

## 近赤外分光法による食品成分の解析

### Analysis of Food Components Using Near-Infrared Spectroscopy

○高倉 勇樹, 神田 和也

○Yuuki Takakura, Kazuya Kanda

鶴岡工業高等専門学校

Tsuruoka National College of Technology

キーワード: 近赤外光(near-infrared), 2次微分(second derivative), 多項式適合法(Savitzky-Golay法)

連絡先: 997-8511 山形県鶴岡市井岡字沢田104

Tel: (0235)25-9095 Fax: (0235)24-1840

E-mail: kanda@tsuruoka-nct.ac.jp

## 1. はじめに

PL法の施行, 食品衛生法の改定, 世界貿易機構(WTO)への加盟など食品を取り巻く環境は大きく変化している。

さらに, 潔癖性を求める日本人にとって, 品質管理の徹底は, 急務かつ必須の課題である。品質管理は多岐にわたり, 検査はサンプリング検査から全品検査となっている。そこで, 食品成分の全品検査に着目する。

従来, 食品成分の分析は, 危険な薬品の使用や熟練した技術を必要とするなど, 専門の設備と技術者が必要とされていた。しかし, 製品の品質管理の観点から, 簡便で短時間に, 高精度な分析方法の開発が求められている。そこで, 食品の新しい化学分析法として, 近赤外分光法が用いられるようになってきた。

近赤外光は, 微弱な低いエネルギーの電磁波, 物質に吸収されにくいという性質がある。この手法は, これまでの化学分析とは異なり, 光を用い

ることによって瞬時に非破壊で分析できるという利点を持っている<sup>1)</sup>。

本研究では, 安価で簡易的な近赤外分光測定システムの構築を行い, 粉末状と固形状の試料を測定して2次微分スペクトルによる評価結果を報告する。

## 2. 近赤外分光法と測定原理

### 2.1 近赤外分光法

近赤外光は, 可視光より長く, 赤外光よりも短い波長をもつ電磁波である<sup>1)</sup>。その波長域に明確な定義はないが, 本研究では近赤外分光法において一般的に言われている780~2500[nm]を近赤外域と定義する。

分光法により分子の吸収スペクトルが現れるのは, 分子の励起によるものである<sup>2)</sup>。Fig.1に分子の励起モデルを示す。物質に対して光を照射すると, 物質を構成する分子は $\Delta E$ の光エネルギーを吸収し,  $E_1$ よりも高いエネルギー準位 $E_2$ へと遷

移す。この現象を分子の励起といい、このとき分子が吸収する光エネルギー $\Delta E$ は(1)式で与えられる。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

$h$ はプランク定数と呼ばれる定数であり、 $\nu$ は光の周波数である。分子のエネルギーバンドは分子ごとに固有のものであるから、吸収される光の周波数も分子ごとに固有のものである。よって、物質を構成する分子に対応した吸収が周波数あるいは波長ごとにスペクトルとして現れる<sup>3)</sup>。

近赤外分光法の利点を次に示す<sup>1)</sup>。

- ①エネルギーの小さい電磁波であるため、対象を損傷することなく測定できる。
- ②対象の形状、状態に依らず測定することが可能である。
- ③化学薬品を必要としない、無公害分析である。
- ④多成分の同時分析が可能である。
- ⑤設備の小型化が可能である。

## 2.2 測定原理

近赤外分光法の測定方法は、主に透過型と反射型がある<sup>2)</sup>。Fig.2, Fig.3に透過型と反射型の模式図を示す。本研究では、出力光が確実に測定試料を通り、信頼性の高い吸光度スペクトルが得られる利点から、透過法を用いる。

## 3. 多項式適合法(Savitzky-Golay法)

### 3.1 多項式適合法の概要

近赤外分光法では、吸光度のピーク位置を検出するための手法として2次微分をとることが一般的である。数学的には1次微分から元スペクトルの極値を調べる手法が一般的であるが、2次微分をとることにより急峻なピークほど大きなピーク

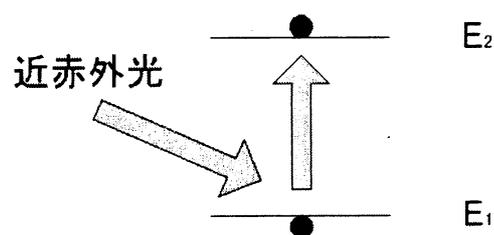


Fig. 1 分子の励起モデル

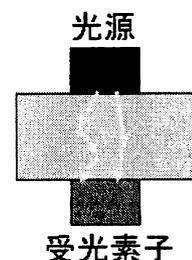


Fig. 2 透過型



Fig. 3 反射型

として現れ、尚且つ重なり合ったピーク位置の検出も可能になると言われている。1次微分スペクトルは0の値をとる位置が元スペクトルのピーク位置に対応しているが、2次微分スペクトルは負のピークが吸光スペクトルの正のピークに対応している。

数値微分を計算するための手法として、本研究では多項式適合法(Savitzky-Golay法)を用いることとする。多項式適合法は、数値微分を計算するための手法としては一般的かつ精度の高い方法で、最小二乗法を用いた多項式近似を利用している。

### 3.2 多項式適合法による多項式近似

パラメータ $x$ を変化させながら $y$ という量を測定すると、得られる測定データは(2)式のようになる。

$$\{x_j, y_j; j = 1, 2, \dots, N\} = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)\} \quad (2)$$

ここで、測定データの組を $x$ に関する $p$ 次の多項式

$$\begin{aligned} f(x) &= a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_px^p \\ &= \sum_{k=0}^p a_k x^k \end{aligned} \quad (3)$$

で近似する。この時に用いられる手法が最小二乗法である。これは、近似曲線の周りの $y_j$ の分散が最小となるように係数を決定するための手法である。

### 3.3 多項式適合法による数値微分

3.2で計算した多項式近似を利用して、数値微分を行うことができる。

微分範囲を、 $x_n$ を中心とした $\pm\Delta x$ とし、 $x_n - \Delta x \leq x_j \leq x_n + \Delta x$ であるような $j$ を選ぶ。そのような測定点 $(x_j, y_j)$ 一式を(3)式で多項式近似する。その微分値は、

$$\frac{df(x_n)}{dx} = \sum_{k=1}^p a_k k x_n^{k-1} \quad (4)$$

で求めることができる。

### 3.4 近赤外分光測定システムの概要

測定システムの全体構成をFig.4に、試料セッティングステージをFig.5に示す。

Fig.4より、スペクトロメータは、InGaAs NIR スペクトロメータ(波長域919~1701[nm], Edmund Optics 社製)を用いた。光源は5Wタングステン光源(Edmund Optics 社製)を用い、コア径1000[ $\mu$ m](Edmund Optics 社製)のファイバーパッチコードを使用した。

5Wタングステン光源に接続したファイバーパッチコードと、スペクトロメータと接続しているファイバーパッチコードを、暗箱内部の試料セッティングステージに取り付ける。Fig.5より、スペクトロメータ側のファイバーパッチコード先端にはコリメーターアッセンブリ(Edmund Optics 社製)を設け、暗箱内部に設置した。

データ処理は、スペクトロメータとPCをUSBケーブルで接続し、スペクトロメータに付属のソフトウェアBW Spec(B&W Tek 社製)によってスペクトルを測定する。測定データはExcel(Microsoft Office 社製)のマクロ機能によって自動計算する。

## 4. 実験方法および解析方法

### 4.1 実験方法

Fig.6に、測定項目のスペクトルを示す。S:Signal(試料)スペクトル, R:Reference(光源)スペクトル, D:Dark(暗環境)スペクトルより、透過率 $T[\%]$ は(5)式で与えられる。

$$T = \frac{S-D}{R-D} \times 100[\%] \quad (5)$$

これより、吸光度 $A$ は

$$A = \log \frac{100}{T} \quad (6)$$

となる。

本実験ではまず、実際に構築した近赤外分光測定システムを検証するために、既存の参考スペクトルを有する小麦粉、砂糖、バター吸光度スペクトルを測定し、測定システムの評価を行う。なお、参考データの波長域は1100~2500[nm]なので、測定する範囲は1100~1700[nm]の波長域とする。測定した吸光度スペクトルから2次微分スペクトルを求め、参考スペクトルである2次微分スペクトルと比較する。

次に、炭水化物、タンパク質、脂質の成分を含

む粉末状のきなこを測定する。炭水化物が主成分である小麦粉と、タンパク質が主成分であるプロテイン、脂質が主成分であるバターの2次微分スペクトルを用い、きなこに含まれている成分を2次微分スペクトルによって評価する。測定する範囲は1100~1700[nm]の波長域とする。

次のような手順で測定する。なお、測定条件をTable1に示す。

#### (1) Dark(暗環境)スペクトルの取得

光源をOFFにし、試料セッティングステージには何も設置しない状態で測定を行う。

#### (2) Reference(光源)スペクトルの取得

光源をONにし、試料セッティングステージにNDフィルター(1%)を設置した状態で測定を行う。なお、光源の安定化を図る為、電源を投入して30分以上経過してから測定を行う。

#### (3) Signal(試料)スペクトルの取得

光源をONにし、試料セッティングステージに試料を設置した状態で測定を行う。粉末試料は、石英セル内で厚さ1[mm]に均した状態でセッティングステージに設置した。固体試料も同様に厚さ1[mm]に加工し、石英セル内に入れて設置した。

## 4.2 解析方法

測定データの解析手順は以下の通りである。

1. 測定した3つのスペクトルから透過率T[%], 吸光度Aを計算する。

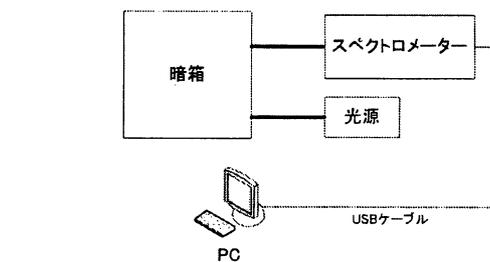


Fig. 4 測定システム

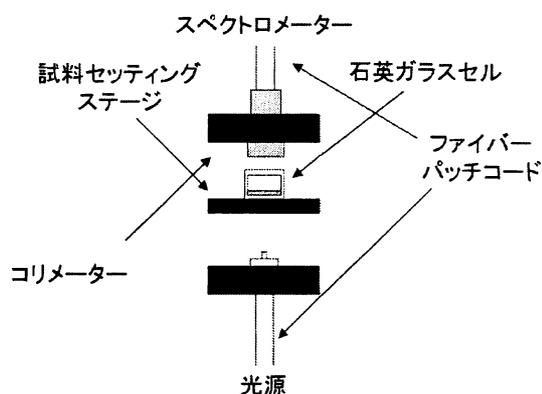


Fig. 5 試料セッティングステージ

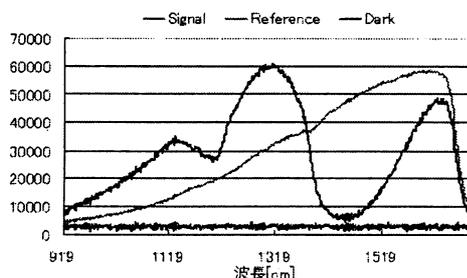


Fig. 6 各測定スペクトル

Table 1 測定条件

試料	小麦粉, 砂糖, バター, きなこ	
波長範囲[nm]	1100~1700	
集積時間 [msec]	Signal, Dark	Reference
	200	30
NDフィルター	1%	
ファイバコア径[μm]	1000	

2. 求めた吸光度スペクトルを単純移動平均(SMA)によって平滑化する。

3. 多項式適合法(Savitzky-Golay法)により、吸光度スペクトルの2次微分スペクトルを求める。

## 5. 実験結果

Fig.7, Fig.8, Fig.9に小麦粉、砂糖、バター の2次微分スペクトルの比較を示す。上のスペクトルに参考スペクトルを、下のスペクトルに実験結果のスペクトルを示す。

また、小麦粉、バター、プロテイン、きなこを比較したグラフをFig.10に示す。

## 6. 考察

Fig.7より、小麦粉の実験結果と参考スペクトルを比較すると、①1180[nm]、②1260[nm]、③1360[nm]、④1430[nm]、⑤1580[nm]、⑥1690[nm]付近に同様の吸収ピークが確認できた。また、Fig.8において、砂糖は、①1180[nm]、②1270[nm]、③1370[nm]、④1430[nm]、⑤1520[nm]、⑥1590[nm]、⑦1690[nm]付近に同様の吸収ピークが確認できた。Fig.9より、バターの実験結果と参考スペクトルを比較すると、①1158[nm]、②1212[nm]、③1418[nm]、④1538[nm]、⑤1627[nm]付近に同様の吸収ピークが確認できた。小麦粉の①、④、⑥、砂糖の①、②、④、⑦、バターの①、③、⑤の吸収ピークにおいて、参考スペクトルと実験結果にわずかなズレが確認できる。このズレの原因として、参考スペクトルが数値データではなく、文献に記載されている図を加工したため、加工段階で多少のズレが生じたのではないかと考えられる。また、計算過程において、単純移動平均の条件や多項式適合法の条件によるズレの発生も考えられる。

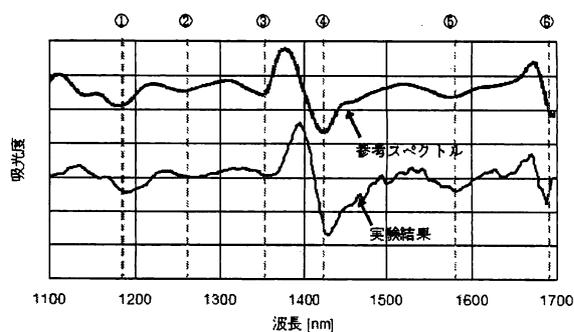


Fig. 7 小麦粉の2次微分スペクトルの比較

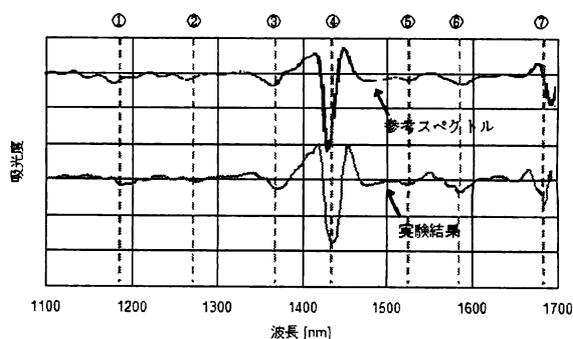


Fig. 8 砂糖の2次微分スペクトルの比較

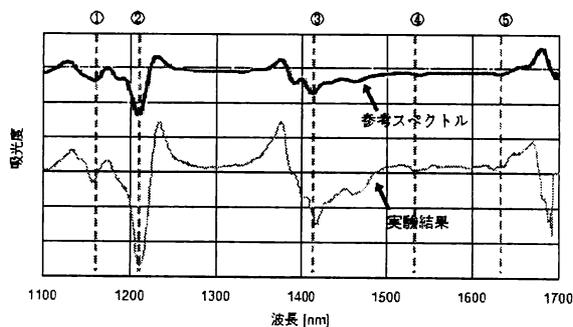


Fig. 9 バターの2次微分スペクトルの比較

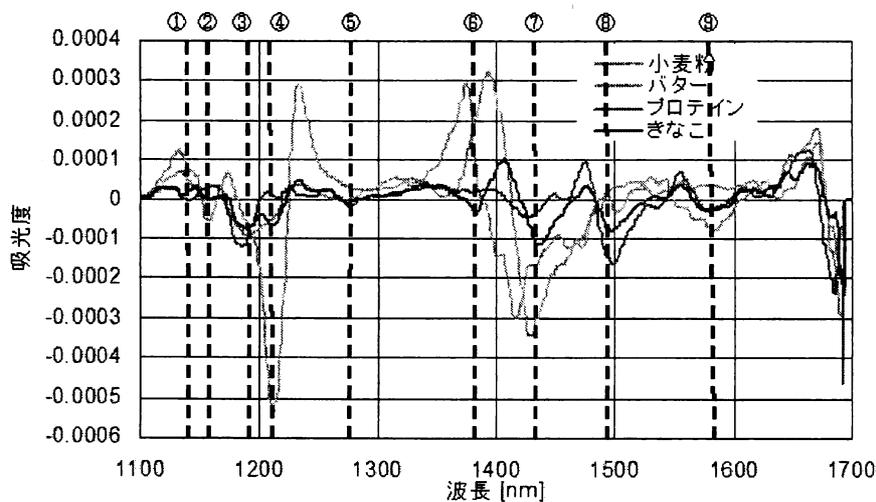


Fig. 10 きなこの2次微分スペクトルの比較

小麦粉、砂糖、バターのどれも、参考スペクトルとほぼ同様のスペクトル波形が得られたため、構築した近赤外分光測定システム内で小麦粉と砂糖、バターの成分を特定可能であることが確認できた。

Fig.10より、きなこの吸収ピークは①1137[nm], ② 1158[nm], ③ 1191[nm], ④ 1211[nm], ⑤ 1276[nm], ⑥1383[nm], ⑦1437[nm], ⑧1497[nm], ⑨1578[nm]付近にあることが確認できる。他の試料と比較すると、小麦粉の吸収ピークと重なる波長は②1158[nm], ③1191[nm], ⑦1437[nm], ⑨1578[nm], プロテインの吸収ピークと重なる波長は①1137[nm], ⑤1276[nm], ⑥1383[nm], ⑧1497[nm], ⑨1578[nm], バターの吸収ピークと重なる波長は②1158[nm], ④1211[nm]である。小麦粉は主成分が炭水化物、プロテインは主成分がタンパク質、バターは主成分が脂質であるので、以上の波長から、きなこの2次微分スペクトルより炭水化物、タンパク質、脂質の成分を特定可能であることが確認できた。

## 7. おわりに

本稿では、構築した近赤外分光測定システム内において、吸光度スペクトルの2次微分スペクトルを示した。

実験結果と参考スペクトルを比較し、構築した測定システム内で小麦粉と砂糖、バターの成分を特定可能であることが確認できた。

また、3種類の成分が含まれているきなこを、小麦粉(炭水化物)、プロテイン(タンパク質)、バター(脂質)の2次微分スペクトルによって特定できた。

今後の展開として、さらなるデータ収集、光源の強度向上を検討する。また、単一の成分ではなく、加工食品などの複雑な成分で構成されている試料の解析を検討する。

## 参考文献

- 1) 尾崎 幸洋・河田 聡 編:近赤外分光法, 日本分光学会 測定法シリーズ(1996)
- 2) 陳 介余:近赤外分光法による食品素材の理化学特性分析, 日本食品工学会誌, Vol.8, No.4, pp.209-220, Dec.2007
- 3) 近藤 みゆき:近赤外分光法による食品の化学的分析, 名古屋文理大学紀要 第7号 (2007)