

においセンサーアレーシステムの水産分野での利用

宮崎泰幸*・白木祐紀子*・田畑弥生*

Application of Electronic Nose to Sea Foods and Products

Taiko Miyasaki*, Yukiko Shiraki*, and Yayoi Tabata*

Four experiments were conducted to verify the validity of application of electronic nose to sea foods and products. Electronic nose used was Sensor Array System (SAS) (α -Fox2000, Alpha M.O.S., France) with six sensors. 1) SAS could distinguish three kinds of boiled and dried sardine by head space gas of the samples easily in a short time. Freshness of the sample could be also distinguished. 2) SAS could distinguish off-flavored fish from normal fish with ease. 3) SAS was useful for evaluation of deodorant activity. With SAS it was found that boiled water extract of Japanese tangle reduced vaporization of trimethylamine but not of dimethylsulfide. 4) Principal component analysis of SAS data of five kinds of seaweed could represent the difference of flavors. GC/MS analysis and organoleptic results confirmed that the first principal component expressed the strength of odor and the second component expressed the difference of quality. These results confirmed that SAS was a very useful tool for discrimination and expression of flavor of sea products with ease and in a short time.

Key words : Electronic nose, Fishery products, Off flavor, Taste, Odour.

1 緒 言

光は赤・青・緑の3原色で、味は酸・甘・塩・苦・うまみの五味で表現できる。しかしにおいに関してはその表現の基準が無数に多く、基本臭の整理が長年にわたって検討されているが、結論に至っていない¹⁾。古くは20世紀初頭のヘニングの6基本臭やAmooreの7基本臭をはじめ、さまざまな基本臭を定める試みがなされているが決定的なものはない¹⁾。近年、においレセプターの遺伝子解析から、ヒトのにおいレセプターは約1,000種あることが明らかとなり²⁾、ヒトのにおい識別能は単純ではないことが裏付けられた。

これまで、におい(複合揮発成分)の評価は官能検査ないしはガスクロマトグラフィー(GC)を用いて行われている。しかし、ヒトの嗅覚は個人差や体調の変動があり数値化が困難である。また、GCも前処理の煩雑さや分析に時間がかかるだけでなく、官能との相関が得にくいなどの問題点がある(スマートセンシングシステムカタログ, プ

ライムテック株式会社)。一方、この10年間の各種電子嗅覚装置(Electronic Nose)改良の進歩にはめざましいものがあり、前処理が不要である、敏速に測定できる、高い再現性と客観性がある、などの利点を持ち備えるものが増えてきた。こうした装置には単一のガスセンサーを用いた簡易的なものから複数のセンサーを用いたシステム(センサーアレーシステム:SAS)まで、さまざまな機種が販売されるようになってきた。複数のセンサーを備えたものは、単一のにおい成分だけをとらえるのではなく、複数の揮発性物質の混合物である複合臭としてにおいをとらえ数値化することができる³⁾とされる。こうした機器はおもに製造企業での品質管理などの分野で利用されることが増えてきた³⁾。しかし、こうした機器を用いた各種研究報告は近年始まったばかりで、その数は限られ、特に水産物を扱ったものは装置メーカーのアプリケーションデータや一部の報告書をのぞいてほとんど見かけない。そこで本研究では、SASの水産物への適用をいくつか検討した。

2 実験方法

2.1 SAS分析

SASとしてはAlpha M.O.S.社製 α -FOX2000を用いた。用いたSASは、物質反応特性の異なる6種の金属酸化物センサー（T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA2）を内蔵し、一定時間、一定温度で攪拌した試料のヘッドスペースガスの一定量を自動的にサンプリングし、一定条件に保たれたセンサーへ導入する。各センサーは揮発成分と接触すると抵抗値が変化する。この変化の微分値がセンサー値として得られる。得られた値を付属のソフトウェアによって主成分分析、判別分析、回帰分析などの多変量解析を行いにおいを識別する装置である。ここでは主成分分析だけを用いた。

試料を10m ℓ バイアルに封入しオートサンプラーにセットした。SASはキャリア空気150m ℓ /分、ジェネレーションは40 $^{\circ}$ C10分間、ヘッドスペースガス注入量1000 μ lただし消臭実験では100 μ l、データ取得時間2分間とした。得られたデータは、 α -FOX2000付属のソフトウェアを用いて主成分分析（PCA）を行った。

2.2 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィー（GC）は、日立G-6000ガスクロマトグラフシステム（デジタルフローコントロール付き）に、検出器として非水素炎有機物検出器（NFOD）、カラムとしてVARIAN CP7487 60m \times 0.25mm（ID）を取り付け、検出器温度250 $^{\circ}$ C、注入口温度250 $^{\circ}$ C、カラム温度50 $^{\circ}$ C固定、カラム流量2.5m ℓ /分、サンプル注入後1分間スプリットレス、その後スプリット流量50m ℓ /分として分析した。試料のヘッドスペースガスは、固相マイクロ抽出装置（SPME: blue fiber, Supelco, USA）に40 $^{\circ}$ Cで30分間吸着・濃縮し、GCに適用した。なお、SPMEは分析の直前に、250 $^{\circ}$ C30分間のコンディショニングを行った。

2.3 ガスクロマトグラフ/質量分析

ガスクロマトグラフ/質量分析（GC/MS）は、パーキンエルマーTurbo Massシステムに、カラムとしてJ&W Scientific DB-5 30m \times 0.25mm（ID）を取り付け、注入口温度250 $^{\circ}$ C、カラム温度は40 $^{\circ}$ Cから240 $^{\circ}$ Cまで5 $^{\circ}$ C/分で昇温し、カラムヘッド圧は9 psiとした。MS検出部は、EIモード70eV, m/z 32-300/0.5秒サイクルとした。試料のヘッドスペースガスは、GC分析と同様にSPMEに吸着・濃縮させたものをGC/MSに適用した。

2.4 煮干3種の識別

近くの食料品店から購入した煮干3種を用いた。そのうち2種は購入後直ちに実験に供し、1種は購入後開封し輪ゴムで封をしたものを台所で約1年間放置したものをを用いた。それぞれフードプロセッサー（IFM-700G, Iwatani）を用いて粉末にしたものを1.0gずつ10.0m ℓ のバイアルに封入し、SAS分析に供した。3種の煮干試料に対してそれぞれ3検体を分析に供した。

2.5 異臭アマダイの識別

2004年5月に山口県萩沖で漁獲された異臭のするアマダイ1尾および正常のアマダイ1尾それぞれの内臓を除去し、二枚に開いた氷蔵物を山口県水産研究センターより譲り受けた。腹部筋肉と背部筋肉に分け、それぞれ1尾分を包丁で均一に細切した。細切したものを0.5gを10.0m ℓ のバイアルに封入し、SAS分析に供した。異臭魚、正常魚ともに腹部筋肉と背部筋肉試料それぞれ3検体ずつを分析に供した。

2.6 コンブエキスの消臭作用

近くの食料品店から購入した乾燥だしコンブ2.5gに25m ℓ の加熱蒸留水を加え、約100 $^{\circ}$ Cで約4分間加熱抽出した。ろ紙でろ過したものをコンブエキスとした。

10.0m ℓ のバイアルにトリメチルアミン水溶液またはジメチルスルフィド水溶液1.0m ℓ およびコンブエキス50 μ lを封入した。よく攪拌後、ヘッドスペースガスをSASに適用した。同様に別のバイアルを用いて試料を調製しSASのオートサンプラーと同様に40 $^{\circ}$ C10分間の反応後、ヘッドスペースガスをGC分析に供した。いずれの試料も3検体ずつ用いた。なお、対照実験として、コンブエキスの代わりに蒸留水を同量添加した。

2.7 海藻5種の識別と主成分の解析

近くの食料品店から購入した乾物のコンブ、ヒジキ、ワカメ、ノリおよびアオサ（ただし、ヒジキはゆでた後乾燥させたもの、ワカメは湯通し乾燥させたカットワカメ）を用いた。これらを、フードプロセッサー（IFM-700G, Iwatani）を用いて粉末にしたものを0.3gずつ10.0m ℓ のバイアルに封入し、SAS分析あるいはGC/MS分析に供した。それぞれの試料は、SAS分析は3検体、GC/MS分析は1検体を分析した。

3 結果および考察

3.1 煮干3種の識別

煮干3種をSAS分析し、主成分分析を行い、各試料の第1主成分および第2主成分の主成分得点を示したのがFig.1である。第1主成分および第2主成分だけでの累積寄与率は99.98%となり、適正に解析できたものと考えられた。また、試料A, B, Cおよび空気だけの対照Dは、重なり無く別々に識別できた。

SASの示した識別指数 (Discrimination Index) は88となり各試料は異なるにおいてであると判断された。このとき最も大きな指数を得るには、6種のセンサーのうち、P10/1, P10/2およびP40/1の3種が選択された。なお、識別指数は、大きいほど(最大100)識別性に優れ、2グループの識別では75以上、6グループ以上での識別では50以上でよい識別が得られたことになるとSASのマニュアルには記載されているが、その算出アルゴリズムが明確で無いので、以下ではあくまでも目安と考えることとした。

3種の試料は、著者らの官能検査ではほとんど差は認められなかった。しかしSASでは明らかに異なるグループに判別できた (Fig. 1)。Fig. 1では、購入後1年経った試料Cは新規に購入した試料Aおよび試料Bとは明らかに離れた位置にプロットされ、鮮度の低下を検出したものと考えられた。煮干製造からの時間が経つにしたがって、脂質の酸化によるアルデヒドの増加など、何らかの揮発成分の変化があったものと考えられた。また、メーカーの異なる製品の識別 (Fig. 1, AおよびB) もできた。

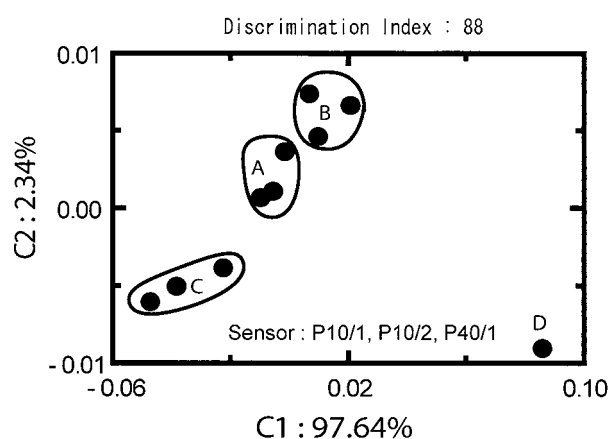


Fig. 1. Principal component analysis of three kinds of boiled and dried sardine. A, sample A; B, sample B; C, sample C (rancid); D, Control air. Each sample was ground into powder. One gram of powder was sealed in a 10ml vial and applied to SAS.

SASはヒトでは感じられない程度のわずかな揮発成分の相違を、試料を一定量バイアルに入れ、オートサンプラーに並べるだけの簡単な操作で分析できた。各試料3回ずつの分析で、分析時間はセンサーの復帰時間を含めて3時間程度であった。

こうしたことから、SAS分析は異なるメーカーを識別したり、鮮度を簡便に比較するのにきわめて有効な装置であることが明らかとなった。

3.2 異臭アマダイの識別

水揚げされるアマダイに異臭の強い魚体が混じることが知られている。入手した異臭のあるとされたアマダイをにおったところ、ヘドロのようなにおいに加え金属臭のような異臭が正常とされる魚体と比べて強く、特に腹部付近が強く感じられた。そこで腹部筋肉と背部筋肉に分けてSAS分析を行い、結果をFig. 2に示した。第1主成分の寄与率は99.83%となり、適正に解析できたものと考えられた。また、試料A (正常魚背部), B (正常魚腹部), C (異臭魚背部) およびD (異臭魚腹部) は、BおよびCに重なりが認められたが、いずれも識別できた (識別指数83)。第1主成分得点は試料A < 試料B = 試料C = 試料Dとなり、試料Dのみが他と大きくかけ離れた値となった。試料Dは官能的に最も臭かったことから、第1主成分は異臭強度 (右ほど大) を表していると考えられた。Fig. 2によれば、試料B (正常魚腹部) と試料C (異臭魚背部) はほぼ同程度の臭さであったと考えられた。正常魚であっても第1主成分は背部 < 腹部であったことから、異臭成分は正常魚にも

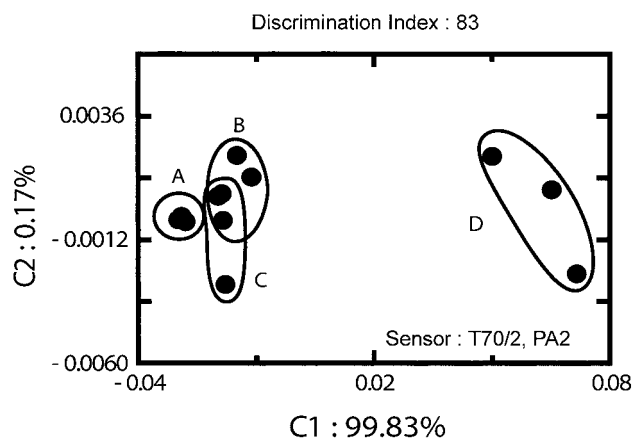


Fig. 2. Principal component analysis of off-flavored and normal tilefish flesh. A, dorsal portion of normal fish; B, ventral portion of normal fish; C, dorsal portion of off-flavored fish; D, ventral portion of off-flavored fish. Chopped flesh (0.5g) was applied to SAS.

特に腹部に含まれ、その含量が多くなると異臭魚とされることも考えられる。腹部筋肉が臭かったことから、内臓に異臭成分が多量に含まれていた可能性が高いが、今回の試料は内臓がすでに除去されていたので、確認できなかった。

以上のように簡便な操作により、異臭部位を特定することができた。異臭成分については、GC/MS分析を行っていないので明らかとなっていないが、今後検討したいと考えている。

3.3 コンブエキスの消臭作用

口臭の原因物質の一つであるメチルメルカプタンはヒジキやアラメによって消臭されるという報告がある⁴⁾。また、多くのシソ科植物にも消臭効果があるとされている⁵⁾。そこで、ヒジキやアラメと同じ褐藻類であるコンブを用いたトリメチルアミンおよびジメチルスルフィドの消臭効果をSASおよびGCを用いて調べた。SASの分析結果をFig. 3およびFig. 4に、GCを用いた分析結果をFig. 5に示した。

著者らが直接試料をにおったところ、いずれの試料もコンブエキスを加えない対照は強いにおいを感じた。また、コンブエキスを添加すると、トリメチルアミン100ppmはかなりにおいが薄くなり、50ppmではそのヘッドスペースガスににおいはほとんど感じられなかった。またジメチルスルフィドは50, 30, 5ppmいずれもにおいが薄まったとは認識できなかった。これらの結果を裏付けるように、GCによるヘッドスペースガス中のトリメチルアミンおよびジメチルスルフィドのピーク面積は (Fig. 5), コンブ

エキスを5%添加することによって、トリメチルアミン100ppmでは約65%, 50ppmでは100%が減少したのに対して、ジメチルスルフィドはいずれの濃度 (50, 30, 5ppm) でも、減少しなかった。つまりコンブエキスは、調べた濃度ではトリメチルアミンには消臭効果が認められたが、ジメチルスルフィドには効果が認められなかった。

SAS分析では、トリメチルアミンの場合 (Fig. 3) 試料A (100ppm, 対照), 試料B (100ppm, コンブエキス添加), 試料C (50ppm, 対照) および試料D (50ppm, コンブエキス添加) は全て異なるにおいであると識別され、別々にプロットされた。一方、ジメチルスルフィドの場合、コンブエキスを添加したものと、しないものは、同じところに重なってプロットされた (試料AとB (50ppm), CとD (30ppm), EとF (5ppm)) (Fig. 4)。つまり、異なるにおいと識別された場合は、濃度に差が認められた、つまり消臭作用があったことを示し、においに差が認められなかった場合は、濃度に差がない、つまり消臭効果がなかったものと考えられた。以上の結果は、GC分析や官能的な結果と一致し、SASを用いて消臭効果が評価できた。

SASのFig. 3やFig. 4を見る限り、第1主成分とトリメチルアミンやジメチルスルフィドなどの物質濃度の相関がありそうなので、Fig. 3およびFig. 4でプロットされた各試料の第1主成分得点とGCで得られた各物質のピーク面積との相関を調べると、相関係数はトリメチルアミンで0.916, ジメチルスルフィドで0.955と、ともに有意 ($p < 5\%$) とみなせた。Fig. 3およびFig. 4での第1主成分は、におい成分の物質濃度 (Fig. 3, 4ともに軸右側ほど多い) で

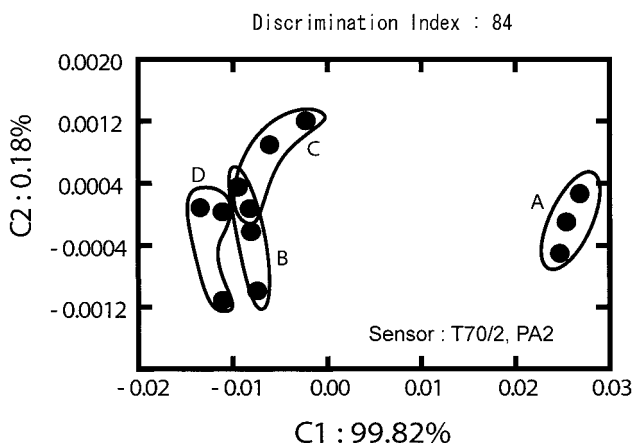


Fig. 3. Principal component analysis of head space of trimethylamine solution with and without Japanese tangle extract. A, 100ppm without extract; B, 100ppm with extract; C, 50ppm without extract; D, 50ppm with extract.

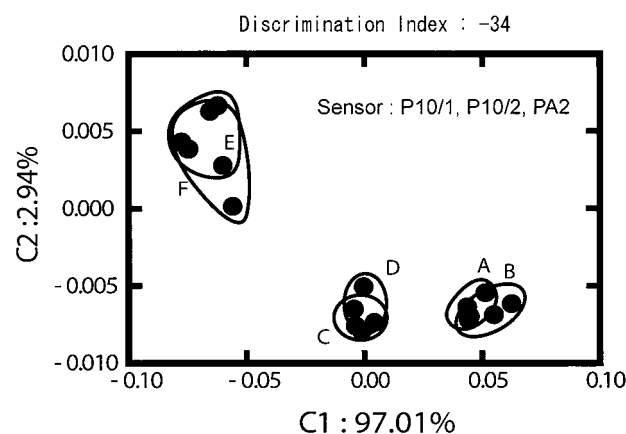


Fig. 4. Principal component analysis of head space of dimethylsulfide solution with and without Japanese tangle extract. A, 50ppm without extract; B, 50ppm with extract; C, 30ppm without extract; D, 30ppm with extract; E, 5ppm without extract; F, 5ppm with extract.

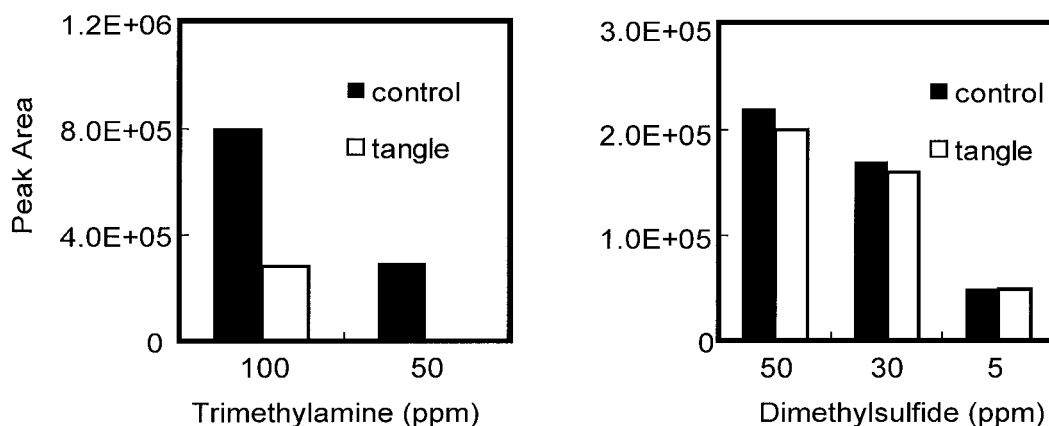


Fig. 5. GC analysis of head space of trimethylamine and dimethylsulfide solution with and without Japanese tangle extract. Head space gas was absorbed and concentrated with SPME (blue fiber, Supelco, USA) at 40°C for 30min and then applied to GC.

あると考えられた。

メチルメルカプタンはそのチオール基が、ヒジキやアラメに含まれるフロロタンニンのヒドロキシル基と水素結合することによる吸着・包接作用によって消臭されるという⁴⁾。トリメチルアミンが消臭されるのもこうした水素結合によるところがあるのかもしれない。ジメチルスルフィドはメチルメルカプタンのチオール基にメチル基がついているため、水素結合が起こりにくく、消臭されないのかもしれない。

タイの潮汁にコンブを2%加えると香りが良くなり、それはビタミンB1とグルタミン酸ナトリウムから良い香りが生じるからとされている⁶⁾。しかし、今回の実験から、コンブエキスはトリメチルアミンを強力に消臭することが明らかとなった。魚の調理にコンブを利用することは、魚臭さを消すために極めて有効であると考えられた。

3.4 海藻5種の識別と主成分の解析

SAS分析で得られる、主成分の意味づけをより明確にするために、海藻5種の粉末の揮発成分を40°CでSAS分析を行った (Fig. 6)。5種の海藻はそれぞれ異なるにおいであることが明確に示された。次にこれら海藻の揮発成分をGC/MS分析しその総イオンクロマトグラフィー (TIC) (Fig. 7) を得た。全ピークのピーク高さを合計したものを表1に示した。この値は、各試料に含まれる揮発性物質の総量すなわち“においの強度”を反映しているものと考えられる。そこで、このピーク高さの合計とFig. 6での各試料の主成分得点との相関を調べたところ、相関係数は、第1主成分:0.912、第2主成分:-0.320、第3主成分:0.014となり、第1主成分との相関は有意 ($p < 0.1\%$) と

みなせた。つまり第1主成分は、揮発性物質の総量すなわち“においの強度”を表していると考えられた。この結果は3.3, 3.4での結果と一致した。

第2主成分は寄与率が26.40%とかなり大きく (Fig. 6)、何らかの意味を表しているものと考えられた。そこで、粉末にした試料0.3gをバイアルに入れ、第2主成分得点順に試料を並べ、7名のパネラーにかぎ分けてもらった。その結果、7名とも第2主成分の得点の高い試料ほど“辛い” (鼻の粘膜を刺激するような) においとして感じた。一方、第2主成分の得点の低い試料ほど“甘い” (粘膜にまとわりつくような) においであると評価した。こうしたことから、第2主成分は、海藻のにおいの質を表しているものと考えられた。

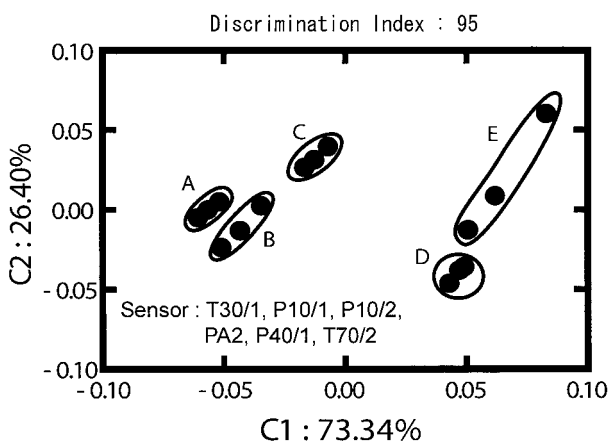


Fig. 6. Principal component analysis of 5 kinds of dried seaweed powder. A, Japanese tangle (*Laminaria* sp.); B, Hizikia (*Hizikia fusiforme*); C, wakame seaweeds (*Undaria pinnatifida*); D, nori (*Porphyra* sp.); E, holey sea lettuce (*Ulva pertusa*).

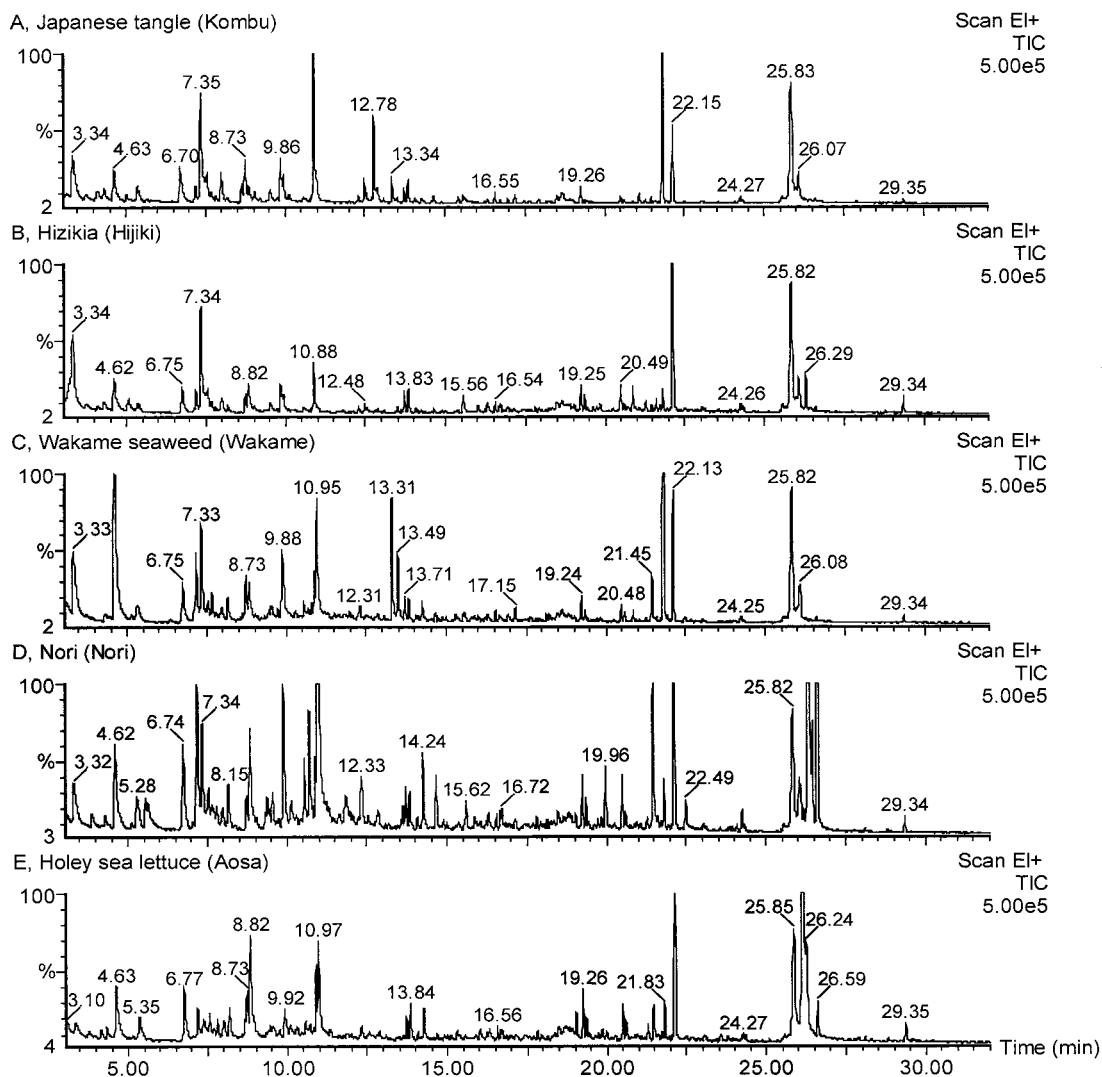


Fig. 7. TIC of 5 kinds of dried seaweed powder with GC/MS. A, Japanese tangle; B, Hizikia; C, wakame seaweeds; D, nori; E, holey sea lettuce. Head space gas was absorbed and concentrated with SPME (blue fiber, Supelco, USA) at 40°C for 30min and then applied to GC/MS.

Table 1. Total peak height of total ion chromatograph (TIC)

Seaweed (Japanese common name)	Scientific name	Total height
Japanese tangle (Konbu)	<i>Laminaria</i> sp.	6618292
Hizikia boiled and dried (Hiziki)	<i>Hizikia fusiforme</i>	6510220
Wakame seaweeds (Wakame)	<i>Undaria pinnatifida</i>	13585619
Nori (Nori)	<i>Porphyra</i> sp.	32458187
Holey sea lettuce (Aosa)	<i>Ulva pertusa</i>	24128536

Each dried and powdered sample (0.3g) was sealed in a glass vial (10ml). A SPME fiber (blue fiber, Supelco, USA) was inserted into the vial through a seal. Microextraction was carried out at 40°C for 30min. The fiber was then, applied to GC/MS.

4 まとめ

SASを用いて、以下のことが明らかとなった。

- 1) ヒトの鼻ではほとんど識別できない煮干し3種をSAS分析したところ、きわめて簡便な操作だけでこれらを識別することができた。また、煮干しの鮮度の違いをにおいで識別できることが示唆された。
- 2) 異臭のするアマダイ魚肉の異臭部位を、きわめて簡便な操作だけで特定することができた。
- 3) コンブ熱水抽出物はトリメチルアミン(100, 50ppm)に対して消臭効果があるが、ジメチルスルフィド(50, 30, 5 ppm)に対しては効果がないことがSASによって確かめられた。
- 4) 海藻5種のおい識別をSASにより行ったところ、SASで得られる主成分分析で得られた第1主成分はにおいの強度を、第2主成分はにおいの質の相違を表しているものと考えられた。

以上のことから、SASは水産食品等のおいの識別や客観的なにおいの表現(におい強度やにおいの質)を簡便かつ短時間に行うのにきわめて有効なツールであることが確

かめられた。また、においの表現のためには、SAS分析に加えて官能検査をあわせて行い、SASで得られる主成分分析の各主成分の意味づけをすることが有効であることが明らかとなった。一方SASを用いることにより、水産食品の鮮度をにおいの変化でとらえることができることが示唆され、今後検討したいと考えている。

文 献

- 1) 清水純夫, 住田一, 牧野正義編著: 食品と香り, 初版, 光琳, 東京, 2004, pp. 2-3.
- 2) L. Buck and R. Axel: Cell, 65(1), 175-187 (1991).
- 3) 吉田浩一: 食品と容器, 44(2), 68-73 (2003).
- 4) 松永 是: マリンバイオ~海洋バイオ新素材・新物質~, シーコムシー出版, 初版, 東京, 1989, pp. 114-115.
- 5) 常田文彦, 石川正夫, 渋谷耕司, 興水正樹, 阿部龍二: 日本農芸化学会誌, 58(6), 585-589 (1984).
- 6) 大田静行: 魚臭・畜肉臭-においの化学とマスキング-, 初版, 恒星社厚生閣, 東京, 1981, p19.