

平成 25 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	近赤外分光法による食品粉体の混合および乾燥のリアルタイム分析
研究期間	平成 24 年 4 月 1 日～平成 26 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	筑波大学・生命環境系 源川 拓磨

1. 平成 25 年度研究成果の概要

無線通信機能を備えた小型・高速近赤外分光計を V 型混合器に取り付け、混合を行いながら近赤外スペクトル測定を行った。主成分分析法を用いて得られたスペクトルを解析したところ、カッター型混合器での混合試験と同様にスクロース濃度の変動をスペクトルは反映しており、混合に伴うスクロース濃度変化から混合挙動をモニタリング可能であることが示された。また、V 型混合器とカッター型混合器の混合挙動を比較したところ、混合方式の違いによる差異が生じていることが確かめられた。さらに、黒色のカカオ粉末を使ってカッター式混合器での混合挙動の可視化を行い、近赤外分光法によって得られた混合挙動の妥当性を検証した。その結果、両社はよく一致しており、本手法が混合挙動のリアルタイム分析に有効であることが示された。乾燥挙動については 2 次元分光法によって自由水と結合水のバンドが 7112 cm^{-1} と 6936 cm^{-1} に確認され、それぞれの乾燥挙動が明らかとなった。

2. 助成期間内での研究成果の概要

研究の背景と目的

近赤外分光法は透過性が高い波長 $800\sim 2500\text{ nm}$ の光を利用する分光分析法であり、この波長帯の光が C-H 基や O-H 基に吸収されることを利用して、食品に含まれる内部成分の定量分析に用いられている。既に米や小麦等の穀物の検査において、主要成分であるデンプン、タンパク、脂質の定量分析法として採用されている。

近年、近赤外分光法の応用例として定量分析をさらに発展させたプロセス分析技術 (Process Analytical Technology, PAT) に関する研究が製薬分野において盛んに行われている。PAT を導入することによって、製造プロセス中の成分変化をオンラインで計測するだけでなく、プロセス中に起こっている物理化学的な変化を詳細に把握し、デザインによる品質保証の実現を図ることが可能となる。

申請者はこの PAT の概念を食品加工プロセスに導入することを提唱し、本助成研究では食品粉体の混合と乾燥のプロセスへの適用を試みた。混合プロセスにおいては、最終製品の品質保証とプロセスの効率化の両立を図るため、粉体の混合均一性をリアルタイムに評価する手法を構築することを目的とした。また、乾燥プロセ

スにおいては、迅速かつ品質に影響を及ぼさない乾燥条件を決定するために、水分の蒸発について自由水と結合水をスペクトル上で分離してそれぞれの減少量をリアルタイムにモニタリングする手法の開発を目的とした。

研究成果の概要

①混合プロセス

近赤外分光法と主成分分析の組み合わせにより、コムギ粉、スクロース粉末、グルコース粉末からなる混合粉体の混合均一性の評価を試みた。小型・高速近赤外分光計¹⁾を用いてカッター型混合器内の混合粉体の近赤外スペクトルをガラス越しに1秒間隔で取得した(図1)。

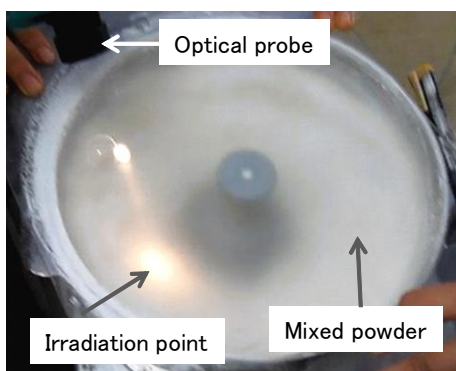


図1 混合粉体の近赤外スペクトル測定の様子

得られた近赤外スペクトルを図2(左)に示す。混合に伴ってスペクトルが大きく変化しているが、スクロースやグルコース特有の吸収バンドは観測されていない。これはコムギ粉のバンドと糖類のバンドが重なり合っているためである。これらのバンドを分離するために2次微分処理を行った。2次微分処理はスペクトルを関数曲線とみなしてその2次微分曲線を求める計算処理である。図2(右)に2次微分スペクトルを示す。グルコース(1490 nm)とスクロース(1438 nm)のバンドが明瞭に現れており、混合に伴う糖類の濃度変化が捉えられている。

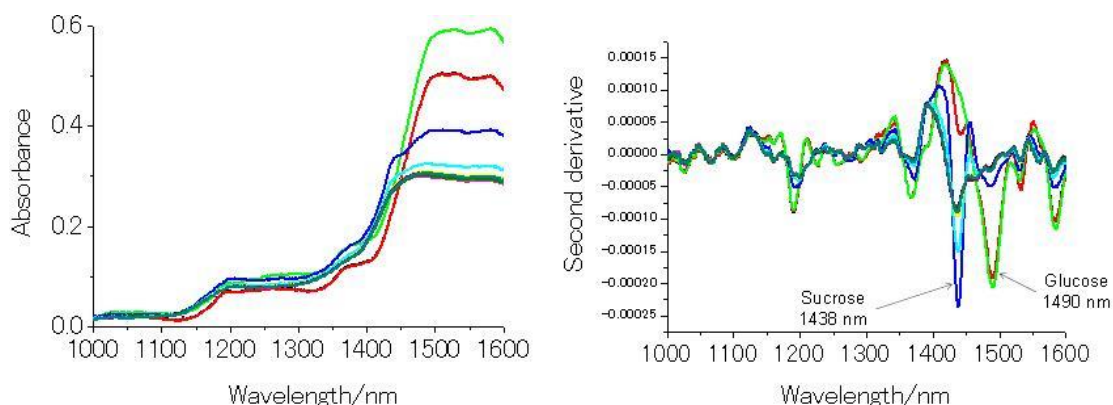


図2 混合中の粉体の(左)近赤外スペクトルと(右)2次微分スペクトル

主成分分析法 (Principal Component Analysis: PCA) を用いて上記の 2 次微分スペクトルを解析した。PCA は統計学の代表的な解析法であるが、スペクトル解析においては複雑なスペクトル変動を代表的な変動パターン (ローディング) と変動量 (スコア) に分けて表現することが可能となる。図 3 に第 1 主成分と第 2 主成分のローディングを示す。第 1 主成分のローディングは 1490 nm, 第 2 主成分では 1438 nm で極大値が得られていることから、それぞれの主成分はグルコースおよびスクロースの濃度変化を捉えていると考えられる。

図 4 は第 1 主成分および第 2 主成分のスコアを時間に対してプロットしたものである。どちらも 90 秒 (混合開始 80 秒後) 付近で一定の値に収束している、すなわち均一に混合されていることが推察された。

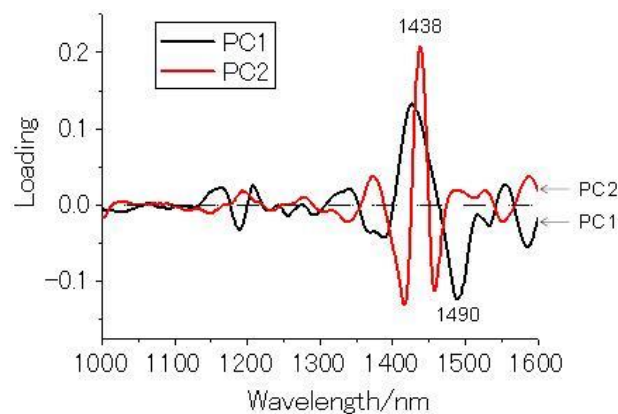


図 3 第 1 および第 2 主成分のローディングプロット

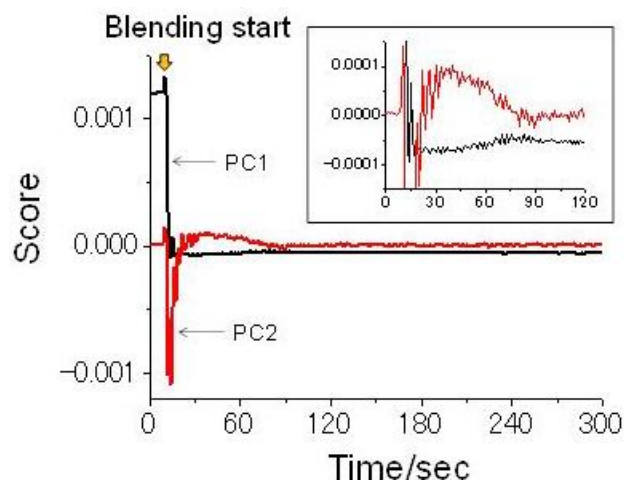


図 4 第 1 および第 2 主成分のスコアプロット

無線通信機能を備えた小型・高速近赤外分光計をV型混合器に取り付け、コムギ粉とスクロース粉末の混合を行いながら近赤外スペクトル測定を行った。また、同様の混合試験をカッター型混合器でも行い、混合特性の比較を行った。スペクトルの解析は前述したものと同様に、2次微分処理後に主成分分析を行った。図5に第1主成分ローディングを示す。どちらの混合方式も1438 nmに極大値が得られている。このことは、異なる混合方式で得られたスペクトル変動がどちらもスクロース濃度の変動を捉えていることを意味している。

図6に第1主成分スコアを示す。どちらもスコアの値が小さくなるほどスクロース濃度は増加する。V型混合器ではサンプルが分割と集合を繰り返しながら均一化すると考えられているが、その様子がスクロース濃度の上下変動として現れている。一方、カッター型混合器では混合開始直後、一時的に急激なスクロース濃度の増加がみられ、その後は緩やかに増加し、一定の値に収束する。この一時的な濃度変化はスクロースが塊のままスペクトル測定点を通じたためと考えられる。この挙動を確かめるために、スクロース粉末の代わりに黒色のカカオ粉末を使って可視化実験を行ったところ、混合初期にカカオ粉末が塊のまま移動する様子が観察された。以上の結果から、近赤外分光法と主成分分析法の組み合わせが混合挙動のリアルタイム分析に有効であることが示された。

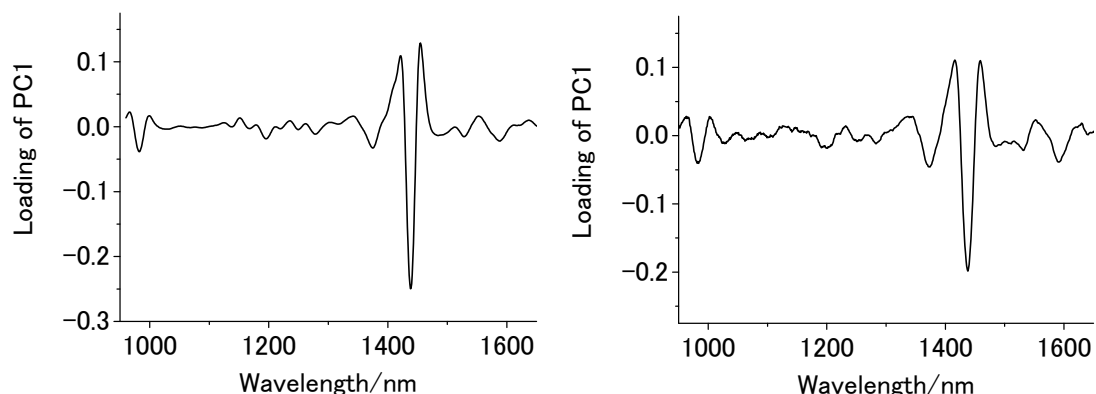


図5 第1主成分ローディング (左：V型混合器, 右：カッター型混合器)

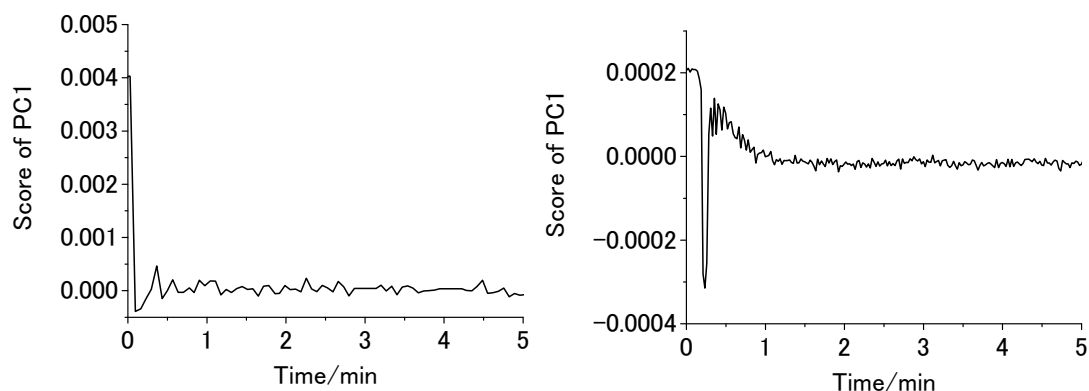


図6 第1主成分スコア (左：V型混合器, 右：カッター型混合器)

②乾燥プロセス

水分 15%w.b.の玄米を乾燥空気 (O_2+N_2) 下で 6 時間乾燥させ、乾燥中の近赤外スペクトルを 5 分間隔で測定した。図 7 に乾燥開始時、3 時間後、6 時間後のスペクトル ($7300\sim 6600\text{ cm}^{-1}$) を示す。この領域には水分子の OH バンドが存在することが分かっており²⁾、乾燥によって全体的に吸光度が低下していることから水分の減少が捉えられていることが分かる。しかし、自由水と結合水のそれぞれの OH バンドが重なり合い、さらに玄米デンプンの OH バンドも重複していることから、自由水と結合水のバンド波数を特定することは困難である。

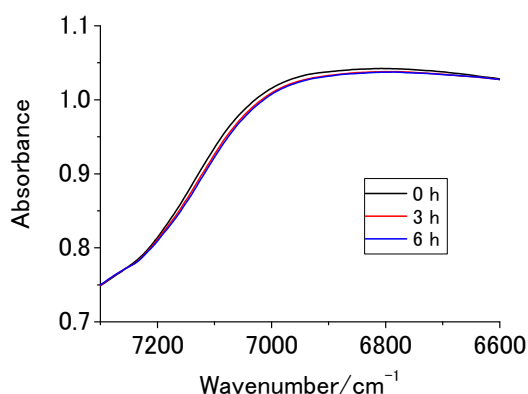


図 7 乾燥中の玄米スペクトル

重なりあったバンドを分離するために 2 次微分処理を適用した (図 8)。2 次微分スペクトルでは特定の成分 (今回の場合は水分子) の吸収が下向きのバンドとして現れる。7100 \sim 6900 cm^{-1} のバンドは自由水の OH バンドと考えられるが、結合水のバンドは分離されず自由水のバンドに隠れたままである。

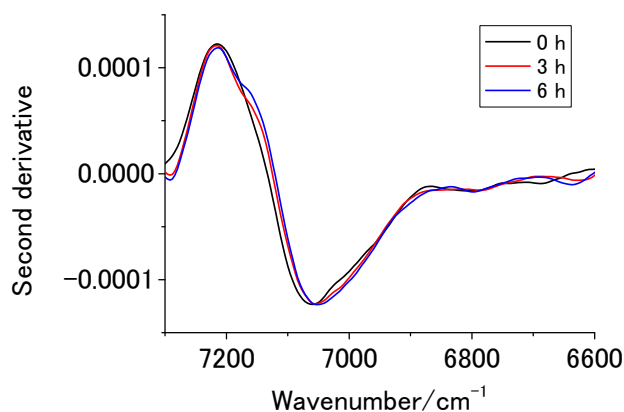


図 8 乾燥中の玄米の 2 次微分スペクトル

本研究では自由水と結合水のバンドを分離するために、摂動に対する応答性の相関強度を求める 2 次元相関分光法を採用した³⁾。2 次元相関スペクトルには同時相関 (Synchronous) と異時相関 (Asynchronous) の 2 種類のスペクトルがあり、同時相関スペクトルでは摂動 (今回の場合、乾燥時間) に対して特に吸光度が変化したバンドが、異時相関スペクトルでは摂動に対する応答性が極端に異なるバンドの組み合わせが観測される。図 9 に乾燥中の玄米スペクトルから算出した 2 次元相関スペクトルを示す。同時相関スペクトルには 7112 cm^{-1} に強い自己相関ピークが得られており、これは 2 次微分スペクトルでも観測された自由水の OH バンドである。異時相関スペクトルには、自由水とは異なる応答性を示すバンドが 6936 cm^{-1} に存在することを示す交差相関ピークが (6936, 7112) cm^{-1} に得られている。すなわち、6936 cm^{-1} に結合水の OH バンドが存在していることが示されている。2 つの相関スペクトルからは 7112 cm^{-1} と 6939 cm^{-1} に吸収バンドが存在し、どちらも同一方向に吸光度が変化するが (図 7 より、吸光度の減少)、6939 cm^{-1} のバンドが先に摂動に対する応答性が変化することが読み取れる。図 10 にこの 2 つのバンドの乾燥開始時の吸光度に対する相対的な吸光度変化を示す。自由水 (7112 cm^{-1})、結合水 (6936 cm^{-1}) とともに乾燥の初期段階 (0~1 h) では減少するが、その後、結合水は減少速度が緩やかになっており、自由水と結合水の乾燥挙動の違いが明確に捉えられている。玄米中の結合水は主にデンプンと結合しているものと考えられ、乾燥初期に観測された結合水の減少は結合水の中でも緩やかな結合、おそらく水素結合によってデンプン分子にバインドされている水分子と考えられる。以上に示した通り、近赤外分光法と 2 次元相関分光法を組み合わせることで自由水と結合水のバンドを特定し、これらのバンドの吸光度変化から乾燥挙動をそれぞれモニタリング可能であることが示された。

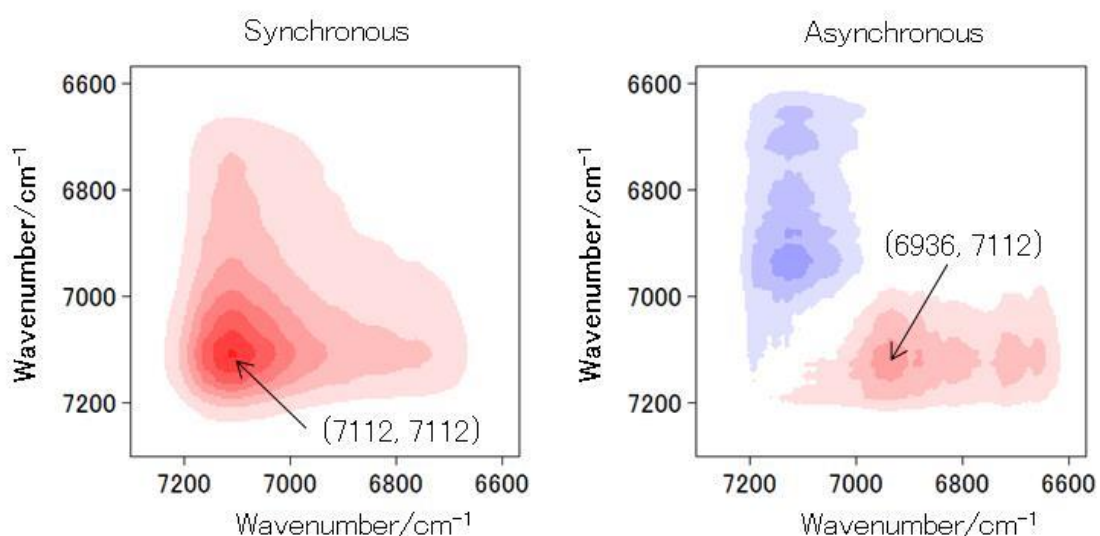


図 9 乾燥中の玄米の 2 次元相関スペクトル

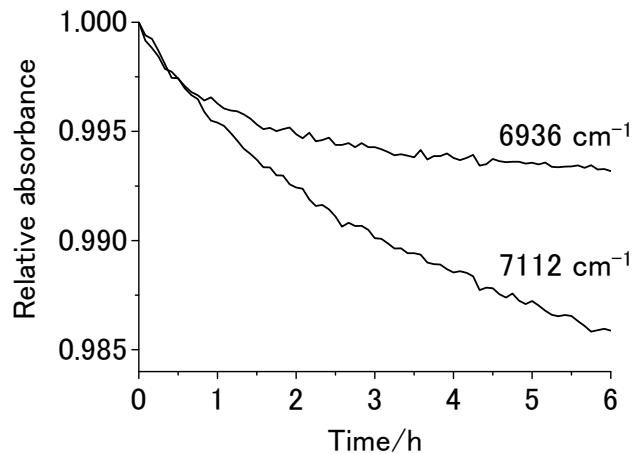


図 10 乾燥時間に対する自由水 (7112 cm⁻¹) および結合水 (6936 cm⁻¹) の相対吸光度の変化

謝辞

本研究は平成24年度から平成25年度にかけて粉体工学情報センターの研究助成を受けて行われました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) K. Murayama *et al.*, Review of Scientific Instruments, 84(2), 023104-1 (2013).
- 2) T. Genkawa *et al.*, Applied Spectroscopy, 67 (7) 724 (2013).
- 3) I. Noda, Applied Spectroscopy, 47 (9): 1329 (1993).

3. 研究発表

森下美咲, 源川拓磨, 加藤秀明, トファエルアハメド, 野口良造, 瀧川具弘, “近赤外分光法を利用した混合器特性の把握”, 第72回日本農業食料工学会年次大会 (2013.9 帯広)

源川 拓磨, 森下 美咲, 石川 大太郎, トファエル アハメド, 野口 良造, 瀧川 具弘, 村山 広大, 杉野 弘幸, 小宮山 誠, 尾崎 幸洋, “近赤外分光法による混合粉体のオンライン計測”, 粉体工学会 2014 年度春季研究発表会講演論文集 (予定) (2014.5 京都)