

食物安全への赤外放射応用研究調査委員会 報告書 目次

食生活の安全・安心への赤外放射等の応用と展望

第1章 まえがき	1
1.1 はじめに	1
1.2 委員会の運営	2
1.3 本書の構成	5
第2章 食品への赤外放射応用技術	6
2.1 赤外放射計測の展開	6
2.1.1 赤外放射応用システムの現状と展望	6
2.1.2 計測システムと応用例	18
2.1.3 中赤外放射分光計測	27
2.1.4 テラヘルツ波計測	38
2.2 赤外画像計測の展開	41
2.2.1 赤外リモートセンシングの現状と展望	41
2.2.2 赤外画像計測とヒトの味覚・嗅覚	45
2.2.3 画像計測システムの現状と展望	47
第3章 赤外放射等による食品生産流通支援技術	51
3.1 農産物の生産	51
3.1.1 近赤外分光法を用いたウンシュウミカンの葉内水分ポテンシャルの非破壊推定	51
3.1.2 中赤外放射の応用	58
3.1.3 可視光照射による植物の光合成活性促進と生体電位測定による評価	64
3.1.4 安全性評価技術への展開	68

3.2 食品の流通	75
3.2.1 安心・安全志向に対応する現状および要望	75
3.2.2 生産流通のフロントラインにおける課題と展望	76
3.2.3 近赤外放射による残留農薬測定	78
3.2.4 光放射を利用した青果物の選果システム（イチゴを例として）	85
3.2.5 赤外放射による微生物制御	90
第4章 食の安全・安心確保への展望	93
4.1 食の安心・安全	93
4.2 赤外放射利用への期待	98
第5章 あとがき	99
資料	A-1
① LC/MS/MS を用いた農薬等の検査・分析手法及び事例紹介	A-2
② 食品における異物検出センシングの現状と将来	A-7

第1章 まえがき

1.1 はじめに

“光放射”は、紫外放射、可視光、赤外放射が主として挙げられる。これらのうち、可視光は、応用技術・測定技術が最も成熟しており、実用的な技術として普及している。一方、紫外及び赤外放射については、それらの応用技術と測定技術共にまだ十分に確立されているとは言い難く、解明すべき多くの課題を擁している。現在、赤外放射応用技術・関連計測技術に関しては、照明学会をはじめ医学系、農学系、工学系などの多くの学協会が協力・連携し分野横断型の研究を活発に行っている。

このような背景のもと、2005年の日本学術会議声明では、“基礎から応用にわたる領域横断型光科学研究への本格的な取り組み”が提言され、2006年度照明学会重点課題として“社会ニーズ、産業界ニーズへの取り組み”が掲げられた。(社)照明学会では、このような学術的な背景と社会的ニーズに対応して、これまで赤外放射に関する種々の研究分野に関する研究調査を行ってきた。以下にその調査研究の概要を列記する。

1. 赤外放射の情報処理・生体への応用技術に関する研究調査委員会

委員長 谷治環 平成13年～平成16年

2. 赤外放射環境評価に関する研究調査委員会

委員長 谷治環 平成16年～平成19年

これらの研究調査活動の中で、最近の農水産業の技術革新は目覚ましいものがあること、生育環境モニター、環境管理および品質評価への赤外放射の応用が積極的に試みられ幾多の成果が現れていることが明らかになった。しかしながら、輸入農産物に残留する農薬による健康被害、あるいは品質の偽装・表示などが社会問題化している現状から、赤外放射技術が「食の安全・安心」に関する社会ニーズに的確に対応するまでには至っていないのが現状であることも明らかになった。

そこで、照明学会においては「食物安全への赤外放射応用研究調査委員会」（以下本委員会）を組織し、食生活の安全・安心を支援するための赤外放射応用技術を広範に研究調査することとした。本委員会は平成19年から平成22年の3年間の活動を通じ、第一に農水産物の生育モニター、環境および品質管理への赤外放射応用を、第二に食品の品質管理、殺菌処理、異物・不純物検出・除去、非破壊センシング技術を中心的なテーマとして研究調査を展開した。これらの活動は、照明学会の重点課題に一つの解答を示すことを目的とした。さらに研究調査の対象領域は、“赤外放射”のみならず、“食品”、“農業”、“植物”、“生物”、“加熱”、“生体”、“計測”などの領域横断型研究である。

本報告書は、本委員会で実施された研究調査及び講演を整理し、若干の補筆をしたものである。委員会活動については、次節で述べることとするが、本委員会で実施した研究調査内容を公開することができたことを関係各位に感謝したい。本報告書が将来の赤外放射応用技術・関連計測技術分野の発展・活性化の一助になれば幸いである。

(石澤広明)

1.2 委員会の運営

本委員会は、石澤広明委員長、橋本篤幹事、赤松幸生幹事、大倉力幹事、澤井淳幹事の構成で発足した。

委員会構成は以下のとおりで、委員長1、幹事4、委員13の計18名である。

【委員会構成】(順不同・敬称略)

委員長	石澤 広明	信州大学 繊維学部
幹 事	橋本 篤	三重大学大学院 生物資源学研究科
	大倉 力	株式会社 相馬光学
	赤松 幸生	国際航業(株)
	澤井 淳	神奈川工科大学応用化学科
委 員	谷口 正成	東北文化学園大学 大学院
	中島 敏晴	(地独) 東京都立産業技術研究センター研究開発 光音グループ
	太田 二郎	NECAvio 赤外線テクノロジー株式会社
	木村 嘉孝	木村技術士事務所
	石川 和夫	東京工芸大学工学光情報メディア工学科
	山本 晴彦	山口大学 農学部
	長谷川 有貴	埼玉大学大学院理工学研究科
	山田 久也	ヤンマーグリーンシステム株式会社
	高柳 正夫	東京農工大学 大学院共生科学技術研究院
	小川 雄一	京都大学大学院農学研究科
	藤原 孝之	三重県科学技術振興センター 工業研究部
	伊藤 秀和	(独)農業・食品産業技術総合研究機構 野菜茶業研究所(平成21年6月より)
	西澤 賢一	(社)長野県農村工業研究所平成21年6月より)

また、本委員会において併設の研究会などを含め、話題提供としてご講演をいただいた講演題目、講師は以下のとおりである。

1. 第50回自動制御連合講演会 OS(2007年11月25日(日))

OS14: 照明学会食物安全への赤外放射応用研究調査委員会による

「食生活の安全確保のための赤外放射応用」

- (1) 「生体電位による光照射に対する植物生理活動の評価」長谷川委員
- (2) 「オープンパス赤外分光法による水田から発生する温暖化ガスのフラックス測定」高柳 委員
- (3) 「イオン解離性代謝物質が関与する酵素反応の赤外分光モニタリング」橋本 幹事
- (4) 「テラヘルツ表面波共鳴センサーによる非標識イムノアッセイ法」小川 委員
- (5) 「赤外分光スペクトルの特徴を用いた残留農薬判別」石澤ほか

- (6) 「近赤外分光による食品の評価」大倉 幹事
2. 「食品の安全・安心センシング」講演会 (2008年3月24日) SICE 計測部門先端電子計測「食品の安全・安心センシング」講演会に共催
- (1) 「近赤外分光法による残留農薬の迅速測定」河野 澄夫 氏 (食品総合研究所)
 - (2) 「安全・安心な農産物生産のための光応用計測」石澤 委員長
 - (3) 「食品における異物検出センシングの現状と将来」高田 良光 氏 (アンリツ産機システム株式会社)
 - (4) 「食・農・環境安全安心のための先進的情報システム最前線」橋本 幹事
 - (5) 「食品製造全工程の微生物・農薬等の検査・分析手法及び事例紹介」梶本 明香 氏 (アプライドバイオシステムズジャパン株式会社)
3. 「テラヘルツ分光計測の適用の現状と展望」(課題) 小川 委員 (2008年5月24日)
4. 「サーモグラフィとホログラフィによる機構デバイスの熱ストレス評価」谷口 委員 (2008年5月24日)
5. 「光センサーと精密農業」東京農工大 澁澤 栄 教授 (2008年8月6日)
6. 「オープンパス赤外分光法による大気計測 ～ 農地での観測」高柳 委員 (2008年8月6日)
7. 「近赤外分光による品質評価センサシステム」山田 委員 (2008年12月2日)
8. 「リモートセンシングの最近の進展」赤松 幹事 (2008年12月2日)
9. 公開研究会「食品生産・流通における赤外放射の応用」(2009年6月19日)
- (1) 「植物の生育環境制御のための生体電位応答の評価」長谷川 委員、ほか
 - (2) 「オープンパスFTIR分光法による農地および園芸施設内大気の計測」高柳 委員
 - (3) 「赤外分光情報の特徴抽出による残留農薬および圃場散布管理」石澤 委員長ほか
 - (4) 「近赤外分光法を用いたウンシュウミカンの葉内水分ポテンシャルの非破壊推定」山本 委員ほか
 - (5) 「赤外分光法による嗜好飲料の特徴抽出」橋本 幹事
 - (6) 「トマトに含まれるリコペンの非破壊計測」伊藤 委員
 - (7) 「食品検査技術へのテラヘルツ波応用」小川 委員
 - (8) 「イチゴ非破壊品質測定装置の実用化」山田 委員
 - (9) 「近赤外分光による食肉評価装置」大倉 幹事
 - (10) 「食の安全・安心の現状と課題」大阪デリカフーズ 畑 光典 氏
10. 「安全・安心な農産物生産の取り組み」西澤 委員 (2009年11月29日)

以上のように、本委員会では合計 10 回の委員会を開催したのみならず、関連学会と連携したオーガナイズドセッションや講習会を開催した。また、本委員会の主催で公開研究会を開催した。さらに、本委員会で企画した照明学会論文号に特集論文を 2 号にわたり掲載した(照明学会誌論文号第 93 巻 5 号, 8A 号)。これらは、本委員会の重要な成果であり、また高い活性を示すものといえる。

本報告書が本委員会の最終的な成果となるものである。委員各位の積極的な研究調査活動にあらため

て敬意を表するとともに、引き続き展開される調査研究委員会の発展を祈念する。

(石澤広明)

1.3 本書の構成

本報告書では、“1.1 はじめに”で述べたように、“農水産物の生育モニター、環境および品質管理への赤外放射応用”と“食品の品質管理、殺菌処理、異物・不純物検出・除去、非破壊センシング技術”の2つの視点から研究調査した内容をまとめた。これらの観点について、第2章においては“食品生産・加工・品質評価”に関して、第3章においては“食品流通”における赤外線放射応用等の支援的技術について述べ、第4章では第2章と第3章の内容を受けることにより、“食の安全・安心への赤外放射応用の可能性”に言及している。以下に具体的な構成を述べる。

まず、第1章において、本委員会の位置づけと研究調査の方向性を整理するとともに、これまでの活動実績の報告をおこない、報告書の展開について述べることとした。

第2章においては、“食品生産・加工・品質評価”において赤外放射応用技術を利用するための基礎的観点から、赤外放射応用システムの現状と展望について概観したのち、赤外の各波長領域における食品分野（食肉、果実、コーヒー、ワイン、チーズなど）への赤外放射応用の基礎的な展開について述べている。また、近年、簡易な利用が可能となったリーモーターとセンシングやサーモグラフィなどの赤外面像計測の食品およびその関連分野における展開を紹介している。

第3章においては、“食品流通”における赤外線放射応用等の支援的技術として、農産物生産、農業現場における農産物品質計測、農薬計測などに着目し、赤外線を中心とした各波長領域の特性および安全性との関連に着目した調査研究結果を整理している。

第4章においては、第2章および第3章において概観した赤外放射応用技術の“食の安全・安心”分野への展開を考え、“食の安全・安心”に関わる現状を整理した上で、赤外放射との関わりについて記述する。

さらに、第5章においては、これまでの関連研究調査委員会の実績を踏まえ、照明学会における今後の活動展望を述べる。

(橋本 篤)

第2章 食品への赤外放射応用技術

2.1 赤外放射計測の展開

2.1.1 赤外放射応用システムの現状と展望

(1) 赤外放射体の性能評価方法

赤外放射体などの性能評価方法としては、全放射測定と分光放射測定に大別できる。全放射は全波長領域にわたる放射エネルギーの総和量をいい、主に放射計を用いて測定する。また、分光放射は波長毎の放射エネルギーを表す。分光放射測定では、かつては回折格子を使用した分散型分光計が用いられていたが、現在ではフーリエ変換赤外分光光度計（以下、FTIR）が主流となっている。

(i) 全放射測定

暖房機器や各種発熱体などの全放射測定に使用する計測器として、放射計がある。一般的には光パワーメータとして市販されていることが多く、熱型検出素子としてはサーモパイルが多く使用されているが、焦電タイプも使用されている。焦電タイプは入力感度の影響を軽減するためにチョッパが必要になるが、サーモパイルに比べて検出感度は高い。

サーモパイルを検出素子とした放射計の検出部を図2.1.1-1に示す。感度は $0.10 \mu\text{V}/\mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$ 、入射孔サイズ $3/8$ インチで、検出部は水冷仕様となっている。窓板は透明石英の他、シリコンや Schott ガラスなどが利用でき、波長選択性を持たせることができる。この他、感度 $0.02\sim 0.05 \mu\text{V}/\mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$ 、入射孔サイズ $1/8$ 、 $1/4$ 、 $9/16\times 1/8$ インチの各サイズも用意されており、使用目的に応じて選択できる。

校正は、低放射強度 ($40\sim 80 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) では NIST 供給カーボンフィラメント 2 次標準による校正が可能である。高放射強度 ($10\sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$) および高々放射強度 ($100\sim 250\text{mW}/\text{cm}^2$) では、タングステン光源による校正が可能で、太陽光を使った WRR (World Radiometric Reference scale) に準拠している^{1),2)}。

赤外放射照度標準に関する研究例としては、SiC (シリコニット) 円筒放射体の遠赤外分光放射照度標準の開発³⁾や、カーボンナノチューブを使用した平面状の放射照度標準放射体の開発⁴⁾などがある。赤外領域における放射測定の標準光源として今後の研究成果が期待される⁵⁾ところである。

(ii) 分光放射測定

(a) FTIR は、光源や光学系の組合せにより紫外から遠赤外まで測定が可能である。赤外領域における分光放射率測定では、基準光源である黒体炉からの放射出力と、黒体炉と同温度にした放射体表面からの放射出力を FTIR のエミッション光学系により FTIR に取込み、波長毎にこれらの比を取ることで求めることができる。

分光放射率は、放射体の赤外線放射特性を表す最も基本となる数値であるが、この値は放射体の性質を表し、量的な値ではない。分光放射出力 (分光放射輝度) は、上記の分光放射率にプランクの放射則で求められる放射体と同一温度の放射出力の積をとることで求められる。

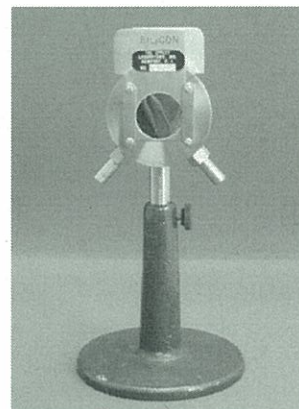


図 2.1.1-1 EPPLAY サーモパイル検出部 (Si 窓板を装着)

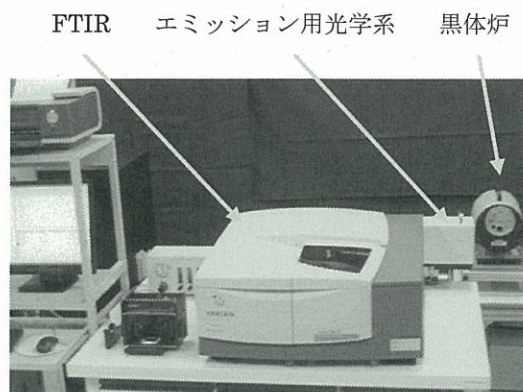


図 2.1.1-2 分光放射測定システム外観

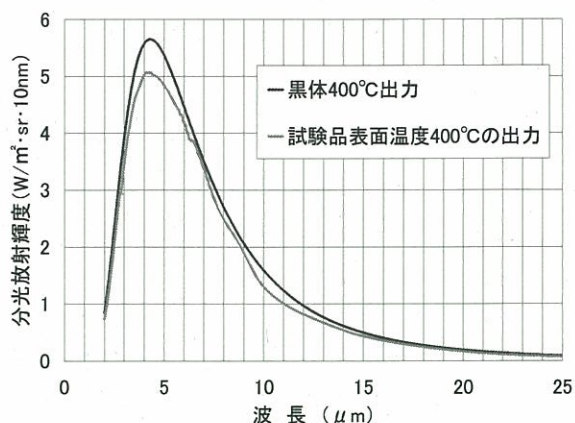


図 2.1.1-3 黒色セラミックス塗布板分光放射出力特性例

その他、分光反射率や分光透過率の測定もできる。この測定に使用する基準光源は、FTIR 本体内蔵されたタングステンハロゲンランプや高輝度セラミック光源などを用いる。これらの光源は、点灯時に高温になり周囲への熱的影響を軽減するために水冷式であったが、現在では放熱設計技術の進歩と光源自体の小型軽量化が実現し空冷式となった。中赤外から遠赤外領域の測定では高輝度セラミック光源が利用される。最近では、光源やビームスプリッタの切換が PC による操作で可能となった機種が製品化されており⁵⁾、操作の簡便さが向上している。分光放射測定システムの外観を図 2.1.1-2 に示す。また、黒色セラミックス塗料塗布板表面を 400°C に加熱した時の分光放射出力特性の測定結果例を図 2.1.1-3 に示す。図 2.1.1-3 の黒体出力は、400°C におけるプランクの放射則によって求めたものである。分光放射出力を全波長域で積分すると、測定波長領域における全放射出力を計算で求めることができる。また、放射体と黒体の全放射出力の比をとれば、その放射体の全放射率を求めることができる。

(b) ランプや LED、各種光源、発熱体などの分光放射照度測定に使用する分光測定システムの外観を図 2.1.1-4、分光測定システムの構成図を図 2.1.1-5 に示す⁶⁾。これは、分光器にダブルモノクロメータを使用しており、200~2500nm の波長領域で日本電気計器検定所（日電検）において値付けされた分光放射照度標準光源（ハロゲンランプ）と比較することで分光放射照度測定が可能である。白色拡散板による入射方式で、放射照度の測定範囲は $10^{-3} \sim 10^2 \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ である。60W 白熱電球の分光放射照度の測定例を図 2.1.1-6 に示す。これは、図 2.1.1-5 に示す試験光源の位置に 60W 白熱電球を設置し、その光を白色拡散板で拡散させた後、ミラーで集光して分光器で単色光に分けた光を光検出器に取り込み、PC で各波長毎の光エネルギーを計算して求める。光検出器は PMT と InGaAs が使用されている。ま

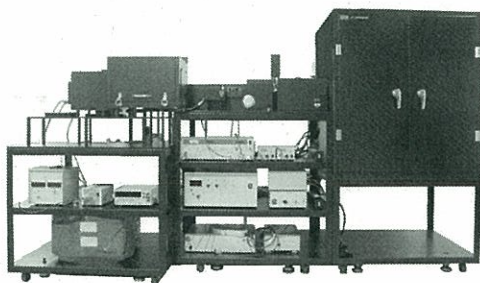


図 2.1.1-4 分光測定システム外観

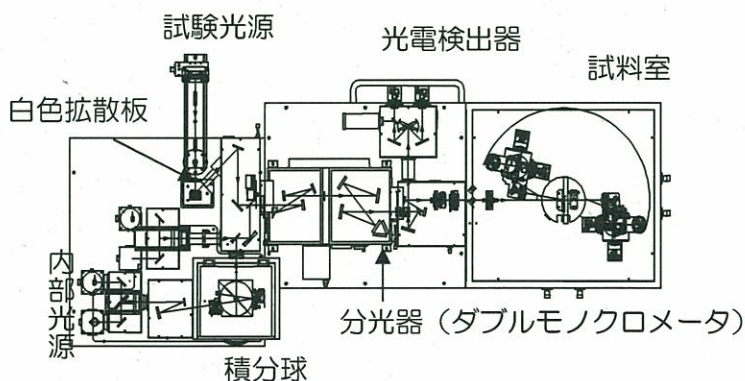


図 2.1.1-5 分光測定システム構成図

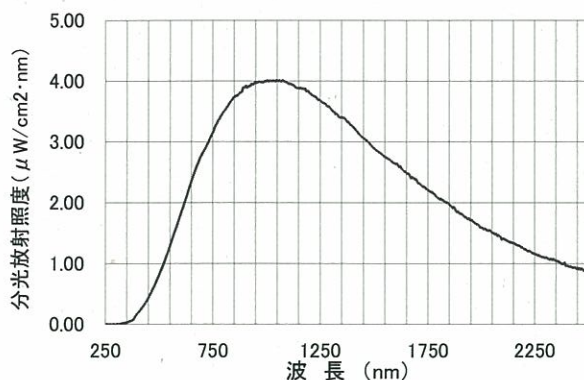


図 2.1.1-6 60W 白熱電球の分光放射照度

た、この分光測定システムでは、200～2500nm の波長領域での分光透過率や分光反射率（拡散面および鏡面、透過材料等）も測定できる。独立行政法人産業技術総合研究所では、360～830nm の可視光領域における分光反射率測定の標準拡散反射板を整備している。現在では、830～1600nm の近赤外領域でのトレーサビリティの整備が進められている⁷⁾。

(iii) 放射温度計

食品に限らず、さまざまな物体の表面温度を非接触で簡便に測定できる測定器として、放射温度計（サーモグラフィを含む）が産業界のあらゆる分野において利用されている。最近では、検出素子の検出精度向上や本体の小型軽量化、検出速度の高速化など性能が格段に向上している。生産ラインにおける温度管理や製品の温度測定その他、鋳造やろう付け（溶接）、樹脂・ゴム成型などの現場においては、ファイバー式放射温度計や小形化したセンサヘッドの放射温度計が用いられている。その他、IP67 の防塵防水構造の防水形ハンディ放射温度計が市販されており、水洗いが可能で食品の加工・保存・流通、受け入れ検査等に利用できる⁸⁾。

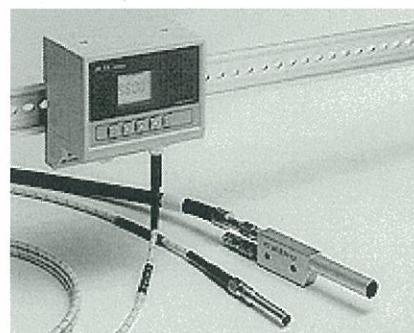


図 2.1.1-7 ファイバー式放射温度計

ファイバー式放射温度計の一例を、図 2.1.1-7 に示す⁹⁾。この製品は、誘導加熱物体の温度測定、防爆雰囲気や真空装置内での測定が可能である。検出素子は冷却形 PbS、InSbAs、Si の他、2 色形として InSbAs/InGaAs、Si/Si、Si/InGaAs などがある。2 色形は中高温域で安定した測定が可能である。単心石英ファイバを使用しており、耐熱被覆された外装により 150℃の高温環境下でも使用できる。Si を検出素子とした機種は、測定波長が 0.9 μm で 3000℃までの高温測定が可能である。

独立行政法人産業技術総合研究所では、放射温度標準の整備を進めている。これまで、-30～160℃、400℃～2500℃の温度範囲で放射温度計の校正サービスを実施していたが、2008 年度より 160～400℃の中温域における校正サービスの提供を開始した。この温度域では、半導体製造関連をはじめとした多くの技術分野で、非接触による測温方法として放射温度計が多く利用されている。新たな校正サービスの内容は、この温度域における定点黒体炉（インジウム点（156.5985℃）、スズ点（231.928℃））の輝度温度と 1.6 μm 放射温度計目盛の校正である。今後の展開として、放射測温における実用温度計の特性に近い波長領域である 5～12 μm への標準供給拡大のための技術開発が進められており¹⁰⁾、産業界における実用的な放射測温のトレーサビリティ整備の実現が期待される¹⁰⁾ところである。

(iv) 遠赤外ヒータの波長帯域別エネルギー比率の簡易評価法

(a) ヒータから放射されるエネルギーの波長帯域別比率を測定する意義

遠赤外ヒータは、我が国においては、その性能に見合った利用がなされているとまでは言えないが、それなりに評価されていると考えられる。しかしながら欧米では、遠赤外加熱に対して Wien の変位則の誤った解釈に起因すると思われる過小な評価が下されており、赤外加熱にはもっぱら近赤外ヒータが用いられているという状況にある。さらに、欧米では、遠赤外(長波長)域の捉え方が、IEC 規格に見られるように、(どういう根拠に基づくのか)4 μm 以上とされており、遠赤外ヒータとは黒体の分光放射エネルギーピークの波長が 4 μm 以上になるような低い温度(452 $^{\circ}\text{C}$ 以下)で使うものであるという解釈がまかり通っているため、遠赤外ヒータはパワーの弱い熱源と見られている。

我が国で用いられている、表面がセラミック素材で構成されている遠赤外ヒータは、稼動状態では 3 μm 辺りから 20 μm に亘る波長域で放射エネルギーを発するが、この波長域はまさに、金属を除く、ほとんどあらゆる物質によく吸収される波長域と合致している。それゆえ我が国の遠赤外加熱関連業界団体である(社)遠赤外線協会では、遠赤外波長域を 3 μm 以上と定めており、その定め方には上に述べたように、しかるべき根拠があると言える。

さらに、遠赤外ヒータが黒体と同様の放射特性を示すと見なした場合においてさえ、Planck の放射式を正しく適用すれば、ヒータ温度が 800 $^{\circ}\text{C}$ といった高温であっても、そこから発せられる放射エネルギーの 68% 以上は、3 μm 以上の波長域に入っていることが分かる。我が国では、もともと遠赤外ヒータの効果が理屈以前に認められたという経緯もあり、遠赤外ヒータを 900 $^{\circ}\text{C}$ というような高温域でも普通に用いており、十分なパワーを利用していろいろな分野で活かしている。しかしながら、特に熱的にセンシティブな物質を効率よく加熱あるいは乾燥できるという遠赤外ヒータの利点が世界的に認められていないのは大変残念なことである。

実際に(452 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で)使用されている遠赤外ヒータからの放射エネルギーの波長分布を知ることが出来れば、我が国で広く用いられている遠赤外ヒータから放射されるエネルギーのほとんどは、遠赤外波長域に属しているということが証明出来るに違いない。

また遠赤外ヒータは、一般にメーカーにより放射特性(分光放射率)が異なり、大きく黒体型(分光放射率が全波長域で高い値を示すタイプ)と遠赤外域型(分光放射率が 3 μm 以下の波長域では低く、3~5 μm 以上では高いタイプ)に分けられるが、この両者の実際の放射エネルギー分布はどのように違うのか、という問題点への回答にもつながることになる。

(b) JIS 法から簡易法に至るまでの経緯

上のような問題意識から、(社)遠赤外線協会では以前、遠赤外ヒータからの分光放射エネルギー測定法を検討し^{11,12)}、その成果として 2005 年に JIS R 1803¹³⁾が規定されている。この方法は遠赤外ヒータの表面を構成している部材の分光放射率を別途測定しておき、このデータを用い、稼動状態の遠赤外ヒータ表面の赤外サーモグラフィ画像から、ヒータ表面各部位の温度を求め、この値と再び分光放射率データを用いて、各部位からの分光放射エネルギーを計算で求め、これをヒータ全面積に亘って積分し、ヒータ全面からの分光放射エネルギーを得るというものである。この方法は実際に放射エネルギーに直接関連する値を測定するのではなく、温度を測定し、それを Planck の式により、放射エネルギーに換算する方法である。

また、この方法は、原理的には任意の波長帯域毎のエネルギーを求めることが出来るのであるが、弱点として、現在広く用いられている FTIR による分光放射率測定精度が、肝心の 2.5 μm 以下では期待できないということが挙げられる。測定の容易さに関しても、サーモグラフィ装置が高価であり、そ

れほど手軽に利用できるものでもなかったため、いろいろな特性の遠赤外ヒータについてのデータを蓄積して、それを十分に解析することは出来なかった。

そこで、(社)遠赤外線協会では、これに代わる方法として、厳密な波長帯域毎の知見は求めず、また分光放射率データを必要とせずに、簡単な測定により大雑把な波長区分別の放射エネルギー比率を実測により知る方法についても調査検討することとした。これを簡易法と名付け、JIS法と並行して予備的な検討を行った^{11,12)}。簡易法として最初に採用した方法は、検出波長域が全波長域に亘るものと、遠赤外域に限られるものとの、2基の放射温度計を用いて、ヒータ表面の同一個所からのそれぞれの放射温度計出力を測り、その比から、目的のデータを得ようというものであったが、残念ながら期待した精度の測定結果が得られなかった。

この方法が成功しなかった理由はまだ確定されてはいないが、2基の放射温度計はそれぞれに温度測定に用いるには十分な精度を有しているものの、絶対的な出力比較が出来るほど、計器の個体差の影響は無くせなかったのではないかと考えられている。

(c) 改良した簡易法

そこで次の方法として、用いる放射温度計は全波長域タイプのもののみとし、これに異なる波長透過特性のフィルターをそれぞれ装着させたり、あるいは装着させずに、測定を行う方法を検討した¹⁴⁾。用いたフィルターは2種、一つは概ね近赤外域を透過し、概ね遠赤外域はカットする(ショートパス)フィルター、もう一つはその逆の特性を有する(ロングパス)フィルターである。これにより1基の放射温度計を、全波長域、近赤外波長域、遠赤外波長域の3基の役割を果たさせることが出来、それぞれの出力を解析、比較することにより、目的の知見を得ようというものである。以下にこの方法の概要と測定結果とその解析結果を述べる。この目的のため入手することの出来たフィルターは、3 μ mを境として長、短波長側に厳密に区切られたものではなかったが、大凡の傾向を得るには十分であったと思われる。

なおこの改良した簡易法は、概ね期待していたような結果は得られたものの、測定精度、再現性等において解決すべき問題点を残しており、測定精度の向上、測定手順の標準化が必要と判断されたため、協会の自主調査研究の形で継続して行うこととし、受託研究以来実験を担当して頂いた防衛大学(小笠原准教授)に受託して完成に至っている¹⁵⁾。以下に示す結果はその成果である。

(d) 測定方法

①放射計、フィルターの用意

用いた(全域)タイプの放射温度計(チノー製)の仕様を表2.1.1-1に示す。光学系はカセグレン(凹凸面鏡)方式、窓材はBaF₂である。ここで全域と記したが、実際には測定帯域の長波長側は14~16 μ mま

表 2.1.1-1 放射温度計の仕様

項目	仕様
測定波長	全域:0.2~15 μ m
検出素子	サーモパイル
検出温度範囲	0~600 $^{\circ}$ C
測定精度	100 $^{\circ}$ C以上300 $^{\circ}$ C未満: \pm 3 $^{\circ}$ C 300 $^{\circ}$ C以上: 測定値の \pm 1%
応答時間	0.7s以下(95%応答)
光学系	カセグレン

である。しかし実際の遠赤外ヒータの使用条件下においては、ヒータから放射されるエネルギーのうち、これ以上の長波長側に占める割合はそれほど大きくないと考えられるから、これを全域と見なしても大きな誤差にはならないであろう。これをフィルターを介さずに用いる場合、および2種のフィルターをそれぞれ装着させて用いる場合の、合わせて3種の組み合わせを表 2.1.1-2 に示す。

表 2.1.1-2 放射温度計+フィルター=3基の放射計

記号	名称	放射温度計	フィルタ	測定波長域
#1	全波長域	チノー製 IR-BAxDO (表2.1.1-1)	無し	0.2~16 μm
#2	近赤外域		石英ガラス	0.2~4.0 μm
#3	遠赤外域		シリコン基板	5.0~16 μm

表に示したように、これ等3種の組み合わせの放射計をそれぞれ全域、近赤外域、遠赤外域の放射計と見なす。望ましくは3 μm を境としたショートパスとロングパスのフィルターを用いた測定を行いたかったが、そのようなフィルターで容易に入手できるものがなかったため、近赤外域は4 μm までの、遠赤外域は5 μm 以上の測定となる。この方法では、従って厳密な近赤外域、遠赤外域の比率を求めてはいないが、目的とした知見を得るには十分であると考え、測定を行った。

なおフィルターにはそれぞれ感度特性があるため、それらを介した放射計の場合は、全域放射計の感度特性にさらにそれら感度特性を乗じてデータの処理を行う。これ等3種の放射計の感度特性を図 2.1.1-8 に示す。

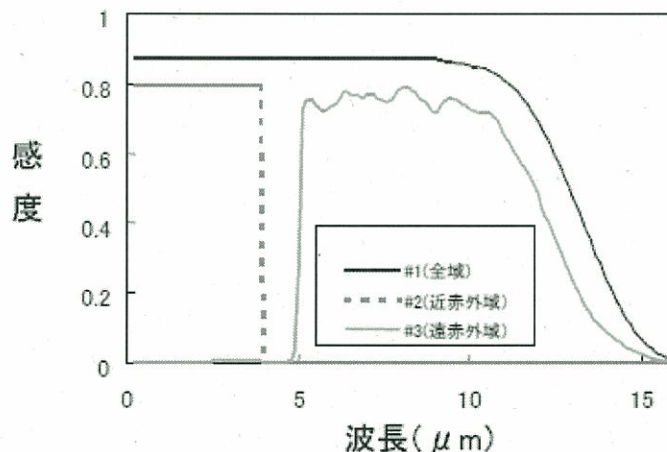


図 2.1.1-8 フィルターを装着した放射計の感度特性

②測定装置の構成と基本的測定内容

図 2.1.1-9 に測定装置の模式図を示す。放射面を上向きして設置した遠赤外ヒータに通電し、供給電力を調整し、(ヒータ表面の定点が) 所定の温度で一定に保たれるような状態に達したら、ヒータ表面の適当な視野範囲に向けた放射温度計の出力(温度ではなく直接 mV 出力)を PC に記録する。

また放射計の直前には、回転角度 90°毎に3個の孔を空けたフィルターホイールを置き、このうち2つには2種のフィルターをそれぞれ装着した。オープンホールの位置では、放射計は全域用として働き、孔のない位置では、ヒータからの熱放射を遮断することが出来るので、測定時以外はこの位置にセットしておく。かくして同一温度において、このフィルターホイール回転により、3基の放射計の出力を次々に求めることが出来る。このような測定を、供給電力を変え、ヒータ表面温度を何段階かに変えて行い、一つのヒータについての測定を終えるが、(社)遠赤外線協会主導の下、本業界で用いられているほとんどのヒータの提供を受けることが出来たので、後述のようにこれ等をすべて測定することが出来た。

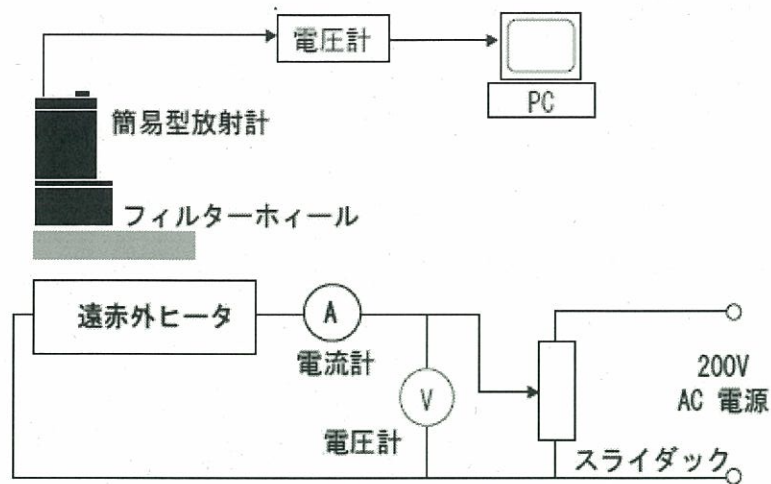


図 2.1.1-9 測定装置の模式図

これ等ヒータのほとんどはヒータ素材の分光放射特性データが別途得られており、同じ遠赤外ヒータでも、タイプの違い ((a)で述べた黒体型と遠赤外域型との違い) による区別が可能であったため、後述のように得られた結果をタイプの違いにより比較することが出来た。

③測定結果を用いた帯域別放射エネルギーの計算

放射温度計は、所定の温度の黒体炉を測定した時の出力がその温度になるよう目盛り付けされている。ここではその出力 (mV) を直接放射エネルギーに換算する必要があるため、前以て黒体炉で再校正し、黒体炉温度に対する mV 出力の関係曲線を得ておく。一方各黒体 (炉) 温度に対しては、Planck の式による放射エネルギーの波長分布が知られているから、この式に放射計の分光感度を掛けて積分すれば、(各温度における)その放射計で測定したことになる放射エネルギーが求まる。このようにして、放射計の mV 出力と放射エネルギーの関係曲線が得られる。

すなわち、表面温度の異なる遠赤外ヒータに向けた、帯域の異なる 3 種の放射計の出力から、それぞれの温度における、3 つの帯域別の放射エネルギーが求まることになる。

④タイプの異なる 2 種の遠赤外ヒータについての結果

タイプの異なる 2 種の遠赤外ヒータとして、ヒータ表面の放射素材が図 2.1.1-10 に示すような分光放射率を持つものを選択した。一方は全波長域においてほぼ一定の放射率を示すものであり、すなわち黒体型である。もう一方は $3\mu\text{m}$ 以下の領域では放射率はほぼ 0 で、 $5\mu\text{m}$ 以上の波長域では 1 に近い放射率を示すものであり、これは遠赤外域型に当たる。この 2 種の遠赤外ヒータのそれぞれにつき、全域、近赤外域、遠赤外域の 3 つの帯域別放射エネルギーを、ヒータ温度を変えつつ、上に述べた方法で求める。

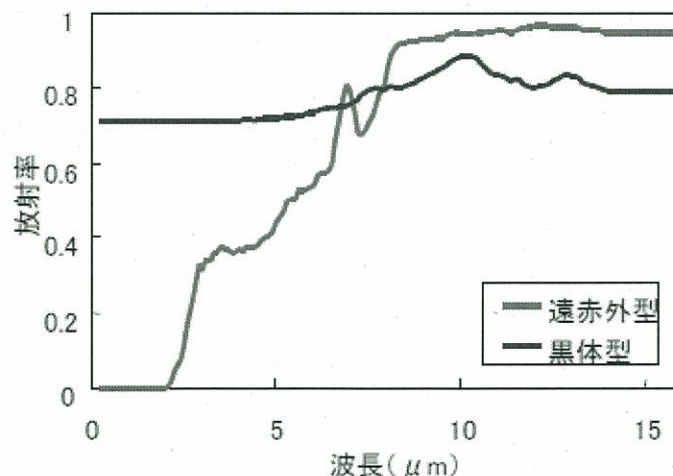


図 2.1.1-10 分光放射率のタイプが異なる 2 種の遠赤外ヒータ：黒体型と遠赤外域型

この結果を図 2.1.1-11 に示す。左側が黒体型ヒータ、右側が遠赤外線型ヒータについての結果である。この図の上の 2 つ図は全域、遠赤外線域、近赤外線域の放射エネルギーをヒータ温度に対しプロットしたものであり、下の 2 つの図は、これら各帯域の放射エネルギー同士の比として、全域放射エネルギーに占める近赤外線放射エネルギーの割合、同じく全域放射エネルギーに占める遠赤外線放射エネルギーの割合、さらに近赤外線放射エネルギー対遠赤外線放射エネルギーの比を取って、ヒータ温度に対しプロットしたものである。

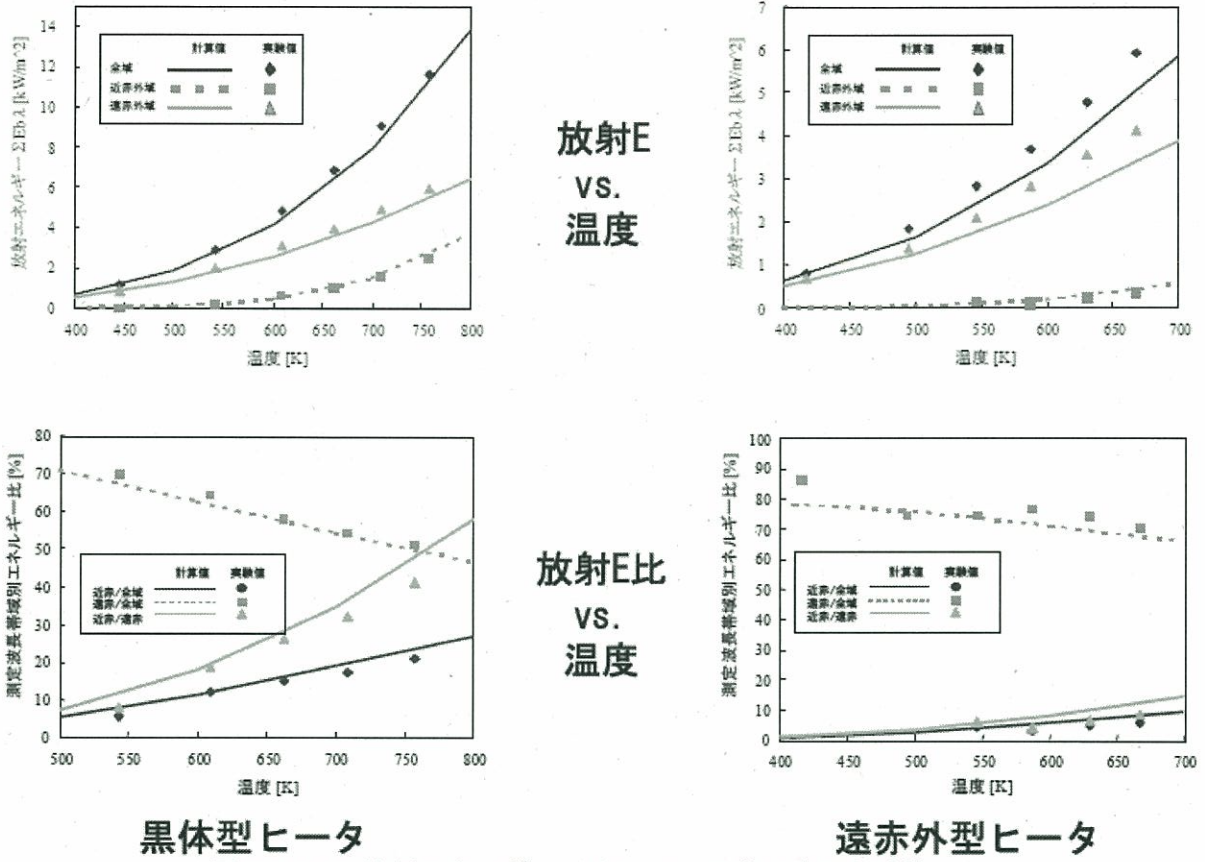


図 2.1.1-11 放射エネルギー（比） vs. 温度（実測と計算）

⑤実測値と計算値

図 2.1.1-11 には実線、点線等で計算値も併せて示している。測定に用いた 2 種の遠赤外線ヒータについては、それぞれのヒータの放射素材の分光放射率が別途測定されている。このデータと、ヒータ表面温度の測定値とから、Planck の式を用いて、3 種の放射計からの出力に相当する(測定波長帯域、分光感度特性を考慮した)放射エネルギーおよびその間の比率を求めることが出来る。

実測値と計算値との比較では、遠赤外線型ヒータにおいてややずれが見られるが、概ね良い一致を示しており、この方法が簡易法として実用に耐えうるものであることを示していると言えよう。

⑥結果についての考察

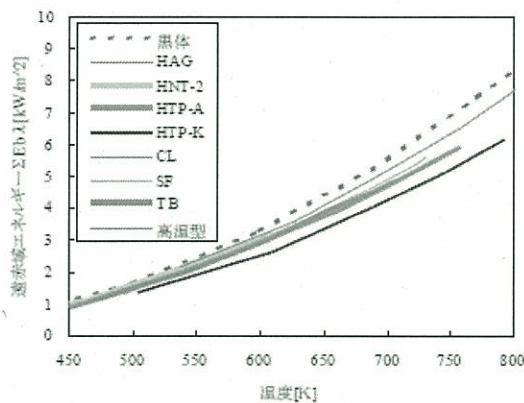
図 2.1.1-11 から見られることは、先ず遠赤外線型ヒータでは当然ながら、放射エネルギーのほとんどが遠赤外線に属し、近赤外線の分は僅かであること、また遠赤外線型ヒータからの遠赤外線放射エネルギーは高温においても、黒体型ヒータからのそれと匹敵していることが分かる。全放射エネルギーに占める遠赤外線の放射エネルギーの比率は、黒体型ヒータでは、温度の上昇に伴い減少し、一方近赤外線の放射エネルギーは増加するのに対し、遠赤外線型ヒータでは高温になっても近赤外線からの放射の割合は増えず、ほとんどが遠赤外線において放射されていることが分かる。

遠赤外線型の遠赤外線ヒータは、それが耐えうるどんな高温状態で用いても、放射エネルギーのほとん

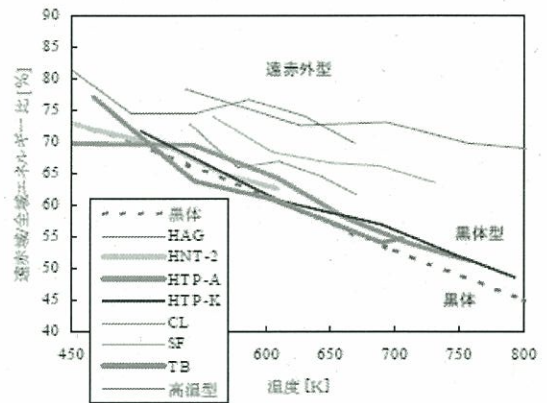
どを遠赤外域において放射する、まさに遠赤外ヒータであると言ってよかろう。黒体型の遠赤外ヒータであっても、おそらく用いられている最高の温度においても、遠赤外域で放射されるエネルギーの割合の方が、近赤外域で放射されるエネルギーの割合よりも大きいであろうことが、グラフを外挿すれば容易に推定できる。

⑦遠赤外加熱業界で用いられている各種遠赤外ヒータへの適用

(社) 遠赤外線協会で購入した8種類の遠赤外ヒータに本方法を適用した結果を図 2.1.1-12 に示す。各ヒータを構成している放射素材の分光放射率はそれぞれに異なるが、黒体型、遠赤外域型がそれぞれ4種類ずつであった。図 2.1.1-12 の左側は遠赤外域放射エネルギーの温度による違いを示しているが、ヒータのタイプによらず、各ヒータは高温下においても、黒体に近い放射エネルギー量を放射していることが分かる。また右側の図は全放射エネルギーに占める遠赤外域放射エネルギーの割合が温度により、どのように変化するかを見たものであるが、遠赤外域型ヒータは、放射エネルギーを遠赤外域において放射する割合が、黒体よりはるかに大きいことが分かる。この傾向は特に高温下において顕著である。一方黒体型遠赤外ヒータは黒体と同等の放射特性を有している。



遠赤外域放射エネルギー



遠赤／全域比

図 2.1.1-12 遠赤外域エネルギー比率のヒータ種別による違い

⑧本方法に対する評価

遠赤外ヒータが、特に遠赤外域型のタイプに属するヒータが、このように、高温下でもその放射エネルギーのほとんどを遠赤外域において放射しているということは、実はヒータ放射素材の分光放射率から推定され(今回の計算値のように)得る知見ではあった。しかし、そのような解析を系統的に行ったという報告はなく、本当にそのような計算が正しいと言えるのか、という心配は JIS 法検討時においても、実際に遠赤外域放射エネルギーを測定して見なければという受け止め方が成されていたと思われる。

今回の測定は、帯域の異なるフィルターを使い分けることにより、放射温度計により測定した放射エネルギーを波長帯域別に求めたものであり、いろいろな計算処理はあったものの、概ね実測したものと言える。遠赤外ヒータの特長がはっきりと確かめられたと言えよう。

今回の検討では、入手できたフィルターの特性によって、近赤外域と遠赤外域の波長域がそれぞれ $4\mu\text{m}$ 以下および $5\mu\text{m}$ 以上となってしまった。もしも期待したように $3\mu\text{m}$ を境としたローパス、ハイパスのフィルターが使えていれば、今回の結果よりも遠赤外域型と黒体型の特徴の違いがより一層明確になったのではないだろうか。

⑨付記

最終成果を得た自主研究においては、実験手順の詳しい見直しが成され、精度、再現性に大きく影響すると指摘されていた、ヒータ表面温度の安定化手順、熱電対および赤外線サーモグラフィによる表面温度測定法の確立、放射温度計の視野角および測定距離の検討等が成され、概ね期待通りの測定精度が得られたと思われる。

その後この方法はさらに小笠原准教授の下で研究が継続され、分光放射率未知の各種遠赤外ヒータに対するこのような測定結果から、逆にそれらヒータの放射特性を推定する方法へと展開されており、その成果が報告されている¹⁶⁾。願わくば、このような知見を近赤外重視、遠赤外軽視の欧米に発信させたいものである。

(2) 食品加工における赤外加熱・乾燥の利用

(i) 乾燥

果物の乾燥、凍結乾燥、あるいは過熱水蒸気処理において、赤外加熱が他の加熱方法と比較しながら、あるいは他の加熱方法と併用しながら検討されている。それらの種類は多岐にわたっており、いずれもスライス状のリンゴ、バナナ、苺のほか、ブルーベリー、桃、アンズ、マルメロなどが対象となっている。乾燥野菜についても、人参、マッシュルーム、スライス状の玉ねぎなどが取り上げられている。そのほか、ローズマリーなどの香草、生薬としての朝鮮人参不定根、オリーブの皮も対象となっている。

果物・野菜の乾燥は単なる乾燥ばかりでなく、ブランチ処理した後の乾燥あるいは無水ブランチ(湯などを用いず、赤外加熱でブランチし、同時に乾燥も行う)が、例えば、サイコロ状リンゴなどについて研究されている。

穀類の乾燥も行われており、赤外方式による、粳のテンパリング乾燥が、いろいろな国で行われているが、我が国では遠赤外方式で実用化されており、研究段階を終えているようである。米以外についても、大麦の乾燥が検討されている。またパン粉製造時の生地乾燥も研究されている。

(ii) 熱処理・焼成

薬剤による前処理や水分調整を行った各種豆類の赤外加熱マイクロ処理(後の調理・加工時間を短縮し、人の消化作用も容易ならしめるための、事前の加熱処理)に関する研究が行われている。各種裸大麦の製粉前の赤外加熱が検討され、最終製品であるトルティーヤの官能特性評価やβグルカン成分の利用への効果が調べられている。

食材は単に食用を目的とするだけでなく、そのもの自体の、および皮や殻など本来廃棄する部分からの何らかの成分の有効利用を研究するため、さらにその場合の製造プロセスとして、赤外加熱が検討されている例がある。遠赤外照射処理したピーナッツの殻の水抽出分の抗酸化活性を、全フェノール類濃度、ラジカル除去活性、還元力などで評価している。

パンやケーキのベーキングへの赤外加熱利用も長年のテーマであり、JET 衝突加熱法その他の方法との違いを、空隙特性、硬さ、テクスチャー、色調などの点から比較している。

過去には牛肉(ステーキ用)やハンバーガー・パテを焼く熱源としての利用についての報告が成されたこともあったが、最近はそのような報告はないようである。

(iii) 過熱水蒸気との併用

我が国では最近遠赤外ヒータを装着した過熱水蒸気利用の家庭用のオーブンが開発され、市販されているが、酸化防止、省エネ、調理時間短縮などの効果を明らかにするべく、熱伝達特性を詳しく解析し、また大豆油などに対して、酸価、過酸化値、粘度、色を調べている。タイではスライス状バナナの乾燥に適用し、減圧乾燥、真空乾燥と比べている。

(iv) 殺菌

遠赤外乾燥などと同じように、実際の農産物や食材に対して遠赤外照射殺菌が可能になれば、手軽な殺菌方法として大いに注目されるであろう。そのような研究もある程度行われてはいるが、実際の開発成果のレベルには達していないと思われる。実験室レベルで菌の不活性化を見るなどの基礎的研究などで、その可能性を探っている段階であると思われる。また赤外殺菌の場合、一般的に高い放射パワーを必要とすることが予想される。そのため新たな電力設備を要したり、装置が過大になる場合もあると考えられ、コスト的に困難な状況があり得ることも、このようなシステムの開発に対する障害になっているのかも知れない。

遠赤外照射による大腸菌の不活性化を測定し、速度論的に整理して、熱誘導加熱に付し効果的であるとの報告がある。茸の真菌腐敗予防のため遠赤外照射を検討、シミュレーションを行い、サーモグラフィによる測定値と比較しているが、最大温度を限界以下に抑え、対流加熱よりも均一な加熱が出来ることを確認し、装置の構成に言及した研究が報告されている。このグループは微生物の熱不活性化について、流体力学を加味したシミュレーションについても報告、さらにマイクロ波、赤外加熱殺菌に関連して、温度変化の下での微生物挙動予測技術を述べている。水分活性レベルが9段階に異なった枯草菌胞子の不活性化について、950, 1100, 1150nmの3波長の赤外照射の効果を調べ、短波長ほど効果が大きく、D値は初期水分活性とスペクトルの影響を受けるとした報告がある。

蜂蜜の高周波あるいは赤外処理の研究では、酵母殺菌、ヒドロキシメチルフルフラール濃度、ジアスターゼ活性など品質への影響を調べている。実用を想定したと思われる穀粒殺菌用の回転型赤外加熱装置の開発では、種々水分の小麦に対して殺菌効果、脂肪酸性度、発芽率を調べている。食材の赤外殺菌では、基礎的な段階から、どのような実用機を想定するか、そのためにどのようなエンジニアリング・データを採り、効果的な照射条件をどのように検討していくか、研究開発すべき課題は多いが、このような開発が活発に行われることを期待したい。

赤外放射体とセンサーを備えたホットドッグの低温殺菌装置を開発、表面処理後の *Listeria* 菌単核細胞遺伝子の除去効果を調べ、80°C3分、85°C2分でそれぞれ6.4, 6.7logの減少を報告している。トースト、全粒粉パン表面の赤外連続殺菌に関して、モデル微生物として *Aspergillus niger* を用い、その孢子残存率を調べ、効果は表面温度、時間、外皮水分と表面特性によるとの報告があり、赤外加熱は表面温度の上昇が早いという。

2000年の北米でのサルモネラ症発症は生アーモンドに起因しているとの説に鑑み、*Salmonella enteritidis* を接種したアーモンド粒の両側からの赤外照射による殺菌効果が報告されており、5.5kW/m²で45s以内に表面が113°Cになり、続く照射と80°C以上での保温で菌数が10~7.5logへ落ち、肉質、色、表面などの顕微的な性質に影響はなかったという。パプリカ粉の近・中赤外加熱による殺菌効果と品質への影響を見るため、セレウス菌を接種した試料について温度、減水量と水分活性、放射パワーの関係を調べ、色、水分活性、天然フローラ、菌胞子で評価した研究が報告されている。また同じような状況の下で、菌胞子の近赤外照射による不活性化を調べ、これへの温度、pH、調整水分活性の影響を、孢子濃度、水分活性、色(カロチノイド)を測定して論じている。この場合、熱流は初め高く、以後は低く設定することになると述べている。

従来の熱交換型の液状食材殺菌・殺虫装置では、伝熱部のSUS板が汚染の原因になるとして、非接触加熱の遠赤外方式の装置を開発、液体加熱、殺菌の実験について述べた報告がある。菌添加した牛乳をセラミック赤外ランプ6個と円錐形AI導波路のシステムで加熱、ランプ温度619°Cで5mlを4min間処理し、完全不活性化をしたという。この研究グループは同じ赤外システムあるいはUVパルス光を用い、

黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* の損傷を FTIR 顕微分光測定、透過電顕で分析し、パルス UV の 5 分処理で完全不活性化を得ている。菌を含有した磷酸塩緩衝体を赤外ランプ温度 700℃ で 20 分間処理し、細胞壁の損傷などを調べた報告もある。一次抗体を共有的に結合する金ナノロッドを病原菌や緑膿菌に付け、近赤外照射による標的の光熱溶菌を検討している報告では、抗生物質耐性バクテリアへの適用を想定している。

食品の加熱・乾燥等の加工において、赤外あるいは遠赤外加熱を単独で、あるいは他の加熱方法と併用して用いる場合の効果は、食材や処理目的、加熱条件の選定などにより違いはあるものの、一般的には、乾燥において特に顕著に見られるように、処理時間の短縮であり、さらに品質上の高評価が得られるということであろう。赤外、遠赤外乾燥に関しては、その効果や特徴を解明すべく、いろいろな乾燥モデルを構築、あるいは適用し、通常の乾燥論に則ってデータ整理を行い、乾燥の速度論的な解析で求めた因子を、他の乾燥方法の場合などと比較して、遠赤外乾燥の特徴や利点を見つけようとしている報告が目立つ。

しかしこうした試みは、あまり成功しているとは言いがたい。その理由は、熱風乾燥などの従来の乾燥は、本質的に平衡論的な乾燥であり、広く受け入れられている乾燥モデルや理論も、概ねこの平衡論に則ったものであるのに対し、特に遠赤外乾燥は、乾燥中に熱流の低下がほとんどなく、むしろ一定熱流下の乾燥としての特長を持ち、乾燥プロセスのかなりの段階において、その熱流の大きさに見合った水分が蒸発する、すなわち照射パワーを増すと乾燥速度も増える、という、平衡論的ではない、いわば動力学的な乾燥が達成されるからである。遠赤外乾燥の特徴は、適当な照射条件で乾燥させた場合の成績を、熱風乾燥のそれと比較して判断されるものでなく、どこまで放射パワーを増して、乾燥速度がどこまで大きく取れるのか、という追求の結果を、熱風乾燥の成績と比べるべきものなのである。

文献

- (1) THE EPPLEY LABORATORY, INC. カタログ
- (2) 石川産業株式会社 エプレーサーモパイル取扱説明書 2003.4.1
- (3) 大谷ほか：「遠赤外分光放射照度標準の開発」, 照明学会誌 79-8, PP.377-378, 1995
- (4) 原田, 谷治, 大谷：「平面状赤外放射照度標準放射体の開発」平成 19 年度（第 40 回）, 照明学会全国大会講演論文集, PP227、2009
- (5) PerkinElmer フーリエ変換中赤外／遠赤外分光分析装置カタログ
- (6) 地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター TIRI News 2007 年 4 月号 Vol.012 P2
- (7) 独立行政法人 産業技術総合研究所 計測標準研究部門ホームページより抜粋
- (8) 株式会社チノー IR-TE 防水形ハンディ放射温度計カタログ
- (9) 株式会社チノー ファイバ式放射温度計 IR-FA カタログ
- (10) 独立行政法人 産業技術総合研究所 産総研 TODAY 2009.06 VOL.9 No.06
- (11) 平成 13 年度経済産業省委託「遠赤外ヒータの遠赤外域放射エネルギー分布測定方法の標準化に関する調査研究成果報告書」（平成 15 年 3 月, (社)遠赤外線協会）
- (12) 平成 14 年度経済産業省委託「遠赤外ヒータの遠赤外域放射エネルギー分布測定方法の標準化に関する調査研究成果報告書」（平成 16 年 3 月, (社)遠赤外線協会）
- (13) JIS R 1803「遠赤外ヒータの遠赤外域における分光放射エネルギーの測定方法」（2005 年 3 月 20 日制定）
- (14) 平成 17 年度「遠赤外ヒータの放射エネルギーを簡易的に評価する方法の調査研究報告書」（平成

18年3月, (社)日本機械工業連合会, (社)遠赤外線協会)

- (15) 平成18年度遠赤外線協会自主研究「遠赤外ヒータの放射エネルギーを簡易的に評価する方法の調査研究報告書」(平成19年3月, (社)遠赤外線協会, 防衛大学小笠原和久, 柏本和義)
- (16) 小笠原和久, 木村嘉孝「遠赤外線ヒータの分光放射特性の簡易評価方法」第46回日本伝熱シンポジウム講演(2009.6.4, 京都)
- (17) 木村嘉孝, 照明学会誌, Vol.91, No.8, pp.524-527(2007)
- (18) 木村嘉孝, 照明学会誌, Vol.92, No.8B, pp.594-597(2007)
- (19) 木村嘉孝, 照明学会誌, Vol.93, No.8B, pp.633-636(2007)

(中島敏晴・木村嘉孝)

2.1.2 計測システムと応用例

(1) 計測システム

(i) 近赤外分光法の歴史

1800年 Herschelにより赤外線が発見され、赤外線波長領域での吸収スペクトルが物質を構成する分子振動の研究に有効であることが分かると、赤外吸収スペクトルは広く利用されるようになった。近赤外線も同時に発見され、その吸収スペクトルについても広く知られていたが、赤外線による吸収ほどは、多くの情報をあたえず、有効な手段ではないと考えられていた。

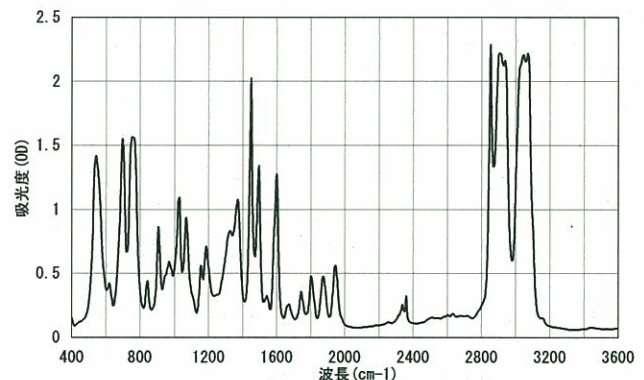
しかし、1970年代、カールノリス博士により近赤外分光による測定評価技術が開発され、穀物の非破壊成分分析に応用されるようになった³⁾。この進展は、一般的に、電子技術、コンピュータ技術の進歩によるものであると理解されているが、実は、カールノリス博士の成功の基礎となる部分は、近赤外吸収スペクトルを、他の分光計測では見られないような高いSN比で測定する方法を開発したことにあつたということあまり認識されていない。

近赤外吸収スペクトルは、非常に高いSN比で測定することによって、はじめて有用な情報を取り出すことが可能となる。

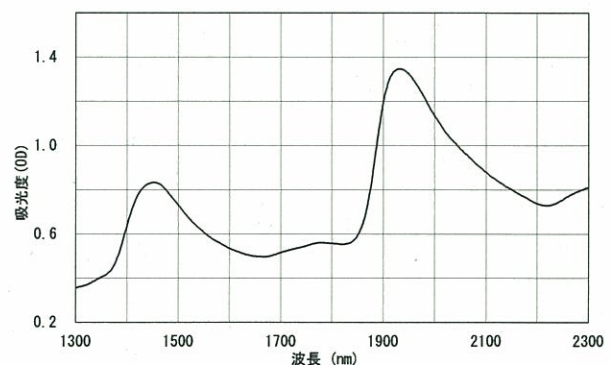
図2.1.2-1に典型的な赤外吸収スペクトルと近赤外スペクトルの波形を示す。近赤外スペクトルは、赤外吸収スペクトルに比較し、特徴のある鋭い吸収がなく、滑らかな波形となる。その特徴を、表2.1.2-1に記す¹⁾。

なだらかでピークの小さい近赤外分光スペクトルからより多くの情報を取り出すためには、まず高い

SN比で雑音の影響の少ないスペクトルを取得することが必須である。そうして取得されたデータ



ポリスチレンの赤外吸収スペクトル



蜜柑葉の近赤外スペクトル

図2.1.2-1 赤外スペクトルと近赤外スペクトル

に対し、平滑化処理により更に雑音の除去を行い、スペクトルの変化を強調する微分処理等を実施し、最後に統計処理を駆使してほんのわずかな変化から情報取り出すことが可能となった。

高い SN 比によりスペクトルを測定することは、近赤外分光スペクトルの基本技術であるが、その要求される SN 比は測定対象とする物質により異なる。低い SN 比で簡単に測定できる試料もあるが、どんなに高い SN 比の装置を使用しても測定できない場合もある。

これは、測定対象の性質である。近赤外分光においてはこれを十分に配慮して装置設計を進めなければならない。

このような近赤外スペクトルによる測定技術が定着し、表 2.1.2-2 に示すように、多くの分野で応用がはじまった。近赤外分光法では、前処理が不必要な場合が多く、赤外吸収スペクトルの測定に比較すると簡便なため、種々雑多な応用が考えられるが、装置製作には、測定対象に合わせた SN 比の事前検討が重要であり、これがおろそかとなり、失敗した研究例は数多い。近赤外分光では「なんでもはかれるが、なんにもはかれない」といわれる由縁である。

1980 年代後半から 1990 年代初頭にかけて農業貿易の障壁についてのウルグアイ・ラウンド合意に対する対策として、日本国内では 1990 年代に入り、総額 6 兆円にのぼる大規模な国内農業助成が行われた。その一環として国内産果実の品質向上のため、世界初の近赤外分光による果実糖度オンライン測定装置が実用化され、多くの選果場に設置され、近赤外分光の最大の応用分野となった。多くの企業が果実オンライン近赤外分光装置の開発を開始し、これを機に、果実以外の分野でも近赤外分光の応用が大きく取り上げられるようになった。近赤外分光のハードウェアについての認識が確立しないまま、応用が先にたち、精度の低さが問題となる場面も多く発生した。今後の近赤外分光応用に際し、今一度、原点に立ち返り、ハードウェアの重要性を見直す時期ではないかと筆者は考えている。

(ii) 近赤外分光と SN 比

カールノリスは走査型回折格子分光器において雑音の低減を実現し近赤外分光を成功に導いた。

近赤外分光に使用する走査型回折格子分光器においては、回折格子を回転し、順次波長を変化して信号を取得する。そのため、分光器出力信号は、図 2.1.2-2 に示すように、波長軸は時間軸となり、時間的にスペクトルと同じように変化する信号が得られ、それに雑音が重畳する。

分光器から得られる信号と雑音を解析するためには、その周波数成分に注目する必要がある。分光器より得られた信号をフーリエ変換することにより波数周波数スペクトルを得ることができる。雑音は、時間的にランダムに変動し、色々な周波数成分を持つ(図 2.1.2-3)が、その振幅と周波数の関係により分類される。f 分の 1 雑音と呼ばれる雑音

表 2.1.1-1 近赤外分光スペクトルの特徴

	赤外吸収	近赤外分光
波長範囲	2.5~20 μm	0.6~2.5 μm
スペクトル波形	鋭く、高い吸収	小さく、なだらかな

表 2.1.2-2 近赤外分光の測定対象

農業	土壌, 肥料, 飼料, 生育状況
食品	果実, 牛乳, 穀物, 食肉
薬品	成分, 品質
医学	血液, 糖尿病, 脂肪
産業	プラスチック, 化学薬品 石油化学, 廃水

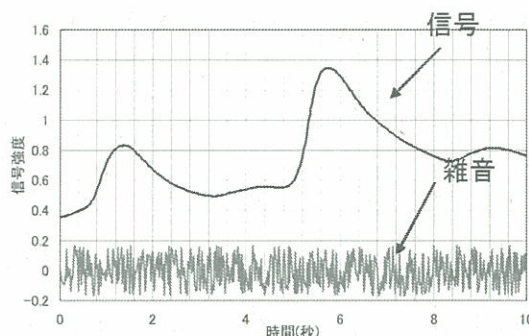


図 2.1.2-2 走査型近赤外分光装置出力信号と雑音

は、周波数の逆数(1/f)に比例した振幅を持ち、低周波数帯域(0.1Hz以下)で非常に大きく、長期的時間変動等により発生する雑音である。振幅が周波数によらず一定の雑音を白色雑音と呼ぶ。一般的に、分光装置の雑音は、図 2.1.2-3 に示すように、1/f 雑音と白色雑音が混在したものとなり、その周波数スペクトルは、低い周波数で大きく、高い周波数で低い振幅となる。

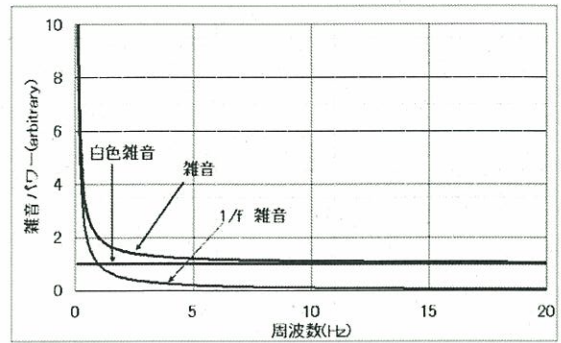


図 2.1.2-3 雑音の周波数スペクトル

この雑音の周波数スペクトルと、図 2.1.2-2 に示される近赤外スペクトルを色々な波長走査速度で測定した場合の周波数スペクトルを示したものが図 2.1.2-4 である。

近赤外スペクトルの波長走査速度を高速にすると、信号周波数は走査時間に反比例して高くなる。雑音は、周波数が高くなるほど、振幅が小さくなるため、波長走査速度が速いほど、雑音振幅は小さくなり、得られる SN 比は高くなる。高速走査で、繰り返し測定を実施し、複数データを加算平均して雑音を低減することが可能となる。これが近赤外分光装置の計測技術で、一般的分光光度計とは概念が大きく異なる。

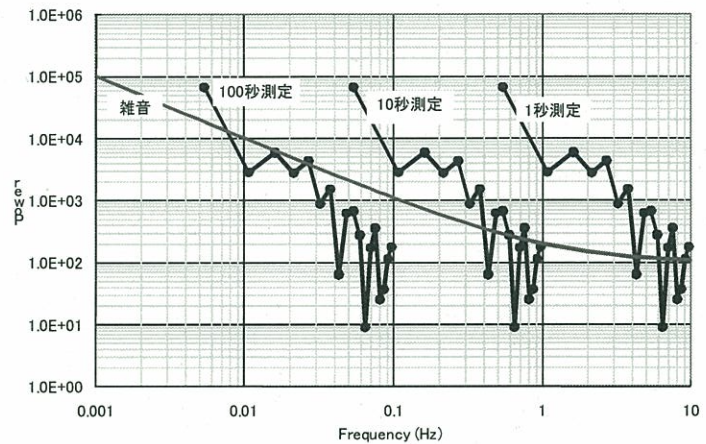


図 2.1.2-4 分光器信号と雑音の周波数スペクトル

従来の分光光度計では、測定時間を長く、走査速度を遅くし、長い時間をかけて信号を取得し SN を改善していたが、近赤外分光法で逆に測定時間を短縮し、繰り返し測定することにより SN 比を改善している。市販されている一般的な近赤外分光装置(例えばニレコ社製 XDS 型)は、前波長領域 0.7 秒という高速波長走査を実現し、表 2.1.2-3 に示す高い SN 比を実現している。一般的分光光度計の雑音レベル 1000 μ ABS に比較し、100 倍ほど高い SN 比となっている。

表 2.1.2-3 XDS 型近赤外分光装置の SN 比

波長 (nm)	雑音 (μ ABS)
500~1000	15
1000~1200	25
1200~2100	12
2100~2400	17



図 2.1.2-5 XDS 型近赤外分光装置

(iii) 近赤外分光法ハードウェア

測定されたスペクトルに、色々な振幅の雑音信号を重畳した上で、検量線を算出し、検量線性能(相関係数、誤差等)と雑音の関係を求めることができる。図 2.1.2-6 は 3 つの測定対象 (A(籾米)B(白米)C(トマト))に対して、雑音と検量線性能の関係を求めたグラフである。測定対象により雑音の影響が大きく異なることがわかる。籾米では籾の影響により測定が困難になるため、白米に比較して、より高い SN

比が必要だが、トマトのように皮が薄く、光を透過しやすいサンプルでは、低いSN比でも測定可能となる。

装置製作を開始する前に、市販されている汎用高精度近赤外分光装置により測定を行い、そのデータを使用して装置に要求されるSN比等の性能、仕様を決定することができる。その仕様に基づき設計製作を行えば適切な性能を持つ装置を実現できる。その方法を図 2.1.2-7 に示す。

まず市販近赤外分光装置により試料を測定し、対象成分について検量線を作成し、その性能(誤差、相関係数)が目的仕様に合致するかどうか、確認する。所定の性能が出ない場合は、測定方法(反射、透過)、波長範囲を変更し再測定を行い、必要な性能が得られるか確認する。この段階で、性能が出ない場合は、近赤外分光法による測定はあきらめ、別の測定方法に変更する。

性能の高い検量線が得られたら、そのデータを使用して仕様を策定する。測定データに雑音を重畳し、再度検量線を作成する。重畳する雑音の振幅が大きいほど検量線性能は低下して行く。こうして、雑音と検量線性能の関係を求めることにより、装置に必要な雑音レベルを知ることができる。

データの波長値をずらすことにより波長誤差の影響も評価できる。それ以外の色々なハードウェアパラメータについても、このようなシミュレーションにより影響を求め、ハードウェア仕様を決定することができる。

こうして決定された仕様に基づき装置を設計することにより、必要な性能を持った装置を効率よく開発することが可能となる。以下に豚肉脂質測定装置の開発例を示す²⁾。

脂肪酸組成値をガスクロにより事前に測定した豚肉脂質サンプルについて市販高精度近赤外分光装置により反射スペクトルを測定した結果が図 2.1.2-8 である。このスペクトルから色々な波長範囲を抽出し、統計解析を行うと、700nm~1000 nm のデータが、最も高い相関係数 0.86 をあたえる。

こうして得られた 700nm~1000nm のデータに対し、雑音、波長精度、波長分解能等のパラメータをシミュレーションにより変化させ、検量線性能との関係を求める。その結果が、図 2.1.2-9 である。図 2.1.2-9 から、装置に必要な仕様を策定することが可能となり、その結果が表 2.1.2-4 である。

表 2.1.2-4 の仕様に基づいて設計された装置が、図 2.1.2-10 に示される豚肉測定装置である。

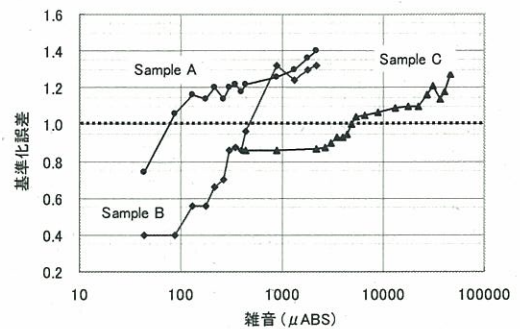


図 2.1.2-6 雑音と推定精度

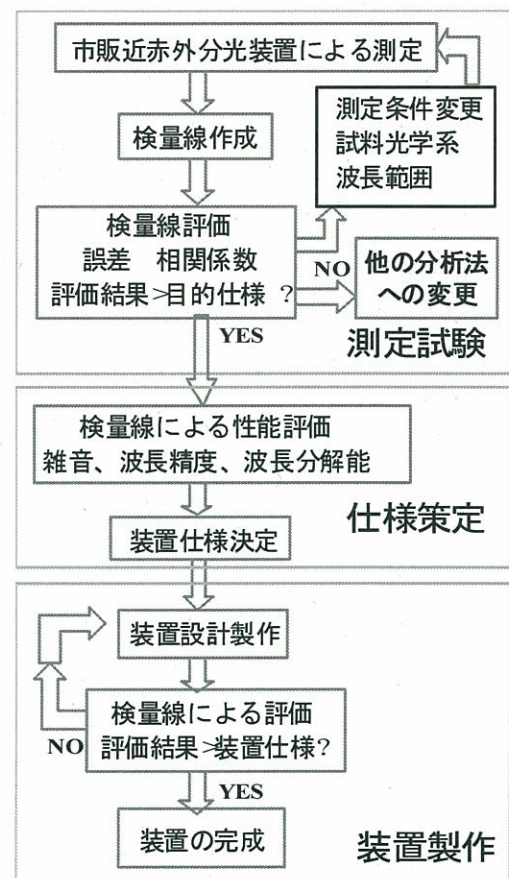


図 2.1.2-7 近赤外分光装置 装置製作フローチャート

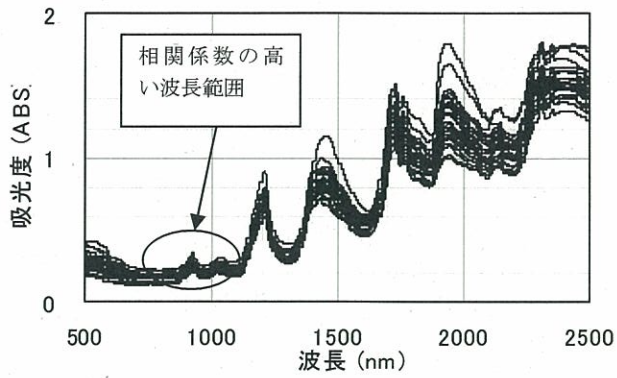


図 2.1.2-8 豚肉脂質の近赤外スペクトル
(市販高精度装置による測定)

表 2.1.2-4 豚肉脂質測定装置の仕様

項目	仕様
波長範囲	700 nm～1000 nm
波長分解能	10 nm 程度
波長安定度	0.5 nm 以内
雑音	50 μ ABS 以下
直線性	10 %以内

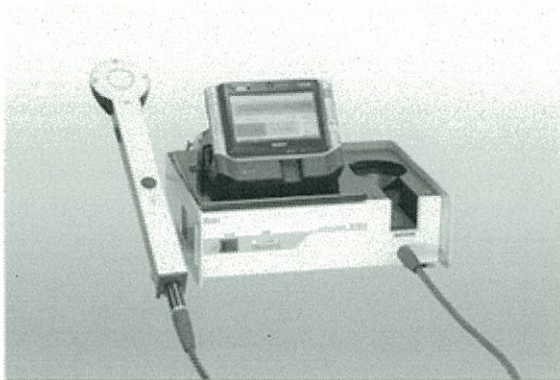


図 2.1.2-10 製作した豚肉測定装置

図 2.1.2-11 は、製作した装置で測定した、豚肉脂質の脂肪酸組成値とガスクロ測定値との散布図である。高い相関係数を示し、十分現場の使用に耐える性能を有しており、当初目標とする性能を実現することができる。

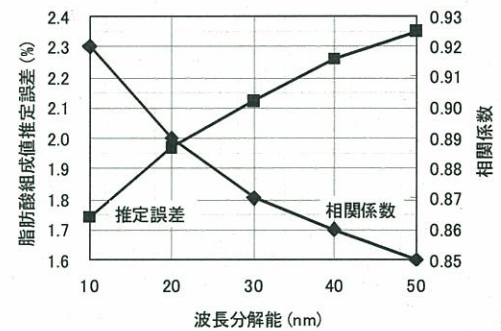
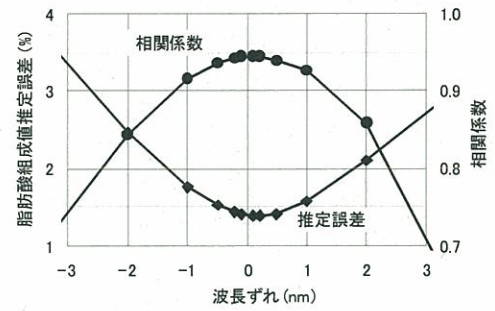
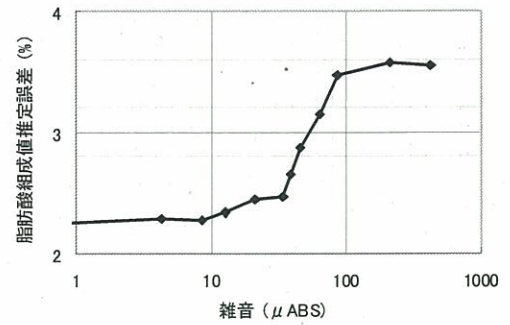


図 2.1.2-9 分光器性能と統計性能

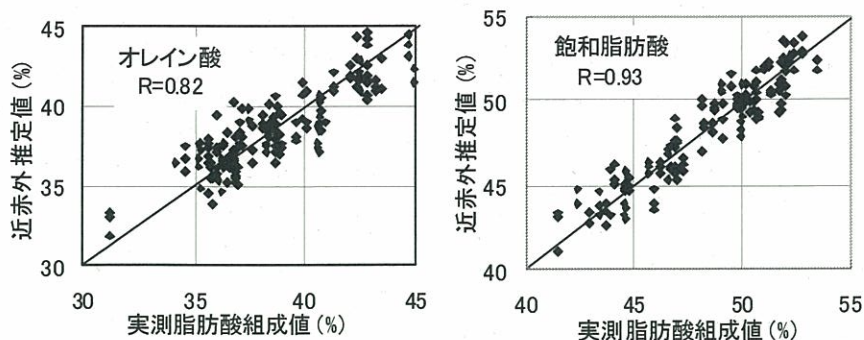


図 2.1.2-11 製作した装置の測定性能

(2) 農業、食品への近赤外分光の応用³⁾⁴⁾

近赤外分光は、当初穀類の非破壊水分測定から開始されたため、類似の小麦粉、米の測定は1970年代より広く実施されている。少し遅れて、果実の糖度測定が実用化され、それに連動して、表 2.1.2-5 に示すように、多種多様な食品、薬品に近赤外分光が応用されるようになった。表 2.1.2-6 には、この2年間に開催された近赤外に関する国際会議での農業食品関連の発表件数である。

最近では、果実よりも、それ以外の食品である、食肉、穀類関連、牛乳、乳製品に関する発表が多く、更に、環境、省資源にからんで、飼料、土壌の近赤外測定についての研究も増加していることがわかる。

表 2.1.2-5 食品への近赤外分光応用例⁵⁾

食品	測定項目
米	でんぷん(アミロース)、たんぱく質、水分、灰分、アミノ酸、食味値
小麦(小麦粉)	でんぷん、たんぱく質、水分、灰分、硬軟質、損傷でんぷん
大豆	たんぱく質、水分、脂質
茶(乾燥葉)	たんぱく質、水分、全窒素、カフェイン、テアニン、全遊離アミノ酸
牛乳	水分、脂質、たんぱく質、乳酸、TMS、カゼイン
チーズ	脂質、たんぱく質、固形分、水分、灰分、チロシン、PH
食肉(肉製品)	たんぱく質、水分、脂質、塩分、エネルギー、PH
ワイン	アルコール、エキス分、糖、滴定酸度
日本酒	アルコール、酸度、アミノ酸
果実・ジュース	ブドウ糖、果糖、ショ糖
豆乳	たんぱく質、水分
シリアル加工品	繊維、糊化度
パン	たんぱく質、水分、脂質
ビスケット(ドウ)	脂質、ショ糖、小麦粉、水分
醤油	塩分、窒素、アルコール、乳糖、グルタミン酸、グルコース
味噌	水分、食塩、全窒素、全糖、直接還元糖、脂質、灰分、アルコール
乾燥野菜	たんぱく質、脂質、灰分、ADF
乾のり	品質東急、たんぱく質、色素
サトウキビ	粗繊維、水分、糖度、ショ糖、還元糖
果物	糖度、酸度、内部障害

表 2.1.2-6 近赤外発表件数

	A	B
食肉	4	10
穀類	6	9
牛乳、乳製	6	8
酒、醸造	0	7
その他	8	6
葉	3	5
飼料	0	4
土壌	1	3
魚	1	2
果実	9	2
	39	24
A 2008 アジア近赤外学会		
B 2009 国際近赤外学会		

(i) 畜肉、魚肉

牛肉、豚肉の品質は、資格を持った格付員の目視、触診による検査により実施されているが、近年の食に対する要求の高さから、より科学的な品質に関する計測も必要とされるようになり、近赤外分光による食肉測定装置の研究が増加している。

食肉の味は、主として遊離アミノ酸に由来するが、分量は少ないため近赤外分光による検出、定量は困難と考えられる。しかし、脂肪は牛肉、豚肉中に多く含まれ、品質を決定する重要な要素であるため、脂肪含量の近赤外分光測定は、多くの研究例がある。脂肪の質、つまり脂肪酸組成値は肉質を決め

るうえに大きな影響を持つため、近赤外分光による測定装置への要求が高まり、測定装置の研究も進んでいる²⁾。

長野県では、平成 20 年度から「信州のおいしい牛肉」認定事業を開始、近赤外分光により測定したオレイン酸脂肪酸組成値により差別化した牛肉を発売するようになった⁶⁷⁾。

魚肉(マアジ、カツオ、メバチ、サバ、マグロ等)の脂肪については、「脂の乗り」として、脂肪含量が小型近赤外分光装置により測定されるようになった。岩手県水産技術センター、静岡県水産試験場、島根県水産試験場等で測定が実施されている⁸⁹⁾¹⁰⁾。

またマダイ、マアジ、サンマ等の凍結履歴の判別などにも近赤外分光が使用可能との研究も近年報告されている¹¹⁾。

(ii) 果実

近赤外分光による果実内部品質の評価は、1990 年初頭より日本国内で広く選果場においてオンライン測定が使用されるようになった。桃から始まり、りんご、梨そしてみかんという順序で測定されるようになった。これは、最初は皮の薄い表面反射で測定される果物から始まり、次に蜜柑のように皮が厚く透過測定が必要な果物が測定されるようになった。日本国内で数千か所、市場の 50%程度が近赤外分光による評価が実施されるようになった。

小型の近赤外分光装置を使用し、販売店の店頭で測定したり、果実の生育段階で測定を行い、肥料の調整を行うったり等の試みも行われているが、広く実用化される段階には至っていない。

(iii) 米

果実の測定よりも古く 1970 年代から実用化されてきた。汎用型研究室用近赤外分光器による高価な装置から、米測定専用に設計製作された小型装置まで、色々な装置が販売されている。

デスクトップ型の装置が多く、粳米、精米について、水分、たんぱく質、アミロース等が測定表示される。測定波長はシリコン検知器の波長範囲の 0.6 から 1.1 μm である。対象とする測定成分の吸収は 1.1 μm 以上に強く発生するが、その波長範囲での検知器性能よりも、この波長範囲でのシリコン CCD 検知器の性能が高く、装置として安定な測定が可能のために、この波長が利用されている¹⁾。

(iv) その他の食品

表 2.1.2-5 に示すように、牛乳、バター、チーズ、酒、味噌、醤油、等いろいろな食品について、近赤外分光測定が広く利用されるようになった。

牛乳については、その主成分として脂肪、蛋白質等が測定される¹²⁾が、品質測定のみならず、搾乳中のオンライン測定により、乳牛の健康状態の管理への応用も検討されており、今後の実用化が期待される。



図 2.1.2-12 小型近赤外分光装置による現場での食肉測定(上)、魚肉測定(下)



図 2.1.2-13 蜜柑選果システム¹⁾

(v) 農畜産業

農業において施肥、灌水の最適化は、効率の高い農業と環境保全のために必要であるが、それを行うためには、葉中の窒素量、水分量の測定が必要である。化学的方法による測定では時間と手間がかかるが、近赤外分光を応用すれば、測定を現場で短時間に実施できる。屋外測定用



図 2.1.2-14 屋外用小型近赤外分光装置¹³⁾¹⁴⁾

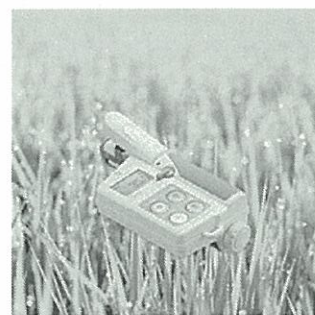


図 2.1.2-15 SPAD 葉緑素計

小型近赤外測定装置も試作され、測定方法も技術的に確立された(図 2.1.2-14)¹³⁾¹⁴⁾。

稲については SPAD (コニカミノルタ製 図 2.1.2-15) と呼ばれる葉緑素測定装置により検量線をたて、葉中窒素を測定する試みは広く行われている。

農業における大量の化学肥料の投与は、環境汚染を引き起こす。これを防ぐ方法として施肥量の適正化が実施されているが、もうひとつの方法として堆肥利用の促進がある。堆肥を使用することにより安全で省資源的循環型農業が実現できる。しかし、実際には、堆肥の成分肥効が不安定、且つ未知な場合が多いことから、耕種農家はこれを利用したがる実態がある。堆肥および土壌の栄養関連成分を近赤外分光装置により簡易に測定できれば、堆肥の利用が促進される。このような方向の研究も最近増加している¹⁵⁾¹⁶⁾。

同様に、エコフィードと呼ばれる食品残渣を材料とした畜産のための飼料は、環境保護、循環農業、のために、使用が推進されているが、堆肥と同様な理由により成分不安定性から利用したがる畜産農家が多い。しかし、これも、栄養成分の測定により品質が安定してくれば、大量利用が見込まれる、環境保護、循環型農業の検知からは好ましいことである。また、エコフィードの利用により、今まで外国から穀類を輸入して飼料としていた部分が国内需給となり、食料自給率の向上にもつながる結果となる。近赤外分光によるエコフィード栄養成分の測定も研究が進められている。

農産物に付着する農薬の検査も農家にとって重要な問題である。平成 15 年のポジティブリストの施行により農薬に対する検査の重要性は高くなった。この検査のためには、非常に低い濃度の測定が必要で、単純に近赤外分光で検出することは不可能である。特殊な場合については、付着物の溶解、濃縮、固定して測定する DESIR と呼ばれる測定方法が簡便かつ有効であり、食総研において研究され成果を上げている¹⁷⁾。

(3) 今後の展望

近赤外分光により食品の品質、成分を非破壊、簡便、高速に測定することが可能で、色々な素材、材料の測定が可能なり、今までよりも高い品質の生産、または、簡便な品質制御が可能となった。

今後、更に近赤外分光による測定は広い範囲で利用されるようになると考えられる。この簡便さから、環境をまもるための応用が増加している。

このように有効な手法と認められる近赤外分光であるが、装置が高価格であること、安定な検量線がなかなか得られないこと等が、普及の障害になっている。普及のためには、今後、測定目的を制限した低価格専用装置が必要であるが、それには、近赤外分光技術の本質を理解することが必要である。

しかし、もう一度強調しなければならないことは、近赤外分光は、何でも測定できる手法ではないということである。時には、非常に精度が低くなることもある。この特性をしっかりと認識し、その範囲内

で装置を利用すること、また、精度が不足である場合は、他の測定手法に切り替えることを常に念頭において、利用することが必要である。

文献

- (1) 大倉力、服部秀三：“近赤外分光計測の装置技術”，分光研究，53，2，pp.109-127，(Jan.2004)
- (2) 大倉力、朴善姫他：“近赤外分光法による豚肉脂質評価装置の開発”，照明学会，93(8A)，pp492-500(2009)
- (3) 岩本睦夫：“近赤外分光法入門”，幸書房，東京(1994)
- (4) 河野澄夫(編)：“食品の非破壊計測ハンドブック”，サイエンスフォーラム，東京(May.2003)
- (5) 近藤 みゆき：“近赤外分光法による食品の化学的分析”，名古屋文理大学紀要 第7号 (2007)
- (6) 神田章ほか：“平成19年度安全・安心こだわり畜産サポート事業” 事業報告書(平成20年3月長野県農政部)
- (7) グルメ R25：“おいしさの秘密はオレイン酸にあり。「牛肉の格付け」に新基準登場”，2009年7月6日 pp3-
- (8) 上田智広：平成12年度地域水産加工技術高度化事業報告書(2001)
- (9) 静岡県水産試験場 光センサーを用いた水産物の品質評価 水産物品質保持技術基礎調査事業中央水産研究所 ホームページより
- (10) 清川智之：“ポータブル型近赤外分光分析装置によるマアジ，アカムツ脂質含有量の非破壊測定とその活用事例”，島根水技セ研報 1，11～17頁(2007年3月)
- (11) Musleh Uddin and Emiko Okazaki：“Classification of fresh and frozen-thawed fish by near-infrared spectroscopy”，Journal of Food Science，69：C665-668(2004).
- (12) 川村周三：“近赤外分光法による搾乳時のリアルタイム乳質診断”，JVM 獣医畜産新報 2005年7月号 Vol.58 No.7
- (13) 宮本 久美：“可搬型近赤外分光器による温州ミカン葉中窒素の迅速測定”，果実日本，Vol.63，2008，1月号 pp66-
- (14) 宮本久美，大倉力：“可搬型近赤外分光装置によるミカン葉中窒素含量のモニタリング”，農業環境工学関連7学会2005年合同大会講演課題 GS37-3
- (15) Yoshisato Ootake，2003，Proceedings of the 11th International Conference p351-356. Interpretation of the cause of the non-linearity problem seen in the NIR measurement of soil.
- (16) 藤原孝之，村上圭一，竹本 稔，藤原俊六郎：“近赤外分光法による生ごみ堆肥の脂質含量の測定”日本食品工学会誌 第8巻 第1号(2007年) 21
- (17) S.Saranwong and S. Kawano：“Rapid determination of fungicide contaminated on tomato surface using DESIR-NIR Spectroscopy, a system for ppm-order concentration”，J. Near Infrared Spectrosc.，13，169-175(2005)

(大倉 力)

2.1.3 中赤外放射分光計測

近年、生活レベルの向上にともない、消費者は商品を単に安価に手に入れることだけではなく、それぞれの好みにあった商品を購入する。そのため、食品メーカーは消費者の嗜好にあうように、個性豊かな商品を開発、販売するようになってきた。とくに、多くの消費者に親しまれ、さらに個々の好みの差が大きいと考えられるワインやコーヒーにおいては、消費者のニーズに合わせた味覚を得ることは、重要な課題の一つとなっている。

おいしさは味覚、嗅覚、触覚、視覚、聴覚という5つの感覚全て総合的に感じるものであるが、おいしさの主体はやはり味覚による「味」である。味は基本味としての甘味、塩味、酸味、苦味、旨味に渋味と辛味が加わって構成されている。現在、食品の味覚関連情報の評価には、理化学試験や味覚センサ¹⁾、官能評価法などが用いられている。

官能評価から得られた情報は、試料の状態、試験を行う環境、評価するパネラー（食味検査員）に左右される。パネラーによる官能評価では、大量に評価ができないことや、パネラーの資格を有する高い判別レベルを持った人が少ないことなどの問題を抱えている。また、代表的な味覚センサとして、高分子に脂質を固定化した生体模倣膜をトランスデューサーとして用いてマルチチャンネル化することで、味質や味強度の情報を求めるものがある。このタイプの味覚センサは、塩味、酸味、苦味、旨味、甘味へのグループ化は可能であるが、特定成分の情報を得ることはできない。一方、クロマトグラフィーなどの理化学試験では、目的成分のみを分離した後、その定量をおこなうことが多く、目的成分量などの情報を正確に取得することはできる。しかし、成分間相互作用などといった情報を得ることが困難である。

そこで、電磁波（赤外線や可視光・紫外線等）を計測対象となる食品に照射して異なる波長帯ごとの光の吸収の程度を測定し、その吸収パターンを解析することで、対象物に含まれる要素成分やその含有量を推定する手法が注目されている。Lendlらは、分光計測法を援用した“Optical Tongue”という考えを発表した²⁾。分光計測では、化学薬品を用いた抽出や分離操作などを必要とせず、非破壊的に複数成分の情報をスペクトルとしてほぼリアルタイムで取得可能な場合が多い。したがって、分光計測法は、成分間の相互作用に関する情報取得が可能であり、かつ迅速なオンラインモニタリング手法としての高いポテンシャルを有している。さらに、スペクトル情報に基づく手法は、食品の味の構成要素である化学成分を定性的、定量的に知ることができ、吸光パターンと官能検査結果との関係性を解析することにより、その含有成分から官能検査への対応づけが期待できる。分光計測方法には、紫外線、可視光線、赤外線、X線計測と様々な方法があるが、中でも食品の味覚成分の情報を得るためには、官能基の基準振動の違いでスペクトルパターンが異なり、物質に固有のスペクトルパターンを把握することで物質の同定が可能である赤外分光法が注目されている。ここでは、代表的な嗜好飲料であるコーヒーおよびワインに着目し、赤外分光法を援用した特徴抽出を試みた。

(1) コーヒー飲料への展開

コーヒー加工プロセスの各操作における客観的かつ普遍的なセンシング手法を確立するための第1段階として、様々な条件で抽出したコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル特性の把握、およびコーヒーの品質指標として重要な成分であるカフェイン、クロロゲン酸のコーヒー抽出液中の赤外分光特性の把握とその定量を試みた。また、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル情報に基づいた、品種、生豆産地、焙煎度の識別の可能性を検討した。さらに、砂糖、ミルク入りコーヒー中の主要成分の定量を試みた。

赤外分光スペクトル測定には、グローバ光源、KBr ビームスプリッター、DTGS 検出器を備えた FT-IR (Nicolet 社製 Magna-IR 750) を用いた。サンプリング方法として、水の影響を受けにくく、透過法と類

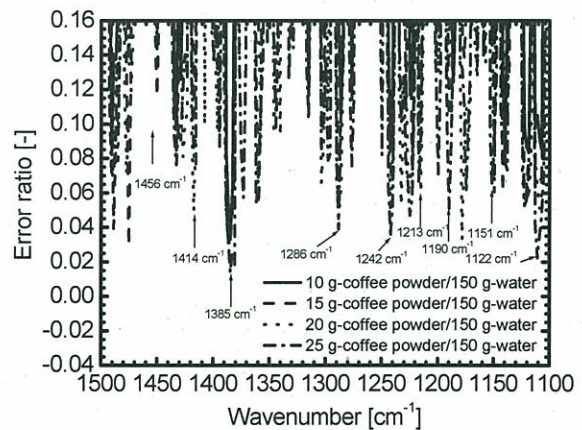
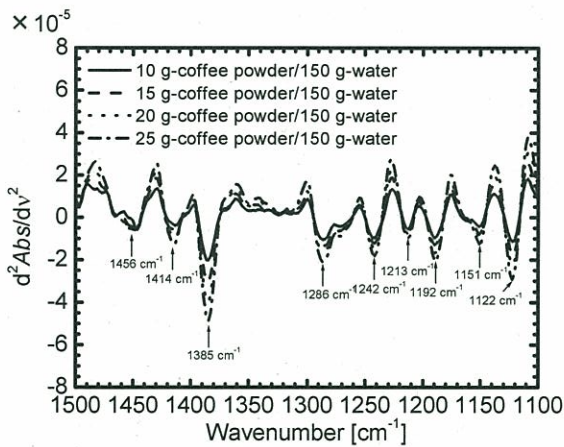
似のスペクトルを得られる ATR 法を採用した。ATR アクセサリーには、ダイヤモンドを IRE とする APPLIED SYSTEMS 社製 DurasamplIR (9 回反射) を用い、分解能は 4cm^{-1} とした。ワインのスペクトル測定においては、ATR アクセサリーに筒状アクセサリーを装着することで、アルコールの揮発を防いだ。他のスペクトル測定条件は、測定範囲 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 64 回、試料室温度 298K である。また、コンプレッサー (エアーテック社製 AT-20H) を用いて、試料室内に乾燥空気を流し水蒸気の除去を行った。

(i) コーヒー抽出液の赤外分光特性

コーヒー抽出液の赤外分光解析を行うためには、安定したコーヒー抽出液の赤外分光スペクトルを得ることが重要となる。そこで、熱水抽出したコーヒー抽出液に関して、信頼性の高い赤外分光スペクトルを得るための最適加水条件の検討を行った。

図 2.1.3-1(a)は、熱水抽出したブラジルの抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす加水比の影響を示したグラフであり、吸光度スペクトルを Savitzky-Golay 法⁴⁾を用いて 13 点で二次微分した結果である。1456、1414、1385、1286、1242、1213、1190、1151、1122 cm^{-1} においてコーヒー抽出液スペクトルを特徴づけるピークが確認できた。また、それらの波数においては、コーヒー濃度の指標である Brix と二次微分値で高い相関が得られた。

図 2.3.1-1(b)は、加水比ごとの誤差率スペクトルである。同条件で 3 サンプルずつ測定を行い、波数ごとに二次微分値の標準偏差を平均値で割った値を、二次微分値に対する誤差率とした。コーヒー抽出液の成分のピークと確認できた波数に着目すると、加水比が粉砕豆 25g に対し水 150g で抽出したものが最も誤差率が低いことが確認できた。したがって、熱水抽出で抽出した場合、粉砕豆 25g に対し水 150g で抽出したものが信頼性の高い赤外分光スペクトルを得るのに最適ということが確認できた。

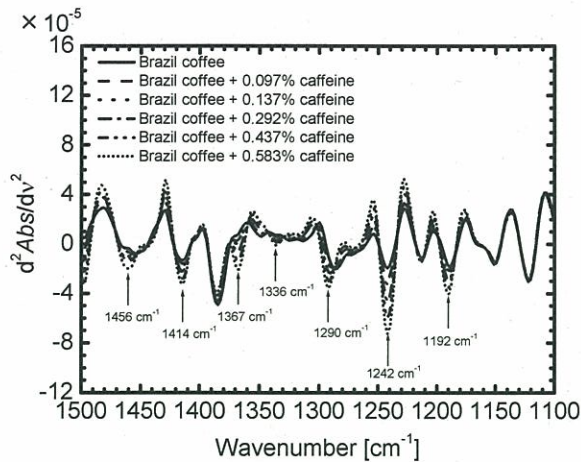


(a) 吸光度の二次微分スペクトル

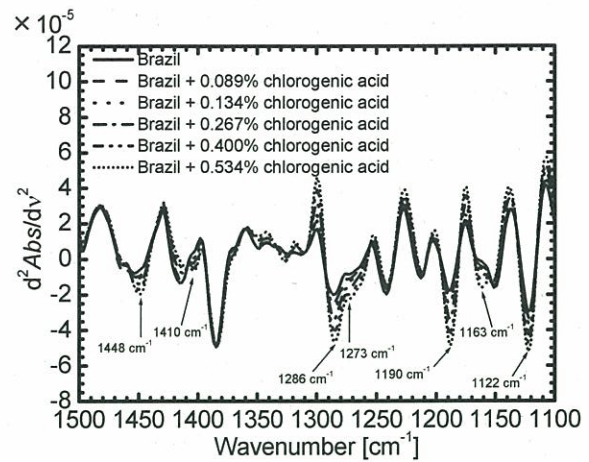
(b) 誤差率

図 2.1.3-1 コーヒー (ブラジル) 抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす加水比の影響

図 2.1.3-2(a), (b)は、粉砕豆 25 g に対して水 150 g を用いて熱水抽出したブラジルにカフェインもしくはクロロゲン酸を添加した場合の二次微分スペクトルであり、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル特性に及ぼすカフェイン濃度もしくはクロロゲン酸濃度の影響を示したグラフである。図 2.3.1-2(a)より、1456、1414、1367、1336、1290、1242、1190 cm^{-1} 近傍において、添加カフェイン量の増加につれて吸収ピークが大きくなった。また、これらのピークはカフェイン水溶液の赤外吸収スペクトルにおいても確認された。クロロゲン酸水溶液の赤外吸収スペクトルにおいて確認された 1448、1410、1286、1273、1192、1163、1122 cm^{-1} 近傍のピークが、図 2.3.1-2(b)のクロロゲン酸添加コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル



(a) カフェイン添加



(b) クロロゲン酸添加

図 2.1.3-2 コーヒー（ブラジル）抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす主要成分濃度の影響

においても認められ、添加クロロゲン酸量の増加につれて吸収ピークが大きくなった。

1385、1151 cm^{-1} 近傍においてもコーヒー抽出液の赤外吸収ピークが認められたが（図 2.1.3-1、2.1.3-2）、これらのピークはカフェイン水溶液とクロロゲン酸水溶液の赤外吸収スペクトルでは認められなかった。つまり、これらの吸収帯は、カフェイン、クロロゲン酸以外のコーヒー抽出液の構成成分の吸収ピークであるものと考えられた。以上より、多成分の複雑系であるコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルパターンを特徴づける吸収帯として主要成分であるカフェインとクロロゲン酸のピークがあり、またコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルは、コーヒー抽出液中のカフェイン含量、クロロゲン酸含量情報も具備していることが実験的に示された。さらに、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルを解析することにより、他のコーヒー抽出液構成成分情報の抽出が可能と考えられることが示唆された。

つぎに、コーヒー抽出液中のカフェインの赤外分光情報に基づいた定量を試みた。カフェイン添加コーヒー（ブラジル）抽出液およびカフェイン水溶液中のカフェインに関して、カフェインのもっとも安定した吸収帯である 1242 cm^{-1} における二次微分値とカフェイン濃度との関係を図 2.1.3-3 に示す。カフェイン添加コーヒー抽出液の濃度は、コーヒー抽出液を溶媒とし、添加したカフェイン、クロロゲン酸の量を溶質として重量%として求めた。また、表 2.1.3-1 は、図 2.1.3-3 の関係を直線回帰した際の直線の傾き、切片および相関係数を示したものである。カフェイン添加コーヒー抽出液の場合の相関係数は 0.999 であり、水溶液の場合と同じできわめて良好な相関関係が得られた。一方、カフェイン水溶液とカフェイン添加コーヒー抽出液とでは検量線の傾きが異なった。これはカフェイン以外のコーヒー抽出液成分のピークが 1242 cm^{-1} 付近に存在し、その相互作用による影響のためと考えられる。また、カフェイン添加コーヒー抽出液の切片は、カフェインのみのピークによる二次微分値ではなく、1242 cm^{-1} 付近に存在するカフェイン以外のコーヒー抽出液成分の二次微分値との和と考えられる。

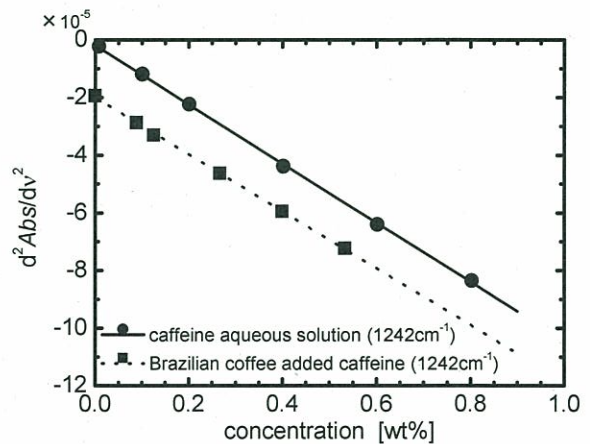


図 2.1.3-3 コーヒー（ブラジル）抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす主要成分濃度の影響

表 2.1.3-1 コーヒー抽出液中のカフェインとクロロゲン酸の検量線の傾きと相関係数

reagents	wavenumber r^{-1} [cm ⁻¹]	solvent	slope [wt% ⁻¹]	intercept [wt%]	Correlation coefficient [-]
caffeine	1242	brewed coffee	1.003×10^{-4}	1.939×10^{-5}	0.999
	1242	pure water	1.047×10^{-4}	0.066×10^{-5}	0.999
chlorogenic acid	1122	brewed coffee	3.685×10^{-5}	3.014×10^{-5}	0.998
	1120	pure water	4.925×10^{-5}	0.121×10^{-5}	0.998

また、コーヒー抽出液中のクロロゲン酸の定量を試みた。クロロゲン酸添加コーヒー抽出液中およびクロロゲン酸水溶液中のクロロゲン酸に関して、それぞれのクロロゲン酸のもっとも安定した吸収帯である 1122、1120 cm⁻¹における二次微分値とクロロゲン酸濃度との関係を求めたところ、表 2.1.3-1 に示すようにカフェインと同様な結果が得られた。

以上より、コーヒー抽出液の赤外分光情報を解析することにより、多成分かつ複雑系であるコーヒー抽出液中の主要成分であるカフェインおよびクロロゲン酸の定量の可能性が実験的に示された。ただし、コーヒー抽出液の生豆産地、品種、ブレンド、焙煎度、粉碎具合などの条件が異なった場合には、検量線の切片や傾きに差異が生じることが考えられるため、その際の解析手法の確立は今後の課題といえる。

(ii) 赤外分光スペクトルを用いたコーヒー抽出液の識別

加水比が粉碎豆 25g に対して水 150g で抽出したアラビカ種のコロンビア、ブラジル、ガテマラ、およびロブスタ種のインドネシア①と他よりも深い焙煎度のインドネシア②の二次微分スペクトルを図 2.1.3-4 に示す。図 2.1.3-4 より、同じ品種で焙煎度が異なるインドネシア①とインドネシア②、およびアラビカ種と焙煎度が同じで品種が異なるインドネシア①の赤外吸収スペクトルパターンに顕著な差異が認められ、スペクトル情報に基づいてそれらの識別が容易なことが実験的に示された。また、アラビカ種の中では、ブラジルの識別が可能であることがわかった。

1367、1242 cm⁻¹ 近傍では、吸収の強さがインドネシア①、インドネシア②、他のコーヒー抽出液といった順であった。また、1498、1192 cm⁻¹ 近傍では、吸収ピーク強度がインドネシア②、インドネシア①、他のコーヒー抽出液の順となり、1414 cm⁻¹ ではインドネシア②のみが、他のものよりも強い吸収を示した。カフェインはこれらの波数域において吸収ピークを有しているが、各吸収波数帯による吸収強度はコーヒー抽出液によって異なった。これは、カフェイン含有量の差異のみならず、それぞれのピークにカフェイン以外のコーヒー抽出液成分ピークが存在し、その相互作用による影響のためだと考えられる。吸収の強さの順番が異なるということは、それらのピークに影響している成分を把握することができれば、原産地、焙煎度などがコーヒー抽出液に与える影響をさらに詳しく把握することができると考えられる。

また 1456、1414、1386、1151 cm⁻¹ 近傍等で、カフェインとクロロゲン酸以外の成分に起因するコ

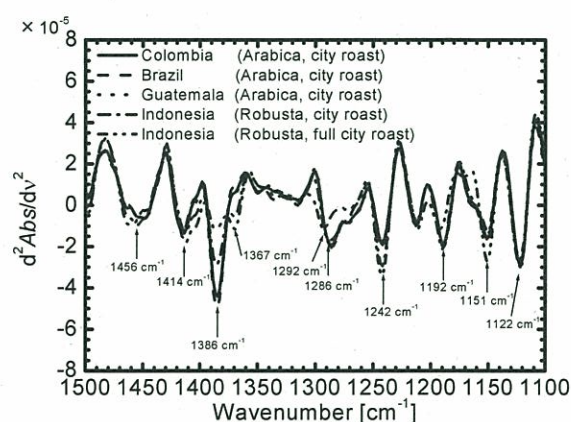


図 2.1.3-4 コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす品種、産地、焙煎度の影響

ーヒー抽出液のピークが確認でき、これらの成分を把握することで、コーヒー抽出液の識別指標となる成分を解明できると考えられる。コーヒー抽出液の赤外吸収帯と生豆、焙煎豆中に多く含まれる成分とその特性吸収帯⁵⁾⁶⁾との関連は以下の通りである。

インドネシアに関して焙煎度の差異が確認できた 1414 cm^{-1} 付近では、アミノ酸のセリン、メチオニン、フェニールアラニン、ロイシンなどが吸収特性ピークを示すこと、 1151 cm^{-1} 付近でアミノ酸のメチオニン、ヒスチジン、d-アスパラギンなどがピークを持つことがわかった。また、図 2.1.3-4 の波数領域外ではあるが、 914 cm^{-1} 付近でスクロース、マンナンなどのピークを持つことが確認できた。さらに、アラビカ種とロブスタ種の識別ができた 1578 cm^{-1} 付近では、アミノ酸のメチオニン、1-アスパラギン、ロイシンなどが吸収特性ピークを有していることがわかった。

(iii) コーヒー飲料成分の定量

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー（コーヒー飲料）の赤外吸収スペクトル特性を検討し、インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナーの定量を試みた。まず、インスタントコーヒー水溶液中のインスタントコーヒーの赤外吸収パターンに及ぼす濃度の影響について検討した。つぎに、インスタントコーヒーに砂糖もしくはコーヒーホワイトナーを加えた2成分水溶液、インスタントコーヒーに砂糖とコーヒーホワイトナーを加えた3成分水溶液において、その赤外吸収パターンに及ぼす各成分濃度の影響について検討した。そして、各成分の赤外分光特性を把握した上で、各成分の定量に適した波数帯の抽出と定量を試みた。

本研究において使用した砂糖は、通常コーヒーに入れられ飲まれているグラニュー糖と、試薬のスクロースの2種類である。そこで、両者の赤外吸収スペクトルの比較をおこなった。その結果、実験的に両者のスペクトルの差異は無視できたので、以後の検討においては、砂糖試料として純度が高く、分子量等が明確なスクロースの結果を用いることとした。また、3種類のコーヒーホワイトナーについてもその赤外吸収スペクトルの比較をおこなった。その結果、以後の検討においては、水溶液中において油脂成分の分離などが比較的なく、シャープな赤外吸収ピークを有する植物性粉末ミルクをコーヒーホワイトナーとして用いることとした。

図 2.1.3-5 は、インスタントコーヒー、砂糖（スクロース）、およびホワイトナー（植物性粉末ミルク）水溶液の二次微分スペクトルである。砂糖では 1139 、 1110 、 1056 、 997 、および 927 cm^{-1} 付近に、ホワイトナーでは 1152 、 1110 、 1079 、および 1024 cm^{-1} 付近に特徴的な吸収ピークが認められ、インスタントコーヒーでは 1152 、 1122 、 1079 、および 1033 cm^{-1} 付近に吸収帯が認められた。また、インスタントコーヒーは、他の2成分と比べて吸収ピークが小さく、 1139 cm^{-1} は砂糖、 1079 cm^{-1} はホワイトナーの強い吸収の影響を受けることがわかった。

図 2.1.3-6 は、スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響を示したグラフである。インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、二次微分値が連続的に減少する顕著なピークが確認できた。図 2.1.3-6 の範囲外の 1235 cm^{-1} 付近にインスタントコーヒーのスペクトルパターンを特徴づけるピークが認められたが、インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、そのピークが高波数側にシフトした。 1152 、 1122 、 1079 および 1033 cm^{-1} でインス

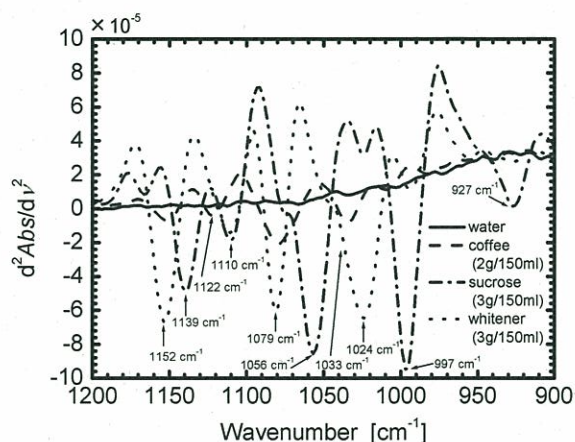


図 2.1.3-5 インスタント水溶液、砂糖水溶液、コーヒーホワイトナー水溶液の二次微分スペクトル

タントコーヒー濃度と二次微分値との検量線を作成したところ、各波数において高い相関が得られた。とくに、 1033 cm^{-1} では $r^2=0.993$ と高い相関係数を得ることができた。よって、水溶液系では、高い精度でインスタントコーヒーの定量ができることが示唆された。

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒースペクトルの場合、成分間の相互作用が無視できない可能性がある。そこで、1成分のみの水溶液ではなく、インスタントコーヒー水溶液の中に砂糖もしくはコーヒーホワイトナーを入れた2成分水溶液について検討した。

図 2.1.3-7(a)は、標準濃度 (2 g/150 ml) のインスタントコーヒーへ様々な濃度の砂糖を添加した際の赤外吸収スペクトル変化である。1139、1110、1056、997 および 927 cm^{-1} に特徴的な吸収ピークが認められ、それら二次微分値は砂糖濃度の増加にともない、連続的に小さくなった。また、砂糖濃度が 0 g/150 ml から 3 g/150 ml にかけて連続的にインスタントコーヒーのスペクトルパターンから砂糖の赤外吸収が支配的なスペクトルパターンへと徐々に変化した。そこで、各濃度の砂糖入りインスタントコーヒーについて、波数ごとに濃度と二次微分値の検量線を作成した。その結果、検量線の傾きはどの波数においてもインスタントコーヒー濃度による影響が無視できた。つまり、砂糖水溶液にインスタントコーヒーが添加された状態においても、砂糖による赤外吸収挙動はインスタントコーヒーに影響されないことが実験的に示された。

つぎに、コーヒーホワイトナーについても同様な検討をおこなった。図 2.1.3-7(b)は、標準濃度 (2 g/150 ml) のインスタントコーヒーへ様々な濃度のコーヒーホワイトナーを添加した際の赤外吸収スペクトル変化である。1152、1110、1079 および 1024 cm^{-1} に特徴的な吸収ピークが認められた。1110 cm^{-1} に関しては、濃度により波数シフトが生じた。これは、インスタントコーヒーのピークが 1122 cm^{-1} にあるため、0 g/150 ml では 1122 cm^{-1} にピークが現れ、1 g/150 ml では 1122 cm^{-1} と 1110 cm^{-1} の間にピークが現れたためと考えられる。また、コーヒーホワイトナー濃度が 0 g/150 ml から 3 g/150 ml にかけて連続

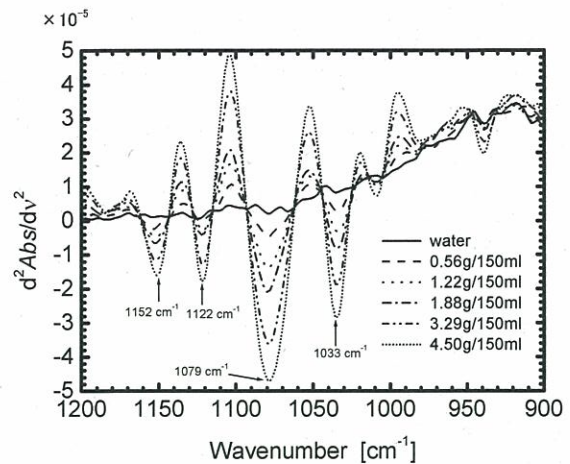
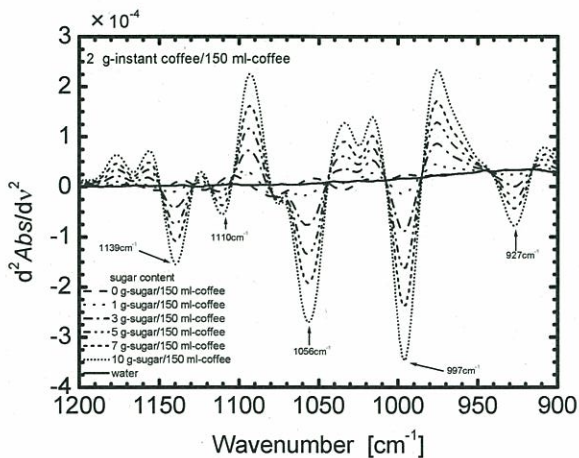
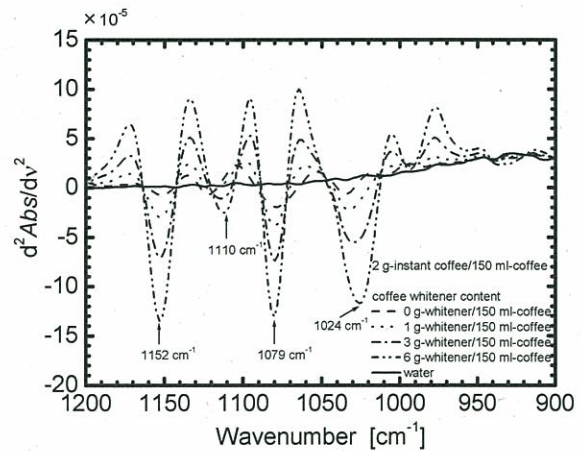


図 2.1.3-6 インスタントコーヒー水溶液の二次微分スペクトルに及ぼす濃度の影響



(a) 砂糖添加



(b) コーヒーホワイトナー添加

図 2.1.3-7 インスタントコーヒー水溶液の二次微分スペクトルに及ぼす砂糖もしくはコーヒーホワイトナー添加の影響

的にインスタントコーヒーのスペクトルパターンからコーヒーホワイトナーの赤外吸収が支配的なスペクトルパターンへと徐々に変化した。そこで、各濃度のコーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーについて、波数ごとに濃度と二次微分値の検量線を作成した。その結果、検量線の傾きは、 1110 cm^{-1} をのぞき、どの波数においてもインスタントコーヒー濃度による影響が無視できた。つまり、コーヒーホワイトナー水溶液にインスタントコーヒーが添加された状態においても、コーヒーホワイトナーによる赤外吸収挙動は、 1110 cm^{-1} をのぞきインスタントコーヒーに影響されないことが実験的に示された。

そこで、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー、(3成分水溶液)の赤外吸収スペクトル挙動の把握を試みた。図 2.1.3-8 は、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響である。図 2.1.3-8 より、インスタントコーヒーを添加することにより、 1149 、 1114 ~ 1110 、 1079 、 1056 、 1029 ~ 1024 、 997 、 927 cm^{-1} の吸収ピーク強度に変化が確認された。また、インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、それらのピークはいずれも大きくなった。つまり、標準濃度において3成分中で最も赤外吸収強度の小さいインスタントコーヒーに関して、そのスペクトル挙動の把握が可能であることが実験的に示された。さらに、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中の砂糖およびコーヒーホワイトナーの赤外吸収スペクトルに関して、インスタントコーヒーの場合と同様な結果が確認された。

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーに関して、スペクトルの加成性を検討するため、砂糖・コーヒーホワイトナー入りのインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルと、各成分スペクトルの加成性を仮定して計算した合成したスペクトルとを比較した。図 2.1.3-9 に示したように、実測した砂糖、コーヒーホワイトナー入りのインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルとその合成スペクトルは、定性的、定量的に非常によく一致した。つまり、砂糖、ホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルの加成性が実験的に示されたものといえる。

インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナーの3成分の特徴的な赤外吸収ピークに関して、それぞれの水溶液と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーにおける検量線を作成した。その結果、各成分の検量線は、水溶液中および砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中とも、各波数において直線となった。図 2.1.3-10 は、各成分の水溶液と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーにおける検量線の傾きを比較した結果である。図 2.1.3-10 より、インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} の場合をのぞき、各成分の水溶液中と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインス

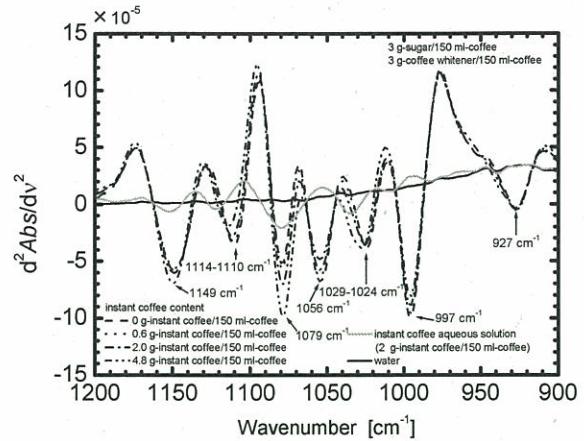


図 2.1.3-8 砂糖・コーヒーホワイトナー入りのコーヒー（コーヒー飲料）の二次微分スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響

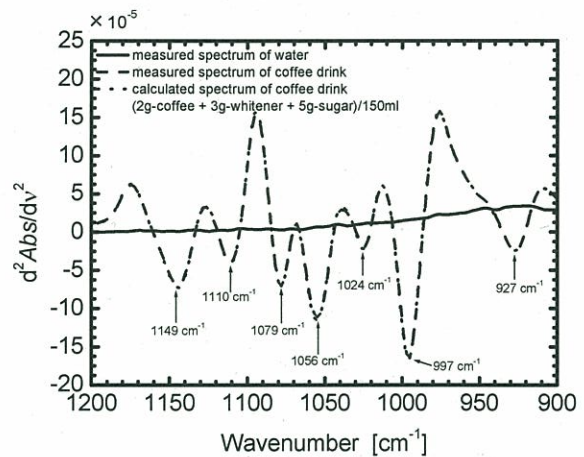


図 2.1.3-9 砂糖・コーヒーホワイトナー入りのコーヒー（コーヒー飲料）の合成スペクトルと実測スペクトルの比較

タントコーヒーにおける検量線の傾きに差異はほとんど認められなかった。インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} における検量線の傾きに差異が認められたのは、インスタントコーヒーの吸収ピークは他の2成分の吸収ピークに比べて小さく、また 1139 cm^{-1} は砂糖の強い吸収ピークがあるためと考えられた。よって、インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} における検量線をのぞき、コーヒー飲料を想定した場合、各成分間の相互作用は実験的に無視できるものと考えられる。

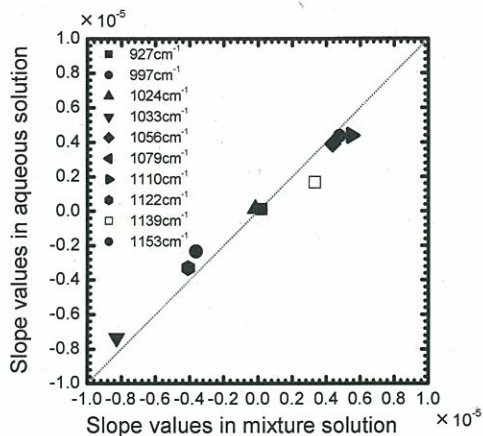
図 2.1.3-5~2.1.3-10 に示したように、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中において、それぞれの成分の濃度を赤外吸収スペクトル情報に基づいて求められる可能性が示された。そこで、砂糖、コーヒーホワイトナー、インスタントコーヒーそれぞれに関して、定量に用いる検量線の波数の検討を行った。

$1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ の波数領域におけるインスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナー成分スペクトルを特徴づける波数を表 2.1.3-2 に示した。表 3 より、インスタントコーヒーは $1033, 1122\text{ cm}^{-1}$ 、砂糖は $1139, 1056, 997$ および 927 cm^{-1} 、コーヒーホワイトナーは 1024 cm^{-1} における検量線が定量に用いる候補としてあがった。また、検量線の傾きが非常に小さい場合、その波数における濃度依存性が小さくなるので、定量には適していない。さらに、検量線を作成した際の相関係数を考慮すると、定量に用いる検量線の波数としては、インスタントコーヒーの場合 1033 cm^{-1} 、砂糖の場合 1056 および 997 cm^{-1} 、コーヒーホワイトナーの場合 1024 cm^{-1} が候補となった。

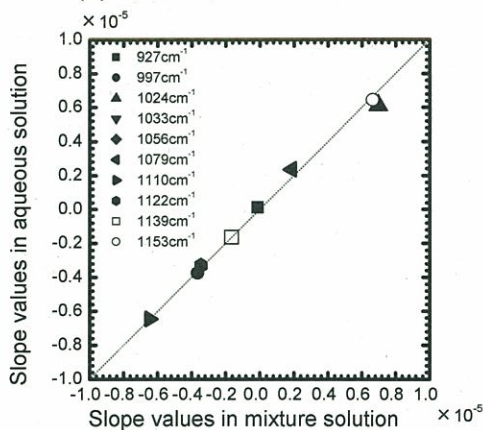
そこで、異なる成分比の砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーを調製した。そして、各成分の赤外吸収スペクトルの加成性に基づき、各成分の赤外吸収スペクトルの特徴的な吸収波数において、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーの吸光度の二次微分値を表現した(2.1.3-1)式を利用し、各成分濃度の定量を試みた。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A_{1033}}{d\nu^2} &= a_{\text{coffee},1033} C_{\text{coffee}} + a_{\text{sugar},1033} C_{\text{sugar}} + a_{\text{whitener},1033} C_{\text{whitener}} + b_{1033} \\ \frac{d^2 A_{997}}{d\nu^2} &= a_{\text{coffee},997} C_{\text{coffee}} + a_{\text{sugar},997} C_{\text{sugar}} + a_{\text{whitener},997} C_{\text{whitener}} + b_{997} \\ \frac{d^2 A_{1024}}{d\nu^2} &= a_{\text{coffee},1024} C_{\text{coffee}} + a_{\text{sugar},1024} C_{\text{sugar}} + a_{\text{whitener},1024} C_{\text{whitener}} + b_{1024} \\ &\dots\dots(2.1.3-1) \end{aligned}$$

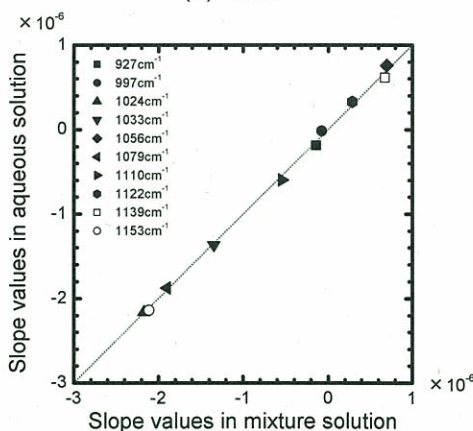
ここで、 A は波数 ν における吸光度であり、左辺は吸光度の二次微分値となる。 a と C はそれぞれ検量線の傾きと濃度であり、添字は成分とその波数を意味する。また、(2.1.3-1)式では、各成分の水溶液の



(a) インスタントコーヒー



(b) 砂糖



(c) コーヒーホワイトナー

図 2.1.3-10 コーヒー飲料成分の水溶液中における検量線の傾きとインスタントコーヒー-砂糖-コーヒーホワイトナー混合水溶液(コーヒー飲料)中における検量線の傾きとの比較

表 2.1.3-2 インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナー成分のピーク波数

Wavenumber [cm ⁻¹]	Instant coffee	Sugar	Coffee whitener
900		927	
1000		997	1024
	1033		
		1056	
	(1079)		(1079)
1100		(1110)	(1110)
	1122		
		1139	
	(1152)		(1152)
1200			

* 括弧 () で囲まれた波数は他の成分の吸収波数と重複している波数

二次微分スペクトルから水の二次微分スペクトルを差し引いた差スペクトルにおいて作成した検量線を用いることとした。したがって、 b は添字の波数における水の吸光度の二次微分値である。

(2.1.3-1)式では、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーのスペクトルの二次微分値、水の二次微分値は実験より求まり、また各検量線の傾きは既知である。したがって、(2.1.3-1)式を(2.1.3-2)式のように変形することにより、各成分濃度が求まることになる。

$$\begin{pmatrix} C_{coffee} \\ C_{sugar} \\ C_{whitener} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{coffee,1033} & a_{sugar,1033} & a_{whitener,1033} \\ a_{coffee,997} & a_{sugar,997} & a_{whitener,997} \\ a_{coffee,1024} & a_{sugar,1024} & a_{whitener,1024} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{d^2 A_{1033}}{dv^2} - b_{1033} \\ \frac{d^2 A_{997}}{dv^2} - b_{997} \\ \frac{d^2 A_{1024}}{dv^2} - b_{1024} \end{pmatrix} \quad \dots \dots (2.1.3-2)$$

また、(2.1.3-1)、(2.1.3-2)式においては、砂糖の特性吸収波数として 997 cm⁻¹ を用いた場合の記述となっている。砂糖の特性吸収波数としては、1056 cm⁻¹ と 997 cm⁻¹ が候補としてあがっていた。したがって、同様な計算方法により、1056 cm⁻¹ における検量線を用いた場合の定量も試みた。

図 2.1.3-11 は、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトル情報に基づき、(2.1.3-2)式を用いて計算した各成分濃度と、それらの調製値との比較である。3成分の代表的な波数として 1033、997、1024 cm⁻¹ のスペクトル情報を用いた場合には、定量値と調製値とに良好な一致が見られ、その相関係数は 0.999 となった。一方、砂糖の特性吸収波数として 997 cm⁻¹ の代わりに 1056 cm⁻¹ のスペクトル情報を用いた場合には、定量値は調製値よりも小さくなった。これは、砂糖の吸収は3成分の中で最も大きいため、他の2成分の特性吸収帯に近い 1056 cm⁻¹ のスペクトル情報を用いるよりも、他の2成分の

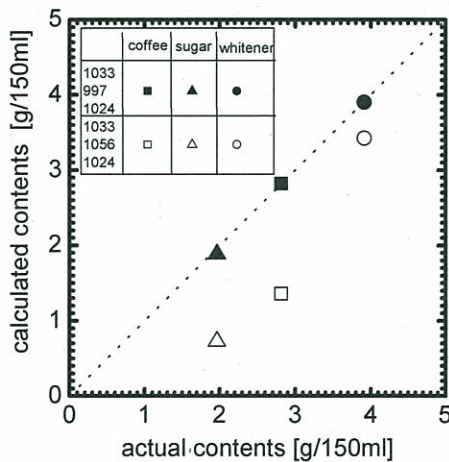


図 2.1.3-11 コーヒー飲料成分の定量値と調製値との比較

特性吸収帯から遠い 997 cm^{-1} のスペクトル情報を用いた場合の方が、独立した各成分の赤外吸収情報として得やすかったためと考えられる。以上より、インスタントコーヒー、コーヒーホワイトナー、砂糖の各成分水溶液の赤外分光特性を把握し、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中において、赤外吸収スペクトル情報に基づいて各成分の高精度の同時定量の可能性が示された。

(2) ワインへの展開

代表的な嗜好アルコール飲料のひとつであり、嗜好性が極めて高く、かつそのバリエーションが多岐にわたるワインを対象とし、中赤外分光放射応用の展開を試みた。ワイン中には、極めて他種類の有機酸類が含まれており、それらがワインの味の一部を構成している。そこで、ワインの pH が赤外吸収スペクトルに与える影響を把握し、銘柄の識別の可能性について検討した。赤外分光スペクトル測定方法は、コーヒーの場合と基本的に同様である。

図 2.1.3-12 にワイン、水、およびエタノール水溶液の吸光度スペクトルを示す。ワインとエタノール水溶液のスペクトルパターンを比較すると、

$3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ および $1500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ において定性的、定量的にほぼ一致した。このことから、主成分であるエタノールがスペクトルに与える影響は顕著であり、いずれのワインにおいても、吸光度スペクトルからは銘柄の識別が困難である。一方、ワインおよび各主要成分を混合して調製したワインモデルの赤外吸収スペクトルの pH 依存性を比較したところ、ワインのスペクトルにおいて、 $1130, 1155, 1272\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の増減やピーク波数のシフトが認められ、その挙動はワインモデルスペクトルと同様であった。また、ワインモデルの各構成成分の赤外吸収スペクトル特性を解離平衡の理論を用いて解析⁷⁾したところ、ワインモデルスペクトルの変化はワイン中の有機酸類に由来することがわかった。

そこで、ワイン中のエタノール以外の成分情報の抽出を試みた。まず、濃度の異なる 5 種類のエタノール水溶液スペクトルの二次微分値を説明変数、エタノール濃度を目的変数として重回帰分析を行った。その際、エタノールスペクトルのピークの帰属、濃度-二次微分値の相関スペクトルに基づき、 $1981, 1419, \text{および } 1085\text{ cm}^{-1}$ の 3 波長に着目した。その結果、エタノール水溶液中のエタノール濃度の定量が可能であることが分かった ($r=0.999$)。つぎに、水溶液に対して得られた重回帰式にワインの二次微分値を代入し、ワイン中のエタノールの定量を行ったところ、その濃度は HPLC 値とほぼ一致した ($r=0.935$)。さらに、エタノール水溶液スペクトルから体積分率に相当する水のスペクトルを差し引くことにより、水とエタノールとの相互作用の濃度依存性を考慮したエタノールスペクトルを得た (図 2.1.3-13)。このエタノールスペクトル情報と上記の方法で求めたワイン中のエタノール濃度を用い、その濃度におけるエタノールスペクトルを算出した。そして、ワインスペクトルから、計算で求めたエタノールおよび水のスペクトルを差し引くことにより、エタノール、水以外の成分のスペクトルを抽出することができた。

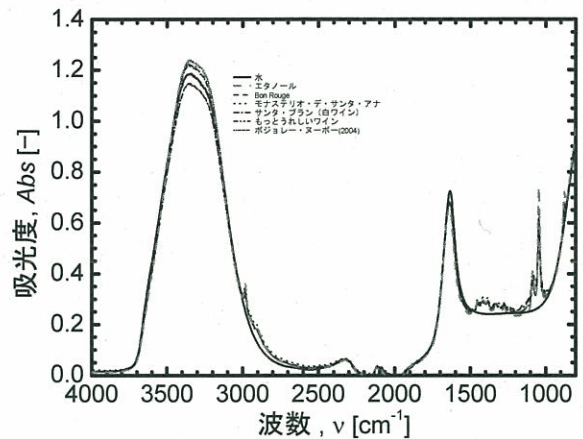


図 2.1.3-12 ワインおよびエタノール水溶液の吸光度スペクトル

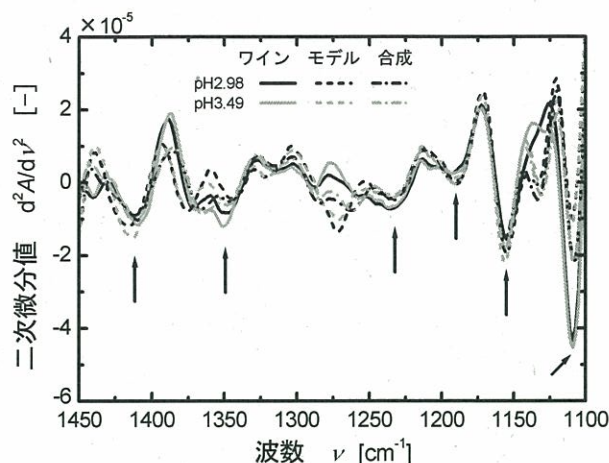
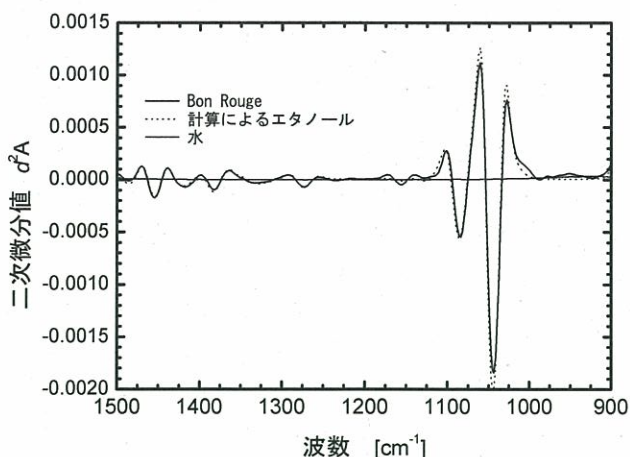


図 2.1.3-13 ワイン、計算によるエタノール、および図 2.1.3-14 pH を変化させたワイン、ワインモデル、合成スペクトル (水およびエタノールとの差)

図 2.1.3-14 は、ワイン、ワインモデルスペクトルから、水およびエタノールスペクトルを差し引いたスペクトル、およびワインモデルの各構成成分の濃度と pH を考慮して計算した合成スペクトルである。主な吸収帯がほぼ一致し、ワイン中のエタノール以外のワインの銘柄に固有の成分情報を抽出することができた。その結果、1259、1240、1210、1160、1125、および 967 cm^{-1} 付近にエタノール以外の成分の吸収が認められ、銘柄によるスペクトルの違いを確認できた。よって、ワインの赤外吸収スペクトルを解析することで、品質情報の抽出およびワインの銘柄識別の可能性が示された。

(3) 要約

代表的な嗜好飲料であるコーヒーとワインに着目し、赤外分光法を援用した特徴抽出をおこなった。まず、赤外分光法によるコーヒー抽出液の特性把握、および砂糖、コーヒーホワイトナー入り中の各成分の定量を試みた。また、ワインの pH が赤外吸収スペクトルに与える影響を把握し、銘柄の識別の可能性について検討した。その結果、以下の成果を得ることができた。

コーヒー抽出液の赤外吸収特性を解析することにより、品種、産地の識別や焙煎度の把握が可能になるものと考えられた。また、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーに関して、その赤外吸収スペクトル特性に及ぼす成分間相互作用の影響を考慮した赤外分光解析を行ったところ、各成分の高精度の同時定量の可能性が示された。さらに、ワインの pH を考慮した赤外吸収スペクトルの解析方法を提示し、pH の情報を含んだ赤外吸収スペクトル情報を解析することで、銘柄識別の可能性が示された。これらの成果は、赤外分光計測法がコーヒーやワインなどの嗜好飲料の製造プロセスのモニタリングや簡易的品質評価法として有効であることを実験結果に基づいて提示したものと考えられる。

文献

- (1) 都甲潔：感性バイオセンサー，朝倉書店，pp.130-185 (2001) .
- (2) Edelmann A. and Lendl, B.: Toward the Optical Tongue: Flow-Through Sensing of Tannin-Protein Interactions Based on FTIR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, pp. 14741-14747 (2002).
- (3) Clarke, R. J.: *Technology, Coffee Vol.3*, Clarke, R. J. and Marcae, R. eds., pp.73-107, Elsevier Applied Science: London, UK and New York, USA (1985).
- (4) Savitzky A, M. and J. E. Golay: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Anal. Chem.* 36, pp. 1627-1637 (1964).
- (5) 中林敏郎, 箆島豊, 本間清一, 中林義晴, 和田浩二：コーヒー焙煎の化学と技術, 弘学出版 (1995) .

- (6) Keller, R. J.: The Sigma Library of FT-IR Spectra, Edition1, Volume1-2, Sigma Chemical Company (1986).
- (7) Nakanishi, K., Hashimoto, A., Kanou, M., Pan, T. and Kameoka, T.: Mid-Infrared Spectroscopic Measurement of Ionic Dissociative Materials in Metabolic Pathway. Appl. Spectrosc., 57, pp. 1510-1516 (2003).

(橋本 篤)

2.1.4 テラヘルツ波計測

(1) 計測システム

現在、テラヘルツ (THz) 波研究において最も一般的な分光計測手法は、テラヘルツ時間領域分光法 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy; THz-TDS) と呼ばれる方式である。半導体に対して、その半導体を持つバンドギャップ以上の光子エネルギーの光を照射すると、光キャリアが励起される。このとき、あらかじめバイアス電圧を加えておくと、光キャリアの生成により瞬時的に電流が流れる。この光伝導効果によって電磁波パルスとして THz 波が発生する仕組みである。この方式は小型で簡単に THz 波を発生することができるだけでなく、時間領域で測定することができるため、振幅情報と位相情報が同時に測定できることから、THz 帯の物性評価に広く利用されている。具体的には、THz 波の光路中にサンプルを置くと、サンプル内の吸収による振幅の減衰や、時間の遅れによる位相の変化などにより、検出される THz 波パルスの波形の形状が変化し、サンプルを挿入しないときに得られる THz 波パルスと比較することで透過強度スペクトル、位相差スペクトルを得ることができ、これらから複素屈折率などの光学定数を導出することができる。

一般にフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) とは赤外領域の分光器であるが、古くから遠赤外領域の研究にも用いられていた歴史を持つ。測定原理は、2 光束干渉計を用いてインターフェログラム (干渉波) を測定し、フーリエ変換によってスペクトルを得る分光法である。赤外分光法には回折格子を用いる分散分光法もあるが、フーリエ変換分光法の方が光束の利用率が高く、波数精度が高いといった利点があり、赤外分光器などではフーリエ変換分光法が主流となっている。中赤外領域で用いられる分光器の場合、光源にはセラミックヒーターが用いられ、ビームスプリッターには臭化カリウム (KBr) が使われる。しかし THz 帯のような遠赤外用の分光器の場合、高圧水銀ランプから生じる黒体輻射を光源に用いることが多い。さらにビームスプリッターにはワイヤーグリッドを利用し、干渉計をマーチンパレット型にした分光器が市販されており、検出器には焦電素子型の検出器が用いられる。

(2) 応用例

分光スペクトルを利用した農薬や食品検査への応用研究例について紹介する。THz 帯の分光情報は、赤外分光法で得られる官能基などの分子内振動だけでなく、分子間に働く水素結合やファンデルワールス力などの弱いエネルギーも含まれる。そのため結晶状の固体や粉体であれば、低波数側に結晶構造に由来するシャープな吸収スペクトルが期待でき、生体高分子のような巨大な分子であれば集団的な低振動モードに由来するブロードな吸収が観測される。また、分子内ではなく分子間の相互作用による吸収を利用すると、従来の赤外分光法や化学分析法では困難な類似した組成からなる化学物質の判別が容易になることが期待される。

分光情報を利用した食の安全に関する研究例として、農産物の残留農薬検査への試みが報告されてい

る。具体的には、近赤外光を使ったものや赤外分光法を用いたものがあり、溶媒抽出などの前処理を必要とする液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィーのような化学分析法よりも簡便で迅速な検査が期待されている。しかし、これらの方式には分光学的なデメリットも生じる。近赤外分光は、赤外吸収に見られる基準振動の倍音や結合音による吸収を観測する分光法で、特に水素が関与する O-H, N-H, C-H の官能基による吸収が主となる。したがって水素が関与しない官能基を持つ物質の分光測定は不得意であり、そのような構造の農薬成分も検出感が低くなる。一方、赤外領域には非常に大きな吸収が存在し、ppm や ppb といった微量計測が実現できると期待される。しかし逆に、農薬以外の物質による吸収の影響を受ける事が多いことや、官能基はスペクトルから判別できるが同様の官能基を持つ物質が混ざっている場合、物質の特定が困難になることもある。そのような中、THz 帯のスペクトルは赤外ほど官能基に敏感ではなく、農薬の種類に由来する吸収が期待できることから、指紋スペクトルとして物質の特定に利用できる。図 2.1.4-1 に 4 種類のある農薬成分の吸収スペクトルを示す。このようにさまざまな農薬の吸収スペクトルが存在することから、今後微量検出技術や前処理技術を組み合わせることで、残留農薬の迅速な検出への利用も期待できる。また、THz 波は電波の透過性も兼ね備えていることから、容器や袋の中の非破壊検査への利用が期待されている。

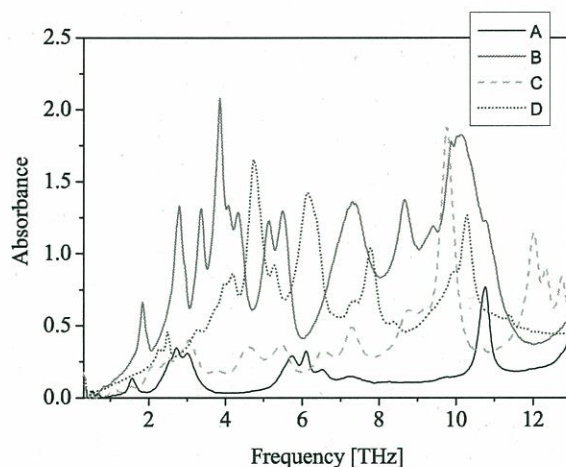


図 2.1.4-1 4 種類の農薬成分のスペクトル

一方、水分子は赤外から THz 帯にかけて大きな吸収を持つことが知られている。この特性を利用すると、食品中の水分を簡便に測定できる。食品中の水は、食品の品質や味、貯蔵、酵素活性、微生物の成長などに影響を与えるため、食品中の水分を測定することは重要な意味を持つことから現在までにさまざまな水分計測法が確立されている。例えば食用油中の水分は加水分解の原因となるため、日本農林規格 (JAS) により水分量は 0.3% 以下であることが定められている。また、その水分量の測定法として JAS は抜き取り検査によるカールフィッシャー法を定めている。本手法は滴定フラスコ内で試料を脱水溶剤に溶解した後、カールフィッシャー試薬(滴定溶剤)で滴定することにより水分量を求める方法である。このため、分析には有機溶剤を用いた抜き取り検査が必要となる。THz 帯では油は水よりも高い透過性を示す。そこで微量な水分を含む食用油について、カールフィッシャー法と THz 帯の吸光度との相関を調べた結果を図 2.1.4-2 に示す。本実験は光路長が 1 mm の石英セルを用いて透過測定を行っており、検量線の作成および評価には、1.5 THz での吸光度を用いた。この結果、JAS により定められている 0.3% 以下の水分量においても相関が認められる。本技術は従来の有機溶剤や抜き取り検査を不要とし、THz 波の透過性を利用すると容器越しの測定が可能であることから、今後品質管理のための食用油脂中の水分

計測での応用が考えられる。

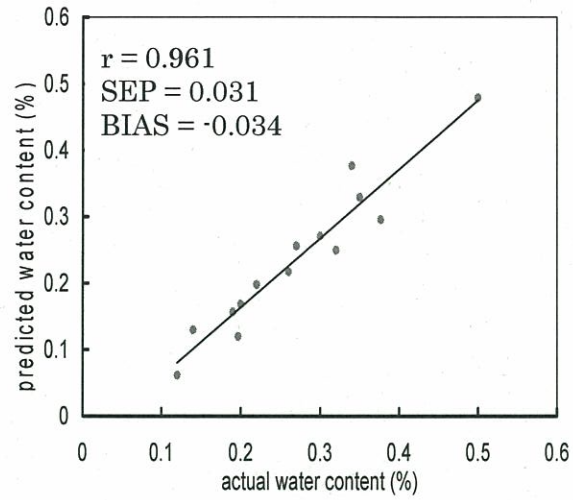


図 2.1.4-2 従来法による分析値と THz 帯の吸収を利用した油中水分の計測結果
(r : 相関係数 SEP: 予測標準誤差 BIAS: 誤差の平均値)

(小川雄一)

2.2 赤外画像計測の展開

2.2.1 赤外リモートセンシングの現状と展望

(1) はじめに

我が国のリモートセンシング（以降 RS）は、実質的に 1972 年の人工衛星 LANDSAT1 号の登場により始まったため、RS という用語と衛星を連想し「粗くて使えない」と認識されている方も多いと思われる。

しかし、後述するように衛星 RS の地上分解能等の性能は飛躍的に向上しており、衛星だけではなく、より実用に近い航空機、あるいは地上、水域での RS も存在している。また、現在では画像撮影だけでなく近赤外レーザによる地形計測など広範なセンシング技術を含んでおり、環境・農業分野とも密接な関係を持つものとなっている。

ここでは、赤外 RS 技術の最近の動向と今後の展望について、代表的な例をとりあげ解説する。

(2) 衛星 RS の動向

衛星に関しては、この 10 年で多様な衛星群が登場し、性能が大幅に向上してより実用性が増してきている¹⁾。表 2.2.1-1 に、現在運用されている、赤外波長の観測機能を持つ光学 RS 衛星の代表例を示す。

表2.2.1-1 現在運用中の光学RS衛星の代表例

衛星名	国	衛星運用者	分解能 白黒/カラー(m)	観測幅 (km)	回帰 日数
GeoEye-1	米	GeoEye	0.41/1.65	15.2	11
WorldView-1	米	DigitalGlobe	0.50/-	17.6	-
QuickBird	米	DigitalGlobe	0.61/2.44	16.5	20
IKONOS	米	GeoEye	0.82/3.3	11.3	11
SPOT5	仏	Spot Image	2.5/10	60	26
ALOS	日	JAXA	2.5/10	35-70	46
RapidEye	独	RapidEye AG	-/6.5	77	5.5

第 1 の点は、高分解能化の進展である。10 年前には一般のユーザが入手できる衛星データの地上分解能は、最高でも SPOT 衛星の 10m であった。しかし、1999 年の超高分解能衛星 IKONOS の登場により 0.8m に、さらに 2008 年の GeoEye-1 の登場により 0.4m（規制があり入手可能な画像は 0.5m）まで分解能が向上している。この分解能は高高度から撮影した航空画像に匹敵し、従来の「衛星画像は粗くて使えない」という概念を覆すものである。数年後には 0.25m の分解能を持つ衛星の登場も予定されており、都市緑地調査や農地管理・作物モニタリング等での利用性がさらに向上すると思われる。

第 2 の点は、高頻度・短周期化である。例えば、RapidEye は 5 機の衛星が連携運用されるシステムで、天候障害が無ければ日本全国の観測を 4～5 日程度で完了できる。今後、衛星の小型化、低コスト化が見込まれるので、このような多数機連携の衛星システムが飛躍的に増加すると思われる。「衛星 RS は観測周期が長く欲しい時に画像が撮れず使えない」という概念も変わり、農作物の生育状況の定期監視などでの実用性が、大幅に向上すると考えられる。

(3) 航空 RS の動向

航空機 RS に関しても、この 10 年でめざましい発展があった。これは東西冷戦の終結に伴い、RS に

関係の深い軍事技術が大量に民需開放されたことが関係している。

先ず第1に、近赤外レーザ光を用いるレーザスキャナの出現があげられる。これは図2.2.1-1に示すように、近赤外レーザ光を航空機から地表に向けて発射し、その反射光をとらえるまでの時間（距離）を計測することで、地表の3次元座標を直接得るシステムである。レーザスキャナの登場により、航空機による地形計測の効率と精度、地上分解能は飛躍的に向上し、その利用範囲も拡張されてきている。国土交通省河川局を始めとして、レーザスキャナによる全国の地形データ整備が進められており、農地改良、都市緑地や森林モニタリングの分野でも、今後さらに利用機会が増えると予想される。

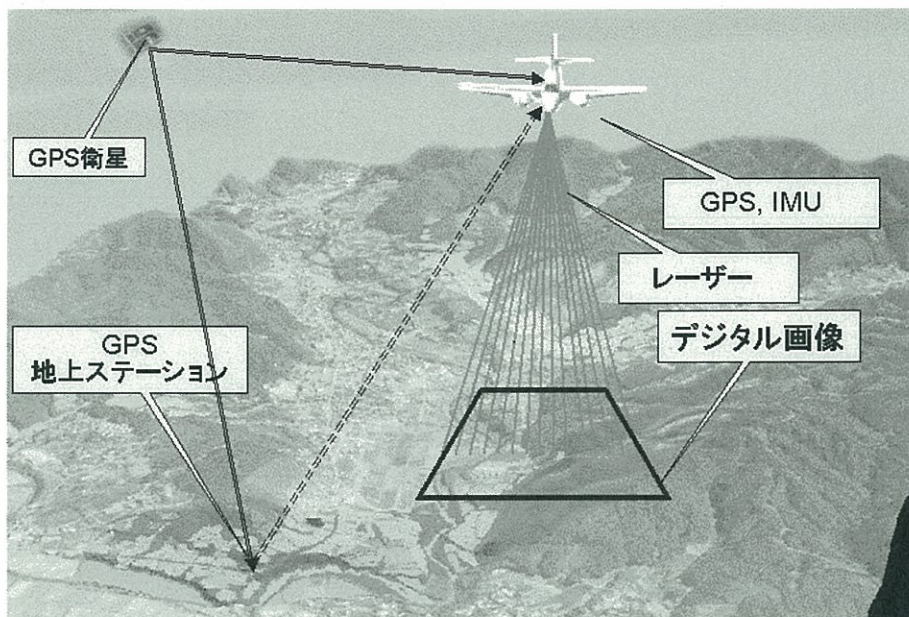


図2.2.1-1 航空機レーザスキャナの計測原理

第2に、デジタル航空カメラの出現があげられる²⁾。従来、航空カメラは大判フィルムを用い、主として地図作成などの航空測量に用いられてきた。しかし、画像センサの高性能化を受けて、フィルムを大判 CCD 等の高性能センサに置き換えたデジタル航空カメラが実用に供されるようになった。デジタル航空カメラは、地上分解能が数 cm と超高分解能である他、青・緑・赤色に加えて近赤外波長帯のデジタル画像も得られる。これに衛星 RS で培われたデジタル画像処理技術を適用することで、土地被覆等の詳細な分析が可能となった。以降に示す都市緑地の詳細調査などに活用されている。今後、デジタル航空カメラの小型化・低コスト化が予想され、RS センサとしての利用もさらに進展すると思われる。

これらの基幹センサに加えて、多様なセンサ群の登場もこの10年の進歩としてあげられる。1つは、赤外を含む地表反射・放射の波長特性をより詳細に計測できるハイパースペクトルセンサである。現在、植生の状態解析や林相の詳細区分、農作物の生育管理や品質分析等に試行的に使われているが、今後、実務での利用展開も期待される。また、地表の温度分布が計測できる熱センサの配備も進んでおり、緑地とも関係するヒートアイランド等の都市熱環境の調査、農業に関する地下水湧出等の水環境調査などでの利用推進が期待される。

(4) 地上 RS の動向

地上 RS 動向の第1の点として、移動体計測技術の進歩があげられる³⁾。航空 RS にも共通する点であるが、軍事技術の民需開放により、移動体の位置・姿勢の高精度・リアルタイム計測技術が急速に高度化された。これにより、走行中の自動車等に搭載された各種センサのデータを、地図座標とリンクさせて利用することも可能となった。搭載された近赤外レーザ・画像センサ等による沿道地物・地形等のデータは、都市緑地や農地の現地確認や調査の効率化ツールとして活用されており、今後のさらなる普

及と利用推進が期待される。

第2の点は、多様なセンサ群の実用化である。航空機と同様の近赤外レーザスキャナを地上に固定して利用するシステムがこの10年で広く普及し、樹木形状の詳細計測などに活用されている。また、小型の熱画像センサの普及も進み、植物や農作物の温度計測等に広く活用されている。センサ技術は日々進歩しており、今後さらに利用範囲が拡張されると思われる。

(5) 応用事例⁴⁾

2010年に生物多様性条約のCOP10が我が国で開催されることもあり、里山を中心とした森林域の環境状況把握、情報整備がクローズアップされてきている。こうした状況を踏まえ、生物生息の基盤となる植生情報整備への衛星データ活用の取組みが増えてきている。図2.2.1-2は高分解能衛星画像により、里山林の林相区分を行った事例である。最新の画像解析方法の適用により、既往の植生図と対比可能な情報が作成でき、環境変化の把握等に役立っている。

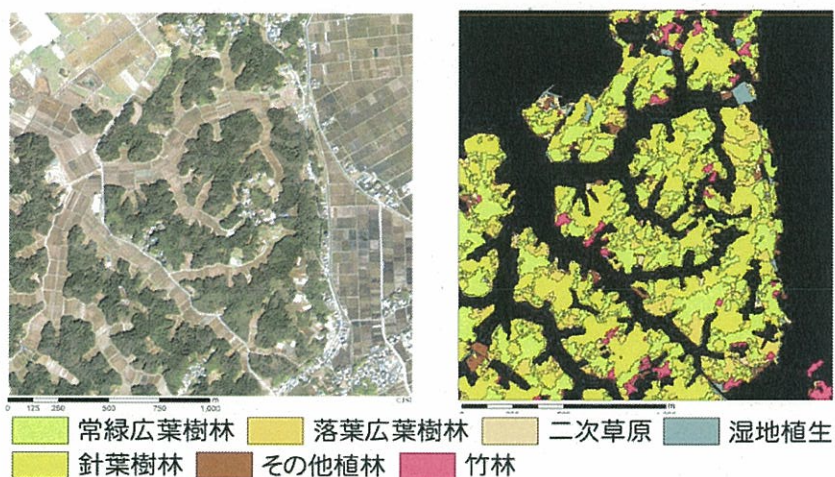
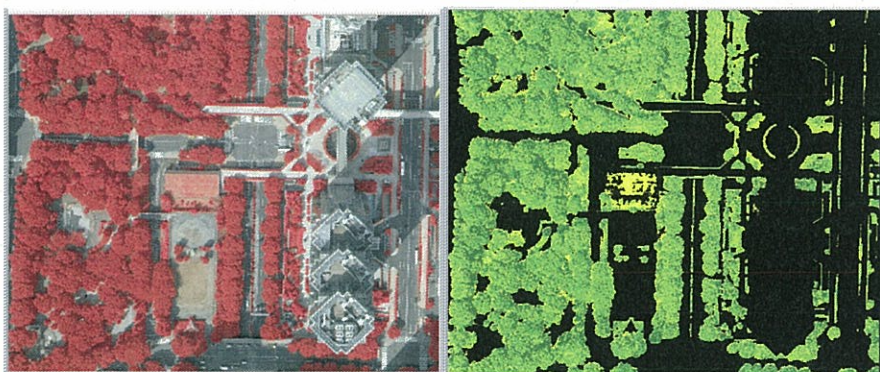


図2.2.1-2 高分解能衛星による里山林の林相区分図

低炭素社会・持続可能な維持管理がより強く求められる中、都市域においても衛星データの有効活用に取り組んでいる。図2.2.1-2は航空機画像により都市緑地の詳細分布を把握した例である。また、図2.2.1-3は高分解能衛星画像による緑地分布と航空レーザによる樹木表面形状および地形を併用して、都市緑地の総量（ボリューム）を算出したものである。都市緑地に関して、CO2吸収など温暖化防止の観点での貢献が求められており、自治体等での吸収量の定量評価業務に活用されている。



元画像

緑地抽出画像

図2.2.1-3 デジタル航空カメラによる都市緑地調査

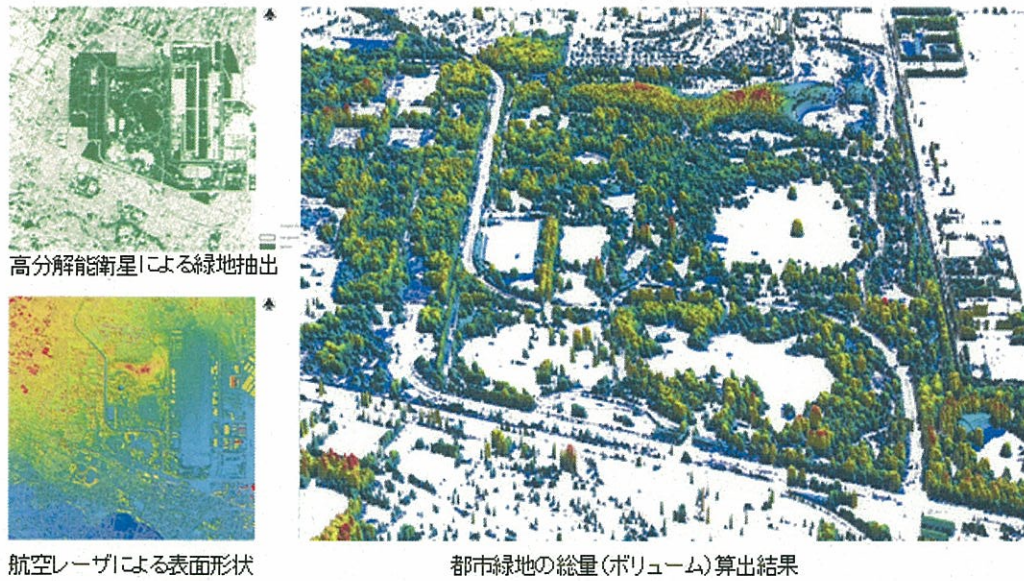


図 2.2.1-4 高分解能衛星画像と航空レーザを併用した都市緑地の総量（ボリューム）算出

食の安全保障が叫ばれる中、国内農業の振興と効率化、生産量や品質の向上を図ることや、海外の作物生産状況を把握することは重要な課題である。図 2.2.1-5 はハイパースペクトル画像により、茶の摘み取り適期を予想した例である。この例は航空機センサを用いたもので、広域の摘み取り時期管理への活用が期待される。

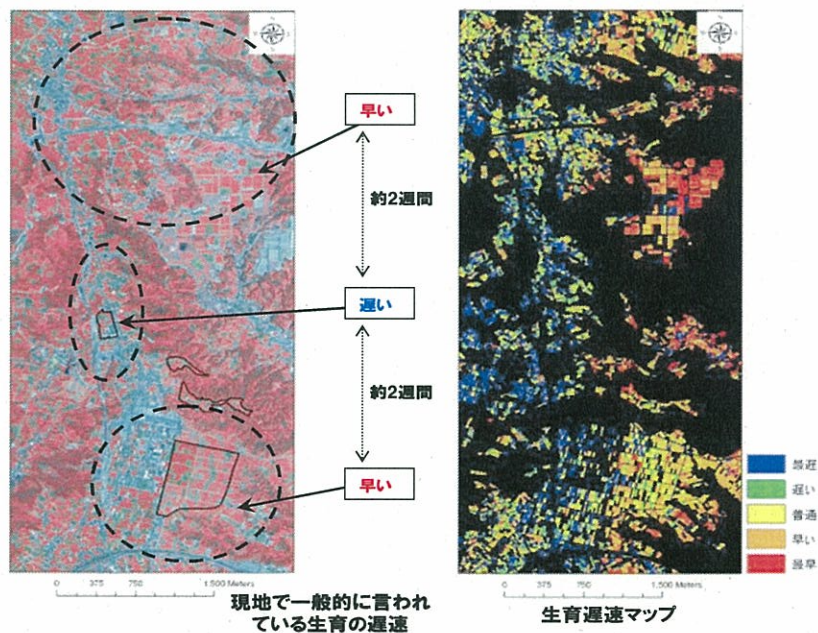


図 2.2.1-5 ハイパースペクトル画像による茶の摘み取り適期予想

(6) おわりに

以上、宇宙から地上に至る主な赤外 RS 技術の動向と展望について、環境・農業分野との係りを示しながら整理した。また、ここで取り上げなかった現行・将来技術の中にも、環境・農業分野で有用なものが多数存在している。したがって、環境・農業分野の実務や研究開発において、これらの赤外 RS 手法を活用した技術の高度化・効率化は、今後注視すべき 1 テーマになるとと思われる。こうした状況を踏まえ、さらに積極的に活用頂ければ幸いである。

文献

- (1) 財) リモート・センシング技術センター：総覧 世界の地球観測衛星，同財団 HP，2010 年 3 月 19 日アクセス。
- (2) 都留宏介・他：デジタル航空カメラの最前線，写真測量とリモートセンシング，Vol.44, No.5, pp. 4～41, 2005.
- (3) 布施孝志・他：モバイルマッピングによる道路空間の計測，写真測量とリモートセンシング，Vol.47, No.5, pp. 4～41, 2008.
- (4) 赤松幸生：宇宙基本法と宇宙からの国土観測－国際航業の取り組み－，JACIC 情報，pp.92～96, 2009

(赤松幸生)

2.2.2 赤外画像計測とヒトの味覚・嗅覚

(1) 赤外放射を用いた生体計測

生体内部の情報を非侵襲的に計測する技術は，特に医学診断では重要であり，古くからいろいろな方法が実用化されて来た。光計測においては，オプトエレクトロニクスやコンピュータ技術の急激な発展と生体内での光の振る舞いの解明により近赤外-赤外放射を用いた生体イメージング技術の実用化が進んでいる。近赤外-赤外を用いた生体計測には，①透過・吸収を利用するもの（例えば赤血球の光吸収を測定するオキシメータや機能的近赤外分光イメージング(fNIRS))，②放射を計測するもの（例えばサーモグラフィ），③散乱現象を用いるもの（例えばレーザドップラー血流計）などがある。これらの計測手法はレーザ光源や赤外線センサーによる微弱光検出法とコンピュータ画像処理の発展により生体イメージングを可能にしている。

近年の脳科学の発展を背景に，感性を含めた心という人間の精神機能と脳活動や感性機能の解明が行われている。人間は，五感を通してさまざまな情報を受容し，感覚情報の質や強さなどの詳細を認知・判断して行動している。この感覚情報処理には，価値判断と感情を生じさせる扁桃体と創造と感覚の認知・統合に関わる前頭葉などのやり取りによる働きは感性機能の基板と考えられる。このような脳の活動を非侵襲的に記録観察する脳機能イメージングには期待が持たれている。

脳機能イメージングの手法には，fMRI(functional Magnetic Resonance Imaging),PET(Positron Emission Tomography),MEG(Magnetoencephalography)などがありそれぞれ専用の装置が開発されている。最近では機能的近赤外分光イメージング(fNIRS)を用いた研究も増えて来ている。fNIRS は人間の脳血流をリアルタイムで観察・記録できるが，fMRI と比べて空間分解能は低く，近赤外光が頭皮からおおよそ 3 cm より深くは侵入できないために深部の脳活動は探索できない。また，fMRI と fNIRS の測定データは，脳の特定位で起きている脳血流の変化を示しているにすぎず，脳神経細胞それ自体の活動変化を計測していない。活性化した脳神経細胞では，酸素消費量が増えるためにより多くの酸素が必要となり，周辺の血流量が増加する。従って，血流量の増加を脳神経細胞の活性化に読み替えている。

fNIRS を用いた研究が増えつつある背景には，装置の価格が fMRI に比べて格段に低価格であることや使用の利便性が大きな理由である。また，装置が小型化になり，通常の実験室でも設置可能で移動できること。タスク遂行中でも被験者の体位や移動に制約が無いこと。安全性が高く，正常人や小児・乳幼児にくり返し測定が可能である。しかし，fNIRS は開発の歴史が浅いこともあり，研究報告が増えてきている状況ではあるがまだ実験データの蓄積が少なく，得られた結果の解釈がまだ完全に確立されていないのが現状である。今後は測定データの蓄積と測定データの解析法の確立に期待したい。

赤外センサーを用いて測定物体表面からの温度情報を取り出し，画像化するサーモグラフィは 1960

年代末頃から非侵襲な画像診断の一部門として応用された。今日では健康保険の採用が認められ、広く医療診断に応用されている。また、世界的な課題となった SARS (severe acute respiratory syndrome ; 重症急性肺炎症候群) や新型インフルエンザの予防監視対策としてサーモグラフィが空港などで使用されている。

近年、赤外センサーの改良とともにロックイン方式とよばれる任意に設定した一定間隔のフレームレートに基づいて画像を取り込み、連続的に演算を行い、刻々と変化する温度変化量からの加算平均化した画像を作成することで温度分解能の改善が試みられている。生体観察においては、心臓の鼓動をトリガーとしたロックイン方式による画像の取り込みを行い、演算処理により温度分解能が改善されることが示されている。赤外センサーの改良とともに画像処理技術の高機能・高速化によって、サーモグラフィによる画像診断の応用範囲がさらに広がるものと期待される。

(2) 近赤外分光イメージングによるおいしさの計測

おいしさを構成する要因には、味覚や嗅覚(匂い, 香り), 視覚(見た目), 温度感覚, 触覚(舌触り, 歯触り)など多岐にわたっているが、舌で感じる「味覚」と鼻で感じる「嗅覚」が最も重要な要素である。食物を摂取したときの味覚や嗅覚を定量的に評価することは、我々の食生活や食文化において重要である。ここでは、近赤外分光イメージング(fNIRS)を用いた、味覚と嗅覚の計測について述べる。

fNIRS を用いた嗅覚中枢の測定に関しては、Bartocci らの新生児の報告¹⁾や堀川らの成人の報告²⁾などがあり、ともに眼窩前頭皮質において血流量変化が測定されている。また、嗅覚刺激提示時の眼窩前頭皮質の血流量変化では性差による血流変化パターン違いがあり、一般的にいわれている女性の嗅覚能力優位性が示されている。

fNIRS による味覚研究への報告は、まだ少ないのが現状である。最大の原因は、味覚領野とされる部位やおいしさなどの情動に関わる辺縁系などの脳領域が計測対象外となっているためである。近年、味覚やおいしさを想像する際には前頭前野からのトップダウンのシグナルが関与することが示唆され、前頭前野の活動は fNIRS での検討が可能である。岡本らは、お茶の官能評価を行っている際の fNIRS 計測を行い、味の意図的記録時と同様な前頭前野領域が活動していることを確認している³⁾。また、味覚のワーキングメモリを対象として、味覚情報処理における高次脳機能を検討する研究も行われている。

fNIRS が味覚や嗅覚の定量的に評価に応用可能であることが示唆され、味覚や嗅覚の基礎研究のみならず、臨床検査や心理研究などに新しい手段をもたらすと考えられる。

(3) 食物の摂取による皮膚表面温度の変化

食物を摂取すると体内代謝が亢進し、基礎代謝以上に産熱量が増す。代謝の増加は、食物中の糖質、脂質、タンパク質などの栄養素摂取によるものであり栄養素の種類により、それぞれ特異的に異なる食物の産熱効果として知られている。前田らは、香辛料を含む食物の摂取による皮膚表面温度の変化についてサーモグラフィを用いて検討している^{4), 5)}。顔面および抹消部位の測定では、食物摂取によりエネルギー代謝が亢進して体温の上昇が予測されたが、刺激性食物に存在する生理作用は摂食による産熱量とは別の作用であることを示唆している。また、摂取直後の温度変化はいずれも身体の抹消部に見られたが、左右差および性差は認められなかったと報告している。

文献

(1) Bartocci M, Winberg J, Ruggiero C, Bergqvist LL, Serra G and Lagercrantz H :Activation of olfactory cortex in newborn infants after odor stimulation:a functional near-infrared spectroscopy study. *Pediatr. Res.* 48, (2000)

(2) 堀川久美子, 石丸正, 畑中幸子, 堀川勲, 塚谷才明, 西村俊郎, 三輪高喜, 古川侃: 近赤外分光法

によるヒト嗅覚中枢の測定. 日本味と匂学会誌, Vol.7, No.3(2000)

- (3) Okamoto M, Dan H, Singh AK, Hayakawa F, Jurcak V, Suzuki T, Kohyama K and Dan I :Prefrontal activity during flavor difference test. Application of functional near-infrared spectroscopy to sensory evaluation studies. Appetite (2006)
- (4) 前田和子, 鶴飼光子, 倉田澄子: 刺激性食品による皮膚表面温度に及ぼす影響について. Biomedical Thermology, Vol.16, No.1(1996)
- (5) 前田和子, 鶴飼光子, 倉田澄子: 香辛料を含む刺激性食物の摂取による皮膚表面温度の変化. Biomedical Thermology, Vol.16, No.2(1996)

(石川和夫)

2.2.3 赤外線画像計測システムの現状と展望

(1) 様々な波長帯域における製品の利用

電磁スペクトルの様々な帯域では、各電磁波の特性を活かした製品の開発が行なわれ、我々はその恩恵を受けている。図 2.2.3-1 に電磁波長帯域に於ける代表的な製品を示す。その中で赤外線は、 $0.72\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の帯域を指し波長の短い $1\mu\text{m}$ 付近では赤外線通信・分析・近赤外カメラなどが製品化され利用されている。中赤外から遠赤外にかかる $3\mu\text{m}$ ～ $13\mu\text{m}$ では、常温である 300K の赤外放射が最大に得られ、大気の透過特性も良い事から赤外線エネルギーを温度分布として映像化する赤外線カメラ（赤外線サーモグラフィ）が製品化されている。

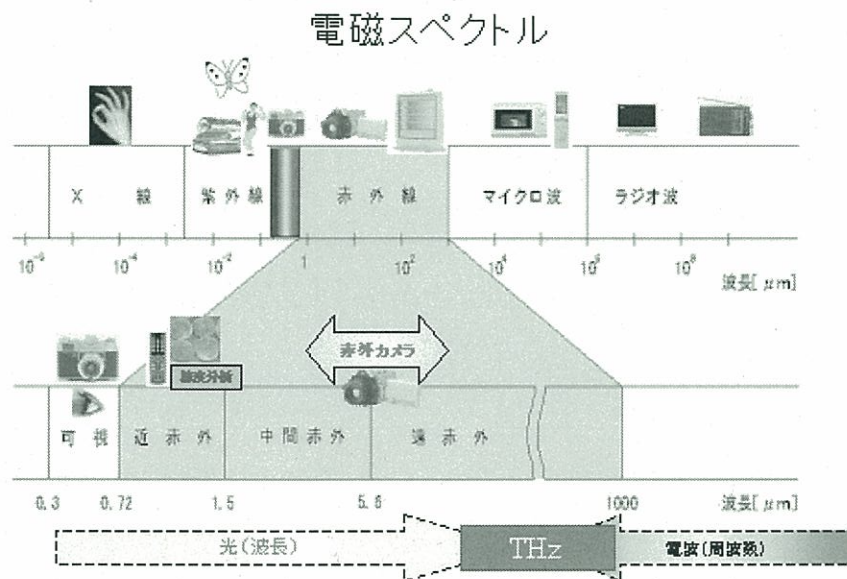


図 2.2.3-1 電磁スペクトルに於ける製品動向

赤外線領域での画像計測は、近赤外線カメラと中赤外線領域から遠赤外線領域にかけての赤外線サーモグラフィが一般的であるが、近年では、テラヘルツ (THz) の研究も盛んに行なわれるようになり注目を集めている。本章では、赤外線をパッシブに取込み画像計測が可能な赤外線サーモグラフィについての動向を示す。

一般的に赤外線カメラ（赤外線サーモグラフィ）とは、大気の透過が良い $3\sim 5\mu\text{m}$ と $8\sim 13\mu\text{m}$ に感

度を持たせ物体から放射される赤外線エネルギーを取り込み温度分布として表示する装置を指す。本委員会では、「食品の安全に於ける赤外放射の利用」と言うテーマで各波長帯域での赤外線の利用について論じられてきた。現在、赤外線サーモグラフィの食品分野での利用は、植物の育成状況の把握など環境計測にて利用されているほか、ラミネートシール貼付け時の品質管理等で一部利用されている程度である。通常、冷凍庫などの食品検査では、接触式温度計やスポット温度計が利用されている。赤外線サーモグラフィで温度管理を行なうと画像にて温度分布を把握でき瞬時に広いエリアの温度分布が取得でき見落としが少なくなり安全性が高まると予想されるが、赤外線サーモグラフィは高価であることから市場の拡大が図れないのが現状である。現在、赤外線サーモグラフィは、低価格化を目指しコストを削減する試みとして QVGA サイズを更に 1/4 にしたスモールフォーマット (160×120 以下) の製品化が進み市場へ供給され出している。

(2) 赤外線サーモグラフィの製品動向

赤外線サーモグラフィは、量子型センサと熱型センサが代表的な赤外線センサとして有るが、民需での利用は、コスト面で有利となる熱型非冷却センサが一般的である。近年では、マイクロマシーニング技術の向上によりコンパクトで高精細なセンサが開発されるようになった。また、Tec-Less (Thermo Electric Cooler Less) 技術が確立し省電力化・低価格化が加速している。現在の赤外線センサは、25μm ピッチサイズが主流となっている。センササイズも QVGA (320×240) が一般的であったが現在では、VGA (640×480) の製品開発も主力で生産されるようになった。一方、低価格化を望む声も大きいことから、スモールフォーマット (160×120) を搭載した低価格モデル F30 シリーズも販売されるようになり、プラントメンテナンス・建築診断分野での利用が拡大している。図 2.2.3-2 に国産サーモグラフィの製品体系を示す。

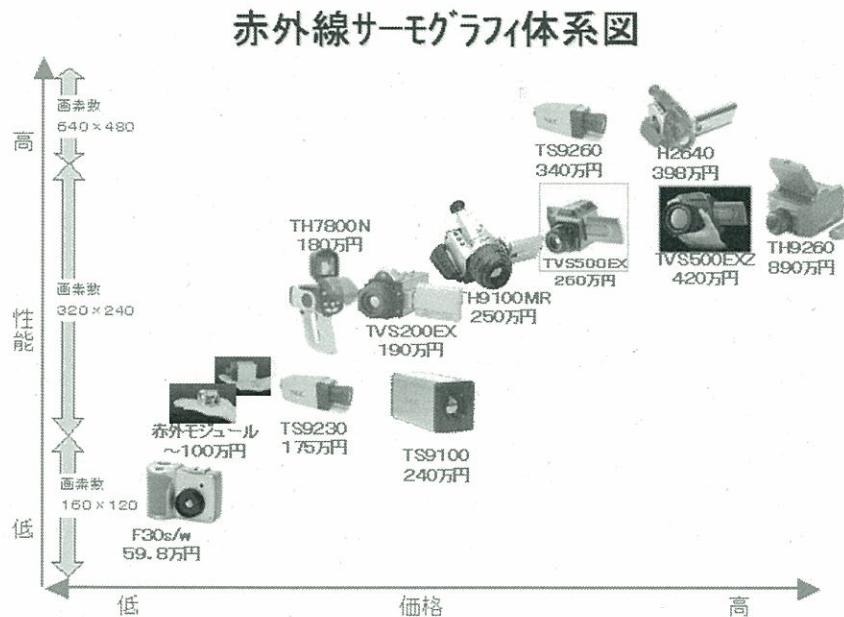


図 2.2.3-2 赤外線サーモグラフィの製品体系図

(3) 赤外線サーモグラフィ市場の応用

赤外線サーモグラフィは、物体から放射されるエネルギーを温度分布に変換し、映像化できることから、プラントメンテナンス・環境計測・構造物診断・品質管理などに用いられて来たが、低価格な赤外線サーモグラフィの投入により、新たな市場の広がりが期待できるようになった。近年では、流行性感

冒（インフルエンザ）などの水際対策として空港・港湾の検疫所にて赤外線サーモグラフィが注目を集めるようになり新たな市場の形成が行なわれた。インフルエンザ対策での赤外線サーモグラフィの利用は、民間企業でも B.C.P（Business Continuity Plan）の観点から話題となり、安価モデルを求める声が大きくスモールフォーマット（160×120）を搭載し、測定精度を向上させた体表温度測定モデルを市場へ投入するに至った。図 2.2.3-3 にアラーム付き F30IS 及び受付モデルを示す。人間の体温は、環境温度により変化する事から、医療文献及び社内にて行なったフィジビリティスタディをもとに 38℃以上の人間を推定する関数を入れ使い勝手を向上させている。しかし、人間は環境温度により皮膚温が変化するため測定を行なうための条件出しが難しいため概査診断の領域を出ていないのも事実である。



図 2.2.3-3 F30IS 受付モデル F30IS

次に、赤外線サーモグラフィが最も良く利用されている分野の画像応用例を図 2.2.3-4 に示す。

現在でも電力メンテナンス異常診断・プラントメンテナンス異常診断・微小物体の温度評価は主流であるが、構造物診断・建築診断などの利用も増えてきている。

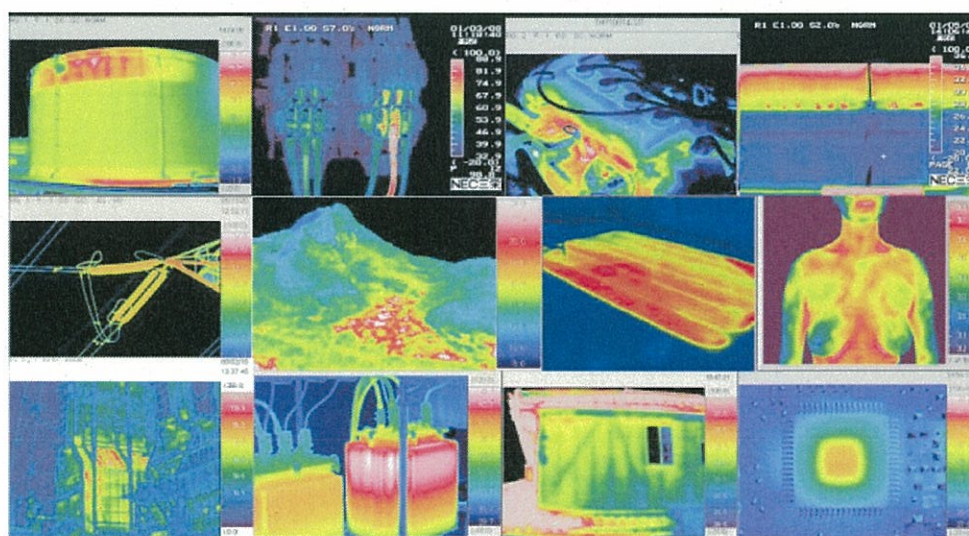


図 2.2.3-4 赤外線サーモグラフィの画像応用例

(4) おわりに

赤外線サーモグラフィは、物体から放射される赤外エネルギーをパッシブで取り込み画像計測がリアルタイムに行なえる事からあらゆる市場から興味を持たれているが、高価であるがゆえに市場での広がりを見せていない。しかし、センサの配列を少なくしたスモールフォーマットを採用する事でセンサコスト・レンズコストを飛躍的に下げる事が可能となり市場の広がりが期待できるようになった。安価な

赤外線サーモグラフィにより、多くの市場が活性化することを期待している。

(太田二郎)

第3章 赤外放射等による食品生産流通支援技術

3.1 農産物の生産

3.1.1 近赤外分光法を用いたウンシュウミカンの葉内水分ポテンシャルの非破壊推定

近年、多種少量な果実消費の動向により、カンキツ類の消費・価格は低迷する傾向を示している¹⁾。そこで、生産者サイドでは多様な消費者ニーズに対応すべく、高品質で安定した果実の生産を目指し樹体管理が実施されてきた。特に、高品質化として糖度上昇を目標とし、さらに生産量が大幅に年次間変動する隔年結果の対策を行うことにより安定生産を目指している²⁾。高糖度果実を生産する方法としては、白色シートで土壌を被覆する「マルチ栽培」が普及している。マルチ栽培は、特殊なシートを設置することにより土壌への雨水の透過を防ぎ、さらに土壌からの蒸発を可能としているため、土壌の乾燥を促す。結果的に土壌の乾燥は、樹体を受ける水分ストレスを高め、葉から果実へのショ糖の転流を促し、高糖度の果実を生産可能にする³⁾。しかしマルチ栽培により品質が向上する一方で、果実の安定生産性に問題が生じている。過度な水分ストレスで樹体は衰弱化し、誤った時期のシート被覆によって酸度の上昇を起し、そして隔年結果を助長させる場合もある⁴⁾。

これらの課題の解決には、個々の樹体や園地に応じた診断が必要であるが、その診断技術は、生産の省力化・低コスト化を促進するものでなくてはならない。また、優良晩かん類等への転換が促進されており⁵⁾、これにより新たな担い手の育成や明確な生産管理方法が求められている。

本研究では、新しい診断技術の開発を目的とし、特に品質の向上・安定化で重要な因子となる樹体の水分ストレスの診断について検討した。従来は、樹体の水分ストレスを葉の巻き具合⁶⁾や萎れ具合⁷⁾といった、生産者の経験・主観で判断していた。また、樹体の水分ストレスを定量的に表す指標としては、葉内水分ポテンシャル (Leaf Water Potential, 以下LWPと省略) が一般的に用いられ、プレッシャーチャンバー法やサイクロメーターによって測定を行ってきた⁸⁾。また、LWPは日変化があり、日の出1時間前が比較的値が高く、その後徐々に低下し日の入2, 3時間前が1日の最低値となる⁹⁾。よって、LWPの測定は、気象要因による影響が少なく、葉の気孔が閉じた状態である日の出前が望ましい¹⁰⁾とされている。これらの測定方法は葉の切除が必須となる破壊的方法であり、連続的な測定が難しい上、高額で専門的な測定機器の使用が生産者の負担となる。そのため新しい診断技術は、従来の生産者の経験・主観による診断でなく、かつ非破壊的・低コストである計測器が必要である。

近年、非破壊計測法として近赤外域 (700nm から 2500nm) の波長を使用した近赤外分光法による推定が行われている¹¹⁾。近赤外分光法によって葉内水分量を非破壊計測に推定する方法が実用化されており¹²⁾、トマト葉のLWPの推定においてもこの手法による試みが行われている¹³⁾。しかし、樹木葉について近赤外分光法によるLWPの推定は確立していない。

本研究では、カンキツ類の例としてウンシュウミカンを取り上げ、ウンシュウミカンのLWPを非破壊で推定する手法とその推定精度について検討した。

(1) 材料および方法

(i) 実験圃場の概要

実験供試樹は、山口県立農業大学校 (山口県防府市牟礼) のカンキツ圃場内で露地栽培されたウンシュウミカン (*Citrus unshiu* Marc.) 品種「興津早生」の32年生を用いた。樹体の水分ストレス程度に違いを設けるために、土壌状態の異なる裸地区、マルチ区を設置した。マルチ区は、2005年は6月22日

から11月30日、2006年は7月13日から11月21日の期間において、土壌表面の水分の移動に方向性を持たせる白色シート（DUPON 製タイベック・ハードタイプ）で被覆した。しかし、台風などの天候要因によりシートを巻き上げられて裸地状態になった期間があった。2005年は両区から5樹選択し、各樹の東西南北4方位から無着果春梢葉を1葉ずつ採取し、両区とも20葉を供試葉とした。2006年は、裸地区、マルチ区およびハウスにおいて着果後全く灌水を行わずに栽培した品種「興津」をハウス区とした。ハウス区を設置することにより、より高い水分ストレスの葉を測定することが可能となり、LWPの推定範囲の拡大を目的とした。裸地区およびマルチ区から各13樹、ハウス区から10樹を選択し、各樹から無着果春梢葉を1葉ずつ無作為に採取し、各区とも36葉を供試葉とした。採取した葉は、乾燥を防ぐためにビニール袋に密閉し、保湿して保存した。

(ii) 測定方法

ウンシュウミカン葉におけるLWPおよび近赤外スペクトルの測定は、2005年が6月23日から12月2日、2006年が7月12日から11月15日の期間中において1から2週間の間隔で行った。広範囲なLWPを測定するために、1回の測定では、乾燥ストレスが比較的低い日の出1時間前（以下午前と省略）、乾燥ストレスが比較的高い日の入2.5時間前（以下午後と省略）の2度行った。図3.1.1-1に示したように昼時間は、実験開始時期の夏至から実験終了時期の冬至へとなるにつれて短時間になり、それに合わせ日の出、日の入時間も変化する。そこで測定時間も日の出、日の入時間を基準とし変更した。

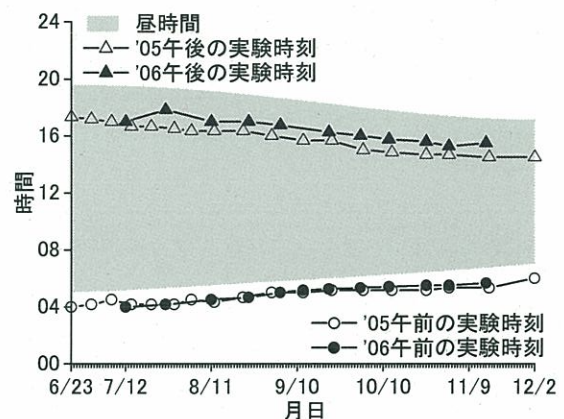


図 3.1.1-1 実験期間中の昼時間の推移と実験開始時刻

採取した葉は、直後に回折格子式走査型の近赤外分光装置（株マキ製作所製 NOA-2000 Ver1.0）を使用し、近赤外スペクトルを測定した。本装置は、光源光を回折格子経由で単色光に変換した後に植物葉に照射し、装置内部の Dark 測定および白色セラミック基準板の測定から求めたリファレンスを用いて反射率を算出する。サンプルホルダに葉柄を避けウンシュウミカン葉をセットし、1葉あたりの測定で、1nm 間隔に1300nm から2400nm の波長域について3回の測定を行い平均した。分光測定後、直ちにプレッシャーチャンバー（PMS 社製 Model600）を使用し、LWP を測定した。

また、収集したデータの妥当性を確認するために、LWP の変化要因となる日射量、降水量および土壌水分量の測定も行った。日射量は圃場内に小型日射計（英弘精機株製 ML-020VM）、降水量は転倒ます雨量計（株佐藤計量器製作所製 7980-S-40）を設置して測定した。台風等で気象観測が中断した際には、圃場から東南東に約8.3km離れた防府地域気象観測所（防府アメダス）の観測データを使用した。土壌水分は、マルチ区、裸地区のそれぞれ3ヶ所に、簡易土壌水分計（株ウイジン製 UIZ-ECH2O10）を地表面から5cmの深さに埋設した。ECH₂Oプローブは、誘電率から土壌水分を計測するセンサであり、土壌の誘電率に比例した電圧を出力するため、プレヒート付き電圧ロガー（株ウイジン製 UIZ-3635）により記録した。

(iii) 解析方法

ウンシュウミカン葉におけるLWPおよび近赤外スペクトルの測定結果の解析には、多変量解析ソフト The Unscrambler（CAMO 社製 Ver9.2）を使用した。解析の流れを図3.1.1-2に示した。全測定結果をモデル作成用と検定用に分割した後、近赤外分光法の測定結果である反射率を Kubelka-Munk の式に

より吸光度に変換し、重なったピークの分離、隠れたピークの顕在化を行うために、データの前処理として Savitzky-Golay 法で 2 次微分を行った¹⁴⁾。Savitzky-Golay 法は、ノイズが増幅されると同時に有用な信号が弱められる事を防ぐために、実測スペクトルを最小 2 乗法により 2 次の多項式曲線に適合させて重み係数を求めスムージングを行う方法である。そのため、これ以降の解析に用いた波長域は、1320nm から 2380nm の範囲である。これらのデータを用いて、Partial Least Squares (以下 PLS と省略) 回帰分析によりモデル作成を行った。PLS 回帰分析とは近赤外データに一般的に用いられる回帰分析で、スペクトルデータ特有の多重共線性を考慮した解析法であり、説明変数と目的変数の両変数に誤差を仮定して回帰式を算出する。また、回帰分析の際にクロスバリデーションを行うことにより、検量モデルのオーバーフィッティングを低減させた。

PLS 回帰分析より求められた検量モデルは、推定範囲に違いを持たせるために、解析に使用したデータの違いから 3 個求めた。午前、午後を合わせた全測定結果のモデル作成用データから求められた検量モデル (以下 '05+' '06 と略す)、午前の測定結果のモデル作成用データから求められた検量モデル (以下 AM と略す)、そして 午後の測定結果のモデル作成用データから求められた検量モデル (以下 PM と略す) を求めた。3 個の検量モデル各々について、予測精度の評価として、モデル作成用データとは別の検定用データを用いる外的確認法にて、予測精度の検定を行った。

(2) 結果および考察

(i) 葉内水分ポテンシャルの推移

測定期間中の LWP の推移を図 3.1.1-3 および図 3.1.1-4 に示した。2005 年の午前に測定した LWP は 7 月から 8 月にかけて -0.5MPa 程度を維持し、9 月下旬に一旦上昇したが 12 月上旬の収穫期には -1.0MPa 程度まで徐々に低下した。図 3.3.1-4 に示したように、2006 年の午前に測定した LWP は 7 月から 11 月にかけて -0.5MPa 程度を維持した後、11 月下旬の収穫期には -1.0MPa 程度まで低下した。次に午後の測定では、両年ともに午後に測定した LWP には季節的な変化が見られず、採取時の日射量と LWP の関係を解析した結果、相関係数 $r=-0.82$ と高い負の相関関係が認められたことから、測定時の日射条件が大きく影響していたと考えられた。葦沢ら¹⁵⁾は、LWP は日射の変動に敏感であると報告している。日射の影響は、測定値の平均の標準偏差にも現れており、午前の測定結果では各区の平均の標準偏差が小さいのに対し、午後の測定結果では比較的大きかった。これは、午後の測定では採取した葉が直射光を受けていたことによって、葉温が変化し、その結果蒸散速度が変化することに起因して LWP に差が生じたためと考えられる⁹⁾。

日射量とは対照的に、土壌水分量と LWP の間に相

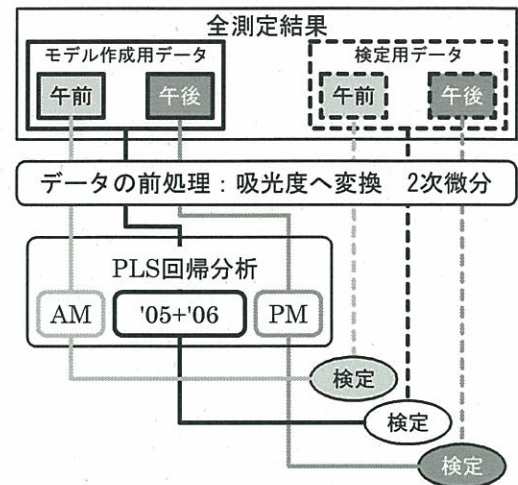


図 3.1.1-2 スペクトルデータと LWP データの分割、および解析と検定の流れ

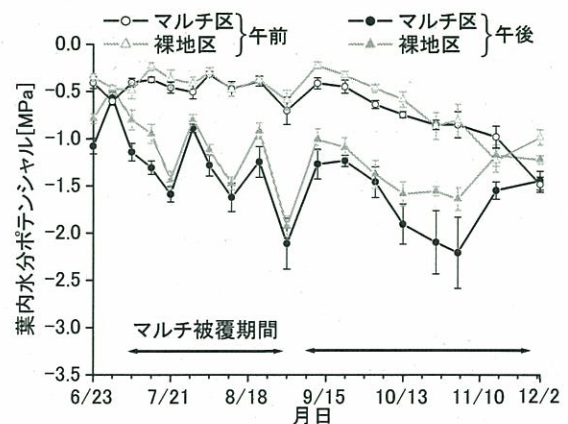


図 3.1.1-3 2005 年の実験期間における LWP の推移

関関係は認められなかった。図 3.1.1-5 および図 3.1.1-6 に示したように、兩年ともに裸地区よりマルチ区の方が土壌水分量は比較的多いにもかかわらず、マルチ区の方が LWP 値は低く水分ストレスが大きかった。桑原らの報告¹⁶⁾では、土壌水分量から樹体の水分ストレスを推定することは困難とされており、その理由として一部の土壌の測定では根域全体を把握できないことにあるとしている。

また、2005 年は実験期間を通してマルチ区と裸地区の LWP に有意な差 (1%水準) が認められたが、2006 年は収穫期間近の 11 月に入って有意な差がみられたものの、それ以前で差は認められなかった。図 3.1.1-7 および図 3.1.1-8 を比較すると、実験期間中の積算日射量は、2005 年 (平均日積算日射量 16.4MJ/m²) が 2006 年 (平均日積算日射量 16.1MJ/m²) より比較的多かった。降水量においても、実験期間中の平年値が 880mm であるところ、2005 年は平年値以下 (平年比 92%) であったが、2006 年は平年値以上 (平年比 133%) であった。2005 年の少雨の影響は、マルチ被覆を行うことにより明確に LWP の推移傾向に現れた¹⁶⁾と考えられた。

ハウス区については、実験期間中に全く灌水を行っていないため、図 3.1.1-4 に示したように午前、午後の測定ともに期間始めから LWP は低下し続け、期間後半の午前の測定において、日射の影響を受けている露地栽培の午後の測定結果と同様な値まで低下した。以上のことより、2 年間における気象環境の継続的な測定結果から、ウンシュウミカン栽培におけるこれらの気象要因により、栽培期間中に広範囲に推移する LWP を網羅した測定結果を収集したとみなせるため、これらの収集したデータから近赤外分光法による推定を試みることにした。

(ii) 葉内水分ポテンシャルの診断

測定したウンシュウミカン葉の近赤外スペクトルの一例として、図 3.1.1-9 に 2006 年 11 月 15 日午前中に測定した吸収スペクトルを示した。近赤外分光法によって得られたウンシュウミカン葉の吸収スペクトルは、OH 基による水の吸収帯と一致する 1450nm 付近、1930nm 付近に大きな吸収があり、ブ

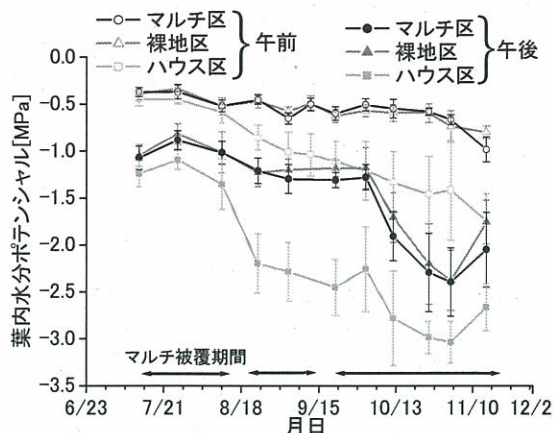


図 3.1.1-4 2006 年の実験期間における LWP の推移

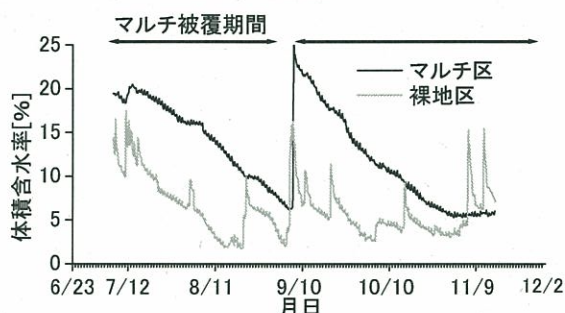


図 3.1.1-5 2005 年の実験期間における 土壌水分率の推移

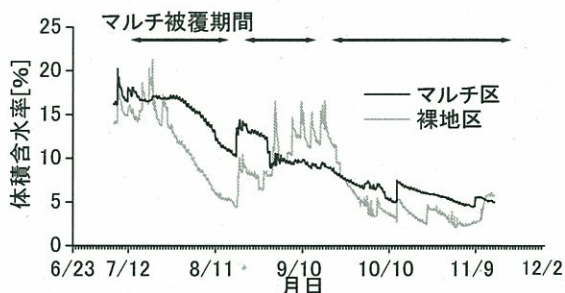


図 3.1.1-6 2006 年の実験期間における 土壌水分率の推移

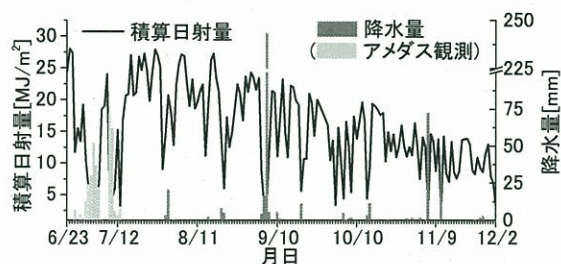


図 3.1.1-7 2005 年の実験期間における 降水量および日積算日射量の推移

ロードな形状が認められた。そのため、隠れたピークの顕在化を行うために、2次微分処理を行い解析した。その後、2005年と2006年の全測定結果の内、モデル作成用データ (n=862) を用いて PLS 回帰分析を行った。解析により得られた検量モデル'05+'06の検量線精度を図 3.1.1-10 に示した。重相関係数

(R) は 0.79, 検量線の標準偏差 (SEC: Standard Error of Calibration) は 0.36MPa, 検量線誤差の平均値 (Bias) は 0.003×10^{-5} MPa の検量線精度が求められた。この結果から、近赤外域での吸収スペクトルと LWP の間に高い相関関係があることが確認された。

また、測定に使用した全 1061 波長の 8 主成分 (PCs) の標準化偏回帰係数を図 3.1.1-11 に示した。特に寄与率が高かったのは、アミド基の吸収バンドである 1520nm 付近, メチル基の吸収バンドである 1690nm と 1710nm 付近, ヒドロキシル基の吸収バンドである 1900nm 付近であった。寄与率の高い成分が多岐にわたっている理由としては、緑葉の分光反射率の計測においてクロロフィルや葉の構造が大きく関与することがあげられる¹⁷⁾。しかし、緑葉中に含まれるクロロフィル量や葉の厚みなどの構造は、樹体の栄養状態や日照状態、水分ストレスなど幾つかの条件を履歴が反映されているものと考えられる¹⁸⁾。このため、高い寄与率の説明変数は、ある特定の成分を現しているのではなく、代謝に関わる成分が数多く寄与していると考えられた。

次に、午前、午後の両測定結果から得られた検量モデル'05+'06に対して、外的確認法として検量モデルの作成に用いなかった検定用データ (n=861) を用いて予測精度の検証を行った。図 3.1.1-12 に示したように、重相関係数 (R) 0.74 となり、検量線精度と比較して相関関係に大きな変化はなかった。予測標準偏差 (SEP: Standard Error of Prediction) が 0.39MPa, 予測誤差の平均値 (Bias) が 0.005MPa となり、予測の平均 2 乗誤差は 0.15MPa

であった。間苧谷ら¹⁹⁾は、実測値であるプレッシャーチャンバーの測定において、同じ樹体であっても陰葉と陽葉で約 0.3MPa の差があるとしており、本研究で求められた検量モデル'05+'06は、LWPの推定において十分な精度であると考えた。このことから、近赤外分光法は、LWPの推定に有効であることが確認された。図 3.1.1-12 には 2005 年と 2006 年の各検定用データを用いた年別の予測精度も示した。2005 年、2006 年の両年を用いた場合の予測の平均 2 乗誤差が 0.15MPa に対し、2005 年が 0.12MPa, 2006 年が 0.19MPa であり、全推定範囲に対して約 1% の変化しかみられず、本研究で求められた推定式

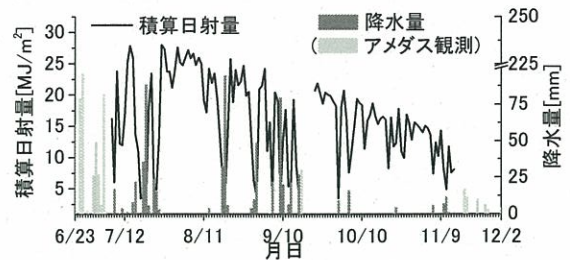


図 3.1.1-8 2006 年の実験期間における降水量および日積算日射量の推移

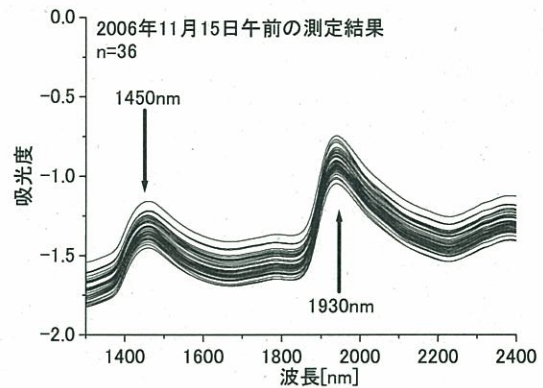


図 3.1.1-9 ウンシュウミカン葉の近赤外スペクトル

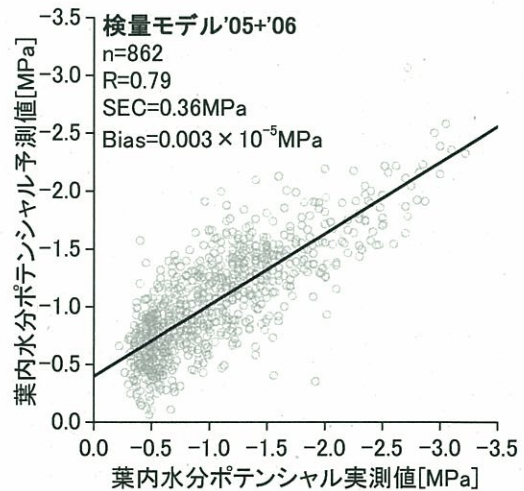


図 3.1.1-10 検量モデル'05+'06 の検量線精度

の年次間変動が少ないことが明らかになった。さらに、2006 年には水分ストレスの比較的高かったハウス区の測定値が含まれているため、2005 年よりも推定範囲は約 0.5MPa 広がった。

高糖度果実の生産についての指標として、間苧谷ら²⁰⁾は果実の酸含有量の過度な上昇を防ぐ観点から、酸合成が行なわれる8月下旬までは午前の測定におけるLWPの限界値を-0.7MPaとし、それ以上に維持することを提案している。また、品質価値の高い小玉な果実を生産するために、果実の肥大が停止もしくは非常に緩慢になる午後のLWPは、-1.8から-2.0MPaが好適な範囲とされている²⁰⁾。よって、果実の品質維持に重要な指標についてさらに高い精度で診断するため、推定範囲を午前の測定結果と午後の測定結果に分け、個々に検量モデルを求めた。午前の測定結果から求められた検量モデルAMの予測精度、午後の測定結果から求められた検量モデルPMの予測精度を図3.1.1-13に示した。AM、PM共に'05+'06と比較して重相関係数の上昇が確認され、予測の平均2乗誤差が'05+'06の0.15MPaに対し、AMが0.01MPa、PMが0.10MPaと減少が確認された。また、午前の推定範囲が-0.6MPaから約±0.3MPa、午後の推定範囲が-1.8MPaから約±1.0MPaであることから、果実の品質維持に重要な指標となるLWPの推定範囲を十分に満たしていることが確認された。

これにより、果実の品質維持に重要な指標を個々に推定することも可能であり、特定の栽培時期や測定時期に応じた診断に適用可能であると考えられた。しかし、図3.1.1-11に示したように推定に必要な波長が広域にわたっており、相関関係の高い特定の波長を絞り込むことはできなかった。近赤外分光器にLWPの推定に必要な広範囲の波長を照射するためには、高出力な光源が必要となり、そして大掛かりな光源用冷却装置が必要となる²¹⁾。今後は、LWPの推定に必要な波長域を特定することにより、現地圃場で簡易に使用可能な携帯用近赤外分光器等の開発が可能となる。また、1葉あたりの測定時間もプレッシャーチャンバーでは数分を要するところを、近赤外分光法を用いた場合は数秒であるため、測定環境に敏感なLWPを測定するうえでは有利になる。今後、本推定方法を用いた測定装置を開発することにより、LWPを非破壊かつ迅速に測定することが可能となり、ウンシュウミカン樹の水分ストレス診断が可能であると考えた。

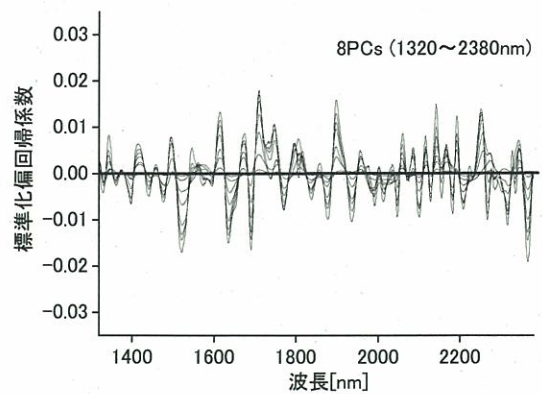


図 3.1.1-11 検量モデル'05+'06の標準化偏回帰係数

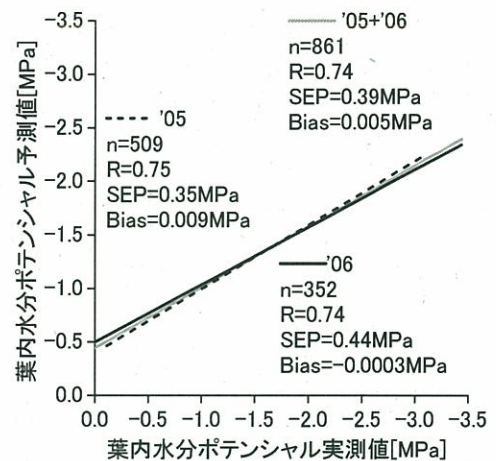


図 3.1.1-12 検量モデル'05+'06の予測精度

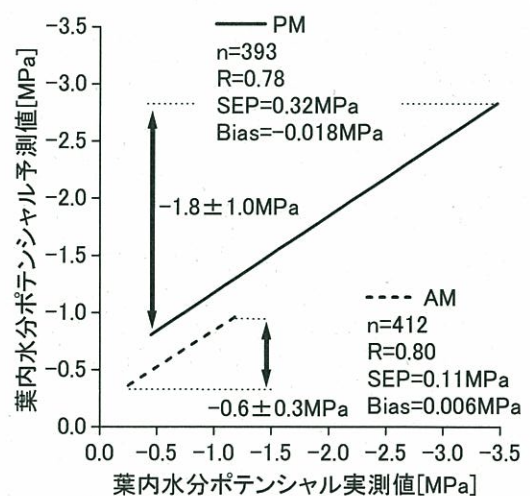


図 3.1.1-13 検量モデルAM、PMの予測精度

(3) まとめ

今日のカンキツ栽培においては、消費者の高糖度果実の要求、需要のため、高糖度の果実を隔年結果がなく、安定して生産し、市場に供給することを目標にしている。そのための樹体管理方法として現在主流の篤農家の達観を、科学的に測定・分析し、後継者や新規就農者も高糖度果実が生産可能となる技術開発が望まれている。そこで、ウンシュウミカンを例にとり、非破壊計測法である近赤外分光法を用いた LWP の測定を、従来の測定方法であるプレッシャーチャンバーと比較して行った。2年間の定期的な測定を行うことにより、水分ストレスの診断として十分な測定範囲(-0.2 から-3.2MPa)を網羅したデータを収集し、近赤外分光法による LWP の推定方法を検討した。植物葉を 1300nm から 2400nm の波長域で反射率の測定を行った結果を吸光度に変換し、2次微分処理を行った後、PLS 回帰分析を行うことにより、LWP と相関関係のある検量モデルを求めた。求められた検量モデルは年次間変動が推定範囲に対して約 1%の誤差と小さく、予測の平均 2 乗誤差が 0.15MPa と高精度であり、全栽培期間を通して診断に十分な LWP 範囲を推定することが可能であった。また、本推定手法を用いて特定の栽培期間や測定時期に応じた LWP の指標を個々に推定した場合は、約 1.0MPa と限定された範囲において予測の平均 2 乗誤差が 0.01MPa と高精度に推定することが可能であった。よって、近赤外分光法は、非破壊かつ迅速なウンシュウミカン葉の LWP 推定において有効な手段であると考えている。

最後に、本研究は平成 16~17 年度科学研究費補助金(基盤研究(C) 課題番号 16580205「分光計測とグラニエ法を併用したカンキツの水分ストレス診断技術の開発(代表者 山本晴彦)」)、山口大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー教育研究施設の平成 18 年度実用化研究助成プログラム、「近赤外分光法による植物葉の水分ストレスモニタリング手法の開発と実用化」として実施した。ここに厚く謝意を表します。

文献

- (1) 農林水産省：果樹農業振興基本方針， http://www.maff.go.jp/www/press/cont2/20050330press_8b.pdf (2005).
- (2) 森永邦久， 島崎昌彦， 草場新之助， 星典宏：カンキツ生産の新しい技術 マルドリ方式 その技術と利用， 近畿中国四国農業研究センター， p. 131(2005).
- (3) 野並浩：植物水分生理学， 養賢堂， pp. 236-252(2001).
- (4) 中里一郎， 松永茂治， 岸野功：ウンシュウミカンのフィルムマルチ栽培における果実肥大期の果実品質と収穫時の果実品質との関係， 長崎果樹試研報， 4， pp. 17-26(1997).
- (5) 農林水産省：早わかり！新しい果樹対策 ver4， http://www.maff.go.jp/tohoku/seisan/kazyu/keikaku/pdf/kazyu_ver4.pdf - 2008-04-24 (2005).
- (6) 佐々木俊之：秋季におけるウンシュウミカンの水ストレスの指標としての葉の巻き上げ度(葉身の閉鎖程度)， 園学雑， 74 別 2， p. 114(2005).
- (7) 中本勝彦， 平尾晃， 湯浅哲信：ワセウンシュウの葉の調位運動を利用した水管理指標が樹体および果実形質に及ぼす影響， 園学雑， 67 別 2， p. 194(1998).
- (8) Scholander, P. E. , H. H. Wiebe, E. A. Hemmingsen and E. D. Bradstreet : Hydrostatic pressure and osmotic potential in leaves of mangroves and some other plants, Proc. Nat. Acad. Sci. , 52, pp. 119-125(1964).
- (9) 町田裕， 間苜谷徹：果樹の葉内水分不足に関する研究(第 1 報) Pressure chamber による温州ミカン葉の water potential の測定法について， 園学雑， 43, pp. 7-14(1974).

- (10) 間苧谷徹, 町田裕: 果樹の葉内水分不足に関する研究 (第 6 報) 葉の水ポテンシャルが温州ミカン樹の生育に及ぼす影響, 園学雑, 45, pp. 329-334(1977).
- (11) 岩本睦夫, 河野澄夫, 魚住純: 近赤外分光法の応用 近赤外分光法入門, 幸書房, pp. 130-155(2002).
- (12) 山本晴彦, 鈴木義則, 小島孝之, 早川誠而, 井上康, 田中宗浩: 近赤外域の分光反射特性による植物の葉内水分量の推定, 日本リモートセンシング学会誌, 14-4, pp. 9-17(1994).
- (13) D. Suhandy, N. Khuriyati and T. Matsuoka : Determination of leaf water potential in tomato plants using NIR spectroscopy for water stress management, Environ. Control. Biol. , 44-4, pp. 279-284(2006).
- (14) 宮本久美: 近赤外分光法 III. 近赤外スペクトルの定量法, 分光研究, 53-3, pp. 192-203(2004).
- (15) 葦澤正義, 後藤俊彦, 真部桂: カンキツ葉内水分不足に関する研究 I 光線, 温度, 乾燥が温州ミカン葉の水分ポテンシャルに及ぼす影響, 香川大学農学部学術報告, 30, pp. 133-144(1979).
- (16) 桑原実, 大場善材, 野方仁: ウンシュウミカンのフィルムマルチ栽培に関する研究 第 2 報 ワセウンシュウミカンの果実品質に及ぼす多孔質フィルムの被覆開始時期の影響, 福岡農総試研報, 16, pp. 76-81(1997).
- (17) 寺島一郎: 光環境と葉の光合成 - 生体生理学者からの視点 -, 秀潤社, pp. 92-101(1999).
- (18) 蔡 晃植: クロロフィル, 植物分子生理学入門, 奈良先端科学技術大学院大学バイオサイエンス研究科植物系全教員, 学会出版センター, pp. 114-119(2002).
- (19) 間苧谷徹, 町田裕: 果樹の葉内水分不足に関する研究 (第 7 報) 夏季の葉の水ポテンシャルが温州ミカンの収穫時の果実品質に及ぼす影響について, 園学雑, 46, pp. 145-152(1977).
- (20) 間苧谷徹, 町田裕: 夏季におけるウンシュウミカン樹の水管理の指標としての葉の水ポテンシャル, 園学雑, 49, pp. 41-48(1980).
- (21) 大倉力, 服部秀三: 近赤外分光法 II. 近赤外分光計測器の装置技術, 分光研究, 53-2, pp. 109-127(2004).
- (22) 山本晴彦: 分光計測とグラニエ法を併用したカンキツの水分ストレス診断技術の開発, 平成 16~17 年度科学研究費補助金 ((基盤研究 (C) (1)) (課題番号 16580205)) 研究成果報告書, p. 57(2006).

(山本晴彦)

3.1.2 中赤外放射の応用

(1) 概要

中赤外放射は、食品分野では広く応用されている。しかし農地や畜産施設などの農産物生産現場での応用はそれほど多くない。農産物の生産現場ではもっぱら近赤外放射が応用されている。農産物の生産現場で中赤外放射の応用が近赤外放射に比べて少ない理由として、(i)赤外領域では試料による吸収が非常に強く、大気のような希薄な試料を除くとスペクトルの測定が容易ではないこと、(ii)試料に含まれる水分が測定を著しく妨害すること、(iii)スペクトルに非常に多くのバンドが観測されて解析が困難なこと、などがあげられる。これらの短所のために、土壌、水、植物、果実など固体や液体の試料の非破壊その場分析が求められる農産物の生産現場では、中赤外放射の応用は容易ではない。近赤外放射を

応用すればこれらの問題の多くが解決されるので、農産物の生産現場では近赤外放射の応用が主流となり、中赤外放射の応用は少なくなっている。農作物が食品として加工や流通の過程に入ると、手間のかかる前処理や複雑な測定を行うことが可能となるので、中赤外放射の応用も増えてくると考えられる。

近赤外領域とは異なって中赤外領域では反射法による測定がそれほど一般的ではないことも、農産物生産現場での応用が多くないことの一因と考えられる。しかし近年急速に普及してきた全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 測定法を用いることにより、手軽に固体や液体の中赤外吸収スペクトルを測定できるようになってきた。中赤外領域のスペクトルには近赤外領域のスペクトルよりも多くの情報が含まれていると考えられるので、ATR 法の普及とともに中赤外放射が農産物生産現場で土壌、植物、果実 (生産物) などの評価に応用される機会が増えるものと期待される。応用の拡大には、ATR 法で測定された複雑な中赤外吸収スペクトルを精密に解析する方法の開発が必須である。

過去 10 年程度で見ると、農産物生産分野で中赤外分光法は主に土壌と大気に応用されてきた。生産物の成分評価などへの応用例も見られるが、近赤外分光法のように生産現場で用いられる例は少ない。

土壌への応用では、窒素 (硝酸塩)、水分、フミン酸 (酸性の腐植物質) などの分析が行われている。また、土壌中の微生物の検出に用いられている例もある。土壌の成分分析には近赤外分光法を応用することが一般的に行われており、多くの成果を挙げている。そのような状況の中で中赤外領域の分光法を用いることのメリットには、(i) 近赤外分光法よりも高感度なので、微量成分の分析には有利であること、(ii) それぞれの成分について幅の狭いバンドが観測されるので、近赤外分光法では困難な共存する類似した成分の区別が可能となる場合があること、などが挙げられる。

大気については、農業生産に関連するさまざまなガスの検出や定量に中赤外放射が応用されている。分析対象のガスの濃度は一般に極めて低く、感度の低い近赤外分光法で分析することが困難なために、主に赤外分光法が用いられている。従来も非分散形赤外線ガス分析法 (Non-Dispersive Infrared 法, NDIR 法) がしばしば用いられてきた。NDIR 法は、光源からの赤外放射の中から測定対象ガスの吸収帯と一致した波長の光のみを干渉フィルターにより取り出して試料による吸収強度を測定する装置で、二酸化炭素やメタンなどの測定に用いられる。一方、1990 年ごろから大気の中赤外吸収スペクトル測定に特化した手法であるオープンパス FT-IR 分光法が用いられるようになってきた。市販装置の登場当初に期待されたほどに汎用化してはいないものの、世界的にはそれなりの応用例が見られる。

本報告の執筆者はオープンパス FT-IR 分光法による農地等での大気観測を行なっているので、以下オープンパス FT-IR 分光法について詳しく述べることとする。

(2) オープンパス FT-IR 分光法 (OPFTIR)

OPFTIR は、フーリエ変換型赤外分光光度計を用いて開放経路 (オープンパス) で大気の中赤外吸収スペクトルを測定する技術である。この手法では、測定に用いる赤外ビームを分光光度計の筐体から外に取り出す。そして分光光度計本体から適当に離れた位置に置かれた反射鏡 (コーナーキューブミラーあるいは多数のコーナーキューブミラーを並べたアレイ) で反射させて分光光度計に戻し、その強度を測定する。すなわち、分光光度計と反射鏡の間の大気の中赤外吸収スペクトルを測定する。スペクトルに観測された吸収の強度から、分光光度計と反射鏡の間に存在するガスの積算濃度を知ることができる。

OPFTIR には、大気成分分析に従来用いられてきた手法と比べて様々な長所がある。第一に、赤外放射を用いたリモートセンシングの一種なので、対象ガスに非接触で測定を行うことができる。第二に、従来の分析法の多くでは、採取した大気を実験室に持ち帰って分析する。測定対象への影響や実験室に持ち帰る量などを考慮すると試料の採取に数量的な限度が発生し、結果として得られるデータ数が制限を受ける。一方 OPFTIR を用いると試料を採取することなく観測現場で直ちに測定結果を得ることがで

きるので、十分な数のデータを得ることができる。第三に、従来法のほとんどが一地点における大気の情報を得る手法であるのに対して、OPFTIR を用いると測定光の光軸に沿った一次元の情報を得ることができる。OPFTIR の応用で、従来法よりも広域を代表するデータを得ることができると考えられる。最後に、OPFTIR により得られたスペクトルには、大気中に存在する赤外光を吸収するすべての成分の情報が含まれている。スペクトルを適切に解析することにより多数のガスの情報を取り出すことができ、通常一つの装置で種類のガスしか分析できない従来法と対照的である。

PFTIR は、農業生産現場でもその特長を生かした観測に応用されている。ここでは代表的な3つの事例を紹介する。

第一の事例は、生産に伴い発生するガスの検出や監視である。農地や畜産設備（養鶏、養豚、養牛などの施設）では、悪臭を持ったガスや温暖化ガスの発生がしばしば起こる。またまれには農薬等に起因する有害ガスが発生することもある。これらの発生は局所的であったり一時的あるいは断続的であったりすることが多いため、特定の時刻に特定の一地点で観測を行なう従来法ではなかなかモニターしきれない。図 3.1.2-1 にその状況を模式的に示した。四角で囲んだ観測対象領域の E 地点でガスの発生があったとする。図 3.1.2-1(a)のように、領域の中心点 S のみでサンプリングを行なう従来法での分析では、E 地点でのガスの発生を見落とす可能性がある。従来法を用いた場合、領域内で発生したガスをその発生地点に関わらず確実に検出するためには非常に多くの地点での繰り返しサンプリングが必要となり、実現は難しい。一方 OPFTIR を用いた場合、図 3.1.2-1(b)のように点線で示した2つの光路での監視を行なっていれば、E 地点でのガス発生を観測が可能である。対象領域全体を監視するためには2光路では不十分で、もう少し光路を増やす必要があるかもしれない。しかし、少ない光路で領域全体を常時監視できるという点で OPFTIR が従来法よりも優位であることは間違いない。

OPFTIR は、領域内で発生したガスが境界を越えて隣接地に侵入したかどうかを監視することにもしばしば用いられている。図 3.1.2-2(a)のように対象領域を光路（点線で示す）で囲んで常時監視する。光路を超えたガスは確実に検出できる。この場合、光路をまたがずに上空に移動するガスは隣接地に被害を与えることが少ないと考え問題にしない。風向が一定の場所であれば、図 3.1.2-2(b)のように風下の境界線上での観測のみで同様の監視を行なうことが可能である。OPFTIR を用いたこれらの監視法は、農地や畜産施設のほかに、工場、飛行場、廃棄物処理場などでも応用されている。

第二の応用事例は、ガス分布の測定である。対象領域内のガスの発生を検出するだけでなく、領域内の分布測定に OPFTIR が用いられている。図 3.1.2-3 に示したように、対象領域を多くの異なる光路を用いて測定する。図中の四角は測

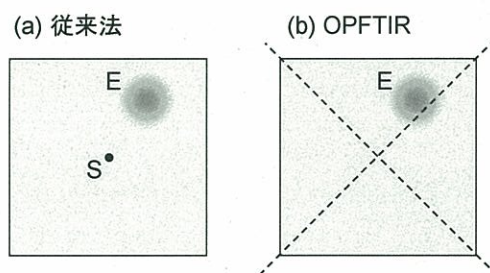


図 3.1.2-1 大気計測における従来法と OPFTIR の比較。E は観測対象ガスの分布、S は試料採取場所、点線は赤外光の光路を表す。

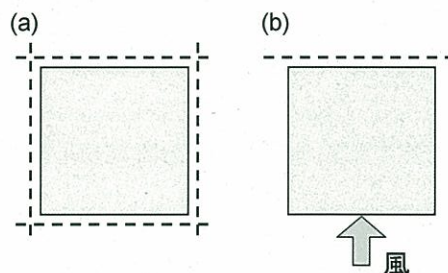


図 3.1.2-2 OPFTIR により大気監視の方法。点線は赤外光の光路を表す。(a) 領域を赤外光で囲み越境を監視。(b) 風下で越境を監視。

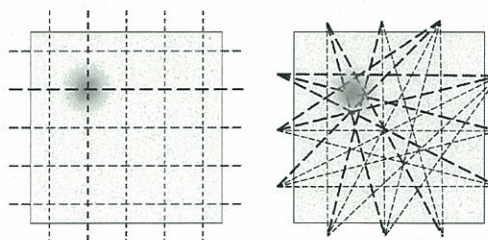


図 3.1.2-3 ガス分布測定のために対象領域をカバーする多数の光路の配置例。

定領域、点線はそれぞれが測定に用いる光路を表している。多くの光路での測定は多数の分光計を用いて行なうことが理想であるが、高価な分光計を多数準備することは困難なので、ミラーと回転ステージや並進ステージなどを用いて光路を順次切り替えて測定を繰り返す方法が用いられる。観測結果をトモグラフィ（断層影像法）の手法で解析することにより領域内のガス分布を求めることができる。

この手法では、光路の数や配置法により得られる画像の精度が変化する。図 3.1.2-3 に示した二つの光学配置では、左側の配置が縦横のみの光路を用いているのに対して、右側の配置では光路の数を増やし、かつ種々の方向の光路を用いている。その結果太い点線で示したように、ガス分布（領域内の影をつけた部分）の情報を含む測定結果が得られる光路の数が、左側の配置では 2 つに過ぎないのに、右側の配置では 9 つに増えている。右側の配置を用いたほうが原理的に精度良い画像を得ることができることは言うまでもない。しかし大気の測定、特に風によるかく乱が大きな屋外での測定などでは精度良い画像を得ることが本質的に困難なので、精度を上げるために光路をむやみに増やしたり複雑な光学配置で測定したりすることは無意味である。風の影響や必要な精度を考慮して光路配置を検討することが必要である。一方、光路を三次元的に配置すれば、ガスの三次元分布の情報を得ることも可能である。

OPFTIR 応用の第三の事例は、農地や畜産施設からのガスの発生（吸収）速度の測定である。農地や家畜糞尿からは多量の温暖化ガスが発生することが知られている。人為起源のメタン (CH₄) の約 60%、亜酸化窒素 (N₂O) の約 52% が農業活動により発生しているといわれている¹⁾。一方、農地の植物は光合成により二酸化炭素を吸収している。農地からの温室効果ガスの収支（フラックス、単位面積、単位時間当たりの発生量あるいは吸収量）を正確に測定することは、環境負荷を正確に見積もるために必要なばかりでなく、農業活動をできるだけ環境負荷が少ない形に変えて行くためにも必要である。

農地などからの温暖化ガスの発生量や吸収量の測定は種々行われているが、基本的に一地点で観測を行なう従来法では広い農地や施設全体から発生するガス量の代表値を得ることは困難である。測定光の光路に沿った広領域の情報を一度に得ることが可能な OPFTIR を応用することにより、従来法よりも代表性の高い測定結果が得られるものと期待される。農地から発生する温暖化ガスのフラックス測定については、次項で具体的に述べる。

(3) OPFTIR による農場から発生する温暖化ガスのフラックス測定

ここでは、報告者の研究成果を簡潔に紹介する。詳細は、証明学会誌に掲載した論文を参照されたい^{2,3)}。

農地などの土壌から発生するガスのフラックスを測定する一般的な方法に、チャンバー法と微気象学的方法がある。チャンバー法は、地表面を底のないチャンバー（箱型容器）で覆い、チャンバー内のガス濃度からガスフラックスを求める測定方法である。一方、微気象学的方法では農地に高さ数 m のタワーを建て、このタワーに設置した各種機器を用いて気象データ（風速、温度、湿度など）や対象ガスの濃度をいくつかの高度で測定する。これらのデータの高度分布を用いてガスフラックスを算出する。

従来はいずれの方法でも、大気の一部を採取してガスクロマトグラフィ（GC）などの機器分析や滴定などの化学方法でガス濃度を定量してきた。従来法では、試料採取による測定対象のかく乱、分析中に試料が物理的、化学的に損なわれる可能性、得られたデータの代表性の問題、測定頻度や分析にかかる労力などに問題がある。測定に OPFTIR を用いることにより、これらの問題を解決できる。

チャンバー法では、図 3.1.2-4 に示したようなアクリル製のチャンバ

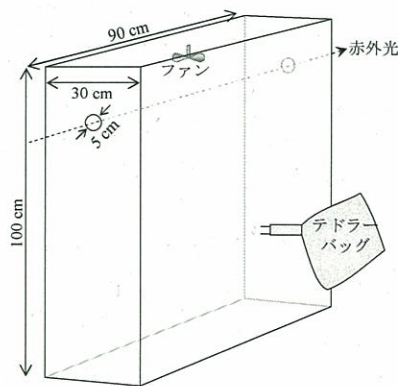


図 3.1.2-4 測定に用いたチャンバーの構造。

一（赤外光が通る窓にはテフロンフィルムを窓板として使用）を用い、水田から発生するメタンのフラックスを観測した。水田にチャンバーをかぶせると、土壌から発生するメタンがチャンバー内にたまり濃度が増加する。その増加速度からフラックスを求めることができる。従来はチャンバー内の大気を採取して GC で分析する方法がとられてきたが、大気を採取して分析する方法には上述のようなさまざまな難点がある。OPFTIR を用いてチャンバー内の大気を測定すると、チャンバー内の大気を採取する必要がなく、光路に沿ったチャンバー内の大気すべての情報を得ることができるので、従来法よりも測定の信頼性を高めることができる。図 3.1.2-5 に示したように、時間とともにメタンの吸収バンドの強度増加が観測され、その増加速度からチャンバーをかぶせた土壌からのメタンのフラックスを求めることができる。

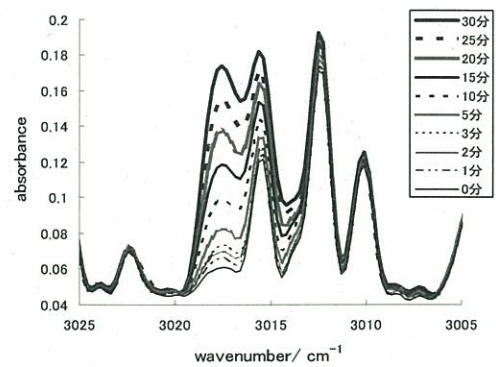


図 3.1.2-5 チャンバー内大気のスベクトルの時間変化。メタンのバンドの強度増加が観測される

実際の研究では、さまざまな施肥条件（化成肥料と有機肥料の違い、施肥量の違い）によりメタンのフラックスがどのように変化するかを調べた。従来法で測定すると膨大な労力を必要としながら高精度の結果を得ることが難しい測定を、OPFTIR により容易にしかも高い信頼性で行なうことが可能となった。このようにして得られたデータを基に、農業生産に伴う温暖化ガスの発生を極力抑えるための方策（適切な施肥条件や水条件）を検討することができると期待している。

チャンバー法は土壌からのガスフラックスを測定する有力な方法ではあるが、チャンバーをかぶせた部分の情報しか得ることができないし、チャンバーをかぶせることがガスフラックスに影響しないという保証もない。もっと広領域の農地からのガスフラックスを、チャンバーなどをかぶせることなく測定する方法として微気象学的方法がある。あるガスが農地から発生していると、地表付近のそのガスの濃度が高くなり、上空の濃度は低くなる。一方あるガスを農地（あるいは、農地の植物）が吸収している場合には、上空のガス濃度が高く、地表付近の濃度は低くなる。高度方向にできる濃度勾配を解析すれば、土壌からのガスフラックスを求めることができる。濃度勾配はガスの拡散によりできるのではなく、大気の乱流（風により生じる上下方向の空気の乱れ）により律されると考えられていて、土壌からのガスフラックスと風速の高度依存性とガスの高度方向の濃度勾配を関係付ける様々なモデルが提案されている。すなわち、風速の高度依存性とガスの高度方向の濃度勾配を測定すれば、ガスフラックスを求めることができる。我々は傾度法⁴⁾と呼ばれるモデルを用いて、解析を行っている。

図 3.1.2-6 に示したように、点線で示した光路の風上にある農地上を風が通りながら乱流によりガスの拡散が進む。光路を十分に長く取れば、その光路の風上側の農地全体のガスフラックスの情報を得ることができる。光路を長くすれば、より広大な領域の情報を一度に得ることができるようになる。一地点の情報しか得ることができない従来法と比べて OPFTIR を用いることの意義が明確に見られる観測法であると言える。

我々は、高度 0.7 m から 2.5 m までの 4 つの高度でガス濃度および風速を測定し、傾度法により農地における二酸化炭素、メタン、水蒸気のフラックスを求めた。得られた値は合理的なもので

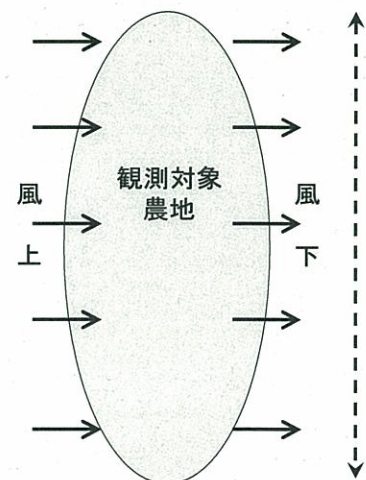


図 3.1.2-6 微気象学的方法。

あった。日照の有無にともなう二酸化炭素の吸収の変化（日照が減ると、植物の光合成が低下して二酸化炭素の吸収が減る）も、合理的に観測された。

(4) OPFTIR の今後

前述のように、OPFTIR は市販装置が登場した当初には大気計測の強力な武器になると期待されたにもかかわらず、一般に広く用いられることなく現在に至っている。その理由には、(i)検量線の作成や感度の校正が難しい、(ii)従来法の結果との不一致、(iii)高価で大掛かりな装置、などが挙げられる。特に問題視されるのが二番目の「従来法の結果との不一致」である。しかし、複雑な濃度分布や動態を持つ大気の観測で、基本的に一地点のみでの観測を行なう従来法と広域情報を得る OPFTIR の結果が一致しないことは特に不思議ではない。検量線作成や感度校正の難点を克服することができれば、OPFTIR は従来法とは異なった有意な情報を与える手法と認知されるものと期待されるが、基準となる分析値を得る手順が確立されていない対象を観測する手法について検量線作成や感度校正を行なうことは容易ではなく、更なる研究開発が必要である。

赤外放射による広域大気計測に関しては、詳述してきた OPFTIR とは別に波長可変のダイオードレーザーを用いた手法（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS）が近年広く用いられるようになってきた。最近では、OPFTIR よりも TDLAS のほうが多用される傾向が見られる。TDLAS では、レーザーの波長可変域が狭いので、一台のレーザーでは1種類のガスしか測定できないという短所がある（発振波長が異なる複数のレーザーを搭載できる観測装置も存在する）。しかし TDLAS には、(i)高速測定が可能、(ii)レーザーを用いると高強度の光が得られこと、(iii)レーザー光が通常の赤外光よりも扱いやすいこと、(iv) 検量線作成や感度校正が OPFTIR よりも容易だと考えられること、などの長所があるので、今後 OPFTIR よりも急速に汎用化が進む可能性もあると考えられる。

OPFTIR の応用は、今まで主に屋外や比較的密閉度の低い畜産施設などで行なわれてきた。今後は、温室や植物工場などの密閉度の高い施設内での応用も期待される。これらの施設内では、二酸化炭素濃度の人工的な調整が一般に行なわれている。そのほかに、水蒸気やエチレンなど植物の成長や果実等の熟成に関わるガスの濃度や分布を常時観測し、必要に応じて適切に調整をすることが必要である。OPFTIR（あるいは TDLAS）の応用により施設内全体の情報を容易に得ることが可能になることが期待される。

文献

- (1) J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C. A. Johnson: Climate Change 2001: The Scientific Basis, p.241, Cambridge University Press (2001). [2010年3月現在, http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/ からダウンロード可能]
- (2) 中繁健志、及川真彰、榎本隆典、吉村季織、須永薫子、武藤由子、侯紅、本林隆、豊田剛己、西村拓、細見正明、高柳正夫、照明学会誌、**93**、252 (2009).
- (3) 吉村季織、榎本隆典、中繁健志、及川真彰、三木健太郎、高柳正夫、堀尾正靱、照明学会誌、**93**、260 (2009).
- (4) 近藤純正著：水環境の気象学—地表面の水収支・熱収支、朝倉書店、p.102 (1994).

(高柳正夫)

3.1.3 可視光照射による植物の光合成活性促進と生体電位測定による評価

近年、食品への農薬混入、事故米の不正利用など食品管理面の問題から発生する事故や事件が多発していることなどから、「食の安全・安心」に対する人々の関心や意識が非常に高まっている。このような現状をうけ、農作物の栽培環境を人工的に制御することで、どのような場所でも、効率よく、安定した収量や品質が得られ、安全・安心な農作物の栽培が可能となる植物工場の実用化が進められるようになってきた。しかし、植物工場では、最適栽培環境を実現するために、二酸化炭素、温度、土壤水分、光量などの環境制御を行っていることから、初期段階での設備費用に加え、非常に大きな運用費用がかかることが問題となっており、特に光源にかかる費用は膨大である。このため、コスト削減に向けた技術開発が様々な分野で進められている。植物生理学の分野では、高効率に栽培可能な環境条件について検討されている。植物は、温度、湿度、光、気圧、風圧などの様々な環境要因の状態とその変化に敏感に応答し、環境に応じた生命活動を行う環境認識能力を有している。また、植物に影響を与えるそれらの環境要因の中で、もっとも重要な環境要因の一つが「光」である。そのため、光照射と植物の生長との関連については特に詳細に調べられており、光合成促進に有効な波長や、生長促進のための点滅光照射などの取組が行われるようになってきている。このような植物の特徴を考慮し、電力を効率よく利用して単位光量あたりの光合成量を促進していくことがコスト削減に大きく貢献すると考えられる。

図 3.1.3-1 に植物の光反応の作用スペクトルを示す。このように、例えば 650nm 付近つまり赤色光は、光合成にもっとも有効であり、正常な形態形成には、赤色光だけでなく、430nm の青色光や 730nm の遠赤色光が必要になる事が分かる。

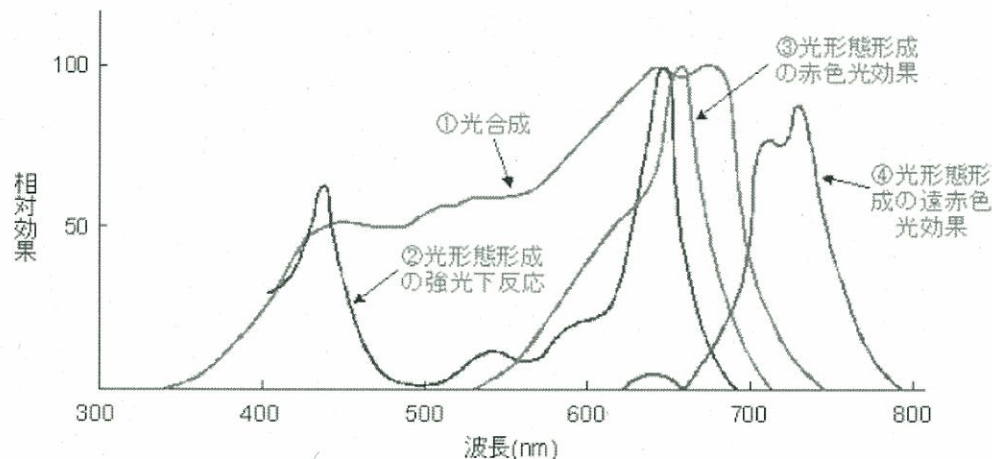


図 3.1.3-1 植物の光反応の作用スペクトル¹⁾

また、森らによる、白色 LED を光源として、2 μ s~10ms までの様々な周期のパルス光をサラダナに照射したときの、単位光量あたりの相対成長率(日に重量として成長する割合)の比較実験からは、1ms 以下の周期のパルス光を照射して栽培した場合に連続光よりも成長率が增大することが明らかされている²⁾。

これらのことから、植物の生育段階や活性状態に応じて適切な波長や点滅周期の光を照射することが栽培の効率化を図る上で大変重要であると言える。しかし、これらの光を照射したときの植物体内での活性状態を直接モニタリングすることは困難であり、栽培中の植物の状態に応じて環境を制御するのではなく、経験則などから環境制御を行っているのが現状であり、植物の活性状態をリアルタイムかつ簡易にモニタリングする技術の確率が望まれている。

そこで我々は、植物の生命活動に応じて植物細胞内外で起こるイオン濃度差に起因して発生する植物の生体電位に着目し、これを植物の活性状態評価に利用することについて検討している。植物の生体電位は、その発生原理から、環境変化に対しても敏感に反応することが知られている。また、葉表面に取り付けた電極からの信号をアンプなどで増幅して観測することで比較的容易に観測可能であり、栽培施設での簡易なモニタリングシステムとしての実用化も期待できる。実験では、様々な可視光照射に対する植物生体電位の測定を行い、波長の影響、点滅周期の影響が生体電位応答にどのように現れるかについて比較検討を行うと共に、このときの植物の光合成速度をCO₂センサによってモニタリングし、その関係について検討を行った³⁾。

図 3.1.3-2 に、実験に用いた植物生体電位測定システムの概略図を示す。葉表面に貼付して利用する電極には、電極表面が Ag/AgCl の脳波測定用皿型電極を用い、導電性ペーストを用いて任意の葉に取り付けた。電極から捉えた信号は、デジタルマルチメータによって読み取り、コンピュータに記録した。なお、対象植物には、一般的な観葉植物として知られるゴールデンポトスを用いた。

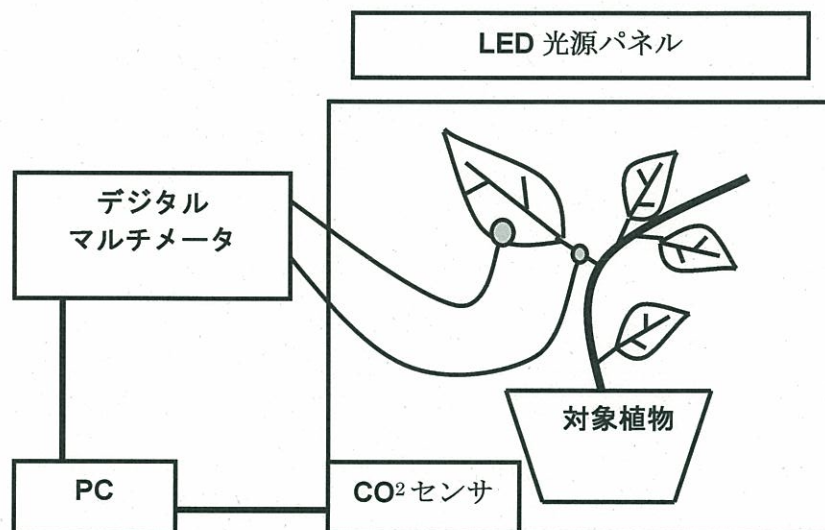


図 3.1.3-2 脳波用皿型電極を用いた表面生体電位測定システムの概略図

まず、図 3.1.3-3 は、白色の連続光の照射遮断を繰り返したときの生体電位応答例である。この図から、光の照射、遮断に対し、生体電位が敏感に反応していることがわかる。また、照射時、遮断時に現れる応答波形は異なっており、個体差に関わらず多くの場合再現性良く同様の形状が現れる。さらに、照射直後に見られる上下への応答変動幅は、光強度が弱くなるほど小さくなる傾向が見られることから、変動幅によって光に対する植物の影響を評価できる可能性が考えられる。これまでの生体電位研究では、図 3.1.3-3 に示したような連続光に対する反応に関する研究が多いが^{4),5)}、光合成効率との関連が植物生理学的に明らかにされているにも関わらず、点滅光と生体電位応答の関連についてはほとんど調べられていない。そこで、様々な点滅周期で白色光を照射した時の生体電位応答測定を行った。実験では、図 3.1.3-4 示すように、消灯状態から点滅光照射をはじめ、1 時間後に遮断した。点滅光照射中の点滅周期 P は $50\mu\text{s}\sim 600\text{s}$ の範囲で変化させ、 P に対する明期の割合を DT 比として、応答の違いについて調べた。さらに、様々な点滅光照射時の周囲環境の CO₂ 消費量を市販の CO₂ ガスセンサによって観測し、その結果から光合成速度と生体電位応答との関係についても調べた。生体電位応答と光合成速度との相関が得られれば、将来、生体電位応答を光合成速度評価の指標として用いることが可能となると考えられる。

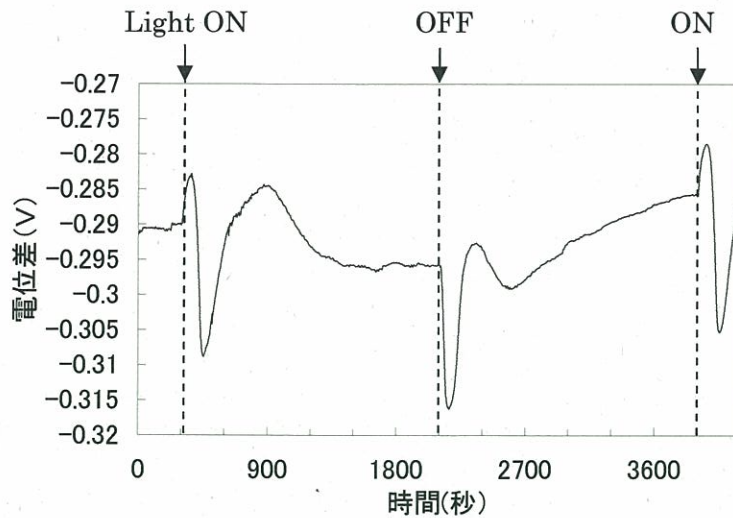


図 3.1.3-3 白色の連続光による照射，遮断時の生体電位応答

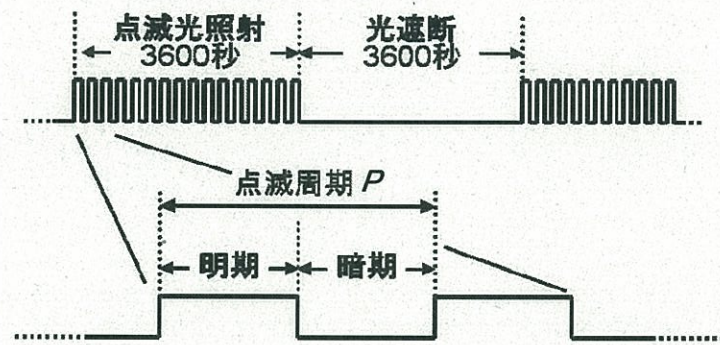


図 3.1.3-4 点滅光の照射条件

図 3.1.3-5 に，点滅光照射に対する生体電位応答の例を示す。図から，点滅光照射開始後大きく変動しており，点滅光照射中の線が太くなっているように見える。これは，20 秒周期の点滅に合わせた細かい振動が観測されたことによるものである。また，光照射直後から見られる上下する変動を図 3.1.3-3 で示した連続光に対する応答と比較すると，応答の全体的な変動(包絡線)の様子が類似していることがわかる。このことから，点滅光に対する応答からも光が植物の生理活性状態に与える影響を評価できる可能性があると考えられる。

そこで，図 3.1.3-6 のように，変動幅を Fr と定義し， CO_2 センサによって観測した CO_2 消費量と Fr との比較を行った。図 3.1.3-7 が， Fr と CO_2 消費量との関係を表したものである。 Fr には， $P=20s$ ， $200ms$ ， $200\mu s$ ，DT 比=25%，50%の点滅光を複数回測定した時のデータを用いている。この結果から， CO_2 消費量の減少と共に Fr も減少する相関関係が見られ，その相関係数は 0.81 と比較的高いことが明らかとなった。

以上の結果より，植物の生体電位応答を植物の光合成活動や成長過程の評価に用いられる可能性が示唆されたことから，植物の生体電位測定は，植物工場などの食品生産現場で植物の状態をリアルタイムに評価し，植物から得られたデータをフィードバックした環境モニタリングおよびコントロール技術として有効な手法の一つとなりうると考えられる。

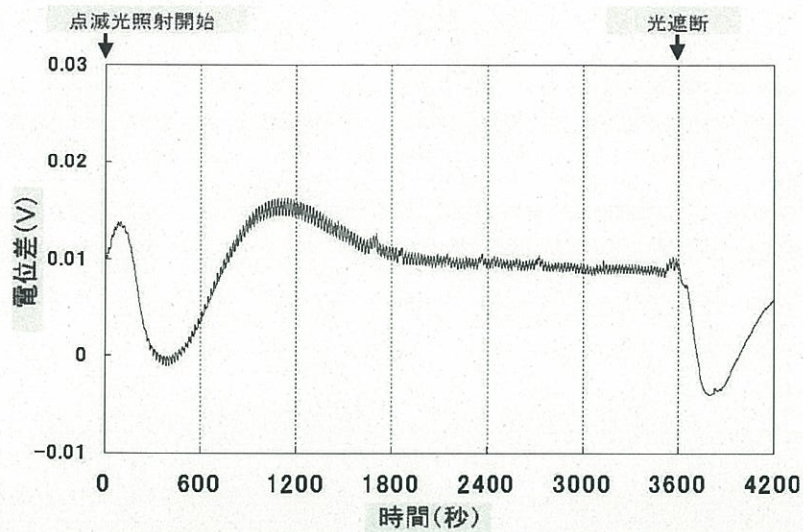


図 3.1.3-5 点滅光照射に対する生体電位応答 ($P = 20\text{s}$, DT 比 = 50%)

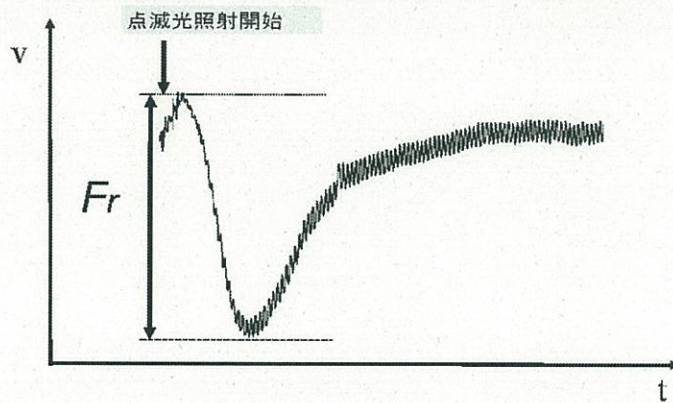


図 3.1.3-6 光照射時の生体電位変動幅 Fr の定義

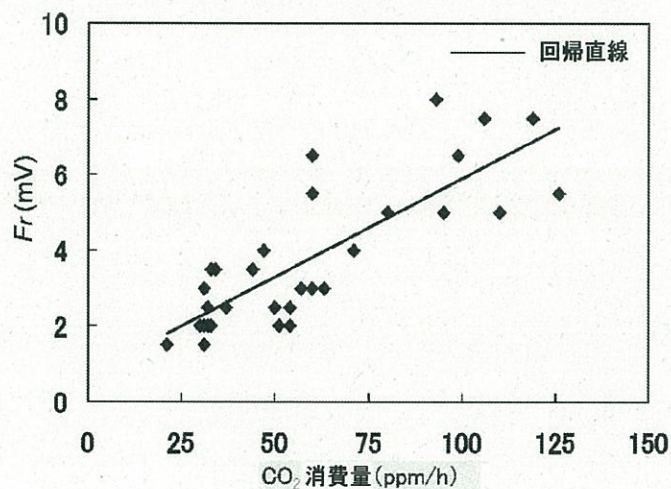


図 3.1.3-7 変動幅 Fr と CO_2 消費量との関係

文献

- (1) 植物生体電位とコミュニケーション, 大藪多可志, 勝部昭明編, 海文堂出版 (2009)
- (2) 森康裕, 高辻 正基, 安岡 高志: 白色 LED パルス光がサラダナ生育に及ぼす影響, 植物工場学会誌, Vol.14, No.3, pp.136-140 (2002)
- (3) Ki Ando, Yuki Hasegawa, Hitoshi Maekawa and Teruaki Katsube : Analyzing Bioelectric Potential Response of Plants Related to Photosynthesis under Blinking irradiation, IEICE Trans. Electron., Vol. E91-C, No. 12,

pp.1905-1909 (2008)

(4) 平尾常男, 荒井成彦:植物生体電位計測システムの開発, 農業生物資源研究所研究報告, No.4, pp.65-92 (1988)

(5) 原田和夫:ナス葉面電位の光応答に及ぼす光照射強度およびアブシジン酸の影響, 電気学会論文誌E, Vol.119, No.5, pp.270-278 (1999)

(長谷川有貴)

3.1.4 安全性評価技術への展開

本項においては、筆者が取り組んできた野菜を中心として記述したい。

(1) 国内外の状況

1970年代後半から1990年代初頭にかけて、欧米の研究者により野菜を含めた園芸農産物品質の非破壊計測の可能性が様々な品目および成分において示されるようになった。これらをきっかけとして、分光分析法、特に近赤外分光法を用いる園芸農産物内部品質の非破壊計測法が主流となり、国内の至る所で実用化されることとなる。

基礎研究から実用化に至るまではいくつかの問題をクリアしなければならなかったが、近赤外分光法は迅速な測定が可能、機器は比較的安価で保守も容易、品温の影響を受けにくい計測法の開発が可能であったことなどが実用化に至った理由として考えられる。

国内において、基礎研究や拡散反射モードを用いる非破壊計測法は国公立や民間の研究者が取り組み^{1,2,3,4)}、大規模選果ラインを対象とした技術開発は民間や公立の研究者により取り組まれてきた^{5,6,7)}。

(2) 新規スペクトル測定法の開発とメロン糖度、野菜に含まれる硝酸イオン非破壊計測等への応用

国内では「柑橘やメロン、スイカ等厚い果皮を持つ園芸農産物の内部品質非破壊計測は困難である。」と疑問視する声があった。しかし、メロン等の食味は糖度が良い指標となり⁸⁾、また、単価が高いため、非破壊計測のニーズはあるはずであると思われた。そのような情勢の中で、最初に取り組んだのが近赤外分光法を用いるメロン糖度の非破壊計測時の推定精度向上である³⁾。

従来の近赤外スペクトル測定法は試料と光受光部を接触させるものであった（「接触スペクトル測定法」¹⁾）。なぜならば、試料と受光部との距離が近い方が吸光度の高いスペクトルが得られ、その方が非破壊計測精度は高いと信じられていたからと考えられる。本当にこの測り方が良いのか？非破壊計測法開発において重要なことは、測定したスペクトルにおいて目的部位のみの質の高い情報が得られることである。

比較的大型の果実(メロン、スイカ等)においては全体の糖度を非破壊計測することが困難である。全体を計測しようとして光路長が長くなると吸光度がとても高くなり⁹⁾、定量性が低くなるためと考えられる。メロン花痕部果肉は、他の部位よりも軟らかくて糖度も比較的高く、その厚さも薄い。加えて、赤道部では測定部位が複数可能であるが、花痕部は測定部位が1カ所のみであり、測定箇所が複数可能となることはない。そこで、花痕部を非破壊計測および分析部位として採用し、試料と光受光部との間を2-3mm離してスペクトルを測定することにした。この方法を「非接触スペクトル測定法」と呼ぶ。本法はインタラクタンス(拡散反射)モードでスペクトルを測定する。非接触で非破壊計測が可能となれば究極の品質管理である「無侵襲管理」が可能となる¹⁰⁾。

近赤外分光法を用いて園芸農産物の糖度を非破壊計測する時の鍵となる波長の例を表 3.1.4-1 に示した。904 と 880nm 付近の波長が鍵となる波長として採用されており、これらの説明変数を含む重回帰式を従来法（接触スペクトル測定法）および新規スペクトル測定法（非接触スペクトル測定法）において作成した。その結果、「非接触スペクトル測定法」は従来法と比べて非破壊推定精度が同等か改善した。イチゴにおいても非破壊計測精度上、非接触測定法が有利であることが示唆された¹¹⁾。ちなみに、915nm に CH 第 3 倍音の吸収が存在する¹²⁾。

表 3.1.4-1 近赤外分光法を用いて園芸農産物の糖度を非破壊計測する時の鍵となる波長

著者, 発表年	糖度非破壊計測のために採用した波長 (nm)	スペクトル測定モード	適用した園芸農産物
Birth <i>et al.</i> , 1985	900, 878	Body transmittance	onions
Dull <i>et al.</i> , 1989	913, 884	Body transmittance	melons
Ito <i>et al.</i> , 2000	906, 884, 762	Non-contact	melons
Ito <i>et al.</i> , 2001 ³⁵⁾	906, 874, 830, 856	Non-contact	melons
Ito and Fukino-Ito, 2002	902, 878, 850	Non-contact	melons
Tsuta <i>et al.</i> , 2002	902, 874	Imaging	melons
Kawano <i>et al.</i> , 1992 ¹⁾	906, 873付近	Contact	peaches
Slaughter, 1995	910, 872	Contact	peaches, nectarins
Miyamoto and Kitano, 1995 ²⁾	905, 881, 794	Transmittance	Satsuma mandarins
Ito <i>et al.</i> , 2002 ¹⁸⁾	902, 872, 802	Non-contact	watermelons
Ito, 2002	907, 882	Contact	strawberries
Guthrie and Wedding, 1998	900, 876	Reflectance	pineapples

次に、野菜における硝酸イオン含有量の問題がヒトへの安全性などの観点から注目されていた（人が摂取する硝酸イオンの 5~9 割は野菜由来¹³⁾）ため、硝酸イオン非破壊計測の可能性を検討した。この場合は近赤外域のみならず可視域の波長も検量線の説明変数として採用したものの、やはり、非接触スペクトル測定法の方が非破壊計測時の誤差が小さいため有利であった¹⁴⁾。このことは非接触スペクトル測定法が糖度以外の成分や可視域の情報を含む場合でも従来法と比較して非破壊計測精度を改善する例を示してくれた。加えて、果実糖度と同様に品温の影響を受けにくい非破壊計測法の開発が可能であった¹⁵⁾。

最初から最後まで試料内部における光の挙動がよくわからないことが問題であったが、このような実験は比較的困難で、そのような内容の報告はほとんどない。しかし、近赤外短波長域の光は試料内部まで到達可能と言われており¹⁶⁾、採用した拡散反射モードは反射や透過モードよりも精度の高い非破壊計測が可能である¹⁷⁾。加えて、非接触スペクトル測定法を適用して小玉スイカ糖度の非破壊計測の可能性¹⁸⁾も示すことが出来た。もちろん、全体としての計測精度改善にはハードウェア等も寄与していることと考えられる⁴⁾。

(3) 近赤外分光法を用いるメロン水浸状果肉の非破壊検出^{3,19)}

市場において内部が水浸状になったメロン果実が発見されると、そのロットの評価は著しく低下し、水浸状果肉は消費者からも強く敬遠される。メロンの水浸症状は果実胎座周辺から花痕部果肉にかけて顕著に現れる（図 3.1.4-1）が、水浸状果肉を外観で判断することは困難であり、切断して初めて検出できる。また、収穫後に症状が進行する様子である。

実用化に配慮して、近赤外分光光度計を用いて先に開発した非接触スペクトル測定法を適用した。メロン花痕部を計測すると、その二次微分スペクトルにおいて、正常果肉と水浸状果肉との間で吸光度に差が生じる特徴的な波長域は 810、845 および 942nm 付近であった。そこで、これら 3 波長を説明変数として重回帰分析を行った結果、810 と 942nm の吸光度を説明変数として採用した非破壊用検量線は水



図 3.1.4-1 「アンデス」メロンの果肉の水浸症状

浸状果肉の正答率 83%と良好な結果を示した。ちなみに、845nm 付近を含めたこれら特徴的な 3 波長は他の分光光度計において有効な説明変数として採用された。980nm 付近はショ糖（スクロース）の吸収帯として知られており、また、メロンに含まれる主要な遊離糖はスクロースであるので、水浸症状とは直接関係ないと思われた。

水浸状果肉が発生したロットでは交配後日数を経るほど水浸状果肉の非破壊計測値が高くなった。褐変果肉の非破壊検出の可能性も示唆された。リンゴにおいても内部褐変は収穫が遅れるほど増加することが報告されている²⁰⁾。

実際に、ジャガイモでは内部障害判別率 85%以上で受け入れられている。

(4) 可視・近赤外分光法を用いるトマトに含まれるリコペンの非破壊計測²¹⁾

リコペン（全てトランス型）は桃色系および赤色系トマト生果中の主要なカロテノイド（赤色色素）であり、機能性成分として注目されている。また、熟度指標としても利用できる。糖度は着色開始頃から変わらないが熟したトマトの方が食味は良いと言われており²²⁾、熟度を評価することにより糖度だけでは不足する食味評価を補うことが出来る。トマトに含まれるリコペンの非破壊計測においては、鍵となる波長が可視域に存在するために可視域の情報（568nm の吸光度²³⁾、色の測定値²⁴⁾）の利用が検討されてきたが、より一層の信頼を得るためには精度の向上を図る必要がある。

そこで、可視・近赤外分光法（500～1000 nm）を用いてトマトに含まれるリコペンの非破壊計測（図 3.1.4-2）の可能性を検討した。可視・近赤外スペクトルは 1 果実につき品温を 3 段階に変えて各赤道部



図 3.1.4-2 トマト品質の非破壊計測（可視・近赤外分光光度計はクボタ製フルーツセレクタ K-BA100R の波長拡張型）

2カ所をインタラクタンスモードで非接触測定した。非破壊計測用検量線はリコペン含有量0から19.98 mg/100gのトマトを供試して重回帰式を作成した結果、鍵となる568nmの吸光度を説明変数として含み、重相関係数は0.97 (n=82) であり、高い可能性を示した。

従来の小型の色差計を用いた方法と比較すると本法の方が精度は高い²⁵⁾。

(5) 糖組成の計測

近赤外分光法を用いたイチゴ果実糖組成（スクロース、グルコース、フルクトース）の非破壊測定が報告された（使用した分光器のメーカーおよび型番は記載されていない）。非破壊計測精度は可溶性固形物含量が最も良く、グルコース、スクロース＝フルクトースの順であった²⁶⁾。すなわち、現状で近赤外短波長域を用いる糖含量の非破壊計測における適用範囲は非構造的糖（遊離糖）の総量にとどめておいた方が無難と考えられる。

上述のような個別の糖の定量は、液体試料をFT-IR/ATR法を用いて計測する^{27,28)}のが今のところ現実的であると考えられる。この方法はマルトオリゴ糖の重合度推定も可能²⁹⁾なため、フラクトオリゴ糖などを含む野菜（タマネギなど）への適用可能性に興味を持たれる。

(6) 残留農薬の非破壊計測

赤外分光法を用いる野菜に含まれる残留農薬の非破壊計測が可能³⁰⁾となっており、長野県で実用化された。

(7) その他

可視・近赤外分光法を用いる水ナス果皮中ナスニンの定量が報告された³¹⁾。ナスニンはナス果皮に存在する色素である。(4)において前述したように、色素は可視波長域に強い吸収が認められるので、鍵となる波長として可視波長を位置づける検量線作成が基本的に妥当であると考えられる。近赤外分光法を用いるトマトに含まれるリコペンの非破壊計測法が報告されたが、相関係数はそう高くなかった³²⁾。

その他に、ATR-IR法を用いるトマトペーストに含まれるリコペンの定量³³⁾、可視・近赤外・赤外分光法を用いる土壌諸性質の計測³⁴⁾が報告された。

(8) おわりに

以上のように、ソフトおよびハードウェア両面からの非破壊計測精度改善への絶え間ない努力が（株）クボタ製フルーツセレクターK-BA100を用いた実用化に結びつき（糖度非破壊計測の基礎的な論文発表から本機器による実用化まで約20年）、メロン糖度を初めとして、小玉スイカ糖度やメロン水浸状果肉の非破壊計測もラインナップされた。メロン糖度はネットの有無や果肉色に関わらず、一つの検量線で精度の高い非破壊計測が可能であり、また、樹上メロン糖度の非破壊計測も可能である^{3,35)}。なお、クボタ製フルーツセレクターK-BA100は携帯可能で、また、現在も販売を継続しており（後継機種はK-BA100R、フルーツセレクターとして約500カ所に販売済³⁶⁾）、小規模ラインに組み込んだ選果も可能である。メロンとしては200台以上普及し、トマトに含まれるリコペンの非破壊計測も可能となっている。

非破壊計測法開発の際に、基準となる破壊分析値（実測値）は妥当性の高いものでなければならない。著者らは妥当性の高い糖度の測定法の検討を初めとして、野菜に含まれる硝酸イオン^{37,38)}やトマトに含まれるリコペンの定量法³⁹⁾に関して改善し、妥当性の高い定量法を開発してきた。今のところ、実測値に対し誤差20%以内の非破壊計測がひとつの目安となりうる⁴⁰⁾。

今後は安価かつ高性能であることは言うまでもなく、LEDなどの新たな光源の利用や新たなフィルター方式の非破壊計測機器（分光光度計）の登場が期待される。また、赤外分光光度計では分解能は低いのが安価で小型の機器が発売されているので、今後の普及が期待される。

文献

- (1) S. Kawano et al., Determination of sugar content in intact peaches by near infrared spectroscopy with fiber optics in interactance mode, J. Japan Soc. Hort. Sci., 61, 445-451 (1992)
- (2) K. Miyamoto et al., Non-destructive determination of sugar content in Satsuma mandarin fruit by near infrared transmittance spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 3, 227-237 (1995)
- (3) 伊藤秀和、近赤外分光法によるメロン品質の非破壊計測法の開発、野菜茶業研究所研究報告、6, 83-115 (2007)
- (4) S. Morimoto et al., Non-destructive near infrared spectrophotometers: development of portable fruit quality meters, Near infrared spectroscopy: Proceedings of the 10th intl. Conf. pp155-159, NIR Publications (2002)
- (5) K. Miyamoto et al., Fruit quality control of Satsuma mandarin in packing house using nondestructive measurement of by near infra-red spectroscopy, Proc. Int. Soc. Citriculture, 2, 1126-1128 (1996)
- (6) 小宮山誠一ほか、可視および近赤外分光法によるジャガイモデンプン価の非破壊計測と選別技術への応用、日本食品科学工学会誌、54, 304-309 (2007)
- (7) 山田久也ほか、イチゴ非破壊品質測定装置の実用化、照明学会誌、93, 273-277 (2009)
- (8) 大和田隆夫ほか、果実類の糖および酸含量と嗜好に関する研究 (第 3 報) 西瓜・メロンについて、食総研報、40, 64-70 (1982)
- (9) G.G. Dull et al., Exiting energy distribution in honeydew melon irradiated with a near infrared beam. J. Food Quality, 12, 377-381 (1989)
- (10) 尾崎幸洋・河田聡編、日本分光学会測定法シリーズ 32, 近赤外分光法, p7-9, 学会出版センター (1996)
- (11) H. Ito et al., Non-destructive determination of soluble solids content in strawberries using Near Infrared (NIR) spectroscopy with fiber optics in interactance modes: What is needed for the instrument?, Acta Horticulturae, 687, 271-276 (2005)
- (12) 尾崎幸洋・河田聡編、日本分光学会測定法シリーズ 32, 近赤外分光法, p42, 学会出版センター (1996)
- (13) 孫尚穆、米山忠克、野菜の硝酸：作物体の硝酸の生理, 集積, 人の摂取、農業及び園芸、71, 1179-1182 (1996)
- (14) H. Ito et al., Potential of visible-near infrared(VIS-NIR) spectroscopy for non-destructive estimation of nitrate content in Japanese radishes, Acta Horticulturae, 604, 549-552 (2003)
- (15) H. Ito and S. Morimoto, Non-destructive determination of nitrate ion in leaf stalks of *Brassica chinensis* using Visible-Near infrared spectroscopy: potential for sample temperature compensation, Acta Horticulturae, 746, 289-293 (2007)
- (16) D.G. Fraser et al., Near infra-red (NIR) light penetration into an apple, Postharvest Biol. Technol., 22, 191-194 (2001)
- (17) P.N. Schaare and D.G. Fraser, Comparison of reflectance, interactance and transmission modes of visible-near infrared spectroscopy for measuring internal properties of kiwifruit(*Actinidia chinensis*), Postharvest Biol. and Technol., 20, 175-184. (2000)
- (18) H. Ito et al., Potential of near infrared spectroscopy for non-destructive estimation of soluble solids in watermelons, Acta Horticulturae, 588, 353-356 (2002)
- (19) H. Ito, et al., Non-destructive detection of physiological disorders in melons using Near Infrared(NIR)

spectroscopy, *Acta Horticulturae*, 654, 229-234 (2004)

- (20) P.M.A. Toivonen et al., Levels of antioxidant enzymes and lipid soluble antioxidants are associated with susceptibility to internal browning in 'Braeburn' apples, *Acta Horticulturae*, 600, 57-61 (2003)
- (21) 伊藤秀和、森本進、トマトに含まれるリコペンの可視・近赤外分光法を用いる非破壊計測の可能性について、*照明学会誌*、93, 510-513 (2009)
- (22) 飯野久栄ほか、果実類の糖および酸含量と嗜好に関する研究（第4報）イチゴ・トマトについて、*食総研報*、40, 71-77(1982)
- (23) A.E. Watada et al., Estimation of chlorophyll and carotenoid contents of whole tomato by light absorbance technique, *J. Food Sci.*, 41, 329-332 (1976)
- (24) M.C. D'Souza et al., Lycopene concentration of tomato fruit can be estimated from chromaticity values, *Hortsci.*, 27, 465-466 (1992)
- (25) 伊藤秀和、近赤外分光法を用いる野菜品質の非破壊計測法の開発、*農産物・食品検査法の新展開*（仮）、シーエムシー出版(印刷中)
- (26) 西沢隆ほか、近赤外分光法によるイチゴ果実糖組成の非破壊測定、*日本食品科学工学会誌*、56, 229-235 (2009)
- (27) 亀岡孝治ほか、FT-IR/ATR 法を用いた糖水溶液の赤外分光分析、*日本食品科学工学会誌*、45, 192-198 (1998)
- (28) 亀岡孝治ほか、食品糖成分分析への FT-IR/ATR 法の応用、*日本食品科学工学会誌*、45, 199-204 (1998)
- (29) 狩野幹人ほか、FT-IR/ATR 法によるマルトオリゴ糖の重合度推定、*日本食品科学工学会誌*、48, 401-408 (2001)
- (30) H. Ishizawa et al., Measurement of pesticide residues in food based on deffuse reflectance IR spectroscopy, *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*. 51, 886-890 (2002)
- (31) 橘田浩二ほか、非破壊迅速法による水ナス果皮中ナスニンの定量、*日本食品科学工学会誌*、50, 261-265 (2003)
- (32) T. Kusumiyati, et al., On-tree and after-harvesting evaluation of firmness, color and lycopene content of tomato fruit using portable NIR spectroscopy, *J. Food Agric. Environ.*, 6, 327-332 (2008)
- (33) Y. Halim et al., Direct determination of lycopene content in tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) by attenuated total reflectance infrared spectroscopy and multivariate analysis, *J. AOAC International*, 89, 1257-1262 (2006)
- (34) R.A.V. Rossel et al., Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties, *Geoderma*, 131, 59-75 (2006)
- (35) H. Ito et al., Potential of near infrared spectroscopy for non-destructive estimation of soluble solids in growing melons, *Acta Horticulturae*, 566, 483-486 (2001)
- (36) <http://www.kubota.co.jp/new/2006/fruit.html>
- (37) H. Ito et al., Simultaneous analysis of nitrate and major organic acids in spinach using ion chromatography (IC), *Acta Horticulturae*, 687, 369-370(2005)
- (38) 伊藤秀和、平板型硝酸イオン電極による野菜汁液中硝酸イオンの定量、*日本土壌肥料学会誌*、80, 396-398(2009)
- (39) H. Ito and H. Horie, Proper solvent selection for lycopene extraction in tomatoes and application to a rapid determination, *Bulletin of the national institute of vegetable and tea science*. 8, 165-173 (2009)

(40) 伊藤秀和ほか、可視・近赤外分光法を用いるトマトリコペン含有量の簡易非破壊計測、野菜茶業主要成果(印刷中)

(伊藤秀和)

3.2 食品の流通

3.2.1 安心・安全志向に対応する現状および要望

(1) 青果物業における取り組み

食の安全・安心について、青果物業における取り組みを紹介する。

(i) 生産

生産地における安全・安心への取り組みとして、残留農薬検査、栽培履歴管理、GAP 認証などを挙げることができる。

(a) 残留農薬検査

生産された農作物がポジティブリスト制度に適合していることを確認するため、生産者団体や JA、輸入元などが残留農薬検査を実施している。

(b) 栽培履歴管理

使用農薬・肥料の種類や使用量、散布時期など、栽培履歴を記録・管理している。

(c) JGAP

日本の適正農業規範（JGAP：128 管理項目）に基く生産管理手法の導入が進行している。

(ii) 流通・加工

流通・加工段階における安全・安心への取り組みとして、中間業者の例を挙げる。

(a) 産地との連携

JA、生産者団体などと直接取引し、取扱青果物の生産履歴、検査結果などの情報を共有することで、管理体制を厚くし、お客様宛てに産地情報をタイムリーに配信する。

(b) 物流・保管

故意に毒物や金属異物を混入させるような犯罪行為に備えた体制が求められ始めている。配送車両の施錠管理、工場内で使用される薬剤や洗剤類の在庫管理体制などが厳格化され、従業員の工場施設入室時チェック、工場施設の監視モニターの増設なども実施されている。

(c) 店舗・小売

産地表示や生産者情報、生産者の写真などを掲示し、先に述べたバーコードや QR コードの添付の試みも実施されている。

(2) 青果物における安心・安全の課題

食の安全・安心について、先に青果物業における取り組みについて述べたが、それぞれが直面している課題について述べる。

(i) 生産

残留農薬検査、栽培履歴管理、GAP 認証の課題について述べる。

(a) 残留農薬検査

あくまでもサンプリング検査であるため、絶対的な保証にはなり得ず、また、1 検体あたり数十万円（400～500 種の残留農薬検査）の検査費用がかかる。そのため、特に個人農家や小規模な生産者団体には負担が大きく、徹底は困難である。

(b) 栽培履歴管理

記録漏れや異常のチェック、記録の開示方法、生産者による意識差などに課題を残す。

(c) JGAP

2009年12月時点でのJGAP認証数は107件であり、全国に十分普及しているとは言えない。

(ii) 流通・加工

流通・加工段階を担う中間業者の課題を挙げる。

(a) 産地との連携

例えば外食などに用いられる「業務用野菜」の場合、中間流通業が取扱う品目・規格は多種多様であり、産地契約ができない少量取扱品(1日1Pの受注があるかどうかわからない規格もある)については、複数の中間業者を介することから、膨大な情報の管理が必要になる。また、受注から納品までのリードタイムが短い(数時間～2日)ことから、中間流通業者で扱うすべての品目・規格において、タイムリーに産地情報を管理・発信することは大変困難となる。そのため、青果物のパッケージにバーコードやQRコードを貼り付け、端末から産地情報を得る仕組みづくりが始まっているが、これらにかかるコストや手間が新たな問題として発生する。

(b) 物流・保管

どのような管理方法を用いても、犯罪行為を完全に予防することは極めて困難である。

(c) 店舗・小売

産地情報は安心の要素にはなるが、安全を担保できるものにはならない。また、中間業者や生産者に対して、保証文書と称して残留農薬検査結果の提出を無理強いする例を伝え聞くが、先に述べたとおり、残留農薬検査はサンプリング検査であるため、店舗や小売に納品される青果物そのものの検査結果では無く、モニターの一手段としては有効であっても、保証とはなり得ない。

(3) まとめ

目に見えない安心・安全を確保するために、青果物業では、川上から川下までの各所において、先に紹介したような様々な取り組みを実施しているが、決定打となるものは無い。そのため、各所で管理精度を上げ、更に小さな管理をコツコツ積み上げ、安心・安全を確保しようと努力を重ねているのが現状である。理想は、安価で短時間で非破壊で全量を検査することであるが、現状において、そのような検査装置で実用化されているのは、金属検出器やX線検出器といった、異物検知器に留まる。

(畑 光典)

3.2.2 生産流通のフロントラインにおける課題と展望

(1) はじめに

食品への有害物質混入や残留農薬の検出など後を絶たない状況の中、消費者の不信感は増大しており、より安全・安心な国産農産物を求める消費者・実需者の要望は益々高まっている。

国産農産物については、健康危害を及ぼすような残留農薬事故の発生はないものの、ポジティブリスト制度施行後、依然として残留農薬基準違反事例は発生している。また、生産者による農薬の適正使用はもとより、ドリフト防止・異物混入や重金属など多面的な安全確保に向けた取り組みの必要性も高まっている。消費者に信頼される農産物の生産供給に向け、更なる安全安心生産体制の確立強化を進めなければならない。

実例としてJA長野県グループが進める「長野県農産物の安全安心」に係わる重点対策は以下とおりである。

- (i) 農薬適正使用・適正保管の徹底
- (ii) 防除記録の完全記帳と出荷前チェックの完全実施
- (iii) 農薬飛散防止対策の徹底
- (iv) 残留農薬自主検査の強化
- (v) 長野県版GAPの計画的導入実施
- (vi) 事故発生時の対応の強化
- (vii) 青果物トレース構築に向けた検討と整備

これら重点対策の内、(社)長野県農村工業研究所はJA長野県営農センターが進める「残留農薬自主検査」体制と連携しながら分析業務を担い、県産農産物安全性への支援を行っている。

(2) 長野県における残留農薬自主検査の現状

長野県系統農産物の安全安心確保対策の一環として、防除記録の点検と併せ、残留農薬の自主検査を実施することにより、生産者の農薬適正使用の推進と「長野県農産物の安全安心」を確立することを目的としている。

(i) ポジティブリスト制度とは

残留農薬の自主検査体制を強化している背景にはポジティブリスト制度の施行がある。

農薬分析には大まかに分けて登録保留基準の系統と食品衛生法の系統がある。登録保留基準の分析は農薬の開発段階で使われ、食品衛生法の分析は流通や販売過程の食品に使われる。平成15年の食品衛生法改正に基づき、食品中に残留する農薬、肥料添加物及び動物用医薬品(農業等)について、一定の量を超えて農薬等が残留する食品の販売等を原則禁止とするという新しい制度(ポジティブリスト制)が平成18年5月29日から施行された。この制度の導入により、800成分以上の農薬等に基準値が設定され、施行前に残留基準が設定されていない無登録農薬が、一定基準を超えて食品に残留していることが明らかになった場合、施行前は規制がなかった事例でも規制の対象となる。

ポジティブリスト制においては、施行までに登録等と同時の残留基準設定が設定されているもの、農薬取締法に基づく基準、国際基準、欧米の基準等、使用、残留等を認められたものについては残留基準を設定し、食品の成分に係わる規格(残留基準)が定められていないそれ以外のものについては、原則一律基準(0.01ppm)を適用し、一定量を超えて残留する食品の販売等を禁止した。

(ii) 多成分一斉分析への対応

ポジティブリスト制度の導入により、検査対象農薬数が大幅に拡大されるとともに、迅速な検査結果が要求されることとなり、多成分の農薬を迅速に分析できる一斉分析法への対応が必要となった。従来は告示された個別分析法により、1993年の74農薬には36試験法が、2002年の229農薬に対しては121試験法が必要となっている。これらの告示試験法では食品の安全対策のために、多種類の検体の検査を行い、多数の残留農薬の効率的な監視を行うこと(リスク管理)は不可能である。そこで、告示分析法に代わる方法として、迅速簡易な多成分一斉分析法が開発されてきた。

当研究所においても、ガスクロマトグラフ/トリプル四重極質量分析装置(GC/MS/MS)や高速液体クロマトグラフ/タンデム四重極型質量分析装置(LC/MS/MS)という機器を使った多成分一斉分析法を採用している(図3.2.2-1)。農薬成分の選択は県産農産物が検査対象であることから県内の生産者が通常使用する農薬の情報をもとにGC/MS/MSで113成分、LC/MS/MSで66成分、合計179成分の農薬成分を対象として分析を行っている。

(iii) 運用

分析する検体は県産果実・野菜・特用作物などを対象としてJAが月間計画に基づき品目、生産者を

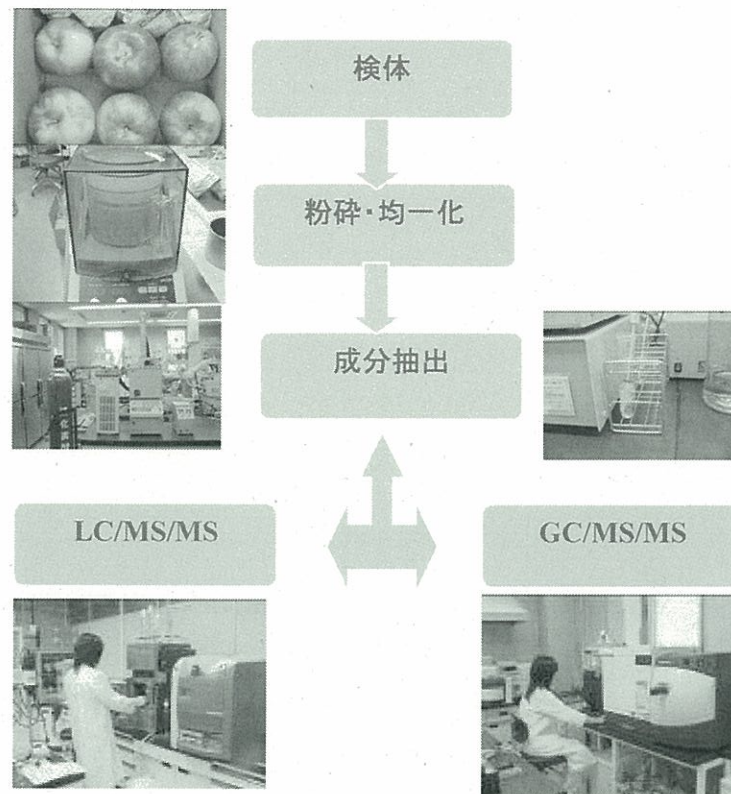


図 3.2.2-1 残留農薬分析フロー図（化学分析）

選定し、出荷前の検体を採取して当研究所へ持ち込みを行う。自主検査とはいえ出荷前検査報告を原則としているので当研究所は持ち込み日から4日以内に分析結果を JA 長野県営農センターへ報告する。県営農センターは、残留基準・当該農薬の登録内容と照らし合わせ、問題がないか検証し、分析値に異常が認められた場合、県営農センターは当該 JA に連絡するとともに JA 及び関係部署と対応策を協議することになっている。平成21年度の実績では年間約1500検体の計画分析に対応した。

(iv) 課題

残留農薬自主検査への要望で最も多いのは分析開始から結果報告までの迅速性である。出荷前検査を原則としているため、産地では検査報告を待って安全性を確認後出荷となる。現在の分析は化学的分析であることから検体の前処理時間、機器分析時間（1検体約1時間）、熟練した分析者の最終結果判断など時間短縮が難しい工程が多い。今後、正確さと高精度が担保された新たな分析手法や機器の開発などにより分析時間の短縮化、簡易化が可能になれば産地としてのメリットは大きいと考えている。

(3) おわりに

残留農薬自主検査の長野県 JA グループでの取り組みを中心に話題提供したが、食の安全安心にかかわる生産流通や農産物加工での課題は、農薬問題に限らず異物の混入対策、食品加工における有害微生物検査、衛生管理対策など多岐に渡っており、今後の新しい技術に期待感がある。

（西澤賢一）

3.2.3 近赤外放射による残留農薬測定

(1) はじめに

農産物の安全・安心に関心が寄せられている今日、安全の保証された農産物の生産・供給、及び品質

検査の迅速化により表示の適正化が求められている。農産物の残留農薬の検査においては、公定法が定められているが、分析に膨大な時間と労力を必要とすることから、食卓にのぼる農産物が日常的に検査を受けるまでには至っていない。

そこで、残留農薬分析業務の迅速化・省力化を図るため公定法を適用する前段階のスクリーニング技術を開発することを目的に、近赤外分光法を用いた残留農薬簡易・迅速分析法の開発が行われた。

ここでは、農林水産省の委託プロジェクト「食品の安全性及び機能性に関する総合研究」(食品総合プロ)で開発した「近赤外分光法による残留農薬測定法」について解説する。

(2) 近赤外分光法

残留農薬の測定には基本技術として近赤外分光法(以後、近赤外法という。)が用いられている。近赤外法は測定対象物質の分子振動による光の吸収現象を用いて、定量分析・定性分析を行う方法である。紙面の関係で詳細な説明は割愛するが、関心のある方は専門書¹⁾を参考にされたい。

(3) DESIR 法

通常、近赤外法の測定限界は0.1%程度であり、残留農薬の測定のように微量成分(低濃度)の測定をする場合は何らかの方法により試料の濃縮を行う必要がある。DESIR法は近赤外法において用いられる試料濃縮法の一つで、Dry Extract Spectroscopy by Infrared absorption (DESIR)と呼ばれ、Meurencesら²⁾が糖溶液中の糖の測定に用いた方法である。同法は図3.2.3-1に示すようにガラス製ろ紙(フィルター)を用い、液状試料0.3mLをろ紙に染み込ませ、それを乾燥させることにより濃縮が行われる。残留農薬の測定では、0.1%が測定限界である近赤外法により如何にしてppmオーダーの測定を可能にするかが課題であり、このDESIR法が残留農薬測定法の基礎となっている。

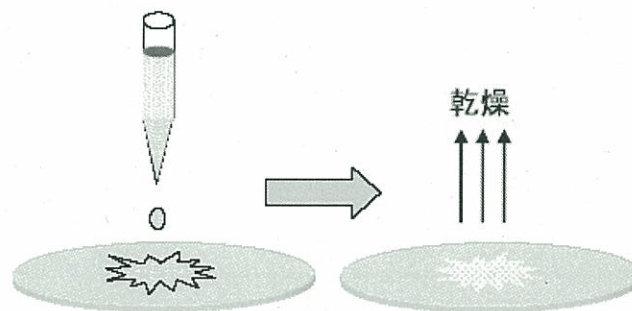


図 3.2.3-1 従来の DESIR 法

(4) 近赤外分光法による残留農薬の測定

(i) 測定の手順

開発した残留農薬測定法は、図3.2.3-2に示すように、①試料の採取、②溶液による農薬の洗浄、③洗浄液の回収、④洗浄液のガラス製ろ紙を用いた濃縮、⑤農薬付着ろ紙のスペクトル測定、及び⑥キャリブレーションモデルによる解析から構成されている。

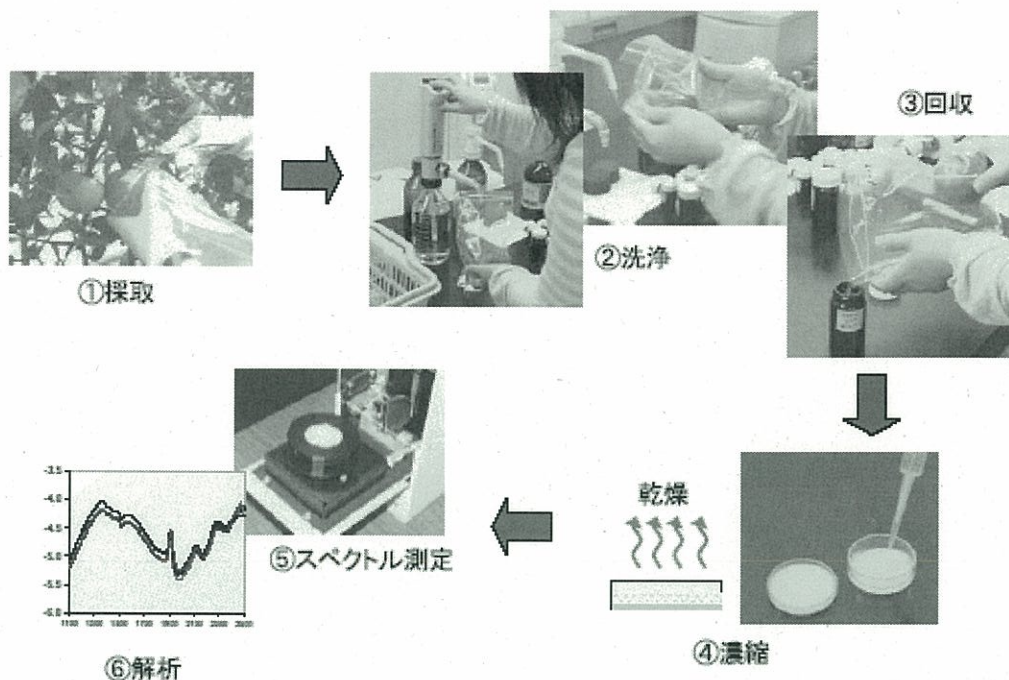


図 3.2.3-2 開発した近赤外法による残留農薬測定法

(a) 試料の採取

重量を測定したチャック付きポリエチレン袋(W1) (g)に採取したトマト果実を入れ、乾燥による果実試料の目減りを防止するためにチャックにより直ちに密封する。この作業を測定する試料数だけ繰り返す。ポリエチレン袋に密封した果実試料(以後、密封果実試料という。)を実験室に持ち帰り、密封果実試料の重量(W2) (g)を測定する。

(b) アセトンによる農薬の洗浄及び洗浄液の回収

密封果実試料のポリエチレン袋にアセトン 25mL 入れ、密封し、内部を攪拌して果実試料表皮を洗浄する。洗浄液を別の容器に移し、ポリスチレン袋にアセトン 15mL を再度入れ同様な方法により果実試料表皮を洗浄し、その洗浄液を容器に移す。このアセトン洗浄による農薬の洗浄・回収操作を測定する試料数だけ繰り返す。

(c) 洗浄液のガラス製ろ紙を用いた濃縮

ガラス製ろ紙を 2 枚敷いたポリスチレン製容器に洗浄液を 2mL 入れる。この操作を試料数だけ繰り返す。洗浄液を入れたポリスチレン製容器をドラフト内で室温下で約 1 時間乾燥する。乾燥後、農薬付着ろ紙をポリスチレン容器ごと乾燥剤をいれたデシケータ内に一時保管する。このデシケータはスペクトル測定まで近赤外装置がある 25℃の部屋に保存する。

(d) 農薬付着ろ紙のスペクトル測定

ポリスチレン容器から農薬付着ろ紙を 1 枚取り出し、試料セルにセットし、その試料セルを回転モジュールに装着し、反射法により近赤外スペクトルを測定する。

(e) 検量モデルによる解析

得られたスペクトルを予め開発した農薬定量用の検量モデルに適用し、洗浄液中の農薬濃度(X) (ppm)を求める。この操作を試料数だけ繰り返す。

従って、果実試料に残留した農薬の濃度(Y) (ppm)は次式により算出される。

$$Y(\text{ppm}) = 40 X / (W2 - W1)$$

ここで、X：洗浄液中の農薬の濃度 (ppm)

W1：ポリエチレン袋の重量(g)

W2：ポリエチレン袋の重量+試料の重量

予め開発した農薬定量用の検量モデルは次の方法により開発される。まず、対象農薬(例えば、ジクロフルアニド)の濃度の異なる複数の農薬モデル溶液を作り、洗浄液のガラス製ろ紙を用いて、農薬モデル溶液を濃縮する。(iv)の方法により、農薬付着ろ紙のスペクトルを測定する。ろ紙のスペクトルと農薬モデル液の濃度値を基に PLS 回帰により検量モデルを作成する。この検量モデルが前述した(v)の検量モデルとして使用される。

(ii) ガラス製ろ紙による濃縮の効果³⁾

従来の DESIR 法は試料の添加量が 0.3mL 程度と少なく、高い濃縮効果があまり期待できないことから、上述した残留農薬測定システムを決定する過程で同法の改良が行われた。すなわち、図 3.2.3-3 に示す、

①従来法、②浸漬法、③蒸散法 A、④蒸散法 B が検討された。

①従来法：0.3mL の洗浄液をろ紙へ添加・乾燥させる方法。

②浸漬法：ろ紙を洗浄液へ浸漬し、乾燥させる方法。約 0.6mL の洗浄液が付着する。

③蒸散法 A：ポリスチレン製シャーレにろ紙を 2 枚敷き 2mL の洗浄液を添加・乾燥させる方法。

④蒸散法 B：ガラス製シャーレにろ紙を 1 枚敷き 2mL の洗浄液を添加・乾燥させる方法。

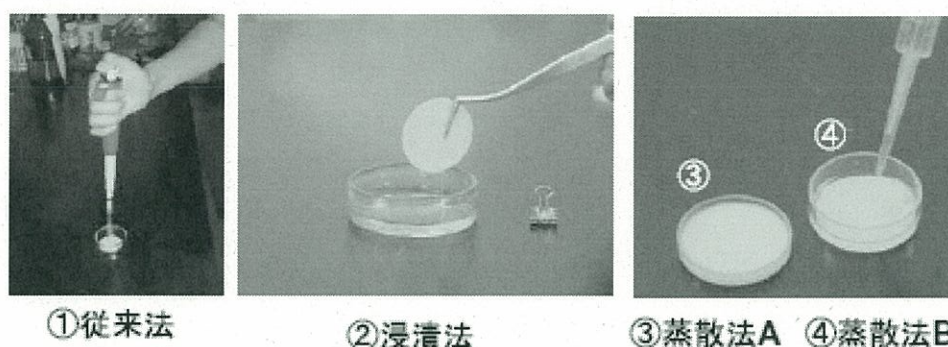


図 3.2.3-3 比較検討したガラス製ろ紙を用いた濃縮方法

上記の方法により処理したろ紙を乾燥(45℃、60min)した後、分散型近赤外装置(NIRSystems 社製、6500)を用い、拡散反射法により乾燥ろ紙の近赤外スペクトルを測定、そのスペクトルとモデル液の農薬(Dichlofluanid)濃度値を基に PLS 回帰分析を行った結果を表 3.2.3-1 に示す。従来の DESIR 法による測定精度は SEP(誤差の標準偏差)の値で 10.0ppm であるが、蒸散法-A を用いればその値は 6.6ppm と小さくなり、測定精度が改善された。これはろ紙への洗浄液の添加量が 0.6mL から 2mL へ増加したことによるものである。浸漬法の SEP も 6.6ppm と小さいが、バイアスが 2.0 ppm と大きいため、測定精度は蒸散法-A より劣る。蒸散法-A と蒸散法-B の違いの原因は明確ではないが、蒸散法-A のシャーレの素

表 3.2.3-1 濃縮法の Dichlofluanid 測定精度に及ぼす影響³⁾

濃縮法	F	R ²	SEC (ppm)	SEP (ppm)	Bias (ppm)
従来法	4	0.92	7.8	10.0	-1.6
浸漬法	3	0.96	5.3	6.6	2.0
蒸散法 A	5	0.96	4.8	6.6	0.3
蒸散法 B	4	0.92	7.2	7.3	0.2

F:ファクター数、R²:決定係数、SEC:検量線開発時の標準誤差、SEP:予測標準誤差、Bias:バイアス

材がポリスチレンでアセトンに多少溶解することから、そのことが影響している可能性がある。今後の研究が期待される。

(iii) フィールド模擬実験³⁾

実際の現場での残留農薬の測定を想定し、トマト果実を用いたフィールド模擬試験が行われた。すなわち、農薬(Dichlofluanid)を散布した果実を畑より採取し、図 3.2.3-2 に示す方法により、測定精度(限界)の確認を行った。得られた結果を図 3.2.3-4 に示す。Dichlofluanid の測定精度は SEP で 7.9 ppm であった。ここで得られた測定精度を果実重量(200g として)当たり換算すると測定限界は 1.6ppm である。ここで得られた洗浄液の SEP(7.9 ppm)が農薬モデル液のそれ(6.6 ppm)より大きくなった理由は対照値の誤差の違いによるものと考えられた。すなわち、農薬モデル液の場合の対照値はモデル液作成時の計算値であるのに対し、洗浄液の場合のそれはガスクロマトグラフィ(GC)による分析値であり、後者の場合は GC の誤差が加算されるためと考えられる。

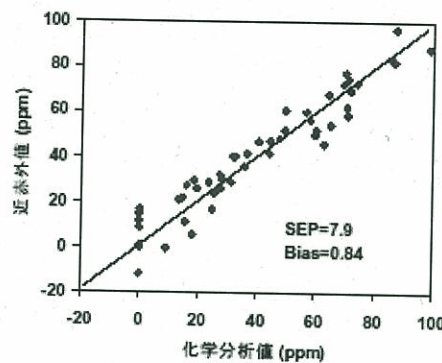


図 3.2.3-4 トマト果実を用いたフィールド模擬試験結果³⁾

(iv) 農薬の種類による測定精度への影響⁴⁾

3種類の農薬(Acephate, Dichlofluanid, TPN)を用い、蒸発法Aにより農薬モデル液の濃縮を行い、前述した方法によりスペクトル測定及び解析を行った。その結果を表 3.2.3-2 に示す。測定精度は Acephate で最も高く(SEP が最も小さく)、次いで Dichlofluanid、TPN で最も低くなった。Acephate の測定精度は SEP で 2.1ppm であった。Acephate, Dichlofluanid で比較的良好な結果が得られたのは、図 3.2.3-5 に示す様に、これらの農薬の化学構造には近赤外光を吸収しやすい CH 及び NH の原子団が多く含まれるためと考えられる。

表 3.2.3-2 農薬の種類による測定精度への影響⁴⁾

濃縮法	使用波長域	F	R ²	SEC (ppm)	SEP (ppm)	Bias (ppm)
Acephate	1200-2500	3	0.96	2.6	2.1	0.2
Dichlofluanid	1800-2500	7	0.92	4.1	5.1	0.1
TPN	1100-2500	6	0.72	8.0	9.3	1.1

F:ファクター数、R²: 決定係数、SEC: 検量線開発時の標準誤差、SEP: 予測標準誤差、Bias: バイアス

(v) 残留農薬測定法の妥当性確認⁴⁾

測定感度が最も高い農薬モデル液(Acephate)を用い、残留農薬測定法の妥当性確認が行われた。すなわち、同一の農薬モデル液(Acephate)を用いて、研究機関間及び分析者間の測定精度の違いを求めることにより、開発した残留農薬測定法に問題がないかを確認する試験が行われた。その結果を図 3.2.3-6 に示す。

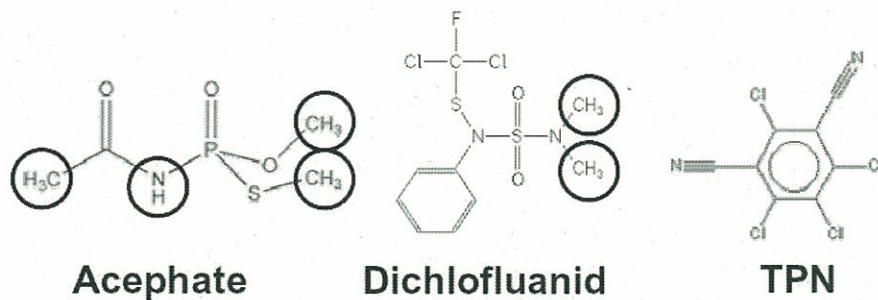


図 3.2.3-5 使用した3種類の農薬

す。研究機関間では測定値にバイアスが発生したものの、バイアス補正後の測定精度はほぼ同等であったのに対し、分析者間では個人差の影響が大きく現れた。従って、測定に際し分析者の多少の訓練が必要と思われる。

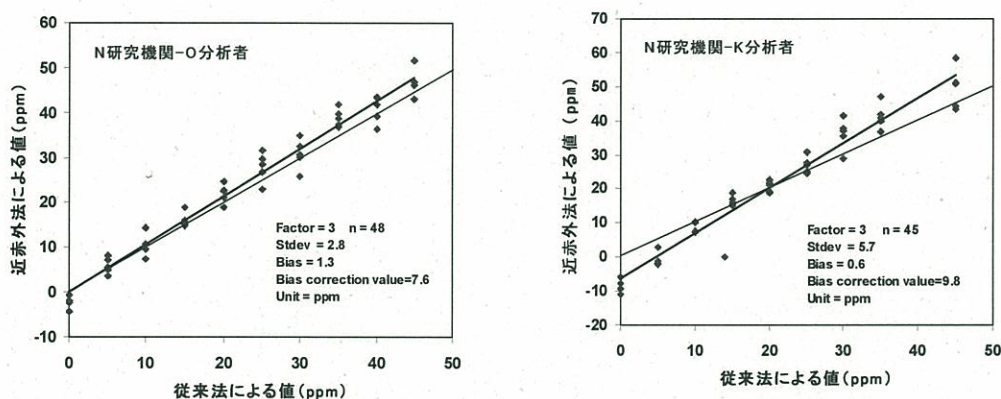


図 3.2.3-6 残留農薬測定法の妥当性確認の結果⁴⁾

(vi) 残留農薬測定法の簡略化⁴⁾

(i)-(d)に述べたスペクトル測定方法では、ポリスチレン容器から農薬付着ろ紙を1枚取り出し、試料セルにセットする必要がある。また、農薬付着ろ紙が試料セルの窓ガラスと直接接触することから、測定後に窓ガラスの洗浄が不可欠である。これらの操作は化学分析に比較すれば簡単ではあるが、試料数が多い場合、煩雑であり、簡略化が求められた。そこで、ポリスチレン容器内の農薬付着ろ紙を取り出

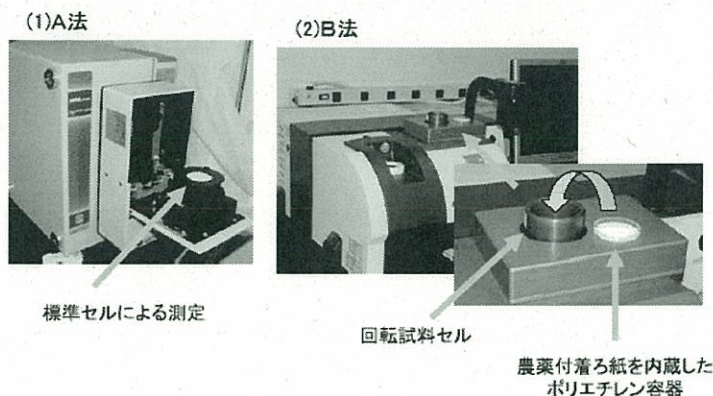


図 3.2.3-7 残留農薬測定法の簡略化に用いたスペクトル測定方法⁴⁾

すことなく、そのまま測定する方法が考案され、比較検討された。図 3.2.3-7 に採用した方法、表 3 に結果を示す。図 3.2.3-7 の(1)の方法(以後、A法という。)は前述した方法、図 3.2.3-7 の(2)の方法は新しく考案した方法(以後、B法という。)である。後者の方法では FT 型近赤外装置(Bruker 製、MPA)及び回転試料セルが用いられた。すなわち、農薬付着ろ紙を内蔵したポリスチレン容器を回転試料セルに測定面が下向きになるように入れ、遮光用のアルミ製容器を被せてスペクトルが測定された。Acephate の測定結果は表 3.2.3-3 に示すように両方法において良好で、測定精度は SEP で、2.1ppm (A法)及び 3.3ppm(B法)であった。B法の場合、農薬付着ろ紙のポリスチレン容器からの取り出し、及び試料セルの窓ガラスの洗浄が不要であることから、B法のスペクトル測定時間はA法の 1/3 から 1/4 程度であった。

表 3.2.3-3 残留農薬測定法の簡略化による測定精度への影響⁴⁾

スペクトル測定法	F	R ²	SEC (ppm)	SEP (ppm)	Bias (ppm)
標準セル(A法)	3	0.96	2.6	2.1	0.2
ポリウチレン容器(B法)	3	0.96	2.9	3.3	-0.6

F:ファクター数、R²:決定係数、SEC:検量線開発時の標準誤差、SEP:予測標準誤差、Bias:バイアス

(5) 特許出願⁵⁾

上記の研究成果は、「残留農薬測定方法」(平成 18 年 3 月 29 日、特願 2006-092087)の名称で特許出願されている。請求項は 1~7 で構成されているが、請求項 1 の内容は次の通りである。

「溶剤を入れる袋を用意し、この袋に農薬の付着した農産物を入れて溶剤としても攪拌し、この後、農薬が溶け込んだ袋の中の溶剤をガラス製フィルターを敷いた容器に移し、溶剤を乾燥または濃縮せしめることで農薬を前記ガラス製フィルターに付着せしめ、次いで前記ガラス製フィルターの近赤外スペクトルを測定し、得られたスペクトルを予め用意した農薬成分用キャリブレーションモデルに代入することにより、農産物に残留した農薬を検出することを特徴とする残留農薬検出方法」

この特許出願の明細書に記載されている概要は図 3.2.3-8 の通りである。

(6) おわりに

ここで述べた残留農薬の簡易・迅速測定法は、ポジティブリストで問題になっている不特定の農薬を対象としたものではない。ここでは、使用されている農薬が分かっていることが前提であり、例えば、農協等の農産物の出荷施設において、これまで実施が困難であった残留農薬の自主検査を行うことにより、「残留農薬なし」を保証した販売が可能となる。その結果、食品の安全・安心の確保にと大きく貢献できると思われる。

文献

- (1) 岩元睦夫・河野澄夫・魚住 純:近赤外分光法入門、幸書房、東京 (2002)
- (2) M.Meurences, P.van der Eynde, M.Vanbelle: *Int. NIR/NIT Conference*, Butapest, Hungary, p.297-302 (1986)
- (3) S.Saranwong and S.Kawano: *J.Near Infrared Spectrosc.*, **13**, 169-175 (2005)
- (4) S.Saranwong and S.Kawano: *J.Near Infrared Spectrosc.*, **15**, 227-236 (2007)
- (5) 特許出願資料、特願 2006-092087

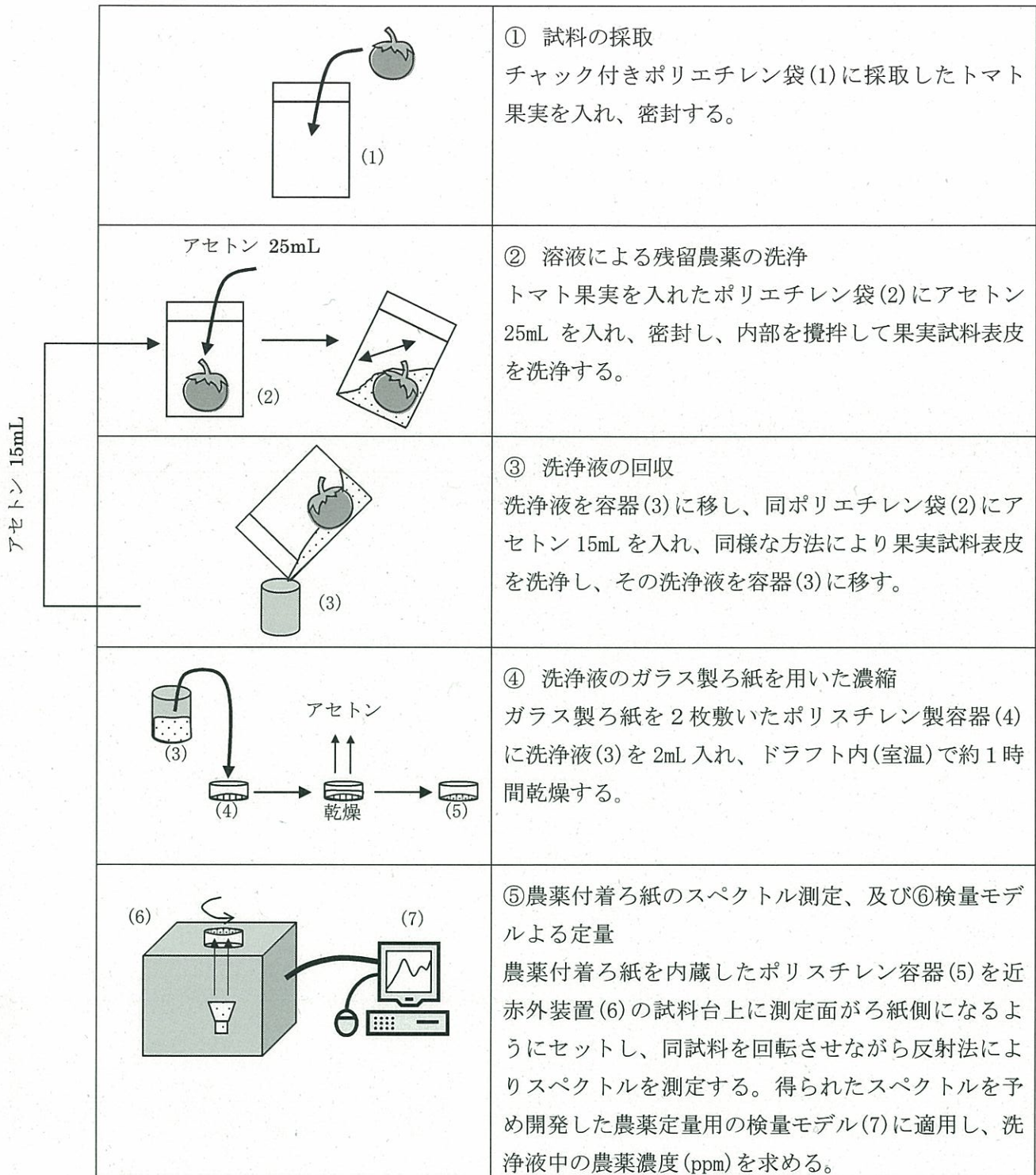


図 3.2.3-8 残留農薬測定方法⁵⁾

(河野澄夫)

3.2.4 光放射を利用した青果物の選果システム (イチゴを例として)

(1) 緒言

本節では、近赤外光放射を利用したイチゴ選果システムを紹介する。

国内農業を取り巻く環境は予断を許さない中、国内のイチゴ産地でも、他産地との差別化を目指した

動きが始まっている。その一つとして、規模拡大によるコスト削減の取組みも行なわれているが、イチゴ栽培の作業時間分析によると、収穫と調製・出荷が約6割を占め¹⁾、家族中心の労働力では十分な効果を出せないでいる。そこで、従来の個選（収穫から選別・箱詰めまで個人農家で行なった上でJAにイチゴを持ち込み、JAは出荷のみ行なう）に対し、共選（農家は収穫のみ行って、コンテナにバラ詰めしたままJAにイチゴを持ち込み、JAが共同で選別・箱詰めを行ない出荷する）がみられるようになってきた。このような背景のもと、付加価値を高める出荷形態として、柑橘類や落葉果樹を中心に普及している赤外放射を利用した近赤外分光法による非破壊品質測定^{2),3),4)}をイチゴに適用し、糖・酸度を全数測定する共同選果システムを実用化した。

これまででも、イチゴの近赤外光放射による非破壊品質測定の見られるが^{5),6)}、いずれも試験レベルで実用化例はない。これは、イチゴ果実内に大きな糖度分布があること、同一品種でもサイズに大きな広がりがあることなどが関係している。そこで今回、非破壊品質測定装置をイチゴ用に新規開発するに際し、従来の選果施設⁷⁾同様、3ヶ/秒の処理能力を前提とし、イチゴ部位別糖度分布^{8),9)}に対応して精度よく予測できること、同一品種でも、1果重が10g未満から50g以上まで広がり^{10),11)}があり、これに対応できるよう、搬送パンを決定することが主な課題であった。本報では、上記課題を解決し実用化した共同選果システム¹²⁾概要を紹介する。

(2) 共同選果システム、および非破壊品質測定装置

平成16年に実用化したシステムの例を図3.2.4-1に示す。主な機器は、非破壊品質測定装置(図3.2.4-2)、計測用穴を底部に設けた搬送パン(図3.2.4-3)、イチゴ重量を測定する重量計、パン洗浄機、および各機器を連結する搬送系(メインライン、パック詰めラインなど)である。なお、パンの載置面は抗菌処理した軟質ゴム製で、イチゴの大小に対応するため同心円状の凸部を設けてある¹³⁾。

各農家が収穫し、コンテナにバラ詰めされ集出荷場に運び込まれたイチゴは、メインライン上流部の荷受台で、キズや病害の有無を作業者が目視確認しながら、正常果のみ手により1ヶずつパンに載置される。この時のパン速さは19m/分で、その後、重量測定装置直前で27m/分に増速してパン間のスペーシングを行なう。載置パンごと重量を測定されたイチゴは、非破壊品質測定装置に搬送され糖酸度が測定されてから階級ごとにパック詰めラインに分岐・搬送され、人手でパック詰めされる。イチゴを取り除いた空パンはライン上流部に回送され、毎日の作業終了後、洗浄機により熱水消毒される。

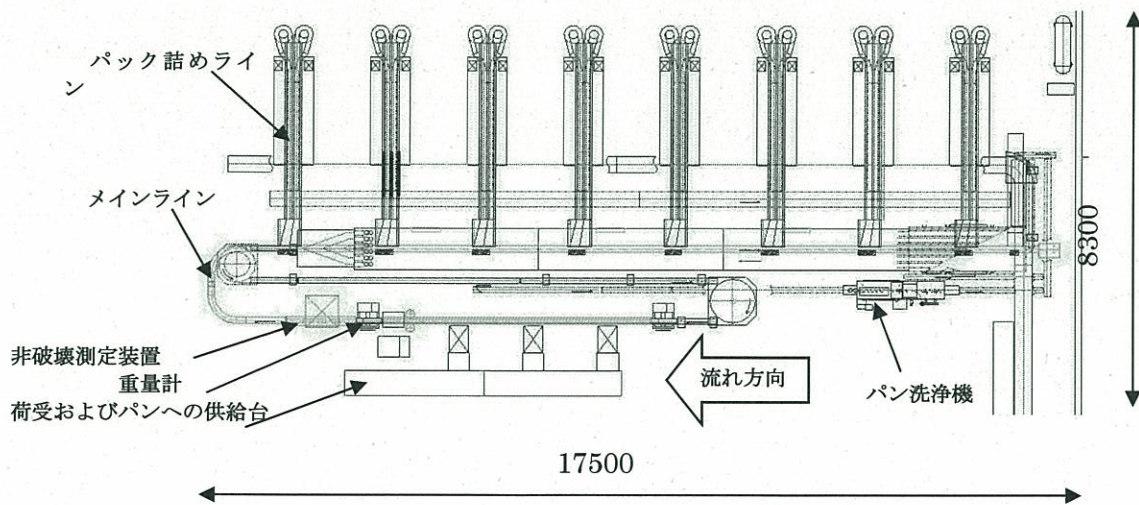


図 3.2.4-1 選果ラインのレイアウト



図 3.2.4-2 非破壊品質測定装置

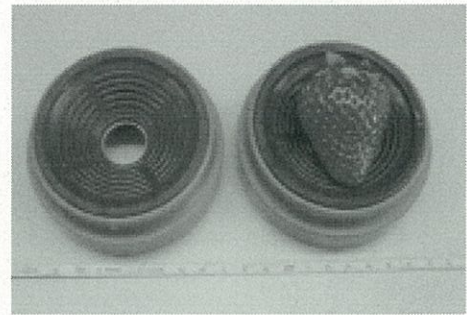


図 3.2.4-3 イチゴ搬送パン

非破壊品質測定装置の光学系概略を図 3.2.4-4 に示す。ハロゲンランプ (100W) の光をファイバーでコンベア下側から移動中のパン底穴に向けて照射し、イチゴを透過した光が上部の受光ファイバー・回折格子を介して受光素子に導かれる全透過式である。そのため、コンベアベルトは 2 分割しパン底穴を塞がないようにした。この光学系で搬送状態のイチゴ透過スペクトルから吸光度スペクトル、さらに 2 次微分スペクトルを求め、その上で、イチゴ全体を搾汁して糖酸度を測定し、PLS 回帰分析^{14),15)}で検量線を作成し、実測値と予測値の関係に検討を加えた。

以上をもとに、実用に供した非破壊品質測定装置の主要諸元を表 3.2.4-1 に、また、実際にイチゴ糖酸度を予測した結果の例を図 3.2.4-5 に示す。横軸はイチゴ全体を搾汁して実測した糖・酸度、縦軸は非破壊品質測定装置で予測した糖・酸度である。酸度は実測値の幅が狭く相関が低くなったが、糖度相関係数 R は 0.90 と高く、標準誤差 SEP も人間の識別感度^{16),17)}以内となり、本方式で実用に供することができると確認できた。

(3) システム稼動状況

図 3.2.4-1 のシステムは通常、荷受やパンへの供給台に 6 名、パック詰めラインに 12 名で運転されている。本システムのパック詰め能率は平均 26.2 パック/h・人で¹⁸⁾、イチゴが階級別に分類・搬送されるので、荷受コンテナから 1 ケずつ取り出しながらパック詰めする従来方式 (16~19 パック/h・人)

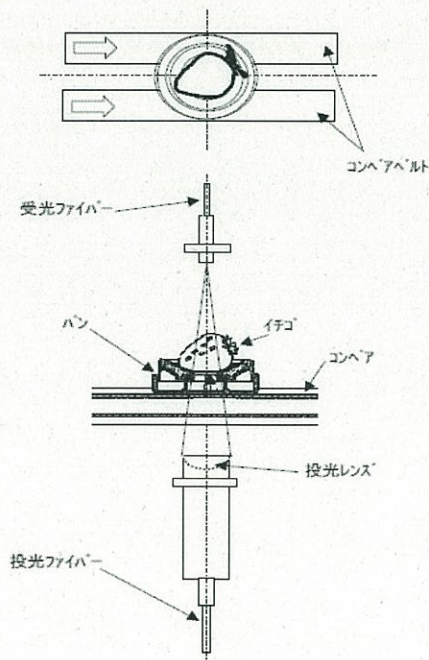
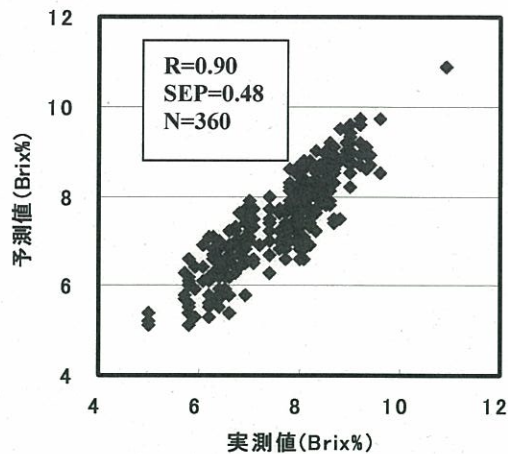


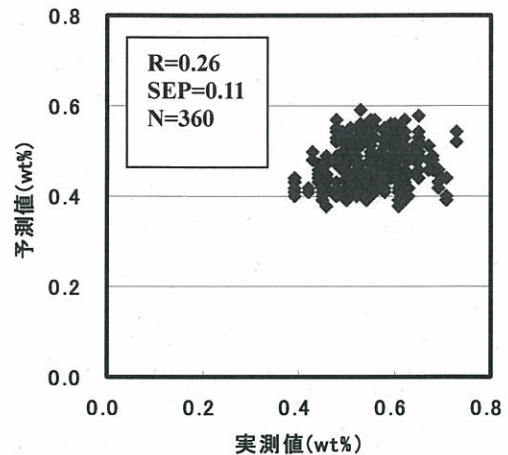
図 3.2.4-4 非破壊品質測定装置の光学系

表 3.2.4-1 非破壊品質測定装置の主要諸元

全長 (mm)	1500
全幅 (mm)	700
全高 (mm)	1250
予測項目	糖度・酸度
予測精度	糖度(%) SEP 0.5以下 酸度(%) SEP 0.2以下
測定方式	近赤外分光法 (600~1000nm) 下投光・上受光の全透過式 受光素子: CCD
搬送方式	パン式 (底穴φ20)
搬送速度(m/min)	27
処理能力	3ケ/秒
消費電力(VA)	850 (AC100V)
光源	ハロゲンランプ (100W × 1)
使用環境	-5~30°C, 20~80% (結露なきこと)



(a)糖度の予測例



(b)酸度の予測例

図 3.2.4-5 糖酸度の予測例

19) よりも大幅に能率アップし、かつ初心者でも容易に作業できると好評で既に6年目に入っている。また他に、複数条の選果ラインを有する大型施設も稼動が始まっている。

(4) まとめ

イチゴ生産者は収穫までを行い、JA等がイチゴの外観品質・内部品質を全数検査しながら調製・出荷を行う共同選果システムという新しい分業形態を確立した。そのシステムのキーテクノロジーとして、近赤外光放射を利用したイチゴの非破壊品質測定装置を開発した。

同装置を導入した共同選果システムのメリットをまとめると、

- ① 農家とJAが作業を分業化することで、農家の精神的・肉体的負担軽減のみならず規模拡大が可能となる、あるいは高齢者にとっても栽培の継続が容易になる。
- ② 贈答用など高糖度イチゴの高価格販売やブランド力アップにつながる。
- ③ 大きさや糖酸度等の選果データを、農家への営農指導用として利用できる。
- ④ 機器による客観的な選別によりパック下段に質の悪いイチゴが入ることもないので、消費者側から見ても、サイズや味にバラツキのない安心できるイチゴを購入できる。
- ⑤ 地域の雇用創出となる。
- ⑥ 選果作業環境がよくなるため、衛生管理が徹底し異物混入なども削減できる。

などがあげられる。以上を一つのイメージとしてまとめたものを図3.2.4-6に示した。

農業の中でも青果物選果の分野に限れば、近赤外光放射を利用した非破壊品質測定装置の市場は成熟しており、既に更新需要も始まっている。判定項目の多様化、品目拡大や高速化など課題も少なくないが、現状のポストハーベストに偏った利用でなく、新たな研究・利用分野の広がりが期待される。

文献

- (1) 農水省統計部：平成15年産野菜果樹品目別統計，農林統計協会，pp58-59(2005)
- (2) Kawano S., Watanabe H., Iwamoto M. : Determination of Sugar Content in Intact Peaches by Near Infrared Spectroscopy with Fiber Optics in Interactance Mode, J.Japan.Soc.Hort.Sci., 61(2),pp445-451(1992)
- (3) Miyamoto K., Kawauchi M., Fukuda T. : Classification of High Acid Satsuma Mandarins by Near Infrared Transmittance Spectroscopy, Food Sci.Technol.Int. Tokyo, 4(2),pp143-148(1998)
- (4) 河野澄夫 編：食品の非破壊計測ハンドブック，サイエンスフォーラム，pp208-251(2003)

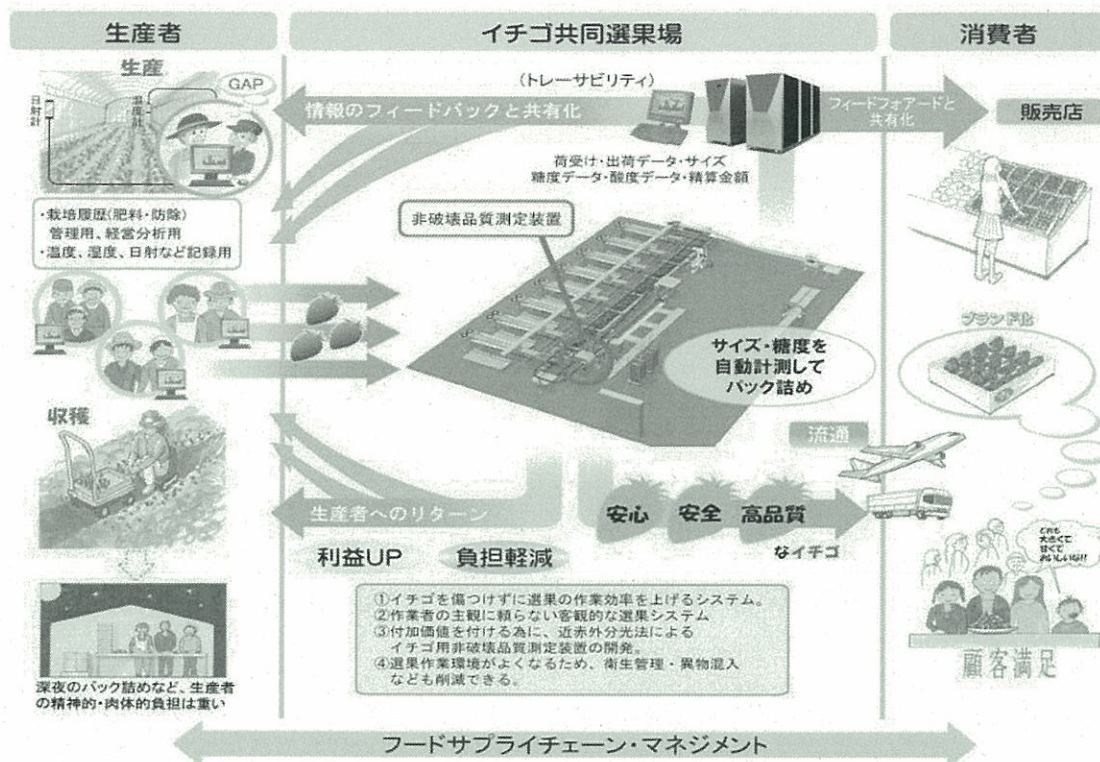


図 3.2.4-6 共同集出荷場を核とした全体のシステム

坂本真理、吉田誠、小清水正美：近赤外分光法による果菜類の糖度・酸度の測定と品質評価（イチゴの糖度予測），神奈川県農業技術センター平成 10 年度試験成績研究成績書(1999)

- (5) 全国農業新聞：イチゴ選果・調整を自動化，2002 年 12 月 20 日
- (6) ヤンマー農機（株）：カタログ「光センサーで高品質選果」（2005）
- (7) 園部和彦：光センサーの基準となる化学分析法，グリーンレポート，No.408，pp10-11(2003)
- (8) 農文協 編：野菜全書イチゴ，（社）農山漁村文化協会，p275(1985)
- (9) 佐賀県：平成 18 年度版「さがほのか」栽培指針，pp11-20(2006)
- (10) 水上宏二，小田原孝治，兼子 明：イチゴ「あまおう」の普通期作型における安定生産のための基肥量，福岡県農業総合試験場研究情報システム（平成 16 年度）（2005）
- (11) 山田久也，田中伸明，高田咲子：イチゴ非破壊品質測定装置の実用化，照明学会誌，Vol.93，No.5，273-277，2009
- (12) 山田久也，田中伸明，高田咲子，中迫文彦，守谷鉄也：農産物載置台，公開特許公報，特開 2005-74340(2005)
- (13) B.G.Osborne, T.Fearn：Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman Scientific & Technical, pp104-116(1986)
- (14) 宮下芳勝，佐々木慎一：ケモメトリックス，共立出版株式会社，pp.55-72(1995)
- (15) 藤原孝之，坂倉 元：メロン甘さに及ぼす硬度影響と識別可能糖度差，H10 年度主要研究成果，三重県科学技術振興センター・農業技術センター(1999)
- (16) 山口静子（佐藤，小川編）：最新 味覚の科学，朝倉書店，pp25-35(2003)
- (17) 板木利隆，真子正史，小林 研：農産業技術開発指導事業報告書 苺選果システム，（財）農産業振興奨励会(2005)
- (18) 灰塚繁和，吉浦純孝：施設園芸における雇用労働力需給システムの確立，イチゴの共同選果出荷事

3.2.5 遠赤外放射による殺菌

近年，食品をはじめ様々な分野において微生物災害が問題となっており，微生物制御技術の見直しおよび，人体・環境への安全性を考慮した新たな殺菌技術の開発が望まれている。食品工業では，近年の流通経路の拡大化・複雑化および嗜好性の変化（低塩化，低糖化）に伴い，大型の微生物災害が多発してきている。また，*Bacillus* 属および *Clostridium* 属を含む幾つかの細菌は，安定期において芽胞を形成する。芽胞の殺菌は食品加工プロセスにおいて極めて重要な課題であり，近年，赤外線加熱殺菌に関する論文においても芽胞を扱った論文が増えてきている。ここでは，細菌の栄養細胞と芽胞における過去3年間程度の比較的新しい論文をまとめ，概説する。

(1) 細菌の栄養細胞に対する殺菌

Kathiravan ら¹⁾は，牛乳に黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) を接種し，赤外線ランプにより赤外線を照射し，黄色ブドウ球菌の致死率の測定と牛乳の温度変化のシミュレーションを行っている。致死率は赤外線ランプの温度，処理試料の体積及び処理時間に依存したが，619℃の赤外線ランプ温度により4分以内に8log以上の殺菌効果が確認された(表3.2.5-1)。さらに，殺菌効果を検証するため，加熱中の牛乳の温度変化を流体力学を用いてシミュレートした結果，予測温度が実験データは5.2℃の範囲内で一致した。

また Hung ら²⁾は，ホットドッグの表面を汚染するリステリア菌の殺菌のための赤外線低温殺菌装置を開発している。本装置は赤外線放射体，ローラー，赤外線センサー及び温度調節器から構成されている。表面にリステリア菌を塗布し，赤外線を照射し，センサーにてホットドッグの表面温度を70，75，80，85℃に制御した。その結果，80℃3分または85℃2分で，6.4または6.7logのリステリア菌の減少が観察され，食品の表面殺菌における赤外線の優れた特性を報告している(図3.2.5-1)。

酒井ら³⁾は，遠赤外線を利用した液状食品用殺菌装置の開発を目的に検討を行っている。実験装置は，

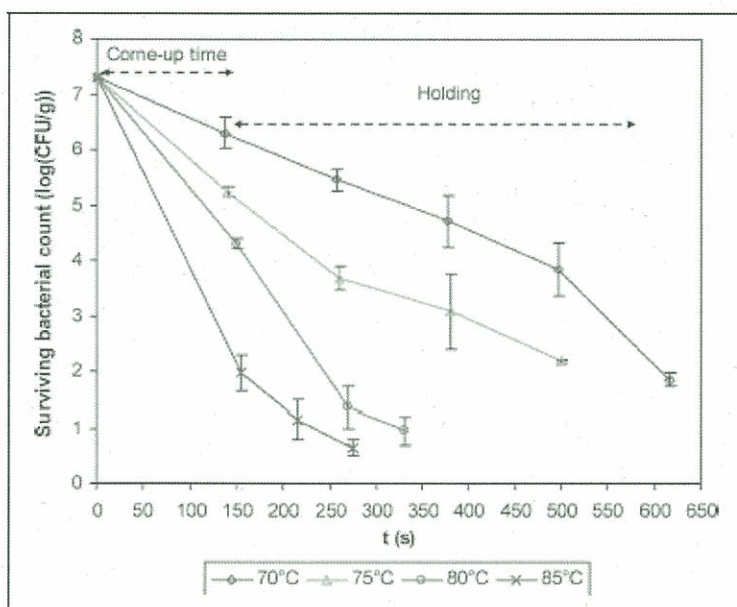


図 3.2.5-1 赤外線照射加熱によるホットドッグ表面に塗布されたリステリア菌の減少²⁾

タンク、ペリスタポンプ、加熱部、レシーバータンクから構成され、斜面上を流下する試験菌懸濁液に赤外線を照射するシステムとなっている。試験菌は、醤油をベースにした調味液を想定し、耐塩性乳酸菌、耐塩性酵母を使用した。まず、水を使った液体の加熱試験で、試料流量、流路角度、液膜の厚さと温度上昇の関係、および上昇温度に対する平均滞在時間、液膜の厚さから試料流量と流路角度の操作条件を決定した。次に、試験菌を用いた殺菌実験を行った結果、液膜厚み 4 mm、滞在時間 30s の条件で、出口温度を 80°C 以上に昇温でき、十分な殺菌効果が得られることが示された。

(2) 耐性菌および芽胞に対する殺菌効果

Sawai ら⁴⁾は、赤外線放射体に、主波長が 1.2 μm の近赤外線ヒーターと 5-7 μm の遠赤外線ヒーターの 2 種を使用し、枯草菌芽胞(*Bacillus subtilis*)懸濁液に対する殺菌効果を調べている。いずれのヒーターで赤外線を照射しても、バルク温度約 75°C において最終的に枯草菌芽胞は減少したが、その過程は異なった。近赤外線ヒーターの場合には、コロニー数は次第に減少した。対照的に、遠赤外線ヒーターの場合には、数分間にわたる低バルク温度(40-60°C)における照射初期段階で、芽胞の熱活性化が認められ、その後コロニー数が減少した。赤外線照射の発芽に対する影響を調べた結果、照射中にジピコリン酸の漏洩は認められなかった。そこで、赤外線照射後の芽胞懸濁液に増殖培地を加え、濁度変化より発芽速度を測定したところ、近赤外線では全く変化が見られなかったが、遠赤外線では著しい発芽速度の上昇が認められ、赤外線では著しい発芽速度の上昇が認められ、波長特性の違いによる芽胞に及ぼす影響の差異が認められた(図 3.2.5-2)。遠赤外線加熱は芽胞の熱活性化と発芽を促進するため、低温環境下における製品の熱損傷を最小限に抑えた殺菌プロセスの開発が期待される。

Staack ら⁵⁾は、近赤外線照射を使用したトウガラシ粉末を除菌するプロセスについて、セレウス菌芽胞(*Bacillus cereus*)を用いて試験した。赤外線加熱中に、セレウス菌芽胞濃度の減少および水分活性(a_w)と色の変化を測定した。粉末を所定の温度までに迅速に加熱するため初めは高熱流束で照射し、目標温度に達してからは、エネルギーを下げた照射した。加熱中、トウガラシ粉末の a_w 値は密閉試料のバルク内では維持できたが、表層部における a_w 値は低下した。カロチノイドの温度に対する感受性により、表面および全体的色値は低下したが、十分に許容できる範囲であった。バルク温度 95-100°C で加熱した a_w 値が 0.88 の粉末については、セレウス菌芽胞数は 6 分以内に 4 オーダー以上低下させることが可能であることが報告されている。今後、耐熱性芽胞の殺滅に関する知見の集積が期待される。

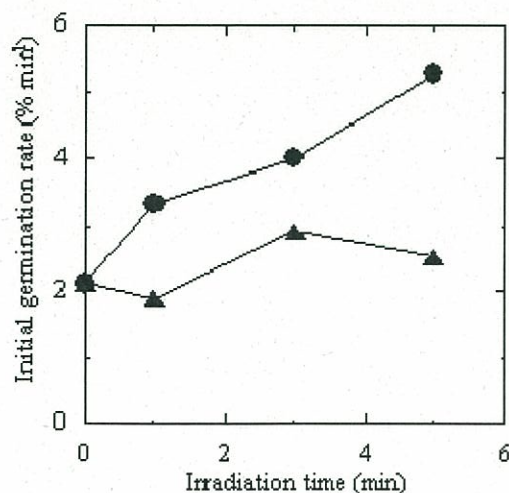


図 3.2.5-2 赤外線照射加熱による枯草菌芽胞の発芽速度の変化。●遠赤外線，▲近赤外線⁴⁾

文献

- (1) K. Kathiravan, J. Soojin, I. Joseph and D. Ali, Efficacy of infrared heat treatment for inactivation of *Staphylococcus aureus* in milk. J. Food Process Eng, 31 (2008) pp. 798-816.
- (2) L. Huang and J. Sites, Elimination of *Listeria monocytogenes* on hotdogs by infrared surface treatment, J. Food Prot., 71, 897-902.
- (3) 酒井, 大島, 山中, 福岡, 遠赤外線を利用した薄層流式液体殺菌装置の開発, 日食工誌, 9 (2008) pp. 271-276.
- (4) J. Sawai, K. Matsumoto, T. Saito, Y. Isomura and R. Wada, Heat activation and germination-promotion of *Bacillus subtilis* spores by infrared irradiation. Int. Biodeter. Biodegr., 63, (2009) pp. 196-200.
- (5) N. Staack, L. Ahrne, E. N. and D. Knorr, Effects of temperature, pH, and controlled water activity on inactivation of spores of *Bacillus cereus* in paprika powder by near-IR radiation, J. Food Eng., 89 (2008) pp. 319-324.
- (6) F. Tanaka, K. Morita, K. Iwasaki, P. Verboven, N. Scheerinck and B. Nicolai, Monte carlo simulation of far infrared radiation heat transfer: Theoretical approach, J. Food Process Eng., 29 (2006) pp. 349-361.

(澤井 淳)

第4章 食の安全・安心確保への展望

4.1 食の安全・安心

4.1.1 はじめに

腸管出血性大腸菌 O157 の集団発生 (1996), BSE 問題 (2001, 国産牛に初めて発生確認), さらに近年では輸入食品の農薬混入事件, 食品表示の偽装問題などがおこり, 食の安全・安心に対する懸念がますます高まっている。食品製造者は日頃より製品の安全に格段の注意をはらう必要性を迫られており, その有効な手法として, 食品の衛生管理の手法として最も合理的といわれる HACCP (危害分析重要管理点) システムがある¹⁾。1995 年に改正された食品衛生法の中で, 「総合衛生管理製造過程」という概念により, HACCP システムは一部の食品を対象にした承認制度としてスタートし, 社会的な認知が図られるようになった²⁾。しかし, HACCP 導入企業においても大規模な食中毒事件や異物混入事件が頻発したことから, あらためて企業の危機管理体制の整備が必要であることが強く認識された²⁾。

食品衛生上の危害要因として, 生物学的要因 (病原微生物, 腐敗微生物, 寄生虫など), 化学的要因 (重金属, 農薬, PCB, 有害添加物, 自然毒, アレルギー物質など) および物理化学的要因 (金属片, プラスチック片, ガラス片, 石などの硬質異物) があげられる^{1,2)}。本項では, 主に農産物およびその加工食品を対象として, 以上の中から食の安全・安心に関係する主な要因をあげるとともに, 赤外放射利用の可能性について展望する。

4.1.2 微生物

微生物に由来する危害要因としては, まず安全性に直接関係する食中毒細菌, ウィルスなどの病原性微生物があげられるが, さらに我が国では, 安全性と直接の関係がなくても, 腐敗・変敗の原因となる一定以上の微生物の存在を腐敗微生物として危害要因に含めている²⁾。

食品製造業者は, 微生物制御関連の課題として, ①微生物迅速測定, ②微生物に特異的に作用する殺菌法, ③流通に必要な総合的微生物管理システム, ④有害微生物の簡易測定法, などをあげている³⁾。行政機関や指定検査機関においては, 食品微生物検査は公定法に準じて実施されているが, 食品工場では基本的には公定法を尊重しつつも, 原料・中間製品・最終製品および工程の自主管理に際しては, 簡便に短期間で結果が得られる検査法が求められており, 簡易検査試薬キット, 簡易判定用検査培地や, バイオルミネッセンス (ATP)法を利用した菌数測定機などが開発されている^{4,5)}。また, 殺菌装置には様々な原理が応用されているが, 遠赤外線を用いた装置もある⁶⁾。

4.1.3 重金属

FAO/WHO により設立された食品規格委員会 (コーデックス委員会) の部会において, 食品中カドミウムの最大許容基準が議論されてきた^{7, 1)}。現在, 我が国では食品衛生法に基づき玄米にカドミウム 1ppm の基準値が設定され, 基準値以上の玄米の販売が禁止されている (コーデックスの基準値は現在, 精米 0.4ppm)¹⁾。また, カドミウム濃度が 0.4ppm 以上 1.0ppm 未満の米 (以下「カドミウム含有米」と

いう。)については、食品衛生法の基準は満たしているものの、国は生産者・産地がカドミウム含有米の生産の抑制を自主的に取り組むよう支援するとともに、発生したカドミウム含有米については買上げで廃棄処分することにより、国内産米の流通における消費者の安心を確保している¹⁾。このような状況下で、玄米のカドミウムを迅速・簡便に測定できる技術が求められている。

鉛についてもコーデックス部会で最大許容基準値の議論がなされており⁷⁾、海外では各種食品中の基準値が設定されているが、日本においては残留農薬の観点で農産物の基準値が定められている¹¹⁾。

4.1.4 残留農薬

かつては、人畜毒性が高い有機リン系農薬や、難分解性で生物濃縮性の高い有機塩素系農薬などが使われていたが、毒性や環境負荷の軽減を目指した新規農薬および使用法が開発され、農薬の安全性は格段に高まった⁸⁾。また、残留農薬基準や登録保留基準は相当の安全を見込んで設定されているため、農作物には基準値に比べてわずかな量の農薬しか検出されないことが多く、さらに、農産物の流通、洗浄、調理などの段階で減少するため、摂食時の残留農薬は一般に極めて低いレベルとなる⁹⁾。しかし、「食品衛生法など一部を改正する法律」が2006年に施行され、食品に残留する農薬に関するポジティブリスト制により、それまでは規制がなかった、残留基準がない農薬（「人の健康を損なうおそれのないことが明らかであるものとして厚生労働大臣が定める物質」を除く）についても、一律に厚生労働大臣が定める一定量（0.01ppm）が定められた⁹⁾。これにより、作物に使用する農薬のみならず、他の圃場からのドリフトにまで関心が寄せられるようになった¹⁰⁾。また、農作物の残留農薬の分析需要が増え、簡易分析法の開発も期待されている。

4.1.5 植物由来の成分

植物由来の成分で、人体に負の影響を及ぼす可能性があるものとして、硝酸塩・亜硝酸塩、シュウ酸、ソラニンなど、多くの物質が知られている¹¹⁾。このうち、硝酸塩については、葉菜類に多く含まれる場合があり、ヒトの体内で還元され亜硝酸塩に変化すると、メトヘモグロビン血症や発ガン性物質であるニトロソ化合物の生成に関与するおそれがあるという指摘があり、EUでは各種葉菜類の硝酸塩に関する基準値が定められている¹²⁾。日本では現在のところ規制値はないが、硝酸塩を低減する栽培法や野菜中の硝酸塩を簡易に測定する手法の研究が行われてきた¹³⁾。非破壊で野菜の硝酸塩を測定する手法が開発されれば、育種、栽培、流通場面などにおいて有用と考えられる。

4.1.6 アレルゲン

免疫の機能は、病原微生物など異質のものを排除して人体をまもるために働くものであるが、この機能が時にはからだを傷害するように働き、この反応がアレルギーまたは過敏症である¹²⁾。食品摂取が原因となっておこるアレルギーの原因物質である食品アレルゲンは、その国や土地の環境、食習慣に依存するものであり、日本における米やそばアレルギーなどは良い例である¹³⁾。現在、食品衛生法の施行規則において、アレルギーを引き起こす可能性が高い原材料として、表示が義務づけられている7品目（卵、乳、小麦、そば、落花生、えび、かに）および表示を推奨する18品目（厚生労働省「食品衛生法施行

規則の一部を改正する省令」2008)が定められている。

食品のアレルゲンを低減するため、各種農作物について、低アレルゲン品種の育成^{14,15)}、アレルゲンタンパク質の低減化技術の検討¹⁵⁾、アレルゲンを低減化する食品加工法の検討^{16,17)}などが行われている。

アレルゲンには、*in vitro*、*in vivo* 両方の各種の検査技術があり、わずかな量のアレルゲンでも過敏な患者にとっては重篤なアレルギー症状が誘発される可能性があるため、高感度な検出技術が求められる¹³⁾。

4.1.7 異物

本項で扱う異物とは、生産・貯蔵・流通過程での不都合な環境、取り扱い方、製造方法などに伴って食品に侵入、迷入、または発生した固形物で、高倍率の顕微鏡を用いなくても存在が確認できるもの¹⁸⁾とし、微生物汚染は除外する。食品の異物となり得るものは、主に動物性、植物性、鉱物性に分類され、それぞれ天然物と加工品の両方が存在する¹⁸⁾。異物には、直接有害または危険と考えられるもの(病原性微生物を伴うもの、鋭角を持った金属片やプラスチック片など)とそうでないものがあるが、後者の場合も、多数見いだされた場合は、食品の取り扱い方やそれらの置かれた環境状況が非衛生的であったといえる¹⁸⁾。

異物混入防止対策が重要であることはいままでもないが、食品の製造・流通過程における異物の探知と除去も重要であり、電磁束を利用した金属検出除去機、光工学を利用した色彩選別機、X線異物検出機などが利用されている¹⁹⁾。

4.1.8 品質保証

以前は、食品の日付表示として製造年月日が使用されてきたが、1995年より賞味期限などの期限を表示する制度に改められた²⁰⁾。近年、品質保持期限の偽装問題がおり、食品製造業などの業界では、以前にも増して適切な期限表示の設定を行うことが求められている。品質保持期限の設定においては、指標となる品質成分が流通・保存温度によってどのように変化するかを求めることが最も重要であり、さらに諸条件を加味して一定の安全係数をかける必要がある²⁰⁾。代表的な試験法は理化学試験、微生物試験および官能検査であり、これらにより食品の安全性や品質などを的確に評価し、期限設定を行う必要がある^{iv)}。これら試験や検査には、時間や手間がかかるものが少なくないので、簡易・迅速な補完・代替技術が求められる。

文献

- (1) 小久保彌太郎：危害分析に基づいた衛生管理手法，新しい微生物制御の考え方と危害予測手法，殺菌・除菌実用便覧，横山理雄，田中芳一編，サイエンスフォーラム，pp.19-32 (1996)
- (2) 小久保彌太郎，荒木恵美子，高島直樹，豊福 肇，長坂豊道：改訂 食品の安全を創る HACCP，日本食品衛生協会，pp.16-40 (2008)。
- (3) 矢野信禮：食品製造現場が直面する諸問題，微生物制御の新しい潮流と食品製造現場で直面する諸問題，食品の予測微生物学の適用，矢野信禮，小林登史夫，藤川 浩編，サイエンスフォーラム，

pp.19-24 (1997)

- (4) 小野晴寛：現場管理のための食品微生物の迅速測定法，食品の予測微生物学の適用，矢野信禮，小林登史夫，藤川 浩編，サイエンスフォーラム，pp.318-344 (1997)
- (5) 有害微生物管理技術 第Ⅱ巻 製造・流通環境におけるエンジニアリングと HACCP，芝崎 勲監修，フジテクノシステム (2000)
- (6) 大森豊明：赤外線，食品製造における微生物制御，食品製造環境における有害微生物管理，有害微生物管理技術 第Ⅰ巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP，芝崎 勲監修，pp.713-720，フジテクノシステム (2000)
- (7) 浅見輝男：データで示すー日本土壌の有害金属汚染，アグネ技術センター，pp.146-175 (2001).
- (8) 上路雅子：農薬の安全性評価，農林水産技術研究ジャーナル，26(4)，pp.24-29 (2003).
- (9) 農薬概説，農林水産省消費・安全局 農産安全管理課・植物防疫課監修，独立行政法人 農林水産消費安全技術センター監修，日本植物防疫協会，pp.113-128 (2009).
- (10) 佐山 玲：水田農薬防除におけるドリフトに関する農薬残留試験，植物防疫，62，pp.98-100 (2008).
- (11) 細貝祐太郎：野菜のなかの有害成分，食の科学，46，pp.78-86 (1979).
- (12) 小山次郎，大沢利昭：免疫学の基礎，第4版，東京化学同人，pp.80-85 (2004).
- (13) 伊勢 渉：食品アレルギーとアレルゲンの検査技術，農林水産技術研究ジャーナル，26(4)，pp.30-35 (2003).
- (14) 高橋浩司，島田信二，島田尚典，高田吉丈，境 哲文，河野雄飛，足立大山，田淵公清，菊池彰夫，湯本節三，中村茂樹，伊藤美環子，番場宏治，岡部昭典：低アレルゲン・高 11S グロブリンダイズ「ゆめみのり」の育成，東北農業研究センター研究報告，102，pp.23-39 (2004).
- (15) 山田千佳子，和泉秀彦，加藤保子：米アレルゲンタンパク質とその低減化，川崎医療福祉学会誌，16，pp.21-29.
- (16) 新居佳孝，岡久修己：加工条件の異なる菓子からの小麦アレルゲンの検出，徳島県立工業技術センター研究報告，16，pp.51-53.
- (17) 齊藤美貴，小嶋匡人，長沼孝多，辻 政雄：果実アレルゲンの検出方法と低減化加工方法の確立に対する研究 (第2報)，山梨県工業技術センター研究報告，23，pp.55-57.
- (18) 光楽昭雄：混入異物概論，食品・薬品混入異物総論，最新の異物混入防止技術，緒方一喜，光楽昭雄編，フジ・テクノシステム，pp.3-10 (2000).
- (19) 清水康夫，清水 篤：食品の製造・流通過程における異物の探知と除去，食品・薬品の混入異物対策，最新の異物混入防止技術，緒方一喜，光楽昭雄編，フジ・テクノシステム，pp.314-339 (2000).
- (20) 田中芳一：フードシステムの高度化に対応した微生物制御技術の課題，HACCP に対応した微生物制御・品質保持の実際，殺菌・除菌実用便覧，横山理雄，田中芳一編，サイエンスフォーラム，pp.301-307 (1996)

参考 URL

- (i) http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kizyunti/index.html；農林水産省「食品のカドミウムに関する情報」HP (Mar. 27,2010).
- (ii) http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/pdf/chem_pb.pdf；農林水産省「個別危害要因への対応 (有害化学物質)：鉛」(Mar. 27,2010).

- (iii) http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/risk_analysis/priority/syosanen/index.html ; 農林水産省「野菜の硝酸塩に関する情報」HP (Mar. 27,2010).
- (iv) http://www.maff.go.jp/j/jas/hyoji/pdf/guideline_a_2.pdf ; 厚生労働省・農林水産省「食品期限表示の設定のためのガイドライン」(Mar. 27,2010).

(藤原孝之)

4.2 赤外放射利用への期待

食品の微生物試験¹⁾、理化学試験（食品成分、汚染物質および変質物、水分活性、アレルギー物質、遺伝子組み替え体、自然毒、放射能、異物など）²⁾、残留農薬³⁾、食品添加物⁴⁾などにおいて、公定法や他の方法が数多く定められている。食品衛生法による規格基準に対応するためには、公定法による評価が必須であるが、日常管理、試験研究、育種などの現場においては、簡便性や迅速性の高い代替法が求められる場合がある。そこで、従来の物理・化学・生物分析に変わる方法として、非破壊計測手法、遺伝子手法、バイオセンサ、味・においのセンシングシステムなどが開発されている⁵⁾。赤外放射は、このようなセンシングシステムにおける光学的方法のひとつであるとともに、環境衛生管理のための赤外線温度センサー⁶⁾や殺菌手法⁷⁾としても用いられ、食品の安全・安心へのさらなる寄与が期待される。

文献

- (1) 食品衛生検査指針 微生物編，厚生労働省監修，日本食品衛生協会（2004）。
- (2) 食品衛生検査指針 理化学編，厚生労働省監修，日本食品衛生協会（2005）。
- (3) 食品衛生検査指針 残留農薬編，厚生労働省監修，日本食品衛生協会（2003）。
- (4) 食品衛生検査指針 食品添加物編，厚生労働省監修，日本食品衛生協会（2003）。
- (5) HACCP 対応 食品危害分析・モニタリングシステム，渡辺悦生，森 光國，大熊廣一，後藤良三編，サイエンスフォーラム（1998）。
- (6) 長井 彪：温度センサー，環境衛生管理のためのセンサー技術，資料編，有害微生物管理技術 第Ⅱ巻 製造・流通環境におけるエンジニアリングと HACCP，芝崎 勲監修，フジテクノシステム，pp.526-535（2000）
- (7) 大森豊明：赤外線，食品製造における微生物制御，食品製造環境における有害微生物管理，有害微生物管理技術 第Ⅰ巻 原料・製造・流通環境における要素技術と HACCP，芝崎 勲監修，pp.713-720，フジテクノシステム（2000）

（藤原孝之）

第5章 あとがき

これまで過去3期の赤外放射関連の研究調査委員会活動により、(1)加熱・乾燥など大出力レベルでのエネルギー利用分野、(2)脳機能・生体計測や野菜・果実等の非破壊計測など低出力の赤外放射利用分野、および、(3)赤外放射環境評価に関する技術開発動向に関する研究・調査を実施してきた。これらの研究・調査実績と社会動向や社会的要請を考慮し、あらたに食の安全・安心分野における赤外放射応用に関する研究・調査を実施する必要性が示された。このような経過を踏まえ、照明学会においては「食物安全への赤外放射応用研究調査委員会」を設置し、平成19年度から3年間にわたる研究・調査が進められた。本報告書は、食物安全への赤外放射応用研究調査委員会が実施した3年間にわたる研究・調査をまとめたものである。なお、食物安全への赤外放射応用研究調査委員会では、

(1) 食品への赤外放射応用技術

(2) 赤外放射等による食品生産流通支援技術

の研究・調査結果に基づき、食の安全・安心確保への赤外放射利用への期待を整理した。

食物安全への赤外放射応用研究調査委員会は、第1章で述べたように10回の委員会を開催して研究・調査を進めるとともに、公開研究会やオーガナイズドセッションの開催などに関しても積極的に取り組んできた。委員会と併行して開催された公開討論会は3回におよんでいる。また、単に委員会開催ならず、関連施設の見学会なども積極的におこなった。

このような活動を推進する過程において、新たな委員の参加があり、研究・調査を進めれば進めるほどこの分野の広範囲かつ奥深い学識や経験が必要であることを痛感させられた。したがって、食物安全への赤外放射応用が今日的な問題解決のキーテクノロジーのひとつとなることを改めて認識した。

ところで、2005年に総合科学技術会議が発表した「戦略重点科学技術」の第1番目に「近年急速に強まっている社会・国民のニーズ(安全・安心面への不安)に対し、基本計画期間中において集中投資することにより、科学技術からの解決策を明確に示していく必要がある。」と書かれている。また、2005年の日本学術会議声明の中で、「基礎から応用に至る領域横断型の光科学研究への本格的な取り組み」が提言されている。一方、最近の衣食住といった生活基盤を中心とした安全・安心や医療・健康・癒しなどの技術革新は目覚しく、それら生活産業に関わる先端生産技術開発、環境計測及び品質評価などを赤外放射により行い、ICTを併用したシステム化の試みがなされているが、まだ発展途上の技術である。

以上のことを鑑み、照明学会においては平成22年度より「生活環境基盤・評価に関わる赤外放射応用研究調査委員会」を新設することとなった。食物安全への赤外放射応用研究調査委員会において研究が十分にカバーされなかった領域について、そして社会ニーズによく呼応するため、新設委員会が積極的かつ横断的に赤外領域を核とした放射応用技術を考察し、学術的かつ社会的な貢献可能な解を示すことを切望している。

最後に、本委員会活動に関連して多方面の方々に種々の世話になった。計測自動制御学会においては、先端電子計測部会講演会(2008年3月24日)資料の利用を許可していただき、深謝申し上げる。また、委員会において話題提供して講演いただいた方々には、本報告書の執筆・編集においても格段のご理解とご協力をいただいた。ここに感謝するとともに、厚く御礼申し上げる次第である。さらに、委員会各位には本務多忙の折、報告書に執筆いただき、ここに感謝申し上げます。

(橋本 篤)

資 料

PPT 資料 (2008 年 3 月 24 日計測自動制御学会 先端電子計測部会講演会資料より)

- ① LC/MS/MS を用いた農薬等の検査・分析手法及び事例紹介
- ② 食品における異物検出センシングの現状と将来

① LC/MS/MS を用いた農薬等の検査・分析手法及び事例紹介



LC/MS/MSを用いた農薬等の検査・分析手法及び事例紹介
2008年3月24日計測自動制御学会 先端電子計測部会講演会

Applied Biosystems | MDS SCIEX


アプライバイオシステムズジャパン株式会社
質量分析部 分析 マーケティング部
田代 公彦

食品の分析に対するアプローチ

- 問題点
 - 複雑なマトリクスを含むサンプルからどのようにして対象化合物を検出するか?
- マトリクスの存在が及ぼす影響
 - 対象サンプルのシグナルを妨害
 - 対象サンプルのシグナルを阻害

14 February 2008 © 2008 Applied Biosystems

ぎょうざ・ハンバーグの分析例



14 February 2008 © 2008 Applied Biosystems

加工食品中の農薬、抗菌剤12種類の一斉分析例
API2000™ LC/MS/MSシステム

測定対象農薬、抗菌剤類

合成抗菌剤	ホルモン剤
Sulfadimethoxine	Trenbolone
Sulfadimidine	
Sulfamonomethoxine	農薬
Clopidol	Fenobucarb
Morantel citrate	Penycuron
Difurazone	Imazalil
内容生虫剤	
Thiabendazole	
Albendazole	

14 February 2008 © 2008 Applied Biosystems

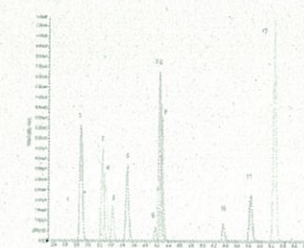
サンプル前処理

```

    サンプル(餃子、ハンバーグ)
    ▼
    アセトニトリル(9倍量)
    ▼
    ホモジナイズ
    ▼
    遠心分離後、上澄みを回収
    ▼
    ヘキサンを等量加える
    ▼
    抽出後、アセトニトリル層を回収
    ▼
    乾固後、移動相にて再溶解した物をサンプルとする
    
```

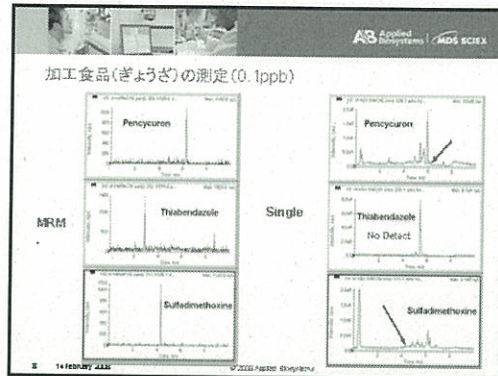
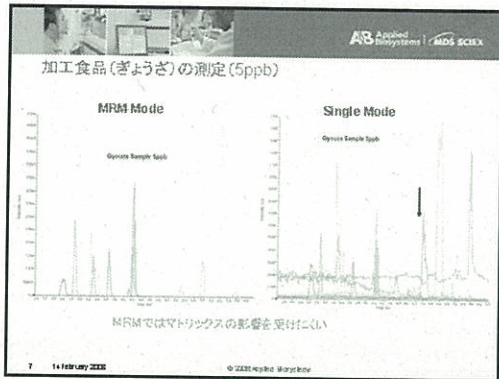
14 February 2008 © 2008 Applied Biosystems

標準溶液(10ppb)の測定



- Clopidol
- Thiabendazole
- Morantel citrate
- Sulfadimidine
- Sulfamonomethoxine
- Difurazone
- Albendazole
- Imazalil
- Sulfadimethoxine
- Fenobucarb
- Trenbolone
- Penycuron

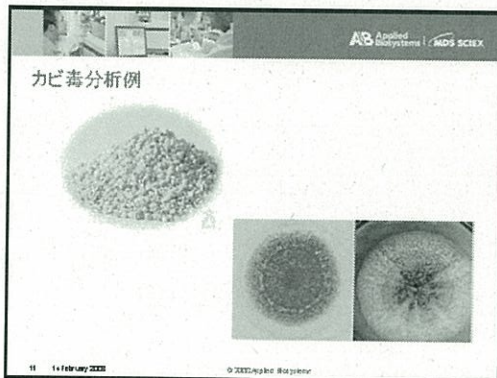
14 February 2008 © 2008 Applied Biosystems



回収率と再現性(5ppb添加)

	Gyoza			Hamburg		
	L.O.Q (ppb)	Recovery (%)	CV (%)	L.O.Q (ppb)	Recovery (%)	CV (%)
Penicuron	0.1	100.6	6.73	0.1	110.8	2.98
Sulfamethoxine	0.1	78.8	4.54	0.1	84	3.42
Sulfamonomethoxine	0.1	70.8	3.81	0.1	79.2	3.58
Clopidol	0.1	89.2	9.61	0.1	80.4	5.03
Morantel citrate	0.1	111.5	4.01	0.1	110	1.76
Difurazone	0.1	83.2	9.63	0.1	88.4	8.24
Thiabendazole	0.1	92.4	3.23	0.1	92.8	4.59
Albendazole	0.1	82.8	6.81	0.1	84.8	1.28
Trenbolone	0.1	68.4	5.49	0.1	61.6	2.32
Fenobucarb	0.1	63.6	10.02	0.1	68.8	4.87
Penicuron	0.1	71.2	3.27	0.1	64.4	3.23
Imazalil	0.1	82	4.07	0.1	83.4	1.4

14 February 2022 © 2022 Applied Biosystems



- 分析対象のカビ毒
- 9 種類のカビ毒(トリコテセン類)
 - Deoxynivalenol [DON]
 - Zearalenon [ZON]
 - 3-/15-Acetyl-Deoxynivalenol [3-AcDON, 15-AcDON]
 - HT-2
 - T-2
 - Fusarenon X [FUS X]
 - Nivalenol [NIV]
 - Diacetoxyscirpenol [DAS]
 - Ochratoxin A [OTA]
- 14 February 2022 © 2022 Applied Biosystems

カビ毒の分析

● 使用機器

- HPLC: 島津製作所社製Prominence
- カラム: Zorbax Eclipse XDB C18, 4.6 x 100 mm, 1.8 μ , (Agilent Technologies)
- 移動相: A: H₂O/酢酸アンモニウム (5 mM)
B: MeOH/酢酸アンモニウム (5 mM)
- 流速: 500 μ L/min

時間	流速	移動相 A	移動相 B
0.0	500	90	10
0.5	500	80	20
5.0	500	10	90
14.5	500	10	90
15.0	500	90	10
20.0	500	90	10

- カラム温度: 40°C
- 注入量: 100 μ L

● 質量分析器: API4000™ LC/MS/MS システム

14 February 2022 © 2022 Agilent Technologies

サンプル前処理

サンプル10gを粉砕処理

↓

40 ml Acetonitrile/H₂O 84:16

↓

90 分間 振とう抽出
(220 U/Min)

↓

フィルター処理
(Whatman S&S 1573 1/2)

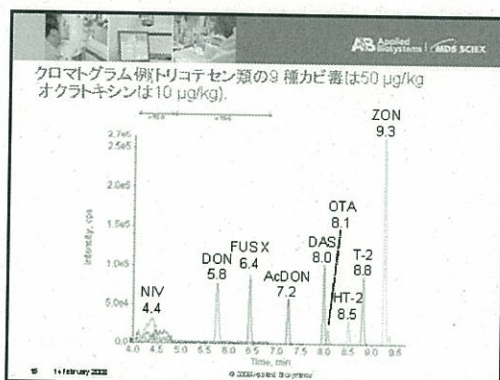
↓

H₂O/NH₄CH₃COO (5 mM) 溶液で10倍希釈

↓

100 μ l を LC/MS/MS ヘインジェクション

14 February 2022 © 2022 Agilent Technologies



ペットフード中のメラミン・シアヌル酸分析例

14 February 2022 © 2022 Agilent Technologies

メラミン添加によるペットフード原材料の混装

14 February 2022 © 2022 Agilent Technologies

Crystals from Cat Urine
(Andrew Moore, Analytical Microscopy)

Crystals in Gluten
(Andrew Moore, Analytical Microscopy)

14 February 2022 © 2022 Agilent Technologies

ペットフード中のメラミンとシアヌル酸の分析例

● 使用機器

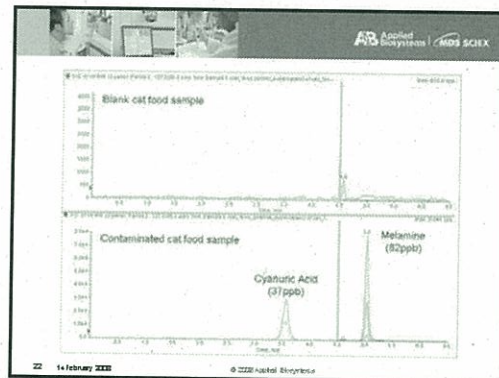
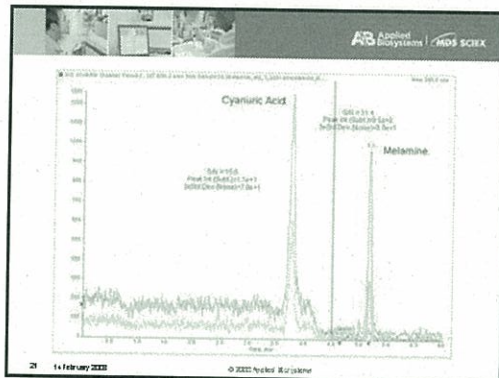
- HPLC: 島津製作所製Prominence
- カラム: Inertsil-HILIC 5 μ m, 3.0 x 150mm
- 移動相: A: アセトニトリル+10mM酢酸アンモニウム
B: 水+10mM酢酸アンモニウム
- 流速: 500 μ L/min
- グラジエントB% 5min 3%→80% 5.5min 97%
- カラム温度: 40°C
- 注入量: 5 μ L
- 質量分析器: API3200™ LC/MS/MS システム

19 14 February 2020 © 2020 Applied Biosystems

サンプル前処理

サンプル5gを粉砕処理
↓
5ml Acetonitrile
↓
完全に混ぜた後15-30min静置
↓
5ml 飽和食塩水を加え混ぜた後15-30min静置
↓
遠心分離後上澄みをインジェクション
↓
必要に応じて90%アセトニトリルで希釈

20 14 February 2020 © 2020 Applied Biosystems



LC/MS/MS分析における前処理

加工食品中残留農薬	動物中カビ毒	ペットフード中メラミン
サンプル: 粉砕、ソックス抽出 ↓ アセトニトリル+10mM酢酸アンモニウム ↓ 希釈 ↓ 遠心分離、上澄みを回収 ↓ ペレットを再懸濁 ↓ 希釈後、アセトニトリルを添加	サンプル: 粉砕、抽出 ↓ 40% Acetonitrile + 100mM Tris ↓ 希釈 ↓ 遠心分離 ↓ ペレットを再懸濁 ↓ 100% Acetonitrileを添加	サンプル: 粉砕、抽出 ↓ 5mM Acetic Acid ↓ 完全抽出後15-30min静置 ↓ 5ml 飽和食塩水を加え混ぜた後15-30min静置 ↓ 遠心分離後上澄みをインジェクション


● MS/MS分離をすることでノイズを低減
● シンプルな分析条件で必要なシグナルのみを得る
● 希釈することでマトリクスの影響を低減
● スループットの増大、分析者の労力低減、コストの削減
● LC/MS/MSの要件
● 耐久性、メンテナンス性、感度の3点を押さえたLC/MS/MSが必要

23 14 February 2020 © 2020 Applied Biosystems

Applied Biosystems/MDS SCIEX LC/MS/MS 製品ラインナップ

定量重視	定量+定性重視	定性重視
Quadrupole LC/MS/MS AB 15000 API 4000 API 3200 API 2000	Hybrid Quadrupole + Linear Ion Trap LC/MS/MS 4000 Q. TOF 3200 Q. TOF	Orbitrap Quadrupole + TOF LC/MS/MS Q. EXPLORER

24 14 February 2020 © 2020 Applied Biosystems



ご清聴ありがとうございました。

アプライドバイオシステムズジャパン株式会社
営業/新事業部 マーケティング部
田代 友彦

Applied Biosystems | MDS SCIEX

② 食品における異物検出センシングの現状と将来

計測自動制御学会・先端電子計測部会

食品における 異物検出センシングの現状と将来

2008年3月24日
高田 良光

アンリツ産業システム(株)
Anritsu Industrial Solutions Co., Ltd.

1. 食品における異物検査装置の現状
 - 異物検査の背景と装置の変遷
 - 金属検出・X線異物検査の原理
 - X線異物検査装置の課題
 - 高感度化の課題
2. 異物検査例の紹介
3. 異物検査装置の将来展望
4. まとめ

食品異物検査の背景

安全性 阻害要素	①異物混入 <small>物理的混入、生物学的混入、 化学的混入</small>	②食品添加物	③BSE
④食中毒	⑤残留農薬	⑥特定原材料	⑦ラベル 表記ミス

⇕

要因	海外原料の増加 <small>食糧自給率の低下</small>	新生危害の発生 <small>輸入物に付着した生物による生体混入等</small>
利益確保 <small>低コスト、大生産量</small>	社会的背景 <small>食の多様化(特に欧米化)</small>	品質要求の強化 <small>食生活の豊か化→安全性も要求</small>

異物の危害分類

物理的の危害	硬質異物：金属片、ガラス、石、 樹脂
生物学的の危害	軟質異物：骨、昆虫、毛髪 病原菌、三大食中毒菌 サルモネラ菌、病原性大腸菌 腸炎ピブリオ菌
化学的の危害	薬品、毒、環境ホルモン カビ毒、残留農薬、食品添加物

食品異物検査の変遷 (全数チェック)

検査ニーズと装置

1980年: 安定型
全鋼検出機

90年: 安定型が中心
高感度検出機

00年: 高感度検出機
ヘッド付検出機

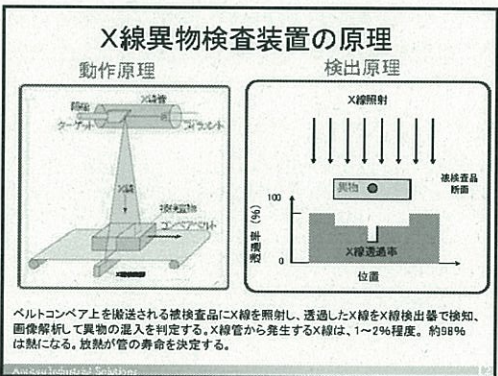
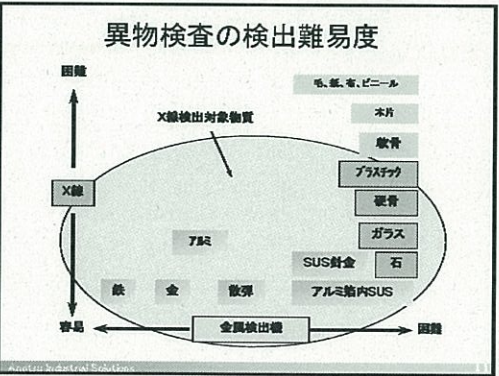
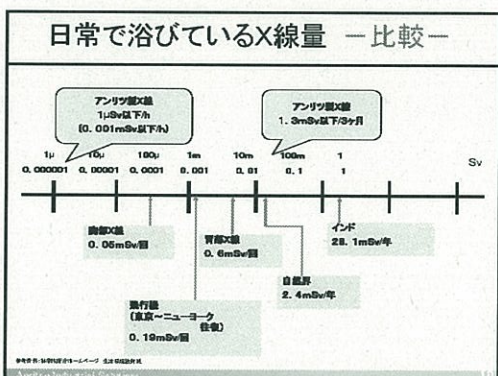
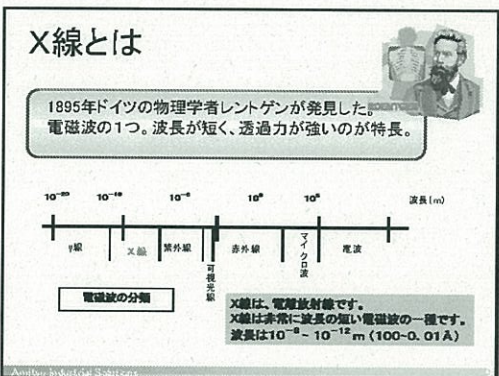
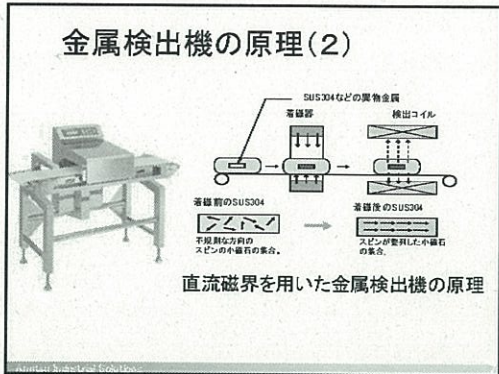
05年: 高感度検出機
ヘッド付検出機

今後: 高感度
信頼性
ローコスト

高安定
信頼性
複合化

金属検出機の原理(1)

実装磁界を用いた金属検出機の原理



高感度化画像処理の効果

被検査品の影響を画像処理により低減し、混入異物を検出。
被検査品の影響の低減が検出感度向上の大きなポイント

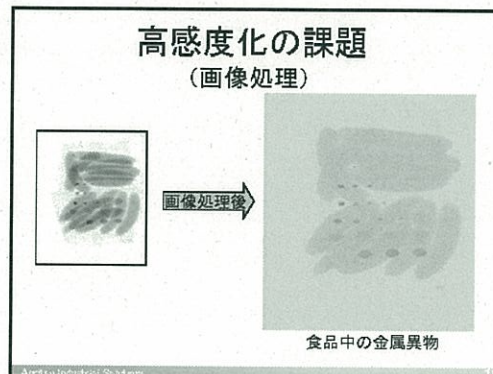
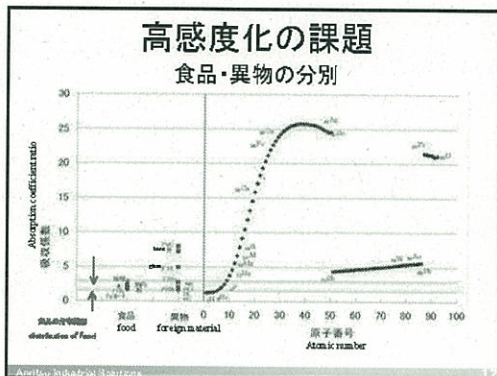
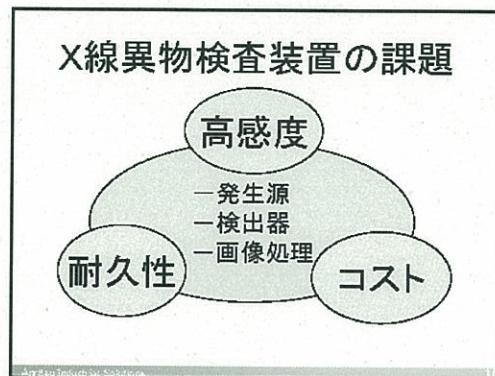
食品の場合同じ製品でも形状や中身の状態が異なることが多い。形状や中身の特性を考慮した専用画像処理が高感度化の鍵。

金属検出機・X線異物検査装置の比較

項目	金属検出機	X線異物検査装置
検出異物	金属	金属、石、骨、ガラス 貝殻、硬質プラスチック
検出感度	磁性金属は磁界変化量が大きく高感度 非磁性金属は磁界変化量が小さく低感度	原子番号が大きいほど高感度 磁性金属、非磁性金属共に高感度
ウェット品の異物検出	水分濃度により磁界変動が大きく低感度	透過量が極少量に依存しにくく高感度
冷凍品の異物検出	完全冷凍品は磁界変動が小さく高感度 解凍状態になると磁界変動が大きくなり低感度	透過量が強度に依存が少なく高感度 完全冷凍状態より解けた方が高感度
アルミ包装品の異物検出	アルミ包材による磁界の変動が非常に大きく非磁性金属は検出困難	透過量がアルミ包材にほとんど左右されないため、鉄・SUS共に検出感度が高い。

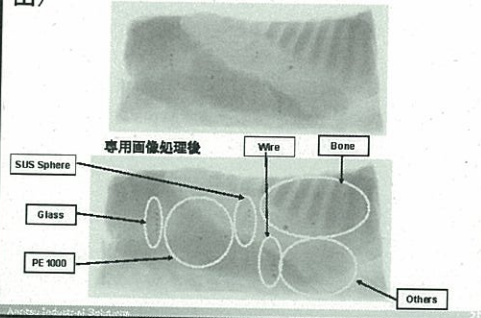
金属検出機・X線異物検査装置の比較

項目	金属検出機	X線異物検査装置
装置の大きさ	磁界が無害なため、構造がコンパクト 機長は0.5m~1.0m	X線遮蔽防止構造で大きい。 機長は0.8~2.0m
価格	磁界発生・検出が簡単な構造で安価 100万円~200万円	X線発生源、検出器、遮蔽蓋体等 が高価。400万円~600万円
保守費用	高額部品がなく保守が容易	X線発生源、検出器が使用時間 により劣化。消耗品として年間費用が数10万円。

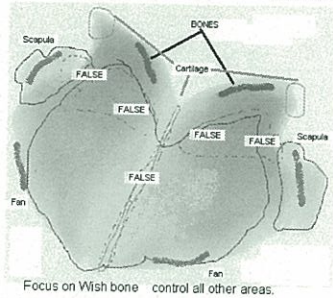


2. 異物検査例の紹介

専用画像処理の効果(豚肉の骨検出)



肩甲骨・手羽部の骨検出 厚2.3mm 100P/M



3. 食品異物検査の将来展望

食品異物を見る手段

- 可視光線
 - 電磁波
 - X線
- そしてこれから？

食品異物を判断する手法

- 信号処理
 - 画像処理
 - 判定処理
- そして今後の課題は

異物や骨を高感度に
見るための各種アプローチ



4. まとめ

今後目指していくこと

- 食品の安全・安心のために
- 食品異物検査の海外展開

END