

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 島 嘉輝 大城 克明、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り、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が望まれている。例えば、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。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の花持ち延長効果があることを見出した。

本研究ではこれらの技術を基に、リンゴやチューリップ・キクなどそれぞれの主要切り花に適した鮮度維持方法の開発と、その薬剤に対する安全性に関して検討を行った。本年度は、主に①粉体の使用効率向上の改善と、パッケージ改善によるエチレン包装分解剤としての特性向上、②チューリップ・キク等の花持ち延長処理では、後処理をメインとしたプロセスの開発、③品種による薬剤使用方法の明確化などの課題を実施した。

2. 農産物用エチレンガス分解剤の開発と評価

エチレン分解剤の改良と開発した充填包装剤による果実や花の評価を行い、各種農産物の鮮度維持の効果を調べた。コントラストして、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

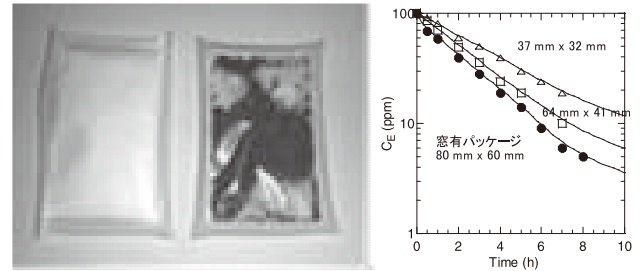
9 L の試験容器に 100 ppm のエチレンガスを充填し、その中に、0.2 g の試料を入れ、ガスのサンプリングを行った。包装剤の試験では、分解剤を 1g 入れた。ガス濃度 C_E 変化は、島津製作所社製のガスクロマトグラフ型式 GC-2010 にて測定した。

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 $KMnO_4$ を添加して作製した¹⁾。通気性フィルムを用い、これを充填包装剤として加工して使用した。この分解剤は反応によって、色が紫から茶色に変化する特性を持っている。一方、エチレンなどガス分解の様子は、ユーザーが直接見る事ができないので、その効果の実感と必要な分解剤の量などがすぐに分かるようにする必要があった。そこで、一部透明なフィルムで中が見えるようにした。分解剤に関しては、酸化剤の反応機構の解明と、 $KMnO_4$ の酸化力の制御を行った。

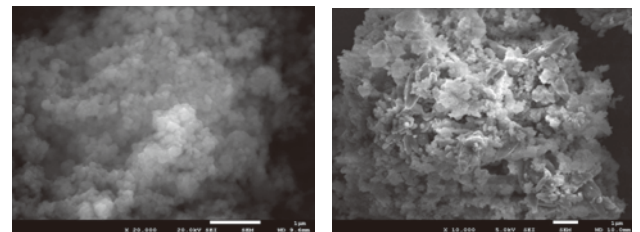
図 1 に、作製したエチレンが透過できる多孔質フィルム、裏が状態観察用の透明な OP/CP フィルムをもつ包装剤を示す。

これまで作製した分解剤では、水分吸着によると思われるダマが発生する経年変化があった。そのダマの部分には未反応の部分を含むことがあった。また、ガス分解剤は、充填剤内部でのガス透過性を高める必要

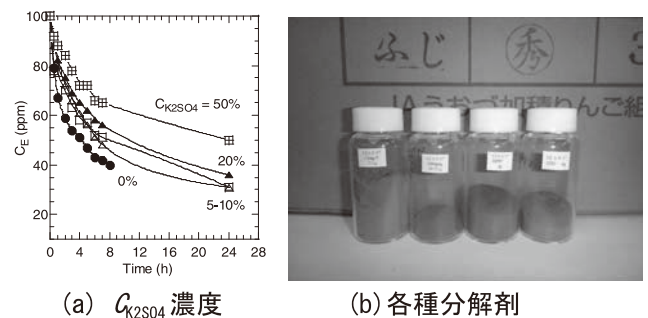
があった。そこで、ダマの抑制とガスの透過を向上させるために、針状の微粒子を入れて、かさ密度を向上させた。図 2 にその SEM 像を示す。これによって、従来発生していた水分吸着による数ミリのダマの発生を押さえることができた。



(a) 分解剤外観 表と裏 (b) エチレン分解特性
 図 1 窓付き包装剤と各種包装剤のエチレン分解特性



(a) メソポーラス+ $KMnO_4$ (b) 針状粒子添加
 図 2 作製したエチレン分解剤の SEM 像



(a) $C_{K_2SO_4}$ 濃度 (b) 各種分解剤
 図 3 開発した各種エチレン分解剤

水溶液中で、 $KMnO_4$ の酸化力は pH に強く依存することが知られている。一方、ゼオライトなどメソポーラス材料では、表面積が大きいことから水蒸気の吸着とイオンの吸脱着によって、その表面の pH が変化する。本研究で使用しているメソポーラス材での反応を制御するために、緩衝剤として K_2SO_4 を添加し表面 pH を変化させた。 $KMnO_4$ 50%、メソポーラス材 25%、その他 25% とし、その他の 25% 内で K_2SO_4 の濃度 $C_{K_2SO_4}$ を変えた分解剤を作製した。ここで $C_{K_2SO_4}$ はメソポーラス材に対する比である。

図 3 (a) に、 $C_{K_2SO_4}$ を変化させた場合の試験溶液内の

エチレン濃度 C_e 変化を示す。 C_{k2SO4} が 0% の場合、最も酸化力が強く、20% 以上で急激に酸化力が弱くなった。このことは緩衝剤を添加することで、酸化するガスを選択できることを示している。この分解剤は、硫化水素やメチルメルカプタンなどの臭気ガスも分解することから、その酸化力を抑制することで、効率的な分解特性を持たせることができると考えられる。(b)には、各種分解剤の試験後の色の変化を示す。次に、エチレン分解剤のリンゴへの応用試験を行った。

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 1 g）、市販エチレン吸着剤（商品名「CSパック（内容量約 8.5 g）」白石カルシウム株式会社製）梱包資材：出荷用段ボール箱（以下、DB）

(3) 試験区

- ①DB+試作区：DB5 kg箱+試作エチレン分解剤 1 個
- ②DB+CS 区：DB5 kg箱+市販エチレン分解剤 1 個
- ③DB 区：DB5 kg箱のみ

※各区 4~5 個、2 反復。常温下で保存

- (4) 調査項目 果実品質および貯蔵中の日持ち性：貯蔵中の地色、硬度、油上がり、食味。

つがるではエチレン分解剤の有無にかかわらず、鮮度保持効果は認められなかった。シナノドルチェ、秋陽、ふじではエチレン分解剤の有無によって鮮度保持効果が見られた。試作エチレン分解剤は市販エチレン分解剤と同等か、それ以上の鮮度保持効果が認められた。その後、使用した分解剤を回収し、X線回折で構造分析を行ったところ、つがるでは完全に $KMnO_4$ が分解し、 Mn_2O に変化していたことが分かった。

2.2 銀系微粒子薬剤をベースとした処理剤の作製と花に在留する無機薬剤成分・安全性評価

銀系微粒子は CSD (Chemical Solution Deposition) 法で作製した。これまでの研究から、鮮度維持剤としての銀濃度は約 16ppb が適していることが分かっている。そこで本年度は、後処理用に栄養分のあるグルコース主成分の GLA とスクロース SLA に銀系微粒子を加えた薬剤で試験を行った。糖には有機系の抗菌剤を添加してある。試験後、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。

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, Yoshiteru SHIMA, Katsuaki OOSHIRO
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 partial transparent packages with the powders were prepared. 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.

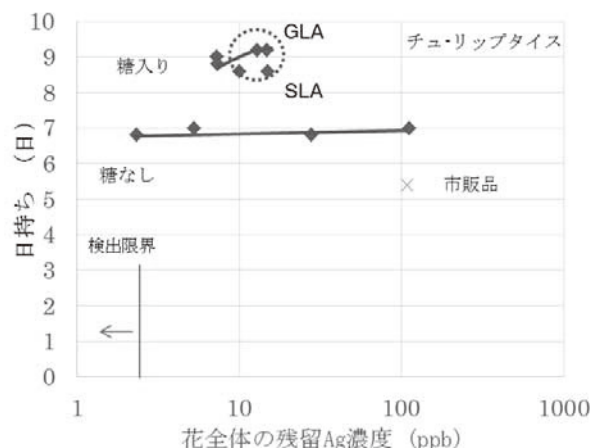


図 4 残留銀濃度と日持ち日数の関係

花持ち試験は、小キク、トルコギキョウ、チューリップで行った。代表的なチューリップの結果を示す。タイス品種で環境温度が 20°C の場合、蒸留水や水道水では日持ち日数は 7 日であったが、糖添加で 9 日、さらに、銀ナノを添加して 10 日まで伸びた。銀と相性のよかったのは GLA で、その場合のみ相乗効果が認められた。試験後 ICP-MS にて、花、上茎、下茎、第 1 葉、他葉の各部ごとに残留銀濃度を分析した。

図 4 に、タイスで分析された全体の残留銀濃度と日持ち日数の関係を示す。花には銀が約 10ppb 残留し、銀系微粒子単独でも市販品より優れた効果が得られた。

3. まとめ

エチレン分解剤は、酸化力がある間は鮮度維持効果が認められた。分解効果が分かる充填包装剤の開発を行った。チューリップでは、銀ナノ粒子と糖の組み合わせの有効性が示された。

参考文献

- 1) 特願 2014-262108