

コンピュータシミュレーションによる 食品の品質保持包装設計

京都大学農学部 平田 孝

品質保持を目的として食品のプラスチック包装設計を行う場合、温度や湿度の異なる各種の環境条件下に包装した食品を一定期間貯蔵し、水分の増加や各種の変質を経時に調べて最適包装条件を見い出すという方法が一般的である。しかし、このような試行錯誤で多くの流通条件や変動する環境条件を想定してシェルフライフ試験を行うためには多大の時間と労力を必要とする。従って、貯蔵、流通過程における包装食品の吸湿や品質変化の程度を精度よく予測できる手段があれば、食品の品質保持をはかる上で非常に役に立つと考えられる。コンピュータシミュレーションはその一つの答えである。また、資源やエネルギーの使用ができるだけ低減して「環境にやさしい」包装を心がけるといった見地からも、コンピューターにより定量的な適正包装条件を見いだす試みは重要なテーマである。そこで、1) 食品の変質過程を定量的に解析して数学モデルをつくり、2) 包装材料の水蒸気透過性やガス透過性のモデルと組み合わせ、3) シミュレーションによって最適包装設計を行うために必要な基礎理論について、食品分野において行われた研究を中心にまとめた。特に、食品の防湿包装設計および青果物のMA包装設計については演者らの検討結果を中心に紹介する。

1. 品質変化の定量的取扱い

まず最初に、包装により保持すべき品質を定量的に表わす必要がある。しかし、品質を的確に表わすのは意外と難しい。外見、味、におい、テクスチャー、あるいはこれらが総合的に作用してつくられる総合的な風味などが品質を決めていると考えられる。したがって、これらの各因子が品質にどのように寄与しているかを定量的に表わすことがまず第1のステップである。

品質 = f (外観、色調、味、香り、テクスチャー等)

として重回帰分析を行うことで定量的に表わすことが一つの方法である。また、品質の基準は人によって異なるので、各人の総合的な好みを類型化して官能検査値との間にニューラルネットワークを構成することにより、品質を表現することも可能となってきた。

いま、重回帰分析によって品質に最も寄与しているのが香りであることが明らかになったとする。貯蔵中の品質変化を包装によって保持することを考えるわけなので、香りが経時にどのように変化するかを式で表す。

$$\text{香り} = h(E, t) \dots \quad (1)$$

E は酸素濃度や、温度などの環境条件、t は貯蔵期間である。

実際には香りの変化速度を式で表わす方が容易である場合が多く、(1)式は微分型で得る方が一般的である。すなわち香りを食品の品質Hとすると、品質の変化速度 dH/dt は、

$$\frac{dH}{dt} = f(E, F) \quad \dots \dots \dots (2)$$

Eは環境要因(温度・湿度・酸素濃度等)

Fは食品の品質、あるいは品質に影響する各種成分である。

すなわち、食品の品質変化を定量的に計算することは微分方程式(2)の解を求めるに外ならない。例えば、かんきつジュース中のビタミンCは品質を決める重要な因子であり、ある条件下における分解速度は次のように表わすことができる¹⁾。

$$\frac{dC}{dt} = -AC \quad \dots \dots \dots (3)$$

CはビタミンCの濃度、Aは環境や共存成分によって決まる定数である。(3)式は解析的に容易に解くことができて、Bを定数とすると、

$$C = B \exp(-At) \quad \dots \dots \dots (4)$$

となり、ビタミンCの経時的变化を計算できることがわかる。

しかし、このように簡単に解決できるケースは多くない。(3)式を考えてみても定数Aは実際の保存期間の間に様々な変動が予測される。温度や湿度は毎日変化するであろうし、共存成分の割合も次第に変化するであろう。また、包装食品を考える場合には、包装材料によって酸素遮断性や水分遮断性が一定限度付与され、食品をとりまく酸素濃度や湿度も時々刻々と変化すると考えられる。これらの要因をできるだけ十分に、しかし、必要なだけ組み入れて式を構築していく必要がある。品質の経時的变化すなわち変質予測を行う上で最も重要な研究上のステップは式の解法を見い出すことではない。品質とその変化過程をできるだけ実際に近い形で表わすことができる式、すなわち数学モデルをいかに構築するかが重要である。今まで述べてきたように、数学モデルを構築する上で最初に行うこととは、変質速度におよぼす環境要因や食品成分の影響をモデル化することであり、次節ではこれらについて述べる。

2. 変質に影響する要因と変質モデル

保存環境や成分は変質にどのように影響するであろうか。環境要因としては、温度、湿度、酸素、光など多くの物理量が考えられ、食品中の成分に起因する条件で変質速度に大きな影響を与えるものには水分活性やpHなどがある。変質予測のためにはこれら要因が時間とともにどのように変化し、また変質速度にどのように影響するかをモデル化しなければならない。しかし、環境から受ける影響の大きさは、食品の種類や成分によって異なる。このため環境と変質との相互関係を、一般化さ

れたモデルに帰結することは、必ずしも容易ではない。

変質速度との関係を最も容易にモデル化できるのは温度である。よく知られているように、反応速度の温度依存性はアレニウス式で表わすことができる。

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT} \quad \dots \dots \dots (5)$$

K : 反応速度定数、 K_0 : 食品成分によって決まる定数、

E : 活性化エネルギー、R : ガス定数、T : 絶対温度

食品中の成分の挙動のように複雑な反応ではアレニウス式は実験式としての意味しか持たないと考えられるが、本式がよく用いられるのは、温度と変質速度との関係を適切にモデル化できることが経験的にわかっているからである。

温度と変質速度の関係を表わすモデルとして、アレニウス式以外に次のような経験式がいくつか報告されている²⁾。

$$R = a + bT \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$R = aT^b \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$R = \frac{a}{b - T} \quad \dots \dots \dots (8)$$

R : 反応速度、a、b : 定数、T : 温度

既報の文献値で検証した結果では、温度範囲が狭い場合には直線近似でよいが、多くの場合アレニウス式と双曲線型の曲線(8)式が実験値と良く一致する。

これに対して、温度以外の変質要因と反応速度との関係については、いくつかの経験式が提唱されているにすぎず、理論的に導かれたモデルはほとんどない。

酸素濃度と変質との関係の経験式には以下のようない例がある³⁾。

$$R = \frac{C_0}{a + bC_0} \quad \dots \dots \dots (9)$$

R : 反応速度、 C_0 : 酸素濃度、a, b : 定数

(9)式によれば、変質速度は酸素濃度が高い場合には酸素濃度にあまり依存しないが、酸素濃度が低くなる程依存性が高くなり、これは経験的事実とも良く一致する。(9)式は、吸着現象を取り扱うときによく利用されるLangmuir式を応用したものである。

一方、温度や酸素と同様に重要な変質要因として水分がある。特に防湿包装設計を行う場合には、変質速度の水分依存性をモデル化しておく必要があり、水分と変質速度との関係については多くの報告がある。水分增加に伴ない、小麦粉中のアスコルビン酸の分解速度は直線的に増加し⁴⁾、海苔中のクロロフィル分解速度は指数的に増加する⁵⁾。また、ポテトチップの酸化速度は水分活性の平方根の関数で表わされる⁶⁾。しかし、これらの関数はいずれも経験式であり、食品別に適正なモデルを見い出した結果である。一方、比較的汎用性の高いモデルとして次式が報告されている⁷⁾。

$$\ln(t_e) = a + b \frac{E}{R} \frac{1}{T} + c (m - BET) \quad \dots (10)$$

t_e : シェルフライフ、 T : 絶対温度、
 E : 活性化エネルギー、 R : ガス定数、 m : 食品の水分、 BET : 単分子層吸着水分、 a, b, c : 定数

本モデルは乾燥野菜の変色とフレーバー変化に及ぼす水分の影響を明らかにするため、多數の既報論文の結果を解析して導入された。特にフレーバー変化については多くの野菜について良くあてはまるモデルである。

いずれの式もアレニウス式のように汎用性のあるものではないが、食品や変質の種類によっては、変質モデルとして利用できるものである。このように、現在のところ、これらの環境要因と変質速度との関係を求めるためには対象食品別に、適切な実験を行い、最適モデルを決めていく必要がある。今後は多くの食品に対して環境因子と変質との関係を定量化し、アレニウス式のように共通性、汎用性のあるモデルの作出が望まれる。

3. 包装乾燥食品の変質予測と防湿包装設計

前述したように、プラスチック包装材料を用いて包装設計を行うためには、様々な環境下における、包装食品の品質変化を評価し、最も変質の少ない条件を選定する必要がある。このような試行錯誤法によらずに水蒸気透過性のあるプラスチック包装材料を用いた場合に、乾燥食品の最適な防湿包装設計を行う試みがシミュレーション法である。

ポリエチレンなどのポリオレフィン系包装材料の水蒸気透過度は包装材料によって隔てられる両側の環境の水蒸気圧差 Δp に比例する⁸⁾。従って、

$$dM/dt = P \Delta p \quad \dots \dots \dots (11)$$

となる。ここに、 dM/dt : 包装材料に対する水蒸気透過速度、 P : 包装材料によって決まる定数である。

いま、食品試料を水蒸気透過性のある包装材料で包装し、一定相対湿度の環境で保存するとする（図1）。そのときの食品試料の水分増加速度は、（11）式より次のように表すことができる。

$$dm/dt = PA_p(Aw_2 - Aw)/W \quad \dots \dots \dots (12)$$

P : 包装材料の透湿度 ($g/day \cdot m^2 \cdot mmHg$)、 A : 食品試料の包装材料の表面積 (m^2)、 W : 食品試料の乾燥重量 (g)、 Aw : 食品試料の水分活性、 Aw_2 : 貯蔵環境の相対湿度を 100 で除した値、 m : 食品試料の水分 ($g/乾物 100 g$)、 dm/dt : 食品試料の水分増加速度 (g/day)、 p : 貯蔵温度における飽和水蒸気圧 ($mmHg$)。

なお、1 mmHgは 133.3 Pa である。

何故なら、($Aw_2 - Aw$)は包装材料内外の水蒸気圧差を表すからである。(12)式では未知数がm, t, Awと3つあり、解くことができない。このため水分と水分活性の関係を数式で表す、すなわち水分吸着等温線をモデル化する必要がある。したがって、

$$Aw = f(m) \dots \dots \dots \quad (13)$$

水分吸着等温線の数学モデル(13)式には多くの経験式や理論式が提唱されている。表1に水分吸着等温線の2定数モデルを示した。

また、BET式を発展させたGAB式は3定数であるが、非常に多くの食品に適用可能で、汎用性の高いことが近年報告されている¹⁵⁾。

$$Aw = \frac{2 + (a/m - 1)b - [(2 + (a/m - 1)b)^2 - 4(1-b)]^{1/2}}{2c(1-b)} \dots \dots \dots \quad (14)$$

a,b,c : 定数

(12) - (14)式を解くことによって包装食品の経時的な水分変化を知ることができる。式中の定数すなわち、包装条件や環境条件を調整することにより最適な包装設計が出来ることになる。

包装条件や環境条件をシミュレーションすることにより、包装食品の吸湿および吸湿に伴なう品質変化過程を予測した例を表2に示した。水蒸気透過性のあるプラスチックフィルムに包装した食品の吸湿を予測する試みは、Oswin¹⁶⁻¹⁸⁾がタバコの防湿包装に適用したのが最初である。また、Heiss¹⁹⁾は、包装したクラッカーの吸湿、シェルフライフの予測を行った。マサチューセッツ工科大学のKarelら²⁰⁾のグループはこれらの問題の解決に始めてコンピューターを導入し、その後多くの研究が行われるようになった。すなわち、Mizrahiら^{14, 20)}は凍結乾燥キャベツの吸湿と褐変の予測を、Simonら²¹⁾は凍結乾燥エビの吸湿と変色、QuastとKarel²²⁾はポテトチップの吸湿と酸化を予測する手法を開発した。アスコルビン酸などのビタミンについても吸湿に伴う変質について^{4, 23)}、シミュレーションによる予測法が検討された。QuastとKarel²⁴⁾、Karel²⁵⁾、LabuzaとContreras-Medellin²⁶⁾、Labuza²⁷⁾、PepasとKhanna²⁸⁾はこれらのシミュレーション法についてまとめた。

これらはいずれも試料を単にプラスチックフィルムで包装した単純な包装形態における吸湿や変質の予測である。しかしながら、多くの食品の包装においては、包装材料のコストを下げ、また防湿を完全なものとするため、乾燥剤を同封することが一般的であり、このような条件下における防湿包装設計についても実用上検討する必要があると考えられる。また、乾燥剤は水蒸気透過定数の極めて大きな割合で包装されていることが多く、包装後の食品の水分は包装前より低くなる。しかし、食品中の油脂、カロチノイドなどの脂質成分は、必要以上の低水分下では、かえって酸化反応が進み易い。やや水分が上昇し、単分子層吸着水分近傍の水分になると酸化反応も抑制され品質が安定する。例えば、干し海苔の防湿包装を考えた場合、海苔の単分子層吸着水分は4-7%である^{37, 38)}。一方、クロロフィルなどの海苔

の色調を決めている色素は水分 5 - 6 % 以下に下げてもその分解速度はあまり低下しなくなる³⁷⁾。従って、干し海苔の品質保持のためには乾燥剤等も利用し、適正な水分（約 4 - 5 % 程度）を維持できるような防湿包装設計が望ましいことになる。

干し海苔に限らず、一般に多くの乾燥食品は単分子層吸着水分程度を維持することが品質を保持する上で重要であることがわかっており、また、乾燥剤の吸湿量を適正にコントロールすることは、その吸湿力を長期にわたって維持させるためにも重要である。乾燥剤の包装材料にある程度水蒸気透過性の低いプラスチックを選択して、適切な包装設計を行うことによって、一定水分の維持が可能であり、その条件は（12） - （14）式を発展させることにより求めることができる。すなわち、包装材料の水蒸気透過性、表面積、乾燥剤の量等を種々変化させ、適正な水分が得られる条件を見いだすことができ、いくつかの報告がある^{5, 36)}。

一方、我々が最も知りたいのは水分変化ではなく、品質変化である。干し海苔を再び例にとれば、干し海苔の品質指標としてよく用いられるのはクロロフィルであるので、これが包装保存中にどのように変化するかを予想する必要がある。前述のごとく、干し海苔は貯蔵中に吸湿して水分が増加する。クロロフィルの分解速度は水分依存性があり、水分増加に伴ない分解速度も増加する。従って、最初に分解速度と水分の関係をモデル化する必要がある。図2は各種水分に調整した干し海苔中のクロロフィルの変化である⁵⁾。クロロフィルは貯蔵に伴ない対数的に減少しているので、分解過程は次のように表せる。

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \dots \dots \dots \quad (15)$$

ここに、 C_0 : クロロフィルの初発濃度、 C : t 日後のクロロフィル濃度、 t : 貯蔵期間、 k : 一次反応速度定数である。

図3は各水分における k の値をプロットした結果であり、図3より

$$k = k_1 \times p (k_2 m) \dots \dots \dots \quad (16)$$

k_1, k_2 は定数

が得られる。

すなわち、分解速度を水分の関数として表すことができたわけである。したがって、包装した干し海苔中の吸湿過程、クロロフィルの分解過程は（12）、（13）、（14）、（16）式を同時に解くことによって求めることができる。また、図4は水分変化とクロロフィル変化を上記3式から計算で求めた結果と実測した結果を示したものである。両者は良く一致し、また前述のように水分を一定値に維持することにも成功している。干し海苔に限らず、第2節に示したように変質と水分の関係をモデル化し、吸湿モデルと組み合わせることにより適正包装設計が可能である。

いうまでもなく、上述のモデルだけで全ての防湿包装をシミュレートすることはできない。多重包装や透湿度の異なる各種の包装材料を組み合わせて包装してある食品も多い。これらの防湿包装設計には、さらに複雑なモデルが必要であるが、式

を導入するための基本的な考え方は同様である。図5に多重包装系の透湿モデルの1例を示した³⁶⁾。

また、包装系内に透過してきた水蒸気が袋内の食品に直ちに吸収されて平衡が得られるとは限らない。厚い食品や密度の高い食品では、食品内部へ水分が拡散するのに時間がかかり、水分の勾配が生じると考えられる。このような場合には前述のモデルは利用できないが、その適用の可否は次のように判断できる³⁹⁾。

$$L = \frac{P_f / L_o}{P_w / I} \quad \dots \quad (17)$$

ここに、 P_f ：食品の透湿度、

L_o ：食品（スラブ型）の中心までの厚み、

P_w ：包装材料の透湿度、

I ：包装材料の厚さ

$L > 4$ の場合 : 食品の水分平衡を考慮しなくてよい

$0.2 < L < 4$ の場合 : 食品の水分平衡は多少影響する。しかし、透湿量の過剰見積りが

ある程度許されるならば問題ない。

$L < 0.2$ の場合 : 食品の水分平衡が系内の水分変化を律速する。

以上のような考え方を場合に応じて適切に組み合わせることにより、防湿包装設計ができる。一方、最終的な製品の包装設計を利用する場合には、流通環境の温湿度変化を適正に把握してモデル化する必要があることはいうまでもない。シミュレーションを利用した防湿包装設計は、実際の流通、貯蔵条件にできるだけ近い条件を想定することにより、より信頼度の高い品質保持技術となるからである。

Haynes⁴⁰⁾は貯蔵試験に適した温度を単純な平均気温からではなく、反応速度の温度依存性をも考慮に入れて算出し、東京では19.5°Cが適切であると報告した。しかし、これは1年間の貯蔵試験を行う場合であって、夏期の設定温度としては、明らかに適切ではない。各地方、各季節に適した温度条件を詳細に検討して設定することにより、(12)式はさらに有効なものとなるであろう。

このため、クリモグラフを利用して日本各地の温湿度を統計的に分析して大きく類型化する⁴¹⁾、せまい地域の微気象を把握するために、温湿度の散布図をつくる⁴²⁾等の試みがある。一方、現在の日本の流通を考えた場合、これらの自然環境の変化を直接考慮するより、スーパー・マーケットやコンビニエンスストア内における温湿度条件を考えた方が合理的なことが多い。すなわち、昼間に空調が行われ夜間に空調がとまれば、一定の期間内で比較的規則正しい温湿度の上下があり、これをモデル化する等^{35, 43, 44)}の考慮が必要である。例えば、気温の日変化が20~30°Cの間で規則正しく変動する場合を想定し、貯蔵期間t時間後における温度をθとし、これがサインカーブ状に変化すると仮定する(図6)。

$$\theta = 25 + 5\sin(2\pi t) \quad \dots \quad (18)$$

ここに、t : 貯蔵日数(日)、θ : 温度(°C)である。

サインカーブ状の日変化は最も簡単な例であるが、この外にも日変化は様々な型で表現することが可能であり、予想される変化パターンを把握することが重要である。貯蔵環境の湿度も通常経時に変化する。その場合も考慮して吸湿予測を行いたい場合には、 Aw_2 を時間の関数で表わし、湿度変化を(12)式の中で表現すればよい。

4、青果物の鮮度予測

青果物の呼吸や変質メカニズムを定量的に解析してMA包装時の呼吸や鮮度変化過程をモデル化し、流通条件に適した最適な包装設計を行う技術が検討されている。鮮度予測式を構築し、最適包装設計を行うためのフローチャートを図7に示した。

(1) 鮮度予測の基本的考え方

包装材料の酸素や二酸化炭素の透過性、その温湿度依存性、サイズ、厚み等を的確に評価し、それらデータを基に包装材料のガス透過モデルをつくることが第一歩である。一般的に、プラスチック包装袋内のガス透過モデルには次の式が用いられる。

$$\frac{dV_{oi}}{dt} = k_1 \cdot A \cdot (0.21 - \frac{V_{oi}}{V}) \quad \dots (19)$$

$$\frac{dV_{ci}}{dt} = k_2 \cdot A \cdot (0.00035 - \frac{V_{ci}}{V}) \quad \dots (20)$$

ここに、 V_{oi} 、 V_{ci} ：MA包装袋内の酸素、二酸化炭素量、 K_1 、 K_2 ：フィルムの酸素、二酸化炭素透過度、 t ：貯蔵時間、 A ：袋の表面積、 V ：袋内の空容積である。

一方、様々な方法で呼吸速度（酸素吸収速度 R_o 、二酸化炭素発生速度 R_c ）を求める。 R は $R([O_2])$ 、 $R([O_2], [CO_2])$ あるいは $R([O_2], [CO_2], t)$ としてモデル化するのが一般的であるが、限定された条件下では、 $R=一定$ として取扱うこともある。

さらに、適切な鮮度指標を決定して、その変化速度 F を呼吸と同様に酸素、二酸化炭素、時間等の関数としてモデル化しておく。すなわち、

$$F = f([O_2], [CO_2], t) \quad \dots (21)$$

MA包装袋内の正味の酸素濃度の変化速度は、外部から包装袋内に透過していく酸素の透過速度と青果物による酸素吸収速度の差である（図8）。したがって、

$$\frac{dV_{oi}}{dt} = k_1 \cdot A \cdot (0.21 - \frac{V_{oi}}{V}) - R_o \quad \dots (22)$$

同様に二酸化炭素の変化速度は、

$$\frac{dV_{CO_2}}{dt} = R_c - k_2 \cdot A \cdot \frac{V_{CO_2}}{V} \quad \dots (23)$$

(0.00035 = 0)

したがって、(22)、(23)式を同時に解くことによりMA包装袋内のガス組成変化をシミュレートできる。(21)、(22)、(23)式を同時に解けば鮮度変化も予測できることになる。これが呼吸変化と鮮度変化を予測する基本式であり、式中の定数項を変えることで各種条件下でのシミュレーションが可能である。

これらのモデル化にはフィルムのガス透過性とMA包装袋内外のガス組成を適正に評価することが必要である。ガス透過性は市販の各種装置によって精度よく測定することが可能である。しかし、青果物包装に用いられる透過性の高いフィルムでは、適当なサイズの袋を作りて二酸化炭素で置換、密封し、一定温度におけるガス組成変化を経時的にガスクロマトグラフで測定することより、必要十分な精度で透過率を求めることもできる。また、鮮度保持に最適な酸素濃度はいずれの青果物においてもかなり低く(0.5~5%) (表3)、嫌気呼吸を開始する濃度よりわずかに高いだけである。このため低酸素下における精度の良いガス組成評価が重要である。特にMA包装では空気中に0.93%存在するアルゴンを考慮したガス評価が重要であるが、この点について検討した例はほとんどない。我々は-80°Cに冷却したスチレンジビニルベンゼン共重合体と活性炭を充填剤とした平行カラムを用いて簡易に窒素、酸素、二酸化炭素、アルゴンを同時に定量する手法を開発した(図9)⁴⁵⁾。また最近、キャピラリーカラムを用いることにより上記4成分の常温同時分析が可能であることを見いだし報告した⁴⁶⁾。

(2) 呼吸と鮮度予測の研究例

これらの基本的考え方に基づいて、呼吸変化、ガス組成変化、あるいは鮮度変化の予測を行う試みは1960年代より始まっている(表4)。初期の段階では、コンピュータを利用する事が困難であったので、様々な限定条件のもとに計算が行われた。JurinとKarel⁴⁷⁾は呼吸商を1、二酸化炭素は呼吸量に影響を与えない仮定し、グラフを利用してリンゴの包装袋内の平衡ガス組成を計算した(図10)。VeerajuとKarel⁴⁸⁾は、酸素と二酸化炭素の透過度の比が異なるフィルムを組み合わせて任意の平衡ガス組成を得ることを試みた。これらの結果、図11に示したように、比較的適切に平衡ガス組成を予測し、また、そのガス組成を得るために必要なフィルムの物性を求める事ができた。しかし、彼らの方法ではガス平衡に達するまでの時間やその間のガス組成変化を求ることはできない。

HenigとGilbert⁴⁹⁾は、トマトのMA包装における(22)、(23)式をコンピュータで解き、平衡に到るまでのガス組成変化を初めて求めた。その結果、計算値と実測値が良く一致することを示した(図12)。しかし、彼らの用いたトマトの呼吸モデルは、「酸素消費速度は酸素濃度11.53%以上では一定、11.53%未満では直線的に低下し、二酸化炭素の影響をほとんど受けない。」という、

やや特殊なものであった。

Hayakawaら⁵⁰⁾は Hening と Gilbert⁴⁹⁾の呼吸モデルの欠点を改良するため、次のような呼吸モデルを提唱した。

$$Ro = a Co + b Cc + c \quad \dots (24)$$

$$Rc = d Co + e Cc + f \quad \dots (25)$$

ここに、 Ro 、 Rc は酸素消費速度および二酸化炭素発生速度、 Co 、 Cc は酸素および二酸化炭素濃度、 a 、 b 、 c 、 d は定数である。

すなわち、(24)、(25)式は酸素消費速度、二酸化炭素発生速度のどちらも酸素と二酸化炭素濃度の影響を受けて変化することを示している。さらに、Hayakawa ら⁵⁰⁾は(22)、(23)式をラプラス変換して近似式として解析的に解き、望みのガス変化を得るのに必要な包装材料の特性（ガス透過性、表面積等）を簡単に求めることに成功した。

Deily と Rizvi⁵¹⁾はモモの呼吸が酸素濃度5～21%、二酸化炭素濃度0～25%の間で一定であり、また包装容器のヘッドスペース容積も一定であると仮定し、MA 包装袋内のガス組成を求めた。このような条件下では(22)、(23)式は解析的に容易に解くことができ、平衡ガス組成だけでなく平衡に到る過程も簡単な計算で求めることができる。実験値と予測値は良く一致したが、このような特殊な条件は、一般的ではないと考えられる。

Thorne と Alvarez⁵²⁾は空気中で貯蔵したトマトの色調の経時変化を時間と温度の関数としてモデル化した。Yang と Chinnan⁵³⁾はこのモデルを改良し、色調変化を時間とガス濃度の関数として表わした。さらに彼ら^{54, 55)}は、トマトの呼吸も時間とガス濃度の関数としてモデル化し、MA 包装時におけるガス組成変化と色調変化を精度良く予測できることを示した（図13、14）。

Yang と Chinnan 以前の呼吸モデルは、全て酸素と二酸化炭素の関数として呼吸を表すものである。しかし、青果物の呼吸はガス組成が一定であっても貯蔵中に徐々に変化するのが一般的である。彼らのモデルはこの点を初めて考慮したものである。また、彼らはMA 包装中のガス組成変化だけでなく、鮮度変化（トマトの色調）も予測できることを示し、図7に示した呼吸や鮮度の解析に始まり、鮮度（品質）予測に到るまでの流れを一応完結させた。

しかし一方、鮮度予測を行う場合には、呼吸を精度よく測定し、呼吸モデルを効率的に構築することが重要である。特に品質に最も大きな影響を及ぼす酸素濃度と酸素吸収量との関係 $R(O_2)$ を的確にモデル化することが必要である。しかし、初期の研究では、酸素吸収量を直接測定するのではなく、呼吸商を1と仮定して二酸化炭素発生量より $R(O_2)$ を求めたものがほとんどである。いうまでもなく、実際の青果物では、呼吸商が1より大きくずれることはめずらしくない。したがって、酸素吸収速度と二酸化炭素発生速度の両方を求めることが望ましい。Jurin と Kar el⁴⁶⁾は酸素吸収量を直接測定したが、酸素濃度との関係をグラフ化したのみで、

数学モデルは構築できなかった。Yang と Chinnan⁶⁴⁾はバリアー性の高いプラスチックフィルムで、トマトを包装し、包装内の雰囲気を組成の異なるガス (O_2 : 5~20%, CO_2 : 0~20%) で置き換えて、経時的にガス濃度変化を測定して呼吸量を求めた。しかし、この方法は20通りものガスの組み合せを必要とするため、大がかりな実験が必要となる。Cameron ら⁶⁶⁾はガス透過性の無いチャンバーにトマトを密封し、経時的な酸素減少曲線を得た(図15)。この曲線を時間に對して微分して、任意の酸素濃度における酸素吸収速度を簡易に求めることができることを示した。しかし、残念ながら二酸化炭素の影響は考慮されていない。

我々は、通常のMA包装に用いられるポリエチレン、ポリプロピレンなどでプロッコリーを包装し、経時的にガス組成を測定することのみで呼吸を測定できる手法を開発した⁵⁷⁾。この方法によれば、ガス透過性の異なるいくつかのフィルムを用意することにより、多数の酸素と二酸化炭素濃度の組合せ下における呼吸量を簡易に求めることができる(図16)。すなわち、貯蔵中にMA包装袋内の酸素は減少し、二酸化炭素は増加する。呼吸量は袋中の酸素と二酸化炭素濃度により決まる。従って、ある時点におけるガス濃度変化率とその時点における酸素と二酸化炭素濃度を知れば、呼吸速度をガス濃度の関数として表すことができるわけである。また、この方法で求めた呼吸モデルを用い、プロッコリーのMA包装内のガス組成の変化を予測したところ、実測値と良く一致することも確認した⁵⁸⁾(図17)。一方、我々の方法は線形、非線形の回帰曲線によるあてはめを繰り返し行う必要があり、適切な曲線の選択が精度を向上させるために重要である。

以上で述べた呼吸モデルは、全て経験式である。酸素濃度と二酸化炭素濃度の様々な組合せ下における呼吸速度を測定し、一次式あるいは二次式等で関連づけたもので理論的な意味は全くない。酸素吸収や二酸化炭素等の発生は、青果物内の極めて複雑な代謝活性の結果であり、これを理論式で表わすのは困難と考えるのは当然である。しかし一方、例えば複雑で多数の酵素反応を経た結果である微生物の呼吸や粗酵素の反応を単純なMichaelis-Menten式で表わし、発酵工業のプロセス制御等が行われているのも事実である。そこで、Lee ら⁵⁹⁾は、青果物の呼吸速度もMichaelis-Menten式を用いてモデル化できないか検討した。すなわち、二酸化炭素の影響が無いと仮定した場合には、

$$r = \frac{V_m [O_2]}{K_m + [O_2]} \quad \dots (26)$$

二酸化炭素が呼吸に影響する場合には、その影響が酸素と非競争的であると仮定し、

$$r = \frac{V_m [O_2]}{K_m + (1 + [CO_2] / K_i) [O_2]} \quad \dots (27)$$

を得た。

ここに、 r : 呼吸速度、 V_m : 最大呼吸速度、 K_m : Michaelis-Menten定数、

K_i : 定数、 $[O_2]$: 酸素濃度、 $[CO_2]$: 二酸化炭素濃度である。

(26)、(27)式を用いて既存の呼吸データを解析したところ、極めて的確なモデルであることが明かとなった(図18)。(26)、(27)式のモデルはガス障害を生じる条件や嫌気呼吸条件下では適用できないが、簡易なため一定の範囲で利用可能と考えられる。しかし、多くの酵素反応によって進行している呼吸を一つの酵素反応式で表していること、主な呼吸酵素であるチトクローム酸化酵素複合体への酵素結合が不可逆とされているにもかかわらず、それを可逆として誘導されている Michaelis-Menten 式を適用したこと等から適用範囲に限界もある。最近筆者らは、青果物の酸素消費を細胞内の吸着活性点における酸素吸着と考え、理論的な酸素消費モデルを提案している⁶⁰⁾。

呼吸量を簡易に測定し、できるだけ簡単な形にモデル化する努力は今後とも必要である。例えば椎名ら⁶¹⁾は、ガスフローシステムと赤外線モニターを組み合わせて二酸化炭素の発生を効率的に評価し、カットキャベツの呼吸モデルを構築した。酸素と二酸化炭素の多様な組合せを自動的につくり、二酸化炭素だけでなく、酸素吸収量も同時に測定できる装置を用いれば呼吸モデルの構築はさらに容易になる。

MA包装はCA貯蔵に比べてはるかに安価に鮮度保持がはかる技術である。しかし一方、CA貯蔵ほど厳密なガス制御は困難である。その理由の一つは、青果物の収穫時期、品種、収穫場所その他の要因によって呼吸量が異なるからである。今後さらに迅速な呼吸測定手法の開発が望まれる。また、種々のガス組成下における呼吸速度のデータをさらに蓄積する必要がある。特に呼吸速度の温度依存性を種々のガス環境下で求めた例は少ないのでデータの蓄積が望まれる。望みのMA条件を得るにはフィルムのガス透過性が重要であるが、既存のフィルムは酸素と二酸化炭素の透過比に一定の傾向が見られる。したがって、選択透過性を高めたフィルムや微細孔フィルム等を開発していく必要があろう。最近筆者らは、MA包装用微細孔フィルムに対するガス透過モデルを理論的に導き報告している⁶²⁾。厚みのある果実類では、果肉内におけるガス拡散速度も呼吸モデルを構築する場合に考慮する必要があるかも知れないが⁶³⁾、この点についての検討は非常に少なく、検討が必要である。

おわりに

以上のように、コンピューターの利用により、品質変化を予測したり、予測結果をもとに最適包装条件を求めたりすることが可能になってきた。品質予測を目的とした計算を行う場合、コンピューターのハード上の制約はほとんど問題にならないであろう。最も重要なことは、(1)品質指標を決定し、(2)品質指標と環境各種因子との関係をモデル化すること、および(3)コンピューターにインプットする品質指標の初期値を適確に評価すること等である。従って、より適切な品質指標の探索、アレニウス式のように汎用性の高い環境モデルの構築、初発品質の迅速評価法などの開発が今後とも必要であり、研究の進展が望まれる。

<文献>

- 1)Y. C. Lee, J. R. Kirk, C. L. Bedford and D. R. Heldman, *J. Food Sci.*, 42, 640 (1977)
- 2)W. F. Kwolek and G. N. Bookwalter, *Food Technol.*, 25, 51 (1971)
- 3)M. Karel, *J. Chem. Educ.*, 61, 335 (1984)
- 4)L. A. Wanninger, *Food Technol.*, 26, 42 (1972)
- 5)T. Hirata and T. Ishitani, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, 32, 266 (1985)
- 6)D. G. Quast, M. Karel and W. M. Rand, *J. Food Sci.*, 45, 673 (1972)
- 7)R. Villota, I. Saguy and M. Karel, *J. Food Sci.*, 45, 398 (1980)
- 8)平田孝, 田中芳一, 石谷孝祐, *日本水産学会誌*, 50, 899 (1984)
- 9)I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361 (1918)
- 10)H. Freundlich, "Water Activity, Influences on Food Quality" (L. B. Rockland and G. F. Stewart, eds.), Academic Press, New York, 1981, P. 44
- 11)S. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 646 (1947)
- 12)D. S. Chung and H. B. Pfost, *Trans. Am. Soc. Agric. Engrs.*, 10, 553 (1967)
- 13)S. M. Henderson, *Agric. Engng.*, 33, 29 (1952)
- 14)S. Mizrahi, T. P. Labuza and M. Karel, *J. Food Sci.*, 35, 799 (1970)
- 15)C. M. Samaniego-Esquerra, I. F. Boag and G. L. Robertson, *J. Food Eng.*, 13, 115 (1991)
- 16)C. R. Oswin, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 67 (1945)
- 17)C. R. Oswin, *J. Soc. Chem. Ind.*, 64, 224 (1945)
- 18)C. R. Oswin, *J. Soc. Chem. Ind.*, 65, 419 (1946)
- 19)R. Heiss, *Modern Packaging*, 31, 119 (1958)
- 20)S. Mizrahi, T. P. Labuza and M. Karel, *J. Food Sci.*, 35, 804 (1970)
- 21)I. B. Simon, T. P. Labuza and M. Karel, *J. Food Sci.*, 36, 280 (1971)
- 22)D. G. Quast and M. Karel, *J. Food Technol.*, 6, 95 (1971)
- 23)H. K. Purwadaria, D. R. Heldman and J. R. Kirk, *J. Food Proc. Eng.*, 3, 7 (1979)
- 24)D. G. Quast and M. Karel, *Modern Packaging*, 46, 50 (1973)
- 25)M. Karel, *Computer-aided Techniques in Food Technology* (I. Saguy, ed.) M. Dekker Pub., New York, 1983, P. 117
- 26)T. P. Labuza and R. Contreras-Medellin, *Cereal Foods World*, 26, 335 (1981)
- 27)T. P. Labuza, *Food Technol.*, 36, 92 (1982)
- 28)N. A. Peppas and R. Khanna, *Polymer Eng. Sci.*, 20, 1147 (1980)
- 29)T. P. Labuza, S. Cassil and A. J. Sinskey, *J. Food Sci.*, 37, 160 (1972)
- 30)S. Mizrahi and M. Karel, *J. Food Sci.*, 42, 958 (1977)
- 31)S. Mizrahi and M. Karel, *J. Food Sci.*, 42, 1575 (1977)
- 32)S. Mizrahi and M. Karel, *J. Food Proc. Preserv.*, 1, 225 (1977)
- 33)H. N. Lazarides, S. M. Goldsmith and T. P. Labuza, *Chem. Eng. Prog.*, 84, 46 (1988)
- 34)C. H. Samaniego-Esquerra, I. F. Boag and G. L. Robertson, *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 24, 53 (1991)
- 35)T. Hirata, A-S. Sheikh and T. Ishitani, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, 32, 426 (1985)
- 36)T. Hirata, N. Watanabe and T. Ishitani, *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.*, 33, 685 (1985)

- 37) 平田孝, 石谷孝祐, 山田毅 日本水産学会誌 47, 89 (1981)
- 38) 荒木繁, 小川廣, 大房剛, 上野順士, 斎藤実, 今吉純司, 鹿山光
日本水産学会誌 48, 647 (1982)
- 39) P. S. Tauskis, A. E. Meskine and T. P. Labuza, "Food and Packaging Interactions"
ed. J. H. Hotchkiss P243 (1988) Amer. Chem. Soc.
- 40) J. D. Haynes, J. Pharm. Sci., 60, 927 (1971)
- 41) 三浦秀雄, 篠崎修, 丸尾健一, 田中征義, 林直一, 包装研究 3, 23 (1983)
- 42) 篠崎修, 三浦秀雄, 林直一, 包装研究 3, 39 (1983)
- 43) E. W. Hicks, J. Comm. Sci. Ind. Res., 17, 111 (1944)
- 44) G. Cardoso and T. P. Labuza, J. Food Technol., 18, 587 (1983)
- 45) T. Hirata, T. Nishiyama, H. Sato, Y. Ishikawa, T. Shiina and T. Ishitani,
J. Pack. Sci. Technol., 2(1), 15 (1993)
- 46) 吉野典生, 新居佳孝, 平田孝, 日本食品工業学会誌, 41(12), 865 (1994)
- 47) V. Jurin and M. Karel, Food Technol., 782 (1963)
- 48) P. Veeraju and Karel, Modern Packaging, 168 (1966)
- 49) Y. S. Henig and S. G. Gilbert, J. Food Sci., 40, 1033 (1975)
- 50) K. Hayakawa, Y. S. Henig and S. G. Gilbert, J. Food Sci., 40, 186 (1975)
- 51) K. R. Deily and S. S. H. Rizvi, J. Food Process Eng., 5, 23 (1981)
- 52) Thorne and Alvarez, J. Sci. Food Agric., 33, 671 (1982)
- 53) C. C. Yang and M. S. Chinnan, Trans. ASAE, 30, 548 (1987)
- 54) C. C. Yang and M. S. Chinnan, Trans. ASAE, 31, 920 (1988a)
- 55) C. C. Yang and M. S. Chinnan, J. Food Sci., 53, 869 (1988b)
- 56) A. C. Cameron, W. Boylan-pett and J. Lee, J. Food Sci., 54, 1413 (1989)
- 57) 石川豊, 佐藤博実, 石谷孝佑, 平田孝, 日本包装学会誌, 1(2), 143 (1992)
- 58) 佐藤博実, 石川豊, 平田孝, 日本包装学会誌, 2(1), 25 (1993)
- 59) D. S. Lee, P. E. Haggar J. Lee and K. L. Yame, J. Food Sci., 56, 1580 (1991)
- 60) 牧野義雄, 岩崎賢一, 平田孝, 化学工学会講演要旨 (1995)
- 61) 椎名武夫, 河野澄夫, 岩元睦夫, 園芸学会雑誌, 56, 486 (1988)
- 62) 牧野義雄, 石川豊, 平田孝, 園芸学会講演要旨 (1993)
- 63) J. D. Mannapperuma, R. P. Singh and M. E. Montero, J. Food Eng., 14, 167 (1991)

表1 水分収着等温線の2変数モデル

著者	モデル ^o	文献
Langmuir	$Aw = m/(B-m)^A$	(9)
Freundlich	$Aw = (m/B)^A$	(10)
Smith	$Aw = 1 - \exp(-(B-m)/A)$	(11)
Chung and Pfost	$\ln(Aw) = A \exp(Bm)$	(12)
Henderson	$Aw = 1 - \exp(Am^B)$	(13)
Mizrahi et al.	$Aw = (A+m)/(B+m)$	(14)
Hirata et al.	$Aw = m^2 / (m^2 + Am + B)$	(8)

*Aw, 水分活性、m, 水分含量(g/100g乾物)、AおよびB, 定数

表2 吸湿による包装食品の品質変化予測

対象食品	品質変化	文献	
		著者	番号
タバコ	吸湿のみ	Oswin(1945ab, 1946)	(16)(17)(18)
クラッカー	吸湿のみ	Heiss(1958)	(19)
茶	吸湿のみ	Labuzarら(1972)	(29)
乾燥キャベツ	非酵素的褐変	Mizrahiら(1970)	(14)
乾燥野菜	異臭、変色	Villotaら(1980)	(7)
乾燥トマト	アスコルビン酸	MizrahiとKarel(1977a, b, c)	(30)(31)(32)
プロセスチーズ	テクスチャー	Lazaridesら(1988)	(33)
乾燥タマネギ	非酵素的褐変	Samaniego-Esguerraら(1991)	(34)
インゲン	クロロフィル	Samaniego-Esguerraら(1991)	(34)
ポテトチップ、粉乳	酸化	QuastとKarel(1971)	(22)
ポテトチップ	酸化	Quastら(1972)	(6)
冷凍乾燥エビ	変色	Simonら(1971)	(21)
モデル食品	アスコルビン酸	Purwadaria(1979)	(23)
小麦粉	アスコルビン酸	Wanninger(1972)	(4)
海苔	吸湿のみ	平田ら(1984, 1985, 1986)	(8)(35)(36)
海苔	クロロフィル	Hirataら(1985)	(5)

表3 野菜の鮮度保持に適正なガス濃度

野菜	温度		適性ガス濃度 %		限界ガス濃度 %		商品寿命 日
	°C	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	A i r	
アーティチョーク	0	2-5			1	21	21†
アスパラガス	0-2	1-3	5-15	1		14	14†
サヤインゲン	7	2-5	15			7	21
ブロッコリー	0	2-5	10			14	21
メキャベツ	0	2-14	5-10			21	21†
キャベツ	0	1-2	5-10			90	180
カリフラワー	0	2-4	2	1	5	14	21
ネットメロン	5	2	10	1		14	14†
メロン	10	2-5				14	14†
セロリ	0	1-4			3	28	28†
トウモロコシ	0	2-4	0-10	1	10	3	8
キュウリ	8	3-5				14	14†
レタス	0	2-5	0		4	21	21†
マッシュルーム	0	1-2	10-15	0.5		5	8
オクラ	10		10-12			7	7†
エシャロット	0	2-5	5-10			7	7†
グリンピース	0	5-10	5-7			7	7†
ピーマン	13	3-5	2-8	2	10	14	28
トマト							
緑熟	13	3-5	0	2	2	21	42
ブレーカー	13	3-5	0	2	2	14	28

(Dilley)

表4 青果物の呼吸および鮮度予測モデル

No.	青果物	MA/CA	モデル式	文献
1	リンゴ	MA	平衡ガス組成	Jurin & Karel (1963)
2	リンゴ	MA	平衡ガス組成, フィルムガス透過性	Veeraju & Karel (1966)
3	トマト	MA	呼吸, ガス組成変化	Henig & Gilbert (1975)
4	トマト、バナナ	MA	呼吸, ガス組成変化	Hayakawaら (1975)
5	モモ	MA	呼吸, ガス組成変化	Deily & Rizvi (1981)
6	トマト	空気	色調(ハンター色差)	Thorne & Alvarez (1982)
7	トマト	CA	色調(ハンター色差)	Yang & Chinnan (1987)
8	トマト	CA	呼吸	Yang & Chinnan (1988a)
9	トマト	MA	呼吸, ガス組成変化, 色調変化	Yang & Chinnan (1988b)
10	カットキャベツ	MA	呼吸, ガス組成変化	椎名ら (1988)
11	トマト	MA	呼吸, ガス組成変化, ガス平衡時間	Cameronら (1989)
12	トマト他	CA	色調変化	Pai & Sastry (1991)
13	リンゴ	CA	果肉内ガス拡散	Mannaperumaら (1991)
14	ブロッコリー他	MA	呼吸, ガス組成変化	Leeら (1991)
15	ブロッコリー	MA	呼吸	石川ら (1992)
16	ブロッコリー	MA	呼吸, ガス組成変化	佐藤ら (1993)
17	ブロッコリー、レタス	MA	呼吸, ガス組成変化	牧野ら (1993)
18	ブロッコリー	MA	呼吸, ガス組成変化	牧野ら (1995)

(平田)

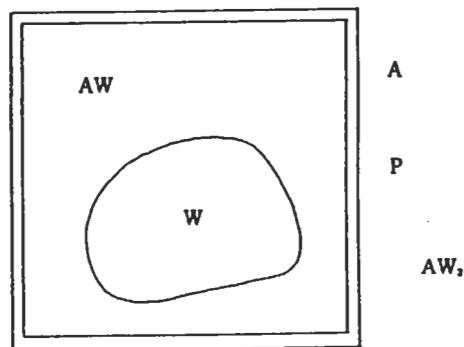


図1 食品包装系の模式図

Aw : 食品の水分活性、 W : 食品の重さ（乾物）
 A : 包装材料の表面積、P : 包装材料の水蒸気透過度
 Aw_r : 貯蔵環境の相対湿度を100で除した値

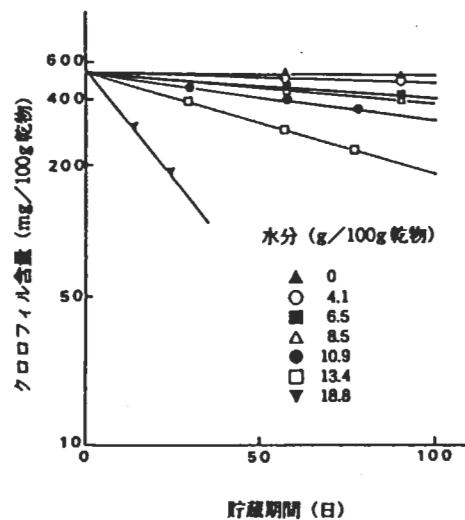


図2 干し海苔中のクロロフィル分解に及ぼす水分の影響

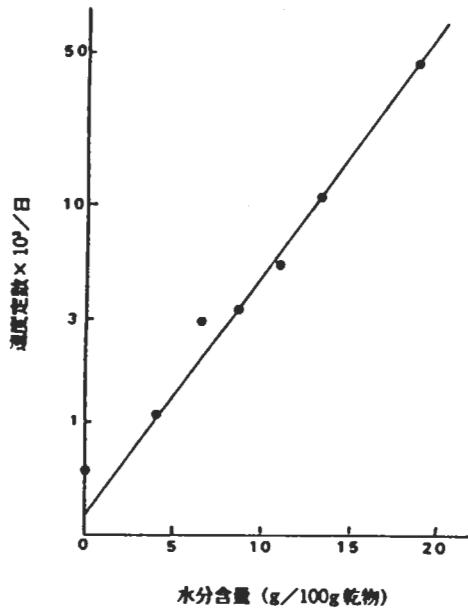


図3 クロロフィル分解速度定数に及ぼす水分の影響

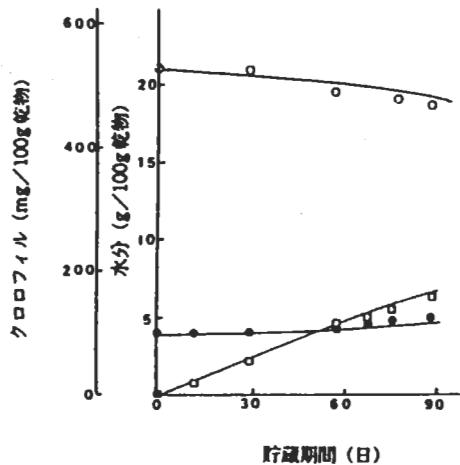


図4 干し海苔中の水分とクロロフィルの変化
 約20gの干し海苔を15gのシリカゲルとともに包装し (OPP/PE)、25°C、53%RHで貯蔵した。
 ●: 干し海苔の水分の実測値
 ○: 干し海苔のクロロフィルの実測値
 □: 乾燥剤の水分の実測値
 —: 計算値

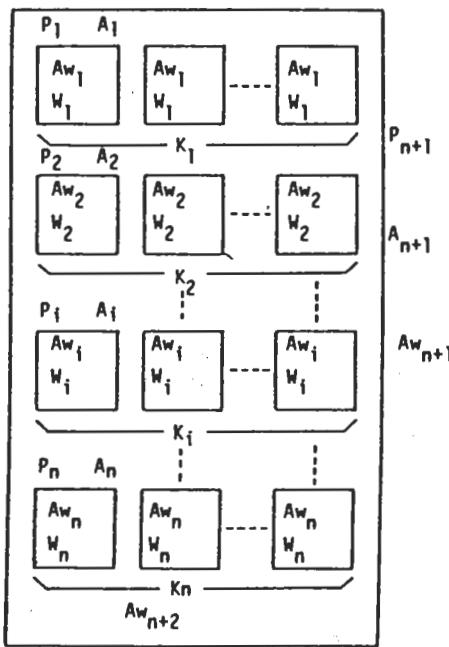


図5 多重包装食品の吸湿モデル

上記のような系で包装した食品の吸湿過程は以下の一般式で表わすことができる。

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{100pA_iP_i \sum_{j=1}^{n+1} K_j A_j P_j (Aw_j - Aw_i)}{W_i \sum_{j=1}^{n+1} K_j A_j P_j}$$

m : 包装食品の水分、p : 饱和水蒸気圧
 A : 包装材料の表面積、P : 包装材料の透湿度
 Kj : 透湿度 Pj の小袋の個数
 Wi : 包装食品の重さ、Aw : 水分活性

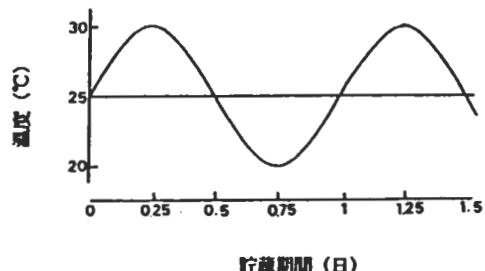


図6 サインカーブ状に変動する貯蔵環境の温度

$$T = 25 + 5\sin(2\pi t)$$

T : 温度、t : 貯蔵日数

包装材料の透湿度や品質変化速度は温度の関数である。従って環境温度変化をモデル化する必要があり、上式はその1例である。

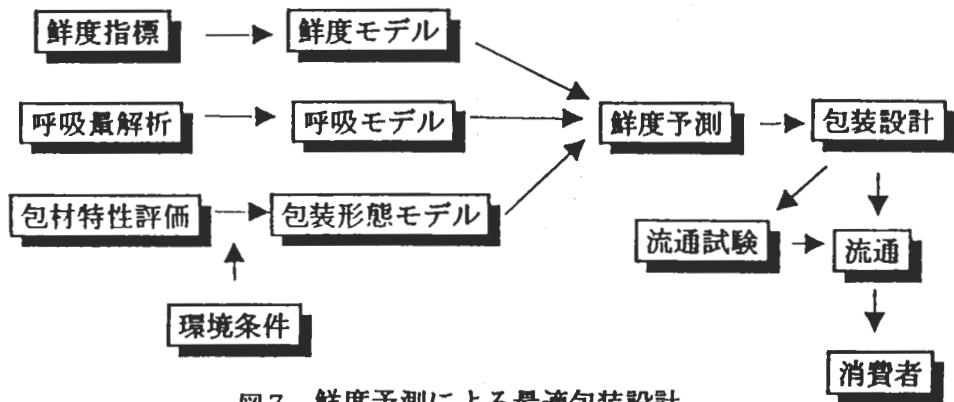


図7 鮮度予測による最適包装設計

(平田)

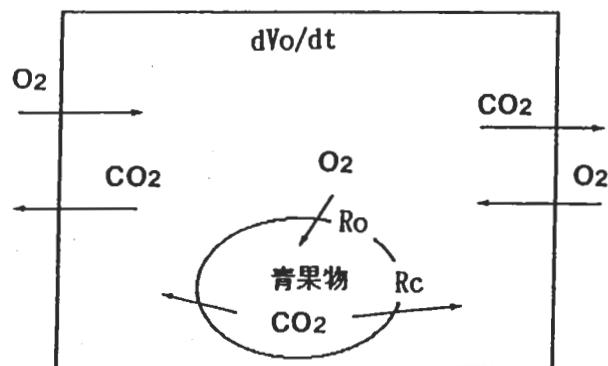


図8 フィルム包装系内におけるガスの挙動

(平田)

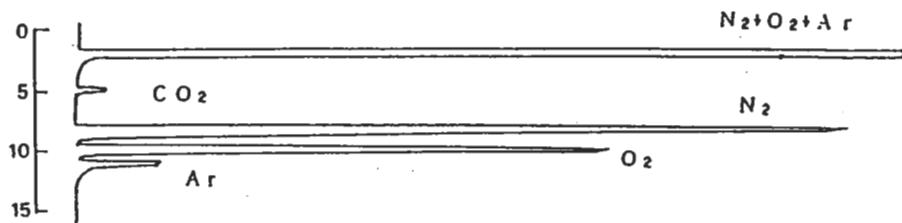


図9 フィルム包装系内のガスクロマトグラム（平田ら）

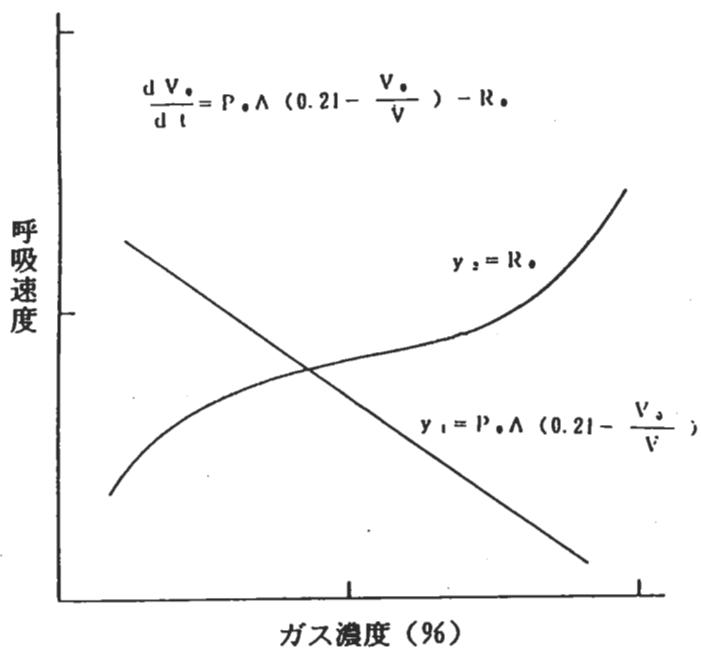


図10 グラフ法によるMA包装袋内の平衡ガス組成の推定
(Jurin and Karel)

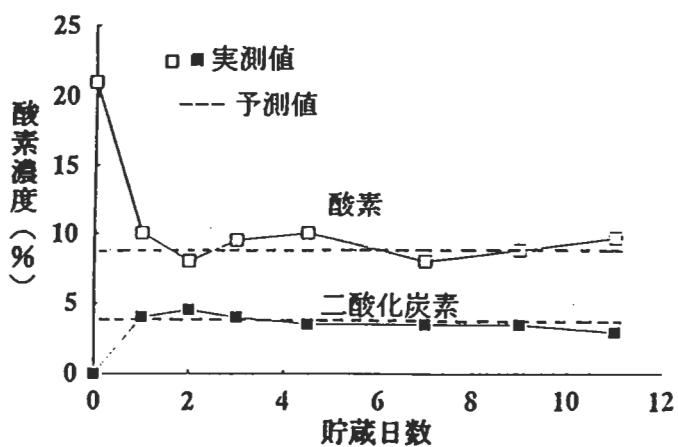


図1-1 リンゴ包装系内の平衡ガス濃度の予測 (Jurin and Karel)

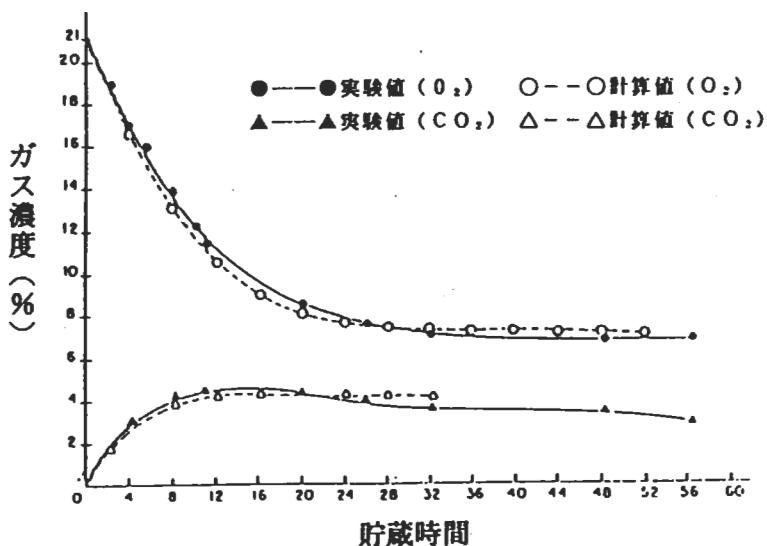


図1-2 トマト包装系内のガス濃度変化の実測値とコンピューター計算値 (Henig and Gilbert)

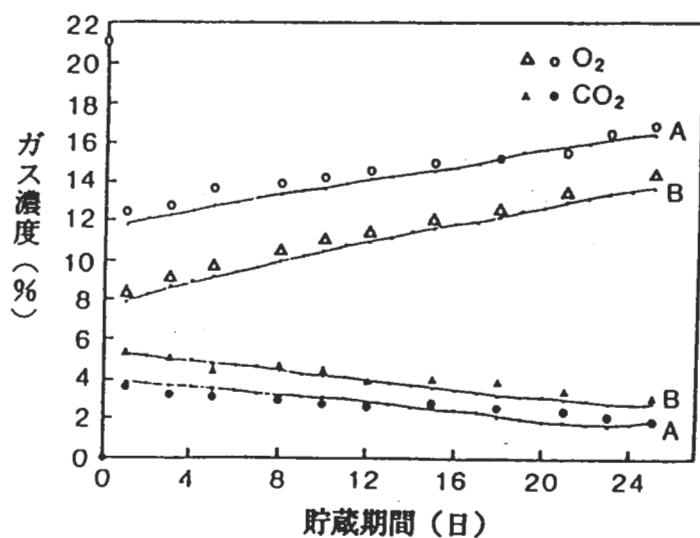


図13 トマトのMA包装袋内ガス濃度変化 (Yang and Chinnan)

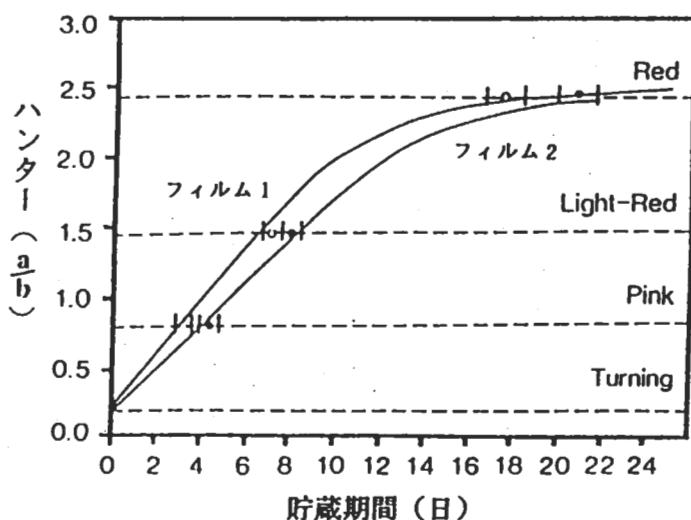


図14 MA包装トマトの色調変化 (Yang and Chinnan)

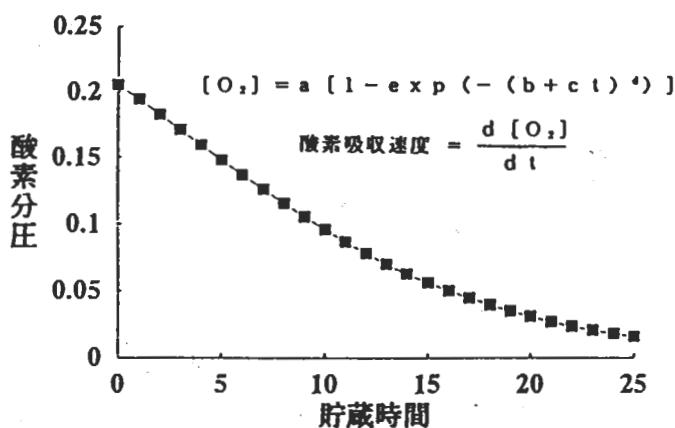


図15 チャンバー内酸素濃度変化と曲線のあてはめ (Cameron ら)

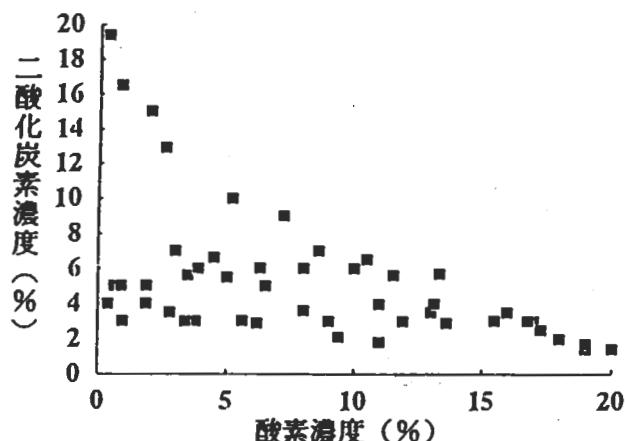


図16 パウチ法により得られる酸素、二酸化炭素濃度の組み合わせ (佐藤ら)

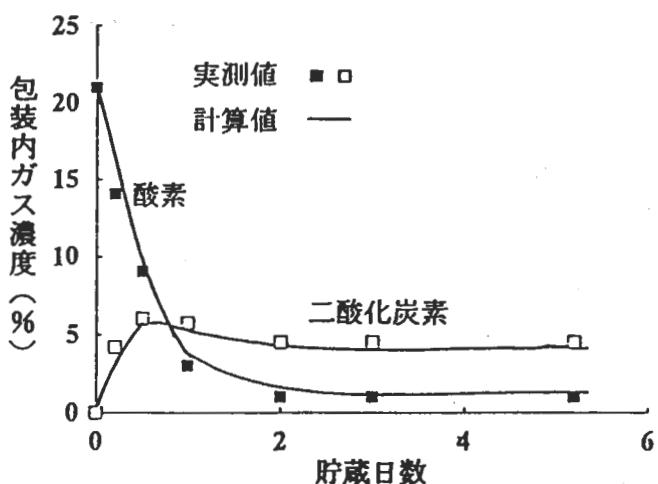


図17 プロッコリー包装系内のガス濃度変化シミュレーション
(平田ら)

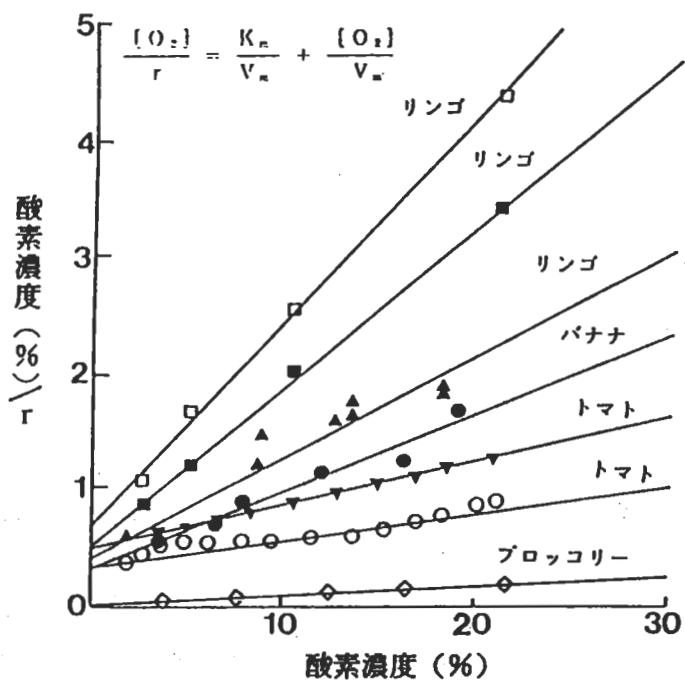


図18 既報呼吸データのHanesプロット (Lee ら)