総 説

脱酸素剤による食品の鮮度保持技術とその効果

吉 川 義 夫*

Food Freshness Preserving Technology with
Oxygen Absorber and Its Effects

Yoshio YOSHIKAWA*

* Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., 2-5-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo, 100

酸素を除いた雰囲気中で食品を保存すれば鮮度保持に効果的だという事は昔から知られていて、これまでさまざまな工夫がなされてきた。真空包装やガス置換包装も考え方としては同じ系統に属している。これらの方法で実験室的に丁寧にガス置換を繰返せば、無酸素状態をつくり出す事が出来る。然し、包装スピードをあげ、不活性ガスの使用量を節約しようとするれば、どうしてもガス置換率が低下して少量の酸素が残ってしまうことになる。真空包装も同様に、酸素残存率と包装能率は裏腹である。少量の酸素が残っていてもこれらの方法を用いてパックしたものはある程度酸化防止効果とか風味の保持効果があるので、今迄に多く用いられて来た。しかし、少量でも酸素が残存する場合にはカビは防げないし、微妙な変色の防止や風味保持についても完全な方法とはいえなかった。従って生切餅の保存は不可能であったし、土産菓子は糖分が多く水分の少ないものしか製品にならなかったものである。ところが1977年に出現した実用的な脱酸素剤(写真参照)は急速に普及して、この5年間の内に食品の形態とか、風味、色等に革命的な変化をもたらしつつある。

今迄に商品にならなかった生切餅は四季を通じて店頭で買うことが出来るし、やわらかい甘納豆が全国で食べられる様になった。土産菓子の味は甘味を抑えたソフトな味になってしまった。今迄トロロ昆布といえは色褪せた淡褐色のものが本物と思っていたものが、作りたての新鮮さをもった緑色になってしまった。ピーナッツといえは今迄酸化された味が普通だと思っていた消費者は、その本来の風味を再認識することになった。そして、油

酸素検知剤 脱酸素剤
写真 脱酸素剤の例

の酸化されたものが臭いを発し、有毒である事実を知るにつけ、油の劣化に無関心であった日本人が先進国並に神経質になってきた。またこれ等の食品に添加されていた酸化防止剤が次第に規制されるに及んで、脱酸素剤を封入した食品は酸化防止剤とか防カビ剤が用いられていない健康食品であるという証明になりつつある。

事実、脱酸素剤の封入によって添加物を使っていないことを表示した商品も数多く出廻っている。この様に脱酸素剤包装システムは従来の化学的な添加物によるものでなく、極めて健康的なシステムであるので、更に一般消費者から高い信頼を得るであろう。缶詰技術、ガス置換技術、真空包装技術等何れも先進国からの技術導入によって普及して来たが、この脱酸素包装技術は日本で実用化され、完成されたものだけに、今後、海外に於けるこのシステムの浸透が興味深い。

1. 脱酸素剤の概要

脱酸素剤という命名はいささか専門用語的でありすぎたようで、英語表現の酸素吸収剤 (Oxygen Absorber) の方がなじみやすいかも知れない。概括的に考えれば、酸素を含まない物質は殆ど酸素と反応して酸化物をつくる性質を持っている。ただ、この酸化反応が容易に進行するか否かの違いである。つまり、常温で容易に酸素と反応して酸化物をつくる物質であれば、いずれも脱酸素剤、あるいは酸素吸収剤と命名して良からう。但し、食品の包装内に封入して実用的な商品とするには次の様な条件が必要である。

(1) 安全であること。万一誤って口に入れても、人体に悪影響を及ぼさないこと。

(2) 適当な酸素吸収速度を有すること。速すぎれば作業性が悪くなるうえ、発熱など不要な副作用が発生する。また、遅すぎる場合には、食品のカビ発生、酸化による劣化が進行してしまう。

(3) 副反応がないこと。有害なガスが発生したり、臭気を発する物質は食品には使用出来ない。

(4) 性能が安定していること。適用物が食品であるだけに、保存中に効力が停止したり、性能にバラつきが出たりすることは禁物である。また6ヶ月～1年間は能力低下をきたすことなく保管できることが必要である。

(5) 食品の包装系内に入れるものなのでコンパクト、かつ安価でなければならない。

脱酸素剤による食品保存の概念はかなり以前から存在した。当初はコーヒーの保存用として研究されたが実用化に至らなかった。またパック内の酸素に相当する水を封入し、パラジウム触媒下で反応させ脱酸素する方法等も考案されているが、嫌気性菌の培養研究に用いられたのみで食品の保存用としては用いられなかった。成功に至らなかった大きな原因は世界大戦の時代的背景によって食品が質より量の時代に移行したことと、当時としてはガスバリア性の包材が発達していなかったためである。

食品に関する「量より質」への要求の高まり、食品添加物に対する消費者の拒否反応、包材環境の好転等の背景が整備されたことと相俟ち、上述の脱酸素剤に関する諸条件を満たして、「商品」としてこれを市場に定着させたのは、三菱瓦斯化学(株)が活性酸化鉄を主原料とした脱酸素剤を完成したのをもちいてその嚆矢とする。1977年6月である。その後、脱酸素剤を利用した包装システムは急速に市場に浸透し、食品保存に革命的な変化をも

たらした。

1982年現在、市場に流通している脱酸素剤の9割以上は鉄粉を基材としたものであり、色々な特性を総合して考察しても今後この傾向が変わることはあるまいと思われる。食品によってはビタミンCを基材とした炭酸ガス発生タイプのニーズも出て来ている。一時期着目されたハイドロサルファイトは、それ自体最も優れた脱酸素剤であるので、安定化技術を完成すれば将来有望な基材になるであろう。

その他、亜硫酸カルシウム、亜硫酸ソーダ、グルコースを基材とするものもかなり研究されたが、酸素吸収能力とライフの点で実用化に至らなかった。酸素を吸収した後、その分だけ減圧になって包装の外観を悪くするという理由で、炭酸ガス発生タイプも使われる様になったが、食品によっては炭酸ガスを吸収してしまって効果のないものや、食品の表面水分と炭酸水を生成して味を落とす結果となり、きらわれる場合もある。

理想的には窒素ガス発生タイプが望まれるが、臭気や毒性の問題がともなうので技術的に困難である。窒素ガスは微生物の動向には全く影響しないが、炭酸ガスは嫌気性菌の増殖を促進するので水分活性の高い食品に使用する事は避けた方がよい。これを逆に応用して食品の変質によって発生する炭酸ガスを完全に吸収する脱酸素剤を用いれば更に保存効果を上げることが出来る。

有機系の脱酸素剤にはアスコルビン酸、グルコース、カテコール等を基材としたものが開発されているが、この中ではアスコルビン酸を原料とした脱酸素剤が最も性能が良く、安全性も高い。欠点は原料が高価であることと高水分系の食品用には不適であることである。

2. 脱酸素剤の効果

脱酸素剤の出現によって今迄商品化出来なかった製品が容易に製造可能となった。換言すれば食品の製造・流通技術の分野にひとつの Innovation (技術革新) が進出しつつあるといえよう。以下その効果について、間接的な効果と併せて記述してみたい。

(1) 直接効果

1) 酸化防止

1)ー1. 油脂を含む食品の酸化防止

油脂は酸素によって容易に酸化して過酸化物を生成する。これが極めて有毒な物質であることはよく知られている。この過酸化脂質は発ガン性があるといわれる外、動脈硬化、心筋梗塞、脳卒中、肝臓障害等の原因になるとされている。制ガン剤になるといわれた酸化防止剤が

図1 油揚げせんべいの過酸化価(POV)の変化

* 太陽光照射, 40°C 暗所, 蛍光灯照射, 室内暗所

発ガン性ありとして食品添加物から外されることになり、業界では大変な問題になっている。油脂を含む食品は酸化防止剤を添加しないと、過酸化脂質を生成することによって発ガン性食品となってしまうのである。

また、最近リノール酸、エイコサペンタエン酸(EPA)等の不飽和結合をもつ物質が動脈硬化防止剤として話題になっている。しかし、これらは逆に極めて酸化され易い物質であり、過酸化物になると毒物に変化してしまう。この様に新鮮なうちは健康に良い不飽和脂肪酸やEPAが含まれている食品も、酸化されると不健康食品になってしまうのである。

従って、脱酸素包装した食品は酸化防止剤を加えなくても全く酸化を受けないので、完全な健康食品となって商品価値をあげることが出来る。実用例としては干魚、乾燥肉、佃煮、ナッツ類、カリントウ、コーヒー、サラミ、揚げおかき、高級ケーキ等がある(図1参照)。

1)―2. おいしさの向上と維持

食品の風味について、日本人の舌は鋭敏に出来ているといわれる。戦前に比較すれば新鮮な魚や野菜は食べられなくなったし、納豆や豆腐、米等にしてもまづなくなった。しかし最近では高級インスタントラーメンがよく売れる時代になった。戦後37年ともなれば量より質の良いものが求められる様になったのであろう。

冷凍庫の普及によって魚がまづなくなった。冷凍すれば細菌や酵素のはたらきはおさえられるにしても、酸化反応はおさえられない。低温ながら風味物質の破壊とか油やけ等によってまづい魚が店頭で並べられる結果となる。また、酸化の進んだ大豆を原料にしてもうまい豆腐は出来ない。最近贈答用として脱酸素包装の米が出まわ

りでしたが、酸化防止による風味保持をねらったものである。また、生うにの輸送に脱酸素包装をすると磯の香りが食べる迄良好に保持される。この風味も酸化によって破壊されるので、従来の方法では2〜3日で独特な風味が失われるのである。

次に加工食品であるが、香りを売物にしているコーヒー、緑茶、高級菓子等に脱酸素包装が採用される様になった。酒やビールも酸化によって味が落ちることが判っているので、この分野も将来のテーマのひとつであろう。

最近迄お土産菓子は日持させる為に味が犠牲になっていたが、脱酸素剤の出現によって上品でソフトな味が出せる様になった。理由は水分を増し、糖分を減らすことに成功した為である。これ等は従来の防カビ剤や酸化防止剤を用いても、なし得なかったことである。これらの商品中では脱酸素剤包装によって無添加食品であることをセールスポイントにしているものもある。

1)―3. 変色防止

食品の品質の中で外観の良さは重要な因子である。風味、臭気の外、色の変化は鮮度のバロメータといって良い。色の悪い魚や肉を買う者はいない。この色の変化も酸化度合と大いに相関性がある。クロレラを大気中に放置すると緑色がなくなり、淡灰色に変色するが脱酸素包装では全く色に変化がない。最近のとろろ昆布はほとんど脱酸素包装をすることによって鮮明な緑色であるが、採用前は淡褐色のものが常識であった。魚のひらきについても大気中では変色するが、脱酸素包装では、新鮮な生々とした色が維持される。ペビーサラミについても顕著な色差が確認出来る。冷凍庫の中でも酸化は促進されるので高価なカニのむきみの変色防止などにも応用されている。

以前から押花の変色防止に脱酸素剤が使われているが、これも酸化による退色防止である。その外、味噌の変色防止、乾燥肉、のり、生えび、さしみ等経時変化によって商品価値が下り変色し易い食品に応用されている。

2) カビ防止

日本の様に湿度の高い国土では、食品に限らず色々なものにカビが生える。食品にはえるカビには色々あるが、人間の健康を害するものは100種以上といわれているので大きな問題である。特にナッツ類のカビが産生するアフラトキシンは強力な発ガン性物質であり、輸入ナッツの検査は厳重である。このカビは酸素を必要とするので脱酸素剤によって無酸素雰囲気になれば防止出来る。カビは条件によって急速に発生するので食品によ

図 2 殺虫率 100% に要するエージレス包装所要日数

ては速効性の脱酸素剤を用いる必要がある。水分の多い生切餅や生菓子等がその例である。

3) 栄養保持

人間の健康に良いとされる不飽和脂肪酸や有効成分は、酸化されると過酸化物質となって逆に害を及ぼすものが多い。ビタミン類についても酸化によって失効する。しかし脱酸素包装すれば全く新鮮な状態を維持して安定に保持出来る。健康食品をはじめ、栄養剤にも使用されている。

4) 虫害防止

米や麦が脱酸素包装で販売されている外、豆菓子等の用途も多い。この様な食品に発生する虫はすべて酸素を呼吸して生存するため、無酸素雰囲気では生きられない。実験によればコクゾウ虫の卵迄死滅するというデータを得ている。

以下実験例について説明する。穀類につく害虫4種(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)について卵、幼虫、蛹、成虫に対する脱酸素剤の殺虫効果を実験によって確認した(図2参照)。

〈実験方法〉 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等の飼料を脱酸素剤と

共に入れ密封した。袋内の空気量は500 mlであった。これに対し脱酸素剤を入れないものを対照区とした。試験の結果アズキゾウムシ、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日間のバックで100%の死亡率であった。コクゾウは5日間で成虫のみが100%の死亡率であり、蛹は10日後、幼虫は9日後、卵は12日後でそれぞれ100%の死亡率を示した。これ等4種の供試虫が穀物につく最も一般的な害虫であるので“玄米”や“あずき”等の穀物は2週間以上脱酸素包装をすれば虫害は防止出来ると言う結論が得られた。この様な結果に基き、最近脱酸素包装をした贈答米が上市された。

5) 制菌効果

脱酸素包装によって無酸素にすると、好気性菌の増殖はストップするし、死滅するものもある。通性嫌気性菌は好気、嫌気のどちらでも繁殖する菌の総称であるが、一般に鉄系脱酸素剤は、微生物によって発生する微量のCO₂を吸収する能力を有するので、制菌効果がある。逆に炭酸ガス発生タ

イブの脱酸素剤を用いる場合は、嫌気性菌、又は通性嫌気性菌の増殖を促進するので水分の多い食品は注意を要する(嫌気性菌の培養には無酸素雰囲気にする外、10%内外の炭酸ガスを封入することにより、増殖を促進させるのが常識となっている)。何れにしても水分の多いなま物には温度管理に留意しなければならない。

6) 青果物貯蔵

最近脱酸素剤を応用して、青果物を冬眠状態にて貯蔵する方法が開発され、好成績を収めている。原理としては完全な無酸素状態にするのではなく、適当な酸素濃度を維持して窒息に注意し、呼吸量をコントロールして鮮度を維持させる方法である。この方法は、包装材料にポリエチレンの如く酸素透過性の比較的高いフィルムを用い、適量の酸素が外部より透過する様調節する。このコントロールは青果物の種類によって異なるので、実装テストによって仕様を決めなければならない。従って各需要家のノウハウになっている。主な用途としてはリンゴ、ブドウ、ナシ、たけのこ等がある。珍しい用途としてはしほ柿を無酸素包装するとしほが抜けるという新発見が得られ、実用化されている。この方法で処理したものは硬い状態でしほが抜けるので品質も良い。勿論、ピ

タミン類の酸化もなく鮮度が保持される。

一般に青果物に脱酸素剤を適用する場合、特に注意を要することはしぶぬきは別として、冷蔵下で実施することである。冬期はその必要もないが、夏季には低温にしなければならない。青果物には酵素が生きているので温度を下げて酵素活性をおさえる必要があるからである。次に、呼吸によって発生する炭酸ガスを除去してやると青果物の鮮度保持に効果があるので、CO₂吸収剤を脱酸素剤と併用する方法が考案されている。

(2) 間接効果

1) 新製品開拓

我国に於ける食生活の文化は、深く研究して見るとなかなか合理的に組立てられているように思う。しかし、よく考えて見ると、日持ちをよくするために味を犠牲にして来たのも事実である。例えば、佃煮であるが、日持ちさせる為に必要以上に醤油と砂糖を多量に使っている。しかし最近の食生活では食塩と砂糖を多く含むものは好まれない。これを脱酸素包装すると、今迄とても考えられなかったソフトな味の佃煮をつくる事が出来る。また、従来の佃煮は日持ちがしても酸素に曝されているので酸化されて、風味の劣化と共に有害な過酸化物質

が含まれる結果となっていた。従って、脱酸素包装システムの佃煮はソフトな味で風味も良く、ビタミン類も良好に保持され、過酸化物質を含まず、酸化防止剤や防カビ剤を添加することなく健康食品を創造することが出来る。すでに各地で販売されているが極めて好評である。土産菓子等は昔とは全く違った良い味になったし、新商品が続々誕生している。このように今迄の技術的背景ではとても商品にならなかった食品とか食品添加物を多量に使って辛うじて商品にしていた食品が脱酸素包装によってすばらしい健康食品になって市場に浸透しつつある。絶対量としては急激な成長がみられない食品工業の今後の大きな研究テーマであろう。

2) 販売エリアの拡大

前述のごとく味の革命が実現して、広く受け入れられる商品が開発された場合、広範囲な地域に販路を拡大することが出来る。脱酸素包装によって、新技術商品を開発して全国的な市場を一気に獲得した事例も多い。今後益々脱酸素包装システムによって、今迄考えられなかった事業展開が行われるであろう。

3) 流通ロスの低減

今迄土産菓子をはじめ、多くの加工食品についてカビ

表1 各種複合フィルムの水蒸気透過性と酸素透過性

複合フィルムの種類	厚み (μ)	水蒸気透過度 (g/m ² ·atm·24 h)	酸素透過度 (ml/m ² ·atm·24 h) 0% RH—100% RH)
PT/PE	20/40	20	10~200
OPP/PE	20/40	5	1500~2000
PET/PE	12/40	15	120
ON/PE	15/40	16	30~120
KT (Kコートセロファン)/PE	22/50	4	5~15
KOP/PE	20/40	4	5~15
KPET/PE	16/50	6	5~15
KON/PE	15/50	7	5~15
OV/PE	15/50	4	0.5~2
OPP/エバール/PE	20/17/40	6	6>
PET/エバール/PE	12/17/40	7	6>
ON/エバール/PE	15/17/40	8	6>
OPP/K-f/CPP	20/15/50	1.5	17
PEP/K-f/CPP	12/15/50	1.5	14
PT/PE/SX-21	20/15/38	5.7	3>
OPP/PE/SX-21	20/15/50	2.6	27.6
KMT/Al/PE	22/ 7/40	0	0
PET/Al/PE	12/ 7/40	0	0
ON/Al/PE	15/ 7/40	0	0

と包材のグレードアップによる出費のプラスによって採用をこぼんだ所が多かったが、流通ロスの低減が実績化するにつれて脱酸素剤の需要が増加している。

4) 生産調整、在庫調整の容易化

食品工業においては、四季を通じてコンスタントの需要を求めることは難しい。食品の味、品質を大切にするメーカー程受注生産になるのは当然であるが、その品質の劣化が主として酸化、あるいはカビの発生によるものだとしたら、無酸素状態で貯蔵すれば全く品質の劣化はないので、計画生産が可能となる。これにより最も合理的な生産態勢がとれるし、当然在庫調整も容易になるというメリットが得られる。

5) 法的規制への対応

最近、食品を日持ちさせるための食品添加物の法的規制が次第に厳しくなり、その対応に生麺、煮干等の生産者は苦心している模様であるが、脱酸素包装をすることによって解決するのが最も合理的である。

3. 脱酸素剤の使用法

脱酸素剤は前述のごとく実用性のあるものを製造するには色々な工夫と研究が必要であると同時に、その使用方法を熟知していないと機能を発揮しない。そればかりか大量に生産された食品が不良となって返品されたり、社会問題に迄発展する事故になりかねない。従って、脱酸素剤メーカーは製品の品質保証の責任と同時に、その応用技術に至る迄開発して指導に当らねばならない。つまり、食品の種類は極めて多岐にわたるので、それぞれの食品に対応した脱酸素剤を研究開発すると共に、その食品に適した使用方法を開発、提供しなければならない。これらを総合したものが脱酸素剤の品質といっても過言ではない。

1) 脱酸素剤の選定

脱酸素剤もメーカーによって相違があるが、大別すると

(a) 食品の水分依存型

(b) 自力吸収型

に大別されるが(b)については速効型と遅効型がある。

(a)は大気中で安定であり、大量使用に適している。品質の信頼性が最も高いので、切餅や多水分系でかびの生え易い食品に使用されている。

(b)の速効型はかびの発生が極めて早い食品とか、早く無酸素にしないといたみ易い食品に向いている。遅効型は油を含む乾燥食品等に適している。連続自動投入も可能である。

最近炭酸ガス発生タイプの脱酸素剤が商品化されている。空気中の約21%が酸素であるので脱酸素剤によって酸素が去除されると、その分が減圧状態になる。食品を入れる包装袋内に適量の空気を入れて脱酸素剤を装填すれば、真空パックの様に形態がくずれないが、減圧現象を気にする場合はガス発生タイプの脱酸素剤を使用する。ガスは不活性ガスで無味、無臭でなければならないので窒素ガスが理想的であるが、現状では炭酸ガス発生タイプのもので有機系(アスコルビン酸)と無機系(鉄系)の製品が出まわっている。しかし、食品によっては炭酸ガスを吸収してしまうので、全く意味をなさないことと、食品の表面に濃度の高い炭酸が生成するので味を落す結果になる。また炭酸ガスは食品の腐敗現象と間違えることと、通性嫌気性菌や嫌気性菌の増殖を促進させるので、採用に際しては充分な検討が必要である。総じていえば、油菓子、豆菓子等、低水分の食品に適している。将来は能率に重点をおいた窒素ガス充填機と小型脱酸素剤の併用が最も有望であろう。

以上、脱酸素剤には色々な種類があるが、使用に際しては信頼出来る専門メーカーの技術員に相談の上決定すべきである。勿論、最終的な決定は需要家による実装確認テストによるべきであるが、この場合、酸素検知剤(エージレスアイ)を使用して無酸素になったか否かを確認する必要がある。脱酸素剤には多くの種類があると共に、酸素吸収容量の違うものが段階的に用意されており、酸素吸収量で20 ml から2000 ml くらいのサイズのものが市販されている。必要以上に大型のものをを使うことは無意味なので、出来る限り小サイズのものを選定する必要がある。この選定は容器内酸素量を算出して、サイズの違った脱酸素剤の実装テストを行い、酸素検知剤の変色時間を確認してサイズ決定をすればよい。

2) 包装材料の選定

上述の脱酸素剤の種類とサイズ決定に際して、並行して選定しなければならないのが食品の包材である。脱酸素剤を適用する場合は、一般にガスバリア性の高い包材を使用するのが常識である。つまりいかに脱酸素剤が脱酸素能力を持っていたとしても、包材に通気性の大きなものを用いれば外部より継続的に浸入する酸素を吸収、処理できず、遂には脱酸素剤の能力を超え、無酸素状態を維持できなくなるからである。図3に示した如く、KOP®(ポリ塩化ビニリデンコーティングポリプロピレン/ポリ)はガスバリア性が高いので、脱酸素剤で長期間無酸素状態が保持される。しかし酸素透過度の高いPEの場合は一時的に酸素濃度が下がっても、再び元にもどる。

大気中酸素濃度

図3 各種包材にエージレスを使用した場合の酸素濃度変化

の発生で返品される量は莫大であった。当初、脱酸素剤脱酸素包装に使用されるフィルムとしては表1に示すごとく、酸素透過度としては $5\sim 15\text{ ml/m}^2\cdot\text{atm}\cdot 24\text{ hrs}$ 程度のものが実用的である。例えば KOP®/PE, KON®/PE, KPET®/PE 等である。もち論、これ以上の品質の包材を使用するのは何ら差し支えない。反面、流通時

間が短時間で良いものはナイロン/ポリ程度のバリア性でも使用出来る。

すなわち、包材の選定は対象となる食品の保存時間によって、出来るだけ安価なものにすればよい。何れにしても実験によって最終決定すべきであるが、この際、酸素検知剤を用いるのが实际的である。

4. おわりに

この脱酸素剤が本格的に商品化されて5年有余となる。今や多くの食品がこの包装システムに依存し、品質の向上とロスの低減に多大の利益を得ている。脱酸素剤の出現は、食品保存技術史のなかに大きな innovation を巻き起しつつあるといっても過言ではあるまい。そして最近では欧米でもこの包装システムに強い関心を寄せ始めた。しかし、応用技術の面では未だこれからであり、需要家とメーカーが一体となって、より良い新しい食品を創造して市場に送り出す責任があると考える。

(昭和57年12月14日受理)