

光応用計測による  
農産物の品質計測に関する研究

1 9 9 6 年

石 澤 広 明

## 目 次

第1章 序 論	・ ・ ・ 1
1.1 まえがき	・ ・ ・ 2
1.2 研究の背景	・ ・ ・ 5
1.3 研究の目的	・ ・ ・ 8
1.4 研究の内容要旨	・ ・ ・ 10
第2章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の非破壊迅速計測	・ ・ ・ 13
2.1 まえがき	・ ・ ・ 14
2.2 測定原理および測定方法	・ ・ ・ 14
2.2.1 フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法	・ ・ ・ 14
2.2.2 定量解析	・ ・ ・ 18
2.2.3 農薬有効成分の特性吸収波数	・ ・ ・ 19
2.2.4 農薬散布モデル	・ ・ ・ 20
2.3 実験結果および検討	・ ・ ・ 22
2.3.1 有効成分の特性吸収波数	・ ・ ・ 22
2.3.2 均一材料への農薬噴霧	・ ・ ・ 26
2.4 むすび	・ ・ ・ 34
第3章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の判別	・ ・ ・ 35
3.1 まえがき	・ ・ ・ 36
3.2 測定原理および測定方法	・ ・ ・ 36
3.2.1 実験試料	・ ・ ・ 37
3.2.2 検量線による残留農薬濃度の推定	・ ・ ・ 37
3.2.4 ATRスペクトルの判別分析	・ ・ ・ 38
3.3 実験結果および検討	・ ・ ・ 40
3.3.1 検量線による残留農薬濃度の推定	・ ・ ・ 40

3.3.2	残留濃度領域の判別	・・・	43
3.3.3	農薬残留濃度測定システム	・・・	47
3.4	むすび	・・・	49
<b>第4章</b>	<b>全反射減衰赤外分光法による残留農薬測定システムの検証</b>	・・・	50
4.1	まえがき	・・・	51
4.2	測定原理および測定方法	・・・	51
4.2.1	実験試料	・・・	51
4.2.2	TPN残留濃度領域の判別	・・・	52
4.3	実験結果および検討	・・・	53
4.4	むすび	・・・	59
<b>第5章</b>	<b>全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の多成分迅速計測</b>	・・・	60
5.1	まえがき	・・・	61
5.2	測定原理および測定方法	・・・	61
5.2.1	実験試料	・・・	61
5.2.2	農薬成分の特性吸収	・・・	62
5.2.3	ATRスペクトルの判別分析	・・・	62
5.3	実験結果および検討	・・・	64
5.3.1	殺菌剤成分の特性吸収波数	・・・	64
5.3.2	濃度領域の判別分析	・・・	67
5.3.3	未知試料の判別	・・・	69
5.4	むすび	・・・	71
<b>第6章</b>	<b>スペクトルのパターン認識による計測精度の向上</b>	・・・	72
6.1	まえがき	・・・	73
6.2	ATRスペクトルのパターン認識	・・・	74
6.2.1	教師データ	・・・	74
6.2.2	Partial Least Square Regression法	・・・	74

6.2.3 ニューラルネットワーク法	・・・ 77
6.3 結果および検討	・・・ 80
6.3.1 PLS法による検量線精度の向上	・・・ 80
6.3.2 人工的ニューラルネットワーク法による残留農薬濃度 領域の判別	・・・ 83
6.4 むすび	・・・ 86
 第7章 全反射減衰赤外分光法による農産物残留農薬濃度の 実時間計測への検討	・・・ 87
7.1 まえがき	・・・ 88
7.2 オンライン計測への適用	・・・ 88
7.3 アットライン計測への適用	・・・ 91
7.4 むすび	・・・ 93
 第8章 結論	・・・ 94
 参考文献	・・・ 98
 謝辞	・・・ 104

# 第 1 章

## 序 論

## 第1章 序 論

### 1.1 まえがき

近年，光計測技術の進歩・発展は非常に著しく，この研究開発も活発に行われている。

光計測の主体は，光の直進，反射，吸収，屈折，干渉，回折，散乱，分散など光の諸特性の利用と，光の属性としての振幅，波長，位相，偏波，光強度スペクトルなどの光の伝播に関する多様な変調特性の利用である。したがって，光計測法は，測定対象を乱さずに非破壊で必要な情報を得ることができる点に最大の特徴があり，高感度・高分解能，並列処理性，高速性，波長多重性，局所性，防爆安全性などに優れ，他の測定方式では得られないような数多くの特徴を有している<sup>1-1)</sup>。このような特徴を活用することで，光計測法は工業，農業，医療，環境などの科学技術のすべての分野にわたって欠くことのできない重要な技術となっている。

特に，一般の諸工業分野においては品質管理や生産の効率化の必要上，迅速で精度の高い計測法が検討されており，光センシングを中心とする計測法は，既にこれらの分野で実用化されつつある。

農業分野を対象にした光計測法は，近赤外分光分析による食品の非破壊品質計測法の急速な発展<sup>1-2)</sup>を契機に積極的に研究が進められてきている。最近になって各種のセンシング技術やコンピュータ利用技術の発展に伴い，不均一・多成分の農産物や加工食品に光計測法を適用する研究が一段と注目されており，このシステムの開発が積極的に進められている。Fig. 1-1に農産物を対象とする代表的な光学的測定法の分類<sup>1-3)</sup>を示す。これらの主要な適用分野は，収穫後の農産物の品質特性の測定・評価である。農産物の品質特性を支配する因子は，鮮度，糖度，酸度，食味，水分量，硬度，形状，光沢，色彩，結球度，残留農薬などの安全性，内部欠陥を含む損傷

性などがあり非常に多様である。

本章では、光計測の特徴とこれに基づいて光を利用した非破壊計測の農産物への応用の現状を概説し、本論文の主要な課題である「光計測による農産物残留農薬計測」に関してその研究開発の目的を述べる。

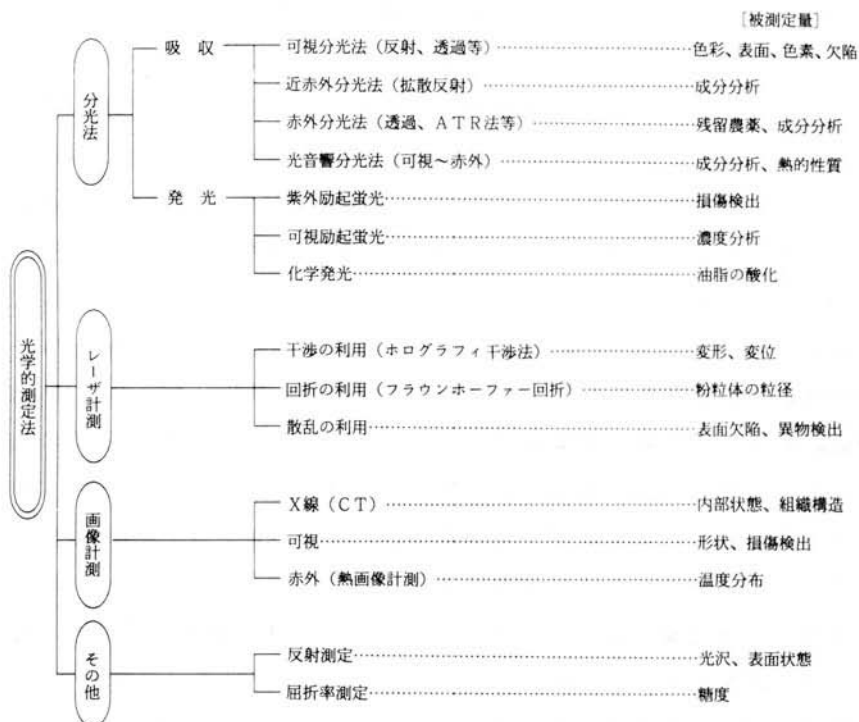


Fig.1-1 The optical measurements for the agricultural products <sup>1-3)</sup>

## 1.2 研究の背景

従来、農産物は外観（色沢，大きさ，形状等）を重視した等級規格<sup>1-4)</sup>により選別されてきているが，選別作業は熟練した選果員によって行われている。一方，最近の人手不足や選果作業者の高齢化および消費者の高品質志向を背景とし，甘さ（糖度），酸味（酸度）および食感（硬度）などの食味成分（因子）あるいは農産物の内部損傷などの非破壊迅速計測システムに対するニーズが高まっている。また，一般に農産物は，品種，産地あるいは収穫時期が同一でも，食味成分（因子）の偏差は大きく，オンラインで品質を評価する実用上の効果は大きいものと考えられる。

このようなニーズに対応して，拡散反射型近赤外分光法<sup>1-5)</sup>によるリンゴあるいはモモの食味成分の計測<sup>1-6), 1-7)</sup>，可視透過光量計測あるいはX線画像法による野菜の内部欠陥検出<sup>1-6)</sup>などの研究開発が行われている。

最近になって，拡散反射型近赤外分光法により，リンゴの糖や酸の近赤外域における吸収光量を測定し，重回帰式で求めた検量線を用いて，甘さや酸味を非破壊で計測する手法が開発され，オンラインでこれらの因子を計測するセンサ・システムに発展し実用化されるにいたっている<sup>1-8)</sup>。また，可視光の透過量を測定しパインアップルの熟度や傷害を非破壊で判定する可搬型装置の実用化も報告されている<sup>1-9)</sup>。このように，光計測法は，化学量に帰因する農産物の食味因子あるいは農産物の内部傷害度などの非破壊迅速計測に大きな可能性を与えるものと考えられる。

一方，農産物に残留する農薬は安全性の観点と環境の観点から注目されており，大きな社会問題となっている。現在日本国内で使用されている農薬は約300種類であるとされているが，これらのうち残留基準が設定されたものは26品目にとどまっていた。

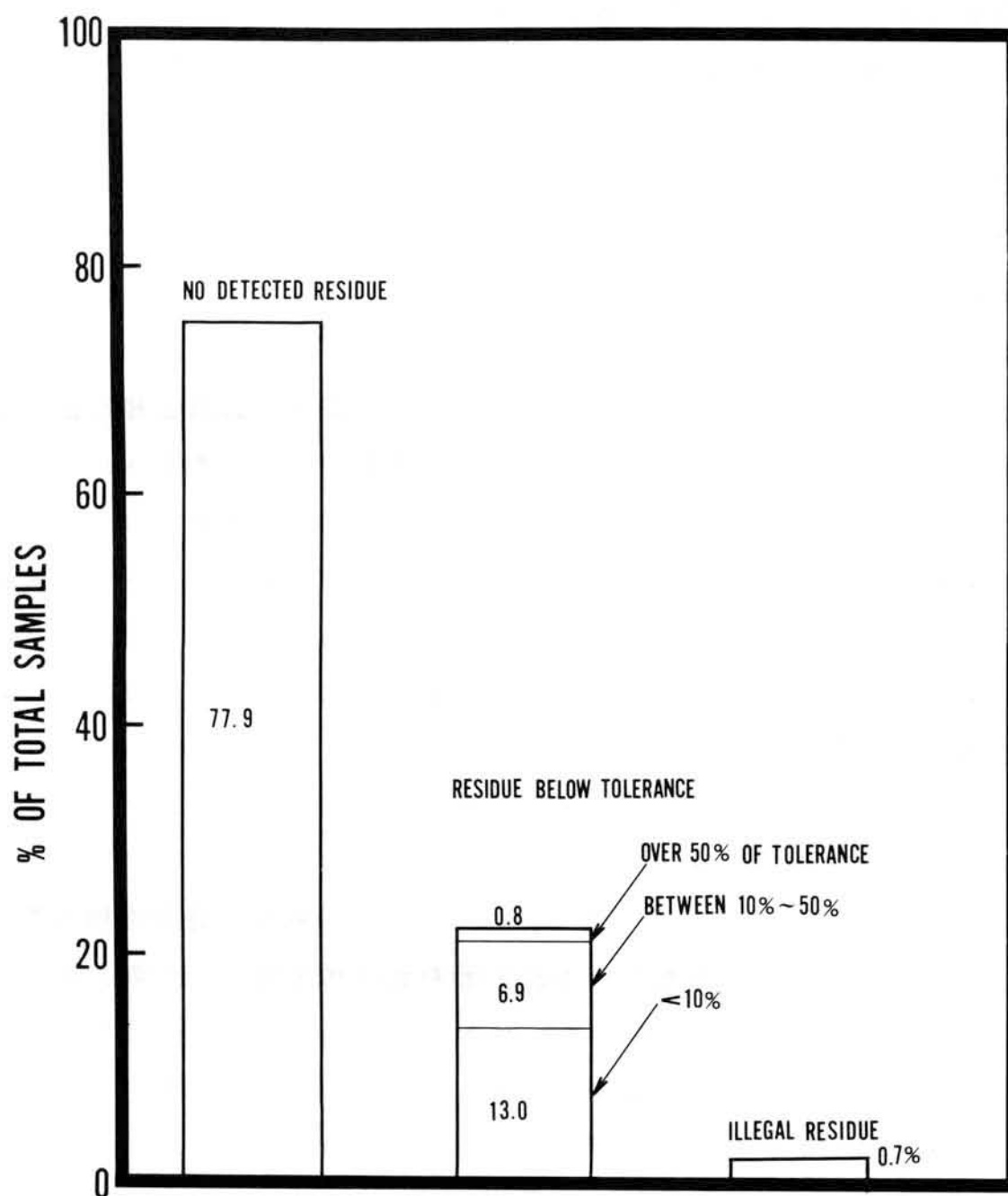
農薬の発ガン性など人体への影響がある点が消費者の強い関心を呼んでいる。さらに，最近になって増大しつつある輸入青果物に対しても同様な関心が高まっている。また，市場に流通している食品に残留する農薬の検

査を通じ、高濃度の残留が確認されたとする報告もあり<sup>1-10)</sup>、消費者の健康への配慮に不安がもたれている。

厚生省においてはこのような動向を受けて、平成4年以来現在にいたるまで新たに60種以上の農薬について残留基準を追加設定してきている<sup>1-11)</sup>。また、市場に流通する農産物や加工食品などを対象として、残留農薬を検査するモニタリング調査が内外で積極的に進められている。Fig.1-2は、このようなモニタリング調査の例<sup>1-12)</sup>を示すものであるが、我が国においても特に最近になって、残留農薬計測の頻度および対象農薬・作物が急激に拡大している。

以上のような動向は、消費者の農産物に対する安全性志向を強く反映したものであり、残留農薬の問題は今後さらに重要になると考えられる。

また、消費者サイドにおける非常に強い安全志向は、農産物の生産者サイドへも及ぶこととなり、農産物が収穫を経て流通を開始するまでの短期間に、残留農薬を迅速に計測し、安全性を確認する測定技術が要望されている。しかしながら、これに対応できる計測技術は、いまだに存在しておらずこの開発が望まれている。



**Fig.1-2 Monitoring of pesticide residues in the agricultural product in USA and CANADA <sup>1-12)</sup>**

### 1.3 研究の目的

農産物の農薬残留量測定には、ガスクロマトグラフ法（GC法）、液体クロマトグラフ法（LC法）あるいは、質量分析法（GC-MS法）などの化学計測<sup>1-13)</sup>、および農薬が示す免疫反応に着目したGibbons<sup>1-14)</sup>の提案した手法が用いられてきている。化学計測では、対象農薬の有効成分の抽出や分画などの前操作が不可欠であり、測定精度は高いが、1成分の測定に数時間を要する。また、免疫反応を用いる方法でも、従来の化学計測と比較すれば、簡便で測定時間も数十分と迅速ではあるが、検出できる農薬の種類が限定される。

一方、農薬成分が発する蛍光を測定するオプティカルバイオセンサ<sup>1-15)</sup>、あるいは細管式電気泳動法を利用した機器分析法<sup>1-16)</sup>が最近になって提案されている。これらの測定法は、測定可能な成分が限定され、試料の均一化および抽出などの前処理が必要であるなどの点で、多くの問題点を含んでいる。また、Kurtz, Bellon<sup>1-12)</sup>はこの問題についてフーリエ変換型赤外分光法の適用を提案している。しかし、この手法では有効成分濃度の測定限界が2%と非常に大きく、実用上での有効成分の定量性については検討されておらず、多くの問題点を残している。Table1-1にこれら農産物の農薬残留量を測定する手法の比較を示す。

したがって、農産物の残留農薬計測に関して前節で述べた強いニーズに対応した簡便で迅速かつ実用的な精度をもった測定法は、これまで未開発のまま放置されてきているのが実状である。

本研究は、これまで述べた農産物の品質因子への光計測法適用、およびこれら残留農薬計測についての既往の研究に基づき、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による農産物の残留農薬量の非破壊迅速測定の研究開発を主要な目的とし、これまで未開発であった農産物を代表とする食品の安全性測定システムを確立し、食生活の安全性確保に大きく貢献することを目的としている。

**Table 1–1 Comparison of the measuring methods of pesticides residues in the agricultural products**

Method	Measuring process	Measuring time	Analyte	Detection limit
GC/LC <sup>a)</sup>	Complicated	2 or 3 hrs	Every	$10^{-3}$ ppm
Immunoassay <sup>1-14)</sup>	simple	less than 1 hr	limited	$10^{-2}$ ppm
Optical biosensor <sup>1-15)</sup>	simple	less than 1 hr	5 elements	$>10^{-2}$ ppm
HPCE <sup>b)</sup>	simple	less than 1 hr	8 elements	$>10^{-2}$ ppm
FT-IR <sup>c)</sup>	Nondestructive	10 min.	Every	-

a)Conventional chemical analysis,Gaschromatography or Liquidchromatography <sup>1-13)</sup>

b)High performance capillary electrophoresis <sup>1-16)</sup>

c)Fourier transform infrared spectroscopy <sup>1-12)</sup>

#### 1.4 研究の内容要旨

本論文は、非破壊計測の分野において中心的な計測手法である光応用計測を農産物の残留農薬計測に適用し、その妥当性および産業上の有効性を考察したものである。

これまで、残留農薬計測には主に化学測定法が用いられてきているが、農産物生産サイドで要望されている迅速性や簡便性の面で課題を残している。また、このような課題を解決するため、これまでにいくつかの測定手法が提案されているが、測定速度、測定精度、あるいは測定可能な農薬成分の範囲などの点で問題点を多く残している。したがって、簡易かつ迅速に実用上十分な精度で農産物の残留農薬を計測する測定法は未開発のまま放置されているのが実状である。

本論文は、農産物の残留農薬計測に、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法の適用を提案するとともに、その分光スペクトル情報を用いた農産物の残留農薬計測について、実験的研究に基づき考察を加え、農産物残留農薬の非破壊迅速計測システムの研究開発を主要な目的としている。

本論文は8章で構成されている。以下に各章の要旨を詳述する。

第1章では、光計測法を中心とした非破壊計測法の農業分野への応用を概説し、農産物の残留農薬が消費者ばかりでなく生産者サイドでも非常に強い関心を呼んでいること、および農産物が流通し始める前に迅速で高精度の残留農薬計測法が待望されていることを指摘した。また、これまで用いられ、あるいは研究されている残留農薬計測法を概観し、高精度で迅速な測定法開発が未検討のまま放置されてきていることを指摘し、本研究の目的を述べた。

第2章では、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による農産物の残留農薬非破壊迅速計測法を提唱し、測定試料として、polyethylene製フィルム、レタスを用いた場合について実験的に検討を加え、農薬成分の赤外域における特性吸収により、農薬成分が判別可能であり、農薬濃度とスペク

トルの面積強度の間に非常に高い相関が存在することを明らかにした。また、本手法が、従来の化学計測と異なり非破壊で非常に迅速であることから、本手法の妥当性を明らかにした。

第3章では、前章で提唱した農産物の残留農薬非破壊計測法の適用を、試料として実栽培されたレタスを試料として用い、汎用される殺菌剤成分であるTPN (tetrachloroisophthalonitrile) 残留について実験的に検討した。その結果、モデル試料を用いた実験で求めた重回帰式を検量線とし、実栽培レタスのスペクトルの面積強度により残留濃度を求めたが、誤差が大きく実用的でないことが判明した。しかしながら、スペクトルの正準分析および二次判別関数値により良好な正解率でTPNの残留濃度領域の判別が可能であり、本手法を用いた残留農薬測定システムを提案した。

第4章では、提案した残留農薬測定システムを、実栽培されたレタス、セルリ、ハクサイ、およびキャベツに適用し、殺菌剤成分TPNの残留濃度領域判別を試み、判別式の妥当性および安定性を検討した。その結果、レタスでは判別の安定性を確認し、セルリおよびハクサイでも判別の適用が可能であり、判別式の汎用性を確認した。

第5章では、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法を用いた残留農薬の非破壊計測法を、複数の農薬成分計測に適用し、同時多成分の残留農薬計測の妥当性を実験的に検討した。その結果、有効成分の特性吸収波数が相違しているTPN, TPM (thiophanatemethyl), および OCo (oxinecopper) の3種類の殺菌剤の残留濃度領域の判別が可能であることを明らかにした。また、この判別法を未知試料の残留濃度測定に適用し、判別式の安定性が良好であることを明らかにした。

第6章では、前章までの研究結果に基づいて、スペクトルのパターン認識手法、すなわちPLS (Partial Least Square Method) 法、および人工神経回路網 (ニューラルネットワーク) 法を適用して残留農薬濃度計測の測定精度向上について検討した。その結果、第3章で述べた重回帰式を用いた検量線法の精度を大幅に改善できること、および残留濃度領域判別の精

度が向上できることを明らかにした。

第7章では、前章までの結果に基づき、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による農産物の残留農薬の非破壊・実時間測定システムへの適用について考察を加えた。本論文で提案している計測法を、野菜などの農産物の出荷場における選別ラインでオンライン計測として適用するには、計測の高速化、測定の非接触化および動的条件下でのスペクトル測定の安定性の検討などが課題であり、このための本手法のセンサ化あるいは複合化などの研究開発が必要であることを考察した。

しかしながら、農産物の生産および流通を広義の生産ラインと考えれば、本論文で提案している計測法によって、低コストで効率的かつ簡便な”アットライン計測”が可能であり、実用上の有効性も大きいことを考察した。

第8章では、結論として各章の結果を列記し、本計測法の実用化にあたって、今後の必要となる研究課題を考察するとともに、本研究により、農産物の残留農薬計測システムの開発に大きな可能性を拓き、食生活の安全性向上に大きく貢献できると結論した。

## 第 2 章

全反射減衰赤外分光法による

残留農薬量の非破壊迅速計測

## 第2章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の非破壊迅速計測

### 2.1 まえがき

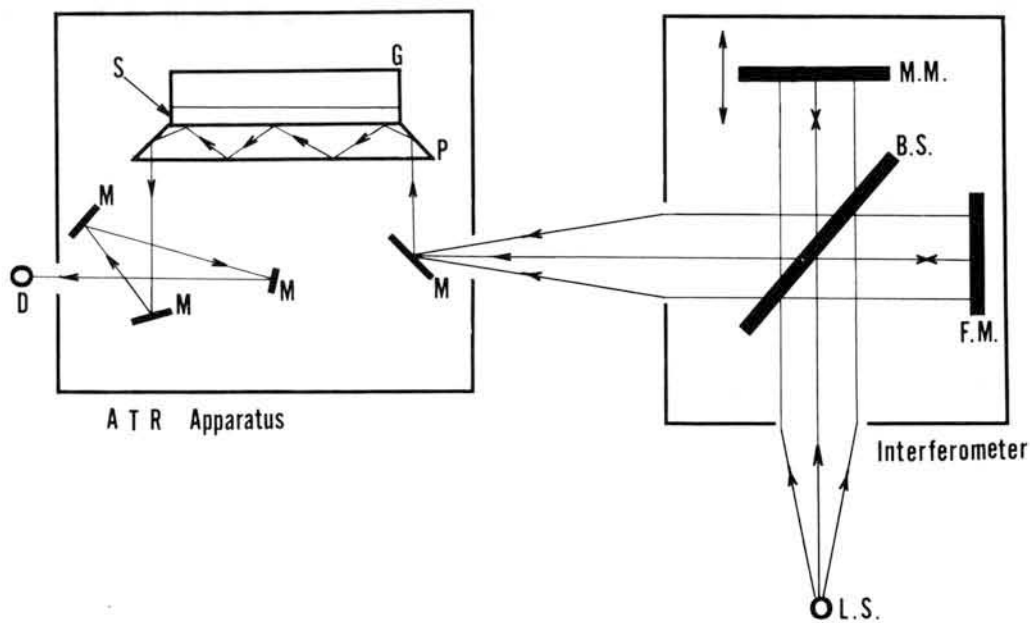
本章では、農産物に付着している残留農薬量を非破壊で短時間のうちに測定可能な測定法の基礎的検討について述べる。すなわち野菜葉面上に付着する農薬測定法としてフーリエ変換型全反射減衰赤外分光法（Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Attenuated Total Reflection Method, 以下、FT-IR-ATR法と略す）による迅速測定についての基礎的検討を試みた。さらに、付着農薬の判別の可能性についても検討し、本測定法の妥当性<sup>2-1), 2-2)</sup>について検討と考察を加えた。

### 2.2 測定原理および測定方法

#### 2.2.1 フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法

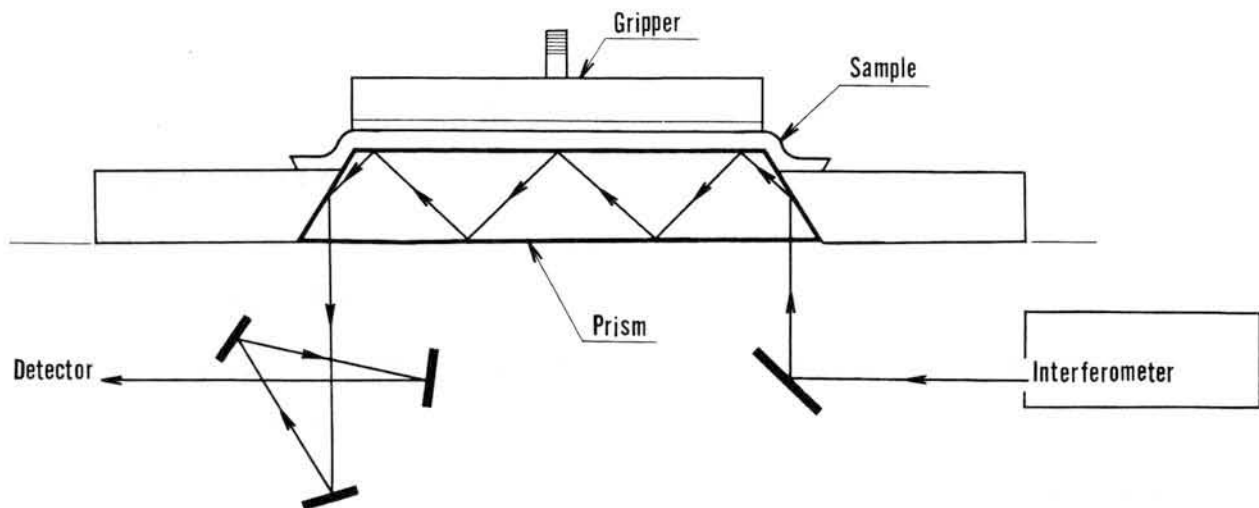
本研究の測定は、ATR法<sup>2-3)</sup>にフーリエ変換型赤外分光法を組み合わせ、大型の高屈折率単結晶と均一な測定面積を得るグリッパをそなえ、従来より定量性を向上させたATR装置を用いており、この概略をFig.2-1に示す。

光源からの赤外光を、アパーチャおよびコリメータを経て、干渉計に入射する。干渉計は、入射角 $30^\circ$ のマイケルソン干渉計であり、ビームスプリッタで2分割した光を、移動鏡と固定鏡に入射し、それぞれの反射光を再びビームスプリッタに入射し干渉させる。干渉光を固定鏡で反射させ、ZnSe製の高屈折率プリズムに入射させる。この入射光がプリズム内部で多重反射する間に、プリズムに接する試料表面でエバネッセント光が吸収される。LiTaO<sub>3</sub>の焦電検出器により検出され、高速フーリエ変換処理されたスペクトルは、試料表面層の化学組成に対応した吸収スペクトルと同等のものとみなすことができる<sup>2-3)</sup>。



**Fig.2- 1 (a) Schematic diagram of the measuring system**

L.S.:Light Source, F.M.:Fixed Mirror, B.S.:Beam Splitter,  
M.M.:Movable Mirror, Mirror, P:Prism(ZnSe), G:Gripper  
D:Detector(pyroelectric detector), S:Sample



**Fig.2- 1 (b) Expanded view of ATR prism and the sample**

Interferometer:Michelson interferometer(incident angle 30 degrees)  
Gripper:Pressure device to provide the uniform contact between the sample  
and ATR prism via micrometer screw setting

本実験ではフーリエ変換型赤外分光光度計として島津FT-IR8100M, およびATR装置としてSpectra Tech. Inc. 製, Contact Samplerを用いた。

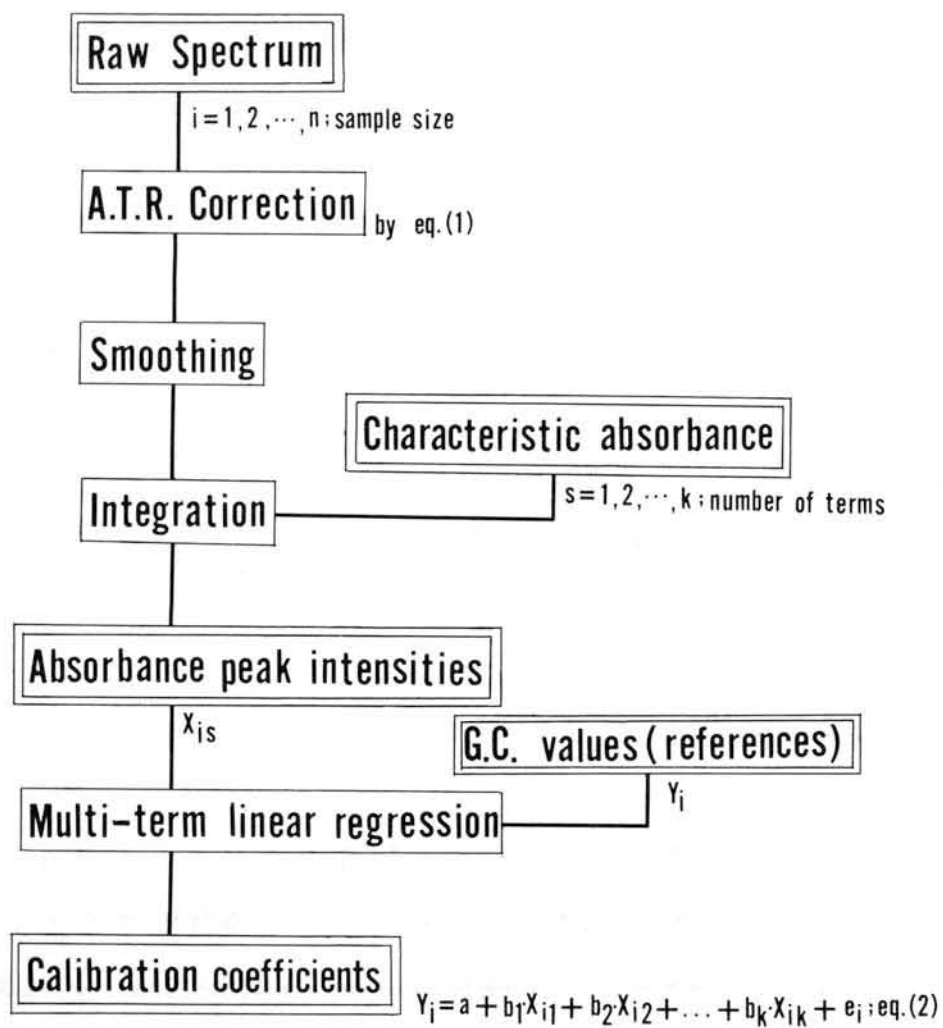
また, スペクトル測定において, 波数分解能および積算回数は, それぞれ  $2\text{cm}^{-1}$ , および100回とし, ATRプリズムは, 入射角 $45^\circ$  で $7\text{mm}\times 90\text{mm}$ のもを用いた。これらの条件はすべての実験を通じて一定とした。Fig. 2-2にATRスペクトル処理の概略を示す。

一般に電磁波の材料への侵入深さ $d_p$ は, 波長に依存しており, 得られるATRスペクトルの強度は波長に比例して増大する<sup>2-4)</sup>。この関係式を(1)式に示す。

$$d_p = \frac{\lambda}{2n\sqrt{\sin^2\theta - (n_1/n_2)^2}} \quad (1)$$

ここで,  $\lambda$ は波長,  $\theta$ は光の入射角,  $n_1$ および $n_2$ はそれぞれ試料およびプリズムの屈折率である。

侵入深さを一定とし, 透過スペクトルと同等のスペクトルを得るには, 一定波長における吸収強度を基準として波長の逆数で補正する方法が考えられる。したがって, 本研究では, 波長 $5000\text{nm}$ (波数 $2000\text{cm}^{-1}$ )における吸収強度を基準として補正を行った。さらに, 補正後のスペクトルは, 観測した特性吸収について面積強度計算を行った。



**Fig.2– 2 Flow chart of spectrum processing and calibration**

### 2.2.2 定量解析

野菜表面上に付着している農薬を測定するために、通常のカクロマトグラフ法（GC法）による測定値とATRスペクトルにおける面積強度との間の相関を求め、検量線を作成した。

Fig. 2-2に、GC法による測定値とATRスペクトルの面積強度で検量線を作成する解析の流れを示す。本研究では、重回帰分析法による1次回帰式を検量線とした<sup>2-5)</sup>。

$$Y_i = a + b_1 x_{i1} + b_2 x_{i2} + \dots + b_k x_{ik} + e_i \quad (2)$$

ここで、 $Y_i$ 、 $x_{is}$  ( $s=1, 2, \dots, k$ ) はそれぞれ  $i$  番目の試料における化学測定値、およびバンド  $s$  の面積強度である。 $a$ 、 $b_s$  ( $s=1, 2, \dots, k$ ) は回帰定数、 $e_i$  は誤差であり、誤差の標準偏差 (Standard Error of Calibration: S.E.C.)<sup>2-6)</sup> を次式で算出した。

$$S.E.C. = \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n-k-1}} \quad (3)$$

ここで、 $n$  は試料数、 $k$  はバンド数（項数）である。

本研究では、回帰式の良否を検討するために、説明変数の数を考慮した自由度補正済み重相関係数およびそれぞれのバンドの単相関係数を算出した。得られた回帰式の、測定点 ( $x_1, x_2, \dots, x_k$ ) における近似値の信頼限界は、(3) 式の S.E.C. を用い (4) 式で与えられる<sup>2-5)</sup>。

$$\pm t(a)_{n-k-1} \cdot \text{S.E.C.} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n+1} \sum (x_i - x_{im})(x_j - x_{jm}) s_{ij}} \quad (4)$$

ここで、 $X_{im}$  ( $j=1, 2, \dots, k$ )は各バンドの面積強度の平均値、 $s^{ij}$ は分散共分散行列の逆行列、 $t(a)_{n-k-1}$ は自由度( $n-k-1$ )、危険率  $a$  のステューデントの  $t$  分布である。今、測定点として各バンドの面積強度の平均値をとると、(4)式は(5)式のように表わせる。

$$\pm t(a)_{n-k-1} \cdot \frac{\text{S.E.C.}}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

(5)式より求めた値を回帰式の信頼限界の指標とする。また、 $s^{ij}$ を算出すると、それぞれの測定点における推定値の信頼限界を求めることができる。

### 2.2.3 農薬有効成分の特性吸収波数

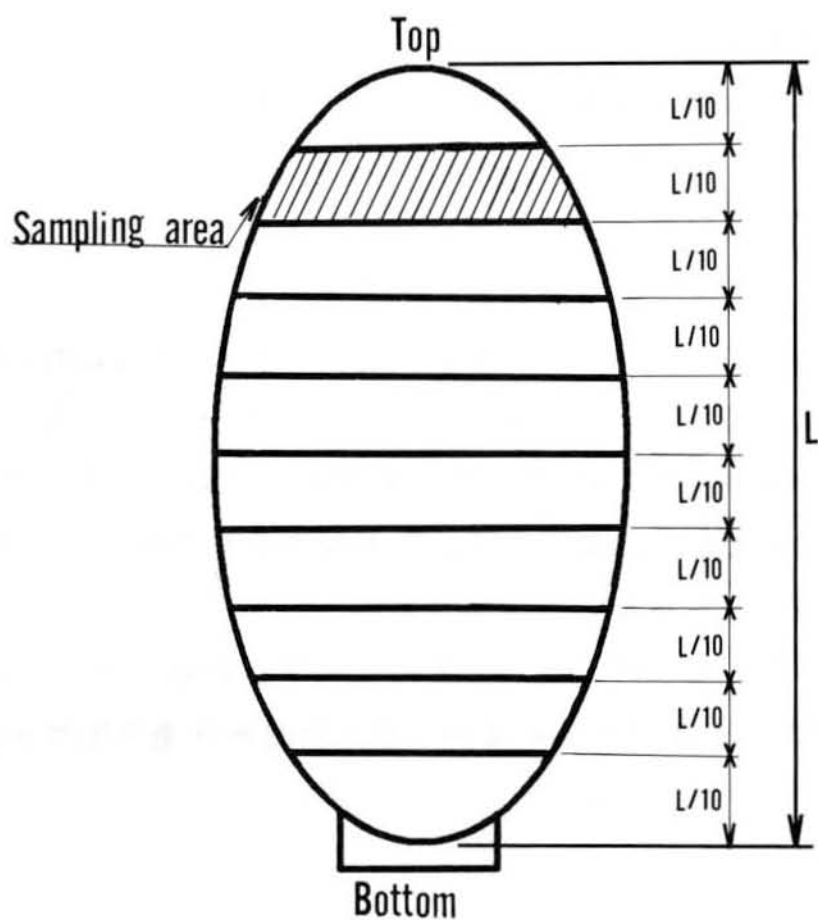
本実験では、主として野菜や果物などに殺菌剤としてよく用いられているジカルボキシイミド系のロブラールおよび有機塩素系のダコニールを用い、それぞれの有効成分である iprodione および TPN の標準試料で ATR スペクトルを測定した。この ATR スペクトルの主要な吸収を特性吸収波数とした。

iprodione については、Kurtz, Bellon の実験結果<sup>1-12)</sup>と比較した。さらに、希釈倍率を変えたダコニール水溶液により、検出可能な TPN 濃度について検討した。

#### 2.2.4 農薬散布モデル

野菜に付着残留する農薬濃度測定を検討する際に、レタスなどの野菜においては、高水分・多成分系である点および表面が不均一である点が測定に影響を与えることが考えられるので、これらの要因を除いた予備実験として、水分を含まず、均一な材料であるpolyethylene製のフィルム上に農薬を噴霧したモデル実験を行った。日本でもっとも頻繁に農薬として用いられ、発癌性なども指摘されているダコニールを対象として用い、蒸留水で1000倍に希釈したものをハンドスプレーで試料に噴霧して、自然乾燥させた。噴霧前後の試料の重量変化から、TPN濃度を算出し、ATRスペクトルを測定した。

さらに、野菜に付着する農薬濃度測定の定量性を検討するため、市販のレタス22個を用いて、農薬噴霧モデル実験を行った。レタスを蒸留水で洗浄した後、個々のレタスから外葉4枚を切り出し、表面に均一にダコニール1000倍希釈液を量を変えて噴霧した後自然乾燥させた。Fig. 2-3に自然乾燥したレタスの外葉1枚のATRスペクトルの測定位置を示す。通常、葉の長さLは250~300mmであり、葉の先端から長軸方向に20~30%の斜線部分が厚さが均一で、付着農薬量との相関が高かったので<sup>2-1), 2-2)</sup>これを測定位置とした。残った3枚の外葉は、もとのレタス結球部と合わせて、GC法<sup>2-7)</sup>によりTPN濃度を1個ごとに定量測定し、付着残留量としてppmで表した。



**Fig.2-3 Sampling for ATR spectroscopy of sprayed leaf**

The correlation coefficient between the TPN content and the peak area at  $1378.3\text{cm}^{-1}$  is 0.93 at the hatched area, which has the strongest correlation among the other areas <sup>2-1), 2-2)</sup>

## 2.3 実験結果および検討

### 2.3.1 有効成分の特性吸収波数

ATRスペクトルから得たロブラールおよびダコニールの特性吸収波数と化学構造式をTable 2-1に示す。Table2-1においてiprodioneの主要な特性吸収波数の※印は、Kurtz, Bellonの実験結果<sup>1-12)</sup>と一致している。また、TPNについては、iprodioneと同数の主要な特性吸収波数が明らかとなった。

通常、野菜類などの農産物を生産するには、何種類もの農薬が用いられてきている。これらの有効成分は比較的容易に入手できるが、その赤外域の吸収波長は必ずしも判明していない。Table2-1の特性吸収波数は、有効成分個々の分子結合や官能基に帰属されるべきであるが、これら主要な複数の特性吸収によって、分子を特定することが可能と考えられる。


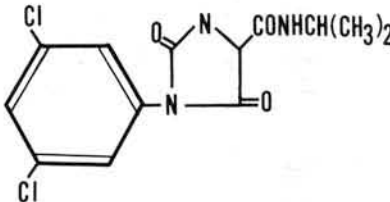
また、野菜生産において、数種類の農薬が同時あるいは前後して用いられており、葉面上に幾層もの農薬が重なり合って残留している場合が考えられる。さらに、相似の分子結合や官能基を有する有効成分が共存する場合には、ATRスペクトル上で吸収が重なり合う可能性があると考えられる。TPNおよびiprodioneは、Table 2-1に示すようにベンゼン環に塩素が付加した構造を持っているが、それぞれの主要な吸収波数は一致していない。したがって、実用上吸収が重なり合う場合には、複数の吸収バンドを用いた重回帰分析などの多変量解析が有効と考えられる。

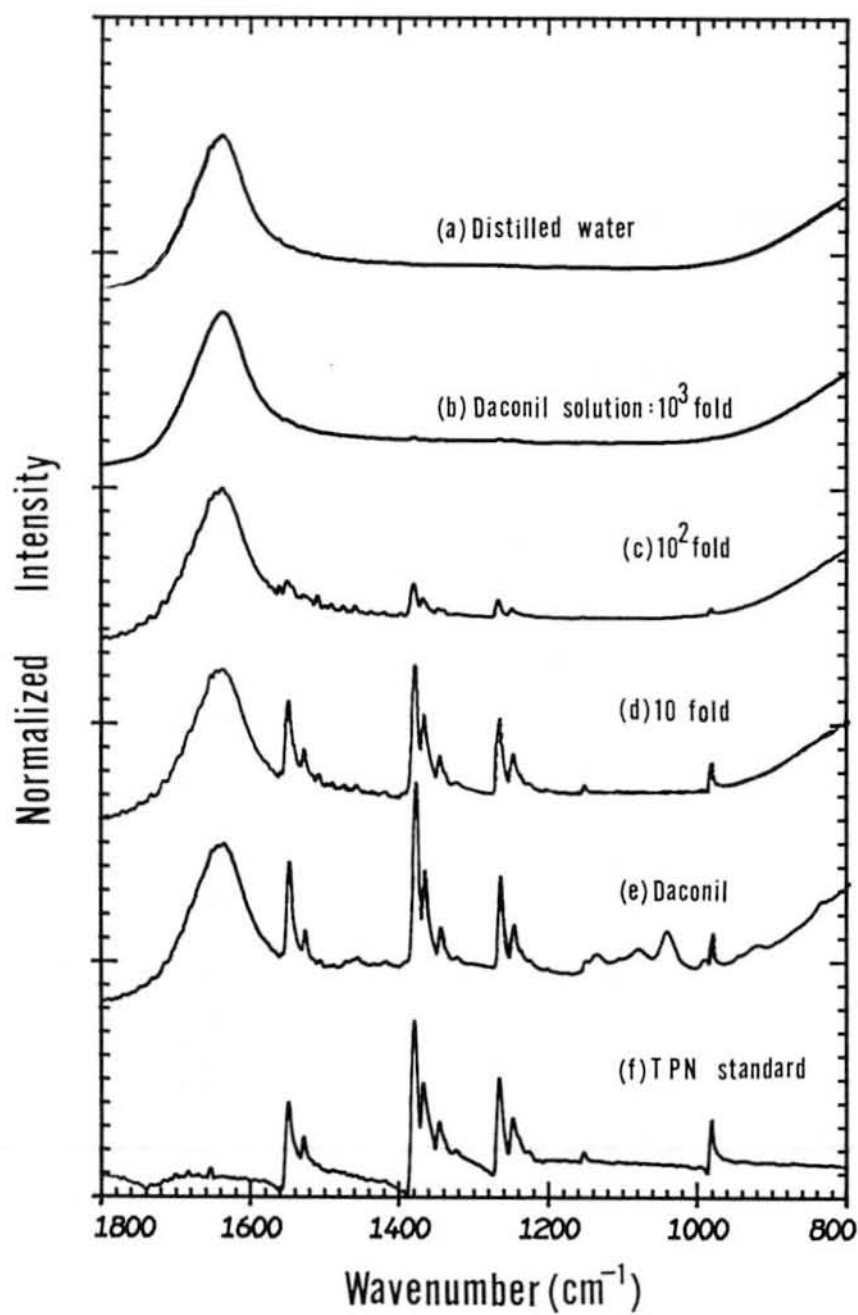
TPN水溶液における検出限界について、濃度を変えた試料を用いた結果をFig.2-4に示す。TPNの濃度が、400ppmの1000倍希釈液では、ATRスペクトルで判別が困難であった（Fig.2-4(b)）。しかしながら、TPN濃度が4000ppmの100倍希釈液であれば充分検出できることが判明した（Fig.2-4(c)）。これは、検出限界が2%であるとするKurtz, Bellon<sup>1-12)</sup>の報告に比較して一桁向上している。このことは、本研究で用いたATRプリズムが十分な測定面積を持ち、反射回数が多いため、より大きい光吸収が起こったためと考えられる。

また、従来から多用されているGC法では、単一の農薬成分の検出に、2～3時間を必要とする<sup>2-7)</sup>が、本手法では、100回の積算を行っても、およそ10分間と短時間で測定できることが判明した。このことは、農薬を対象とした場合、その残留濃度を非常に迅速に測定可能であることを示している。

野菜生産において、TPNの濃度が400ppm程度で希釈度が1000倍程度の水溶液が用いられており、上記の結果からは、通常噴霧した溶液のTPN濃度を直接測定するのは困難であると考えられる。しかしながら、噴霧後に水分が葉面から蒸発し、有効成分が野菜の葉面上に付着して残留するので、表面における見かけの濃度は噴霧した溶液よりも高まると考えられる。

**Table 2– 1 Characteristic absorbance wavenumbers of pesticides**

Pesticide	Daconil	Rovral
Active element	<p>T P N</p> 	<p>Iprodione</p> 
Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	<p>1548.1 1526.8 1378.3 1366.7 1345.5 1323.3 1265.5 1247.1 1151.6 980.0</p>	<p>1727.5* 1717.8 1697.6* 1688.9 1541.3* 1450.6* 1395.7* 1360.0* 1239.4 740.8*</p>



**Fig.2-4 ATR spectra of Daconil(fungicide) and its active element,TPN**  
 Resolution: $2\text{cm}^{-1}$  , Accumulation:100times

### 2.3.2 均一材料への農薬噴霧

均一材料としてpolyethylene製のフィルムを用い、その表面にダコニールの1000倍希釈液を噴霧し、表面を乾燥させた後、ATRスペクトルを測定した結果を、Fig.2-5に示す。また、噴霧前後のフィルムの重量変化からTPN濃度を算出し、ATRスペクトルの主要な三つの特性吸収波数（ $1265.5\text{cm}^{-1}$ 、 $1378.3\text{cm}^{-1}$ および $980.0\text{cm}^{-1}$ ）の面積強度を求めた後、これらの値の間で相関分析を行った結果を、Fig.2-6に示す。個々の吸収における面積強度と濃度の間に正の相関が認められ、これらの相関係数は約0.9と非常に高かった。また、溶液を対象とした場合とは異なり、TPN濃度は、数ppmの低い領域で検出できた。

本実験で得られた代表的なレタスのATRスペクトルとそのGC法による測定値をFig.2-7に示す。レタスの葉においても、ポリエチレンの場合と同様の3波数の吸収が、付着するTPN濃度と対応していることが判明した。しかしながら、 $980.0\text{cm}^{-1}$ の吸収は、TPNの付着濃度が11.4ppm以下の試料では観測されなかった。

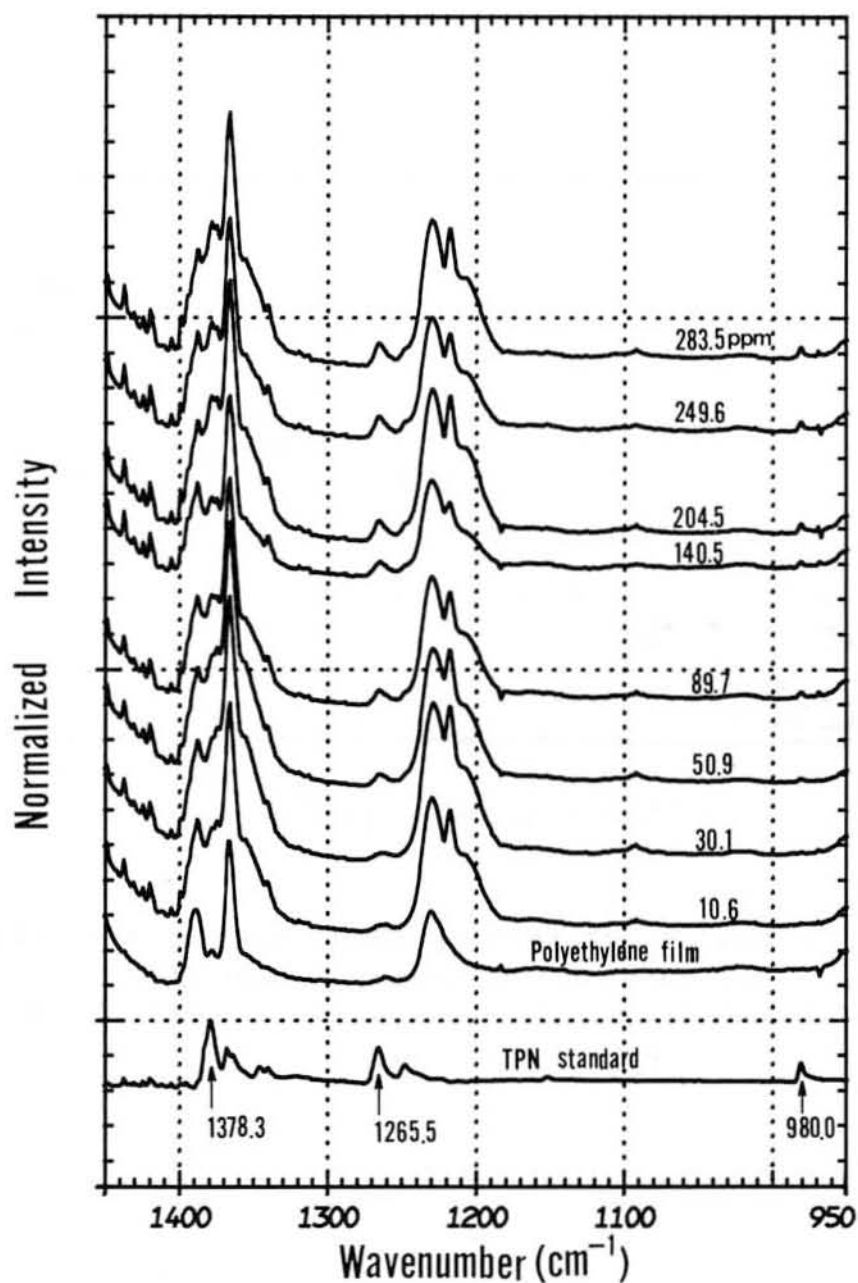
2波数あるいは、3波数を用いた重回帰分析による結果をTable 2-2に示す。自由度調整済み決定係数はすべて0.8以上であり非常に高く、各バンドの面積強度の平均値における検量線の信頼度95%における信頼区間は、最小で $\pm 0.74\text{ppm}$ （2波数検量線 $1378.3\text{cm}^{-1}$ および $1265.5\text{cm}^{-1}$ ）、最大で $\pm 1.21\text{ppm}$ （3波数検量線）であった。

また、TPN濃度の上・下限での信頼区間を（4）式により算出した結果、95%信頼度において上限領域（30.9ppm）で $\pm 3.35 \sim \pm 4.16\text{ppm}$ 、下限領域（0.054ppm）で $\pm 1.56\text{ppm} \sim \pm 2.05\text{ppm}$ であった。それぞれの検量線を用いて、本手法により算出したTPN濃度とGC法で測定したTPN濃度の散布図を、Fig.2-8とFig.2-9に示す。野菜におけるTPNの残留は、ラットを用いた動物実験と日本人の一日の平均的野菜摂取量をもとに環境庁設定農薬登録保留基準として、1ppmと定められている<sup>2-8)</sup>。散布図において、1ppm前後の直線性は、 $1378.3\text{cm}^{-1}$ と $1265.5\text{cm}^{-1}$ の2波数を用いた検量線が最もすぐれ

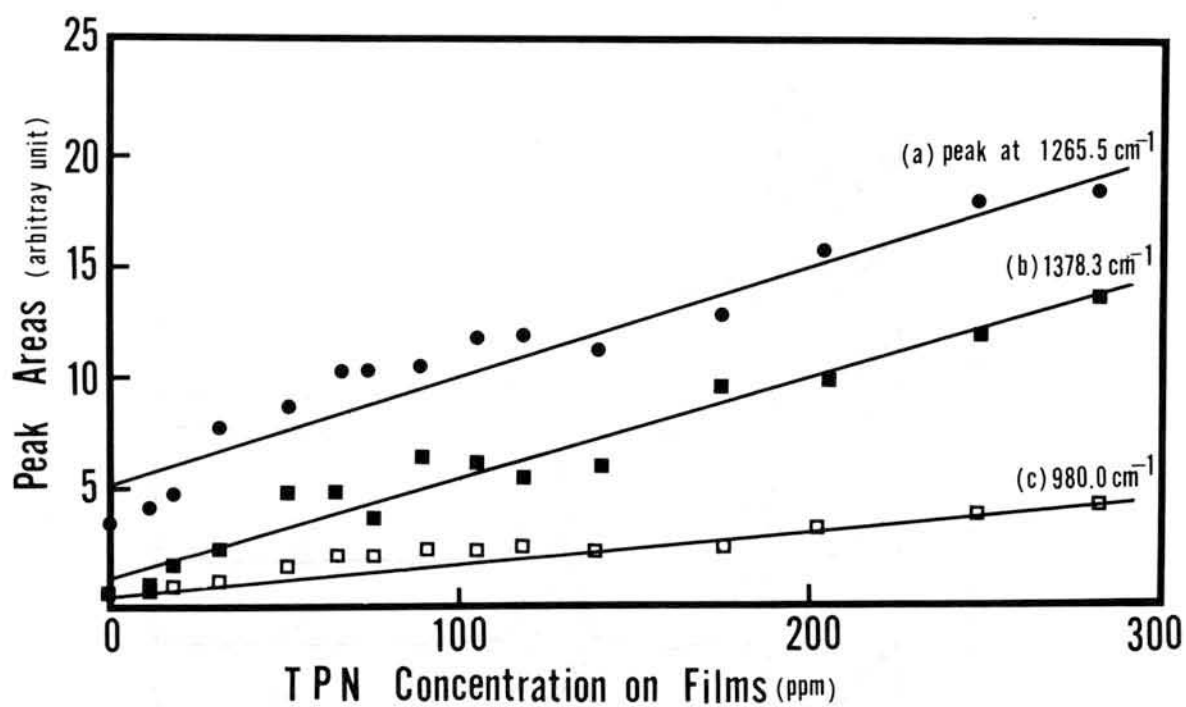
ており (Fig. 2-9(c)) , これは,  $980\text{cm}^{-1}$ の吸収が, レタスにおいてこの2波数よりも測定感度が低い点と対応している。

以上の結果より, 農産物に残留するTPN濃度をフーリエ変換型全反射減衰赤外分光法により測定可能であると考えられ, 圃場ごとに数個体を採取し, 農薬残留の程度を測定することで収穫の可否を判断するなどの実用化が期待される。

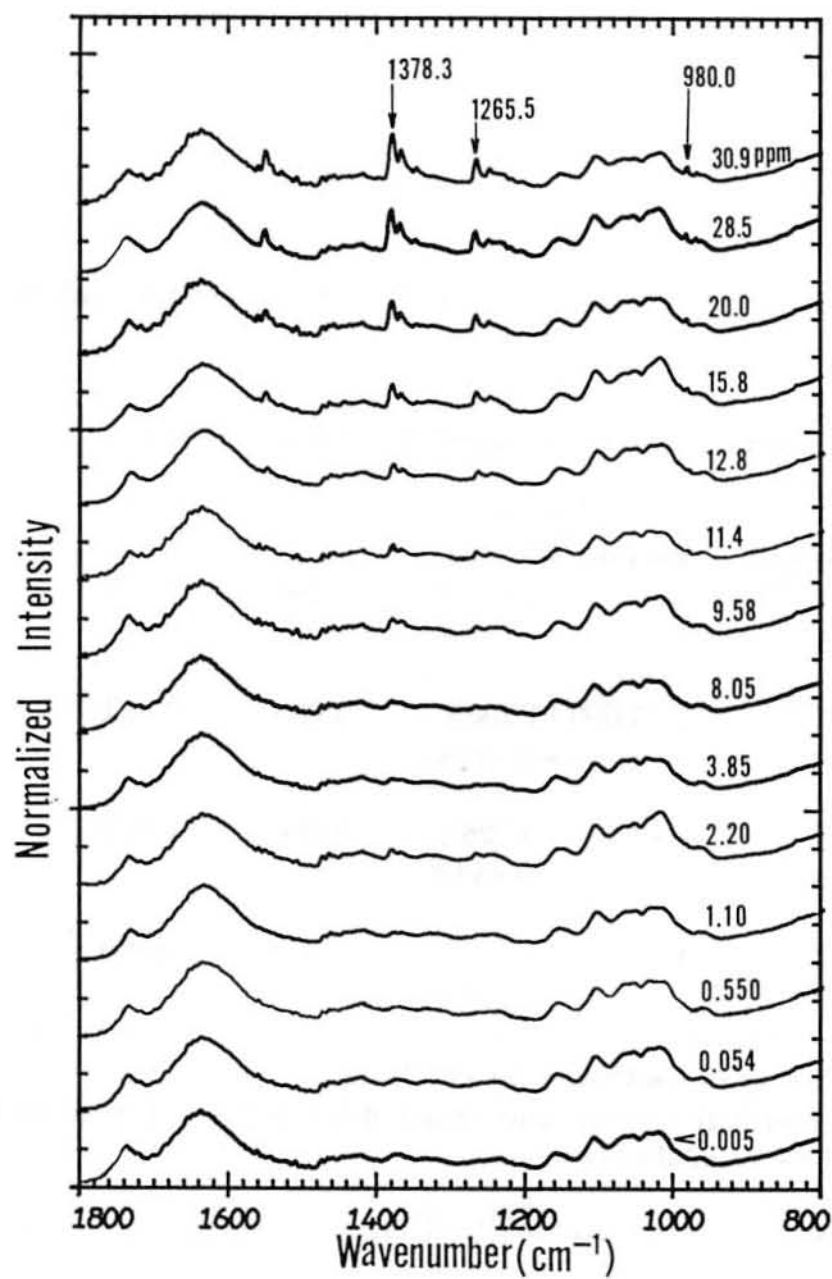
また, 非破壊法による迅速で高精度な残留農薬測定法の開発に大きな可能性の指針が得られた。



**Fig.2-5 ATR spectra and TPN quantity on polyethylene film**  
 Spectrum of TPN standard and its characteristic absorbance wavenumbers are shown under the spectrum of not sprayed polyethylene film.



**Fig.2- 6 The relations between absorbance peak areas of ATR spectra and TPN quantity on polyethylene film**  
The correlation coefficient R:(a);0.96, (b);0.89, (c);0.94



**Fig.2-7 ATR spectra of lettuce leaves with TPN residues**  
 The values are residual concentration measured by GC method.

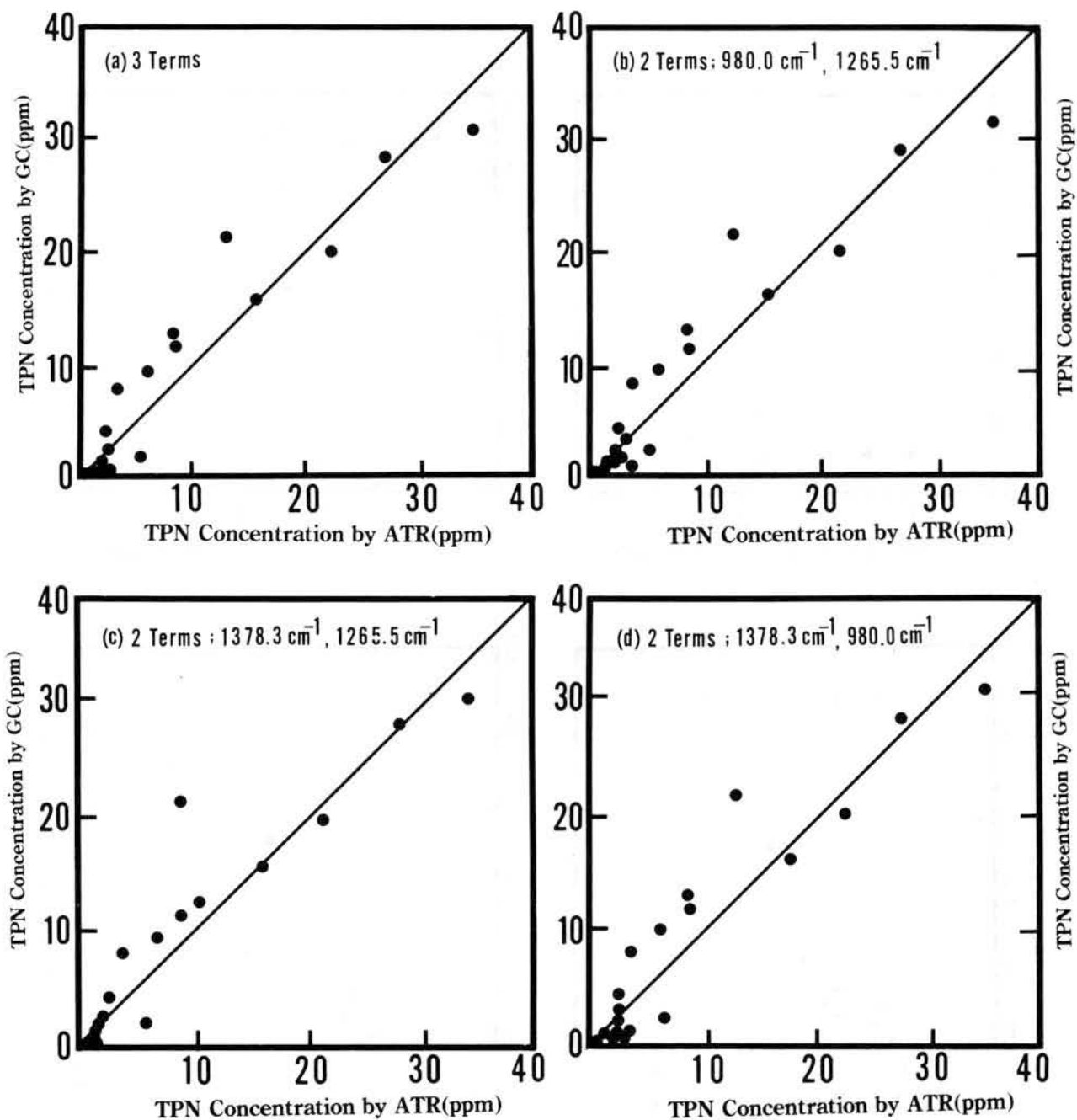
**Table2– 2 Results of multiterm linear regression analysis**

Terms	Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )	Regression equation	S.E.C. <sup>a)</sup>	M.C.C. <sup>b)</sup>	Precision <sup>c)</sup>
3	980.0 1378.3 1265.5	$Y=5.666+1.260X_1$ $-0.037X_2$ $-0.117X_3$	3.287	0.888	± 1.21
2	980.0 1265.5	$Y=5.660+1.205X_1$ $-0.137X_3$	3.058	0.894	± 1.13
2	1378.3 1265.5	$Y=1.135+0.226X_2$ $-0.043X_3$	3.450	0.877	± 0.74
2	1378.3	$Y=4.910-0.144X_2$ $+1.177X_1$	2.954	0.893	± 1.09

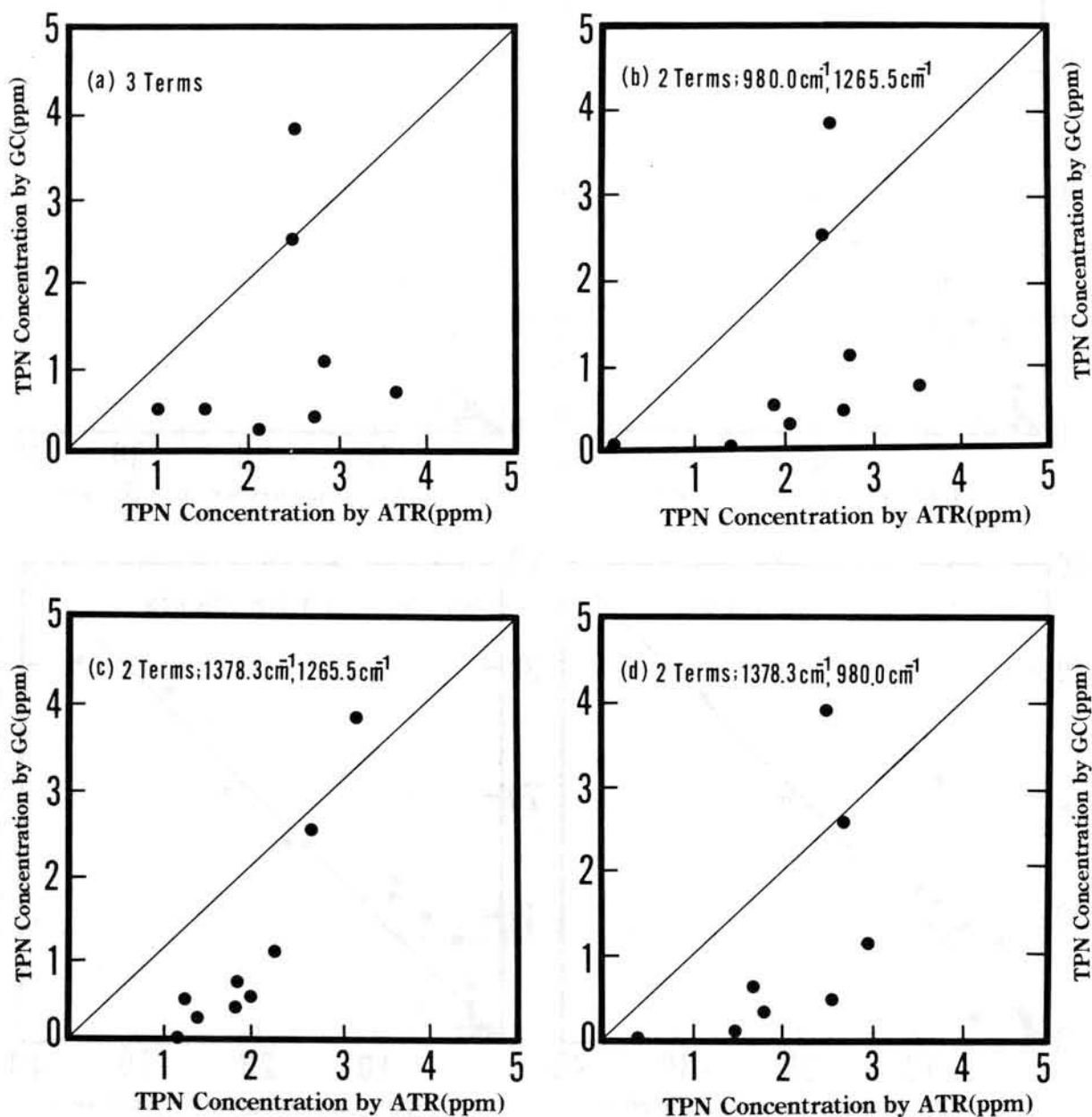
a)Standard error of calibration by eq.(3)

b)Multiple correlation coefficient adjusted for degrees of freedom; $R^2$

c)ppm, at 95% reliability by eq.(5)



**Fig.2-8 Scattergram of reference method(GC) values and ATR method values(0-40ppm range)**  
 Each plot was obtained by the regression equation in Table 2-2



**Fig.2- 9 Scattergram of reference method(GC) values and ATR method values(0-5ppm range)**

## 2.4 むすび

農産物に残留する農薬の迅速測定法として、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による非破壊測定法を提唱し、測定試料としてpolyethylene製フィルム、レタスを用いた場合について実験的に検討を加え、この妥当性について明らかにした。本実験で得られた主な結果は、次の通りである。

- (1) 農薬の赤外域における特性吸収波長により、農薬成分を判別可能である。
- (2) ガスクロマトグラフ法で測定したレタスにおけるTPN残留量とATRスペクトルの面積強度の間に非常に高い相関が認められた。TPNの残留基準である1ppm前後の濃度を有する野菜などの迅速測定法の開発に大きな可能性が得られた。
- (3) 本測定法は、従来のガスクロマトグラフ法と異なり非破壊でさらに短時間で測定可能である。

## 第 3 章

全反射減衰赤外分光法による

残留農薬量の判別



## 第3章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の判別

### 3.1 まえがき

2章では、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法（FT-IR-ATR法）の野菜残留農薬濃度計測への適用について基礎的検討を加え、本測定法の妥当性について検討を加えた。

その結果、農薬成分の特性吸収波長により農薬成分の判別が可能であり、そのスペクトルの面積強度とガスクロマトグラフィによる測定値との間に高い相関が得られることを確認した<sup>2-1), 2-2), 3-1)</sup>。

本章では、上記の研究をさらに発展させ、単純な事例で求めた回帰式を用いてFT-IR-ATR法を実栽培されたレタスの残留農薬量測定に適用し、本測定法の実用化への妥当性を検討するとともに、スペクトルの正準分析による農薬残留濃度領域の推定<sup>3-2)</sup>と農産物の残留農薬測定システム<sup>3-3)</sup>についての検討と考察を加えた。

### 3.2 測定原理および測定方法

本研究では、2章で求めた回帰式を検量線とした場合の測定精度を、実栽培されたレタスを試料として用いて検討した。

また、これらの検量線検証用試料のATRスペクトルの面積強度を特徴量とした判別分析による残留農薬濃度領域の判別を以下のとおり検討した。

本研究のスペクトル測定は、2章と同様に、島津FT-IR8100M、および Spectra Tech. Inc. 製、Contact Sampler から構成した測定装置<sup>3-1)</sup>を用いており、スペクトル測定における波数分解能および積算回数はそれぞれ、 $2\text{cm}^{-1}$ および100回である。また、ATRプリズムはZnSe 製で測定面寸法  $7\text{mm} \times 90\text{mm}$  のものを用い、干渉光の試料への入射角は $45^\circ$  とした。

### 3.2.1 実験試料

本実験では、FT-IR-ATR法の実際の農産物への妥当性を検討するために、実栽培された76個体のレタスを主に使用した。測定対象成分であるTPNを含む殺菌剤・ダコニールの散布回数を、1週間間隔で、0ないし3回と変えて散布し、収穫の14日前に散布を終了したものをを用いた。1回の散布では、通常散布される標準的な濃度および量であるダコニールの1000倍希釈水溶液を、 $100\text{m}^2$ 当り $0.4\text{m}^3$ の割合で散布した。また、ダコニール以外の農薬は、レタスの栽培慣行法に従って散布した。

本実験では、2章と同様に、出荷形態のレタスの最も外側の葉の内側先端部をFT-IR-ATR法での測定部とした。さらに、同一の個体をガスクロマトグラフ法<sup>2-7)</sup> (GC法)により、TPNを定量的に測定し、残留濃度としてppmで表した。

### 3.2.2 検量線による残留農薬濃度の推定

TPNの主要な特性吸収波数である $1378.3\text{cm}^{-1}$ ,  $1265.5\text{cm}^{-1}$ ,  $980.0\text{cm}^{-1}$ の面積強度を用いて、TPN残留濃度を与える回帰式が、TPNを葉面に噴霧したレタスをモデル試料とした実験の結果から、(6)式のように得られている<sup>3-1)</sup>。

$$Y=5.666+1.260A(980)-0.037A(1378.3)-0.117A(1265.5) \quad (6)^{3-1)}$$

ここで、**Y**は残留するTPN濃度の推定値(ppm)、**A(k)**は波数**k**( $\text{cm}^{-1}$ )におけるスペクトルの面積強度である。

本実験では、この単純なモデル試料で得た回帰式(6)を実栽培レタ스에適用し、TPN残留濃度が未知である試料レタスのATRスペクトルにおけるこれら3バンドの面積強度により、TPN残留濃度を求め、GC法で得た実測値と比較した。誤差の標準偏差 (Standard Error of Prediction:S.E.P.) を(7)式により求めた<sup>2-6)</sup>。

$$\text{S.E.P.} = [\Sigma (D_i - D^*)^2 / (n-1)]^{1/2} \quad (7)^{(2-6)}$$

ここで、 $D_i$  ( $i=1, 2, \dots, 76$ ) は、それぞれの試料において、検量線で得た値とGC値との差であり、 $D^*$ はその平均値、 $n$ は試料数である。

### 3.2.3 ATRスペクトルの判別分析

(1)正準分析 GC法によるTPN残留濃度の実測値によって、試料群を三群に分類し、ATRスペクトルの面積強度を変数とした判別分析を試みた。

Table3-1 に試料の分類と境界値とした残留TPN濃度の値を示す。

まず、試料のATRスペクトルから得られるTPN特有の主要な3バンドの面積強度を変数とした正準分析<sup>3-4)</sup>を試みた。

正準分析では、Table3-1で分類したそれぞれの試料群において、群間変動と群内変動の比を最大にする条件で、第一正準変数を与える固有ベクトル  $e_1 (b_1, b_2, b_3)$  を求め、 $e_1$ の要素の線形結合により  $Z_{1j}$  を次式で算出した。

$$Z_{1j} = a_1 + b_1 X_{1j} + b_2 X_{2j} + b_3 X_{3j} \quad (8)$$

ここで、 $X_{1j}$  ( $j=1, 2, 3$ ) は  $j$  番目の試料における3バンドの吸収面積強度であり、 $a_1$ は定数である。

次いで、二次元特徴空間において試料群の判別を検討するため、第一正準変数との相関が最も低い第二正準変数を与える固有ベクトルおよび定数を求め、二つの正準変数による二次元特徴空間において、試料群の散布図を求めた。

**Table 3– 1 Three catelogies of the samples for the discrimination analysis**

Categories	TPN Residues(ppm)	Discrimination analysis
Group1	Not Detected(<0.005ppm)	Canonical analysis
Group2	Detected(<1.00ppm)	Canonical,Q– value <sup>1)</sup>
Group3	Over Tolerance(>1.00ppm)	Canonical,Q– value

1):Quadratic discriminant function method

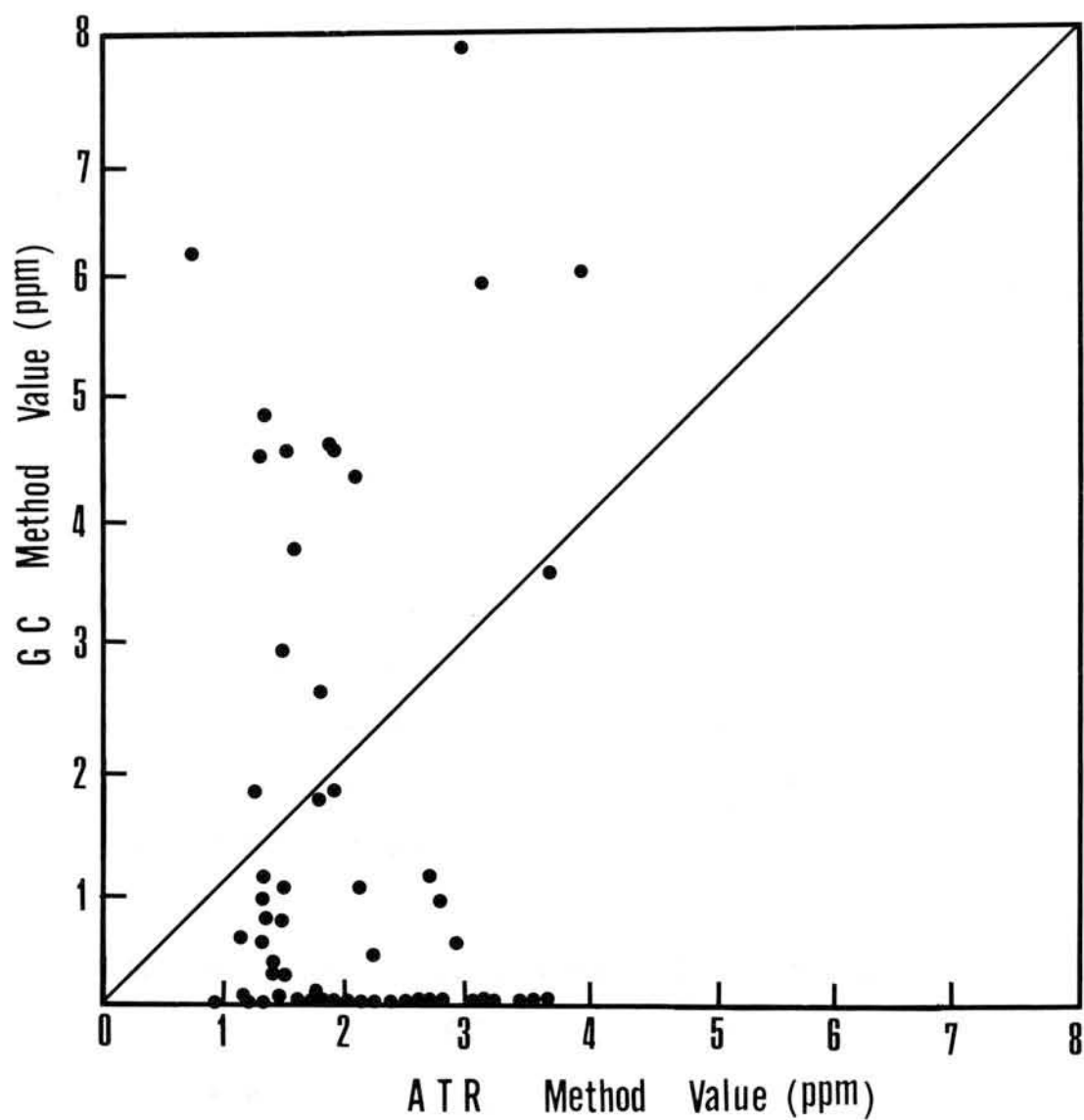
(2) 二次判別関数 二次判別関数は、マハラノビス汎距離のより小さい群に試料を分類する判別法であり、二群の分散共分散が異なる場合適用される<sup>3-4)</sup>。そこで、Table 3-1 に示すように、GC法でTPNが検出された試料群を、TPNの厚生省登録保留基準濃度である 1 ppmを境界値として二群に分類し、これらの分散共分散を比較した。また、正準分析の場合と同様に、3バンドの面積強度を変数とした二次判別関数の導出を試みた。さらに、このときの試料の二次判別関数値によって試料の判別を試みた。

### 3.3 実験結果および検討

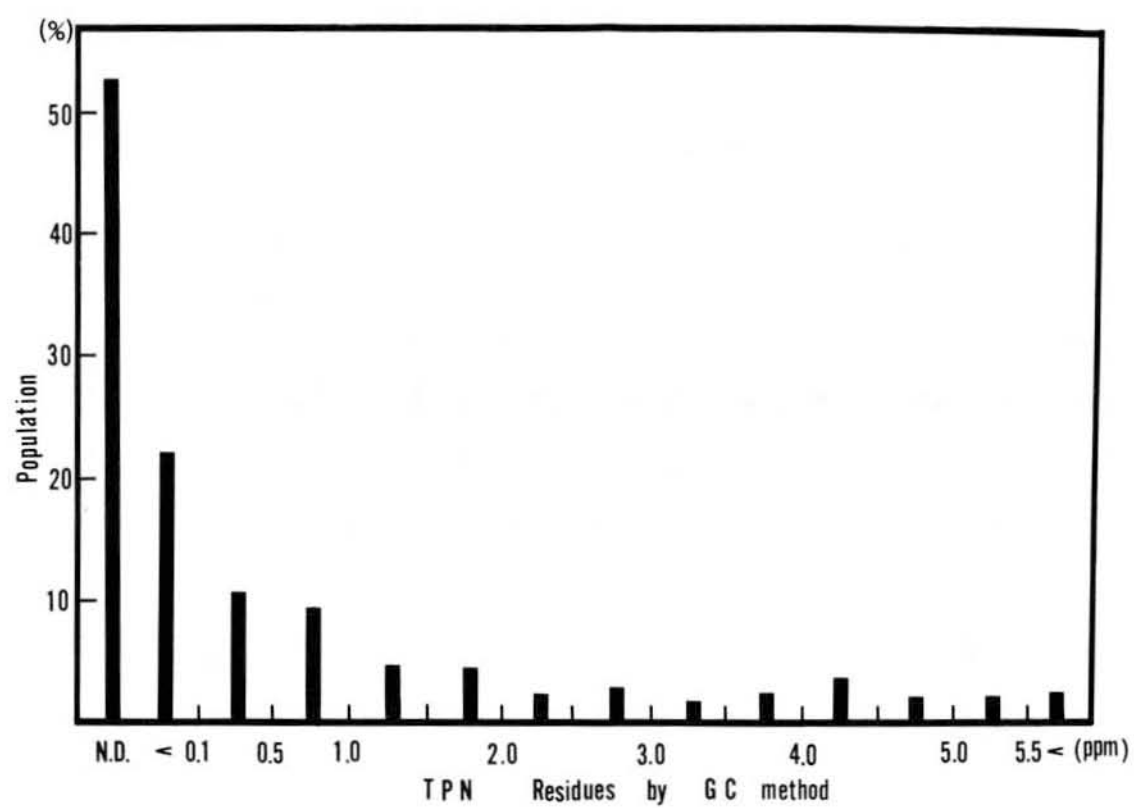
#### 3.3.1 検量線による残留農薬濃度の推定

試料としたレタスのATRスペクトルから得た3バンドの面積強度を用いて回帰式より推定したTPNの残留濃度と、GC法によるTPNの実測値との関係を、Fig. 3-1 に示す。検量線として用いた回帰式が、試料の残留濃度を推算するには不適當であることが判明した。また、誤差の標準偏差 (S.E.P.) は 1.98であり、リンゴ<sup>1-6)</sup>あるいはモモ<sup>1-7)</sup>の糖度の、近赤外分光法による非破壊測定で実用的とされるS.E.P. 値の2～3倍である。

Fig. 3-2に、本実験で用いた試料の、TPN残留濃度の度数分布を示す。約50%にあたる数の試料でGC法における検出限界の0.005ppm以下であった。栽培過程では、農薬は水圧の高い機械散布によって散布されており、また、TPN以外の農薬が、その散布時期の前後で散布されている。さらに、本実験におけるTPN残留濃度は、最高でも7.94ppmであり、検量線として用いた回帰式が、TPNのみをハンドスプレーで噴霧したモデル試料を用いた実験で求めたものであり、ATRスペクトル上で他の農薬成分の影響がない場合に、濃度幅0～40ppmと広いレンジで導出された点<sup>3-1)</sup>などが、検量線として実用的でない原因と考えられる。



**Fig.3-1 Relations between ATR Method Values and GC Method Values of residual TPN in lettuces.**  
 ATR Method Values were obtained by eq.(6)



**Fig.3- 2 The population distribution of the sample lettuces**  
 N.D.:Not Detected

### 3.3.2 残留濃度領域の判別

(1) ATRスペクトルの正準分析 本実験で用いた試料の約50%にあたる試料が、GC法における検出限界の0.005ppm以下である。これらは、測定値を持たない定性的な情報のみを持つ群と考えられる。

そこで、この群を判別する手法として、ATRスペクトルの正準分析を検討した結果を、Fig. 3-3に示す。

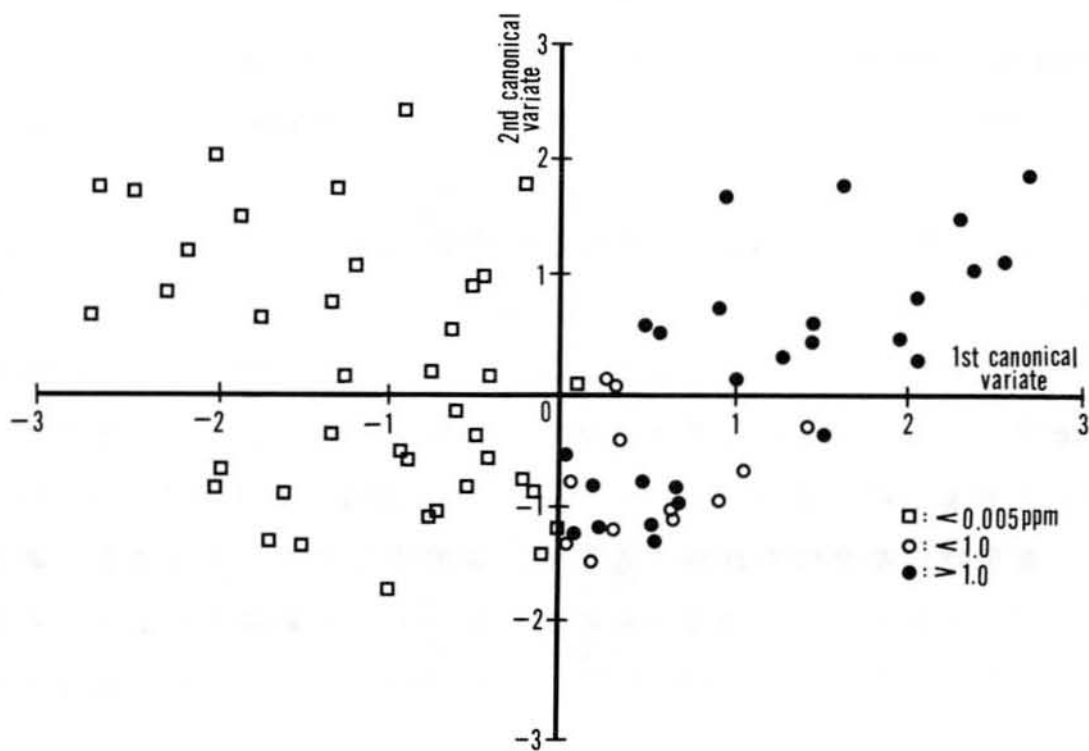
第一正準変量  $Z_1$  および第二正準変量  $Z_2$  は(9)，(10)式で与えられる。

$$Z_1 = 0.618 + 0.031A_1 + 0.308A_2 + 0.768A_3 \quad (9)$$

$$Z_2 = 1.532 + 0.619A_1 - 0.067A_2 + 0.804A_3 \quad (10)$$

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$  および  $A_3$  は、それぞれ波数  $1378.3\text{cm}^{-1}$ 、 $1265.5\text{cm}^{-1}$ 、および  $980.0\text{cm}^{-1}$  におけるATRスペクトルの面積強度である。

横軸である第一正準変量の符号により、GC法でTPNが検出されない群が明瞭に判別されることが明らかとなった (Fig. 3-3の□印)。しかしながら、Fig. 3-3において、第四象限で、TPNが検出された群のうち、1ppm未満の試料 (○印) と1ppm以上の試料 (●印) とが混在していることから、これらの試料を、濃度1ppmを境界値として、明瞭に二つの群に判別することは困難であると考えられる。



**Fig.3-3 The result of the canonical analysis**

- $\square$  : below the detectable limit of GC Method
- $\circ$  : detected and less than 1.0ppm
- $\bullet$  : detected and more than 1.0ppm

(2)二次判別関数 GC法によりTPNが検出された39個体のレタスを、濃度1ppmを境界値として二つの群に分け、ATRスペクトルから求めた3バンドにおける吸収の面積強度を変数とした二次判別関数を求めた結果を、Table 3-2 に示す。

2次判別関数値Qは、(11)式で与えられる。

$$Q = -0.091A_1^2 + 0.038A_2^2 - 1.082A_3^2 - 0.077A_1A_2 - 0.144A_2A_3 - 0.825A_3A_1 - 1.493A_1 - 0.88A_2 - 3.55A_3 + 0.335 \quad (11)$$

ここで  $A_1$ 、 $A_2$  および  $A_3$  は、それぞれ波数  $1378.3\text{cm}^{-1}$ 、 $1265.5\text{cm}^{-1}$  および  $980.0\text{cm}^{-1}$  におけるATRスペクトルの面積強度である。

試料個々に対応する二次判別関数値  $Q_i$  ( $i = 1 \sim 39$ ) の符号により、濃度1ppmを境界値として、高い正答率で試料を2群に判別できる。正答率は、1ppm以下の濃度の群の場合で88.2%、1ppm以上の濃度の群の場合で72.7%であった。農産物の安全性を計測する上で、基準値などをこえる濃度の農薬が残留している試料をより精度良く判別したいとする実用上の要求を考慮すると、Q値が0.5の上下で判別することで、90%以上の正答率が期待される。

また、これら二群の分散共分散の差異を検定した結果、5%の有意差で異なることが明らかとなり、TPNについて厚生省が定めている登録保留規準値1ppmを境界値としてレタスを二群に判別する上で、二次判別関数の適用は有効であると考えられる。

しかしながら、Table 3-2のSample No. 10やNo. 14の例のように、明かな誤判別が生じている。これらの二例はともに、ATRスペクトルの  $1387.3\text{cm}^{-1}$  における面積強度が他の同群のものより一桁大きかったことによる。これは、この波数領域に吸収を持つ別の農薬成分の影響であると考えられるが、TPN以外に判別可能な成分を検討する上で重要と考えられる。

**Table 3– 2 Result of quadratic discriminant analysis**

Categories	Sample No.	GC Value (ppm)	Q– value <sup>1)</sup>	Ratio of correct discrimination		
				Q=– 0.5	Border value Q=0	Q=0.5
Group 1	1	0.02	1.83	0.882	0.882	0.412
	2	0.08	0.48			
	3	0.17	0.76			
	4	0.08	0.50			
	5	0.67	0.49			
	6	0.26	0.18			
	7	0.49	0.43			
	8	0.14	0.84			
	9	0.67	0.53			
	10	0.19	–3.19			
	11	0.37	0.44			
	12	0.44	0.51			
	13	0.50	2.75			
	14	0.99	–8.30			
	15	0.82	0.41			
	16	0.92	0.46			
	17	0.94	0.45			
Group 2	18	1.71	–1.03	0.727	0.727	0.909
	19	1.03	0.94			
	20	2.55	–1.84			
	21	1.73	0.68			
	22	4.28	–19.37			
	23	3.50	–7.68			
	24	6.24	–2.82			
	25	4.48	–8.47			
	26	4.54	0.495			
	27	3.68	0.44			
	28	4.46	0.43			
	29	3.96	0.47			
	30	3.27	–5.07			
	31	6.14	–11.01			
	32	4.08	–13.64			
	33	7.94	–5.21			
	34	2.22	–13.97			
	35	6.02	–5.93			
	36	3.02	–9.30			
	37	4.00	–16.54			
	38	2.74	–5.25			
	39	4.14	–28.26			

1):Q values were obtained by the quadratic discriminant function;

$$Q = -0.091A_1^2 + 0.038A_2^2 - 1.082A_3^2 - 0.077A_1A_2 - 0.144A_2A_3 - 0.825A_3A_1 - 1.493A_1 - 0.88A_2 - 3.55A_3 + 0.335$$

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, and A<sub>3</sub> are area intensities of absorbances at 1378.3cm<sup>–1</sup>, 1265.5cm<sup>–1</sup> and 980.0cm<sup>–1</sup>, respectively.

### 3.3.3 農薬残留濃度測定システム

農産物が収穫されて出荷されるまでの限定された短時間では、本研究で検討したように、農薬の登録保留基準値および従来法であるGC法などの検出限界値を境界値として、残留濃度の領域を迅速に判別することが、実用上は重要と考えられる。

前節までの結果を総合的に応用すると、FT-IR-ATR法により、野菜を中心とした農薬残留濃度測定システムの提案が可能と考えられる。この概念図をFig. 3-4に示す。

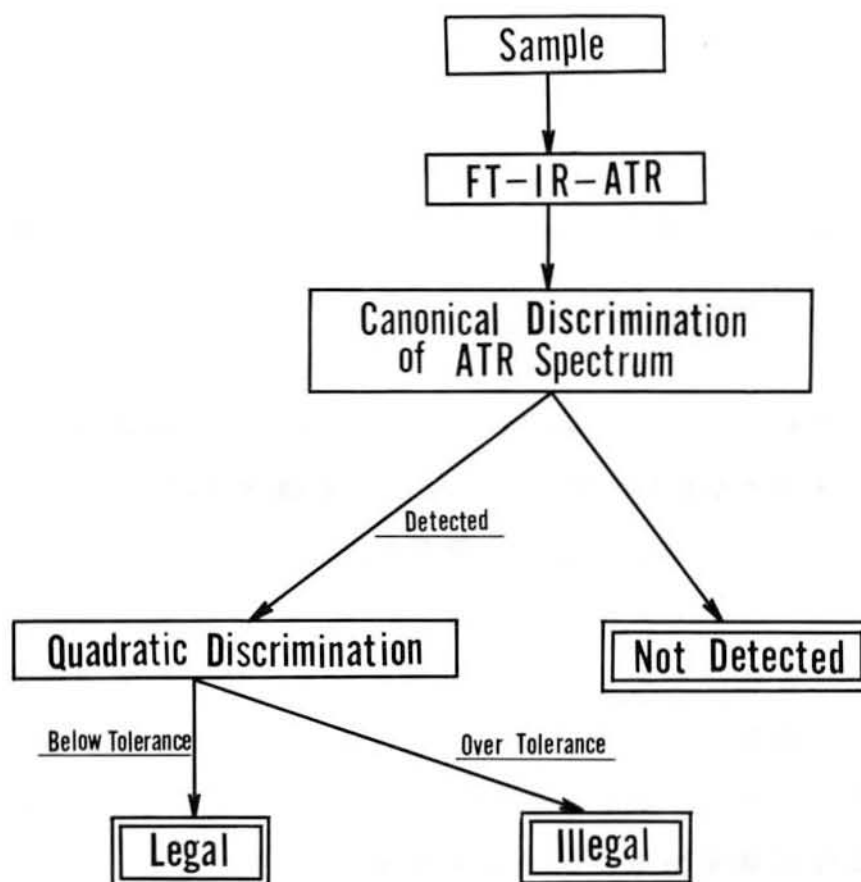
第一段階として、試料のATRスペクトルを測定する。次いで対象とする農薬成分の濃度領域を、ATRスペクトルの正準分析によって判別する。この段階で、試料において対象とする農薬成分が未検出のレベルと判別されれば、測定は終了する。

一方、農薬成分が検出される群に属すると判別された場合には、第二段階に進み、二次判別関数を適用し、濃度レベルで、二つの群に判別することができる。二つの群の境界値は、たとえば農薬成分の基準値などを用いる。

このシステムの判別式の安定性を検討するために、回帰式(6)を求めた実験で用いたモデル試料のATRスペクトルにこの判別を適用した。その結果、正準判別の正答率は、81.8%、二次判別関数値による判別分析の正答率は、83.3%であり、これらの判別式の安定性は良好であると考えられる。

FT-IR-ATR法は、測定から判別まで約15分を要し、従来の残留農薬濃度測定法<sup>2-7), 1-13), 1-14)</sup>より迅速な手法であるといえる。

また、農薬成分の赤外域の特性吸収波数および正準変量の固有ベクトルや二次判別式をあらかじめ求めておけば、多成分の農薬を同時に判別可能である。この測定システムにより、残留農薬濃度測定の著しい効率向上が期待でき、生で摂取する機会の多い野菜や果実の安全性確保に大きく効力を発揮すると考えられる。



**Fig.3-4 Proposed measurement system of pesticide residues in vegetables based on the discrimination analysis of ATR spectra**

### 3.4 むすび

野菜などの農産物に残留する農薬の測定法として、FT-IR-ATR法の適用を、試料として実栽培されたレタスを用い、汎用される殺菌剤成分であるTPN残留について実験的に検討し、以下の結論を得た。

- (1) GC法によってTPNが未検出の試料は、ATRスペクトルの正準分析により、明確に判別可能である。
- (2) GC法によりTPNが検出された試料は、TPNについて厚生省が定める登録保留規準値を境界値とし、二次判別関数により良好な正解率で二つの群に判別可能である。
- (3) モデル試料を用いた実験により求めた回帰式を検量線とし、実栽培されたレタスのATRスペクトルの吸収の面積強度により、TPNの残留濃度を求めたが、誤差が大きく、実用的でないことが判明した。
- (4) 農薬の残留規準値および従来法であるGC法などの検出限界値を境界値として、農薬の残留濃度領域を迅速に判別したいとする実用上の要求を満たすために、ATRスペクトルの正準分析および二次判別関数を用いた農薬残留濃度測定システムを提案した。

## 第 4 章

全反射減衰赤外分光法による

残留農薬測定システムの検証

## 第4章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬測定システムの検証

### 4.1 まえがき

前章までに、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法（FT-IR-ATR法）の野菜残留農薬濃度測定への適用について基礎的検討を加え、本測定法の妥当性について検討した。その結果、農薬成分の特性吸収波長により、農薬成分の判別が可能であり<sup>3-1)</sup>、ガスクロマトグラフィ（GC法）による値を参照値とした残留農薬濃度領域の判別が、スペクトルの特徴抽出により迅速に行えることを、レタスを用いた実験により確認し、残留農薬測定システムを提唱した<sup>4-1), 4-2)</sup>。

本章では、FT-IR-ATR法を用いた残留農薬測定システムを、農薬の残留濃度が未知の数種類の試料群に適用し、残留農薬濃度領域を判別する妥当性と汎用性を検証した。

### 4.2 測定原理および測定方法

本実験では、3章で導出した判別式の安定性を検証することを目的とし、実栽培された数種類の野菜を試料として用い、以下の検討を行った。

ATRスペクトルは、前章までの方法と同様の条件で測定し対象農薬成分のTPNの特性吸収波数における面積強度を求め判別式の変量とした<sup>4-1), 4-2)</sup>。

#### 4.2.1 実験試料

実栽培され適期に収穫された出荷形態のレタス（20個体）、セルリ（20個体）、ハクサイ（13個体）、およびキャベツ（11個体）をそれぞれ用い、個体ごとに最外葉・上部のATRスペクトルを測定<sup>3-1)</sup>した。さらに、GC法<sup>2-7)</sup>により殺菌剤成分TPN濃度を測定し参照値とした。

なお、試料の実栽培では、TPNの使用回数はレタスで3回、その他の3種で2回、最終使用はレタス、ハクサイ、キャベツで収穫前14日、セルリで21日前であった。

#### 4.2.2 TPN残留濃度領域の判別

試料ごとに測定したスペクトルについて、TPNの特性吸収波数である3波数帯、すなわち $1378.3\text{cm}^{-1}$ 、 $1265.5\text{cm}^{-1}$ 、および $980.0\text{cm}^{-1}$  ( $3-1$ )、 $4-1$ )、 $4-2$ )を中心波数とし面積強度を求めた。これらの面積強度を変量とし、判別式(9)および(10)により第一、第二正準変量を、(11)式により二次判別関数値を求めた ( $4-1$ )、 $4-2$ )。第一正準変量 $Z_{1i}$ 、第二正準変量 $Z_{2i}$ 、および二次判別関数値 $Q_i$ を用いて、以下の判別ルール ( $4-1$ ) に従ってTPN残留濃度領域を判別し、TPN残留濃度の参照値によって判別の正誤を検討した。

判別では、【Rule1】に従ってTPNが検出されないと判別された試料は、判別を終了する。また、【Rule2】および【Rule3】に従って、 $Z_{2i}$ の符号にかかわらず、 $Z_{1i} > 0$ の場合はTPNが検出される群とし $Q_i$ の符号で判別した。さらに、判別の正解率を求め、3章の判別式を導出した試料群の場合の正解率と比較し、判別の安定性を検討した。

【Rule1】  $Z_{1i} \leq 0$  ならば  
TPNは検出されない。

【Rule2】  $Z_{2i}$ の符号にかかわらず、 $Z_{1i} > 0$ 、  
 $Q_i \geq 0$  ならば  
TPNの残留濃度領域は1ppm以下。

【Rule3】  $Z_{2i}$ の符号にかかわらず、 $Z_{1i} > 0$ 、  
 $Q_i < 0$  ならば  
TPNの残留濃度領域は1ppmを超える。

### 4.3 実験結果および検討

本実験で用いた試料についてスペクトルによるTPN残留濃度領域の判別結果、参照値、および判別の正解率をTable 4-1 (a)～(d)に示す。

レタスの場合、判別の正解率は80%前後であり、判別式を求めた試料群の場合<sup>4-1)</sup>とほぼ同等の結果であった。このことから、本実験で用いた判別式の妥当性が認められた。

また、セルリおよびハクサイの場合は判別の正解率は80%以上であり、レタスを用いて求めた判別式<sup>4-1)</sup>がセルリやハクサイなどにも適用可能な汎用性を持っていると考えられる。FT-IR-ATR法では、入射光の試料への侵入深さは1~2 $\mu$ mの表層である<sup>4-3)</sup>。そのため、ATRスペクトルは試料表層の化学組成に最も大きく影響を受ける。一方、農薬成分は試料表面に付着し残留する場合が多い。

これらのことから、判別式の汎用性が良好なのは、FT-IR-ATR法が試料の限られた表層を測定対象としているためであると考えられる。

また、ハクサイやセルリのスペクトル測定部位が、レタスの場合と同様にその個体を良く代表した部位であったことも要因と考えられる。

しかしながら、これらの判別結果には、GC法による参照値よりも低い濃度領域に誤判別した場合がみられる。たとえば、参照値が6.93ppmであるにもかかわらず、未検出の群と判別したセルリの場合 (Table 4-1(b), No. 15) などである。このような誤判別は実用上大きな問題点を含んでいるが、判別ルールにおいて第一正準変量の判別の境界値を負側に設定するなどの改良が必要と考える。

今後、スペクトル測定の高速度の検討と試料の複数部位の平均スペクトルを測定することによる判別を試み、正解率をさらに向上させることが重要と考えられる。

キャベツの場合では正解率は低く、本実験で用いた判別式の適用は困難である。キャベツの葉は特有の堅さがあり、葉脈が密に分布しATRプリズム

への密着性が良好でなかったため、スペクトル強度が他の野菜に比べて半分以下と低かったことによるものと考えられる。また、キャベツは本実験で用いたレタス等の野菜と比較して、葉の枚数と密度は大きく、スペクトル測定部位がその個体を代表していないことも原因と考えられ、プリズムへの密着方法とスペクトル測定部位の最適な選択が今後の課題である。

**Table 4– 1 Results of the discrimination of TPN residues in the test set**  
(a) TPN Rresidues in lettuces

Sample No.	ATR Discrimination		Reference value <sup>a)</sup> (ppm)	Rectitude	
	Canonical	Quadratic		Canonical	Quadratic
				0. 85	0. 76
1	Detected <sup>b)</sup>	> 1. 0ppm	2. 09	○	○
2	N. D. <sup>c)</sup>	—	N. D.	○	—
3	N. D.	—	N. D.	○	—
4	Detected	< 1. 0ppm	N. D.	×	○
5	Detected	> 1. 0ppm	0. 701	○	×
6	Detected	< 1. 0ppm	0. 028	○	○
7	Detected	< 1. 0ppm	0. 387	○	○
8	Detected	< 1. 0ppm	0. 071	○	○
9	Detected	> 1. 0ppm	6. 46	○	○
10	Detected	> 1. 0ppm	1. 24	○	○
11	Detected	> 1. 0ppm	3. 27	○	○
12	Detected	> 1. 0ppm	2. 75	○	○
13	Detected	> 1. 0ppm	0. 499	○	×
14	Detected	> 1. 0ppm	0. 179	○	×
15	Detected	> 1. 0ppm	1. 01	○	○
16	Detected	> 1. 0ppm	0. 736	○	×
17	Detected	> 1. 0ppm	3. 93	○	○
18	Detected	> 1. 0ppm	1. 51	○	○
19	N. D.	—	0. 309	×	—
20	Detected	< 1. 0ppm	N. D.	×	○

**Table 4-1** (b)TPN residues in celeries

Sample No.	ATR Discrimination		Reference value <sup>a)</sup> (ppm)	Rectitude	
	Canonical	Quadratic		Canonical	Quadratic
				0.85	0.82
1	Detected <sup>b)</sup>	< 1.0ppm	0.040	○	○
2	Detected	< 1.0ppm	0.099	○	○
3	N.D. <sup>c)</sup>	—	0.309	×	—
4	Detected	< 1.0ppm	0.659	○	○
5	N.D.	—	0.864	×	—
6	Detected	< 1.0ppm	1.15	○	×
7	Detected	> 1.0ppm	1.68	○	○
8	Detected	> 1.0ppm	2.06	○	○
9	Detected	> 1.0ppm	2.52	○	○
10	Detected	> 1.0ppm	3.60	○	○
11	Detected	< 1.0ppm	4.44	○	○
12	Detected	< 1.0ppm	5.33	○	×
13	Detected	> 1.0ppm	5.50	○	○
14	Detected	< 1.0ppm	6.56	○	×
15	N.D.	—	6.93	×	—
16	Detected	> 1.0ppm	7.86	○	○
17	Detected	> 1.0ppm	8.75	○	○
18	Detected	> 1.0ppm	10.1	○	○
19	Detected	> 1.0PPM	17.0	○	○
20	Detected	> 1.0ppm	17.1	○	○

**Table 4-1** (c)TPN residues in chinese cabbages

Sample No.	ATR Discrimination		Reference value <sup>a)</sup> (ppm)	Rectitude	
	Canonical	Quadratic		Canonical	Quadratic
				0.85	0.85
1	Detected <sup>b)</sup>	< 1.0ppm	N. D. <sup>c)</sup>	×	○
2	Detected	< 1.0ppm	N. D.	×	○
3	Detected	< 1.0ppm	0.106	○	○
4	Detected	< 1.0ppm	0.151	○	○
5	Detected	< 1.0ppm	0.192	○	○
6	Detected	< 1.0ppm	0.192	○	○
7	Detected	> 1.0ppm	0.298	○	×
8	Detected	< 1.0ppm	0.317	○	○
9	Detected	< 1.0ppm	0.380	○	○
10	Detected	< 1.0ppm	0.984	○	○
11	Detected	> 1.0ppm	1.42	○	○
12	Detected	> 1.0ppm	1.93	○	○
13	Detected	< 1.0ppm	3.90	○	×

**Table 4-1** (d)TPN residues in cabbages

Sample No.	ATR Discrimination		Reference value <sup>a)</sup> (ppm)	Rectitude	
	Canonical	Quadratic		Canonical	Quadratic
				0.45	0.60
1	Detected <sup>b)</sup>	> 1.0ppm	N. D.	×	×
2	Detected	> 1.0ppm	N. D.	×	×
3	Detected	< 1.0ppm	N. D.	×	○
4	Detected	< 1.0ppm	N. D.	×	○
5	Detected	< 1.0ppm	N. D.	×	○
6	Detected	< 1.0ppm	0.033	○	○
7	Detected	< 1.0ppm	0.115	○	○
8	Detected	> 1.0ppm	0.116	○	×
9	N. D. <sup>c)</sup>	—	0.565	×	—
10	Detected	< 1.0ppm	0.646	○	×
11	Detected	< 1.0ppm	0.782	○	○

a) TPN residues in each sample measured by GC method

b) Discriminated to be "detected group"

c) Discriminated to be "Not Detected group"

#### 4.4 むすび

フーリエ変換型全反射減衰赤外分光分析を実栽培されたレタス，セルリ，ハクサイ，およびキャベツなど残留農薬濃度が未知の試料群に適用し，汎用される殺菌剤成分であるTPNの残留濃度領域の判別を試み，判別式の妥当性および汎用性を検討した。

主な結果は以下の通りである。

- (1) レタスにおいては，判別の正解率は良好であり，判別式の妥当性が，未知試料群において確認された。
- (2) セルリおよびハクサイにおいても，判別の正解率は良好であり，判別式の汎用性は良好であることが確認された。キャベツでは，測定部位の選択および試料のプリズムへの密着性の向上などの課題を残した。

## 第 5 章

全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の

多成分迅速計測



## 第5章 全反射減衰赤外分光法による残留農薬量の多成分迅速計測

### 5.1 まえがき

前章までに、農薬の有効成分が、赤外域に複数の固有の吸収帯を有しており、ATRスペクトル上で、それら吸収帯の面積強度を変数として試料の残留農薬の濃度領域判別が可能であることを単一成分を対象とした研究<sup>3-1)</sup>、<sup>4-1)</sup>、<sup>4-2)</sup>により明らかにした。

本章では、既に提案したフーリエ変換型全反射減衰赤外分光分析法による残留殺菌剤の迅速・非破壊計測を発展させ、複数の殺菌剤の同時計測への適用について、実栽培された試料を用いて実験的検討を加えその妥当性を考察した<sup>5-1)</sup>。

### 5.2 測定原理および測定方法

本研究では、単一の殺菌剤成分TPNを対象にした残留量領域の非破壊迅速計測法<sup>4-1)</sup>、<sup>4-2)</sup>を発展させ、さらに、実用上要望が強く、TPN同様レタス栽培でよく用いられる、OCoおよびTPMの殺菌剤を測定対象成分とし、それらの特性吸収波長におけるATRスペクトルの面積強度を変数とした二次判別式を成分ごとに導出し、複数成分の残留濃度領域の同時計測<sup>5-1)</sup>を試みた。

#### 5.2.1 実験試料

測定対象とした成分を含む農薬を散布回数を変えて栽培したレタスを、判別式を導出するためのキャリブレーション用試料群とした。

本実験では、前章までの検討と同様に、レタスの最も外側の葉の内側先端部を測定部位とし、個体ごとのATRスペクトルを測定した<sup>3-1)</sup>、<sup>4-2)</sup>。

また、ガスクロマトグラフィ(GC)および液体クロマトグラフィ(HPLC)に

より、対象殺菌剤成分を定量的に測定し<sup>2-7), 5-2), 5-3)</sup>, ppmで表した測定値を残留濃度の参照値として用いた。

### 5.2.2 農薬成分の特性吸収

測定対象成分の標準試料約100mgを少量のアセトンに溶解してATRプリズムに滴下した。さらに、室温でアセトンを留去して測定したATRスペクトルの主要な吸収を特性吸収とした。

### 5.2.3 ATRスペクトルの判別分析

対象殺菌剤成分の厚生省登録保留基準値<sup>2-8), 5-4), 5-5)</sup>を境界濃度として、参照値によってキャリブレーション試料群を二群に分類し、これらの分散共分散を比較した<sup>4-1)</sup>。

Table 5-1に本研究で対象とした成分の境界濃度および各群の試料数を示す。

また、試料のATRスペクトルから算出したOCoおよびTPM 2成分の特性吸収帯の面積強度を変量として、残留濃度領域の二次判別関数の導出を試み、それぞれの個体の二次判別関数値によって判別の正解率を求め、判別の妥当性を考察した。

さらに、導出した二次判別式および、既にTPN成分のみを対象にして導出した2次判別式<sup>4-1), 4-2)</sup>を用いて、キャリブレーション試料群とは異なるロットのレタスを未知試料として、判別の安定性を検討した。

**Table 5– 1 Two categories of the sample set for calibration**

Analyte	Border value (ppm)	Number of sample	
		Group1 <sup>a)</sup>	Group2
oxinecopper	1.0	46	16
thiophanatemethyl	5.0	45	6

a)The pesticides residues are less than the border level in the samples of Group1.  
The over tolerance samples are in Group2.

### 5.3 実験結果および検討

#### 5.3.1 殺菌剤成分の特性吸収波数

対象とした3種類の殺菌剤成分の標準試料を用いて、ATRスペクトルを測定して得た特性吸収波数をTable 5-2に示す。これらの3成分の特性吸収は、互いに異なっている。また、Fig. 5-1に、農薬の残留が確認されなかった試料および残留が確認された試料のATRスペクトルの例を示す。

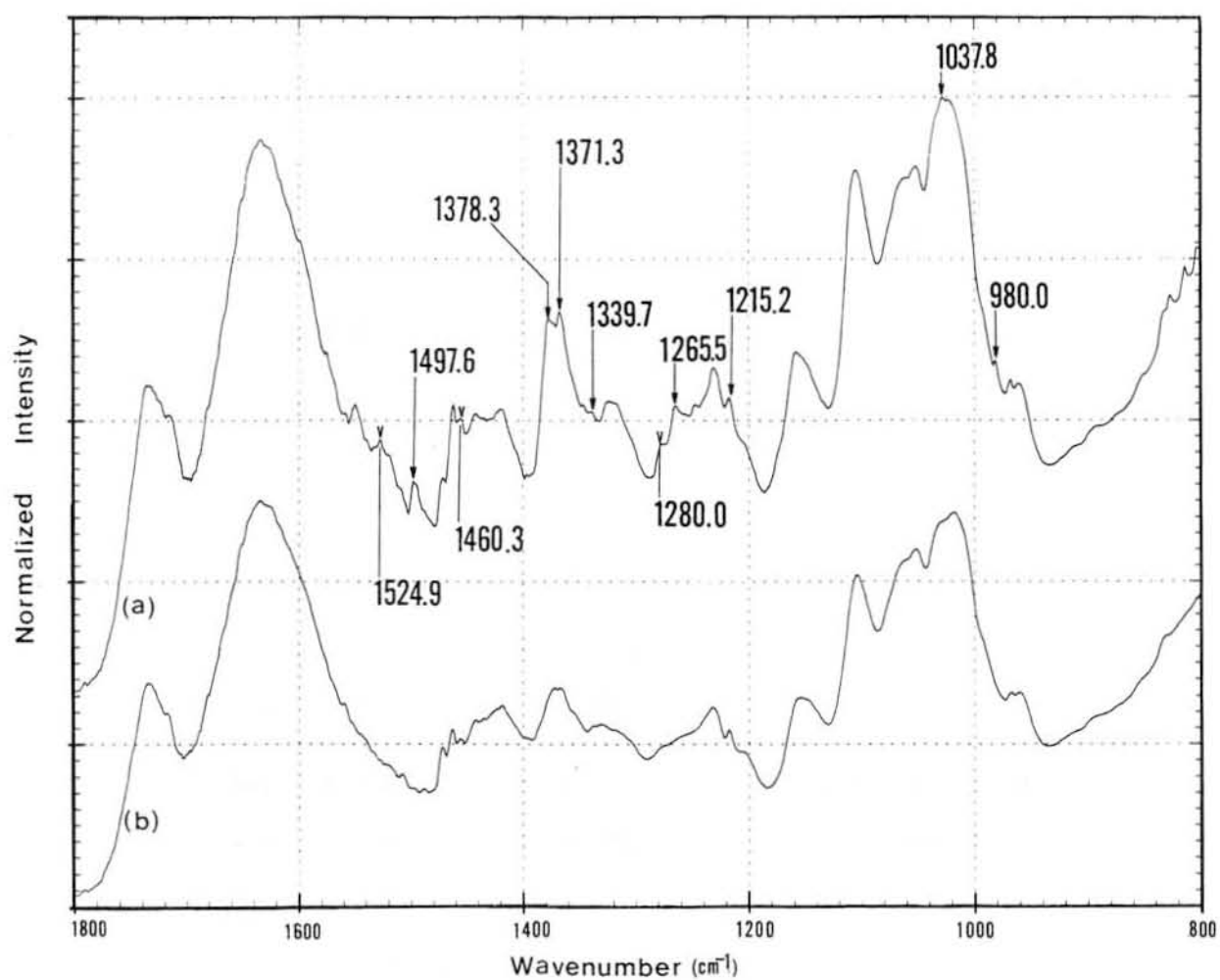
実際の試料のATRスペクトルにおいても、3成分の特性吸収は重なり合うことなく検出される。

以上のことから、これらの成分の同時検出は可能と考えられる。

一方、試料レタスの水分状態によって、 $1640\text{cm}^{-1}$ 近傍で認められる水分による幅の広い吸収帯<sup>3-1)</sup>が変動し、農薬成分の特性吸収の検出が不安定になることが予想される。また、 $1740\text{cm}^{-1}$ 付近の幅広い吸収帯はレタス固有のものと考えられるが、試料の状態によって変動し、農薬成分の検出に影響を与えることが考えられる。これらのことから、Table 5-2の下線で示した波数帯を特性吸収として選択し、以後の検討に用いた。

**Table5– 2 The characteristic absorbance bands of the analytes**

Analyte	Characteristic absorbance bands (cm <sup>-1</sup> )			
tetrachloroisophthalonitrile (TPN)	1548.1	1526.8	<u>1378.3</u>	1366.7
	1345.5	1323.3	<u>1265.5</u>	1247.1
			<u>980.0</u>	
Oxinecopper (OCo)	1597.3	1572.2		
	<u>1497.6</u>	<u>1460.3</u>	<u>1371.3</u>	1316.6
	<u>1280.0</u>	1224.0		
	834.0	828.5	816.0	804.4
thiophanatemethyl (TPM)	721.7	1710.1	1588.6	1548.1
	<u>1524.9</u>	1518.2	1484.4	<u>1339.7</u>
	1254.8	1225.9	<u>1215.2</u>	1172.9
	1161.3	<u>1037.8</u>	1028.2	969.3



**Fig. 5– 1 The comparison of ATR spectrum of sample lettuce**  
 (a) One of samples in which TPN, OCo, and TPM were detected  
 (b) Not detected sample

### 5.3.2 濃度領域の判別分析

OCoおよびTPMの2成分の二次判別分析を行い、二次判別式を導出した結果をTable 5-3に示す。

試料群の分散共分散をカイ2乗検定した結果、0.01の有意水準で異なることが判明した。また、導出した二次判別式は、正解率が90%以上で良好な判別精度が期待できる。これらの結果から、1度のATRスペクトル測定によって同時に複数の農薬成分を迅速に計測する残留農薬測定システム<sup>5-6), 5-7)</sup>に大きな可能性が得られた。

しかしながら、登録保留基準値以下の群と判別しながら、化学測定の参照値でこの値を超えたものがあり、このような誤判別を避けることが実用上重要な課題である。この誤判別例では、判別関数値は、判別のしきい値(0)に近い値を示しており、零近傍の判別関数値を持つ試料についての検討が必要と考えられる。

**Table5– 3 Results of the quadratic discrimination analysis**

Analyte	Quadratic discriminant function	Ratio of correctness <sup>a)</sup>	
		Group1	Group2
Oxinecopper (OCo)	$Q_{O}^{b)} = -4.028C_1^2 + 0.524C_2^2 - 0.224C_3^2$		
	$-0.567C_4^2 + 0.615C_1C_2 - 0.018C_2C_3$	0.913	0.938
	$+0.051C_3C_4 + 1.477C_4C_1 - 6.427C_1$		
	$+2.518C_2 + 1.719C_3 - 1.780C_4 - 2.545$		
thiophanate– metyl (TPM)	$Q_{T}^{c)} = 0.078T_1^2 + 22.99T_2^2 + 41.28T_3^2 + 0.073T_4^2$		
	$+3.765T_1T_2 + 73.11T_2T_3 - 3.994T_3T_4$	0.911	0.833
	$-0.201T_4T_1 - 1.705T_1 - 52.49T_2 - 47.51T_3$		
	$+2.266T_4 + 13.48$		

a) Samples that have positive  $Q_{O, T}$  – value are discriminated to belong to Group1.

b)  $C_1, C_2, C_3$ , and  $C_4$  are area intensities of ATR spectrum at  $1497.6\text{cm}^{-1}$ ,  $1460.0\text{cm}^{-1}$ ,  $1371.3\text{cm}^{-1}$ , and  $1280.0\text{cm}^{-1}$ , respectively.

c)  $T_1, T_2, T_3$ , and  $T_4$  are area intensities of ATR spectrum at  $1524.9\text{cm}^{-1}$ ,  $1339.7\text{cm}^{-1}$ ,  $1215.2\text{cm}^{-1}$ , and  $1037.8\text{cm}^{-1}$ , respectively.

### 5.3.3 未知試料の判別

TPN, OCo, あるいはTPMの殺菌剤が散布されたレタス8個体を未知試料とし、残留濃度の判別を試みた結果をTable 5-4に示す。同時に複数成分の農薬判別が可能であり、本実験で用いた測定法は妥当であると考えられる。

しかしながら、この判別にも、前節で述べたと同様の誤判別が含まれている (Table 5-4の No.7)。今後、より多くの判別を行い、誤判別を生ずる関数値の領域を確認することで判別の信頼性は向上するものと考えられる。また、3種の殺菌剤が混在している場合の判別の妥当性についての検討や、ATRスペクトル測定において、測定面積を拡大する、あるいはプリズム内の光の反射回数を増加させるなど、スペクトル感度の向上も、判別精度を改善する上で有効と考えられる。

今後は、このような判別精度の向上や判別式の安定性を検討するとともに、測定可能な成分あるいは対象農産物を拡大することが課題である。

**Table5- 4 Results of the quadratic discrimination of the fungicides in lettuces as the validation set**

Sample No.	Analytes	Reference value (ppm)	Discrimination		Rectitude
			Q- value	Category <sup>a)</sup>	
1	TPN	2.09	-0.359	OT	○
	OCo	0.035	357.4	L	○
2	TPN	N. D. <sup>b)</sup>	0.342	L	○
	OCo	0.594	172.5	L	○
3	TPN	N. D.	1.215	L	○
	OCo	0.088	0.918	L	○
4	OCo	13.2	-13.9	OT	○
	TPM	31.7	-89.6	OT	○
5	OCo	0.009	844.4	L	○
6	TPM	2.22	23.6	L	○
7	OCo	1.10	21.4	L	×
8	TPM	N. D.	8.275	L	○

a) The symbols of category,"OT" and "L" stand for the Over tolerance group and the Leagal group,respectively. The tolerance level of each analyte is shown in Table 5-1.

b) Analytes were not detected by the reference method.

#### 5.4 むすび

農産物に残留する複数の農薬の同時迅速計測法として、FT-IR-ATR法の適用を、実栽培されたレタスを用い、汎用される3種類の殺菌剤成分であるTPN、OC<sub>o</sub>、およびTPMを対象成分とし実験的に検討し、以下の結論を得た。

- (1) 試料のATRスペクトルにおいて、それぞれの成分の特性吸収は重なり合わず、複数の農薬を同時に検出可能と考えられる。
- (2) 殺菌剤成分の特性吸収帯でのATRスペクトルの面積強度を変数とした2次判別分析により、それぞれの成分の残留濃度領域判別は可能と考えられる。
- (3) FT-IR-ATR法を適用することにより、迅速で信頼性の高い農産物の残留農薬測定システム開発に大きな可能性が得られた。

## 第 6 章

スペクトルのパターン認識による計測精度の向上

## 第6章 スペクトルのパターン認識による計測精度の向上

### 6.1 まえがき

前章までに、野菜などの農産物に残留する農薬の計測へのフーリエ変換型全反射減衰赤外分光法の適用を提唱し、その妥当性を検証した。また、本手法により同時に複数の農薬成分を非破壊で迅速に計測することが可能であることを明らかにし、本手法を用いた農産物の残留農薬測定システムの開発に大きな可能性を得た。しかしながら、本手法を実用化する上で、残留農薬濃度領域の推定精度を向上させることが、このシステムの利用者である農産物生産者サイドばかりでなく、消費者にとっても非常に重要であると考えられる。

前述したように、野菜のATRスペクトル上から測定対象となる農薬成分の特性吸収波数における面積強度を変量として、重回帰式による検量および判別分析を試みた。その結果、残留基準値が1ppm程度の農薬成分に関して、重回帰式による検量では誤差が大きく実用的でないことが明らかとなった。

また、正準判別分析および二次判別関数による判別では、80%以上の正解率を得るとともに判別式の安定性を確認した。しかしながら、残留基準値以下と判別しながら、化学測定値が残留基準値を超える誤判別に関して、実用上課題を残した。

本章では、PLS法(Partial Least Square法)<sup>6-1), 6-2)</sup>やニューラルネットワーク法<sup>6-3), 6-4)</sup>などのパターン認識手法をATRスペクトルに適用し、残留濃度領域の測定精度向上について検討を加えた。

## 6.2 ATRスペクトルのパターン認識

### 6.2.1 教師データ

本実験では、ATRスペクトルのパターン認識手法として、PLS法およびニューラルネットワーク法を検討する。

教師データとして、3章において、レタスの残留TPNの重回帰式による検量線精度の検討および残留濃度領域判別式の導出に用いた試料のスペクトル群を用いた。すなわち、実栽培レタスの試料群であり、その約50%でTPNは未検出、残留濃度の最高値が7.94ppmの試料群のデータを供試した（Fig. 3-2）。

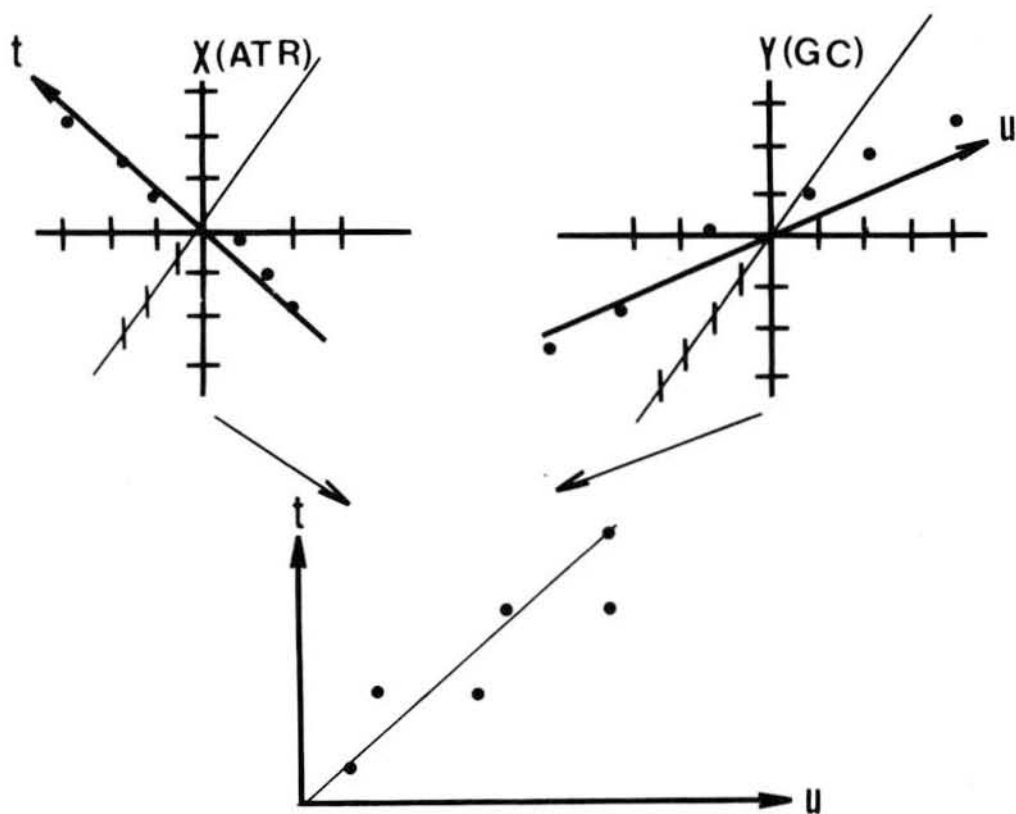
Fig. 6-2の下部に検討に用いたATRスペクトル強度データの模式図を示す。3章と同様に補正・処理したATRスペクトルの $1400\text{cm}^{-1}$ から $1200\text{cm}^{-1}$ および $1000\text{cm}^{-1}$ から $950\text{cm}^{-1}$ の波数帯において、 $2\text{cm}^{-1}$ 刻みでスペクトル強度を求め以下の検討に用いた。

### 6.2.2 Partial Least Squares Regression 法<sup>6-1), 6-2)</sup>

通常の重回帰分析では、誤差の存在は説明変数中に存在するとして処理されるが、PLS法では説明変数および目的変数の両方に誤差を仮定する。すなわち、GC法によるTPN残留濃度を目的変数とし、ATRスペクトルの強度を説明変数として、これらの変数を交互に重みとして利用してそれぞれの変数から総合特性値を抽出する。Fig. 6-1にPLS法の概念図を示す。目的変数 $Y$ および説明変数 $X$ の潜在的因子 $u$ ,  $t$ を抽出し、 $u$ と $t$ の回帰係数を用いて $Y$ と $X$ の残差を新たな変数とし、それらが十分小さくなるまで潜在的因子の抽出を繰り返す。すなわち、 $Y$ を説明するための $X$ の分散を連続的にはぎ取る操作である<sup>6-2)</sup>。

本実験では、目的変数であるTPN残留濃度はレタス1個体をGC法により測定して得た値である。一方、ATRスペクトルは、すでに述べたように、個体の最外葉・上部をその個体の代表と見なして測定したものである。すなわ

ち、スペクトル測定した部位だけをGC法により測定したものではないことから、目的変数のGC法による測定値、および説明変数のATRスペクトル強度の両方に誤差を仮定するPLS法の適用を検討した。Table 6-1にPLS回帰分析に用いた教師データを示す。本実験では、ATRスペクトルから求めた127ポイントの吸光度を説明変数に、その個体のTPN残留量を目的変数としてPLS回帰分析を行い、これにより得られた回帰モデルの検量精度を(5)式により求めた。



**Fig.6- 1 The schematic diagram of the Partial Least Squares regression method**

### 6.2.3 ニューラルネットワーク法<sup>6-3), 6-4)</sup>

正準判別分析では、試料全体の総平方和に対する各試料群間の平方和の比を最大化する条件で特徴空間を張る固有ベクトルを得る<sup>3-4)</sup>ものである。

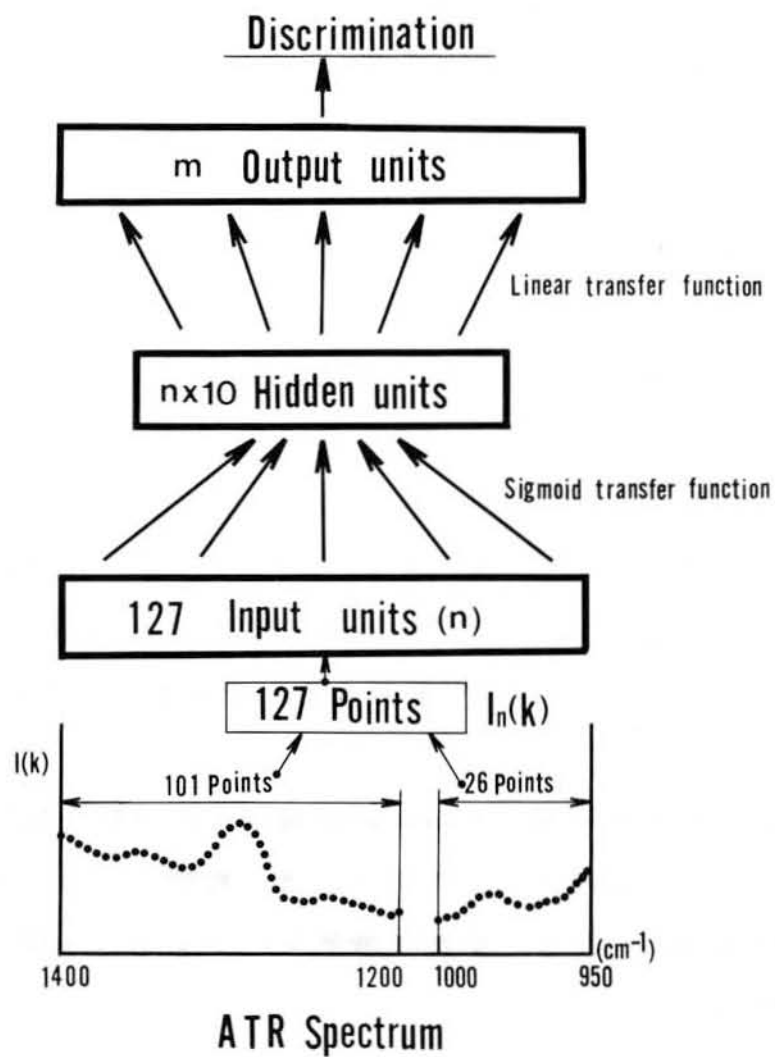
3章では、ATRスペクトルの面積強度を変数とした線形結合で張られる特徴空間において、TPN残留量領域を3群に判別可能であり、かつ安定性も良好であることを明らかにした。

一方、Gallinari, Thiria, Soulie は、すべて線形ユニットからなる3層ネットワークにおいて、出力と理想出力の平均二乗誤差を最小化することが、判別分析と等価である条件の存在を証明している<sup>6-5)</sup>。

そこで、ニューロンモデルとして、シグモイドおよび線形関数を伝達関数とする三層の階層型ニューロンモデルを用いて、ATRスペクトルの認識の可能性をバックプロパゲーション学習法を用いて検討した。

Fig. 6-2に用いたニューロンモデルを示す。入力数は、ATRスペクトルの2波数帯の吸収強度とし、 $2\text{cm}^{-1}$ 刻みの127入力とし、出力は正準判別分析の場合と同様に3群、すなわちTPN残留量が基準値の1ppmを超える群、1ppm以下の群、および未検出の群を3要素のそれぞれ直交する単位ベクトルに対応させた。

ニューロンモデルを学習させるための教師データ群をTable 6-1に示す。ニューロンモデルの重みおよびバイアスは、教師データと出力の誤差を最小化する条件で求められる。また、教師データを用いて得られたニューロンモデルを検証した。



**Fig.6- 2 The three layered neural network for recognizing the ATR spectra**

**Table6- 1 The training set of the PLS regression and the discrimination by the artificial neural network(ANN)**

Sample No.	PLS regression TPN residues(ppm) <sup>a)</sup>	ANN Categories <sup>b)</sup>
1 ~ 25	N. D.	G-1
26	0.830	G-2
27	0.170	
28	0.078	
29	0.670	
30	0.262	
31	0.490	
32	0.138	
33	0.670	
34	0.190	
35	0.374	
36	0.436	
37	0.495	
38	0.990	
39	0.820	
40	0.920	
41	1.71	G-3
42	1.03	
43	2.55	
44	1.73	
45	4.28	
46	3.50	
47	6.24	
48	4.48	
49	4.54	
50	3.68	

a) Values are obtained by GC method,including "not detected",N.D..

b) The categories G- 1,G- 2,and G- 3 correspond to "N.D."group, "leagal"group, and "over tolerance" group,respectively.

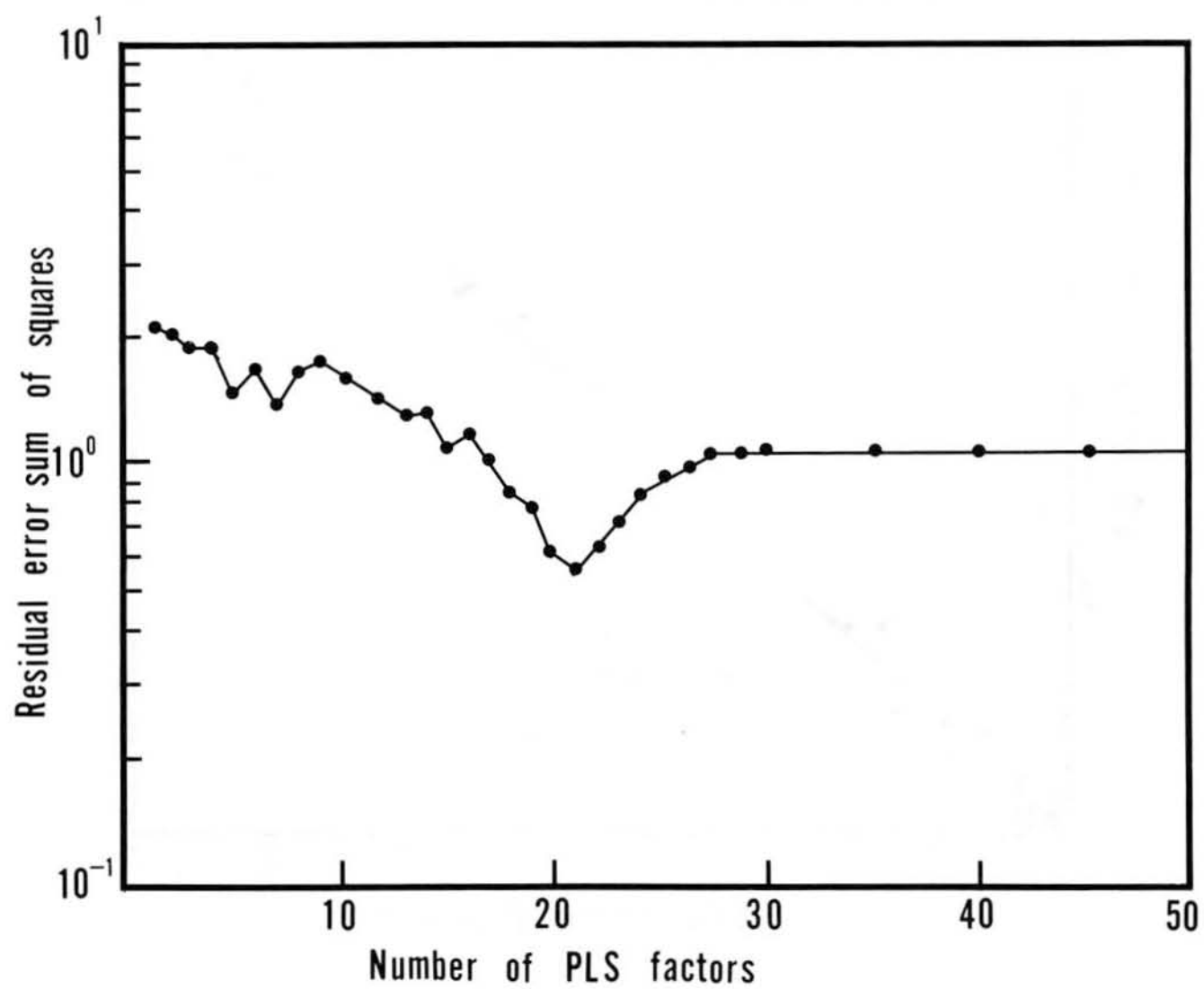
## 6.3 結果および検討

### 6.3.1 PLS法による検量線精度の向上

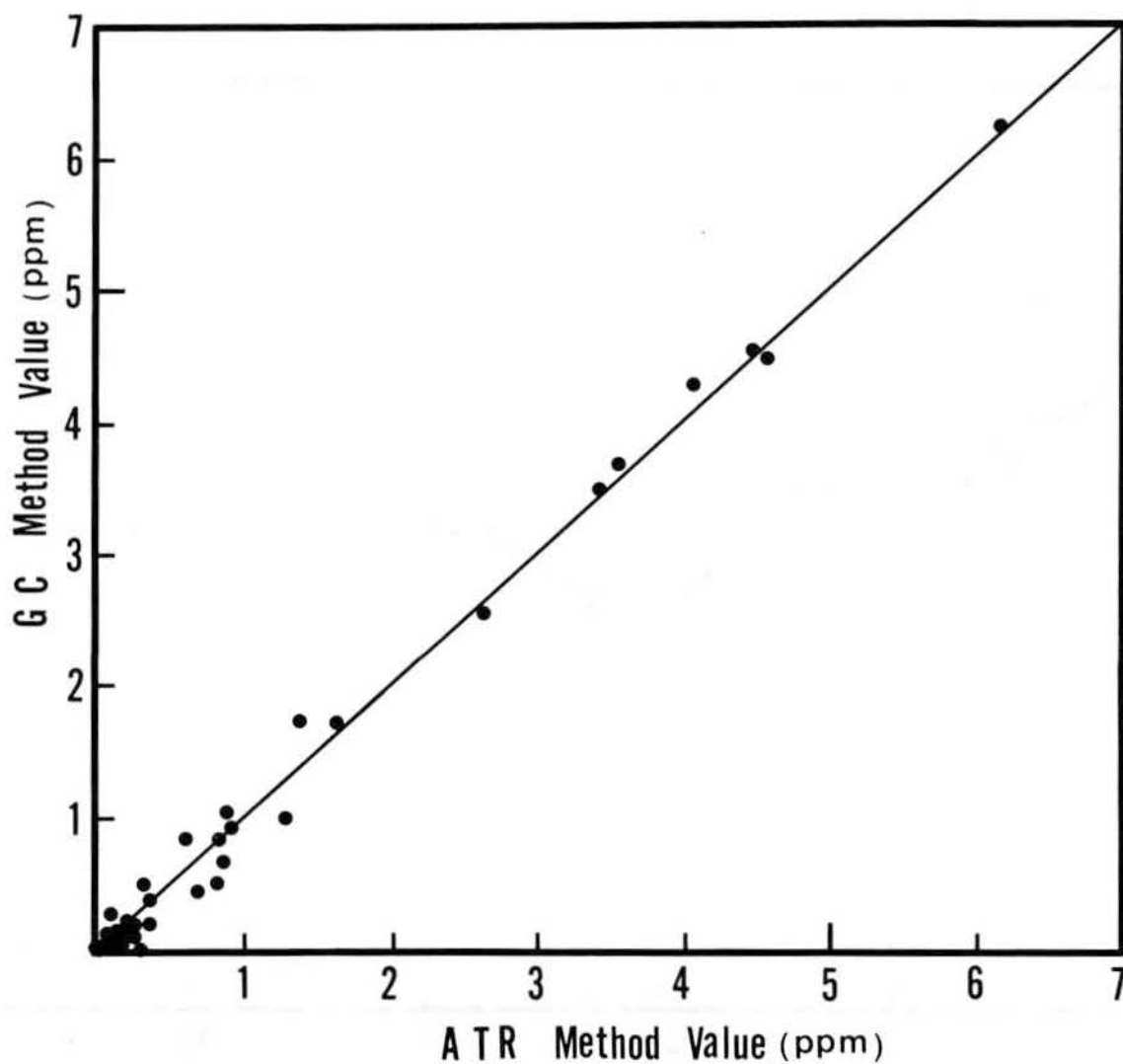
Fig. 6-3に、ATRスペクトルの吸収強度を説明変数とし、TPN残留量を目的変数として検討したPLS回帰分析における因子数と自乗和誤差の関係を示す。因子20で二乗和誤差が極小値を示した。したがって、最適なシステムランクは20程度であると考えられる。また、因子別のPLS回帰分析で得られた検量線による推定値と目的変数の散布図をFig. 6-4に示す。2章の式(5)を用いて因子数ごとに検量線の誤差の標準偏差S.E.C.<sup>(2-6)</sup>を算出したが、20因子の場合で0.173程度であった。これは、2章のTable2-2において重回帰分析で得られた3.287に比較して大幅な改善である。

以上のことから、PLS回帰分析により、農薬の残留濃度を、重回帰式の場合より高精度で測定可能であると考えられる。

農薬成分の残留基準値などの近傍での精度は、(5)式によれば±0.1ppm程度であり、実用上の要望を満たすものと考えられる。しかしながら、多成分を同時に計測する場合の検討については今後の課題である。



**Fig.6-3 Result of the PLS regression**



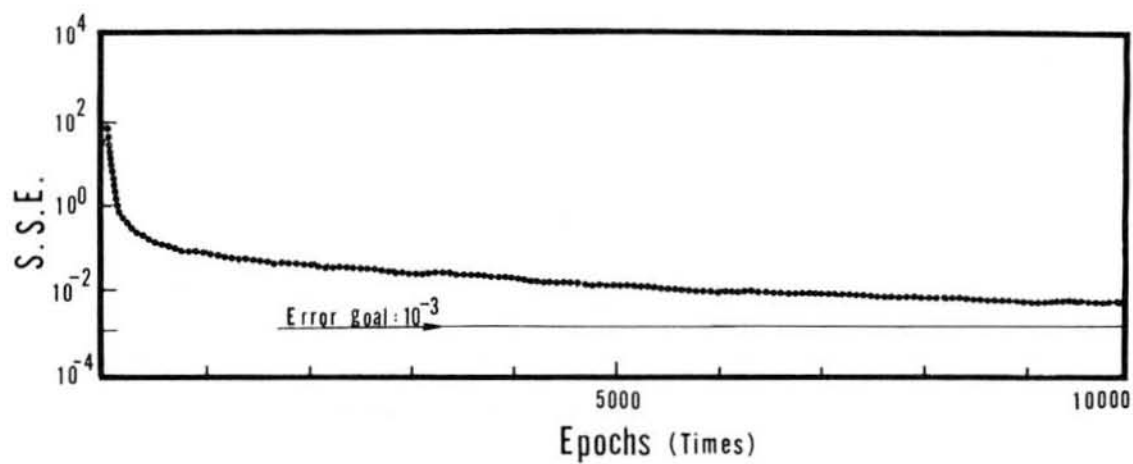
**Fig.6-4 The relation between ATR Method values and reference Method values**  
ATR method values were obtained by the PLS regression of 20 factors.

### 6.3.2 人工的ニューラルネットワーク法による残留農薬濃度領域の判別

Fig. 6-5に、ATRスペクトル強度を入力値とし、TPN残留濃度の3領域を出力させるためのシグモイド関数および線形関数を伝達関数とした3層ニューロンモデルのバックプロパゲーション学習過程を示す。二乗和誤差は局所的な極小値に陥らず、学習とともに減少する傾向を示した。10000回の学習後の二乗和誤差は0.004であった。Table 6-2に、10000回の学習で得られた3層ニューロンモデルによる教師データの判別の結果を示す。

判別の正解率は90%以上であり、3章で述べた正準判別の場合よりも明らかに良好である。したがって、人工的ニューラルネットワークを用いたATRスペクトルのパターン認識により、残留濃度領域の判別が可能であると考えられる。

この結果は、試料レタスにおいてTPN単一成分を対象にした結果であり、実際の試料においては、多成分が重なり合っていることが予想され、そのためスペクトルが単一成分の場合とは相違すると考えられる。このような実用上想定されるパターン認識の場合に、本実験のニューラルネットワークが有効に機能することを検証することが今後重要であり、5章で述べた多成分の残留農薬判別への本手法の適用にも実用上大きな期待がもたれる。



**Fig.6- 5 The Back-propagation training process of the 3 layered ANN**  
**S.S.E : Sum-squared Error**

**Table 6-2 Result of the simulation of 3 layered ANN to discriminate the region of residual pesticides in the training set**

Sample No.	TPN residues(ppm) <sup>a)</sup>	Categories <sup>b)</sup>	ANN Discrimination
			Correct ratio <sup>c)</sup>
1 ~ 25	N. D.	G-1	23/25
26 ~ 40	1.0 >	G-2	13/15
41 ~ 50	1.0 <	G-3	9/10

a) Values are obtained by GC method,including "not detected",N.D..

b) The categories G-1,G-2,and G-3 correspond to "N.D."group, "leagal"group, and "over tolerance" group,respectively.

c)The number of correct discrimination to the number of each category ratio

#### 6.4 むすび

フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による残留農薬計測において、パターン認識手法を適用した測定精度の向上を検討し、以下の結論を得た。

(1) ATRスペクトルの吸収強度を用い、PLS回帰分析を行い、面積強度を変量とした重回帰分析の場合よりも高い精度の検量線を導出した。

(2) ATRスペクトルの吸収強度を入力層とした、3層人工的ニューラルネットワークモデルにより、正準分析による判別の場合よりも正解率の高い残留濃度領域の判別が可能となった。

## 第 7 章

### 全反射減衰赤外分光法による

### 農産物残留農薬濃度の実時間計測への検討

## 第7章 全反射減衰赤外分光法による農産物残留農薬濃度の 実時間計測への検討

### 7.1 まえがき

これまで本論文では、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による野菜類など農産物の残留農薬計測について検討した。

本手法によれば、農産物の残留農薬を非破壊で迅速・簡便に計測可能であることが明らかとなった。また、従来この分野で用いられてきた化学測定法に比較して、測定時間、測定効率、およびコストの面で格段の改善を可能にしたものと考えられる。

すなわち、従来“Off line”で分析されてきた残留農薬の“At line”あるいは“On line”<sup>7-1)</sup>計測の可能性が期待される。

本章では、フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による残留農薬計測の実時間計測への適用について考察を加える。

### 7.2 オンライン計測への適用

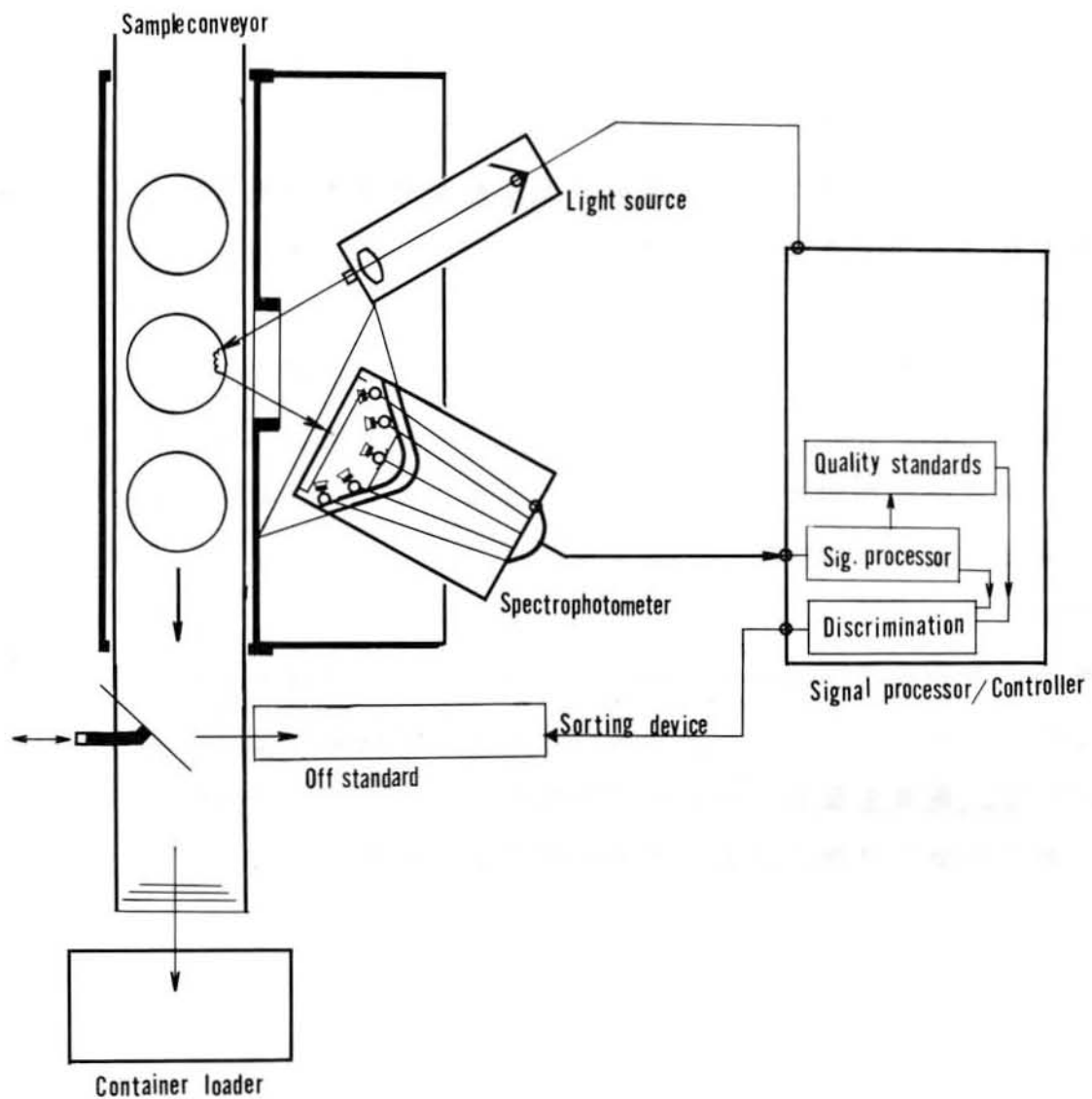
近赤外分光分析を用いた青果物の熟度・糖度などの計測法は、最近、モモ、ナシ、リンゴなどの果実の選果施設への普及が進められている<sup>1-8)</sup>。計測装置は、1章で述べた拡散反射近赤外光測定方式を採用しており、コンベア上の果実にハロゲン光源からの光を照射し、分光部で毎秒3個の計測が可能となっている。

全反射減衰赤外分光法の選別ラインへの適用を検討する上で、現状の選別効率を低下させずにこの計測方式を適用することが前提となる。このためには、全反射減衰赤外分光法の測定的高速化がまず重要な課題といえる。

また、ベルトコンベアなどを用いて試料を搬送する間に測定する必要がある、動的な条件下で安定した測定が必要となる。実用的な選別ラインへ適用するための一手法として既存のラインセンサおよび演算・処理系を設置し、これらを併用することにより、実用的な選別システムへの応用が考えられる。この概要をFig. 7-1に示す。また、同様の計測方式を野菜や果実の収穫装置など<sup>7-2), 7-3)</sup>に搭載することにより、高品質で安全性が確認された青果物の生産を支援できることが考えられる。

このような実用選別ラインへの適用は、以下の研究開発課題を解決した後、可能となると考えられる。

測定的高速化に関しては、赤外吸収帯の倍音あるいは結合振動を利用した拡散反射型近赤外分光分析の適用による非接触計測の検討が最も重要である。この計測法が、本研究と同等以上の精度であることが確認されれば、すでに実用・普及の段階にある選別システムへの応用が可能であり、既存のラインにセンサおよび演算・処理系を設置するのみで、残留農薬計測モードが選別項目として追加できると考えられる。



**Fig.7- 1 Schematic diagram of the On- line sensing system of the agricultural products**

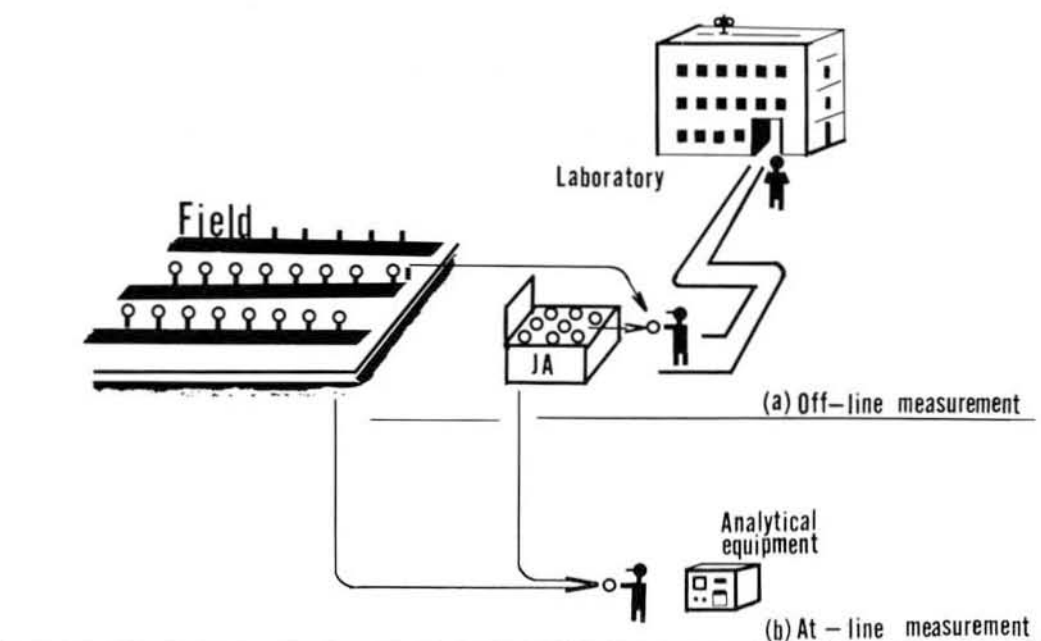
### 7.3 アットライン計測への適用

野菜などの農産物が栽培され、収穫を経て流通するまでの過程を広義の「生産ライン」と考えることができる。

本論文で提案したフーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による残留農薬量計測法は、この広義の「生産ライン」において、残留農薬のアットライン計測<sup>7-1)</sup>を可能にしたものと考えることができる。Fig. 7-2にこのアットライン計測の概念図を現状のオフライン計測との比較で示す。

アットライン計測においては、農産物の生産や流通過程の最も近傍において、専用の計測機器により、ラボの要員ではなく生産や流通に関わる要員が残留農薬の計測を行うことを可能にする。この場合の計測機器は、専用機であるので低コストであり、使用者の競合は回避でき、試料やデータの移送のための時間的遅れも解消<sup>7-1)</sup>することが期待される。

このアットライン計測への適用は、本論文で提案した計測法の適用分野において、農業生産サイドおよび農産物の消費サイドの強いニーズに対して、最も有効で早急に対応できるものであると考えられる。



**Fig.7- 2 Off-line and At-line measurement of pesticide residues in the agricultural products**

#### 7.4 むすび

フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法による残留農薬のオンライン計測などへの適用を考察した。主な結果は以下の通りである。

- (1) 本計測法をオンライン計測として適用するには、計測の高速化あるいは測定の新接触化、および動的条件下での安定測定などが課題である。
- (2) 農産物の生産・流通を広義の「生産ライン」とすれば、本計測法により低コストで効率的かつ簡便なアットライン計測が期待される。

## 第 8 章

### 結 論

## 第8章 結論

本論文は、全反射減衰赤外分光法による農産物の残留農薬非破壊迅速計測を提唱し、その妥当性を明らかにするとともに、計測の安定性、汎用性および精度向上などについて実験的に検討し、食品の、なかんずく農産物の品質因子として最重要視される安全性について、有用で信頼性の高い測定システムの実現に大きく寄与するものである。

本論文の主な結論は以下の通りである。

1. フーリエ変換型全反射減衰赤外分光法により、野菜などの表面に残留する農薬成分の検出が可能である。農薬成分は、赤外域に特徴的な吸収帯を有しており、これをもとに農薬成分の判別が可能である。
2. 農薬成分TPNの特性吸収波数でのスペクトルの面積強度を変量としたレタスの残留TPN量を推算する重回帰式を導出し、その検量精度を考察した。検量誤差は、TPNの登録保留基準値と同等であり、実用上、検量線精度に課題を残した。
3. 農薬成分TPNの特性吸収波数でのスペクトルの面積強度を変量とした正準判別分析の結果、変量の線形結合の固有ベクトルで張られる二次元特徴空間において、試料をTPNの基準値以上の残留を示す群、基準値未満の群、および未検出の群の3群に判別可能である。  
また、同様な変数を用いて、試料を基準値以上の群と以下の群の2群に高い正解率で判別する二次判別式を導出した。
4. スペクトルの面積強度を変量とする正準判別式、および二次判別式を実栽培されたレタス、ハクサイ、セルリ、およびキャベツの残留TP

N量領域計測に適用し、キャベツ以外の種類で判別の安定性および汎用性を確認した。

5. レタスに残留する可能性のある殺菌剤成分，すなわち，TPN，TPMおよびOCoの3成分を対象にして，試験的に栽培したレタスを試料とし，1回のスペクトル測定によって同時にこれら3成分の残留濃度領域の計測を検討し，成分ごとにそれぞれ異なる特性吸収波数を選択することで同時に判別が可能であることが明らかとなった。また，これらの特性吸収波数における面積強度を変量とした二次判別式を導出した。
6. 全反射減衰赤外分光スペクトルの判別分析を用いた農産物の残留農薬測定システムが提案された。本システムによれば，農産物が出荷される前の限られた短時間で迅速で効率よくしかも低コストで安全性の確認が可能である。
7. 全反射減衰赤外分光スペクトルにPLS法やニューラルネットワーク法などのパターン認識手法を適用し，残留TPN濃度の推定精度向上を検討した。

その結果，PLS回帰式により，重回帰式を検量線とした検量精度よりも一桁向上することが明らかとなった。

また3層ニューラルネットワークモデルにより，非常に高い正解率で，TPN残留濃度領域を判別可能であることが判明した。
8. 全反射減衰赤外分光法を野菜などの農産物の選別のオンライン計測に適用するためには，計測の高速化あるいは，非接触測定の実現，動的条件下での測定の安定性確認などが課題といえる。
9. 農産物の生産から流通までの広義の「生産ライン」における，農産

物残留農薬のアットライン計測システム開発は、本研究の提案するフーリエ変換型全反射減衰赤外分光法により、初めて大きな可能性が拓かれた。

おわりにあたり、これら本論文の結果をさらに進め、測定可能な農薬成分、および適用できる農産物の種類を拡大し、農産物安全性計測システムを実用レベルまでに確立することが重要な課題である。

これには、測定の定式化や簡易化などに加えて、ATRプリズムやスペクトル測定部などの小型軽量・可搬化を実現し、スペクトル情報処理の迅速・簡易化も重要な課題と考えられる。

さらに、本論文で明らかにした研究結果をもとにして、残留農薬などをオンラインで計測できる安価な光センサなどの開発が将来に向かって期待される。

## 参考文献

## 参考文献

- 1- 1) 藤村編:光計測の基礎, 1-3, 森北出版(1993)
- 1- 2) 岩本, 魚住:近赤外分光法による食品の非破壊品質測定, 日本食品工業学会誌, Vol. 32, No. 9, 685-695(1985)
- 1- 3) 鳥羽:光計測の農業分野への応用と展望, 農工研通信, 平成7年2号, No. 94, 1-7(1995)
- 1- 4) たとえば, 長野県青果物等標準出荷規格, 1-7(1987)
- 1- 5) 間宮:個体の吸収スペクトル測定法 第2講 拡散反射法, 分光研究, Vol. 25, No. 2, 99-117(1976)
- 1- 6) 石澤, 竹内, 松澤, 高野, 関口, 鳥羽:電磁波による農産物の非破壊計測, 第1回インテリジェントセンシング研究講演要旨集, 1-4(1991)
- 1- 7) S. Kawano, H. Watanabe, and M. Iwamoto: Measurement of Sugar Content in Intact Peaches by NIRS, Proc. of 2nd NIRS Conference, 343-352 (1989)
- 1- 8) 前田, 水野, 河野, 青木, 松本:青果物の品質計測, 第32回計測自動制御学会学術講演予講集, 701-702(1993)
- 1- 9) 生物系特定産業技術研究推進機構:可搬型パインアップル熟度・傷害果判定装置の開発, 農林水産省特定農産物緊急技術開発事業平成5年度受託事業報告
- 1-10) たとえば, 河野:日本農薬事情, 岩波書店, 36-80(1992)
- 1-11) たとえば, 厚生省平成5年9月14日告示
- 1-12) G. Kurtz and V. Bellon: Pesticide Measurement on Fruits and Vegetable Surfaces, Proceeding of the 1991 IFT Annual Meeting, 180(1991)
- 1-13) たとえば, 河合:最新ガスクロマトグラフィー, 802-821, 廣川書店(1971)

- 1-14) J. H. Gibbons: Pesticide Residues in Food, 37-46, Technomic Publishing Co. Inc. (1992)
  - 1-15) M. Eldefrai, K. Rogers, and A. Eldefrai: Optical Biosensor for Detection of Anticholinesterase, Reviews in Pesticide Toxicology 1, 329-335 (1991)
  - 1-16) 葛原, 春見, 北村: 高性能キャピラー電気泳動 (HPCE) を用いた食品中のタール系色素および残留農薬の分析, 日本農芸化学会1993年大会要旨集, 321 (1993)
- 
- 2- 1) H. Ishizawa, M. Nakamura, T. Matsuzawa, T. Takano, and E. Toba: Pesticide Measurement on Vegetable Surfaces by Attenuated Total Reflection Method, Proceeding of the 31st SICE' 92, Bio-Engineering sessions of the International session, 1135-1138 (1992)
  - 2- 2) H. Ishizawa, M. Nakamura, T. Matsuzawa, T. Takano, and E. Toba: Pesticide Measurement on Vegetable Surfaces by Attenuated Total Reflection Method, Proceeding of the 14th RESES Symposium, 31-34 (1992)
  - 2- 3) J. Fahrenfort: Attenuated Total Reflection, Spectrochimica Acta, 17, 698-709 (1961)
  - 2- 4) M. Born, E. Wolf: 光学の原理 1, 74, 東海大学出版 (1977)
  - 2- 5) 田中, 垂水, 脇本: 統計解析ハンドブック II, 1-9, 共立出版 (1988)
  - 2- 6) W. R. Hruschka: Data Analysis, Near-Infrared Technology, 35-55, AACC Inc. (1987)
  - 2- 7) 武田編: 最新農薬の残留分析法, 141-143, 中央出版 (1995)
  - 2- 8) たとえば, 農薬環境保全対策研究会編: 残留農薬基準ハンドブック, 1098, 化学工業社 (1995)

- 3- 1) 石澤, 中村, 松澤, 高野, 鳥羽 : 全反射減衰赤外分光法による野菜農薬残留量の迅速計測, 計測自動制御学会論文集, Vol. 29, No. 8, 993-999 (1993)
- 3- 2) H. Ishizawa, M. Nakamura, T. Matsuzawa, T. Takano, and E. Toba : Discrimination of Residual Pesticides in Vegetables based on FT-IR-ATR, Proceedings of the 32nd SICE' 93, Bio-Engineering session of International session, 1335-1338 (1993)
- 3- 3) H. Ishizawa, M. Nakamura, T. Matsuzawa, T. Takano, and E. Toba : Discrimination of Residual Pesticides in Vegetables based on FT-IR-ATR, Proceedings of the 15th RESES Symposium, 26-33 (1993)
- 3- 4) 田中, 垂水, 脇本 : 統計解析ハンドブック II, 72-159, 共立出版 (1988)
  
- 4- 1) 石澤, 鳥羽, 柳原 : 全反射赤外分光分析による野菜類の残留農薬量の判別, 計測自動制御学会論文集, Vol. 30, No. 12, 1436-1441 (1994)
- 4- 2) H. Ishizawa, E. Toba, and M. Yanagihara : Optical Measurement of Pesticide Residues, The Institute of Electrical Engineers of Japan, Technical Digest of the 12th Sensor Symposium, 257-260 (1994)
- 4- 3) たとえば, 石谷炯 : フーリエ変換赤外分光法, 161-62, 日本分光学会 (1991)
  
- 5- 1) 石澤, 中村, 鳥羽 : 光計測による残留農薬の多成分迅速測定, 第34回計測自動制御学会学術講演会講演予講集, 977-978 (1995)
- 5- 2) 武田編 : 最新農薬の残留分析法, 458-460, 中央出版 (1995)

- 5- 3) 武田編:最新農薬の残留分析法, 629-631, 中央出版(1995)
- 5- 4) たとえば, 農薬環境保全対策研究会編:残留農薬基準ハンドブック, 1086, 化学工業社(1995)
- 5- 5) たとえば, 農薬環境保全対策研究会編:残留農薬基準ハンドブック, 1090, 化学工業社(1995)
- 5- 6) 石澤, 岡村, 鳥羽, 床尾:光応用計測による残留農薬測定システムの検証, 計測自動制御学会論文集, Vol. 31, No. 6, 811-813(1995)
- 5- 7) H. Ishizawa, E. Toba, T. Okamura, and R. Tokoo:An Inspection of the Measuring System for Pesticide Residues of Vegetables Based on Optical Measurement, Journal of Robotics and Mechatronics, Vol. 8, No. 2, 44-48(1996)
  
- 6- 1) H. Martens, and T. Naes:Partial Least Squares Regression, Multivariate Calibration, 116-163, JOHN WILEY & SONS(1989)
- 6- 2) 相島:PLS回帰分析, ケモメトリックス, 115-118, 丸善株式会社(1992)
- 6- 3) M. Meyer, and T. Weigelt:Interpretation of Infrared spectra by Artificial Neural Network, Analytica Chimica Acta, 265, 183-190 (1992)
- 6- 4) 相島:パターン認識による試料の分類・識別, 調理科学, Vol. 27, No. 2, 139-146(1994)
- 6- 5) P. Gallinali, S. Thiria, and F. Fogelmansoulie:Multilayer Perceptrons and Data analysis, Proceeding of IJCNN, San Diego, California, July 24-27, Vol. 1, 391-399(1988)

- 7- 1) 山崎:オフライン分析からオンライン分析へ,計測と制御,Vol. 27,  
No. 11, 961-967(1988)
- 7- 2) 近藤,芝野,毛利,門田:ブドウ管理・収穫用ロボットの基礎的研究,農  
業機械学会誌, 56(1), 45-53(1994)
- 7- 3) 有馬,近藤,芝野,山下,藤浦,秋好,キュウリ収穫ロボットの研究,農業  
機械学会誌, 56, (1), 55-64(1994)

## 謝 辞

本研究の遂行およびまとめるに当たって、終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲の労を賜りました信州大学繊維学部鳥羽栄治教授に深く感謝いたします。

また、本研究の御校閲の労ならびに終始適切なご助言を賜りました信州大学繊維学部大原啓司教授、山浦逸雄教授、奈倉正宣教授、佐藤弘教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行に当たって絶大なる御理解を賜った社団法人長野県農村工業研究所の堀内巳次理事長をはじめとする歴代役職員のみなさまおよび研究員諸兄に心より感謝の意を表します。また、本研究にご理解を賜った（株）島津製作所および同社東京支社・官庁大学課のみなさまに深謝いたします。

本研究の研究材料であるレタスなどの野菜類は、長野県の各産地・JAの技術員の方々、およびJA長野経済連の各担当のみなさまのご尽力により栽培・採取したものである。本論文のささやかな成果、および今後実現される光計測農産物安全性測定システムは、これらのみなさまをはじめとする農産物生産に携わるすべての方々に感謝の意とともに捧げられるべきものです。

ここに著者は、著者の両親に対しても、この論文を捧げる。

また、日々声援してくれた妻の宏子および二人の子供達、佑也と知世に心から礼を申し述べる。

平成 8 年      2 月

石澤広明