

Solutions for Innovation

Foodnote

化学分析装置編

GC-Sniffing/MS / GC-HRTOFMS / MALDI-TOFMS / DART-TOFMS
Full Automatic Amino Acid Analyzer / NMR / ESR / XRF

形態観察・イメージング装置編

TEM / SEM / Raman Microscope

総合評価・解析事例集



Foodnote

はじめに

食品分野においては、栄養成分、味や香り、食感、抗酸化機能などについて高精度で客観的な評価・解析技術が求められるようになってきました。日本電子では、食品が持つ一次・二次・三次各機能に関わる各種評価はもちろん、「食の安心・安全」をサポートする分析ツールを数多く取り揃え、この分野に携わるユーザーの皆様幅広くお役立ていただいております。

本 Food note は、これから各分析装置の導入を検討される研究者・技術者の方々へ個々の装置の特徴と実際の分析事例を紹介し、さらに複数の装置による総合的な評価・解析ソリューションを提案するものです。

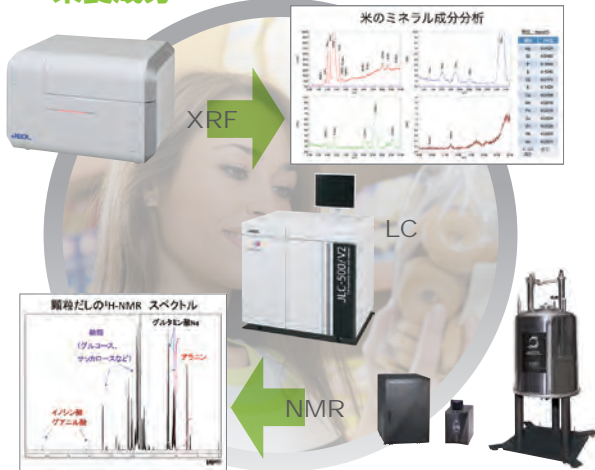
INDEX

はじめに		P01
分析内容別に日本電子がお勧めする装置のラインナップ		P02
<hr/>		
1. 化学分析装置編	1-1. ガスクロマトグラフ - スニッフィング質量分析計 (GC-Sniffing/MS)	P03
	1-2. ガスクロマトグラフ - 高分解能飛行時間質量分析計 (GC-HRTOFMS)	P04
	1-3. マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計 (MALDI-TOFMS)	P05
	1-4. DART- 飛行時間質量分析計 (DART-TOFMS)	P06
	1-5. 全自動アミノ酸分析機 (Full Automatic Amino Acid Analyzer)	P07
	1-6. 核磁気共鳴装置 (NMR)	P09
	1-7. 電子スピン共鳴装置 (ESR)	P11
	1-8. 蛍光 X 線分析装置 (XRF)	P12
<hr/>		
2. 形態観察・イメージング装置編	2-1. 透過電子顕微鏡 (TEM)	P13
	2-2. 走査電子顕微鏡 (SEM)	P15
	2-3. 顕微ラマン分光装置 (Raman Microscope)	P22
<hr/>		
3. 総合的な評価・解析事例集	3-1. だし編 (XRF, 全自動アミノ酸分析機, NMR, GC-MS 使用)	P23
	3-2. チーズ編 (SEM, 全自動アミノ酸分析機, GC-MS, NMR 使用)	P27
	3-3. ポテトスナック編 (全自動アミノ酸分析機, Raman, ESR, GC-MS 使用)	P31



分析内容別に日本電子がお勧めする装置のラインナップ

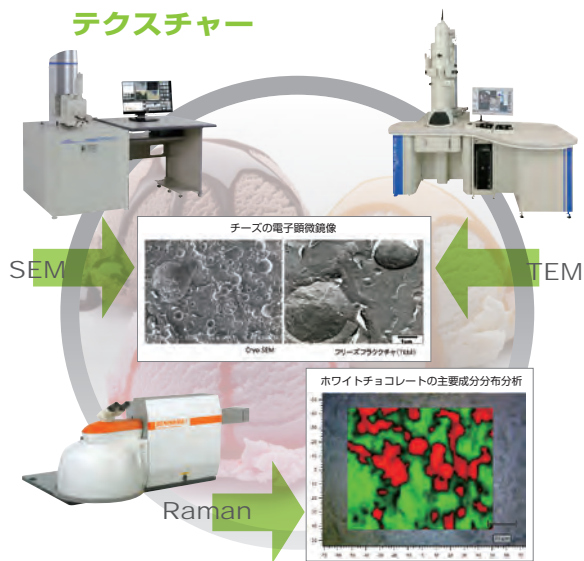
栄養成分



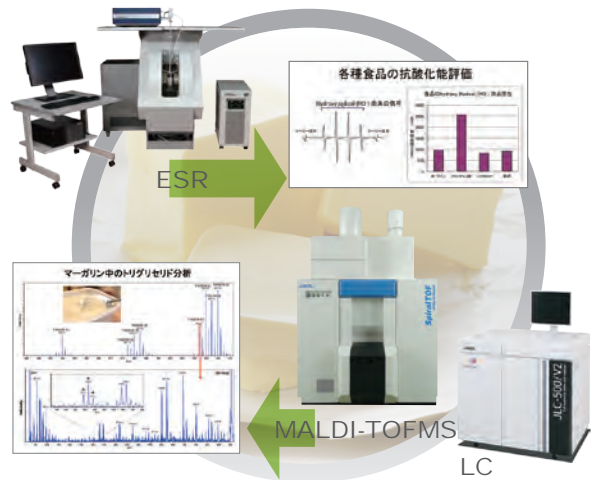
味・におい



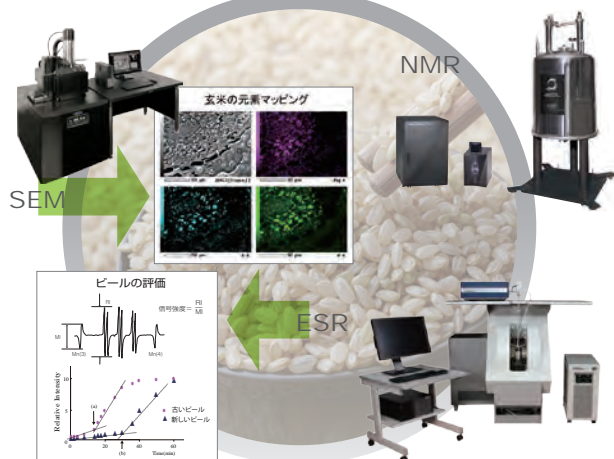
テクスチャー



機能性



品質管理



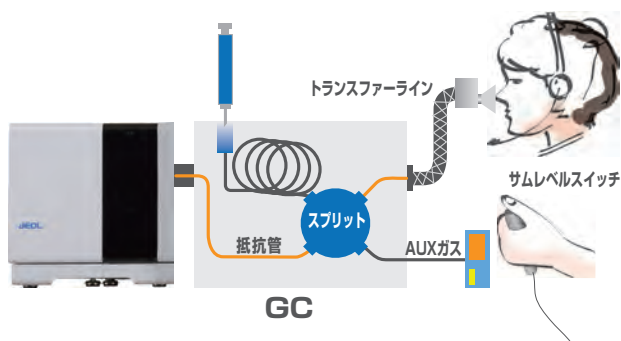
パッケージ



1-1 GC-スニффイング / MS

GC-スニッフイング / MS は、GC で分離された成分を検出する手法として、官能分析の一手法であるスニッフイング(におい嗅ぎ)と分析化学手法である MS (質量分析) を組み合わせた分析装置です。「におい」という感覚的な指標と、その背後にある化学物質を同時に分析することにより、その「におい」の元となっている化学物質をそのマススペクトルからライブラリー検索により推定することができます。また、MS は四重極型質量分析計を用いており、環境分析、包装材料などの材料分析などの様々なアプリケーションにも対応しています。

誰でも簡単ににおい分析が可能！



四重極型質量分析計 JMS-Q1500GC
スニッフイング GC/MS システム

特徴

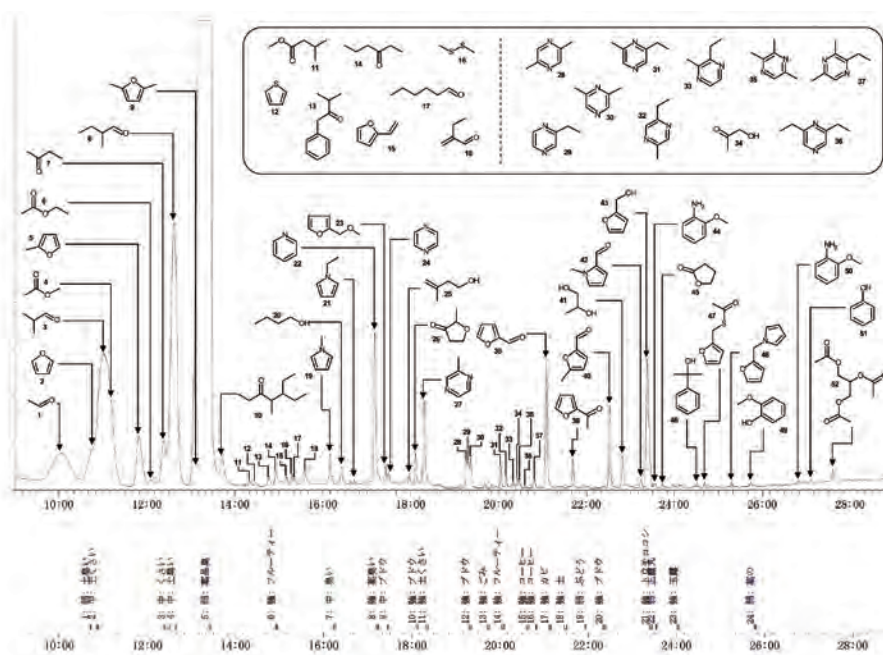
- ・ MS は高感度分析が可能であるため、スニッフイングへの分岐比率を大きくすることが可能です。
- ・ 分岐比率は計算ソフトで簡単に計算できます。
- ・ MS でのピーク出現を知らせる「お知らせ機能」により、スニッフイングするタイミングをサポートします。
- ・ トラップ-ヘッドスペースオートサンプラ "S-Trap" を用いることで、前処理なく固体・液体試料中の揮発性成分を高感度に測定可能です。

分析例

コーヒー飲料の香気成分分析

高感度測定を可能とするトラップ機能を有するヘッドスペースオートサンプラ "S-Trap" と組み合わせた HS-GC-MS 測定により、多くのにおい化合物を含む揮発性成分を検出することが可能です。同時にスニッフイング測定を行うことで官能評価と組み

合わせることができ、商品開発の為にフレーバー分析や商品クリーム等のオフフレーバー (異臭) 測定に役立てることが可能です。HS-GC-スニッフイング / MS 測定例として、市販缶入りコーヒー飲料に含まれる微量香気成分の測定結果を以下に示します。



1-2 ガスクロマトグラフ - 高分解能飛行時間型質量分析計 (GC-HRTOFMS)

ガスクロマトグラフ - 高分解能飛行時間型質量分析計 (GC-HRTOFMS) は、GC で成分分離された物質に関して、高い質量分解能と質量精度を保持しながら、高感度・高速にマススペクトルを取得できます。一般的な電子イオン化 (EI) をはじめ、化学イオン化 (CI)、電界イオン化 (FI) などのイオン化法を選択でき、揮発性物質に対する幅広い分析を可能とします。



ガスクロマトグラフ - 高分解能飛行時間型質量分析計
JMS-T100GCV 4G "AccuTOF GCv 4G"

未知成分の同定などのハイエンドなリサーチ分析をルーチンに行うことが可能！

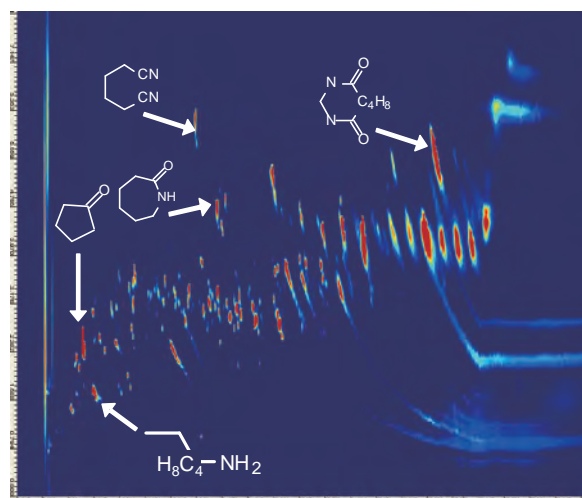
特 徴

- ・ルーチンに精密質量測定が可能であり、未知成分の構造解析に威力を発揮します。
- ・高い質量分解能により、選択性の高い定量分析にも対応します。
- ・GC 測定だけでなく、直接導入による測定も可能です。
- ・いろいろなイオン化法 (EI, CI, FI, FD) が選択可能なため、幅広い物質に対する分析に対応できます。
- ・包括的二次元 GC (GC x GC) 法と組み合わせることにより、一般的な GC/MS 分析では成分分離が不十分な試料についても、より詳細な分析が可能です。

分析例

熱分解 GC x GC-HRTOFMS による高分子材料分析

高分子材料の分析、特に熱分解装置と GC/MS を組み合わせた測定では、熱分解により非常に多くの化学成分が生成されることがあります。その場合、一般的な (一次元の) GC 分離では分離が不十分なことが多く、熱分解による高分子材料の構造情報を十分に得られないことがあります。熱分解法を GC x GC-HRTOFMS と組み合わせることにより、GC x GC による高い分離能と HRTOFMS による高い質量分解能による詳細な高分子材料分析が行えます。また、ハードイオン化法である EI 法に加え、ソフトイオン化法である FI 法を用いることにより未知成分の分子量確認も可能となり、より正確な分析が可能となります。



熱分解 GC x GC-HRTOFMS を用いた 6,6-ナイロンの分析結果

1-3 マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析計 (MALDI-TOFMS)

マトリックス支援レーザー脱離イオン化 - 飛行時間型質量分析計 (MALDI-TOFMS) は、アミノ酸などの低分子量化合物から合成ポリマーやたんぱく質などの高分子量化合物までの幅広い物質の分析に対応できます。また、高いプリカーサーイオン選択性と高エネルギー衝突解離 (HE-CID) による MS/MS 測定を行うことにより得られる MS/MS スペクトルから、測定対象化合物のより詳細な構造情報、特に炭素 - 炭素の二重結合の位置情報などを得ることができます。また、レーザー照射位置を連続的に移動させて一連のマスペクトルを取得することにより、マスペクトルを用いたイメージ (MS イメージング) を作成することが可能となり、試料中の目的化合物の分布状態を視覚的にとらえることができます。



MALDI-TOFMS
JMS-S3000
"SpiralTOF"

低分子量化合物から高分子量化合物までの幅広い物質の分析に対応！

特徴

- ・ SpiralTOF 技術の採用により、高い質量分解能による質量分離が可能です。
- ・ アミノ酸などの低分子に対する測定であっても、高い質量精度で検出できます。
- ・ HE-CID による単一イオンの MS/MS により、詳細な構造情報が得られます。
- ・ イメージングにより、目的成分の分布を視覚的に表示できます。

分析例

マーガリン中の油脂成分分析

オリーブ油などの食用油やマーガリンなどに含まれる油脂成分 (トリアシルグリセロール: TAG) は、1分子のグリセロールと3分子の脂肪酸がエステル結合した構造を有し、それぞれの脂肪酸はその炭素数や二重結合の数、位置が異なっており、TAG を個々に特定し、その構造を明らかにすることは、これまで非常に困難とされてきました。

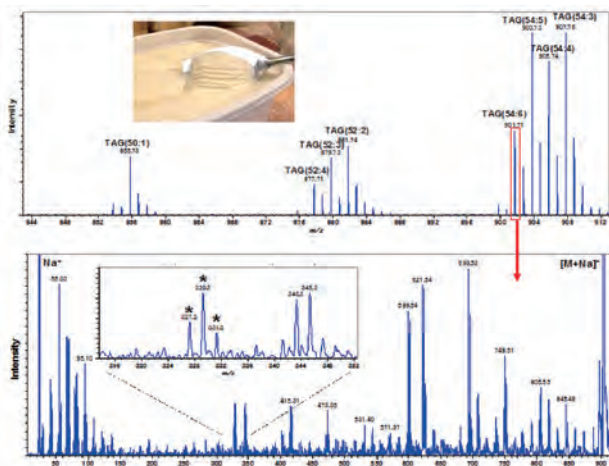


図1. 市販マーガリンのマスペクトル
上段: TAG 質量領域の拡大マスペクトル、
下段: TAG(54:6) (m/z 901.71) のプロダクトイオンスペクトラム

MALDI-TOFMS JMS-S3000 "SpiralTOF" により市販マーガリンを分析した結果を左図に示します。最上段に示したマスペクトルには TAG に相当する複数のピークが検出されており、これらのピークの精密質量から、TAG を構成する3つの脂肪酸の総炭素数と二重結合の総数が確認でき、さらに各々のピークに関する HE-CID による MS/MS 測定の結果から (図1下段に TAG(54:6) の例を示した)、各脂肪酸の元素組成と二重結合の位置、及びそれぞれの脂肪酸の結合位置の特定が可能となります。MALDI-TOFMS JMS-S3000 "SpiralTOF" は、高質量分解能、高プリカーサイオン選択性、及び HE-CID という特徴を備えているため、非常に簡単なサンプル調整のみで分析が行えることから、マーガリンを初めとする食用油中の TAG の構造解析に対して有用なツールとなると言えます。

m/z	アシル炭素数と二重結合の数	各脂肪酸の組成		
855.7	50 : 1	(16:0, 16:0, 18:1)		
877.7	52 : 4	(16:0, 18:2, 18:2)	(16:0, 18:3, 18:1)	
879.7	52 : 3	(16:0, 18:1, 18:2)	(16:0, 18:2, 18:1)	
881.7	52 : 2	(16:0, 18:1, 18:1)		
901.7	54 : 6	(18:2, 18:1, 18:3)	(18:1, 18:2, 18:3)	(18:2, 18:2, 18:2)
903.7	54 : 5	(18:1, 18:2, 18:2)	(18:1, 18:3, 18:1)	
905.7	54 : 4	(18:1, 18:1, 18:2)	(18:1, 18:2, 18:1)	
907.7	54 : 3	(18:1, 18:1, 18:1)		

表1. 市販マーガリンから検出された TAG の m/z 値と各脂肪酸の組成

1-4 DART- 飛行時間質量分析計 (DART-TOFMS)

DART (Direct Analysis in Real Time) は大気圧下、非接触でイオン化可能なアンビエントイオン化法です。DART イオン源を搭載した質量分析計を用いることにより、気体、液体、固体、固体表面などあらゆる形態のサンプル中に含まれる揮発性成分分析を、前処理なしに検出、質量分析することができます。また、飛行時間型質量分析計と組み合わせることにより、検出成分の精密質量による組成推定あるいは同定が可能です。



液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計
JMS-T100LP "AccuTOF LC-plus"+ DART

前処理なしで、簡便に分析可能！

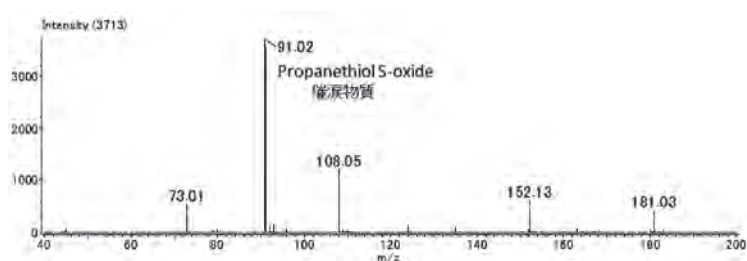
特徴

- ・ サンプル導入部分が大気に開放されているため、さまざまな形態の試料を瞬時に分析可能です。
- ・ 前処理は不要です。
- ・ 非接触な試料導入ですので、高濃度試料でも直接測定できます。
- ・ 分析時間が短いため、ハイスループットです。
- ・ 非極性化合物から極性化合物まで、広範囲な物質測定が可能です。

分析例 タマネギから放出される催涙物質の検出

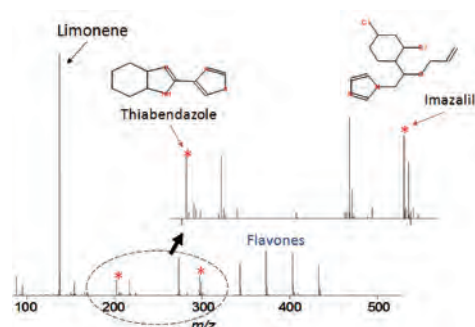
「タマネギをみじん切りすると涙がでる」ことは広く知られていますが、これはタマネギに含まれている催涙物質がみじん切りによりタマネギ内部から揮発し、人間の目に刺激を与えることにより引き起こされます。しかしながら、その催涙性は比較的不安定な化合物であり、質量分析計を用いた従来の検出手法では分析

が困難でした。前処理不要のイオン化法である DART を搭載した JMS-T100LP を用いて、切ったばかりのタマネギ片をすぐに DART で測定することにより催涙物質である Propanethiol S-oxide を容易に検出することができました。



分析例 オレンジ表面に付着した防かび剤の検出

DART は物質表面に付着した有機化合物を前処理なしで測定可能なため、果物などの表面に残留している農薬成分を簡単・簡便に検出することができます。



1-5 全自動アミノ酸分析機 (Full Automatic Amino Acid Analyzer)

全自動アミノ酸分析機 (JLC-500/V2) は、ポストラベルニンヒドリン法のアミノ酸分析専用機です。陽イオン交換樹脂にて分離されたアミノ酸をニンヒドリン試薬で誘導体化後、可視光検出器で検出します。機能性食品の開発や品質管理、グルタミン酸をはじめとした呈味成分の評価、食品中のアミノ酸スコアの算出、飼料の配合比率の決定など、様々な場面で活躍しています。



全自動アミノ酸分析機 JLC-500/V2

アミノ酸分析専用機ならではの優れた定量性で、製品開発・品質管理をサポートします！

特徴

- ・ 41 種以上のアミノ酸類を同時に分析可能
- ・ アミノ酸分析に特化したシステムを構築したことで、非常に優れた定量性、再現性、耐久性を実現
- ・ 試薬類が全てキット化され、面倒な調製作業が不要
- ・ 直感的に使える専用ソフトを搭載し、どなたでも分析可能
- ・ 各種分析メソッドの作成から前処理法のご相談まで、装置導入後のユーザーサポートが充実

分析例

飼料中のアミノ酸バランス評価

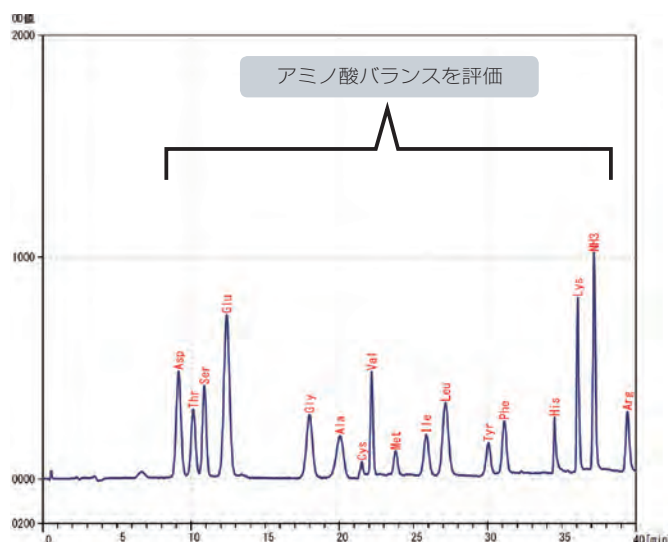
飼料中のアミノ酸組成を分析し、そのバランスを整えることで、ふん尿中の総窒素量が低減されます。公定規格を満たした飼料は「環境負荷低減型飼料」として認証されます。

全自動アミノ酸分析機は「環境負荷低減型飼料」の開発や品質管理に役立ちます。

なお、分析の際は、あらかじめ前処理（たんぱく質の加水分解）を行う必要があります。

【前処理手順】

養豚用飼料
↓
6N 塩酸加水分解
(110℃, 24H)
↓
中和
↓
ろ過
↓
希釈
↓
分析

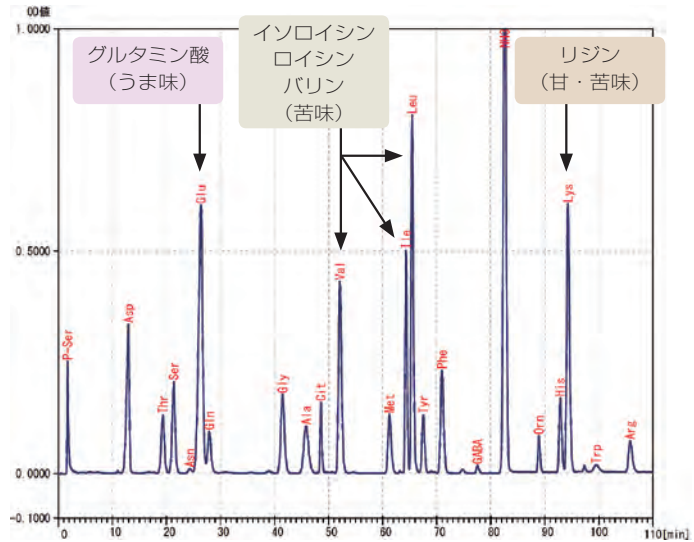
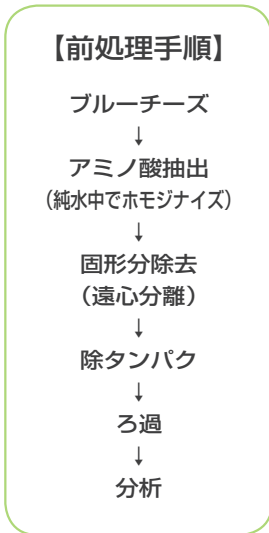


養豚用飼料のクロマトグラム

分析例 ブルーチーズの呈味成分評価

チーズの味は、発酵によって生成した各種アミノ酸によって特徴付けられていることが知られています。ブルーチーズを分析したところ、味を特徴付けているアミノ酸は、

Glu, Val, Leu, Lys 等であることがわかりました。アミノ酸と味との関係の評価は、つくりたい味的设计等に 응용できます。

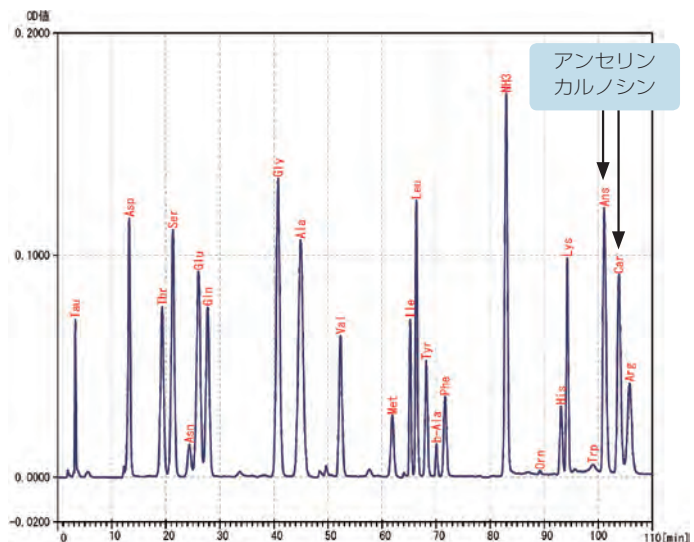
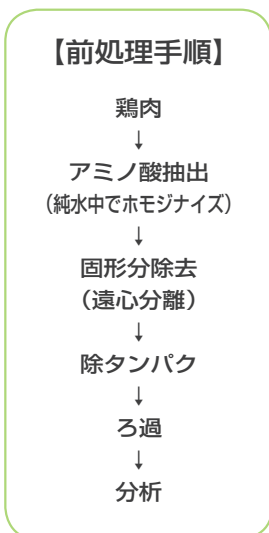


ブルーチーズのクロマトグラム

分析例 鶏肉の抗酸化成分評価

鶏肉には、アンセリンやカルノシン等、抗酸化作用を持つ成分が豊富に含有されています。

飼育条件等とアミノ酸（ジペプチド）との関係の評価することで、より付加価値の高い食品の開発に役立ちます。



鶏肉のクロマトグラム

1-6 核磁気共鳴装置 (NMR)

NMRは、物質中の特定の元素に注目し、その周りの構造や環境を調べることができる手法です。試料を液体や固体など見たい状態で測定できます。また、原子核を直接観測するため、分子を構成する原子の数をスペクトルから読み取ることができます。定量の際に検量線は必要ありません。対象物質によらず、精確な定量が可能です。



NMR 装置 JNM-ECZ400S

測定対象物質そのものの標準品を必要としない、精確な定量が可能！

特徴

- ・液体でも固体でも、見たい状態で測定可能
- ・複雑な前処理の必要なし
- ・対象物質そのものの標準品を必要としない、精確な定量が可能
- ・定量に検量線は必要なし
- ・食品のような複数成分の混合物を、効率良くスクリーニング可能
- ・多変量解析を組み合わせることで、個々のスペクトルの解析が不要

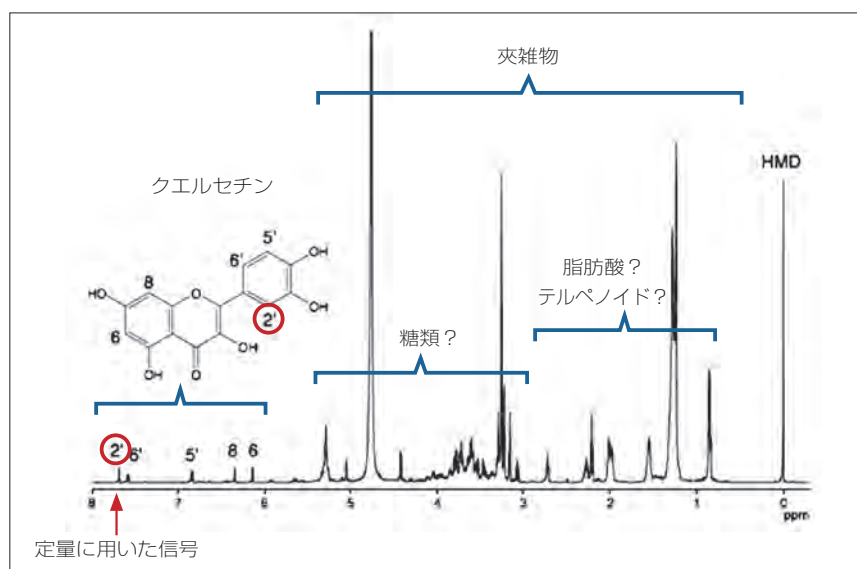
分析例

韃靼そば中のクエルセチン定量

韃靼そばには主成分として機能性物質ルチンが多く含まれますが、市販の韃靼そば乾麺にはルチン分解酵素が存在するため、分解物としてのクエルセチンが主成分として検出されます。クエルセチンもルチン同様、代表的なフラボノイドの一種です。韃靼そば抽出液を定量 NMR (qNMR) 法で分析し、韃靼そば中のクエルセチンの

純度を基準物質 (HMD: ヘキサメチルジシラン) を使って求めると、 1.58 ± 0.14 mg/g でした。

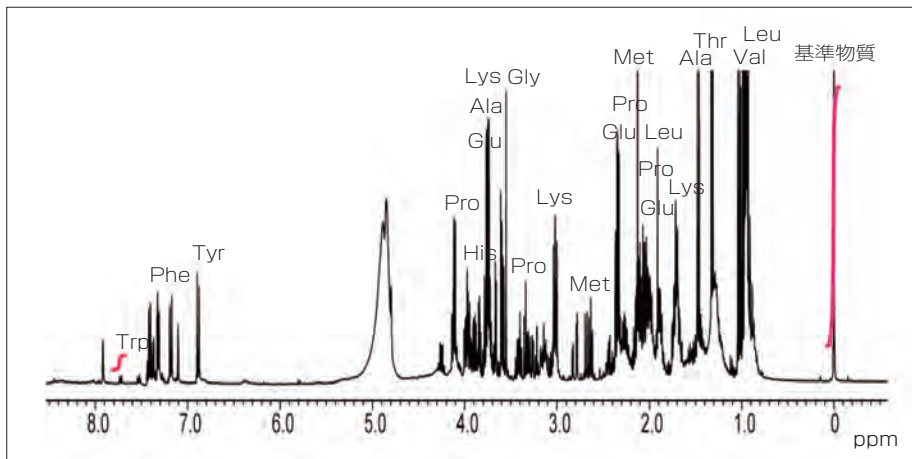
NMRは、定量用標準品が手に入りにくい天然由来成分の精確な定量に力を発揮します。

韃靼そば乾麺のメタノール抽出液の¹H-NMR スペクトル

分析例 ブルーチーズの味覚成分スクリーニング

ブルーチーズを水で抽出した試料を測定した結果、アミノ酸由来の信号が主に確認できました。また、トリプトファン (Trp) 由来の信号を用いて定量分析をした結果、基準物質との積分比から、2.77 mM であることもわかりました。

ブルーチーズ水溶液の測定結果から、大まかにアミノ酸が主成分であることがわかります。測定時間は 10 分程度であり、試料の調製にもほとんど時間を要しません。チーズの水溶成分について、スクリーニング的な観点から情報を得るのに、NMR は有効な分析法であるといえます。



ブルーチーズの水抽出液の ¹H-NMR スペクトル

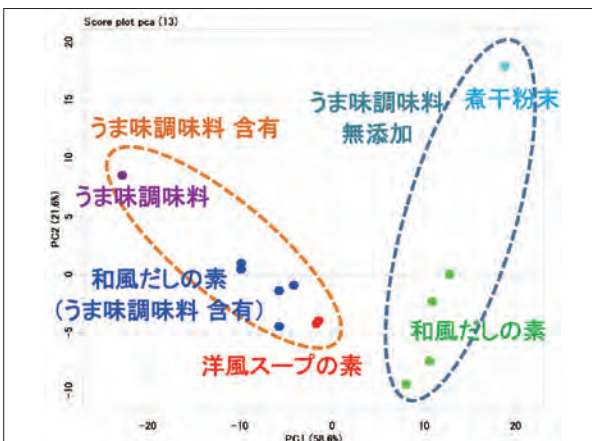
分析例 だしの分類

種々のだしを測定し、全データを一括処理して多変量解析しました。多変量解析は、統計的手法の一種です。主成分分析の結果 (左図) をみると、だしの種類毎に 5 つのグループに分かれています。さらに、原材料にうま味調味料を含むか含まないかで、大きく 2 つのグループに分かれました。

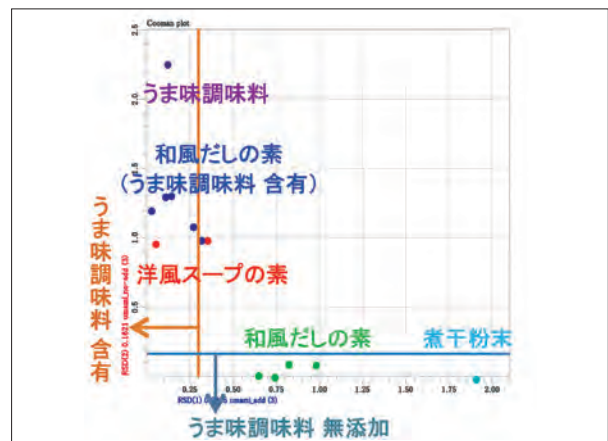
主成分分析の結果を基にモデルを作り、未知の検体のデータを分類することができます (SIMCA 法)。右図では、オレンジ色の線から左はうま味調味料含有グループ、青い線から下はうま味調味

料無添加のグループを表しています。未知検体のデータ点をここにプロットし、2 つの線からの距離を見ることで、どちらのグループに分類されるのか、それともどちらにも属さないのか、ということがわかります。

NMR データの多変量解析を用いると、試料調製に手間がかからず、多検体の測定データを一括処理、スペクトルの解析なしに検体の分類ができます。この方法は、食品のような混合物の効率の良い一次スクリーニングに適しており、迅速な品質管理に力を発揮します。



だしの ¹H-NMR データを主成分分析によりグループ分け



だしの ¹H-NMR データを SIMCA 法により分類

1-7 電子スピン共鳴装置 (ESR)

ESR は試料中のラジカルを選択的に検出する装置です。ラジカルとは、分子を構成する結合に通常2個含まれる電子が1個しか存在しない状態で、不安定なため反応性が高いという性質を持っています。

そのために、食品中にラジカルが発生すると品質の劣化が引き起こされます。ESR はこうしたラジカルを測定することができます。また、このことを利用して、食品の抗酸化性を評価することが可能です。

ESR 装置は、マイクロ波発振機と一对の電磁石および分光計で構成されています。試料は専用のセルに入れて、電磁石の間の試料設定部にセットします。一定の周波数のマイクロ波を照射しながら、磁場を掃引してスペクトルを得ます。



ESR 装置 JES-X320

ラジカルを選択的に検出するため前処理が簡単!

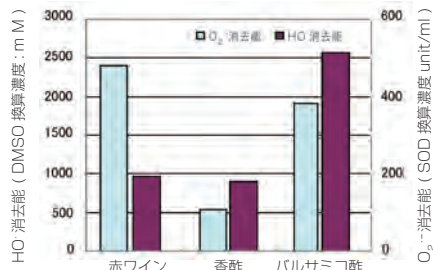
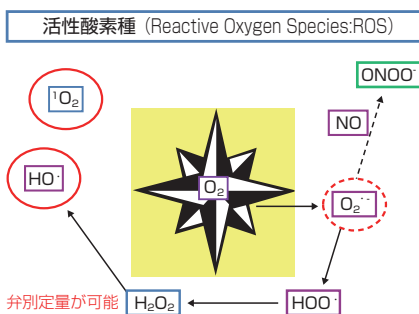
特徴

- ・試料中のラジカルのみを選択的に検出
- ・高感度
- ・スペクトルパターンと g 値によりラジカル種を同定
- ・非破壊分析
- ・試料の形体を選ばない

分析例

食品の抗酸化能評価 (活性酸素除去能)

左図のスーパーオキシド ($O_2^{\cdot-}$)、ヒドロキシルラジカル (HO^{\cdot})、一重項酸素 (1O_2) は生体内で生成し、多くの疾病の原因になると考えられています。これらの活性酸素は ESR 測定できるため、それぞれの活性酸素に対する抗酸化能を個別に評価することが可能です。



試料により抗酸化能を示す ROS が異なる
同種の食品でも、原料や製造方法により抗酸化能が異なる

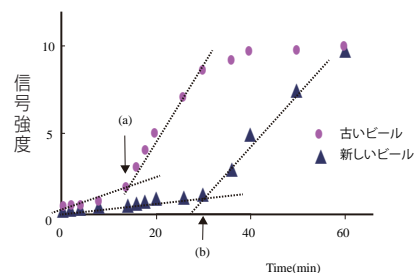
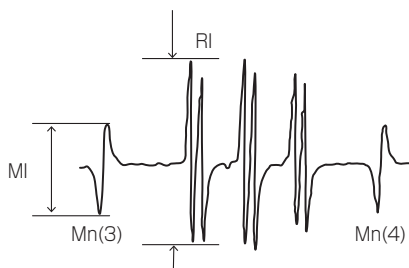
分析例

ビールの香味判定

ビールのフレッシュな香味は、内因性の活性酸素により経時的に失われると考えられています。60℃での劣化促進試験の際に、新鮮なビールは抗酸化成分を多量に含むため、ラジカル生成の抑制期間が長いですが、古いビールは早期にラジカルを生成します。この傾向は官能試験の結果ともよく相関することから、ESR でビールからのラジカル生成期間を評価することにより、保管期間の予測が可能です。

$$\text{信号強度} = \frac{RI}{MI} \quad \begin{array}{l} RI: \text{ラジカル強度} \\ MI: \text{Mn マーカー強度} \end{array}$$

ラジカル強度を、装置付属の Mn マーカーで規格化した値で評価します



1-8 蛍光 X 線分析装置 (XRF)

蛍光 X 線分析装置は試料に X 線を照射し試料から放出される X 線（蛍光 X 線）を観測することで試料に含まれる元素と含有量を測定することができる装置です。原子吸光分光法（AAS）や誘導プラズマ発光分析（ICP-OES）では試料の溶液化などの前処理が必要になりますが、蛍光 X 線分析では試料をそのまま非破壊で測定できることから、固体、粉末、液体の測定が行える特長があります。

食品分野では、原料や製品に含まれる各種栄養成分の中のミネラル成分の測定を行うことができます。多量ミネラル成分（Ca, P, Mg, K, S, Na, Cl）から微量ミネラル成分（Mn, Cu, Zn, Se, Mo, Co...）の簡易分析に最適です。また、製造過程で混入した異物の分析や、包装材の品質管理にも利用できます。

多量ミネラル成分と微量ミネラル成分の迅速分析が得意！



エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置 JSX-1000S "ElementEye"

特徴

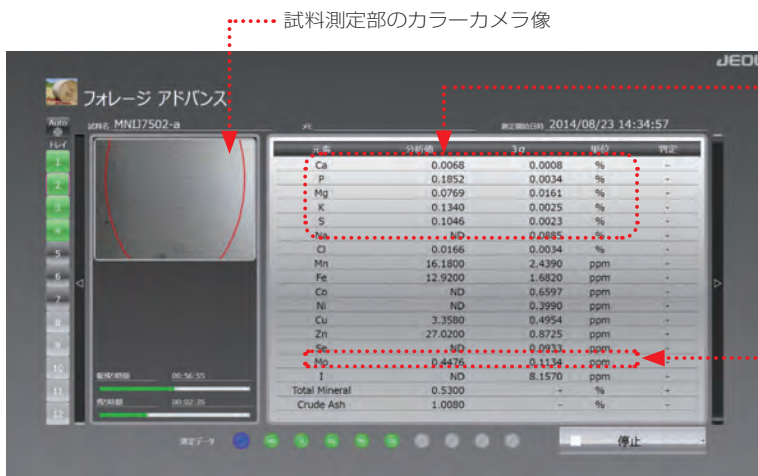
- ・ Na から U までの元素の同時分析が可能
- ・ 固体、粉末、液体の測定が可能
- ・ 非破壊分析（溶液化せずそのまま測定）
- ・ ダイナミックレンジが広い
（サブ ppm ～ 100% までの定量分析が可能）
- ・ スタンダードレスで定量分析が可能
（標準試料の準備や検量線の作成が不要）
- ・ 迅速分析（試料調製から結果取得まで数分）

分析例

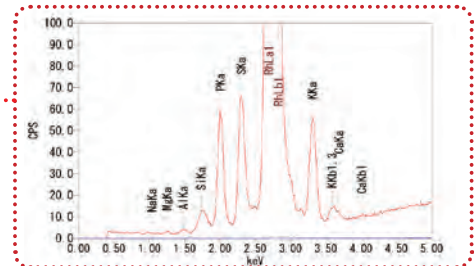
白米のミネラル成分分析

牧草のミネラル成分スクリーニング用に開発したフォレンジソリューションアプリを使用し、白米のミネラル成分の測定を行った分析例です。白米に含まれる多量ミネラル7成分と微量ミネラル9成分の測定がワンクリックで実行でき、僅か数分で結果が表

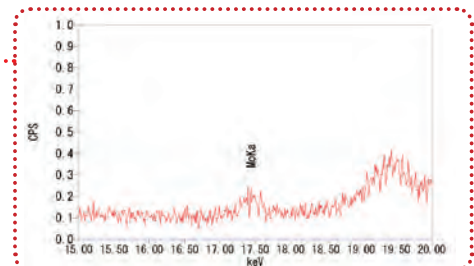
示されます。また、ミネラル成分以外に灰分の推定も可能になっています。各種食材のミネラル成分を迅速に測定できることから、試作食品の評価や食品開発時のミネラル成分配合設計に利用できます。



多量ミネラル成分



微量ミネラル成分：Mo



※ ソリューションアプリとは予め登録されたレシピに従い目的の測定を自動実行するアプリケーションです。

2-1 透過電子顕微鏡 (TEM)

レプリカ法 (TEM)

レプリカ法にはフリーズフラクチャ法とフリーズエッチング法があります。前者は凍結（物理固定）した試料を凍結切断し切断面にレプリカ膜を作製、その後に試料を溶解してレプリカ膜を抽出し TEM 観察する方法です。後者は凍結（物理固定）した試料を凍結切断し、氷を昇華させた後に同様の手順でレプリカ膜を作製、その後に試料を溶解してレプリカ膜を抽出し TEM 観察する方法です。



図 1 JEM-1400Plus の外観と仕様

幅広い視野を SEM 観察した後にさらに微細部分の情報を得るには TEM 観察が有効です。レプリカ法もその一つの手段です。高いコントラストが得られる JEM-1400Plus はこのようなソフトマテリアル観察に最適な TEM です。

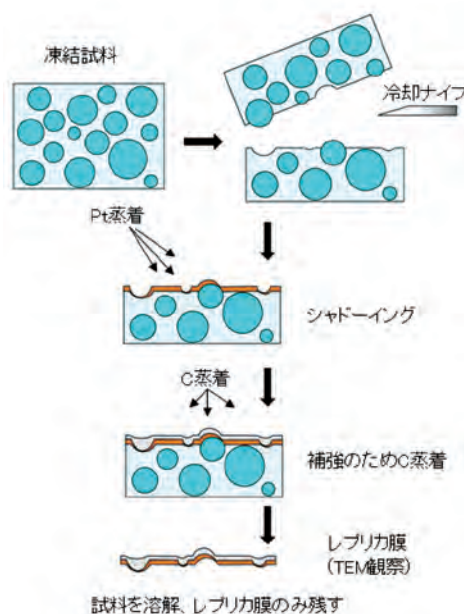


図 2 フリーズフラクチャ法の手順

観察例 プロセスチーズへの応用

レプリカ膜は、断面の凹凸を反映するため、SEM 像のような立体構造を観察することができます。その解像度は SEM 像よりも高く、カゼイン蛋白などのより微細な構造を観察することができます。また、レプリカ法では作製された試料の保存が可能で繰り返し観察することができます。



カゼイン
脂肪球

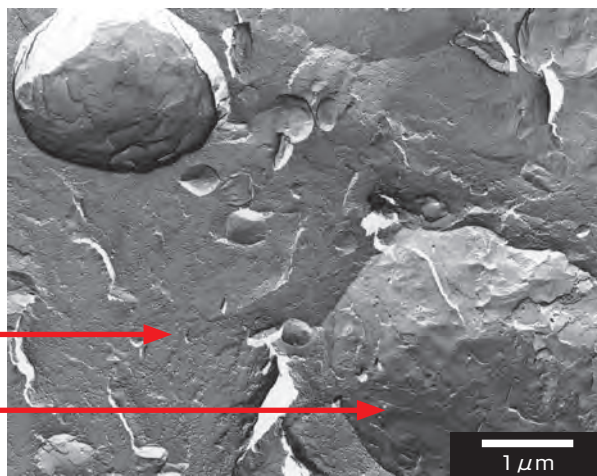


図 3 プロセスチーズのレプリカ膜の TEM 像

観察例 アイスクリームへの応用

脂肪球表面の微細な構造や氷の観察ができます。



脂肪球
氷

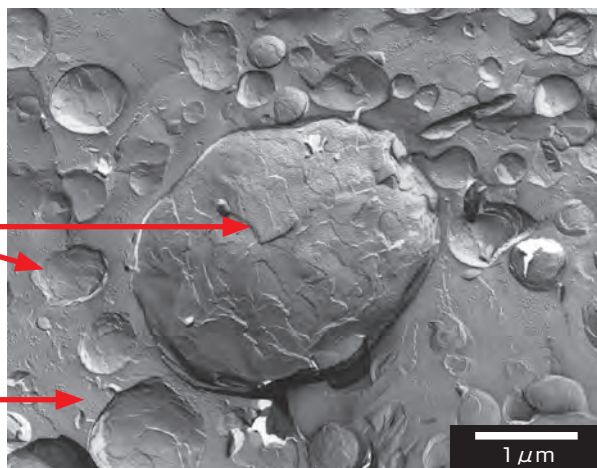


図 4 アイスクリームのレプリカ膜の TEM 像

観察例 コーヒー用クリームへの応用

瞬間凍結したコーヒー用クリーム中の脂肪球の観察が可能です。瞬間凍結しているため、クリーム中の脂肪球の分散状態をそのまま反映しています。さらに、粒度分布や表面、断面構造をより詳細に観察することができます。

脂肪球

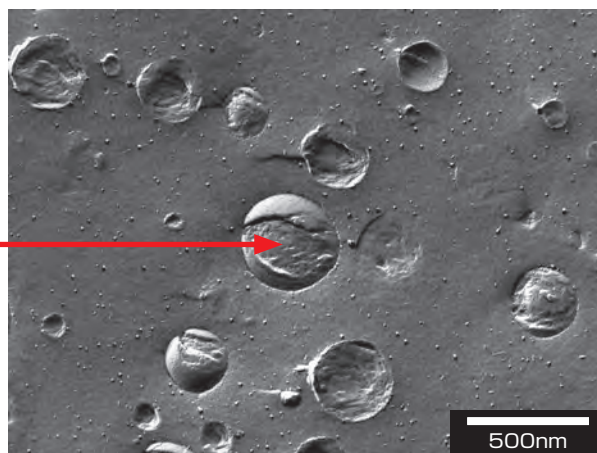


図 5 コーヒー用クリームのレプリカ膜の TEM 像

2-2 走査電子顕微鏡 (SEM)

走査電子顕微鏡は細く絞った電子線で試料の表面を走査し、出てきた信号を同期してモニターに表示することで観察を行う表面観察装置です。エネルギー分散形 X 線分光器 (EDS) を装着すると、画像に対応した元素分析も行うこともできます。

食品関連分野では、パッケージング材料の形状観察や食品形状と食感の関係性解析、食品・パッケージ等への微小な混入異物の元素分析など多くのアプリケーションに対応します。



走査電子顕微鏡 JSM-IT300

形状観察とともに、元素の含有部位を特定することができる！

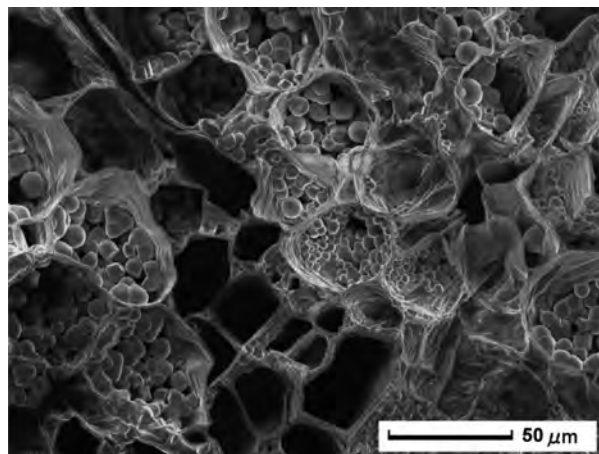
特 徴

- ・ ~数十万倍 (装置によっては数百万倍) までの表面形状観察が可能
- ・ 組成差の観察が可能
- ・ 観察視野全体の元素分析が可能
- ・ 画像上で特定の Point の元素分析が可能
- ・ 元素の分布を形状観察と照らし合わせて確認することができる

観察例

サツマイモ断面観察例

サツマイモ断面の観察例です。
複数個のデンプン粒が固まっている様子が立体的に観察されています。

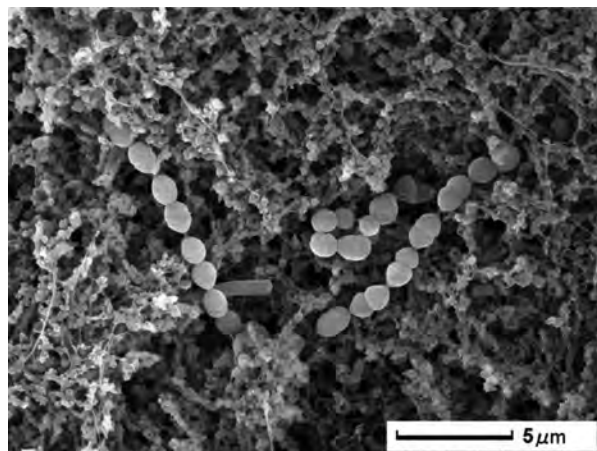


試料：サツマイモ断面
加圧電圧：5 kV
撮影倍率：×500

観察例

ヨーグルト観察例

ヨーグルト観察例です。試料を化学固定をした後、脱水・乾燥・コーティングを行うと、ヨーグルトの形状とともに菌の様子も観察できます。



試料：ヨーグルト
 加圧電圧：15 kV
 撮影倍率：×5000

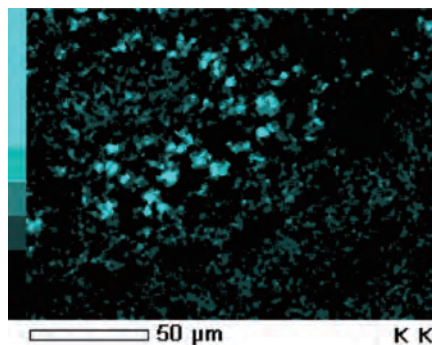
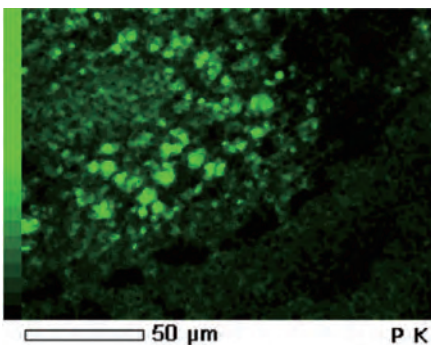
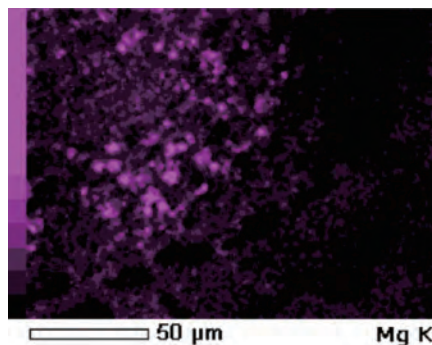
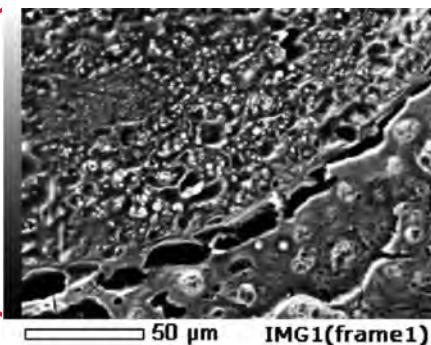
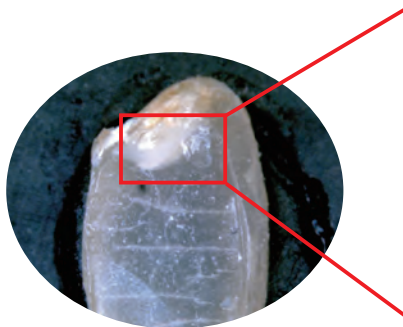
分析例

玄米の主要元素分布分析

玄米断面を元素マッピング測定した事例です。胚芽付近を拡大し、反射電子組成像で観察すると胚芽には他の部位より白い（平均原子番号が大きい）粒子が見られます。この粒子を EDS で分析すると、Mg、P、K 等のミネラル成分が含まれていることが分かります。

さらに、マッピング機能により元素がどの部分に多く含まれるかを視覚的に確認することができます。

この機能を使用すると、有害物質が含まれる食品のどの部分に有害物質が蓄積するか等を確認することができます。

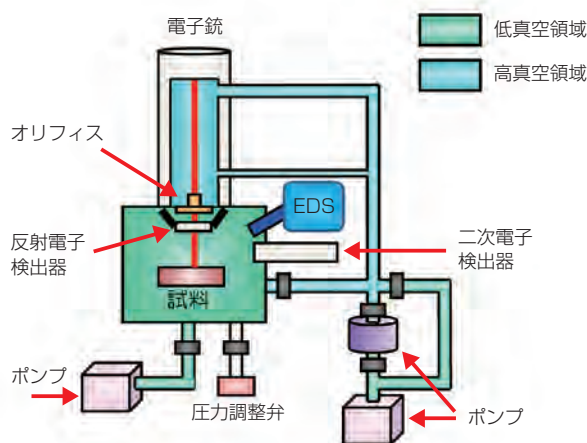


試料：胚芽
 加圧電圧：15 kV
 撮影倍率：×700

低真空モード

SEM は内部を高真空に保つ必要があります。食品のように水・油を含む試料などは、真空中でその形態を保持する事が困難なので、固定、脱水、乾燥、蒸着といった前処理を施して観察することが一般的です。しかし、このような前処理を行わず自然な状態で観察したいという要求により、試料室の圧力を上げて無処理で観察できるように開発されたのが、低真空 SEM です。非導電性試料もチャージアップを軽減しながら観察することが可能です。

低真空 SEM は試料室の真空系を SEM のほかの部分から分離して、圧力を上げることができます。



低真空 SEM の模式図

試料を前処理せずに、そのまま観察することができる！

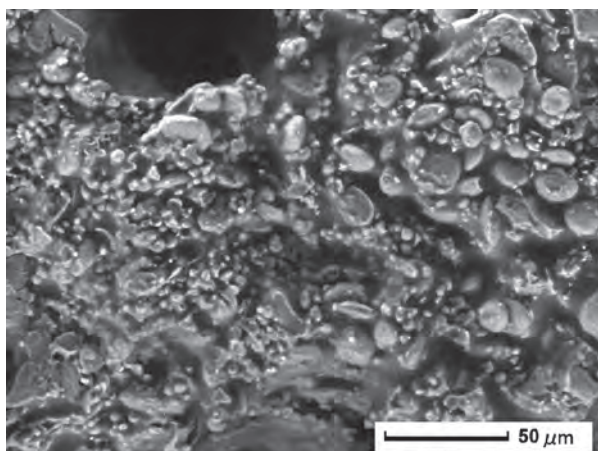
特徴

- ・非導電性試料の無蒸着観察と元素分析
- ・含水、含油試料の観察と元素分析
- ・ガス放出試料の観察と元素分析
- ・非導電性試料の加熱、引っ張り試験における動的観察
- ・文化財や商品検査品など、人工的な処理を加えられないものの観察

観察例

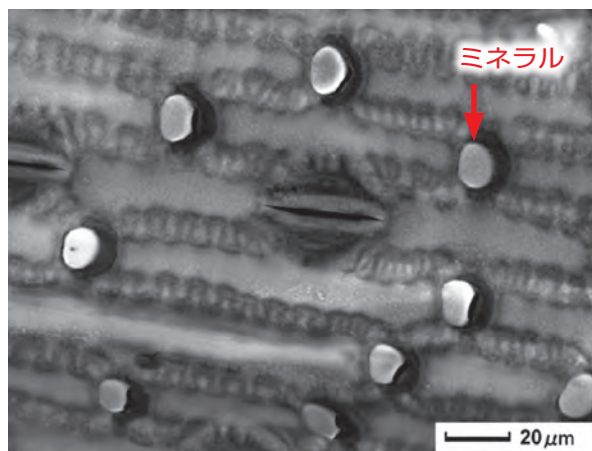
低真空 SEM を使用した食品観察例

チョコレートクッキーをそのまま観察した例です。デンプン粒子と油分の様子が分かります。左上の黒い部分は空隙です。



試料：チョコレートクッキー
加圧電圧：15 kV
撮影倍率：×500

ペットの餌である乾燥したチモシーを観察した例です。気孔の様子、ミネラルの分布が見られます。



試料：チモシー
加圧電圧：15 kV
撮影倍率：×700

含水試料の観察技術

電子顕微鏡は食品のテクスチャーに影響を与える構造を可視化できる有効な手段です。油・水・気泡を含む食品本来の姿を捉えるために色々な技法(図1)があり、それぞれ目的に応じて使い分けされています。

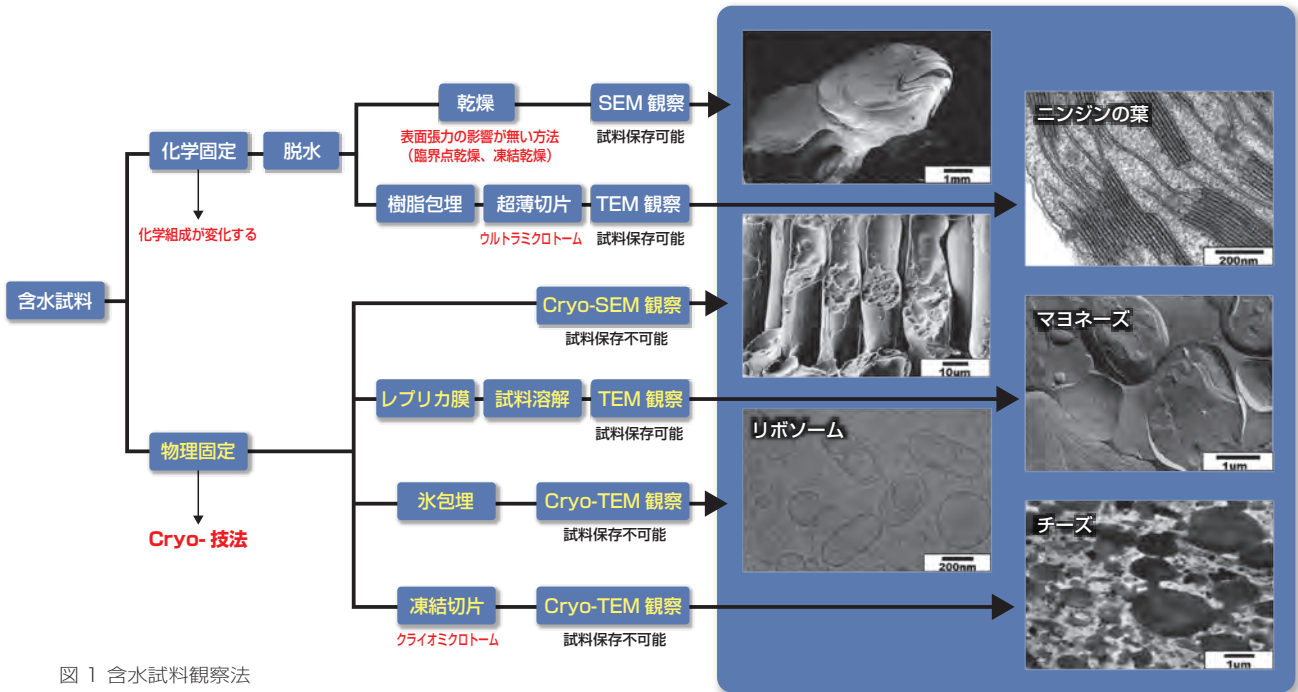


図1 含水試料観察法

観察例

チーズ(プロセスチーズ)の解析例

プロセスチーズを用いた化学固定法と物理固定法(凍結)の比較を以下に示します。

化学固定法

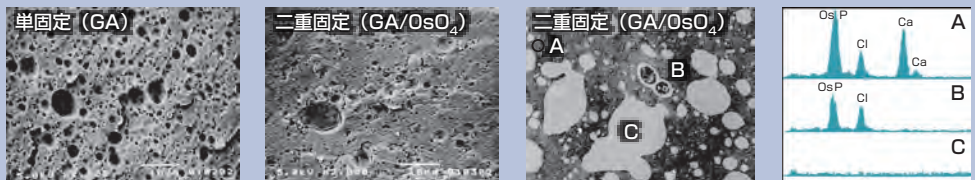


図2-1 化学固定法によるチーズのSEM観察
化学固定したチーズを臨界点乾燥し、SEM観察を行った。

図2-2 化学固定法によるチーズの超薄切片TEM像とEDS分析
二重固定したチーズをエボン包埋し、超薄切片のTEM観察と分析を行った。二重固定に用いたオスミウムや包埋樹脂中の塩素が検出される。

物理固定法
(凍結法)

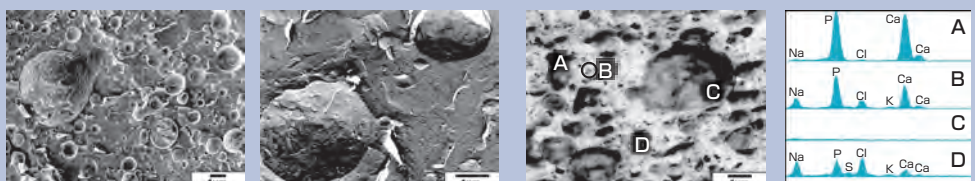


図3-1 Cryo-SEM像
脂肪球が明瞭に観察される。

図3-2 凍結断面レプリカのTEM像
カゼイン蛋白の分布状態が観察される。

図3-3 凍結切片のクライオTEM像とEDS分析
試料由来の元素のみが検出されるため、正確なEDS分析が可能である。

Cryo-SEM（含水試料の観察技術）

Cryo-SEM の構成

含水試料を凍結した状態で SEM や TEM 観察するためには Cryo 技法が必要となります。SEM で含水試料を凍結状態で観察する場合、Cryo-SEM が有効です。図 1-1 に Cryo-SEM の基本図を示します。冷却された試料の切断、コーティングなどを行う cryo-preparation chamber と SEM 観察用の冷却ステージの 2 つで構成されています。cryo-preparation chamber の試料処理ステージ、SEM 観察用の冷却ステージとも液体窒素で冷却します。図 1-2 に cryo-preparation chamber の一例として ALTO2500（Gatan 社製）の外観を示します。本装置は大気中で急速凍結された試料を真空内で切断するための冷却ナイフ、試料へ白金などをコーティングするスパッタ装置などを備えています。ステージは温度コントロールが可能で適切な試料温度で切断、エッチングやコーティングが可能です。

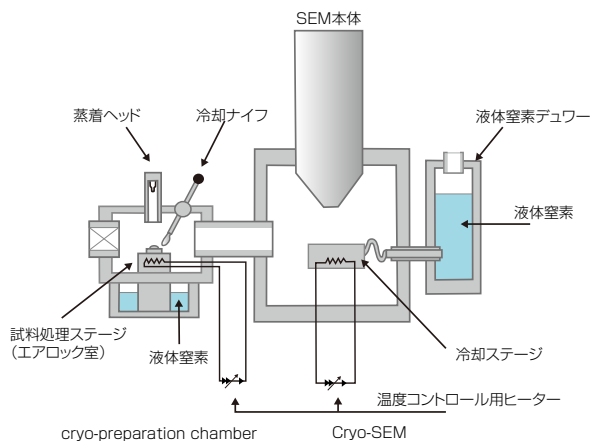


図 1-1 Cryo-SEM の基本図

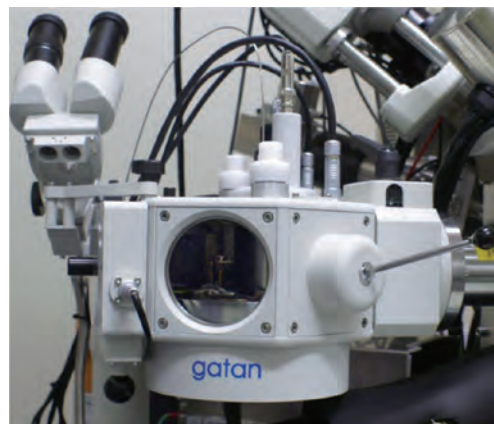


図 1-2 cryo-preparation chamber (ALTO2500)



基本機能（エッチング）

Cryo-SEM のステージは温度コントロールが可能です。凍結切断された試料を温度コントロールすることにより氷を昇華させることができます。これにより試料内の水の分布を知ることができます。

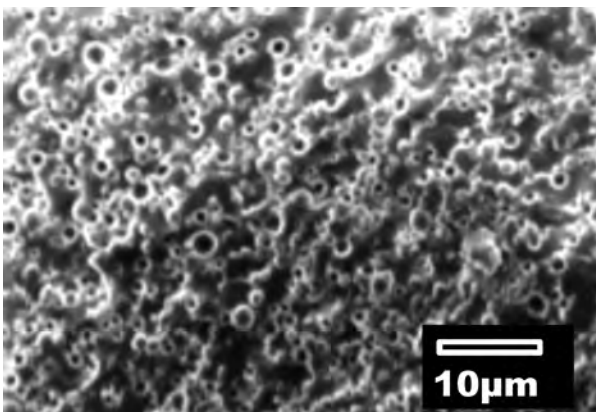


図 2-1 O/W エマルジョン（エッチング前）

図 2-1,2 に O/W エマルジョン（ホイップクリーム）を例に凍結切断された試料のエッチング前後の比較写真を示します。エッチング後は氷が昇華しオイル部分のみが残っている様子がわかります。

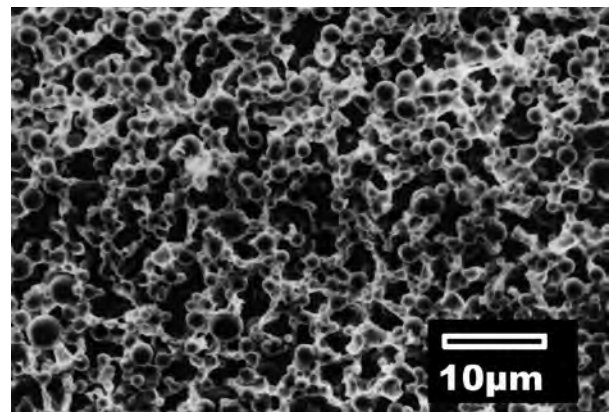


図 2-2 O/W エマルジョン（エッチング後）

観察例

プロセスチーズへの応用

図 2 にプロセスチーズの凍結断面の Cryo-SEM 像を示します。脂肪球などの内容物の粒度分布や形状の観察ができます。また、低真空モードと組み合わせることにより導電性コーティングすることなしに元素分析が可能になります。Cryo-SEM による評価は形態とテクスチャーを結び付ける最適な手段となります。

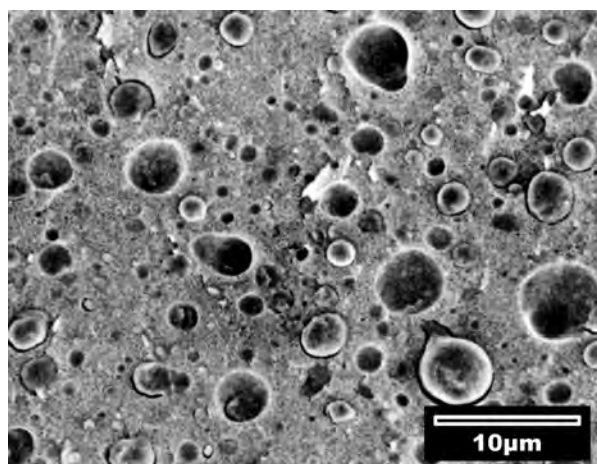


図 2 Cryo-SEM によるチーズの凍結断面（白金蒸着）

観察例

マヨネーズへの応用

図 3 にマヨネーズの凍結断面の Cryo-SEM 像を示します。球状のオイルの分布や表面、断面の形状を観察することができます。このように Cryo-SEM は各種エマルジョンの微細構造観察に適しています。

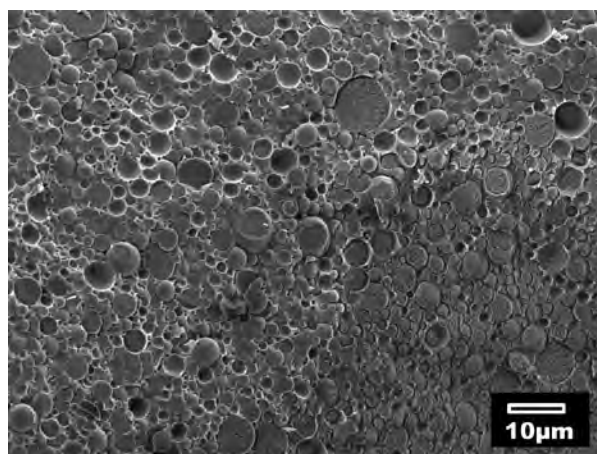


図 3 Cryo-SEM によるマヨネーズの凍結断面（白金蒸着）

観察例

ホイップクリームへの応用

図4にホイップクリームの凍結断面のCryo-SEM像を示します。ホイップ前に脂肪球が均一に分布していますが、ホイップ後は気泡がクリーム内部に形成され形態が激しく変化する様子を観察することができます。



気泡

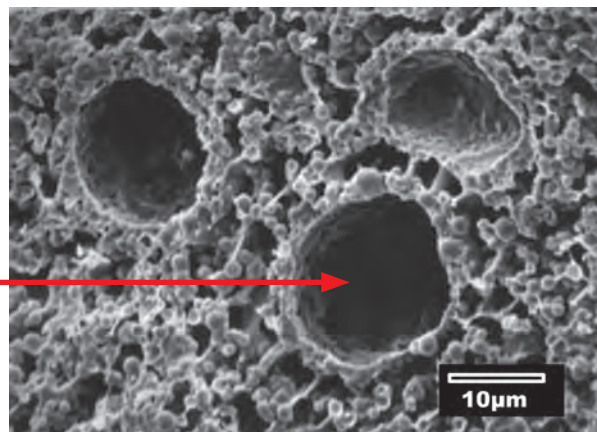


図4 Cryo-SEMによるホイップクリームの凍結断面(白金蒸着)

観察例

ブドウの皮への応用

図5にブドウの皮の凍結断面のCryo-SEM像を示します。細胞内の組織を明瞭に観察できます。このようにCryo-SEMを用いることにより植物組織の観察や元素分析が容易にできます。

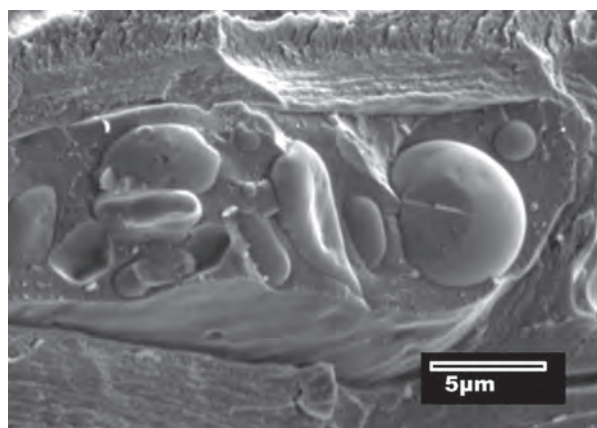


図5 Cryo-SEMによるブドウの皮の凍結断面(白金蒸着)

2-3 顕微ラマン分光装置 (Raman Microscope)

顕微ラマン分光装置は集光したレーザー光を試料に照射し、放出された非弾性散乱光（ラマン散乱光）をスペクトルとして観測することにより、化合物の特定や分子構造・結晶構造の解析を行う分析装置です。

基本的に非破壊・非接触分析が可能であり、試料の前処理がほとんど不要であることが大きな特長です。食品関連分野では、原料の各種化学成分分析、微小な混入異物の物質特定、加工食品の μm レベルでの成分分布分析、パッケージング材料の構造解析や機能性評価など様々なアプリケーションに対応します。



顕微ラマン分光装置
(Renishaw 社 inVia Reflex)

高速マッピング測定機能によるケミカルイメージングが得意！

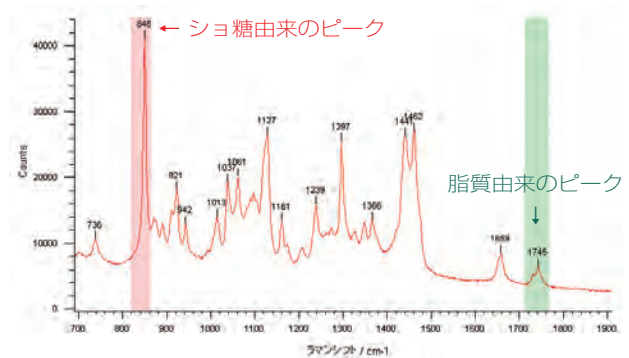
特徴

- ・非破壊、非接触分析が可能
- ・大気中で分析（真空、雰囲気調整不要）
- ・化学結合に関する情報を直接取得
- ・最高でサブ μm の空間分解能を実現
- ・化合物や原子団ごとの分布を可視化するケミカルイメージング分析に対応
- ・透明試料では非破壊深さ方向分析が可能
- ・オプションで試料加熱 / 冷却測定に対応

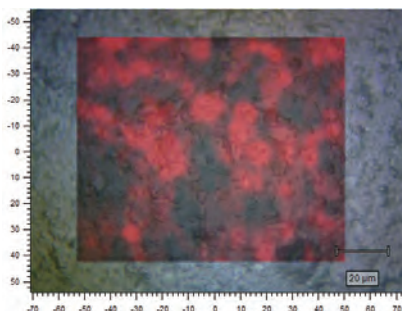
分析例

ホワイトチョコレートの主要成分分布分析

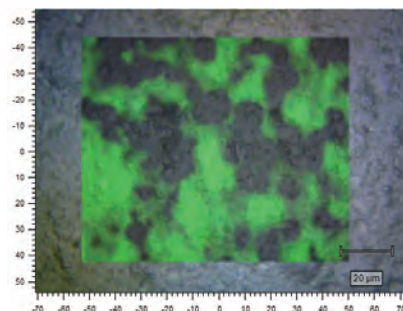
ホワイトチョコレートの表面を前処理せずにそのままマッピング測定した事例です。全観測スペクトルからショ糖と脂質の各ラマン信号の強度に基づくイメージを構築することで、両成分の分布が可視化されました。このような成分分布イメージから、風味や食感を左右するとされる素材の混合状態（乳化状態）が分かり、製品開発、製造プロセス条件の最適化、保存環境による状態変化の把握等に役立つ知見が得られます。



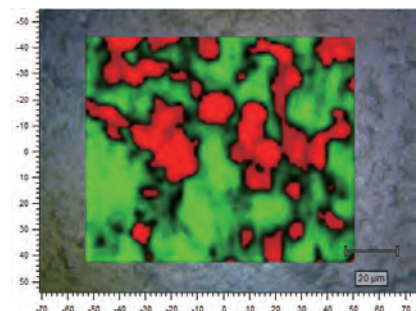
ホワイトチョコレートの平均的ラマンスペクトル
(785 nm レーザー励起)



ショ糖の分布イメージ



脂質の分布イメージ



両成分分布の合成イメージ

3-1

理科学機器を用いて食品を総合的に評価する

— だし編：XRF、全自動アミノ酸分析機、NMR、GC/MS を使って —

1. はじめに

出汁（だし）はうま味成分を含む汁状の調味料で、肉や野菜、キノコや海藻などに含まれるうま味を抽出し、料理に加えるための液体です。（Wikipedia より）

近年、顆粒状のだしが、その使いやすさから広く一般的に使われるようになってきました。

今回我々は、市販されているいくつかの種類の顆粒だしをテストサンプルとし、ミネラルやアミノ酸含量、におい成分などを、様々な理科学機器を用いて総合的に評価しました。



- 蛍光 X 線 ミネラル分析
- 全自動アミノ酸分析機 アミノ酸の定性・定量分析
- 核磁気共鳴装置 サンプル中成分のスクリーニング分析
- GC/MS サンプル中の揮発性成分分析

以下に、それぞれの理科学機器による評価結果を示します。

表 1 測定した顆粒だしサンプル一覧

	主原料	各成分の添加有無		
		化学調味料	食塩	糖類
だし 1	昆布	○	○	○
だし 2	煮干	○	○	○
だし 3	昆布	×	×	○
だし 4	椎茸、昆布、鰹	×	×	○
だし 5	鰹	○	○	○
だし 6	鰹	○	○	○
だし 7	煮干	×	×	×
化学調味料	—	—	—	—

○・・・添加
×・・・無添加

2. 成分分析：蛍光 X 線によるミネラルの分析

蛍光 X 線分析装置 (XRF) は X 線を使って物質の含有元素とその量を調べる装置です。面倒な試料前処理はほとんど不要であり、濃度のわかっている標準試料を一切用意せずに簡易定量が可能な FP (ファンダメンタルパラメーター) 法を用いることで、迅速かつ簡便に元素組成分析が行えます。

図 1 は化学調味料と鰹だしの実測スペクトルです。主な元素の定量結果は表 2 に示しています。化学調味料と比べ、鰹だしは多種類のミネラルを含有していることがわかります。また、塩素が 3% 弱の濃度で検出されていることから、食塩を若干含んでいると推定されます。

図 2 は表 1 の顆粒だし 7 品を測定し、検出された主な含有元素の定量値をもとに作成したレーダーチャートです。原料に昆布を使っている 1, 3, 4 にはカリウムが多く、鰹や煮干が原料の 2, 5, 6 にはカルシウムが多いという結果になりました。また、食塩無添加の 3, 4, 7 は他と比べて塩素含有量の少ないことが見て取れます。7 は多種類のミネラルをバランス良く含んでいることがわかりました。



エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置
JSX-1000S "ElementEye"

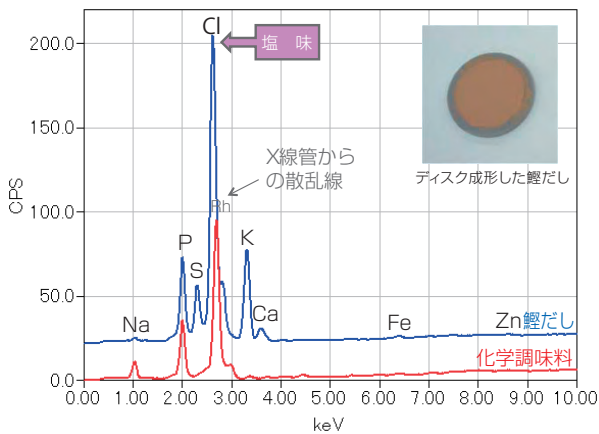


図 1 化学調味料と鰹だしの XRF スペクトル

成分	化学調味料	鰹だし
Na	12.10	2.30
P	0.75	0.92
S		0.34
Cl		2.70
K		1.20
Ca		0.04
Fe		0.005
Zn		0.001
(有機物)	87.80	92.50

単位：%

表 2 元素組成分析結果

*XRF で検出しない有機物由来の軽元素 (C, H, O, N) を残成分に設定し、FP 法にて定量。

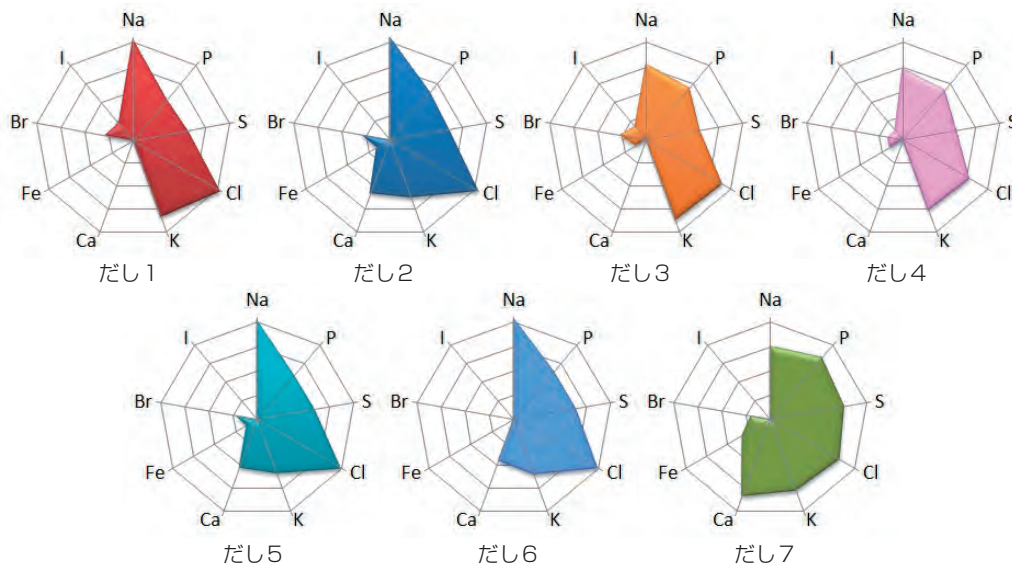


図 2 各種顆粒だしの XRF 分析結果

3. 成分分析：アミノ酸分析

図3に顆粒だし中のアミノ酸量を示しました。グルタミン酸とそれ以外のアミノ酸に分けて表示しています。化学調味料添加のだしにおいては、大部分のアミノ酸がグルタミン酸であり、多量のグルタミン酸が添加されていることが推察できます。一方、化学調味料無添加のだしでは、アミノ酸量が少なくなっていました。

図4に顆粒だし中のグルタミン酸以外のアミノ酸量を示しました。化学調味料無添加だしにおいては、アスパラギン酸が含有されている「昆布」や、ヒスチジン・タウリンが含有されている「煮干」など、各素材の特徴が見られました。化学調味料添加のだしにおいては、グルタミン酸以外のアミノ酸がほとんど含有されていなかったものの、だし5においては、甘味を呈するアラニンが多く含有されていることが確認できました。アラニンのみが多く含有されてることから考え、甘味を増強するために添加されている可能性もあると推察できます。このように、アミノ酸分析をすることで、素材の特徴を把握することができ、また応用することで、つくりたい味を設計する上でも役立つと考えられます。



全自動アミノ酸分析機 JLC-500/V2

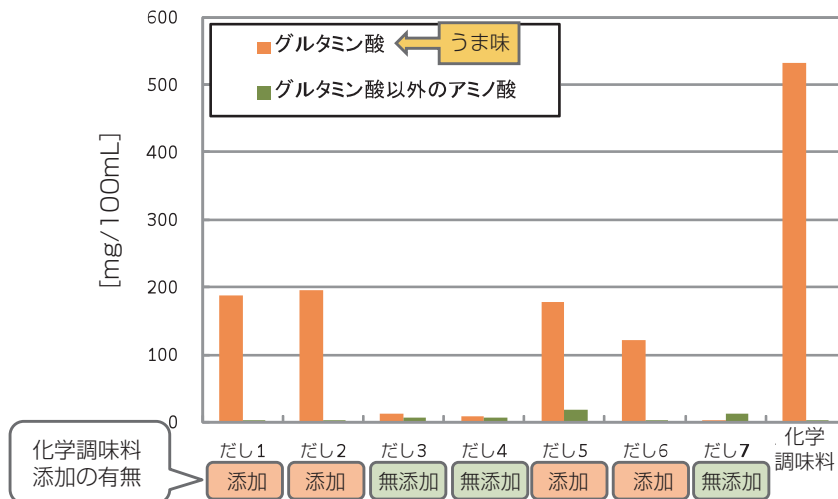


図3 顆粒だし中のアミノ酸量 (グルタミン酸)

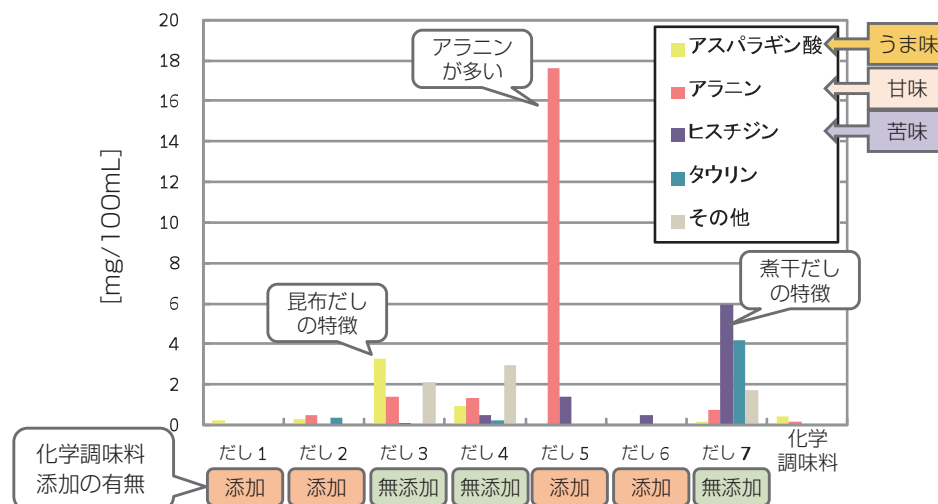


図4 顆粒だし中のアミノ酸量 (グルタミン酸以外)

4. 成分分析：NMR 分析

NMR は分子の中の原子を観測し、得られるスペクトルの情報より、定性・定量分析が可能な分析装置です。特に成分分離などの前処理なく、そのままの形態（固体・液体）で非破壊的に分析が行えるため、包括的な評価、いわゆるスクリーニング的な分析をすることが可能です。図5にだし5（鰹だし）の測定結果を示します。サンプル調製は水溶液にするだけです。

スペクトルパターンより、アミノ酸、糖類、イノシン酸、グアニル酸を一度に確認することができます。また、NMR スペクトルにおいて信号の強度はモル数に比例しますので、積分値を比較するとアラニンとグルタミン酸は 1:6 であることもわかりました。

NMR 測定は自動測定で数分の測定時間です。従って、短時間にサンプル中の成分分析をスクリーニング的に行うことが可能です。

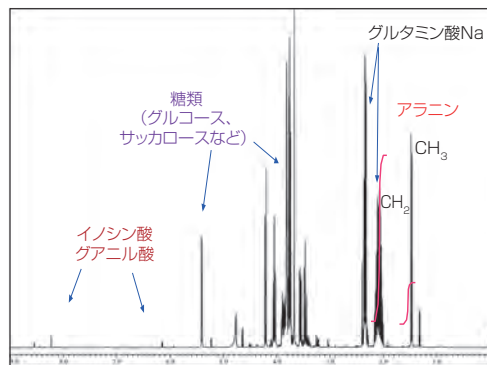


図5 だし水溶液の¹H-NMR



核磁気共鳴装置 JNM-ECZ400S

5. 成分分析：GC/MS システムによるおい分析

図6にだし3種類のトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を示します。上段にだし6を示し、中段にだし4のTICCを示し、下段にはだし7のTICCを示しました。

図6に示すように、煮干のみを原料としているだし7は、他のだしよりも多くのおい成分が含まれていることがわかりました。中でも燻したにおいとしても知られる Cresol が他のだしよりも多く含まれていました。かつお風味のだし6についても、Guaiacolが多く含まれており、それぞれのだしににおいの特徴があることがわかりました。また、糖類の添加品について Maltol の量比を確認した結果、その差がほとんどないこともわかりました。

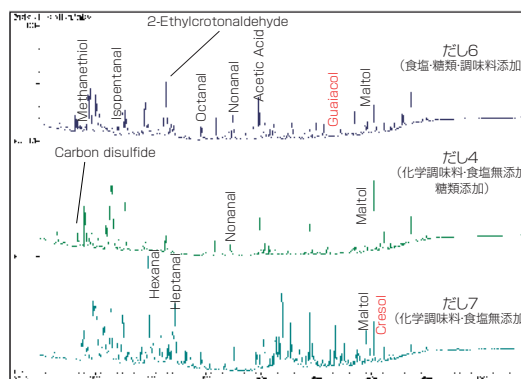


図6 調味料におけるおい分析結果



四重極型質量分析計 JMS-Q1500GC
ヘッドスペースオートサンブラ (HS) GC/MS システム

6. まとめ

近年、食品の美味しさを追求する様々な研究がされており、その中で感覚だけでなく、理科学機器を用いて数値化することが注目されています。今回、市販されている顆粒だしをテストサンプルとして、複数の理科学機器を用いて栄養成分やその味と香りを化学的な側面から定性・定量的に評価することを試みました。これは食品の1次機能と2次機能の評価に相当します。

3-2 理科学機器を用いて食品を総合的に評価する

ー チーズ編：SEM、全自動アミノ酸分析機、GC-MS、NMR を使ってー

1. はじめに

チーズは、牛や羊の乳を原料とし、菌類などの微生物の作用による発酵により製造され、独特な「味」と「香り」を有する乳製品です。中でもブルーチーズに分類されるチーズは、非常に独特な「味」と「香り」を有していることで知られています。今回我々は、代表的なブルーチーズ3種類（ゴルゴンゾーラ、スティルトン、ロックフォール）をテストサンプルとし、簡単な表面観察やアミノ酸含有量、特徴となるにおい成分などを、様々な理科学機器を用いて総合的に評価しました



卓上型走査電子顕微鏡
核磁気共鳴装置
全自動アミノ酸分析機
ヘッドスペース (HS)- スニッフング
- GC/MS システム

表面観察
サンプル抽出液のスクリーニング分析
アミノ酸の定性・定量分析
サンプル中の揮発性成分分析

以下に、それぞれの理科学機器による評価結果を示します。

	チーズ名	原産国	原料	青カビ	製法	味 (JEOL 内の試食)
ブルーチーズ (熟成チーズ)	ゴルゴンゾーラ (ピッカンテ) 	イタリア	牛	P.galaucum	生乳に青カビを混ぜて作る	苦みがあり、アルコールに合いそう
	スティルトン 	イギリス	牛 (低脂肪乳)	P.roqueforti	固めたミルクから乳清を取り除き、スティルトンシンクという台で細かくし、塩を加え、固める	アルコールに合いそう、塩味が強く、最も濃厚な感じ
	ロックフォール 	フランス	羊	P.roqueforti	羊のミルクを温め、乳酸菌や酵素を加えて固め、乳清を除き、型に詰めて熟成させます。チーズの中に加えられた青カビが繁殖する	他のブルーチーズよりもマイルド

表 1 世界三大ブルーチーズの種類と人の味覚による味

2. 各ブルーチーズにおける青カビの観察

卓上走査電子顕微鏡（JCM-6000）を用いて各チーズの青カビを観察し、得られた走査電子顕微鏡（以下SEM）像を以下に示しました。肉眼では3種類のチーズがそれぞれ特徴的な形態を示していますが、スティルトンとロックフォールは、発酵に用いられる「青カビ」の種類が同じであるため、SEMで観察すると青カビの形状が非常に似通ったものでした。それに対し、青カビの種類が異なるゴルゴンゾーラは異なる形状を有することがわかりました。

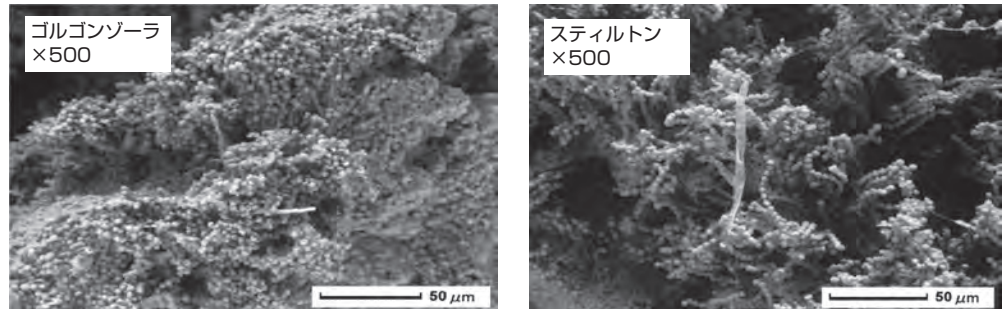
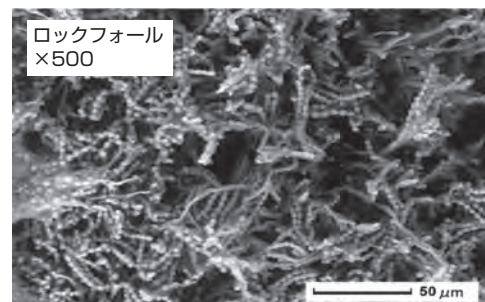


図1 SEMによる観察像



卓上走査電子顕微鏡
JCM-6000 "NeoScope™"



3. 成分分析：NMR分析

NMRは分子の中の原子を観測し、得られるスペクトルの情報より、定性・定量分析が可能な分析装置です。特に成分分離などの前処理なく、そのままの形態（固体・液体）で非破壊的に分析が行えるため、包括的な評価、いわゆるスクリーニング的な分析をすることが可能です。

図2にスティルトンの水抽出液の測定結果を示します。

現状では完全に帰属ができていない信号もありますが、アミノ酸に由来する信号を主に確認することができました。また、7.8 ppm付近に確認されるトリプトファン（Trp）由来の信号強度から定量分析を行った結果、基準物質との積分比より約2.8 mMであることも確認できました。

スティルトン水溶液のNMR測定結果より、大まかにアミノ酸が主成分であることがわかりました。測定時間は10分程度であり、チーズの水溶成分をスクリーニング的な観点から情報を得るには有効な分析法であることがわかりました。



核磁気共鳴装置 JNM-ECZ400S

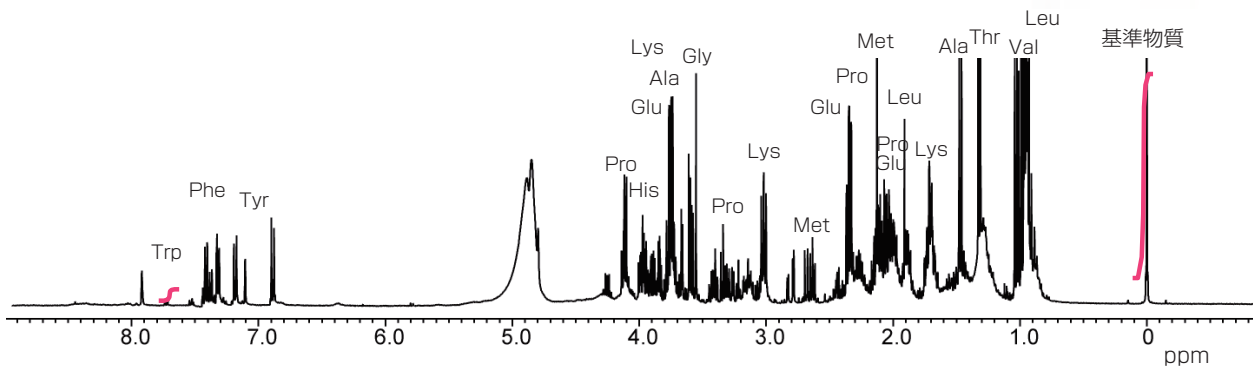


図2 スティルトン水溶液の¹H-NMRスペクトル

4. 成分分析：アミノ酸分析

図3には、それぞれのチーズにおける各アミノ酸分析結果をレーダーチャートで示しました。チャート中の赤い実線はそれぞれのアミノ酸含有量を示しています。また緑の点線はそれぞれのアミノ酸に由来する「味」を人が味として感じることのできる刺激閾値です。

今回の分析結果から、人が味として感じることのできる刺激閾値を超えて検出されたアミノ酸は、Glu（うま味）、Leu、Met、Val、His、Phe、Ile（苦味）、Lys（甘味）でした。特にスティルトンは各アミノ酸の含有量が多く、また他の2種類のブルーチーズに比べGlu（うま味）やLeuに代表される「苦味」のもととなるアミノ酸の含有量が多い傾向が見出され、表1に示した人の味覚による味の評価と妥当性があることから、今回評価を行った3種類のチーズの味とアミノ酸含有量には密接な関係があることが示唆されました。



全自動アミノ酸分析機 JLC-500/V2

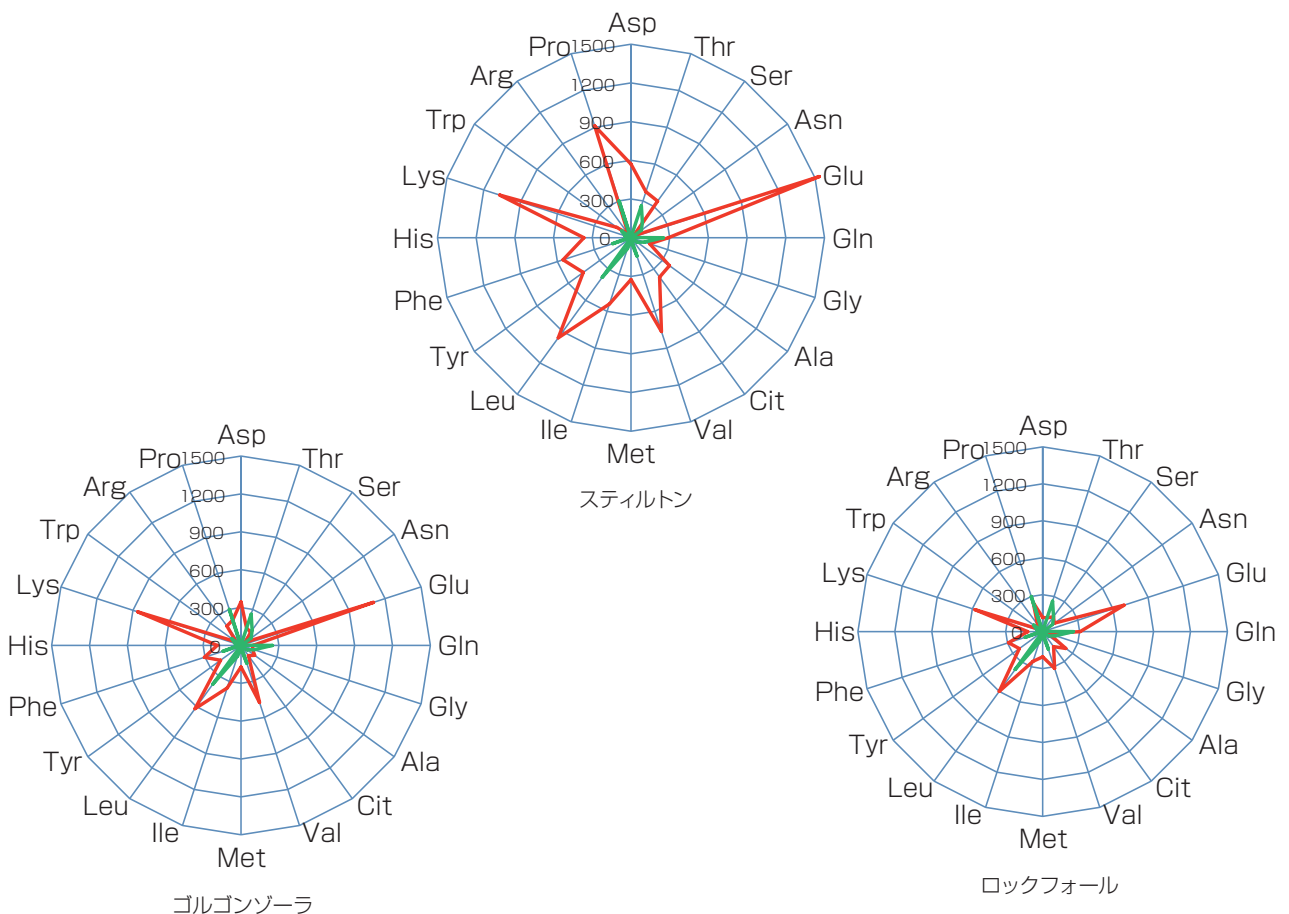


図3 ブルーチーズの各アミノ酸含有量

5. 成分分析：HS- スニッフィング-GC/MS システムによるにおい分析

図4に、3種類のブルーチーズを HS- スニッフィング-GC/MS システムを用いて測定した結果を示しました。上段には GC/MS 分析で得られたトータルイオンクロマトグラム (TICC) を示し、中段にはスニッフィング分析により人の感覚で感じられた匂いを示しました。また、最下段には TICC 上に見いだされたピークから得られたマススペクトルをライブラリサーチにて解析した結果、第一候補となった化学物質名を示しました。今回の結果に示すように、スニッフィングシステムを搭載した HS-GC/MS システムを用いることにより、スニッフィングによる官能結果と GC/MS による化学分析結果を対比させながら、サンプルのにおい成分の評価を行うことが可能となります。今回、分析対象とした3種類のブルーチーズに関するスニッフィングによる分析結果は各ブルーチーズで類似した結果であり、それぞれを特徴づける香りは、化学物質の微妙な量比や、微量に含まれる化学物質の香りに影響を受けていることが分かりました。また、スニッフィング結果により、リテンションタイム早い領域では生臭い匂いや発酵による匂いを感じ、その後リテンションタイムが経過するに従って、ブルーチーズに特徴的な匂いや薬品臭のような匂いが検出されました。

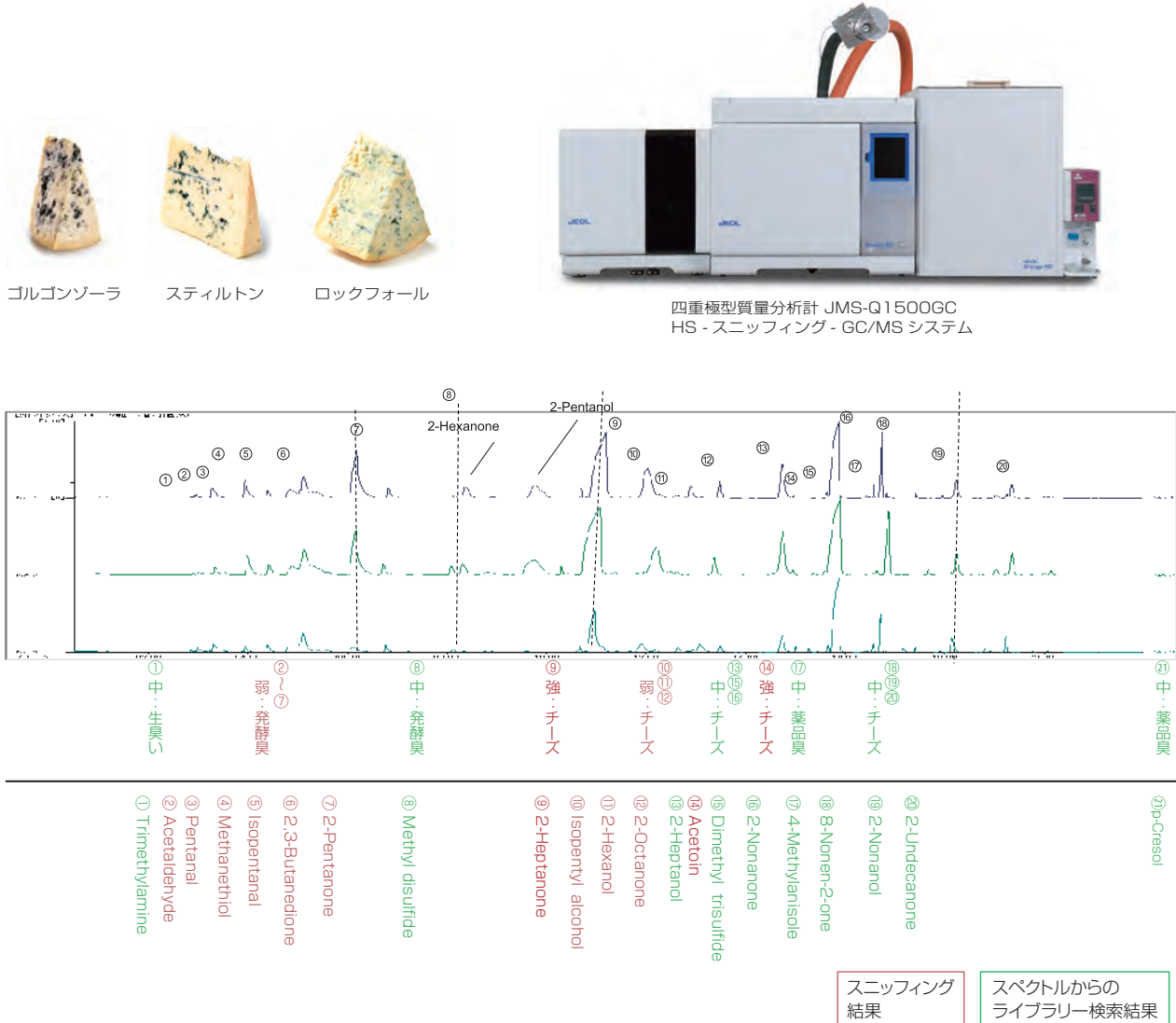


図4 ブルーチーズにおける TICC とスニッフィング結果

6. まとめ

近年、食品の美味しさを追求する様々な研究がされており、その中で感覚だけでなく、理科学機器を用いて数値化することが注目されています。今回、代表的な3種類のブルーチーズをテストサンプルとして、複数の理科学機器を用いて、形態観察、その味と香りを化学的な側面から定性・定量的に評価することを試みました。特に「味」と「かおり」は、アミノ酸や揮発性成分がチーズを特徴づける上で重要なファクターであることが分かりました。このように1つのサンプルを理科学機器を組み合わせることで、効果的な評価を行える可能性が見出されました。

3-3 理科学機器を用いて食品を総合的に評価する

ー ポテトスナック編：全自動アミノ酸分析機、顕微ラマン分光装置、ESR、GC/MS を使ってー

1. はじめに

いつでもどこでも、手軽に美味しく食べることのできるスナック菓子が豊富に出回っています。これらは、各食品会社により賞味期間が管理されていますが、今回、同一の食品が経時的にどのような変化を示すのか、ポテトスナック（揚げ菓子）を試料を選んで複数の分析装置にて測定を行い、比較しました。

測定に先立ち、試料の官能テストを実施したところ、賞味期間内の試料であっても、最も新しい試料と比較すると、明らかに味わい及び香り共に変化していると感じられました。そこで、メーカー設定の賞味期限の前後の試料を図1のように準備し、下記の分析装置によりそれぞれ異なる科学的評価を行いました。

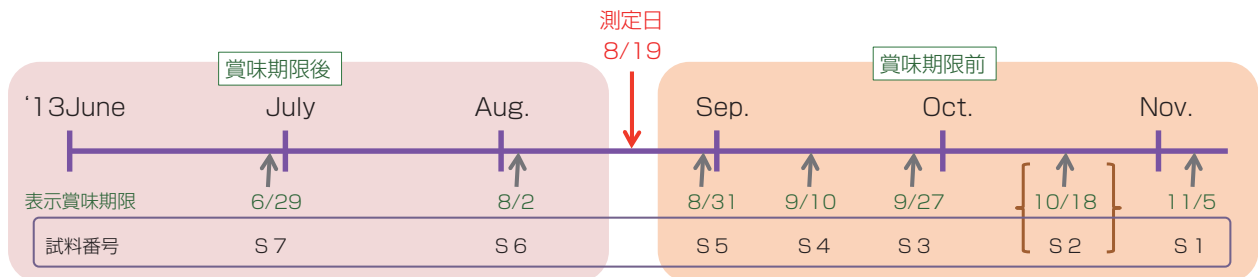


図1 試料の表示賞味期限

ESRのみ

- 全自動アミノ酸分析機 味わい変化の指標探索
- 顕微ラマン分光装置 脂質等の劣化評価や成分分布分析
- 電子スピン共鳴装置 脂質酸化に関連する成分の検索
- GC-MS 揮発性成分分析

以下に、それぞれの理科学機器による評価結果を示します。

2. 成分分析：アミノ酸分析

全自動アミノ酸分析機は食品業界において、嗜好性の高い食品（発酵食品など）の開発や機能性食品の開発、品質管理と幅広い分野で活躍しています。

アミノ酸はその種類によって、様々な味を呈することが知られており、今回はポテトスナックの劣化に伴う味の変化とアミノ酸の関係を調査しました。

図2に各アミノ酸の経時変化をまとめました。いずれのアミノ酸においても、含有量は殆ど変化せず、ほぼ一定であることがわかりました。従って、官能テストで確認された味の変化は、主にアミノ酸以外の因子によるものと考えられます。

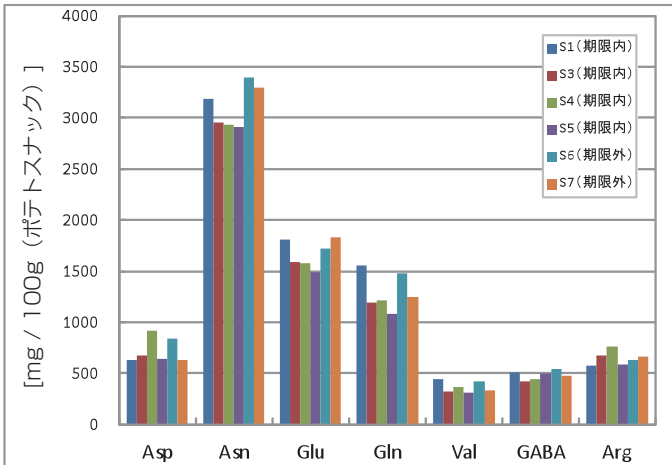


図2 ポテトスナックのアミノ酸分析結果



全自動アミノ酸分析機 JLC-500/V2

3. 成分分析：顕微ラマン分光装置による脂質分析

ラマン分光法は試料へのレーザー照射で発生する散乱光を捉えることで化合物の特定や分子構造・結晶構造の解析を行う分析方法です。

今回はポテトスナック中の脂質の劣化評価のため、試料に含まれている食用油を測定しました。S1（最新）とS7（賞味期限切れ）の油のスペクトルと、S1の油を加熱劣化させた際のスペクトルを図3-1に示します。油が劣化すると、主成分であるトリアシルグリセロール分子中のC=C結合に由来する一連のピークの強度が低下するはずですが、S1とS7で違いはほとんど認められませんでした。図3-2はS1の実物表面を前処理せずにそのままマッピング測定して得られたエステル部C=O結合（食用油由来）の分布イメージです。このようなラマンイメージング分析により、食品含有化合物の分布や、成分劣化の指標となる化学結合があればその分布をミクロのレベルで可視化することが可能です。

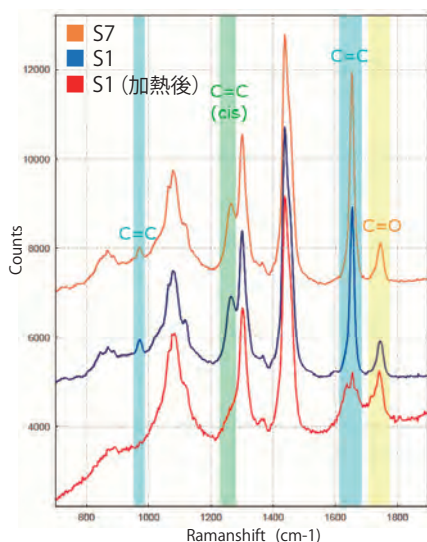


図3-1 ポテトスナック中の食用油 (TAG) のラマンスペクトル

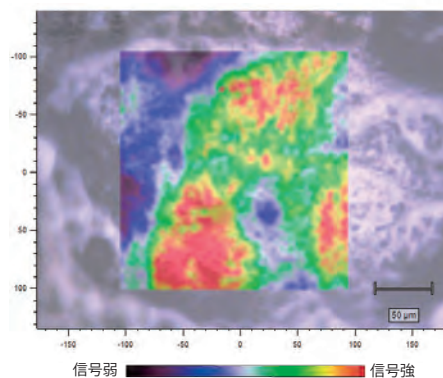


図3-2 ポテトスナックのマッピング分析例
食用油のエステル構造部C=O結合に由来するピークの強度別カラーマップイメージ



顕微ラマン分光装置
(Renishaw社 inVia Reflex)

4. 成分分析：ESRによる抗酸化評価

電子スピン共鳴（ESR）装置は試料中のラジカルを検出します。信号が現れる位置と波形から同定が、信号強度から定量が可能です。選択性が高いため前処理を必要とせず、試料のダイレクトな測定が可能です。油脂加工されたポテトスナックの場合、酸化劣化で生成した脂質ラジカルが検出されると期待されましたが、測定の結果、図 4-1 に示したスペクトルが得られました。いずれも分裂はなくラジカル種を示す g 値 ($g=2.0056$) と、室温で安定であることからアスコルビン酸ラジカル ($Aa\cdot$) 由来の可能性が考えられました。試料ごとに得られたラジカル総量を求め、採取量で規格化した値を図 4-2 に示しました。残存賞味期間を横軸に取ったところ、ラジカル量の変化に二峰性が認められました。残存賞味期間が 2 ヶ月の試料でラジカル量はピークとなりました。これは、抗酸化剤の Aa が抗酸化に働いた結果 $Aa\cdot$ が生成し、これが比較的安定であるために蓄積されていると推測されました。賞味期間が短くなると Aa が枯渇すると考えられ、 $Aa\cdot$ は減少します。しかし、こうした食品にはビタミン E (VE) が含まれています。 Aa が枯渇後の段階では V.E. により、ラジカル量が抑えられていると考えられるデータが、別の実験から得られています。その後ラジカル量が増加しますが、これは VE が枯渇したためと考えられます。その時期が、賞味期限と一致したことは興味深いことです。このように油脂加工した食品では、抗酸化剤ラジカルを ESR により観測することで、酸化劣化のステージを把握することができます。



ESR装置 JES-X320

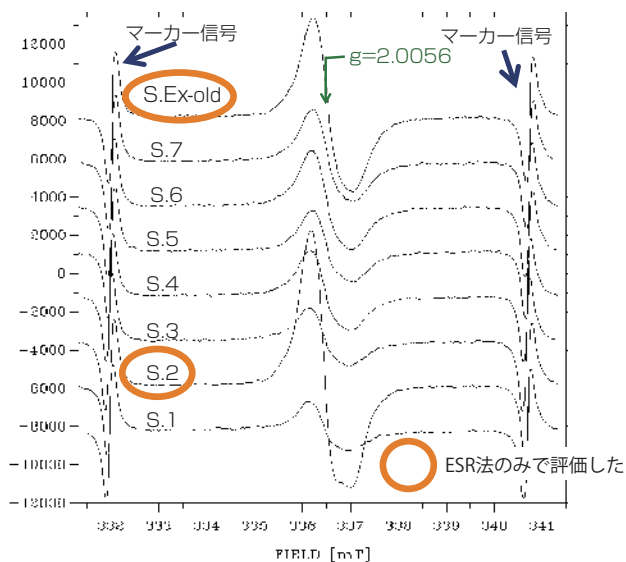


図 4-1 ポテトスナックで観測された ESR スペクトル

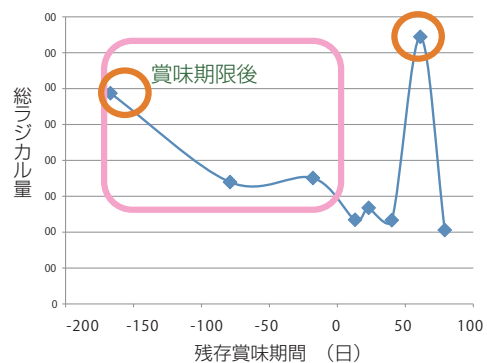


図 4-2 各試料中総ラジカル量の比較

5. 成分分析：スニッフィング - GC/MS によるにおい分析

図 5-1 に、ポテトスナックにおける スニッフィング-HS-GC/MS システムを用いて測定した結果を示しました。上段には GC/MS 分析で得られたトータルイオンクロマトグラム (TICC) を示し、中段にはスニッフィング分析により人の感覚で感じられた匂いを示しました。また、最下段には TICC 上に見いだされたピークから得られたマススペクトルをライブラリサーチにて解析した結果、第一候補となった化学物質名を示しました。今回の結果に示すように、スニッフィングシステムを搭載した HS-GC/MS システムを用いることにより、スニッフィングによる官能結果と GC/MS による化学分析結果を対比させながら、サンプルのにおい成分評価を行うことが可能となります。今回のポテトスナックにおいては、油臭やポテトのにおいなどを官能することが出来、ライブラリ検索により化合物を推定することができました。推定された化合物の特徴的な *m/z* による抽出イオンクロマトグラム (EIC クロマトグラム) のピーク面積値を、サンプルの中で一番製造日が新しい試料のピーク面積値を 1 とし、ピーク面積値の比率で比較を行った結果、油臭く感じた成分は、古くなるに従い、増加傾向にある化合物が多数あることを確認しました。さらに、ポテト臭として感じた化合物は製造日に差がないことがわかりました (図 5-2)。

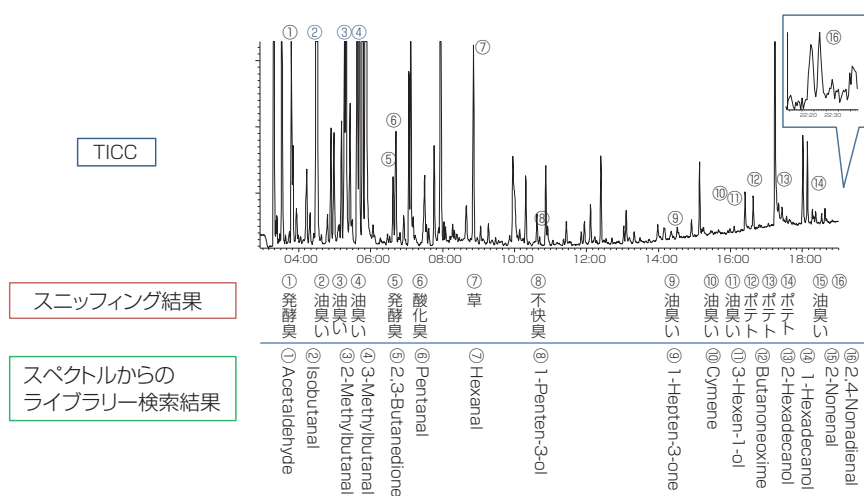


図 5-1 ポテトスナックにおける TICC とスニッフィング結果

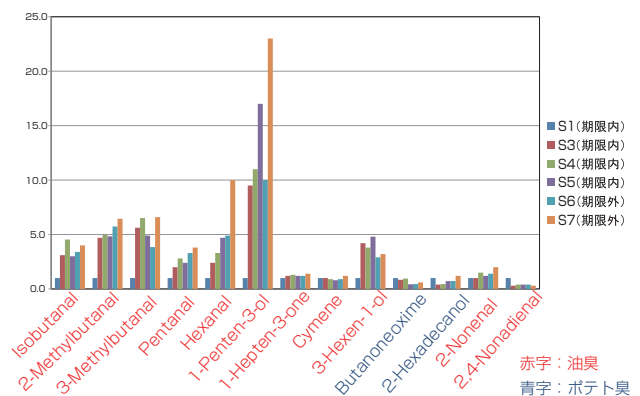
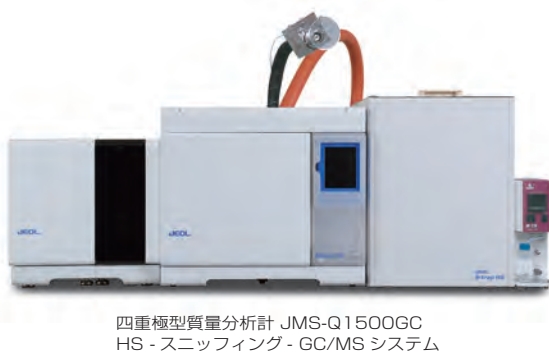


図 5-2 油臭、ポテト臭として感じた化合物の試料比較

6. まとめ

一般に言われているように、食品の味は、アミノ酸等よりも香りに依存する場合があります。全自動アミノ酸分析機と顕微ラマン分光装置により、アミノ酸組成や脂質に顕著な変化が認められなかったことは、食品メーカーの努力による品質管理の成果を表すものと考えられました。しかしながら、ESR により抗酸化性物質由来のラジカルが観察されたこと、および GC/MS による匂い成分の変化が観測されたことより、微量の脂質の変化が生じていることが示唆されました。本事例のように同一サンプルを各種理科学機器にて測定することにより、多角的かつ相補的な分析データが取得でき、効果的な評価を行うことができます。JEOL がおすすめする分析機器群は、加工食品の品質管理においても幅広くお役に立ていただけます。

食品分析・評価機器一覧表

項目一覧

		質量分析計	全自動アミノ酸分析機	核磁気共鳴装置	電子スピン共鳴装置	エネルギー分散形蛍光X線分析装置	透過電子顕微鏡	走査電子顕微鏡	顕微ラマン分光装置
栄養成分	油脂の分析・評価・観察	●		●			●	●	●
	たんぱく質の分析・評価・観察	●	●				●		●
	糖類の分析	●		●					●
	ビタミンの分析	●		●					●
	無機質の分析					●		●	●
味・香り	アミノ酸分析	●	●	●					●
	有機成分分析	●		●					●
	香気成分・香料分析	●							
	呈味成分分析	●	●	●		●			
食感 (テクスチャー)	舌ざわりの評価						●	●	●
	口どけの評価						●	●	●
	歯ごたえの評価						●	●	
機能性	水溶性成分の抗酸化能評価				●				
	油脂酸化の受けやすさ評価				●				
	機能性成分分析	●	●						
安全性・品質管理	重金属分析					●	●	●	
	残留農薬分析	●		●					
	有毒成分分析	●		●		●			
	細菌の観察						●	●	●
	産地・種別の判定			●		●			
	食品混入物質・異物の分析・観察	●		●		●	●	●	●
	食品添加物分析	●		●		●	●	●	●
	栄養成分特定	●	●	●		●	●	●	●
	粒度解析						●	●	●
	色素分析	●		●		●			●
	無機成分分析					●	●	●	●
	パッケージ材料	包装材研究開発	●		●		●	●	●
包装フィルムの分析・観察		●				●	●	●	●
乾燥剤・品質保持剤の評価						●			●
梱包樹脂の劣化解析		●			●				●
包装材に埋没・付着した異物の分析						●		●	●

掲載製品の的外観・仕様は改良のため予告なく変更する場合があります



www.jeol.co.jp
ISO 9001・ISO 14001 認証取得

本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2
TEL: (042) 543-1111 (大代表) FAX: (042) 546-3353

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 営業企画室 TEL: (03) 6262-3560 FAX: (03) 6262-3577
電子光学機器営業推進室 TEL: (03) 6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: (03) 6262-3568
産業機器営業部 TEL: (03) 6262-3570 医用機器ソリューション販売室 TEL: (03) 6262-3571

東京支店 〒100-0004 千代田区大手町2-1-1 TEL: (03) 6262-3580 FAX: (03) 6262-3588
電子光学機器営業グループ TEL: (03) 6262-3581 分析機器営業グループ TEL: (03) 6262-3582
医用機器営業グループ TEL: (03) 6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 立川市曙町2-8-3
半導体機器営業室 TEL: (042) 528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: (042) 526-5098

横浜事務所 〒222-0033 横浜市港北区新横浜3-6-4 TEL: (045) 474-2181 FAX: (045) 474-2180

札幌支店 〒060-0809 札幌市北区北9条西3-19 TEL: (011) 726-9680 FAX: (011) 717-7305

仙台支店 〒980-0021 仙台市青葉区中央2-2-1 TEL: (022) 222-3324 FAX: (022) 265-0202

筑波支店 〒305-0033 つくば市東新井18-1 TEL: (029) 856-3220 FAX: (029) 856-1639

名古屋支店 〒450-0001 名古屋市中村区那古野1-47-1 TEL: (052) 581-1406 FAX: (052) 581-2887

大阪支店 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-5 TEL: (06) 6304-3941 FAX: (06) 6304-7377

西日本ソリューションセンター
〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-5 TEL: (06) 6305-0121 FAX: (06) 6305-0105

広島支店 〒730-0015 広島市中区橋本町10-6 TEL: (082) 221-2500 FAX: (082) 221-3611

高松支店 〒760-0023 高松市寿町1-1-12 TEL: (087) 821-0053 FAX: (087) 822-0709

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2-1-1 TEL: (092) 411-2381 FAX: (092) 473-1649

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。