

ポータブルラマン分光計による食用油の高速成分分析

食用油は主要な栄養源であるだけでなく、食品産業における重要な基礎原料でもあります。植物油は、動物性脂肪に比べて一価不飽和脂肪酸や多価不飽和脂肪酸を多く含むため、その重要性が増しています。このアプリケーションノートでは、オリーブオイル、ツバキオイル、アラキオイル、ヒマワリ種子オイル、コルザオイルの主成分を、ポータブルラマン分光計とB&W Tek社のケモメトリクスと組み合わせて分析しています。ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC-MS）のような従来の食用油分析法は、非常に時間がかかり、実験室条件下でしか機能しません。それに対してラマン分光法は迅速であり、分析前の試料調製ステップを必要としません。

オレイン酸、リノール酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸の濃度が異なるオイルを調査しました。この研究の目的は、いくつかの食用油の成分濃度をアットラインで迅速に測定することです。ポータブルラマン分光法が、迅速かつ実験的に簡単な方法で、脂質の酸化中に起こる化学的プロセスに関する情報を提供できることを示します。



ポータブルラマン分光計i-Ramanと定量ソフトウェアBWIQ

B&W Tekは、ポータブルおよびハンドヘルドラマン分光計の主要メーカーです。



i-Raman®には、B&W Tekの特許技術であるCleanLaze®が搭載されており、卓越したレーザー安定化と単一波長を実現しています。その他の特徴としては、 3cm^{-1} という微細なスペクトル分解能、 4000cm^{-1} までの広いラマンシフト範囲、電子冷却式2048ピクセルCCDアレイなどがあります。便利な光ファイバーインターフェースにより、レイリー線の 65cm^{-1} 以内のデータを収集できます。大型のベンチトップ型ラマンシステムに匹敵する性能を持ちながら、重量は7ポンド以下という、高分解能と現場での携帯性を兼ね備えたユニークな製品です。一連の専用アクセサリーを使用することで、さまざまな物理的状態のサンプルを測定することができます。食用油の測定には、ラマンスペクトルを得るために

ラマンキュベットホルダーBCR100Aを使用しました。

BWIQ®ケモメトリクスソフトウェアは、スペクトルとレスポンスデータ、スペクトルとサンプルクラス間の内部関係を発見するためにスペクトルデータを分析する多変量解析パッケージです。ケモメトリクスの新しい手法や過渡的な手法と最先端のコンピューターサイエンス技術を組み合わせることで、BWIQは定性・定量分析のためのスピード精度、パフォーマンスを提供します。このアプリケーションでは、高度なスペクトル前処理とPLS回帰を用いたBWIQにより、一連の食用油の様々な成分の定量的測定が可能になりました。

実験

装置：i-Raman ポータブル分光計、785 nm 励起レーザー、ラマンシフト範囲 175-2600 cm^{-1}
積分時間：9 sec

サンプリングアクセサリ：専用液体キュベットホルダー(光路10 mm)

サンプル：オリーブ油、ツバキ油、アラキ油、ヒマワリ種子油、コルザ油の5種類。各カテゴリーから30サンプルずつ、合計150サンプルを使用。

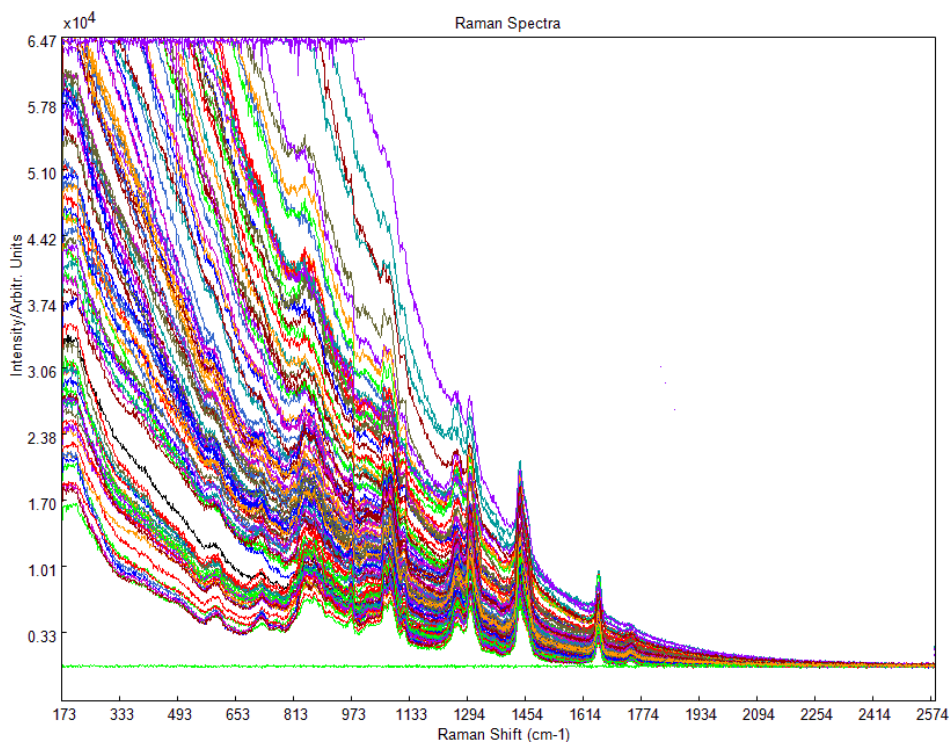


図1：5種類の食用油のラマン原スペクトル

結果と考察

様々な食用油のラマンスペクトルを収集し、油の成分濃度の定量分析を行いました。オレイン酸、リノール酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸を含む食用油成分の濃度の基準値は、GC-MSによって測定しました。150サンプルのラマンスペクトルを使って、BWIQソフトウェアで定量PLS回帰モデルを構築しました。前処理はラマンスペクトルのS/N比を改善するために、バックグラウンド除去とSavitzky-Golayスムージングを行いました。PLS回帰は、5つの成分すべてについてモデルを構築するために使用しました（PLS2）。特徴的なラマンバンドは、異なる酸の飽和、不飽和および骨格に起因するバンドに関連するスペクトル領域に焦点を当てるために手動で選択しました。表1は、上述のすべての化学成分値に関するPLS回帰結果をまとめています。

表1 PLS回帰の結果

| 成分 | 相関係数 | RMSEP |
|----------|------|-------|
| オレイン酸 | 0.95 | 0.24 |
| リノール酸 | 0.97 | 0.17 |
| 1価不飽和脂肪酸 | 0.96 | 0.23 |
| 多価不飽和脂肪酸 | 0.98 | 0.15 |
| 飽和脂肪酸 | 0.84 | 0.15 |

RMSEP（Root Mean Square Error of Prediction）と相関係数は、このモデルが食用油の成分を予測するのに十分であることを示しています。これは予測品質を評価するための重要な指標です。次に、このモデルを使ってBWIQソフトウェアで化学成分値を予測するために、さまざまな種類のサンプルをi-Ramanポータブル分光計で測定しました。図2と図3は、各成分の予測結果を示しています。

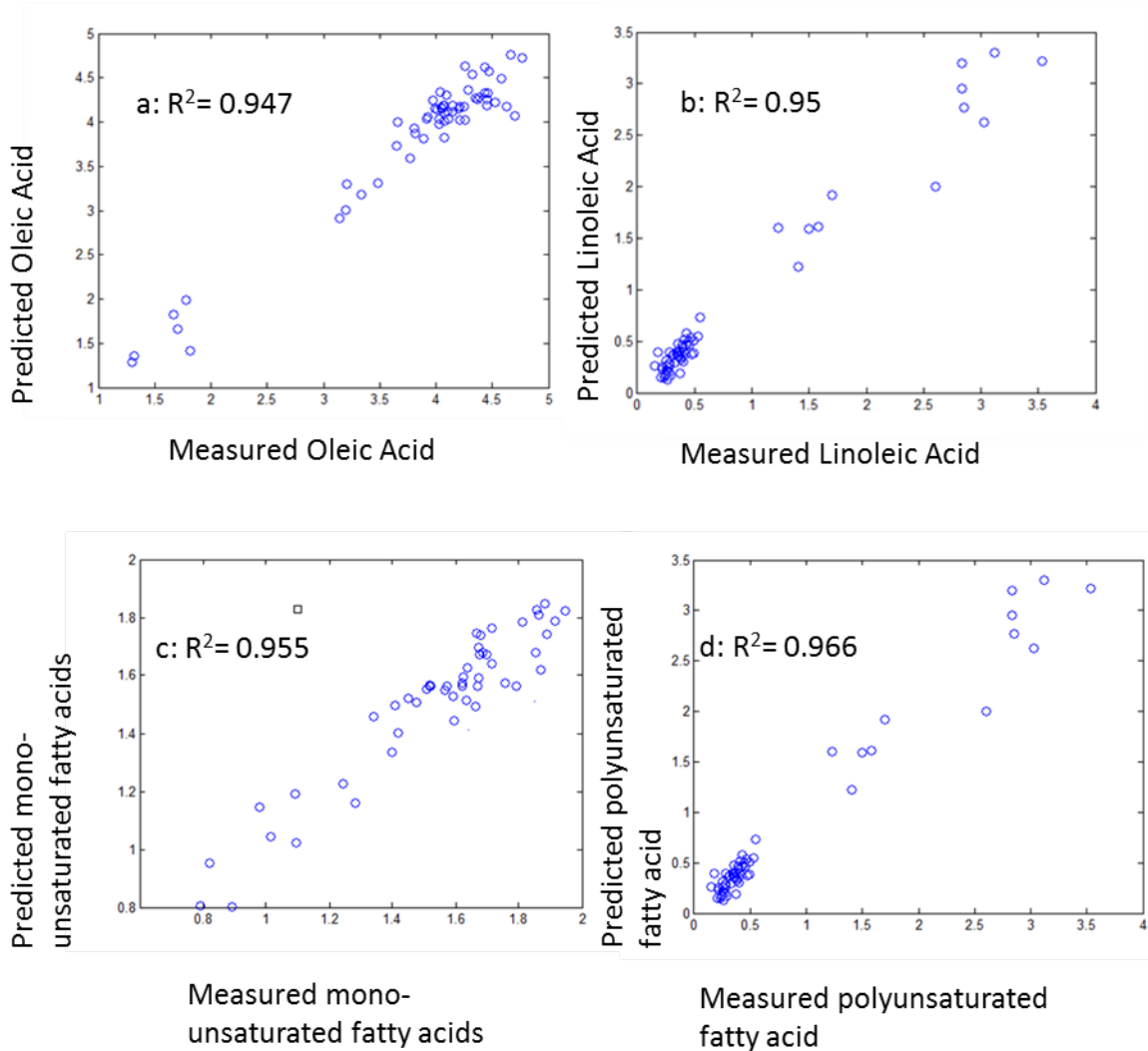


図2 各成分値の予測結果(a)オレイン酸 (b)リノール酸 (c)一価不飽和脂肪酸 (d)多価不飽和脂肪酸

飽和脂肪酸予測サンプルセットは、システムの異常値の可能性のある大きな偏差を示しました。BWIQソフトウェアでは、グラフとモデル統計の両方から簡単に外れサンプルを見つけることができます。この研究では、外れたサンプルは棄却され、BWIQソフトウェアで新しいモデルを構築しました。図3は飽和脂肪酸の予測結果を示しています。

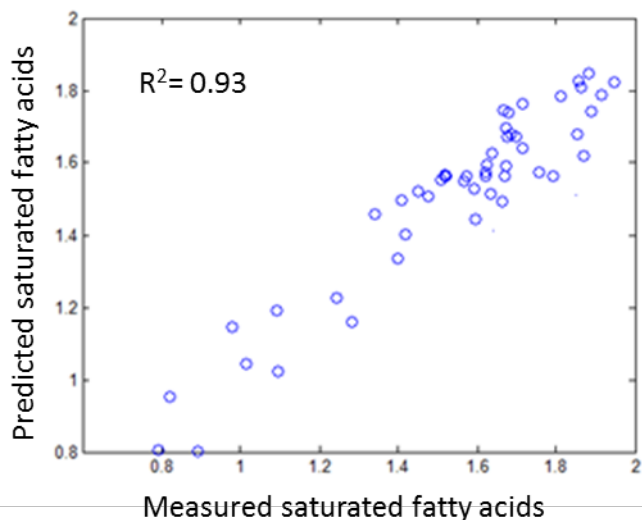


図3 飽和脂肪酸の予測結果

この研究では、ポータブルi-Raman分光計とBWIQケモメトリクスソフトウェアを使用して、食用油に含まれる5つの成分の検量線モデルを開発できることを示しました。予測結果は、GC-MSと比較して、すべての成分についてポータブルラマン分光計を使用することで迅速かつ非破壊的に得ることができます。オイルサンプルは、キュベットタイプの使い捨てガラスバイアルで測定することができ、その他サンプル調整は必要ありません。

参考文献

- Bruno Bernuy, Marc Meuren, et.al. Determination by Fourier Transform Raman Spectroscopy of Conjugated Linoleic Acid in I2-Photoisomerized Soybean Oil. J. Agric. Food Chem., 2009, 57 (15), pp 6524–6527 DOI: 10.1021/jf9003237
- Barbara Muik; Bernhard Lendl; Antonio Molina-Diaz Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. 2005(2) doi:10.1016/j.chemphyslip.2005.01.003
- BWIQ Raman quantitative software: <http://www.bwtek.com/products/bwiq/>
- AppNote: 20120710C, B&W Tek Shanghai, Central South University, and ChemSolve Ltd.



本社 〒143-0006 東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1745(SP部) FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9 淡路町ダイビル 5階 502C
TEL 050-5050-9600 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp