

学位論文題名

近赤外分光法による青果物の成分測定

学位論文内容の要旨

本論文は8章で構成され、図147、表48、写真13、引用文献106を含む165頁の和文論文である。

生食用または加工用青果物の内部品質の測定を非破壊方法で行うことが可能になれば生食・加工用青果物の選別に際して、内部品質の基準の導入を可能にし、さらに栽培から収穫以降までの青果物の成分変化を同一試料について追跡測定することが可能となり学術研究上有効な手段となる。本論文は非破壊測定方法として近赤外分光法を採用し、青果物の成分測定法確立のために行った研究の成果をとりまとめたものである。

供試した測定装置はNIRSystems社製分光光度計（NIRS6500）であり、近赤外域でも可視光に近い800～1,098nmの波長域でのスペクトルを測定した。

第1章では近赤外分光法の原理、国内外における研究の動向、本研究の目的について述べられている。

第2章では基礎実験として、スペクトルの変動要因、近赤外光の拡散反射距離、近赤外分光法によって測定可能な試料表面近くの成分値と試料全体の成分値との相関、青果物に含まれる成分を溶解した水溶液の選択的吸収波長の決定について述べられている。結果を要約すると、(1)スペクトルの変動は成分量の違いの他に、近赤外光照射部における表面形状の違い、光ファイバと試料との距離および角度の違いによって起こる。(2)試料への近赤外光の拡散反射距離は、カボチャで10mm、テンサイで20mm、リンゴ、

ナシでは15mm程度であった。(3)試料果皮側拡散反射距離分に含まれる成分と試料全体に含まれる成分との間の相関は、カボチャ、リンゴ、ナシにおいて十分高かった。(4)各成分による吸収波長を特定するため、各成分の水溶液(濃度0~40重量%)を作成し、それぞれの2次微分スペクトルと濃度との相関をとった。その結果、果糖では800~824、884~936、988~1,056nm、ぶどう糖では800~824、886~938、990~1,056nm、ショ糖では818、890~930nm、994~1,056nm、リンゴ酸では808~850、886~938、1,030~1,056nmが各成分に影響を受けた波長であると考えられた。

第3章ではカボチャの成分測定について述べられている。供試したカボチャの品種は「エビス」である。1991年産の試料については赤道面2ヶ所のスペクトルを測定した。また、1992年産の試料については測定誤差を低減するため測定場所を4ヶ所に増やし、品温を25℃に調整した。結果を要約すると、1991年産試料では、SEP(測定誤差)は水分が3.4%、還元糖が1.1%、全糖が0.9%であった。1992年産試料では、SEPは水分が1.7%、還元糖が0.9%、全糖が0.9%となった。誤差の原因としては果皮側と全体とに含まれる成分量の違い、果皮表面の凹凸による反射光の変化などがあることが判った。また、この方法によって、水分値の多少によって選別を行うことが可能であることが明らかになった。

第4章ではテンサイの成分測定について述べられている。現行のテンサイ糖度測定法であるSLD法における諸問題を解決し、簡便、迅速にテンサイ中の水分および糖度の測定法を確立するとを目的に近赤外分光法の測定精度について検討した。供試試料の品種は「モノホマレ」である。1992年産試料は、切断面中央部1ヶ所のスペクトルを測定した。その結果、SEPは水分が0.9%、糖度が0.8%であった。1993年産試料ではスペクトル測定場所を切断面中央部とその周辺4ヶ所とし、スペクトル測定後試料を厚さ20mmのディスク状に切り取り、これをスピードカッターで粉砕してSLD法に

供した。その結果、糖度のSEPを0.3%まで減少させることができた。SLD法の標準誤差は0.2%であることから、高精度で測定が可能であることが判明した。

第5章ではリンゴの成分測定について述べられている。従来、リンゴの選別は重量、形状、色調など専ら外部品質によって行われており、内部成分による選別は行われていない。そこで本法により非破壊状態で成分測定を行いその精度を明らかにするとともに、成分による選別の可能性の有無を究明した。供試試料の品種は「つがる」、「レッドゴールド」、「ふじ」であり、いずれも北海道大学農学部附属農場の果樹園において栽培されたものを使用した。試料の赤道面8カ所のスペクトルを測定し、その成分を予測した結果、SEPは「つがる」では水分が0.3%、還元糖が0.7%、全糖が1.2%、リンゴ酸が0.03%、「レッドゴールド」ではそれぞれ0.4%、0.5%、0.6%、0.03%、「ふじ」ではそれぞれ0.6%、0.4%、0.7%、0.04%であった。次に、異品種リンゴを混合してキャリブレーションを作成し、その精度を調査した結果、SEPは水分が0.4%、還元糖が0.7%、全糖が0.7%、リンゴ酸が0.03%と各品種毎に作成したキャリブレーションとほぼ同程度の誤差であった。しかし、キャリブレーション作成に用いた試料に含まれる成分範囲が狭い場合は誤差が大きくなることを確認した。

第6章ではナシの成分測定について述べられている。供試したナシの品種は「身不知」である。品温を25℃に調整した試料の赤道面8カ所のスペクトルを測定した。その結果、SEPは水分が0.5%、還元糖が0.6%、全糖が0.6%であった。水分および全糖の測定値による選別は可能であるが、還元糖については誤差が大きすぎ、この方法では選別は困難であると判断した。

第7章ではリンゴの官能試験の結果が述べられている。既述したように近赤外分光法によって成分値の予測が可能となったが、最終的な品質評価はヒトの感覚に委ねられるため、成分値と感覚との相関を官能試験（食味

試験)を行って明らかにした。そこで、十数名のパネラによるリンゴの官能試験を行い、官能試験の各評価項目と含まれる成分値との関係について調査した。供試試料の品種は「レッドゴールド」である。官能試験は水分、甘味、酸味、硬さ、歯ざわり、総合評価についてパネラ自身の主観によって-3~+3の範囲で評価させて行った。その結果、総合評価値と水分、甘味、酸味、硬さ、歯ざわりとの相関係数はそれぞれ0.737\*\*、0.815\*\*、-0.553\*\*、-0.578\*\*、0.731\*\*であった。ここで、成分以外の評価となる硬さや歯ざわりと総合評価の間にも有意な相関があったことから、食味による選別を行う際には硬度についても調査する必要があると思われた。また、化学分析による各成分値と各評価値との相関をみると、水分値と水分評価値では $r=-0.271$ と有意な相関が見られず、パネラが感じる水分(新鮮さを感じる水分)を化学分析による水分値から推定するのは困難であると判断した。リンゴ酸値と酸味評価値とでは $r=0.507$ \*\*と高く、含まれるリンゴ酸により酸味評価を予測することは可能であると思われた。還元糖および全糖と甘味評価値との相関はそれぞれ $r=0.099$ と $0.386$ \*\*であった。従って、全糖から甘味評価を推定できると判断した。最後に、官能試験に用いたサンプルのスペクトルを使って、ニューラルネットワークにより食味の良否を学習させ、選別が可能かを調査した。30,000回の学習の結果、正答率は学習用データでは100%、検証用データでは約70%であった。本実験では試料数が30点と少なかったために十分な学習が行われず、誤差が生じたと判断した。

第8章総括では、第2章から第7章までの各章毎の要約が述べられている。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 藤 和 彦  
副 査 教 授 寺 尾 日 出 男  
副 査 教 授 堀 口 郁 夫

## 学 位 論 文 題 名

### 近赤外分光法による青果物の成分測定

本論文は8章からなり、図160、表48、引用文献106を含む総頁数165頁の和文論文である。別に参考論文4編が添えられている。

現在、青果物の選別は専ら重量、形状等の外部形質を基準として行われている。選別の精度向上のために含まれる成分の種類と量すなわち内部形質の基準を選別工程に導入する必要がある。最近、測定精度が高く、測定に要する時間が短い近赤外分光法が注目されている。本論文は近赤外分光法を用いてカボチャ、テンサイ、リンゴ等の青果物の成分測定に関する研究をとりまとめたものである。本方法は原理的に非破壊測定法であり、栽培から流通までの各過程における青果物の成分変化を同一試料を連続して追跡測定することも可能となる。

本研究の結果は次のように要約される。

1. 本研究で用いた800~1,098nmの範囲の近赤外線のスเปクトルは試料に含まれる成分の種類と量および試料の表面形状、照射角度によって変化する。試料内部における近赤外線 of 拡散反射距離はカボチャで10mm、テンサイで20mm、リンゴとナシでは15mm程度であった。これらの拡散反射距離に相当する部分に含まれる成分量と試料全体に含まれる成分量との相関はカボチャ、リンゴ、ナシにおいて十分高かった。各成分によって選択的に吸収される波長を特定するために各成分を含む水溶液を作成して2次微分スเปクトルを求めて成分濃度との相関を求めた結果、水分、果糖、ブドウ糖、ショ糖およびリンゴ酸による複数の吸収波長が判明した。複数の吸収波長における吸光度と基準となる化学分析値との間で重相関式を求めキャリブレーションを作成した。キャリブレーションの標準誤差 (SEC)、キャリブレーションによる予測値の標準誤差 (SEP)、化学分析値と予測値との重相関係数から波長数を3~5に決定した。

2. カボチャ (品種: エビス) の成分測定を行った結果、試料の温度を25°Cに調整して赤道面4ヶ所のスเปクトルを測定した結果、SEPは水分

で1.7%（試料の水分範囲：66.0～84.3%）、還元糖量で0.9%（範囲：0.7～5.3%）、全糖量で0.9%（範囲：6.9～10.7%）であった。この結果から、近赤外分光法によって、試料の水分値による選別が可能であるとしている。

3. テンサイ（品種：モノホマレ）の成分測定で測定部を水平断面上1ヶ所とした場合、シヨ糖量のSEPは0.8%（範囲：12.5～22.3%）であり、現在、製糖工場が採用している冷水浸出法（SLD法）のSEPが0.2%以下であることを考慮すると精度が低いと判断した。一方、測定部を断面上5ヶ所に増すとSEPが0.3%まで減少することを明らかにした。

4. 「つがる」「レッドゴールド」「ふじ」の3品種のリンゴを用いて試料赤道面8ヶ所においてスペクトルを求め、水分、還元糖、全糖、リンゴ酸の測定を行った。SEPは水分で0.3～0.6%（範囲：83.4～86.7%）、還元糖で0.4～0.7%（範囲：5.2～8.1%）、全糖で0.6～1.2%（範囲：6.9～13.4%）、リンゴ酸は0.03～0.04%（範囲：0.25～0.46%）を示した。

各成分量を予測するキャリブレーションを3品種の試料に共用できることの可能性を検討した結果、還元糖以外の成分についてSEPは品種別のキャリブレーションを用いて時とほぼ同一な値を示し、共用が可能であることを確認した。

5. リンゴの各種成分量と食味試験（官能試験）の各評価値との関係について検討した。食味試験のパネラは15名であり、評価項目は水分、甘み、酸味、硬さ、テクスチャおよび総合評価とした。総合評価値とこれ以外の評価値との間にはすべて危険率1%で有意な相関関係を認めた。成分量と食味試験の各評価値との間には全糖、リンゴ酸について高い相関関係を認めている。食味試験を行うことによって消費者の品質に対する評価を知ることができるが、多くの人手と時間を要する。そこで、近赤外分光法によって得られた各成分の吸光度と食味試験の総合評価値を用いてニューロネットワークによって各成分の吸光度から総合評価値を予測した結果、高い精度で予測することが可能であることを明確にしている。

以上の研究成果は近赤外分光法による青果物の成分測定および品質測定に新たな多くの知見を示しており、学術的および実用的に貢献するところ多大である。

よって審査員一同は、最終試験の結果と合わせて、本論文の提出者村上 誠は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。