

信州大学審査学位論文

近赤外レーザーダイオードを用いた  
食用油種類識別センサーの開発

2015年3月

平尾 忠悦

# 目次

第1章 序論	- 2 -
1.1 はじめに	- 2 -
1.2 研究の背景	- 3 -
1.3 本論文の内容構成	- 7 -
第2章 レーザーダイオードを用いた食用油種類識別の原理的検討	- 10 -
2.1 はじめに	- 10 -
2.2 システム設計指針	- 11 -
2.3 システム構成	- 12 -
2.4 油の吸収スペクトル	- 13 -
2.5 レーザーダイオードの波長選択	- 18 -
2.6 むすび	- 23 -
第3章 食用油と非食用油の識別基礎実験	- 25 -
3.1 はじめに	- 25 -
3.2 実験系の構成	- 26 -
3.3 レーザーダイオードの特性	- 29 -
3.4 レーザーダイオードを用いた投受光系の安定性	- 30 -
3.5 ランベルト-ベール則の確認実験	- 33 -
3.6 食用油と非食用油の識別確認	- 37 -

3.7	むすび	- 39 -
<b>第4章 食用油種類識別センサーシステム</b>		<b>- 41 -</b>
4.1	はじめに	- 41 -
4.2	センサーシステムの構成	- 42 -
4.3	食用油種類識別処理の流れ	- 46 -
4.4	識別結果と考察	- 48 -
4.5	むすび	- 50 -
<b>第5章 結論</b>		<b>- 52 -</b>
参考文献		- 55 -
謝辞		- 61 -

# 第 1 章

## 序論

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

本研究のベースとなっている近赤外分光法<sup>1-2)</sup>は1800年、F. W. Herschelが可視光の端より長波長側に熱効果の大きい部分を発見したことから始まった。1881年にはAbneyらが写真乾板を利用して700~1,200 nmの範囲で有機化合物の近赤外吸収スペクトルを測定した。これが近赤外スペクトルに関する最初の報告である。1892年にJuliusらによってBolometerが発明され、写真乾板に代わり機器による放射エネルギーの測定が可能となると、分光スペクトルの測定が飛躍的に発展した。しかし、工業分野の研究に近赤外分光光度計が姿を見せたのは1930年になってからで、本格的に近赤外スペクトルが測定されたのは、Brakettが開発した分光光度計によってC-Hの倍音が測定された後である。また、第二次世界大戦により特にゴムと石油の分野で近赤外光を分析手段に用いることで拍車がかかった。1940年代に最初の近赤外分析計が市販され、1954年にはApplied Physics社において分光光度計Cary 14が開発されるに至り、これにより近赤外スペクトルの研究が飛躍的に発展し始めた。

この時代の研究は、現在用いられている非破壊分析法への応用という視点ではなく、近赤外スペクトルの帰属を有機化合物の化学的構造との関連から明らかにしようというものや分子振動の非調和性を研究しようとする基礎的なものであった。これらの研究の成果は、1950年代以降に国内外において近赤外分光法に関して総説が書かれている(Kaye<sup>3)</sup>, Wheeler<sup>4)</sup>, Goddu et, al<sup>5)</sup>, Whetsel<sup>6)</sup>, 田中<sup>7)</sup>).

まだこの頃は近赤外波長領域に生ずる倍音吸収や結合音吸収にはあまり重要性がないと考えられており、これは基本吸収バンドが赤外波長領域の2,500~15,000nmにあるためであった。しかし、特に硫化鉛(PbS)を製作する光子検出器の精密な工業技術の開発が近赤外波長領域への興味を復活させ、タンパク質、脂質、水など様々な物質に関して近赤外吸収スペクトルが測定され、その特性が検出された(岩本<sup>8)</sup>).

現在用いられている非破壊分析法への近赤外分光法の応用に関する研究は、1960年代に発展した。その先駆的な役割を果たしたのが、アメリカ農務省(USDA)ベルツビル農業研究センターのNorrisらのグループである。Norrisら<sup>9)</sup>は穀物の赤外線乾燥の研究において、加熱効率の高い赤外線の適正な波長を選択する過程で、穀物が近赤外線波

長領域に特殊な吸収帯があることを見だし、穀物の近赤外吸収特性を測定したことがはじまりである。

その後、近赤外分光法は、粉碎した試料の拡散反射スペクトルをもとに、水分を初め、タンパク質、脂質、デンプンなどの一般成分を定量するための方法として発展した。この過程で重要なことは、多成分が混合し重なるの多い近赤外スペクトルを解析する方法として、重回帰分析が使われたことである。この方法は主要な数種類の波長における吸収を独立変数として、成分との直線性を求める方法である。1970年代になって Norris らによって分散型分光機能を備えた Cary 14 と Data General 社のコンピュータ Nova IV を組み合わせた計測システムが開発され、移動平均、微分スペクトルへの変換、正規化処理など新しいスペクトル解析法が開発されるとともに、穀物以外の多くの試料へ応用するための研究が進められた。近年、高性能なコンピュータが安価に利用できるようになったこと、光学系が改良されたこと、およびキャリブレーション手法が発達したことなどにより近赤外分光法を用いた成分分析装置が開発された。アメリカおよびカナダでは 1978 年以來小麦のタンパク質の公定分析法として採用されており、アメリカでは輸出用の小麦のタンパク質の測定は近赤外分光法による成分分析装置を用いて行うことが義務付けられている。

このように発展を遂げてきた近赤外分光法に関して、日本国内においても 1980 年代に入ると研究報告が食糧庁食品総合研究所の岩元らのグループを中心に活発に発表されるようになっていく。岩元は近赤外分光法による食品成分の非破壊測定について概論を発表し<sup>10)</sup>、その後、乾のり品質の評価<sup>11)</sup>、乾のりの赤外・近赤外スペクトルの特性と帰属<sup>12)</sup>、国産小麦を原料とする小麦粉中の水分、タンパク質、灰分の測定<sup>13)</sup>、粉末とうがらしの近赤外スペクトルとカプサイシン含量の測定<sup>14)</sup>、米粉中のタンパク質及びアミノ酸の測定<sup>15)</sup>など多くの研究論文を発表した。

## 1.2 研究の背景

食品産業では従来より食品への異物や毒物混入に対するリスクに直面している。近年においては、海外で生産、輸入された冷凍食品への毒物混入事件や有機リン・有機硫黄系殺虫剤の一種であるマラチオンが冷凍食品へ意図的に混入された農薬混入事件などが発生しており、記憶に新しいところでは、ファストフード店やコンビニエンス

ストアで取り扱っている商品に海外の食品会社による期限切れの鶏肉を使用していた問題が発生している。これらの事から食品に対する安全性や信頼性の確保や対策への重要性が益々高まっている。

従来、食品製造工場などでは、製造する環境を清潔にし、きれいにすれば安全な食品が製造できるであろうとの考えのもと、製造環境の整備や衛生の確保に重点が置かれていた。また、製造された食品の安全性の確認は、主に最終製品の抜き取り検査により行われていた。近年では、これらの考え方ややり方に加え、食品材料の入荷から製造・出荷までのすべての工程において、あらかじめ危害を予測し、その危害を防止（予防、消滅、許容レベルまでの減少）するための重要管理点を特定して、そのポイントを継続的に監視・記録（モニタリング）し、異常が認められたら対策を取って不良品の流出を未然に防ぐ HACCP（ハサップ）と呼ばれる方式への取り組みが進められ、ガイドラインも策定されている<sup>16)</sup>。この方式では、食品材料の入出荷や作業ルールなどが定められているが、使用される食品材料は入出荷時で管理されており、材料そのものに対しての検査や物性の特定、確認については抜き取りでの検査、分析を行わざるを得ず、十分に検査されているとは言い難い状況である。

食品は有機化合物で構成されているため、問題の対策として有機物を構成している物質の種類識別を行い、異物や危険物の排除や真贋判定を行うことは有効な手段の一つである<sup>16,17)</sup>。

有機化合物は主として炭素(C)が水素(H)や酸素(O)、窒素(N)などと共有結合された構造をしており、近赤外光を照射すると特定の波長に対して C-H 結合などが伸縮振動する事により物性毎に異なる光吸収ピークを有する事が知られている<sup>19,20)</sup>。この特性を利用してグレーティングや AOTF(Acousto-optic Tunable Filter)、フィルタを用いた近赤外分光分析法を応用した装置や FTIR(Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)装置などの分析装置を用いて光吸収スペクトルの計測を行い、光吸収スペクトルのパターンから物性を特定する方法が一般的である<sup>21)</sup>。前項でも述べたように、近赤外分光法は食品分析の分野で発展してきたため、食品分析の応用例は非常に多い<sup>22-24)</sup>。これら分析装置として用いられる近赤外分光分析装置は、いわゆる分光器であるため、図 1 に示すように光源側にランプと集光用の反射鏡が必要で、加えて受光側についても反射鏡や回折格子、スリットとしての空間フィルタ、そして受光器が必要である。

これらの分析装置は精度が高く、広く用いられているが、複雑な光学系で構成されているため大型で、振動や衝撃に弱い、吸収スペクトルの解析を行うため解析に数十ミリ秒程度の時間を要する、光源にランプを用いているため寿命が短く、交換を行う必要があるなどの課題がある。もっと簡易な構成で小型軽量なセンサー形式による使いやすい構成を実現することができれば、検査を行う環境の普及が進み、食品生産工場などにおいては大量の材料や調理品の検査を常時行なえ、小売店などでも食材のチェックを容易に行う事が可能となり、食の安全や信頼性を向上させることが期待できる。

先にも述べたように、分光光度計では光吸収スペクトルを広い範囲で詳細に計測し、そのスペクトル形状や吸収ピークのパターンから物性を特定する。特徴的な吸収のパターンに対応した数種類の光の波長だけを分析する対象に照射し、吸光度を計測することで物性の特定を行うことができれば、近赤外分光分析装置のような大掛かりな装置を用いずに、本研究で目指す図 2 のような小型軽量なセンサー形式を実現することが可能になると考えて研究を進めることとした。

食品の計測や検出を行った応用例としては先述した食品分析の応用例以外にも青果実の糖度測定<sup>25-31)</sup>や穀類に発生した赤カビを検出し除去する方法<sup>32,33)</sup>など様々な農産物成分の測定に多方面で利用されているが、本研究では食品関係の中でも、家庭および産業的に使用頻度の高い食用油の種類識別を目標とした。食用油においては分析装置を用いた成分分析について研究が行われているが、小型軽量なセンサー方式による食品の識別に関する応用例が殆ど見受けられない。本研究は他の食材や有機化合物の識別にも応用可能であり、ひいては食の安全にも大きな貢献をもたらすと考えられる。



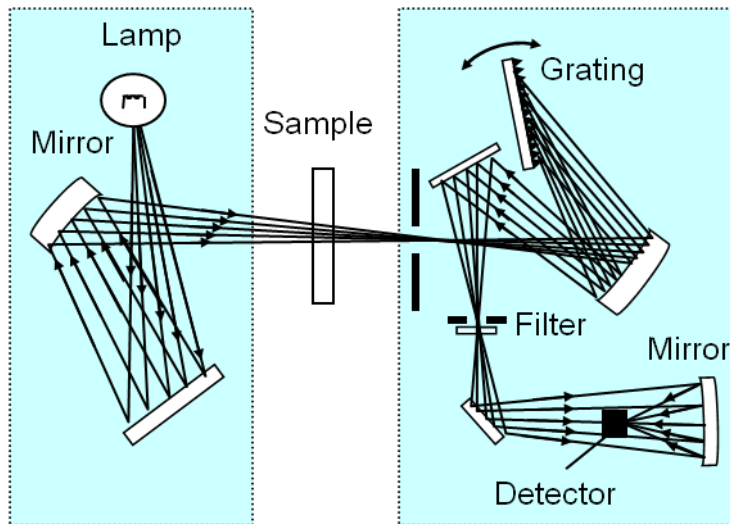


図1 近赤外分光光度計の構造図

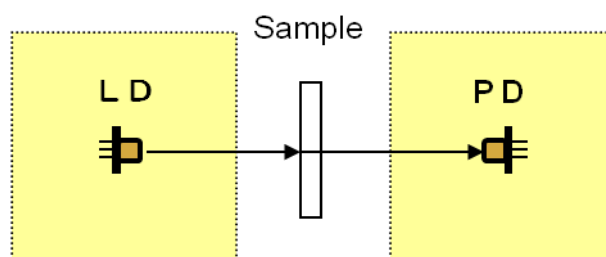


図2 提案する小型軽量センサー形式システムの基本構成図

## 1.3 本論文の内容構成

### 第1章 序論

本章では序論として、開発を行うセンサーのベースとなる近赤外分光法発展の歴史および食の安全の脅威に対する対策、そして近赤外分光光度計などの分析装置を用いた場合の問題点について述べ、新しいセンサー形式のシステム提案を行い、本論文の構成について述べている。

### 第2章 レーザーダイオードを用いた食用油種類識別の原理的検討

前章で提案したセンサー形式のシステムについて設計指針を設定し、食用油や非食用油の組成や吸収スペクトルの調査を行う。使用するレーザーダイオードの波長を選定するために吸収スペクトルに最も影響を与えている特徴的な波長を解析する。解析手法としてガウシアンフィッティングによる波形分離法を用いて油の吸収スペクトルに対して波形分離を行い、システムで使用すべきレーザーダイオードの波長を選定した。

### 第3章 食用油と非食用油の識別基礎実験

センサー形式のシステムを開発するにあたり、前章で得られた結果に基づいて実現可能性を確認するために実験系を構築して食用油と非食用油の識別基礎実験を行った。

実験系において、ランベルトーベール則に基づいた計測の可能性、識別精度に直接影響するレーザーダイオードとフォトダイオードを用いた投受光系の安定性について確認を行った。

### 第4章 食用油種類識別センサーシステム

センサー形式システムの設計指針やこれまでに得られた結果に基づいて、食用油種類識別センサーシステムを製作した。システムのハードウェア構成およびデータ取得と識別処理方法について記述した。

製作したシステムを用いて食用油の種類識別実験を行い、識別結果や精度について確認を行った。

## 第5章 結論

本研究のまとめである。開発したセンサーシステムの課題をまとめ、実際の現場に導入するにあたっての事項を検討し、今後の方向性と活用方法について提案する。

## 第2章

# レーザーダイオードを用いた食用油種類識別 の原理的検討

## 第2章 レーザダイオードを用いた食用油種類識別の原理的検討

### 2.1 はじめに

前章で食の安全の脅威に対する対策，そして近赤外分光光度計などの計測器を用いた場合の問題点について述べ，新しいセンサー形式のシステム提案を行った．従来から分析に使用されている分析器は分光光度計であるため，小型，軽量のセンサー形式を実現するためには，分光光度計のような複雑な構造ではなく，より簡易な構成で実現できなければならない．そのためには詳細に光吸収波長を計測する方式ではなく，光吸収スペクトルから特徴的な吸収パターンを見つけ出し，その特徴的な吸収パターンが対象の物質であるか否かを判断することで，特定物質の検出や物質の種類識別を行う事が可能ではないかと考えた．

図3に示すように，有機化合物などの分子における代表的な吸収バンドについてはすでに調査・研究によりまとめられているが，特徴的な吸収パターンを見つけ出すためには，吸収スペクトルに影響を与えている分子構造を知る必要がある．

そこで食品の中でも幅広く使用されていて且つ種類が豊富な食用油において実現可能性を調査することにした．実現可能性が確認できれば，その調査内容に基づいて食用油の識別を行うセンサーの製作および性能の確認を行う．

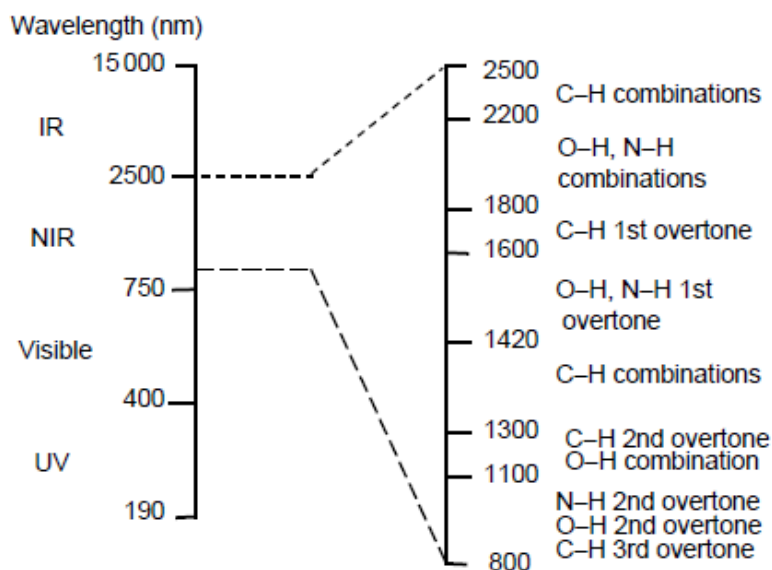


図3 近赤外波長域における分子の吸収バンド

## 2.2 システム設計指針

前述した通り，センサー形式として簡易な構成を実現するためには，分析器として使用されている分光光度計のような複雑な光学系を使用しない別の手法を検討する必要がある．そのためには，分光光度計で用いているような光吸収スペクトルを詳細かつ広範囲の波長範囲について測定を行って，その吸収パターンで識別する方法を採らず，特徴的な光吸収スペクトルのパターンであると判断可能な波長を調査・分析する必要がある．研究対象とした油について特徴的な吸収バンドがどこに存在するのかを知るために油の分子構造から吸収ピークの波長を特定する必要がある．また，吸収パターンの形状が油特有の吸収パターンである事を特定する必要があるため、数箇所波長について吸収を測定し，吸収スペクトル形状を判断する必要がある．

これらのことから，システムを設計するにあたっては，サンプルである油を分光光度計で測定して特徴的な吸収パターンを見つけ，その中から吸収スペクトル形状に影響を与えている特徴的な波長を見つけ出して識別を行うための基礎吸収実験を行う事とした．

## 2.3 システム構成

システム設計指針で示したように、特徴的な波長の光吸収を測定する際に使用する光源としては、ランプに特定波長の光だけ通すようなフィルタを複数用いる方式、LEDを用いる方式、そしてレーザーダイオード(以下 LD)を用いる方式などが考えられる。

ランプとフィルタを用いる方式では、一般的にランプの消費電力は数十ワットあるので、エネルギー消費が大きいことと、特定の波長の光を出力するために複数種類のフィルタを順次切り替える機構が必要で小型化には向かないなど、センサー形式に用いる光源としては向いていない。LED の場合は特定の波長に対して数十 nm 程度のスペクトル拡がりがあり、特定波長に対する光吸収を正しく測定できない可能性がある。そのため、発振波長のスペクトル拡がりが狭い LD を用いた投受光系を採用することとした。

システムは図 4 に示すように、投光器と受光器で構成した透過方式による非常に簡易な構成で実施することにした。投光器には特徴的な吸収パターンの特定波長の光吸収を測定するための光源として LD とレーザー駆動回路を組み込み、その対面に配置した受光器にはレーザーからの光を受光して電気信号に変換するフォトダイオード(以下 PD)、PD で変換された電気信号を増幅して計測可能な受光信号レベルに変換するアンプを組み込む。

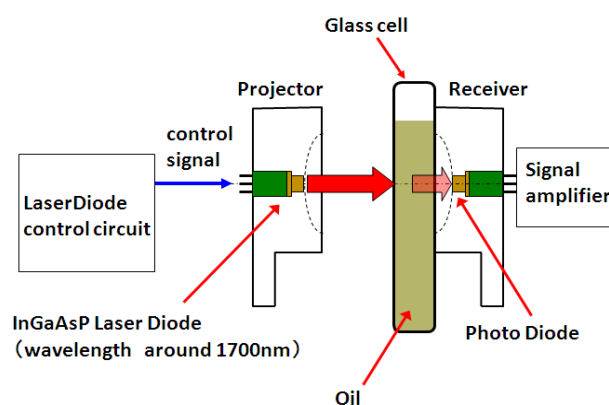


図 4 簡易な構造を有するセンサー形式のシステム構成

## 2.4 油の吸収スペクトル

食用油の分子構造は図 5 に示すように脂肪酸とグリセリンがエステル結合した有機化合物である。食用油の成分に注目すると、表 1 に示すように主成分である脂肪酸はその大半を  $\text{CH}_2$  や  $\text{CH}_3$  など  $\text{CH}$  結合の鎖式炭化水素基で構成されている。非食用油である鉱物油も含め、油脂類は  $\text{CH}$  結合の特徴的な吸収スペクトルを有し、その吸収ピークは図 1 に示したように 1700nm 近傍に存在する事が想定できる。また表 2 から明らかかなように、食用油の 80%程度はオレイン酸とリノール酸で占められているため、両者が吸収スペクトルに多大な影響を与えていると考えられる。そのため、成分の大部分を占めているオレイン酸とリノール酸の含有割合の違いが吸収スペクトルに影響を与えていることが確認できれば、従来用いられてきた分光光度計に代わる簡易な手段でスペクトル形状の違いを分析することができるため、食用油や非食用油の識別に対しては非常に有効な手段となる。

分析を行うサンプルはスーパーマーケットなどで容易に入手が可能である一般的な食用油の中から選んだオリーブオイル、ごま油、コーン油、こめ油、サラダ油、べに花油、そして食用油以外の油として鉱物系の油の中から選んだスピンドル油を用いた。それらサンプルの吸光度スペクトルを分光光度計を用いて測定した結果を図 6 に示す。吸光度スペクトルの測定には株式会社日立製作所製の分光光度計 U-4100 を使用し、光路長 1mm のガラスセルにそれぞれのサンプルを入れて行った。図 6 より、全ての油で 1700nm 近傍に強い吸収ピークを有することが分かる。想定したように、 $\text{CH}$  伸縮振動に由来する吸収であることが確認できた。

さらに 1700nm 近傍の詳細な吸収スペクトルについて 1600~1800nm の範囲で測定した結果を図 7 に示す。1760nm 近傍の波形は全ての油で同じ形状である一方、1720nm 近傍の波形が異なっていることがわかる。このピークは  $\text{C}=\text{C}$  2 重結合をあまり含まない鉱物系油であるスピンドル油が最も強くなっていることから、 $\text{CH}_2$  分子による伸縮振動の倍音の影響が強く出たものである。したがって、この光吸収スペクトルが特徴をあらわす 1720nm 付近の吸光度を比較することで食用油と非食用油の識別については可能であると考えられる。

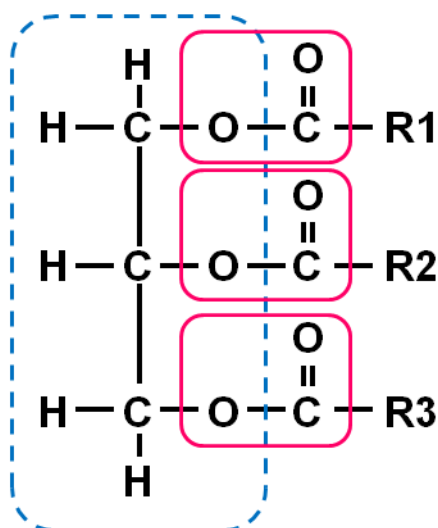
また、図 8 に示すように食用油の吸収スペクトルのピークについて注目すると、オ



リーブ油など食用油の大半を占めるオレイン酸とリノール酸において、オレイン酸の含有割合が高い油ほど 1725nm 近傍の吸収ピークが大きくなっている傾向となることがわかる。例えば、1710nm 近傍と 1725nm 近傍の吸光度における 2 点間の傾きという観点で見ると、オレイン酸の含有割合が高い油ほど正の傾きが強くなる。

この吸収ピークのずれによる波形の違いを見分けることができれば、食用油の種類識別についても可能であると考えられる。

### Triglyceride-fatty acid



**Glycerin**



**Ester bond**

**R1,R2,R3**

**Hydrocarbons such as fatty acids**

図5 食用油の分子構造

表1 食用油，非食用油に含まれる主な脂肪酸

種類	鎖式炭化水素の種類	化学式	
植物油	オレイン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
	リノール酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
	$\alpha$ リノレン酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
	$\gamma$ リノレン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	
	飽和脂肪酸	パルミチン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
	ステアリン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	
鉱物油	パラフィン系	アルカン	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
	オレフィン系	アルケン	$\text{C}_n\text{H}_{2n}$

表2 食用油の主な脂肪酸の含有割合

Common name	Unsaturated fatty acid (%)					Saturated fatty acid (%)		Grand total(%)
	Oleic	Linoleic	Sub total	Alpha-Linolenic	Gamma-Linolenic	Stearic	Palmitic	
Olive oil	77.3	7	84.3	0.6	0	3.1	10.4	98.4
Sesame oil	39.8	43.6	83.4	0.3	0	5.8	9.4	98.9
Rice bran oil	42.6	35	77.6	1.3	0	1.9	16.9	97.7
Safflower oil (High oleic)	77.1	14.2	91.3	0.2	0	2	4.7	98.2
Soya oil	23.5	53.5	77	6.6	0	4.3	10.6	98.5
Corn oil	29.8	54.9	84.7	0.8	0	2	11.3	98.8
Canola oil	62.7	19.9	82.6	8.1	0	2	4.3	97
Sunflower oil (High oleic)	83.4	6.9	90.3	0.2	0	3.9	3.6	98

An excerpt from Standard Tables of Food Composition in Japan (fifth revised and enlarged edition).

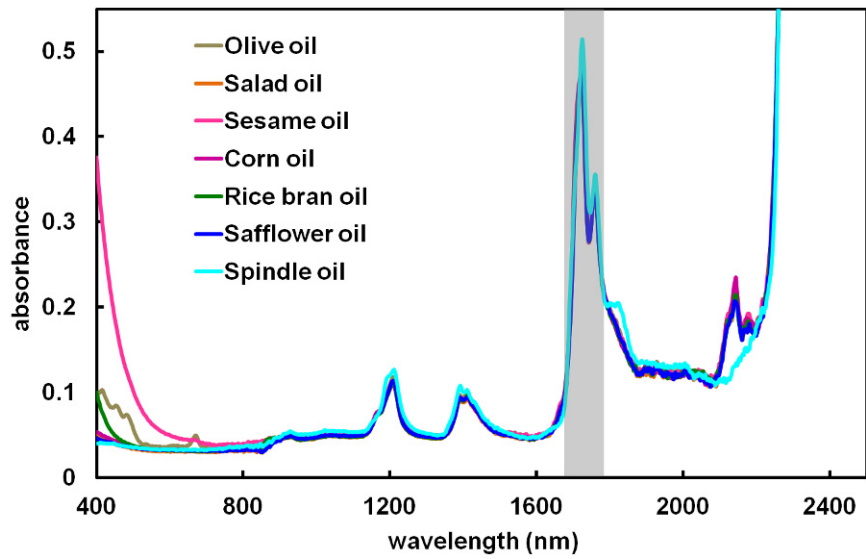


図 6 波長範囲 400nm~2500nm における各種油の吸収スペクトル

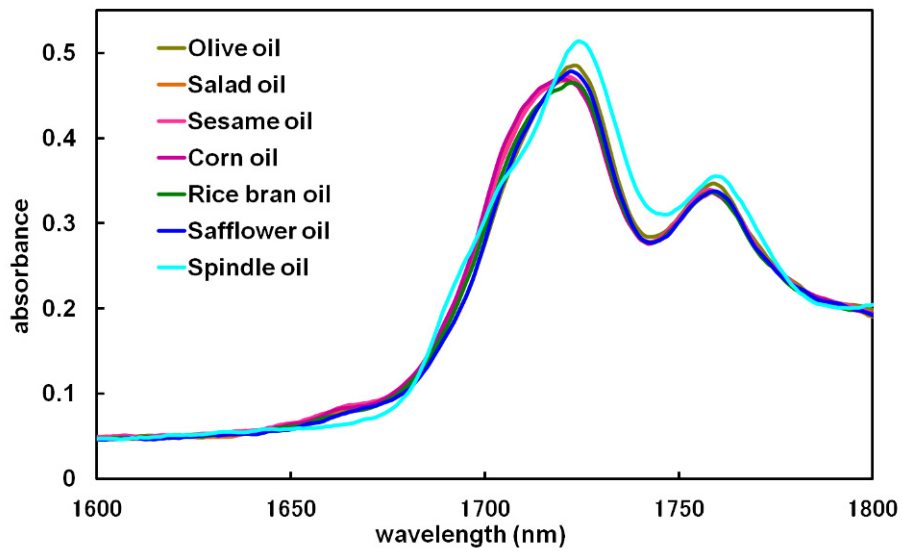


図 7 波長範囲 1600nm~1800nm における各種油の吸収スペクトル

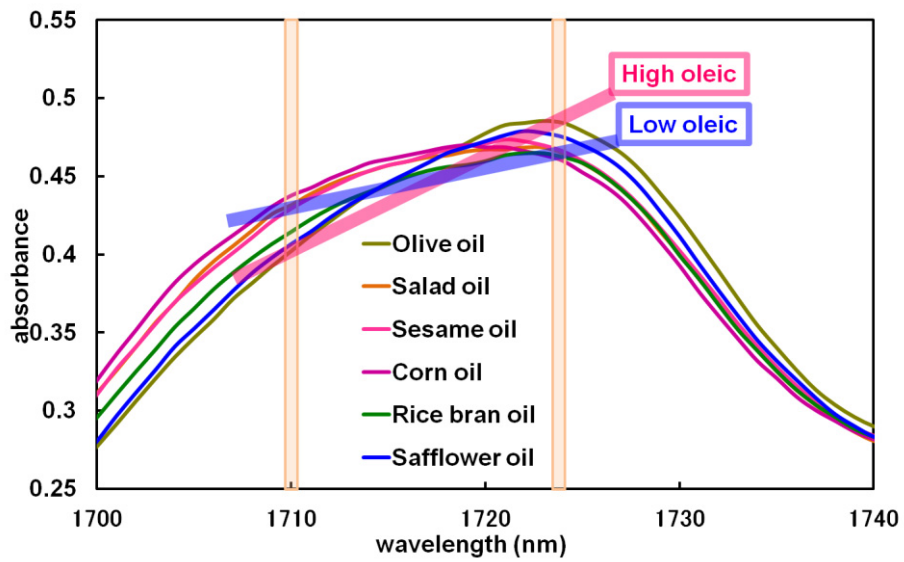


図 8 食用油のオレイン酸含有比率による吸収ピークの違い

## 2.5 レーザダイオードの波長選択

吸収スペクトルにおいて強い影響を与えている波長が分かれば、その波長における吸収を測定する事によって吸収スペクトルの波形の特徴的な形状が分かる。スペクトル形状に影響を与えている未知なる波長を解析する方法が従来から提案されているが<sup>34)</sup>、今回は分離した波形を再合成した時の波形再現性が最も良かったガウシアンフィッティングによる波形分離法を用いて油の吸収スペクトルに対して波形分離を実施した。吸収スペクトルの測定データは光路長 1mm のガラスセルに入れたそれぞれのサンプルを近赤外分光光度計で測定したデータを用いている。サンプルとして用意した 7 種類の油について波形分離を実施した結果を図 9 に示す。波形分離は第 3 主成分まで行い、測定した元のスペクトルと共にそれぞれの主成分のピーク波長を表示している。

これらの結果から最も吸収ピークが強い波長 1720nm 付近では、食用油全てに共通して 1713nm 近傍と 1727nm 近傍の 2 種類の波長をピークとした成分が存在することが分かった。この結果は大豆やなたねにおける脂肪酸組成の非破壊測定においてオレイン酸含有量が多い場合 1728nm 近傍の吸収が強くなり、リノール酸含有量が多い場合はそれよりも短い波長の吸収が強くなることが報告されており<sup>35,36)</sup>、波形分離結果とほぼ一致する。このことから食用油においては、波長 1720nm 付近の 2 種類の波長における吸光度を比較することにより食用油の種類を識別できると考えられる。また、非食用油である鉱物系油では 1713nm 近傍ではなく 1701nm 近傍の波長をピークとした成分が存在し、主成分のピーク波長が異なっているため、同様に食用油と非食用油を見分ける事ができると考えられる。そこで、油の種類識別を行う光源の波長として 1713nm、1727nm の 2 種類の波長を用いることにした。また、2 種類の波長を用いた吸光度の比較だけでは、油以外の有機化合物との違いを見分けることが困難であると考え、全ての油の吸収スペクトルにおいて吸光度が類似している波長 1657nm、1685nm、1750nm 近傍の 3 個所の吸光度を油特有のスペクトルを有しているかどうかを判断する波長とした。

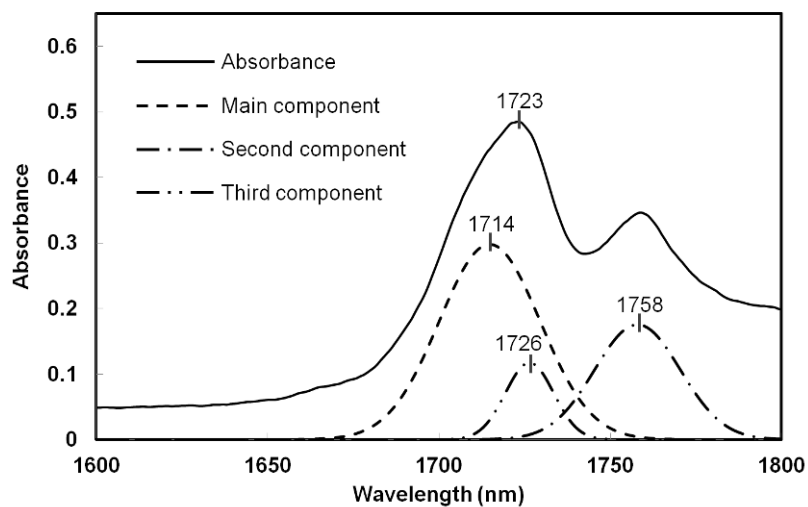


図 9(a) オリーブ油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

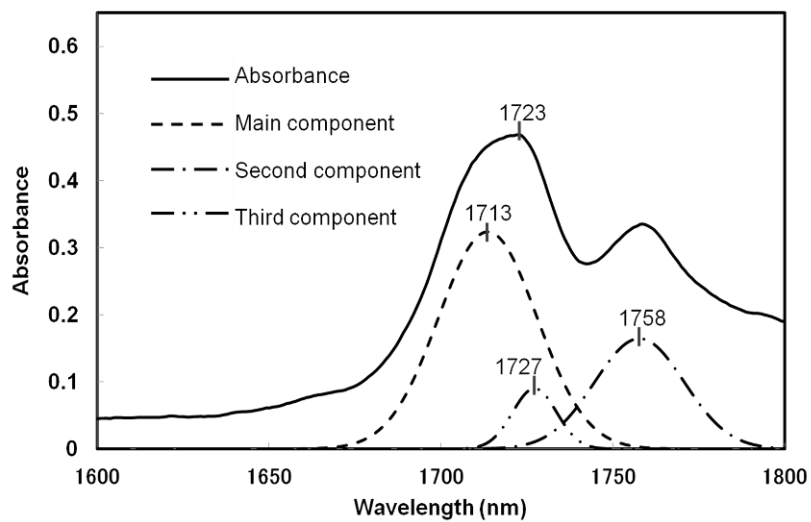


図 9(b) サラダ油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

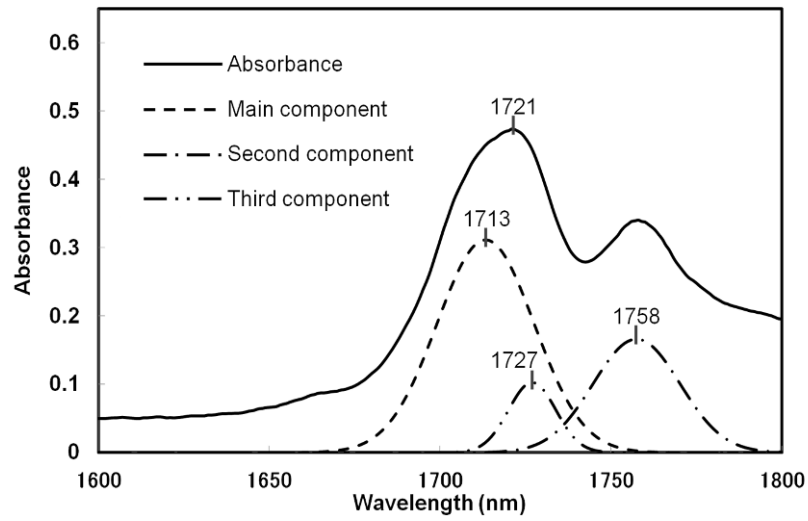


図 9(c) ごま油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

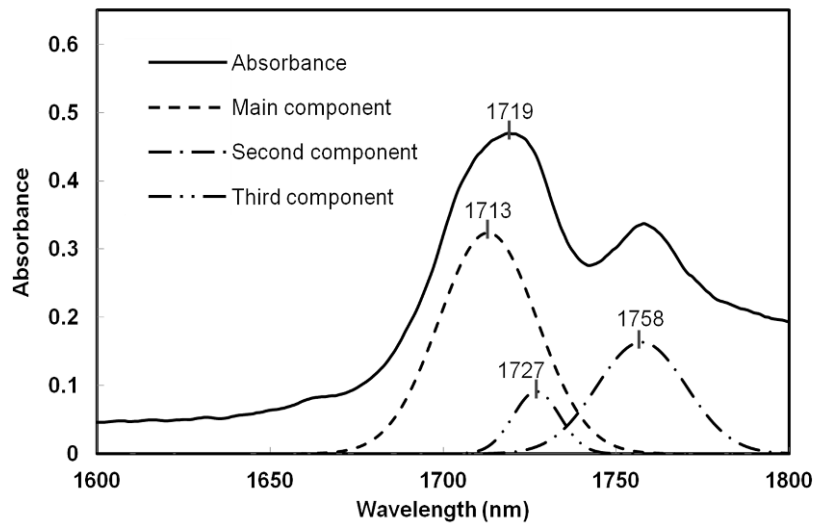


図 9(d) コーン油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

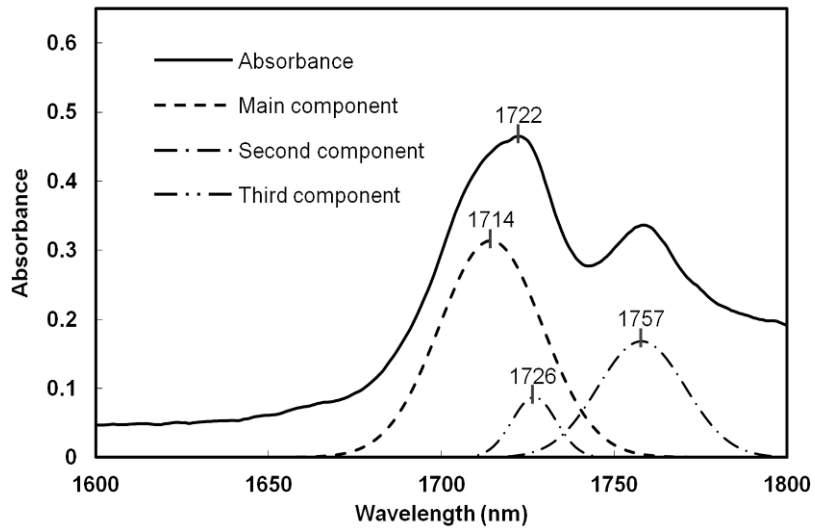


図 9(e) こめ油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

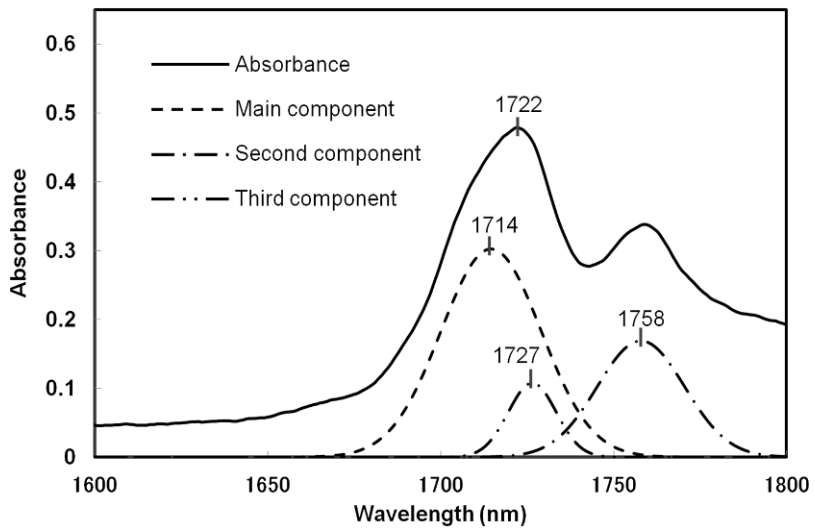


図 9(f) ベに花油の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果



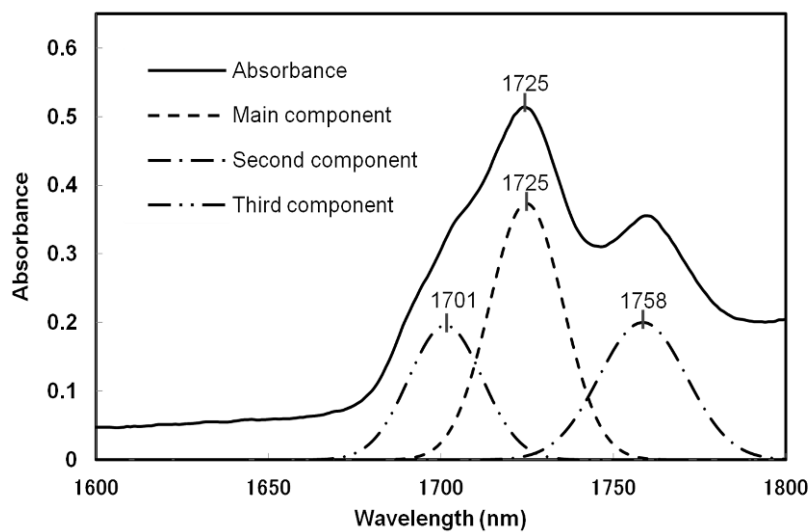


図 9(g) スピンドル油(錫物油)の吸収スペクトルにおける吸収波長の第 3 主成分までの分析結果

## 2.6 むすび

食用油の分子構造から，近赤外波長領域における光吸収波長帯の調査を行い，1700nm 近傍に CH に由来する結合音の倍音が存在することが推定された．実際にサンプルとして入手したオリーブオイル，ごま油，コーン油，こめ油，サラダ油，べに花油，そして食用油以外の油として鉱物系の油の中から選んだスピンドル油の光吸収スペクトルを近赤外分光光度計で測定した結果，波長 1700nm 近傍に強い吸収ピークを有することが分かった．

さらに 1700nm 近傍の吸収スペクトルを詳細に調査し，食用油の吸収スペクトルはすべて似た形状をしているものの，1720nm あたりのスペクトル形状（傾き）が食用油の種類ごとに異なっていた．この傾きの違いによって種類の識別が行えるのではないかと考え，スペクトルの形状に影響を与えている未知の波長をガウシアンフィッティングを使った波形分解による手法を用いて調べ，1720nm 近傍のスペクトルの傾きに影響を与えている波長として 1713nm と 1727nm の 2 つの波長の存在が明らかになった．そして鉱物系油では 1713nm ではなく 1701nm 近傍に波長が存在し，波長が異なっていることから，1713nm と 1727nm の 2 つの波長を用いることで，食用油と非食用油の違いや食用油種類の識別が行えることが推察された．

またこの 2 つの波長だけでは油以外との違いを見分けることはできないと考え，油としてのスペクトルの全体的な形状を判断するために，どの油においてもほぼ同じ強度の吸光度である 3 つの波長 1657nm,1685nm,1750nm における吸光度と組み合わせて，油であるか否か，また油の種類を識別することとした．

これらの得られた結果に基づいて，次章では明確に違いの出ることが予想される食用油と鉱物油（非食用油）の識別が可能であるかの基礎実験を行う．

## 第3章

### 食用油と非食用油の識別基礎実験

## 第3章 食用油と非食用油の識別基礎実験

### 3.1 はじめに

第2章の結果より、油種類識別を行うためには1657nm, 1685nm, 1713nm, 1727nm, 1750nmの5種類の波長が必要であることが判明した。そこで本章では、油種類識別センサーの実験系を構築し、その能力評価を行う。具体的には、5種類の波長を有するLDを用いた透過方式の実験系の構築、ランベルトーベール則に従った測定系の実現、LDを用いた投受光系が油の光吸収の違いを精度良く測定することができるか否かの確認、識別処理を行うために必要な光吸収測定の精度確認等を行う。

## 3.2 実験系の構成

図 10 に試作を行った油識別装置の実験系を示す。実験系では、今後のセンサーモジュール化を行う事を考慮してできるだけ最終形態に近くなるような構成とした。5 種類の LD からの光が向かい合わせに配置した PD の受光面で光軸が重なるよう球面状に配置し、その間に置いたガラスセルに入ったサンプルの透過光を PD で受光する光学系とした。本構成の特徴はレンズやミラー等の光学部品を用いていないことである。このことにより簡易な構成でセンサー方式を実現することができる。なお、本構成で十分な透過光が得られることもわかった。

センサーモジュール化を行うために小型化する必要があることを踏まえ、光源に用いた LD を図 11 に示すように時系列的にパルス点灯させることによって、PD で光電変換された電気信号(受光信号)の処理回路は 1 系統で実現可能となるようにした<sup>37)</sup>。

実験では、それぞれの LD の光に対する受光信号を 12bitAD コンバータで変換した値を用いてサンプルの違いによる値を求めた。手順は次の通りである。まず図 12(a) に示すように、投受光器間に何も配置しない状態において各 LD の電流を制御し発光量を一定にした時に測定した受光信号の値を透過率 100%とする(図 12(a)では受信信号の値が 5 波長で一定になるように LD 駆動回路で LD の駆動電流を調整した)。次に図 10 の投光器と受光器の間にガラスセルに入れた油サンプルを配置し、受光信号(図 12(b))を測定する。吸光度はそれぞれの油で測定された受光信号との比から得られる透過率の演算値データより求められる。

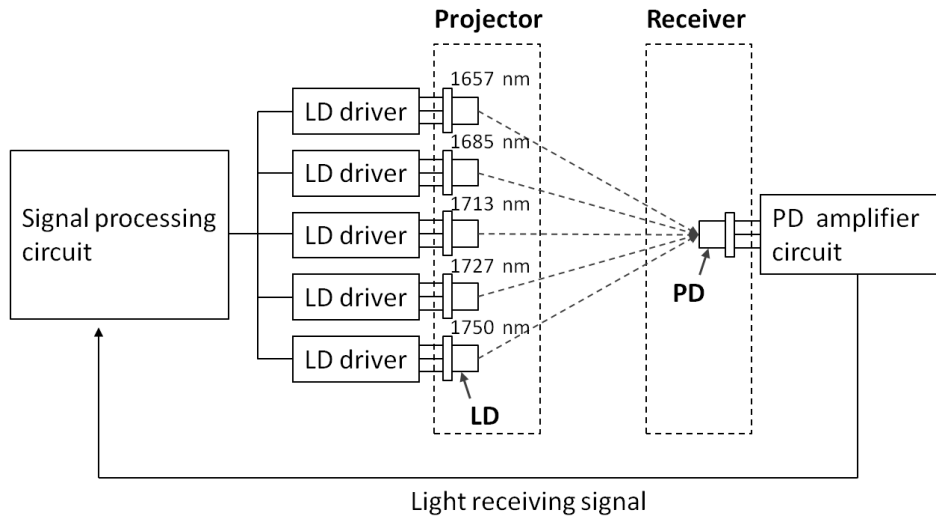


図 10 油識別装置実験系の構成

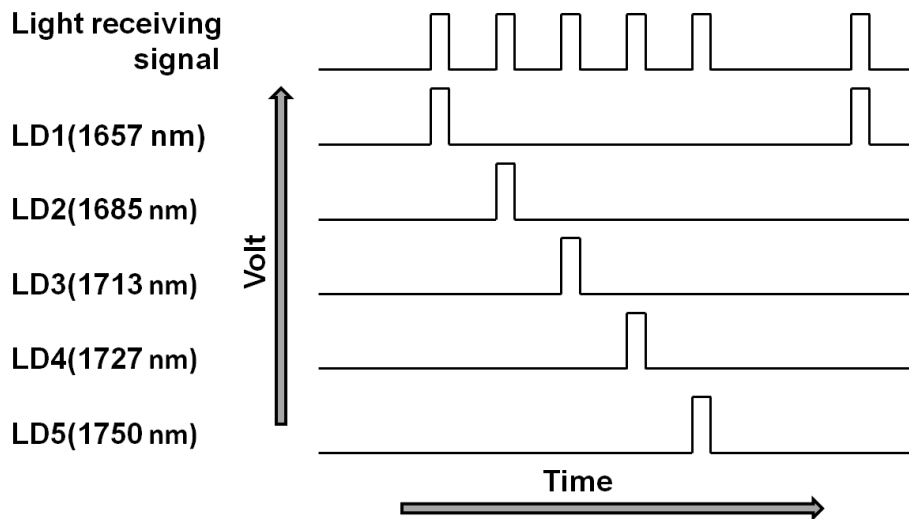


図 11 5 波長の LD パルス駆動タイミングチャート

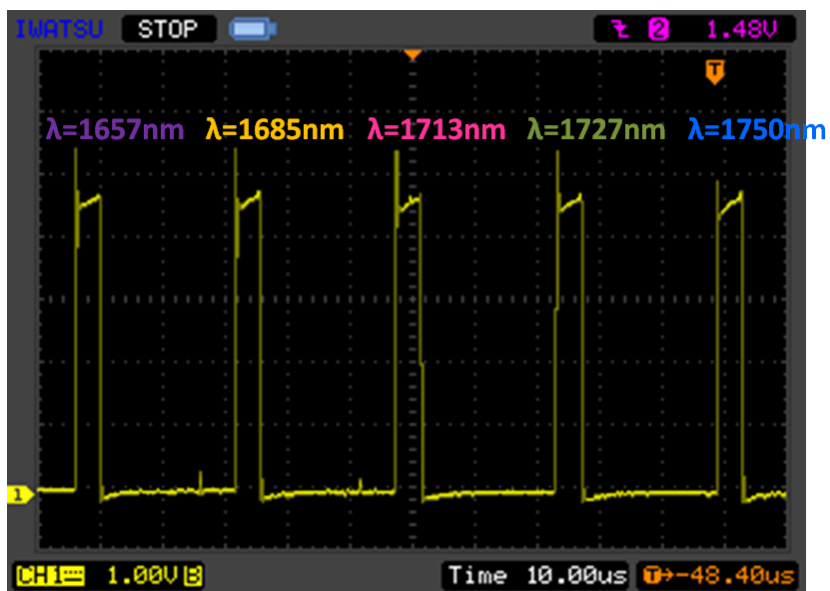


図 12(a) サンプルが無い状態の受光信号 (透過率 100%)

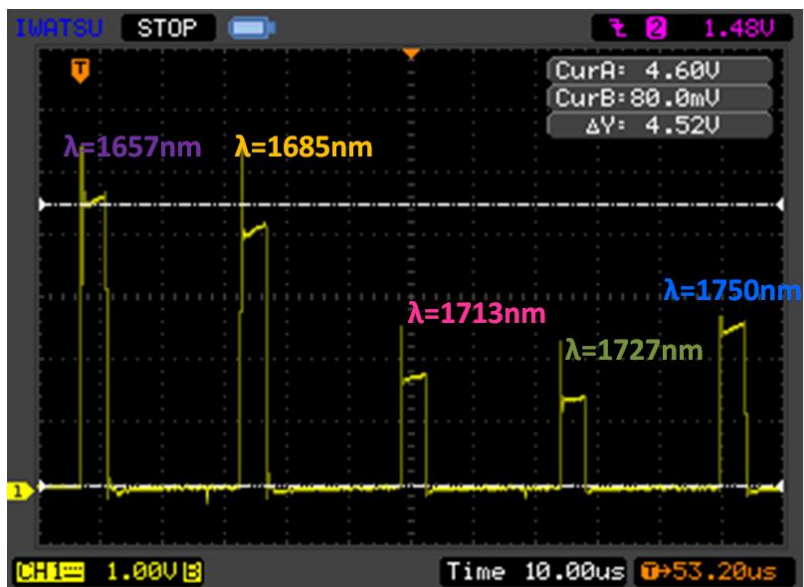


図 12(b) べに花油をサンプルとして置いた時の受光信号

### 3.3 レーザダイオードの特性

第2章で食用油の吸収スペクトル分析を行い、その結果選択したLDの5種類の波長は非常に接近しているため、光源のスペクトル拡がりが多いと、選択した波長以外の吸収特性の影響を受けてしまう可能性がある。そこで、スペクトル拡がりが多いLDのなかでも回折格子構造を半導体中に設けてよりスペクトル拡がりを狭くしたDFB-LD(Distributed Feedback Laser Diode)を用いることとした。

今回使用するような1.7 $\mu\text{m}$ 帯のLDは光ファイバによる光通信分野で使用されるLDと同様に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 系の化合物半導体を用いて作成されている。

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ の混晶半導体においては、そのエネルギーギャップの取り得る範囲は $x, y$ を $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ の範囲内で変化させることにより $0.73 \leq E_g \leq 1.25(\text{eV})$ の範囲であり<sup>38)</sup>、発光可能な波長範囲は $0.99 \leq \lambda \leq 1.7\mu\text{m}$ となるため、前章で述べた波長を得ることができる。

図13に今回使用するInGaAs系DFB-LDの中から発振波長1713nmの特性例を示す。縦単一モード発振、半値幅数nm以下のスペクトル拡がりや吸収ピーク波長間隔と比べて十分に狭く、注入電流500mAで100mW以上の光出力が得られ、光吸収特性を測定するには十分である。

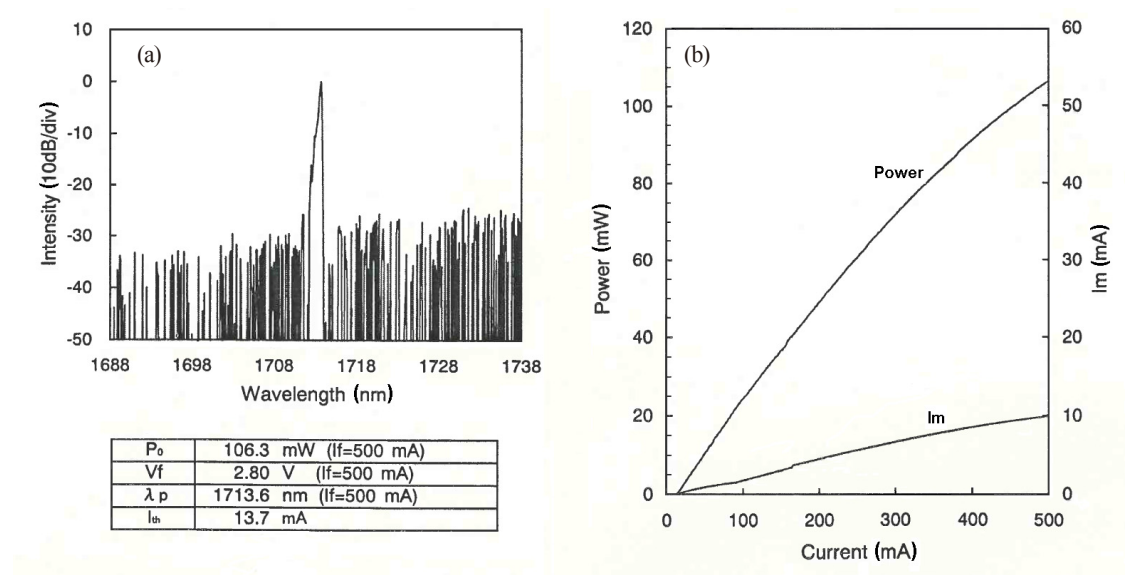


図13 発振波長1713nmのInGaAsP DFB-LDの特性  
(a)出力スペクトル特性 (b)注入電流-光出力特性



### 3.4 レーザーダイオードを用いた投受光系の安定性

濃度情報を精度良く読み出すためには LD を用いた投受光系の安定性が重要となってくるため、実験系において投受光系の安定性を確認した。

受光信号はアナログ値であるが、数値データとして確認を行うため、受光信号を AD コンバータでデジタルデータに変換した測定データを用いて、投受光系の変動率およびばらつき度合いを確認する。また、この受光信号のデジタル変換値データはセンサー形式のプロトタイプにおいても識別処理を行う際の測定データとして用いる。

測定データの精度は識別結果に影響するため、デジタルデータに変換する AD コンバータに十分な精度が求められる。表 3 に今回製作した食用油種類識別センサーで使用する 5 種類の波長に対して、光路長 1mm のガラスセルに入れたそれぞれの食用油サンプルを分光光度計で測定した吸収スペクトルの吸光度を示す。表 3 から分かるようにそれぞれの油の各波長に対する吸光度は 100 分の 1 程度で異なっているため、吸光度を精度よく測定するためには、少なくとも 100 分の 1 よりも小さな吸光度の違いが検出できなければならない。本センサーシステムで採用した 12bit の AD コンバータを用いることにより理論上 1/4096 の分解能で測定を行うことができ、2LSB 程度の誤差が存在していたとしても 1/1024 の分解能で測定を行うことができるため、計測の精度としては十分である。

表 3 各種油の LD 波長に対する吸光度

	波長(nm)				
	1657	1685	1713	1727	1750
オリーブ油	0.067	0.133	0.431	0.465	0.308
サラダ油	0.071	0.140	0.450	0.441	0.304
ごま油	0.075	0.144	0.449	0.442	0.307
こめ油	0.070	0.139	0.435	0.441	0.303
べに花油	0.067	0.131	0.432	0.455	0.303
コーン油	0.072	0.143	0.453	0.435	0.302
なたね油	0.065	0.135	0.441	0.442	0.299
スピンドル油	0.060	0.145	0.412	0.503	0.319

受光信号は最大の状態が最も信号出力の変動量を大きく測定することができるため、投受光系の中にガラスセルが無い透過率 100%の状態を測定データとし、それぞれの波長の LD を照射した際の受光信号出力の測定データを 10,000 サンプルずつ用いて変動率を求めた。

図 14 に食用油のオレイン酸とリノール酸の含有比率の違いおよび食用油と非食用油との違いを良く反映する発振波長 1713nm と 1727nm の LD を用いた投受光系における受光信号出力の変動率を求めた結果を示す。受光信号出力の測定データは先述の AD コンバータを用いているデジタル値のため、10,000 サンプル分のデータは連続的な値ではなく離散値として重なってプロットされる。プロットされた値はここに示した範囲に収まっており、測定値の中央値に対して±0.2%の変動幅であった。また、ばらつきを確認するため 5 種類の発振波長の LD 全てに対して、受光信号出力の変動率について測定データの統計をとってみると、図 15 からわかるように全ての測定値において、 $3\sigma$  の値が最大で 0.136%であり、変動幅に対して更に小さなばらつきであることが確認できた。

これらの測定結果から、今回の実験系を用いて 100 分の 1 より細かく十分に精度の良い測定を行うことができると考えられる。

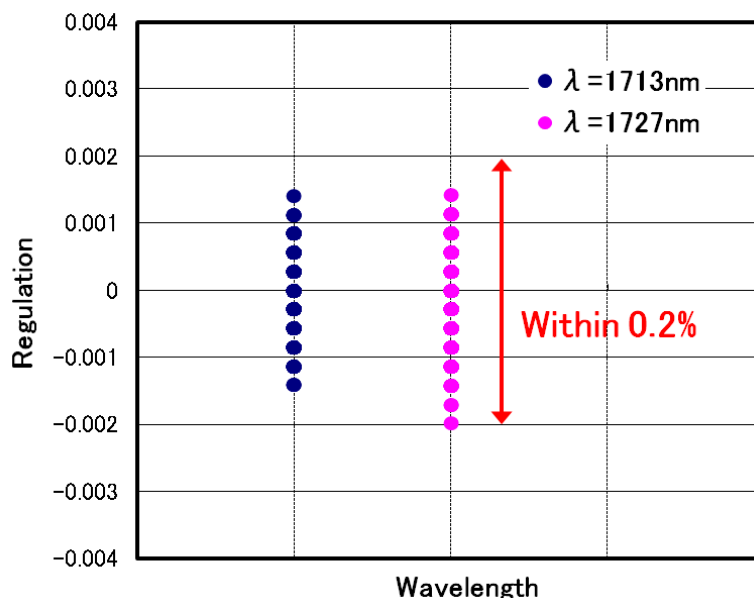


図 14 波長 1713nm と 1727nm の LD を用いた投受光系の安定性

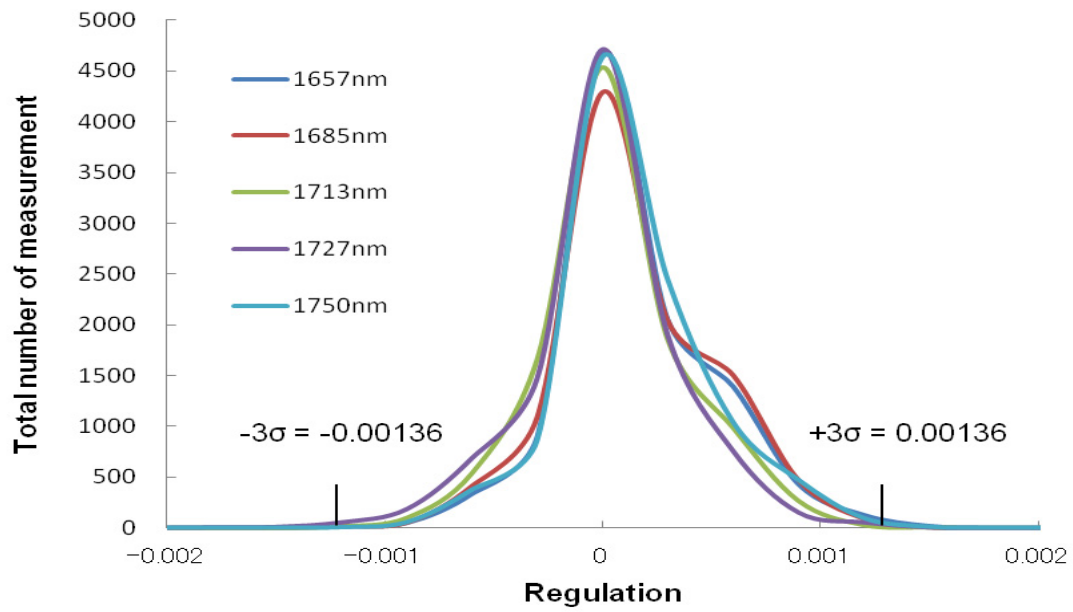


図 15 5 種類の波長の LD の中央値に対する変動率の統計結果

### 3.5 ランベルトーベール則の確認実験

濃度情報を正確に読み出すと、ランベルトーベール則に基づいた結果を得る事ができるはずである。

ランベルトーベール則によれば、図 16 に示すような、厚さ  $d$  の媒質に光が入射した場合において媒質に入射する前の光の強度を  $I_0$ 、厚さ  $d$  の媒質を透過したあとの光の強度を  $I_t$  とすると、このときの透過率  $T$  は、

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1)$$

となり、吸光度  $A$  は透過率の常用対数で求めることができ(2)式のようになる。

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left( \frac{I_t}{I_0} \right) = -\alpha d = -\epsilon c d \quad (2)$$

ここで  $\alpha$  は吸光係数、 $\epsilon$  はモル吸光係数と呼ばれる。 $c$  は媒質の濃度である。

式(2)で示されるとおり吸光係数は一定であるため、吸光度は媒質の厚み、即ち光路長と正比例の関係となる。ランベルトーベール則を満たすことが確認できれば、先に述べたとおり、その物質の濃度を定量的に測定できているということが言える。

構築した実験系において、LD を光源に用いた場合の光吸収の効果を明らかにするため、サラダ油をサンプルとして用いた吸光度測定を行った。光路長はガラスセル幅を 0.5~10mm の範囲で変えることで変化させた。LD の発振波長は第 2 章で述べた食用油のオレイン酸とリノール酸の含有比率の違いおよび食用油と非食用油との違いを良く反映する 1713nm と 1727nm の 2 種類を用いて行なった。また両者は 5 波長の中でも最も近接しているため、吸収実験における LD の有用性の実証実験にもなる。

図 17 にガラスセルの光路長を変化させた時の受光信号の状態、図 18 に光路長に対する受光信号の変化の測定結果を示す。光路長に対する吸光度が正比例関係となっており、ランベルトーベール則を満たすことが確認できた。このことにより油の濃度情報を読み出す事が可能であることが示された。

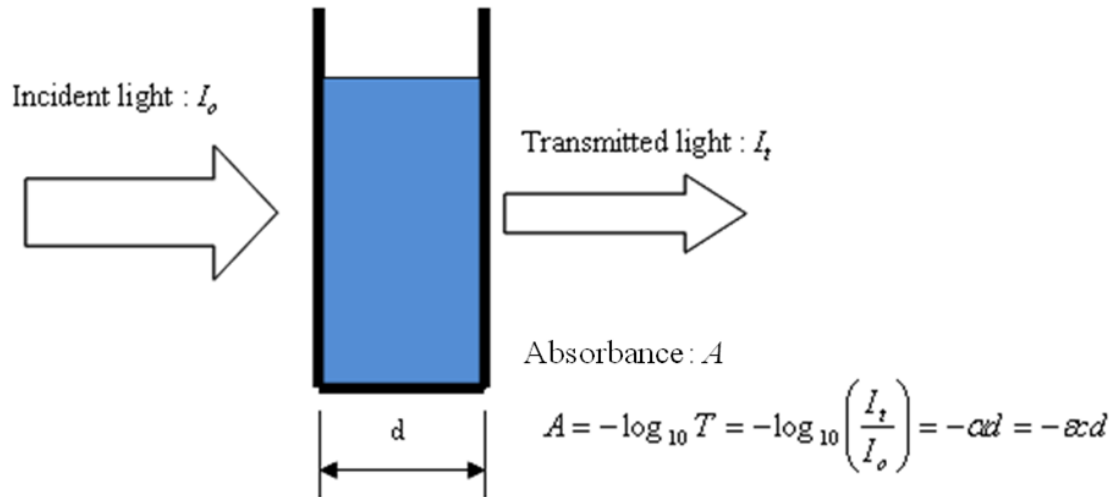


図 16 ランベルト-ベール則

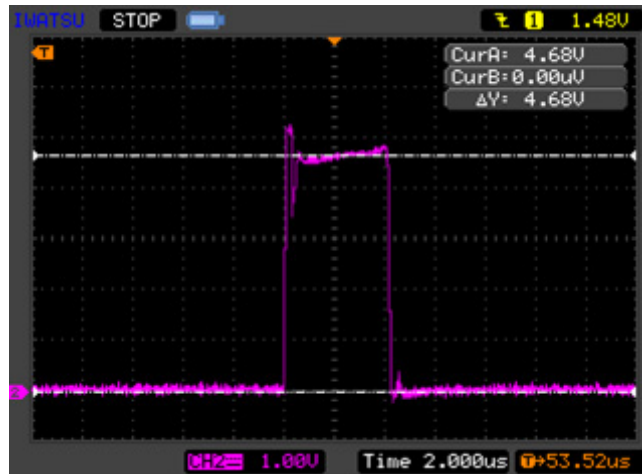


図 17(a) 透過率 100%時の受光信号

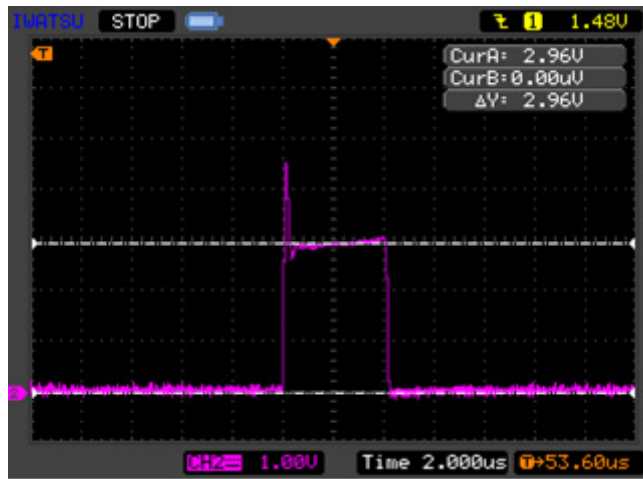


図 17(b) 光路長 0.5mm の時の受光信号 (サンプル: サラダ油)

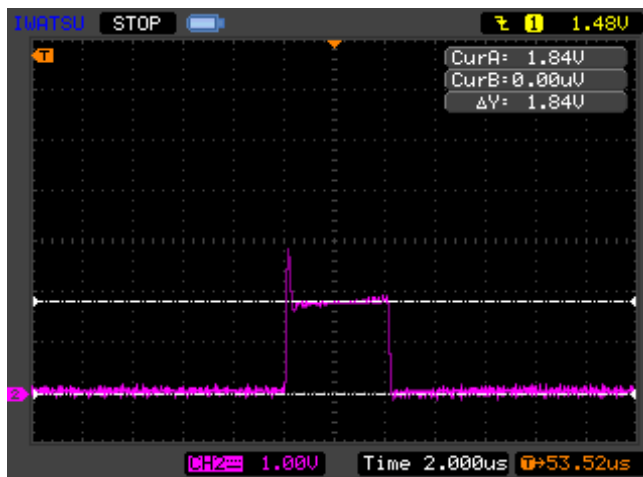


図 17(c) 光路長 1mm の時の受光信号 (サンプル: サラダ油)

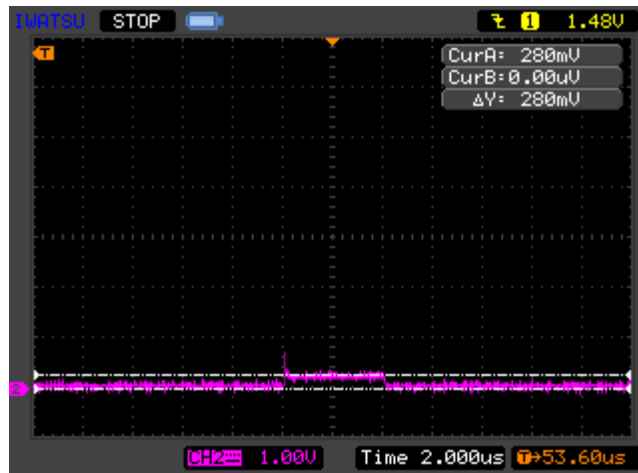


図 17(d) 光路長 3mm の時の受光信号 (サンプル: サラダ油)

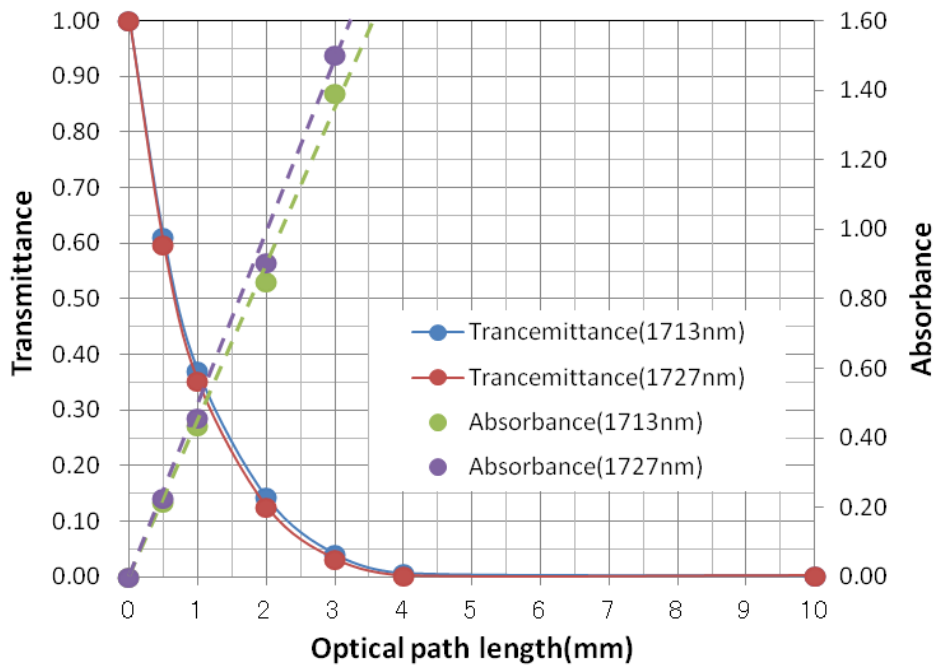


図 18 光路長の変化に対する透過率と吸光度の測定結果

### 3.6 食用油と非食用油の識別確認

第2章で述べた1720nm近傍における吸収スペクトルのピーク形状の違いについて演算を行い、油の種類が識別可能であることを確認するため、吸収スペクトルのピーク波形形状が明らかに異なる食用油と非食用油の識別を行った。実験では食用油の中からサラダ油、非食用油はスピンドル油をサンプルとして用い、前述の実験と同様に光路長1mmのガラスセルに入れたサンプルを用いてそれぞれの波長における吸光度( $A_{\text{波長}}$ で表す)を測定した。

識別方法としては5波長それぞれの吸光度の中から選んだ組み合わせで演算を行い、3つのパラメータを求め、それぞれのパラメータを軸とした三次元空間へプロットした位置でどの油であるか識別するようにした。この方法はサンプルに対して光を照射した反射光において光の3原色であるRGBそれぞれの強度を測定したデータを用いて、それぞれのデータ毎に演算した結果を三次元空間にプロットする方法が色彩を識別する方法として行われており<sup>39)</sup>、同様の手法を用いた。

プロットした時に1720nm近傍における吸収スペクトル形状の違いが明確となるよう、食用油と非食用油との違いを良く反映する1713nmと1727nmにおける1713nmが占める吸光度の比率Rを

$$R = \frac{A_{1713}}{A_{1713} + A_{1727}}$$

とした演算値をX軸に、吸収ピークにおけるスペクトルの傾きの大きさを求めるために1713nmの吸光度と1727nmの吸光度差Dを

$$D = A_{1727} - A_{1713}$$

とした演算値をY軸にとり、二次元平面上にプロットした結果を図19に示す。プロットした値はそれぞれの油ごとにX軸上、Y軸上共に0.005の範囲内にあり、測定値の中央値に対して±0.2%の変動幅に収まっている。もうひとつのパラメータは油特有のスペクトル形状か否かを識別するために $A_{1657}$ 、 $A_{1685}$ 、 $A_{1750}$ を用いて比率を求めたが、全てのサンプルが油であり同じ位置にプロットされることを確認済みである。プロット値はそれぞれのサンプルで200回ずつ測定し、演算したものである。食用油と非食用油は異なった位置に精度良くプロットされ、それぞれが識別可能であることがわかる。



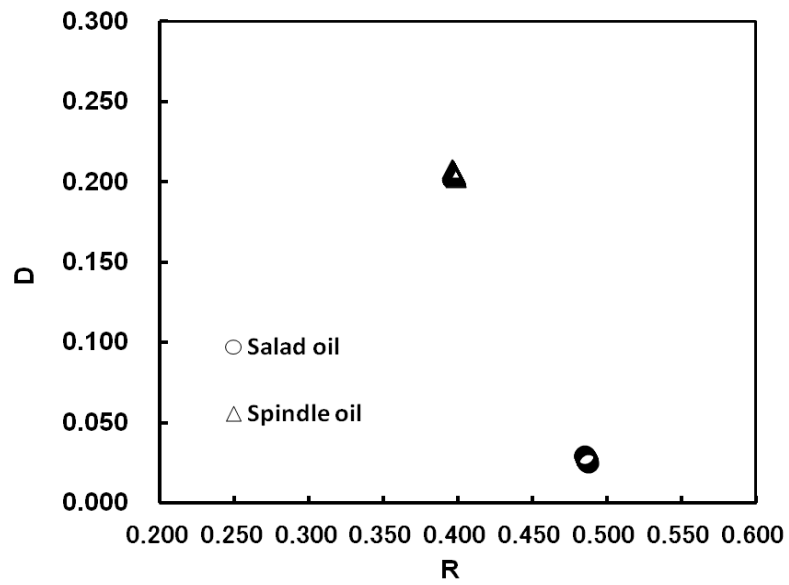


図 19 サラダ油とスピンドル油の演算値を 2 次元平面上にプロットした識別結果

### 3.7 むすび

LD を用いた透過方式の実験系を構築し、光吸収特性の確認を行った結果、ランベルトーベール則に従った測定系が実現可能であることの確認ができた。また、精度の良い測定を行うために重要となってくる LD を用いた投受光系の安定度についても確認を行い、測定値の中央値に対して $\pm 0.2\%$ の変動幅に収まっており光吸収の違いを精度良く測定できることが確認できた。実験系において、識別パラメータとして食用油と非食用油との違いを良く反映する 1713nm と 1727nm の吸光度における 1713nm の吸光度が占める比率  $R$ 、吸収ピークにおけるスペクトルの傾きの大きさを求めるために 1713nm の吸光度と 1727nm の吸光度差  $D$  を用いることにより、食用油の中からサラダ油と非食用油であるスピンドル油について識別が可能である事が示された。

## 第4章

# 食用油種類識別センサーシステム

## 第4章 食用油種類識別センサーシステム

### 4.1 はじめに

前章で LD を用いた透過方式の実験系を構築し，油の識別が原理的に可能であることが確認できた結果を受け，本章では実験系で得られた内容をベースに実際に食品工場や小売店で簡易に使えることを目的としたセンサー形式のシステムを製作して，調査対象とした7種類の油の種類識別性能の検証を行っていく．

## 4.2 センサーシステムの構成

図 20 に製作した食用油種類識別センサーシステムの構成を示す。投光ユニット (Projector), 受光ユニット (Receiver), および信号処理部 (Processor) の構成となっている。

投光ユニットには前述の選択された 5 種類の波長の LD が組込まれており、それぞれの LD を個別に点灯させることができる。受光ユニットでは PD で受光した光電変換信号をアンプで増幅した受光信号が信号処理部の 12bitAD コンバータへ出力され、デジタルデータに変換される。デジタルデータはマイコンにより演算されて油種類の識別を行う。今回製作したセンサーシステムでは識別された結果およびデジタルデータの確認を行うため、RS-232C インターフェースで接続された PC とデータ通信を行い、データの確認が行えるようにしている。

図 21 に開発したセンサーシステムの投光ユニットと受光ユニットの筐体の外観写真を、また図 22 に構成図を示す。筐体は ABS 樹脂にて製作を行い、迷光や内部反射など外乱光の影響を受けにくくするため、黒色塗料にて塗装を行っている。ABS 樹脂は近年活用が進んでいる 3D プリンタなどで使用されている材料であり、軽量かつ安価に製作することができる<sup>40)</sup>。今回製作した投受光ユニットの筐体も 3D プリンタにて製作をおこなった。それぞれの筐体サイズは投受光面を基準として幅 36mm×高さ 46mm×長さ 80mm (投光部と受光部を合わせた一対の長さ) となっており、生産ラインの装置へ容易に組込むことができるよう、また小売店などで使用する際にも容易に取扱ができるようにという、センサーとして重要なポイントである小型化を重視した結果である。投光ユニットと受光ユニットの筐体は図 21 に示すように共通の構造となっており、投受光どちらのユニットとしても使えるようになっている。受光ユニットとして使用する場合は、正 5 角形の中心が受光面となるように PD を組込む。投光ユニットとして使用する場合は 5 種類の波長の LD の光放射面が球面状となるように正 5 角形の頂点に該当する箇所がそれぞれの LD の放射中心となるように LD を配置する。これは対面に設置する受光ユニットに組み込んだ PD の受光面で LD の光軸が重なるようにするためである。そして投光-受光ユニット間に設置したガラスセルに入ったサンプルの透過光を PD で受光する透過形の光学系とした。LD は自身の放射光が投受光ユニットの間にある測定サンプル表面からの正反射による影響を受ける可能性があるた

め、影響を受けないようにそれぞれ光軸中心に対して15度の角度を設けている。その結果、対面に配置する受光ユニットとの間隔は約20mmとなり、20mm以内であれば投受光ユニット間に透過形の光学系で測定を行うサンプルを配置することができる。

レンズやミラーを用いていない理由は、前述の通りこの構成にて十分な透過光が得られる事と、簡易な構成でセンサー方式を実現するためである。実験系で同等の構成にてこれらのことを確認済みである。また、投受光ユニットの筐体を共通化していることにより、一つの筐体を用いて中央にPDを組み込み、周囲にLDを組込むことが可能となっており、受光ユニットの代わりに光吸収の波長依存性を持たない反射板を設置することで、透過反射形の光学系構成も可能となっている。

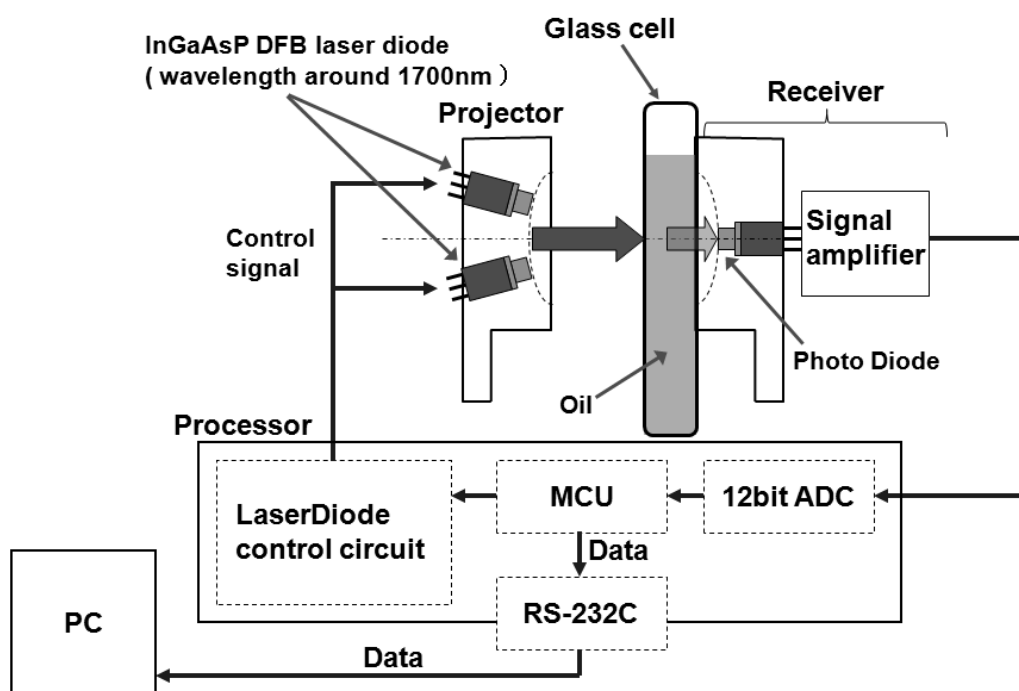


図20 食用油種類識別センサーの構成

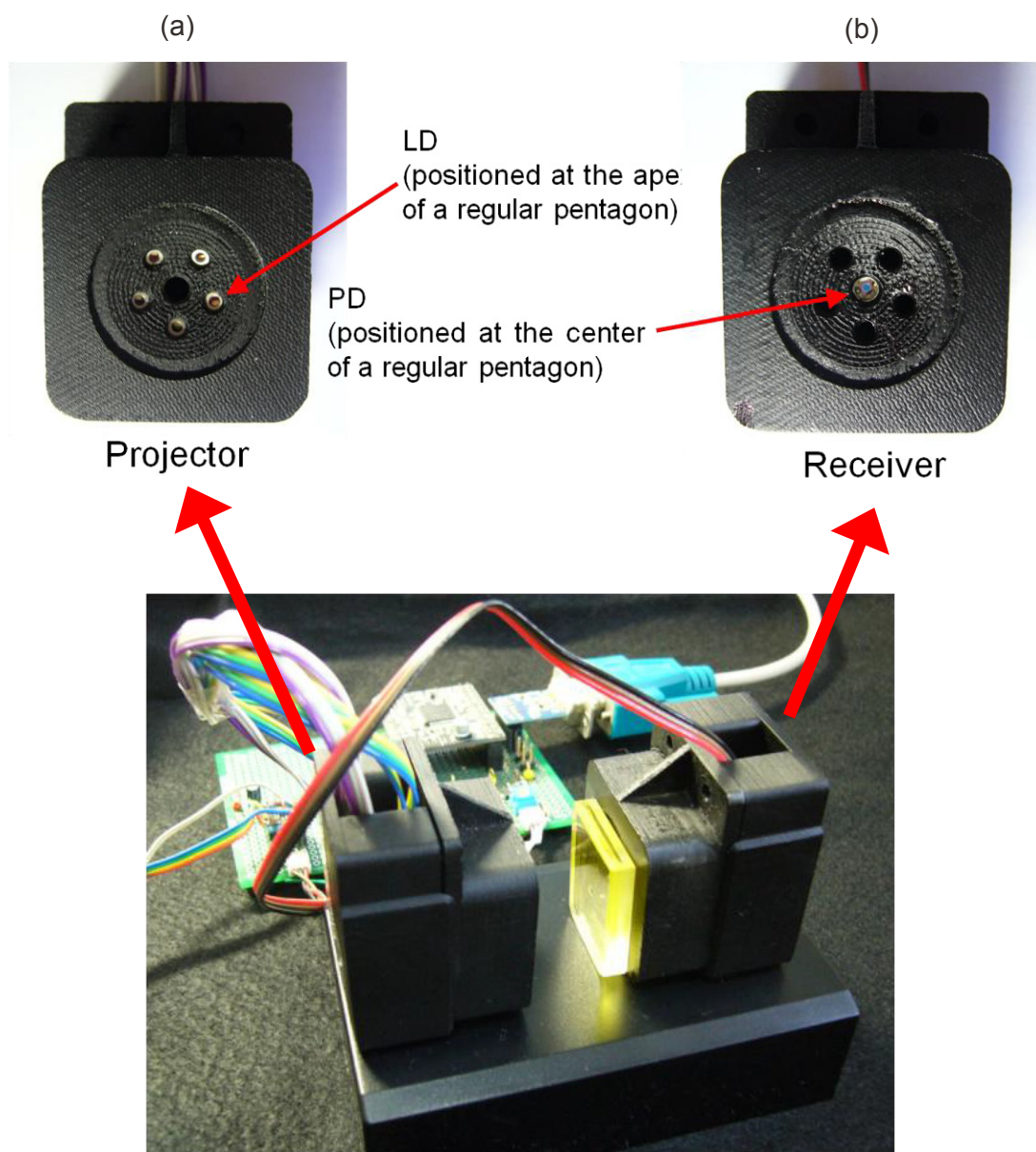


図21 食用油種類識別センサー投受光ユニット外観写真  
(a)投光器 (b)受光器

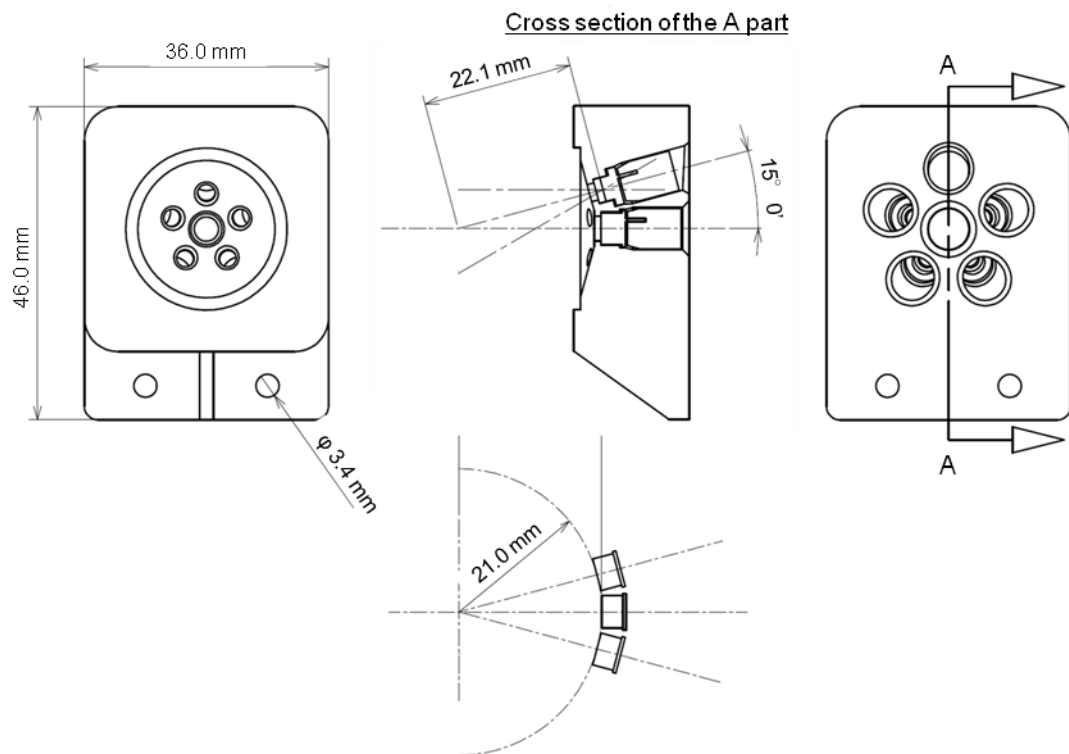


図22 食用油種類識別センサー投受光ユニット筐体構成図



### 4.3 食用油種類識別処理の流れ

識別結果を確認できるよう、今回製作したセンサーでは実験系と同様の方式を用い、投受光ユニット間に種類識別を行う食用油サンプルで満たした光路長 1mm のガラスセルを置き、その食用油サンプルに対して投光ユニットに組み込んだ LD からレーザー光を照射し、透過光を受光ユニットに組み込んだ PD で光電変換した受光信号を測定する。

図 23 に示すように、レーザー光は 5 種類の波長の LD をそれぞれ時系列にパルス点灯して、そのタイミングに合わせて前述の AD コンバータにて受光信号の強度をデジタルデータに変換し、5 波長分のデータが揃った時点で識別のための演算処理を行うようにした。第 3 章で述べたとおり、この方式を用いることにより、PD で光電変換された電気信号(受光信号)の処理回路は 1 系統で実現可能となり、センサーの小型化を行うことができる。今回製作したセンサーではレーザー 1 波長あたりのパルス点灯時間は 5 マイクロ秒、AD 変換時間を含めた 20 マイクロ秒ごとに 5 波長分のデータを測定する。5 波長分のデータが揃った 100 マイクロ秒後から演算処理を行い、250 マイクロ秒後に油種類識別が完了する。油種類識別処理は 250 マイクロ秒周期で繰り返すので、1 秒あたり 4000 回の油種類識別処理を行うことが可能である。大量かつ高速な分析が求められる食品工場などにおいても十分な処理性能であると考えられる。

今回は測定値や演算内容を確認することができるように、デジタルデータを PC に送ったデータを用いて油種識別結果の確認を行ったが、組み込み型のマイクロコンピュータを使えばより小型軽量化が達成でき、さらに実用性が増すものと考えている。

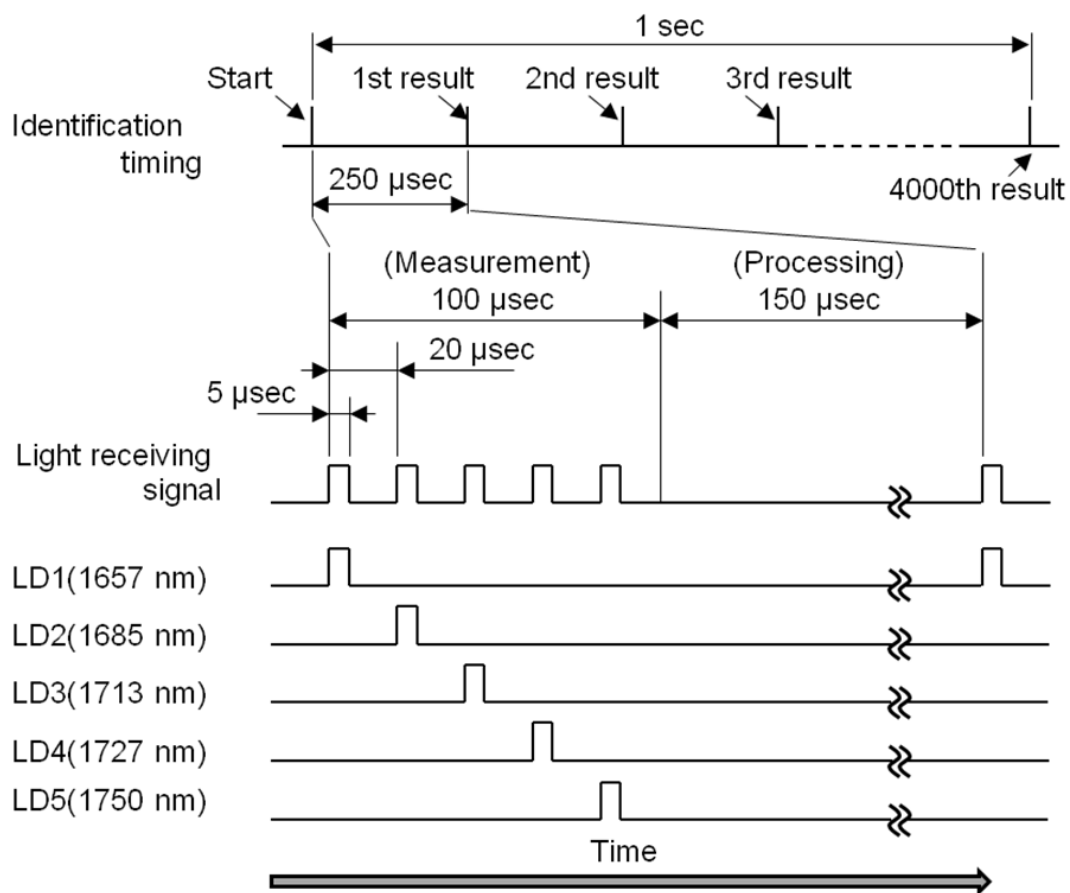


図23 食用油識別センサー動作タイミングチャート

## 4.4 識別結果と考察

識別を行う演算方法としては、第3章において食用油と非食用油の識別の原理検証実験を行った際に、2次元平面上にプロットされた結果が違いを良く反映されていたため、同じ方式を採用した。これは、第2章において述べた通り、1713nmと1727nmの吸光度が食用油と非食用油の違いだけでなく、オレイン酸とリノール酸の含有比率の違いについても良く反映しているためである。サンプルがない状態の受光信号の値を透過率100%として、光路長1mmのガラスセルに入れたサンプルのそれぞれの波長における受光信号との比から吸光度( $A_{\text{波長}}$ で表す)を測定し、1713nmと1727nmにおける1713nmが占める吸光度の比率  $R$  を

$$R = \frac{A_{1713}}{A_{1713} + A_{1727}}$$

とした演算値を X 軸に、1713nm の吸光度と 1727nm の吸光度差  $D$  を

$$D = A_{1727} - A_{1713}$$

とした演算値を Y 軸にとり、二次元平面上にプロットした結果を図 24 に示す。プロット値はそれぞれのサンプルで 200 回ずつ測定し、演算したものである。非食用油も含めた 7 種類の油が種類毎に異なった位置に精度良くプロットされ、それぞれが識別可能であることがわかる。

さらに図 25 に食用油のプロットされたエリアのみ拡大して演算値をプロットした結果を示す。プロットした値はそれぞれの食用油ごとに X 軸上で 0.003, Y 軸上で 0.005 の範囲内に収まっている。食用油 6 種類についてもそれぞれが異なった位置にプロットされており、食用油の種類識別も十分に可能であることが確認できた。

この 2次元平面上のプロット結果に加え、油のスペクトル形状であるかどうかについて判定を行う波長 1657nm, 1685nm, 1750nm の 3 波長における吸光度の比率のパラメータを加えた 3次元データを用いることで、油の識別処理は可能であると判断できる。

今回は演算したデータを 3次元空間にプロットする手法を用いて識別を行ったが、識別を行う演算処理方法については、J. R. Quinlan によって提案された ID3 (Iterative Dichotomiser 3) やそれを改良した C4.5 といった決定木学習アルゴリズム<sup>41,42)</sup>を用いることにより、更に精度良く高速に識別を行うことが期待できる。

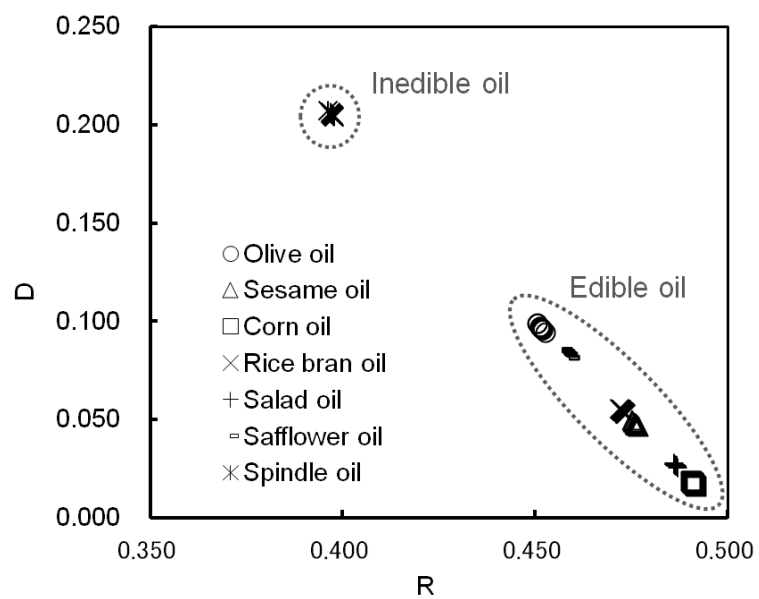


図24 食用油識別センサーによる7種類の油の識別結果

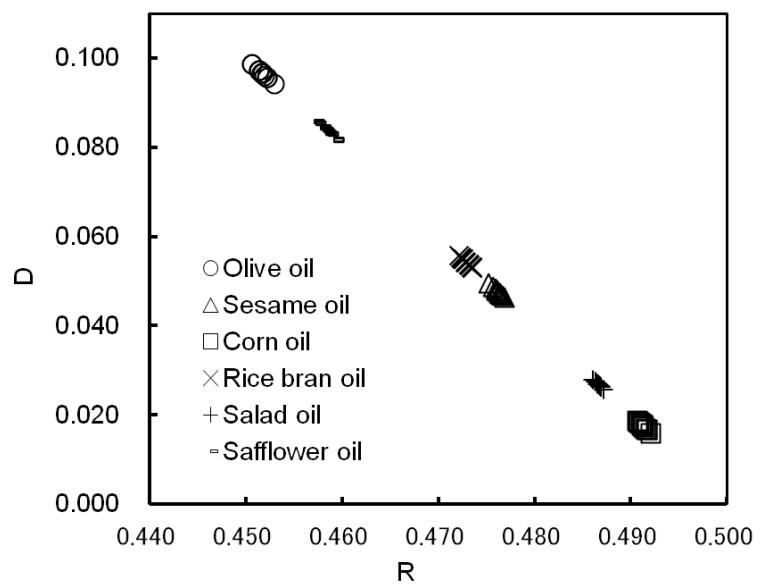


図25 食用油識別センサーによる食用油の識別結果

## 4.5 むすび

原理検証実験で得られた結果を元にLDとPDからなる簡易な構成のセンサー型システムを製作し，スーパーマーケットで容易に入手可能な食用油と非食用油の7種類の油について識別を行った．その結果，それぞれの油の吸光度を元に演算したデータは2次元平面上で明確に異なった位置にプロットされ，精度良く識別が可能であることが示された．

## 第 5 章

### 結論

## 第5章 結論

本論文は、食の安全への対策を図る上で、食品である有機化合物に対して異物や毒物などの検査を行うにあたり、従来から用いられている分光光度計などの分析装置を用いて検査を行っている方式に代わり、より簡易な構成で使いやすいセンサー形式によって計測・識別を行う方式の実現可能性について、主に食用油を対象として検討したものである。

2章では簡易な構成のセンサー形式を実現するための原理的な検討をまとめた。キーデバイスとしてLDとPDを用いたシステム構成が有用なことが、食用油の組成や有機化合物に含まれる分子構造の近赤外波長領域による吸収バンドから油の吸収スペクトルのピークが1700nm近傍に存在することを調査した。実際に吸収スペクトルを測定して1700nm近傍に吸収スペクトルのピークが存在することを確認し、食用油の成分の大半を占めるオレイン酸とリノール酸において、オレイン酸の含有割合が高い油ほど1725nm近傍の吸収ピークが大きくなっている傾向となっていること、1710nm近傍と1725nm近傍の吸光度における2点間の傾きは、オレイン酸の含有割合が高い油ほど正の傾きが強くなる傾向にあることがわかった。この吸収ピークのずれによる波形の違いを見分けることができれば、食用油の種類識別についても可能であると推察された。そこで油の種類識別に必要な波長について調査を行い、1657nm,1685nm,1713nm,1727nm,1750nmの5種類の波長のLDを用いることで、理論的に識別可能であることを示した。

3章では2章の調査結果を確認するため、投受光系がLDとPDからなる基礎実験系を構築し、センサー形式の実現性について実験的な基礎検証を行った。測定精度に影響を及ぼす投受光系の安定性は実用に十分耐えうる結果を示し、受光した信号はデジタルデータに変換して識別のために演算を行うことから、デジタルデータ変換に使用した12bitのADコンバータが測定精度内で十分に使えることを示した。そして、実験系を用いた食用油と非食用油の識別では5波長それぞれの吸光度の中から選んだ組み合わせで演算を行い、3つの識別パラメータを求め、それぞれのパラメータを軸とした三次元空間へプロットされた位置によって種類識別を行う方法を用いた。識別パラメ

ータとして食用油成分の大半を占めるオレイン酸とリノール酸におけるオレイン酸の含有比率を求めるために 1713nm と 1727nm の吸光度における 1727nm の吸光度が占める比率  $R$ , 吸収ピークにおけるスペクトルの傾きの大きさを求めるために 1713nm の吸光度と 1727nm の吸光度差  $D$  を用いてプロットした時に 1720nm 近傍における吸収スペクトル形状の違いが明確となるようにした。識別結果は異なった位置に精度よくプロットされ明確に食用油と非食用油の識別が行えることを示した。

4 章では実際のセンサー型システムを製作し、油の識別が可能であることを示した。基礎実験系で行った検証と同様に食用油と非食用油の識別が可能であることに加え、食用油の種類ごとに識別が可能である事が示された。

本論文において、安価で軽量かつ簡易に使用可能なセンサー形式による LD を用いた食用油の識別が可能であることが示されたと考える。

今回の研究では食用油を用いたため、比較的複雑ではない分子構造であった。また、透過方式の光学系を採用できたこともあり、非常に簡易な構成にて実現することができた。

有機化合物に対する近赤外分光分析による測定や品質評価は食用油などの食品のみにとどまらず、医薬品における成分含有量評価<sup>43)</sup>や化粧品分野における有用性評価<sup>44)</sup>などへも展開されている。センサー形式による本手法を応用して展開を図っていくことで食品分野以外における簡易な計測にも貢献できる可能性がある。

そのためには透過方式だけではなく、透過反射や表面反射でも計測可能な光学系の構築や今回食用油について実施したように対象となる有機化合物の分子構造や吸収スペクトルの調査を行い、識別するための演算手法についてより詳細に検討を進めていく必要がある。本研究において、識別を行う対象について吸収スペクトルの分析、特徴的な波長の中から識別に必要な波長の選択を行い、LD を用いた投受光系で選択した波長ごとの吸光度を測定し、測定した吸光度で識別を行うために導き出した演算パラメータを用いて演算をすることで識別を行うという一連の手法についての基礎を示すことができた。



参考文献

謝辭

## 参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 河田聡編 : 近赤外分光法, 学会出版センター, 1998.
- 2) 岩本令吉 : 近赤外スペクトル法, 講談社サイエンティフィク, 2008.
- 3) Wilbur Kaye : Near-infrared spectroscopy : II. Instrumentation and technique a review *Review Spectrochim. Acta* 7, 181-204, 1955.
- 4) O.H. Wheeler : Near Infrared Spectra of Organic Compounds, *Chem. Rev.*, 59, 629-666, 1959.
- 5) R. F. Goddu, D. A. Delker : Spectra-Structure Correlations for Near-Infrared Region, *Analytical Chemistry*, 32(1), 140-141, 1960.
- 6) K. B. Whetsel : Near-Infrared Spectrophotometry, *Appl. Spectrosc.* 2(1), 1-67, 1968.
- 7) 田中誠之 : 近赤外吸収スペクトルの有機分析化学への応用, *有機合成化学*, 19(9), 662-672, 1961.
- 8) 岩元陸夫 : 近赤外分光法による測定技術の発展と今後の課題, *食品工業*, 20, 20-26, 1983.
- 9) D. R. Massie and K. H. Norris : Spectral reflectance and transmittance properties of grain in the visible and near infrared, *Trans. of ASAE* 8(4), 598-600, 1965.
- 10) 岩元陸夫 : 近赤外分光法による食品成分の非破壊測定, *日本食品工業学会誌*, 27(9), 464-472, 1980.

- 11) 岩元睦夫, 平田孝, 鈴木忠直, 魚住純 : 近赤外スペクトル法による乾のり品質の評価, 日本食品工業学会誌, 30(7), 397-403, 1983.
- 12) 岩元睦夫, 鈴木忠直, 平田孝, 野田宏行 : 乾のりの赤外, 近赤外スペクトルの特性と帰属について, 日本食品工業学会誌, 30(10), 544-551, 1983.
- 13) Iwamoto, M., Kwang, C. R., Suzuki, T and Uozumi, J : Near Infrared Reflectance Analysis for Determining Moisture, Protein and Ash Contents in Home-grown Wheat Flours, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(1), 50-53, 1984.
- 14) Iwamoto, M., Cho, R. K., Uozumi, J and Iino, K : Near Infrared Reflectance Spectrum of Red Pepper and Its Applicability to Determination of Capsaicin Content, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(2), 120-125, 1984.
- 15) Iwamoto, M., T. Suzuki, N. Kongseree, J. Uozumi, and O. Inatsu : Analysis of Protein and Amino Acid Contents in Rice Flour by Near-infrared Spectroscopy, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 33(12), 848-853, 1986.
- 16) 神奈川芳行, 赤羽学, 今村知明, 長谷川専, 山口健太郎, 鬼武一夫, 高谷幸, 山本茂貴 : 食品汚染防止に関するチェックリストを基礎とした食品防御対策のためのガイドラインの検討, 日本公衆衛生雑誌, 61(2), 100-109, 2014.
- 17) B. G. Osborne : Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman Scientific and Technical, 1986.
- 18) Yukihiro Ozaki et al., : Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology, Wiley-Interscience, 2006.

- 19) Rapid identification of organic contaminants in pretreated waste water using AOTF near-IR spectrometry, ISA 1995 Meeting Proceedings, 87-95, 1995.
  
- 20) Hari Prasad Reddy Aenugu, D.Sathis Kumar, Srisudharson, N. Parthiban, Som Subhra Ghosh, David Banji : Near Infra Red Spectroscopy- An Overview, International Journal of ChemTech Research 3(2), 825-836, 2011.
  
- 21) M. P. Fuller and M. E. Meyers : Online FT-MIR/NIR Process Analysis, Microchimica Acta, 94(1-6), 31-34, 1988.
  
- 22) K. H. Norris and P. C. Williams : Optimization of Mathematical Treatments of Raw Near-Infrared Signal in the Measurement of Protein in Hard Red Spring Wheat. I. Influence of Particle Size, Cereal Chem., 61, 158-165,1984.
  
- 23) O. Nakamura, M. Kobayashi, and S. Kawata : Nondestructive inspection of phaseolus coccineus L. soya beans by use of near-infrared lasers, Appl. Opt., 38(12), 2724-2727, 1999.
  
- 24) B. Czarnik-Matusewicz, K. Murayama, R. Tsenkova, and Y. Ozaki : Analysis of Near-Infrared Spectra of Complicated Biological Fluids by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy: Protein and Fat Concentration-Dependent Spectral Changes of Milk, Appl. Spectrosc., 53(12), 1582-1594, 1999.
  
- 25) 河野澄夫 : 青果物の非破壊品質評価技術の現状, 日本食品保蔵科学学会誌, 24, 193-200, 1998.

- 26) 堀内正美, 佐藤克昭, 佐藤展之, 鈴木義彦 : 近赤外分光分析法による温室メロンの生育中の葉中成分含有率及び果実糖度の簡易測定, 静岡県農業試験場研究報告, 36, 47-55, 1991.
- 27) 松浦英之, 堀内正美, 山崎俊弘, 黒柳栄一, 大石剛士, 石上清 : 近赤外分光分析法による果実糖度の非破壊計測, 静岡県農業試験場研究報告, 36, 57-68, 1991.
- 28) 吉川年彦, 永井耕介, 澤正樹, 田中平義 : 近赤外分光法による農産物の非破壊品質評価(第1報)ミニトマトの糖及び酸含量の測定, 近畿中国農業研究, 76, 35-39, 1988.
- 29) 藤原孝之, 本庄達之助 : 近赤外分光法によるウンシュウミカン果汁の糖および酸含量の測定, 日本食品科学工学会誌, 42, 109-117, 1995.
- 30) 藤原孝之, 本庄達之助 : 近赤外分光法によるイチゴ果汁の糖および酸含量の測定, 日本食品科学工学会誌, 43, 841-848, 1996.
- 31) 近藤みゆき : 近赤外分光法による食品の化学的分析, 名古屋文理大学紀要, 7, 23-28, 2007.
- 32) M.Z. Hossain, T. Goto : Near- and mid-infrared spectroscopy as efficient tools for detection of fungal and mycotoxin contamination in agricultural commodities, World Mycotoxin Journal, 7(4), 507-515, 2014
- 33) Stephen R. Delwiche, Thomas C. Pearson, Daniel L. Brabec : High-Speed Optical Sorting of Soft Wheat for Reduction of Deoxynivalenol, Plant Disease, 89(11), 1214-1219, 2005.
- 34) S. Kawata, H. Komeda, K. Sasaki, and S. Minami : Advanced Algorithm for Determining Component Spectra Based on Principal Component Analysis, Appl. Spectrosc., 39, 610-614, 1985.

- 35) 佐藤哲生, 上園一郎, 森下敏和, 手塚隆久 : 近赤外分光分析法によるナタネ子実の脂肪含量・脂肪酸組成の非破壊測定, 日本作物学会第 205 回講演会要旨集, 26-27, 1998.
- 36) 佐藤哲生, 高橋将一, 松永亮一 : 近赤外分光分析法による少量大豆粉を用いた脂肪酸組成の推定, 第 63 回 (平成 12 年度) 九州農業研究発表会講演要旨, 10, 2000.
- 37) Koji Inada, Rina Matsuda, Chizuru Fujiwara, Mitsutoshi Nomura, Tatsumi Tamon, Ikkan Nishihara, Takeshi Takao and Toshihiro Fujita : Identification of plastics by Infrared absorption using InGaAsP Laser Diode, Resources, Conservation & Recycling, 33/2, 131-146, 2001.
- 38) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish : Heterostructure Lasers, Academic Press, 1978
- 39) 高山篤 : 色彩選別機フルカラーベルトソーターの選別技術について, 農業機械学会誌, 68(3), 18-19, 2006.
- 40) 萩原恒夫 : 光硬化性樹脂を用いる光造形法とその応用, 光学, 30(4), 247-252, 2001.
- 41) J. R. Quinlan : Induction of Decision Trees, Machine Learning, 1, 81-106, 1986.
- 42) J. R. Quinlan : C4.5: Programs for Machine Learning, Morgan Kaufmann, 1993.
- 43) 谷口洋子, 日比野剛, 三宅由子, 長谷川正樹: 近赤外分光法による含量均一性評価に関する研究, 三重県化学技術振興センター工業研究部研究報告, 30, 119-124, 2005.
- 44) 高橋元次 : 肌の生理測定と化粧品有用性評価への応用, 日本化粧品技術者会誌, 34(1), 5-24, 2000.



## 謝辞

本研究の遂行及びまとめるにあたって信州大学学術研究院工学系 齊藤保典教授には指導教官として終始御懇篤なるご指導ならびにご鞭撻を賜りまた激励をいただきました。また同小林一樹准教授には終始懇切なる具体的なご指導ならびに激励をいただき本研究が遂行できたこと、ここに深く感謝申し上げます。

本論文の最後をまとめるにあたって、御校閲の労ならびに審査をいただいた信州大学先鋭領域融合研究群国際ファイバー工学研究所 石澤広明教授、信州大学学術研究院工学系 半田志郎教授、三重大学大学院生物資源学研究科 亀岡孝治教授、ここに深く感謝申し上げます。

また、本研究についての着想を得るきっかけとなり、研究を進めるにあたり必要となった設備についても提供をしていただいた IDEC 株式会社、および関係する方々、たくさんの皆様からご協力いただきましたことを御礼申し上げます。

最後に、本研究を行うことに躊躇している私の背中を押し、日々激励と献身的な協力を惜しまなかつた妻、いつも応援してくれた娘に感謝する。