

標題 (和文)
は明朝ボ
ールド 16P

微弱発光分光による農産物の品質測定の可能性

著者名 (和文)
は明朝 12P

—玄米の発光の由来について—

副題 (和文)
は明朝 10P

松野 航*・夏賀元康*・石井 浩**

Applicability of Chemiluminescence Spectroscopy on the Observation of

Quality Change in the Agricultural Products

標題 (英文) は
Times New Roman
ボールド 14P

副題 (英文) は
Times New
Roman 10P

—On the Origin of Chemiluminescence of Brown Rice—

Wataru MATSUNO*・Motoyasu NATSUGA*・Hiroshi ISHII**

著者名 (英文) は
Times New Roman
10P

Abstract

When molecules consisting organic matter transform their shape in the course of chemical change, energy difference between two stages of chemical bondage sometimes cause light emission. These light emitting phenomena are called as chemiluminescence. These phenomena has been utilized for the determination of oil/fat degradation, however their intensity are so low as only to be able to be observed as accumulated photon counts. A chemiluminescence spectrometer MS-8310, recently developed by Japan Applied Technology Inc. which employed very sophisticated optical system, enabled the observation as spectrum in a VIS/NIR region of 350-900nm. We have been investigated the applicability of this chemiluminescence spectroscopy on the observation of quality change in the agricultural product since 2005. In this study, we carried out the investigation on the relationship between the chemiluminescence spectra and brown rice quality, in particular on the origin of the chemiluminescence and on how it relates to brown rice quality.

Abstract は Times
New Roman 9P

[Keywords] chemiluminescence, brown rice, immature kernel, oxygen, sodium azide

見出しはゴシックボールド 9P

Keywords は Times
New Roman 9P
すべて小文字

1. はじめに

有機物を構成している分子が化学変化を起こして分子の形を変えていくときに、変化前後の結合総エネルギー差分の一部が光として外部に放出されることがある。これがケミルミネッセンスと呼ばれる極微弱な光である。この微弱発光現象は食用油脂の劣化度の判定などに応用されているが、ほとんどが測定波長範囲の光量を積分値として測定している。最近、高感度の分光系を採用した微弱発光分光装置が開発され、350~900nmのVIS/NIR領域での分光測定が可能になった。当研究室では、この装置を使用した農産物の品質測定の可能性について2005年より研究を行っており、本研究では玄米の品質と発光の関係、発光のメカニズムの解明について調査した。

本文は明朝 9P

2. 装置の概要

装置はこれまでと同じ微弱発光分光装置（日本アプライドテクノロジー社、ナノルミネッセンス・スペクトロメータ MS-8310）を用いた。光学系を図1に示した。試料からの光はサバル板を用いた光学系により CCD 上で図2に示したインターフェログラムとして観測される。これをフーリエ変換することにより図3のようなスペクトルが得られる。

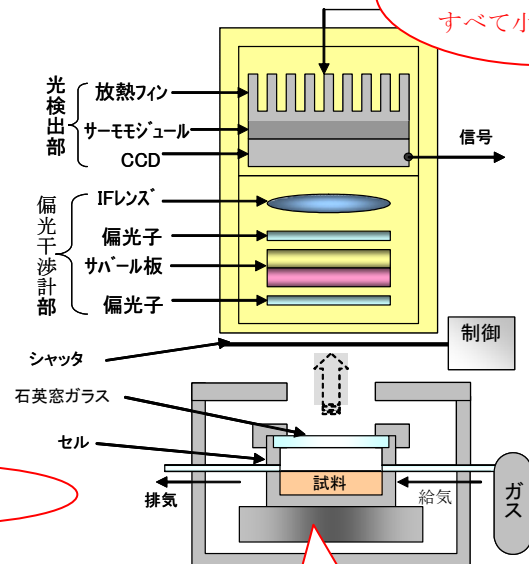


図1. 装置の光学系

写真を別途提供していただくと仕上がりがきれいになります。別途写真有りの場合、「写真の添付」にご記入ください。無い場合も必ずご記入ください。

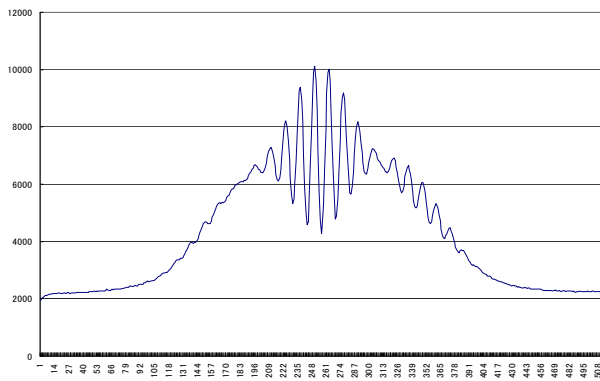


図 2. インターフェログラム

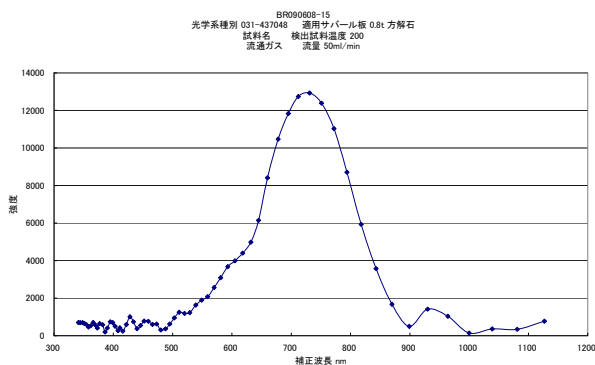


図 3. スペクトルデータ

3. 実験方法および供試試料

これまでの実験において、糠の発光強度が精米のそれよりも大きいことから、玄米の発光は糠部分で起こっていること、また、青米（未熟粒）の DLE 由来の発光が強いため、同一試料を反復測定しても視野内の青米数が異なるために発光スペクトルの再現性が悪くなること、などを明らかにした。そこで、本実験ではまず青米の影響をさらに明確にするため、玄米を整粒・生青米・死青米に選別し発光強度を測定した。次いで、糠の発光が酸素に関連していることを確認するため、測定環境ガスを空気から窒素に置換して測定を行った。測定条件は、玄米全粒 5g、露光時間 10min、試料温度 100°Cで行った。更に、糠の発光が酸素由来のものであることを裏付けるため、一重項酸素の消光剤として知られているアジ化ナトリウムを玄米に添加し、発光スペクトルの強度の変化を測定した。試料には 2008 年山形大学高坂農場産はえぬき全粒 5g を供試し、液体であるアジ化ナトリウムを添加するため、露光時間 30min、試料温度 80°Cで対照区を蒸留水として測定を行った。また、玄米の微弱発光分光測定を品質との関係に应用できないか検討するため、産地・年度・品種の異なる玄米 16 点を低温貯蔵から常温に戻し、計時変化による微弱発光分光の変化を測定し

た。測定条件は、玄米全粒 5g、露光時間 10min、試料温度 100°Cで行った。

4. 結果と考察

図 4 に、整粒・生青米・死青米それぞれのスペクトルを示した。発光強度は整粒よりも、生青米で約 6 倍、死青米で約 12 倍大きかった。青米の発光はクロロフィルに由来する DLE と考えられるが、詳細は不明で、今後検討が必要である。

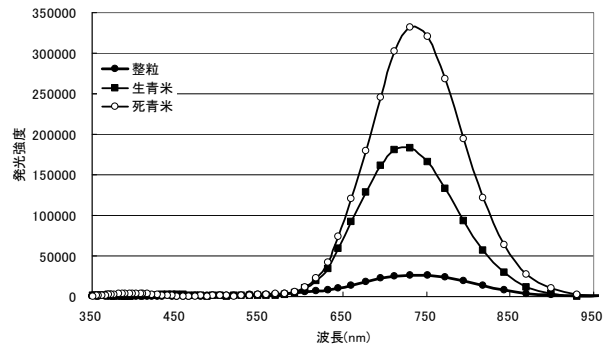


図 4. 整粒・生青米・死青米のスペクトル

図 5 は測定環境ガスを空気と窒素で測定したものである。供試試料には 2008 年北海道産ななつぼしをはじめ、2008 年兵庫県産キヌヒカリ、2008 年千葉県産ふさおとめで行ったが、いずれも測定環境ガスを窒素に置換すると発光強度が小さくなり、玄米の発光は空気中の酸素に関連していることがさらに確認された。

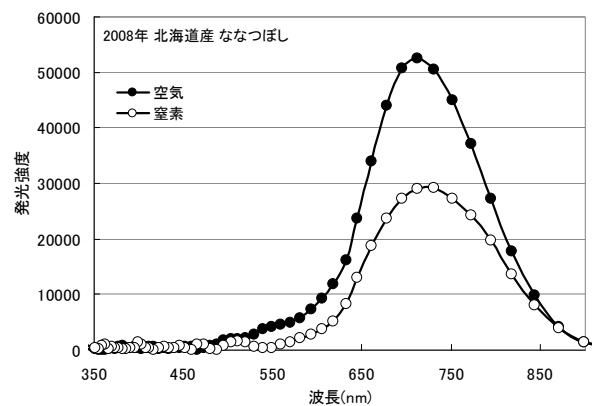


図 5. 窒素置換による整粒スペクトルの変化

図表のタイトルはゴシック 9P。
また、図表中の文字がつぶれないように注意してください。

玄米の発光が窒素置換することで、その発光強度が変化することから、生青米・死青米でも同様の効果が確認されると予想し、整粒・生青米・死青米でも窒素置換を行い、結果を図6に示した。整粒・生青米では測定環境ガスが空気の状態よりも窒素置換を行ったほうが発光強度は低かったが、死青米では同様の効果が確認されず、窒素置換を行っても発光強度に変化は見られなかった。図中では、死青米のスペクトルが測定環境ガスが酸素のスペクトルと窒素のスペクトルが重なっているため、1つのスペクトルようになって見えている。

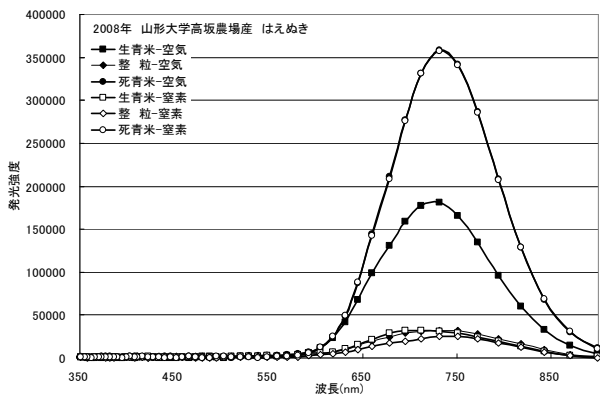


図6. 整粒・生青米・死青米による窒素置換の効果

測定環境ガスの窒素置換を行っても、死青米のスペクトルには変化が見られなかった。死青米の発光は酸素由来のものだけでなく、何か他の現象も同時に捉えているのではないかと考え、玄米の主な発光である730nmの発光強度と測定経過時間の関係を図7に示した。測定環境ガスが酸素の場合は、測定経過時間が進むに連れて発光強度も減少していることがわかる。しかし、窒素置換を行うと発光強度が、測定開始3分後まで上昇し、その後減少している。このことから、生青米・死青米共に、その発光はクロロフィルに由来するDLEと考えられるが、死青米の発光は酸素由来の発光のみならず、何か他の現象も同時に捉えていることが考えられる。

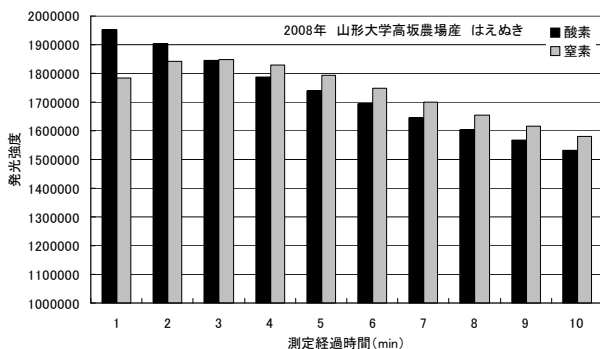


図7. 測定環境ガスによる発光強度の変化

図8は玄米にアジ化ナトリウムと蒸留水をそれぞれ添加して測定した発光スペクトルである。これまでの実験で、玄米の発光は酸素由来のものであることが明確となったため、アジ化ナトリウムを添加し測定を行った。アジ化ナトリウムは一重項酸素の消光剤であることから、蒸留水と比較して発光強度は減少するものと予想したが、アジ化ナトリウムのほうが発光強度が高くなるという結果だった。液体にアジ化ナトリウムを添加し消光を確認したという結果はすでに報告されており、玄米・糠のような固体で反応を観測するには測定条件の検討がさらに必要だと考えられる。

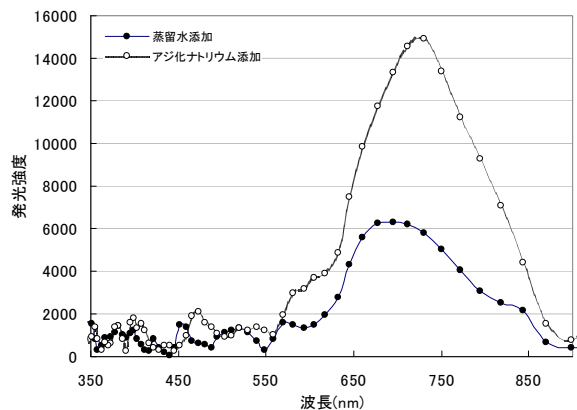


図8. アジ化ナトリウム添加による消光反応

図9-1から図9-3は、低温貯蔵していた玄米を2008年8月に常温に戻し、10月、12月、2009年6月に測定した玄米16点のサンプルの中から、産地・品種を統一し、年度のみが異なった3点を示した。玄米を常温放置することで、表面の糠の酸化の影響で発光強度が計時変化により増加すると予想していたが、結果は予想とは異なるものだった。2005年サンプルにおいては、8月測定の強度は高かったものの、10月、12月測定は強度にあまり差がなく、2009年6月測定が一番低かった。一方、2006年サンプルでは計時変化により発光強度は減少した。2007年サンプルでは10月測定の発光ピークが8月の695nmから731nmにシフトし、12月測定が1番低い結果だった。このように、産地・品種は同一のものでも、その年度により結果は異なり、測定時期による傾向も様々であった。以上のことから、2008年に行った結果のみで玄米の品質と微弱発光分光の関係は明らかにはできず、今後同じような結果が得られるか測定を続ける予定である。

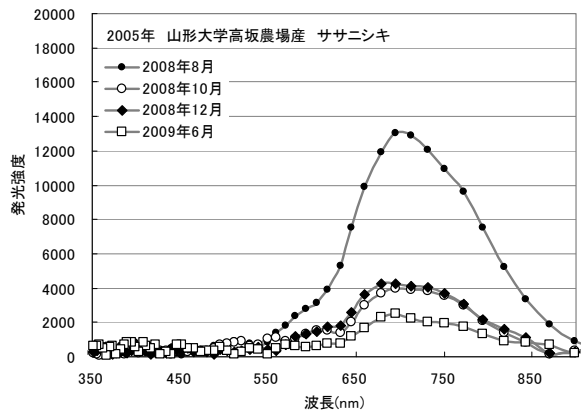


図 9-1. 2005 年山形大学高坂農場産ササニシキ

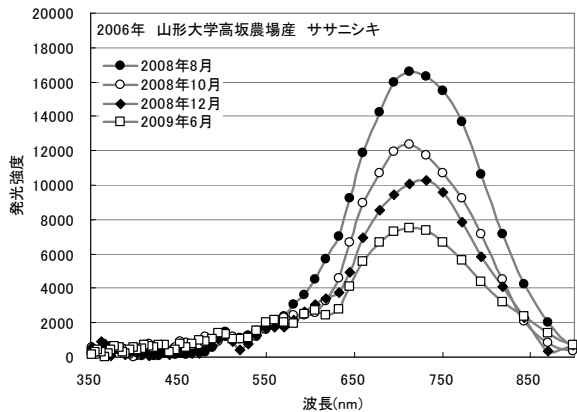


図 9-2. 2006 年山形大学高坂農場産ササニシキ

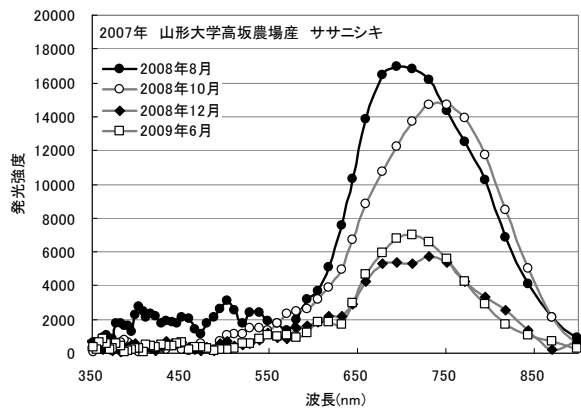


図 9-3. 2007 年山形大学高坂農場産ササニシキ

5. まとめ

青米の発光強度が整粒のそのの数倍大きいこと、さらに、生青米と死青米では後者が約 2 倍の発光を示すこと、また、測定環境ガスを空気から窒素に置換すると発光強度は小さくなることから、玄米の発光は空気中の酸素に関係していること、玄米のような固体でアジ化ナトリウム添加の消光効果を確認するには測定条件の検討がさらに必要であること、などが今回明らかになった。また、玄米の品質と微弱発光分光の関係については、実験結果がさまざまであったことから、今後さらにデータを積み重ねて、どのように応用できるか検討を加えていく予定である。

6. 謝辞

(株) 日本アプライドテクノロジーには、微弱発光分光装置をご提供いただき、玄米の測定に全面的にご協力いただいた。また、(株) 山本製作所には玄米の品質測定にご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

7. 参考文献

- 1) 月野和雄・熊谷淳：微弱発光分光測定装置の開発-ケミルミネッセンス測定への応用-, マテリアライフ学会誌, 18(3), 115-122, 2006
- 2) 夏賀元康・松野航：微弱発光分光による農産物の品質測定の可能性 (3), FOOMA JAPAN 2009 アカデミックプラザ研究発表要旨集, 16, 122-125, 2009
- 3) Kazuo Tsukino, Toshihiro Satoh, Hiroshi Ishii, Munetaka Nakata: Development of a multichannel Fourier-transform spectrometer to measure weak chemiluminescence: Application to the emission of singlet-oxygen dimol in the decomposition of hydrogen peroxide with gallic acid and $K_3[Fe(CN)_6]$, Chemical Physics Letters 457, 444-447, 2008
- 4) 大澤善次郎：ケミルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例, 丸善株式会社, 2003

参考文献は日本語でも英語でも OK です。