

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-150335
(P2016-150335A)

(43) 公開日 平成28年8月22日 (2016. 8. 22)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)	
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 C	4 B 1 6 9	
B 0 1 J	23/50	(2006.01)	B 0 1 J	23/50	M	4 G 1 6 9	
A 2 3 B	7/00	(2006.01)	A 2 3 B	7/00	1 0 1		

審査請求 有 請求項の数 3 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2015-42942 (P2015-42942)
(22) 出願日 平成27年2月16日 (2015. 2. 16)

(71) 出願人 599115826
門上 洋一
北海道函館市鍛冶 1-3 1-3
(71) 出願人 515060377
合同会社コンフォート
北海道函館市富岡町 3-3 2-2 1
(72) 発明者 門上 洋一
北海道函館市鍛冶 1-3 1-3
F ターム (参考) 4B169 AB00 AB03 HA01 KA05 KC11
KC12 KC13 KC16 KD01
4G169 AA03 AA08 BA02A BA02B BC32A
BC32B CD02 FA02 FB14 FB30
FB57 FC07

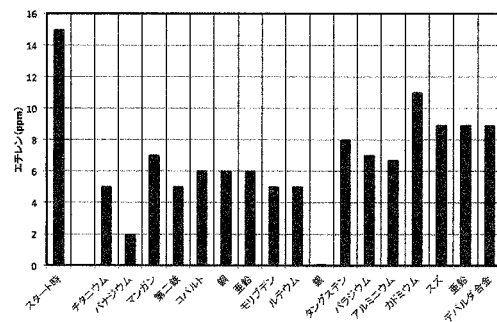
(54) 【発明の名称】 植物の鮮度保持触媒の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 植物や青果物の鮮度を大気温度において長期間維持することの出来るエチレン分解触媒の提供。

【解決手段】 銀塩の水溶液に多孔質素材を浸漬、乾燥することで製造される触媒を、青果物を詰めた密閉容器中に挿入して、青果物から発生するエチレンを共存する空気により酸化分解させる植物の鮮度保持方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀を多孔質素材に担持させ、密閉容器内に詰められた青果物に対し作用させることでエチレンを分解させ、鮮度を維持することを特徴とする植物の鮮度保持触媒の製造方法

【請求項 2】

多孔質素材にはシリカゲル、活性炭、あるいはゼオライトなどを用い、銀はイオン化した塩類などの水溶液に多孔質素材を浸漬吸着させた後、乾燥定着させ、気体の透過性の高い不織布、多孔のプラスチック素材などに入れることを特徴とする、請求項 1 に記載の植物の鮮度保持触媒の製造方法

【請求項 3】

銀塩類は水溶液性のものを用い、濃度が 1 ~ 15 g / L、好ましくは 10 g / L であり、多孔質素材を 4 ~ 18 時間浸漬し、乾燥、定着を 100 ~ 600、好ましくは 400 で行なうことを特徴とする、請求項 1 ~ 2 に記載の植物の鮮度保持触媒の製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物の鮮度を保持する触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

植物の鮮度保持剤はこれまで様々なものが考案され、実用化されている。これらは植物の老化ホルモンであるエチレンを吸収、もしくは分解するものであり、エチレンを除く事により老化、すなわち植物の劣化を防ぐ事が出来る。

発明者らも、パラジウムを用いた触媒を開発し、エチレンを分解除去すると同時に、エチレン発生を極力抑える方法、すなわち低温保存、および二酸化炭素を封入することなどを組み合わせ、多くの青果物に対して鮮度を維持することに成功している。

しかしながら、低温を保持することは実際の流通では難しい面が多い。陸送の遠距離輸送では、トラック便やコンテナ便の場合、積み荷を冷蔵することは行なわれているが、拠点、拠点での積み替え時に、青果物の容器は大気温度に曝される。これは夏期においては顕著に容器内の温度は大きく変化する。また、受け先での環境により、冷蔵庫に保管されるまでの時間、大気温度の影響を受けることは避けられない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、強力なエチレン分解触媒により、青果物の鮮度を大気温度においても保持する事が出来、簡便で、安価で、かつ操作性に優れた技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、エチレン除去に銀触媒を使用することで、上記の問題を解決できるとの知見を得た。図 1 に様々な金属を触媒にした時のエチレンに対する効果を比較した結果を示している。

(実験 1)

[触媒のスクリーニング]

金属のうち遷移金属には触媒活性があることが知られている。そこで、各遷移金属塩を 10 g / L の濃度となるように水に溶かし、シリカゲルを浸漬、乾燥させ、担持触媒を作り、その分解能を比較した。

[図 1]

金属のうちいずれの金属にも多少の触媒活性が認められたが、特に銀には強い活性が認められた。

本発明は、この知見に基づいて、

1. 銀を多孔質素材に担持させ、密閉容器内に詰められた青果物に対し作用させることで

10

20

30

40

50

エチレンを分解させ、鮮度を維持することを特徴とする植物の鮮度保持触媒の製造方法、
 2. 多孔質素材にはシリカゲル、活性炭、あるいはゼオライトなどを用い、銀はイオン化した塩類などの水溶液に多孔質素材を浸漬吸着させた後、乾燥定着させ、気体の透過性の高い不織布、多孔のプラスチック素材などに入れることを特徴とする、1. に記載の植物の鮮度保持触媒の製造方法、

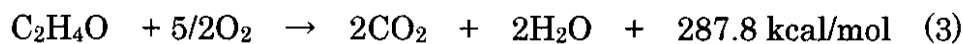
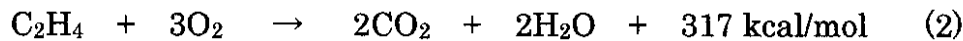
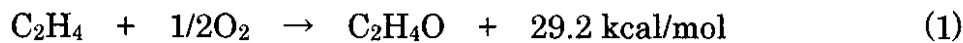
3. 銀塩類は水溶液性のものを用い、濃度が ~ M、好ましくは M であり、多孔質素材を 4 ~ 12 時間浸漬し、乾燥、定着を 100 ~ 600、好ましくは 400 で行なうことを特徴とする、1 ~ 2. に記載の植物の鮮度保持触媒の製造方法、
 を提供するものである。

【発明を実施するための形態】

10

【0005】

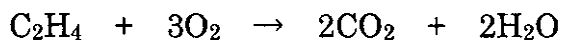
本発明は、従来エチレンから有毒ガスであるエチレンオキシドを生産する際に用いられていた銀触媒とは異なる働きをなしている。すなわち、銀触媒を用いたエチレンオキシド合成反応は、空気もしくは酸素による直接接触法が採られている。反応は、



(1) (2) はエチレンと酸素が並列する反応であるが、(2) は大きな反応熱を伴う発熱反応である。また、(3) は生じたエチレンオキシドがさらに酸化された逐次反応であるが、同様に大きな反応熱を伴う。

20

しかしながら、本発明の銀触媒の反応は室温で進み、エチレンオキシドの生成が見られず、エチレンが酸化され、二酸化炭素と水に分解される。



根拠は以下に記述する通りである。

【0006】

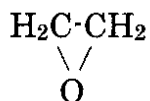
(実験1)

[エチレンオキシドの検出]

30

10 g / mL の硝酸銀溶液にシリカゲルを浸漬し、200 で乾燥させ、シリカゲルに担持した触媒を製造した。これを不織布に10 g 詰めたものを密閉袋に入れ、これにエチレンガスを60 ppm になるように空気とともに充填した。1時間後、エチレンガス濃度は0 ppm となったが、エチレンオキシドは検出されなかった。いずれもガス検知管にて測定を行なった。同様にして、さらに濃い濃度(300 ppm)のエチレンガスを充填して1時間静置したが、エチレンは完全分解され、エチレンオキシドも検出されなかった。

エチレンは示性式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ で示されるが、これがエチレンオキシドに変わる時、



40

となりモル比では変わらないので、酸素1原子分だけの重量差となる。従って、用いた検知管で検知されなければならない。しかしながら、全く検知されなかったことから、反応は分解の方に進み、二酸化炭素と水とに分解されたと考えられる。

これを実証するため、触媒がエチレンを分解した時に二酸化炭素が生成されているかどうかを次に調べた。

【0007】

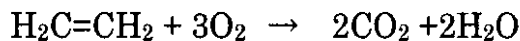
(実験2)

[二酸化炭素の生成]

50

エチレンを所定量密閉袋に入れ、銀触媒と反応させた時の二酸化炭素濃度の変化を調べた。もし、エチレンが分解され二酸化炭素を生成するならば、エチレンの量に比例して二酸化炭素量が増加するはずである。大気中の二酸化炭素量は350ppmであり、生成される二酸化炭素量は微量であるので、大気を使った実験ではその増加を検出することは難しかった。そこで、100%窒素の雰囲気下で行なったところ、ある程度エチレン分解は進んだが、二酸化炭素発生量も検出出来る量ではなかった。さらに、純酸素を用い、100%酸素雰囲気下で行なったところ、これはエチレン検知管が過剰に反応し、測定出来なかった。従って、純窒素、純酸素を4:1の割合で混合した大気の雰囲気で行なった。

エチレンの分解に伴い、CO₂は0ppmから200ppmまで発生し、エチレンが酸素存在下でCO₂まで酸化を受けたことが判った。スタート時のエチレン濃度は約95ppmであり、1時間で検出不能となったので、ほぼエチレンは完全に分解を受けたものと考えられる。その行方であるが、エチレン1分子から2分子のCO₂が形成されるが、重量比では1:2となる。上の観察結果から重量比でほぼ理論通りとなり、これを裏付けている。



なお、この時、初期エチレン濃度が高くてもエチレンオキシドは発生していなかった。

【0008】

(実験3)

[アルデヒドの検出]

また、中間体であるアルデヒド(CHO)が形成されている可能性も否定出来ないのので、ホルムアルデヒドについて検出を行なった。アルデヒドは有害物質である。検出は、ホルムアルデヒドが微酸中でアセチルアセトンおよびアンモニアと反応し、3,5ジアセチル1,4ジヒドロルチジンを生成して、橙黄色に呈色することを利用し、波長410nmにおける吸光度から定量する方法によった。その結果、呈色はなく、ホルムアルデヒドが検出可能な濃度存在していないことが判った。

以上、3つの実験により、エチレンは分解されて二酸化炭素と水になり、中間体として存在しうるアルデヒドやエチレンオキシドは生産されないことが判明した。

【実施例及び比較例】

【0009】

次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の理解を容易にするためのものであって、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく、他の例又は変形は、当然本発明に含まれるものである。

本発明は植物の鮮度を保持するために、植物を入れた密閉袋もしくは箱を、まず冷蔵保存することでエチレン発生を極力抑えること、さらに銀触媒が充填されている袋を箱に充填することである。しかしながら、実際に適用するに当たっては、植物の特性を考慮しながら、適用可能な条件を適宜選択する必要がある。低い保存温度は好ましくは常に適用する方が良いが、常に適用出来る環境を整えることが困難な場合がある。本触媒は活性が高いため、このような場合にも使用することが出来る。

触媒はエチレン分解のための方策であるが、エチレンがあまり発生しないノンクライマクテリック植物では適用出来ないと考えられている。しかし、近年の研究ではノンクライマクテリック植物においてもエチレンが寄与する場合があることが判明している。従って、触媒はどの植物においても使用する方が良いと思われる。

次に適用した例を記述する。

【実施例1】

【0010】

[エチレンガスの分解]

触媒は、実験1に記載の方法で調製し、その10gを不織布に内包した。密閉ポリ袋に

10

20

30

40

50

触媒を入れ、空気を封入し、次いでエチレンガスを封入した。この時のエチレンガス濃度は30ppmであった。袋毎シェーカーに固定し、250rpmで振盪させて内部ガスが十分攪拌されるようにした。室温で、一定時間毎に検知管を用いてエチレン濃度の測定を行なった。結果は図1に示した。

約30分でエチレンはほとんど分解された。

[図 2]

【実施例 2】

【0011】

[触媒量の検討]

触媒を実際に用いる場合、活性をどの程度に設定するかが重要な点である。触媒量を変化させたものの活性を比較することで至適量を算定した。

10.0g/L硝酸銀にシリカゲルを浸漬し、乾燥させて触媒を用意した。その触媒から0、1.25、2.5、5.0、10.0gを採り、それぞれ不織布に入れたものを、それぞれ密閉ポリ袋に入れた。密閉ポリ袋には空気およびエチレンガスを封入し、エチレン濃度を50ppmとした。振盪機にポリ袋を固定し、250rpmで振盪させながら10分間室温で作用させ、それぞれのエチレン濃度を測定した。結果は図2に示した。

触媒量が多い程エチレン残量が少なくなり、この関係は触媒量に対し、指数的に減少している。従って、エチレン残量が75%になるところ、すなわち5gを至適濃度とした。

[図 3]

【実施例 3】

【0012】

[ブロッコリーの保存]

ブロッコリーは野菜のうちで呼吸が活発であり、収穫後の追熟も激しく、花蕾の黄化が早い段階で始まる。追熟は、エチレンにより引き起こされるが、クライマクテリック型であり、エチレンの生成量も、また感受性も非常に高く、他の農産物と比較しても追熟が早いといわれている。

ブロッコリーは当日の朝収穫し、氷冷保存されているものを農家から直接入手し、実験を行なった。ブロッコリーは、ペーパータオルを底に敷いた発泡スチロールの箱に入れ、ひとつはそのまま蓋をした対照として、ひとつは触媒を5g相当分入れ、蓋をした。蓋はテープでしっかりと固定した。

4日経過後、それぞれ開封して外観を観察し、縦半分に切断後、半分の重量の半量の純水を入れて粉碎し、ペースト状にした。直ちにpH、糖度、タンパク質濃度、クロロフィル量を測定した。また、残り半分は区別が付くように印を付け、茹でて食味比較を行なった。結果は表1に示してある。

外観では、対照ではすでに花蕾が黄化しており、劣化が目立っていた。一方、触媒を入れた方は最初と変わらない状態を呈していた。pHは、処理したものでは採果時とほぼ同じ状態を保持していたが、対照では上昇していた。糖度でも、処理したものでは採果時の状態を保持していたが、無処理対照では上昇していた。通常、採果後、熟化が進むことで糖度は上昇するからである。タンパク質においては、対照では極めて増加していたが、処理したものでは採果時とほぼ同じ濃度を保っていた。

緑色の指標となるクロロフィルについても、対照では濃度が低下する傾向があったが、処理したものではほぼ採果時の状態を保っていた。食味でも、対照では臭いがあり、強い繊維質の食感があったが、処理したものでは臭いは無く、味も採果時と区別が出来なかった。

以上の実験結果から、本技術が追熟の早いブロッコリーにおいても、室温で有効に作用することが実証された。

10

20

30

40

【表 1】

	採果時	触媒無し	触媒あり
pH	6.20	6.77	6.33
糖度 (Brix %)	8	11	8
タンパク質 (mg/L)	0.092	1.000	0.089
クロロフィル a (mg/L)	3.139	2.383	2.962
クロロフィル b (mg/L)	5.607	4.396	5.526
花蕾の状態	緑色、蕾のまま	一部開花、黄色	緑色、蕾のまま
食味結果	みずみずしく美味しい。	臭いあり。繊維質。	みずみずしく美味しい。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の植物の鮮度保持触媒は、採果された青果物および花卉の鮮度を長時間保持することが可能であり、室温においても有効に作用する。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】各種金属のエチレン分解活性の比較 各種金属塩から作製した触媒のエチレン分解活性を比較したグラフである。

【図 2】触媒の活性例 触媒によるエチレンガスの分解を示したグラフである。

【図 3】触媒量とエチレン分解 触媒量を変化させた時のエチレンガスの分解を示したグラフである。

【表 1】

触媒の青果物への適用例 ブロッコリーを室温で保存した時の成分量を触媒の有無で比較した表である。

30

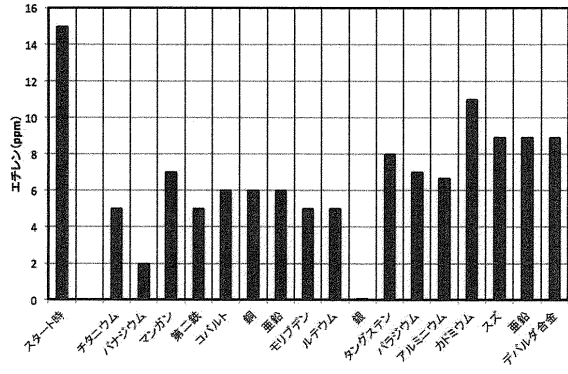
【符合の説明】

[図 1] 横軸に各種金属を、縦軸はエチレン残濃度 (ppm) を表わす。

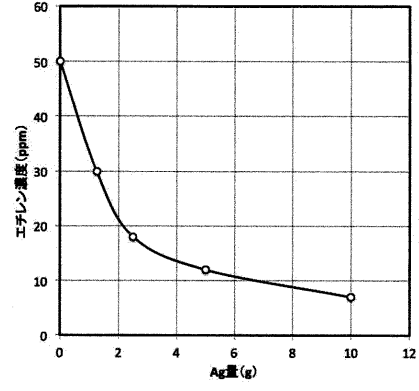
[図 1] 横軸は時間 (分) を表わし、縦軸はエチレン残濃度 (ppm) を表わす。

[図 2] 横軸は調製した銀触媒の重量 (g) を表わし、縦軸はエチレン残濃度 (ppm) を表わす。

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

