

総説

MA 包装の技術基礎と最近の進展

椎 名 武 夫*

Technical Basis and Recent Progress in Modified Atmosphere Packaging

Takeo SHIINA*

MA 包装について、技術的、基礎的事項を解説するとともに、最近の進展を報告した。具体的には、MA 包装の定義、MA 包装の対象食品、青果物の特性：呼吸、青果物の適正保存ガス組成、呼吸速度に影響を及ぼす因子、MA 包装の効果、ガス組成制御の基礎理論、MA 包装内のガス組成変化の予測、MA 包装における設計ガス組成、包材の種類と O₂、CO₂ の組合せ、温度がガス組成に及ぼす影響、温度変動と MA 包装設計、ガス組成以外の制御、最近の研究動向と MA 包装の展望、等について論じた。

Technical basis and recent progress in modified atmosphere packaging (MAP) were presented. Topics of MAP definition, commodities to be packaged by MAP, respiratory behavior and factors affecting the respiration rate of fresh fruits and vegetables, recommended storage atmospheres, effects of MAP on the quality preservation of fresh fruits and vegetables, theoretical and technical basics for designing the MAP, prediction method for gas concentration profile during storage under MAP, effects of packaging materials and temperature on the gas composition (O₂ and CO₂) in MAP, effects of temperature fluctuation on the gas composition, new technical improvement with the additional control factors other than gas composition, and recent research progresses were covered in this review.

キーワード： MA 包装、包装設計法、シミュレーションモデル、呼吸特性、ガス通過特性

Keywords： Modified Atmosphere Packaging, Design Method, Simulation Model, Respiration Property, Gas Transport Property

1. はじめに

Modified Atmosphere Packaging (MA 包装) については、日本包装学会誌 17

巻 3 号に「MA 包装に関する研究の最新動向」として、MA 包装の歴史、ガス移動モデル、呼吸速度モデル等に焦点を当

* 千葉大学 大学院園芸学研究科 (〒271-8510 千葉県松戸市松戸 648)

Graduate School of Horticulture, Chiba University, Matsudo 648, Matsudo, Chiba 271-8510, Japan,
TEL:047-308-8847, FAX: 047-308-8847, Email:shiina@chiba-u.jp

てて報告した（以下、前報）¹⁾。本稿では、MA 包装について、技術的、基礎的事項を解説するとともに、最近の進展を報告する。

なお本稿は、日本包装学会誌編集委員会が企画している総説シリーズの最初ということで依頼があり、執筆したものである。今後、年間 2 編の総説を掲載する予定とのことであり、期待して頂きたい。

2. MA 包装とは

2.1 MA 包装の定義

前報にも記載したが、MA 包装は、“包装内を被包装食品の品質保持に適したガス組成に制御する方法”と定義できる。

なお最近では、Modified Atmosphere and Modified Humidity (MA/MH) Packaging という表現もなされており、湿度制御に着目した研究開発、実用化例も増えている。一方で、Atmosphere に水蒸気を含むと考えれば、あえて MHP を用いることなく、“包装内を被包装食品の品質保持に適したガス組成（気体組成と湿度）に制御する方法”とすることもできる。なお、最近の機能性包装に関わる事項については、国際標準化機構（International Organization for Standardization、ISO）（語順が異なるがギリシャ語の *isos* にちなんで、ISO が短縮名とされた）の包装を扱う技術委員会（Technical Committee）TC 122 内の WG 5 において、関連用語の定義が進められる予定である。

2.2 MA 包装の対象食品

MA 包装で対象とする食品は、野菜と果実（青果物）、一次加工青果物（Fresh-cut）、花き、畜肉・畜肉加工品、水産物・水産物加工品、パン類、調理済み食品など多岐にわたるが、本稿では、包装後も生命活動を維持する青果物および Fresh-cut を対象とする。そのため、畜肉に関しては McMillin²⁾などの総説を、MA 包装における微生物関連事項に関しては Farber³⁾、Caleb et al.⁴⁾などの総説を、MA 包装全般については Blakistone 編⁵⁾、Han 編（2005⁶⁾、2013⁷⁾）などの書籍を、それぞれ参照されたい。

ところで、前報にも記載したが、Blakistone⁸⁾は、MA 包装を、“包装内から空気を取り去り、単一または混合ガスで置換する包装形態である”と定義しており、最近の McMillin の総説²⁾においても、これと同じ定義が見られる。被包装物として畜肉・畜肉加工品が想定されている場合に、この定義が用いられていると思われる（ただし、Zhang et al.⁹⁾のような例外もある）。

2.3 青果物の特性：呼吸

青果物は、植物の一個体、あるいは器官（単一／複数）であり、収穫後も生命活動を維持している。収穫された後の青果物の生命活動として最も分かりやすいのが、塊茎からの萌芽（バレイショなど）、発根（ニンニクなど）、花茎が伸びだす抽

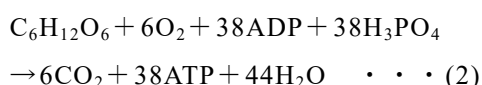
苔(キャベツなど)、開花(ナバナなど)、伸長(アスパラガスなど)、花落ち部に近い種子の肥大による尻太り(キュウリなど)などの形態的变化であるが、生理活動を端的に示すものとして、呼吸がある。

呼吸は、植物としての生育時に光エネルギーを用いる光合成によって水と二酸化炭素から得られた有機物(およびその代謝産物)を基質として、化学エネルギーを得る反応である。十分な酸素がある条件での呼吸は有気(好気)呼吸と呼ばれ、グルコースを基質として用いる場合の反応式は、次式で示される。



ここで、E は生成するエネルギーで、生化学反応に使用されるアデノシン三リン酸(ATP)である。生成するATPのモル数は、反応のとらえ方によって異なるが、古典的解釈では38とされる。なお最近では、反応に即した形で、式(1)の左右両方に $6\text{H}_2\text{O}$ を追加した形が一般的となっている。

ところで、式(1)をATPの生産に着目して示す場合、左辺には前駆物質であるアデノシン二リン酸(ADP)と H_3PO_4 を38モル、右辺にはATPと H_2O を38モル、それぞれ追加記載した、式(2)とする必要がある。



呼吸基質としては、糖のほか有機酸、脂質、タンパク質等が利用される。呼吸

基質によって O_2 消費速度 Q_o に対する CO_2 排出速度 Q_c の比(Q_c/Q_o)、すなわち呼吸商 R_Q は異なるが、グルコースを基質とする場合、 R_Q は1.0である。

また、式(1)、(2)から明らかであるが、単位時間当たりの呼吸量(呼吸速度)と、基質(式(1)、(2)ではグルコース)の分解速度が比例関係にある。したがって、呼吸速度が大きい場合、呼吸基質の消費速度が大きくなり、青果物中の成分減少(損耗)が早まる。

ところで、酸素が極端に少ない嫌気的条件下での呼吸は、無気(嫌気)呼吸(発酵)と呼ばれ、エタノールを生成するアルコール発酵と、乳酸を生成する乳酸発酵とがある。アルコール発酵では、 O_2 を消費せずに CO_2 を生じることから、 R_Q は、無限大となる(ただし、MA包装では酸素の流入・消費がゼロにはならないため、有限の値をとると考えられる)。

上記の2種類の発酵は、グルコース1モル当たり2モルのATPしか生成せず、有気呼吸のそれが38モルであることを考えると、非効率的な代謝である。逆に言うと、光合成を行う生物の出現によって地球上に酸素が蓄積し、酸素を使用した有気呼吸が可能となったことで、代謝における生物のエネルギー効率が劇的に増大したといえる。

2.4 青果物の適正保存ガス組成

青果物の適正保存条件は、低温、高湿

度、低 O_2 ・高 CO_2 条件などであり、青果物の種類ごとに適切な CA 貯蔵 (Controlled Atmosphere Storage) 条件 (Kader¹⁰⁾ ;

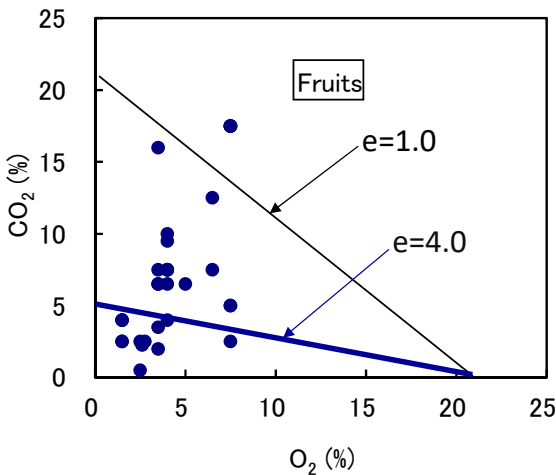


図1 果実の適正保存ガス組成
(e はガス通過の選択性で詳細は本文参照。)

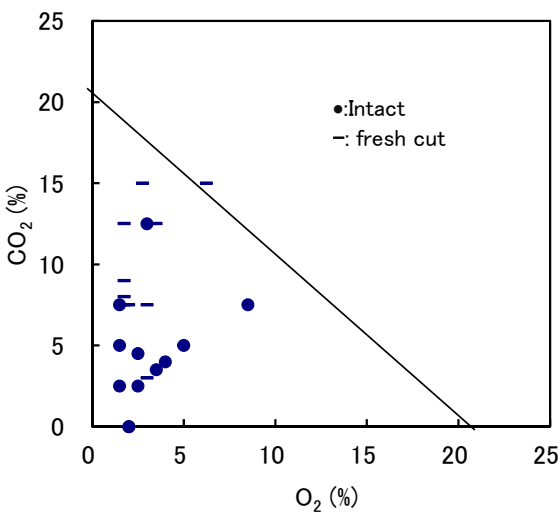


図2 野菜の適正保存ガス組成¹⁴⁾
(●はホール、—はフレッシュカット)

Kupferman¹¹⁾; Saltveit¹²⁾と、CA 貯蔵による貯蔵可能期間が整理されている¹³⁾。これらの報告のうち、文献 10)、11)、12) のデータをもとに、青果物の適正保存ガス組成を図1、図2¹⁴⁾ に示した。

2.5 呼吸速度に影響を及ぼす因子

青果物の呼吸速度に影響を及ぼす要因としては、品種、栽培条件、栽培・収穫時期、収穫熟度などの産物側の因子に加えて、温度、湿度、ガス組成、振動衝撃などの環境因子がある。ここでは、MA 包装設計において特に重要である、温度とガス組成の影響について簡単に述べる。

温度が呼吸速度 Q に及ぼす影響については、Gore 式あるいは Arrhenius 式による近似が試みられている。USDA ハンドブック 66¹⁵⁾ に掲載されている各温度 (t (°C)) における呼吸速度を用いて、Gore 式 ($Q = a \times 10^{(b t)}$) への回帰分析により得られた定数 a 、 b および、呼吸の温度係数 Q_{10} (温度が 10°C 上昇することによって呼吸速度が何倍になるかを示す指数) を算出した結果が報告されている^{16, 17)}。 Q_{10} は、Gore 式に基づき、 $10^{(b \cdot 10)}$ から得られる。蛇足ではあるが、Microsoft Excel 等を利用して、呼吸速度の温度依存性を温度の指数関数として回帰分析する場合、 $Q = a \exp(b' t)$ とすると、 $b =$

$b' \log_{10}(e)$ から定数 b を求めることができる。図3に、定数 a 、 b の散布図を示す。

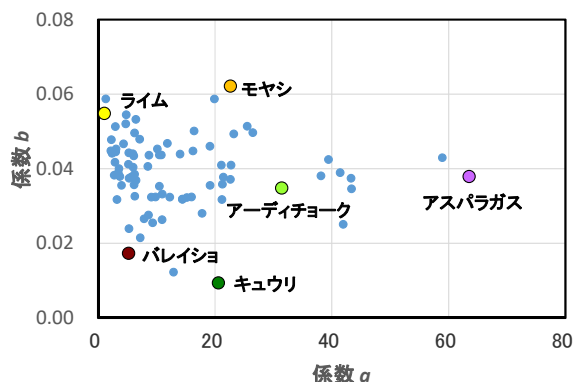


図3 Gore 式の係数 a 、 b の2次元分布

定数 a については、最大がアスパラガスの 63.5 で、最小がライムの 1.1 であった。一方、定数 b については、最大がモヤシの 0.0622 で、最小がキュウリの 0.0094 であった。これより、 Q_{10} が 1.24 から 4.19 の範囲にあること、また、多くの青果物で 2.0～3.0 におさまることがわかった。

Robinson¹⁸⁾は、低 O_2 濃度 (3%) 条件と温度が呼吸速度に及ぼす影響について報告しており、その概要および温度が呼吸抑制に及ぼす影響を二次式で近似した結果が報告されている¹⁷⁾。それによると、ほとんどの青果物で、温度が高いほど、低 O_2 による呼吸の抑制程度が大きい。

O_2 、 CO_2 濃度と温度が青果物の呼吸速度に及ぼす影響のモデルについては、後述する。

2.6 MA 包装の効果

青果物は、萎凋 (萎れ)、変色 (黄化、褐変など)、軟化/硬化、す入り、形状変化 (屈曲、伸長など)、成分変化 (食味、栄養、風味に関わる成分)、食感低下、異臭の発生、開花、物理的損傷 (オセ、スレなど)、カビや腐敗の発生などの品質変化を生じ、商品価値や利用価値が低下する¹⁹⁾。品質変化に影響を及ぼす環境因子には、温度、湿度、ガス組成などがある。ガス組成制御による品質保持手段の一つである MA 包装を施すことにより、これらの品質変化が抑制される (ただし、一般的には、物理的損傷、カビや腐敗の発生などに対する直接的抑制効果は認められない)。

3. MA 包装設計の基礎

青果物の MA 包装は、被包装青果物の呼吸特性と包装資材のガス通過特性 (均質フィルムのガス透過と、開口からのガスの相互拡散に基づくガス移動の両者を含む) を利用して、包装内に適正保存ガス組成 (またはそれに近似する条件) を作り出す方法である。図4に、青果物の MA 包装におけるガス移動モデルを示す²⁰⁾。

なお、ガスバリア性の高いフィルムを用いて、包装内に品質保持に適した相当程度の気体を充填することで、流通期間において、呼吸によるガス組成の変化を品質保持に大きな影響を与えない範囲で

制御する、いわゆる「食い切り型」の包装が利用されているが、本稿では、上記の通り、平衡型の MA 包装を対象とする。

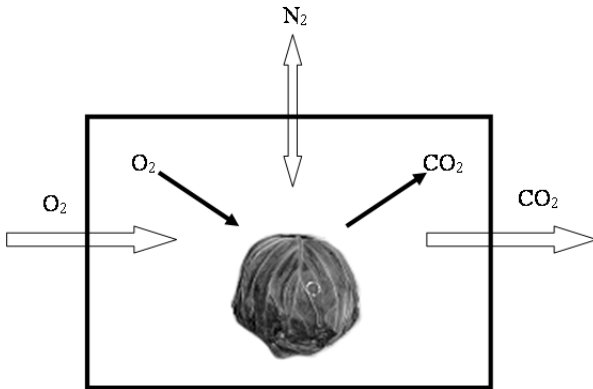


図4 青果物 MA 包装の物質移動モデル²⁰⁾

3.1 ガス組成制御の基礎理論

包装内に一定のガス組成環境を作り出す MA 包装 (Equilibrium Modified Atmosphere Packaging, EMAP) (平衡 MA 包装) においては、下記の条件が満足される必要がある。

$$\text{O}_2 \text{ 消費速度} = \text{包装への O}_2 \text{ 流入速度} \quad \dots (3)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 生成速度} = \text{包装からの CO}_2 \text{ 流出速度} \quad \dots (4)$$

すなわち、平衡 MA 包装のためには、対象とする青果物の O_2 消費速度、 CO_2 生成速度、および平衡時の O_2 、 CO_2 濃度に応じた、ガスの通過特性を有する包装資材を用いる必要がある。想定する包装形態において MA 包材に必要なガス通過特性を求めることが MA 包装設計である。これは、式(3)、式(4)を、関係するパラメ

ータで置き換えて、その式を解くことで可能となる。

具体的には、ある温度における、所定 (平衡) の O_2 濃度 O_{eq} (%)、 CO_2 濃度 C_{eq} (%) での対象青果物の O_2 消費速度を Q_{Oeq} ($\text{ml}/(\text{kg} \cdot \text{h})$)、 CO_2 生成速度を Q_{Ceq} ($\text{ml}/(\text{kg} \cdot \text{h})$)、必要な O_2 通過特性を T_0 ($\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})$)、 CO_2 通過特性を T_C ($\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})$)、被包装青果物の質量を M (kg)、包材のガス通過表面積を A (m^2) とすると、式(3)、式(4)にこれらのパラメータを代入することで、式(5)、式(6)が得られる。

$$\text{Q}_{\text{Oeq}} \times \text{M} = \text{T}_0 / 24 \times \text{A} \times (21 - \text{O}_{\text{eq}}) / 100 \quad \dots (5)$$

$$\text{Q}_{\text{Ceq}} \times \text{M} = \text{T}_\text{C} / 24 \times \text{A} \times (\text{C}_{\text{eq}} - 0.04) / 100 \quad \dots (6)$$

さらに、式(5)、式(6)を変形することで、 T_0 、 T_C を求める式が、下記の通り導出される。

$$\text{T}_0 = 2.4 \times 10^3 \times \text{Q}_{\text{Oeq}} \times \text{M} / \text{A} (21 - \text{O}_{\text{eq}}) \quad \dots (7)$$

$$\text{T}_\text{C} = 2.4 \times 10^3 \times \text{Q}_{\text{Ceq}} \times \text{M} / \text{A} (\text{C}_{\text{eq}} - 0.04) \quad \dots (8)$$

すなわち、想定する温度における上記式のパラメータ O_{eq} 、 C_{eq} 、 Q_{Oeq} 、 Q_{Ceq} を把握し、包材の表面積を指定することで、必要なガス通過特性の決定、すなわち、MA 包装設計が可能となる。

ところで、包装時のヘッドスペースを空気とする受動的な MA 包装 (Passive MAP) の場合には、 O_{eq} 、 C_{eq} に到達する

までには、当然ながら O_2 、 CO_2 濃度の変化を伴う。しかし、平衡時のみを考慮する MA 包装設計においては、上記の議論で設計が完結する。

一方、MA 包装内のガス濃度変化を解析するためには、呼吸速度がガス濃度依存性をもつことから、空気組成から O_{eq} 、 C_{eq} に至るまでの全てのガス組成における呼吸速度 (Q_O 、 Q_C) の値が必要となる。そのため、 O_2 、 CO_2 濃度と Q_O 、 Q_C との関係を、酵素反応速度式 Michaelis-Menten 式に基づいて、式(9)のようにモデル化することが提案され²¹⁾、その後、多くの青果物について温度の影響も含む呼吸速度モデルが提唱されている(関係の論文については、前報を参照されたい)。

$$R = R_{\max}[O_2] / (K_m + (1 + [CO_2]/K_i)[O_2]) \quad \dots (9)$$

ここで、 R は呼吸速度 ($mg/(kg \cdot h)$)、 $R_{\max}$ は最大呼吸速度 ($mg/(kg \cdot h)$)、 K_i は抑制係数(%)、 $[O_2]$ は O_2 濃度(%)、 $[CO_2]$ は CO_2 濃度(%)である。

なお、温度の影響に関しては、後述するガス透過係数の温度依存性を表す Arrhenius 式(式(10))と同様のモデル式となる。

3.2 MA 包装内のガス組成変化の予測

MA 包装内のガス組成は、青果物による O_2 の吸収と CO_2 の排出、包材を通してのガスの通過という物質移動が原因となって変化する。この MA 包装における

物質移動現象は、連立微分方程式を用いて記述でき、連立微分方程式の解法である Runge-Kutta 法などによるパーソナルコンピュータ(PC)を用いた数値解析が可能である²⁰⁾。なお、前報でも触れたが、椎名ら²⁰⁾では、呼吸速度の気体組成依存性および包装フィルムのガス透過性の温度依存性の点で不完全なシミュレーションであったが、その後の MA 包装に関する世界的な研究の進展により、シミュレーション技術はほぼ確立されている。

このように、MA 包装における物質移動現象とその結果として生じる包装内のガス組成変化については、PC を用いて比較的簡単に数値解析できることから、このシミュレーション手法を MA 包装設計に生かすことができる。すなわち、被包装青果物の呼吸速度が予め分かっている場合、ある包装を施した後の包装内のガス組成変化をシミュレーションにより予測できるため、それが期待した条件かどうかで、設定した包装条件が適切かどうかを、実験(実包試験)を行うことなく評価できる。また、青果物の包装量、包材の種類、包材の表面積、保存温度などを変えた場合について、PC で数値解析を行うことでガス組成変化を予測できるため、実験を省略することができる。さらに、ガス組成の変化(平衡ガス濃度への到達まで)の遅速は包装時のヘッドスペース量にも依存するが、平衡濃度に至るまでに要する時間から、ヘッドスペースガス

量の適否判定なども可能である。

ところで、包装時にガス置換を行う能動的な MA 包装 (Active MAP) (海外では広く利用されているが、国内では Fresh-cut の一部で利用されている) においては、置換ガスの濃度が所定 (平衡) の O_2 濃度 O_{eq} (%)、 CO_2 濃度 C_{eq} (%) であれば、濃度変動はほとんど生じないため、ガス濃度予測は基本的には不要である。ただし、空気組成におかれていた青果物の呼吸速度の O_{eq} 、 C_{eq} での呼吸速度への移行速度が小さい (応答性が悪く、呼吸抑制に時間がかかる) 場合には、一時的に O_2 濃度が O_{eq} (%) より低下し、 CO_2 濃度が C_{eq} (%) より上昇する。また、置換ガス濃度が O_{eq} 、 C_{eq} と異なる場合も、変動幅は小さいものの、Passive MAP の場合と同様の濃度変化が生じる。Active MAP におけるこのような現象の解明にも、シミュレーション手法の利用が可能である。なお、MA ガス環境への呼吸速度の応答の時間プロファイルに関する十分な情報がないため詳細な予測は難しいが、青果物内部のガス濃度分布が小さい場合には、短時間の現象であるため重要度は高くないと考えられる。

3.3 MA 包装における設計ガス組成

図1、図2に示したように、果実と野菜の O_2 、 CO_2 濃度の適正条件が解明されている。しかし、同じ青果物であっても、ホールとカットの違い (図2の Intact と

Fresh-cut)、保存温度の違い、品種の違い、収穫熟度の違いなどにより、最適ガス条件が若干異なる。それぞれの最適なガス組成を忠実に実現できることが理想的ではあるが、現状では図1、図2に示すような広範なガス組成を作り出すことができる包装資材は存在せず、これに近似した平衡ガス組成を目指すことが現実的な対応となる。

3.4 包材の種類と O_2 、 CO_2 の組合せ

均質フィルムにおけるガスの通過特性は、ガス透過 (特性) と呼ばれる。ガス透過における注目ガスの高濃度側から低濃度側への移動は、①高濃度側フィルム表面へのガスの吸着と溶解、②フィルム内の分子拡散、③低濃度側フィルム表面での脱着、によって説明される (例えば、仲川²²⁾)。一方、微細孔フィルムなどの開口部からのガスの通過は、開口部におけるガスの相互拡散によって生じる²³⁾。

このように、均質フィルムと微細孔フィルムでは、ガス移動の形式が異なるため、両者のガス通過特性に差が生じる。ガス移動形式の違いによるガス通過特性の主用な相違点は、①ガス種によるガス通過速度の違い、②ガス通過特性の温度依存性、の2つである²³⁾。

前者の相違が起因して、包材の種類が異なると、MA 包装内に作り出されるガス組成、すなわち O_2 と CO_2 の組み合わせが異なるという現象が生じる。

図1には、呼吸商 R_Q が 1.0 の場合について、ガス通過の選択性 e (T_c/T_o) が 1.0 と 4.0 のときに達成される O_2 、 CO_2 濃度の組合せが直線で示されている。

ここで、開口からのガス通過が支配的である包材を用いて、空気をヘッドスペースとして MA 包装した場合について、 O_2 、 CO_2 の組み合わせを考える。空気に対する相互拡散係数は、 CO_2 で O_2 、 N_2 のそれよりも小さいが、通常、MA 包装内の O_2 と CO_2 の合計値は空気のそれ(約 21%) とほぼ等しく、ガス通過の選択性はないと考えられる ($e=1.0$)²³⁾。すなわち MA 包装後、 O_2 、 CO_2 の濃度は、図1の $e=1.0$ の線上を、右下 (O_2 : 21%、 CO_2 : 0.04%) から左上方向に移動する。そして、設計が適切であれば、平衡濃度 (O_{eq} 、 C_{eq}) で停止する。

一方、均質フィルムのうちポリオレフィン系の場合には、 O_2 ガス透過度に対する CO_2 ガス透過度の比が 3～5 の範囲にある²⁴⁾。仮に $e=4.0$ とすると、空気をヘッドスペースとして MA 包装した場合、図1の $e=4.0$ の線上を、右下 (O_2 : 21%、 CO_2 : 0.04%) から左上 (O_2 : 0%、 CO_2 : 5.25%) の方向に移動し、設計が適切であれば、平衡濃度 (O_{eq} 、 C_{eq}) で停止する。

このように、2 種類の包材では、達成できるガス組成の組合せが異なる。

3.5 温度がガス組成に及ぼす影響

ガス移動形式の違いによって生じるもう一つの相違点は、ガス通過の温度依存性である。

均質フィルムにおけるガス透過度 K ($ml/(m^2 \cdot d \cdot atm)$) を支配するガス透過係数 P ($ml \cdot mm/(m^2 \cdot d \cdot atm)$) の温度依存性については、式(10)のように Arrhenius 型のモデル化が行われている。

$$P = P_0 \exp (-E/R \theta) \quad \cdots (10)$$

ここで、 P_0 は頻度因子 ($ml \cdot mm/(m^2 \cdot d \cdot atm)$)、 E は見かけの活性化エネルギー (J/mol)、 R は気体定数 ($J/(mol \cdot K)$)、 θ は温度 (K) である。

温度差が $10^\circ C$ におけるガス透過係数の比率を、ガス透過係数の温度係数 P_{10} と定義すると、 P_{10} は、式(10)の E と、2 つの温度 θ_1 、 θ_2 ($\theta_2 - \theta_1 = 10$) によって決定され、次式で示される。

$$P_{10} = \exp (10 E/(R \theta_1 \theta_2)) \quad \cdots (11)$$

Hasbullah et al.²⁵⁾は、 $8 \sim 26^\circ C$ の温度範囲で自作装置を用いて測定した結果から O_2 、 CO_2 、 N_2 のそれぞれについて E を算出し、ポリエチレンで順に 20,700、25,200、15,500、ポリプロピレンで順に 14,000、29,400、5,700 であったと報告している。そこで、式(10)から各ガスの $10^\circ C$ と $20^\circ C$ の P_{10} を求めると、ポリエチレンで順に 1.35、1.44、1.25、ポリプロピレンで順に 1.22、1.53、1.09 となる。

ところで、均質フィルムにおけるガス透過度 K とガス透過係数 P との間にはフ

イルムの厚さを x (mm) とすると、 $K = P/x$ 、の関係があり、ガス透過係数の温度係数 P_{10} とガス透過度の温度係数 K_{10} は同じ値となる。

太田らの報告²⁴⁾によれば、各種フィルムの 20°C と 30°C におけるエチレンガスの透過度を簡易法と Lyssy 法で測定したところ、ガス透過度は両方法で同等の値を示した。また、 K_{10} は、Hasbullah et al.²⁵⁾ の値より大きい、1.8 程度であった。

Yam²⁶⁾は、プラスチックフィルムのガス透過係数の温度依存性のアレニウス式による回帰分析について報告しており、その中で、本稿で定義した P_{10} ($=K_{10}$) は、大雑把にいうと 2.0 であるとしている。太田らの報告²⁴⁾も、この値に近い。そこで、 $P_{10}=K_{10}=2.0$ を与える E を求めると、約 50,000 が得られる (表 1)。

表 1 には、0 と 10°C 、10 と 20°C 、20 と 30°C 、30 と 40°C の温度間で得られる P_{10} ($=K_{10}$) の値、すなわち見かけの活性化エネルギー E が P_{10} ($=K_{10}$) に及ぼす影響を示した。なお、表 1 では、文献 25) の E の最小値から呼吸の温度係数 Q_{10} が 4.0 となる範囲をカバーするため、

E を 5,000～98,500 の範囲で変化させたときの結果を示す。

一方、開口部からのガス通過の温度依存性については、ガス通過特性を支配するガスの相互拡散係数の温度係数 D_{10}

(温度差が 10°C における拡散係数の比率) として示すことができるが、青果物の MA 包装で対象とするガスの、空気に対する相互拡散係数の D_{10} は、1.1 よりも小さく、表 1 の E が 5,000 程度のときの P_{10} ($=K_{10}$) に相当する^{23, 27, 28)}。

堀田・名和²⁹⁾は、MA 包材によるガス通過の温度依存性の相違が、包装内のガス組成変化のダイナミクスに及ぼす影響について報告している。それによると、カイワレダイコンの MA 包装において、包装周囲の温度を周期的に変化させた場合 (下限 10°C 、上限 30°C のサイクル)、包装内のガス組成変動に及ぼす影響は、均質フィルムを用いた場合と微細孔フィルムを用いた場合とは異なり、微細孔フィルムでガス濃度変化が顕著であった。この結果は、青果物の呼吸速度の温度係数 Q_{10} と、包材のガス通過の温度係数 (K_{10} あるいは、 D_{10}) との違いが原因であると解釈できる。

以上のことから、均質フィルムと微細孔フィルムなどの開口部からのガス通過が支配的な包材を比較すると、均質フィ

表 1 Arrhenius 式における見かけの活性化エネルギー E と P_{10} ($=K_{10}$) との関係

θ_1 (K)	θ_2 (K)	$P_2/P_1 = P_{10} = K_{10}$					
		E (J/mol)					
		5,000	10,000	15,000	29,000	50,000	98,500
273.15	283.15	1.081	1.168	1.263	1.570	2.176	4.627
283.15	293.15	1.075	1.156	1.243	1.522	2.064	4.167
293.15	303.15	1.070	1.145	1.225	1.481	1.967	3.793
303.15	313.15	1.065	1.135	1.209	1.444	1.884	3.483

ルムで温度変動の許容性が高いことがわかる。

3.6 温度変動とMA包装設計

2.5 に示したように、呼吸速度の温度依存性を示す Q_{10} は、ほぼ 2.0~3.0 の範囲にある。

均質フィルムの K_{10} が 2.0 (E が約 50,000) の場合、被包装青果物の呼吸速度の温度係数 Q_{10} が 2.0 であれば、温度が変化しても包装内のガス組成の平衡値は変化しないことになる。したがって、温度によって最適ガス組成が変化しなければ、単一の包装条件で全ての温度における最適 MA 包装が達成される。

一方、開口からのガス移動が支配的な包材においては、3.5 で示したように D_{10} が Q_{10} よりはるかに小さい値を示すことから、想定温度下で最適条件を達成できるような MA 包装設計を実施することが基本となる。しかしながら、場合によっては、温度変動の可能性を考慮して、想定温度よりも実際の温度が高くなっても青果物にガス障害(過剰な低 O_2 、高 CO_2)が発生しないような、安全側の設計を行う方法も想定される²⁸⁾。なお、均質フィルムを用いる MA 包装においても、 $K_{10} < Q_{10}$ (K_{10} が 2.0 よりも小さい、あるいは、 K_{10} が 2.0 であっても Q_{10} が 2.0 より大きいなどの条件) の場合、同じく安全側の設計を採用することが想定される。

図 5²⁸⁾に、ガス通過の温度係数が異なる

MA 包材を用いた場合について、温度が異なる場合に MA 包装条件 (ガス通過速度/呼吸速度 = M_b) に及ぼす影響を示す。 M_b が 1.0 の場合には適切な MA 条件となるが、大きいほど MA 効果が小さくなり、小さいほど嫌気状態となるリスクが大きくなる。

図 5 で、A、B、C は、包材の種類を示し、A が均質フィルムで P_{10} が 2.0 程度、B が開口からのガス移動が支配的な包材で D_{10} が 1.1 弱、C が青果物の呼吸の温度係数 Q_{10} と同じ温度係数を有する理想的な MA 包材である。包材 A、包材 B では (とくに包材 B において)、温度係数が Q_{10} より小さいため、高温側で MA 包装設計すると低温では MA 効果が小さくなり、低温側で設計すると高温ではガス通過が不足してガス障害を発生するリスクがある。このように、異なる温度での流

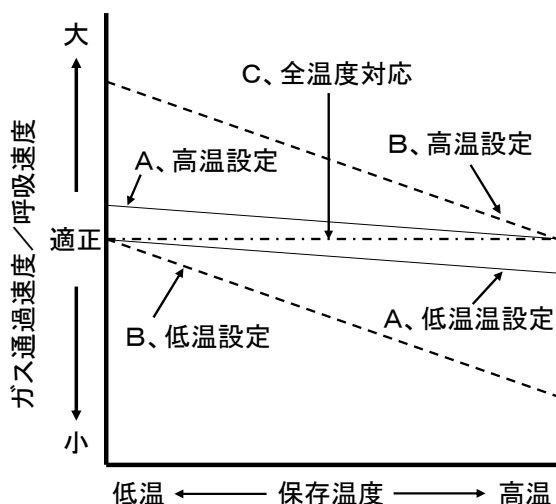


図 5 ガス通過の温度依存性の大小が異なる温度における MA 包装に及ぼす影響

通や、温度変動が想定される場合には、包材のガス通過特性の温度依存性を考慮した MA 包装設計が必要であることがわかる。

表 2 に、MA 包装設計に影響を及ぼす、ガス移動形式から見た包装資材の種類と、そのガス通過特性との関係を簡単に整理した。なお、包装 C は仮想の包材である。また、表には記載していないが、包材 A と B の両方の特性を併せ持つ包材 D が想定されるが、D の温度係数およびガスの選択性は、A と B の間の値となる²³⁾。

表 2 MA 包装資材の種類とガス通過特性

ガス通過特性	A(均質フィルム)	B(開口支配型)	C(理想型)
移動形式	ガス透過	ガスの相互拡散	不問
温度係数(K_{10} 、 D_{10})	2.0程度	1.07程度	Q_{10} と同じ
選択性 $e(\text{CO}_2/\text{O}_2)$	3～5程度	1.0に近似	包装青果物依存

4. ガス組成以外の制御

4.1 湿度制御とその包装資材

MA 包装における湿度制御 (MHP) 理論については、青果物の含水率を一定に維持することに着目した方法が提案されている^{30, 31)}。呼吸速度と初期含水率から水分蒸発速度を算出し、水分蒸発で生じる水蒸気が包装外に流出するという条件で、保存環境条件下 (温度、相対湿度) において必要となる水蒸気通過速度を算出する方法であるが、詳細については原著を参照されたい。

MHP の実用包装資材については、イス

ラエルで開発された Extend[®]などが知られる³²⁾。一方、国内における過湿防止 MA 包装資材の開発は遅れたが、2015 年に住友ベークライトによる結露防止フィルムの開発が報告された (2015 年 2 月 6 日版、日経産業新聞)。カンキツの長期貯蔵、国産農産物のリーファーコンテナによる輸出における利用などで、今後の普及が期待される。

4.2 微生物制御とその包装資材

通常の MA 包装においては、包装内が飽和湿度に近い条件となる。そのため、MA 包装内は、カビや細菌の増殖の好適条件となる。このような環境下では、有害微生物の増殖により被包装品に品質劣化を引き起こす可能性がある。そこで、微生物に直接作用して、その増殖を抑制する方法が期待される。

国内では、無機系 (銀ゼオライトなど)、あるいは有機系 (ヒノキチオール、アリルイソチオシアネート (AITC) など) の抗菌性物質をフィルムに練り込んだ抗菌フィルムが開発されている³³⁾。しかし、前者では接触面でしか効果を発現できないという問題が³³⁾、後者では抗菌性物質による匂いの問題がある。最近、揮発性で匂いの問題がない防カビ剤に関する研究の進展が報告されており³⁴⁾、実用化が大いに期待される。

上記以外に、植物由来の抗菌性物質として注目されているものの一つに、カワ

ラヨモギ抽出物であるカピリン製剤がある。青果物に塗布剤として利用することで、抗菌性、代謝抑制（呼吸速度、エチレン生成の抑制）、障害抑制、中晩柑果実の果皮の着色促進、などの効果が報告されている³⁵⁾。

一方、韓国ワサビと日本ワサビの抽出物のピロリ菌の殺菌効果を調べた報告によると、ワサビの葉には AITC 以外の殺菌効果を有する成分の存在が示唆されている³⁶⁾。

これらの資材が、MA 包装における副資材として利用され、品質保持、微生物制御機能等の向上に寄与することが期待される。

5. 最近の研究動向と MA 包装の展望

5.1 高酸素濃度の利用

ベリー類などの一部の青果物では、60%以上の高 O_2 条件が品質保持に有効であると報告されており⁹⁾、実用化のための検討も期待される。

5.2 高ガス透過性膜の利用

微細孔フィルムが開発された最も大きな要因としては、比較的ガス透過度の大きいポリオレフィン系のフィルム（低密度ポリエチレン：LDPE、延伸ポリプロピレン：OPP など）を用いても、青果物の MA 包装内を適切なガス組成に維持するが困難なことが挙げられる。

Zhang et al.⁹⁾は、新しい素材開発を背景

とした、高ガス透過性膜を包材の一部に用いることで包装内を適切なガス組成に制御することを可能とする包装について、Controlled Modified Atmosphere Packaging (CMAP) として報告している。適切な高ガス透過性のシリコン膜を用いることで必要なガス通過が確保され適切なガス組成制御が可能なこと、ガス通過の選択比がポリオレフィン系フィルムのそれに近いこと、などが報告されている。

5.3 嫌気条件における異臭発生の回避

極端な低 O_2 条件下では、無気呼吸によるエタノール、アセトアルデヒドの発生と、それによる異臭が問題であるが、この2つ以外の異臭成分の生成にも注意が必要であることが報告されている。

Dan et al.³⁷⁾は、極端な低 O_2 条件下において、アブラナ科野菜からの異臭発生について検討した結果をまとめている。それによると、極端な低 O_2 、高 CO_2 条件では細胞内の基質（S-メチル-L-システインスルホキシド）と酵素（C-S リアーゼ）の局在性が破壊され、メタンチオールが生成することが異臭発生の主要原因であるとしている。加えて、葉部と比べて花蕾部からの異臭成分の発生が顕著であり、キャベツなどの葉菜類に比べてブロッコリーにおいて、より問題が大きいと指摘している。

このように、極端な低 O_2 濃度条件を回避する MA 包装が望まれており、CMAP

や次項の包材の使用は、解決策となりうるものと考えられる。

5.4 温度変動に頑健な MA 包材

極端な低 O_2 条件となる原因の一つとして、温度変動があげられる。温度変動が避けられない条件下でも、無気呼吸の発生といった不都合を生じさせないよう、温度変化に感応してガス通過性が高まる包材、表 2 の包材 C の開発が期待される。

Landec 社で開発され、傘下の Apio 社で取り扱われている BreathWay[®]は、包材 C と類似した機能を温度スイッチとして持つ。すなわち、温度スイッチの働く温度域でガス通過特性の変化が、他の温度域より格段に大きく、ステップ的にガス通過特性が増大する³⁸⁾。

5.5 ガス組成の自律制御

青果物の種類によって適正な O_2 、 CO_2 の組合せがある程度明らかにされており、青果物ごとにその適正ガス条件を自動的に達成できる MA 包装資材の開発が期待される。設定 O_2 、 CO_2 からのズレに応じて、ガスの通過特性を自動的に変化させることができる、自律制御型包装資材の開発が、究極の MA 包装技術の開発ということになる。そのための第一歩として、例えば極端な低 O_2 条件となった場合に、ガス通過速度を自動的に増大することで、障害を回避できる包装資材の開発が期待される。

5.6 MA 包装における品質予測

Techavuthiporn et al.³⁹⁾は、ブロッコリーの重要な栄養成分であるアスコルビン酸（以下、AA）（ビタミン C）含量の変化を、呼吸速度から予測するモデルについて報告している。その中で、MA 包装におけるカットブロッコリーの AA の予測が行われており、実測値と予測値は良い一致を示したとしている。この報告のように、MA 包装に関して、ガス組成の予測からさらに一步進めて、被包装品の品質予測を可能とする技術開発が期待される。

6. おわりに

MA 包装に関する研究開発について日本包装学会としては、年次大会における研究発表、論文、総説、解説、用語等の日本包装学会誌への掲載に加えて、研究委員会の下で 1998 年より石谷孝佑氏を幹事として「青果物鮮度保持包装 (MAP) 研究会」を運営してきた。2017 年は MAP 研究会の設立からちょうど 20 年目に当たることから、設立当初の目的は達成されたと考え、今年度中の「研究例会」開催を機に、心機一転、新体制での再興も視野に入れながら発展的に解消する方向で検討中である。本稿は、MAP 研究会の活動を担った一人として、その活動成果の一つとして位置づけたい。

さて、MA 包装は、本稿で述べたように理論的にはほぼ完成の域に到達してい

ると言えるが、技術的には新たな研究開発の余地が多く残されていると考えられる。今後とも MA 包装の研究開発が推進され、発展し続け、さらに高度化し、広く普及することを期待したい。それによって、高品質な青果物の供給を通じた心身両面での豊かな食生活の実現と、フードロスの低減を通じた食料の安定供給に寄与することを願ってやまない。

＜引用文献＞

- 1) 椎名武夫、MA 包装に関する研究の最新動向、日本包装学会誌、17(3)、133-144 (2008)
- 2) Kenneth W. McMillin, Where is MAP Going? A review and future potential of modified atmosphere packaging for meat, Meat Science, 80, 43–65 (2008)
- 3) Farber, J.N., Harris, L.J., Parish, M.E., Beuchat, L.R., Suslow, T.V., Gorney, J.R., Garrett, E.H., Busta, F.F.: Microbiological Safety of Controlled and Modified Atmosphere Packaging of Fresh and Fresh-cut Produce, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2(S), 142-160 (2003)
- 4) Oluwafemi J. Caleb, Pramod V. Mahajan, Fahad Al-Julanda Al-Said, Umezuruike Linus Opara, Modified Atmosphere Packaging Technology of Fresh and Fresh-cut Produce and the Microbial Consequences—A Review, Food Bioprocess Technol, 6, 303–329 (2013)
- 5) Blakistone, B.A. edited, Principles and applications of modified atmosphere packaging of foods (2nd Ed.), Aspen Publishers, Inc, Maryland (1999)
- 6) Jung H. Han edited, Innovations in Food Packaging, Elsevier (2005)
- 7) Jung H. Han edited, Innovations in Food Packaging (2nd edition), Academic Press (2013)
- 8) Blakistone, B.A., Introduction, Principles and applications of modified atmosphere packaging of foods (2nd Ed.), Aspen Publishers, Inc, Maryland, pp1-13 (1999)
- 9) Min Zhang, Xiangyong Meng, Bhesh Bhandari, Zhongxiang Fang, Huizhi Chen, Recent Application of Modified Atmosphere Packaging (MAP) in Fresh and Fresh-Cut Foods, Food Reviews International, 31, 172–193 (2015)
- 10) Kader, A.A., A summary of CA requirements and recommendations for fruits other than apples and pears. In A. Kader, ed., Fruits Other Than Apples and Pears, CA'97 Proceedings, vol. 2, pp1-36. Postharvest Hort. Ser. no. 17, University of California, Davis, CA, 1997
- 11) Kupferman, E., Controlled atmosphere storage of apples. In E.J. Mitcham, ed.,

- Apples and Pears, CA'97 Proceedings, vol. 3, pp1-30. Postharvest Hort. Ser. no. 16, University of California, Davis, CA. 1997
- 12) Saltveit, M.E., A summary of CA and MA recommendations for harvested vegetables. In M.E. Saltveit, ed., Vegetables and Ornamentals, CA'97 Proceedings, vol. 4, pp98-117. Postharvest Hort. Ser. no. 18, University of California, Davis, CA, 1997
- 13) 農産物流通技術研究会、果実・野菜のCA貯蔵条件と貯蔵可能期間、農産物流通技術 2016、農産物流通技術研究会編、108 (2016)
- 14) Takeo Shiina, Yoshinori Hasegawa, Trends of Fresh-cut Vegetables in Japan, Acta Horticulturae. 746, 39-43 (2007)
- 15) R.E. Hardeburg, A.E. Watada, C. Y. Wang: The commercial storage of fruits, vegetables, and florist and nursery stocks, USDA Agriculture Handbook No.66 (1986)
- 16) Takeo Shiina, Logistics of fresh fruits and vegetables, Farming Japan, 37(5), 26-36 (2003)
- 17) 椎名武夫、食品の老化と鮮度の劣化、食品と劣化、光琳、pp205-257 (2003)
- 18) Robinson, J.E., Brown, K.M., Burton, W.G., Storage characteristics of some vegetables and soft fruits, Annals of Applied Biology, 81, 339 (1975)
- 19) 椎名武夫、業務用野菜の流通問題に関するアンケート調査結果の分析と考察、平成 10 年度業務用需要対応野菜安定供給推進指導事業報告書、社団法人日本施設園芸協会、171-195 (1999)
- 20) 椎名(小野寺)武夫・河野澄夫・岩元睦夫:シミュレーションモデルによるカット野菜包装における内部ガス組成の解析、園芸学会雑誌、56(4)、486-492 (1988)
- 21) Lee, D.S., P.E. Haggard, J. Lee, K.L. Yam, Model for fresh produce respiration in modified atmospheres based on principles of enzyme kinetics, J. Food Sci., 56(6), 1580-1585 (1991)
- 22) 仲川勤、高分子膜の気体透過性の意味と温度の影響、包装材料のバリア性の科学 (包装学基礎講座< 5 >)、日本包装学会、pp27-47 (2003)
- 23) Shiina, T., S. Sase, T. Ijiri, Modeling gas transport through non-hermetic packaging materials, ASAE Paper No.936510, Paper presented at the 1993 ASAE International Winter Meeting at Chicago, Illinois (1993)
- 24) 太田英明、與座宏一、中谷明雄、椎名武夫、井尻勉、石谷孝佑、市販鮮度保持フィルムのエチレン透過性とブロッコリーの鮮度保持、日本食品低温保蔵学会誌、17(3)、106-111 (1991)
- 25) Rokhani Hasbullah, Gardjito, Atjeng M. Syarief, Takayoshi Akinaga, Gas

- Permeability Characteristics of Plastic Films for Packaging of Fresh Produce, *Journal of The Society of Agricultural Structures, Japan* (農業施設), 31(2), 79-86 (2000)
(https://www.jstage.jst.go.jp/article/sasj/1971/31/2/31_2_79/_pdf) (2017 年 1 月 5 日)
- 26) Kit L. Yam, Gas permeation of packaging materials, *Encyclopedia of Packaging Technology* (Kit L. Yam Ed, 3rd Ed), WILEY, 551-555 (2009)
- 27) 椎名武夫、佐瀬勘紀、青果物の MA 包装に関する研究 (第 1 報) 各種包装形態におけるガス移動特性の解析、日本包装学会第 1 回年次大会、26-27 (1992)
- 28) 椎名武夫、青果物包装内のガス組成最適化のためのガス移動モデル、平成 6 年度 北海道農業研究センター試験研究成果情報 (1995)
(<http://www.naro.affrc.go.jp/project/results/laboratory/harc/1994/cryo94-27.html>) (2017 年 1 月 5 日)
- 29) 堀田博、名和義彦、簡易携帯式装置利用による密閉容器内ガス組成の自動循環測定システムの開発、平成 7 年度 食品試験研究成果情報、1996
(http://www.naro.affrc.go.jp/org/nfri/seika/seikah7/h7_seika_p26.html) (2017 年 1 月 5 日)
- 30) 椎名武夫、萩原昌司、六笠裕治、山内宏昭、青果物の MA 包装に関する研究 (第 3 報) 複数フィルムの組合せによるガス組成と湿度の最適化、日本包装学会第 7 回年次大会講演要旨集、46-47 (1997)
- 31) T. Shiina, H. Umehara, F. Miyatake, N. Nakamura, The Mechanism Controlling Maintenance of Produce Initial Water Content during Long-term Storage: Exemplification by Using Garlic Bulb, *Acta Horticulturae*, 682, 879-885 (2003)
- 32) Xtend®の Web ページ、StePack (<http://www.stepac.com/>) (2017 年 1 月 5 日)
- 33) 長谷川美典、MA 包装、農業技術大系 果樹編 共通技術 貯蔵・出荷・加工 貯蔵施設とその利用、農文協、追録第 16 号、2001
- 34) 住友ベークライト、カビの生育を抑制する技術を開発しています、
http://www.sumibe.co.jp/ww-attaches/pplus2014_2.pdf (2017 年 1 月 5 日)
- 35) 井上久雄、新しい研究「カラヨモギ抽出物による中晩柑の鮮度保持」、農流技研会報、304、9-12 (2015)
- 36) Il Shik Shina, Hideki Masuda, Kinac Naohide, Bactericidal activity of wasabi (*Wasabia japonica*) against *Helicobacter pylori*, *International Journal of Food Microbiology*, 94, 255-261 (2004)
- 37) Kazuhiro Dan, Masayasu Nagata, Ichiji Yamashita, Mechanism of Off-Flavor Production in Brassica Vegetables under

Anaerobic Conditions, JARQ, 33,
109-114 (1999)

- 38) BreathWay®ホームページ URL
(http://www.breatheway.com/overview/diagram_switch.aspx) (2017 年 1 月 5 日)
- 39) Chairat Techavuthiporn, Kohei Nakano,
Shigenori Maezawa, Prediction of
ascorbic acid content in broccoli using a
model equation of respiration,
Postharvest Biology and Technology 47,
373-381 (2008)

(原稿受付 2017 年 3 月 12日)