとその誘導体が多く含まれており^{6,7)}、加圧熱水反応・抽出によって、これらの回収が期待できる。

そこで本研究では、有効活用が望まれているオリーブ果実圧搾滓を用い、加圧熱水反応・抽出技術による有用成分の抽出回収の可能性について調査研究を行った。目標としては、加圧熱水反応・抽出技術を用いた未利用資源からの環境にやさしい有用成分抽出技術、及び有用成分抽出残渣の全量利用による廃棄物削減技術の確立を目指した。

2 実験

2.1 試料

オリーブ果実圧搾滓として、香川県農業試験場小豆オリーブ研究所からネバディロブランコ緑果の圧搾滓(試料1, 含水率 61 %)を、一般社団法人小豆島オリーブ公園から採油用熟果混合物の圧搾滓(試料2, 含水率 70 %)を入手した。各オリーブ果実圧搾滓は、入手後直ちに 300 g ずつ小分けして真空包装したものを -20 ℃の冷凍庫で保存した。

2.2 実験方法

2.2.1 オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出

実験は、反応槽容積が 500 mL の高圧マイクロリアクター(オーエムラボテック(株)製, MMJ-500 型)(図1)を用いて行った。実験手順として、初めに反応槽内に圧搾滓を投入し、含水率 80 %になるまで希釈水を加え、全量を 300 g とした。試料、及び希釈水の量を表2に示した。

続いて、昇温し、所定温度(20, 80, 120, 160, 200, 240, 及び 280 ℃)に達してから 2 h 反応させた。反応後、室温まで冷却した後、全量を

表2 試料及び希釈水の充填量

試料		試料充填量	希釈水量
名称	含水率(n=5の平均)		
試料1	61%	154g	146g
試料2	70%	214g	86g

を 3,500 rpm で 5 min 遠心分離し、上清を分析用試料とした。



図1 高圧マイクロリアクター

2. 2. 2 総ポリフェノール抽出量の測定

前記分析用試料について、総ポリフェノール抽出量をフォーリン・チオカルト法によって求めた。フォーリン・チオカルト法は、フォーリン・チオカルト試薬(富士フィルム和光純薬(株)製)がフェノール性水酸基により還元されて青色に呈色することを利用し、分光光度計で 765 nm の吸光度を測定することにより定量する方法であり、野菜、及び果実などポリフェノールを含むすべての食品に適用できる⁸⁾。抽出量の単位は、原料のオリーブ果実圧搾滓乾燥重量 1 g から抽出される成分量のカフェ酸当量(mg-CAE/g-乾燥原料, CAE : Caffeic Acid Equivalent)として算出した。

2. 2. 3 ヒドロキシチロソール、及びチロソール抽出量の測定

前記分析用試料の、ヒドロキシチロソールとチロソール量は HPLC により分析した⁹⁾。標準試薬として富士フィルム和光純薬(株)製のヒドロキシチロソールとチロソールを用いた。抽出量の単位は、原料のオリーブ果実圧搾滓乾燥重量 1 g から抽出される成分の量(mg/g-乾燥原料)として算出した。

2. 3. 4 加圧熱水反応・抽出と従来法との比較

原料に含まれる総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソール量を、従来法の 80 %メタノール抽出¹⁰⁾によって求め、それぞれ、加圧熱水反応・抽出量と比較した。

2. 2. 5 総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールの回収率の評価

加圧熱水反応・抽出による総ポリフェノールの回収率は、原料に含まれる総ポリフェノール成分量を 2.5 %の塩酸で 4 h 処理した後に 20 %の水酸化ナトリウムで中和する加水分解法¹¹⁾で求め、加圧熱水反応・抽出の総ポリフェノール抽出量と比較して算出した。ヒドロキシチロソールとチロソールの回収率も同様の方法で求めた。

2. 2. 6 加圧熱水反応・抽出残渣の評価

オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出後の残渣の発生率(%)は、原料のオリーブ果実圧搾滓の湿潤重量に対する処理残渣の湿潤重量の割合で求めた。残渣の湿潤重量は、加圧熱水反応・抽出処理後に全量を 3,500 rpm で 5 min 遠心分離し、上清を回収した残りの重量とした。

3 結果と考察

3. 1 オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出液と HPLC 分析結果

加圧熱水反応・抽出後のオリーブ果実圧搾滓(試料1)の状態を図2に示した。処理温度の上昇に伴い、緑色から茶褐色に変化した。200℃以上の条件では、残渣が炭化した。

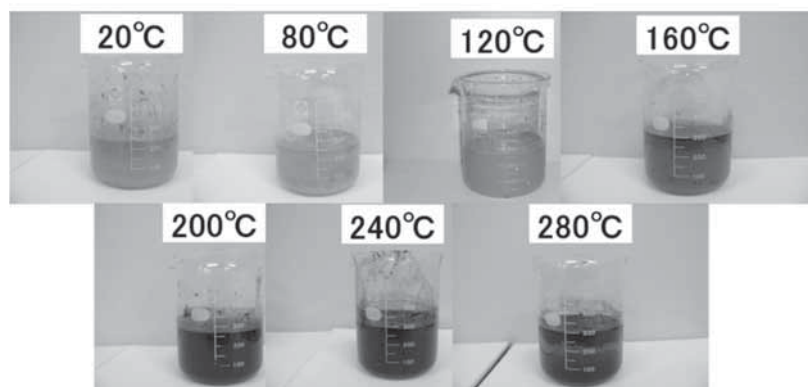


図2 オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出後の状態(試料1)

次に、160℃、200℃、及び240℃の処理液のHPLC分析結果を図3に示した。各温度において、ヒドロキシチロソールとチロソールが検出された。なお、200℃の条件で、ヒドロキシチロソールの近傍に強大な未知物質のピークが検出された。未知物質のピークは、200℃で最大であったが、その前後の温度条件では、極端に小さくなった。200℃の未知物質のピーク面積を1とすると、160℃では1/58、240℃では1/15であった。また、柴崎らは、オリーブ果実圧搾滓のエタノール環流抽出液をHPLC分析した結果、ヒドロキシチロソールの近傍に未知物質のピークを検出したが、オリーブに関する標準物質に該当するものはなかった⁶⁾。

加圧熱水反応・抽出液を濃縮等実施してヒドロキシチロソールを含む素材を商品化する場合、当該未知物質も含有した状態になる。そのため、未知物質の同定、抗酸化性等の機能性の評価、及び安全性の評価が必要であり、今後、検討していく。

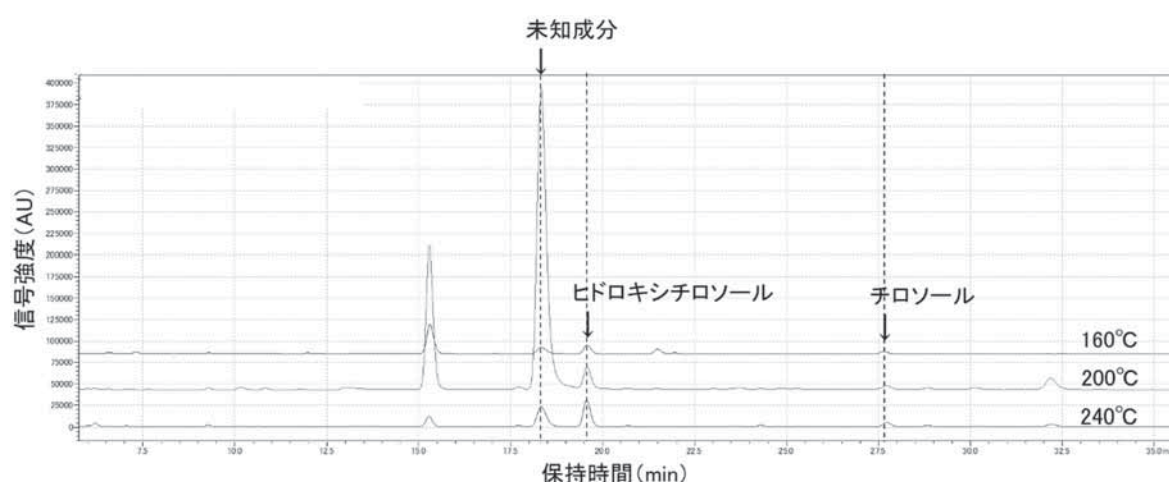


図3 オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出液のHPLC分析結果(試料1)

3.2 総ポリフェノール抽出量に及ぼす処理温度の影響

総ポリフェノール抽出量に及ぼす処理温度の影響を、図4に示した。試料1(オリーブ研究所圧搾滓)と試料2(オリーブ公園圧搾滓)はともに、処理温度の上昇に伴って総ポリフェノール抽出量が増加した。なお、両試料とも、200℃で総ポリフェノール抽出量が急激に増加し、200℃以上の温度ではほぼ同じであった。200℃を超える温度で、総ポリフェノール成分の誘導体が加水分解し、低分子化した総ポリフェノール成分が可溶化し

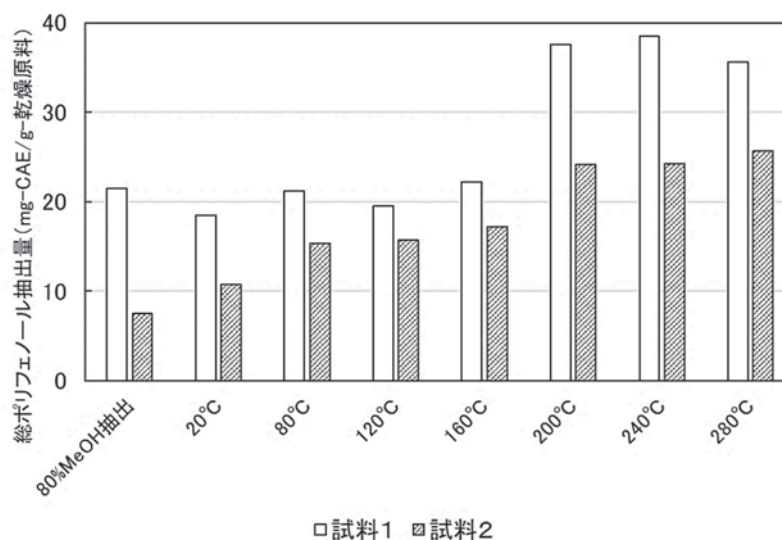


図4 総ポリフェノール抽出量に及ぼす処理温度の影響

たためと考えられる。なお、すべての温度において、試料1の方が試料2よりも総ポリフェノール抽出量が多かった。試料1は緑果の圧搾滓、試料2は熟果の圧搾滓であり、緑果の方が総ポリフェノール成分を多く含んでいるためと考えられる。

200℃を超える温度での総ポリフェノール抽出量(200℃、240℃、及び 280℃の平均)と、有機溶媒による抽出結果との比較を表3に示した。加圧熱水反応・抽出量は80%メタノール抽出量に比べて、試料1は、1.7 倍、試料2は、3.3 倍多かった。文献値の、80 %エタノール抽出と比較した結果、ほぼ同等の値となった。従って、総ポリフェノールの加圧熱水反応・抽出の効果は従来法の溶媒抽出と同等以上であることが判明した。

表3 抽出方法による総ポリフェノール量の比較

抽出方法	総ポリフェノール (mg-CAE/g-乾燥原料)
80%エタノール抽出(ネバディロブランコ:10月収穫) ¹²⁾	36.8 ^(*)
80%エタノール抽出(ルッカ:12月収穫) ¹²⁾	30.9 ^(*)
80%メタノール抽出(試料1:緑果圧搾滓)	21.5
80%メタノール抽出(試料2:熟果圧搾滓)	7.5
200℃以上で2hの加圧熱水反応・抽出 (試料1:緑果圧搾滓)	37.2
200℃以上で2hの加圧熱水反応・抽出 (試料2:熟果圧搾滓)	24.7

(*) 没食子酸当量の値をカフェ酸当量に換算した

3. 3 ヒドロキシチロソール及びチロソール抽出量に及ぼす処理温度の影響

ヒドロキシチロソール及びチロソール抽出量に及ぼす処理温度の影響について、試料1の処理結果を図5に、試料2の処理結果を図6に示した。試料1と試料2はともに、処理温度の上昇に伴ってヒドロキシチロソールとチロソール抽出量が増加した。なお、両試料とも、ヒドロキシチロソールとチロソール抽出量は200℃で抽出量が急激に増加し、200℃以上の温度ではやや減少した。200℃を超える温度で、分子量の大きいヒドロキシチロソールやチロソールの誘導体が加水分解し、遊離したヒドロキシチロソールとチロソールが増加したためと考えられる。なお、200℃以上の温度において、試料1の方が試料2よりもヒドロキシチロソールとチロソールの抽出量が多かった。試料1は

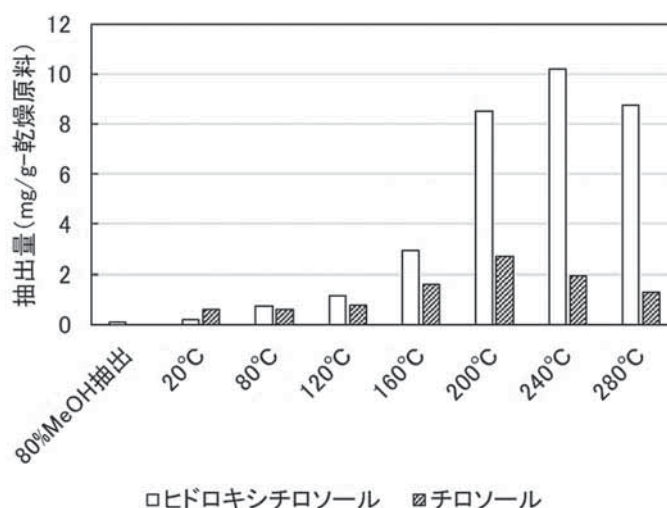


図5 ヒドロキシチロソール及びチロソール抽出量に及ぼす処理温度の影響(試料1)

緑果の圧搾滓、試料2は熟果の圧搾滓であり、緑果の方がヒドロキシチロソールとチロソールの誘導体成分を多く含んでいると考えられる。

200℃を超える温度でのヒドロキシチロソールとチロソールの抽出量(200℃, 240℃, 及び280℃の平均)と、有機溶媒による抽出結果との比較を表4に示した。200℃を超える温度でのヒドロキシチロソールとチロソールの抽出量は80%メタノール抽出量に比べて、試料1は、それぞれ平均で92倍と100倍、試料2は、それぞれ平均で7倍と8倍多かった。

80%メタノール抽出以外の有機溶媒抽出による文献値^{13),14),15)}は、ヒドロキシチロソール抽出量は、0.196 mg/g-乾燥原料～1.573 mg/g-乾燥原料、チロソール量は0.1367mg/g-乾燥原料であった。200℃以上の加圧熱水反応・抽出の結果と当該文献値と比較すると、ヒドロキシチロソール量は5倍～50倍の範囲で多く、チロソール量は10倍、多いことが判明した。従って、ヒドロキシチロソールとチロソールの加圧熱水反応・抽出の効果は従来法の溶媒抽出よりも高いことが判明した。

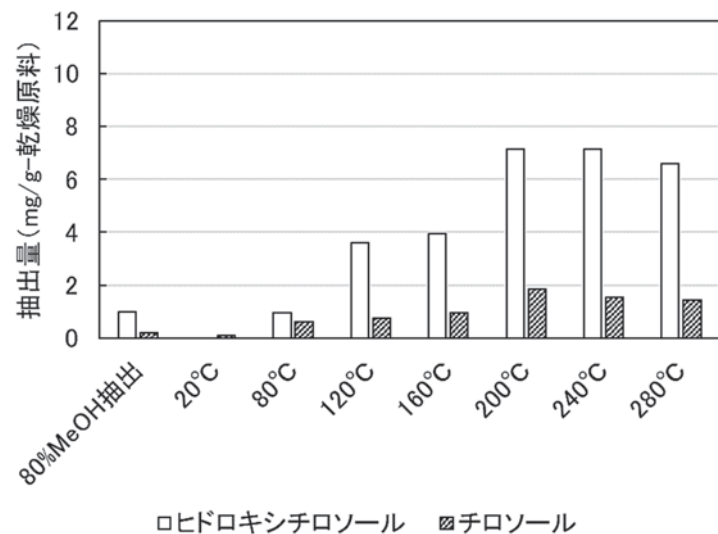


図6 ヒドロキシチロソール及びチロソール抽出量に及ぼす処理温度の影響(試料2)

表4 抽出方法によるヒドロキシチロソール及びチロソール量の比較

抽出方法	ヒドロキシチロソール (mg/g-乾燥原料)	チロソール (mg/g-乾燥原料)
60%エタノール抽出 ¹³⁾	0.86～1.573	—
80%エタノール水溶液:n-ヘキサン(2:3)による抽出 ¹⁴⁾	0.891	—
NADES溶媒による抽出 ¹⁵⁾	0.196	0.1367
80%メタノール抽出(試料1:緑果圧搾滓)	0.1	0.02
80%メタノール抽出(試料2:熟果圧搾滓)	1.0	0.2
200℃以上で2hの加圧熱水反応・抽出 (試料1:緑果圧搾滓)	9.2	2.0
200℃以上で2hの加圧熱水反応・抽出 (試料2:熟果圧搾滓)	7.0	1.6

15) 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

3. 4 加圧熱水反応・抽出による総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールの抽出効果

3. 4. 1 総ポリフェノールの抽出効果

加圧熱水反応・抽出による総ポリフェノール成分の抽出効果を調べるため、酸加水分解による総ポリフェノール抽出量(試料1:37.9 mg-CAE/g-乾燥原料, 試料2:24.5 mg-CAE/g-乾燥原料)を基準にして、各温度における回収率を計算し図7に示した。いずれの試料も、回収率は処理温度の上昇に伴って高くなった。処理温度が160℃までは回収率はそれほど増加しないが、200℃を超えると急に増加し、ほぼ100%回収できた。

また、試料2の方が試料1よりも回収率がわずかに高い値を示した。熟果の方が、総ポリフェノールが可溶化されやすいためと考えられる。

3. 4. 2 ヒドロキシチロソールの抽出効果

加圧熱水反応・抽出によるヒドロキシチロソールの抽出効果を検討するため、酸加水分解によるヒドロキシチロソール抽出量(試料1=12.2 mg/g-乾燥原料, 試料2=8.0 mg/g-乾燥原料)を基準にして、各温度における回収率を計算し図8に示した。いずれの試料も、回収率は処理温度の上昇に伴って高くなった。また、いずれの試料も処理温度が 200 °Cを超えると回収率は 80 %を超えたが、100 %にはならなかった。これは、200 °Cを超えると、ヒドロキシチロソールの一部が分解したことが理由の一つと考えられる。

また、試料2の方が試料1よりも回収率が高い値を示した。熟果の方が、ヒドロキシチロソールが可溶化されやすいためと考えられる。

3. 4. 3 チロソールの抽出効果

加圧熱水反応・抽出によるチロソールの抽出効果を検討するため、酸加水分解によるチロソール抽出量(試料1=5.2 mg/g-乾燥原料, 試料2=2.6 mg/g-乾燥原料)を基準にして、各温度における回収率を計算し図9に示した。いずれの試料も、回収率は処理温度の上昇に伴って高くなり、200 °Cで最大となった。回収率は、試料1は 52%, 試料2は 71 %であった。これは、200 °Cを超えると、チロソールの一部が分解したことが理由の一つと考えられる。

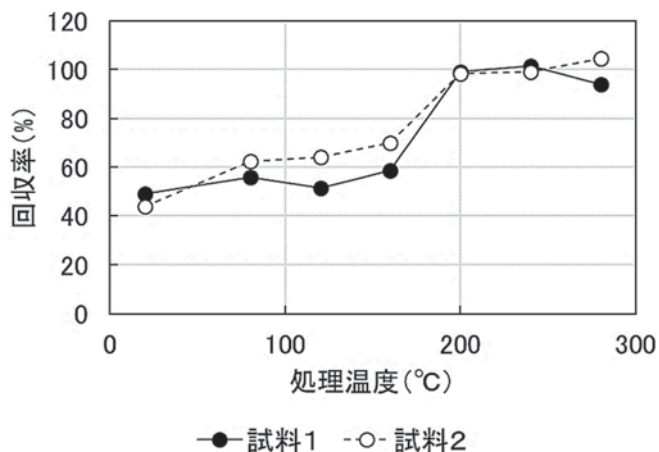


図7 加圧熱水反応・抽出による総ポリフェノールの抽出効果

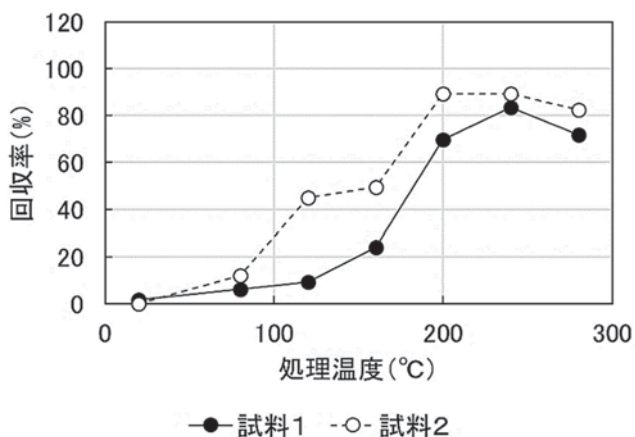


図8 加圧熱水反応・抽出によるヒドロキシチロソールの抽出効果

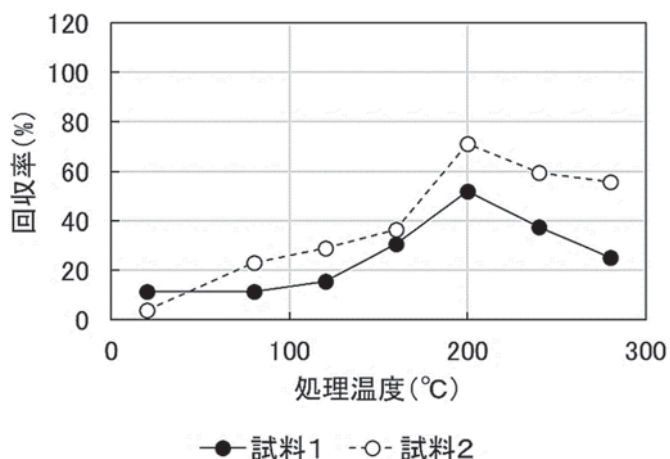


図9 加圧熱水反応・抽出によるチロソールの抽出効果

また、試料2の方が試料1よりも回収率が高い値を示した。熟果の方が、チロソールが可溶化されやすいためと考えられる。

3.5 加圧熱水反応・抽出による残渣の減容化

オリーブ果実圧搾滓の加圧熱水反応・抽出後の残渣(固形分)の発生率(%)に及ぼす処理温度の影響を図10に示した。いずれの試料も、残渣の発生率は処理温度の上昇に伴って減少した。加圧熱水反応・抽出処理によってオリーブ果実圧搾滓が低分子化して可溶化が進んだと考えられる。また、試料1(緑果)よりも試料2(熟果)の方が、残渣発生率が低かった。これは、熟果の方が緑果よりも可溶化しやすいためと考えられる。

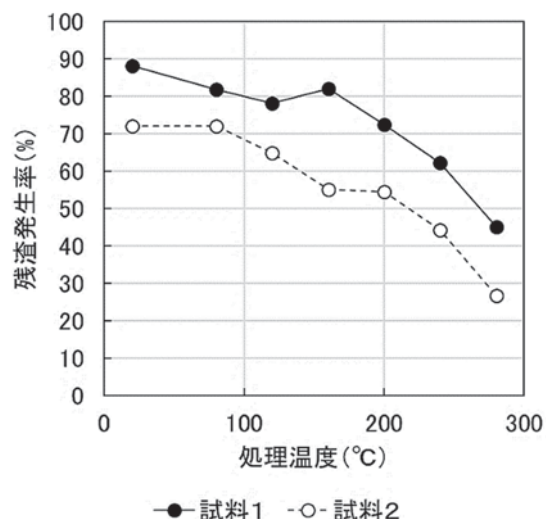


図10 残渣発生率に及ぼす処理温度の影響

3.6 総合評価

本研究の結果、加圧熱水反応・抽出によってオリーブ果実圧搾滓から、総ポリフェノールがほぼ 100%、ヒドロキシチロソールが 80%以上、チロソールが 50%以上回収できた。そして、200℃以上のヒドロキシチロソール量は、文献値と比べて 5 倍～50 倍、チロソール量は 10 倍多かった。従って、加圧熱水反応・抽出は、従来の有機溶媒抽出よりも抽出効果が高いことが判明した。一方、200℃で未知成分が検出された。また、280℃で緑果の圧搾滓は 55%、熟果の圧搾滓は 73%が可溶化した。ヒドロキシチロソールとチロソールの抽出量が多く、未知物質の影響を最小限に抑え、処理残渣の発生率が少ない条件として、処理温度が 240℃の条件が最適と考えられた。

4 結言

総ポリフェノール成分の抽出量に及ぼす処理温度の影響、総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールの抽出効果、及び残渣の発生について研究を行い、次の結果が得られた。

- (1) 加圧熱水反応・抽出技術は、有機溶媒を用いずに水のみで高効率に総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールを抽出回収可能な優れた技術であった。各成分の抽出量は緑果の圧搾滓が熟果の圧搾滓よりも多かったが、各成分の回収率は、緑果の圧搾滓よりも熟果の圧搾滓の方が高かった。
- (2) 処理温度が 160℃以上でヒドロキシチロソールの HPLC ピーク近傍に未知物質を検出した。当該未知物質は、フォーリン・チオカルト法による総ポリフェノール物質としては定量できなかったが、物質の同定や抗酸化性等の機能性評価を行うとともに、安全性の解明が必要である。
- (3) 処理残渣の発生率は温度上昇に伴って減少し、280℃で緑果の圧搾滓は 55%、熟果の圧搾滓は 73%が可溶化した。加圧熱水反応・抽出技術は、オリーブ果実圧搾滓の減容化方法として有効と考えられた。
- (4) ヒドロキシチロソールの抽出量が多く、未知物質の影響を最小限に抑え、処理残渣の発生率が少ない条件として、処理温度が 240℃の条件が最適と考えられた。

本年度の研究結果を踏まえ、今後、総ポリフェノール、ヒドロキシチロソール、及びチロソールの抽出の効率化(反応時間、希釈率等)、未知物質の同定と有効性の確認、及び処理残渣の利活用方法の調査を行う予定である。

謝辞

オリーブ果実圧搾滓を提供頂いた、香川県農業試験場小豆オリーブ研究所 白川英清所長、柴田英明主席研究員、川田亮太技師、一般財団法人小豆島オリーブ公園 城博史専務理事、中塚昭仁部長、並びにヒドロキシチロソールの HPLC 分析方法に関する助言を頂いた香川県産業技術センター発酵食品研究所 柴崎博行主席研究員に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 安藤浩毅, 古川郁子, 西元研子, “加圧熱水を用いたさつまいも茎葉からの有用成分抽出”, 鹿児島県工業技術センター研究報告, **23**, 29-33 (2009)
- 2) 長谷部祐一, “亜臨界水処理によるオカラの加水分解とその評価”, 神奈川県産業技術センター研究報告, **12**, 42-43 (2006)
- 3) 熊谷聡, 太田真由美, 中野寿美, 林信行, 坂木剛, “加圧熱水処理による大麦わらの可溶化及び糖化”, 日本食品工学会誌, **9**(2), 115-119 (2008)
- 4) 中西勉, “ヒマワリ油製造で副生する圧搾滓の機能性素材としての利用の検討”, 公益財団法人かがわ産業支援財団地域共同研究部年報, 7-11 (2016)
- 5) 関圭吾, 山上英一郎, 中西勉, 特許第 6120531 (2012)
- 6) 柴崎博行, 藤澤浩子, 八木利枝, “オリーブ産業副生物の有効利用に関する検討”, 香川県産業技術センター平成 22 年度研究報告, 86-87 (2010)
- 7) 朝日信吉, “オリーブ圧搾滓に含まれるポリフェノール評価—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—”, 公益財団法人かがわ産業支援財団地域共同研究部年報, 51-60 (2019)
- 8) 須田郁夫, 沖智之, 西場洋一, 増田真美, 永井沙樹, 比屋根理恵, 宮重俊一, “沖縄県産果実類・野菜類のポリフェノール含量とラジカル消去活性”, 日本食品工学会誌, **52**(10), 462-471 (2005)
- 9) 柴崎博行, 藤川護, 藤澤浩子, 八木利枝, “オリーブ産業副生物の機能性に関する検討”, 香川県産業技術センター平成 21 年度研究報告, 69-71 (2009)
- 10) “IOC Document”, COI/T.20/Doc No 29, November (2009)
- 11) 公益社団法人日本薬学会編, “衛生試験法・注解 2020”, 225-226 (2020)
- 12) 伊藤史朗, 菊地琢磨, “愛媛県しまなみ地域で栽培されたオリーブ果実の品質調査”, 愛媛県農林水産研究所研究報告, **13**, 9-12 (2021)
- 13) Habibi H. et al., “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)
- 14) Perez-Serradilla J. A., Japon-Lujan R., de Castro M. L., “Simultaneous microwave-assisted solid-liquid extraction of polar and nonpolar compounds from alperujo”, Anal. Chem. Acta., **602**, 82-88 (2007)
- 15) Panic M. et al., “Ready-to use green polyphenolic extracts from food by-products”, Food Chem., **283**, 628-636 (2019)

発 行 公益財団法人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 2217-43
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5年6月 30 日

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。