総 説

近赤外分光法におけるケモメトリックスの利用

相 島 鐵 郎*

Application of Chemometrics to Near-Infrared Analysis

Tetsuo AISHIMA*

** Noda Institute for Scientific
Research, 399, Noda, Chiba 278*

1. は じ め に

複雑な組成からなる食品の栄養性、嗜好性、生理活性及びその他の特性を科学的に解析、確認するためには食品中の個々の成分はもとより、成分全体のプロファイルを明確にしなければならない。

食品は有機・無機化合物の集合であるから、その定性・定量分析には各種クロマトグラフィーや分光学的な機器が適用される。近年における分析機器の進歩は、一回の分析から得られるデータ量を飛躍的に増大させた。このように膨大な量のデータ収集と整理、解析を可能にしたのは、並行して進んだコンピュータとソフトウェアの急速な進歩と普及である。そこで70年代中期、化学分析の新しいパラダイムとして誕生したのがケモメトリックス (chemometrics = chemistry + metrics) である¹⁾。

ここではケモメトリックスの概要を述べてから、非破壊分析法として近年急速に普及しつつある近赤外分光法 (NIR)²⁾ に対する現在までの適用例を食品を中心に紹介したい。NIR 自体の応用の歴史が比較的新しいため、1986年以後の *Analytical Chemistry* 誌の総説 Chemometrics, Food, Infrared Spectrometry から NIR とケモメトリックスに関する項目を整理して紹介したい。なお数式の使用はできるだけ避け、引用文献も主要なものを示すにとどめた。

2. ケモメトリックス

(1) データと情報

まずデータと情報の違いを明確化しておきたい。情報は対象に対する必要な知識の増分あるいは不確かさの減少分であり、エントロピーとしても表現できる。つまり情報 (I) はその取得により対象に対する不確かさが減少する訳だから、解析の前後におけるエントロピー (H) の差である。

$$I = H_{\text{before}} - H_{\text{after}}$$

一方、データは情報を含むことが期待される観測値の集合である。データ自体では、その量がいくら膨大でも、必ずしも情報の豊富さを意味しない。ノイズを含むデータから情報を選別・抽出するためには、問題を把握する基本的な概念と適切な解析法の適用が必要となる。その重要性は例として、地動説が天動説を支持したのと全く同一の天体観測データから導きだされた、歴史的事実を紹介すれば十分であろう。

つまり基礎とする概念が異なれば、同一データから正反対の結論すら導き出される。この基礎概念と方法論からなる枠組みをパラダイムとよぶ。パラダイムはその正誤や意識の有無にかかわらず、その時代に活動する研究者の考え方と行動を拘束する³⁾。

(2) ケモメトリックスと NIR

ケモメトリックスは「数学的手法や統計的手法を適用し、最適手順や最適実験計画の立案・選択を行うと共に、化学データから得られる情報量を最大化する」ことを目

* 野田産業科学研究所 (〒278 千葉県野田市 399)

的とし、図1に示す要素からなる。

複雑な相互作用を有する多数ピークや多数波長の分析データから特定成分や試料の全体像に関する情報を抽出するためには、その複雑さに対応できる手法の選択が必要となる。ケモメトリックスは、そのために必要な手法群を提供する。

(3) 出版物とプログラム

欧米では既に多数の本が出版されているが、国内では未だ少ない。しかし現在、欧米で標準的なテキストである“Chemometrics: a textbook⁴⁾”の翻訳が進行中である。ケモメトリックスの最新知見の収集には近年刊行された二雑誌、J. Chemometrics と Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems の講読を推奨したい。

ケモメトリックスの利用にはコンピュータとそのプログラムが欠かせない。NIR では機器に付属したプログラムを利用するケースが多い。しかし、より詳細なデー

タ解析には BMDP, SPSS, SAS などの汎用プログラムの他、UNSCRAMBLER⁵⁾, SIMCA⁶⁾, ARTHUR⁷⁾などのケモメトリックス専用開発されたプログラムも利用できる。しかし、これらのプログラムの利用には NEC 98 シリーズではなく IBM PC が必要である。

(4) 多変量解析法

分析や観測から得られるデータは四則演算の適用が可能な「量的変数」と、その適用が不可能で単に種類や順序を示すに過ぎない「質的変数」に分類できる。機器分析から得られるデータは通常、量的変数である。

NIR データにおいて、 m 波長からなる k 番目の試料のスペクトルはベクトル (x_k) となり、 $x_k = (x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{ki}, \dots, x_{km})$ で表される。 n 個の試料群の NIR データは $(n \times m)$ の行列 X となる。NIR 分析から得られる多数の波長における吸光度はその性質上、相互に高い相関を有する多変量である。一方、化学分析やクロマトグラフィー分析などから特定成分や成分群の分析値が得られていたり、質的変数である試料の等級、産地、銘柄などが明かな場合、それらはすべてベクトル (y_k) となり、 $y_k = (y_{k1}, y_{k2}, \dots, y_{ki}, \dots, y_{kq})$ で表される。

因果関係から、行列 X と行列 Y はそれぞれ説明変数と目的変数と呼ばれる。ケモメトリックスの検量とパターン認識で変数の性質と数に応じて適用されるのが、図2に示す各種多変量解析法である。

図1 ケモメトリックスの構成要素

図2 多変量解析の分類

3. 検 量

(1) 重回帰分析 (MLR : multiple linear regression)

通常, MLR による検量は特定成分や成分群の定量値を目的変数とし, 以下の手順で行う. まず成分量が既知の試料群データから複数の NIR 波長を組み合わせた回帰式を算出する. 次に未知試料が示す NIR の波長の吸光度を回帰式に代入, その成分量を予測する. 現在, NIR 分野では応用例が最も多い. NIR のデータ収集と処理を行うコンピュータには, 変数増加法の重回帰分析 (MLR) プログラムが組み込まれ, 広く利用されている.

しかし MLR には解析に必要な試料数が多くなければいけないという制約と, 互いに相関を有する波長が回帰式中に取り込まれたとき予測精度が著しく低下するという多重共線性の問題がある.

(2) 主成分回帰分析と PLS 回帰分析

MLR の欠点を避けて高い精度の予測を行うため, 主成分回帰分析 (PCR : principal component regression) と PLS (partial least squares) 回帰分析が開発された (図 3)⁹⁾. PLS 回帰分析は PCR とよく似た手法であるが, 説明変数群から予測に用いる総合特性

図 3 3種回帰分析の比較

x_i : 説明変数, $\hat{t}_j$: 総合特性値, y : 目的変数

値 (t_i) をより効率的に抽出するために, 目的変数自身を利用する点が異なる (注).

PCR と PLS の利点は下記のように整理できる⁹⁾.

- ① データ行列から抽出した主成分がもとの変数に比べてはるかに少ないことから, 回帰分析に必要な試料数が大幅に減らせる.
- ② 主成分どうしが直交し無相関なので多重共線性の問題が生じない.
- ③ 情報とノイズをそれぞれ固有値の大きな主成分と小さな主成分として分離してあるので, 主成分数を増やしてもオーバーフィッティングの危険性が少なく安定した予測が可能である.

PCR の利用ではモデル混合物¹⁰⁾, 小麦・大麦¹¹⁾, 菜種¹²⁾, サイレージ¹³⁾などの水分, 蛋白質, 消化率に対する予測の成功例が報告されている. PCR と PLS を比較すると, 全体的に PLS の予測精度が優れ, 少数の主成分ではよりその差が大きなことが, モデル混合物やビスケット・ドウ中の脂質量予測で分かる (図 4)¹⁴⁾.

(注) NIR 分野では PLS に対する関心が高いので, 原理を簡単に示したい. PLS 回帰分析はベクトル, 行列で表現すると下記の 8 ステップで行われる (大文字: 行列, 小文字: ベクトル).

- ① y と各説明変数 x_j を平均 0 と標準偏差 1 に基準化 (z 変換) した行列 Y, X を作る.
- ② $u_h = Y$ (ただし h は Y の潜在的因子 u の数).
- ③ X に重みを付ける: $w_h = u_h' X$ (ただし u_h' は u_h の転置行列).
- ④ w を $\|w\|=1$ に基準化する ($\|w\|$ は w のノルム: 距離または大きさ).
- ⑤ X の潜在的因子 (t_h) を $t_h = Xw_h'$ により計算.

図 4 PCR と PLS 回帰分析の予測精度比較
縦軸: 誤差, 横軸: 主成分数

- ⑥ X と Y の潜在的因子を関係付ける回帰係数 v_h を計算. $u_h = v_h t_h + d$ (ただし $v_h = t_h' u_h / \|t_h\|^2$)
- ⑦ X に対する負荷量ベクトル (b_{hx}) を $b_{hx} = t_h' X$ により計算, ノルム 1 に基準化.
- ⑧ X と Y の残差 E_x と E_y をそれぞれ

$$E_x = X - t_h b_{hx}.$$

$$E_y = Y - v_h t_h \text{ により計算.}$$

② に戻り残差が十分小さくなるまで潜在的因子の抽出を繰り返すと, 最小自乗解に収束する.

結局, 利用できる情報はすべて使うので, 説明変数のみから潜在的因子を抽出して回帰式を算出する PCR に比べ予測精度が高い訳である.

4. パターン認識

目的変数が質的変数の場合, まず適切な多変量解析により由来の明らかな試料の識別・分類を行い, 得られた判別式や試料分布を利用して未知試料を帰属することがパターン認識である. なお目的変数が観測可能な手法を“supervised pattern recognition”, 目的変数が観測不可能な手法を unsupervised pattern recognition”と呼ぶ. NIR 分野では現在までに, 主成分分析 (PCA: principal component analysis), クラスタ分析 (cluster analysis), 判別分析 (LDA: linear discriminant analysis), SIMCA (soft independent modeling of class analogy) などが適用されている.

(1) 主成分分析

NIR 分野における PCA の適用目的は以下の 4 項目に整理できる. 例は少ないが, 因子分析 (FA: factor analysis) も同様の目的で適用されている.

- ① PCR など他の多変量解析のためのデータ前処理で, 多数波長中に分散して潜在的に存在する情報を, 損失を最小にするように互いに無相関な少数主成分へ集約する.
- ② 主成分の意味を主成分と吸光度の相関係数である因子負荷量から解釈し, データ中に潜在的に存在する共通因子を究明する.
- ③ 主成分得点の分布から “unsupervised pattern recognition” を行い, 試料をグループ化すると共に, それらの関係を調べる.
- ④ 各波長への重みである固有ベクトルのパターンから, 含有成分や混合された各素材の存在を検出する (deconvolution, 5. 信号処理参照).

PCA の適用目的は ①>③>④>② の順に多い. NIR では著しく複雑に重なりあった倍音・結合音吸収の存在から, 他の分光学的手法と異なり吸収波長の化学構造への帰属が明確でなく, ② のような解釈は極めて難しい.

① は検量で述べたので, ③ について紹介したい.

固体試料の主成分分析で注意を要するのは, 最大の情報量を有するはずの第一主成分が反射強度の違いの原因となる試料の固さ, 粒子の大きさ, 形状などの物理的な

図 5 主成分得点に基づく小麦の種類別分布

●: Talent, ○: Capitole, ■: Fidel, ▲: Magdalena, □: Top, △: Hardi

特性に対応し、化学成分の違いや量を反映しないことである^{10) 11)}。そのため主成分分析に先立ち、吸収の絶対強度が主成分に影響しないようなデータの基準化 (z 変換) も、パターン認識には有効である。このようにして小麦では、基準化した NIR データから抽出した第一、第二主成分得点プロットで種類別の分類に成功した (図 5)¹⁵⁾。またサイレーズでは、直接 NIR データから算出した第二主成分以下の主成分得点プロットにより、試料をグル

ープ化できた¹⁶⁾。主成分分析に先立ちデータの行と列を対称的な (試料/変数) 尺度に基準化した factorial correspondence analysis: FCA では、波長と試料を同一平面にプロットできる。FCA により蛋白質、脂質の含有量の違うミルク試料と、それら成分に高い相関を有する NIR 波長を一つの平面に図示できた¹⁷⁾。

(2) クラスタ分析

クラスタ分析では、対応する 2 試料 (i, j) の NIR ス

図 6 クラスタ分析による 40 試料からの検量用 20 試料の選択

試料の片寄りを防ぐため横線で切った 20 クラスターの各々から、下線を付した 1 試料ずつを選び検量に利用した。

ベクトル間におけるユークリッド距離, $\sqrt{\sum (x_{ik} - x_{jk})^2}$,
 やパターンの類似度, $\sum x_{ik} x_{jk} / \sqrt{\sum x_{ik}^2} \sqrt{\sum x_{jk}^2}$,
 に基づき試料を順次結合しグループ化を行うと共に, 異常試料や異常変数を摘出する. 他の手法の適用に先立ち, 試料や変数間の相互関係を調べて仮説をたてるために適用される.

NIR に対する適用例としては主成分分析に使用する波長の選択¹⁵⁾, コーヒー豆のばい煎度合と種類の分類¹⁸⁾などがある. また他の手法との組み合わせでは, ビスケット・ドウ中の脂質含量の検量に供する試料を片寄らずに選択するため, スペクトルから抽出した主成分にクラスタ分析を適用した例 (図 6)¹⁴⁾がある. 他の変量解析法に比べ簡単な原理のクラスタ分析は, 今後 NIR 分野でもっと使われて良い手法である.

(3) 判別分析

判別分析により食品の銘柄, 等級, 品種, 産地などを化学成分に基づき客観的に識別・分類する手法はフレーバー分析において広く利用されてきた¹⁾. しかし, NIR 分野での適用例は未だ多くはない.

判別分析では既知試料データを用いて試料群の間に判別面を設定, 判別式に分析値を代入して算出した座標がそのどちら側に位置するかで未知試料を同定・帰属する (図 7). NIR データに対する適用例としては薬品原末, 水・メタノール・酢酸のモデル混合液¹⁹⁾, コーヒー豆¹⁸⁾, お茶²⁰⁾の判別結果が報告されている. 判別分析では試料間の距離は試料の分散を考慮した Mahalanobis 距離 (D) で表される. 品質管理に対する応用として, 各群内において平均化した D に基づき 19 種類の薬品原

図 7 3変数によるグループ1と2からなる2群の判別分析

末の帰属に成功した²¹⁾. また主成分得点から D を算出すると, より安定した試料分類ができ²²⁾, 品質管理への応用が容易となる (図 8)²³⁾.

(4) SIMCA

まず主成分分析を各群毎に施し主成分を抽出する. 次に各群の広がりに基づき試料の帰属を行う. つまり SIMCA は試料分布に応じ, それぞれの群の回りに SIMCA 空間を設定する “soft modeling” な手法で, 試料が空間のどこに位置するかにより 3 種類の分類ができる (図 9).

- ① 一意に何処かの群に帰属される.
- ② 複数群にまたがった領域に位置し, 一意には帰属できない.
- ③ どこの群にも帰属されない.

すべての試料を必ずどこかの群に帰属させる “hard” な判別分析に比べると, ②と③が重要な相違点となる. 特に SIMCA では③により異常試料の検出が可能となる. 異常とは, ある成分が多すぎる場合と少なすぎる場

図 8 主成分から算出した D に基づく試料分布
 実線と破線はそれぞれ 3σ と 2σ の範囲を示す.
 ★は不合格試料.

図 9 3 主成分 (X, Y, Z) に基づく SIMCA 分析と異常試料

●: 本文 ② のケースで, この 2 試料は群 1 と群 2 の両群に帰属される。

合があり, 極論すれば正常以外のすべてのケースである。つまり「異常試料群」は存在せず, 判別分析の考え方には本来なじまない。

NIR データに対する SIMCA の適用例は 6 種類の薬品原末を合格品, 不合格品, その他に分け, さらに意図的に不純物を混入した試料の抽出に成功した例のみである²⁴⁾。クラスタ分析と共に, これから適用数の増加が期待される。

5. 信号処理

NIR における信号処理の目的は, S/N の向上, 情報の要約・抽出, スペクトルの分割・再構成などに分けられる。

(1) フーリエ変換

フーリエ変換 (FT) は正弦と余弦の三角級数を利用して波形データが含む強度と周波数を選び分け, 情報を集約する技術である。FT は多数波長において連続的に測定した吸光度からなる NIR スペクトルを, $\text{nm} \leftrightarrow \text{FT} \leftrightarrow \text{nm}^{-1}$ のように周波数とその強度からなる少数フーリエ (FT) 係数のペアへ分解する。一方, 逆に FT 係数からは FT により, NIR スペクトルを再合成できる。NIR における FT の適用目的は以下の 4 点に集約できる。

① 情報損失を可能な限り少なくしたデータの集約, 保

図 10 原スペクトル, FT 係数から再合成したスペクトルおよび差スペクトル (中央のギザギザ)

存 (メモリーの節約)。

② スペクトルに対する粒子径 (第一 FT 係数) の影響とノイズの分離。

③ FT 係数の直交性を利用した MLR における多重共線性の回避。

④ 多変量解析のためのデータの前処理。

何組の FT 係数により NIR スペクトルの含む情報を集約できたかの判定は, FT 係数から再合成したスペクトルと元のスペクトルとの相関係数 (r) や差スペクトルを利用して行われている (図 10)²⁵⁾。コーヒーマートとタバコから得た 1700 波長はそれぞれ 50 および 99 フーリエ係数に集約できた²⁵⁾。小麦の NIR スペクトルは 351 波長から 80 FT 係数に集約された²⁶⁾。いずれの FT においても決定係数 (r^2) から, 99.5% 以上の情報保持が確認された。

抽出した FT 係数は PCA, LDA, MLR などの多変量解析に供せられることが多い。FT 係数から PCA により抽出した主成分得点で小麦を分類したり, さらにその主成分を用いた LDA により加工特性別に小麦を判別できた²⁶⁾。通常のインスタント・コーヒーとカフェインを除いた試料は, 25 FT 係数 (図 11) で元のスペクトルを再合成でき, さらに FT 係数を用いた LDA により両試料群を明確に判別できた²⁷⁾。タバコのニコチンや糖の含有量は FT 係数を説明変数とする MLR により高精度で予測できた。都合のよいことに FT 係数の直交性により, 11 説明変数を回帰式に取り込んでもオーバーフィッティングの問題は生じなかった²⁸⁾。

図 11 インスタントコーヒーと脱カフェイン・インスタントコーヒーの NIR スペクトルから抽出した 25 組の a, b フーリエ係数 (例えば 17 番目の a 係数では、両試料群の違いが顕著である)

図 12 ヘプタンのスペクトル (上) とクロス相関法により再構成したヘプタンのスペクトル (下)

(2) スペクトルの分解・再構成

複数素材の混合物や複数成分からなる試料のスペクトルから、個々の素材や成分に対応するスペクトルを分離 (deconvolution) したり、さらにスペクトルを再構成して個々の素材の混合割合や成分濃度を算出する。曲線当てはめ、クロス相関法などの適用例が報告されている。

これらのうちクロス相関法は、特定成分の濃度が連続的に変化するとき、ある波長が示す連続的な変化と成分濃度の変化が示す波形の相関分析により S/N の分離を

図 13 小麦粉から抽出した第二主成分に対する原型曲線 (水のスペクトルに似ている)

行う。この処理をある範囲と波長領域に適用すれば、目的成分のスペクトルを分離できる (図 12)²⁹⁾。また PCA や FT でも成分の分離が行える。第二主成分の固有ベクトルパターン (原型曲線パターン) が水の NIR スペクトルと一致する例は多数報告されている (図 13)¹¹⁾。

しかしどの手法も一長一短で、成分間に相互作用の存在する系に十分適応できる手法はない。

6. 将来への期待

主としてケモメトリックスの立場から NIR 分析におけるデータ処理を概観した。現在のところ定量分析における MLR 以外、ケモメトリックスの手法が十分活用されているとは言い難い。しかし MLR 以外の多変量解析と共に今後、パターン認識以外のデータ検索、AI、ロボット化などが繰り返されると、NIR 分野も大きく変貌するであろう。AI の分野では既に、実験計画法、

最適化手法, 多変量解析法をすべて統合したエキスパートシステムの構築が幾つかの研究室で試みられている。

しかし NIR を開発, 利用する分野に働く学徒に強く期待したいことは別にある。「新しい酒を新しい皮袋に」という言葉があるように, NIR は単に一般分析の迅速化が可能だけでなく, 今までの分析項目にはない食品の新しい特性を検知できる可能性がある。それが何であるか分からないが, 新しい原理に基づく機器には既存の機器が有しない機能が必ずある。化学構造の決定のための機器だった NMR が, 人体の CT キャンに見られるような状態分析へ多用されるようになったのと同様な展開が, NIR による食品分析でも起こり得る。

嗜好性と必ずしも強い相関を有せず, 化学成分との因果関係も明らかではない(全窒素や固形物という化合物は存在しない)古典的な一般分析の代替にとどまらず, NIR のみが特異的に有する秘められた機能が発掘され, 新しい食品評価のパラダイムが構築されることを期待したい。

本稿作成に際し御協力戴いたキッコーマン(株)飯塚佳子研究員に深く感謝します。

文 献

- 1) 相島鐵郎: 農化, **62**, 953 (1988).
- 2) 岩元睦夫, 魚住 純: 「食品工業における科学・技術の進歩」(III) (日本食品工業学会編, 光琳), p. 97 (1988).
- 3) KUHN, T.S.: 科学革命の構造 (中山 茂訳) (みすず書房), 1971.
- 4) MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y. and KAUFMAN, L.: Chemometrics: a textbook (Elsevier, Amsterdam), 1988.
- 5) CAMO A/S Jarleveien 4, N-7041, Trondheim, Norway.
- 6) SEPANOVA AB, Ostrandsvagen 14, S-122 43 Enskede, Sweden.
- 7) Infometrix Inc., P.O. Box 25808, Seattle, WA 98125, U.S.A.
- 8) MARTENS, H. and NAES, T.: Multivariate Calibration (John Wiley & Sons, Chichester), p. 95 (1989).
- 9) BEEBE, K.R. and KOWALSKI, B.R.: *Anal. Chem.*, **59**, 1007 A (1987).
- 10) COWE, I.A., McNICOL, J.W. and CUTHBERTSON, D.C.: *Analyst*, **110**, 1233 (1985).
- 11) COWE, I.A. and McNICOL, J.W.: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 257 (1985).
- 12) COWE, I.A., KOESTER, S., PAUL, C., McNICOL, J.W. and CUTHBERTSON D.C.: *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **3**, 233 (1988).
- 13) DOWNEY, G., ROBERT, P., BERTRAND, D. and DEVAUX, M.F.: *J. Sci. Food Agric.*, **41**, 219 (1987).
- 14) NAES, T.: *J. Chemometrics*, **1**, 121 (1987).
- 15) BERTRAND, D., ROBERT, P. and LOISEL, W.: *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1120 (1985).
- 16) ROBERT, P., BERTRAND, D. and DEVAUX, M.F.: Forage Quality Analysis by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, p. 79, Brussels, (1987).
- 17) ROBERT, P., BERTRAND, D., DEVAUX, M.F. and GRAPPIN, R.: *Anal. Chem.*, **59**, 2187 (1987).
- 18) IZUKA, K. and HASHIMOTO, H.: Proc. 2nd NIRS Conference, p. 249, Tsukuba, (1989).
- 19) MARK, N.: *Anal. Chim. Acta*, **223**, 75 (1989).
- 20) OSBORN, B.G. and FEARN, T.: *Food Chem.*, **29**, 233 (1988).
- 21) MARK, H. and TUNNEL, D.: *Anal. Chem.*, **57**, 1449 (1985).
- 22) MARK, H.: *Anal. Chem.*, **58**, 379 (1986).
- 23) SHAH, N.K. and GEMPERLINE, P.J.: *Anal. Chem.*, **62**, 465 (1990).
- 24) GEMPERLINE, P.J., WEBBER, L.D. and COX, F.O.: *Anal. Chem.*, **61**, 138 (1989).
- 25) GIESBRECHT, F.G., McCLURE, W.F. and HAMID, A.: *Appl. Spectrosc.*, **35**, 210 (1981).
- 26) DEVAUX, M.F., BERTRAND, D. and MARTIN, G.: *Cereal Chem.*, **63**, 151 (1986).
- 27) DAVIES, A.M.C. and McCLURE, W.F.: *Anal. Proceed.*, **22** (Nov.), 321 (1985).
- 28) McCLURE, W.F., HAMID, A., GIESBRECHT, F.G. and WEEKS, W.W.: *Appl. Spectrosc.*, **38**, 322 (1984).
- 29) HORNINGS, D.E., HIEFTJE, G.M. and HIRSCHFIELD, T.: *Appl. Spectrosc.*, **38**, 317 (1984).

(平成 2 年 7 月 12 日受理)