

農産物鮮度保持用セラミックス材料の開発

釘島 裕洋、大竹 亜紗美
佐賀県窯業技術センター

ペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤の利用範囲拡大を目指し、農産物の梱包材として広く利用されているポリスチレン(PS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP)基板上への TiO_2 成膜方法及び膜の特性評価を行った。アミノシラン系カップリング剤による PS、PET、PP 基板表面の処理効果について検討した結果、表面処理によってペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤に対する濡れ性が大きく向上することがわかった。さらに、表面処理した各樹脂基板上へ TiO_2 コーティングを試みた結果、透明性、剥離耐性、耐水密着性に優れた TiO_2 膜(膜厚: $1\mu\text{m}$)を作製できた。また、樹脂基板上に作製した光触媒 TiO_2 膜を用い、実際の農産物に対する鮮度保持効果について検討を行った。

Study of ceramic materials for keeping the freshness of agricultural products

KUGISHIMA Masahiro, OTAKE Asami
Saga Ceramics Research Laboratory

We have reported on the preparation and properties of peroxotitanium complex which can be coated onto various materials because of their neutral pH and excellent adhesion to various substrates. In this study, we investigated a method to prepare photocatalytic TiO_2 thin films on polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) substrate using peroxotitanium complex and silane coupling agent as substrate surface-modified agent. TiO_2 thin films (film thickness: $1\mu\text{m}$) coated on surface-modified resin substrates exhibited high transparency, water resistance and adhesion to substrates. The effectiveness to keep the freshness of agricultural products was examined using the prepared TiO_2 thin film.

1. はじめに

酸化チタン(TiO_2)をはじめとする光触媒材料は、抗菌、汚れ分解、セルフクリーニング、脱臭、大気浄化、水質浄化など、様々な分野で実用化が進んでいる。特に TiO_2 は、安全、安定、さらに比較的安価であることから、幅広い分野で利用されている。さらに、それらの特徴を活かし、生物化学テロ現場の除染方法として TiO_2 光触媒を利用する研究報告¹⁻²⁾もなされている。そのような中、当センターで開発したペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤³⁾は、高い可視光透過性を有し、低温熱処理で緻密膜の作製が可能、水系で取り扱いがしやすいといった特徴から、県内メーカーを中心に生産が行われており、主に光触媒材料として県内外の企業に利用されている。

一般的に、光触媒材料をプラスチック等の有機基材上へ直接コーティングすると、基材表面と光触媒材料の密

着部分が光触媒の酸化作用で破壊され、光触媒膜自体が剥離してしまう問題がある。一方、当センターで開発したペルオキシチタン液を用いて作製した膜は、 250°C 以上で加熱処理しなければ非晶質の状態であり、この膜を有機基材と光触媒層の中間層として積層すれば、耐紫外線を有する光触媒膜が作製できると考えられる。しかしながら、プラスチックや塗膜のような有機基材表面は疎水性の場合が多く、水系のコーティング剤を均一に塗布し難いという問題がある。これらの問題を解決するため、前研究課題では、ペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤と水性樹脂やシランカップリング剤等の有機系材料とを組み合わせ、樹脂基板上への成膜技術を開発⁴⁾した。

近年、食の安全、安心への関心の高まりや、国内外への長距離、長時間輸送の増加等の理由から、農産物の鮮度保持技術の向上が求められている。農産物の鮮度保持

のためには、カビの増殖抑制や農産物自体から発生するエチレングス濃度の制御が必要であり、抗菌作用やガス分解活性を有するペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤を利用できる可能性がある。

そこで本研究では、これまで開発した樹脂上への成膜技術を応用し、農産物の梱包材として広く利用されている PS、PET、PP 樹脂上への成膜方法及び膜の特性評価を行うとともに、それらを用いて農産物鮮度保持効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 シランカップリング剤を用いた樹脂基板表面処理

シランカップリング剤として、幅広い種類の樹脂材料に効果を発揮するとされるアミノシラン系カップリング剤(信越シリコーン製、KBE-903)を用いた。シランカップリング剤溶液は、シランカップリング剤濃度が 10vol.%となるようエタノール(富士フイルム和光純薬製、純度 99.5%)に添加・溶解させて調製した。シランカップリング剤による樹脂基板の表面処理は、表面を洗浄した各種樹脂基板上に、シランカップリング剤溶液を適量エアスプレー塗布した後、 50°C で 20 分間乾燥させることで行った。

シランカップリング剤による表面処理効果は、未処理及び表面処理を行った樹脂基板を用いて、水に対する接触角(濡れ性)の変化で評価した。接触角測定は、接触角計(協和界面科学製、DMe-211)を用い、 $2\mu\text{L}$ のイオン交換水を各基板表面の 5 箇所点滴してそれぞれの接触角を測定し、5 箇所の平均値及び標準偏差を算出することで行った。

2.2 TiO_2 膜の作製

TiO_2 コーティング剤としては既報³⁾の手法で調製したペルオキシチタン液(PTA 液)及び PA ゾルを用いた。基材にはシランカップリング剤により表面処理した PS、PET 及び PP 樹脂基板を用いた。作製した TiO_2 膜の概念図を図 1 に示す。1 層目のコーティング液には PTA 液(TiO_2 : 0.89mass%)を用い、2 層目には PTA 液+PA ゾル混合液(3:7、0.89mass%)を用いた。コーティング液の塗布は、1、2 層目ともにエアスプレー塗布により行い、室温で乾燥後、ブラックライト($2\text{mW}/\text{cm}^2$)を 48 時間照射して膜中のペル

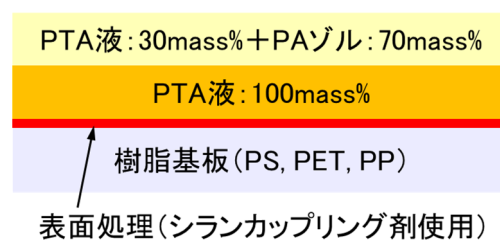


図1 PS, PET, PP 各基板上に作製した TiO_2 膜の概念図

オキシ基を分解させた。最終的に、アモルファス TiO_2 及びアナターゼ型 TiO_2 から成る膜厚約 $1\mu\text{m}$ の TiO_2 膜を作製した。

2.3 TiO_2 膜の特性評価

基板及び TiO_2 膜の光透過率は、紫外・可視分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用い、波長範囲 250~800nm において測定した。膜表面及び断面の微構造は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)(JEOL 製、JSM-6700FSS)を用いて観察した。膜の耐水密着性評価は、各種樹脂基板上に作製した TiO_2 膜を室温($20\sim 25^\circ\text{C}$)で 120 時間水に浸漬させた後、 60°C の温水に 2 時間浸漬させ、試験前後の膜表面を目視及びデジタルマイクロスコープ(オリンパス製、DSX510)により観察することで行った。 TiO_2 膜の剥離に対する耐性評価は、JIS K5600-5-5「付着性(クロスカット法)」を参考として、次の方法で行った。まず、単刃切り込み工具を使用し、カッターナイフにより 1mm 間隔で TiO_2 膜を格子状にカットした。次に、セロハン粘着テープを貼り付け、塗膜が透けて見えるようにしっかり指でこすりつけた直後にテープを引き剥がし、 TiO_2 膜表面の状態をデジタルマイクロスコープで観察し評価した。

2.4 農産物鮮度保持効果

農産物である果実は、成熟に伴い呼吸量が増加し、エチレングスを生成するクライマクテリック型(バナナ、リンゴ、アボカド等)と、呼吸量が増加しないノンクライマクテリック型(イチゴ、ブドウ、イチジク等)に大別される。クライマクテリック型果実では、エチレングスの生成が果実中の酵素による果肉軟化、酸の減少、香気成分の増加などを引き起こし、鮮度低下をもたらすと言われ⁵⁾、エチレングスの作用抑制による鮮度保持方法も検討されている^{6,7)}。一方、

ノンクライマクテリック型果実の場合、鮮度低下を引き起こす要因として、細菌やカビの増殖による腐敗、変敗が挙げられる⁸⁾。そこで本研究では、クライマクテリック型に分類されるバナナと、ノンクライマクテリック型に分類されるイチゴについて鮮度保持実験を行った。また、クライマクテリック型における鮮度保持の予備実験として、光触媒TiO₂膜付PPシートによるエチレングス分解試験を行った。

エチレングス分解試験の反応容器には5dm³(注入ガステ積3dm³)テドラーバッグを用いた。反応ガスとしてエチレングス(ジーエルサイエンス製標準ガス、純度99.5%)を用い、エチレングスの希釈には合成空気を用いた。エチレングス濃度は、ガス検知管(ガステック製、エチレン172L)を用いて測定した。紫外線光源としてBLBランプ(東芝製、20W×2本)を用い、紫外線強度は紫外線強度計(トプコン製、UVR-2)を用いて測定した。ガス分解試験用の光触媒材料にはTiO₂膜(膜厚約1μm)を塗布したPPシート(600cm²)を用いた。

バナナを用いた鮮度保持実験は、次の手順で行った。市販のバナナ1房から切り離れた6本のバナナを無作為に3本ずつに分け、別々のテドラーバッグ中に設置、密閉後に3dm³の合成空気を注入した。その際、一方のテドラーバッグには、エチレングス分解試験で用いたTiO₂膜付PPシートを同梱した。それらのテドラーバッグを紫外線光源下、紫外線強度0.5mW/cm²の位置に設置し、バナナ表面の経時変化(シュガースポットの出現状況)を目視により観察した。なお、実験は室温22~25℃、相対湿度40~50%の条件下で行った。

イチゴを用いた鮮度保持実験は、市販のイチゴ(同一パック、事前に水道水で表面を洗浄)を用い、次の方法で行った。TiO₂膜(膜厚約1μm)を塗布した発泡スチロール製容器及び無塗布の発泡スチロール製容器を用い、同一パック中から無作為に抽出した5個のイチゴをそれぞれの容器内に設置し、水分の蒸発を抑制するため開口部をラップで被覆した。それらを紫外線強度0.5mW/cm²の位置に設置し、イチゴ表面の変色やカビの発生状況を目視により観察した。なお、実験は室温22~25℃、相対湿度40~50%の条件下で行った。

3. 結果と考察

3.1 シランカップリング剤による樹脂表面処理効果

PS、PET、PP基板及びシランカップリング剤により表面処理した各樹脂基板を用い、水に対する接触角を測定した結果を図2に示す。未処理のPS、PET、PP基板では水に対する接触角がそれぞれ86.7°、89.3°、77.4°であったのに対し、シランカップリング剤で表面処理した樹脂基板では、水に対する接触角が62~63°程度まで低下し、濡れ性が大きく向上していることが確認された。これらの結果から、本研究で用いるペルオキシチタン系TiO₂コーティング剤も有機溶剤を全く含まない水系のコーティング剤であることから、シランカップリング剤による表面処理は、樹脂基板上へのTiO₂コーティングに対しても有効な手法であると考えられる。

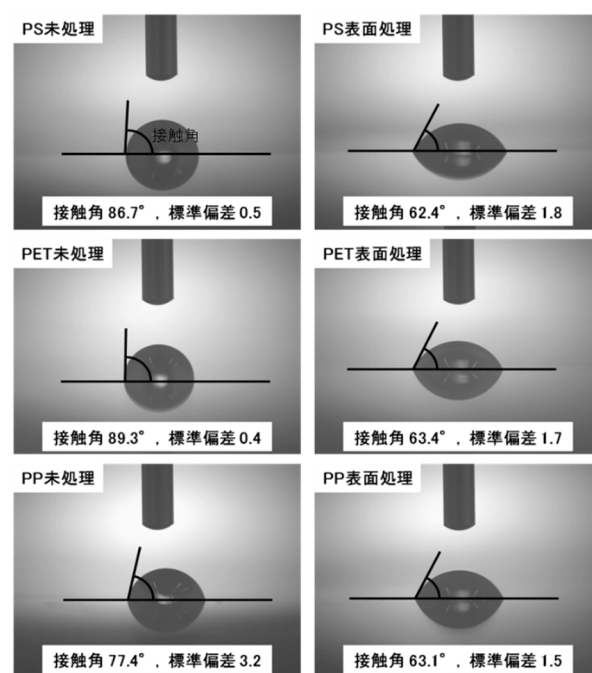


図2 PS、PET、PP未処理及びシランカップリング剤を用いて表面処理を行った基板の水に対する接触角。

3.2 樹脂基板上へのTiO₂膜作製と評価

シランカップリング剤で表面処理した樹脂基板上に1層目としてPTA液のエアスプレー塗布を試みたところ、コーティング液のはじきは見られず、問題なく塗布することが可能であった。また、1層目上への2層目塗布も問題なく行うことができた。図3に、表面処理したPS基板上に作製したTiO₂膜のFE-SEM写真を示す。表面観察の結果からTiO₂微粒子の存在が確認され、断面観察の結果からPS

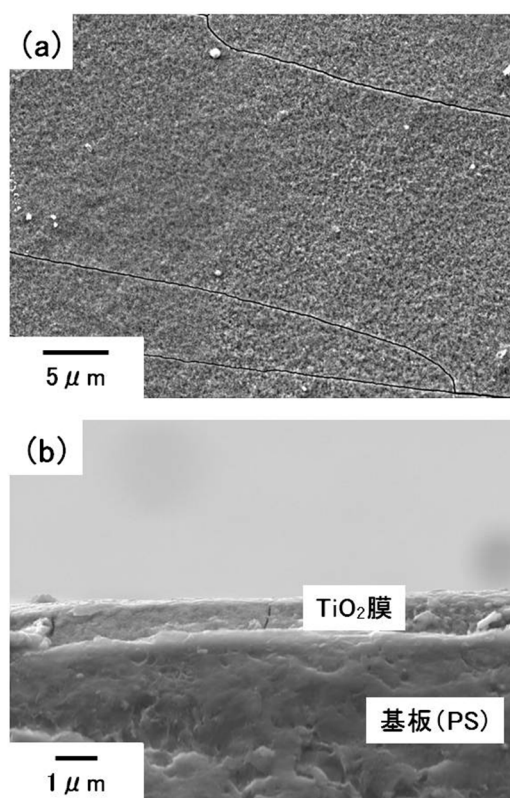


図3 PS基板上に作製したTiO₂膜の表面(a)及び断面(b)のFE-SEM画像

基板に密着した膜厚約1 μm のTiO₂膜を形成できていることが確認できた。

図4に、PS、PET、PP基板と各基板上にTiO₂コーティングを行った試料の紫外・可視光透過率測定を行った結果を示す。TiO₂コーティングを行ったどの樹脂基板においても、可視光線領域(>400nm)では、高い光透過率(>75%)を示した。一方、紫外線領域ではTiO₂コーティングによる紫外線吸収が確認できた。

次にTiO₂膜の耐水密着性試験を行った。図5に試験前後におけるTiO₂膜表面のデジタルマイクロスコープ画像を示す。試験後のTiO₂膜表面では、試験前の状態と比較して、大きな変化は見られず、基板からの膜の剥離は観察されなかった。このことから、比較的良好な耐水密着性を有していることが確認できた。

図6に同様の条件で作製したTiO₂膜を用い、基板からの剥離に対する耐性評価を行った結果を示す。試験前後でTiO₂膜の部分的な剥離等は観察されず、今回検討を行ったどの樹脂基板に対しても、良好な剥離耐性を有していることが確認された。

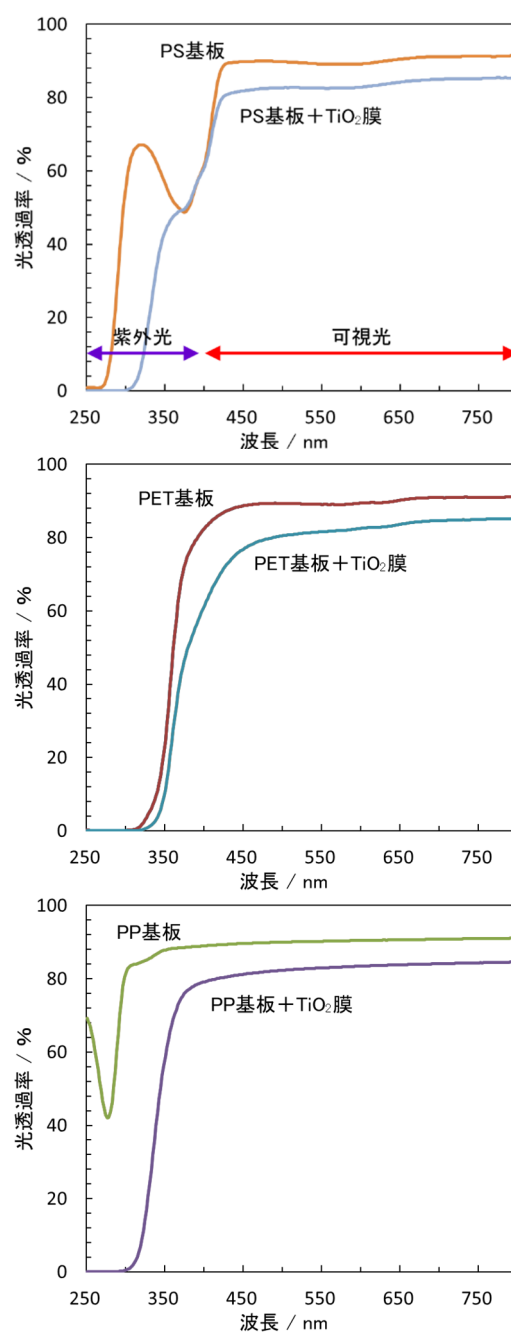


図4 PS、PET、PP基板及び各基板上にTiO₂コート(膜厚約1 μm)を行った試料の紫外・可視光透過率

3.3 農産物鮮度保持効果

光触媒TiO₂膜付PPシートによるエチレングス分解試験の結果を図7に示す。紫外線照射後、光触媒作用によるエチレングス濃度の低下が観察され、約180分で30 ppmのエチレングスを分解できることが確認された。

このTiO₂膜付シートを用いてクライマクテリック型果実であるバナナの鮮度保持実験を行い、バナナから生成するエチレングスを継続的に分解することで鮮度低下を抑

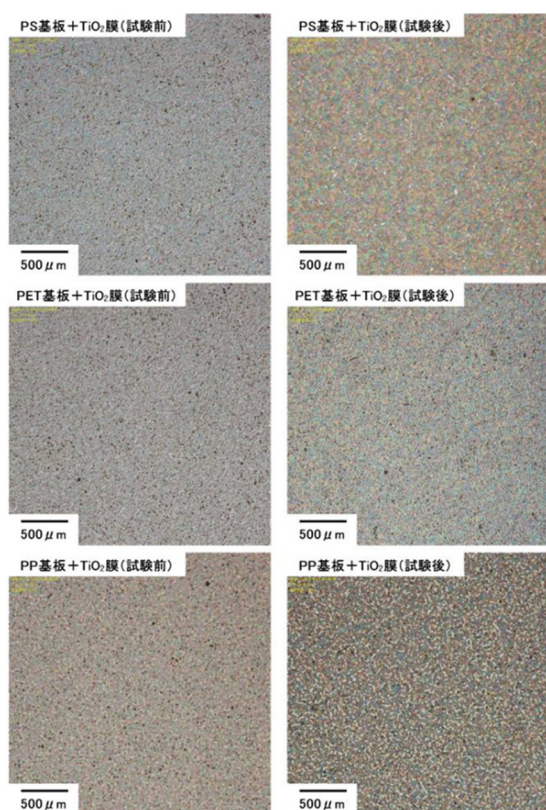


図5 耐水性試験前後のTiO₂膜表面のデジタルマイクロスコープ画像

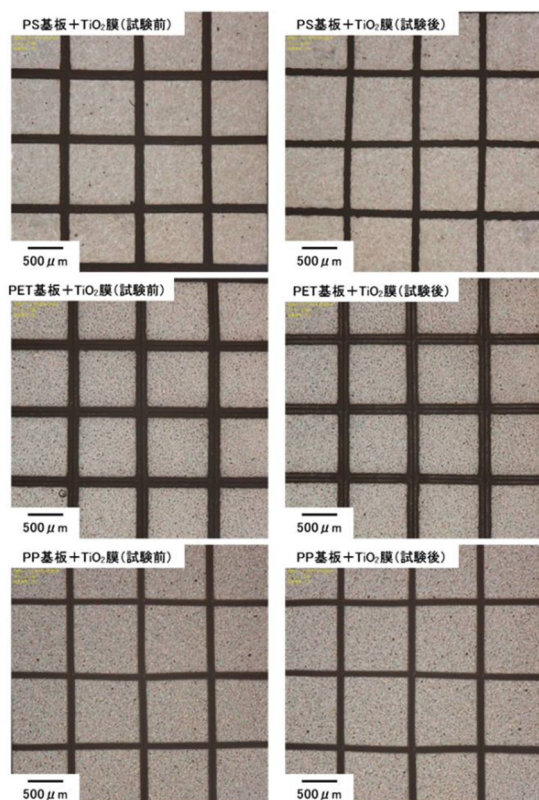


図6 基板からの剥離に対する耐性試験前後のTiO₂膜表面のデジタルマイクロスコープ画像

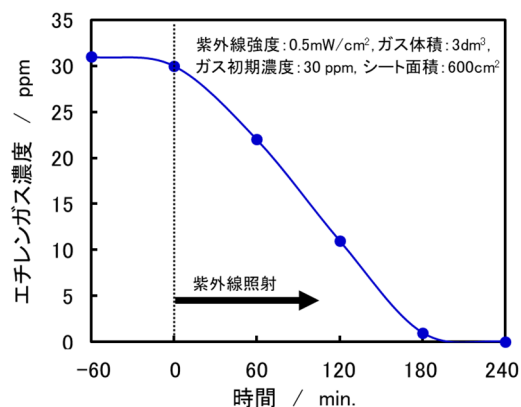


図7 光触媒TiO₂膜付PPシートのエチレンガス分解試験
(紫外線強度:0.5mW/cm²、ガス体積:3dm³、
ガス初期濃度:30 ppm、膜面積:600cm²)

制できるか検討した。図8に、実験1日目及び10日目のバナナの外観を示す。10日目の画像からわかるように、今回行った実験条件では、TiO₂膜付シートの有無による明確な違いは見られず、どちらも同程度のシュガースポットが発現していた。また果肉についても、明確な違いは観察されなかった。なお、10日経過後のテドラーバッグ内のエチレンガス濃度を計測したところ、TiO₂膜付シートの有無に関わらず、どちらも100 ppmを超えていた。このことから、今回用いた光触媒TiO₂シートのエチレンガス分解速度が、バナナからのエチレンガス生成量に対し、不十分であったことが示唆された。予備実験においては、TiO₂の光触媒作用によるエチレンガス分解が確認されているので、クライマクテリック型果実の鮮度保持効果を得るためには、果実の量に対応するTiO₂コートの適切な表面積など、試験条件を検討する必要があると考えられる。

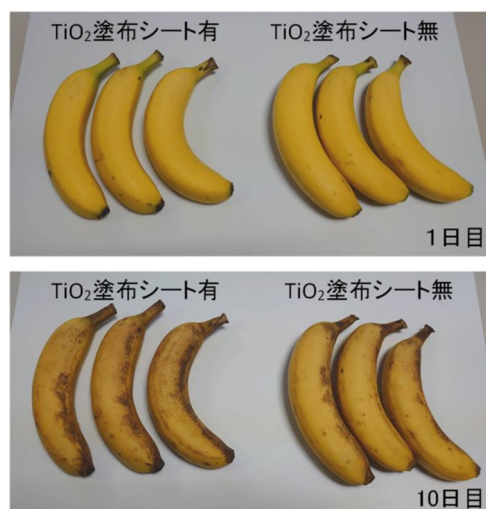


図8 バナナを用いた鮮度保持効果の検証結果

次に、ノンクライマクテリック型に分類されるイチゴを用いて鮮度保持実験を行い、容器内面に光触媒 TiO_2 コートを行うことで、細菌やカビの増殖を抑制し、イチゴの鮮度低下を抑制できるか検討した。図9に実験の様子と、イチゴの経時変化を示す。4日目の時点においては、 TiO_2 コート無のものと比較して、 TiO_2 コート有の容器内で保存したイチゴ表面のカビ繁殖が抑えられているようにも見えたが、7日目では双方ともカビが多く繁殖しており、明確な違いが認められなかった。光触媒作用は、 TiO_2 コート表面で起こるため、イチゴ表面のカビ繁殖抑制には明確な効果が表れなかった可能性がある。ノンクライマクテリック型果実に対する鮮度保持効果を得るためには、 TiO_2 コート面と果実の接触面積を増やす容器の工夫や、梱包方法の検討が必要と考えられる。

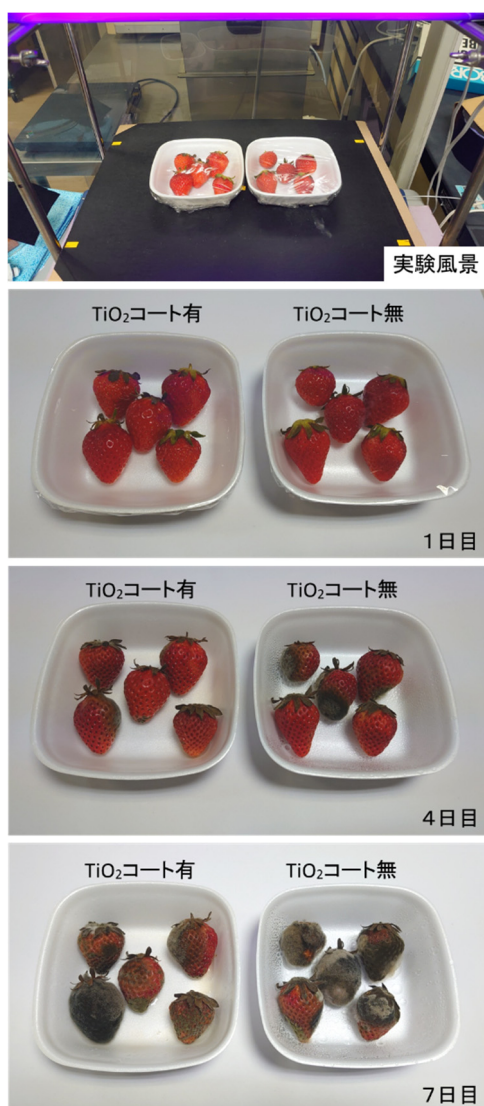


図9 イチゴを用いた鮮度保持効果の検証結果

4 まとめ

本研究では、これまで開発した樹脂基板上への TiO_2 成膜技術を応用し、農産物の梱包材として広く利用されている PS、PET、PP 基板上への TiO_2 成膜方法及び膜の特性評価を行った。まず、アミノシラン系カップリング剤による PS、PET、PP 基板表面の処理効果について検討したところ、表面処理によってペルオキシチタン系 TiO_2 コーティング剤に対する濡れ性が大きく向上する結果が得られた。また、実際に表面処理を行った PS、PET、PP 基板表面上に TiO_2 膜の作製を試みたところ、どの樹脂基材においても、容易に TiO_2 コーティングが行えることがわかった。さらに、作製した TiO_2 膜は比較的高い可視光透過率(>75%)を示すとともに、良好な耐水密着性及び剥離耐性を示した。次に、この樹脂上に作製した光触媒 TiO_2 を用いて、農産物の鮮度保持効果を検討した。光触媒 TiO_2 シートによるエチレングス分解試験においては、エチレングス分解の効果が確認されたが、バナナを用いた鮮度保持試験では、エチレングス分解の効果が確認されたが、本研究で行った条件下においては、明確な鮮度保持効果は認められなかった。次に、イチゴを用い、光触媒作用による抗菌効果による鮮度低下を試みたが、この場合においても、今回行った実験条件下では明確な鮮度保持効果は認められなかった。農産物の鮮度低下を引き起こす原因として、エチレングス、細菌やカビだけでなく、温度や湿度等の保存環境、雰囲気ガス組成(酸素、二酸化炭素)、農産物の種類、個体差など多数の要因が挙げられる⁹⁾ことから、鮮度保持技術分野への TiO_2 利用を考えた場合、それらの要因も踏まえた条件下での更なる検討が必要であると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、接触角測定に関してご指導、ご助言をいただきました佐賀県工業技術センター 帆秋圭司氏ならびに平井智紀氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Sato, T. Hirakawa, A. Komano, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, H. Ichinose, N. Negishi, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 106,

- 316-322 (2011).
- 2) A. Komano, T. Hirakawa, K. Sato, S. Kishi, C. K. Nishimoto, N. Mera, M. Kugishima, T. Sano, N. Negishi, H. Ichinose, Y. Seto, K. Takeuchi, Appl. Catal. B, 134, 19-25 (2013).
 - 3) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-718 (1996).
 - 4) 釘島裕洋, 佐賀県窯業技術センター令和元年度研究報告書, 25-30 (2020).
 - 5) M. Tatsuki, Bull. Natl. Inst. Fruit Tree Sci., 6, 11-22 (2007).
 - 6) 中村ゆり, 農産物流通技術 2013, 79-84 (2013).
 - 7) 野村啓一, “青果物の鮮度評価・保持技術” 阿部一博監修, NTS 出版, 197-201 (2019).
 - 8) 田中史彦, 田中良奈, “青果物の鮮度評価・保持技術” 阿部一博監修, NTS 出版, 93-107 (2019).
 - 9) 椎名武夫, 野菜情報 2016 年 9 月号, 44-56 (2016).