

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：21401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K11681

研究課題名（和文）油脂劣化モデリング評価法の構築および劣化抑制法の開発

研究課題名（英文）Construction of quality evaluation system based on the modeling of frying oils and development of a control method for oil quality

研究代表者

張 函 (Zhang, Han)

秋田県立大学・生物資源科学部・准教授

研究者番号：10315608

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：フライ油劣化のモデリング評価法を構築するため、食用油の脂肪酸組成および微量成分、劣化速度など多方面から品質変化の特性解明を行った。トコフェロールの分解速度は食用油の不飽和脂肪酸組成に依存する相互交替的な分解挙動を示した。二次酸化物および総極性化合物の生成速度に影響する主な要因は、食用油の多価不飽和脂肪酸と総トコフェロールの含量、またはリノール酸とパルミチン酸の割合であることを明らかにした。これらの結果をもとに構築されたモデルは食用油安全使用限界値に達する最長フライ時間の予測が可能になった。また茶抽出物添加による食用油の自動酸化への抑制効果が顕著であり、フライ油の熱酸化抑制の可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

油脂が酸化されると過酸化脂質など有害物質が生じ、種々の疾病と深い関係を有することが明らかにされつつある。本研究では、フライ油の劣化を多次元かつ動的に捕らえることで、食用油の熱酸化に影響を与える因子を明らかにすることである。構築された安全使用限界値に達する最長フライ時間の予測モデルは、食用油の安全・安心、高品質的な有効利用が可能となる。本研究のモデリング解析手法および新しい品質予測指標を利用して研究データを積み重ねていけば、将来的にAI技術による油脂およびフライ食品の安全管理にも活かすことができると考えている。

研究成果の概要（英文）：The changes in the fatty acid composition, the decomposition of tocopherols and carbonyl value (CV) in ten edible oils are investigated during deep frying. The results indicated that polyunsaturated fatty acid and α -tocopherol had the greatest effects on the CV increase, respectively. The ratio of palmitic acid to oleic acid in the oils before deep frying has an important impact on the degradation of a variety of unsaturated fatty acid-based oils, and can be used as an evaluation index for predicting the degradation rate of such oils before deep frying. A model for predicting the carbonyl compound content of oil during frying was constructed. Using predicting model can be inferred the frying life of edible oils under the maximum allowable CV (50 μ mol/g) according to the initial composition of the oil. A method to control deterioration in the quality of edible oil by adding green tea powder was investigated, the results showed reduced the CV and suppressed oxidative rancidity by 85%.

研究分野：食品科学

キーワード：フライ油 不飽和脂肪酸 トコフェロール 二次酸化物 揮発性化合物 予測モデル 酸化抑制

1. 研究開始当初の背景

フライ油の品質評価およびフライ食品の品質管理に関しては、厚生労働省の「弁当及び惣菜の衛生規範」の中で、「酸価 AV が 2.5 を超えない」、および「カルボニル価 COV が 50 μ mol/g を超えない」とした管理指標がよく用いられている。しかし、食用油の脂肪酸および微量成分の組成特徴、飽和脂肪酸(SFA: Saturated fatty acid)、一価不飽和脂肪酸(MUFA: Monounsaturated fatty acid) および多価不飽和脂肪酸(PUFA: Poly un-saturated fatty acid) の比率の違いによりその脂質劣化特性が異なり、発生された不快な匂いの質と量も異なる。また同じ品種の食用油でも製油方法(冷温圧搾法および焙煎法)によって劣化特性が大きく異なることが明らかにされつつある。従って、油脂の劣化特性を把握するには、脂肪酸および含まれる微量成分の構成特性、自動酸化・熱劣化などの多方面からの要因解析が重要と考えている。食用油脂およびフライ加工食品に含まれる劣化脂質の有害物質(二次酸化物)の把握、特に油脂の品質を精確かつ有効に評価する手法の構築は不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、食用油の品質に影響を与える外部要素と試料内部要因を多方面で総合的に解明することを目標とし、メタボロミクス手法と PLS 回帰分析手法を融合した新しい多指標総合評価技術を構築することである。さらにフライ過程に食用油の種類、脂肪酸組成特性および微量成分(トコフェロール)の変化は品質にどのように関わっているかを明らかにすると同時に、フライ油の品質劣化をコントロールできる技術の開発を最終目的とする。

3. 研究の方法

一価不飽和脂肪酸の多い試料油が3品種(オリーブ油、紅花油、菜種油)、多価不飽和脂肪酸の多い食用油が3品種(大豆油、生エゴマ油、焙煎エゴマ油)、一価と多価の割合はほぼ同程度の4品種(こめ油、コーン油、生ゴマ油、焙煎ゴマ油)、計10種の市販食用油を入手した。市販冷凍ポテトを180度/25時間でフライし、試料油の脂肪酸変化特徴(GC)、トコフェロールの分解速度(HPLC)、二次酸化物および揮発性化合物の発生量(GC/MS)を分析し、メタボロミクス手法を用いたフライ油の劣化特性を多指標総合評価技術(モデリング解析法)の研究を行う。

4. 研究成果

(1) フライによる脂肪酸組成および微量成分組成の変化特徴の解析

10種食用油の不飽和脂肪酸(TUFA)分解速度はフライ時間(t)に伴い線形的に変化の特徴を解明した。未加熱油のパルミチン酸とオレイン酸(C16:0/C18:1)の比值(X1)は評価予測指標として、食用油の加熱過程における不飽和脂肪酸の分解速度(KTUFA)と高い相関関係が見出し、未知試料油の不飽和脂肪酸分解率の予測モデルの構築ができた。

$$KTUFA = f_1 * (C16:0/C18:1)^2 + f_2 * (C16:0/C18:1) + f_0 \quad (R=0.673)$$

また、10種食用油のトコフェロール(TToc)分解速度は $-Toc > -Toc > -Toc$ となり、共通性が示された。その分解特性としては、食用油の脂肪酸組成に依存する三つのパターンが存在し、特に多価不飽和脂肪酸と相互的に分解し、動的な挙動があることを明らかとした。

(2) フライ油の二次代謝物質の発生特徴の解明

フライ油の二次代謝物質であるカルボニル化合物(CV)および総極性化合物(TPC)の生成速度はフライ時間(t)と高い相関関係あり、主に未加熱食用油の脂肪酸組成および総トコフェロール(TToc)量の影響を強く受けることが重回帰分析で解明した。食用油初期の多価脂肪酸量(PUFA)と総トコフェロール(TToc)含量の比值(X2=PUFA/TToc)を用いたフライ過程における二次酸化物質の生成速度を予測するモデルが構築された。この予測モデルを利用したフライ油の使用安全限界値(CV < 50 μ mol/g)に達する安全フライ時間の予測が可能となった。

$$K_{CV} = k_1 * (PUFA/TToc)^2 - k_2 * (PUFA/TToc) + k_0 \quad (R=0.817)$$
$$CV_t (\mu\text{mol/g}) = K_{CV} * t + CV_0$$
$$t = (CV_t - CV_0) / K_{CV}$$

また、未加熱食用油のリノール酸とパルミチン酸の比值(X3=C18:2/C16:0)を用いたフライ油の総極性化合物(TPC)の生成速度の予測モデル、フライ油の安全使用限界値(TPC < 24%)に達するフライ時間の予測モデルが構築した。

$$K_{TPC} = * e(0.107 (C18:2 / C16:0)) \quad (R = 0.873)$$
$$TPC_t (\%) = K_{TPC} * t + TPC_0$$
$$t = (TPC_t - TPC_0) / K_{TPC}$$

(3) フライ油の風味変化に影響を与える主な内部要因の解明

フライ油の風味変化に影響を与える主な内部要因としては食用油の不飽和脂肪酸組成であることを判明した。高オレイン酸食用油は未加熱の初期風味と比べ、フライ過程中に多くのアルデヒド類化合物は検出された。一方、高不飽和度のフライ油から検出された主要な揮発性化合物は成分数的にも量的にも少なかった特徴、また冷温圧搾油と焙煎油の揮発性化合物発生量に大きな違いが見られた(図1)。またアルデヒド類化合物を中心とした揮発性成分(Pentanal, Hexanal)はカルボニル化合物(CV)および総極性化合物(TPC)量と高い相関にあることから、食用油の品質評価パラメーターとする利用ができることを示唆された。

(4) 抗酸化天然素材の利用による食用油の自動酸化抑制の効果

市販緑茶粉末の添加による混合脂肪酸試料(オレイン酸/リノール酸)の自動酸化に抑制効果が示されたが(図2)、食用油に同様な効果がなかった。そのため、茶抽出物由来の酸化防止剤3種類(10%油性茶抽出物、100%茶抽出物および10%茶抽出物、三菱ケミカルフーズ株式会社より提供)を食用油に添加し、20日の自動酸化期間において、二次酸化物および酸敗臭に対して0.1wt%の添加量でも約80%の酸化抑制効果があった。ヘキサナールなど12種の酸敗臭に対して著しい抑制効果があった(図3)。抗酸化天然素材の添加による食用油の熱酸化にも抑制効果が期待できる。

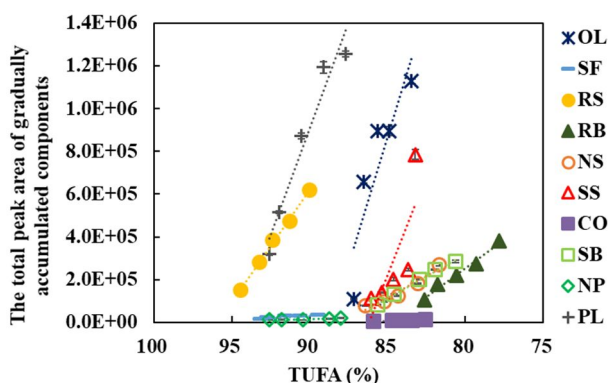


図1 フライ油の不飽和脂肪酸の分解率と揮発性化合物生成の関係

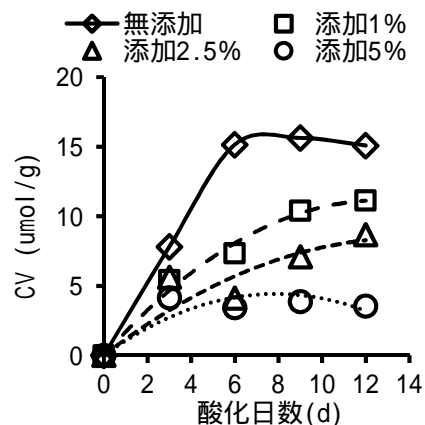


図2 混合脂肪酸試料の自動酸化に対する緑茶粉末添加の抑制効果

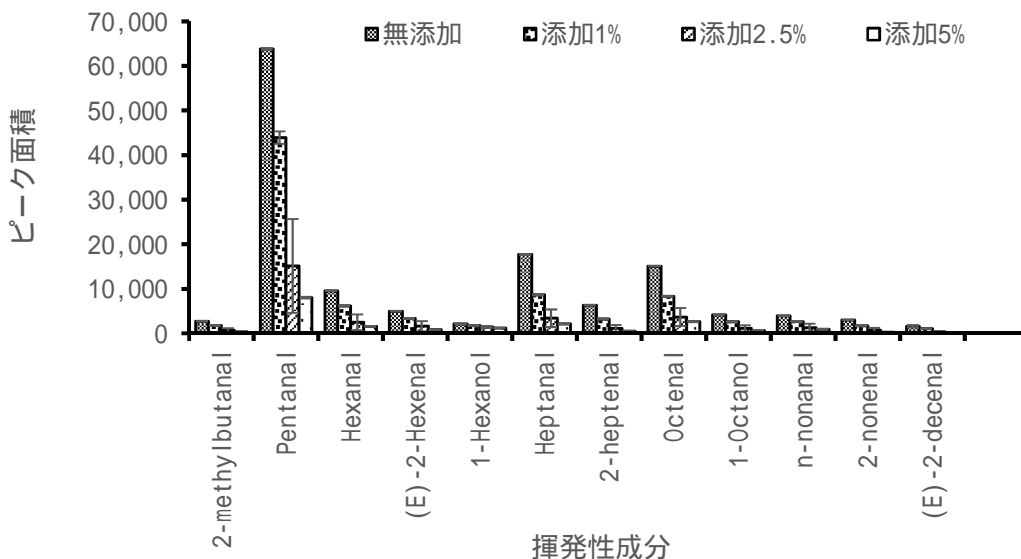


図3 抗酸化素材添加による不飽和脂肪酸劣化由来の酸敗臭の抑制効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 54
2. 論文標題 Volatile Profile and Flavor Characteristics of Ten Edible Oils	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1423 ~ 1438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2020.1803896	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 54
2. 論文標題 Real-Time Model for Carbonyl Value as a Function of Total Polar Compounds in Oil during Frying	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1 ~ 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2021.1893328	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 53
2. 論文標題 Decomposition of Tocopherol Homologs and Their Effects on the Decomposition of Unsaturated Fatty Acids in 10 Commercial Oils During Deep Frying	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1982 ~ 1991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2020.1727493	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 52
2. 論文標題 Analysis of the Dynamic Decomposition of Unsaturated Fatty Acids and Tocopherols in Commercial Oils During Deep Frying	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1991 ~ 2005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2019.1590378	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 117
2. 論文標題 Model for prediction of the carbonyl value of frying oil from the initial composition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 LWT	6. 最初と最後の頁 108660 ~ 108660
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.lwt.2019.108660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 53
2. 論文標題 Decomposition of Tocopherol Homologs and Their Effects on the Decomposition of Unsaturated Fatty Acids in 10 Commercial Oils During Deep Frying	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2020.1727493	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Xiaofang, Hoshino Nozomi, Wang Shuo, Masui Eitaro, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 120
2. 論文標題 A Novel Evaluation Index for Predicting the Degradation Rate of Frying Oils Based on Their Fatty Acid Composition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 European Journal of Lipid Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1700528 ~ 1700528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejlt.201700528	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liu Xiaofang, Wang Shuo, Masui Eitaro, Tamogami Shigeru, Chen Jieyu, Zhang Han	4. 巻 52
2. 論文標題 Analysis of the Dynamic Decomposition of Unsaturated Fatty Acids and Tocopherols in Commercial Oils During Deep Frying	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Letters	6. 最初と最後の頁 1991 ~ 2005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00032719.2019.1590378	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 張函、増井 栄太郎、劉 曉芳、陳 介余	4. 巻 20
2. 論文標題 天然食品素材の添加による不飽和脂肪酸の酸化抑制効果	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 美味技術学会誌	6. 最初と最後の頁 3~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 張函, 佐藤瑞希, 劉曉芳, 陳介余
2. 発表標題 フライ過程における食用油の遊離脂肪酸の変化について
3. 学会等名 日本食品工学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 JieYu Chen, Han Zhang
2. 発表標題 Using near infrared spectroscopy on fried potatoes to measure the total polar compounds in frying oil
3. 学会等名 2nd Euro-Global Conference on Food Science and Technology (FAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Han Zhang, JieYu Chen
2. 発表標題 Measuring the trans-fatty acid content of various vegetable frying oils using nearinfrared spectroscopy
3. 学会等名 2nd Euro-Global Conference on Food Science and Technology (FAT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jie Yu Chen and Han Zhang
2. 発表標題 Analysis of the Total Polar Compounds of Frying Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy on Fried Potatoes
3. 学会等名 World Conference on Sustainable Life Sciences (WOCOLS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 劉 曉芳、王 碩、増井 栄太郎、田母神 繁、陳 介余、張 函
2. 発表標題 市販食用油における加熱中の不飽和脂肪酸およびトコフェロールの相互作用の解析
3. 学会等名 日本食品科学工学会第66回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xiaofang Liu , Eitaro Masui , Shuo Wang , Shigeru Tamogami , Jieyu Chen , Han Zhang
2. 発表標題 Deterioration of fatty acid and reduction of tocopherol content in commercial oils during
3. 学会等名 日本食品科学工学会 第65 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増井栄太郎, 劉 曉芳, 陳 介余, 秋山美展, 張 函;
2. 発表標題 混合脂肪酸の自動酸化における粉末緑茶添加の影響
3. 学会等名 日本食品科学工学会 第65 回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jin-Kui Ma, Tomomi Konno, Jie-Yu Chen, Han Zhang
2. 発表標題 Quality evaluation of rapeseed oils based on the changes of volatile flavor and unsaturated fatty acids during frying
3. 学会等名 日本食品工学会第19回(2018年度)年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Zhang Han, Chen Jieyu
2. 発表標題 Changes of Oxidation Volatile Compounds in Brown Rice during Storage Period
3. 学会等名 The 2nd International Flavor and Fragrance Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 増井栄太郎, 劉 曉芳, 陳 介余, 秋山美展, 張 函
2. 発表標題 粉末緑茶添加による混合脂肪酸の劣化抑制への影響
3. 学会等名 美味技術学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	陳 介余 (Chen JieYu) (20315584)	秋田県立大学・生物資源科学部・教授 (21401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------