

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月10日現在

機関番号：32962

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22880039

研究課題名（和文） ガスハイドレートをを用いた生鮮農産物の長期保存法

研究課題名（英文） Preservation technique for fresh agricultural products by using gas hydrate

研究代表者

則竹 寛子（安藤 寛子）(NORITAKE HIROKO (ANDO HIROKO))

東京工科大学・応用生物学部・助手

研究者番号：20581440

研究成果の概要（和文）：生鮮農産物は、凍結・解凍処理によって組織を著しく軟化し、その価値を低下させてしまう。そのため、生鮮農産物に適切な新しい長期保存法の検討が望まれてきた。そこで本研究では、生鮮農産物に適した保存法の確立を究極の目的とし、新しい保存法として氷様結晶「ガスハイドレート」を用いた保存法を提案し、その効果について検討した。

研究成果の概要（英文）：Agricultural products become significantly soft after freezing and thawing. It has been thought that it needs to study more suitable preservation technique for fresh agricultural product instead of freezing. This study proposed the use of gas hydrate which is ice-like crystal as a new preservation technique for fresh agricultural products. The effect of gas hydrate for the texture of agricultural products was studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,240,000	372,000	1,612,000
2011年度	1,150,000	345,000	1,495,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,390,000	717,000	3,107,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：農業環境工学

キーワード：食品保蔵・ガスハイドレート・凍結・農産物

1. 研究開始当初の背景

生鮮農産物は、凍結・解凍処理によって組織を著しく軟化させ、その価値を低下させる。そのため、生鮮農産物に適用できる新しい長期保存法の開発が望まれてきた。また近年、エネルギー問題や食料確保の観点から、世界規模でコールドチェーンの再構築が急務の課題とされている。

既往の研究で提案されてきた凍結保存法に共通した特徴が、「氷の形成・成長の抑制」である。すなわち、低温での化学的変化や代謝の抑制効果を期待しながらも、凍結点以下

で起る氷の形成・成長を制御する方法を模索してきた。しかし、水から氷への変化は、瞬時に起こる非常に速い変化であり、それを人為的に制御するのは困難である。これまで研究代表者は、凍結・解凍処理後の生鮮農産物の組織軟化を抑制できると言われている「浸透圧脱水凍結」の検討を行ってきた。特に、組織を構成する細胞壁と細胞膜に関する力学的な変化をそれぞれ評価することで、組織軟化の程度を評価してきた。その結果、この浸透圧脱水凍結法においても、生鮮農産物の組織軟化を完全に抑制できないことを明ら

かにした。

これらの背景を踏まえ、研究代表者は氷様結晶「ガスハイドレート」の利用を提案してきた。ガスハイドレートは、低温で圧力を加えながら、水に疎水性ガスを溶解させると形成する水の結晶である。氷と比較して、ガスハイドレートの形成には、温度・圧力など、必要な条件は多いが、人工的に形成できる。すでに、ガスハイドレートの形成が可能なXe雰囲気内で農産物を保存すると、Xeハイドレートが形成しない条件においても、農産物の保存期間が延長できることが報告されている。従って、ガスハイドレートを利用することで、より長期間の保存が可能になると考えられる。

2. 研究の目的

凍結保存法に代わる生鮮農産物に適した長期保存法として「ガスハイドレートを利用した保存法」を提案し、その実用化に向けて、最適な保存条件の確立を目的に研究を行なう。この目的を達成するため、まず、1) 農産物組織内に形成するガスハイドレートの形成量のコントロール法の検討を行なう。農産物内に形成するガスハイドレートの量を保存温度・圧力の条件を変化させながら測定することで、ガスハイドレートの形成量をコントロールするための基本的な関係図を作成する。その後、2) ガスハイドレート形成・解離処理による生鮮農産物のダメージの検討を行ない、最適な保存条件を示す。

3. 研究の方法

(1) 共試材料

凍結保存に関する研究が多く行なわれているタマネギなどを試料とした4×4×10mmの試料片に切り出し、耐圧試験管に入れた。試験管内に0.1~1.0MPaの範囲で任意のXe分圧を付加し、5°Cで保存し、Xeハイドレートを形成させた。

(2) Xeハイドレート形成の確認

パルスNMR装置(MU-25A, JEOL)によるソリッドエコー法を用いて固体含量を測定した。その後、NMR測定に用いた組織を粉末X線回折で測定し、得られたX線回折パターンよりXeハイドレートの体積分立を計算した。

(3) Xeハイドレート形成・解離による影響

(2)において得られたデータを参考に、試料中に形成するガスハイドレート量を人工的に調整する。この試料を用いて、ガスハイドレート形成・解離処理の影響を理解するため、レオメータ(RE33005B, (株)山電)を用いたテクスチャー測定により、テクスチャーの変化を測定した。テクスチャーは、破断強度と初期弾性率の2つのパラメータをもちい

て評価した。

4. 研究成果

(1) Xeハイドレート形成の確認

Xe封入・保存に伴うタマネギ組織の外観の変化を図1に示す。Xe封入直後の組織と比較して、Xe封入後3時間の組織では組織の表面に固体様の物質が形成していることが観察された。この固体様の物質は、一旦形成すると、保存期間中に常に観察された。

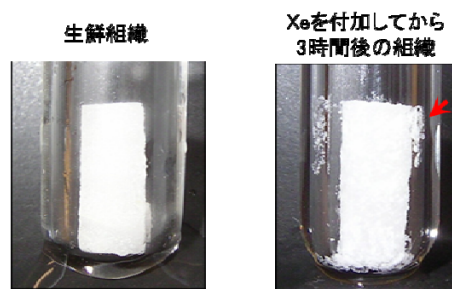


図1 5°C, 0.8MPaのXe分圧内にて保存したタマネギ組織表面に付着した結晶様物質

組織を非破壊で利用できるNMRを用いたソリッドエコー法にて、試料中の固体の有無を確認した。その結果、生鮮組織およびXe封入直後の組織では1つの傾きからなる直線が観察された。しかし、組織表面に結晶様物質の付着が見られたXe封入後から3時間後の組織では、2つの傾きからなる直線が観察された。そして、この2つの傾きは、保存2日、8日、30日後の組織においても確認された。従って、これらの組織には、異なる2つの運動性を持ったプロトンが存在することが示された。急な傾きで示される運動性を持ったプロトンの T_2 を計算した結果、 $7\mu\text{s}$ であった。測定に用いたNMR装置は、 90° パルス照射後、NMR信号が検出されるまで $10\mu\text{s}$ の時間を要する(デッドタイム)。そのため、得られた $T_2=7\mu\text{s}$ が、正確な値とは言えない。しかし、 $10\mu\text{s}$ 以下の T_2 を持つ成分があることは確認されたと考えられる。既往の研究において報告されているI型のメタンガスハイドレートのプロトンの T_2 は、 $10\mu\text{s}$ 以下であることが示されている。従って、パルスNMR測定において観察された試料中の短い T_2 を持つプロトンは、固体に由来していること、さらにXeハイドレートを成すプロトンに由来している可能性が確認された。

NMR測定において確認された固体がXeハイドレートであることを確認するため、NMR測定に用いた試料を用いて粉末X線回折測定を行った。その結果、Xe封入から3時間後の組織、すなわち組織表面に固体状の物質が形成した組織には、I型のガスハイドレート(sI)

に観察される (321) 面での回折が観察された。このピークは Xe 封入直後の試料では検出されなかった。従って、タマネギ組織において Xe ハイドレートが形成することが示された。組織表面に固体状の物質が観察されたすべての組織で I 型の回折パターンが観察された。

NMR 測定と PXRD 測定の結果の相関性を示すため、各測定結果より固体または Xe ハイドレートの量を計算した。その結果を図 2 に示す。NMR 測定において、Xe 封入後から 3 時間後の組織では、固体の割合は 12 %であった。これは PXRD の結果より得られた Xe ハイドレートの体積分率 10 %に近い値である。また、NMR 測定において、保存 2 日後の組織には 29%、8 日後の組織には 47 %、そして 40 日後の組織には 41 %の形成割合で固体が存在していることが示された。これらの NMR 測定で得られた組織中の固体の割合は、PXRD で得られた Xe ハイドレートの体積分率とよく一致した。従って、NMR で測定された固体は、Xe ハイドレートを示すことが確認されたと考えられる。

以上のことより、パルス NMR 法を用いた組織内の水の固液状態変化を測定することで、組織に形成する Xe ハイドレートを定量的に測定できることが示された。

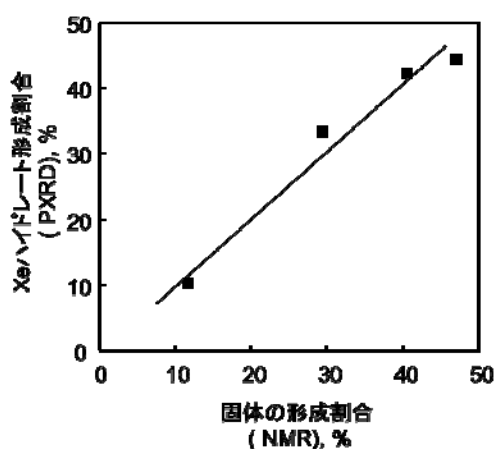


図 2 NMR 測定の結果より算出された固体と PXRD 測定の結果より算出された Xe ハイドレートの形成割合

(2) 付加圧力に依存した Xe ハイドレート形成割合の変化

Xe 分圧 0.4~0.7 MPa において、保存時間に伴う Xe ハイドレート形成割合の増加を観察した。その結果を図 3 に示す。すべての Xe 分圧内で保存された組織で、Xe ハイドレートの形成割合は、保存時間に伴い増加することが示された。しかし、7 日間の保存後、組織中に形成する Xe ハイドレートの割合は、圧力に依存して変化することが示された。

0.7MPa の場合、Xe ハイドレート形成直後の組織には 13%の Xe ハイドレートが形成した。保存 1 日目には 32%まで形成割合が増加し、その後、その形成割合の増加は徐々に収束し、保存 7 日後にはその形成割合は 42%であった。0.6MPa の場合、Xe ハイドレート形成直後の組織に、11%の Xe ハイドレートが形成した。保存 1 日目には、34%まで形成割合が増加し、その後、その形成割合の増加は徐々に収束し、保存 7 日後にはその形成割合は 42%と成ることが示された。0.8MPa で 7 日間保存したタマネギ組織における Xe ハイドレートの形成割合は、48%と、0.6MPa と 0.7MPa の Xe 分圧において得られた値より若干高かった。しかし、誤差を考慮すると、0.6MPa 以上の Xe 分圧では、保存 7 日間で組織内に 40~50%の割合の Xe ハイドレートが形成したといえる。

一方、0.5MPa と 0.4MPa の時、保存時間に伴う Xe ハイドレートの形成割合は、0.8、0.7、0.6MPa の時のそれとは異なっていた。0.5MPa の時、Xe ハイドレート形成直後の組織には、10%の Xe ハイドレートが形成していた。しかし、保存 1 日目に 19%までしか形成割合が増加せず、保存 7 日後も、その形成割合は 30%であった。0.4MPa の時にも、Xe ハイドレート形成直後の組織には、9%の Xe ハイドレートが形成したが、保存 1 日目に 14%までしか増加せず、その後、形成割合は一定値に収束した (保存 7 日後は 19%)。従って、0.5MPa 以下の Xe 分圧の場合、組織内の水は Xe 分圧に依存して、その形成割合が異なることが示された。

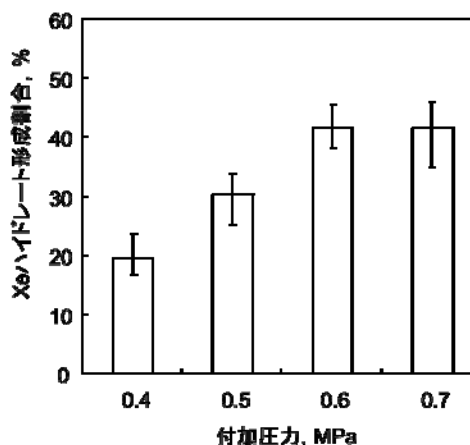


図 3 付加圧力の変化に伴う保存後の Xe ハイドレートの形成割合の変化

以上の結果より、初期の Xe 分圧 0.8~0.4MPa では Xe ハイドレートの形成が可能であることが示された。また、Xe 分圧と Xe ハイドレートの形成割合には、大まかではあるが関係があることが示された。すなわち、Xe 分圧が 0.4MPa の時は約 20%、0.5MPa の時は

約 30%, 0.6MPa 以上 (~0.8MPa まで) の時は約 45%の水が, Xe ハイドレートへと変化することが確認された. 従って, 保存開始時に封入する Xe の分圧を調整することで, 組織に形成する Xe ハイドレートの量をコントロールできることが示された.

(3) 組織の力学的性質に対する影響

レオメータを用いたテクスチャー測定の結果, ガスハイドレートの形成・解離によってタマネギ組織のテクスチャーは, 凍結・解凍処理後の組織と比較して, 生鮮組織に近いことが確認された. 細胞膜に対するダメージは, ガスハイドレートの形成量に依存し, 組織内の水が約 35%ガスハイドレートを成すと生鮮組織と比較して初期弾性率が 50%程度を低下することが示された. 一方, 細胞壁の力学的性質を示す破断強度においては, 生鮮組織と比較して凍結・解凍処理後の組織は 70%近く低下したのに対し, ガスハイドレート形成・解離後の組織では 20%程度の低下にとどまっていた. 同様の傾向は, ニンジン組織においても確認された. 先に示した様に, ガスハイドレートの形成量は, 保存時に使用する付加圧力を調整することで人工的に制御できることを確認してきた. 従って, その形成量を人為的に調整することで, 農産物組織のテクスチャー低下を抑えて保存できることが示されたと考えられる.

以上のことより, ガスハイドレートを利用した保存法は, 凍結保存法と比較して農産物のテクスチャー低下を抑制できる有効な長期保存法として利用できることが示された.

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 2 件)

- ① Hiroko ANDO, Kazuhito KAJIWARA, Seiichi OSHITA, Toru SUZUKI. The effect of osmotic dehydrofreezing on the role of the cell membrane in carrot texture softening after freeze-thawing, J. Food Eng., 査読有 108(3), 2011, 473-479, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.08.013
- ② 王蕾, 安藤寛子, 川越義則, 牧野義雄, 大下誠一, キセノン水和物を利用した植物細胞の保存, 日本冷凍空調学会, 査読有, 28(4), 2011, 385-392, <http://www.jsrae.or.jp/ron/vol.28.html>

[学会発表] (計 9 件)

- ① Tomomi Itakura, Hiroko Ando, Shingo Matsukawa, Manabu. Watanabe, Toru

Suzuki, The influence of damage of cell membrane on softening of strawberry tissue due to freeze-thawing, VII International Strawberry Symposium, 2012 年 2 月 18-22 日, Beijing

- ② 秦龍一, 安藤寛子, 梶原一人. 浸透圧脱水凍結法を用いたイチゴ組織の長期凍結保存法に関する研究, 2011 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2011 年 9 月 12-14 日, 東京
- ③ 板倉智美, 鈴木徹, 渡辺学, 白石真人, 安藤寛子. 生鮮イチゴの凍結解凍によるテクスチャー変化の抑制に関する研究, 2011 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2011 年 9 月 12-14 日, 東京
- ④ 王蕾, 安藤寛子, 川越義則, 牧野義雄, 大下誠一. キセノン水和物の形成制御を利用した植物細胞の凍結保存, 2011 年度日本冷凍空調学会年次大会, 2011 年 9 月 12-14 日, 東京
- ⑤ Hiroko ANDO, Kazuhito KAJIWARA, Seiichi OSHITA, Toru SUZUKI. Evaluation of cell membrane damage on rapid and slow freezing for onion tissue through the water permeability measurement by using PFG-NMR. The 23rd International congress of Refrigeration, 2011 年 8 月 21-26 日, Prague
- ⑥ 王蕾, 安藤寛子, 川越義則, 牧野義雄, 大下誠一. キセノン水和物と氷結晶の形成を併用した保存法に関する研究. 日本食品工学会第 12 回年次大会, 2011 年 8 月 5-6 日, 京都
- ⑦ Hiroko Ando, Toru Suzuki, Kazuhito Kajiwara, Yoshinori Kawagoe, Yoshio Makino, Seiichi Oshita. Effects on Xe hydrate formation for texture in vegetable tissue, ICEF2011, 2011 年 5 月 22-26 日, Athens
- ⑧ 安藤寛子, 梶原一人, 大下誠一, 牧野義雄, 川越義則, 鈴木徹. ガスハイドレートを用いた生鮮野菜の保存法検討のための基礎的研究, 日本食品工学会第 11 回年次大会, 2010 年 8 月 4-5 日, 東京
- ⑨ 安藤寛子, 鈴木徹, 大下誠一, 牧野義雄, 川越義則. 野菜の低温保存におけるキセノンガスハイドレート利用の効果, 日本食品保蔵科学会第 59 回大会, 2010 年 6 月 26-27 日, 沖縄

6. 研究組織

(1) 研究代表者

則竹 寛子 (安藤 寛子)

(NORITAKE HIROKO (ANDO HIROKO))

東京工科大学・応用生物学部・助手