

# 農産物の品質情報を提供するためのコメの中赤外分光分析

元永佳孝\*・大竹憲邦・伊藤亮司

(平成19年12月28日受付)

## 要 約

農産物の品質情報の提供と簡便で精度の高い品質評価手法の確立のために、コメの中赤外分光分析手法の検討を行った。一般に、中赤外分光では食味計などで利用されている近赤外分光より詳細な光センシング情報の取得が可能である。実験では、まず試料とした玄米を食味計により、水分、脂肪酸度、タンパク質、アミロースの計測を行った。また、脂肪量、遊離アミノ酸、シュクロースの定量分析も行った。その結果、試料玄米は良食味米と考えられるとともに、試料玄米の個々の成分特性を把握した。中赤外分光分析では、玄米と白米を米粒の状態と粉体の状態で取得した。また、精米過程の糠の計測も行った。これらの結果、玄米と白米の中赤外スペクトルの差異は、 $1700\text{cm}^{-1}$ から $900\text{cm}^{-1}$ に大きく現れることが示された。これらの領域ではアミノ酸や糖質の吸収がある波数帯であり、特に $1200\text{cm}^{-1}$ から $900\text{cm}^{-1}$ は糖の指紋領域と呼ばれる領域である。さらに、粉体試料に対しては乾燥処理と脱脂処理を施して、処理の前後で中赤外スペクトルの計測を行った結果、コメ由来の脂質の分析に有効な波数帯として、 $2922\text{cm}^{-1}$ 、 $2853\text{cm}^{-1}$ と $1744\text{cm}^{-1}$ を見出した。これらの波数帯を使ったスペクトル解析によりコメの鮮度評価の可能性が考えられた。さらに、処理前後の中赤外スペクトルを解析することで、コメ含有水分および脂質の特性を明らかにし、コメの品質評価における中赤外分光分析の知見を深めた。

新大農研報, 60(2):155-161, 2008

キーワード：コメ、中赤外分光、FT-IR/ATR 法、スペクトル解析、品質評価

インターネットの普及とネットワーク技術の進展に伴い、わが国の電子商取引（EC）の最終消費財市場（BtoC）や中間財市場（BtoB）は急速に成長した。1998 年から 2006 年までの 8 年間に BtoC では約 8 兆 6200 億円から約 147 兆 9750 億円と約 68 倍、BtoB では約 645 億円から約 4 兆 3910 億円と約 17 倍の市場規模になっている（経済産業省, 2003；2007）。しかし、農業分野、特に農産物流通分野におけるインターネット利用は立ち遅れており、わが国の農産物 Web 販売市場は、いまだ発展途上の状況にある。この要因として、斎藤と平泉（2003）は生産者の情報発信と消費者の情報ニーズにミスマッチが存在することを指摘しており、消費者にとって有用な農産物の品質情報の提供が必要であると言える。

また、近年、農産物の価格低迷に対抗する手段として、高品質化、ブランド化が各生産地域で推進されており、コメの品質評価の重要性がこれまで以上に高まりつつある。コメの品質評価は、従来、官能試験で行われていたが、近年では客観的で簡便な方法として、食味計が利用されるようになり、最近では食味計で算出されたスコアが様々な形で利用されるようになっていく。食味計は、農業機械メーカーを中心として数社から販売されているが、そのほとんどの計測手法は近赤外分光分析を利用している。また、このような手法を応用して、白米の混米検出に関する研究もある（Rittiron *et al.*, 2005）。

物質を構成する分子の官能基は固有の吸収バンドを有しており、その基準振動バンドは通常、赤外光領域の  $2500\text{nm}$  ～  $15000\text{nm}$  にある。この領域は赤外光領域の中でも中赤外光領域と呼ばれる。分光学の分野では、分子の基本振動に基づく波長帯を中赤外とし、この波長帯より短波長側を近赤外、長波長側を遠赤外としており、近赤外光領域は  $700\text{nm}$  ～  $2500\text{nm}$  である。この領域では分子の基本振動の 2 倍音、3 倍音の吸収があるが、これらの吸収は基本振動より弱く、複数の分子振動の

重複も認められるため、その帰属は明確に求められにくいという性質を有している。そのため、食味計では近赤外光領域のスペクトルに 2 次微分などの波形処理を施し、ケモメトリックスなどの数理統計学的手法を応用して、計測される近赤外スペクトルから官能試験で得られる評価値の推定を行っているが、その数理モデルの信頼性はあくまでもモデル作成に用いられたデータセットに依存する。そのため、対象となる試料が変わると評価精度は低下し、再度モデル作成を行う必要がある。それに対し、中赤外光領域を用いた分光分析では、官能基の基本振動の波長帯でのスペクトル計測を行うため、振動による吸収レベルは強く、個々の結合を識別する精度も高くなる。また、中赤外分光分析を用いた有用な研究事例として、ppm レベルの残留農薬の検出（石澤ら, 1997；2000）や植物細胞の糖代謝計測（Hashimoto *et al.*, 2001）、果汁や水溶液中の糖と酸の同時計測と定量分析（BellonMaurel *et al.*, 2001；Kameoka *et al.*, 1998a；1998b）などがあり、農産物や食品の加工プロセスから品質管理に至るまで様々な応用が期待されており、実用化に向けた研究が進みつつある。

コメの品質評価への中赤外分光の応用は近赤外分光のものと比較すると格段に少ない。そのため、コメの中赤外分光にかかわる研究報告も少なく、十分な知見が得られていない状況であるといえる。その理由としては、近赤外分光では特別な光源を必要としない、光学系の設計が容易である、安価に計測システムの構築が行えるなどに起因していると考えられる。最近では、中赤外分光においても FT-IR 分光器が小型化し、持ち運びが可能でポータブル型のもので実用化されており、今後の知見の蓄積によりさらなる展開が期待されている。

本研究では、コメを対象として、農産物の Web 直販に有用な品質情報の提供と、簡便で精度の高い品質評価手法の確立を念頭に、コメの中赤外分光分析手法の可能性を見出すことを目

表1. コメ含有遊離アミノ酸とシュクロースの定量分析結果

遊離アミノ酸 の種類	遊離アミノ酸濃度 ( $\mu\text{mol/g}$ (DW))			
	玄米	脱脂玄米	白米	脱脂白米
His	0.074	0.021	-	-
Asn	1.205	1.111	0.218	0.167
Ser	0.398	0.348	0.100	0.085
Gln	0.393	0.338	0.154	0.114
Arg	0.187	0.155	0.016	0.017
Gly	0.190	0.176	0.078	0.071
Asp	2.012	1.859	0.423	0.373
Cyt	0.026	0.072	0.010	0.124
Glu	1.115	1.006	0.248	0.146
Thr	0.089	0.075	0.027	0.028
Ala	0.522	0.451	0.198	0.177
GABA	0.154	0.132	0.039	0.030
Pro	0.167	0.151	0.051	0.045
Cys	0.009	-	-	-
Lys	0.046	0.026	0.007	0.008
Tyr	0.058	0.054	0.011	0.013
Met	0.033	0.027	0.023	0.023
Val	0.137	0.120	0.044	0.047
Ile	0.064	0.051	0.022	0.026
Leu	0.082	0.065	0.031	0.040
Phe	0.045	0.039	0.018	0.019
Trp	0.093	0.073	0.023	0.017
	玄米	脱脂玄米	白米	脱脂白米
シュクロース 濃度 ( $\mu\text{g/g}$ (DW))	7.345	5.913	1.334	1.138

的とする。また、生産現場での利用を想定して、中赤外分光分析装置にはポータブル型のFT-IRを用いる。中赤外分光では近赤外分光では得られない各成分の有用な情報を得ることができるため、単にコメの計測にとどまらず、玄米、白米、糠、コメ由来脂質などの成分にも着目し、詳細な中赤外スペクトル情報の取得を行い、それらから得られる知見を考察する。

### 実験装置

本研究においてコメの中赤外分光スペクトルを取得するために、TravelIR (SensIR Technology 社製)を用いた。この装置は、FT-IR (フーリエ変換型赤外分光)の分光光度計であり、分光素子の代わりに、マイケルソン干渉計が用いられている。検出器にはDLATGSが用いられており、 $2\text{cm}^{-1}$ の分解能で、 $4000\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ の波数範囲のスペクトルを計測できる。測定法にはATR法(全反射測定法)を用いており、そのセルの素材として物理的、化学的に安定なダイヤモンドを使用している。そのため、試料の種類や形状を選ばず測定が行える。また、ATR法ではその測定原理の特性上、試料とATRセルの密着性が非常に重要となるが、この装置には圧力センサーが搭載されており、試料へ再現性のある加圧を可能にしている。常に一定の圧力を加えることによって、安定したスペクトルの吸収強度の測定が行える。

### 実験試料および方法

試料として用いたイネは、新潟県長岡市小国町森光で栽培されたH17年産コシヒカリである。刈り取ってきたイネはガラス室内で十分に乾燥させた。籾を取った後、脱穀し、1.8mmのふるいにかけ、玄米とした。取得された玄米は食味分析計PS-500(静岡精機社製)で計測を行った。計測項目は水分、脂肪酸度、タンパク質、アミロースの含量百分率である。また、玄米の一部は精米機(象印社製BR-CA25)により精米した。

#### 1) 玄米粒、白米粒、糠の中赤外分光スペクトル

中赤外光域における玄米粒スペクトル、白米粒スペクトルおよび糠スペクトルを取得するために、玄米の状態ではスペクトルの計測を行った後、3段階の精米を施し、各段階の糠と白米を得た。糠の段階別分離では、まず、玄米の重量を測定し、精米機の金属カッター部分にまんべんなく広げた。極短時間カッターを回し、得られた粉の部分糠画分とした。カッター上に残った玄米の重量を測定し、元の重量から差し引き、削られた重量を測定した。これらの重量測定から玄米に対する糠の重量百分率を算出した。その後、各段階の糠と白米粒のスペクトルの計測を行った。玄米粒と白米粒の計測では、米粒をATRセルの上に直接置き、接触面をモニターで確認しながら、プランジャーで加圧した。加圧しすぎると米粒は破碎やひび割れを起こすため、接触面が安定した状態で加圧を止め、圧力インジケータの状態を確認した後、スペクトルの計測を行った。この操作を、玄米粒では103粒、白米粒では104粒に対して行った。また、糠の計測では、糠が粉体であることからプランジャーの加圧により、ATRセルの接触面で十分な密着性が確保できる圧力インジケータレベル3まで加圧を行い、その接触面をモニターで確認した後、スペクトルの計測を行った。この操作を、各精米段階の糠に対して無作為に3回ずつ行った。FT-IRによるスペクトル計測の条件は、バックグラウンドは通常空気、分解能 $2\text{cm}^{-1}$ 、積算回数64回とした。

#### 2) 玄米、白米の粉体の中赤外分光スペクトル

玄米と白米の試料を微粉砕機で粉碎し、玄米粉体と白米粉体を得た。スペクトルの計測では、糠の計測と同様に圧力インジケータレベル3まで加圧し、ATRセルとの接触面をモニターで確認しながら、バックグラウンドは通常空気、分解能 $2\text{cm}^{-1}$ 、積算回数64回の条件で計測をした。この操作をそれぞれの粉体試料で無作為に3回ずつ行った。また、玄米粉体と白米粉体を凍結乾燥機にて3日間乾燥させ、水分を除いたものについての計測も行った。さらに、玄米と白米中に含まれる脂質成分の中赤外分光スペクトルを計測するため、それぞれの乾燥粉体をジエチルエーテルで脂質抽出処理を行った。脱脂後の粉体を計測するとともに、抽出した脂質は一旦、四塩化炭素で溶解させ、エッペンチューブに移し、減圧乾燥により溶媒を飛ばしたものを玄米と白米中に含まれる脂質として、スペクトルの計測を行った。

#### 3) 脂質の定量(小原哲二郎編, 1993)

脂質量はエーテル抽出法により、ソックスレー脂肪抽出器を用いて定量した。乾燥させた微粉末試料2gを秤量し、円筒ろ紙に入れ脱脂綿をのせ抽出管に入れた。あらかじめ恒量を測定した受器にエーテル約80mLを入れ、16時間還流させ、試料から脂質を抽出した。エーテルを全て回収した後、100℃の乾燥機で受器を乾燥させ、試料中の脂質量を定量した。

#### 4) アミノ酸の定量

80%エタノール抽出液2.5mLを40℃で減圧乾燥させた後、1mLの水で再溶解させ、0.25 $\mu\text{m}$ のフィルターにより濾過した。

分析用試料の調整はウォーターズの蛍光誘導体化法 (AccQ・Tag メソッド) に従った。再溶解液 10  $\mu$  L および内部標準溶液 (5.0mM 2-アミノイソ酪酸) 5  $\mu$  L に 65  $\mu$  L のホウ酸緩衝液を加えた。20  $\mu$  L のウォーターズ AccQ・Flour 試薬 (6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimidyl carbamate) を加え 1 分間室温で放置した後、55℃で 10 分間加熱することにより過剰な誘導体化試薬を加水分解させた。アミノ酸の分離と定量にはチューナブル紫外/可視検出器を実装した超高速・高分離液体クロマトグラフ Acquity システム (ウォーターズ) を用いた。カラムは AccQ-TaqTM Ultra (ウォーターズ 100mmx2.1mm, i.d.) を使い、60℃に加温し、0.7mL/min の流速で溶出させた。溶離液は (A) AccQ-Tagultra 溶液 A (10%, v/v) と水 (90%, v/v) 混合液、(B) AccQ-Tagultra 溶液 B の 2 液グラディエントとし、0.074 分の間は 99.9% A-0.1% B、5.94 分までは 93.5% A-6.5% B、7.94 分までは 78.8% A-21.2% B、8.24 分までは 40.4% A-59.6% B、8.84 分から 9.7 分までは 99.9% A-0.1% B とした。システムのコントロールとデータの取り込みは Empower2 (ウォーターズ) ソフトウェアを用いた。

## 5) シュクロースの定量 (植物栄養実験法編集委員会編, 1990)

200  $\mu$  L の 80% エタノール抽出液をバイアルに取り、内部標準としてラムノース (10mg/mL) 50  $\mu$  L を加えて 40℃で減圧乾燥させた。乾燥後トリメチルシリル誘導体化剤 (GL サイエンス TMSI-H) を 50  $\mu$  L 加え室温で 1 晩放置し誘導体化した。誘導体化した試料の分析にはフレイムイオンディテクターを検出器とするガスクロマトグラフィー (Hitachi Gas Chromatography 163; OV-17 カラム 2 mm I.D.  $\times$  2 m) を用いた。試料中の糖はキャリアガスを 30 mL/min の流速で流し、カラムを 1 分当たり 120℃から 230℃まで昇温させることにより分離させた。

## 結果および考察

### 1) 試料玄米の食味計データと含有成分の定量分析

試料として取得された玄米の食味分析計による計測結果は、水分が 11.5%、脂肪酸度が 11.0%、タンパク質が 6.3%、アミロースが 21.2% となった。五訂増強日本食品標準成分表 (文部科学省, 2005) によると玄米のタンパク質は 6.8%、七分つき米で 6.3% とされており、試料に用いた玄米のタンパク質含量は七分つき米程度であり、良食味米と言えるが、アミロース含量は高く、米飯とした場合に体積増加が多く、硬く、粘りの少ない飯となる可能性がある (大坪, 1995)。次に、全脂質量の定量分析結果は、玄米で 99.4mg/gDW、白米で 4.8mg/gDW となった。この試料米では脂質の約 95% が精米により削られたと考えられ、脂質は表面付近に多く存在すると考えられる。通常、精米によって削られる脂質は約 1/3 程度と言われており、この結果はこの試料米の特徴と考えられた。

玄米と白米およびそれぞれの脱脂したもののアミノ酸とシュクロースの定量分析結果を表 1 に示した。上表はアミノ酸を、下表はシュクロースを示している。全体的にアスパラギン酸の含有量が最も高く、アスパラギン、グルタミン酸などが続く。改訂日本食品アミノ酸組成表 (科学技術庁, 1986) によると白米ではグルタミン酸が他のアミノ酸と比較して約 2 倍近いと報告されているが、試料米のアミノ酸組成は特徴的である。また、遊離アミノ酸総量が少ないことも挙げられる。アミノ酸組成とその総量は食味に大きな影響を与える因子であり、日本型の良

食味品種では遊離アミノ酸総量が少なく、アスパラギン、グルタミン酸などの割合が高いという報告もある (松崎ら, 1992)。シュクロースの結果では白米より玄米が約 5.5 倍の濃度を有する結果となった。米から水で抽出される糖には、単糖、二糖のみならず三糖以上のオリゴ糖も含まれるとされているが、その分布は外層付近に偏在しているのではないかと考えられる。

### 2) 玄米粒、白米粒、糠の中赤外分光スペクトル

玄米と白米を一粒ずつそれぞれ 103 粒、104 粒の中赤外スペクトルを計測した。その後、それぞれの平均スペクトルを算出した。この結果を図 1 に示す。玄米粒と白米粒の中赤外スペクトルでは、2916  $\text{cm}^{-1}$ 、2848  $\text{cm}^{-1}$ 、1026  $\text{cm}^{-1}$  付近で高いピークを示す傾向を示したが、白米粒では玄米粒よりそれらの波数帯で吸光度が低かった。これは、これらの波数帯で吸収を行う成分が精米により減少したことを意味する。玄米粒と白米粒との中赤外スペクトルを比較すると、白米粒の吸光度が玄米粒のものより全体的には低い傾向を示したが、3289  $\text{cm}^{-1}$ 、1644  $\text{cm}^{-1}$ 、1540  $\text{cm}^{-1}$  付近では白米粒の方が高い吸収を示した。また、1076  $\text{cm}^{-1}$  では玄米粒では確認できなかったピークが白米粒では認められた。逆に、1317  $\text{cm}^{-1}$ 、898  $\text{cm}^{-1}$ 、719  $\text{cm}^{-1}$  では、玄米粒だけにピークが認められた。玄米粒には確認できなかったピークが白米粒で認められた事は、精米により米粒表面が削られる事で内部の成分が表面に現れ、その成分の吸収によるものであると考えられる。今回、中赤外スペクトルの計測に用いた FT-IR/ATR 法では、測定セルと試料とが接触する面で全正反射の際に生じるエバネッセント波により吸収される光を測定しているため、接触面から数  $\mu$  m の試料表面の測定となっている。そのため、試料表面の僅かな変化が観測されている。

図 2 に本実験で計測した米糠の中赤外スペクトルを示す。米糠は玄米を精米する際に 3 段階の操作で取得したものである。図中に示した糠の百分率は、試料に用いた玄米の重量に対する糠の重量で、糠 0-4% は、玄米表面から重量ベースで約 4% の糠、糠 4-8% は、さらに精米を行い、原重量の約 8% までの糠、糠 8-10% は、さらに精米を行った際の糠を試料として計測されたものである。図 2 (a) は、計測できる 4000  $\text{cm}^{-1}$  ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  の全波数域の吸光度スペクトルである。4000  $\text{cm}^{-1}$  ~ 2500  $\text{cm}^{-1}$  のピークなどは玄米粒および白米粒のものとはほぼ一

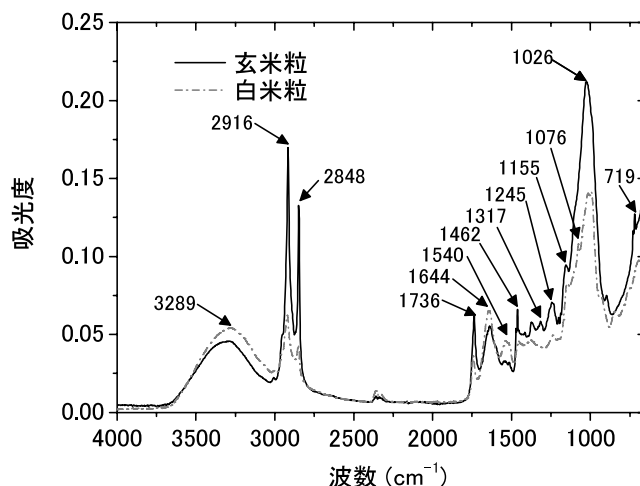


図 1. 玄米粒と白米粒の中赤外スペクトル

致するなど全波数領域において米粒スペクトルと一致するピークがいくつも認められたが、 $1700\text{cm}^{-1}$ 以下の波数領域では玄米粒と白米粒のスペクトルの差異と同様に糠でも特徴的なスペクトルパターンを示した。3段階の糠のスペクトルの差異は、 $3289\text{cm}^{-1}$ で糠8-10%が、 $2919\text{cm}^{-1}$ と $2951\text{cm}^{-1}$ で糠0-4%が、それぞれ他の試料に比べ高い値を示すなど個々のピークで精米段階による違いは認められたが、 $4000\text{cm}^{-1} \sim 1400\text{cm}^{-1}$ の間ではピークのずれなどの吸収帯の相違は認められなかった。しかし、 $1400\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ の波数領域ではその含有成分による相違が認められた。そのため、この領域を拡大して図2(b)に示した。この図には明確に確認できる吸収として7ピークの波数値を示した。一般に、 $1200\text{cm}^{-1} \sim 900\text{cm}^{-1}$ 付近の波数領域は糖の指紋領域と呼ばれ、C-H面外変角、C-O伸縮、C-O-C対称伸縮、C-O-C逆対称伸縮などの様々な結合の吸収帯を有しており、そのスペクトルの波形の特徴から含有成分を考察できる。図2(b)から精米による特徴的な変化は、

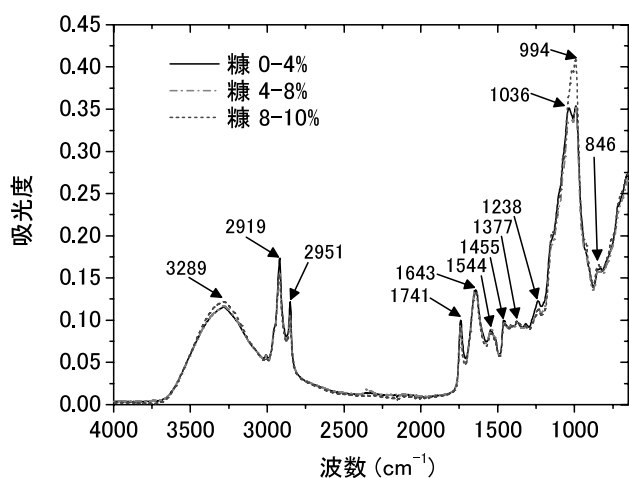
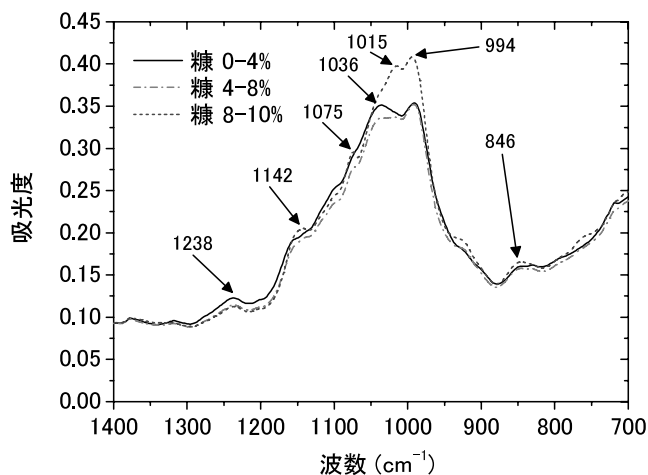
(a)  $4000\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ (b)  $1400\text{cm}^{-1} \sim 700\text{cm}^{-1}$ 

図2. 精米過程における米糠の中赤外スペクトル

$1142\text{cm}^{-1}$ 、 $1075\text{cm}^{-1}$ および $1015\text{cm}^{-1}$ で観察できる。これらの波数における吸収ピークは糠0-4%および糠4-8%では顕著に見られないものの糠8-10%では認められる事と白米粒の中赤外スペクトルでも認められた事からデンプンなどの糖質によるものであると考えられる。また、糠0-4%の $1036\text{cm}^{-1}$ のピークは精米が進むにつれ、減少した成分によるものであると考えられる。

### 3) 玄米、白米の粉体の中赤外分光スペクトル

玄米をそのまま粉体にしたものと、精米後の米粒を粉体にしたものの中赤外スペクトルを図3に示す。全体的な傾向として、白米粉体より玄米粉体の方が強い吸収を示しているが、これは粉体にした時の粒子の大きさや状態、加圧による粉体粒子と測定セルとの接触の状態による影響が強く現れたものと考えられる。具体的には、測定セルとの接触面において粉体粒子の空隙が玄米粉体より白米粉体のほうが大きく、このような結果になったものと言える。今回の実験では定量性についての言及は行わないが、定量的な解析を行う上では、粉体粒子の大きさと加圧による粉体の圧縮性などを十分に考慮する必要がある。上記のような特性を考慮して、各波数の吸収度の正規化を行った上で、スペクトルの波形を考察したところ、特徴的な吸収ピークがほぼ一致する結果となった。差異が認められたピークとしては、 $2922\text{cm}^{-1}$ 、 $2853\text{cm}^{-1}$ および $1744\text{cm}^{-1}$ である。これらは、精米により最も変化が激しい脂質分のものと考えられる。また、玄米粒のスペクトルでは認められなかった $1148\text{cm}^{-1}$ 、 $1077\text{cm}^{-1}$ 、 $996\text{cm}^{-1}$ などのピークが玄米粉体スペクトルで現れたことは、表面付近に分布する成分と米粒の全体成分の構成比が異なっていることを意味するとともに、これらのピークが白米粒スペクトルにも認められることから糖質によるものであると考えられる。

米に含まれる脂質分に関しては、玄米粉体と白米粉体とも乾燥処理後、抽出して、それぞれの中赤外スペクトルの計測を行った。玄米と白米のそれぞれの全脂質量は、 $99.4\text{mg/gDW}$ 、 $4.8\text{mg/gDW}$ であった。図4に玄米由来脂質と白米由来脂質の中赤外スペクトルを示す。玄米由来脂質のスペクトルの方が $1744\text{cm}^{-1}$ 、 $1236\text{cm}^{-1}$ 、 $1159\text{cm}^{-1}$ などで白米由来脂質の吸収を少し上回る傾向を示したものの、2つのスペクトルはほぼ一致する結果となった。玄米と白米では全脂質含量は大きく異なる

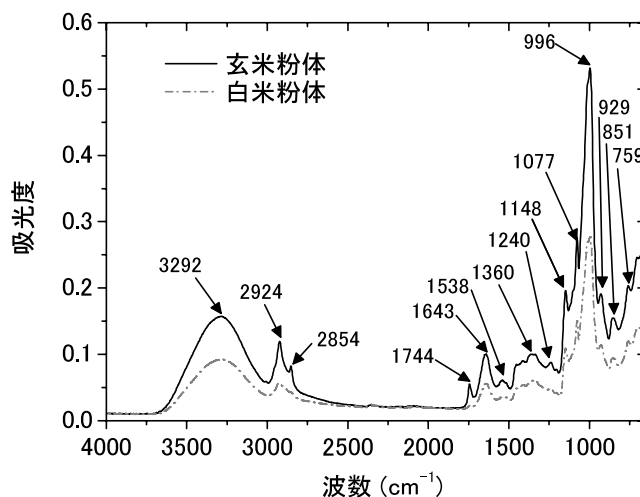


図3. 玄米粉体と白米粉体の中赤外スペクトル

るが、2つのスペクトルの吸収レベルが同一になった要因は抽出過程で濃縮処理を行っているためである。この結果から玄米由来脂質と白米由来脂質は同一の組成であると言える。また、これらのスペクトルから特徴的な吸収ピークについて考察すると、これまでの玄米と白米の中赤外スペクトルの比較で示された相違のうち、 $2922\text{cm}^{-1}$ 、 $2853\text{cm}^{-1}$ 、 $1744\text{cm}^{-1}$ および $1464\text{cm}^{-1}$ が脂質成分の検出に有効な波数帯である事が示された。 $1159\text{cm}^{-1}$ のピークは高いものの、糖の指紋領域にかかり、糖質やアミノ酸などの他の成分の影響で検出されにくいものと考えられた。ただし、玄米粒のスペクトルでは $1159\text{cm}^{-1}$ のピークが確認でき、玄米粒の表面では脂質が多く存在している事が示された。

コメでは鮮度の指標として、脂質の酸化度合いがよく用いられるが、現状では指示薬を加えて発色させ、これを光度計で計測する手法がほとんどであり、呈色反応の定量性、分析に要する処理と時間などの問題がある。中赤外光領域では官能基の有する特定の原子配置による選択的な吸収が観測できるため、脂質の酸化などはピークの波数シフトなどのようにスペクトルに反映される。今回取得できたコメ由来脂質の中赤外スペクトルは波数精度も高く、このデータを利用したコメの鮮度評価は実用段階を想定した場合大きな可能性があると考えられた。

### 3) 凍結乾燥処理と脂質抽出処理のスペクトル解析

玄米を対象として、凍結乾燥処理と脂質抽出処理の水分除去と脂質除去の効果をそれぞれ処理前後の中赤外スペクトルから考察した。凍結乾燥処理では、玄米粉体から玄米乾燥粉体を得たが、この2つの試料の差スペクトルを図5に示した。この図には参考のために、玄米粉体のスペクトルも併記した。この図から分かるように、水の中赤外領域の吸収として、O-H伸縮が $3200\text{cm}^{-1}$ 付近に、O-H変角が $1640\text{cm}^{-1}$ 付近に認められ、比較的良好に水の特徴を有したスペクトルが算出されている。他方、 $3500\text{cm}^{-1}$ 付近には肩が見られ、 $1000\text{cm}^{-1}$ 付近ではマイナスに振れる振動が見られる。これらの現象は乾燥処理によるものか原スペクトルの化学シフトの影響を受けたものかは明らかではないが、脂質で示された $2924\text{cm}^{-1}$ 、 $2854\text{cm}^{-1}$ などのピークは除去されていることから、有効に処理されたものと考えられるとともに、水スペクトルを用いた加法的なスペクトル処理も可能である事が示唆された。

次に、脱脂処理の前後の差スペクトルの結果を図6に示す。この図では差スペクトルとの比較のために、玄米由来脂質のスペクトルも示した。また、差スペクトルは玄米由来脂質スペクトルの $2922\text{cm}^{-1}$ での吸光度と一致するようにスケール処理を施した。この図から分かるように脂質の特徴的なピーク波数帯である $2922\text{cm}^{-1}$ と $2853\text{cm}^{-1}$ で非常に良く一致する傾向を示した。また、 $1744\text{cm}^{-1}$ と $1464\text{cm}^{-1}$ でもピーク波数は一致したが、吸収のレベルは若干低くなった。これは、ピーク裾野での影響によるものと考えられる。大きく異なる点は、差スペクトルでは $988\text{cm}^{-1}$ に高いピークを有したことである。これは、図1と図3に見られる玄米と白米の差異がピーク波数のシフトの逆現象として現われていることや、脱脂処理で何らかの成分が溶出したことによるものであると想定される。

上記の凍結乾燥処理と脂質抽出処理のスペクトル解析から、中赤外分光を用いたコメ含有水分の解析と脂質解析の有用性が示された。今回は遊離アミノ酸含量が閾値より低いと見られたため、アミノ酸に関するアプローチは行わなかったが、コメで含量割合が高いデンプンなどの成分をスペクトル解析から同定し、分離できれば、微量成分の解析も可能であると考えられる。

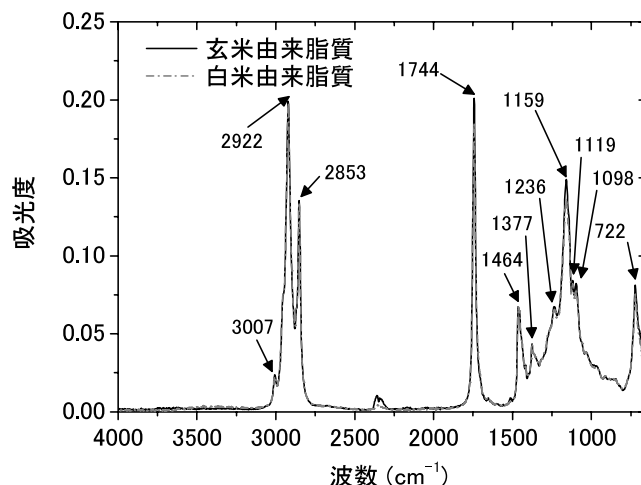


図4. 玄米由来脂質と白米由来脂質の中赤外スペクトル

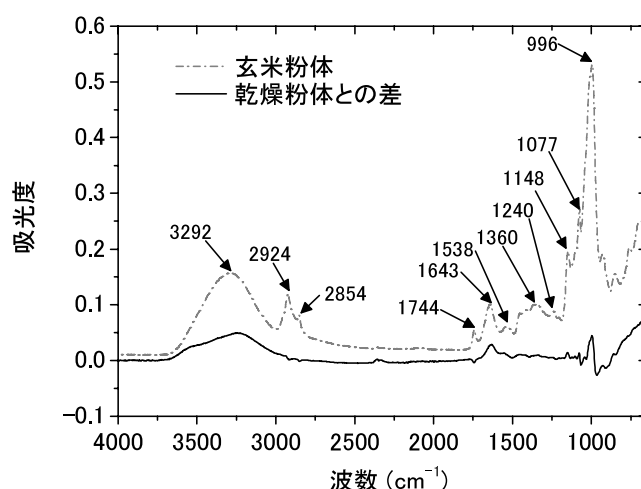


図5. 玄米の粉体と乾燥粉体との差スペクトル

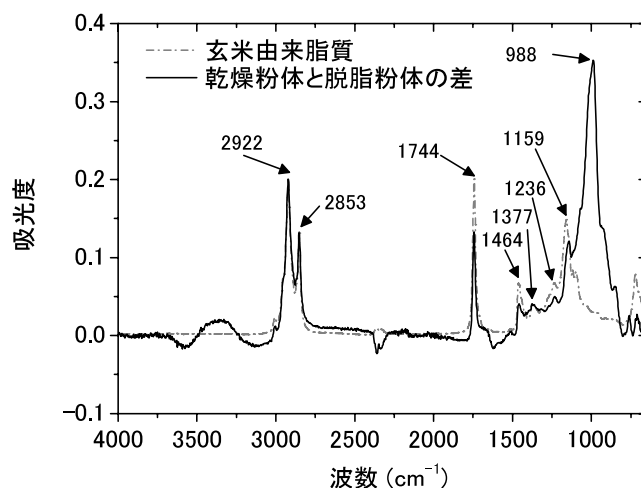


図6. 玄米の乾燥粉体と脱脂粉体との差スペクトル

また、そのような解析では本研究で得られたコメの精米処理過程の中赤外スペクトルは有用な知見となる。

## 謝辞

本研究の実施にあたりご協力いただいた森光担い手生産組合に感謝を申し上げる。本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究（B）課題番号：17380134）からの補助を受けて行われた。記して謝意を表す。

## 引用文献

- BellonMaurel, V., C. Vallat and D. Goffinet. 1995. Quantitative analysis of individual sugars during starch hydrolysis by FT-IR/ATR spectroscopy. Part I: Multivariate calibration study-repeatability and reproducibility. *Appl. Spectrosc.*, **49** : 556-562.
- Hashimoto A., K. Nakanishi, Y. Motonaga and T. Kameoka. 2001. Sugar metabolic analysis of suspensions of plant cells using an FT-IR/ATR method. *Biotechnol. Prog.*, **17** : 560-564.
- 石澤広明・鳥羽栄治・岩崎俊夫. 1997. 光応用計測による野菜類の残留農薬多成分迅速計測. *計測自動制御学会論文集*, **33** : 54-56.
- 石澤広明・鳥羽栄治・中村昌子. 2000. 全反射減衰赤外分光法によるハクサイ残留殺虫剤の非破壊計測. *農業機械学会誌*, **62** : 106-114.
- 科学技術庁. 1986. 改訂日本食品アミノ酸組成表. p. 211.
- Kameoka, T., T. Okuda, A. Hashimoto, A. Noro, Y. Shiinoki and K. Ito. 1998a. FT-IR analysis of sugars in aqueous

solution using ATR methodol. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **45** : 192-198.

- Kameoka, T., T. Okuda, A. Hashimoto, A. Noro, Y. Shiinoki and K. Ito. 1998b. A rapid FT-IP/ATR method for sugar content determination in food. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **45** : 199-204.
- 経済産業省. 1999. 平成 10 年度電子商取引に関する市場規模・実態調査. p. 22, 28.
- 経済産業省. 2007. 平成 18 年度電子商取引に関する市場調査報告書. p. 20, 113.
- 松崎昭夫・高野哲夫・坂本晴一・久保山勉. 1992. 食味と穀粒成分および炊飯米のアミノ酸との関係. *日本作物学会紀事*, **61**: 561-567.
- 文部科学省. 2005. 五訂増補日本食品標準成分表.
- 小原哲二郎編. 1993. 食品・栄養化学実験書. pp. 82-83. 建帛社. 東京.
- 大坪研一. 1995. 米の品質：米の化学成分. pp. 28-29. 竹生新治郎監. 米の科学. 朝倉書房. 東京.
- Rittiron, R., S. Saranwong and S. Kawano. 2005. Detection of variety contamination in milled Japanese rice using single kernel near infrared technique in transmittance mode. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **13** : 19-25.
- 斎藤順・平泉光一. 2003. 農産物のインターネット生産者直販における売上規定要因の解明. *農林業問題研究*, **39** : 12-23.
- 植物栄養実験法編集委員会編. 1990. 植物栄養実験法. pp. 220-221. 博友社. 東京.

## Spectroscopic Analysis of Rice by Using FT-IR/ATR for Providing the Quality Information of Agricultural Products

Yoshitaka MOTONAGA\*, Norikuni OHTAKE and Ryouji ITO

(Received December 28, 2007)

### Summary

The analysis of rice by using mid infrared spectroscopy was tried for providing the useful quality information of agricultural products and a simple, rapid, and accurate method for quality evaluation. Mid infrared spectroscopy can acquire sensing information that is more detailed than near infrared spectroscopy, which has used on the rice analyzer for eating quality. In the experience, mid infrared spectrum of brown rice grains, white rice grains, powder of brown and white rice and bran were obtained by using the FT-IR/ATR spectroscopy. The difference between brown rice and white rice was found in the wavenumber area from  $1700\text{cm}^{-1}$  to  $900\text{cm}^{-1}$ , where is appeared by the absorption of amino group and sugar. Especially, the wavenumber band area from  $1200\text{cm}^{-1}$  to  $900\text{cm}^{-1}$  is called the fingerprint region of sugar. In the mid infrared spectroscopic analysis of lipid extracted from rice, it was found that the characteristic absorption of rice lipid was  $2922\text{cm}^{-1}$ ,  $2853\text{cm}^{-1}$  and  $1744\text{cm}^{-1}$ . From this matter, it was found that freshness evaluation of rice could be performed by mid infrared spectroscopy using FT-IR/ATR because freshness of rice related with the oxidation of rice lipid.

*Bull.Facul.Agric.Niigata Univ., 60(2):155-161, 2008*

**Key words** : rice, mid infrared spectroscopy, FT-IR/ATR, spectrum analysis, quality evaluation