

## 表面プラズモン共鳴センサを利用した酒造工程管理

羽原, 正秋

金沢工業大学工学研究科電気電子工学専攻 | 九州大学大学院システム情報科学研究科電子デバイス工学専攻 : 博士後期課程

向井, 達哉

金沢工業大学工学研究科電気電子工学専攻

堂上, 長則

金沢工業大学工学研究科電気電子工学専攻

草野, 英二

金沢工業大学高度材料科学研究開発センター

他

<https://doi.org/10.15017/1515762>

---

出版情報 : 九州大学大学院システム情報科学紀要. 4 (2), pp.185-190, 1999-09-24. Faculty of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

## 表面プラズモン共鳴センサを利用した酒造工程管理

羽原正秋\*・向井達哉\*\*・堂上長則\*\*  
草野英二\*\*\*・金原 粲\*\*\*・南戸秀仁\*\*\*  
都甲 潔†

### Brewing Process Control Utilizing SPR Chemical Sensor

Masaaki HABARA, Tatsuya MUKAI, Naganori DOGAMI, Eiji KUSANO, Akira KINBARA,  
Hidehito NANTO and Kiyoshi TOKO

(Received June 21, 1999)

**Abstract:** We studied a chemical sensor utilizing Surface Plasmon Resonance (SPR) in order to control the brewing process of sake. The SPR sensor detects the change of ingredients in the fermentation process such as a refractive index. Using SPR sensor to measure the refractive index at different four points of sample, we could obtain specific transient response curves depending on the brewing stage.

**Keywords:** Surface plasmon resonance, Chemical sensor, Quality control, Brewing process

#### 1. はじめに

本研究は、SPR (Surface Plasmon Resonance : SPR) 法を用いたセンサを利用し、日本酒醸造工程の自動化を図ることを目的としたものである。従来、日本酒の醸造工程においては、日本酒度、酸度、アルコール分、アミノ酸度等を用いた品質管理が行われてきている<sup>1)</sup>。熟成度、清酒の甘辛などはこうした数値データを元に個別に情報を得ることが可能であるが、醸造工程における清酒の状態を総合的に判断することは難しく、最終的には経験を積んだ杜氏の判断が不可欠である。またこれらのデータの導出には時間がかかることなどから醸造工程の制御・自動化へ向けた問題点となっている。

表面プラズモン共鳴を利用した化学センサは、測定対象物質の屈折率に依存した共鳴角変化を光強度変化としてとらえるものであり、比較的簡単な装置で高感度な測定 (1pg/mm<sup>2</sup>) をリアルタイムで行えるという特長を持っており、また測定装置の小型化も可能である<sup>2-4)</sup>。

本研究では、測定試料の比重や成分に依存した屈折率変化から、試料の状態により特有の過渡応答波形が得られることを提案し、製造工程における品質管理を目的として、実際に日本酒の醸造工程における簡易・迅速な品質管理を目的として基礎的な研究を行った。

#### 2. 測定方法

Fig. 1に測定装置概要を示す。センサ装置としてSPR-20 (電気化学計器 (株))、センサ素子としてはプリズム上に、Auを蒸着させたガラス基板を装着し、バッチ式セルにサンプルを注入し測定を行った。

表面プラズモンを励起させる方法にはいくつかあるが、化学センサとしての応用の観点から、一般的に用いられるKretschmann光学配置に従い、高屈折率プリズムと金属薄膜をFig. 1に示すように配置した<sup>5-7)</sup>。プリズムに全反射角以上の角度で光 (LED660[nm]) を入射すると、プリズムと金属薄膜界面にエバネッセント波が生じる。このとき金属薄膜が十分に薄いと金属薄膜表面上にこのエバネッセント波がにじみだす。入射光の入射角を変化させていくことで、試料の屈折率に依存して、ある角度においてこのエバネッセント波と表面プラズモンが共鳴し、このとき入射光のエネルギーが表面プラズモンの励起に使われるため、反射光の減衰が起こる<sup>8-10)</sup>。この強度の減衰した反射光をCCDカメラを用いて取り込み、コンピュータを用いて解析することで、強度-角度の情報としてとらえることができる。このSPR吸収ピークの経時変化をセンサとして利用している。

Fig. 1のようにプリズムおよび試料導入用セルが縦型に配置された装置を用い、マルチチャンネルで測定を行うことで、試料の深さ方向の情報を扱うことが可能である。チャンネルは試料の深さ方向に下からCh. 1~4までの4チャンネルとなっている。

また、測定に際しては、基準値として、あらかじめバッチ式セル内に基準液を導入し、そこに試料を滴下することで、基準値からの共鳴角変化に対する過渡応答波形を

平成11年6月21日受付

\* 金沢工業大学工学研究科電気電子工学専攻 (現在、九州大学電子デバイス工学専攻博士後期課程)

\*\* 金沢工業大学工学研究科電気電子工学専攻

\*\*\* 金沢工業大学高度材料科学研究開発センター

† 電子デバイス工学専攻

測定する。基準液よりも比重の小さい試料を滴下すると、溶液の深さ方向に濃度変化、つまり屈折率の変化が生じる。これをマルチチャンネル型SPRセンサを用いて測定を行うことで、深さ方向の屈折率変化を検知することが可能である。Fig. 2はこの基準液をアルカリ性水溶液にし、そこに酸性溶液を滴下した測定結果である。一定時間おきに酸性試料を滴下していくと、ある滴下量においてSPR吸収ピークがシフトし、溶液の状態がアルカリ性から酸性へと変化する。このとき、各チャンネル、すなわち、深さによってSPR吸収ピークのシフト量、またその応答の起こる時間が異なっており、マルチチャンネル型のSPRセンサを用いることで、この状態の変化をサンプルに特有の応答波形としてとらえることが可能である。測定ではこの原理をセンサ応答として併せて利用している。

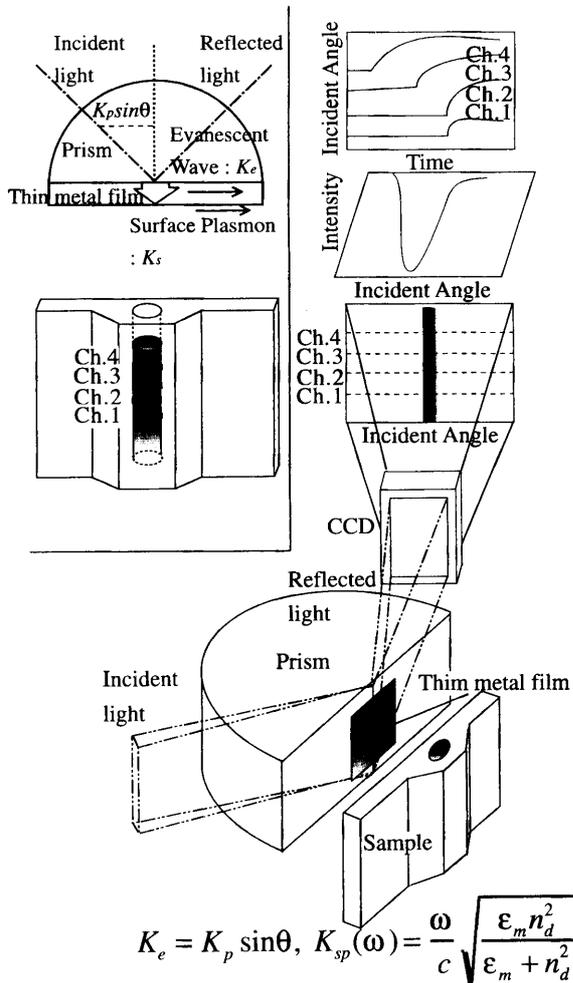


Fig.1 Schematic diagram of experimental setup.

測定に用いたサンプルは、日本酒の醸造工程では最終段階にあたり、最も品質管理を要求される醗（もろみ）の段階において抽出、濾過されたものである。各醗は仕込み日数5, 14, 23日目において抽出した。Table-1にサ

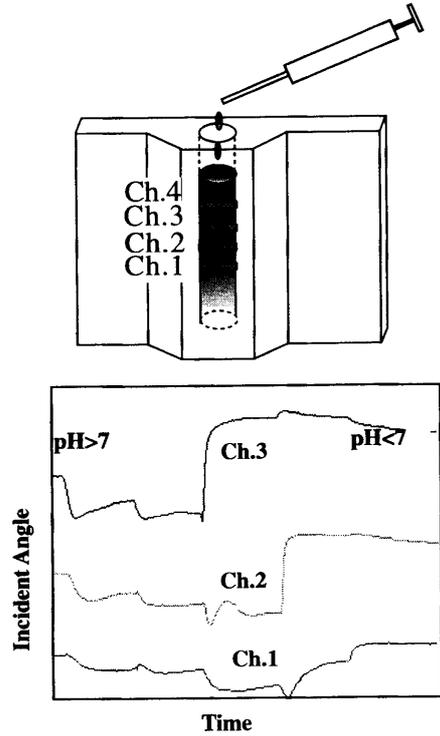


Fig.2 Typical response of SPR sensor.

ンプルの成分を示す。

サンプルの成分より、比重と酸度が日数によって変化していることに着目し、基準液として純水、pH9のアルカリ性水溶液 (NH<sub>4</sub>OH)を用いた。測定用バッチ式セル (容量2.5ml) に基準液1[ml]注入し、測定開始30秒後に試料80[μl]を滴下し、5分間測定を行った。

Table-1 Used sample substances

Fermentation period (day)	Specific gravity	Alcohol (%)	Acidity (ml)	Amino acidity
5	1.0502	7.4	1.7	1.0
14	1.0077	16.3	2.3	1.7
23	0.9979	18.7	2.7	2.2

### 3. 実験結果と考察

Fig. 3に純水を基準液とした場合の測定結果を示す。純水を基準液として用いた場合、最も比重の大きい醗5日目においては、Ch. 1に応答が顕著に現れており、Ch. 3, 4ではSPR吸収ピークのシフトはほとんどみられない。次に、比重がほぼ1に近い醗14日目においては、全てのチャンネルにおいてSPR吸収ピークの応答が得られていることがわかる。これに対して、比重が各醗日数において最も小さい醗23日目においては、5日目とは対照的にCh. 3, 4に最も吸収ピークの応答がみられ、Ch. 1, 2においては、

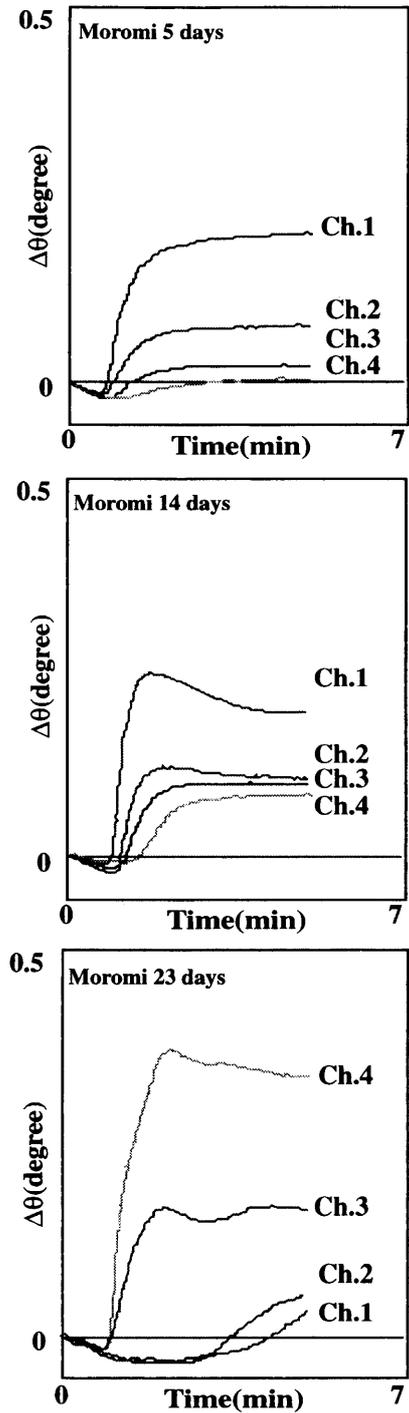


Fig.3 Response patterns for pure water based solution.

試料の注入から応答までに時間がかかっていることがわかる。これらのことから、SPRセンサを利用することで、試料の比重に依存した各醗日数に特有の応答波形を得ることが可能であることがわかる。

次に醗各仕込み日数での酸度の違いに着目し、基準液をアルカリ性水溶液に変えた場合の測定結果をFig. 4に示す。この場合、酸度の小さい醗5日目においては、純水

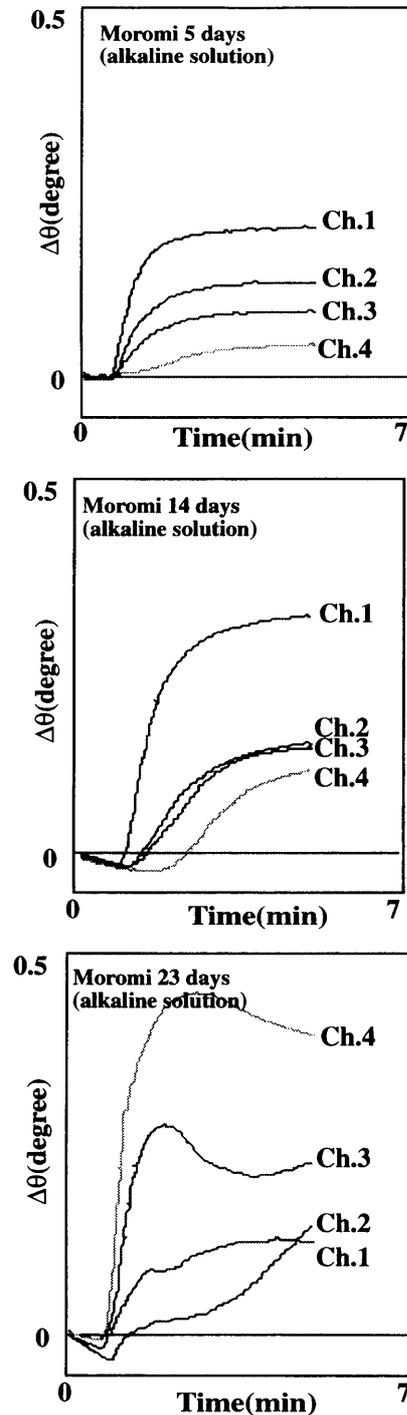


Fig.4 Response patterns for alkaline solution.

を基準液とした場合と比較して応答波形の形状、シフト量ともあまり変化は見られないが、酸度が2.3になる醗14日目においては応答波形の形状、特に波形の立ち上がりに変化が現れる。さらに酸度が2.7となる醗23日目においては、純水を基準液とした場合とは異なり、Ch. 1, 2において試料の注入とほぼ同時にSPR吸収ピークのシフトが起こっていることがわかる。またCh. 3, 4での応答波

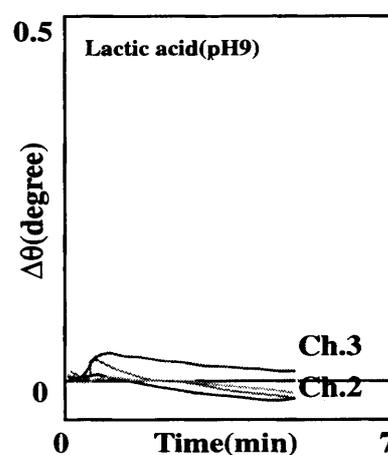
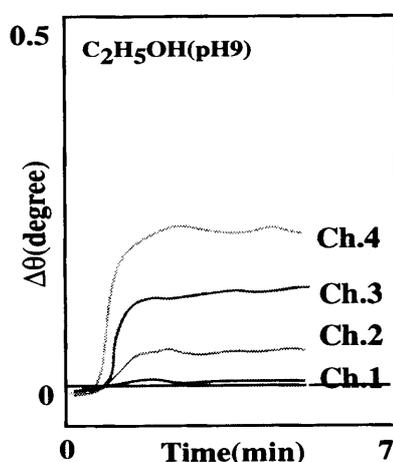
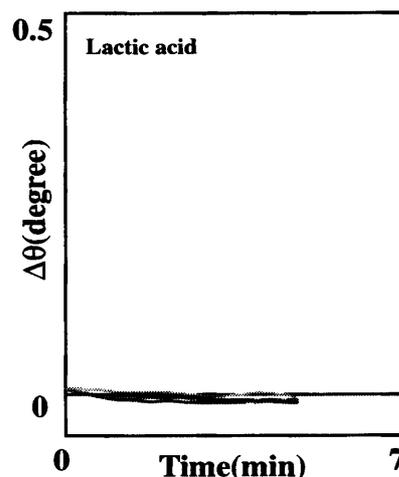
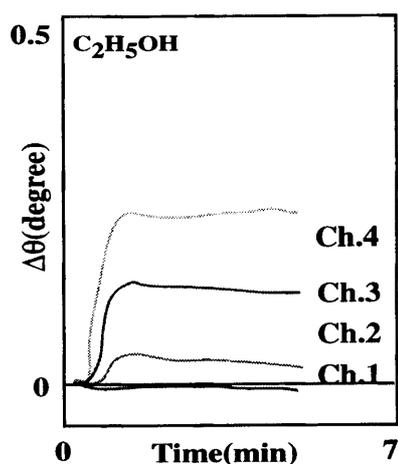


Fig.5 Response patterns for ethanol.

Fig.6 Response patterns for lactic acid.

形のリバウンドもよりはっきりと現れるようになっている。このCh. 1, 2での応答の変化は酸度に起因する物質が基準液と化学反応を起こし、屈折率の変化が起きたためと考えられる。

次に以上で得られた各仕込み回数ごとの応答波形の形状と醗成分の対応を調べるために、醗の含有成分であるエタノール (17%), 乳酸 (1.4g/l), アミノ酸物質 (Glycine, L-Glutamin, L-Proline, 各1%), についてSPR測定を行った。

Fig. 5に示すエタノールを使った測定では、Ch. 3, 4に主に応答がみられるが、基準液を変えてもSPR吸収ピークの応答波形の形状に大きな変化は見られないことがわかる。アルコール分に寄与する物質はエタノールだけではないが、この測定結果から純水、およびアルカリ性水溶液を基準液として用いた測定では、23日目のCh. 3, 4での応答は比重の影響も考え併せると清酒中のアルコール分による影響が大きいものと考えられる。

Fig. 6に醸造用乳酸 (1.4g/l) を用いた測定結果を示す。この醸造用乳酸においては、純水を基準液とした場合ほとんど応答は得られないが、基準液をpH9の水溶液

にかえることで、Ch. 2および3においてSPR吸収ピークのシフトが得られている。醗仕込み回数23日目において基準液をアルカリ性水溶液にかえた際に、Ch. 1, 2において純水の場合とは異なり、試料導入とほぼ同時にSPR吸収ピークの応答が現れたが、乳酸を用いた測定から、酸度に起因する物質が化学反応を起こしたことにより、試料の屈折率が変化したと考えられる。

次に Figs. 7, 8, 9 に アミノ酸物質 (glycine, L-glutamin, L-proline) の測定結果を示す。各応答を比較すると、純水を基準とした場合、各アミノ酸物質において特有の応答波形が得られており、その応答波形はほぼCh. 1, 2において起こっていることがわかる。基準液をアルカリ性水溶液に変えて測定を行った場合でも、応答のみられるチャンネルは純水を基準液とした場合と変わらない。glycineでの応答は、純水の場合では、Ch. 1に最も応答がみられ、基準液をアルカリ性水溶液に変えると、試料注入時にSPR吸収ピークがシフトするが、その後すぐに基準液の値に近い入射角度まで戻っている。L-prolineの場合は、純水を基準液としたときと、アルカリ性水溶液をリファレンスとした場合では、応答波形の

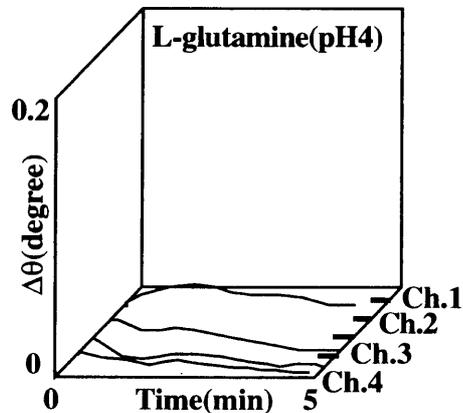
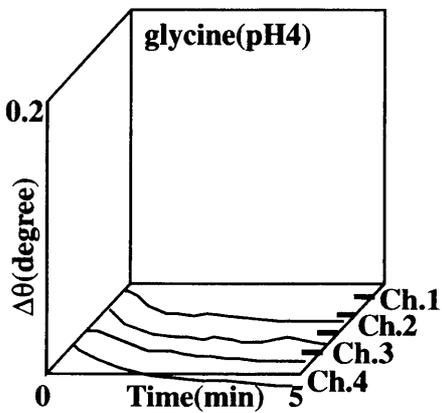
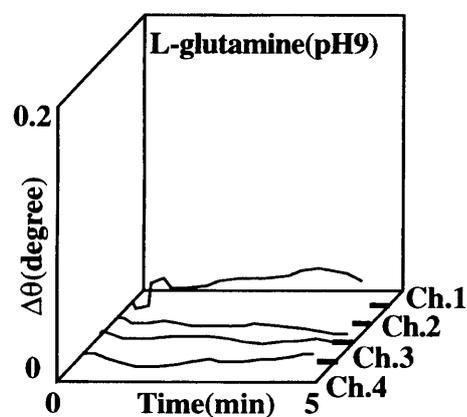
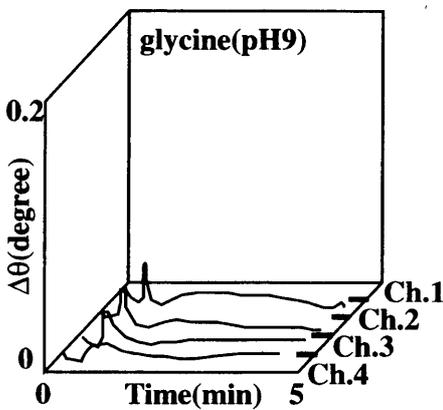
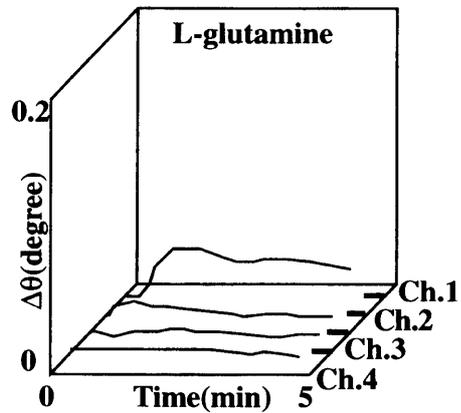
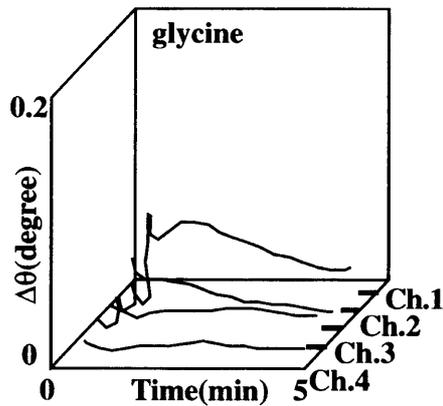


Fig.7 Response patterns for glycine.

Fig.8 Response patterns for L-glutamin.

形状が明らかに異なっており、アルカリ性水溶液を基準液とした場合の方が、応答波形の形状が緩やかである。L-glutaminにおいても、基準液の違いにより応答波形の形状に違いが生じている。アミノ酸物質については、酸性溶液 (pH4) を基準液とした場合の測定も行ったが、全てのアミノ酸物質でSPR吸収ピークの応答はほとんどみられなかった。これらの結果から、醗14日目において応答波形の形状が、純水を基準液とした場合の応答と異なる一因が、こうした清酒中の含有成分と基準液が化学反応を起こし、応答が変化したものと考えられる。

#### 4. ま と め

SPRセンサを利用することで、測定位置の深さ方向に依存して、比重の違いから各仕込み日数に特有の応答波形が得られた。また、基準値となる基準液を変えることで、同一の試料から様々な過渡値を得ることが出来る。このことから各仕込み日数において、基準となる応答波形を設定することで、簡便な計測で醸造の状態の早期検知が可能になるものと考えられる。

今後の課題として、各チャンネルの過渡応答波形の形状が、醗のどのような成分に依存しているか、また温度管

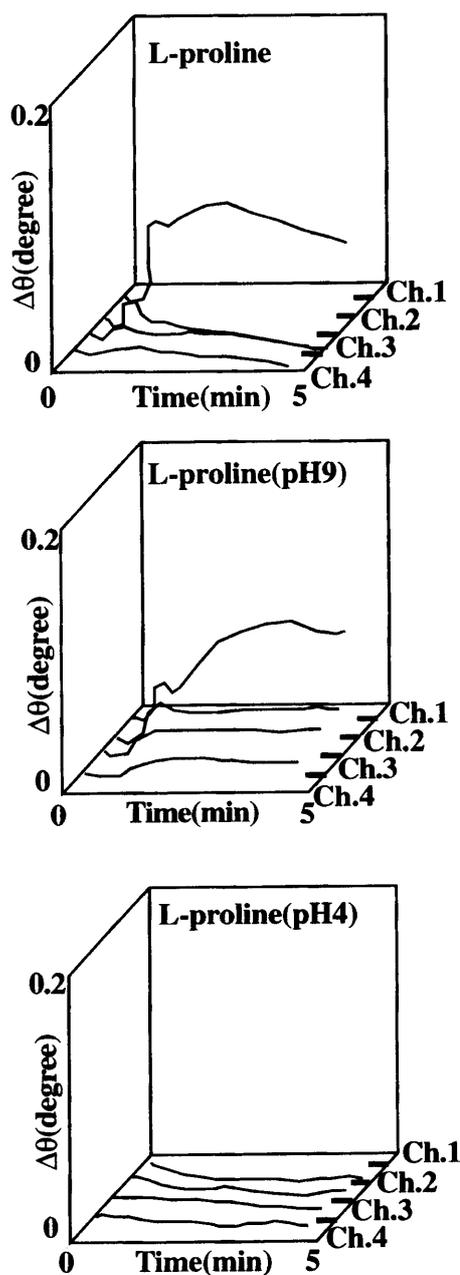


Fig.9 Response patterns for L-proline.

理と応答波形の形状の影響などについてさらに測定を行うことで、醸造工程の制御・自動化について検討を行う。

## 5. 謝 辞

研究の一部は、文部省科学研究費及び私大ハイテクリサーチセンター構想の助成、ならびに石川県トライアルセンターのRSP事業(科技庁)の助成を受けた。ここに記して、感謝の意を表します。

試料の提供、ならびに有益な議論をいただいた車多酒造(株)徳田氏に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 財団法人に本醸造協会: 酒造講本(1996).
- 2) 橋本弘樹, 浅野泰一: *Chemical Sensors* 3(1996)37.
- 3) 河田 聡: *O Plus E112*(1998)133.
- 4) 加野 裕, 河田 聡: *計測と制御* 36(1997)275.
- 5) 福井萬壽夫, 原口雅宣: *日本物理学会誌* 43(1988)862.
- 6) S. G. Nelson, K. S. Jhonson, S. S. Yee : *Sensors and Actuators B* 35-36(1996)187.
- 7) Heiz Reather: *Surface Plasmon Resonance on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*(1988).
- 8) 市川幸子, 外山 滋, 山内 繁, 破山義人: *Chemical Sensors* 12(1996)37.
- 9) X. Sun, S. Shinkawa, Y. Matsui: *Jpn Appl. Phys.* 9(1989)1725.
- 10) Jiri Homola, Sinclair S. Yee: *Sensors and Actuators B* 37(1996)145.