

目的

オレンジジュースは、ビタミンCが高濃度に含まれることから、エネルギー補給として朝の食卓に並ぶことが多い飲料で、多種多様なフルーツジュースの中でも最も生産量が多く、広く消費されています。生産者は産地のトレーサビリティと信頼性について厳しく規制されている上、流通量も多いことから、水による希釈やより安価なジュースを添加するなどの偽装が行われることもあります。本研究では、オレンジジュースにグレープフルーツジュースを混入させたモデルサンプルを調製し、多感覚器分析システムによるオレンジジュースの偽装判定への適用性を評価しました。



サンプルと分析条件

サンプル

市販されている果肉の少ない濃縮還元オレンジジュース（ミニッツメイド）5ロットを分析に用いました。オレンジジュースの混入サンプルは、表1に記載の通り、0~20%の範囲で市販のグレープフルーツジュース（フロリダスナチュラル 100% ルビーレッド）をオレンジジュースに添加して調製し、各混入サンプルを5本ずつ分析しました。

表1. サンプル内容

混入レベル	コード
0% グレープフルーツジュース	0% GF
5% グレープフルーツジュース	5% GF
10% グレープフルーツジュース	10% GF
20% グレープフルーツジュース	20% GF
100% グレープフルーツジュース	100% GF

装置・ソフトウェア

フラッシュ GC ノーズ Heracles NEO

超高速 GC 技術を基盤としたフラッシュ GC ノーズ Heracles NEO (図 1) には、極性の異なる2種類のメタルキャピラリーカラムが並行に配置され（本研究では、微極性の MXT-5 と低/中極性の MXT-

1701, 長さ 10m, 内径 180 μ m を使用）、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。同時に2つのクロマトグラムが得られるため、保持指標データによる化合物検索の際、より明確な絞り込みが可能となります。また、ペルチエ式クーラー（0-260 $^{\circ}$ C）により温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効果的なプレ濃縮を実現し、優れた感度が得られます。カラムの高速昇温（最大 600 $^{\circ}$ C/min）により、2~3 分程度で測定結果が得られ、分析サイクルもわずか 5~9 分です。



図 1: フラッシュ GC ノーズ Heracles NEO

装置本体には、サンプリングと注入の自動化のためにオートサンプラ（RSI）が据え付けられています。操作はソフトウェア AlphaSoft を介して行います。AlphaSoft は、クロマトグラフィー機能に加え、サンプルのフィンガープリント分析や比較、定量・定性モデルや品質管理チャートの構築など、データを視覚化するための様々な多変量解析ツールも備えています。

AroChembase: 化合物のプレスクリーニングと官能的特徴づけのための保持指標&においライブラリ

本システムには、保持指標 & においライブラリ AroChemBase が付属しています。ライブラリには、化合物ごとの名称、分子式、CAS 番号、分子量、保持指標といった化学情報に加え、官能記述子や閾値情報、加えて関連する文献情報まで含まれています。AroChemBase によって、Heracles のクロマトグラムから化合物の予備スクリーニングを行い、官能的特徴の情報を得ることができます。

電子味覚システム ASTREE

電子味覚システム ASTREE (図 2)は、液体センサーアレイを基盤とし、各センサーと参照電極間の電位差の計測を原理としています。個々のセンサーは、固有の有機膜を持ち、膜固有の規則に従って溶液中の化学物質と相互作用します。測定データは、ソフトウェアによって全体的な味覚のフィンガープリントとして処理されます。センサーの選択性と AlphaSoft の解析機能の組み合わせによって、塩味、うま味、酸味のランク付けが可能です。甘味や苦味、収斂味のような味覚属性を評価するためには、その味覚属性に関する特定の化合物の標準添加を利用して分析を行うことが強く推奨されます。



図 2：電子味覚システム ASTREE

におい分析

分析条件

表 2 に分析条件を記載しました。

表 2：Heracles 分析条件

パラメータ	
サンプル量	1 g
バイアルサイズ	20 mL
データ取得時間	110 秒
インキュベーション温度	40°C
インキュベーション時間	10 分
ヘッドスペース注入量	1mL

サンプルを分析する前に、アルカン標準混合液 (n-ペンタン～n-ヘキサデカン)を分析し、保持時間を保持指標に変換しました。

揮発性化合物のプロファイル

オレンジジュースとグレープフルーツジュースのにおいのプロファイルを比較した結果を図 3 に示しま

した。クロマトグラムは定量的かつ定性的な差異を示しました。

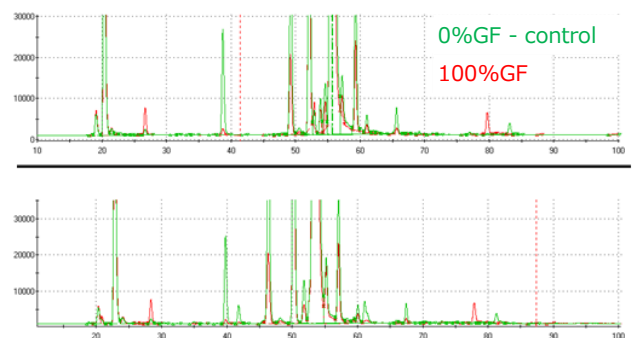


図 3：Heracles NEO によって得られたオレンジジュースとグレープフルーツジュースの揮発性化合物プロファイル

識別に寄与する揮発性化合物を選択し、主成分分析に基づくにおいマップを構築しました(図 4)。基準であるオレンジジュースに対し、グレープフルーツジュースが混入されたサンプルは明確に識別されました。

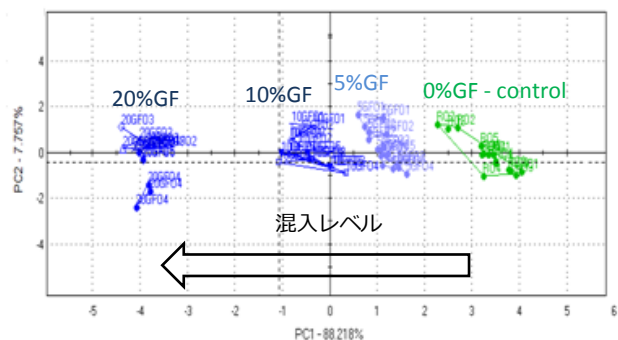


図 4：選択した揮発性化合物による主成分分析に基づくにおいマップ

Sensory ID: 品質の保証

AlphaSoft は、製品の感覚特性を制御し、ジュースの品質が標準品と合致することを保証するための解析機能 (オプション/特許出願中) を有しています。Sensory ID アルゴリズムは、各オレンジジュースサンプルを比較し、標準的な品質からの偏差を確認するために、各サンプルのシグナル全体を用いて構築されます。結果は、解釈が容易になるよう、合格 / 不合格といった形でチャート上に表示されます。この典型的なモデルは、オンラインの品質管理に利用されます (図 5)。混入サンプルは、標準品 (0%GF) に対して明確な差異を示しました。

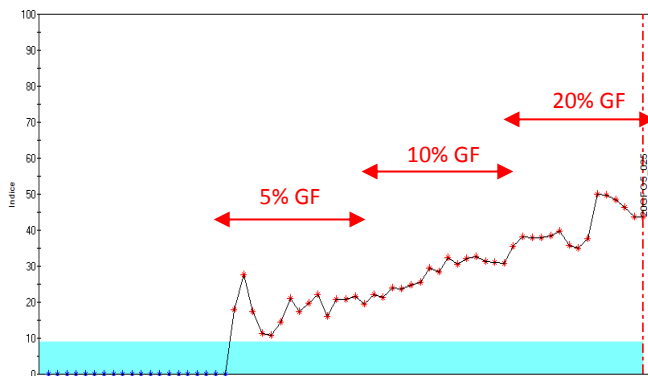


図 5: オレンジジュースサンプルの Sensory ID 解析結果

AroChemBase: 揮発性化合物の推定

保持指標データと AroChemBase を用いて、ジュースサンプルの特徴的な揮発性化合物の性質を調査しました。識別に寄与した主な化合物はエステル類とアルデヒド類であり、各化合物の相対強度をグラフ化しました（図 6）。コントロールのオレンジジュースは、酢酸エチル、 α -セリネン、ドデカナルについて、混入サンプルよりも低い強度を示しました。これらは、混入サンプルにフルーティーな香り、柑橘系の香りを付与する化合物です。

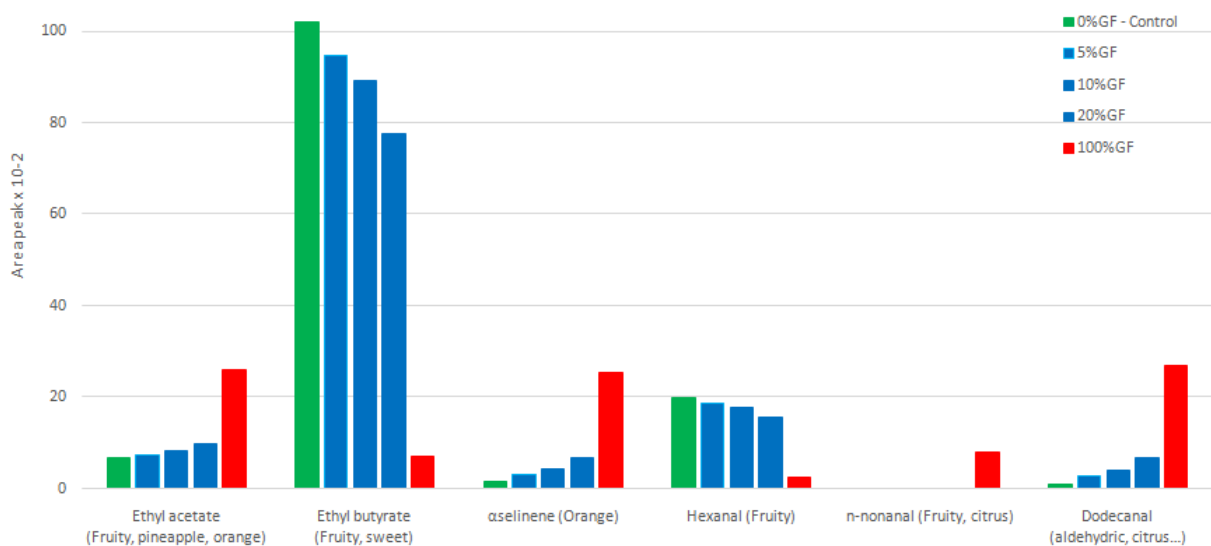


図 6: 識別に寄与する揮発性化合物

混入レベルの予測モデル

PLS 回帰分析を用いて、オレンジジュースの混入レベルの予測を試みました（図 7）。10%混入サンプルと 5%混入サンプルを未知サンプルとして PLS モデルにプロジェクトしました。

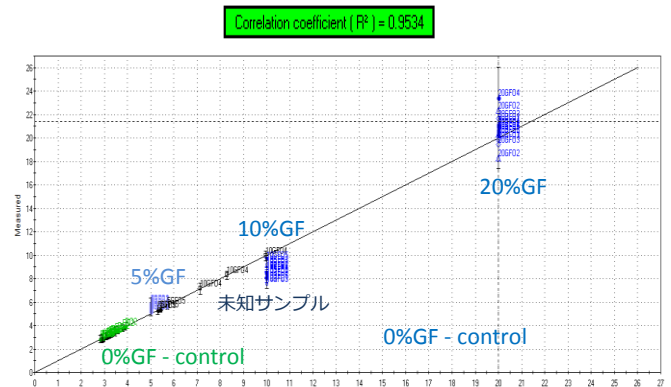


図 7: 混入レベルの PLS 予測モデル

味覚分析

分析条件

電子味覚システム ASTREE にセンサーセット#6 を取り付け、サンプルの味覚分析を行いました。測定条件は表 3 の通りです。

表 3：電子味覚システム ASTREE 分析条件

パラメータ	
サンプル量	25 ml
測定間隔	180 秒
データ取得時間	120 秒

結果: レーダーチャート

電子味覚システムの 7 本のセンサーによるレーダーチャートでは、オレンジジュースとグレープフルーツジュース間に異なる形状を示しました (図 8)。

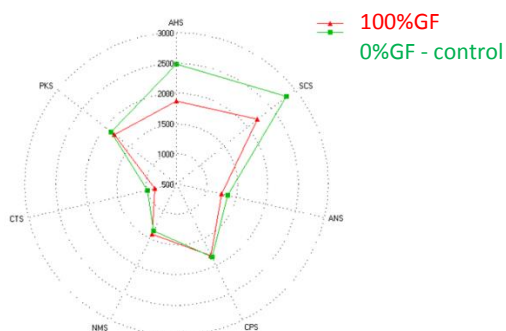


図 8: ASTREE の 7 本のセンサーのシグナル比較

味覚比較

ASTREE による測定に基づき、センサー選択性と AlphaSoft の味覚ランキング機能を用いて、オレンジジュースの酸味の評価を行いました。(図 9)。100%グレープフルーツジュースが最も酸味が強く、オレンジジュースに対してグレープフルーツジュースの混入レベルが高いサンプルほど、酸味が強いと推測されました。

混入したオレンジジュースの風味マップ

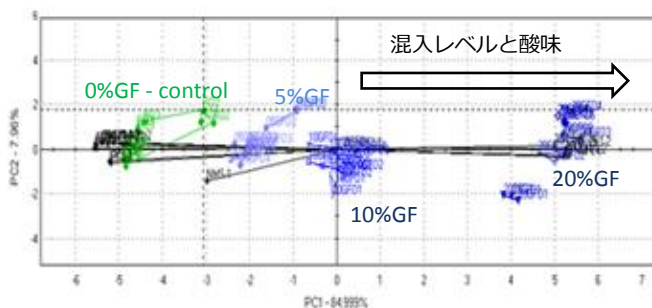


図 10: Heracles NEO と ASTREE の統合データの主成分分析に基づくオレンジジュースの風味マップ

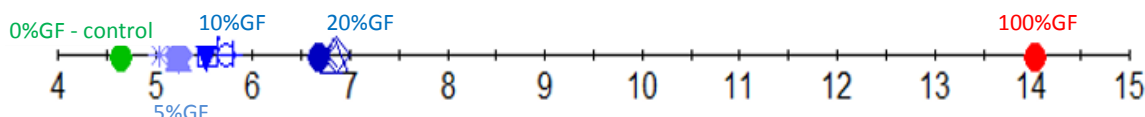


図 9: グレープフルーツジュースが混入したオレンジジュースの酸味のランキング

Heracles NEO によるにおい分析データと ASTREE による味分析データを統合し、多変量解析を行いました (図 10)。この解析により、サンプルの官能的な分布が得られます。コントロールのオレンジジュースが最も酸味が弱く、混入サンプルよりも「フルーティー」「柑橘」といった香りを付与する化合物である酢酸エチルやドデカナルといった化合物が低濃度であることが示されました。

結論

フラッシュ GC ノーズ Heracles NEO と電子味覚システム ASTREE を用いて、市販オレンジジュースにグレープフルーツジュースを混入させたモデルサンプルを測定し、偽装判定への適用性を調査しました。

Heracles NEO によって、コントロールのオレンジジュースとグレープフルーツジュースを混入したサンプルの間の「におい」を明確に識別することができました。におい & 保持指標ライブラリ AroChemBase を用いることで、グレープフルーツジュースの混入により、「フルーティー」「柑橘」といった香りを持つ酢酸エチルやドデカナルが増加することが示されました。また、電子味覚システム ASTREE によって、グレープフルーツジュースの混入によって、酸味が強くなることが示されました。

におい・味覚分析ともにグレープフルーツジュースを含むオレンジジュースがコントロールのオレンジジュースに対して識別され、添加量との相関も認められたことから、Heracles NEO, AroChemBase, ASTREE を組み合わせた多感覚器分析システムがフルーツジュースの偽装判定に有用なツールであることが明示されました。

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。

2018年8月