

令和元年6月25日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K00789

研究課題名（和文）近赤外スペクトルを用いたフライ油のトランス脂肪酸の迅速計測技術の開発

研究課題名（英文）Development of the rapid measurement technology of the trans-fatty acid in frying oils using near infrared spectroscopy

研究代表者

陳 介余（Chen, Jie Yu）

秋田県立大学・生物資源科学部・教授

研究者番号：20315584

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はフライ油のトランス脂肪酸とその近赤外吸収スペクトルの関わりを調べ、スペクトルを利用したフライ油のトランス脂肪酸の迅速評価技術の開発を試みたものである。その結果、フライ油の近赤外スペクトルとトランス脂肪酸との間に密接な関係が確認され、近赤外スペクトルによるフライ油のトランス脂肪酸の測定が可能であった。また、フライ油の試料温度がトランス脂肪酸の測定精度に影響を与えているが、40℃付近では予測精度が最も高かった。さらに各種食用フライ油に対応できるトランス脂肪酸の予測モデルの構築が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外スペクトルによるフライ油のトランス脂肪酸の簡便かつ迅速的な分析技術を開発することにより、従来のGC法における煩雑な前処理や手間などの長時間操作から解放されると同時に環境にも優しい。またこれらの研究成果をベースにするハンディタイプの計測機器を開発すれば現場での利用も可能であり、食品の製造プロセスにおけるフライ油の有害なトランス脂肪酸の有効管理にも役に立つ。さらに将来フライ食品をはじめ、一般の食品への応用も見据え、その開発の基礎を提供し、食品の安全・安心への貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：This study examined the relation between trans fatty acid of frying oil and the near infrared spectra to try the development of a simple and rapid measurement technology of the trans fatty acid of frying oil using near infrared spectroscopy. As the results, the close relation was confirmed between near infrared spectrum and trans fatty acid of the frying oil, and it was possible to use in the measurement of trans fatty acid of frying oil by near infrared spectroscopy. Although the temperature of frying oil affected the measurement accuracy of trans fatty acid, the prediction accuracy was the highest at around 40 degrees Celsius. Furthermore, it was possible to construct the prediction model of trans fatty acid which can correspond for various edible frying oil.

研究分野：食品科学

キーワード：フライ油 トランス脂肪酸 劣化 酸化 迅速測定 近赤外

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、アメリカおよびヨーロッパにおいて、トランス脂肪酸過剰摂取と心疾患のリスク因子である血中脂質濃度（特に LDL-および HDL-コレステロール濃度）の関連性が多くの疫学研究によって明らかにされ、食品中トランス酸量の表示義務化や摂取量勧告などの対応へと至っている。これまで心疾患の罹患率が高い国では、油脂の摂取量や摂取される油脂の質を中心に疾病予防や改善に対する取り組みが行われてきたが、トランス酸も摂取量に配慮すべき食事因子として認識され始めた。諸外国におけるこれらの動きを反映して日本国内でもトランス酸に対する関心が高まっている。特に、アメリカ食品医薬品局（FDA）がトランス脂肪酸の使用禁止政策を実施して以来、日本国内でも一層トランス脂肪酸摂取問題の重要性が高く認識されるようになった。フライ食品のトランス脂肪酸量を抑制するには、やはりフライ油のトランス脂肪酸を迅速に把握する必要がある、その鍵はフライ油のトランス脂肪酸の迅速分析技術の確立にある。

近赤外分光法は、赤外(Infrared: IR)光よりも短い領域範囲の光(700-2500nm)の吸収、反射、発光等を利用する方法である。近赤外光はエネルギーの低い電磁波でありながら、物質を透過しやすい性質を持っている。このため、近赤外分光法は非破壊、無侵襲の in site 分析法として化学工業、製薬、医療、農業、食品管理や土木など、きわめて有効かつ広い分野で利用されている方法である。もし、近赤外スペクトルにおけるトランス脂肪酸とシス脂肪酸の区別ができれば、近赤外分光法を利用したフライ油のトランス脂肪酸含有量の迅速分析は実現できるのではないと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、フライ食品の安心・安全管理のため、フライ油のトランス脂肪酸と近赤外吸収スペクトルの関わりのあるかないかを明らかにして、近赤外吸収スペクトルを利用したフライ油のトランス脂肪酸の迅速評価技術の開発の可能性を探る。そして、近赤外吸収スペクトルにおけるトランス脂肪酸とシス脂肪酸の微小な差異を利用して現場でも利用可能なフライ油のトランス脂肪酸の迅速評価技術の開発を試みる。

3. 研究の方法

高粘度なフライ油の形態に応じた近赤外スペクトル測定用システムを考案・製作し、フライ油のトランス脂肪酸やシス脂肪酸に関わる情報を豊富に含む近赤外領域の吸収スペクトルを収集できるように整備しながら、菜種油をはじめ各種の植物食用油を用いてポテトフライ試験を行い、異なる劣化度のフライ油試料を採集してフライ油の近赤外領域の吸収スペクトルを収集する。フライ油の劣化によるフライ油のトランス脂肪酸生成状態および酸価、過酸化物質価、カルボニル価、総極性化合物量等の他の劣化指標値の変化を解析するとともに、劣化によるフライ油の近赤外スペクトルの変動を解析し、トランス脂肪酸と近赤外吸収スペクトルの関わりの有無の解明を進めていく。

(1) 近赤外スペクトル測定システムの考案及び測定

フライ油の情報がより多く含まれるスペクトルを取得するには透過型が最も有効な測定法だと考えられるが、大事なのは高粘度サンプルに適応したセルを考えなければならないということである。そこで、透過測定法を採用して、様々なセルを用いて予備実験を重ねて高粘度フライ油試料に適応したスペクトル測定の方法を考案する。

(2) ポテトフライ試験およびスペクトルの解析

菜種油をはじめ各種植物食用油を用いてポテトフライ試験を行い、異なる劣化度のフライ油試料を採集して、フライ時間に伴うフライ油の劣化およびトランス脂肪酸を調べる。具体的には、各種植物食用油に対し、180℃、200℃および 220℃の温度下でポテトフライ試験を行う。異なる劣化度のフライ油をサンプル試料として採取し、酸価、カルボニル価および総極性化合物等の劣化指標値を利用してフライ油の劣化状態を調べると同時にトランス脂肪酸含量を明らかにする。またフライ油の劣化に伴う近赤外スペクトルの変動を検討しながら、フライ油のトランス脂肪酸含有量とスペクトルとの関わりを明らかにする。

(3) トランス脂肪酸と近赤外吸収スペクトルの関連性の解明

標準試薬のトランス脂肪酸とシス脂肪酸の近赤外スペクトルに対し、微分をはじめ MSC や OSC 等のスペクトル処理を施しながら、近赤外スペクトルにおけるトランス脂肪酸とシス脂肪酸の差異を調べる。

(4) 近赤外スペクトルによるトランス脂肪酸の測定に及ぼす試料温度の影響の解明

フライ油試料の温度変化が近赤外スペクトルにどんな影響を与えているかを把握することが、スペクトルによるトランス脂肪酸の分析にとって非常に重要である。そこで、まず、各種脂肪酸標準試薬を用いて温度変化によって近赤外吸収スペクトルの変動を調べるとともに、さらに各々実験で採取された劣化レベルの違いフライ油を用いて、温度変化による近赤外スペクトルの変動を検討しながら、トランス脂肪酸とシス脂肪酸の近赤外吸収スペクトルに及ぼす温度変化の影響を明らかにする。

(5) 近赤外吸収スペクトルを用いたフライ油のトランス脂肪酸の予測モデルの構築

各実験で採取されたフライ油を試料として用い、トランス脂肪酸をはじめ、AV 値や CV 値などのフライ油の劣化値との関係を検討すると同時に、近赤外領域における各波長領域の吸収スペクトルとの関係を検討する。近赤外スペクトルの微分や MSC など前処理を施しながら、トランス脂肪酸およびシス脂肪酸と近赤外吸収スペクトルの関係を PLS 回帰分析法で分析を行い、最適な波長領域に基づいた予測モデルの構築を試みる。これらの結果を踏まえて、さらに個別なトランス脂肪酸に対して、PLS 1 回帰分析法で、予測モデルの構築を試みる。これらの予測モデルの妥当性や予測精度を検討したうえで、近赤外スペクトルによるフライ油のトランス脂肪酸の迅速分析技術を確立する。

4. 研究成果

(1) 高粘度フライ油の形態に対応した近赤外スペクトル測定システムの考案及び測定システムの構築

フライ油は高粘度であり、ベタベタな性質を持っているので、一般的な液体セルの使用は難しい。そこで、低コストの使い捨てるガラス試験管をセルとして用いることを考えた。ガラス試験管は加熱もし易く温度の制御もし易く、さらに光ファイバーを用いればフライ油の透過スペクトルを測定することも可能である。図1に示すように、ニレコの汎用近赤外測定装置 6500 および試験管アルミホルダーを用いて、試料温度のコントロールできる近赤外スペクトルの測定装置を考案・製作した。図2 に示すように、フライ油の近赤外透過スペクトルを得た。2200nm-2500nm の波長領域以外は、良好であった。この簡易的なスペクトル測定装置を用いて、異なる温度におけるフライ油試料の近赤外スペクトルを得ることが可能であった。

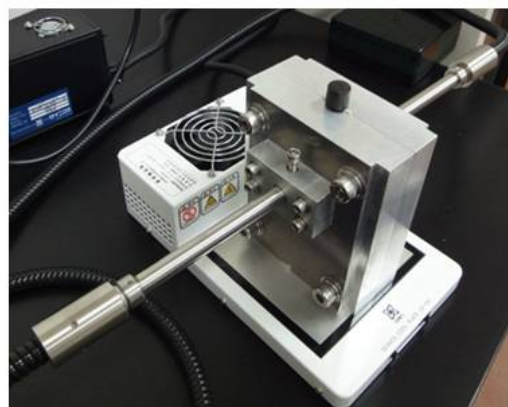


図1 温度制御可能な試験管アルミホルダー

(2) フライ試験およびそのフライ油のトランス脂肪酸の生成状態およびそのスペクトルの解析

菜種油をはじめ各種植物食用油を用いてポテトフライ試験を行ったところ、いずれの植物油およびフライ温度の場合、フライ時間に伴ってフライ油のトランス脂肪酸含量は図3に示すように増加していることを確認できた。ただし、トランス脂肪酸の増加割合は用いたフライ油の種類およびフライ温度によって異なった。また、フライ時間に伴って採集されたフライ油試料の近赤外スペクトルの分散を調べたところ、図4(a)に示すように、波長領域の 1395-1417nm、1645-1780nm および 2000-2200nm において大きな変動が確認された。1395-1417nm 領域の吸収は主に C-H 伸縮と C-H 変角振動の結音によるものと考えられ、1645-1780nm の領域の吸収は主に C-H 伸縮第 1 倍音によるものと、2000-2200nm の領域の吸収は主に C-H 伸縮と C=C 伸縮の結音によるものと考えられ、フライ油の脂肪酸の吸収に関わる領域と考えられる。さらに、これらの領域の吸光度とトランス脂肪酸との相関係数(図4(b))を調べると、分散スペクトルと同様なピークを確認され、トランス脂肪酸との関わりを示した。

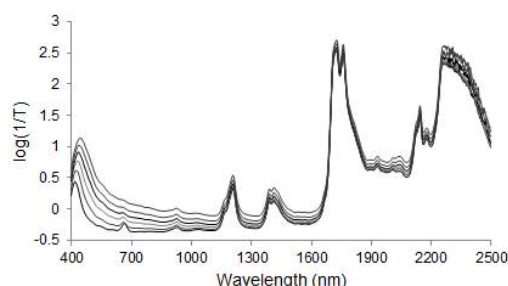


図2 フライ油の可視・近赤外スペクトル

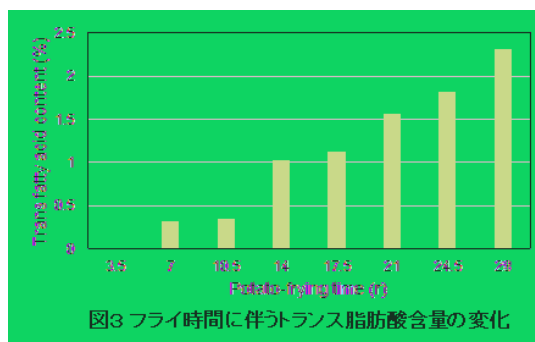


図3 フライ時間に伴うトランス脂肪酸含量の変化

(3) 菜種油を用いたフライ油のトランス脂肪酸、カルボニル価および総極性化合物量などの劣化指標値と近赤外吸収スペクトルの関連性の解明

市販の「キャノーラ油」および異なる製法で製造された秋田県産の「菜種油」を試料とし、それぞれ 180℃、200℃および 220℃の温度で 1 日 7 時間計 28 時間のポテトフライ試験を行った。採集されたフライ油のトランス脂肪酸をはじめ、カルボニル価および総極性化合物量などの劣化指標値と近赤外スペクトルを用いて PLS 回帰分析を行った。短波長領域 600-1100nm、中間波長領域 1100-1800nm、長波長領域 1800-2200nm の三つの波長領域、および全領域 600-2200nm と中間波長から長波長波長までの波長領域 1100-2200nm の波長領域を用いて、トランス脂肪酸との関連性について PLS 回帰分析を行ったところ、いずれの波長領域の場合、フライ油の近赤外スペクトルとトランス脂肪酸、カルボニル価および総極性化合物量との間に高い相関が得られた。とくに 1100-2200nm 波長のスペクトルを用いれば、最も高い予測精度

が示され、同時に実用性を示す RPD 値も高く、フライ油のトランス脂肪酸を高精度で予測できる可能性が示唆された。

(4) 温度変化によるトランス脂肪酸が近赤外吸収スペクトルに及ぼす影響の解明

採集されたフライ油試料に対し、25℃、40℃、60℃および 80℃の試料温度の下で採集された近赤外スペクトルを用いてトランス脂肪酸測定への温度影響を検討した。その結果、試料温度によるスペクトル変化が顕著であったが、トランス脂肪酸の測定結果ではいずれの温度でも良い結果が得られたが、測定試料温度変化に伴い予測精度も変化していることが分かった。25℃から 40℃までは測定精度が上がっているが、40℃から 80℃までは逆に下がっている。40℃では、モデルの予測精度 SEP は 0.17%と、RPD 値は 3.0と、最も測定精度が高かった。これは、40℃はトランス脂肪酸のエライジン酸の融点に近いが一方、試料温度を 60℃を超えると試料温度の調整が難しく温度変動による誤差が逆に大きくなったのではないかと考えられる。

(5) 近赤外吸収スペクトルを用いた各種フライ油のトランス脂肪酸の予測モデルの構築

各種植物食用油を用いて、ポテトフライ試験を行うとともに、フライ油のトランス脂肪酸の生成状態および劣化状態を明らかにしながら、近赤外スペクトルを 25℃、40℃、60℃および 80℃の試料温度の下で採集し、トランス脂肪酸との関連性を検討したところ、菜種油の場合と同様に 1100-2200nm 波長のスペクトルを用いた場合には、最も高い予測精度 SEP が示された。トランス脂肪酸の予測精度 SEP は 0.24%であり、RPD は 2.6 であったので、菜種油だけの場合と比較すると予測精度が若干低くなっている。ただし、SEP が 0.24%以下の予測精度があれば現場用としては使えるのではないかと考えられる。

また、25℃、40℃、60℃および 80℃の試料温度の下で採集された近赤外スペクトルを用いて試料温度の影響を調べたところ、菜種油と同様に試料温度が 40℃である場合、最も高い予測精度が得られた。その場合、予測精度の SEP は 0.22%であり、実用性の RPD は 3.0 であった。さらに、すべての試料温度の下近赤外スペクトルを用いて、温度補正型のモデルを作成したところ、常温場合と同様な予測精度 (SEP が 0.24%、RPD が 2.6 である) のモデルを得られた。最後に 1100-2200nm 波長の 2 次微分スペクトルを用いた場合の回帰係数を調べた結果、シス脂肪酸の吸収ピーク波長 1660nm にプラスピークを、そして 1710nm と 1760nm の波長にマイナスピークを示した。標準試薬のトランス脂肪酸の吸収スペクトルを照らし合わせると、フライ油のトランス脂肪酸予測モデルにはトランス脂肪酸の吸収が関与していると推測される。これらの結果から、フライ油のトランス脂肪酸予測モデルにはトランス脂肪酸の吸収が関与していると推測される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

- ① Xiaofang Liu, Nozomi Hoshino, Shuo Wang, Eitaro Masui, Jie Yu Chen, Han Zhang, A novel evaluation index for predicting the degradation rate of frying oils based on their fatty acid composition, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 査読有, 120(7), 2018, 1700528 (<https://doi.org/10.1002/ejlt.201700528>)
- ② Jie Yu Chen, Han Zhang, Jinkui MA, Tomohiro Tuchiya, Yelian Miao, Determination of the Carbonyl Values for Frying Rapeseed Oil Using Near-Infrared Spectroscopy, *Food Anal. Methods*, 査読有, 8 (6), 2015, 1508-1514
- ③ Jie Yu Chen, Han Zhang, Jinkui Ma, Tomohiro Tuchiya, and Yelian Miao, Determination of The Degree of Degradation of Frying Rapeseed Oil Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Combined with Partial Least squares Regression, *International Journal of Analytical Chemistry*, 査読有, 2015, ID:185367 (<http://dx.doi.org/10.1155/2015/185367>)
- ④ Han Zhang, Jinkui Ma, Yelian Miao, Tomohiro Tuchiya, Jie Yu Chen, Analysis of carbonyl value of frying oil by Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Oleo Science*, 査読有, 64(4), 2015, 375-380

〔学会発表〕 (計 13 件)

- ① Jie Yu Chen, Xiaofang Liu, Shuo Wang, Jinkui Ma, Han Zhang, Near infrared

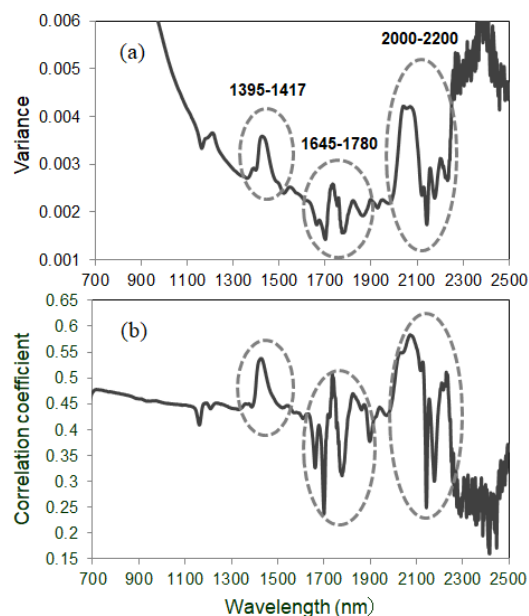


図4 スペクトルの分散(a)とトランス脂肪酸の相関(b)

spectroscopic determination of acid value in vegetable frying oil, The Sixth Asian NIR Symposium, 2018.

- ② Han Zhang, Jie Yu Chen, NIR determination of trans-fatty acid content in frying oils, The Sixth Asian NIR Symposium, 2018.
- ③ 増井栄太郎、劉曉芳、陳 介余、張 函、食用油に含まれる不飽和脂肪酸のにおい生成とその制御について、日本美味技術学会 2017 年次大会、2017.
- ④ Jie Yu Chen, Shuo Wang, Xiao-fang Liu, Eitaro Masui, Yelian Miao, Han Zhang, Examination of the possibility of analysis of trans-fatty acid content in frying oil by measuring the fried potatoes with near infrared spectroscopy, 2nd Innovations in Food Packaging, Shelf Life and Food Safety Conference, 2017.
- ⑤ Han Zhang, X. Xiao-fang Liu, Shuo Wang, Eitaro Masui, Yelian Miao, Jie Yu Chen. Analysis of degradation degree of the frying edible oil by measuring a frying potato with near infrared spectroscopy. 2nd Innovations in Food Packaging, Shelf Life and Food Safety Conference, 2017.
- ⑥ 張 函, 今野智美, 星野 望, 馬 金魁, 陳 介余, フライ温度による菜種油の揮発成分変動の解析, 日本食品工学会第 17 回 (2016 年度) 年次大会、東京海洋大学、2016.
- ⑦ 真坂千尋、張 函、陳 介余, 近赤外分光法によるフライ油の劣化度分析, 日本食品分析学会 (2016 年度) 年次大会、2016.
- ⑧ Jie Yu Chen, Shin Suzuki, Yutaka Hiruma, Han Zhang, Jinkui Ma, Tomohiro Tuchiya, Yelian Miao, Analysis of trans-fatty acid content in frying oils using near-infrared spectroscopy, First Food Chemistry Conference, 1st Food Chemistry Conference (Shaping the Future of Food Quality, Health and Safety), 2016.
- ⑨ Jie Yu Chen, Jinkui Ma, Han Zhang, Near infrared spectroscopy technology for determination of tocopherols in frying oils, The Food Factor I Barcelona Conference, 2016
- ⑩ Han Zhang, Jinkui Ma, Tomomi Konno, Jie Yu Chen, Determination of frying oil deterioration by the HERACLES electronic nose and multivariate regression analysis, The Food Factor I Barcelona Conference, 2016
- ⑪ Han Zhang, Jin-Kui Ma, Tomoni, Konno, Jie Yu Chen, Effect of heating time on the volatile components from frying oil, The Food Factor I Barcelona Conference, 2016
- ⑫ Jie Yu Chen, Shin Suzuki, Yutaka Hiruma, Han Zhang, Rapid quality analysis of various kinds of frying oils by near infrared spectroscopy, The 2016 International Conference on Food Properties (ICFP2016), 2016.
- ⑬ Han Zhang, Shin Suzuki, Yutaka Hiruma, Jie Yu Chen, Comparison of frying stability of two types of sesame oils refined by the roasting method and the cold compression method, The 2016 International Conference on Food Properties (ICFP2016), 2016.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：張 函

ローマ字氏名：Zhang Han

所属研究機関名：秋田県立大学

部局名：生物資源科学部

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：10315608