

青果物「酸度」の高精度非破壊分析技術の開発

電子情報科	専門研究員	下村 義昭
電子情報科	主任研究員	田尻 健志
電子情報科	研究員	田中 博樹
電子情報科	科 長	指方 顕

ミカン等の果実では糖度に加え、糖酸比が味を左右する重要な品質項目となる。約1%程度と僅かな酸度を測定する場合、従来の光計測方式では果物に照射された光がその内部で強い散乱を受け、この散乱により大きな測定誤差が生じる。一方、我々がこれまでに開発した糖度計測手法では青果物に照射された光の内部散乱による減衰量とその変化を完全に補正することができ、酸含量など微量成分の測定に有効となる。本研究ではこうした独自の計測手法を応用した「酸度」の高精度な計測技術の開発を目的としている。

1. 緒言

品質の高い青果物は、地域ブランドとして高価で売買され、地域振興の面でも重要である。県内でも温州ミカン等で代表される高品質・高価な青果物が栽培されている。こうした青果物を高価に市場に提供するには、生育途中の青果物品質を基にした栽培管理と出荷時の青果物個々の品質による等級選定が必要となる。近年では、こうした果実個々の品質管理を目的に近赤外分光法¹⁾を利用した果実糖度の非破壊計測装置が幾つかのメーカーで実用化され、産地の選果場等で利用されている。

従来の近赤外分光法を用いた果実糖度の測定では試料スペクトルの微分値と試料成分（糖度等）実測値との関連付けを重回帰分析、部分最小二乗（Partial Least Squares: PLS）回帰分析等の統計処理により行い（これを検量線作りと呼ぶ）、作成した検量線を使用して測定スペクトルから試料成分を定量する²⁾³⁾。

こうした近赤外分光法では試料スペクトルの測定と統計処理が主要作業であり、測定対象の物理的な解釈無しで実施可能な簡便な手法であるが、①装置構成が複雑で高価、②消費電力が多い、③品種・収穫時期毎の検量線の更新に手間がかかる等の欠点があり、農家個々までの十分な普及には至っていない。そこで、我々はこうした従来の問題点を解決する新たな糖度の非破壊計測方式を独自に考案し⁴⁾⁵⁾、他の製品を差別化する非破壊糖度計の開発をこれまでに実施してきた。

一方、特にミカン等の果実では糖度に加え、「糖酸比」が味を左右する重要な品質項目となるが、従来の測定装置では「酸度」の測定精度が悪く、高精度な酸

度計の開発が関連業界から望まれている。ミカン等の果実に含まれる酸含量は約1%と僅かで、従来装置では青果物に照射された光が内部で強い散乱を受け、その内部散乱による光の減衰量とその変化により大きな測定誤差が生じてしまう。一方、我々がこれまでに開発した糖度計測手法は青果物に照射された光の内部散乱による減衰量とその変化を補正することができ、酸含量など微量成分の測定に有効となる。

本研究ではこうした独自の計測手法を応用した「酸度」の高精度な計測技術の開発を目的としている。

2. 研究内容と結果

2.1 TFDRS法と相対吸光度比

図1に光ファイバーを用いた拡散反射率 R の測定法（Three-Fiber-Based Diffuse Reflectance Spectroscopy: TFDRS）⁶⁾⁷⁾を示す。1本の光照射ファイバーを用いて果実にレーザー光を照射する。果実に照射されたレー

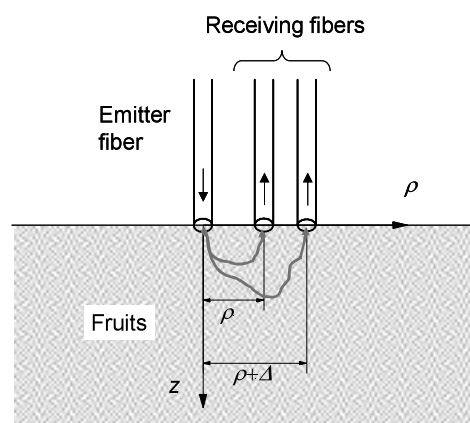


図1 TFDRSによる拡散反射率の測定方法

レーザー光は果実内部での散乱、吸収を繰り返しジグザグ光路に沿って伝播する。2本の受光ファイバーで受光される2つの拡散反射光の強度比から相対反射率 R を算出し、下記式で表される相対吸光度比 $\gamma^{6,7)}$ を定義する。

$$\gamma(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_0) = \frac{\ln(R(\lambda_1)) - \ln(R(\lambda_0))}{\ln(R(\lambda_2)) - \ln(R(\lambda_0))} \quad (1)$$

ここで $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ は果実に照射されるレーザー光の波長を表す。(1)式で表される相対吸光度比 γ は検出距離 ρ の変化、あるいは果実個々の散乱係数の変化等で生じる散乱光路長の変化に左右されない物理量となり、しかも果実糖度との直線相関を示す⁸⁾。

2.2 他成分補正方式による酸度測定方法

糖度に加え酸度が含まれる果実では、その吸収係数が酸度と糖度によって複雑に変化する。図2はグルコースとクエン酸の混合水溶液における吸収係数の各成分濃度依存を示す。糖と酸が含まれる果実の酸度の計測では、相対吸光度比への糖度の影響を無くすための他成分補正を行う必要がある。

糖度、酸度に加えて散乱係数が異なるトマトの反射スペクトルを散乱理論^{9),10)}に基づき計算した結果を図3に示す。ここでの計算では、糖度(グルコース濃度)を4 wt% ~ 12 wt%、酸度(クエン酸濃度)を0 ~ 4 wt%とそれぞれ変化させた。

図3に示した反射スペクトルを用いて糖度、酸度と相関のある波長とその組み合わせによる複数の相対吸光度比を抽出した。抽出した複数の相対吸光度比による糖度、酸度の推定結果を図4に示す。糖度、酸度共に推定誤差が ± 0.3 wt%以下と実用的な精度が得られ

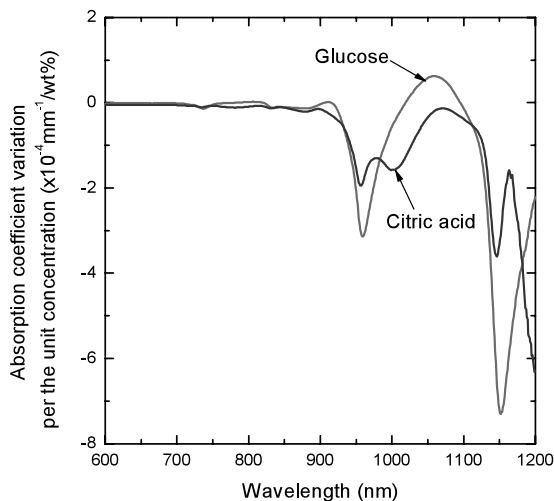


図2 糖度、酸度による水溶液の吸収係数変化量

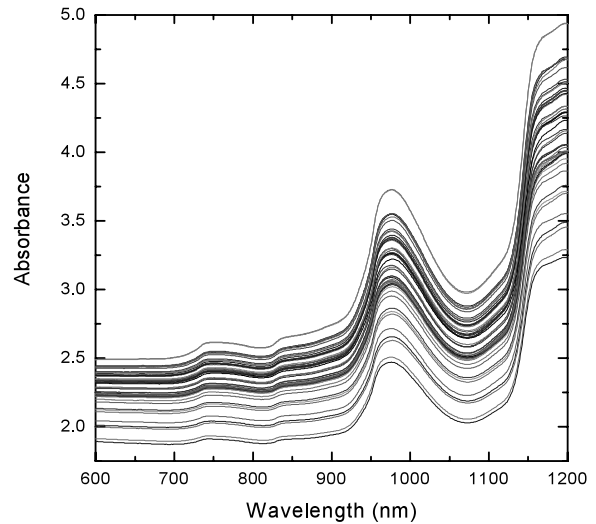


図3 反射スペクトルの理論計算結果
トマトの散乱モデルを用いて、散乱係数、酸度、糖度を変えて反射スペクトルを計算した結果。

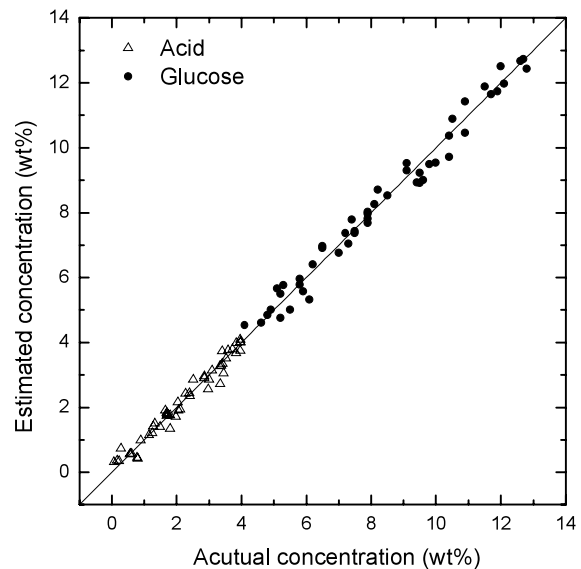


図4 相対吸光度比を用いた糖度、酸度の推定結果
トマトの散乱モデルを対象に糖度、酸度と相関のある波長と複数の相対吸光度比を用いて推定した。

ている。以上の結果から、複数の相対吸光度比を用いることで糖度、酸度の各影響をそれぞれに受けことなく、実用的な精度での糖度、酸度の測定が可能であることが示された。

2.3 酸度測定時の果実温度の影響

相対吸光度比は近似的に果実の吸収係数のみの関数で表される。吸収係数は温度の影響を受けて変化するため、その関数となる相対吸光度比も温度の影響を受けて変化する。そのため、相対吸光度比を用いた糖度、酸度の計測では、果実温度による相対吸光度比の変化による糖度、酸度の推定誤差を補正する必要がある。

輻射温度計などで測定した果実の表面温度の実測値を利用する果実温度補償方式の検証結果を図5に示す。本結果より、果実温度を15℃から35℃の範囲で変化させた場合、果実温度の影響を補正することで実用的な精度(±0.3wt%以下)での酸度測定が可能であることが示された。

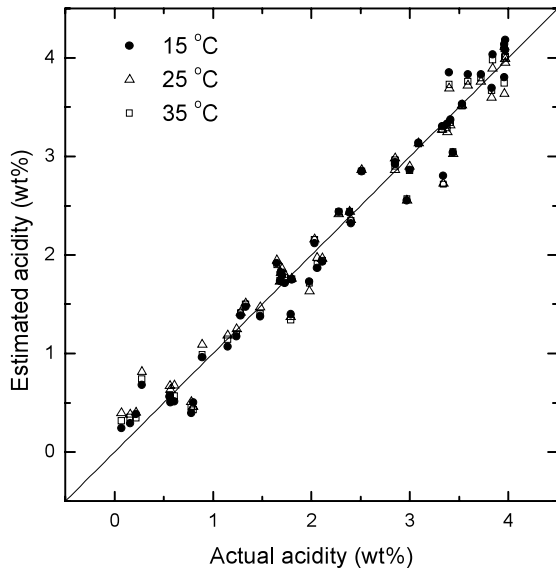


図5 果実温度補償による酸度の推定結果
果実温度を15度(●)、25度(△)、35度(□)に変化させた。

2.4 他成分補正方式の実験的検証

図6にTFDRSをベースとした実験装置の概略図を示す。光源に電子制御波長可変Ti:sapphireレーザー(繰り返し周波数5kHz、パルス幅50ns、平均出力60~70mW、メガオプト社製)を用いた。発振波長領域は900~1070nm(スペクトル幅1nm以下)で、糖度、酸度の測定に必要な波長範囲を十分にカバーしている。またこの波長可変レーザーでは音響光学波長変換フィルター(AOTF: Acousto Optical Tunable Filter)¹¹⁾を用いることでレーザー光の波長・出力を機械的な駆動部無しで電子的に制御する。

光ファイバーを介してレーザー光を果実に照射し、一部果実からの透過光を2本の光ファイバーを介してInGaAs PINフォトダイオードで検出した。この光センサで検出した検出信号に対しレーザーの繰り返し周波数に同期した復調検波をロックインアンプで行い、その出力信号をAD変換ボードにより5kspsでサンプリングした。2本の受光ファイバーで検出される光強度の比で定義される相対反射率を900~1070nmの範囲で1nmステップ単位で測定した。

測定用サンプルとしてトマト、リンゴの各50個を用

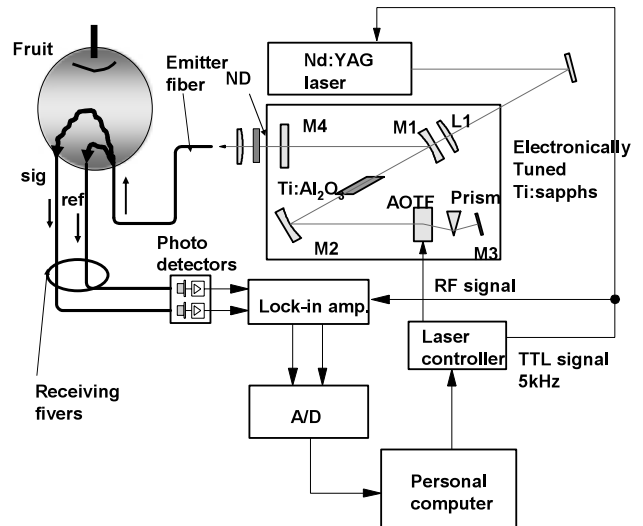


図6 TFDRSをベースとした実験装置の概略図

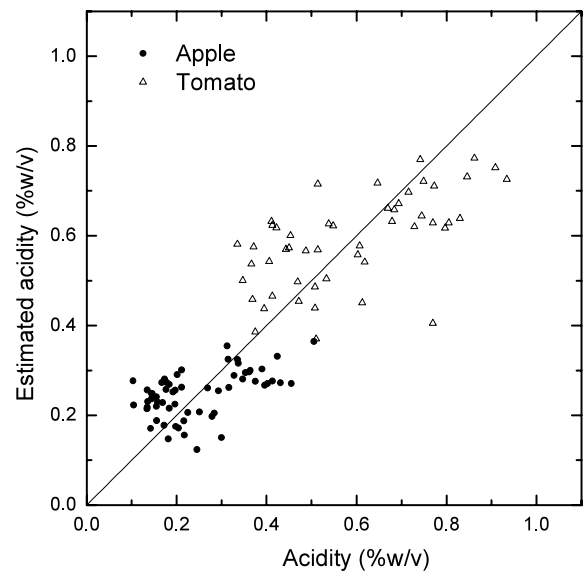


図7 TFDRSによる果実酸度の推定結果
測定サンプルはリンゴ(●)、トマト(△)の各50個。参照の酸度実測値は果汁酸度計(CAM500、京都電子工業社製)での測定値を示す。

いた。測定後、各サンプルの果汁を抽出し、その果汁中の酸度を果汁酸度計(CAM-500、京都電子工業社製)で測定した。

果汁酸度の実測値と非破壊測定による酸度推定値の関係を図7に示す。糖度の影響を補正する新たな他成分補正方式を用いることで、糖度の影響を受けることなく実用的な精度(±0.3wt%)での酸度測定が可能であることが示された。

2.5 酸度測定装置の試作

提案した糖・酸度測定アルゴリズムに基づき酸度測定装置（重量：約8kg、サイズ：430mm(W)×158mm(H)×382mm(D)）を試作した。図8に試作装置の外観写真を示す。本装置では、内蔵した放射温度計により果実の表面温度を測定し、その温度に基づき温度による測定後差を補正することができる。また、測定用の光源は最大7種類の波長の半導体光源を搭載することが可能で、糖度、酸度等の測定項目に応じて波長を切り替えることができる。こうした波長の切り替えに加え、測定項目の選択や測定開始等の計測制御はUSBを介してパソコンにより制御する仕様となっている。

3. 結 言

TFDRSで計測される相対吸光度比は果実内部での散乱の影響を受けず、酸含量など微量成分の測定に有効となる。しかし、果実の吸収係数は糖度、酸度に加え温度の影響を受けて複雑に変化し、吸収係数の関数となる相対吸光度比も同様に各成分と温度の影響を受けて変化する。相対吸光度比を用いて特定の成分を測定するには、他の成分や温度変化による相対吸光度比への影響を補正する必要がある。本研究では、複数の相対吸光度比を用いた他成分の影響を補正する糖・酸度測定方式、ならびに果実温度により生じる測定誤差の補正方法を新たに提案し、 $\pm 0.3 \text{ wt}\%$ と実用的な精度での酸度の計測が可能であることが理論・実験の両面で検証された。

図9はTFDRSをベースに商品化した携帯型「糖度計」で、重量約200gと世界最軽量を実現している。今後は、この携帯型「糖度計」に本開発で得られた酸度の計測機能を新たに追加した「糖・酸度計」の実用・事業化に向けた取り組みを行う予定である。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋、河田聡編：近赤外分光法（日本分光学会測定法シリーズ32、学会出版センター、東京、1996）。
- 2) S. Kawano, T. Fujiwara, and M. Iwamoto: J. Japan Soc. Hort. Sci.62(2) (1993) 465.
- 3) R. K. Cho, M. R. Sohn, and Y. K. Kwon: J. Near Infrared Spectrosc.6(1998) A 75.
- 4) 下村義昭：特願2003 - 113498 .
- 5) 下村義昭、田中精史：特願2006 - 100604 .
- 6) Y. Shimomura et al.: Proc. of SPIE 5739 (2005) 145.
- 7) 下村義昭、岡田龍雄：レーザー研究、33 (2005) 620 .
- 8) Y. Shimomura, S. Miki, and H. Ichise: Proc. of IEEE/LEOS Annual Meeting(2005) 882.
- 9) A. Ishimaru: "Wave Propagation and Scattering in Random Media", IEEE Press, New York(1997).
- 10) M. S. Patterson, B. Chance, and B. C. Wilson: Appl. Opt.28(1989) 2331.
- 11) S. Wada, K. Akagawa, H. Tashiro: Opt. Lett.21(1996) 731.

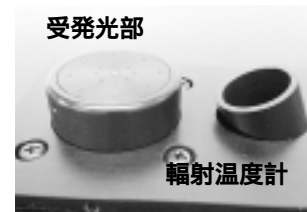


図8 試作した酸度測定装置本体とその受発光部



図9 TFDRSをベースに商品化した携帯型「糖度計」光源に発光ダイオードを用いた非破壊糖度計で、重量約200gと世界最軽量を実現している。