

青果物鮮度保持用プラチナ触媒の開発

研究者：福岡 淳 北海道大学 触媒科学研究所 教授

開発企業：谷口 潤 日立グローバルライフソリューションズ株式会社
取締役社長

(推薦者：長谷川 淳也 北海道大学 触媒科学研究所 所長)



福岡 淳 氏



谷口 潤 氏

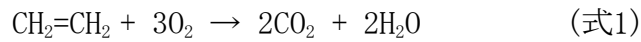
1. 技術の背景

野菜・果物などの青果物から発生するエチレン (C_2H_4) は植物ホルモンであり、微量でも自身あるいは他の青果物の熟成を促進し腐敗の原因となる。よって、このエチレンを除去することができれば青果物の鮮度を保持して“もったいない”食品ロスを減らすことが期待できる。青果物の保存は $0^{\circ}C$ 付近の低温で行うことが多いが、低温条件で微量エチレンを除去する有効な方法がなく、その開発が課題であった。

エチレン除去法としては、従来から活性炭などの吸着剤を利用する方法があるが、吸着剤では飽和吸着に達した後に交換する必要がある。一方、触媒によるエチレン分解では、触媒が再生するため交換の必要がなく、置くだけで効果が得られる。これまでに光触媒が用いられ、エチレン酸化活性を示すことから冷蔵庫に応用された。しかし、光触媒では光源が必要であるとともに、エチレン分解の活性が十分ではなかった。

北海道大学の福岡氏は、金属微粒子を担体表面に担持した固体触媒の調製と反応性の研究を行ってきたが、メソポーラスシリカ担持白金触媒 (Pt/シリカ) をとりあげ、CO酸化反応において高い触媒活性を示すことを報告していた。その研究の発展として、Pt/シリカを用いてエチレンの酸化反

応（式1）を行ったところ、高活性を示すことを見いだして2013年に論文発表した。



この論文発表後から、青果物の鮮度保持への応用をめざして日立アプライアンス株式会社（現：日立グローバルライフソリューションズ株式会社（以下、日立GLS））と共同研究を行い、北海道大学では触媒の開発を行うとともに、日立GLSでは触媒を用いた青果物の鮮度保持試験の検討を進めた。

2. 技術の概要

北海道大学では、0°Cでのエチレンの完全酸化に対し活性を示す触媒として、各種金属と担体の効果を調べた。その結果、Pt/シリカが極めて高い活性を示すことが分かった。図1に触媒の透過型電子顕微鏡像とエチレン転化率を示す。シリカ上に白金ナノ粒子が観察され、高分散担持されている。触媒反応では初期にエチレン転化率はほぼ100%であるが、徐々に低下する。これはエチレン酸化で生成した水分子が白金上に吸着したためであるが、一部の白金表面は水を吸着せず定常活性を示した。水を除くためにヘリウム気流下で加熱すると活性が回復したが、触媒の構造は変化しておらず耐久性があることが明らかとなった。

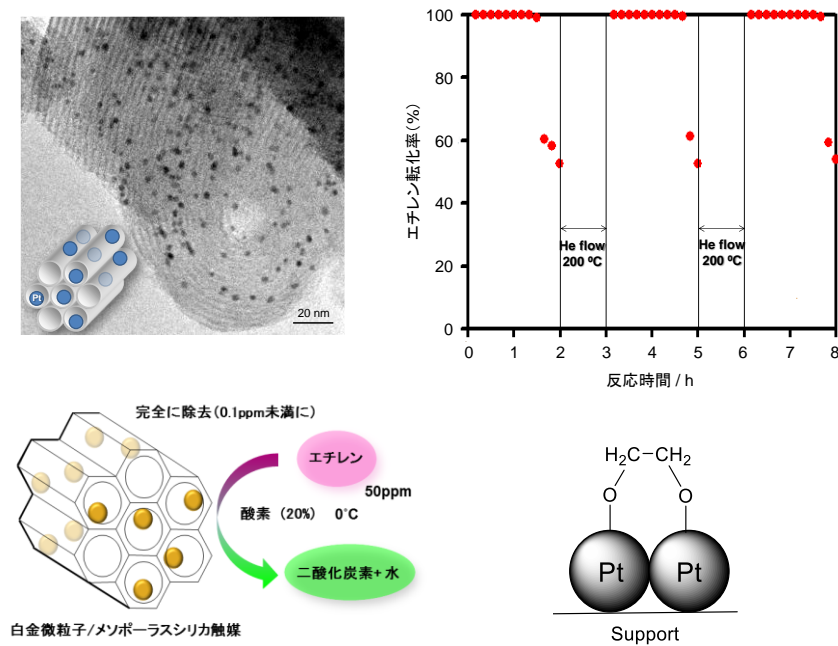


図1 Pt/シリカ触媒による0°Cでのエチレン酸化

さらに、反応機構の検討を行い、Pt上でエチレンと酸素からジアルコキシシド中間体が生成し、シリカ上で電子不足になったPt隣接サイトでC-C結合が切断することが示された（図1）。従って、Ptとシリカの組み合わせが重要であり、隣接サイトをもつPt微粒子が活性点となることが判明した。

日立 GLS では、Pt/シリカ触媒（プラチナ触媒と命名）が低温でもエチレンやニオイ成分（含窒素有機物、含硫黄有機物）を分解して炭酸ガスを生成すること、空气中よりも高い炭酸ガス濃度を維持することで野菜の呼吸を抑えるとともに、肉・魚の表面の酵素の働きを抑制し、鮮度や栄養素を守る「スリープ保存」を実現していることを明らかにした。

図2に鮮度の試験結果を示す。各種の野菜・果物の7日間保存後において、触媒を設置した「新鮮スリープ野菜室」では、触媒なしの場合に比べ水分残存率が向上し、みずみずしさが保たれている。また、ビタミン類やポリフェノールの残存率も新鮮スリープ野菜室では高くなり、栄養素の保存にも有効である。

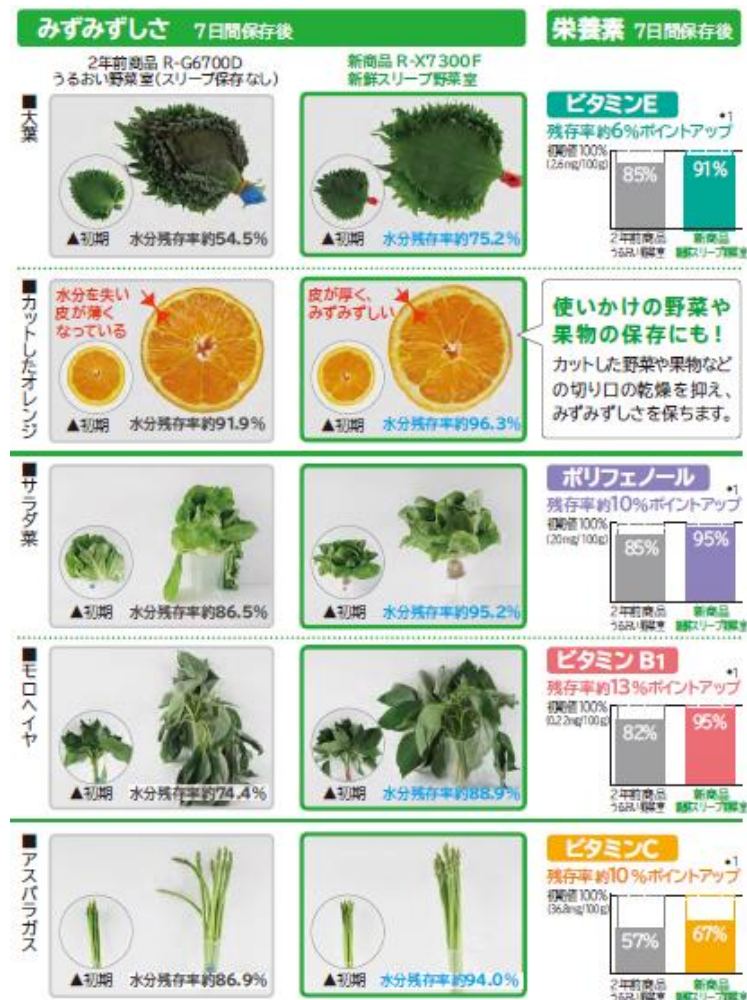


図2 プラチナ触媒による野菜・果物の鮮度保持試験
（日立冷蔵庫カタログ 2015-秋号引用）

3. 効果

以上の成果をもとに、2015年8月に日立 GLS からプラチナ触媒を搭載した冷蔵庫が発売された(図3)。この冷蔵庫では野菜・果物の鮮度保持の効果が実感できると市場からは高い評価をいただいた。その後、北海道大学では触媒の改良を進め、ルテニウムを加えて白金量を低減させ合金触媒としても、エチレンやニオイ物質の除去性能を向上できることが分かった。また、メソポーラスシリカ以外の通常のシリカでも担体として機能することを示した。この触媒 Pt-Ru/シリカによる青果物の鮮度保持の実験が日立 GLS で行われ、みずみずしさや栄養素を保つ効果が実証された。さらに、ルテニウムの使用やシリカの代替により、触媒のコスト低減が可能となった。この Pt-Ru/シリカはプラチナ触媒(ルテニウム配合)として、2017年から日立 GLS の冷蔵庫に搭載されている。本触媒は国内だけでなく台湾やタイなどの海外輸出向け冷蔵庫にも用いられている。



図3 プラチナ触媒を搭載した新鮮スリーブ野菜室
(日立冷蔵庫カタログ 2015 秋号引用)

日立 GLS では今後、プラチナ触媒を用いた鮮度保持機能を国内家庭用冷蔵庫で安定して採用し、海外市場への展開拡大により、市場の優位性を維持していく計画である。また、鮮度保持効果として、触媒技術を基盤とした新機能の開発を行い、市場へ新しい形での普及の仕方を見いだしていきたいと考えている。

なお、本技術は家庭用冷蔵庫から発展し業務用青果物貯蔵庫での鮮度保持への応用が始まっている。引き続き本技術で食品ロス全体の大半を占める野菜・果物を長持ちさせることで、生産から消費までの間の食品ロスの低減貢献をめざす。