



食品分野向け TD-NMRの アプリケーション

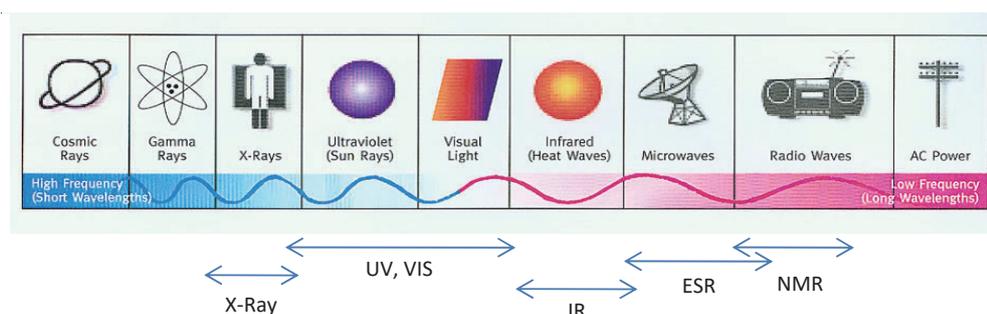
- 迅速で信頼性の高い品質管理

AOAC, ISO, IUPAC標準法にも採用

Brukerでは1972年からTD-NMRシステムを製造・販売しており、食品会社のお客様と共に食品の本質的な特性を判定するための評価手法も開発してきました。製造や加工段階で、多種類の食品を最小限のサンプル調製で迅速に分析できます。

時間領域核磁気共鳴 (TD-NMR) 法とは？

パルスNMRとも呼ばれているTD-NMRの原理は、通常の高分解能NMR(核磁気共鳴)と同じです。静磁場中の試料にラジオ波を照射して、物質中の水素分子(プロトン)のラジオ波の吸収を観測します。分光器の中ではX線が一番波長が短く、紫外、可視光、赤外、マイクロ波と続き、NMRは最も波長の長いラジオ波を使用します。



高分解能のNMRでは数百MHzの電磁波を用いるのに対して、TD-NMRのラジオ波には、主に20 MHzの電磁波を用いています。高分解能のNMRでは超伝導磁石が必要ですが、TD-NMRでは周波数が低いため、永久磁石を使用することが可能です。

データとしては、高分解能NMRではフーリエ変換されたスペクトルが得られるのに対し、TD-NMRでは緩和曲線のみが得られます。個々のスペクトルを得て構造解析などを行う高分解能NMRに対して、TD-NMRでは試料全体の水素原子の信号を緩和曲線として観測することで、マクロ的な物性評価を行える点が特徴です。

さらにTD-NMRの場合は、試料の前処理を必要とせず、同一プローブで固体、液体、ゲル状の試料を非常に簡単に測定でき、品質管理(QC)や品質保証(QA)の目的で広く用いられています。



TD-NMR法の特徴

- 緩和時間を短時間で簡単に観測することのできる磁気共鳴法
- 主にプロトンを観測、オプションで粒径分布の測定も可能
- 非破壊の測定
- 品質管理、品質保証などで広く活用

食品製品の特性評価がこれまでになく容易に

食品原料や製品の品質管理向けのアプリケーション

食品には液体、固体、半固体、エマルジョン、ホイップなど様々な状態があります。TD-NMRでは、それぞれの状態でのどのような物性になっているかを水素原子の緩和時間の観点から解明することが可能です。水素原子の緩和時間を測定することで、食品中に含まれる水や油の定量、試料の硬さ、水や油の分散性、などを評価できます。また、エマルジョン状態の試料では水中の油、あるいは油中の水の粒径分布を求めたりすることも可能です。

食品の状態と物性						
状態	液体	固体	ゲル	エマルジョン		ホイップ
						
物性	粘度・構造	融解・凝固・構造	保形性構造	分散性 包含性	分散性 構造	分散性 保形性
食品の例	飲料、牛乳、スープ	チョコレート、クッキー、ビスケット、米、麺	ゼリー、プリン、チーズ	牛乳	バター	アイスクリーム 生クリーム

スナック食品製造過程でのminispecによる品質管理				
<ul style="list-style-type: none"> 粉末原料 脂肪/水分量 	<ul style="list-style-type: none"> 生地の製作 結合水 混合比 生地の状態 冷凍による変化 	<ul style="list-style-type: none"> フライ/焼成/乾燥 脂肪/水分量 製造工程管理 製造物管理 乾燥過程 	<ul style="list-style-type: none"> 最終製品 脂肪/水分量 	<ul style="list-style-type: none"> 最終製品 (パッケージ) 脂肪/水分量

国際標準測定法

- 固体脂含有量 (SFC) 測定 (AOCS, IUPAC, ISO)
- 種子と残留物中の水分と油分量の測定 (AOCS, ISO)

重要なアプリケーション

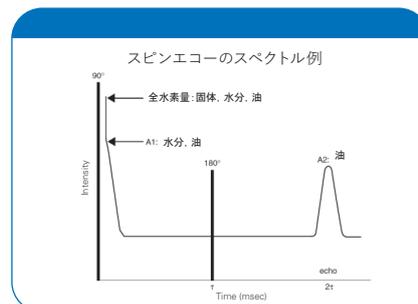
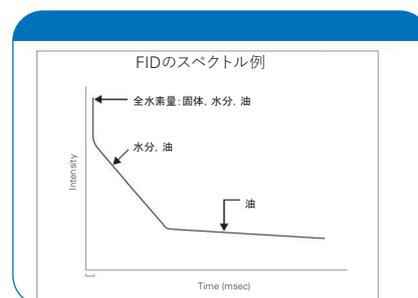
- 水中油滴型/油中水滴型エマルジョンの液滴直径の分布
- チョコレートの総脂肪量

その他のアプリケーション

- 粉ミルク、スナック食品に含まれる総脂肪と水分含量
- 香辛料/油含量の測定
- 油と水分の測定 (>10%水分含量)

緩和時間から物性を評価

右図はFIDおよびスピネコー法によって得られるスペクトルの例です。FIDでは90°パルス印加直後の信号を観測し、スピネコー法では90°パルスおよび180°パルス印加後のスペクトルを観測します。双方の信号強度比を得ることによって、水分量、油分量の決定を行うことが可能となります。



● 食品分析のアプリケーション

固体脂含有量 (SFC)

固体脂含有量 (SFC) の測定

固体脂含有量(Solid State Content, SFC) 測定は食品加工などの分野で品質管理、品質保証のために多く用いられており、国際標準測定法にも制定されています。NMRのFID(自由誘導減衰)信号の減衰成分のうち、速く減衰する成分(固相)と遅く減衰する成分(液相)の比から、試料の固相、液相の比を観測し、結果を含有量%で表示します。測定時間及び測定精度の点から言っても、NMRによる測定は他の滴定法や膨張法よりも優れています。



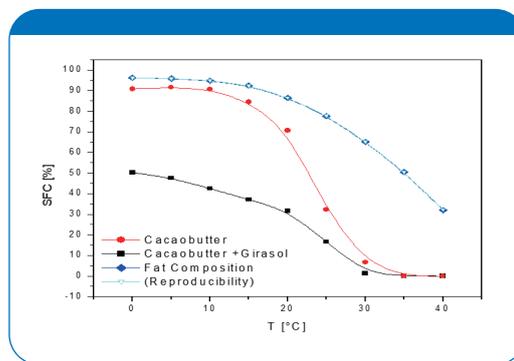
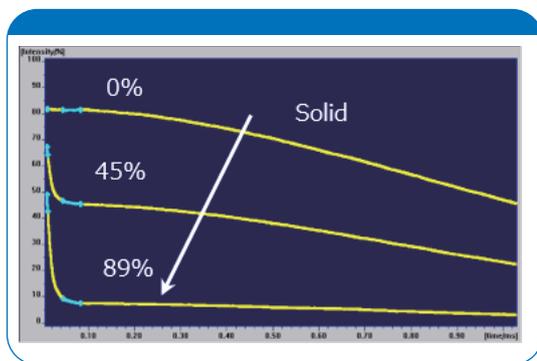
国際標準測定法

- AOCS Official Method Cd 16b-93
- IUPAC 2.150 (ex. 2.323)
- ISO 8292

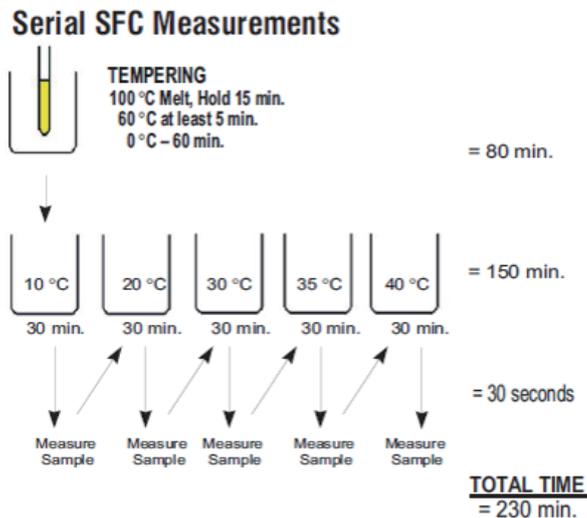
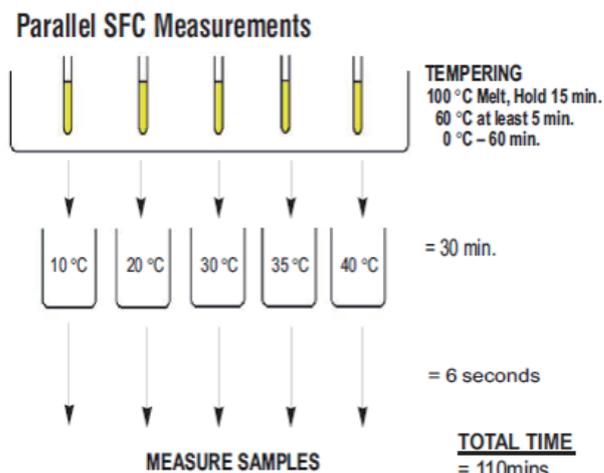
国際標準測定法に準じた測定が可能です。標準試料も取り揃えています。



脂肪酸の固相比の温度変化からは固相油の結晶体の性質の情報を得ることができます。このような固相液相比の温度変化の実験も、TD-NMRを用いると容易に行うことが可能です。



国際標準測定法に基づく測定プロトコール



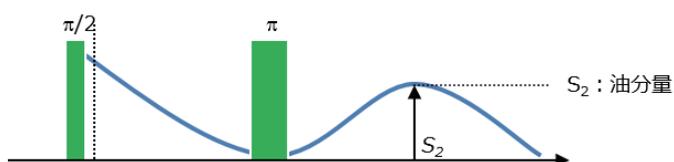
● 食品分析のアプリケーション

水分・油分量の測定1

固体脂含有量の測定とともに、食品中の水分、油分量決定はTD-NMR測定で最も重要なアプリケーションの一つです。いずれも、水分量あるいは油分量既知のサンプルを用いて検量線を引き、検量線と照合させることによって決定します。TD-NMR法では数点(3から4)の標準試料を用いることで十分直線性の高い検量線を引くことが可能です。

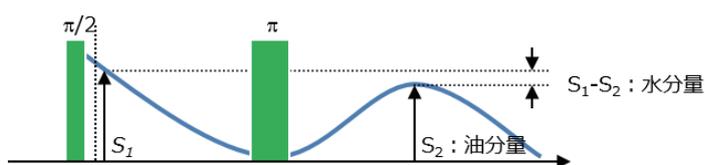
油分量の測定

油の緩和時間は長いいためエコーの強度を観測し、試料の重さを測ることで油の定量が可能です。



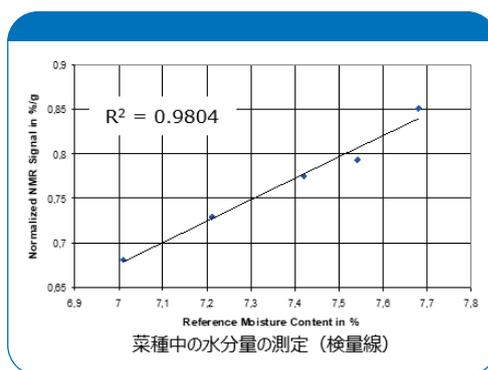
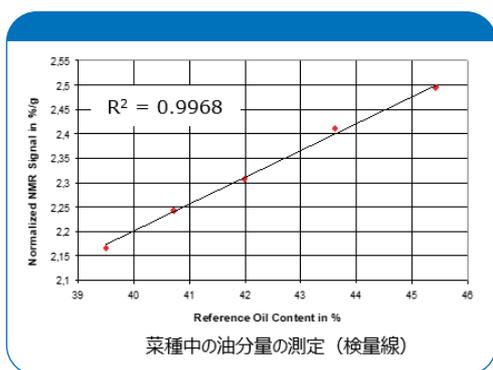
水分量の測定

水分(結合水)の緩和時間は短く、油の緩和時間は長く観測されます。最初のFIDの信号強度は水分および油分の成分を含みます。エコーの強度は油分だけの成分になります。FIDとエコー強度の差をとることで水分量の定量が可能となります。



高い再現性、信頼性

minispecによる水分量／油分量の測定は簡単、短時間かつ非常に高い再現性、信頼性を有しています。検量線に必要な標準試料も数点で十分であり、0.98以上の高い相関係数で検量線を引くことが可能です。



国際標準測定法

種子中の水分と油分量の同時測定

- AOCS Ak4-95
- ISO 10565

油脂中の水分と油分量の同時測定

- ISO 10632



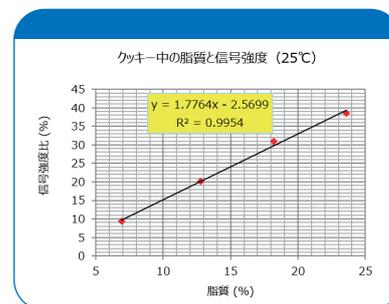
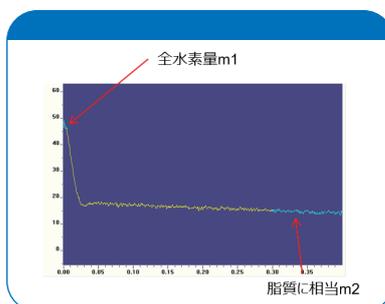
※TD-NMRによる種子中および油脂中の水分量／油分量の測定は国際標準測定法として制定されています。

● 食品分析のアプリケーション

水分・油分量の測定2

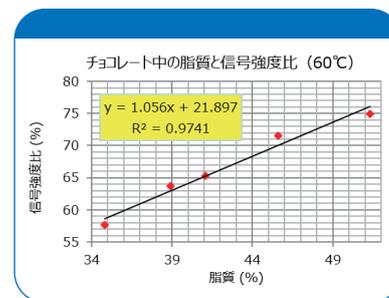
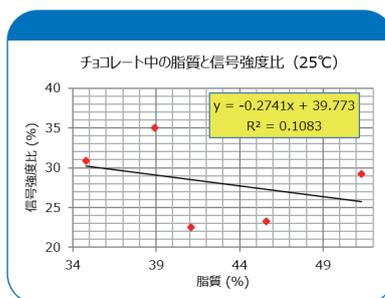
食材に含まれる脂質と水分含量

minispecは、チップス、クリスピー、プレッツェルなどの広範囲な食品中の脂肪と水分含量（水分<10%）の容易な分析を提供します。下図の中央は市販のクッキーを砕いて試料管に入れて観測した例です。信号の最初の部分m1は全水素量に対応し、なだらかな部分m2は油分に相当します。脂質の量とm1/m2の信号強度比は良い相関が得られました（右図）。



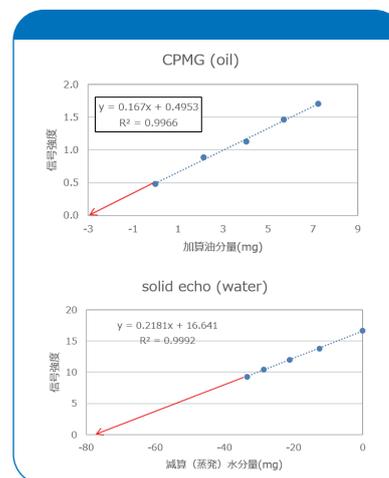
チョコレートの脂質

チョコレート中の脂質の量は、化学薬品やサンプル調製を必要とせずに、迅速簡便に測定できます。この方法はカカオマス、製品中間物、最終チョコレート製品にも適用することができます。下図は25°Cで測定したチョコレートの脂質量と信号強度比の関係です。25°Cではチョコレート中の油分は固相、液相が混合しており相関関係は得られませんでした。60°Cで測定すると良い相関が得られました。



穀物中や麺類の水分、油分量の定量

小麦などの穀物や、うどん、パスタなどの水分、油分定量にも使用できます。水分、油分の既知の標準試料を用いて検量線をひくことで、定量測定もできますが、油分を添加したり水分を蒸発によって減少させることで、水分、油分量の外挿を行うことも可能です。右図の上段は、米に油分を加算したときのCPMG測定のための長い緩和時間の成分をグラフにしたものです。油分量の増加と信号強度の現象がよい一致を示しています。このグラフから外挿して赤い矢印で示される油分量(mg)を決定し、油分比率を0.68%と決定できました。また、米の水分を蒸発によって減少させsolid echo法を観測しました。solid echoには油分の影響もあるため、油分相当の信号強度を差し引き、長い緩和成分についてグラフを描くと、右下段のように良い相関が得られました。油分同様に、外挿することで水分量を12.8%と決定できました。



● 食品分析のアプリケーション

動的結晶化解析

固体脂含量 (SFC) 間接法に基づいた動的結晶化解析

油脂および油脂成分中の固体脂含量 (SFC) のTD-NMRによる測定はわずか6秒ですが、サンプル調製 (油脂または油脂混合物の融解、サンプルチューブの充填、融解温度でのテンパリング、一定の多形体での油脂サンプルの結晶化、以後の測定温度でのテンパリングを含む) には多くの時間がかかります。特にココアバターの特等品や類似の油脂を使う場合、サンプル調製は全体で44.5時間かかります。

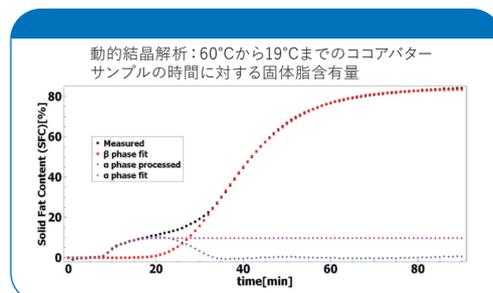
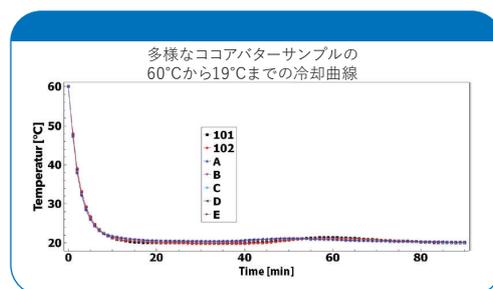
動的結晶化解析のアプリケーション

Minispecの動的結晶化解析のアプリケーションは融解させた油脂を冷却し、その冷却過程での固体脂含量を経時的に測定し、油脂の結晶化パターンを評価することができます。初期の結晶化、主な結晶化ステップ、最終的な固体脂含量がわずか2時間足らずで間接的に示されます。



動的結晶化解析の測定方法

結晶化のプロセス中に SFC 値を継続的に記録します。開始点は液体状態です。各測定での温度は、特別な温度計を使って、データ取得中に校正または測定することができます。SFC 値は、油脂または混合物を冷却中に (例えば、70°C から 19°C へ)、毎分継続的に記録されます。油脂は測定開始前に、融解温度よりも高い温度で、開始温度に応じて 15~30 分間テンパリングされます。動的結晶化解析によってモニターされる SFC 値は、結晶化パターンをもたらす、それは冷却トンネルなどの業界における継続的冷却プロセスをシミュレートします。



ワークフロー

- サンプルは標準的なφ10 mm NMR ガラスチューブの中で調製
- minispec.exe ソフトウェアがスタートして動的結晶化解析アプリケーションをロード
- NMR 測定後に、データは Bruker Dynamic Center ソフトウェアによってバックグラウンドで自動処理
- アルファ相 (結晶化開始) とベータ相 (主要な結晶化) 用のパラメータは GUI 結果ボックス内に表示

特長と利点

- 結晶化パターンに基づいた油脂と混合物の品質管理
- 2 時間以内 (サンプルの調製時間を含む) で、迅速な動的油脂結晶化解析が可能
- 製品の品質改善につながる原材料の品質改善
- NMRの専門家でも容易に使用可能
- 現場とインフラ構造に関する要件が最小
- 化学薬品調製の必要なし

● 食品分析のアプリケーション

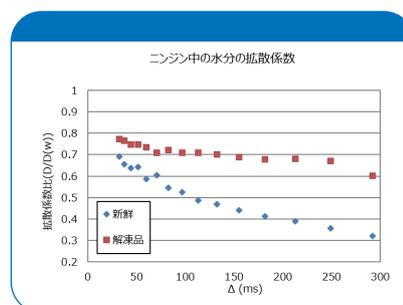
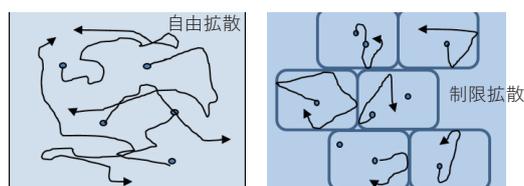
拡散係数・粒径分布の観測

拡散係数の測定

minispecに磁場勾配ユニットおよび磁場勾配プローブを組み合わせることで拡散係数を求めることが可能です。食品中の水の拡散係数を求めることによって冷凍食品の氷結晶の再結晶化のメカニズムを解明したり、ゲル状食品中の水の拡散係数から食品の品質劣化状態を観測したりするのに用いられています。また拡散係数の違いから脂肪分の定量測定なども行われています。

制限拡散の測定による冷凍野菜の障壁評価

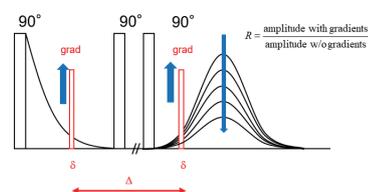
パルスNMRを用いて水の運動性、拡散状態を観測することで、細胞壁内での水の運動性の違いを観測することができます。それにより凍結、解凍プロセスにおける食品の品質低下の度合い、原因をモニターすることが可能です。自由拡散（模式図左）では水分子は自由に動けますが、細胞壁中の水の場合、模式図右のように水分子の動きが制限され制限拡散を起こします。野菜の冷凍、解凍によって細胞壁の損傷が起こると、この制限拡散の度合いが小さくなると考えられます。例えば右図のように、にんじんでは新鮮な状態と、解凍後の拡散係数の差が大きく、解凍によって細胞壁の損傷が進んでいると考えられます。



粒径分布の測定

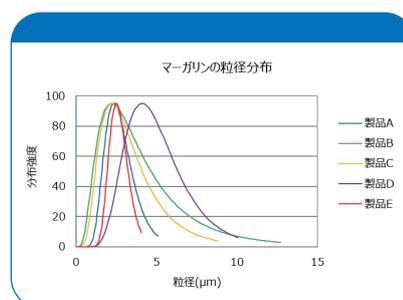
粒径分布を求めるには、これまで磁場勾配パルスの幅を変えていき、信号の減衰度を観測していましたが、パルス幅(D-var.)ではなく、パルス強度を変える(G-var.)ことでパルスのキャリブレーションを省略できるためより素早く粒径分布を求めることが可能です。この方法を用いることで、測定時間は2-3倍程度高速化できます。

拡散係数測定を応用することでW/OあるいはO/Wでの粒径分布を決定することが可能です。この手法はUnileverによって開発されました。



水の粒径分布

オイルエマルジョン中での水の粒径分布はエマルジョンの特性を理解するのに重要な知見となります。この分布は食品の品質保持期間だけでなく、味覚にも影響を与えていると考えられています。特に水分量の多いスプレッドでは大きな水の粒子があると微生物の汚染源になりやすくなります。よって小さな粒径であることを評価、確認することは品質管理の上で重要です。



油の粒径分布

水エマルジョン中での油の粒径分布は、水の粒径分布同様エマルジョンの特性を理解するのに重要な知見となります。この分布は食品の味や、におい、見た目に関与すると報告されています。

● システムソリューション

minispec: 利便性とコストメリットの高い 卓上型の基本システム



minispecの特長

手法

- 非破壊のNMR測定
- 試料の処理、前処理が不要

利点

- 高い再現性（湿式化学法より優れる）
- 高精度（例：総脂肪測定は±0.1%）
- 測定が簡単
- 短い測定時間（典型的には1~2分）

コスト

- 測定に訓練や知識が不要（キーを押すだけ）
- 永久磁石の採用によりランニングコストがわずか

容易な装置のバリデーション

装置のバリデーションも簡単です。毎日1回「Daily check」を行うだけで自動的にハードウェアおよび信号発生、検出系の調整を行います。結果は自動的にログファイルに記録されるので、トラブル時にも迅速に対応することが可能です。



Daily Check



Daily checkが終了すると装置の動作は24時間保障されます

データログ・GLP

工具不要のプローブの交換と容易な設定

プローブの交換も簡単で、装置の蓋を開けてプローブを外し、次に使用するプローブを取り付けるだけです。ドライバーなどの工具を必要とせず、わずか30秒ほどで完了します。プローブを交換すると、自動的にプローブに合った設定ファイルが読み込まれます。



● システムソリューション

最先端の技術を搭載したTD-NMR

mq-one 専用アプリケーションモデル ～ルーチン測定、品質管理を行う方に～

mq-one アナライザーは、専用アナライザーとしての小型化されたminispecです。21CFR Part 11に準拠した minispec plus ソフトウェアがあり、キャリブレーション作業と毎日の測定を容易かつ確実にできるよう、多言語サポート機能、ユーザー管理機能、直感的な作業フローが用意されています。



mq-one アナライザー名	QC 用途
mq-one SFC アナライザー	SFC(固体脂含有量) 測定
mq-one 水分・油分アナライザー	食品中の水分・油分量測定
mq-one シードアナライザー	種子中の油分量測定
mq-one シードアナライザー XL	大きな種子中の油分量測定

mq20 研究用／汎用モデル ～さまざまな実験を行う方に～

R&D100 awardを獲得したminispec mqシリーズには、品質管理(QC)や研究開発(R&D)の目的にぴったりあった構成と拡張性が用意されています。minispec mqシリーズでは、広範囲の測定周波数をご用意しています。大きなサンプル径の7.5MHzから、20MHz、40MHz、造影剤の研究に最適な60MHzまで選択が可能です。minispec mqシリーズは複数のアプリケーションをサポートし、交換ツール不要のプローブや温度可変プローブ、磁場のグラジエント・パルス、パルスプログラムエディターなど、幅広くアップグレードができる特徴があります。W/O, O/Wの粒径分布やCONTIN法による解析ソフトウェアなどのオプションも追加できます。



minispec オートメーション ～スループットや再現性の向上に～

多検体の自動測定を可能にする種々のアプリケーションに適合した、各種オートメーションをご用意しています。オートメーションによる恩恵は、オペレーターの労働時間を短縮し生産性を高めるだけでなく、時間管理された測定プロシージャーを用いることで再現性を改善し、信頼性の高い測定データを得られる点にもあります。

[オートメーションラインナップ]

- ・ SFCオートメーション
- ・ ポリマーオートメーション
- ・ ϕ 18mm オートメーション(油分や炭化水素量の定量に)
- ・ ϕ 26mm トゥースペーストオートメーション



● システムソリューション

オプションとソフトウェア

温度可変装置

minispecでは恒温槽による温度可変装置(-5 °Cから 65 °C) および、液体窒素および窒素ガスを用いた温度可変装置(-100°C から 200°C) をオプションとしてご用意しています。



Temperature Control [-100 ... +200]°C

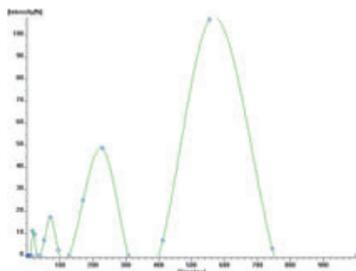
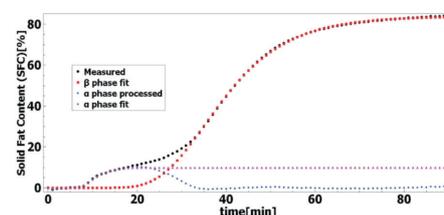
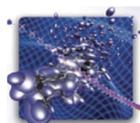
W/O, O/W 粒径分布の測定

磁場勾配ユニットおよび磁場勾配プローブを用いることで拡散係数の測定が可能となります。また、W/OおよびO/Wの粒径分布解析ソフトウェアもオプションとして追加できます。



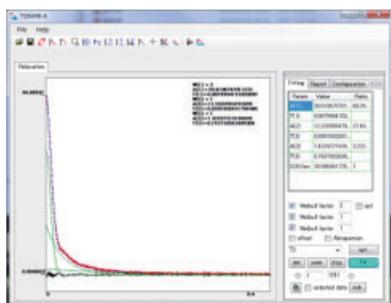
動的結晶化解析

試料測定部内で油脂サンプルのSFC測定を連続的に行うことで、結晶生成に関する情報を動的に取得することが可能なアプリケーションパッケージをご用意しています。



CONTINソフトウェア

逆ラプラス変換法を用いたCONTINアルゴリズムによる解析を可能にするソフトウェアをご用意しています。緩和時間のより詳細な解析を行う方にお勧めします。



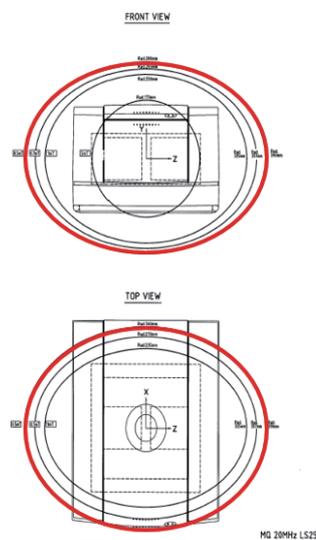
TDNMR-Aソフトウェア

多彩な機能を有するT1/T2緩和曲線の解析ソフトウェアをご用意しています。T2緩和曲線を3成分でフィッティングする場合や、Abragamian関数でのフィッティングなど、より詳細な解析を行う方にお勧めします。また、オプションで温度プログラム測定やオートメーションの制御機能なども追加することが可能です。

設置環境

装置名:	minispec mq20
システム形態:	デスクトップ
OS:	Windows 10
設置条件:	室温20-28°C (温度変動2°C/1時間以内) 湿度20-80% (結露がないこと)
電源:	単相100VAC 50-60Hz 消費電力400W
寸法:	磁石*: 47 cm x 31 cm x 61 cm (幅 x 高さ x 奥行) 分光器*: 23cm x 31 cm x 61 cm (幅 x 高さ x 奥行)
重量:	磁石: 120 kg 分光器: 20 kg

※PC架台は含まれません。別途PC台をご用意ください



5Gライン

● Bruker **Biospin**
info.BBIO.JP@bruker.com
www.bruker.com