

蛍光法(蛍光指紋)による油脂の劣化度の評価

1. はじめに

油脂は三大栄養素の一つであり、人間の生命活動に必要なエネルギー源であるだけでなく、食品の味や香り、食感などにも関わっています。しかし、油脂は空気中の酸素や光、加熱等により劣化します。この劣化は油脂や油脂食品の風味や栄養価値を損ねるだけでなく、健康被害を引き起こす恐れがあるため、油脂の劣化状態を把握することは重要です。

油脂の劣化評価には、酸価 (Acid Value; AV) や過酸化価 (Peroxide Value; POV)、カルボニル価 (Carbonyl Value; CV) といった化学的に定量する方法があります。AV は、油の劣化により生じる遊離脂肪酸の量を測定する方法です。POV は、油脂の酸化劣化を評価する最も一般的な方法であり、酸化によって生じるヒドロペルオキシドを定量する方法です。CV は油脂の酸化において二次的に生成するアルデヒドやケトンのようなカルボニル化合物を定量する方法です。これらの方法は食用油脂の劣化評価に一般的に用いられていますが、いずれも操作が煩雑で迅速性に欠ける面があります。また、脂質の劣化は非常に複雑であり、劣化により生成する物質は多種多様なため、AV や POV が低い場合でも、劣化臭が認められることがあります。そこで、より簡便に油脂の劣化状態を評価する方法や劣化した油脂の成分を分析する方法も提案されています。

例えば、酸化の際に生じる極微弱な化学発光を測定する方法や油脂の劣化に伴い形成された蛍光物質の蛍光強度を測定する方法(蛍光法)、ガスクロマトグラフ法による揮発性成分の分析などがあります。

今回、蛍光法を用いた油脂の劣化度の評価について検討しましたので紹介します。

2. 蛍光法と蛍光指紋

食品の中には、ビタミン E、クロロフィル類、ビタミン B₆ や芳香族アミノ酸類のように、特定の波長の光(励起光)を照射すると、様々な波長の蛍光(蛍光スペクトル)を発する成分が含まれていることが多くあります。特定の励起波長に対する蛍光スペクトルパターンはその物質に固有なもので、この特徴を利用して物質の同定や定量を行うのが蛍光法です。多くの場合、蛍光法では単一の励起波長における蛍光を測定します。一方、励起波長を変えながら蛍光スペクトルを測定すると、励起波長と蛍光波長、蛍光強度の 3 種類の膨大な情報が得られます。これらを三次元的にプロットしたもの

は「蛍光指紋」と呼ばれ、試料に固有のパターンを表現しています。蛍光指紋は、試料に含まれる複数の成分の蛍光特性を網羅的に含んでいます。したがって、既知の試料の蛍光指紋と成分値を多変量解析して成分の種類や量を推定するモデルを作成しておけば、未知試料の蛍光指紋からその試料に含まれる成分の判別や定量が可能になります。

成分を分析する場合は、一般的に煩雑な前処理が必要であったり、測定に時間を要することが多くあります。蛍光指紋の測定では、分光蛍光光度計を用い、試料そのものが発する蛍光を測定するので、粉碎や溶解などの最低限の前処理のみで固体・液体を問わず直接分析することが可能であり、簡便に多くの情報を得ることができます。

蛍光指紋は約 30 年前からある測定方法ですが、当時は測定、データ解析ともに時間を要していました。しかし、近年の分光蛍光光度計の性能向上とコンピュータの大容量化・高速化により膨大なデータの解析が可能になったことで、利便性が向上し、応用範囲が広がっています。特に食品分野への応用が注目されており、これまでに蛍光指紋を使って、マンゴーの産地の判別、そば乾麺における小麦粉とそば粉の混合割合の推定、かび毒(アフラトキシンやデオキシニバレノール等)の定量、加熱油の劣化度評価などが行われています。

3. 保存試験による油脂の経時的な変化

油脂の安全性を示す目安として、例えば菓子の製造・取り扱いに関する衛生上の指(昭和 52 年 11 月 16 日環食第 248 号)では、「菓子は、その製品中に含まれる油脂の酸価が 3 を超え、かつ、過酸化価が 30 を超えるものであってはならない」と示されています。また、食品、添加物等の規格基準(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)においても、「即席めん類は、めんに含まれる油脂の酸価が 3 を超え、又は過酸化価が 30 を超えるものであってはならない」と示されています。これらのことより、酸価は 3、過酸化価は 30 という値が、食品中の油脂の酸化に対する安全性のボーダーラインと考えられ、油脂を含む食品の賞味期限設定にも活用されています。

油脂の劣化モデルとして、なたね油を 50°C 暗所で 8 週間保存しました。経時的になたね油を取出し、AV、POV 及び分光蛍光光度計にて蛍光指紋を測定しました。これらの結果を図 1 及び図 2 に示します。

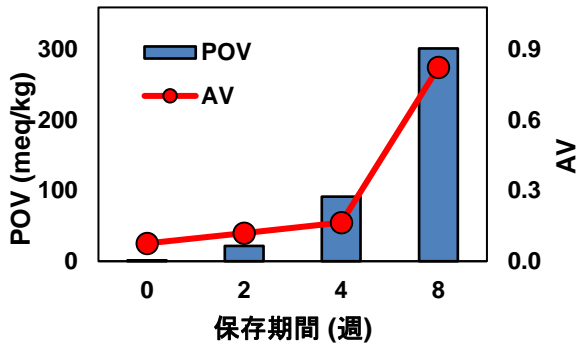


図1 なたね油の劣化 (50°C暗所)

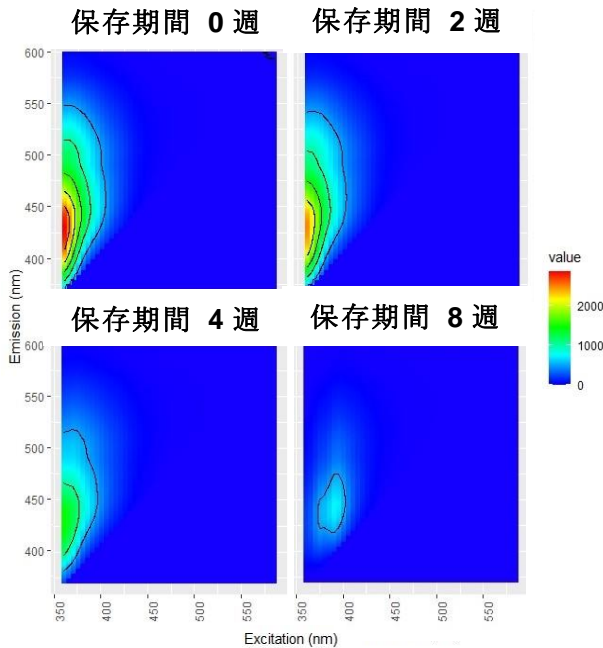


図2 各試験区の蛍光指紋

図1より、保存開始時のなたね油のAVとPOVの値は0に近く、この実験に用いた油は当初は全く劣化していない油であったことがわかります。なたね油のPOVは2週間目までは30以下でしたが、4週間目で91、8週間目では301となり、油脂の安全性の目安のラインを大幅に超えました。一方、AVは経時的に値の上昇は見られましたが、8週間目でも0.8で、油脂の安全性の目安のラインを超えませんでした。この結果から、

なたね油を50°Cで8週間保存した場合、経時的に劣化が進み、8週間保存後では、不飽和脂肪酸の酸化によりヒドロペルオキシドが非常に多く生じますが、遊離脂肪酸は多少生成するものの、安全性の目安のラインを超えるほどではないことがわかりました。

図2では、保存開始時のなたね油は励起波長 (Excitation)350~430 nm、蛍光波長 (Emission)350~660 nm 付近の領域で蛍光ピークが確認されましたが、保存期間が長くなるにつれて、この領域が小さくなりました。8週間目では励起波長 370~410 nm、蛍光波長 400~500 nm 付近の領域しか蛍光ピークが確認できませんでした。この結果は、なたね油の劣化に伴い、蛍光指紋のパターンが変化することを示唆しており、蛍光指紋の測定により油脂の劣化度を評価できる可能性を示しています。油脂の劣化と一口に言っても、酸化、熱分解、加水分解、重合といった様々な反応が起こるため、油脂の劣化のメカニズムは複雑です。このため、油脂の劣化に伴う蛍光物質の消長も様々と考えられます。

今後、油脂の種類や劣化方法などを変えて蛍光指紋を測定することで、油脂の劣化と蛍光指紋の相関性について検討を行う予定です。

4. おわりに

当センターでは、食品に関する様々な研究や、企業の皆様からの食品に関する様々な技術相談、食品の成分分析、異物分析などの依頼試験を行っています。お気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) 遠藤：油脂および油脂食品の劣化度測定法，SUNATEC e-Magazine Vol.092 (2013)
- 2) 杉山：光の指紋による食品の鑑別・定量，食品と容器，54 (5)，308~315 (2013)
- 3) 掘込ら：蛍光パターンの分析により食の安全を支える，日立評論，98 (5)，350-354 (2016)

分析加工技術室：石原那美

研究テーマ：花卉から分離した酵母のパンや菓子への利用

担当分野：食品化学、異物分析

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 令和3年3月19日発行

住所 〒451-0083 名古屋市西区新福寺町 2-1-1

TEL(直通) 総務課 052-325-8091 発酵バイオ技術室 052-325-8092

分析加工技術室 052-325-8093 保蔵包装技術室 052-325-8094

FAX 052-532-5791

URL: <http://www.aichi-inst.jp/shokuhin/> E-mail: shokuhin@aichi-inst.jp

フルカラーのweb版センターニュースはこちらから→



