

# ナノ粒子を応用した鮮度維持技術の開発

評価技術課 岩坪 聡 材料技術課 山崎 茂一 生活工学研究所 九曜 英雄  
農林水産総合技術センター 辻 俊明 井上 徹彦 南條 雅信 県立大学 楠井 隆史  
株式会社 エイト 中野 収一

## 1. はじめに

近年の厳しい価格競争に対処するためには、農産物の差別化を図る必要がある。そこで、県特産品であるリンゴなどの果実やチューリップなどの切り花の鮮度維持技術を発展させ、品質保証を可能とするための総合的処理法を確立し、他の産地との差別化を図ることが有効になるが、果実や花などの鮮度には、成長ホルモンであるエチレン制御技術や防腐技術が不可欠である。これまで工業技術センターでは、企業との共同研究でメソポーラス材料を応用した高性能エチレン分解剤の開発を行ってきた<sup>1)</sup>。また、無機系ナノ粒子の生物応用に関する研究を行い、銀ナノ粒子に高い切り花延長効果があることを見出した。これらの技術を基に、リンゴやチューリップおよびキクなどそれぞれの主要切り花に適した鮮度維持方法と、処理農産物に残留する薬剤成分を明らかにし、それらの環境に対する安全性に関して検討した。以下のサブテーマを実施した。

- (a) 農産物用エチレンガス分解剤の開発と評価
- (b) 銀系微粒子薬剤をベースとした前処理剤と後処理剤の作製
- (c) チューリップやキク等の花持ち延長処理と評価
- (d) 花に在留する無機薬剤成分調査と薬剤の環境安全性評価

## 2. 農産物用エチレンガス分解剤の開発と評価

エチレン分解充填梱包剤による果実や花の評価を行い、各種農産物の鮮度維持に必要な量を調べた。コントラストとして、市販品されている白石カルシウム社製 CS パックを用いた。

### 2.1 エチレンガスの評価方法

9 L の試験容器に 100 ppm のエチレンガスを充填し、その中に、0.2g の試料を入れた状態で、ガスのサンプリングを行った。そのガス濃度  $C_E$  変化を島津製作所社製のガスクロマトグラフ型式 GC-2010 にて測定した。

エチレン分解充填梱包剤は、調湿性のメソポーラス材をベースに、エチレンを酸化させるための過マンガン酸カリを添加して作製した<sup>1)</sup>。

図 1 に過マンガン酸カリ濃度  $C_{KMnO_4}$  を変化させた場合の試験溶液内のエチレン濃度変化と CS パック (CS) 中の粉体の変化を示す。開発品は、80%もの高濃度の過マンガン酸カリで使用できることと、CS に比べて非常に早い分解速度を持っていた。このことは、安価な過マンガン酸カリを多く担持できることから、少ないメソポーラス材の量で多くのエチレンが分解でき、安価に分解剤を製造できることを示している。しかしながら、分解したエチレンガスから使用された過マンガン酸濃度を計算すると約 30%であった。この反応の

改善が必要と思われた。

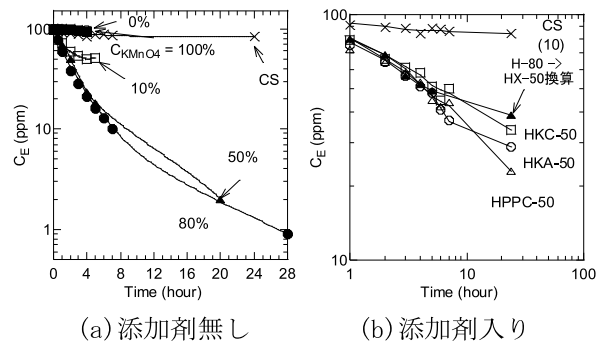


図 1 開発したエチレン分解剤のエチレン減少速度の  $KMnO_4$  濃度依存性と CS パック粉体 0.2g の特性

反応過程を調べるために SEM 分析を行った。その結果、エチレンの酸化分解の過程で粒子表面に  $MnO_2$  膜ができ、ガス吸着反応の進行を妨げることが分かった。そこで、 $MnO_2$  膜の形成が、表面に強く固まらないように、数ミクロンの微粒子を添加して、反応の飽和点の向上を試みた。添加剤を加えた方が過マンガン酸カリ重量当たりの最終的な飽和点が良くなっていることが確認できた。詳細な反応メカニズムに関しては、ICP などで検討し、その過程が明らかになった。これをベースに、改良を行っていく。

### 2.2 銀系微粒子薬剤をベースとした前処理剤と後処理剤の作製

銀を主成分とする銀ナノ粒子は CSD (Chemical Solution Deposition) 法で作製した。水溶液中の粒度分布は、マルバーンのゼータサイザーを用いて測定した。作製した粒子の構造は、コア・シェル型構造で、数 nm から数十 nm の銀ナノ粒子を含んだ構造である。花の道管内での粒子の移動をスムーズにするために、作製したものに、高压ジェットミル処理を行って、100nm 程度の単分散処理したものと、そうでないものを作製した。

### 2.3 チューリップやキク等の花持ち延長処理と評価

チューリップ (キク、トルコギキョウ) などで、銀複合ナノ粒子が日持ち延長効果が得られる処理濃度と粒子径の関係を明確にするために、以下の花で花持ち試験を行った。

- (1) 供試品種 「たくま」、「みのる」、「あけみ」、「久遠」

これらの一部は、エチレンガス等が原因で乾式箱冷蔵中の葉の黄化が問題になっている品種である。

- (2) 処理区分等

- ① 試験場所 グロースチャンバー

## ② 耕種概要

小ギクを2014年7月25日に採花し、切り花長65cmに切り戻し下葉を15cm掻き取って調整した切り花を各葉液で12時間水揚げした。日持ち試験開始は2014年7月26日から行った。気温は30℃であった。調査項目は、小花の舌状花の萎縮度、小花の開花率、葉のしおれ度、葉の黄化枚数とした。

試験の結果、次のことが分かった。銀複合ナノ粒子を用いることで蒸留水の水揚げよりも最大2日日持ちが延長したが、銀濃度が32ppbの場合、微粒化処理区では蒸留水による水揚げよりも日持ち期間が短くなった。

日持ち日数は、「たくま」や「久遠」などで、それぞれ銀濃度:16ppb区 > 32ppb区 > 16ppb、微粒化処理区 > 蒸留水区 > 32ppb、微粒化処理区となった。これらのことから、日持ち延長効果は処理濃度が32ppbのときよりも16ppbが良く、微粒化処理しない方が高くなる傾向が分かった。また、日持ち調査中に切り花に発生した観賞価値消失要因は、主に葉のしおれと葉の黄化であった。この葉の黄化は、エチレン分解剤を併用することで抑制できることが確認できた。

次に、エチレン分解材のリンゴへの応用試験を行った。リンゴの保存方法は呼吸量を抑えるために、梱包資材として多孔質の鮮度保持フィルムを使用した。

実験方法は以下のとおりとした。

- (1) 供試品種 「さんさ」、「つがる」、「シナノドルチェ」
- (2) 供試資材 エチレン吸着剤：開発エチレン吸着剤（内容量1g）、市販エチレン吸着剤（商品名「CSパック（内容量約8.5g）」白石カルシウム株式会社製）包装資材：鮮度保持フィルム（商品名「FHフィルム」サーモ株式会社製）
- (3) 試験区
  - ①鮮度保持フィルム＋試作エチレン吸着剤2個
  - ②鮮度保持フィルム＋試作エチレン吸着剤1個
  - ③鮮度保持フィルム＋市販エチレン吸着剤1個
  - ④鮮度保持フィルムのみ

キーワード: ナノ粒子、銀、切り花、エチレン、分解、果樹、環境

## Development of freshness preservation technology applied nano-particles

Evaluation Engineering Section; Satoshi IWATSUBO, Material Technology Section; Shigekazu YAMAZAKI, Human Life Technology Research Institute; Hideo KUYO  
Toyama Prefectural Agricultural, Forestry & Fisheries Research Center; Toshiaki TUJI, Tetsuhiko INOUE, Masanobu NANJO  
Toyama Prefectural University; Takashi KUSI

It is known that ethylene gas triggers to decays fruits, vegetables and flowers. Using technology to decompose the ethylene, commodities during storage and shipment can prolong storage life. New decomposition material had been prepared powders with mesoporous structure. The decomposition property and the tests of apples and flowers were carried out. The tests compared with goods on the market. In addition, we have been developed the solutions including Ag nano-particles for freshness preservation.

## ⑤無包装

「さんさ」10kg（約40果）、「つがる」5kg（約20果）、「シナノドルチェ」約6kg（15果）。いずれも常温下で貯蔵した。

試験期間は最大で14日で行った。「さんさ」と「シナノドルチェ」ではエチレン分解剤の有無にかかわらず、鮮度保持フィルムと試作エチレン分解剤との併用による鮮度保持効果は明確には認められなかった。一方、「つがる」では、鮮度保持フィルムと試作エチレン分解剤との併用は脂質および粉質の発生が抑えられ、貯蔵障害の発生も無く、鮮度保持効果が認められた。試験後、エチレン分解の梱包を開封し、使用された酸化剤の濃度をICPにて測定した。その結果、「つがる」以外の品種では、エチレンが余り発生していないことが分かった。また文献によると、リンゴは2週間後から、エチレンが放出され始めるとの報告があった<sup>2)</sup>。そのため、分解剤の効果を明らかにするには2週間以上の長期間の試験が必要であることが分かった。そこで、「ふじ」にて簡易的に38日試験を行った。その結果、外観の違いはあまりなかったが試食すると、みずみずしさ、硬さ（歯ごたえ）で、分解剤使用の効果が高いことが確認できた。

## 2.4 花に在留する無機薬剤成分調査と薬剤の環境安全性評価

ミジンコ急性遊泳阻害試験で、使用した薬剤の安全性を調べた。銀イオンのEC50は1.3~1.66ppbであった。また、ICP-MSにて銀ナノ粒子の鮮度維持剤処理・試験後の花の各部位に在留している銀濃度を調べ、日持ち日数との関係を調べた。また微粒化処理による残留部分の変化も調べた。在留濃度と日持ち日数には関連があることが分かった。

## 参考文献

- 1) 特願 2014-262108
- 2) 高田峰雄、石井貞一、種々の発育段階で採取したリンゴ果実の呼吸、エチレン生成及び成熟、千葉大学教育学部研究紀要第36巻第2部、pp265-274