

過酸化物質・酸価の測定法

1. はじめに

食品の品質劣化には、(1) 酸化などの化学的な変化、(2) 微生物による生物学的な変化、(3) 吸湿や乾燥などの物理的な変化が関与しています。このうち、微生物による変敗・腐敗と油脂の酸化は、食品の風味や栄養価値を損ねるだけでなく健康被害も引き起こします。微生物的危害の起こりにくい長期保存が可能な食品においては、油の酸化は特に問題となります。

油脂が過度に酸化した食品を摂取すると、吐き気や嘔吐、下痢、倦怠感、脱力感、頭痛などの中毒様症状を引き起こすことがあります¹⁾。昭和37年頃に油の酸化を原因とする即席めん類の食中毒が多発したことから、その後、規格基準や指導要領が定められました。現在、即席めん類や油脂で処理した菓子、洋生菓子、弁当及びそうざいの衛生規範において、油脂の酸化の指標である過酸化物質価(Peroxide Value: POV)と酸価(Acid Value: AV)の規格基準値が設定されています。例えば、厚生労働省の「洋生菓子の衛生規範(昭和58年3月31日環食第54号)」においては、「製品に含まれる油脂の酸価が3を超えないものであること。過酸化物質価が30を超えないものであること。」とあります。

POVやAVの値を用いた賞味期限の設定法に関しては、当センターニュース「賞味期限設定指標としての油脂の酸化(平成18年11月号)」で解説しました。今回はPOVとAVの測定法について紹介します。

2. 試料の調製

食品のPOVやAVを測定するには、まず食品から油脂を抽出しなくてはなりません。対象試料が天ぷら油などの油脂の場合は、そのまま用いますが、油脂を含む食品の場合は、粉碎や細切りにし、冷暗所で石油エーテルに浸漬して油脂を抽出します。抽出した石油エーテル層に水を加えて洗浄し、試薬(無水硫酸ナトリウム)を用いて水を除去します。その後、

40℃で減圧濃縮し、石油エーテルを十分に除去した残留物を油脂試料として、測定に用います²⁾。

油脂は光や熱などにより酸化されやすい為、油脂の抽出操作には十分な留意が必要です。

3. 過酸化物質の測定法

油脂の酸化の初期には、まずヒドロペルオキシド(過酸化物質)が生成します。POVは、ヒドロペルオキシドをヨウ化カリウムと反応させたときに遊離されるヨウ素分子の量を試料1kg当たりのミリ当量数(meq)で表したものと定義されています。

ヒドロペルオキシドとヨウ化カリウムとの反応により生成したヨウ素分子の量は、チオ硫酸ナトリウムを用いた酸化還元滴定で求められます(図1)。滴定には、ヨウ素でんぷん反応が利用されます。ヨウ素分子はでんぷんと反応して青紫色を呈しますが、チオ硫酸ナトリウムを加えていくと、ヨウ素分子が還元されてでんぷんから遊離し、色が薄くなります。色が消えた時点が滴定の終点です。

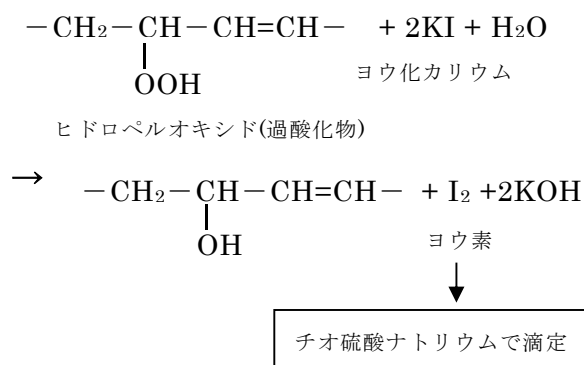


図1 過酸化物質の測定原理

4. 酸価の測定法

AVは、油脂1g中に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数と定義されています。ここでの遊離脂肪酸とは、油脂の加水分解により生成する脂肪酸と一次酸化生成物(カルボニル化合物)から二次的に生成する脂肪酸を指します。

AVの測定には、油脂中に含まれる遊離脂

脂肪酸を溶解させた中性溶剤と水酸化カリウム溶液を用いた中和滴定が用いられます。油脂溶解液中に水酸化カリウム溶液を加えていっても、初期の pH 変化は小さいのですが、遊離脂肪酸が消費されると溶解液の pH は急激にアルカリ側に傾きます (図 2)。このときの中和点が滴定の終点です。

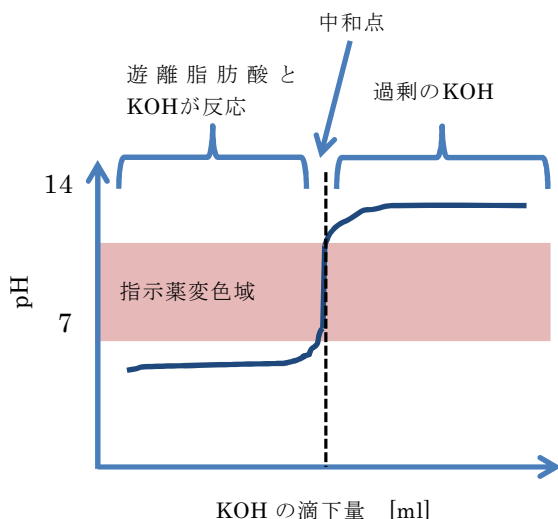


図 2 中和滴定曲線イメージ図

終点を見極める指示薬として、本滴定ではフェノールフタレインを使用しますが、とうもろこし油などフェルラ酸エステル等を含む試料の場合は酸価が過大に測定されます。このような場合や試料が濃色で終点がわかりにくい場合は、別の指示薬を用います³⁾(表)。

表 指示薬の例とその変色域⁴⁾

指示薬名	中性⇔アルカリ性
フェノールフタレイン	7.8(無色)~10.0(紅色)
プロモチモールブルー	6.0(黄色)~7.6(青色)
チモールフタレイン	8.6(無色)~10.5(青色)
アルカリブルー6B	9.4(青色)~14.0(赤色)

5. まとめ

油脂の酸化は、光 (紫外線や可視光)、水 (湿気)、熱、金属、空気 (酸素)により促進されます。保存温度が 10℃高くなると酸化速度は 2 倍になると言われています。銅や鉄、マンガンのイオンのほか、これらの元素を含むヘモグロビンやクロロフィルなども酸化を促進します。油脂の酸化を防ぐためには、遮光した冷暗所で、非金属容器による密閉しての保管、あるいは酸素透過度の低い包装資材の利用やガス置換包装、酸化防止剤や脱酸素剤が有効です⁵⁾。

6. おわりに

当センターでは食品クレームや賞味期限設定の技術相談や各種条件 (光、温度、湿度) を設定した保存試験、品質変化の分析などを行っていますので、お気軽にご相談ください。

< 参考資料 >

- 1) 渡邊治雄他：油の変敗とは、「食中毒予防必携」, (日本食品衛生協会, 東京), pp395-398, (2007)
- 2) 「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」(平成 23 年 3 月 28 日付け厚生労働省告示第 80 号)
- 3) 酸化油,「食品衛生検査指針 理化学編 2005 年版」, 厚生労働省監修 (日本食品衛生協会, 東京) pp630-643(2005).
- 4) 関東化学ホームページ
<http://www.kanto.co.jp>
- 5) 鳥居貴佳：食品の品質劣化の要因と包装による鮮度保持技法, 食品の包装, 45(2), 2-7(2004).

分析加工技術室 齋藤 恵

研究テーマ： 豆類加工残渣を活用した新規食品素材の開発

担当分野： 食品分析

編集・発行

あいち産業科学技術総合センター食品工業技術センター 平成 26 年 6 月 1 6 日発行
〒451-0083 名古屋市西区新福寺町 2-1-1 TEL 052-521-9316 FAX 052-532-5791
URL : <http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/> E-mail: shokuhin@aichi-inst.jp