

食品中脂質の過酸化価簡易測定法 と市販食品中脂質の過酸化価

A Method for Determination of Peroxide in Lipids Contained in Food
and Peroxide Value of Lipids Contained in Foods on the Market

尾 崎 直 臣

NAOEMI OZAKI

緒 言

食品中脂質の過酸化価（以下POVと記す）を測定する場合、油脂溶剤で食品中の脂質を抽出し、これをクロホルム・氷酢酸混液に溶解してヨウ素滴定法によって求めるのが普通である。この場合、抽出溶剤としてはエーテルのような引火性のものではなく、四塩化炭素を使用し、またPOV測定時の溶剤もクロホルムのかわりに四塩化炭素を使用するならば、たとえばエーテルの精製ならびに操作中の蒸発損失や火気に対する配慮などの必要がないので、操作は容易であり、しかも経済的にも有利である。さらに、抽出方法もソックスレー法のような連続抽出方法では、抽出時間が長かつ温度が比較的高いために、抽出中に脂質の酸化あるいは過酸化物の分解がおこるおそれがある。¹⁾²⁾³⁾

そこで著者は、抽出および測定時の溶剤として四塩化炭素を使用し、抽出方法もできるだけ簡便でしかも操作中にPOVを変化させないものであることを目途として、食品中脂質の過酸化価測定法の諸条件について検討した結果、実用に供し得る方法を求め得た。

近年、加工食品の増加、油脂の摂取量の増加にともない、食品の品質の点からも健康の点からも脂質の酸化が問題視されている。そこで、著者はここに得た過酸化価の測定法を用いて、いくつかの市販加工食品中脂質の過酸化価を測定し、その酸化の現状の一端を知り得た。

よって、ここに過酸化価の簡易測定法とその適用例とをあわせて報告する。

過酸化価の測定法

1. 四塩化炭素による脂質の抽出試験

POVは通常、脂質1kgに対するヨウ素のミリ当量数としてあらわすのであるから、その限りにおいては、食品より抽出し得た脂質の量さえわかればその抽出脂質に対する一応のPOV値は求めることができるわけであるが、求めたPOV値がその食品脂質のPOV値であるとする以上、使用する溶剤

および抽出方法が、食品中の脂質をある程度完全に抽出できるものであることが必要である。またP
OV値と同時に、食品の脂質含量をも同時に知ることが實際上必要である。そこで、まず、四塩化炭
素による脂質の抽出の程度を確認するために、つぎの実験を行なった。

著者が行なった抽出方法はつぎのとおりである。なお、以下本報告における過酸化価測定法の検
討の実験に用いた食品試料は、とくにことわった場合を除き、市販のサンマ干物（生干程度）の肉の
部分である。

試料を包丁で細切し、その10gを抽出ビン（容量約120mlの広口試薬ビン）にとり、無水硫酸ナトリ
ウム約10gを加えて、先端を扁平にしたガラス棒で充分混和磨砕したのち、四塩化炭素（特級）40mlを
加え、コルク栓を施して35°Cの湯浴中でときどきゆり動かしながら30分間抽出する。本操作後、四塩
化炭素層を採取し濾紙を用いて濾別した濾液の一定量（10ml）をとり、溶剤を沸とう水浴中水流ポン
プによる減圧下に留去して脂質量を求めた。したがって、この値に4を乗ずれば、試料よりの抽出脂
質量が算出される。

上記抽出方法による抽出脂質量と四塩化炭素およびエーテルを用いてソックスレー法によった場合
の抽出脂質量とを比較して示すと第1表のとおりで、本抽出方法はソックスレー法に対して98%以上
の抽出性を示し、脂質の簡易抽出法として満足すべきものと考ええる。

第1表 抽出方法の相違による抽出脂質量

抽 出 方 法		抽出脂質量 (g) *
本 法 (四塩化炭素)		0.895
ソックスレー法	四塩化炭素	0.913
	エーテル	0.903

* 試料10gより抽出された脂質量（以下の表においても同様）

以上の本法による抽出試験は、上述のように、35°Cにおいて行なったものであるが、室温において
同様の抽出効果が得られるならば、操作は一層容易になる。そこで、さきと同様に抽出ビン中で試料
を無水硫酸ナトリウムとともに処理、四塩化炭素を加えコルク栓を施したのち、(1) 35°Cの湯浴中、
(2) 室温 (22°C)、および室内が低温の場合を想定して、(3) 冷蔵庫 (5°C) 中において、いづれ
もときどきゆり動かしながら30分間抽出を行ない、温度による脂質の抽出性を比較した。

第2表 抽出時の温度と抽出性

温 度	抽出脂質量 (g)	P O V
湯 浴 中 (35°C)	1.829	91.2
室 温 (22°C)	1.846	92.1
冷 蔵 庫 中 (5°C)	1.814	92.9

結果は第2表のとおりであって、いずれの場合も抽出量に変わりはない。したがって、抽出は湯浴中で行なう必要はなく、室温でもほぼ完全に抽出が行なわれるものと考えてよい。なお参考のために、各抽出方法によった場合の抽出脂質のP O Vの測定結果をも表に併示した。(P O Vは、後述するところにより、抽出液の他の一部について測定したものである。)

脂質が著しく酸化重合してくると、四塩化炭素に溶解し難くなるが、そのような脂質もクロロホルムには比較的よく溶解することはしばしば観察される。そこで過酸化物質価の高い試料について、四塩化炭素による脂質の抽出量をクロロホルムの場合と比較した。すなわち日光照射により酸化を促進したポテトチップ(P O V約700)を前記室温抽出の方法で比較したところ、両溶剤について抽出脂質量に差を認めなかった。したがって、市販されている食品に考えられる程度の酸化では、その脂質抽出に四塩化炭素を使用しても何ら差支えないものと思われる。

2. 抽出溶剤除去操作の影響

抽出した脂質のP O V値は、抽出液から溶剤を除去してまず抽出脂質量を求め、つぎにこの脂質についてP O V測定操作を行ない、その脂質量を用いて脂質の単位重量に対する値として算出するのが普通である。

著者が行なった溶剤除去の方法は、抽出液を50ml 容平底フラスコにとり、湯浴中でこれを加熱して溶剤のかなりの部分を留去し、残部を水流ポンプによる減圧下に沸とう水溶液中で加熱して肉眼的にフラスコ内に溶剤を認めなくなつてからさらに約20分間(必要に応じ時間を延長する)加熱をつづけるものであって、残部を秤量して脂質量とする。

一般に抽出液から溶剤を完全に除去するには多少とも加熱の操作を必要とし、そのために操作中に脂質のP O Vが変化してしまうおそれがある。¹⁾²⁾³⁾ そこでこの点を検討するためにつぎの実験を行なった。

まず酸化大豆油を用いて、これを一たん四塩化炭素(特級)、エーテル(精製して過酸化物を除去したもの)およびクロロホルム(特級)にそれぞれ溶解したのち、それらの溶剤を上記の方法によって除去したのちの脂質についてP O Vを測定し、その値を溶剤に溶解、除去の操作を行わずに直接測定したP O V値と比較した。

結果は第3表のとおりであって、一たん溶剤に溶解し、その溶剤を除去する操作を行なった場合は、直接測定した場合にくらべて一般にPOV値がやや低く、溶剤除去の過程で過酸化物が若干こわれる

第3表 POV値に対する溶剤除去操作の影響（酸化大豆油）

溶 剤	POV
（直 接 測 定）	1238
四 塩 化 炭 素	1154
エ ー テ ル	1220
ク ロ ロ ホ ル ム	1152

ことが想像される。ただしエーテルの場合、四塩化炭素およびクロロホルムにくらべてPOV値が直接測定したものにきわめてちかく、溶剤の沸点が低いために除去操作中も過酸化物があまり分解しなかったのであろう。

実際の食品試料について、それぞれ四塩化炭素、エーテルおよびクロロホルムを使用して脂質を抽出後、溶剤の除去を行なったものについてPOVを測定したところ、第4表にみられるように各溶剤に

第4表 抽出溶剤を異にした場合のPOV値

溶 剤	POV
四 塩 化 炭 素	23.6
エ ー テ ル	34.9
ク ロ ロ ホ ル ム	20.3

より異なる結果が得られ、やはり溶剤除去操作中にPOVが変化することを示している。またさきの酸化大豆油の場合と同様、エーテル使用の際には他の2者の場合よりもPOV値は高い。

つぎに食品試料について四塩化炭素による抽出を行ない、抽出液の一部はそのまま直ちに、他の一部は溶剤除去後POVを測定したところ、第5表に示すとおりの結果を得た。すなわち、四塩化炭素除去操作によってPOV値は1/3以下に低下しており、操作中に過酸化物が分解することを確認した。

第5表 POV値に対する溶剤除去操作の影響（四塩化炭素）

溶剤除去操作の有無	POV
抽出液について直ちに測定	58.9
溶剤除去後測定	17.3

以上の諸結果より、四塩化炭素抽出液から、前記の条件のもとに、溶剤を除いて抽出量を測定した脂質についてPOVを測定することは不適當であることがわかった。したがって、抽出液の一部について溶剤を除去することなく直ちにPOVの測定操作を行ない、脂質量は同じ抽出液の他の一部から溶剤を除去して求め、その脂質量を用いてPOV値の算出を行なうことが必要である。

以後の実験においては、上述の方法によって脂質量は別個に測定してPOV値を算出した。

3. 抽出操作中の2,3の因子のPOV値への影響の検討

抽出液よりの溶剤除去の操作のいかんによってPOV値が低下することが明らかとなったが、抽出操作中すなわち試料を無水硫酸ナトリウムと混和磨砕する際あるいは振とう抽出中にPOV値が変化することがないことを確認しておく必要があるので、以下の実験を行なった。

まず、細切した試料を抽出ビンに秤取しこれに無水硫酸ナトリウムを加えてガラス棒で混和磨砕する操作のPOVに対する影響を検討するため、混和磨砕の時間をそれぞれ1分間、5分間、20分間として、以後脂質の抽出、POVの測定を行なった。結果は第6表に示すとおりであって、混和磨砕の時間

第6表 無水硫酸ナトリウムとの混和磨砕時間とPOV値との関係

時 間 (分)	抽出脂質量 (g)	POV
1	1.353	32.3
5	1.667	31.5
20	1.598	30.3

が長くなるにしたがいPOV値が多少低下する傾向があるが、5分間程度であればほとんど変化しないものと考えてよい。ただし1分間の場合には試料の磨砕が十分に行なわれないために、抽出される脂質量が5分間以上の場合にくらべて少ない。この結果より、無水硫酸ナトリウムを加えて混和磨砕する場合には、その時間は5分間程度が望ましいと考える。

つぎに、本抽出方法においては通常の無色の試薬ビンを使用して抽出を行なっているが、抽出操作中に光線によってたとえば脂質の酸化がおこりPOVが変化するおそれもある。そこで抽出ビンとして無色のものを用いた場合と褐色のものを用いた場合についてPOVを測定したが、両者に差は認められなかった。

なお、抽出液15mlを50ml容平底フラスコに入れて、窒素ガスを充填せずあるいは充填して密栓、さらにその各々について明所および暗所にいずれも3日間放置したのちPOVを測定したところ、第7表のような結果が得られた。この結果より、明所では酸化がすすんでPOV値が非常に上昇するが、暗所ではかなり安定であること、またいずれの場合にも窒素ガスの充填は無効であることが認められる。したがって、POVの測定にあたっては抽出液を明所に放置することは望ましくない。また前

第7表 抽出液の放置条件とPOV値との関係

放 置 条 件		POV
放 置 せ ず		45.2
窒素ガス充填せず	明 所	110.2
	暗 所	49.6
窒素ガス充填	明 所	113.6
	暗 所	49.3

記のように抽出に使用するビンは無色でも褐色でも同様の結果を得たが、この放置試験の結果からみて、抽出時にあっても褐色ビンを使用するか、抽出を暗所で行なった方がより安全であろう。

抽出中にPOVを変化させるおそれのある要因としては、上記以外のものもあることを考慮しておかなければならない。そこで、30分間の抽出を行なった抽出液の一部を用いてPOVを測定し、残部をそのままひきつづき再度30分間抽出処理してその抽出液の一部を用いてPOVを測定、さらにその残部をひきつづきもう一度30分間処理しその抽出液についてPOVを測定し、1回目、2回目、3回目のPOV値を比較した。抽出中にPOVに変化がおこらないものとすれば、これら3者の値は一致するはずである。結果はそれぞれ27.6、26.8および26.8であって、抽出操作をくりかえしても抽出液中脂質のPOV値は変化せず、したがって本抽出方法においては抽出中に脂質のPOVは変化しないものと考えられる。

以上の諸試験より、無水硫酸ナトリウム添加混和磨砕の過程をも含めて、本抽出操作中においては食品中脂質のPOVに変化はおこらないものと判断される。

4. POV測定時の溶剤としてクロロホルムのかわりに四塩化炭素の使用

抽出した脂質のPOVを測定する際の溶剤としての四塩化炭素の使用については、STANBY⁴⁾ならびに光永および島村⁵⁾らも報じているが、一般に使用されているクロロホルムのかわりに四塩化炭素を使用しても支障のないことを確認しておくために、四塩化炭素を溶剤として酸化程度の異なった脂質についてつぎの試験を行なった。

クロロホルムのかわりに四塩化炭素を使用したほかは、原則として International Chemical Union法⁶⁾ (低温法—LEA法⁷⁾の改良法)に準じ (ただし炭酸ガスのかわりに窒素ガスを用い、反応前に容器内空気を窒素ガスで置換した)、大豆油(市販大豆白紋油)および酸化程度の異なった数種の酸化油(同大豆油をシャーレに入れて日光にあて酸化させたもの)についてPOVを測定し、クロロホルムを用いた場合と比較した。すなわち、共栓三角フラスコに採取した試料を四塩化炭素 (特級) 10

ml に溶解し、氷酢酸15mlを加え、飽和ヨウ化カリウム溶液 1mlを加えて容器内空気を窒素ガスで置換し、1分間振とう後、5分間暗所に放置したのち、水 75mlを加え、デンプン溶液を指示薬として0.01 Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、その消費量より脂質1kgに対するヨウ素のミリ当量数として POV 値を算出した。

結果をクロロホルムを使用した場合と比較して示すと第8表のとおりであり、測定時の溶剤としてク

第8表 測定時の溶剤とPOV値

試料 \ 溶剤		四塩化炭素	クロロホルム
No.	1	1.86	1.72
	2	2.70	2.85
	3	31.2	30.8
	4	152.6	151.9
	5	1236	1231

ロホルムのかわりに四塩化炭素を使用しても、同様の POV 値が得られることを確認した。

以上の検討の結果、著者は食品中脂質の POV 測定法をつぎのように定めた。

食品中脂質の過酸化物価測定法

細切あるいは粉碎した試料の適量（通常 10g 程度）を120ml 容の広口試薬ビンに秤取し、無水硫酸ナトリウム（添加量は試料の水分量により加減する）を加えて先端を扁平にしたガラス棒で試料と充分混和、同時に試料を磨碎（5分間程度が適当である。試料の性質によってはこの操作は省略してもよい）したのち、四塩化炭素（特級）40ml を加える。試薬ビンにコルク栓を施し、室温においてときどき振とうしながら30分間保って試料中の脂質を抽出する。（抽出は暗所で行なうか、褐色ビンを使用する方が安全である。）抽出完了後、四塩化炭素の層を駒込ピペットで採取し、ヒダ沬紙を用いて可及的すみやかに沬過する。

この抽出沬液の一定量（通常 10ml）を 300ml 容の共栓三角フラスコにとる。氷酢酸（特級）15ml を加え、さらに飽和ヨウ化カリウム溶液 1mlを加え、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換して施栓し、1分間振とうしたのち暗所に5分間静置後、水 75mlを加え、激しく振り混ぜ、0.01Nチオ溶液ナトリウム溶液でデンプン溶液を指示薬として滴定する。同時に空試験を行なう。

つぎに、さきの抽出沬液の他の一部（通常 10ml）をあらかじめ秤量した 50ml 容平底フラスコ中にとり、沸とう水浴中減圧下に四塩化炭素を完全に留去する。フラスコを秤量して脂質の量を求める。

試料中脂質の POV（脂質1kgに対するヨウ素のミリ当量）を次式により算出する。

$$\text{過酸化物価(me/kg)} = \frac{(A-B) \times F}{C} \times 10$$

A：本試験の0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

B：空試験の0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液消費量 (ml)

F：0.01Nチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

C：脂質量*(g)

* 脂質量の測定に用いた抽出液の量がPOVの測定に用いた抽出液の量と異なる場合には、POVの測定に用いた抽出液の量に相当する脂質量に換算した値を用いる。

市販食品中脂質の過酸化価

市販の各種加工食品について、それら食品中に含まれる脂質の過酸化価を上記の方法によって測定した。

実験に供した試料は、東京世田谷区内の小売店あるいはスーパーマーケットで主として夏期に販売されていたものを購入したものである。

測定結果を第9表に示す。

表において、サンマ干物No.1~4は同一販売店で同時に購入したものである。また「生」は購入したものを直接測定、「焼」は家庭で調理する程度にガス火で焼いたのち測定に供したことを示す。即席ラーメンNo.1~4は同一メーカーの製品を別個の店舗で購入したものであり、No.4の不透明部とは包装の印刷により内部が透視できない部分より、透明部とは包装が透明（この場合しかも無色）で内部が透視できる部分より試料を採取し測定したことを意味する。即席ラーメン No.5~8はそれぞれ異なるメーカーの製品である。ポテトチップ、バターピーナッツ、揚げセンベイ、カリントウのNo.1, 2, ……はいずれも別個に購入したものである。

表にみられるように、サンマ干物は、これを焼くことによって過酸化価が半減する。同一販売店で同時に購入した試料とはいえ個体差があるので明らかなではないが、焼くことによる過酸化価の減少は、脂質含量の多い腹部の肉の脂質の方が脂質含量の少ない背部の肉の脂質よりも大なる傾向にあることがうかがわれる。酸化脂質の毒性のすべてが過酸化物に由来するものではないであろうが⁸⁾、いずれにしても、焼くことによって、少なくとも過酸化物にもとづく毒性は大いに減少するものと考えられる。

つぎに、即席ラーメンについての測定結果より、同一メーカーの製品であっても脂質の酸化程度がかなり相違すること、また透明部の過酸化価が不透明部のそれよりかなり大であることから、酸化におよぼす光線の影響は顕著であり、したがって包装はもとより、保管および店内での陳列にも十分な留意が必要ながことが認められる。

測定に供した食品の範囲内では、バターピーナッツ、ついでポテトチップおよびカリントウのなかに過酸化価のかなり大なるものが認められた。

第9表 市販食品中脂質の過酸化価

試	料	水分 (%)	脂質 (%)	過酸化価 (me/kg)
サンマ干物	No. 1 (生) 全体	63.4	7.2	47.3
	// 2 (焼) 全体	54.5	11.8	22.4
	// 3 (生) { 背部	61.5	7.3	43.7
		54.2	16.6	47.1
	// 4 (焼) { 背部	54.2	11.2	29.7
		52.3	18.9	24.9
即席ラーメン	No. 1	8.5	20.5	12.8
	// 2	6.9	17.2	24.1
	// 3	6.9	14.4	28.9
	// 4 { 不透明部	8.4	16.7	37.3
		8.4	14.8	53.5
	// 5	9.3	14.5	42.2
	// 6	9.7	14.0	25.1
	// 7	10.6	13.7	32.5
ポテトチップ	No. 1	6.3	33.3	35.2
	// 2	6.9	34.3	54.6
	// 3	7.7	35.3	66.4
	// 4	6.2	29.9	11.2
バターピーナッツ	No. 1	5.2	39.8	53.5
	// 2	5.9	32.3	35.3
	// 3	3.7	42.6	108.7
揚げセンベイ	No. 1	12.1	22.5	45.5
	// 2	13.4	23.6	38.0
	// 3	7.9	31.2	12.6
カリントウ	No. 1	8.4	12.8	62.6
	// 2	6.5	12.0	33.2

要 約

抽出および測定時の溶剤として四塩化炭素を使用し、できるだけ簡便に測定できることを目途として、食品中脂質の過酸化物価測定法の諸条件について検討を行ない、実用に供し得る方法を求め得た。この方法は、四塩化炭素による抽出液の一部に対して溶剤を留去することなく直接にヨウ素滴定法を適用し、他の一部から脂質の量を求め、両者の結果より脂質の過酸化物価を算出するものである。

つぎに、この過酸化物価測定法を用いて、市販加工食品中脂質の過酸化物価を測定した。その結果、サンマ干物においてはこれを焼くことによって過酸化物価が半減すること、即席ラーメンの包装透明部の過酸化物価が高いこと、バターピーナッツその他いくつかの市販食品においてはそのなかになりに過酸化物価の高いものがあることなどを認めた。

本報告中、過酸化物価の測定法に関する箇所は、「栄養と食糧」(21 卷)に発表したものに若干の補足を行なったものであり、本報告はそれと各種市販加工食品へのその適用結果とをあわせてまとめたものである。なお市販食品中脂質の過酸化物価測定の実験は、本学食物科学生の労に負うところが多い。記して謝意を表する。

文 献

- 1) ROCKWOOD, B. N., RAMSBOTTOM, J. M. and MEHLENBOCKER, V. C. : *Anal. Chem.*, **19**, 853(1947)
- 2) WATT, D. B., HALL, J. L., MACKINTOSH, D. L. and VAIL, G. E. : *Food Technol.*, **3**, 206(1949)
- 3) 安藤一夫, 野口三雄: 日水誌, **28**, 167(1962)
- 4) STANBY, M. E. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 629(1941)
- 5) 光永新二, 島村馬次郎: 油化学, **7**, 275(1958)
- 6) International Chemical Union: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 152(1949)
- 7) LEA, C. H. : *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. B*, **108**, 175(1931)
- 8) 俣野景典: 油化学, **19**, 713(1970)