

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JUL/AUG. 1990
VOL.33 NO.4

U.D.C. 541.694 : 543.926 : 641.18

目次

食品分析特集

巻頭言

フレーバーの世界——食品の香味をさぐる—— 赤星 亮一 1

報文

食品分析における近赤外分光法の応用 岩元 睦夫 3

酒の熟成——溶液物性研究からのアプローチ—— 赤星 亮一 8

食物繊維のミネラル吸着性分析へのICP発光分析法の適用 沖中 靖 15

クライオ・走査電子顕微鏡によるアイスクリームの観察方法 木村 利昭 相良 康重 20

解説

U-4000形日立自記分光光度計のオプトエレクトロニクス分野への応用 小森律夫 小松 均 小島正也 村越武雄 河原井直美 皆川定雄 26

ICPエキスパートシステム(最適分析線選択支援システム) 小野 貴通 滝 正弘 山本和子 米谷 明 古賀正太佳 29

製品紹介

H-7100形(Bio-TEM)日立電子顕微鏡 7

トピックス

「生」で見る極微の世界 14

日立サイエンスシリーズビデオテープ 25

第39回日本臨床衛生検査学会および展示会開催さる 25

第14回最新科学機器展開催さる 32

1990年度質量分析連合討論会開催さる 32

第46回日本電子顕微鏡学会開催さる 19

食品分析特集

巻頭言

フレーバーの世界——食品の香味をさぐる——

“The World of Flavor” Development of Analytical Methods on the Flavors of Food

赤星 亮一*

香りという言葉と、匂いという言葉はよく同義語として用いられてきた。また文芸的な表現に用いられる場合には、多少ニュアンスの違う言葉として扱われている。しかし、よく注意してみると、“香り”はどこまでも香気の意味で有香の物質として取り扱われており、“匂い”は嗅覚に生ずる感覚として扱われている場合が多い。科学的な立場から考えると、“香り”は嗅覚に刺激を与える化学物質で、“匂い”は化学物質の刺激を受けて嗅覚に生ずる生理的感覚であると定義すれば明快である。最近、匂いセンサーと称する機器の開発が行われ、香気の性質や強さを測定しようとする一連の研究が行われている。人間の嗅覚に似たレセプター(受容センサー)をつくらうとするものであるが、かなり難しい仕事である。現在の科学技術水準で正確な表現をしようとするれば、「香りの性質は嗅覚に作用する有香物質の蒸気組成で決り、香りの強さはその蒸気分圧によって決る」ということになる。すなわち香気の蒸気全圧の測定値とGLC分析による香気の組成(モル比)によって香りの性質と強さを表現するのが妥当と考えられる。私達が食品の香りを鼻腔を通じて嗅覚に受容する場合と、食品の香味を口腔を通じて受容する場合とは香りの性質、匂いの感覚が異なる。口腔を通じて嗅覚に作用する食品の香りをフレーバーと呼んでいる。元来、フレーバーという言葉は食品から得られる総合的感覚を意味するものであった。現在、食品の香気、食品中の有香物質、食品香料も一般にはフレーバーと呼ばれている。口腔に入った食品のフレーバーは嗅覚に作用して匂いを生じ、また呈味成分とともに味覚にも作用して総合的な感覚を与える。食品の味覚に与える要素は複雑で、フレーバー呈味物質の作用、食品温度による温感や冷感、食品の粘弾性によるテクスチャー(噛みごたえ)など多岐にわたっている。食品の香味は私達の生活に密着した興味の対象であるので、幾世代にわたって多くの研究が行われてきた。現在では進歩した分析機器を用いて、食品の香気や呈味成分が詳しく研究されている。香気成分や揮発性の呈味成分はGLCで、不揮発性の呈味成分はHPLCによって分離され、分離された成分は可



* 東洋大学 工学部 教授, 工博

視、紫外スペクトル、赤外やラマンスペクトル、マスマスベクトル、種々の核種のNMRスペクトル測定によって同定されている。最新の先端技術を用いた分析機器には、分離のプロセスと同定の検出器が結合され、しかもコンピューターが組み合わされている。分析に適合したソフトが準備されインプットされているならば、フレグランス（香粧品香料）もフレーバーもたちどころに定量分析が可能となるはずである。確かに先端技術を駆使した分析機器を使用して研究すると、成分分析が容易となり便利である。しかし機器が表示し、打ち出してくれる成分データどおりの調査を行っても、食品本来のフレーバーが再現されるとは限らない。フレーバー成分の分離、検出、同定の定性分析については僅かな微量成分に至るまでの追求が可能であるが、食品本来の香気を再現するための定量分析となると難しいことである。これは食品からフレーバーを抽出する方法や香気の捕集条件によって分析される試料のフレーバー成分比が異なるからである。嗅覚に刺激を与えるフレーバー蒸気成分と、食品に含有されるフレーバーの凝集成分（固相および液相）の平衡は、食品の水分、温度、膨化、緻密度、フレーバー保持の溶剤の性質など、食品の状態によって大きく異なる。果汁のような清涼飲料水、アイスクリーム、ゼリーなどの冷菓、チョコレート、キャンデー、ビスケットのような固形菓子類、ハム、ソーセージ、かまぼこのような練り製品、眺めてみると食品の形態はまことに多様で、液体、エマルジョン、ゲル、固体と多岐にわたっている。食品製造に用いるフレーバーの香りは、私達が摂取してきた天然食品や加工食品の香りと同様な香りであることが望ましい。私達の食生活に適合した“Natural identical”な香りが要求される。食品製造に用いる調合のためには、先ず食品香気成分の検索と正確な定量分析が必要である。しかしながら、食品の香気を形成する有香物質は種類が多く、分析の対象とする食品の貯蔵条件や加工のプロセスで変化しやすい。また見過しやすい微量成分でも、香気に大きく影響するので無視できない。分析技術が進歩し、機器が発達した今日でも未知の成分があり、フレーバー定量分析必ずしも十分とは言えない現状である。分析以前の香気捕集や、抽出条件、その精度について完全な処理が必要である。私達の研究室では香りの性質や強さの要因を求めて、物理化学の立場からいろいろと研究を行っている。蒸気圧の測定、気液平衡、蒸気成分の研究である。液相の有香物質に対する分子間力や水素結合、クラスターの形成などが気相の蒸気成分や分圧に与える影響をしらべるため、誘電率、蒸発熱、融解熱などの測定、NMRによる水素結合の研究を行い溶液物性をしらべている。石けんや洗剤に香料を加え賦香すると、オリジナルブレンドの香りと異なることが知られている。フレーバーの場合も同じで、乳化や可溶化によって食品や嗜好飲料の香りも変化する。これは有香物質が界面活性剤ミセルに溶解する際、ミセルの層に溶解して複合ミセルを形成し、ミセル数を増加させる場合には有香物質の蒸気分圧が減少して香りが弱くなり、親油基層に溶解するさいにはミセル数は変化せず、ミセル重量が増大する。この場合、親油基が溶媒となって有香分子の分子間力が弱まり、香りが強くなることが多い。このように可溶

化機構が異なると、香りの性質や強さが異なることが判明している。これらは前述の熱測定や気液平衡、蒸気圧測定など相平衡に関するものと浸透圧、電気伝導度など物理化学的な実験によって明かとなったものである。第二次大戦後、物の無かった時代には私達は実験装置を自分で組立てて研究に取り組んだ。ある程度、電子部品やトランスデューサー、電子計測装置、流量や圧力調整の機器などが入手できるようになっても、目標とする研究の達成にこれらの機器を活用したものである。大学院から助手時代若年の十数年を私は東大農学部坂口謹一郎先生に師事して研究を開始した。この間、理学部の水島先生、森野先生の研究室に出入りさせて戴き、物理化学の実験装置の手づくりを学んだ。また工学部電子工学科では、阪本、岡村、柳井の三教授からエレクトロニクスの基礎について御指導を戴いた。別に装置づくりに夢中になるわけではないが、自分の研究にはそれなりの独自の研究装置が必要である。私達が分析計測の専門メーカーに、また電子精密機器のメーカーにお願いしたいのは、研究装置の構成に必要な、各種センサー、基礎的な計測機器、制御機器、コンピュータ指令の良いソフトを市販提供して戴きたいことである。数千万円から億を超える精密科学機器が出現し、往時に比べれば便利な機器も多い。私達科学者にとって、これらの機器が提供してくれる情報と内容を正しく把握し、真実を究めることが大事である。万一、機器の示すデータの意味を取り違えて論ずるならば妄説となりかねない。注意すべきことである。

筆者略歴

氏名 あかほしりょういち
赤星 亮一

現職 東洋大学工学部教授（応用化学科）
“ 大学院工学研究科応用化学専攻 主任教授
株式会社資生堂研究所 顧問
関東信越国税局 地方酒類審議会委員

略歴 1922年 東京都神田に生れる。
1944年 東京帝国大学工学部火薬学科卒業
1946年 東京大学農学部大学院入学
1947年 同大学院退学、副手
1949年 東京大学農学部助手、文部教官 坂口謹一郎教授に師事、醸造学を専攻
1960年 東洋大学より招聘され、助教授に就任、工学部創立準備委員
1961年 工学部創立、応用化学科 助教授
1962年 工学博士
1965年 東洋大学工学部 教授
1967年 応用化学科 主任教授
1975年 } 東洋大学工業技術研究所創立、初代所長
1981年 }
1981年 大学院工学研究科応用化学専攻 主任教授
1953年より 資生堂研究所 顧問
1978年より、関東信越国税局
地方酒類審議会委員
主要著書 日本化学編 産業化学シリーズ
香料の化学（大日本図書発行）

報 文

食品分析における近赤外分光法の応用

Application of Near Infrared Spectroscopy on Food Analysis

岩元 睦夫*

(平成2年3月30日受理)

1. はじめに

食品分析の目的は、食品中に含まれる化学的組成を定性的・定量的に識別することである。食品分析において、これまで中心的な技術として使われてきた湿式化学分析法の技術開発上の目標の一つは、特異性が高くかつ精度と再現性が高い分析法を開発することであった。この場合は、分析に要する時間や手間はそれほど問題とされない。しかし、昨今のように食品の品質が重視され、原料から製品まで食品製造上の品質管理の徹底が望まれるときには、短時間に多くの試料の分析が可能で、迅速性に富んだ分析法の開発が重要となっている。

最近、食品分野においても話題となっている非破壊分析法（以下、非破壊法と略す）は、迅速性を最大の特長とする分析法であり、食品成分の他、さまざまな理化学的特性の分析・測定法として開発が進められており、実用化された方法も多い。近赤外分光法（以下、近赤外法と略す）もその一つであって、非破壊法の中で最も普及の進んだ技術である。

2. 非破壊法の定義と特徴

2.1 定義

非破壊法は、機器のキャリブレーションから分析まで、一貫して同一形態の非破壊試料を用いることに特徴がある。元来、非破壊法は一般の工業分野においては、製品の検査技術として広く利用されており、また、医学分野では非破壊と同じ意味で無侵襲という言葉が使われ、高度な医療用機器が開発されている。

これらの分野での非破壊法は、対象物は何らの前処理を施すことなく、そのままの状態で行なう分析・測定に供されることが求められる。しかし、食品分野においては、非破壊的という言葉に従来の湿式化学分析法に対比して、物理的な乾式分析法という意味で広義的に用いられることが多い。一般的には、分析・測定に際し切断や粉碎のような簡単な前処理を施す場合でも、食品の化学的特性が変化しない方法であれば非破壊法と定義する。Dull¹⁾によれば、分析が終了した後でも、食品が食に供される状態であれば非破壊法といえることができる。

2.2 非破壊法の特徴

非破壊法の特徴には以不の点があげられる。

(1) 分析に際し化学薬品を必要としないため、分析コストが安く、化学薬品による実験室の環境汚染のおそれが少ない。

(2) 試料の前処理が簡単なため、迅速な分析が可能である。

(3) 分析に際し特に熟練した技術者を必要としない。

(4) 同一試料を反復して使える。

(5) 実時間で迅速な分析が可能で、工場での品質管理用の分析法に適する。

(6) オンライン計測へ応用することにより、全数検査が可能となる。

(7) 分析に際し秤量のプロセスを必要としないため、船上など動揺する現場での機器操作においても問題とならない。

(8) 方法によっては同時に多項目の情報を得ることができるため、食味などのように、複数の成分が相互に関連して定まる食品の総合的な特性を求めることができる。

3. 近赤外吸収の原理と帰属

3.1 倍音と結合音

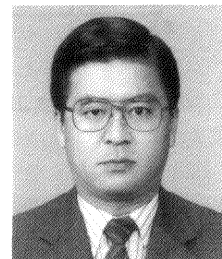
近赤外は、赤外のうち可視光に近い波長0.8~2.5 μm の範囲を指す。近赤外域で見られる吸収は、いくつかの例外を除いて、分子を構成する原子団が赤外域に有する基準振動の倍音または結合音による吸収であって、大部分は水素原子が関与した基準振動に係る。

倍音は基準振動のおよそ2倍、3倍、……の振動数に現れる吸収であって、それぞれは基準振動の $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、……の波長を持っており、一次倍音、二次倍音……と呼ぶ。一方、結合音は複数の基準振動の和または差の波長域に現れる吸収である。これらの吸収の強度は基準振動の $\frac{1}{10}$ ~ $\frac{1}{100}$ 程度と弱く、また、食品を対象とした非破壊法のように、多成分の試料をそのままの状態で行なう分析に供する場合は、吸収スペクトルは倍音および結合音が重なった複雑にしてブロードなものとなる。

このような特性は、近赤外吸収スペクトルを食品分析の手段として利用する上で最大の難点である。しかし、非破壊法で使う試料では対象とする成分濃度が高く、比較的シャープな吸収が得られるとともに、共存する水による強い吸収の影響を避けることができるため、基本的な吸収の弱さはそれほど問題とはならない。むしろ、ケモメトリックスのような新しいスペクトル解析法が開発されているため、近赤外スペクトルも精度の高い分析法として利用することができる。

3.2 近赤外スペクトルの帰属

近赤外スペクトルの帰属に関しては、1950年代に数多くの研究がなされている。その後、1960年代にかけて外国ではKaye²⁾、Wheeler³⁾、Goddu⁴⁾らによって、また、わが国に



* 農林水産省 食品総合研究所 食品工学部長

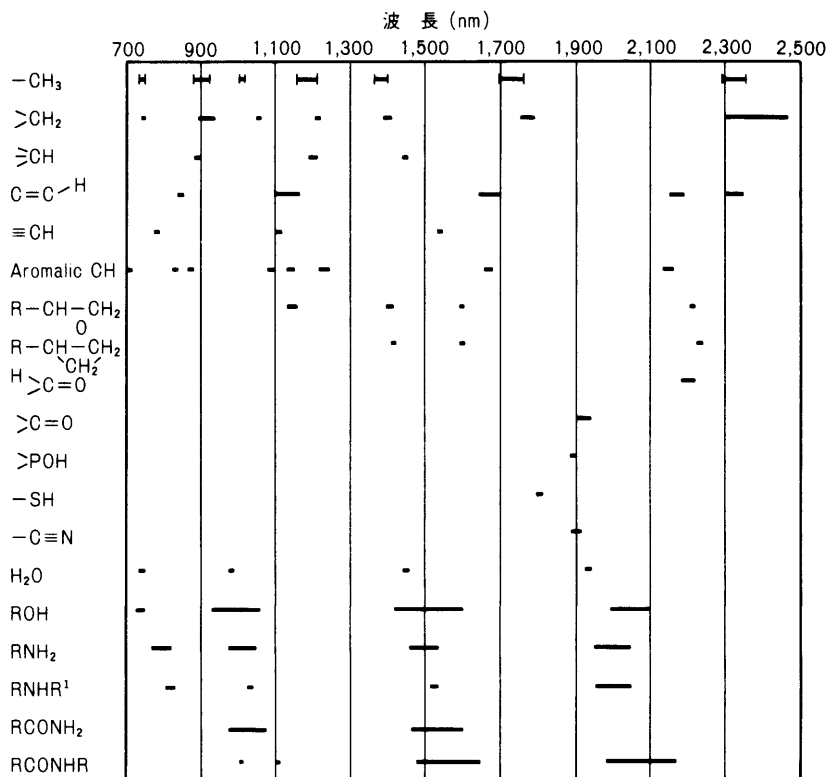


図1 近赤外領域におけるスペクトルと構造との相関

においても間宮⁵⁾や田中⁶⁾によって優れた総説が発表されている。図1は主な官能基の近赤外吸収スペクトルの帰属を示したもので、近赤外法を一般的な分析法として確立するために必要な食品ごとの吸収スペクトルの帰属を行う際には、不可欠なものである。

食品の主要成分である水、脂質、澱粉、タンパク質ならびに大豆粉および米粉の1.1~2.5 μmにおける吸収スペクトルを図2に、また、主要成分による主な吸収波長と帰属を表1に示す。大豆粉および米粉のスペクトルにおいても、タンパク質および脂質の含量が多い大豆粉のスペクトルにはこれらの成分由来の吸収が、また、澱粉質の米粉のスペクトルには炭水化物由来の吸収が顕著なことがわかる。

前述したように、近赤外スペクトルは赤外域における基準振動の倍音または結合音によって生じるため、基準振動に近い長波長域ほど吸光係数は大きくなる。また、通常の粉体試料を対象とした拡散反射法による測定では、粒度など拡散反射に及ぼす影響の度合は長波長域ほど大きくなる。これらの結果、近赤外スペクトルは波長とともに右上がりの特徴的な形となり、図2に示したスペクトルで見られる吸収は、見かけ上長波長側にシフトしたものとなる。重なりが多い吸収を利用する近赤外法においては、微分スペクトルを用いることが有効である。とくに、2次微分スペクトルによれば吸収波長をほぼ正確に特定することができる。とともに、バックグラウンドの影響も補正できる。

4. 吸収スペクトルの測定

近赤外法で扱う対象物は、非破壊的で必然的に光学的に不透明なものが多く、このため、一般的には粉体試料を用

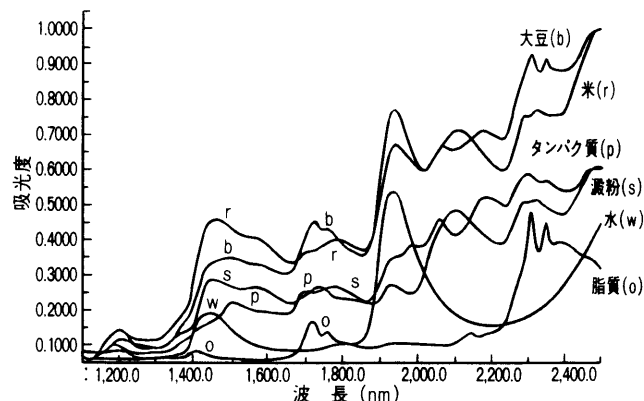


図2 主要成分および米、大豆の近赤外吸収スペクトル

いた拡散反射スペクトルが測定される。図3に示すように、照射された光の一部は粉体層表面で直接反射したり、後方散乱により放射され、また、一部は層内を散乱し、多重に透過、反射を繰り返した後層外に放射される。この光が拡散反射光であり、物質による吸収の情報を含み非破壊分析に利用される。したがって、精度の高い拡散反射スペクトルを得るためには、粉体層内で多重散乱を起こさせ、粉体層表面からの正反射の影響を小さく抑えることが重要である。

近赤外法における拡散反射光と吸収物質との関係を、定量的に表現したものとして、次のKubelka-Munkの式が知られている。

表1 食品の主要成分の吸収と帰属

成分	特性吸収波長 (μm)	帰 属
蛋白質	2.18	2×amide I + amide III
	2.05	N-H (asym. str.) + amide III
	1.98	N-H (asym. str.) + amide II
	1.57, 1.50	N-H (str.) 1st overtone
	1.46	N-H (str.) 1st overtone
	1.02	2×N-H (str.) + 2×amide I
	0.91	C-H (3rd overtone)
澱 粉	2.49, 2.46	O-H (str.) + C-O (str.)
	2.28	O-H (str.) + C-O (str.)
	2.25	O-H (str.) + O-H (def.)
	2.10	2×O-H (def.) + 2×C-O (str.)
	1.90	O-H (str.) + 2×C-O (str.)
	1.58, 1.54, 1.45	O-H (str.) 1st overtone
	0.99	O-H (str.) 2nd overtone
脂 質	2.34, 2.31	C-H (str.) + C-H (def.)
	2.19, 2.15	CH ₂ (asym. str.) + C=O (str.)
	1.76, 1.72	C-H (str.) 1st overtone
	1.39	2×C-H (str.) + C-H (def.)
	1.21	C-H (str.) 2nd overtone
	1.17 (HC=CH)	C-H (str.) 2nd overtone
	1.04	2×C-H (str.) + 2×C-H (def.) + (CH ₂) _n
水	0.93	C-H (str.) 3rd overtone
	1.94	O-H (str.) + O-H (def.)
	1.45	O-H (str.) 1st overtone
	0.97	O-H (str.) 2nd overtone

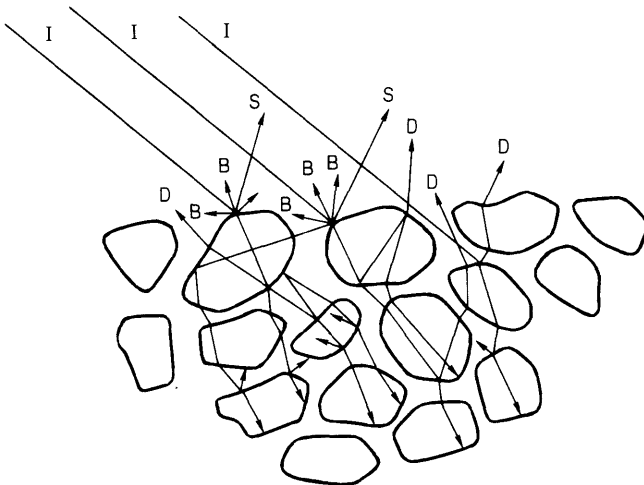


図3 粉体層での光の反射

I：入射光，S：正反射，D：拡散反射，B：後方散乱

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2 r_{\infty}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで K：吸収係数
S：散乱係数
r_∞：相対反射率

通常、近赤外法では、波長に対しlog(1/r_∞)〔以下、log(1/R)〕の値がプロットされる。log(1/R)とK/Sの関係は、(1)式から数学的に次式が誘導される⁷⁾。

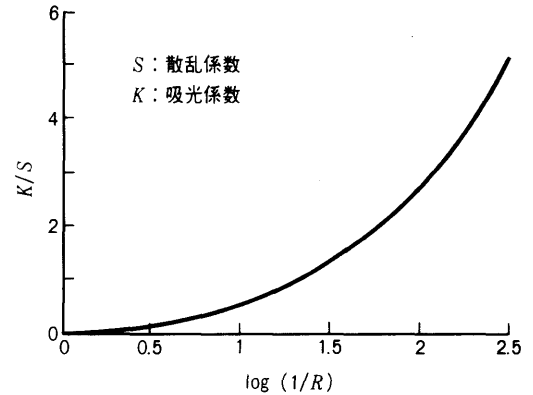


図4 Kubelka-Munkの方式から誘導したlog(1/R)とK/Sの関係

$$\frac{K}{S} = \cosh(\log(1/R)) - 1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

図4に(2)式の関係を示す。両者の関係は直線的でないが、散乱係数が等しく、かつlog(1/R)の値が限定された狭い範囲であれば、両者の関係は近似的に直接関係と見なすことができる。

スラリー状、液体状の食品に対しては、拡散透過法や拡散透過反射法などの測定法が開発されている。これらの測定も基本的には同様の原理に基づく。

いずれにしても、機器的に重要なことは、吸収スペクトルを定性・定量分析に応用、小数点一桁での精度を求める場合、log(1/R)の値として10⁻⁴レベルでの測定精度が要求される。

5. 吸収スペクトルデータの処理^{8),9)}

5.1 定量分析

近赤外法の最も重要な応用は、吸収の強さから食品成分を求める定量分析への応用である。しかし、非破壊法のように多く成分が複合した試料を対象とした分析では、得られるスペクトルは、それぞれの成分に帰属される吸収が合成されたものとなり、このために特別なスペクトル解析法が必要である。例えば、大豆粉中の水分C_wは、水自体の吸収の他、タンパク質、脂質など大豆粉に含まれる他の成分による吸収との関係から、次の重回帰式によって表すことができる。

$$C_w = K_0 + K_1\alpha_w + K_2\alpha_p + K_3\alpha_c + K_4\alpha_o \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで α_w, α_p, α_c, α_oは重回帰式の説明変数であって、それぞれ水、タンパク質、炭水化物、脂質に由来する波長における吸収の強さを示す指標である。K₀~K₄は未知母数であり、慣行の化学分析で正確な成分値が得られたキャリブレーション用試料をもとに、重回帰分析の手法で決定する。水以外の成分に関しても、(3)式と同様の重回帰式が得られる。キャリブレーション用試料の数は、対象とする成分数と項数により異なるが、2~3成分の分析に際しての最低の目安は30~35個程度が必要である。

説明変数としては、原スペクトルにおける吸光度(log(1/R))の他、2波長における吸光度の差(差吸光度)や吸光度の一次微分および2次微分ならびにこれらを正規化した

ものが使われる。正規化によって、スペクトルに及ぼす環境温度の影響や光学系のノイズの影響を補正することができる。

5.2 スペクトル変動特性の解析

5.2.1 主成分分析

非破壊試料の近赤外スペクトルは、重なりのあることが特徴であって、このため、波長間のスペクトルの値には高い相関を示すことが多い。従って、吸光度に主成分分析を適用することにより、スペクトルに含まれる変動要因を主成分として抽出することができる。しかし、得られた主成分と試料の具体的特性との対応づけは一般に簡単ではない。これは、主成分が互いに無相関な変量として抽出されるのに対し、実際の特性、例えば成分間には何らかの相関が存在することからも推察される。

図5¹⁰⁾は、品種の異なる小麦のスペクトルに主成分分析を適用した結果を示したものである。異なる品種が穀粒の硬度の順に第1主成分の方向に配列しており、この軸が硬度と関係のある試料の粒度に対応していることがわかる。

5.2.2 判別分析法

近赤外法では、主として成分値などの感覚尺度変数の推定を目的に用いられてきた。しかし、最近では、作物の品種などの分類尺度変数の推定に応用する研究が進められている。この目的のためには、もっぱら判別分析が用いられるが、その説明変数として吸光度を直接用いる場合や主成分を用いる方法が試みられている。

5.2.3 フーリエ解析法

スペクトルをフーリエ展開したときのフーリエ係数を説明変数すると重回帰分析が使われている。フーリエ係数を具体的な特性に対応づけることは困難であるが、フーリエ級数から原スペクトルを回復することも可能であって、データ圧縮法として優れている。

5.2.4 その他の処理法

これらのデータ処理法他に、対応分析法やカーブフィッティング法などの新しい処理が開発されている。

6. 近赤外法の応用

表2に食品分野における応用例を示す。これらの多くは定量分析に応用されたもので、中にはオンライン計測の場に応用されているものも少なくない。初め小麦中のタンパ

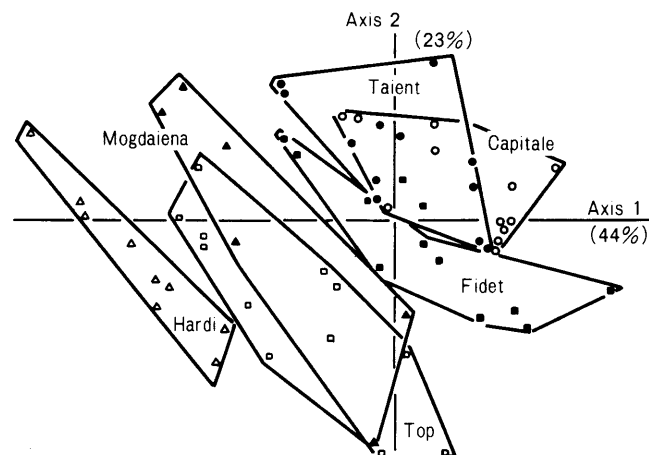


図5 6品種からなる小麦試料の主成分分析

表2 食品分野への近赤外法の応用

品 目	成 分 ・ 特 性
〔穀物、豆類、種子類等〕 米 小麦(小麦粉) 大麦 からす麦 そば 綿実 ヒマワリ種子 大豆 なたね えんどう豆 とうがらし ホップ 茶 紅茶	澱粉(アミロース), タンパク質, 水分, 灰分, アミノ酸, 食味値 澱粉, タンパク質, 水分, 灰分, 硬軟質, 損傷澱粉, さび病, SDS沈降性, α-アミラーゼ活性, カラーバリュー, ふすま質混入率, 品種判別, アミノ酸, 製パン適性 水分, タンパク質, エキス分, リジン, アミノ酸, 窒素, β-グルカン, 外観最終発酵度 タンパク質 水分, タンパク質, 灰分 ゴシボール, 水分, ブドウ糖, 果糖 脂質, 水分, 繊維 タンパク質, 水分, 脂質, 7S, 11S 脂質, クロロフィル タンパク質, 澱粉, 脂質 カプサイシン 水分, α酸, 精油 タンパク質, 全窒素, カフェイン, テアニン, 全遊離アミノ酸, 水分 品質
〔酪製品〕 牛乳 乾燥乳 チーズ ホエイ クリーム 粉ミルク	水分, 脂質, タンパク質, 乳糖, TMS, カゼイン 水分, 脂質, タンパク質, 乳糖, 灰分 脂質, タンパク質, 固形分, 水分 水分, 脂質, タンパク質, 乳糖 脂質 水分, 脂質, タンパク質
〔肉 類〕 魚肉 畜肉(肉製品)	魚肉中の水の存在状態 水分, タンパク質, 脂質, 塩分, カロリー
〔飲料品〕 ワイン ビール 日本酒 コーンシロップ 果実ジュース 豆乳	アルコール, エキス分, 糖, 滴定酸度 アルコール アルコール, 酸度, アミノ酸, 日本酒度, 直糖, 全糖 果糖, 固形分 ブドウ糖, 果糖, 蔗糖 水分, タンパク質
〔一般加工食品〕 シリアル加工品 ケーキミックス パイクラスト パン ビスケット(ドウ) ココア チョコレート 食用油 醤油 パン改良剤 味噌 マヨネーズ 乾燥野菜 乾のり	繊維, 糊化度 脂質, 蔗糖 脂質, タンパク質, 水分, 卵含量 タンパク質, 脂質, 水分 脂質, 蔗糖, 小麦粉, 水分 脂質, タンパク質, 澱粉 蔗糖 ヨウ素価 塩分 ビタミンC, L-システイン 水分 脂質 タンパク質, 脂質, 灰分, ADF 品質等級, タンパク質, 色素
〔飼 料〕 生葉・乾燥葉・ 配合飼料	水分, 粗タンパク質, 粗繊維, カロチン, リグニン, 乾物推定消化率, ADF, NDF, TDN, ミネラル, エーテル抽出物, 可溶性無窒素物, 澱粉, 粗脂肪, 細胞内容物, 細胞壁物質 高消化性繊維, 低消化性繊維, 酸性デタージェント繊維, 代謝エネルギー, 栄養価
〔青果物〕 タマネギ レタス サトウキビ モモ, ナシ ミニトマト	糖度, 水分, 乾物 熟度 粗繊維, 水分, Brix Brix, 滴定酸度 糖, 酸

ク質の定量法として開発された近赤外法であるが、最近では多様な食品の品質に係わるさまざまな成分・特性へ応用されるようになってきた。

筆者らの経験では、近赤外法の検出限界は有機物では0.1~0.15%程度である。また、単に有機物だけでなく、拡散反射法のように粉体の粒度に敏感な測定法を利用して粉体の粒度を求めたり、さらに、食塩などが水と水和するときに生じる水の吸収のシフト量から、近赤外域においては透明な食塩を定量する方法も開発されている。

最近の傾向は、高度なケモメトリックス¹¹⁾が使われることである。例えば、米の食味のように複数の成分要因で決まる総合的な品質評価への応用は、同時に多項目の情報が得られる近赤外法の特徴を利用したもので、今後ともこの種の応用が増えることが予想される。

7. おわりに

近赤外法がわが国において本格的に普及したのは、1980年代になってからである。以来10年余り、わが国でもようやく近赤外法への理解が得られるようになり、1989年5月には、つくば研究学園都市において第2回国際近赤外分光会議を成功裏に開催することができた¹²⁾。

今後の課題として、FT-NIRの開発、NIR-PASの開発、微量サンプルへの適用などハード面における開発とともに、

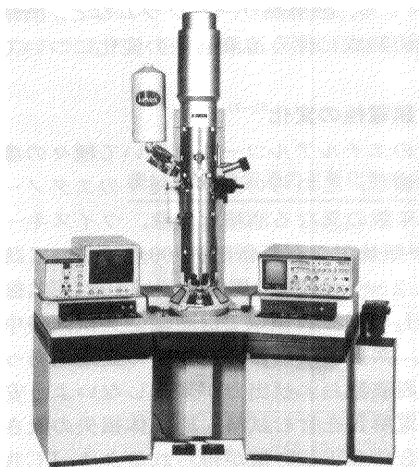
適切なデータ処理法など、ソフト面における開発が求められている。また、水の構造解析、タンパク質の変性分析、反応系のモニターなど基礎的な分析手段としても有望である。今日まで主に食品および農業分野を中心に普及してきた近赤外法の応用範囲は、最近では医薬品、繊維、化学などさまざまな工業分野へと広がっている。

参考文献

- 1) Dull, G. G. : J. Food Protection, 41, 50 (1978)
- 2) Kaye, W. : Spectrochim. Acta, 6, 257 (1954)
- 3) Wheeler, O. H. : Chem. Rev., 39, 629 (1959)
- 4) Goddu, R. F., et al. : Anal. Chem., 32, 140 (1960)
- 5) 間宮真佐人 : 化学工業資料, 29, 25 (1961)
- 6) 田中誠之 : 有機合成化学協会誌, 19, 662 (1961)
- 7) 岩元睦夫・魚住 純 : 日食工誌, 32, 685 (1985)
- 8) 魚住 純 : 食品工業における近赤外分光法に関するシンポジウム講演要旨集, 日本食品工業学会 (1986)
- 9) 相島鐵郎 : 非破壊計測シンポジウム講演要旨集, 日本食品工業学会 (1990)
- 10) D. Bertrand, et al. : J. Sci. Food Agric., 36, 1120 (1985)
- 11) 相島鐵郎 : 「食品工業における科学・技術の進歩」, 光琳, pp. 51-76 (1988)
- 12) 岩元睦夫 : 食品工業, 32, 25 (1989)

製品紹介

H-7100形 (Bio-TEM) 日立電子顕微鏡



科学技術の進歩は、急速にその加速度を増し、医学・生物学・農学・製薬・食品に代表されるバイオテクノロジー分野の研究、開発で、今や最も基礎的な研究手段として、高性能電子顕微鏡は欠かせない研究ツールとなっています。H-7100形は、まさにBio-TEMの最先端に位置づけるのにふさわしい電子顕微鏡で、高機能・高性能・高い操作性を徹底的に追求して完成した装置です。

■ 主な特長

- (1) 高分解、高コントラストを両立した高画質像により、いっそう微細な形態観察・構造解析・分析を実現しました。
- (2) 最新鋭の試料微動装置「ハイパーステージ」の採用で、耐振性・安定性・操作性・信頼性を飛躍的に向上させました。

- 微動つまみとステージ移動量の完全倍率リンク
- マイクロトレース機能による電子線

の軌跡表示

- 微動つまみとイメージシフトつまみのワンタッチ切替

- (3) 試料ダメージの低減、より自然な観察・分析を実現するために、さまざまな機能を装備しました。

- オートビームクッキング (APIS)
- スーパーロードーズ
- 視野回転機構
- ステイグモニタ
- オートシャット
- アルファベットナンバリング

■ 主な仕様

- (1) 格子分解能 : 0.20 nm(H-7100)
0.14 nm(H-7100 TE)
(H-7100 FA)
- (2) 倍 率 : ×50~1,000,000
- (3) 加速電圧 : 25 kV, 50 kV, 75 kV
100 kV, 125 kV
(富田正弘 記)

酒の熟成

—溶液物性研究からのアプローチ—

Flavor of Aged Spirits and their Physicochemical Characteristics

赤星 亮一*

(平成2年6月11日受理)

1. 酒の神秘—熟成現象

ウイスキー、ブランデーのような蒸留酒は古いオーク材の樽の中で、またジンや焼酎のような蒸留酒はガラスの壺や陶器の瓶の中で長い年月貯蔵熟成する。ウイスキーを例にとると、この貯蔵期間中に酸化やエステル化が行われ、アルデヒド、酸、高級アルコールのエステルなどが増えて芳醇な香りが生成する。麦芽の青い香りは消えてビートの枯淡な煙臭がこれに代わる。また樽からはタンニン物質が浸出し、酒に琥珀の輝きを添える。これら化学成分の変化は樽の中でのみ行われ、ほぼ5～6年で終了すると言われている。しかしながら、貯蔵年数の若いウイスキーの香味は荒々しく、アルコールの刺激が強い、貯蔵十数年にしてようやく香味が円熟する。温度、湿度などの貯蔵条件、貯蔵庫の環境も重要である。ウイスキーでも、ブランデーでも30年ものになるとアルコールの刺激が減少して、香りも味もまことにまろやかである。アルコール分は40数%あるのに味覚では15%程度の酒から感じるアルコールの刺激にすぎない。この熟成現象は醸造の神秘とされ、多数の研究が行われてきたが、化学成分の変化に関する研究からはアルコールの円熟を説明することができなかった。巷間、ウイスキーの熟成は樽の中でしか起こらないとの説が流布されているが、それは化学成分の変化をいうのであって、壺や瓶の中でも化学変化とは異なる物性の変化が生じていることが最近の研究で明らかとなった。研究室で30年以上壺中で保存した焼酎や酒精水溶液(25 vol%)は「水のごとなる酒」であって、アルコールの刺激がない。また30年の昔入手した「蒸留直後のウイスキー原液(59 vol%)」も壺中で保存されているが、アルコールの刺激が減少して驚くほどの円熟の味である。

著者が酒類の熟成に関する研究を始めたのは、今から45年前のことである。東京大学で恩師坂口謹一郎教授指導のもとに、この熟成という不思議で、よく知られている現象の研究に取り組んだ。酒を長年月貯蔵したとき生ずる化学成分の変化については多くの研究^{1)~4)}があり、論文も多数発表されている。しかしながら、貯蔵中に生ずる化学成分変化の一面からでは、熟成酒にみられるアルコールの刺激の減少をどうしても説明することはできない。例えば、30年貯蔵熟成したウイスキーの化学成分と同一(限りなく近似した)のモデル試料を調製してみても、その香味は荒々しい刺激を持っている。香味円熟した古い酒を再蒸留すると、再び荒々しいアルコールの香味が戻ってくる。前に述べた

ように、ウイスキーやブランデーは樽の中でのみ熟成し、壺の中では熟成しないとの説があり、専門家でもこの意見に固執する人がいる。これは蒸留酒の化学成分の変化は樽の中でのみ進行し、壺の中では無視できるくらいに僅かであるということである。確かに、壺の中では樽貯蔵のように酸化や、エステル化、アセタール化、樽材物質の浸出が行われず、樽材を透過して行われる多量のアルコール蒸散(天使へのわけまえ)も不可能である。しかし、12年樽中で貯蔵したウイスキーと、樽貯蔵12年ものをさらに壺中で10～20年貯蔵したものを比較すると、後者のウイスキーのほうが味がまろやかで、アルコールの刺激が少ない。私たちは樽の中でも、壺の中でも進行する物理化学性質の変化「溶液物性の変化」に注目する必要がある。



2. 酒の熟成と溶液物性

水分子やアルコール分子は水素結合によって結ばれ、クラスター(分子会合塊)を形成する。極性分子溶液における分子会合、クラスターの形成は今日では常識的なこととして扱われ、学会ではひとつの研究専攻分野に分類されている。現在、進歩した科学機器を用いて多くの研究が行われているが、水、エチルアルコールの液体構造には未知の部分が多い。ましてや酒精水溶液の微視的構造、そしてその時間的変化に関連する酒類の熟成現象の解明は容易なことではない。著者の研究室では誘電性、蒸気圧、蒸気成分、蒸発熱、NMRスペクトル、融解熱サーモグラムなど、酒精水溶液および蒸留酒の熟成に伴う溶液物性の変化について研究を行った。

3. 貯蔵熟成に伴う誘電性の変化^{5)~7)}

純水および高純度のエチルアルコールを用いて種々の濃度の酒精水溶液を調製し、これらの試料と種々のエタノール濃度、および貯蔵年数の異なる酒精水溶液、ウイスキー、ブランデー、ジン、甲類焼酎など蒸留酒約100点について誘電率の測定を行った。2～5 MHzの周波数領域ではLC共振回路、400～1,000 MHzの周波数領域では同軸型共振回路中に試料セルを設置し、共振回路における負荷の変動があっても、高周波電源の周波数および出力が変化しないよう安定化を行った。また電解質を含む試料、誘電体損失の大きな試料を測定する場合にも正しい値が得られるよう、LC共振回路の試料セルと比較用の精密バリコン、コイル間の結線部に存在するインダクタンスを可能なかぎり小さくして、測定値誤差が0.5%以下になるよう留意した。図1は、前述

* 東洋大学 工学部 教授、工博

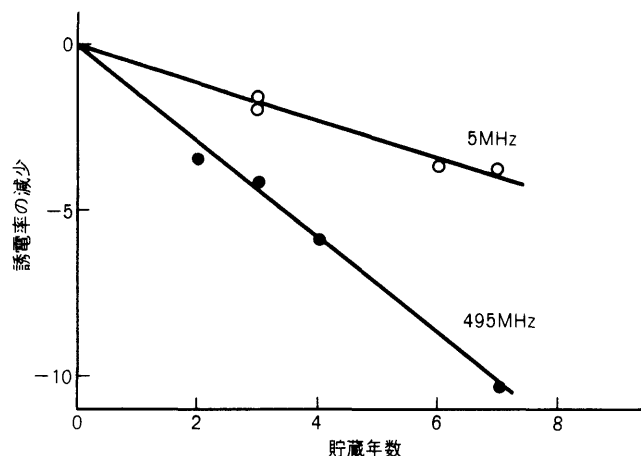


図1 熟成に伴う酒精水溶液の誘電率変化 (25~27 vol%)

の試料中エタノール濃度25~27 vol%の酒精水溶液と甲類焼酎を選び、貯蔵年数と5 MHzおよび495 MHzの周波数の電場における試料の誘電率の減少を示したものである。これらの試料は、いずれもガラス^{びん}中で保存されたものであり、両者ともに不純物の少ない酒精水溶液である。試料中の酸の濃度は10年貯蔵したものでも0.002~0.003 %である。試料中の酸は主に酢酸であるので、酒精水溶液に微量の酢酸を加え誘電率を測ってみると、エタノール濃度40 vol%の溶液の場合、0.02 %の酢酸の添加で0.3, 0.06 %の酢酸添加で、0.54の誘電率減少が見られた。ガラス^{びん}からの塩類浸出を調べるため、炎光光度計で分析したところ、エタノール濃度約30 vol%10年貯蔵のものでNa⁺2.5 ppm, K⁺9 ppm, 15年貯蔵のものでNa⁺3.25 ppm, K⁺9.25 ppmのイオンの存在が認められた。これら電解質の誘電率に及ぼす影響は、H. Sack⁸⁾, P. Walden⁹⁾らの文献、著者の研究によるとほとんど無視することができるぐらい僅かである。

貯蔵熟成に伴う誘電率の減少は、酒精水溶液や焼酎の微量不純成分の影響よりも遙かに大きく、周波数の高い電場で特に著しい。これは誘電率の周波数分散で、試料中の水分子、エタノール分子が分子会合して、束縛力の強い安定なクラスターを形成し、双極子の電場配向が困難になった

ためと考えることができる。30余年貯蔵のモルトウイスキー、ジンなど蒸留酒の誘電率は測定周波数5 MHzでその値が約10 %減少している。

4. 蒸気成分と蒸気分圧に関する研究

著者らの研究室では、20数年にわたって香料溶液の物性、相平衡の研究^{10)~13)}を行い、溶液中の分子会合が蒸気分圧や蒸気成分に対して大きな影響を持つことを明らかにした。Wolfら¹⁴⁾, Edwin¹⁵⁾らも会合性液体の蒸気圧と分子間水素結合の関係を明らかにし、一方片山¹⁶⁾は、会合溶液論から気液平衡関係を論じている。相平衡に及ぼす分子会合の影響は、今や溶液物性論の興味を中心となり、成書^{17)~19)}にも論じられている。酒の香りの性質はその蒸気組成によって決まり、香りの強さは蒸気成分の分圧によって決まることは多くの人々に理解されやすいことである。厳密なことを言えば有香物質の匂いの強度²⁰⁾や複合効果を考慮しなければならないが、エタノールの香りと嗅覚に対する刺激の強さについては、このように考えてよい事柄である。本研究では、減圧のもとで精密な気液平衡実験装置²¹⁾により蒸留酒の液相と平衡状態にある蒸気の全圧を測定し、気相成分を捕集してガスクロ分析を行い、気相成分を定量し、その蒸気分圧を算出した。実験に用いた試料は20~50 vol%の種々のエタノール濃度の酒精水溶液、ブランデー、スコッチウイスキーである。ブランデー試料は同一銘柄で、熟成度の異なるVSOP, ナポレオン, ナポレオンエキストラで、推定貯蔵年数²²⁾はそれぞれ15年, 31年, 45年である。ウイスキー試料は貯蔵年数12年, 17年, 30年である。これらの試料中に含まれる主要化学成分を表1に示した。ここに示した成分以外に、他の微量成分が存在することはいうまでもない。この表の成分は水とエタノール、そして水やエタノールの蒸気分圧に影響を与えると予測されるものを選んだ。これらの熟成蒸留酒の平衡蒸気成分(気相組成)およびその蒸気分圧の測定結果を表2, 表3に示した。図2は、エタノール水溶液および蒸留酒の液相エタノール濃度と気相エタノール濃度の関係を示したものである。また図3はこれら試料の液相エタノール濃度と気相の蒸気分圧とを示したものである。コニャック試料の液相エタノール濃度はいずれも約40 vol%, ウイスキー試料では約42.5 vol%であるので、エタノール濃度がきわめて近似している3種類のブランデー

表1 熟成蒸留酒の主要化学成分 (wt%)

Name	Ethanol	Ethyl acetate	Acet-aldehyde	Isobutanol	Isoamyl alcohol	Acetic acid	Methanol	Solid	Water
Brandy V.S.O.P.	33.18 (39.81 vol%)	0.02	<0.01	0.01	0.07	0.07	<0.01	0.50	66.15
Napoleon	32.71 (39.28 vol%)	0.02	<0.01	0.02	0.07	0.08	<0.01	0.58	66.52
Extra	33.03 (39.64 vol%)	0.02	0.01	0.02	0.05	0.08	<0.01	0.78	66.01
Whisky 12years	35.49 (42.40 vol%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	—	0.06	64.43
17years	35.57 (42.49 vol%)	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02	—	0.07	64.31
30years	35.44 (42.34 vol%)	0.02	<0.01	0.02	0.02	0.03	—	0.11	64.36

表2 熟成蒸留酒の蒸気成分 (wt%) (Temp.34°C)

	Ethanol	Ethyl acetate	Acet-aldehyde	Isobutanol	Isoamyl alcohol	Acetic acid	Methanol	Water
Brandy V.S.O.P.	76.30 (82.41 vol%)	0.39	0.06	0.01	0.09	0.10	0.01	23.04
Napoleon	75.73 (81.92 vol%)	0.45	0.07	0.01	0.10	0.10	<0.01	23.54
Extra	74.96 (81.25 vol%)	0.42	0.08	0.01	0.09	0.11	<0.01	24.33
Whisky 12years	77.29 (83.25 vol%)	0.17	0.06	0.01	<0.01	0.02	—	22.45
17years	76.56 (82.63 vol%)	0.24	0.08	0.02	<0.01	0.02	—	23.08
30years	75.69 (81.89 vol%)	0.31	0.08	0.02	0.01	0.04	—	23.85

表3 熟成蒸留酒の蒸気圧 (mmHg) (Temp.34°C)

	Ethanol	Ethyl acetate	Acet-aldehyde	Isobutanol	Isoamyl alcohol	Acetic acid	Methanol	Water	Total press.
Brandy V.S.O.P.	43.06	0.12	0.04	<0.01	0.02	0.04	<0.01	33.29	76.57
Napoleon	42.28	0.13	0.04	<0.01	0.03	0.04	<0.01	33.64	76.16
Extra	41.44	0.12	0.05	<0.01	0.02	0.04	<0.01	34.44	76.11
Whisky 12years	44.02	0.05	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	—	32.73	76.84
17years	43.16	0.07	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	—	33.32	76.60
30years	42.27	0.09	0.05	<0.01	<0.01	0.01	—	34.10	76.52

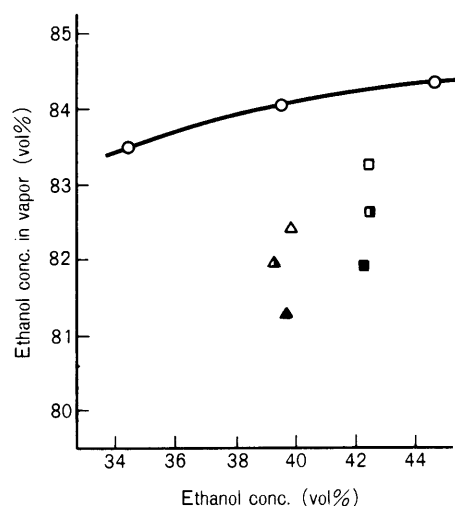


図2 エタノール水溶液および熟成蒸留酒の平衡蒸気成分中におけるエタノールの濃度 (34°C)

Brandy : Δ , VSOP : $\blacktriangle$, Napoleon : $\bullet$, Napoleon extra : $\square$, Whisky : $\square$, 12 years : $\square$, 17 years : $\blacksquare$, 30 years : $\bullet$.

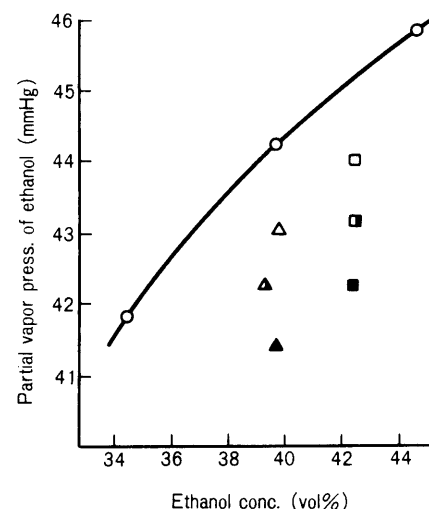


図3 エタノール水溶液および熟成蒸留酒の平衡蒸気成分におけるエタノールの蒸気分圧 (34°C)

$\circ$, ethanol aq. sol. Brandy : Δ , VSOP : $\blacktriangle$, Napoleon : $\bullet$, Napoleon extra : $\square$, Whisky : $\square$, 12 years : $\square$, 17 years : $\blacksquare$, 30 years : $\bullet$.

の貯蔵年数と気相のエタノール蒸気分圧、気相中のエタノール濃度の関係を示したのが、図4²¹⁾である。これらの図に見るように、両者とも貯蔵年数に比例して減少している。この減少が貯蔵に伴う微量成分の変化によって生じたものか否かを確かめるため、蒸留酒の中でも多量に存在してい

る酢酸エチル、アセトアルデヒド、イソブタノール、イソアミルアルコール、酢酸、樽材浸出物について、コニエック試料とアルコール濃度が同じエタノール水溶液にそれぞれ種々の量添加し、その影響を調べた。また、これらの微量成分の複合効果を調べるため、本研究に用いた試料の分

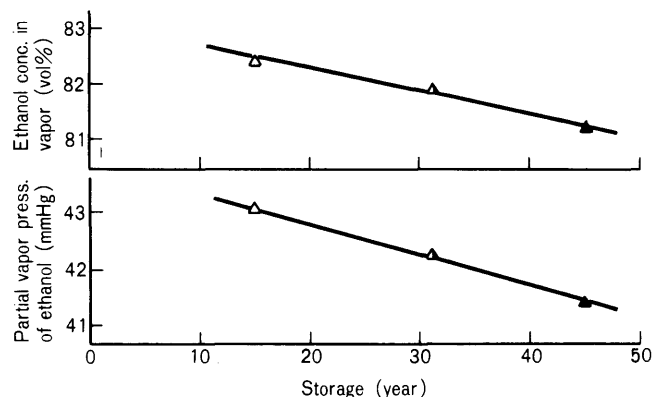


図4 ブランデー平衡蒸気成分のエタノール蒸気分圧とエタノール濃度の経年変化

△, VSOP; ▲, Napoleon; ▲, Napoleon extra.

析結果から知り得た最大値の各微量成分を、コニャックと同アルコール濃度のエタノール水溶液に加え、気相成分および蒸気圧の測定を行った。これら添加した微量成分の複合効果によって、気相エタノール濃度は最高1.1%，エタノール蒸気分圧は0.3 mmHg低下することが分かった。貯蔵熟成による気相エタノール濃度の減少はVSOPで1.6%，ナポレオンで2.1%，ナポレオンエキストラで3.8%減少している。一方、エタノール蒸気分圧も図に見るように、15年で1.2 mmHg, 31年で2.0 mmHg, 45年で2.8 mmHg低下している。このように熟成ブランデーでは前述の微量成分の影響以上にエタノール蒸気分圧、気相エタノール濃度が減少している。スコッチウイスキーの場合も図5に示すように同様である。この実験結果におけるエタノールの蒸気分圧や蒸気組成の減少は、液相中のエタノール分子が強く束縛されていることを示すものであるが、減少値の数値と嗅覚を刺激する香りの強さとはかなり隔たりがある。長年月貯蔵された蒸留酒が、嗅覚に与える刺激の減少のほうが蒸気圧の減少よりも差が感じられる。本実験に用いた装置は減圧型気液平衡装置であり、試料（液相）中のエタノールを強制的に気化して平衡させているため、試料から空气中に蒸散して生ずる気相のエタノール濃度（嗅覚を刺激する香りの濃度）とは異なるものと考えられる。ともあれ、貯蔵中に生ずる微量化学成分変化の影響を超えるエタノール蒸気分圧や気相濃度の減少は、液相中でエタノール分子が強く束縛され、安定なクラスター形成が行われていることを十分に示唆するものである。最近著者らは、貯蔵年数の明らかなヘネシーのコニャックについて種々の溶液物性の研究を行っている。そのなかの測定データのひとつを紹介すると、100年貯蔵のコニャックの液相中のエタノール濃度は43.6 vol%でも、その蒸気中のエタノール濃度は81.2 vol%で、液相エタノール濃度23.7 vol%の酒精水溶液の蒸気中のエタノール濃度に等しい。これは、減圧気液平衡実験によって得られたデータである。実際にこの100年ものの香気を嗅いでみると、エタノールの刺激がほとんど感じられず、10%以下の酒類からのエタノールの強さである。現在、喇

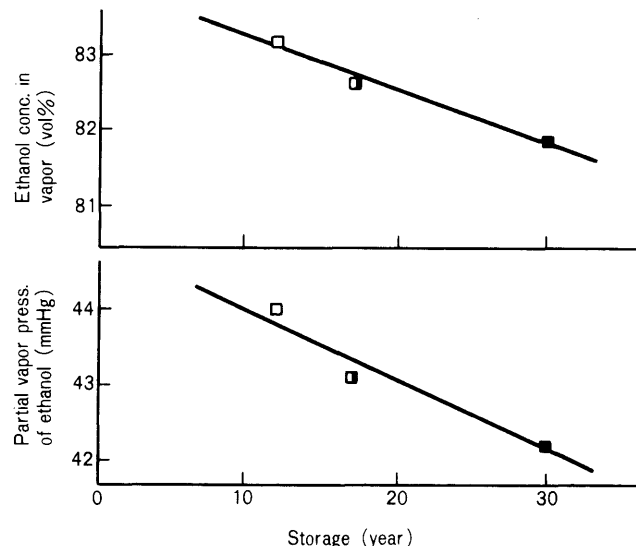


図5 スコッチウイスキー平衡蒸気成分のエタノール蒸気分圧とエタノール濃度の経年変化

□, 12 years; ■, 17 years; ■, 30 years,

き猪口やブランデーグラスから空气中へ蒸散するエタノールの濃度を測定するセンサの研究を行っている。

5. NMRスペクトルによる研究²³⁾

溶液中の水素結合やクラスター形成を研究する手段として、OHプロトンのNMRスペクトルの化学シフトと半値幅測定は役に立つ方法である。エタノール水溶液や市販の蒸留酒について低温領域で測定を行い、熟成に伴う変化について研究を行った。「溶液物性の差異を研究するには相変化の前後、あるいは、相変化の生ずる近傍の条件下で行うのがよい」との恩師水島三一郎先生のご指導に従って研究を進め、重要な知見を得ることができた。実験試料は前述の同一銘柄で熟成度の異なるブランデー試料Aグループ（VSOP、ナポレオン、ナポレオンエキストラ）およびブランデー試料Bグループ（スリースター、XO）でエタノール濃度約40 vol%である。またウイスキー試料は同一銘柄で貯蔵年数12年、17年および30年のものを用いた。また微量成分のNMRスペクトルに及ぼす影響を調べるため、蒸留酒と同濃度のエタノール水溶液を調製し、これに主要微量成分である酸、エステル、アルデヒド、フーゼル油、樽材浸出物に加え、各成分の影響を研究した。これら微量成分の添加量は、文献にみられる分析結果から判断して各成分の最大値まで加えた。すなわち、エステルでは0.15%アルデヒド0.02%、フーゼル0.3%、特にNMR測定に影響を与える酸については0.01~0.018%、樽材浸出物の場合0.50~0.92%添加してそれらの影響を調べた。

NMR測定には日立高分解能核磁気共鳴装置R-20Aを用い、温度可変装置R-202 VTによって試料温度を34℃から-32℃まで変化させ、OH基プロトンのスペクトルの化学シフト、半値幅を測定した。この装置は現在の機器から見ればきわめて古いものであるが、良好なメンテナンスのもと、温度不変専用のNMR装置として十分役に立っている。

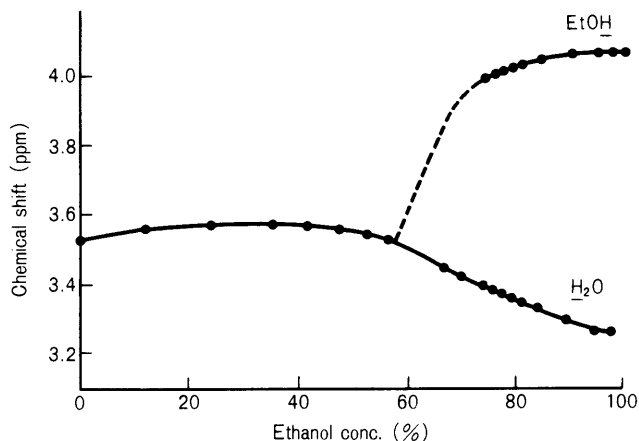


図6 エタノール水溶液水酸基プロトンのNMRスペクトル化学シフト (34℃)

(1) OH基プロトンのNMRスペクトルの化学シフト, 図6に34℃で測定したOH基プロトンの化学シフトを示す。0～60%のエタノール濃度範囲では, エタノールと水のOH基プロトンのシグナルは単独では出現せず, 水素交換のため1本のシグナルとして現れる。60～75%の濃度範囲ではエタノールと水のシグナルに分離し始め, 75%以上では2本のシグナルに完全に分離する。また, このシグナルの分離は低温になるほどエタノール濃度の低い領域で生ずる。表4に示すように, 熟成蒸留酒もエタノール水溶液も低温になるに従ってOH基プロトンの化学シフトは低磁場に移行す

る。しかし, エチルアセテート, アセトアルデヒド, フーゼル油, 樽材浸出物は蒸留酒含量の最大値まで加えても化学シフトに影響のないことが確認された。またOH基プロトンのNMRスペクトル化学シフト, 貯蔵熟成によって変化しないことが明らかとなった。エタノール分子のメチル基の三重線の中心を基準として, 34℃の純エタノールのOH基プロトンのNMRスペクトルは4.075 ppm低磁場に, 純水は3.528 ppmに出現するが, 40%エタノール水溶液, 蒸留酒は水の化学シフトの位置の近傍3.565 ppmに出現する。これは, その水素結合の状態や液体構造が水に類似しているためではないと思われる。試料中に微量の酸が存在すると, OH基プロトンのスペクトルは, 酸を含まないものに比べて0.01～0.05 ppm低磁場に移行する。しかし, 0.01～0.18%の濃度範囲では酢酸の濃度が変わっても, シフトの位置は変わらず固定されている。熟成蒸留酒には必ず微量の酸が存在し, 貯蔵年数の異なる試料のNMRスペクトルは, 酸の存在によって決まる一定のシフト位置に出現し, 熟成に伴う差異をみることはできなかった。

(2) OH基プロトンNMRスペクトルの半値幅

図7は, 40%エタノール水溶液および, これに微量の酸を加えたときのスペクトルの半値幅の温度変化を示したものである。また, 図8はブランデー, ウイスキー試料の-32℃における半値幅と貯蔵年数の関係を示したものである。同図に見るように, 貯蔵年数とともにスペクトルの形状はブロードとなり, 半値幅が増大している。蒸留酒中主要微量成分をエタノール水溶液に加えて, 半値幅に及ぼす影響を調べた。樽材浸出物以外は, 蒸留酒に存在する濃度

表4 熟成蒸留酒(Aグループ)および微量の酸を含有するエタノール水溶液中の水酸基プロトンNMRスペクトルの化学シフト

(A) Aged spirits (A group)

Sample	Ethanol conc. (%)	Chemical shift (ppm)				
		34℃	12℃	-8℃	-25℃	-32℃
		EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O
V.S.O.P.	39.86	3.564	3.824	4.050	4.244	4.330
Napoleon	39.62	3.565	3.824	4.051	4.244	4.330
Extra	39.85	3.567	3.825	4.051	4.244	4.331

(B) Ethanol aqueous solutions containing slight amount of acetic acid

Component (%)			Chemical shift (ppm)				
Ethanol	Acetic acid	Water	34℃	12℃	-8℃	-25℃	-32℃
			EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O	EtOH H ₂ O
39.90	—	60.10	3.553	3.797	3.992	4.815 4.200	4.865 4.278
39.87	0.01	60.12	3.563	3.822	4.051	4.234	4.330
39.91	0.03	60.06	3.565	3.824	4.052	4.244	4.329
39.88	0.05	60.07	3.564	3.824	4.052	4.243	4.331
39.89	0.07	60.04	3.565	3.823	4.050	4.245	4.329
39.86	0.18	59.96	3.565	3.823	4.050	4.244	4.330

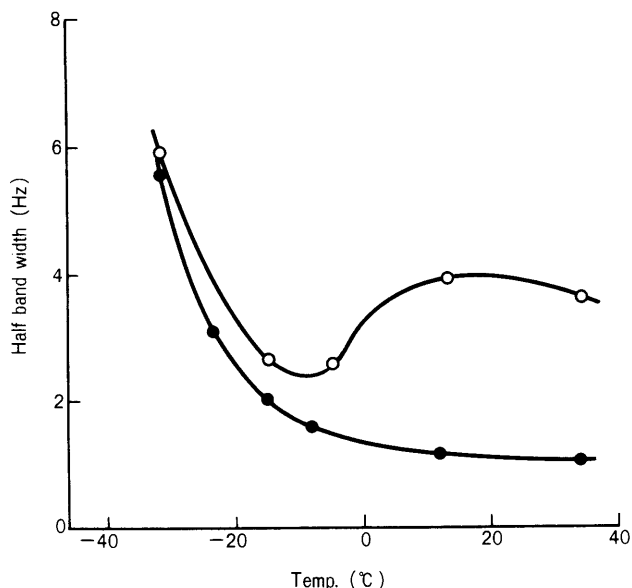


図7 40%エタノール水溶液に酸添加したとき、その水酸基プロトン NMRスペクトルの半値幅に及ぼす酢酸の影響
○, ethanol aq. sol.; ●, ethanol aq. sol. which was added acetic acid (conc. 0.01~0.18%) .

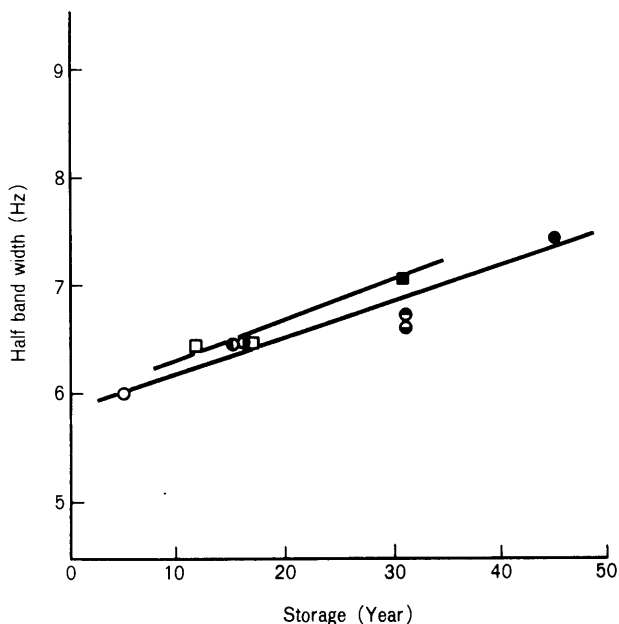


図8 熟成蒸留酒水酸基プロトンのNMRスペクトル半値幅の経年変化
Whisky: □, 12 years; ■, 17 years; ■, 30 years. Brandy: ○, 3-Star; ●, VSOP; ●, Napoleon; ●, XO; ●, Napoleon extra.

以内では何ら影響を及ぼさないことを認めた。樽材浸出物はその濃度が増加するに従って、OH基プロトンの半値幅が僅かに増大する。しかし、樽材の違いによる差異は認められなかった。40%エタノール水溶液に微量の酸を加え、これに種々の量の樽材浸出物を加え、樽材浸出物の濃度と半

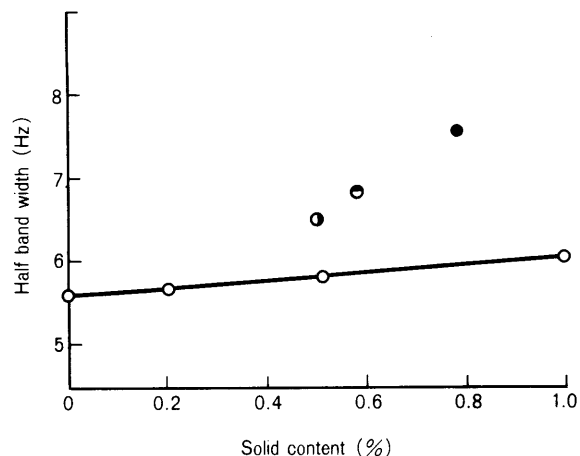


図9 熟成蒸留酒水酸基プロトンのNMRスペクトル半値幅に及ぼす樽材浸出成分の影響 (-32 °C)
○, 39.85 % ethanol aq. Sol. containing 0.08 % acetic acid; ●, VSOP; ●, Napoleon; ●, Napoleon extra.

値幅の関係を図9に示した。さらにこの図に熟成ブランデーの樽材浸出物の量とOH基プロトンスペクトルの半値幅をプロットした。樽材浸出物の影響以上に熟成ブランデーの半値幅は増大している。このように、長年月貯蔵熟成した蒸留酒のNMRスペクトルの形状は、貯蔵年数の少ないものに比べてその形状はブロードであり、その半値幅が貯蔵年数に比例して増加する。また低温になるほど熟成に伴う差異が著しい。NMRスペクトルの半値幅の増大は、プロトン交換速度の減少を意味する。実験結果の示すとおり、酸の存在は半値幅を減少させシャープなスペクトルを出現させる。しかしながら、熟成した蒸留酒では、酸が存在するにもかかわらずスペクトルの形状はブロードで半値幅が著しく大きい。種々の微量成分、樽材浸出物の影響はきわめて僅かでほとんどのものは無視してよい。熟成蒸留酒のOH基プロトンの交換速度が緩慢であるという事実、誘電率やエタノール蒸気分圧の減少、蒸発熱の増大などの他の溶液物性から判断して次のように考えることができる。長い貯蔵期間中に、エタノール分子と水分子の会合が進み、安定なクラスターを形成し、エタノール分子が強く束縛されるためプロトンの交換が制約されるためと考えられる。熟成に伴う蒸留酒の香味円熟を説明する研究成果のひとつである。〔以下は、Vol.34 No. 1 (1991年1月発行)「環境分析特集号」に掲載致します。〕

参考文献

- 1) A. J. Liebmman and B. Scherl : Ind. Eug , Chem., 41, 534 (1949)
- 2) H. Suomalainen and L. Nykänen : Process Biochem., 5, 13 (1970)
- 3) G. H. Reazin , S. Baldwin, H. S. Scales , H. W. Washiugtu and A. A. Andreaseu : J. Assoc. off Aual. chem., 59, 770 (1976)
- 4) 吉沢 淑, 百瀬洋夫, 蓮尾徹夫 : 農化, 55, 1063 (1981)
- 5) 赤星亮一 : 農化, 37, 433 (1963)

- 6) 坂口謹一郎, 岡村総吾, 赤星亮一: 東大総合試験所年報第16年2号, 1 (1957)
- 7) 赤星亮一: 醸協, **58**, 112 (1963)
- 8) H. Sach: Phys. Z., **28**, 199 (1927)
- 9) P. Walden, H. Ulich, O. Werner: Zeitsch Phys. Chem., **129**, 389 (1927)
- 10) 赤星亮一, 堀家静子, 大熊広一: 第5回熱分析国際会議論文集, 336 (1977)
- 11) 赤星亮一, 堀家静子, 大熊広一: 16th TEAC 207 (1972)
- 12) 赤星亮一, 堀家静子, 大熊広一: 17th TEAC 247 (1973)
- 13) 赤星亮一, 堀家静子, 大熊広一: 18th TEAC 214 (1974)
- 14) H. Wolff and A. Höpfner: Z. Electrochem., **66**, 149 (1962)
- 15) E. T. Edwin and D. C. Sherril: J. Phys. Chem., **81**, 1295 (1977)
- 16) 片山 俊: 化学工学, **37**, 989 (1973)
- 17) 藤代亮一, 黒岩章晃: 「溶液の性質工」, 東京化学同人, 1966
- 18) 妹尾 学訳: 「化学熱力学」みすず書房, 1966
- 19) J. M. Prausnitz: Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice Hall, Inc., Eaglewood Cliffs, N. J., 1969.
- 20) L. Appel: II, Odor intensity, Physical Foundations in Perfumery, American Perfumer and Cosmetics. Vol. 79, 2, 43 (1964)
- 21) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **59**, 135 (1985)
- 22) 大塚謙一, 壺岐勇, 山下勉, 戸塚 昭: 醸協, **74**, 549 (1979)
- 23) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **58**, 357, 1984

Topics

「生」で見る極微の世界

下図の写真は皆さまになじみ深い椎茸の胞子を, SEM (走査電子顕微鏡) を使って観察したものです。

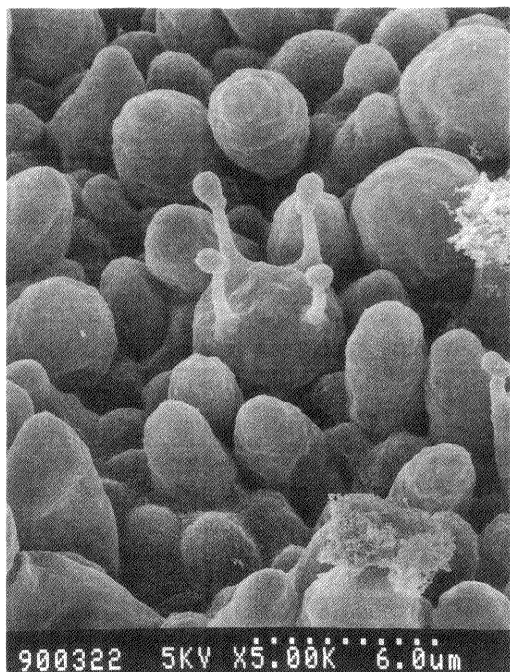
図(写真)(a)と(b)の違いがおわかりいただけるでしょうか。

図(a)では試料表面がしわ状になっています。これは一般的な試料の処理方法〔固定□脱水□臨界点乾燥〕を行ったために生じた収縮であり, この方法では完全に生(なま)の状態を観察することはできません。これに対して図(写真)(b)では, 試料表面が非常に張りのある状態に保たれています。こ

れはクライオシステムという装置を用いて観察したもので, 生(なま)の試料を水分を含んだままの状態で急速凍結して直接観察することができます。

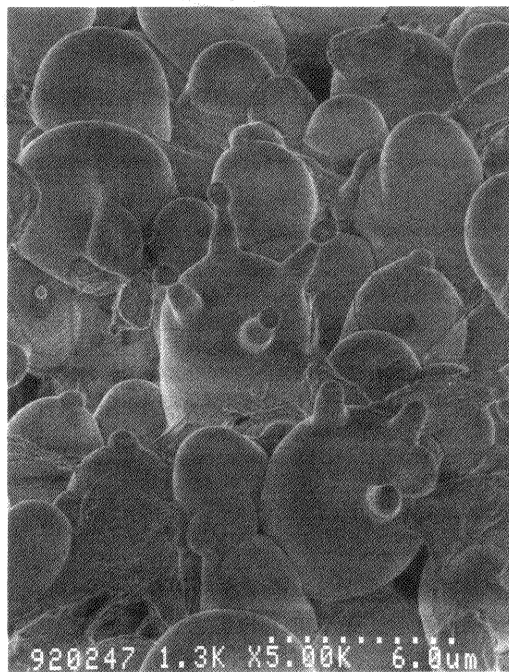
このようにクライオシステムを用いたSEMでは, 試料をより生(なま)に近い状態で忠実に観察する手段として, バイオなど多くの分野で大きな期待が寄せられています。

(平野雅子 記)



図(a) 臨界点乾燥による椎茸の胞子

SEMを用いて観察した椎茸の胞子



図(b) クライオシステムによる椎茸の胞子

食物繊維のミネラル吸着性分析へのICP発光分析法の適用

Application of ICP Emission Analysis System to the Analysis of Mineral-Binding of Dietary Fibers

沖中 靖*

(平成2年5月7日受理)

1. はじめに

栄養学分野における最近のトピックスの一つは、従来は栄養学的に価値がないものとして扱われていた、植物性食品中の難消化性成分である繊維（食物繊維）が、人間の健康と深い係わりをもつ物質として取り扱われるようになったことである。

かつて、食料の確保が困難であった時代には、栄養学ではもっぱら栄養素中心の研究がなされ、食物繊維は整腸作用を有する物質として理解されていたものの、研究の対象として扱われることは少なかった。しかし、飽食の時代といわれる現在、モータリゼーションによる運動不足など、環境の変化も要因の一つとなって、いわゆる成人病の発生率が高くなり、それらの予防効果や治療効果の期待から食物繊維への関心が高まってきた。

食物繊維は種々の物質の腸管吸収抑制作用があるとされており、その機序についてはおおよそ次のような作用が考えられている。(1) 食物繊維は食塊の腸内通過時間を短縮し、吸収時間を減少させる。(2) 胃腸内での酸とアルカリにより、食物繊維の-OH、-SO₃H、-COOHなど官能基が活性化されて、物質と不可逆的に結合し糞便中に排泄される。(3) 食塊の「かさ」の増大によって物質が希釈され濃度が低下して吸収されにくくなる。(4) 機械的に腸粘膜に損傷を与え腸管の吸収能力を低下させる。

これら食物繊維の吸収抑制効果は、程度の差はあるが殆どの食品成分に対して示される。それが現代の食生活上過剰摂取に陥る可能性が高い食品成分、例えば糖質や脂肪、コレステロールなどについては有効であると考えられるが、同時に食品中の含量が少なく、注意をおこたれば不足状態に陥る可能性がある物質に対しても、その吸収が抑制されることを考慮しなければならない。ミネラルはその一つで、食物繊維摂取によってカルシウム、鉄、亜鉛、マグネシウム、銅、リンなどの糞便中への排泄量が増大することが多くの研究者によって指摘されている^{1)~9)}。日本人にとってカルシウムや鉄は不足しがちな元素であり、食物繊維との関連性は無視できない。

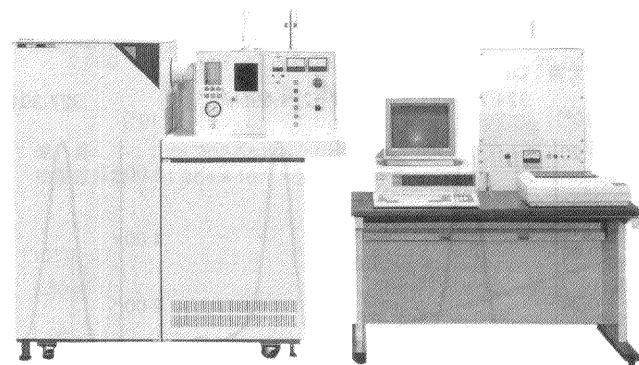
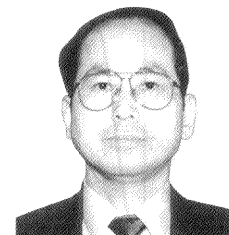
食品中のミネラルは種類が多く、微量であり、食品の状態もまちまちであるため、その測定は容易ではない。したがって、ICP発光分析法によって多元素が同時に高感度で測定できれば、この分野での研究は加速されるものと思われる。そこで今回は、多種類のミネラルを混合溶解した希薄溶液中に、種々の食物繊維を添加した場合の吸着性につい

て、日立ICP発光分析装置を利用し、in vitroでの検討を行った。

2. 実験方法

(1) 食物繊維

実験に使用した食物繊維は次の12種類で、いずれもナカライテクス株式会社（京都市）から購入した。



P-5200形日立デュアルモノクロICP発光分析装置

水溶性：Ager, Alginic acid, Arabic gum (Sigma), Carrageenan, Guaiac resin, Inulin (Dahlia Tubers), Mannan (Yeast), Pectin (Citrus), Tragacanth gum
不溶性：Cellulose (Merck), Lignin, Xylan

(2) ミネラルの吸着

ミネラルとしては次の8種類の化合物を用いた。

CaCl₂·2H₂O, CuSO₄·5H₂O, MgSO₄·7H₂O, KH₂PO₄,
Mn(CH₃COO)₂, NaCl, ZnSO₄·7H₂O, FeCl₃·6H₂O

これらの化合物を溶解し、Fe以外のものについては、各々のミネラルとして2 ppmになるように混合溶液を調製した。溶液のpHは2.5, 6.5および8.5とした。この溶液600 mlにそれぞれの食物繊維1 gずつを添加し、さらにこの中に、蒸留水20 mlを封入した透析膜チューブ (Seamless Cellulose Tubing, Viskase Sales Corp.) を2本ずつ入れて、20時間、室温で振とうした。振とう後透析膜内液のミネラル濃度を日立デュアルモノクロICP発光分析装置P-5200形を用いて測定した。Feは透析膜を通過しないためCelluloseとXylanについてのみのみ行い、振とう後遠心分離し、上清のFe濃度を同様に測定した。

各繊維1 gに吸着したミネラルの量は、初濃度2 ppmと上記の測定値からブランクを引いて得た値との差で表した。し

* 同志社女子大学 家政学部 教授、農博

たがって、得られた値はこの条件下での吸着量であって、各繊維のミネラル飽和量ではない。

3. 結果と考察

(1) 検量線の作製

8種類のミネラル混合溶液を用い、ICP発光分析によって測定した各元素の発光線スペクトルを図1に示す。これらのスペクトルから、各元素の定量に対して最も適している

と考えられた波長を選択すると次のようであった。

Ca : 422. 673 nm , Cu : 327. 396 nm , K : 766. 491 nm ,
Mg : 280. 270 nm , Mn : 259. 373 nm , Na : 589. 592 nm ,
Zn : 202. 551 nm , Fe : 238. 204 nm

そこでこれらの波長において、各元素の標準溶液を用い検量線を作製した。各検量線は図2に示したようにばらつきが少なく直線関係にあり、高精度での定量分析が可能であ

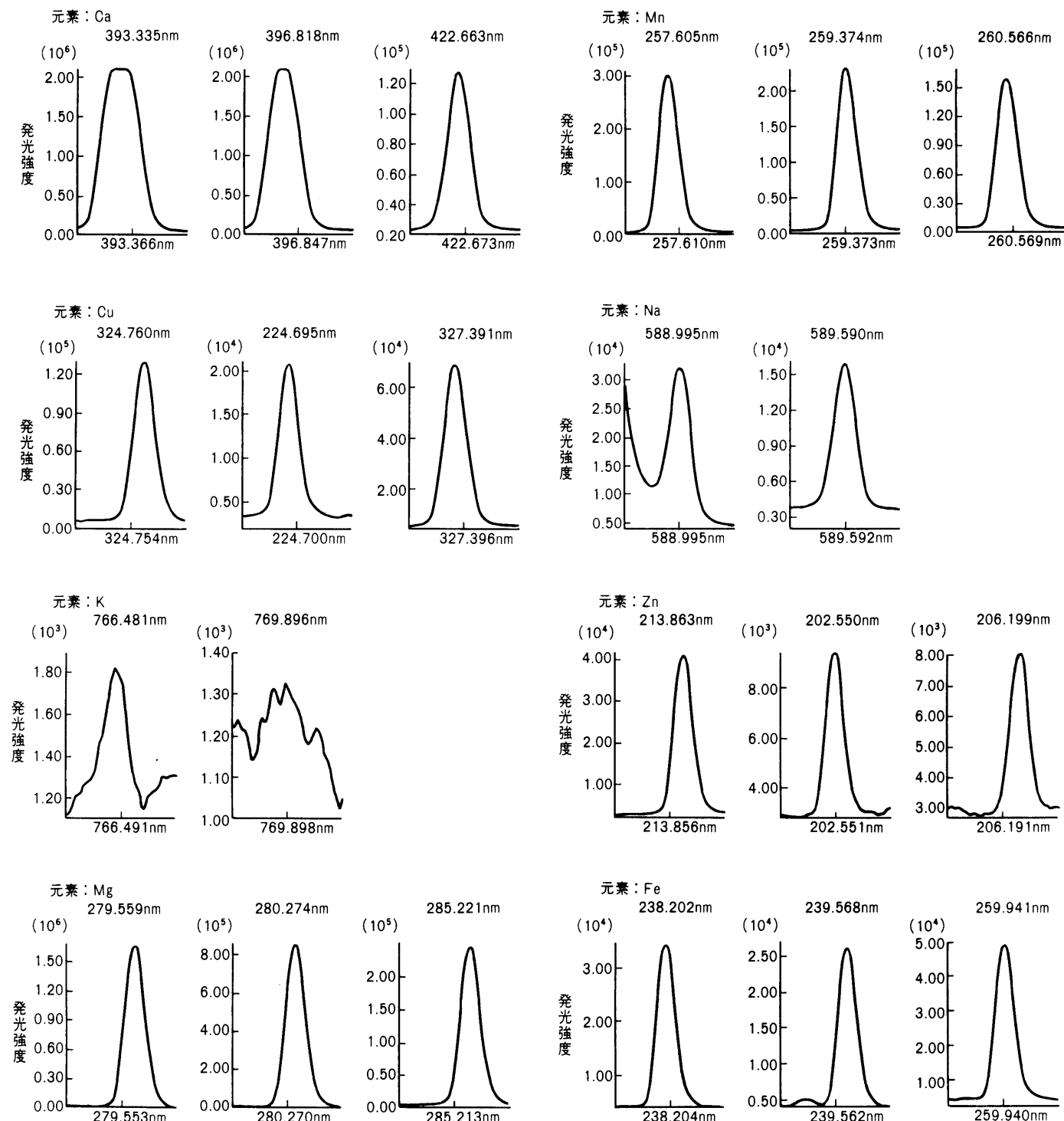


図1 ミネラル混合溶液を用いて測定した各元素の発光線スペクトル

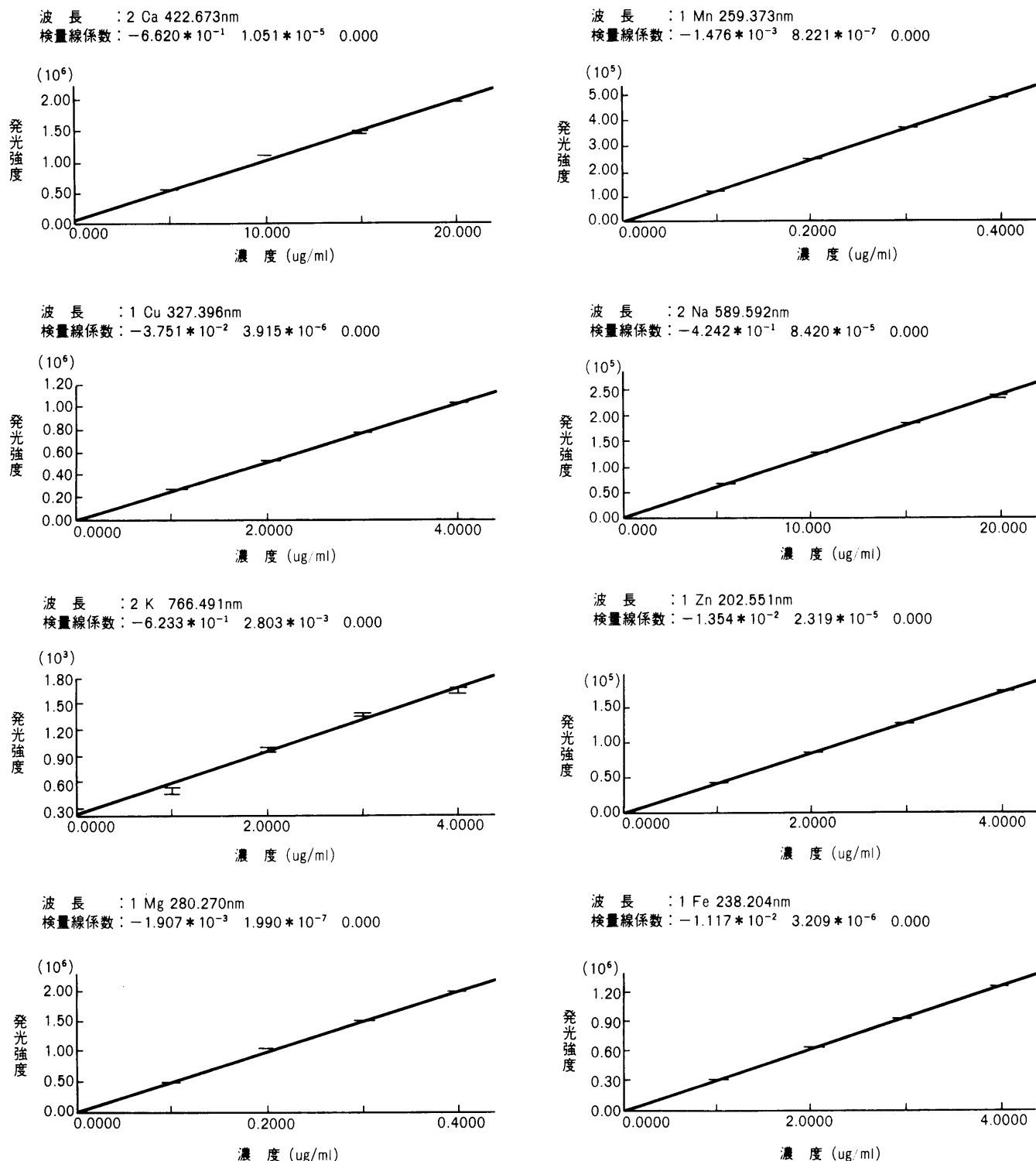


図2 各元素に対して最適と考えられる波長で作製した検量線

ることが示された。

(2) 各繊維に対するミネラル吸着量

種々の繊維に吸着されたミネラル量の測定結果を表1に示す。この結果を繊維別にみると、寒天には中性付近でCu, Mn, Znがよく吸着され、MnはpH8.5でも比較的良好に吸着されたが、その他はあまり吸着されず、Caは殆ど吸着

されなかった。寒天は食品のゼリー化剤として広く用いられるが、ミネラル吸着の点からは特に問題にならないと思われる。

アルギン酸にはCa, Mg, MnがどのpHでも比較的良好に吸着され、特に中性およびアルカリ性で高い吸着を示した。またCu, Znは酸性および中性で吸着がみられたが、アルカ

表1 種々の繊維に吸着されたミネラルの量

繊維	pH	吸着ミネラル量 ($\mu\text{g}/\text{繊維} 1\text{g}$)							
		Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	Zn	Fe
Agar	2.5	0	418.6	0	0	232.7	0	354.6	—
	6.5	91.0	1025.4	392.3	456.0	986.6	0	1077.5	—
	8.5	118.4	0	230.8	392.0	897.0	0	154.1	—
Alginic acid	2.5	458.7	737.4	0	378.8	489.5	0	412.1	—
	6.5	1079.4	642.0	351.5	993.4	1001.0	0	985.3	—
	8.5	1043.6	0	0	856.8	849.3	0	0	—
Arabic gum	2.5	0	928.7	0	0	747.3	143.8	893.8	—
	6.5	0	986.7	0	399.4	1137.8	778.9	1145.7	—
	8.5	0	0	0	226.3	1093.7	648.5	306.9	—
Carrageenan	2.5	348.7	800.7	0	854.9	909.8	0	911.0	—
	6.5	1132.5	569.4	0	1092.8	1060.6	0	1041.0	—
	8.5	1103.8	0	0	1049.7	1087.2	0	935.5	—
Guaiac resin	2.5	0	0	0	35.5	0	0	8.1	—
	6.5	0	0	0	124.2	54.7	0	0	—
	8.5	0	0	0	0	0	0	0	—
Inulin	2.5	136.2	162.3	284.2	64.6	54.8	84.8	32.9	—
	6.5	98.3	0	156.8	0	249.7	0	0	—
	8.5	0	0	0	0	0	0	0	—
Mannan	2.5	57.1	300.1	0	1128.2	143.6	519.8	199.8	—
	6.5	582.1	0	0	447.8	237.9	0	50.9	—
	8.5	411.8	0	0	674.8	0	359.7	0	—
Pectin	2.5	0	494.1	0	54.0	694.1	0	889.5	—
	6.5	877.1	0	756.1	1013.3	1010.5	0	911.0	—
	8.5	819.0	0	108.9	865.2	853.5	0	0	—
Tragacanth gum	2.5	0	409.3	0	0	55.5	142.9	164.2	—
	6.5	0	0	0	339.7	789.7	204.7	348.7	—
	8.5	0	0	0	0	380.2	1125.0	1125.4	—
Cellulose	2.5	0	74.9	0	0	44.3	0	42.7	424.7
	6.5	0	341.3	166.1	148.8	624.2	0	725.2	888.2
	8.5	0	1125.0	0	126.8	467.8	0	0	1062.0
Lignin	2.5	0	263.0	193.1	232.6	838.3	0	402.1	—
	6.5	1117.6	850.6	482.4	1109.9	1176.6	1055.3	1100.3	—
	8.5	1006.6	0	327.9	1036.2	1140.0	0	1163.5	—
Xylan	2.5	34.0	113.4	180.7	26.9	101.5	0	24.0	122.1
	6.5	691.4	869.4	228.7	421.1	504.0	0	1050.0	813.4
	8.5	482.3	0	0	367.3	338.5	0	0	1049.1

り性では吸着されなかった。アルギン酸は金属置換が起こりやすく、またタンパク質ともよく結合するので、水中からの脱鉄や酵素の固定化などにも利用されている。

アラビアガムにはMnがどのpHでも比較的高い吸着を示し、Cu、Znは酸性および中性で、Naは中性およびアルカリ性で比較的良好に吸着されたが、Caの吸着はみられなかった。アラビアガムは食品や医薬品の乳化剤、安定剤として用いられている。

カラゲナンにはCa、Mg、MnがどのpHでも比較的高い吸着を示し、またCuは酸性および中性で吸着されたが、K、Naは吸着がみられなかった。カラゲナンは欧米でゼリー化剤や薬品などの安定化剤、分散剤として用いられているの

で、使用の際ミネラルの吸着を考慮する必要があると思われる。

グアガムおよびイヌリンには、酸性および中性で若干の吸着がみられたが非常に低値であった。グアガムは血中コレステロール低下作用があるとされているので、ミネラルの吸着が問題にならないとすれば、有用な食物繊維としての利用が考えられる。

マンナンにはCa、Mg、Naの吸着がみられたが、あまり高い値ではなかった。日常生活で一般に食用としているコンニャクマンナンについては、さらに検討する必要がある。

ペクチンには中性およびアルカリ性で、Ca、Mg、Mnが、また中性でK、Znが比較的良好に吸着された。ペクチン

はCaと結合しゲル化するもので、食品の分野で広く利用されているが、ペクチンに結合した金属が生体内でどのように変化するかについてはさらに検討を要する。

トラガカントガムにはアルカリ性でNa, Znが高い吸着を示したが、その他は酸性でCu, 中性でMnの吸着が若干みられた程度であった。トラガカントガムの水溶液は粘性が高く、食品の安定剤や乳化剤として使用されているが、Caなどの吸着はみられないので、血中コレステロール低下などへの利用も興味ある課題と思われる。

セルロースにはFeがどのpHでも比較的高い吸着を示したほかは、Cuがアルカリ性で吸着を示した程度であった。一般にセルロースはFeと結合しないとされているが、今回の結果のように条件によっては結合する可能性もあると思われる。またセルロースの誘導体で、食品添加物として使用が認められているメチルセルロースとカルボキシメチルセルロースについても検討を要する。

リグニンには中性およびアルカリ性でCa, Mg, Mn, Znがよく吸着された。リグニンはhydroxyphenylpropaneを構成単位とする高分子化合物であるが、ミネラルとの結合はかなり高いと思われるので、この分野での利用法の開発が期待される。

キシランには中性およびアルカリ性でFeがよく吸着され、中性ではCu, Znが比較的良好に吸着された。

以上のような食物繊維によるミネラルの吸着が実際の動物の体内でどのように影響するかについては、さらに検討する必要があるが、成人病の予防効果や治療効果を食物繊維に期待するなかで、ミネラルの損失も合わせて考慮しなければならない課題であると思われる。生体における微量元素の生理的役割の解析のために、多種類の元素が混在している状態での同時定量が可能なICP発光分析法の活用は、非常に有効な手段であると思われる。

参考文献

- 1) Reinhold, J. G., Faradji, B., Abadi, P., Ismail-Beigi, F.: Decreased Absorption of Calcium, Magnesium, Zinc and phosphorus by Humans due to Increased Fiber and Phosphorus Consumption as Wheat Bread: J. Nutr., 106, 493-503 (1976)
- 2) Cummings, J. H.: Nutritional Implications of Dietary Fiber: Am. J. Clin. Nutr., 31, S21-S29 (1978)
- 3) Kelsay, J. L., Behall, K. M., Prather, E. S.: Effect of Fiber from Fruits and Vegetables on Metabolic Responses of Human Subjects: Am. J. Clin. Nutr., 32, 1876-1880 (1979)
- 4) Drews, L. M., Kies, C., Fox, H. M.: Effect of Dietary Fiber on Copper, Zinc, and Magnesium Utilization by Adolescent Boys: Am. J. Clin. Nutr., 32, 1893-1897 (1979)
- 5) Slavin, J. L., Marlett, J. A.: Influence of Refined Cellulose on Human Bowel Function and Calcium and Magnesium Balance: Am. J. Clin. Nutr., 33, 1932-1939 (1980)
- 6) Harmuth-Hoene, A. E., Schelenz, R.: Effect of Dietary Fiber on Mineral Absorption in Growing Rats: J. Nutr., 110, 1774-1784 (1980)
- 7) Morris, E. R., Ellis, R.: Bioavailability to Rats of Iron and Zinc in Wheat Bran: Response to Low-Phytate Bran and Effect of the Phytate/Zinc Molar Ratio: J. Nutr., 110, 2000-2010 (1980)
- 8) Oku, T., Konishi, F., Hosoya, N.: Mechanism of Inhibitory Effect of Unavailable Carbohydrate on Intestinal Calcium Absorption: J. Nutr., 112, 410-415 (1982)
- 9) 辻 啓介, 辻 悦子, 中川靖枝, 鈴木慎次郎: 日本家政学会誌, 39, 187-195 (1988)

Topics

第46回 日本電子顕微鏡学会 開催さる

第46回日本電子顕微鏡学会の総会および学術講演会とあわせて電子顕微鏡関連装置メーカーの商業展示会が、5月17日から19日までの3日間群馬県前橋市の群馬県民会館で開催された。

従来の透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡だけでなく、走査トンネル顕微鏡、X線顕微鏡、分析カラー蛍光電子顕微鏡、共焦点レーザ顕微鏡など、先

端科学技術分野でいま話題になっている顕微観察装置類が、同学会として幅広く取り上げられたことが注目された。3日間の開期中、約900人の参加者があり、講演会、展示会ともたいへん盛況であった。

商業展示場では、各社とも電子顕微鏡をはじめ各種装置を持ち込み、実機によるデモンストレーションが行われた。参観者は装置に実際に手を触れ、詳細な説明を説明員から受けられた。またそれらの装置による最新の応用データも、パネルやVTRで展示され、活発な討論が会場内で行われた。

日立は、新製品であるH-7100形Bio-TEM (125 kV透過電子顕微鏡)をはじめ、S-4000形FE-SEM, S-2400形汎(はん)用SEMとその関連周辺装置を展

示し実演した。特に今回は、電子顕微鏡の周辺装置として、その重要性が認識されてきている画像処理装置を、ユーザーの使用目的別にそれぞれ特長のあるものを4種類展示した。さらに、今回初出展のH-7100形は本体の性能、操作性だけでなく、高性能テレビジョンシステムと外部CPU制御システムの組み合わせによる「リモートオペレーションシステム」が、電子顕微鏡の新しい将来の姿を示すものとしてたいへん好評であった。

学会開催に先立ち、16日夕刻、学会側主催で、群馬県教育委員会のご協力も得て県下の中・高校生への展示品の一般公開も実施され、将来の電子顕微鏡学者、技術者への夢をつないだ。

(根本正宜 記)

クライオ・走査電子顕微鏡によるアイスクリームの観察方法

Observation Method of Ice Cream with Cryo-Scanning Electron Microscope

木村 利昭* 相良 康重*

(平成2年4月13日受理)

1. はじめに

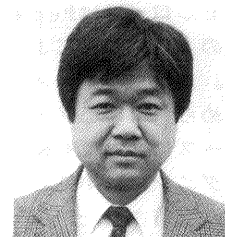
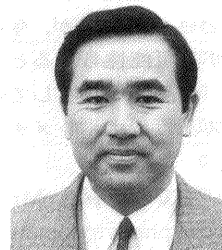
アイスクリームの構造に関する研究は1940年代に始められた。その頃は光学顕微鏡を用い、 $-23 \sim -26$ ℃の冷凍室内で観察していた。Arbuckle¹⁾はフリーハンドで厚さ10 μm の切片を作り、気泡・氷晶の直径、気泡間距離、氷晶間の未凍結物質の厚さなどを測定した。1970年代に入り透過電子顕微鏡(TEM)の試料作製法の一つであるフリーズフラクチャー法が普及し、Bergerら^{2),3)}がそれを応用しアイスクリームの美しい電子顕微鏡写真を紹介した。

しかし、Bergerの報告以後現在まで、アイスクリームの電子顕微鏡観察の報告はほとんどない。それは標本作りの困難性にあると考えられる。常温で融解するアイスクリームを観察するには、当然凍結状態を維持して標本を作らなければならない。Bergerが用いたフリーズフラクチャー法は、サンプルを凍結切断し、その切断面に真空蒸着法でシャドウイングとコーティングを行いレプリカ膜を作る。この膜を試料から剥離してTEMで観察する。切断面からレプリカ膜を剥離し、試料に由来するコンタミネーションを洗浄する際、Bergerら⁴⁾は13種類の処理液を使用しているが、この間にレプリカ膜の破れ、折れ、重なりなどが発生し、十分に大きなレプリカ膜を得ることが難しい。このことは、アイスクリームの凍結破断面は平滑ではなく、複雑な凹凸面をもつことに由来する。レプリカ膜の洗浄などに充分注意をして取り扱ってもレプリカ膜が小さくなり、ごく一部を高倍率で観察せざるを得ない場合が多い。そのためアイスクリーム中の氷晶・気泡など大きな対象物を、低倍で観察するのに要する大きなレプリカ膜を得ることは、かなりの熟練*を必要とする。

その意味では、Bergerらの示した2,000倍の低倍率写真の意義は大きい。

我々はすでに、走査電子顕微鏡(SEM)によるクライオSEMの利用例について、いくつかの報告をしてきた^{6)~9)}。クライオSEM法は凍結した試料を切断し、そのままSEMで観察できる方法で、アイスクリームやホイップクリームのような常温で保形性のない試料を低倍率で観察するのに有利である。

本報告は、クライオSEM法をアイスクリームの観察に応



用するための、低温での試料処理の方法と、二、三の観察例を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

市販の950 mlカップ入りアイスクリームを観察に供した。成分分析値は次のとおりである。脂肪:14.0%, タンパク質:3.0%, 糖質:22.0%, 灰分:0.8%, 水分:60.0%

2.2 アイスクリームの電子顕微鏡観察方法

硬化状態のアイスクリームは約 -10 ℃で、かなり軟らかく(抵抗なくスプーンが入る状態)なる。試料作製中は当然この温度以下で操作することが望ましい。

必要な操作を実験室内で作業できるように、図1に示すような無菌箱の内側に厚さ2 cmの発砲スチロールを張り付けた断熱箱を作製した。この断熱箱内を液体窒素(LN_2)の入ったステンレス製ビーカーで冷却する。箱内の温度分布は表1に示すように -5 ℃ ~ -40 ℃であった。

アイスクリームを試料スタブに盛付する作業は、この断熱箱の中で行う。 LN_2 の入ったスチロール箱の上に金属板の蓋をし、この蓋の上に試料スタブをのせて冷却する(図

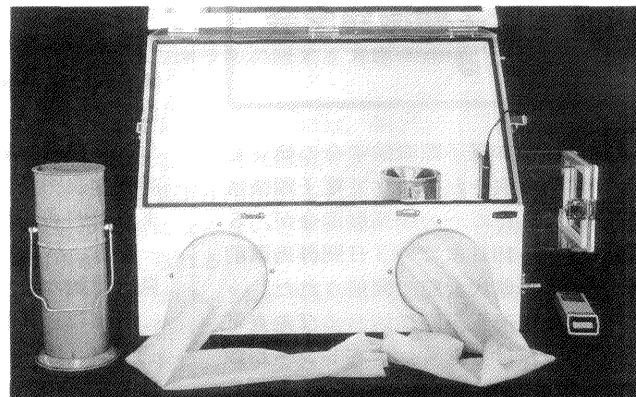


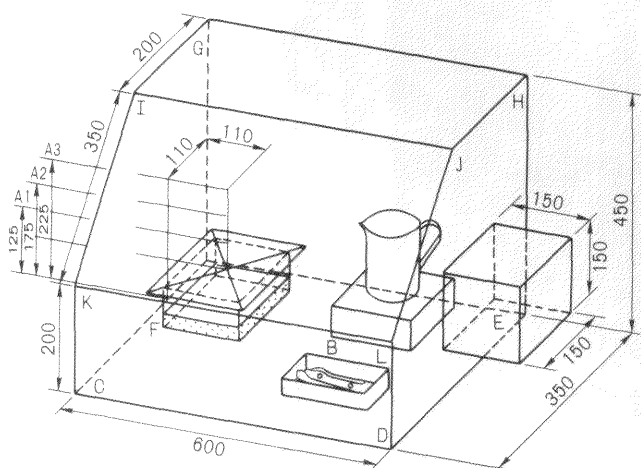
図1 断熱箱外観

* 大きなレプリカ膜を得るための試みは、例えば末松⁵⁾らの方法がある。

* 雪印乳業株式会社 技術研究所

表1 断熱箱内の温度分析 (付図参照)

記号	測定位置	温度(℃)
A	金属板から高さ1cm, 断熱箱底から8.5cm	-36.5
A1	// 5cm, // 12.5cm	-18.5
A2	// 10cm, // 17.5cm	-12.5
A3	// 15cm, // 22.5cm	-10.6
B	操作工具箱(ピンセット, ナイフなど)	-36.0
C	断熱箱 底 左下角	-37.0
D	// 右下角	-44.0
E	// 右上角	-38.0
F	// 左上角	-44.0
G	断熱箱 上部 左下角	5.3
H	// 右上角	6.3
I	// 左上角	3.3
J	// 右上角	4.7
K	断熱箱 開開口 左	-1.9
L	// 右	-1.0



2)。

実際の観察までの作業手順を以下に示す。

- (1) SEMトラップを LN_2 で -150°C に冷却する。
- (2) SEMクライオステージの温度を -90°C に下げる。
- (3) SEMクライオ用ナイフの温度を -120°C に下げる。
- (4) 断熱箱内を -10°C ～ -40°C に冷却する。
- (5) 断熱箱内に LN_2 の入った移動用デュア瓶を入れる。
- (6) 断熱箱内のスチロール箱に LN_2 を入れ金属板の蓋をし冷却する。
- (7) ピンセット, スパーテル, サンプルホルダー (図2中h) を断熱箱内で冷却する。
- (8) アイスクリームを冷凍室から取り出し断熱箱の中へ入れる。
- (9) アイスクリームをサンプルスタブ (図2中s) に盛付する。
- (10) サンプルスタブをサンプルホルダーに固定する。
- (11) 断熱箱内の移動用デュア瓶中の LN_2 にサンプルホルダーを入れ, 試料を15秒間凍結する。

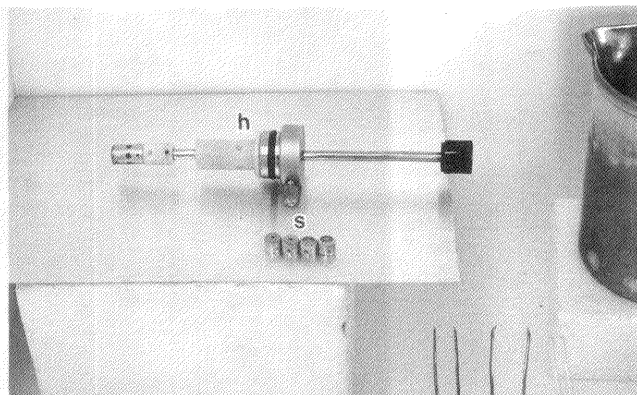


図2 断熱箱内部

- (12) 断熱箱から移動用デュア瓶を取り出す。
- (13) サンプルホルダーを移動用デュア瓶から取り出し, SEM鏡体内のクライオステージにセットする。
- (14) -88°C でカッティング
- (15) 観察
- (16) -68°C で2～5分間, 昇華 (エッチング)
- (17) -88°C で金を30～60秒間コーティング
- (18) 観察

3. 観察結果

3.1 氷晶と気泡

図3は市販アイスクリームを150倍で, 同一視野を凍結切断直後とエッチング後, ステレオ観察した像である。エッチング前後の視野の比較から, 氷晶と気泡の識別が可能である。つまり, 気泡はいずれの観察でも凹面状である。氷晶は, 切断直後 (図3(a)) 平滑な断面を示す粒子で連続相と区別でき, エッチング後 (図3(b)) に観察すると凹面になる。エッチング操作では氷が昇華するので, エッチング後の氷晶は凹面の形跡だけが残る。エッチング後の氷晶の凹面 (図4(b)) は, 気泡の滑らかな内面 (図4(a)中air) と異なり, 連続相と同様な粗面である。

氷晶と気泡の形状は不定形のものが多く, 特に気泡は複雑な形をしており, 単に切断面だけからではその大きさは決定できない。たとえば図3中(a)の気泡は内部のほうが見えないものもあり, 正確な形状は計測できない。ここでは詳細な計測を行っていないが, 氷晶径は $20\sim 80\mu\text{m}$ で $40\mu\text{m}$ 程度のものが多い。また, 気泡については $20\sim 100\mu\text{m}$ で氷晶よりも大きなものが多い。

気泡はアイスクリーム製造時, フリーザー内でアイスクリームミックスと攪拌され細分化される。フリーザーから出た直後のソフトアイスクリーム (約 -5°C) の気泡は球形であるが, -20°C 以下に硬化したアイスクリームでは, 氷晶の成長に伴い変形する¹⁰⁾。また, 氷晶はフリーザー内で生成したものが, 硬化中に結晶成長して図3, 4に示すような大きさになる。

図5(a), (b)は300倍で観察したエッチング前後の像である。氷晶の一部は完全に昇華せずに, 昇華面が残っている氷晶 [図5(b)矢印] が観察される。図5の中央部をさらに拡大したものが図6(a), (b)の1,000倍の像である。図6では

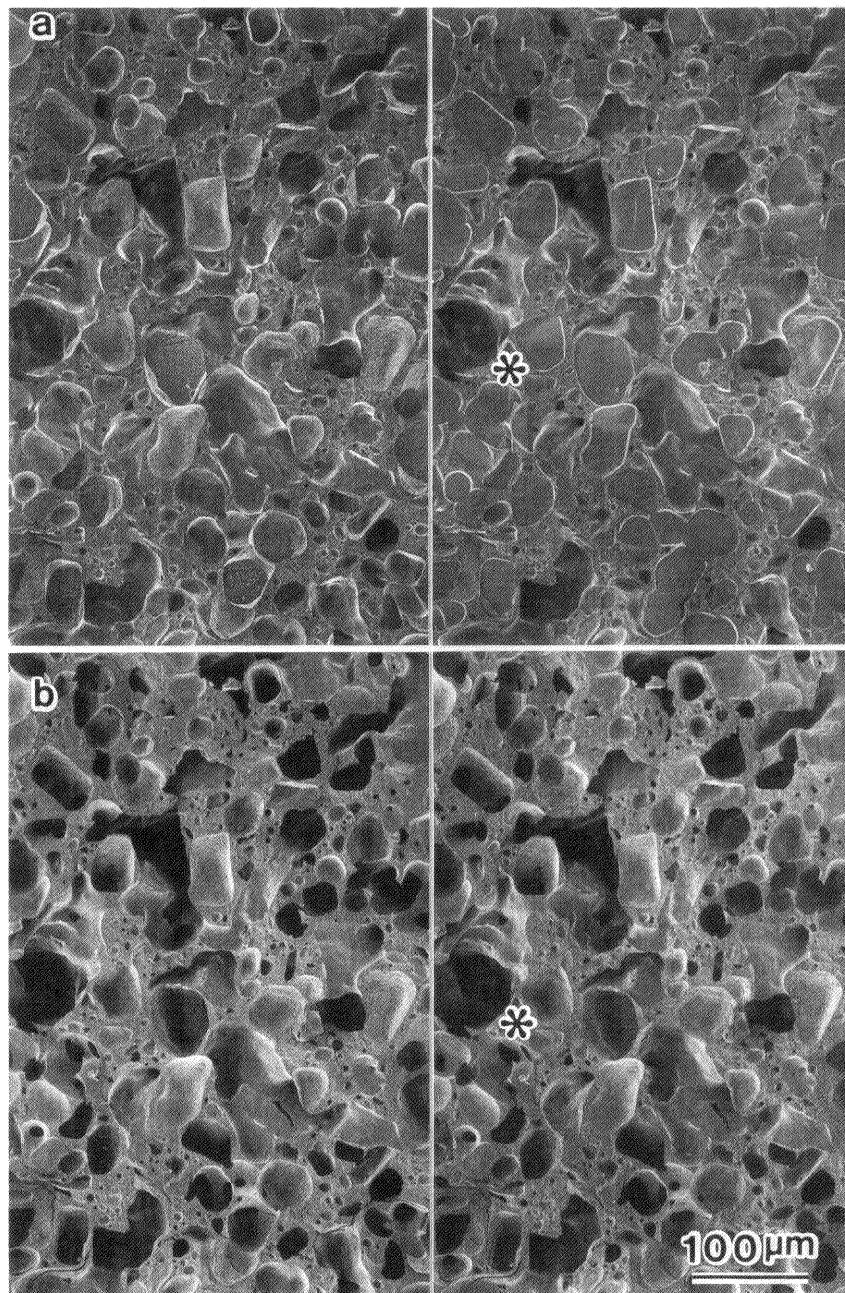


図3 アイスクリームの切断直後・無蒸着観察(a)とエッチング後(b)ステレオ像。*印：同一位置を示す

気泡の内壁の状態が観察できる。気泡の内壁は滑らかな表面に小さな脂肪球が露出している〔図6(a)中f〕。また、氷晶が昇華してできた空泡の内壁〔図6(b)中矢印〕はポーラスな面となっている。この面は連続相の切断面と変わらない構造である。

3.2 脂肪

図7は連続相切断面を3,000倍に拡大した像である。脂肪球は連続相と気泡内壁に存在していることがわかる。脂肪球の大きさは $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが多く、1個の粒子で $1 \mu\text{m}$ を超えるものは少ない。図8のステレオ像に示すような細長く変形した脂肪〔図8中矢印〕もある。

これはアイスクリームフリーザー内の低温下で、攪拌に

よる機械的な剪断力により未凍結脂肪球が破壊し、脂肪球内部の液体脂肪が浸出することにより、他の脂肪球が“連結”した結果と考える。

4. 考察

アイスクリームの構造についてはArbuckle¹⁾、Berger^{2),3)}およびKing¹¹⁾らの研究によって多くの知見が得られている。しかし、その研究手段すなわち観察方法は、冷凍室内で、試料調製し光学顕微鏡で観察するか又は、作製に長時間を要する電子顕微鏡用試料を用いていた。また、Alsafar¹²⁾のようにアイスクリームミックスと融解したアイスクリームだけを観察した例もあり、硬化状態のアイスクリームを簡単に観察できる方法が必要であった。

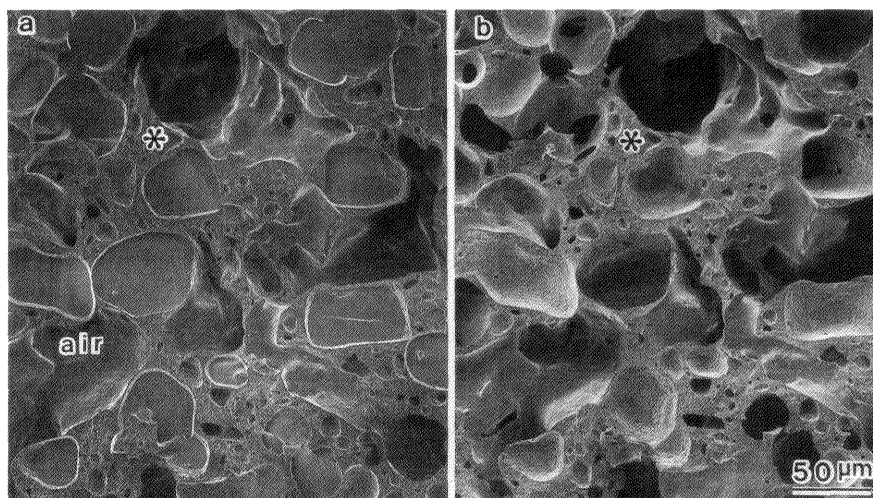


図4 図3の*印部を拡大した割断直後・無蒸着観察(a)とエッチング後(b)の同一視野

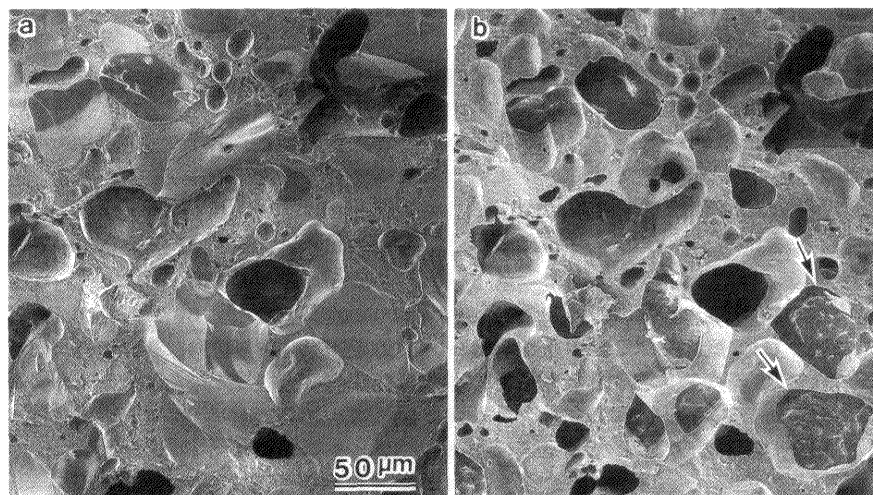


図5 割断直後・無蒸着観察(a)と氷晶の昇華面の観察できる同一視野の昇華後(b)の観察, 矢印: 昇華面の残っている氷晶

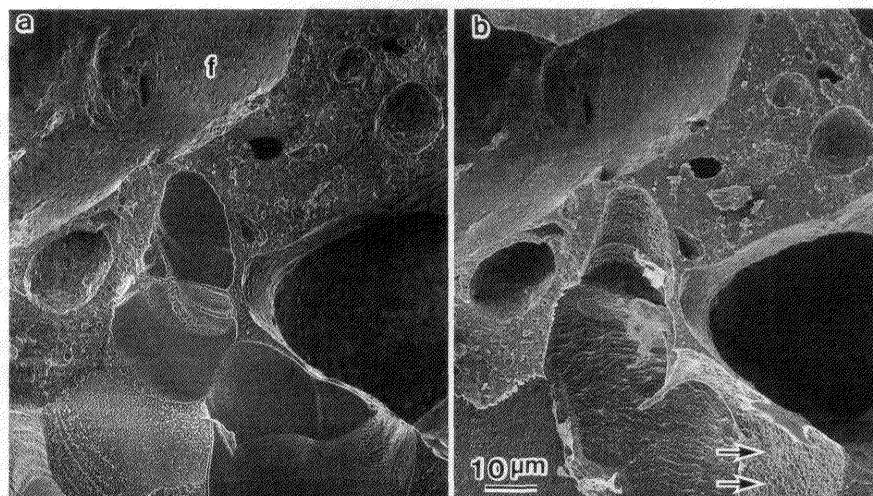


図6 気泡の内面を示す割断直後・無蒸着観察(a)と同一視野の昇華後(b)の観察, 矢印: 昇華してできた気泡の内面

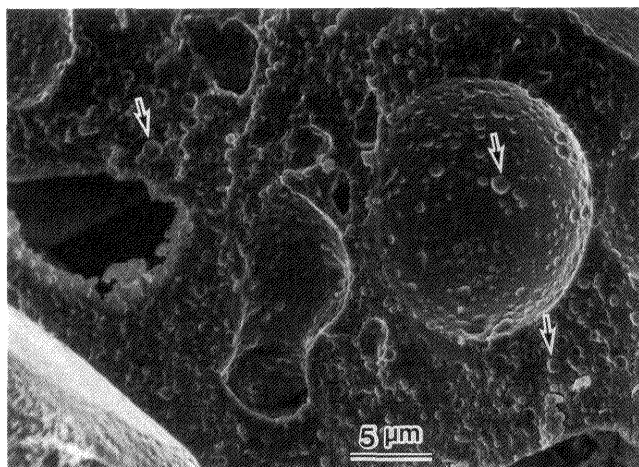


図7 連続相と気泡内面に存在する脂肪球 (矢印)

今回我々の実施したクライオSEM法は、レプリカ膜を必要とせず直接試料を観察できるため、Bergerの用いたフリーズフラクチャー法に比べ以下のような長所がある。

- (1) 試料作成に要する時間が短い (前準備を含めて最低約20分間で観察可能)。
- (2) 凹凸の多い破断面でも、光学顕微鏡レベルの低倍率広視野観察が簡単にできる。
- (3) 同一視野を凍結状態から氷晶の昇華後まで、連続的に観察できる。

アイスクリーム中の氷晶や気泡の形態は、多くの研究者によって報告されているが、およそ20~60 μmの範囲である。Berger¹³⁾は-14.4~-17.2℃の冷凍室内で光学顕微鏡を用い、37個のバニラアイスクリームから3,700個の氷晶を測定した。得られた平均値、34 μmが代表的な値と考えられている。これらの値は原料配合・フリーザーの機種および

操作条件などで変動するであろうが、今回の結果もほぼ同様の値となった。

Berger³⁾は「脂肪球表面の疎水性脂肪は空気とミックスの界面で反発し、この脂肪の粘度が高ければ、気泡の周りに鎖状に配列する。」と述べ、脂肪の内壁についても、「気泡は薄い脂肪層によって覆われていると信じられている」と述べている。ここでの疎水性脂肪は、図7、8気泡の内面に存在する脂肪がこれに該当し、脂肪は、気・液界面で気泡を包む「膜状構造」として存在するものとする。

しかし、今回観察した多数の気泡の中には、まれに連続相と同じような内壁を持つ気泡も存在した。このようなことから考えて、アイスクリームの気泡内壁は全ての気泡が脂肪によって覆われているのではなく、ごくわずかな膜状の構造をもたない気泡も存在すると考える。

5. 要約

アイスクリームの微細構造に関する研究は、従来フリーズフラクチャー法により透過電子顕微鏡で観察されていたが、複雑な試料作製のため一部の研究者のみで行われていた。そこで我々は、フリーズフラクチャー法に代わる方法として簡単かつ短時間に再現性よくアイスクリームを観察する方法を検討した。

試料調製は、アイスクリームが軟化する-10℃以下を維持して操作することができる無菌箱を改良した断熱箱中で行った。

クライオ・走査電子顕微鏡を用いることにより、アイスクリームの凍結割断直後から、氷晶を昇華した後まで連続的に観察することができた。氷晶と気泡の分布状態は150~300倍で、脂肪の状態は3,000~5,000倍で短時間に観察できた。昇華前後をステレオ観察し、比較することにより、気泡の内壁、氷晶の昇華後の空泡の表面、チャージングした脂肪などを再現性よく観察できた。

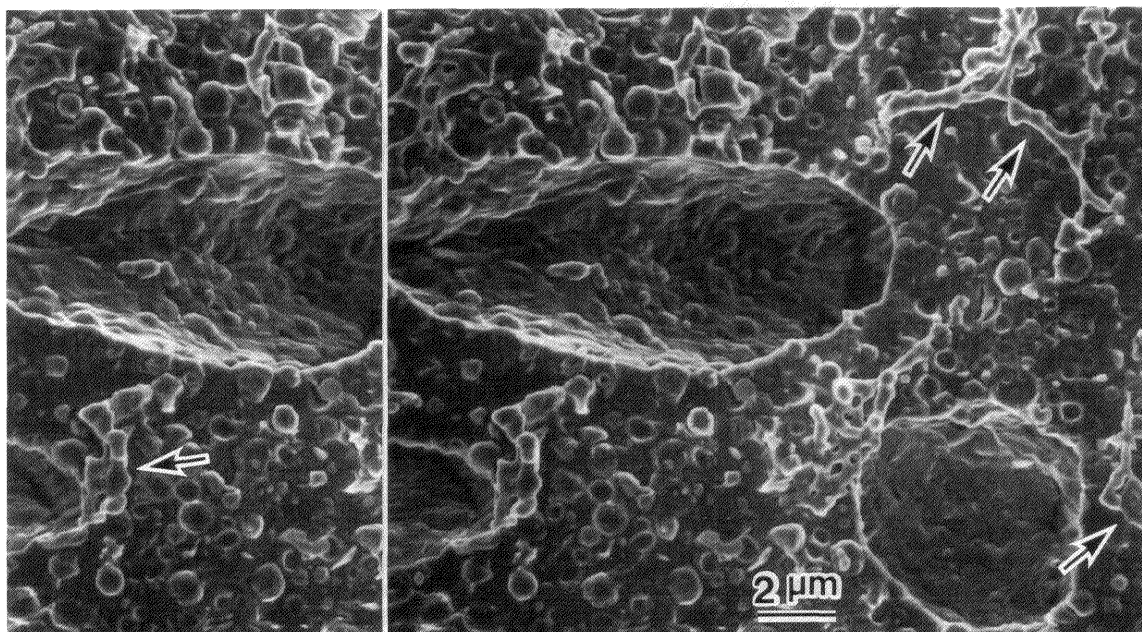


図8 チャージングした脂肪球のステレオ像。矢印：脂肪球から侵出したと考えられる脂肪

6. おわりに

クライオ・走査電子顕微鏡による凍結試料の観察方法の例として、アイスクリームの観察方法について紹介した。この方法は、電子顕微鏡・凍結技法の一つであり、冷凍食品のような凍結食品はもとより、エマルション¹⁴⁾のような液状で「大きな構造」の観察に適している。また、高分解能への試みもされており⁸⁾簡便で、より多くの情報が得られる手法として、今後もますます利用度が高くなるものと考えらる。

参考文献

- 1) Arbuckle, W. S.: Ice Cream Tr. J. 56, 62 (1962)
- 2) Berger, K. G., B. K. Bullimore, G. W. White and W. B. Wright: Dairy Inds 37, 419-425 (1972)
- 3) Berger, K. G., B. K. Bullimore, G. W. White and Wright: Dairy Inds 37, 493-497 (1972)
- 4) Berger, K. G. and G. W. White: J. Fd. Technol. 6, 285-

- 294 (1971)
- 5) 末松 正, 末松貴史: 細胞, 18, (13), (1986)
- 6) 木村, 谷本, 堂迫, 和田, 山田: 日本電子顕微鏡学会第39回学術講演会, 名古屋, 要旨集p.240 (1983)
- 7) Sone, T., M. Noda, Y. Shiinoki and M. Kako: Proc. 4th Int. Flavor Conference, 647p Rhodes, Greece (1985)
- 8) Yamada, M., M. Wada, T. Watanabe, T. Nagatani, R. Rufner and T. Kimura: Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy Kyoto 2231p (1986)
- 9) 木村, 相良, 谷本: 雪印乳業研究所報告83, 43-54 (1986)
- 10) 相良, 木村, 加固: 日本食品工業学会第34回大会講演要旨集, 47p (1987)
- 11) King, N.: Dairy Inds. 15, 1052 (1950)
- 12) Alsafar, T. A. and F. W. Wood: L. Agric. Res. 16, 135-141 (1968)
- 13) Berger, K. G. and G. W. White: Food Microscopy Edited by J. G. Vaughan Academic Press 508p (1979)
- 14) Yamaguchi, M., K. Yoshida, M. Tanaka and S. Fukushima: J. Electron Microsc., 31, 3, 249-252, (1982)

Topics

日立サイエンスシリーズ ビデオテープ

日立製作所では、科学技術の学習や講習に役立つビデオテープを「日立サイエンスシリーズ」として製作しております。これらのテープは、ご希望により貸出しいたしておりますのでどうぞご利用下さい。〔規格：VHS (NTSC) カラー〕。

No.	タイトル	時間
1	「ナノワールドに挑む」	26分
2	「電子波がひらく世界」	23分
3	「超伝導」	26分

■ 内 容

- (1) この作品は第2回日本産業映画祭および第31回科学技術映画祭で科学技術庁長官賞を受賞し、第30回国際産業映画祭で研究開発部門の第2席に入賞したものです。映像として完成度の高さとともに電子顕微鏡が探る極微の世界を紹介した作品です。電子顕微鏡を使った研究に従事している人々だけでなく、広く一般の人々にも楽しんでいただける作品です。
- (2) 電子線ホログラフィーに関する研究では、日立製作所の基礎研究所が世

界的に知られております。この作品では、この電子線ホログラフィーの原理から応用まで最新の研究成果を含めて紹介いたします。この作品はやや専門的で、一般の方々には難解な点があるかと思われそうですが、専門の方々にはたいへん興味深いものと思われそうです。

(3) 超伝導現象がどのようにして起こるのか、超伝導は私たちの社会にどのようなインパクトを持っているのか、超伝導現象の解明にどのような技術開発がなされてきたかなど、率直な疑問に答えながら、科学の探究とその応用のための技術のあり方について考えてみた作品です。

お問い合わせは、日製産業株式会社のご各事業所にお問い合わせ下さい。

第39回 日本臨床衛生検査学会 および展示会開催さる



臨床検査の春のイベントである日本

臨床衛生検査学会が、4月28日から30日まで3日間にわたって水戸市で開催された。学会会場は県民文化センターほか3施設の13会場に、全国から約4,300人の会員を迎え盛大に行われた。また展示会は、水戸市民体育館と県民スポーツセンターの2会場に149社が出展し、延べ約1万8,000人の来場者があり盛況であった。

日立からは新製品として大形自動分析装置7250形をはじめ多数の製品を出展した。また、今回参考出展ながら超大型自動分析装置7450形および臨床検査用エキスパートシステムを展示し、多くの見学者の注目を集めた。今回、学会行事の一環として日立の那珂工場見学会が開催され、北は北海道から南は沖縄まで全国各地から150余人の見学者を迎えた。

日ごろ臨床検査用機器を使い慣れているユーザー各位でも、電子顕微鏡、液体クロマト、MRイメージング装置などを見るのは初めての方が多く、那珂工場製品を幅広く理解していただくにはよい機会であった。

また、自動分析装置の組立職場や製品寿命試験室などの見学も好評であり、製品の品質管理の一端を理解していただくことができた。

なお、この学会は石川県金沢市で来年開催される。 (高畑藤也 記)

解 説

U-4000形日立自記分光光度計の
オプトエレクトロニクス分野への応用Application of HITACHI Model U-4000 Recording Spectrophotometer to
Opto-electronics小森 律夫* 小松 均** 小島 正也**
村越 武雄** 河原井直美* 皆川 定雄***

(平成2年5月11日受理)

1. はじめに

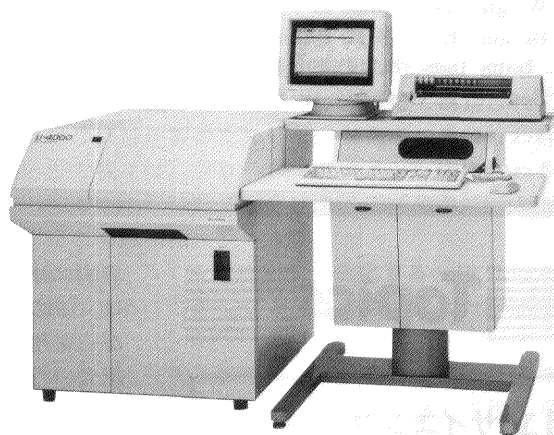
分光光度計の用法は溶液の吸光度を測定して、目的成分の濃度を求める比色分析が大半を占めているが、ここ数年来その用法に変化の兆しが見られる。それは、いわゆるオプトエレクトロニクス (Optoelectronics) と総称される分野の進展で、ますます拡大する趨 (すう) 勢にある。その典型的な事例は、VTRや複写機、光通信関連素材、カメラ用ズームレンズなどの光製品や光学部品である。また、高層建造物の空調システムの設計では、省エネルギーの見地から熱線反射ガラスの分光特性が重要になる。これらの試料は以前にも測定対象物であったが、「限られた特殊なケース」と見られていたし需要も少なかった。近年のわが国での光産業の飛躍的な発展は、研究開発部門だけにとどまらず製品の品質管理の分野でも高精度な計測が要請される。これらの固体系試料の透過および反射特性は幾可光学的な測定だけでなく、試料の偏光特性、複屈折、旋光性、入射角特性などの物理光学的な計測が必要になる。日立製作所ではこのような要請にこたえるため、固体系試料の専用機としてU-4000形自記分光光度計 (以下、U-4000形と略記する。) を開発した。

姉妹機としてU-3500形自記分光光度計も同時発売し、汎 (はん) 用形として波長3,200 nmから187 nmまでの広い波長帯が測定できる。その外観を図1に示す。人間工学的に配慮した外観デザインを採用し、座ったままで作業が可能である。

2. 製品の概要

測定対象物は固体で、かつ形状は不定形で千差万別であり、光通信用微小レンズから大口径航空写真用ズームレンズなどまで多岐にわたる。焦点距離など素材の光学的諸基本量によって結像形も変わる。また、従来「不毛帯域」と言われた近赤外域も利用面が開けてきた。U-4000形の基本となる構成に対し、広く各方面の意見を集め、特にユーザー、第一線営業担当者の声を聞き、次のような諸点に着目して開発の主眼とした。

(1) 大形試料室、積分球検知方式を採用した。幅320 mm、奥行き400 mm、深さ180 mmの広さを持たせた。その光学



(a) U-4000形自記分光光度計



(b) U-3500形自記分光光度計

図1 外観図

を図2に示す。既存の5度、12度、30度、および45度正反射付属装置が使用できる。

(2) 冷却形近赤外検知器を採用した。冷却の効果は大きく数倍の感度向上が得られ、ノイズレベルは著しく改善された。さらに検知器切換補正機能を付加した。

(3) 明るいプリズム グレーティング モノクロメータを開発した。微小部分の測定では光束を直径1 mm程度に絞る必要もある。使用経験に基づき従来無理と考えられた過酷

* 日立計測エンジニアリング㈱

** ㈱日立製作所 那珂工場 分析システム部

*** ㈱日立製作所 計測器事業部

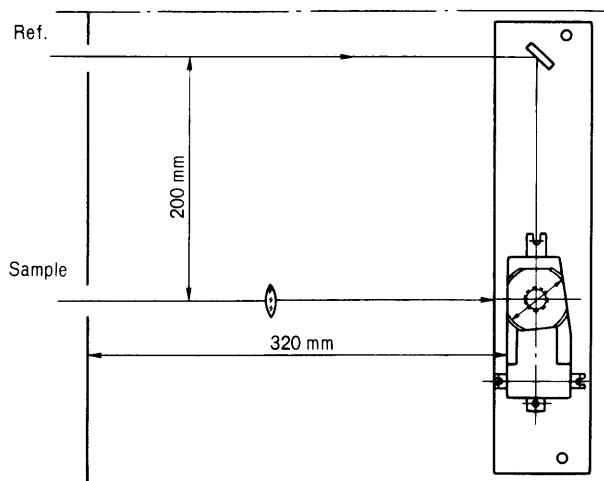


図2 U-4000形用大形試料室積分球の光学系

な条件に耐えられるようにするためである。

(4) パーソナルコンピュータとの結合を図り、日本語表示、CRTカラー表示、マウス操作によるマルチウィンドウ（Microsoft Window使用：米国マイクロソフト社の登録商標）の採用、使い勝手の良さ、および操作性の向上を期した。測定したデータや保存データの二次処理が同時に行える。また、市販の流通ソフト（Lotus 1-2-3 など）が利用できる。

3. 測定例

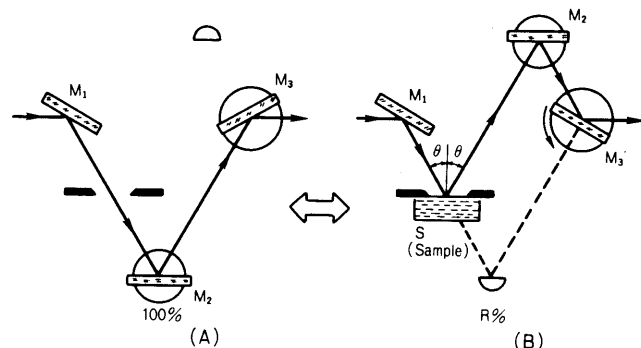
3.1 偏光ビームスプリッタの測定

VTRや光ディスクの光ピックアップ機構部に用いられる偏光ビームスプリッタは、半導体レーザーの安定動作のため、その偏光特性は重要である。通常使用される半導体レーザー（Al・Ga・Asレーザー）は、833 nmに発振波長を持つので近赤外域と可視域の境界であり、検知器の切換位置に近接している。45度正反射付属装置を用い、かつ偏光子を光路に挿入するので、主に感度面からの負担が多くかかる。測定に用いた光学系を図3に示す。V字光路（実線）で100%補正し、N字光路系にミラーを組み替えて測定するので絶対反射率が測定できる。偏光ビームスプリッタのS成分およびP成分の正反射スペクトルを図4に示す。検知器の波長切換は850 nmであるが、記録はスムーズで段差は見られない。

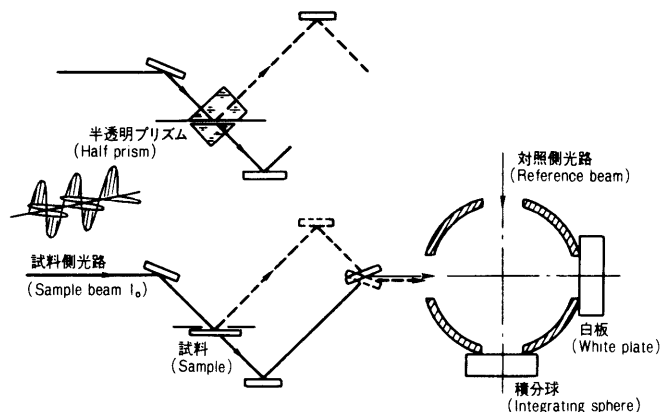
3.2 粉ミルクの測定

食品成分の分析は、抽出、濃縮、分離、分画など複雑な化学的操作が必要で熟練と労力を要するため、工場の品質管理や検査には不向きである。

近赤外分光分析方法は、粉体セルに前処理なしに試料を装てんし近赤外反射スペクトルを測定する。その反射吸収スペクトルから演算することによって、食品中の主要成分がわかるので省力化に役立ち効率的である。哺乳期用粉ミルクの反射吸収スペクトルを図5に示す。各成分の倍音振動や結合振動による吸収帯が現れており、それぞれの帰属から、タンパク質、油脂分などの成分が推算できる。なおU-4000形はケベルカ・ムンクの式による $\log F(R)$ に換算できるので定量分析に役立つ。



(a) 正反射測定の原理（略称V-N法）



(b) 45°正反射付属装置の光学系

図3 正反射付属装置

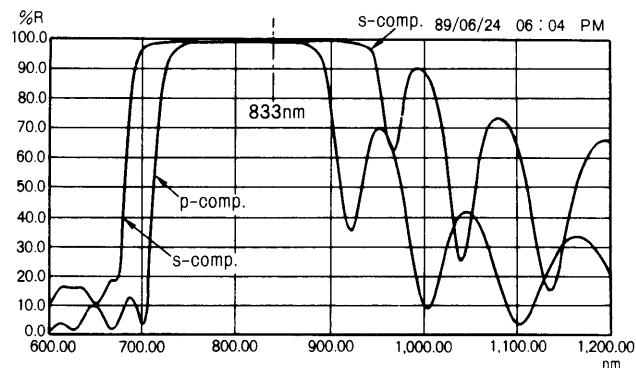


図4 偏光ビームスプリッタの反射特性（S成分、P成分）

サンプル名：P/sヘンコーPolarization beam splitter [アオ]

コメント：45° %R s：アオ p：アカ

スキャンスピード：120 (300) nm/min

スリット（可視）：6.00 nm

スリット（近赤外）：自動制御

ホトマル電圧：自動制御 pbs感度：2

3.3 エキシマレーザー用反射鏡の測定

U-4000形は直径60 mmの積分球を標準装備しているため、紫外域での下限波長は240 nmである。遠紫外域では、実質的な測定は難しくなる。積分球検知部を台ごとに取り外し、代わりにヘッドオン形ホトマル検知部に転装することによって、190 nmまで測定波長範囲を拡大できる。最近、レーザー技術の開発は目覚ましく、特にエキシマレーザーは高

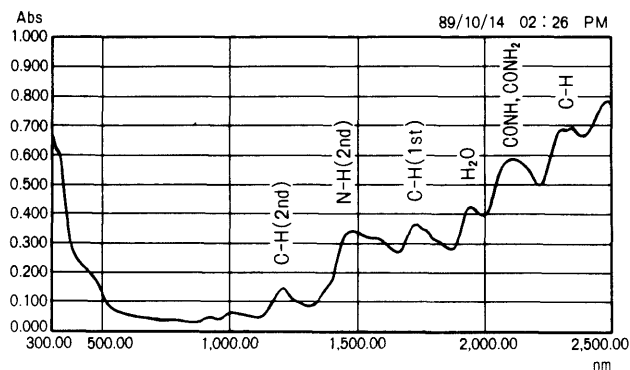


図5 乳幼児用粉ミルクの反射スペクトル

サンプル名：ハンディパック

コメント：U-4000形 自記分光光度計

スキャンスピード：300 (750) nm/min

スリット：(可視)：6.00 nm

スリット (近赤外)：自動制御

ホトマル電圧：自動制御 Pbs感度：2

効率、大出力紫外光源として、レーザ核融合、材料合成などの新分野に使用されている。レーザ光源から効率よく光束を取り出すためには、高反射率かつ耐久性に優れた光学素子が必要になる。代表的なKrFエキシマレーザ用反射鏡の正反射スペクトルを図6に示す。45度正反射付属装置を用い、偏光特性を測定した。各偏光光波でそれぞれ98.5%の絶対反射率値が得られている。

3.4 魚眼レンズの測定

大形トラックの後方での死角部分を監視する車後カメラや、スーパーマーケット、銀行などで利用されている室内モニタカメラは魚眼レンズを用いることが多い。

この種のレンズは一般に瞳(ひとみ)径が直径1.5～2 mm程度であるから、測定光束径は直径約1 mmに絞らなくてはならない。また最近では、測定波長域は可視域にとどまらず近赤外域まで延びている。レンズの透過率を正確に求めるには、瞳径よりも十分に小さい測定光束径、レンズを透過した光束を積分球内(測光窓の副白板上)に取り込むための光学系の設定が重要である。モニタカメラ用レンズの透過スペクトルを図7に示す。矢印部が検知器切換点であるが、段差もなく光量を絞っているにもかかわらずノイズは低レベルに押えられている。枠内には従来製品での測定結果を示した。

4. おわりに

光学材料や光学部品の透過および反射特性では、試料がレンズに代表される「固体」であることから、試料室を広げたり、積分球検知方式の採用などの手法が必要となる。U-4000形は、これらの条件を具備し固体系試料の専用機として開発したもので、今後ますます増加する需要に対応できると確信している。

なお、U-3500形の解説については割愛させていただいた。

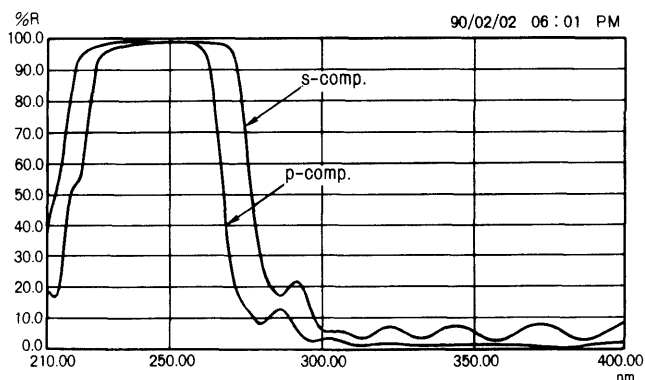
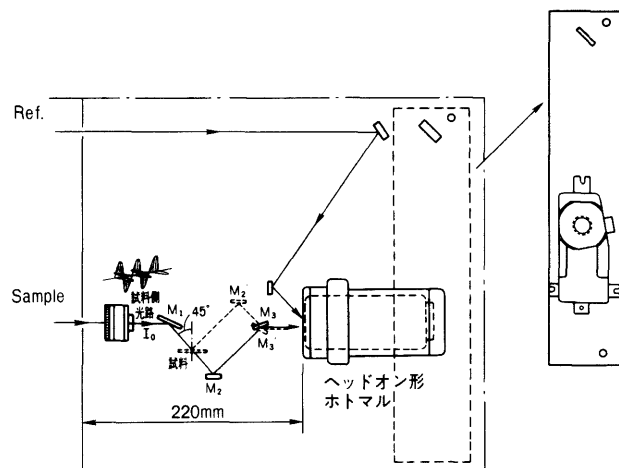


図6 KrFレーザ用反射鏡の45°入射角での正反射スペクトル

サンプル名：エキシマレーザ用反射鏡

コメント：U-4000形 ヘッドオン 45度正反射

スキャンスピード：60 (150) nm/min

スリット (可視)：6.00 nm

スリット (近赤外)：自動制御

ホトマル電圧：自動制御 Pbs感度：2

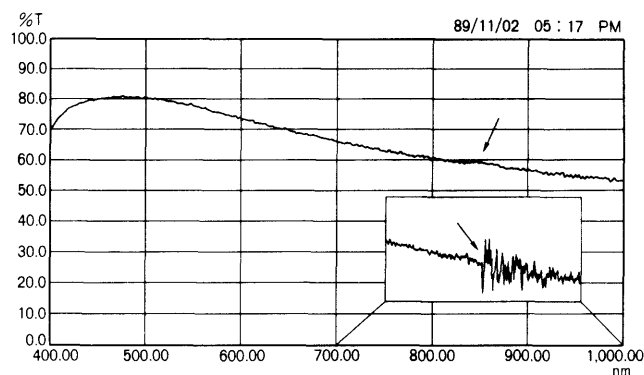


図7 モニタカメラの透過スペクトル

サンプル名：監視用レンズ

コメント：U-4000形

スキャンスピード：120 (300) nm/min

スリット (可視)：8.00 nm

スリット (近赤外)：自動制御

ホトマル電圧：自動制御 Pbs感度：1

ICPエキスパートシステム（最適分析線選択支援システム）

Analytical Line Selection System for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometer

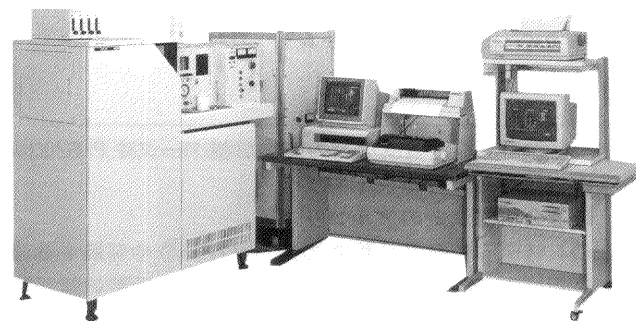
小野 貴通* 滝 正弘* 山本 和子**
米谷 明** 古賀 正太佳***

(平成2年5月11日受理)

1. はじめに

ICP発光分析法の特長の一つに、多元素のシーケンシャル測定があげられる。しかし、その反面、誤差を生じる要因も多い。誤差の原因は、主成分の発光線または分子バンドの重なりなどによる分光干渉にある(図1)。分光干渉の大きな分析線を用いて分析を行うと、精度の良い分析が行えないばかりか、誤った結論に達する。分析者は、精度の良い分析をするために、波長表で近接線を調べたり、分光干渉に関するノウハウや経験を生かしながら、十分に時間をかけて分光干渉の小さな分析線を選び出して分析を行う。しかし、分光干渉の小さな分析線を選び出す作業は、非常に複雑な作業であるため、初心者には困難なのが現状である。

最適分析線選択支援システムは、熟練分析者の持つノウハウや経験をコンピュータに記憶することにより、分析に最適な分析線を自動的に決定するエキスパートシステムである。したがって、初心者でも熟練分析者の持つ経験やノウハウを用いて、精度の良い定量分析を行うことができる。



日立ICPエキスパートシステムを装着したP-5200形日立デュアルモノクロICP発光分析装置

2. システム構成

システムの構成を図2に示す。このシステムは、日立P-5200形デュアルモノクロICP発光分析装置(以下、P-5200形と略す。)とPCとで構成し、P-5200とPCとは、RS-232Cで接続している。PCは、RS-232Cを介して、スペクトルデー

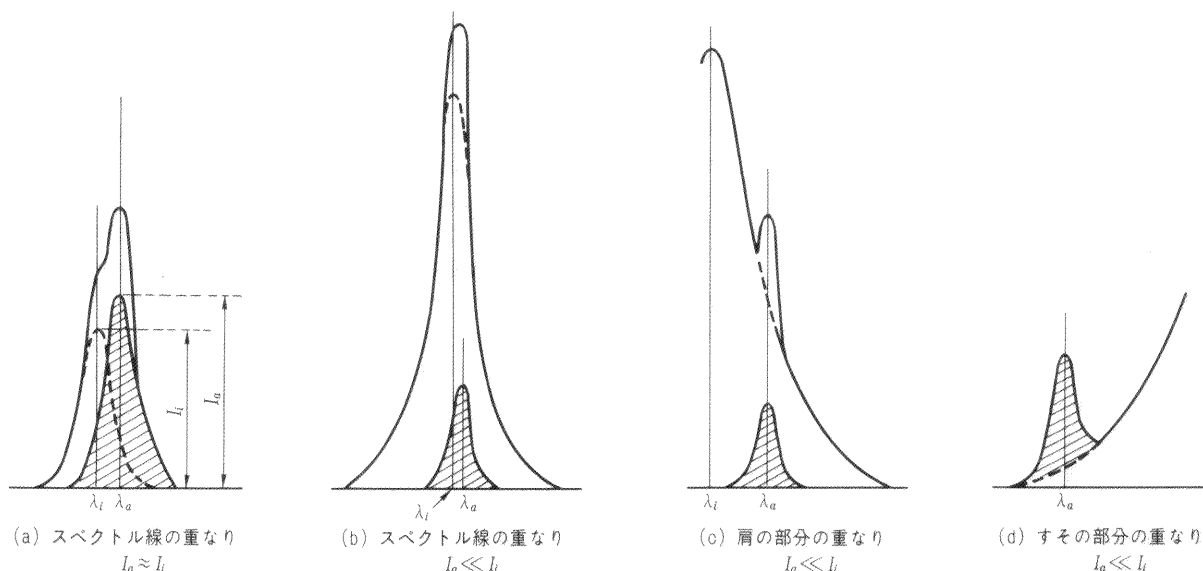


図1 スペクトルの重なりによる分光干渉の例¹⁾

* ㈱日立製作所 那珂工場 ソフトウェア設計部
** 日立計測エンジニアリング㈱ テクノサーチセンタ
*** ㈱日立製作所 那珂工場 分析システム部

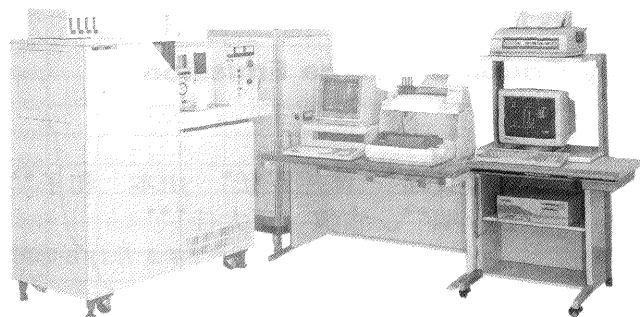


図2 日立ICPエキスパートシステム

タ、共存元素、推定濃度などの定性分析データをP-5200から受信し、最適分析線を出力する。

3. 最適分析線決定のアルゴリズム

このシステムでは、分析者の持つノウハウや経験を知識ベースとして、また、MIT波長表²⁾に相当する近接線情報をデータベースとして持っている。システムは、この知識ベースとデータベースから、分光干渉の度合を推定し、最適分析線を案内する。推論部には、分析者の定性的なノウハウや経験を扱うのに好適なファジィ推論を用いている。

最適分析線決定のアルゴリズムを図3に示す。

- (1) P-5200で定性分析測定を行い、その結果得られる分析線近傍のスペクトルデータ、共存元素、推定濃度を各元素ごとに読み込む。
- (2) 読み込んだスペクトルデータ一つ一つに対し、S/B比、近接線情報、ベースライン傾斜角などの評価項目をファジィ推論によって評価し、評価結果を点数で表す。
- (3) スペクトルデータを評価点の高い順に並べ替える。
- (4) 各測定元素ごとに、最も評価点の高いスペクトルを持つ分析線を最適分析線とする。

4. データベース構成

近接線情報を持つデータベースは、P-5200で測定可能な72元素について開発した。1元素分の近接線情報が、一つのファイルに格納されている。つまり、データベースは72ファイルから構成される。

MIT波長表に記載されている強度は、ICPによる発光強度ではなく、アークやスパークによる発光強度である。このため、アークやスパークによる発光強度に強度係数を乗じることにより、ICPによる発光強度を算出している。つまり、強度係数とは、ICPによる発光強度をアークやスパークによる発光強度で補正した値である。また、近接線として分析線±0.05 nmの範囲(共存元素の影響を受ける範囲)に存在する発光線を持つ元素をピックアップしてある。

5. ファジィ推論の適用

分析者の持っているノウハウの一例として、「強い近接線のすそ部分にピークが重なる分析線は選ばない」というノウハウについて考えてみる(図4)。この例のように、分析者の持っているノウハウは、定性的かつあいまいであり、数値化するのが非常に困難である。

そこで、まず分析者の持つノウハウを数値化できる表現に翻訳する。前述の例は、「分析線のベースライン傾斜角が

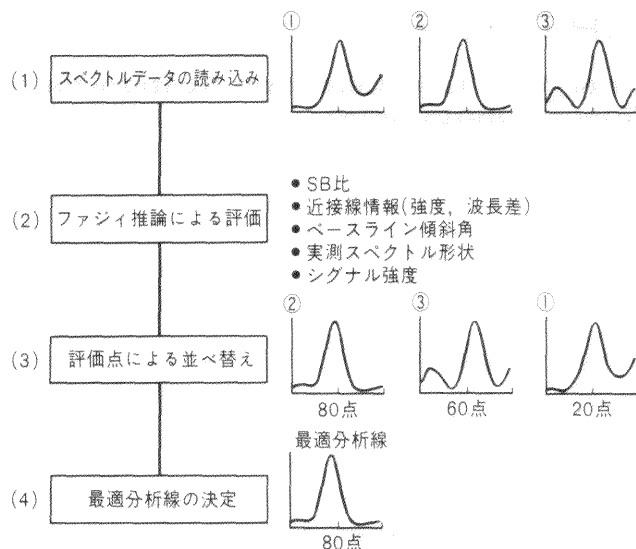


図3 最適分析線決定のアルゴリズム

大きな分析線は評価を悪くする」という表現に直すことができる。

次に、分析者の経験に基づいて、ベースライン傾斜角が20度以上の場合には評価が悪くなり、逆に5度以下の場合には評価が良くなるようにメンバーシップ関数を定義する。例えば、ベースライン傾斜角が18度の場合には、60%の度合で評価が悪く、40%の度合で評価が中程度ということになる。このようなメンバーシップ関数を評価項目すべてについて定義し、おのおののメンバーシップ関数に重みづけをする。重みづけは、分析者が最適分析線を選ぶ際に重視する項目ほど重くしてある。

そして、全評価項目のメンバーシップ関数の度合いとその重み係数から重心を求め、その重心を分析線の評価点とする。例えば、評価項目をベースライン傾斜角だけとした場合には、40点が評価点となる(図5)。

6. システムによる評価例

鉄合金中に含まれるCe 1.5 ppmの評価例を図6に示す。評価結果画面では、定性分析を行った各分析線と分析線近傍のスペクトル、および右下に各分析線のファジィ推論による評価点とピークのシグナル強度を表示してある。

システムが選んだ最適分析線は、(1) 413.765 (II) である。しかし、シグナル強度やスペクトル形状は、(2)や(3)の

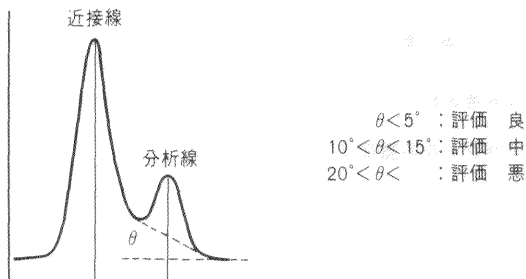


図4 強い近接線のすそ部分に分析線のピークが重なる例

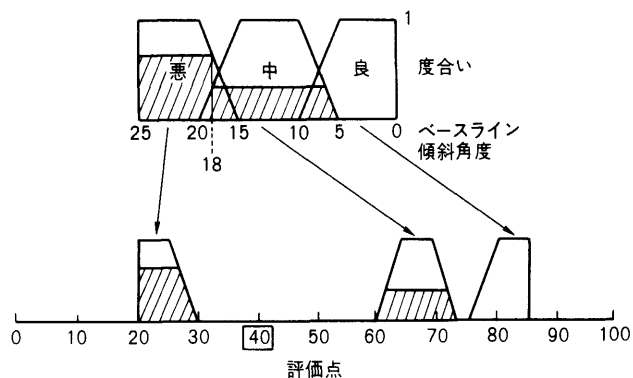


図5 分析線の評価例

ほうが一見良さそうに思える。そこで、システムの検証機能により、(1)が選ばれた理由を確認してみる(図7)。この画面では、定性分析で測定した実測スペクトル、データベースの文献値から合成したスペクトル、および分析線近傍の近接線情報を表示する。

すると、一見良さそうに思えた(2) 413.380 (II) の実測スペクトルのピークが、実はFeの干渉によるものであることがわかる。

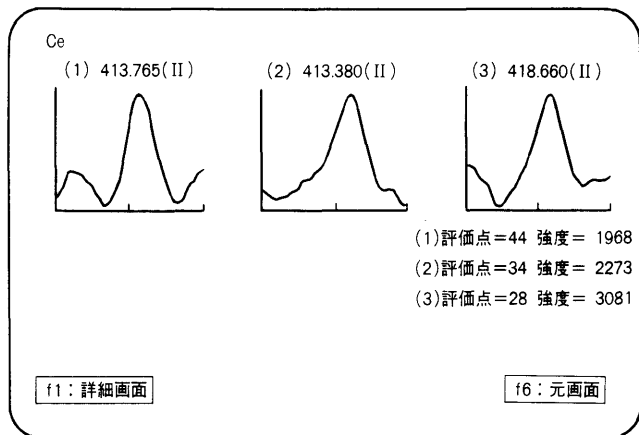


図6 鉄合金中のCe1.5 ppmの評価例

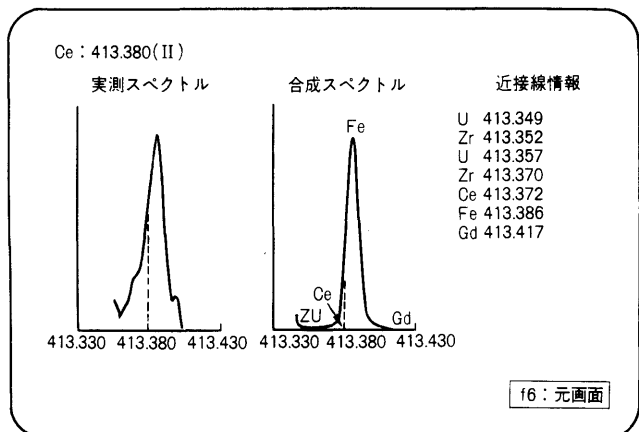


図7 413.380 nm付近のスペクトル

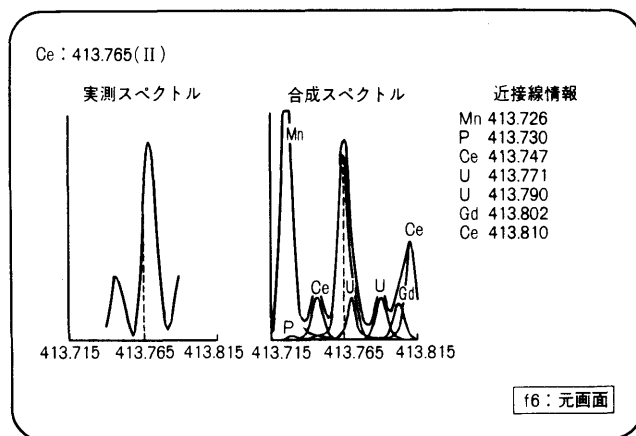


図8 413.765 nm付近のスペクトル

これに対しシステムの選んだ最適分析線のそれは、Ce自身のピークであることがわかる(図8)。この検証画面により、システムの判断が正しいことがわかる。

7. 結論

(1) 精度の良い定量分析を行うために、多大な時間をかけて選んでいた最適分析線が一度の定性分析を実行するだけで判明する。

(2) コンピュータが専門家のノウハウを用いて最適分析線を自動的に案内するので、初心者にも精度の良い定量分析が可能となった。

8. おわりに

以上、最適分析線について述べたが、このシステムは分光干渉を回避する糸口をみつけただけに過ぎない。しかし、ICP発光分析での誤差の原因には、分光干渉のほか、物理干渉もあげられており、解決しなければならない問題は多い。このシステムをベースに問題を解決していきたい。

参考文献

- 1) 原口：ICP発光分析の基礎と応用：講談社サイエンティフィック、1986
- 2) George R. Harrison : M. I. T. WAVELENGTH TABLES : THE M. I. T. PRESS, 1969

Topics

第14回最新科学機器展 開催さる



去る4月18日から21日の4日間、吹上ホール(名古屋市中小企業振興会館)で“High-Tech & Harmony”をテーマに第14回最新科学機器展が開催された。

本展は隔年に開催され、産業技術首都圏として21世紀に向けての開発が進められようとしている中部圏の発展に寄与することを目的に、今回は154社、569小間という過去最大の展示規模で最

新の機器・システムが展示実演され、約2万4,000人が入場した。

日立はLC-MS分析計M-1000形、走査電子顕微鏡S-2400形、および大形試料室装備分光光度計U-4000形に加えて、FT顕微分光システム、前処理機能付き全自動HPLCシステムなど多数の新製品を展示して注目を集めた。

また、並行して開催された「新製品・新技術説明会」では、全自動HPLCシステム、高分解能走査電子顕微鏡の2件の講演を行い、会場は熱心な参加者で満員の盛況を呈した。(中山知義 記)

1990年度 質量分析連合討論会 開催さる

1990年度質量分析連合討論会が日本質量分析学会の主催で、5月15日から3日間、大阪市西区の大阪科学技術センターで盛大に開催された。

この討論会は、同学会の年会として開催されたもので、質量分析の広範な領域を示すように、その研究発表は理

論技術、装置および地球化学、有機化学、生物化学、医学、バイオテクノロジー、環境問題への応用など幅広い領域に及んだ。

特別講演「質量分析法によるマイクロクラスターの研究——星間物質から新素材まで——大阪大学理学部・交久瀬五雄教授」とMass Spectrometric Approaches to the Study of Lipid Metabolism Eicosanoids in Biological Samples=C. S. I. C. スペイン・エミリオゲルビー教授(脂質代謝研究に対するマススペクトルのアプローチ——生物サンプルにおけるエイコサノイド類——)のほか、奨励賞受賞講演2件、通常講演115件の研究発表が行われた。

日立からは、「新しい極微小部分分析用SIMS装置の開発」、「エレクトロスプレー法の応用」、「小形LC/API-MSによる化学工業材料の分析」、大気圧スプレー(APS)イオン化法におけるイオン生成過程の研究、および「LC/API-MSによる塩素付加イオン反応を利用した糖分析」の5題を口演で発表した。

(高橋利明 記)

日製産業株式會社

本社 電話 東京(03) 504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298) 23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472) 47-4151
北陸営業所 電話 富山(0764) 24-3386
京都営業所 電話 京都(075) 241-1591
岡山営業所 電話 倉敷(0864) 25-1316
沖縄出張所 電話 那覇(0988) 78-1311

札幌支店 電話 札幌(011) 221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048) 653-2341
横浜支店 電話 横浜(045) 671-5421
豊田営業所 電話 豊田(0565) 28-5191
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
広島支店 電話 広島(082) 221-4514

仙台支店 電話 仙台(022) 264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426) 43-0081
新潟営業所 電話 新潟(025) 241-3011
名古屋支店 電話 名古屋(052) 583-5841
四国営業所 電話 高松(0878) 62-3391
九州支店 電話 福岡(092) 721-3501

〈編集後記〉

グルメの時代と言われて久しくなります。本号は人間にとって最も身近な食品という研究対象物への分析化学的なアプローチを特集しました。食品分析は広範囲に亘りますが今回は味覚、栄養、健康など食品成分としてのプラス面のテーマで構成しました。ご執筆いただいた諸先生に御礼申し上げます。有害成分、鮮度低下なども興味深いテーマであり、企画の機会があればと考えています。

とっておきの話、あるいは最先端の研究成果などこの分野での分析技術の進歩に目を見張ると共に旨さの味わい方の幅が広がる思いがしました。また、研究の進展が分析装置の発達を促し、一層の応用拡大につながることを期待する次第です。(内野興一 記)

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

- 日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンター
〒312 茨城県勝田市市毛882番地
電話 勝田(0292) 73-2111(代)
- 日製産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03) 504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03) 504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
JUL/AUG. 1990 VOL.33 NO.4

発行 平成2年7月1日(年6回発行)
発行人 塚田勝男
編集人 永谷 隆
発行所 株式会社日立製作所 計測器事業部
科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03) 214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社