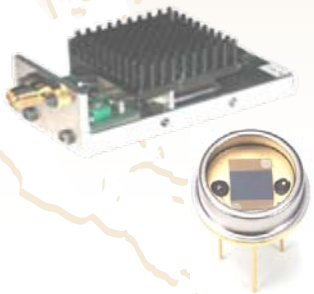
第3回　近赤外線栄養成分測定研究会

カロリーアンサーによる「黒いもの」の測定検証

株式会社ジョイ・ワールド・パシフィック
CA製造課　検量線研究員　坂本　修

検証装置（カロリーアンサーCA-HM）

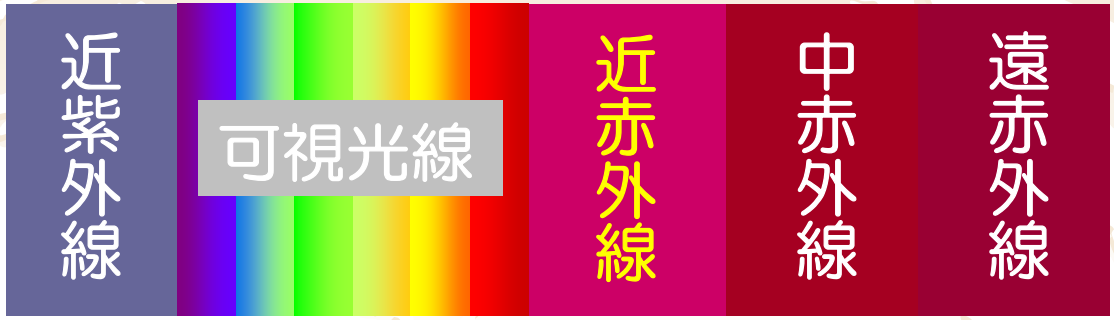
光源： ハロゲンランプ
分光器： jwp製AOTF（音響光学素子）/分解能　半値幅6nm以下（1300nm）
受光センサ： PbSセンサ
取得データ： 2nm毎550データ/1100nm～2200nm範囲



【CA-HMの構造】
反射測定・透過測定
炭酸カルシウムセルで入射光測定（反射）
セルなしで入射光測定（透過）

測定セル

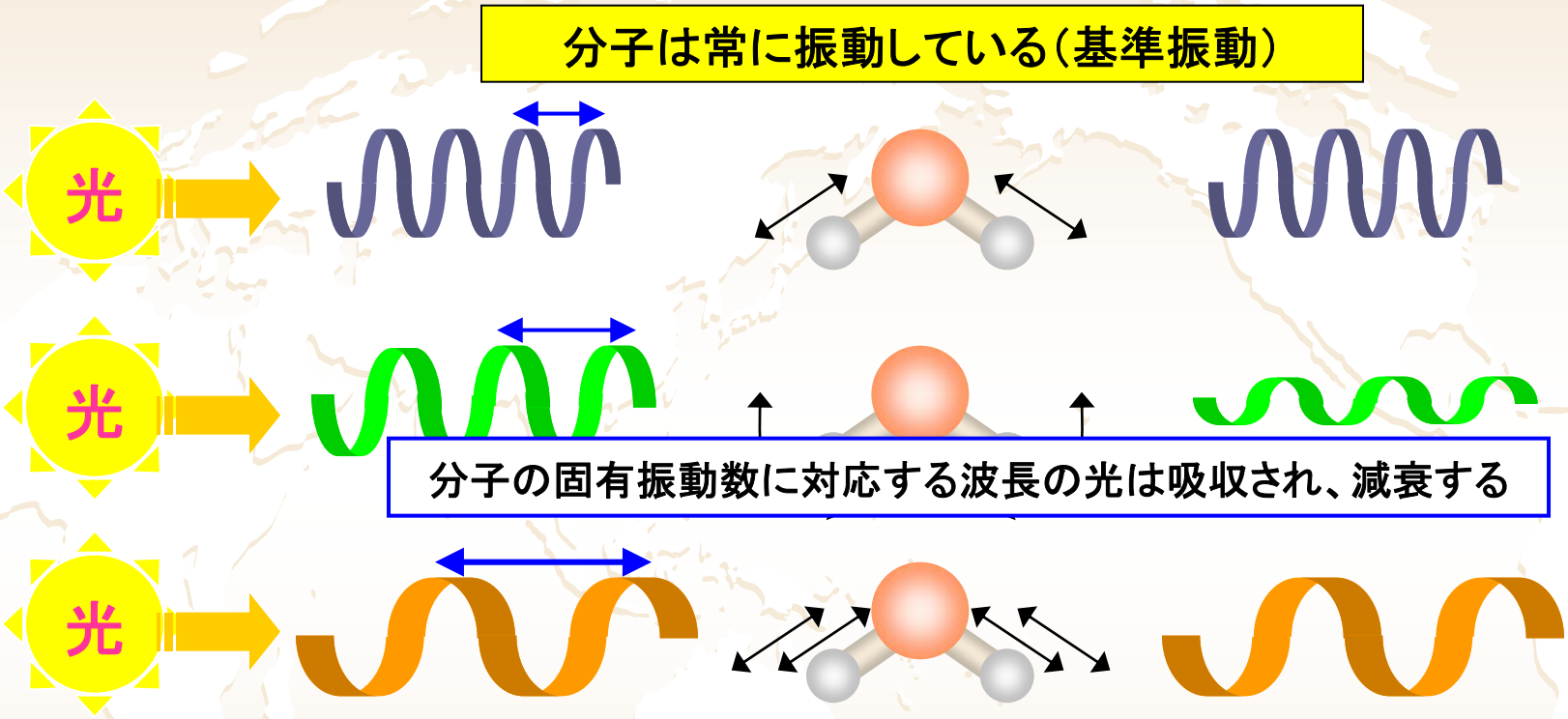
近赤外分光法



波長 [nm]	200	380	750	2500	4000	1000000
波数 [cm^{-1}]	50000	26315	13333	4000	2500	10

カロリーアンサーは、1100[nm]から2200[nm]の近赤外線を照射、検出

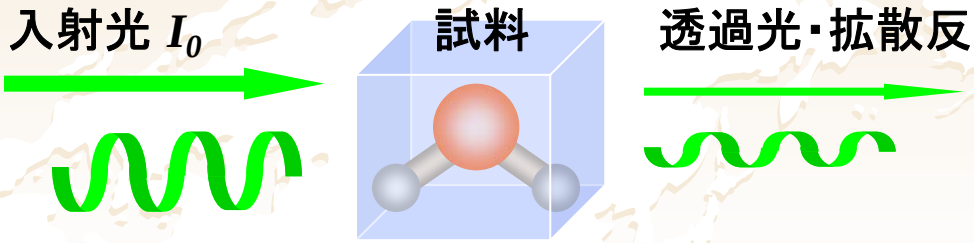
（原理イメージ）分子振動による光吸収



主に、分子の基準振動の光吸収（赤外領域）を、倍音・結合音の吸収として、近赤外領域で観測する手法が近赤外分光法。

吸光度計算（検出から数値化へ）

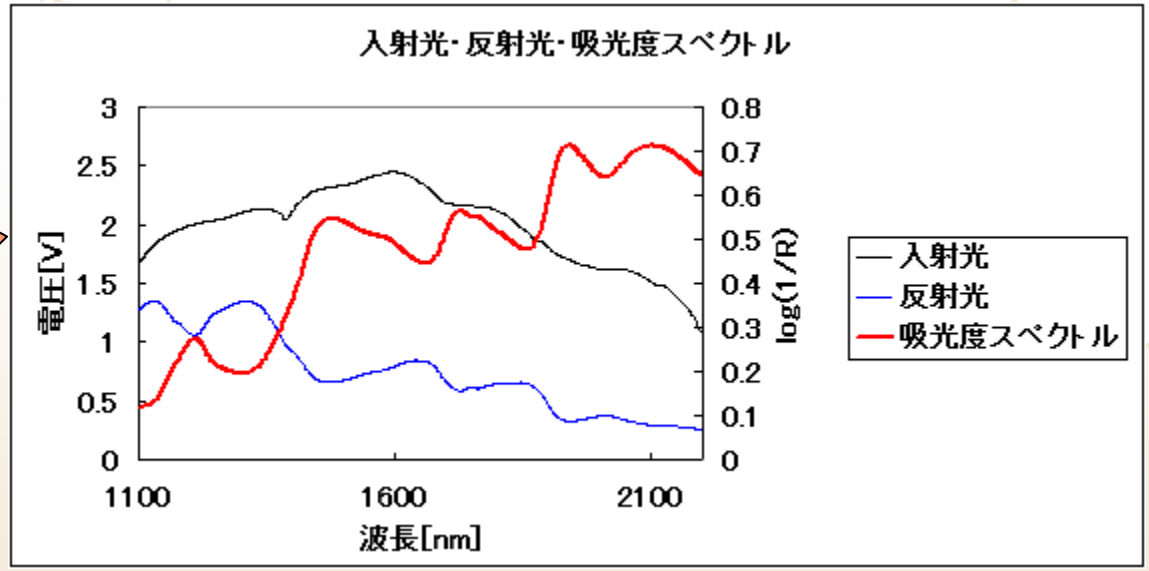
2つの光から計算（定性分析・定量分析に不可欠な変換）



反射率（R）＝I/I_0
透過率（T）＝ I/I_0

透過は吸光度　$A = -\log (I/I_0)$　　拡散反射では　$\log (1/R)$　と表現

検出波長ごとに吸光度計算をすると、吸光度スペクトルが得られる。



吸光度・信号強度・ノイズ影響

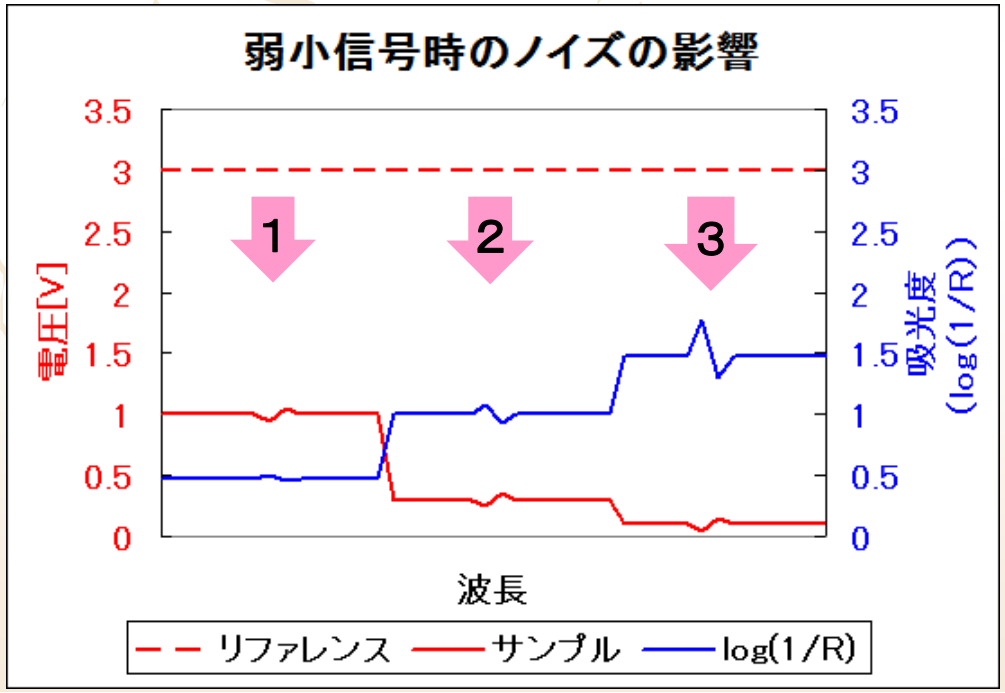
吸光度（A）と信号強度の関係

A	I/I_0
0	1
1	1/10
2	1/100
3	1/1000

透過率・反射率（I/I_0）範囲：0～1

吸光度範囲：0～∞

（ただし、吸光度が1増えると、信号強度が1/10になるため、分散型分光器では吸光度2以内が望ましい）



＜左図の場合＞

ノイズ振幅：　0.05V

吸光度のノイズ（±平均）：

1．0.02

2．0.07

3．0.24

吸光度が1増えると、ノイズの影響は10倍。

サンプル信号が弱くなると、ノイズ影響が拡大。

「黒いもの」の測定について

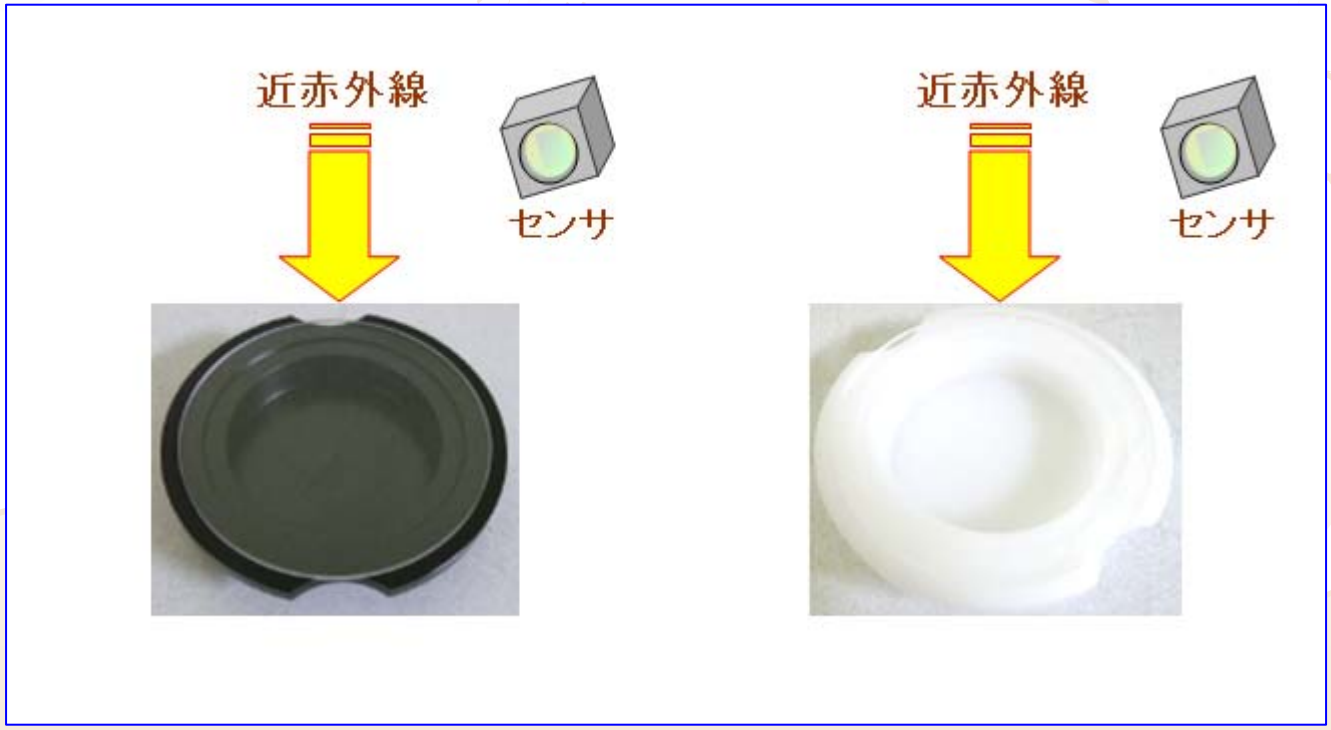
「黒いもの」は測定困難な食品のひとつです。

黒いものを測定すると、どのような近赤外スペクトルが得られるか、なぜ測定困難になるのか、CA-HMを使用して、段階的に実測、検証しました。

黒いセル、白いセルの測定実験

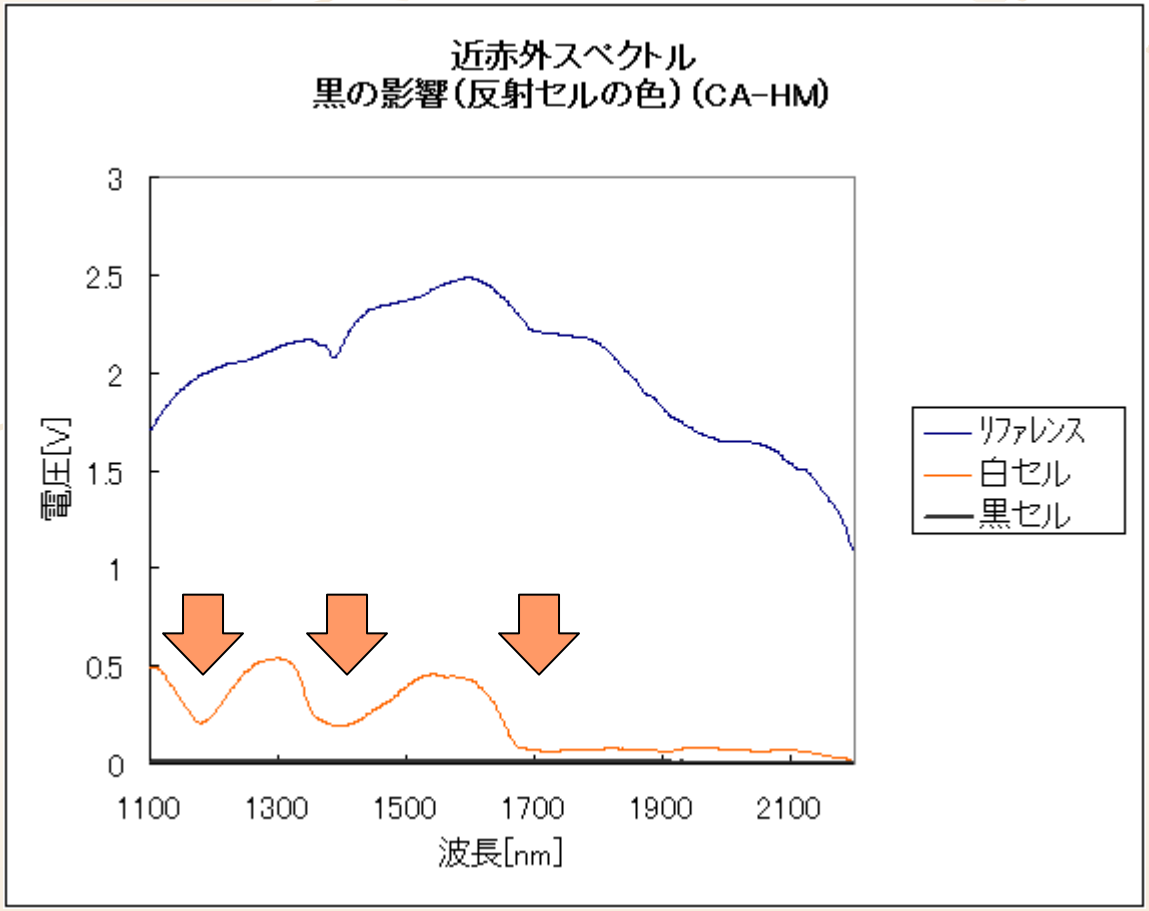
同じ材質の黒色と白色の反射セルを測定

・黒いデルリン製反射セルのみ　・白いデルリン製反射セルのみ



黒セル・白セルの反射スペクトル

リファレンスは吸収のない信号：反射基準セル（炭酸カルシウム粉末）



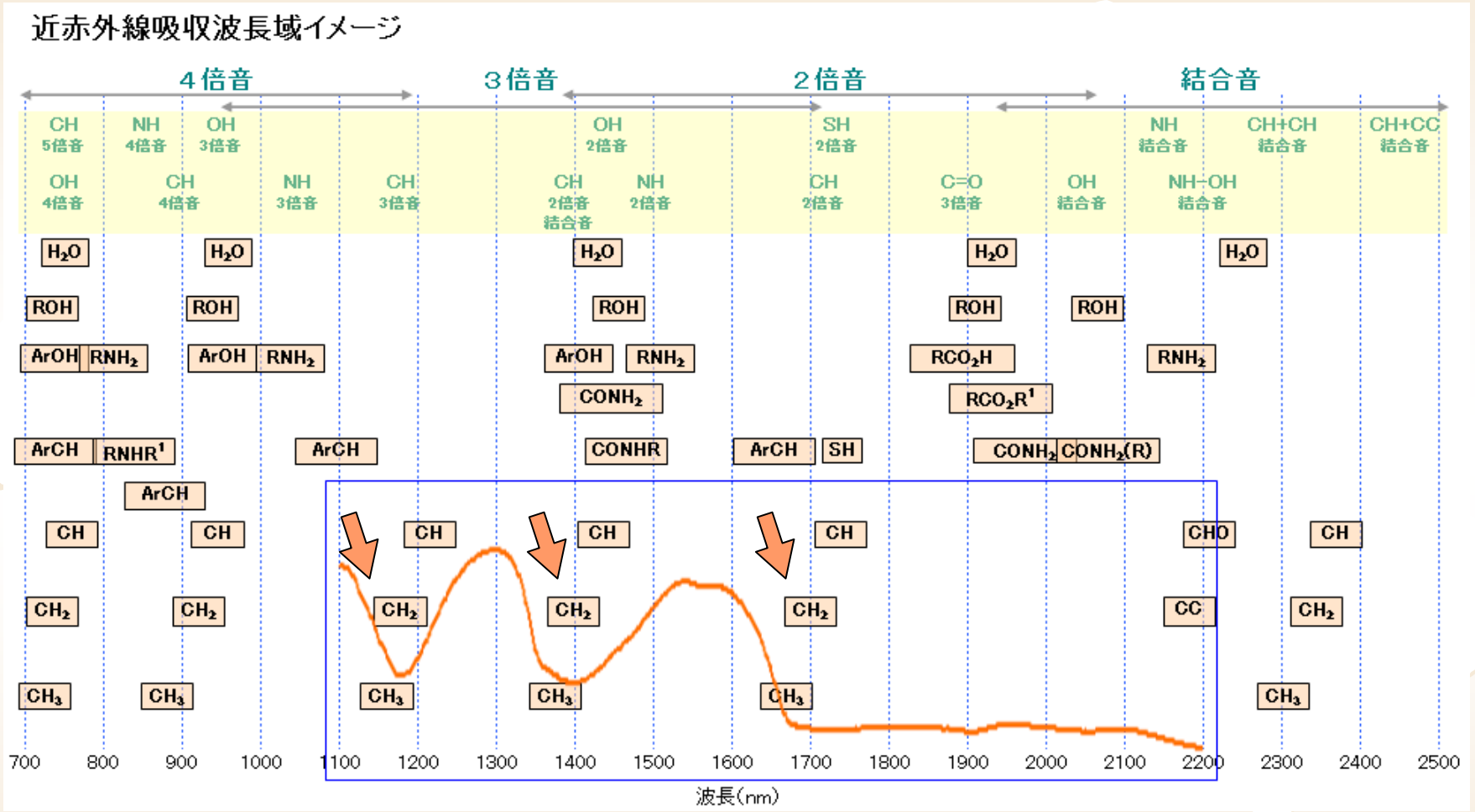
セル材質のデルリン（商品名）は、ホルムアルデヒド（CH_2O）のみが重合したホモポリマー。ポリアセタール樹脂（POM）。

【結果】
白セル：部分的な吸収あり
黒セル：全領域で吸収あり

白セルの吸収は何由来？

微弱な黒セルの波形は、白セルの波形を弱めた形状？

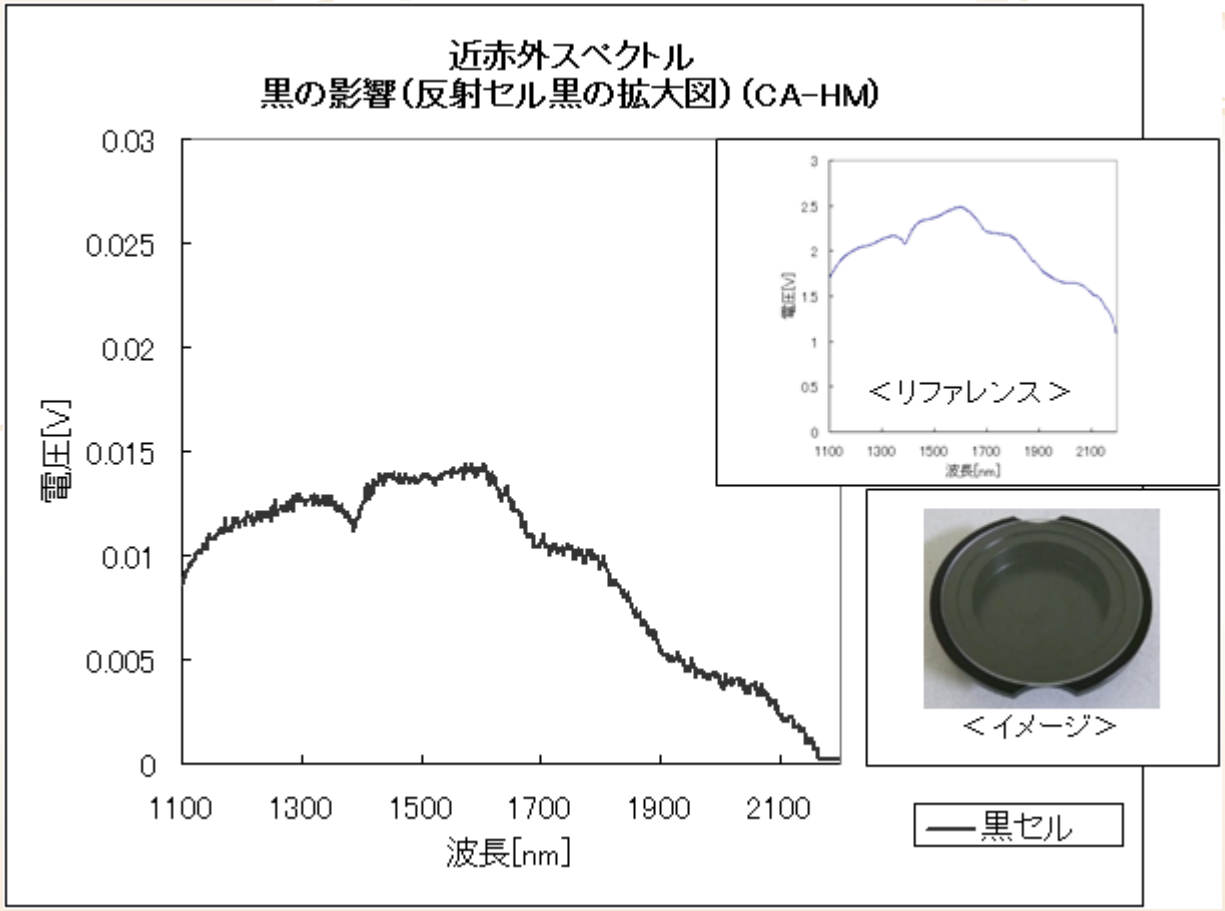
白セルの反射信号と吸収成分



白セルの反射信号にみられる吸収は、デルリンの成分由来

黒セルの信号

黒セル反射スペクトルの拡大図（縦軸1/100）



黒セルの波形は、
白セルの波形とは異なり、
吸収のないリファレンス
波形に類似。

↓

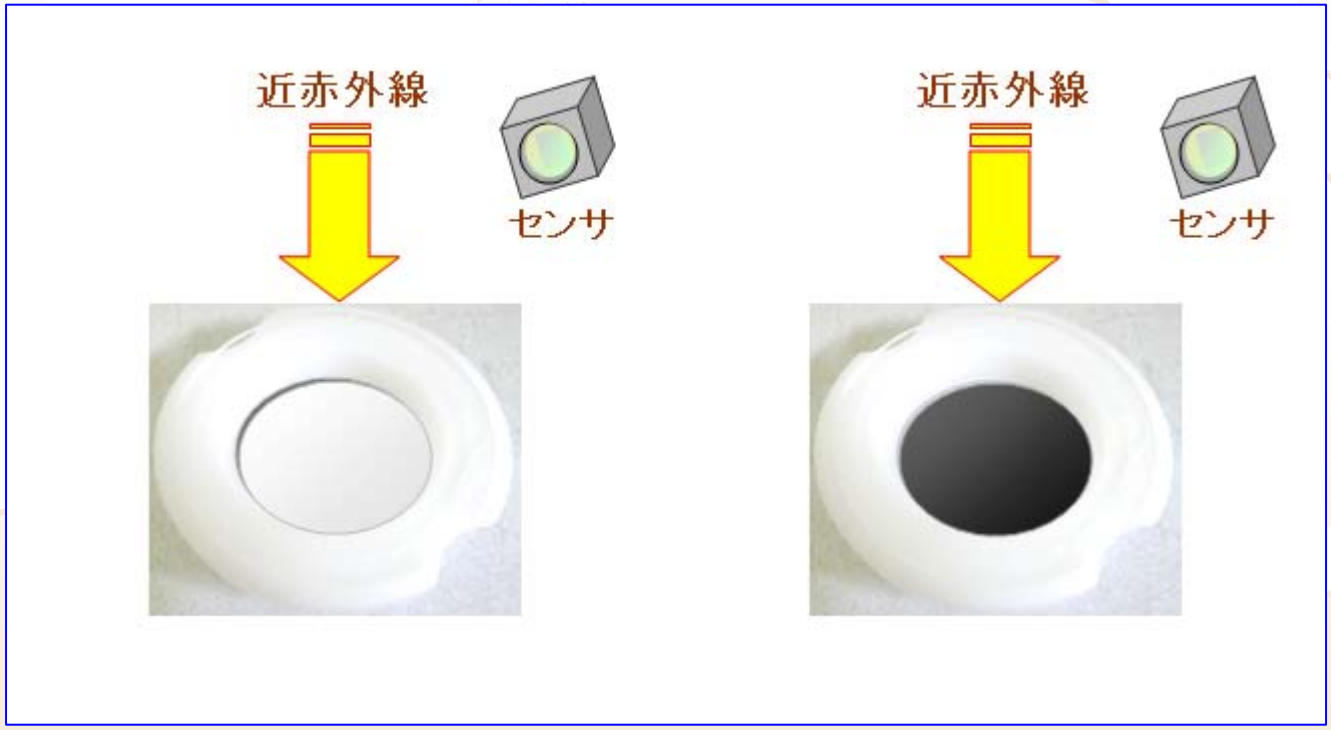
黒セルの信号に、成分由来の吸収は確認できない。

※リファレンスの曲線は、AOTF、および、光センサ感度の波長特性の合成によって形成。ほぼ吸収のない形状。

紙（白・黒）を測定した場合

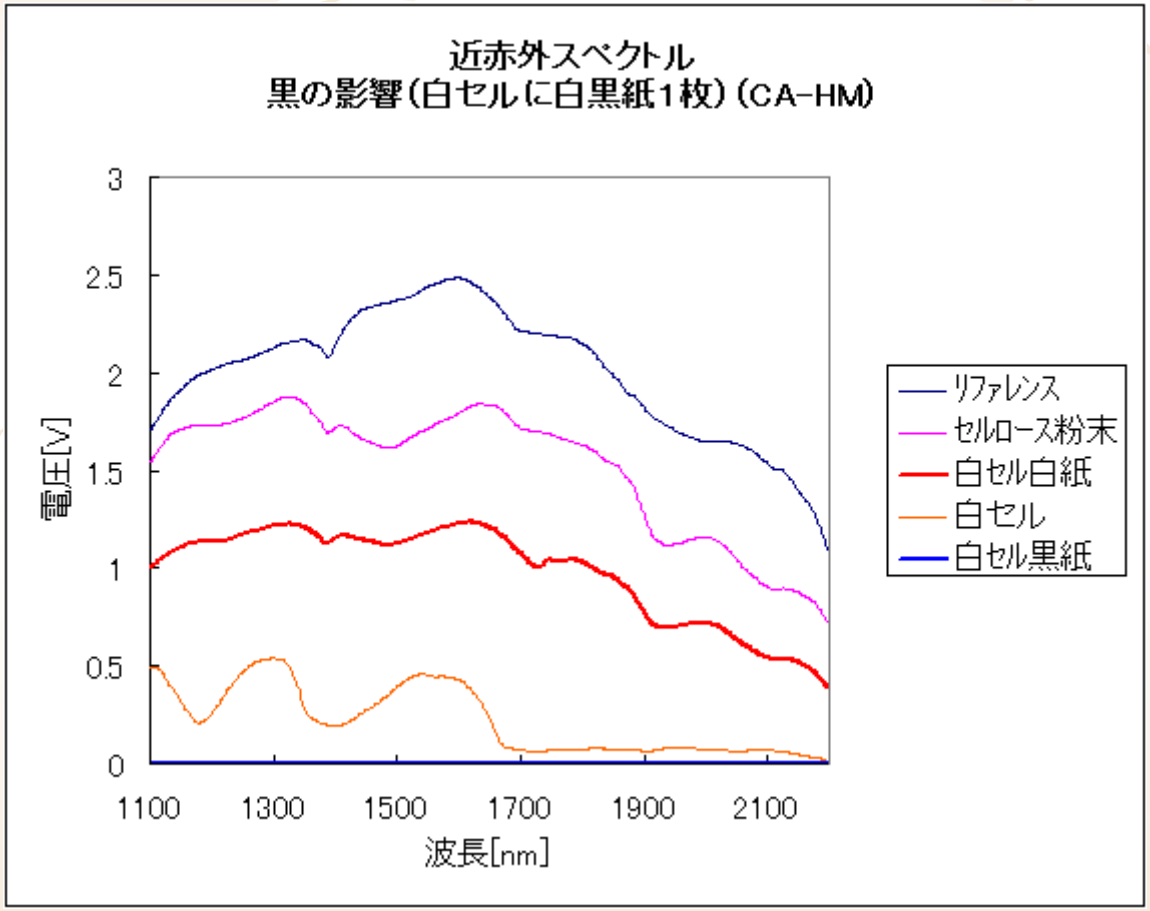
白セルで、紙（表が黒のシール、裏が白い台紙）を測定
白セル上のサンプルに、白セルの成分情報は混入する？

・白セル＋白が上面　　・白セル＋黒が上面



白黒紙の反射スペクトル比較

白紙・黒紙・リファレンス・白セルのみ・セルロース粉末の反射スペクトル



紙(セルロース)は、βグルコース($C_6H_{12}O_6$)の重合体。

【結果】
白黒セル測定と似た結果
白が上:セルロースに近い波形
黒が上:全領域で吸収

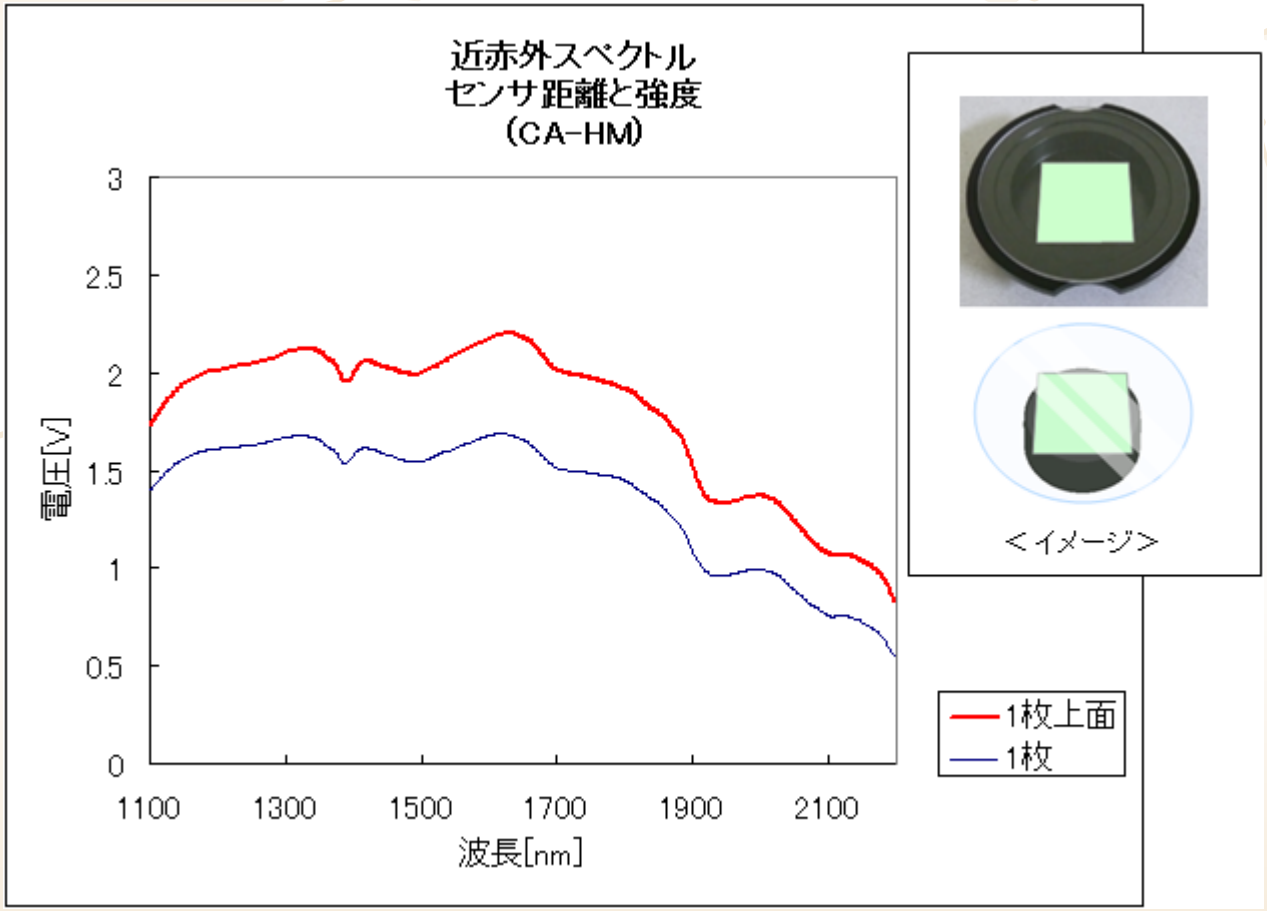
セルロース粉末と白い紙の強度差は何に由来？

※セルロース粉末はふた付きの黒いセルに封入したもの。

白セル上の紙に、白セル成分の吸収は影響しない？

反射信号強度（センサ距離）

紙１枚のみ高さを変えて測定（センサ距離の変化）



セル底の位置より、セル上面のガラス直下の位置で、紙の反射信号強度が増す。

※セルのガラス下面が、最適な強度になるように設計されています。

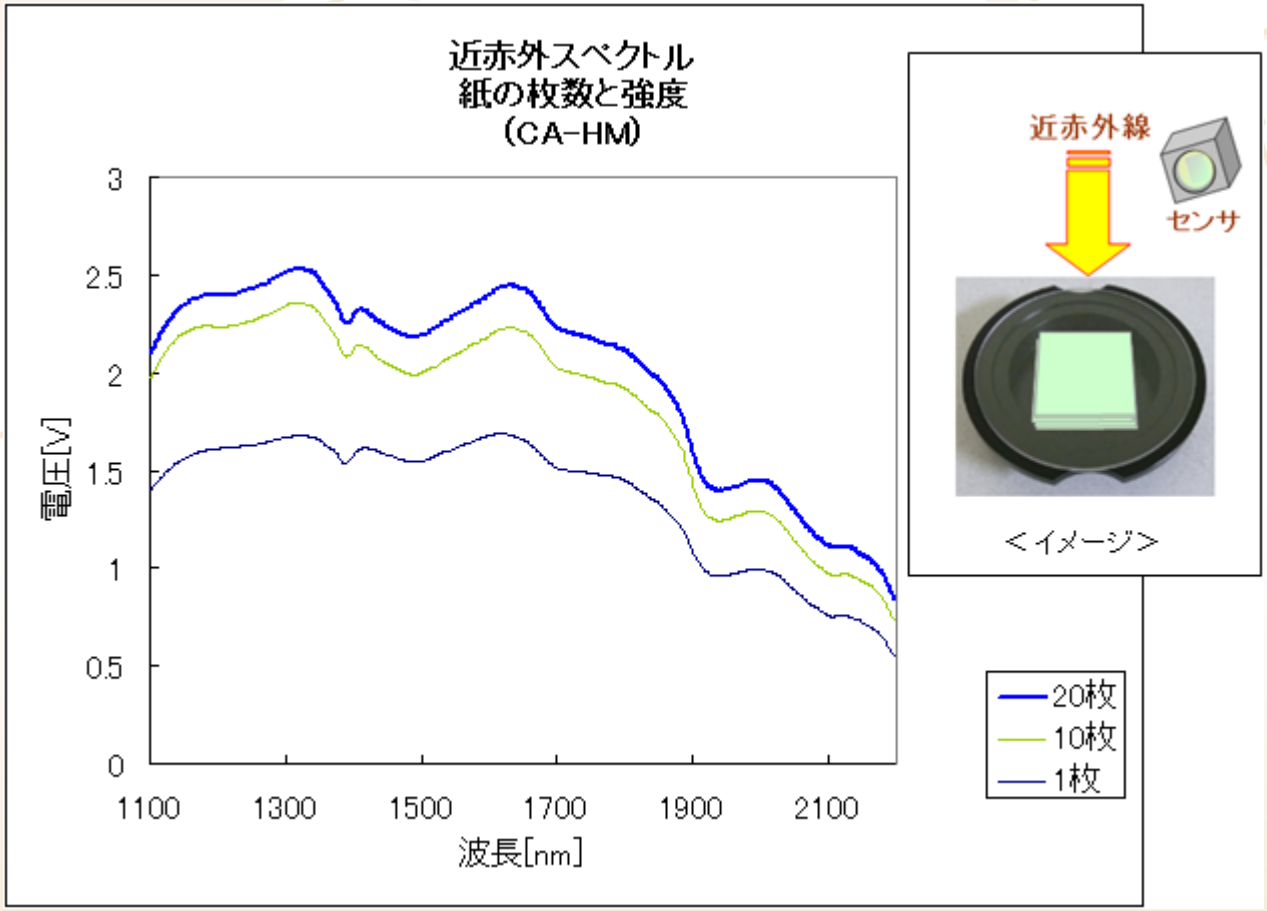
サンプルの厚みは、信号強度にどのように影響？

↓

紙の枚数を増やして測定

反射信号強度（サンプル厚み・センサ距離）

セルの底から紙を重ねて測定（サンプル厚みとセンサ距離の変化）



紙の枚数が多いほど、反射信号強度が増す。

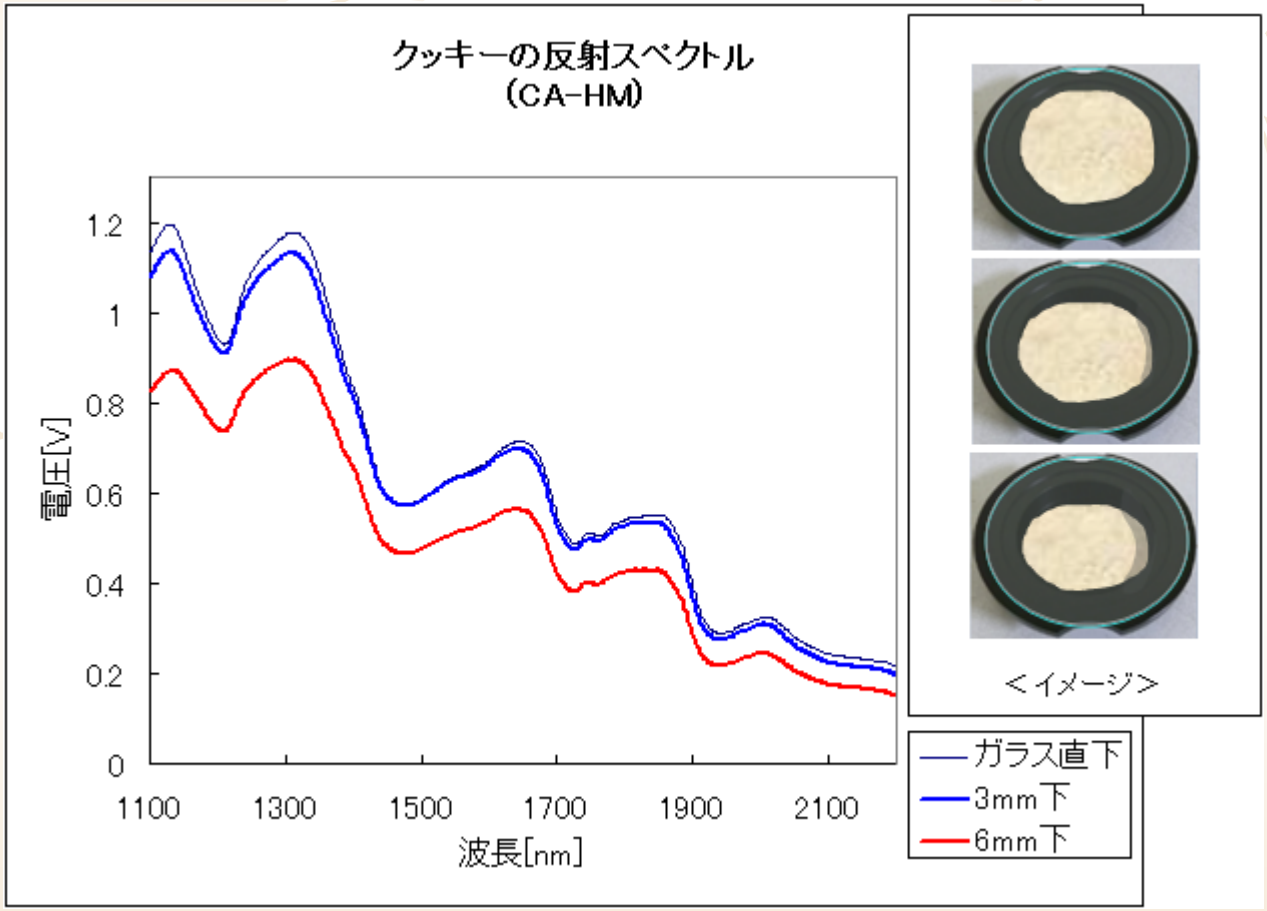
20枚の紙上面は、センサ距離実験時より下のため、サンプル厚みも信号強度に関係（厚いと強い）。

少量サンプルでもデータ取得は可能。ただし、ガラス下面まで入れる場合より信号強度が低下。

※通常の測定では、反射セルのガラス下面にサンプルが接することで、センサ距離とサンプル厚みを統一、再現性を高めています。

反射信号強度（セル盛り付け）

クッキーの盛り付け量を変化させて測定



【結果】
サンプル表面が、ガラス
3mm下：強度低下率小
6mm下：強度低下率大

サンプル厚みとセンサ距離の両方が変化

※反射セル深さは10mm

反射信号強度(測定値)

盛り付け方の異なるクッキーの測定値
(菓子類(スナック)モード)

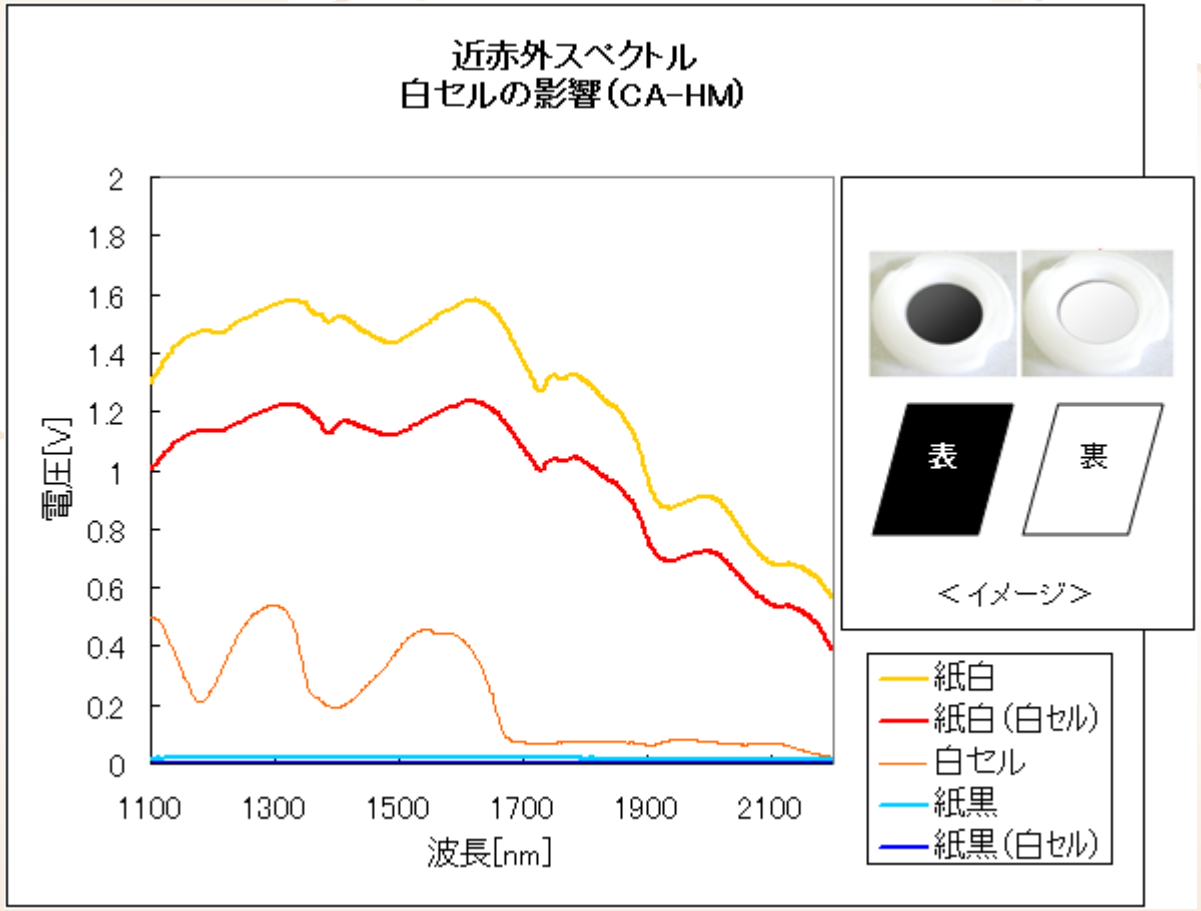
100gあたり値

	熱量(kcal)	たんぱく(g)	脂質(g)	炭水化物(g)	水(g)
理化学分析値	500.0	10.5	27.8	53.4	6.1
クッキー(ガラス直下)	497	10.8	27.1	52.7	7.1
(誤差)	-1%	3%	-3%	-1%	16%
クッキー(3mm下)	481	12.3	25.8	49.9	8.5
(誤差)	-4%	17%	-7%	-7%	39%
クッキー(6mm下)	480	13.7	26.1	47.6	9.9
(誤差)	-4%	30%	-6%	-11%	62%

※絶対値が小さい成分では相対的に誤差が拡大します。

紙が遮る白セルの成分情報

白セル上の紙波形、および、紙のみの測定波形を比較



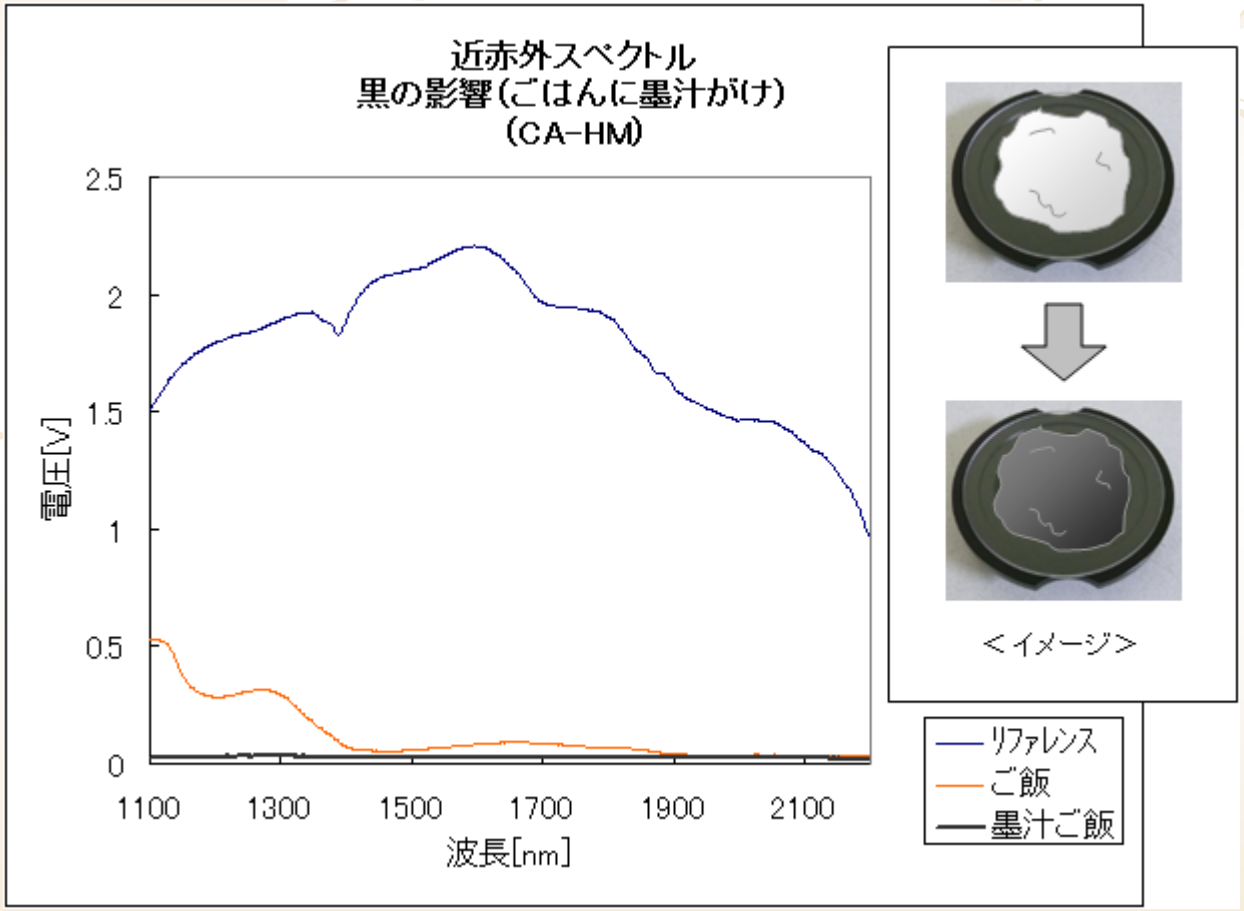
白セルの成分情報が、白セルの上の紙の信号に混入しているようにはみえない。

得られるデータはほぼ表面の情報で、内部の情報は、ごく微量。

表面が黒い場合、表面も、内部の吸収情報も得られない。

食品を黒くした場合の反射スペクトル

レトルトごはんに墨汁をかけて測定

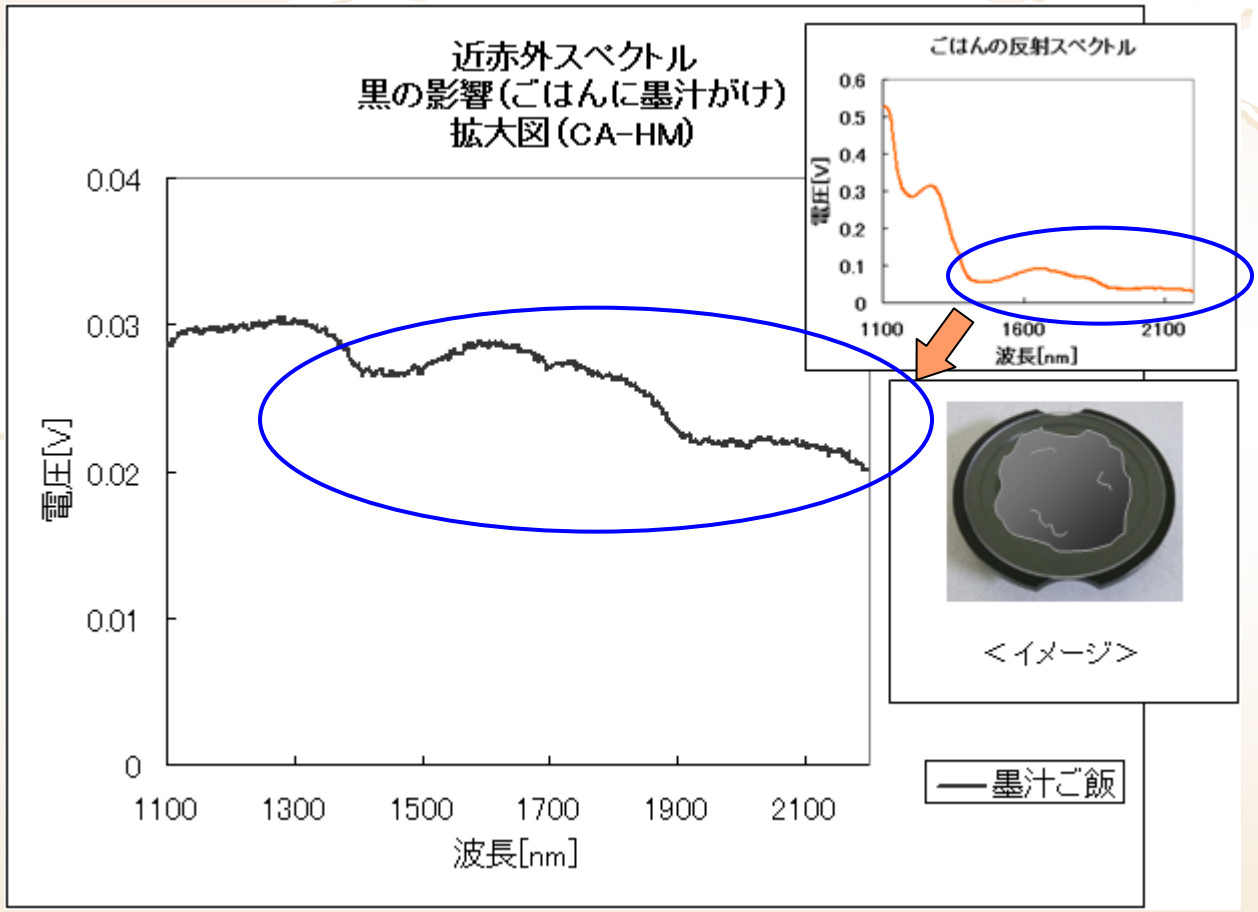


多水分の食品は、
水の吸収が大きいため、
サンプル信号が微弱。

墨汁をかけると、全波長
域で吸収が発生。

墨汁がけごはんの信号

墨汁がけごはんの反射スペクトルの拡大図

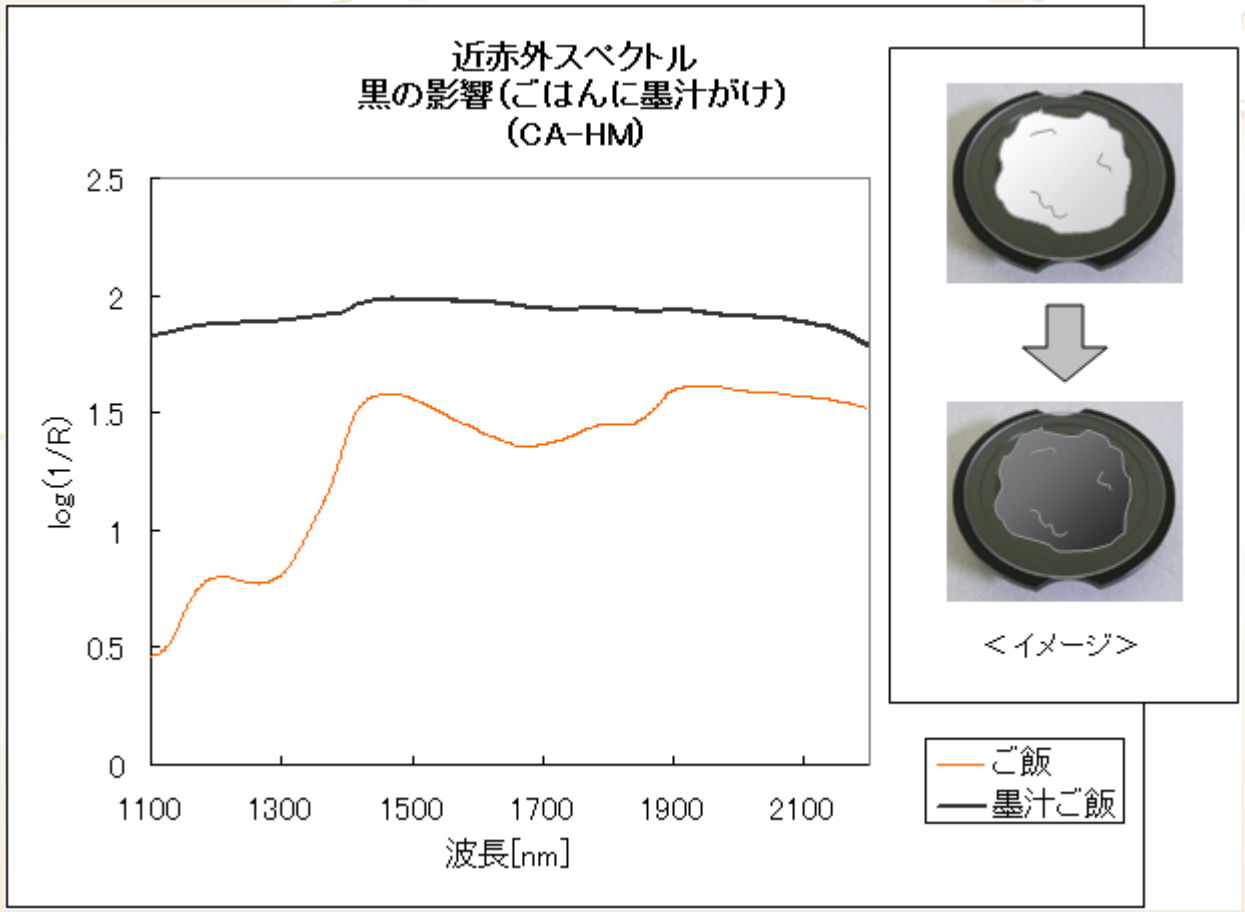


墨汁がけごはんの信号は、微弱ながら、わずかにごはんの信号形状の痕跡を残す。短波長側は相対的に吸収が非常に大きい。

※CA-HMでは、このような微弱信号が検出された場合、サンプルエラー判定のメッセージが出ます。

「黒いもの」の吸光度スペクトル

レトルトごはん、および、墨汁がけごはんの吸光度スペクトル



微弱な墨汁がけごはんの
吸光度スペクトルは、
縦軸方向に扁平な形状。

墨汁がけごはん測定値

レトルトごはん、および、墨汁がけごはんの測定値
（調理加工食品類モード）

100gあたり値

	熱量(kcal)	たんぱく(g)	脂質(g)	炭水化物(g)	水(g)
理化学分析値	142.7	2.3	0.3	32.7	64.7
レトルトごはん測定値	149	2.5	0.1	34.6	61.8
(誤差)	4%	9%	-67%	6%	-4%

	熱量(kcal)	たんぱく(g)	脂質(g)	炭水化物(g)	水(g)
墨汁がけごはん　測定値	131	0.1	6.3	18.3	74.3

※真っ黒に見える食品は、測定信号が極めて微弱なため、ノイズなどの影響で測定値に大きな誤差が生じますのでご注意ください。

「黒いもの」検証のまとめ

・「黒いもの」はカロリーアンサーの全波長域の光を吸収する

・「黒いもの」そのものの成分情報は検出できない

・「黒いもの」でサンプル表面を覆うと、内部の光吸収情報の取得を妨げる

【黒い食品の測定注意点】

真っ黒な食品は、成分の検出ができず、また、黒くない部分の成分検出の妨げになるため、粉砕・攪拌を充分に行い、サンプル表面を黒い食品で覆わないようにする必要があります。

※イカ墨パスタなどのように、攪拌すると全体が黒くなってしまう食品は、測定できません。

ご清聴ありがとうございました