◇◇◇ 総 説 ◇◇◇

ラマン分光法による食品の非破壊分析の可能性

尾崎幸洋^{1,†}, 田中丈幸²

¹ 関西学院大学理学部化学科, ² 神戸大学大学院自然科学研究科

Potential of Raman Spectroscopy in Nondestructive Analysis of Foods

Yukihiro OZAKI^{1,†} and Takeyuki TANAKA²

¹Department of Chemistry, School of Science, Kwansei Gakuin University, Nishinomiya 662-8501, Japan and ²Graduate School of Science and Technology, Kobe University, Rokkodai-cho, Nada-ku, Kobe 657-8501, Japan

1. はじめに

最近いろいろな光分光法が食品の非破壊分析に用いられるようになってきた。光分光法による非破壊分析はいずれも高感度で高い再現性が期待できる。しかも一般に省エネルギー、無（低）公害型の分析法である。人にやさしく、環境にやさしい分析法と言ってもよいであろう。まさに21世紀に相応しい分析法である。一口に光分光法と言ってもいろいろな分光法がある。紫外可視分光法、蛍光分光法、近赤外分光法などはかなり以前から食品分析に用いられてきた[1-5]。一方、最近、注目されつつあるものに、赤外分光法[1,6,7]、ラマン分光法[1,8,9]などがある。本稿の目的は食品の非破壊分析におけるラマン分光法の可能性について解説することにある。

2. ラマン分光法とは何か

ラマン分光法は1923年インドのラマン博士が発見したラマン効果に基づく分光法である[10-13]。紫外可視分光法や近赤外分光法に比べるとややとつきにくいと思われ

る方も多いであろう。それは紫外可視や近赤外、赤外分光法などが光の“吸収”あるいは“反射”に基づく分光法であるのに対し、ラマン分光法は光の“散乱”に基づく分光法であるからである。わかっているようでわかりにくいのが光の“散乱”である。散乱を光子（光子）と分子の衝突と考えるとわかりやすい。いま、透明な液体である四塩化炭素に可視のレーザー光を照射した場合を考えよう（図1）。波長500nm、出力1Wのレーザーを考えると、そのレーザーからは1秒間に約 2.5×10^{18} 個の光子が放出される。それらの光子は分子と衝突するものもあれば、そのまま素通りしていくものもあるであろう。四塩化炭素の場合 2.5×10^{18} 個の光子のうち衝突して方向を変えるのは、 $10^{13} \sim 10^{15}$ 個程度であると計算することができる。実はこの衝突に2種類ある。圧倒的に多いのは、光子と分子との衝突によってエネルギーのやりとりの起こらない衝突である（弾性衝突）。これがいわゆるレイリー散乱である。エネルギーのやり取りが起こらないわけであるから入射光の振動数 ν_0 は（したがって波長も）変化はしない。一方、ごくまれであるが光子と分子との衝突によってエネルギー $h\nu$ のやり取りが起こることもある（非弾性衝突）。実はこれがラマン散乱である。非弾性散乱が起こる確率は弾性散乱が起こる確率の1千万分の1程度である。入射光子が分子にエネルギー $h\nu$ を与えると、散乱光子のエネルギーは $h(\nu_0 - \nu)$ となり、その振動数は $\nu_0 - \nu$ となる。一方、入射光子が分子からエネルギー $h\nu$ を受け取ると、散乱光子のエネルギー $h(\nu_0 + \nu)$ となり、その振動数は $\nu_0 + \nu$ となる。 $\nu_0 - \nu$ と $\nu_0 + \nu$ の振動数をもつ散乱光をそれぞれストークスラマン散乱、アンチストークスラマン散乱という。このようにラマン散乱は光子と分子との間のエネルギーのやり取りに関するものであるが、エネルギーのやり取りは当然、分子の種類や状態によって異なる。言い換えれば、ラマン散乱の振動数の変化（シフト量）や強度は分子の構造や環境を反映したものである。エネルギーのやり取りによる分子のエネルギー変化が電子準位間、振動準位間、回転準位間に相当する場合がありえるが、応用面で重要なのは振動準位間に相当す

図1 ラマン散乱とレイリー散乱

（受付2000年10月18日、受理2000年11月9日）

1 〒662-8501 西宮市上ヶ原1-1-155

2 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1

† Fax: 0798-51-0918

e-mail: ozaki@kwansei.ac.jp

図2 ラマン散乱と赤外吸収

る場合である。この場合、ラマン散乱は分子の振動スペクトルを与える。もう一つの振動分光法である赤外分光法とラマン分光法を比較すると図2のようになる。ラマンスペクトルを表示するときは横軸にシフト量（ラマンシフト、 ν ）を、縦軸にラマン散乱強度をとる。

3. ラマン分光法の特色と応用

ラマン分光法はかつては象牙の塔の分光法という印象が強かったが、最近は非常に広範囲な分野で用いられるようになってきた。例えば材料分析、プロセス制御、生物医学分析、薬品分析、法科学分析、宝石の鑑定、美術品や古文書の分析、環境分析などに用いられている[14,15]。ラマン分光法の特色をまとめると次のようになる。

- 1) 非破壊分析法である。in situ, in vivo 丸ごと分析に適する。試料系をフレキシブルに選べる。
- 2) 液体、固体、気体、溶液、結晶、フィルム、ペーストなどいろいろな状態にある物質のスペクトル測定が可能である。
- 3) レーザー光を励起光として用いるので、局所分析、顕微分析、微量分析に適する。最近の高度に発展したラマン分光器では、 $0.1\mu\text{m}$ レベルの空間分解能でラマンスペクトル測定、イメージング、マッピングなどができる。
- 4) 光ファイバーを用いた測定が可能である。100m 以上離れたところにラマンプローブを置きスペクトル測定を行うこともできる。オンラインモニタリングに適する。
- 5) ナノ秒、ピコ秒のオーダーの高速現象を研究することができる。反応を追跡することも可能である。
- 6) 共鳴ラマン効果[10-13]を利用するとある物質中の特定の成分のみを選択的に高感度で調べることができる。例えば食品中のカロテノイド、クロロフィルなど。一方、ラマン分光法の欠点とは言う、主に二つある。一つは、強いレーザー光を照射したときに、試料が分解する、あるいは変性することがあるということである。もう一つは、強い蛍光を発する試料の場合、ラマン散乱光が蛍光に隠されてしまうことがあるということである。これまでラマン分光法が食品分析にあまり用いられてこなかった理由は、ほとんどの食品が蛍光を発し、よいラマンスペクトルが得られなかったからである。この事情は次の実験法のところで述べるように大きく変わりつつある。

図3 ラマン分光装置の一例といろいろなラマンスペクトル測定システム

4. ラマン分光の実験

ラマン分光がややとつきにくい分光法であったもう一つの理由はスペクトル測定の難しさにあった。かつては“ラマン”分光法のことを“ガマン”分光法と呼んでいた人もいた。しかし今日、ラマンスペクトルの測定はかなり容易になった。図3にラマンシステムの一例を示す。ラマンスペクトル測定に必要なものは、レーザー光源、試料系、分光器、検出器である。要は食品（固体、粉体、液体などに）にレーザー光を照射し、散乱光を分光器で集めればよいわけである。したがって試料の準備は比較的簡単でほとんどの場合、前処理なしでスペクトル測定ができる。レーザー光源としてはAr レーザー、He-Ne レーザー、半導体レーザー、Ne: YAG レーザーなどが用いられる。蛍光を避けるという意味では近赤外光を励起光として用いるのが有利である。試料系は非常にフレキシブルで、図3に示すようにいろいろな測定系が考えられる。分光-検出系としては分散型のモノクロメータに CCD 検出器を取り付けたタイプと干渉型の分光器に InGaAs（またはゲルマニウム）検出器を取り付けたタイプ（フーリエ変換ラマン分光器）が一般によく用いられている。最近、小型で簡便なラマン分光器（図3はその一例）が次々と市販されるようになり、誰でも簡単にラマンスペクトルが測定できるようになった。

5. ラマン分光法による食品分析

これまでにラマン分光法が食品分析に用いられた例を挙げると、1) 水、食品タンパク質、脂質、炭水化物、食品色素などの構造研究[16-22]、2) 食品中の特定成分の同定[17,18,22]、3) 食品の非破壊、その場分析[17-20,23,24]、4) 食品成分の定性定量分析[17-25]、5) 食品の変性、品質管理[16,17,25]、6) 食品の顕微ラマン分析、マッピング、イメージング[26,27] などがある。ここでは6つの例を挙げよう。

5.1 “生卵と目玉焼き”のラマンスペクトル

最初の例は“生卵と目玉焼き”のラマンスペクトルである[17]。これはラマン分光法による非破壊分析の例と考えられる。図4(a), (b) は生卵の卵白部分とそれを目玉焼きにしたものの FT-ラマンスペクトルである。(a), (b) は典型

的なタンパク質のラマンスペクトルになっており、脂質などによるバンドは見られない（黄身のラマンスペクトルには脂質やカロテノイドによるバンドが見られる）。 1666cm^{-1} と $1280-1240\text{cm}^{-1}$ のバンドはそれぞれアミドⅠ（主にアミド基のC=O伸縮振動）とアミドⅢ（アミド基のC-N伸縮振動とNH変角振動がカップルしたもの）に帰属される。アミドⅠやアミドⅢの振動数はタンパク質の二次構造を敏感に反映する。図4の(a)と(b)を比較するとそれらの振動数がはっきりと変化しているのがわかる。この変化はタンパク質の熱変性に伴って α -ヘリックス構造が減少し、ランダムコイル構造が増えたことを示している[17]。このようにラマン分光法を用いると、あるがままの状態での食品の変性に伴う成分の構造変化を追跡することができる。

5.2 ラマン分光法による食品の微量成分検出

次の例はラマン分光法による食品の微量成分検出に関するものである。図5 (a), (b) は人参の周辺部と中心部のラマンスペクトルである[17]。人参は～90%の水、4～7%の糖分、～1%のタンパク質、～0.005%のカロテノイドから成る。これらの成分比は人参の部分部分によって変化する。いずれにしてもカロテノイドの含量は圧倒的に少ないが、図5(a)に観測される3つのバンドはすべてカロテノイドによる。カロテノイドによるバンドが選択的に観測されるのは、共鳴ラマン効果による。図5(b)のスペクトルにはカロテノイドのバンドの他に水によるバンド（～ 1650cm^{-1} ）や糖分によるバンド（ $1462, 1268, 1126, 849\text{cm}^{-1}$ など）が測定される。これは糖の濃度が人参の中心部においてかなり高いためである。カロテノイドは強い共鳴ラマン効果を示すので、オレンジジュース、ほうれん草、日本茶、みかん、えびの外皮などのラマンスペクトルを測定すると、いずれもカロテノイドのラマンスペクトルが得られる。同様にクロロフィルや合成色素なども共鳴ラマン効果により強いラマンバンドを与えるので、ラマン分

図4 生卵の卵白(a)とそれを目玉焼きにしたもの(b)のFT-ラマンスペクトル。励起波長、1064nm。文献17より。

図5 人参の周辺部(a)と中心部(b)のFT-ラマンスペクトル。励起波長、1064nm。文献17より。

光法をうまく用いると微量色素の検出が非破壊的にしかも瞬時に可能となる。

5.3 ラマン分光法によるもち米 (glutinous rice) とうるち米 (non-glutinous rice) の非破壊的判別

米の水分量や蛋白質含量は近赤外分光法を用いて非破壊的に定量できる。しかしながらアミロースの非破壊的定量はいまだ必ずしも容易ではない。大竹とKokot[23]はアミロースの定量分析を振動分光法を用いて非破壊的に行う手始めとして、近赤外拡散反射分光法、光音響赤外分光法、FT-ラマン分光法を用いた glutinous rice と non-glutinous rice の判別の研究を行った。7種類の glutinous rice と 12種類の non-glutinous vice が用意された。前処理として1, 2, 3分間製粉された。それはスペクトルの粒径依存性を見るためである。図6 (a), (b), (c) は米の近赤外、光音響赤外、FT-ラマンスペクトルの粒径依存性を示したものである[23,24]。ラマンスペクトルについては蛍光を発する試料とそうでない試料の二つの試料について粒径依存性が示してある。近赤外拡散反射スペクトルの特徴はバンドがブロードで粒径依存性がはっきりと現れるという点である。～ 6900cm^{-1} に観測されるバンドは水（対称、逆対称OH伸縮振動の結合音）によるバンドとでんぷん（OH伸縮振動の倍音）によるバンドの重なり、 5155cm^{-1} のバンドは水（OHの伸縮振動とHOH変角振動の結合音）によるバンドである。光音響赤外スペクトルでも粒径依存性ははっきり出ている。光音響赤外スペクトルの特徴の一つは水によるブロードなバンド（～ 3400cm^{-1} ）である。 1650cm^{-1} 付近にも水によるバンドが現れている。ラマンスペクトルは水によるバンドの影響は小さい。またバンドはかなりシャープになる。 2950cm^{-1} のバンドは蛋白質やでんぷんのCH（ CH_3 や CH_2 基）伸縮振動によるものである。 480 と 477cm^{-1} に強いバンドが観測されている。これらのバンドはそれぞれアミロースとアミロペクチンによるバンド

図6 米の近赤外拡散反射(a), 光音響赤外(b), FT-ラマンスペクトルの粒径依存性。米を1, 2, 3分間製粉したもの。文献23より。

に帰属された。大竹とKokot[23]は近赤外, 光音響, ラマンスペクトル(いずれも原スペクトル)を用いてglutinousとnon-glutinous riceの判別を試みた。彼らはまず主成分分析を行った。10番目の主成分まで用いて判別を試みたが, あまりよい結果は得られなかった。図7に示すスコアプロットはラマンスペクトルの主成分4と主成分5のスコアプロットである[23]。すべての試みの中で最もよい判別結果であるが, 満足なものとは言えない。そこで彼らはSIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) 法

図7 米のラマンスペクトルの主成分4と主成分5のスコアプロット(1480–268cm⁻¹の領域のスペクトルが用いられた)。文献23より。

図8 glutinous riceとnon-glutinous riceを判別するためのCooman's plot。(a) 3100–2760cm⁻¹と1480–268cm⁻¹の両方の領域を用いたもの。(b) 1480–268cm⁻¹の領域のみを用いたもの。文献23より。

を用いて判別を試みた。大竹とKokotによればラマン分光法が最もよい判別結果を与えた。そこでここではラマン分光法の結果についてのみ解説する。図8はラマンスペクトルを用いてglutinousとnon-glutinous riceを判別するためのCooman's plotである[23]。(a)はラマンスペクトルの3100–2760cm⁻¹と1480–268cm⁻¹の両方の領域を用いたもの, (b)は1480–268cm⁻¹の領域のみを用いたものである。主成分分析の結果に比べると二種類の米ははるかにはっきりと判別されている。表1は判別結果をまとめたものである。1480–268cm⁻¹の領域のみを用いた場合の方が良い結果を与えている。non-glutinous riceのうちのいくらかは強い蛍光を示した(図6(c))。そこで強い蛍光を発する試料を除いて判別を行ったところ判別結果は一段とよくなった。大竹とKokotはつぎにスペクトルの前処理(一次微分, 二次微分, MSC (multiplicative scattering correction))の効果について調べた[24]。ラマンスペクトルについてはMSCが最もよい結果を与えた。

5.4 オリーブ油中のカノーラ油の定量—まぜ物の程度

Li-Chan[8]はオリーブ油とカノーラ油のまぜ物を数多く用意し, それらのラマンスペクトルの多変量解析からカノーラ油をまぜた程度の予測を行った。図9はオリーブ油とカノーラ油のまぜ物のラマンスペクトルである[8]。1660

表 1 ラマン- SIMCA 法による glutinous rice と nonglutinous rice の判別結果

Wavenumber ranges, cm^{-1}	Kind of rice	Closer to correct ^a	Classified correctly ^b	Closer to incorrect ^a	Classified incorrectly ^b	Classified to both ^c	No. of PCs ^d
268-1480, 2760-3100	Glutinous	96.3	40.7	3.7	3.7	5.6	5
	Non-glutinous	98.8	76.7	1.2	0.0	3.5	4
	Total ^e	97.9	62.9	2.1	1.4	4.3	
268-1480	Glutinous	98.1	59.3	1.9	1.9	0.0	5
	Non-glutinous	100.0	70.9	0.0	0.0	32.6	5
	Total ^e	99.3	66.4	0.7	0.7	20.0	

と 1456cm^{-1} に観測されるバンドはそれぞれ C=C 伸縮振動と CH_2 はさみ振動によるものである。カノーラ油の含量が増加するとはさみ振動によるバンドの強度やバンド形が変化する。Li-Chan はまぜ物の程度を予測するために二つのバンドのピーク強度比、二つのバンドの面積比、PLS (partial least squares) 回帰分析を用いた。その予測結果を表 2 に示す[8]。ラマン- PLS 回帰分析を用いると非常により予測結果が得られた。この研究は食品分析におけるラマン-ケモメトリックス法の威力を示すよい例である。

5. 5 D-グルコースのアノマーの分子構造に対する水分の影響

Carhett ら[19] は FT-ラマン分光法を用いて D-グルコースのアノマーの分子構造に対する水分の影響を調べた。水を加えると α -D-グルコースのラマンスペクトルは直ちに变化したが、 β -D-グルコースのそれは全く変化しなかった。図 10 は “dry” (a) と “wet” (b) の α -D-グルコース、 β -D-グルコース(c) のラマンスペクトルである[19]。3つのスペクトルははっきりと異なっている。いくつかのバンドにおいて “wet” α -D-グルコースのスペクトルに現れるバンドの振動数は、“dry” α -D-グルコースと β -D-グルコースのそれらの中間になっている。たとえば CH_2 はさみ振動によるバンドは “dry”, “wet”, β -D-グルコースにおいてそれぞれ $1460, 1454, 1448\text{cm}^{-1}$ に観測される。また 1120cm^{-1} 付近の C-O 伸縮振動も $1118, 1123, 1127\text{cm}^{-1}$ とシフトする。Carhett らは結晶解析の結果とラマンスペクトルの結果を比較しながらコンホメーションやコ

表 2 ラマン分光法によるオリーブ油とカノーラ油のまぜ物の程度の予測

Method	Cross-validation		All samples	
	γ^2	SEP (%)	γ^2	SEP (%)
PLS	0.96	7.0	0.99	6.5
Ratio of peak heights	0.85	20.2	0.95	16.2
Ratio of peak areas	0.75	23.1	0.92	19.3

Based on Raman spectra data in the $1700 - 1600\text{cm}^{-1}$ and $1500 - 1400\text{cm}^{-1}$ regions.

γ : correlation coefficient; SEP (%): standard error of prediction.

図 9 オリーブ油とカノーラ油のまぜ物のラマンスペクトル。文献 8 より。

図 10 “dry” (a) と “wet” (b) の α -D-グルコースと β -D-グルコース(c) のラマンスペクトル。文献 19 より。

ンフィギュレーションに敏感なバンドをさがした。その結果、 1455cm^{-1} 付近のバンドは CH_2 はさみ振動のみならず $\text{O}-\text{C}-\text{H}$ 変角振動の寄与を含んでいることを見出した。このバンドがグルコースの構造変化に伴い 1460cm^{-1} から $1454, 1448\text{cm}^{-1}$ へシフトするのはその帰属の根拠の一つである。このバンドの振動数から Carhett らは “wet” α -D-グルコースと β -D-グルコースは比較的良好似た CH_2OH コンホメーションをもつと結論した[19]。さらに彼らは少量の水の増加により α -D-グルコースは一水和物を形成すると報告している。この例のようにラマン分光はいろいろな分子の構造研究に有効である。

5. 6 顕微ラマン分光法を用いた小麦粒の凝集力の分子の基礎的研究

Piot ら[26] は最近話題になっている共焦点ラマン顕微鏡を用いて小麦粒の凝集力の分子の基礎的研究を行った。製粉のしやすさは穀粒の最も硬い部分、内胚乳 (endosperm) の粉碎にかかっている。この研究は製粉の最適化の研究と深い関わりがある。図 11 は小麦粒の横断切片を示す。市販のラマン顕微鏡の分解能は $1\mu\text{m}$ 程度であるので、図 11 のような試料の微小部のラマンスペクトルを測定するこ

図 11 小麦粉の横断切片。文献 26 より。

図 12 内胚乳の細胞壁、アラビノキシラン、フェルラ酸のラマンスペクトル。文献 26 より。

図 13 収穫日時の異なる小麦粒の内胚乳細胞壁のラマンスペクトル。文献 26 より。

とはそれほど難しくはない。図 12 に内胚乳の細胞壁のラマンスペクトルを示す[26]。この細胞壁はフェルラ酸エステルが結合したアラビノキシラン鎖からなるが、さらに蛋白質がフェルラ酸エステルを介して細胞壁に結合している。図 12 にはアラビノキシラン鎖とフェルラ酸のラマンスペクトルも参照用に示してある。細胞壁のラマンスペクトルはアラビノキシラン鎖のそれによく似ているが、 1656 (アミド I による) と 1603cm^{-1} (フェニルアラニン側鎖による) に蛋白質由来のバンドが観測される。穀粒の硬さと成分分子との関係を調べるために、収穫日時の異なる小麦粒の内胚乳細胞壁のラマンスペクトルが測定された。それを図 13 に示す[26]。 $1700-1530\text{cm}^{-1}$ の領域に大きな変化が観測される。図 13 の結果は小麦粒が硬くなればなるほど蛋白質の含量が減り、フェルラ酸エステルの量が増えていることを示す。おそらく小麦の育成とともに細胞壁の内部で超分子的な組織変化が起こると考えられる。この研究は細胞レベルでの食品分析として注目される。

6. おわりに

本稿で述べたようにラマン分光法は食品分析への応用においてかなりのポテンシャルをもっている。本稿で述べることができなかったが、食品のラマンマッピングやラマンイメージングなども発展しつつある。ラマン分光法によるオンラインモニタリングも期待がもてる。最近、コンパクトで使いやすいラマン分光器が次々と市販されるようになり、ラマンスペクトルの測定が身近なものになってきた。しかしながら食品分析においてはいまだにやや “Sleeping Giant” の感がある。ラマン分光法が食品分析の分野であり用いられない理由は三つあると筆者は考える。三つの理由は、1) ラマン分光器が依然としてかなり高価で、どこにでもあるものではない。試しに使ってみようと思ってもなかなか使えない。2) スペクトル測定時の光学調整が難しいのではないかと印象を与える。3) スペクトルの解析にある程度の経験を必要とする。である。1) の問題はレーザー光源や検出器の価格が今後安くなることが期待されるので、おそらく近い将来解決されるであろう。2) については、確かに以前はラマンスペクトルの測定にはそれなりに経験を必要とした。しかし最近事情はまったく異なっており、大方の場合、ラマンスペクトルの測定は、赤外スペクトルや近赤外スペクトルの測定と同程度に容易になってきている。3) についてはこれから問題点として残るかもしれない。しかし測定したラマンスペクトルすべてを解析する必要はなく、キーバンドだけを探せば良いという場合も多い。ケモメトリックスの利用も活発化してきている。いま、一番必要なのは食品分析の専門家とラマン分光の専門家をもっと交流の場を持つことではなからうか。共同研究の場が作られれば “Sleeping Giant” をたたき起こすことができるかもしれない。

参 考 文 献

- 1) 尾崎幸洋；日本食品科学工学会誌，45，703-709 (1998).
- 2) 岩元睦夫，河野澄夫，魚住純；近赤外分光法入門，幸書房，1994，p.12.
- 3) 岩元睦夫，河野澄夫；食品機械装置，33，78 (1996).
- 4) 尾崎幸洋著；実用分光法シリーズ第1巻，近赤外分光法，アイピーシ，1998.
- 5) 尾崎幸洋；分光学への招待，産業図書，1997.
- 6) 亀岡孝治；ケミカルエンジニアリング，41，11 (1996).
- 7) A. Hashimoto, T. Kameoka; Appl. Spectrosc. 54, 1005 (2000).
- 8) E. C. Y. Li-Chan; Trends in Food Sci. Tech. 7, 361 (1996).
- 9) Y. Ozaki; Raman Spectroscopy, in Spectral Methods in Food Analysis M. M. Mossoba ed. Marcel Dekker, 1999, p.427-462.
- 10) 北川禎三，A. T. Tu；ラマン分光法入門，化学同人，1988.
- 11) 濱口宏夫，平川暁子編著；ラマン分光法，学会出版センター，1988.
- 12) 尾崎幸洋編著；実用分光法シリーズ第3巻，ラマン分光法，アイピーシ，1998.
- 13) D. B. Chase, J. F. Rabolt; Fourier Transform Raman Spectroscopy; From Concept to Experiment, Academic Press., 1994.
- 14) M. J. Pelletier, ed.; Analytical Applications of Raman Spectroscopy, Blackwell Science, 1999.
- 15) H. U. Gremlich, B. Yan eds.; Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials, Marcel Dekker, 2000.
- 16) E. C. Li-Chan, S. Nakai, M. Hirotsu; Protein Structure-Function Relationship in Foods, R. Y. Yada, R. L. Jackman, and J. L. Smith eds., Blackie, 1994.
- 17) Y. Ozaki, R. Cho, K. Ikegaya, S. Muraishi, and K. Kawauchi; Appl. Spectrosc. 46, 1503 (1992).
- 18) J. Goral, and V. Zichy; Spectrochim. Acta, 46A, 253 (1990).
- 19) E. C. Carhett, V. Zichy, J. Goral, C. Passingham; Spwctrochim. Acta, 47A, 1399 (1991).
- 20) H. Sadeghi-Jorabchi, P. J. Hendra, R. H. Wilson, and P. S. Belton; J. Am. Oil Chem Soc., 67, 483 (1990).
- 21) H. Sadeghi-Jorabchi, R. H. Wilson, P. S. Belton, J. D. Edwards-web, and D. T. Coxon; Spectrochim Acta 47A, 1449 (1991).
- 22) A. Fehrmann, M. Franz, A. Hoffmann, L. Radzik, and E. Wust; J. AOAC Int. 78, 1537 (1995).
- 23) Y. Ootake, S. Kokot; J. NIR Spectrosc. 6, 241 (1998).
- 24) Y. Ootake, S. Kokot; J. NIR Spectrosc. 6, 251 (1998).
- 25) D. D. Archibald, S. E. Kays, D. S. Himmelsbach, F. E. Barton II; Appl. Spectrosc. 52, 22 (1998).
- 26) O. Pilot, J. C. Autran, M. Manfait; Proceedings of the XVII International Conference on Raman Spectroscopy, S. L. Zhang, B. F. Zhu eds. John Wiley & Sons, 2000, p.1080.
- 27) P. D. A. Pudney, L. Gambelli, M. Gidley; Proceedings of the XVII International Conference on Raman Spectroscopy, S. L. Zhang, B. F. Zhu eds. John Wiley & Sons, 2000, p.1076.