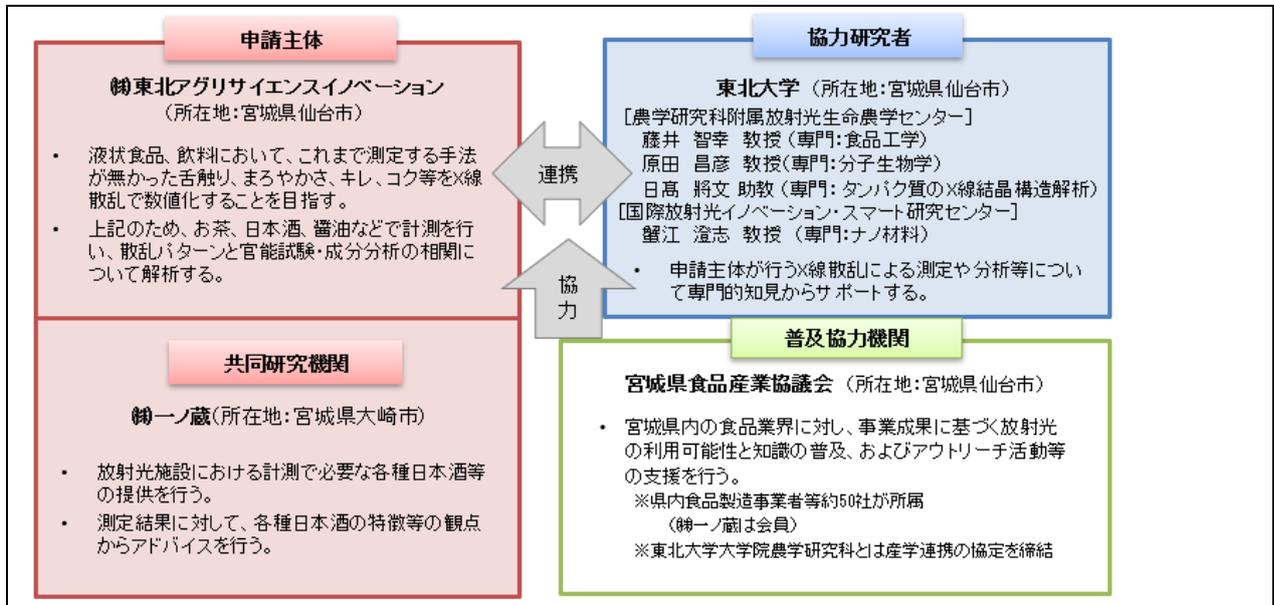


令和 4 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

液状食品・飲料の X 線散乱測定適用の検討

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



3 背景と測定目的

○背景

食品の差別化のために、舌ざわり、まるやかさ、キレ、コク、と言った測定する手法がないパラメーターについて、数値化する手法の開発が求められている。食品のテクスチャーや風味には、ナノメートル～マイクロメートルの大きさを持つ粒子の粒径分布が関わっていると考えられている。我々は、この粒径を調べる方法として X 線散乱を使い、日本酒に含まれる粒子分布を調べたところ、熟成による味の変化と粒径分布変化に相関する可能性を見出した。一方で、このような X 線散乱の分析が、どの液状食品・飲料について適用可能なものであるのか調べられていない。今後の放射光利用の拡大・普及のためには、日本酒以外にも X 線散乱で分析できる液状食品・飲料があるのかについてスクリーニング的に調べることで、食品分析における放射光利用の可能性を検証する必要があると考えている。

○目的

様々な液状食品・飲料についてどういう食品がどういう散乱を生じるのか？ 温度でどうなるのか？と言う視点で X 線散乱データの蓄積を目指す。次に、散乱パターンと官能試験や成分分析結果との相関について解析を試みたい。今回は、市販緑茶飲料 4 品、市販醤油類 19 品を試料とした。生しょうゆについては空気と強制的に接触させたものを準備し、X 線散乱の測定を行った。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

大型放射光施設 SPring-8 の産業利用 BL19B2 を用い、X 線小角散乱（SAXS）、極小角散乱（USAXS）の測定を行った。同ビームライン用に光路長 10mm の液体試料用のアクリル製セル（200 μ l）を開発し、同ビームラインの自動測定装置を用い測定を行った。試料は未開封の市販品を BL19B2 準備室に持ち込み、試料採取後セルに入れ、ボルトにて液もれしないように密栓した。

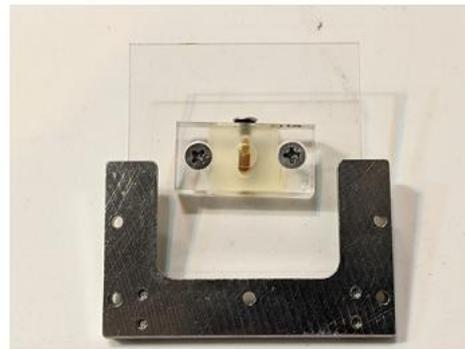
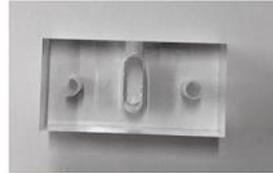
液体試料用セル



BL19B2の自動測定装置（ハミングボード）用に開発したアクリル製のセル。

散乱体の少ない液状食品でも光路長 10 mm とすることで散乱強度を得ることができる。

1回の測定に60サンプルをセットし、自動測定に供することが可能。



X 線散乱測定条件

SAXS : エネルギー18keV、カメラ長 3m、
露光時間 90 秒（30 秒×3回）、
USAXS : エネルギー18keV、カメラ長 41m、
露光時間 180 秒（60 秒×3回）

X 線散乱測定範囲

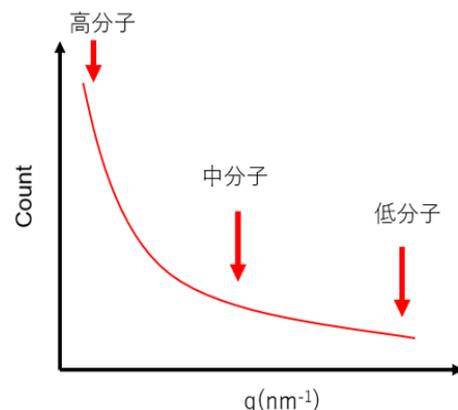
	波数 q (nm^{-1})	半径 (nm)
小角散乱 (SAXS)	0.06~3.2	105~2
極小角散乱 (USAXS)	0.05~0.19	197~33

データ解析

縦軸：散乱強度 Count

横軸：波数 $q(\text{nm}^{-1})$

q が大きいほど粒子サイズが小さい。本報告では、粒子の大きさを食品成分と関連付けて理解し易くするため、SAXSの結果については高分子、中分子、低分子と表現した。



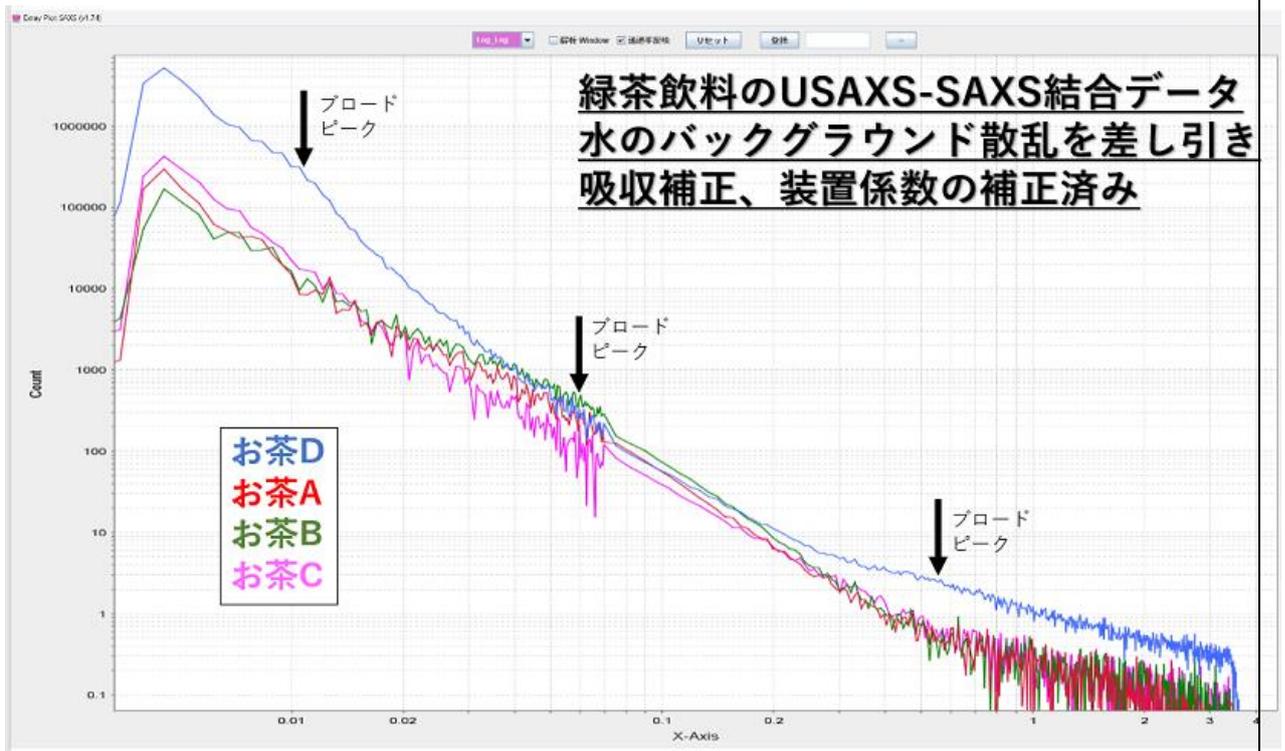
5 結果及び考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

結果1 緑茶飲料のX線散乱解析、及びラボ機の動的光散乱法（DLS）にてサブミクロンオーダーの測定。

試料は市販のペットボトル入り緑茶飲料を用いた。

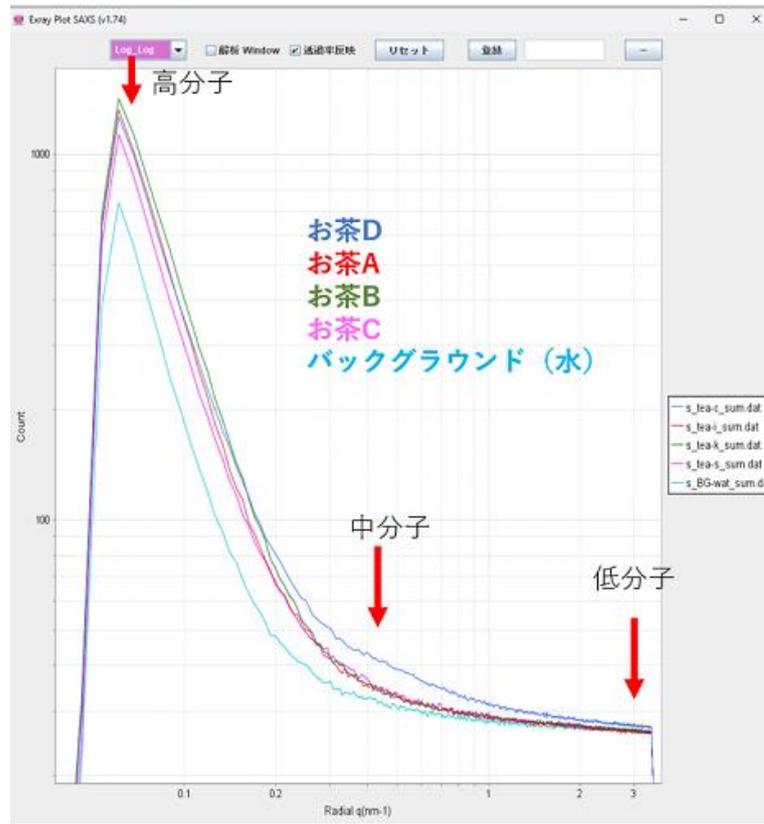
試料	お茶A	お茶B	お茶C	お茶D
特徴 (担当者評価)	透明、 すっきり した味	甘味・コ ク味あり、 沈澱	すっきり した味、 沈澱	濁り、 抹茶の風 味あり

1-1 緑茶飲料の USAXS-SAXS 結合データ



○お茶Dは散乱が多く、ブロードピークが3か所認められた。他の3品の散乱は少なかった。

1 - 2 市販緑茶飲料の SAXS 測定



○4 種類の市販緑茶飲料の USAXS 測定では、D のみに散乱が認められた。SAXS 測定では、いずれも低分子は殆ど無く、中分子から高分子にかけて X 線散乱が見られた。

1 - 3 市販緑茶飲料の粒子解析

	SAXS		USAXS		DLS			
	10~ 20 nm	60 nm	0.10~ 0.30 μm	0.5~ 1.0 μm	60 nm	0.21~ 0.30 μm	1.3~ 2.0 μm	72~ 74 μm
お茶A	×	×	○	×	×	○	×	×
お茶B	×	×	○	×	×	○	○	○
お茶C	×	×	△	×	△	○	○	○
お茶D	○	×	×	○	△	○	○	○

○：有、△：不安定、×：無し

○DLS 測定によりお茶 A はサブミクロン粒子より大きな粒子が除去されていることが示唆された。

○USAX-SAXS 測定によって、DLS では明確に区別できなかったサブミクロン粒子の構造をより詳細に解析できることが示された。

結果2 しょうゆの X線散乱解析

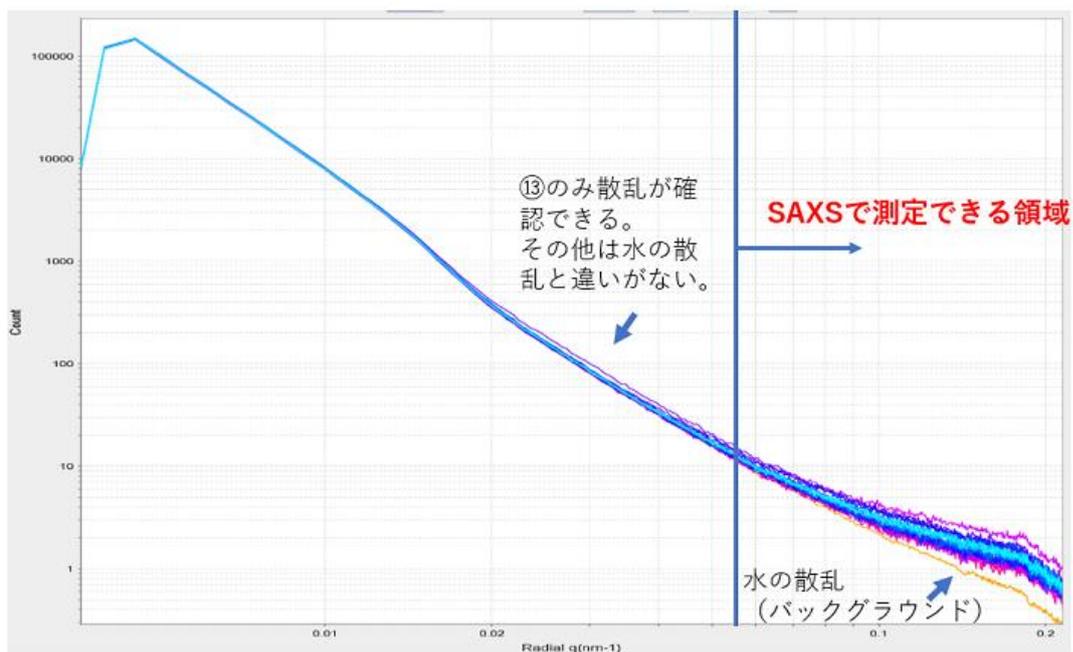
測定試料

しょうゆの分類は醤油情報センターHPを参照した。
(soysauce.or.jp)

しょうゆの分類	特徴	試料名	原材料
濃口 (こいくち)	しょうゆ出荷量の約84%を占める最も一般的なしょうゆ。塩味、深いうま味、まろやかな甘味、さわやかな酸味、味をひきしめる苦味が特徴。 生揚(きあげ)を火入れすることにより、深みのある赤橙色、キレのある味わい、しょうゆらしいしっかりした香りのしょうゆとなる。 脱脂加工大豆を使用する製品よりも、丸大豆を使用した製品がまろやかと言われる。	①こいくち(基準)	脱脂加工大豆、小麦、食塩、大豆/アルコール
		②こいくち丸大豆	大豆、小麦、食塩
		③こいくち低温長時間熟成	脱脂加工大豆、小麦、食塩、大豆
		④こいくち調味料・甘味料	脱脂加工大豆、食塩、小麦/アルコール、調味料(核酸)、甘味料(ステビア)
		⑤こいくち丸大豆みりん	大豆、小麦、食塩、みりん/アルコール
		⑥こいくち生(非加熱)	脱脂加工大豆、小麦、食塩
		⑩こいくち本醸造・甘口	脱脂加工大豆、小麦、食塩、砂糖混合ぶどう糖果糖液糖 /アルコール、調味料(アミノ酸等)、甘味料(甘草)
		⑪こいくち混合醸造・甘口	アミノ酸液、脱脂加工大豆、小麦、食塩、調味料(アミノ酸等)、甘味料(サッカリンNa)、カラメル色素、保存料(パラオキシ安息香酸)
		⑫こいくち減塩	脱脂加工大豆、小麦、食塩/アルコール、ビタミンB1

再仕込み(さいしこみ)	他のしょうゆは麴を食塩水で仕込が生揚げしょうゆで仕込む。色・味・香ともに濃厚。	⑬再仕込み	大豆、小麦、食塩/アルコール
		⑭再仕込み	大豆、小麦、食塩/アルコール
淡口(うすくち)	しょうゆ出荷量の約13%を占める。関西発祥。食塩は通常の10%増。素材の持ち味をいやすために、色や香りを抑えたしょうゆ。	⑮うすくち	食塩、脱脂大豆、小麦
白(しろ)	愛知県碧南市発祥。うすくちしょうゆよりもさらに淡く琥珀色のしょうゆ。甘味が強く独特の香りあり。	⑯しろ	小麦、食塩、大豆/アルコール、ビタミンB1
溜(たまり)	主に中部地方でつくられる色の濃いしょうゆ。とろ味と濃厚なうま味、独特な香りが特徴。	⑰たまり	大豆、小麦、米、食塩、糖類、(砂糖、液糖、ブドウ糖)水飴、本みりん/アルコール、調味料(アミノ酸等)
だし入りしょうゆ	しょうゆにあらかじめ鰹節、昆布などのうま味成分を合わせた簡便な調味料です。 だししょうゆ、昆布しょうゆ、土佐しょうゆなどの名称で商品化され、つけ・かけ用から調理用まで、幅広く使われている。	⑱だししょうゆ	しょうゆ、砂糖、みりん、食塩、かつお節、まぐろ節、酵母エキス、小麦発酵調味料、昆布/アルコール、ビタミンB1
		⑲だししょうゆ	しょうゆ、砂糖、食塩、米発酵調味料、たん白加水分解物、かつお節エキス、かつお節粉末、酵母エキス、/ソルビトール、調味料(アミノ酸等)、アルコール、カラメル色素、ビタミンB1

2-1 しょうゆ 19品の USAXS 測定



○19品のしょうゆのうち USAXS で散乱が確認できたのは⑬再仕込みのみであった。USAXS と SAXS とが重なる領域では散乱が認められ、しょうゆ 19品について SAXS にて詳細な測定を行った。

2-2 しょうゆの分類別 SAXS 測定

試料：すべて火入れありの市販品

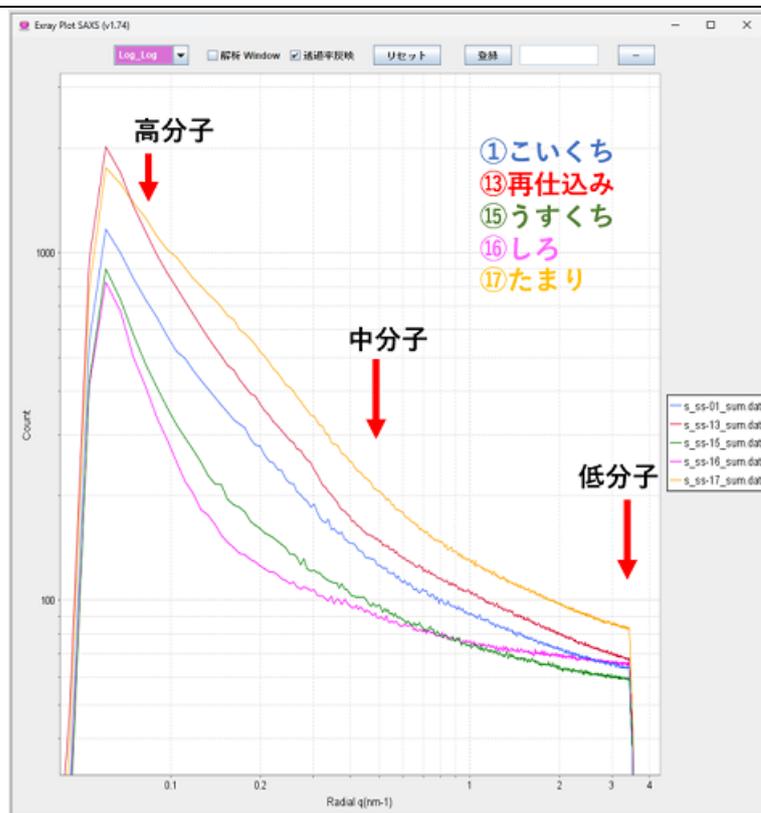
①こいくち (基準) (加工脱脂大豆、小麦、大豆、食塩)

⑬再仕込み (大豆、小麦、食塩)

⑮うすくち (食塩、脱脂大豆、小麦)

⑯しろ (小麦、食塩、大豆)

⑰たまり (大豆、小麦、米、食塩、糖類、水飴、本みりん)

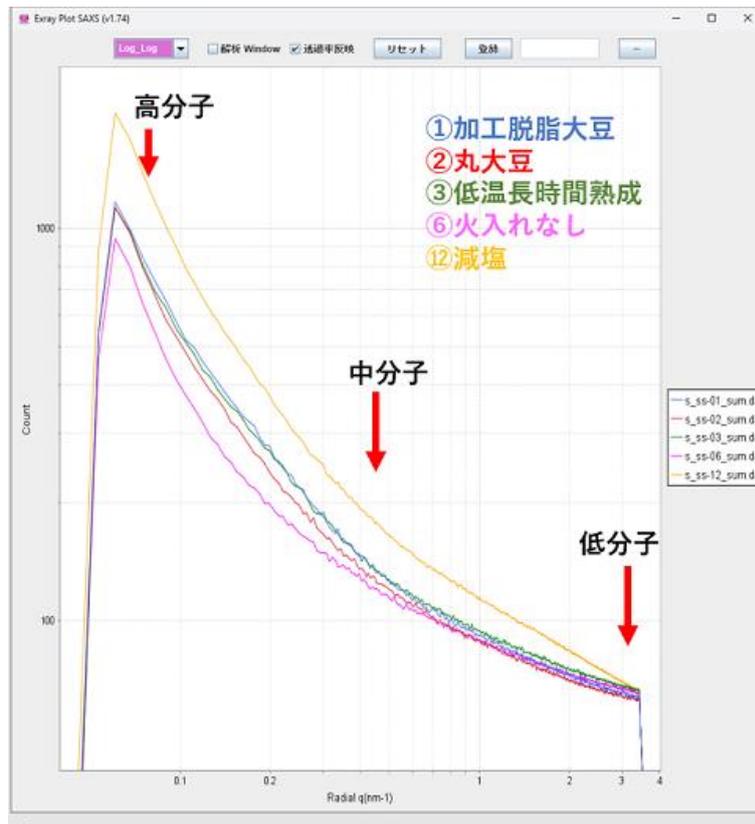


○しょうゆの分類別のX線散乱強度は高分子・中分子・低分子にかけて特徴的なパターンを示した。散乱強度は⑰たまり・⑬再仕込みが全般的に強く、①こいくちは中間的で、⑮うすくち・⑯しろは弱かった。

2-3 こいくちしょうゆの原料別、火入れ有無の SAXS 測定

試料：

- ①加工脱脂大豆 (基準、火入れあり)
- ②丸大豆 (火入れあり)
- ③低温長時間熟成 (加工脱脂大豆、火入れあり)
- ⑥火入れなし (加工脱脂大豆、生しょうゆ)
- ⑫減塩 (加工脱脂大豆、火入れあり)



- ① 加工脱脂大豆、②丸大豆と主原料が異なっても、③低温長時間熟成でもパターンは近似していたが、⑥火入れを行わない生しょうゆは高分子、中分子が最も少なかった。火入れすることにより、生しょうゆの成分間反応が進み中分子、高分子が増加すると推察された。
- ⑦減塩は高分子・中分子低分子にかけて粒子数が特徴的に多かった。

2-4 調味資材の添加と SAXS 測定

試料：調味資材をこいくちしょうゆに添加している市販品の SAXS 測定

①基準 (こいくち)

④調味料(核酸)、甘味料(ステビア)

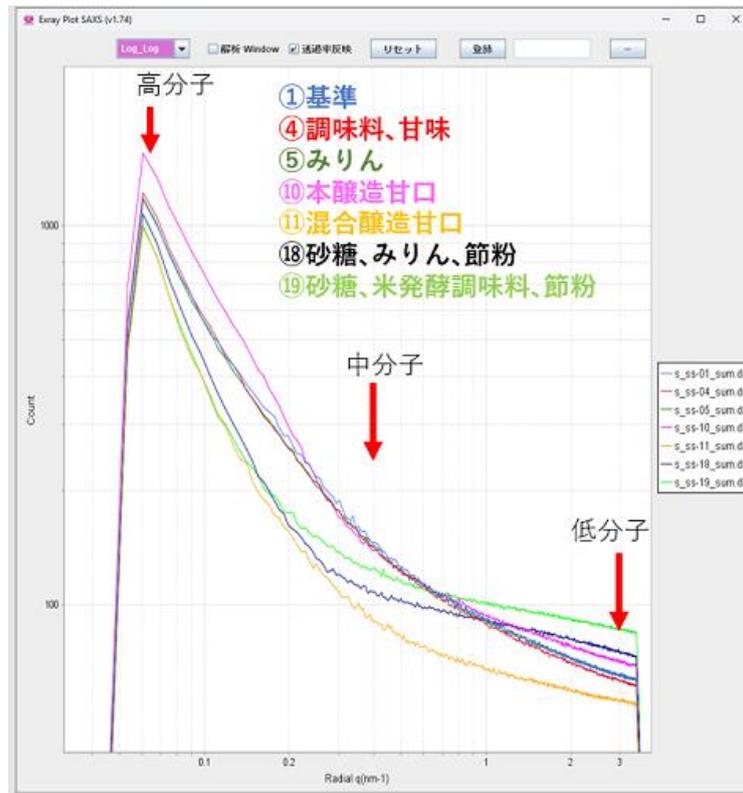
⑤みりん

⑩本醸造甘口(砂糖混合ぶどう糖果糖液糖、調味料(アミノ酸等)、甘味料(甘草))

⑪混合醸造甘口(アミノ酸液、調味料(アミノ酸等)、甘味料(サッカリンNa))

⑱砂糖、みりん、節粉、かつお節、マグロ節、酵母エキス、
小麦発酵調味料、昆布 (⑱だししょうゆ)

⑲砂糖、米発酵調味料、節粉、米発酵調味料、たんぱく加水分解物、
かつお節エキス、ソルビトール、調味料(アミノ酸等) (⑲だししょうゆ)



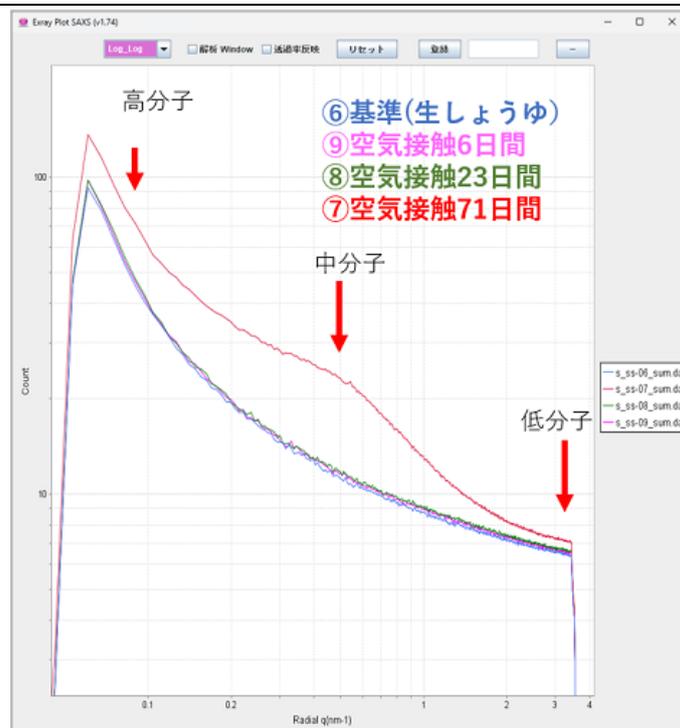
○調味資材をしょうゆに配合した試料は、高分子・中分子・低分子の X 線散乱強度は変化した。⑩本醸造甘口は高分子の強度が強かった。⑪混合醸造甘口（アミノ酸液が筆頭原料）は高分子・中分子・低分子の強度が最も低かった。

2-5 生しょうゆの強制空気接触と SAXS 測定

こいくち、火入れなしの⑥基準(生しょうゆ)は空気に中身が触れない二重構造容器で市販されている。容器から三角フラスコに注ぎ密封し、室温 (10°C~20°C) にてマグネティックスターラーで攪拌し、強制的に空気に接触させた。

X線散乱測定日の直近まで6日間、23日間、71日間攪拌した。試験管に満注しSPring-8に送り、測定に供した。





○生しょうゆを強制的に空気に接触させると、71日間で高分子・中分子の散乱強度が高まった。特に中分子の増加は顕著であった。しょうゆ成分が空気酸化により重合が進行した可能性が考えられる。71日品は基準に比べ、外観の赤み、軽い香りが消失し、苦味・渋味が強くなった（担当者評価）。

まとめ

- 市販緑茶飲料4品の **USAX-SAXS** 測定によって、**DLS** では明確に区別できなかったサブミクロン粒子の構造をより詳細に解析できることが示された。
- 市販しょうゆ19品について、**USAXS** 測定を行ったが、ほとんど差のない散乱パターンだった。
- しょうゆ分類別に **SAXS** 測定で特徴ある散乱パターンを得た。
- 生しょうゆを強制的に空気酸化させることにより、高分子、中分子が増加する傾向を把握した。

6 今後の課題

- 本報告内容を食品業界と共有化し、産業利用の可能性を探る。
- 緑茶飲料・日本酒を温度調節しながらの **SAXS** 測定が、温度調節器の不調で実施できなかったため、再チャレンジ。
- X線散乱が未検討の液状食品（例；油脂、出し汁 等）について X線散乱測定。

7 参考文献