

## 粘土でリンゴの鮮度を保つ

～未来の食糧危機に備える長期保存技術～

配布日時：2022年3月8日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、クイーンズランド大学、および国立台湾大学のメンバーからなる国際共同研究チームは、粘土ナノシートの粒径の調整により、粘土膜のガス透過性が制御可能であることを見出しました。さらにこの膜を青果物表面に均一に塗布することで呼吸量を適量に抑え、酸素欠乏に至るのを回避しつつ腐敗を遅らせることに成功しました。粘土は地球上に遍在し、環境負荷の低い物質ですので、粘土だけで作られる膜を青果物の品質保持に使うことができれば、「ディスプレイな膜」として青果物の腐敗やカビを防ぐ方法を流通に組み込み、フードロスを減らしていくことが期待できます。

2. 粘土ナノシートは、有機ポリマーに添加することで膜としての特長を向上させる試みがなされてきました。粘土ナノシートは単独でも十分な成膜性を示しますが、このような粘土膜について、特性が評価された例はあまりありませんでした。

3. 今回、本国際共同研究チームは、粘土膜の特性として「ガス透過度」に着目し、粘土ナノシートの粒径が数十 nm (1 nm は百万分の 1 mm) の場合には、膜の孔を通してガス分子が移動するために、透過度が比較的 (一桁程度) 高いことを確認しました。このタイプのガス透過が利用されている例としては、微細な孔が施されたポリ袋などがあります。これは青果物の保存において、酸素供給量を適切に抑える (酸素供給が少なすぎれば酸素欠乏が起こる) ことで早すぎる熟成を防ぐことができます。このような背景から、小さい粒径の粘土ナノシート膜が青果物の長期保存に役立つのではないかと考えました。

本研究では、粘土ナノシート分散液を青果物 (りんご・バナナ・オレンジ等) 表面に塗布し、均一に成膜しました。比較として、何も成膜を施していないもの、食品用ラップでくるんだものを用意し、数か月間にわたり発生するガスや見た目の変化の違いを観察しました。りんごの例を下図に示しますが、何も施していないもの (左端) は果肉が軟化し、ラップでくるんだもの (右端) はカビの発生も見られました。これに対し、粘土膜を施したもの (中央2点) では果肉が崩れたりカビが生えたりといった変化はありませんでした。これは、粘土膜が外部からの酸素供給を抑え、果実の熟成やカビの生育を妨げているためであると考えられます。また、粘土膜と果実表面の密着性が良く、成長ホルモンであるエチレンの放出を効率的に抑制していることも影響していると考えられます。



4. 粘土膜による酸素・エチレン供給の抑制だけでなく、青果物の香り成分の放出も抑制されていることから、虫害・獣害を防ぐことができる可能性もあります。今後は、この粘土膜を実際に青果物の流通の中に組み込むことを目指し、塗布のしやすさや膜強度を改善していきます。

5. 本研究は、NIMS 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 メソスケール物質化学グループの江口美陽主任研究員を中心とし、クイーンズランド大学、および国立台湾大学のメンバーからなる国際共同研究チームで行われました。また、本研究の一部は、JST-ERATO 山内物質空間テクニクスプロジェクトの支援の下で行われました。

6. 本研究成果は、*J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 1956-1964 にて掲載されました。

## 研究の背景

「粘土」は古くから人間の暮らしに活用されてきました。化学的には「層状アルミノシリケート<sup>1</sup>」と呼ばれる物質です(図1左上)。層の一枚一枚は1 nm (1 nmは百万分の1 mm)の厚みで原子レベルの平滑さを持ったナノシート構造を有しています(図1右)。他にも、イオン交換性・可視域での透明性などの特長を持ち、化学的な基礎研究にも欠かすことのできない重要な材料です。アルミノシリケートは有機ポリマーの膜に添加され、膜の機械的強度やガスバリア性を向上させるのに利用されてきました。一方、アルミノシリケートは単独でも高い成膜性を有しています。アルミノシリケートの粉末を溶媒に分散し、適切な条件下で基板に滴下することで膜が得られます(粘土膜、図1左下)。これまで単独ではほとんど研究例のなかった粘土膜ですが、粘土膜による機能性材料はマイクロプラスチック等を排除した環境負荷の低い、ディスプレイ可能なものとなるはずであると考え、粘土膜の特性評価とその特性を生かした応用研究に着手しました。

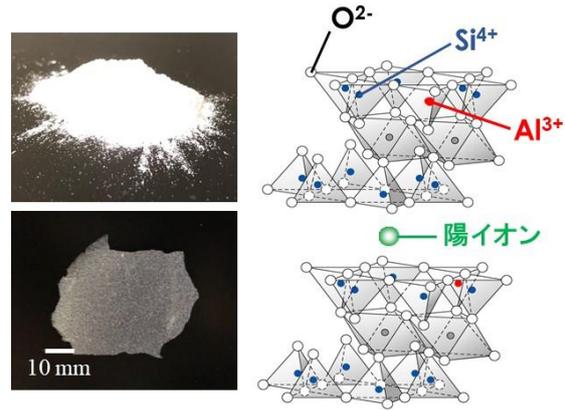


図1.層状アルミノシリケートの外観と構造、左上:粉末試料、右:層の化学構造、左下:粘土膜

## 研究内容と成果

本研究では特に粘土膜のガス透過性(酸素)について、その温度依存性(図2)と湿度依存性を観察し、粘土膜のガス透過メカニズムとその粒径による違いを初めて明らかにすることができました。具体的には、粘土ナノシートの粒径が $\mu\text{m}$  (1  $\mu\text{m}$ は千分の1 mm) スケールの場合には、ガス透過は拡散流れタイプ<sup>2</sup>で起きており透過度が低い(PETと同程度)のに対し(図2、黒四角)、粘土ナノシートの粒径が数十 nm の場合には、ガス透過はキャピラリーフロータイプ<sup>3</sup>で起きており、透過度は比較的(一桁程度;左右の縦軸の目盛りに注意)高いことがわかりました(図2、赤丸)。さらに、粒径の小さい粘土による膜についてガス透過度の湿度依存性(高湿度では低透過度)から、表面吸着水が細孔を塞ぐことが示唆され、キャピラリーフロータイプがガス透過の主なメカニズムであることを裏付けました。

キャピラリーフロータイプによるガス透過膜と言えば、微細な孔の施されたポリ袋がこれに該当します。酸素等のガスを完全には遮断せず、低濃度酸素状態を作り出すことが青果物の保存に適しており、包装材料として利用されています。本研究ではこれに着想を得て、粒径の小さい粘土膜が青果物の長期保存を促す可能性について検討を進めました。

青果物としては特にリンゴを選択しました。リンゴの果実の表面に粘土ナノシート水分散液を直接塗布し乾燥させることで、成膜しました。このようなリンゴについて透過するガスや見た目の変化について観察し(図3・中央2点)、無処理のリンゴ(図3・左端)・食品用ラップで包んだリンゴ(図3・右端)と比較しました。ガス分析の結果から、粘土膜を施したリンゴは、無処理のものと比較して果実から発散される香り成分が少なく、特に極性<sup>4</sup>の低いガスを透過しにくいことがわかりました。これは粘土膜の層間が極性環境になっているためと考えられます。また、数か月後には無

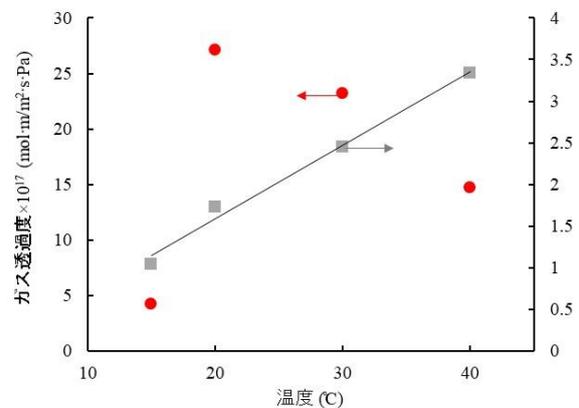


図2.酸素透過度の温度依存性。赤(左軸):粒径が20 nm程度の粘土(左)、温度依存性が見られない。黒(右軸):粒径が1  $\mu\text{m}$ 程度以上のもの、温度上昇に伴って増大。



図3.リンゴの腐敗に及ぼす粘土膜とラップの効果。

処理のリンゴ・ラップのみで包んだリンゴで果皮の変色・果肉の崩れ・カビの発生が見られましたが、粘土膜を施したリンゴでは数か月後でも腐敗を示す変化が見られませんでした。このことは粘土膜により外部からの酸素供給が低下しており、リンゴの呼吸やカビの生育が抑制されるためだと考えられます。リンゴは成長ホルモンとして知られるエチレンの発生が多く、これが過度な熟成を促します。密着性の高い粘土膜によりこの放出が抑えられていることも腐敗が食い止められた一つの原因だと考えています。粘土膜はその「ガス透過メカニズム」と「膜の密着性」の両方の特異性によって果実の腐敗を防いでいると言えます。

## 今後の展開

粘土膜による被覆により青果物の腐敗やカビを防ぐ方法を流通に組み込み、フードロスを減らしていくことを目指します。リンゴなどエチレンの発生量が多い青果物から他の青果物の腐敗を守ることもできると考えられます。粘土膜は酸素・エチレン供給の抑制だけでなく、青果物の香気成分の放出も抑制していることから、虫害・獣害を防ぐことができる可能性もあります。元々アルミノシリケートは食品添加物として認められている種類もあるくらいですが、粘土膜はさらに水で洗い流すこともできるため、人体への影響を最小限に抑えた、安全な防腐剤・防カビ剤として機能することが期待されます。

## 掲載論文

題目： Highly adhesive and disposable inorganic barrier films: made from 2D silicate nanosheets and water

著者： Miharuru Eguchi, Muxina Konarova, Nagy L. Torad, Te-An Chang, Dun-Yen Kang, Joe Shapter, Yusuke Yamauchi

雑誌： J. Mater. Chem. A, 2022, 10, 1956-1964

掲載日時： 2021年12月2日

## 用語解説

### (1) 層状アルミノシリケート

：ケイ酸塩中にあるケイ素原子の一部をアルミニウム原子に置き換えた構造を持つ化合物です。

### (2) 拡散流れタイプ

：ガス透過のメカニズムの一つで、ガス分子が熱運動に基づく間隙を通して移動するタイプを指します。温度が高くなると透過度が増大する特長があります（図2参照）。

### (3) キャピラリーフロータイプ

：ガス透過のメカニズムの一つで、膜に孔があり、この孔を通してガス分子が移動するタイプを指します。温度による影響が非常に少ないという特徴があります（図2参照）。

### (4) 極性

：化学構造内での電子の偏りの度合い、または電子の偏りが大きい状態を指します（低極性ガスの例；エチレン、炭酸ガス、メタンなど；高極性ガスの例；水など）。

## 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点・メソスケール物質化学グループ

主任研究員 江口美陽

E-mail: eguchi.miharu@nims.go.jp

TEL: 029-860-4978

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp