

## 還元触媒を用いた酸素吸収材料の開発

杉山信之<sup>\*1</sup>、児島雅博<sup>\*1</sup>

## The Oxygen Absorber by Use of Reduction Catalyst and Paper Pulps

Nobuyuki SUGIYAMA<sup>\*1</sup> and Masahiro KOJIMA<sup>\*1</sup>Food Research Center, AITEC<sup>\*1</sup>

より効果が高く、安全な酸素吸収性の材料の開発を目標とした。アスコルビン酸を還元剤として、脱酸素効果の高い触媒を検討した結果、酸化還元酵素の活性中心に類似した立体構造を持つフタロシアニン鉄錯体に高い脱酸素効果があることが判明した。さらに、消費者にとって安全な酸素吸収材料にするために、触媒と還元剤をシート状にすることを検討した。紙パルプを用いてシート状とした材料で酸素吸収反応を行ったところ、市販の脱酸素剤と同等程度の酸素吸収速度を示した。

## 1. はじめに

脱酸素剤は、鉄粉を用いたもの、有機系還元剤を用いたもの、その他の材料を用いたものに分類される。脱酸素剤としてもっとも一般的なものは鉄粉を用いたものであり、コストパフォーマンスが最も優れている。有機系還元剤は、ビタミンCであるアスコルビン酸を主成分とするものが多く市販されている<sup>1)</sup>。これら市販の脱酸素剤のほとんどは粉末状であり、誤って開封した場合には、粉末が飛散する危険がある。鉄粉を用いたものは、異物混入防止のための金属探知機を通過することができず、食品に利用するには安全の確保に問題がある。一方、アスコルビン酸を主成分とするものは、金属探知機を通過するものの、鉄粉を用いたものに比較して反応の速度がゆるやかであるため、酸化の速度が速い食品には適用できない。

本研究では、脱酸素速度が速く、金属探知機を通過し、粉末状でないことを特徴とする酸素吸収材料を開発することを目標とした。すなわち、還元剤としてアスコルビン酸を用いること、反応速度の速い触媒の検討、粉末の飛散防止のためにシート状にすることを検討した。なお、触媒の選択には、酸化還元酵素の活性部位を考慮して、金属イオンや金属錯体を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 酸素吸収速度の測定

脱酸素剤の性能は、反応開始後1時間までの酸素吸収量により評価した。50 mLのバイアル瓶に還元剤としてアスコルビン酸1mmol、触媒1mmol及び水10mLを混合して封入し、室温で1時間放置後の酸素濃度を表1の

条件でガスクロマトグラフィー(GC)で測定し、対照区の酸素吸収量と比較した。対照区として、50 mLのバイアル瓶に硫酸銅1 mmol、アスコルビン酸1 mmol、水10 mLを加えた系とした。

表1 ガスクロマトグラフィーの分析条件

装置	: 島津製作所製 GC-3BT
カラム	: Molecular Sieve 5A 80/100 1.1m
温度	: 導入部 / 検出部 40
	: カラム 50
キャリアガス	: Ar
導入量	: 約0.1mL

## 2.2 紙パルプを用いたシート状酸素吸収材料の作製法

シート状にするための基材として、紙パルプ(木材由来、漂白済み)を用いた。紙パルプは表面積が大きいいため、酸素吸収の効率を高め環境負荷も低いと期待できる。

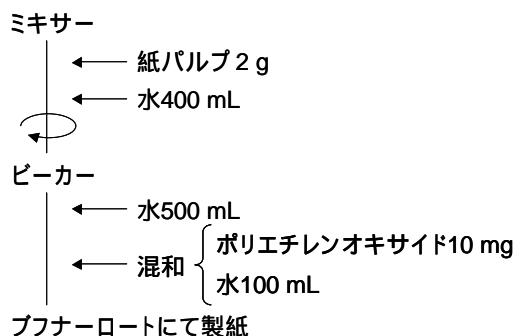


図1 紙パルプを用いたシート状材料の作製法

\*1 食品工業技術センター 応用技術室

シート状材料の作製方法を図1に示す。水溶性の硫酸銅の担持は、シート状材料に 0.2 mol/L 硫酸銅水溶液を含浸させて行った。一方、非水溶性のフタロシアニン鉄 (PcFe) は、材料作製時にあらかじめ紙パルプと PcFe 0.2 g に少量の水を加えてよく攪拌した後、図1と同様の方法で作製することで担持した。この場合の PcFe の回収量は、灰分の測定から 62%であった。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 目標反応速度の設定

市販の脱酸素剤 鉄化合物の酸化反応を利用したもの、即効型、自力反応型、吸収酸素量 50 mL) の 1 時間の酸素吸収量を測定した結果、対照区の酸素吸収量の約 4 倍であった (図2)。酸化の速い食品においては酸素吸収速度が大きいものが望ましい。市販品と同等の性能の脱酸素剤を作製するために、1 時間の酸素吸収量は対照区の 4 倍以上を目標とした。

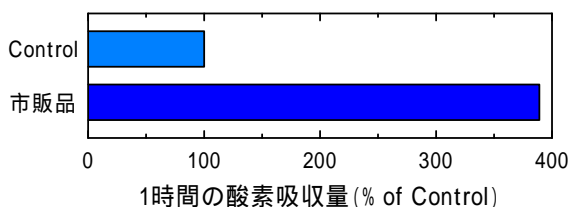


図2 コントロールと市販品との比較

#### 3.2 触媒の検討

アスコルビン酸を還元剤として、様々な触媒を用いて 1 時間の酸素吸収量を測定した結果を図3に示す。金属イオン性の触媒については、対照区以外は酸素吸収量が著しく小さかった。一方、金属錯体を触媒とした場合、

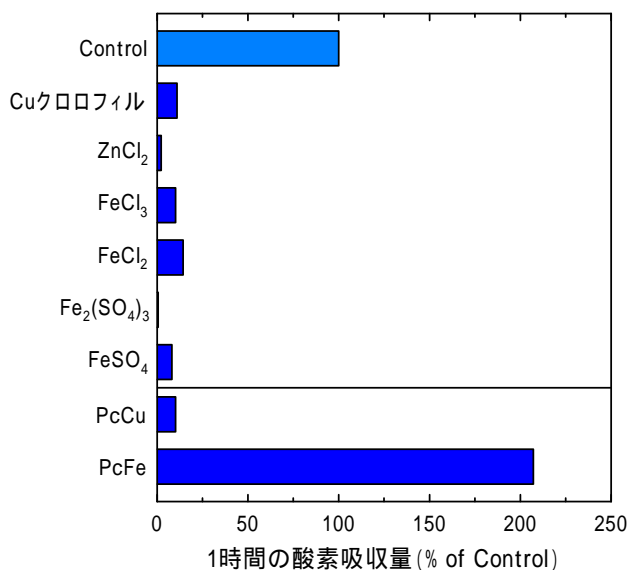


図3 触媒の種類を検討

フタロシアニン銅 (PcCu) の酸素吸収反応はほとんど進行しなかったが、フタロシアニン鉄 (PcFe) については対照区の約 2 倍の速度で酸素吸収反応が進行した。市販の脱酸素剤には及ばないものの、PcFe が有効であることが示された。

#### 3.3 触媒の担持効果

0.25 mmol の硫酸銅を含浸させた 33 cm<sup>3</sup> の紙シートに 1 mmol のアスコルビン酸を含む 1mL の溶液を加えた場合の 1 時間の酸素吸収量を図4に示す。紙シートとした結果、酸素吸収量は対照区の約 3 倍に増加した。また、非水溶性の PcFe を約 0.05 mmol 含む面積 33 cm<sup>3</sup> の紙シートに 1 mmol のアスコルビン酸を含む 1 mL の水を加えて反応を開始したところ、対照区と比較して約 3 倍の酸素吸収量であった (図5)。これらはいずれも、シートにすることにより液体状態と比較して表面積が大きくなり、酸素との反応効率が向上したためと考えられる。しかしながら、今回の結果では目標とした対照区の 4 倍以上の値は得られなかった。

一方、還元剤の担持は、紙への含浸やポリエステル不織布への固定化などの方法を試みたものの、酸素吸収効果のある材料は得られなかった。

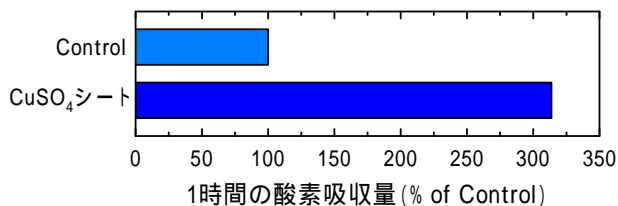


図4 触媒の担持効果 (水溶性触媒)

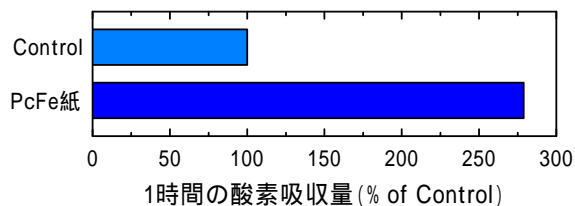


図5 触媒の担持効果 (非水溶性触媒)

### 4. 結び

安全で効率のよい酸素吸収材料の開発を行った。触媒にはフタロシアニン鉄錯体が適当であった。シート状にするために紙パルプを用いると、酸素吸収能力が向上した。今後、より使いやすい形態の酸素吸収材の開発を行う。

### 文献

- 1) 梅田, 安本, 宇田川, 横山, 山口: 食品包装便覧, P375 (1992), クリエイティブジャパン