SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No.A492

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

分光分析を用いた高懸濁飲料の簡易定量法

Simple Quantitative Analysis of Concentrated Suspension Drink by Spectroscopic Analysis

食品の飲料分野では，乳酸菌飲料など濁度の高いものが多く販売されています。その製造過程で濃度管理を行う場合，従来の分光透過法では希釈等の前処理なしに高懸濁飲料の濃度を直接測定することは困難でした。そこで反射法と多変量解析を組み合わせた分析手法を開発し，高懸濁飲料の“そのまま測定”を実現しました。今回，乳酸菌飲料の濃度（希釈率）を測定しましたのでご紹介します。

M. Sugioka

■試料，乳酸菌飲料

Fermented Milk Drink as a Sample

市販の乳酸菌飲料を高懸濁試料として使用しました。乳酸菌飲料を順次純水で希釈し，0 %から 100 %まで 12 濃度の試料を作製しました。試料を Table 1，Table 2 の二つに分け，それぞれ検量モデル作成用標準試料，検量モデルをチェックするための検証用試料として使用しました。試料の外観を Fig. 1 に示します。

Table 1　標準試料
Standard Samples

標準試料	濃度（%）
①	100
②	90
③	80
⑤	60
⑥	50
⑦	40
⑨	20
⑩	10
⑫	0（純水）

Table 2　検証用試料
Validation Samples

検証用試料	濃度（%）
④	70
⑧	30
⑪	5

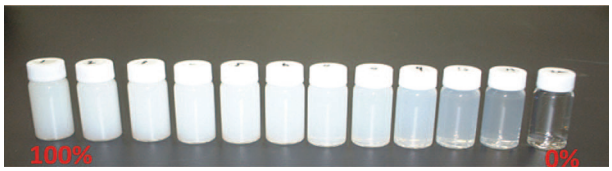

Fig. 1　乳酸菌飲料
Fermented Milk Drink

■測定装置，測定結果

Instrument and Measurement Result

紫外可視分光光度計 UV-2600 と高懸濁液分析用積分球付属装置を組み合わせたシステムを使い測定を行いました。使い捨てのスクリュー管瓶に入れた試料を Fig. 2 のように積分球付属装置に設置して全光線反射率を測定しました。Fig. 3 の模式図からわかるように，本手法では，試料の粒子数が増えるほど液表面付近で光が反射する割合が増え，その結果反射率が増大することになります。

Table 1 と Table 2 の試料 12 点の測定結果を Fig. 4 に，測定条件を Table 3 に示します。スクリュー管瓶を取り換え同じ試料を 2 回ずつ測定しています（12 点× 2 = 計 24 データ）。高濃度試料ほど反射率が高く，低濃度試料ほど反射率が低い結果となり，濃度と相関のあるデータが得られています。

この測定では使い捨てのスクリュー管瓶を用いるので測定セルの洗浄や保管等の面倒な作業が不要となり，また洗浄不良によるキャリーオーバーやコンタミネーションの心配もありません。

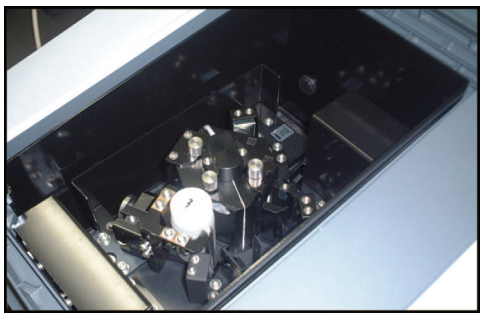

Fig. 2　試料を積分球付属装置に設置した状況
Sample Set in Integrating Sphere Attachment

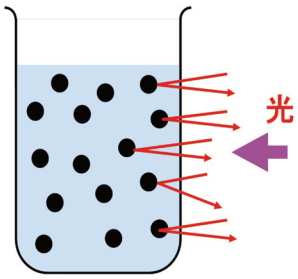

Fig. 3　反射の模式図
Schematic Diagram of Reflection

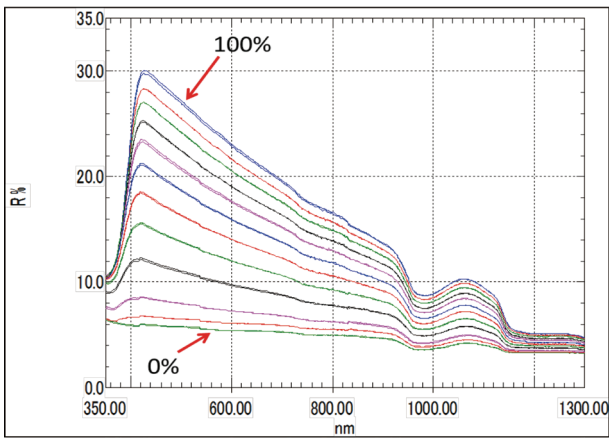

Fig. 4　反射スペクトル
Reflection Spectra

Table 3　測定条件
Analytical Conditions

使用装置	: 紫外可視分光光度計 UV-2600 高懸濁液分析用積分球付属装置
測定波長範囲	: 350 nm ～ 1300 nm
スキャン スピード	: 高速
サンプリングピッチ	: 2.0 nm
測光値	: 反射率
スリット幅	: 5 nm

■定量結果
Results of Quantitative Analysis

標準試料を用いて単回帰法と多変量解析の重回帰法の検量モデルをそれぞれ作成し，検証用試料を用いて各検量モデルの予測精度を検証しました。

各モデルの回帰式を Table 4 に示します。検証用試料の反射率を各検量モデルに適用し（回帰式に代入し）濃度を算出した結果を Table 5 に表示します。単回帰法よりも重回帰法の方が良好な結果となっていることがわかります。単回帰法では 430 nm の一波長データを使用し，重回帰法では 430 nm，500 nm，700 nm の三波長データを使用しました。単回帰法に関しては UVProbe ソフトウェアの検量機能を用いて定量を行いました。重回帰法では表計算ソフトウェア Excel®[1] の「回帰分析」機能を用いて回帰式を求め，それを UVProbe ソフトウェアに入力することで定量しました。

なお，Table 5 の RMSEP は，Fig. 5 で定義された指標で，予測値と真値との平均的な差を表します。RMSEP が小さいほど予測精度がよいと言えます。

Table 4　単回帰式と重回帰式
Each Equation for Simple Linear Regression and Multiple Linear Regression

単回帰式 Conc = 4.107・A1 – 29.349 A1：430 nm の吸光度 相関係数：0.9894
重回帰式 Conc = –19.316・A1 + 21.651・A2 + 7.011・A3 – 46.346 A1：430 nm の吸光度，A2：500 nm の吸光度， A3：700 nm の吸光度 重相関係数：0.9999

Table 5　検証用試料に対する各検量モデルの予測結果
Prediction Results of Concentration Calculated by Each Calibration Model for Validation Samples

検証用試料	真の濃度（%）	単回帰法の予測結果（%）	重回帰法の予測結果（%）
④-1	70	73.53	69.98
④-2	70	73.93	68.60
⑧-1	30	33.43	30.54
⑧-2	30	33.91	30.20
⑪-1	5	-1.74	5.20
⑪-2	5	-1.69	5.20
RMSEP		4.92	0.63

• RMSEP: Root Mean Square Error of Prediction

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i' - y_i)^2}{N}}$$

y_i'は予測値，y_iは実際値，Nは評価用試料数。

Fig. 5　RMSEP の定義式
Defined Formula for RMSEP

■まとめ
Conclusion

高懸濁試料の濃度を簡便に測定する手法を開発しました。この手法を乳酸菌飲料に適用したところ，良好な結果が得られました。透過法で高懸濁試料をそのまま測定することは一般に困難ですが，本手法を用いれば簡便かつ迅速に定量することができます。

1）Excel は Microsoft 社の商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2015年5月

島津コールセンター 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-05502-480IK
2015.5