

研究ノート

青果物用パルプモウルのエチレン除去性の向上

三浦健史*¹、林 直宏*²

Improvement of Performance in Ethylene Removal of Pulp Mold for Green Groceries

Kenji MIURA*¹ and Naohiro HAYASHI*²Industrial Research Center*^{1*2}

青果物は自身の成熟を促すエチレンガスを放出するため、梱包した状態で輸送すると鮮度が劣化し商品価値が低下するという問題が度々発生している。当センターでは、昨年度からゼオライトなどの吸着剤で系内からエチレンガスを除去する研究を行っているが、吸着剤のみでは十分な性能が得られなかった。そこで、本研究では、エチレン分解剤として利用されるパラジウムをゼオライトや活性炭に担持することにより、エチレン除去性の向上を試みた。また、パラジウム担持活性炭をパルプに添加することで高いエチレン除去性を有した機能性パルプモールドを開発した。

1. はじめに

青果物包装では、エチレンによる化学的損傷を抑制するための除去剤を封入したパックと、物理的損傷を防ぐための緩衝材を併用していることが多い。しかし、複数の包装材を同時に使用することは包装コストの増加や包装作業の煩雑化の原因となっているため、緩衝材にエチレン除去性を付与することによって、物理的、化学的要因による鮮度低下を同時に防止する機能性緩衝材が強く求められている。そこで、本研究開発では、活性炭やゼオライトにパラジウムを担持して作製したエチレン除去剤をパルプに添加することにより、高いエチレン除去性と振動、衝撃に対する緩衝性を合わせ持つ機能性パルプモールドを開発した。

2. 実験方法

2.1 パルプモールドとエチレン除去剤の作製原料

パルプの原料には、わらばん紙を用いた。エチレン除去剤の原料には、親水性の粒状ゼオライト A-4 (0.5-1.18 mm、和光純薬工業(株)製)、破砕状ヤシ殻活性炭 (0.5-2.36 mm、ナカライテスク(株)製)、塩化パラジウム (和光純薬工業(株)製)、塩化アンモニウム (和光純薬工業(株)製)を用いた。

2.2 エチレン除去剤の作製

エチレン除去剤は、ゼオライトや活性炭などの吸着剤にテトラクロロパラジウム(II)アンモニウム塩(以下、 $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$)を担持し焼成することにより作製した。まず、塩化パラジウムを塩化アンモニウム水溶液に沸騰

下で溶解させ、 $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ 水溶液を調製した後、溶液の温度を室温まで下げ、不溶物をろ過によって除去した。ろ液に吸着剤を入れて $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ を担持(Pd 担持量: 0.5wt%)させ、80℃で3時間乾燥させた後、ゼオライトは500℃、活性炭は300℃で3時間焼成した。

2.3 エチレン除去剤添加パルプモールドの作製

パルプの解繊と除去剤の添加方法の概略を図1に示す。パルプへの除去剤の添加は、転動ボールミル(PM-001、アズワン(株)製)を用いて行った。1.6L容のアルミナ製ポットに、わらばん紙 20g、エチレン除去剤を6g、φ20mmのアルミナ製ボールを約2.6kg(150個)、蒸留水を600mLの順で添加した。回転数は200rpmとし2時間湿式粉碎処理を行った。

湿式粉碎後の試料に蒸留水 400mL を添加しパルプ懸濁液を調製した。調製後の懸濁液を40meshの金網を貼り付けた平板(120mm×110mm)のパルプモールド作製用金型に吸引し、十分に脱水を行った。また、成形後に

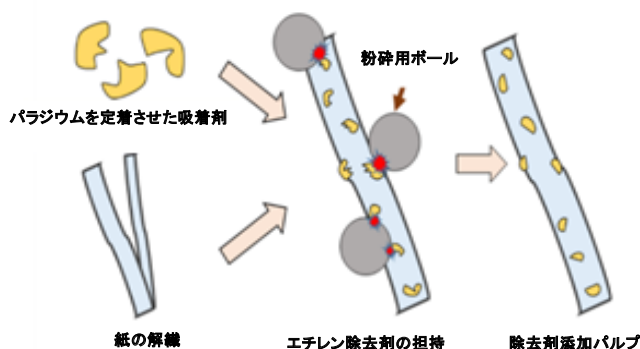


図1 ボールミルを用いたパルプへの除去剤の添加

120℃で3時間乾燥しデシケーター中で放冷することで、除去剤を添加したパルプモールドを作製した。

2.4 エチレン除去性評価方法

乾燥させた評価用試料 ((NH₄)₂[PdCl₄]単体 50mg、吸着剤単体(ゼオライト、活性炭) 2g、パラジウム担持吸着剤 2g、除去剤添加パルプモールド (寸法: 120mm×110mm))を、スマートバック PA (ジーエルサイエンス(株)製)内に導入し、熱シーラー (加熱温度 180℃、加熱時間 3 秒、冷却温度 60℃)で密封した。また、別のバックに 1.2 L の空気 (23℃、50%)を入れ、純エチレンガス (ジーエルサイエンス(株)製)をガス検知管 (ガステック(株)製)読み取り値で約 100ppm に調製した。調製したエチレンガスを評価用試料が導入されたバック内に導入し、エチレン濃度の変化を測定した (図2)。測定したエチレン濃度から、エチレン残存率を次式によって求めた。

$$\text{エチレン残存率 (\%)} = (C1 - C2) / C1 \times 100$$

C1: エチレン初期濃度 (ppm)

C2: 所定時間後のエチレン濃度 (ppm)

また、パラジウム担持吸着剤については吸水による除去性への影響を検討した。水に 3 時間浸漬させた後 120℃で3時間乾燥しエチレン除去性を評価した。

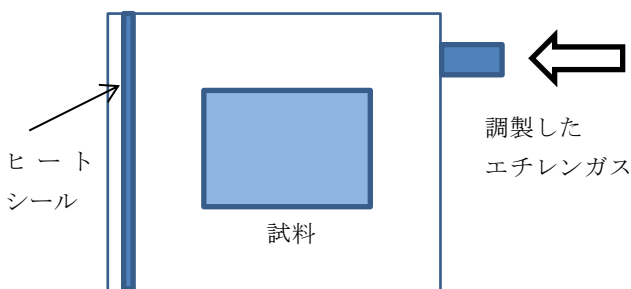


図2 スマートバック PA によるエチレン除去性評価方法

3. 実験結果及び考察

3.1 エチレン除去剤の評価と選択

パルプモールドに添加する除去剤の候補として、(NH₄)₂[PdCl₄]単体、吸着剤単体 (ゼオライト、活性炭)、パラジウム担持吸着剤のエチレン除去性を検討した。十分な時間が経過しエチレン濃度に変化がなくなったときの残存率を表1に示す。

(NH₄)₂[PdCl₄]単体と吸着剤単体の除去性は低い、パラジウム担持吸着剤は高いエチレン除去性を示した。

表1 各々の試料における最終的な到達エチレン残存率

試料	(NH ₄) ₂ [PdCl ₄]単体	ゼオライト	ヤシ殻活性炭	パラジウム担持ゼオライト	パラジウム担持ヤシ殻活性炭
残存率[%]	100	75	50	0.6	0.2

吸水による除去性への影響を検討したところ、パラジウム担持ゼオライトは吸水すると 120℃で乾燥しても除去性能は回復しないが、パラジウム担持活性炭の場合は、吸水前と変わらない性能を示した。これは親水性のゼオライトでは乾燥後も表面に水が吸着し続け、極性の低いエチレンが接触しにくくなるのに対し、活性炭の表面は極性が低いため 120℃の乾燥で水分子が脱離するためと考えられる。

実際のパルプモールドの製造は、パルパーと呼ばれるミキサーによって古紙を水中で解繊し、不純物を除去した後、金型成形、120℃の乾燥という工程で行う。そのため、パルプモールドの状態ではエチレン除去性を発現させるには、水に浸漬させても 120℃の乾燥により除去性を回復する必要がある。

そこで上述の結果を踏まえ、パルプモールドに添加するエチレン除去剤には、パラジウム担持活性炭を選択した。

3.2 除去剤添加パルプモールドのエチレン除去性評価

パラジウム担持活性炭をパルプに添加することにより除去剤添加パルプモールドを作製した。図3にエチレン除去性を示す。パルプモールドに加工した状態でもエチレン除去性を有しており、残存率は24時間後に25%、72時間後には0.6%になった。

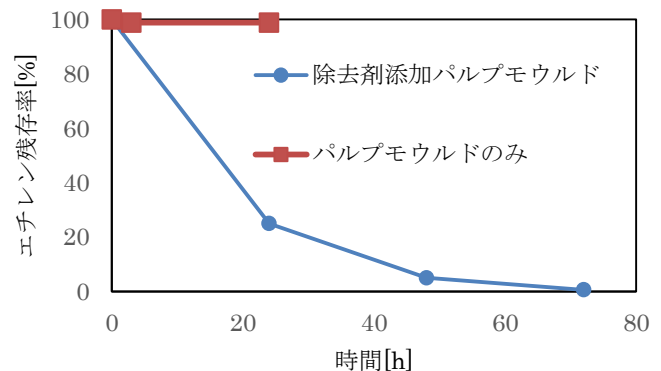


図3 除去剤添加パルプモールドのエチレン除去性評価

4. 結び

ゼオライト A-4 やヤシ殻活性炭にパラジウムを担持させることにより作製した除去剤は、吸着剤のみで使用したときよりも高いエチレン除去性を示した。ヤシ殻活性炭にパラジウムを担持させた除去剤は、水中に浸漬後も 120℃で乾燥させることにより性能が回復し、パルプモールドに添加した状態でもエチレン除去性を示した。