

近赤外分光法による食品の品質・危害要因の迅速測定 —残留農薬・生乳の微生物汚染・マンゴ果実ミバエ感染の検出—

河野 澄夫

数年前、「低脂肪乳」を飲んだ人で、約1万3千人が食中毒の症状を訴えた事故が発生した。これは原料である脱脂粉乳の製造工程で停電が発生し、生乳の温度管理が不適切になり、黄色ブドウ球菌が増殖し、「エンテロトキシンA型」と称する毒素が発生したためであった。このような思いがけない事故は食品製造・流通過程で常に起こる危険性があり、安全・安心を確保するための品質・危害要因の検出技術の確立が緊急の課題となっている。

ここでは一例として、食品を対象として最近研究が進展しつつある近赤外分光法による残留農薬の迅速測定、生乳の微生物汚染の迅速検出、およびマンゴのミバエ感染の有無の検出などの事例について紹介する。

近赤外分光法の原理

近赤外分光法は対象物に含まれる化学成分の分子の振動による近赤外光の吸収現象を利用して、定量分析・定性分析を行う方法である。

図1は米および大豆、ならびにそれぞれの主要成分である水、タンパク質、脂質、デンプンの近赤外スペクトルである¹⁾。縦軸の吸光度は光の吸収される程度が大きいほど高い値を示す。構成成分の吸収バンドは、成分特有の原子団に基づくもので、米および大豆のスペクトルにおいても内容成分特有の吸収バンドが見られる。米、大豆のいずれの試料でも観察される1935 nmの吸収バンドは主に水によるものである。米のスペクトルの2100 nmに見られる吸収バンドは主にデンプンによるもので、

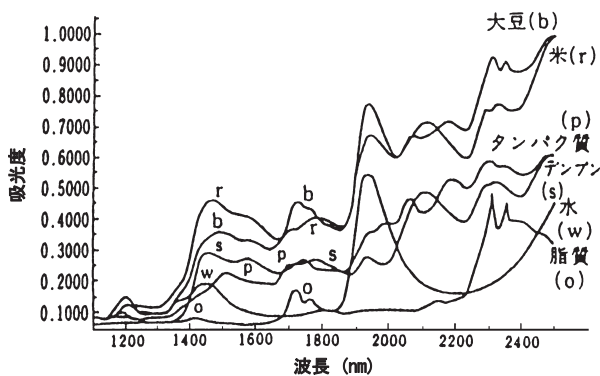


図1. 米および大豆、ならびに主要成分の近赤外スペクトル

デンプン含量の少ない大豆ではこの吸収バンドは顕著でない。2180 nmに見られるタンパク質の吸収バンド、ならびに2305 nmおよび2345 nmに見られる脂質の吸収バンドはタンパク質および脂肪含量の多い大豆においてははっきりと見ることができる。

以上のように、近赤外スペクトルには複数の成分の情報が含まれており、近赤外分光法においては、これらのスペクトルから重回帰などの統計的手法を用いて対象物の品質に係わるいろいろな情報が抽出、解析される。

迅速測定の事例

(1) トマト表皮に残留した農薬の測定²⁾

通常、近赤外分光法の定量限界は約0.1%であり、ppmオーダーの測定は困難である。そこで、DESIR法と称する方法が採用された。DESIR法とは対象溶液をガラス製のフィルターに染み込ませ、それを乾燥させて、その乾燥したフィルターのスペクトルを測定することにより微量成分を定量する方法である。残留農薬の測定では、その方法に改良が多少加えられた。まず、トマト表皮をアセトンで洗浄し、残留した農薬を回収し、洗浄液をガラス製のフィルターに染み込ませ、乾燥後フィルターのスペクトルを反射法により測定する。この新DESIR法により、農薬モデル液（防カビ剤、ジクロフルアニド）の濃

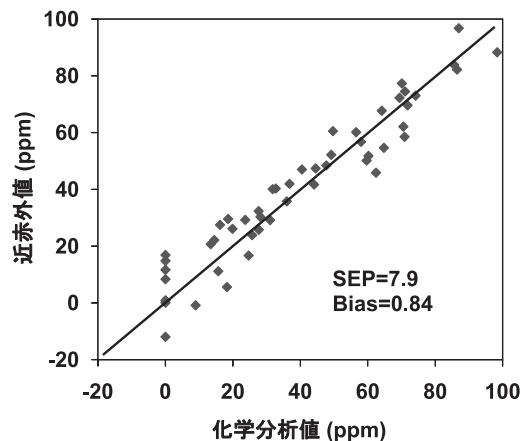


図2. ジクロフルアニドのDESIR法による測定

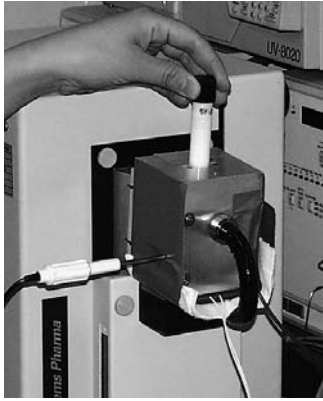


図3. 試験管方式による生乳のスペクトル測定

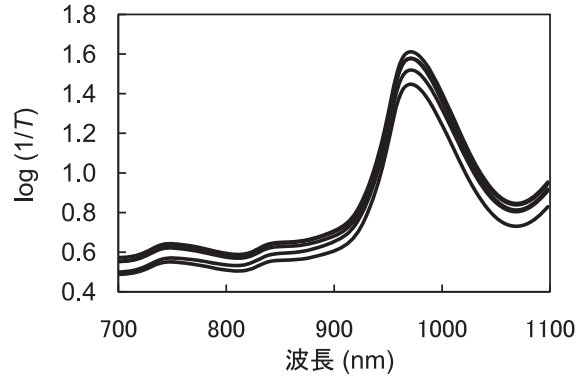


図4. 生乳の近赤外スペクトル

度を推定した結果、ジクロフルアニの測定精度 (SEP) は7.9 ppmであった (図2)。この値を果実個体あたりに換算すると約1.6 ppmである。

(2) 生乳の微生物汚染の検出³⁾

一般に食品の一般生菌数の測定は、寒天培地などの培地に菌を接種し、数日培養後のコロニーの数をカウントする方法により行われている。しかし、この方法は時間と労力を必要とし、食品工場などの品質管理のためのモニタリングには適していない。そこで、一般生菌数の迅速測定を目的として、近赤外分光法を用いて生乳の微生物汚染を測定する方法が研究されている。

図3に実験に用いた試験管方式の近赤外装置を示す。生乳を蓋付きの試験管に入れ、ウォーターバスで温度を25°Cに調整し、図3の近赤外装置にセットし、透過法でそのスペクトル (図4) を測定するだけで、生乳中の一般生菌数が算出可能である。

近赤外分光法で生乳の一般生菌数が測定できる根拠として、菌が増殖することにより、生乳中の乳糖などの基質が減少し、尿素などの代謝物が増加し、したがって生乳中の水のスペクトルが微妙に変化し、その結果として菌数が測定できると考えられる。複数の乳牛から採取した生乳を用いて行った実験で、一般生菌数の測定精度はSEPで0.55 log (CFU/ml) であった。

(3) マンゴ果実のミバエ卵・幼虫の非破壊検出⁴⁾

マンゴ果実の輸入では、植物防疫の観点から蒸熱処理による殺虫が義務づけられている。しかし、この蒸熱処理はマンゴの品質を著しく低下させることから、それに代わる方法の一つとして、近赤外分光法によるマンゴ果実のミバエ卵・幼虫の非破壊検出に関する研究が行われている。

図5にその実験方法を示す。まず、果実の腹部に碁盤の目のように1 cm 間隔で縦横3個ずつ合計9個の針穴を

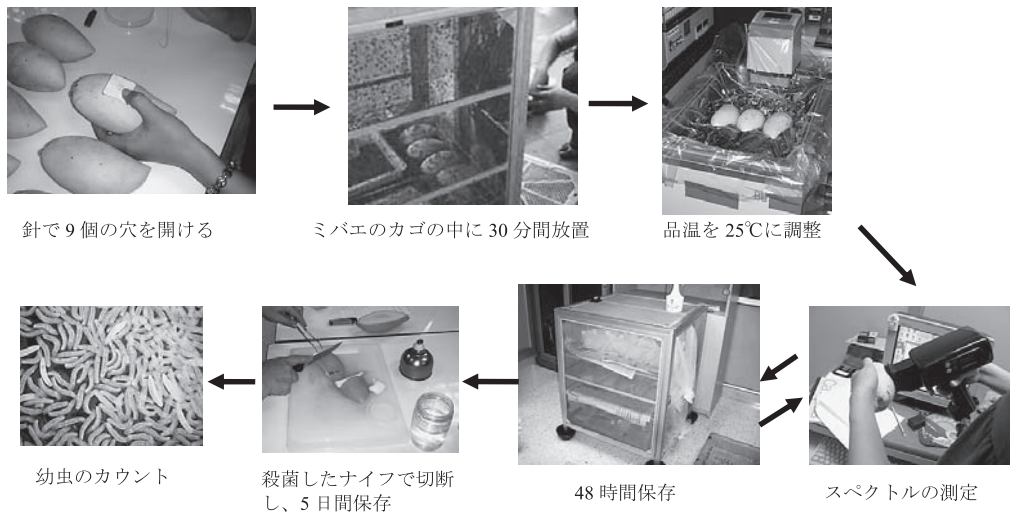


図5. ミバエ卵・幼虫の非破壊検出実験方法

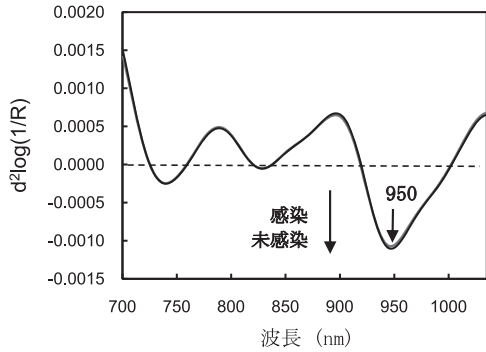


図6. 2次微分スペクトル

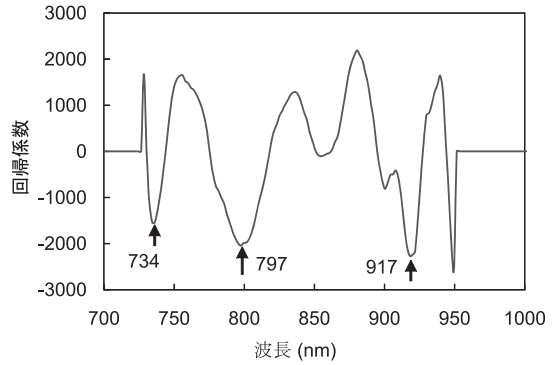


図8. 回帰係数プロット

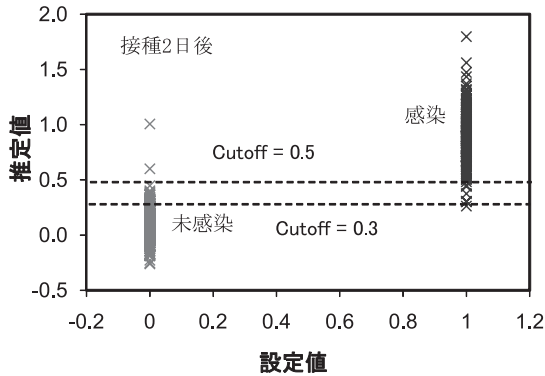


図7. PLS回帰結果の散布図 (接種2日後)

開け、その果実をミバエのカゴの中に約30分間入れて卵を接種した。未感染区として同様に穴をあけた果実を約30分間カゴの外の近くで放置した。接種直後および2日後、感染区および未感染区の果実のスペクトルをハンディ型の近赤外装置でインタラクタンス法により測定した。スペクトル測定の際、ウォータバスを用いて品温を25°Cに調整した。接種7日間後に幼虫の数をカウントした。

図6に接種2日後に測定したスペクトルの2次微分スペクトルを示す。モモ、ナシ、リンゴなどのスペクトルと同様、950 nm近傍に水の吸収バンドが観察されるが、ミバエの卵・幼虫に特異的な吸収バンドは観察されなかった。

ミバエ卵・幼虫はマンゴ果実に含まれていない成分であるタンパク質・脂肪を含むことから、これらの成分を非破壊的に検出することによりミバエ感染の有無を判定できる可能性がある。そこで、2次微分スペクトルを用い、感染区を1、未感染区を0とするPLS回帰を行った結果、接種処理2日後にスペクトルを測定することにより、感染区の誤識別率4.6%でミバエ汚染果を識別できることが明らかになった。

図7に接種2日後のPLS回帰結果の散布図を示す。0.5

の値を境に感染区と未感染区はほぼ識別可能である。間違えて識別する誤識別率は、感染区が前述したように4.6% (8/174)、未感染区が1.1% (2/174)であった。Cutoff値を0.3に変更すると、誤識別率は、それぞれ0.6% (1/174)、10.3% (18/174)となり感染果が未感染果として識別される誤識別率は減少するが、未感染果を感染果と誤って識別する割合が増加する。

得られたPLS回帰モデルの構造を解明するために、図8にその回帰係数プロットを示す。回帰係数プロットは2次微分値の変量に係る係数であって、その絶対値が大きい波長ほどその回帰モデルに大きく貢献することを意味する。2次微分スペクトルを用いる場合、化学成分に由来したピークは負に現れる。負の主なピークは917 nm、797 nm および 734 nm に観察された。このうち734 nmの吸収バンドは幼虫の乾燥物のスペクトルでも観察される波長で、幼虫に含まれるタンパク質のシグナルを捕らえているものと考えられる。

以上のことから、卵接種2日後に果実腹部のスペクトルをインタラクタンス法で測定することにより、ミバエ感染マンゴ果実をほぼ識別できることが明らかとなった。

おわりに

近赤外イメージングの技術が現場で利用できるようになりつつあり、今後危害要因の検出などへのその応用が期待される。

文献

- 1) 岩元陸夫ら：近赤外分光法入門，p. 53，幸書房 (1994).
- 2) Saranwong, S. and Kawano, S.: *J. Near Infrared Spectroscopy*, **15**, 227 (2007).
- 3) Saranwong, S. and Kawano, S.: *J. Near Infrared Spectroscopy*, **16**, 389 (2008).
- 4) Saranwong, S. et al.: *J. Near Infrared Spectroscopy*, **18**, 271 (2010).