

脱酸素剤を活用した「生もの」試料の手軽な保存や移送

大谷 肇, 平生 進吾, 石田 康行, 柘植 新

およそ四半世紀前に我が国で開発された脱酸素剤は、食品の品質保持などに広く活用され、今や「エージレス」などの商品名とともに日常生活に浸透しており、子供からお年寄りまでほとんど誰もが知っている一種の「社会常識」になっている¹⁾。著者らは、この脱酸素剤を、酸素の影響を受けて変質しやすい、生体関連物質などの「生もの」の分析試料の手軽な保存や移送に活用することを思い立ち、その効果について基礎的な検討を行ってきた結果、これらを上手に利用するためのポイントとなる知見を得たので、紹介したい。

通常の脱酸素剤は鉄粉を主原料とし、その酸化反応により系内の酸素を取り除くもので、一般には食品の風味や鮮度を維持する目的で使用されることが多いが、同様に酸素の存在が悪影響を及ぼす様々な物質の保存に対しても効果的である。分析化学で取り扱う試料には、食品はもとより各種生体試料、天然物試料、医薬品および化粧品など、酸素により変質しやすいものが少なくないため、脱酸素剤が活躍する余地は十分にあると思われるが、実際にはそれほど利用されていないようである。

筆者らは、7~8年前から京大大学生態学研究センターなどと共同で、「ミジンコ」を試料として、その一匹一匹に含まれる脂質などを詳細に解析する方法論を確立する目的で研究を行ってきた²⁾³⁾。当初は、ミジンコ試料を冷蔵庫に保存する程度の注意を払うだけであったが、一月もすれば明らかに試料が変質（酸化・腐敗）し、測定結果がほとんど意味をなさなくなることが分かってきた。ミジンコの「干物」を扱っているわけであるから、よく考えれば当然の結果である。そこで著者らは、ミジンコ試料を機密性の高い小型の袋の中に脱酸素剤とともに密閉し、それらの変質を防ぎながら保存することを思いつき、三菱ガス化学株式会社にお問い合わせをして、小袋入りの実際の脱酸素剤と、気密性の高いポリ塩化ビニリデンでコートした試験用のプラスチック製の保存袋などを提供していただき、脂質標準試料を用いた基礎実験を行うことにした。

ここではまず、炭素数や不飽和度の異なる各種脂肪酸から構成される標準トリグリセリド混合物 0.1 mg を入れた小型のバイアル瓶を、標準タイプの脱酸素剤とともに上記保存袋に入れ、内部の空気をできるだけ押し出した後密閉用のクリップで封じて、所定の条件下で一定時間放置した。その後バイアル瓶を取り出し、内部の脂質を水酸化トリメチルスルホニウム共存下で反応熱分解ガスクロマトグラフィー測定⁴⁾することにより、それらの脂肪酸組成を求め、保存開始前の試料や脱酸素剤を共存させずに放置した試料の脂肪酸組成と比較することにより、脱酸素剤による酸化防止効果を評価した。

図 1 に、こうして測定した、a) 保存開始前、b) バイアル瓶のみを密閉して約 2℃ の冷蔵庫内で 4 週間放置後、および c)

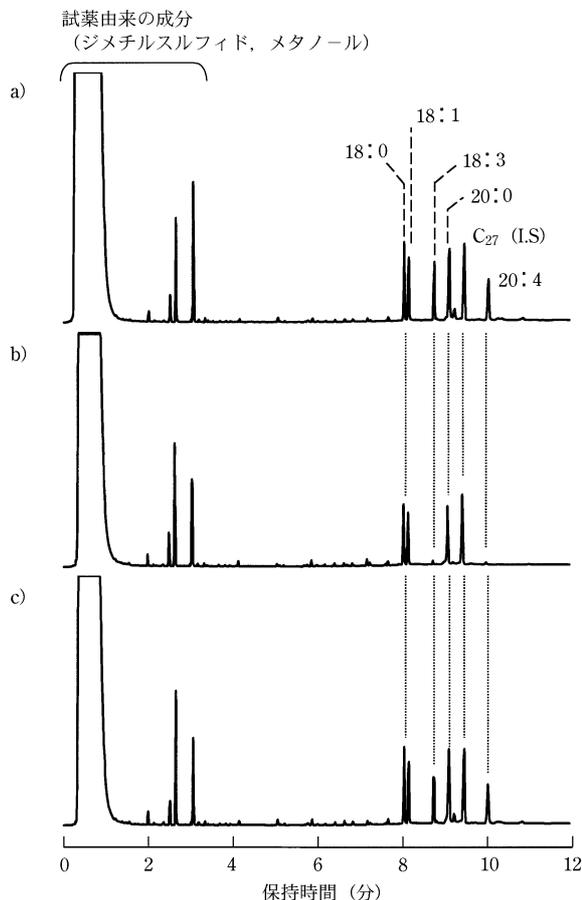
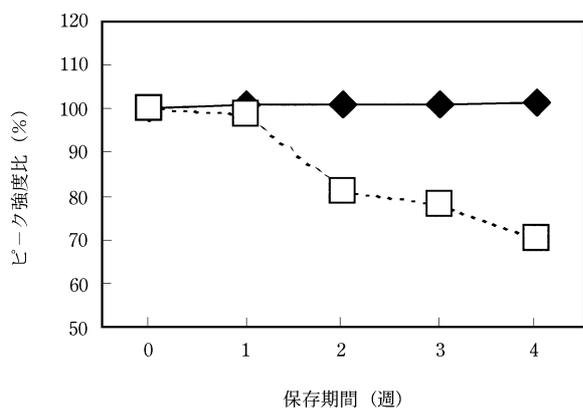


図 1 保存方法の異なる標準脂質試料混合物の反応熱分解クロマトグラム
 (a) 保存前の試料, (b) 脱酸素剤無しで冷蔵庫 (約 2℃) に 4 週間保存,
 (c) 脱酸素剤とともに冷蔵庫 (約 2℃) に 4 週間保存
 18:0, ステアリン酸メチル; 18:1, オレイン酸メチル; 18:3, リノレン酸メチル; 20:0, アラキジン酸メチル; C₂₇(I.S), n-ヘプタエイコサン (内部標準); 20:4, アラキドン酸メチル

脱酸素剤とともに冷蔵庫で 4 週間放置後の、各脂質試料のバログラムをそれぞれ比較して示す。脱酸素剤を用いない場合には、たとえ冷蔵庫内であっても、自動酸化されやすい不飽和度の高い多不飽和脂肪酸（リノレン酸 18:3 およびアラキドン酸 20:4）成分は 4 週間後にはほぼ完全に分解してピークがほとんど検出されていないが、脱酸素剤を用いた場合には、これらの多不飽和脂肪酸を含むすべての脂肪酸成分が、保存前の試料とほぼ同等のピーク強度で観測されており、脱酸素剤の効果ははっきり示されている。

一方、図 2 には、同じ脂質混合物試料を脱酸素剤とともに密閉し、その後冷蔵庫内または室内暗所という異なる温度条件



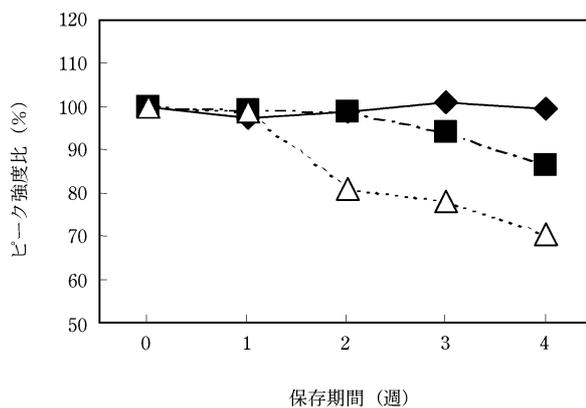
冷蔵庫 (約 2℃),室内 (約 25℃)

図2 脱酸素剤とともに密閉保存した脂質混合物中のアラキドン酸 (Δ: 4) 成分量の経時変化

で放置した場合について、自動酸化されやすいアラキドン酸成分の残存率を同じ方法で分析し、その経時変化を調べた結果を示す。図1にも示したように、脱酸素剤とともに冷蔵庫保存した場合には、4週間後でも多不飽和脂肪酸成分の分解はほとんど起こっていないが、室温の場合には脱酸素剤とともに密封しても酸化分解がかなり進んでいることがわかる。これは、保存袋中の残存酸素量が脱酸素剤により十分減少する前に、室温ではその残留酸素の作用により多不飽和脂肪酸成分の自動酸化が開始し、その後脱酸素剤の効果で袋内の酸素濃度が急激に低下して痕跡量になっても、ラジカル連鎖反応である自動酸化による分解は依然として進行することを示している。一方、氷点に近い低温条件では、初期に袋内に残存する程度の量の酸素では自動酸化が開始せず、さらにその後は脱酸素剤の作用により残存酸素量が次第に減少していくことから、多不飽和脂肪酸成分についても分解が抑制され、かなり長期にわたって安定に保持できることになる。

これらの結果から、脂質試料を採取した後、まず当初の一定期間だけ冷暗所で脱酸素剤とともに密閉保存し、保存容器中の残留酸素量を十分に低減しておけば、それ以降は冷蔵庫に保存することなく室温においてかなり長期にわたって放置しても、多不飽和脂肪酸を含めた脂質成分を安定に保持できることが示唆される。実際に、常温保存を唱っている市販のレトルト食品などでも、脱酸素剤とともに工場でパッケージングした後、しばらく冷蔵保存してから市場に出荷したほうが、直接出荷するよりも品質に優れる場合があることが経験的に知られており、残留酸素除去が効果的に働いているものと考えられる。

一方、図3は、上記の脂質混合物を、脱酸素剤とともに保存袋に密閉した後に、まず7日間にわたって約2℃の冷蔵庫内もしくは約-20℃の冷凍庫内に置き、その後そのまま室温に移した後のアラキドン酸成分量の経時変化を反応熱分解GC測定によって追跡した結果を、図2で示したグラフに相当する密閉してそのまま室温で放置した場合と比較したものである。予期したとおり、冷蔵庫内で7日間保存する「前処理」を行った場合には、袋内に残存する酸素量が十分に低下した結果、その後室温に放置しても多不飽和脂肪酸成分の分解がほとんど起こらなかった。しかし、同様の前処理をさらに低温の冷



7日間前処理 (約 2℃), -- --7日間前処理 (約 -20℃),前処理なし

図3 脱酸素剤とともに室温で密閉保存した脂質混合物中のアラキドン酸 (Δ: 4) 成分量の経時変化

凍庫内で行った場合には、その後室温放置すると、予想に反して多不飽和脂肪酸成分の分解がわずかではあるが進行していることがわかる。これは、「前処理」の温度を低くしすぎると、



大谷 肇 (Hajime OHTANI)

名古屋大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。工学博士。現在の研究テーマ 熱分解分析法を中心とした高分子や天然物のキャラクタリゼーション。主な著書 “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎及びデータ集”(テクノシステム)。趣味 ライフル射撃。

E-mail : hajime@apchem.nagoya-u.ac.jp



平生進吾 (Shingo HIRAO)

春日井市水道部配水管理事務所 (〒486-0803 愛知県春日井市西山町 1605-2)。名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了。修士(工学) 趣味 ピアノ。

E-mail : shingo-h@dj8.so-net-net.jp



石田康行 (Yasuyuki ISHIDA)

名古屋大学高効率エネルギー変換研究センター (〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。名古屋大学大学院工学研究科修了。工学博士。現在の研究テーマ 天然有機物の構造解析, 生体試料中の脂質分析。

E-mail : yuki@apchem.nagoya-u.ac.jp



柘植 新 (Shin TSUGE)

愛知工業大学/フロンティア・ラボ株式会社 (〒963-8862 郡山市葉根 1-8-14)。名古屋大学大学院修士課程修了。工学博士。主な著書 “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー 基礎及びデータ集”(テクノシステム)。趣味 ワイン。

E-mail : shin@apchem.nagoya-u.ac.jp

脱酸素剤による酸素吸収効率が低下するため、保存袋内の残留酸素の除去が十分に行われず、室温に戻した場合に自動酸化が関与するためであると考えられる。また、冷蔵庫内での「前処理」であっても、その期間を3日間にとどめた場合には、やはりその後の室温放置により多不飽和脂肪酸成分の分解が若干ながら認められ、同様に残留酸素の除去が不十分であることが示唆された。

こうした「前処理」の適正条件は、用いる脱酸素剤の種類や量、あるいは保存袋や容器の形状、大きさおよび密閉方法などにより変わることが予想されるため、実際に用いる系に応じて適正条件を設定することは必要であるが、酸素の影響により変質しやすい「生もの」試料についても、気密性の高いプラスチック袋に所定量の脱酸素剤とともに封じ、冷蔵庫で一定期間予備保存（脱酸素）しておけば、それ以降は室温の条件でかなり長

期間安定に保存できることになる。さらに、こうした試料を互いに遠く離れた研究者間で移送する必要がある場合には、これまでは冷蔵用のジュワー瓶を用いた航空便などの特別な手だてを講ずる必要があったが、本稿で紹介した方法をとれば、たとえ海外とのやりとりであっても、常温で取り扱われる郵便などにより手軽に試料を移送することが可能になるなど、実用的な意味は非常に大きいと考えている。

文 献

- 1) 榊原好久：化学と工業，49 929 (1996).
- 2) Y. Ishida, S. Isomura, S. Tsuge, H. Ohtani, T. Sekino, M. Nakanishi, T. Kimoto: Analyst, 121, 853 (1996).
- 3) 石田康行, 大谷 肇, 柘植 新：分析化学，47, 673 (1998).
- 4) Y. Ishida, S. Wakamatsu, H. Yokoi, H. Ohtani, S. Tsuge: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 49 267 (1999).

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- | | |
|-----------------------|--|
| 1 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 | 6：〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学工学部応用精密化学科 竹内豊英〔電話：058-293-2806〕 |
| 2 高分子分析研究懇談会 | 7：〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 岡田哲男〔電話：03-5734-2612〕 |
| 3 X線分析研究懇談会 | 8：〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学大学院理学系研究科化学専攻分析化学研究室内〔電話：03-5841-4351〕 |
| 4 液体クロマトグラフィー研究懇談会 | 9：〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学工学部応用理化学機器分析研究室 育田夏樹〔電話：0824-24-7608〕 |
| 5 有機試薬研究懇談会 | 10：〒950-2081 新潟市上新栄町 5-13-2 新潟薬科大学環境化学教室 及川紀久雄〔電話：025-268-1207〕 |
| 6 有機微量分析研究懇談会 | 11：〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1 岡山大学理学部化学教室 大島光子〔電話：086-251-7847〕 |
| 7 非水溶媒研究懇談会 | 12：〒305-8506 つくば市小野川 16-2 国立環境研究所動態化学研究室 功刀正行〔電話：0298-50-2434〕 |
| 8 化学センサー研究懇談会 | |
| 9 電気泳動分析研究懇談会 | |
| 10 イオンクロマトグラフィー研究懇談会 | |
| 11 フローインジェクション分析研究懇談会 | |
| 12 環境分析研究懇談会 | |

照会先

- 1 ~ 4：〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304号 社団法人日本分析化学会〔電話：03-3490-3351〕
- 5：〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目 北海道大学大学院地球環境科学研究科内 中村 博〔電話：011-706-2259〕