

## FIAによる過酸化脂質の分析

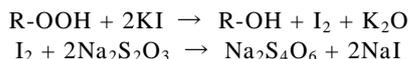
高知大学農学部 島村 智子

食用油脂や食品中に存在する油脂の酸化は食品の風味の劣化の原因となるだけでなく、食中毒発生の原因ともなるため、その品質管理は食品衛生上、重要な意味を持っている。

油脂の酸化は、空気中の酸素との接触、加熱、あるいは食品中の他成分の影響により引き起こされ、過酸化脂質 (-OOH: ヒドロペルオキシ基を持つ脂質) を生成する。この過酸化反応には、①ラジカル連鎖反応、②非ラジカル反応、③酵素的酸化反応があるとされている。一般的に、油脂中に含まれる不飽和脂肪酸は酸素と反応し、上記の過酸化反応を経て、主な一次生成物としてヒドロペルオキシド (LOOH) を生成する。このヒドロペルオキシドは、金属、光、または熱などの影響により容易に酸素-酸素結合が開裂し、脂質アルコキシラジカル (LO·) へ分解される。その後、β開裂や水素引き抜き反応により、二次生成物としてアルデヒド、ケトン、アルコールなどの分解物を生じる。

食用油脂の酸化的劣化の代表的な評価方法には、過酸化価、カルボニル価、アニシジン価、酸価などがある。日本では、即席めん類のうち、「めんを油脂で処理したもの」と「菓子製品に含まれる油脂」について、公的な規格の中で酸価と過酸化価の基準となる数値が明記されている。そのうち、今回は過酸化価の評価への FIA の適用例について紹介する。

過酸化価は、「規定の方法に基づき試料にヨウ化カリウムを加えた場合に遊離されるヨウ素を試料 1 kg に対するミリ当量数 (meq/kg) で表したものと定義されており、一般的には、ヒドロペルオキシドをヨウ化カリウムと反応させ、生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定することにより測定される。



日本油化学会、アメリカ油化学会、ならびに IUPAC では、チオ硫酸ナトリウムでの滴定の際にデンプン指示薬を用いる方法が公定法として採用されている。従来、油脂を含む食品試料の溶解にクロロホルム-酢酸溶液が用いられてきたが、環境、および健康への配慮からイソオクタン-酢酸溶液を用いる方法が日本油化学会では提案されている。本法は公定法でもあることから広く利用されているが、一方で、比較的少量の有機溶媒を使用する、迅速な滴定操作が求められるために実験従事者の経験が結果に影響を与える、などの問題点も有している。

このような背景をもとに、過酸化価の評価に対する FIA の適用が試みられてきた。種々の原理と検出方法が存在することから、要約し Table 1 に示す。

蛍光、化学発光、吸光 (UV, VIS)、電気化学 (電位差法) と様々な検出方法を用いた FIA が報告されているが、それぞれ食用油への適用性が確認されており、過酸化価の検出範囲としては数~数百 meq/kg とほぼ同程度である。

Nouros らの方法<sup>3)</sup> は、ヒドロペルオキシドと NaI との反応で生じた I<sub>3</sub> を 360 nm の波長で捉える比較的古典的な原理を利用しているが、その FIA システ

ム中に反応コイルを 10 本設置し、複数サンプルの反応を同時に行うことを可能とした点が注目される。彼らは、このシステムにおいて 1 時間あたり 60 サンプルの測定が可能であったと報告している。また、Tian らの方法<sup>4)</sup> は、ロダン鉄法を FIA に展開したものであり、装置は基本的な流れ分析に則ったものであるが、測定頻度は上記の方法同様、1 時間あたり 60 サンプルと報告している。滴定操作を伴う公定法の場合、1 時間で測定可能なサンプル数は最大でも 6~10 であると考えられるため、上記システムを用いることで飛躍的に試験の効率を向上させることが可能である。

また、過酸化価の測定においては、油脂を測定対象とするため、通常、その溶媒としてクロロホルム、イソオクタン、ブタノール、メタノールなどが使用される。Table 1 に示した FIA のキャリアー溶液としても上記のような有機溶媒が用いられている。しかし、Saad らの報告した方法<sup>5)</sup> では、ライン洗浄に用いられる 2-プロパノールを除き有機溶媒は用いられない。これは、油脂の分析においては珍しい特徴である。

以上のように、過酸化価の評価に様々な FIA が報告されているが、まだ実用化には至っていない。今後は分析初心者でも容易に測定が可能な自動化等への展開が必要であると推察される。

Table 1 過酸化価測定へ適用された主な FIA 例

| 検出        | 主な試薬・装置   | 文献 |
|-----------|---|----|
| 蛍光法       | Diphenyl-1-pyrenylphosphine (DPPP)                | 1  |
| 化学発光法     | Luminol<br>Cytochrome c                           | 2  |
| 化学発光法     | Lucigenin   | 2  |
| 吸光法 (UV)  | NaI   | 3  |
| 吸光法 (VIS) | Ammonium iron(II) sulfate<br>Ammonium thiocyanate | 4  |
| 電位差法      | KI<br>三ヨウ化物イオン電極                                  | 5  |

1) J.-H. Sohn, Y. Taki, H. Ushio, T. Ohshima: *Lipids*, **40**, 203 (2005).

2) J. P. Bunting, D. A. Gray: *JAOCs*, **80**, 951 (2003).

3) P. G. Nouros, C. A. Georgiou, M. G. Polissiou: *Anal. Chim. Acta*, **389**, 239 (1999).

4) K. Tian, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **71**, 2053 (1999).

5) B. Saad, W. T. Wai, B. P. Lim, M. I. Saleh: *Anal. Chim. Acta*, **565**, 261 (2006).