

近赤外分光法による品質管理

はじめに

近年、「糖度 15 度」のように甘さを示して販売する果物（モモ，ミカンなど）を目にする機会が増えました。一般的な分析試験では抽出・分解等の操作により試料を破壊するため，測定すると現物が無くなってしまいます。しかし，非破壊評価法の一つである近赤外分光法では，現物を壊すことなく分析結果を表示することが可能です。測定には比較的エネルギーの小さい近赤外光を使うため，品質の劣化や安全性の問題が生じる事ありません。測定後，糖度の値と一緒に流通する事が可能なため，消費者は甘さを目で見えて購入することができます。「美味しそう」という見た目を信じて失敗するという事が無くなり，消費者や生産者双方に大きなメリットをもたらしています（図-1）。

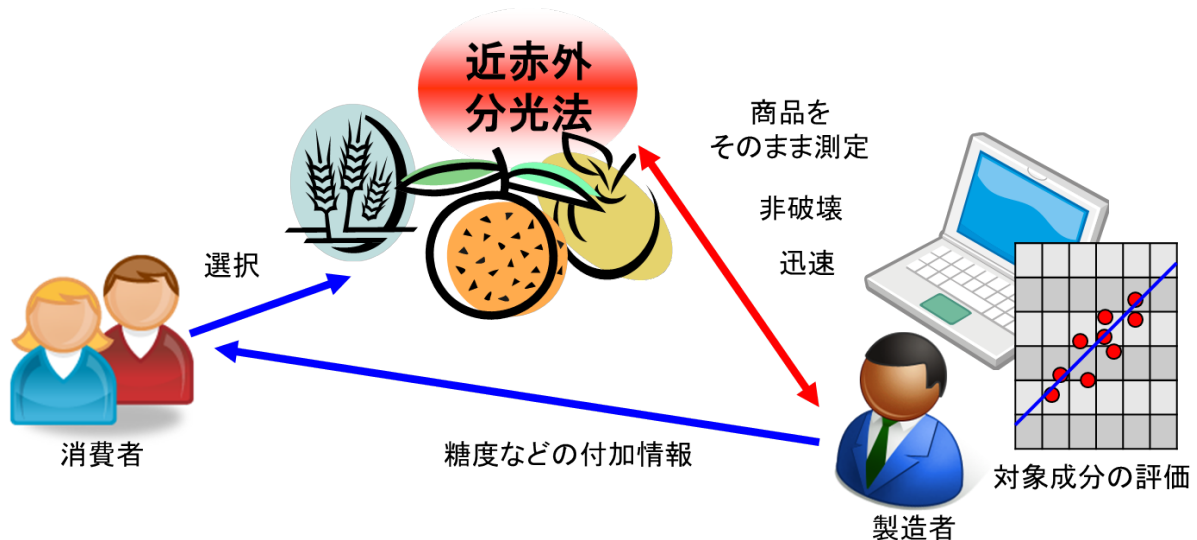


図-1 農業・食品における近赤外分光法の活用

近赤外分光法は，農業や食品に限らず，そのままの状態における成分の量や分布を迅速に調べられるツールとして，医薬，医療，石油化学あるいは宇宙科学など，多くの分野に普及しています。

ここでは，近赤外分光法による成分分析の手順と品質管理の方法について紹介します。

近赤外分光法の測定原理

近赤外光は，赤外光（ $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ）よりも短波長（ $12500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ）の光（図-2）で，赤外領域と比べて水の吸収が弱くなるなどの特徴を有しています。近赤外分光法による測定も，赤外分光法と同様に，測定対象に光を当てて，特定波長の光の吸収によるエネルギー遷移の程度を観察しますが，赤外光における遷移が，基本音による振動遷移であるのに対し，近赤外光では倍音や結合音による振動のため，赤外光に比べてその吸収強度は非常に弱いものとなります。したがって，赤外分光法は微量もしくは微量化（破壊）したサンプルを感度良く測定でき

るのに対して、近赤外分光法は、低エネルギーや高い透過性を有することを利用した非破壊評価法として活用されています。

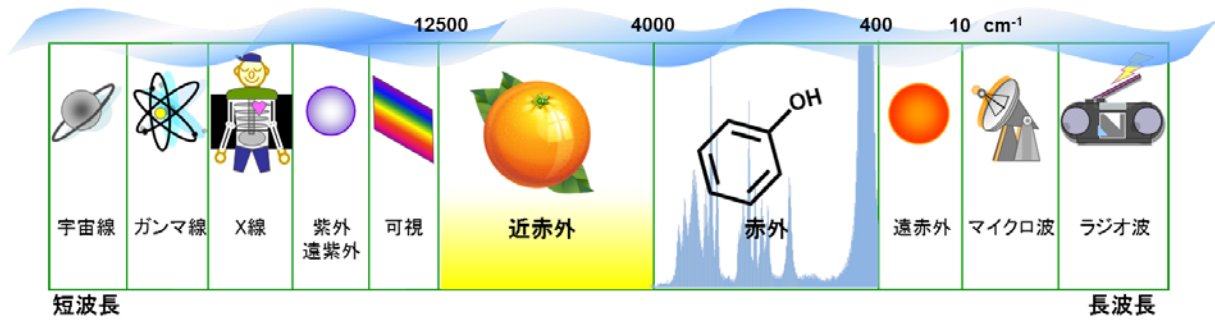


図-2 光（電磁波）の種類と近赤外光の位置付け

物質中の C-H, O-H, N-H など、主に水素が結合した官能基は近赤外光を吸収します。例えば炭水化物には C-H が多く、N-H はたんぱく質に多く含まれており、各々の結合が強く振動する波長が異なります。見方を変えると、その結合ごとの固有の波長を使うことにより、成分が測定できる事になります。上の例で言えば C-H が強く振動する波長を使うと炭水化物を測定でき、N-H ではたんぱく質を測定することができます。図-3 の例では、米のスペクトルに見られる 2100 nm の吸収バンドは主にデンプンに、大豆のスペクトルにおける 2305 及び 2345 nm の吸収バンドは脂質によるものであることがわかります。しかしながら、近赤外の吸収ピークの形状は図-3 から見て取れるように、幅が広く、複数の成分のピークが相互に重なり合って形成されています。こうした複雑な吸収ピークの強度と官能基の量を結びつけるためには、多変量解析手法が使われます。

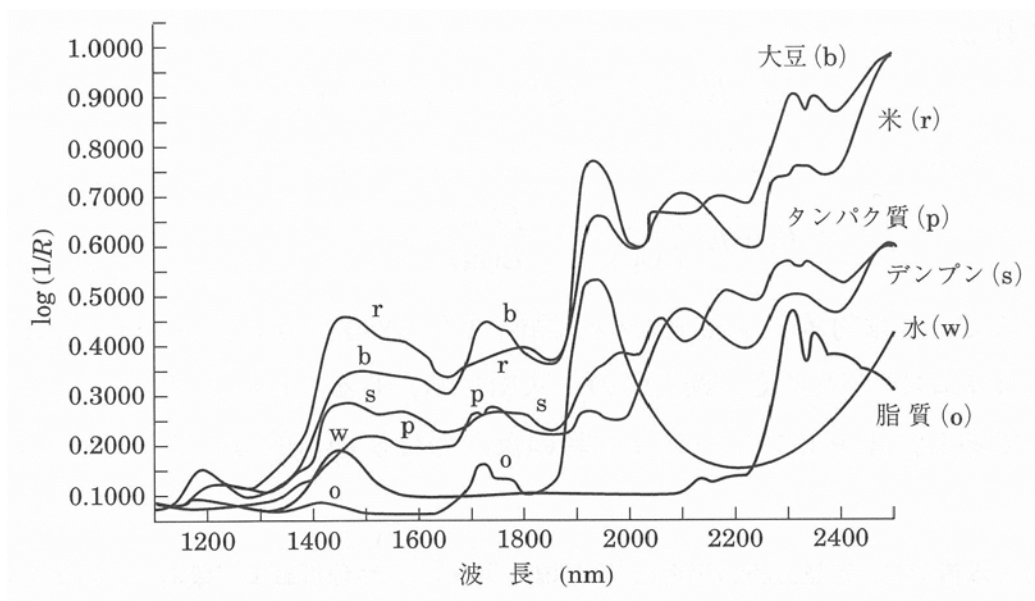


図-3 大豆及び米並びに主要成分の近赤外スペクトル（参考文献 1）より引用

成分分析の流れ

成分分析などの定量的な測定を近赤外分光法で行うには、近赤外スペクトルデータから「ものさし」となる検量線を作成します。あらかじめ、調べたい成分の含量を適切な分析法で求め、そのサンプルについて近赤外スペクトルを測定し、スペクトルの情報と含量との相関関係を数式化する作業となります。例として糖液の糖度測定を目的とした成分分析の流れを表-1に示しました。

表-1 近赤外分光法による成分分析の一例

工 程	内容と注意点など
試料収集の計画作成	製造時期、製造工場、原料など、試料特性が「糖度」に影響すると考えられる要因を多く含めるように試料収集計画を立てます。
試料収集と測定	試料（例えば 300 試料）を収集し、近赤外スペクトル並びに糖度を測定します。
検量線作成とその性能評価	測定した近赤外スペクトルを、試料特性が偏らないように、150 の検量線作成用データと 150 の検量線推定用データに分割します。続いて解析ソフトにより、検量線作成用データから検量線を作成します。この時、不要なスペクトルの変動を軽減するために、微分処理や平均化処理などを行い、さらに、重回帰分析（MLR）や部分最少二乗法（PLSR）などの解析手法によって、複雑なスペクトルの中から必要な成分を取り出してキャリブレーションを行います。
検量線の補正： 標準試料の調製	近赤外分光計の状態は日々変わるため、補正して一定の状態で精度良く測定するための標準試料を作成します。標準試料は品質が劣化しないように管理します。
実用テスト： 実試料の測定	近赤外分光法による測定値と糖度の分析値を比較し、適合性を確認します。この段階で検量線の特徴を把握します。
運 用	成分分析を行い、品質管理等に使用します。
点 検	設定した分析法が安定稼働している事を確認します。日常点検のほか、定期的に近赤外分光法で測定した試料を他の手法で分析し、分析値を比較検証します。

近赤外分光法による測定では、ランプの消耗などの機器の動作不良のほか、電圧や室温の変化など、測定環境からの影響によって異常値が生じることがあります。品質管理等において、正しい測定を継続して実施するためには、日常的・定期的な点検はもとより、必要に応じて電圧や室温に対する対策、さらには綿密な計画に基づいて、検量線の最適化を図ることが望まれます。以下に、近赤外分光法による品質管理の一例を示しました。

品質管理の一例

サトウキビ品質取引に関する糖度分析の際、近赤外分光光度計の設置環境（室温）が測定値に影響を与え、室温変動に伴って測定値が変わるといったトラブルが発生しました。当初、測定

環境は厳密に管理していたため、大きな室温変化は無いと考えていましたが、予想以上の温度変化を確認し、検量線を温度補償型にバージョンアップさせる必要があると判断しました。通常、温度補償型の検量線は、同一試料について複数の温度条件で測定したスペクトルを一つにまとめて作成しますが、この方法はスペクトル測定に時間がかかります。そこで、より簡便な方法として、温度違いのスペクトルを計算から導き、温度補償型検量線の作成する方法を試みました。本来はより多くの試料の測定を必要としますが、今回は、代表として 10 試料を抽出し、これについて 25 °C (基準) のほかに、15 及び 35 °C についてもスペクトルを得ました。それぞれのスペクトルから、25 °C に対する 15 及び 35 °C の変動傾向を数値化、次いで、25 °C のスペクトルを補正して 15 及び 35 °C の推定スペクトルを作成し、さらには、15、25 及び 35 °C のスペクトルを一つにまとめて検量線を作成しました。

この手法で作成した温度補償型検量線による測定結果を図-4A に、元の検量線 (温度補償なし) による測定結果を図-4B に示しました。これらの図は、温度の影響を確認するために、検量線作成に使用しなかったサトウキビ 20 試料を 25 °C 及び 20 °C で測定し、近赤外値と化学分析値の差を試料ごとにプロットした図です。

図中の横棒は 25 °C (実線) もしくは 20 °C (破線) の差の平均値を示しており、複数の温度における測定を全て行わなくても、少量のデータからの予測値を使用して、温度補償型検量線を作成できることがわかりました。

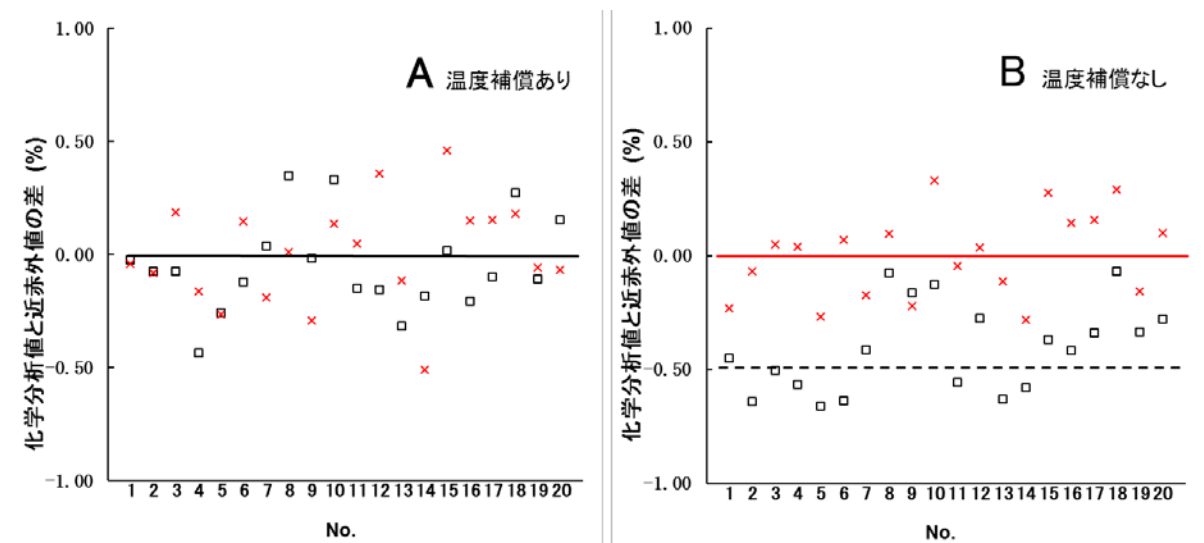


図-4 化学分析値と近赤外値の差
20 試料を 20 °C で測定 (□), 25 °C で測定 (×)

おわりに

近赤外分光法は比較的容易に扱える非破壊評価法として様々な分野で活用されており、これからも新しい応用が見込まれる技術です。その一方で、品質管理等の正確さが要求される測定では、注意深くデータを読み解くことも必要となります。弊財団では、種々の成分分析を介して、高度な解析に対応しうるナレッジを蓄えておりますので、お困りな点などございましたらご相談ください。

参考文献

- 1) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純: 近赤外分光法入門, 幸書房 (1994)