

調湿材の鮮度保持技術への応用

野村 隆文, 執行 達弘, 森 武士, 山岸 暢, 黒島 学*

Application of Humidity Control Materials for Preservation Technology of Fruits and Vegetables

Takafumi NOMURA, Tatsuhiro SHIGYO, Takeshi MORI, Tohru YAMAGISHI, Manabu KUROSHIMA*

キーワード：青果物，MA包装，調湿材，鮮度保持，長期貯蔵

1. はじめに

近年，MA (Modified Atmosphere) 包装を利用した青果物の鮮度保持技術が注目されている。MA包装は青果物周辺を低酸素濃度，高二酸化炭素濃度に制御することで青果物の呼吸を抑制し，鮮度を保持することができる¹⁾。

道産メロンは，10月が年内最終の出荷となるが，10月の市場単価は安い。一方，12月の単価は出荷量の減少に加え，クリスマス，年末年始などの需要期が重なり，10月の1.5倍以上に上昇する。生産者からは収益向上対策として10月収穫メロンの出荷期延長に高い関心が寄せられており，MA包装を活用した長期貯蔵技術の確立により，メロンの高付加価値化が期待されている。

これまで，MA包装資材でメロンを包装した貯蔵試験では，8週間の貯蔵が可能であることを確認している。MA包装による鮮度保持技術は青果物の貯蔵に有効であるが，使用条件によっては包装内に結露が発生し，青果物のカビや腐敗の要因となる現象も見受けられ，歩留まり向上が求められている。

当場では，道産天然無機資源を活用した調湿タイル等の建築分野における調湿材の開発²⁾に注力してきた。本研究ではメロンの長期貯蔵を目的として，調湿材によるMA包装内の結露防止効果を検証した。

2. 実験方法

2.1 調湿材の選定と評価

調湿材に要求される性能は約60日間，MA包装内を高湿度

*花・野菜技術センター *Ornamental Plants and Vegetables Research Center

(現 中央農業試験場 Central Agricultural Experiment Station)

事業名：重点研究

課題名：道産メロンの冬季供給を可能とする長期貯蔵出荷体系の確立 (平成29～令和元年度)

に維持しながら，結露防止することである。

MA包装内の高湿度維持かつ結露防止に有効な調湿材を選定するために，道産調湿材として，稚内層珪質頁岩（以下WS（粒径2.5-8mm）：(有)稚内グリーンファクトリー製），市販調湿材として，高湿度シリカゲル（以下ID（粒径3-4mm）：富士シリシア化学(株)製），B型シリカゲル（以下SB（粒径3-4mm）：富士シリシア化学(株)製），クロマトグラフ用活性炭（以下AC：和光純薬工業(株)製）の4種試料を使用した（図1）。各試料について，N₂ガス吸着法によるBET比表面積，細孔容積の測定，水蒸気吸着等温線の測定およびMA包装環境下での調湿機能評価を行った。

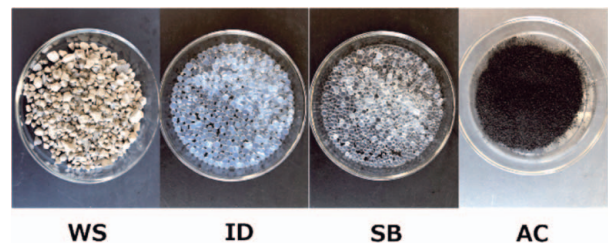


図1 試料の外観（4種試料）

2.2 水蒸気吸着等温線法による調湿機能評価

水蒸気吸着等温線の測定には，自動蒸気吸着量測定装置（マイクロトラック・ベル(株)製BELSORP MAX）を用いた。水蒸気吸着等温線は測定温度3℃，相対圧0-0.9の範囲で，吸着平衡に到達した水蒸気吸着量を測定した。試料の前処理は120℃で24時間予備乾燥後，150℃で6時間真空脱気を行った。なお，高湿度域の調湿機能は相対圧0.9の水蒸気吸着量（吸湿量）と相対圧0.8の水蒸気吸着量の差で評価した。

2.3 MA包装環境下での調湿機能評価

メロン貯蔵条件を模倣した環境下での調湿機能評価を行った（図2）。MA包装（カンタロープ用Xtend:StePac製）で覆ったプラスチック容器内に水蒸気発生源である小型気化

式加湿器、調湿材、温湿度センサーを設置した。MA包装を封印後、MA包装を入れたメロン箱を10℃に設定した恒温恒湿器内に設置した。なお、調湿材はシャーレに入れた状態で使用した。



図2 MA包装環境下での調湿機能評価

2.4 メロン長期貯蔵試験による検証

MA包装のみ（調湿材なし）とMA包装内に調湿材を設置した処理区によるメロンの長期貯蔵試験を行い、調湿材の有効性を評価した。試験条件はMA包装処理したメロンを温度3℃に設定した低温室及び流通現場の貯蔵庫で約60日間貯蔵した。メロンは表面を洗浄・殺菌処理したレッド113を、MA包装はカンタロープ用Xtendを用いた。調湿材は120℃、24hで前処理し、所定量をティーバック用不織布（寸法9.5×7.0cm,協和紙工(株)製）に入れ、メロンのつるに吊り下げて設置した（図3）。MA包装内の温湿度は温湿度データロガーにより経時変化を測定した。貯蔵後のメロン品質は外観観察、重量減少率、糖度、果肉硬度により評価した。なお、糖度はポケット糖度計（(株)アタゴ製PAL-1）でBrix糖度を、果肉硬度はフォースゲージ（日本電産シンボ(株)製FGP-5）を用いて測定した。MA包装内のエチレン、酸素および二酸化炭素濃度はハンドヘルド型エチレン分析計（東横化学(株)製F-950）を用いて測定した。



図3 不織布調湿材の設置状況

3. 結果と考察

3.1 水蒸気吸着等温線法による調湿機能評価

メロンの貯蔵に適した相対湿度は約95%であるが³⁾、温度変化による急激な結露発生を考慮すると、95%ではその危険性が極めて高いことから、MA包装内の相対湿度は85-90%の範囲で維持できることを目標とした⁴⁾。MA包装内の高湿度維持かつ結露防止に有効な調湿材には、高湿度域での吸着等温線の立ち上がりとし吸着量の増加が必要である。図4に各試料の水蒸気吸着等温線を示す。

WSは相対圧0.7付近で、SB、ACは相対圧0.6-0.7で曲線が立ち上がり、IDは相対圧0.8付近で曲線の立ち上がりを示した。表1に各試料の多孔特性と相対圧0.9と相対圧0.8の水蒸気吸着量の差（高湿度域の吸湿量）を示す。

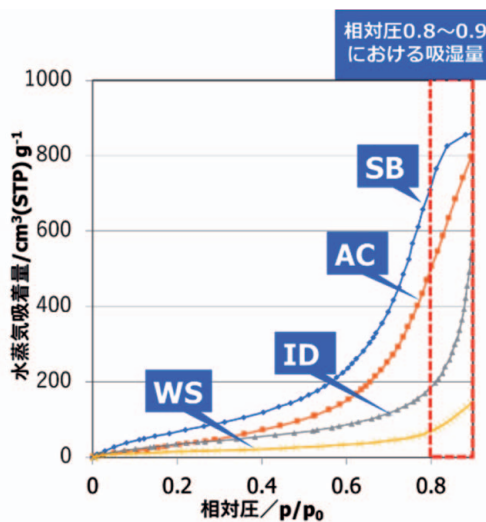


図4 各試料の水蒸気吸着等温線

表1 各試料の多孔特性と高湿度域の吸湿量

調湿材	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	80-90%吸湿量 (cm ³ /g)
WS	129	0.29	78
ID	192	0.94	443
AC	1087	0.97	300
SB	486	0.76	150

高湿度域の吸湿量の序列は、ID (443 cm³/g) > AC (300 cm³/g) > SB (150 cm³/g) > WS (78 cm³/g) であった。高湿度調湿材であるIDは、高湿度域での吸着等温線の立ち上がりとし最大吸湿量を示したことから、高湿度調湿材として有効であると推察される。いずれの試料も、高湿度域での吸湿量の増加が認められたことから、使用量を最適化することでMA包装内の結露防止には有効であることが示唆された。

3.2 MA包装環境下での調湿機能評価

MA包装のみ（調湿材なし）の条件では、MA包装内湿度が約94%で一定になることを確認し、これをブランクとした。

まず、WSに対し、使用量を変化させて試験を実施した結果、WS 80gでMA包装内湿度は約85%で一定となった。これを基準として、他の調湿材の使用量を水蒸気吸着等温線の相対圧0.8から0.9の吸湿量を算出し、各々の吸湿量が同量になるように使用量を決定した（表2）。

表2 各試料の高湿度域の吸湿量と使用量

調湿材の種類	80-90%吸湿量 (cm ³ /g)	調湿材の使用量 (g)	表記
WS	78	80	WS80
ID	443	15	ID15
AC	300	20	AC20
SB	150	40	SB40

図5に各種調湿材によるMA包装環境下での相対湿度の経時変化を示す。MA包装のみでは、94%の高湿度で推移した。これは今回、使用したMA包装（Xtend）には透湿性があるため、MA包装内の相対湿度は100%にならず、94%に調湿されていたことに起因する⁵⁾。MA包装内に調湿材を設置することでWS, SB, ACはMA包装内の湿度を90%以下に低減することが可能であり、湿度の低減には有効であることを確認した。

一方、水蒸気吸着等温線法による調湿機能評価結果から、高湿度調湿材として有効であると判断したIDは、MA包装内湿度が最大で95%に達し、その後90%以上と高く推移しており、目標値85-90%の範囲外であったことから、貯蔵試験ではWS, SB, ACの調湿材を用いて試験を実施した。

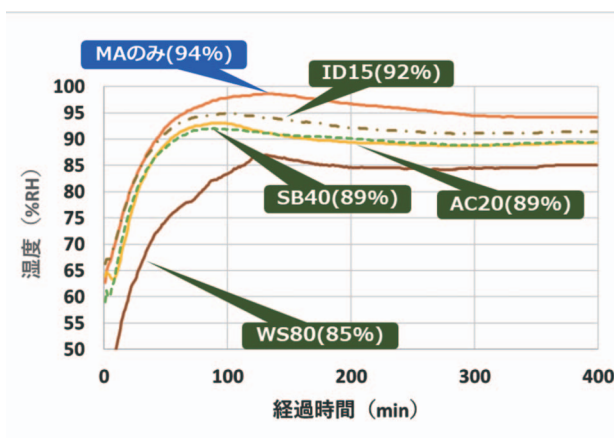


図5 各種調湿材によるMA包装環境下での湿度の経時変化

3.3 各種調湿材のメロン長期貯蔵試験による検証

3.3.1 調湿材 (WS, SB) を用いたメロン貯蔵試験と品質評価①

調湿材WSとSBを用いたメロン長期貯蔵試験(低温実験室)を行った。図6にMA包装内湿度の経時変化、図7にMA包装内最大湿度及び平均湿度を示す。貯蔵温度は約3.5℃と設定値3℃より高く推移した。MA包装のみでは最大湿度100%、平均湿度100%と極めて過酷な湿度条件であった。調湿材WSを設置した場合、貯蔵開始から約30日までは調湿材の効果が発揮され、急激な湿度の上昇を抑制していたが、時間の経過とともに湿度は徐々に上昇し、約60日後には湿度が100%に達した。調湿材SBでは最大湿度93%、平均湿度92%と湿度が安定し、約60日後の湿度も92%を維持しており、調湿材SBの有効性が確認された。MA包装内の結露は、MA包装のみとWSで袋内全体に結露の発生が認められたが、SBは部分的に少量の結露発生であった。

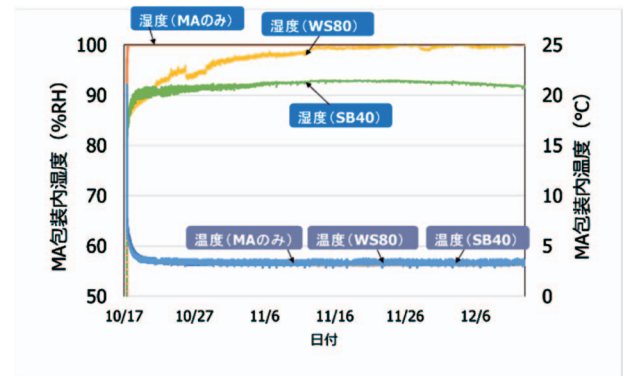


図6 MA包装内湿度の経時変化 (WS, SB)

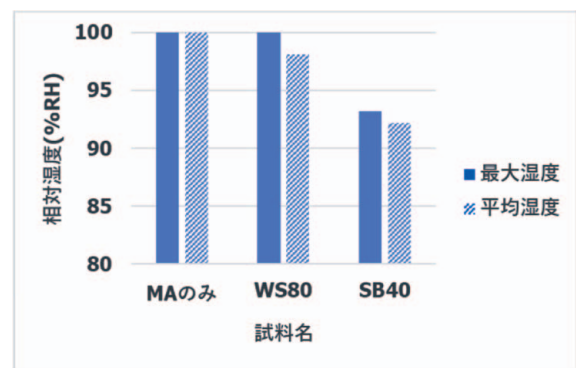


図7 MA包装内最大湿度及び平均湿度 (WS,SB)

図8に貯蔵メロンの外観および果肉の状態を示す。MA包装のみではメロン表皮に黒カビとつる部分に白カビが発生しており、メロン全体の青みが薄れ、褐変していた。WS80とSB40では、一部メロン表皮に黒カビと白カビの発生が認められたが、MAのみと比較するとメロンの青みは維持されていた。果肉はいずれも貯蔵前と比べて大きな変化はなかった。

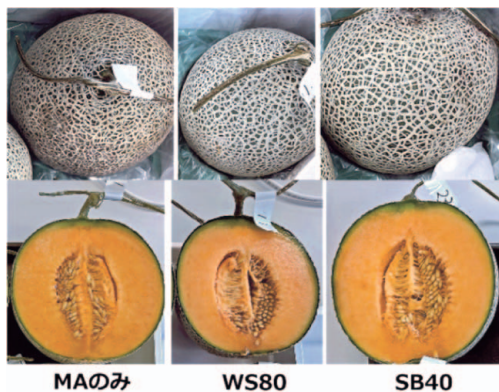


図8 貯蔵メロンの外観と果肉の状態 (WS, SB)

表3に貯蔵メロンの重量減少率、糖度、硬度を示す。貯蔵前後でのメロンの重量減少率は、MAのみと比較して、調湿材を設置したWS80, SB40で大きくなった。一般的に、乾燥等での水分蒸散により5%以上の重量減少があると商品価値を損なうとされているが⁶⁾、今回は1%程度の重量減少率であった。また、果肉硬度はWS80が最も大きい値となった。

表3 貯蔵メロンの品質評価

調湿材	重量減少率※ (%)	糖度 (%)	硬度 (kgf/cm ²)
MAのみ	1	13.5	0.7
WS80	1.3	12.1	0.8
SB40	1.2	14.0	0.6

※ (貯蔵後重量-貯蔵前重量) × 100 / (貯蔵前重量)

表4にMA包装内のエチレン、酸素、二酸化炭素濃度を示す。エチレン濃度はWS80が最も低い値となった。酸素濃度、二酸化炭素濃度はいずれの調湿材も低酸素、高二酸化炭素濃度であり、メロンの呼吸抑制がされていた。果肉硬度が最も大きいWS80はエチレン濃度が低いことから、メロンの熟成が遅れていたと考えられ、WSによるエチレン吸着効果が実証された⁷⁾。

表4 MA包装内のガス組成

調湿材	C ₂ H ₄ (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)
MAのみ	9.5	13.1	12.1
WS80	8.2	12.6	13.1
SB40	9.2	11.9	16.4

3.3.2 調湿材 (SB, AC) を用いたメロン貯蔵試験と品質評価②

メロン貯蔵試験①で有効な結果を示した調湿材SBとACを用いたメロン長期貯蔵試験 (低温実験室) を行った。図9

にMA包装内湿度の経時変化、図10にMA包装内最大湿度及び平均湿度を示す。貯蔵温度は約2.5℃と設定値3℃より低く推移したが、一部、停電による温度上昇があった。MA包装のみでは、最大湿度95%、平均湿度92%であったのに対し、SB40では、最大湿度91%、平均湿度89%と湿度が低減し、調湿材SBの有効性が確認された。AC20では最大湿度96%、平均湿度95%であり、MA包装のみより湿度が上昇し、湿度低減効果は認められなかった。この要因として、ACはかさ密度がSBよりも小さく、かさ高いため、不織布に入れた際、水蒸気との接触面積が少なくなり、調湿機能が有効に発現していなかったと推察される。なお、MA包装内の結露はMA包装のみ、SB40, AC20いずれも認められなかった。

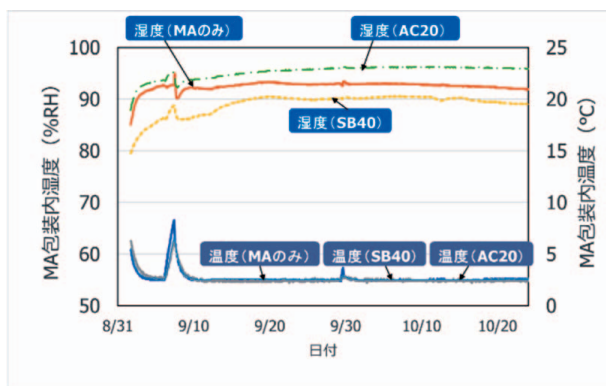


図9 MA包装内温湿度の経時変化 (SB, AC)

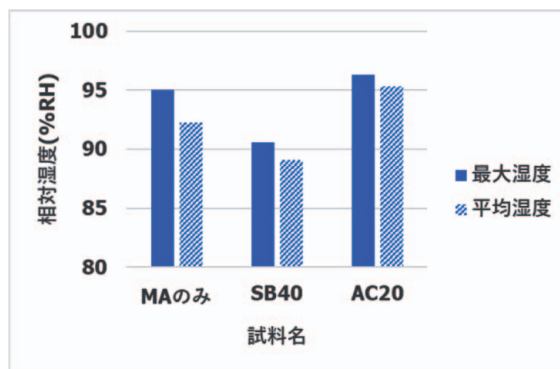


図10 MA包装内最大湿度及び平均湿度 (SB, AC)

図11に貯蔵メロンの外観および果肉の状態を示す。

MA包装のみ、SB40, AC20のいずれもメロン表皮に異常は認められなかった。果肉は、MA包装のみとAC20では、底面部分に腐敗箇所が認められ、SB20は若干の組織の変質があったが、腐敗は認められなかった。

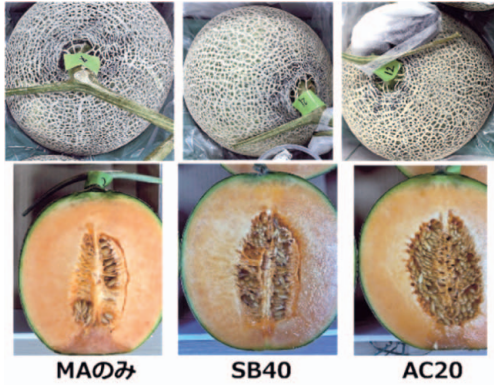


図11 貯蔵メロンの外観と果肉の状態 (SB, AC)

表5に貯蔵メロンの重量減少率、糖度、硬度を示す。重量減少率はいずれも約1.5%であったが、果肉硬度はMA包装のみが0.5 kgf/cm²と最も軟化しており、SB40とAC20は、MAのみと比べて高かった。MA包装内のエチレン濃度は測定できていないが、貯蔵試験①のエチレン濃度と硬度の相関を考慮すると、エチレンガスの吸着によって、追熟が遅れている可能性が示唆された。

表5 貯蔵メロンの品質評価

調湿材	重量減少率 (%)	糖度 (%)	硬度 (kgf/cm ²)
MAのみ	1.5	14.6	0.5
SB40	1.6	15.3	0.6
AC20	1.5	14.7	0.7

この果実品質の評価結果は、前述の湿度変化の挙動と関連づけて考察することができる。AC20を使用したメロンの果肉硬度は最も高く、追熟が遅延している。一般的に、青果物の蒸散速度は、追熟が進行するにしたがって低下する傾向にある。そのため、AC20では、メロンが「若い」状態のままであり、蒸散量が多くなったために、MA包装のみやSB40よりも相対湿度が高くなったと考えられる。さらに、追熟が遅延した理由として、メロンの追熟を促進する植物ホルモン(エチレン等)がAC20(活性炭)により除去されていたことが考えられる⁸⁾。今回の検討では、植物ホルモンを直接検出できていないため仮説の域を出ないが、1) 植物ホルモンの多くは有機化合物であり、活性炭と親和性があるため、SB40(シリカゲル)よりも活性炭に吸着されやすい可能性があること、2) 活性炭とシリカゲルで、メロンの追熟度合いに差があることから、何らかの有機化合物がメロンの蒸散挙動に影響を及ぼしている可能性があること、等が考えられる。湿度制御を行うにあたっては、調湿材だけでなく、青果物の状態も考慮した設計を行う必要があり、今後、このような観点からの検討も進めていく予定である。

3.3.3 調湿材 (SB,AC) を用いたメロン貯蔵試験(流通) と品質評価③

流通現場の貯蔵庫で調湿材SBとACを用いたメロン長期貯蔵試験を行った。図12にMA包装内温湿度の経時変化、図13にMA包装内最大湿度及び平均湿度を示す。貯蔵温度は約3.3℃と設定値3℃より高く推移した。MA包装のみでは、試験開始直後から、湿度100%で推移した。SB40では、最大湿度が98%と高い数値を示したが、平均湿度は94%であり、湿度低減効果が認められた。AC20は、メロン貯蔵試験②の結果とは挙動が異なり、試験開始および終了間際に湿度低減効果は認められたが、それ以外の期間は湿度100%となり、効果は認められなかった。MA包装内の結露は、MA包装のみとAC20で袋内全体に結露の発生が認められたが、SB40に結露の発生は認められなかった。

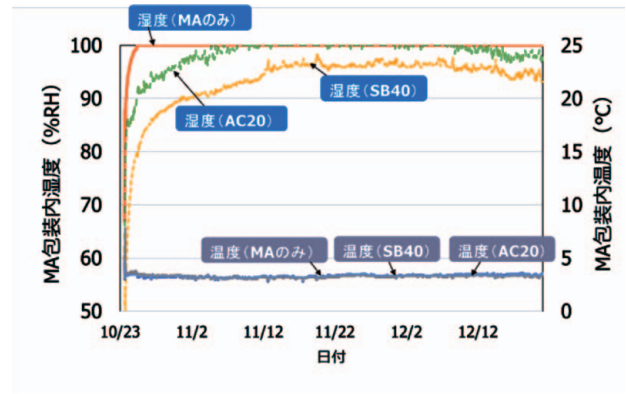


図12 MA包装内温湿度の経時変化 (SB, AC)

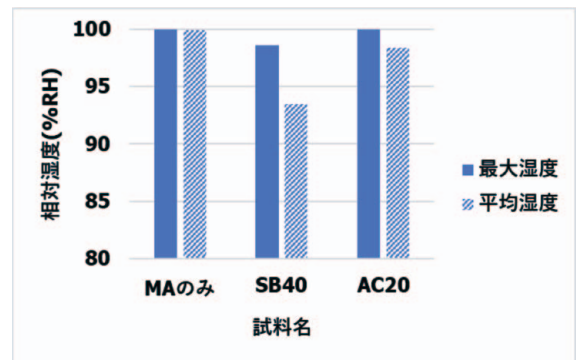


図13 MA包装内最大湿度及び平均湿度 (SB, AC)

図14に貯蔵メロンの外観および果肉の状態を示す。MA包装のみでは、メロン表皮に黒カビが複数箇所に認められ、メロンのつるの萎れやメロン全体の青みが薄く、褐変していた。SB40では、メロン表皮には異常が認められなかった。AC20は、メロン表皮の一部に黒カビの発生が認められたが、MA包装のみと比較するとメロンの青みは維持されていた。果肉はMA包装のみで、複数箇所に腐敗が認められた。SB40は異常が認められなかった。AC20では腐敗は認められなかったが、果肉の白色化や組織の変質が認められた。

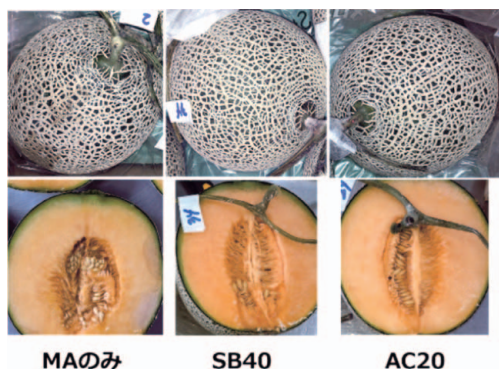


図 14 貯蔵メロンの外観と果肉の状態 (SB, AC)

表 6 に貯蔵メロンの重量減少率, 糖度, 硬度を示す。MA のみと比べて, 調湿材を施用した SB40, AC20 で重量減少率が大きくなった。糖度, 果肉硬度はいずれも同程度であった。

表 6 貯蔵メロンの品質評価

調湿材	重量減少率 (%)	糖度 (%)	硬度 (kgf/cm ²)
MAのみ	1.6	15.0	0.6
SB40	1.8	15.5	0.5
AC20	1.8	15.1	0.5

4. まとめ

MA 包装を用いた鮮度保持技術に関して, 調湿材による MA 包装内の結露防止効果を把握するとともに, メロンの長期貯蔵試験を実施し, その効果を検証した。以下に得られた結果を示す。

1. 4 種の調湿材に対して, 水蒸気吸着等温線法及び MA 包装環境下での調湿機能評価を行った結果, 高湿度域での水蒸気吸着量の増加と MA 包装内の湿度を約 85-90% に制御可能な WS, SB, AC を選定した。
2. 選定した調湿材 (WS, SB, AC) を用いて, メロン長期貯蔵試験を行った結果, WS と SB が MA 包装内の湿度を低減可能であり, メロンの鮮度保持に有効であった。
3. 調湿材 SB は MA 包装内の湿度を 60 日間, 約 90% に制御可能であり, 最も結露防止効果が高かった。
4. 調湿材 WS は 30 日間の湿度低減効果と MA 包装内のエチレン濃度の低減によるメロンの熟成遅延効果が実証されたが, 長期貯蔵では使用量や使用形態の検討が必要である。
5. 調湿材 AC は湿度低減効果がほとんど認められなかったが, 炭化物由来の吸着特性がメロンの熟成遅延効果を発現している可能性が示唆された。

6. メロン長期貯蔵試験結果から, 貯蔵温度が 3℃ 以上になると MA 包装のみの包装内湿度は 100% となり, 極めて過酷な湿度条件になることがわかった。

今後, MA 包装を利用した鮮度保持技術の効果を向上させるためには, 低温障害が生じない温度範囲 1-3℃ の貯蔵により, メロンの呼吸を抑制し, 蒸散量を低下させた状態で調湿材の施用条件の最適化を検討することが有効であると考えている。

現在, 道内 JA に対し, 本研究成果をベースにした技術支援を継続中であり, 最適条件の検討とともに早期の実用化が期待される。

謝辞

本研究で使用した自動蒸気吸着量測定装置は, 競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 漆崎末夫: 農産物の鮮度保持, 筑波書房, pp.72-79, (1997)
- 2) 野村隆文・赤澤敏之・稲野浩行・吉田憲司・斎藤隆之・勝世敬一: 吸着機能性材料の開発と応用, 北海道立工業試験場報告, No.303, pp.81-89, (2004)
- 3) 永田雅靖: 青果物の鮮度に関する収穫後生理学, 食糧, 56巻, pp.43-59, (2018)
- 4) 岩元睦夫・河野澄夫・岡村憲道・新堀二千男・西條了康・垣内典夫: 青果物・花き鮮度管理ハンドブック, サイエンスフォーラム, pp.63-64, (2004)
- 5) 牧野義雄: 青果物の鮮度・栄養・品質保持技術としての各種フィルム・包装での最適設計, AndTech, pp.189, (2018)
- 6) 椎名武夫: 野菜の品質保持技術について, 野菜情報, 独立行政法人農畜産業振興機構, pp.45-46, (2016)
- 7) 外川純也・船崎孝一・菅野 亨・堀内純一・小林正義: 椎内層珪藻土セラミックを配合した青果物鮮度保持フィルムの開発, 加工技術研究会, コンバーテック 27(10), pp.1-3, (1999)
- 8) Nicolas Keller・Marie-Noëlle Ducamp・Didier Robert・Valérie Keller: Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation, Chemical Reviews, pp.5045, 113, (2013)

