ブロッコリーの修整空気システムC A貯蔵†

山下市二*・小林恭一**

Modified Air System CA Storage of Broccoli

Ichiji YAMASHITA* and Kyoichi KOBAYASHI**

*National Research Institute of Vegetables, Ornamental Plants and Tea, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Ano-machi, Age-gun, Mie, 514-23

**Fukui Food Processing Research Institute, Maruoka-machi, Sakai-gun, Fukui, 910-02

Broccoli (*Brassica oleracea* L., Italica Group) was stored in the automatic Modified Air System CA (MASCA) storage chamber in order to assess the effect on the retention of broccoli quality and function of the auto-MASCA apparatus.

1) The auto-MASCA apparatus worked as designed and the atmosphere in the CA chamber was well controlled within the range between 2 and 4% for oxygen and 4 and 6% for carbon dioxide, respectively. 2) After 1 day storage, the rate of respiration of broccoli was reduced by approximately 1/2. The rate had decreased by 70% after 2 days of storage. 3) Color, chlorophyll and ascorbic acid content were retained better in broccoli stored under MASCA than in air. 4) The changes of amino acids were retarded by MASCA. 5) Undesirable odors and taste were not developed in the samples of MASCA storage.

The results obtained suggest that auto-MASCA is reliable as a CA storage facility.

(Received Jul. 31, 1992)

緒 言

筆者らは、これまでにP S A (Pressure Swing Adsorption)方式の窒素発生機を改良し、発生気体中の酸素濃度を制御できる装置(修整空気発生装置)を開発した¹⁾。また、修整空気発生装置をC A (Controlled Atmosphere)貯蔵に応用するための研究を行い^{2)~5)}、自動制御方式の修整空気システムC A (以下M A S C Aと記す)貯蔵方法を確立した⁶⁾。

今回、本装置の稼働状態と鮮度保持効果を評価するため、ブロッコリー(*Brassica oleracea* L., Italica Group)をM A S C A貯蔵し、同温度空気下貯蔵区を対照として品質変化を調査した。

実験材料および方法

1. 実験材料

実験に使用したブロッコリーの品種はグリエール(サカタ)で、収穫後下葉を切り落とし選別・出荷調製されたL級品である。収穫日に山武農業改良普及所で入手し、有孔ポリエチレン袋(開孔率0.25%)に包んで、10℃で1夜保存してから貯蔵実験に供した。

2. 実験方法

1) M A S C A貯蔵装置 M A S C A貯蔵装置は前報⁶⁾で開発した自動M A S C A貯蔵装置を使用した。

2) 貯蔵条件 ブロッコリー2.15Kg(9個体)を容量60 lの貯蔵庫に入れ、10℃で貯蔵した。環境ガス

†CA貯蔵の簡易化に関する研究(第7報)

Studies on Simple Controlled Atmosphere Storage (Part VII)

*農林水産省野菜・茶業試験場(〒514-23 三重県安芸郡安濃町大字草生360)

**福井県食品加工研究所(〒910-02 福井県坂井郡丸岡町坪ノ内1-1)

の制御目標は、酸素2～4％、二酸化炭素4～6％、修整空気の流量は4 l/minとした。

6日間のMASCA貯蔵の後、出庫して10℃空気下で貯蔵し、出庫後の品質変化の推移を調査した。対照区（普通冷蔵）は、上述の有孔ポリエチレン袋に包んで10℃で貯蔵し、適宜取り出して分析に供した。

3) 環境気体組成および呼吸量の測定 環境気体0.5mlをガスタイトシリンジで採取し、ガスクロマトグラフィーで測定した¹⁾。MASCA貯蔵中の呼吸量は、修整空気導入直後並びにその2時間後のチャンバー内の二酸化炭素濃度を測定して求めた。

4) 鮮度評価法 花蕾の色調は色差計で、クロロフィルはMackinney法⁷⁾で、アスコルビン酸と糖は高速液体クロマトグラフィーで、遊離アミノ酸は日立L-8500型アミノ酸自動分析計で測定した。また、エチレン、エタノール、アセトアルデヒドはガスクロマトグラフィー³⁾で分析した。

実験結果及び考察

1. 環境気体の制御

自動MASCAの環境気体制御方式として、次の2種類の方式が考えられる。

①酸素と二酸化炭素濃度を個別に制御する方式、即ち、呼吸作用によって庫内の酸素濃度が所定の制御範囲の下限値に達したら修整空気発生装置（以下、装置と記す）の空気圧縮機から空気を補給し、上限値に達したら自動的に装置が停止する。この時、二酸化炭素濃度は修整しない。また、呼吸作用により庫内の二酸化炭素濃度が制御範囲の上限値に達したら装置から予め設定した酸素濃度の修整空気を貯蔵庫に導入して、下限値に戻ると自動的に装置が停止する。このとき、酸素濃度は修整しない。

②酸素、二酸化炭素のどちらか一方が限界値に達したら、限界値に達していない方も修整しておく方式、即ち、酸素が下限値に達したら装置から空気を補給して上限値に戻し、直ちに修整空気を導入して二酸化炭素を下限値まで下げて、装置が停止する。この時、修整空気の酸素濃度は、予め酸素制御の上限値に設定してあるので庫内酸素濃度を上限値に維持したまま二酸化炭素濃度を下げることができる。また、二酸化炭素が上限値に達した場合も、先ず空気を補給して酸素濃度を上限値に上げてから、二酸化炭素を下限値に戻す。

①では、酸素と二酸化炭素濃度を個別に修整するため、修整空気発生装置の稼働回数が②の方式よりも多

くなると考えられる。そこで、今回は省エネルギーの観点から②の方式を採用した。

ブロッコリーのMASCA貯蔵中の庫内酸素と二酸化炭素濃度の変化をFig.1に示した。

入庫後の酸素のプルダウンは、装置の空素発生機としての機能（修整空気の酸素濃度が最も低い状態）を利用して30分間で実現しており、酸素濃度4％で装置は自動的に停止した。ブロッコリーの呼吸作用によって貯蔵開始10時間後に酸素濃度が下限値の2％まで低下し、直ちに空気が補給され、上限値の4％に修整された。この時点では、二酸化炭素濃度は2％で、制御範囲（4～6％）の下限値に達していないので、空気の補給後装置は停止した。なお、空気の導入によってわずかながら二酸化炭素濃度の低下がみられた。二酸化炭素濃度は貯蔵開始30時間後に制御範囲の下限値の4％を越えた。40時間経過して酸素濃度が3回目の下限値に達した時、二酸化炭素濃度は4.7％で、制御範囲（4～6％）の下限値を越えていたので、酸素の修整後、引続き二酸化炭素の修整が行われた。この修整は装置から酸素濃度4％の修整空気を貯蔵庫に導入することにより、酸素濃度に影響を与えることなく、二酸化炭素濃度を下限値まで低減して、二酸化炭素分析計からの信号で装置が自動停止するように設計されている。

Fig.1に示したように、酸素の上限値が0.2％程度低めに推移し、二酸化炭素の下限値が0.2～0.3％低めに推移したのは、修整空気の酸素濃度が設計よりやや低かったことと二酸化炭素分析計のセンサーの応答速度が低いことによる。改善策としては、装置の半サイクル時間の変更⁸⁾、修整空気の流速の低減、応答速度の速いセンサーの利用などが考えられるが、制御範囲からのこの程度の逸脱は鮮度保持において問題になるものではない。特に、酸素濃度が上限より低く推移した場

Fig. 1 Changes in atmosphere composition during MASCA storage of broccoli at 10℃

○ : oxygen ● : carbon dioxide

合、次の酸素補給までの間隔がわずかに短縮されるに過ぎない。

本実験では、貯蔵時間を通して、常に酸素が下限値に達して修整操作が行われ、二酸化炭素が上限値に達することによる装置の稼働はみられなかった。このため、酸素濃度が上下限値間（2～4%）で変動したのに対し、二酸化炭素は制御範囲（4～6%）内に維持されたが、4～5.5%で変動し、6%に達することはなかった。酸素と二酸化炭素を予め設定した濃度範囲内に維持する目的は十分に達成されたが、二酸化炭素も上下限値の幅を生かして制御したい場合は、上に述べた①の個別修整法を採用する必要がある。

したがって、今回は、ブロッコリーのCA条件として、Makhlouf ら⁷⁾が推奨する、酸素2.5%、二酸化炭素6%よりも二酸化炭素は低く推移した。

なお、貯蔵2日目に酸素濃度、二酸化炭素濃度が共に制御範囲内にあるにもかかわらず装置が作動したが、これは二酸化炭素濃度計にノイズが発生して誤動作したものである。このような誤作動があっても、酸素、二酸化炭素濃度が制御範囲から逸脱することはなく、装置の稼働間隔が短縮されたに過ぎなかった。また、誤作動は1回だけであった。

6日間のMASCA貯蔵で、プルダウン時を含めて装置の稼働回数は10回で、このうち初期の2回は空気の補給だけであった。1回の装置の稼働時間は、予備運転時間（修整空気の酸素濃度が所定の値に安定するまでの時間）を含めて約30分であった。

上に述べたように、本装置は設計通りに自動的に稼働・停止し、環境気体制御精度は十分に満足できるものであった。

2. 鮮度保持効果

1) 呼吸 試料として用いたブロッコリーの貯蔵開始時の呼吸量は160mg/kg/hr程度で、空気下貯蔵中はほとんど変化がみられなかった。一方、MASCA区の貯蔵1日後の呼吸量は85mg/kg/hrと半減し、2日から出庫するまでの間はさらに抑制されて50mg/kg/hrであった（Fig.2）。

Lebermann ら⁹⁾によると、酸素2%、二酸化炭素5%におけるブロッコリーの呼吸量は空気下条件の55%であるから、MASCA貯蔵1日後に酸素3%、二酸化炭素3.5%で、Lebermann の報告のレベルまで呼吸が低下している。さらに、2日以降の呼吸量は空気下貯蔵区の31%まで低下した。このことから、MASCAは、十分満足すべき呼吸抑制効果を有しているとい

える。

MASCAから空気下貯蔵に移すと、呼吸速度は直ちに上昇し、出庫2日目に貯蔵開始時のレベルに達した。その後品質低下がみられると共に呼吸量は減少した。

2) 花蕾部の色調 ブロッコリーは、収穫後容易に緑色が消失し黄化が進むことが知られている。L×|b/a|値を色差計による測定値から求めたところ、対照区では4日で黄化が著しく進み、食用不適となった。一方、MASCA貯蔵区は、貯蔵中緑色を保持しており（Fig.3）、貯蔵6日後の両区の鮮度の違いは外観観察からも明らかで、MASCAの有用性が確認された。MASCAから出庫すると黄化が進み、3日後にはかなり黄色くなった。色調の分析と外観から鮮度を評価すると、今回の条件では、空気下で3日、MASCAでは6日貯蔵して出庫後2日が鮮度保持の限界であった。

3) クロロフィル 貯蔵開始時の総クロロフィル

Fig. 2 Changes in respiration rate during storage of broccoli at 10°C

○ : conventional refrigeration
● : MASCA (-----) followed by conventional refrigeration (—)

Fig. 3 Changes in color during storage of broccoli at 10°C

○ : conventional refrigeration
● : MASCA (-----) followed by conventional refrigeration (—)

Table 1 Changes in chlorophyll content during storage of broccoli at 10°C (mg / 100g f. w.)

Days of storage	Conventional refrigeration			MASCA			Conventional refrigeration after MASCA		
	a	b	Total	a	b	Total	a	b	Total
0	48.5	17.4	65.9	48.5	17.4	65.9			
2	39.9	13.0	52.9						
4	12.2	3.8	16.0						
6	4.7	1.9	6.6	37.5	11.4	48.9	37.5	11.4	48.9
7							32.0	8.6	40.6
8							24.8	6.9	31.7
9							14.7	4.1	18.8
10							13.2	3.9	17.1

含量は66mg/100gであったが、対照区では急速に減少し、貯蔵4日で貯蔵開始時の1/4、6日後には1/10になった。一方、MASCA貯蔵では6日後でも約3/4が保持されていた。MASCAによるブロッコリーの緑色保持効果が化学成分の面から実証された。クロロフィル含量は出庫後に減少し、出庫2日後の総クロロフィル含量は32mgであった (Table 1)。緑色の消失とクロロフィルの減少はよく一致しており、品質保持期間は色調測定から得た結果と同じである。

4) ビタミンC 試料のアスコルビン酸含量は88mg/100gであった。対照区、MASCA貯蔵区共にアスコルビン酸含量の変化は総クロロフィル含量の変化と類似した傾向を示し、鮮度評価の指標として有効なことがうかがえた。対照区では2日目から4日目にかけての減少が著しく、MASCA貯蔵区ではMASCA貯蔵6日後でも約80%が保持され、出庫後漸減し、4日目には開封後の約1/2となった (Fig. 4)。この実験結果から、栄養成分の保持においてもMASCAの効果が認められた。

5) 糖 貯蔵開始時の試料ブロッコリーには、フルクトース、グルコース、スクロースが100g当りそれぞれ、354mg, 318mg, 125mg含まれていた。対照区では貯蔵中にフルクトース、グルコースは増加傾向を示し (フルクトース1.4倍、グルコース1.8倍)、6日後にはやや減少した。これとは反対に、スクロースは急速に減少し (約1/4)、6日後にやや増加した。空気下貯蔵では、スクロースからフルクトースとグルコースへの加水分解が進行するものと思われる。

一方、MASCA貯蔵は、スクロースの加水分解を抑制すると考えられる。しかし、出庫して空気に曝すと、一時的にフルクトース、グルコースが急増する傾向がみられた。この上昇は開封後の呼吸量の増加に伴って認められることから呼吸作用との関連が示唆され

Fig. 4 Changes in ascorbic acid content during storage of broccoli at 10°C

○ : conventional refrigeration
● : MASCA (----) followed by conventional refrigeration (—)

る。スクロースにはこのような急激な変化はみられず、出庫時のレベルを維持した (Fig. 5)。

6) 遊離アミノ酸 対照区およびMASCA貯蔵区の出庫後の遊離アミノ酸の変化を Table 2 に示した。貯蔵開始時の総遊離アミノ酸含量は、100g 当り1.01gであったが、空気下貯蔵中に増加し続け、6日後には約1.5倍になった。しかし、MASCA貯蔵中は、増加がやや抑えられ、6日後で約1.25倍にとどまった。また、出庫直後にやや増加したものの、その後はあまり変化はみられなかった。

主要なアミノ酸について変動をみると、グルタミンが376mgで最も多く含まれていたが、その変化には一定の傾向はみられなかった。次に多いのはアスパラギンであり、貯蔵開始時に124mg含まれていたが、対照区では6日で3.1倍に達した。MASCA貯蔵では、6日後で約2倍の増加にとどまった。出庫後は徐々に増加して、4日後には開封時の1.3倍となった。また、グルタミン酸は貯蔵中に減少する傾向を示し、セリン、パリン、フェニルアラニン、ヒスチジン、アルギニン

は増加傾向を示した。MASCAによって特異的に変動が抑制される現象は見られず、総遊離アミノ酸の変動はアスパラギンの影響が大きいものと思われた。

シイタケの貯蔵では、グルタミンが品質指標として適していることが示されたが¹⁰⁾、ブロッコリーの場合には、アスパラギンが良い指標となるものと考えられる。

7) エチレンおよび異臭成分および食味 MASCA貯蔵中、エチレンの生成や、極端な低酸素や高二酸化炭素条件で生成するエタノールやアセトアルデヒドなどの異臭成分は検出されなかった。また、MASCA貯蔵6日目の食味は良好であり、異味異臭は認められなかった。出庫後2日経過したものには、やや食味の低下が認められた。

要 約

自動修整空気システムCA (MASCA) 貯蔵装置の稼働状態と鮮度保持効果を評価するため、ブロッコリーをMASCA貯蔵した。

1) MASCA貯蔵装置は設計通りに自動的に稼働・停止し、CA貯蔵庫内の気体組成は所定の濃度(酸素2~4%, 二酸化炭素4~6%)に制御された。

Fig. 5 Changes in sugar content during storage of broccoli at 10°C

— : conventional refrigeration
 ---- : MASCA
 ○● : sucrose △▲ : glucose □■ : fructose

Table 2 Changes in amino acid content during storage of broccoli at 10°C (mg / 100g f. w.)

	Conventional refrigeration				MASCA		conventional refrigeration after MASCA				
	Days of storage				Days of storage		Days of storage				
	0	2	4	6	0	6	6	7	8	9	10
Asp	67.6	48.8	67.5	76.4	67.6	34.2	34.2	52.9	45.9	61.1	47.2
Thr	19.9	26.6	28.2	29.0	19.9	40.1	40.1	36.7	35.6	37.3	36.9
Ser	63.4	80.9	93.0	106.2	63.4	93.7	93.7	90.7	96.5	98.0	93.6
Asn	124.4	194.2	324.0	390.6	124.4	243.6	243.6	273.2	291.4	328.8	323.0
Glu	105.6	92.0	65.7	70.9	105.6	77.7	77.7	98.2	79.8	72.0	59.7
Gln	376.4	412.0	355.6	387.9	376.4	306.8	306.8	353.4	360.1	364.0	313.3
Pro	25.0	42.8	36.1	36.3	25.0	41.9	41.9	36.7	28.9	30.9	43.7
Gly	3.0	3.9	5.1	4.8	3.0	4.5	4.5	4.2	4.5	3.9	4.4
Ala	26.6	28.8	21.7	25.9	26.6	55.4	55.4	54.8	50.0	45.7	43.4
Val	49.0	62.1	79.6	93.8	49.0	89.6	89.6	87.8	91.8	85.2	95.1
Cys	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Met	0	7.7	8.2	9.4	0	18.6	18.6	18.9	19.3	6.8	18.7
Ile	19.7	23.5	20.8	18.7	19.7	36.3	36.3	36.0	36.4	25.3	29.7
Leu	17.9	16.1	9.0	8.0	17.9	20.5	20.5	22.5	19.3	12.3	13.7
Tyr	10.7	7.8	6.3	6.5	10.7	19.6	19.6	19.2	17.4	12.6	13.6
Phe	19.0	30.8	52.3	60.7	19.0	51.4	51.4	49.7	53.2	60.8	62.0
γ-ABA	5.0	5.2	4.1	1.6	5.0	3.2	3.2	2.0	0	2.0	0
Orn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.8	0
Lys	11.7	17.8	18.0	17.8	11.7	26.6	26.6	23.4	22.8	23.7	20.4
His	30.0	34.0	40.6	47.5	30.0	32.2	32.2	33.1	35.1	39.4	38.4
Arg	34.8	52.8	50.7	64.3	34.8	49.4	49.4	55.8	62.8	69.3	61.0
Total	1009.7	1187.8	1286.5	1456.3	1009.7	1245.3	1245.3	1349.2	1350.8	1380.9	1317.8

2)MASCA貯蔵中のブロッコリーの呼吸量は、同温度空気下貯蔵に比べ、1日目で約1/2、2日目以降は約1/3に抑制された。

3)ブロッコリーは空気下貯蔵では4日で黄化した。MASCA貯蔵区では黄化がみられなかった。このことは、クロロフィル含量の分析結果からも確認された。

4)還元型アスコルビン酸含量およびアミノ酸分析結果からもMASCA貯蔵の鮮度保持効果が確認された。

5)MASCA貯蔵による、異味、異臭は認められなかった。

以上の結果から、自動MASCA貯蔵装置は信頼性の高い装置であることが示された。

引用文献

- 1) 山下市二・山口優一・伏見 力・青木章平：日食低温誌，15，61 (1988)
- 2) 山下市二・山口優一・伏見 力・青木章平：日食低温誌・15，67 (1988)
- 3) 山下市二・伏見 力・山本忠志・青木章平：日食低温誌，16，105 (1990)
- 4) 山下市二・伏見 力・石川 豊・小笠原博信：日食低温誌，16，152 (1990)
- 5) 山下市二：日食低温誌，17，8 (1991)
- 6) 山下市二・渡辺和幸・妹尾良夫・河合正毅：日食低温誌，18，18 (1992)
- 7) MACKINNEY, G.: *J. Biol. Chem.*, 140, 315 (1941)
- 8) MAKHLouF, J., CASTAIGNE, F., WILLEMOT, C. and GOSSELIN, A.: *HortScience*, 24, 637 (1989)
- 9) LEBERMAN K. W., NELSON A. I. and STEINBERG M. P.: *Food Technology* 22, 487 (1968)
- 10) 山下市二・高橋寿幸・下田俊彦：日食工誌，34，834 (1987)

(平成4年7月31日受理)