

# 飲食店で使用した揚げ油の酸価，過酸化物質価 及びカルボニル価の測定結果とその相関

小嶋慎太郎

福岡市保健環境研究所保健科学部門

## Measurement Results and the Correlation of Acid Value, Peroxide Value and Carbonyl Value of Frying Oils Used in Restaurants

Shintaro KOJIMA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

福岡市内の飲食店で使用した揚げ油の劣化度を測定した。植物油 7 件，ショートニング 27 件について酸価，過酸化物質価及びカルボニル価を測定したところ，酸価が弁当及びそうざいの衛生規範で定められた値を超えた検体が 14 検体あった。カルボニル価は衛生規範の範囲内であり，過酸化物質価は全検体低めの値であった。それらの油脂を冷暗所で 2 ヶ月保管し，再び各項目について検査を行ったが，数値に大きな変化は見られなかった。酸価とカルボニル価，過酸化物質価とカルボニル価の相関を見たところ，酸価が低い検体については酸価とカルボニル価の間に高い相関が，酸価が高い検体については過酸化物質価とカルボニル価の間に高い相関があった。

**Key Words** : 飲食店 restaurant, 揚げ油 frying oils, 酸価 acid value, 過酸化物質価 peroxide value, カルボニル価 carbonyl value

## 1 はじめに

フライ調理などを行うことによって起こる油脂の劣化は，油脂中の不飽和脂肪酸の自動酸化により起こり，ヒドロペルオキシド，カルボニル化合物や低級脂肪酸などを生成する。劣化の程度はにおいや食後の不快感などから検知も可能であるが，感覚を定量することは困難である<sup>1)</sup>。

油脂の劣化度を測る指標としてはその酸化生成物を定量する酸価，過酸化物質価，カルボニル価などがあり，食品衛生法の成分規格や衛生規範などの通知により規制されている。

通常当所で検査する検体のほとんどが揚げ処理を行った食品であるため，今までは検査する劣化指標は酸価及び過酸化物質価のみであったが，この度福岡市内の飲食店で使用中の揚げ油について劣化度を測定することとなった。

飲食店で使用する揚げ油については，弁当及びそうざ

いの衛生規範で使用中のものについて酸価が 2.5，カルボニル価が 50 を超えたものは新しい油と交換するよう記載されている<sup>2)</sup>。

今回は使用中の揚げ油の酸価，過酸化物質価に加えカルボニル価についても測定し，さらにその油脂の経時変化と相関を調査したのでその結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試験品

福岡市内の飲食店で使用していた揚げ油 34 件  
(うち植物油 7 件，ショートニング 24 件)

### 2.2 試薬等

ジエチルエーテル：関東化学製，特級  
t-2-デセナール：ACROS 製，95%  
1-ブタノール：和光純薬製，分光分析用

0.1M 水酸化カリウム溶液：和光純薬製，容量分析用

0.01M チオ硫酸ナトリウム溶液：和光純薬製，容量分析用

クロロホルム酢酸混液：クロロホルムと酢酸を 2：3 で混合した。

デンプン指示液：溶性でんぷん 5g を熱した蒸留水 50mL に溶解した。

t-2-デセナール標準原液：t-2-デセナール 154mg を 1-ブタノールを加えて 50mL とした(20mM/L)。

t-2-デセナール標準液：標準原液を 1-ブタノールで適宜希釈した。

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)溶液：DNPH50mg を 1-ブタノール 100mL と塩酸 3.5mL に溶解した。

8%水酸化カリウム溶液：水酸化カリウム 8g を 1-ブタノール 100mL に溶解した。(用時調整)

その他試薬：特級試薬を用いた

## 2.3 使用機器等

遠心分離機：コクサン製 H-103NR

分光光度計：島津製作所製 UV-240 測定波長 412nm

## 2.4 試料の調整と試験方法

### 2.4.1 酸化 (AV)

油脂 1g を採取し、ジエチルエーテル 40mL を加え油脂が完全に溶解するまで振り混ぜた後、エタノール 40mL 及び 0.5%フェノールフタレイン溶液を数滴加え軽く振り混ぜた。それを微紅色を呈するまで 0.1M 水酸化カリウム溶液で滴定した。

### 2.4.2 過酸化値 (POV)

油脂 1g を採取し、クロロホルム酢酸混液 35mL を加え油脂を完全に溶解した。次に飽和ヨウ化カリウム溶液 1mL を加え 1 分間穏やかに混ぜ、暗所で正確に 5 分間放置した。放置後蒸留水 100mL を加え 30 秒間激しく振り混ぜた後静置し水層とクロロホルム層を分離し、デンプン指示液を 1mL 加え水層が青紫色に呈色したら 0.01M チオ硫酸ナトリウム溶液でその青紫色が消失するまで滴定した。

### 2.4.3 カルボニル値 (COV)

食品衛生検査指針理化学編 2005 に記載されているブタノール法を用いた<sup>1)</sup>。すなわち、油脂 0.5g を採取し、1-ブタノールを加え 50mL とした。固形油脂であるショートニングについては 40℃の水浴中で加温し完全に溶解した。うち 0.5mL をはかりとり DNPH 溶液 0.5mL を加え 40℃の水浴中で 20 分反応させた。室温まで冷却した後

8%水酸化カリウム溶液 4mL を加え振り混ぜ、3,000rpm で 5 分間遠心分離した。その上清の 412nm における吸光度を測定した。

t-2-デセナール標準液についてもその 0.5mL を同様に操作したものをスタンダードとした。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 結果

酸化、過酸化値及びカルボニル値の測定結果を表 1 に示した。過酸化値は衛生規範の対象ではないが測定した。酸価は 0.3~9.6 であり、34 検体中 14 検体が衛生規範で示された値 2.5 を超えており、それはいずれもショートニングであった。カルボニル値は 4~43 であり、衛生規範で示された値 50 を超える検体はなかった。過酸化値は 2~7 であった。

### 3.2 長期間保存試験

全検体について 4℃の冷暗所で 2 ヶ月保存した後に同様の測定を行った。結果は表 2 に示した。酸価、過酸化値は変化がなく、カルボニル値は 19 検体の値が若干上昇した。

劣化の指標となるカルボニル化合物は多少生成するものの、その油脂が使用できなくなる程の上昇ではなかった。よって、一度使用した油脂であっても冷暗所に保存すれば 2 ヶ月程度の期間は使用が可能であることが判明した。

### 3.3 各劣化度の相関

3.1 の検査結果について酸価とカルボニル値、過酸化値とカルボニル値の相関を図 1 に示した。いずれについても値にばらつきがみられ、相関係数も 0.455、0.471 と高くなかった。

そこで、酸価が 2.5 を超えたものと超えなかったものに分けてそれぞれの相関を見た。図 2 に示すとおり、酸価が 2.5 以下であった 20 検体では酸価-カルボニル値間で相関係数 0.793、過酸化値-カルボニル値間で相関係数 0.297 であり、酸価-カルボニル値間の相関がより高くなった。また、酸価が 2.5 を超えた 14 検体では酸価-カルボニル値間で相関係数-0.433、過酸化値-カルボニル値間で相関係数 0.866 となり、過酸化値-カルボニル値間の相関がかなり高くなった。

さらに、酸価が 3 を超えたものと超えなかったもの、4 を超えたものと超えなかったものについても同様に各相関係数を見たところ、表 3 のとおり酸価 2.5 の場合と同様

の結果となった。

油脂の自動酸化で生成した過酸化物は温度が高くなると容易に分解する。フライをする程度の温度まで加熱すると、一度上がった過酸化物価は2〜3まで短時間で低下してしまう<sup>3)</sup>。今回はフライヤーの揚げ油を直接採取していることから、過酸化物価が比較的低かったことは上述の理由からと思われた。

過酸化物価-カルボニル価の相関から、酸価が高い油脂は遊離した脂肪酸が多く存在することで過酸化物が新たに生成しやすくなり、それに付随して二次生成物であるカルボニル化合物が生成しやすくなる可能性が考えられた。

酸価とカルボニル価の相関については、揚げ処理の過程において、酸価が高くなるまでは脂肪酸の遊離とカルボニル化合物の生成は同程度の速さで進行することが考えられた。また加熱を進めていくことで過酸化物が分解していくため、その二次生成物であるカルボニル化合物は生成が停止し、酸価だけが上昇していくことが考えら

れた。

今後は油脂の劣化が原因と考えられる食品の苦情事例等についてもカルボニル価の検査を積極的に受け入れていくとともに、食品中に含まれる油脂のカルボニル価についても同様の検討を進めていきたい。

## 文献

- 1)厚生労働省監修：食品衛生検査指針理化学編 2005, 630～643, 日本食品衛生協会, 2005
- 2) 厚生省環境衛生局食品衛生課長通知環食第 161 号：弁当及びそうざいの衛生規範について, 昭和 54 年 6 月 29 日
- 3)日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法第 3 版, 562, (株)光琳, 1992

表 1 AV, POV, COV の測定結果

No.	油脂の種類	AV	POV	COV
1	植物油	0.6	5	10
2	植物油	0.8	5	13
3	植物油	0.4	4	5
4	植物油	1.1	3	12
5	植物油	0.6	3	8
6	植物油	0.8	3	10
7	植物油	0.3	5	4
8	ショートニング	1.4	3	10
9	ショートニング	0.7	3	6
10	ショートニング	8.0	2	15
11	ショートニング	5.0	3	18
12	ショートニング	0.5	4	7
13	ショートニング	2.0	3	11
14	ショートニング	1.7	4	21
15	ショートニング	2.6	5	43
16	ショートニング	2.7	4	28
17	ショートニング	0.3	4	9
18	ショートニング	1.8	4	16
19	ショートニング	4.9	2	13
20	ショートニング	2.7	6	36
21	ショートニング	1.1	4	19
22	ショートニング	3.8	7	38
23	ショートニング	4.7	5	27
24	ショートニング	3.2	5	26
25	ショートニング	1.6	7	16
26	ショートニング	1.8	6	18
27	ショートニング	0.8	3	14
28	ショートニング	1.3	2	12
29	ショートニング	4.6	3	17
30	ショートニング	6.1	2	15
31	ショートニング	6.4	3	17
32	ショートニング	2.3	4	23
33	ショートニング	8.0	4	28
34	ショートニング	9.6	4	29

表 2 2 ヶ月後の AV, POV, COV の測定結果

No.	AV	POV	COV
1	0.7	4	10
2	0.9	3	12
3	0.6	3	6
4	1.1	2	13
5	0.5	3	8
6	0.8	2	9
7	0.5	3	4
8	1.6	3	12
9	0.9	3	6
10	8.3	2	15
11	5.2	3	17
12	0.7	2	4
13	2.3	3	10
14	1.7	6	24
15	2.6	8	39
16	2.9	5	31
17	0.6	4	11
18	2.0	3	17
19	5.1	2	12
20	2.8	7	36
21	1.2	5	17
22	4.0	9	43
23	4.5	7	30
24	2.8	8	30
25	1.2	6	19
26	1.5	6	21
27	0.6	4	16
28	1.2	3	12
29	4.3	3	21
30	6.0	3	18
31	6.3	3	20
32	2.2	7	29
33	7.8	5	33
34	9.6	5	35

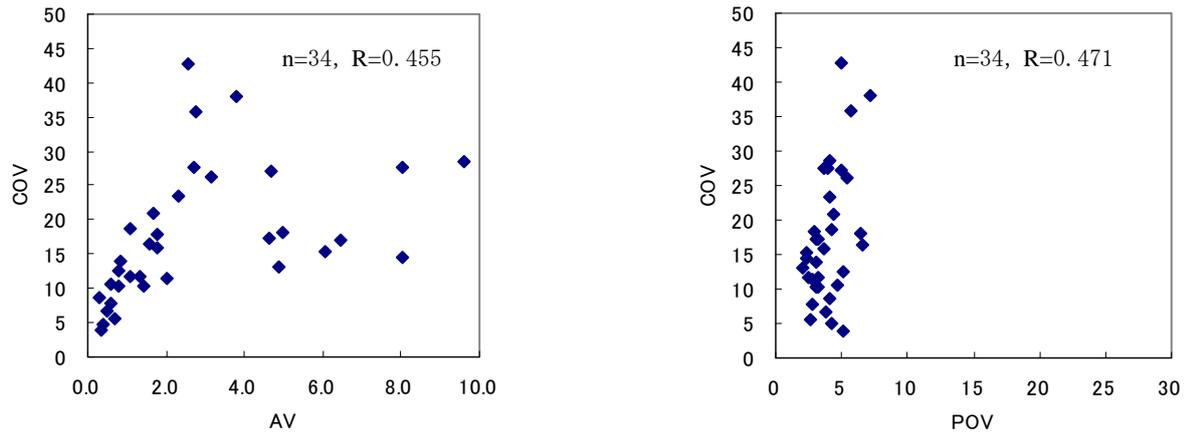


図1 全検体での酸価-カルボニル価(左), 過酸化物価とカルボニル価(右)の相関関係

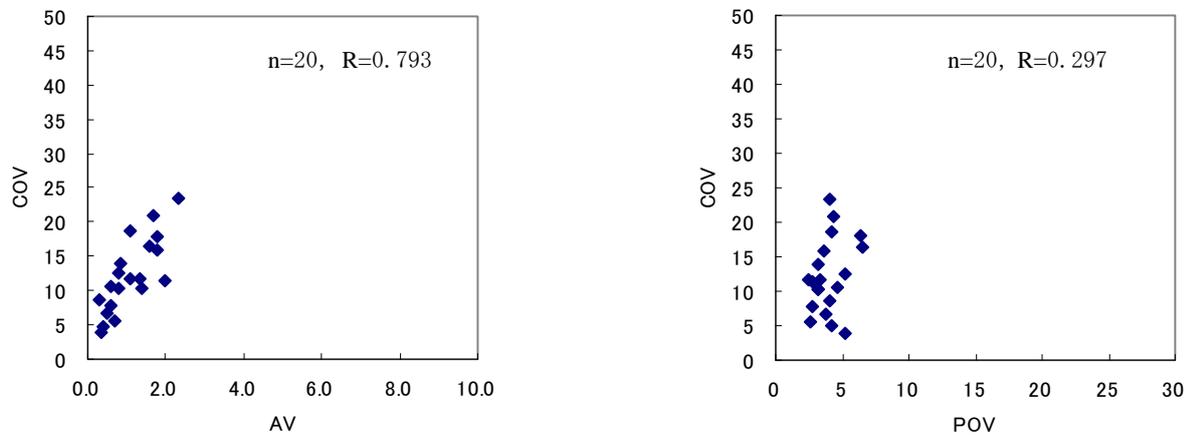


図2-1 酸価 $\leq 2.5$ での酸価-カルボニル価(左), 過酸化物価とカルボニル価(右)の相関関係

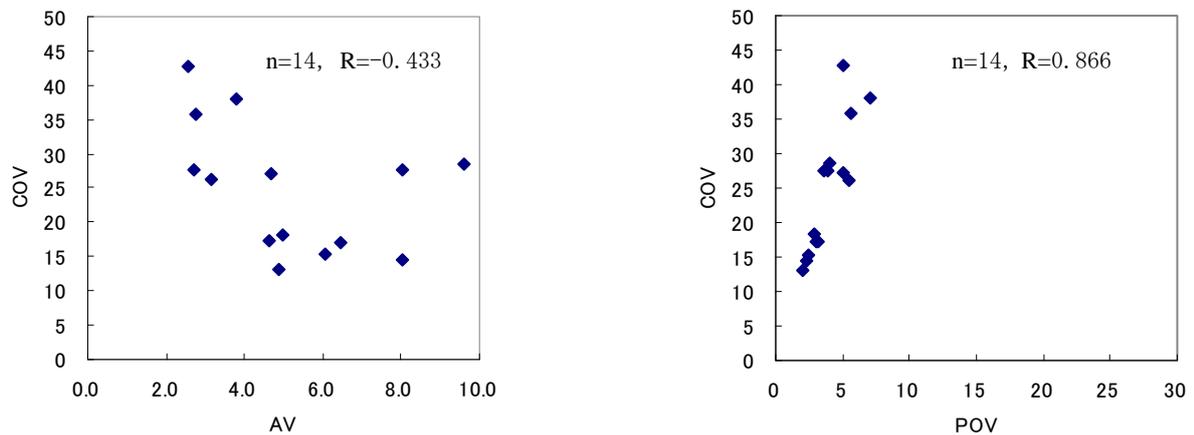


図2-2 酸価 $> 2.5$ での酸価-カルボニル価(左), 過酸化物価とカルボニル価(右)の相関関係

表3 酸価によって2つに分類した際の酸価とカルボニル価, 過酸化物価とカルボニル価の相関係数

AV	全検体	$> 2.5$	$> 3$	$> 4$	$\leq 2.5$	$\leq 3$	$\leq 4$
n	34	14	11	9	20	23	25
AV-COV	0.455	-0.433	-0.104	0.424	0.793	0.859	0.880
POV-COV	0.471	0.866	0.927	0.893	0.297	0.394	0.538