

総説 油脂劣化とその分析評価

Assessment of Oxidative Deterioration in Oils and Fats

市川 和昭

Kazuaki ICHIKAWA

油脂は酸化的劣化や加熱による変敗などの変化を引き起こしやすい。劣化した食用油脂は健康にとって好ましくない。したがってフライ油などは酸化的劣化の程度を適切に判定することが必要となる。この総説では油脂の劣化の程度を評価する分析法についての現状を述べる。油脂劣化の反応は複雑であり一つの分析手段のみによって評価することはできないので、筆者は過酸化価 (PV) + カルボニル価 (CV) + 酸価 (AV) 指標によって油脂の劣化を評価することを提案する。過酸化価については以前報告した簡便法の PV* 法が有用である。

Oils and fats are liable to changes such as oxidative deterioration, thermal rancidity and so on. Because the deteriorated edible oils and fats are bad for the health, it is requisite to evaluate the degree of the deterioration. This review describes the present situation of the analytical methods available for this purpose. Because the complicated reaction mechanisms and entangled reactions are implicated, it is desirable to combine a series of analytical methods to evaluate the degree of deterioration. The author proposes the use of PV+CV+AV index. The previously reported PV* method may be recommended as the expeditious one for measuring PV.

キーワード：酸化的劣化, 油脂, 分析法, フライ油, PV+CV+AV 指標
oxidative deterioration, oils and fats, analytical method, frying oils,
PV+CV+AV index

1 はじめに

油脂は食用油脂、油脂二次加工品や油脂で加工調理した食品のほか、医薬品、化粧品などをふくめると、その使用範囲はきわめて広い。これらの食品、食品原料のほか各種製剤中に油脂は種々の状態で存在する。バルク、エマルジョン、細胞中のリポタンパク生体膜構成成分などの形で存在する。油脂は本質的に酸化しやすく、どのような形で存在していても酸化反応を引き起こす可能性を有している。食用油脂あるいは油脂含有食品は、その製造過程、製造後消費されるまでの保存期間中、油脂を用いた加工食品の製造過程や調理

の過程、更に体内に摂取された後も、生体構成脂質の形で、酸化反応の生起を内在している。生体脂質酸化は、生活習慣病や老化との関わりが指摘され、その抑制と防御が生活習慣病や老化の抑制に重要な役割を果たすという認識が定着し、各種抗酸化物質の探索、その試験管および生体内での抗酸化性の評価法を含めた報告が多く出されるようになってきている。これら生体内の脂質酸化に関して多くの総説¹⁾⁻⁶⁾や書籍^{7) 8)}がある。脂質酸化については、環境が大きく異なるため生体内と生体外で区別して取り扱う必要があるが、ここでは生体に入る前の食品の油脂酸化に焦点をしばり、その

酸化安定性や品質評価のための油脂劣化の分析法を中心に述べる。食用油脂および食品中の油脂は空気中の酸素の攻撃による自動酸化を主体とした種々の反応が進行し、外観上、実用上および栄養上に種々の変化がみられる。また食品加工や調理の過程での油脂については、加熱や食品中の他の成分の影響による酸化、重合、加水分解などが進行し自動酸化に加えてさらに複雑な反応が進行する。これらの変化は、ほとんどすべての場合に望ましくない方向に進む。すなわち油脂の劣化は、風味、栄養価の低下をもたらす、ひいては食中毒を引き起こすほどの毒性をもたらす、更に劣化した油脂の長期摂取は慢性的な各種疾病を引き起こす。したがって、油脂原料、油脂の製造、油脂を用いた食品の製造、油脂および油脂食品の保存、その消費の各段階で、その酸化の程度を把握することが必要となる。また油脂の製造および保存段階で極力酸化を抑制して高品質を維持することは、その後の段階での酸化的劣化に大きく影響することになり重要である。日本では設備を含めた製油技術はほぼ完成されていて、これまで油脂メーカー各社は、高品質の油脂製品を提供しているところ問題は生じていない⁹⁾¹⁰⁾。さて廃棄される油脂が環境を汚染する大きな負荷を低減する意味から、また限りある食糧資源を無駄にしないために、更なる製油技術および保存技術の向上発展と同時に、油脂がいかなる形態で存在しようと、どの段階の油脂製品であろうと、酸化劣化の程度の全体像を把握できる迅速で簡便な分析法が今後ますます必要となる。脂質酸化分析法に関しては幾つかの優れた総説がある¹¹⁾⁻¹⁵⁾ので参照されたい。本報では、著者らが検討した比色法を含め油脂劣化の評価、分析法の現状について整理し考察を試みた。

2. 油脂劣化の反応機構とその生成物

油脂は、酸化反応の進行とともに様々な酸化生成物を生ずる。酸化の初期では空気中の酸素分子等によりヒドロペルオキシド（過酸化脂質）が生成する。エネルギー的に安定な三重項酸素では油脂中のアリル水素ラジカルの引き抜きから酸化反応が進行しラジカル連鎖反応により生じた過酸化脂質が次第に蓄積される。二重アリル水素（ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ）が最も酸素によって攻撃を受けやすいので、油脂中に存在する二重アリル水素の数が多いほど、次にアリル水素の数が多いほど酸化されやすい。従って不飽和度の高い油脂ほど酸化しやすい。ジエン以上では二重結合の共

役化が進行し共役ジエンヒドロペルオキシドが生成する。モノエンではモノエンヒドロペルオキシドが生成する。光などにより励起されたエネルギーの高い三重項酸素では二重結合に直接付加し、この光酸化生成物は通常の自動酸化では生じない非共役ジエンヒドロペルオキシドも生成する¹⁶⁾。また原料に由来するリポキシゲナーゼやシクロオキシゲナーゼのような酸素添加酵素が働いて油脂のヒドロペルオキシドを生ずることがある。酸化の進行とともにヒドロペルオキシドは増加し蓄積するが同時に分解もするので蓄積量の極大を経て減少する。分解反応ではヒドロペルオキシドの分解、ラジカル停止反応やさらに酸化反応が起こり、アルデヒド、ケトン、アルコール、酸化重合体、炭化水素、水などの2次生成物が生じる。高温加熱による油脂の場合では、空気存在下では激しい酸化反応が起こりヒドロペルオキシドの生成も速いが分解も速く、また重合体、環状化合物や低分子分解物など酸化生成物も生じてさらに複雑になる。

自動酸化の初期に生成するヒドロペルオキシドは、それ自体毒性があるが、その分解により生じるヒドロペルオキシアルケナール（特に4-ヒドロペルオキシ-2-エン-1-アール）はかなり毒性が強いと報告されている¹⁷⁾。ケトン基とカルボキシル基を同一分子中にもつケト酸は生体内過酸化を促進し鶏の脳軟化症を引き起こすとの報告がある¹⁷⁾。エポキシ基は弱い毒性があるが、これにヒドロペルオキシ基が共存すると強い毒性となり、更にトランス二重結合が加わると最も強い毒性となることが報告されている¹⁷⁾。また α 位不飽和アルコールは強い毒性がある¹⁷⁾。天ぷら、フライ、炒め物など、油を180℃付近で加熱する場合は自動酸化で起きた過酸化物の生成および分解反応が速く進行し過酸化脂質の蓄積はあまり起きない。分解生成物であるカルボニル化合物やカルボン酸の生成が進行する。さらに200℃以下の加熱では重合によるグリセリドダイマーが生成し、体内に脂肪酸ダイマーとして蓄積し酵素作用を阻害するようである。毒性の強い環状単量体は空気のない環境で250~300℃の高温加熱でないと生じない。200℃長時間加熱では毒性のあるアクロレイン、エポキシ化合物、ラクトン、ペルオキシ化合物や飽和非環状炭化水素などの低分子分解生成物が生じる。カルボン酸は毒性が認められないとされる¹⁷⁾。ディープフライでは食材からのアミノ酸などとの反応による発ガン性のアクリルアミドの生成が問題となっている。

3. 食用油の品質管理

食用油は、室温付近で保存しておくだけで空気中の酸素によって自動酸化が進行するし、天ぷら油やフライ油として使用すれば加熱劣化が引き起こされる。食品製造や調理給食の現場では、油の取り替え時期とその際の評価手段が常に問題となる。劣化指標は、国や地域によって異なるが、自動酸化の場合は主に過酸化価 (PV)、加熱劣化の場合は酸価 (AV)、カルボニル価 (CV)、アニシジン価 (AnV)、重合物量、極性化合物量 (PC)、過酸化価などの定量分析の他、着色、臭気、粘度、泡立ちなどの物理的な評価や官能評価がある。日本では、弁当および惣菜の衛生規範 (昭和54年、環食、161号) の中で、営業店に適応される惣菜類に用いられる揚げ油の基準 (食品製造現場の使用中のフライ油の管理指標) が定められている (厚生省環境衛生局、生活衛生課、乳肉衛生課、食品化学課、1990年)¹⁵⁾。また即席麺の J A S 規格 (昭和52年、環食、52号)、菓子の製造、取り扱いに関する衛生上の指導について (昭和52年、環食、248号) などの基準がある (表 1)。

一般の家庭での揚げ油の取り替えの時期として「色が濃くなった」(48.5%)、「使用回数」(32.2%)、「油ぎれが悪い」(25.2%)、「どろっとしてきた」(20.3%) などが目安となっている¹⁸⁾。

表 1. 日本における食用油の使用上の管理基準

| |
|--|
| 弁当および惣菜の衛生規範 原材料とする油脂は、過酸化価 10 以下、酸価 1 以下、日本即席ラーメン用は酸価 1.8 以下で、この範囲のものを使用する。 使用中の揚げ油は、酸価 2.5 以下、カルボニル価 (基準油脂分析試験法) 50 以下、発煙点 170°C 以上であること。この基準を超えたものは、すべて新しい油脂と交換する。 |
| 油脂で処理した菓子 (製造過程において油脂で揚げる、炒める、吹き付ける、又は塗布する等の処理を施した菓子をいう。粗脂肪として 10% 以上含むもの) の製品管理についての指導要領 (食品衛生法、食品の規格と基準) 製品中に含まれる油脂の酸価が 3 を超え、かつ過酸化価が 30 を超えないこと。 製品中に含まれる油脂の酸価が 5 を超え、又は過酸化価が 30 を超えないこと。 |
| 即席麺類 (麺を油脂で処理したものに限る) (食品衛生法、食品の規格と基準) 成分規格: 含有油脂の酸価が 3 以下、又は過酸化価が 30 以下 保存規格: 直射日光を避けて保存 |

4. 油脂劣化分析法の種類と特徴

油脂劣化は非常に複雑であり、その生成物は多種多様である。これらのどの部分に焦点を当てて酸化的劣化や加熱劣化の程度を評価するかは、目的により異なるので適切な評価、分析手段の選択が必要である。表 2 に油脂の酸化的劣化の分析法・評価法をまとめた。

酸化生成物の官能基量の測定方法として、ヨードメトリー法を用いた過酸化価法、ヒドロペルオキシドとの反応により生ずる鉄イオンと発色試薬との発色を利用したロダン鉄法、鉄チオシアナート法やヨウ素デンプン反応を利用した各種比色法、過酸化物の分解などにより生じるアルデヒドとヒドラジンの反応生成物が赤紫色を呈することを利用しその光吸収を測定して求めるカルボニル価、油脂中のアルデヒドに対して p-メトキシアニリン (p-アニシジン) が反応して黄色を呈することを利用し吸光度を測定して求めるアニシジン価、アルデヒドの更なる酸化や過酸化物の分解により生じるカルボン酸の中和滴定により求める酸価などがある。ただし酸価には加水分解による脂肪酸も含まれるので酸化劣化生成によるカルボン酸のみを表していない。自動酸化の初期には過酸化価で十分酸化的劣化の程度を、またある程度反応が進行した段階では、過酸化物の分解が進行するので、その生成物をカルボニル価、アニシジン価や酸価で評価するのが普通である。しかし、これらの 1 つの分析のみでは、酸化反応が進行し複雑になった系では、一面的な評価になり判断を誤ることになる。例えば揚げ油のフライ直後の場合では PV の値が低くても 過酸化物の分解によって PV が低くなっているだけでカルボニル化合物やカルボン酸が多く生成している場合がある (表 2

1. 特定の官能基測定)。過酸化脂質よりその分解生成物アルデヒドで毒性が強いことが報告されているので、分解物に充分注意を払わなければならない¹⁷⁾。そこで、幾つかの分析を組み合わせることで評価することが考えられる。通常は、PV と CV、AnV や AV について測定して判定する。筆者は油脂の酸化的劣化の程度を PV+CV+AV 指標 (単位 meq/kg) で示すことを提案

| | | | |
|----|---------|-----------------|----------------------|
| 油脂 | 過酸化物 | アルデヒド | カルボン酸 |
| RH | ROOH | RCHO (RCOR') | RCOOH |
| | 過酸化価 PV | カルボニル価 CV | 酸価 AV |
| | meq/kg | meq/kg | KOHmg/g を meq/kg に換算 |

図 1 油脂酸化的劣化の進行と分析値 PV, CV, AV

表2 油脂の酸化的劣化の分析法・評価法

| 分析・評価法 | 対象物質（測定値単位） LH：脂質 | 特徴・問題点 |
|---|--|---|
| 1. 特定の官能基測定 | | |
| ①過酸化価（PV） JOCS（酢酸・クロロホルム法） JOCS（酢酸・イソオクタン法） 自動滴定装置による電位差滴定法 ロダン鉄法（比色法） 鉄チオシアネート新法（PV*法）（比色法） ヨウ素・酢酸カドミウム（比色法） ヨウ素・デンプン・塩化アルミニウム（比色法） | 過酸化物 L-OOH (meq/kg) L-OOH（吸光度） L-OOH (meq/kg) L-OOH（吸光度） L-OOH（吸光度） | JOCS,AOCS,IUPAC 公定法 クロロホルムが環境、健康に問題となり酢酸・イソオクタン法へ移行した JOCS 基準法（クロロホルムの代替） 微量過酸化脂質定量（高感度） 比色法はいずれも高感度 迅速簡便、微量試料、検量線要（本文 6参照） カドミウム廃液処理、検量線要 デンプンの種類により発色変化、検量線要 |
| ②カルボニル価（CV） JOCS 基準法ベンゼン法（比色法） 熊沢法（比色法） Henick 法（比色法） JOCS 暫定法ブタノール法（比色法） | アルデヒド L-CHO（440nm 吸光度 / ベンゼン5mL 中の試料油 g） L-CHO (meq/kg) L-CHO (meq/kg) L-CHO（ μ mol/g） | ベンゼン法値=0.67×ブタノール法値、検量線要 |
| ③アニシジン価（AnV） ④酸価（AV） | アルデヒド カルボン酸 L-COOH (KOHmg/g) | 酸化物以外に加水分解で生成した酸も含む |
| [一般的特徴] 酸化物の特定の官能基を測定できるので、分析対象は比較的明解である。しかし酸化の程度の全体像が把握できないので単独では一面的な評価になりやすい。 | | |
| 2. 分離定量 | | |
| ① GPC ② HPLC（種々の検出器） ③ CL-HPLC（化学発光） | 重合物 L-L...（分子量別比率） L-OOH（過酸化脂質の構造別比率） 過酸化リン脂質 | 生成物が複雑になると定性定量が困難になる 生体内脂質酸化 |
| 3. 反応物消費量および酸素吸収量 | | |
| ①ポーラログラフ酸素濃度計 ② GLC（TCD 検出器） ③圧力（検圧装置） ④ HPLC, GLC ⑤重量増加法 | 酸素減少量（密封容器空隙の酸素量） 油脂エマルジョン中の溶存酸素量 酸素減少量（密封容器空隙の空気組成比率） 酸素減少量（密封容器空隙の酸素分圧の減少） 基質（未酸化脂質）の減少量 脂質酸化にともなう重量変化（g） | |
| [一般的特徴] 酸化反応進行の程度を簡単に評価できるが生成物の内容は不明である。 | | |
| 4. 不特定の酸化生成物 | | |
| ① TBA 法（比色法） ② UV 吸収 ③極性化合物量（PC） | TBA 陽性物質（TBARS）（吸光度）マロンアルデヒド、L-CHO、L-OOH など 共役ジエン（吸光度）233nm トリアシルグリセロール以外のすべての極性化合物（過酸化物、分解物、重合物、遊離脂肪酸などの劣化生成物） | |
| [一般的特徴] 多様な酸化生成物を一纏めにしてマクロで評価し分析対象となる生成物の内容は不明である。 | | |
| 5. 高価な機器分析 | | |
| ① NMR ②近赤外線吸収 ③ ESR ④ HPLC-MS, GPLC-MS | H または C 過酸化物 ラジカルの検出 酸化生成物 | 成分の混合比率 検量線により非破壊で PV 測定 各成分の構造決定 |
| 6. 組み合わせ分析法・評価法 | | |
| ① aToc+bCV+dFA（FA：脂肪酸量）による酸化安定性予測（千葉俊之，日本油化学会誌，48，781（1999）） ② TOTOX（total oxidation values,TV）=2PV+AnV（U.N.Wanasundara,F.Shahidi,JAACS,71,817（1994）） | | |
| [一般的特徴] 一面的な評価を防ぐことができる。 | | |
| 7. 物理特性 | | |
| 導電率（CDM 法、ランシマット） 比誘電率（静電容量）、コンダクタンス（非破壊法）（羽倉義男，佐々木芳浩，鈴木寛一，日本食品科学工学会誌，53，474（2006）） 比重 屈折率 | 極性物質 一定条件下でのフライ油の加熱時間と比重変化 一定条件下でのフライ油の加熱時間と屈折率変化 | 酸化生成物の構造や組成は不明である。 |

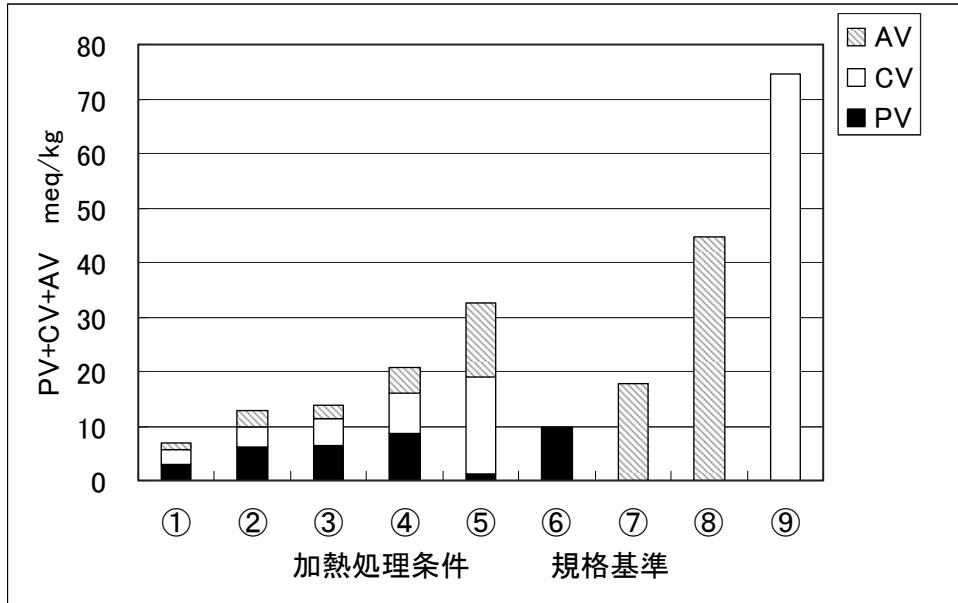


図2 PV+CV+AV 指標による大豆油加熱劣化程度の比較例：

①原料油, ②ナス素揚5分, ③は②にサバ素揚30分, ナス素揚5分, パプリカ素揚2分を追加, ④カボチャコロケ15分, アジフライ40分, 鶏カラ揚50分, ⑤試験管開放系180°C35hr, ⑥原材料 PV10以下, ⑦原材料 AV1(17.8meq/kg) 以下, ⑧揚処理中油脂 AV2.5(44.6meq/kg) 以下, ⑨揚処理中油脂 従来法 (ベンゼン法) CV50(ブタノール法 CV では換算式で50/0.67=74.6meq/kg) 以下 [⑥~⑨は衛生規範 (食品衛生法) で, ⑧⑨は揚処理中油脂の交換条件である.] CV 値はブタノール法 CV.

した¹⁹⁾。本法によれば酸化の進行に伴って生成する過酸化脂質, アルデヒド, カルボン酸を同一単位の官能基量 meq/kg で評価できるので, 酸化劣化の進行の程度 (各分析値の総和) と生成物の内容の概略 (各分析値) で把握できて便利である (図1)。大豆白絞油で揚処理を行った場合の分析結果を図2に示した。ただしこの方法でも重合物, アルコールや炭化水素などの生成は把握できないので, 劣化全体の完全な評価はできない。

酸化生成物を分離し成分を同定して定量することも行われていて UV 検出器, 蛍光検出器, 電気化学検出法など各種検出器や化学発光検出法を適宜用いて分析されている。油脂劣化では生成物が複雑になることが多いので, 各生成物の検出感度の相違とともに同定, 定量が困難になる場合がある。劣化により生じる重合物は GPC を用いてその重合度などが測定されている (表2 2.分離定量)。酸化反応の出発物質 (酸素ガスや原料油脂など) の消費量や吸収量によっても酸化の程度は評価されている。この場合, 酸化反応の進行の程度を簡潔に評価できる長所がある。しかしどの

ような生成物が生じているか全くわからない (表2 3.反応物消費量および酸素吸収量)。また酸化生成物のうちマロンアルデヒド, アルデヒド, 過酸化脂質などの TBA に対して陽性を示す物質群を一纏めに測定し酸化的劣化の程度を評価している TBA法, 脂質過酸化により生じる共役ジエンの UV 吸収強度を測定する共役ジエン測定法 (この場合酸化と無縁の共役ジエンも定量してしまう) などがあるが, いずれも特定の酸化生成物を定量しているわけではない (表2 4.不特定の酸化生成物)。極性化合物量は食用油が劣化して生成する極性を有するすべての物質の総量で, トリアシルグリセロール以外のものを指していて, ヨーロッパではフライ油の管理指標となっている。これは過酸化物, 分解生成物, 重合物, 遊離脂肪酸など劣化生成物すべてを含むと考えられている。日本においては, 酸価およびカルボニル価, 過酸化物価, 発煙点などが, 管理指標として使用されているが, 各測定とも劣化生成物の一部を測定しているのみであるので, 劣化全体の把握には極性化合物量は意味を持つと考えられる。他に高価な分析機器を用いて, 試料から油分を抽

出することもなく、また油脂試料を消費することもなく分析する幾つかの方法が行われている。特に近赤外線吸収、遠赤外線吸収²⁰⁾、極微弱発光²¹⁾や劣化油の電気特性（伝導率：コンダクタンス）を利用して食品中の過酸化脂質量を非破壊で分析する方法は、品質管理等に有効である。加熱ルミネッセンス法は過酸化脂質が100°Cで加熱分解されるときに生じる発光を利用してPVを測定できる²³⁾。また自動酸化が進行すると油脂の屈折率や比重が増加することや、酸化により生じる極性物質の量の増加に応じて電気伝導度が増加することを利用したCDM法（ランシマット）など物理特性の変化を利用した油脂劣化測定法も提案されている¹¹⁾²⁴⁾²⁵⁾。以上、主に研究室における分析法を述べたが、その他に家庭や厨房などの調理の現場や工場などで使用中の食用油の加熱劣化や油脂食品の製造段階、流通段階の品質管理のために簡便に評価する方法も報告され²⁶⁾、実際に過酸化物質試験紙（柴田科学器械工業（株）製POVテスター）や遊離脂肪酸量判定試験紙（住友スリーエム（株）製高感度ショートニングモニター）などの簡易判定用キットが市販されている。過酸化物質試験紙は過酸化物質法の原理を試験紙上に再現したもので、デンプン、ヨウ化カリウム、シリカゲルなどをセルロース製濾紙に塗布し乾燥したもので、油につけて水道水で静かに油分を除けば、ヨウ素デンプン反応で呈色し標準見本と呈色部を比較しておよそのPVを求めるものである。脂肪酸量判定試験紙は、試験紙を油に漬け余分な油を取り除いたのち、カラーバンドの色の変化で、およその酸価を求めるものである。

5. 油脂食品の過酸化物質の簡易測定法

油脂の自動酸化等で生成する過酸化脂質の定量法としては、前述したようにヨードメトリー法を用いた過酸化物質(PV)法²⁷⁾³⁰⁾が広く用いられている。PV法は、揚げ油や油脂を含有する食品の衛生規範の分析値の1つになっていて、その数値そのものから油脂の劣化度が判断できて都合がよい。しかし、窒素ガス使用、酢酸の臭気、試料油の量や使用する溶媒の量が多いなどの問題点もある。筆者らは、これらの問題点を改善するために食品中の油脂について簡便なPVの測定法を検討した。鉄チオシアナート法は、これまでその適用範囲は限定されていた³¹⁾³³⁾。また測定結果も過酸化物質生成の多少を吸光度の大小で判断しているのみで、過酸化物質(PV)として定量的数値は得ることができなかった³⁴⁾。そこで、鉄チオシアナート法を改良し油脂自体のPV測定に利用することを可能にした³⁵⁾³⁸⁾。本法を鉄チオシアナート新法(PV*法)と名付けた。本法を改良して乳脂肪に適用した報告もある³⁹⁾。PV*値は、油脂採取量(S g)、500 nmでの吸光度(A-As)および算出式より求められる。算出式は、PVの分かった試料油を用いて前もって検量線を作成し求める。試料油の自動酸化におけるPV測定で、PV*は従来法PVによく一致した。PV*値とPV値の一致のためには、Fe²⁺量が試料油のヒドロペルオキシド量に比して十分に存在するように、試料のヒドロペルオキシド量(=試料採取量mg×PV meq/kg)を試料溶液10mL中1000neq以下になるように試料油の採取量を調節する必要がある。

新法は、きわめて少量の試料で迅速に測定でき、多

表3 過酸化物質(PV)法とPV*法との比較

| | PV法(JOCS) | PV*法(新法) |
|-------|---|--|
| サンプル量 | 5~0.5 g | 0.1~0.01 g (標準 0.05g) |
| 溶媒量 | クロロホルム法(ク法) 30mL イソオクタン法(イ法) 50mL | EtOH : 1-BuOH 6:4 v/v 10mL |
| 操作 | 窒素置換 反応 飽和 KI aq 0.5mL (ク法) 0.1mL (イ法) 1 min 振とう 5 min 暗所静置 (イ法はなし) 水 30mL 0.01N Na ₂ S ₂ O ₃ で滴定 | 窒素置換不要 30%NH ₄ SCNaq 0.1 mL 0.02M FeCL ₂ HCl aq 0.1mL 10min 静置 水不要 吸光度測定 A - As 500nm (A: 試料溶液, As: 空試験) PV* 値を計算式より求める |

数の試料について短時間で測定を行うことができ、食用油脂のPV測定法の簡便法として利用できる。PV*法の測定条件を従来法の過酸化価法との比較で表3に示した。

試料量や試薬量が少なくすむ、操作が簡単である、多数の試料を一度に測定できるなどのメリットがある。デメリットとしては、測定の際のばらつきが過酸化価法に比してやや大きいことがある。またL-アスコルビン酸を添加した場合、顕著な(A-As)の減少が認められたので、アスコルビン酸およびその誘導体などが共存する場合にはPV*法は使用できない。

多くの分析法は測定溶媒などの廃液が多く出る。環境汚染の防止の観点から、廃棄物量を減らすことは重要である。PV*法について廃液量を減らす検討を行い、減圧蒸留と常圧蒸留によって測定溶媒を蒸留し、再使用することにより廃液量を大幅に減らすことができた³⁷⁾。PV*法は環境に配慮した分析法ともいえる。

6. まとめ

油脂および油脂含有食品の宿命的な欠点である酸化劣化は、過去の長年に渡る膨大な研究報告が示すように、ある程度の防止はできても充分満足できる解決策はなかなか見いだすことが困難で今後も重要な課題であることに違いはない。酸化劣化の新たな評価法を開発する事は、酸化劣化防止を研究する事との車の両輪であり、新しい手法の測定法の創出と同様に従来の測定法の改良や新たな簡便法の開発も必要であろう。

筆者らが報告したPV*法は、食用油や油脂食品の過酸化価法の簡便法として、従来法にない利点がある。少量の試薬・試料で迅速、かつ簡便に公定法と同様、過酸化価法(meq/kg)として測定できる。公定法と比較して分析精度がやや劣る点が今後の課題である。また、環境への負荷の少ない測定法、すなわち安全性が高く廃棄物量の減量を指向することも重要と考える。家庭や外食産業で用いられるフライ油は、健康栄養と資源の節約の両面からその替え時が問題となる。油脂の劣化は複雑で、一面的な評価では結果を誤ることになる。簡便で適切な評価方法を今後も模索していくつもりである。

文献

- 1) 宮澤陽夫, 油化学, **40**, 876-884 (1991).
- 2) 宮澤陽夫, 仲川清隆, 日本油化学会誌, **47**, 1073-1082 (1998).
- 3) 中山勉, 日本栄養食糧学会誌, **47**, 1-9 (1994).
- 4) 二木鋭夫, 食品と開発, **28**, 6-8 (1993).
- 5) 寺尾純二, 食品と開発, **28**, 10-13 (1993).
- 6) 山本順寛, 化学と教育, **45**, 394-395 (1997).
- 7) 宮澤陽夫, 仲川清隆, 脂質栄養と健康, pp.243-257, 建帛社 (2005).
- 8) 菊川清見, 脂質栄養と脂質過酸化, pp.23-35, 学会センター関西 (1998).
- 9) 菰田衛, 日本油化学会誌, **48**, 1109-1122 (1999).
- 10) 浜本武幸, 杉本巖, 日本油化学会誌, **48**, 1123-1131 (1999).
- 11) 大藪大洋, 太田静行, 油化学, **18**, 699-718 (1969).
- 12) 戸谷洋一郎, 原節子, 日本油化学会誌, **47**, 1043-1051 (1998).
- 13) 戸谷洋一郎, 原節子, 日本油化学会誌, **41**, 829-833 (1998).
- 14) 竹下安日児, 油化学, **41**, 834-152 (1992).
- 15) 梶本五郎, 日本油化学会誌, **47**, 1061-1071 (1998).
- 16) Kazuo Fukuzumi, Lipid Peroxides, Aging, and Diseases, pp.7-321, MARUZEN SELF-PUBLISHING SERVICES, Nagoya (1992).
- 17) 太田静行, 油脂食品の劣化とその防止, 幸書房 (1985).
- 18) 加藤保子ら, 日食工誌, **40**, 433 (1993).
- 19) 市川和昭, 田口和子, 谷田部直美, パン添加油の酸化劣化評価の検討, 第36回油化学討論会 (1997.10.2)
- 20) F.R.Voort, et.al., J.Amer.Oil Chem.Soc, **71**, 243 (1994).
- 21) 薄木理一郎, 日食工誌, **32**, 74 (1985).
- 22) 穂原昌司, 大谷敏郎, 日本食品科学工学会誌, **47**, 588 (2000).
- 23) T.Miyazawa, K.Fujimoto, M.Kinoshita, R.Usuki, JAOCS, **71**, 343 (1994).
- 24) 北山啓三, 日本油化学会誌, **47**, 609 (1998).
- 25) 北山啓三, 日本油化学会誌, **48**, 253 (1999).
- 26) 浅川具美, 松下雪郎, 栄養と食糧, **29**, 408-409 (1976).
- 27) 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法, 2.4.12-86
- 28) 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法, 2.4.12.2-94
- 29) American Oil Chemists' Society, Official and

Tentative Methods, Cd 8-53

- 30) 日本油化学協会編, 基準油脂分析試験法, 2.5.2.1-1996
- 31) 南部昌生, 油化学, **15**, 75 (1966).
- 32) 佐野満昭, 富田勲, 食品と開発, **28**, 18 (1993).
- 33) C.D.Wagner, H.L.Clever, E.D.Peters, Analytical Chemistry, **19**, 980 (1947).
- 34) R.Inatani, N.Nakatani, H.Fuwa, Agric.Biol. Chem., **47**, 521 (1983).
- 35) 市川和昭, 名古屋文理短期大学紀要, **20**, 131 (1995).
- 36) 市川和昭, 石井貴子, 小山吉人, 油化学, **45**, 355 (1996).
- 37) 市川和昭, 石田亜紀, 日本油化学会誌, **49**, 945 (2000).
- 38) 市川和昭, 藤田奈々, 渡邊紘子, 長谷川静香, 日本食品科学工学会誌, **54**, 368-373 (2007).
- 39) 戸塚新一, 花形吾朗, 皆川憲夫, 畑中耕一, 第36回油化学討論会講演要旨集2A06, p.107 (1997).