核磁気共鳴を用いた果汁の糖度の測定

林 陽之輔*・富 田 豊*

Sugar Content Measurement in Fruit Juice with Nuclear Magnetic Resonance

Yonosuke HAYASHI* and Yutaka TOMITA*

We investigated the possibility of sugar content measurement in fruit with Nuclear Magnetic Resonance spectrum. We tested the samples of sugar-water mixture and fresh apple juice. The result suggested it possible to grade raw fruit non-destructively.

Key Words: nuclear magnetic resonance, nondestructive testing, quality testing, carbohydrate, fruit

1. はじめに

果物の甘さを測定する目的で、導電率¹⁾、マイクロ波の透過率²⁾、特定波長の赤外線透過率^{3,4)}などを用いた方法が提案されている。本研究は非破壊で、照射エネルギーを小さくする方法として核磁気共鳴法(NMR)を取り上げ、その可能性を検討した。NMRを用いた青果物の品質評価にはP. Chanらの研究があり、イメージング法を用いて熟度などを非破壊で明らかにする試みがなされている⁵⁾。

本研究では蔗糖、果糖、ぶどう糖の3種類の糖とリンゴ果汁のNMRスペクトルからリンゴ果汁中の3種類の糖の割合と糖度の関係を解析した。糖度とは甘さの指標で、果汁中の糖分量を示す数値であり、brix%で表わされる。

2. 実験方法

2.1 屈折式糖度計による値と実際の糖分含有量の比較

屈折式糖度計の示値と実際の糖度との関係を3種類の糖について比較した。重量濃度で8%から2%刻みに18%まで、蔗糖、果糖、ぶどう糖の3種類の糖の水溶液を用意し、屈折式糖度計でそのBrix%を測定した。また、各糖を量を変えて組み合わせて水に溶かし、その溶液の糖度を測定した。屈折式糖度計にはアタゴ製手持ち屈折計NシリーズN1を用いた。

2.2 NMRスペクトルデータの収集・解析と検量線の決定

糖度とNMRスペクトルの関係を調べるため、蔗糖、果糖、ぶどう糖の3種類の糖のNMRスペクトルデータ

を収集した。濃度は重量%でそれぞれ5%、10%、15%の3種類である。NMRスペクトルは日本電子工業(JEOL)製FT型NMR, JNM-GX 270によって測定した。

測定の際のパラメータは、解像度を決定するデータ点数8192点、プローブの測定感度を決めるReceiver Gainを3、同期加算の回数を64回に設定し、すべての試料をこの条件で測定した。

NMRスペクトルの測定では、自由誘導減衰(Free Induction Decay)がA/D変換されて計算機に取り込まれ、フーリエ変換される。フーリエ変換の結果は270 MHz付近を中心に8192個のデータで示される。本研究では、このデータを0から8191まで順に番号をつけ、この番号をポジション番号と定義する。ポジション番号1の差は共鳴周波数3.7 Hzに相当する。スペクトルの例をFig. 1に示す。

データ解析において、各データ間にある周波数軸方向と振幅方向の零点調整のため、周波数軸方向では、リンゴ果汁のデータ(サンふじ)を基準とし、振幅方向は、ス

Fig. 1 NMR spectrum of apple juice and position numbers

* 慶應義塾大学理工学部 横浜市港北区日吉 3-14-1

* Faculty of Science and Technology, Keio University, Yokohama

(Received September 24, 1992)

ペクトルのポジション番号 3000 から 3100 までの平均を基準とした。これは、この付近では果汁中に含まれる物質のピークが現れないからである。検量線の決定には、水のピークを避け、ポジション番号 2176 から 3007 までのデータを使用した。

2.3 リンゴ果汁の分析

リンゴ果汁内の各糖分の含有量を求めるため、リンゴ果汁の NMR のデータを前出の糖と同様の方法で収集し、分析した。各糖の含有量の推定は、3 種類の糖の 5%、10% の溶液のデータを基に重回帰分析により求めた。リンゴ果汁には「北斗」、「サンふじ」、「紅玉」の 3 品種の果汁を用いた。

3. 結果および検討

3.1 屈折式糖度計による糖度

屈折式糖度計の数値は、糖の種類に関係なく重量濃度に一致した。また、多種類の糖を混合すると、重量濃度の和に一致した。

3.2 検量線の作成

2.2 節に述べたとおり、NMR スペクトルは 8192 個のデータ列となっている。検量線の作成にはつぎに定義するような方法を用いた。

a. ピーク面積

ポジション番号 2176 から 3007 までのデータ中、ピーク高が最大のデータの 5% 以上のピークについて、あるポジション番号の値とつぎのポジション番号の値の差がその前との差に比べて 4 倍以上の点から 1/4 以下になる点までを積分し、その値をピークの面積として定義した。なお、ピークどうしのすそが重なっている場合には、ピークとピークの隙間のデータが最小となる点をピークのはじめ、またはおわりとした。

b. ポジション番号で 128 (473.6 Hz) ごとの積分値

c. ポジション番号で 64 (236.8 Hz) ごとの積分値

d. ポジション番号で 32 (118.4 Hz) ごとの積分値

ポジション番号 2176 から 2943 までを 128 ずつ 6 組、64 ずつ 12 組、32 ずつ 24 組に分割し、各組のデータを積分した。分割の例(128 ずつ 6 組の例)を Fig. 1 に示す。

どのパラメータを用いた場合もすべて 5% の基準液の各積分値を 1 として正規化した。a. の方法では測定値がほぼ直線上に分布し、Brix% とピークの面積は比例する。

果汁を分析する際、多種類の糖のスペクトルが重なってピークごとの分離が難しくなり、ピーク面積を正確に求めることができなくなる恐れがある。このためピークに関係なく、先に述べたようにポジション番号で 128、64、32 ごとに分割しその積分値で検量線を作成した。いくつか分割し、その積分値を用いて作成した検量線は、

Table 1 Correlation coefficients between sugar contents and peak areas with methods mentioned in 3.2

	a.	b.	c.	d.
R	0.98	0.83	0.95	0.94

ピーク面積による検量線よりはばらつきが大きい、ほぼ Brix% に比例している。果汁を分析する際においても、この 128 点、64 点、32 点ずつ分割してその積分値を用いた検量線は十分に使用できると判断される。

3.3 リンゴ果汁の重回帰分析

リンゴ果汁の NMR スペクトルについて 3.2 節の b., c., d. の方法による検量線により重回帰分析を行った。

Brix% は、すべての固形物質の量を示し、多種類の物質が溶解している場合は Brix% の値はその総和となるので、この 3 種類の糖の和から、その果汁の Brix% の値が推定される。実際の糖度と、各方法による検量線を用いて推定した糖度との相関を Table 1 に示す。c. の方法を用いたとき、a. の方法に匹敵する相関性を示している。重回帰分析の結果から推定した糖度の標準偏差は 0.75 Brix% であり、このまま測定器に応用してもかなりの誤差が生じる。現在実用化されている近赤外分光分析法による非破壊計測では標準偏差が 0.43 Brix% なの⁴⁾、精度の点で及ばない。

4. おわりに

NMR スペクトルにおいて、糖の含有量はピーク面積やスペクトルを一定間隔で区切った積分値に比例する。また、リンゴ果汁においてその糖度は各糖の含有量の和を算出することで求められ、実際の糖度と高い相関が得られた。3 種の糖の量を重回帰分析を用いて求めることで、より正確な糖度を求められる。しかし、NMR スペクトルは零点調整に問題があり自動化が難しい。測定器としての実用性を求めるには、この点においてかなりの改善が必要である。

参 考 文 献

- 1) 鶴岡 久：果実の非破壊糖酸度測定の基本検討，計測自動制御学会論文集，17-8，844/849 (1981)
- 2) 鶴岡，高辻：インピーダンストモグラフィの果実の品質測定への応用，計測自動制御学会論文集，22-9，994/999 (1986)
- 3) 渡邊，米田，河野，岩元：近赤外分光法による果実の糖度酸度の非破壊評価，日本食品工業学会第 35 回大会講演集 (1988)
- 4) 河野，渡邊，岩元：近赤外分光分析法によるモモの糖度の非破壊計測，園芸学会雑誌 58 別冊 2，604/605 (1989)
- 5) P. Chen, M.J. McCarthy and R. Kauten: NMR for Internal Quality Evaluation of Fruits and Vegetables, ASAE 32-5, 1747/1753 (1989)