

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26660203

研究課題名(和文) テラヘルツ分光法による農産物・食品中の水素結合の非破壊定量分析

研究課題名(英文) Nondestructive analysis of hydrogen bonding in agricultural products and foods using THz spectroscopy

研究代表者

源川 拓磨 (GENKAWA, Takuma)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号：10571698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：全反射減衰 テラヘルツ(ATR-THz)分光装置を用いて、各種水溶液、農産物、食品素材のATR-THzスペクトルを収集した。ATR法を採用することで、水を多く含むこれらの試料についてスペクトルを測定することに成功した。これらのスペクトルについて検討した結果、測定したATR-THzスペクトルには主に水に関する情報が反映されていることが確かめられた。しかしながら、0.5THzは使用したATR-THz分光装置の測定レンジの下限であり、吸収バンドの全体像を捉えるには至らなかった。

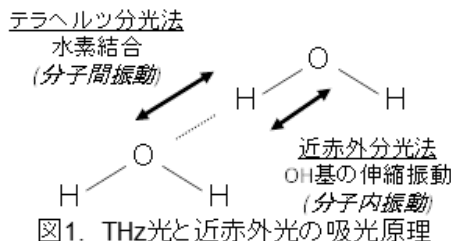
研究成果の概要(英文)：An attenuated total reflection Terahertz (ATR-THz) spectrometer was used for collecting THz spectra of agricultural products, food materials, and liquid solutions. By using ATR method, THz spectra of these high-moisture materials were obtained successfully. As a result of spectral analysis, these THz spectra reflects information about water mainly. However, ATR-THz spectrometer used in this study could not measure THz band of hydrogen bonding, namely 6.5 THz band, directly.

研究分野：ポストハーベスト工学

キーワード：テラヘルツ分光 非破壊計測 農産物 鮮度

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ (THz) 光は高い物質透過性と物質固有の吸収スペクトルを示し、農学・食品工学分野においても THz 分光法の応用展開が期待されている。これまでに THz 分光法を用いた農産物・食品の内部成分の定量分析が提案されているが、十分な定量精度が得られていない。その理由は THz 光の物質への吸収原理にあり、高い物質透過性と定量精度を示す近赤外光と比較すると明らかである (図 1)。THz 光が持つエネルギーは水素結合や結晶格子構造といった分子間結合の振動励起エネルギーと一致し、近赤外光が持つエネルギーは官能基の分子内振動の励起エネルギーと一致する。水分の定量を例に挙げると、近赤外の吸光度 (OH 基の数) と水分子の数は比例するが、THz の吸光度 (水分子間の水素結合の数) と水分子の数は必ずしも比例せず、定量分析が困難となる。一方、農産物・食品中の水素結合の定量分析という点では THz 分光法は極めて有効な分析法である。水分が高い農産物や食品において分子間結合は主に水素結合であり、水素結合は農産物の鮮度や食品のテクスチャーに関与することが指摘されている。しかしながら、これらを実証する直接的なデータは得られていない。また、水素結合の形成を検出できるプロトン NMR 法は試料を重水素化溶媒に浸す必要があり、試料をあるがままの状態では分析するのは困難である。



2. 研究の目的

本研究では、THz 分光法を用いて、農産物や食品中の水素結合の変化について試料をあるがままの状態では定量的に評価できる新たな分析法を確立する。さらにこの手法を用いて、水素結合が農産物の鮮度や食品のテクスチャーに影響を及ぼすことを直接示す初のデータを取得する。

3. 研究の方法

THz 分光法による農産物・食品中の水素結合の定量分析法を確立し、さらに農産物・食品中の水素結合の役割を実証するために、本研究では以下の3つの研究内容に取り組む。

- (1) 水素結合を示す周波数帯の特定および水素結合強度の定量化
- (2) 水素結合 - 農産物鮮度間の相関解析および水素結合強度の回帰モデルの構築
- (3) 水素結合 - 食品テクスチャー間の相関

解析および水素結合強度の回帰モデルの構築

研究内容(1)では、水素結合が温度や溶質濃度の影響を受ける点を利用して、これらを変化させた時の THz スペクトルを測定・解析し、水素結合を示す周波数帯を特定ならびに水素結合強度の定量化を行う。研究内容(2)、(3)では、(1)で特定した周波数帯の吸光度と農産物の鮮度および食品のテクスチャーとの相関を解析し、水素結合強度の回帰モデルを構築する。

4. 研究成果

(1)水素結合を示す周波数帯の特定および水素結合強度の定量化

全反射減衰 テラヘルツ (ATR THz) 分光装置を用いて、各種水溶液、農産物、食品素材の ATR THz スペクトルを収集した。ATR 法を採用することで、水を多く含むこれらの試料についてスペクトルを測定することに成功した。これらのスペクトルについて検討した結果、測定した ATR THz スペクトルには主に水に関する情報が反映されていることが確かめられた。また、同時に近赤外 (NIR) スペクトルも測定し、両者を比較することによるスペクトルに観測される化学的な現象の差異について確認した (図 2, 図 3)。

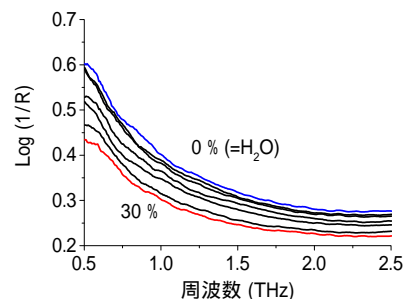


図2. グルコース水溶液のATR-THz スペクトル

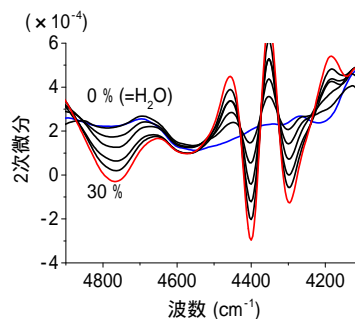


図3. グルコース水溶液のNIR スペクトル(2次微分)

ATR-THz 分光装置を用いて測定したグルコース水溶液のスペクトルには、グルコース濃度に伴う吸光度 (Log 1/R) の低下が認められた。既往研究等によって報告されている

6THz 付近の吸収バンドについては今回の手法では十分な SN 比が得られなかったが、0.5THz 付近の吸収バンドのテールを観測することができた。しかしながら、0.5THz は使用した ATR-THz 分光装置の測定レンジの下限であり、吸収バンドの全体像を捉えるには至らなかった。したがって、今回用いた手法ならびに分光装置では水素結合強度の定量を十分な精度で検討することは困難であることが示された。

(2)水素結合 - 農産物鮮度間の相関解析および水素結合強度の回帰モデルの構築

様々な温度およびガス条件下で貯蔵した農産物（メロン、イチゴ、ブドウ等）について、貯蔵期間ごとに ATR THz スペクトルを収集した。これらのスペクトルを解析した結果、貯蔵に伴う水の状態変化を ATR THz スペクトルで捉えられていることが示唆された。

様々な温度およびガス条件下で貯蔵した農産物について、異なる貯蔵期間で得られた ATR-THz スペクトルを解析した。その結果、カキの追熟現象やブドウの冷凍および解凍に伴うスペクトル変化が確認された（図 4～図 7）。これらの結果から、ATR-THz 分光法を用いて農産物の鮮度変化に伴う水素結合の状態変化を捉えられることが示唆された。しかしながら、前述の通り今回用いた ATR-THz 分光装置の仕様上、水素結合強度の定量を検討することは困難であった。

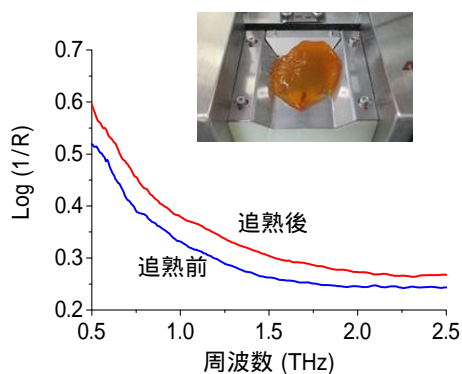


図4. 柿切片のTHzスペクトル

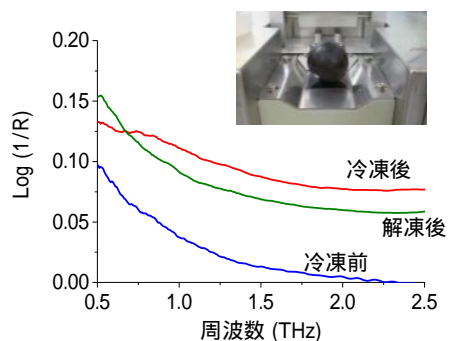


図5. ブドウのTHzスペクトル

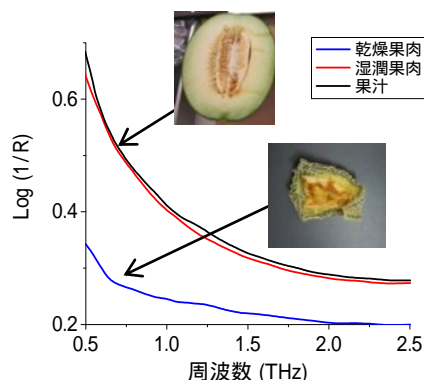


図6. 貯蔵メロンのATR-THzスペクトル

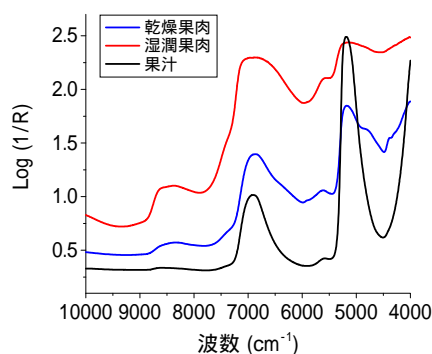


図7. 貯蔵メロンのNIRスペクトル

(3)水素結合 - 食品テクスチャー間の相関解析および水素結合強度の回帰モデルの構築

食品の主要なテクスチャー改良剤であるゼラチンおよび寒天について ATR THz スペクトルを収集し、これらの硬度変化に伴う水の状態変化を ATR THz スペクトルで捉えられることが示唆された。これにより、ATR THz 分光法を用いることで食品のテクスチャーを非破壊で予測できる可能性を見いだした。また、これらの NIR スペクトルも測定し、ATR THz スペクトルと NIR スペクトルの 2 次元相関分光解析を行う基礎データを習得した。

食品の主要なテクスチャー改良剤であるゼラチンの ATR-THz スペクトルを用いて、その濃度変化に伴う硬度の回帰モデルを構築した。その結果、決定係数が 0.98, RMSE が 0.63 N という高精度な回帰モデルを構築することができた。

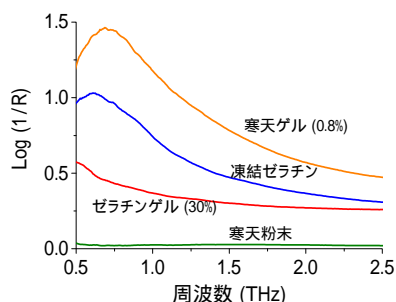


図8. 寒天・ゼラチンのTHzスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 3件)

源川拓磨, 竹島実加, 畑中美帆, トファエルアハメド, 野口良造, 瀧川具弘, 2014. 農産物・食品の NIR および ATR-THz スペクトルの比較, 第 30 回記念近赤外フォーラム, 筑波大学, 茨城県つくば市, 2014 年 11 月 26 日 ~ 28 日

Mika Takeshima, Takuma Genkawa, Tofael Ahamed, Ryozo Noguchi, Tomohiro Takigawa, 2014. Rheological Change of Food Hydrocolloids Studied by NIR and THz Spectroscopy, Ag-ESD Symposium 2014, University of Tsukuba, Tsukuba, Nov. 10-14th, 2014.

源川拓磨, トファエルアハメド, 野口良造, 瀧川具弘, 2014. テラヘルツ分光法による農産物の鮮度評価, 2014 年度農業施設学会年次大会, 神戸大学, 兵庫県神戸市, 2014 年 8 月 28 日 ~ 29 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

源川 拓磨 (GENKAWA, Takuma)

筑波大学・生命環境系・助教

研究者番号: 10571698