

令和元年6月17日現在

機関番号：87104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07763

研究課題名(和文) 新規水電気分解素子を利用した青果物輸送用エチレン分解システムの開発

研究課題名(英文) Novel Ethylene Destruction System Using Water-Electrolytic Device

研究代表者

木村 太郎 (KIMURA, Taro)

福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・専門研究員

研究者番号：40416491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、従来とは全く異なる新規なエチレン分解技術を発見し、その実用化を目指している。これは、「電解素子」を用いるものであり小型で軽量のエチレン分解装置を作ることが期待される。本研究では「電解素子」を構成する電極や電解質膜、触媒について検討を行い低コストかつ高効率なシステムの構築を行うための基礎データを取得した。また、実際の青果物が放出するエチレンの分解を実施し、青果物の鮮度保持に及ぼす影響についても検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、国内農業を取り巻く情勢が大きく変化中、海外の富裕層をターゲットとした高級青果物の輸出が試みられている。海外輸出において鮮度保持および高収益化の観点から輸送中のエチレン除去が重要な課題の一つとされている。エチレンは青果物の成熟を促す植物ホルモンであり、農作物の保存や輸送の際に鮮度を落とし、商品価値を下げるためである。しかしながら、従来のエチレン分解装置は大型で輸送コンテナへの応用は困難であった。本研究によりコンパクトで小回りの利く新規エチレン分解装置を開発することが出来れば、今後ますます重要となる国産農作物の海外輸出を強力にサポートする手段となることが期待される。

研究成果の概要(英文)： We find new ethylene destruction technique which is completely different from conventional method and are aiming at the practical use. It uses "electrolysis device" and expected to make compact ethylene decomposition equipment. In this research, we tried to optimize the elements which compose "electrolysis device" for constructing the low-cost and high-efficient system. Then we investigated about the influence the equipment exerts on the freshness of fruits.

研究分野：高分子材料

キーワード：エチレン ヒドロキシラジカル 電解質膜

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

1. 研究開始当初の背景

近年、国内農業を取り巻く情勢が大きく変化中、中国や東南アジアの富裕層をターゲットとした高級青果物の輸出が試みられている。海外輸出において、鮮度保持および高収益化の観点から輸送中のエチレン除去が重要な課題の一つとされている。エチレンは青果物の成熟・老化を促す植物ホルモンであり、農作物の保存や輸送の際に鮮度を落とし、商品価値を下げるためである。

例えば、福岡県では特産品であるカキの輸出が期待されている。カキは自らエチレンをほとんど出さないが、エチレンに対する感受性は高いため、エチレン放出性の青果物（例えばリンゴ等）と一緒に保存すると成熟（老化）が著しく進行する。カキのみで保存すれば問題はないが、一般に船便における海外への輸出においては、多品目を少量ずつ送る場合が多く、輸送時の混載に対するエチレン対策が求められている。

しかしながら、従来の紫外線やオゾンによるエチレン分解装置は倉庫に据え付ける大型のものが主流であり、また振動に弱いといった欠点があり、輸送コンテナへの応用は困難であった。したがって、輸送コンテナでの使用に耐えうる小型で輸送性に優れた新規エチレン分解システムが求められている。

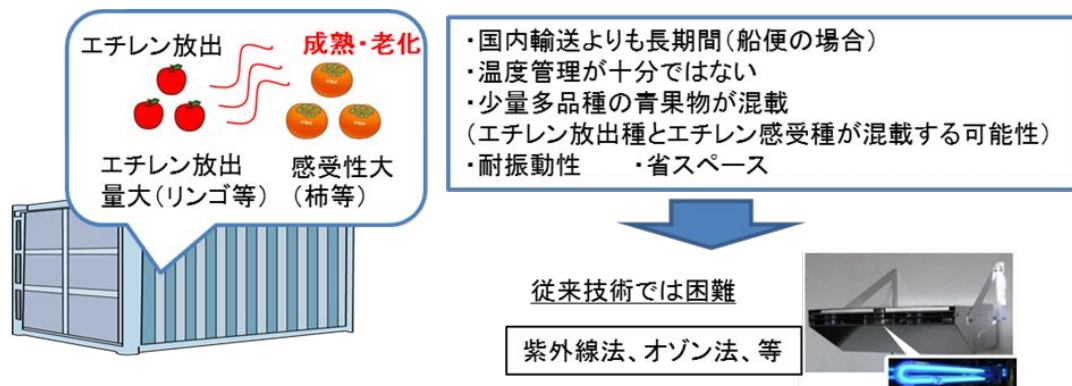


図1 輸出用コンテナ内のエチレン除去の重要性

2. 研究の目的

我々は、電解質膜の両側に白金触媒や電極を付与した「電解素子」に通電するとエチレンを分解することを見出した。「電解素子」に通電すると空気中の水分が電気分解され、この時に副次的に発生するヒドロキシラジカルがエチレンを分解するものと推測される。本技術は未だ未解明な部分も多いが、シート状の薄い「電解素子」と電源というシンプルな構成で装置化することが可能であり、コンパクト、耐振動性、有害な物質を排出しないといった利点を有する。従って、従来では困難である輸送コンテナ中でのエチレン除去を可能にする新規技術となることを期待できる。しかしながら、「電解素子」の製造に白金やナフィオンといった高価な素材が必要であるため、製造コストが高いという課題がある。従って本研究では、「電解素子」によるエチレン分解のメカニズムについて理解を深めつつ、白金やナフィオンの使用量の低減、代替素材の転換、について検討し、低コストかつ高効率なエチレン分解システムを開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、輸送コンテナでの使用に耐えうる、小型で輸送性に優れた新規エチレン分解システムを開発することを目指す。そのために基盤技術である電解素子とエチレン分解について理解を深めつつ、より安価で効率的な電解素子の製造方法を検討するものである。具体的には、水電気分解方式の比較検討と最適化を行う。触媒の担持方法や代替品の検討を行う。また、電解質膜の種類、膜厚について検討し、エチレン分解性能とコストの最適バランスを検討する。試作した電解素子の評価を、ヒドロキシラジカル発生量やエチレン分解速度等から行い、実際の青果物鮮度保持への有効性を検証する。

4. 研究成果

(1) 電解素子の基本設計に関する検討

はじめに、電解素子の最適な設計方針を確立するため、各要素技術について様々な方式を比較検討した。電解質膜については、アルカリ電解液式、ナフィオン膜方式について検討を行った。その結果、アルカリ電解液式は安価な材料で水の電気分解を起こすことが確認出来たが、電気分解反応が持続せずに短時間で反応が終了してしまっ。これに対しナフィオン膜方式は、24時間以上の連続運転が可能であることから採用することとした。また、ナフィオン膜厚について検討を行ったところ膜厚 50 μm 以下では圧着により短絡が発生してしまい、電解素子には適していないことが明らかとなった。同じく短絡の危険性から液状ナフィオン単独を塗布する方法も不適であることが明らかとなった。最終的には膜厚 180 μm のナフィオン膜が電解素子の

作製には適していることが明らかとなった。また、触媒の種類や固定化方法についても検討を行い、白金/カーボンを所定量の液状ナフィオンと混合して塗布する方法が好ましく、パラジウム代替、フリーズドライ法、スパッタリング法は良好な結果は得られなかったため不採用とした。また、電極は、ステンレスメッシュでは腐食が起こるため、耐腐食性に優れたチタンや白金が好ましいことが判明した。

(2) 電解素子の作製技術の検討

上記の検討結果に基づき、持続的な水電気分解反応を行うことが可能な電解素子を試作することが出来た。代表的な事例を下記に示す。

試作 A (図 2)

白金/カーボン (TEC10E50E 田中貴金属) 0.1g、20%ナフィオン分散溶液 (DE2021CS 和光純薬) 0.95ml をエタノール/水(9:1)混合溶液 3.85ml に懸濁させ、十分に攪拌させた。これをアトマイザー (噴霧器) でナフィオン膜 (N-117 膜厚 180 μm Alfa Aesar) 50mm x 50mm に噴霧し、自然乾燥させた。これをカーボンペーパー (東陽テクニカ) で挟み、熱プレスで 100 °C、3MPa の条件下で圧着させた。更に両面を白金メッシュ (24mesh フルヤ金属) で挟み、フレームとするシリコンゴムで挟んだ。これを電源 (AD8735D エー・アンド・デイ) に接続した。

試作 B

電解質膜、触媒、電極複合体としてロサール (MDL-5 菱彩テクニカ) を購入し、電源 (PBA15F-3R3, コーセルもしくは AD8735D, エー・アンド・デイ) に接続した。

試作 A については、触媒をナフィオン膜ではなくカーボンペーパーに噴霧するなどバリエーションの検討を行ったが、特段の違いは見られなかった。試作 B で用いたロサールは空気中の湿気を電気分解する除湿素子として市販されているものであり、電解質膜と白金触媒、電極から構成されているため採用した。市販品なので作製条件の調製は出来ないが、均質な性能が期待できる。

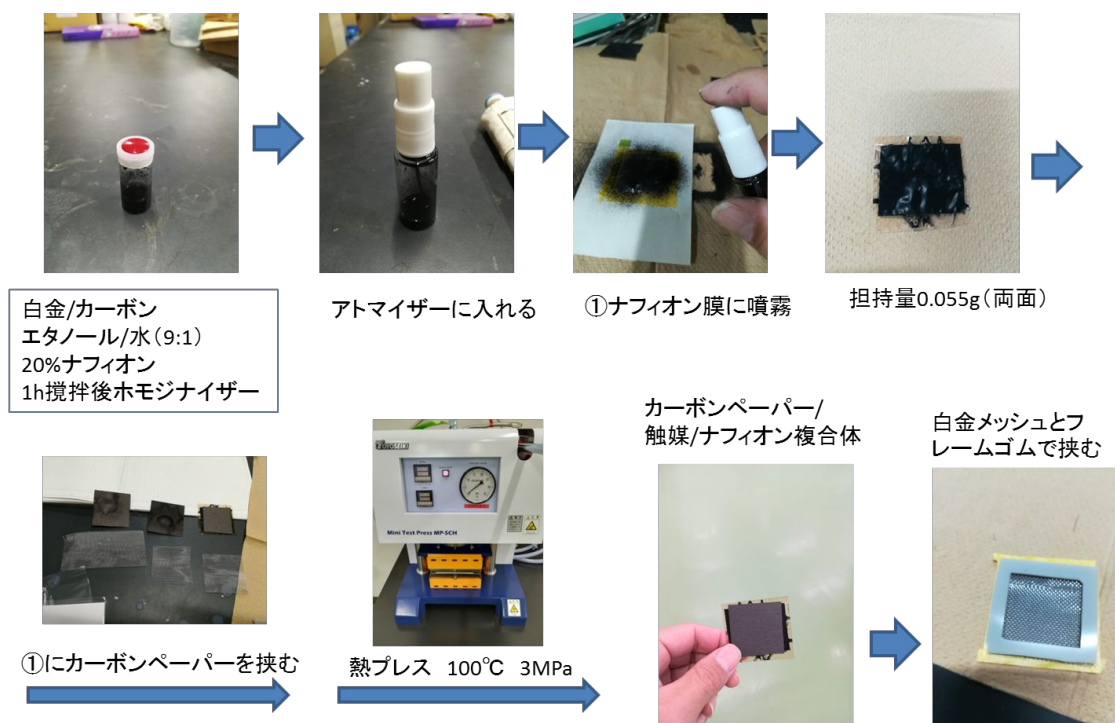


図2「電解素子」試作例

(3) 電解素子の性能評価

水の電気分解反応

試作した電解装置について水の電気分解反応が起きるかを定性的に確認した。試作 A、B について、アノード面に水滴を接触させたところ、即座に分解消失する様子を観察することが出来たため、電気分解能を有していることが確認された。しかしながら、試作 A については高湿度下 (湿度 90%以上) で通電しても、流れる電流量が非常に小さいことから大気中の湿気を電気分解する能力は低いことが懸念された。

ヒドロキシラジカル検出試験

電解素子から出るヒドロキシラジカルを検出するためにヒドロキシフェニルフルオレセイン(HPF)試薬を用いて試験を行った。5 mmol/l DMF 溶液(五稜化薬)をリン酸バッファ(0.1 mol/l pH 7.4)で1000倍希釈した溶液10 mlを作製した。これをシャーレに入れ液面から約10mm離して電解素子のアノード面を下にした状態で置き、3~5Vの電圧で電解素子に通電を行った。一定時間ごとにHRP溶液の蛍光強度(励起波長490nm、蛍光波長515nm)を測定することでヒドロキシラジカルの発生を評価した。その結果、試作Aではヒドロキシラジカルの発生は非常に小さい(もしくは発生していない)ことが明らかとなった。これは試作Aは空気中の水を電気分解する効率が低いためヒドロキシラジカルの生成が低いと思われる。これに対し、試作Bは蛍光強度の上昇からヒドロキシラジカルの発生が認められた(図3)。

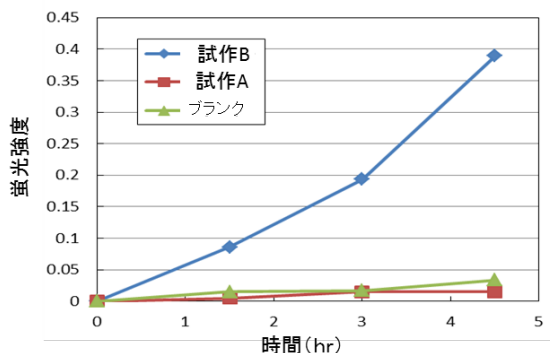


図3 「電解素子」のヒドロキシラジカル発生量の評価

エチレン分解試験

エチレンを注入したチャンパー内に試作した電解装置を入れ、エチレン濃度の推移を観察した。試作Aではエチレン濃度の減少はほとんど観察されなかった。これに対し試作Bでは、装置に通電するとエチレン濃度は徐々に低下し3~7時間程度でほぼ消失することが明らかとなった(図4)。印加電圧が0Vである場合は、ほとんどエチレン濃度が減少しないため、電解シートへの単なる吸着によるものではないといえる。また、印加電圧を高めるにつれてエチレン減少速度が増加することから、水の電気分解反応に関連してエチレン減少が誘起されていることが明らかとなった。

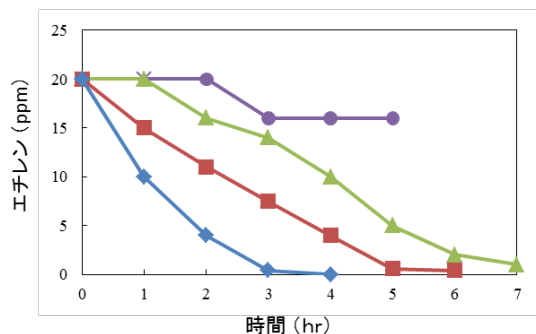


図4 試作Bによるチャンパー内エチレン濃度の推移. 印加電圧:0V(●), 1V(▲), 2V(■), 3V(◆), 湿度53%

次に、同様の実験をチャンパー内の湿度を変えて行った(図5)。その結果、湿度がほとんどない場合は、電解装置に通電してもエチレン濃度の減少はほとんど観察されなかった。また、湿度の増加に伴いエチレン減少速度が増加することが明らかとなった。このことから、エチレン減少に水の電気分解反応が関わっていることが示唆された。

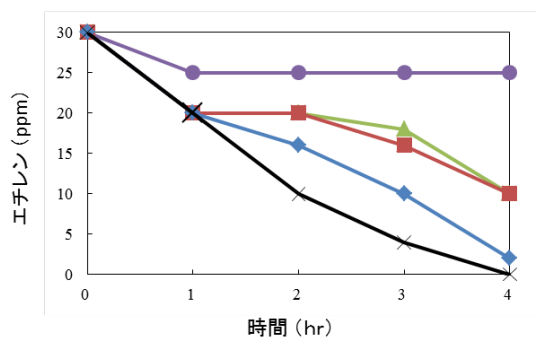


図5 試作Bによるチャンパー内エチレン濃度の推移. 湿度:0%(●), 33%(▲), 53%(■), 75%(◆), 100%(×), 印加電圧2V

更に、電解素子の片面のみチャンパー内の空気に触れるようにして装置を稼働させたときの結果を図6に示す。これによると、放湿側(陰極側)をチャンパー内空気に触れさせた場合は、ほとんどエチレン濃度の減少は起こらなかった。これに対し、除湿側(陽極側)を触れさせるとエチレン濃度の減少が見られた。

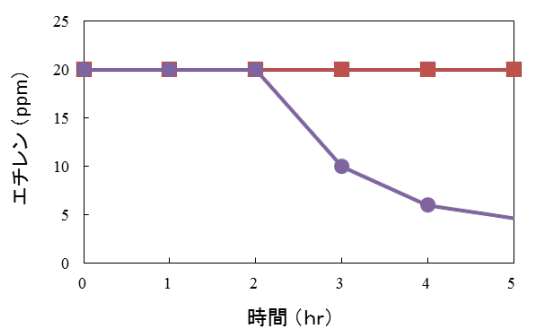


図6 試作B片面曝露によるチャンパー内エチレン濃度の推移. 放湿側(■), 除湿側(●)

(4) 青果物を用いた鮮度保持評価

リンゴのエチレン分解試験

リンゴ5個を密封容器(内容量およそ30L)に入れ内部のエチレン濃度の測定を行った。リンゴはエチレン放出量の多いジョナゴールドを用いた。結果を図7に示す。これによると室温保存ではチャンパー内部のエチレン濃度は7日目以降200ppmに達した。しかしながら電解素子を稼働させるとエチレンが分解され常時数ppm以下に保たれた。冷蔵保存(5)においてはエチレン濃度は最大60ppm程度まで上昇したが、電解素子の稼働により大幅に低減させることが出来た。

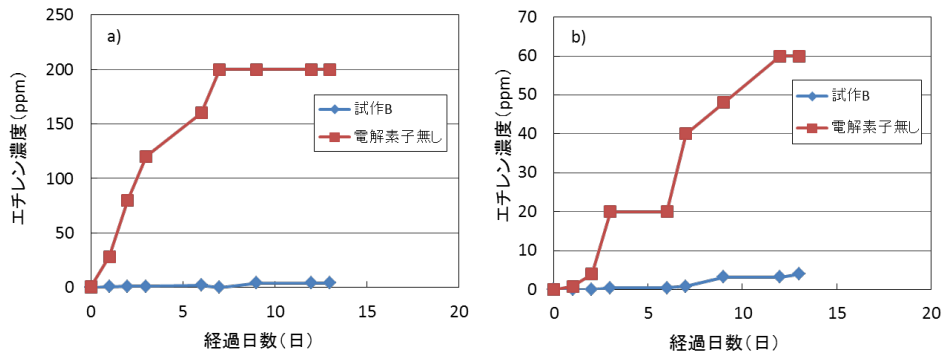


図7 リンゴから放出されるエチレン濃度の推移。(a)室温、(b)5°C

カキ/リンゴ混載模擬試験

福岡県農林業総合試験場の貯蔵庫を利用してカキ/リンゴ混載模擬試験を行った。カキは太秋、リンゴはジョナゴールドを用いた。保存温度を0、5、10の3水準で行った。結果を図8に示す。これによると、カキのみを入れた場合はほとんどエチレンの発生は見られなかった。一方、リンゴを追加で加えた場合は、エチレン濃度は1週間後には数10ppmにまで上昇しており、特に温度が高い試験区分のエチレン濃度が高かった。これに対し、電解素子を稼働させると、電解素子のない場合に比べ大幅にエチレン濃度を低減させることが出来た。特に5°Cの試験において、エチレン濃度は非常に低く保たれた。

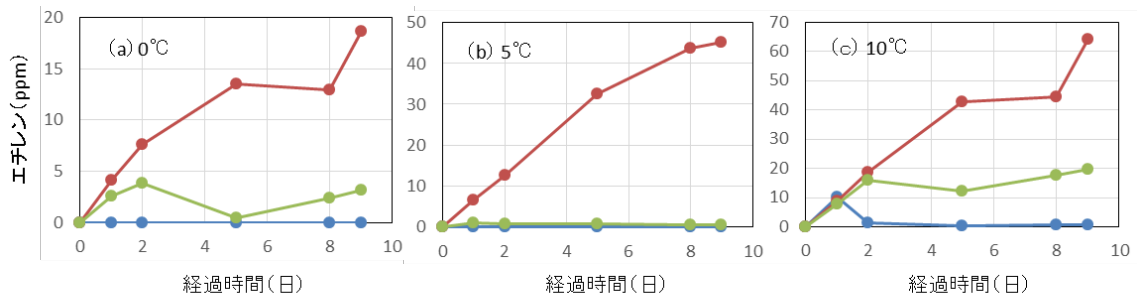


図8 カキ/リンゴ混載試験中の内部エチレン濃度の推移。

カキのみ(●-), カキ/リンゴ(-●-), カキ/リンゴ/電解素子(試作B)(-●-)

試験後のカキについて品質に関わる指標を評価した(図9)。硬度は硬度計にてカキの断面の硬度を測定した。これによると0~5°Cでは硬度1.5程度が保たれているが、10°Cでは全体的に大幅に軟化していることが分かる。糖度はカキの果汁を糖度計で測定した。温度により大きな差は見られないが若干高温の方が糖度が高い傾向がある。色差は色差計にて色味を測定した。保存試験前に測定した色差値E*abから試験後のE*abを差引することで色味の変化ΔE*abを算出し評価値とした。これによると低温ではあまり色味の変化はないのに対し、高温では大きく変化することが明らかとなった。本試験条件においてはエチレン濃度、電解素子の有無による有意な差は認められなかった。

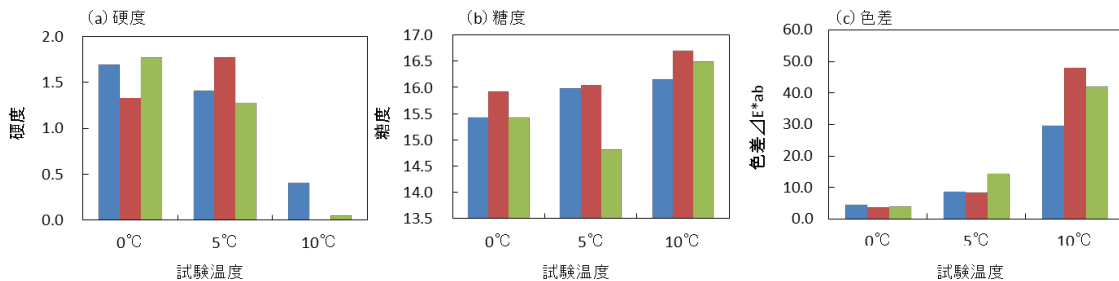


図9 保存試験後のカキの評価。カキのみ(■), カキ/リンゴ(■), カキ/リンゴ/電解素子(試作B)(■)

(5) まとめ

本研究では、ロサルを用いることにより高効率でエチレンを分解することが可能となる電解素子式の新規エチレン分解装置を作製することが出来た。本装置は実際にリンゴの放出するエチレンを0に近い水準まで分解することが出来た。しかしながら、0~10°Cの保存条件においてはカキの鮮度はエチレンよりも保存温度の影響を大きく受けたため、本装置の効果を明確に立証することが出来なかった。今後の課題として、エチレンの影響をより受けやすい室温での保存において本装置の効果を検討していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

木村 太郎、浦川 稔寛、塚崎 守啓、水電気分解反応を利用した新規エチレン分解システムの開発、福岡県工業技術センター研究報告、査読有、28巻、2018、16-19

〔学会発表〕(計 3件)

木村 太郎、浦川 稔寛、水電気分解反応を利用した新規エチレン分解装置の開発、福岡県工業技術センタークラブ先端シンポジウム、2019

木村 太郎、浦川 稔寛、塚崎 守啓、高分子電解質膜による水電気分解反応を利用した新規エチレン分解システムの開発、日本農芸化学会 2019 年度大会、2019

木村 太郎、浦川 稔寛、塚崎 守啓、高分子電解質膜を利用した新規エチレン分解システムの開発、第 67 回高分子討論会、2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/kenkyu/report/h29/29-5.pdf>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：浦川 稔寛

ローマ字氏名：URAKAWA, Toshihiro

所属研究機関名：福岡県工業技術センター

部局名：化学繊維研究所

職名：専門研究員

研究者番号(8桁)：70416527

(2)研究協力者

研究協力者氏名：塚崎 守啓

ローマ字氏名：TSUKAZAKI Morihiro