

近赤外分析を用いた簡便な油脂の酸化機構解析法の構築

東北大学大学院農学研究科 仲川清隆

背景 菜種油や大豆油に加え、近年様々な風味や機能性を有した植物油の消費量が増えている。こうした植物油は、製造、加工、保存、調理の過程で容易に酸化され、風味の劣化や酸化臭の発生など、品質低下を招く。植物油の酸化には、ラジカル酸化と一重項酸素酸化があり、重要な点として、その酸化機構により抗酸化対策が異なることから、植物油の品質管理には、簡便に酸化原因を知ることが重要である。こうした背景のもと、我々は植物油の主成分であるトリグリセリド (TG) の一次生成物である TG ハイドロパーオキシド (TGOOH) を質量分析 (LC-MS/MS) を用いて詳細に解析することで、酸化原因を特定できる技術を構築してきた。しかしながら、本法は、精度・選択性が高い反面、高純度な標準品の合成やラボレベルの設備が必須であること、分析時間が長いといった汎用性の低さが欠点であった。他方、近年簡便な非破壊分析法としてフーリエ変換近赤外光 (FT-NIR) 分析が注目されている。NIR は透過率が高く、対象物の内部まで透過できることから、食品や農産物の加工現場での簡便迅速な非破壊分析に適している。これまでに植物油では、FT-NIR を用いた脂肪酸組成や過氧化物価などの定量法が構築されてきているが、酸化原因の特定をした例はない。そこで本研究では、これまで培ってきた TGOOH 分析を FT-NIR に応用することで、植物油の迅速・簡便かつ高精度な機能性成分の定量法および、酸化原因の特定方法の構築を目指した。

方法 市販の菜種油を光酸化 (4°C, 15,000 lux, n=24)、熱酸化 (40°C, 暗所, n=24)、光+熱酸化 ((40°C, 15,000 lux, n=24) または、4°C、暗所に放置 (~4 週間) した。FT-NIR (MPA, Bruker Daltonics) を用いてこれらのサンプルの NIR 吸収スペクトル (12500-4000 cm^{-1}) を測定し、LC-MS/MS により TGOOH 異性体を定量分析した。NIR スペクトルはすべて二次微分し (Fig. 1B)、特に油脂のスペクトルを反映していると考えられる領域 (Fig. 1A, Range 1; 9000-7500 cm^{-1} , Range 2; 7500-6000 cm^{-1} , 6000-5500 cm^{-1} , 5500-4500 cm^{-1}) をそれぞれ PCA 解析することで、酸化原因を推定できるスペクトル領域を探索した。また、部分最小二乗 (PLS; Partial latest square) 回帰分析を実施して、TGOOH の検量モデルを作成した。検量モデルの信頼性は、クロスバリデーションによって、決定係数 (R^2)、検量モデルの標準誤差 (Root mean square error for calibration; RMSEC) から判定された。

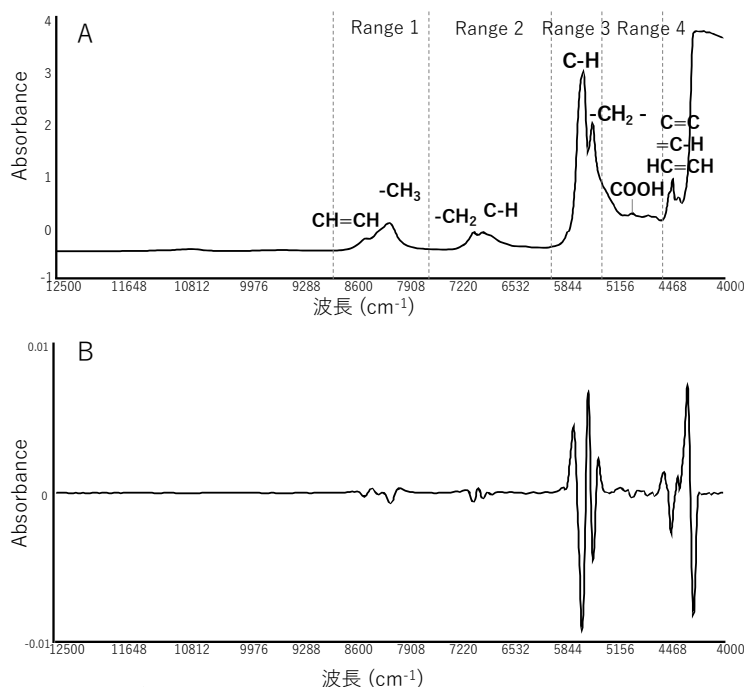


Fig.1) 菜種油の NIR スペクトル (A) と二次微分スペクトル (B)

結果と考察

菜種油の NIR スペクトルには、C-H の第一倍音など、主な構成成分であるトリグリセリドの構造を反映しているスペクトルが観察された (Fig. 1A)。NIR スペクトルの Range 1-4 の PCA 解析の結果、菜種油の NIR スペクトルのうち、Range 4 (5500-4500 cm^{-1}) において 4 種類の酸化原因をそれぞれ区別できることが示された (Fig. 2A)。PCA のローディングプロット解析により、遊離カルボニル化合物の増加を示す遊離カルボニル伸縮モードの第二倍音のバンドが、この分離に貢献していることが明らかとなった (Fig. 2B)。そのため酸化により遊離カルボニル化合物が増加し、本分離が達成されたものと考えられた。

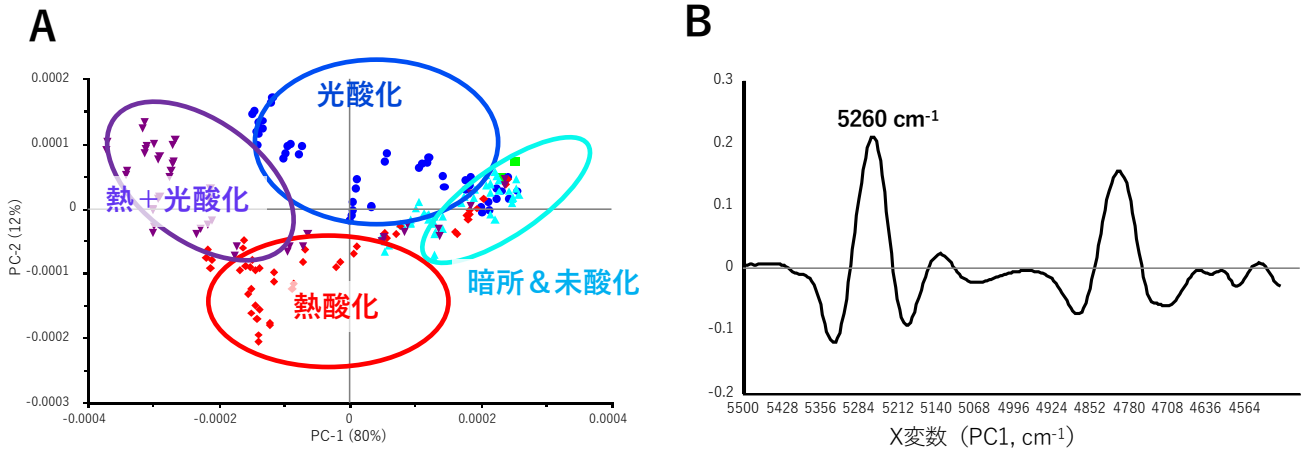


Fig. 2) 菜種油の Range 4 を用いた PCA 解析 (A) とローディングプロット (B)

次いで、LC-MS/MS 解析により、TGOOH 異性体を解析したところ、光または熱酸化させた油からそれぞれの酸化に特異的な TGOOH 異性体の増加が確認された。そこで、TGOOH 定量値を目的変数、NIR スペクトル (PCA で定めた Range 4) を説明変数とし、PLS 回帰分析したところ、極めて堅固な検量モデルを作成できた (Fig. 3)。これらの R^2 は 0.980-0.995、RMSEC は 10.3-65.1 であった。従って、FT-NIR による植物油の酸化原因の特定、及び酸化原因特異的に生じる TGOOH 異性体定量法が構築された。以上の結果から、NIR による簡便な植物油の酸化原因特定法が構築された。本法を様々なサンプルに応用することで、植物油の簡便かつ迅速な品質評価に繋がると期待される。なお本内容は現在、国際誌に投稿準備中である。また、これらに加えて、現在本法を用いて様々な油脂の酸化機構解析も進めている。

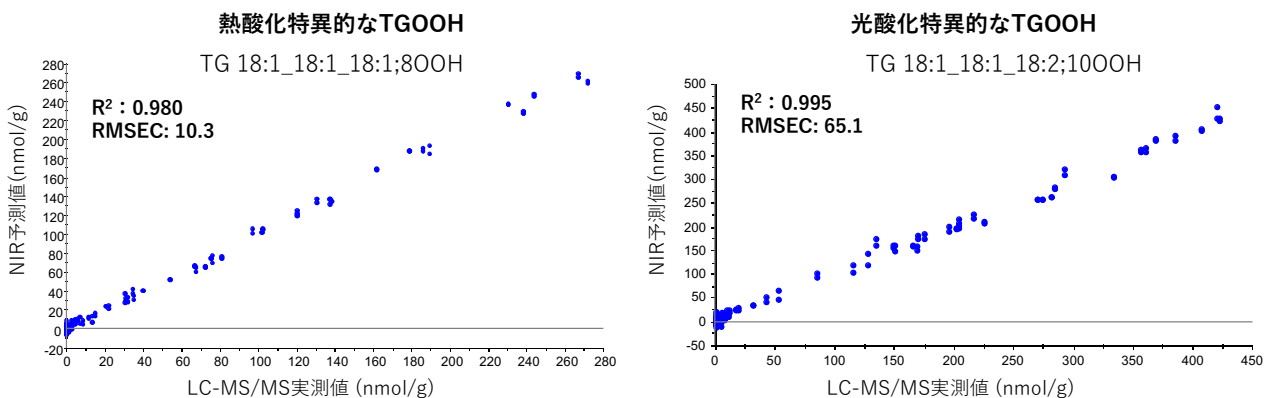


Fig. 3) 菜種油の TGOOH 検量モデル