



Title	近赤外分光法による穀物の品質測定 : (第1報) 近赤外分光報の基礎特性
Author(s)	夏賀, 元康; NATSUGA, Motoyasu
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 19(2), 257-287
Issue Date	1994-11-09
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/12163">https://hdl.handle.net/2115/12163</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	19(2)_p257-287.pdf



# 近赤外分光法による穀物の品質測定\* (第1報) 近赤外分光法の基礎特性

夏 賀 元 康

(北海道大学農学部農産物加工工学講座)

(平成6年4月15日受理)

## Grain Quality Determination by Near-Infrared Spectroscopy (Part 1) Fundamental characteristics of near-infrared spectroscopy

Motoyasu NATSUGA

(Department of Agricultural Process Engineering, Faculty of Agriculture,

Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

### 目 次

I. 緒 論	258	3. 結果及び考察	269
A. 近赤外分光法の基礎	258	a. 小麦全粒粉のスペクトルの特徴	269
1. 近赤外線とは	258	b. 小麦デンプンのスペクトルの特徴	270
2. 近赤外スペクトルの由来	258	c. 小麦グルテンのスペクトルの特徴	270
3. 近赤外分光法におけるデータ解析法	263	d. 水のスペクトルの特徴	271
a. 近赤外スペクトルの吸収バンドの明確化	263	B. 玄米及び精白米の	
b. 多変量解析によるデータ解析	263	近赤外スペクトルとその特徴	271
4. 近赤外分光法の特徴	265	1. 目的	271
B. 近赤外分光法の研究の歴史と現状	266	2. 実験方法	271
1. アメリカ, カナダにおける		a. 供試試料	271
研究の歴史と現状	266	b. 供試機器	272
2. 日本における研究の歴史と現状	267	3. 結果及び考察	272
C. 本研究の目的	267	a. 玄米全粒粉のスペクトルの特徴	272
1. 穀物の成分測定の精度と測定値の変動要因の解		b. 精白米全粒粉のスペクトルの特徴	272
明	267	c. 米デンプンのスペクトルの特徴	273
2. 乾燥調製過程における品質の推移と測定法の確		d. 米タンパク質のスペクトルの特徴	273
立	267	e. 米油脂のスペクトルの特徴	273
3. 小麦デンプンの糊化特性の		C. 大豆の近赤外スペクトルとその特徴	274
簡易測定法の検討	268	1. 目的	274
4. 米の食味の推定精度向上の検討と, 乾燥, 貯蔵		2. 実験方法	274
方法が品質に与える影響	268	a. 供試試料	274
II. 近赤外分光法の基礎特性	268	b. 供試機器	274
A. 小麦の近赤外スペクトルとその特徴	268	3. 結果及び考察	274
1. 目的	268	a. 大豆全粒粉のスペクトルの特徴	274
2. 実験方法	268	b. 大豆炭水化物のスペクトルの特徴	274
a. 供試試料	268	c. 大豆タンパク質のスペクトルの特徴	274
b. 供試機器	268	d. 大豆油脂のスペクトルの特徴	275
		III. 要 約	275
		引用文献	277
		Summary	285

\*本報は北海道大学博士論文(1993)の一部である。

## I. 結 論

を用いる分析手法を示した。

## A. 近赤外分光法の基礎

## 1. 近赤外線とは

光は電磁波の一部分で、可視光を中心に紫外線、赤外線を含めた波長1 nm から1 mm までの部分に分布している。近赤外線とは、可視光の近傍から長波長方向に広がる赤外線の一部で、通常700~2,500 nm の範囲を指す。Fig. 1 に電磁波の分類とそれら

## 2. 近赤外スペクトルの由来

物質を構成している分子の官能基(O-H, C-H, N-H基など)は固有の吸収バンド(基準振動バンド)を有しており、基準振動バンドは通常赤外線領域の2,500~15,000 nm にある。これは基底状態にある官能基が一定の波長の光を吸収することによりエネルギー準位の高い状態に遷移するときを生ずる。

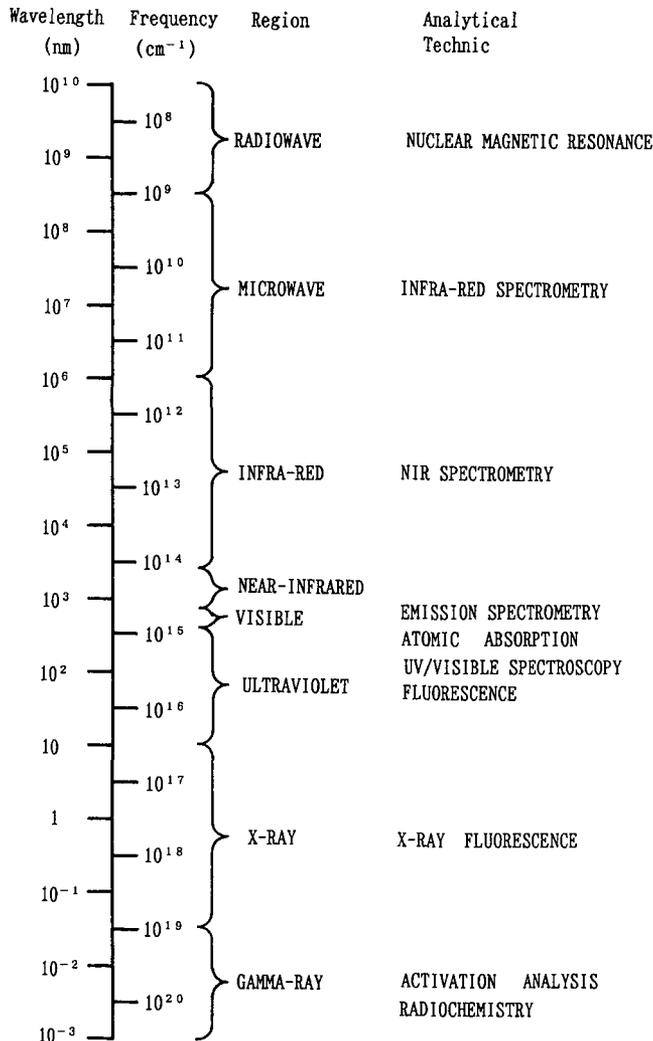
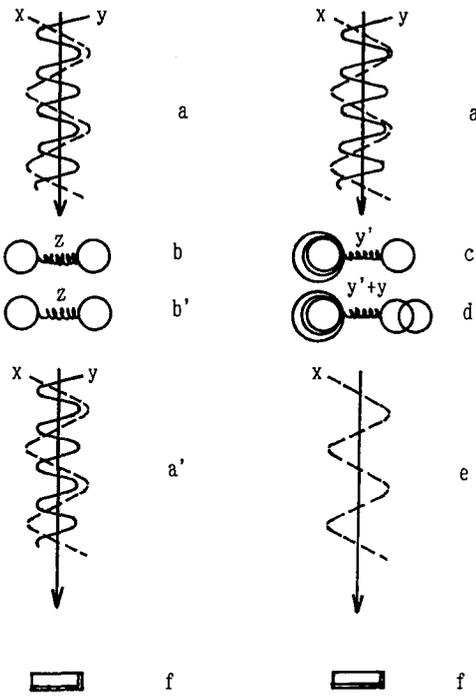


Fig. 1 Electromagnetic spectrum  
(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)



**Fig. 2** Absorption of photon  
 a=light of frequencies  $x$  and  $y$   $\text{sec}^{-1}$ ; b and b'=diatomic molecule with vibrational frequency of  $z$  (no excitation); a'=light of frequencies  $x$  and  $y$   $\text{sec}^{-1}$  (no absorption); c=diatomic molecule with vibrational frequency of  $y'$   $\text{sec}^{-1}$ ; d=molecule c excited; e=light of frequency  $x$   $\text{sec}^{-1}$  (light photons of frequency  $y$   $\text{sec}^{-1}$  have been absorbed); and f=detector (Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

光子のエネルギー  $E_p$  は以下の式で表される。

$$E_p = h\nu \quad (1)$$

ここで  $h$  はプランクの定数、 $\nu$  は波長である。光子のエネルギーは官能基に、光子のエネルギーに正確に等しい  $\Delta E_m$  分だけ、回転、振動、電子エネルギーの形で吸収される。官能基は特定の波長の光子のみ吸収し、その結果、エネルギーの高い状態に遷移する。**Fig. 2** は2原子官能基が光子を吸収する様子を图示したもので、この吸収は2,500~15,000 nmの赤外域に生じ、基準吸収バンドを形成する。

このエネルギーの2倍、3倍のエネルギーが吸収されると、官能基はそれぞれそのエネルギーに相当するエネルギー準位に遷移する。このようにして倍音吸収が生ずるが、このエネルギー準位に達する官能基は少ないので、倍音吸収は基準吸収より弱いものになる。この傾向は第2倍音、第3倍音となるに従ってより弱いものになっていく。

官能基の振動は厳密な調和振動にはならず、非調和振動であるので、2倍音、3倍音は基準吸収波長の正確に1/2、1/3では起こらず、ほぼ1/2、1/3の波長で生ずる。例えば基準吸収が3,100 nmで生ずるとすると、第1倍音は1,640 nm、第2倍音は1,100 nm付近で生ずる。

有機物を構成しているタンパク質やデンプンなど、多原子官能基の場合は吸収はもっと複雑で、基準吸収バンドの数は、構成原子の数を  $n$  とすると

$3n-6$  に上り、従って、倍音吸収もより複雑になる。また、2つ以上の吸収が同時に発生すると、結合吸収が近赤外域に生ずる。近赤外域に発生するこれら基準吸収バンドの倍音吸収及び結合吸収により近赤外域に物質特有の吸収スペクトルが現れる。

**Table 1** は、近赤外域で吸光を示す可能性のある官能基をまとめたものである。また、**Table 2~7** は官能基ごとの倍音吸収の位置をまとめたものであ

**Table 1** Simple bond combinations likely to cause absorbances in near-infrared region

-C-C-	H-O	N-H	-O-H	=P-P	-S-H
C=C	Intramolecular	-NH <sub>2</sub>	-O-O-	=P-C	-S-S-
-C-H	and	-NH <sub>3</sub>	-O-S-	=P-H	-S-C-
CH <sub>2</sub>	intermolecular	NH <sub>2</sub>	S=O		=C=C
-CH <sub>3</sub>	hydrogen	-NH	-O-N=		-S-P=
-CH <sub>2</sub> -phenyl	bonds	-N=N-	O=N-		
-CH=CH <sub>2</sub> vinyl		N-N	-O-C-		
-C-N=		N-P	O=C		
=C=N-		-N=P-	-O-P		
-C=N-		=N-S-	O=P-		
		-N=S-			

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

**Table 2** Approximate location of absorption involving nitrogen and hydrogen

Wavelength (nm)			
1st	Overtone 2nd	3rd	Tentative assignment
	2,540-2,600	1,910-2,080	Amide III: Combination N-H stretch with C-O stretch, secondary amides
		1,950-1,980	Amide III: N-H stretch, <i>trans</i> -secondary amides
	2,330-2,390	1,760-1,800	Amide VI: N-H bend, primary amides
	2,270-2,320	1,710-1,730	N-H bend, <i>cis</i> -secondary amides
	2,200-2,250	1,640-1,680	NH <sub>3</sub> +NH deformation; "amino acid II"
	2,140-2,180	1,600-1,630	N-H bend, <i>trans</i> -secondary amides
	2,050-2,140	1,540-1,600	Ring deformation, quinolines
	2,080-2,220	1,560-1,670	Amide II: N-H deformation coupled with C-H stretching, secondary amides, especially peptides
	2,040-2,110	1,530-1,580	N=N stretching, unsaturated nitrogen compounds
	2,030-2,100	1,520-1,570	NH <sub>3</sub> deformation; "amino acid I"
	2,020-2,150	1,510-1,610	N-H deformation, primary and secondary amines
1,810-1,970	1,200-1,310		Unknown absorber in most amino acid
1,660-2,500	1,110-1,670	1,000-1,250	N-H stretch, symmetrical, all amino acids and hydrochlorides
1,590-1,650	1,060-1,100		Asymmetrical N-H stretch, all amino acids and hydrochlorides
1,600-1,630	1,070-1,090		N-H stretch, secondary amides, <i>cis</i> and <i>trans</i>
1,570-1,600	1,040-1,060		N-H stretch, secondary amides, <i>cis</i> -bonded NH
1,520-1,620	1,010-1,080		Hydrogen bonding, peptide links, protein helices
1,530-1,580	1,040-1,070		N-H stretch, primary amides, bonded NH
1,500-1,530	1,000-1,202		N-H stretch <i>trans</i> -bonded NH, primary amides
1,510-1,530	1,000-1,020		Unidentified absorber, all proteins
1,490-1,510	-1,000		N-H stretch, imines (e.g., histidine)
1,490-1,510	1,000-1,020		N-H stretch, alkylated primary amines

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

**Table 3** Approximate location of C-N bands in near-infrared region

Wavelength (nm)			
1st	Overtone 2nd	3rd	Tentative assignment
		2,420-2,440	C-N stretch, primary-tertiary amines
		2,400-2,420	C-N stretch, primary amines, primary alpha-carbon atoms
		2,310-2,340	C-N stretch, primary amines, primary alpha-carbon atoms
		2,110-2,140	C-N stretch, secondary amines, secondary carbon atoms
	2,480-2,600	1,850-2,000	C-N stretch, acrylamines, alkyl amines, primary-tertiary
	2,450-2,550	1,840-1,870	C-N stretch, <i>cis</i> -secondary amides
	2,340-2,380	1,770-1,800	C-N stretch, amides with no N substitution
	1,970-2,100	1,470-1,570	C-N stretch, unsaturated nitrogen compounds
2,310-2,350	1,540-1,570	1,150-1,170	C-N stretch, -N=C=N-
1,490-1,510	900-1,000		C-N stretch, amines

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

**Table 4** Approximate location of C—O bands in near-infrared region

Wavelength (nm)			
1st	Overtone 2nd	3rd	Tentative assignment
		2,220-2,380	C—O stretch, primary alcohols
		2,150-2,180	C—O stretch, tertiary alcohols
		2,050-2,100	C—O stretch, phenols
		2,100-2,180	C—O stretch, long-chain fatty acids
	2,590-2,640	1,920-2,080	C—O stretch, amide III combination, secondary amides
	2,330-2,540	1,780-2,080	Coupled C—O and O—H stretch, carboxylic acids
	2,380-2,500	1,780-1,920	C—O symmetrical vibrations, zwitterions
	2,140-2,360	1,600-1,770	C—O stretch, amino acid ionized carbonyls
	1,980-2,220	1,480-1,670	C=O stretch, ureas, amide I, especially lower frequencies
	2,070-2,150	1,550-1,620	C—O bending, COO ZWITTERIONS
	2,080-2,140	1,560-1,610	C—O stretch, COOH, amino acids
	2,000-2,050	1,510-1,530	C=O stretch, solid primary amines, amide I
	1,990-2,030	1,490-1,520	C=O stretch, internally bonded, saturated aliphatic carboxylic acid
	1,950-1,990	1,460-1,490	C=O stretch, $\alpha$ - $\beta$ unsaturated aldehydes
	1,970-2,080	1,470-1,570	C=O stretch, $\alpha$ - $\beta$ unsaturated ketones
	1,920-1,960	1,440-1,470	C=O stretch, ketones
	1,930-1,970	1,440-1,450	C=O stretch, saturated aliphatic carboxylic acids
	1,910-1,930	1,430-1,450	C=O stretch, saturated aliphatic acids and esters
	1,800-1,920	1,350-1,440	C=O vibrations, open-chain acid anhydrides
2,330-2,420	1,550-1,610	1,160-1,210	COO stretch, or combination band, most amino acids
2,330-2,360	1,530-1,570	1,160-1,180	COO stretch, or combination band ionized amino acids

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

**Table 5** Approximate location of O—H bands in near-infrared region

Wavelength (nm)			
1st	Overtone 2nd	3rd	Tentative assignment
		1,950-2,020	O—H deformation, secondary alcohols
	2,330-2,540	1,780-2,080	C—O/O—H stretch coupled, carboxylic acids
	2,510-2,600	1,860-1,900	O—H deformation, primary alcohols
	2,440-2,500	1,820-1,870	O—H deformation, secondary alcohols
	2,000-2,090	1,510-1,540	O—H deformation, hydroxyls
2,060-2,150			C—O, O—H stretching combination, primary alcohols
1,920-1,950			O—H stretch/O—H deformation combination hydroxyls
1,620-1,700	1,110-1,140		O—H stretch, carboxylic acid dimers
1,560-2,000	1,030-1,330		O—H stretch, intramolecular OH bonds, polymers
1,470-1,560	950-1,040		O—H stretch, internal OH bonds, single bridge, polymers
1,400-1,450			O—H stretch, internal OH bonds, single bridge
1,400-1,430			O—H stretch, COOH groups
1,390-1,420			O—H stretch, intramolecular OH bonds, single bridges
1,380-1,400			O—H stretch, phenols
1,360-1,390			O—H stretch, tertiary alcohols
1,370-1,390			O—H stretch, primary alcohols
1,360-1,380			O—H stretch, secondary alcohols

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

Table 6 Approximate location of C-H bands in near-infrared region

Wavelength (nm)			
1st	Overtone 2nd	3rd	Tentative assignment
		2,120-2,150	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C; skeletal vibrations
	2,460-2,540	1,850-2,120	C-H bend; CH in long-chain fatty acids
		1,980-2,040	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C; skeletal vibrations
	2,540-2,580	1,900-1,940	-CH=CH-; -CH=CH <sub>2</sub> ; CH in phase deformation
	2,460-2,500	1,850-1,880	-CH-; CH deformation
	2,410-2,460	1,820-1,850	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; CH deformations
	2,390-2,440	1,810-1,840	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; CH deformation
	2,370-2,400	1,770-1,790	C-H in-phase deformation, CHO groups
	2,340-2,370	1,750-1,780	-CH=CH <sub>2</sub> in-phase CH <sub>2</sub> deformation
2,300-2,350			C-H stretching, methylene groups, combination
	2,320-2,520	1,740-1,890	C-H stretch aliphatic compounds
	2,270-2,300	1,710-1,740	C-CH <sub>3</sub> ; CH asymmetrical deformation
	2,260-2,300	1,700-1,730	-CH <sub>2</sub> -; CH asymmetrical deformation
	2,190-2,360	1,640-1,770	Pyrimidines and quinolines, ring deformation
	2,200-2,250	1,650-1,680	Benzene ring deformation
2,140-2,190			C-H stretching, <i>cis</i> unsaturate, combination
2,100-2,200			C-H stretching, skeletal in-plane deformation, combination
	2,060-2,150	1,550-1,620	Benzene rings deformation
	2,070-2,100	1,550-1,580	-C=C- stretch, conjugated chains
	2,020-2,060	1,510-1,550	-C=C- stretch, nonconjugated chains
1,720-1,860	1,150-1,240		C-H stretch, carbonyl compounds
1,680-1,740	1,120-1,170		C-H stretch, CH <sub>3</sub> groups (A <sub>1</sub> )
1,700-1,760	1,130-1,170		C-H stretch, CH <sub>2</sub> groups (A <sub>2</sub> )
1,700-1,740	1,140-1,160		C-H stretch, -CH= groups (A <sub>3</sub> )
1,640-1,670	1,090-1,120		-CH=CH-; C-H stretch, <i>cis</i> and <i>trans</i>
1,610-1,670	1,090-1,120		C-H stretch, quinolines
1,610-1,660	1,070-1,110		C-H stretch, pyrimidines
1,620-1,650	1,080-1,100		C-H; C-H stretch, aromatics
1,610-1,640	1,070-1,090		C-H stretch, pyridines
1,620-1,640	1,070-1,090		-CH=CH <sub>2</sub> vinyl, C-H stretch

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

Table 7 Assignment of inorganic absorbers in near-infrared region

Wavelength (nm)			Tentative assignment
1st	Overtone 2nd	3rd	
	2,460-2,670	1,480-1,600	P=O free
	2,410-2,500	1,440-1,500	NO <sub>3</sub> -
	2,330-2,400	1,390-1,440	NH <sub>4</sub> +
	2,290-2,340		P-(phenyl ring)
2,270-2,500	1,510-1,670		C=N, SCN=
	2,230-2,360	1,340-1,420	Carbonates
2,030-2,200	1,350-1,470		P-H stretching
1,850-1,950	1,230-1,300		P-OH stretching
		1,818-2,200	Silicates
		1,810-2,000	Phosphates, PO <sub>4</sub> , all
		1,760-1,860	Sulphates, SO <sub>4</sub> -
		1,750-1,900	Phosphates, PO <sub>3</sub> =
1,690-1,910	1,130-1,307		-SH stretch (very weak)
		1,600-1,800	P=O hydrogen bonded
		1,600-1,630	NO <sub>2</sub> -
		1,510-1,830	Phosphates, PO <sub>2</sub> -
1,510-1,650	1,010-1,100		NH <sub>4</sub> +

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

る<sup>1)</sup>。近赤外反射分光法(Near-Infrared Reflectance Spectroscopy 略して NIR 分光法)とはこの近赤外域の吸収スペクトルを利用して試料の成分を分析する手法である。Table 8 に穀物の主要成分であるタンパク質、デンプン、脂質、水、セルロース、糖の吸収波長の一覧を示した<sup>2)</sup>。

### 3. 近赤外分光法におけるデータ解析法

#### a. 近赤外スペクトルの吸収バンドの明確化

近赤外域のスペクトルは既述のように種々の吸収が重なり合って、複雑な形状を呈する。そこでこれら重なり合うスペクトルから吸収バンドを分離し明確にする手法が種々考えられている。このなかでもっとも一般的に用いられているのが2次微分であり、これは厳密な意味での微分ではなく有限差分であり、Segment (s) 及び Gap (g) を Fig. 3 のように定義すると、波長  $n$  における1次微分  $S'_n$  及び2次微分  $S''_n$  は以下のアルゴリズムで計算される<sup>3)</sup>。

$$S'_n = S_{n+g/2+s/2} - S_{n-g/2-s/2} \quad (2)$$

$$S''_n = S_{n+2g+s} - 2S_n + S_{n-2g-s} \quad (3)$$

ここで  $S_i$  :  $i$  を中心とする Segment の平均値  
原スペクトル (ガウス曲線) とその1次微分, 2次微分を Fig. 4 に示した。2次微分では原スペクトルの吸収ピークが負のピークになって現れる。Fig.

5 は重なり合う吸収ピークが2次微分によって分離される様子を図示したものである。このように2次微分を用いると、重なり合った吸収ピークの分離、明確化が可能となる。

#### b. 多変量解析によるデータ解析

近赤外スペクトルは赤外域の基準吸収の倍音及び結合音が合成されたもので、単純物質ではスペクトル形状はそれほど複雑ではないが、実際の穀物などでは成分ごとの吸収スペクトルの和になるので非常に複雑な形状を呈する。近赤外分光法ではこの複雑なスペクトルから多変量解析を用いて水分、タンパク質などの成分、あるいはデンプンの糊化特性、加工適性などのパラメータの予測を行うためのキャリブレーションを作成する。多変量解析には重回帰分析、判別分析、正準相関分析、主成分分析、因子分析、クラスタ分析など多くの手法があるが、主に用いられるのは以下の3手法である<sup>4)</sup>。

##### 1) 重回帰分析

重回帰分析 (MLR: Multiple Linear Regression) は現在もっとも広く用いられている多変量解析法である。これは成分をスペクトル中の複数の波長を組み合わせた以下のモデルで予測する。

$$y_i = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_mx_m + e_i \quad (4)$$

ここで  $y_i$  : 成分値

Table 8 Identification of wavelengths of near-infrared absorbers

(nm)

Protein	Starch	Oil	Water	Cellulose	Sugar
874*	878*	891*	834*	860	838
909**	901*	913	938	905*	888
979	918**	931*	958**	920*	913
1,018**	979***	965	978	978***	978*
1,051*	1,030	979	986	1,058	1,005
1,143**	1,053	998	994	1,160	1,380*
1,171*	1,068	1,018*	1,010	1,190*	1,437*
1,187***	1,088	1,054*	1,030	1,220*	1,687
1,240*	1,160	1,161**	1,099	1,275*	2,080***
1,276*	1,198	1,188*	1,153*	1,363**	2,202
1,357*	1,254	1,212**	1,409**	1,425**?	2,275*
1,365*	1,360	1,360	1,460**	1,460**	2,320*
1,385*	1,430***?	1,387***	1,780*	1,520	
1,422*	1,580*	1,410*	1,910**	1,585*	
1,458*	1,700**	1,433	2,305	1,702**	
1,485***	1,745*	1,703**	2,345	1,825**	
1,570*	1,780*	1,722***	2,510**	2,050*	
1,690***	1,825*	1,760**		2,079**	
1,735*	1,928***?	1,820		2,103**	
1,757	2,100***	1,900		2,145*	
1,928	2,180	1,930		2,172	
1,972***	2,200	2,005		2,268***	
2,055***	2,282***	2,120*		2,335**	
2,140	2,320**	2,142**		2,355**	
2,162**	2,370	2,179*		2,370	
2,182*	2,445*	2,265*		2,390	
2,203*	2,485**	2,306***		2,410	
2,265**	2,540*	2,342***		2,445	
2,300**		2,380*		2,480***	
2,345**		2,460*		2,530	
2,390		2,480		2,560	
2,420*		2,515		2,582*	
2,462**		2,535			
2,520					
2,545					
2,560					

1) Asterisk indicate relative strength with \*\*\* for strongest bands.

2) Question marks indicate possible water bands.

(Reprinted from Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 1987)

 $a_0$  : 定数項 $a_i$  : 回帰係数 $x_i$  : 各波長における吸収度 ( $\log(1/R)$ ),  
2次微分など $e_i$  : 残差

$a_0$  及び  $a_i$  の算出は最小2乗法によって行う。回帰に含める波長数 ( $m$ ) と試料数 ( $n$ ) は,  $n = m + 1$  でどのようなデータであっても重相関係数  $r$  は 1.0 となる。そこで, できるだけ少ない波長で精度の良

い予測モデルを作成するためには,  $n$  を十分大きくしなければならない。また, 互いに高い相関を有する説明変数が回帰式中に取り込まれると予測精度が著しく低下する多重共線性 (multicollinearity) の問題が生ずる。そこで, より少ない説明変数でより精度の良い予測モデルを作成するため, 以下のような種々の変数選択法が開発されている。

① 総当たり法 すべての説明変数の組み合わせを試し, もっとも高い  $r$  が得られる組み合わせを見

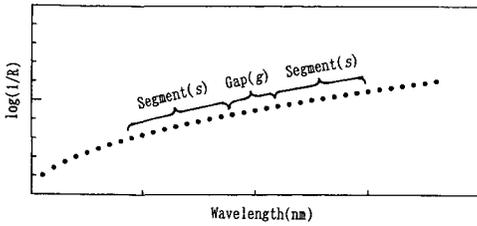


Fig. 3 Segment and gap definition

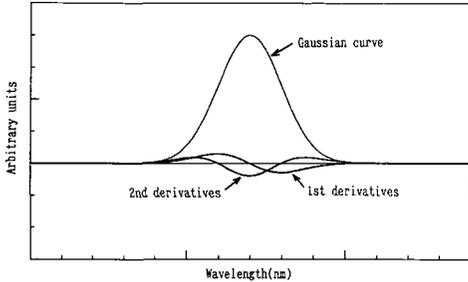


Fig. 4 Gaussian curve and its 1st and 2nd derivatives

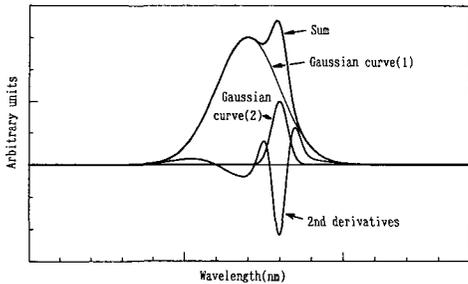


Fig. 5 Two gaussian curves, their sum and 2nd derivatives

つける。

- ② 変数増加法 目的変数ともっとも高い相関係数を示す説明変数を選び、次に最初の変数と組み合わせるともっとも高い  $r$  を示す説明変数を選ぶ。これを繰り返す。
- ③ 変数減少法 全説明変数で重回帰式を算出、 $r$  を減少させる割合のもっとも低い変数を次々に除く。
- ④ 変数増減法 ステップワイズ法とも呼ばれ、説明変数を増加させるばかりでなく役にたたなくなったら重回帰式から除ける手法。
- ⑤ 変数指定法 経験的に重要性が明らかに変数を選び重回帰分析に供する。

## 2) 主成分回帰分析

重回帰分析固有の欠点、すなわち、試料数 ( $n$ ) が多

くなければならないこと、多重共線性の問題があること、を避けて予測モデルを作成するために開発されたのが、元の変数 ( $x$ ) から抽出した主成分 ( $z$ ) を説明変数として重回帰式を算出する主成分回帰分析 (PCR: Principal Component Regression) である。主成分回帰分析の回帰モデルは (5) 式で表される。

$$y_i = a_0 + a_1 z_1 + a_2 z_2 + \cdots + a_q z_q + e_i \quad (5)$$

ここで  $y_i$ : 成分値

$a_0$ : 定数項

$a_i$ : 回帰係数

$z_i$ :  $i$  番目の主成分

$e_i$ : 残差

回帰係数の求め方は重回帰分析と同様である。

主成分は元の変数に比べて説明変数として下記に示す好ましい性質を有する。

- ① もとの説明変数に比べてはるかに少数 ( $m \gg q$ ) の主成分に情報を集約できることから、回帰分析に必要な試料数を大幅に減らせる。
- ② 主成分が互いに直交していて無相関なので、多重共線性の心配がない。
- ③ 大きな固有値と小さな固有値の主成分にそれぞれ情報とノイズを集約してあるので、主成分数を増やしてもオーバーフィッティングの危険性が少なく、安定した予測式が得られる。

## 3) PLS 回帰分析

PLS (Partial Least Squares) 回帰分析は S. Wold により開発され、1980 年代に利用が広がったもっとも新しい予測法である。適切な和名はまだなく、通常“ピー・エル・エス”と呼ばれている。通常回帰分析では、誤差の存在は説明変数中にもみ仮定するが、PLS では説明変数と目的変数の両変数に誤差を仮定するという基本的な違いがある。PLS 回帰分析では主成分回帰分析と同様に、潜在的な因子を抽出して説明変数とするが、抽出に際して説明変数と目的変数をともに利用することが主成分回帰分析との違いである。このように変数を含む全情報を利用して回帰式を算出するので、主成分回帰分析より高い予測精度が得られる。また主成分回帰分析と同様に多重共線性と試料数と変数の問題も同時に解決できるという利点がある。

## 4. 近赤外分光法の特徴

近赤外分光法には以下のような利点がある。

- ① 従来の化学分析のように試薬、溶媒が不要であ

る。したがって、安全、無公害であり、また、分析コストが安い。

- ② 前処理が簡単であり、迅速な測定が可能である。
- ③ 同時に多成分の定量ができる。
- ④ 試料の成分を変化させない非破壊分析であるため、同一試料を反復して測定することができる。

## B. 近赤外分光法の研究の歴史と現状

1800年、F. W. Herschelが可視光の端より長波長側に熱効果の大きい部分を発見したことから赤外線研究の歴史は始まった。1881年にはAbneyらが写真乾板を利用して700~1,200 nmの範囲の近赤外吸収スペクトルを測定しているが、工業分野の研究室に近赤外分析計が姿を見せたのはやっと1930年になってからであった。第二次世界大戦により特にゴムと石油の分野で近赤外線を分析手段に用いることに拍車がかかった。1940年代に最初の近赤外分析計が市販され、これにより近赤外分光法が飛躍的に発展し始めた。最初のダブルビーム型分光計が市販されたのは1947年であった。

分光学者は伝統的に近赤外領域を避けてきたが、これは基本吸収バンドが赤外域の2,500~15,000 nmにあり、近赤外域で生ずる倍音吸収や結合吸収にはほとんど重要性がないと考えていたことによる。光子検出器、特に硫化鉛(PbS)を製作する精密な工業技術の開発が近赤外域への興味を復活させ、水、タンパク質、ペプチド、脂質など多くの物質に関して近赤外吸収スペクトルが測定され、その特性が研究された<sup>28)</sup>。

現在用いられている非破壊分析法としての近赤外分光法に関する研究が始まったのは、1960年代中ごろであって、その先駆的な役割を果たしたのがアメリカ農務省(USDA)ペルツビル農業研究センターのNorrisらのグループである。Norrisらが農産物の品質との関連で紫外から赤外までの吸収スペクトルの中から近赤外を扱ったのは、穀物の赤外線乾燥を行うときの適正な波長を選択するために、穀物の近赤外吸収特性を測定したことが始まりである<sup>28)</sup>。

その後、近赤外分光法は、粉碎した試料の拡散反射スペクトルをもとに、水分を初め、タンパク質、脂質、デンプンなどの一般成分を定量するための方法として発展した。この過程で重要なことは、多成分が混合し重なるの多い近赤外スペクトルを解析する方法として、重回帰分析が使われたことである。

この方法は主要な数個の波長における吸収を独立変数として、成分との直線性を求める方法である。1970年代になってNorrisらによって分散型の分光器を備えたCary14をベースにミニコンピュータによってシステム化された装置が開発され、移動平均、微分スペクトルへの変換、正規化処理など新しいスペクトル解析法が開発されるとともに、穀物以外の多くの試料へ応用するための研究が進められた。

近年、高性能なマイクロコンピュータが安価に利用できるようになったこと、光学系が改良されたこと、及びキャリブレーション手法が発達したことなどによりルーチン分析用の近赤外分光法を用いた成分分析計(以下近赤外分析計と称する)が開発された。小麦のタンパク質測定に関してはアメリカ及びカナダでは1978年以来ケルダール法と並んで標準法にされており、アメリカでは輸出用の小麦のタンパク質の測定は近赤外分析計を用いて行うことが義務付けられている。

### 1. アメリカ、カナダにおける研究の歴史と現状

以上のような分析法としての発展の経緯から、1970年代は穀物成分の測定に関する研究が多く行われた。

Williamsは、Neotec Model 1 Grain Quality AnalyzerとTechnicon/Dickey-john InfraAlyzerを用いて6種類の穀物、油脂種子(大麦、オート麦、小麦(ハード・レッド・スプリング(HRS)),大豆、なたね、小麦粉)の水分、タンパク質、脂質を分析し、分析計の精度と分析計の精度に影響する要因について調査した<sup>5)</sup>。Lawらは小麦と小麦成分の近赤外拡散スペクトルを測定し、吸収スペクトルのピークの帰属を論じた<sup>6)</sup>。Watsonらは5種類の小麦(ハード・レッド・スプリング(HRS)、ハード・レッド・ウィンタ(HRW)、デュラム(D)、ソフト・レッド・ウィンタ(SRW)、ホワイト(W))を用いて小麦の種類による測定値の変動の程度を調査し、硬さにより特定の波長における反射率(log(1/R))が変化することを見いだした<sup>7)</sup>。Stermerらは全粒のトウモロコシとソルガムの水分の測定を行い、トウモロコシで0.8%、ソルガムで3.4%の標準誤差は電気水分計より一般に小さいが、分析計の改良が必要であるとしている<sup>9)</sup>。Tkachukは近赤外拡散反射の標準物質に関する研究を行い、近赤外領域の標準物質には硫黄が適しているとした<sup>10)</sup>。

1980年代に入ると穀物だけでなく、肉類、野菜、飼料などに関する研究も行われるようになった。また、穀物に関しても、成分分析だけではなく、パラメータの測定にも用いられるようになった。

Diachukらは製パン工業での小麦粉のコントロールに近赤外分光法を適用した<sup>13)</sup>。OsborneらはBühler millで粉碎した小麦粉の硬度の程度(テクスチャ)を測定し、良好な結果を得た<sup>14)</sup>。Williamsらは近赤外分光法による小麦中のタンパク質及び水分測定に対する温度の影響を調査し、測定温度によって測定値がずれること、また、明らかな温度勾配が見られることを見いだした<sup>20)</sup>。Downeyは未乾燥の小麦と大麦の水分測定を行い、市販の水分計より精度が優れていたと報告している<sup>59)</sup>。Domoniqueらは小麦の品種の判別に電気泳動法に変わる方法として近赤外反射スペクトルを用い、主成分分析や判別分析による判別を試みた<sup>60)</sup>。Gainesらは小麦の硬度の程度(テクスチャ)の測定と近赤外分光法のための最適な粉碎機種種の検討を行い、Udyサイクロンミルが最適であると結論した<sup>96)</sup>。Finneyらは小麦全粒粉中の損傷デンプンの測定を行った<sup>116)</sup>。Czuchajowskaは小麦の成熟中の変化を近赤外分光法を用いて測定した<sup>119)</sup>。

Kruggelらは生肉内の脂肪、タンパク質、水分の測定を行い、適用性はあるものの測定中の温度変化など解決すべき問題点も多いと論じた<sup>15)</sup>。Iwamotoは小麦、大豆、豚肉、バライシヨの成分測定の検討を行い、豚肉の脂肪の測定精度は実用上十分であると結論した<sup>16)</sup>。Begleyらは缶詰塩漬ハム中の塩化ナトリウムの測定を行い、近赤外分光法による塩の測定は塩によって引き起こされる水素結合の量的変化による水のスペクトルの変化によるものであることを示した<sup>52)</sup>。Blackらは牛挽き肉中の組織化大豆粉の測定を行った<sup>63)</sup>。

Parkらは乾燥野菜の栄養成分(粗タンパク質、粗脂肪、灰分、NDF)評価に対する近赤外分光法の可能性を検討し、良好な結果を得た<sup>18)</sup>。

Giangiacomoらは糖の分画定量に近赤外分光法を適用し、HPLCより精度が劣ることを報告している<sup>17)</sup>。Dumoulinらは糖蜜蒸留所の産物中の糖とアルコール含量の測定に近赤外分光法を適用した<sup>98)</sup>。

## 2. 日本における研究の歴史と現状

わが国でも1980年代に入ると研究報告が食糧庁

食品総合研究所の岩元らのグループを中心に活発に発表されるようになる。岩元は近赤外分光法による食品成分の非破壊測定について概論を発表し<sup>12)</sup>、その後、乾のり品質の評価<sup>27)</sup>、乾のりの赤外・近赤外スペクトルの特性と帰属<sup>34)</sup>、国産小麦を原料とする小麦粉中の水分、タンパク質、灰分の測定<sup>49)</sup>、粉末とうがらしの近赤外スペクトルとカプサイシン含量の測定<sup>57)</sup>、米粉中のタンパク質及びアミノ酸の測定<sup>85)</sup>など多くの研究論文を発表している。また、1985年以来開催されている「非破壊計測シンポジウム」の中心メンバーとして活躍している。

米の育種に導入したのは稲津らで、「育種、栽培における近赤外分光法の利用と課題」<sup>31)</sup>、「近赤外線による非破壊分析」<sup>82)</sup>、「米の成分育種への応用」<sup>87)</sup>などを発表し、北海道における成分育種の先駆けとなり、育種現場で実用化されている。また、これらの研究が基礎となって、米の食味分析に近赤外分光法を用いる研究<sup>117),126),171)</sup>も発表されており、食味分析計として市販されるまでになっている。

池ヶ谷らは緑茶の成分分析に応用し、良好な結果を得ている<sup>88),93)</sup>。果実では松浦らの温州ミカン<sup>190)</sup>、堀内らの温室メロン<sup>141)</sup>、天間らのリンゴの研究<sup>167)</sup>などがある。

## C. 本研究の目的

本研究は以下の4項目に関する調査、検討を目的に行った研究の結果をとりまとめたものである。

### 1. 穀物の成分測定の精度と測定値の変動要因の解明

前節で論じたように、1980年代からわが国でも近赤外分光法に関する研究報告が数多くなされている。しかし、近赤外分光法によるタンパク質をはじめとする穀物の成分測定が公定法として認知されるためには、国内産の穀物に関する基礎データはまだ不足していると言わざるを得ない。そこで本研究ではまず国内産穀物の成分測定法の確立のために、穀物の成分測定の精度と、測定値の変動要因の解明を行った。

### 2. 乾燥調製過程における品質の推移と測定法の確立

品質の安定した穀物を生産するためには、乾燥調製過程において成分分布がどのように推移していく

か、どのような調製メカニズムが作用しているのかわかり、各調製過程の合理化をしていく必要があると考えられる。そこで、小麦、米、大豆の品質の重要な指標であるタンパク質、油脂などが乾燥調製過程でどのように推移しているか、を明らかにすることを目的にして調査を行った。

また、乾燥調製過程で安定した製品が生産されても、産地間、年度間の差がどの程度なのかは明らかにされていない。そこで、産地間、年度間で成分変動がどの程度あるのかの検討を行い、生産現場での問題点の解明を行った。

### 3. 小麦デンプンの糊化特性の簡易測定法の検討

小麦のデンプンの糊化特性は小麦粉の加工適性を知る上で重要な特性である。数年ごとに繰り返される穂発芽による低アミロ小麦の発生は生産者、実需者双方にとり常に問題となっており、国産小麦が敬遠される大きな理由となっている。そこで、低アミロ小麦の選別を簡便に行うための測定法の確立を目的に近赤外分光法、酵素法、動粘度測定法の比較検討を行った。

### 4. 米の食味の推定精度向上の検討と、乾燥、貯蔵方法が品質に与える影響

前節で論じたように、米の食味分析計が市販されているが、話題先行で測定精度はそれほどではない。そこで各地の米を収集して食味試験を実施し、種々の機器分析と併せて近赤外分光法の検討を行い、食味の推定精度の向上の可能性を検討した。

また、乾燥、貯蔵によって米の品質が変動することは言われており、多くの報告があるが、乾燥方法と貯蔵方法を組み合わせたとときの品質の変化について検討を加えた例はないようである。そこで、乾燥方法と貯蔵方法を種々に変えたとき、どのように品質が変動するか、また、それが近赤外スペクトルにどのように影響し、さらに近赤外スペクトルから品質の変動が説明できるか、検討を行った。

## II. 近赤外分光法の基礎特性

### A. 小麦の近赤外スペクトルとその特徴

#### 1. 目的

穀物の近赤外スペクトルは種々の成分の吸収スペクトルが重なり合って複雑な形状を呈している。こ

の複雑なスペクトルを解析し成分測定を行うための波長を選択するためには、主要成分についての知識が必要である。そこで、まず、北海道産小麦の成分測定のための基礎実験として、小麦の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るために、主要成分である水、タンパク質の主要部分を占めるグルテン、及びデンプンの3成分についてスペクトルを測定し、北海道産小麦全粒粉のスペクトルの解析を行った。

## 2. 実験方法

### a. 供試試料

供試小麦は1990年北海道産「チホク」(粉碎後の水分9.86%、タンパク質9.61%)を用いた。デンプンは和光純薬工業(株)製小麦デンプンを、グルテンは同じく和光純薬工業(株)製小麦グルテンを、水は蒸留水を用いた。

### b. 供試機器

#### 1) 近赤外分析計

近赤外スペクトルの測定にはNIRSystems社製NIRS6500を用いた。供試分析計は回折格子を用いた分光計本体と種々のオプション及びパーソナルコンピュータから構成され、反射、透過のいずれのモードでの測定も可能である。検出器には400~1,100 nmの範囲はシリコン検出器が、1,100~2,500 nmの範囲はPbS検出器が用いられている。Fig. 6に分光計と反射、透過の検出器及び試料の位置関係を示した。また、Table 9に供試分析計の主要諸元をまとめた。Fig. 7は反射モードのオプションを装着した外観を、Fig. 8は透過モードのオプションを装着した外観をそれぞれ示したものである。

小麦の全粒粉、デンプン、グルテンの測定にはSpinning Sample ModuleとReflectance Detector Moduleを用い、粉体セルに試料を充填して、Moduleに内蔵されているセラミックディスクをレファレンスとして反射モードで測定を行った。水の測定はSample Transport ModuleとTransmission Detector Moduleを用い、厚さ1.0 mmのセルに試料を充填して空気をレファレンスとして透過モードで行った。反射、透過とも可視光から近赤外域まで400~2,500 nmの範囲を2 nm間隔で120回高速スキャン(1.8 Scans/sec)し、平均値をスペクトルとした。

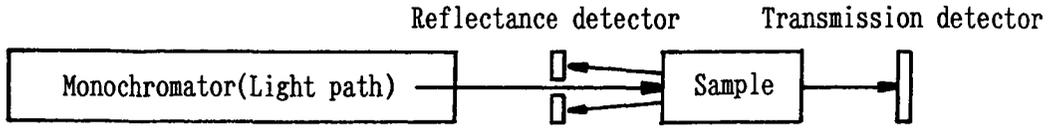


Fig. 6 Detector alignment

Table 9 Specification of NIRS6500

Item	Specification
Scan time (typical)	Fast scan: 1.8 Scans/sec Slow scan: 0.9 Scans/sec
Wavelength range	400-2,500nm
Wavelength accuracy	±0.5nm
Wavelength repeatability	±0.015nm Standard deviation
Data interval	2.0nm
Spectral bandwidth	10nm±1nm
Photometric range	3.5Abs at 1,100-2,500nm 6.0Abs at 400-1,100nm
Linearity	1% of reading
Noise	1,700-2,500nm N 20 microabsorbance units 1,100-1,700nm N 14 microabsorbance units 700-1,100nm N 12 microabsorbance units log (1/R) or log (1/T) as RMS average from 1,100-2,500nm of 32 time-averaged scans (May be better in controlled conditions)
Stray light	Less than 0.1% at 2,300nm
Specular reflectance	Less than 1.0% as measured with Carbon Black
Operating temperature	60°F to 90°F (15.6°C to 32.2°C)
Power requirements	115 VAC, 50/60Hz 150 Watts Max. Consumption
Options	
(1) Reflectance mode	Reflectance detector module Spinning sample module
(2) Transmission mode	Sample transport module Temperature controller module Transmission detector module
(3) Remote detection	Fiber attachment kit Fiber optics
Monochromator control and data treatment	NSAS (Near-infrared Spectral Analysis Software) on IBM PC

## 2) 粉砕機

小麦の粉砕には Udy Cyclone-mill モデル 3010-109 (220 V 50 Hz) にスクリーン 0.5 mmφ を取り付けたものを用いた。

## 3. 結果及び考察

Fig. 9 に小麦(「チホク」)の全粒粉及び主要成分で

あるデンプン、グルテン、水の原スペクトルを示した。また、Fig. 10~13 に全粒粉及び各成分の原スペクトルと 2 次微分 (Segment 10nm, Gap 20nm) を示した。

### a. 小麦全粒粉のスペクトルの特徴

Fig. 10 は小麦全粒粉の原スペクトルとその 2 次微分スペクトルを示したものである。小麦全粒粉の

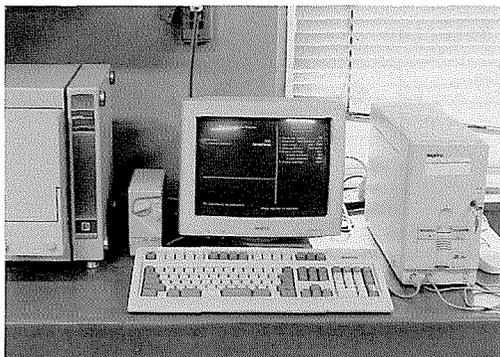


Fig. 7 NIRS6500 with reflectance detector module and spinning sample module

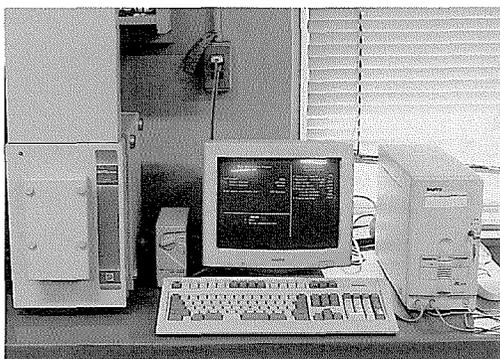


Fig. 8 NIRS6500 with transport module and transmission detector module

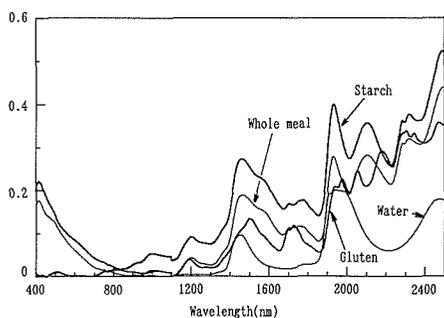


Fig. 9 Spectra of wheat (Chihoku) and its major constituents

原スペクトルには1,200, 1,460, 1,708-1,776, 1,936, 2,106, 2,282, 2,320 nmに吸収バンドが見られた。また、2次微分スペクトルにはこれ以外に1,440, 1,580 nmなどの吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状は原スペクトル及び2次微分スペクトルともHRS小麦、デュラム小麦<sup>213)</sup>とほぼ同一

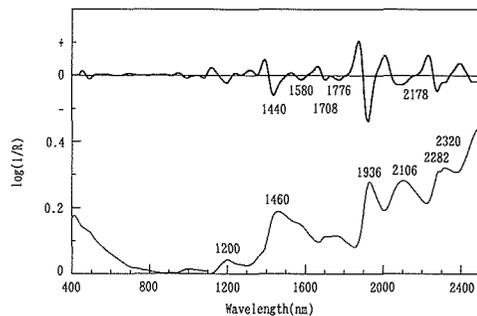


Fig. 10 Spectrum of wheat (Chihoku) whole-meal (lower) and its 2nd derivatives (upper)

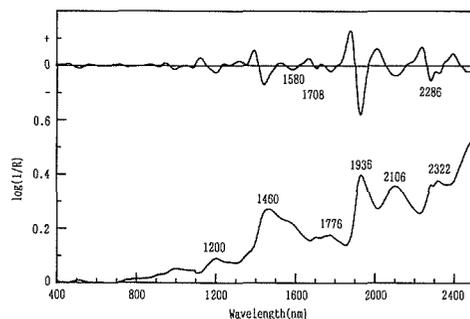


Fig. 11 Spectrum of wheat starch (lower) and its 2nd derivatives (upper)

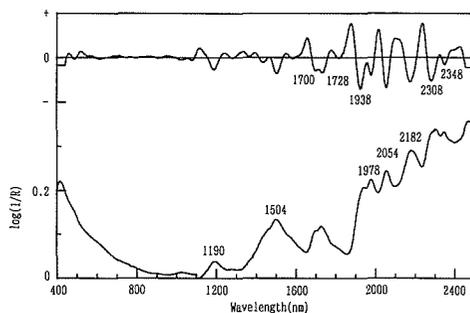


Fig. 12 Spectrum of wheat gluten (lower) and its 2nd derivatives (upper)

であり、また、Fig. 11のデンプンとほぼ同様の形状を呈している。したがって、小麦の成分分析を行うための波長はアメリカ及びカナダで使われている波長と同一でよいと考えられる。

#### b. 小麦デンプンのスペクトルの特徴

Fig. 11に小麦デンプンの原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。デンプンは小麦の主成分で、全体の70~80%を占める<sup>214)</sup>。デンプンの原ス

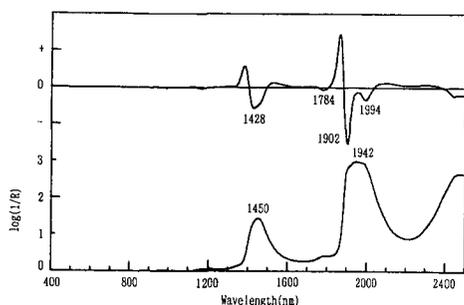


Fig. 13 Spectrum of water (lower) and its 2nd derivatives (upper)

ペクトル、及び2次微分スペクトルに見られる吸収バンドはほとんど全粒粉のそれと同じであり、全粒粉のスペクトルがその主要成分のデンプンによりほぼ決定されていることが分かる。これらの吸収バンドはデンプン、セルロースを構成しているC-H基、C-O基、O-H基の吸収に由来するものである。

このうち、1,460 nmと1,936 nmの吸収バンドは水に由来するもので、前者はO-H基の伸縮振動による第1倍音、後者はO-H基の伸縮振動と変角振動の結合音によるものである<sup>215)</sup>。1,200 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮振動の第2倍音、1,580 nmの吸収バンドはデンプン、グルコース中に水素結合で結合しているO-H基の伸縮振動の第1倍音、1,708 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮振動の第1倍音、1,776 nmの吸収バンドはセルロースを構成するC-H基の伸縮振動の第1倍音、2,106 nmの吸収バンドは2×O-Hの変角振動と2×C-Oの伸縮振動の結合音によるもの、2,282 nmの吸収バンドはC-H伸縮振動とC-H変角振動の結合音によるもの、2,320 nmの吸収バンドはC-Hの伸縮振動とC-H変角振動の結合音によるものである。

#### c. 小麦グルテンのスペクトルの特徴

Fig. 12に小麦グルテンの原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。小麦のタンパク質は全体の10~20%で、このうちの約85%がグルテンである<sup>214)</sup>。原スペクトルには1,190, 1,504, 1,728, 1,978, 2,054, 2,182 nmの吸収バンドが見られ、また、2次微分スペクトルには1,700, 1,938, 2,308, 2,348 nmの吸収バンドが見られた。

吸収バンドの由来は、まず、1,938 nmの吸収バンドは水によるものである。1,190 nmの吸収バンドはCH<sub>3</sub>のC-H基の伸縮振動の第2倍音、1,504 nm

の吸収バンドはタンパク質のN-H基の伸縮振動の第1倍音、1,700 nmの吸収バンドはCH<sub>3</sub>のC-H基の伸縮振動の第1倍音、1,728 nmの吸収バンドはCH<sub>2</sub>のC-H基の第1倍音、1,978 nmの吸収バンドはタンパク質のN-H基の非対称伸縮振動とamide IIの結合音、2,054 nmの吸収バンドはタンパク質のN-H基の伸縮振動とamide IIの結合音、2,182 nmの吸収バンドはタンパク質の2×amide Iとamide IIIに由来するもの、2,308 nmの吸収バンドはCH<sub>2</sub>のC-H基のC-Hの伸縮振動とC-Hの変角振動の結合音、2,348 nmの吸収バンドはCH<sub>2</sub>の対称振動と=CH<sub>2</sub>の変角振動の結合音によるものである。

#### d. 水のスペクトルの特徴

Fig. 13に水の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。水はO-H基からのみ構成されるので、デンプン、タンパク質に比べると単純なスペクトルを呈する。特徴的な吸収バンドは原スペクトルでは1,450 nmと1,942 nmに、また、2次微分スペクトルでは1,428, 1,902 nmに見られた。

1,450 nmの吸収バンドはO-H基の第1倍音、1,942 nmの吸収バンドはO-H基の伸縮振動とO-H基の変角振動の結合音によるもの、1,902 nmの吸収バンドはO-H基の伸縮振動の第1倍音である。

## B. 玄米及び精白米の近赤外スペクトルとその特徴

### 1. 目的

A. の小麦に引き続き、米の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るため、北海道産玄米とその精白米、及び、主要成分であるデンプン、タンパク質、油脂についてスペクトルを測定し、米全粒粉のスペクトルの解析を行った。

### 2. 実験方法

#### a. 供試試料

玄米には1991年北海道産「空育125」(粉碎後の水分11.04%, タンパク質8.35%)を、精白米には前記「空育125」を搗精歩留90.5%に精白したもの(粉碎後の水分10.58%, タンパク質7.58%)を用いた。デンプン、タンパク質、油脂は、1992年北海道産「きらら397」(水分14.30%, タンパク質7.76%)から以下の方法で抽出したものをを用いた。

### 1) 米デンプンの抽出

山本の方法<sup>216)</sup>に準じて抽出した。すなわち、まず、供試玄米約300gを粉碎機(木屋製作所製コーヒーミル型粉碎機)で粉碎し、0.2%NaOH溶液を約5倍容加え、2昼夜攪拌する。次に懸濁液を32メッシュのフルイにかけ、濾過液を静置後上清液を除き、水洗を繰り返し、40°Cのオープン中で48時間乾燥し、UDYサイクロンミルで微粉碎してデンプン試料とした。

### 2) 米タンパク質の抽出

タンパク質がアルカリに溶解し、酸性で沈澱する性質を利用して分離抽出した。すなわち、a.のデンプン抽出で除いた濾過後の濾液に0.2%HCℓを徐々に加え、pH 6.0程度になるように調整し、タンパク質を沈澱させた。静置後上清液を除き、沈澱物を40°Cのオープン中で48時間乾燥し、UDYサイクロンミルで微粉碎しタンパク質試料とした。

### 3) 米油脂の抽出

粉碎後の玄米粉約200gからジエチルエーテル法で6時間油脂の抽出を行い、油脂試料とした。

### b. 供試機器

近赤外分析計及び粉碎機はA. 2-b.と同様NIRS 6500及びUDYサイクロンミルを用いた。

## 3. 結果及び考察

Fig. 14に玄米とその精白米の全粒粉及び主要成分であるデンプン、タンパク質、水、油脂の原スペクトルを示した。また、Fig. 15~19に玄米全粒粉、精白米全粒粉及び各成分の原スペクトルと2次微分(Segment 10nm, Gap 20nm)を示した。

### a. 玄米全粒粉のスペクトルの特徴

Fig. 15に玄米全粒粉の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。玄米全粒粉の原スペクトルには1,200, 1,460, 1,708-1,776, 1,936, 2,106, 2,320 nmに吸収バンドが見られ、2次微分スペクトルには1,440, 1,580, 2,282 nmなどに吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状は原スペクトル及び2次微分スペクトルとも小麦全粒粉のスペクトルとほぼ同様であり、吸収バンドの位置もまったく同じであった。また、このスペクトルの形状は米デンプンのそれとほぼ同一であり、米全体の約70%を占めるデンプンによって玄米のスペクトルがほぼ決定されていることも小麦と同様である。したがって、玄米の成分分析に用いる波長は小麦と同じでよいと考えられる。

### b. 精白米全粒粉のスペクトルの特徴

Fig. 16に精白米全粒粉の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。精白米全粒粉の原スペクトル及び2次微分スペクトルの形状、吸収バンドの位置はすべて玄米全粒粉と同様であった。玄米スペクトルがデンプンに支配されているので、歩留90.5%に搗精して高タンパク質、高脂質の糠層を除

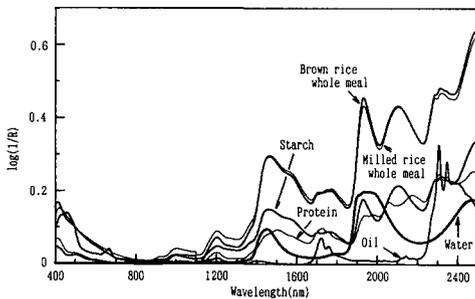


Fig. 14 Spectra of rice and its major constituents

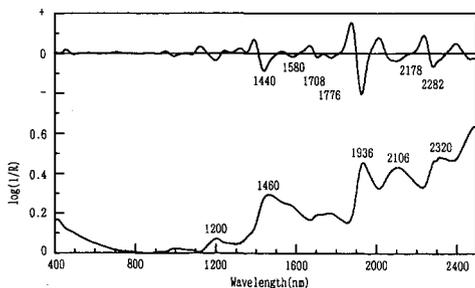


Fig. 15 Spectrum of brown rice whole-meal (lower) and its 2nd derivatives (upper)

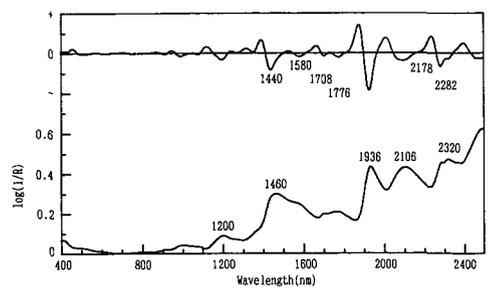


Fig. 16 Spectrum of milled rice whole-meal (lower) and its 2nd derivatives (upper)

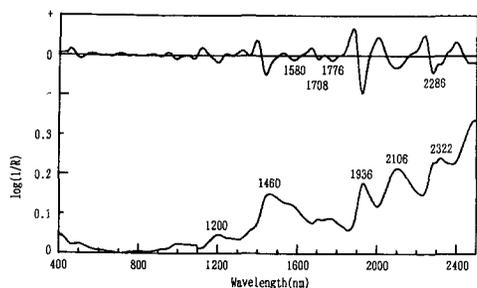


Fig. 17 Spectrum of rice starch (lower) and its 2nd derivatives (upper)

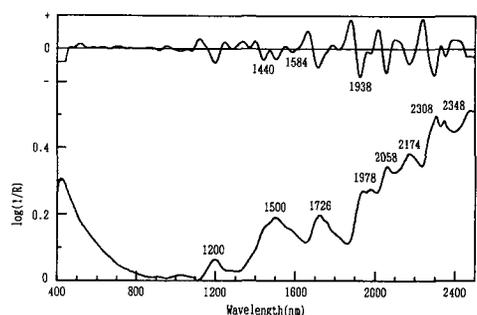


Fig. 18 Spectrum of rice protein (lower) and its 2nd derivatives (upper)

去し、デンプンの構成比率を高めた精白米のスペクトルは、デンプンによる支配がさらに強くなったものと考えられる。したがって、精白米の水分、タンパク質、デンプンの測定波長は玄米と同じでよいと考えられる。

#### c. 米デンプンのスペクトルの特徴

Fig. 17 に米デンプンの原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。デンプンは米の主成分で、全体の70%を占める<sup>217)</sup>。米デンプンの原スペクトル、及び2次微分スペクトルに見られる吸収バンドはほとんど全粒粉のそれと同じであり、小麦と同じく玄米全粒粉のスペクトルがその主要成分のデンプンによりほぼ決定されていることが分かる。これらの吸収バンドはデンプン、セルロースを構成しているC-H基、C-O基、O-H基の吸収に由来するものである。スペクトルの形状及び吸収バンドの位置は小麦デンプンと全く同様であった。

#### d. 米タンパク質のスペクトルの特徴

Fig. 18 に米タンパク質の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。米のタンパク質は全体

の5~10%を占める<sup>217)</sup>。原スペクトルには1,200, 1,500, 1,726, 1,978, 2,058, 2,174, 2,308, 2,348 nmの吸収バンドが見られ、また、2次微分スペクトルには1,440, 1,584, 1,938 nmの吸収バンドが見られた。これらの吸収バンドはFig. 12の小麦グルテンとほぼ同様であるが、一部異なる。例えば小麦グルテンでは1,978 nmに明らかな吸収バンドが見られるが、米タンパク質ではこの吸収バンドは小さい。また、1,700-1,728 nmの広い吸収バンドの形状が異なっている。これらの細部の相違は小麦グルテンと米タンパク質のアミノ酸組成の違いを反映しているものと考えられる。

米固有の吸収バンドの帰属は、1,440 nmの吸収バンドは $2 \times C-H$ 基の伸縮振動とC-H基の変角振動の結合音、1,584 nmの吸収バンドはN-H基の伸縮振動の第1倍音である。

#### e. 米油脂のスペクトルの特徴

Fig. 19 は米油脂の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示したものである。原スペクトルには1,722, 2,308, 2,348 nmに大きな吸収バンドが見られ、その他1,208, 1,396, 1,762, 2,146 nmに吸収バンドが見られた。2次微分スペクトルには2,406 nmに吸収バンドが見られた。

1,215 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮振動の第2倍音、1,396 nmの吸収バンドは $2 \times C-H$ 基の伸縮変動とC-H基の変角振動の結合音、1,722 nmと1,762 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮変動の第1倍音、2,146 nmの吸収バンドは $2 \times \text{amide I}$ とamide IIIの結合音、2,308 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮変動とC-H基の変角振動の結合音、2,348 nmの吸収バンドは $CH_2$ の対称振動と $=CH_2$ の変角振動の結合音である。

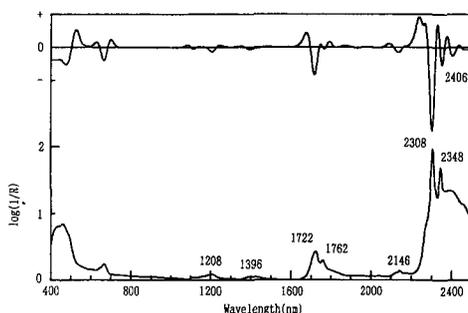


Fig. 19 Spectrum of rice oil (lower) and its 2nd derivatives (upper)

### C. 大豆の近赤外スペクトルとその特徴

#### 1. 目的

A. の小麦, B. の米に引き続き, 大豆の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るため, 北海道産大豆及び主要成分である炭水化物, タンパク質, 油脂についてスペクトルを測定し, 大豆全粒粉のスペクトルの解析を行った。

#### 2. 実験方法

##### a. 供試試料

大豆全粒粉には1990年北海道産大豆(品種:「キタムスメ」)粉碎後の水分8.14%, タンパク質33.13%, 油脂18.66%を用いた。炭水化物及び油脂は, 全粒粉からB. 2-a. と同様に抽出した試料を用いた。タンパク質は和光純薬工業(株)製大豆蛋白粉末を用いた。

##### b. 供試機器

近赤外分析計及び粉碎機はA. 2-b. と同様NIRS6500及びUDYサイクロンミルを用いた。

#### 3. 結果及び考察

Fig. 20に大豆の全粒粉及び主要成分である炭水化物, タンパク質, 水, 油脂の原スペクトルを示した。また, Fig. 21~24に大豆全粒粉及び各成分の原スペクトルと2次微分(Segment 10nm, Gap 20nm)を示した。

##### a. 大豆全粒粉のスペクトルの特徴

Fig. 20は大豆全粒粉と主要成分の原スペクトルを示したものである。小麦, 米と異なり, 大豆には30~40%のタンパク質, 15~20%の油脂が含まれており, 炭水化物は30~40%程度に過ぎない。この組成がスペクトルにそのまま反映され, 大豆全粒粉のスペクトルはこれら構成成分に特徴的に見られる吸収バンドが重なったものとなっている。

Fig. 21は大豆全粒粉の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示したものである。大豆全粒粉の原スペクトルには1,200, 1,460, 1,722, 1,758, 1,936, 2,062, 2,170, 2,308, 2,348 nmに吸収バンドが見られた。また, 2次微分スペクトルにはこれ以外に1,440, 1,588 nmなどの吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状は原スペクトル及び2次微分ともアメリカ産大豆<sup>218)</sup>とほぼ同一であり, 大豆の成分分析を行うための波長はアメリカ及びカナ

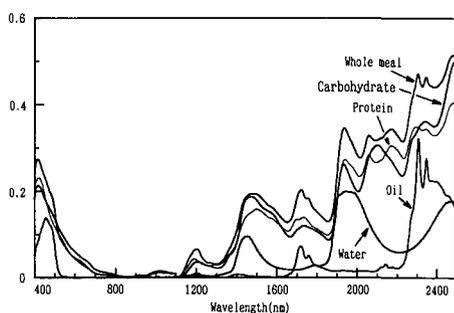


Fig. 20 Spectra of soybean and its major constituents

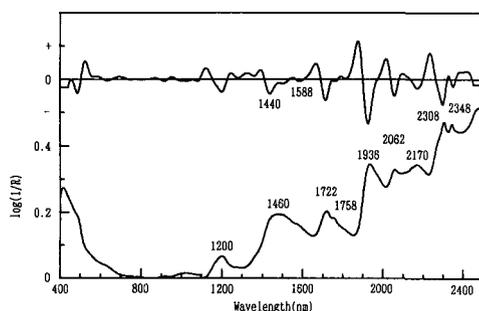


Fig. 21 Spectrum of soybean whole-meal (lower) and its 2nd derivatives (upper)

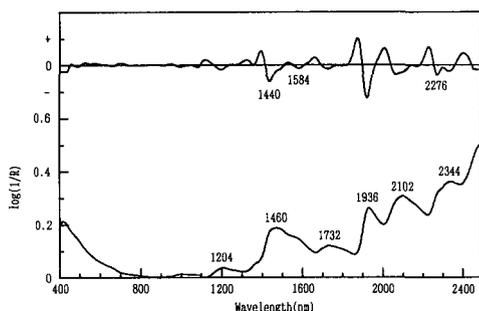


Fig. 22 Spectrum of soybean carbohydrate (lower) and its 2nd derivatives (upper)

ダで使われている波長と同一でよいと考えられる。

##### b. 大豆炭水化物のスペクトルの特徴

Fig. 22に大豆炭水化物の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。炭水化物は全体の30~40%を占める<sup>219)</sup>。大豆炭水化物の原スペクトル及び2次微分スペクトルに見られる吸収バンドは小麦, 米とは吸収バンドの位置が少し異なっている。また, 小麦, 米と異なり, 全粒粉のスペクトルの吸

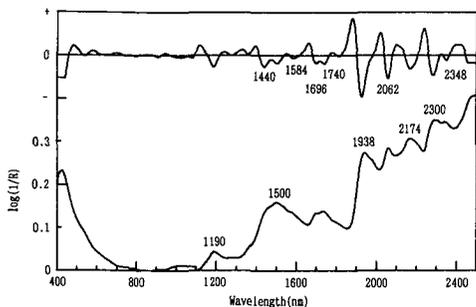


Fig. 23 Spectrum of soybean protein (lower) and its 2nd derivatives (upper)

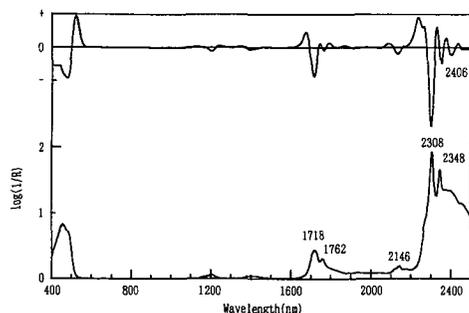


Fig. 24 Spectrum of soybean oil (lower) and its 2nd derivatives (upper)

収バンドとは一致しない。これはタンパク質や油脂などの主要成分との干渉により吸収バンドがシフトしたためと考えられる。これらの吸収バンドは炭水化物を構成しているC-H基、C-O基、O-H基の吸収に由来するものである。

このうち、1,460 nmと1,936 nmの吸収バンドは小麦、米と同じく、水に由来するものである。1,204 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮振動の第2倍音、1,584 nmの吸収バンドは炭水化物、グルコース中に水素結合で結合しているO-H基の伸縮振動の第1倍音、1,732 nmの吸収バンドはC-H基の伸縮振動の第1倍音、2,102 nmの吸収バンドは $2 \times O-H$ の変角振動と $2 \times C-O$ の伸縮振動の結合音によるもの、2,276 nmの吸収バンドはC-H伸縮振動とC-H変角振動の結合音によるもの、2,344 nmの吸収バンドはC-Hの伸縮振動とC-H変角振動の結合音によるものである。

#### c. 大豆タンパク質のスペクトルの特徴

Fig. 23に大豆タンパク質の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示した。大豆のタンパク質は

全体の30~40%を占める<sup>219)</sup>、大豆の主要成分である。原スペクトルには1,190, 1,500, 1,740, 1,938, 2,062, 2,174, 2,300, 2,348 nmの吸収バンドが見られ、また、2次微分スペクトルには1,440, 1,584, 1,696 nmの吸収バンドが見られた。このうち2,062 nmと2,174 nmの2つの吸収バンドが全粒粉のスペクトルに明確に現れている。これらの吸収バンドはFig. 12の小麦グルテン、Fig. 18の米タンパク質とほぼ同様であるが、一部異なる。例えば小麦グルテンでは1,978 nmに明らかな吸収バンドが見られるが、米タンパク質と同様大豆タンパク質でもこの吸収バンドは小さい。また、1,700-1,728 nmの広い吸収バンドの形状は小麦グルテンとほぼ同様であるが、米タンパク質とは異なっている。これらの細部の相違は大豆タンパク質と小麦グルテン、米タンパク質とのアミノ酸組成の違いを反映しているものと考えられる。

#### d. 大豆油脂のスペクトルの特徴

Fig. 24は大豆油脂の原スペクトルとその2次微分スペクトルを示したものである。原スペクトルには1,718, 2,308, 2,348 nmに大きな吸収バンドが見られ、その他1,208, 1,396, 1,762, 2,146 nmに吸収バンドが見られた。2次微分スペクトルには2,406 nmに吸収バンドが見られた。このうち、1,762, 2,308, 2,348 nmの3つの吸収バンドがFig. 21の全粒粉のスペクトルに明確に現れている。

大豆油脂のスペクトルはFig. 19の米油脂とほとんど同様であり、各吸収バンドの帰属も米油脂と同じである。したがって、油脂測定のための波長は米、大豆とも同じものを用いればよいと考えられる。

### III. 要 約

#### 1. 小麦の近赤外スペクトルとその特徴

穀物の近赤外スペクトルは種々の成分の吸収スペクトルが重なり合って複雑な形状を呈している。この複雑なスペクトルを解析し成分測定を行うための波長を選択するためには、主要成分についての知識が必要である。そこで、まず、北海道産小麦の成分測定のための基礎実験として、小麦の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るために、主要成分である水、タンパク質の主要部分を占めるグルテン、及びデンプンの3成分についてスペクトルを測定し、北海道産小麦全粒粉のスペクトルの解析を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 小麦全粒粉のスペクトルには1,200, 1,440, 1,460, 1,580, 1,708-1,776, 1,936, 2,106, 2,282, 2,320 nm に吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状はアメリカ, カナダ産の HRS 小麦, デュラム小麦とほぼ同一であり, また, 小麦デンプンとほぼ同様の形状を呈した。したがって, 小麦の成分分析を行うための波長はアメリカ及びカナダで使われている波長と同一でよいと考えられる。
- 2) デンプンの吸収バンドはほとんど全粒粉のそれと同じであり, 全粒粉のスペクトルがその主要成分のデンプンによりほぼ決定されていることが判明した。これらの吸収バンドはデンプン, セルロースを構成している C-H 基, C-O 基の吸収に由来するものであった。
- 3) 小麦グルテンのスペクトルには1,190, 1,504, 1,700, 1,728, 1,938, 1,978, 2,054, 2,182, 2,308, 2,348 nm の吸収バンドが見られた。これらの吸収バンドはタンパク質を構成している C-H 基, N-H 基, O-H 基などの吸収に由来するものであった。
- 4) 水は O-H 基からのみ構成されるので, デンプン, タンパク質に比べると単純なスペクトルを呈した。水の特徴的な吸収バンドは1,428, 1,450, 1,902, 1,942 nm に見られた。

## 2. 米の近赤外スペクトルとその特徴

米の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るため, 北海道産玄米とその精白米, 及び, 主要成分であるデンプン, タンパク質, 油脂についてスペクトルを測定し, 米全粒粉のスペクトルの解析を行った。その結果, 以下のことが明らかとなった。

- 1) 玄米全粒粉のスペクトルには1,200, 1,440, 1,460, 1,580, 1,708-1,776, 1,936, 2,106, 2,282, 2,320 nm に吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状は小麦全粒粉のスペクトルとほぼ同様であり, 吸収バンドの位置もまったく同じであった。また, このスペクトルの形状は米デンプンのそれとほぼ同一であり, 米全体の約70%を占めるデンプンによって玄米のスペクトルがほぼ決定されていることも小麦と同様であった。したがって, 玄米の成分分析に用いる波長は小麦と同じでよいと考えられる。
- 2) 精白米全粒粉のスペクトルの形状, 吸収バンドの位置はすべて玄米全粒粉と同様であった。玄米

スペクトルがデンプンに支配されているので, 歩留90.5%に搗精して高タンパク質, 高脂質の糠層を除去し, デンプンの構成比率を高めた精白米のスペクトルはデンプンに, より強く支配されるようになったものと考えられる。したがって, 精白米の水分, タンパク質, デンプンの測定波長は玄米と同じでよいと考えられる。

- 3) 米デンプンのスペクトルに見られる吸収バンドはほとんど全粒粉のそれと同じであり, 小麦と同じく玄米全粒粉のスペクトルがその主要成分のデンプンによりほぼ決定されていることが分かった。これらの吸収バンドはデンプン, セルロースを構成している C-H 基, C-O 基, O-H 基の吸収に由来するものである。スペクトルの形状及び吸収バンドの位置は小麦デンプンと全く同様であった。
- 4) 米タンパク質のスペクトルには1,200, 1,440, 1,500, 1,584, 1,726, 1,938, 1,978, 2,058, 2,174, 2,308, 2,348 nm の吸収バンドが見られた。これらの吸収バンドは小麦グルテンとほぼ同様であったが, 一部異なった。例えば小麦グルテンでは1,978 nm に明らかな吸収バンドが見られるが, 米タンパク質ではこの吸収バンドは小さかった。また, 1,700-1,728 nm の広い吸収バンドの形状が異なっていた。これらの細部の相違は小麦グルテンと米タンパク質のアミノ酸組成の違いを反映しているものと考えられる。
- 5) 米油脂のスペクトルには1,722, 2,308, 2,348 nm に大きな吸収バンドが見られ, その他1,208, 1,396, 1,762, 2,146, 2,406 nm に吸収バンドが見られた。これらの吸収バンドは油脂を構成する C-H 基に由来するものと考えられる。

## 3. 大豆の近赤外スペクトルとその特徴

大豆の全粒粉のスペクトルの吸収バンドの由来を知るため, 北海道産大豆及び主要成分である炭水化物, タンパク質, 油脂についてスペクトルを測定し, 大豆全粒粉のスペクトルの解析を行った。その結果, 以下のことが明らかとなった。

- 1) 小麦, 米と異なり, 大豆には30~40%のタンパク質, 15~20%の油脂が含まれており, 炭水化物は30~40%程度に過ぎない。この組成がスペクトルにそのまま反映され, 大豆全粒粉のスペクトルはこれら構成成分に特徴的に見られる吸収バンド

が重なったものとなった。大豆全粒粉のスペクトルには1,200, 1,440, 1,460, 1,588, 1,722, 1,758, 1,936, 2,062, 2,170, 2,308, 2,348 nmに吸収バンドが見られた。このスペクトルの形状はアメリカ産大豆とほぼ同一であり、大豆の成分分析を行うための波長はアメリカ及びカナダで使われている波長と同一でよいと考えられる。

2) 大豆炭水化物のスペクトルに見られる吸収バンドは小麦、米とは吸収バンドの位置が少し異なっていた。また、小麦、米と異なり、全粒粉のスペクトルの吸収バンドとは一致しなかった。これはタンパク質や油脂などの主要成分との干渉により吸収バンドがシフトしたためと考えられた。これらの吸収バンドは炭水化物を構成しているC-H基, C-O基, O-H基の吸収に由来するものであった。

3) 大豆タンパク質のスペクトルには1,190, 1,440, 1,500, 1,584, 1,696, 1,740, 1,938, 2,062, 2,174, 2,300, 2,348 nmの吸収バンドが見られた。このうち2,062 nmと2,174 nmの2つの吸収バンドが全粒粉のスペクトルに明確に現れた。これらの吸収バンドは小麦グルテン、米タンパク質とほぼ同様であるが、一部異なっていた。これらの細部の相違は大豆タンパク質と小麦グルテン、米タンパク質とのアミノ酸組成の違いを反映しているものと考えられる。

4) 大豆油脂のスペクトルには1,718, 2,308, 2,348 nmに大きな吸収バンドが見られ、その他1,208, 1,396, 1,762, 2,406, 2,146 nmに吸収バンドが見られた。1,762, 2,308, 2,348 nmの3つの吸収バンドが全粒粉のスペクトルに明確に現れた。大豆油脂のスペクトルは米油脂とほとんど同様であり、各吸収バンドの帰属も米油脂と同じであった。したがって、油脂測定のための波長は米、大豆とも同じものを用いればよいと考えられる。

## 謝 辞

本論文は、1988年から1993年の5年間にわたる研究の成果をとりまとめたものである。主査として御校閲いただいた北海道大学農学部教授伊藤和彦博士、また副査として御校閲いただいた農学部教授寺尾日出男博士、堀口郁夫博士、島本義也博士に心より御礼を申し上げる。

農学部助教授松田従三博士、助手川村周三博士、助手樋元淳一氏の諸氏には、論文作成の過程で貴重な御助言をいただいた。河野慎一、伊藤顕治、藤田卓芳、諸澤英治、牛久保琢也、浜井陽一の諸氏は修士論文、卒業論文として同一テーマで研究を行い、実験、データ分析に御助力いただいた。また、静岡製機(株)取締役石谷与佳氏並びに静岡製機(株)電子事業部の皆さんには、研究当初から実験試料収集及び分析に御協力をいただいた。記して謝意を表する。

## 引用文献

1. Williams, P. C., Norris, K. H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 17-34, 1987
2. Williams, P. C., Norris, K. H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 246, 1987
3. Williams, P. C., Norris, K. H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 47-49, 1987
4. 相島鐵朗：ケモメトリックスー新しい分析化学一，丸善，110-118, 1992
5. Williams, P. C.: Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy to Analysis of Cereal Grains and Oilseeds, Cereal Chem., 52, 561-576, 1975
6. Law, D. P., Tkachuk, R.: Near Infrared Diffuse Reflectance Spectra of Wheat and Wheat Component, Cereal Chem., 54(2), 256-265, 1977
7. Watson, C. A., Shuey, W. C., Banasik, O. J.: Effect of Wheat Class on Near Infrared Reflectance, Cereal Chem., 54(6), 1264-1269, 1977
8. Law, D. P., Tkachuk, R.: Determination of Moisture Content in Wheat by Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectrophotometry, Cereal Chem., 54(4), 874-881, 1977
9. Stermer, R. A., Pomeranz, Y., McGinty, R. J.: Infrared Reflectance Spectroscopy for Estimation of Moisture of Whole Grain, Cereal Chem., 54(2), 345-351, 1977
10. Tkachuk, R., Law, D. P.: Near Infrared Diffuse Reflectance Standards, Cereal Chem., 55(6), 981-995, 1978
11. Williams, P. C.: Screening Wheat for Protein and Hardness by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, Cereal Chem., 56(3), 169-172, 1979

12. 岩元睦夫：近赤外分光法による食品成分の非破壊測定, 日本食品工業学会誌, **27**(9), 464-472, 1980
13. Diachuk, V. R., Hamilton, E., Savchuk, N.: Bakery Flour Control Using Near Infrared Reflectance Analysis, *Baker's Digest*, **55**, 72-75, 1981
14. Osborne, B. G., Stuart, D. et al: Assessment of Wheat Grain Texture by Near Infrared reflectance Measurements on Bühler-milled Flour, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **32**, 200-202, 1981
15. Kruggel, W. G., Field, R. A. et al: Near-Infrared Reflectance Determination of Fat, Protein, and Moisture, in Fresh Meat, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **64**(3), 692-696, 1981
16. Iwamoto, M., Norris, K. H. et al.: Rapid Prediction of Chemical Compositions for Wheat, Soybean, Pork and Fresh Potatoes by Near Infrared Spectrophotometric Analysis, *Npn. Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**(2), 85-90, 1981
17. Giangiacomo, R., Magee, J. B. et al: Predicting Concentrations of Individual Sugars in Dry Mixtures by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of Food Science*, **46**, 531-534, 1981
18. Park, Y. M., Anderson, M. J., Mahoney, A. W.: Potential of Near Infrared Reflectance (NIR) Spectroscopy for Estimating Nutrient Content of Dehydrated Vegetables, *Journal of Food Science*, **47**, 1558-1561, 1982
19. Birth, G. S., Ramey Jr., H. H.: Near-Infrared Reflectance for Analysis of Cottonseed for Gossypol, *Cereal Chem.*, **59**(6), 516-519, 1982
20. Williams, P. C., Norris, K. H., Zarowski, W. S.: Influence of Temperature on Estimation of Protein and Moisture in wheat by Near-Infrared Reflectance, *Cereal Chem.*, **59**(6), 473-477, 1982
21. Mcguire, C. F.: Near-Infrared Reflectance Estimates of Malt Extract, *Cereal Chem.*, **59**(6), 510-511, 1982
22. Osborne, B. G., Stuart, D. et al: The Development of Universal Calibrations for Measurement of Protein and Moisture in UK Home-grown Wheat by Near-Infrared Reflectance Analysis, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **33**, 736-740, 1982
23. Biston, S., Clamot, G. G.: Use of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy and Dye-Binding Techniques for Estimating Protein in Oat Groats, *Cereal Chem.*, **59**(5), 333-335, 1982
24. Osborne, B. G., Douglas, S., Fearn, T.: The application of near infrared reflectance analysis to rapid flour testing, *Journal of Food Technology*, **17**, 355-363, 1982
25. 三浦剛：テクニコンにみる近赤外分光法の特色と利用, 食品工業, **20**, 28-34, 1983
26. 達林顕一：近赤外定量分析の最近の動向と問題点, 食品工業, **20**, 41-45, 1983
27. 岩元睦夫, 平田孝, 鈴木忠直, 魚住純 等：近赤外スペクトル法による乾りの品質の評価, 日本食品工業学会誌, **30**(7), 397-403, 1983
28. 岩元睦夫：近赤外分光法による測定技術の発展と今後の課題, 食品工業, **20**, 20-26, 1983
29. Baker, D.: The Determination of Fiber in Processed Cereal Foods by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Cereal Chem.*, **60**(3), 217-219, 1983
30. 加藤忠, 真田松吉：ビール大麦, ホップの品質管理, 成分育種における近赤外分光法の利用と課題, 食品工業, **20**, 52-55, 1983
31. 稲津脩, 新井利直：育種, 栽培における近赤外分光法の利用と今後の課題, 食品工業, **20**, 36-39, 1983
32. Beier, J., Cooper, P., 達林顕一：近赤外 [NIR] 分析概論, 食品工業, **20**, 46-51, 1983
33. 田中耕, 清水明：近赤外定量分析計による飼料, 原料, 配合飼料の測定, 食品工業, **20**, 56-58, 1983
34. 岩元睦夫, 鈴木忠直, 平田孝, 野田宏行 等：乾りの赤外, 近赤外スペクトルの特性と帰属について, 日本食品工業学会誌, **30**(10), 544-551, 1983
35. Osborne, B. G.: Measurement of Levels of Bread Improvers in Concentrates by Means of Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **34**, 1297-1301, 1983
36. Baer, R. J., Frank, J. F. et al: Compositional Analysis of Whey Powders Using Near Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Journal of Food Science*, **48**, 959-989, 1983
37. 稲津脩, 新井利直：育種, 栽培における近赤外分光法の利用と今後の課題, 食品工業, **26**(20), 36-39, 1983
38. Baber, J. R., Frank, J. F. et al: Compositional Analysis of Nonfat Dry Milk by Using Near Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **66**(4), 858-863, 1983
39. Osborne, B. G., Fearn, T.: Collaborative evaluation of universal calibrations for the measurement of protein and moisture in flour by Near Infrared Reflectance, *Journal of Food Technol-*

- ogy, 18, 453-460, 1983
40. Osborne, B. G., Fearn, T., Randall, P. G.: Measurement of fat and sucrose in dry cake mixes by near infrared reflectance spectroscopy, *Journal of Food Technology*, 18, 651-656, 1983
  41. Osborne, B. G., Fearn, T.: Collaborative Evaluation of Near Infrared Reflectance Analysis for the Determination of Protein, Moisture and Hardness in Wheat, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34, 1011-1017, 1983
  42. Allison, J. M.: A Rapid Screening Method for Determining the Digestibility of Kale Using Near Infrared Reflectance, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34, 175-180, 1983
  43. Osborne, B. G.: Investigation of the Performance of an Improved Calibration for the Determination of Protein in UK home-grown Wheat by Near Infrared Reflectance Analysis, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34, 1441-1443, 1983
  44. Anthony, D. M. C., David, J. W.: Determination of Protein in Pea Flour by Near Infrared Analysis, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 1034-1039, 1984
  45. Lai, F. S., Pomeranz, Y., Traylor, D.: Mathematical Treatment of Near-Infrared Reflectance Data for the Estimation of Protein, *Cereal Chem.*, 61(4), 327-329, 1984
  46. Lanza, E., Li, B. W.: Application for Near Infrared Spectroscopy for Predicting the Sugar Content of Fruit Juices, *Journal of Food Science*, 49, 995-998, 1984
  47. Bengtsson, S., Larsson, K.: Prediction of the Nutritive Value of Forages by Near Infrared Reflectance Photometry, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 951-958, 1984
  48. 魚住純：技術用語解説：近赤外分光分析法，*日本食品工業学会誌*，31(12)，822，1984
  49. Iwamoto, M., Kwang, C. R. et al: Near Infrared Reflectance Analysis for Determining Moisture, Protein and Ash Contents in Home-grown Wheat Flours, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 31(1), 50-53, 1984
  50. Williams, P. C., Preston, K. R. et al: Determination of Amino Acids in Wheat and Barley by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of Food Science*, 49, 17-20, 1984
  51. Osborne, B. G., Fearn, T. et al: Application of Near Infrared Reflectance Spectroscopy to the Compositional Analysis of Biscuits and Biscuit Doughs, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 99-105, 1984
  52. Begley, T. H., Lanza, E. et al: Determination of Sodium Chloride in Meat by Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, 984-987, 1984
  53. Dull, G. G., Giangiacomo, R.: Determination of Individual Simple Sugar in Aqueous Solution by Near Infrared Spectrophotometry, *Journal of Food Science*, 49, 1601-1603, 1984
  54. Osborne, B. G., Barrett, G. M. et al: The Determination of Protein, Fat and Moisture in Bread by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 940-945, 1984
  55. Marihart, V. J., Gmund (Osterreich): Erfahrungen mit der NIR-Reflexionsspektroskopie bei der Routine-Analyse von Starke, Starkederivaten und Starkeverzuckerungsprodukten, *Starch*, 36, 51-55, 1984
  56. Osborne, B. G.: Investigations into the Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy for the Quality Assessment of Wheat with Respect to its Potential for Bread Baking, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 106-110, 1984
  57. Iwamoto, M., Cho, R. K. et al: Near Infrared Reflectance Spectrum of Red Pepper and Its Applicability to Determination of Capsaicin Content, *Npn. Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 31(2), 120-125, 1984
  58. Robertson, J. A., Barton, F. E. II.: Oil and Water Analysis of Sunflower Seed by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(3), 543-547, 1984
  59. Downey, G.: Estimation of Moisture in Undried Wheat and Barley by Near Infrared Reflectance, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, 951-958, 1985
  60. Domonique, B., Paul, R. et al: Identification of Some Wheat Varieties by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, 1120-1124, 1985
  61. Williams, P. C., Norris, K. H. et al: Determination of Protein and Moisture in Wheat and Barley by Near-Infrared Transmission, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33, 239-244, 1985
  62. 岩元睦夫，魚住純：近赤外分光法による食品の非破壊品質測定—最近の動向—，*日本食品工業学会誌*，

- 32(9), 685-695, 1985
63. Black, L. T., Eldridge, A. C. et al: Determination of Texturized Soybean Flour in Ground Beef by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33**, 823-826, 1985
64. 町田芳章: 近赤外法による食品製造の品質管理, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 22-24, 1985
65. Williams, P. C. et al: Determination of Methionine in Peas by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33**, 811-815, 1985
66. 芝山道郎: 植物生体情報の計測, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 15-21, 1985
67. 池ヶ谷賢次郎, 日野明寛, 魚住純 等: 近赤外分光法による緑茶中の全窒素含量の分析, *Near Infrared Spectrophotometric Analysis of Total Nitrogen Content in Green Tea*, *日本食品工業学会誌*, **32**(8), 553-559, 1985
68. 魚住純: 非破壊法の現状と将来, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 1-3, 1985
69. Anthony, D. M. C., David C. T. et al: Determination of Starch and Lipid in Pea Flour by Near Infrared Reflectance Analysis. The Effect of Pea Genotype on Starch and Lipid Content, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **36**, 49-54, 1985
70. 加藤忠: 成分育種における近赤外法の応用, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 25-28, 1985
71. 岩元睦夫: 近赤外法による食品中の水の構造解析, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 29-34, 1985
72. 田村守: 近赤外法による動物生体計測法, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 35-37, 1985
73. Tunnel, D. A.: 近赤外法の工業への利用と判別分析, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 38, 1985
74. Cooper, P. J.: オンライン近赤外分析を使用した統計的プロセス制御, ワークショップ「食品工業における非破壊計測法」講演要旨集, 40-43, 1985
75. Giangiacomo, R., Dull, G. G.: Near Infrared Spectrophotometric Determination of Individual Sugars in Aqueous Mixture, *Journal of Food Science*, **51** (3), 679-683, 1986
76. Voort, F., Van De, R. et al: Quantitative Aqueous Ammonium Ion Analysis by Transmission Infra-red Spectroscopy, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **69**(6), 924-928, 1986
77. Suzuki, K., McDonald, C. E. et al.: Near-Infrared Reflectance Analysis of Bread, *Cereal Chemistry*, **63**(4), 320-325, 1986
78. Devaux, M. F., Bertrand, D., Martin, G.: Discrimination of Bread-Baking Quality of Wheats According to Their Variety by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Cereal Chem.*, **63**(2), 151-154, 1986
79. Gerand, D., Seamus, B. et al.: Wheat Trading in the Republic of Ireland: The Utility of Hardness Index Derived by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **37**, 762-766, 1986
80. Estelle, D.: Measurement of Fat and Moisture in Air-dried Bread by Near Infrared Reflectance, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **37**, 384-386, 1986
81. Anthony, D. M. C. et al.: Near Infrared Reflectance Analysis of Oil Concentration in an Emulsion: a Study of Oil and Wheat Migrations in a Mayonnaise-based Salad, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **37**, 310-316, 1986
82. 稲津脩: 近赤外線による非破壊分析, 澱粉・関連糖質実験法, 47-53, 1986
83. Iwamoto, M., Kongseree, N. et al: Determination of Ash Content in Home-grown Wheat Flour in Japan by Near-infrared Diffuse Reflectance Analysis, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **33**(12), 842-847, 1986
84. Mcguire, C. F.: Quality Evaluation of Distillers' Dried Grain by Near-Infrared Analysis, *Cereal Chem.*, **63**(2), 155-159, 1986
85. Iwamoto, M., Suzuki, T. et al.: Analysis of Protein and Amino Acid Contents in Rice Flour by Near-infrared Spectroscopy, *日本食品工業学会誌*, **33**(12), 848-853, 1986
86. 魚住純: 近赤外スペクトルの新しい解析法, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 1-7, 1986
87. 稲津脩: 米の成分育種への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 81-84, 1986
88. 池ヶ谷賢次郎: 茶の品質評価への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 85-90, 1986
89. 茂樹裕之: 製粉工場への応用, 食品工業における近

- 赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 108-111, 1986
90. 加藤博昭：船上での魚粉製造工程への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 107-107, 1986
91. 佐々木道夫, 小沢総一郎：肉加工品の品質管理への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 101-106, 1986
92. 佐藤暁功：食用油の工程管理への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 95-100, 1986
93. 阿部亮：乳牛における飼料給与管理への応用, 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 91-94, 1986
94. O'Keefe, M., Downey, G. et al.: The Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy for Predicting the Quality of Grass Silage, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **38**, 209-216, 1987
95. Rubenthaler, G. L., Pomeranz, Y.: Near-Infrared Reflectance Spectra of Hard Red Winter Wheats Varying Widely in Protein Content and Breadmaking Potential, *Cereal Chem.*, **64**(6), 407-411, 1987
96. Gaines, C. G., Miller, R., Donelson, J. R.: Optimizing Grinder Type and Methods of Expressing Wheat Meal Particle Size for Wheat Texture (Hardness or Softness) Measurement and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Cereal Chem.*, **64**(1), 46-49, 1987
97. Cho, R. K., Iwamoto, M. et al: Determination of 7S and 11S Globulins in Ground Whole Soybeans by Near Infrared Reflectance Spectroscopic Analysis, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**(10), 666-672, 1987
98. Dumoulin, E. D. et al: Determination of Sugar and Ethanol Content in Aqueous Products of Molasses Distilleries by Near Infrared Spectrophotometry, *Journal of Food Science*, **52**(3), 626-630, 1987
99. Ikegaya, K., Iwamoto, M. et al: Near Infrared Spectra of Caffeine and its Related Compounds and their Application to Determination of Caffeine Content in Green Tea, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **34**(4), 254-258, 1987
100. Tkachuk, R., Kuzima, F. E., Reiche, R. B.: Analysis of Protein in Ground and Whole Field Peas by Near-Infrared Reflectance, *Cereal Chem.*, **64**(6), 418-422, 1987
101. 安平仁美, 横田佳子：みその成分分析への応用, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 23-26, 1987
102. 岩元睦夫：近赤外分光法の現状と展望, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 1-7, 1987
103. 小林邦男, 飯塚佳子ら：醤油の品質管理への応用, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 21-22, 1987
104. 魚住純：近赤外法における成分スペクトルの推定法, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 13-19, 1987
105. 甘利雅弘, 河野澄夫：牧草中の繊維成分分析への応用, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 35-36, 1987
106. 保坂幸男：食味計の研究開発について, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 37-39, 1987
107. 峯孝則：ワインのアルコール成分分析への応用, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 27-30, 1987
108. 高橋健太郎：稲の成長診断への応用—茎葉の分析—, 第3回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 31-34, 1987
109. 近赤外線での桃の糖度選別, *日本農業新聞*, 1988.10.12, 1988
110. 岩元睦夫：米麦における近赤外分析技術の現状, *日本精米工業会機関誌*, 10-16, 1988
111. Mark, H., Workman, J.: A New Approach to Generating Transferable Calibrations for Quantitative Near-Infrared Spectroscopy, *SPECTROSCOPY*, **3**(11), 28-36, 1988
112. Panford, J. A., Williams, P. C., Man, J. M. DE: Analysis of Oilseeds for Protein, Oil, Fiber and Moisture by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **65**(10), 1627-1634, 1988
113. Tkachuk, R., Mellish, V. J., Daun, J. K. et al.: Determination of Chlorophyll in Ground Rapeseed Using a Modified Near Infrared Reflectance Spectrophotometer, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **65**(3), 381-385, 1988
114. Biston, R., Dardenne, P. et al.: Fast Analysis of Rapeseed Glucosinorates by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **65**(10), 1599-1600, 1988
115. Williams, P. C., El-haramein, F. J.: Preliminary Observations on the Determination of Wheat Strength by Near-Infrared Reflectance, *Cereal Chem.*, **65**(2), 109-114, 1988
116. Finney, P. L., Kinney, J. E. et al.: Prediction of Damaged Starch in Straight-Grade Flour by

- Near-Infrared Reflectance Analysis of Whole Ground Wheat, *Cereal Chem.*, **65**(6), 449-452, 1988
117. 堀野俊郎, 岡本正弘, 前田万里 等: 温暖地硬質米の食味関連成分の近赤外分光分析法について, 日本作物学会 講演要旨集, **57**(1), 255-256, 1988
118. Windham, W. R. et al: Moisture Analysis of Forage by NIR Spectroscopy: Preliminary Collaborative Study and Comparison Between Karl Fischer and Oven Drying Reference Methods, *Journal of the association of Official Analytical Chemists*, **71**(2), 256-262, 1988
119. Czuchajowska, Z., Pomeranz, Y.: Changes in Maturing Wheat as Determined by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy, *Cereal Chem.*, **66**(5), 432-435, 1989
120. Yasuhira, H., Yokota, Y., Kitamura, Y.: Application of NIRS Analysis in Miso, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 196-203, 1989
121. Davies, A. M. C.: The Application of NIRS in Industry, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 21-28, 1989
122. Murray, I.: Application of NIRS in Agriculture, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 11-20, 1989
123. Kaffka, K. J., Gyarmati, L. S.: NIR Expert System for Sample Identification, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 222-231, 1989
124. Bertrand, D., Robert, P., Rouxel, C.: Hierarchical Clustering of NIR Spectra, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 241-248, 1989
125. Iizuka, K., Hashimoto, H.: Pattern Recognition of NIR Spectra: Varieties and Roasting Levels of Coffee Beans, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 249-258, 1989
126. Hosaka, Y.: The New Application of NIR for Taste Evaluation, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 174-177, 1989
127. Isaksson, T., Kjostad, D. L.: Prediction of Sensory Quality of Peas by NIR and NIT, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 259-266, 1989
128. Oyabu, M., Kubodera, T.: Discrimination and Imaging of Animal Tissues by Light Scanning, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 298-304, 1989
129. Yan, S. H., Meurens, M., Dufour, J. P.: Taste Quality Control of China Tea by NIRS Method, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 166-173, 1989
130. Valdes, E. V., Leson, S.: Preliminary Results on the Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRA) to Measure Metabolizable Energy in Poultry Feeds, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 116-118, 1989
131. Reeves III, J. B., Blosser, T. H.: Effect of Grinding Procedure and Sample Presentation Method on Near Infrared Spectroscopic Analysis (NIRS) of Silages, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 110-115, 1989
132. Alfaro, G., Meurens, M.: Determination of Individual Sugar and Amino Acid by Dry extract NIR reflectance Spectroscopy on Glass Fiber Disk, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 204-212, 1989
133. Kawata, S., Minami, S.: Present Status of Spectroscopic Instrumentation in Japan-Progress and Development of MCFT-NIR-, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 3-10, 1989
134. Biston, R., Dardenne, P.: Testing a Network of Eight NIR Instruments for Analyzing of Wheat and Forage, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 100-109, 1989
135. Tsou, S. C. S., Homg, T. L., Kan, K. K.: Application of NIRS as Mass Screening Techniques at AVRDC, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 90-99, 1989
136. Hida, A., Takada, M., Kubodera, T.: NIRA Study Using a Conventional Spectrophotometer with Multiple Regression Analysis, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 267-270, 1989
137. Tanabe, I., Tanabe, W., Okita, K. et al: Spectral Analysis of Liver Diseases by Using NIR Spectroscopy, Proc. of 2nd Int. NIRS Conference, 288-297, 1989
138. Delwiche, S., Pitt, R. E., Norris, K. H.: USING NIR TO WATER IN STARCH AND RELATED CARBOHYDRATES, ASAE Summer Meeting Presentation NO.906072, 1990
139. 儀賀豊達, 山岡利佳ら: 酒類工程管理への近赤外分光分析法の利用, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 45-47, 1990
140. 藤田博行: 近赤外法の果実ジュース成分分析への利用, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 37-44, 1990
141. 堀内浩三, 野村淳一: 近赤外法の甘蔗糖工業への応用(中間報告), 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 35-38, 1990
142. 末安亮一, 渡辺真弓ら: 近赤外法による牛乳, ナチュラルチーズの成分分析, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 31-34, 1990

143. 的場輝佳, 上敷領広美ら: タンパク質の定量分析のための近赤外スペクトル解析, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 26-30, 1990
144. 荒井正信, 高塚泰廣ら: 近赤外法によるコーングリッツの脂質の測定, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 22-25, 1990
145. 相島鐵郎: 近赤外法におけるケモメトリックスの利用, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 15-21, 1990
146. 佐藤哲生: 近赤外分光法の基礎—近赤外吸収の帰属—, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 8-14, 1990
147. 岩元睦夫: 近赤外法の歴史と今後の展望, 第5回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 1-7, 1990
148. 矢部亮一: 近赤外線を用いた小型体脂肪計について, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 65-67, 1990
149. 岡崎直人: 近赤外分光法による酒類原料米の評価, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 90-94, 1990
150. 趙来光: 近赤外分光法によるゴマ油の真偽判定, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 95-97, 1990
151. 木村宏樹: 近赤外分光法による小麦粒の測定, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 81-84, 1990
152. 藤岡章二, 高内誠二ら: 近赤外分光法による生薬の品質研究—大黃中の Sennoside A および B の定量—, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 108-112, 1990
153. 大野誠, 堂満憲一ら: 近赤外分光法および皮脂厚計測から得られた体脂肪率の比較, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 117-123, 1990
154. 江沢総, 弓削博昭: 近赤外分光法による医薬品原料, 中間品の成分測定, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 108-112, 1990
155. 神山雄三: LT社の近赤外分光分析計について, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 72-75, 1990
156. 市川哲生: 紫外可視近赤外分光光度計 UV-3100 シリーズについて, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 68-71, 1990
157. 土川寛, 堤成晃ら: 近赤外分光法による木材の非破壊計測, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 103-107, 1990
158. 下原融: DICKEY-john 近赤外分析計と Udy サイクロンサンプルミニ, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 61-64, 1990
159. 篠原公之: NIRSystems社および Guided Wave 社の近赤外装置, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 58-60, 1990
160. 三浦剛: ブランルーベの近赤外分光, 定性分析ソフトウェアと最新の機器, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 48-57, 1990
161. 佐藤哲生: 第3回国際近赤外分光分析会議報告, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 43-47, 1990
162. 河野澄夫: 近赤外分光法のための統計学およびキャリブレーション作製の実際, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 7-42, 1990
163. 岩元睦夫: 近赤外分光法により何がわかるか?, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 1-6, 1990
164. 柳沢弘二: Advances in NIR Instrumentation for Process On-Line Measurement, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 48-51, 1990
165. 衛藤三七雄: ペルコン社製インフラマチック 8144 型 NIR 装置について, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 79-80, 1990
166. 夏賀元康: 近赤外分光法による北海道産小麦の成分測定, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 81-84, 1990
167. 天間毅, 上田映介ら: 近赤外分光法によるリンゴ糖度の測定, 第6回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 98-102, 1990
168. Sato, T., Kawano, S., Iwamoto, M.: Fatty Acid Composition in Oil and NIR Spectral Pattern, Proc. of the 3rd International NIRS Conference, 1991
169. 早川千吉郎, 梅田重夫, 坂口栄一郎: 近赤外分光法によるメロンの品質判定, 農業機械学会関東支部大会講演要旨集, 34-35, 1991
170. Sudduth, K. A., Hummel, J. W.: Evaluation of Reflectance Methods for Soil Organic Matter Sensing, TRANS.ASAE, 34(4), 1990-1909, 1991
171. 川村周三, 夏賀元康, 樋元淳一, 伊藤和彦: 近赤外分光法と官能試験法とによる米の食味評価, 農機誌, 53(6), 93-96, 1991
172. 河野澄夫: 第4回国際近赤外分光分析会議報告, 第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 46-53, 1991
173. 鶴澤昌好, 五十嵐茂: 近赤外分光法によるチョコレート成分分析, 第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 28-31, 1991
174. 上敷領広美, 的場輝佳: 近赤外分光法によるタンパク質の定量分析における 2,170 nm の意義, 第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 22-27, 1991
175. 尾崎幸洋: FT-NIR によるポリペプチドと蛋白質の研究, 第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 17-21, 1991

176. 谷口吉弘：近赤外分光法による高圧下における水の構造解析，第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集，12-16，1991
177. 高岡京：油脂および有機化合物中の溶存水のIRSおよびNIRSによる状態分析，第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集，7-11，1991
178. 鈴木喜隆：近赤外分光法による過酸化過程における活性酸素の計測，第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集，1-6，1991
179. 大竹良知：梅の有機酸測定への近赤外分光法の応用，第7回非破壊計測シンポジウム講演要旨集，37-41，1991
180. Delwiche, S. D., Pitt, R. E., Norris, K. H.: Sensitivity of Near-Infrared Absorption to Moisture Content Versus Water Activity in Starch and Cellulose, *Cereal Chem.*, **69**(1), 107-109, 1992
181. Bochereau, L., Buurgine, P., Palagos, B.: A Method for Prediction by Combination Data Analysis and Neural Network: Application to Prediction of Apple Quality using Near Infrared Spectra, *J. Agri. Engng Res.*, **51**, 207-216, 1992
182. Shearer, S. A., Thomasson, J. A., Mcneill, S.: A Filter Selection Method for NIR Sensor Development, PRESENTATION FOR ASAE1992 INTERNATIONAL SUMMER MEETING, 1-15, 1992
183. Scimilovitch, Z., Maltz E., Austerweil, M.: Determination of Milk Composition by NIR Spectroscopy, PRESENTATION FOR ASAE1992 INTERNATIONAL SUMMER MEETING, 1-7, 1992
184. Slaughter, D.: Near Infrared Analysis of Soluble Solids in Peaches, PRESENTATION AT ASAE1992 INTERNATIONAL SUMMER MEETING, 1-6, 1991
185. 阿部英幸, 小牧有三ら：近赤外分光法によるサトウキビ搾汁液の品質評価, 日本食品工業学会第39回大会講演集, 68, 1992
186. 佐藤哲生, 鈴木渉ら：大豆製油工程管理における近赤外分光法の利用の可能性, 日本食品工業学会第39回大会講演集, 68, 1992
187. 河野澄夫, 近江戸伸子ら：近赤外分光法によるアミロースおよびアミロペクチンの識別, 日本食品工業学会第39回大会講演集, 69, 1992
188. 高橋浩, 松倉潮ら：低アミロ(穂芽芽)小麦の簡易検出法, 日本食品工業学会第39回大会講演集, 82, 1992
189. 天間毅, 対馬武夫ら：近赤外分光法によるリング硬度の測定, 日本食品工業学会第39回大会講演集, 44, 1992
190. 松浦英之, 山崎俊弘, 黒柳栄一：近赤外分光法によるウンシュウミカン, キウイフルーツ糖度の非破壊計測, 10, 1992
191. 堀内雅美, 佐藤克昭, 佐藤展之：近赤外分光法による温室メロンの葉中養分含有率の簡易測定, 11, 1992
192. 趙来光：近赤外分光法による高温, 高压処理蛋白質の変性度の解析, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 5-8, 1992
193. 江田英雄：近赤外光による生体内酸素代謝モニタ, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 57-61, 1992
194. 阿部英幸, 河野澄夫, 岩元睦夫：近赤外スペクトル分解による水の構造解析, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 1-4, 1992
195. 堀内篤：近赤外分光法による豚肉の脂肪品質の分析, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 48-52, 1992
196. 夏賀元康, 川村周三, 伊藤顕治, 伊藤和彦：近赤外分光法による小麦キャリブレーションの品質間差異, 北海道大学農学部邦文紀要, **18**(1), 53-58, 1992
197. 後藤正：近赤外分光法の茶生葉の成分分析への応用, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 37-42, 1992
198. 村上誠, 白石勝之, 樋元淳一, 夏賀元康：近赤外分光法によるカボチャの成分測定法, 農機北支報, **33**, 85-89, 1992
199. 千葉実, 南澤正敏, 河野澄夫, 岩元睦夫：近赤外スペクトルの主成分分析による小麦加工適性の評価, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 26-31, 1992
200. 夏賀元康, 川村周三, 伊藤和彦：近赤外分光法による穀物成分測定の精度(第1報) —北海道産小麦の水分, タンパク質, 灰分について—, 農機誌, **54**(1), 89-96, 1992
201. 小林長夫：へム蛋白質の近赤外磁気円偏光二色性, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 9-13, 1992
202. 堂満憲一, 大野誠：携帯用近赤外装置による肥満の診断, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 53-56, 1992
203. 甘利雅弘：粗飼料中の各種成分の近赤外スペクトル, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 43-47, 1992
204. 三代達也：近赤外分光法によるドライソーセージ中の水分含量の迅速測定, 第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 32-36, 1992
205. 河野澄夫, 岩元睦夫：温度補償型近赤外キャリブレーションの作成, 第8回非破壊計測シンポジウム

- 講演要旨集, 19-25, 1992
206. 三浦剛：ATOF型分光システムの特性と応用，第8回非破壊計測シンポジウム講演要旨集，14-18，1992
207. 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：近赤外分光法による穀物成分測定の精度（第2報）—玄米および精米の水分，タンパク質，脂肪酸度について—，農機誌，54(6)，89-94，1992
208. 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：近赤外分光法による穀物成分測定の精度（第3報）—北海道産大豆の水分，タンパク質，油脂について—，農機誌，55(1)，109-115，1993
209. 上敷領広美，高村仁知，的場輝佳：近赤外分光法によるタンパク質の定量測定に対する二次構造の影響，日本食品工業学会第40回大会講演集，117，1993
210. 佐藤哲生，阿部英幸，河野澄夫，岩元睦夫：ニューラルネットワークによるアミノ酸の近赤外スペクトルの識別，日本食品工業学会第40回大会講演集，118，1993
211. 河野澄夫，阿部英幸，佐藤哲夫ら：近赤外分光法によるサトウキビ品質の迅速測定法—システム作りのための一考察—，日本食品工業学会第40回大会講演集，118，1993
212. 杉山純一，McClure, W. F.：近赤外分光における重回帰分析とニューラルネットワークの比較，日本食品工業学会第40回大会講演集，147，1993
213. Williams, P. C., Norris, K. H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 277, 1987
214. 改訂版 小麦粉—その原料と加工—，日本麦類研究会，246，1976
215. Osborne, B. G., Fearn, T.: Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman Scientific & Technical, 36-40, 1986
216. 中村・貝沼編：澱粉・関連糖質実験法，学会出版センター，20，1986
217. 四訂日本食品標準成分表，科学技術庁資源調査会編，50-51，1982
218. Williams, P. C., Norris, K. H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 278, 1987
219. 四訂日本食品標準成分表，科学技術庁資源調査会編，98-99，1982

### Summary

Light forms a part of the electromagnetic radiation spectrum, with wavelengths between 1nm and 1mm, including visible light, infrared radiation and ultra-

violet radiation. Near-infrared radiation is the part of infrared radiation from near visible light to longer wavelengths, usually 700-2,500nm. Functional groups of molecules (such as O—H groups, C—H groups, N—H groups, etc.) have characteristic absorption bands (fundamental vibration bands), which are usually in the infrared region of 2,500-15,000nm. Fundamental groups only absorb photons of specific wavelengths, and, as a result, they transit to higher energy levels. These absorptions occur in the infrared region of 2,500-15,000nm, and form the fundamental absorption bands. The overtone absorptions and combination absorptions of these fundamental absorption bands create characteristic absorption spectra. Near-Infrared Reflectance (NIR) Spectroscopy is a technique to identify and quantify sample constituents using the absorption spectra in the near-infrared region.

Near-infrared spectroscopy has advantages as follows:

- 1) It needs no agents or solvents as are used in normal chemical analytical methods. Consequently, it is safe and pollution-free, and analysis can be carried out at low cost.
- 2) Preparation is simple and analysis rapid.
- 3) It can determine many constituents at a time.
- 4) It is a non-destructive method, which does not change the sample constituents; consequently, the same sample can be used over again.

In this study, given the advantages above, an investigation was first carried out regarding the precision and accuracy of near-infrared reflectance spectroscopy in determining constituent content of grain, using three major kinds of domestic grain—rice, wheat and soybeans—and then regarding factors affecting determination of constituent content.

Second, investigation was conducted both into changes in constituent content distribution of grain through the production stage and into differences in constituent content distribution of grain in different harvest years.

Third, the possibility of estimating changes in grain quality by near-infrared reflectance spectroscopy was investigated. Through all of these, fundamental data supporting the use of near-infrared reflectance spectroscopy as an official analytical method for determining constituent content of grain in this country were obtained, and the possibilities of estimating grain quality through near-infrared reflectance

spectroscopy were realized.

### 1. Near-infrared spectra of wheat, and their characteristics

Near-infrared spectra of grain form complicated patterns because the absorption spectra of many constituents overlap. Knowledge regarding major constituents is necessary to analyze these complicated spectra and to select wavelengths indicating constituent content of the grain. Accordingly, an experiment regarding the spectra of wheat's three major constituents -water, gluten as the principal component of wheat protein, and starch- was first conducted, followed by analysis of the spectra of whole-meal Hokkaido-grown wheat. Results were as follows:

1) There were absorption bands at 1,200; 1,440; 1,460; 1,580; 1,708-1,776; 1,936; 2,106; 2,282 and 2,320nm in the spectra of whole-meal wheat. This spectral pattern was almost the same as those of HRS wheat and Durum wheat grown in the USA and Canada, and those of wheat starch. It was therefore concluded that the same wavelengths as currently used in the USA and Canada could be used for determining constituent content of Hokkaido-grown wheat.

2) The absorption bands of starch were almost the same as those of whole-meal, and it was found that the spectra of whole meal are determined by its major constituent, starch. The absorption bands were considered to be derived from absorption by C-H groups and C-O groups, which are components of starch and cellulose.

3) There were absorption bands at 1,190; 1,504; 1,700; 1,728; 1,938; 1,978; 2,054; 2,182; 2,308 and 2,348nm in the spectra of wheat gluten. These absorption bands were considered to originate from absorption by C-H groups, N-H groups and C-O groups, which are components of protein.

4) The spectra of water were rather simple in comparison with those of starch and protein. The characteristic absorption bands of water appeared at 1,428; 1,450; 1,902 and 1,942nm.

### 2. Near-infrared spectra of brown rice and milled rice, and their characteristics

To understand the origin of the absorption bands in the whole-meal rice spectra, the spectra of starch, protein and oil in Hokkaido-grown brown rice and milled rice were obtained, followed by an analysis of

the spectra of whole-meal Hokkaido-grown rice. Results were as follows:

1) There were absorption bands at 1,200; 1,440; 1,460; 1,580; 1,708-1,776; 1,936; 2,106; 2,282 and 2,320nm in the spectra of whole-meal brown rice. The pattern of these spectra was almost the same as that of whole-meal wheat, as were the positions of the absorption bands. Also, the patterns of these spectra were almost the same as those of rice starch, and the fact that the spectra of brown rice were determined by its major constituent, starch, which accounts for about 70% of rice, was similar to the case of wheat. Accordingly, the same wavelengths as used for wheat could be used in determining constituent content of brown rice.

2) The patterns and the positions of the absorption bands of milled rice were just the same as those of brown rice. This was thought to be because the spectra of brown rice are determined by starch, and milled rice (which was milled to a rate of 90.5% to remove protein-rich and oil-rich bran) becomes more starchy. Accordingly, the same wavelengths as those used for brown rice could be used for determining moisture, protein and starch content of milled rice.

3) The absorption bands in the spectra of brown rice starch were almost the same as those of whole-meal, and, as in the case of wheat, it was found that the spectra of whole-meal brown rice were heavily dominated by its major constituent, starch. These absorption bands are thought to originate from absorption by C-H groups, C-O groups and O-H groups, which constitute starch and cellulose. The pattern and the position of the absorption bands were just the same as those of wheat starch.

4) There were absorption bands at 1,200; 1,440; 1,500; 1,584; 1,726; 1,938; 1,978; 2,058; 2,174; 2,308 and 2,348nm in the spectra of rice protein. These were almost the same as those of wheat gluten, but differed somewhat. The differences were considered to reflect differences in amino acid composition between wheat gluten and rice protein.

5) There were distinctive absorption bands at 1,722; 2,308 and 2,348nm, and weak ones at 1,208; 1,396; 1,762; 2,146 and 2,406nm, in the spectra of rice oil. These were considered to originate from C-H groups, which constitute the oil.

### 3. Near-infrared spectra of soybeans, and their characteristics

Following the tests using wheat and rice, the spectra of carbohydrates, proteins and oils of Hokkaido-grown soybeans were obtained, and an analysis of the spectra of whole-meal Hokkaido-grown soybeans was carried out. Results were as follows:

1) Unlike wheat and rice, soybeans contain 30-40% protein and 15-20% oil, but carbohydrate content is only 30-40%. This composition was reflected in the distinctive absorption bands of the constituents. There were absorption bands at 1,200; 1,440; 1,460; 1,588; 1,722; 1,758; 1,936; 2,062; 2,170; 2,308 and 2,348nm in the spectra of whole-meal soybeans. These patterns were almost the same as those of USA-grown soybeans, and the same wavelengths as those used in the USA and Canada could be used for determining constituent content of soybeans.

2) The positions of the absorption bands in the spectra of soybean carbohydrates were slightly different from those of wheat and rice. And, unlike wheat and rice, they were not consistent with the absorption bands in the whole-meal spectra. This was thought to be caused by the shift of absorption bands which interfered with its major constituents, protein, oil and

so on. These absorption bands were thought to originate from the absorption by C-H groups, C-O groups and O-H groups, of which the carbohydrates consisted.

3) There were absorption bands at 1,190; 1,440; 1,500; 1,584; 1,696; 1,740; 1,938; 2,062; 2,174; 2,300 and 2,348nm in the spectra of soybean protein. Among these absorption bands, two, 2,062 and 2,174nm, were distinctive in the whole-meal spectra as well. The spectra of soybean protein were almost the same as those of wheat gluten and rice protein, but differed somewhat. These differences were thought to reflect differences in amino acid composition between soybean protein and wheat gluten and rice protein.

4) There were distinctive absorption bands at 1,718; 2,308 and 2,348nm; and weak ones at 1,208; 1,396; 1,762; 2,406 and 2,146nm. Three absorption bands, 1,762; 2,308 and 2,348nm, appeared distinctively in the whole-meal spectra. The spectra of soybean oil were almost the same as those of rice oil, and the origin of each absorption band was the same as in the case of rice oil. Accordingly, wavelengths for determining oil content were considered to be the same for both rice and soybeans.