

# Application News

## No. A480

光吸収分析  
Spectrophotometric Analysis

### 分光反射法と多変量解析を用いた マヨネーズにおける脂質の定量分析

Quantitative Analysis of Fat in Mayonnaise by Reflectance Spectroscopy and Multivariate Analysis

マヨネーズは、日常的によく使用されている調味料の一つです。昨今の健康志向を反映してマヨネーズの脂質量を調整することで、カロリーを減らした商品が多数販売されています。その意味から脂質の量を正確に測定し、それを商品に反映することは重要であると言えます。マヨネーズの脂質量は、通常ソックスレー抽出法で求めますが、ソックスレー抽出法では溶媒を繰り返し蒸発させて目的物質を抽出させるために時間を要します。

そこで今回、反射測定を用いた簡便な定量方法を検討しました。スクリー管瓶を用いた反射測定と多変量解析を組み合わせることで、脂質を簡便に定量できることがわかりました。多変量解析に関しては、重回帰法、PLS法を使用し、それぞれの定量精度を比較しました。その結果、両手法とも良好な結果を示しました。さらに、マヨネーズ容器ごと測定を行う“そのまま測定”を試みたところ、重回帰法、PLS法とも良好な定量精度を示しました。本稿では、これらの結果を紹介致します。

M. Sugioka

#### ■マヨネーズの全光線反射率測定

Total Luminous Reflectance Measurement of Mayonnaise

脂質含有量の異なる8種のマヨネーズを測定試料として使用しました。マヨネーズの包装紙に表示された各試料の脂質量をTable 1に示します。試料には脂質の多い順にA～Hのアルファベットを付けています。

今回、全ての試料を同じ位置に設置できるように固定用ジグを積分球に取り付けて測定を行いました。ガラス製のスクリー管瓶に試料を入れ、Fig. 1のように積分球に設置し、同一の試料に対しスクリー管瓶を取り替え2回ずつ全光線反射率を測定しました。したがって全データ数は16となります(8×2=16)。スクリー管瓶は使い捨てとしました。なお、反射測定の基準板として米国 Labsphere 社製のフッ素系樹脂白板 Spectralon®を使用しました。

測定条件と測定結果をそれぞれTable 2, Fig. 2に示します。Fig. 2の縦軸は吸収に関係した $\log_{10}(R_0/R)$ の値で表示しています。ここで $R_0$ は基準板の反射強度、 $R$ は試料の反射強度です。Fig. 2の“Abs.”は $\log_{10}(R_0/R)$ を意味します。Fig. 2から、2回繰り返し測定の結果はほぼ重なっており、スクリー管瓶を替えたことによる影響は少ないと考えられます。

Fig. 2の1000 nm～1500 nmの範囲を拡大表示したものをFig. 3に示します。脂質の吸収位置(1210 nm付近)を丸で囲みました。その吸収位置に着目すると、脂質の含有量が多い試料ほど吸収ピークが大きくなっていることがわかります。

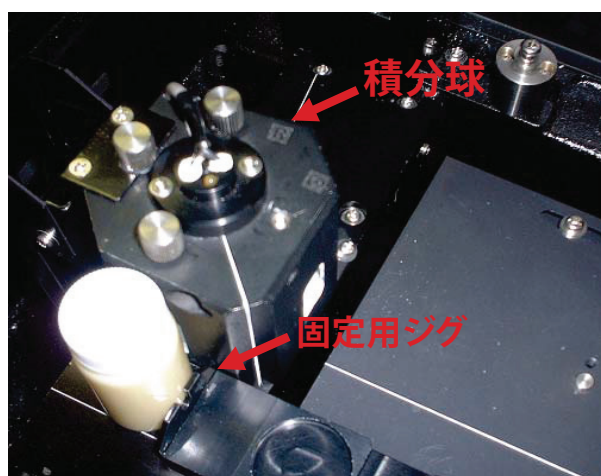


Fig. 1 試料を積分球に設置した状況  
Sample Set in an Integrating Sphere

Table 1 測定した8種のマヨネーズ  
Measured 8 Kinds of Mayonnaise

試料	包装紙に表示された脂質量 (g/15 g)
A	11.8
B	11.2
C	9.8
D	8.6
E	5.2
F	5.1
G	3.6
H	2.2

Table 2 測定条件  
Analytical Conditions

使用装置	: 紫外可視近赤外分光光度計 UV-3600, 大形試料室 MPC-3100 (積分球内蔵)
測定波長範囲	: 200 nm ~ 2300 nm
スキャンスピード	: 中速
サンプリングピッチ	: 2.0 nm
測光値	: 反射率
スリット幅	: (20) nm

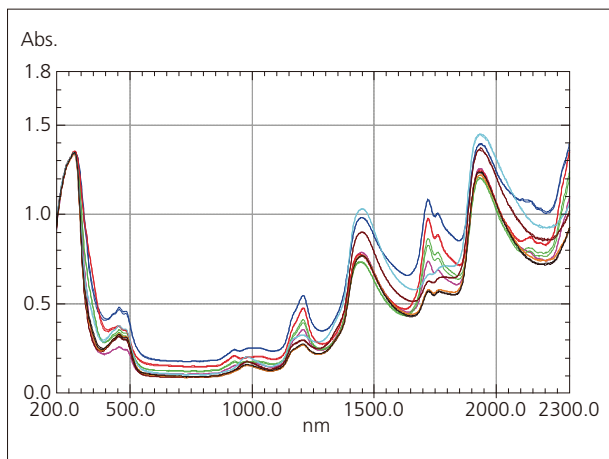


Fig.2 測定スペクトル  
赤:A, 緑:B, 青:C, 紫:D, 黒:E, オレンジ:F, 茶:G, 水色:H  
Total Luminous Measurement Spectra  
Red : A, Green : B, Blue : C, Purple : D, Black : E, Orange : F, Brown : G, Light Blue : H

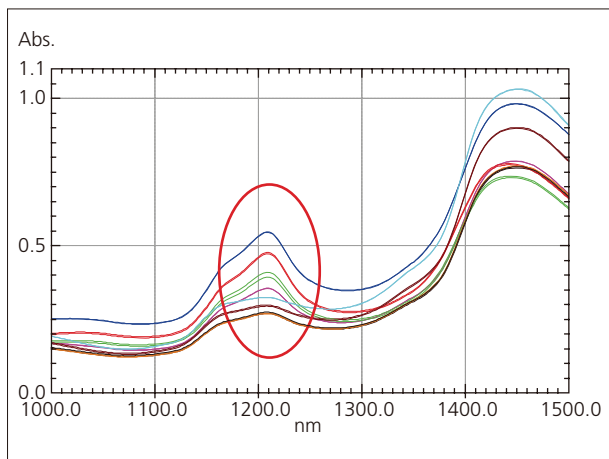


Fig.3 Fig.2の拡大図  
Expanded Spectra of Fig.2  
赤:A, 緑:B, 青:C, 紫:D, 黒:E, オレンジ:F, 茶:G, 水色:H  
Red : A, Green : B, Blue : C, Purple : D, Black : E, Orange : F, Brown : G, Light Blue : H

## ■ 定量結果

### Results of Quantitative Analysis

取得したデータに対し多変量解析の重回帰法, PLS法を適用し, 脂質の定量を試みました。Table 1のA, C, E, G, Hを標準試料として各手法の検量モデルを作成しました。マヨネーズの包装紙に表示されている脂質量を標準試料の脂質量の真値として用いました。

Table 1のB, D, Fの試料を検量モデルの予測精度を確認するための検証用試料として使用しました。各手法の検量モデルを用いて, 検証用試料の脂質量を予測した結果をTable 3に示します。

結果を比較すると, 両手法とも定量精度に大きな差はなく, 良好な結果となっていると考えられます。ここでTable 3のRMSEPは, Fig. 4で定義される値で, 予測値と実際値との平均的な差を表わす指標です。

なお, PLS法はCAMO社製多変量解析ソフトウェアThe Unscrambler<sup>® 1)</sup>を用いて計算しました。また重回帰法はMicrosoft社製表計算ソフトウェアExcel<sup>® 2)</sup>の「回帰分析」機能を用いて計算しました。

注記: 重回帰法では1150 nm, 1210 nm, 1240 nm, 1280 nmの4波長データを使用して計算しました。PLS法では1150 nm ~ 1280 nm間の全データに対し中心平均化処理を行い, 計算しました。

Table 3 スクリュー管瓶を用いた測定における検証用試料に対する各検量モデルの予測結果  
Prediction Results of Fat calculated by Each Calibration Model for Validation Samples Measured with a Vial

試料	包装紙に表示された脂質量 (g/15 g)	重回帰法による予測結果	PLS法による予測結果
B (1回目)	11.2	10.17	10.02
B (2回目)	11.2	10.72	10.50
D (1回目)	8.6	8.05	8.23
D (2回目)	8.6	7.87	8.20
F (1回目)	5.1	4.90	4.89
F (2回目)	5.1	4.99	5.00
RMSEP		0.603	0.610

\*RMSEP : Root Mean Square Error of Prediction

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y'_i - y_i)^2}{N}}$$

$y'_i$  は予測値,  $y_i$  は実際値,  $N$  は評価用試料数。

Fig. 4 RMSEP の定義式  
Defined Formula for RMSEP

## ■ マヨネーズ容器ごとの “そのまま測定”

### Measurement of Mayonnaise with a Mayonnaise - Container

今回測定した試料のマヨネーズ容器の材質は全て PE (ポリエチレン), EVOH (エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂) で同一でした。その点に着目し, 今回は, マヨネーズ容器ごとの “そのまま測定” を試みました。

マヨネーズ容器の厚みは試料により異なります。この場合, マヨネーズのデータに, 容器の厚みを反映した透過の影響も加わることになります。これは多変量解析において目的成分 (脂質) 以外の成分がもう一つ追加されたことと数学的に同等となります。そのような他成分の変動分を多変量解析は補正することができます。そこで, この場合, 厚みによる変動分は補正されることになり, 脂質の定量は可能であると考えられます。

積分球に試料を設置した写真を Fig. 5 に, A ~ H の全試料の測定結果を Fig. 6 に表示します。測定条件は Table 2 と同じです。試料を積分球に設置し直して, 2 回ずつ測定しています。

Fig. 6 の拡大図を Fig. 7 に示し, 脂質の吸収位置 (1210 nm 付近) を丸で囲みました。ここでも脂質量が多い試料ほど, 吸収ピークが大きくなっていることがわかります。各試料の脂質量に関しては Table 1 を参照ください。

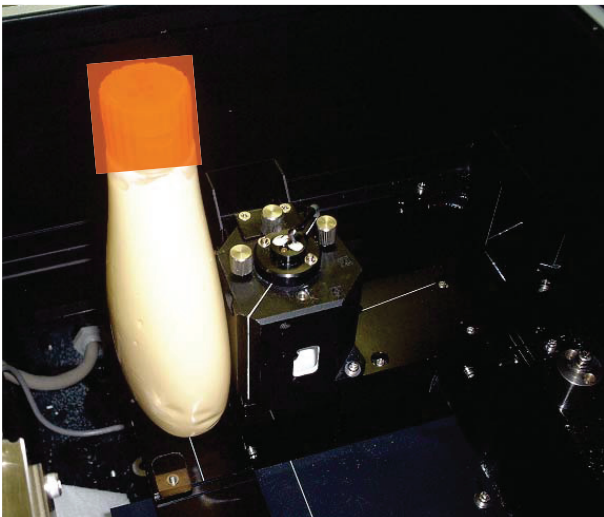


Fig. 5 試料を積分球に設置した状況  
Sample Set in an Integrating Sphere

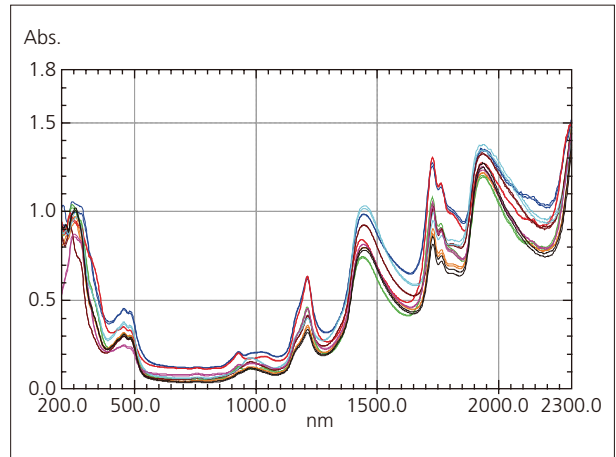


Fig. 6 測定スペクトル  
Total Luminous Measurement Spectra  
赤:A, 緑:B, 青:C, 紫:D, 黒:E, オレンジ:F, 茶:G, 水色:H  
Red : A, Green : B, Blue : C, Purple : D, Black : E, Orange : F, Brown : G, Light Blue : H

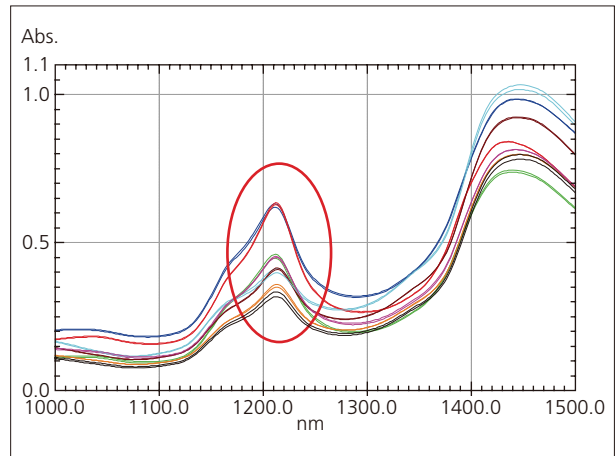


Fig. 7 Fig. 6 の拡大図  
Expanded Spectra in Fig. 6  
赤:A, 緑:B, 青:C, 紫:D, 黒:E, オレンジ:F, 茶:G, 水色:H  
Red : A, Green : B, Blue : C, Purple : D, Black : E, Orange : F, Brown : G, Light Blue : H

## ■マヨネーズ容器ごと“そのまま測定”の定量結果

### Results of Quantitative Analysis for Measurement of Mayonnaise with a Mayonnaise - Container

スクリュウ管瓶の場合と同様に、脂質の定量を行いました。検証用試料に対する各検量モデルの予測結果を Table 4 に示します。重回帰法, PLS 法とも良好な結果であると思われます。

注記：重回帰法では 1180 nm, 1210 nm, 1240 nm, 1300 nm の 4 波長データを使用して計算しました。PLS 法では 1100 nm ~ 1300 nm 間の全データに対し中心平均化処理を行い、計算しました。

Table 4 マヨネーズ容器ごと“そのまま測定”における検証用試料に対する各検量モデルの予測結果  
Prediction Results of Fat calculated by Each Calibration Model for Validation Samples Measured with a Mayonnaise - Container

試料	包装紙に表示された脂質量 (g/15 g)	重回帰法による予測結果	PLS法による予測結果
B (1回目)	11.2	11.10	11.28
B (2回目)	11.2	10.96	11.25
D (1回目)	8.6	8.02	7.98
D (2回目)	8.6	8.17	8.18
F (1回目)	5.1	4.86	4.76
F (2回目)	5.1	4.95	4.83
RMSEP		0.334	0.355

## ■まとめ

### Conclusion

スクリュウ管瓶を用いた方法でマヨネーズの測定を行いました。さらに“マヨネーズ容器そのまま”での測定を行いました。

測定データに多変量解析の重回帰法, PLS 法を適用してマヨネーズの脂質の定量を行い、その定量精度を比較しました。二つの測定方法に対し、重回帰法, PLS 法とも良好な定量結果を示しました。

粘性の高いクリーム状の試料は、従来ガラス基板等に塗布する形で透過測定が行われてきましたが、塗りムラ等が発生し一般に測定が困難でした。本手法を用いることで簡便に良好な精度で測定できることがわかりました。

今回の結果は、マヨネーズ等のクリーム状の試料の定量分析に本手法が有効であることを示唆していると考えられます。

- 1) The Unscrambler は CAMO 社の商標または登録商標です。
- 2) Excel は Microsoft 社の商標または登録商標です。