

FT-IR/ATR 法によるコーヒー飲料の赤外分光特性抽出と 主要複数成分の同時定量

正会員 橋本篤 (三重大学) 非会員 森久典 (三重大学) 非会員 狩野幹人 (三重大学) 非会員 亀岡孝治 (三重大学)
非会員 島津秀雄 (NEC システムテクノロジー株式会社) 非会員 小林香織 (NEC システムテクノロジー株式会社)

Mid-Infrared Spectroscopic Characteristics of Brewed Coffee and Simultaneous Content Determination of Main Components Using an Attenuated Total Reflection Method

Member **Atsushi Hashimoto** (Mie University), Non Member **Hisanori Mori** (Mie University),
Non Member **Mikihito Kanou** (Mie University), Non Member **Takaharu Kameoka** (Mie University),
Non Member **Hideo Shimazu** (NEC System Technologies, Ltd.) and Non Member **Kaori Kobayashi** (NEC System Technologies, Ltd.)

ABSTRACT

We developed a mid-infrared (MIR) spectroscopic evaluation method of brewed coffee, whose quality and taste depend highly on properties such as the geographical origin and the roasting, grinding, blending, and extraction conditions, using an FT-IR spectrometer equipped with an attenuated total reflectance (ATR) accessory.

In addition, the simultaneous content determination of the main components of coffee drink was performed by applying the FT-IR/ATR method. We studied the effects of different varieties of coffee and the degree of roasting on the MIR spectral characteristics of brewed coffee and determined the caffeine and chlorogenic acid content using the FT-IR/ATR method. Arabica (from Colombia, Brazil, and Guatemala) and Robusta (from Indonesia) coffee roasted to city was prepared as the sample. Indonesian coffee roasted to full city was also used. The differences between the second derivatives of the ATR spectra of the brewed Arabica and Robusta coffee were observed around the several absorption peaks, and the brewed coffee from Brazil had different spectral features from those of the other varieties of Arabica coffee. Additionally, the roasting conditions of the Indonesian beans were reflected in the spectral features of the brewed coffee. Moreover, the caffeine and chlorogenic acid content in brewed coffee was determined by spectroscopy. For the coffee drink that was composed of instant coffee, sugar, and coffee whitener, the content of each component was excellently determined using the FT-IR/ATR method by analyzing the spectroscopic interactions between the components.

KEYWORDS : coffee, mid-infrared spectroscopy, quality, content determination

1. はじめに

近年、生活レベルの向上にともない、消費者は商品を単に安価に手に入れることだけでなく、それぞれの好みにあった商品を購入する。そのため、食品メーカーは消費者の嗜好にあうように、個性豊かな商品を開発、販売するようになってきた。とくに、多くの消費者に親しまれ、さらに個々の好みの差が大きいと考えられるコーヒーにおいては、消費者のニーズに合わせた味覚を得ることは、重要な課題の一つとなっている。

おいしさは味覚、嗅覚、触覚、視覚、聴覚という5つの感覚全て総合的に感じるものであるが、おいしさの主体はやはり味覚による「味」である。味は基本味としての甘味、塩味、酸味、苦味、旨味に渋味と辛味が加わって構成されている。現在、食品の味覚関連情報の評価には、理化学試験や味覚センサ¹⁾、官能評価法などが用いられている。

官能評価から得られた情報は、試料の状態、試験を行う環境、評価するパネラー(食味検査員)に左右される。パネラーによる官能評価では、大量に評価ができないことや、パネラーの資格を有する高い判別レベルを持った人が少ないことなどの問題を抱えている。また、代表的な味覚センサとして、高分子に脂質を固定化した生体

膜微膜をトランスデューサーとして用いてマルチチャンネル化することで、味質や味強度の情報を求めるものがある。このタイプの味覚センサは、塩味、酸味、苦味、旨味、甘味へのグループ化は可能であるが、特定成分の情報を得ることはできない。一方、クロマトグラフィーなどの理化学試験では、目的成分のみを分離した後、その定量をおこなうことが多く、目的成分量などの情報を正確に取得することはできる。しかし、成分間相互作用などといった情報を得ることが困難である。

そこで、電磁波(赤外線や可視光・紫外線等)を計測対象となる食品に照射して異なる波長帯ごとの光の吸収の程度を測定し、その吸収パターンを解析することで、対象物に含まれる要素成分やその含有量を推定する手法が注目されている。Lendlらは、分光計測法を援用した“Optical Tongue”という考えを発表した²⁾。分光計測では、化学薬品を用いた抽出や分離操作などを必要とせず、非破壊的に複数成分の情報をスペクトルとしてほぼリアルタイムで取得可能な場合が多い。したがって、分光計測法は、成分間の相互作用に関する情報取得が可能であり、かつ迅速なオンラインモニタリング手法としての高いポテンシャルを有している。さらに、スペクトル情報に基づく手法は、食品の味の構成要素である化学成分を定性的、定量的に知ることができ、吸光パターンと官能検査結果との関

係性を解析することにより、その含有成分から官能検査への対応づけが期待できる。分光計測方法には、紫外線、可視光線、赤外線、X線計測と様々な方法があるが、中でも食品の味覚成分の情報を得るためには、官能基の基準振動の違いでスペクトルパターンが異なり、物質に固有のスペクトルパターンを把握することで物質の同定が可能である赤外分光法が注目されている。

本研究では、赤外分光法を援用したコーヒー飲料の赤外分光特性把握を目的とした。コーヒーは代表的な嗜好飲料として日常的に飲まれており、その品種や産地は多岐にわたっている。また、コーヒー抽出液は、コーヒー豆の乾燥、焙煎、粉碎、ブレンド、抽出などの複雑な加工プロセスを経て得られるものである。したがって、コーヒーの味や品質は複数の化学成分が互いに作用することで成り立っている。味や品質に大きく影響を与える各成分を計測するためには、複数の成分を同時に把握するとともに、コーヒーに含まれる各成分がコーヒーに与える影響を客観的に把握しなければならぬ。また、コーヒーは、消費者に身近な飲料のひとつとして広く社会に定着している。コーヒー飲料は、いつでも、どこでも同じ味、同じ品質を消費者に提供することが一つの課題となっており、迅速簡易かつ定量的な品質評価法の確立が求められている。

Suchanek らは、赤外分光法による生豆の定量的な分析が可能であることを示した⁹⁾。また、Kemsely ら⁴⁾と Briandet ら⁵⁾は、それぞれ、焙煎豆とインスタントコーヒー粉末を対象とし、赤外分光法によるアラビカ種とロブスタ種の識別について報告した。焙煎豆中のカフェインに関しては、 CHCl_3 と NH_3 に関する赤外吸収特性情報に基づき、定量可能であることが報告されている⁶⁾。以上のように、コーヒー豆とインスタントコーヒー粉末に関する赤外分光計測の有効性は示されているが、実際に人が摂取し、成分濃度が低いコーヒー飲料の味や品質に関する赤外分光法の応用例はきわめて少ない。Paradkar と Irudayara は、フーリエ変換赤外分光高度計 (FT-IR) と ATR (Attenuated Total Reflection) 法^{7,8)}を用いて取得したコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルに関して、ケモメトリックス手法を援用することにより、コーヒーの中のカフェインの定量の可能性を示唆した⁹⁾。

そこで、本研究では、コーヒー加工プロセスの各操作における客観的かつ普遍的なセンシング手法を確立するための第1段階として、様々な条件で抽出したコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル特性の把握、およびコーヒーの品質指標として重要な成分であるカフェイン、クロロゲン酸のコーヒー抽出液中の赤外分光特性の把握とその定量を試みた。また、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル情報に基づいた、品種、生豆産地、焙煎度の識別の可能性を検討した。さらに、砂糖、ミルク入りコーヒー中の主要成分の定量を試みた。

2. 実験方法

2.1 コーヒーの熱水抽出

実験に供したコーヒー粉砕豆の特性を表1に示す。コーヒー豆にはアラビカ種のコロンビア、ブラジル、ガテマラ、およびロブスタ種のインドネシア①を用い、焙煎度合い¹⁰⁾を深入りとした。また、ロブスタ種のインドネシアに関しては、焙煎度合を極深入りにしたインドネシア②も実験に供した。粉砕度合いに関しては、すべて中挽に統一した。さらに、コーヒーの味覚に寄与する主要成分としてカフェイン (和光純業工業社製、特級)、クロロゲン酸 (和光純業工業社製、一級) を標準試料として用いた。

コーヒー粉砕豆の重量に対する沸騰水の量は、一般的な加水比を考慮して決定した。200 ml ビーカーにコーヒー粉砕豆を 10, 15, 20, 25 g 採取し、煮沸水を 150 g 添加した後、マグネチックスターラーを用いて2分間攪拌した。攪拌終了後、蒸発量に相当する純水を添加し、アドバンテック社製 No.1 濾紙を用いて濾過した。そのコーヒー抽出液 (濾液) を 293 K に設定した恒温水槽内で静置

表1 コーヒー粉砕豆の特性

Table 1 Properties of tested coffee powders.

Geographical origin	Variety	Roasting	Grind
Colombia	Arabica	City	standard cupping
Brazil			
Guatemala			
Indonesia①	Robusta	Full City	
Indonesia②			

した後、赤外スペクトル測定用試料とした。

また、コーヒー抽出液にカフェインもしくはクロロゲン酸を添加したコーヒー抽出液も調製した。カフェイン、クロロゲン酸とも溶解度が低いので、コーヒー粉砕豆 25 g、超純水 150 g の加水比で熱水抽出した抽出液 30 g を冷却せずに 333 K の恒温水槽に浸け、カフェイン 1 水和物を 0.0290, 0.0411, 0.0875, 0.1311, 0.1748 g、もしくはクロロゲン酸 0.5 水和物を 0.0273, 0.0411, 0.0820, 0.1231, 0.1642 g 添加した。さらに、カフェイン水溶液とクロロゲン酸水溶液も調製した。そして、これらの赤外スペクトルを取得した。

2.2 砂糖、ミルク入りコーヒー

試料には、フリーズドライ製法のインスタントコーヒー (U 社製)、砂糖、およびコーヒーホワイトナーを用いた。コーヒーとしては、その成分濃度の良好な再現性を得るため、コーヒー粉砕豆から熱水抽出したコーヒー抽出液ではなく、インスタントコーヒーを用いることとした。砂糖としては、食用のグラニュー糖 (日新製糖株式会社製) と試薬のスクロース (和光純業工業株式会社製、特級) を用いた。また、コーヒーホワイトナーとしては、植物性液体ミルク (N 社製)、動物性粉末ミルク (M 社製)、植物性粉末ミルク (A 社製) の3種類を用いた。

インスタントコーヒー濃度は、一般的なホットコーヒー (2 g-coffee/150 g-water) とアイスコーヒー (3~4 g-coffee/150 g-water) の濃度を考慮し、0.6, 1.3, 2.0, 3.5, 4.8 g-coffee/150 g-water とした。同様に、一般的なコーヒー用の砂糖パックには 3~5 g の砂糖が入っているので、砂糖濃度は、1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 g-sugar/150 g-water とした。また、一般的に美味しいとされるコーヒーホワイトナーの量は、コーヒー1カップ (150 g) に対して、粉末の場合約 3g、液体の場合約 5 dm³ である。そこで、コーヒーホワイトナーに関しては、粉末ホワイトナーの場合 1.0, 3.0, 6.0 g-whitener/150 g-water、液体ホワイトナーの場合 5.0 dm³-whitener/150 g-water となるように調整した。

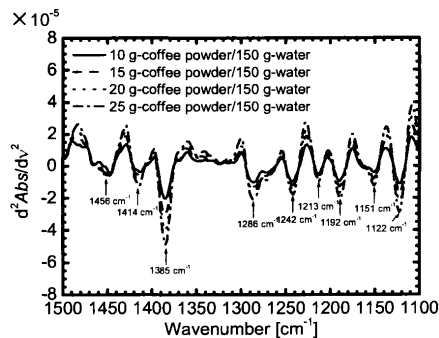
2.3 赤外スペクトル測定

赤外分光スペクトル測定には、グローバ光源、KBr ビームスプリッター、DTGS 検出器を備えた FT-IR (Nicolet 社製 Magna-IR 750) を用いた。サンプリング方法として、水の影響を受けにくく、透過法と類似のスペクトルを得られる ATR 法を採用した。ATR アクセサリーには、ダイヤモンドを IRE とする APPLIED SYSTEMS 社製 DurasamplIR (9 回反射) を用い、分解能は 4cm⁻¹ とした。他のスペクトル測定条件は、測定範囲 4000cm⁻¹~400cm⁻¹、積算回数 64 回、試料室温度 298K である。また、コンプレッサー (エアテック社製 AT-20H) を用いて、試料室内に乾燥空気を流し水蒸気の除去を行った。

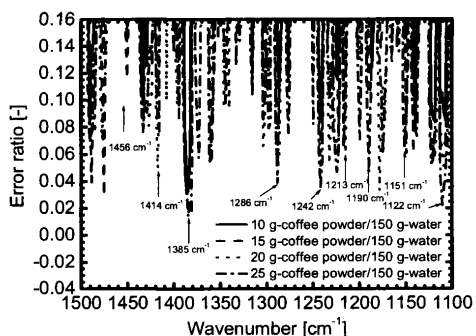
3. 実験結果および考察

3.1 コーヒー抽出液の赤外分光特性

コーヒー抽出液の赤外分光解析を行うためには、安定したコーヒー抽出液の赤外分光スペクトルを得ることが重要となる。そこで、熱水抽出したコーヒー抽出液に関して、信頼性の高い赤外分光ス



(a) 吸光度の二次微分スペクトル
(a) Second derivative spectra



(b) 誤差率
(b) Error ratio

図1 コーヒー（ブラジル）抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす加水比の影響

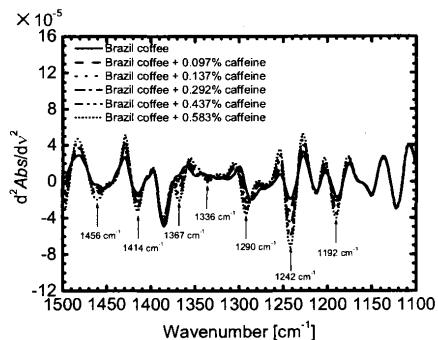
Fig. 1 Influences of ratio of amount of coffee (Brazil) powder to water on the stability of MIR spectral characteristics of brewed coffee.

クトルを得るための最適加水条件の検討を行った。

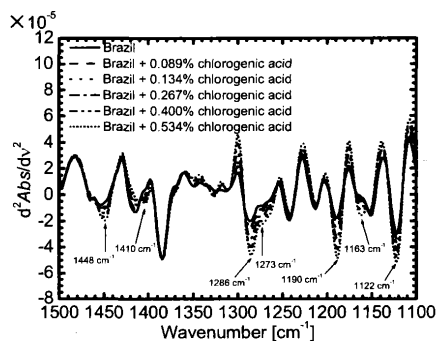
図1(a)は、熱水抽出したブラジルの抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす加水比の影響を示したグラフであり、吸光度スペクトルを Savitzky-Golay 法¹¹⁾を用いて13点で二次微分した結果である。1456, 1414, 1385, 1286, 1242, 1213, 1190, 1151, 1122 cm⁻¹においてコーヒー抽出液スペクトルを特徴づけるピークが確認できた。また、それらの波数においては、コーヒー濃度の指標である Brix と二次微分値で高い相関が得られた。

図1(b)は、加水比ごとの誤差率スペクトルである。同条件で3サンプルずつ測定を行い、波数ごとに二次微分値の標準偏差を平均値で割った値を、二次微分値に対する誤差率とした。コーヒー抽出液の成分のピークと確認できた波数に着目すると、加水比が粉砕豆25gに対し水150gで抽出したものが最も誤差率が低いことが確認できた。したがって、熱水抽出で抽出した場合、粉砕豆25gに対し水150gで抽出したものが信頼性の高い赤外分光スペクトルを得るのに最適ということが確認できた。

図2(a), (b)は、粉砕豆25gに対して水150gを用いて熱水抽出したブラジルにカフェインもしくはクロロゲン酸を添加した場合の二次微分スペクトルであり、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトル特性に及ぼすカフェイン濃度もしくはクロロゲン酸濃度の影響を示したグラフである。図2(a)より、1456, 1414, 1367, 1336, 1290, 1242, 1190 cm⁻¹近傍において、添加カフェイン量の増加につれて吸収ピークが大きくなった。また、これらのピークはカフェイン水溶液の赤外吸収スペクトルにおいても確認された。クロロゲ



(a) カフェイン添加
(a) Caffeine



(b) クロロゲン酸添加
(b) Chlorogenic acid

図2 コーヒー（ブラジル）抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす主要成分濃度の影響

Fig. 2 Influences of addition of caffeine or chlorogenic acid into brewed coffee (Brazil) on the MIR spectral characteristics.

ン酸水溶液の赤外吸収スペクトルにおいて確認された1448, 1410, 1286, 1273, 1192, 1163, 1122 cm⁻¹近傍のピークが、図2(b)のクロロゲン酸添加コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルにおいても認められ、添加クロロゲン酸量の増加につれて吸収ピークが大きくなった。

1385, 1151 cm⁻¹近傍においてもコーヒー抽出液の赤外吸収ピークが認められたが(図1, 図2), これらのピークはカフェイン水溶液とクロロゲン酸水溶液の赤外吸収スペクトルでは認められなかった。つまり、これらの吸収帯は、カフェイン、クロロゲン酸以外のコーヒー抽出液の構成成分の吸収ピークであるものと考えられた。以上より、多成分の複雑系であるコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルパターンを特徴づける吸収帯として主要成分であるカフェインとクロロゲン酸のピークがあり、またコーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルは、コーヒー抽出液中のカフェイン含量、クロロゲン酸含量情報も具備していることが実験的に示された。さらに、コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルを解析することにより、他のコーヒー抽出液構成成分情報の抽出が可能と考えられることが示唆された。

コーヒー抽出液中のカフェインの赤外分光情報に基づいた定量を試みた。カフェイン添加コーヒー（ブラジル）抽出液およびカフェイン水溶液中のカフェインに関して、カフェインのもっとも安定した吸収帯である1242 cm⁻¹における二次微分値とカフェイン濃度との関係を図3に示す。カフェイン添加コーヒー抽出液の濃度は、コーヒー抽出液を溶媒とし、添加したカフェイン、クロロゲン酸の量を溶質として重量%として求めた。また、表2は、図3の関係を

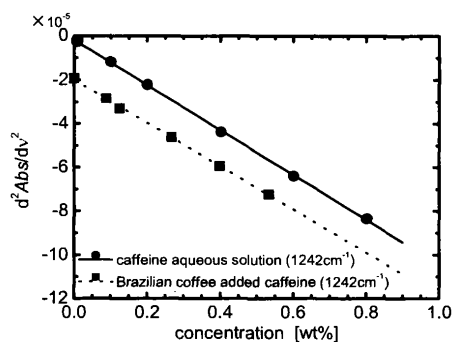


図3 コーヒー（ブラジル）抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす主要成分濃度の影響

Fig. 3 Calibration curves between the second derivative values of absorbance peak characterizing caffeine in brewed coffee (Brazil).

表2 コーヒー抽出液中のカフェインとクロロゲン酸の検量線の傾きと相関係数

Table 2 Fitting parameters and correlation coefficients of calibration curves for caffeine and chlorogenic acid in brewed coffee.

reagents	wavenumber [cm ⁻¹]	solvent	slope [wt% ⁻¹]	intercept [wt%]	Correlation coefficient [-]
caffeine	1242	brewed coffee	1.003x10 ⁻⁴	1.939x10 ⁻⁵	0.999
	1242	pure water	1.047x10 ⁻⁴	0.066x10 ⁻⁵	0.999
chlorogenic acid	1122	brewed coffee	3.685x10 ⁻⁵	3.014x10 ⁻⁵	0.998
	1120	pure water	4.925x10 ⁻⁵	0.121x10 ⁻⁵	0.998

直線回帰した際の直線の傾き、切片および相関係数を示したものである。カフェイン添加コーヒー抽出液の場合の相関係数は0.999であり、水溶液の場合と同じできわめて良好な相関関係が得られた。一方、カフェイン水溶液とカフェイン添加コーヒー抽出液とでは検量線の傾きが異なった。これはカフェイン以外のコーヒー抽出液成分のピークが1242 cm⁻¹付近に存在し、その相互作用による影響のためと考えられる。また、カフェイン添加コーヒー抽出液の切片は、カフェインのみのピークによる二次微分値ではなく、1242 cm⁻¹付近に存在するカフェイン以外のコーヒー抽出液成分の二次微分値との和と考えられる。

また、コーヒー抽出液中のクロロゲン酸の定量を試みた。クロロゲン酸添加コーヒー抽出液中およびクロロゲン酸水溶液中のクロロゲン酸に関して、それぞれのクロロゲン酸のもっとも安定した吸収帯である1122、1120 cm⁻¹における二次微分値とクロロゲン酸濃度との関係を求めたところ、表2に示すようにカフェインと同様な結果が得られた。

以上より、コーヒー抽出液の赤外分光情報を解析することにより、多成分かつ複雑系であるコーヒー抽出液中の主要成分であるカフェインおよびクロロゲン酸の定量の可能性が実験的に示された。ただし、コーヒー抽出液の生豆産地、品種、ブレンド、焙煎度、粉碎具合などの条件が異なった場合には、検量線の切片や傾きに差異が生じることが考えられるため、その際の解析手法の確立は今後の課題といえる。

3.2 赤外分光スペクトルを用いたコーヒー抽出液の識別

加水比が粉砕豆25gに対して水150gで抽出したアラビカ種のコロンビア、ブラジル、ガテマラ、およびロブスタ種のインドネシア①と他よりも深い焙煎度のインドネシア②の二次微分スペクトルを図4に示す。図4より、同じ品種で焙煎度が異なるインドネシア①とインドネシア②、およびアラビカ種と焙煎度が同じで品種が異なるインドネシア①の赤外吸収スペクトルパターンに顕著な差異が認められ、スペクトル情報に基づいてそれらの識別が容易なことが実験的に示された。また、アラビカ種の中では、ブラジルの識別が可能であることがわかった。

1367、1242 cm⁻¹近傍では、吸収の強さがインドネシア①、インドネシア②、他のコーヒー抽出液といった順であった。また、1498、1192 cm⁻¹近傍では、吸収ピーク強度がインドネシア②、インドネシア①、他のコーヒー抽出液の順となり、1414 cm⁻¹ではインドネシア②のみが、他のものよりも強い吸収を示した。カフェインはこれらの波数域において吸収ピークを有しているが、各吸収波数帯による吸収強度はコーヒー抽出液によって異なった。これは、カフェイン含有量の差異のみならず、それぞれのピークにカフェイン以外のコーヒー抽出液成分ピークが存在し、その相互作用による影響のためと考えられる。吸収の強さの順番が異なるということは、それらのピークに影響している成分を把握することができれば、原産地、焙煎度などがコーヒー抽出液に与える影響をさらに詳しく把握することができると思われる。

また1456、1414、1386、1151 cm⁻¹近傍等で、カフェインとクロロゲン酸以外の成分に起因するコーヒー抽出液のピークが確認でき、これらの成分を把握することで、コーヒー抽出液の識別指標となる成分を解明できると考えられる。コーヒー抽出液の赤外吸収帯と生豆、焙煎豆中に多く含まれる成分とその特性吸収帯^{12) 13)}との関連は以下の通りである。

インドネシアに関して焙煎度の差異が確認できた1414 cm⁻¹付近では、アミノ酸のセリン、メチオニン、フェニールアラニン、ロイシンなどが吸収特性ピークを示すこと、1151 cm⁻¹付近でアミノ酸のメチオニン、ヒスチジン、d-アスパラギンなどがピークを持つことがわかった。また、図4の波数領域外ではあるが、914 cm⁻¹付近でスクロース、マンナンなどのピークを持つことが確認できた。さらに、アラビカ種とロブスタ種の識別ができた1578 cm⁻¹付近では、アミノ酸のメチオニン、1-アスパラギン、ロイシンなどが吸収特性ピークを有していることがわかった。

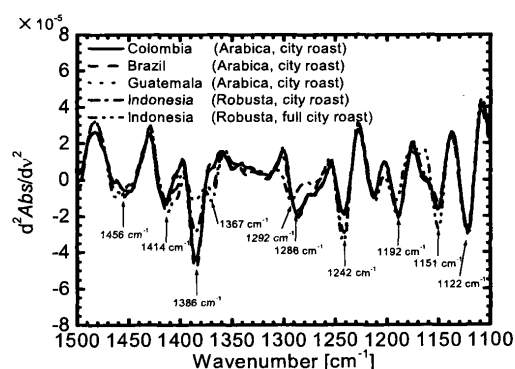


図4 コーヒー抽出液の赤外吸収スペクトルに及ぼす品種、産地、焙煎度の影響

Fig. 4 Influences of varieties, geographical origins and roasting degree of coffee beans on MIR spectral characteristics of brewed coffee.

3.3 コーヒー飲料成分の定量

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー（コーヒー飲料）の赤外吸収スペクトル特性を検討し、インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナーの定量を試みた。まず、インスタントコーヒー水溶液中のインスタントコーヒーの赤外吸収パターンに及ぼす濃度の影響について検討した。つぎに、インスタントコーヒーに砂糖もしくはコーヒーホワイトナーを加えた2成分水溶液、インスタントコーヒーに砂糖とコーヒーホワイトナーを加えた3成分水溶液において、その赤外吸収パターンに及ぼす各成分濃度の影響について検討した。そして、各成分の赤外分光特性を把握した上で、各成分の定量に適した波数帯の抽出と定量を試みた。

本研究において使用した砂糖は、通常コーヒーに入れられ飲まれているグラニュー糖と、試薬のスクロースの2種類である。そこで、両者の赤外吸収スペクトルの比較をおこなった。その結果、実験的に両者のスペクトルの差異は無視できたので、以後の検討においては、砂糖試料として純度が高く、分子量等が明確なスクロースの結果を用いることとした。また、3種類のコーヒーホワイトナーについてもその赤外吸収スペクトルの比較をおこなった。その結果、以後の検討においては、水溶液中において油脂成分の分離などが比較的になく、シャープな赤外吸収ピークを有する植物性粉末ミルクをコーヒーホワイトナーとして用いることとした。

図5は、インスタントコーヒー、砂糖（スクロース）、およびホワイトナー（植物性粉末ミルク）水溶液の二次微分スペクトルである。砂糖では1139、1110、1056、997、および927 cm^{-1} 付近に、ホワイトナーでは1152、1110、1079、および1024 cm^{-1} 付近に特徴的な吸収ピークが認められ、インスタントコーヒーでは1152、1122、1079、および1033 cm^{-1} 付近に吸収帯が認められた。また、インスタントコーヒーは、他の2成分と比べて吸収ピークが小さく、1139 cm^{-1} は砂糖、1079 cm^{-1} はホワイトナーの強い吸収の影響を受けることがわかった。

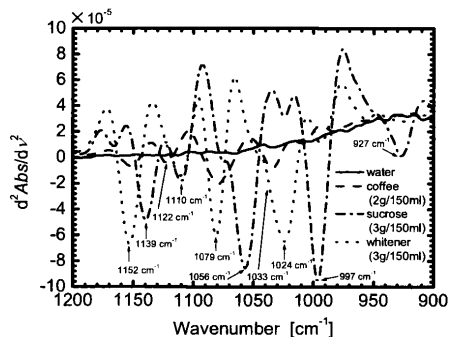


図5 インスタント水溶液、砂糖水溶液、コーヒーホワイトナー水溶液の二次微分スペクトル

Fig. 5 Second derivative spectra of aqueous solutions of instant coffee, sugar and coffee whitener.

図6は、スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響を示したグラフである。インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、二次微分値が連続的に減少する顕著なピークが確認できた。図6の範囲外の1235 cm^{-1} 付近にインスタントコーヒーのスペクトルパターンを特徴づけるピークが認められたが、インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、そのピークが高波数側にシフトした。1152、1122、1079 および 1033 cm^{-1} でインスタントコーヒー濃度と二次微分値との検量線を作成したところ、各波数において高い相関が得られた。とくに、1033 cm^{-1} では $r^2=0.993$ と高い相関係数を得ることができた。よって、水溶液系では、高い精度でインスタントコーヒーの定量ができることが示唆された。

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒースペクトルの場合、成分間の相互作用が無視できない可能性がある。そこで、1成分の水溶液ではなく、インスタントコーヒー水溶液の中に砂糖もしくはコーヒーホワイトナーを入れた2成分水溶液について検討した。

図7(a)は、標準濃度（2 g/150 ml）のインスタントコーヒーへ様々な濃度の砂糖を添加した際の赤外吸収スペクトル変化である。

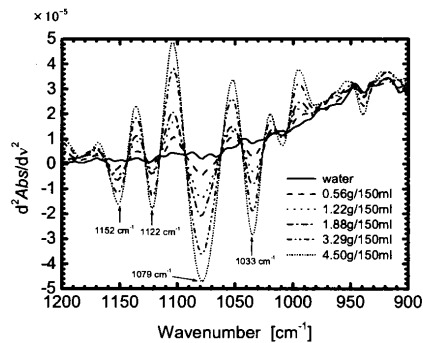
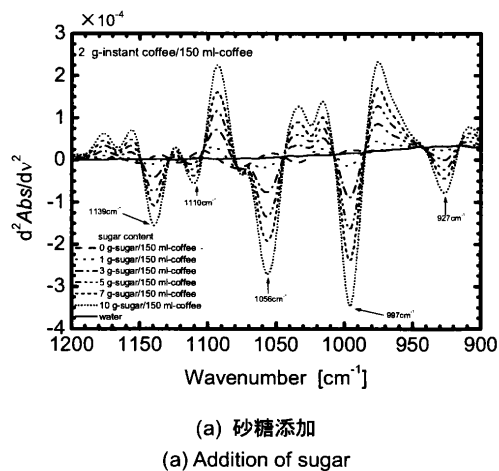
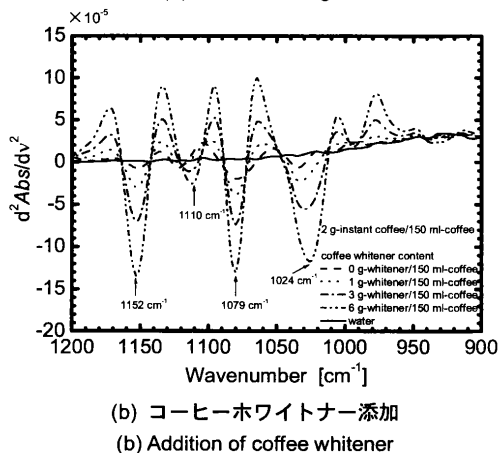


図6 インスタントコーヒー水溶液の二次微分スペクトルに及ぼす濃度の影響

Fig. 6 Influence of instant coffee content on the second derivative spectra of the aqueous solution.



(a) 砂糖添加
(a) Addition of sugar



(b) コーヒーホワイトナー添加
(b) Addition of coffee whitener

図7 インスタントコーヒー水溶液の二次微分スペクトルに及ぼす砂糖もしくはコーヒーホワイトナー添加の影響

Fig. 7 Influence of sugar or coffee whitener content on the second derivative spectra of the instant coffee aqueous solution.

1139, 1110, 1056, 997 および 927 cm^{-1} に特徴的な吸収ピークが認められ、それら二次微分値は砂糖濃度の増加とともに、連続的に小さくなった。また、砂糖濃度が 0 g/150 ml から 3 g/150 ml にかけて連続的にインスタントコーヒーのスペクトルパターンから砂糖の赤外吸収が支配的なスペクトルパターンへと徐々に変化した。そこで、各濃度の砂糖入りインスタントコーヒーについて、波数ごとに濃度と二次微分値の検量線を作成した。その結果、検量線の傾きはどの波数においてもインスタントコーヒー濃度による影響が無視できた。つまり、砂糖水溶液にインスタントコーヒーが添加された状態においても、砂糖による赤外吸収挙動はインスタントコーヒーに影響されないことが実験的に示された。

つぎに、コーヒーホワイトナーに関する同様な検討をおこなった。図 7 (b) は、標準濃度 (2 g/150 ml) のインスタントコーヒーへ様々な濃度のコーヒーホワイトナーを添加した際の赤外吸収スペクトル変化である。1152, 1110, 1079 および 1024 cm^{-1} に特徴的な吸収ピークが認められた。1110 cm^{-1} に関しては、濃度により波数シフトが生じた。これは、インスタントコーヒーのピークが 1122 cm^{-1} にあるため、0 g/150 ml では 1122 cm^{-1} にピークが現れ、1 g/150 ml では 1122 cm^{-1} と 1110 cm^{-1} の中間にピークが現れたためと考えられる。また、コーヒーホワイトナー濃度が 0 g/150 ml から 3 g/150 ml にかけて連続的にインスタントコーヒーのスペクトルパターンからコーヒーホワイトナーの赤外吸収が支配的なスペクトルパターンへと徐々に変化した。そこで、各濃度のコーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーについて、波数ごとに濃度と二次微分値の検量線を作成した。その結果、検量線の傾きは、1110 cm^{-1} をのぞき、どの波数においてもインスタントコーヒー濃度による影響が無視できた。つまり、コーヒーホワイトナー水溶液にインスタントコーヒーが添加された状態においても、コーヒーホワイトナーによる赤外吸収挙動は、1110 cm^{-1} をのぞきインスタントコーヒーに影響されないことが実験的に示された。

そこで、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー、(3 成分水溶液) の赤外吸収スペクトル挙動の把握を試みた。図 8 は、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響である。図 8 より、インスタントコーヒーを添加することにより、1149, 1114~1110, 1079, 1056, 1029~1024, 997, 927 cm^{-1} の吸収ピーク強度に変化が確認された。また、インスタントコーヒー濃度の増加に伴い、それらのピークはいずれも大きくなった。つまり、標準濃度において 3 成分中で最も赤外吸収強度の小さいインスタントコーヒーに関しても、そのスペクトル挙動の把握が可能であるこ

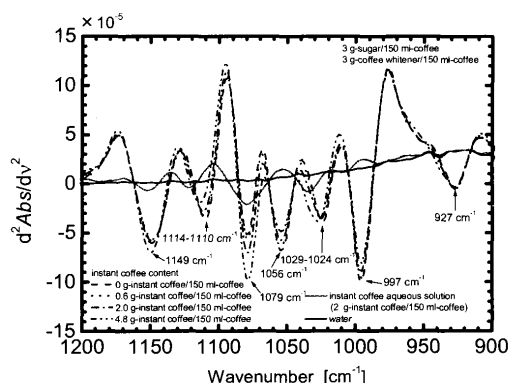


図 8 砂糖・コーヒーホワイトナー入りのコーヒー(コーヒー飲料)の二次微分スペクトルに及ぼすインスタントコーヒー濃度の影響

Fig. 8 Influence of instant coffee content on the second derivative spectra of instant coffee solution with sugar and coffee whitener (coffee drink).

とが実験的に示された。さらに、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中の砂糖およびコーヒーホワイトナーの赤外吸収スペクトルに関して、インスタントコーヒーの場合と同様な結果が確認された。

砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーに関して、スペクトルの加成性を検討するため、砂糖・コーヒーホワイトナー入りのインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルと、各成分スペクトルの加成性を仮定して計算した合成したスペクトルとを比較した。図 9 に示したように、実測した砂糖、コーヒーホワイトナー入りのインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルとその合成スペクトルは、定性的、定量的に非常によく一致した。つまり、砂糖、ホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトルの加成性が実験的に示されたものといえる。

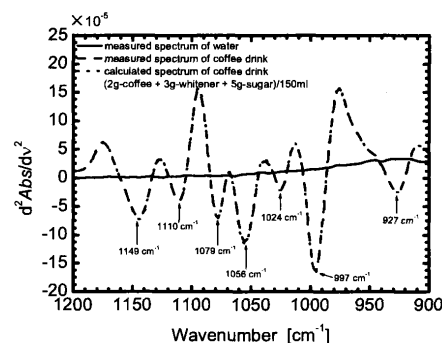


図 9 砂糖・コーヒーホワイトナー入りのコーヒー(コーヒー飲料)の合成スペクトルと実測スペクトルの比較

Fig. 9 Comparison of calculated and measured spectra of instant coffee solution with sugar and coffee whitener (coffee drink).

インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナーの 3 成分の特徴的な赤外吸収ピークに関して、それぞれの水溶液と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーにおける検量線を作成した。その結果、各成分の検量線は、水溶液中および砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中とも、各波数において直線となった。図 10 は、各成分の水溶液と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーにおける検量線の傾きを比較した結果である。

図 10 より、インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} の場合をのぞき、各成分の水溶液中と砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーにおける検量線の傾きに差異はほとんど認められなかった。インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} における検量線の傾きに差異が認められたのは、インスタントコーヒーの吸収ピークは他の 2 成分の吸収ピークに比べて小さく、また 1139 cm^{-1} は砂糖の強い吸収ピークがあるためと考えられた。よって、インスタントコーヒーの 1139 cm^{-1} における検量線をのぞき、コーヒー飲料を想定した場合、各成分間の相互作用は実験的に無視できるものと考えられる。

図 5 ~ 図 10 に示したように、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中において、それぞれの成分の濃度を赤外吸収スペクトル情報に基づいて求められる可能性が示された。そこで、砂糖、コーヒーホワイトナー、インスタントコーヒーそれぞれに関して、定量に用いる検量線の波数の検討を行った。

1200~900 cm^{-1} の波数領域におけるインスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナー成分スペクトルを特徴づける波数を表 3 に示した。表 3 より、インスタントコーヒーは 1033, 1122 cm^{-1} 、砂糖は 1139, 1056, 997 および 927 cm^{-1} 、コーヒーホワイトナーは 1024 cm^{-1} における検量線が定量に用いる候補としてあがった。

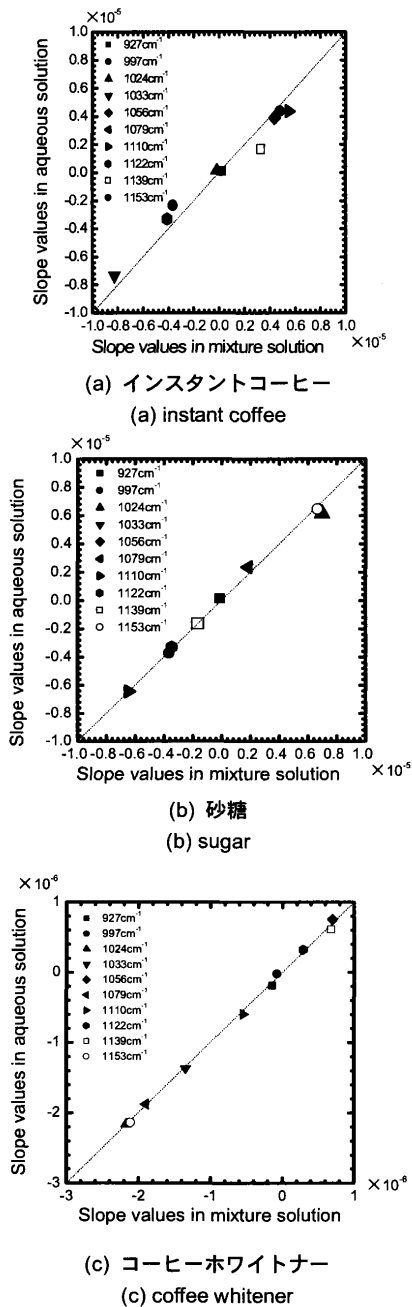


図 10 コーヒー飲料成分の水溶液中における検量線の傾きとインスタントコーヒー-砂糖-コーヒーホワイトナー混合水溶液(コーヒー飲料)中における検量線の傾きとの比較
 Fig. 10 Slopes of calibration curves for coffee drink components in aqueous solution and in instant coffee solution with sugar and coffee whitener (coffee drink).

また、検量線の傾きが非常に小さい場合、その波数における濃度依存性が小さくなるので、定量には適していない。さらに、検量線を作成した際の相関係数を考慮すると、定量に用いる検量線の波数としては、インスタントコーヒーの場合 1033 cm⁻¹、砂糖の場合 1056 cm⁻¹ および 997 cm⁻¹、コーヒーホワイトナーの場合 1024 cm⁻¹ が候補となった。

そこで、異なる成分比の砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーを調製した。そして、各成分の赤外吸収スペクトルの加成性に基づき、各成分の赤外吸収スペクトルの特徴的な吸収波数において、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒ

表 3 インスタントコーヒー、砂糖、コーヒーホワイトナー成分のピーク波数

Table 3 Wavenumbers of peaks characterizing instant coffee, sugar and coffee whitener.

Wavenumber [cm ⁻¹]	Instant coffee	Sugar	Coffee whitener
900		927	
1000		997	1024
	1033		
	1056		
	(1079)		(1079)
1100	(1110)	(1110)	(1110)
	1122		
	(1152)		(1152)
1200			

* 括弧 () で囲まれた波数は他の成分の吸収波数と重複している波数

* At the bracketed wavenumbers, the absorption peaks were observed for the plural components.

一の吸光度の二次微分値を表現した(1)式を利用し、各成分濃度の定量を試みた。

$$\begin{aligned} \frac{d^2 A_{1033}}{dv^2} &= a_{coffee,1033} C_{coffee} + a_{sugar,1033} C_{sugar} + a_{whitener,1033} C_{whitener} + b_{1033} \\ \frac{d^2 A_{997}}{dv^2} &= a_{coffee,997} C_{coffee} + a_{sugar,997} C_{sugar} + a_{whitener,997} C_{whitener} + b_{997} \\ \frac{d^2 A_{1024}}{dv^2} &= a_{coffee,1024} C_{coffee} + a_{sugar,1024} C_{sugar} + a_{whitener,1024} C_{whitener} + b_{1024} \\ &\dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

ここで、 A は波数 v における吸光度であり、左辺は吸光度の二次微分値となる。 a と C はそれぞれ検量線の傾きと濃度であり、添字は成分とその波数を意味する。また、(1)式では、各成分の水溶液の二次微分スペクトルから水の二次微分スペクトルを差し引いた差スペクトルにおいて作成した検量線を用いることとした。したがって、 b は添字の波数における水の吸光度の二次微分値である。

(1)式では、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーのスペクトルの二次微分値、水の二次微分値は実験より求め、また各検量線の傾きは既知である。したがって、(1)式を(2)式のように変形することにより、各成分濃度が求まることになる。

$$\begin{pmatrix} C_{coffee} \\ C_{sugar} \\ C_{whitener} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{coffee,1033} & a_{sugar,1033} & a_{whitener,1033} \\ a_{coffee,997} & a_{sugar,997} & a_{whitener,997} \\ a_{coffee,1024} & a_{sugar,1024} & a_{whitener,1024} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{d^2 A_{1033}}{dv^2} - b_{1033} \\ \frac{d^2 A_{997}}{dv^2} - b_{997} \\ \frac{d^2 A_{1024}}{dv^2} - b_{1024} \\ \dots \dots \dots \end{pmatrix} \quad (2)$$

また、(1)、(2)式においては、砂糖の特性吸収波数として 997 cm⁻¹ を用いた場合の記述となっている。砂糖の特性吸収波数としては、1056 cm⁻¹ と 997 cm⁻¹ が候補としてあがっていた。したがって、同様な計算方法により、1056 cm⁻¹ における検量線を用いた場合の定量も試みた。

図 11 は、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーの赤外吸収スペクトル情報に基づき、(2)式を用いて計算した各成分濃度と、それらの調製値との比較である。3成分の代表的な波数として 1033, 997, 1024 cm⁻¹ のスペクトル情報を用いた場合には、定量値と調製値とに良好な一致が見られ、その相関係数は 0.999

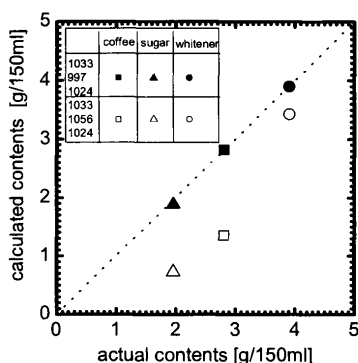


図 11 コーヒー飲料成分の定量値と調製値との比較

Fig. 11 Comparison of calculated concentration of coffee drink components with actual ones.

となった。一方、砂糖の特性吸収波数として 997 cm^{-1} の代わりに 1056 cm^{-1} のスペクトル情報を用いた場合には、定量値は調製値よりも小さくなった。これは、砂糖の吸収は3成分の中で最も大きいため、他の2成分の特性吸収帯に近い 1056 cm^{-1} のスペクトル情報を用いるよりも、他の2成分の特性吸収帯から遠い 997 cm^{-1} のスペクトル情報を用いた場合の方が、独立した各成分の赤外吸収情報として得やすかったためと考えられる。以上より、インスタントコーヒー、コーヒーホワイトナー、砂糖の各成分水溶液の赤外分光特性を把握し、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒー中において、赤外吸収スペクトル情報に基づいて各成分の高精度の同時定量の可能性が示された。

4. まとめ

代表的な嗜好飲料であるコーヒー抽出液と砂糖、ミルク入りコーヒーに着目し、赤外分光法によるコーヒー抽出液の特性把握、および砂糖、コーヒーホワイトナー入り中の各成分の定量を試みた。その結果、以下の成果を得ることができた。

コーヒー抽出液の赤外分光情報に基づき、その特性把握が可能であることが実験的に示された。具体的には、コーヒーの品質指標として重要な成分であるカフェイン、クロロゲン酸のコーヒー抽出液中における赤外分光スペクトル挙動が把握でき、赤外分光法を用いたコーヒー抽出液中のカフェイン、クロロゲン酸の定量の可能性が示された。また、コーヒー抽出液の赤外吸収特性を解析することにより、品種、産地の識別や焙煎度の把握が可能になるものと考えられた。さらに、砂糖、コーヒーホワイトナー入りインスタントコーヒーに関して、その赤外吸収スペクトル特性に及ぼす成分間相互作用の影響を考慮した赤外分光解析を行ったところ、各成分の高精度の同時定量の可能性が示された。

これらの成果は、赤外分光計測法がコーヒー製造プロセスのモニタリングやコーヒー飲料の簡易的品質評価法として有効であることを実験結果に基づいて提示したものと考えられる。

謝辞

本研究の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受け、次世代ロボット実用化プロジェクト (プロトタイプ開発支援事業) の「味覚を持つパートナーロボットの研究開発」として実施した。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- (1) 都甲潔: 感性バイオセンサー, 朝倉書店, pp.130-185 (2001).
- (2) Edelmann A. and Lendl, B.: Toward the Optical Tongue: Flow-Through Sensing of Tannin-Protein Interactions Based on FTIR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, pp. 14741-14747 (2002).
- (3) Suchanek, M., H. Filipova, K. Volka, U. Delgadillo and A. N. Davies: Qualitative Analysis of Green Coffee by Infrared Spectroscopy, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, pp. 327-332 (1996).
- (4) Kemsley, E. K., S. Ruault and R. H. Wilson: Discrimination between *Coffea Arabica* and *Coffea Canephora* Variant Robusta Beans Using Infrared Spectroscopy, *Food Chem.* 54, pp. 321-326 (1995).
- (5) Briandet, R., Kemsley, E. K. and R. H. Wilson: Discrimination of Arabica in Instant Coffee by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics, *J. Agric. Food Chem.* 44, pp. 170-174 (1996).
- (6) Garrigues, J. M., Z. Bouhsain, S. Garrigues and M. de la Guardia: Fourier Transform Infrared Determination of Caffeine in Roasted Coffee Samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366, pp. 319-322 (2000).
- (7) Harrick, N. J.: *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick Scientific Corporation: New York, USA (1967).
- (8) Mirabella, F. M. and N. J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement*, Harrick Scientific Corporation: New York, USA (1985).
- (9) Paradkar, M. M. and J. Irudayaraj: Rapid Determination of Caffeine Content in Soft Drinks Using FT-IR-ATR Spectroscopy, *Food Chem.* 78, pp. 261-266 (2002).
- (10) Clarke, R. J.: *Technology, Coffee Vol.3*, Clarke, R. J. and Marcae, R. eds., pp.73-107, Elsevier Applied Science: London, UK and New York, USA (1985).
- (11) Savitzky A, M. and J. E. Golay: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, *Anal. Chem.* 36, pp. 1627-1637 (1964).
- (12) 中林敏郎, 箆島豊, 本間清一, 中林義晴, 和田浩二: コーヒー焙煎の化学と技術, 弘学出版 (1995).
- (13) Keller, R. J.: *The Sigma Library of FT-IR Spectra*, Edition1, Volume1-2, Sigma Chemical Company (1986).

(受付日 2008 年 10 月 10 日 / 採録日 2009 年 5 月 8 日)

橋本 篤 (正会員)



三重大学大学院生物資源学研究所

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

1992 年 東京農工大学大学院工学研究科物質生物学専攻博士課程修了。1992 年 三重大学生物資源学部助手。同助教授を経て、2004 年から同教授。照明学会、日本食品工学会、化学工学会、計測自動制御学会、農業情報学会、農業機械学会等の会員。博士 (工学)。



森 久典 (非会員)

三重大学大学院生物資源学研究科
〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577
1996年 三重大学大学院生物資源学研究科修了



狩野 幹人 (非会員)

三重大学知的財産統括室
〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577
2002年 三重大学大学院生物資源学研究科博士後
期課程生物資源開発科学専攻単位取得退学。2004
年 三重大学知的財産統括室助手。2007年から同助教。日本食品工
学会, 日本食品科学工学会, 化学工学会の会員。博士(学術)。



亀岡 孝治 (非会員)

三重大学大学院生物資源学研究科
〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577
1984年 東京大学大学院農学系研究科博士課程修
了。1984年 カナダ国サスカチュワン大学工学部博士
研究員。1985年 三重大学農学部助手, 同大生物資源学部助手, 助
教授を経て1998年より同教授。2004年より2007年まで三重大学
理事・副学長。2007年から三重大学大学院生物資源学研究科教授。
農業機械学会, 化学工学会, 日本食品科学工学会, 情報処理学会,

農業情報学会, 生物物理学会等の会員。農学博士。



島津 秀雄 (非会員)

NEC システムテクノロジー株式会社システムテ
クノロジーラボラトリ
〒630-0101 奈良県生駒市高山町 8916-47 NEC
関西研究所

1982年 慶応義塾大学大学院(修士)修了後, 日本電気株式会社入社。
2003年 NEC システムテクノロジー株式会社システムテ
クノロジーラボラトリ所長(現職)。情報セキュリティ, ユビキタスコンピ
ューティング, 人工知能, マルチメディア分野の研究開発に従事。
博士(政策・メディア)。



小林 香織 (非会員)

NEC システムテクノロジー株式会社システムテ
クノロジーラボラトリ
〒630-0101 奈良県生駒市高山町 8916-47 NEC
関西研究所

1991年 岡山理科大学応用数学科卒。同年 日本電気技術情報シ
ステム開発(株)(現: NEC 情報システムズ)入社。2003年 NEC シ
ステムテクノロジー(株)移籍, 現在に至る。