

# 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

木村 太郎\*1 浦川 稔寛\*1 塚崎 守啓\*2

## Novel Ethylene Destruction System Using Water-Electrolytic Device

Taro Kimura, Toshihiro Urakawa and Morihito Tsukazaki

エチレンは青果物の成熟・老化を促す植物ホルモンとしての作用があり、農作物の鮮度を落とし商品価値を下げる要因となることが知られている。特に近年は高級青果物の海外輸出が盛んとなっており、輸送中のエチレン除去が品質向上・高収益化の観点から重要な課題となっている。著者らは、電解質膜の両面に白金触媒、電極を接合したシート状素子（以下「電解シート」と記載）が効率的かつ簡便にエチレンを分解することを見出した。電解シートは、通電することで空気中の水分を水素と酸素に電気分解するが、その過程において副次的に生成するヒドロキシラジカルがエチレンを酸化分解していると推測される。電解シートを用いたエチレン分解システムを試作し、青果物の鮮度保持実験を行ったところ一定の効果が確認され、新規エチレン分解システムとしての応用が期待される。

### 1 はじめに

近年、国内農業を取り巻く情勢が大きく変化する中、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。

一方、電解質膜の両面に白金触媒、電極を接合した

シート状素子を用いた除湿装置が開発、市販されている<sup>1)</sup>。この除湿装置は、通電により水を水素と酸素に電気分解する機能を有し、空気中の湿気を電気分解することで除湿を行うものである。著者らは、この電解シートをチャンバー内で通電するとチャンバー内のエチレンが消失することを偶然発見した。更に、電解シートはコンパクトで軽量、振動に強いという利点があるため、輸送用のエチレン分解装置としての応用が可能ではないかと考えた。そこで本研究では、電解シートを利用した新規エチレン分解システム（以下、電解装置と記載）を試作し、その基本性能の評価、エチレン分解メカニズムの解明、について検討を行った。また、実際に青果物を用いた鮮度保持試験を行ったので報告する。

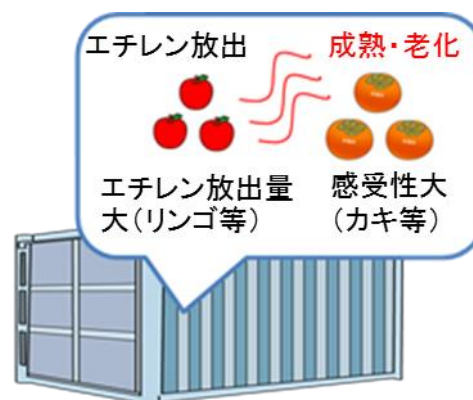


図1 輸送コンテナ内のエチレン除去の重要性

\*1 化学繊維研究所

\*2 福岡県農林業総合試験場

## 2 実験方法

### 2-1 新規エチレン分解装置(電解装置)の試作

電解シートとしてロサル (MDL-5 菱彩テクニカ (株))<sup>1)</sup>を用い、電源 (PBA15F-3R3, コーセル (株) もしくはAD8735D, (株) エー・アンド・デイ) に接続することにより試作した (図2)。



図2 試作した新規エチレン分解装置 (電解装置)

### 2-2 エチレン分解実験

ガス置換チャンバー (ガス置換デシケーターCR, アズワン, 内容量24 L) 内に試作した電解装置を入れエチレン標準ガス (ジーエルサイエンス (株)) 0.5 ml を注射器にて注入し、内部のエチレン濃度が20~30 ppmとなるように調整した。その後、一定の電圧で通電し、装置を稼働させた。定期的にチャンバー内の空気を採取しエチレン濃度の測定を行った。エチレン濃度はガス検知管 (172L (株) ガステック) にて行った。チャンバー内部の湿度調整は、日本工業規格JIS A1475「建築材料の平衡含水率測定方法」に記載のデシケーター法により行った。

### 2-3 ヒドロキシラジカル検出実験

ヒドロキシフェニルフルオレセイン (HPF) 5 mmol/l DMF溶液 (五稜化学 (株)) をリン酸バッファー (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10 mm 離して電解シートをかぶせて通電した。所定の通電時間経過後溶液の蛍光強度 (励起波長490 nm, 蛍光波長515 nm) を測定することでヒドロキシラジカルの検出を行った。

### 2-4 青果物模擬混載試験

ガス置換チャンバーにほぼ同サイズのリンゴ2個、カキ3個を入れ、電解装置の有無による比較を行った。

エチレン濃度は福岡県農林業総合試験場においてガスクロマトグラフ (GC-2014 (株) 島津製作所) 測定により測定した。

## 3 結果と考察

### 3-1 電解装置によるエチレン分解実験

エチレンを注入したチャンバ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 (図3)。その結果、装置に通電するとエチレン濃度は徐々に低下し3~7時間程度ではほぼ消失することが明らかとなった。印過電圧が0 V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。

次に、同様の実験をチャンバー内の湿度を変えて行った (図4)。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。

更に、電解シートの片面のみチャンバ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5に示す。これによると、放湿側 (陰極側) をチャンバ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。

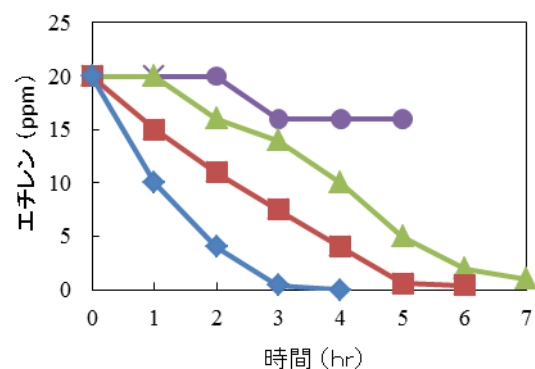


図3 電解装置によるチャンバー内エチレン濃度の推移。印加電圧: 0V (●), 1V (▲), 2V (■), 3V (◆), 湿度53%

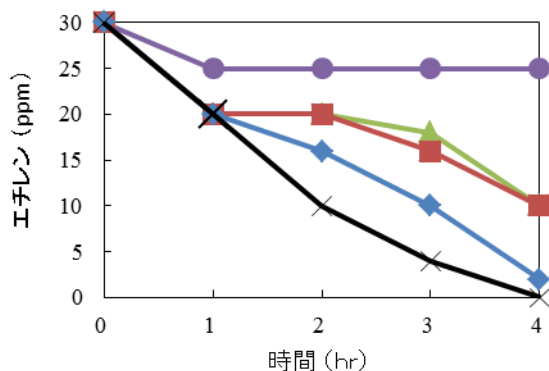


図4 電解装置によるチャンバー内エチレン濃度の推移。  
湿度：0% (●)，33% (▲)，53% (■)，75% (◆)，  
100% (×)，印加電圧2V

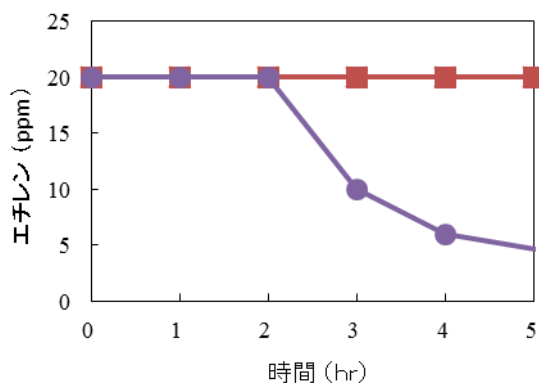


図5 電解シート片面曝露によるチャンバー内エチレン濃度の推移。放湿側 (■)，除湿側 (●)

### 3-2 電解シートからのヒドロキシラジカル検出実験

上述の結果から、水の電気分解過程において除湿側から何らかの活性物質が放出されてエチレンを分解していることが推測された。そこで、HPF試薬を用いてヒドロキシラジカルの検出実験を行った。HPF試薬は中性水溶液中でほとんど蛍光を出さないが、強力な活性酸素種であるヒドロキシラジカル等と反応すると、強蛍光性化合物であるフルオレセインが生成し、蛍光強度の増大が観測されるものである<sup>2)</sup>。スーパーオキシドアニオンラジカル、一重項酸素等比較的弱い活性酸素種には反応しないため、これらと区別することも可能である。ヒドロキシラジカルの検出結果を図6に示す。これによると、電解シートの放湿側からはほとんどヒドロキシラジカルの発生が認められないのに対し、除湿側からはヒドロキシラジカルの発生が確認されることが明らかとなった。

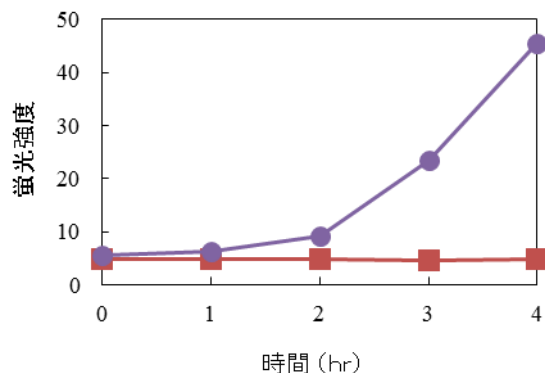


図6 電解シートからのヒドロキシラジカル放出量。  
放湿側 (■)，除湿側 (●)

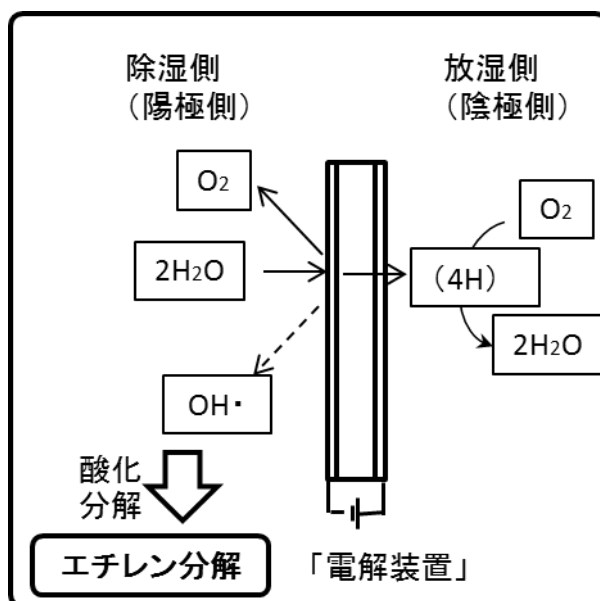


図7 推定される電解装置によるエチレン分解メカニズム

参考までに、ヒドロキシラジカル以外にも、オゾンやエタンの検出も試みたが、これらの発生は確認されなかった。

以上の結果より、電解装置によるエチレン分解のメカニズムを推定した(図7)。電解シートに通電すると、除湿側において水分子が電気分解され酸素と水素に分解する。除湿側で発生するのは基本的には酸素分子であるが、ヒドロキシラジカルも副次的に生成すると考えられる。この高活性なヒドロキシラジカルがエチレンを攻撃し酸化分解することでエチレンを分解するものと推測される。

### 3-3 電解装置による青果物鮮度保持実験

電解装置が青果物の鮮度保持に有効であるかを検証するために、カキとリンゴをチャンバー内に入れた混

載模擬実験を行った(図8)。内部のエチレン濃度を経時的に測定したところ、電解装置がない場合エチレン濃度は上昇し、5日目には100 ppm以上に達した(図9)。これはリンゴからの放出によるものと考えられる。一方、電解シートを稼働させるとエチレン濃度は常時10 ppm以下に抑制された。

また、電解装置の有無により、目視で最も顕著な差異が認められた3日目のカキの写真を図10に示す。これによると、電解装置がない場合は色味が赤に変化し完全に熟していることが分かる。また、非常に軟らかくなって一部は裂けていた。これに対し、電解装置がある場合、色味は黄色が保たれており、かなり軟らかくはいるものの形は保持されていた。以上の結果より、電解装置が青果物の老化防止に寄与することが示された。

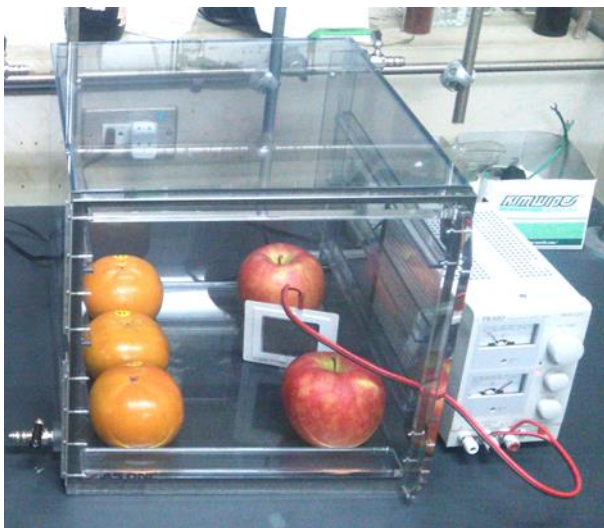


図8 カキ/リンゴ混載模擬試験の様子

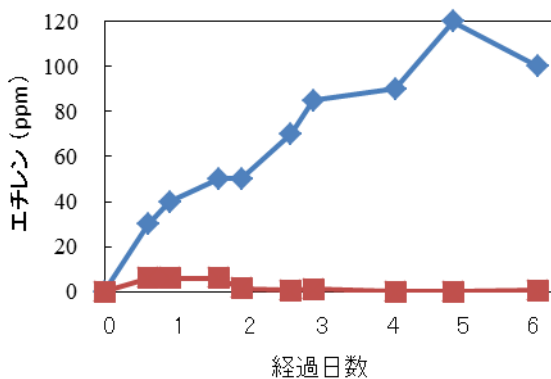


図9 カキ/リンゴ混載模擬試験におけるチャンパー内エチレン濃度の推移。電解装置なし(◆)、あり(■)

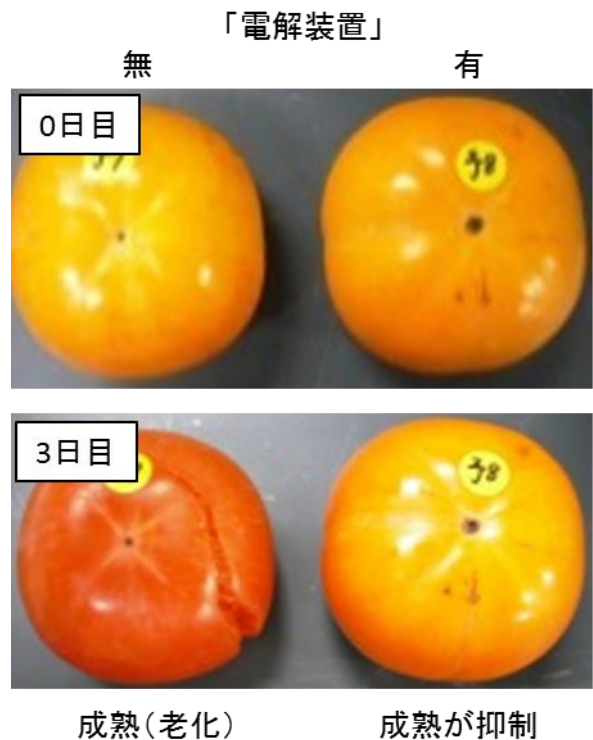


図10 混載模擬試験におけるカキの成熟状況

#### 4 まとめ

本研究では、電解シートを用いた新規エチレン分解システムの確立を行うことが出来た。従来法が紫外線やオゾンによる分解であるのに対し、本システムは水の電気分解過程で副製するヒドロキシラジカルを利用する点でオリジナリティーの高い方式といえる。また、電解シートは既に除湿用として販売されているものが使用可能であり、装置の作製も容易である。実用化に至るまでにはより詳細な検証が必要となるが、コンパクトで軽量の装置となるため、輸送用エチレン分解装置の実現に資する技術となることが期待される。

#### 謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費 JP16K077630001 “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”の助成を受けたものです。

#### 5 参考文献

- 1) [http://www.ryosai.co.jp/products/spec/file/ROSAHL\\_Japanese\\_catalog.pdf](http://www.ryosai.co.jp/products/spec/file/ROSAHL_Japanese_catalog.pdf)
- 2) K. Setsukinai, Y. Urano, K. Kakinuma, H. J. Majima and T. Nagano: J. Biol. Chem., 278, pp. 3170-3175(2003)