活性炭、モレキュラーシーブ、パラジウムの エチレン除去特性の評価[†]

山下市二*・川嶋浩樹*・近藤康人*
壇 和弘*・永田雅靖*

Evaluation of Activated Carbon, Molecular Sieve and Palladium as Ethylene Absorbent
(Studies on Prevention of Ethylene Accumulation to Retain Quality of Fruits and Vegetables Part1)

YAMASHITA Ichiji*, KAWASHIMA Hiroki*, KONDOH Yasuhito*
DAN Kazuhiro* and NAGATA Masayasu*

** National Research Institute of Vegetables, Ornamental Plants and Tea,
Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Ano-cho, Age-gum, Mie, 514-23*

Ethylene has undesirable effects on the retention of quality in fruits and vegetables. Many ethylene absorbents and ethylene scrubbers are available. However, their effects have not yet been well confirmed. Activated carbon, molecular sieve and palladium (Pd), which are commonly used as ethylene absorbents, were examined for their efficiency. The activated carbon and the molecular sieve 4A, 5A and 13X were effective in reducing ethylene, however, some amount of ethylene remained. The molecular sieve 3A had no effect on the removal of ethylene. The other molecular sieves were significantly affected by a humid environment, and they lost efficiency. The activated carbon as well as the molecular sieve, released the absorbed ethylene when it was moistened by water. On the other hand, the removal of ethylene by PdCl₂ was accelerated under highly humid conditions or by the presence of water. PdCl₂ converted most of the ethylene into acetaldehyde. Palladium carbon and palladium activated carbon were more effective under dry conditions than a highly humid environment, and they functioned as a catalyzer rather than an absorbent.

(Received Feb. 23, 1996)

エチレンは青果物の成熟・老化を促進するホルモンであり、葉緑素の分解、黄化、褐変の促進、苦味の発生、組織の軟化など、品質低下の原因となる。また、成熟した青果物や障(傷)害を受けた青果物が発生するエチレンが、健全な青果物に作用して(他感作用)、品質や鮮度を低下させることが知られている。さらに、カーネーションの蕾の不開花現象(眠り病)を引き起こすなど、野菜、果実、花卉の品質保持において、エチレンの除去

が重要な課題となっている。

このことから、小袋詰めエチレン除去剤、シートあるいはフィルム状の除去資材やエチレン除去装置が市販されている。しかし、これらのなかには、特別な効果がみられなかったと報告^{1)~5)}されているものもあり、エチレン除去資材や装置の評価および適正使用法の確立が望まれている。

今回、各種エチレン除去剤(材)およびエチレン除去

[†] 青果物の鮮度保持におけるエチレンの除去に関する研究(第1報)

* 農林水産省野菜・茶業試験場(〒514-23 三重県安芸郡安濃町大字草生360)

装置の評価と適正利用法の確立に関する研究の一貫として、活性炭、モレキュラーシーブおよびパラジウムのエチレン除去速度、除去率、湿度および吸水の影響を調べたので報告する。なお、アセトアルデヒド等の除去機能を同時に有する資材^(6),7)や微生物利用資材^(8),9)については、すでに学会誌等に報告されているので対象にしなかった。

実験方法

1. 実験材料

1) 資材の種類 試験に用いた資材は、活性炭(和光純薬顆粒状、粉末、Darco G-60、北越炭素F-17、SD-Pの5種類)、モレキュラーシーブ(和光純薬3A1/16, 4A1/16, 5A1/16, 13X1/16の4種類)およびパラジウム(和光純薬塩化パラジウム、5%パラジウムカーボン、10%パラジウム活性炭の3種類)である。

2) 資材の処理

乾燥処理: 資材を135℃の通風乾燥器で1時間加熱乾燥し、デシケータ内で冷却した。

RH75%処理: NaCl固相共存飽和液をデシケータに入れ25℃に保ち(相対湿度75.8%)、資材を1週間保持した。

RH95%処理: Na₂HPO₄・12H₂O固相共存飽和液をデシケータに入れ20℃に保ち(相対湿度95%)、資材を1週間保持した。

2. エチレン除去特性評価方法

1) エチレン濃度と量 予備試験において、プロッコリーの通常の流通形態(ポリエチレンフィルムハンカチ包装による内装、段ボール箱詰め)で、黄化するまで10℃で貯蔵したところ、袋内エチレン濃度は最大で1 ppmであった。包装内容積(18ℓ)を考慮すると、袋内のエチレン量は純エチレン換算で、最大0.018mlと推定された。そこで、エチレン除去特性の評価には、容積300mlの広口瓶(Bibby Sterilin社製)を用い、エチレン0.015ml(50ppm相当)使用する試験区と、青果物のエチレン発生量が品目や熟度その他の条件によって大きく異なることに配慮して、0.15ml(500ppm相当)使用する試験区を設けた。

2) 資材の量 市販除去剤の1袋当たりの量(多くは10g前後)および後で述べる活性炭によるエチレン除去試験の結果(7.5g~10gで除去率が安定)等を考慮して、特に記さない限り、9gとした。

3) 測定方法 上記広口瓶のねじキャップに穴を開け、ガスクロマトグラフ(GC)注入口ゴム栓を取り付けて試料容器とし、資材を入れて栓をした後、エチレ

Fig. 1 Effect of C₂H₄ concentration on removal by activated carbon
Activated carbon: 1g; C₂H₄:300ml

ン0.015mlあるいは0.15mlをガスタイトシリンジで注入した。容器内のエチレン濃度の経時的变化をGCで測定し、残存エチレン量を求めた。GCは島津GC-7Aを用い、活性アルミナ(60~80メッシュ)を充填した3mm×1.5mのガラスカラムとFID検出器を使用した。カラム温度は80℃とした。また、アセトアルデヒドの測定には、島津GC4BMを用い、PEG6000を充填した3mm×2mのガラスカラムとFID検出器を使用し、カラム温度は60℃とした。

実験結果および考察

1. 活性炭

市販エチレン除去剤には活性炭をベースにしているものが多い、そこで、活性炭のエチレン除去特性を調べた。用いた5種類の活性炭の間で、エチレン除去特性に顕著な相違がみられなかったため、ここでは、和光純薬粉末活性炭の実験結果のみを示した。

1) エチレン濃度の影響 乾燥活性炭1gを試料容器に入れ、エチレン50ppm(300ml)~500ppm(300ml; 以下容量の記載は省略)の範囲で、3時間後の残存エチレン量をGCで測定して、エチレン除去率を調べた。その結果、Fig. 1に示したように、残存エチレン量は添加したエチレンの初期濃度にほぼ比例し、どの試験区においても除去率は約56%であった。これは、この条件では、活性炭によるエチレンの吸着と離脱が、吸着率56%で平衡状態に達するためと考えられた。すなわち、エチレン量に比べて活性炭が十分量存在しない条件では、かなりの量のエチレンが除去されずに残ることを示している。このことは、すでに小役丸¹⁰⁾によって指摘されているが、活性炭によるエチレン除去においては留意すべき点である。

Fig. 2 Effect of the amount of activated carbon on removal of C₂H₄

▨ : Initial concentration of C₂H₄ was 50ppm (300ml)
 ▩ : Initial concentration of C₂H₄ was 500ppm (300ml)

2) 活性炭量の影響 エチレン50ppmおよび500ppmの2試験区で、活性炭量を0.01~15gとし、3時間後のエチレン除去率を調べた。その結果、両試験区とも、0.01~0.1gでは、ほとんどエチレン除去効果が認められず、1gではFig. 1とほぼ同じ除去率50%を示した。活性炭を5g使用すると、除去率は約85%まで上昇し、7.5g、10g使用時の除去率は、89%と91%であった。しかし、15g使用してもエチレンを完全に除去することはできず、Fig. 2に示したように、50ppm区の除去率は94%、500ppm区では97%で、それぞれ、3および15ppmのエチレンが残存した。

3) 湿度の影響 野菜の流通・貯蔵環境は高湿度状態にあることから、吸湿による活性炭のエチレン除去能力の低下が懸念される。そこで、エチレン50ppm、500ppm試験区における、乾燥、RH75%処理、RH95%処理活性炭それぞれの9gのエチレン除去特性を調べた。なお、RH75%、RH95%に1週間保持したところ、重量はそれぞれ9.98gおよび10.29gとなったが、実験には乾燥重量で9gを使用した。

50ppm区では、乾燥、RH75%、RH95%の活性炭の30分後のエチレン除去率は、それぞれ93、91、89%であった。500ppm区の除去率は、50ppm区とほぼ同じで、乾燥状態で95%、RH75%で88%、RH95%で86%であった。このように、吸湿によって活性炭のエチレン除去能力はやや低下する傾向にあるものの、大きく影響を受けることはなかった。また、50ppm区、500ppm区とも、湿度条件にかかわらず、24時間後の除去率は30分後の値とほとんど変わりがなかった。即ち、活性炭のエチレン除去速度はきわめて速いが、除去は不完全で、ホルモンとしての活性を示すのに十分と考えられるエチレン量が残存した (Fig. 3)。

4) 吸水の影響 青果物の長期貯蔵では、多量の結露水が生じることから、結露水によって活性炭が吸水するおそれがある。そこで、吸水の影響を調べた。すなわち、エチレン50ppm区において、乾燥活性炭9gによるエチレン除去3時間後に試料容器内にシリンジで水18ml (活性炭9gを均一に吸水させるのに必要な量)

Table 1 Release of C₂H₄ from absorbent by addition of water

Absorbent	C ₂ H ₄ concentration (ppm)		
	Initial	Remained	After addition of water
Activated carbon	50	4	23
Molecular sieve 3A	50	48	47
Molecular sieve 4A	50	0.5	4
Molecular sieve 5A	50	0.5	6
Molecular sieve 13X	50	0.5	33
PdCl ₂	50	13	0.5
Pd-carbon	50	0.5	3
Pd-activated carbon	50	1	4

Initial: Initial amount of C₂H₄ was 50ppm (300ml).

Remained: Remained C₂H₄ after 3 hr of removal.

After addition of water: Water was added to the absorbent after 3 hr of C₂H₄ removal.

Fig. 3 Effect of moisture on removal of C₂H₄ by activated carbon

● : Dry ○ : RH75% ▲ : RH95%

を注入し、容器ヘッドスペースのエチレン量を測定した。その結果、水注入前の残存エチレン濃度は4 ppmであったが、水を添加して30分後のエチレン量は23 ppmであった (Table 1)。これは、活性炭は吸水すると、吸着したエチレンの約50%を直ちに放出することを示しており、野菜の流通・貯蔵の場面でエチレン除去剤として活性炭を使用する場合の問題点である。

2. モレキュラーシーブ

モレキュラーシーブのエチレン除去作用は、基本的には活性炭と同じく微細孔による吸着作用である。一定の大きさの微細孔を人為的に設けた合成ゼオライトがエチレン除去剤として市販されている。

1) 種類間差 モレキュラーシーブによるエチレンの吸着は、微細孔の大きさに影響されるものと推察されるので、乾燥モレキュラーシーブ3A, 4A, 5A, 13Xのエチレン除去特性を50 ppmおよび500 ppm試験区で調べた。

その結果、Fig.4に示したように、3Aでは全くエチレンが除去されなかった。一方、4A, 5A, 13Xのエチレン除去速度は極めて速く、30分後の残存エチレンは、50 ppm試験区で、それぞれ、0.5, 0, 0.5 ppmであり、

500 ppm試験区では、4, 1, 4 ppmであった。これは、除去率99~99.7%に相当したが、30分後以降もエチレン除去率には変化がなく、24時間経過しても上記のエチレンが残存した。

実験に供したモレキュラーシーブ3Aにエチレン除去能が認められなかったのは、エチレンの短径×長径が3.1×4.6 Åであることによると考えられる。また、乾燥モレキュラーシーブ4A, 5A, 13X間には、実質上エチレン吸着速度、吸着率に差異はないといえる。

2) 湿度の影響 しばしば、モレキュラーシーブは除湿剤として使用される。これは、モレキュラーシーブの微細孔が水分を吸着する性質を利用している。したがって、高湿度条件ではエチレンの吸着が阻害されると推察されることから、湿度の影響を調べた。

その結果、乾燥状態でエチレン吸着がみられなかったモレキュラーシーブ3Aだけでなく、4A, 5A, 13XもRH75%およびRH95%で一週間保持すると、エチレン除去能を完全に失った。ここでは、5AのデータをFig.5に示した。

モレキュラーシーブが水蒸気を吸着すると、エチレン吸着能を失うことは、ゼオライト系除去剤の保管、利用

Fig.4 Effect of pore size on removal of C₂H₄ by molecular sieve
—●— : 3A —○— : 4A —▲— : 5A —△— : 13X

Fig.5 Effect of moisture on removal of C₂H₄ by molecular sieve 5A
—●— : Dry —○— : RH75% —▲— : RH95%

Fig.6 Effect of moisture on removal of C_2H_4 by $PdCl_2$

—●— : Dry —○— : RH75% —▲— : RH95%

時の吸湿対策が不可欠であることを示している。

3) 吸水の影響 モレキュラーシーブによるエチレン除去における吸水の影響を調べた。試料容器に乾燥モレキュラーシーブ9gを入れ、エチレン0.015mlを添加し、3時間後の試料容器ヘッドスペースのエチレン濃度を測定した結果、3Aが48ppm、4A、5A、13Xはいずれも0.5ppmで、上述の乾燥試料の実験結果と等しかった。次に、氷水上で冷却（水を加えると発熱するため）しながら、冷水18mlを添加したところ、Table 1に示したように、3Aは47ppm、4A、5A、13Xは、それぞれ、4、6、33ppmであった。このように吸水によるエチレンの放出がみられ、特に13Xでは吸着したエチレンの60%以上を放出した。

この結果から、エチレン分子の大きさとモレキュラーシーブの細孔の大きさが近いほどエチレンは離脱しにくいと推察されたが、ゼオライト系のエチレン除去剤についても、保管時および使用時の吸湿および吸水対策が不可欠であるといえる。

3. パラジウム

パラジウム (Pd) は、エチレンと水の水和反応を触媒し、反応の持続性に富むが除去には長時間を要するといわれている¹¹⁾。通常Pd触媒は、活性炭にPdを5%程度担持させたものが使用され¹²⁾、市販のPd系エチレン除去剤には、少量の塩化パラジウム ($PdCl_2$) を活性炭に吸着させたと表示されているものがある。そこで、 $PdCl_2$ 、5%パラジウムカーボン (Pdカーボン)、10%パラジウム活性炭 (Pd活性炭) のエチレン除去特性を調べた。なお、PdカーボンとPd活性炭は9g使用したが、10%Pd活性炭9g中のPd量が $PdCl_2$ 換算で約1.5gに相当することから、 $PdCl_2$ は、1.5gを使用した。

1) 湿度の影響 $PdCl_2$ のエチレン50ppm区および500ppm区における30分後の除去率は、26%と20%で、活性炭やモレキュラーシーブよりも除去率が著しく低く、

3時間後でも、それぞれ、17および304ppmもの多量のエチレンが残存した。24時間後には、50ppm区でエチレンが完全に除去されたが、500ppm区では95ppm残存した。この実験結果は、 $PdCl_2$ の触媒作用は持続性はあるが、反応速度が遅いとされていることと一致した。

しかし、RH75%および95%に保持した $PdCl_2$ の30分後の残存量は、50ppm区で、5および1ppm、3時間後は両区とも不検出であった。即ち、活性炭やモレキュラーシーブと異なり、 $PdCl_2$ は、湿度が高いほどエチレン除去率が高くなるという結果が得られた。この現象は、エチレン500ppm試験区でいっそう明瞭に認められた (Fig.6)。

水が関与する $PdCl_2$ の触媒反応では、エチレンはアセトアルデヒドに変換される¹³⁾ので、乾燥およびRH95%、500ppm区の3時間後の試料容器内ヘッドスペースガスをGCで分析したところ、除去されたエチレンのほとんど全てがアセトアルデヒドに変換されていた (データ省略)。すなわち、水分の有無にかかわらず、 $PdCl_2$ はWacker法¹⁴⁾同様の触媒作用によって、エチレンはアセトアルデヒドに酸化されたものと考えられる。

次に、PdカーボンおよびPd活性炭について、エチレン除去特性を調べた。この両者のPd量は、5%と10%であるが、エチレン除去特性に明瞭な差異はなかったので、以下、Pd活性炭の結果についてのみ記す。50ppmにおける乾燥、RH75%、RH95%のPd活性炭の30分後のエチレン残存量は0、3、2ppmで、3時間後では0、1、2ppmであった。また、500ppm区における24時間後の残存エチレンは乾燥試料では不検出であったが、RH75%、RH95%区では、それぞれ、14ppmおよび18ppmであった (Fig.7)。

すなわち、Pd活性炭は、乾燥条件下では、 $PdCl_2$ よりもエチレン除去能が高いが、高湿度条件でエチレン除去が促進されるという結果は得られなかった。 $PdCl_2$ 単

Fig.7 Effect of moisture on removal of C_2H_4 by Pd-activated carbon

● : Dry ○ : RH75% ▲ : RH95%

独のエチレン除去特性とPd活性炭のエチレン除去特性のこのような相違については、本実験では明らかにできなかった。

RH95%Pd活性炭, 500 ppm試験区のヘッドスペースガスをGCで分析したところ, アセトアルデヒドは検出されなかった。これは, エチレンからアセトアルデヒドへの変化がなかったのか, 生成したアセトアルデヒドが活性炭に吸着されるため検出されなかったのかは不明である。なお, この試料に水を添加してもアセトアルデヒドは検出されなかった。アセトアルデヒドは青果物の生理障害の原因となるが, 市販のPd系エチレン除去剤は, 活性炭と併用されているので, エチレンが触媒作用でアセトアルデヒドに酸化されても, 除去剤から放出されることはないものと推察される。

2) 吸水の影響 活性炭およびモレキュラーシーブについて実施したのと同じ実験条件で, 乾燥 $PdCl_2$, Pdカーボン, Pd活性炭のエチレン除去に及ぼす吸水の影響を調べた。但し, $PdCl_2$ は1.5 g使用し, 水は1 ml添加した。Table 1に示したように, これら試料の3時間後の残存エチレンは, それぞれ13, 0.5, 1 ppmであった。水添加によって, $PdCl_2$ では0.5 ppmに減少し, 逆にPdカーボン, Pd活性炭では3および4 ppmに増加した。

この結果から, $PdCl_2$ では, 水添加によりエチレンのアセトアルデヒドへの変化が促進されることが, PdカーボンおよびPd活性炭では, 数ppmのエチレンが触媒作用ではなく, カーボンあるいは活性炭に吸着された状態で存在していたことが分かった。しかし, 活性炭では20 ppm以上のエチレンが水添加によって放出された (Table 1) ことを考えると, PdカーボンおよびPd活性炭は3時間以内かなりの量のエチレンを触媒作用で除去しているものと考えられる。

要 約

青果物の鮮度保持を目的として使用される各種のエチレン除去資材のベースとなる活性炭, モレキュラーシーブ, パラジウム (Pd) のエチレン除去特性を評価した。

活性炭は, 除去速度は速いがエチレンを完全に除去することはできなかった。また, 吸湿による除去率の低下は小さかったが, 吸水により, 除去したエチレンの約50%を放出した。モレキュラーシーブ3Aにはエチレン除去能はなく, 4A, 5A, 13Xの除去速度は速かったが, 微量のエチレンが残存し, 高湿度下では除去能が著しく失われた。また, 吸水によるエチレンの放出も認められた。塩化パラジウムは, 乾燥状態よりも高湿度条件あるいは水の存在下でエチレン除去能が高く, エチレンの大部分がアセトアルデヒドになった。Pdカーボン, Pd活性炭は, 乾燥状態の方が除去能が高く, その除去機能は主として触媒作用によるものであった。

文 献

- 1) 北川博敏: 農流技研会報, **118**, 13 (1989).
- 2) 龔 一平・阿部一博・茶珍和雄: 日食低温誌, **16**, 145 (1990).
- 3) 太田英明・與座宏一・中谷明雄・椎名武夫・井尻勉・石谷孝佑: 日食低温誌, **17**, 106 (1991).
- 4) 薛 国栄・内野敏剛・松尾昌樹: 農機誌, **53**, 61 (1991).
- 5) 徐 歩前・邨田卓夫: 日食低温誌, **19**, 111 (1993).
- 6) 箴島 豊・園田 毅・山本房江・中島正利: 農化, **57**, 1127 (1983).
- 7) 箴島 豊・和田浩二・伊東裕子: 園学雑, **55**, 524 (1987).

-
- 8) 白 普和・阿部一博・岩田 隆・橋本 正・森田 昭彦：日食低温誌, **15**, 119 (1989).
- 9) 阿部一博・森田昭彦・山田孝和・寺田正樹・奥田 義二：日食低温誌, **18**, 91 (1992).
- 10) 小役丸孝俊・包装技術, **32**, 31 (1994).
- 11) 阿部一博：88年食品流通機材ダイジェスト (流通 システム研究センター編), 133 (1988).
- 12) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原英昭：化学 大辞典 (東京化学同人, 東京) p.1799 (1989).
- 13) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原英昭：化学 大辞典 (東京化学同人, 東京) p.323 (1989).
- 14) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原英昭：化学 大辞典 (東京化学同人, 東京) p.2569 (1989).
- (平成8年2月23日受理)
-