

脱酸素剤とその応用技術

誌名	農林水産技術研究ジャーナル
ISSN	03879240
著者名	大塚, 貞夫
発行元	農林水産技術情報協会
巻/号	5巻10号
掲載ページ	p. 17-22
発行年月	1982年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



脱酸素剤とその応用技術

大塚 貞夫

1. はじめに

生活が豊かになるにつれて、食品も多様化し、我々に潤いを与えてくれている。食物をとることは二つの目的があり、第一は栄養素の補給、第二は食べる楽しさを求めることである。食べものは、この二つがバランスよく満たされたとき、初めて「ほんとうに、おいしい」と、いえるのであろう。食品関係者の永遠のテーマは、この「ほんとうのおいしさ」の追求にある。

我々が、毎日口にしてしている食品は、空気中の酸素の影響により、劣化が促進されるものが多い。例えば、カビや虫の発生、好気性菌の繁殖などにより変質が促進され、その食品の栄養素・風味が変化して賞味期間が縮められている。油脂類の酸化も、この酸素によるところが大きく、食用油で処理した菓子類は酸素があれば、光・温度などの影響を受けて簡単に酸化され、味の低下・栄養素の破壊につながる。酸化の進んだ油脂は、悪臭を放ち食中毒の原因となることもある。

このような食品の劣変を防止するために、従来から、いろいろな方法がとられてきた。酸化防止剤を添加したり、最近では真空パック・ガス充填パックなどがなされるようになった。しかし前者は最近、消費者が神経質になっている食品添加物使用による方法であり、また後者は、酸素を遮断しての変質防止策であるが、パック内の酸素を物理的に排除する方法であるため酸素の完全除去がむずかしく、したがってカビ防止・酸化防止などに対し、完璧とはいえない。

食品の品質保存技術とは、穫れたて・できたての旨さなど、食品本来の価値をおとさないで、ある期

Sadao OHTSUKA: Food quality preservation by means of free oxygen absorber.

間保存することであり、消費者・生産者・流通業者共に、利益を受けられるものでなければならない。

こうした背景のもとに、脱酸素剤は添加物によらない食品の新しい保存技術として登場し、消費者および生産者の要望に応じて、急速にクローズアップされてきた。

本稿では、脱酸素剤の概要および実際的な使用例を中心に説明し、また菌の動向についても若干ふれてみたい。

2. 脱酸素剤とは

すでに、現代用語の基礎知識¹⁾工学一般用語にも取載され、「酸素を化学的に吸収する素材を、乾燥剤のように小包装されたものをいい、食品などに一緒にに入れて包装すると、その中の酸素がなくなってその食品のカビ防止や酸化防止などに役立ち、広く食品などの保存・品質維持に利用される」と、解説されている。

3. 食品類の劣化のこわさ

食品は生鮮食品であれ、加工食品であれ、新鮮なうちが最もおいしく、時間とともに味・香り・栄養素が変化していくものである。一般に、初期に最高の旨さがあり、徐々に劣化の道をたどる。

(1) カビのこわさ

買って来たパン・もちなどに、カビが生えることはよく経験することである。日本は、カビ王国といわれる。四方を海に囲まれ、夏は湿度が高いためであろう。

カビにもいろいろある。1927年、フレミングが研究中のシャーレ内のアオカビの周りに、ブドウ球菌が繁殖していないことに気が付き、ついにペニシリンを発見、かのチャーチルの肺炎を救ったのは有名な

話である。これは、カビが人間に利益をもたらした一例である。一方、カビは人間に害になることが多い。ある種のカビは毒素を生成し、それが人体に入るといろいろの障害をもたらす。有毒カビは100種以上あると言われており、その毒素であるマイコトキシンは肝臓障害・発ガン性の心配がある。昔は、カビのついたものはそれを削って食べたものだが、カビは削っても毒素は食品にしみ込んでいるため、安心できない。カビは発生させない管理が必要となる。

(2) 油脂類の酸化酸敗

油脂は酸素・光・温度などの影響を受けて容易に酸化し、過酸化物を生成し、これがいろいろの障害

を与えることもよく知られている。心筋梗塞・動脈硬化・肝臓障害の原因となり、さらに発ガン性ありといわれる。古い油は、食べない方がよいといわれるゆえんである。

動脈硬化といえ、コレステロールの沈着が問題だとよくいわれるが、最近はこのコレステロールにも善玉と悪玉のあることが分かり、全コレステロール量よりも、いかに善玉を増やし、悪玉を減らせるかが問題となっている。この善玉を増加させる因子の一つに不飽和脂肪酸があり、いわゆるリノール酸などの油脂が望ましいという。しかし、この健康に役立つ不飽和脂肪酸は、酸素があるとすぐ酸化されるので、その保存には、とくに工夫をこらさなければならぬ。

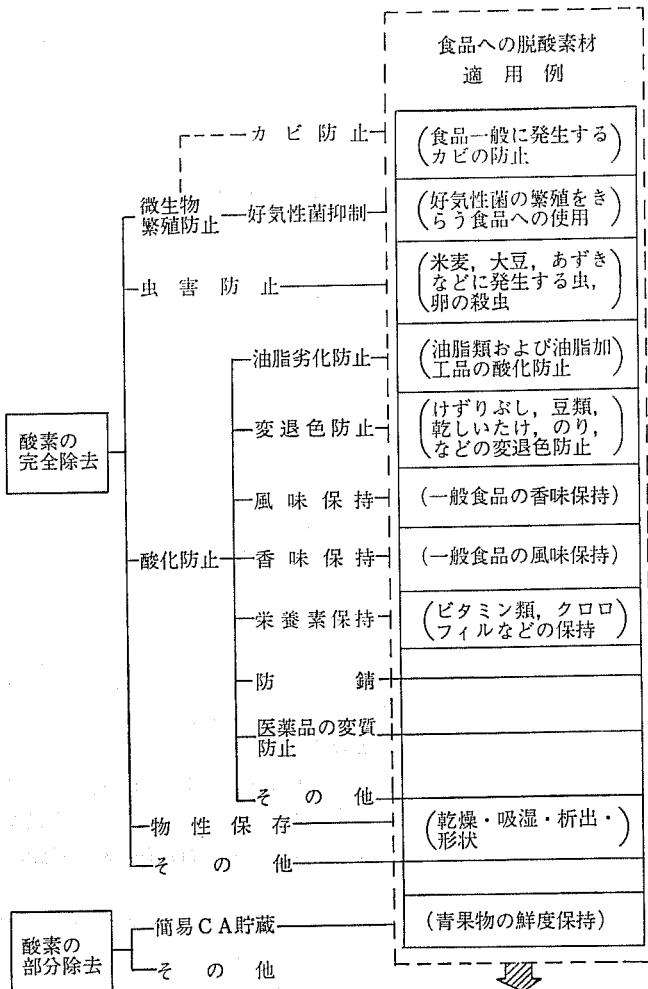
これら油脂類も、酸素を絶てば酸化しにくいことがわかってい

(3) 食品添加物

スーパーで包装食品を買うと、食品添加物の使用を表示しているものが数多い。

合成保存料・殺菌料・酸化防止剤・乳化安定剤・強化剤・着色料・PH調整剤等、数えてゆけばきりが無い。現在、使用できる指定添加物は336種(S57.7.1現在)であるが、最近では漂白剤としての過酸化水素、麺類に入っているプロピレングリコール、広く使われている酸化防止剤BHA(ブチルヒドロキシアニソール)などの発ガン性が指摘され、使用制限、または使用中止となった。とくに保存性を高めるための、酸化防止剤や殺菌剤等の合成化学品添加物は、できるだけ減らすか使用せずに、保存できる他の方法が強く望まれている。

第1表 脱酸素剤の直接効果



食品の鮮度保持

4. 脱酸素剤の効果

脱酸素剤を使用することによりカビの防止や油脂酸化防止をはじめ、次に示すような効果がある。

(1) 第一次的效果(直接効果)

酸素を除去することにより第1表のような諸種の効果がある。

(2) 二次的効果(間接効果)

脱酸素剤の使用により、商品のシェルフライフが延びることから多くのマーケティング上のメリットがえられる。

- 生産・在庫の調整が容易
- 輸送上の合理化(輸送回数の減少)
- 流通ロスの低減(商品ロス、返品がなくなる)
- 販売エリアの拡大(遠隔地への進出が可能)
- 新商品の開発可能(例、従来、保存上問題のあった商品に水分を増やしたり砂糖を減らしたりして、新商品の開発が可能)
- 法的規制への対応(今後の油脂加工食品の酸化規制への対応)

5. 脱酸素剤の必要条件

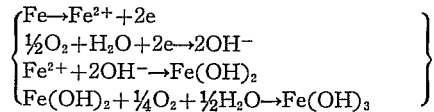
世の中に酸素を吸収する素材はたくさんある。いわゆる還元性物質がそれに相当するが、他にも例えば、ものが燃えるときには酸素がとられるし、また我々動植物も呼吸により酸素を消費している。しかし、保存を目的とした商品としての脱酸素剤となると、ただ酸素を吸収すればよいというわけにはいかない。

商品としての脱酸素剤になり得る素材は、次のような条件を満たすものでなければならない。

- (i) 本来、脱酸素剤それ自身は食べものではないが、万一の場合誤食されても人体に害のないもの(食品保存用に使われることが多い)
- (ii) 適当な酸素の吸収速度を有すること(速すぎると作業性が悪くなったり発熱の問題となり、遅すぎると劣化防止の効果が出ない)
- (iii) 危険なガスや有臭ガスの発生のないもの(危険性・毒性)
- (iv) 品質保証がなされていること(使用するまでの脱酸素剤が、間違いなく性能が維持されているかを証明するなど)
- (v) 保存安定性があること(ある一定期間、性能が維持されていること。また使用時の安定性必要)
- (vi) コンパクトで能力高く、安価であること
- (vii) 使用法の技術指導・技術サービスが完璧なこと(正しく使用されなければ脱酸素剤の効果は期待できず、むしろ逆効果になる)

現在、これらの諸条件を満たすものとして市販脱酸素剤のメインは、鉄粉を主剤に応用したものである。

適度の酸素吸収速度ができるように、特殊処理した鉄粉が使用されるが、その原理は、鉄が錆びるときに酸素を必要とすることを利用したものである。その酸化機構は複雑で、一つの式に書くことはできないが、一般には²⁾



にすすむと考えてよい。

その他の還元性物質を応用した脱酸素剤も市販されているが、上記の諸条件を完全に満たしているか、十分に検討する必要がある。

6. 適用商品および効果

現在、脱酸素剤を適用する対象商品は多岐にわたっているが、その代表例を示すと、菓子類・もち・珍味・水産加工品・肉乳製品・ピザ・麺類などの風味保持・カビ防止、また油脂類を含む菓子類・ナッツ類・飼料などの油脂成分の酸化防止・風味の保持。医薬や健康指向食品・レギュラーコーヒー・茶・海苔・香辛料などの風味の保持・酸化防止。雑穀類(米、胚芽米、豆類他)の防虫・酸化防止。味噌・珍味類・とろろこんぶ・削節・乾燥野菜などの主に変色防止、他に水産物・青果物の鮮度保持、食品以外では衣類・毛皮類・古文書などの防虫・変色防止などがある。

本稿では紙面の都合上、油脂の酸化防止効果・変色防止効果・防虫効果の三例について、詳述してみる。

(1) 油脂の酸化防止効果

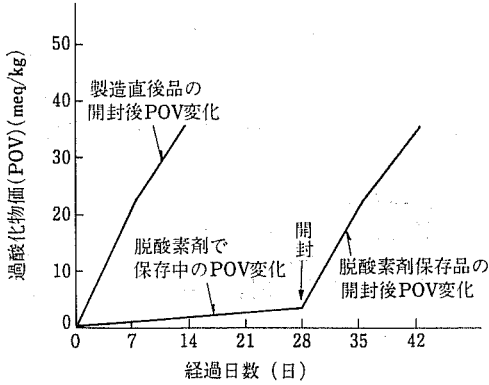
試験目的

脱酸素剤を使用して、バターピーナツの保存性の確認と、そののち開封して放置した場合の油脂分の酸化劣化速度を、製造直後の試料のそれと比較する。試験方法

製造直後のバターピーナツ 300g を、ガスバリヤー性の高い袋(KOP/PE)に脱酸素剤とともに密封し、35°C恒温槽に保存した。また28日後開封し、25°C蛍光照射下に放置して、経日毎、過酸化価値(P.O.V.)を測定した。

比較として、製造直後の試料を同条件に開封放置し、経日毎に過酸化物価を測定した。

試験結果（第1図）



第1図 保存時及び開封後のバターピーナツの過酸化物価変化

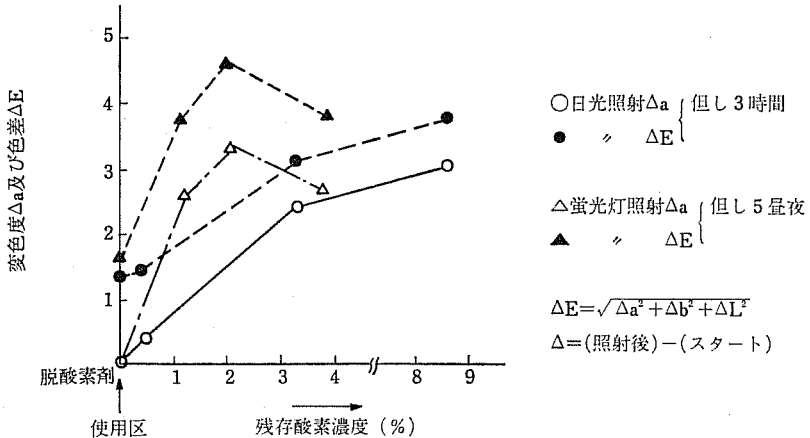
〔試験条件〕

- スタート時試料の性状
P. O. V. : 0.5 A. V. : 0.7
LV : 86.0 (ウィス法)
水分 : 2.43%

考 察

バターピーナツを脱酸素剤とともに密封しておく、過酸化物価が上昇しないことが確かめられた。また、このピーナツを35°C条件下で4週間経過したのち開封し、25°C蛍光灯下に放置した後の過酸化物価の経日変化と、製造直後の試料の開封後の過酸化物価の変化を測定したところ、両者の酸化スピードに差異は認められなかった。

試験結果（第2図）



第2図 N₂置換—残存酸素濃度と変色度(Δa)及び色差(ΔE)の関係(とろろこんぶ)

本実験により、脱酸素剤による保存効果と長期間にわたり脱酸素剤でパックされた油脂分を含む食品の開封後に、急激な劣化がないことが判った。

(2) 変退色防止効果

試験目的

とろろ昆布は変色しやすい食品である。そこで脱酸素剤をとろろ昆布に適用し、変色の防止効果を窒素(N₂)ガス置換法と比較した。

試験方法

(i) 供試料O社製造とろろ昆布80g/パックを試料とした。

(ii) 試料の調整方法 ガスバリアー性の高いKOP/PE 75μ180×240m/mの袋に試料を密封し、窒素(N₂)置換を繰返して酸素濃度を0.5%以下にしたのち air を少量入れ所定の酸素濃度とした。封入N₂量は約350ml程度となるよう調整した。脱酸素剤区はKOP/PE袋でair約400mlと密封した。この試料を一昼夜にわたり暗所に保存し、試験を開始した直前の酸素濃度を測定し、スタート時における「O₂」とした。

(iii) 試験条件

1) 直射日光照射……3月下旬南側ガラス窓越しに3時間日光照射した。(うす曇り日)

2) 蛍光灯照射……40W白色蛍光灯2本80cm離して(約900lx)5昼夜にわたり連続照射した。

(iv) 分析項目および方法

変色度 写真および色差(L, a, b)により示した。色差計は日本電色工業カラーマシを使用した。

考 察

変色度 Δa および色差 ΔE が大きい程、変色したことを示すが、脱酸素剤区は日光・蛍光灯照射下とも、変色しなかった。これとは逆に、酸素濃度が1%あればすでに変色も著しく、また昆布独特の香気がうすれ、風味が低下していることが認められた。

(3) 防虫・殺虫効果

試験目的

近年、各種の貯蔵食品害虫に対する殺虫剤の開発に関して、食品への残留毒性と薬剤に対する抵抗性の発達という大きな障害が出現している。これらの解決法として、殺虫剤によらない防除法が検討されている。

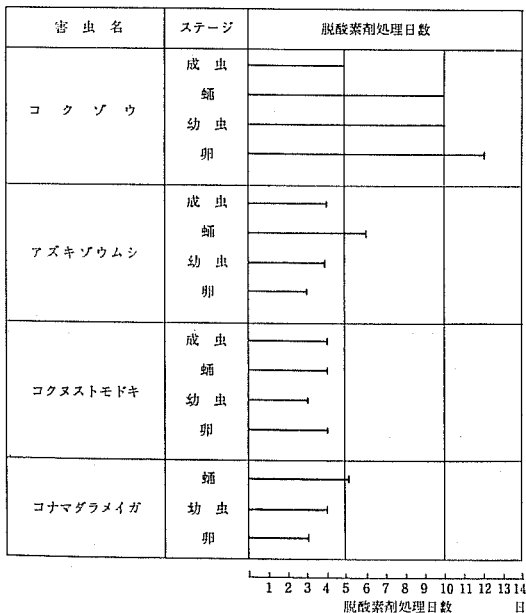
そこで脱酸素剤を使用して、4種の貯蔵食品害虫(コクゾウ、コクヌストモドキ、アズキゾウムシ、コナマダラメイガ)の各ステージ(卵、幼虫、蛹、成虫)について殺虫効果を知るための試験を行なった。

試験方法

ガスバリアー性の高い袋(KOP/PE)の中に、供試虫の各ステージとそれらの飼料を脱酸素剤とともに入れ密封した。袋内の空気量は500mlであった。脱酸素剤を入れれないものを対照区とした。

試験結果(第2表)

第2表 殺虫率100%に要する脱酸素剤処理日数



考 察

パック時間と供試虫の死亡率から虫の種類、虫の

ステージにより死亡するまでのパック時間(無酸素時間)が異なることがわかる。

アズキゾウムシ、コクヌストモドキ、コナマダラメイガについては成虫、蛹、幼虫、卵とも6日間のパックで100%死亡率であった。コクゾウは5日間で成虫のみが100%死亡率であり、蛹、幼虫、卵は60~80%死亡率であった。幼虫は9日後、蛹は10日後、卵は12日後でそれぞれ100%死亡率になった。

これら4種の供試虫が穀物につく最も一般的な害虫であることから、玄米やアズキなどの穀物に関しては、15日間脱酸素剤とともにパックすれば殆んど虫に殺虫効果があると考ええる。

以上の結果より脱酸素剤を使って貯蔵食品害虫を防除することは今後おおいに期待がもてる。

7. 微生物と脱酸素剤との関連³⁾

食品そのものは人体に入るもの故、本来どんな食品であろうと、加工・保存法の如何にかかわらず、生産のときから我々の口に入るまで、万全な衛生管理が必要なことはいうまでもない。

脱酸素剤による食品保存を考える場合でも、衛生性は従来と同じように考慮されなければならない。充分な衛生管理のもとで作られた食品に脱酸素剤を入れて保存することで、真の作りたてのおいしさが維持されるといえよう。

一般に、微生物はカビ菌・酵母・バクテリアに分けられる。

この内、カビは脱酸素剤を使えば(無酸素状態では)通常繁殖しない。

酵母は酸素があっても、なくても増殖できるものが多いので、この防止策には加熱処理や低温化などの方法をとる必要がある。

バクテリアはさらに(i)好気性菌、(ii)通性嫌気性菌、(iii)微好気性菌、(iv)偏性嫌気性菌に分けられる。

(i) 好気性菌は、脱酸素剤を使えば(酸素がないので)抑制される。

(ii) 通性嫌気性菌は好気・嫌気どちらの雰囲気でも繁殖する菌の総称であるが、一般には脱酸素剤使用の嫌気雰囲気の方が、酸素のある状態(好気雰囲気)に比べ、繁殖は遅くなる。

(iii) 微好気性菌は名称のごとく、酸素が微量存在した方が明らかに増殖しやすい。脱酸素剤を使用して酸素を完全に絶てば、増殖はかなり抑制される。

第3表 *B. melaninogenicus* の発育におよぼす CO₂ の影響

菌 種 名	菌 株 名	CO ₂ 濃度				
		0 %	5 %	20 %	50 %	100 %
<i>B. melaninogenicus</i>	U-5	-	-	-	+	+
	U-2	-	-	-	+	+
<i>ss. intermedius</i>	Rm-1	-	NT	-	+	+
	M-1	-	-	+	+	+
<i>B. melaninogenicus</i>	M-3	-	-	+	+	+
	NI-4	-	+	+	+	+

NT : 検査せず

- : 発育せず

+, + : 発育の程度を示す

(iv) 偏性嫌気性菌は酸素のない状態（実際には酸化還元電位が低いこと）のみで増殖できる菌であるため、その予防には、食品自身がこれらの菌に汚染されないよう、衛生管理を徹底することが必要である。しかし、ここで一つ注目したいのは、酸素のない状態（=嫌気雰囲気）での炭酸ガスの菌への影響である。

よく炭酸ガスは静菌作用があるといわれるが、これは酸素のある状態での炭酸ガスの静菌作用を論じた場合が多く、逆に酸素のない状態での炭酸ガスは、とくに嫌気性菌には条件によっては静菌作用どころか増殖作用があることに留意すべきであろう。現に、研究・検査用に使われる嫌気性菌培養器では、系内の酸素をなくすと同時に、炭酸ガスを故意に存在させて、菌の培養を助けるのが一般的である。

上野らによれば⁹⁾、嫌気性菌を培養するにあたって大切なことは、嫌気性菌のうち *Clostridium* 以外の無芽胞嫌気性菌は、CO₂を10~20%に添加した嫌気環境内で発育がきわめて促進、または増強される。CO₂の添加で、発育が抑制される嫌気性菌は見当たらない。したがって、嫌気ジャー内にはCO₂を10~20%の割合に必ず入れる必要がある。

一例として、嫌気性菌 *B. melaninogenicus*⁹⁾ の発育におよぼすCO₂の影響について第3表に示す。

鉄系の脱酸素剤を使用して無酸素状態（嫌気雰囲気）をつくっても、炭酸ガスが存在しないこと、また若干炭酸ガスが食品から発生したとしても、鉄系脱酸素剤は微量の炭酸ガスなら吸収してしまうため、嫌気性菌の繁殖が抑制される方向となる。

逆に、酸素はとるが炭酸ガスを故意に存在させるようにすると、これは正に嫌気性菌培養器と同じ状態をつくりだすこととなり、嫌気性菌の増殖環境が最も備わってしまうこととなる。

市販脱酸素剤には、鉄系以外に有機系・炭酸ガス発生型などがすでにあるが、適用商品にどの脱酸素剤を使うかは、菌の挙動も含めて充分吟味する必要がある。

8. あとがき

脱酸素剤も本格的に普及されて久しく、すでに開発期から発展期に移りつつある。年々、急速に適用商品が拡大していることは、消費者・メーカーニーズにマッチしたからに他ならない。さらに発展させるためには、適用商品の開発を拡充することは勿論のこと、適正選定、正しい使用方法など、脱酸素剤の真のメリットが発揮できるよう指導するのにもまた必要となろう。このためには、製品の統一規格化・適用範囲・性能・使用条件など、さらに明確化して行く必要がある。利用者、とくに消費者に対し安心して使える「食品保存技術」として、その地位が確固たるものになることを願って止まない。

尚、本稿をまとめるに際し、日本食品分析センター 齊藤実理事の御指導を頂いた事を記し、ここに感謝の意を表します。

(食品品質保持技術研究会委員・三菱瓦斯化学株式会社研究技術部部长)

参考文献

- 1) 自由国民社編「現代用語の基礎知識」: 1977, p. 809
- 2) 朝倉祝治: 電気化学, No. (1982), p. 434
- 3) 齊藤実: 油化学, Vol. 28, 1号, (1979), p. 45
- 4) 講談社: 臨床細菌学手技編, p. 100
- 5) 望月泉他: 医学と生物学, Vol. 91, 2号 (1975), p. 95