

令和元年6月14日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05005

研究課題名(和文) 青果物の輸出促進に資する高電圧・プラズマ利用高度品質保持技術の確立

研究課題名(英文) Preservation technique of fresh fruit and vegetables by using plasma technology for export

研究代表者

内野 敏剛 (Uchino, Toshitaka)

九州大学・農学研究院・特任教授

研究者番号：70134393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：青果物の大量輸出に向け、高電圧・プラズマ技術を用いた鮮度保持技術の基礎研究を行った。まず、誘電体バリア放電リアクタを製作し、その基礎性能を調査した。これを用いて空中浮遊菌の殺菌を行った結果、1L/minの空気流量で5kV印加時に菌数は1桁以上減少した。プラズマによるエチレン分解試験では、分解効率を求めるとともに容器容量とエチレン分解速度定数の関係を求め、小型容器の試験結果から実用低温庫内のエチレン濃度予測を可能とした。また、CFDによりエチレン分解に効果的な荷積み法を見出した。さらに、静電霧化装置を試作し、216Lの容器内の加湿を行った結果、30分で40%程度相対湿度を上げることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高電圧・プラズマを用い、青果物鮮度保持のためのエチレン分解、殺菌、加湿に応用する技術の確立を目指した。エチレン分解ではプラズマと紫外線照射の併用により分解効率が向上することを見出し、また、殺菌試験では原子状酸素とオゾンの殺菌への関わりを明らかにするなど学術的な意義は大きい。これらの技術により青果物は長期間の鮮度保持を可能にすることが期待され、農産物・食品の輸出に力点が置かれている現在において、腐敗・変敗が起こりやすい青果物の船舶による大量輸送に貢献可能な研究である。

研究成果の概要(英文)：To export fresh fruit and vegetables in large quantities, a new preservation technique using plasma was studied. Firstly, a dielectric barrier discharge reactor was produced and its performance was tested. Next, a viable count of airborne bacteria exposed to plasma at 5kV of applied voltage decreased by more than 90% when air flow rate was 1L/min. Moreover, ethylene was decomposed by using the reactor and the efficiency of decomposition was calculated and evaluated. Ethylene concentration in a practical storage was successfully predicted based on the relationship between volume of small size chamber and reaction rate constant of ethylene decomposition. In addition, an effective stacking pattern for ethylene decomposition was proposed by CFD analysis. Finally, relative humidity in a 216L chamber increased by ca. 40% in 30 min by humidifying using an electrostatic atomizer developed.

研究分野：ポストハーベスト技術

キーワード：農業工学 農林水産物 プラズマ 高電圧 青果物輸出 エチレン分解 殺菌 加湿

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

農林水産省は 2020 年までに農林水産物・食品の輸出額を 1 兆円にすべく、種々の輸出促進策を行っており、青果物の輸出も 2012 年の 80 億円に対し 3 倍以上の 250 億円を目標としている。青果物輸出促進のためには時間のかかる船舶による大量輸送が必要で、長時間鮮度保持が可能な高度技術の開発が期待されている。このためには、微生物制御技術、エチレン除去技術、温湿度制御技術が必要となる。青果物貯蔵庫内の微生物制御には、オゾン在庫内に導入する方法が研究され^{1)~3)}、カビの発生を抑制する等の結果が得られているが、オゾンの青果物品質への影響が懸念される。また、谷村ら⁴⁾は低濃度オゾンと負イオンの併用効果を試験し、品質に影響を与えずカビの成長を抑制しているが、負イオンの効果の学術的な解釈はない。エチレン制御には 1-MCP が注目されている。しかしながら、農薬としてリンゴ、カキ、ナシにしか登録されておらず、また、施用時期が限られ、業者による施用でなければ効果を保証しないなど使い勝手が悪い。光触媒を用いたエチレン分解法は 100 ppm、2 L 程度のエチレン分解に 1 時間を要す⁵⁾。95 % 以上の高湿は飛躍的に鮮度保持期間を延ばすが⁶⁾、輸送用のコンテナに設置可能な装置はほとんどなく、筆者らもナノミスト発生装置を開発し香港までの青果物輸送試験に用いたが⁷⁾、小型化が困難で船舶用としては実用に至っていない。このように上記の技術については研究が行われているものの、学術的な解釈が不十分であり、輸送用コンテナには不向きなものが多く、また、3 者を総合的に達成しようとする研究は行われていない。

筆者らは、IR・UV による積込み前の青果物表面殺菌の研究も行い⁸⁾、国内輸送では実的に効果を上げてきたが、a)コンテナ内空間は浮遊菌も多く、事前に初発菌数を低減しても、長期間輸送では、途上で菌が付着し増殖する可能性がある、湿度、エチレンについては、それぞれ、b)加湿装置の小型化・簡素化が必要である、c)エチレン多発性青果物と高感受性青果物の混載により後者の品質が顕著に劣化することなどが、未解決の問題として残存している。船舶輸送時の青果物品質を高度に維持するためには、これらの技術をシステムティックに組み合わせることで、相乗的效果が得られ、これにより、青果物大量輸出が達成できると考えた。

2. 研究の目的

青果物輸出促進のためには時間は掛かるが、船舶による大量輸送が必要で、長時間鮮度保持が可能な高度技術の開発が期待されている。本研究では、高電圧・プラズマ技術を応用した高度品質保持システムを構築することを目的とした。このため、輸送コンテナ内において、庫内の青果物のカビ、腐敗を低減するプラズマによる微生物制御を行う、エチレン多発性青果物と高感受性青果物の混載に対応するプラズマエチレン分解技術を構築する、青果物蒸散抑制のための静電霧化加湿装置を開発する。すなわち、本研究では高電圧・プラズマを用いた非常にシンプルなシステムにより、青果物の鮮度保持に必要な菌・エチレン制御、高湿度環境の構築を行うとともに、電場内の菌・エチレンの拡散予測等を行い、青果物船舶輸送に対する本システムの有効性を検討する。

3. 研究の方法

(1)リアクタの設計製作と基礎性能試験

内寸縦 20 mm、横 30 mm、長さ 65 mm の直方体アクリル製容器内の長さ方向中心断面に直径 5 mm の円柱ステンレス電極 3 本を平行に配した誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) リアクタ (図 2) を作製して供試した。リアクタの基礎試験では、温度・湿度がプラズマ生成に及ぼす影響やエチレン分解効率等の基礎特性を評価した。

(2)プラズマによる空中浮遊菌の殺菌

供試菌には (独) 製品技術基盤機構から入手した *Penicillium italicum* を用いた。供試菌を支障なく空中に浮遊させるため、試験前にクリーンベンチ内にて 90 分乾燥操作を行った。

リアクタにはコロナ放電式と上記の DBD 式の 2 種を用いた。コロナ放電式は、イオナイザ (シンド静電気製, BOS 型 400, 長さ 420 mm の塩化ビニル管にステンレス製の針状高電圧電極を 13 本長手方向に植え付け、対向する接地平板電極間距離を 11.2mm としたもの) を接地アルミ板が内貼りされた内径 66 mm、外径 76 mm、長さ 400 mm の塩化ビニル容器内に取り付けたものである。DBD 式は、3 本の電極のうち中心のものを高電圧電極とし、外形 8mm、内径 5mm のセラミック管内に入れて容器に取り付けたリアクタ A と電極部を長さ方向に 3 基取り付けた 3 連リアクタである。リアクタ B の 2 者を供試した。

図 1 に殺菌試験装置概要を示す。ここではコロナ放電式を示すが、DBD 式もリアクタ部以

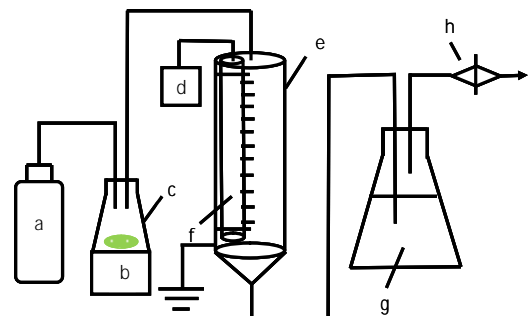


図 1 殺菌試験装置概略

a: エアボンベ, b: スターラ, c: 100mL フラスコ, d: 高電圧電源, e: リアクタ, f: イオナイザ, g: 生理食塩水, h: フィルタ

外は同様である。乾燥後の菌 0.02 g を 100 mL フラスコ内に入れ、装置にエアポンベより空気を流入させた。その間、スターラによりフラスコ内の菌を攪拌し、流入空気中に飛散させることで、空中浮遊菌とした。空中浮遊菌はリアクタに流入し、プラズマに曝露された後、生理食塩水中に捕集される。

また、菌の拡散予測では、気流・温度の時空間予測モデルを基礎として菌の飛散を Lagrange 粒子によって追跡した。

(3) プラズマによるエチレンの分解

エチレン分解試験は密閉試験と通気試験を行った。密閉試験では数種の容積の容器内にリアクタ A と同等の DBD リアクタを置き、内部のエチレン濃度が 100 ppm 程度になるよう調整した後、リアクタに正弦波交流を印加し、エチレン濃度をガスクロマトグラフにより継時的に測定した。通気試験では、4 L/min の 100 ppm 標準ガスを直接リアクタ A に供給し、正弦波交流を印加してリアクタ出口のエチレン濃度をガスクロマトグラフで測定した。また、リアクタ出口には UVC ランプを挿入した塩ビ管を連結して、UVC のオゾン分解、エチレン分解への効果を検証した。さらに、上述のコロナ放電式リアクタを用い、DBD 式と同様に密閉試験を行った。

また、エチレンの分解反応を伴う化学物質輸送式を数値流体解析法 (CFD) により解くことで、多温度帯輸送コンテナ内のエチレン時空間分布を予測する手法を確立した。

(4) 静電霧化による高湿度環境の構築

針状の電極とその周囲の環状電極からなる静電霧化装置を製作し、滴下量等の基本性能を調査するとともに最適印加電圧を検討後、液滴の粒度分布、装置の湿度上昇能力を調査した。湿度調査は密閉した容積 0.216 m³ のプラスチック容器中に静電霧化装置を設置して 30 min 動作し、内部の湿度変化を測定した。

4. 研究成果

(1) リアクタの設計製作と基礎性能試験

図 2 にリアクタの断面図を示す。リアクタは、接地電極としてステンレス柱を、高压電極としてステンレス柱をセラミック管で覆ったものを交互に配置し構成した。電源は周波数 500 Hz の小型交流電源を用いた。放電によって処理された試料ガスは、酸化マンガン触媒に通し、オゾンを除去した。放電に投与されるエネルギーを V-Q リサーチ法により求め、エチレンの分解除去効率として評価した。図 3 に、試料ガスの初期エチレン濃度に対するエチレン除去効率を示す。相対湿度によらず、エチレン除去量は初期エチレン濃度の増加に伴って増加した。これは、初期エチレン濃度の増加に伴って、放電によって生成された化学的活性種によるエチレン分解反応速度が増加したためと考えられる。これは、水分子が無い場合は放電によって生成された酸素ラジカルが直接、水分子がある場合は酸素ラジカルが水分子と反応しそこで生成されたヒドロキシラジカルが、それぞれエチレンと反応し分解反応を引き起こしたことが考えられる。また、図 3 より、プラズマ処理後ガスを酸化マンガン触媒に通すことでエチレン除去量が増加することがわかる。これは、触媒上でオゾンが分解される際に生成される酸素活性種によるエチレン分解反応が起こるためと考えられる。本実験結果から、コンテナ内にエチレン除去装置を設置した場合の、エチレン濃度の時間経過を試算した。コンテナ容量を 13900 L、放電電極長を図 3 に示すリアクタの 30 倍、1 時間当たりのエチレン濃度増加率を 3.26 mg/h とした。その結果、除去装置によりエチレン濃度を目標値の 1 ppm 以下に抑え、青果物の鮮度保持が可能であることが示された。

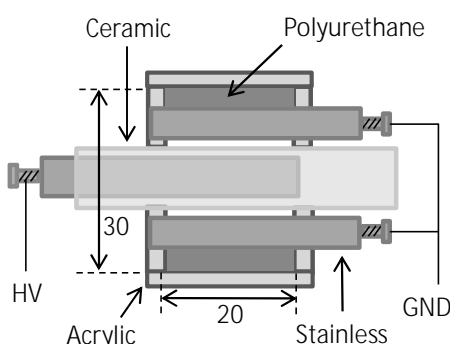


図 2 DBD リアクタ断面

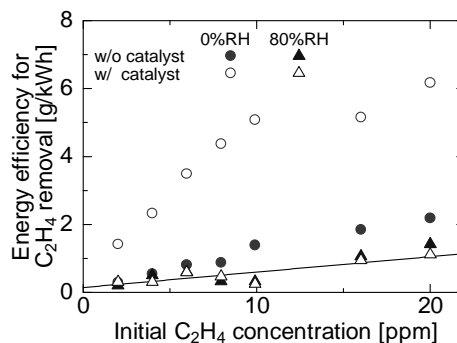


図 3 初期エチレン濃度に対するエチレン除去効率

(2) プラズマによる空中浮遊菌の殺菌

コロナ放電式リアクタでは正弦波 60 Hz, 5.0~8.0 kV rms (以下交流電圧は rms で示す) の範囲で印加し、7.0 kV のとき生菌数が有意に減少した。また、7.0kV で電圧波形を三角波、

矩形波、正弦波とし、周波数を 50, 100, 500, 1000 Hz と変化させて、殺菌試験を行った結果、電圧無印加の対照区と比べ電圧印加区の生菌数は 5%水準で有意に減少するが、各波形間に有意差はなかった。周波数に対しては 500 Hz の時に生菌数が小さく、周波数間の差は矩形波を除き有意であった。

DBD 式リアクタ A では、印加電圧とリアクタに流入する空気量をそれぞれ 1.8~5.0 kV, 1~4 L/min と変化させて、殺菌効果への影響を検討した。その結果、図 4 に示すように 2.5, 5.0 kV では、空気流量の増加に伴い生菌数は増加する傾向が見られ、低流量の方がプラズマに暴露される滞留時間が長いから、殺菌効果が高いものと思われる。また、同流量では印加電圧の増加に伴い生菌数は減少するが、流量が大きいほどその傾向は小さくなった。

殺菌の機序はプラズマから発生する活性種のうち原子状酸素の酸化作用と考えられるが、同時にオゾンも発生することから、DBD リアクタ B を用い、両者の寄与の解明を試みた。まず、乾燥空気と相対湿度 80 % の 90 ppm 程度のオゾンガス下に乾燥した供試菌を暴露し、オゾンだけの殺菌効果を調査した。その結果、オゾン暴露区は対照区に比べわずかに菌数は減少するが、湿度の違いによる差は見られなかった。この結果から、プラズマによる殺菌は原子状酸素の寄与が大きいと考えられる。さらに、リアクタを用いた殺菌装置に加湿空気を用いると殺菌効果が向上することから、(1)の結果を鑑みると、ヒドロキシルラジカルが相加的に働く可能性が考えられる。

CFD による空中浮遊菌の動態予測では、菌の飛散を Lagrange 粒子によって追跡、菌がどのように庫内に広がっていくのかを視覚化した。また、温度分布の解析結果から相対湿度分布を得、庫内で結露の発生しやすい箇所の特定を行った。菌の付着・繁殖には壁面の濡れが影響することから、温度-相対湿度連成シミュレーション解析を行い、庫内結露判定を行う手法を提案した。この手法を用い、庫内で濡れが発生しやすい場所を特定した。すなわち、コンテナを 2 室に区切り、一方の温度が 10 °C、相対湿度が 50 % 程度であると仮定すると、上開口の場合、天井付近に結露が生じ、下開口の場合では 2 室を隔離する壁に結露が発生しやすくなることが解析より明らかとなった。

(3) プラズマによるエチレンの分解

実験の条件に関わらず、エチレン濃度は時間の経過とともに指数関数的に減少し、一次反応式で近似できた。図 5 にエチレン分解効率と残留オゾン濃度を示す。分解効率は UV-C 照射区の 5.6 kV が最大となり、全ての印加電圧において UV-C 照射の併用により分解効率が向上した。また、通気下におけるコロナ放電に比べ、全ての印加電圧において DBD の分解効率が大きくなった。さらに、電圧にかかわらず UV-C 照射区の残留オゾン濃度が減少した。これらの結果から UV-C 照射によりオゾンが原子状酸素に分解され、それがエチレン分解の促進に寄与したことが推察される。しかしながら、UV-C によるオゾン濃度の減少量が少ないため、UV-C 照射強度を高める等、さらなる検討が必要である。

速度定数は印加電圧とともに増加し、DBD の 5.6 kV 時は 4.4 kV 時の約 10 倍、同程度の電圧で比較すると DBD はコロナ放電の 40 倍以上となった。また、UV-C 照射区は速度定数が大きく、エチレン分解能力が高いことが明らかである。

密閉試験におけるエチレン分解反応速度定数と容器容積との関係を図 6 に示す。速度定数は容積の増加に伴い直線的に減少すると当初の予測と異なり指数的に減少した。これは、放電による単

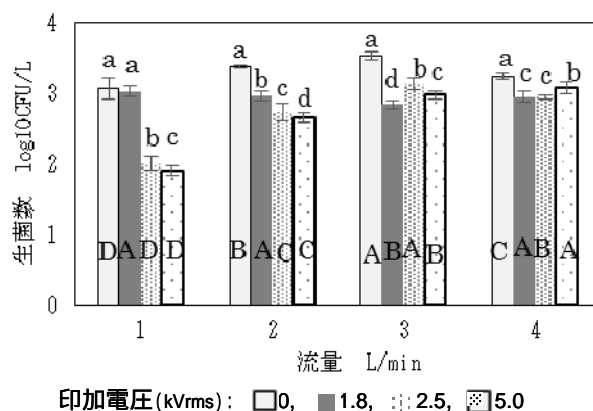


図 4 印加電圧と空気流量が殺菌に及ぼす影響

同印加電圧の流量間で生菌数を比較した時、異なる大文字の英字を付した平均値間に 5%水準で有意差がある。同流量の印加電圧間で生菌数を比較した時、異なる小文字の英字を付した平均値間に 5%水準で有意差がある。

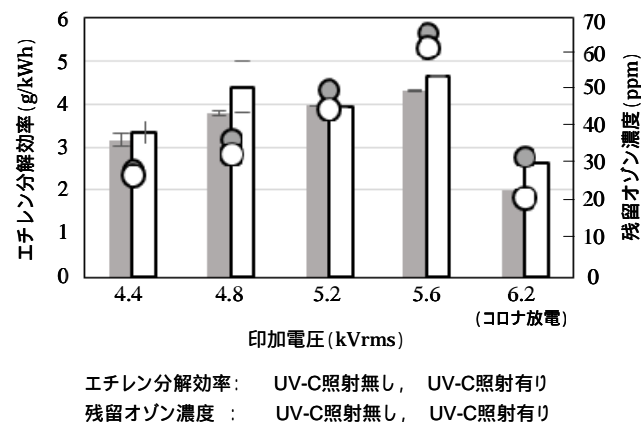


図 5 印加電圧ごとのエチレン分解効率及び残留オゾン濃度
4.4~5.6 kV rms は DBD リアクタ使用

位時間当たりのエチレン分解量が一定であるのに対して、実験装置の容積が大きくなるほど総エチレン量が多く、濃度の減少が遅くなるためと考えられる。速度定数の容積依存性を示す実験式(DBDの場合 $k=11122.4V^{0.879}$)を一時的反応式から求めたエチレン濃度の式に代入し、実際のプレハブコンテナ内のエチレン濃度変化を予測した結果、DBDではRMSEは1.44 ppmで、図7に示すように予測値は実験値とよく一致し、小型の実験装置から、プレハブ型冷蔵庫のエチレン濃度推移を予測することが可能である。

CFDによる予測では、DBD式リアクタのエチレン分解能力を解析モデルに反映させるため、エチレン分解装置の手前部分に反応スペースを設け、この領域で分解反応が起こるものと仮定した。本装置通過によるエチレン分解速度は 8.57×10^{-10} mol/sと見積もられ、また、エチレン分解反応が1次反応速度式に従うものとする、この反応速度定数は $k=0.05$ 1/sとするのが適当であると考えられる。これにより、コンテナに青果物を積載した際の庫内エチレン濃度分布予測シミュレーションを行い、積荷の積付位置を変えた場合のコンテナ内エチレン濃度の分布変化を予測した。この結果、エチレン発生源の直後に分解装置を配した場合が最も効果的にエチレンの分解が行われることが明らかとなった。

(4) 静電霧化による高湿度環境の構築

注射筒を水タンクとし、金属針電極(外径0.56 mm、内径0.30 mm、先端90°)と環状銅線電極(線形1.2 mm、環内径10 mm)からなる静電霧化装置を作成した。針電極は環状電極中心に配し、先端と環状電極上端の鉛直方向距離は0~0.11 mmとした。注射筒に20 mLの蒸留水を入れたときの液滴下量は8.5 mg/sで、電圧の印加による流量の変化は見られなかった。電極への電圧の印加は針状電極、環状電極の一方を高電圧、他方を接地電極とし、直流負、交流電圧を0~約6 kV印加した。その結果、電極間の短絡がなく、霧化が適切に行えるのは直流-5 kVを針電極に印加する場合であった。

上記の条件で霧化を行い、シリコン油中に液滴を捕集し、顕微鏡(Nikon, ECLIPS E100)にデジタルCCDシステム(ImageX Earth)を取り付けて画像をパソコンに取り込み、液滴径の測定を行った。算術平均粒径は422.7 μm で小径側にテールを持つ分布となった。帯電した液滴を捕集する際、小液滴はクーロン力が強く作用し、近辺の接地物に吸引されるため、シリコン油での捕集ができず、平均粒径が実際より大きくなっている可能性がある。

加湿試験では、温度は処理区、対照区ともに26一定であったが、相対湿度は図8に示すように対照区が初期値から徐々に増加し、30 min後には68%であったのに対し、処理区は96%まで増加した。容積絶対湿度の変化から求めた単位体積空気中の水分増加量と基礎試験より得られた注射針から滴下する水量から湿度を上げるために有効に使われた水の割合(加湿利用率)を算出した結果、30 min後に対照区は2.9%であったのに対し、処理区では12.7%となり4倍以上高いが、9割弱の供給水は加湿に使われず、液滴のまま落下している、あるいは、液滴が帯電するため接地物にクーロン力で誘引され、凝集して大径となり、蒸発しにくい状況となっている。このため針穴を小さくして供給液量を少なくする、ファンに強制対流により熱伝達速度を上げ、蒸発を加速することが必要である。

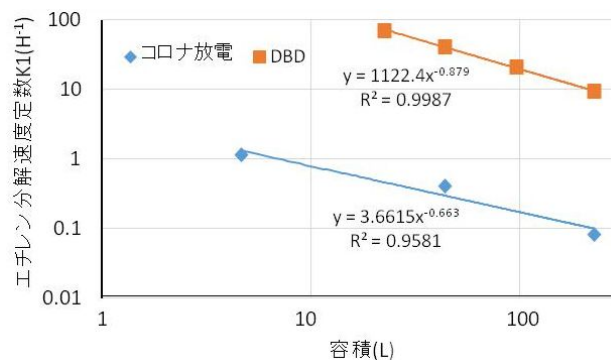


図6 容器容積とエチレン分解速度定数との関係

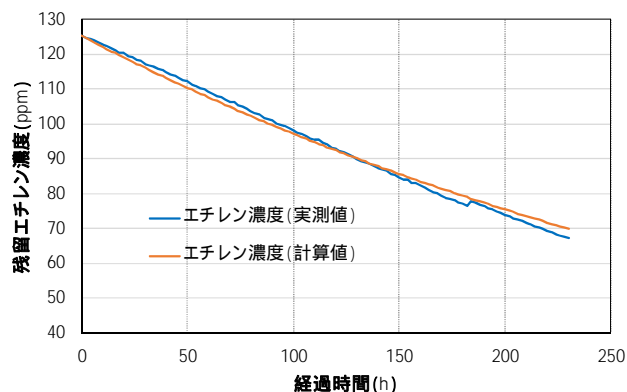


図7 残量エチレン濃度の実測値と予測値の比較

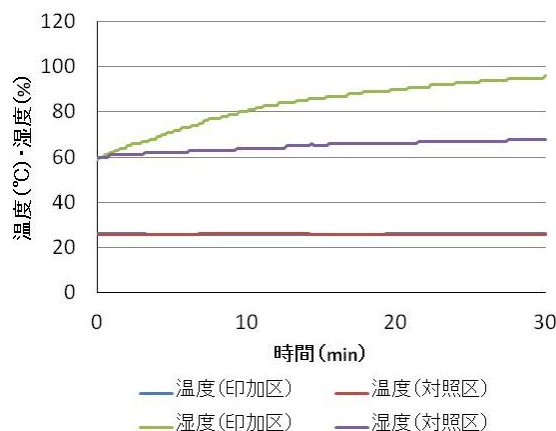


図8 容器内温湿度変化

< 引用文献 >

1) 池田ら (1998) 植工場学誌, 10(4), 237-242.: 2) 池田 (2003) 広島農技セ研報, 75, 41-48.: 3) Ozkan, et al. (2011) Postharvest Biol. Tech., 60, 47-51.: 4) 谷村ら (2003) 農機誌, 65(1), 115-129.: 5) 菅原ら (2003) 化工論集, 29(4), 572-575. 6) 朝倉・田中 (1998) 農水技研ジャーナル 22(3), 21-24.: 7) Duong, H.V., et al. (2011) J. Food Eng., 106(4), 325-330.: 8) Hamanaka, D., et al. (2010) Food Control, 22(3-4), 375-380.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

内野 敏剛: 我が国の農業の現状と展望 - 静電気・高電界の農業利用の視点から -, 静電気学会誌, 査読無, Vol. 41, No.6, 2017, pp.244-248.

[学会発表] (計 10 件)

岩井 輝, 高橋 克幸, 高木 浩一, 石田 進二, 寺澤 達矢: 誘電体バリア放電を用いたエチレン分解に印加電圧波形が与える影響, 2019 年度静電気学会春季講演会, 2019.

高間 翠, 内野 敏剛, 田中 史彦: DBD を用いた空中浮遊菌の殺菌, 農業環境工学関連 5 学会 2018 年合同大会, 2018.

神原 洋介, 平山 彪悟, 内野 敏剛, 田中 史彦, 高木 浩一, 高橋 克幸, 塚崎 守啓, コロナ放電による青果物由来エチレンの分解, 農業環境工学関連 5 学会 2018 年合同大会, 2018.

平山 彪悟, 神原 洋介, 内野 敏剛, 田中 史彦, 塚崎 守啓, 高木 浩一, 高橋 克幸: 誘電体バリア放電による青果物由来エチレン分解効率の検討, 第 72 回農業食料工学会九州支部例会, 2018.

内野 敏剛: 日本産農産物の海外輸出に対応した技術開発の現在, 鹿児島大学食品技術研究会 第 15 回セミナー (招待講演) 2018.

内野 敏剛: 農産物大量輸出のための高度品質保持技術, 第 33 回日本農業工学会シンポジウム (招待講演), 2017.

内野 敏剛: 農産物の物理的殺菌と品質保持技術, 平成 29 年度 44 回防菌防黴学会年次大会 (招待講演), 2017.

高間 翠, 内野 敏剛, 田中 史彦, 清原 正光: プラズマを用いた空中浮遊菌の殺菌, 2017 年度農業施設学会大会, 2017.

神原 洋介, 内野 敏剛, 田中 史彦, 高木 浩一, 高橋 克幸, 塚崎 守啓: コロナ放電による青果物由来エチレンの分解, 2017 年度農業施設学会大会, 2017.

内野 敏剛: 農業における高電圧・プラズマ利用のこれまで, 第 78 回応用物理学会秋季講演会 (招待講演), 2017.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 高木 浩一

ローマ字氏名: TAKAKI, koichi

所属研究機関名: 岩手大学

部局名: 理工学部

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 00216615

研究分担者氏名: 田中 史彦

ローマ字氏名: TANAKA, fumihiko

所属研究機関名: 九州大学

部局名: 大学院農学研究院

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 30284912

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。