

鋳物廃砂を利用するオゾン蓄積型シリカ系鮮度保持剤の開発

吉野敦郎**¹ 大塚秀樹**² 杉山和夫*** 麻生信之*¹ 鈴木昌資*²

Development of antibacterial agent using ozone-stored silica powder prepared from the metal casting waste sand

YOSHINO Atsurou**¹, OTSUKA Hideki**², SUGIYAMA Kazuo***
ASO Nobuyuki*¹, SUZUKI Masashi*²

抄録

鋳物廃砂を利用したゼオライト等のシリカ系多孔性材料の細孔にオゾンを吸着させ、エチレンガス分解型の鮮度保持剤への用途開発を図った。オゾン蓄積型リサイクル多孔性材料の製造条件を確立し、農作物等に有効な高機能、安全、低価格の鮮度保持剤を開発した。

キーワード：鋳物廃砂、ゼオライト、シリカ、オゾン、鮮度保持剤

1 はじめに

鮮度保持剤は、果物や野菜などが呼吸する過程で放出されるエチレンガスを吸着除去するためのものである。エチレンガスは果実の軟化、食味の向上をもたらす農産物を追熟させるために必要なガスであるが、反面、老化を促進し、味や栄養に関係の深い成分を減少、カビが繁殖しやすくなることによる品質の低下を招く。農産物の収穫後、出荷、運送、店頭販売の過程で老化が進むと商品価値が著しく低下するため、エチレンガスのコントロールは生産者、流通業者にとって大きな課題となっている。

現在、エチレンガス吸着鮮度保持剤は過マンガン酸カリウムを担持したシリカゲル等を使用しているものが一般的であるが、過マンガン酸カリウムは健康面への懸念から市場からは敬遠傾向にあ

り、ゼオライトなどの多孔性材料の利用が検討されている¹⁾。

そこで、鋳物廃砂から生産したゼオライト²⁾にオゾンガスを吸着させ³⁾、オゾンガスを徐々に脱着させてエチレン分子を分解する、リサイクルゼオライトの新しい用途開発を目標に製造条件を検討した。

2 実験方法

2.1 鋳物廃砂からのシリカゲル製造

シリカゲルの製造は、ケイ酸ナトリウムに酸を加え中和しゲル状にする。その後、中和により生成した塩を水で取り除き乾燥させる方法で製造した。

原料となる鋳物廃砂を粉砕機で粉砕し、水酸化ナトリウムを使用し溶解させ、ケイ酸ナトリウム溶液400mlを製造した。これに塩酸を加え3時間攪拌した。塩酸濃度は、0.5M (mol/L)、1M、1.5Mの3種類とした。攪拌後、吸引ろ過し、イオン交換水で洗浄し乾燥した。

生成物は、赤外線水分計で180℃20分乾燥してから重量変化(水分増加率)を観察し、市販のシ

**¹ 永井機械鋳造(株)

**² ニチモウ(株)

*** 八戸工業高等専門学校

*¹ 技術支援室

*² 環境技術部

リカゲルと比較した。

2.2 Y型ゼオライトの合成

原料となる鋳物廃砂とアルミスラッジを、水酸化ナトリウムを使用し溶解させ、それぞれケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム溶液とした。

表1に示すY型ゼオライト合成条件により組成を調整した水和ゲルを攪拌させながら熟成した。この水和ゲルをオートクレーブで120℃、2時間反応させ得られた生成物をろ過し、水洗、乾燥して、X線回折装置で判別した。

表1 Y型ゼオライト合成条件

条件	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (モル比)	熟成時間 (hr)
①	4	48
②	4	60
③	4	72
④	6	48
⑤	6	60
⑥	6	72

2.3 オゾン蓄積型シリカ系材料の製造

オゾンシリカ系材料に吸着させるには、基材に鉄やアルミニウムが含まれているとオゾンが分解されてしまうので、これらを除去する必要がある。そこで、ハイシリカタイプY型ゼオライトを酸で処理し脱アルミニウムを行った。酸の種類は脱アルミニウムプロセスの開発で効果の大きかったシュウ酸を用いた。

6通りの濃度(0.1M、0.2M、0.3M、0.45M、0.6M、1M)のシュウ酸溶液400mlにハイシリカタイプのNa-Y型ゼオライトを40gそれぞれ加え、3時間攪拌した。攪拌後、吸引ろ過をしてイオン交換水で洗浄した。乾燥後、電気炉を用いて500℃で3時間焼成した。

2.4 シリカ系材料のオゾン吸着試験

オゾン吸着材を鮮度保持剤として利用するためには、オゾンの吸着量、並びに吸着したオゾンを徐々に脱着し続ける(オゾン徐放性)ことができるかが求められる。そこで、オゾン吸着試験とオゾン徐放性試験を行った。

2.4.1 オゾン吸着試験

シリカ系材料のオゾン吸着量を評価するため、オゾンを吸着させた吸着材から窒素ガスを用いてオゾンを脱着させ、ヨウ化カリウム水溶液中に通気して、溶液中に脱着したオゾンを定量した⁴⁾。

試験に用いたシリカ系材料は、シュウ酸による脱アルミニウム方法で作製したNa-Y型ゼオライト、比較のため未処理物とシリカゲルとした。

・試料(6種類)

- Na-Y型ゼオライト未処理
- 0.1Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品
- 0.2Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品
- 0.3Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品
- 0.45Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品
- A型粒状シリカゲル(市販品)

・試験方法

- ① 乾燥させた試料10gをガラス製円筒容器(27φ×250mm)に入れ氷冷しながら、オゾン(濃度4000~5000ppm、流量0.5L/min、時間20分)を暴露
- ② オゾン暴露後30秒間配管と容器内のオゾンを窒素ガスで排気してから、試料容器を温水中で加熱しながら、窒素ガスを流して(流量0.4L/min)オゾンを脱着
- ③ 1%ヨウ化カリウム水溶液に脱着が完了するまで通気(通気時間5~10分間)
- ④ オゾンにより遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定してオゾン濃度を定量

2.4.2 オゾン徐放性試験

オゾン徐放性の評価をするため、オゾンを吸着させた試料を、密封容器に入れ静置し、時間経過でヨウ化カリウム水溶液に浸漬し、溶液中に脱着したオゾンを定量した。

・試料(3種類)

オゾン吸着試験で吸着量の多かった以下の試料を用いた。

- A型粒状シリカゲル(市販品)
- 0.1Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品
- 0.3Mシュウ酸処理Na-Yの500℃焼成品

・試験方法

- ① 乾燥させた試料10gをガラス容器に入れ氷冷しながら、オゾン(濃度4000~5000ppm、流量0.5L/min、時間20分)を暴露
- ② 300ml三角フラスコにオゾン暴露後の試料を入れ、フィルムでシールし室温で静置
- ③ 時間経過で1%ヨウ化カリウム水溶液50mLを注ぎ入れ、2分経過後の上澄み液を採取
- ④ オゾンにより遊離したヨウ素を分光光度計(波長:352nm)で測定

2.5 シリカ系材料による鮮度保持試験

鮮度保持剤に、オゾン吸着試験で吸着量の多かったシリカゲルと0.1M及び0.3Mシュウ酸処理ゼオライトを用いて鮮度保持試験を行った。鮮度保持対象の農作物には、ほうれん草を用いた。

試験方法は、ポリエチレン製の小袋に針穴を空けて、下記条件でオゾンを吸着させたシリカ系材料を入れて鮮度保持剤とし、ほうれん草を入れたポリエチレン製の袋にこの鮮度保持剤を入れ密封し、温度25°Cの恒温槽内に保管して時間経過で写真に記録した。比較対照にはオゾン吸着無しのシリカ系材料及びほうれん草のみ（ブランク）を用いた。

・オゾン吸着条件

試料は乾燥してから真空引きし保冷しながらオゾンガスに曝露させてオゾンを吸着させた。

・試料（3種類）

- ① A型粒状シリカゲル（市販品）
- ② 0.1Mシュウ酸処理ゼオライト
- ③ 0.3Mシュウ酸処理ゼオライト

- ・試料重量 10g
- ・前処理（乾燥） 130°C、3時間
- ・試料容器 300mlナス型フラスコ
- ・真空引（常温） 30分
- ・オゾン曝露時間 30分
- ・容器保冷 氷水中
- ・オゾン濃度 5000~6000ppm
- ・オゾン流量 0.5~1.2L/min

3 結果及び考察

3.1 鋳物廃砂からのシリカゲル製造

塩酸濃度0.5Mの処理では生成物の確認はできなかった。1M及び1.5Mの処理は白濁した生成物が確認できた。赤外線水分計で水分増加率を観察した結果を図1に示す。1M及び1.5Mで処理したものは市販のシリカゲル（シリカゲルA：水澤化学）と同等以上の水分を吸着した。

3.2 Y型ゼオライトの合成

表1に示すSiO₂とAl₂O₃のモル比及び熟成時間の違いで生成されるゼオライトの種類は異なっているのがX線回折結果から確認できた。

Y型のゼオライトを合成するには熟成時間を長く（72時間以上）すると良いことがわかった。結

果を表2にまとめる。

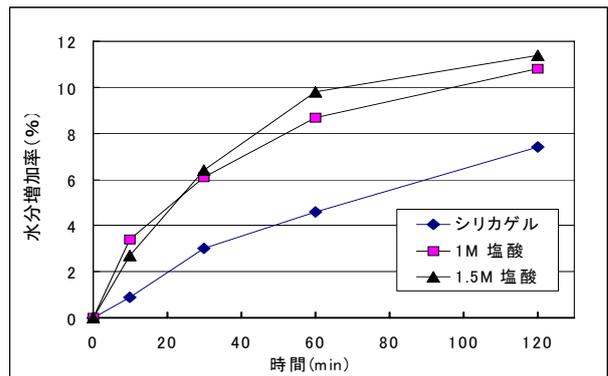


図1 鋳砂を原料としたシリカゲルの水分吸着

表2 ゼオライト合成条件と生成物

条件	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	熟成時間 (hr)	生成物	収量
①	4	48	X型ゼオライト	多
②	4	60	X型ゼオライト	多
③	4	72	X,Y混合型ゼオライト	多
④	6	48	P型ゼオライト	少
⑤	6	60	Y型ゼオライト	少
⑥	6	72	Y型ゼオライト	多

3.3 オゾン蓄積型シリカ系材料の製造

脱アルミニウム処理した結果を図2-1~2-6のX線回折図に示す。

シュウ酸濃度0.1M（図2-2）~0.2M（図2-3）の処理ではピーク強度が高く、ベースであるY型ゼオライト（図2-1）と比較しても結晶度は高い。0.3M（図2-4）~0.45M（図2-5）の処理ではピーク強度は低くなっていたが、結晶構造は壊れていないのが確認できた。0.6M（図2-6）の処理ではピーク強度はかなり低くなっていたが、僅かに結晶構造は保たれていた。1Mでは非結晶になっているのが確認できた。

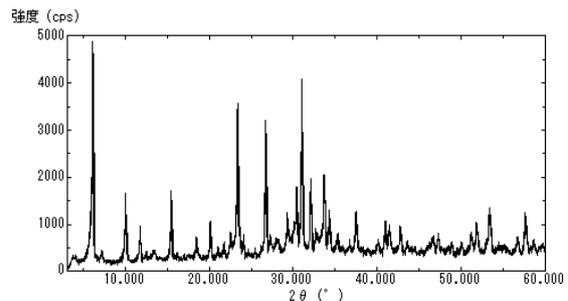


図2-1 Na-Y型ゼオライトXRDパターン

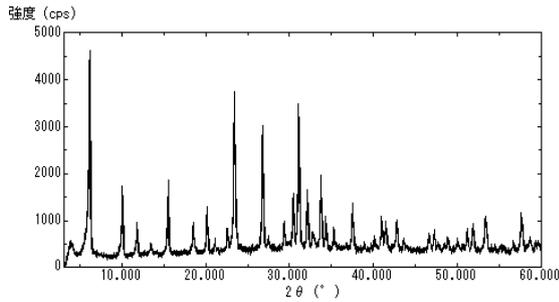


図2-2 (0.1Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライト)

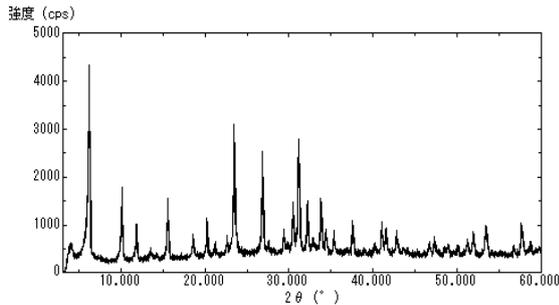


図2-3 (0.2Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライト)

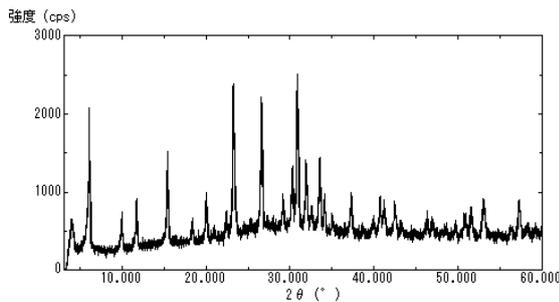


図2-4 (0.3Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライト)

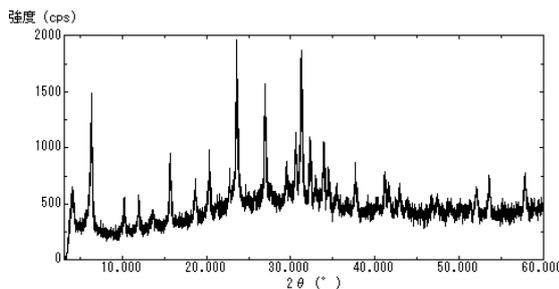


図2-5 (0.45Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライト)

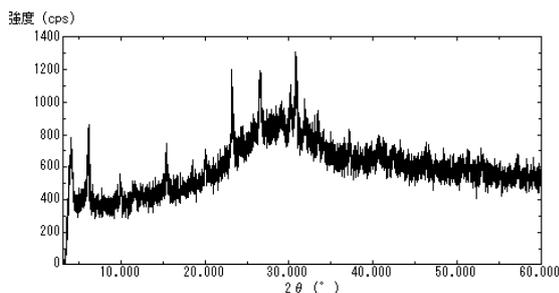


図2-6 (0.6Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライト)

3.4 シリカ系材料のオゾン吸着試験結果

3.4.1 オゾン吸着試験結果

ゼオライトは各試料ともに窒素ガスで脱着を始めてから約3分経過でほぼ全てのオゾン脱着が完了した。シリカゲルは6分程度脱着が続いた。

脱着量は0.1Mシュウ酸処理が最も大きく、試料1gあたり0.41mgのオゾンを脱着した。

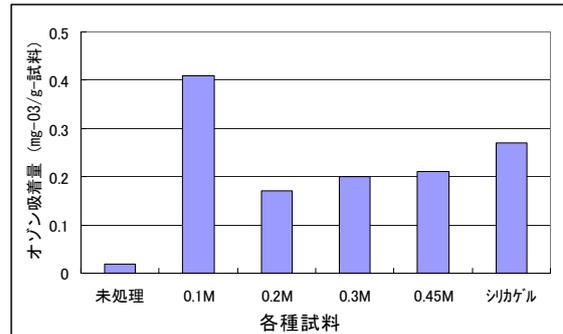


図3 シリカ系材料のオゾン吸着量

3.4.2 オゾン徐放性試験結果

シリカゲルは長時間経過してもオゾンが残っており、7日後でも初期オゾン濃度の1割程度が残っていた。一方、0.1M及び0.3Mシュウ酸処理Na-Y型ゼオライトは、ともに短時間でオゾンは減少し、1時間後には初期オゾン濃度の1割まで減少していた。

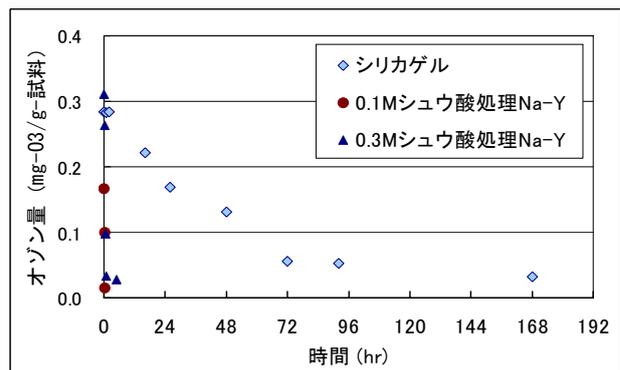


図4 シリカ系材料のオゾン徐放性

3.5 シリカ系材料による鮮度保持試験結果

鮮度保持試験の写真を図5～7に示す。

シリカゲルにオゾンを吸着させた鮮度保持剤が良い結果を得られた。カビに対しても良い結果が得られ、オゾン吸着シリカゲルは6日経過しても

カビの発生は見られなかったが、ブランクにはカビが発生した。

ゼオライトにオゾン进行吸着させた鮮度保持剂は効果が少なかった。オゾン徐放性が良くなかったためと考えられる。



図5 オゾン吸着シリカゲル (10日目)
10日目に腐敗し始めた。

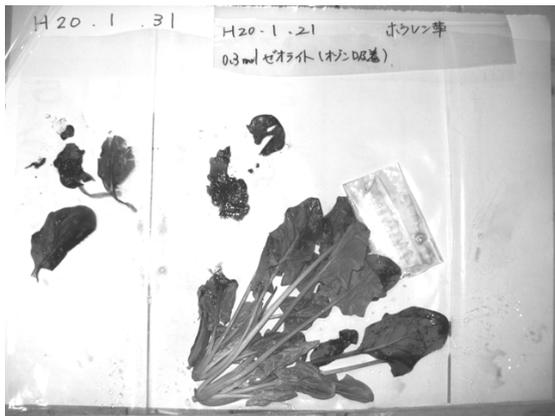


図6 オゾン吸着0.3Mシュウ酸処理ゼオライト (10日目)
4日目から腐敗し始めた。



図7 ブランク (10日目)
3日目から腐敗し始めた。

4 まとめ

シリカゲルやゼオライトのシリカ系多孔性材料の細孔にオゾン进行吸着させた、オゾン蓄積型リサイクル多孔性材料の製造条件を確立し、農作物等に有効な高機能、安全、低価格の鮮度保持剂を開発した。

(1) 铸物廃砂からシリカゲル製造技術の確立

オゾンの吸着量が多く安価なシリカゲルを铸物廃砂から製造するプロセスを確立した。

(2) 铸物廃砂からY型ゼオライト合成技術の確立

SiO_2/Al_2O_3 比と熟成時間を工夫することにより収率良くY型ゼオライトを製造する技術を確立した。

(3) シリカ系鮮度保持剂の製造技術の確立

オゾン吸着能の高いシリカ系鮮度保持剂の製造技術を確立し、野菜の鮮度保持試験を行い効果を确认した。シリカゲルを使用したものは鮮度保持剂として高い能力を有していた。

謝辞

平成18年度及び19年度の彩の国コンソーシアム研究事業の指定を受け、本研究を遂行することができました。おかげさまで研究成果が大いに挙げたことをここに記して謝意を表します。同時に本研究分担者を始めとして、多くの皆様の御協力を得ましたことも、あわせて感謝いたします。

参考文献

- 1) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用，講談社 (1987)
- 2) 平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業成果報告書「铸物廃砂を活用した新規メソ多孔材料の研究開発」 (2003)
- 3) 埼玉県：オゾン蓄積体及びオゾン蓄積装置，特許3477408
- 4) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，光琳 (1996)