

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26660197

研究課題名(和文) CO₂ハイドレートの内部生成および分解制御による革新的な青果物貯蔵技術の開発研究課題名(英文) Development of the novel quality preservation method for fresh produces based on the internal CO₂ hydrate formation and decomposition control

研究代表者

中野 浩平 (Nakano, Kohei)

岐阜大学・(連合)農学研究科(研究院)・教授

研究者番号：20303513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、比較的低圧条件で水と反応してハイドレートを形成するCO₂に注目し、内部にCO₂ハイドレートを生成させ細胞内水の流動性を低下させることを基本原理とする新規な長期品質保持技術の開発を目的とした。種々の青果物を3MPaCO₂-3 の環境におくことによって、果実内をネットワーク状に分布する細胞間隙にCO₂ハイドレートが生成されることがX線分析技術によって確認された。また、CO₂ハイドレートの内部生成によってアスコルビン酸が保持された一方で、果肉の著しい軟化や褐変が認められた。CO₂ナノバブル水浸漬による前処理と空気による加圧を組み合わせることでこれらの欠点を克服できた。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the reaction of CO₂ and water molecule under comparably lower pressure condition to form a hydrate structure which lowers the water movability inside cells and tissues, we investigated the cellular CO₂ hydrate formation and quality change of fresh produces after the treatment in order to develop the novel preservation method for fresh produces. By means of X ray analysis technique, a network shape of CO₂ hydrate formation could be observed at the intercellular space widening after application of 3 MPa CO₂-3C. Ascorbic acid content was maintained during 14 days of the CO₂ pressurizing due to the formation of CO₂ hydrate. However, significant softening of the flesh and browning were detected. The combination of CO₂ nano-bubble immersing pre-treatment and the pressurization by air could overcome these issues.

研究分野：ポストハーベスト工学

キーワード：鮮度保持 ハイドレート 二酸化炭素 青果物

1. 研究開始当初の背景

食料の安定供給における貯蔵の役割は大きく、特に、収穫後の品質低下が著しい青果物における重要性は極めて高い。青果物を対象とした貯蔵技術の開発では、いかにして収穫後も継続する代謝活性を低下させ自己消耗による品質低下を抑制するかが鍵となる。近年、常温・常圧で比較的容易に水と反応してハイドレートを形成するキセノン (Xe) ガスを青果物内に溶解し、細胞内水を構造化することによってその流動性を低下させ代謝活性を抑制するユニークな方法が提案された。モヤシ、ブロッコリー等での品質保持効果が確認されている一方で、Xe は極めて高価なガスであることが実用化のネックであった。

2. 研究の目的

本研究では、Xe ガスの代替として、比較的低压条件で水と反応してハイドレートを形成する CO₂ に注目し、内部に CO₂ ハイドレートを生成させ細胞内水の流動性を低下させることを基本原理とする新規な長期品質保持技術の開発を目指す。研究では、種々の CO₂ 処理条件において青果物内部に生成されるハイドレートの量や分布を X 線分析技術等によって定量・可視化し、その生成メカニズムを明らかにする。同時に、青果物の品質変化との関係性について併せて議論し、CO₂ ハイドレートの内部生成に伴う青果物品質保持効果について明らかにする。

3. 研究の方法

供試材料には、ブドウ、ソラマメ、ダイコン、ナス、キュウリ、ニンジン、ジャガイモ、ブロッコリーなどを用いた。ブドウについては丸ごと、ブロッコリーは花蕾部を、それ以外の青果物については、中心部を内径 1.75cm のコルクボーラーで打ち抜いたものを精密に長さ 2cm に切断して円柱形に調製したものを実験に供試した。

内容積 755mL の耐压容器内に約 10g の青果物サンプルと共に CO₂ ガスを 3MPa の圧力で封入し、3°C に設定した冷蔵庫内に 0.5 時間から 24 時間静置して反応させた。その後、未反応の炭酸ガスの液化を避けるために容器内圧力を 1 Mpa まで減圧させ、-30°C の冷凍庫内で 12 時間凍結した。その後、サンプルを取り出し、直ちに液体窒素に浸漬して以降の実験まで液体窒素で満たされたドライシンプー内で保管した。

上記条件処理における CO₂ ハイドレートの生成の有無を確認するため、X 線回折分析を行った。液体窒素冷気下で粉碎して粉状にしたサンプルを銅製のセルに入れ、CO₂ ハイドレートが分解するのを防止するためにセル温度を -170°C に保ちながら、CuK α 線平行ビ

ーム光学系 (40KV, 40mA, (株) リガク, Ultima3) にて回折パターンを測定した。さらに、CO₂ ハイドレートの青果物内部での生成分布を明らかにするため、位相コントラスト型 X 線 CT 装置に CO₂ 処理して凍結させた丸ごとのサンプルをアプライして、内部の密度分布についての 3D 画像を取得した。また、CO₂ ハイドレートの生成量を以下の手順によって定量した。まず、CO₂ 処理した凍結サンプルを液体窒素温度下で粉末状に摩砕し、耐压容器に封入した。ヘッドスペースを窒素ガスで置換し、25°C のインキュベータ内で CO₂ ハイドレートの分解に伴う容器内の圧力変化を記録した。一定時間経過後、生成された CO₂ ハイドレートは全て分解され、容器内の圧力は変化しなくなるが、その一定時の圧力値から、気体の状態方程式を用いて CO₂ ガスのモル数を求め、I 型結晶構造の水の倍数 6.20 を乗じて構造化した水の量として換算した。サンプルの水分含量を別途 105°C-24 時間法により求め、全体の水の量に対する構造化した水の量の割合を CO₂ ハイドレート生成率として評価した。

その他、サンプル青果物の空隙率を浮力法、硬度をレオメータ法およびアスコルビン酸含量をヒドラジン比色法によって測定した。特に、アスコルビン酸については、4MPa-8°C で 2 週間処理前後および CO₂ 処理しないサンプルで比較し、長期貯蔵法としての適用性について検討した。

4. 研究成果

図 1 には、ナスおよびブドウの X 線回折パターンを示した。図中上部には CO₂ ハイドレート標準品の回折パターンを示し、矢印はその特徴的な回折角を示す。ナスおよびブドウの X 線回折パターンにおいて、CO₂ ハイドレート由来のピークが認められた。ここでは示さなかったが、試験したそのほかの青果物においても同様に CO₂ ハイドレート由来のピークが認められ、3MPaCO₂-3°C の条件で青果物内部に CO₂ ハイドレートが生成されることが示された。なお、網掛けで示した部分に大きな特徴的なピークが認められるが、これらは水に

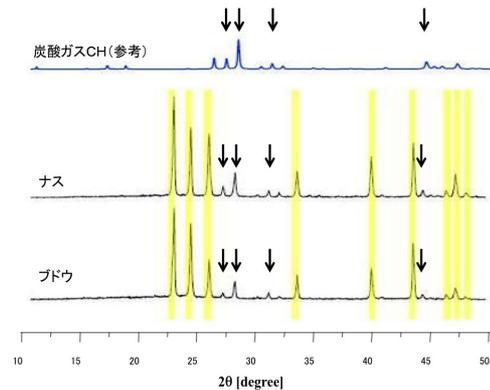


図 1 3°C-3MPaCO₂-12hr 処理したナスおよびブドウの X 線回折パターン

由来するものである。

図2は、位相コントラスト型 X 線 CT 装置によってブドウ内部の CO₂ ハイドレート分布を三次元可視化した画像である。CO₂ ハイドレートは、ヘタおよび果肉中心部で多く生成され、網目状に果肉全体に広く分布した。別途、CO₂ ハイドレートを分解させたサンプルについても撮像し、気相部分のみを抽出して三次元画像として再構築したものと比較したが、CO₂ ハイドレートが生成された部分と気相部分はよく一致した。

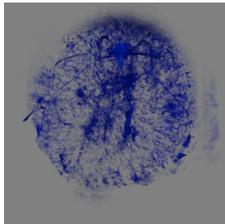


図2 3°C-3MPaCO₂-12hr 処理したブドウの X 線 CT による CO₂ ハイドレートの内部分布

図3には、数種青果物における CO₂ ハイドレート生成率を示した。生成率は青果物品目によって異なり、特に、ナスで多く生成された。浮力法によって測定した空隙率は、キュウリ、ジャガイモ、ニンジンおよびナスでそれぞれ、2.89、0.66、0.26 および 44.83% であり、特にナスでは空隙率が大きかった。CO₂ ハイドレートの生成は、その分布画像(図2)と空隙率のデータとあわせて考えると、細胞内よりも細胞間隙によく生成されることが示唆された。

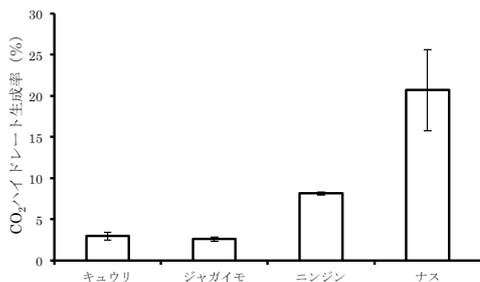


図3 3°C-3MPaCO₂-24hr 処理した数種青果物の CO₂ ハイドレート生成率

図4には、ナスおよびニンジンにおける 3MPaCO₂ 処理時間と CO₂ ハイドレート生成率の関係を示した。いずれの青果物においても、0.5 時間の CO₂ 処理によって水分の約 5% がハイドレート化された。ニンジンでは 6 時間までに 10% 程度の水分が構造化され、以降は反応時間を増加させても生成率は一定で推移した。一方、ナスにおける生成率は、反応時間の延長に伴い増加し、24 時間の CO₂ 処理では 22% の水分が構造化された。これらのことから CO₂ ハイドレートの生成速度は、処理

時間や青果物品目によって異なることが示された。

図5には、数種青果物における 3°C-3MPaCO₂ の処理時間と脱圧時における硬度保持率の関係を示した。なお、この実験では CO₂ によって所定時間加压した後、容器内を減圧してサンプルを取り出した時点の硬度を直ちに測定し、図の縦軸には、無処理サンプルの硬度と比較して割合として表示した。ナスやキュウリにおいては、短時間の CO₂ との反応によって果肉が軟化するのに対し、ニンジンやジャガイモでは反応時間の増加にともなう徐々に硬度が低下した。透明な压力容器を用いた予備試験における観察では、CO₂ 加压中には果肉の変化はみられなかったものの、サンプルを取り出すために容器内の CO₂ を脱圧したと同時に、果肉表面から激しく泡状のガスが放出されるのが観察された。ハイドレートの生成は、所定の温度-圧力条件を満たした場合のみ生成され、条件から外れるとハイドレートは急速に分解する。その際、水分子によるカゴ状構造の中心に位置するゲスト分子(ここでは CO₂) の拘束は解かれる。ここで見られた果肉の軟化は、内部に生成されたハイドレートが脱圧時に分解された結果、果肉内部に拘束されていた CO₂ が急速にガス体となって外部に放出される時に果肉組織を傷つけたためであると考えられる。青果物品目による差異は、果肉内部でのハイドレート生成速度や量が関係しているものと考えられる。

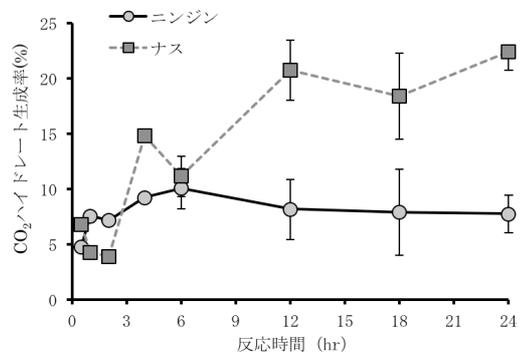


図4 3°C-3MPaCO₂ 処理の時間がニンジンおよびナスの CO₂ ハイドレート生成率に及ぼす影響

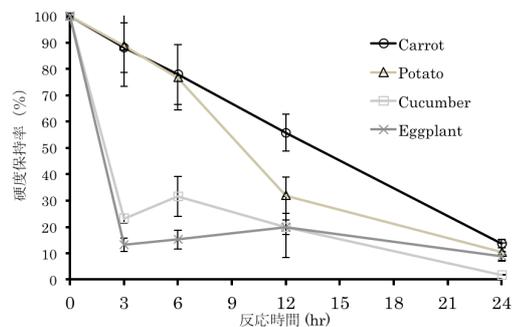


図5 数種青果物における 3°C-3MPaCO₂ の処理時間と脱圧時における硬度保持率の関係

そこで、内部に生成される CO₂ ハイドレートの量を制御するため、事前にサンプルを CO₂ ナノバブル水に 6 時間浸漬し、CO₂ の代わりに空気を用いて 4MPa 加圧して 8°C で 14 日間貯蔵した後のアスコルビン酸含量を測定した。比較対象として、4MPaCO₂ 加圧処理した区や圧力処理を行わなかった区を設けた。図 6 にその結果を示した。貯蔵開始時 (0 day) で 89mg/100 g FW であった総アスコルビン酸含量 (還元型と酸化型の総計) は、圧力処理を行わないで 8°C で 14 日貯蔵すると 24mg/100gFW まで減少した。一方、CO₂ あるいは CO₂ ナノバブル水に浸漬して空気 4MPa に加圧して保存したサンプルでは、還元型アスコルビン酸はほとんど全て酸化型に変換されたものの、総量は 0day とほぼ同値で、アスコルビン酸を保持したことが示された。ただし、CO₂ で加圧した区は、貯蔵後に花蕾の褐色化や軟化が認められた。その一方で、CO₂ ナノバブル水に浸漬後に空気 4MPa に加圧した区は、上述のような外観品質の低下は認められず、新規な青果物品質保持法としての可能性が示された。CO₂ 加圧によるアスコルビン酸の保持効果は、CO₂ ハイドレート生成に伴う細胞間隙水の構造化による細胞間の物質移動の阻害によるものであることが X 線 CT による撮像結果 (図 2) から示唆されるが、CO₂ ナノバブル水に浸漬して空気 4MPa に加圧したサンプルについての X 線回折データからは明確にハイドレート生成を確認することができなかった (データ未掲載)。本萌芽技術の実用化に向けての最適化のためには、検出限界以下の CO₂ ハイドレートが生成され、水分子の流動性を阻害したことによるのか、あるいは、その他の要因によってアスコルビン酸が保持されたのか、今後より詳細な検討が必要である。

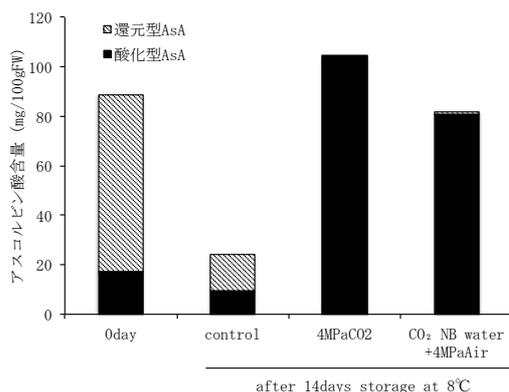


図 6 各種圧力処理がブロッコリーのアスコルビン酸含量に及ぼす影響

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

Takeya, S., K. Nakano, M. Thammawong,

H. Umeda, A. Yoneyama, T. Takeda, K. Hyodo, S. Matsuo: CO₂ processing and hydration of fruit and vegetable tissues by clathrate hydrate formation, Food Chemistry 205, 122-128, 2016. (査読有)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.010>

[学会発表] (計 1 件)

K. Nakano: Challenges in effective utilization of CO₂ in postharvest technology for sustainable agriculture, food and energy. Int. Conf. on Sustainable, Agriculture, Food and Energy (SAFE2015): 2015. 11. 18, Ho-Chi-Minh (Vietnam).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 浩平 (NAKANO, Kohei)
 岐阜大学・連合農学研究科・教授
 研究者番号: 20303513

(2) 研究分担者

松尾 誠治 (MATSUO, Seiji)
 東京大学・工学系研究科・助教
 研究者番号: 20302755

竹谷 敏 (TAKEYA, Satoshi)
 国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・主任研究員
 研究者番号: 40357421