

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/145437 A1

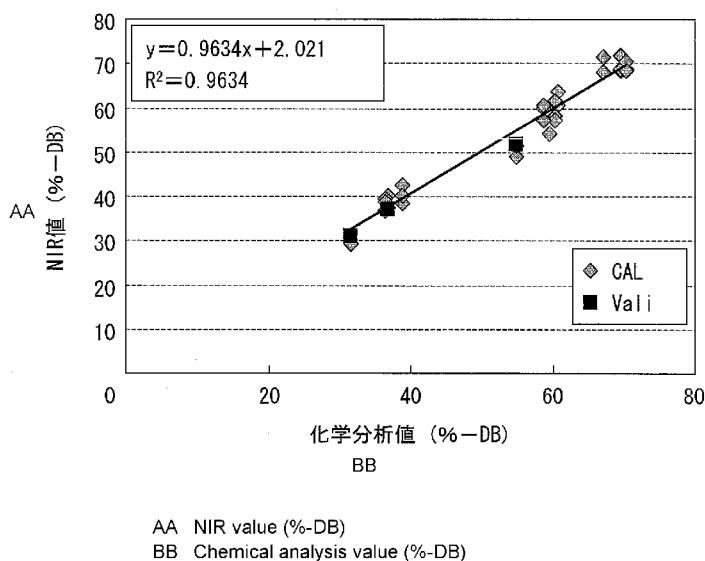
- (51) 国際特許分類:
G01N 21/35 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/080460
- (22) 国際出願日: 2012年11月26日(26.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
PCT/JP2012/057699 2012年3月26日(26.03.2012) JP
- (71) 出願人: 日本たばこ産業株式会社 (JAPAN TOBACCO INC.) [JP/JP]; 〒1058422 東京都港区虎ノ門二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤原 宣博 (FUJIHARA, Nobuhiro); 〒1308603 東京都墨田区横川一丁目17番7号 日本たばこ産業株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 直樹 (WATANABE, Naoki); 〒1308603 東京都墨田区横川一丁目17番7号 日本たばこ産業株式会社内 Tokyo (JP). 田中 健太 (TANAKA, Kenta); 〒1308603 東京都墨田区横川一丁目17番7号 日本たばこ産業株式会社内 Tokyo (JP). 勝山 則男 (KATSUYAMA, Norio); 〒3091634 茨城県笠間市福原5947 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MEASURING MENTHOL CONTENT

(54) 発明の名称: メンソール含量測定方法

【図2】



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for measuring the menthol content of a sample simply and quickly. The present invention comprises the following: a measurement step in which a sample which is obtained by coating menthol with a polysaccharide material is irradiated with near infrared rays and the transmission/absorption spectrum or the diffuse reflectance spectrum is measured; and a calculating step wherein an estimated menthol content value is calculated using the measured transmission/absorption spectrum or the measured diffuse reflectance spectrum on the basis of a previously prepared calibration curve.

(57) 要約: 簡便に、かつ短時間で、試料中のメンソール含量を測定する方法を提供するため、本発明は、メンソールが多糖類材料に被覆される試料に近赤外線を照射し、透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定する測定工程、および測定された上記透過吸収スペクトルまたは上記拡散反射スペクトルを用

いて、予め作成された検量線からメンソール含量推定値を算出する算出工程、を含む。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : メンソール含量測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、試料中のメンソール含量を測定する方法に関し、詳細には、試料中のメンソール含量を、近赤外分光法を利用して測定する方法に関する。

背景技術

[0002] メンソールは、たばこ製品、あるいはガム等の食品等に添加される香料成分として知られている。所望の香味を付与するには、適正な添加量が求められる。試料中のメンソール含量を測定する方法としては、試料中のメンソールを抽出液で抽出し、これをガスクロマトグラフで定量する方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第4, 971, 077号明細書

特許文献2：国際公開WO2009/099793号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところでメンソールは揮発性の高い成分であるため、時間とともに揮散減衰してしまう。そのため、従来の測定方法では、サンプリング後、できるだけ速やかに測定を実施し、分析処理中も揮散ロスが極力生じないよう細心の注意を払って作業を行なう必要がある。

[0005] また、従来の測定方法では、試料の対象となった材料のメンソール含量が所望の範囲内にあることを確認するのに最低でも1～2日の時間を要する。そのため、試料の対象となる材料を製造した後、測定されたメンソール量から製造におけるメンソール添加量をリアルタイムでフィードバック制御することは不可能である。さらに、乾物当たりのメンソール含量を知るためには、試料の水分測定も必要になるため、さらなる労力および時間を必要とする

。

[0006] なお、上記特許文献1には、たばこの成分を測定するための関連設備および赤外線分光装置と、ライン上を流れるたばこの層を一定に保つための装置とによって構成されるたばこ製品評価システムが開示されているが、各成分を具体的にどのように測定するのかについては開示されていない。

[0007] また、上記特許文献2には、シガレットフィルタ中の挿入物（香料カプセル等）の挿入状態を判定する方法が開示されている。特許文献2に開示されている方法は、香料カプセルがフィルタ中で破損している場合に、メンソールがフィルタ中に流出した状態を近赤外線（NIR）センサにより判定する方法である。したがって、香料カプセル中のメンソール量を測定する方法については、特許文献2には開示されていない。

[0008] そこで、本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、簡便な作業で短時間にメンソール含量を測定する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るメンソール含量測定方法は、メンソールが多糖類材料に被覆されてなる試料に近赤外線を照射し、透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定する測定工程、および測定された上記透過吸収スペクトルまたは上記拡散反射スペクトルを用いて、予め作成された検量線からメンソール含量推定値を算出する算出工程、を含む構成である。

発明の効果

[0010] 本発明に係るメンソール含量測定方法によれば、簡便かつ迅速に、試料中のメンソール含量を測定することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]重回帰分析を行い作成した検量線を用いて近赤外分光法により測定したメンソール含量と、従来の測定方法により測定したメンソール含量との相関を示す図である。

[図2]重回帰分析を行い作成した検量線を用いて近赤外分光法により測定した

メンソール含量と、従来の測定方法により測定したメンソール含量との相関を示す図である。

[図3]重回帰分析を行い作成した検量線を用いて近赤外分光法により測定したメンソール含量と、従来の測定方法により測定したメンソール含量との相関を示す図である。

[図4]重回帰分析を行い作成した検量線を用いて近赤外分光法により測定したメンソール含量と、従来の測定方法により測定したメンソール含量との相関を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に係るメンソール含量の測定方法の一実施形態について説明すれば以下の通りである。

[0013] 本実施の形態におけるメンソール含量の測定方法は、メンソール（メントールともいう）が多糖類材料に添加されてなる試料に近赤外線を照射し、透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定する工程、および測定された透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを用いて、予め作成された検量線からメンソール含量推定値を算出する工程、を含むことを特徴とする試料中のメンソール含量測定方法である。

[0014] 本実施の形態のメンソール含量の測定方法は、例えば、たばこ製品のシート原料におけるメンソール含量の測定に好適に用いられる。なお、本明細書においてたばこ製品とは、シガレット、シガーおよび無煙たばこ等のことをいう。

[0015] 以下、近赤外線照射による透過吸収スペクトルおよび拡散反射スペクトルのことを「近赤外スペクトル」と称する。

[0016] 本実施の形態における測定方法が適用される試料としては、メンソールが多糖類材料に添加されてなるものである。本明細書において「多糖類材料」とは、主として多糖類によって構成されている材料を指す。多糖類としては、例えば、カラギーナン、寒天、ゲランガム、タマリンドガム、サイリウムシードガムもしくはコンニャクグルコマンナンの単成分系、またはカラギー

ナン、ローカストビーンガム、グアーガム、寒天、キサンタンガム、ゲランガム、タマリンドガム、タラガム、コンニャクグルコマンナン、デンプン、カシアガムおよびサイリウムシードガムからなる群より選択される2以上の成分を組み合わせた複合系が挙げられる。これらは、たばこ製品における香料含有材料としての用途に適しているものである。なかでも、ゲランガム、タマリンドガム、もしくはサイリウムシードガムの単成分系の多糖類のガム、またはローカストビーンガム、グアーガム、キサンタンガム、ゲランガム、タマリンドガム、タラガム、カシアガムおよびサイリウムシードガムからなる群より選択される2以上の成分を組み合わせた複合系の多糖類のガムが好ましい。2以上の成分を組み合わせた複合系のガムとしては、例えば、ゲランガムおよびタマリンドガムの混合物が挙げられる。

[0017] また、多糖類材料としては、上記した多糖類によって構成されるものの他にも、主としてセルロースによって構成されるパルプ原料が挙げられる。パルプ原料は、たばこ製品における包装材料としての用途に適しているものである。

[0018] これらの試料は、着色剤によって着色されていてもよい。

[0019] メンソールが多糖類材料に添加されてなる試料としては、例えば、メンソールが多糖類で被覆されてなるもの、多糖類による成形物にメンソールが噴霧されてなるもの（メンソール付加材）等を挙げることができる。中でも、メンソールが多糖類のガムで被覆されてなる試料または多糖類による成形物にメンソールが噴霧されてなる試料に本実施の形態の測定方法を適用することが好ましい。

[0020] 本実施の形態の測定方法では試料の形態に特に制限はなく、検量線を作成したときに用いられた試料と同一の形態であればよい。本実施の形態の測定方法は、例えば、メンソールが多糖類のガムで被覆されてなるシート状（例えば厚さ0.1 mm～2.0 mm）、カプセル状、ビーズ状、紙状および板状に成形された試料に適用できる。なかでも、シート状および紙状の試料に好適に使用される。シートは刻み状にしたものであってもよい。また、複数

枚のシートを重ねて、測定用試料とすることも可能である。なお、本明細書において「紙状」とは、パルプ原料によって成形されたシート状のものを意図している。また、近赤外線が試料に照射されるのであれば、当該試料が基材上にあるものであってもよい。例えば、ポリエチレンテレフタレート、およびアルミ等の基材上に試料を成形し、基材に載せた状態のまま試料を測定することも可能である。

[0021] 本実施の形態の測定方法においては、試料測定時の試料水分含量は、特に考慮する必要はない。しかしながら、検量線を作成したときに用いられた試料の水分含量に近い水分含量であることが好ましい。例えば、検量線を作成したときに用いられた試料の水分含量 ± 3 (%)の範囲内であることが好ましい。後述する実施例においては、試料の水分含量は、3～8%である。

[0022] スペクトルの測定には、近赤外分光法に一般的に用いられている近赤外分光測定装置 (N I R) を用いることができる。

[0023] メンソール含量が未知である試料の測定に際して、試料に照射する近赤外線は、1100nm～2500nmの波長領域であり、少なくとも、検量線からメンソール含量を算出する際に用いられる特定の波長が含まれていればよい。例えば、後述する実施例1における推定式(Ⅰ)を利用してメンソール含量を測定する場合には、波長1562.5nm付近の近赤外線が照射されていればよい。また、後述する実施例3における推定式(Ⅱ)を利用してメンソール含量を測定する場合には、波長1224.5nm付近および1562.5nm付近の近赤外線が照射されていればよい。また、後述する実施例5における推定式(Ⅴ)を利用してメンソール含量を測定する場合には、波長1693.0nm付近の近赤外線が照射されていればよい。他にも、1540.0nm付近、1562.0nm付近および1595.0nm付近の波長も測定に好適に利用することができるため、これらを用いて測定を行なう場合には、これらの波長が照射されていればよい。なお、検量線がPLS (Partial Least Squares) 回帰分析により得られたものである場合には、PLS回帰分析に利用したすべての波長を近赤外分光法によるメンソール

含量の測定に利用する。

[0024] なお、後述する実施例（実施例 1～3）においては、試料の重ね合わせ枚数、試料の着色の有無、および試料に付けられる基板の有無等、試料の形態に関係なく、何れも同一の波長を用いて測定されている。一方で、多糖類材料へのメンソールの添加方法が実施例 1～3 とは異なる実施例 5 においては、実施例 1～3 とは異なる波長を用いて測定されている。したがって、メンソールの添加方法によって、使用される波長が相違すると推察される。

[0025] 本実施の形態の測定方法によれば、単一波長の近赤外スペクトルまたは 2 つの波長の近赤外スペクトルを測定することで、試料中のメンソール含量を測定することが可能である。単一波長の近赤外スペクトルのみを測定する場合には、測定を短時間で行うことができる。また、2 つの波長の近赤外スペクトルのみを測定する場合には、測定を短時間で行うとともにより精度よく測定を行うことができる。また、単一波長もしくは 2 つの波長のみでもって測定を行う場合には、測定機器の構成を簡素にすることができる。換言すれば、簡易な近赤外分光測定装置でもって測定を行うことができる。

[0026] 近赤外分光法を利用した他の項目の測定法（例えば、水分の測定）が知られている場合に、当該測定に用いられる波長を含めておくことにより、メンソール含量の測定と同時に、当該他の項目の測定も行うことができる。

[0027] 本実施の形態における測定方法においてメンソール含量の算出に用いられる検量線は、メンソール含量が既知である複数の試料の近赤外スペクトルを用いて、多変量解析によって作成されたものであることが好ましい。そのため、当該検量線が存在しない場合には、本実施の形態における測定方法において、メンソール含量が既知である複数の試料の近赤外スペクトルを測定した後、多変量解析によって上記検量線を作成する工程をさらに含むことが好ましい。

[0028] 多変量解析としては、重回帰分析（MLR : Multiple Linear Regression）、PLS（Partial Least Squares）回帰分析、主成分回帰分析、およびフーリエ変換解析を利用することができ、中でも、重回帰分析および PLS 回

帰分析が好ましい。

[0029] 本明細書において、「メンソール含量が既知である試料」とは、従来の測定方法によりメンソール含量を測定した試料のことを指す。従来の測定方法は、試料中のメンソールを抽出液で液中に移行させる前処理を行った後、抽出物をガスクロマトグラフで定量する方法である。

[0030] 検量線を作成するための近赤外スペクトルの波長領域は、適宜選択すればよく、例えば1100nm～2500nmである。しかしながらこの波長領域に限定されるものではなく、より狭い波長領域であってもよい。また、近赤外スペクトルは、上記波長範囲内で任意の一定波長間隔毎、例えば0.5nm毎に走査して測定することができる。

[0031] 次に、検量線の具体的な作成方法について説明する。

[0032] まず、メンソール含量が既知である試料に対して、分光されて単色光となった近赤外線を、ある波長領域内（例えば、1100nm～2500nm）、一定間隔（例えば、0.5nm間隔）で照射する。試料において近赤外線の透過吸収および／または拡散反射が起こるため、試料に吸収されなかった単色光強度を検出器によって測定する。事前に測定したレファレンス強度との違いから試料における各波長の吸収強度のスペクトルをマップし、マップしたスペクトル情報をデータとして取得する。複数の試料について上記の処理を行い、これにより、複数のスペクトル情報のデータを取得する。それぞれのデータについて、透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定した後、これらを2次微分スペクトルに変換する。得られた2次微分スペクトルおよび従来の測定法を用いて測定されたメンソール含量を用いて主成分分析を行い、目的変数（メンソール含量）に寄与する主成分（主波長）を選択する。次いで、重回帰分析およびPLS回帰分析などの多変量解析を行うことによって、検量線を作成する。

[0033] なお検量線が作成されれば、その次の測定からはこの検量線を用いればよく、検量線を作成する工程は不要となる。

[0034] なお、スペクトル測定では、通常、試料における照射位置を変えて近赤外

線を複数回照射し、その複数の吸収強度の平均を用いる。

[0035] 以上のように、本実施の形態のメンソール含量の測定方法によれば、ガスクロマトグラフによる従来の測定方法に比べ、簡便かつ短時間に測定を完了することができる。測定に用いる波長が2つのみである場合には、測定に要する時間がより短くなり、単一の波長のみを用いる場合にはさらに短時間で測定を完了することができる。また、得られる測定結果は、従来の測定方法により得られる結果と高い相関がある。

[0036] 以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

実施例

[0037] [実施例1]

メンソールが多糖類のガムで被覆されてなる多糖類シートを、検量線作成用試料として準備した。具体的には、ゲランガムおよびタマリンドガムの混合物からなる多糖類のガムにメンソールを添加した無着色の半透明シート（約0.1mm厚）を検量線作成用試料として準備した。各シートに含まれるメンソールの量は、従来のメンソール含量測定法を用いて予め測定されている。検量線作成用試料について、1100～2500nmの近赤外波長領域に関し、0.5nm間隔で反射拡散スペクトルを測定した。具体的には、検量線作成用試料を、測定用のボート（内径W15cm×D5cm×H4cm、底面：石英ガラス製）に入る大きさ（14cm×4cm）の断片に切り出し、測定用のボートに5枚重ねにして入れ、鎮圧板をのせた後、近赤外線分光測定装置（FOSS NIRSystems社製、型式：XM-1100）を用いて、石英ガラス張りの底面から近赤外線を照射し、波長毎に反射す

る近赤外線を検出してレファレンス強度との違いから拡散反射スペクトルを測定した。

[0038] 検量線作成用試料 15 サンプルについて拡散反射スペクトルを測定した後、当該スペクトルと、従来の測定法により得られていたメンソール含量との相関を多変量解析手法を用いて解析して、検量線を作成した。詳細には、上記近赤外分光測定装置に内蔵された汎用 V I S I O N ソフト (F O S S N I R S y s t e m s 社製) を用いて、各拡散反射スペクトルを 2 次微分法でスペクトル変換し、目的変数を既知メンソール含量、主成分を主波長として主成分分析を行った後に、重回帰分析によって検量線を作成した。

[0039] その結果、以下の推定式 (1) を得ることができた。推定式 (1) によって得られる Y がメンソール含量の推定値 (乾物あたりの割合 (%)) である。K (1) は、スペクトル測定後に微分処理された、波長 1 5 6 2 . 5 n m における吸光度を示している。

推定式 (1) :

$$Y = 12391.5 K(1) + 56.6$$

推定式 (1) は、決定係数 (R^2) が 0.94 であり、標準誤差が 3.37 であった。

[0040] 本実施例における検量線作成用試料について、従来の測定法により得られたメンソール含量 (化学分析値) と、推定式 (1) を用いて近赤外分光法により得られたメンソール推定値 (N I R 測定値) との関係を図 1 に示す。

[実施例 2]

ポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に成形された、メンソールが添加された実施例 1 と同様の多糖類シートを、検量線作成用試料として準備した。具体的には、ゲランガムおよびタマリンドガムの混合物からなる多糖類のガムにメンソールを添加した無着色の半透明シート (約 0.1 mm 厚) がポリエチレンテレフタレートの基板 (約 0.05 mm 厚、製造工程の基板) に付いたシートを、検量線作成用試料として準備した。各ポリエチレンテレフタレート付きシートに含まれるメンソールの量は、従来のメンソール含

量測定法を用いて予め測定されている。検量線作成用試料について、1100～2500 nmの近赤外波長領域に関し、0.5 nm間隔で拡散反射スペクトルを測定した。具体的には、ポリエチレンテレフタレーートの基板が付いたままの検量線作成用試料を、測定用のボート（内径W15 cm×D5 cm×H4 cm、底面：石英ガラス製）に入る大きさ（14 cm×4 cm）の断片に切り出し、当該ボートにシート面を下にして（ポリエチレンテレフタレート側を上にして）1枚入れ、近赤外線分光測定装置（FOSS NIRSystems社製、型式：XM-1100）を用いて、石英ガラス張りの底面から近赤外線を照射し、実施例1と同様にして拡散反射スペクトルを測定した。

[0041] 検量線作成用試料32サンプルについて拡散反射スペクトルを測定した後、実施例1と同様にして検量線を作成した。

[0042] その結果、以下の推定式（11）を得ることができた。推定式（11）によって得られるYがメンソール含量の推定値（乾物あたりの割合（%））である。K（1）は、スペクトル測定後に微分処理された、波長1562.5 nmにおける吸光度を示している。

推定式（11）：

$$Y = 38764.38 K(1) + 24.43$$

推定式（11）は、決定係数（ R^2 ）が0.96であり、標準誤差が2.60であった。

[0043] 本実施例における検量線作成用試料について、従来の測定法により得られたメンソール含量（化学分析値）と、推定式（11）を用いて近赤外分光法により得られたメンソール推定値（NIR測定値）との関係を図2に示す（図2中、「CAL」）。

[0044] 次に、メンソール含量が未知である試料について、近赤外分光法によりスペクトル測定を行い、上記検量線を用いてメンソール含量を推定した。まず、検量線作成用試料と同様にして、メンソール含量が未知である測定用試料を準備した。拡散反射スペクトルを測定し、スペクトル測定後に微分処理し

た波長 1 5 6 2. 5 n m における吸光度および推定式 (1 1) を用いて、 1 2 サンプルについてメンソール含量推定値を算出した。

[0045] 各測定用試料について近赤外分光法によりメンソール含量を推定した後、従来の測定法により同一試料のメンソール含量を測定し、近赤外分光法により得られたメンソール含量推定値と、従来の測定法により得られたメンソール含量との相関関係を調べた。結果を図 2 に示す (図 2 中、「V a l i」) 。

[0046] 図 2 に示すとおり、従来の測定方法により得られたメンソール含量と、近赤外分光法により得られたメンソール含量の推定値との間には高い相関が見られた。以上から、近赤外分光法により、かつ単一波長のスペクトル測定により、短時間のうちに試料中のメンソール含量を精度よく測定することができる。

〔実施例 3〕

本実施例では、より精度よく測定を行うことを目的として、2 波長の拡散反射スペクトルを用いる場合について、検討を行った。

[0047] 多糖類のガムを褐色に着色した以外は実施例 2 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート基板が付いたままの検量線作成用試料を準備し、拡散反射スペクトルを測定した。

[0048] 検量線作成用試料 3 2 サンプルについて拡散反射スペクトルを測定した後、実施例 1 と同様にして検量線を作成した。その際、2 つの波長の吸光度を利用している検量線を抽出した。

[0049] その結果、以下の推定式 (1 1 1) を得ることができた。推定式 (1 1 1) によって得られる Y がメンソール含量の推定値 (乾物あたりの割合 (%)) である。K (1) および K (2) は、それぞれ、スペクトル測定後に微分処理された、波長 1 5 6 2. 5 n m および 1 2 2 4. 5 n m における吸光度を示している。

推定式 (1 1 1) :

$$Y = 7819.17 K(2) + 38764.38 K(1) + 24.43$$

推定式 (111) では、決定係数 (R^2) が 0.99 であり、標準誤差が 1.32 であった。

[0050] 本実施例における検量線作成用試料について、従来の測定法により得られたメンソール含量（化学分析値）と、推定式 (111) を用いて近赤外分光法により得られたメンソール推定値（NIR測定値）との関係を図3に示す（図3中、「CAL」）。

[0051] 次に、メンソール含量が未知である試料について、近赤外分光法によりスペクトル測定を行い、上記検量線を用いてメンソール含量を推定した。まず、検量線作成用試料と同様にして、メンソール含量が未知である測定用試料を準備した。拡散反射スペクトルを測定し、スペクトル測定後に微分処理した波長 1562.5 nm および 1224.5 nm における吸光度および推定式 (111) を用いて、12 サンプルについてメンソール含量推定値を算出した。

[0052] 各測定用試料について近赤外分光法によりメンソール含量を推定した後、従来の測定法により同一試料のメンソール含量を測定し、近赤外分光法により得られたメンソール含量推定値と、従来の測定法により得られたメンソール含量との相関関係を調べた。結果を図3に示す（図3中、「Vali」）。

[0053] 図3に示すとおり、従来の測定方法により得られたメンソール含量と、近赤外分光法により得られたメンソール含量の推定値との間には高い相関が見られた。以上から、2つの波長を用いた近赤外分光法により、短時間のうちに試料中のメンソール含量をより精度よく測定することができる。

〔実施例4〕

実施例2と同様にして、検量線作成用試料を準備し、拡散反射スペクトルを測定した。

[0054] 検量線作成用試料32サンプルについて拡散反射スペクトルを測定した後、波長 1562.5 nm 以外の波長に関し、実施例1と同様にして検量線を作成し、その決定係数について調べた。その結果、表1に示すように、波長

1540.0 nm、1562.0 nmまたは1595.0 nmの波長を用いて測定を行なった場合にも、従来の測定方法から得られる結果と高い相関関係をもって、メンソール含量を測定できることが示された。

[0055] [表1]

波長 (nm)	決定係数 (R ²)
1540.0	0.80
1562.0	0.92
1595.0	0.83

[実施例5]

本実施例では、上述の実施例と異なり、メンソールを含む溶液を多糖類材料の成形物に噴霧した試料を測定対象とした。具体的には、パルプから作られるセルロースの紙の一方の面にアルミ箔が貼り合わされており、他方の面にはメンソールを含む溶液が吹き付けられている試料を測定対象とした。また吹き付けるメンソールの量を変え、メンソール添加量が異なる試料を準備した。

[0056] 検量線作成用試料について、1100～2500 nmの近赤外波長領域に関し、0.5 nm間隔で拡散反射スペクトルを測定した。具体的には、検量線作成用試料を、測定用のボート（内径W15 cm×D5 cm×H4 cm、底面：石英ガラス製）に入る大きさ（14 cm×4 cm）の断片に切り出し、当該ボートにセルロース面（アルミ箔が貼り合わされていない方の面）を下にして1枚入れ、近赤外線分光測定装置（FOSS NIR Systems社製、型式：XM-1100）を用いて、石英ガラス張りの底面から近赤外線を照射し、実施例1～4と同様にして拡散反射スペクトルを測定した。

[0057] 検量線作成用試料27サンプルについて拡散反射スペクトルを測定した後、実施例1と同様にして検量線を作成した。

[0058] その結果、以下の推定式（ⅠⅤ）を得ることができた。推定式（ⅠⅤ）によって得られる Y がメンソール含量の推定値（単位： $\text{mg}/100\text{cm}^2$ ）である。 $K(1)$ は、スペクトル測定後に微分処理された、波長 1693.0nm における吸光度を示している。

推定式（ⅠⅤ）：

$$Y = -12408.95K(1) - 2.1815$$

推定式（ⅠⅤ）は、決定係数（ R^2 ）が 0.98 であり、標準誤差が 2.11 であった。

[0059] 本実施例における検量線作成用試料について、従来の測定法により得られたメンソール含量（化学分析値）と、推定式（ⅠⅤ）を用いて近赤外分光法により得られたメンソール推定値（NIR測定値）との関係を図4に示す（図4中、「CAL」）。

[0060] 次に、メンソール含量が未知である試料について、近赤外分光法によりスペクトル測定を行い、上記検量線を用いてメンソール含量を推定した。まず、検量線作成用試料と同様に、メンソール含量が未知である測定用試料を準備した。拡散反射スペクトルを測定し、スペクトル測定後に微分処理した波長 1693.0nm における吸光度および推定式（ⅠⅤ）を用いて、27サンプルについてメンソール含量推定値を算出した。

[0061] 各測定用試料について近赤外分光法によりメンソール含量を推定した後、従来の測定法により同一試料のメンソール含量を測定し、近赤外分光法により得られたメンソール含量推定値と、従来の測定法により得られたメンソール含量との相関関係を調べた。結果を図4に示す（図4中、「Vali」）。

[0062] 図4に示すとおり、従来の測定方法により得られたメンソール含量と、近赤外分光法により得られたメンソール含量の推定値との間には高い相関が見られた。以上から、近赤外分光法により、かつ単一波長のスペクトル測定により、短時間のうちに試料中のメンソール含量をより精度よく測定することができる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、たばこ製品の原料、包装材料等の製造に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] メンソールが多糖類材料に被覆されてなる試料に近赤外線を照射し、透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定する測定工程、および、
- 測定された上記透過吸収スペクトルまたは上記拡散反射スペクトルを用いて、予め作成された検量線からメンソール含量推定値を算出する算出工程、
- を含むことを特徴とする試料中のメンソール含量測定方法。
- [請求項2] 上記試料は、シート状の試料であることを特徴とする請求項1に記載のメンソール含量測定方法。
- [請求項3] 上記多糖類材料における多糖類は、カラギーナン、寒天、ゲランガム、タマリンドガム、サイリウムシードガムもしくはコンニャクグルコマンナンの単成分系、またはカラギーナン、ローカストビーンガム、グアーガム、寒天、キサンタンガム、ゲランガム、タマリンドガム、タラガム、コンニャクグルコマンナン、デンプン、カシアガムおよびサイリウムシードガムからなる群より選択される2以上の成分を組み合わせた複合系であることを特徴とする請求項1または2に記載のメンソール含量測定方法。
- [請求項4] 上記測定工程では、単一波長の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のメンソール含量測定方法。
- [請求項5] 上記測定工程では、2つの波長の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを測定することを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載のメンソール含量測定方法。
- [請求項6] 上記測定工程では、1540.0nm、1562.0nm、1562.5nmおよび1595.0nmからなる群より選択される波長の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを少なくとも測定することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のメンソール含量

測定方法。

[請求項7] 上記試料は、メンソールが多糖類のガムで被覆されてなるものであり、

 上記測定工程では、1540.0nm、1562.0nm、1562.5nmおよび1595.0nmからなる群より選択される波長の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを少なくとも測定することを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のメンソール含量測定方法。

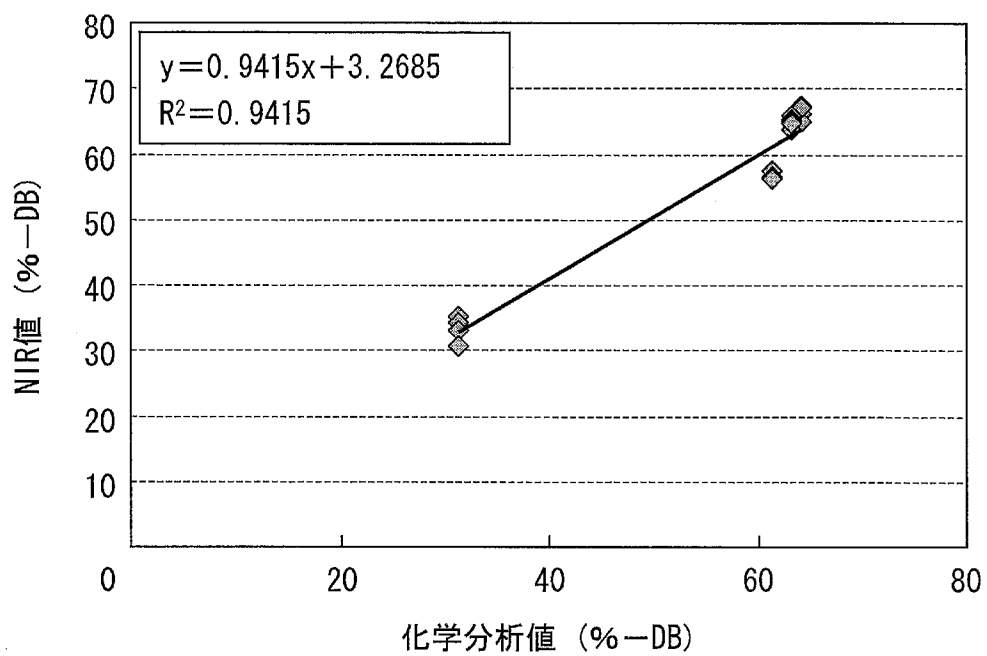
[請求項8] 上記測定工程では、1562.5nmの波長の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを少なくとも測定することを特徴とする請求項7に記載のメンソール含量測定方法。

[請求項9] 上記試料は、たばこ製品の原料であることを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載のメンソール含量測定方法。

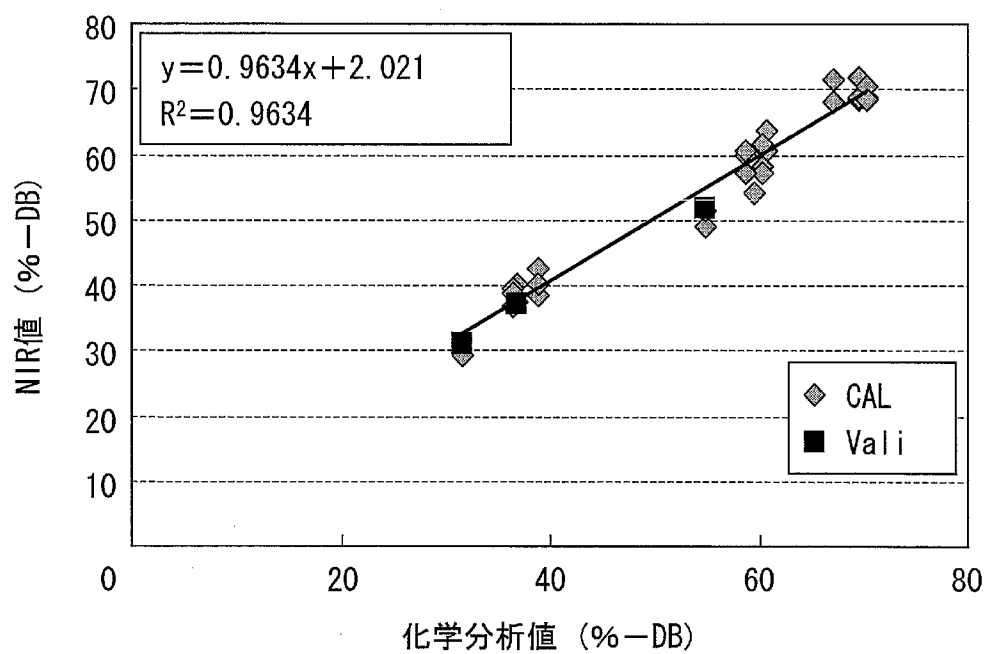
[請求項10] メンソール含量が既知である複数の上記試料の透過吸収スペクトルまたは拡散反射スペクトルを用いて、多変量解析によって上記検量線を作成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載のメンソール含量測定方法。

[請求項11] 上記多変量解析は、重回帰分析またはPLS回帰分析であることを特徴とする請求項10に記載のメンソール含量測定方法。

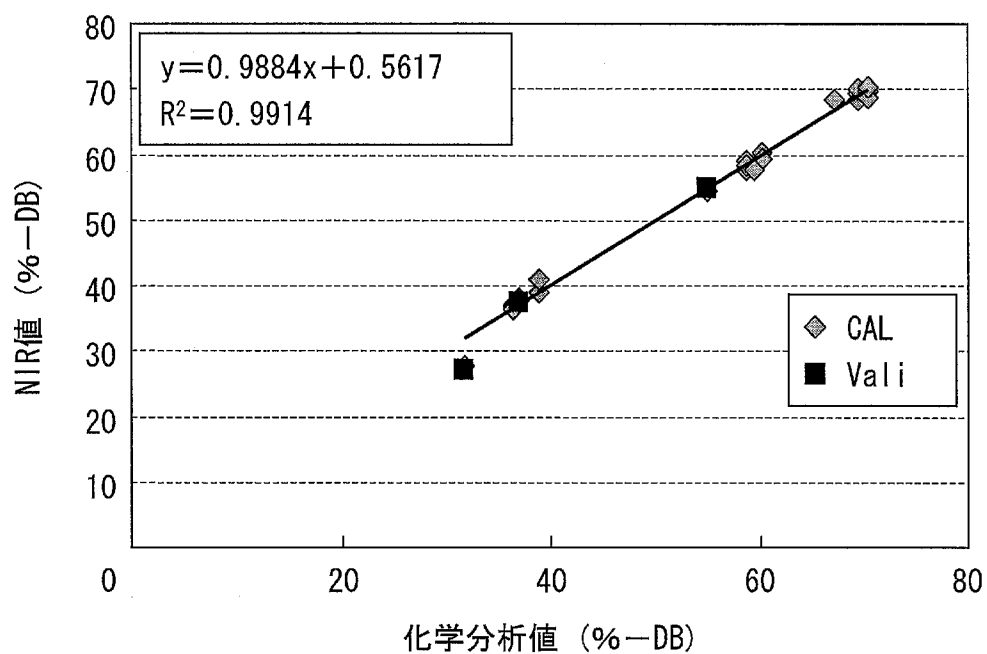
[図1]



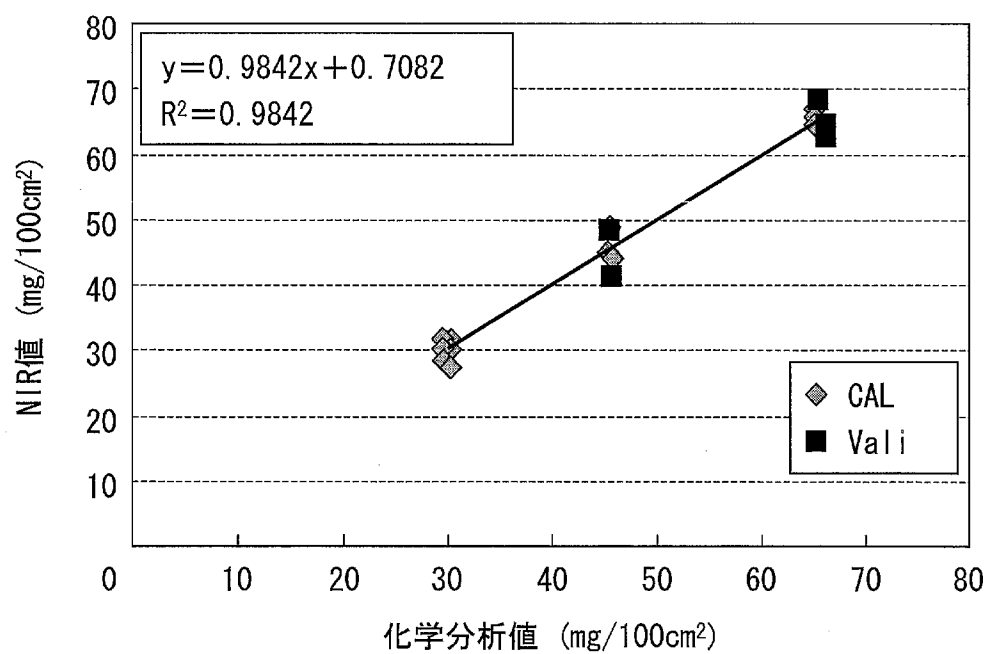
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/35 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-518544 A (R.J. Reynolds Tobacco Co.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text; all drawings & WO 2009/099793 A2	1-11
A	JP 2009-247473 A (Hochiki Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 3-289539 A (Japan Tobacco Inc.), 19 December 1991 (19.12.1991), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2012 (12.12.12)Date of mailing of the international search report
25 December, 2012 (25.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/080460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-257676 A (National Agriculture and Bio-oriented Research Organization), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 2006-238849 A (Iseki & Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2001-272338 A (Snow Brand Milk Products Co., Ltd.), 05 October 2001 (05.10.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/35 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N21/35

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-518544 A（アール・ジエイ・レイノルズ・タバコ・カンパニー）2011.06.30, 全文全図 & WO 2009/099793 A2	1-11
A	JP 2009-247473 A（ホーチキ株式会社）2009.10.29, 全文全図（ファミリーなし）	1-11
Y	JP 3-289539 A（日本たばこ産業株式会社）1991.12.19, 全文全図（ファミリーなし）	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.2012

国際調査報告の発送日

25.12.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森口 正治

2W

9403

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-257676 A (独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構) 2005. 09. 22, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2006-238849 A (井関農機株式会社) 2006. 09. 14, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-272338 A (雪印乳業株式会社) 2001. 10. 05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-11