

食用油脂の不飽和度の測定

利点

- 食用油脂の不飽和度の非侵襲、非破壊測定
- ラマンで予測された不飽和度は、オフラインのヨウ素価測定と一致
- インライン機能によりリアルタイムのプロセス制御が可能

概要

今日の食品産業においては、食用油脂中の不飽和度やシス/トランス異性化の相対量を把握することが重要です。これはプロセス制御と品質管理の両方に必要であり、食品表示に必須の栄養成分です。

油脂の総不飽和度はヨウ素価 (IV) として表示されます。IVは現在、滴定またはクロマトグラフィー技術によって測定されます。これらのアプローチは、大掛かりなサンプル調製を必要とし、測定に時間がかかるため、ラボのオフライン分析にのみ使用されています。しかし、プロセスのオフライン監視と制御のニーズが高まっています。

ラマン分光法は、ラボまたはプロセスにおける油脂の測定法です。^{1,2}ここでは、プロセス制御用に設計された分散型ラマン計装で、この分析を実施できるという証拠をご紹介します。

実験

ラマンデータを収集するために、532 nmで動作するラマン分光計が使用されました。サンプルに応じて、信号は60~300秒間に収集されました。

総不飽和度の測定

図1は、バター、マーガリン、植物油、植物性ショートニングの1150~1775 cm^{-1} のラマンスペクトルを示しています。総不飽和度は、1661 cm^{-1} を中心とするC=C伸縮 ($\nu\text{C}=\text{C}$) と1444 cm^{-1} でのCH₂ はさみ振動 (δCH_2) の比を測定することによって定量的に特定できます。¹⁻³ バンド強度比を計算することは、総不飽和度を定量化するための容易なアプローチです。

スペクトルの目視検査により、脂質の飽和を初期段階で迅速に把握することができます。1444 cm^{-1} 付近および1661 cm^{-1} 付近のバンドの位置と幅は、飽和度が高くなるにつれて低いラマンシフトに移動し、より狭くなります。

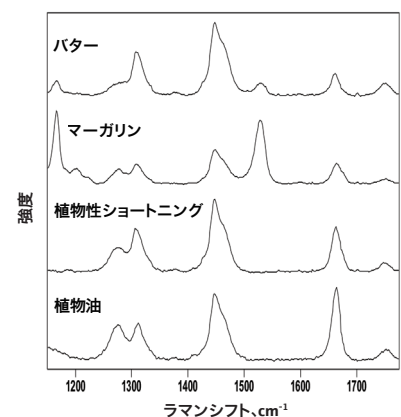


図1：市販されている食品油脂のバックグラウンド補正ラマンスペクトル。バターとマーガリンのスペクトルの1165 および 1525 cm^{-1} のバンドは、着色料のβ-カロテンに起因します。

シス異性体含有量

シス異性体の含有量もラマンスペクトルから特定できます。1272 cm^{-1} のバンドは、非共役シス二重結合の面内C-H変角に起因します。このバンドの強度を、1306 cm^{-1} の同位相メチレンねじれ振動と比べることで、直接的なシス異性体の測定が可能になります。このことは、植物油と部分水素化された植物性ショートニングのラマンスペクトルの比較によって説明できます。水素化により、シス/トランス異性体比が優先的に減少します。³ 図1では、水素化されていない植物油は、部分水素化された植物性ショートニングよりもシス異性体の特性を大幅に多く含んでいます。

① このアプリケーションノートに記載されているラマン分光計とプローブはすべて、Kaiserラマンテクノロジーを搭載したEndress+Hauser製品です。

強い蛍光を発するサンプルのバックグラウンド補正

図2は、植物油とピーナッツ油のバックグラウンド補正されたラマンフルスペクトルを示しています。 δCH_2 振動強度に対するバックグラウンドレベルの割合が、各スペクトルの括弧内に記載されています。市販のサンプルから観察される蛍光は、さまざまな着色料に起因しています。¹⁻³

図2は、顕著なバックグラウンドが存在する場合でも、これらのサンプルクラスのラマンスペクトルを容易に観察できることを示しています。

本研究では、532 nmの励起が使用されましたが、これには感度と検出器効率の向上という2つのメリットがあります。ただし、532nmの蛍光信号も増加します。サンプルによっては、材料そのものや添加剤から発せられる532 nmの蛍光がラマン信号を凌駕することがあります。785 nmまたは1000 nmのより長い波長のレーザーを使用すると、これらのサンプルの蛍光は減少します。

結論

ハイスループットのラマン分光計は、ラマンリモート測定のためにレーザー低出力と短時間露光を可能にします。堅牢な構造および光ファイバーサンプリングプローブとの適合性により、ラボ環境以外のアプリケーションにも適しています。この技術は、市販の油脂サンプル中の総不飽和度とシス異性体レベルのオンライン測定に最適です。

参考資料

1. Lee, H.; et.al. Prediction of Crude Protein and Oil Content of Soybeans Using Raman Spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 185, 694–700.
2. Jiménez-Sanchidrián, C.; Ruiz, J. R. Use of Raman Spectroscopy for Analyzing Edible Vegetable Oils. *Applied Spectroscopy Reviews* **2016**, 51 (5), 417–430.
3. Dymińska, L.; et.al. Quantitative Determination of the Iodine Values of Unsaturated Plant Oils Using Infrared and Raman Spectroscopy Methods. *International Journal of Food Properties* **2017**, 20 (9), 2003–2015.

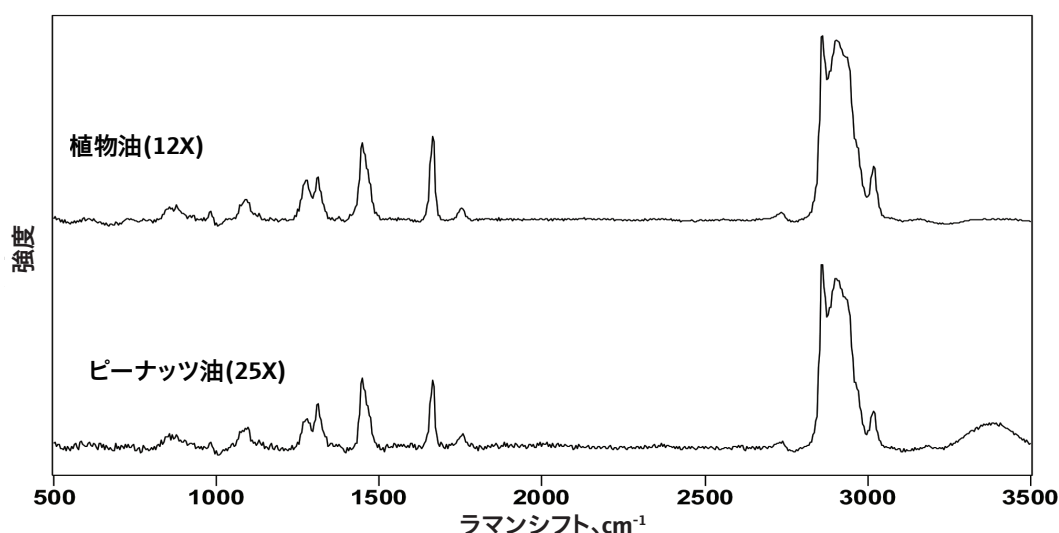


図 2: 植物油とピーナッツ油のバックグラウンド補正されたスペクトル。
括弧内の数値は、 1444 cm^{-1} バンドのバックグラウンド補正された強度を示しています。