

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：32692

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05482

研究課題名(和文) 水晶振動子マイクロバランス法による食用油脂の品質評価

研究課題名(英文) The system to evaluate the quality of edible fats and oils using the crystal quartz sensor

研究代表者

遠藤 泰志 (ENDO, Yasushi)

東京工科大学・応用生物学部・教授

研究者番号：60194049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、微量の質量や粘度の変化を測定できる水晶振動子センサーを用いて、共振周波数および共振抵抗の変動から高感度で迅速かつ簡便に食用油脂の品質を評価できるシステムを構築することを目的とした。水晶振動子センサーを用いて各種油脂及び脂肪酸誘導体を測定した結果、油脂の種類や脂肪酸誘導体の種類によって、共振抵抗値が異なった。とくに脂肪酸の二重結合数、官能基、グリセリド構造により共振抵抗値が異なった。これより、水晶振動子センサーは、油脂の品質評価に有効であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水晶振動子センサーを用いた本システムは、有機溶剤を使用しない点、またミリグラムオーダーの試料しか必要しない点で、従来法(滴定法)よりも高感度であること、並びに水晶振動子に油脂を塗布するだけの作業なので、操作が単純であるとともに、共振周波数や共振抵抗値を測定するため、試験者の技術習得度(経験)に依存しない点で再現性が確保できるデータが得られる点で有効な油脂の品質評価法であるといえる。さらに装置自体の価格は100万円以下と、分析機器の中では低価格であり、ランニングコストも安いので、各分析機関でも購入利用できる点で利便性が高いと期待される。

研究成果の概要(英文)：The system to evaluate the quality of edible fats and oils using the crystal quartz sensor was developed. The resonance frequency and resonant resistance were measured for edible fats and oils, and fatty acid derivatives. They depended on the varieties of fats and oils, and fatty acid derivatives. The numbers of double bonds in fatty acids and functional group and glyceride structure of lipids affected their resonant resistance. The crystal quartz sensor could be effective to evaluate the quality of edible fats and oils, and identify the chemical structure of lipids.

研究分野：食品化学

キーワード：水晶振動子 油脂 脂肪酸

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

冷凍食品や惣菜など多くの加工食品の製造に食用油脂が使用されている。加工食品の製造に使用される食用油脂の品質は製品の品質に大きく反映するため、食用油脂の品質を評価する必要がある。食用油脂の品質評価は、日本では主として日本油化学会が発行している「基準油脂分析試験法」に記載されている試験法に準じて行うことが多い。「基準油脂分析試験法」は、企業や大学、分析機関などこの実験室でも測定ができるよう、高価な機器を必要としない滴定法を主としている。例えば、食品衛生法上で測定が必要とされる油脂の劣化度を評価する過酸化価や酸価は滴定法が用いられる。また油脂の性状試験として、油脂の構成脂肪酸に由来する平均分子量を求めるケン化価や二重結合数を表すヨウ素価もまた滴定法が用いられている。しかし、これらの滴定法は、測定感度が低いためにグラムオーダーの試料を要する他、試験結果が試験者の技術習熟度に依存する場合がある。また、これらの試験法ではクロロホルム等の有機溶剤を使用することが多いため、試験者の健康を害する恐れがある。そのため、試料量が少なくても高感度で、かつ有機溶剤を使用しない食用油脂の品質評価法が期待されている。

### 2. 研究の目的

本研究で用いる水晶振動子は、物質の付着や付加による水晶板の歪みや質量増加により周波数がわずかに変化する。この変化を利用して、油脂の品質を評価することを目的としているが、水晶振動子マイクロバランス法で微小の重量変化を測定することにより油脂の品質を評価する点で、従来の方法と原理が異なる。滴定法と異なり、水晶振動子にミリグラムオーダーの油脂を塗布するだけの作業なので、操作が単純であるとともに、共振周波数や共振抵抗値を測定するため、試験者の技術習得度（経験）に依存しない点でデータに再現性が確保できる。水晶振動子マイクロバランス法は、水晶振動子とその周波数や抵抗を測定する機器で構成されるが、水晶振動子の価格は1万円程度であるため、装置自体の価格は100万円以下であり、ランニングコストも安いので、各分析機関でも購入利用できる点で利便性が高いと期待される。

本研究では、食用油脂の品質評価のうち、重量変化から油脂の性質を測定できる、冷却による油脂の結晶化や、不飽和脂肪酸の二重結合へのヨウ素付加に基づくヨウ素価などに、水晶振動子を応用する。

### 3. 研究の方法

#### （1）サラダ油の品質評価のための冷却試験

サラダ油の規格基準試験として冷却試験がある。「基準油脂分析試験法」に記されている冷却試験法(2.2.8.1-2013)は、加熱処理した試料を瓶に入れて密封し、0℃に一定保持した時の状態を観察するものである。試料の観察は目視なため主観的な判断に左右されやすい。本研究では、水晶振動子マイクロバランスと小型顕微鏡を組み込んだ装置を作製した。装置内に油脂を入れた後、0℃で冷却しながら油脂の結晶化状態を小型顕微鏡で観察しながら、共振周波数、共振抵抗を測定した。なお、油脂には綿実油とコーン油の未精製油とサラダ油を用いた。

#### （2）油脂の劣化度評価

植物油を用いて、フライ調理を行うと、調理時間が長くなるにつれ、油脂の粘性が増加したり、嫌な臭いを呈する。これは、油脂に含まれるリノール酸やリノレン酸等の多価不飽和脂肪酸の酸化分解で生じる揮発性化合物や、重合反応で生じる重合物によって引き起こされる。とくに重合物の生成により、油脂の重量や粘度は増加する。本研究では、水晶振動子センサーを用いて加熱劣化した油脂の共振抵抗と共振周波数を測定した。

植物油（コメ・ダイズ・ナタネ）を 180℃で 6 時間加熱し、4 日間継続した。毎日、サンプリングした後、水晶振動子上に一定量の試料油を塗布し、共振周波数並びに共振抵抗を測定した。また、油脂の劣化度の化学的評価法である酸価と極性物質量を測定し結果を比較した。

### （3）油脂の種類（ヨウ素価）

ヨウ素価は、ヨウ素が二重結合に付加する性質を利用して、油脂の二重結合量を測定する試験法である。そこで水晶振動子センサーが油脂の種類を鑑別に応用できるか、6 種類の植物油（アマニ・オリーブ・ゴマ・コメ・ダイズ・ナタネ）について、水晶振動子上に一定量の油脂を塗布した後、35℃、または 55℃にて、共振周波数と共振抵抗を測定した。また、これと並行して、滴定法でヨウ素価を測定し結果を比較した。

### （4）脂質の化学構造

水晶振動子の共振抵抗に及ぼす脂質の化学構造の影響を明らかにするため、各種脂肪のエステル並びにアルコールについて、水晶振動子センサーを用いて 35℃と 55℃の共振抵抗を測定した。なお、脂肪酸としてオレイン酸（18:1c9）を、そのエステルとしてオレイン酸メチルとオレイン酸エチル、モノオレイン、ジオレイン、トリオレインを用いた。また脂肪酸メチルとして、エライジン酸メチル（18:1t9）、リノール酸メチル（18:2）、リノレン酸メチル(18:3)を用いた。アルコールには、オレイルアルコールを用いた。

## 4. 研究成果

### （1）サラダ油の品質評価のための冷却試験

コーン未精製油は 0℃で冷却後、著しく濁ったことからコーン未精製油はサラダ油として適格ではないことがわかった。一方、綿実白絞油は冷却前では透明色を呈したが、冷却後は白色の固体となったことから、綿実白絞油はサラダ油として適格ではないことがわかった。

水晶振動子上に油脂を塗布し、0℃にて冷却しながら、共振周波数と共振抵抗をモニタリングした結果を表 1 に示す。コーン未精製油、コーンサラダ油および綿実サラダ油の共振周波数は、9.17MHz と同一の値を示したのに対し、綿実白絞油の共振周波数は、9.15MHz とやや低い値を示した。また、コーン未精製油とコーンサラダ油の共振抵抗は、約 2800Ωと同じ値を示した。一方、綿実サラダ油の共振抵抗は、3487Ωとコーン油より高い値を示した。とくに、綿実白絞油は、4005Ωと高い値を示したことから、油脂の共振抵抗から、油脂がサラダ油に適しているかの判断として利用できると思われた。

表 1 コーン油と綿実油の共振抵抗と共振周波数

油脂	共振抵抗(Ω)	共振周波数(MHz)
コーン未精製油	2836	9.170
コーンサラダ油	2888	9.174
綿実白絞油	4005	9.148
綿実サラダ油	3487	9.170

### （2）油脂の劣化度評価

植物油として、コメ・ダイズ・ナタネ油を用い、180℃で 6 時間加熱した。これを 4 日間継続し、毎日サンプリングした。加熱した油脂の劣化度を化学的に評価すると共に、水晶振動子センサーで共振抵抗を測定した。油脂の劣化度を化学的に評価する酸価と極性物質量、共振抵抗を表 2 に示す。

3 種類の油脂とも、加熱日数にしたがって、酸価・極性物質量が増加した。一方、共振抵抗は油脂の種類によって挙動が異なり、コメ油で、共振抵抗が高い値を示し、加熱日数に伴い、増加

した。一方、ダイズとナタネ油の共振抵抗は、加熱日数に伴い、減少する傾向が見られた。

表2 油脂の酸価・極性物質質量・共振抵抗

植物油	酸価 (meq/g)			極性物質質量 (%)			共振抵抗 ( $\Omega$ )		
	2日目	3日目	4日目	2日目	3日目	4日目	2日目	3日目	4日目
コメ	29.5	32.8	37.2	4.5	4.7	4.9	6939	7544	8037
ダイズ	11.2	29.1	30.5	3.0	4.1	4.8	3624	2878	2708
ナタネ	16.5	26.5	31.6	3.5	4.8	6.6	3752	3668	2932

### (3) 油脂の種類 (ヨウ素価)

油脂の種類を判別するための評価法であるヨウ素価の測定に、水晶振動子センサーを応用した。6種類の植物油 (アマニ油、オリーブ油、コメ油、ゴマ油、ダイズ油、ナタネ油) を 35°C にて、共振周波数と共振抵抗を測定した。実験に使用した植物油の脂肪酸組成とヨウ素価を表 3 に示す。油脂の種類により、脂肪酸組成とヨウ素価が異なり、アマニ油のヨウ素価が 183 と最も高く、オリーブ油が 83 と最も低いヨウ素価を示した。

表3 植物油の脂肪酸組成

脂肪酸 (%)	アマニ	オリーブ	ゴマ	コメ	ダイズ	ナタネ
16:0	7.0	11.0	9.5	16.0	16.0	3.9
18:0	3.8	3.2	5.8	1.7	1.7	1.6
18:1	20.4	78.2	41.8	44.7	44.7	63.8
18:2	26.0	6.6	42.0	35.3	35.3	19.6
18:3	52.4	<0.1	<0.1	1.0	10.0	8.3
ヨウ素価	182.7	82.7	115.7	95.8	132.8	115.6

水晶振動子センサーを用いて 35°C および 55°C で測定したときの 植物油の共振周波数と共振抵抗を表 4 と 5 に示す。

表4 植物油の共振周波数と共振抵抗 (35°C)

植物油	アマニ	オリーブ	ゴマ	コメ	ダイズ	ナタネ
共振周波数 (MHz)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
共振抵抗 ( $\Omega$ )	1718 $\pm$ 1	2095 $\pm$ 12	1941 $\pm$ 4	2079 $\pm$ 2	1877 $\pm$ 5	2004 $\pm$ 7

表5 植物油の共振周波数と共振抵抗 (55°C)

植物油	アマニ	オリーブ	ゴマ	コメ	ダイズ	ナタネ
共振周波数 (MHz)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
共振抵抗 ( $\Omega$ )	1319 $\pm$ 16	1439 $\pm$ 3	1424 $\pm$ 3	1486 $\pm$ 2	1378 $\pm$ 4	1430 $\pm$ 1

35°Cでの共振周波数は油脂の種類に関係なく、9.0MHz と同じ値を示した。一方、共振抵抗は油脂の種類で異なり、オリーブ油が 2095 $\Omega$  と最も高く、アマニ油が 1718 $\Omega$  と最も低かった。

55°Cでも共振周波数は、油脂の種類に関係なく、9.0MHz と同じ値を示した。一方、共振抵抗は、全ての油脂で 35°Cのときより低い値を示したが、35°Cと同じ傾向が見られ、オリーブ油が 2095 $\Omega$  と最も高く、アマニ油が 1718 $\Omega$  と最も低かった。

植物油のヨウ素価と 35°Cにおける共振抵抗との関係を図 1 に示す。油脂のヨウ素価と共振抵抗の間には負の相関が認められ、油脂のヨウ素価の増加につれ共振抵抗は下がった。

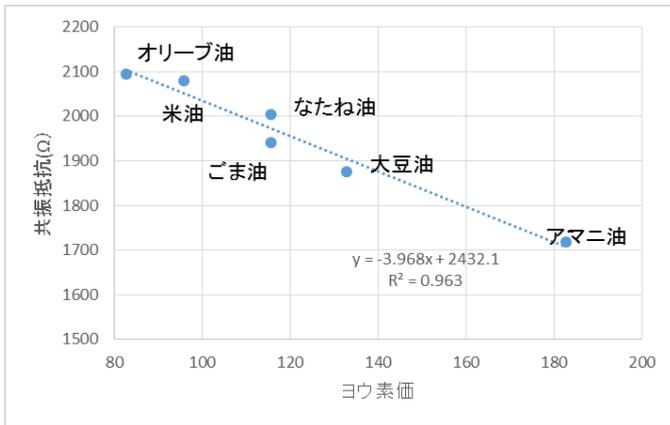


図1 植物油のヨウ素価と共振抵抗 (35°C) との関係

#### (4) 脂質の化学構造

油脂の種類によって水晶振動子の共振抵抗が異なることが明らかとなったが、この違いは、油脂を構成する脂肪酸の化学構造に起因していると考えられる。そこで水晶振動子の共振抵抗に及ぼす脂質の化学構造の影響を明らかにするため、各種脂肪酸とそのエステル並びにアルコールについて、水晶振動子センサーを用いて共振抵抗を測定すると共に、粘度との関係を調べた。

各種脂肪酸メチルエステルの 35°C と 55°C の共振抵抗を表 6 に示す。炭素数が 18 の脂肪酸メチルエステルの共振抵抗は、オレイン酸メチル > リノール酸メチル > リノレン酸メチルの順で、二重結合の数が増えるにつれ、共振抵抗が減少した。この傾向は、35°C で顕著であった。

表6 脂肪酸メチルの共振抵抗

脂肪酸誘導体	オレイン酸メチル		リノール酸メチル		リノレン酸メチル		エライジン酸メチル	
	35°C	55°C	35°C	55°C	35°C	55°C	35°C	55°C
共振抵抗 (Ω)	698±0	594±0	660±1	544±0	639±0	547±1	715±1	598±0

脂肪酸の官能基の影響を見るため、オレイン酸、オレイン酸エチル並びにオレイルアルコールの共振抵抗を測定した結果を表 7 に示す。オレイン酸誘導体のうち、オレイン酸が有意に高い値を示し、次いでオレイルアルコール、オレイン酸エチルの順となった。このことから、カルボキシ基と水酸基は共振抵抗に大きく寄与し、水素結合の影響が大きいことが示唆された。

表7 オレイン酸誘導体の共振抵抗

オレイン酸誘導体	オレイン酸		オレイン酸エチル		オレイルアルコール	
	35°C	55°C	35°C	55°C	35°C	55°C
共振抵抗 (Ω)	1957±3	1006±1	701±0	594±0	1247±1	880±0

アシルグリセリンの種類が共振抵抗に影響するのか、モノオレイン、ジオレイン、トリオレインの共振抵抗を測定した。その結果を表 8 に示す。アシルグリセリンの共振抵抗は、脂肪酸エステルに比べ、有意に高い値を示し、モノオレイン > トリオレイン > ジオレインの順であった。アシルグリセリンの違いにより共振抵抗が異なることが認められた。

表8 オレイン酸グリセリドの共振抵抗

オレイン酸誘導体	モノオレイン (MW356)		ジオレイン (MW621)		トリオレイン (MW885)	
	35°C	55°C	35°C	55°C	35°C	55°C
共振抵抗 (Ω)	2711±3	2573±2	2232±1	1517±1	2426±1	1674±1

以上の結果、油脂の品質評価や構造解析に水晶振動子マイクロバランス法が有効であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yasushi Endo
2. 発表標題 Physico-chemical analysis to evaluate the quality of rice bran oil.
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Rice Science in Global Health (ISRGH) (招待講演) (国際学会)
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	村松 宏  (MURAMATSU Hiroshi)  (20373045)	東京工科大学・応用生物学部・教授    (32692)	

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
---------	---------