総 説

非破壊分析法の応用

岩 元 睦 夫・魚 住 純

農林水産省食品総合研究所（茨城県筑波郡谷田部町観音台 2-1-2）

Applications of Nondestructive Analysis

Mutsuo IWAMOTO and Jun UOZUMI

National Food Research Institute, Ministry of
Agriculture, Forestry and Fisheries

(2-1-2, Kannondai, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki)

一般的に非破壊計測法とは、文字どおり計測の対象物を壊さないで、その内容、形質、成分等の特性を計測する技術であって、対象物に外部からさまざまな形のエネルギーを与え（入力し）、このエネルギーが対象物によって影響を受け出力されるとき、影響の度合いすなわち入力と出力の関係から、対象物の特性を検知する技術といえる¹⁾。非破壊計測法の中で扱われるエネルギーは、① 紫外、可視、近赤外、赤外等の光学的エネルギー ② X線、 γ 線等の放射線エネルギー ③ 核磁気共鳴 (NMR)、電子スピン共鳴 (ESR)、電気抵抗等の電磁気学的エネルギー ④ 音波、超音波等の力学的エネルギー及び ⑤ その他のエネルギーであって、対象物と目的に応じて使い分けられる²⁾。

非破壊計測法は、元来工業材料や工業製品の機能や欠陥を検査する技術として古くから知られており³⁾、この場合はX線や超音波が広く使われている。また、最近では医用機器の分野においてもX線や超音波を使った非破壊計測の技術革新が著しい。これらの多くは、エネルギー源としてのX線や超音波の物質中の透過性、伝播性を利用したもので、初めはX線や超音波の入射方向に垂直な断面についての情報を得るにすぎなかった。しかし、新しいCT (Computer Tomography) 技術を併用し対象物の立体像を得ることにより、実時間規模での計測も可能となり、とくに医学分野では生体中の反応を監視分析できる機器としてのニーズと合まって、その精度と応用性はME (Medical Electronics) という新しい学問体系の中で急速に進歩している。

このように比較的身近な分野で非破壊計測機器の実用化が進められるなかで、分析化学における非破壊分析法に対しても研究と機器の開発に努力が向けられ、とくに食品分析の分野では、いくつかの分析法が特定の機関で公定法となっている。

分析化学の扱う範囲を対象物の化学的量のすなわち成分

値に限っても、非破壊分析法の特徴として ① 慣行の化学分析のように大量の試薬、溶媒等の化学薬品を必要としない ② 試料の調製を必要とせず迅速な分析が可能である ③ 非破壊分析では同一の試料を反復して使える ④ 迅速なため工場での工程管理に適する等があげられることから、今後大きな発展が期待される。

本稿では、主に食品中の主要成分である水、脂質、タンパク質、炭水化物等の非破壊分析法について、使用したエネルギー別に解説を行った。なお、NMR、光音響分光分析 (PAS)、バイオセンサー等の原理については本誌の別章で詳述されるはずであるため、これらについては応用例に重点を置いた。

1 光学的方法

光学的方法は光と物質の相互作用によって生じる吸収、放射スペクトルを物質の同定、定量に用いる方法で、非破壊分析を目的としては、紫外から赤外までの広範囲の光が励起光として使用される。吸収は励起光の光量子エネルギーが、物質の構成分子のエネルギー増加に使われるために生じるもので、吸収されたエネルギーは、紫外から可視の範囲では分子の電子エネルギーの増加に、また近赤外から赤外の範囲では分子内の振動及び回転エネルギーの増加に使われる。また蛍光は紫外や可視光によって電子エネルギーが増加した励起状態から基底状態にもどるときに、吸収されたエネルギーに応じて光が放射される現象である。

ところで、吸収及び蛍光の波長は、分子の種類や性質に関し非常に選択的であるだけでなく、非破壊分析のように光学的に不透明で散乱の影響を強く受ける計測においても、吸収スペクトルの解析に工夫を施すことによって、本来透明な溶液系で定義されたBeerの法則を用いて定量分析へ応用することもできる。

1.1 紫 外 線

図-1 紫外蛍光分析によるピカン果実のアフラトキシン汚染度の測定装置

表-1 ピカン果実のアフラトキシンと蛍光分析

二波長における 蛍光強度比*	相関係数	回 帰 式
440/490	0.855	$FL=0.8158+0.0618 T^{\dagger}$
450/490	0.829	$FL=0.9068+0.0475 T$
440/490	0.590	$FL=0.7238+0.0233 T$

† $T=B_1$ アフラトキシン含量

* 数字は nm

紫外線を使った非破壊分析は、蛍光分析によるかびや微生物の汚染度またはこれらの代謝物の定量に使われている。図-1 はピカンに付着したアフラトキシンを自動検出するために開発された装置で、これは紫外線で励起されたアフラトキシンからの蛍光量を計測する方法で、本装置による検出精度を 表-1 に示したり。

同様の装置は鶏卵中のかび汚染の検出⁵⁾、ピスタチオンナッツに付着したアフラトキシンの検出⁶⁾にも使われている。

1.2 可 視 光

可視光を使った非破壊分析は、視覚に代わり目で見える範囲の情報を得るために使われる。例えば、食品では果実や野菜等の固体からジュース等の液体まで、その中に含まれる各種の色素の定量分析への応用であって、古くからさまざまな機器が開発されてきた。

図-2 は主に農産食品用に開発された二波長分光光度計の光学系であって⁷⁾、光源から左右に分離された白色光がフィルター A, B で分光された後試料セルを照射し、透過スペクトルが測定される。図では試料セルが使われているが、果実等の大型試料そのものの透過スペクトルも測定することができる。

二波長分光光度計では 2 波長における吸光度（透過スペクトルの測定モードでの吸光度は、減光フィルター等を対照として算出する）の差 (ΔOD) を求めることがで

図-2 農産食品用に開発された二波長分光光度計の光学系

きる。差吸光度を使うことによって、散乱の影響を避けたい非破壊分析法において散乱の影響を補正し、差吸光度と吸収物質の量との間に定量的関係を保つことができる特徴から広く使われている。

図-3 はもも果実のクロロフィル含量と $0.77 \Delta OD$ (695 nm—725 nm) の関係を示したもので、両者間の相関係数は 0.94 である。この図をキャリブレーションとして使い、クロロフィル含量未知の果実で差吸光度を求めれば、図よりクロロフィル含量を容易に求めることができる。果実の色彩を表示する方法に XYZ 表色法、Lab 表色法、カラーチャート表色法等があるが、これらに比べ本方法では色素量を直接に求めることが大きな特色である。

図-4 は同種の装置で トマト果実の反射スペクトルを測定し、算出された色指標 $I_3 = (R_{660} - R_{550}) / R_{620}$ と果皮中のクロロフィル及びカロテノイド含量との関係を求めたもので、それぞれの色素において両者の相関係数は -0.93 及び 0.95 である。この場合、回帰直線から推定されたそれぞれの色素量と実測値（化学分析値）の間に生じる誤差の分散は、クロロフィル及びカロテノイドでそれぞれ 0.0168 mg% 及び 0.00123 mg% である⁸⁾。

可視光のもう 1 つの利用として遅延光放散特性 (DLE) がある。DLE は蛍光の一種で、分子が光照射により励起状態となり再び基底状態に戻るとき、準安定状態を経由するために、本来の直接的な光放射による蛍光より寿命が長い特徴があり、遅れた蛍光 (delayed fluorescence) と呼ばれる。

果実や果物のクロロプラストの DLE は、暗期回復、光飽和、温度依存性などの諸特性を有し解明しなければならぬ多くの問題があるが、興味深いことは DLE の強度及び持続時間がクロロフィル含量と密接な関係があ

図-3 ΔOD (695 nm–725 nm) ととも果実のクロロフィル含量の関係

図-4 色指標 I_3 とトマト果皮のクロロフィル及びカロチノイド含量

ることで、トマト⁹⁾、生茶¹⁰⁾、バナナ¹¹⁾等を使って精力的に研究が進められている。

1.3 近赤外線

近赤外は $0.8 \mu\text{m}$ 以上の波長で $2.5 \sim 3 \mu\text{m}$ までの波長域のものを指すが明確な定義はない。近赤外で見られる吸収は幾つかの例外を除いて赤外域で生ずる基準振動の倍音または結合振動によるもので、O-H 及び N-H の基準伸縮振動が $2.7 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲で生ずることから、これ以下の波長域を近赤外と定義することもできる¹²⁾。

最近脚光をあびている近赤外スペクトル分析 (近赤外法) は、非破壊分析の目的から最も優れた方法の1つと考えられ、各種の分析機器が開発されている。これらは近赤外拡散反射スペクトルを測定することにより、液体から固体までさまざまな状態の試料中の成分値を短時間のうちに分析するもので、混合物のスペクトル解析とし

図-5 大豆 (粉碎) の近赤外スペクトルと帰属

て新しい手法が使われる。

図-5 に示した大豆粉の近赤外スペクトルを例に分析法について述べると、図示したように、スペクトルには水、炭水化物、タンパク質、脂質など大豆の主成分と関係のある官能基に由来する多くの吸収が見られる。吸収は、白色のセラミックス板を対照にして測定した反射率から計算する。

図-6 に示した水以外の成分を含まない石英砂のスペクトルから、砂中の水分を定量する方法について考えてみる。砂のスペクトルには $1.935 \mu\text{m}$ の水の O-H 結合振動による強い吸収があり、 $1.935 \mu\text{m}$ における吸光度 $OD_{1.935}$ と水分 C_w との関係は

$$C_w = K_0 + K_1 OD_{1.935} \quad (1)$$

の簡単な回帰式で表すことができる。砂の粒度が一定でなく散乱の影響が大きい場合には、例えば $1.935 \mu\text{m}$ と $1.68 \mu\text{m}$ における差吸光度 ΔOD ($1.935 \mu\text{m} - 1.68 \mu\text{m}$) を式 (1) の吸光度の代わりに用いればよい。一般に差吸光度の一方の波長には、成分による吸収のない谷の波長を選ぶ。

この方法は、食品中の水分¹³⁾及び水分に関連して他の成分 (例えば牛乳中の脂肪含量¹⁴⁾) を測定する場合にもある程度の精度が期待できる。しかし、多成分の混合物である食品では、吸収スペクトルはそれぞれの成分量に関係するとともに、それぞれの成分による吸収が互いに干渉しあって複雑なものとなるため、式 (1) に代わってすべての成分の影響を考慮した回帰式が必要となる。

すなわち、図-5 に示した大豆粉のスペクトルで水による $1.935 \mu\text{m}$ の吸収の強さは、水以外のタンパク質、炭水化物、脂質などの成分のもつ吸収からも影響されるため、水分 C_w は次の重回帰式で表すことができる。

図-6 水を含んだ石英砂の近赤外スペクトル

$$C_w = K_0 + K_1 OD_w + K_2 OD_p + K_3 OD_c + K_4 OD_o \quad (2)$$

ここに OD_w , OD_p , OD_c , OD_o はそれぞれ水、タンパク質、炭水化物、脂質が関与する波長における吸収の強さを示す指標である。同様に水以外の成分に対しても

$$C_p = K'_0 + K'_1 OD_w + K'_2 OD_p + K'_3 OD_c + K'_4 OD_o \quad (3)$$

$$C_c = K''_0 + K''_1 OD_w + K''_2 OD_p + K''_3 OD_c + K''_4 OD_o \quad (4)$$

$$C_o = K'''_0 + K'''_1 OD_w + K'''_2 OD_p + K'''_3 OD_c + K'''_4 OD_o \quad (5)$$

が成立する。式 (2)~(5) 中の未知母数 K は、慣行の化学分析法で正確な成分値を測定しているキャリブレーション試料をもとに重回帰分析の手法で決定する。キャリブレーション試料の数は成分数及び回帰式の中の項数に関係するが、3~4 成分の分析では最低の目安として 30~35 個程度が必要である。このようにして得られた式 (2)~(5) は、同様の条件で測定した際の成分値が未知の試料用のキャリブレーションとして使われる。これに近い解析法は有機混合物のスペクトル解析にも利用され¹⁵⁾、最近ではより正確な方法として新しいスペクトル解析の手法が開発されつつある^{16), 17)}。

また、吸光度や差吸光度に代わって微分吸光度を用いることも多い。微分スペクトルの特徴は、① 2 つまたはそれ以上の吸収帯がわずかな波長差で重なり合った場合でも吸収帯の確認が容易である ② ショルダー部の吸収の確認が容易である ③ ブロードな吸収スペクトルの単一極大吸収位置の確認ができる ④ 微分吸光度と濃度間に直線性が成立するので、バックグラウンドの存在下での定量分析が容易になる¹⁸⁾等が挙げられる。

市販の機器は主にアメリカのテクニコン社、ネオティク社、トレボア社、ディッキージョーン社のもので、テクニコン社の InfraAlyzer 500 及びネオティク社のリサーチコンポジションアナライザーは、いずれもコンピュータ化された走査型の分光器を備え、1.1~2.5 μm の範囲でデータの収録と解析まで定性的、定量的分析が可能である。その他の機器はルーチン分析用に開発されたもので、約 1.6~2.4 μm の範囲を分光するために 3~19 枚の干渉フィルターを備えている。この波長範

囲では、O-H, N-H, C-H 及び C=O 等の 1 次倍音と結合振動による比較的シャープなスペクトルが得られ、多くの場合、水、タンパク質、炭水化物、脂質の主成分に対するキーバンドとしては、それぞれ 1.94, 2.18, 2.10, 2.31 μm が使われている。

近赤外法を微量成分の定量分析に用いるためには、SN 比の高い機器を必要とする。これは例えば小麦中のタンパク質が 1% 変動しても、タンパク質に最も敏感な波長における吸光度はわずかに 0.002 OD しか変化せず¹⁹⁾、したがって、タンパク質を 0.1% レベルの精度で測定するためには、機器のノイズレベルは 10^{-4} OD の低さを必要とするためである。市販の機器のノイズレベルもこれと同等で、近赤外法による検出限界は 0.1% 程度と考えられる。

また、試料の温度^{20), 21)} や粒度²²⁾ 等も近赤外法の精度に影響を及ぼすことが知られ、これらの影響を補償するスペクトル解析法も開発されつつあるが、キャリブレーションの作製から未知試料の測定まで、非破壊分析では一貫した分析手順を厳守する必要があることは言うまでもない。

ところで、近赤外スペクトルを分析化学に応用する試みは、非破壊分析の目的とは別に 1950 年代に進み、Kaye²³⁾、Goddu²⁴⁾、Wheeler²⁵⁾ らは有機化合物一般について、また Holman²⁶⁾ は脂肪酸について官能基ごとの吸収の帰属を行った。わが国では、1961 年に間宮²⁷⁾ が近赤外スペクトルに関し総説を著している。これらの研究は脂肪酸の不飽和度²⁸⁾、無機塩中の水分^{29), 30)}、脂肪酸アミド中の窒素³¹⁾、農産食品中の水分³²⁾ 等の定量分析や魚肉中の水分状態³³⁾ の定性分析等で、直接非破壊分析を目的としたわけではないが近赤外が広く利用されてきた。

食品成分の非破壊分析のために近赤外が使われたのは、1963 年 Norris ら³⁴⁾ が穀類や種子類中の水分測定を、特別に設計した近赤外分光光度計により 0.7~2.4 μm の範囲の透過スペクトルを用いて行ったことに始まる。続いて 1965 年に、小麦をはじめ数種の穀類の分光反射特性が 1~2 μm 域で定性的に測定され³⁵⁾、以後主に拡散反射スペクトル分析を中心に研究が進み、機器の開発も行われた。

表-2 に食品分野における近赤外法の応用例を示した。これらのうち小麦中のタンパク質の定量分析は、アメリカの FGIS (Federal Grain Inspection Service) 及びカナダの CGC (Canadian Grain Commission) で公定法となっている。また、単にタンパク質、炭水化物、脂質等の分析にとどまらず、大豆の 7S 及び 11S タンパク質の分画定量³⁶⁾、米粉中のアミノ酸³⁷⁾ 及びアミロース³⁸⁾ の定量、とうがらし中のカプサイシンの定量³⁹⁾、小麦中のアミノ酸の定量⁴⁰⁾、綿種子中のゴシポールの定量⁴¹⁾、タバコ中の還元糖の定量⁴²⁾、大麦中の β -グルカンの定量⁴³⁾

表-2 近赤外分析法の対象品目と成分

対 象 品 目	成 分
穀類及び種子	
小 麦	水分, タンパク質, 炭水化物, アミノ酸
大 豆	水分, 脂質, タンパク質, 炭水化物
とうもろこし	水分, 脂質
え ん 麦	水分, 脂質
ソ ル ガ ム	水分
大 麦	β -グルカン
米	タンパク質, 水分, アミロース
コ ー ヒ ー	カフェイン, 炭水化物, 脂質, 水分
コ コ ア	水分, 脂質
く る み	水分
ピーナッツ	水分
肉 製 品	
ひ き 肉	水分, 脂質
ベーコン, ハム, フランクフルトソーセージ	水分, 脂質
シリアルフード	繊維量, 糖
飲 料 品	
ワ イ ン	アルコール
チョコレート リカー	水分, 脂質
牛 乳	水分, 脂質
青 果 物	
じゃがいも	水分, タンパク質, 炭水化物
リ ン ゴ	糖

等にみられるように、応用範囲は急速に拡大している。未粉碎試料を使った研究⁽⁴⁴⁾も活発で、とうもろこし1粒中の水分も測定されている⁽⁴⁵⁾。

近赤外法は成分分析の外に、損傷デンプンの判定⁽⁴⁶⁾、小麦テクスチャーの測定^{(47),(48)}、小麦粉の粒度⁽⁴⁹⁾、大麦の麦芽製造特性^{(50),(51)}、乾のりの品質⁽⁵²⁾等の物理的特性にも応用され始められているが、これらは近赤外スペクトルと物理的特性の間接的な関係を利用するもので、近赤外法の大きな特徴でもある。

図-7 はコーンスターチの近赤外スペクトルと2次微分スペクトルであって、一般の食品では1.1~2.5 μ mの範囲で強弱あわせ30~40個の吸収帯がみられ、これら吸収の帰属を行い特性の解析が進めば、分析化学における近赤外スペクトルの応用範囲もより広まると考えられる。

1.4 赤 外 線

赤外スペクトルは有機化合物の同定及び定量分析に古くから使われてきた。赤外吸収は紫外~可視域と異なり、赤外線照射により分子の振動ならびに回転のエネルギーが励起されることによって生ずる。とくに7.5~15 μ 域の赤外は一般に指紋領域とよばれ、分子構造に由来した特異的な強い吸収を示すことから、スペクトル分析上きわめて有効な波長域である。

図-7 コーンスターチの近赤外スペクトルと2次微分スペクトル

しかし、非破壊分析の観点からは、赤外スペクトルの吸収強度が強いためにかえって使用しづらいいがある。その原因は、① 非破壊分析は混合系の測定で一般に濃度が高く、吸収が強く計測が困難となる ② とくに食品の非破壊分析では必然的に水を含み、O-Hの強い吸収が計測を困難にする等である。これらの欠点を補うために多重全反射法(ATR法)による分析法が開発されている^{(52),(53)}が、近赤外法ほど一般化されていない。

赤外吸収を利用した牛乳成分の非破壊分析は、AOACで標準化され⁽⁵⁴⁾、脂肪、タンパク質、乳糖及び全固形分の測定に広く利用されている。これはそれぞれの成分分子の官能基が、脂肪で5.723 μ m(脂肪のエステル結合中のカルボニル基)、タンパク質で6.465 μ m(タンパク質のペプチド結合)、乳糖で9.610 μ m(乳糖中のヒドロキシル基)に特性吸収があることを原理に、それぞれの波長における吸光度から各成分値を求めるもので、全固

図-8 γ 線の透過率とひき内中の脂質含量

形分は、標準重量法との関係から実験的に得たファクターに、本法で求めた脂肪、タンパク質、乳糖の含量を加えたものである。

2 放射線的方法

X線や γ 線等の電磁波と β 線等の粒子線を使う方法があり、いずれも光学的方法と同様に放射線の透過、反射、散乱特性を応用したものである。

図-8 は γ 線の透過性を利用したひき肉中の脂肪計による測定結果を示したもので⁵⁵⁾、標準法との標準偏差は 1% 以内で、測定時間は 5~10 s を要する。

また、²⁰⁴Tl を線源とした β 線透過法により作物の葉内水分を求め⁵⁶⁾、さらに中性子の散乱を利用したコーヒ一豆の水分を測定した報告⁵⁷⁾があるが実用化にはいたっていない。

3 電磁気学的方法

測定対象物の電磁気学的特性に基づいた非破壊分析は、機器の開発が進むにつれ重要度を増している。しかし、電磁気学的特性の範囲が広く、現象論的にも複雑でモデル化した理論的考察が困難なきらいがあるため、光学的分野等と比べデータの蓄積が少なく、今後に期待がかけられる分野である。

電磁気学的方法の中で電気抵抗は最も良く測定され、この場合電源には直流と交流の両者が使われる。直流電源の場合、分極作用が起こり定常的な抵抗値を得る工夫が必要である。一方、交流電源の場合は電気容量を考慮してインピーダンスを測定する。図-9 は小麦の水分と交流抵抗の関係を示したもので、水分の増加とともに抵抗値が小さくなる傾向を利用した水分計が開発されている。一般に直流抵抗は低水分域で急激に大きくなり、また交流抵抗はとくに高周波域での測定の場合水分によらず一定となる傾向がある。

図-9 小麦の水分(乾量基準)と 1 kHz で測定した交流抵抗

図-10 すいかの電気抵抗率と糖含量

図-10 は低周波ブリッジを用いて輪切りにしたすいか果実の電気抵抗率を測定し、糖度との関係を求めたもので、電気抵抗率と糖度との関係は双曲線で近似され、糖度が減少すると電気抵抗率が急激に増大する傾向がある⁵⁹⁾。

核磁気共鳴 (NMR) も電磁気学的方法の中で有力な方法の 1 つで近年機器の発達も著しい。元来 NMR は単離した物質を溶液系で測定することが多いため、非破壊分析の観点からは、混合物や固体系について測定法の開発が必要である。

温州みかんの果肉細胞の砂じょうや果汁の NMR は、ショ糖、果糖、ブドウ糖及びクエン酸の混合水溶液の NMR に類似し、液体クロマトグラムによる分析値とスペクトルとの相関は、重回帰分析の結果、糖で 0.87~0.98、酸で 0.99 と高く、将来果実の糖、酸含量が非破壊分析により測定されうる可能性がある⁶⁰⁾。このように液体に近いものでは、溶解している物質と量に応じてスペクトルが検出されるため比較的可能性も高い。

しかし、固体またはペースト状であっても、その中で被測定対象物質が液体として存在するような場合は、高分解能の NMR でもスペクトルを得ることができる。例えば、大豆中の脂質は油滴として溶液状態にあるため、脂肪酸組成に応じた NMR スペクトルを非破壊的に得ることができる⁶¹⁾。逆にデンプンは固体として結晶性が高く NMR を使うことはできない。

電子スピン共鳴 (ESR) も非破壊分析の手段として期待されるもので、フリーラジカルや遷移金属イオンの状態を測定するのに適し、とくに油脂の自動酸化の初期に生成する過酸化化合物を含む反応中間体物質の分析に都合がよい⁶²⁾。食品中の自動酸化により生成した過酸化ラジカル $ROO\cdot$ は ESR での検出精度が低いいため、抗酸化剤 AH を食品に加え、 $ROO\cdot$ との反応物 A $\cdot$ ラジカル量を測定したり、別のラジカル化合物 A $\cdot$ ラジカルを加え、自動酸化で生成した $ROO\cdot$ との反応で減少した A $\cdot$

ラジカル量を測定する方法がとられる。

4 その他の方法

化学発光（ケミルミネセンス）は光学的方法と異なって外部からの光照射によらず、物質が酸化する過程で発する化学発光量を測定するもので、発光量から過酸化物質を検出する方法である。発光量が微弱なため、セル内に採った一定温度下の試料からの発光量は光電子を直接計数して得られる。表-3 は各状態下のフライ油からの発光量を示したもので、油の劣化が進むにつれ発光量が増加することがわかる⁶³⁾。化学発光も ESR と同様油脂の初期酸化の判定に使えるが、油脂の種類によっても発光量が異なり、また混合油脂では発光量と POV 値の関係が複雑になることから解決しなければならない問題も多い。

表-3 油揚げに用いた大豆油の化学特性と発光量

	POV	AV	COV	IV	発光量*
未使用大豆油	1.7	0.09	9	134	500
使用 1d 後の揚げ油	3.8	0.86	21	132	1,340
中間使用中の揚げ油	8.3	1.28	72	128	5,170
廃棄する揚げ油	15.5	7.65	155	101	7,250

* 総カウント数/30 s (酸素通気 32°C)

光音響分光法（PAS）は、物質を断続的に光照射したときエネルギーの一部が無放射過程によって熱エネルギーに変換され、その際に物質の周囲のガスが断熱的に熱せられ、物質内に熱歪波を生じることによって音波を発生する光音響効果を、物質の定性分析、定量分析に利用する方法である。原理は古く一世紀前に発見されていたが、最近レーザー等の強力な光源と高感度音波検出器が使われてから急速に研究が進められている⁶⁴⁾。

PAS の特徴は、スペクトルが試料の吸光係数だけでなく、熱伝導率、比熱、熱拡散係数等の物理的情報も含み、光学的に不透明な試料内部の状態も測定しうること、最近では試料を二次元的に光走査し、固体試料の三次元的組成分布を画像としてとらえる光音響映像法の開発も進められている⁶⁵⁾。

図-11 は大豆粉（脂質：20%，タンパク質：19.4%）の PAS を近赤外スペクトルと比較したもので、全体的に両者は類似しているが、PAS では近赤外では見られない細い信号が多い。これは成分によるものか PAS のノイズに原因するものか確かでない。

食品分析の分野でも PAS の応用性は高いと思われるが、定量分析法として確立するには、今後食品の熱的特性の解明が必要である⁶⁶⁾。

なお、バイオセンサーも液体食品中のさまざまな成分を連続的に測定できる点では非破壊的な分析技術と考えられるが本稿では省略する。

図-11 大豆の近赤外スペクトル（NIRS）と光音響分光スペクトル（PAS）の比較

む す び

従来の分析化学は *in-vitro* の手法が中心で、機器分析においても % から ppm さらに ppb とより高い感度と精度を追究することに主眼がおかれてきた。しかし、工場内で原料や製品の検査管理を行ったり、農作物の育種研究のように一度に大量の試料を分析することが必要な場合は、精度とともに迅速な測定法が要求される。

非破壊分析は *in-vivo* の状態での測定を原則とし、このようなニーズの高まりとともに食品分野を中心に研究が進み、さらに同様の考えは飼料、薬品、石油製品、医用機器等他分野へ広く応用されている。また *in-vivo* による分析は単に成分分析の目的だけでなく、実時間での反応過程の追跡による反応速度の測定等新しい分野に活用しうる可能性も高い。

(昭和 58 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) 岩元陸夫, 油化学, **31**, 199 (1982)
- 2) 岩元陸夫, ぶんせき, **1983-1, 8**
- 3) 日本非破壊検査協会編, “非破壊検査便覧”, 日刊工業新聞社, (1973) p. 118
- 4) T.W. Tyson, R.L. Clark, *Trans. ASAE*, **17**, 942 (1974)
- 5) A.J. Mercuri, J.E. Thompson, J.D. Rowan, K.H. Norris, *Food Technol.*, **11**, 374 (1957)
- 6) W.F. McClure, A. Farsaie, *Proc. Amer. Soc. Agr. Eng.*, No. 77-5503 (1977)
- 7) G.S. Birth, *Agric. Eng.*, **41**, 432 (1960)
- 8) 岩元陸夫, 早川 昭, 河野澄夫, 木村 進, 日食工誌, **26**, 156 (1979)
- 9) 中馬 豊, 中司 敬, 農機誌, **38**, 217 (1976)
- 10) 中司 敬, 杉浦泰郎, 中馬 豊, 農機誌, **39**, 483 (1978)
- 11) Y. Chuma, K. Nakaji, M. Ohura, *Trans ASAE*, **23**, 1043 (1980)

- 12) S.E. Krikorian, M. Mahpour, *Spectrochim. Acta*, **29 A**, 1233 (1973)
- 13) E. Spinner, *Anal. Chem.*, **47**, 849 (1975)
- 14) I. Ben-Gera, K.H. Norris, *Israel J. Agric. Res.*, **18**, 117 (1968)
- 15) E.L. Saier, N.D. Coggeshall, *Anal. Chem.*, **20**, 812 (1948)
- 16) P.C. Williams, K.H. Norris, C.W. Gehrke, K. Bernstein, *Cereal Foods World*, **28**, 149 (1983)
- 17) 笹本敬司, 河田 聡, 南 茂夫, 応物講演予稿集, 71 (1983)
- 18) 柴田正三, 酒井 馨, 長谷川敬彦編著, “二波長分光光度法とその応用性”, 講談社 (1979) p. 19
- 19) K.H. Norris, Proc. 6th International Cereal and Bread Congress, AACCC (1978), p. 245
- 20) T. Hymowitz, J.W. Dudley, F.I. Collins, C.M. Brown, *Crop. Sci.*, **14**, 713 (1974)
- 21) P.C. Williams, K.H. Norris, W.S. Zarowski, *Cereal Chem.*, **59**, 473 (1982)
- 22) P.C. Williams, *Cereal Chem.*, **52**, 561 (1975)
- 23) W. Kaye, *Spectrochim. Acta*, **6**, 257 (1954)
- 24) R.F. Goddard, *Anal. Chem.*, **29**, 1790 (1957)
- 25) O.H. Wheeler, *Chem. Rev.*, **59**, 629 (1959)
- 26) R.T. Holman, P.R. Edmondson, *Anal. Chem.*, **28**, 1533 (1956)
- 27) 間宮真佐人, 化学工業資料, **29**, 25 (1961)
- 28) A.J. Fenton Jr., R.O. Crisler, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **36**, 620 (1959)
- 29) 間宮真佐人, 岡 宗次郎, 東工試報, **60**, 92 (1965)
- 30) 間宮真佐人, 東工試報, **60**, 161 (1965)
- 31) 加藤秋男, 大黒正和, 筒井義郎, 油化学, **13**, 28 (1964)
- 32) P.F. Vornheder, W.J. Brabbs, *Anal. Chem.*, **42**, 1454 (1970)
- 33) E. Niwa, T. Nakayama, I. Hamada, *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **46**, 1147 (1980)
- 34) K.H. Norris, J.R. Hart, “Proc. 1963 International Symposium on Humidity and Moisture”, (1965) Vol. 4, p. 19
- 35) D.R. Massie, K.H. Norris, *Trans. ASAE*, **8**, 598 (1965)
- 36) 趙 来光, 岩元睦夫, 斎尾恭子, 日本食品工業学講演会集, p. 31 (1983)
- 37) 岩元睦夫, 未発表
- 38) 稲津 脩, 新井利直, 佐々木忠雄, 前田 巖, 澱粉科学, **29**, 272 (日本澱粉学会講演要旨) (1982)
- 39) M. Iwamoto, R. Cho, J. Uozumi, K. Iino, Near Infrared Reflectance Spectrum of Red Pepper and Its Applicability to Determination of Capsaicin Content, *J. Japan. Soc. Food Sci. Technol.* in press
- 40) G.L. Rubenthaler, B.L. Bruinsma, *Crop. Sci.*, **18**, 1039 (1978)
- 41) G.S. Birth, H.H. Ramey, Jr., *Cereal Chem.*, **59**, 516 (1982)
- 42) W.F. McClure, W.W. Weeks, *Beiträge zur Tabakforschung*, **9**, 13 (1977)
- 43) M.J. Allison, I.A. Cowe, R. Mchale, *J. Inst. Brew.*, **84**, 153 (1978)
- 44) R. Tkachuk, *Cereal Foods World*, **26**, 584 (1981)
- 45) E.E. Finney, K.H. Norris, *Trans. ASAE*, **21**, 581 (1978)
- 46) B.G. Osborne, S. Douglas, *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 328 (1981)
- 47) P.C. Williams, *Cereal Chem.*, **56**, 169 (1979)
- 48) B.G. Osborne, S. Douglas, T. Fearn, *J. Sci. Food Agric.*, **32**, 200 (1981)
- 49) B.G. Osborne, S. Douglas, T. Fearn, *J. Fd. Technol.*, **17**, 355 (1982)
- 50) C.F. McGuire, *Cereal Chem.*, **59**, 510 (1982)
- 51) A.G. Morgan, P.G. Gothard, *J. Inst. Brew.*, **85**, 339 (1979)
- 52) 岩元睦夫, 鈴木忠直, 平田 孝, 魚住 純, 西谷孝佑, 日食工誌, **30**, 397 (1983)
- 53) 田中誠之, 松井とも子, ジャスコレポート, **2**, 1 (1965)
- 54) AOAC Official Methods, 13th ed., p. 248 (16,078~16,087) (1980)
- 55) J.J. Madigan, *U.S. Pat.*, 2,992,332 (1961)
- 56) 武智 修, 農業気象, **25**, 229 (1970)
- 57) J.K. Wang, *Trans. ASAE*, **7**, 42 (1964)
- 58) 西山喜雄, 齊藤安彦, 農業機械学会東北支部報, **23**, 24 (1976)
- 59) 永井正範, 堀部和雄, 法貴 誠, 田尻功郎, 三重大農学術報告, **49**, 301 (1975)
- 60) 秋元浩一, 日本食品工業学会講演集, p. 30 (1983)
- 61) F.I. Collins, D.E. Alexander, R.C. Rogers, L. Silvia S., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **44**, 708 (1967)
- 62) 米久保明得, 長谷川秀夫, 鈴木英毅, 日本農芸化学会昭和 51 年度大会講演要旨集, 2 E-23 (1976)
- 63) 豊田正武, 食品と科学, **24** (7), 88 (1982)
- 64) 沢田嗣郎, 光音響分光分析, ぶんせき, 1982-3, 64
- 65) 谷田貝豊彦, 伊藤雅英, 日野 真, 斎藤弘義, 光学, **11**, 596 (1982)
- 66) G. Henderson, M.F. Bryant, *Anal. Chem.*, **52**, 1787 (1980)