総説と解説

近赤外分光法の現状と将来への展望

河 野 澄 夫

農林水産省食品総合研究所 つくば市観音台 2-1-2

(1995年 7 月 25 日 受理)

Present Status and Future Prospect of Near-Infrared Spectroscopy

Sumio KAWANO

National Food Research Institute, Kannondai, Tsukuba 305

(Received July 25, 1995)

1. はじめに

1980年、初期にわが国に導入された近赤外分光法は、当初、粉碎した小麦や大豆など低水分で均一な試料を対象とした応用が主体であったが、近赤外装置、コンピュータおよび解析手法の進歩に伴い、さまざまな形態の試料の測定が可能になっている。測定項目も内容成分の定量分析から加工適正の判別、偽和物の検出、原料(品目)の識別などへ拡大している。サンプルホルダーの試作・改良や光ファイバーの応用により、測定可能な試料はマヨネーズ・シロップなどの半流動体、酒類・ジュース・石油などの液状試料、および果実・野菜・木材などの固体試料などへと拡大している。

ハード・ソフトの改良に伴い、その応用範囲は、食品や農産物にとどまらず、ポリマー、繊維、医薬品などへ拡大しつつある。

ここでは、近赤外分光法の原理、装置の概要、解析方法、応用の現状および今後の展望について述べる。

2. 近赤外吸収スペクトル

近赤外光は、可視光と赤外光の間にあって、上限、下限ともに波長の限界は明瞭でないが、一般に800～2500 nm の電磁波をいう。

近赤外域における光の吸収は、すべて赤外域における

基準振動の倍音または結合音による振動によって生じ、特に水素原子が関与する O-H, N-H, C-H の官能基による吸収が主である。

図1は大豆および米、ならびにそれぞれの主要成分である水、タンパク質、脂質、澱粉の近赤外スペクトルである。構成成分の吸収バンドは、成分特有の官能基に基づくもので、米および大豆のスペクトルにおいても、内容成分に基づく吸収バンドが見られる。大豆、米のいずれの試料でも観察される1935 nm の吸収バンドは主に水によるものである。米のスペクトルの2100 nm に見られる吸収バンドは主に澱粉によるもので、澱粉含量の少ない大豆ではこの吸収バンドは顕著でない。2180 nm に見られるタンパク質の吸収バンド、並びに2305 nm および2345 nm に見られる脂質の吸収バンドはタンパク質、脂肪含量の多い大豆においてははっきりと見ることができる。

以上のように近赤外スペクトルには複数の成分の情報が含まれており、近赤外分光法においては、これらのスペクトルから重回帰分析などの統計手法を用いていろいろな情報が抽出、解析される。

3. 近赤外装置の概要

3.1 近赤外装置の構成

近赤外分光法が開発された1970年代においては、手

図1 大豆および米ならびに主要成分の近赤外スペクトル

作りの装置が使用されていた。現在では後述するように色々なタイプの装置が市販されている。透過方式と反射方式では多少配置が異なるが、これらの装置は、基本的には光源、分光器、試料セル（容器）および検出器から構成される。

3.2 光源

光源にはタングステンハロゲンランプが広く使用されている。タングステンハロゲンランプは、白熱電球の一種で管球に石英ガラスを使用し内部にヨウ素あるいは臭素化合物を封入した電球で、揮度が高く、寿命が長いことが特徴である。

分光器の光源として最も重要なことは、出力が安定していることである。特に単光束分光器では光源の安定性が問題となる。光源の出力は電球の印可電圧の4乗に比例して変動することから、電源の安定化が図られる。通常、電源部には電圧安定器が組み込まれている。また、外部から供給される電源の電圧変動が著しい場合には、更に外部に鉄共振式定電圧装置が設置される。

3.3 分光器

分光器は、干渉フィルター、回折格子などが主に用いられるが、最近ではAOTFやFTを採用した装置も現れた。

3.3.1 干渉フィルター

干渉フィルターは、図2のようにフッ化マグネシウムのような透明な誘電性の物質を、内側に半透明の金属フィルムを貼った2枚のガラスに挟んだ構造をしてお

図2 干渉フィルターの構造と原理

り、次ぎのような原理により光は分光される。フィルターを透過する光の波長(λ)は、誘電体の層の厚さ(l)と誘電体の屈折率(n)によって次式で決定される。

$$\lambda = (2l n \sin \theta) / \alpha \quad (1)$$

ここで、 α は干渉の次数、 θ は入射光のフィルター面に対する角度である。フィルターに対して垂直な光線の場合、 $\sin \theta$ は1となる。垂直な平行光線がフィルターに達すると、その一部が最初の金属層を通過し、一部は反射される。透過した光が第2の金属層に達した時、同様に反射、透過が繰り返し生じる。第2の層で反射された光のうち(1)式を満足する光は次ぎに来る同じ波長の光と強め合うように干渉し増強される。しかし、

(1)式を満足しない光は位相がずれているため弱め合うように干渉する．このような原理に基づき，波長 λ の強い透過光が生じ，隣接した波長の光は急激に減衰する．干渉フィルターにおいては，波長 λ の光の他， $\lambda/2$ ， $\lambda/3$ …の波長の高次の透過光が発生する．高次の透過光は，色ガラスカットフィルターなどにより除去される．フィルターの分解能は半値幅で10 nm 程度である．

3.3.2 回折格子

回折格子は，よく磨かれた凹型の鏡に狭い間隔で平行にたくさんの溝を切ったもので，干渉フィルターと同様，光の干渉現象を利用した分光器である．図3のように，反射の起こる面が，他の面より広くなるように溝が切ってあって，その広い面で反射された光が一つの点光源のような働きをする．近接した光の光路長差が入射光の波長の整数倍であれば，光は干渉作用で強め合うように作用し増強される．回折格子に対する光軸が変化すると，その角度の変化に応じて増強される光の波長も変化する．次のような干渉の条件が成立する場合，光は増強される．

$$\alpha\lambda = l(\sin\theta \pm \sin\phi) \quad (2)$$

ここで， l は隣接した溝の距離， θ は光の入射角度， ϕ は光の反射角度， α は干渉の次数である．入射光と回折光が回折格子の法線に対して同じ側であれば正符号を，図のように異なる側であれば負符号をとる．(2)式からわかるように，角度 ϕ で， λ は一つ以上の値をとるが， $\alpha=1$ に相当する波長の光が1次光と呼ばれ強度が最も強い．通常， $\alpha=2, 3$ …に相当する高次の光はカットフィルターで取り除かれる．概ね，波長分解能は1 nm，波長の正確さが0.5 nm，波長の再現性が0.02 nm である．

3.3.3 AOTF

AOTFはAcoust-Optic Tunable Filterの略称で，音

図3 回折格子の構造と原理

図4 AOTFの構造と原理

響光学変調フィルターと呼ばれるバンドパスフィルターである．高速スキャン（例えば，70回/s）が可能である．駆動部がない，変調周波数を変えることにより任意の波長の単色光を得ることができる，などの特徴を有する．

AOTFは次のような原理に基づく．二酸化テルル(TeO_2)のような異方性のある媒質内に図4のように超音波振動子を介して超音波を伝搬すると，媒質内に粗密波が発生し，それによって屈折率の高い部分と低い部分が媒質内に縞状に発生する．この様な媒質内に光が入射すると，次式で決定される波長 λ_0 の単色光が媒質から透過される．

$$\lambda_0 = \alpha(n_e - n_o)v_a/f_a \quad (3)$$

ここで， n_e および n_o はそれぞれ二酸化テルルの異常光線および常光線に対する屈折率， v_a は超音波の伝播速度， f_a は超音波の周波数，および α はAOTF固有の比例定数である．400 nm～1900 nmの波長範囲の波長を選択するのに，40～170 MHzの変調周波数が通常用いられる．概ね，波長分解能は2.5 nm，波長の正確さが0.1 nm，波長の再現性が0.05 nm である．

3.3.4 フーリエ変換 (FT)

フーリエ変換による分光方式 (FT, Fourier Transform) は，マイケルソン型などの2光束干渉計で，単色光を光路差をつけて合成干渉させ，そのとき得られる干渉縞からフーリエ逆変換を用いてスペクトルを得る方法である．

図5にマイケルソン型干渉計の構造を示す．L点から発した光はMの半透鏡によりA方向とB方向に分割される．Aは固定鏡，Bは移動鏡である．AおよびBで反射された光はMの半透鏡を介して，両者ともDに達する．今， $AM=BM$ ならば分割された光は干渉する

図5 マイケルソン型干渉計の構造

図6 インターフェログラム

ことなく合成されるが、 $AM \neq BM$ ならば両者の光は干渉し、その結果D点の光の強度は低下する。Bの移動鏡を連続的に移動させながら、D点の光の強度を計測すると、図6の干渉出力波形（インターフェログラム）が得られる。インターフェログラムは理論的に原スペクトルのフーリエ変換した波形であることから、これをフーリエ逆変換することによって原スペクトルが得られる。

3.4 試料セル（容器）

試料の装置へのセットの方法は近赤外分光法の測定結果に大きな影響を及ぼす要因の1つであり、粒状試料用セル、粉体試料用セル、半流動体試料用セル、液体試料用セルおよび果実ドロアなど色々な試料セル（容器）が測定対象試料の形態に合わせて開発されている。

粒状試料用セルは穀類を層状にして反射スペクトルや透過スペクトルを測定する試料容器で、サンプリング誤差を軽減するためにスペクトルを測定する箇所が移動するように工夫されている。長方形の縦型容器や皿状の横型容器がある。

粉体試料用セルは粉碎した試料の反射スペクトルを測定するための測定面がガラス板でできた円形の試料セルである。粉体試料内での光の散乱状態を一定に保つため、いつも同じ荷重で試料を圧縮するように蓋に工夫がなされている。試料の粉碎に用いる粉碎機は常に同じものであることが重要である。

半流動体試料用セルは、マヨネーズ、味噌のような半流動体試料の反射スペクトルや透過スペクトルを測定するための試料セルで、オープンカップ式の試料セルや、近赤外領域に特別な光の吸収を持たないプラスチックフィルム製の袋に詰めた試料を一定の厚みになるようにガラス板で挟む構造の長方形の縦型試料セルがある。前者は反射スペクトルの測定に、後者は透過スペクトルの測定に利用される。

液体試料用セルは、液体試料の透過スペクトルを測定するための試料セルで、石英ガラスでできた長方形のキューベットセルや、アルミニウム製のお皿状の試料セルがある。後者の場合、ガラス製のカバーが用いられ、カバーガラスと金属面の間隔は0.1~0.2 mmである。キューベットセルは、測定する波長により光路長が0.5~10 mmのものが準備されている。

これらの試料セル（容器）の他、果皮の薄い果実の反射スペクトルを測定する果実用ドロアや、光ファイバー（インタラクタンス方式）を用いた方法などが開発されている。

3.5 検出器

近赤外装置では、測定する波長領域により異なった検出器が利用される。1000~2500 nmでは2000 nmに感度の極大を有する硫化鉛（PbS）の光導電検出器（以後、PbS検出器という）が、600~1100 nmの波長範囲では850 nmに極大を有する光起電力型のシリコン（Si）光検出器（以後、シリコン検出器という）が広く用いられている。前者は光の照射によって半導体の電気伝導度が変化する物理現象を応用した受光素子であり、後者はシリコンのP-N接合部に光が当たると両端に電圧が発生するいわゆる光起電力効果を利用した受光素子である。近赤外分光法では有効数字が小数点以下4桁の吸光度を必要とし、装置に高いS-N比が要求されることから、検出器の温度制御を含め色々なノイズ対策が施されている。

検出器の配置は、図7に示すように透過方式と反射方式で基本的な違いがあり、また反射方式でも直接測光する方法と積分球を用いる方法とに分類される。

透過方式では、検出器は光源側から見て試料のすぐ後ろに試料に対して平行に配置される。反射方式の直接測

図7 検出器の配置

光方式では、検出器自身で入射光を遮らないように試料セルの周りの試料面に対して45°の角度の位置に配置されている。集光性と再現性を向上させるため、等間隔に4個の検出器を取り付けたものや、試料セル自体を回転させながら1個の検出器で受光するものなどがある。

積分球方式では、検出器は内壁に金や硫化バリウムを塗布した積分球内に図7(b-2)のように取り付けてある。積分球の下に位置した試料で拡散反射された光は積分球内で攪拌され、その一部が検出器で検出される。安定性に優れているが、透過方式に改造できない欠点がある。透過性の高い液体試料のスペクトルを測定する場合は、透過・反射型の特殊な試料セルが用いられる。

3.6 市販されている近赤外装置

1979年、連続スペクトルが測定できる、マイクロコンピュータが接続された汎用型の機器が開発された。当時のマイクロコンピュータは、記憶容量も少なく、外部記憶装置もフロッピーディスクドライブのみで、能力的には現在のものと比較して雲泥の差があるが、大型コンピュータの知識がないものでも近赤外装置を容易に扱えるようになって、近赤外分光法が広く注目されるようになった。

現在では、ハード・ソフトの進展に伴い、表1のような使い勝手の良い様々なタイプの機器が開発・市販されている。

4. スペクトル解析方法

4.1 定量分析

近赤外分光法でタンパク質などの成分を定量分析するためには、スペクトルデータから成分値を算出する検量線を予め作成しなければならない。すなわち、対象とする成分が従来法によって精度よく分析された試料（以後、検量線作成用試料という）を用い、スペクトルと成

分との関係を数学的に解明することが必要となる。この作業のことを、キャリブレーションといい、以下の方法により行われる。

4.1.1 重回帰分析

重回帰分析は、複数の変数（説明変数）と1つの目的変数を多項式で関連付ける方法であり、測定対象の成分値 c は次のような多項式で回帰される。

$$c = K_0 + K_1 L(\lambda_1) + K_2 L(\lambda_2) + K_3 L(\lambda_3) + \dots \quad (4)$$

ここで、 $L(\lambda_i)$ は、波長 λ_i における吸光度、吸光度の1次微分値、あるいは吸光度の2次微分値などである。キャリブレーション時の重回帰分析の目的は、測定誤差（残差）が最少になるように、(4)式における採用波長 λ_i と、比例定数 K_i を決定することにはかならない。比例定数 K_i は、スペクトルデータを説明変数、対象成分の濃度を目的変数として決定される。

検量線の回帰の精度は、重相関係数 R の2乗である寄与率 R^2 および残差標準偏差 σ によって表わされる。寄与率 R^2 および残差標準偏差 σ は次式で示される。

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}) \cdot (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2 \cdot \sum (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2} \quad (5)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n - p - 1)} \quad (6)$$

ここで、 $\hat{y}_i$ は回帰推定値、 y_i は対象成分の分析値（観測値）である。近赤外分光法において、 σ は検量線作成時の標準誤差（以後、検量線標準誤差、SEC という）という。

4.1.2 主成分回帰分析 (PCR)

主成分回帰分析は、近赤外スペクトルデータをもとに後述する主成分分析を行い、得られる主成分を説明変数として重回帰分析を行う方法であり、次の特徴を有する。

ア．主成分はお互いに無相関であることから、説明変数間の多重共線性の問題が発生しない。

イ．例えば、700点からなる近赤外スペクトルが10程

表 1 市販されている近赤外分光装置

会 社 名	近赤外装置	分 光 方 式	特 徴
Bran+Luebbe (ブランルーベ)	InfraAlyzer500	回折格子	ファイバー仕様 オンラインタイプ
	InfraAlyzer450	干渉フィルター	
	InfraProver	FT-NIR	
	InfraPrime	AOTF	
Brimrose (オプトサイエンス)	Luminar 2000	AOTF	ファイバー仕様
Buhler (ヤマト科学)	Nirvis	FT-NIR	ファイバー仕様
Dickey-john (静岡製機)	Instlab 600	干渉フィルター	
	GQA III 660	干渉フィルター	
Foss Electric (静岡製機)	Grainspec	干渉フィルター	全粒専用
Guided Wave	Model 260	回折格子	シングルファイバー
	Model 300	回折格子	オンラインタイプ
LT Industries (チノー)	Quantum 2000	回折格子	ファイバー仕様
	Quantum 1200	回折格子	オンラインタイプ
	Quantum 1200 I	回折格子	
NIRSystems (ニレコ)	NIRS 6500	回折格子	ファイバー仕様 ファイバー仕様
	NIRS 5500	回折格子	
	NIRS 5000	回折格子	
	NIRS 4500	回折格子	
Oxford (日本ゼネラル)	QN1000	干渉フィルター	液体専用
	QN1000V	干渉フィルター	
PerCon (パーカーコーポレーション)	Inframatic 8620	干渉フィルター	
	Inframatic 8611	干渉フィルター	
Trebor (ケット科学研究所)	KTR-700	回折格子	
	KTR-99	干渉フィルター	
Tecator (日本ゼネラル)	Infratec 1255	回折格子	全粒専用
	Infratec 1225	回折格子	

度の主成分に圧縮されるため、重回帰分析の変数選択の問題が大幅に軽減する。

しかしながら、各主成分はスペクトル変動の物理化学的要因に必ずしも対応していないことや、検量線の動作原理が理解しにくいことなどの問題がある。解析例として、牧草の粗タンパク質の定量²⁾がある。

4.1.3 フーリエ変換回帰分析

フーリエ変換回帰分析は、近赤外スペクトルを波形と見なしフーリエ変換を行い、得られるフーリエ係数を説明変数とし重回帰分析を行う方法であり、次の特徴を有する。

ア．最初の10数個のフーリエ成分で近赤外の実スペ

クトルの形状の重要な情報を失うことなく表現できる。

イ．10数個のフーリエ係数をもとに重回帰分析を行うため、変数選択の問題が大幅に軽減する。

ウ．フーリエ変換に際して、スペクトル中の直流成分は0次の係数として分離されるため、それを説明変数から除外することにより、加算的ベースライン変動を容易に除去できる。

解析例として、タバコの糖の定量³⁾がある。

4.1.4 PLS 回帰分析

PLS 回帰分析は、次の手順で求められる因子を説明変数とし、重回帰式を算出する方法である。

いま、 n 個のスペクトルデータの集合をスペクトルを

構成する点数と同数の多次元空間における n 個の点の集合と考える。PLS 回帰分析では、まず、対象とする成分と最も相関が高い新しい座標軸（第1因子）が求められ、次に、第1因子に無相関で対象とする成分に対して次に相関が高い2番目の新しい座標軸（第2因子）が求められる。以下、同様にして必要な数の因子まで計算が行われる。対象とする成分に関連のある情報が低次の因子に取り込まれ、対象とする成分に関係ない変動（ノイズ）は高次の因子に残される。

前述した主成分回帰分析の新しい座標軸（主成分）は目的変数に関係なく多次元空間における試料点の分布から決定されるが、PLS 回帰分析の新しい座標軸（因子）は目的変数との相関を考慮して決定される。したがって、PLS 回帰分析においては、重回帰分析における因子の取捨選択が不要で、低次の因子から順次取り込めばよい。ノイズの少ないデータの場合、最適因子の数はPCRの場合とあまり変わらないが、ノイズの多いデータの場合にはPCRよりも良好な結果を与えることが多い。エンドウ豆の品質評価に関する研究⁴⁾などの解析例がある。

4.2 定性分析

近赤外スペクトルを一種のパターンと見なし、スペクトルから試料の識別を行うことが可能である。解析には以下の方法が用いられる。

4.2.1 主成分分析（PCA）

n 個の試料のスペクトルデータが n 個の点として表現される多次元空間において、それらの点はある広がりを持って分布する。

主成分分析では、このような多次元空間において、点の分布（分散）が最も大きくなる新しい座標軸（第1主成分）が求められ、次に第1主成分に無相関で点の分布が2番目に大きくなる座標軸（第2主成分軸）が求められる。以下、同様な方法により必要な数の主成分まで計算が行われる。スペクトルに含まれるほとんどの変動（ノイズも含む）はほぼ第20主成分以下に集約される。

多次元空間の n 個の点を互いに異なる主成分からなる平面に投影することによって、点（試料）のグループ化を行うことが可能で、小麦粉の加工適正の識別⁵⁾、小麦の品種の分類⁶⁾などの解析例がある。

4.2.2 判別分析

判別分析は、多次元空間に分布する試料点において、判別すべきグループごとの点の集合の重心と広がりを求め、それぞれのグループが最も明瞭に区別される境界線・境界面を算出する方法である。

この境界を表わす関数は判別関数と呼ばれ、この関数から求められる値によって、未知試料の帰属グループが判別される。

近赤外スペクトルのように変数の数が多い場合には、主成分分析によって空間の次元を下げ、主成分を用いて判別分析を行うことにより、計算を大幅に簡略化できる。緑茶への偽和物の混入の有無の判定⁷⁾、小麦の製パン品質の判定⁸⁾などの解析例がある。

4.2.3 クラスタ分析

お互いにスペクトルの似たものを集めて集落（クラスター）をつくり、類似の度合いに基づいて各試料をグループ化する方法である。

スペクトル間およびクラスター間の類似性は多次元空間内のユークリッド距離 E 、あるいはマハラノビス汎距離 D によって定量的に判断される。通常、グループ分けには樹状図が用いられる。焙焼したコーヒー豆の銘柄の分析⁹⁾などの解析例がある。

4.2.4 ニューラルネットワーク

ニューラルネットワークは脳の神経細胞をまねた素子（ニューロン）を結合した回路網であって、定量分析、定性分析に利用可能である。図8に多層構造のニューラルネットワークのモデルを示す¹⁰⁾。近赤外分光法においては、例えば、選ばれた波長における吸光度が入力ユニット層の入力データであり、求める化学成分の濃度が出力ユニット層の出力データである。ニューラルネットワークでこのような動作をさせるためには、既知の入出力データを用いて、入出力データに適合して作動するネットワークの構造を決定する必要がある。この操作は、重回帰分析のキャリブレーションに相当し、「学習」と呼ばれる。一度、学習が終了すれば、スペクトルデータをニューラルネットワークの入力ユニット層に入力するだけで未知試料の化学成分の濃度を求めることが可能となる。未知の3成分か

図8 ニューラルネットワークのモデル

らなるモデル試料の近赤外 2 次微分スペクトルから各成分を求める試みが行われ、良好な結果が得られた¹⁰⁾。赤外スペクトルから成分の識別を試みた解析例もある¹¹⁾。

4.3 検量線の評価

通常、キャリブレーションの過程では、複数の重回帰式が作成される。作成された重回帰式には、説明変数と目的変数の間に普遍的な関係がなく偶然にできた式も含まれる。また、重回帰式の説明変数の数を増やしすぎて検量線作成用試料にのみ適合し、一般性を失った式も存在する。測定精度が高く、安定した式とそうでない式を識別するため、検量線作成用試料以外の試料で検量線作成用試料と成分分布の類似した試料（以後、評価用試料という）を用いて、作成された重回帰式の測定精度が評価される。この作業のことをバリデーションあるいはプレデクションという。

重回帰式の未知試料に対する測定精度は、近赤外分光法による推定値と従来法による分析値との残差の標準偏差や平均値によって評価される。標準誤差を SEP（以後、予測標準誤差という）、平均値をバイアスという。SEP およびバイアスは次式で求められる。

$$SEP = \sqrt{\sum (d_i - \bar{d})^2 / (n-1)} \quad (7)$$

$$\text{バイアス} = \bar{d} = \frac{1}{n} \sum d_i \quad (8)$$

ここで、 d_i は近赤外分光法による推定値と従来法による分析値との差、 $\bar{d}$ は d_i の平均値、および n は評価用試料の数である。

SEC の値は、重回帰式の説明変数が増加するにつれて減少する傾向を示すが、SEP は図 9 に示すように、下向きに凸の値を示す。すなわち、SEP の値は説明変

図 9 説明変数の数と SEC および SEP の関係

数の増加につれて減少するが、途中から逆に増加する。この現象をオーバーフィッティング（過剰適合）という。重回帰式に説明変数を取り込み過ぎて、重回帰式が検量線作成用試料のみに適合し、他の試料には適合しなくなったことを意味する。したがって、検量線の作成においては、オーバーフィッティングの現象が発生しない範囲に説明変数の数を抑えなければならない。

5. 近赤外分光補遺の応用

表 2 に、近赤外分光法の最近の応用例を示す。農業への応用、食品工業への応用、石油・繊維工業への応用、医療・医薬品への応用と多岐にわたる。

5.1 果実糖度の非破壊測定

近赤外分光法が丸のままの青果物へ応用されたのは、1985 年以降になってからで、タマネギの乾物を測定したのが最初である。その後、メロンの可溶性固形物、バレイショの乾物、ナツメヤシの水分、モモ果実の糖度などの測定に応用された。

図 10 に、光ファイバー方式の果実用の測定装置を示す¹²⁾。果実を光ファイバーの先端に置くだけで、スペクトルが測定される。モモ果実（清水白桃）を実験材料とし、果実赤道部のスペクトルデータと糖度（Brix）を基に重回帰分析を行った実験で、近赤外分光法で推定した果実糖度は従来法で測定した糖度と高い相関をなし、最も良好な検量線において両者の相関係数は 0.97、

表 2 近赤外分光法の応用

〈農業への応用〉

- モモ果実糖度の非破壊計測¹²⁾
- ミカン果実糖度の非破壊計測¹³⁾
- メロン果実糖度の非破壊計測^{14,15)}
- 果実糖度選別機の開発¹⁶⁾

〈食品工業への応用〉

- 醤油成分分析・品質管理¹⁷⁻¹⁹⁾
- サトウキビ搾汁液のショ糖含量の測定²⁰⁾
- ビート製糖工場におけるオンライン計測²¹⁾
- 清酒製造工程におけるアルコール測定²²⁾
- 仕込み味噌・麴の成分分析²³⁾

〈石油・繊維への応用〉

- ガソリンのオクタン価の測定^{24,25)}
- 石油精製工場におけるオクタン価・セタン価の測定²⁶⁾
- ナイロンの構造解析²⁷⁾

〈医療・医薬品への応用〉

- 脳酸素の測定^{28,29)}
- 医薬品の識別・評価³⁰⁻³²⁾

図10 光ファイバー方式の果実用測定装置

検量線作成時の標準誤差（SEC）は 0.48°Brix だった。検量線評価用試料に対する標準誤差（SEP）およびバイアスは、それぞれ 0.50 および 0.01°Brix であり、モモ果実の糖度は、近赤外分光法により、丸のまま精度よく測定できることが明らかになった（図11）。この測定方式は、リンゴ、ナシ、イチゴなど果皮が薄い果実に適用可能である。

果皮が厚く光が内部へ浸透しにくいことから今まで比較的困難とされてきた温州ミカンの糖度も透過方式を用いることで測定が可能である¹³⁾。果皮が厚く、果肉

図11 モモ果実糖度（ $^{\circ}\text{Brix}$ ）の近赤外法による値と従来法による値（検量線評価時）

内部ほど甘いメロンでは、モモ、温州ミカンほどよい測定精度は得られていない^{14,15)}。モモ果実については、味を対象とした選別機も既に開発されている¹⁶⁾。

5.2 食品工場における工程管理

醤油製造の工程管理への応用が注目されている。醤油の製造は、原料の処理、製麹、仕込、圧搾、製成、詰の工程からなり、これらの工程における半製品の分析は多項目にわたり湿式分析法により多くの労力をかけて行なわれてきた。小林らは、迅速でかつ精度の高い品質管理分析を行なうことを目的に、近赤外分光法を原料、醤油粕、醤油の成分分析に適用した。原料の大豆、小麦の総窒素、水分の分析において近赤外分光法は従来法と高い相関があった。醤油粕については、水分、食塩、粗脂肪、粗繊維、灰分などの測定において近赤外分光法は実用的に使用可能と判断された。醤油については、総窒素、アルコール、乳酸、グルタミン酸、還元糖、グルコースを対象に検討した。生醤油から製品までの各種の醤油245点を用い、スペクトルデータと従来法による分析値とを基に重回帰分析を行なった結果、表3の結果を得た。還元糖を除き従来法との相関係数は $0.90\sim0.99$ 、誤差の標準偏差は 0.19 以下であった^{17,18)}。このような実験結果を基に、現在では、醤油の製造工程において近赤外分光法は日常的な分析業務の迅速測定法として用いられている。

醤油業界では、近赤外分光法をJAS格付け検査に使用すべく財団法人日本醤油研究所が中心になり繰り返し適用試験が行なわれ、業界共通の分析システムと共通の検量線の開発が進められた¹⁹⁾。1993年、近赤外分光法がJAS格付け検査の分析方法として採用された。近赤外分光法が公式の分析法として最初に採用された事例であり注目される。

平成6・7年シーズンからサトウキビの品質取引が開

表3 醤油成分のスペクトルデータとの重回帰分析結果

分析項目	分析方法（常用法）	重相関係数	SEE
食塩	モール法	0.99	0.08
窒素	ケルダール法	0.99	0.009
アルコール	ガスクロマトグラフィー	0.99	0.07
乳酸	酵素法	0.90	0.06
グルタミン酸	酵素法	0.95	0.04
還元糖	ベルトラン法	0.67	0.33
グルコース	酵素法	0.95	0.19

SEE：誤差の標準偏差

始された。従来、サトウキビの取引は重量のみにより行われていたが、品質の良いものも品質の悪いものも同一価格で取引することは公正さを欠くとの見解から、なんらかの方法による品質チェックが導入されることになった。精糖工場へのサトウキビの搬入頻度等を考慮して、サトウキビ搾汁液の成分測定法として迅速性に最大の特徴を有する近赤外分光法に着目、その適用試験が行われた。これまでの、研究結果²⁰⁾によれば、サトウキビ搾汁液中のショ糖含量は近赤外分光法により高い精度($SEP=0.33^\circ\text{Brix}$)で測定できることが明らかになった。

この他、ビート製糖工場におけるオンライン計測²¹⁾、清酒製造工程におけるアルコール濃度の測定²²⁾、仕込みそ・麴の成分分析²³⁾などの事例がある。

5.3 石油の品質測定

ガソリンのオンタン価²⁴⁻²⁶⁾、ディーゼル燃料のセタン価²⁶⁾が測定されている。

Foulk らは、オクタン価の異なる40ロットのガソリンのスペクトル (1100-1300 nm) を測定し、PLS 回帰分析を行ない、4 ファクターを用いた検量線を作成した。検量線の評価時の標準誤差 (SEP) は、0.39オクタン価であった。セタン価の測定では、SEP は0.88セタン価であった。これらの測定誤差は従来のそれとほぼ同程度である²⁶⁾。近赤外分光法を導入することにより、従来30分以上必要であった測定時間が数秒以内に短縮可能である。

5.4 繊維の構造解析

繊維の構造解析に応用した例がある。例えば、Rodgers らはナイロン繊維の温度処理による分子構造変化と近赤外スペクトルの関係について研究を行なった²⁷⁾。反射方式により、ナイロン製糸の1100-2500 nm のスペクトルを測定した。熱処理温度が上昇するにつれて、2100 nm の吸光度は上昇し、2300 nm の吸光度は減少した。これらの吸収バンドの特徴を活かし、試料の熱処理温度推定用の検量線 (2100, 2130, 2270 nm 使用) が作成された。採用波長のうち2130 nm は、ナイロンの構造変化に伴う水素結合の状態変化の影響を受けた N-H の伸縮振動に応答する波長と考えられた。

5.5 脳内酸素のモニタリング

脳内酸素が測定されている^{28,29)}。脳は酸素消費が多く、低酸素あるいは脳血流低下状態では脳は酸欠状態になり、深刻な場合には脳機能に障害が発生する。

垣花は、正常時および低酸素あるいは脳血流低下状態下のラットの脳の近赤外透過スペクトルを測定し、従来法による検査結果と比較検討した²⁹⁾。脳内の酸素化型

ヘモグロビン、酸化型チトクロムオキシダーゼの変動がスペクトル上に明瞭に現れた。脳血流遮断の実験では、近赤外スペクトルの方が脳波より鋭敏に反応した。これらの方法は、当初、新生児医療におけるモニターとしての可能性が注目されたが、成熟過程にある新生児の脳神経細胞に対する長期的な安定性が確立していないため、現状では成人を対象とした麻酔科や脳外科などの領域で適用されつつある。

5.6 医薬品の識別

医薬品の分野では、医薬品の識別に関する研究がある³⁰⁻³²⁾。例えば、Kohn らは、FT-NIR の装置に接続された光ファイバーの先端を粉体試料に差込むことにより、スペクトルを測定し、37の標準スペクトルを統計的に比較することにより粉体試料の薬品名を特定する試みを行なった³²⁾。実用上、利用可能であることが明らかになった。

6. 将来への展望

小麦のタンパク質の分析で評価を得た近赤外分光法に関する研究は、機器の普及に伴い、その対象物の種類において、種穀類、牧草などの比較的乾燥した農産物から肉、牛乳、水産物などをはじめ、一般の加工食品へと拡大した。同時に、対象とする成分は、水分、タンパク質、脂質、澱粉などの一般成分から、対象物ごとに特徴のある成分へと広がった。このようにはじめ農産物や食品において普及が進んだ近赤外分光法は、1980年代になって繊維、医薬品、ポリマーなど他の工業製品においても利用され始め、技術的にも飛躍的な発展をとげた。

この場合、手法的には従来から農産物や食品の分野とあまり違いはないが、工業製品では試料形態が粉体、液体、固体、スラリー、シートなど多様なため、スペクトルの測定に際して工夫を要する。近赤外分光法を導入することによって的確な品質管理が行え、効果的な製造プロセスの管理が可能となるため、工業分野における近赤外分光法の利用価値は高い。

また、近赤外分光法の医学分野での応用は、大きな期待が寄せられる分野である。糞尿や血液中の成分分析といった従来の延長上での応用の他、体脂肪計や脳内血液中の酸素モニタ計など、近赤外分光法をもとにした無侵襲医療用機器も開発され実用化が進みつつある。

次世代の手法として、NIR-CT、NIR-NMR、NIR-PAS などのハイフン・テクノロジーが期待されている。

参 考 文 献

- 1) I. Murray: International NIR/NIT Conference,

- Budapest, Hungary, 1986, p. 13-28.
- 2) G. Downey, P. Robert, D. Bertrand, and M. F. Devaux: *J. Sci. Food Agric.*, **41**, 219 (1987).
 - 3) W. F. McClure, A. Hamid, G. F. Giesbrecht, and W. W. Weeks: *Appl. Spectrosc.*, **38**, 322 (1984).
 - 4) M. Martens and H. Martens: *Appl. Spectrosc.*, **40**, 303 (1986).
 - 5) 千葉 実, 渡邊久芳, 河野澄夫, 岩元睦夫: 日本食品工業学会第36回大会講演要旨, 1989, p. 49.
 - 6) D. Bertrand, P. Robert, and W. Loisel: *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1120 (1985).
 - 7) 後藤 正, 石間紀男, 魚住 純: 静岡県茶業試験場研究報告, **13**, 29 (1987).
 - 8) M. F. Devaux, D. Bertrand, and G. Martin: *Cereal Chem.*, **63**, 151 (1986).
 - 9) K. Iizuka and H. Hashimoto: The proceedings of the 2nd International NIR Spectroscopy Conference, Korin, Tokyo, 1990, p. 249-258.
 - 10) Y. Lin, B. R. Upadhyaya, and M. Naghedolfeizi: *Appl. Spectrosc.*, **47**, 12 (1993).
 - 11) K. Tanabe, T. Tamura, and H. Uesaka: *Appl. Spectrosc.*, **46**, 807 (1992).
 - 12) S. Kawano, H. Watanabe, and M. Iwamoto: *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, **61**, 445 (1992).
 - 13) S. Kawano, T. Fujiwara, and M. Iwamoto: *J. Japan. Soc. Hort. Sci.*, **62**, 465 (1993).
 - 14) 松浦英之, 堀内正美, 山崎俊弘, 黒柳栄一, 大石剛士, 石上 清: 静岡県農業試験場研究報告, **36**, 57 (1991).
 - 15) G. G. Dull, R. G. Leer, G. S. Birth, and D. A. Smit: *Trans. ASAE*, **35**, 735 (1992).
 - 16) 木村美紀夫: 果実日本, **48**, 31 (1993).
 - 17) 小林邦男, 橋本彦堯: 醬研, **17**, 188 (1991).
 - 18) 飯塚佳子, 小林邦男, 岡田稔生, 橋本彦堯: 醬研, **17**, 196 (1991).
 - 19) 金子恵一, 舘 博, 菊池修平, 伊藤 寛, 田中秀夫: 醬研, **18**, 60 (1992).
 - 20) S. Kawano, K. Takehara, T. Sato, and M. Iwamoto: The Proceedings of the 3rd International Near Infrared Spectroscopy Conference, Vol. 2, 1991, p. 510-516.
 - 21) G. Marchetti: *Int. Sugar Journal*, **92**, 210 (1990).
 - 22) 若井芳則: 日本醸造協会誌, **87**, 492 (1992).
 - 23) 北村靖則, 安平仁美: 信州味噌研究所研究報告, **33**, 81 (1992).
 - 24) N. Asker and S. Kokot: *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1153 (1991).
 - 25) B. G. Rohrback: *Trends Anal. Chem.*, **10**, 269 (1991).
 - 26) S. J. Foulk and B. E. DeSimas II: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**, 292 (1992).
 - 27) J. E. Rodgers and S. Lee: *Textile Res. J.*, **61**, 531 (1991).
 - 28) 星 詳子, 垣花泰之, 田村 守: 呼吸と循環, **40**, 361 (1992).
 - 29) 垣花泰之: 麻醉と蘇生, **26**, 331 (1990).
 - 30) P. Corti, L. Savini, E. Dreassi, G. Ceramelli, L. Montecchi, and S. Lonardi: *Pharm. Acta Helv.*, **67**, 57 (1992).
 - 31) P. Corti, E. Dreassi, G. Ceramelli, S. Lonardi, R. Viviani, and S. Gravina: *Analisis*, **19**, 198 (1991).
 - 32) W. H. Kohn and A. N. Jeger: *J. Forensic Sci.*, **37**, 35 (1992).