

報 文

小型定電流電解電量/光度滴定装置の開発と食用油の
過酸化価定量への応用鈴木 保任^{®1}, 金 継業², 有澤 径¹, 川久保 進¹, 岩附 正明¹Development of a Palmtop-Size Constant-Current Coulometric/
Photometric Titrator and Its Application for
Determining the Peroxide Value of Edible OilsYasutada SUZUKI¹, Jiye JIN², Kei ARISAWA¹, Susumu KAWAKUBO¹ and Masaaki IWATSUKI¹¹ Department of Applied Chemistry, Interdisciplinary School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511² Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390-8621

(Received 21 October 2005, Accepted 13 December 2005)

A palmtop-size coulometric titrator based on the photometric detection principle was developed for determining the peroxide value (POV) in samples of edible oil. The circuit for electrolysis was composed of a voltage booster that could generate +30 V from +5 V of a power source, while a circuit for constant-current control was fabricated using a junction-type field-effect transistor (JFET), which could supply a current of 0 to 2 mA. In this titrator, a photometric cell with a 2-cm optical path length served as an electrolysis compartment containing a generator electrode. The end point of titration was determined photometrically by monitoring the absorbance of the electrolytic solution during the electrolysis with a home-made colorimeter using an ultra-violet light-emitting diode (UV-LED, emission wavelength 370 nm) as a light source and two photodiodes (PDs) as detectors. The data corresponding to the absorbance, elapsed electrolysis time, and the electrolysis current were collected by an external PC via a serial interface built in the controller. It was demonstrated that the titrator could provide good accuracy and precision in the standardization of a sodium thiosulfate solution. Finally, the device was applied to the determination of POVs in samples of edible oil; the analytical results were in good agreement with those determined by iodometry. Moreover, the titrator showed a capability for the determination of some colored samples whose end point was hardly determined by conventional iodometry. The advantages of versatility, accuracy as well as sensitivity in end point detection make the device attractive for the determination of POVs in many practical samples.

Keywords : peroxide value; iodometry; coulometric/photometric titration; palmtop-size.

1 緒 言

食用油あるいは油で加工した食品の劣化を示す指標として測定される過酸化価 (POV, peroxide value) は, ヨ

ウ素滴定による定量法が確立している¹⁾. この方法は, 油脂中に生じた過酸化物とヨウ化物イオンを反応させ, 指示薬にでんぷんを用い, 生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定する, 精度, 正確さ共に優れた方法であるが, 試料に着色があると終点判定が困難になるという問題がある. そのため, ヨウ素滴定法に基づく種々の装置が開発されている. 一般には, 終点以降に生成するヨウ化物

¹ 山梨大学大学院医学工学総合研究部工学学域: 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11² 信州大学理学部: 390-8621 長野県松本市旭 3-1-1

イオンを電位差により検出して終点を判定する方法が多い²⁾³⁾。また、過剰量のチオ硫酸ナトリウム溶液を添加し、生成したヨウ化物イオンを電解酸化してヨウ素を生成して、これによりチオ硫酸イオンを逆滴定する電量滴定装置も開発されている⁴⁾。ヨウ素滴定法に基づかない定量法として、ジフェニル-1-ピレニルホスフィン (DPPP) を用いる蛍光定量法も報告されている⁵⁾。この方法はヨウ素滴定法と比較してたいへん高感度であり、試料も少量で済むが、油脂の分析のためには高価な装置が必要である。

本論文では、先に開発した小型定電流電量滴定装置⁶⁾と小型比色計⁷⁾を基に、ヨウ素の 370 nm における吸収を利用して終点を判別する滴定装置を開発した。電流検出では、検出回路を電解回路と電気的に絶縁する必要があるが、発光ダイオード (LED) を光源とする比色計ではその必要がないので、装置全体では小型化と簡素化が可能であった。

本装置を最初にチオ硫酸ナトリウムの標定に応用してその性能を評価し、続いて食用油の POV の定量に応用した。更に食用色素を用いて疑似着色試料を調製し、試料の着色による影響を調べた。いずれについても容量分析法 (ヨウ素滴定法) による定量値とよく一致した。

2 実 験

2.1 装 置

本装置は、電源、制御・表示部、定電流電解装置、比色計及びマグネチックスターラーから成る。ブロック図を Fig. 1 に示す。電源は 4 系統あり、制御・表示部やその他装置全体の電源となる +5 V は、AC アダプター (カシオ製, JA1-C409CA, 5.7 V, 0.6 A) の出力を電圧レギュレータ IC (日本電気製, μ PC29M05C) に通じて得た。この +5 V から、インバータ IC (TDK 製, RZC05N35) によりアナログ回路用の -5 V, 別のレギュレータ IC (新日本無線製, NJM317) によりスターラー用の +1.2 V, また、昇圧回路 (秋月電子製, DC-DC コンバータキット, 30 V, 2 mA) により電解用の +30 V を得た。

制御・表示部は、組み込み用コントローラー (ルネサステクノロジー製, H8/3664F, 16 bit, ROM 32 KB, RAM 2 KB, クロック 16 MHz), A/D コンバーター (Microchip 製, MCP3204, 12 bit, 4 チャンネル), 及び液晶ディスプレイ (LCD, Sunlike 製, SC1602B*B, 16 文字 \times 2 行) から成る。コントローラーは、電解の積算時間の記録と、A/D コンバーターを介する吸光度及び電解電流値の取り込みに用いた。これらの情報は、LCD に表示すると同時に、それをコントローラーに内蔵のシリアルインターフェースによりパーソナルコンピュータ (PC) に転送して滴定曲線 (電解時間-吸光度のグラフ) を得た。

定電流電解装置は、昇圧回路とジャンクション型電界効

果トランジスター (JFET, 2SK30ATM) を利用した定電流回路⁵⁾⁸⁾ (0~2 mA) を組み合わせて製作した。前報⁵⁾において 1 mA の電解電流を得るのに、+80 V の電圧は必要ないことが分かったので、本装置では昇圧回路を簡略化し、定電流回路の JFET も若干小型で安価な耐圧の低いものに変更した。発生極は白金板電極 (表面積 30 mm²), 対極には白金線電極 (0.5 mm 径, 長さ 5 mm) を使用した。また、発生極槽は比色セルと兼用の光路長 20 mm のガラスセルを、対極槽には容積 20 cm³ のガラスサンプル瓶を使用し、双方を塩化カリウムの寒天塩橋 (内径 2 mm) で接続した。対極液には 0.5 mol dm⁻³ 硫酸ナトリウム溶液を用いた。電解電流値は 200 Ω の抵抗により電圧に変換し、オペアンプ (National Semiconductor 製, LMC662) で増幅してから A/D コンバーターを通じてコントローラーに取り込んだ。

終点以後生成するヨウ素を検出するために、発光波長 370 nm の紫外線 (UV) LED (日亜化学製, NSHU550, 1 mW) を比色計の光源とした。検出器にはフォトダイオード (PD, 浜松ホトニクス製, S2386-18K) を 2 個使用し、透過光及び光源光強度を同時に測定して光源光強度の変動を補正できるようにした⁷⁾。この 2 つの光強度信号を対数比アンプ (Texas Instruments 製, LOG104) に入力して吸光度に比例する対数に変換し、オペアンプ (LMC662) で増幅した後 A/D コンバーターを通じてコントローラーに取り込んで吸光度を計算した。比色セルは発生槽を兼ねており、スターラーバー、発生極及び塩橋を組み込む必要があるため、容積の大きい光路長 20 mm のものを使用した。

スターラーは、DC モーター (ミツミ電機製, M25E-4, 外径 24.3 mm, 高さ 12.3 mm) に円形のフェライト磁石を取り付け、セルホルダー下部に固定し、電解中にかくはできるようにした。

コントローラーのソフトウェアは、C 言語 (ベストテクノロジー製, GCC Developer Light ver. 1.5.0.30) で開発した。

2.2 試 薬

水はイオン交換後 1 回蒸留したものを実験を通じて使用した。試薬は、食用色素を除いて特級試薬を用いた。0.1 mol dm⁻³ ヨウ化カリウム溶液は、試薬 1.66 g を煮沸して酸素を除いた水に溶解して 100 cm³ とした。その他の 0.01 mol dm⁻³ チオ硫酸ナトリウム溶液, 1/600 mol dm⁻³ ヨウ素酸カリウム溶液, 3 mol dm⁻³ 硫酸溶液, 1% デンプン溶液, 0.5 mol dm⁻³ 硫酸ナトリウム溶液及び飽和ヨウ化カリウム溶液は必要量を水に溶解して調製した。3 種の共立食品製食用色素粉末 (15% 赤色 102 号, 8% 青色 1 号, 14% 黄色 4 号, いずれもデキストリン混合物) は、

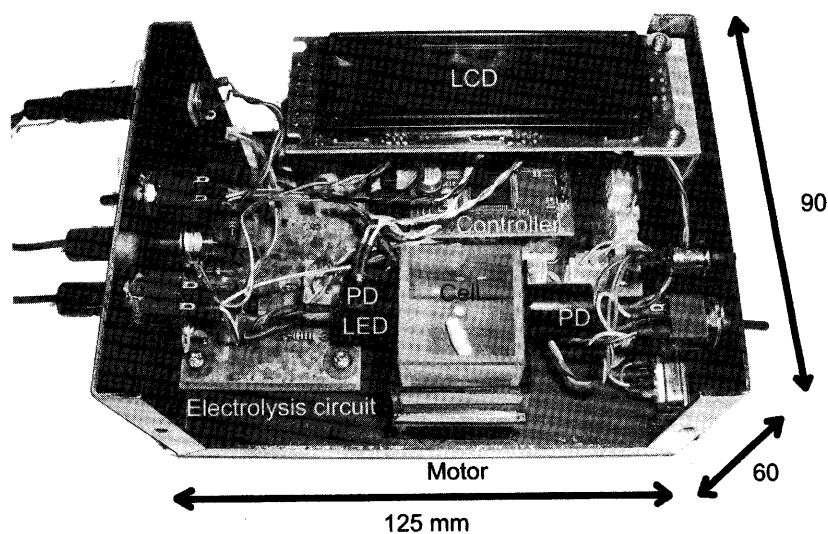
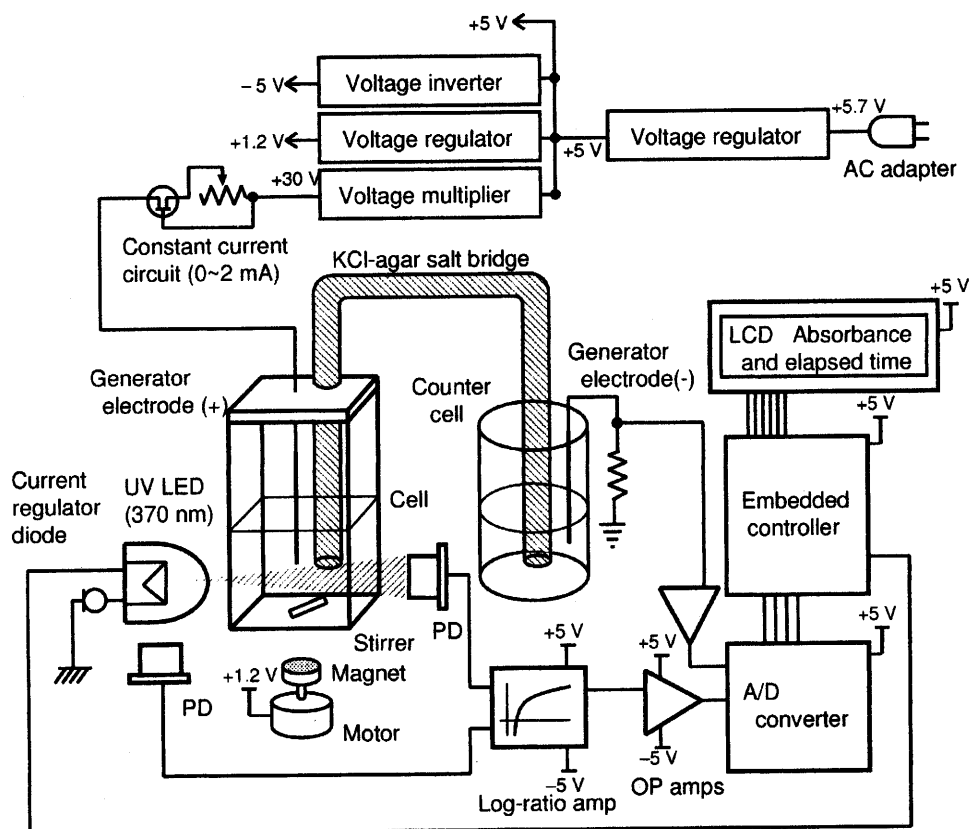


Fig. 1 Block diagram and photograph of a proposed constant-current coulometric/photometric titrator

それぞれ 1 g を水 100 cm³ に溶解して色素原液とした。試料の食用油は中程度に酸化が進んだもの(大豆及び菜種油, 試料 A) と著しく進んだもの(菜種油, 試料 B) の 2 種類を用意した。

2・3 操作

2・3・1 チオ硫酸ナトリウムの標定 ヨウ素滴定法の操作は、まず、100 cm³ 三角フラスコに 1/600 mol dm⁻³

ヨウ素酸カリウム溶液 5.00 cm³, ヨウ化カリウム 0.08 g 及び 3 mol dm⁻³ 硫酸 1 cm³ を取り、栓をして振り混ぜ、暗所に 5 分放置してから水 20 cm³ を加えた。遊離したヨウ素を 0.01 mol dm⁻³ チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、ヨウ素の黄色が薄くなったところで 1% デンプン溶液を約 0.5 cm³ 加え、滴下を続けてヨウ素デンプンの青色が消えたところを終点とした。チオ硫酸ナトリウム溶液のファクターは式(1)より求めた。

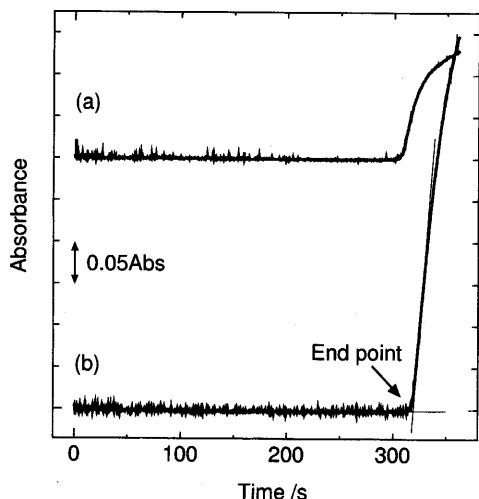


Fig. 2 Titration curves of the dyed oils (sample A) obtained by the proposed titrator: (a) yellow dye and (b) red dye

Volume of the added dye was 0.100 cm^3 , respectively. The intersection of two straight lines was the end point of titration.

$$F = 5.00/x \quad (1)$$

ここで、 F は 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター、 x は滴定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液の量 (cm^3) である。

本装置を用いる標定では、電解/比色セルに 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウム溶液 0.250 cm^3 及び 0.1 mol dm^{-3} ヨウ化カリウム溶液 5.0 cm^3 を取り、 1.00 mA で電解しながら吸光度変化を PC で記録した。時間-吸光度のグラフを作成し、2つの直線の交点を終点とした (Fig. 2 を参照)。終点までに要した時間を式(2)に代入して、ファクターを求めた。

$$F = it/965/v \quad (2)$$

ここで、 i は電解電流 (mA)、 t は終点に達するまでの時間 (s)、また、 v は 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウムの採取量 (cm^3) である。

2.3.2 食用油の過酸化価の定量 ヨウ素滴定法では、公定法¹⁾に従ったが、試料 B については過酸化価が高いことから試料量を公定法の $1/10$ (0.1 g) とした¹⁾。滴定に要した 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウム溶液の体積から、式(3)に従って過酸化価を求めた。

$$P = (aF/M) \times 10 \quad (3)$$

ここで、 P は過酸化価 (meq kg^{-1})、 a はチオ硫酸ナ

Table 1 POVs (meq kg^{-1} , $n = 5$) of edible oil samples determined by proposed titration and by iodometry

Sample	Method	POV
A	Proposed titration	14.9 ± 0.4
	Iodometry	14.5 ± 0.2
B	Proposed titration	145 ± 6
	Iodometry	141 ± 8

トリウムの滴下量 (cm^3)、 F は同溶液のファクター、 M は採取した試料の質量 (g) である。

本装置による測定では、まず、試料 0.1 g を 30 cm^3 ガラスサンプル瓶に量り取り、体積比で 3:2 の割合で混合した酢酸-クロロホルム溶液 2.5 cm^3 を加えた。サンプル瓶内の空気を窒素ガスで置換し、飽和ヨウ化カリウム溶液 0.1 cm^3 添加し、栓をして振り混ぜてから暗所に 10 分間放置した。水 3 cm^3 及び過剰量の 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウム溶液を加えて激しくかくはんし、水層を電解/比色セルに移し、チオ硫酸ナトリウム溶液の標定と同様に電解し、終点を求めた。式(4)より、過酸化価と反応して生成したヨウ素により消費されたチオ硫酸ナトリウムの量を求め、更にそれを式(3)の a に代入して試料の過酸化価を得た。

$$a = A - it/965/F \quad (4)$$

ここで、 A は最初に過剰量加えたチオ硫酸ナトリウム溶液の量 (cm^3) であり、 a は過酸化価に相当するチオ硫酸ナトリウムの量 (cm^3) である。

3 結果と考察

3.1 チオ硫酸ナトリウム溶液の標定

本装置の性能を評価するため、本法及びヨウ素滴定法によって 0.01 mol dm^{-3} チオ硫酸ナトリウム溶液の標定を行った。本法で得られたファクターは 0.985 ± 0.005 ($n = 5$)、ヨウ素滴定法では 0.977 ± 0.004 ($n = 3$) であった。ファクターは互いによく一致し、また精度もほぼ同等であり、本装置は実用的な性能を有することが分かった。

3.2 過酸化価の定量

本装置及びヨウ素滴定法によって得られた、試料 A 及び B の過酸化価を Table 1 に示す。過酸化価の定量においても、本法の分析値はヨウ素滴定法とよく一致し、精度も同等であった。

ヨウ素滴定法では、赤色素原液 1 cm^3 を試料に添加し、本法ではそれぞれの色素原液を、試料に 0.020 , 0.050 , 0.100 cm^3 添加したものを疑似着色試料として定量した

Table 2 POVs of the dyed oils determined by proposed titration and by iodometry

Method	Dye	Dye solution added/ cm ³	Conc. ^{a)} /mg dm ⁻³	POV/meq kg ⁻¹	
				Sample A (n = 5)	Sample B (n = 3)
Iodometry	none	0	0	16.0 ± 0.4	165 ± 4
	red	1.0	2.6	19.3 ± 1.6	159 ± 6
Proposed titration	none	0	0	17.6 ± 1.4	161 ± 2
	red	0.020	0.5	17.2 ± 0.6	159 ± 4
		0.050	1.1	16.5 ± 0.2	160 ± 1
		0.100	2.3	16.6 ± 0.6	158 ± 2
	blue	0.020	0.2	17.6 ± 0.7	163 ± 6
		0.050	0.6	16.9 ± 0.3	160 ± 1
		0.100	1.2	15.8 ± 0.7	161 ± 5
	yellow	0.020	0.4	17.3 ± 0.4	156 ± 2
		0.050	1.1	16.7 ± 0.6	158 ± 1
		0.100	2.1	17.0 ± 0.3	163 ± 1

a) Concentration of dyes in sample solution after preparation

(Table 2). ヨウ素滴定法では, 試料 A に赤色色素を添加すると正の誤差を生じた. これは終点の判別が困難となったためである. 一方, 本装置においては, 実験の範囲では色素を添加しない場合とほぼ同様の結果が得られた. なお, Table 1 よりも POV が上昇しているのは測定時期が異なるためで, 試料の酸化が進んだものと思われる.

赤色及び黄色色素原液を 0.100 cm³ 添加した試料 A の滴定曲線を Fig. 2 に示す. 黄色色素は, 赤色色素と比較して滴定曲線の吸光度の変化幅が小さくなった. これは, 光源光の波長である 370 nm における吸収が大きいためである. しかし, 滴定曲線に現れたノイズの程度はほぼ同様であった. なお, 色素を 0.100 cm³ 添加した場合, 滴定開始時の吸光度は, 赤色, 青色, 赤色それぞれ 0.29, 0.18, 0.89 であった.

4 結 言

定電流電解装置と紫外線 LED を光源とする比色計を組み合わせた電量/光度滴定装置を開発し, 食用油の過酸化物質の定量に応用した. 簡便かつ小型の装置ながら, 従来

のヨウ素滴定法と比較して見劣りしない精度, 正確さが得られただけでなく, 通常の滴定では終点判定が困難となるような着色した試料においても正確な定量が可能であった.

文 献

- 1) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解 1990”, p. 338 (1990), (金原出版).
- 2) Metrohm: 794 Basic Titrino Catalogue, p. 6 (2002).
- 3) 日立ハイテクノロジー: “情報広場”, Vol. 33 (2003).
- 4) 飯島電子工業(株): 日本特許公開公報, P3377785, (2003. 2. 17).
- 5) K. Akasaka, I. Sasaki, H. Ohruai, H. Meguro: *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 605 (1992).
- 6) 鈴木保任, 伊藤隆之, 深沢二夫, 川久保 進, 岩附 正明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1303 (2004).
- 7) Y. Suzuki, T. Aruga, H. Kuwahara, M. Kitamura, T. Kuwabara, S. Kawakubo, M. Iwatsuki: *Anal. Sci.*, **20**, 975 (2004).
- 8) 松井邦彦, 江藤 章: トランジスタ技術, **2**, 240 (1995).

要 旨

定電流電解回路と紫外線発光ダイオード (UV LED) を光源とする比色計を組み合わせた小型の電量/光度滴定装置を開発した。定電流電解回路は、電源電圧の+5 V から約+30 V を発生する昇圧部と、ジャンクション型電界効果トランジスター (JFET) を用いる定電流回路から成り、電解電流は0~2 mA の範囲で調節できる。比色計部分は、光源に370 nm の紫外線 LED を、検出器にフォトダイオードを用いた。発生極槽と比色セルは兼用で、光路長2 cm のガラスセルを利用した。このセルには、発生極である白金板電極 (表面積30 mm²)、及び塩化カリウム塩橋をセットした。また、セルホルダーの下部にマグネチックスターラーを内蔵し、電解中に溶液をかくはんできるようにした。対極槽にはガラス製サンプル瓶を用い、白金線の対極をセットした。組み込み用コントローラーにより、吸光度、電解の積算時間及び電解電流を測定し、液晶ディスプレイに表示した。また、吸光度及び積算時間は、コントローラーに内蔵のシリアルインターフェースを通じてPCに転送して時間-吸光度グラフを作成し、変曲点から滴定の終点を求めた。本装置をまずチオ硫酸ナトリウムの標定に応用し、ヨウ素滴定法と比較した。食用油の過酸化値の定量にも応用し、ヨウ素滴定法と比較した。いずれも、分析値はヨウ素滴定法の結果とよく一致し、本装置が実用的な性能を有することが分かった。