

(続紙 1)

京都大学	博士 (農 学)	氏名	Diding Suhandy
論文題目	Studies on Glucose and L-Ascorbic Acid Determination in Aqueous Solution Using FTIR-ATR Terahertz Spectroscopy Combined with Chemometric Methods (テラヘルツ帯全反射減衰フーリエ変換型分光法とケモメトリックス法を組み合わせた水溶液中のグルコースおよび L-アスコルビン酸の定量)		
(論文内容の要旨)			
<p>果実ジュースなど、果汁飲料品の生産現場において、近赤外分光法や全反射減衰法と組み合わせた中赤外分光法は、品質管理に有効な手法である。しかし、製品の輸送や長期保存の間には品質が変化することが知られており、特にビタミン C (L-アスコルビン酸) は保存状態に応じて減少量が異なり、品質にバラツキが生じることが指摘されている。そのため、包装後の保存期間中での品質評価技術が望まれているものの、紙などの容器は近赤外光や赤外光を透過できないことから、新たな技術が望まれている。一方、波長が 30 μm から 3 mm のテラヘルツ帯の電磁波は、電波と光波の間に位置する領域であることから、電波の持つ物質透過性と赤外光のように吸収分光が可能となる両方の特性を兼ね備えているため、近年さまざまな応用研究が進められている。本研究では、このテラヘルツ波の持つ特性を利用することで、非極性物質である紙や PET などの容器を透過しつつ、内部の品質を非破壊で評価できるとの着想のもと、基礎研究としてグルコースや L-アスコルビン酸の水溶液の分光測定を行った。さらに、ケモメトリックスを組み合わせることでこれら溶質の定量評価の可能性を明らかにするため一連の研究成果をとりまとめ、以下の 7 章から論文を構成した。</p> <p>第 1 章では、分光学的手法を用いた果汁飲料品の検査に関する既往研究をふまえてテラヘルツ帯が持つ分光学的特性についてまとめた。続いて、テラヘルツ分光法による包装された果汁飲料品の検査を実現するための研究の道筋を示し、まずは基礎研究として単一物質からなる水溶液の分光情報から、ケモメトリックス法を利用することで溶質物質の定量評価の可能性を明らかにすることの必要性について述べている。</p> <p>第 2 章では、本研究で利用したテラヘルツ帯全反射減衰フーリエ変換型分光装置の基本原理解についてまとめている。さらに本研究で用いる検量線モデルの各種作成手法や特徴およびそれらモデルの評価方法について先行研究を基に論じ、本装置および解析手法をグルコース水溶液の定量評価実験にて確認することによって、測定条件の根拠を明らかにした。</p> <p>第 3 章では、水溶液中グルコースの定量評価の可能性を明らかにするため、0.73%(w/w)から 26.85%(w/w)の 30 サンプルをキャリブレーションセットとし、19.3 cm^{-1}から 451.3 cm^{-1}の領域の分光測定を行った後、8 種類のスペクトル解析について前処理手法の検討を行った。異なる 20 サンプルのバリデーションセットで定量性を評価した結果、Savitzky-Golay法による前処理を行ったスペクトルに対して最小二乗回帰分析 (PLS) を用いることで、グルコース濃度と高い相関 (決定係数 0.98) が得られることを明らかにした。さらに、グルコース濃度を増加させると、水溶液の吸光度が減少する傾向が確認された。これは、この帯域の分光情報には水素結合で形成される分子間振動モードが存在し、水分子間のネットワークを形成していることか</p>			

ら、水分子がグルコース分子に置き換わることによる吸収の減少が観察されていると結論付けた。

第4章では、濃度の異なる 55 サンプルのL-アスコルビン酸水溶液について、20 cm^{-1} から 400 cm^{-1} までの全帯域を用いた最小二乗回帰分析 (FS-PLS) によって、L-アスコルビン酸の定量性評価モデルを構築したところ、平均二乗誤差 (RMSEP) が 2.791%で、残留予測偏差 (RPD) が 4.48 という結果を得た。さらに、第5章において、5個のPLSファクターを持つ区間部分最小二乗 (iPLS) モデルは、先の10個のPLSファクターを使ったFS-PLSモデルよりもL-アスコルビン酸量の測定精度が向上することを示した。特に分光スペクトルに見られる低波数側の分子間相互作用が表れる帯域の方が、高波数側の分子内振動モードよりもL-アスコルビン酸の定量性と高い相関が得られることを示した。この理由として、200 cm^{-1} 以下の低波数側の分光情報に、水分子とL-アスコルビン酸分子との分子間結合の情報が含まれているためであると結論づけた。

第6章では、テラヘルツ帯の分光情報に含まれる非線形性に着目した研究を行った。テラヘルツ帯の分子間相互作用を中心とした分光情報は、溶質分子や水分子など様々な分子間で形成される非線形性を含むことが考えられる。また、テラヘルツ帯のエネルギーが熱雑音と同程度であることから、分光システムが持つ温度揺らぎや分光器の筐体内に存在する吸収影響の大きい水蒸気等、数多くの不確定要因が考えられる。そこで誤差逆伝播法を用いたニューラルネットワークをL-アスコルビン酸の定量評価に用いることを提案し、PLS回帰分析と主成分分析 (PCA) の結果から得られたそれぞれのスコア値で決定した2種類のニューラルネットワーク (LV-ANN および PC-ANN) モデルの構築を行った。濃度の異なる 33 サンプルをキャリブレーションに、11 サンプルをバリデーションに供し、1つの中間層を含む3層から成るニューラルネットワークにおいて11 サンプルを用いてL-アスコルビン酸の濃度推定を行った。その結果、最も良好なネットワークは、PC-ANN では7つの入力数に対して6つの中間層数を構築した場合、推定精度 RPD が 6.01 のものであった。一方、LV-ANN では9つの入力数に対して6つの中間層数を構築した場合、推定精度 RPD が 6.44 となり、PC-ANN に比べて入力数が多いものの、こちらの非線形モデルでもL-アスコルビン酸量の推定が可能であることを明らかにした。

第7章では、これまでに実施してきた線形モデルである PLS 回帰と iPLS 回帰、非線形モデルの誤差逆伝播法を用いたニューラルネットワークモデルによるグルコース及びL-アスコルビン酸の定量可能性について論じた。また、果汁飲料品の非破壊検査応用を実現するための研究課題として多成分を含む混合液中において目的物質の定量評価の可能性を明らかにすることが挙げられること、ならびに測定系の改善点として温度調節機構の提案や計測システムの小型化および低価格化の必要性を指摘することによって総括している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

現在、多くの農産物や食品検査に光技術が応用されている一方、テラヘルツ帯の電磁波は、室温と同程度のエネルギーであることから発生・検出が困難であったため、未開拓領域として取り残されている。しかし分光学的には、非極性物質に対して透過性を有すると共に、分子間相互作用など赤外領域とは異なる分光情報を持つため、非破壊検査など新しい応用が期待されている。このような帯域の農産物や食品検査への応用研究は世界的にもまだ新しく、基礎研究からデータを積み上げる必要がある。また、ケモメトリックスをこの帯域に応用し、液体の分光スペクトル解析に応用した報告はほとんどない。本論文は、水溶液計測のためのテラヘルツ帯全反射減衰分光法とケモメトリックスを組み合わせた手法により、水溶液中のグルコースおよび L-アスコルビン酸量の推定可能性について検討したものであり、評価すべき点は以下の通りである。

1. これまで知見が少なかったテラヘルツ波分光法の食品分析への応用に対して、さまざまな解析手法を系統的に導入・評価し、グルコースおよび L-アスコルビン酸の定量評価のための測定モデルの構築が可能であることを明らかにした。
2. 本研究で使用した全反射減衰分光装置を用い、L-アスコルビン酸水溶液中に含まれる溶質の定量性と相関の高い波数域を、区間部分最小二乗 (iPLS) 法で評価したところ、分子内振動の影響を受ける高波数側よりも、分子間振動が支配的となる低波数側のテラヘルツ波を用いた方が高い測定精度が得られることを明らかにした。
3. テラヘルツ帯の分光情報は、水分子や溶質分子の間に生じる複雑な分子間相互作用を形成する水素結合に支配されていることから、赤外分光と異なり非線形な効果が支配的であると予想される。また、この帯域の電磁波が持つエネルギーが室温と同程度であることから、テラヘルツ波分光装置そのものにも非線形性を内包すると考えられる。その問題を解決するために、誤差逆伝播法を用いたニューラルネットワーク法を L-アスコルビン酸の定量に用い、測定モデルを構築することに成功した。

以上のように、本論文はテラヘルツ波分光法による農産物や食品分析応用を目指した基礎研究として、ケモメトリックスを利用した溶質物質の定量可能性を明らかにしたものであり、生物センシング工学、フィールドロボティクス、農業システム工学の発展のみならず、未開拓電磁波領域を用いた農産物や食品分析への応用にも寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成 25 年 2 月 8 日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

注) Webでの即日公開を希望しない場合は、以下に公開可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降