

剥皮リンゴ切片の可視部における反射ならびに吸収スペクトル

大村, 浩久
九州大学農学部食糧化学教室

内田, 泰
九州大学農学部食糧化学教室

尊田, 民喜
九州大学農学部食糧化学教室

<https://doi.org/10.15017/23001>

出版情報：九州大学農学部学藝雑誌. 23 (2), pp.33-42, 1967-07. 九州大学農学部
バージョン：
権利関係：



剥皮リンゴ切片の可視部における反射ならび に吸収スペクトル

大村 浩久・内田 泰・尊田 民喜

Reflection and absorption spectra of rinded apple slices in a visible range of wave length

Hirohisa Omura, Yasushi Uchida
and Tamiyoshi Sonda

食品の色は複雑であつてその測定法や結果の表現法ないし判定はむづかしく、これまで多くの苦心が払われてきたがまだ完全なものが確立されたということは無理である。これは食品の色が複雑多様であることのほかに、一方では色に対する人間の感覚が鋭敏であつてその微妙な相違も容易に識別出来るがその感じ方や表現法は個人によつてかなり異なつてゐることも原因に含まれ、それだけに個人や外界の条件によつてかなり支配される。とくに重要な問題点は共通の普遍的基準に基づいて色を表わすことであつて、そのため例えばマンセル表色系のように多数の色票を準備し試料の色をこれと比較してその明度、色相、彩度などを定めている。しかしこの場合は個人差や測定環境などに影響されるところが大きいので機器の使用が望ましいことは当然である。これには人間の目の代りに光電管を用いてこれら測定誤差を除去しようとするものが多く比色計や分光光度計ないしとくに光電反射光度計などが広く用いられる。透明な着色溶液では透過光線の波長だけで色を表わすことが出来るので比色計や分光光度計で簡単に測定している。しかし食品の大部分は固形物や稠密な流動体ないし懸濁液など不透明または半透明物質であるので反射光度計などが用いられる。このために CIE 表色系における刺激値 X , Y , Z ないしその係数 x , y やハンター表色法による明度 (L), 色相 (a) および彩度 (b) を直接測定する装置が作られこれらの方法に従つて色が表わされている。いずれにしても食品の色は明度、色相、彩度などが考慮され、また表面の状態などいろいろの因子の影響を受けて単純なものではないが、その基本をなすものは反射光ないし透過光の特性であつてそのスペクトルの解析は非常に重要なものである。

我々¹⁾²⁾ もさきに亜硫酸塩ないしシスティンによるリンゴの褐変防止を検討するにあたり、その褐変の程度を表わすために抽出液について比色計で測定した吸光度を用いた。しかし抽出液は完全な透明ではないため比色計による測定値は単に概略の値を示すに過ぎない。さらに固形物で起こる褐変現象を抽出液の状態で測定することは反応を示すのに好ましいことではなく、可能ならば固形のままで試験することが望ましい。そこで島津 ボンジュ ロム 回折格子分光電比色計スペクトロニック 20 を用いその積分球形反射測定付属装置によつて剥皮したリンゴ果実の反射率を褐変と関連して測り、これら三色刺激値および係数ならびに主波長を求めて試験したが期待した程のよい結果は得られなかつた。

最近測定機器の進歩にともない同一の固形試料切片について特別な付属装置を用いることなく、しかも高感度でかつ広範囲の波長領域にわたり連続的に反射ならびに吸収スペクトルを測定することが出来るようになったので、先ずリンゴの切片について褐変現象を考慮しながら可視部のスペクトルを検討した。

実 験

食品のような不透明物質の色についてとくに固形物のままその光学的特性を測定するには反射法が用いられる。一般に反射光には鏡面反射光 (I_s) と散乱反射光 (I_{dr}) の2種類が考えられる。前者は試料の表面で直接反射されるものであつて光沢度など主に表面の性質に支配され内部物質の光吸収とは無関係である。これに対して後者は試料の内部に入つたのち散乱されて出てくる光であつて試料内部に含まれている物質の吸収による波長特性を持つてゐる。従つて I_{dr} は試料

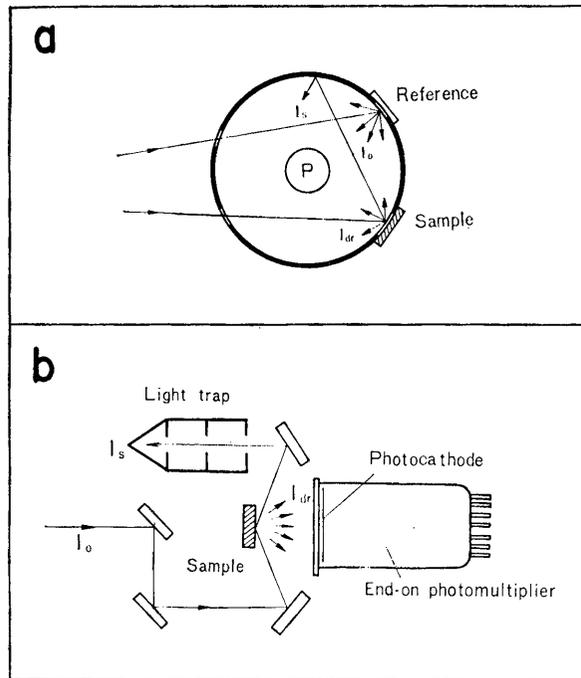


Fig. 1. Measurement of reflection spectrum.

- a) A commonly used reflectometer of integrating sphere type.

$$\text{Reflex attenuation} = \log \frac{I_0}{I_s + I_{dr}}$$

- b) MPS-50.

$$\text{Reflex attenuation} = \log \frac{I_0}{I_{dr}}$$

特有の吸収によつて変化するのに対し I_s は波長によつて変化しない。従来反射特性の測定には積分球方式による装置が通常用いられてきたが第1図-aに示すように試料と光トラップとの距離が大きいため測定されるのは $(I_s + I_{dr})$ である。従つてこれから求められる reflex attenuation は $\log I_0 / (I_s + I_{dr})$ となり波長に対する I_{dr} の変化は I_s によつて妨害され反射スペクトルは不明瞭となる。これに対し島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50 形では第1図-bに示すように I_s は光トラップによつて除かれ I_{dr} の大部分は近接しておかれたエンドオン形光電子増倍管の大きい受光面によつて捕捉されるのでこれから得られる reflex attenuation は $\log I_0 / I_{dr}$ となる。従つて I_s による妨害はほとんどなく試料の内部物質の吸収による反射率ないし reflex attenuation の変化が明瞭に測定されより正しい反射スペクトルが求められる。しかも装置のこのような特性は不透明試料だけでなく半透明物質についても同様に適用される。

またこの MPS-50 形自記分光光度計は懸濁液ない

し半透明試料についても明瞭な吸収スペクトルを測定することが出来る。例えば懸濁液に平行光線が入射した場合第2図-aに示すように反射の場合と類似して2種類の透過光が考えられる。すなわち粒子には衝突せず溶媒だけを通過してくる平行透過光 (I_b) と物質内部で散乱されて出てくる散乱透過光 (I_a) とであつて、反射光と同様に I_b は物質の光吸収とは何等関係はないが I_a は波長特性を持つている。従つて I_0 / I_b は波長にほとんど無関係な一定の値であるが I_0 / I_a は光吸収物質の特性に従い波長とともに変化する。普通に用いられている分光光度計で測定する場合には試料と光電子増倍管の受光面の間はかなり距離があるため I_a は光電子増倍管に達するまでに減衰するが I_b はほとんど減衰しない。従つて吸光度は $\log I_0 / (I_b + f I_a)$ で表わされる。ここで f は捕捉される I_a の量を示すものであつて通常は1より非常に小さい値である。このため波長にほとんど無関係な I_b とこの f とによつて I_0 / I_a の波長による変化は妨害され明確な吸収スペクトルを得ることはむづかしい。この欠点を除くには $f=1$ す

なはずすべての I_d を捕捉することが望ましい。MPS-50 形分光光度計は第2図-cに示すように試料とエンドオン形光電子増倍管の受光面が密着しているので透過したすべての I_p と I_d とを直接捕捉しその吸光度は $\log I_0/(I_p+I_d)$ となる。従つて懸濁液についても正確な吸収スペクトルを測定することが出来る。もちろんこのような懸濁液について正確な吸収スペクトルを求めるためにはすでにオパールガラス法が考案されている。³⁾ 第2図-bに示すように高い透過率で光を完全に拡散させるオパールガラス板を用いれば従来の分光光度計によつて測定される吸光度は $\log \alpha I_0/(\alpha I_p + \alpha I_d) = \log I_0/(I_p + I_d)$ となる。しかし光電子増倍管に捕捉される光は係数 α ($0 < \alpha < 1$) だけ少なく MPS-50 形には及ばない。

さらにこの MPS-50 形はその試料室も広く切片のまま測定に用いることも可能であり、しかも特別な付属装置を用いることなく反射も測定することが出来る。しかも吸光度 0~5 の広い範囲にわたつて測定出来るのでかなり基線の高い試料すなはち相当に不透明ないし濃厚な試料をも直接用いることが出来る。また適当にその位置を定めることも可能であり、さらに測光範囲を 0~0.2 にセットすることも出来て僅かのスペクトルの差も高い感度でかなり正確に測定することが出来る。

このような MPS-50 形はそのすぐれた特性を考慮するとき固形物のまま色の変動を追及するにはよい装置であるということが出来る。そこでこの分光光度計を用い、まず剥皮したリンゴの切片について反射法および透過法によつて可視部におけるスペクトルを測定した。すなわち試料は市販リンゴ果肉から 5~8 mm 程度の薄片を作り測定に供したが、測定中の褐変の進行の影響を出来るだけ避けるために測定時間は 340 m μ より 800 m μ にわたる全波長領域について 3 分間とした。この場合各試料は完全に均一な厚さにすることが望ましいのは当然であるがかなりの熟練を要するので本報では取敢ず定性的にスペクトルを検討するとどめた。従つて結果は特記するほかは個々のスペクトルについて単に reflex attenuation あるいは吸光度の比を示すに過ぎない。

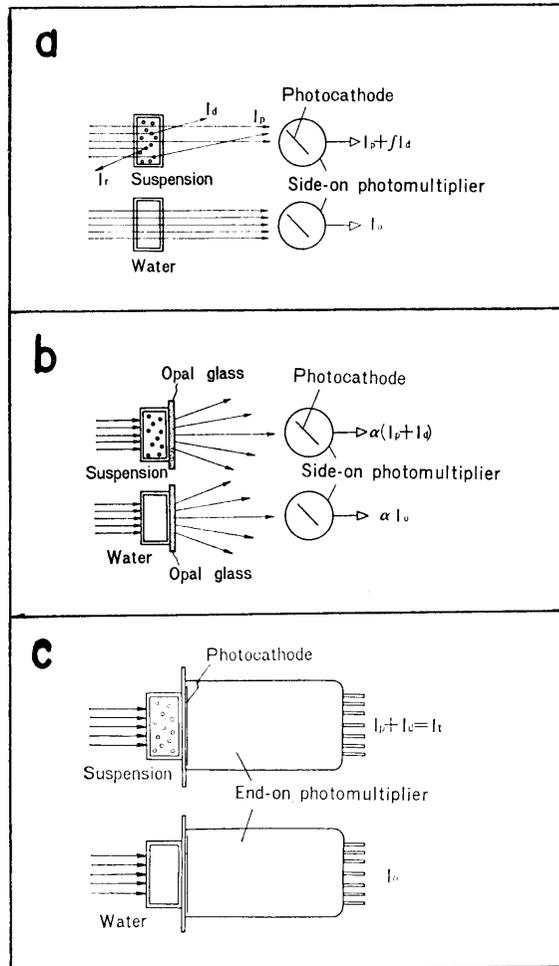


Fig. 2. Measurement of absorption spectrum of a suspension.

a) A commonly used spectrophotometer.

$$\text{Absorbance} = \log \frac{I_0}{I_p + I_d} \quad (0 \leq f < 1)$$

b) A commonly used spectrophotometer with opal glass.

$$\text{Absorbance} = \log \frac{\alpha I_0}{\alpha I_p + \alpha I_d} = \log \frac{I_0}{I_p + I_d} \quad (0 < \alpha < 1)$$

c) MPS-50.

$$\text{Absorbance} = \log \frac{I_0}{I_p + I_d}$$

結果および考察

リンゴ切片の反射スペクトルおよび吸収スペクトル
剥皮後直ちに調製したリンゴ切片の反射スペクトルおよび吸収スペクトルを市販品として代表的な紅玉種および国光種について測定し第3図に示した。上述のように同じ厚さの切片を両試料について作ることはむ

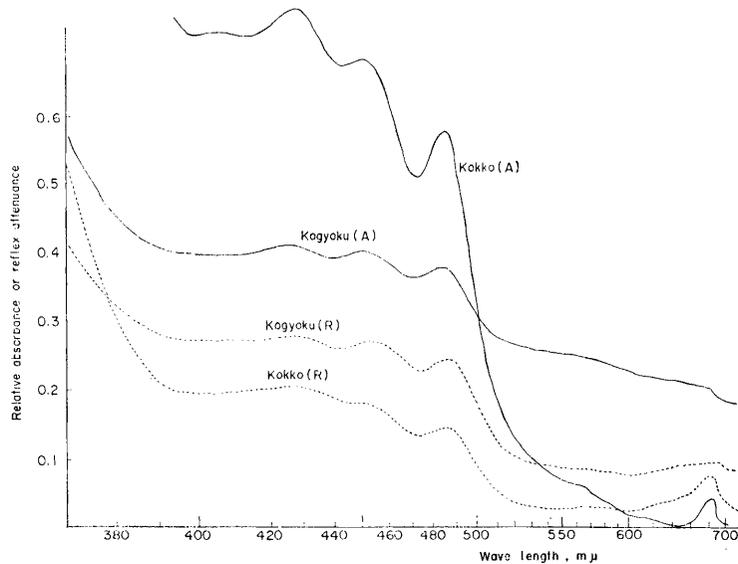


Fig. 3. Reflection and absorption spectra of rinded apple slices.

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

つかしく、そのスペクトルの吸収を定量的に測定することは出来ない。従つて第3図は定性的に検討をするにとどまつたが、少なくともリンゴの切片では反射光のスペクトルと透過光のスペクトルとはほとんど同一の曲線を示すということは差支えない。すなわち個体によつて多少のずれはあるが、いずれも425~430 m μ (ピークA), 450~455 m μ (ピークB), 480~490 m μ (ピークC) および680 m μ (ピークD) 附近にそれぞれ吸収の極大値が観察された。このうち680 m μ のピークDは日光種で顕著であるが紅玉種では肩が認められるに過ぎない。さきに島津光電比色計で積分球形反射測定付属装置を用いて反射スペクトルの測定を試みた。また日立分光光度計では薄片のまま測定することは出来ないのだから抽出液を作つて吸収スペクトルを測定した。しかしいずれもほとんど吸収の極大値は認められず第3図のような顕著なスペクトルは求められなかつた。

リンゴの褐変とスペクトル

次に褐変したリンゴの果肉について両スペクトルを検討した。紅玉種のリンゴ果実を剥皮し10分間水に浸したのちとり出し1日室温で空气中に放置して褐変させた。これの着色部について薄片を作り反射スペクトルと吸収スペクトルとを測定した。前報¹⁾で述べたようにリンゴの褐変は空気と接触する表面だけで起こり内部にまでは及んでいないので同一果実について内

部果肉切片の吸収スペクトルも測定し非褐変対照区として比較に用いた。第4図に示すように褐変した切片の吸収スペクトルでは対照のものにくらべてA, B, Cのピークが不明瞭となり、またAに対するBおよびCの相対的値が低くなつた。

このことが褐変と関係があるかどうかをさらに確かめるために亜硫酸ソーダ、システイン (pH 6.5) またはメチオンで果実を処理して褐変を防止ないし促進させて同じようにスペクトルを測定した。すなわち剥皮したリンゴを上記試薬 0.002 M 溶液にそれぞれ10分間浸漬したのち室温に放置し空気と接触した表面について試料切片を調製した。スペクトルはリンゴの個体によつて多少相違することは免れないので第4図の場合と同様に対照としてそれぞれ内部の非褐変部のスペクトルを比較の基準とした。結果を第5, 6, 7図に示す。さらにこのような変動をより明確にするために吸光領域を通常の0~1.0から0~0.2とした5倍の感度で測定し一括して第8図に示した。この場合680 m μ におけるピークDは褐変の有無には関係がないように思われるので、測定はピークA, B, Cに限定し400 m μ ないし500 m μ の波長域にとどめた。亜硫酸ソーダやシステインに浸漬したリンゴの表面では褐変は起こらなかつたが、それとともにそのスペクトルは対照とした内部のものとはほとんど差異はなかつた。これに対してメチオンで処理したリンゴはもちろん

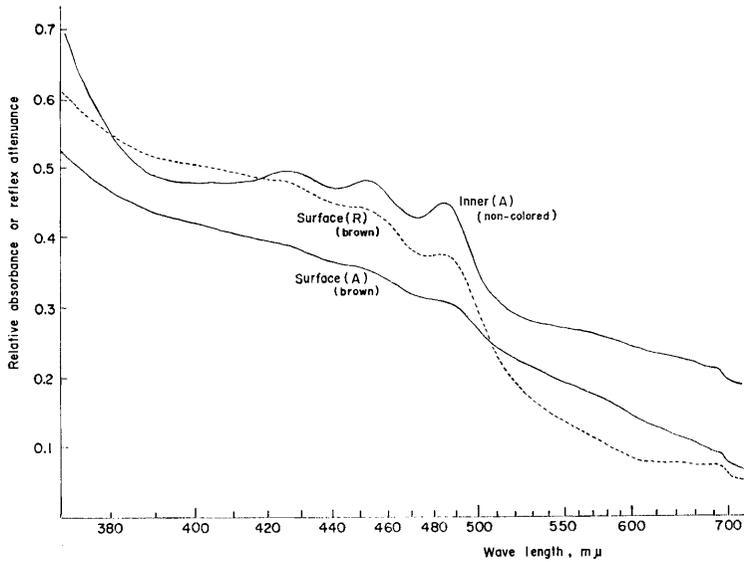
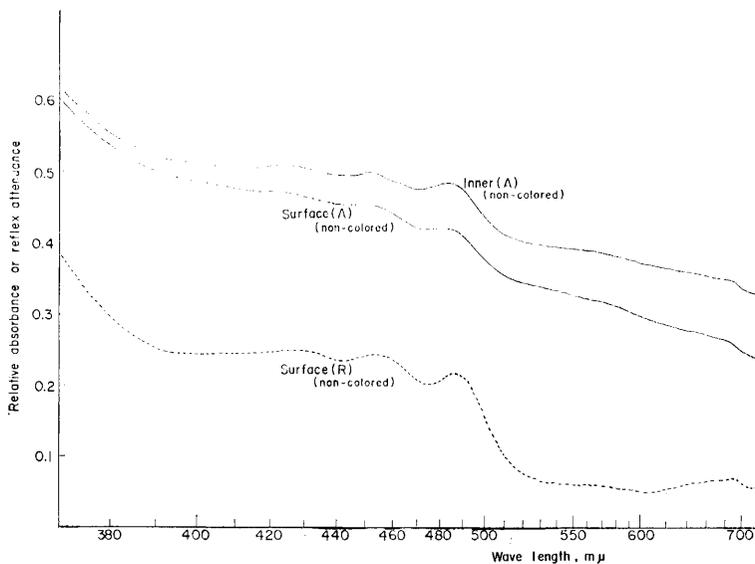


Fig. 4. Spectra of brown apple slices.

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

A rinded apple was immersed into H_2O for 10 minutes and left in the atmosphere over night. Slices were prepared from parts of surface (brown) and inner (non-colored) of the apple. Estimation of the spectra was carried out with the ordinary sensitivity "0~1.0."

Fig. 5. Spectra of non-colored apple slices treated by Na_2SO_3 .

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

As in Fig. 4, a rinded apple was treated by 0.002 M Na_2SO_3 solution and the spectra were estimated on slices prepared from parts of surface (non-colored) and inner (non-colored) of the apple.

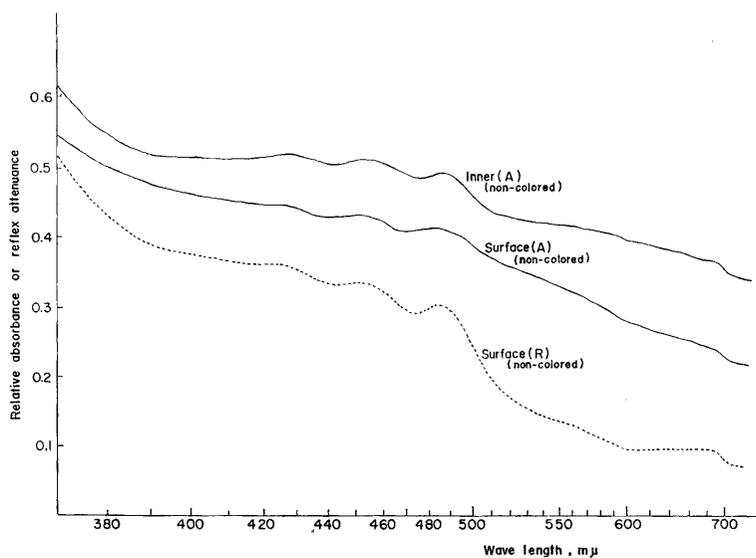


Fig. 6. Spectra of non-colored apple slices treated by cysteine.

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

As in Fig. 4, a rinded apple was treated by 0.002 M cysteine solution of pH 6.5 and the spectra were estimated on slices prepared from parts of surface (non-colored) and inner (non-colored) of the apple.

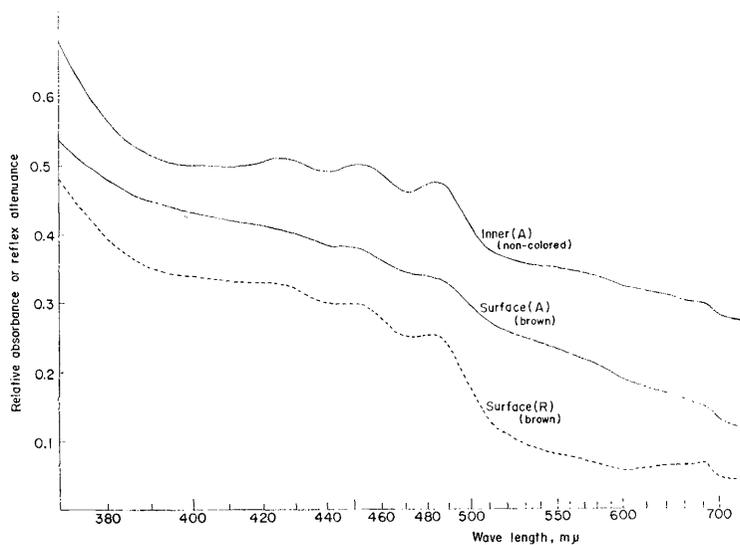


Fig. 7. Spectra of brown apple slices treated by methionine.

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

As in Fig. 4, a rinded apple was treated by 0.002 M methionine solution and the spectra were estimated on slices prepared from parts of surface (brown) and inner (non-colored) of the apple.

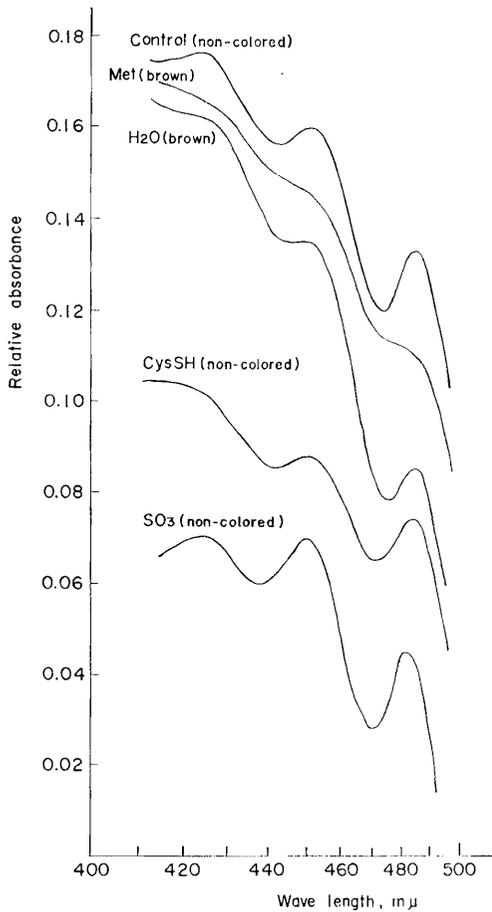


Fig. 8. Absorption spectra of apple slices estimated with higher sensitivity.

Sample-slices were prepared as in Figs. 4~7 and estimation of the spectra was carried out with higher sensitivity "0~0.2."

褐変したが、この場合は自然褐変を起こさせた未処理のものと同様にAに対するBおよびCの相対的値の低下が認められた。同様の傾向は吸収スペクトルだけでなく反射スペクトルでも観察された。

スペクトルの時間的変動

このように褐変したリンゴ果実表面のスペクトルが示す400 mμないし500 mμの間の3コのピークの相対値は褐変しないものと異なっていることが観察され、従つてこの変動も褐変と何等かの関連があると推定された。そこで褐変にともなうその変動を時間的に追及した。

剥皮後水に浸したリンゴの果肉から切片を作りその反射および吸収スペクトルを測定した。剥皮30分後に初めの測定を行ない、ついで試料室に放置したまま

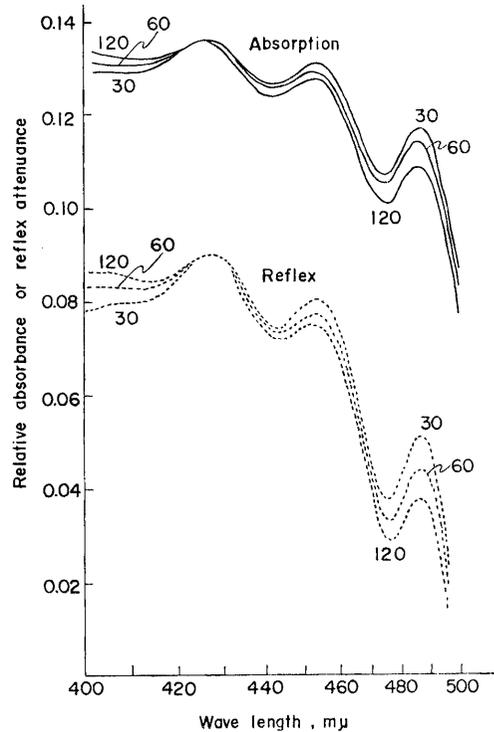


Fig. 9. Variation of reflex attenuation or absorbance of apple slices with time.

..... (R) : reflection ; — (A) : absorption.

A ringed apple was immersed into H₂O for 10 minutes and slice was immediately prepared from the surface. Reflection and absorption spectra were estimated with higher sensitivity at 30, 60 and 120 minutes where the value of A had been settled constant.

60分および120分後に同一切片について測定した。この場合ピークAの値を一定にして測定したが第9図に示すように顕著な褐変は示さない初期においてもBおよびCの相対値は時間とともに減少することが認められた。しかしピークAより短波長側からも推定されるように褐変にともなつて可視部全域にわたり吸光のレベルが上昇することが観察された。

そこで次に水、亜硫酸ソーダ、システインおよびメチオニンに浸漬したリンゴ表面の切片について定量的に反射スペクトルの時間的変動を測定した。この場合各試料の厚さによつて多少の変動はあるが試料の400 mμでの初めの値を概略一定となるように設定した。第10図および13図に示すようにリンゴが褐変する場合着色の進行にともないスペクトルのピークA, B, Cの相対値の変動とともに reflex attenuation の上昇

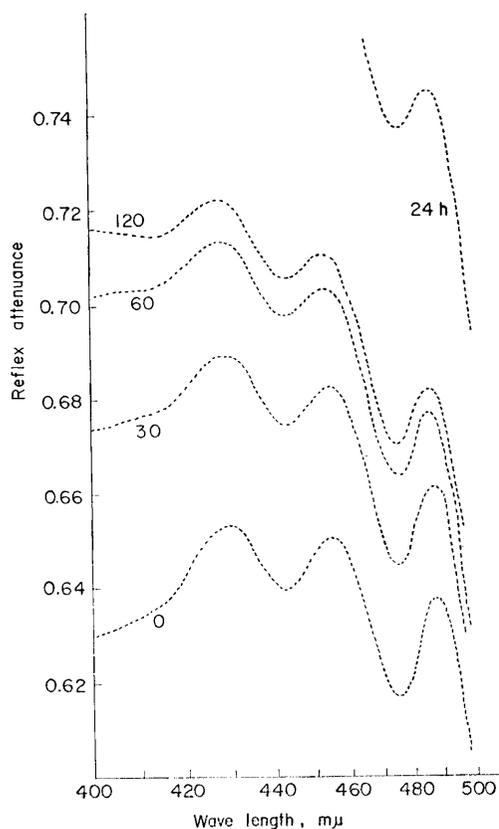


Fig. 10. Variation of reflex attenuation of rinded apples slice with time.

As in Fig. 9, slice was prepared from the surface of rinded apple treated with H_2O and variation of reflex attenuation was quantitatively estimated at 0, 30, 60, 120 minutes and 24 hours without settling the value of A constant.

をきたし、しかもその程度は反応の初期ほど大きいことが認められた。これに対して亜硫酸ソーダおよびシステインで褐変防止処理を行なった場合、第11図および12図から明らかなようにこのような変動はほとんど認められず 24 時間後も極めて僅かしか reflex attenuation は上昇しなかつた。さらに詳細に検討すれば最初の 1 時間ほどはその値はむしろ減少する傾向を示し以後極めて徐々に上昇するように思われる。

もちろんこれだけからピーク A, B, C の変動が褐変の本体であるということはむづかしい。すなわちこれらの吸収を示す物質には変化はなく他の物質の変化によって吸光値ないし reflex attenuation の上昇をきたし、しかもその上昇度が短波長側で大きく長波長側ほど小さければスペクトル全体としては同様の変動が

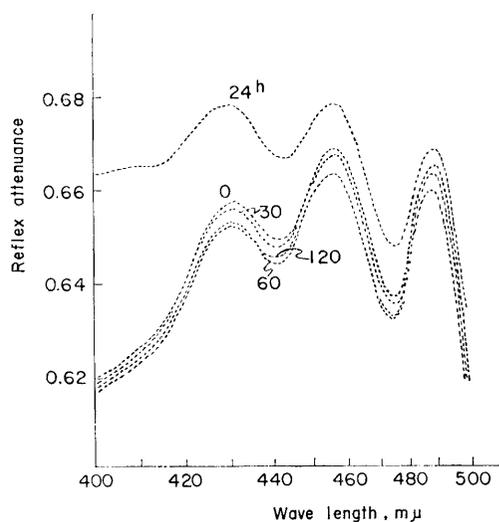


Fig. 11. Variation of reflex attenuation of rinded apple slices treated by Na_2SO_3 with time.

The same as with Fig. 10 but on apple slice treated by 0.002 M Na_2SO_3 solution.

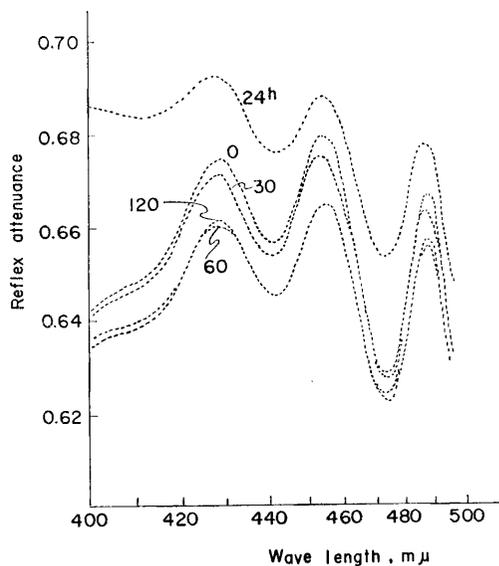


Fig. 12. Variation of reflex attenuation of rinded apple slices treated by cysteine with time.

The same as with Fig. 10 but on apple slice treated by 0.002 M cysteine solution of pH 6.5.

観察されると思われる。しかしいずれにせよ褐変にもなつてこのような現象が起こることは明白な事実であり、各吸収のピークが可視部のスペクトルに含まれ

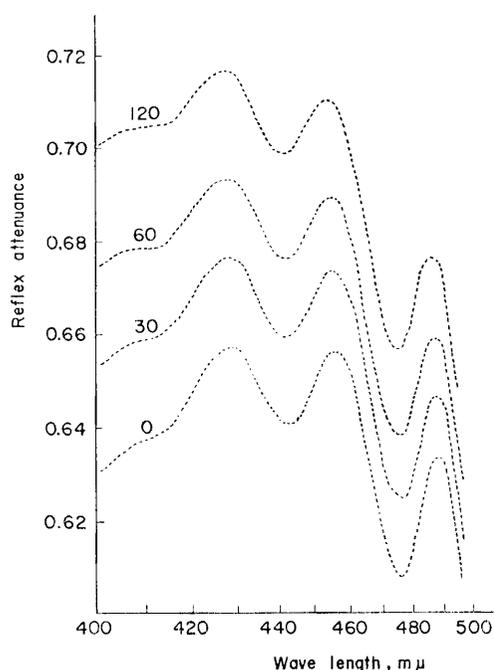


Fig. 13. Variation of reflex attenuation of rinded apple slices treated by methionine with time.

The same as with Fig. 10 but on apple slice treated by 0.002 M methionine solution.

ている限り、これらがリンゴの褐変にも微妙に関係しているといつて差支えない。

総 括

島津マルチパーパス 自記分光光度計 MPS-50 形を用いリンゴの果肉切片について可視部におけるその反射スペクトルおよび吸収スペクトルを褐変現象と関連して測定した。その結果スペクトルには 425~430 $m\mu$ (A), 450~455 $m\mu$ (B), 480~490 $m\mu$ (C) および 680 $m\mu$ (D) 附近にそれぞれ極大値が認められた。さらに褐変を起こした試料ならびに亜硫酸ソーダ、システインおよびメチオニンで処理して褐変を防止または促進した試料についても検討し、リンゴの褐変の進行にともないスペクトルの reflex attenuation または吸光値の上昇をきたすとともに A の値に対する B および C の相対値が減少することを認めた。

文 献

- 1) 大村浩久・副枝敏一郎・山藤一雄 (1966) 九大農芸誌 **22**, 109.
- 2) 大村浩久・波多江正和 (1966) 九大農芸誌 **22**, 411.
- 3) Shibata, K.: Methods of Biochemical Analysis. D. Glick ed., Vol. 7. p. 77, Interscience Publ., New York, 1959.

Summary

Reflection and absorption spectra of rinded apple slices in a visible range of wave length were estimated using a Shimadzu multipurpose recording spectrophotometer MPS-50, by which both the spectra can be estimated on the same sample-slice without attachment. As illustrated principles in Figs. 1 and 2, the MPS-50 has better sensitivity and precision than any other reflectometers of integrating sphere type or commonly used spectrophotometers. Therefore, the MPS-50 provides distinct spectra not only of transparent samples but also of translucent and opaque samples which hitherto had been considered immeasurable, if the relevant unique attachment had not been employed. As shown in Fig. 3, the reflection spectrum is principally identical with the absorption spectrum of the same slice. They have 4 peaks at 425~430 $m\mu$ (A), 450~455 $m\mu$ (B), 480~490 $m\mu$ (C) and 680 $m\mu$ (D), although relative values of reflex attenuation or absorbance of peaks var with species, "Kokko" and "Kogyoku."

When an apple is rinded and left in the atmosphere, color of its surface turns to brown, while inner part of the apple is kept yellowish color. Fig. 4 indicated that the peaks A, B and C of the spectrum of the brown surface-slice was vague and relative values of reflex attenuation or absorption at B and C to that at A were lower than those of the control non-colored inner-slice. However, these features in the spectrum could not be observed, when browning of rinded apple had been prohibited by immersing it into a 0.002M solution of sodium sulfite or cysteine of pH 6.5 for 10 minutes, as indicated in Figs. 5 and 6, whereas variation of the spectrum as well as browning of the surface of apple were seen in case of methionine as shown in Fig. 7. In order to establish these phenomena more decisively, the spectra were estimated with higher sensitivity after enlarging the range of absorbance 5 times from the ordinary "0~1.0" to "0~0.2." Of course, Fig. 8 gave the coincident result with those in Figs. 4~7.

Finally variation of the spectra was quantitatively estimated at different time during progress

of browning of the apple. In Fig. 9, the decrease in the relative values of the peaks B and C to that of A was confirmed by determining the spectra at 30, 60 and 120 minutes where the value of A had been settled constant. As evident in Figs. 10 and 13, the base line of the spectra were incidentally elevated with time over the visible range of wave length estimated, when the browning of the apple has proceeded. On the contrary, Figs. 11 and 12 indicated that a notable enhancement of the reflex attenuation had not been observed on the non-colored apple treated with sodium sulfite or cysteine to inhibit the browning.

Laboratory of Food Chemistry,
Department of Food Science and Technology,
Kyushu University