

# 近赤外組成イメージングシステムの 開発とその利用



いしかわ・だいたろう  
鹿児島大学大学院連合農学  
研究科修了，関西学院大学  
博士研究員を経て現在は東  
北大学大学院農学研究科  
助教。  
博士（農学）

石川 大太郎



むらやま・こうだい  
関西学院大学修了。  
現在は横河電機株式会  
社研究開発部・光計測  
技術開発に従事。  
博士（工学）

村山 広大

## ● 1. はじめに ●

これまで，本シリーズでは，非破壊計測技術の革新を中心に，製造プロセスへの応用が様々な角度から取り上げられてきた。今回は，非破壊計測技術の最もホットなトピックの1つであるイメージングについてその基礎と利用例について解説する。

我々が通常取り扱う対象は，原料から製品にいたるすべての段階で多成分不均一系であることが多く，さらに，それらが加工プロセスにおいて併発する変化にさらされる。従って製造工程における制御には，原料から製品までの様々な段階において最適な装置の利用，最適化された評価手法の導入が必要となる。分光イメージング技術は，二次元的な広がりを持つ対象の状態不均一性を非破壊的に把握，評価する手法として食品分野のみならず，医療，工業の応用分野で注目されている技術である。とりわけ，今回紹介する近赤外イメージング技術は，本シリーズでもすでに説明されているような近赤外分光法の非侵襲性やスペクトルの安定性などの実用上の利点を活かし，かつ二次元的な対象物の評価に結び付ける技術である。近赤外イメージング技術のプロセス導入には，プロセス対応の装置開発が必要不可欠である。近赤外イメージング装置には，基礎解析のため微小領域

を精密に測定するタイプと広域を短時間で測定可能なタイプのものがすでに開発されているが，プロセスモニタリングツールとしての社会実装のため，波長分解能，空間分解能，測定領域，可搬性に加えて，価格を考慮した装置開発が進められている。

加えて，近赤外分光法では，スペクトル解析技術の進歩がその応用の発展に寄与している。近赤外イメージングも二次微分やベースライン補正，Standard normal Variate (SNV) など一般的なスペクトル前処理方法と主成分回帰，Partial Least Squares (PLS) 回帰などの定量手法を組み合わせることでさらに利用の幅を広げることができる。ケモメトリクスと呼ばれるこれらの技術利用は，近赤外スペクトル自体が，赤外スペクトルに比べて複雑なこと，また様々な環境条件ノイズに敏感であることに起因しているが，結果的にこのスペクトルの複雑性が解析技術の革新をもたらしたといってもよい。

近赤外イメージング技術は，近年注目されている分野ではあるが，実際の利用はまだ浸透しきっていない。本報では，近赤外イメージングの原理や装置開発に加えてモデルサンプルを用いた著者らの近赤外イメージング解析事例を通して，近赤外イメージングの利点を紹介するとともにその利用可能性について記載していく。

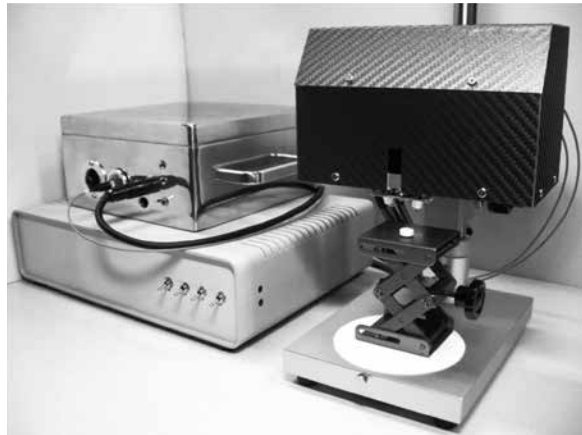
## ● 2. 装置開発 ●

近赤外イメージング装置は、2次元空間上の分光スペクトルを得る装置である。第1図(左)、(右)は可搬型イメージング装置と高速・広域イメージング装置：コンポビジョンである。それぞれサンプルから拡散反射もしくはサンプルを透過したエネルギーを(0, 0)から(X, Y)まで取得しマッピングを行う。ここで2次元空間上の分光スペクトルを得る方式としては、大きく分けて2つの方式がある。1つ目は測定対象をXYステージ上に載せ、X軸、Y軸を走査させながら測定ポイントごとの分光スペクトルを得る方式、2つ目は二次元撮像素子を用いて波長軸を走査させながら分光画像を得る方式で、第1図(左)では前者が、(右)では後者が採用されている。どちらの方式も共通するデバイスとして、光源、検出器、分光部がある。それぞれについて、次で説明する。

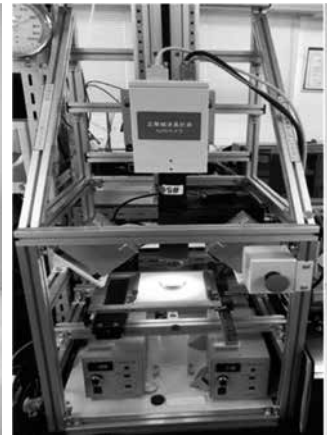
### 2 - 1 光源

近赤外イメージングデータを取得するためには、対象サンプルに近赤外光を照射、透過させる必要がある。近赤外光の波長範囲は、800-2500nmであり、一般的にはハロゲンランプなどの広帯域光源が用いられる。また、用途や対象によってはレーザーやLEDなどの狭帯域光源も使用することができる。これらの光源は、使用条件等によって選択することができる。

近赤外分光法において多用される光源として、ハロゲンランプが最も使用されている。ハロゲンランプが発光する原理は、ランプ内部のフィラメントに通電することでフィラメントが白熱させた際に発光する光を利用している。通常の白熱電球よりもフィラメント温度が高く、明るい広帯域光源として利用できる。広帯域光源は、分析対象を



第1図 (a) 可搬型 NIR イメージング装置  
(横河電機製)



第1図 (b) 広域 NIR イメージング装置 (住友電工製)

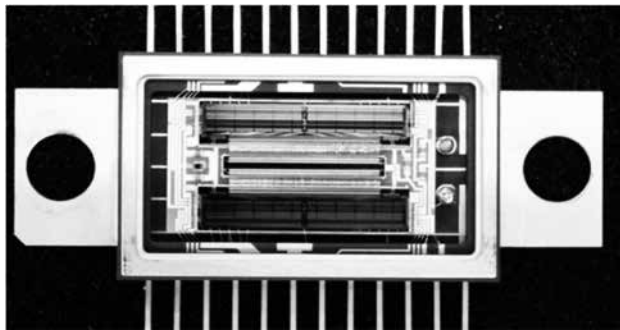
選ぶことなく、様々な光吸収情報を得られる。

近年では、半導体、レーザー技術が向上し、様々な波長域のレーザー光源やLED光源が上市されている。レーザー光源やLED光源が発光する光は、狭帯域(数nm~数十nm程度)ではあるが高出力な光を出力することができる。レーザーの原理は、レーザー媒質を2つの反射鏡で挟み込んだ構造をしており、レーザー媒質にエネルギーを与えることで励起状態となり光を放出する。出力された光は、両面の反射鏡で反射されることで多重反射が起こりレーザー発振となる。LEDの原理は、半導体のPN接合構造によって光を出力する。半導体に注入された電子と正孔が再結合し、エネルギーが光として放出される原理に基づく。レーザーやLED光源は、波長範囲が狭いというデメリットはあるが、目的物質の観測したい波長域が決まっていれば、光出力が強いこれらの光源はSNR向上や分析速度の向上などのメリットは大きい。

### 2 - 2 検出器

近赤外域は、可視光からマイクロ波の間に位置する800-2500nm域であり、数多くの光検出器が開発されている。検出器においても光源と同様に、使用条件や観測波長域で選択することが可能である。

近赤外域において検出感度を有する検出器は、可視-近赤外域(700-1100nm)の感度を有するシリコンフォトダイオードや近赤外域の感度を有



第2図 開発された検出器の1例

するインジウムガリウムヒ素フォトダイオード (900-2500nm)、硫化鉛 (900-2500nm) などが用いられる。これらの光検出器は、シングルディテクタタイプから1次元配列、2次元配列のマルチチャンネルディテクタタイプの光検出器が開発されている。開発された検出器の1例を第2図に示す。この検出器は、通常のフォトダイオードアレイを高密度に配列することで、1.5nm程度の波長分解能でデータの検出を可能にしている。

シングルディテクタを用いた分光イメージング装置では、波長を掃引する手段とXY軸空間を掃引する手段を用いて分光イメージングスペクトルを得る方式であり、廉価で実現することができる。しかし、波長掃引手段、XY軸空間掃引手段を要することから装置構成が大きくなり、1測定/1ポイントであるために多くの測定時間を必要とする。1次元配列のマルチチャンネルディテクタを用いた分光イメージング装置では、波長軸の情報を1次元配列ディテクタ上に割り当て、1測定/1ポイントの分光スペクトルを一括で取得可能な分光装置に適用される。この分光装置とXY軸空間を掃引する手段とを組み合わせ、分光スペクトルイメージングを取得することができる。2次元配列のマルチチャンネルディテクタを用いた分光イメージング装置では、マルチチャンネルディテクタのY軸方向には分光スペクトル情報を割り当て、マルチチャンネルディテクタのX軸方向には撮影対象の1ラインの空間情報が割り当てられる。この分光イメージング装置とX軸空間掃引手

段を組み合わせることによって分光スペクトルイメージングを得ることができる。1次元配列、2次元配列のマルチチャンネルディテクタを用いた分光イメージング装置は、高速性に優れているが素子間のばらつき補正などの高度な処理が必要になる。

### 2-3 分光部

近赤外分光の分光部は、波長分散型、フィルタ型、フーリエ変換型が用いられている。それぞれに特徴があり、分光イメージング装置が使用される条件、環境によって適した方式が選択されている。

フーリエ変換型は、2つの光路に分けられた光束を反射鏡で反射させて干渉光を計測する方式である。近赤外分光法における代表的な干渉方式として、マイケルソン干渉計が採用されている。マイケルソン干渉計は、2つに分けられた光束のうち1つの光束の反射鏡を可動させて光路長を可変させながら2つの光束を干渉させて波長情報を得る干渉計である。フーリエ変換型では、その原理に基づき高波数分解能、高波数精度を得ることができるため、ラボ分析での活用が主である。フーリエ変換型を採用した分光イメージング装置は、XY空間走査手段と併用して分光イメージングを得るシステムとなる。フィルタ型は、特定の波長のみを取り出すことができるバンドパスフィルタの中心波長を掃引もしくは切り替えながら分光スペクトルを得る方式である。バンドパスフィルタには、多層膜フィルタや液晶フィルタなど様々なフィルタ構造が開発されている。フィルタ型として、アレイ化された多層膜フィルタとマルチチャンネルディテクタを組み合わせることによって、一括で波長情報を得ることができ、XY空間走査手段を併用することで分光イメージングを得る。また、電氣的に波長を掃引可能な液晶フィルタと2次元配列のマルチチャンネルディテクタを組み合わせることによってシンプルな構成で分光イメージングカメラを構築することができる。分光イメージングカメラは、対象を動かさずとも分光イメージングを得ることができる。波長分散型は、微細加工が施

された回折格子や光学材料が持つ波長分散性を利用したプリズム等の波長分散素子を用いて分光スペクトルを得る方式である。これらの波長分散素子は、マルチチャンネルディテクタの併用が比較的容易であり、波長情報と空間情報をそれぞれ一括で測定することができるため、高速性を高めることができる。なお、近年の分光イメージング装置では多用されつつある分光方式である。

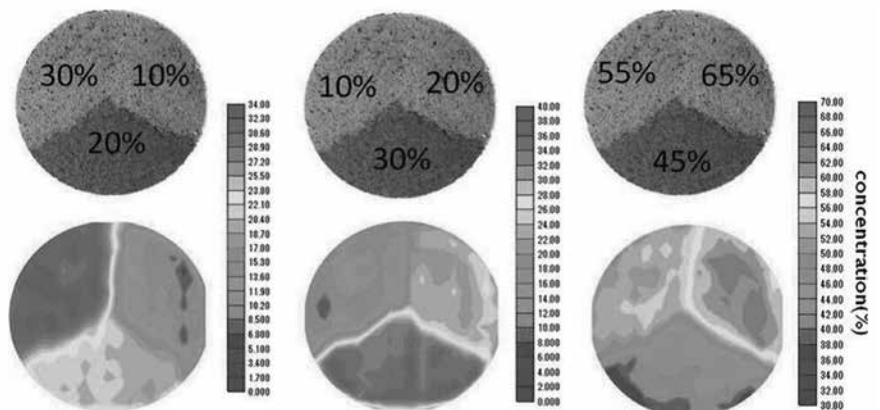
### ● 3. 近赤外イメージングの例 ●

#### 3 - 1 高速・広域イメージングの定量性

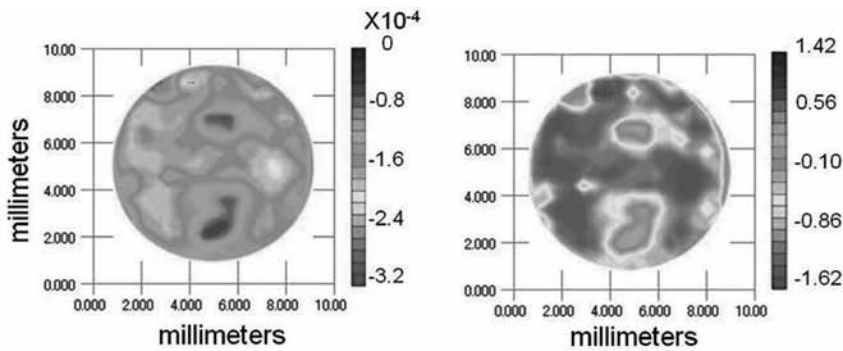
近赤外イメージングが、他の分子分光イメージングに対して、有効である点は広域を高速にマッピングできる可能性を秘めていることである。広域 NIR カメラ：コンポビジョンなど高速イメージングが可能な装置では、サンプルスペクトルの定量的精度を製造ラインや、いろいろな応用に使えるレベルに向上させる必要がある。近赤外イメージングを有効に活用する上で、高速マッピングされたサンプルの濃度定量性の評価を行い、機器の実用的な可能性を示すことを試みた。サンプルは、ビタミン C（アスコルビン酸）とタルクに加えセルロースを含んだ 3 成分系で、1000-2300nm の拡散反射スペクトルを用いてマッピングした。近赤外分光法において、二次微分は有効な前処理手法であるが、定量法には PLS 回帰分析が頻繁に使われる。PLS 回帰についての詳細な説明はここでは省略するが、PLS を行う際、得られたスペクトルにおいて最も有効な領域を抽出する手法として、(Moving Window) PLS 手法が提案されている。本手法は、あるデータからあるデータ間の窓を設定し、スペクトル全領域に対してその窓を動かし、潜在変数を 1 から k まで変えてモデルを構築し、残差平方和が最も小さ

くなる領域を用いることで精度の高い定量モデルが構築できる。全体的な精度は、 $R^2=0.83$ 、RMSE (Root Mean Square Error) =4.71wt % 程度となったが、セルロースの定量性が、二次微分では、5%以下とはならなかった。これは、セルロースのピークがブロードで、二次微分処理によってかえってピークが消されてしまったことが定量性をさげている理由と考えられた。従って、二次微分ではなく、SNV 処理によってスケール化を行い、定量分析に供した。その結果、二次微分値をそのまま用いるよりも、検量精度の向上が認められた。これは、近赤外分析にも共通することであるが、検量線の精度向上のため、機械的にいろいろな前処理を組み合わせた検量線が出まわっているが、前処理は適切なものを適切な回数選ぶことが重要で、見た目の相関を上げることに惑わされて本質的な変化を見逃すことのないように利用者は注意が必要である。

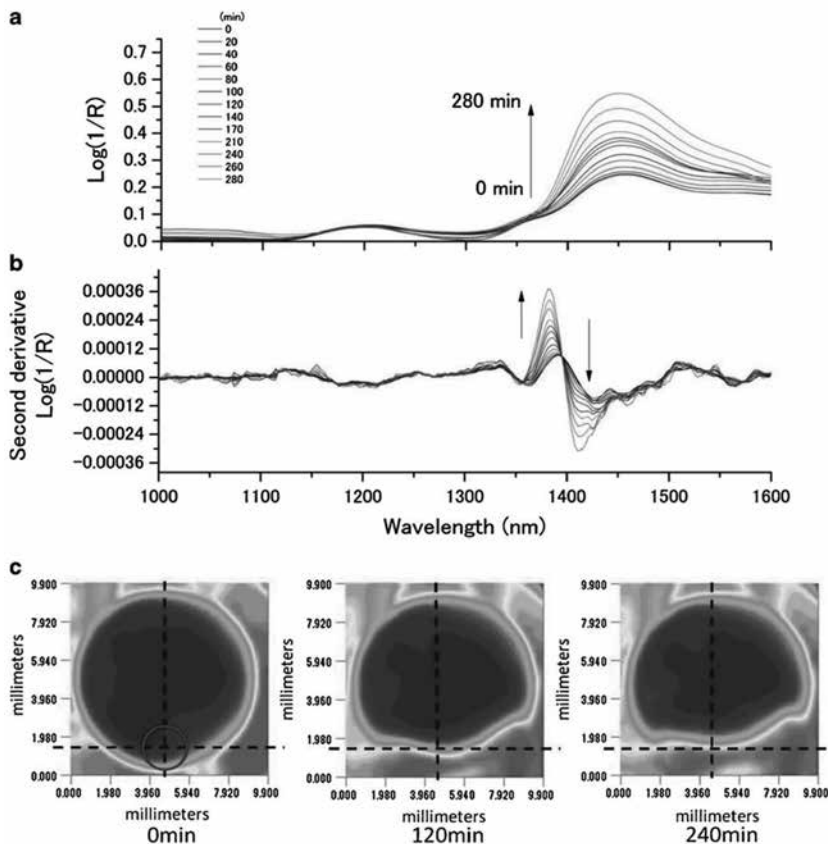
含有成分のそれぞれの検量線を用いて、3成分を既知濃度で混ぜ合わせたサンプルの可視画像と各成分の検量線を利用して作成した近赤外イメージングを第3図に示す。まずこの図は数秒以内に取得されたことは特筆すべき点である。さらにこのマッピングによって既知濃度の可視画像と予測結果のイメージングを比較することが可能である。可視画像とそれぞれの濃度分布と、近赤外イメー



第3図 3成分含有サンプルのイメージング 左：タルク 中央：ビタミン C 右：セルロース (Copyright(2013)IM Publication) (カラー写真を HP に掲載 C082)



第4図 二次微分値とその標準化によるイメージング  
(Copyright(2013)IM Publication) (カラー写真を HP に掲載 C083)



第5図 水分透過過程のスペクトル a 吸光度, b 二次微分と c イメージング  
(Copyright(2013)Springer) (カラー写真を HP に掲載 C084)

イメージングにはよい一致がみられ、特にタルクやビタミンCについては濃度とイメージングはかなり良好な対応関係であった。セルロースについては、全体的に5 wt%程度の予測精度のばらつきが生じた。検量線の精度から考えるとマッピングを用いて評価する場合はこの程度の誤差が常に含まれる可能性があることを頭に入れておく必要がある。

### 3 - 2 原料混合の不均一性モニタリング

製品中の成分分布を評価するため、ビタミンCとタルク、ステアリン酸マグネシウムおよびラクトースを混合したサンプルについて近赤外イメージングを可搬型イメージング装置で取得した。まず、単波長イメージングをするため、それぞれの成分のなかで重ならないピークを探す必要がある。たとえば、タルクは、1391nmに特徴的な吸収を持つ。その二次微分スペクトルでは、より鮮明に他の成分のピークと分離が可能となる。また、ラインスキャンやポイントスキャンによってマッピングを行うイメージング技術では、測定時間によって対象領域内のバックグラウンドが異なる可能性がある。そのため吸光度そのものではなく規格化された値を用いた比較がより有効である。第4図(左)は、1391nmのピーク値の二次微分値でマッピングしたものである。二次微分値の強度は、負のピークが吸光度のピーク値、言い換えると成分濃度の変化に対応している。従って、このサンプルでは、タルクの濃度分布にむらが生じていることがみてとれる。さらに、二次

微分ピーク値によるマッピングで濃度分布を追跡すると負のデータのみが増減しかみることができない。そこで、成分が適切に分布しているかを評価するには、平均値や最頻値などを基準にスペクトルデータを規格化した方がわかりやすい。第4図(右)は、二次微分値を標準化して示したマッピングである。平均値に対して上部と下部が負の

値になっていることから、成分が欠乏しているむらが生じていることがわかる。標準化以外にも、たとえば濃度分布が正規分布に従うと仮定することで、尖度や歪度などの分布解析パラメータの算出も可能となり、対象物の不均一性評価が可能になる。このように対象の近赤外イメージング技術に、画像解析技術を併用することで、より実用的な評価ができる。

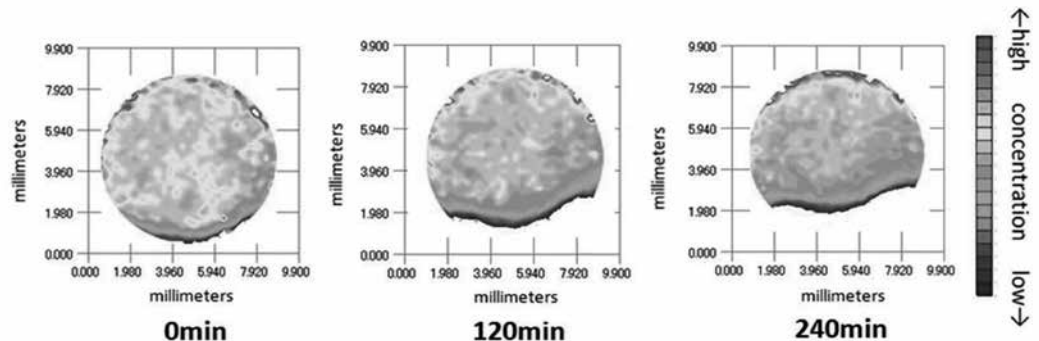
### 3-3 水分浸透モニタリング

サンプルへの水分浸透を調査するため、糖類ヒドロキシプロピルメチルセルロースとビタミンCを混合したサンプルを調製し、水分を加えビタミンCの溶出過程のモニタリングを実施した。水分は、サンプル側面から注入し、300分程度モニタリングした。第5図に特徴波長でマッピングしたサンプルの経時変化とそのスペクトルの変化を示す。サンプルは、水が浸透するにしたがって溶けていき、またアスコルビン酸の特徴波長(1361nm)が徐々に減少するにしたがって、水分のピーク(1451nm付近)が増加する傾向がみとれる。ここで、取得した吸光度マッピングを確認すると、長時間のイメージングは、ベースラインの変動がそのつどスペクトルに加わってしまうことが考えられた。すなわちポイントデータのサンプルごとのベースラインの変化がイメージングでは一面のなかにあらわれてしまう。そこで、このような経時変化する対象には、吸光度自体を使う場合は、しっかりとしたベースライン補正が、もしくは、二次微分等の前処理が不可欠になると考えられる。今回の場合は、二次微分処理によってベースラインの影響を除去することとした。しかし、二次微分マッピングでは、

たとえば通常実的に用いられるであろう256階調のフォールスカラー画像にすると成分の不均一性を見出すのは困難であった。そこで、ここでは、2波長の比を利用した二次微分比マッピングによって再構築を行った。2波長の選択には、ピーク同士や変化しない波長帯と目的波長帯の強度を利用するなどの方法が考えられるが、今回は後者によってマッピングを行った。その結果を第6図に示す。サンプル内部への水分浸透によってサンプル側面の濃度が徐々にさがる傾向にあることが明確化された。さらに、まだ溶けだしていないサンプル内部についても、ビタミンCの濃度に差異が生じていることがわかる。この結果、近赤外イメージングによって、水分浸透分布が可視化可能となり、サンプルの崩壊しやすい箇所や徐放性評価につながると思われる。

## ●4. 今後の展望および期待●

本報では、近赤外イメージングの基礎原理と、製造プロセスや品質評価に対する近赤外イメージングの利用能力について解説した。しかし、近赤外分光法自体に比べ、そのイメージング装置の実プロセスでの利用はまだまだ発展途上の段階である。イメージング装置の開発は本報で述べた通り実用に耐えられるレベルまで進展していることから、これは近赤外イメージング装置の価格がまだまだだいぶ高額であることに由来するだろう。ただし、本報に述べたように、各対象物に特化した



第6図 スペクトル強度比を用いた水分浸透過程のイメージング  
(Copyright(2013)Springer) (カラー写真をHPに掲載 C085)

波長帯のみを取得するイメージング装置を利用すれば価格の問題をクリアし、かつ可視カメラでは得られない分子レベルでの食品品質の面的な評価が可能になると考えられる。

農作物生産現場では、リモートセンシング的な手法を利用して、広域な生育・品質評価がすでに行われている。スマートフォンやUAVに代表されるドローン技術の進歩は、リアルタイムで圃場データを取得し、管理に役立てる可能性を高めている。これまでの近赤外イメージング装置では、重量的な問題や振動耐性などの問題でラボの外に出すのは困難であったが、近年の装置開発の発展は、それらの点もクリアにし、ドローン搭載可能な分光イメージング装置につながる可能性を見出して

いる。もちろん圃場環境下における温度や水分変化などの影響で実用にはまだ少し時間がかかることはいなめないが、分子分光学的に研究されてきたイメージング技術による評価法が圃場ベースで利用可能になる時代もそう遠くない将来であろう。

また、我々が扱うサンプルは、面的な不均一性に加えて、高さ方向にも不均一性を持っている。この点において、食品や農業分野の利用可能性では、近赤外分光とほぼ同様の利点を有するテラヘルツ帯を利用したイメージングがその高い指向性から有効性があると考えられる。テラヘルツ帯自体の利用もまだまだ応用の途上段階であるので、近赤外、テラヘルツ帯とも相補的に利用することでさらに利用可能性が広がると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 尾崎幸洋 (編著) : 近赤外分光法, (株) 講談社サイエンスティフィック, 2015.
- 2) MURAYAMA K., GENKAWA T., ISHIKAWA D., KOMIYAMA M. and OZAKI Y., *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, **84**, 023104.
- 3) ISHIKAWA D., NISHII T., MIZUNO F., SATO H., KAZARIAN SG. and OZAKI Y., *Appl. Spectrosc.*, 2013, **67** (12), 1411-1416.
- 4) ISHIKAWA D., MURAYAMA K., GENKAWA T., AWA K., KOMIYAMA M., and OZAKI Y., *NIR news*, 2012, **23** (8), 14-17.
- 5) ISHIKAWA D., MURAYAMA K., AWA K., GENKAWA T., KOMIYAMA M., KAZARIAN, SG, and OZAKI Y., *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405** (29), 9401-9409.