

高知化学会
第25回研究会

講演予稿集

日時：平成24年9月1日（土）14：00～

会場：高知大学 総合研究棟2階

会議室1（講演会）

ホール兼交流ラウンジおよび

ホワイエコモンスペース（ポスター発表）

主催：高知化学会

プログラム

14:00-14:05 会長あいさつ

研究会講演（座長：松本健司）

14:05-14:35

L-1 「側鎖液晶型両親媒性ブロックコポリマー薄膜を用いた金属ナノ構造体の作製」

波多野慎悟（高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 助教）

14:35-15:05

L-2 「産官学連携による濃縮装置開発の取り組み」

松本泰典（高知工科大学地域連携機構ものづくり先端技術研究室
准教授）

15:05-15:35

L-3 「産学官連携による「大豊の碁石茶」の科学的解明と地域活性化への取組」

森山洋憲（高知県工業技術センター食品開発課 チーフ）

15:35-16:00 ポスター掲示

16:00-16:45 ポスター発表（奇数番）

16:45-17:30 ポスター発表（偶数番）

17:30 閉会

18:30- 懇親会（場所：楽市楽座、会費：4,500円）

ポスター発表リスト

- (1) 希硝酸の酸化力の高揚現象を利用した室戸海洋深層水中への貴金属の溶解
(高知大理¹・高知大院理²) ○北條正司¹, 氏家由貴², 坪田昇平¹, 田村美果¹
- (2) 高活性パラジウム触媒によるベンジルエステル類と有機ホウ素化合物との交差
カップリング
(高知高専) ○大角理人
- (3) 硫酸代替として新規固体酸触媒の開発と酸触媒反応
(高知高専) ○中林浩俊
- (4) 芳香族チオラト配位子を含む銀-コバルト混合金属錯体の形成
(高知大院総合) ○井上 廉・米村俊昭
- (5) 環境調和型混合金属多機能ハイブリッド材料の開発
(高知大院総合) ○井上 廉・○米村俊昭
- (6) メソポーラス酸化チタンナノ粒子のワンポット一段階合成
(高知工科大環境理工) 横山和哉・王鵬宇・○小廣和哉
- (7) 有機不斉触媒反応を利用した生理活性天然物の合成研究
(高知大理) ○渡邊 力・宮前直夢・松木 葵・南澤将光・渡部忠尚・小槻日吉三
- (8) 多環芳香族炭化水素化合物の定量的置換基効果解析方法
(高知大理) 辻村侑徳・岡本郁也・田中智基・○秋山剛・○林克紀・藤山亮治
- (9) 焼却灰に含まれる重金属の除去技術について
(高知県工業技術センター資源環境課) ○河野敏夫
- (10) 全ての核酸塩基と塩基対を形成する「ユニバーサル塩基」
(高知大総合研究センターIMT) ○片岡正典
- (11) 高分子表面制御による高耐久性工業材料の開発
(高知県工業技術センター資源環境課) ○河野敏夫
- (12) 海洋共生藻類の有用物質探索
(高知大学総合研究センターIMT) ○小野寺健一
- (13) 分子連結部位を有する新規人工シデロフォアの合成
(高知大理) ○三好晃裕・松本健司

L-1

側鎖液晶型両親媒性ブロックコポリマー薄膜を用いた 金属ナノ構造体の作製

高知大学教育研究部 総合科学系 複合領域科学部門
波多野 慎悟

緒言

水と油のように性質の異なるポリマーが連結しているポリマーを両親媒性ブロックポリマーという。両親媒性ブロックポリマーはバルク状態において、一方のポリマーのドメイン(集合体)が他方のドメインの中で規則的に配列した『マイクロ相分離構造』と呼ばれる自己組織化構造を形成する。一般的にドメインのサイズや配列周期はナノメートルレベルであることや、各ドメインの物性が大きく異なるために一方のドメインのみに修飾を施しやすいといった利点から、ブロックコポリマー薄膜をテンプレート(鋳型)としたナノ構造体の作製が近年多く行われている。

発表者が研究に用いている側鎖液晶型両親媒性ブロックコポリマー (PEO-*b*-PMA(Az)) は親水性のポリエチレンオキシド (PEO) と疎水性で側鎖に液晶メソゲンをもつポリメタクリル酸エステル (PMA(Az)) から構成される両親媒性ブロックコポリマーである。(Fig. 1) このポリマーは薄膜状態で加熱処理を行うだけで、PEO のドメインが膜-空気界面から基板界面まで真っ直ぐ伸びたシリンダー (筒) 状の構造を形成し、その PEO シリンダーが膜前面にわたって六方格子状に規則的に配列するという、他のポリマーにはない特徴を持っている。¹⁾ PEO シリンダーは、イオンや低分子を内部に取り込みやすく、また膜表面においては親水性構造をもつ分子を吸着するサイトとしても働くため、様々なナノ構造体創製のためのテンプレートとして用いることができる。本発表では、液相ドーピング法を用いた金属ナノ構造体の作製と作製したナノ構造体の応用例について紹介する。

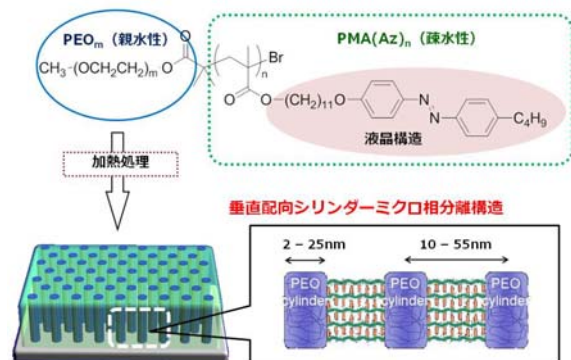


Fig. 1 PEO-*b*-PMA(Az)薄膜のマイクロ相分離構造

液相ドーピング法による金属ナノ粒子アレイの作製

PEO は水に溶解する性質を持っているため、膜状態において PEO ドメインは水を内部に取り込みやすい性質を持つ。そのため、目的の金属イオンを含む水溶液を膜表面に滴下するだけで容易に金属イオンを PEO シリンダー内に導入することが可能である。その後、真空紫外線 (VUV) もしくは電子線 (EB) を照射することにより、ポリマー膜の分解と金属イオンの還元が進行し、最終的に金属ナノ粒子が基板に残される。この金属ナノ粒子は元々 PEO シリンダーがあった場所に残されるため、金属ナノ粒子が規則的に配列した金属ナノ粒子アレイを得ることができる。(Fig. 2, 3)

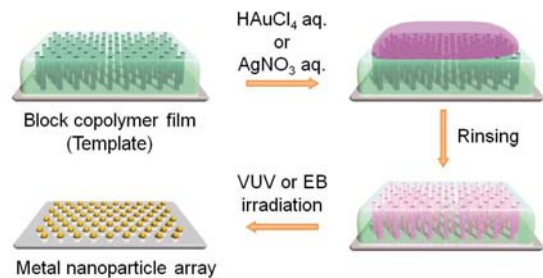


Fig. 2 液相ドーピング法による金属ナノ粒子アレイの作製法

得られる金属ナノ粒子の大きさが PEO シリンダー内に導入した金属イオンの量に依存することは容易に想像できる。そこで、使用する水溶液の濃度や、水溶液を膜表面に滴下し、静置しておく時間（ドーピング時間）を変化させることによって金属イオン導入量を制御および得られる金属ナノ粒子のサイズ制御を行った。結果として、金属ナノ粒子のサイズは濃度、ドーピング時間のどちらにも依存して変化することがわかった。このとき、粒子の中心間距離は一定であることから、単一のテンプレートから粒子サイズおよびギャップサイズの異なる金属ナノ粒子アレイを作製可能であることが示された。

(Table 1, Fig. 4)

Table 1. Size parameters of Au nanoparticle array

Doping time	[HAuCl ₄] (M)	Diameter (nm)	c-to-c Distance (nm)	Gap (nm)
10 sec	0.5	22±4	50±7	28±7
5 min	0.05	24±4	51±6	27±4
5 min	0.5	26±3	52±5	26±6
5 min	1.0	27±4	50±6	25±3
5 min	5.0	27±4	51±6	24±3
120 min	0.5	29±4	51±4	23±5

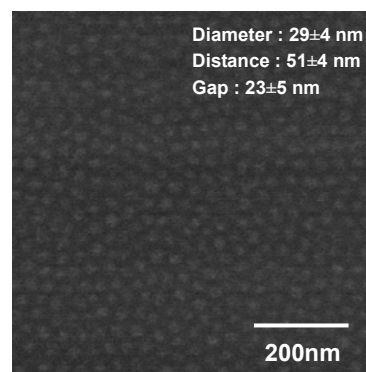


Fig. 3 液相ドーピング法で作製した金ナノ粒子アレイの FE-SEM 像；テンプレート：PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₁₂₃ (シリンダー径 27±5nm, 中心間距離 49±6nm), [HAuCl₄] = 0.5 M, ドーピング時間：120 分.

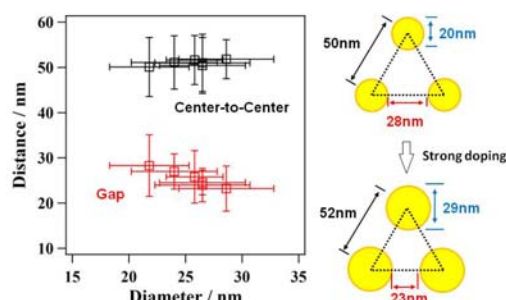


Fig. 4 ドーピング条件による金ナノ粒子のサイズ制御；テンプレート：PEO₄₅₄-*b*-PMA(Az)₁₂₃ (シリンダー径 27±5nm, 中心間距離 49±6nm).

金ナノ粒子アレイの表面増強ラマン散乱 (SERS) 用チップへの応用

本手法で作製した金属ナノ粒子アレイは電子デバイスや光学デバイスとしての応用に注目が集まるが、ある程度大きな粒子サイズであれば、プラズモン特性を利用したセンシング材料としての応用も期待できる。Fig. 5 は金ナノ粒子アレイの SERS 特性を調べた結果を示している。金ナノ粒子アレイを用いて 4-メルカプトピリジン (4-Mpy) のラマン測定を行った場合 (Fig. 5 (b))、使用した 4-Mpy 水溶液の濃度はシリコンウェハを用いて測定した場合の 1/100 であるにもかかわらず、強いシグナル強度を得ることができた。その増強係数(EF)は 7.0×10^4 であり、金ナノ粒子が SERS 活性を示すことが示された。

まとめと展望

PEO-*b*-PMA(Az) 薄膜を用いた金属ナノ構造体作製法は非常に規則性の高いナノ構造を得られることができる。しかし、電子、光学デバイスとして応用するにはより狭い中心間距離が求められ、センシング材料への応用にはより大きな粒子サイズと狭いギャップが求められる。ブロックコポリマーの重合度制御やナノ粒子作製法を改良することでこれらをクリアしていく予定である。

Reference

- 1) Y. Tian, K. Watanabe, X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3739.

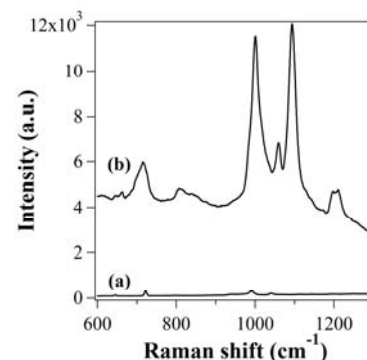


Fig. 5. 4-Mpy のラマンスペクトル；(a) 基板：シリコンウェハ, [4-Mpy] = 10^{-2} M, (b) 基板：金ナノ粒子アレイ (Fig. 3 参照), [4-Mpy] = 10^{-2} M.

(高知工科大学 地域連携機構) 松本 泰典

1. はじめに

高知工科大学に在籍した平成15年度から産官学連携の取り組みに携わり、本年度で10年目を迎える。区切りのよい年に当たるためか、これまで取り組んできた内容をお話させて頂く機会を多く頂き身が引き締まる思いである。まだまだ10年とも言えるが、これまでを端的に言えば各研究開発のテーマで直面してきた課題とその対策、それらを乗り越えたときの成果と共に生まれてくる新たな課題の発生。またその対策というように、この繰り返しの中で数少ないが事業化商品を生み出してきた。ただし、事業化できたテーマのほとんどは、貴会の第10回新産業創出セミナー要旨集で木村昭雄氏(高知県工業技術センター)が記述している「筋の良い研究テーマ」を見出せたことが前提にあった。今回、紹介する研究テーマは、私が高知工科大学に在籍してからの恩師である横川明先生が見出された「筋の良い研究テーマ」であり、私が大学で初めて担当したテーマの1つでもある。本紙では、このテーマに関連する高知県海洋深層水と製塩に関する概要を示すとともに、食塩およびにがり(ミネラル液)の生産システムの研究開発を、その当時の社会情勢の変化にどのように対応しながら取り組んだかについて紹介する。

2. 高知県海洋深層水と本研究製塩の背景

高知県の海洋深層水は全国で最初に取水され、平成11～15年度にかけてNEDOの事業にて室戸市を拠点に有効利用の研究開発が行われた。この事業では①深層水取水技術開発研究、②資源・エネルギー利用技術研究、③環境影響評価技術等研究、④立地条件別最適システム設計・評価研究に分類され、高知県内外を問わず産、官、学が参画し、個々にまたは各々で連携を図り有効利用法が検討された。

これに添うように明治38年から続いた塩専売制が平成9年に終焉を向かえ、平成12年には完全自由化となった。共同研究企業の室戸海洋深層水株式会社の設立は平成10年である。同社は室戸市に拠点を置く企業または個人が中心に集い立ち上げられた。商品は海洋深層水を用いた食塩とにがりである。食塩は、塩事業センター(旧専売公社)の商品に比して天日製塩法であり、さらに海洋深層水から生産しているという新規性も加わり供給が追いつかない状態であった。また、食塩の副産物として得られるにがりについても当時は、マスコミ等がダイエットに効果があるとの報道も手伝い生産したものが完売していた。このことから、同社では生産の増量を検討することになり、これが後の産官学連携に繋がる。

3. 製塩法とその品質

海洋深層水に限らず海水を濃縮することで食塩は生産できる。しかし、ただ単に濃縮を行いにがりの中に析出した固形物を取り出したものが全て食塩として販売されているわけではない。海水または海洋深層水にはナトリウムの他に、カリウム、カルシウムなど多くのミネラル成分が含有している。したがって、食塩の品質はミネラルの含有比率によって評価され、濃縮操作には各社、各機関のノウハウがある。国内には岩塩などの塩資源がほとんどなく、専売法が施行されるまでは揚浜式塩田や入浜式塩田などに代表される天日製塩法にて食塩の生産が行われていた。しかし、国内の天候が多雨であるため十分な食塩の確保が難しい。このことから、専売制が布かれてからは海水を工業的に濃縮する製塩法を確立するため、イオン交換膜による海水濃縮を中心に研究開発が進められてきた。その結果、1947年に海水濃縮の工業化に成功している。この技術により、塩化ナトリウムの含有量99%以上の食塩が安価に販売できるようになった。商品化された食塩は工業的につくられた化学塩との風評もあるが、この技術が確立される前の食塩の評価は、よりしょっぱい食塩、すなわち塩化ナトリウム含有量の高い食塩ほど品質が良いといわれていた。したがって、天日製塩法で生産した食塩の塩化ナトリウム含有量を上げるため、3年間貯蔵して潮解性を有するマグネシウムなどを除くことも行われてきた。しかし、現在はしょっぱい食塩が安価に手に入るためか、天日製塩法にて生産されたナトリウム以外にミネラル成分がより含有した食塩の商品価値が高いようである。

天日製塩法に着目すると、海水または海洋深層水を用いて物理的にどれだけ濃縮し、液体であるにがりと析出した食塩を分離するかであるが、もう一つのポイントは濃縮過程において最も低濃度から析出する硫酸カルシウムの粒子を如何に除去するかである。硫酸カルシウムの粒子は学校の黒板に用いられるチョークを粉にしたようなものである。したがって、食しても無味無臭で、一度析出してしまくと水に溶けにくい性質がある。沈殿物や懸濁物の混入を嫌う液状食品メーカーもこれが除かれていることが食塩を採用する判断の1つにある。

4. 共同研究企業の従来製塩システムの課題と研究開発の目標

共同研究企業の従来製塩システムの工程は、①流下ネット方式での濃縮、②蒸発釜による濃縮にて硫酸カルシウムを析出させその除去、③加熱蒸発釜でにがり食塩を生産、④遠心分離機で両生産品を分離するという4工程で構成されている。第1工程である流下ネット方式での濃縮は、

天候を利用しての濃縮となるため、これが原因で計画的に生産が行えないばかりか、第2工程以降にも影響を及ぼす。また、第2工程の蒸発釜による硫酸カルシウム除去では、析出した硫酸カルシウムが伝熱部と接触していると加熱されることで成分が無水の硫酸カルシウムに変化し、伝熱部に硬化した硫酸カルシウムとして付着してしまう。このことから、第2工程で使用した釜のメンテナンスに多くの人力が必要となっていた。

そこで、同社ではにがりと食塩の増産に加え、以上の課題も解決できる工業的製塩法の確立に向け取り組むこととした。これに高知工科大学および高知県産業振興センターが加わり製塩システムの研究開発を進めることになった。平成15年度の開発当初の目標は、①計画的生産が可能であること、②にがりと食塩の品質は従来と変わらないこと、③生産コストのダウンであった。

5. 新製塩システムの研究開発

本研究開発は、平成15年度から2年間にわたり経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業に参画し、高知県産業振興センターを管理法人として、室戸海洋深層水株式会社、高知工科大学との産官学連携を進めてきた。当時の海洋深層水は表層水とは差別化されたものであるとの見解が多くあった。そこで、研究開発ではまず濃縮における水溶液の濃度と析出成分の関係、また海洋深層水に含まれる主要な陽イオン Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の挙動を確認した。これにより、海洋深層水の原水からにがりと食塩が生産されるまでの濃縮操作において適する濃縮装置の選定を行った。検討ではコストダウンも考慮しなければならないことから、第1次工程の濃縮で着目したのは、共同研究企業に近接する飲料水メーカーが逆浸透膜 (RO 膜) を用いて海洋深層水を淡水化する際に得られる濃縮水である。当時、この濃縮水のほとんどは廃棄されていた。海洋深層水の塩濃度は 3.4~3.5wt% であるが、この濃縮水は 5.0wt% 程度あり約 1.4 倍に濃縮されている。この廃棄されている濃縮水が食品として適することを確認し採用することにした。そして、第2工程として硫酸カルシウムが析出するまでの装置に多重効用蒸発装置の検討を行った。次段階の硫酸カルシウムが析出する濃度 11~24wt% までの濃縮には真空蒸発法の液膜流下方式 (関西化学機械製、ウォールウェッター) を用いて、真空下での低温濃縮また伝熱面の流動化による硫化カルシウムの硬化防止濃縮法を確立した。これらの取り組みにより一連システムの見通しが立ち、日本混相流学会の論文賞を受賞した。しかし、社会情勢の変化により事業化には至らなかった。

6. 社会情勢の変化と新たな研究開発の目標

経済産業省の研究開発事業も終盤を向かえた平成16年度の後半からにがりブームは沈静化していった。すなわち、生産すれば売っていたにがりが売れなくなったのである。発端は、独立行政法人国立健康・栄養研究所が発表した『『にがり』と『痩身効果』について』である。その内容は「にがりがマスコミ等によりダイエット効果を論証す

るような情報があるが堅実な根拠・文献等はない」というものであり、このリリースにマスコミ等が「効果はない」と曲折した報道をした結果、市場のにがりに対する熱は急速に冷めていった。(矢野経済研究所の報告一部を引用)

このような社会情勢の変化により、研究開発事業の際に設定した目標は達成できたものの、売れないものを事業化することはできない。そこで、新しい方向性を得るために、平成17年度に NEDO の大学発事業創出実用化研究開発事業の事前調査事業に参画し、1年間にわたり調査を実施した。調査内容は「海水から抽出するミネラル成分組成の市場適合性」というテーマで矢野経済研究所とも連携を図り情報を収集した。その結果、様々な有益な情報が得られた。例を挙げると、「一般消費者は海洋深層水を健康というイメージでとらえている。しかし、実際の商品は海洋深層水を採用というだけで十分に健康を説明できていない。」「特定健康用食品の承認を得る商品を開発すべき。」「海洋深層水は高知県商品というイメージが強い。」等である。これらの情報の中で「一般消費者は健康という点でカルシウムを一つの指標に商品を選定する。」に注目した。海洋深層水を天日製塩法と同様に物理的に濃縮すると、硫酸カルシウムの析出によりにがりに含まれるカルシウム成分は数 mg/L 程度である。したがって、カルシウムを増量させることで、他のにがり商品との差別化が出来るのではないかと考えた。この考えについて有益であるかを確認するため、事情調査を実施した食品企業や関連機関に再度ヒヤリングを行った結果、商品として期待が大きいとの手ごたえが得られた。ただし、食品業界から留意されたのが「別途のカルシウムを添加してしまうと 100% 海洋深層水とは謳えない。濃縮操作にてカルシウムを増量しなければならない。」とのことであった。以上の市場調査により、新しい研究開発目標を設定することができた。それは、①共同研究企業の食塩と同品質であること、②同時に生産されるにがりは従来よりもカルシウムを増量させること、③工業的に安価で計画的な生産が行えることである。

7. カルシウム増量操作を加味したシステム開発

海洋深層水を物理的に濃縮する過程で、カルシウムは硫酸カルシウムとして析出してしまふ。この析出を抑制することでカルシウムをにがりに残存させようと考えた。そのためにはカルシウムと結びつく硫酸カルシウムイオンを除くことである。この操作に逆浸透膜の一つである NF 膜を用い検討を行った。海洋深層水を NF 膜に通した透過水を用い、真空蒸発法にて濃縮を行ったときの濃度と析出した食塩の含有成分の関係を調べた。これにより目標の品質となる食塩を生産、そしてにがりに含まれるカルシウムは従来に比して約 100 倍以上含有させることに成功した。

8. おわりに

前項で紹介した濃縮システムは現在、共同研究企業にて稼働しており、生産された食塩は一般消費者向けに「室戸の塩」の商品名で、またにがりを採用している代表商品にはダイドードリンコの飲料水「ミュウ」のシリーズがある。

L-3

産学官連携による「大豊の碁石茶」の科学的解明と地域活性化への取組

高知県工業技術センター食品開発課 森山洋憲

1. 経緯

高知県嶺北地方の特産品である碁石茶は後発酵茶のひとつであり、2段階の微生物発酵によって製造される。かつては嶺北地方の主要な作物のひとつであったにもかかわらず、時代の変化に伴って生産農家は減少し、昭和50年代後半にはわずか1軒となった。しかしながら学術的研究^{1~3)}が進められたこと、マスコミにも紹介されるようになったことにより、碁石茶の生産に対して興味を示す農家が徐々に増えてきた。平成16年度からは生産者、大豊町、高知大学、県関係組織が連携し、碁石茶による地域の活性化と新規の食品開発を目指した様々な調査研究を進めることになった。

碁石茶に関する取り組みは、高知県工業技術センター食品開発課が多種多様な県産地域資源の中から高い抗酸化性を示す素材を検索したことがきっかけである。様々な県産資源の有する抗酸化性を測定したところ、碁石茶が特に強い活性を示すこと、緑茶と同等以上の活性を有することが明らかになった⁴⁾。このことにより、碁石茶特有の2段階の微生物発酵による製法が茶葉の抗酸化性に与える影響について、今後詳しく調べていく価値があると考えた。

一方、高知県は平成10年3月に産業の発展、県民生活の向上、文化の推進を図るため、本県の科学技術振興の基本方針「高知県科学技術振興指針」を策定した。この指針に基づき、科学・技術の振興及びその戦略的な産業利用を推進することを目的として、平成16年1月に「高知県科学・技術アカデミー」が設置された。先述の研究成果や碁石茶生産者の働きかけ等がきっかけとなり、平成17年1月から碁石茶に関する研究が同アカデミーの勉強会のひとつとして取り上げられるようになった。この勉強会に参画した組織は、大豊町、高知大医学部・農学部、県産業技術委員会、農業技術センター、県茶業試験場、工業技術センターである。勉強会は平成18年4月から研究会として再スタートすることとなり、高知大医学部薬剤部の西岡・宮村教授らの研究グループが中心となって碁石茶の調査を推進することになった。平成19年度は都市再生プロジェクト推進調査委託事業（農水省）、平成22年度は新需要創造フロンティア育成事業に採択されたことから、両事業の一環として後述の研究並びに地域活性化に向けた取り組みを進めた。

2. 研究状況

高知大学医学部薬剤部はコレステロール負荷家兎における碁石茶の高脂血症及び動脈硬化抑制効果⁵⁾、碁石茶がアディポサイトカインの変動に及ぼす影響⁶⁾について明らかにした。高知大学農学部と工業技術センターとの連携により、碁石茶製造工程におけるカテキン含

量とスーパーオキシドアニオン消去活性の変化⁷⁾についての調査、碁石茶に含まれる抗酸化成分の解明⁸⁾についての研究が行われた。また信州大学の保井教授らによって碁石茶のインフルエンザウィルス感染予防効果も確認された⁹⁾。

3. 地域の取り組み

平成 17 年度は碁石茶生産組合が発足、平成 18 年度は(財)食品産業センターから地域食品ブランド表示基準「本場の本物」に認定された。平成 19 年度からは第 3 セクター株式会社大豊ゆとりファームでの碁石茶生産も始まった。平成 20 年度に(株)丸大コーポレーション(東京)と販売契約を結び、組合統一ブランドで全国販売を開始した。平成 22 年には中小企業等協同組合法の認可を受け大豊町碁石茶協同組合を設立、平成 23 年には碁石茶カートカン飲料が開発され、同年夏期から販売されている。

産学官連携による調査と研究がスタートし、碁石茶の製法や機能について興味深い知見が蓄積されるとともに、県茶業試験場が中心となって取りまとめた原料茶葉の栽培基準、碁石茶の製造基準に則って生産が進められるようになった。毎年秋には碁石茶の形や色、香気、味をチェックする目慣らし会が開催され、関係者が品質の高位平準化を確認するための取り組みが続けられている。碁石茶に関する連携の成果が生産量の増加、あるいは商品の開発に強く結びつきつつある中で、さらに調査研究を継続することにより、地域活性化や産業振興に貢献したいと考える。

4. 参考文献

- 1) 日本の後発酵茶、宮川金二郎、大坪藤代、片淵きょう子、家政誌、40、545-551 (1989)
- 2) 碁石茶の発酵に関与する微生物、岡田早苗、高橋尚人、小原直弘、内村泰、小崎道雄、食科工、43、10191027 (1996)
- 3) 碁石茶製造工程における風味成分の変化とその特徴、加藤みゆき、田村朝子、大森正司、難波敦子、宮川金二郎、西村脩、亀田弥、家政誌、45、527-532 (1994)
- 4) 高知県産茶および青果物の有するスーパーオキシドアニオン消去能の測定、森山洋憲、片山泰幸、中林錦一、受田浩之、沢村正義、食科工、49、679-682 (2002)
- 5) コレステロール負荷家兎における後発酵茶「碁石茶」の高脂血症及び動脈硬化抑制効果、宮村充彦、森山洋憲、邑田修三、横田淳子、吉岡三郎、宅間大祐、濱田篤秀、西岡豊、薬学誌、128(7)、1037-1044(2008)
- 6) 碁石茶がアディポサイトカインの変動に及ぼす影響、横田淳子、常風興平、吉岡三郎、森山洋憲、邑田修三、大石雅夫、受田浩之、宮村充彦、食科工、58(8)、398-402(2011)
- 7) 碁石茶製造工程におけるカテキン含量とスーパーオキシドアニオン消去活性の変化、島村智子、松浦理太郎、森山洋憲、竹田匠輝、受田浩之、食科工、55(12)、640-644(2008)
- 8) 碁石茶に含まれる抗酸化成分の解明、柏木丈弘、松本結香、島村智子、森山洋憲、受田浩之、日本食品科学工学会第 57 会大会要旨集、2010、東京農業大学
- 9) Inhibitory effects of Goishi tea against influenza virus infection., Noguchi A., Hamauzu Y., Yasui H., Food science and technology research, 14(3), 277-284 (2008)