

近赤外分光分析と調理科学

—非破壊分析法の調理科学への応用—

的 場 輝 佳

食品の品質を客観的（定量的）に評価するためには、食品成分の組成を何らかの方法で分析することが必須である。通常の化学分析（湿式分析）は熟練と複雑な手順が求められ、しかも破壊分析である。近赤外分光法による食品の組成分析は、あらゆる形態の食品（液体、半固体、固体）を非破壊の状態へ、しかも迅速かつ簡便に行える可能性を秘めているので、極めて高い関心が寄せられている。食品は多種類の成分が複雑に相互作用して構成されている。従来の化学分析では、これらの各成分を特定の試薬と反応させて標識化したり、各成分を分別して何らかの方法（高速液体クロマトグラフィやガスクロマトグラフィなど）で測定するのが一般的である。言うまでもなく、これらは破壊分析である。食品を破壊してしまうと、各食品に特有の存在状態で含有している各種成分が、本来の食品の存在状態を反映して分析することはできない。従って、近赤外分光法による非破壊分析は、食品の在るべき状態を損なうこと無しに、食品の品質評価を可能にしてくれるので、加工食品や調理食品などの実際の食品の品質評価に極めて好都合であると考えられる¹⁻³⁾。しかし、加工食品や調理食品の評価に近赤外分光法を適用するためには、今後検討しなければならない課題も残されている。

本項では、近赤外分光法の測定原理のアウトラインと、調理科学の分野で関心の高い食味計（近赤外分光器である）について述べるとともに、現在までの近赤外分光法の食品分析への応用例や調理科学への今後の適用例について述べる。

1. 近赤外分光法の原理

近赤外分光法で対象となる波長は、700～3,500nm である。基本的には、紫外や可視領域（190～700nm）に

おける分光学的測定と同じである。紫外や可視領域で観察されるある化合物の吸収スペクトルは、分子の電子状態の変化に由来するが、近赤外領域での吸収スペクトルは、分子を構成する原子の結合間の伸縮及び変角振動に由来する。正確には、赤外領域（3,500～16,000nm）で生じる分子を構成する原子間の伸縮-変角振動の基準振動の倍音振動や結合振動による吸収である。従って、近赤外吸収スペクトルから得られる化学構造の情報は、原理的には、赤外吸収スペクトルから得られるものと同じである。

倍音振動とは、その振動数（振動数は波長の逆数）を ν_n とおくと、以下のように表わされる。

$$\nu_n = n\nu_0(1-x) \quad (1)$$

ここで、 ν_0 は赤外領域での基準振動数、 n は整数、 x は補正定数（ほぼ 0.01 の値）で、第 1 倍音（ $n=2$ ）、第 2 倍音（ $n=3$ ）は近似的に、 ν_0 の整数倍になる。

結合振動とは、その振動数を ν_{comb} とおくと、以下のように表わされる。

$$\nu_{comb} = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm \dots \quad (2)$$

ここで、 n_1, n_2 は整数、 ν_1, ν_2 は赤外領域での基準振動で、結合振動 ν_{comb} はそれぞれの振動数の和や差になる。

近赤外領域で吸収を起こす官能基は、C-H, O-H, N-H, C-C, C=O などで、近赤外吸収スペクトルは、それぞれの官能基の原子間の基準振動の倍音や結合振動に相当する波長域に観察される。従って、近赤外分光法で、食品成分の定量分析を行う場合、各成分を構成している各官能基の量を測定していることになる。例えば、水分は O-H を、脂質は脂肪酸の C-H を、タンパク質は N-H や C=O などを指標にしている。図-1 に、近赤外領域における化学構造と吸収帯との関係を示す。

近赤外吸収スペクトルの特徴は、吸収強度が赤外領域の基準振動の吸収強度に比べて弱いことである。表 1 に、液体を試料とした場合の、種々の波長領域に対する最適

* 奈良女子大学 家政学部 食物学科

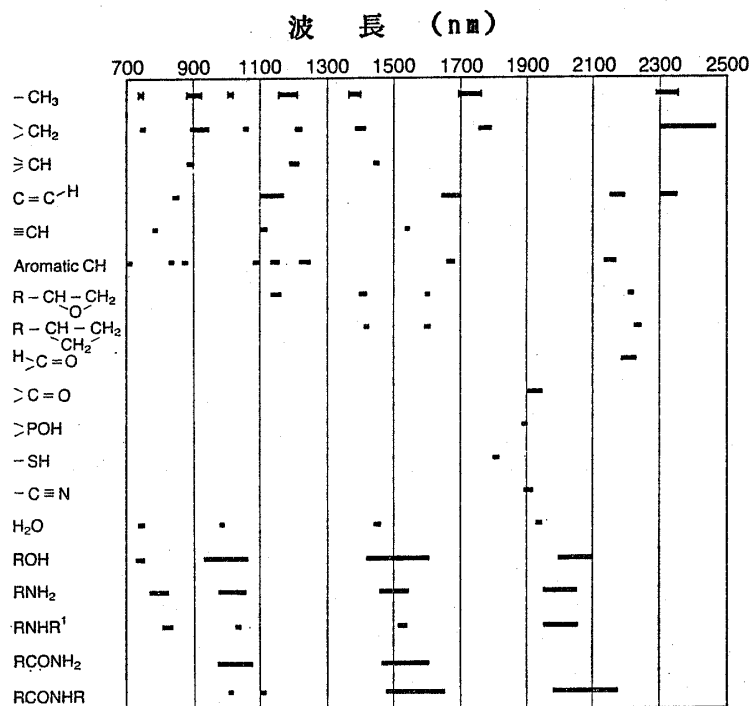
図 1. 近赤外領域におけるスペクトルと化学構造との関係²⁾

表 1 最適なセルの厚さ

波 長 (nm)	セルの厚さ (mm)	相対吸 収強度	吸収の種類
3,500~2,700	0.005~0.2	100	基準
2,700~1,800	0.05~2.0	10	結合
1,800~1,400	0.1~5.0	5	第1倍音
1,400~900	1.0~20	1	第2倍音
900~600	10~	<1	第3倍音

(間宮, 1961 より改変)⁴⁾

なセルの厚さ (光路長) と相対吸収強度との関係を示す⁴⁾。この関係は、赤外領域 (基準振動) では吸収強度が強すぎて、試料の厚みや濃度を極めて薄くしないと定量分析ができないが、近赤外領域では、ある程度の厚みや濃度のある試料の定量分析が可能であることを意味している。この特徴があるからこそ、赤外領域で困難であった定量分析 (定性分析には優れている) が、近赤外領域では極めて容易になっているのである。

2. 測定原理

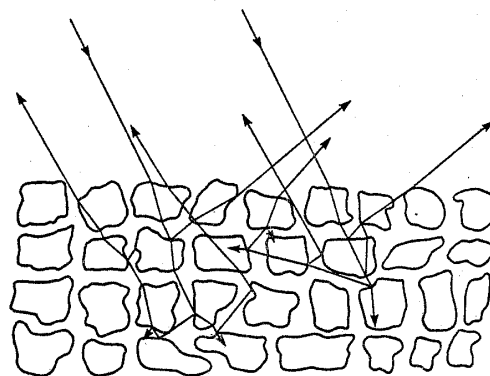
近赤外分光法では、透過 (transmittance) モードおよび拡散反射 (diffuse-reflectance) モードで吸収スペクトルをとることができる (図2)。

透過モードによる測定の場合、透明な試料における吸収の強さと吸収物質の定量的な関係は、Lambert-Beerの法則で説明される。

$$\text{Log } I_0/I_t = \epsilon cl \quad (3)$$

ここで、 I_0 は入射光、 I_t は透過光、 ϵ は吸収物質の分子

吸収係数、 c は吸収物質の濃度、 l は光路長 (試料の厚み) である。通常、 $\text{Log } I_0/I_t$ は吸光度で、 $\text{Log } 1/T$ として表わされる。(3) 式は、試料中で光の吸収のみが生じ、反射、散乱、蛍光などが起こらない時のみ成り立つ関係式で、光路長を一定にすれば、試料中のある特定成分の濃度を測定することができることを意味している。食品の非破壊分析を前提とした近赤外分光法では、光学的に不透明で散乱の多い試料を対照とすることが多いので、厳密には、Lambert-Beer の法則は成立しないことが多い (真の吸光度を測定していない)。しかし、食品分析用に開発された実用の測定装置は試料の測定部 (セル) や受光部に工夫がされているので、たとえ測定された吸光度が見掛けのものであっても、極端に形状の異なる試料は別にして、実用的には見掛けの吸光度から、比較的形状の似た試料

図 2. 粉体での近赤外光の拡散反射²⁾

間では成分の定量分析が可能である。

拡散反射モードの測定は、固形状粉体試料の分析に適用される。粉体における散乱光と吸収物質との定量的な関係は、Kubelka-Munk の式で説明される。

$$(1-R_\infty)^2/2R_\infty = k/s \quad (4)$$

ここで、 R_∞ は絶対反射率、 k は吸収係数、 s は散乱係数である。実際の測定では、 R_∞ の代わりに、相対反射率として吸収の無い反射標準物質 (セラミック) の反射率 (R_0) に対する試料の反射率 (R_d) の比をとり対数処理すると、実用的な近似式として次式が得られる。

$$\text{Log}(R_0/R_d) = ac/s \quad (5)$$

ここで、 a はある成分の単位濃度当りの吸収係数、 c は濃度、 s は散乱係数である。通常、 R_0 は一定であるから、拡散反射による吸収強度を透過モードに対応させて、拡散反射モードの吸光度を $\text{log } 1/R(1/R=R_0/R_d)$ で表

近赤外分光分析と調理科学

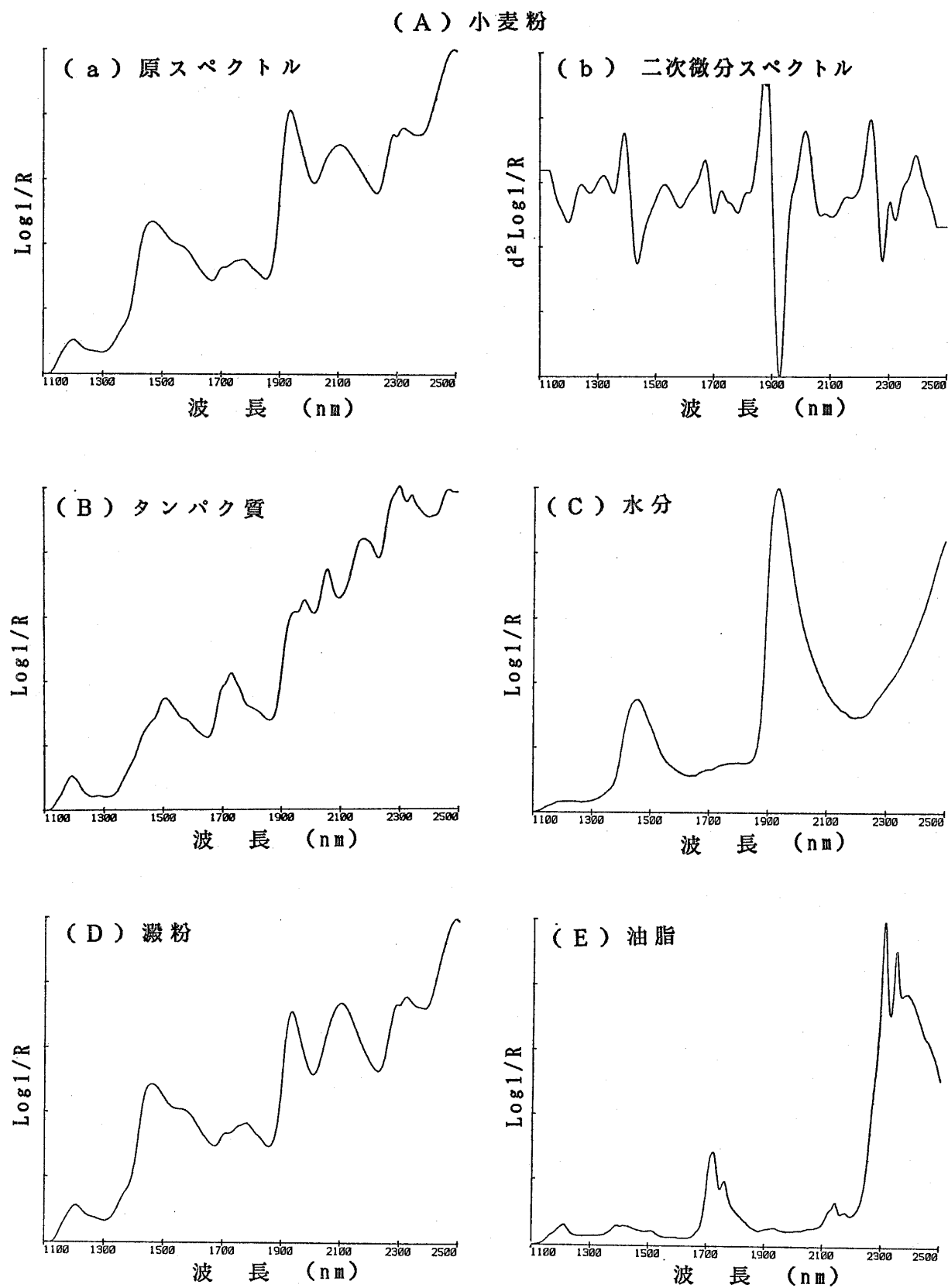


図 3. 小麦粉および構成成分の近赤外吸収スペクトル

わされる。従って、この吸光度から食品成分の定量分析が行われる。測定の精度を上げるためには、試料の形状（粒径、試料の充填密度、表面状態など）が異なると、散乱に対する影響が大きくなるので、透過モードの場合と同様、比較的形状の似た試料間で分析を行う必要がある。

3. 近赤外吸収スペクトル

実際の食品成分の近赤外吸収スペクトルを、小麦粉を例に図-3に示す。Aは拡散反射モードによる原スペクトル(a)とその二次微分スペクトル(b)である。B以下には、小麦粉の主要成分の原スペクトルを示す。実際には各食品成分間の相互作用によりスペクトルの影響を考慮しなければならないが、小麦粉の原スペクトルは、基本的には小麦粉を構成する各食品成分がそれぞれの含量(濃度)に対応したスペクトルの合成和として観察されたものである。

近赤外領域における原スペクトルは、図-3に示したように、吸収強度が波長の増加とともに大きくなるから(表-1)、右上がりのバイアスを持った特徴的な形となる。しかも、スペクトル全体がブロードでかつ吸収ピークが不鮮明である。

一方、吸光度(A)の波長(λ)に対する一次または二次微分値($dA/d\lambda$ または $d^2A/d^2\lambda$)の波長 λ に対する微分スペクトルを測定すると、原スペクトルの欠点をカバーする次の様な利点がある⁵⁾。1), 2つあるいはそれ以上のピークが、全くあるいは僅かな波長差で重なりあった場合のピークの確認ができる。2), 吸光度が波長に対してシャープに上昇する部分に、隠れた弱い吸収ピークの確認ができる。3), ブロードな吸収スペクトルの単一吸収極大位置の確認ができる。4), 微分値と濃度との間に直線性が成立するので、バックグラウンド(バイアス)の存在下で定量分析が容易になる。

食品成分の定量分析では、原スペクトルを基にして行う場合と、微分スペクトル(特に、二次微分スペクトル)を基にして行う場合とがあるが、後者の方が、近赤外スペクトルに特有なバイアスの影響を除去することができるので極めて有効である。微分スペクトルを得るためには、波長を走査(スキャン)して、連続スペクトルを取ることができる高性能の分光装置が必要である。

4. 食品成分の定量

先にも述べたように、通常食品で得られる近赤外吸収スペクトルは、多成分によって構成されていて極めて複雑である。また、スペクトルは右上がりのバイアスがあるため定量分析を行う場合、何らかの方法で補正しな

ければならない。そこで、一般の定量分析には、重回帰分析の手法が適用される。化学的手法で予め測定された成分値(濃度)既知の試料を、近赤外分光法により求めた吸光度を相関させて、以下に示す重回帰式を検量線(キャリブレーション)にして実行する。

$$\text{濃度}(\%) = C_0 + C_1[f(\lambda_1)] + C_2[f(\lambda_2)] + \dots + C_n[f(\lambda_n)] \quad (6)$$

ここで、 $C_0 \sim C_n$ はキャリブレーション定数、 $\lambda_1 \sim \lambda_n$ は近赤外領域での測定波長、 $f(\lambda_n)$ は波長 λ_n における吸光度で、原スペクトルの吸光度($\log 1/R$ または $\log 1/T$)や微分処理をした吸光度($d^n \log 1/R$ または $d^n \log 1/T$)である。検量線の精度を上げるために、(6)式の $f(\lambda_n)$ の値として、分析を対象とするある特定成分に由来するある波長の吸光度と特定成分に関係の無い波長の吸光度の差をとったり、あるいは比をとった値を用いることもある。この場合の吸光度も、原スペクトルの吸光度や微分処理をした吸光度である。

以上述べたように、近赤外分光分析法は、絶対定量分析ではなく、相対定量分析である。つまり、あらかじめ化学分析などで求めた手分析値と、近赤外分析で得られた値とを、重回帰分析によって算出した検量線を基に定量分析をすることになる。この検量線は万能ではなく、対象とする試料(食品)の形態や分析項目が変わると、その都度、それぞれに対応した検量線を作成しなければならない。ところが、好都合なことに、食品分析用に開発された市販の近赤外分光装置は、重回帰分析を始めとする複雑な数理統計学的な演算処理を、極めて簡単に実行してくれるソフトを装備したコンピューターが内蔵されているので、容易に検量線を作成することができる。

6. 食品成分の分析への応用

近赤外分光法による食品成分の分析例を表-2にまとめておく⁶⁾。特に、カナダ・アメリカにおいて、小麦粉のタンパク質含量の測定は公定法である。今後、多種類の食品に対しても、近赤外分光法が、種々の食品成分の分析に公定法として採用される可能性がある。

現在のところ、近赤外分光法は食品の品質管理を目的として広く活用されている。この理由は、本方法は非破壊分析でしかも簡便かつ迅速に行える分析法であるからである。しかし、非破壊と言っても、魚一匹丸のままで、ケーキをデコレーションをつけたままで測定することができる訳には行かない。光ファイバーを用いて、完全に非破壊に測定する方法は開発されているが(リンゴの糖度測定など)、一般には、ある程度の前処理は必要である。液体状のものは別として、固形状の食品の場合は粉碎して粒子のサイズを揃えたり、チーズや肉類を透過モ

表 2. 食品への近赤外分析法の応用

品 目	成分・特性
〔穀類, 豆類〕	
米	澱粉 (アミロース), タンパク質, 水分, 灰分, アミノ酸, 食味値など
小麦	澱粉, タンパク質, 水分, 灰分, 硬軟質, 損傷澱粉, さび病, SDS 沈降性, α -アミラーゼ活性, 品種判別, アミノ酸, 製パン適性など
大麦	水分, タンパク質, エキス分, リジン, β -グルカンなど
大豆	タンパク質, 水分, 脂質, 7S-11S グロブリン比など
〔嗜好品〕	
茶	タンパク質, 全窒素, カフェイン, テアニン品質など
紅茶	品質
コーヒー	品質
〔酪製品〕	
牛乳	水分, 脂質, タンパク質, 乳糖, TMS, カゼイン
チーズ	水分, 脂質, タンパク質, 乳糖, 灰分
粉ミルク	水分, 脂質, タンパク質
〔肉類〕	
魚肉	魚肉中の水の存在状態
畜肉	水分, タンパク質, 脂質, 塩分, カロリー
〔飲料品〕	
ワイン	アルコール, エキス分, 糖, 滴定酸度
ビール	アルコール
日本酒	アルコール, 酸度, アミノ酸, 日本酒度
果 実 ジュース	ブドウ糖, 果糖, 蔗糖
〔一般加工食品〕	
ビスケット	脂質, 蔗糖, 小麦粉, 灰分
パン	タンパク質, 脂質, 水分
チョコ レート	蔗糖
パン改良剤	ビタミン C, システイン
乾燥野菜	タンパク質, 脂質, 灰分, ADF
〔青果物〕	
玉ネギ	糖度, 水分, 乾物
サトウキビ	粗繊維, 水分, Brix
モモ, ナシ	Brix, 滴定酸度

(河野, 1988 より改変)⁶⁾

ードで測定する場合は, 厚みを揃えるなどの分光学的な測定手順の基本操作を順守しないと精度の高い分析結果は得られない。

次に, 簡便性と迅速性に注目すると, 実際の測定操作は, 特定のセルに試料を充填し測定装置にセットするのみであるので, 特に熟練を要しない。しかも, 分析時間は一試料当り 30 秒以内である。また, 同じ試料を何度も測定することができ, 測定に対するランニングコスト

が極めて安価であることも, 通常の化学分析に無い大きな特徴と言える。これらの特徴があるからこそ, 近赤外分光法が食品業界などで, 主に製造工程における品質管理を中心に広く活用されている。オンラインに組み込まれている例もある。

7. 米の食味計

近赤外分光分析の応用例として, 最近関心の高い「食味計」について述べる。いわゆる「食味計」とは, あらゆる食物の食味を測定する魔法の装置ではない。米 (炊飯米) の食味を測定 (予測) する装置である。その原理は, 近赤外分光分析で定量した米 (精白米, 玄米) のある特定成分と炊飯米の食味官能値を, 重回帰分析の手法で相関させて食味を判定することにある。

炊飯米の食味を決定する要因は極めて複雑である。現在のところ, 炊飯米の食味を決定する理化学的特性として以下のことが報告されている。竹生らは, 精白米のタンパク質含量, 精白米粉のアミログラフ特性のうち最高粘度と最低粘度とブレイクダウン, 精白米の炊飯液のヨード呈色度の 5 項目の測定値から, 食味を推定する判定式を提案している^{7,8)}。これらの 5 項目のうち, 最低粘度値とブレイクダウン値は, 食味に対して正の寄与を, 他の 3 項目は負の寄与をする。また, 堀野らは, 精白米あるいは玄米の成分のうち, Mg, K, N (ケルダール窒素), アミロースの含量が食味に影響があり, 特に, Mg/K・N および Mg/K・N・アミロースの値が炊飯米の食味と相関関係にあることを報告している^{9,10)}。

現在, 食味を判定する装置は 4 社から市販されている。このうち, 3 社のものは, 近赤外分光法で食味を計測する装置である。A 社の装置は, A 社で立案した精白米のアミロース含量, タンパク質含量, 水分, 脂肪酸度の化学分析値から導いた食味判定式を基にして, それぞれの化学分析値をフィルター方式の近赤外分光器で測定している。B 社の装置は, 竹生らの報告を基に, 精白米のタンパク質含量と炊飯米のヨード呈色度を食味指標にして, これら 2 項目をフィルター方式の近赤外分光器で測定している。C 社の装置は, 堀野らの報告を基に, 精白米あるいは玄米の Mg/K・N の値を食味指標にして, Mg, K, N の含量を波長走査方式の近赤外分光器で測定している。A, B, C 各社の装置で計測した食味 (判定) 値は, 最終的には, 近赤外分析で得たデータを各社独自のプログラムソフトを用いてコンピューターで演算処理して, 100 点満点に換算して 90 点から 50 点の範囲の得点で表わすように工夫されている。各社の近赤外分光分析に対する検量線 (キャリブレーション) は, いずれも, 炊飯前の「米の粉末」を検体にして, 数種の測定波長に

おける拡散反射モードの吸光度を選んで重回帰分析を行って作成されたもので、A, B社のものは原スペクトルの吸光度が、C社のものは二次微分スペクトルの吸光度が基準になっている。また、各社の分析項目のうち、ヨード呈色度や無機物であるMg, Kの含量は、本来、近赤外分光法で直接測定することはできない。これらは、実際には、化学分析値と近赤外分析値（吸光度）とを相関させた検量線によって測定されていて、ヨード呈色度は米のデンプン質の何らかの存在形態を、また、Mg, Kは米のある種の有機物質と複合体を形成していて、これらの複合体の含量を測定していると推定されている。

精白米あるいは玄米を食味計で計測した食味（判定）値が、炊飯米の食味官能値といかなる関係にあるのかを、調理科学的な立場から解析することは今後の研究課題であると思われるが、米の貯蔵、精米、流通過程における米の品質管理や、稲作における施肥条件や栽培品種の選定などに、食味計は極めて有効であると言える。現在、これらの方面に食味計が幅広く適用されつつある。

8. 調理科学への応用と今後の課題

近赤外分光法が調理科学の分野にどの程度応用できるのか、その可能性を探ってみる。現在のところ、食品成分のルーチン分析を中心に幅広く活用されているが、基礎研究のための解析の手段としては、ほとんど応用されていない。

その理由は、分光学的な立場から言えば、近赤外領域で得られる情報（スペクトル）は、赤外領域で更に鮮明に得られるからである（スペクトルがシャープで分解能がよい）。しかし、先でも述べたように、赤外領域での吸光度が近赤外領域に比べて高いので、試料を希釈したりあるいは超薄切片の試料を作成しない限り、赤外吸収スペクトルを取ることができない。このことは、実際の食品（料理）をそのまま（非破壊で）でスペクトルを取るためには、近赤外領域の方がはるかに有利であることを意味する。スペクトルの解析は別として、食品（料理）の性状をほとんど損なわないで、しかも簡便かつ迅速に何らかの客観的情報（数量化された値）を得る手段は、恐らく近赤外分光法以外には無いと考えられる。

近赤外分光法の最大の弱点は、食品の構成成分の実態を考慮せずに、重回帰分析が先行した相対定量分析であることである。言い換えれば、近赤外分光分析で得られた分光学的情報と食品の特性（成分組成など）との間は、ブラックボックスである。従って、実際の使用に当たっては、近赤外分光分析法に対する基本的な理解を十分に把握することが必要である。今後、この弱点をカバーするために、ブラックボックスの中味を解明する理論的な

研究（スペクトルの帰属など）や基礎データの蓄積が必要である。著者らは、タンパク質を中心に基礎研究を行っている^{11,12)}。しかし、理論的な背景はさておき、調理科学の分野で対象となる食品群から近赤外吸収スペクトルを容易に取ることができるとは、新しい視点から研究を展開すると言う意味において、注目に値すると言える。

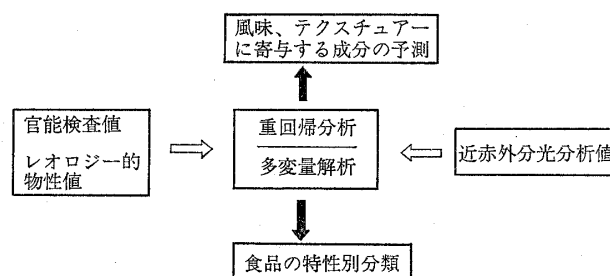


図4. 近赤外分光分析の調理科学への応用

図-4に、将来、調理科学の分野で応用することができる例（可能性）をまとめてみる。特に、官能検査値や物性値と近赤外分析値を、数理統計処理してリンクさせると、食品の新しい品質評価の道が拓けるのではないだろうか。事実、食品業界では、米の食味、コーヒーやお茶などの品質鑑定に応用されつつある。また、官能検査値と近赤外吸収スペクトルとの相関関係から、食品の風味やテクスチャーなどに寄与する食品成分を予測することも、今後の研究課題として期待が持たれる。

いずれにせよ、現在のところ食品の成分をほとんど損なわないで、固体、半固体、液体にいたる広範囲の食品群を、一種類の測定機器で、誰にでも迅速かつ簡便にデータを取ることができるのは、近赤外分光法において外には無い。現状では理論的な裏付けに欠けると言う弱点はあるが、将来近赤外分析に対する理論的な解釈が進めば、食品の成分分析および品質評価に対する考え方も、大きく変貌することが予想される。

文 献

- 1) "Near-Infrared Technology in the Agricultural Food Industries", ed. by Williams, P. and Norris, K. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, Minnesota (1987).
- 2) Osborne, B. G. and Fearn, T.: "Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis", Longman Scientific & Technical, England (1986).
- 3) 岩元睦夫: 食品工業, 26, 20 (1983).
- 4) 間宮真佐人: 化学工業資料, 29, 25 (1961).
- 5) 柴田正三: "二波長分光光度法とその応用", 柴田

近赤外分光分析と調理科学

- 正三, 酒井 馨, 長谷川敬彦編, 講談社, p. 19 (1979).
- 6) 河野澄夫: 食品工業, **31**, 38 (1988).
 - 7) 竹生新次郎, 渡辺生造, 杉本貞三, 酒井藤敏, 谷口嘉廣: 澱粉科学, **30**, 333 (1983).
 - 8) 竹生新次郎, 渡辺生造, 杉本貞三, 真部尚武, 酒井藤敏, 谷口嘉廣: 澱粉科学, **32**, 51 (1985).
 - 9) 堀野俊郎, 福岡忠彦, 脇本賢三, 塩谷哲夫, 阿江教治: 日作紀, **53** (別1), 226 (1984).
 - 10) 岡本生弘, 堀野俊郎, 新井利直, 坂井 真: 育種学雑誌, **38** (別1), 332 (1988).
 - 11) 的場輝佳, 上敷領広美, 長谷川喜代三: “第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集”, 日本食品工業学会編, p. 26 (1990).
 - 12) Matoba, T., Kamishikiryo, H. and Hasegawa, K.: “*Proceedings of the 2nd International NIRS Conference*”, ed. by Iwamoto, M. and Kawano, S., Korin, Tokyo, p. 415 (1990).