

【ノート】

【令和3年度 先端技術等調査研究事業】

## X線分析機器の食品分野への応用に関する調査

浅野 壮宏, 高山 詩織, 水上 浩一<sup>\*1</sup>, 羽生 幸弘, 小山 誠司, 畑中 咲子  
食品バイオ技術部, <sup>\*1</sup>材料開発・分析技術部

県内食品企業による次世代放射光施設の利用に向け、放射光測定の有効性・可能性を確認するための情報提供を目指し、汎用実験機器のマイクロフォーカスX線CTで食品の測定を行った。水分の少ない乾燥食品では内部構造や配向構造の観察が可能であったが、水分の多い食品の構造観察は困難だった。そこで金属イオンによるタンパク質染色を試した結果、コントラストが強くなり内部構造の観察がある程度可能となることがわかった。マイクロフォーカスX線CTによる測定は、放射光による食品の測定に向けた検討に活用可能であることが示された。

キーワード: X線CT, 食品, 構造観察

### 1 緒言

放射光は、シンクロトン放射によって生じる電磁波で極めて明るく指向性の高い光である。放射光施設では、この放射光を用いて分光による様々な波長の単色光や、高コヒーレント光、偏光を活かし、汎用の実験室用機器(以下、ラボ機)では不可能な様々な分析・実験が可能である<sup>1)</sup>。

宮城県では、令和6年度に運用開始される次世代放射光施設の県内企業による活用が期待されている。食品分野では、整備されるビームラインのうち<sup>2)</sup>イメージングやX線散乱による構造解析、階層構造解析の活用が想定される。食品の測定事例として、魚肉、畜肉、農産物の冷凍品<sup>3, 4)</sup>や、麺類<sup>5)</sup>、アイスクリーム<sup>6)</sup>、油脂<sup>7)</sup>、ウイスキー<sup>8)</sup>、ワイン<sup>9)</sup>といった事例が報告されている。

一方、放射光測定の事前検討としてラボ機を用いて放射光の有効性・可能性を確認する必要があるが、当センターでは食品で測定事例の多いコンピュータ断層撮影(Computed Tomography (以下、CT))についても食品の測定はほとんど行ってこなかった。

本研究では、県内で生産される農産物や加工品をラボ機のマイクロフォーカスX線CT装置で測定し、測定条件や得られた画像について調査し、さらに水分の多い加工品ではタンパク質染色を試したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 測定方法

測定にはマイクロフォーカスX線CT装置(コムスキャンテクノ(株), ScanXmate-D225RSS270)を用いた。標準測定条件は、管電圧60kV、管電流167 $\mu$ A、解像度6.5 $\mu$ m/pixel、検出器マトリックス1,856 $\times$ 1,472 pixel<sup>2</sup>(ビンニング1 $\times$ 1)とし、露光時間0.5秒/枚、投影枚数1,200枚のフルスキャンとした。画像の再構成には機器付属のソフトウェア(cone CT express)を用いた。画像解析にはImageJ (ver. 1.53c, National Institute of Health, USA)を、再構成像の3次元投影では、Molcer (ver. 1.8.1.0, (有)ホワイトラビット)を用いた。なお、スライス像のコントラストは画像間では規格化されていない。

#### 2.2 試料

県内の特産物として農産物はイチゴ、乾燥食品は油麩と温麺(機械麺、手延べ麺)、水分の多い加工品はカニ風味蒲鉾(以下カニカマ)と充填豆腐を小売店より購入して用いた。イチゴの凍結乾燥は、-30 $^{\circ}$ Cのブラストチラー((株)フジマック, FRBCT6)で2時間冷凍後、真空凍結乾燥機(東京理化工機(株), FD-550P)で40 $^{\circ}$ C、48時間行った。

油麩、温麺、カニカマ、充填豆腐は、 $\phi$ 6mmまたは $\phi$ 8mmの皮膚生検用パンチ器具(生検トレパン(貝印(株)))を用いて切り出し供試した。

コントラスト増大のための染色剤として、リンタングステ

ン酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬(株))を10mM水溶液として用いた。試料を含浸した後、0.5mlマイクロ遠心チューブに入れて測定した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 農産物

特産農産物であるイチゴを測定した(図1)。生のスライス像(a)では中心部の空隙は観察できたが、3次元投影(b)では内部構造の観察は困難だった。水分がイチゴ全体に存在しているため密度や組成の差が小さく、コントラストがつかなかったと考えられた。真空凍結乾燥後のスライス像(c)では内部の空隙が見え、3次元投影(d)において内部の維管束が偽果の中心から瘦果へ伸びる様子が観察できた。水分が少なくなり、繊維等と空隙の密度や組成に起因する差が大きくなったためと考えられた。イチゴの他、ナス、トマト、パプリカ、タマネギでも乾燥により内部構造の観察が可能になることを確認した(データ非掲載)。農産物は脂質・タンパク質が少なく、後述する金属イオンによるタンパク質染色も困難なことから、乾燥による組織変化はあるものの、ラボ機での観察には凍結乾燥品を試すことが考えられた。

一方、放射光において、冷凍イチゴ中の微細氷結晶

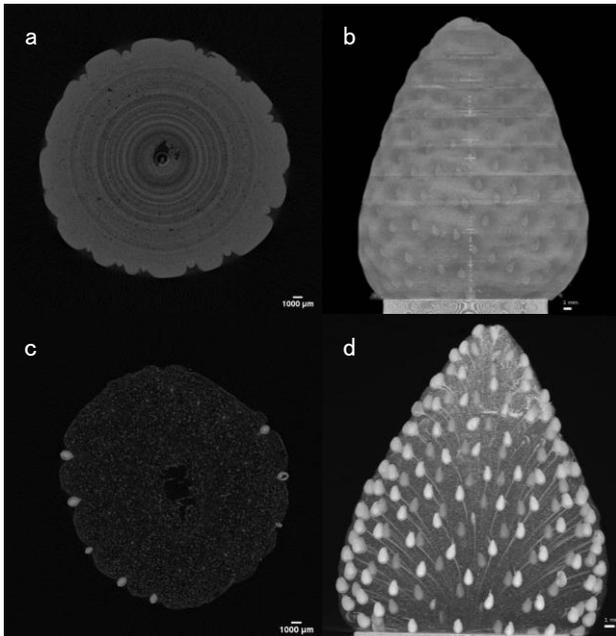


図1 イチゴのCT撮影像

生の(a)スライス像, (b)3次元投影像

乾燥品の(c)スライス像, (d)3次元投影像

測定条件:(a,b)100kV,100μA,解像度 58.1μm/pixel, (ビニング 2×2), 露光時間 0.2s, 投影枚数 600 枚, (c,d)50kV, 100μA, 解像度 58.1μm/pixel, (ビニング 2×2), 露光時間 0.5s, 投影枚数 1200 枚。

を透過イメージングで観察することは困難であることが報告<sup>10)</sup>されていたが、近年、位相コントラストを用いた枝豆の導通組織の観察<sup>11)</sup>や、X線回折格子干渉法によるさくらんぼの導通組織の可視化<sup>12)</sup>が報告されており、次世代放射光施設による詳細な観察が期待される。

#### 3.2 加工食品

県内で製造された油麩, 温麺, カニカマおよび充填豆腐について測定した。

##### 3.2.1 油麩, 温麺

油麩では(図2), 内部の網目構造および中心部と外皮の違いが観察され, 網目構造の配向性や目の大きさの評価が可能と考えられた。また, 外皮に吸収された油も観察できた。内部構造の違いによる食感への影響や, 製法による構造の差異など, 定量的議論に用いることも考えられた。

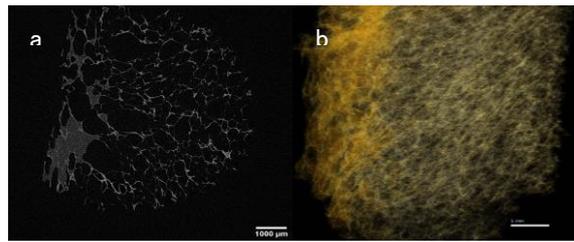


図2 油麩のCT撮影像

(a)スライス像, (b)3次元投影像

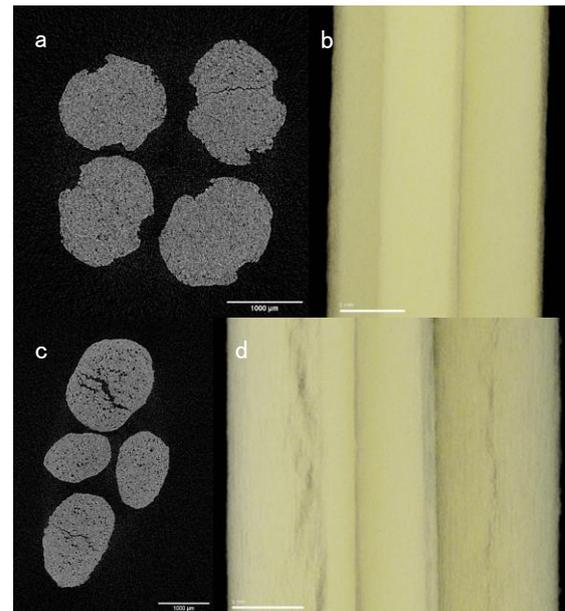


図3 温麺のCT撮影像

機械麺の(a)スライス像, (b)3次元投影像

手延麺の(c)スライス像, (d)3次元投影像

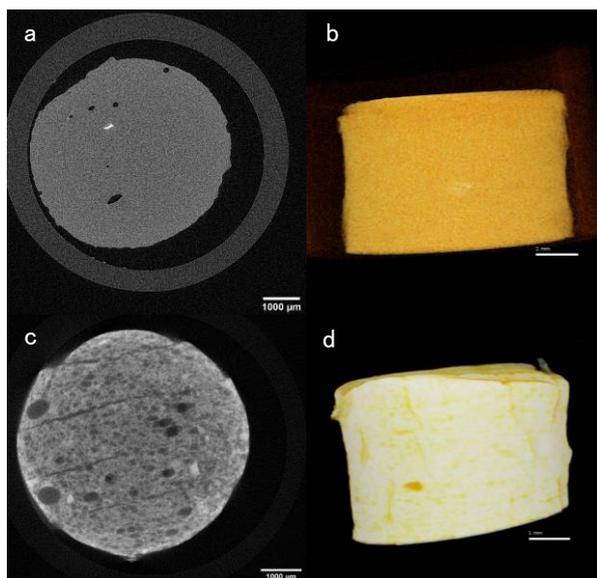


図4 カニカマのCT撮影像

染色前の(a)スライス像, (b)3次元投影像

染色後の(c)スライス像, (d)3次元投影像

温麺は同じメーカーの製造する機械麺と手延べ麺を測定した(図3)。手延べ麺(c,d)は機械麺(a,b)に比べ断面形状が不揃いで内部に空隙も見られた。麺線方向に見られた亀裂は、SPring-8で測定した手延べそうめんでも観察され、グルテン層の配向性によると報告されている<sup>5)</sup>。一方で、SPring-8で観察されたグルテンに担持されたデンプン粒は観察できなかった。解像度の差(文献<sup>5)</sup>値:0.65 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ )によると考えられた。このように、水分の少ない乾燥品では内部構造を観察できたが、放射光ではより高倍率での測定が可能<sup>13)</sup>であり、単色光を用いられることから、より高コントラストが得られると期待される。また、乾燥食品は、喫食するために水戻しをしたり、熱水でゆでるといった処理が行われる。SPring-8では、口腔崩壊錠の導水・崩壊の挙動も観察しており<sup>14)</sup>、麺の吸水過程・加熱過程などの経過測定も可能と考えられた。

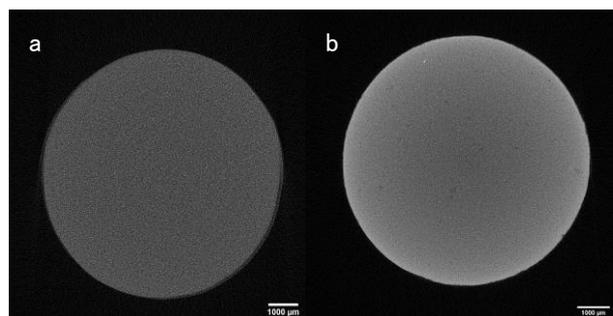


図5 豆腐(充填)のスライス像

(a)染色前, (b)染色後

### 3.2.2 カニカマ, 充填豆腐

カニカマでは(図4)、染色前(a,b)はカニカマの特徴である繊維状構造は観察できなかった。内部の空隙や原料由来の魚の骨と思われるものは観察されたが、水分が組織全体に存在しているため、繊維と空隙のコントラストが弱くなったと考えられた。コントラストを強くするため、10mMリンタングステン酸ナトリウム水溶液に48時間浸漬し染色を試みた。電子染色剤として知られる<sup>15)</sup>リンタングステン酸はアミド基と反応することが報告されており<sup>16, 17)</sup>、タンパク質の染色に有効と考えた。染色後(c, d)、カニカマの繊維状構造と思われる配向性をもつ空隙が観察され、染色前に見られなかった様々な空隙が観察された。染色により、タンパク質を含む繊維と空隙とのコントラストが強くなったためと考えられた。

次に、充填豆腐を測定した(図5)。染色は10mMリンタングステン酸ナトリウム水溶液に24時間浸すことで行い、その後、水に24時間浸し脱塩を行った。染色後のスライス像(b)では、染色前(a)に見えなかった空隙が観察されたが、放射光測定で報告されているネットワーク構造は観察できなかった<sup>18, 19)</sup>。リンタングステン酸ナトリウムによる染色はタンパク質が含まれる試料に限られ、浸漬条件の精査が必要だが、コントラストが強くなり内部構造がある程度可視化できる可能性を見出した。放射光では、ラボ機で利用されるX線よりもより低エネルギーの単色光が利用できることから、無染色での観察が期待される。

## 4 まとめ

食品の放射光測定の有効性・可能性を確認するための情報提供を目指し、ラボ機のマイクロフォーカスX線CTで県産農産物と加工品の測定を行った。生のイチゴの観察は困難だったが、凍結乾燥品は内部構造が観察できた。水分の少ない油麩、温麺はそのまま内部構造が観察できたが、水分の多いカニカマ、充填豆腐はリンタングステン酸ナトリウムに浸漬しタンパク質染色することで、内部個構造がある程度観察可能となった。以上の結果から、食品のラボ機によるCT測定は放射光施設での測定に向けた検討に活用可能であることが示された。放射光施設では、位相や時間分解能、高輝度単色光といった性能を最大限に活かした測定が期待される。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、農業・園芸総合研究所にイチゴ、パプリカ等を提供頂きました。ここに記し感謝の意を表します。

## 参考文献, 引用URL

- 1) 後藤俊治. 放射光の特徴. *ぶんせき*. 2015, (1), pp.2-7
- 2) 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門次世代放射光施設整備開発センター. “次世代放射光施設ビームライン概要”. 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構. <https://www.qst.go.jp/uploaded/attachment/26729.pdf> (参照 2022-05-12).
- 3) 佐藤真直, 梶原堅太郎, 佐野則道. 放射光を用いたX線CTによる冷凍食品中の氷結晶組織3次元非破壊観察. *日本食品工学会誌*. 2016, 17(3), pp.83-89.
- 4) 上原康, 須藤和幸, 本谷宗, 松本真理子, 柴田舞子. 異なる冷凍条件での冷凍食品中氷結晶の状態評価. *SPring-8/SACLA利用研究成果集 Section B*. 2016, 4(2), pp.320-323.
- 5) 細田捺希, 高山裕貴, 赤田樹, 青井雄幹, 原信岳, 吉村美紀. 貯蔵期間の異なる手延べそうめんの正常と構造観察. *日本調理科学会誌*. 2019, 52(6), pp.386-394.
- 6) 都甲洙, 佐瀬勘紀, 小林りか, 佐藤真直, 斐英煥, 前田竜郎, 上野茂昭, 荒木徹也. 極低温マイクロームイメージングシステムとX線CTによるアイスクリームの内部構造計測. *日本食品工学会誌*. 2020, 21(3), pp.113-121.
- 7) 仲西堅剛. 食用油脂分野における放射光利用の可能性. *オレオサイエンス*. 2022, 22(2), pp.22-26.
- 8) Morishima, Ken.; Nakamura, Noriko.; Matsui, Keisuke.; Tanaka, Yoshikazu.; Masunaga, Hiroyasu.; Mori, Shoko.; Iwashita, Takashi.; Ii, Xiang.; Shibayama, Mitsuhiko. Formation of Clusters in Whiskies During the Maturation Process. *J. Food Sci.* 2019, 84(1), pp.59-64.
- 9) dos Anjos, Marcelino José.; Lopes, Ricardo Tadeu.; de Jesus, Edgar Francisco Oliveira.; Moreira, Silvana.; Barroso, Regina Cely.; Castro, Carlos Roberto Ferreira. Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. ACTA B*. 2003, 58(12), pp.2227-2232.
- 10) 佐野則道. 第12回SPring-8産業利用報告会. *SPring-8/SACLA 利用者情報*. 2015, 20(4), pp.361-364.
- 11) Hidaka, Masafumi.; Miyashita, Shuhei.; Yagi, Naoto.; Hoshino, Masato.; Kogasaka, Yukiya.; Fujii, Tomoyuki.; Kanayama, Yoshinori. High-Resolution X-ray Phase-Contrast Imaging and Sensory and Rheometer Tests in Cooked Edamame. *Foods*. 2022, 11(5), pp.730-742.
- 12) 東北大学多元物質科学研究所. “X線イメージングと構造解析の融合に成功 —各画素でnm オーダーの定量的構造解析が可能に—”. 東北大学プレスリリース. [https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20191004\\_03web\\_Xray.pdf](https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv-press20191004_03web_Xray.pdf) (参照 2022-5-17)
- 13) 小谷久, 合谷祥一, 平松修一, 山野善正. マイクロX線CTによる, 油調済みパン粉の微細構造観察. *SPring-8/SACLA利用研究成果集 Section B*. 2018, 6(2), pp.310-314.
- 14) 岡林智仁, 石川左枝, 平邑隆弘, 上杉健太郎, 星野真人. 口腔内崩壊錠(OD錠)用賦形剤を用いたOD錠の迅速崩壊における導水過程および崩壊挙動についての3次元構造解析. *SPring-8/SACLA利用研究成果集 Section A*. 2018, 6(2), pp.215-218.
- 15) 仁士賢一, 山県英彦, 安保純郎, 中村滋. 燐タングステン酸(P.T.A.)の電子染色性に関する研究. *医療*, 1967, 21(3), pp.273-279.
- 16) 小島啓太郎, 細田覚. ポリマーアロイの微細構造の電子顕微鏡観察. *電子顕微鏡*. 1994, 28(3), pp.150-156.
- 17) 高橋洋平, 西岡麻依子, 加藤淳, 日笠茂樹, 岩路仁, 永田員也, 浅野敦志. 耐衝撃性を示すポリケトン/ポリアミドポリマーアロイにおけるナノ構造の評価. *高分子論文集*. 2009, 66(12), pp. 577-584.
- 18) 小野伴忠. 大豆から豆乳・豆腐が生成する機構とそれに影響を与える諸因子(大豆加工における成分相互作用の解明と応用に関する研究). *日本食品科学工学会誌*. 2008, 55(2), pp. 39-48.
- 19) 太子食品工業. “油揚の網目構造形成過程の解析”. 宮城県HP.

<https://www.pref.miyagi.jp/documents/37776/838868.pdf> (2022-06-09 参照)