

# ラマン分光法を用いた サーモンの多属性 品質モニタリング

## 概要

世界中でサーモンに対する消費者の需要が高まっています。こうした需要の増加により、サーモンの養殖からプラントでの加工に至るまで、効率化が求められています。魚の品質を左右する3つの主要な特性である脂肪、色、硬さを迅速に測定することで、効率的な加工を実現できます。脂肪含有量は味や食感と関係があります。<sup>1</sup> サーモン魚肉の色は、消費者の魚の品質に対する感じ方に影響し、消費者は濃いピンク色を好みます。<sup>2</sup> 硬さは、生サーモンとスモークサーモンの両製品に対する消費者受容に影響を及ぼします。<sup>3</sup> これら3つの品質特性は、従来、滴定法やクロマトグラフィ技術を用いたラボ測定、あるいは色の場合はカラーカードを用いた目視検査によって測定されてきました。滴定法とクロマトグラフィ技術は、これらの特性を測定する際の「絶対的基準」でした。しかし、これらはインライン測定には適しておらず、破壊式のサンプル調製が必要であり、測定完了までに数時間かかります。サーモンの需要増加により、自動化された加工プラントに対応し、インラインかつリアルタイムで魚の品質を迅速かつ正確に評価できる、新しい分析技術の採用が進んでいます。

近赤外 (NIR) 分光法やラマン分光法などの振動分光法は、高速で非破壊的なデータ収集に適しています。NIRはサーモンの脂肪分と水分率を測定する信頼性の高い技術であることが実証されていますが、これらの特性は食感のみを伝えるものです。ラマン分光法は、同時に脂肪、硬さ、色の属性分析ができるだけでなく、これらの成分間の相互作用を調べることも可能にします。

## 材料と方法

ラマンスペクトルは、店頭購入したアトランティックサーモン、天然ギンザケ、スモークサーモンのサンプルから収集しました。2つの実験が行われました。最初の実験では、

小領域 (約100  $\mu\text{m}^2$  の測定面積) 用の接触プローブを装備した1000 nmで動作するラマン分光計を用いてラボ試験を実施しました。魚の表面にプローブが手で置かれ、10～60秒間にわたって信号が収集されました。2つ目の実験では、加工プラントの条件との適合性を評価するために、広範囲測定用非接触式プローブ (約3～6  $\text{mm}^3$  の測定体積) を備えた785 nmで動作するラマン分光計が使用されました。信号は1～5秒間収集されました。前処理なしでスペクトルは示されました。

## 結果および考察

店頭購入したサーモンを用いた最初の実験では、ラボ測定において1000 nm励起の実現可能性が示されました。この小領域プローブは、隣接する領域から大きな干渉を受けることなく、これらの各領域から信号を収集することができました。図1は、アトランティックサーモンの代表的なラマンスペクトルを示しており、脂肪分の多い領域と筋肉の多い領域が視覚的に確認できます。ラマンスペクトルも視覚的に異なります。上のスペクトルには主に脂肪に含まれる脂質の特徴が含まれ、下のスペクトルにはタンパク質の特徴が含まれています。小領域の接触式プローブを使用する方法は、品質管理のためにより正確な領域測定が必要な場合に適しています。注目すべきは、アトランティックサーモンのスペクトルにはカロテノイド色素由来のバンドが観察されなかったことです。一方、天然ギンザケのスペクトルには、脂質とタンパク質のバンドに加えて、カロテノイド色素由来の信号が含まれていました (データの記載なし)。

アトランティックサーモンに対してモックプロセス測定を実施しました。このプローブは、広範囲にわたる非接触式測定を可能にし、得られたスペクトルには、組織の脂肪部分と筋肉部分からの寄与が含まれています。測定時間は、ベルトコンベア速度に合わせて最適化されました。

## 特長

- 味、色、食感、サーモン魚肉の3つの品質特性です。
- 魚の品質をラボ測定するには、破壊的なサンプル調製、時間のかかる湿式化学分析またはクロマトグラフィ分析が必要であり、加工プラントのスピードには対応できません。
- ラマン分光法は、魚の3つの品質特性すべてについて、非破壊的かつ迅速に情報を提供し、ラボまたは加工プラントで実施することが可能です。

① このアプリケーションノートに記載されているラマン分光計とプローブはすべて、Kaiserラマンテクノロジーを搭載したEndress+Hauser製品です。

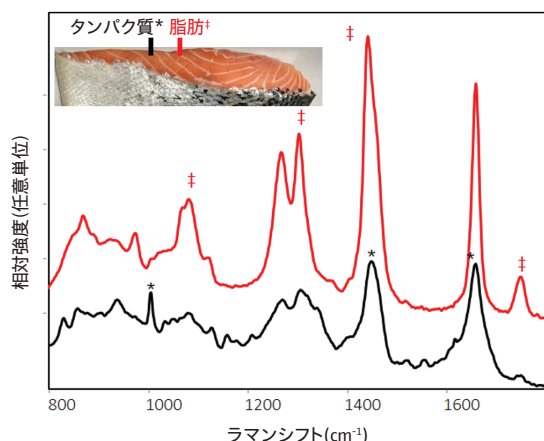


図1: 小領域プローブを用いたアトランティックサーモンのラマンスペクトルは、サーモン内部の肉と脂肪分の領域で化学組成が異なることを示しています。上のスペクトルは脂肪分の領域から収集したもので、脂質特有のスペクトル属性が ‡ で示されています。下のスペクトルは筋肉の領域から収集したもので、筋タンパク質特有のスペクトル属性が \* で示されています。

図2に示すように、1秒、3秒、5秒で収集されたラマンスペクトルは、優れた信号対ノイズ比とスペクトル分解能により、単変量または多変量モデルへの入力に適しています。接触式プローブによる測定と同様、アトランティックサーモンのスペクトルにはカロテノイドのバンドは観察されませんでした。

## 結論

この結果は、養殖と天然サーモンの魚肉品質を多属性で測定できるラマン分光法の有用性を示しています。標準的なHPLC法と比較したラマン分光法の利点は、脂肪含有量に加えてコラーゲンやカロテノイドの定量化が可能であること、1サンプルあたり数分程度で迅速に分析できること、破壊的で手間のかかるサンプル調製が必要ないことなど、多岐にわたります。モデル開発に関する今後の研究により、加工プラントへの迅速な導入が可能になると考えられます。

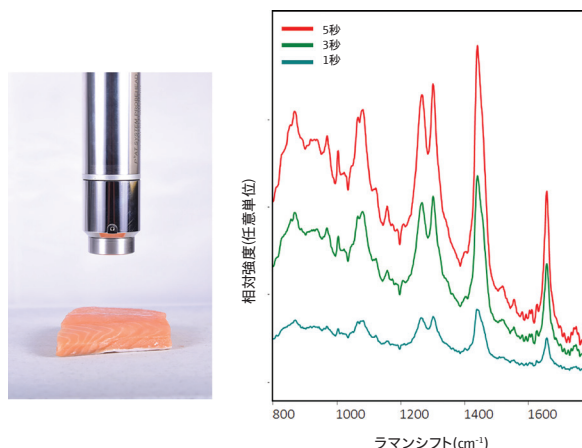


図2: 広範囲測定用非接触式プローブによるアトランティックサーモンの測定 (左)。得られたラマンスペクトルは、主に脂質の寄与を示しており、約  $1750\text{ cm}^{-1}$  および  $1301\text{ cm}^{-1}$  の狭い脂質バンド、約  $1650\text{ cm}^{-1}$  のさらに狭いアミドIバンド、約  $1441\text{ cm}^{-1}$  にシフトした  $\text{CH}_3$  バンドの存在によって、それが証明されました。スペクトルは前処理されておらず、各スペクトルを明確に視覚化できるようにオフセットされています。

## 参考資料

1. Afseth, N. K.; Wold, J. P.; Segtnan, V. H. The Potential of Raman Spectroscopy for Characterisation of the Fatty Acid Unsaturation of Salmon. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 572 (1), 85–92.
2. Alfnes, F.; Guttormsen, A. G.; Steine, G.; Kolstad, K. Consumers' Willingness to Pay for the Color of Salmon: A Choice Experiment with Real Economic Incentives. *Am. J. Agric. Econ.* **2006**, 88 (4), 1050–1061.
3. Moreno, H. M.; Montero, M. P.; Gómez-Guillén, M. C.; Fernández-Martín, F.; Mørkøre, T.; Borderías, J. Collagen Characteristics of Farmed Atlantic Salmon with Firm and Soft Fillet Texture. *Food Chem.* **2012**, 134 (2), 678–685.