

【審査論文】

近赤外分光法による食用油脂の過酸化物価の測定

岡本由希・山下まゆ美

Measurement of Peroxide Value of Edible Oil with Near Infrared Spectroscopy

Yuki Okamoto and Mayumi Yamashita

要旨

食用油脂の酸化の程度を知ることは、油脂が多く使われている加工食品などのシェルフライフを決定する上で重要な課題であると考えられる。過酸化物価の測定によく用いられる滴定法は、手間と時間を要し、サンプルの連続性が保てないため、油脂を多く使う食品加工工場などでのルーチン分析には向いていない。そこで、本研究では、サンプルの連続性を保ったまま、食用油脂の過酸化物価の測定を行う方法について検討を行った。

試料には市販のゴマ油、グレープシード油、オリーブ油、コメ油、サラダ油を用い、紫外線を強制的に照射し、酸化させた。経時的にサンプリングを行い、近赤外分光法による測定を行った。同時に、滴定法による過酸化物価の測定を行った。化学的に定量して求めた過酸化物価と、近赤外分光法により得られたスペクトルの $\log(1/R)$ を2次微分した値を解析に用いた。その結果、近赤外分光法による測定によって得られた1471~1480nmの2次微分値の和を用いることで、食用油脂の過酸化物価を推定する回帰式が得られた。この回帰式は、食用油脂の種類が異なっても適用することが可能であった。

以上のことから、近赤外分光法により、サンプルの連続性を保ったまま、食用油脂の過酸化物価の測定を行うことが可能であることが示された。

キーワード：近赤外分光法 (Near infrared spectroscopy)、過酸化物価 (Peroxide value)、食用油脂 (Edible oil)

1. 緒言

油脂や油脂が多く含まれている食品は、取り扱いが悪いと油脂が酸化して品質が劣化する。食用油脂の酸化の程度を知ることは、油脂が多く使われている食品の調理・加工・流通過程において大変重要な課題であると考えられる。食品の加工にはさまざまな種類の油脂が使用されるため、食品中の油脂の劣化を抑制するためには、油脂の種類ごとの酸化の特性を調べておく必要がある。

常温で液体の二重結合が多い油脂は、光エネルギーを受けて酸化が始まり、一度酸化が始まると酸素が存在する限り常温でも自動的に酸化が進行する。この酸化の過程を一般的には自動酸化といい、自動酸化により、過酸化油脂が生成される。蓄積された過酸化油脂が分解あるいは重合してラジカルの供給が少なくなると自動酸化は収束に向かう¹⁾。食用油脂の自動酸化により蓄積される過酸化油脂の濃度は、過酸化物価の測定によって得られる。しかし、この測定法は多くの種類の化学薬品を使い、手間と時間を要し、

リアルタイムで情報を得ることが難しいので、油脂を使った食品の加工工程の制御に用いることは難しい。

そこで、本研究では食用の液体油脂を試料とし、サンプルの連続性を保ったまま、過酸化価を近赤外分光法により推定することを目的とした。さらに、食用油脂の種類が異なる場合に、近赤外分光法が同じように応用できるかどうかについて検討した。

2. 試料

2-1 試料油脂

試料には市販のゴマ油（かどや製油社製）、グレープシード油（AarhusKarlshamn社製）、オリーブ油（BOSCO社製）、コメ油（ジャパンライス社製）、サラダ油（日清オイリオグループ社製、原料油脂：食用大豆油、食用なたね油）を用いた。

2-2 試料油脂の酸化方法

それぞれの試料は、小型ガラスシャーレ（直径20mm、高さ16mm）に、10mmの深さになるように入れ、蓋を外した状態で0～72時間、紫外線（253.7nm）を試料に直接照射し、強制的に酸化させ、0、3、5、24、48、72時間後にサンプリングを行った。

3. 実験方法

3-1 近赤外分光法

過酸化価の非破壊測定には近赤外分光法を用いた。分光装置（Carl Zeiss社製、波長領域950～1700nm）を用いて、プローブから出る光を直接試料に照射して反射光の測定を行った。測定の模式図を図1に、プローブと試料部分を拡大したものを図2に示す。光源に用いたハロゲンランプから照射された光は、ガラスファイバから試料に照射され、反射光はガラスファイバの中心部分を通り、分光器に導かれる。プローブの下端と試料表面の距離は常に一定を保ち、外光および測定温度の影響²⁾を避けるために、25℃に保った測定用暗箱内で測定を行った。試料の油脂は深さ10mmになるよう小型ガラスシャーレに入れ、白色セラミック板の上に置いた。測定値は、試料のない場合の白色セラミック板の反射強度に対する、試料を置いた場合の反射強度の比である。各試料の測定回数は10回とし、平均値をスペクトルデータとした。

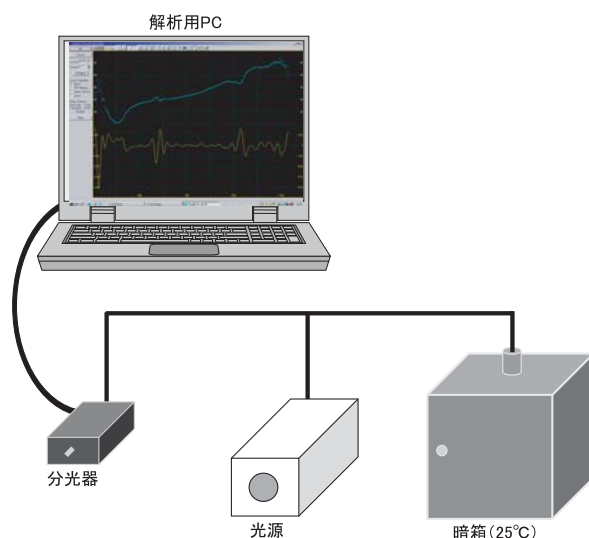


図1 近赤外分光法による測定の模式図

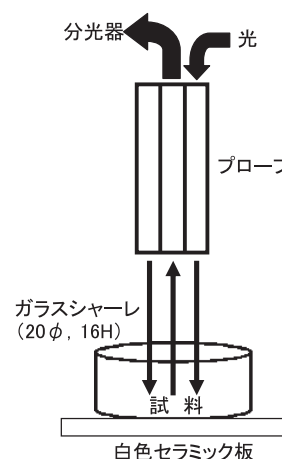


図2 プローブおよび試料付近の拡大図

3-2 過酸化価の測定

過酸化価はWheelerの変法³⁾を用い、滴定法により測定を行った(食品衛生検査として使われている公定法⁴⁾とほぼ同様の方法であり、本研究ではやや簡便な方法により行った)。

3-3 スペクトルの解析方法

試料の反射強度をRとすると、 $\log(1/R)$ は近似的に試料中の物質に比例する²⁾。近赤外分光法による測定によって得られた波長1nmごとに $\log(1/R)$ を求め、ピーク位置を強調するために2次微分を行った。2次微分には解析用ソフトのPeakFit(seasolve社製)を用いた。スペクトルの2次微分値と、滴定法によって得られた過酸化価の測定値の相関が高い波長を検索し、選択された波長を解析に用いた。

4. 結果および考察

4-1 各油脂の酸化の進行速度

Wheelerの変法により、化学的に定量して求めた各油脂の過酸化価の経時変化を図3に示す。グラフに示している通り、紫外線の照射時間が長くなるとともに、油脂の酸化の指標である過酸化価が増加していることがわかる。グレープシード油が最も酸化の進行が早く、次いでサラダ油(原料油脂:食用大豆油、食用なたね油)、ゴマ油、コメ油、オリーブ油の順に酸化が進んでいることがわかった。

油脂を構成する脂肪酸のうち、炭素数18で二重結合を持つオレイン酸(C18:1)、リノール酸(C18:2)、リノレン酸(C18:3)の割合を調べたところ、グレープシード油のオレイン酸22.0%、リノール酸64.1%、リノレン酸0.3%、サラダ油の原料である大豆油のオレイン酸22.7~27.9%、リノール酸48.9~54.5%、リノレン酸6.3~7.6%、同じくサラダ油の原料であるなたね油のオレイン酸58.2~63.8%、リノール酸18.9~21.0%、リノレン酸7.3~11.1%、ゴマ油のオレイン酸38.2~41.8%、リノール酸41.1~45.7%、リノレン酸0.3~0.4%、コメ油のオレイン酸40.7~44.2%、リノール酸34.8~37.3%、リノレン酸1.1~1.8%、オリーブ油のオレイン酸68.5~68.6%、リノール酸13.0%、リノレン酸0.6%であった⁵⁻⁷⁾。試料とした油脂単位重量当たりの二重結合に挟まれた特に

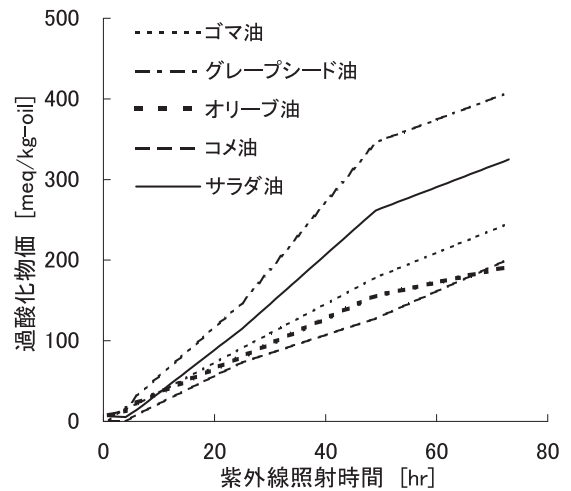


図3 過酸化価の測定結果

活性が強いメチレン基の含有量のおおよその比は、最小のオリーブ油を1として、グレープシード油4.6、サラダ油(大豆油となたね油の等量混合物として)3.7、ゴマ油3.1、コメ油2.7である。この順序は図3の油脂の酸化の進行速度の順と同じであり、先に報告した“近赤外線反射スペクトルを用いた脂肪酸の過酸化価の測定および酸化速度の解析”の研究結果⁸⁾とほぼ同じであった。

4-2 各油脂の2次微分スペクトル

近赤外分光法により得られた各油脂のスペクトルRの逆数の対数 $\log(1/R)$ の2次微分スペクトルを図4~8に示す。2次微分スペクトルは、酸化時間の違いによりピーク強度が異なるが、ピーク位置はいずれの酸化時間においてもほとんど同じである。このことは、どの油脂においても同じであった。

4-3 2次微分値と過酸化価の相関

各油脂の950~1700nmにおける2次微分スペクトルの値と化学的に定量した過酸化価の値の相関係数を求め、それらを波長毎にプロットしたグラフを図9に示す。かなりばらついて見えるように見えるが、1480nm付近において、負の相関が高い波長領域が確認された。1480nm付近を拡大したグラフを図10に示す。図10のように1480nm付近においては、油脂の種類が異なっても、負の相関が高いことが確認できる。

4-4 過酸化価を求める回帰式

図10によれば、1480nm付近における2次微分値と過酸化価の相関のピーク位置は油脂の種類によって数nmシフトしていることがわかる。したがって、ある1波長だけを選んで過酸化価を表す回帰式を作成することは最良の方法ではない。そこで、各油脂において、負の相関が高かった1471~1480nm、すなわち10nm分のスペクトルの2次微分値の和を求め、化学的に定量した過酸化価の値との関係を求めた。

図11に1471~1480nmの2次微分値の和と過酸化価の関係を示す。x軸は1471~1480nmの2次微分スペクトルの和、y軸はWheelerの変法によって化学的に定量した過酸化価の実測値である。このグラフのように、食用油脂の種類が違っても1つの回帰式で過酸化価を表すことが可能であることがわかった。グラフより得られた回帰式は過酸化価 $= -1.163 \times 10^6 x + 694.747$ で寄与率 (R^2) は0.8844であった (xは1471~1480nmの2次微分値の和を示す)。

近赤外分光法は、測定条件を一定にしても、ピーク位置が数nmシフトすることはよくあることであるので、10nm分のスペクトルの和を求めることで、ピーク位置の多少のずれの影響を避けることができる。今回、解析に用いた波長領域は経過時間とともに変化していたため、酸化による生成物を直接的に示していると考えられるが、ピークに対応する化学構造の特定にはまだ至っていない。今後はさらに測定回数を

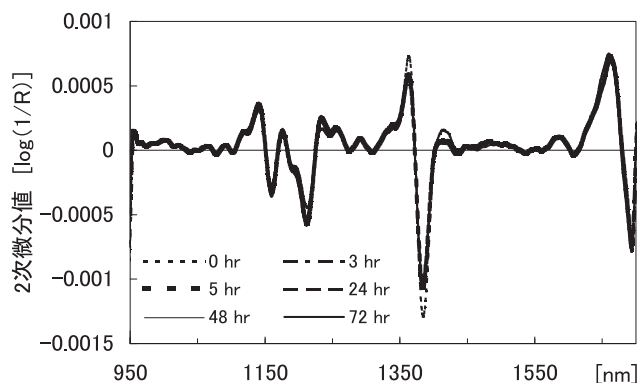


図4 近赤外分光法による2次微分スペクトル (ゴマ油)

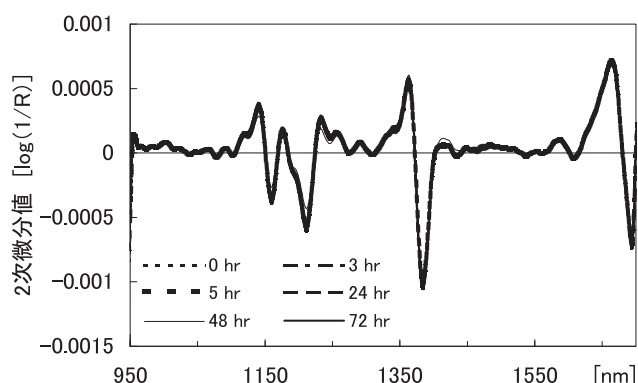


図5 近赤外分光法による2次微分スペクトル (グレープシード油)

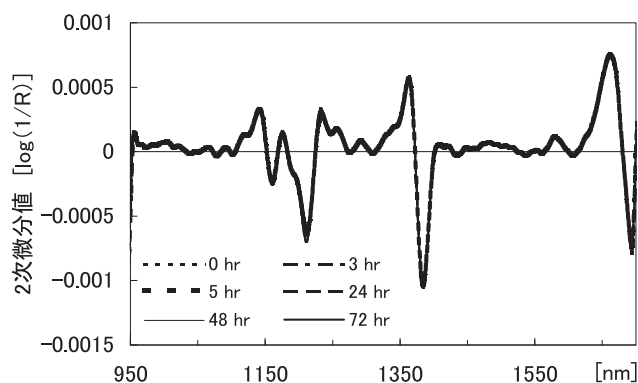


図6 近赤外分光法による2次微分スペクトル (オリーブ油)

多くして、酸化による生成物の消長とピーク変化を合わせて考察すれば、化学構造との対応が見つかるものと考えられる。また、近赤外分光法による測定用のサンプルの液体油脂の深さを厳密に一定にするなど測定条件を検討し、さらに測定の反復回数を増やすことで、実用上必要とされる過酸化価の低い値における精度が向上すると考えられる。

5. 総括

食用油脂の過酸化価について、化学的定量法である滴定法と近赤外分光法による測定を行った。油脂の酸化は、油脂に含まれる脂肪酸組成によって左右され、本研究で試料とした油脂単位重量当たりの二重結合に挟まれた特に活性が強いメチレン基の含有量のおおよその比は、最小のオリーブ油を1として、グレープシード油4.6、サラダ油（大豆油となたね油の等量混合物として）3.7、ゴマ油3.1、コメ油2.7であった。このことから、油脂の酸化の進行はこの活性の強いメチレン基の割合が高いほど早く進んでいることがわかった。

近赤外分光法による測定の結果、1471～1480nmのスペクトルRの逆数の対数log(1/R)の2次微分スペクトルの和を解析することで食用油脂の過酸化価を推定できることがわかった。さらに、油脂の種類が異なっても、近赤外分光法により、過酸化価を予測することは可能であることがわかった。得られた回帰式は、過酸化価 $= -1.163 \times 10^6 x + 694.747$ で寄与率(R²)は0.8844であった。

本研究で用いた波長領域1471～1480nmは酸化の経過時間によってピーク強度が変化していたため、酸化による生成物を直接的に示していると考えられるが、ピークに対応する化学構造の特定はできていない。今後はさらに測定回数を多くして、酸化による生成物の消長とピーク変化を合わせて考察する必要がある。

本研究で得られた回帰式は、全ての実験点を使って示したものであるが、図11にあるように実測値が

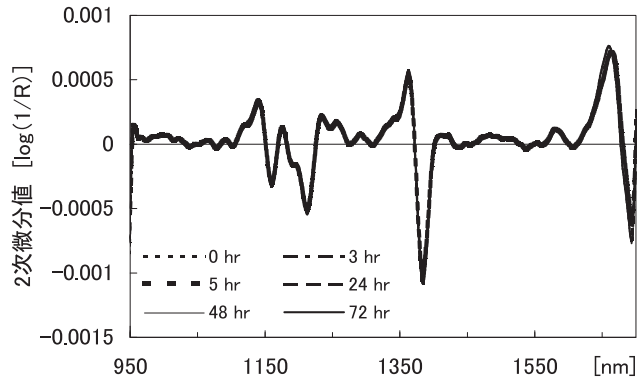


図7 近赤外分光法による2次微分スペクトル (コメ油)

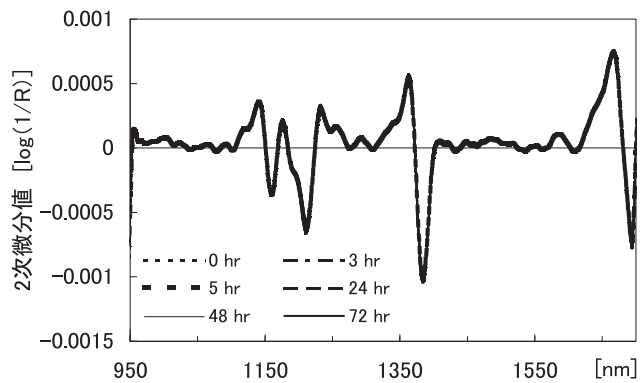


図8 近赤外分光法による2次微分スペクトル (サラダ油)

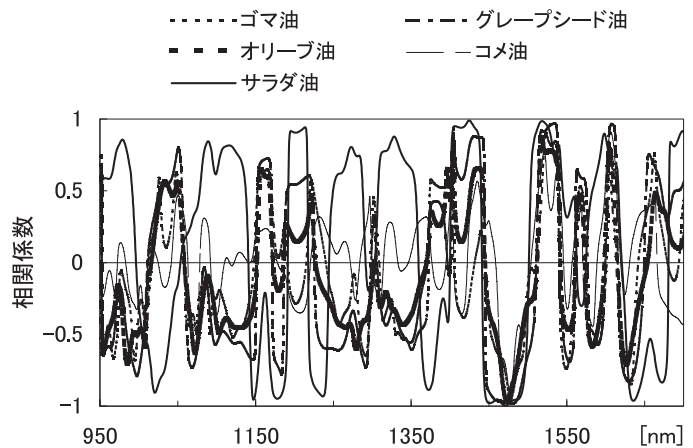


図9 相関プロット

小さい領域では適合性が低いように見られる。そこで、実用上必要とされる過酸化物価の低い値 (30meq/kg-oil以下) における、近赤外分光法による測定精度を向上させる必要があると考えている。本研究で用いた近赤外分光法は比較的大きな変化を捉えることを得意とするので、微妙な変化を捉えることが難しい。そこで、測定の反復回数を増やしたり、サンプルの液体油脂の深さを一定にするなど測定条件を検討することで、精度をさらに向上させ微妙な変化をうまく捉えることが出来れば、より実用的な近赤外分光法による測定が可能になると期待される。

本研究では、市販のゴマ油、グレープシード油、オリーブ油、コメ油、サラダ油を用いたが、他の市販の油脂や、トリグリセリド以外のもの、例えばジグリセリドや中鎖脂肪酸を含む油脂における過酸化物価の測定も行い、さらにサンプル数を増やし、近赤外分光法により測定し、他の油脂についても同じ波長領域を用いて、過酸化物価を測定できるかどうかについても検討を行いたい。さらに、近赤外分光法により過酸化物価を推定できれば、多サンプルの測定が容易にできるので、さまざまな食用油脂の自動酸化速度の解析につなげたいと考えている。

6. 参考文献

- 1) 飯淵貞明. 油脂自動酸化速度の解析. 日本農芸化学会誌. 1996, 70 (1), p.29-36
- 2) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純. 近赤外分光法入門. 初版. 幸書房, 1994, 52p., 46-49p., ISBN4-7821-0127-9.
- 3) 太田静行. 油脂食品の劣化とその防止. 初版, 幸書房, 1977, 218-222p., ISBN3058-0050-2707.
- 4) 日本油化学協会編. 基準油脂分析試験法. 1996, 2.5-2.1
- 5) Leyla Tekin, Mehmet Seckin Andy and Emin Yilmaz. Physicochemical Changes in Hazelnut, Olive Pomace, Grape seed and Sunflower Oils Heated at Frying Temperatures. Food Sci. Technol. Res. 2009, 15 (5), p.519-524
- 6) 日本油化学学会編. 油化学便覧. 第4版. 丸善, 2001, 604p., ISBN4-621-04947-X.
- 7) 五十嵐修, 小林彰夫, 田村真八郎編. 丸善食品総合辞典. 普及版. 丸善, 2005, 172p., ISBN4-621-07587-X.

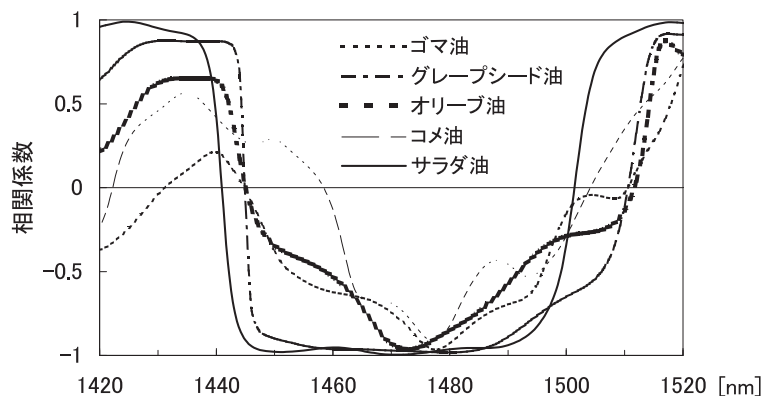


図10 相関プロット

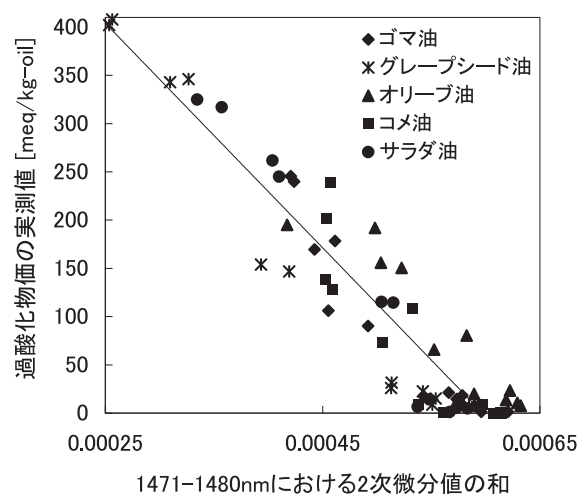


図11 2次微分値の和と過酸化物価の関係

- 8) 福本（岡本）由希，大森正司，飯淵貞明．近赤外線反射スペクトルを用いた脂肪酸の過酸化物価の測定および酸化速度の解析．日本食品工学会誌．2006，7（2），p.99-104

岡本 由希（和洋女子大学生生活科学系准教授）
山下まゆ美（和洋女子大学生生活科学系助手）

（2010年9月24日受付 2010年11月16日受理）