

近赤外分光法による茶葉の成分分析技術

1 はじめに

茶の品質は、これまで長い経験と優れた感覚を有する専門家の五感による官能で評価されてきた。茶は本来嗜好品であり、ヒトの五感による最終的な総合評価は重要であるが、技術の習得には長い時間と経験を要するほか、体調や環境の影響を受けやすく、主観的で第三者と評価の共有も難しいなどの問題がみられた。このため価格や基準に見合った製品を客観的なデータに基づき迅速、効率的に品質を評価する技術が求められてきた。

これら茶業界や消費者からの要望を受け、静岡県農林技術研究所茶業研究センター(当時、静岡県茶業試験場)では、近赤外線を用いた簡便で迅速な新たな計測技術に着目し、茶専用の近赤外成分分析計の開発に取り組んだ。現在は、産官3者(茶業研究センター、カワサキ機工株式会社、静岡製機株式会社)の共同研究により、15秒で煎茶、紅茶、てん茶(抹茶)の主要成分の同時測定と品質評価を可能とする技術を確立し、製品化が行われた。ここでは、茶における近赤外分光法による成分分析技術の事例¹⁾²⁾を紹介し、その特徴や留意点について述べる。

2 近赤外分光法の概要

近赤外線は、電磁波の一部で、一般的に800~2500 nmの波長領域の光を指す。この領域は、可視域(380~800 nm)と赤外(中赤外)域(2.5~25 μm)の中間の領域にあたる³⁾。

近赤外分光法は、紫外・可視分光法、赤外分光法と同様に、吸収分光法が基本となり、物質を構成する分子の吸収スペクトルを利用して、試料成分を分析する手法である。分子の吸収スペクトルが観察されるのは、ある波長域の光を分子に照射すると、この分子は特定の波長の光を吸収し、低いエネルギー状態(基底状態)から高いエネルギー状態(励起状態)に遷移するからである。この分子内で起こる遷移には、電子遷移、振動遷移及び回転遷移の3種類があり、近赤外域を含む赤外吸収スペクトルは、振動遷移に由来する。そして、物質を構成する分子の各官能基は、固有の吸収帯(基準振動帯)を有しているため、吸収スペクトルを観察することで、物質の化学構造の情報が得られる。正確には、この基準振動帯は通常、赤外領域(2500~15000 nm)にあり⁴⁾⁵⁾、近赤外分光法では、この赤外領域で観測される基準振動に

よる吸収は観測されず、基準振動の倍音振動や結合音振動による吸収のみが観測され³⁾、物質特有の近赤外吸収スペクトルが観察できる。

3 近赤外分光法による非破壊分析

近赤外分光法では倍音振動や結合音振動を用いるが、これらは、基準振動に比べると、吸収強度が著しく弱いため、近赤外線は、可視~赤外領域の中で透過性に優れる³⁾。このことは、赤外分光法では、赤外領域の基準振動による吸収強度が非常に強いいため、試料による吸収が飽和し、試料の厚みや濃度を極めて薄くしないと定量分析できないが、近赤外分光法では、これらの処理が必要なく、そのまま試料の測定が可能である⁵⁾⁶⁾という利点につながる。このため、近赤外分光法は、非破壊分析法の一つとして、食品分野では成分の迅速かつ簡易な測定法として注目されている。なお、全く非破壊で前処理を行わずに高精度な分析を行うことは難しいため、化学的な変化を生じない範囲であれば、粉碎処理等を伴う測定は、広義の非破壊分析に位置づけられる⁷⁾。

4 近赤外分光法による測定

近赤外分光法は、吸収分光法に分類され、試料に近赤外線を照射し、透過又は反射された光の強度から、試料が吸収した波長と吸光度を算出する分光法である。実際に、茶で普及している近赤外分光法の測定を例にとると、最初にリファレンスの反射光強度 I_0 と目的試料の反射光強度 I を測定し、この比を反射率 $R=I/I_0$ として、見かけの吸光度($\log(1/R)$)を求めている²⁾⁸⁾⁹⁾。

また、実際の茶などの農作物から得られる近赤外吸収スペクトルは、様々な成分のスペクトルの和になるので、非常に複雑な形状を呈し、この段階では定量が難しい。このため、近赤外分光法では、化学的手法であらかじめ測定された成分値既知の試料について、近赤外分光により吸光度を求め、PLS回帰分析などの多変量解析を用いて、目的成分含量を予測するための検量線を作成する必要がある。

5 茶での近赤外分光法の開発

茶における近赤外分光法の開発については、1984年から静岡県茶業研究センター(当時、静岡県茶業試験場)において、近赤外線を用いた簡便で迅速な新たな計測技術への取組を開始した。近赤外線のうち、荒茶の主要成分量に関係する波長の吸光度を検量線に用いることで、茶専用の近赤外成分分析計の開発に取り組んだ。近赤外

線については、安価で利便性の高い近赤外線固定波長フィルター（タンゲステンハロゲンランプの光源光をバンドパスフィルターに通し、特定の近赤外線を通過させる）を採用した。分析に供試した茶は、国内外各地から数多くの茶を入手し、各種の化学成分分析と近赤外線吸光度測定を行い、統計的方法を用いて検量線を作成した。分析可能な成分は、品質とのかかわりが深い項目を選び、例えば、煎茶では全窒素、繊維、遊離アミノ酸、テアニン、カフェイン、カテキン、タンニン、ビタミンC、水分の9項目の分析を可能とした。

現在、煎茶用近赤外線分析計は、国内、中国及び台湾等数多くの茶関連企業に導入が進み、荒茶の品質管理や試験研究、茶営農指導等に広く利用され、茶業界の標準機（デファクトスタンダード）となっている。

6 茶における近赤外分光測定方法

荒茶（再加工前の原茶）を対象とする場合、前処理方法の有無によって、非粉体試料か粉体試料の測定に分けられる。ここでは、一般的な測定精度の高い粉体試料を対象とした測定方法の例を述べる。まず荒茶試料をサンプル代表値が得られるように十分に混合し約15gを採取する。採取した試料を専用の粉砕機（1mmスクリーン）で粉砕する。粉体試料を攪拌し、分析計の測定セルに隙間なく均一の圧力で充填後、測定を開始すると約15秒で吸光度測定値と成分分析値が算出される。

7 定量の性質

近赤外分光法では、定量に適する成分と苦手とされる成分がある。近赤外分光法は、1960年代に米国農務省（USDA）のKarl Norrisらが小麦の品質評価に適用して以来、水分の測定や小麦のタンパク質の定量分析法（公定法）⁴⁾として利用されてきており、水分やタンパク質などの分析は得意な成分といえる。一方、Na、Mgなど官能基を持たない無機成分などは直接的には定量できないことが知られている。ただし、無機成分の濃度と相関の高い、近赤外で定量可能な成分を上手く利用することで、間接的に無機成分も推定測定が可能となる事例¹⁰⁾もある。

茶では、旨味の指標となる全窒素は、単独成分ではないにもかかわらず安定して測定でき、測定値の信頼性は高い。一方、アミノ酸のうち少量しか含まれない成分やビタミンCの定量などは難しい。このようなことから、近赤外分光法の測定値を正しく活用するには、成分ごとの検量線での異なる精度や測定値の誤差があることを十分認識しておくことが大切である。

8 近赤外吸収スペクトルの変動要因と測定誤差

近赤外吸収スペクトルに影響し、結果として測定値の精度を低下させる変動要因が明らかにされている¹¹⁾¹²⁾。例えば、品温を含む温度、色、粒度、外挿などがある。外挿については、検量線作成時の試料の範囲を逸脱しないという条件を厳守しなければ、信頼性の高い測定値は得られない。したがって、外挿を防ぐためにも、検量線作成時は、想定される目的成分の範囲を網羅するように極端に高いものから低いものまで、実際の試料を複数個用意することが重要となる。また、近赤外分光法で粒度は大きな変動要因となる³⁾¹²⁾。このため、少なくとも検量線作成時の粉砕条件等の前処理を統一することは、近赤外分光法においての基本となり、茶では、各分析計で統一した粉砕機での約10秒粉砕の試料を用いることとしている。

9 まとめ

茶業界では、近赤外分光法は、多くの研究機関や民間企業の研究者等による長年の研究開発努力により、誰もが日常的に茶の成分データを利用できるまでに普及した。著者は、本技術研究に関するほんの一端に携わった身として、今回、僭越ながら茶業界における事例紹介をさせていただいた。これまで開発に携わった数多くの関係者に敬意を表するとともに、本紹介を通して、生産、流通、消費を通じて適切な検査管理が求められる食品分野において、本技術が広く現場で利用されることを期待している。

文 献

- 1) 後藤 正：茶業研究報告，**76**, 51 (1992).
- 2) 後藤 正：平成30年度茶審査技術研修会テキスト，pp. 92-102 (2019)，(公益社団法人日本茶業中央会).
- 3) 尾崎幸洋：“近赤外分光法”，(2016)，(講談社).
- 4) 夏賀元康：北海道大学農学部邦文紀要，**19**, 2 (1994).
- 5) 的場輝佳：調理科学，**23**, 4 (1990).
- 6) 服部祐介：薬剤学，**74**, 6 (2014).
- 7) 岩元睦夫：日本食品工業学会誌，**27**, 9 (1980).
- 8) 後藤 正，魚住 純，鈴木忠直：静岡県茶業試験場研究報告，**12**, 61 (1986).
- 9) 後藤 正，岩沢秀晃，柴田隆夫：茶業研究報告，**70**, 67 (1989).
- 10) 橋本彦堯，飯塚佳子，小林邦男：日本醸造協会誌，**87**, 10 (1992).
- 11) 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：農業機械学会誌，**56**, 2 (1994).
- 12) 夏賀元康，川村周三，伊藤和彦：農業機械学会誌，**56**, 3 (1994).

〔静岡県農林技術研究所茶業研究センター 藤井 拓〕