

Application Note

キーワード

- ・ 果実特性
- ・ 非侵襲性評価

技術

- ・ 拡散反射
- ・ 近赤外分光分析

アプリケーション

- ・ 農業品質コントロール
- ・ 糖質、澱粉含量
- ・ 水分定量

果物の近赤外乱反射分析

Written by Yvette Mattley, PhD

果物や農産物の品質は見た目だけでは判断できません。色彩豊かなマンゴーや色鮮やかなアボカドは、食卓の彩り以上のもののはずです。味と鮮度は不可欠です。品質を確かめるために個々の果実の味見をするのは現実的ではありませんので、皮の中に隠された品質を見極めるために、客観的で非破壊的な測定が必要です。本アプリケーションノートでは、アボカドとマンゴーの近赤外 (NIR) 拡散反射スペクトルを測定し、果実の品質を非侵襲的に判断する方法をご紹介します。

背景

消費者は、果実の品質を判断するために香り、固さ、音、見た目、さらには直感など、多くの技術を駆使します。だれもがそれぞれ独自のやり方があり、異なる結果となります。消費者にとってはこのような質的判断方法で充分ですが、市場に向けて果実を栽培したり包装したりする業者にとっては、消費者の満足度を高め、市場シェアを広げるために、果実の品質を判断する定量的なアプローチが必須です。糖分、炭水化物、水分といった重要な品質パラメータを判断するには、摘み取りや包装の前に、迅速で、非破壊的な、オンラインの測定で、果実を検査することが必要です。近赤外分光分析はこれらの要求に応えることができます。



近赤外分光分析は 1970 年代から農産物の分析に用いられてきました。穀物や農産物などの農業サンプルから得た近赤外の反射光スペクトルを、目的の成分が既知であるサンプルから得たスペクトルデータを元に作成した校正モデルと比較します。皮のある果実や農産物では、近赤外分析で用いられる長波長はあまり吸収されず、皮を通り抜けるので中の果肉のサンプリングが可能になります。近赤外反射測定は素早く実施でき（サンプルの下準備が不要）、定量的（慎重に作成した校正モデルを用いることで）、そして非破壊的です。

近赤外波長範囲は 780 から 2500nm です。この範囲では光の吸収は分子を振動させます。分子が振動するために、サンプルの化学的成分によりスペクトル特性が変わります。

農産物の場合、C-H、O-H、N-H 化学結合のような有機官能基の振動モードみ合わされることで吸収波長が重なるため、通常幅の広いピークで構成されます。一つの近赤外スペクトルで複数の成分に関する情報がサンプルの近赤外スペクトルから得られます。このような特長により、最新の近赤外分光分析はオンラインモニタリングとプロセスコントロールの理想的な手法となります。

通常、果実の成熟度と品質を判断するために測定対象となるのは、澱粉と糖質（おもに果糖、ブドウ糖、ショ糖）です。このような成分は互いに近い波長にピークがありますが、澱粉はそれとは異なる波長があるので、パラメータを複数もつ果実の品質判断測定構成が可能になります。オーシャンオプティクス社製の NIRQuest256-2.5 といった近赤外分光器の波長範囲は幅広く、上記のような測定には最適な選択肢となります。これは、1722nm、2100nm、2139nm に位置する、重要な澱粉のピークの検出も、主に 900 ~ 1200nm の波長間に位置する（さらに > 2100nm に位置するピークもあります）糖質の検出も行う事が出来るためです。NIRQuest256-2.5 は、これらの波長を一つのスペクトルで検出することができます。

分光器に加え、Ocean Optics の Vivo Light Source のような高輝度光源も必要です。Vivo には 4 個の強力なタングステンハロゲンバルブと、伝送効率の良いファイバがあり、効果的に果実の近赤外測定の光測定を行う事が出来ます。光の多くが果実表面で拡散反射するので、スループットを増加させ、感度をあげるためにはコア径の大きいファイバ（600 ミクロン）が推奨されます。

サンプリングシステムの構成はこれらの測定には非常に大切です。果実表面の拡散反射により失われる光に加え、果実内の水分も近赤外波長を吸収します。さらに、果実（およびその他天然産物や農産物）の成分はサンプル内に均一に分散しているわけではありません。果実成分の平均値を算出するため、果実表面の広い範囲をサンプリングすることが推奨されます。果実や農産物の測定には、照射エリアが大きい光源はサンプル照射には適した選択といえるでしょう。

ここで報告している結果は定性的な測定結果ですが、複数パラメータによって果実品質を定量的に測定するためには、注意深く構成した分析モデルが必要です。リファレンスとなる良好なスペクトルと、PLS（部分最小二乗法）モデリングを用い、複数の果実パラメータ（糖質、澱粉、その他果実成分）を測定し品質を推測するための校正モデルを開発することができます。複数パラメータを同時に定量測定できるので、近赤外分光分析は農産物業界における強力なツールとなります。

測定条件

NIRQuest256-2.5 近赤外分光器（900—2500nm）と Vivo 直接照射反射ステージを用い、アボカドとマンゴーの近赤外分光を行いました。2メートルの 600 ミクロンコア径可視～近赤外ファイバを、Vivo 光源に対し 45 度の角度で設置して果実からの拡散反射を測定し、標準拡散反射板を用いてリファレンスを取得しました。ダーク測定は、光学ステージに何も無い状態で光源を点灯／消灯して行い、ダーク測定中は、天井からの光がステージに入らないように黒幕で遮断しました。測定構成は図 1 の通りです。



図 1：強力なタングステンハロゲン光源と光学ステージを近赤外分光器と組合せて使用することで、果実の拡散反射分析を簡便に行う事が出来るシステムを構築することができます。

果実全体の近赤外拡散反射スペクトルを取るために、果実の4箇所測定を行いました。果実がステージから転がり落ちないように、光学ステージの磁気リングに設置しました。傷による測定値のゆれや、色の不均一さや含まれる糖分の違い（太陽光への暴露の違いによる）などは全て、異なる近赤外スペクトルという結果になります。果実表面の不均一さと多様性を計算するため、果実表面の異なる箇所での測定を行う必要があります。

結果

完熟および未熟のマangoとアボカドで、近赤外拡散反射測定を行いました。図2は2個のマangoとアボカドをサンプルとして用い、1個当たり4箇所測定を行った平均スペクトルです。果実の不均等性を考慮し、果実一つに対し複数のスペクトル(n=4)を取得しました。この結果から、同じ種類の果実でも、取得箇所によってスペクトルがかなり異なることが分ります。アボカドは、 $> \sim 1100\text{nm}$ の波長範囲でスペクトルが一致しています。スペクトルの特長は完熟、未熟の両方で類似しています。縦軸の値の違いは全波長で見られます。果実表面の測定箇所を増やすことで、測定する果実のばらつきが平均化され、結果の正確性と再現性が向上します。幸いなことに、近赤外分光分析はスピーディに行う事が出来るので、長い時間を掛けずに果実表面の複数箇所をサンプリングすることが可能になります。

注目すべきことに、これらの拡散反射スペクトルで見られる特長は、果実表面で拡散する光の量と、近赤外光がサンプルに浸透する深さに依存する現象の組合せに起因しています。果実表面で拡散しない光は、化学成分によって光が吸収される部位で、果皮を通り抜け果実内に浸透します。拡散反射測定は比較的容易ですが、果実一切れのような凹凸のあるサンプルの拡散反射は、注意深く構成したモデル解釈を必要とする、複雑なスペクトルという結果になるでしょう。

また、完熟アボカドとマangoの皮をむいた場合のスペクトルと、皮がついたままの場合のスペクトルも測定しました。アボカドの場合、皮つきのアボカドよりもむいたアボカドでの測定の方がスペクトルの特長が明確です。これは反射する光が皮によって減少し、アボカドの化学成分に起因する吸収が増加するためでしょう。

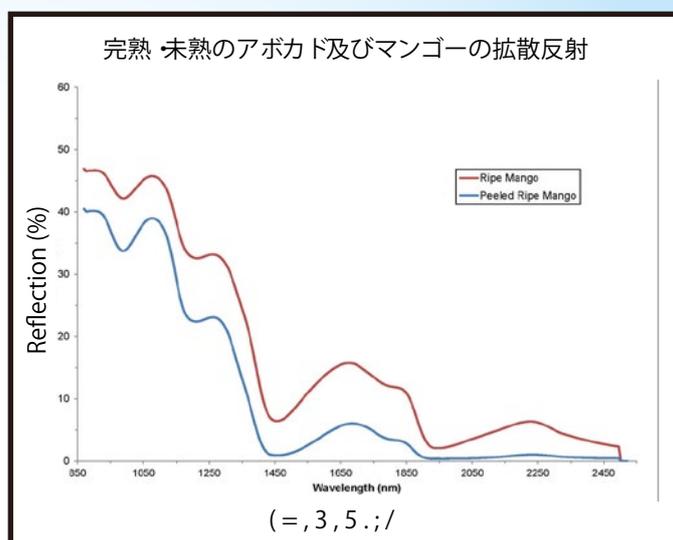


図2：マangoとアボカドの近赤外拡散反射測定の結果、サンプル毎のスペクトル変動性が明らかになりました。

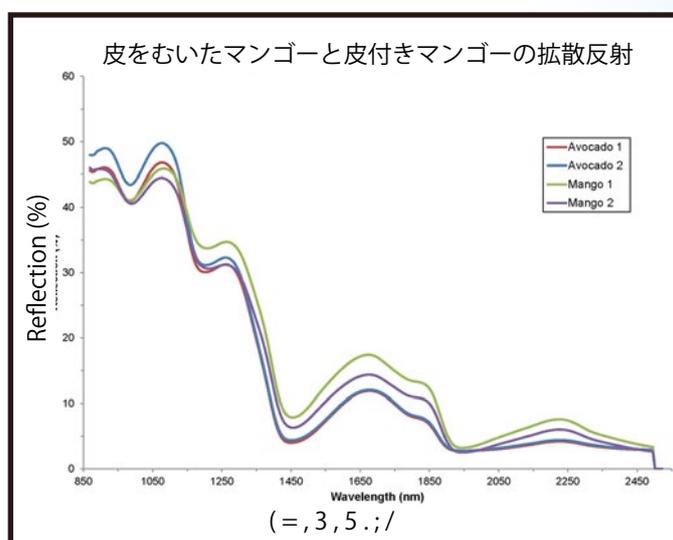


図3：完熟マangoの皮をむいた場合、皮付きの場合のスペクトルの違いは、皮による光の反射が減少することによるものです。

マangoでは、皮の有無による影響は、皮をむいたアボカドとむかないアボカド間のスペクトルの相違に似ています。しかし、マangoでは皮むきによる影響はそれほど大きくありません。というのも皮で反射する光に起因するスムージングが少ないからです（図3）。アボカドやマangoの皮をむいた場合に見られるスペクトルの相違は、異なる果実の皮は特性が異なり、それぞれの化学成分や反射特性が果実全体のスペクトルに影響を与えられと考えられます。

果実の成熟度も近赤外分析で観察することができます。完熟と未熟のアボカドとマンゴーのスペクトルの違いがとらえられました。未熟アボカドのスペクトルは～1900—2500nm 範囲でほぼ一定しています。完熟アボカドのこの領域のスペクトルは未熟アボカドに比較して平坦です（図4）。

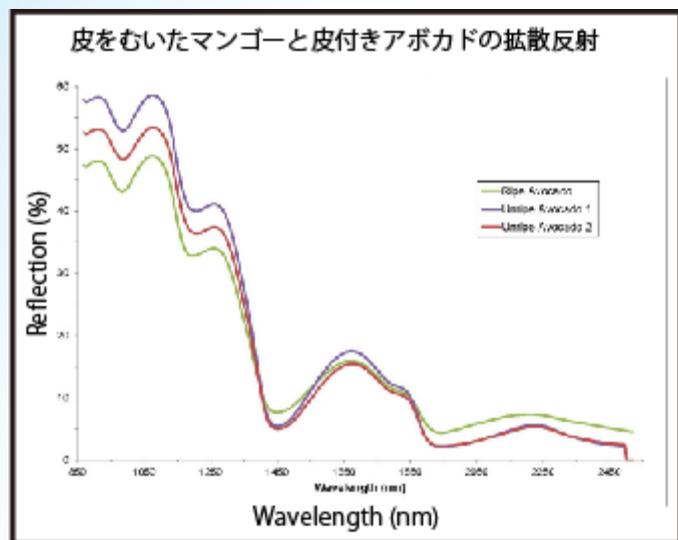


図4：未熟アボカドのスペクトル特性は、～1900-2500nmの範囲でほぼ一定です。

マンゴーでは、完熟、未熟果実のスペクトルは～1900-2500nmの範囲でわずかな違いがあることを除けばかなり相似しています。これらの違いは、果実の成熟度による糖質と澱粉の含有量に関連があると推測されます。多くのスペクトルの変動はわずかな値ですが、慎重に組み立てた校正モデルと優れたサンプリング手法によって、これらのスペクトルから果実の成熟度に関する定量的情報をさらに得られるでしょう。

結論

近赤外分光分析は、農産物の特性を測定する強力なツールです。果実の場合、吸収近赤外波長で果実の皮の中を測定できます。このため、サンプルの準備も不要です。これらの利点に加え、迅速に測定を行うことができるために、近赤外分光分析は at-line の果実測定での最適な選択肢となります。ここで表示するスペクトルデータは、異なる成熟度のアボカドとマンゴーの定性的な相違を示していますが、果実

品質に関する定量的な情報は、適切な計量化学モデルや注意深いサンプリングを用いてスペクトルを抽出することで、果実の不均一性を補完します。

リファレンス

Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis, Brian G. Osborne, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1986