

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡 崎 裕 夫 殿

報告日 2025 年 5 月 29 日

研究課題	食品の質と安全を可視化する化学センシングパッケージの創出	助成金額
		300 万円
ふりがな	みなみき つくる	研究助成申請年度
研究者氏名	南木 創	2019 年度 ・ 2020 年度
所属機関	国立研究開発法人 産業技術総合研究所	研究期間
役 職	研究員	2021 年 4 月 1 日～2022 年 3 月 31 日
連絡先	〒305-8566 茨城県つくば市東 1-1-1 TEL 029 (862) 6474 E-mail t.minamiki@aist.go.jp	

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

日常生活において生鮮食品（魚肉等）を購入する際、「いつが食べごろなのか？」は誰しもが気になるところであるが、その判断はほぼ各自の経験則に基づいておこなわれている。また、じんましんや下痢等の症状を引き起こすアレルギー物質は色や匂いではその生成を判別できず、またその発生を完全に抑制することは流通技術の発展した現在においても困難である（参考文献 1）。このような現状にも関わらず、既存技術では専門的知識と高価な大型分析装置を要することから、これら化学物質の検知をスーパーや一般家庭で行うことは困難であった。そこで本研究では、生鮮食品の食べごろの可視化と安全の担保を指向したパッケージ技術の創出を目的とし、食品の鮮度変化に相関した各種マーカー分子（リン酸化合物類）を検知するトランジスタ型センサアレイの開発に取り組んだ。

食肉では、動物の死後に熟成・劣化・腐敗の各過程が推移するに伴い、筋肉中のアデノシン三リン酸（ATP）が分解され、逐次的にアデノシン二リン酸（ADP）、アデニル酸（AMP）、イノシン酸（IMP）…と変化していくことが知られている（参考文献 2）。そこで本研究では、

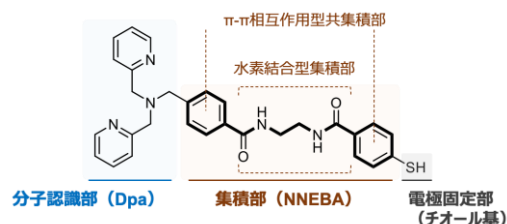


図 1. 合成したトランジスタ修飾用センシング材料

リン酸基に対して配位結合能を示す亜鉛—ジピコリルアミン錯体を有する自己組織化単分子膜（Zn(II)-dpa-SAM）材料を合成し（参考文献 3）、トランジスタの検出部位に修飾することでこれらの鮮度指標分子の検知に取り組んだ（図 1）。ここで、固液界面に構築される分子認識場では、レセプタの集合状態が多点相互作用の発現や水素結合・静電相互作用の発現に大きく影響する（参考文献 4）。そこで、溶媒和によって集合状態が変調する N,N' -(ethane-1,2-diyl)bis(4-benzamide)（NNEBA）を分子中に組み込むことで、SAM の構造制御による選択性の調節を図った。また、トランジスタの検出部位となる

フローティングゲート電極（金電極）へと当該材料を固定化するため、Zn(II)-dpa と対になる部位にはチオール基を導入した。

はじめに、Zn(II)-dpa の集合状態が液相（修飾インク中）および固相（電極表面）にて調節され得ることを、各種分析法（UV-vis 吸収分光、X 線光電子分光、接触角測定）によって調査した。Zn(II)-dpa-SAM を非プロトン性溶媒（ジメチルスルホキシド；DMSO）に溶解し、当該溶液中および電極上における集合状態を評価したところ、Zn(II)-dpa-SAM が強い自己会合性を示すことがわかった。続いて、Zn(II)-dpa-SAM の DMSO 溶液に対し各種低級アルコール（=*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール）を DMSO:アルコールが 1:1 のモル比となるよう添加した。その結果、アルコールの分子量および立体障害の増大に応じて、Zn(II)-dpa-SAM の自己会合性が弱まり、液相・固相ともに離散した形態をとることが確認された。これは、Zn(II)-dpa-SAM の分子間相互作用を駆動するベンズアミド骨格間の水素結合がアルコールによって阻害されることによると考えられる（参考文献 5）。このように、アルコール添加剤の種類を変えるだけで、電極表面におけるレセプタ（Zn(II)-dpa）のナノ構造（＝密度・配向）を任意に調節し得ることを実証した。

続いて、トランジスタアレイ上に分画された各領域に、アルコール添加剤の種別に応じたインクをそれぞれインクジェット装置によって塗分けることで、異なるナノ構造の SAM（5 種類）をワンチップ上につくり分けた。当該チップ上にリン酸化合物類（図 2）を導入し、個別のトランジスタから得られる電位変化を走査的に測定した。その結果、同一の標的分子に対して各 SAM 修飾トランジスタが各々異なる電位応答が得られた。Zn(II)-dpa はリン酸化合物に対し配位結合能を持つことから、本応答は主にレセプタとリン酸基間の相互作用に基づくものと考えられる。得られた多変量性の応答パターンに対し、パターン解析法の一つである線形判別分析を用いて解析を行ったところ、11 種のリン酸化合物類の同時識別に成功した（図 3）。グラフ上のクラスター分布は、リン酸基の縮合状態・数や立体配置、疎水性との相関が認められることから、これらの応答の違いは単分子膜が示す多点認識能の違いや標的分子の化学的性状の違いに由来すると考えられる。さらに、リン酸化合物類の混合下における相対的な濃度変化の計測に取り組んだ。前述の通り、食肉の熟成・劣化・腐敗に至る過程では、リン酸化合物の構造変化が生じる。換言すると、各リン酸化合物の相対的な濃度変化を追うことで、食肉の鮮度を可視化することができる。そこで、ここでは定性分析によって識別したリン酸化合物類のうち、極めて類似した化学構造を有する AMP および IMP の混合下における相対モル濃度変化を測定した。各濃度変化における応答パターンを解析したところ、モル濃度の相対変化に伴うクラスター分布の推移が確認された（図 4）。このことから、本デバイスが測定対象中におけるリン酸化合物の濃度バランス変化を検知し得ることを実証した。以上の結果から、ワンチップ上にて生鮮食品の状態（質・安全性）と関連したリン酸化合物類の同時定性や半定量分析を実証した。

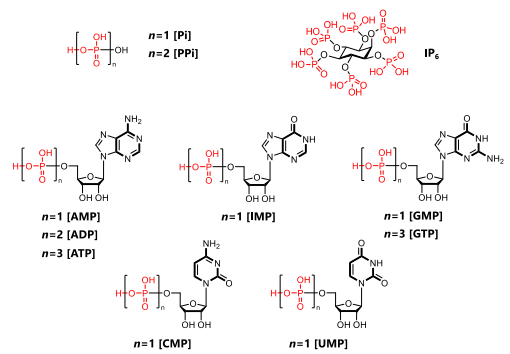


図 2. 測定に用いた標的リン酸化合物類。

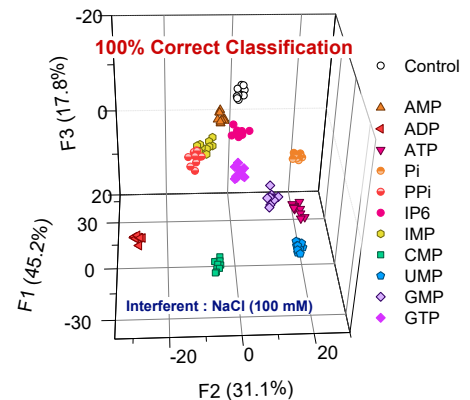


図 3. 線形判別分析によるマーカー類の定性結果

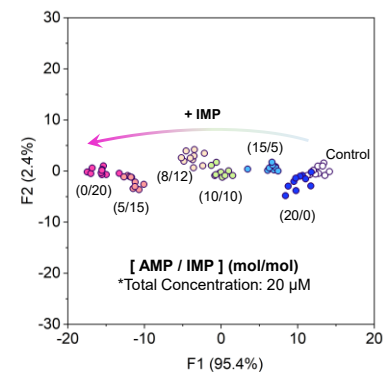


図 4. マーカー類の相対モル濃度変化の可視化（線形判別による半定量結果）

参考文献

1. Gupta, R. S., Warren, C. M., Smith, B. M., *JAMA Netw Open.* **2019**, *2*, e185630.
2. 斎藤 恒行, 榎本 則行, 松吉 実, *日本水産学会* **1959**, *24*, 749.
3. Minamiki, T., Minami, T., Koutnik, P. Anzenbacher, Jr., P., Tokito, S., *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 1092.
4. Minamiki, T., Ichikawa, Y., Kurita, R., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 15903.
5. Rao, K. V., Mabesoone, M. F. J., Miyajima, D., Nihonyanagi, A., Meijer, E. W., Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 598.

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

検証したセンシング材料・デバイス設計は、高温処理や真空プロセスを必ずしも要さないことから、フレキシブル基板上への実装が可能である。このため、本成果で得られた技術基盤を食品包装パッケージに展開することで、通常は可視化が困難な流通過程における食品鮮度の可視化が達成し得る。現状では、適切なオンサイト計測法が存在しないことから、「食の安全」に関する責任は製造事業者が担うこととなっている。しかしながら、本研究を通じて鮮度に係るリアルタイムトラッキングが可能となれば、生鮮食品のトレーサビリティにおける社会全般のシステム改革に繋がり得る。これは、消費者の「安全・安心」を担保するだけでなく、わが国で採取・製造された生鮮食品を強力な輸出資源とする上でも大きく貢献するものと考えている。

また、上述の各成分が時間や保存状態と共にどのように変化していくかを、大型装置（高速液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィ等）を用いることなくオンサイトで計測することが可能となる。このようなツールを栄養学者、食品科学者に提供出来れば、食品科学分野の発展に必ず大きく貢献できると確信する。保存方法の最適化による流通革新のみならず、「食べごろ」を科学的に可視化することで、新たな消費者ニーズを呼び起こすことも期待できる。なお、本研究の発展として、2022 年度よりイノベーション創出強化研究推進事業（農研機構・生物系特定産業技術研究支援センター）の試験研究課題に参画しており、本研究成果の展開と社会実装に向けた取り組みを引き続き進める。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績（現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。）

学会発表

- ・ **南木 創**, 「ナノ界面の設計・制御による分子認識デバイスの開発」, 令和3 年度分析イノベーション交流会（招待講演・オンライン開催, 2022 年1 月26 日）

学会誌等への論文掲載

- ・ Nomoto, A; Shiraki, K.; **Minamiki, T.** * *RSC Appl. Interfaces* **2025**, *in press*.
- ・ Nomoto, A; Shiraki, K.; **Minamiki, T.** * *RSC Appl. Interfaces* **2025**, *2*, 243-250.
- ・ **Minamiki, T.** *; Esaka, R.; Kurita, R., *Sensors* **2024**, *24*, 4245.

産業財産権出願などの実績

- ・ 特願 2025-076785 : **南木 創**, 小島 直, 栗田 僚二
- ・ 特願 2025-076786 : **南木 創**, 小島 直, 栗田 僚二

成果報告書の作成上の留意事項

- (1) 当財団指定の様式（A 4 サイズ）を用い、報告書の様式は変更しないでください。「1．研究成果の概要」、「2．研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」、「3．学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績」の間での行数の変更は可能ですが、総ページ数を3ページとしてください（本留意事項を除く）。
- (2) 日本語で作成してください。但し、英語での業績、論文、成果は英語のまま記入してください。
- (3) フォントは MS明朝の10.5ポイントを使用してください。
- (4) すべてのページのフッター部分に研究者の氏名を記入してください。

以上