

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02305

研究課題名（和文）農産物のコンテナ輸送時に発生するエチレン分解に関する研究

研究課題名（英文）A study on the decomposition of ethylene generated during transportation of agricultural products

研究代表者

白石 文秀 (Shiraishi, Fumihide)

九州大学・農学研究院・教授

研究者番号：90171040

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,600,000円

研究成果の概要（和文）：3年間の研究成果はつぎの通りである。1）ガスクロによるエチレンの極低濃度測定法の確立、2）オートクレーブを用いるTiO₂コーティング液調製法の開発、3）TiO₂固定化用担体としてガラス質のものがエチレン分解に適していることの突き止め、4）TiO₂へのPt付与によるエチレン分解速度増大の確認、5）少量の空気に対して蛇管型光触媒反応器、大量の空気に対して並列管型反応器の開発と、前者の使用で少なくとも9日間にわたり農産物の品質低下が起こらないことの確認、6）エチレンの光触媒分解における反応器設計法とシミュレーション技術の開発、7）コンテナ使用模擬実験に基づく並列管型反応器の有用性を確認。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TPP（環太平洋パートナーシップ協定）の締結により、日本から加盟国へ農産物を混載したコンテナの海上輸送技術の開発が望まれている。しかし、輸送中に農産物が放出するエチレンによりその品質低下を防止する技術がない。そこで本研究では、これまで申請者が確立した空気中のVOCを極低濃度域まで分解する光触媒反応法を応用することにより、エチレンを効率よく極低濃度まで分解する技術を確立した。現在、協力会社と実用化の検討を行っているが、これを実現化すれば、農産物のコンテナ輸送が可能となり、海外諸国を市場とする産業の育成が可能となる。

研究成果の概要（英文）：Achievements; 1) establishment of a method for measuring a very low ethylene concentration with a gas chromatograph, 2) development of a method for preparing a TiO₂ coating solution with an autoclave, 3) finding that glass materials are suitable to a TiO₂ support for the photocatalytic decomposition of ethylene, 4) confirmation of an increase in the rate of decomposition of ethylene by depositing Pt on TiO₂, 5) development of a spiral-type reactor for the treatment of a small amount of air and a reactor with a parallel array of UV reaction tubes for the treatment of a large amount of air, and confirmation that the quality of agricultural products is not lowered over at least nine days in the use of the former reactor, 6) development of a reactor design method and simulation technique, and 7) confirmation of the effectiveness of a photocatalytic reactor with a parallel array of UV reaction tubes through an experiment modeled for the use of a truck container.

研究分野：化学反応工学

キーワード：エチレン分解 農産物輸送 光触媒反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

TPP (環太平洋パートナーシップ協定) の締結に伴い、我が国は農産物の海外市場開拓に乗り出している。コンテナを使った農産物の海上輸送には、生産地での農産物積み込みから販売店舗到着まで 1~2 週間、あるいはそれ以上の日数を要する。この間、主として果物類から放出されるエチレンが農産物の成熟、老化等へ影響を与え、これにより農産物の品質低下が起こる。この問題解決のため、これまでエチレンの分解、吸着除去、発生量抑制などの方法が検討されてきた。しかし、従来の方法では、物理的にエチレン濃度を極低濃度 (例えば、100ppb) 以下とすることが難しい。また、方法によっては CO や NO_x が生成する。

エチレン分解の有望な方法として光触媒分解法がある。エチレンを光触媒反応により分解すると二酸化炭素と水になり、また反応場をうまく構築すれば、エチレンを極低濃度まで分解することが可能性である。しかし、従来の研究では光触媒反応の原理を十分に理解した上でエチレン分解装置の作製を行っていないため、他の方法の場合と同様に、エチレンを高速で極低濃度まで分解することができなかった。

申請者は、これまで光触媒により、空気中に存在する揮発性有機化合物 (VOC) をガスクロの測定限界値 (20-50 ppb) 以下まで分解できる反応器を開発し、実用化した。これは、光触媒の分解性能を低下させる 2 つの要因 (単位空間当たりの処理速度と境膜拡散抵抗) を見出すとともに、これらを除去して分解反応を行う並列管型構造の光触媒反応器を開発したことによる。したがって、本反応器の原理をエチレン分解へ応用すれば、農産物の鮮度維持が可能となる新たな技術開発が可能であると考えた。

2. 研究の目的

りんご、キーウイなどの果物は生物ホルモンであるエチレンを大量に放出する。これにより野菜や果物は成熟を加速させ、やがて老化して腐敗する。福岡県では現在、高品質野菜、果物を香港、タイなどへ船舶輸送して販売する計画が進められている。しかし、市場到着までに 1~2 週間かかり、その間に商品の品質低下が起こる。対策として、コンテナ内の温度を下げエチレン放出速度を減少させることや、物理化学的にエチレンを吸着または分解することが検討されているが、現時点までにエチレンフリーの大気環境を作ることに成功していない。

そこで本研究では、申請者がこれまでに確立した居住空間内の揮発性有機化合物 (VOC) を含有する空気を効率よく高度に処理する光触媒分解技術を適用し、エチレンを極低濃度域まで分解する方法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

空気に含まれるエチレンの高い分解性能を持つ光触媒分解法を確立するため、まず基礎研究として 1) エチレンの極低濃度測定法の検討、2) TiO₂ コーティング液調製法の検討、3) エチレン分解に適した TiO₂ 担体の検討、4) エチレン分解能の高い光触媒の検討を行った (平成 30 年度)。つぎに、得られた成果に基づき、構造の異なる光触媒反応器を作製し、5) 野菜・果物を用いたエチレン含有空気処理実験、6) 数式モデルによる装置性能評価を行った (平成 31 年 (令和元年) 度)。さらに、7) 光触媒反応器の改良を行うとともに、実用化研究としてコンテナ内を模擬化した密閉空間において、改良した反応器によるエチレン分解実験を行った (令和 2 年度)。

具体的に内容を述べると、1) 2) に関してはこれまでの VOC 分解実験で使用した手法を修正

し、検討した。3)に関しては、これまで当研究室で扱った VOC に比べてエチレンが疎水的であることを考慮し、光触媒担体として、我々が実用化した空気清浄機で使用している活性炭粒子だけでなく、ガラスビーズ、シリカ粒子なども使って固定化光触媒を調製し、これらのエチレン分解特性を調べた。4)に関しては、より高活性の触媒を得るため、酸化チタンに白金、パラジウムを担持して検討した。5)では、以上の検討結果に基づき調製したコーティング液を用いていくつかの材料に光触媒を固定化し、これらの光触媒固定化物で作製した異なるタイプの光触媒反応器を用いて果物、野菜から放出されるエチレンの分解実験を行った。6)では、エチレン濃度、処理空気量、温度の違いに応じて反応器設計が可能となるように、実測値から数式モデルを構築してシミュレーションを行った。7)では、約 23 m³ の内容積を持つコンテナに農産物を混載したときに生じる空間を 5 m³ と見積もり、これと同じ体積の密閉空間を実験室内に作り、この中でエチレン分解実験を行い、エチレン分解装置の性能を実験と理論の両面から検討した。

4. 研究成果

3年にわたる研究成果はつぎの通りである。

1) **エチレンの極低濃度測定法の確立**：空気中の VOC 濃度は 1 ppm(1000 ppb)を下回ると急に測定困難になる。しかし、エチレンはその濃度が 1 ppm 以下でも農産物に影響を及ぼすので、エチレン濃度を少なくとも 100 ppb まで、可能であれば 20 ppb まで測定する方法の確立が必要である。ガスクロカラムの長さ、温度、試料注入量などを様々に変えて検討し、通常 50 ppb まで、測定操作の細かな配慮の元で 20 ppb までという極低濃度エチレンの定量が可能となった。

2) **コーティング液調製法の開発**：オートクレーブ中での水熱反応により、Pt、Pd を含む TiO₂ コーティング液調製法を確立した。本法の利点は、必要なときに必要な量のコーティング液を確保できることにある。また、コーティング液を活性炭粒子、ガラス粒子、シリカ粒子、ガラス管表面に塗布した光触媒膜が安定に保持されること、ブラックライトからの UV を固定化光触媒へ照射することによりエチレンが分解することを確認した。

3) **エチレン分解に適した光触媒担体の決定**：活性炭粒子、ガラス粒子、シリカ粒子に光触媒を固定化し、これらをガラスビーカーまたはガラス管に充填してエチレンの分解性能を調べた。その結果、活性炭粒子ではエチレン吸着により実験開始直後に迅速な濃度低下が起こるが、光触媒分解はほとんど起こらないこと、シリカ粒子では定常的にエチレン分解が起こるが、その性能はガラスビーズに劣ること、これはシリカ粒子が空気中水分を吸着しやすく、これによりエチレン分解が阻害されることによること、ガラス粒子は水分吸着量が少ないため阻害の問題は小さく、このため TiO₂ 固定化にはガラス質のものが適していることを見出した。合わせて、エチレン吸着性の高い担体を用いたときに起こる、処理開始時の急速なエチレン濃度の低下、その後の遅い低下を、数式モデルを用いたシミュレーションにより明らかにした。

4) **エチレン分解能の高い光触媒の開発**：水分吸着能が低い硬質ガラス管を担体に、Pt のみ、Pt および Pd を付与した TiO₂ を固定化し、これらの固定化光触媒の活性を TiO₂ のみの活性と比較した。その結果、これら金属の担持によりエチレン分解速度が増大することを見出した。しかし、調製コストと手間を考慮した実用性の観点から、最終的に Pt のみの担持で十分であるという結論に達した。

5) **反応器の作製と野菜・果物を用いたエチレン含有空気処理実験**：UV 光源を中心に置き、これを囲むように直管を環状に並べた光触媒反応器（**反応器 1**）と、中心に UV 光源を設置した蛇管を 3 個並列に並べ、これらの外部にも 3 個の光源を並べた光触媒反応器（**反応器 2**）を作製した。これらの反応器の構造は、光触媒によるエチレン分解が、酸化チタンに吸着した水分により

阻害されるという知見に基づき、光源の熱で反応場の温度を高くし、水分脱着を促そうとしたものである。実験の結果、反応器 1 では熱がこもりやすく、管内温度は低くなったことで水分の脱着が促進されず、エチレン分解速度は低くなった。一方、反応器 2 では容器内温度が高くなり、分解速度が高くなった。これにより本反応器の有用性が明らかとなったが、蛇管の場合、空気の流通抵抗が大きいと大量の空気処理には適していないことがわかった。そこで、新たに UV 光源を中心に置き、これをガラス管で 2 重に囲む反応管を平行に並べた 2 重管型構造の光触媒反応器（反応器 3）を作製した。本反応器では、光源が置かれた内管の空気は静止しているため熱の確保が可能であるとともに、処理される空気は直管の環状路を通過するため流通抵抗が小さく大量の空気処理が可能であると考えられた。しかし、そのエチレン分解性能は反応器 2 よりもわずかに低かった。そこで、原点に戻り、内壁に光触媒を塗布し、その中心に UV 光源を置いた並列管型反応器（反応器 4）について検討した。その結果、流量調節によりエチレン分解性能は反応器 2 と同程度か、それ以上になることがわかった。以上の反応器タイプの検討により、少量の空気処理には反応器 2 を、大量の空気処理には反応器 4 を使用することに決定した。

Fig. 1 は、0.117m³の亚克力製容器にリンゴ、柿、バナナ、カボス、キュウリを入れ、反応器 2 による空気処理を行ったときの実験装置である。左は空気処理なし、右は処理ありの場合の容器である。エチレンは主にリンゴから放出された。処理なしの場合、エチレンに敏感な柿とキュウリの品質は 9 日間に著しく低下したが、処理ありの場合、ほとんど変化しなかった（Fig. 2）。この実験結果は、光触媒によりエチレンが分解され、その濃度が 9 日間にわたってその濃度がガスクロの検出限界値（20ppb）以下に保たれたことによる。また、リンゴも処理を行えば常温でも品質を維持できることがわかった。一方、エチレン生産性、エチレン感受性がともに高いアテモヤについて調べたところ、収穫直後から処理を開始しても成熟を止めることができなかった。よって、このような果物ではエチレン分解による鮮度保持は不可能であり、低温での保存が必須であることがわかった。結果として、農産物のエチレン生産性、エチレン感受性の違いに応じて輸送時の保管方法を定めることが重要であることがわかった。

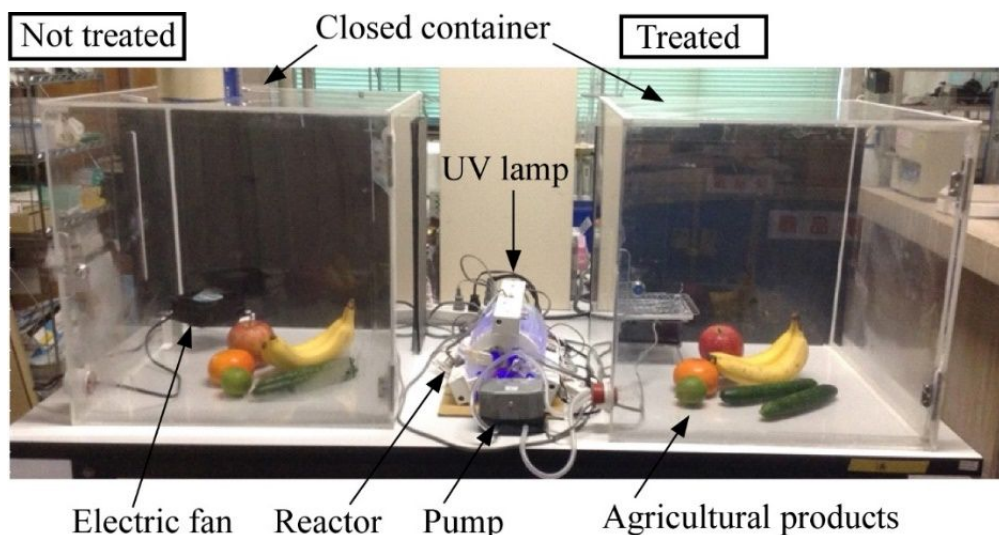


Fig. 1 光触媒反応器によるエチレン分解に基づく農産物の鮮度保持実験：亚克力製容器体積；0.117m³，農産物；容器にリンゴ、柿、バナナ、カボス、キュウリ。

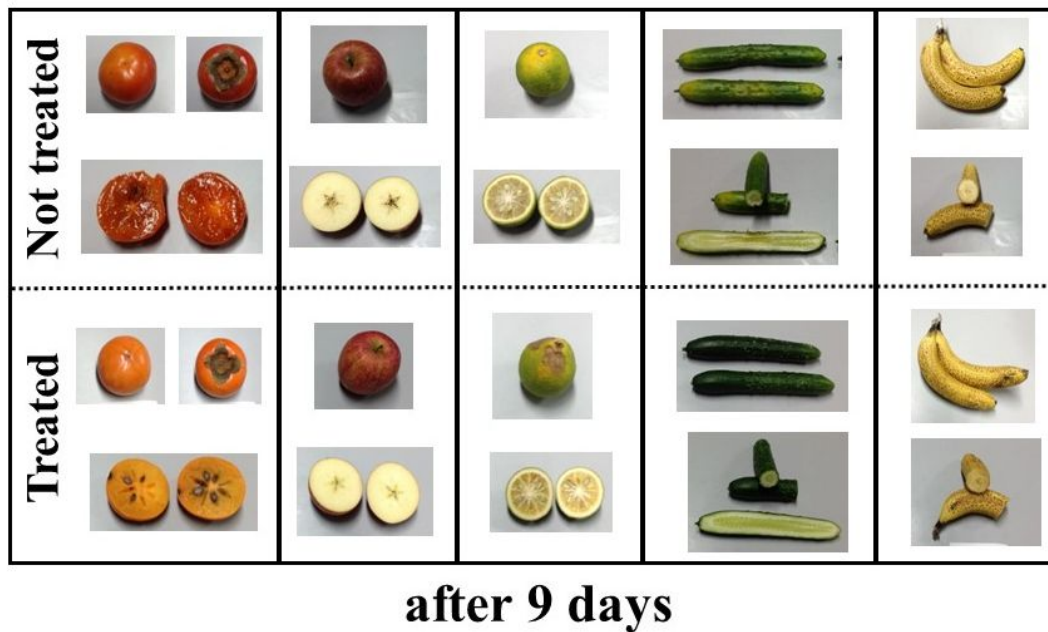


Fig. 2 光触媒反応器によるエチレン分解に基づく農産物の鮮度保持実験における 9 日後の農産物の性状.

6) 数式モデルによる装置性能評価：エチレン分解による農産物鮮度保持の研究分野では、数式モデルを使ったデータ解析の研究はほとんど行われていない。微分方程式モデルを作り、処理空気量、気温が異なる場合でも光触媒反応器性能の予測ができるようにした。シミュレーションの結果から、空気処理はコンテナ内のエチレン濃度をわずかでも高くしないため、農産物をコンテナに積載する前、または積載と同時に開始するのがよいことがわかった。また、無次元化式の導入により実測値がなくてもシステムの特徴を明らかにする方法を確立した。

7) 光触媒反応器の再改良とコンテナ模擬実験による反応器性能評価：反応器 4 に基づく実用化研究のための装置を作製した。実験室内に 5 m³ の密閉空間を作り、コンテナの代用実験を行った。コンテナの内容積は 23 m³ 程度である。これに農産物を積載したときの空気のみ空間は大きくても 5 m³ と見積もり、この空気体積での実験により装置性能を評価した。初濃度 1 ppm のエチレン濃度は 2000 分までにゼロ（ガスクロの検出限界以下）となり、その性能の高さがわかった。この時間は反応器の数を増やすことで短くすることができる。農産物からのエチレンの分解は、プラズマ法、吸着法などにより検討されているが、これらに比べて本研究で確立した光触媒分解法は、安全性やエチレンの低減濃度の低さの点で優れている。

コンテナ模擬実験の結果は、数式モデルによる計算結果に一致した。そこで、エチレン分解装置の性能をさらにシミュレーションにより調べた。その結果、コンテナ内エチレン濃度を 0.1 ppm 以下に保つのに、25 °C のとき 2 台または 4 台の装置使用で、エチレンを大量放出するリンゴをそれぞれ 100 個と 300 個を、4 °C のとき 1 台または 2 台の装置使用で、それぞれ 100 個と 270 個を保持できることがわかった。

光触媒によるエチレン分解法の大きな利点は、その濃度を極低濃度域まで低下させることが可能であることにある。これに関しては、他の方法の追随を許さない。今後は、協力会社と連携し、本研究で得られた成果の実用化を推進する。また、研究成果の多くは、すでに 5 報の論文で公表している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuichi Akimoto, George Mickhael Harinck, and Fumihide Shiraishi	4. 巻 33
2. 論文標題 Effect of activated carbon on photocatalytic decomposition of ethylene in air	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Eco-Engineering	6. 最初と最後の頁 15-22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fumihide Shiraishi, Toshiaki Koto, and Yuichi Akimoto	4. 巻 7
2. 論文標題 Preserving the quality of agricultural products via the photocatalytic decomposition of ethylene in a spiral-type-reactor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal Advances	6. 最初と最後の頁 100111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cej.2021.100111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Fumihide Shiraishi, Masashi Iwanaga, Natsuko Kitagawa and Fumiya Miyazaki	4. 巻 95
2. 論文標題 Enhancing the photocatalytic decomposition of acetaldehyde in air by immobilized titanium dioxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Technology and Biotechnology	6. 最初と最後の頁 2034-2044
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/jctb.6396	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fumiya Miyazaki, Kyohei Nomura, and Fumihide Shiraishi	4. 巻 32
2. 論文標題 Performance of aluminum materials as a photocatalyst support for air purification	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Eco-Engineering	6. 最初と最後の頁 75-81
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masashi Iwanaga, Yuichi Akimoto, and Fumihide Shiraishi	4. 巻 31
2. 論文標題 Effect of humid air on photocatalytic decomposition of ethylene by TiO ₂ immobilized on different supports	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Eco-Engineering	6. 最初と最後の頁 37-44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 宮崎郁弥、野村恭平、白石文秀
2. 発表標題 光触媒固定化のためのアルミ担体の性能評価
3. 学会等名 2019生態工学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋本優一、白石文秀
2. 発表標題 農産物鮮度保持のための光触媒によるエチレン分解
3. 学会等名 2019生態工学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Fumihide Shiraishi, Yuichi Akimoto, Toshiaki Koto, and Masashi Iwanaga
2. 発表標題 Photocatalytic decomposition of ethylene released from agricultural products
3. 学会等名 ECCE12 the 12th European Congress of Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎郁弥, 古藤俊昭, 田之上祐太, 白石文秀
2. 発表標題 光触媒によるVOC分解処理における活性炭担体利用の意義
3. 学会等名 2018生態工学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋本優一, 古藤俊昭, 岩永征士, 田之上祐太, 白石文秀
2. 発表標題 青果物の成熟・老化抑制のための光触媒反応利用の有効性
3. 学会等名 2018生態工学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野村恭平, 張天雨, 白石文秀
2. 発表標題 光触媒と吸着材を併用したVOC含有空気の浄化
3. 学会等名 2018生態工学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白石文秀, 岩永征士, 古藤俊昭, 秋本優一
2. 発表標題 青果物が放出するエチレンの光触媒分解の性能評価
3. 学会等名 日本農芸化学会西日本支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白石文秀
2. 発表標題 農産物保存のための高性能光触媒反応器によるエチレン分解技術
3. 学会等名 九州アグロイノベーション2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎郁弥、白石文秀
2. 発表標題 反応器性能向上のための光触媒固定化方法の検討
3. 学会等名 2020生態工学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋本優一、白石文秀
2. 発表標題 二重管型光触媒反応器に基づくエチレン分解
3. 学会等名 2020生態工学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白石文秀
2. 発表標題 化学工学的手法に基づく光触媒反応利用高度空気浄化技術の開発と応用
3. 学会等名 日本マクログラビティ応用学会第32回学術講演会（JASMAC-32）（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------