

(別紙1)

事業の実施内容及び成果に関する報告書

1 事業名

2022年度エチレン徐放固体材料による農作物の熟度・成長速度制御 補助事業

2 事業の実施経過

① 疎水性向上のための材料修飾

2022年4月～12月 銀ゼオライトの疎水化

2023年1月～3月 天然ゼオライトを用いた銀ゼオライトの合成

4月～5月 疎水性ポリマーを用いた銀ゼオライトの疎水化

8月～12月 他の天然ゼオライトを用いた銀ゼオライトの合成

9月 1-メチルシクロプロパン前駆体の合成

11月～12月 1-メチルシクロプロペンの合成

2024年1月～3月 他の天然ゼオライトを用いた銀ゼオライトの合成

1月～3月 1-メチルシクロプロペンの合成

② 青果を用いた発芽抑制の簡易検討

2022年10月 分析装置立ち上げ

11～12月 糖成分の分析

2023年1月 データ解析

5月～7月 徐放ユニット改良

9月～10月 分析装置立ち上げ

11月～12月 発芽抑制効果検証

2024年1月～3月 発芽抑制効果検証

3 実施内容及び成果

(1) 実施内容

① 疎水性向上のための材料修飾

1. 高い疎水性を有するY型ゼオライトを用いた銀ゼオライトの合成

2. 安価な天然ゼオライトを用いた銀ゼオライトの合成

3. 銀ゼオライトの疎水性ポリマーによる疎水化

② 青果を用いた発芽抑制の簡易検討

1. 西洋なしの追熟実験
2. 徐放ユニットの改良
3. ジャガイモの発芽抑制実験

(2) 成 果

① 疎水性向上のための材料修飾

高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (=高い疎水性) を有するUltra Stable Y型ゼオライト、H-USY-60 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$) とH-USY-80 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) の H^+ を Ag^+ に置換した銀ゼオライト Ag-USY-60とAg-USY-80を合成した。合成した銀ゼオライトのエチレン吸着実験を行った結果、Ag-USY-60は Ag^+ イオンと強く吸着しているエチレンが存在していたのに対し、Ag-USY-80は Ag^+ イオンと強く吸着しているエチレンがほとんど存在しなかった(図1)。次に疎水化の確認を行うために、水吸脱着実験を行った。親水性の銀ゼオライトAg-Xは水を低湿度で大量に吸着するが、Ag-USY-60とAg-USY-80は水の吸着が緩やかに起こり(図2)、今回合成した銀ゼオライトがこれまで用いてきたゼオライトよりも疎水性が高いことが分かった。以上、Ag-USY-60はエチレン徐放に必要な条件、高い疎水性と強く吸着したエチレンの存在、を満たす有望材料であることが分かった。

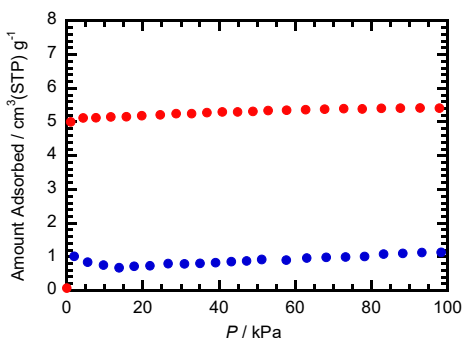


図 1. 298K における Ag-USY-60(赤)と Ag-USY-80(青)のエチレン差吸着等温線。

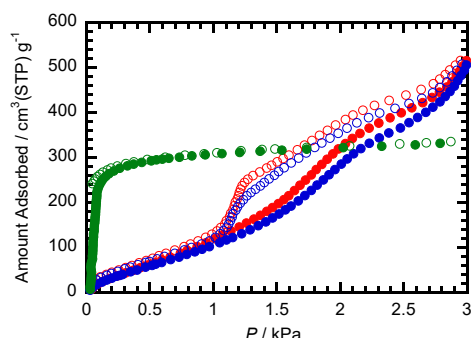


図 2. 298K における Ag-USY-60(赤)、Ag-USY-80(青)および Ag-X(緑)の水吸脱着等温線(●:吸着、○:脱着)。

安価な天然ゼオライト(仁木産天然ゼオライト)を用いた銀ゼオライトの合成とエチレンと水吸着実験を行った。銀ゼオライト(合成)と全く同じ条件で天然ゼオライトから銀ゼオライトを調整した。以後、天然ゼオライトから調整された銀ゼオライトを銀ゼオライト(天然)と表記する。得られた銀ゼオライト(天然)のエチレン吸着実験を行った結果、

(別紙1)

銀ゼオライト（天然）は原料の天然ゼオライトよりも Ag^+ イオンと強く吸着しているエチレン量が多いことが分かった。次に疎水化の確認を行うために、水吸脱着実験を行った。天然ゼオライトおよび銀ゼオライト（天然）とともに親水性の銀ゼオライト（合成）と同様の低湿度における水の大量吸着を示した。以上の結果から、天然ゼオライトを用いても銀イオンの導入及びエチレンの強吸着が可能であること、用いた天然ゼオライトは親水性であることが分かった。

合成ゼオライトから調整した銀ゼオライト（以下、銀ゼオライト（合成）と表記）の疎水化を検討した。疎水性ポリマーと銀ゼオライト（合成）の複合体を合成し、そのエチレンと水吸着実験を行った。複合体は銀ゼオライト（合成）そのものと比較して同程度の飽和エチレン吸着量を示したが、低圧領域での吸着量が銀ゼオライト（合成）よりも低くなった。また、複合体の飽和水吸着量は銀ゼオライト（合成）そのものよりも3割ほど低くなった。以上の結果から、複合体において疎水性ポリマーが銀ゼオライト（合成）粒子表面を覆っていること、それによって疎水性が向上していることが分かった。

② 青果を用いた発芽抑制の簡易検討

西洋なしの収穫時期である9月に銀ゼオライトを用いた追熟実験を行った（図3）。西洋なしが入ったパックにエチレンを吸着させたゼオライトから作製された徐放ユニットを入れ、定期的に西洋なしの硬度、糖度、エチレングス濃度、糖成分を調べた。また、比較実験としてエチレングスを注入したパック、西洋なしのみのパックを用いた実験も行った。西洋なしの硬度、糖度、エチレングス濃度、糖成分を調べた結果、“未熟西洋なし+エチレン徐放固体材料を含むパック”において、11日後の西洋ナシ中のグルコース、フルクトース、ソルビトール含有量が他のパック（“未熟西洋なしのみを含むパック”、“未熟西洋ナシ+エチレングスを含むパック”）の西洋なしよりも相対的に多く、エチレン徐放が追熟過程に影響を及ぼすことが分かった。



図3. 実験に用いた西洋なし。

徐放ユニットの改良を行った。これまでは試験管に銀ゼオライトと脱水材を層になるように加えた徐放ユニットを実験に用いていたが、より扱いやすいアルミパックに銀ゼオライトと脱水材の粉末を封入した徐放ユニットを新たに作製した。

ジャガイモの発芽抑制実験を行った。市販のPパックに、ジャガイモと徐放ユニットを同

(別紙1)

封し、30日後のジャガイモの発芽箇所を面積を計算した。また、コントロール実験として、ジャガイモのみを入れたPパック、ジャガイモとエチレングスを同封したPパックについても30日後の発芽箇所を面積を調べた。ジャガイモのみを入れたPパックにおける発芽箇所面積を100としたときの相対値(%)を計算したところ、ジャガイモとエチレングスを同封したPパックに関しては100%以上の値を示し、発芽抑制効果は全く観測されなかった。この実験中にエチレン濃度を測定したところ、7日後にはPパック内のエチレン濃度はほぼゼロになることが分かった。一方で、完全混合型ユニットを同封したPパックについて、図4のように明確な発芽抑制効果が観測され、発芽箇所面積の相対値は28%であった。以上、改良した徐放ユニットを用いて、ジャガイモの発芽を抑制することに成功した。



図 4. コントロール実験（左）と徐放ユニットを同封した実験（右）における 30 日後のジャガイモの発芽状況

(3) 成果を公表している研究室ホームページ上のURL

(<https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/study.html>)

(4) JKA補助事業バナーを表示している研究室ホームページ上のURL

(<https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/index.html>)

4 事業実施に関して特許権、実用新案権等を申請又は取得したときはその内容

エチレングス徐放固体材料、特願2023-27529（出願日：2023.2.24）、発明者：野呂真一郎、出願人：国立大学法人北海道大学、内容：長期間にわたって植物ホルモンの一つであるエチレングスを徐放することが可能なエチレングス徐放固体材料の提供

5 今後予想される効果

(別紙1)

本研究では、植物ホルモンであるエチレンを長期間放出可能なエチレンガス徐放固体材料を合成し、それを用いて徐放ユニットの作製、西洋なしの追熟およびジャガイモの発芽抑制に効果があることが明らかとなった。今後は、エチレン徐放ユニットを用いた他の果物、野菜の生長促進、抑制への応用が期待できる。さらに、エチレン以外の分子を徐放できるユニットを用いた芳香剤や忌避剤の長期間放出など他分野への展開も可能である。

6 その他

該当なし