

Application Note

キーワード

- ・ 食品
- ・ 穀粒
- ・ ダイナミックサンプリング

技術

- ・ 近赤外分光分析
- ・ 反射分光測定

アプリケーション

- ・ 品質管理
- ・ 農業

反射測定結果の向上：近赤外食品分析の動的サンプリング

by Henry Langston and Gustavo Caneda, Ocean Optics

近赤外反射分光分析は、食品の品質を測定する信頼性の高い手法です。消費者は食品に高い品質と一定性を求めています。食品業界では、湿度、タンパク質、脂肪含量（さらに、相関性は低いものの果実等の成熟性のような判断基準）のモニターはサプライチェーンのどこの時点においても品質管理上、欠かすことはできません。近赤外分光による測定を利用して、廃棄物を削減し、一定性を向上させ、最終的には消費者が繰り返し購入を望む製品の提供につながります。本アプリケーションノートでは、測定にかかる合計時間や頻度を増やすことなく、トウモロコシ穀粒の近赤外反射測定の再現性を向上させるダイナミックなサンプリングについて検討しました。

背景

食品業界で近赤外分光分析の主要な利点は、サンプル処理が不要であることです。近赤外反射分光分析では、高速で（高スループット）、非侵襲性かつ非接触型の測定を行う事は比較的単純です。現場や工場に配置する必要があるシステムの場合は特に有益です。最新のダイオードアレイ近赤外分光器は、全ての波長を同時測定し、可動部がないため非常に強固で信頼性が高いので、このようなアプリケーションには最適です。



しかしながら近赤外分光分析には、課題もあります。特に、サンプルの取扱いが非常に重要な部分であることです。全体を通した結果から代表サンプルを抽出するのではなく、ダイナミックサンプリングは回転または直線の動きを用いて、代表サンプル抽出法よりも結果の不確かさを低くする技術です。この手法はシンプルですが、反射測定の再現性と正確性を高める強力な手法です。この方法は近赤外カリブレーションモデルを構築する場合や、近赤外システムを現場に配置する場合の両方に適用できます。

ダイナミックサンプリング と近赤外反射測定

反射測定では、近赤外の測定データは直接の測定よりも、多くの外部条件に影響を受けます。サンプリング光学系とサンプルの間のパス長、現場の温度（サンプル中の水分からのシグナルに影響します）、サンプルの形状、マクロレベル、マイクロレベルの両方でのサンプルの均一性からも、大きな影響があります。



図1：回転するサンプリングカップは、軸方向にオフセットしたサンプリング光学系で照らされています。測定中トウモロコシは回転しています。何回か回転するあいだ、シグナルを統合し、平均化し、サンプル形状、寸法、向き、パラメータ（脂肪質や水分など）の固体内での偏りに依存しない代表的なデータを取得することができます。

図1は、サンプリングカップで回転させたトウモロコシサンプルを示しています。異常な結果ではなく、サンプルの真の性質を示す代表的な測定値を取ることを目指すなら、下記のような課題に直面するでしょう。まず、それぞれが奇妙仲勝をしており、サイズも向きも異なるトウモロコシ粒をサンプリング工学系から一定のパス長になるように配置するのは、実現困難です。このため異なる入射光は、異なる強度と方向に散乱することになります。

また、個々のトウモロコシ粒の中も脂肪質、タンパク質、炭水化物の濃度が非常に異なります。このため、正確に同じ断面を準備しない限り大きな誤差となって現れます（図2参照）。

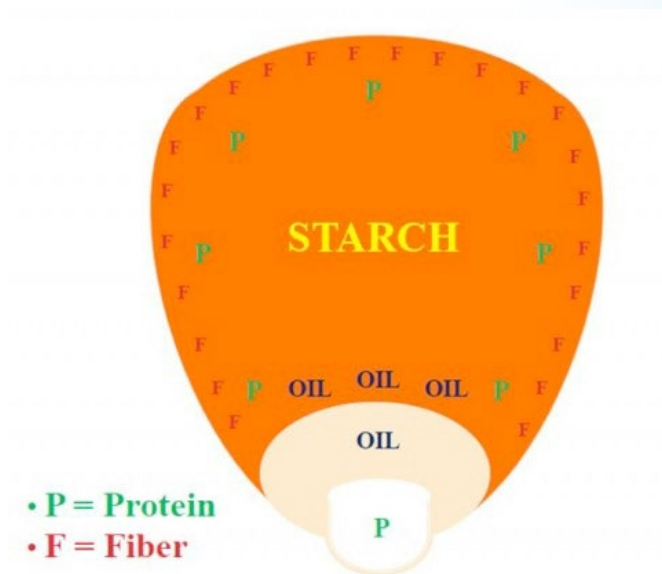


図2：上の画像では、トウモロコシ粒のサンプルは非常に不均一に配列されていることが分ります。下部の図は、個々のトウモロコシ粒内部における部位の分散を示しています。トウモロコシ粒の様々な部位をサンプリングした場合に予想される濃度の相違を浮き彫りにしています。

サンプル光学系の下でサンプルをゆっくり回転させるといふシンプルで非常に実用的な技術により、相違の多くの部分を平均化し、より再現性の高い代表的測定を行う事が出来ます。図3では、トウモロコシ粒の7箇所測定した結果と、同じサンプルを動的サンプリングカップを用いて7回測定した結果の比較をしめています。両方のケースで、トータルの測定時間は同じ西、50msのインテグレーションタイム（2.5秒）で50回のスキャンをとった平均値となっています。

ダイナミックサンプリングなし

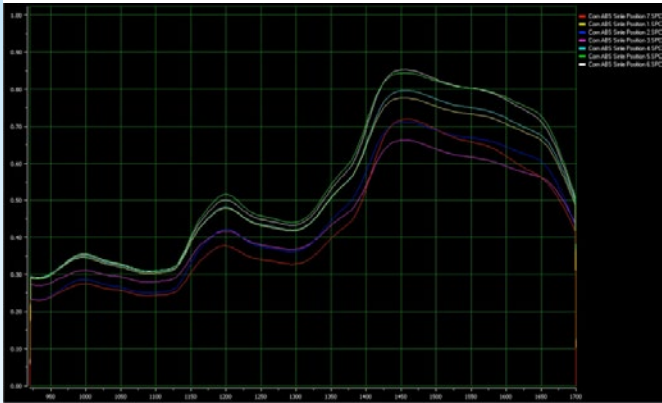
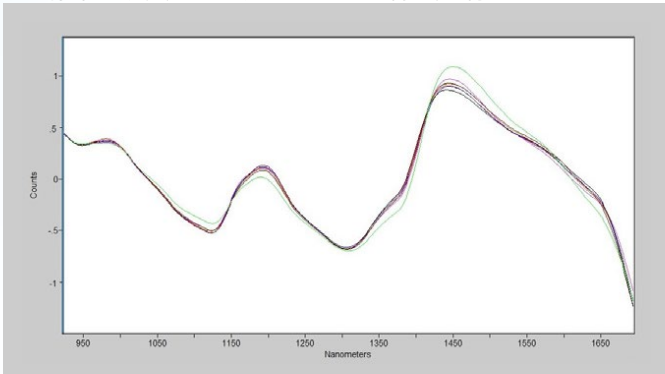


図3：トウモロコシのサンプル粒の反射～吸収測定により、一箇所を測定した平均値（左）と、オーシャンオプティクス社製 NIRQuest512-1.7 分光器と回転サンプリングカップを用いた動的なサンプリング結果における差を示しています。

図3左のグラフは測定毎に大きな差が見られます。最も大きな違いは、シグナルの値の大きさです。各測定スペクトルは同じような形状をしていますが絶対値が異なり、スケール効果が発生しています。さらに詳しく観察すると、相関したシグナルやスロープにも違いが見られ、脂質、タンパク質、水分といっ

ダイナミックサンプリングなしで取得したデータに標準正規変量を適応しトレンド除去を行ったグラフ



ダイナミックサンプリングで取得したデータに標準正規変量を適応しトレンド除去を行ったグラフ

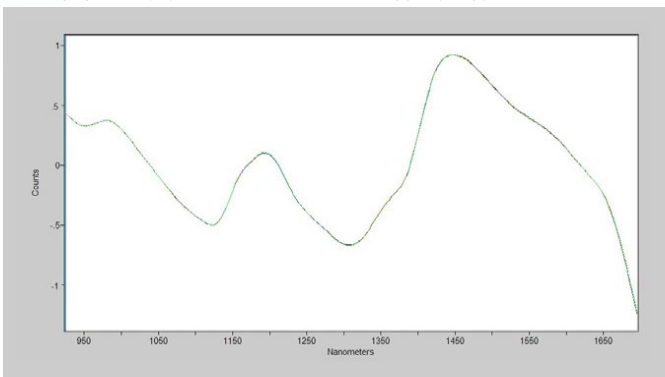
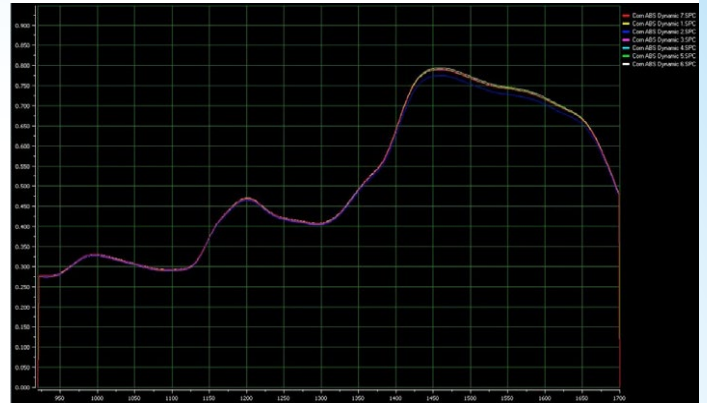


図4：標準正規変量（SNV）とトレンド除去前処理アルゴリズムをトウモロコシ粒の近赤外測定に適用することで、同じトウモロコシサンプルの7箇所で行う標準的な測定（上記）と、ダイナミックサンプリングの差が明確になります。

ダイナミックサンプリングあり



た、吸収性のある含有物質に差があることがわかります。

図3右のグラフでは、動的サンプリングの効果が見られます。サンプルを回転させることによって、変動を平均化します。ここでは、動的サンプリングは測定時間やサンプル数を増やすことなく再現性を強化しています。

補完的な技術

動的サンプリングは、前処理に置き換わるものではなく、前処理を補う手法です。前処理は散在する相違と他の変数の影響を、システムから削除し、最も重要なパラメータなど、「本当の」パラメータの変動する濃度から、スペクトルの変位だけを残します。

図4は、図3で示したデータをと、データ強化アルゴリズムを適用し前処理したデータを比較しています。図4の上図では、1000～1300nmの波長範囲でピークに明らかな違いが見られ、タンパク質と脂質のレベルに違いがあることが分ります。一方1450nmのピークは水分の変動に連動しています。

図4の下図では、より代表的なサンプルを得るために動的サンプリングの利用の影響を示しています。スペクトルの取得中にサンプルを回転させることで、個々のトウモロコシ粒や粒の一部だけでなく、トウモロコシサンプル全体の状態を示す信頼性と再現性が高い測定結果を得ることができます。