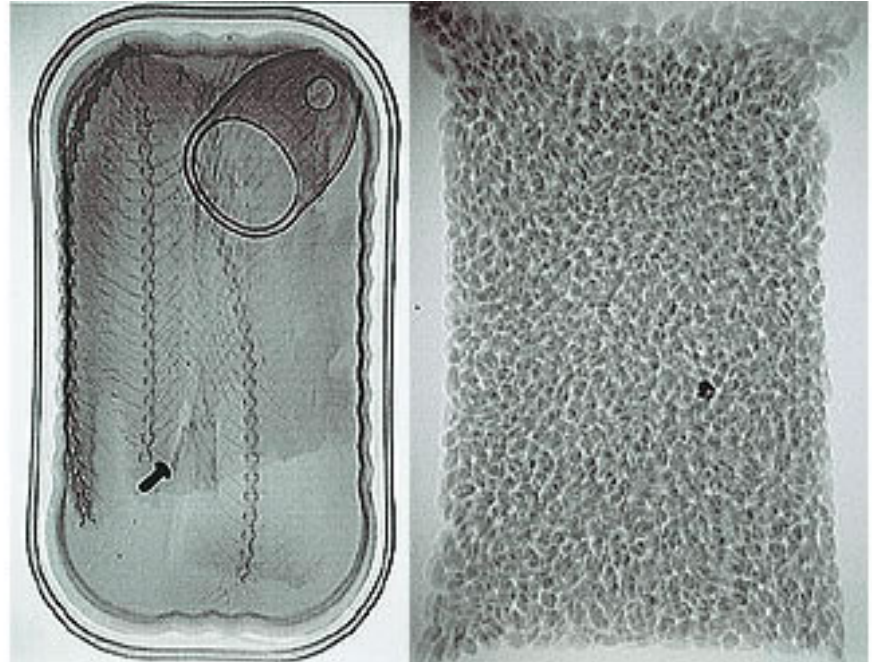


Application Note

島津アプリケーションノート No.13(食品)



Food

品質異常に対応する島津のトータルソリューション —食品の異物異臭異味の分析—

岡村嘉之
Y.OKAMURA
青山佳弘
Y.AOYAMA

山本文子
A.YAMAMOTO
利倉隆浩
T.TOSHIKURA

小林まなみ
M.KOBAYASHI
長西敦子
A.NAGANISHI

齊藤良弘
Y.SAITO
垣尾尚史
N.KAKIO

合田隆大
T.GODA
西埜 誠
M.NISHINO

村上幸雄
S.MURAKAMI
濱田尚樹
N.HAMADA

1.はじめに

近年、食品の安全・安心を脅かすような報道が相次ぎ、消費者の食の安全への関心が高まっています。食品製造メーカーや公的機関へ寄せられる食品への苦情の件数も年々増加する傾向にあります。消費者より寄せられる様々な苦情の中でも、異物混入の件数は食中毒などの有症の苦情に次いで多くなっています。食品に混入する異物の種類は多岐に渡り、混入経路の特定はとても困難です。また、品質の異常は

異物のほかに、異臭がする、いつもと違う味がする(異味)、いつもと違う食感がするなど、様々です。苦情報告を受けた企業にとっては、原因調査・究明、再発防止の対策を迅速かつ的確に行うことがとても重要です。これらの諸問題の解決にむけて、食品の品質異常を検知・解析する分析機器とそのアプリケーションを提案します。

写真は、X線透過装置による缶詰の中のネジ(左図)と米の中の小石(右図)検出画像

目次

章	タイトル	ページ
1	はじめに	1
	目次	2
2	食品の異物分析	3
2-1	異物検知	4
2-1-1	X線異物検出装置	4
2-1-1-1	異物検出	5
2-1-1-2	マスキング	7
2-1-1-3	欠品検査	7
2-2	異物解析	8
2-2-1	エネルギー分散型蛍光X線分析装置による異物分析	10
2-2-1-1	汎用EDX装置による異物の分析例	11
2-2-1-2	μ EDX装置による異物の分析例	15
2-2-1-3	EDXでの異物分析まとめ	15
2-2-2	フーリエ変換赤外分光光度計	16
2-2-2-1	1回反射ATR測定装置	16
2-2-2-2	食品中異物分析例	17
2-2-2-3	代表的な異物の赤外スペクトル	20
2-2-2-4	赤外顕微鏡	22
2-2-2-5	赤外顕微鏡による食品中異物分析例	22
2-2-2-6	フィルム中の異物測定	23
2-2-2-7	FTIRのまとめ	24
3	食品の異臭分析	25
3-1	異臭判別	26
3-1-1	島津におい識別装置「FF-2A」	26
3-1-1-1	ウーロン茶混入緑茶の判別例	27
3-1-1-2	水産加工品の異臭品識別例	28
3-2	異臭原因解析	29
3-2-1	におい嗅ぎGC、GC/MS	29
3-2-1-1	におい嗅ぎGC/MSIによる分析例(セロリ)	30
3-2-1-2	におい嗅ぎGC/MSIによる分析例(りんご)	31
3-2-2	ヘッドスペース法	32
3-2-2-1	薬品臭	33
3-2-2-2	ガソリン臭	34
3-2-2-3	ビシナルジケトン類の分析	35
3-2-3	加熱脱着法(サーマルディソープション)	37
3-2-3-1	サンプリング	37
3-2-3-2	加熱脱着	37
3-2-3-3	加熱脱着法による分析例(アミン臭)	38
3-2-4	SPME法	39
3-2-4-1	ワイン中トリクロロアニソールの分析	40
4	食品の異味分析	42
4-1	味に関連する成分の分析	42
4-1-1	HPLCとLC-MS	42
4-1-2	酸味の分析	42
4-1-2-1	有機酸分析システム(HPLC)による分析	43
4-1-3	甘味料の分析	45
4-1-4	渋味の分析	46
4-1-5	苦味の分析	47
4-1-5-1	ビール中のイソ α 酸、 β 酸の分析	47
4-1-5-2	コーヒー中のクロロゲン酸の分析	48
4-2	食品への異物混入による異味	50
4-2-1	界面活性剤の分析	50
5	食品の物理的評価	51
5-1	チョコレートの品質管理(噛みごたえ、口どけ性評価)	52
5-2	各種こんにゃく入りゼリーの食感評価	53
5-3	いぐらの食感評価	55
6	まとめ	56

2.食品の異物分析

異物検査では、異物の検知と解析が必要です。検知は、食品等に異物が存在するかどうかを検出することです。本紙では、異物検知で一般的に広く使用されているX線異物検出装置を紹介します。

一方、解析は検出された異物を詳細に観察すること、異物が何であるかを調べることです。解析により異物がどこからどのようにして入り込んだのかを知ることが目的です。本紙では、無機・有機物質の元素の定性・定量分析が可能なエネルギー分散型蛍光X

線分析(EDX)と有機化合物の定性分析に有用なフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を紹介します。

なお、異物解析のためには、異物発見時の状況、現物確認・観察、製造工程(原材料、製造施設、作業員の状況、保存場所)、流通経路(状況、保管状態)に関する調査と記録がとても重要となります。異物が混入した食品の分析機器による科学的な検査結果とこれらの詳細な情報で異物解析を行います。

項目	装置	製品名	特長	記載頁
異物検知	X線異物検出装置	SLDXシリーズ	密度の高い物質の画像	p. 4 - 7
異物解析	エネルギー分散型蛍光X線分析装置	EDX-720 μEDXシリーズ	無機元素の定性・定量	p. 10 - 15
	フーリエ変換赤外分光光度計	IRPrestige-21 IRAffinity-1 AIM-8800	有機化合物の定性	p. 16 - 24

2-1 異物検知

2-1-1 X線異物検出装置

食品工場では安全性確保の為に、製品の全数検査が行われる場合が多いです。全数検査には、迅速であること、非破壊検査であることが望まれます。X線による検査は、非破壊検査であり、従来使われていた金属しか検知できない金属探知機では検出できなかった非金属の異物にも対応できる、異物混入の画像が得られる装置です。X線では、鉄、非鉄、金属、ガラス、石、樹脂、硬質ゴム、骨・貝殻、その他密度の高い異物の検出が可能です。また、所定個数もしくは所定量が入っていない欠品といわれる製品の検査も同時に行うことができます。

X線透過装置SLDXの外観を図2-1に示します。X線の人体への安全性確保のために、食品の搬入・搬出口にフッ素樹脂コーティングされた鉛ノレンを配置しX線の漏洩を防いでいます。片持ちオープン構造を採用し、水洗い清掃が簡単に行えるなど、日々のメンテナンスが容易に行えるように設計されています。

図2-2と2-3には、検出と画像処理の原理を示します。X線をラインセンサで検知しています。食品がラインセンサ上を通過するまでコンベアの速度と連動して、1ライン毎に画像が取り込まれ、画像処理ボードにより2次元画像に再生され画像解析されます。USBの外部記憶メディアを使用することで、画像情報を装置より取り出すことが可能で、結果報告を迅速に行うことができます。

SLDXシリーズでは、X線の吸収線量は、食品衛生法関連法規で定められているX線吸収量の0.10グレイ以下です。また、X線の漏洩が $1\mu\text{Sv}$ 以下であり電離放射線障害防止規則に定められている管理区域、X線作業主任者は不要です。

製品の詳細仕様に関しては、SLDX-5000XASカタログ(C251-3604)、SLDX-2055/2050カタログ(C251-4517)をご参照ください。



図2-1 X線異物検査装置外観図

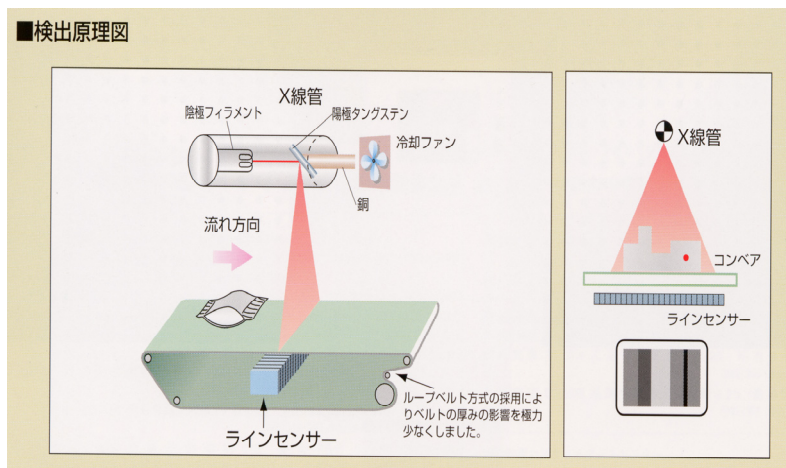


図2-2 検出原理図

図2-3 画像処理原理図

2-1-1-1 異物検出

装置の設定条件, 被検査物にもよりますが, 異物としての鉄・SUSは $\phi 0.3$ mm, セラミックス(石)ガラス・塩ビ・NBR・硬骨・卵殻・貝殻が検出可能です。検出の難しいものとしては, 例えば肉中の軟骨のような比重の近いもの, 検出できないものは, 髪の毛, 虫など密度の小さいものです。

X線異物検出装置の使用実績例を表 2-1 に示します。冷凍食品やレトルト食品のアルミ包材中の異物の検出に優れています。また, 図 2-4 に冷凍餃子中の $\phi 3$ mm ガラス球の検出画像例を示します。アルミ包材中でも, 検出ができ, 異物マークを付けて画像保存します。

表2-1 X線異物検出装置使用例

検査物分類	検査物詳細	補足
冷凍食品	カキフライ・コロッケ・シューマイ・ハンバーグ・ミートボール・中華マン, etc.	アルミ包材のため金属検査装置では検査困難
レトルト食品	カレー・シチュー・パスタソース・惣菜一般, etc.	アルミ包材のため金属検査装置では検査困難
食肉	ウインナー・ソーセージ・ハム・ベーコン・ブロイラー・ブロック肉	金属以外でも石や骨も検出
農産	漬物・惣菜・原料豆・椎茸・乾燥野菜・きのこ・マッシュルーム	小石の検出が多い
水産	カキ・ホタテ・アサリ・ハタハタ・ワカメ・ヒジキ	殻の検出が多い
菓子	チョコレート・ビスケット・ケーキ・包装飴・あられ・せんべい・豆菓子	樹脂なども検出
食卓材料	カップ麺・餡・ふりかけ・すしの素・パン粉	
缶詰	ペットフード・小豆・パスタソース	マスキング機能要
工業製品	口紅・ファンデーション・石鹸	樹脂製品内の異物も検出

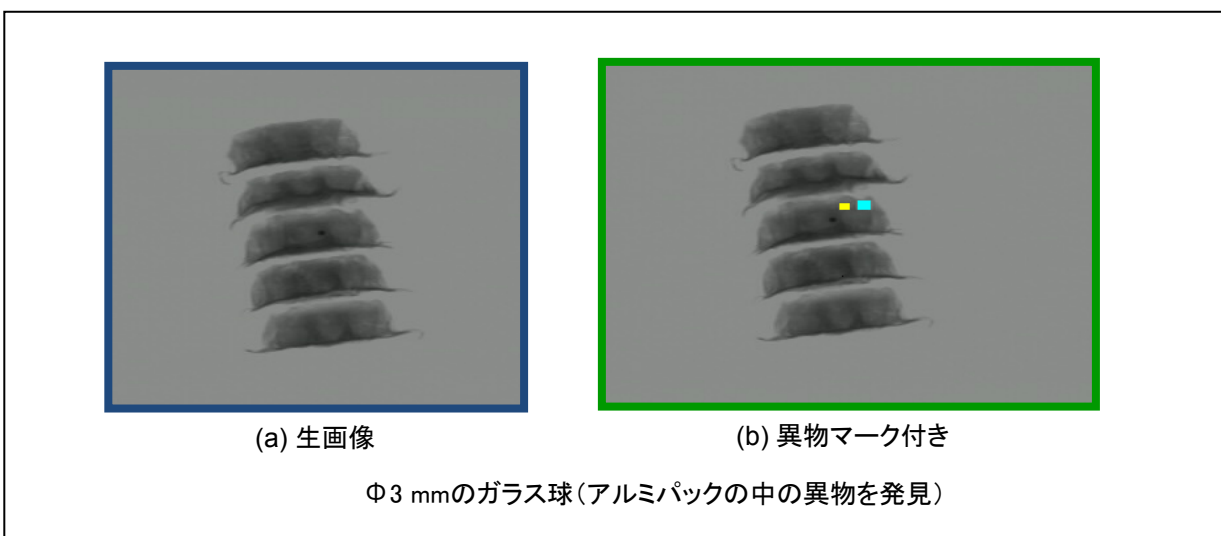


図2-4 冷凍餃子中のガラス球の画像例

図 2-5 にお菓子中の $\phi 2$ mm セラミックス(石)の検出画像例を示します。外側に紙箱, 内側にアルミの包装がされていても $\phi 2$ mm という小さな石の検出が可能です。図 2-6 にはハンバーグ中の骨の検出画像

例を示します。一般的に, 肉と骨は比重が近く検出が難しいですが, 画像処理モードの組み合わせによって, 本装置は検出精度を向上させることができます。図 2-7 にはご飯パック中のゴムの検出例を示します。

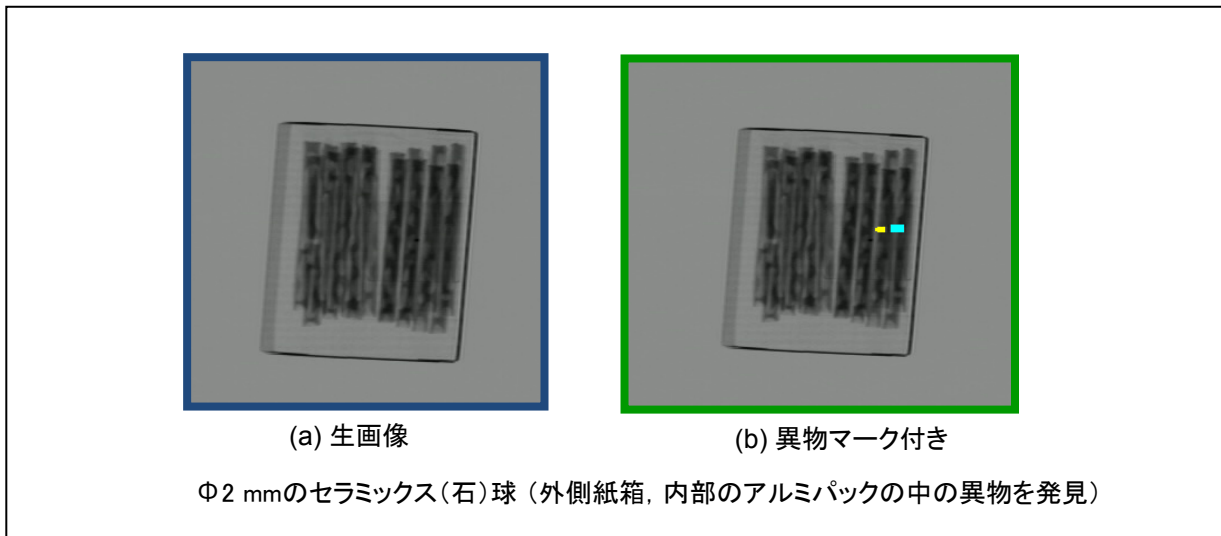


図2-5 お菓子中のガラス球の画像例

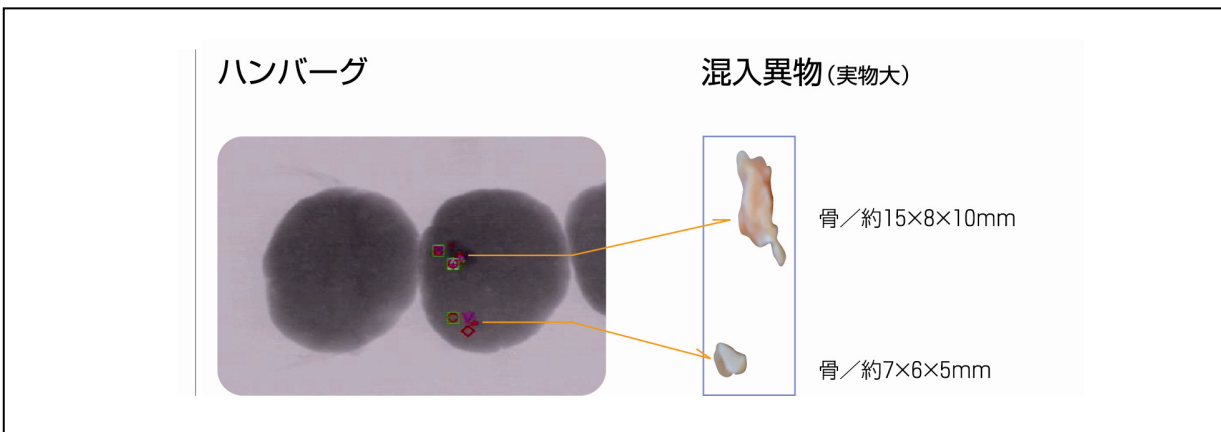


図2-6 ハンバーグ中の骨の画像例

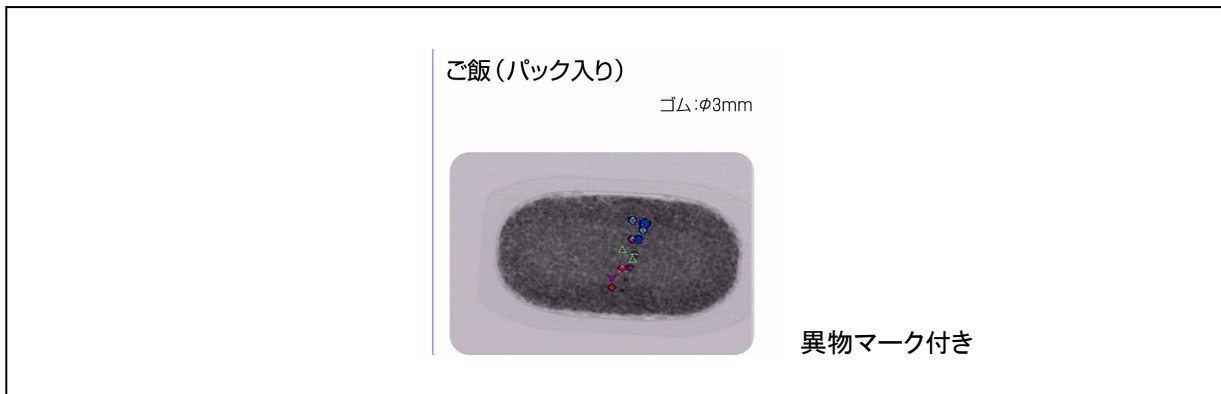


図2-7 パック入りご飯中のゴム画像例

2-1-1-2 マスキング

被検査物の外周の密度の高い部分を検査せず、内容物のみを検査する機能です。この機能は、缶詰・箱入製品・金具結束付ハム製品などに混入している

異物の検査に有効です。図 2-8 に切り餅中の脱酸素剤をマスキング設定した画像、ソーセージの金具をマスキング設定した画像を示しました。

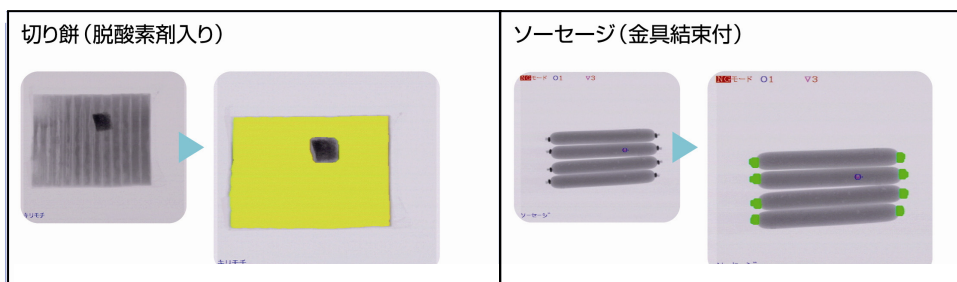


図2-8 マスキングの例

2-1-1-3 欠品検査

食品では複数個の食品が一つのパッケージに入っ構成されている商品が多くあります。本来あるべき数が入っていない欠品は、異物検出と合わせて重要な検査項目です。独自の画像解析技術により異物検出と割れや欠品検査を同時分析できます。欠品検査

は、2次元画像に再生された透過画像の面積が一定の範囲内になるかどうかを計算して判定しています。欠品の検出例を図 2-9 にチョコレート菓子の画像で示します。図 2-10 には、画像解析の原理を簡単な図で示します。

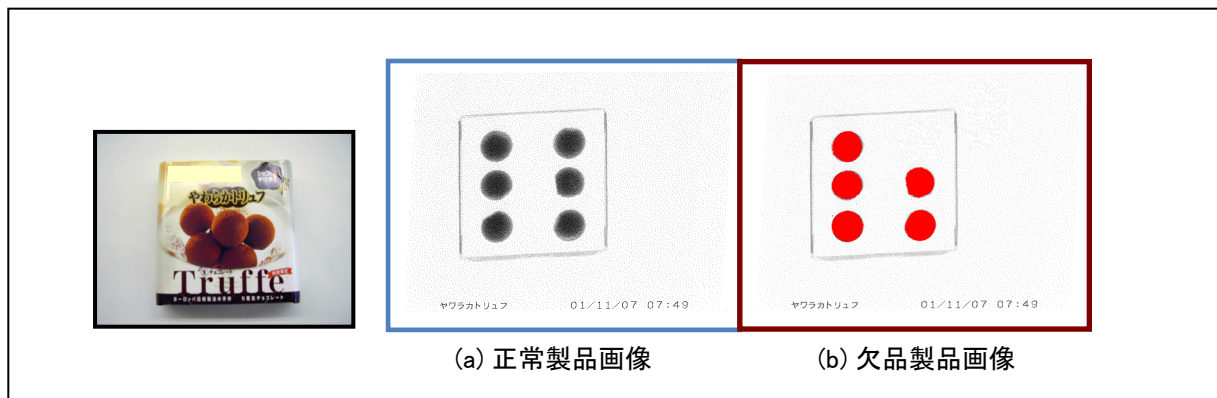


図2-9 欠品検査例

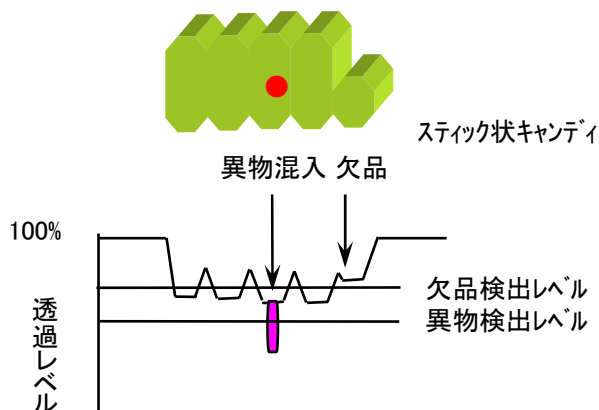
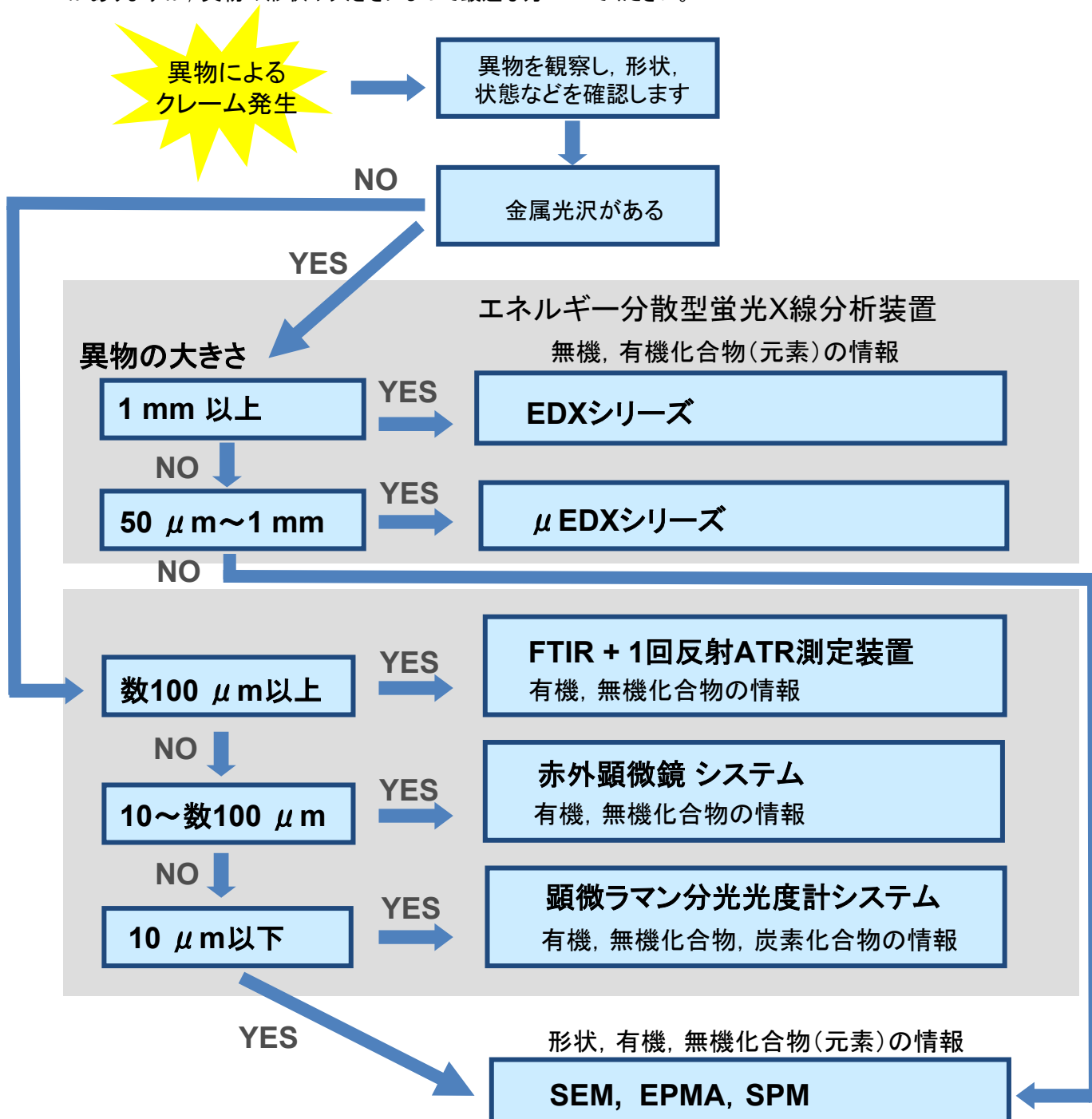


図2-10 欠品検出と異物検出の画像処理概念図

2-2 異物解析

異物が検知された場合、次には、異物を解析し、異物混入の原因を調査します。図 2-11 に異物解析のフローチャートを示します。異物の解析には種々の方法がありますが、異物の形状や大きさによって最適な方

法を選択する必要があります。異物の確認から分析方法の決定までをフローチャートにまとめました。このフローチャートにしたがって最適な分析方法を選択してください。



SEM:走査電子顕微鏡, EPMA:電子線マイクロアナライザ
SPM:原子間力顕微鏡

図2-11 異物分析のフローチャート

表 2-2 には、食品中異物となりうる代表的な素材例と異物解析分析に適している装置を一覧にまとめました。各種金属類、ガラス、セラミック、骨、石などは蛍光 X 線分析装置で、樹脂類、ゴム類、毛髪類、繊維類、糖類、でんぷん、紙、木片などの有機化合物はフーリ

エ変換赤外分光光度計で解析することが可能です。また、表 2-3 に各装置により元素や成分が同定された際に、推定される物質と異物の発生源および混入過程の例をまとめました。

表2-2 異物となりうる素材例と異物解析分析装置

分類	素材例	無機・有機	異物解析分析装置
金属類	ステンレス, 銅, 黄銅, アルミなど	無機	蛍光X線分析装置
樹脂類	ポリプロピレン(PP), ポリエチレン(PE), ポリ塩化ビニル(PVC), ポリエステル, ナイロン	有機	フーリエ変換赤外分光光度計
ゴム類	天然ゴム(NR), ブタジエンゴム(BR), エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM), アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR), シリコンゴム(Q), スチレンブタジエンゴム(SBR), フッ素ゴム(FPM)	有機	フーリエ変換赤外分光光度計
毛髪類	人毛・獣毛(たんぱく質)	有機	フーリエ変換赤外分光光度計
ガラス類	ソーダ石灰ガラス, 石英ガラス, クリスタルガラス, 珪酸ガラス	無機	蛍光X線分析装置
セラミック類	セメント, 石膏, ホウロウなど	無機	蛍光X線分析装置
骨等	骨, 貝殻, 卵殻	無機	蛍光X線分析装置
繊維質	天然繊維, 合成繊維	有機	フーリエ変換赤外分光光度計
鉱物類	石, 粘土, 土など	無機	蛍光X線分析装置
炭化物	変性たんぱく質	有機	フーリエ変換赤外分光光度計
食品成分	アミノ酸, 食塩, 糖質, でんぷんなど	無機 有機	蛍光X線分析装置 フーリエ変換赤外分光光度計
植物由来物	紙, 木片, など	有機	フーリエ変換赤外分光光度計

表2-3 検出元素・同定成分より推定される物質

分類	検出元素・同定成分	推定物質	予想される由来例	予想される混入過程
金属類	Fe・Ni・Cr	ステンレス	製造器具	製造
金属類	Cu・Zn	黄銅	製造器具	製造
金属類	Ag・Sn・Hg	アマルガム	歯科技工材料	消費
金属類	Au・Ag・Cu・Pd・Pt・Zn	金合金	歯科技工材料	消費
金属類	Fe	鉄(ホチキス針・釣り針・釘)	包材・意図的混入	製造・流通
樹脂類	ポリオレフィン	PP	製造機・包材	製造・流通
樹脂類	ポリエステル	PET	包材・容器	製造・流通
ゴム類	ポリオレフィン	EPDM	製造機・容器	製造
ゴム類	アクリロニトリル・ブタジエン	NBR	製造要員(手袋)	製造
ガラス類	Si・Na・Ca	ソーダ石灰ガラス	製造容器	製造
セラミック類	Al・Zr	セラミック	歯科技工材料	消費
セラミック類	Ca・Si・Al・Fe	コンクリート	建材・意図的混入	製造・流通・消費
セラミック類	Si・Al・Fe	セラミック	陶器・意図的混入	製造・流通・消費
鉱物類	Si・Al・Fe・Ca・Mg・Na・K	石・土	土石・土埃・意図的混入	製造・流通・消費
骨等	Ca・P	骨	食品原料	製造
骨等	Ca	卵殻	食品原料	製造
炭化物	C	変性たんぱく質	こげ	製造
食品成分	アミノ酸	アミノ酸結晶	食品含有物	製造・流通
食品成分	Na・Cl	食塩結晶	食品含有物	製造・流通
繊維質	ナイロン	ポリアミド繊維	製造要員被服	製造
繊維質	ポリエステル	ポリエステル繊維	製造要員被服	製造
植物由来物	セルロース	紙	包材	製造
植物由来物	セルロース	木片	製造器具・意図的混入	製造・流通・消費
毛髪類	たんぱく質	人毛	製造要員毛髪	製造
毛髪類	たんぱく質	獣毛	食品原料	製造
生物系	たんぱく質	皮膚・爪	製造要員	製造
生物系	真菌類	カビ	孢子混入	製造・流通・消費
生物系	虫	ハエ, ゴキブリ, カなど	施設・環境	製造・流通・消費

2-2-1 エネルギー分散型蛍光X線分析装置による異物分析

エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)は元素の定性、定量、膜厚分析、元素マッピングができる装置です。ppm オーダーの元素を非破壊で、前処理操作が少なく簡便・迅速に分析できる装置です。固体、粉体、液体、ディスク、薄膜等のあらゆる試料形態に対応可能です。

食品中異物が金属光沢を持っており、大きさが 1 mm 以上の場合、汎用型 EDX(図 2-12)で、大きさが 1 mm 以下の場合 μ EDX(図 2-13)で分析します。

汎用型 EDX は直径 0.3 から 300 mm、高さが 150 mm までの試料を試料室に導入することができます。分析径は、最大 10 mm ϕ 、最小 1 mm ϕ (オプション 0.3 mm ϕ)です。分析対象元素は、 $_{11}\text{Na} \sim$

$_{92}\text{U}$ (EDX-720/900HS), $_{6}\text{C} \sim$ $_{92}\text{U}$ (EDX-800HS)です。

μ EDX は、分析径 50 μm で高感度、高分解能で分析が可能です。分析対象元素は、 $_{13}\text{Al} \sim$ $_{92}\text{U}$ (μ EDX-1200/1400), $_{11}\text{Na} \sim$ $_{92}\text{U}$ (μ EDX-1300)です。

EDX の測定原理は、異物に X 線を照射し、励起されて放出される X 線を検出、その蛍光 X 線が元素固有のエネルギーを持っていることを利用して異物を構成している元素の種類や含有量を調べます(詳細は EDX-720/800HS/900HS カタログ C142-3104E をご参照ください)。検出限界は、元素や試料の状態により異なります。図 2-14 に、汎用型 EDX における水溶液中の元素の検出下限を示します。



図2-12 汎用型EDX



図2-13 微小部EDX(μ EDX)

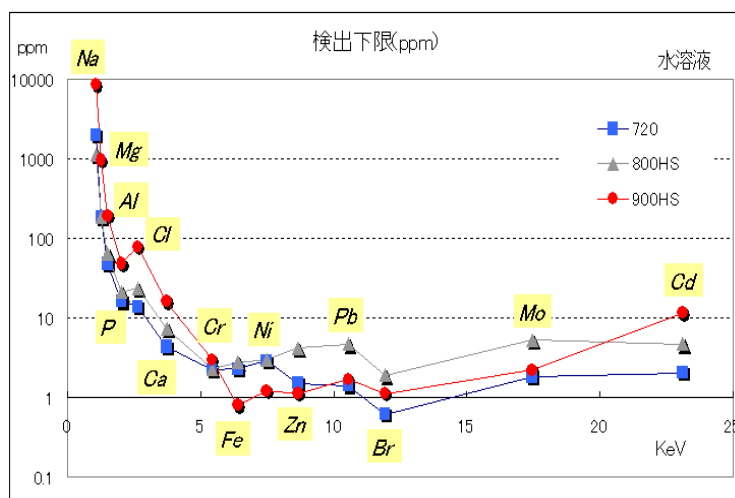


図2-14 水溶液中の各元素の検出下限

2-2-1-1 汎用EDX装置による異物の分析例

汎用型 EDX によるガラスの種類判別, ラッピングフィルムの種類判別, かせ薬片上のハロゲン元素の検出について紹介します。分析した異物の写真を図 2-15 に示します。A:ソーダ石灰ガラス片, B:石英ガラス

片, C:塩素系ラッピングフィルム片, D:非塩素系ラッピングフィルム片, E:かせ薬片です。それぞれのサンプルは, ポリプロピレン(5 μm)をはったカップに入れ測定します(図 2-16)。



- A:ソーダ石灰ガラス片
- B: 石英ガラス片
- C: 塩素系ラッピングフィルム片
- D: 非塩素系ラッピングフィルム片
- E: かせ薬片

図2-15 測定サンプル

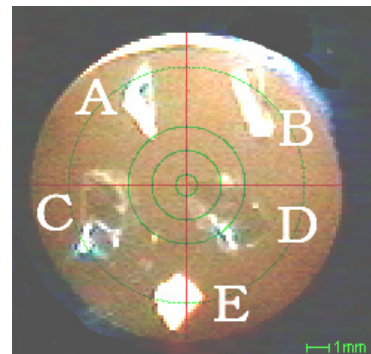
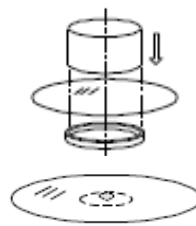
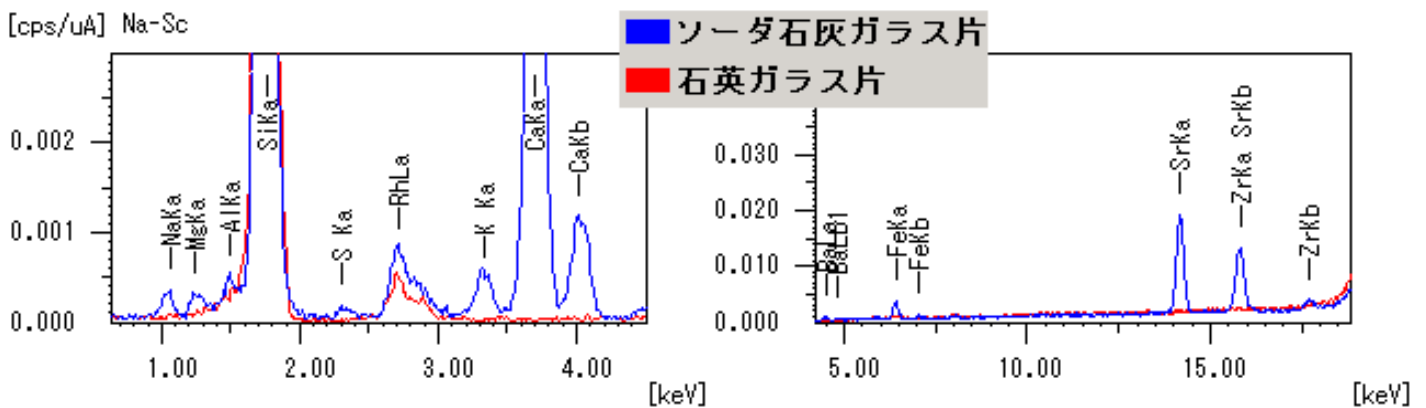


図2-16 カップ内の測定サンプル
(実際の測定では1個ずつ真ん中に配置し分析します。)

図 2-17 は, ソーダ石灰ガラス片と石英ガラス片の測定結果です。ソーダ石灰ガラス片では, SiO₂ 以外にも Na や Ca, Mg 等が検出されています。一方, 石英ガラス

片では Si 以外の元素は検出しないため定量値は SiO₂100%となります。このように, 汎用型 EDX でガラスの種類判別が可能です。



ソーダ石灰ガラス片の定量値

分析対象	分析結果
SiO ₂	71.75 %
Na ₂ O	13.04 %
CaO	8.20 %
MgO	3.79 %
Al ₂ O ₃	1.85 %
K ₂ O	0.65 %
SO ₃	0.24 %
BaO	0.17 %
Fe ₂ O ₃	0.13 %
Cr ₂ O ₃	0.10 %
SnO ₂	0.07 %

石英ガラス片の定量値

分析対象	分析結果
SiO ₂	100.00 %

<主な測定条件>
 ・分析径 1mm φ
 ・真空
 ・100秒積分

図2-17 ガラス材料の分析結果

塩素系、非塩素系ラッピングフィルムの種類判別は、 ^{17}Cl に注目することで可能です。図2-18の青色スペクトルはポリ塩化ビニリデン、赤色スペクトルはポリプロピレンのラッピングフィルムです。X線管のターゲット物質であるRhL線の影響をなくするためにAlフィルタを

使用して分析します。ポリ塩化ビニリデンはClのスペクトルが検出され、ポリプロピレンフィルムではClがまったく検出されません。このように、EDXでは、簡単にラッピングフィルムの種類判別が可能です。

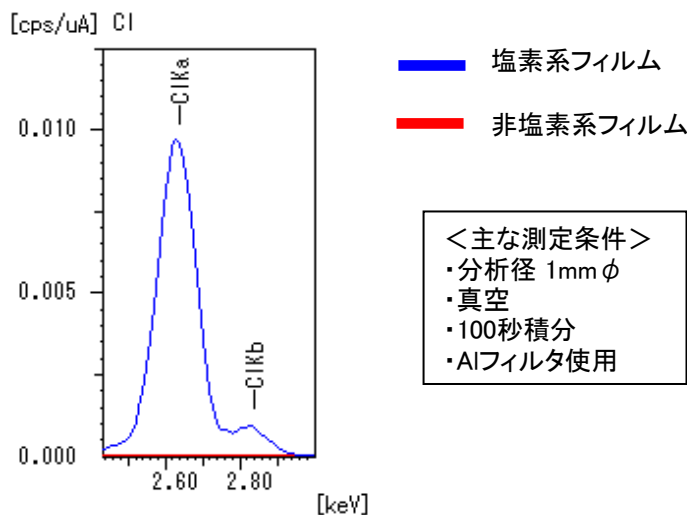


図2-18 ラッピングフィルムの定性分析結果

EDXでは他の測定方法(吸光・発光)では、分析困難な ^{17}Cl や ^{35}Br のようなハロゲンについても前処理なしで簡単に測定することができます。図2-19は、かぜ

薬片の定性分析結果です。塩素は、ラッピングフィルムと同様にAlフィルタを用いて測定しました。

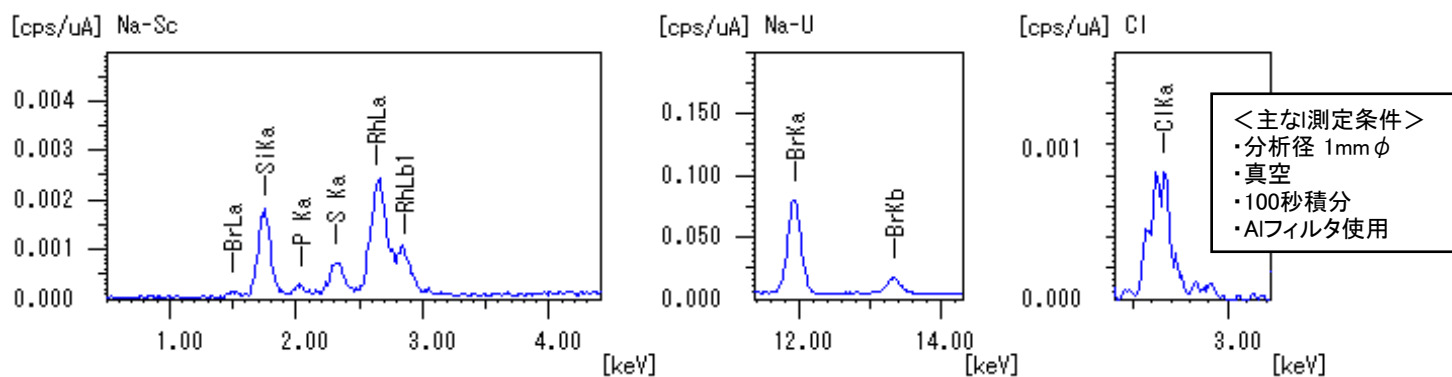


図2-19 かぜ薬片の定性分析結果

魚の骨も EDX では解析することができます。骨は主成分であるリン酸カルシウム由来の P と Ca が強く検出されます。骨は 66%がリン酸カルシウム、あとは

コラーゲン(タンパク質)とされていますが、ここでは、コラーゲンを考慮せず定量計算しています(図 2-20)。

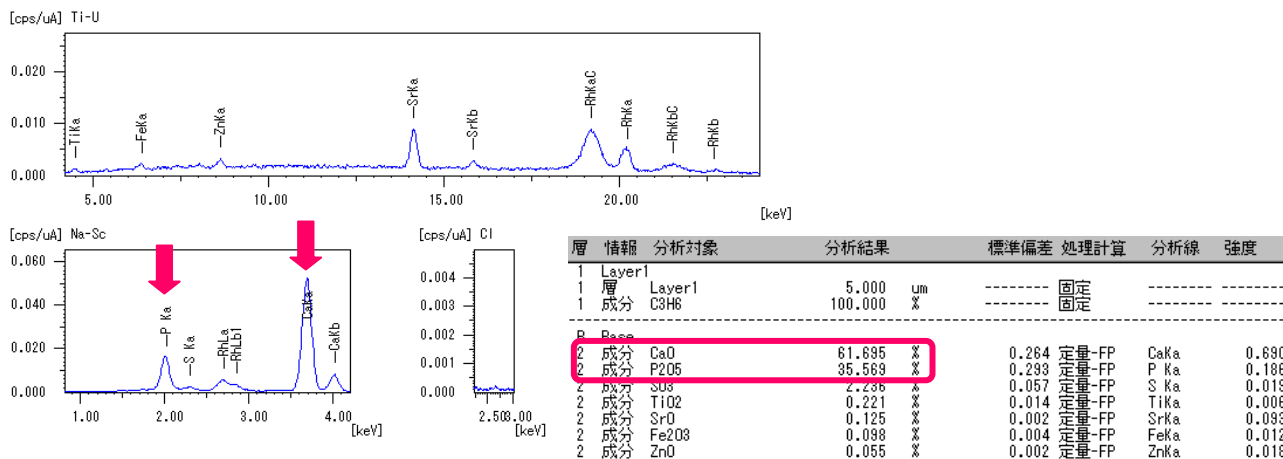
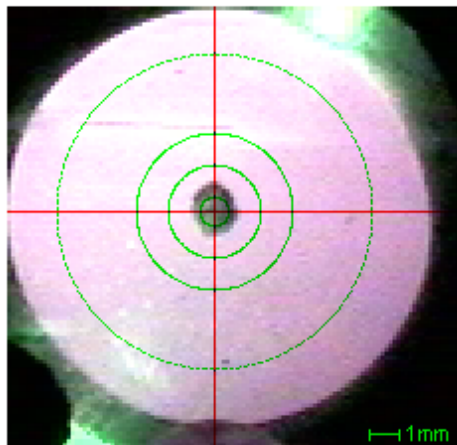
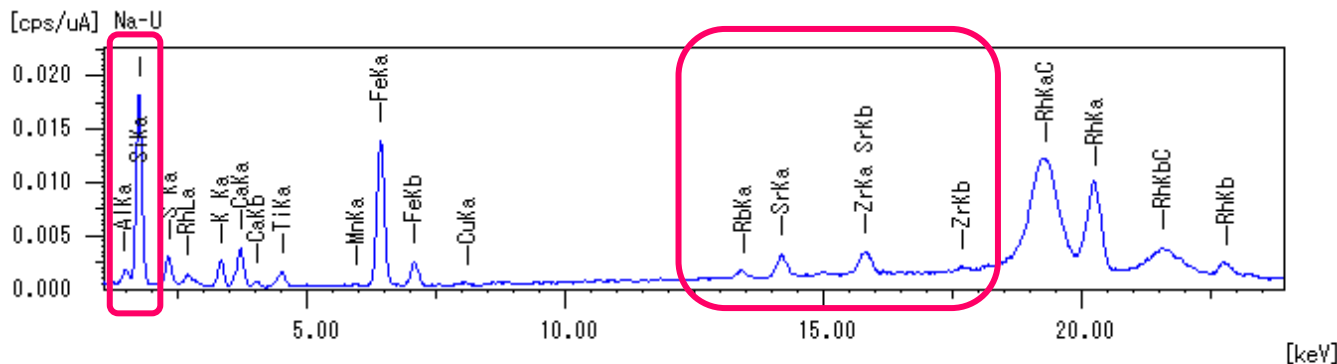


図2-20 魚骨の検出

食品への異物混入でしばしば問題となる小石の解析も可能です(図 2-21)。石の主成分が珪酸化合物であることから、Si や Al が強く検出されます。また、鉱物には

特徴的な Rb や Sr などの元素が検出されています。また、鉱物の種類は X 線回折装置で特定でき、EDX と組み合わせ使用することもあります。



層	情報	分析対象	分析結果
1	Layer1		
1	層	Layer1	5.000
1	成分	CH2	100.000

	B	Base	
2	成分	SiO2	68.624
2	成分	Al2O3	12.534
2	成分	SO3	8.048
2	成分	CaO	3.570
2	成分	K2O	2.987
2	成分	Fe2O3	2.766
2	成分	TiO2	0.999
2	成分	ZrO2	0.129
2	成分	SrO	0.123
2	成分	MnO	0.089
2	成分	CuO	0.067
2	成分	Rb2O	0.064

図2-21 小石の分析結果

無機化合物(元素)分析に威力を発揮する EDX ですが、有機化合物への応用例もあります。図 2-22 に、爪の分析をご紹介します。爪を構成するタンパク質ケラチン由来の元素として硫黄(S)が顕著に検出されます。その他、RhK α 、K β のコンプトン散乱線(RhK α C、RhK β C)が強いことから有機物であるということが推定されます。爪の主成分であるタンパク質(アミノ

酸)は測定できませんが、組成式を CHNO と仮定し、バランス(残分)に設定し定量値を算出することが可能です。その他、EDX-800HS ではお米の焦げのような無機炭素も分析することができます。アプリケーションニュース No.A234「EDX による食品中の異物分析」LAAN-A-XR034 をご参照ください。

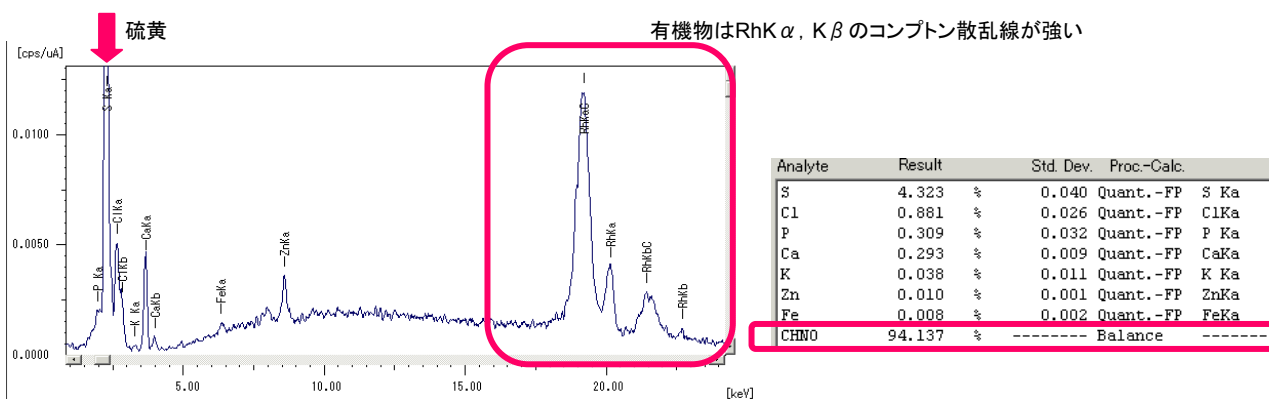


図2-22 爪の検出

図 2-23 は錠剤上附着物の解析です。Fe, Cr, Ni が附着物から検出され、これらの元素はステンレス(表 2-3)の構成元素であることから、製造装置の磨耗部位を検査したところ錠剤上附着物の結果と一致したため、原因が解明されました。このように EDX は、金属の元素解析に大きな威力を発揮します。ステンレスのような

金属や岩石、植物、骨、銅、セメント、鋼、ガラスのような一般的な物質については、含有量マッチングによる材質特定機能もあります。定性分析結果とマッチングライブラリーのスペクトルを比較することにより材質を特定することができます(スペクトルマッチング)。

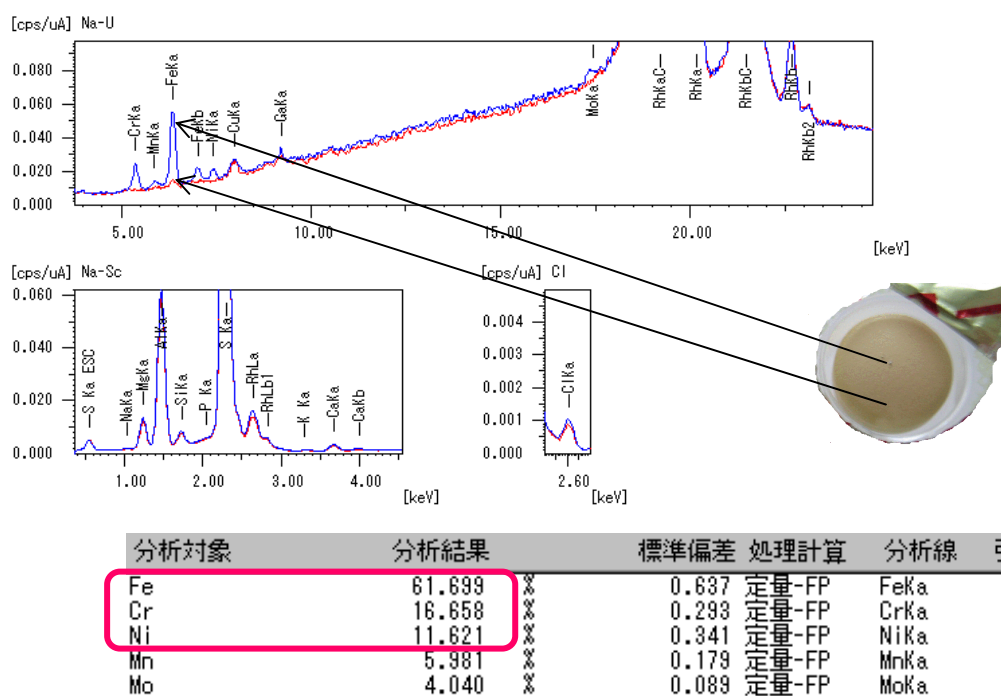


図2-23 錠剤附着物の特定

2-2-1-2 μ EDX装置による異物の分析例

微小異物の解析には μ EDXを使用します。 μ EDXは分析径 50 μm によるピンポイント分析が可能です。ポリキャピラリ集光レンズによる高輝度の1次X線を照射することができます。図2-24に、お菓子上に意

図的に付着させた微小異物の写真と試料画像、図2-25に元素マッピング画像および透過像を示します。 μ EDXは元素の定性分析および定量分析、マッチング解析など汎用機と同じ機能を備えています。

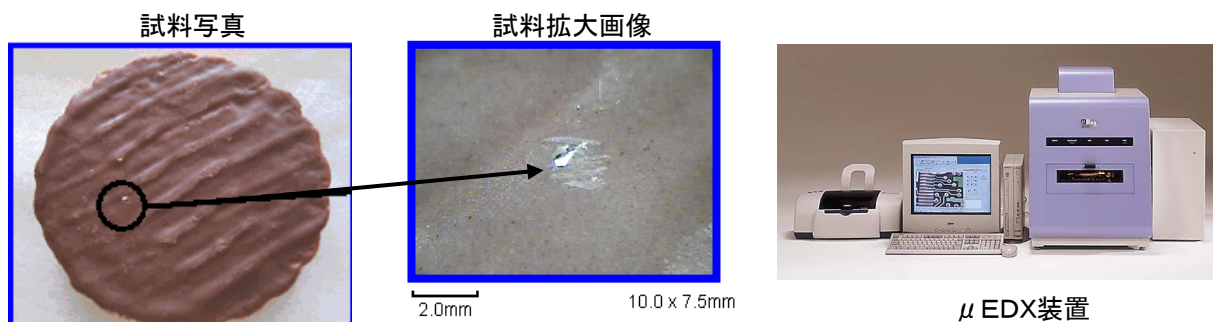


図2-24 お菓子上の微小異物

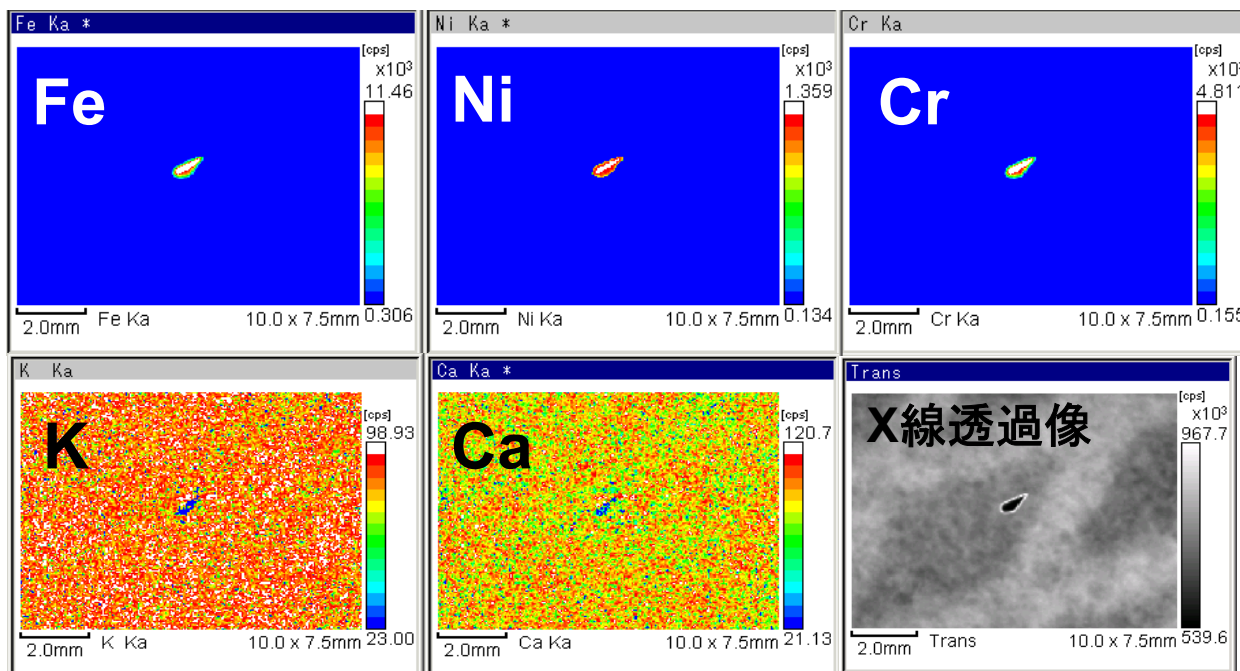


図2-25 元素マッピング画像

2-2-1-3 EDXでの異物分析まとめ

EDXでは、異物と異物と疑われる原材料、部品、道具などのスペクトルを比較することで異物を解析します。また、あらかじめ各種原材料、部品、道具のスペクトルを蓄積し、プライベートライブラリーを作成して、異物のスペクトルで検索することも可能です。一般的な物質と

の組成比較は含有量マッチング機能を利用することができます。特に、金属ではJIS規格の成分表を搭載しており、EDXは金属の元素解析に大きな威力を発揮します。

2-2-2 フーリエ変換赤外分光光度計

物質はそれぞれ固有の赤外スペクトルを持っていることから、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) で測定した異物の赤外スペクトルをライブラリーデータと比較することで異物の同定や定性が行えます。分析は数秒から数分で行うことができます。主に有機化合物の分析に威力を発揮します。

異物分析では、主に 1 回反射 ATR 測定装置や図 2-26 の赤外顕微鏡システムを使用します。1 回反射 ATR 法は、前処理がほとんど必要なく、直径約 2 mm のプリズムに試料を密着させるだけで測定できます。

粉体、フィルム、バルク状試料、液体、表面付着物など様々な状態の試料を直接測定できます。試料の大きさは、数 100 μm 以上のものが対象です。試料の大きさが数 100 μm 以下の場合には、赤外顕微鏡システムが有効です。試料の状態に合わせて透過法、正反射法、ATR 法などが選択できます。CCD カメラ、オート XY ステージ、オートアパーチャが標準搭載されており、簡単に操作が行えます。詳細はカタログ C103-0193E をご参照ください。

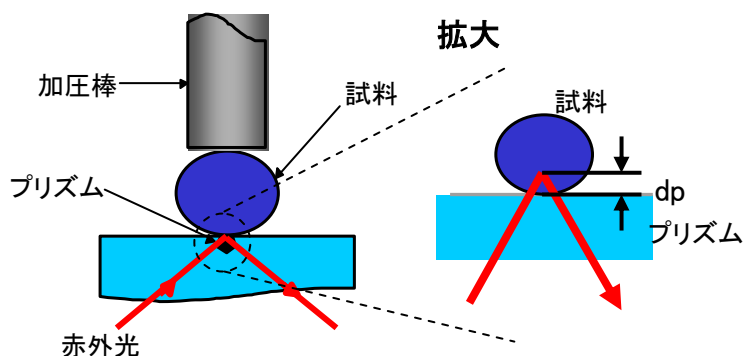


図2-26 赤外顕微鏡システム (IRPrestige-21, AIM-8800)

2-2-2-1 1回反射ATR測定装置

図 2-27 に 1 回反射 ATR 法の模式図を示します。プリズム側から照射された赤外光はプリズムと試料の界面で反射する際に試料表面 (深さ数 μm 前後) の情報を得ます。このため試料の希釈などの前処理を必要としないだけでなく、試料表面に関する情報が簡単に得られます。

プリズムには屈折率の大きなダイヤモンドや ZnSe (ともに屈折率 2.4)、Ge (屈折率 4.0) などを使用します。ダイヤモンドと ZnSe は多くの試料に対して有効ですが、黒色ゴムなど屈折率の高い試料の場合などは Ge を使用します。



光の潜り込む深さ:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}}$$

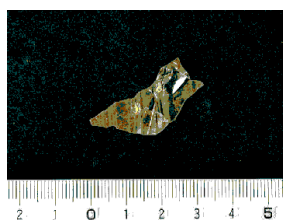
θ : 入射角
 n_1 : プリズムの屈折率
 n_2 : 試料の屈折率
 λ : 波長

図2-27 1回反射ATR法

2-2-2-2 食品中異物分析例

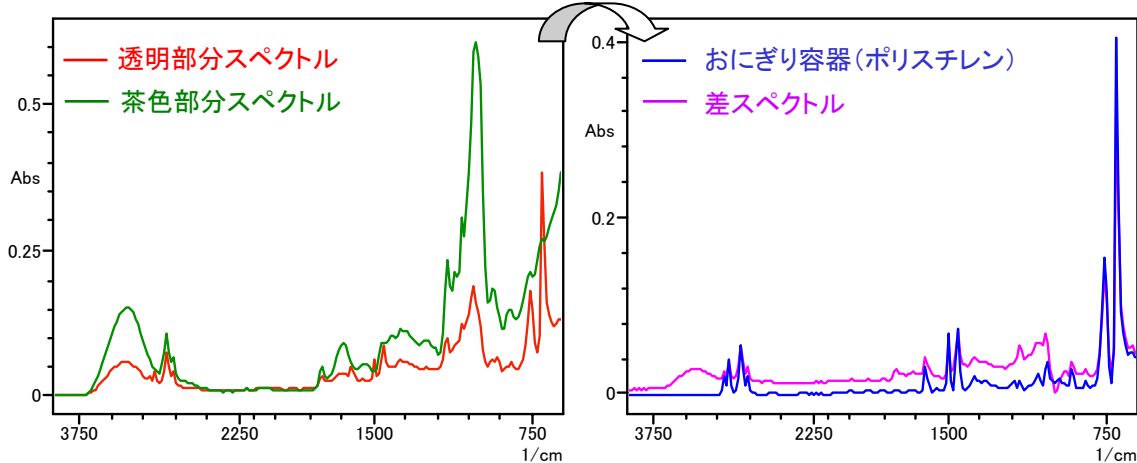
図 2-28 はプラスチック容器入りのおにぎりの中から見つかった異物の分析例です。図 2-28a に示すように異物には透明な部分と茶色の部分があったため、色の異なった2箇所においてダイヤモンドプリズムを用いた1回反射ATR法で測定を行ないました。図 2-28b に透明部分と茶色部分の赤外スペクトルを示します。茶色部分の測定結果には1200~900 cm^{-1} 付近に大きなピークが見られますが、これはデンプンによるものであり、おにぎりの一部が

付着したものと考えられます。透明部分の測定結果にも同様のピークが見られますが、その強度は小さく付着量は少ないと考えられます。そこで、デンプンによる影響を除去し異物のみスペクトルを得るために差スペクトル(透明部分-茶色部分)を求めました。図 2-28c に示すように得られた差スペクトルはプラスチック容器(ポリスチレン)のスペクトルと一致しており、異物は包装工程においてプラスチック容器が混入したものと推測されます。



(a) 異物

差スペクトルの計算(透明-茶色)



(b) 異物の赤外スペクトル

(c) 差スペクトルとポリスチレンの赤外スペクトルとの比較

図2-28 おにぎり中異物の分析

食品中から見つかった黒色の繊維状異物に対し、ダイヤモンドプリズムを搭載した1回反射ATR測定装置を用いて赤外スペクトルの測定を行いました。また、得られた赤外スペクトルに対して装置標準装備のライブラリーを用いてスペクトル検索を行いました。スペクトル検索の結果として、測定結果と1位にヒットした毛髪の赤外スペクトルを図2-29に示します。これらの結果および異物が黒色の繊維状であるということ

から、異物は毛髪であると推定されます。

図2-30は3種類の繊維(コットン、アクリル、ポリエステル)の赤外スペクトルです。赤外スペクトルは化合物固有の形状を示すため、繊維ごとに異なった赤外スペクトルを持つことがわかります。

このように、毛髪や繊維1本でも赤外スペクトルが得られるため、食品中に混入した繊維状異物の同定が可能です。

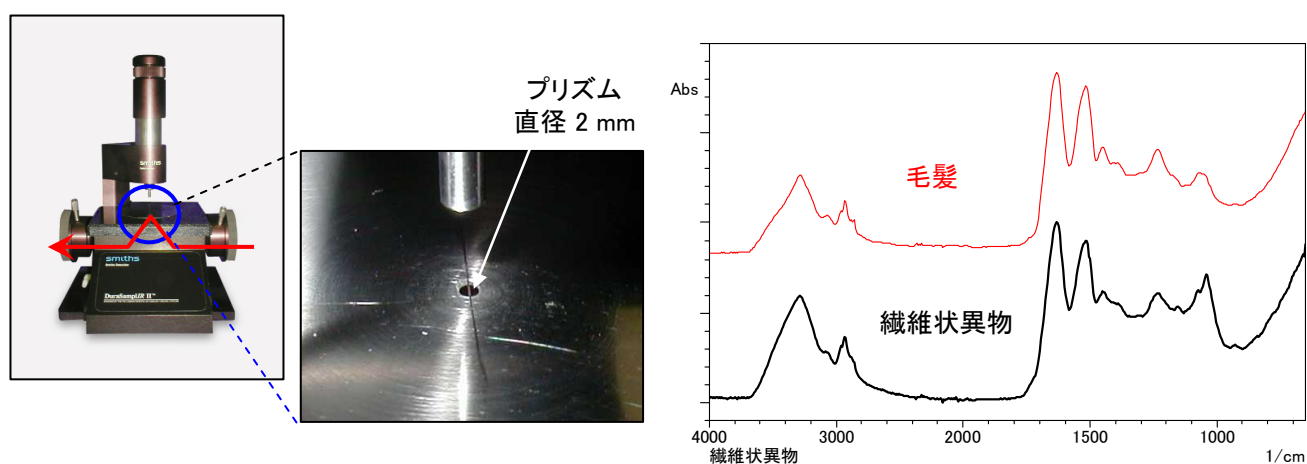


図2-29 1回反射ATR法で測定した繊維状異物の赤外スペクトルと検索結果

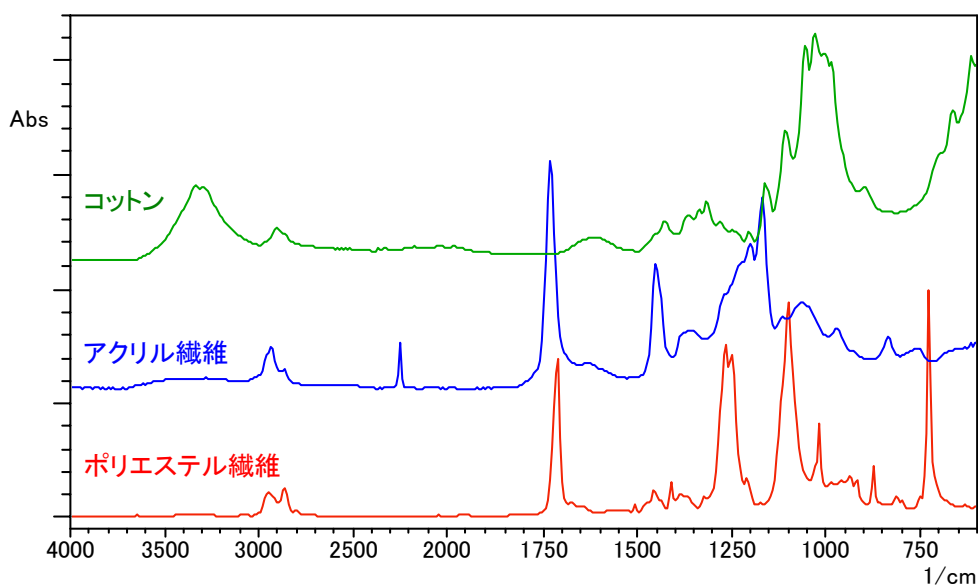


図2-30 1回反射ATR法で測定した代表的な繊維の赤外スペクトル

図 2-31 は、押し寿司(アナゴの押し寿司)の表面に付着していた繊維状異物を、ダイヤモンドプリズムを用いた1回反射ATR法で測定した結果です。異物の赤外スペクトルは、押し寿司にタレを塗る工程で使用する刷毛のスペクトルとよく一致していることが分かり

ます。

このように、異物分析の際には市販されているライブラリを使うことも有効な手段ですが、異物となる可能性のある物質を測定し、異物の赤外スペクトルと比較することでより明確な原因追求が可能となります。

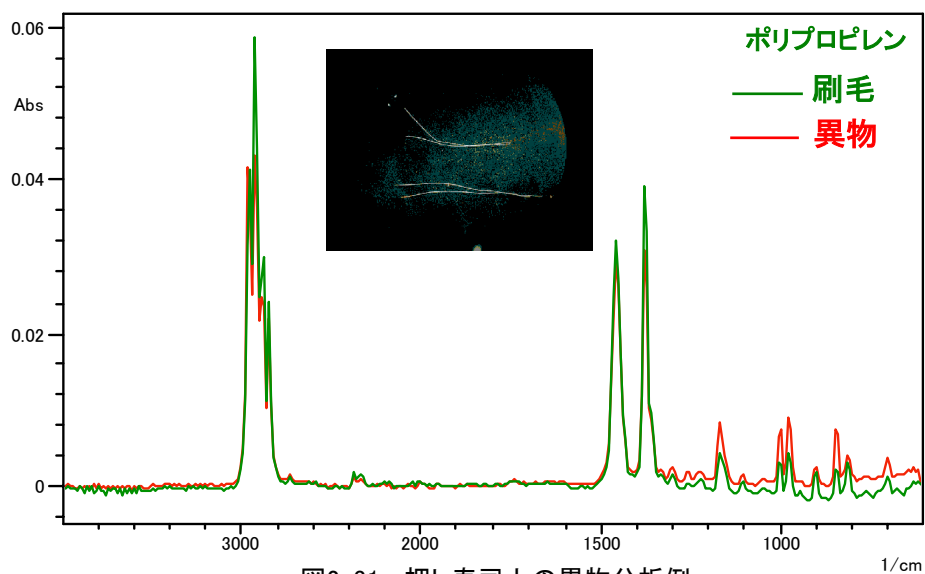


図2-31 押し寿司上の異物分析例

2-2-2-3 代表的な異物の赤外スペクトル

様々な物質が異物として食品関連製品から発見されますが、その成分は製造工程や包装工程で使用されている樹脂やその添加剤など、ある程度の傾向が見られます。弊社では、異物の成分としてよく見られる物質のスペクトルとその主要ピークの帰属を紹介し

た「代表的な異物の ATR スペクトル」(文書番号 LAAN-B-FT001)を用意しています(入手方法については弊社営業にお問い合わせください)。ここでは、その一部として図2-32~2-35に1回反射ATRで測定した代表的な樹脂の赤外スペクトルを紹介します。

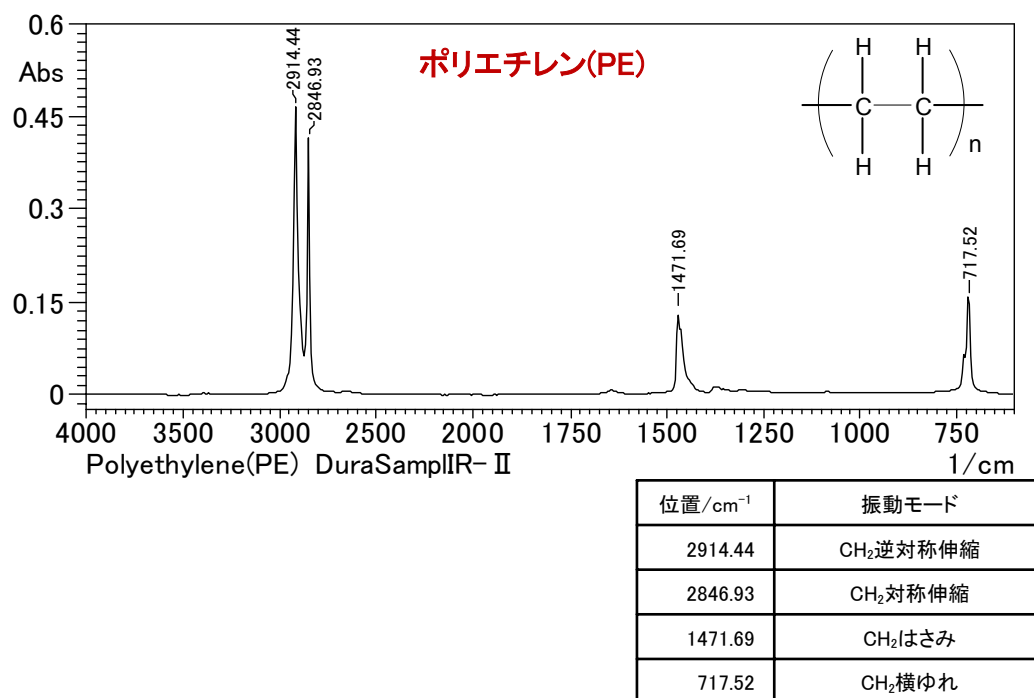


図2-32 ポリエチレン(PE)の赤外スペクトル

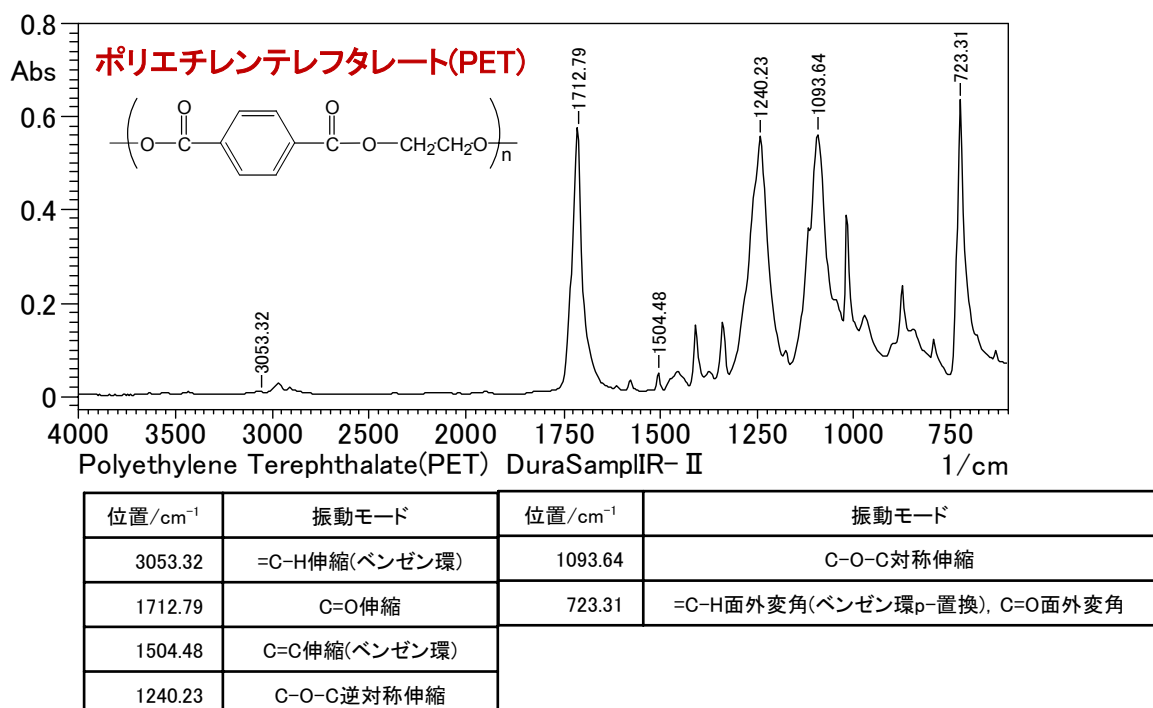
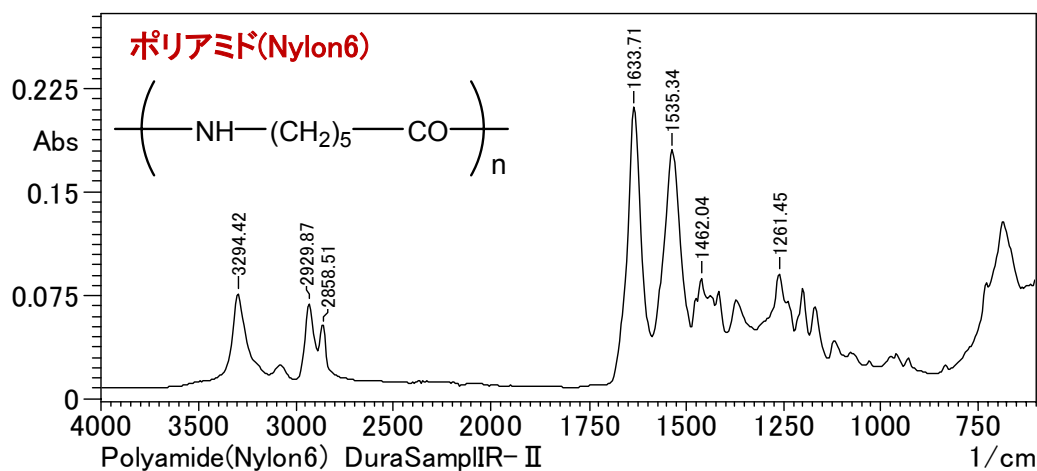
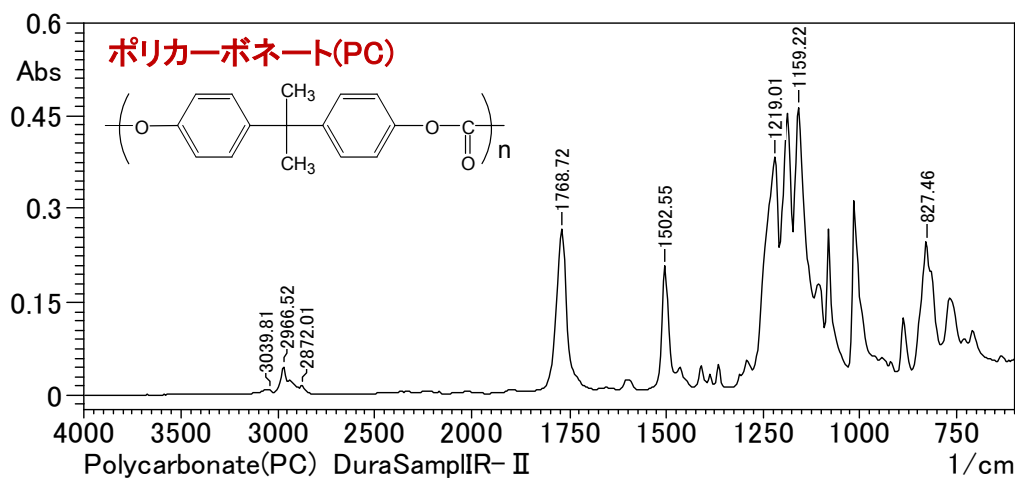


図2-33 ポリエチレンテレフタレート(PET)の赤外スペクトル



位置/cm ⁻¹	振動モード	位置/cm ⁻¹	振動モード
3294.42	N-H伸縮	1535.34	N-H変角, C-N伸縮(アミドⅡ)
2929.87	CH ₂ 逆対称伸縮	1462.04	CH ₂ はさみ
2858.51	CH ₂ 対称伸縮	1261.45	C-N伸縮, N-H変角(アミドⅢ)
1633.71	C=O伸縮(アミドⅠ)		

図2-34 ポリアミド(Nylon6)の赤外スペクトル



位置/cm ⁻¹	振動モード	位置/cm ⁻¹	振動モード
3039.81	=C-H伸縮(ベンゼン環)	1502.55	C=C伸縮(ベンゼン環)
2966.52	CH ₃ 逆対称伸縮	1219.01	C-O-C伸縮
2872.01	CH ₃ 対称伸縮	1159.22	C-O伸縮
1768.72	C=O伸縮	827.46	=C-H面外変角(ベンゼン環p-置換)

図2-35 ポリカーボネート(PC)の赤外スペクトル

2-2-2-4 赤外顕微鏡

赤外顕微鏡システムでは約 10 μm までの微小試料、微小異物の分析が行なえ、透過法、正反射法、ATR 法などの測定方法が利用できます。図 2-36 は、顕微鏡の光学系の模式図です。図 2-36a は透過モード、図 2-36b は正反射モード、図 2-36c は ATR モードの光学系を示しています。赤外顕微鏡ではカセグレン

鏡を用いて光を集光します。透過モードの場合は試料下部のカセグレン鏡から試料に光が照射され、試料を透過した後、試料上部のカセグレン鏡で集められます。正反射モードおよび ATR モードの場合は試料上部のカセグレン鏡から照射され、同一のカセグレン鏡で集光します。

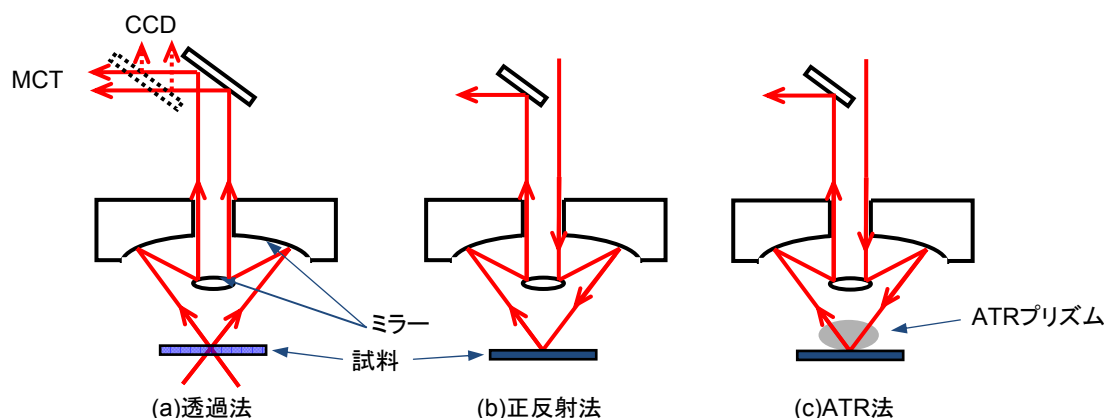


図2-36 赤外顕微鏡の光学系模式図

2-2-2-5 赤外顕微鏡による食品中異物分析例

図 2-37 は、赤外顕微鏡を用いた健康食品粉末の分析例です。測定は、粉末 1 粒をダイヤモンドセル上で軽く圧延した後、透過法により行ないました。圧延後の試料サイズは 280 μm × 320 μm です。測定部位①～③における赤外スペクトルを右に示します。こ

れらの結果より試料は①アスコルビン酸(ビタミン C) ②でんぷん, ③ α-酢酸トコフェノール(ビタミン E) の混合物であることがわかります。このように、赤外顕微鏡システムでは試料の微細な部位を別々に分析することが可能です。

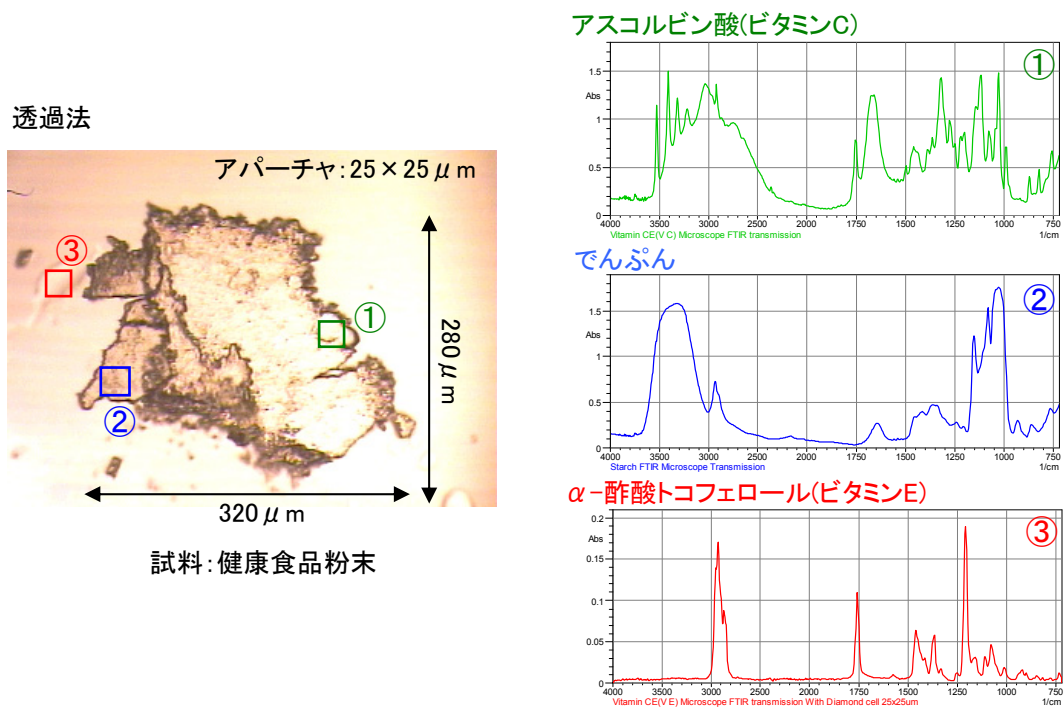
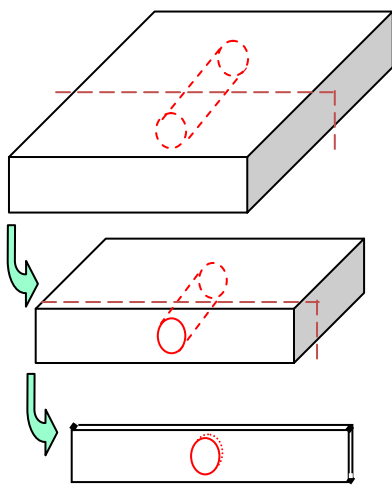


図2-37 健康食品粉末の分析

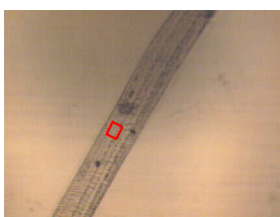
2-2-2-6 フィルム中の異物測定

フィルムや樹脂中の異物の場合、直接測定することが困難なため異物を取り出す必要があります。異物のサンプリングにはいくつかの方法がありますが、その一つにマイクロームを使用して切片を作成する方法があります。図 2-38a はフィルム中異物をマイクロームでサンプリングする際のイメージです。フィルムの切片を作成する要領で、異物を含んだ部分のフィルムを切断します。図 2-38b と図 2-38c は実際の異物含有フィルム切片の顕微鏡写真と、正常部と異物を透過法

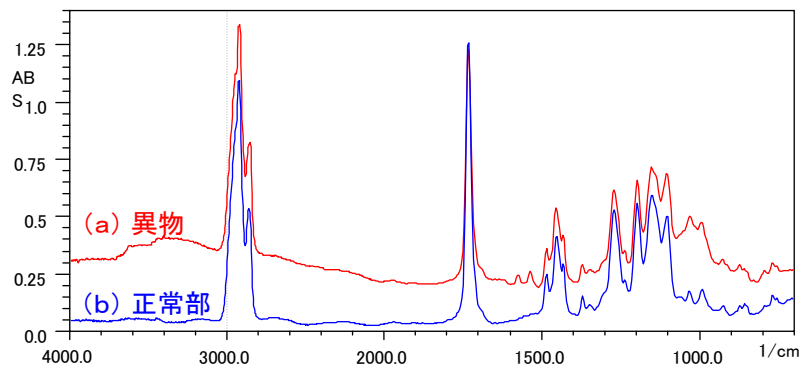
で測定した結果です。図 2-38c より、異物部分のスペクトル(赤)には正常部分(青)では見られないピークが 1550cm^{-1} 付近に確認できます。図 2-38d は異物部分と正常部分の差スペクトルとそのスペクトル検索結果です。異物部分にはステアリン酸カルシウムとケイ酸マグネシウム等が含まれていると考えられます。カルボン酸塩、ケイ酸塩ともに樹脂添加剤としてよく用いられる物質です。今回の異物は添加剤が分散せずに凝集したのと考えられます。



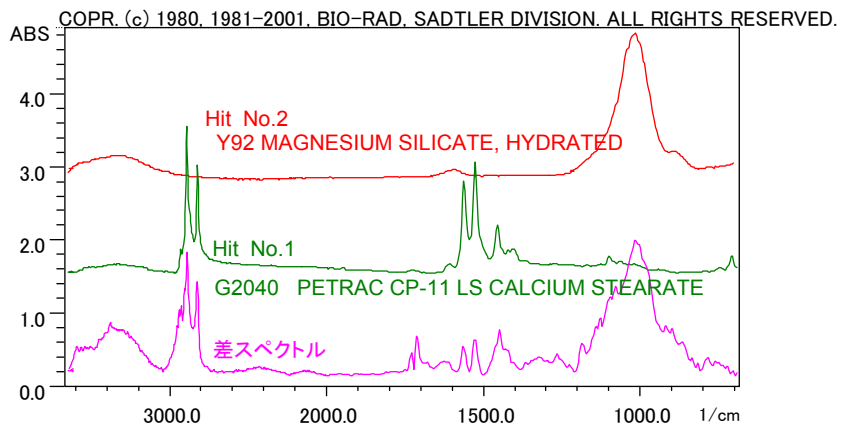
(a) 試料断面サンプルの前処理方法



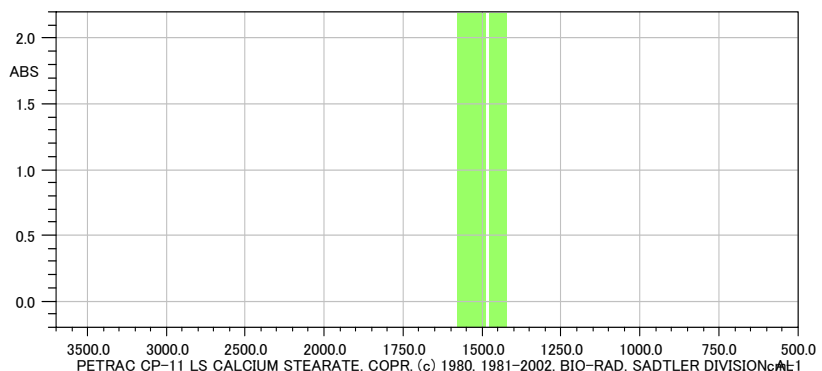
(b) フィルム中の異物



(c) 異物と正常部のスペクトル



(d) 差スペクトルの解析



(e) カルボン酸塩のスペクトル

図2-38 フィルム中異物の分析

2-2-2-7 FTIRのまとめ

FTIR を用いた赤外分光分析には様々な測定方法、測定付属品があり、分析目的や測定対象に合わせて選択することができますが、異物分析の場合は 1 回反射 ATR 測定装置や赤外顕微鏡による分析が有効です。

1回反射 ATR 法は試料をプリズムに密着させるだけで測定可能なため、試料の希釈などの前処理が不要な大変簡単な測定方法です。直径約 2 mm のプリズムに密着させることができれば、100 μm 程度の大きさの異物でも測定可能です。

一方赤外顕微鏡では、おおよそ 10 μm 程度までの微小な異物や微小領域での測定が可能です。通常の光学顕微鏡と同様に試料の観察を行なった上で、目的

物や目的位置の赤外スペクトルを得ることができます。異物の状態や状況に合わせて透過法、正反射法、ATR 法などの測定方法が選べます。

測定結果の解析には、膨大な赤外スペクトルが収録されたデータベースの中から類似した形状を持つ赤外スペクトルを検索してくれるスペクトル検索が便利です。データベースには、分野やサンプルの種類などで分類された数多くの市販データベースがあり、異物の化合物名や種類を特定する際に大変有効です。製造現場などで発生する異物に関しては、異物となりうる物質(原材料、製造装置部品、包装材など)を測定してデータベース(プライベートライブラリ)を作成すれば、より明確な原因究明が可能となります。

■参考文献(官能基の帰属:2-2-2-3 代表的な異物のATRスペクトル)

- 1) 高分子分析ハンドブック 日本分析化学会, 高分子分析研究懇談会 編(紀伊国屋書店)
- 2) 赤外線吸収スペクトル-定性と演習- 中西香爾, P.H.ソロモン, 古舘信生 共著(南江堂)
- 3) 赤外吸光図説総覧 堀口博 著(三共出版)
- 4) 有機化合物の構造決定法 田中誠之 著(産業図書)
- 5) 構造解析学 唐津孝, 加藤明良, 杉山邦夫, 長谷川正, 幸本重男, 小中原猛雄 著(朝倉書店)
- 6) チャートで見るFT-IR 錦田晃一, 西尾悦雄 共著(講談社)

3.食品の異臭分析

異臭検査では、異臭の判定と解析が必要です。異臭の判定では、製品から発するにおいが通常の範囲内であるかを判定します。においが許容範囲を超えている場合に、そのにおいの質には変化がなく強度だけが高いのか？質が異なっているのか？の判定も求められます。異臭の判定は多くの場合、人が判定しており、熟練度や体調の維持管理が結果を左右する可能性があります。本紙では、異臭判定を客観的に行うことができる、におい識別装置FF-2Aを紹介します。FF-2Aではガスセンサーによる測定データから、においの質や強さを数値化やパターン化し、においを比較することができます。

異臭の判定後は、異臭原因の究明のため解析が行われます。異臭の解析を行う分析手法として最も汎用性が高いのは Gas Chromatography（以後省略 GC）、Gas Chromatography Mass Spectrometry（以後省略 GC/MS）です。本紙では、GC/MSによる異臭成分の分析結果の紹介の他に、人がにおい成分を

検出して判断、解析することができる、におい嗅ぎ GC、GC/MS の紹介をします。におい嗅ぎ GC、GC/MS は質量分析計やその他の検出器で検出される成分ピークを、検出器と同じタイミングで人がそのにおいを嗅ぐことができる手法で、人の鼻を検出器とするための装置です。

GC、GC/MS では異臭成分の特定や、強度の違いクロマトグラムパターンを比較することで異臭原因の究明を行うことができます。GC、GC/MSによる異臭解析では、試料形態や目的に応じたいくつかの試料導入方法があり、ここではヘッドスペース法、加熱脱着法、SPME法を紹介します。

ヘッドスペース法はサンプリング等が容易で幅広い分析に対応可能な試料導入方法です。加熱脱着法はサンプリング手法の工夫により幅広い分析を高感度の行うことができる試料導入方法です。SPME法は特定成分の分析を高感度かつ選択的に行うことができる試料導入方法です。

3-1 異臭判別

3-1-1 島津におい識別装置「FF-2A」

においはガス物質の集合体ですが、におい識別装置は、においをその構成成分として追求するのではなく、全体像としてとらえ、そのにおいの質や強さとして表現する装置です。

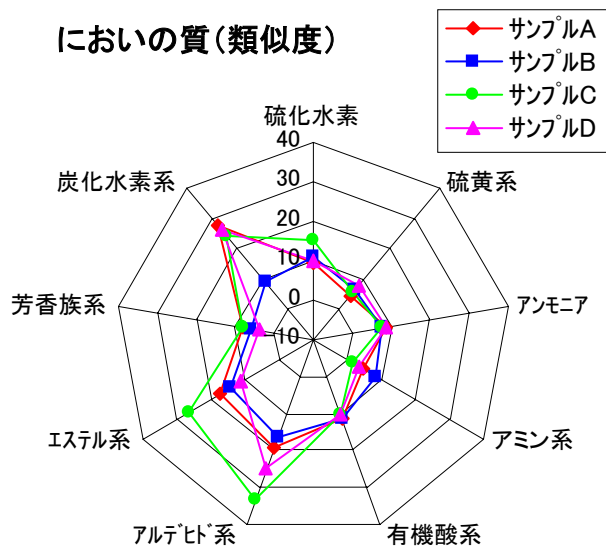
基準となるにおいとと比較、サンプル間のおいとの比較、においの変化の傾向などの評価に有効です。また、従来の官能試験のうち客観性の高い分析型官能評価のサポートや一部代替を目的としています。

FF-2Aでは10個のガスセンサーを搭載しています。においを成分非分離のまま、各ガスセンサーで測定を行い、10個の測定値を得ます。各サンプルのそれら測定値を用いて、お互いの、または基準となるにおいと比較解析を行い、そのにおいの全体像を数値やマップやパターンなど客観性の高い方法で表現します。

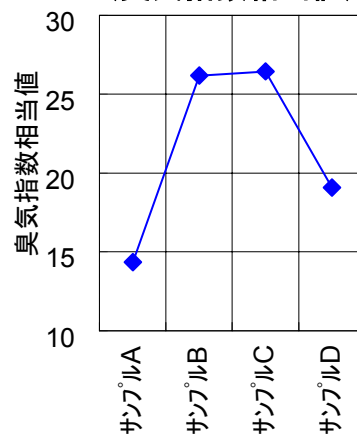


島津におい識別装置 FF-2A

においの質(類似度)



においの強さ(臭気指数相当値)



においの表現には決まった方法や尺度はありませんが、FF-2Aでは2種類のおい表現方法を採用しています。1つは主成分分析とその解析値の座標へのプロット表示で、もう1つは島津独自の絶対値表現解析という手法です。

主成分分析は、解析に用いたサンプルのおいとの関係性を示すもので、そのプロット位置が近ければにおいが類似しているという考え方です。多くのサンプル中でのグループ性や基準品との近さなどをビジュアル的に示すのに有効な手法です。

絶対値表現解析は、指標となる基準ガスを設定しその基準ガスとの関係性を、質と強度に分けて、数値で表現する解析方法です。指標となる基準ガスとして島津で選定した9種類のガスを用いて解析を行うスタンダードモードと、任意のガスを基準ガスに用いるユーザーモードがあります。また、表現項目として、においの強さについては、臭気指数の考え方をを用いた強さの予測値「臭気指数相当値」があり、においの質については、基準ガスの測定パターンとの類似性を0-100%で表示する「類似度」と、においの強さを基準ガスに分解して「臭気指数相当値」で予測した「臭気寄与」があります。それぞれ、数値の違いやレーダーチャート上に示すパターンの違いによりサンプル間の違いを客観的に表現します。

3-1-1-1 ウーロン茶混入緑茶の判別例

食品や飲料の分野では、その原材料の変動や変質、また製造過程における異物の混入などによって、異臭がする、従来の製品とにおいが異なるなどのクレームが発生することがあります。そのため、製品のおいでの品質管理も重要となっています。

FF-2A は、標準品とのにおいの違いを強さと質に分けて数値化することが可能ですので、その数値を用いて合否判定を行うことが可能です(この品質管理のソフトウェアは特注扱いです)。

ここでは、その一例として、模擬的に緑茶に 20%、40%、

60%、80%の割合でウーロン茶を混入させたサンプルを作製し、このサンプルのにおいをこの品質管理ソフトによって合否判定を行った例をご紹介します。

表示項目の「強度」と「類似度」の値が、それぞれ基準品との差となります。ちなみに、基準品は強度1 類似度0 の設定です。図 3-1 は、このソフトの合否判定結果のスケジュール画面で、図 3-2 は、においの「強度」(サンプル濃度/基準品濃度)と「類似度」(基準品に近いー遠い)の解析値を 2 次元座標に示した合否判定結果のグラフ画面です。

合格	サンプル	ロット	回数	除外	サンプル濃度	FAS濃度	強度	類似度	ファイル
1	合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.11268	0.0449	緑茶1,2	
2	合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.11012	0.042	緑茶1,3	
3	合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.10761	0.0433	緑茶2,2	
4	合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.10043	0.0392	緑茶2,3	
5	中間 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.16287	0.0709	緑茶+ウーロン茶(20%)2	
6	中間 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.17055	0.0884	緑茶+ウーロン茶(20%)3	
7	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.24091	0.1812	緑茶+ウーロン茶(40%)2	
8	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.24091	0.1844	緑茶+ウーロン茶(40%)3	
9	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.28963	0.2586	緑茶+ウーロン茶(60%)2	
10	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.29638	0.2647	緑茶+ウーロン茶(60%)3	
11	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.35633	0.3698	緑茶+ウーロン茶(80%)2	
12	不合格 [S]緑茶+ウーロン茶		1	0	60	0.35633	0.3766	緑茶+ウーロン茶(80%)3	

図3-1 品質管理ソフトによる判定結果(スケジュールタブ)

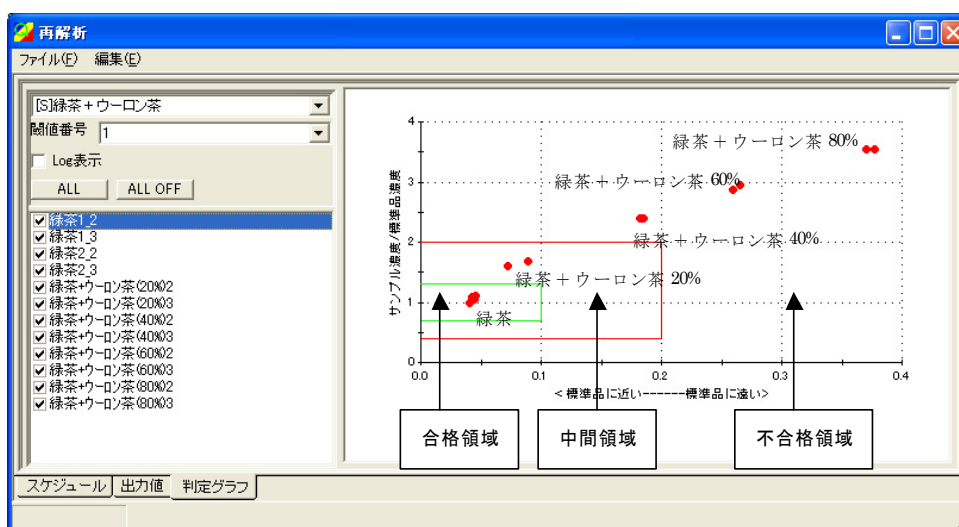


図3-2 品質管理ソフトによる判定結果(判定グラフタブ)

3-1-1-2 水産加工品の異臭品識別例

食品・飲料分野において製品の異臭は、ユーザーからのクレーム、品質管理、賞味・消費期限の決定などに影響を与えますので、その定量的な評価は、食品・飲料業界で、関心の高い内容となっています。

ここでは、水産加工製品で正常な製品、異臭の強い製品、若干異臭する製品の識別評価を絶対値表現解析を用いて行った例をご紹介します。

図 3-3 より正常製品に比べ、異臭のある製品は若干ながらもにおいの質が異なり、異臭の強いものが最も

正常製品と異なっていることが分かります。図 3-4 よりにおいの強さとしては、異臭弱の製品が最もにおいが弱いという結果になりました。図 3-5 は、お互いのおいの質の類似性を、ユーザーモードを用いて評価した結果です。異臭無しの正常製品に対して、異臭弱品、異臭強品の順に、においの質が異なっていることが分かり、このサンプルでは異臭の程度は、においの強弱だけでなく、正常製品とのおいひの質の違い具合も影響した可能性があると推察されます。

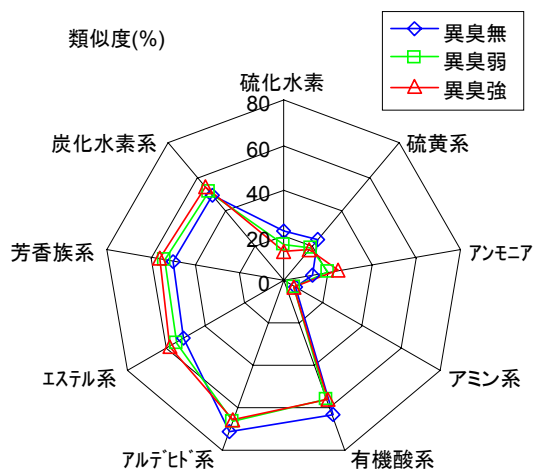


図3-3 水産加工品のおいひの質(類似度)の比較

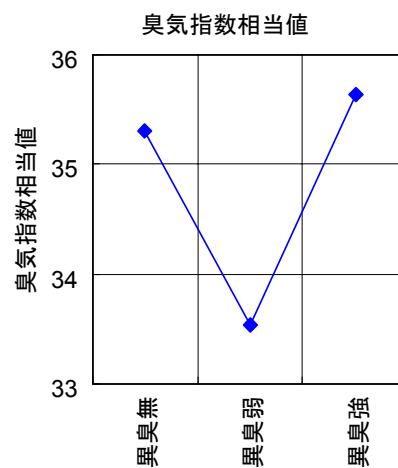


図3-4 水産加工品のおいひの強さの比較

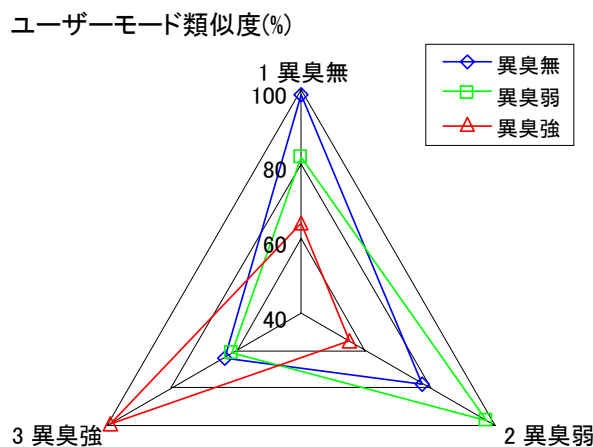


図3-5 水産加工品のお互いのおいひの質の類似性

3-2 異臭原因解析

3-2-1 におい嗅ぎGC, GC/MS

におい嗅ぎ GC, GC/MS は, GC,GC/MS により検出した各成分のにおいの確認に有効です。

GC/MS による測定では, 検出ピークの定性や未知成分の分子構造の推定が可能です。しかしながら, 多くの化合物がどのようなにおいなのか知られていないことが多いため, 推定した化合物のにおいを知

ることができません。におい嗅ぎ GC, GC/MS では 図 3-6 の模式図のように, カラム検出器側の末端を分岐して, 質量分析計にてマススペクトルを採り同時に, におい嗅ぎ装置にて人間の鼻でにおいを確認することで, 推定した化合物のにおいを確認することが可能になります。

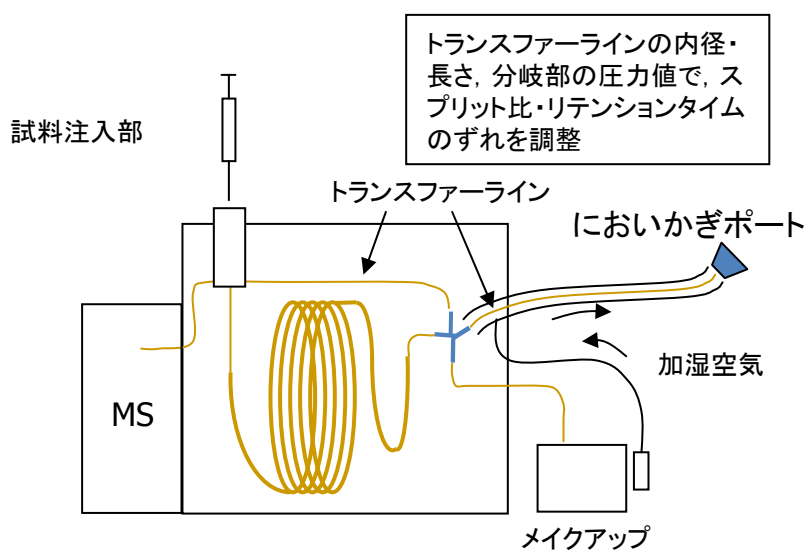


図3-6 におい嗅ぎ付きガスクロマトグラフ質量分析計の構成



においを感知したらジョグダイヤルを廻すか, キー入力を行い, においの保持時間情報を記録します

加熱脱離, におい嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計システム
(TD-20, GCMS-QP2010 Plus, SNIFFER-9000)

この後に示すにおい嗅ぎによる分析例は, 写真のにおい嗅ぎシステムを用いた分析結果です。

3-2-1-1 におい嗅ぎGC/MSによる分析例(セロリ)

セロリ1本を5Lのサンプルバックに封入して、1時間放置後に2Lのガスを捕集管捕集し加熱脱着におい嗅ぎGC/MSにて、表3-1に示した分析条件で測定しました。加熱脱着(TD)法についてはp37で解説しました。

図3-7にセロリの分析結果を示しました。上段がにおい嗅ぎにより得られたクロマトグラム、下段が質量

分析計(MS)によるTICクロマトグラムです。MSによるクロマトグラムでは最も強度の高い検出ピークはリモネンで、その他いくつかの成分を検出しました。●を付したクロマトグラムピークのセリネンは質量分析計によるクロマトグラムでは微小なピークでしたが、セロリの香りのキーとなるにおい成分であり、におい嗅ぎではしっかりと確認することができました。

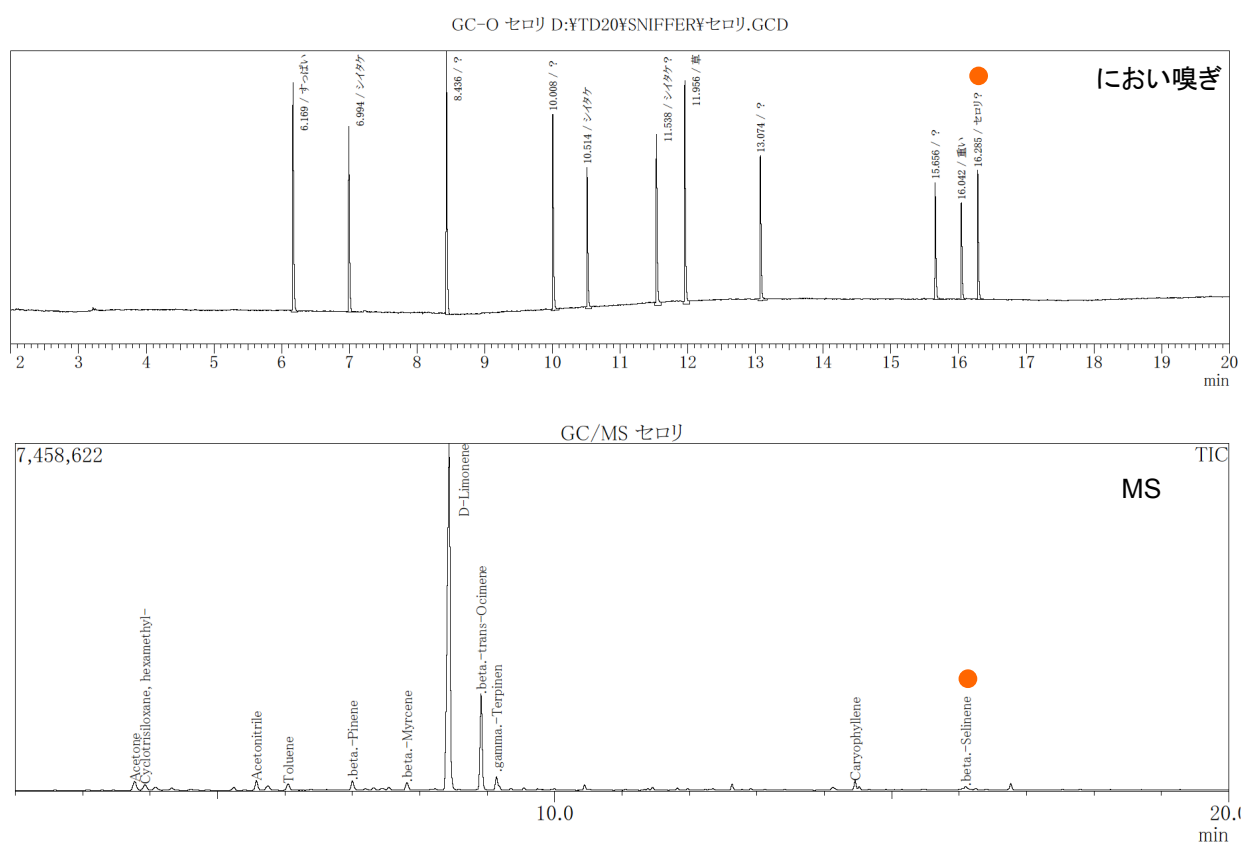


図3-7 セロリ分析結果(上段:におい嗅ぎによるクロマトグラム, 下段:質量分析計によるTICクロマトグラム)

表 3-1 分析条件

加熱脱着装置	: TD-20	ガスクロマトグラフ質量分析計	
ディソープ温度	: 250°C	装置:	GCMS-QP2010 Plus
加熱時間	: 10 分	カラム:	Stabilwax (内径 0.32 mmID, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μm)
捕集管	: TENAX-TA	カラム温度:	40°C(5 分)→10°C/分→250°C(5 分)
トラップ管	: TENAX-TA	インターフェース温度	: 250°C
トラップ冷却温度	: -20°C	イオン源	: 200°C
トラップ加熱温度	: 250°C	キャリアガス	: He,210kPa
バルブ保温温度	: 250°C	分岐部	
ライン温度	: 250°C	MS 部抵抗管	: 内径 0.2 mm, 長さ 2 m
IF 加熱温度	: 250°C	スニファートランスファー	: 内径 0.32 mm, 長さ 2 m

3-2-1-2 におい嗅ぎGC/MSによる分析例(りんご)

りんご 1 個を 2 L のサンプルバックに封入して、1 時間放置後に 0.5 L のガスを捕集管捕集し加熱脱着/におい嗅ぎ GC/MS にて表 3-2 に示した分析条件で測定しました。分析結果を図 3-8 に示しました。上段がにおい嗅ぎにより得られたクロマトグラム、下段が MS による TIC クロマトグラムです。

MS によるクロマトグラムでは、りんごの香りの特徴であるエチルエステル類が多く確認されました。におい嗅ぎでは、MS では検出されなかったにおいを確認することができました。GC/MS では高いピーク強度であったピークでも、におい嗅ぎではにおいを確認することができなかったピークもありました。

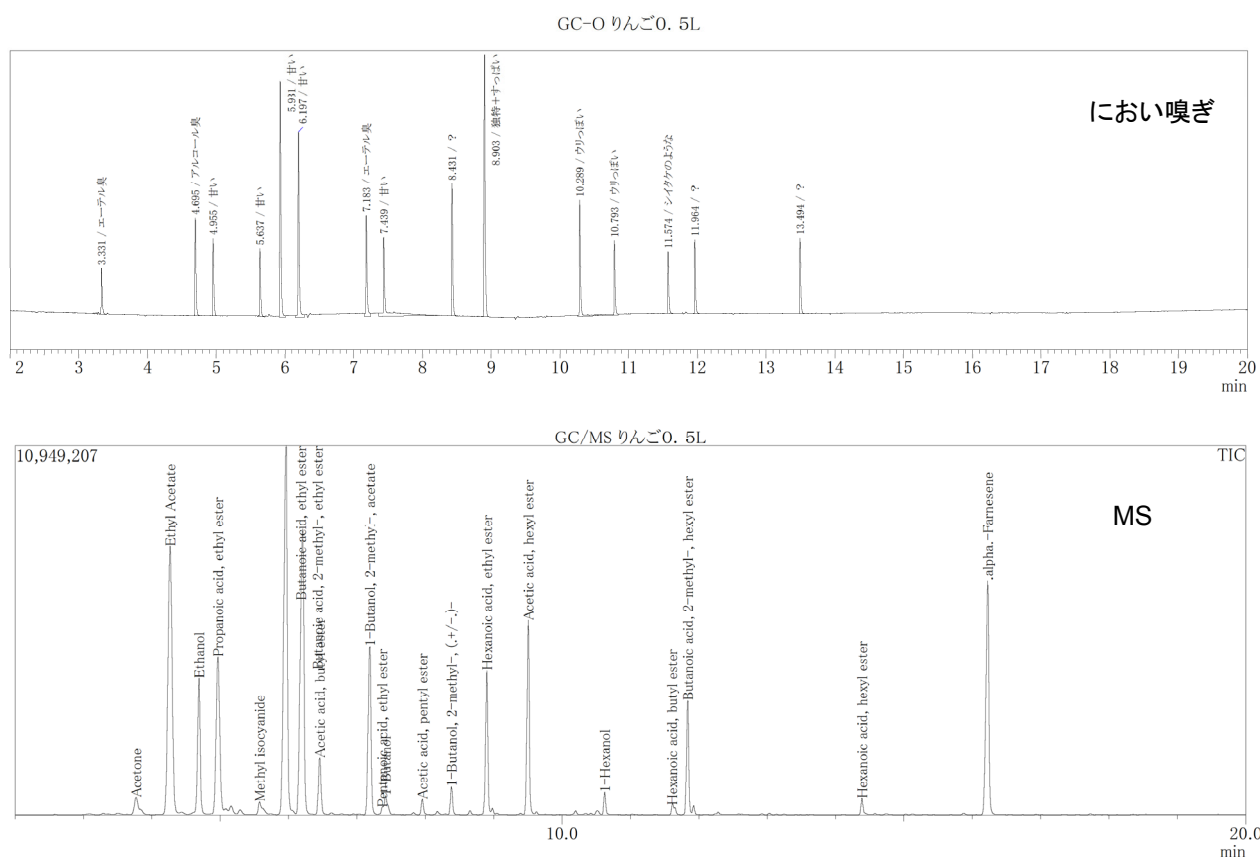


図3-8 りんご分析結果(上段:におい嗅ぎによるクロマトグラム, 下段:質量分析計によるTICクロマトグラム)

表 3-2 分析条件

加熱脱着		ガスクロマトグラフ質量分析計	
装置	: TD-20	装置:	GCMS-QP2010 Plus
ディソープ温度	: 250°C	カラム:	Stabilwax (内径 0.32 mmID, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μm)
加熱時間	: 10 分	カラム温度:	40°C(5 分)→10°C/分→250°C(5 分)
捕集管	: TENAX-TA	インターフェース温度	: 250°C
トラップ管	: TENAX-TA	イオン源	: 200°C
トラップ冷却温度	: -20°C	キャリアガス	: He, 210kPa
トラップ加熱温度	: 250°C		
バルブ保温温度	: 250°C	分岐部	
ライン温度	: 250°C	MS 部抵抗管	: 内径 0.2 mm, 長さ 2 m
IF 加熱温度	: 250°C	スニファートランスファー	: 内径 0.32 mm, 長さ 2 m

3-2-2 ヘッドスペース法

ヘッドスペース GC は試料から発生する揮発性の高い成分の分析に有効です。試料を溶液状態で直接 GC に注入する方法と比較して、ヘッドスペースでは揮発成分のみを GC に導入するため、装置汚染によるカラムメンテナンス頻度の軽減や、高沸点成分の追い出しの必要がなくなるために分析時間を短縮できる等のメリットがあります。以下にヘッドスペース法の原理・手順を示しました(図 3-9)。

①試料をバイアル瓶に入れます。試料は液体、固体どちらでも封入することができます。

②バイアル瓶を密封します。ヘッドスペース専用バイアルを使用することにより容易に密閉する事ができ、以降の操作も容易に行なう事ができます。

③密封したバイアル瓶を加温します。加温する事により揮発成分の気相への揮発量が増大し感度が向上します。また、バイアル瓶の温度を一定に保つ事で再現性向上が期待できます。

④バイアル瓶の気相部分にガスタイトシリンジを挿しヘッドスペース部分の気体をサンプリングします。

⑤GC に注入し、分析します。

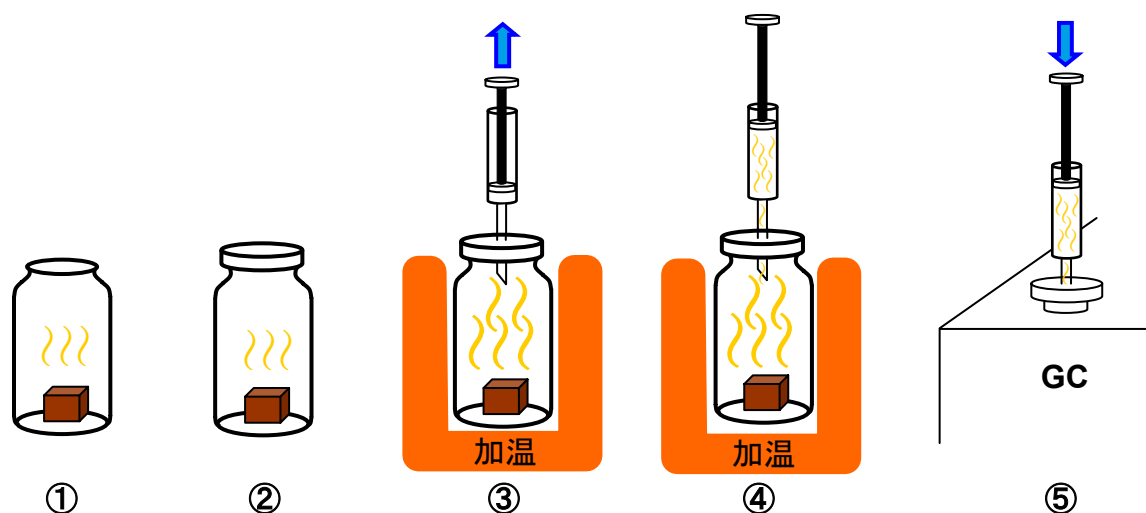


図3-9 ヘッドスペース原理

異臭解析等のヘッドスペース分析では、良品と不良品の比較において安定した感度と再現性は重要です。ヘッドスペースで良好な再現性を得るためには、サンプル加温温度、加温時間、GCに注入する際のシリンジ加温などの厳密な制御が必要です。原理図は手動によるイメージ図ですが、手動では厳密な温度制御は困難で、良好な結果を得るためにはサンプル

の加温からGC注入口への注入を自動で行うことができるヘッドスペースサンプラーが有効です。ヘッドスペースサンプラーを用いることで、自動連続分析も可能になり生産性も向上します。写真はガスクロマトグラフ質量分析計とヘッドスペースサンプラーのシステムです。



ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計システム
(GCMS-QP2010 Plus , TurboMatrix HSシリーズ)

3-2-2-1 薬品臭

ヘッドスペースを使用した食品の分析例をご紹介します。はじめに、薬品臭の分析例を示します。乾燥食品から薬品臭がするとのことで表3-3に示した分析条件で分析を行いました。異臭試料と正常品との分析を行った結果、異臭試料からトルエンが検出されました。図3-10に示したスペクトルからトルエンは m/z 91 が最も強度が高く検出されます。 m/z 91 の信号を抽出して描いたクロマトグラムを図3-11に示しました。

m/z 91によるクロマトグラムにおいて異臭試料からはトルエンピークが明確に検出され、正常品の分析ではトルエンピークは検出されませんでした。薬品臭は今回のようなトルエン、その他にキシレンなどの溶剤の残留や、ジクロロベンゼンなどの防虫剤由来が考えられます。GC/MSによる分析結果では目的成分の m/z を絞ってクロマトグラムを描くことによって、目的成分を明確に検出することができます。

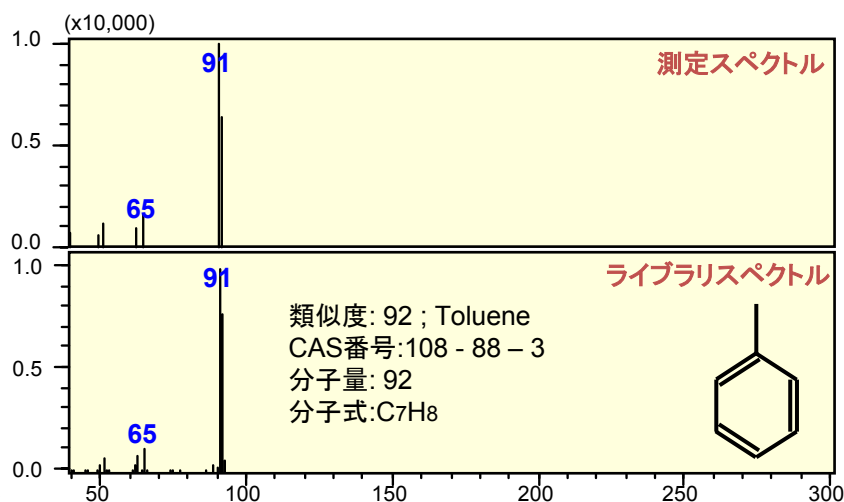


図 3-10 マススペクトル比較

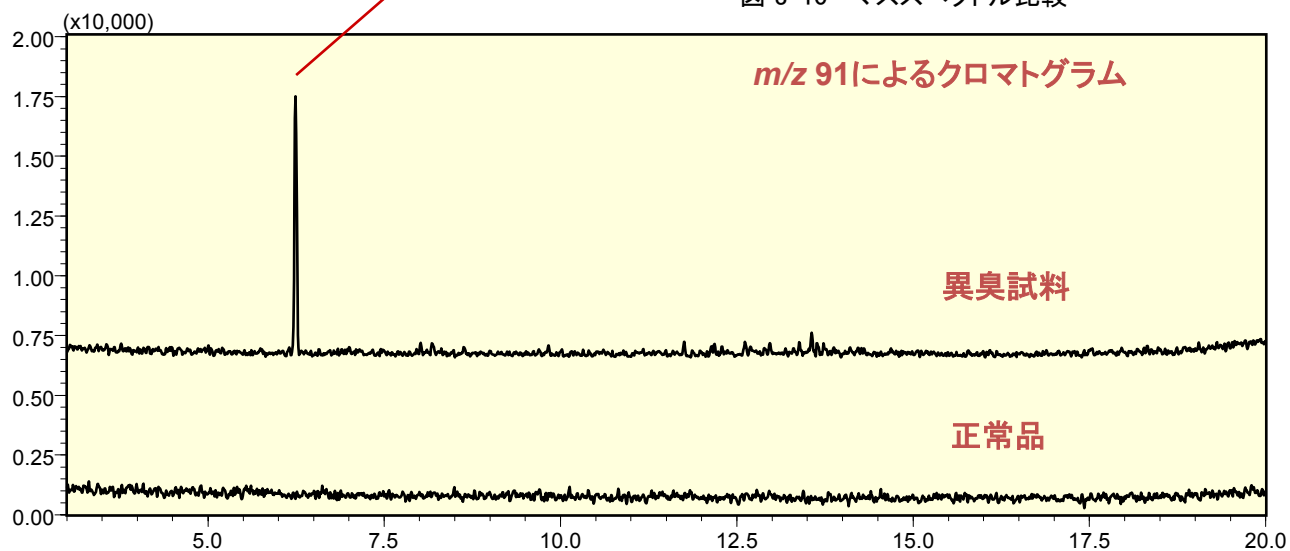


図 3-11 クロマトグラム比較(m/z 91)

表3-3 分析条件

ヘッドスペース	装置 : TurboMatrix HS	ガスクロマトグラフ質量分析計	装置 : GCMS-QP2010 Plus
オープン温度	: 60°C	カラム	: DB-1 (内径0.32 mmID, 長さ60 m, 膜厚1.0 μm)
ニードル温度	: 80°C	カラム温度	: 45°C - 10°C/分 - 250°C (5分)
トランスファー温度	: 50°C	気化室温度	: 200°C
注入時間	: 0.1分	インターフェース温度	: 200°C
		イオン源温度	: 200°C
		キャリアガス	: He, 150 kPa

3-2-2-2 ガソリン臭

ガソリン臭がする乾燥食品の分析を表 3-4 に示した分析条件で行いました。ガソリンなどは鎖状の炭化水素から構成されています。例として Decane(分子式: $C_{10}H_{22}$)のマススペクトルを図 3-12 に示しました。直鎖の炭化水素類からは共通して m/z 57 を検出することから、 m/z 57 の信号を抽出したクロマトグラムを描くことによって、炭化水素類のピークを選択的に表示させることができます。この分析ではガソリン臭試料の他に正常品とガソリン、灯油を測定しました。 m/z 57

でのクロマトグラムを各試料について描いた結果を図 3-13 に示しました。ガソリン臭がする試料のクロマトグラムパターンはガソリンの分析結果とは大きくことなり、灯油の分析結果と類似していました。●印を付した成分ピークは灯油に特徴的で、異臭試料からも強度比は異なるものの同様の成分が検出できました。この結果からガソリン臭の原因は灯油と推定されました。ガソリン臭の場合は、ガソリンだけでなく灯油や軽油など異臭原因が他の燃料である可能性があります

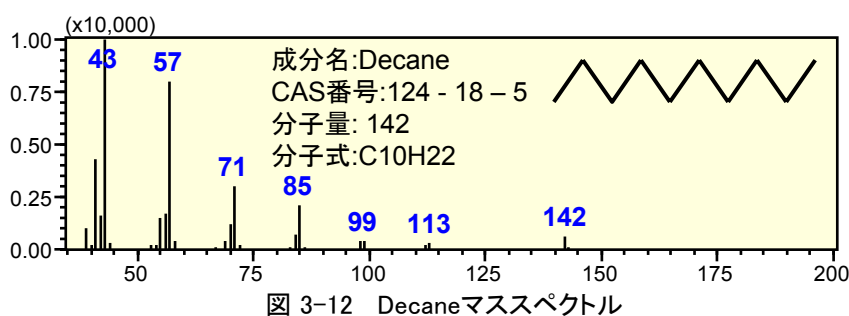


図 3-12 Decane マススペクトル

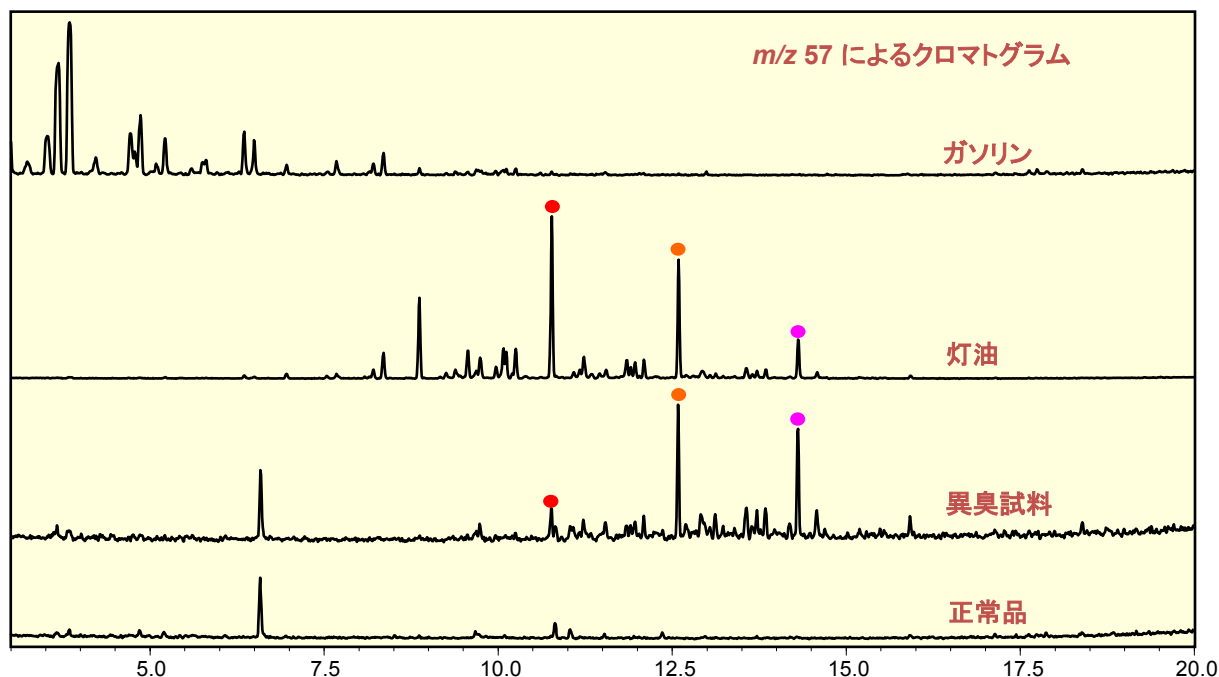
図3-13 クロマトグラム比較(m/z 57)

表3-4 分析条件

ヘッドスペース		ガスクロマトグラフ質量分析計	
装置	: TurboMatrix HS	装置	: GCMS-QP2010 Plus
オープン温度	: 60°C	カラム	: DB-1 (内径0.32 mmID, 長さ60 m, 膜厚1.0 μ m)
ニードル温度	: 80°C	カラム温度	: 45°C - 10°C/分 - 250°C (5分)
トランスファー温度	: 50°C	気化室温度	: 200°C
注入時間	: 0.1分	インターフェース温度	: 200°C
		イオン源温度	: 200°C
		キャリアガス	: He, 150 kPa

3-2-2-3 ビシナルジケトン類の分析

ビシナルジケトン類(Diacetyl と 2,3-Pentanedione) はビールでは未成熟臭と言われ、日本酒ではツワリ香と言われる香気成分の一つです。香りの表現としては、劣化した乳製品や痛んだご飯というような表現がされ、芳香ではないことが連想できます。酒類では、この成分が多いと製品本来の香りと異なってしまい、品質低下を招くおそれがあります。

ここではヘッドスペース GC/MS による Diacetyl , 2,3-Pentanedione の定量分析を紹介します。図 3-14 に示したマススペクトルから Diacetyl は m/z 86 を、2,3-Pentanedione は m/z 100 を選択し、ピーク検出や定量はこれらの m/z を抽出したクロマトグラムを使用

しました。Diacetyl , 2,3-Pentanedione 標準溶液 200 $\mu\text{g/L}$ 水溶液のクロマトグラムを図 3-15 に示しました。分析条件を表 3-5 に示しました。各成分で選択した m/z のクロマトグラムで明確にピーク検出できていることが確認できます。試料前処理として、感度向上を目的として塩析処理を行いました。試料 10 mL を正確に専用バイアル瓶に封入し、NaCl を 2 g 加え完全に溶解させ分析を行いました。液体試料をヘッドスペースで分析する際には、NaCl などの無機塩を飽和量溶解させる塩析処理を行うことで目的成分の溶解度が下がり、感度向上が期待できます。塩析の効果は成分毎に異なります。

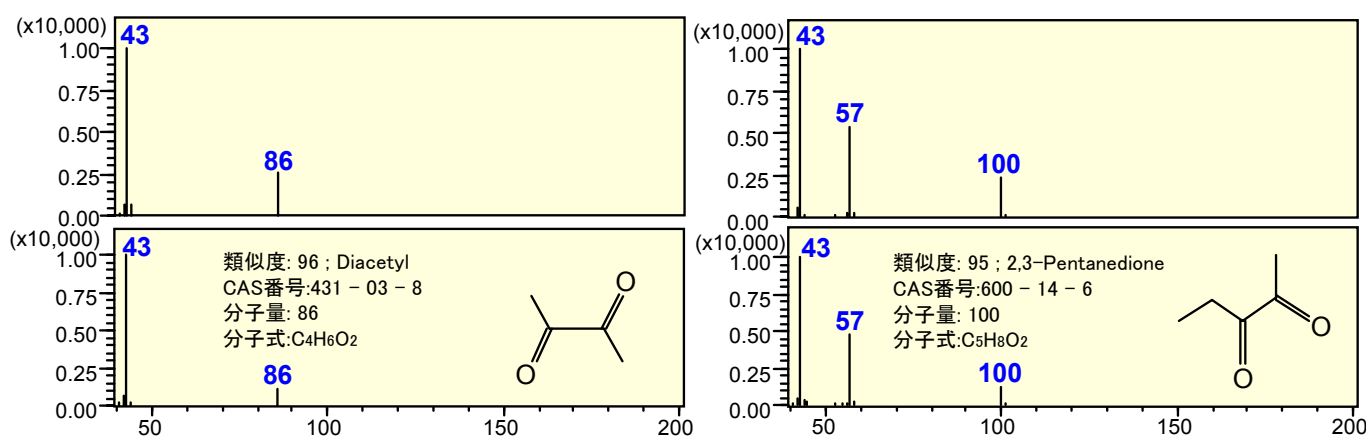


図3-14 マススペクトル比較

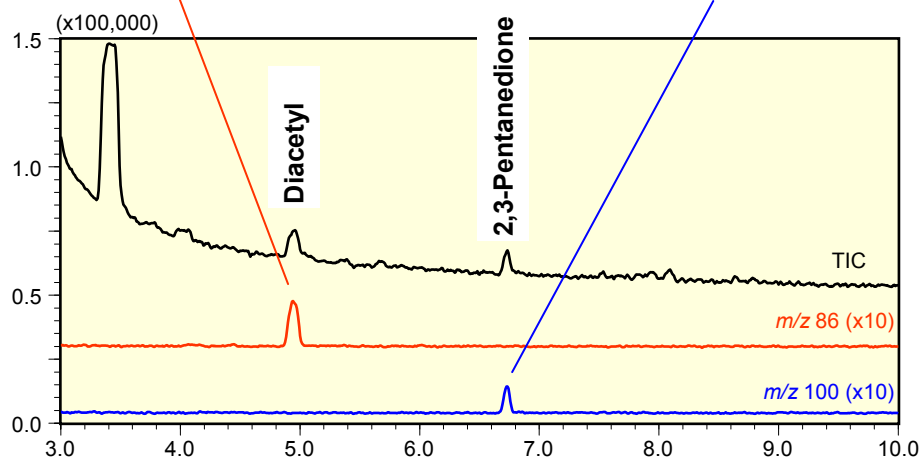


図3-15 標準試料200 $\mu\text{g/L}$ 水溶液 クロマトグラム

表3-5 分析条件

ヘッドスペース	装置	装置
装置	: TurboMatrix HS	: GCMS-QP2010 Plus
オープン温度	: 50°C	カラム
ニードル温度	: 120°C	: Rtx-624 (内径0.32 mmID, 長さ60 m, 膜厚1.8 μm)
トランスファー温度	: 150°C	カラム温度
注入時間	: 0.2分	: 50°C-10°C/分-200°C(3分)
		気化室温度
		: 200°C
		インターフェース温度
		: 200°C
		イオン源温度
		: 200°C
		キャリアガス
		: He, 150 kPa

ビシナルジケトン類(Diacetyl と 2,3-Pentanedione)の標準溶液 20, 200, 2000 $\mu\text{g/L}$ 水溶液を調製し、検量線を作成し、図3-16に示しました。2成分とも良好な直線性の検量線を得ることができました。この

検量線を用いて 2 種類の日本酒を定量分析し、それぞれの日本酒で定量値の違いを確認することができました(表 3-6)。

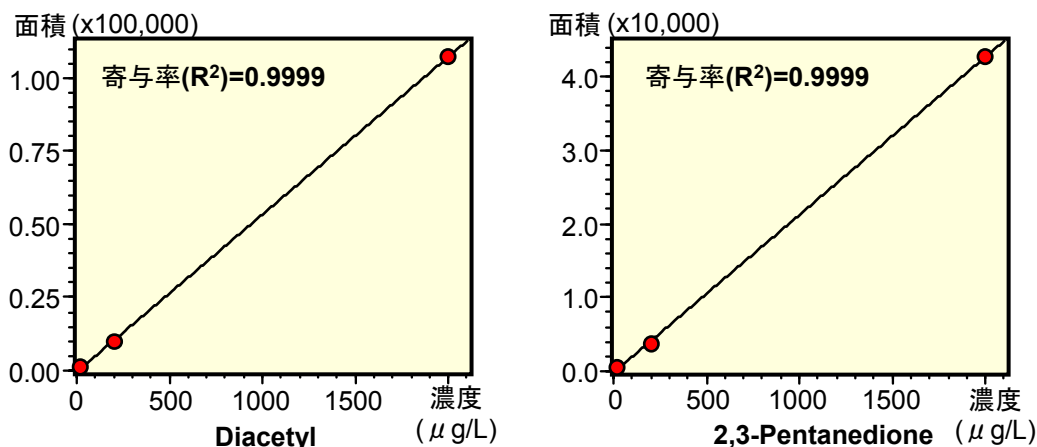


図3-16 検量線 (20 $\mu\text{g/L}$ ~ 2000 $\mu\text{g/L}$)

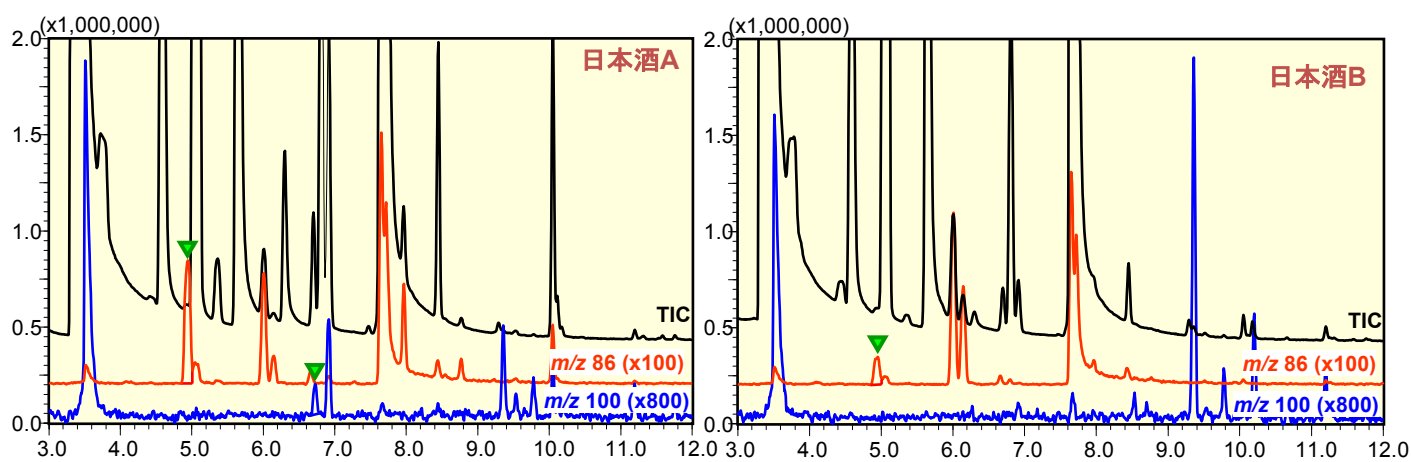


図3-17 日本酒試料クロマトグラム

表3-6 日本酒定量結果 ($\mu\text{g/L}$)

	日本酒A	日本酒B
Diacetyl	643	157
2,3-Pentanedione	42	ND

3-2-3 加熱脱着法(サーマルディソープション)

加熱脱着法(サーマルディソープション)は、揮発性化合物を濃縮できるため、ヘッドスペース法に比べ高感度で測定ができます。サンプルチューブに試料を捕集する方法としてさまざまな方法が選択できるため、気体試料に限らず、固体、液体からの揮発成分を捕

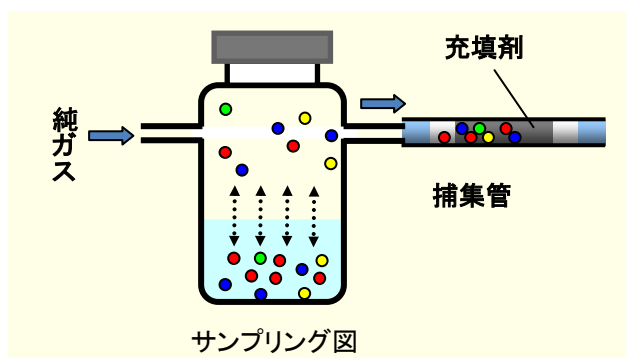
集して測定することができます。

吸着剤としては、Tenax-TA などの多孔質ポリマーや、CarbotrapB などのグラファイトカーボンや Carboxen1000 などのカーボンモレキュラーシープなどが測定対象成分によって使い分けられています。

3-2-3-1 サンプルング

様々な方法が選択できますが、食品などの試料はガラス等の器具に試料を入れ、容器に清浄なガス(N₂

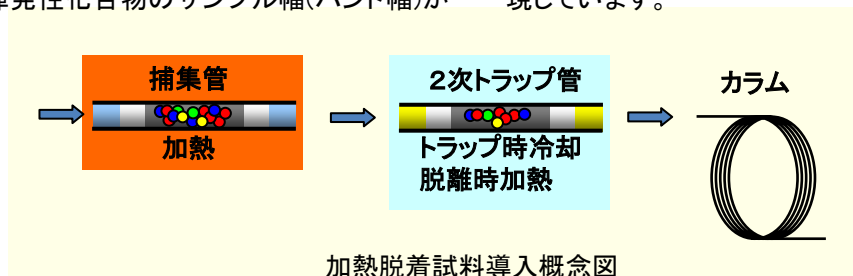
ガス, He ガス等)を流し、容器の出口にサンプルチューブを接続し、発生したガスを捕集し濃縮します。



3-2-3-2 加熱脱着

サンプルチューブを装置に装着して充填剤から捕集された揮発性成分を加熱脱着しガスクロマトグラフ質量分析計に導入します。サンプルチューブからの脱着時に、揮発性化合物のサンプル幅(バンド幅)が

拡がるため、通常もう一段トラップ部を設けて揮発性化合物を再濃縮したり液体窒素で冷却したりして、バンド幅を短くしガスクロマトグラフィによる高分離を実現しています。



サーマルディソープションガスクロマトグラフ質量分析計システム
(GCMS-QP2010 Plus, TD-20)

3-2-3-3 加熱脱着法による分析例(アミン臭)

サーマルディソープション GC/MS を使用した食品の分析例をご紹介します。

室温放置したムキエビの劣化評価として、臭いに関する分析を行いました。劣化した試料から、魚腐臭として知られているトリメチルアミンが検出されました。図 3-18 に TIC クロマトグラムを示しました。トリメチルアミンピークのマスペクトルを図 3-19 に示しました。分析条件を表 3-7 に示します。

検出されたトリメチルアミンは定量値で $0.2 \mu\text{g/g}$ の濃度でした。

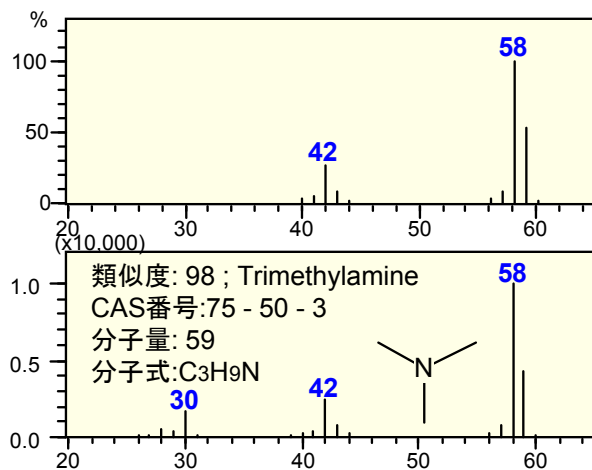


図3-19 マスペクトル比較

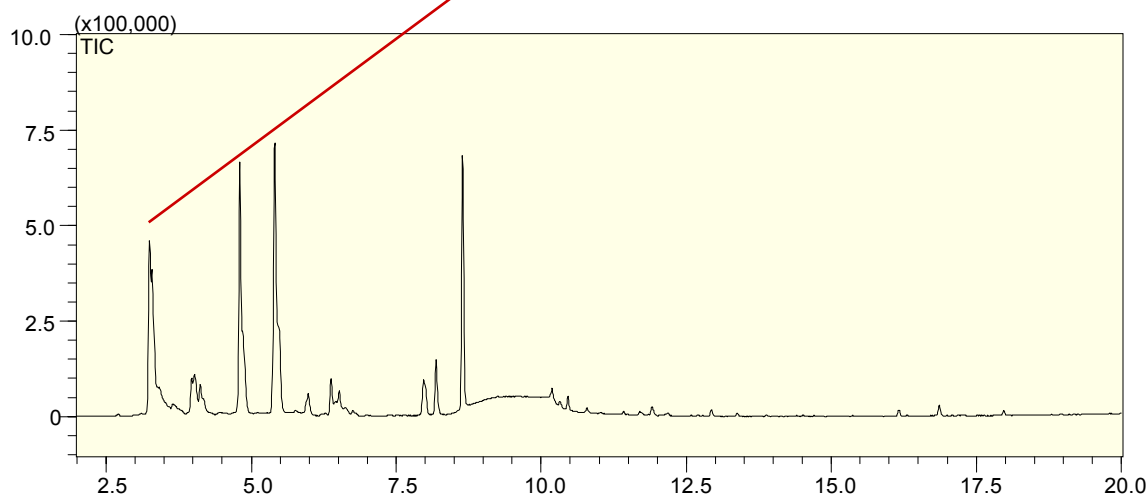


図 3-18 ムキエビ 5 g の TIC クロマトグラム

表 3-7 分析条件

加熱脱着装置	: TD-20	ガスクロマトグラフ質量分析計装置	: GCMS-QP2010 Plus
ディソープ温度	: 250°C	カラム	: Stabilwax (内径 0.32 mmID, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μm)
ディソープ流量	: 60 mL/分	カラム温度	: 40°C(2 分)→8°C/分→250°C(15 分)
加熱時間	: 10 分	インターフェース温度	: 200°C
捕集管	: CarbotrapB+Carboxen1000	イオン源温度	: 200°C
トラップ管	: TENAX-TA	キャリアガス	: He
トラップ冷却温度	: -20°C	キャリアガス制御	: 線速度一定(36 cm/秒)
トラップ加熱温度	: 250°C		
バルブ保温温度	: 230°C		
ライン温度	: 250°C		
IF 加熱温度	: 230°C		

3-2-4 SPME法

SPME 法(マイクロ固相抽出)は、揮発成分を吸着する素材をコーティングしたシリンジの針先をサンプルのヘッドスペース部分または直接接触させることによって目的成分を吸着抽出し、その後 GC の試料気化室で加熱脱着して分析を行う手法です。抽出や濃縮が容易にできることから、環境、食品、香料、法医学などの幅広い分野で使用されています。SPME は分配係数に則っており、試料中の成分がファイバーに固定された液相部に分配係数に則って移動し抽出されます。このとき、液状試料であれば液体からの直接抽出またはヘッドスペース部分からの抽出のいずれかが選択できます。図 3-20 に SPME 原理の概念図を示しました。揮発成分を吸着する素材をコーティングしたシリンジ針先を、試料を密封させた容器に差

し込みます。必要に応じて試料を加熱し、より多くの揮発成分をシリンジ針先に吸着させ蓄積させます。SPME では針先のコーティング素材に応じて吸着される成分の性質が異なり特定の成分のみを選択的に吸着させ濃縮することができます。図 3-20 では揮発成分を●●●●で示しました。密閉容器内では●●●●4種の揮発成分が漂っていますが、SPME 針先に吸着されるのは●●のみで、GC にも●●しか導入されません。このように SPME 法では特定成分の濃縮効果を高め、高感度分析を行なうことができます。写真には SPME 法を自動分析することができる AOC5000 SPME ガスクロマトグラフ質量分析計システムを掲載しました。

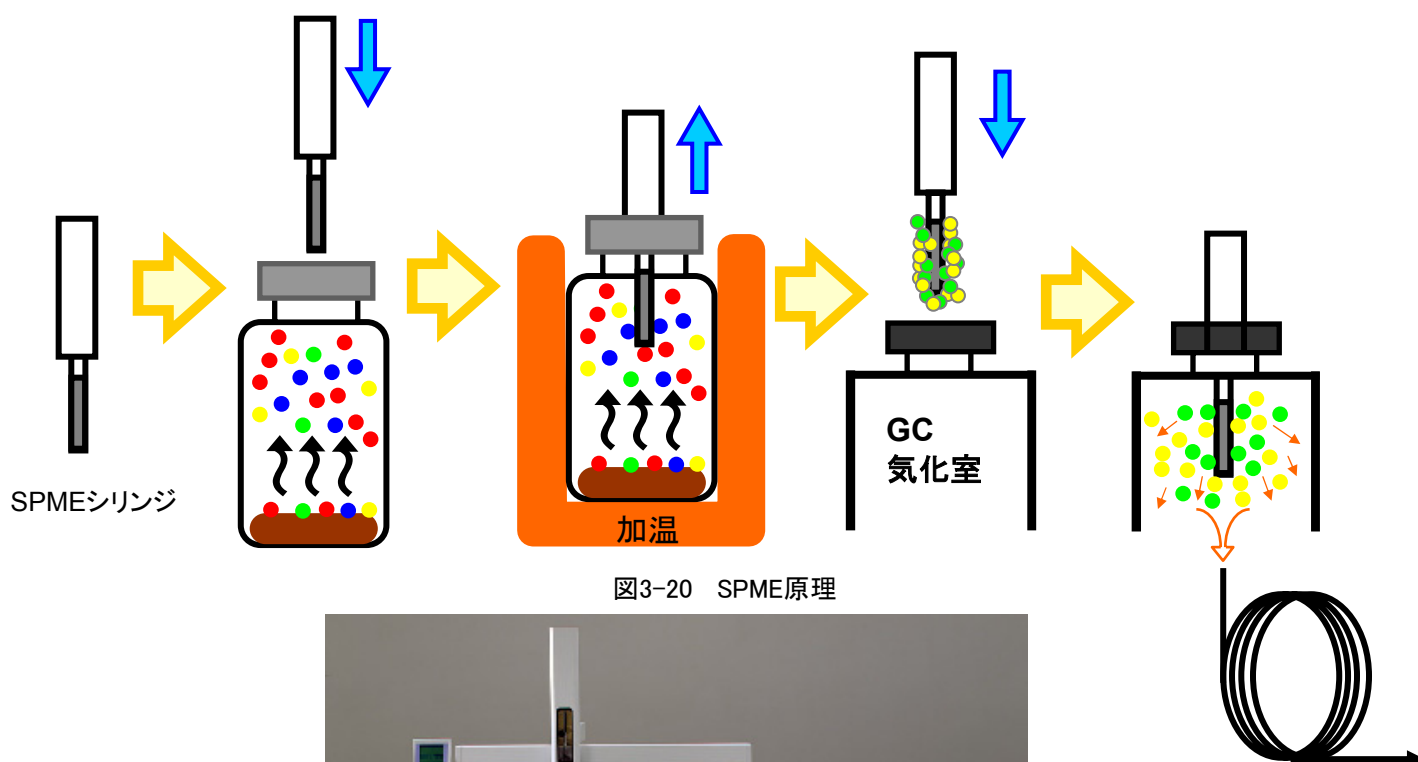


図3-20 SPME原理

SPME ガスクロマトグラフ質量分析計システム
(GCMS-QP2010, AOC5000)

3-2-4-1 ワイン中トリクロロアニソールの分析

木材等の防カビ剤として使用されるトリクロロフェノールがメチル化されるとトリクロロアニソール(以下TCAと略記)が生成されます。TCAはカビ臭原因成分として知られています。ここでは赤ワインの分析例としてSPMEを自動で行うことができるAOC-5000 サンプラーを用いた分析例を示します。ワインに使用されるコルク栓にも防カビ剤としてトリクロロフェノールが使用される場合があり、生じる微量のTCAがワインを汚染して異臭(カビ臭)を生じることがあります。人のカビ臭に対する臭気閾値は5 pptと非常に低いため

高感度測定が必要とされます。図3-21にTCAを1 mg/Lに調製した水溶液を、表3-8に示した分析条件で分析した結果を示しました。TCAはClの位置により幾つかの異性体が存在し、ここでは4種の異性体を分析した結果を示しました。

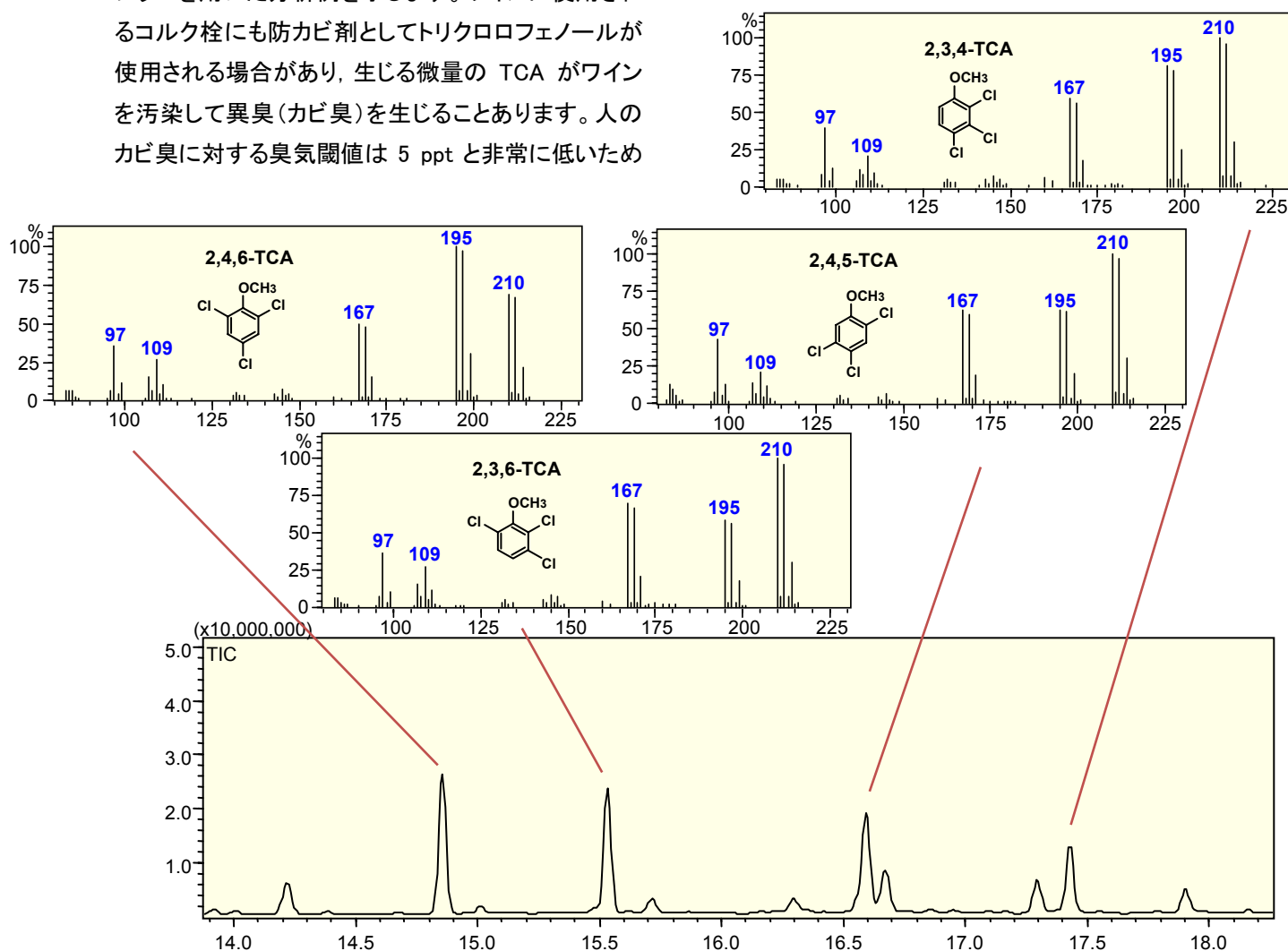


図3-21 標準水溶液1 mg/LのTICクロマトグラム

表 3-8 分析条件

SPME	ガスクロマトグラフ質量分析計
ファイバー: PDMS/DVB 65 μ m HS	装置 : GCMS-QP2010 Plus
試料量: Red Wine 10 ml (NaCl 3 g)	カラム : Rtx-5MS (内径 0.32 mm, 長さ 30 m, 膜厚保 1.0 μ m)
Pre Inc. Time: 3 min	注入方法 : スプリットレス(サンプリング時間 2分)
Incubat. Temp.: 50 deg.	気化室温度 : 230°C
Extract. Time: 30 min	カラム温度 : 50°C(2分)→10°C/分→250°C(3分)
Desorb. Time: 2 min	インターフェース温度: 250°C
Bake Time: 3 min	イオン源温度 : 200°C
Agitation: 250 rpm	キャリアガス : ヘリウム
	キャリアガス制御 : 線速度一定(69 cm/秒)

赤ワインにトリクロロアニソール標準品を 0.1 ng/L, 0.2 ng/L, 0.5 ng/L, 1.0 ng/L となるように添加して分析を行い検量線を作成しました。2,4,6-TCA と 2,3,4-TCA について m/z 212 でのクロマトグラムを図 3-22 に示しました。赤ワイン由来の夾雑成分の影響を受けることなくピーク検出を行うことができました。Blank 試料として TCA 無添加の赤ワイン試料の測定

では 2,4,6-TCA を検出しました。

赤ワイン添加の分析結果を用いて検量線を作成し図 3-23 に示しました。良好な直線性の検量線を作成することができました。赤ワイン添加 1 ng/L 試料について面積値の再現性を求め、表 3-9 に示しました。再現性についても良好な結果を得ることができました。

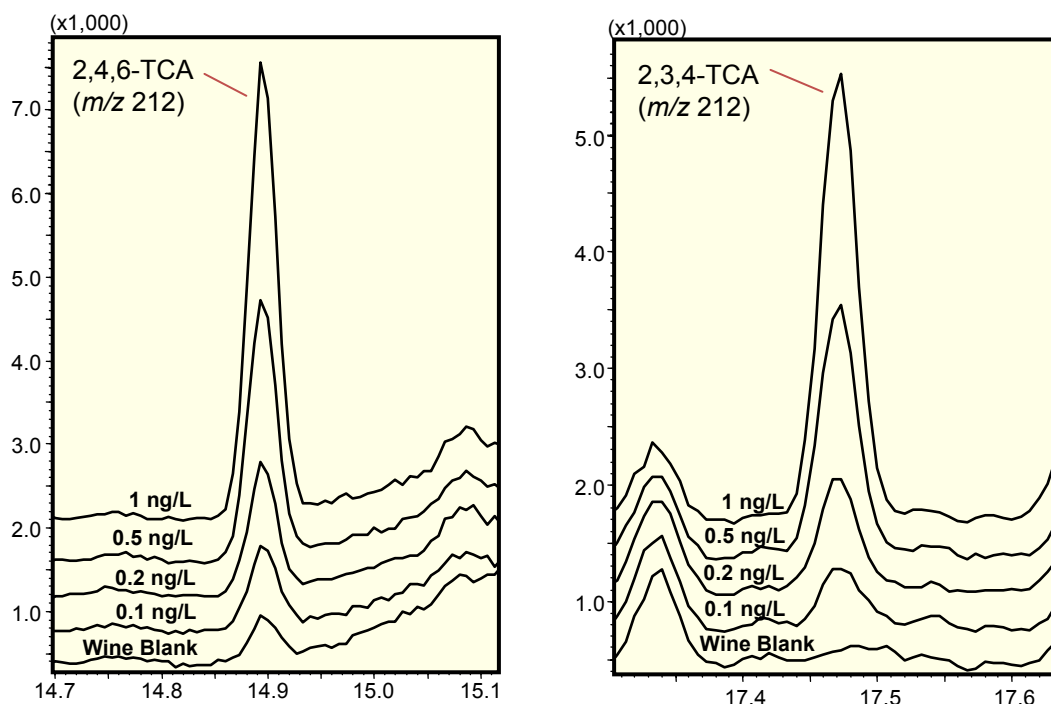


図3-22 検量線試料 m/z 212 でのクロマトグラム(赤ワイン添加)

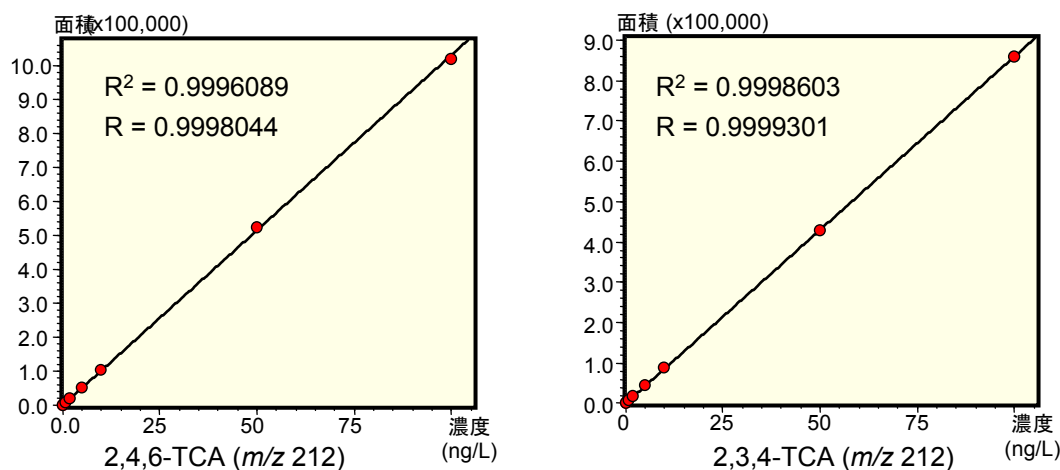


図3-23 検量線 0.1~100 ng/L

表3-9 赤ワインに1 ng/L添加試料による面積値再現性結果

化合物	面積							平均	標準偏差	CV(%)
	1	2	3	4	5	6	7			
2,4,6-TCA	11672	10389	11945	11859	11301	11902	11936	11572	569.48	4.9
2,3,6-TCA	12578	12422	13163	12975	13056	12799	12811	12829	262.77	2.1
2,4,5-TCA	11857	10779	11668	10926	12202	11173	11315	11417	514.93	4.5
2,3,4-TCA	8194	8222	9182	8581	8575	8476	8542	8539	326.60	3.8

4. 食品の異味分析

4-1 味に関する成分の分析

食事をしたとき、「美味しい」、「予想通り(予想以上)の味！！」だとか、「期待はずれ」、「美味しくない、まずい」の他に、いつもと違う味、おかしい味と感じたことはありませんか。この“いつもと違うおかしい味”を、ここでは“異味”とします。

私たちは食事をするとき、舌を使って味わう5つの基本味(甘味、塩味、酸味、苦味、旨味)のほか、辛味、渋味、えぐ味などを感じます。また味を左右するものには、食品の温度、かたさ、色、咀嚼音、などがあり、私たちは様々な感覚を使って“味わって”います。このように、味にはたくさんの成分や要素が関係し、食品それぞれの特徴的な味を作り出しています。

食品の品質異常には、上述の味に関する成分や要素のバランスが崩れた場合や、酸味、渋味、えぐ味、苦味が増すなどといったものがあげられます。

4-1-1 HPLCとLC-MS

HPLCとは、High Performance Liquid chromatographの略で、食品業界でもよく使用されている分析装置です。複数成分の混合試料(液体)を、成分毎に分離して検出することができます。HPLCでは、その“分離”に使うカラムと溶離液の組み合わせや、“検出”のための検出器の種類や手法が豊富で、様々な成分の分析が可能です。

HPLCでは、それらの組み合わせにより、目的に特化した専用システムを構築できます。例えば、有機酸分析システムや糖分析システムなどの専用システム

4-1-2 酸味の分析

味の経験が少ない子供に苦手とされている酸味は、本能的に危険なもの知らせているといわれています。例えば、糖を含む食品が腐ると、酢酸や乳酸が増える場合があるといわれています。他にも、コーヒーの酸味は、クロロゲン酸や酢酸、くえん酸、りんご酸が関与していると言われており、そのバランスが崩れると、“異味”となってしまいます。酢酸や乳酸、くえん酸、りんご酸などは、広く有機酸(低級脂肪酸)と呼ばれます。これら有機酸を分析するには、一般的には、HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)を用

本章では、食品における味に関する成分分析をご紹介します。一般的によく使用する装置として、高速液体クロマトグラフ(HPLC)や液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)があります。



図4-1 MSとPDAを検出器としたHPLC (Prominence, LCMS-2020)

があり、食品業界で広く利用されています。また、最近では、良好な分離を短い時間で達成する超高速高分離HPLC(UFLC, UFLCXRやNexera)なども利用されています。

LC-MSとは、Liquid Chromatograph-Mass Spectrometerの略で、前述のHPLCの検出器として、質量分析計を使用したものです。LC部で、成分分離した後、目的成分をイオン化し、 m/z で検出することができるので、高い選択性や成分によっては高い感度が得られます。

います。

HPLCを用いて有機酸を分析する方法はいくつかありますが、島津製作所では島津有機酸分析システムとして、選択的かつ高感度に分析する手法を採用しています。有機酸の分析方法について、HPでも詳細にご紹介しています。

(URL:<http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/support/lib/lctalk/54/54intro.htm>)

4-1-2-1 有機酸分析システム(HPLC) による分析

島津独自のポストカラム pH 緩衝化法を用いた島津有機酸分析システムをご紹介します(図 4-2)。

分離には、イオン排除モードカラムを用い、酸性溶離液で分離します。試料中の有機酸は、おおよそ pKa の小さい順(酸性度が強い順)にカラムから溶出し、疎水性が強い成分は更に遅れて溶出する特徴があり、有機酸同士の分離に優れています。

本分析システムの特長は、検出の方法にあります。有機酸の検出には、イオンを選択的に検出できる電気伝導度検出器を用いています。しかし、酸性溶離液で分離した有機酸をそのまま電気伝導度検出器で検出しようとしても有機酸のイオン化が抑制されているため、検出感度が得られず、上手く分析することがで

きません。本システムでは、カラム溶出液に pH 緩衝液を混合し、検出セル部分での pH が中性付近になるように流路を構成しています(ポストカラム法)。

溶液の pH を中性付近にすることで、有機酸が解離状態になり電気伝導度検出器での感度が上がると共に、バックグラウンドが下がる効果もあります。このように、島津の有機酸分析システム(“ポストカラム pH 緩衝化法”)は、電気伝導度検出器を用いることで、イオン性のもののみを、選択性が高く検出し、pH 緩衝化しているためバックグラウンド値の低下と目的成分の高感度化を行っています(図 4-3)。したがって、有機酸の分離に優れたカラムを使っただけで、高感度に、選択性よく分析することが可能です。



図4-2 島津有機酸分析システム

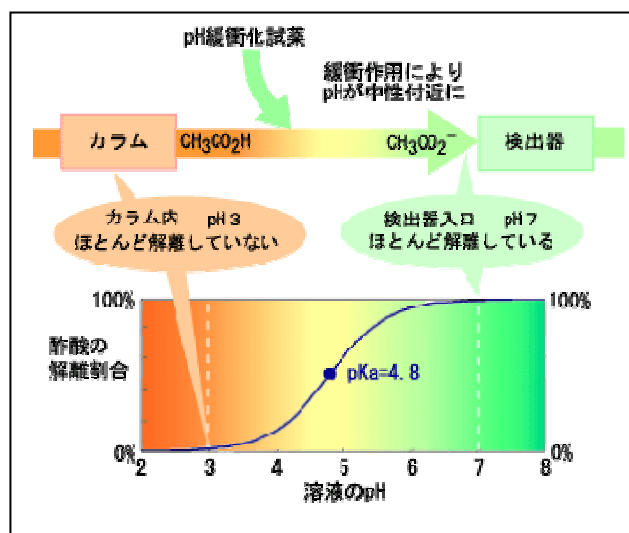


図4-3 島津有機酸分析システム原理模式図

表 4-1 に有機酸分析システムの分析条件と、図 4-4 に有機酸の標準溶液の分析結果を示しました。本分析では、分析カラムを 2 本(およびガードカラム 1 本)で、12 成分の分析を行っていますが、分析対象成分が少ないときには、カラム 1 本(およびガードカラム 1 本)での分析も可

能です。

図 4-5 は、ワインを分析した結果です。ワインは精製水にて 10 倍に希釈した後、ろ過して分析しました。pH 緩衝化法を使用しているため、簡単な前処理だけで、夾雑成分の影響を減らし、十分な選択性が得られました。

表4-1 有機酸分析システム分析条件

■分析条件	
カラム	: Shim-pack SCR-102H (300 mmL. × 8.0 mmI.D.) 2本 ガードカラムSCR-102H
移動相	: 5 mmol/L p-トルエンスルホン酸水溶液
流量	: 0.8 mL/min
温度	: 45°C
反応液	: 5 mmol/L p-トルエンスルホン酸および 100 μmol/L EDTAを含む 20 mmol/L Bis-Tris 水溶液
反応液流量	: 0.8 mL/min
検出方法	: ポストカラムpH緩衝化法
検出器	: 電気伝導度検出器 CDD-10Avp

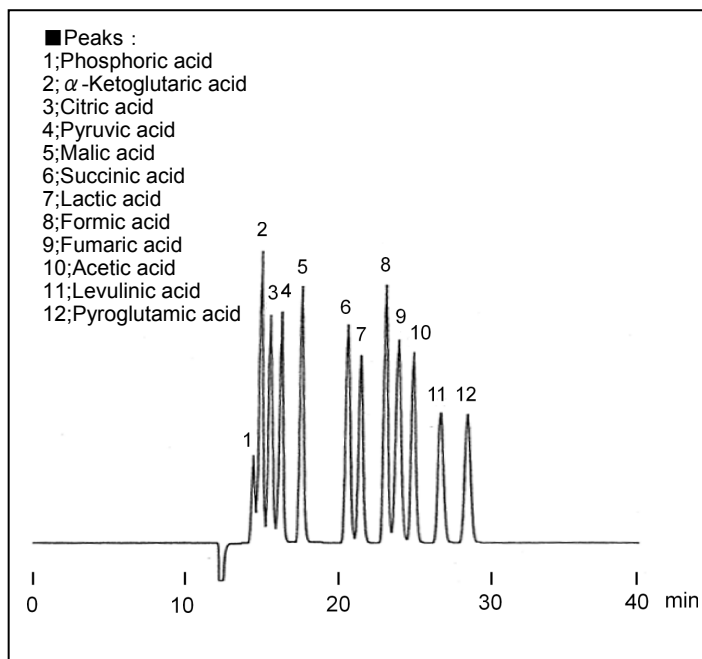


図4-4 有機酸 標準溶液の分析

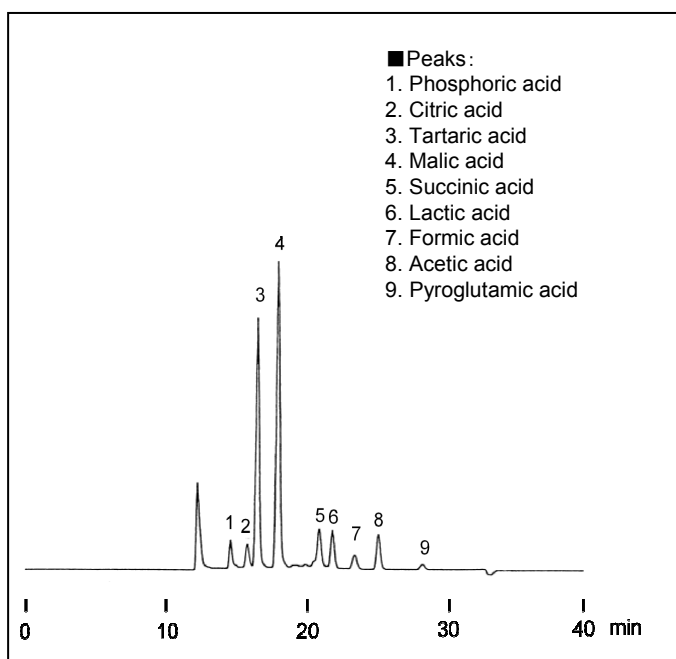


図4-5 ワインの分析

4-1-3 甘味料の分析

カロリーを抑えたノンシュガー菓子を一度に食べ過ぎて、お腹がゆるくなった経験はありませんか。低カロリーや虫歯になりにくい甘味料として糖アルコールを添加した食品をたくさん見かけるようになりました。

一般に HPLC を使った糖類の分析には、いくつか方法があります。糖類というと、単糖からオリゴ糖、多糖、中性糖、酸性糖など、とても多くの成分のことをさしています。また糖類は非常に極性が高いのも特徴です。これらを踏まえ、糖類の分析方法については、HP でいくつかご紹介しています。詳しくはこちらの解説文をご覧ください。
(URL:<http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/support/lib/lectalk/49/49intro.htm>)

ここでは、HPLC を使った、糖アルコールの分析例をご紹介します。図 4-6 に甘味料ソルビトールやキシリトールなど糖アルコールの分析例を示しました。分離には親水

性相互作用クロマトグラフィー(HILIC)を、検出には蒸発光散乱検出器を用いました。分析条件は表 4-2 を参照ください。一般に糖アルコールは UV 吸収がないので、検出には示差屈折率検出器や蒸発光散乱検出器がよく使われます。蒸発光散乱検出器は不揮発性成分の検出が可能で、示差屈折率検出器に比べて装置の安定が早い、グラジエント溶出法が使用できるなどの利点から、糖類の分析にもよく使われています。図 4-7 にシュガーレスキャンディーの分析例を、図 4-8 にその前処理手順を示しました。簡単な前処理で、キャンディー中の糖アルコールの定量を行うことができます。定量を行うことで、味に関与する成分の強さやバランスを確認することができます。

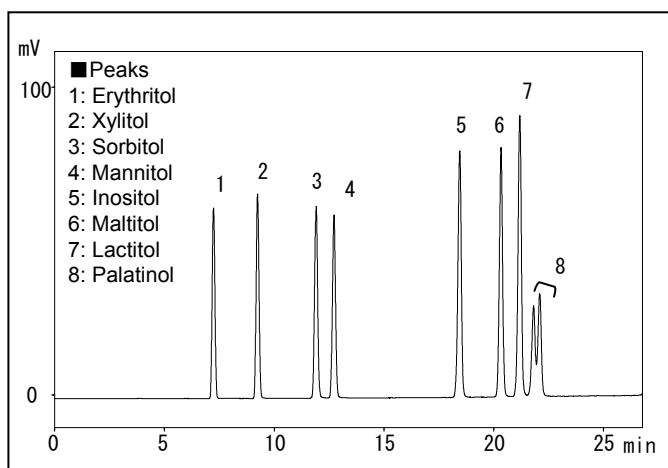


図4-6 糖アルコールの分析

表4-2 糖アルコールの分析条件

■分析条件
カラム: インタクト社 Unison UK-Amino (250 mmL, ×4.6 mmI.D., 3 μm)
移動相: 水/アセトニトリル グラジエント溶出法
流量: 1.0 mL/min
温度: 40 °C
検出: 蒸発光散乱検出器 ELSD-LT II

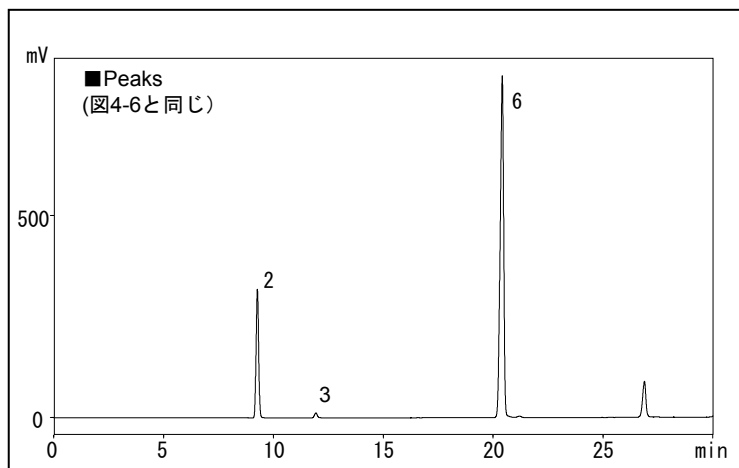


図4-7 シュガーレスキャンディーの分析

シュガーレスキャンディー 1.0 g
 ↓ ←水 20 mL
 ↓
 攪拌 20 分
 ↓
 遠心分離(3,000 rpm) 10 分
 ↓
 上澄み 1 mL
 ↓ ←水/アセトニトリル=1/1(v/v) 19 mL
 ↓
 ろ過

図4-8 シュガーレスキャンディーの前処理手順

4-1-4 渋味の分析

渋味は基本 5 味には含まれませんが、食品や飲料の味に大きく関わります。渋味に関係している成分の例として、緑茶中のカテキンが挙げられます。ここでは、超高速高分離 HPLC システムを用いた LC-MS による緑茶中カテキンの分析例をご紹介します。

質量分析計(MS)では、目的成分をイオン化し、 m/z 毎にクロマトグラムを描くことが可能です。(取得したマスペクトルから求められる全イオン電流量を保持時間に対してプロットしたクロマトグラムを TIC クロマトグラム、特定の m/z をモニターしたクロマトグラムを SIM クロマトグラムといいます。)したがって、HPLC 部分で分離が不完

全だった場合でも選択性が増します。例えば、HPLC では、夾雑成分と目的成分が同じ時間に溶出していると、いわゆるゲタを履いた状態で定量してしまいます。しかし LC/MS で SIM クロマトグラムを取得することによって目的成分だけを選択的に定量することができます。

本分析では、夾雑成分の影響を受けることなくカテキン類 8 成分を検出することができました。また、超高速高分離 HPLC システムを用いることにより通常のシステムでは 20~30 分程度の分析時間を 2.5 分に短縮することができました(分析条件 表 4-3)。

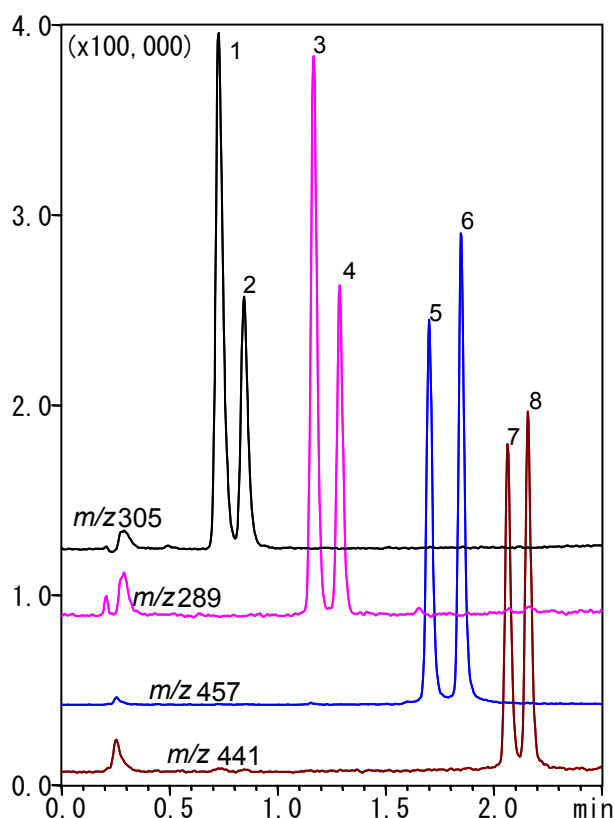


図4-9 緑茶飲料の分析(SIMクロマトグラム)

■ Peaks

1. (-)-Gallocatechin, 2. (-)-Epigallocatechin, 3. (+)-Catechin,
4. (-)-Epicatechin, 5. (-)-Epigallocatechin Gallate,
6. (-)-Gallocatechin Gallate,
7. (-)-Epicatechin Gallate, 8. (-)-Catechin Gallate

表4-3 LC/MSによるカテキンの分析条件

■ 分析条件

カラム : Shim-pack XR- ODS (50 mmL. × 2.0 mmI.D., 2.2 μm)
 移動相 : A; 0.1% ぎ酸水/テトラヒドロフラン=95/5
 B; アセトニトリル
 AとBのグラジエント溶出法
 流量 : 0.5 mL/min
 温度 : 50.0 °C

プローブ電圧 : -3.5 kV (ESI-ネガティブモード)

ネブライズガス流量 : 1.5 L/min

ドラインガス圧 : 0.2 MPa

CDL 温度 : 250 °C

ブロックヒーター温度: 200 °C

CDL, Qアレイ電圧 : デフォルト値

SIMモニターイオン : m/z 305 ((-)-ガロカテキン,
 (-)-エピガロカテキン)
 m/z 289 ((+)-カテキン, (-)-エピカテキン)
 m/z 457 ((-)-没食子酸エピガロカテキン,
 (-)-没食子酸ガロカテキン)
 m/z 441 ((-)-没食子酸エピカテキン,
 (-)-没食子酸カテキン)

4-1-5 苦味

苦味は、基本5味の1つで、その苦味の強さやバランスが食品の味に大きく関わっているため、食品のおいしさにとって、大事な要素のひとつです。

ここではビールの苦味成分であるイソ α 酸(イソフムロン類)および α 酸(フムロン類)の超高速高分離 HPLC を用いた分析例をご紹介します。また、コーヒーの苦味

4-1-5-1 ビール中のイソ α 酸、 α 酸の分析

ビールの苦味成分であるイソ α 酸(イソフムロン、イソコフムロン、イソアドフムロン)は、ビールの原料であるホップに含まれる α 酸(フムロン、コフムロン、アドフムロン)が醸造工程で異性化することにより生成されます。図4-10、4-11 に、超高速高分離 HPLC システム Prominence UFLCXR を用いたこれら6成分(イソ α 酸はトランス体のみ)の分析例を示します。

超高速高分離 HPLC システムでは、充てん剤粒子径の小さいカラムを用います。充てん剤粒子径が小さくなると、カラム性能が高まり、短時間で高分離分析を行うことができます。一方、カラム充てん剤粒子径が小さくな

成分といわれているカフェインとクロロゲン酸(*)を HPLC と LC-MS を用いて分析した例をご紹介します。(*クロロゲン酸は苦味の外、渋味、酸味に関係しているとも言われています。)

れば、負荷圧が大きくなりますので、Prominence UFLCXR では通常の HPLC よりも高耐圧なシステムとなっています。また、Prominence UFLCXR では、分析時間の短縮と使用溶媒を節約することができます。ここでは、Advanced Materials Technology 社製 Fused-Core カラム“HALO® C18”を用いた分析例を示します(表4-4)。

図4-11 にビールの例、図4-12 にはその前処理手順を示しました。

また、図4-11 のピーク a, b, c は、イソフムロン、イソコフムロン、イソアドフムロンのシス体と推察されます。

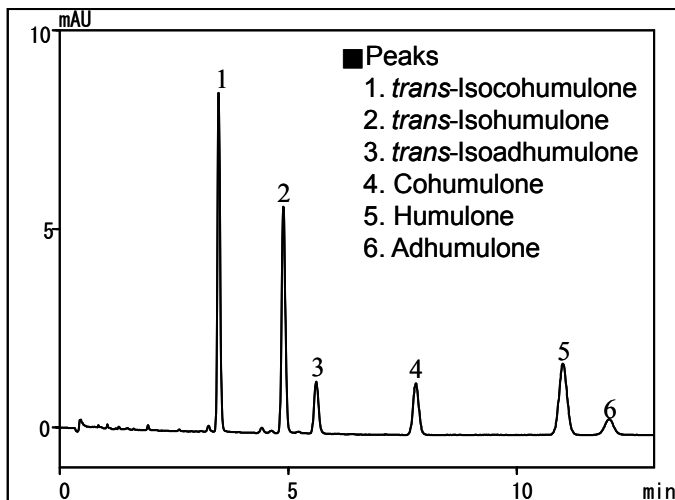


図4-10 イソ α 酸および α 酸の分析

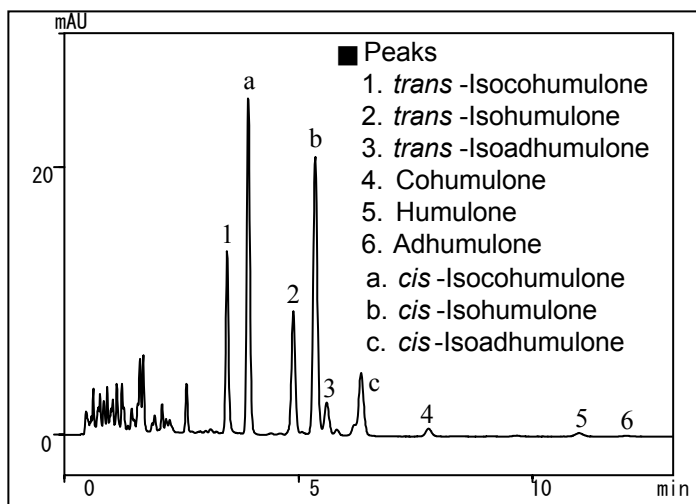


図4-11 ビールの分析

表4-4 イソ α 酸、 α 酸の分析条件

■分析条件
カラム: HALO® C18(150 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.7 μ m)
移動相: A;0.1%りん酸および0.2 mol/L EDTA・2Na水溶液
B;アセトニトリル
A/B = 45/55 (v/v)
流量: 1.40 mL/min
温度: 30.0 °C
検出: SPD-20A at 270 nm(0-7.2 min), at 330 nm(7.2-13 min)
(セミマイクロセル)

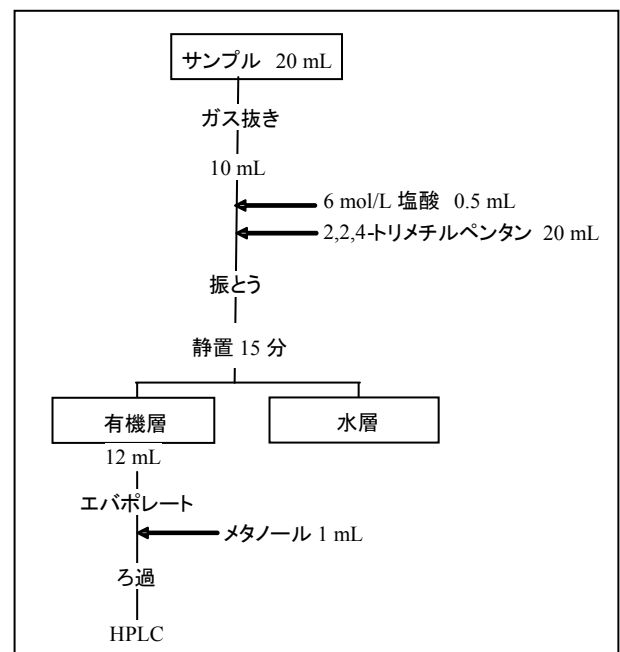


図4-12 ビールの前処理手順

4-1-5-2 コーヒー中のクロロゲン酸の分析

コーヒーはその種類や焙煎の程度により、苦味、酸味、渋味などのバランスが微妙に異なり、味わいに大きく影響します。とくに苦味には、カフェインとクロロゲン酸が大きく関係していると言われています。図 4-13、4-14 に HPLC を用いた分析例を、表 4-5 に分析条件を示します。

図 4-13、4-14 で用いた HPLC では、検出器にフォトダイオードアレイ検出器を用いました。通常の吸光度検出器に比べ、多波長での同時検出が可能です。今回のような成分によって検出波長が異なる複数成分の分析に有効です。

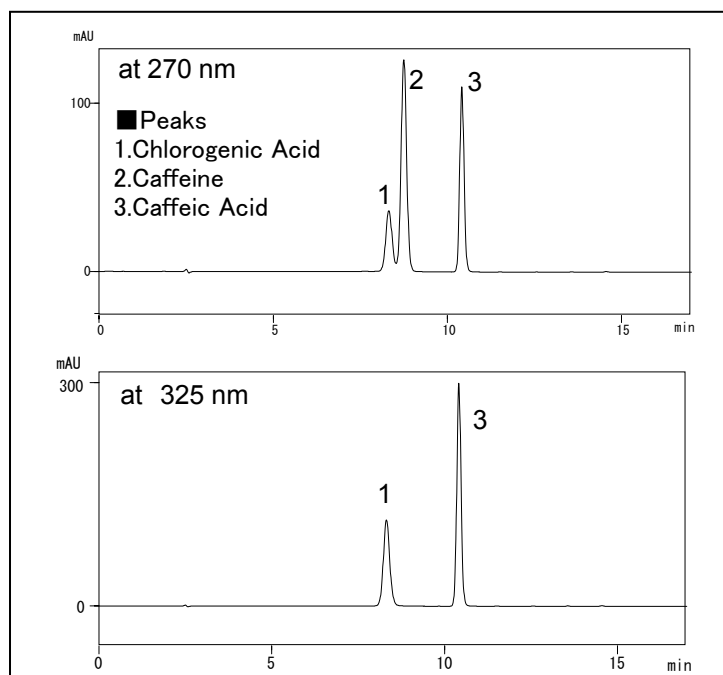


図4-13 HPLCによるクロロゲン酸、カフェイン、カフェイン酸の分析

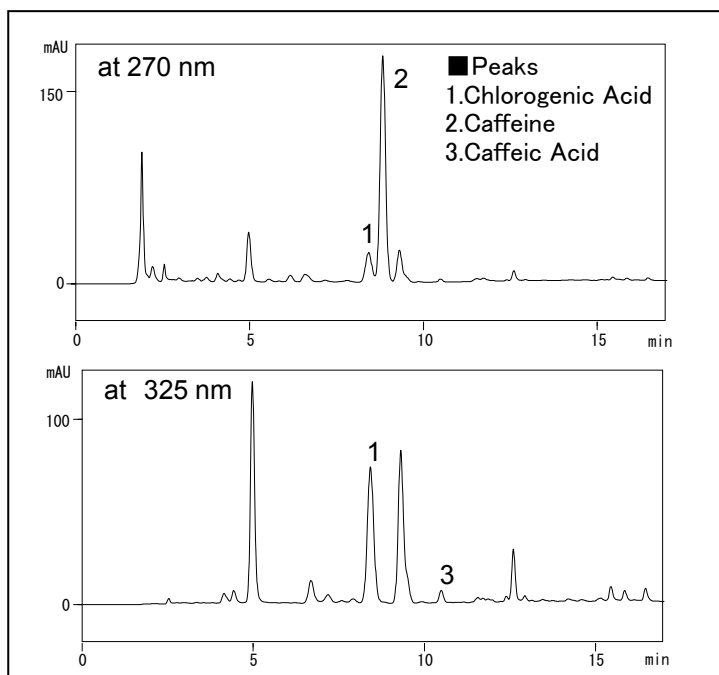


図4-14 HPLCによる缶コーヒーの分析

表4-5 HPLCによるクロロゲン酸、カフェイン、カフェイン酸の分析条件

■分析条件

カラム: Shim-pack VP- ODS (150 mmL. × 4.6 mmI.D., 5 μm)

移動相: A:10 mmol/L リン酸(ナトリウム)緩衝液(pH 2.6)

B:アセトニトリル

AとBのグラジエント溶出法

流量: 1.0 mL/min

温度: 40.0 °C

検出: フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M20A, at 270 nm, at 325 nm

LC-MSを用いたクロロゲン酸、カフェインおよびカフェイン酸の分析例を紹介します。標準溶液の分析例(TIC クロマトグラム)を図4-15に、コーヒー中の分析例(SIMクロマトグラム)を図4-16に、分析条件を表4-6に示します。

コーヒーは、50倍希釈後、メンブランフィルタでろ過して注入しました。SIMクロマトグラムを取得することにより、簡単な前処理だけでコーヒー中のこれら3成分の同定、定量が可能です。

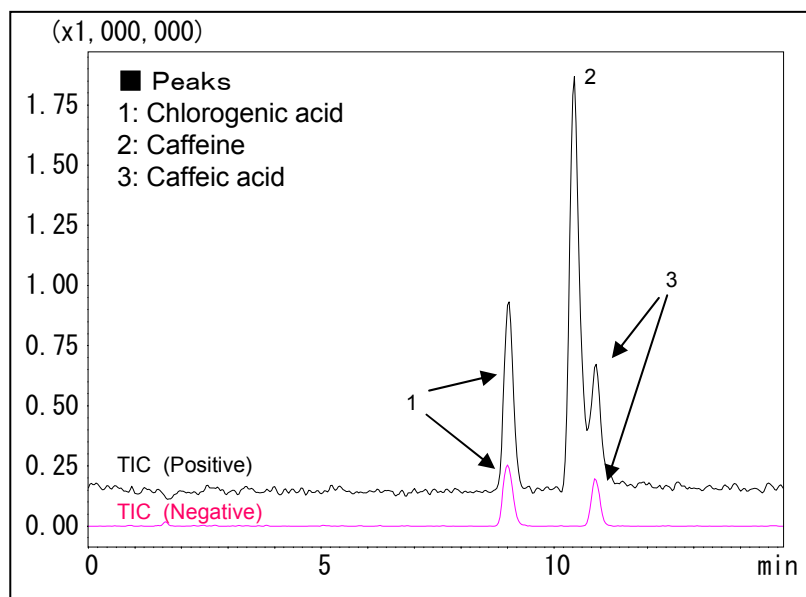


図4-15 クロロゲン酸、カフェイン、カフェイン酸標準溶液の分析 (TICクロマトグラム)

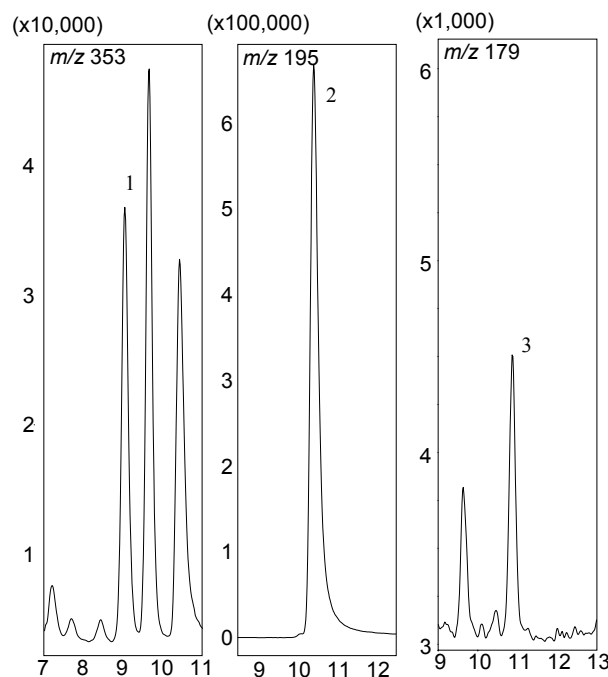


図4-16 コーヒーの分析(SIMクロマトグラム)

表4-6 LC/MSによるクロロゲン酸、カフェイン、カフェイン酸の分析条件

■分析条件	
カラム	Phenomenex Synergi Hydro-RP (150 mmL. × 2.0 mm I.D., 4 μm)
移動相	A; 0.1% 塩酸水 B; アセトニトリル AとBのグラジエント溶出法
流量	0.2 mL/min
温度	40.0 °C
プローブ電圧	+4.5 kV (ESI-ポジティブモード), -3.5 kV (ESI-ネガティブモード)
ネブライズガス流量	1.5 L/min
ドラインガス圧	0.1 MPa
CDL温度	250 °C
ブロックヒーター温度	200 °C
CDL, Q-アレイ電圧	デフォルト値
スキャン範囲	m/z 130-500 (1.0 sec)
SIMモニターイオン	m/z 353 (ネガティブ, クロロゲン酸) m/z 195 (ポジティブ, カフェイン) m/z 179 (ネガティブ, カフェイン酸) (0.5 sec)

4-2 食品への異物混入による異味

2章でご紹介した異物とは異なり、目に見えない状態で食品中に何らかの異物が混入してしまい、異味を呈して問題になることがあります。例えば、食品中に洗剤(界面活性剤等)が混入し異味クレームへと発展してしまうかも

4-2-1 界面活性剤の分析

図4-18には、家庭用合成洗剤に使われるHPLCのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(図4-17)の分析例を示しました。本分析は、非常に低濃度の界面活性剤の分析が要求される水質検査法に準拠した例で、煩雑な前処理なしに高感度の測定が可能でした。また本

しれません。本章では、1つの例として比較的入手しやすい洗剤が食品に混入されたことを想定し、界面活性剤のHPLCでの分析例をご紹介します。

分析では、新型蛍光検出器 RF-20Axs を用いました。アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの分析では、アルキル鎖の異性体が含まれるため、図4-18のように、ピークは複数本みられます。

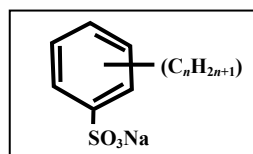


図4-17 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの構造式

表4-7 HPLCによる界面活性剤の分析条件

■分析条件	
カラム:	Shim-pack VP- ODS (250 mmL. × 4.6 mmI.D., 5 μm)
移動相:	0.1 mol/L 過塩素酸ナトリウム 水溶液/アセトニトリル = 35/65(v/v)
流量:	1.0 mL/min
温度:	40.0 °C
検出:	蛍光検出器 RF-20Axs, Em at 221 nm, Ex at 284 nm

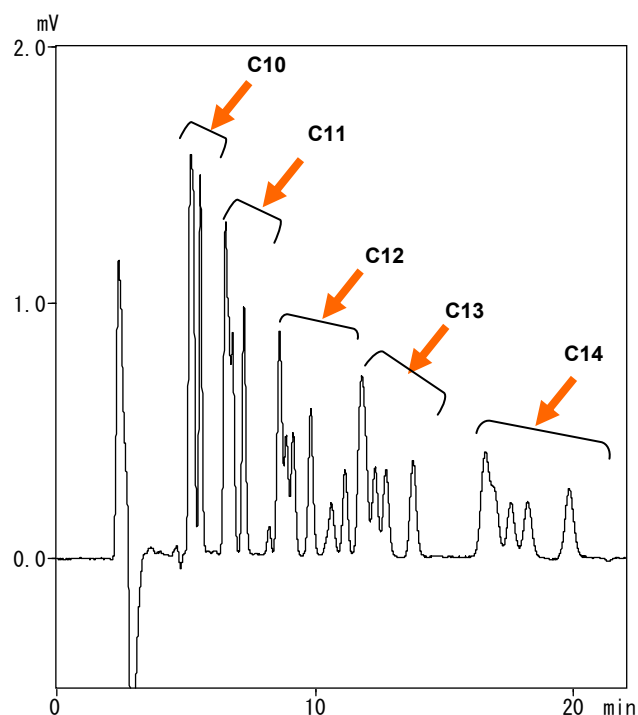


図4-18 HPLCによるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (0.04 mg/L)の分析

5.食品の物理的評価

前章まで述べてきた異物などの観察，スペクトル解析による評価，におい，酸味，甘み，苦味などの化学的な評価以外にも，歯ごたえ，口当たり，喉ごしなどの物理的な情報（食感）もおいしさに深く関わっています。人の官能はとても敏感ですので，製造工程の微細な変化

がもたらす食感の変化についての違和感が苦情となることもあります。従来，人の官能検査に頼っていたような品質検査，チョコレートの口どけやこんにゃく入りゼリーの食感，いくらの食感を機器分析による客観的な数字で評価した例を本章ではご紹介します。

5-1 チョコレートの品質管理(噛みごたえ, ロどけ性評価)

食品メーカーでは製品の品質維持, 安全性追求のため様々な方法で製品検査が行われています。食品の中でも食用油脂は融解温度が低く, 結晶形が多数存在するため製造工程や保存状態を考慮する必要があります。示差走査熱量計(DSC-60)は試料と基準物質を同時に加熱し, その温度差を測定することにより試料が示す熱的変化の温度やエネルギーを捉えることができ, 食用油脂に関しては特にマイナス温度域か

らの測定が有効になります(図 5-1)。この DSC を用いてココアバターを含むチョコレートの品質評価を行うことができます。例えばパリッとした噛みごたえやロどけ性を評価することもできるのです。チョコレートの品質の指標である融解の特性は製造時, あるいは貯蔵時に受けた熱の影響により変化すると考えられています。一定の品質のチョコレートを得るために熱履歴と結晶の変化について検討する必要があります。



図5-1 示差走査熱量計(DSC-60)の外観図

DSC では装置の中で試料に様々な熱処理を加えてその融解パターンを比較することが可能です。図 5-2 は市販のチョコレートを加熱し, 装置内で冷却後, 再度加熱した時の 2 回の加熱時のデータを比較したものです。結晶が変化し融解ピーク温度, ピーク形状に差が生じていることがわかります。チョコレートのロどけは口中で融解速度が速く, かつ融解熱量が大きく冷感を

感じるものが好まれます。言い換えると DSC 曲線において吸熱ピークの形状がシャープで融解熱量が大きいものが好まれることとなります。従って一度融けたチョコレート(2nd run)はロどけだけでなく, 室温でも一部融解していることからパリッとした噛みごたえも悪くなっていることがわかります。

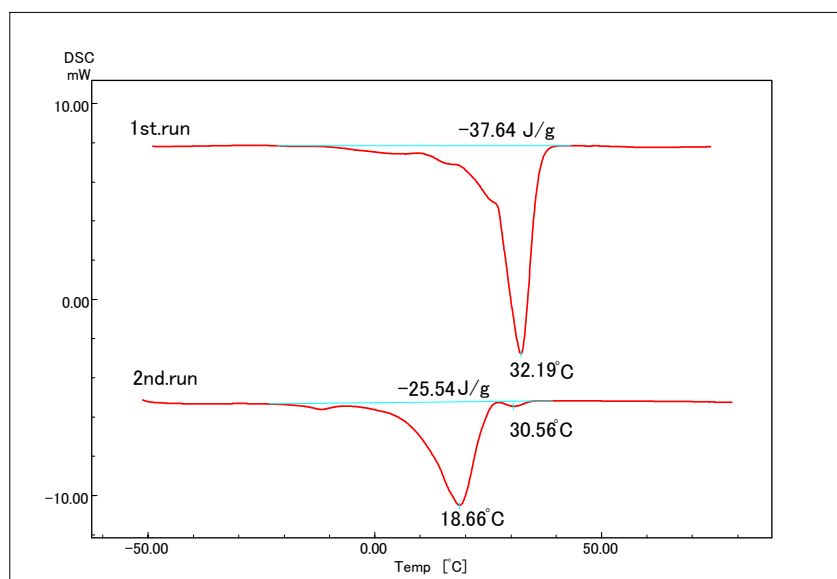


図5-2 チョコレートの融解

5-2 各種こんにやく入りゼリーの食感評価

低カロリーで食物繊維を多く含んだデザート菓子として、各種のこんにやく入りゼリーに人気がありますが、一方で嚥下時にのどに詰まるなどの事故報告も散見されます。

今回は、「食感」の定量化事例として、いくつかのこんにやく入りゼリーについて、圧縮試験を行い、食感を表す代表的な特性値として「硬さ」、「凝集性」、「弾力性」を測定しました。

■試験装置および試料

この評価で使用した試験装置は、「島津テクスチャーアナライザ EZ-S 形」(装置の外観を図 5-3 に示す)で、試験力を測定するロードセルは 50N のもの采用了しました。

試料としては、5 種の市販こんにやく入りゼリー(試料名 A~E)を用いました。試料の形状・質量を表 5-1 に、個包装状態での外観を図 5-4 に示します。



図5-3 島津テクスチャーアナライザ EZ-S形 外観

表5-1 評価試料

試料名	寸法	重さ
A	約φ35×25 mm	25 g
B	約φ25×24 mm	24 g
C	約φ22×26 mm	16.5 g
D	約20×20×30 mm	28 g
E	約20×20×30 mm	28 g

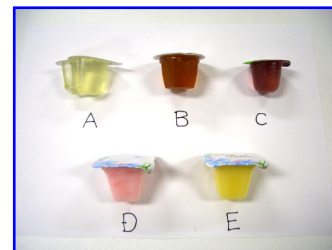


図5-4 試料の外観

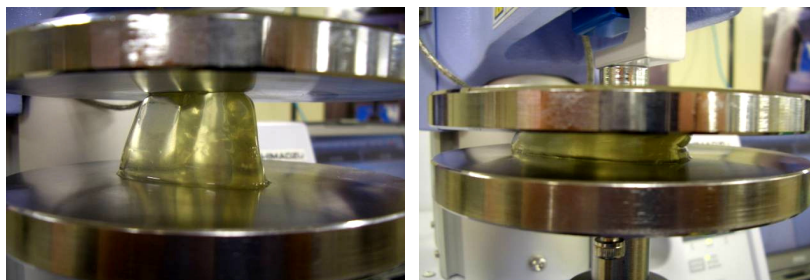
■試験条件

試験は、圧縮治具(圧盤)を用い各試料(A~E)に 2 回の繰返し圧縮負荷(負荷→除荷→負荷→除荷)を加

え、その際の試験力を計測・記録しました。負荷条件を表 5-2 に、試験実施中の状況例を図 5-5 に示しま

表5-2 試験条件

試験速度	60 mm/min
負荷変形量	10 mm (各圧縮負荷)
繰返し負荷回数	2回
試験治具	Φ118 mm圧盤



負荷開始時

10 mm圧縮時

図5-5 試験実行中の様子

■試験結果

図 5-6 に、5 種の試料(A~E)について 2 回の繰返し圧縮負荷を行なった際の結果を、試験力(圧縮の力)と時間の関係として示します。負荷速度が 1 mm/sec (60 mm/min)なので、試験開始から約 10 秒で 10 mm

まで圧縮、その後除荷(試験開始位置へ戻る)を経て試験開始から約 30 秒で再び 10 mm の圧縮というシーケンスとなっています。

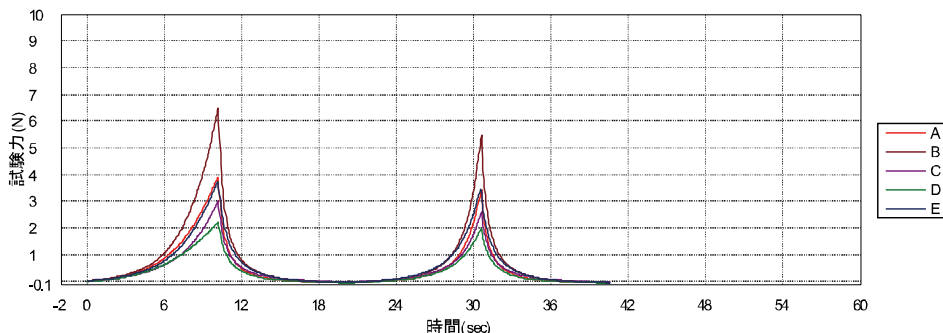


図5-6 試験結果

また、このデータから食感として使われている指標として「硬さ」、「凝集性」、「弾力性」を算出した結果を表 5-3 に示します。それぞれの定義は図 5-7 に参考として掲げますが、「硬さ」は 1 回目の最大試験力を、凝集性は 2 回の負荷-除荷エネルギーの比を、また弾力性は 2 回の負荷における立ち上がり時間の比として、それぞれ定義されます。

この結果によると、5 種の試料のなかで試料 B が最も硬く、これはイメージ的に口中で押しつぶすのに大

きな力が必要であることを示しており、これとは逆に試料 D は硬さや弾力性が低く、すなわち柔らかく崩れやすいといえます。

もちろん、食感には様々な要素が複合的にかかっていますので、今回の結果だけでは簡単に比較はできませんが、今回の試料を全体的に見た場合、歯でくたかずに口の中で押しつぶすためにはかなり大きな力が必要であることが分かりました。

表5-3 試験結果(食感指標)

	硬さ	凝集性	弾力性
A	3.91	0.28	0.76
B	6.49	0.25	0.80
C	2.99	0.33	0.87
D	2.21	0.32	0.74
E	3.74	0.37	0.83

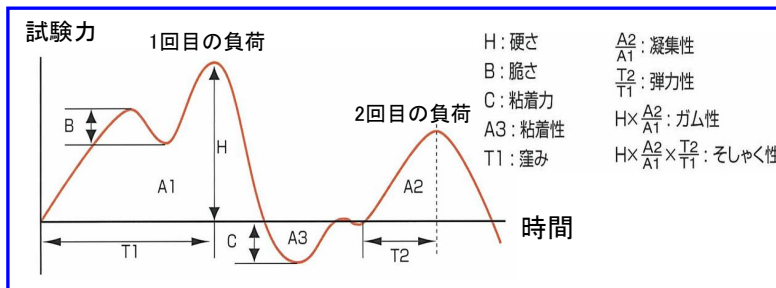


図5-7 食感を表すパラメーター

5-3 いくらの食感評価

近年、私たちを取り巻く身近な品物においても、その特徴を的確につかみ改良や差別化の基礎材料とするため、「感触」を数値化することが必要となってきています。「感触」は、これまで人間の五感を使って評価されることが主流でしたが、品物の改良や差別化のためには、それを数値化することが有効となります。

特に食品業界においては「食感」を定量的に評価し、それを品質保証や新製品開発など様々な目的に使用

■試験装置と試料

この評価で使用した試験装置は、「島津テクスチャーアナライザーEZ-S 形」です。試料としては、生産地の異なる「いくら」を2種類(サンプルA, サンプルB)用意しました。

■試験条件

試験は、圧縮治具(圧盤)を用い各試料に3 mm 圧縮負荷を加え、その際の試験力を計測・記録しました。負荷条件を表5-4に、試験実施中の状況例を図5-8に示します。

■試験結果

図5-9に、各試料の圧縮負荷を行った際の結果を試験力と押し込み量(ストローク)の関係として示します。また、このデータから「硬さ」、「破壊強度」を算出した結果を表5-5に示します。

この結果によると、硬さと破壊強度において、サンプルAはサンプルBの2倍以上の値を示していることも

されることが多くなってきました。

島津テクスチャーアナライザーEZTest は、噛みごたえ、歯ざわり、口当たりといった「食感」を数値で評価することができる装置です。

今回は本装置を用いて、産地の異なる「いくら」(鮭卵の塩漬け)のテクスチャー特性を評価しましたので紹介します。

表5-4 試験条件

試験速度	10 mm/min
負荷変形量	3 mm
試験治具	Φ15 mm圧盤

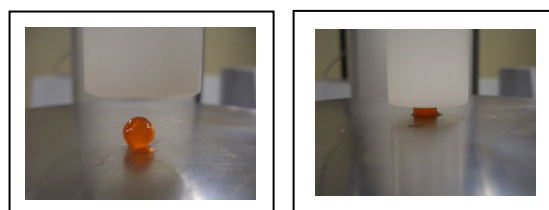


図5-8 試験実行中の様子
負荷開始時(左), 3 mm圧縮時(右)

に、粒のつぶれる過程にも違いがあることがわかります。この差は実際の食感としても感じることはできるものですが、それを表現することは必ずしも容易ではなく、そういう意味では数値化により食感(テクスチャー)の一面を定量的に比較できる指標が得られるメリットがあるといえます。

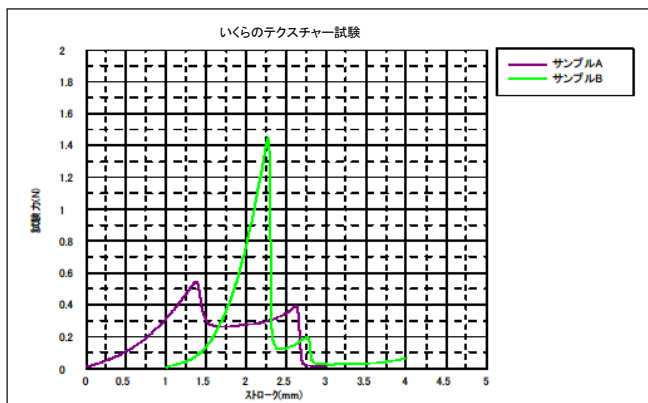


図5-9 典型的な試験力-ストローク線図

表5-5 試験結果

	硬さ[N]	破壊強度[MPa]
A	0.54	0.02
B	1.38	0.08

※ 硬さ: 圧縮時に受ける最大試験力

破壊強度: 最大試験力と粒の大きさから計算される強度(応力表現)

6.まとめ

食品の品質異常は、様々な要因が絡み、解析にも多角的な評価が必要とされます。

本紙では、食品製品のクリームとしてよく起こる事例を取り上げ、食品中異物の検知・解析、異臭判定・解析、異味解析、口どけ感、食感評価について詳しく解説しました。

密度の高い異物の検知や欠品などの検査には、オンライン検査も可能な X 線透過検査装置が有用です。

食品の表面に存在する異物の元素分析は、蛍光 X 線装置での分析が非常に簡便な方法です。

有機物の異物の解析には、フーリエ変換赤外分光光度計が威力を発揮します。スペクトルによる異物の定性が可能で、豊富なライブラリーや異物となりうる物質のスペクトルをあらかじめ登録しておくことで、スペクトル比較を行い、異物の確実な同定が可能になります。

様々な成分の混合物であるにおいの総括的な評価には、におい識別装置 FF-2A が有用です。今まで人が官能検査で行ってきたにおいの質を客観的な数値として示すことができます。

におい成分のような比較的揮発性のある成分の分離・定性・定量は、GC, GC/MS が使用されます。検出器に、質量分析計を用いることで高感度な定量を行うことができます。

一方、水溶液に溶けている親水性成分の分離、

定性、定量には HPLC, LC/MS が汎用されます。今回は、酸味、甘み、苦味、渋みのような特徴的な味の変化を評価する方法を紹介しました。

食品中の油脂(チョコレート)の熱履歴評価は示差走査熱量計(DSC)が有効です。チョコレートの品質の指標である融解の特性は、製造時あるいは貯蔵時に受けた熱の影響により変化すると考えられています。一定の品質のチョコレートを得るために熱履歴と結晶の変化について検討する必要があります。DSC はそれらを実験する検査機器です。

島津テクスチャーアナライザーEZTest は、噛みごたえ、歯ざわり、口当たりといった「食感」を数値で評価することができる装置です。今回は本装置を用いて、こんにやく入りゼリー、産地の異なる「いくら」(鮭卵の塩漬け)のテクスチャー特性を評価しました。

最後に、島津製作所は総合機器メーカーとして、X 線透過の検査装置から、各種表面観察装置、光分析装置、クロマトグラフィー機器、ライフサイエンス試薬・機器そして、物理的評価を行う試験装置を取り揃えております。食品品質問題への Solution も今回ご紹介した事例以外にも、多数ご用意しています。お困りの際には、随時、弊社営業までお問い合わせください。

* 本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行 2010年6月