

# カンキツ鮮度保持資材の開発

福垣内 暁\*<sup>1</sup>

Development of freshness keeping package for citrus fruits

FUKUGAICHI Satoru

カンキツ果実の長期間保存を目的に、高湿度下においてエチレンガスの吸着機能がある鮮度保持資材（エチレンガス吸着シート）の開発を行った。エチレンガス吸着シートは Ag イオンを担持した FER 型ゼオライトを針葉樹化学パルプと混抄することで着色が少なく、またカチオン系及びアニオン系の双方の凝集剤を用いるデュアルポリマー法により混抄することで歩留まりを大幅に改善することに成功した。

キーワード：カンキツ、ゼオライト、エチレンガス吸着

## はじめに

愛媛県では「紅まどonna」・「甘平」などのかんきつニューフェイス品種を育成するなど、消費者の好む高品質果実を提供できる体制の構築に取り組んでいる。しかし、これらの品種は、果皮が萎れやすく日持ち性がやや劣り、全国に展開するには生産量はまだ少ない。今後消費者のリピート購入などの期待に応えるため、鮮度の優れる果実の安定供給に視点をおいた技術開発が求められている。そこで、果皮が薄く、弱いかんきつニューフェイスの鮮度保持を目的に、高湿度下においてエチレンガスの吸着機能がある鮮度保持資材を開発したのでそれらの内容について報告する。

## 実験方法

### 1. 水分吸着試験

高湿度下では大気中に水分子が大量に含まれており、水分子によるエチレンガスの吸着阻害が懸念される。そこで、各種吸着材の 20℃における水分吸着挙動を検討した。吸着材には活性炭（和光純薬工業(株)）、シリカ（和光純薬工業(株)）、結晶構造及び SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比の異なるゼオライト 14 種類（東ソー(株)）を選択した。用いたゼオライトは以下のとおりである。<ZSM-5 型

(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1770)、FAU (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.4、6.1、10.4、13.8、110、770)、BEA (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25、38、75、300)、FER 型 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=17.5)、LTL 型 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=6.1)、MOR 型 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10) >

### 2. 高湿度条件下におけるエチレンガス吸着試験

水分吸着量の小さい 5 試料（活性炭、BEA 型、FER 型、LTL 型、MOR 型ゼオライト）について、湿度 80% に調整した 20℃の空気を反応容器に導入し、エチレンガス吸着試験を行った。また、ゼオライト試料については Ag イオンを担持させた試料についてもエチレンガス吸着試験を行った。

### 3. エチレンガス吸着シートの試作

針葉樹化学パルプ 2.9 g を、約 2L の水が入ったミキサーに加え、1 分程度離解した。その後、パルプスラリーを 2L のビーカーに移し替え、攪拌子で攪拌しながら、坪量が 60g/m<sup>2</sup> になるように Ag 担持 FER 型ゼオライトを加え、針葉樹化学パルプに分散させた。ここに、カチオン系凝集剤を数滴加えた。このパルプスラリーを、シートマシン抄紙機（熊谷理機工業(株)）で抄紙し、130℃に設定された回転型乾燥機（熊谷理機工業(株)）で乾燥し、シートを得た。エチレンガス吸着シートの吸着試験としては、314ml の反応容器に 50mm 角のシートを 1～3 枚静置し、温度 20℃、相対湿度 80% 環境下でエチレンガス吸着試験を行った。針葉樹化学パルプと混抄したゼオライトには Ag 担持量が 7 wt% の FER 型ゼオライトを用いた。

\*1(現)愛媛大学社会連携推進機構紙産業イノベーションセンター

この研究は、「平成 24-26 年度戦略的試験研究事業(かんきつニューフェイス安定供給技術開発)」の予算で実施した。

愛媛県産業技術研究所業績第2号

#### 4. 意匠性及び歩留りを向上したエチレンガス吸着シートの試作

Ag イオンによるシートへの着色防止（意匠性向上）及びシートへのゼオライト歩留り向上を目的として、ゼオライトに含まれる Ag 量の低減及び凝集剤の探索を行った。ゼオライトに含まれる Ag 量の低減として、Ag 担持量が、0.85wt%、1.7wt%、3.4wt%及び 5.1wt%の Ag 担持 FER 型ゼオライトを調製した。これらの試料について、温度 20℃、相対湿度 80%の条件下でエチレンガスの吸着等温線を作成した。歩留まり向上法として、カチオン系及びアニオン性凝集剤を用い、針葉樹化学パルプと混抄し、ゼオライト担持量 30wt%、坪量 60g/m<sup>2</sup>のシートを調製した。

## 結果と考察

### 1. 水分吸着試験

活性炭は、相対湿度 50%以下の低湿度側では水分吸着が小さいが、相対湿度 50%以上から急激に、水分吸着量が増加した。シリカ、ZSM-5 型ゼオライトは、全湿度域において水分吸着は小さかった。FAU 型ゼオライトは、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大きくなるにつれ、低湿度側の水分吸着が小さくなった。BEA 型ゼオライトは、いずれも全湿度領域において水分吸着が小さかった。FER 型、LTL 型、MOR 型ゼオライトとも同様に吸着量が小さい結果であった。

### 2. 高湿度条件下におけるエチレンガス吸着試験

水分吸着の小さかった活性炭と各種ゼオライト（BEA 型、FER 型、LTL 型、MOR 型ゼオライト）の試料についてエチレンガス吸着試験を行った結果、いずれの試料ともエチレンガスの吸着が小さかった。そこで、ゼオライトに Ag イオンを担持させた試料のエチレンガス吸着試験を行った。その結果、Ag イオンを担持した FER 型ゼオライトが最も吸着量が大きかった。エチレンガス吸着等温線から得た Langmuir 式により、最大吸着量を算出したところ 66μmol/g であった。この時の FER 型ゼオライトへの Ag 担持量は 7.0wt%であった。

### 3. エチレンガス吸着シートの試作

乾燥後のシート重量から、シートに含まれるゼオライトの歩留まりを計算すると、60%と低い結果であった。また、ゼオライト担持量は 5wt%及び 15.5wt%であった。エチレンガス吸着シートの吸着試験においては、ゼオライト担持量が低いシートはシート枚数を増加させてもエチレンガス吸着がみられなかった。ゼオライト担持量が 15.5wt%では、強いエチレンガス吸着を示した。しかしながら、Ag イオンの影響でシートが紫色に着色し、意匠性に問題が残った。

### 4. 意匠性及び歩留りを向上したエチレンガス吸着シートの試作

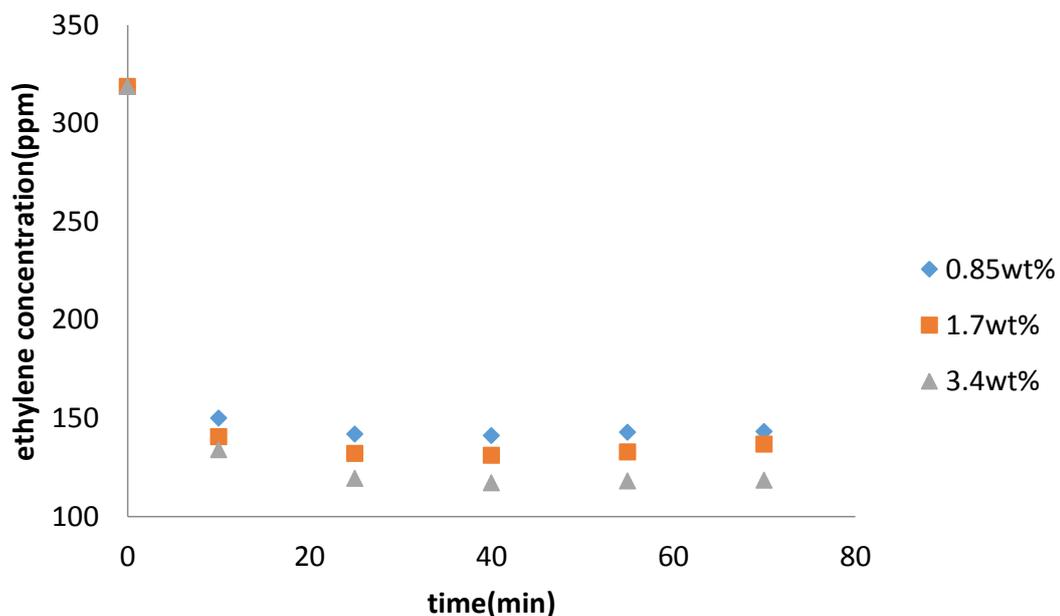


図 1 FER 型ゼオライト (0.85, 1.7, 3.4 wt%) のエチレンガス吸着試験結果

意匠性を向上させるため、ゼオライトに含まれる Ag 量の低減について検討した。温度 20℃、相対湿度 80% 条件下にて、各種試料のエチレンガス吸着等温線を作成した結果、いずれの試料とも、Langmuir 型を示した。Langmuir 式から、Ag 担持量 5.1wt%、3.4wt%、1.7wt% 及び 0.85wt% の最大吸着量を算出したところ、それぞれ、42、32、25 及び 16 $\mu\text{mol/g}$  であった。Ag 担持量 3.4wt%、1.7wt% 及び 0.85wt% のエチレンガス吸着試験結果を図 1 に示す。いずれのシートもエチレンガス吸着を示した。Ag 担持量 3.4wt% 及び 1.7wt% のシートは着色が認められた。しかしながら、Ag 担持量 0.85wt% のシートについては、着色が小さく意匠性を改善できた。また、カチオン系及びアニオン系の双方の凝集剤を用いるデュアルポリマー法によりゼオライトの歩留まりが 90% 以上であり、歩留りも改善することに成功した。これらの結果から、エチレンガス吸着資材として FER 型ゼオライト (Ag 担持量 0.85wt%) を用い、これを、デュアルポリマー法により針葉樹化学パルプと混抄することで、着色が少なく、かつ、歩留まりを向上させたエチレンガス吸着シートの作製に成功した。

## ま と め

かんきつニューフェイスの長期間保存のため、エチレンガスの吸着機能がある鮮度保持資材について検討を行い、以下の結果を得た。

1. FER 型ゼオライトに Ag イオンを担持することで高湿度下においてエチレンガス吸着を示す素材を調製した。ゼオライトの Ag 担持量 0.85~5.1wt% の範囲において、ゼオライトのエチレンガス最大吸着量は、16~42 $\mu\text{mol/g}$  であった。
2. Ag 担持 FER 型ゼオライトを紙に漉き込むことでエチレンガス吸着シートを作製した。また、Ag 担持量を最小限に留めることで、着色の少なく、かつ、エチレンガス吸着が可能なシートの作製に成功した。さらにカチオン系及びアニオン系の双方の凝集剤を用いるデュアルポリマー法により歩留りを大幅に改善することに成功した。