減圧貯蔵におけるチャンバ内ガス環境の測定

小野田明彦*・大森定夫*・椎名武夫**・星野健一***

Measurement of Gas Components in the Low Pressure Storage Chambers

Akihiko ONODA*, Sadao OHMORI*, Takeo SHIINA** and Kenichi HOSHINO***

* Bio-oriented Technology Research Advancement Institution (Institute of Agricultural Machinery), 1-40-2, Nisshin-cho, Omiya-shi, Saitama 331

** National Food Research Institute, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Tsukuba, Ibaraki 305

*** Engineering Center, Niigata Tekko Co. Ltd., 1-9-3, Kamata Hon-cho, Ohta-ku, Tokyo 144

Making use of tomatoes and melons, gas components in the low pressure storage chambers were analyzed using a gas sampling implement newly designed and a gas tight syringe. The O_2 , CO_2 , N_2 and C_2H_4 gases were analyzed by a gas-chromatograph. On the basis of analytical values, CO_2 gas concentrations were calculated for both vegetables. Under the low pressure, the respiratory ratios of tomatoes and melons were $1/30 \sim 1/40$ and $1/20$, respectively, in comparison with those under the normal pressure. In view of these results, it was evident that controlled respiration of the vegetables was effectively realized in the low pressure storage chambers.

(Received May 12, 1988)

筆者らが開発した差圧式減圧貯蔵は、低圧下で上下2つの圧力 P_1 , P_2 を設定し、経時的に両圧力間を往復させながら貯蔵する方法である。別報¹⁾で本貯蔵方式の特徴や、圧力を一定に保って貯蔵する定圧減圧貯蔵方式との貯蔵性の比較について検討した結果を報告した。

ところで、減圧貯蔵では減圧されたチャンバ内の空気組成や、減圧下における青果物の生理作用等が貯蔵性を左右する主要なファクターとなるが、前記別報の中ではこれらについて言及するには至らなかった。従来研究の中には、減圧下の環境について測定された例が若干見受けられる^{2)~4)}が、これらはいずれも定圧減圧条件下で測定されたものである。そこで、本報では主に差圧式減圧貯蔵の貯蔵環境を把握するために行った、減圧下のチャンバ内ガス環境の測定結果について報告する。

実験では減圧下のチャンバ内から直接ガスをサンプリ

ングする方法を検討し、さらにサンプリングしたガスを分析して、それをもとに供試品目(トマト、メロン)の呼吸量を算出した。

実験方法

1. 供試野菜

施設栽培のトマト(品種:瑞光102, 緑熟果, 昭和62年5月24日収穫, 場所栃木県下都賀郡野木町佐川野)とメロン(品種:アール220, 交配49日後収穫, 昭和62年6月22日収穫, 場所香川県三豊郡山本町大字神田)を用いた。

2. 試験区及び貯蔵温度

両供試品目とも、差圧減圧区と定圧減圧区を設け、他に比較のためトマトではデシケータ密閉区、メロンではポリフィルム包装区をそれぞれ設けた。貯蔵温度はトマ

* 生物系特定産業技術研究推進機構(農業機械化研究所)(〒331 埼玉県大宮市日進町 1-40-2)

** 農林水産省食品総合研究所(〒305 茨城県つくば市観音台 2-1-2)

*** (株)新潟鉄工所エンジニアリングセンター(〒144 東京都大田区蒲田本町 1-9-3)

表 1 減圧試験区の貯蔵条件

区 と 品 目	設定圧力 (mmHg)	流入空気量 (ml/min)	排気サイクル (h)	貯 蔵 量 (kg)
差 圧 { トマト メロン	100→300	3~5	100	6.9 (40)
		16	12	12.5 (9)
定 圧 { トマト メロン	100	45	—	7.2 (40)
		30		13.0 (9)

貯蔵量の () 内は個数

ト 15℃, メロン 6℃ とした。

3. 装置及び貯蔵量

減圧の両区は内容積 $6 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (60 l) の円筒形鋼鉄チャンバを用いた。デシケータは内容積 $1.3 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ (13 l) で、この中にトマトを 20 個 (3.7 kg) 入れた。ポリフィルムは厚さ 30 μm の低密度ポリエチレンフィルムを用い、この中にメロンを 5 個 (1.4 kg) 入れて、開口部をゴムバンドで封じた。実験は貯蔵温度に設定した低温庫内に、各々の試験区を設置して行った。減圧区の設定圧力、チャンバ内流入空気量等貯蔵条件及び貯蔵量を表 1 にまとめて示した。

4. チャンバ内空気のサンプリング方法

減圧下のチャンバ内から空気をサンプリングするために、図 1 に示すガスサンプリング器具を試作した。これは、直径 2 mm の穴を貫通させたサンプリング金具の一端に、ガスのサンプリング口を兼ねたゴムパッキンを付けて気密性をもたせ、他端にはビニールチューブをつけてチャンバ内の任意の位置でガスをサンプリングできるようにしたものである。この器具をチャンバに取付け、ゴムパッキンの部分からガスタイトシリンジ (PS-A 型) を挿入して、減圧下のチャンバ内から直接空気をサンプリングした。サンプリングの方法は、シリンジを挿入した後、シリンジ目盛で 0.5 ml 吸引した状態で止め、その状態を 5~10 分間保持した。これはシリンジ内がチャンバ内と同様の環境となるようにしたものである。その後シリンジをロックして外気の侵入を防ぎ、分析に供した。サンプリング位置は、差圧減圧区はチャンバ内中央部、定圧減圧区は排気口とした。

5. サンプリング空気の分析

各試験区からサンプリングした空気をガスクロマトグラフにかけ、 O_2 , CO_2 , N_2 について分析を行った。メロンについては C_2H_4 (エチレングス) についても分析を行った。

(1) O_2 , CO_2 , N_2 ガスの分析

図 1 ガスサンプリング器具概要

シリンジ目盛で 0.5 ml サンプリングし、熱伝導度検出器 (使用カラム: SUS $6 \phi \times 2 \text{ m}$, 充填剤: WG-100, カラム温度: 50℃, インジェクション温度: 50℃, キャリアガス: ヘリウム 28 ml/min) で分析した。なお、分析に際しては、各々の標準ガスを用いて検量線を作成し、定量分析を行った。従って、減圧区の分析値は大気圧に換算した濃度割合 (%) となっている。

(2) C_2H_4 ガスの分析

シリンジ目盛で 0.2 ml を水素炎イオン化検出器 (使用カラム: ガラス製 $2.6 \phi \times 3 \text{ m}$, 充填剤: ポリエチレングリコール 6000, カラム温度: 80℃, インジェクション温度: 140℃, キャリアガス: N_2 60 ml/min, H_2 50 ml/min, 空気 80 ml/min) にかけて分析した。

6. トマト、メロンの CO_2 排出量 (呼吸量) 算出

(1) 差圧減圧区

設定した 2 つの圧力 P_1 , P_2 で、 $P_1 \rightarrow P_2$ の昇圧過程におけるある 2 点の圧力 P_a , P_b についてガス分析を行い、両圧力における CO_2 濃度の差、 $P_a \rightarrow P_b$ の時間、チャンバ内容積、貯蔵量等から次により算出した。

チャンバ内空間容積: V_c (m^3)

$$V_c = V - V_v$$

$P_a \rightarrow P_b$ 間のチャンバ内空気増加量: Q (kg)

$$Q = V_c \times \rho \times (P_b - P_a) / \pi$$

Q の中に含まれる CO_2 量: c (kg)

$c = Q \times 0.046 \times 10^{-2}$ (0.046 は CO_2 の重量%)

$P_a \rightarrow P_b$ 間の CO_2 累積排出量: x (kg)

$$x = (C_b - C_a) \times 100^{-1} \times Q - c$$

これから,

$$q_1 = x \times 10^6 \times W^{-1} \times H^{-1} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

(2) 定圧減圧区

ガス分析の結果得られた CO_2 濃度から, 流入空気に含まれる CO_2 濃度を差引いたものが呼吸によって排出された CO_2 の量と考えられるので, 以下の計算によつた.

$$q_2 = \rho_c \times 10^6 \times (C_g - C_s) \times 10^{-2} \times F \times 60 \times W^{-1} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

(3) デシケータ密閉区

ある時間間隔においてガス分析を行い, その間の CO_2 増加割合と, デシケータ内空間容積, 貯蔵量等から次により算出した.

デシケータ内空間容積: v_c (m^3)

$$v_c = V - v_v$$

$$q_3 = (C_{t_2} - C_{t_1}) \times 10^{-2} \times v_c \times \rho_c \times 10^6 \times W^{-1} \times (t_2 - t_1)^{-1} \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

(4) 常圧下における CO_2 排出量

各試験区の呼吸量と比較するため, 同一貯蔵温度の常圧下における CO_2 排出量を求めた. これは, 図 2 に示す装置を用いて, デシケータ内を通した空気と, 低温庫内の空気とを赤外線ガス分析計に導き, 両者の CO_2 濃度の差, 吸引空気量, 貯蔵量等から次式により算出したものである.

$$q_4 = (C_d - C_e) \times 10^{-2} \times S \times 60 \times \rho_c \times 10^6 \times W^{-1} \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

(記号)

図 2 呼吸量測定装置概要

- ① デシケータ ② 試料 ③ C-C 熱電対
④ レコーダ ⑤ 赤外線ガス分析計
⑥ ガス吸引チューブ

$q_1 \sim q_4$: 単位時間・単位貯蔵量当たり CO_2 排出量 ($\text{mg/kg} \cdot \text{h}$)

W : 貯蔵量 (kg)

π : 大気圧 (mmHg), ここでは 760 mmHg

ρ_c : 1 atm における CO_2 密度 (kg/m^3)
(6°C の時 1.92, 15°C の時 1.86)

ρ : 1 atm における空気密度 (kg/m^3)
(6°C の時 1.27, 15°C の時 1.23)

V, v : チャンバ及びデシケータ内容積 (m^3)

V_v, v_v : 貯蔵品の占める容積 (m^3)
(貯蔵品の密度を 1 kg/m^3 とした)

C_b : 圧力 P_b の時の CO_2 濃度 (%)

C_a : 圧力 P_a の時の CO_2 濃度 (%)

H : $P_a \rightarrow P_b$ の時間 (h)

C_g : ガス分析の結果得られた CO_2 濃度 (%)

C_s : ガスサンプリング時の圧力 P (mmHg) における CO_2 濃度 (%)^{注)}

注) 低温庫内の空気中の CO_2 濃度を C_n (%) として

$C_s = C_n \times P \times \pi^{-1}$ より求めた.

F : 流入空気量 (m^3/min)

C_{t_1} : 時間 t_1 における CO_2 濃度 (%)

C_{t_2} : 時間 t_2 における CO_2 濃度 (%)

t_1, t_2 : ガスをサンプリングした時間 (h)

C_d : デシケータ内を通した空気の CO_2 濃度 (%)

C_e : 低温庫内空気の CO_2 濃度 (%)

S : 吸引空気量 (m^3/min)

実験結果及び考察

表 2, 表 3 にトマトとメロン各試験区のガス分析結果及び①~④式より求めた呼吸量の算出結果を示した.

1. 減圧試験区の分析値の信頼性

減圧試験区の場合, チャンバ内の空気をシリンジ目盛で 0.5 ml サンプリングしたが, シリンジ内の実際の空気量はサンプリング時の圧力と, 大気圧との比に比例した量になっていると考えられる. 例えば, N_2 ガスの場合, 大気圧 (760 mmHg) の空気中に容積割合で 78% 含まれている⁵⁾ が, 圧力 100 mmHg では 1/7.6 に希薄されるので, 大気圧に換算するとその容積割合は約 10% になるはずである.

ところで, N_2 ガスは青果物の呼吸作用に直接関与しないので, 青果物のおかれた雰囲気中でもその濃度が変化することはないと考えられる. そこで, これを一つの指標として表 2, 表 3 の減圧区の N_2 ガス濃度を圧力と

表 2 トマト各試験区の環境測定結果

試 験 区	分析時圧力 (mmHg)	ガ ス 組 成 (%)			CO ₂ 排出量 (mg/kg・h)
		CO ₂	O ₂	N ₂	
差 圧 減 圧	218	4.63	2.37	21.68	0.33
	275	6.13	2.47	27.58	
	114	3.09	1.07	10.85	0.62
	258	5.64	3.00	25.31	
	103	0.23	2.99	10.33	
	254	4.37	3.15	25.90	0.25
	293	5.62	2.55	30.38	
定 圧 減 圧	100	0.09	2.96	10.11	0.60
	90	0.04	2.56	9.24	0.25
	98	0.09	2.61	9.97	0.60
	80	0.12	2.31	8.09	0.81
デシケータ密閉	① ^{注)}	11.80	8.20	79.10	4.40
	②	15.98	1.83	81.30	4.04
	③	21.85	0.59	76.66	2.82
	④	26.62	0.12	72.36	
常圧下における呼吸量					15~20

注) ①貯蔵開始 2 日後 ② 3 日後 ③ 7 日後 ④ 10 日後

表 3 メロン各試験区の環境測定結果

試 験 区	分析時圧力 (mmHg)	ガ ス 組 成 (%)			CO ₂ 排出量 (mg/kg・h)	C ₂ H ₄ 発生量 (μl/kg・h)
		CO ₂	O ₂	N ₂		
差 圧 減 圧	160	0.77	3.87	16.26	0.23	
	293	1.05	7.33	30.18		
	253	0.87	6.63	25.79	0.10	0.4~2.5
	265	1.03	6.85	26.99		
	299	1.39	7.74	30.22		
	117	0.69	2.87	11.83		
定 圧 減 圧	102	0.08	2.80	10.53	0.21	
	100	0.07	2.87	10.23	0.18	0.3~2.2
	98	0.16	2.78	10.22	0.42	
ポリ袋包装	① ^{注)}	1.93	18.12	79.05	—	1~2 ppm
	②	3.45	13.71	81.93		
常圧下における呼吸量					4~5	

注) ①貯蔵開始 18 h 後 ② 65 h 後

の関係でみてみると、表 4 に示したように、分析値と理論的に得られる値とはほぼ一致している。従って、分析の結果得られた値の信頼性は高いと考えられる。

2. 減圧試験区のガス分析結果

差圧減圧区は、圧力が上昇するにつれて CO₂ 濃度が増加している。これは、呼吸作用によって排出された

表4 N₂ガス分析値と計算値

圧力 (mmHg)	N ₂ ガス濃度(%)	
	計算値 ^{注)}	分析値
80	8.21	8.09
90	9.24	9.24
100	10.26	10.23
117	12.01	11.83
160	16.42	16.26
218	22.37	21.68
253	25.96	25.79
299	30.68	30.22

注) $78 \times (\text{分析時圧力}) / 760$ より算出

CO₂ がチャンバ内に蓄積されていったためと考えられるが、圧力が設定値の 300 mmHg に達すると排気が行われ、濃度は低下している。トマトの場合、排気直前に約 6% あった CO₂ 濃度が排気後には 0.2% 程度になっており、チャンバ内に蓄積されていた CO₂ の 95% 以上は $P_2 \rightarrow P_1$ の排気の過程でチャンバ外へ排出されていることが判った。メロンは排気サイクルの設定が 12 時間と短かったこともあって、排気直前の CO₂ 濃度が最も高い時でも 1~1.5% 程度であった。CA 貯蔵のガス条件としてトマトの場合 CO₂=5~9%, O₂=3~10%, メロンの場合 CO₂=3%, O₂=0~10% などとなっており⁶⁾、これから判断してメロンでは排気サイクルを 30~40 時間程度に設定するのが望ましいと思われる。

一方、定圧減圧貯蔵はトマト、メロンとも CO₂ 濃度は 0.1~0.2%, O₂ 濃度は 3% 前後とコンスタントな値を示した。設定圧力 (100 mmHg) から判断して O₂ 濃度の分析値は妥当であると考えられる。

メロンのエチレンガス発生量は、両減圧区とも 0.5~2.5 $\mu\text{l}/\text{kg} \cdot \text{h}$ であった。エチレンガスの発生量については常圧の 20°C で 3 $\mu\text{l}/\text{kg} \cdot \text{h}$ (品種：ハネジュー) や、16~33 $\mu\text{l}/\text{kg} \cdot \text{h}$ (品種：カンタロープ) といった報告があり⁷⁾、品種によって値が異なっているので一概に比較はできないが、低温・減圧の条件である程度発生量を抑える効果は期待できそうである。

3. デシケータ密閉区及びポリフィルム包装区のガス組成

トマトの入ったデシケータ内は外部と空気の出入りがないため、貯蔵日数の経過につれて CO₂ 濃度が上昇し、O₂ 濃度が低下していった。貯蔵 3 日目には CO₂ 濃度が 16%, O₂ 濃度が 1.8% となり、CA 貯蔵等でいわれ

ている適正ガス組成から外れた濃度になった。供試した低密度ポリエチレンフィルムは、ガス体を透過する性質があるため、貯蔵日数が経過してもガス組成が極端な値となることはなかった。しかし、貯蔵 8 日目に行ったエチレンガスの分析の際にエタノールが検出されており、これは減圧試験区には見られなかった現象だけに問題と思われた。

4. 呼吸量算出結果

(1) トマトの CO₂ 排出量

減圧の両区は、差圧減圧区で 0.3~0.6 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ 、定圧減圧区で 0.3~0.8 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ とほぼ同様の値であった。これに対し、デシケータ密閉区は 3~4 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ 、常圧下では 15~20 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ で、減圧区に比べてそれぞれ 7~8 倍、30~40 倍の呼吸量になっており、減圧による呼吸作用の抑制効果が顕著であった。

(2) メロンの CO₂ 排出量

メロンはトマトに比べると呼吸量は小さく、減圧区で 0.1~0.4 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ であった。常圧下では 4~5 $\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{h}$ であることから、やはり減圧による呼吸作用の抑制効果は大きかった。

要 約

トマトとメロンを供試して、貯蔵中の減圧下のチャンバ内ガス組成を分析した。また、その結果をもとに減圧下における両品目の呼吸量を算出した。まず、減圧下のチャンバ内から直接空気をサンプリングするための器具を試作し、この器具を介してガスタイトシリンジでサンプリングを行った。サンプリングしたガスをガスクロマトグラフにかけて、O₂、CO₂、N₂ 及び C₂H₄ についてそれぞれ分析を行った。

分析値をもとに両品目の呼吸量 (CO₂ 排出量) を算出した結果、トマトは減圧下では常圧下の 1/30~1/40、メロンも同様に 1/20 程度の呼吸量になっており、減圧による呼吸作用の抑制効果は顕著であった。

なお、本研究を進める上でエチレンガスの分析に際しては、農林水産省食品総合研究所に多大のご協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 小野田明彦・小泉武紀・山本健司・古谷 正・山川秀人・小川浄寿：日食工誌，投稿中。
- 2) Wu, M.T., JADHAV, S.J. and SALUNKHE, D.K.: *J. Food Sci.*, 37, 952 (1972).

- 3) 近藤 悟・大垣智昭・金 珉：園学雑，52，16 (1967).
180 (1983).
4) 上田悦範・中本昌利・緒方邦安：日食工誌，27，6) 田村 勉：青果保蔵汎論，緒方邦安編（建帛社，東京），p. 203 (1977).
(1980).
5) 中川 洋：真空技術入門，（朝倉書店，東京），p. 7) 中馬 豊：食品工業，24 (12)，29 (1981).
(昭和 63 年 5 月 12 日受理)

新 刊 紹 介

Fat-Soluble Vitamin Assays in Food Analysis —A Comprehensive Review—

G.F.M. BALL 著

本書は脂溶性ビタミン，A，D，E，および K につき，化学的・生物学的性質について解説（50 頁）し，食品分析としての必要性，前処理法（クリーンアップを含む，40 頁），古典的ではあるが，吸光法，蛍光法等による個別の全量測定法，ガスクロマトグラフ法，そして現在，最もよく用いられるようになった高速液体クロマトグラフ法について詳細に記述している（約 150 頁）。文献網羅的ではなく，実際に測定する立場に立った実験書としての解説であり，食品の実例が豊富である。文献約 350 篇（1987 年まで）。

23 × 14.7 cm, 324 頁, 45 ポンド
Elsevier Science Publishers Ltd.,
Crown House, Linton Road,
Barking, Essex IG11 8 JU,
England