

分光分析装置を用いた発酵物および
米の食味の品質評価

2001年3月

広島大学大学院 先端物質科学研究科

分子生命機能科学専攻

三 上 隆 司

目 次

目 次	1
序 論	5
第 1 部	
「セラミックセルを用いた近赤外分析装置による酒もろみの成分測定」	7
第 1 節 緒 言	7
第 2 節 エチルアルコール、メチルアルコールの測定	7
第 1 項 モデル液体を用いた近赤外分析測定	7
第 3 節 もろみ成分測定の背景	17
第 1 項 酒の成分とは	17
第 2 項 もろみ測定における問題点	19
第 3 項 セラミックセルの検討	19
第 4 節 実験方法	21
第 1 項 もろみ試料	21
第 2 項 従来法によるもろみ成分の測定	21
第 3 項 近赤外スペクトルの測定	21
第 4 項 セラミックセルの開発	22
第 5 項 セラミックセルの使用法	22
第 6 項 検量線の作成および評価方法	23
第 7 項 試験醸造	24
第 5 節 結果と考察	24
第 1 項 試料セルの検討	24
第 2 項 検量線の作成	25
第 3 項 検量線の評価	27
第 4 項 セラミックセルにおける表面の粗さの検討	27
第 5 項 試験醸造	28

第6節	要約	29
第7節	参考文献	30
第2部		
「近赤外分析装置によるカロテノイドの成分測定」		32
第1節	カロテノイドとは	32
第2節	緒言	33
第3節	実験方法	34
第1項	使用菌株および培地	34
第2項	成分の分析方法	34
第3項	近赤外分析装置による測定方法	35
第4節	結果および考察	36
第1項	結果	36
第2項	検量線の作成	37
第3項	検量線の確認	38
第5節	要約	39
第6節	参考文献	40
第3部		
「自動米形状分析装置を用いた原料米の形状解析」		42
第1節	緒言	42
第2節	実験方法	42
第1項	試料	42
第2項	自動米形状分析装置	42
第3項	手分析による原料米の形態	45
第4項	真精米歩合	46

第3節	実験結果および考察	46
第1項	手分析と自動米形状分析装置の精度の比較	46
第2項	自動米形状分析装置を用いた測定結果	46
第4節	要約	52
第5節	参考文献	52
第4部	「米の食味の研究」	53
第1節	緒言	53
第2節	米とは何か	53
第1項	米の歴史	53
(1)	インディカとジャポニカ	53
(2)	日本における米の栽培の歴史	54
(3)	現在の米事情	55
第2項	米のおいしさについて	55
(1)	食べ物のおいしさは何で感じるか	55
(2)	米のおいしさの研究	55
第3節	食品の品質	56
第1項	米の品質	56
第2項	米の食味	57
第4節	近赤外分析装置を用いた食味計の開発	58
第1項	粉碎型食味計	58
第2項	米粒型食味計について	59
第3項	解析法の検討	62
第5節	可視光、近赤外光を用いた炊飯米食味計	66
第1項	概要	66
第2項	炊飯米の光学的測定	66
第3項	光学装置の製作	68
第4項	原料米の収集	68

第5項	炊飯方法	68
第6項	試料の作成	69
第7項	炊飯米の硬さ、粘りの測定方法	70
第8項	炊飯米食味測定装置の基準数値の考え方	74
第6節	結果および考察	77
第7節	炊飯米食味測定装置の性能評価	77
第1項	試験方法	77
第2項	官能評価値	78
第3項	光学的装置での測定の原理	78
第4項	測定方法	78
第5項	光学系の基礎理論	80
第6項	検量線の作成および評価	80
第8節	実験結果及び考察	81
第1項	官能評価結果	81
第2項	検量線の作成結果	82
第3項	検量線の評価と確認検証	83
第4項	PLS解析による確認	85
第9節	要約	86
第10節	参考文献	87
総括		88
謝辞		89
関係公表論文		90

序 論

21世紀を迎え我々の周りでは、遺伝子などの生命の根元を追求する学問や産業、またITを代表とする情報技術の発展には目を見張るものがある。筆者が属している業界においてもPL法に準拠したHACCP対応の問題であるとか、ISO認定の工場における生産の推進など、製品品質に対する顧客の要求は非常に厳しいものとなりつつある。このような状況において、我々には供給する商品の品質を、簡易的かつ精度良く測定する技術の習得が急がれる。本論文は、このような考えのもと、分光分析装置を用い発酵物や米の食味の品質評価を研究したのでこれを報告する。

第1部では、特別に作製したセラミックセルを用いて近赤外分析装置を使用し、酒のもろみの成分を精度良く測定する技術を確立することを目的にした。酒造中におけるもろみの成分測定は、時間と経験を要する技術であり、また非常に忙しい限られた時間内での作業である。これを近赤外分析装置で簡易的に精度良く測定することは、良質の清酒を生産する場合の有効な手段と成り得る。

第2部では、酵母 *Phaffia rhodozyma* によるカロテノイドの一種である赤色色素アスタキサンチンの生成量とグルコースの消費量を、近赤外分析装置を使用し簡易的に求める方法を検討した。これは、従来生成量の確認に多大な労力が掛かっていたものを、短時間で確認し微生物培養工程を適切に運転するために利用することを研究の目的にした。

第3部では、近年特に高級酒の需要が増え、原料米の重要性が言われている。しかしながら原料の精米状態と酒の品質に関し、明確な関係が提案されていない。この関係を明らかにするための前段階として、三次元の測定装置を開発し、精米状態を精度良く測定する研究を行った。酒米の大きさおよび精米状態を測定し、その後の発酵の状態を的確に掴むことは、今後の酒造工程において非常に重要なことと考え、研究することにした。

第4部では、米の食味の評価は、人により違いがあるが、ある程度の傾向があり簡易型の食味判定装置が多数使用されている。

しかしながら官能検査による評価法が最終的には基本とされている。可視光と近赤外光を使用した開発済みの装置を利用し、公的なパネルの官能評価値に合わせる事が可能か検討した。つまり官能評価値にどの程度一致させることができるか、またその妥当性を研究することとした。

これらの研究は、いずれも近赤外分析法が基になり研究を進めている。近赤外分析法は、非破壊検査が可能であるという理由で近年非常な勢いで研究がなされ、穀物や食品産業ばかりでなく、医療技術にも応用されるなど、さまざまな分野での研究が進んでいる。今回、装置の開発も含め研究を実施したのでこれらを報告する。

第1部

「セラミックセルを用いた近赤外分析装置による酒もろみの成分測定」

第1節 緒言

近赤外分析法（NIR法）は、1960年代から食品成分を対象とした非破壊分析法の一種として検討され¹⁾、1970年代後半には、米国とカナダにおいて小麦中のタンパク質定量に関する公定法として採用されるに至った^{1, 2)}。日本においてもさまざまな食品およびその原料の分析への応用が活発に検討され、多くの結果が報告されている^{1, 3)}。NIR法は、従来の化学分析法と比較して、①大量の試薬、溶媒などの化学薬品、および秤量操作もほとんど必要としない、②一般に試料の前処理が比較的簡単で、工場での品質管理、自動分析に適用できる、③分析に熟練した技術は必要とせず、短時間の研修でだれでも使用でき、測定者によって分析値が変動することはない、④同一試料を繰り返し測定できる、⑤多成分の同時測定が可能、などの特徴を有する^{4, 7)}。

清酒製造分野においては、若井らは、清酒および原酒のアルコール分、日本酒度、酸度、アミノ酸度、直糖および全糖の清酒成分と原料米における水分とタンパク質の測定に対し、NIR法の適用を検討し、報告を行っている^{6, 8)}。また、岡崎らは、原料米の真精米歩合の測定に対してその適用を検討した結果を報告している⁹⁾。

清酒もろみの成分測定でNIR法を用いる場合においては、試料の前処理にろ過などの操作が必要ため、リアルタイムの測定が不可能であった。ここでは、もろみを直接試料として迅速で簡易なアルコール分、日本酒度（またはボーメ）、酸度およびアミノ酸度の同時測定を目的に、セラミックセルを用いるNIR法の検討を行う事にした。まず、近赤外分析の方法を理解するため基本的なエチルアルコール、メチルアルコールの濃度を変化させたもので吸光度がどのように変化するか、検討してみた。

第2節 エチルアルコール、メチルアルコールの測定

第1項 モデル液体を用いた近赤外分析測定

(1)まず、第一に酒の研究の前に連続式分析器においてエタノール、メタノールの濃度変化における吸光度の変化を測定し官能基による変化がどのようなものであるか確認した。その後清酒、お

よび吟醸酒の測定も実施した。エタノールの測定は、蒸留水と濃度 5%、10%、15%、20%、40%、60%、80%、100%の試料を用意しブラン・ルーベ社製シロップカップを用いてインフラライザー500型にて2nmの波長幅にて1試料700データを取った。今回使用した測定装置の外観を Fig.1-1 に示す。また、その波長の吸光度変化を Fig.1-2 に示す。



Fig.1-1 NIR Spectra Analyze System :
model InfraAlyzer 500 (Bran+Luebbe K.K.)

この図では 1450nm、1940nm 付近に水の特徴的な大きな吸光度が現れた。また、エタノールの濃度が増すにつれ全体の吸光度は低下するが 2270~2350nm の範囲に特徴的な波形が現れた。これらは主として CH₂ や CH₃ の官能基による波長であるといえる。しかしながらより微量成分の変化を捕らえるため、微分したものも考慮してみた。これは 2 次微分値をとったもので Fig.1-3 に示す。今回の場合は、出力間隔は 4nm、移動平均を計算する波長幅を 10nm、微分を行う波長幅を 10nm、微分を行う距離を 20nm で計算させ 2 次微分をとった。2 次微分をとる目的は、一般のグラフでは現れない微量な変化が表示されることがあり、波長の決定に役立つためである。今回のグラフでは 2310nm に特に特徴的な変化が現れた。この時の係数より濃度の推定が可能であった。

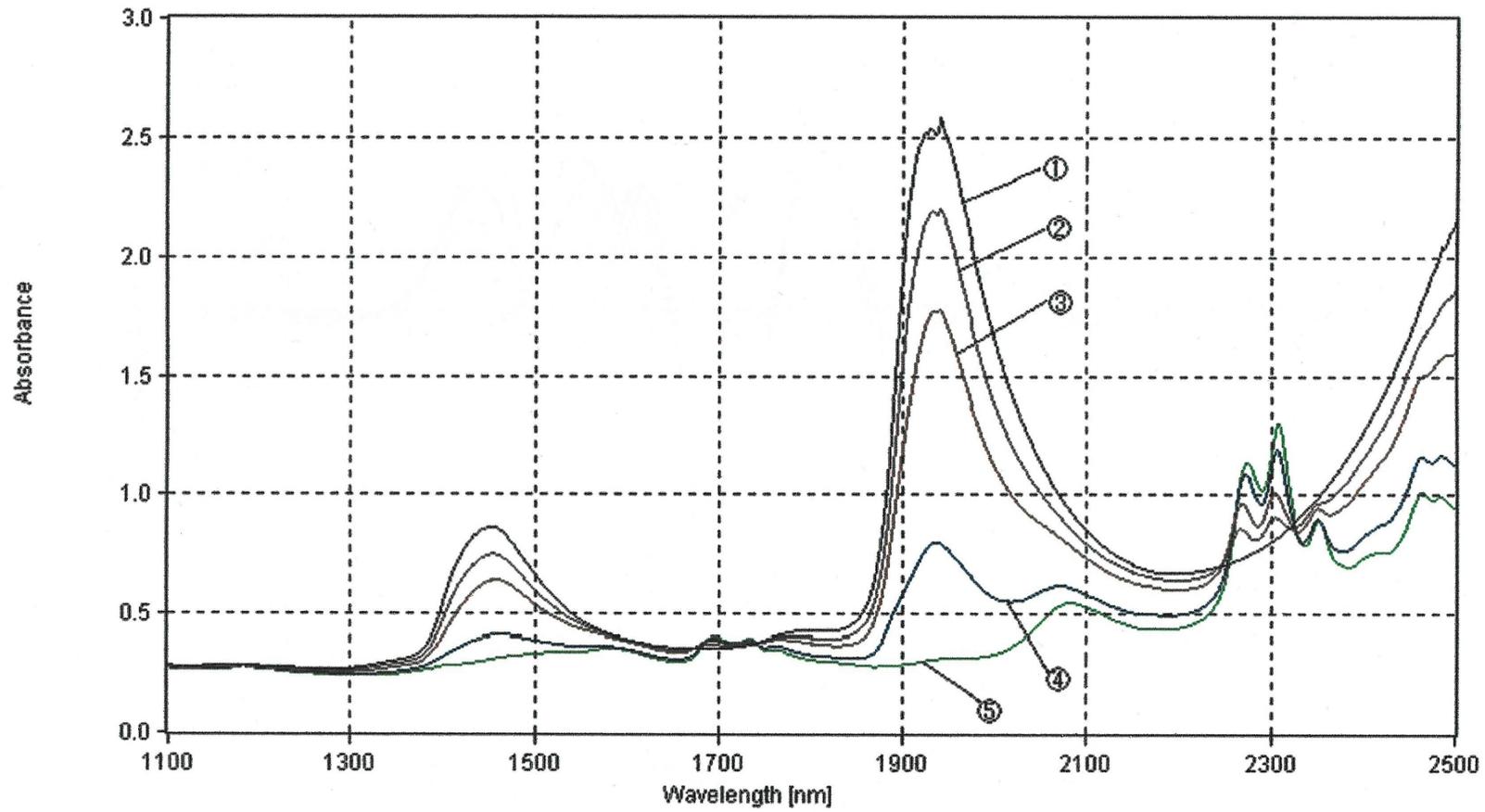


Fig.1-2 NIR Spectra of Ethyl Alcohol Solutions in Various Concentrations
(①:Water,②:20%,③:40%,④:80%,⑤:100%)

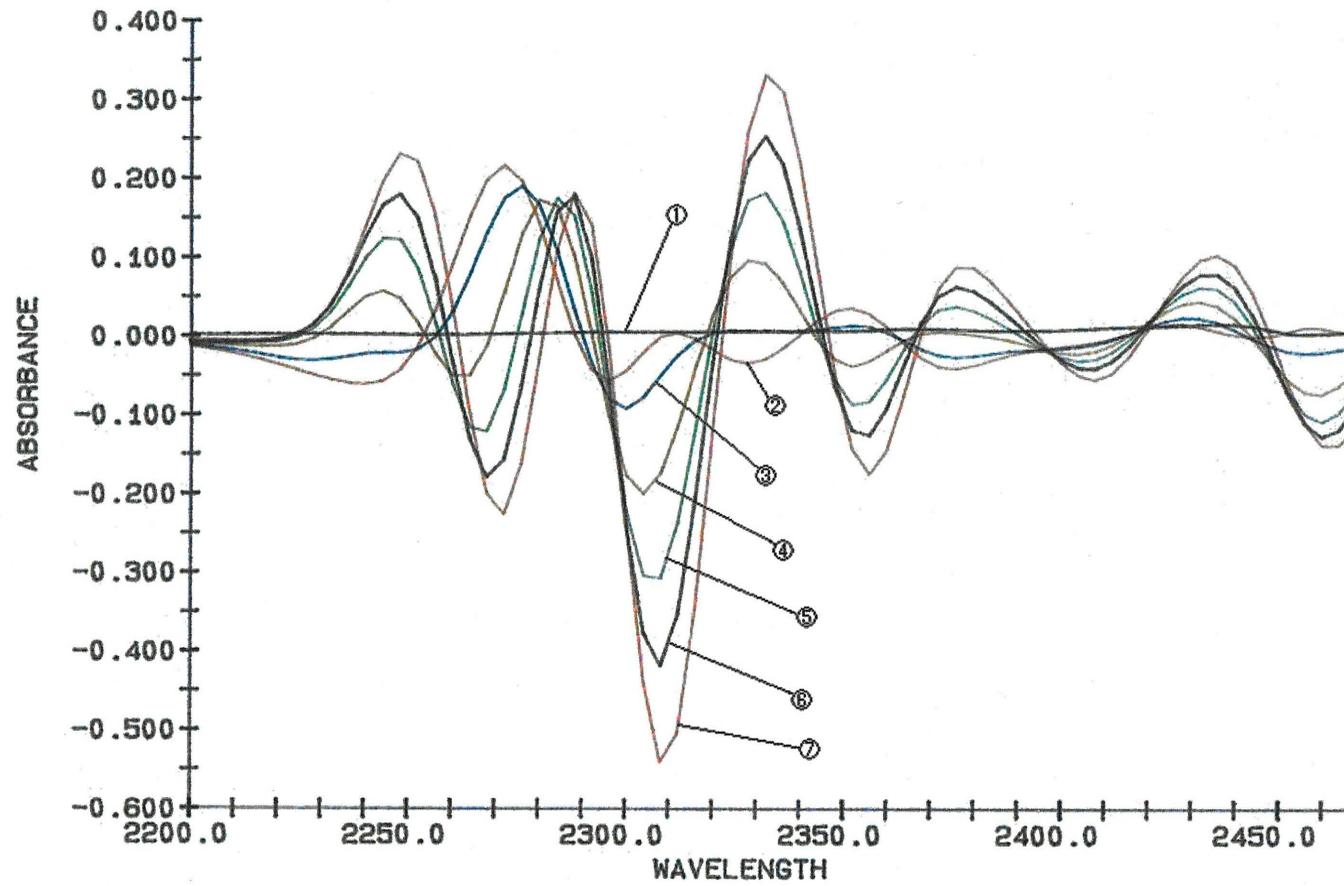


Fig.1-3 2nd Derivatives of NIR Spectra of Ethyl Alcohol Solutions
(①:Water,②:15%,③:20%,④:40%,⑤:60%,⑥:80%,⑦:100%)

(2)次にメタノールの連続吸光度測定を実施した。この場合も蒸留水と濃度 20%、40%、60%、80%、100%の試料を用意し測定した。その結果を Fig.1-4 に示す。2260nm 付近に特徴的な波形が現れた。これは CH₃ のメチル基が現れたものと考ええる。

(3)またエタノールとメタノールの原液での比較を行うと Fig.1-5 のようであった。この波長の形状は、1450nm と 1940nm にピークがでないことで蒸留水とは異なった。両アルコールの特徴として 2250nm から 2310nm あたりに違いが現れ、今後エタノールとメタノールの溶液の判定に利用できる。

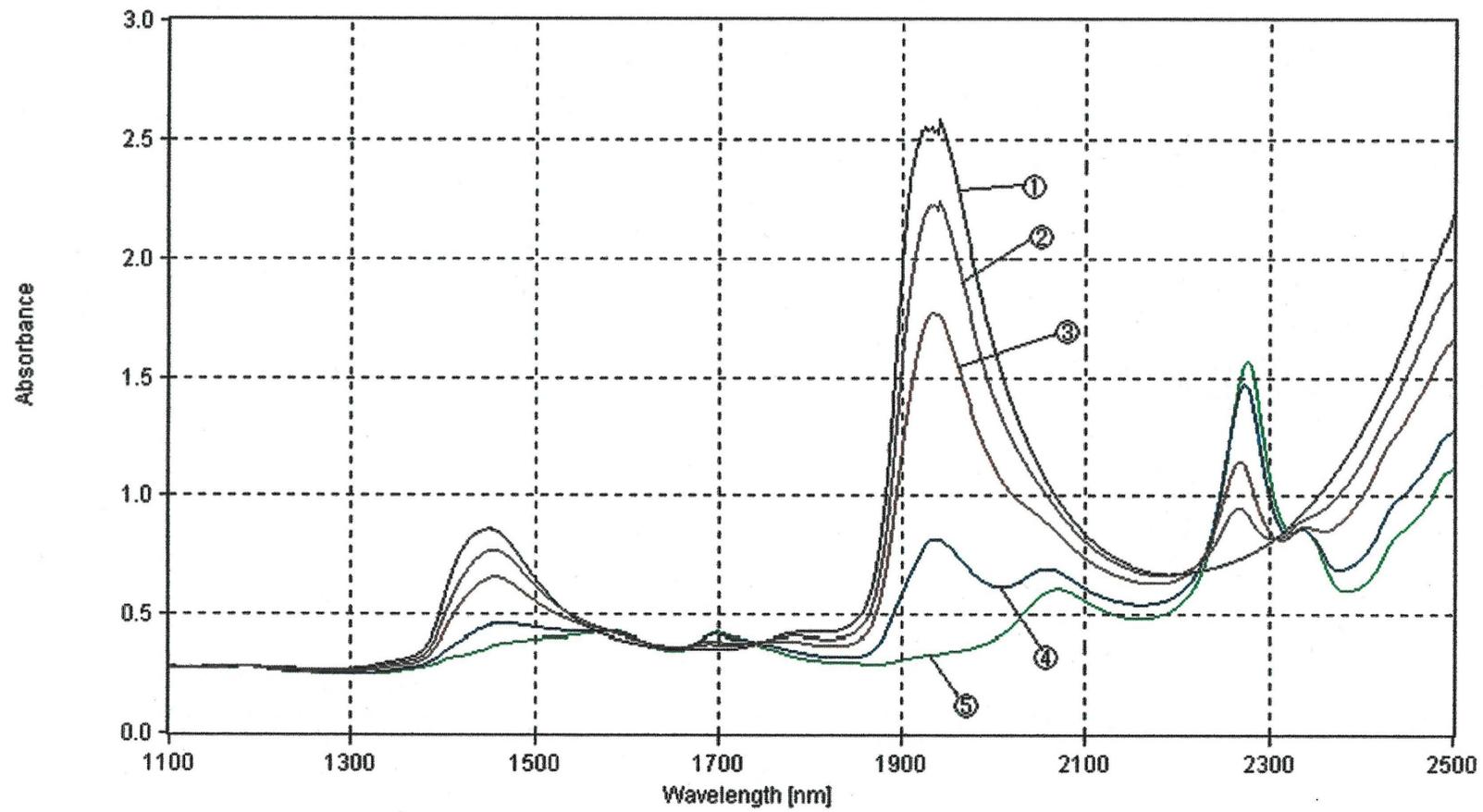


Fig.1-4 NIR Spectra of Methyl Alcohol Solutions in Various Concentrations
(①:Water,②:20%,③:40%,④:80%,⑤:100%)

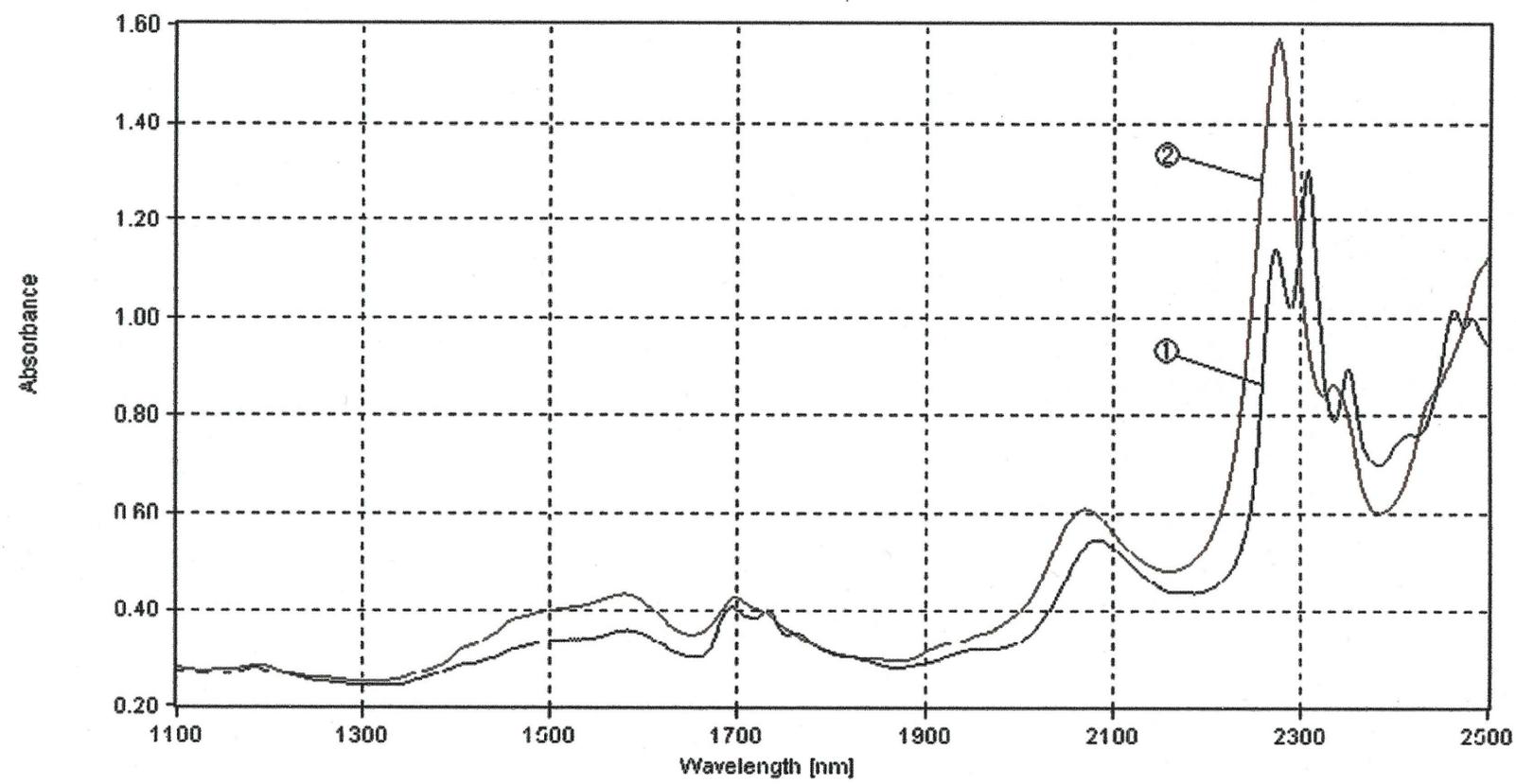


Fig.1-5 NIR Spectra of Ethanol and Methanol
(①: 100%,②: 100%)

(4)本研究の目的がアルコールを含んだ酒もろみの成分測定を行うことなので、20%前後の濃度のエタノールと清酒との吸光度の比較を行った。700nm から 2500nm の範囲では、清酒の特徴が分かりにくいため 2100nm 以上の部分の拡大したものを Fig.1-6 に示す。これらよりグラフ④の清酒、③の吟醸酒の濃度がおおよそ推定できる結果が出た。つまり清酒はアルコール分が 15%より高いが、吟醸酒より低濃度であり、またいずれもアルコール分は 20%より低いことが推定できた。この時の 2 次微分値の変化を Fig.1-7 に示す。しかしながら 2290nm あたりにこの関係がでているが、あまり大差が無かった。これは、アルコールと清酒では波長に対する反応が異なっているものと判断する。これら試験である程度の予備的な確認ができたので、酒のもろみの測定に近赤外線分析装置を使用して研究を進める。

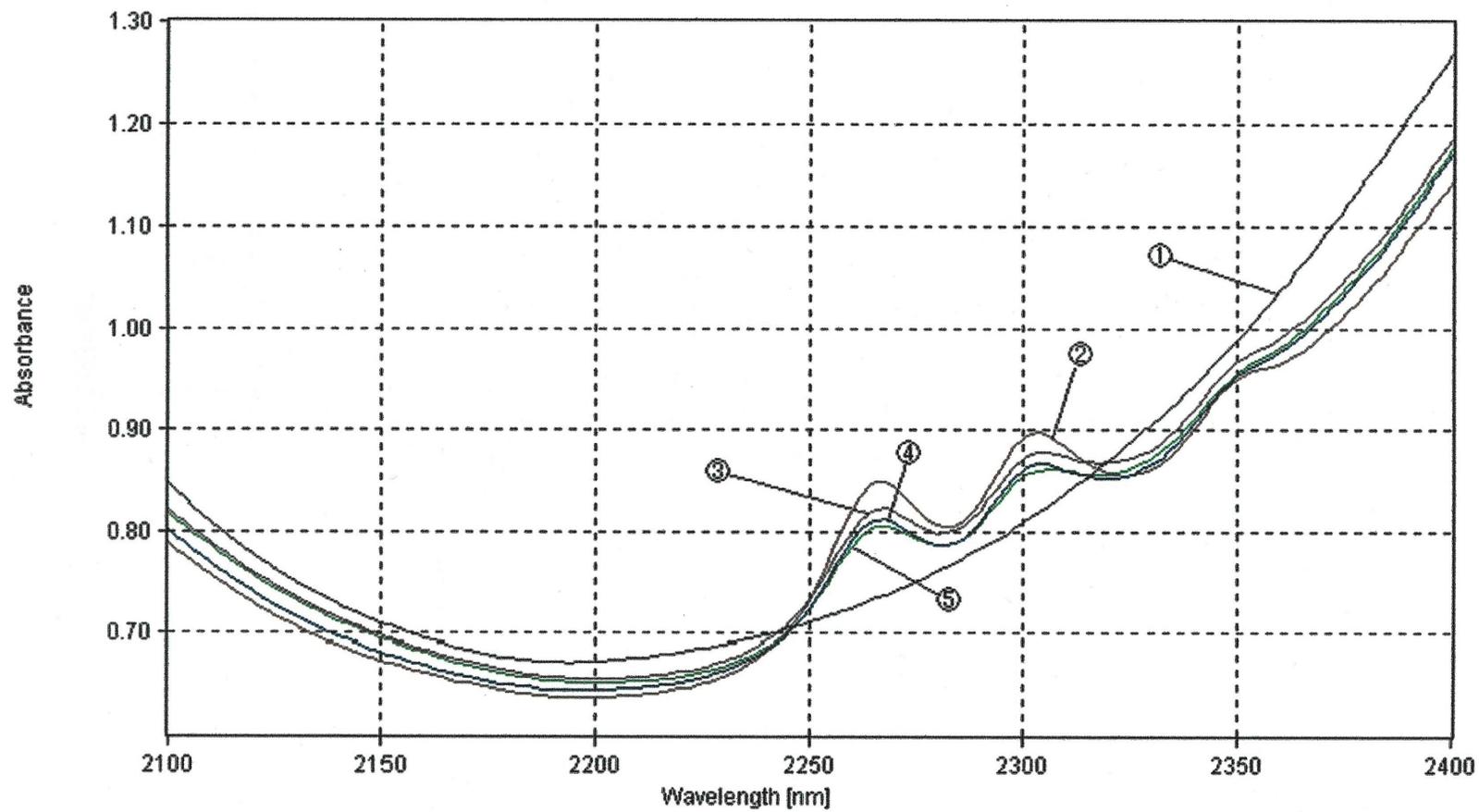


Fig.1-6 NIR Spectra of Ethanol Solutions, Sake and Water
(①:Water,②:20% Ethanol,③: *Ginjoyou* Sake,④:Sake,⑤:15% Ethanol)

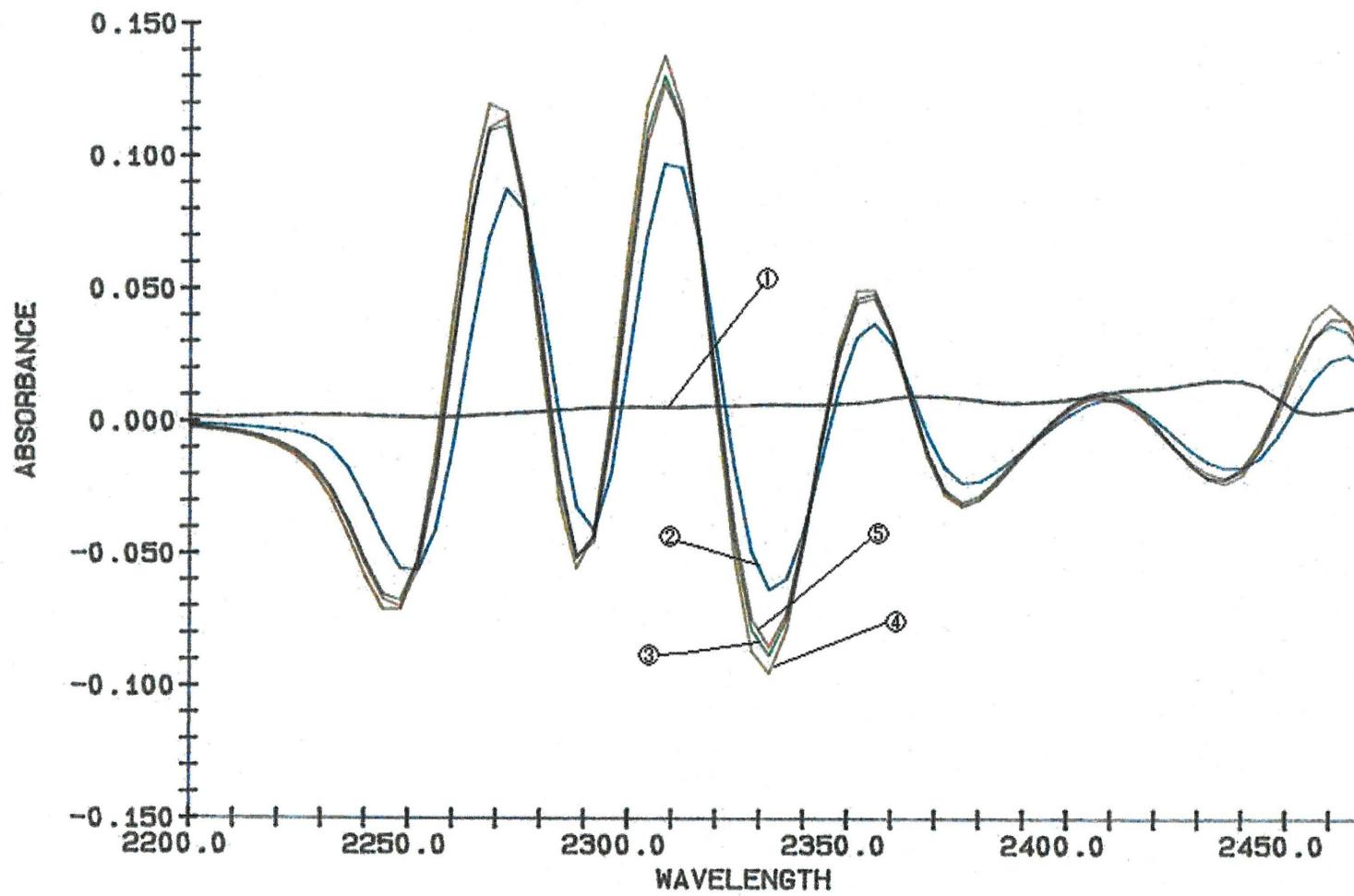


Fig.1-7 2nd Derivatives NIR Spectra for 15 and 20% of Ethanol Solutions, Sake, and Water
(①:Water,②:20% Ethanol,③: *Ginjyo* Sake,④:Sake,⑤:15% Ethanol)

第3節 もろみ成分測定の背景

第1項 酒の成分とは

日本の酒造りにおいては、杜氏を中心にした長年の経験による伝統的な製法が支配的である。この生産工程では、品質を保持していくために、わざわざ寒冷時期を選び、家内工業的な装置での重労働を強いられているのが現状である。酒の生産工程においては、品質管理のためアルコール、ボーメ、酸度、アミノ酸などを定期的に測定して出来具合の確認を行うのが通例である。しかしながらこれらの成分を分析することは、時間を要し、専門の人が実施しないと精度に問題が生じる危険がある。今回、このような業界の問題点を少しでも解決する目的で研究を始めた。米の食味の研究を行っていた近赤外分析装置を利用して、アルコール、ボーメ、酸度、アミノ酸の4成分を簡易的に測定する技術を確立することとした。

ここで日本の酒づくりの工程を図示すると Fig.1-8 のようになる。この工程中の「添え」、「仲」、「留め」の酒母を造る工程より後の、発酵タンク 1~3 における酒もろみの成分を簡易的に測定することにした。酒もろみのコロイド状の試料を濾過しないで測定できれば、時間が節約できることが分かっているので、セラミックセルを作製し使用した。またこの技術が確立できれば、発酵状況が的確に確認でき、生成状況にフィードバックできることで高品質の酒製造が可能となると考えられる。

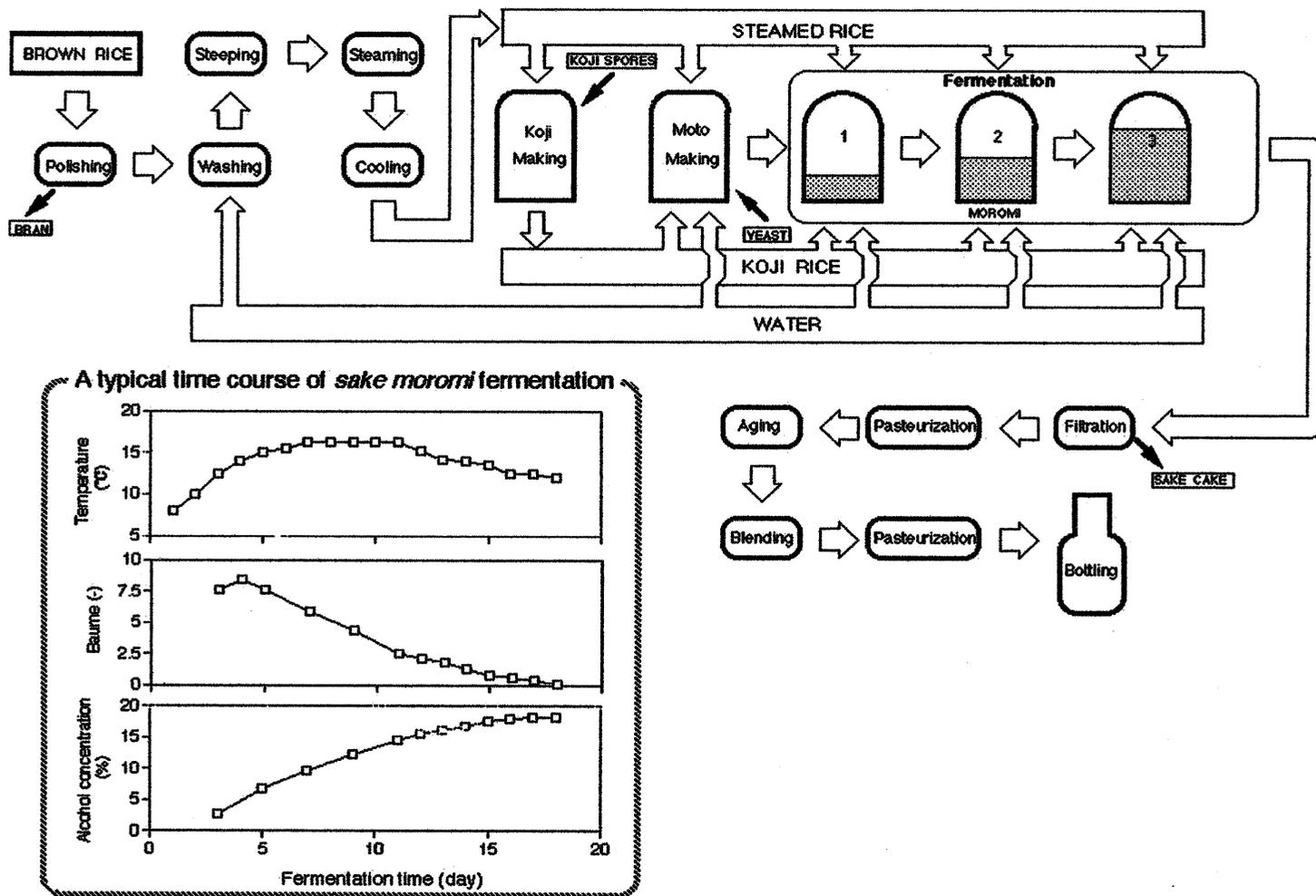


Fig.1-8 Scheme of Japanese Sake Production

第2項 もろみ測定における問題点

まず従来技術による近赤外分析では、もろみをろ過してその液を近赤外分析する方法が採られていた。この方法では、分析まで1サンプル30分以上の時間がかかり、多数の試料を分析するには工数が相当必要であった。またブラン・ルーベ社製液体用のシロップカップにおいて測定する場合は、もろみ中の固形分と一緒に測定部分に乗り、ガラス面の水平度および固形分の成分を測定する危険があると判断した。そこで標準のクローズドカップを改良し膜厚の違いによる吸光度の変化を捕らえ、どの程度の膜厚が適当であるか検討した。(Fig.1-9) その結果、膜厚はおおよそ0.3mm程度が適当であると判断した。

第3項 セラミックセルの検討

次に、簡易的にこの厚みの試料を作る方法を検討した。その結果、多孔質のセラミックのもので、それをろ過中に一定時間浸漬してやれば、多孔質部分に酒の液体部分が入り、ろ過が不要になると考え実施することにした。これをセラミックセルと呼ぶことにした。このとき原料の粒度の違いで3種類のセラミックセルを製作しその特性を調査した。その粒度の大きさは#50、#70、#90のJIS規格サイズのもので焼結したセルを作製した。原料は酸化アルミニウムと結合剤を用い、ブラン・ルーベ社製のオープンカップの内径に合う形状にした。セラミックを用いる理由として、近赤外線吸収が少なく、測定物に影響を与えにくいと判断したためである。膜厚の影響を考えて特別に厚みを変えたときのデータとセラミックセルとの対比データ (Fig.1-9) 示す。もろみの液の厚みは3mm、2mm、1mmとセラミックセルを試験に用いた。

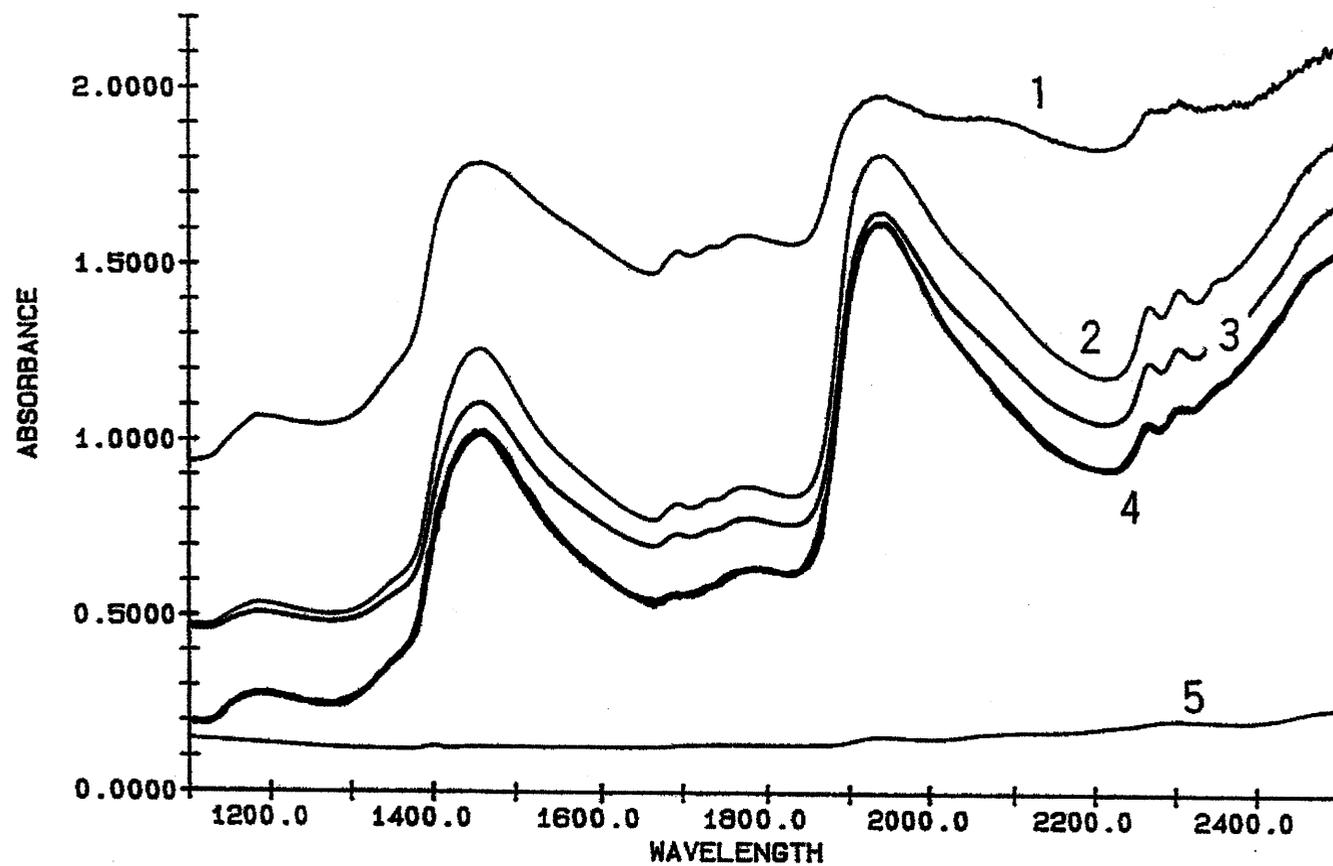


Fig.1-9 NIR Spectra of *Sake Moromi* using the Closed Cells and Ceramic Cell
Used Cells: Closed Cells with the Depth of 3mm(1), 2mm(2), 1mm(3),
Ceramic Cell(4), Ceramic Cell without Sample(5)

このグラフから分かるように、液の厚みが厚いと吸光度が大きくなり微妙な変化が捕らえられないことが判明した。よって液層の厚みはできるだけ薄い方が良好であり、測定時、常に一定の厚みになるセラミックセルの優位性が立証できた。酒の製造工程においてもろみの成分を精度良く測定するためには、吸光度レベルでシャープな変化があることが重要で、そのためには測定器具の選定を十分考えて実施する必要があると判断している。

第4節 実験方法

第1項 もろみ試料

広島県内の酒造場よりさまざまな種類の清酒もろみから計 111 点のもろみ試料を採取した。これらの試料は、収集した後できるだけ短時間で分析に用いたが、保存が必要な場合は、2℃の冷凍庫を使用した。

第2項 従来法によるもろみ成分の測定

収集したもろみ試料を4℃で 10 分間遠心分離(9,400×g)の後、上清を分析に用いた。なお、アルコール分、日本酒度(またはボーメ)、酸度およびアミノ酸度の測定は、国税庁所定分析法注解に準拠した。¹⁰⁾

第3項 近赤外スペクトルの測定

NIR法にはブラン・ルーベ社製 InfraAlyzer 500 を用いた。もろみ試料に対する測定には2種類の自作のセルを用いた。まず、付属の粉体試料用標準セルを加工し、これを液体試料測定用セルとして用いた。この自作したセルの底部には、鏡面仕上げとしたステンレス板を押さえ板として取り付け(底の部分での吸収を無くすため)、さらに、そのステンレス板の下にさまざまな厚さのパッキンを設置することによりセル内に封入されるもろみ試料の深さを任意に設定できるよう工夫した。この時、液漏れがないようパッキンは大きめのものを用いた。この自作したセルを用いてもろみ試料を直接セルに注入し、波長 1100nm から 2500nm まで 2nm ごとの測定を同一試料に対して3回繰り返して行い、各波長における吸光度の平均値を測定値とした。また、同一のもろみ試料に対してその深さを変化させる場合は、試料の深さを 1,2,3 mm として測定を行った。

第4項 セラミックセルの開発

また、他に近赤外線吸収の少ない White Alundum (酸化アルミニウム粒) と結合剤(Vitrified) をそれぞれ 45%、55% 用い、1200~1300℃で 30 時間加熱して表面がほぼ均一の多孔質構造で付属の標準オープンカップ内に密着するよう焼結した。この表面の砥粒の粗さがメッシュ #90 のセラミックを用いた(Fig.1-10)。セラミックセル表面の砥粒粗さの影響を検討するため、他にメッシュ #54, #70 の 2 種類のセラミックセルを試作して用いた。



Fig.1-10 Ceramic Cell (left)、Open Cup (B+L K.K)(right)

第5項 セラミックセルの使用法

セラミックセルを用いる場合は、もろみ試料をガーゼで荒くろ過した後、200 c c 容量のビーカーに採り、これにセルを 2 分間浸漬し、その後、静かに取り出し、アダプターとして用いた付属の標準オープンカップに設置し、直ちに測定を行った。この場合、もろみ試料中の半溶解状態の蒸米片および麴は、ビーカーからセラミックセルを取り出す際、流れ落ち、その表面にはほとんど付着していない状態であった。その後セラミックセルを設置した標準オープンカップを分析装置に挿入後、1 回の測定に要する時間は約 110 秒であったが、セル表面からのアルコール分の飛散が考えられるため、測定回数は 1 回のみとした。また、近赤外分析計の測定部の温度は、ほぼ 30℃で一定であった。測定に用いたセラミックセルは、

水道水でセル表面を十分に洗浄後、アスピレータと接続した吸引ろ過瓶の上部口に設置したガラス製のロート内に密着させ、上部より蒸留水を加えて洗浄を行った、洗浄したセルは、ただちに約 105 °C で 24 時間乾燥を行い、繰り返し測定に用いた。

第 6 項 検量線の作成方法および評価方法

ブラン・ルーベ社製 InfraAnalyzer 500 を用いて、もろみ試料のアルコール分、日本酒度（またはボーメ）、酸度およびアミノ酸度の検量線作成を行うことにした。その方法として、収集した全試料から検量線作成用試料として選択した 73 点の試料を用いて次式に基づき、重回帰分析により検量線の作成を行った。

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot \log(1/R\lambda_1) + a_2 \cdot \log(1/R\lambda_2) + \dots + a_n \cdot \log(1/R\lambda_n) \quad (1-1)$$

ここで、 C_p ：目的項目の測定値； a_0 ：定数； $a_1 \sim a_n$ ：回帰係数； $\log(1/R\lambda_1) \sim \log(1/R\lambda_n)$ ：各測定波長における吸光度

また、検量線の回帰の精度は、次式に基づき算出した重相関係数と検量線標準誤差により表すこととした¹¹⁾。

$$R^2 = \Sigma (y_i - \bar{y})^2 / \Sigma (y_i - \bar{y})^2 \quad (1-2)$$

$$S E C = \{ \Sigma (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n \cdot p - 1) \}^{1/2} \quad (1-3)$$

ここで、 R ：重相関係数； y_i ：従来法による分析値； \bar{y} ： y_i の平均値； \hat{y}_i ：近赤外法による予測値、 $\bar{\hat{y}}$ ：近赤外法による予測平均値、また、 $S E C$ ：検量線標準誤差； n ：検量線作成用の試料数； p ：重回帰式における説明変数の数

本研究では、使用波長および回帰係数などの決定は、分析計付属のパソコン（IBM社製、5530T型）と解析用ソフトウェア I D A S を用い、step-up search 法で行った。なお、検量線の評価は、検量線作成用試料として選択しなかった残りの 38 点の試料（検量線評価用試料）を用いて行った。ここで、作成した検量線の評価は、次式で求められる予測標準誤差（ $S E P$ ）、バイアス（Bias）および近赤外法による予測値と従来法による分析値の相関図における直線の傾き（Slope）で行った¹¹⁾。

$$S E P = \{ \Sigma (d_i - d)^2 / (n - 1) \}^{1/2} \quad (1-4)$$

$$Bias = (\Sigma d_i) / n \quad (1-5)$$

なお、 d_i : 近赤外法による予測値と従来法による分析値との差 ;
 d : d_i の平均値 ; n : 評価用試料の数

第7項 試験醸造

もろみのアルコール分、日本酒度(またはボーメ)、酸度およびアミノ酸度に関し、セラミックセルを用いたNIR法適用の確認試験として小仕込みの試験醸造を行い、公定法による分析値との比較を行った。なお、醸造試験は参考文献 No.11 に準じ¹²⁾ 総米45kg規模とし、原料米には70%精米の「中生新千本」を使用した。また、清酒酵母は醸造協会601号を用い、酒母を省略した活性酵母仕込みで行った。

第5節 結果と考察

第1項 試料セルの検討

清酒もろみを前処理無しに直接試料とし、付属の粉体試料用標準セルを改良し、これを用いて、まず、もろみ試料の深さ3mmで1100nm~2500nmの吸収スペクトルを測定した。結果の一例をFig.1-9(1)に示す。この測定では、1400nmおよび1900nm付近に明白なピークが見られたが、それぞれ異なったアルコール分、ボーメ、酸度およびアミノ酸度の従来法による分析値を示す他試料を用いても、それらの吸収スペクトルにはほとんど差異は生じなかった。そこで、この理由としてセル内のもろみへの近赤外の吸収が大きすぎるためと考え、セル内のもろみ試料の深さを2mm、1mmと変化させ同様に1100nm~2500nmの吸収スペクトルを測定した。3mmの深さの測定と同一試料を用いた場合の結果をそれぞれ、Fig.1-9(2)、(3)に示す。セル内のもろみの深さが3mmから徐々に浅くなるにつれ、近赤外線吸収が小さくなり、吸収ピークが明確になる傾向が認められた。そこで、さらにもろみ試料の深さを浅くすれば、より吸収ピークが明確になると考え、表面の粗さがメッシュ#90のセラミックセルを作製し(Fig.1-10)、これを用いて先と同一試料に対して測定を行った。その結果とセル自身の吸収スペクトルを併せてそれぞれFig.1-9(4)、(5)に示す。セラミックセルを用いた場合、全領域を通して吸光度は、他より低い値となつ

たが、明らかにピークは鋭敏となった。このような結果は、セラミックセルを用いた場合では、セル表面の窪みに試料（液体）が入り込み、薄く均一の液層がセル表面に形成されることと併せて、清酒もろみ成分の測定に対して適合した試料による液層の厚さが得られることに起因していると考えられる。そこで、NIR法を用いた以降の検討ではすべてセラミックセルを用いた。

第2項 検量線の作成

検量線作成用試料 73 点を用いて、試料（もろみ）のアルコール分、日本酒度、酸度およびアミノ酸度の各項目と原スペクトルを基に重回帰分析を行った。その結果を Table 1-1 に示す。

いずれの測定項目に対しても 0.84 以上の相関が得られ、特にアルコール分と日本酒度では高い相関が得られた。

各測定項目に対し、選択された波長を B.G. Osborne らの報告¹³⁾と比較すると、アルコール分に対する選択波長のうち 2118nm, 2264nm および 2382nm はデンプンおよび R-OH 化合物の O-H 基に関連すると考えられ、日本酒度に対する選択波長のうち 2256nm, 2476nm および 2486nm は、デンプンの O-H, C-H 基と C-C 結合に関連すると推測される。酸度測定に対する 2248nm, 2272nm および 2312nm は、種々化合物の O-H, C-H 基に、また、アミノ酸度に対する 2184nm, 2248nm は、アミノ酸およびタンパク質の CONH₂、N-H、NH₂ 基および種々化合物の O-H, C-H 基に関連していると考えられる。

Table 1-1 Results of Calibration for Alcohol Concentration, *Sake* Meter, Acidity and Amino Acidity

	Range	Wavelength (nm)				Coefficients in Equation					R	SEE
		λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4		
Alcohol	5.0~21.6(%)	2036	2118	2264	2382	7.2	49.1	-198.0	227.2	-70.4	0.992	0.98
<i>Sake</i> meter	-73.5~+12.6	2138	2256	2476	2486	-41.3	-1575.2	1540.1	2809.9	-2748.4	0.980	4.5
Acidity	0.72~2.40(ml)	2248	2272	2312	2332	2.6	-57.9	120.3	126.9	62.2	0.845	0.15
Amino acidity	0.21~2.00(ml)	2184	2248	2252	2272	-0.9	-80.5	158.9	-117.7	38.7	0.941	0.15

R: Correlation Coefficient; SEE: Standard Error of Estimation.

第3項 検量線の評価

検量線評価用試料 38 点を用いて得られた検量線の精度を評価した。その結果を Table 1-2 に示す。いずれの測定対象項目に対しても 0.86 以上の高い相関が得られ、特にアルコール分および日本酒度では、0.98 を超える高い相関が認められた。また、酸度に対しては、Table 1-1 の場合と同様に他の三項目に比べ、幾分低い相関係数となった。また、NIR法による予測値と従来法による分析値の相関図における直線の傾き(slope) とバイアスの t 検定¹¹⁾ を行った。その結果、いずれも有意水準 0.05 のレベルで有意差は認められず、検量線として良好であると評価された。

Table 1-2 Results of validation of calibration equations for determination of alcohol concentration, sake meter, acidity and amino acidity in sake moromi mash

	Range	R	SEP	Slope	Bias
Alcohol	5.3~21.4(%)	0.985	0.66	0.965	0.383
Sake meter	-72.5~+10.0	0.989	3.2	0.977	1.270
Acidity	0.72~2.40(ml)	0.867	0.16	0.999	0.036
Amino acidity	0.27~1.70(ml)	0.95	0.13	0.942	0.068

R: Correlation Coefficient; SEP: standard Error of Prediction;
Slope: Slope of regression line between values predicted by NIR and values measured by conventional methods

第4項 セラミックセルにおける表面の粗さの検討

これまでの検討では、近赤外線吸収の少ない酸化アルミニウム粒を使用して表面がほぼ均一の多孔質構造で標準オープンカップ内に密着するよう焼結した表面の砥粒の粗さがメッシュ #90 のセラミックセルを自作して用いた。セラミックセル表面の砥粒の粗さは、セル上に形成される試料の液層の厚さに大きく関係すると考えられるため、砥粒の粗さをメッシュ #70 および #54 と変化させたセルを作成し、その影響を検討した。ここでの検討では、分析において飛散によりもっとも変動し易いと思われるアルコール分に対して同一試料における9回の繰り返し測定を行った。その結果を Table 1-3 に示す。なお、メッシュ #90 以上の粗さのセルは、目詰まりなど、洗浄における問題が生じてくると予測されたため作成しなかった。いずれの粗さのセルを用いても各項目に大きな差

は生じなかったが、検討した中では、メッシュ #90 が一番良好な結果となった。

Table 1-3 Repeatability of NIR assay for alcohol concentration in the same sake moromi mash using different ceramic cell meshes

	Fineness on the surface of the ceramic cell		
	# 54 of mesh	#70 of mesh	# 90 of mesh
Maximum value(%)	1.06	1.06	1.02
Minimum value(%)	0.87	0.93	0.97
Standard deviation(%)	0.07	0.05	0.02

Measurement by each cell was repeated 9 times; the alcohol concentration in the sample was 14.0 %.

第5項 試験醸造

本研究で開発したセラミックセルを用いたNIR法の妥当性を確認するため、総米 45kg 規模の試験醸造を行い、もろみのアルコール分、日本酒度（またはボーメ）、酸度およびアミノ酸度に関し、NIR法と従来法による分析を行い、その分析値の比較を行った。その結果を Fig.1-11 に示す。いずれの測定項目においても、NIR法と従来法による分析値はもろみ期間を通して概ね同一の挙動を示し、特に、アルコール分および日本酒度（ボーメ）では、両者はほぼ一致した。アミノ酸度では、もろみ期間を通し、両者に約 0.15ml の差が生じたが、傾向はよく類似したものとなった。

以上の結果より、セラミックセルを用いたNIR法は、清酒もろみのアルコール分、日本酒度（またはボーメ）、酸度およびアミノ酸度の測定において従来法では必須であったろ過等の前処理を必要とせず、また短時間でそれらすべての項目の測定が可能なることからもろみ工程の管理に非常に有益な手法であることが認められた。

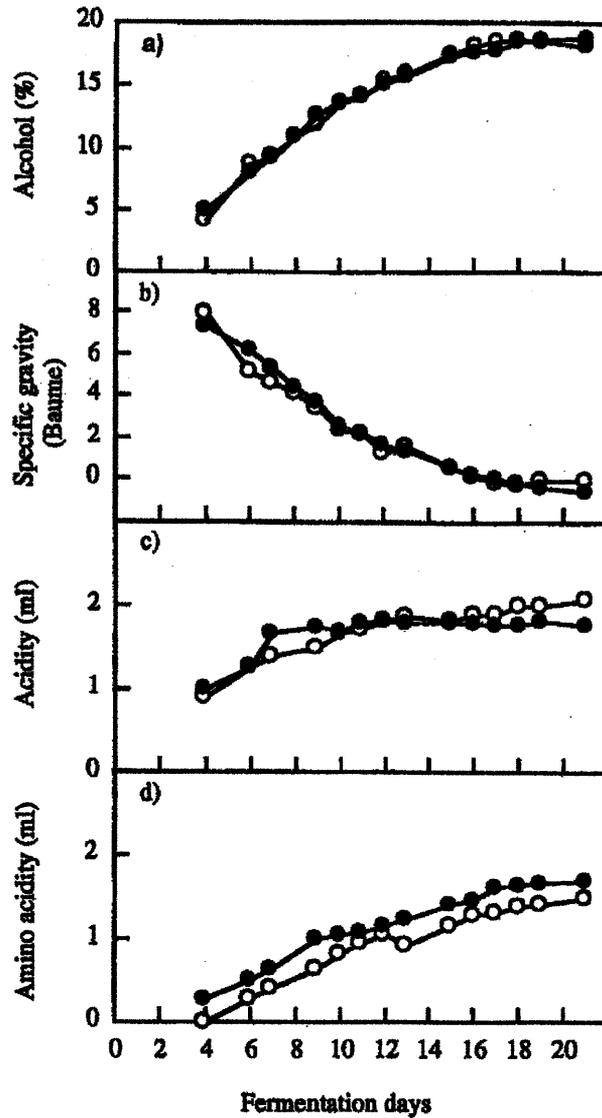


Fig.1-11 Time Course of *Sake moromi* Fermentation
 a),Alcohol Concentration; b)Specific Gravity(Baume);
 c),Acidity; d),Amino Acidity; Symbols:○,Predicted
 Values by NIR; ●, Values measured by conventional
 Methods

第6節 要約

これまで、もろみ成分のアルコール分、日本酒度(またはボーメ)、酸度およびアミノ酸度分析は、ろ過あるいは遠心分離などの前処理後の清澄液を用いて行っていた。本研究では、もろみを直接、試料とし、これに浸したセラミックセルを用いて大幅な時間および労力

を低減させることが可能な、N I R法を 111 点のさまざまな種類の清酒用もろみ試料を用いて検討した。まず検量線作成用試料 73 点を用いてアルコール分、日本酒度（またはボーメ）、酸度およびアミノ酸度の各測定項目と原スペクトルをもとに、重回帰分析を行い検量線の作成を行った。その後、検量線評価用試料 38 点を用いて得られた検量線の評価を行った。その結果、各項目の検量線の評価において 0.86~0.98 の重相関係数が得られ、またバイアスとスキューの検定を実施し、この手法の妥当性が認められた。最後に、確認のための試験醸造を行い、もろみのアルコール分、日本酒度（ボーメ）、酸度およびアミノ酸度に関し、N I R法と従来法による分析を行い、その分析値の比較を行った。その結果、両者はいずれの項目に対してもよく一致し、本法の妥当性が確認された。

第 7 節 参考文献

- 1) 岩元睦夫：日食工誌, 27, 464-472(1980).
- 2) Norris, K.H.: Proc. 6th International Cereal and Bread Congress(AACC), p.245(1978).
- 3) 岩元睦夫, 魚住 純：日食工誌, 32, 685-695 (1985).
- 4) 岩元睦夫：New Food Industry, 27(No.5), 57-70(1981).
- 5) Yamane, Y., Mikami, T., Higashida, T., Kakizono, T., and Nishio, N.: Biotechnol. Tech. 7, 529-534(1996).
- 6) 若井芳則：醸協, 87, 492-496(1992).
- 7) Yano, T., Aimi, T., Nakano, Y., and Tamai, M.: Prediction of the concentrations of ethanol and acetic acid in the culture broth of a rice vinegar fermentation using near-infrared spectroscopy. J. Ferment. Bioeng., 84, 461-465(1997)
- 8) 若井芳則, 井上佳彦, 西川泰央, 邑田淳一, 三浦 剛：醸協, 79, 445-446(1984).
- 9) 岡崎直人, 福田賢一, 木崎康造, 小林信也：醸協, 86, 299-303(1991).
- 10) 注解編集委員会編：国税庁所定分析法注解, p.7-13, 日本醸造協会(1993).
- 11) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純：近赤外分光法入門,

p.54-59, 幸書房(1994).

- 12) 末成和夫, 土屋義信, 手島義春, 小泉淳一,
永井史郎 : 発酵工学, 68, 131-136(1990).
- 12) Osborne, B.G. and Bearn, T.: Near Infrared Spectroscopy in
Food Analysis, p.36-40 John Willy & Sons, Inc., New York
(1986).

第2部

「近赤外分析装置によるカロテノイドの成分測定」

近赤外分光法による *Phaffia rhodozyma* 培養液の菌体、アスタキサンチンおよびグルコース濃度定量

第1節 カロテノイドとは

カロテノイドは自然界に最も広く分布する色素群の一つである。その基本的な性質として、400~600nmに極大吸光を有し、黄色、橙色、あるいは赤色を呈する。また空気、光、酸、金属イオンなどに非常に不安定で、異性化、重合、あるいは分解などを起こしやすいことが知られている。カロテノイドは、メバロン酸を出発物質とするテルペン系物質生合成系により生合成される。その基本構造は炭素数5個のイソプレン分子が8個連なったテトラテルペン(炭素数40個)であり、概して左右対称に近い構造を為している。カロテノイドは、炭化水素であるカントフィル類において酸素原子は、水酸基、カルボキシル基、メトキシ基、あるいはエポキシ基として、主鎖である炭化水素鎖に結合している。キサントフィル類の水酸基は遊離型、高級脂肪酸(炭素数18から20個)とのエステル、糖類と結合した配糖体、あるいは硫酸エステルといった様々なかたちで存在している。また、生体内でタンパク質と複合体を形成し、「カロテノプロテイン」となって存在しているものもある。天然に存在するカロテノイドのポリエン部位は主としてトランス型であるが、近年シス型のものの存在も確認されている。現在までのカロテノイドの立体構造に関する研究の結果、1000種を超えるカロテノイドが知られるに至っている^{1,2)}。

カロテノイドは黄色から赤色までの様々な色調を呈することで、植物の果実や花の色、あるいは魚類、甲殻類、鳥類などの体色に寄与し、保護色あるいは婚姻色としての作用を果たしている²⁾。さらにカロテノイドは、多くの生物において、その生命維持に関しても重要な役割を担っている。例えば高等植物においては、光合成器官での光受容反応における補助色素としての役割を担っているほか、光酸化反応に対する細胞組織の保護も行っている。また動物細胞においては、カロテノイドの一種であるβ-カロテンが、ビタミンA前駆体としてのプロビタミン活性を有することが知られている²⁻⁴⁾。さらに微生物でもカロテノイドを有するものがあり、これらは光酸

化反応から細胞の保護⁴⁾、あるいは生体膜の構造強化⁵⁾、といった役割を担っているのではないかと考えられている。植物や微生物は、自ら必要なカロテノイドを合成する能力を有している。一方において、動物はカロテノイド合成能を欠くものの、食料として取得した植物、微生物、あるいは他の動物に含まれるカロテノイドを生体内に蓄積し、必要に応じてそれらを代謝交換することにより、その需要を満たしている^{2, 6-12)}。以上述べた様に、多くの生物の生体組織においてカロテノイドは欠くことが出来ない構成要素となっており、また人間を含むほとんど動物において、必須の栄養素となっているのである。

さらにこれまで、多くの研究者によって、 β -カロテン、ゼアキサンチン、カンタキサンチン、あるいはアスタキサンチンといったある種のカロテノイドが、紅斑や皮膚ガンの予防²⁾、抗ガン作用の促進効果^{2, 13, 14)}、あるいはフリーラジカルや一重項酸素といった活性酸素の消去作用^{2, 15-18)}等といった、ビタミンE(α -トコフェロール)に類似する機能を有することが確認されている。このため近年、食料品などに対する抗酸化剤として、あるいは活性酸素に起因する各種の疾患に対する医薬品としてのカロテノイドの利用が注目を浴びている^{2, 13)}。また近年、健康の促進を売り物とするいわゆる「機能性食品」¹⁹⁾が、その市場を急速に増幅させている事実を鑑みると、カロテノイドの食品添加物としての需要も、今後大いに期待できよう²⁰⁾。

第2節 緒言

近赤外分析法を用いて *Phaffia rhodozyma* 培養液中の菌体、アスタキサンチン、およびグルコース濃度の定量を行った。119 個の試料の前処理を施すことなく、近赤外分析法による定量に供した。この近赤外分析法は、操作が容易で1試料の分析にわずか3~5分程度しか要さぬ手軽な分析法であり *P. rhodozyma* の培養系の定量分析に対しても有効な方法であるか検討を試みることにした。近赤外分析法は、さまざまな食品中に含まれるタンパク質、アミノ酸、灰分、塩化ナトリウムといった各種の成分の迅速な分析法として、これまでに利用されてきている²¹⁻²⁶⁾。近赤外分析法に対する生化学的な裏付けはまだ十分ではないものの、近赤外分析法は以下のような利点を有している。(1)同一の試料により同時に複数の成分の分析が可能である。(2)抽出、分離、精製といった前処理を必要としな

い。(3)溶液あるいは懸濁液の試料だけでなく、個体料の分析も行いうる。(4)試料の分析に要する時間はわずかに2~3分程度である。従って、近赤外分析法は、その簡易性、迅速性、および多成分が同時に測定できるため、微生物培養工程を適切に運転するための計測システムへの適応にも有効ではないかと考えられる。

微生物培養系からの生産物を定量するには、一般にさまざまな前処理操作が必要である。筆者らは、強い抗酸化機能を有するケトカロテノイドであるアスタキサンチンについての研究を行っていたが、このアスタキサンチンは不完全酵母 *Phaffia rhodozyma*²⁷⁾ が細胞内に蓄積することが知られている。そして *P. rhodozyma* の培養系で生産されるアスタキサンチンを定量するには、従来の方法ではおよそ6時間を要していた。また *P. rhodozyma* の培養系を効率的に運転するには、菌体濃度およびグルコース濃度の計測は欠くことができない。そこで本研究では、近赤外分析法による *P. rhodozyma* の培養液の菌体、アスタキサンチン、およびグルコース濃度の定量を試み、本法による分析結果と従来法による分析結果との相関を検討した。

第3節 実験方法

第1項 使用菌株および培地

使用菌株としては *Phaffia rhodozyma* ATCC24202 株を用い、本菌を31の培地を入れた51のジャーファーメンターに植菌し、溶存酸素濃度を5mg/l以上に維持した条件で培養した。培地の成分は、硫酸アンモニウム 5.0g/l、燐酸二水素カリウム 1.0g/l、硫酸マグネシウム七水和物 0.5g/l、塩化カルシウム二水和物 0.1g/l および酵母エキス 1.0g/l とした。またグルコース濃度は、それぞれの培養により10~80g/lに調製した。培養温度およびpHはそれぞれ20℃および4.5とした。

第2項 成分の分析方法

アスタキサンチンの定量は、Okagubueら²⁸⁾によって報告されている従来法であるアセトン抽出法により、行った。その手順を以下に示す。10mlの培養液を遠心分離し、得られた菌体をさらに純水で2度洗浄し、その度に遠心分離した。そして-80度で2時間凍結した。その後2mlの2.5Nの塩酸を加えて2.5分間沸騰水中で加熱した後、急冷した。さらに2度純水で洗浄した後、6mlのアセトンを加え、4℃

で 1.5 時間、暗所に放置した。そして遠心分離した後、478nm における吸光度を測定した。吸光度よりアスタキサンチン量を、そのモル吸光係数 $A 1\% = 1600$ として計算した。

菌体濃度は、600nm による吸光度、または乾燥菌体定量法により定量した。乾燥菌体の定量は、培養液をセルロースフィルターでろ過した後、ろ過物を 105°C で 24 時間乾燥させた後定量した。また 600nm の吸光度に 2.5 を乗することで、乾燥菌体濃度に換算した。グルコース濃度は酵素法で定量した。これらの分析は 2~3 度行い、その平均値を用いた。

第 3 項 近赤外分析装置による測定方法

いかなる前処理も施していない培養液を、直接試料として用いた。試料はブランルーベ社製”シロップカップ”と呼ばれるセルに入れ、17°C に維持した。近赤外分析装置により、試料の 1100~2500nm の吸光度を 2nm ごとに計測した。1 試料の計測におよそ 3~5 分を要した。ソフトウェア IDAS をインストールしたパーソナルコンピュータによりこの分析操作、および解析操作を行った。

第 4 項 検量線の作成方法および評価方法

検量線の作成には、あらかじめ従来法により分析したサンプルを用いた。菌体、アスタキサンチン、およびグルコースの濃度を目的変数にし、近赤外分光法により得られた吸光度データを、次に示す重回帰分析式に当てはめ回帰係数を求めた。

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot \log(1/R\lambda_1) + a_2 \cdot \log(1/R\lambda_2) + \dots + a_n \cdot \log(1/R\lambda_n) \quad (2-1)$$

ここで、 C_p : 目的項目の測定値 ; a_0 : 定数 ;
 $a_1 \sim a_n$: 回帰係数 ; $\log(1/R\lambda_1) \sim \log(1/R\lambda_n)$:
各測定波長における吸光度

また、検量線の回帰の精度は、次式に基づき算出した重相関係数と検量線標準誤差により表すこととした²⁹⁾。

$$R^2 = \Sigma (y_i - \bar{y})^2 / \Sigma (y_i - \bar{y})^2 \quad (2-2)$$

$$S E C = \{ \Sigma (y_i - \bar{y})^2 / (n-p-1) \}^{1/2} \quad (2-3)$$

ここで、 R : 重相関係数 ; y_i : 従来法による分析値 ; \bar{y} : y_i の平均値 ; \hat{y}_i : 近赤外分析法による予測値 ; $\bar{\hat{y}}$: 近赤外分析法による予測平均値, また, SEC : 検量線標準誤差 ; n : 検量線作成用の試料数 ; p : 重回帰式における説明変数の数

なお、検量線の評価は、検量線作成用試料として選択しなかった残りの 46 点の試料 (検量線評価用試料) を用いて行った。ここで、作成した検量線の評価は、次式で求められる予測標準誤差 (SEP)、バイアス ($Bias$) および近赤外法による予測値と従来法による分析値の相関図における直線の傾き ($Slope$) で行った²⁹⁾。

$$SEP = \{ \Sigma (d_i - d)^2 / (n - 1) \}^{1/2} \quad (1-4)$$

$$Bias = (\Sigma d_i) / n \quad (1-5)$$

なお、 d_i : 近赤外法による予測値と従来法による分析値との差 ; d : d_i の平均値 ; n : 評価用試料の数

第 4 節 結果および考察

第 1 項 結果

P. rhodozyma の培養液を近赤外分析装置で測定した結果を Fig. 2-1 に示す。また同様に純水を測定した結果も合わせて示す。これら 2 つの吸光曲線は似た挙動を示したが、これは試料である培養液がほとんど水で構成されているためである。それゆえ両者において、近赤外光の吸光度は主に水によるものであると考えられる。水と培養液との相違を区別するため、得られた吸光曲線を 2 次微分した。その結果を Fig. 2-1b~d に示す。この結果、1100~1300、1500~1800、そして 2200~2500 の吸光帯に顕著な相違が見られた。

Iwamoto ら²²⁾と Osborne および Bearn³⁰⁾の報告によると、1100~1300nm の吸収帯は、炭水化物やタンパク質、あるいは芳香族化合物に含まれる CH、CH₂、CH₃、および HC=CH のような C-H 結合に特有の吸収帯であり、また 1500~1800 の吸収帯は、タンパク質に含まれる -CONH- あるいは -CONH₂- のような N-H 結合に特有な吸収帯であり、また 2200~2500nm の吸収帯は、C-H あるいは N-H 結合に特有な結合体であるとされている。したがって、菌体中のタンパク質、脂質、あるいは炭水化物や、アスタキサンチン、およびグルコースに含まれる C-H あるいは N-H 結合が、近赤外分析装置によって認識されたものと考えられる。

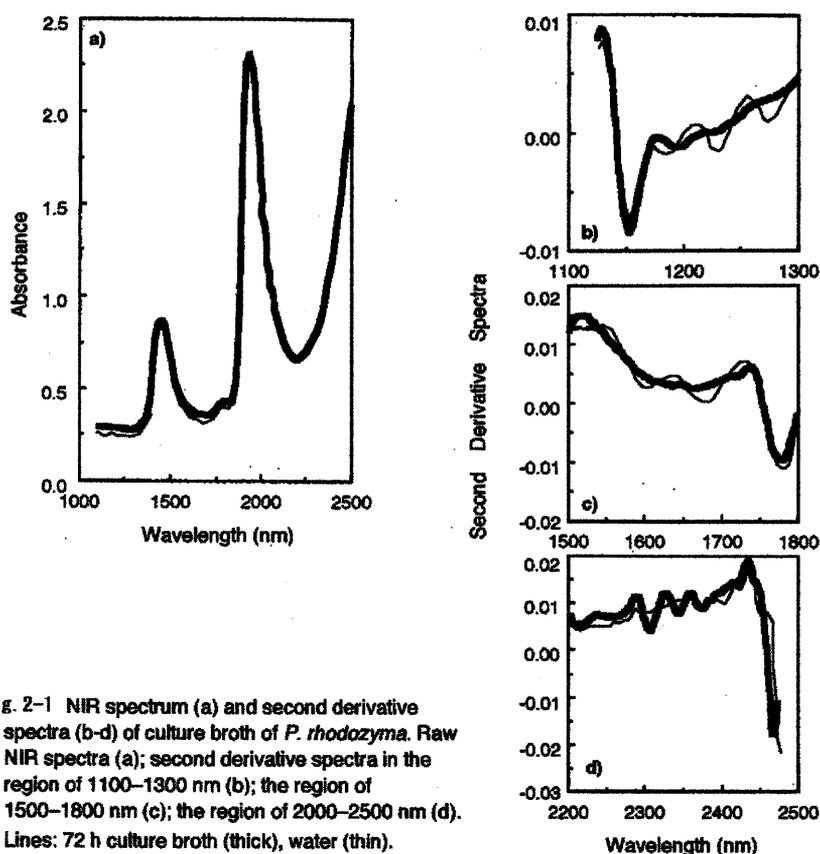


Fig. 2-1 NIR spectrum (a) and second derivative spectra (b-d) of culture broth of *P. rhodozyma*. Raw NIR spectra (a); second derivative spectra in the region of 1100–1300 nm (b); the region of 1500–1800 nm (c); the region of 2000–2500 nm (d). Lines: 72 h culture broth (thick), water (thin).

第2項 検量線の作成

検量線を作成するために、成分分析により仕分けした 73 試料の培養液を用いた。そして菌体、アスタキサンチン、およびグルコースの濃度を従来法で分析した結果と近赤外分析法で測定した結果との相関を、重回帰分析法によって解析し、検量線を求めた。これを Table 2-1 に示す。菌体においては、相関係数 $R=0.98$: 標準誤差 $SEE=1.56$; アスタキサンチンにおいては、相関係数 $R=0.99$: 標準誤差 $SEE=0.42$; グルコースにおいては、相関係数 $R=0.94$: 標準誤差 $SEE=6.34$ と良好な結果が得られた。

Table 2-1 Results of Multiple Regression Analysis

	Range	Wave length(nm)				R	SEE
		λ_1	λ_2	λ_3	λ_4		
Cells	0.0~28.8(g/l)	1168	1674	1728	1824	0.98	1.56
Astaxanthin	0.00~ 9.25(mg/l)	1160	1252	1916	2480	0.99	0.42
Glucose	0.0~84.7(g/l)	1832	1892	2296	2440	0.94	6.34

R: Correlation Coefficient; SEE: Standard Error of Estimation.

第3項 検量線の確認

検量線作成用の73試料による、3つの検量線は、非常に良好な結果が得られた。それゆえ、ここで得られた検量線により菌体、アスタキサンチン、およびグルコースの濃度を、精度良く算出することが可能であると考えた。得られた検量線の評価を行うため、検量線作成に使用しなかった残り46試料を用いて検定を行った。その結果をTable 2-2に示す。検定の結果も、やはり良好な相関と標準誤差を示した。

Table 2-2 Results of prediction for the concentrations of cell, astaxanthin and glucose in the culture broth of *Phaffia rhodozyma*

	Range	r	SEP
Cells	0.0-28.0 (g/l)	0.98	1.55
Astaxanthin	0.00-9.02 (mg/l)	0.96	0.76
Glucose	0.0-82.4 (g/l)	0.94	6.72

r : Correlation coefficient
SEP : Standard error of prediction

次に、近赤外分析法により、*P. rhodozyma*の回分培養において菌体、アスタキサンチンおよびグルコースを経時的に計測した結果をFig. 2-2に示す。菌体、アスタキサンチン、およびグルコースのいずれとも、近赤外分析法による分析の結果は従来法による分析の結果とほぼ一致していた。また、アスタキサンチンのようなmg/lと

いう極めて低いオーダーの成分の定量に近赤外分析法が適応し得たことは、非常に注目すべき結果であると考えた。

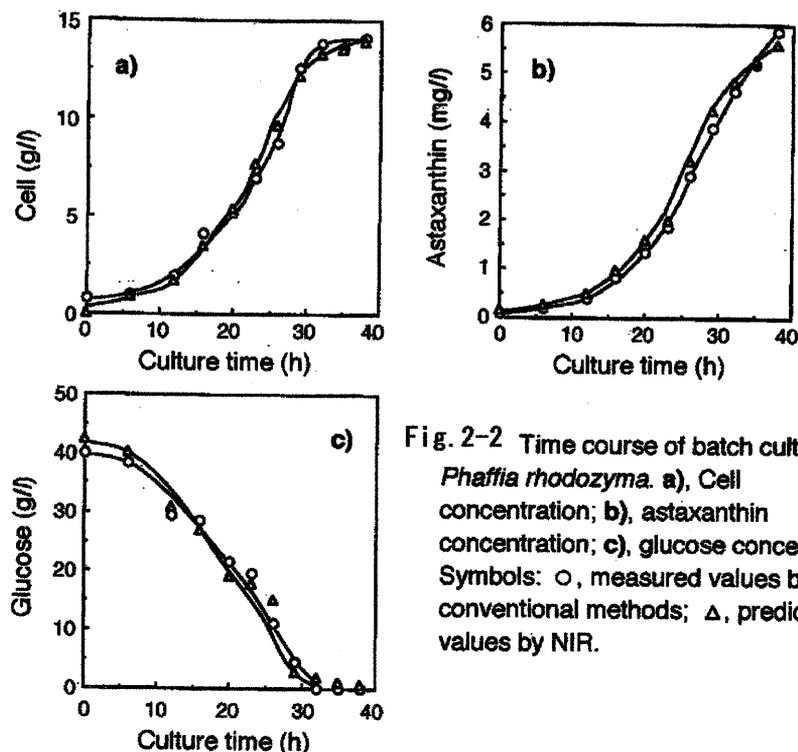


Fig. 2-2 Time course of batch culture of *Phaffia rhodozyma*. a), Cell concentration; b), astaxanthin concentration; c), glucose concentration. Symbols: ○, measured values by conventional methods; △, predicted values by NIR.

第5節 要約

近赤外分析法を用いて *Phaffia rhodozyma* 培養液中の菌体、アスタキサンチン、およびグルコース濃度の定量を行った。119 個のサンプルの前処理を施すことなく、近赤外分析法による定量に供した。近赤外分析法を用いて得られたデータを、従来法による定量結果と比較したところ、菌体濃度については 0.98、アスタキサンチン濃度については 0.96、そしてグルコース濃度については 0.94 という高い相関係数が得られた。以上の結果は、操作が容易で 1 試料の分析にわずか 3~5 分程度しか要さぬ手軽な分析法である近赤外分析法は、*P. rhodozyma* の培養系の定量分析に対して有効な方法であり有効に利用していきたい。また培養時間と生成量の関係が容易に測定できることにより、反応のコントロールが可能となり、今後他分野における生成に有効に活用できるものと考えている。

第6節 参考文献

- 1) 月田 潔:シス・カロテノイド研究の現状. ビタミン, **58**, 185-196(1984)
- 2) 松野隆男, 幹 渉:動物におけるカロテノイドの生理機能と生物活性. 化学と生物, **28**, 219-227(1990)
- 2) 中谷陽一、Milon, A., and Ourisson, G.:カロテノイドおよび類縁化合物とバクテリア細胞膜, 化学と生物, **28**, 568-576(1990)
- 4) 池永 裕, 三沢典彦:カロテノイド生合成経路の解明. バイオサイエンスとインダストリー, **49**, 1274-1277(1995)
- 5) 星野貴行:高度好熱菌のカロテノイド生産とプラスミド. バイオサイエンスとインダストリー, **53**, 337-338(1995)
- 6) Kanemitsu, T. and Aoe, T. :Studies on the carotenoids of salmon. II. Determination of the muscle pigments. *Bull. Jpn. Soc. Fish.*, **24**, 209-215(1958)
- 7) Kanemitsu, T. and Aoe, T. :Studies on the carotenoids of salmon. I. Identification of the muscle pigments. *Bull. Jpn. Soc. Fish.*, **24**, 555-558(1958)
- 8) Fox, D. L. :Metabolic fractionation, storage and display of carotenoid pigments by flamingos. *Comp. Biochem. Physiol.*, **6**, 1-40(1962)
- 9) Weedon, B. C. L. :Occurrence, pp. 29-59. In O. Isher (ed.), Carotenoids. Birkhauser Verlag, Basel. (1971)
- 10) Schiedt, K., Leuenberger, F. J., and Vecchi, M. :Natural occurrence of enantiomeric and meso-ataxanthin. V. Wild salmon (*Salmon salar* and *Oncorhynchus*). *Helv. Chim. Acta.*, **64**, 449-457(1981)
- 11) Schiedt, K., Leuenberger, F. J., and Vecchi, M. and Glinz, E. :Absorption, retention and metabolic transformation of Carotenoids in rainbow trout, salmon and chicken. *Pure. Appl. Chem.*, **57**, 685-692(1985)
- 12) 長谷川淳三:企業研究者が国際的に特許戦略を考える場合の問題点について. バイオサイエンスとインダストリー, **55**, 472-475 (1997)
- 13) 伊藤宜則, 佐々木隆一郎:ベーターカロテンとがん予防. 食品工業, **1**, 28-48(1993)

- 14) 富田純史, 福田勝洋:第1回カロテノイド研究談話会講演要旨集, 014(1987)
- 15) 牛島義雄:カロテノイド.蛋白質 核酸 酵素 **33**, 2987-2993(1988)
- 16) 二木鋭雄:生体内酸化防止剤. 油化学, **37**, 121-125(1988)
- 17) Terao, J.:Antioxidant activity of β -carotene-related carotenoids in solution. *Lipids*, **24**, 659-661(1989)
- 18) Miki, W.:Biological functions and activities of animal carotenoids. *Pure. Appl. Chem.*, **63**, 141-146(1991)
- 19) 荒井綜一:機能性食品-その概念と研究の現状-. バイオサイエンスとインダストリー, **47**, 833-836(1989)
- 20) 山根雄一:酵母発酵プロセスの効率化に関する研究:博士論文, p14~16(1998)
- 21) Begley, T. H., Lanza, E., Norris, K. H., and Hruschka, W. R. (1984). *J. Agric. Food Chem.* **32**, 984~987
- 22) Iwamoto, M., Kwang, C. R., Suzuki, T., and Uozumi, J. (1984). *J. Jpn Soc. Food Sci. Technol.* **31**, 50~53
- 23) Iwamoto, M., Kongseree, N. Uozumi, J., and Suzuki, T., (1986a). *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.* **33**, 842~847
- 24) Iwamoto, M., Suzuki, T., Kongseree, N., Uozumi, J., and Inatsu, O. (1986b). *J. Jpn. Soc. Food Sci. Technol.* **33**, 842~847
- 25) Norris, K. H. (1978). Proc. 6th International Cereal and Bread Congress (AACC), p. 245
- 26) Yano, T. and Harata, M. (1994). *J. Ferment. Bioeng.* **77**, 659~662
- 27) Schroeder, W. A. and Johnson, E. A. (1995). *J. Biol. Chem.* **270**, 18374~18379
- 28) Okagbue, R. N. and Lewis, M. J. (1985). *J. appl. Bacteriol.* **59**, 243~255
- 29) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住純:近赤外分光法入門, p. 54-59, 幸書房(1994)
- 30) Osborne, B. G. and Bearn, T. (1986). *Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis*, John Willy & Sons, Inc., New York, p. 36, p. 86

第3部

「自動米形状分析装置を用いた原料米の形状解析」

第1節 緒言

昨今の清酒の市場動向を見れば、普通酒の需要に比べ、吟醸酒、純米酒などの付加価値の高い清酒の消費数量の伸びが著しく¹⁾、これに伴い高精白の原料米の需要が大きくなっている²⁾。

一般的に清酒の品質は、原料米の品種、品質および産地とともに精米の状態が大きく影響を与えるのは周知の通りである。そのため、従来 of 真精米歩合を求める手法³⁾に対し、より厳密な精米工程の評価法として、丸山ら⁴⁾は、米粒一粒ずつの重量測定を行い、これらの統計処理による手法を報告し、その後、この方法は、山本ら⁵⁾により自動化された。一方、松永⁶⁾および荒巻⁷⁾は、米粒形状の観点から、コンピュータ画像処理を用いて行うことを提案している。これは、手分析による従来 of 米形状の測定では、多大な労力を必要とし、短時間で試料全体の状況を把握することが不可能であることに対し、コンピュータを用いて省力化を可能とするものと言える。しかしながら、これまでのコンピュータの画像処理を利用した米粒の形状解析装置は、二次元処理（長さ と 幅の測定）のみで、三次元（長さ、幅、厚さの測定）処理については、いまだ報告されたものはなかった⁸⁾。

このような背景に対し、米形状の三次元処理とその測定の自動化を可能とする装置の開発を検討してきたので、その装置の概要とこれを用いた原料米分析結果を報告する。また県内の酒造会社での吟醸酒などの高級酒の製造において形状の調査を実施し、精米状態と酒の出来具合について調査した⁹⁾。

第2節 実験方法

第1項 試料

本試験には、装置の確認をするため細かな碎粒を除去した平成3年兵庫県産山田錦（1等）の玄米とこれを精米歩合40%にした白米を用いた。

第2項 自動米形状分析装置

自動米形状分析装置の外観と構成図をFig. 3-1、Fig. 3-2に示す。本装置は、玄米から各精米までの任意の精米歩合の原料米を1粒ずつ供給し、長さ、幅、厚さを自動的に測定し、そのデータを集計できるようにしたシステムである。なお、その他に米の投影面積、周囲長も同時に測定でき、米1粒の重量を西谷の方法で推算¹⁰⁾することも可能である。測定装置は試料を供給する部分、形状を測定する部分、測定の終了した試料を排出する部分および全体を制御する部

分から構成される。試料を供給する部分は、フィダー1、フィダー2および試料測定用の測定台からなり、フィダー1に試料を設置すればフィダー2が測定台に1粒ずつ供給する機能を持つ。測定部分は、2台のCCDカメラで構成され、各カメラの測定項目はFig. 3-3に示した通りである。排出部分は、棒状の板で測定台上の試料を叩いて落とし、ストッカーに貯める構造となっている。制御部分は制御モータなどの装置を有する。

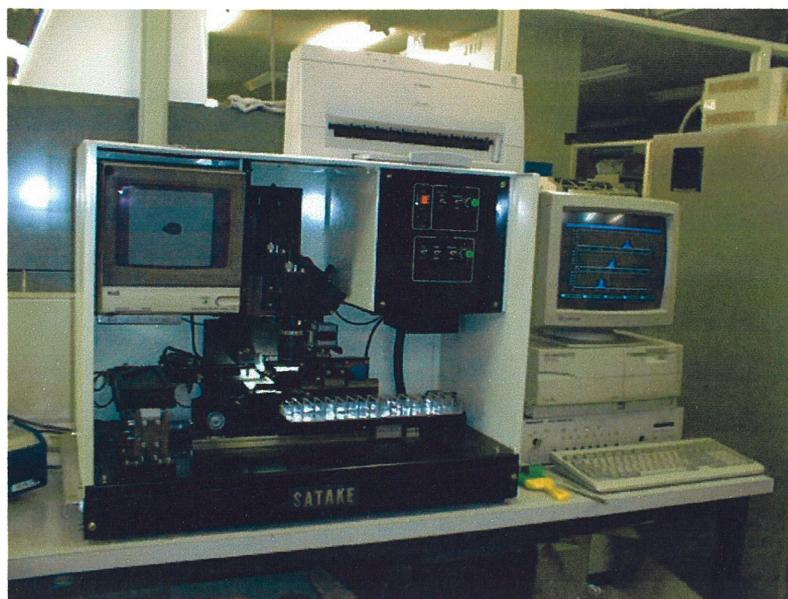


Fig.3-1 Rice Image Analyzer : Model RIA1A

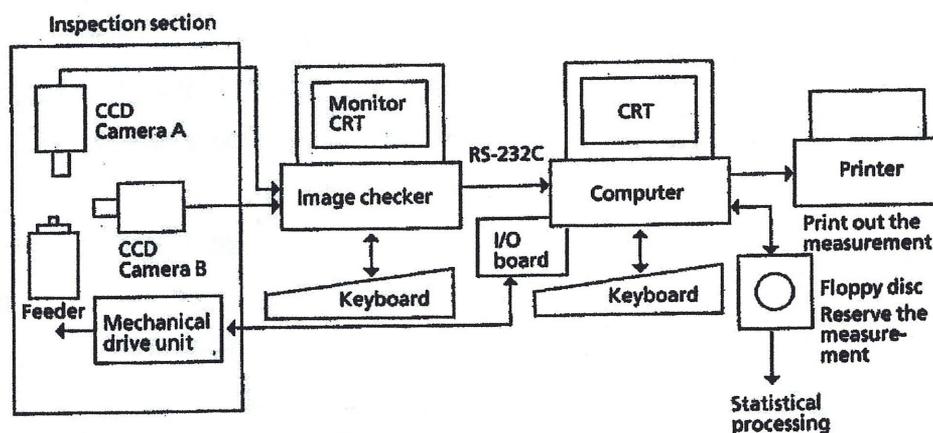
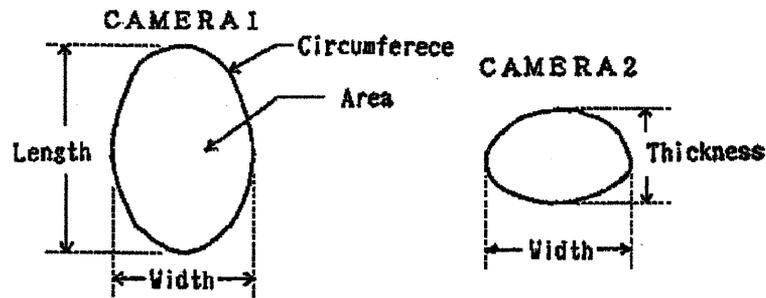


Fig.3-2 Structural Chart of This System



1. CAMERA 1 #Length
#Width
#Area
#Circumference
2. CAMERA 2 #Thickness

Fig. 3-3 Measurement Items by This System

測定の手順は、Fig. 3-4に示すように、まず、試料をフィダー1に設置し、コンピュータに測定する試料の数量と測定試料のファイル名を入力する。入力の確認後、測定を開始し、その信号により、測定台上の払い出しを行い、その後、供給フィダー1, 2を動かし試料を供給させた。試料を1粒ずつ測定台に供給すると確認センサーの作動によりフィダー2が停止し、試料はカメラ中央部に移動するよう設定した。試料は常に同一方向にきれいに設置されることはないためソフトウェア上で重心を求め、試料を回転させて長さとの測定を行った。また、同時に、ドット数のカウントを行い、そのデータからコンピュータで投影面積、周囲長、推定体積を計算し、プリントアウトさせた。ここで投影面積と周囲長は実測結果より次式にて算出し、推定体積は楕円体と考え計算した⁹⁾。

$$\text{投影面積} = (\text{ドット数} / 1970.4) \quad (3-1)$$

$$\text{周囲長} = (\text{ドット数} / 50.03) \quad (3-2)$$

$$\text{推定体積} = \pi / 6 * (\text{長さ}) * (\text{幅}) * (\text{厚さ}) \quad (3-3)$$

ここで投影面積の1970.4と周囲長での50.03は、この測定装置の光学部定数である。

1粒の測定が終わると試料は自動的にストッカーに排出され、また、測定台上の試料の位置が悪い場合や、2粒同時に乗った場合は、測定不可の判定を行い、別のストッカーに排出することとした。

この手順で測定は、初めにキー入力した設定数に達するまで繰り返し行われ、終了するとデータを自動的にフロッピーに記録し初期状態に復帰させた。なお、測定時間は1粒約6～7秒であった。

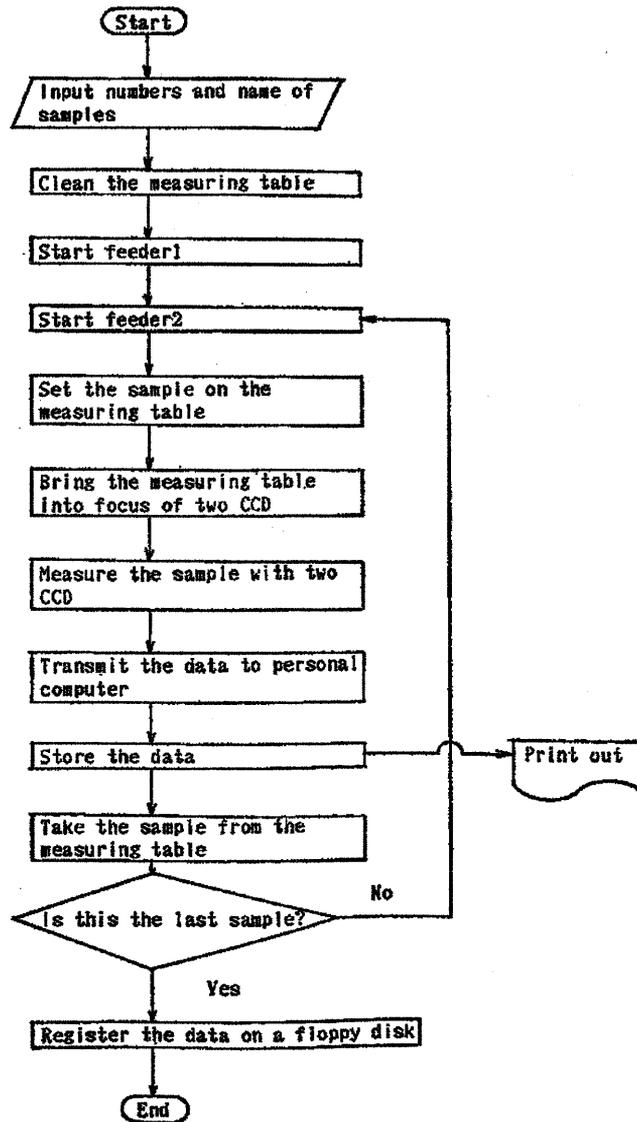


Fig.3-4 Flow-chart for Three-dimensional Shape Analysis of Rice Grain by this System

第3項 手分析による原料米の形態

ダイヤルゲージ(Peacock製 Model G)を用い、国税庁所定分析注解³⁾に準じ1粒ずつ長さ、幅、厚さを0.01mmまで測定した。

第4項 真精米歩合

試料白米の真精米歩合の算出は、国税庁所定分析注解³⁾に準じた。

第3節 実験結果および考察

第1項 手分析と自動米形状分析装置の精度の比較

同一試料に対する手分析と自動形状分析装置(以下、本装置と略す)による測定結果をTable 3-1に示す。手分析と本装置による測定結果の平均値を比較すると、長さでは玄米において0.04mm、白米では0.02mmの差異が生じており、手分析の方が小さな数値となった。これは本装置の場合、画像上で試料の両先端の寸法を測定することに対し、手分析では、ダイヤルゲージで、試料の両端に負荷をかけるため先端部をつぶしてしまうためと考えられる。従って、本装置の場合の方が寸法はやや大きくなるが、より正確な測定が可能であると考えられる。また、幅と厚さは、手分析と本装置の結果において大きな違いは認められず、両者の値はほぼ一致した。

手分析と本装置による測定結果に対する t -検定は1%以下の危険率¹⁾となり、有意差は認められなかった。

Table 3-1 Comparison of the Data between Manual Method and Automatic Method for each Three Data (Length, Width, Thickness)

		Manual Method			Automatic System		
		Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)
Unpolished Rice	Ave.	5.57	3.18	2.15	5.61	3.18	2.14
	S.D	0.16	0.08	0.07	0.16	0.09	0.04
	t -test				$t_0=-1.73$ not sig.	$t_0=0.26$ not sig.	$t_0=0.66$ not sig.
Polished Rice	Ave.	3.58	2.63	1.74	3.60	2.64	1.75
	S.D	0.14	0.10	0.05	0.14	0.09	0.03
	t -test				$t_0=0.95$ not sig.	$t_0=0.91$ not sig.	$t_0=0.92$ not sig.

1) Ave.: Average of 50 Samples

2) S.D: Standard Deviation

3) t_0 means t -test

4) not sig.: not significant

第2項 自動米形状分析装置を用いた測定結果

試料玄米および白米それぞれ100粒ずつを、本装置を用いて測定した。これらの結果をFig. 3-5、3-6およびTable 3-2に示す。これらの結果において、玄米については米崎ら¹²⁾が標準としている長さ5.0~5.25mm、幅2.9~3.1mm、厚さ2.05~2.15に比べ長さ、幅が大きく、厚さは標準区に入り米崎らの報告と

一致している。精米歩合40%の白米の長さ、幅、厚さの平均は3.60mm, 2.64mm, 1.74mmとなり分布図のばらつきも少なく外観的に見ても非常に粒ぞろいの良好なものと判定された。

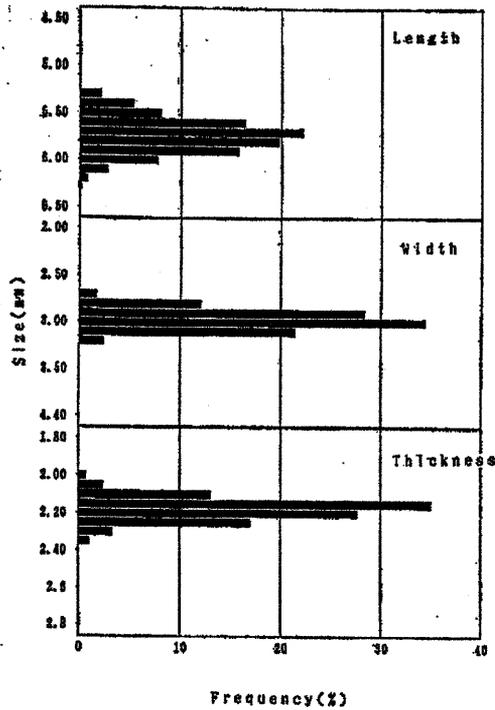


Fig.3-5 Results of Three-dimensional Shape Analysis for 100 unpolished Rice Grains

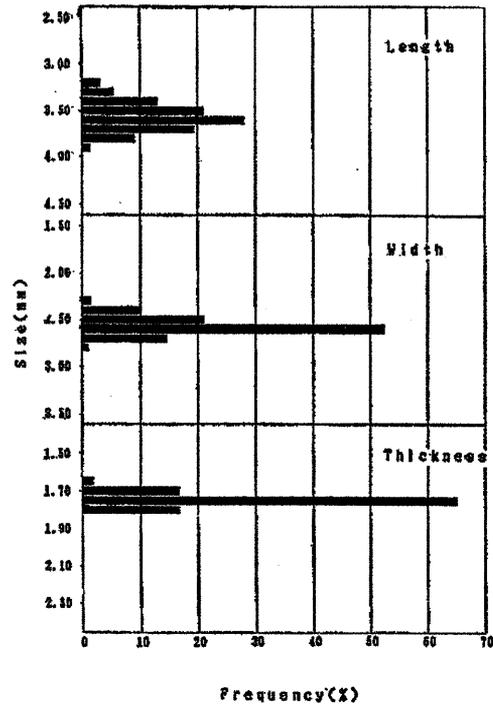


Fig.3-6 Results of Three-dimensional Shape Analysis for 100 polished Rice Grains

また、Table 3-2に示した通り、玄米と精米の各項目別の割合を求めたが長さ方向の削れが、最も多く、厚みの方向がこれに続く。この結果は、荒巻¹³⁾の報告と多少異なるものであり、原料米による違いと判断した。また、白米試料100粒に対する容積より求めた真精米歩合は、43.2%となり、重量に基づく真精米歩合44.3%とほぼ一致した。この結果は、本装置による形状測定の精確さを表すものと言える。

Table 3-2 Each Three Data (Length, Width, Thickness), Projected Area, Circumference and Volume for 100 Rice Grains and the Ratio between the Values of Unpolished and Polished Rice

		Length (mm)	Width (mm)	Thickness (mm)	Area (mm ²)	Circ. (mm)	Volume (mm ³)
Unpolished Rice	Ave.	5.65	3.16	2.15	15.44	16.09	20.14
	S.D	0.16	0.10	0.07	0.72	0.90	1.17
Polished Rice	Ave.	3.61	2.62	1.76	7.75	10.72	8.70
	S.D	0.16	0.11	0.03	0.51	0.63	0.59
Ratio	%	63.9	82.9	81.9	50.2	66.6	43.2

1) Ave.: Average of 50 Samples

2) S.D: Standard Deviation

3) Area: (Dot number/1970.4)

4) Circ.: Circumference(Dot number/50.03)

5) Volume: $\pi/6 * (\text{Length}) * (\text{Width}) * (\text{Thickness})$

これらの結果より、本装置を用いることにより原料米の形状に関する正確な情報を得ることが可能となり、これらの情報を精米機の操作までフィードバックすることができれば、より高度な精米に対する品質管理が実現できると考えられる。

このように本装置で形状を測定し統計処理することにより精米の工程管理に用いることが可能となった。Fig. 3-7、3-8、3-9に本装置にて実際に測定した結果を示す。これは原料玄米とその原料米を球状精米した場合と、扁平精米した場合のデータとその分布および変化状態を比較している。長さ/厚み、長さ/幅、幅/厚みの変化状態で精米状態を比較検討できるようになった。これを正三角形の形状変化で表示できるようなプログラムを内蔵し、表示できるようにしている。また、山本らの重量分布測定装置を併用することにより、物理的な面での工程管理の精度をより向上させることが可能となると考えられる。

RICE IMAGE ANALYZER による形状の測定。

サンプルNo. 1.00 : 玄米 山田錦

サンプルNo.1.00 測定数 100粒

	長さ (mm)	幅 (mm)	厚さ (mm)	面積 (mm ²)	周囲長 (mm)	推定体積 (mm ³)	L/T	L/W	W/T
平均値	5.696	3.235	2.166	15.329	15.750	20.903	2.632	1.764	1.494
標準偏差	0.194	0.136	0.054	0.920	0.910	1.392	0.106	0.091	0.067
最大値	6.160	3.562	2.352	17.067	18.169	24.633	2.991	2.129	1.622
最小値	5.152	2.778	1.992	11.454	13.872	15.565	2.406	1.588	1.190
3σ	6.278	3.644	2.327	18.088	18.482	25.078	2.948	2.036	1.695
-3σ	5.114	2.826	2.005	12.570	13.019	16.728	2.316	1.491	1.294
							L/T	LW	WT
							1.000	1.000	1.000

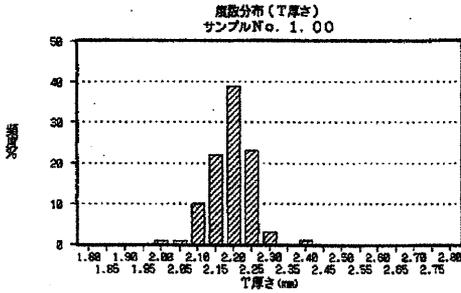
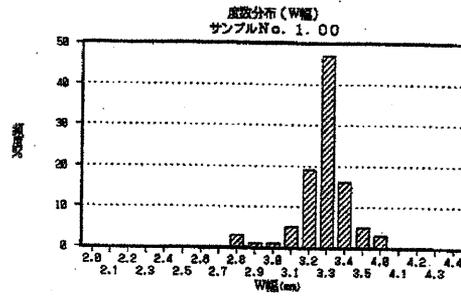
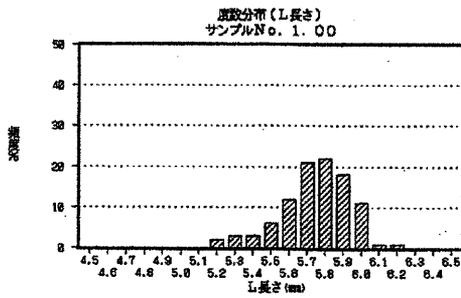


Fig.3-7 Result of Measurement (Unpolished Rice Yamadanisiki)

RICE IMAGE ANALYZER による形状の測定

サンプルNo. 2.00 : 球形精米

サンプルNo.2.00 測定数 100粒

	長さ(mm)	幅(mm)	厚さ(mm)	面積(mm ²)	周囲長(mm)	推定体積(mm ³)	L/T	L/W	W/T
平均値	2.963	2.406	1.870	5.908	9.108	6.988	1.586	1.235	1.289
標準偏差	0.146	0.156	0.064	0.525	0.552	0.714	0.077	0.094	0.096
最大値	3.248	2.665	2.033	6.784	10.674	8.433	1.764	1.632	1.439
最小値	2.598	1.904	1.679	4.445	7.855	4.973	1.400	1.064	0.967
3σ	3.402	2.875	2.063	7.483	10.763	9.131	1.817	1.518	1.576
-3σ	2.524	1.937	1.677	4.332	7.453	4.845	1.354	0.954	1.001
							L/T	LW	WT
							0.603	0.701	0.862

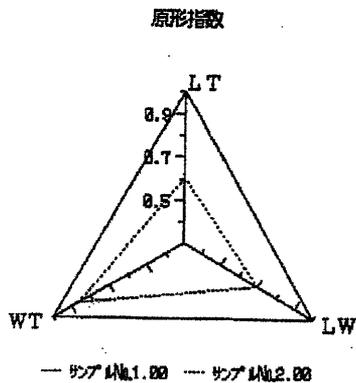
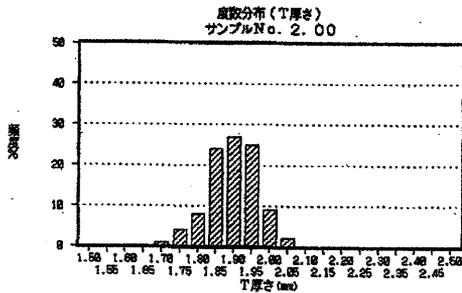
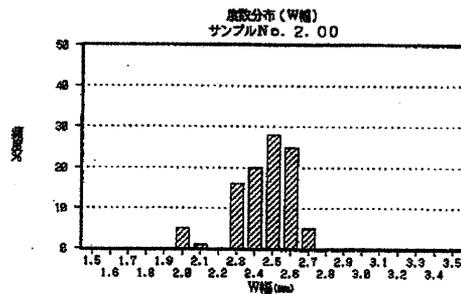
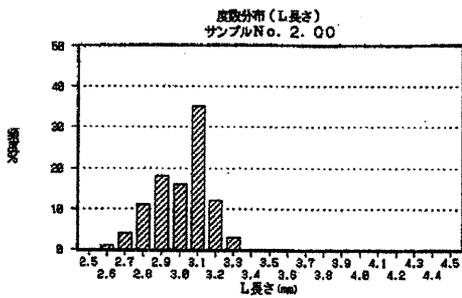


Fig.3-8 Result of Measurement (Sphere type Polished Rice Yamadanisiki)

RICE IMAGE ANALYZER による形状の測定

サンプルNo. 3.00 : 偏平精米No.1

サンプルNo.3.00 測定数 100粒

	長さ(mm)	幅(mm)	厚さ(mm)	面積(mm ²)	周囲長(mm)	推定体積(mm ³)	L/T	L/W	W/T
平均値	3.223	2.418	1.643	6.436	9.680	6.707	1.963	1.336	1.473
標準偏差	0.141	0.117	0.055	0.409	0.557	0.495	0.104	0.089	0.090
最大値	3.539	2.598	1.777	7.323	11.033	8.029	2.268	1.598	1.732
最小値	2.934	2.038	1.423	5.350	8.355	5.259	1.740	1.168	1.208
3σ	3.647	2.768	1.809	7.662	11.381	8.192	2.274	1.602	1.743
-3σ	2.799	2.069	1.477	5.210	7.980	5.221	1.652	1.070	1.204
							L/T	L/W	W/T
							0.746	0.757	0.986

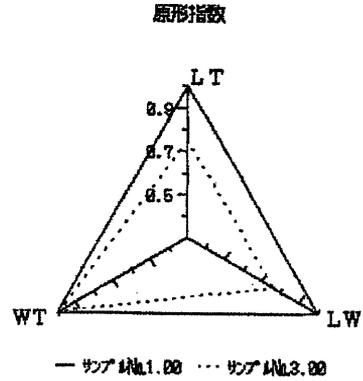
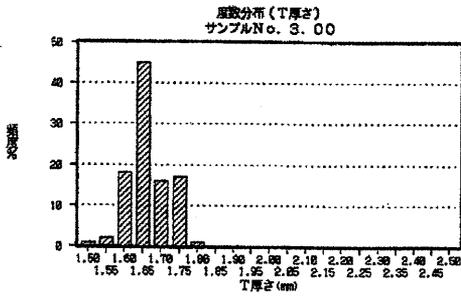
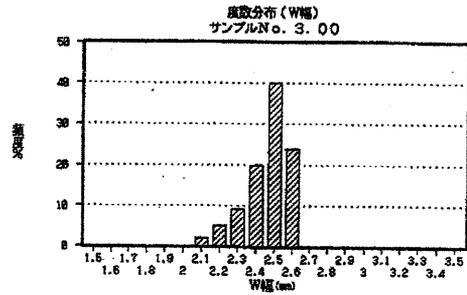
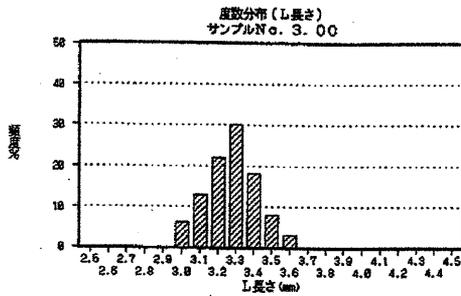


Fig.3-9 Result of Measurement (Oblate type Polished Rice Yamadanisiki)

第4節 要約

新たに開発した米形状の三次元処理とその測定を自動化する装置を用いて、原料分析を行った。同一品種（兵庫県産山田錦）の玄米と白米を用いて、それぞれ50粒ずつの形状をダイヤルゲージと自動形状分析装置を用いて測定を行った。その結果、両者の値は、ほぼ一致した。また、本装置を用いて試料玄米および白米100粒ずつの長さ、幅、厚さを測定し、面積、周囲長、体積を算出した。ここで求めた容積に基づく真精米歩合(平均白米体積/平均玄米体積)と公定法に基づく真精米歩合は、ほぼ一致し、この装置による測定法の妥当性が認められた。また、装置の性能確認のため、県内の酒造会社における吟醸酒や高級酒に対する精米状態を調査したところ⁹⁾、精米機メーカー3社においてそれぞれ特徴的な精米状態であった。しかしながら、いずれも長さ方向の減少が大きかったが、吟醸酒の品質の特定を結論づけるには至らなかった。今後も調査を続けることで精米と酒の品質の関係をより明確にしていきたい。

第5節 参考文献

- 1) 西谷尚道:醸協, 85, (6)369(1990)
- 2) 西谷尚道:醸協, 85, (7)450(1990)
- 3) 注解編集委員会編:第3回改訂国税庁所定分析法注解, p. 451, p. 187、日本醸造協会(1984)
- 4) 丸山新次:醸協, 83, (1)8(1988)
- 5) 山本道明, 土屋義信, 末成和夫, 手島義春:醸協, 87, (8)593(1992)
- 6) 松永隆司:月刊フードケミカル, p. 108(1992)
- 7) 荒巻 功:第3回新技開発セミナー, p. 14(1992)
- 8) R. TAKEUCHI, H. KOJIMA, K. TOYODA, H. OMOTO, S. MORIMOTO:神大農研報, 20, 115 (1992)
- 9) 末成和夫, 三上隆司, 三田村博敏, 土屋義信:醸協, 89, 241-243(1994)
- 10) 西谷尚道:醸協, 85, (6)377(1990)
- 11) 黒田孝郎:数表と計算, p. 171, 共立出版(1975)
- 12) 米崎治男, 新藤 恭, 曾我英介, 大島 雄:灘酒研究会会報, 37, 74(1973)
- 13) 荒巻 功:第3回新技開発セミナー, p. 17(1992)

第4部 「米の食味の研究」

第1節 緒言

全世界には約60億人の人々が住んでおり、すべての人々が米や麦やその他の芋類などのデンプンを食べて生活している。各地域の人口割合はアジアに約60%の人が住んでいる。このうち中国とインドに約1/3の人が住んでおり、アジアではほとんどが米食である。ヨーロッパ、アメリカでは小麦をパンやスパゲッティ、マカロニなどのパスタに加工し食べている。それでは、世界の米と麦の生産はどのようなものであるか、簡単に見てみると世界の米の生産量は約5.3億トン(粗換算)の生産があり、そのうちアジアでは約4/5の80%が生産されている。主な生産国は、中国(35.5%)、インド(21.0%)、インドネシア(9.4%)などである。ちなみに日本では1.25億人の人口と1200万トンの米の生産があり、日本で消費される穀物で唯一自給できるものである。次に小麦の生産量についてみると、全世界では米とほぼ同じように約5.6億トンの生産量がありそのうち中国、アメリカ合衆国、インド、ロシアの生産量が多い。その割合は中国(18.6%)、アメリカ(11.6%)、インド(10.1%)、ロシア(7.5%)で約50%が生産される。日本ではわずか64万トン程度であり、国内消費量の90%が輸入小麦である¹⁾。

わが国は、その他の家畜用飼料にしてもほとんど大半を輸入にたより生活していることで、農業政策に大きな問題を抱えていることになる。

第2節 米とは何か

第1項 米の歴史

稲の起源は、渡部²⁾が提唱している雲南、アッサム地域としている学説と佐藤³⁾が提唱している中国長江下流の河姆渡(かぼと)地域があり、最近では長江下流説の方が具体的であると判断している。河姆渡地域では7000~8000年前から稲作が始まったとしている。これに対しアッサム、雲南地区の遺跡からは約3000~4000年前のものしか確認されていない。河姆渡地域での米の種類はジャポニカタイプとインディカタイプが混在して出土され、どちらの米が野生稲の基か明確ではないがいずれにしても人が狩猟社会から農耕社会の安定した生活のため米を栽培し始めたことであろう。

(1) インディカとジャポニカ

我々が毎日食べている米には、大きく分けて3種類ある。一つはインディカタイプ(*Oryza sativa Indica*) もう一つはジャポニカタイプ、それにジャワニカタイプがある。日本ではジャポニカタイプ(*Oryza sativa Japonica*)が主流でインディカタイプは、皆無と言ってよい状況である。従来から外観形状

によりインディカ、ジャポニカを区別しているが実際は長粒種でもジャポニカタイプもあり、また短粒種でもインディカタイプもあるとのことで明確に判別しようとするとは遺伝子を調査することが必要となる³⁾。

(2) 日本における米の栽培の歴史

日本においては、縄文時代後期に稲作が伝来し、弥生時代に発達したと言われている。インディカタイプもジャポニカタイプも伝来したようであるが、いずれにしてもジャポニカタイプしか定着しなかったようである。弥生時代から約2000年間は、米に対する品種の関心などなく、ただ単に病気や寒さに強い品種が選ばれながら栽培されてきたものと考えられる。江戸時代後期、1848年(嘉永元年)に三重の老農により「関取」と言う米が「中生千本」から選ばれ小粒で色沢が良く、腹白が無いとのことで賞揚されたが、小粒すぎて多収でないため、大正期に愛国に変わったようである。明治時代になり現在の米の基になる品種の選抜が行われ「神力」「旭」「亀の尾」などの品種改良が行われた。稲の交配技術は、明治30年頃開発された。大正時代に入り、国立農業試験場の研究者などの間で交配による育種への挑戦がはじまった。人工交配により、2種類の優良特性を組み合わせることに成功し、世間を驚嘆させたのは「陸羽132号」だった。丈夫で多収の「愛国」と良質美味の「亀の尾」を交配し、両者の長所を兼備した「陸羽132号」は、たちまちにして東北全土を席卷した。このようにしてFig. 4-1に挙げるような改良がなされ現在の代表的な新品種が生まれた⁴⁾。

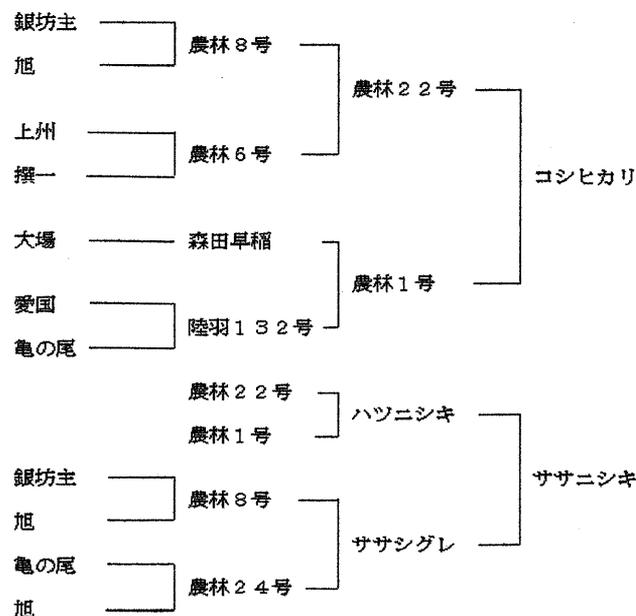


Fig. 4-1 History of 2 famous varieties⁴⁾

(3)現在の米事情

平成8年4月から新食糧法が施行され、米の生産、流通、消費の各分野で新しい時代を迎えることとなった。これは50有余年にわたりわが国の食糧を管理していた食糧管理法が廃止され、新たに「主要食糧の需給および価格の安定に関する法律」(新食糧法)が公布された。国内では米が過剰状態でありながらミニマムアクセス分として義務的に年間約80万トンの輸入が法的に決められている。米の消費市場では良食味の志向がより一層明確になり、また生産地においても他の生産地との差別化が急務であり良食味米の生産に懸命である。

第2項 米のおいしさについて

(1)食べ物のおいしさは何で感じるか

食べることの快感、つまり、おいしいということは、体が必要しているものを食べているというよろこび、うれしさ、楽しさを表しているものである。つまり、ある食べものを、食べておいしいと実感することは、口あたりのよいものを食べて体が満足することであり、脳で感じることである。この感情は長く記憶されるものである。おいしさを感じるためにはいくつかの要因が重なる必要がある。おいしさは、個人差が大きいことも特徴の一つである。これには食べる対象物に対する社会的、習慣的、文化的、宗教的影響が反映されることもあれば、個人の過去の食経験、食習慣に依存するこの要素も大きい。

このように考えると、おいしさの発現には、食べ物に含まれる複雑な混合味やその他の感覚要素の分析、味覚や内臓感覚の相互作用、体の生理的・心理的状态の把握、それらの結果をもとにした快・不快の判断、学習・記憶のプロセスなど種々統御作用が組み合わさった複雑な脳機構が関与するものと考えられる⁵⁾。

(2)米のおいしさの研究

日本においては、米のおいしさの研究は、主食であることを考慮しても盛んであり、これは米の品種改良や研究の多さに現れている。国内における良食味の研究成果は、「米の食味に関する文献解題」に要約されている⁶⁾。内容としては序文以外に

- ① 味と食味に関する理化学的特性
- ② 栽培・環境条件と食味および食味関連特性
- ③ 食味育種の展開

に平成5年までの研究が集約されており、各項目について①においては306件、②においては206件、③においては65件の研究報告や著書がある。食味関連だけでこのように研究報告があるのは、いかに米の食味に関心があるかとの裏付

けであると判断する。これらの中で米のおいしさを決定する条件をまとめると Table 4-1 のようになる。⁷⁾

Table 4-1 Factors in Taste Deterioration of Rice

(National Food Research Institute, Ministry of Agriculture)⁷⁾

No.	Factor	Weight	Remarks
1	Variety	Largest	There are various varieties and brands with different taste values.
2	Rice Producing District	Large	Effects of the conditions of producing district such as climate and soil.
3	Climate	Large	Effects of mature temperature such as climate, duration of sunshine and temperature.
4	Method of Cultivation	Large	Effects of early cultivation and fertilization technology.
5	Agricultural Chemicals	Middle	It is unclear whether or not the agricultural chemicals affect the taste of rice.
6	Harvest and Threshing	Middle	Effects of the mixture of grains damaged and hulled by machines.
7	Drying	Large	Effects of hot air drying on high moisture content of rice grains.
8	Storage	Large	The moisture content of brown rice, temperature, humidity and period during storage cause the taste deterioration and aging of rice.
9	Fumigation	Large	It is unclear how much fumigation affects the taste of rice.
10	Milling	Large	Effects of time difference from producing district to consuming district and milling degree.
11	Soaking	Middle	Effects of difference in water absorption on rice.
12	Rice Cooking	Middle	Effects of heat resource for rice cooking.
13	Steaming	Middle	Effects of time and controlling method of steaming.

第3節 食品の品質

第1項 米の品質

食品の品質には、外的品質と内的品質があるということが言われている⁸⁾。特に米の業界では、近年この両方の品質が重要になって来ている。米における外的品質とは外観、色、つや、胴割れ、碎米、未熟粒などの品質であり、内的品質はおいしさであるといえる。物のおいしさを数値でとらえると言うことは、

以前は官能検査で数値化していたが、我々はこれを客観的に評価できないかというテーマで研究を続け、システム化を進めている⁹⁾¹⁰⁾。なおこの評価方法を確立するにあたり米の主成分、主としてアミロース、タンパク質、水分、脂肪酸に注目し、これらの成分を測定することで食味を推定する方法を確立する事にした。このときのセンサーは、近赤外分光装置を使用するのが最も簡便で、良好であるとの判断でこの装置によるシステム化を試みた。この研究での問題点としては成分値と官能評価値に関連があるかどうか、何をもって評価することになるかということになる。ともかく官能検査値と合うことが最終目的でありパネラーの数値が重要な値となる。この点が成分測定の場合と大いに異なり、問題を複雑にしている。ソフト面においては、官能検査との相関を上げるため、従来の重回帰分析から一步進めて、PLS解析を使用した解析方法で精度を高めてきた。

測定器は反射型の近赤外線分析装置、透過型のもの、反射と透過を利用したものなどを利用して解析を進めて行く。官能検査のデータは、生研機構から入手した試料で穀物検査協会で官能評価したものを使用することとした。

第2項 米の食味

米は炊飯という適量の水を加え加熱し、デンプンを糊化しご飯にする作業を行う。それは、人がデンプンを直接消化できないため吸収を良くするとともに食味の向上をはかることができる。ご飯のおいしさの評価は国により、地域により、また年齢によっても異なるが、日本人であればおおよその好みの傾向があるので官能検査によりその傾向を明確にしていくことになる。一般に食べ物のおいしさは外観、香り、味、テクスチャーなどの要因が微妙にからみ、決定されるがご飯の場合は特にテクスチャーと味であるといえる。そのうちテクスチャーが特に重要で、これによりご飯の良否がほぼ決定される。ご飯のテクスチャーとしては、口に含んで噛んだ時の歯ごたえと歯に付く粘りが特に重要でこの絶妙なバランスでご飯の良否が決定されることになる。お米の善し悪しはご飯にして炊飯条件が一定ならばうまく炊飯できるものが良好な米であるといえる¹¹⁾。

また官能検査はご飯のおいしさ、米の善し悪しを公平に判断するには重要な作業でありパネラーはよく訓練されたバランスの良い組み合わせで24名により構成される⁶⁾。しかし官能検査の問題点は①検査に多人数を集めねばならない②パネラーにばらつきがでる③パネラーの体調によっても値が違ってくる④統計の処理がむづかしいなどである。客観的評価法の開発が望まれておりこの期待に答える目的で研究を進めていくことにした。

第4節 近赤外分析装置を用いた食味計の開発

第1項 粉碎型食味計

まず食味計として開発を始めたのは、反射型近赤外分光装置を用いて白米を微粉碎にして(50%の平均粒径で $30\mu\text{m}$ 程度)それを干渉フィルター方式の装置で測定をし、各成分を求め計算式により食味値を計算する方法¹⁰⁾をとった。

Fig. 4-2に粉碎型食味計を示す。



Fig. 4-2 Rice Taste Analyzer :Model STB1A

この測定に使用した成分は、竹生らのレポート^{12,13)}を参考にアミロース、タンパク質、水分、酸化度をもとに計算式を作成し、それにより算定することとした。アミロースは、テクニコン製のオートアナライザーで測定することとし、当時日本では3台しか導入されていなかった九州大学農学部の大村教授に依頼し分析してもらった。タンパク質は、社内でケールダール法により分析した¹⁴⁾。水分は、絶乾法にて測定し、脂肪酸度については、食糧庁の検査標準書¹⁵⁾に従い算出した。以上の項目を使用し計算式を算定した。

食味算定式は次式で表示した。

$$K = (\text{アミロース含量})^\alpha * (\text{たんぱく質})^\beta * \{15 - |15 - (\text{水分値})|\}^\gamma * (\text{脂肪酸度})^\delta \quad (4-1)$$

食味値(T)は100点満点で表示することとし

$$T = P / K^2 \quad (4-2)$$

を経験値から求めた。

ここでKは成分による品質関連値であり、前式 α は1.0、 β は0.3、 γ は0.75、 δ は0.1とした。Tは食味値、Pは食味値を100点満点に表示する定数である。食味値の理想値(100点)は、例えばアミロース含量17.5%、たんぱく質5.5%、水分15.0%、脂肪酸度5.0mg/KOH以下となる。これらのことをまとめるとTable 4-3となった。¹⁶⁾

Table 4-3 Correlation between Rice Taste Analyzer and Sensory Analysis¹⁶⁾

No	Sample variety	Ingredient content(%)				Sensory Taste	Absorp. Taste
		Amylose	Protein	Moisture	Fat acid.		
1	Koshihikari	18.2	6.4	14.5	10	0.67	83.7
2	Koshihikari	19.0	6.3	14.7	12	0.47	77.9
3	Koshihikari	19.2	6.4	14.3	11	0.33	74.8
4	Koshihikari	19.8	6.3	14.5	8	0.21	71.4
5	Norin # 2 1	20.5	6.4	14.9	7	-0.05	66.5
6	Koshihikari	19.3	6.8	13.8	11	0.12	70.2
7	Koshihikari	17.9	9.1	13.9	13	0.25	68.8
8	Koshijiwase	19.6	8.4	14.5	15	-0.29	61.3
9	Sawanohana	20.8	7.2	14.6	13	-0.14	59.9
10	Tomomasari	20.5	8.0	15.2	14	-0.52	58.3
11	Satohonami	20.9	7.6	14.7	10	-0.25	57.5
12	Akebono	20.8	7.5	14.1	11	-0.25	57.6
13	Akinisiki	19.9	8.8	14.0	8	-0.17	57.0
14	Shinanokogane	19.9	8.3	13.3	9	-0.26	57.3
15	Hounenwase	20.2	8.0	13.2	15	-0.44	56.5
16	Akihikari	22.0	8.0	14.7	17	-0.73	47.7
17	Fujiminori	21.3	9.0	15.3	16	-0.81	50.4
18	Koganebare	22.4	7.9	14.7	10	-0.43	48.9
19	Reihou	21.7	8.3	14.3	13	-0.75	50.1
20	Ukonnishiki	21.8	7.6	13.6	12	-0.50	51.0
21	Kinpa	21.9	7.8	13.7	10	-0.47	50.0
22	Nourin #22	23.2	7.6	14.6	19	-0.57	46.6
23	Ishikari	22.1	8.6	14.2	10	-0.83	47.2
24	Ooseto	22.5	8.0	13.9	18	-0.58	47.0
25	Minaminishiki	23.0	8.7	14.2	20	-0.53	43.2

第2項 米粒型食味計について

米粒型食味計は、簡易性を追求するために開発し、主として米のたんぱく質、水分を測定し食味値を推定するものであり、生産者向けとして利用できるようにしている^{17, 18)}。外観はFig. 4-3であり、また構造はFig. 4-4のようになっている。波長については可視光より少し長い825nmから1075nmを使用し、センサーは

シリコンフォトセンサーを使用している。このシリコンフォトセンサーの特長は構造が簡単であり、使用条件に制約が少ないことである。機器の構造は、まずハロゲンランプから出た光をレンズで集光し、干渉フィルターで単独の波長にした光線を試料に照射し、その透過光量をシリコンフォトセンサーで集める。途中でレンズなどはあるものの構造は非常に簡単である。この食味計の初期(1998年)の性能と、最近(1999年)の性能をタンパク値での検証で比較した。これをFig. 4-5、Fig. 4-6に示す。これより最近は非常に性能が向上していることがわかる。この主な違いは、干渉フィルターの精度アップと解析ソフトの変更があげられる。干渉フィルターについては、中心波長からのずれの許容値が当初は、 $\pm 2 \text{ nm}$ のものを ± 0.8 に変更した。また解析ソフトを重回帰分析のものからPLS(部分最小二乗法)¹⁹⁾に変更したことによる。これらのハード、ソフトの改善により成分測定の精度は飛躍的に改善されているが、しかしながら食味との関連については未だに十分なレベルに達していないのが現状である。官能検査値と、この米粒タイプの算定した食味値との相関はおおよそ0.6程度である。この原因は、米の内部のでんぷん構造をうまく捕らえる波長が見つかっていないことで、今後性能向上のための重要な課題である。

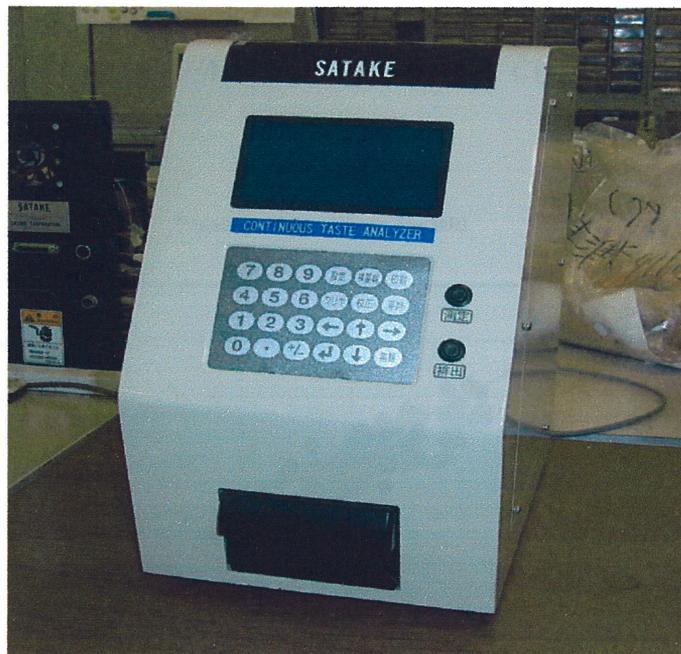


Fig.4-3 Rice Taste Analyzer : Model CTA10A

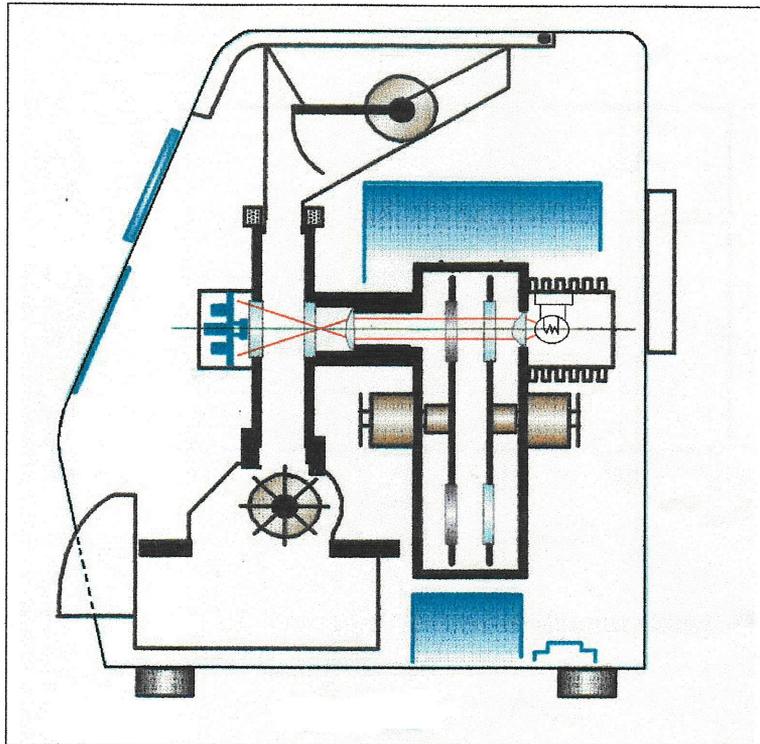


Fig. 4-4 Cross Section of CTA10A

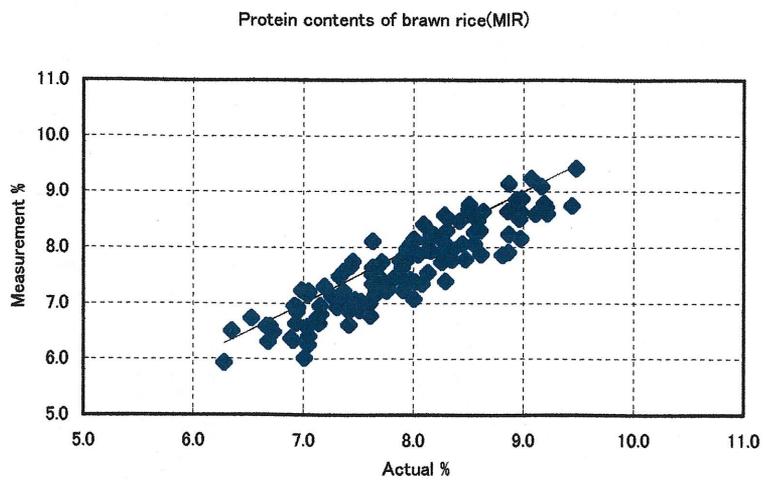


Fig. 4-5 Result of Protein Contents Measurement (MLR:1998year)
 $R=0.904$ $Mesep=0.336$

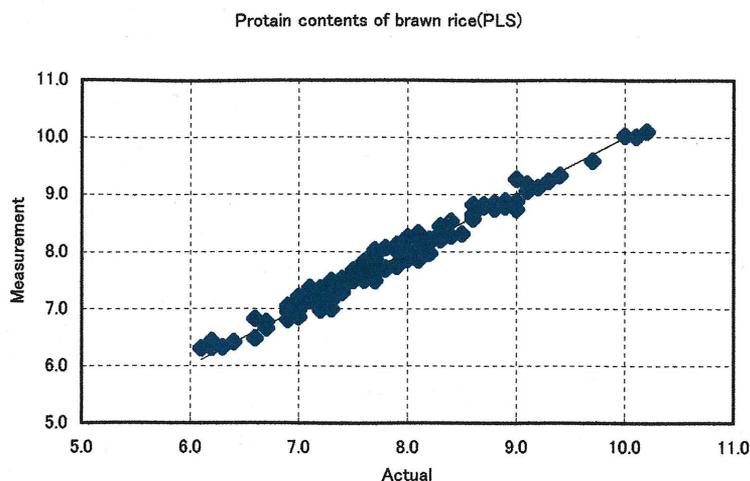


Fig. 4-6 Result of Protein Contents Measurement (PLS:1999year)
R=0.987 Mesep=0.136

第3項 解析法の検討

タンパク質や他の成分の相関係数を上げる方法としてPLS解析法¹⁹⁾を用いたがその方法を使用するのにも、事前の処理として機器温度や試料の温度を考慮して修正を加えることが重要と考え、かつ吸光度を各フィルターの一つ前の値から引く(差分吸光度)という方法を採用した。その方法を述べると、

①温度補正の方法

各差分吸光度ごとに以下の温度補正式が成り立つ。

$$Y_{20,20} = \underbrace{Y_{T_1, T_2} + a_{1,n}T_1 + a_{2,n}T_2}_{\text{補正量}} + b_n \quad (n=1 \sim 10) \quad (4-3)$$

ここで $Y_{20,20}$: 内部温度 20°C, サンプル温度 20°C のときの差分吸光度

Y_{T_1, T_2} : 内部温度 T_1 , サンプル温度 T_2 のときの差分吸光度

$a_{1,n}$: サンプル温度補正係数 ; $a_{2,n}$: 内部温度補正係数 ; b_n : 切片

温度補正係数 $a_{1,n}, a_{2,n}$ の算出

式(4-3)より

$$Y_{20,20} - Y_{T_1, T_2} = a_{1,n}T_1 + a_{2,n}T_2 + b_n$$

$Y_{20,20} - Y_{T_1, T_2}$ を目的変数, T_1, T_2 を説明変数とし, $a_{1,n}, a_{2,n}, b_n$ を重回帰により算出。

検量線（温度補正式を入れた場合）

$$\text{PROTEIN} = A \times \left[\begin{aligned} &K_1 \{L(02-01) + a_{1,1}T_1 + a_{2,1}T_2 + b_1\} \\ &+ K_2 \{L(03-02) + a_{1,2}T_1 + a_{2,2}T_2 + b_2\} \\ &+ K_3 \{L(04-03) + a_{1,3}T_1 + a_{2,3}T_2 + b_3\} \\ &+ K_4 \{L(05-04) + a_{1,4}T_1 + a_{2,4}T_2 + b_4\} \\ &+ K_5 \{L(06-05) + a_{1,5}T_1 + a_{2,5}T_2 + b_5\} \\ &+ K_6 \{L(07-06) + a_{1,6}T_1 + a_{2,6}T_2 + b_6\} \\ &+ K_7 \{L(08-07) + a_{1,7}T_1 + a_{2,7}T_2 + b_7\} \\ &+ K_8 \{L(09-08) + a_{1,8}T_1 + a_{2,8}T_2 + b_8\} \\ &+ K_9 \{L(10-09) + a_{1,9}T_1 + a_{2,9}T_2 + b_9\} \\ &+ K_{10} \{L(11-10) + a_{1,10}T_1 + a_{2,10}T_2 + b_{10}\} \end{aligned} \right] + B$$

$$A=1$$

L(02-01) : フィルター 1 とフィルター 2 の差分吸光度を示す。

$$\begin{aligned} &= \{K_1L(02-01) + K_2L(03-02) + K_3L(04-03) + K_4L(05-04) + K_5L(06-05) \\ &\quad + K_6L(07-06) + K_7L(08-07) + K_8L(09-08) + K_9L(10-09) + K_{10}L(11-10)\} \\ &+ (K_1a_{1,1} + K_2a_{1,2} + K_3a_{1,3} + K_4a_{1,4} + K_5a_{1,5} + K_6a_{1,6} + K_7a_{1,7} + K_8a_{1,8} + K_9a_{1,9} + K_{10}a_{1,10}) T_1 \\ &+ (K_1a_{2,1} + K_2a_{2,2} + K_3a_{2,3} + K_4a_{2,4} + K_5a_{2,5} + K_6a_{2,6} + K_7a_{2,7} + K_8a_{2,8} + K_9a_{2,9} + K_{10}a_{2,10}) T_2 \\ &+ (K_1b_1 + K_2b_2 + K_3b_3 + K_4b_4 + K_5b_5 + K_6b_6 + K_7b_7 + K_8b_8 + K_9b_9 + K_{10}b_{10}) + B \end{aligned} \quad (4-4)$$

黒の下線部を展開すると

$$\begin{aligned} &\{K_1L(02-01) + K_2L(03-02) + K_3L(04-03) + K_4L(05-04) + K_5L(06-05) + \\ &\quad + K_6L(07-06) + K_7L(08-07) + K_8L(09-08) + K_9L(10-09) + K_{10}L(11-10)\} \\ &= -K_1L(01) + (K_1 - K_2)L(02) + (K_2 - K_3)L(03) + (K_3 - K_4)L(04) + (K_4 - K_5)L(05) + (K_5 - K_6)L(06) \\ &\quad + (K_6 - K_7)L(07) + (K_7 - K_8)L(08) + (K_8 - K_9)L(09) + (K_9 - K_{10})L(10) + K_{10}L(11) \end{aligned}$$

最終的に

$$\begin{aligned} \text{PROTEIN} &= -K_1L(01) + (K_1 - K_2)L(02) + (K_2 - K_3)L(03) + (K_3 - K_4)L(04) + (K_4 - K_5)L(05) \\ &\quad + (K_5 - K_6)L(06) + (K_6 - K_7)L(07) + (K_7 - K_8)L(08) + (K_8 - K_9)L(09) + (K_9 - \\ &\quad K_{10})L(10) + K_{10}L(11) \\ &+ (K_1a_{1,1} + K_2a_{1,2} + K_3a_{1,3} + K_4a_{1,4} + K_5a_{1,5} + K_6a_{1,6} + K_7a_{1,7} + K_8a_{1,8} + K_9a_{1,9} + K_{10}a_{1,10}) T_1 \\ &+ (K_1a_{2,1} + K_2a_{2,2} + K_3a_{2,3} + K_4a_{2,4} + K_5a_{2,5} + K_6a_{2,6} + K_7a_{2,7} + K_8a_{2,8} + K_9a_{2,9} + K_{10}a_{2,10}) T_2 \\ &+ (K_1b_1 + K_2b_2 + K_3b_3 + K_4b_4 + K_5b_5 + K_6b_6 + K_7b_7 + K_8b_8 + K_9b_9 + K_{10}b_{10}) + B \end{aligned} \quad (4-5)$$

$$\text{PROTEIN} = A \times \left[\begin{aligned} &K_1 \{ A_1L_3(02-01) + B_1 + a_{1,1}T_1 + a_{2,1}T_2 + b_1 \} \\ &+ K_2 \{ A_2L_3(03-02) + B_2 + a_{1,2}T_1 + a_{2,2}T_2 + b_2 \} \\ &+ K_3 \{ A_3L_3(04-03) + B_3 + a_{1,3}T_1 + a_{2,3}T_2 + b_3 \} \end{aligned} \right]$$

$$A=1$$

L₃(02-01) : 3号機のフィルター 1 とフィルター 2 の差分吸光度を示

$$\begin{aligned}
& +K_4 \{ A_4L_3 (05-04) +B_4+a_{1,4}T_1+a_{2,4}T_2+b_4 \} \\
& +K_5 \{ A_5L_3 (06-05) +B_5+a_{1,5}T_1+a_{2,5}T_2+b_5 \} \\
& +K_6 \{ A_6L_3 (07-06) +B_6+a_{1,6}T_1+a_{2,6}T_2+b_6 \} \\
& +K_7 \{ A_7L_3 (08-07) +B_7+a_{1,7}T_1+a_{2,7}T_2+b_7 \} \\
& +K_8 \{ A_8L_3 (09-08) +B_8+a_{1,8}T_1+a_{2,8}T_2+b_8 \} \\
& +K_9 \{ A_9L_3 (10-09) +B_9+a_{1,9}T_1+a_{2,9}T_2+b_9 \} \\
& +K_{10} \{ A_{10}L_3 (11-10) +B_{10}+a_{1,10}T_1+a_{2,10}T_2+b_{10} \}] +C \\
= & \{ K_1A_1L_3 (02-01) +K_2A_2L_3 (03-02) +K_3A_3L_3 (04-03) +K_4A_4L_3 (05-04) +K_5A_5L_3 (06-05) \\
& +K_6A_6L_3 (07-06) +K_7A_7L_3 (08-07) +K_8A_8L_3 (09-08) +K_9A_9L_3 (10-09) +K_{10}A_{10}L_3 (11-10) \} \\
& + (K_1a_{1,1} +K_2a_{1,2} +K_3a_{1,3} +K_4a_{1,4} +K_5a_{1,5} +K_6a_{1,6} +K_7a_{1,7} +K_8a_{1,8} +K_9a_{1,9} +K_{10}a_{1,10}) T_1 \\
& + (K_1a_{2,1} +K_2a_{2,2} +K_3a_{2,3} +K_4a_{2,4} +K_5a_{2,5} +K_6a_{2,6} +K_7a_{2,7} +K_8a_{2,8} +K_9a_{2,9} +K_{10}a_{2,10}) T_2 \\
& +K_1 (b_1+B_1) +K_2 (b_2+B_2) +K_3 (b_3+B_3) +K_4 (b_4+B_4) +K_5 (b_5+B_5) \\
& +K_6 (b_6+B_6) +K_7 (b_7+B_7) +K_8 (b_8+B_8) +K_9 (b_9+B_9) +K_{10} (b_{10}+B_{10}) +C \\
= & -K_1A_1L_3 (01) + (K_1A_1 -K_2A_2) L (02) + (K_2A_2 -K_3A_3) L (03) + (K_3A_3 -K_4A_4) L (04) + (K_4A_4 - \\
& K_5A_5) L (05) \\
& + (K_5A_5 -K_6A_6) L (06) + (K_6A_6 -K_7A_7) L (07) + (K_7A_7 -K_8A_8) L (08) + (K_8A_8 -K_9A_9) L (09) \\
& + (K_9A_9 -K_{10}A_{10}) L (10) +K_{10}A_{10}L (11) \\
& + (K_1a_{1,1} +K_2a_{1,2} +K_3a_{1,3} +K_4a_{1,4} +K_5a_{1,5} +K_6a_{1,6} +K_7a_{1,7} +K_8a_{1,8} +K_9a_{1,9} +K_{10}a_{1,10}) T_1 \\
& + (K_1a_{2,1} +K_2a_{2,2} +K_3a_{2,3} +K_4a_{2,4} +K_5a_{2,5} +K_6a_{2,6} +K_7a_{2,7} +K_8a_{2,8} +K_9a_{2,9} +K_{10}a_{2,10}) T_2 \\
& +K_1 (b_1+B_1) +K_2 (b_2+B_2) +K_3 (b_3+B_3) +K_4 (b_4+B_4) +K_5 (b_5+B_5) \\
& +K_6 (b_6+B_6) +K_7 (b_7+B_7) +K_8 (b_8+B_8) +K_9 (b_9+B_9) +K_{10} (b_{10}+B_{10}) +C \quad (4-6)
\end{aligned}$$

のような計算式となる。この計算式の値をPLSソフトに代入することで、各フィルターの係数を算出することにした。

第5節 「可視光、近赤外光を用いた炊飯米食味計」

第1項 概要

前記の粉碎型食味計、米粒型食味計の方法と異なり、炊飯したご飯のおいしさを測定して原料米の食味品質を評価することも必要ではないかと考え、それを測定する方法を検討した。まず炊飯したご飯のおいしさを表すためには何が表示されれば良いか考えたところ、官能検査の項目が表現できれば良いと結論付けた。それは外観、香り、味、硬さ、粘り、総合評価である。しかしながら、この項目内の味と総合評価は官能検査ではほぼ同様な値が出ており^{12,13)}、これらを総合評価で表すこととした。外観については基準となる数値がなく、評価の高いご飯は照り具合が良く、透明感があることよりそれが表現できることを考えた。硬さ、粘りについては従来からテクスチュロメータ(全研製)があり、これの利用も考えたが数値処理が難しいことと、微小測定値が表示できないことより、レオメータ(RE-3000:山電製)を使用することとした。ご飯の硬さと粘りは、数グラムの量を一度に測定する方法と、最小単位の一粒づつを測定する方法が考えられるが、今回はより精度を上げるため一粒づつの測定方法を採用した。総合評価の判定に関しては、従来の粉碎型食味計の値と社内官能検査の値を求めその平均値で仮の食味総合評価値とした。

第2項 炊飯米の光学的測定

まず炊飯米の評価を行うのに、良食味米とそうでないもので光学的に差があるか検討した。これは精白米数種類を2合タイプの小型炊飯器にて炊飯し、分光光度計(日立製:U-3400)にて反射率を測定した。この結果をFig. 4-7に示す。これによると光の基本波長であるブルー(450nm)、グリーン(540nm)、レッド(650nm)および近赤外領域(970nm)において吸光度に差が出ていることが明らかとなった。しかしながら450nmについては、他の波長に比べ差は少ないように見受けられた。

以上のことより、これらの波長を利用して測定装置を作れば、良食味米と不良食味米の区別ができるものと判断し研究することにした。

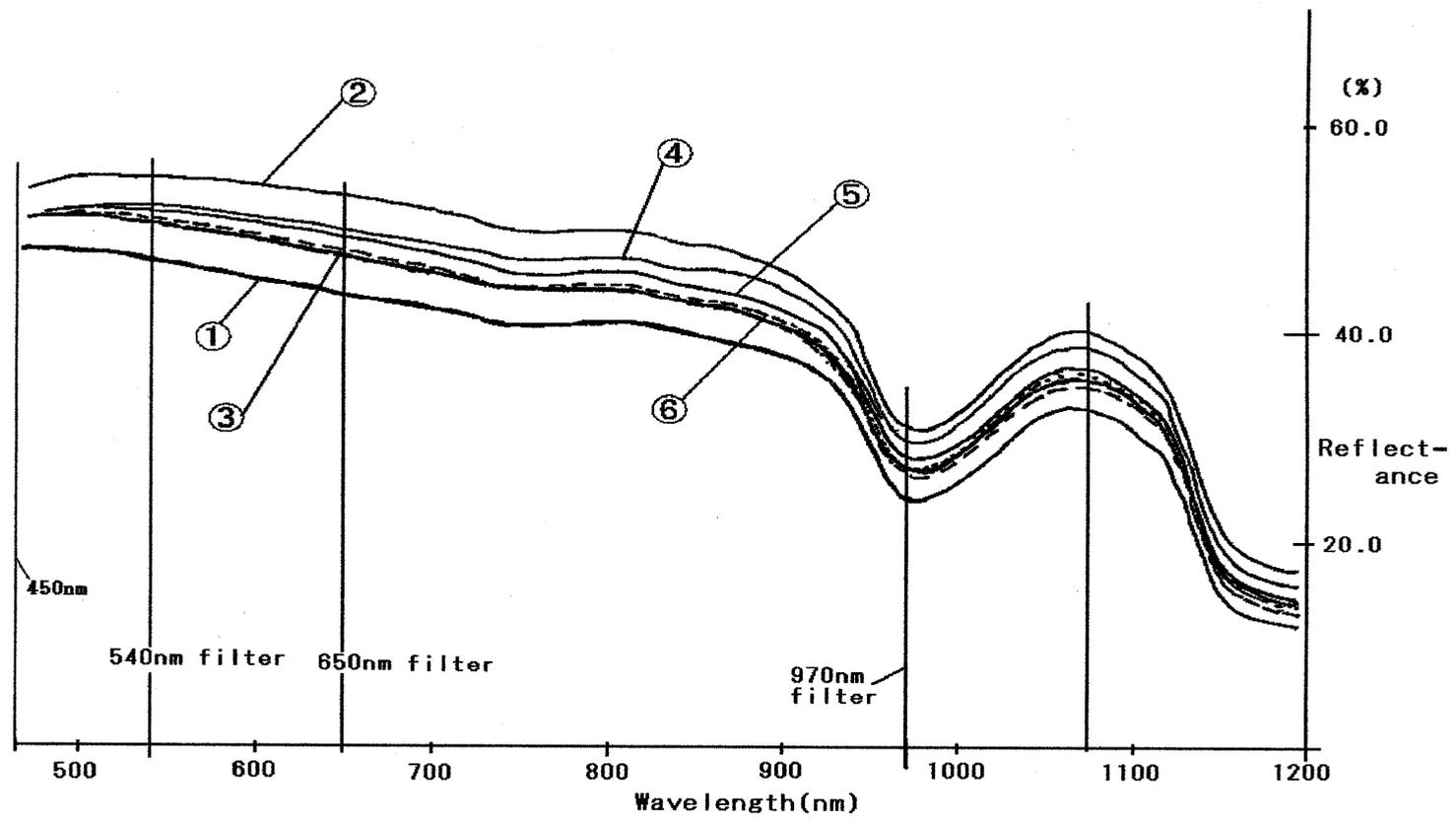


Fig.4-7 Spectra of Cooked Rice
Used Rice : ①.Koshihikari; ②.Michikogane; ③.Koshihikari(B); ④,Yukihihikari
⑤.Yukihihikari; ⑥.Hourei

第3項 光学装置の製作

光学装置は、当社に米の白度測定装置(白度計)があり販売していたのでこれの利用を考えた。しかしながら、この白度計はブルーの単波長を使用した反射と透過の構造であるため情報を多く得られない欠点があった。そこで、従来豆などの選別で利用していたバイクロ構造(2つの波長を使用している)のもので、波長を反射2波長、透過2波長の測定試験器の製作を行った。このときの波長の決定を第2項で検討した、反射がグリーンと近赤外、透過がレッドとグリーンとして装置を製作した。

第4項 原料米の収集

試験に使用する原料米については全国から集めた原料米を使用し、原料米の精米状態は歩留まり90.0%±0.5にて精米した。

第5項 炊飯方法

炊飯は、基準容器に入れ大型の炊飯器にて蒸し炊きにすることにした。この時の白米の量は30.0g、水の量は白米重量の1.35倍とした。炊飯器は、松下製(SR-W180)を選定した(Fig. 4-8)。釜の底に入れる水量については、予備試験を行い250gとした。米を入れる容器は、市販のステンレス製で容量200ccのものを使用した。浸漬時間は30分、中敷き上に8個設置して蒸し炊飯し、この時缶の表面はφ150の濾紙にてカバーし、端を輪ゴムで固定した。この方法は、炊飯をうまくするため工夫したものである。炊飯時間はおよそ12分であった。その後、釜の中で10分蒸らし、取り出し後付属の冷却ボックスにて20分間冷却した。



Fig. 4-8 Rice Cooker : Model SR-W180

第6項 試料の作成

試料は、前記炊飯米を測定リングに詰めて、反射と透過の測定ができる部品を製作した。この外観をFig. 4-9に示す。この測定リングは、ステンレス製で直径30mm高さ9mmの大きさである。これに8 g \pm 0.1の炊飯米を特製のジグを使用し詰めることとした。炊飯米の圧入の方法は、特製のプレスを作成しそれを使用し圧縮時間を10秒間とすることにした。この特製プレスは、バネを使用し圧力を一定にできるような構造にしている。その外観をFig. 4-10に示す。

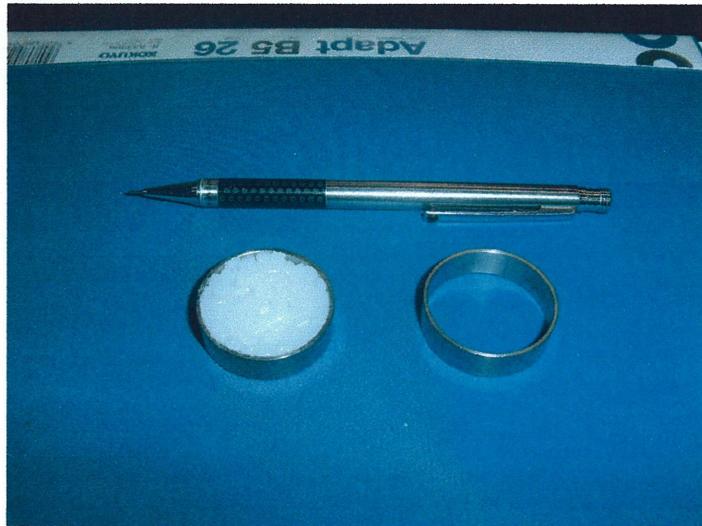


Fig. 4-9 Ring for Measurement

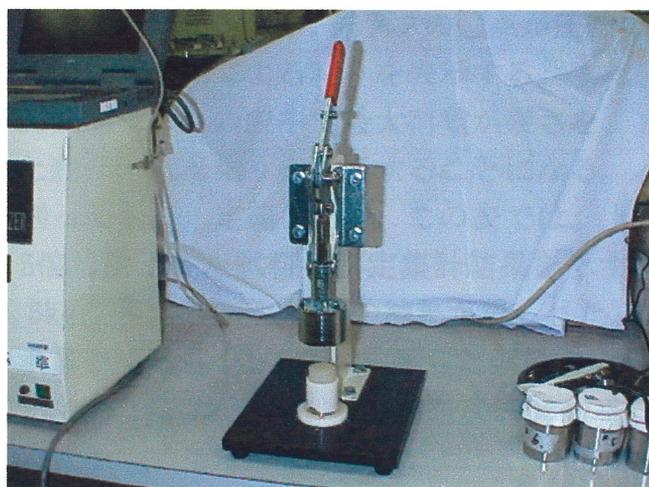


Fig. 4-10 Press Equipment

第7項 炊飯米の硬さ、粘りの測定方法

炊飯米の硬さ、粘りはレオメータ(山電製:RE-3305)を使用した。この装置の外観をFig. 4-11に示す。炊飯米の測定方法は、各試料の一粒ずつの厚みを測定し、その70%の量を圧縮することとした。これは、炊飯米の一粒ずつの厚み(約5%の厚みの差がある)が違うことより、同一の圧縮量では正確な硬さと粘りが測定できないと判断したためである。



Fig. 4-11 Rheo-meter : Model RE-3305

この測定グラフの例をFig. 4-12に示す。グラフの○点が圧縮による硬さを表し、X軸より下部の□点が、粘着力による粘りを表示する。また、試料の統計処理結果の例をFig. 4-13に示す。この表中で最大荷重が硬さを、またもろさ荷重から最大荷重を引いた残りの値が粘りを表示することになる。バランス度は粘り荷重を硬さ荷重で割ったものと定義した¹²⁾。この表では、上段にコシヒカリで水量を米重量の1.5倍で炊飯した試料の測定集計結果を示す。この時の硬さは842.1kg、粘り113.5kg、バランス度0.135の結果が得られた。また下段では、カルフォルニア米で水量を米重量の1.5倍で炊飯した試料の測定集計結果を示す。この時の硬さは1078.6kg、粘り90.9kg、バランス度0.084の結果が得られた。これらより同一条件で炊飯しても米により硬さ、粘り、バランス度に差が生じることが明らかになった。一回の測定粒数は10粒とし、それを2度繰り返すことよりその平均値を、その炊飯米の代表値とした。

-- Breaking Strength Analysis --

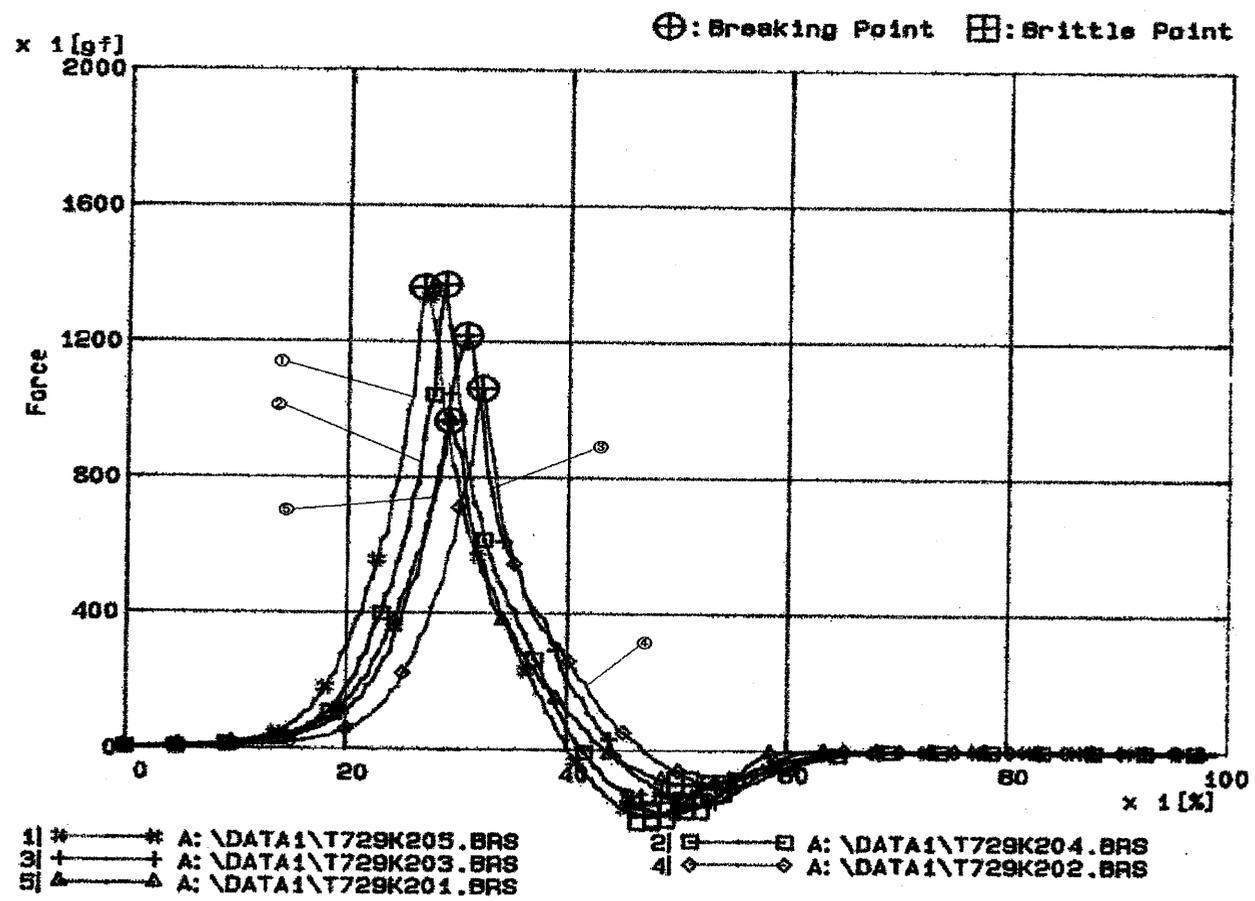


Fig.4-12 Result of Breaking Strength Analysis by Rheo-meter

破断強度解析統計結果圖 コンヒカリ 水量 1.5倍 1994-08-17

	最小値	最大値	平均		分散	標準偏差
最大荷重	717.000	1047.000	842.125	[gf]	1.295×10^4	1.138×10^2
破断荷重	717.000	1047.000	842.125	[gf]	1.295×10^4	1.138×10^2
# 応力	8.947×10^4	1.306×10^5	1.061×10^5	[N/mm ²]	2.016×10^8	1.420×10^4
# 変形	0.550	0.650	0.613	[mm]	1.964×10^{-3}	4.432×10^{-2}
# 歪率	24.44	30.95	27.94	[%]	6.458×10^0	2.540×10^0
# エネルギー	4.507×10^3	9.182×10^3	6.967×10^3	[J/m ³]	2.611×10^6	1.585×10^3
もろさ荷重	815.000	1179.000	955.625	[gf]	1.538×10^4	1.240×10^2
# 応力	1.017×10^5	1.471×10^5	1.192×10^5	[N/mm ²]	2.396×10^8	1.548×10^4
# 変形	0.500	0.660	0.612	[mm]	5.857×10^{-4}	2.315×10^{-2}
# 歪率	22.22	24.66	23.34	[%]	7.266×10^{-1}	8.524×10^{-1}
# エネルギー	2.377×10^3	3.804×10^3	3.086×10^3	[J/m ³]	2.132×10^6	4.617×10^2
サンプル厚さ	2.10	2.28	2.20	[mm]	3.998×10^{-8}	6.323×10^{-2}
接触面直径	10.00	10.00	10.00	[mm]	0.000×10^0	0.000×10^0
接触面積	0.0000	0.0000	0.0000	[mm ²]	0.000×10^0	0.000×10^0

11A:WBAS#DATA3#G6081709.BRS 21A:WBAS#DATA3#G6081708.BRS 31A:WBAS#DATA3#G6081707.BRS
 41A:WBAS#DATA3#G6081708.BRS 61A:WBAS#DATA3#G6081704.BRS 81A:WBAS#DATA3#G6081703.BRS
 71A:WBAS#DATA3#G6081702.BRS 81A:WBAS#DATA3#G6081701.BRS

結果: H=842.1kg, -H=113.5kg ハランズ度=0.135

破断強度解析統計結果圖 カルフォルニア米 水量 1.5倍 1994-08-17

	最小値	最大値	平均		分散	標準偏差
最大荷重	898.000	1316.000	1078.625	[gf]	2.217×10^4	1.489×10^2
破断荷重	898.000	1316.000	1078.625	[gf]	2.217×10^4	1.489×10^2
# 応力	1.121×10^5	1.642×10^5	1.346×10^5	[N/mm ²]	3.452×10^8	1.968×10^4
# 変形	0.550	0.660	0.613	[mm]	1.964×10^{-3}	4.432×10^{-2}
# 歪率	25.94	32.99	29.61	[%]	6.585×10^0	2.566×10^0
# エネルギー	5.709×10^3	1.012×10^4	8.180×10^3	[J/m ³]	1.933×10^6	1.390×10^3
もろさ荷重	969.000	1398.000	1169.500	[gf]	2.438×10^4	1.561×10^2
# 応力	1.209×10^5	1.744×10^5	1.459×10^5	[N/mm ²]	3.796×10^8	1.948×10^4
# 変形	0.400	0.600	0.450	[mm]	1.429×10^{-3}	3.780×10^{-2}
# 歪率	19.05	24.75	21.78	[%]	4.784×10^0	2.187×10^0
# エネルギー	4.102×10^3	7.460×10^3	5.232×10^3	[J/m ³]	1.660×10^6	1.289×10^3
サンプル厚さ	1.97	2.18	2.07	[mm]	4.241×10^{-8}	6.512×10^{-2}
接触面直径	10.00	10.00	10.00	[mm]	0.000×10^0	0.000×10^0
接触面積	0.0000	0.0000	0.0000	[mm ²]	0.000×10^0	0.000×10^0

11A:WBAS#DATA3#G6081720.BRS 21A:WBAS#DATA3#G6081719.BRS 31A:WBAS#DATA3#G6081718.BRS
 41A:WBAS#DATA3#G6081717.BRS 51A:WBAS#DATA3#G6081716.BRS 61A:WBAS#DATA3#G6081715.BRS
 71A:WBAS#DATA3#G6081714.BRS 81A:WBAS#DATA3#G6081712.BRS

結果: H=1078.6kg, -H=90.9kg ハランズ度=0.084

Fig.4-13 Statistical Table of Breaking Strength by Rheo-meter

これら炊飯米の測定した結果データ例を Table 4-4 に示す。この表の内容は、各センサーの出力値とその時の基準とする硬さ、粘り、バランス値を入力したものであり、回帰分析値を求めるための基本データとした。

Table 4-4 Output Data of Sensor and Standard Value on Cooked Rice

	R-1	R-2	T-1	T-2	Hardness	Cohesiveness	Balance
Koshihikari	4.556	4.305	7.286	6.478	7.954	9.530	0.147
	4.593	4.231	7.197	6.302	7.954	9.530	0.147
	4.624	4.441	7.177	6.475	7.954	9.530	0.147
	4.591	4.325	7.220	6.418	7.954	9.530	0.147
Thai rice #1	4.602	4.407	6.661	5.728	6.606	1.750	0.030
	4.642	4.331	6.493	5.548	6.606	1.750	0.030
	4.684	4.571	6.489	5.685	6.606	1.750	0.030
	4.643	4.437	6.548	5.654	6.606	1.750	0.030
USA rice #1	4.504	4.286	6.980	6.020	7.608	7.750	0.123
	4.532	4.205	6.824	5.836	7.608	7.750	0.123
	4.569	4.441	6.828	6.004	7.608	7.750	0.123
	4.535	4.311	6.877	5.953	7.608	7.750	0.123
Australia rice	4.571	4.399	6.774	5.801	4.046	4.020	0.089
	4.600	4.323	6.610	5.599	4.046	4.020	0.089
	4.631	4.538	6.578	5.743	4.046	4.020	0.089
	4.601	4.420	6.654	5.714	4.046	4.020	0.089
Rinx rice	4.785	4.748	5.675	4.575	5.036	3.640	0.073
	4.807	4.653	5.523	4.425	5.036	3.640	0.073
	4.836	4.885	5.516	4.549	5.036	3.640	0.073
	4.810	4.762	5.571	4.516	5.036	3.640	0.073
Thai rice #2	4.973	4.877	5.420	4.581	7.016	2.170	0.036
	5.010	4.792	5.563	4.436	7.016	2.170	0.036
	5.042	5.028	5.263	4.543	7.016	2.170	0.036
	5.008	4.899	5.315	4.520	7.016	2.170	0.036
Thai rice #3	4.940	4.867	5.398	4.677	8.330	1.530	0.023
	4.967	4.773	5.266	4.533	8.330	1.530	0.023
	5.005	5.000	5.250	4.638	8.330	1.530	0.023
	4.971	4.880	5.305	4.616	8.330	1.530	0.023

	4.470	4.325	6.893	5.794	4.512	4.630	0.097
USA rice	4.489	4.229	6.728	5.629	4.512	4.630	0.097
#1	4.531	4.457	6.747	5.777	4.512	4.630	0.097
	4.496	4.337	6.789	5.733	4.512	4.630	0.097
	4.492	4.287	7.120	6.101	3.844	4.460	0.101
USA rice	4.511	4.206	6.941	5.919	3.844	4.460	0.101
#5	4.550	4.425	6.958	6.068	3.844	4.460	0.101
	4.518	4.306	7.006	6.030	3.844	4.460	0.101
	4.512	4.361	6.923	5.950	5.672	4.940	0.093
USA rice	4.523	4.265	6.768	5.771	5.672	4.940	0.093
#34	4.561	4.481	6.752	5.903	5.672	4.940	0.093
	4.532	4.369	6.814	5.875	5.672	4.940	0.093
	4.475	4.256	7.264	6.302	5.454	5.280	0.101
USA rice	4.487	4.162	7.097	6.120	5.454	5.280	0.101
#52	4.534	4.391	7.121	6.278	5.454	5.280	0.101
	4.499	4.270	7.161	6.234	5.454	5.280	0.101
	4.864	4.818	5.563	4.744	6.488	1.120	0.020
Thai rice	4.882	4.727	5.419	4.599	6.488	1.120	0.020
#4	4.930	4.959	5.427	4.698	6.488	1.120	0.020
	4.892	4.835	5.470	4.680	6.488	1.120	0.020
	4.903	4.794	5.823	5.050	9.270	2.370	0.033
Thai rice	4.907	4.675	5.655	4.866	9.270	2.370	0.033
#16	4.955	4.915	5.661	4.962	9.270	2.370	0.033
	4.922	4.795	5.713	4.959	9.270	2.370	0.033

第8項 炊飯米食味測定装置の基準数値の考え方

評価の基準値の硬さ、粘り値は、試料白米を炊飯し、レオメータで測定した値を用いた。表示は、外観、硬さ、粘り、バランス度、食味値の5項目の表示を行うこととした。光学装置を利用することより、反射2、透過2の4センサーの電気出力で各項目の値が的確に表示できるよう考慮した。方法は、セルに詰めたご飯に、両サイドからタングステンランプの光を当て、反射光量と透過光量をそれぞれのセンサーで読み取り、パソコンでデータを収集した。その収集したセンサー出力と、各炊飯米のレオメータの測定値により、次の各項目の算定式を導いた。なお、外観については基準となるものが無いので、基準値と

して次の方法に従い定義した。硬さ、粘り、バランス度、食味値も同様に定義した。

- 1) 外観・・・ご飯の光沢及び透明度を数値化したもの。新潟魚沼産コシヒカリの新米を、最高評点 10 点満点とし、タイ米の古米を最低評点 1 点と定めた。
- 2) 硬さ (H)・・・レオメータで炊飯米を 1 粒ずつ 20 粒測定し、その時の圧縮力(硬さを表示)と引張力(粘りを表示)を測定した。圧縮力の最大値を測定結果より 1200g とし、これに 10 点を与え、最小値を 300g とし、これを 0 点を配点し次式で表示することとした。

$$H = [(X_a - 300) / (1200 - 300)] \times 10 \quad X_a: \text{測定圧縮力} \quad (4-4)$$

- 3) 粘り (S)・・・上記レオメータで測定した粘着力の最大値を測定結果より 200g とし、これに 10 点、最小値 0g を 0 点として、次式で粘りを表示することとした。

$$S = [(X_b - 0) / 200] \times 10 \quad X_b: \text{測定粘着力} \quad (4-5)$$

- 4) バランス度 (B)・・・粘りと硬さの比。一般的にバランス度 (X) = 粘り / 硬さ (S / H) であるが、今回の結果よりバランス度 (X) は、 $0 < X < 2$ の範囲の値を示すことが判明した。したがって 2 を最大値 10 点、0 を最小値 0 点として定め、次式で 10 点満点に換算した値をバランス度と表示することとした。

$$B = (X / 2) \times 10 \quad X = S / H \quad (4-6)$$

- 5) 食味値・・・官能検査の結果と従来の粉砕型食味計より、魚沼産のコシヒカリ新米を 100 点、タイ米の古米を 10 点として表示することとした。

2. 分析結果の表示

Fig. 4-14 は、上記 5 項目の測定値をレーダーチャートで総合的に表示したもので、外側に行くほど良い評価とした。項目により表示目盛り基準を下記のように定めた。

1) Appearance (On a maximum of 10 points)	Rader Chart is counted as 2 points per a scale. This means the luster (brilliance) on the surface of rice.
2) Hardness (On a maximum of 5 points)	Rader Chart is counted as 1 point per a scale.
3) Cohesiveness (On a maximum of 10 points)	Same as an expression of the “appearance”.
4) Balance (On a maximum of 10 points)	Same as an expression of the “appearance”. This is evaluated at the coefficient of cohesiveness and hardness.
5) Taste Value (On a maximum of 100 points)	This is shown at the measurement of the Cooked Rice Analyzer on the range from 10 to 100 points. (15 points per a scale.)

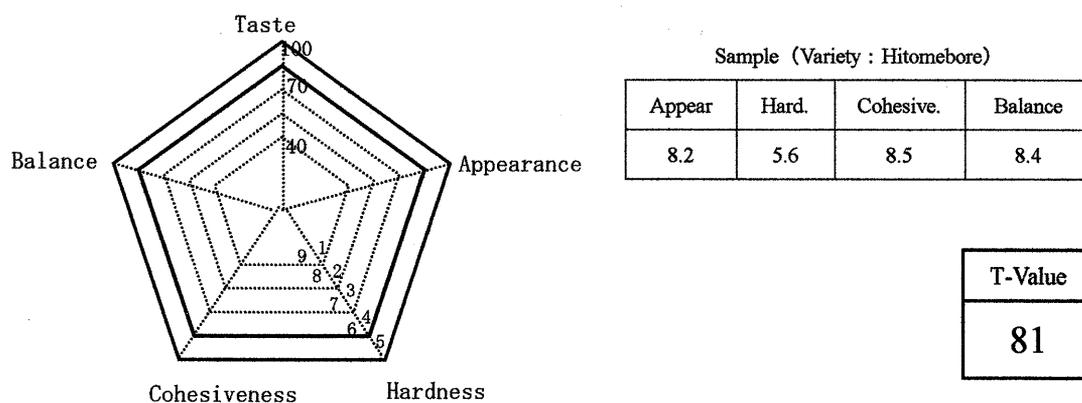


Fig. 4-14 Radar Chart of Taste Values

この時の検量線をTable 4-5に示す。

Table 4-5 Coefficients in Calibration Equation for Appearance, Hardness, Cohesiveness, Balance and Taste Value

	Appearance	Hardness	Cohesiveness	Balance	Taste Value
F0	17.946	-3.047	3.554	14.577	117.719
F1	-1.518	-0.601	-2.494	-1.022	-7.428
F2	-3.428	3.581	0.122	-3.353	-19.666
F3	2.203	-1.607	0.923	2.061	12.757
F4	-1.058	1.600	1.454	-0.686	-3.858

F0,F1,F2,F3,F4: means coefficients in calibration equation

第6節 結果および考察

Table 4-5の検量線で、生物系特定産業技術研究推進機構(以下生研機構とする)から入手した試料の官能値と推定値の比較結果をTable 4-6に示す。この結果、外観、粘り、総合評価は、それぞれの項目において0.7~0.8と高い相関が得られた。特に粘り、総合評価は0.8以上の高い相関が得られており、従来の食味判定装置の性能の良さが立証できた。硬さについては、良好な結果は得られなかったが、これは水加減が同一であることや炊飯後の判定までの時間が比較的短く(約2時間以内)、官能値として差が付きにくいことが原因であると考えられる。香り、味については官能検査には測定項目としてあるが、食味判定装置にはないので表示していない。バランス度は、食味判定装置特有の項目であるのでこれも表示から除外した。

Table 4-6 Relationship between Sensory Evaluation and Rice Taste Analyzer
122 samples

		Sensory Evaluation			
		Appearance	Hardness	Cohesiveness	Overall Flavor
Taste Analyzer	Appearance	0.706			
	Hardness		0.532		
	Cohesiveness			0.808	
	Overall Flavor				0.812

次にこの試料を使用し、この装置で炊飯米の穀物検定協会パネラーの官能値を推定することを検討した。この目的は、日本で一番信用されている穀物検定協会のパネラーの官能検査値を光学装置にて推定できれば、官能検査値の最良の一般解を求めたことになり、今後官能検査の信頼性向上に大いに役立つことになり得ると考えた。

第7節 炊飯米食味測定装置の性能評価

第1項 試験方法

全国から収集した玄米122点に対して一定歩留(90%±0.3)で精米した試料を、生物機構から入手した。これらの試料30gを容量150mlのステンレス缶に入れ、水量は白米の1.4倍にして市販の電気釜に一度に8試料ずつステンレス缶ごと入れ蒸し方式で炊飯した。浸せき時間は30分間とし、炊飯後は釜から取り出し、付属の冷却器で約30分間冷却し室温程度(20~25℃)になるようにした。

第2項 官能評価値

官能評価値は、生研機構より(財)日本穀物検定協会に官能評価したデータを得られ、これを用いた。

第3項 光学的装置での測定の原理

今回の装置の構造をFig. 4-15に示す。本装置は、基本的には先に筆者らが開発した米飯の食味計を利用することとした²⁰⁾。試料を両サイドのタングステンランプで照らし、その反射光(波長540nm, 970nm)と透過光(波長540nm, 640nm)をそれぞれ2波長ずつ固定フィルターで測定し、そのデータをコンピュータで収集した。反射光と透過光に対する使用波長は、白米の炊飯状態により白さや光沢が異なるためそれらに差が生ずる波長を考慮して、市販の標準波長から決定した(波長970nm以外)。市販フィルターについては透過率約75~80%、半値幅約70nmのものを使用した。また、センサーも市販のシリコンフォトセンサーを使用した。

第4項 測定方法

前記ステンレス缶にて炊飯した試料をよく攪拌しその内の $8g \pm 0.1g$ を計量して、ステンレス製のリングに、特製のジグを使用して詰めた。この時の圧縮装置は、圧縮力を一定にするため3個のバネを使用した構造の特注品を製作した。また米飯の圧縮時間の違いにより測定値が変化する事が確認できたので、圧縮時間を一定にするため10秒間とした。圧縮は表、裏とも各10秒間とした。その後リングに詰めた米飯を、測定用セルに入れ装置にセットし、パソコンでその時の反射、透過の出力を記録した。測定は表面1回、裏面1回の計2回行い、これを3回繰り返し、平均値をすべての試料に対して求めた。(測定値は反射2データ、透過2データとなる)

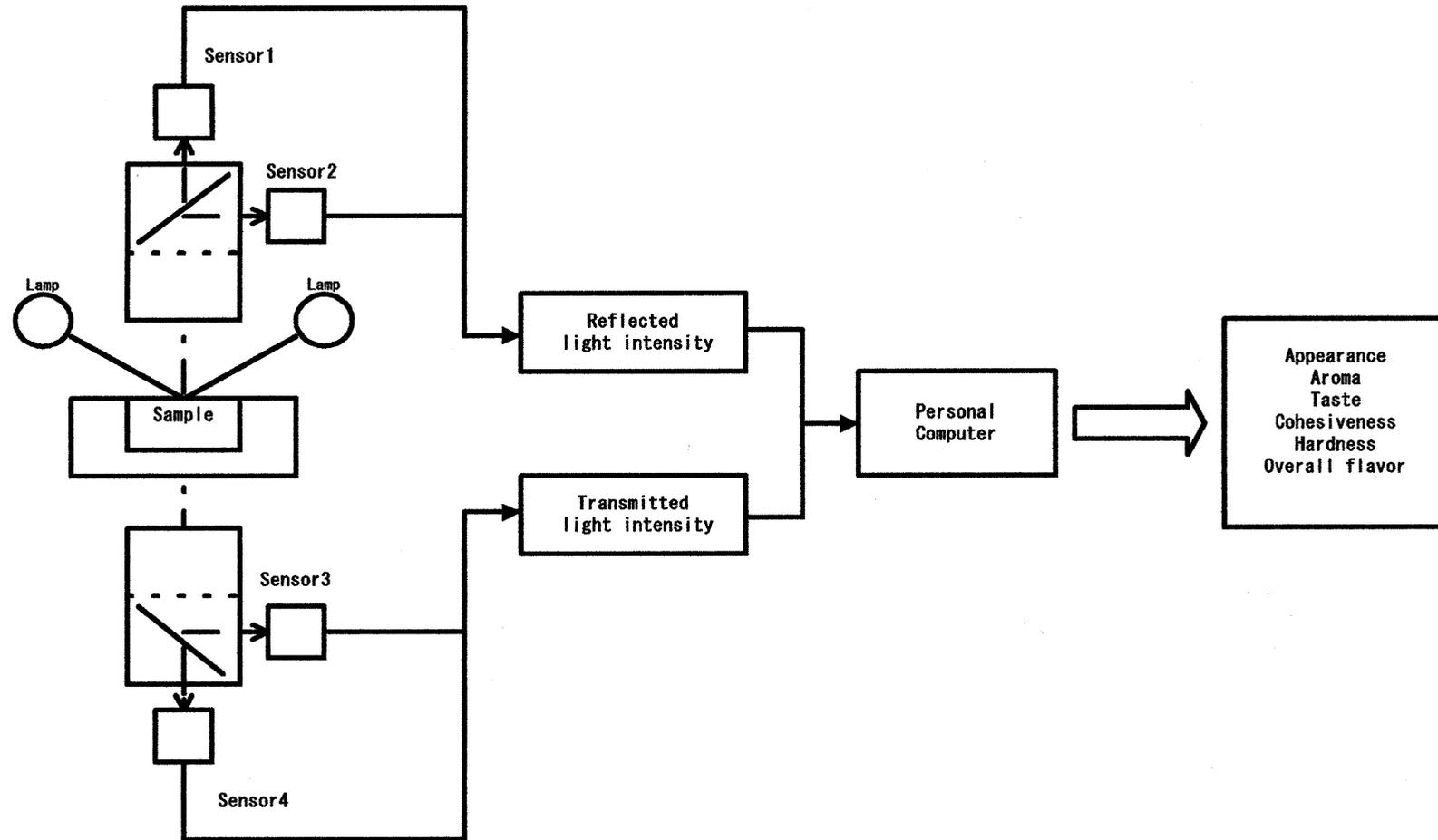


Fig.4-15 Flow Chart of Model STA1A

第5項 光学系の基礎理論

ここで、特定波長(λ)における試料測定の実出力次式となる。

$$A_n(\lambda) = K_1(\lambda) \cdot \frac{1}{R_n(\lambda)} \quad (4-7)$$

$$K_1(\lambda) = \frac{1}{I_n(\lambda)/I_0(\lambda)} \quad (4-8)$$

ここで、 $A_n(\lambda)$: ある試料のセンサー出力 ; $R_n(\lambda)$: 反射率(透過率) ;
 $K_1(\lambda)$: 試料測定時の補正係数 ; $I_n(\lambda)$: 試料のセンサー出力 ; $I_0(\lambda)$:
 基準板のセンサー出力

これが試料測定時の出力となり各波長のデータを実出力し、コンピュータに記録することとした。

第6項 検量線の作成および評価

官能検査値による外観、香り、味、粘り、硬さ、総合の判明した90試料を用いて次式に基づき、重回帰分析により検量線の作成をおこなった。

$$C_n = F_0 + F_1 \cdot A_n(\lambda_1) + F_2 \cdot A_n(\lambda_2) + \dots + F_4 \cdot A_n(\lambda_4) \quad (4-9)$$

ここで、 C_n : ある試料の目的項目の測定値 ; F_0 : 回帰定数 ; $F_1 \dots F_4$:
 偏回帰係数 ; $A_n(\lambda_1) \dots A_n(\lambda_4)$: 各波長における試料出力

また検量線の回帰の精度は、次式に基づき算出した重相関係数と検量線標準誤差により表すこととした²¹⁾。

$$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (4-10)$$

$$SEC = \left\{ \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-p-1)} \right\}^{1/2} \quad (4-11)$$

ここで、 R : 重相関係数 ; y_i : 従来法による分析値 ; \bar{y} : y_i の平均値 ;
 \hat{y}_i : 分析による予測値 ; \bar{y} : 分析による予測平均値、またSEC : 検量線標準誤差 ;
 n : 検量線作成用の試料数 ; p : 重回帰式における説明変数の数

本研究では回帰係数の決定など表計算用の回帰計算ソフトを行った。なお、検量線の評価は、検量線作成用試料として選択しなかった残り32点の試料(検量線評価用試料)を用いて行った。ここで、作成した検量線の評価は、次式で求

められる予測標準誤差(SEP)、バイアス(Bias)および本研究の分析法による予測値と従来法による分析値の相関図における直線の傾き(Skew)で行った²¹⁾。

$$SEP = \{ \sum (d_i - d)^2 / (n-1) \}^{1/2} \quad (4-12)$$

$$Bias = (\sum d_i) / n \quad (4-13)$$

なお d_i : 本研究の分析法による予測値と従来法による分析値との差 ; d : d_i の平均値 ; n : 評価用試料の数

第8節 実験結果及び考察

第1項 官能評価結果

提供された試料122点のうち官能評価の検量線作成に用いた、90点試料での官能評価値にたいする相関分析結果をTable 4-7に示す。このTable 4-7では総合評価に関連が深いものは外観と味と粘りであり、香り、硬さについては関連が少ない結果が認められた。この結果は、竹生らの研究に近い値となっている¹²⁾。これらのことより古米化による古米臭や炊飯時の水加減に異常がない限り、外観と味と粘りがご飯の評価には最も重要であるといえる。

Table 4-7 Correlation Coefficients among Sensory Evaluations for 90 Samples*

	Appearance	Aroma	Taste	Cohesiveness	Hardness	Overall Flavor
Appearance	1	0.468**	0.782**	0.666**	0.1582	0.772**
Aroma		1	0.577**	0.469**	0.2119	0.548**
Taste			1	0.839**	0.1846	0.968**
Cohesiveness				1	0.485**	0.866**
Hardness					1	0.238
Overall Flavor						1

*These samples were used for construction of calibration equations between sensory evaluations and the predicted values.

** These correlation coefficients are statistically significant at 1% .

第2項 検量線の作成結果

90試料の官能評価値を目的変数に外観、香りなどの各項目の検量線を作成した。その結果をTable 4-8に示す。この結果をみると外観、味、粘り、総合評価の相関が高く、特に総合評価については、相関係数Rは約0.82で良好な結果が得られた。外観についての相関係数は約0.72、味・粘りについては約0.81、その他の香り、硬さについては光学的評価法では難しく測定できない結果となった。しかしながらTable 4-7に示す官能評価において香り、硬さは総合評価値と比較して相関係数は、それぞれ約0.55、約0.24とほとんど評価に関係していないこともあり、現状においては問題ないと判断した。選択した波長について若干の考察を行えば、反射光の540nmは米飯の外観を見る目的で使用し、白さが増し光沢が減少するとセンサー出力が増える傾向になった。また970nmのフィルターは米飯の水分保持状態に影響していると考えられ、よく炊飯されているかどうかの判定に有効と判断した²²⁾。また透過光の540nmは反射光にも使用しているが、炊飯後約1~2時間での本研究の測定では、一方だけの重回帰分析で同一レベルの相関が得られた。しかしながらオーバーフィティングの傾向も見られず、経時変化(12時間~24時間での測定)の米飯測定に有効との判断で(反射光のセンサー出力は、数倍の変化量が認められた)そのまま検量線作成に使用した。また640nmは米飯の変質、例えば黄変(褐変)に対する有効なフィルターとして使用した。結果的に良食味と判断できる試料の透過光センサー出力は540nm、640nmとも高くなる傾向があった。

Table 4-8 Result of calibration for Appearance, Aroma, Taste, Hardness, Cohesiveness and Overall Flavor

	Appearance	Aroma	Taste	Cohesiveness	Hardness	Overall Flavor
F0	-4.114	1.24	-3.488	-1.883	-2.449	-3.090
F1	0.366	-0.078	0.571	0.0678	-0.154	0.553
F2	-0.063	-0.162	-0.411	-0.158	1.063	-0.538
F3	0.264	-0.297	-0.086	-0.548	-1.169	0.069
F4	0.178	0.332	0.598	1.120	1.259	0.438
R	0.720	0.488	0.808	0.814	0.579	0.824
SEC	0.167	0.112	0.183	0.213	0.222	0.188

F0,F1,F2,F3,F4:Coefficients in Calibration Equation

R: Correlation Coefficient ;SEC: Standard Error of Calibration.

第3項 検量線の評価と確認検証

122試料のうち検量線作成試料に用いなかった残り32点(検量線作成の約1/3にて検証)にてこの検証を実施した。その結果をTable 4-9に示す。この結果はいずれも検量線の作成時と同等な結果が得られた。特に味、総合評価が良好であった。これらの予測値と従来法による分析値の相関図における直線の傾き(Skew)とバイアスの t 検定²¹⁾を行った。その結果いずれもが有意水準0.05のレベルで有意差は認められず、検量線として良好であると評価された。この時の官能評価値と検証試料の推定値の詳細比較をTable 4-10に示す。この詳細な結果を比較してみると香り、硬さ以外は高い相関が出ている。特に味と総合評価の相関が良好と判断している。この総合評価値と検量線による推定結果のグラフをFig. 4-16で示す。ここで品種、産地については生研機構で公表できないとのことでA~AFの記号で示す。これらの検証結果より本研究では、官能評価値と高い相関の結果が得られたと判断している。

Table 4-9 Results of validation for calibration equations to predict the values of Appearance, Aroma, Taste, Hardness, Cohesiveness and Overall Flavor using 32 Samples*

	Appearance	Aroma	Taste	Cohesiveness	Hardness	Overall Flavor
R	0.704	0.503	0.821	0.784	0.410	0.841
SEP	0.178	0.099	0.201	0.216	0.281	0.196
Bias	0.023	0.033	0.034	0.004	-0.039	0.035
Skew	1.009	0.981	1.149	0.946	0.754	1.111

*These samples were not used for the construction of calibration equations .

R: Correlation Coefficient ; SEP: Standard Error of Prediction;

Skew: Skew of regression line between predicted values by NIR and measured values by conventional methods

Table 4-10 Comparison between Sensory Testing and Results of Validation (32 Samples)

Sensory testing						Samples	Results of validation					
Appearance	Aroma	Taste	Cohesive-ness	Hardness	Overall flavor	Variety	Appearance	Aroma	Taste	Cohesive-ness	Hardness	Overall flavor
-0.45	-0.20	-0.70	-0.95	0.80	-0.70	A	-0.20	-0.12	-0.34	-0.40	0.24	-0.38
-0.25	0.05	-0.55	-0.15	-0.50	-0.55	B	-0.16	-0.04	-0.25	-0.21	-0.09	-0.24
-0.10	-0.15	-0.45	-0.35	0.20	-0.50	C	-0.24	-0.11	-0.35	-0.42	0.23	-0.40
-0.65	-0.05	-0.40	-0.35	-0.20	-0.40	D	-0.31	-0.14	-0.48	-0.55	0.35	-0.54
0.00	-0.15	-0.25	-0.30	0.30	-0.25	E	-0.05	-0.08	-0.12	-0.19	-0.07	-0.12
-0.25	-0.20	-0.25	0.00	-0.30	-0.25	F	0.09	0.00	0.13	0.14	-0.07	0.13
-0.05	0.05	-0.15	-0.10	0.10	-0.20	G	-0.18	-0.09	-0.28	-0.30	0.21	-0.32
-0.15	0.00	-0.25	-0.35	0.20	-0.20	H	-0.13	-0.12	-0.26	-0.35	0.06	-0.28
-0.05	-0.05	-0.05	0.05	-0.16	-0.16	I	-0.05	-0.06	-0.12	-0.16	-0.09	-0.11
0.10	-0.05	-0.05	-0.15	-0.25	-0.10	J	-0.12	-0.04	-0.17	-0.15	0.14	-0.19
-0.05	0.05	-0.05	-0.20	-0.35	-0.10	K	0.03	-0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
0.10	-0.20	-0.10	-0.15	-0.05	-0.05	L	0.14	-0.01	0.16	0.17	-0.08	0.16
0.05	0.10	0.00	-0.30	0.20	0.00	M	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	0.09	-0.05
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N	0.04	-0.04	0.02	-0.01	-0.10	0.03
0.15	0.05	-0.05	0.00	0.15	0.00	O	-0.02	-0.04	-0.06	-0.08	-0.12	-0.04
0.30	-0.05	0.15	0.00	0.05	0.05	P	-0.10	-0.03	-0.15	-0.11	0.08	-0.17
0.10	0.00	0.10	0.15	-0.10	0.10	Q	0.12	0.03	0.14	0.23	-0.20	0.17
0.05	0.05	-0.11	-0.11	-0.11	0.11	R	0.01	-0.03	-0.01	0.00	-0.11	0.00
0.05	0.10	0.10	0.00	0.05	0.15	S	0.17	-0.01	0.18	0.18	-0.08	0.19
0.25	-0.05	0.20	0.15	0.30	0.20	T	-0.05	-0.07	-0.14	-0.16	-0.05	-0.13
0.25	0.00	0.20	0.25	-0.55	0.20	U	0.09	0.01	0.14	0.14	-0.15	0.16
-0.05	-0.05	0.30	0.15	-0.25	0.25	V	0.18	0.03	0.22	0.27	-0.26	0.26
0.10	0.00	0.25	0.00	-0.05	0.25	W	0.13	-0.01	0.16	0.16	0.00	0.16
0.11	0.11	0.17	0.28	-0.39	0.28	X	0.10	0.01	0.14	0.16	-0.09	0.15
0.15	0.00	0.35	0.15	-0.10	0.35	Y	0.28	0.06	0.38	0.44	-0.24	0.42
0.10	0.10	0.40	0.30	-0.10	0.40	Z	0.02	-0.02	-0.02	0.00	-0.23	0.01
0.45	0.20	0.55	0.35	0.00	0.50	AA	0.37	0.07	0.49	0.58	-0.26	0.53
0.30	0.25	0.50	0.40	-0.10	0.50	AB	0.15	0.02	0.20	0.24	-0.10	0.21
0.40	0.00	0.50	0.60	-0.65	0.55	AC	0.14	0.05	0.20	0.28	-0.28	0.24
0.15	0.15	0.55	0.65	-0.70	0.65	AD	0.25	0.04	0.34	0.38	-0.14	0.36
0.45	0.15	0.60	0.60	0.60	0.65	AE	0.39	0.08	0.53	0.59	-0.31	0.58
0.45	0.15	0.65	0.60	-0.15	0.65	AF	0.22	0.03	0.26	0.32	-0.21	0.30
0.06	0.01	0.07	0.04	-0.08	0.07	Average	0.04	-0.02	0.03	0.04	-0.06	0.03
0.45	0.25	0.65	0.65	0.80	0.65	Maximum	0.39	0.08	0.53	0.59	0.35	0.58
-0.65	-0.20	-0.70	-0.95	-0.70	-0.70	Minimum	-0.31	-0.14	-0.48	-0.55	-0.31	-0.54

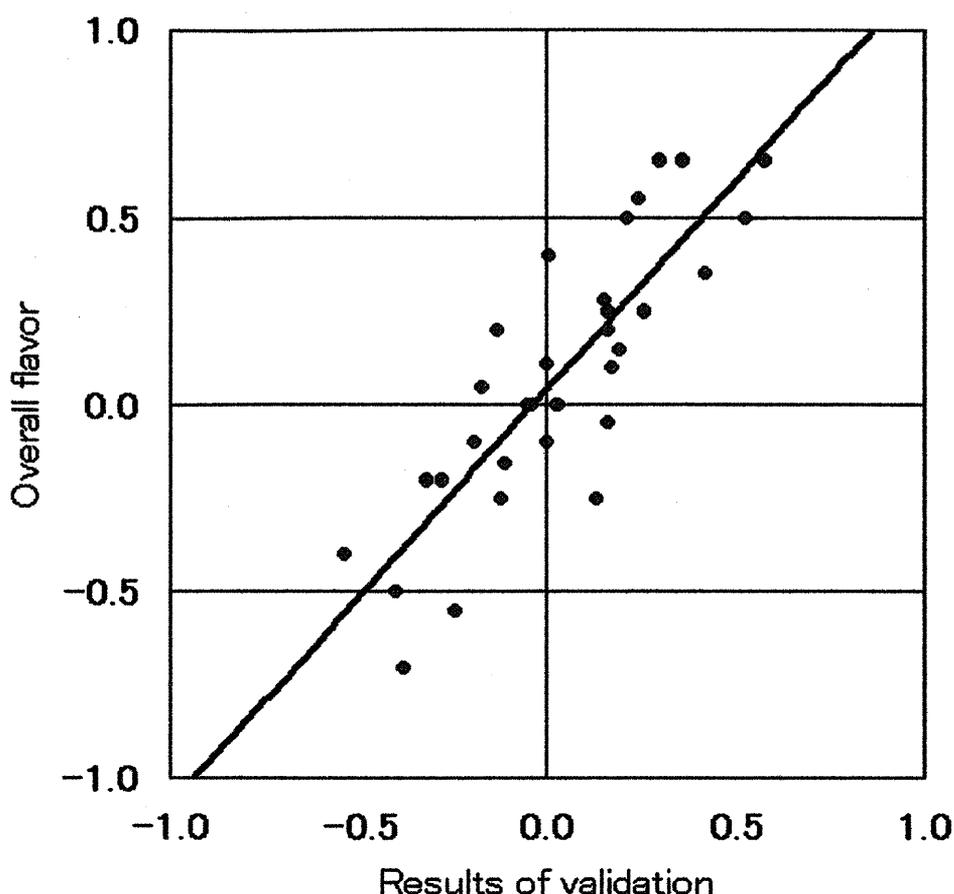


Fig. 4-16 Relationship between Overall Flavor and Results of Validation
 $R=0.841$; $N=32$; $Y=0.0365+1.111X$

第4項 PLS解析による確認

前出のPLS解析¹⁹⁾による検量線の確認を、122試料にて試みた。その結果をTable 4-11に示す。この表にはTable 4-8, 4-9のキャリブレーション結果と検証結果も同時に表示し比較している。この時の検量線作成の条件としては、122全試料にてキャリブレーションを実施し、またリーブ・ワン・アウト(1データを順番に除去し残差が最小に成るように検量線求める方法)で検証を実施した。この結果は、重回帰分析の結果と比較しても大差がないことが確認された。これらよりPLS解析は、重回帰分析より精度が高いと言われているが、差がないこともあり得ることが確認できた。今後の検討において優位な方法を利用していくことが重要と考える。

Table 4-11 Comparison of MLR Method and PLS Method

MLR		Appearance	Aroma	Taste	Cohesiveness	Hardness	Overall Flavor
Cal.	R	0.720	0.488	0.808	0.814	0.579	0.824
	SEC	0.167	0.112	0.183	0.213	0.222	0.188
Val.	R	0.704	0.503	0.821	0.784	0.410	0.841
	SEP	0.178	0.099	0.201	0.216	0.281	0.196
PLS							
Cal.	R	0.717	0.475	0.805	0.805	0.537	0.825
	SEC	0.165	0.108	0.186	0.209	0.232	0.188
Val.	R	0.704	0.445	0.798	0.798	0.498	0.821
	SEP	0.167	0.110	0.189	0.212	0.239	0.190

MLR: Multiple Linear Regression ; PLS: Partial Least Squares

Cal.: Calibration ; Val.: Validation

R: Correlation Coefficient ; SEC: Standard Error of Calibration

SEP: Standard Error of Prediction

第9節 要約

米飯の官能評価は人によりまちまちの傾向があり、それを数値化することは、長い間難問とされてきた。今回は光学的測定器でどの程度、米飯の官能評価の外観、香り、味、粘り、硬さ、総合評価と合致させることができるか検討してみた。その結果、官能評価値の総合評価比較で相関係数が0.84程度と高い値が得られた。その他の官能評価値についても0.70~0.82と高い相関が得られることが判明した。このことで、米の一般評価において客観的評価法として十分利用できることが判明した。官能評価は、パネラーのバラつき及び体調、好みなどに影響を受け、評価が一定しにくいものである。この装置を利用して米飯の評価を行えば、相当精度の高い判定ができる確証が得られたので今後有効に利用して行きたい。またPLSによる解析も試みたが内容的にはほぼ同等の結果が出た。これは官能検査値に光学的な測定値を合わせる限界にきている状況と判断している。今後判定が難しい香り、硬さの項目も加えた総合的な評価方法の確立をめざし、より精度の高いシステムの開発を進めていく予定である。

第10節 参考文献

- 1) 日本国勢図会 国勢社 p185~198 (1995)
- 2) 渡部忠世：稲の道 NHKブックス (1977)
- 3) 佐藤洋一郎：DNAが語る稲作文明 NHKブックス (1997)
- 4) 櫛渕欣也, 山本隆一：稲の育種・時代を追って 図説 米の品種, p. 230-231 (1988)
- 5) 山本 隆：おいしさを味わう脳のしくみ(米の食味—評価最前線), (社)全国食糧検査協会, p. 147~161 (1997)
- 6) 川島良一：米の食味に関する文献解題 (社)農林水産技術情報協会 (1996)
- 7) 吉川誠次, 竹生新治郎, 谷 達雄, 堀内久弥, 柳瀬 肇：米の品質と貯蔵, 利用, 食糧研究所, 29 (1969)
- 8) 監修 櫛渕欣也, 大坪研一：米の美味しさの科学 (社)農林水産技術情報協会, p. 31~126 (1996)
- 9) 三上隆司：米の食味判別機, センサー技術, 技術調査会, 8, 10, 60~62 (1988)
- 10) 三上隆司：NIRによる食味解明の試み, 日本学術会議 農業機械学研究連委員会, p. 90~95 (1992)
- 11) 大坪研一：食味研究の展開(米の食味—評価最前線), (社)全国食糧検査会 p. 71-76 (1997)
- 12) 竹生新治郎, 渡辺正造, 杉本貞三, 谷口嘉廣：米の食味と理化学的性質の関連, 澱粉科学, 30, 333~341 (1983)
- 13) 竹生新治郎, 渡辺正造, 杉本貞三, 真部尚武, 酒井藤 敏, 谷口嘉廣：多重回帰分析による米の食味の判定式の設定, 澱粉科学, 32, 51~60 (1985)
- 14) 食糧庁：標準計測方法, p. 46~48 (1988)
- 15) 食糧庁：標準計測方法, p. 86~88 (1988)
- 16) 佐竹利彦：近代精米技術に関する研究, 東京大学出版会 p. 167~178 (1990)
- 17) 山縣一郎, 安藤光夫, 柳瀬 肇：精米工業会, 123, 10~14 (1990)
- 18) S. Kawamura, M. Natuga, K. Itoh: Visual and Near- Infrared Reflectance Spectroscopy for Rice Taste Evaluation, Transactions of the ASAE 40, 6, 1755~1759 (1997)
- 19) The Unscrambler: Como AS, Olav Tryggvasons 24, N-7011 Trondheim, Norway
- 20) 三上隆司：炊飯米の食味測定装置, 農業機械学会誌, 58 (4), 139~140 (1996)
- 21) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住 純：近赤外分光法入門, 幸書房, p. 54~60 (1994)
- 22) Osborne, B. G. and Fearn, T. : *Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis*, p. 36~40, John Wiley & Sons, Inc., New York

総 括

第1部の「セラミックセルを用いた近赤外分析装置による酒もろみの成分測定」では、もろみという測定しにくいコロイド状の液体の測定を、特殊なセルを作製し測定することを可能にした。この方法では一度にアルコール濃度、ボーメ、酸度およびアミノ酸度を測定する方法を開発した。検証結果で、アルコールの $R=0.99$ 、ボーメの $R=0.99$ 、酸度の $R=0.87$ 、アミノ酸度の $R=0.95$ と高い相関係数が得られた。これらは従来法に比較し簡便であり精度もよいことから、酒造の品質管理工程において有効に利用できるものである。また、今後近赤外分析装置などを使い酒の味について研究を進めていきたいと考えている。

第2部の「近赤外分析装置によるカロテノイドの成分測定」では、酵母の *P. rhodozyma* を用いて生成した、カロテノイドの一種であるアスタキサンチン濃度を、精度良く測定する方法を確立した。アスタキサンチンは固い殻に包まれ、それを破壊して濃度を測定することは時間のかかる困難な作業であった。今回の方法では、アスタキサンチンの生成量と、菌体濃度およびグルコース濃度が同時に測定でき、発酵の生成状態が簡易的にかつ精度良く測定できる方法を確立した。検証結果でアスタキサンチンの $R=0.96$ 、菌体の $R=0.98$ 、グルコース濃度の $R=0.94$ と高い相関係数が得られた。発酵物では、時間と反応の経過を簡易的に測定できれば工程管理に有効と判断する。

第3部の「自動米形状分析装置を用いた原料米の形状解析」では、酒米の形状を精度良く測定する方法を確立した。これは、米を三次元で測定する構造にしたので精米状態が明確になり、従来から言われているように原形精米、球状精米、扁平精米の状態が判定できることになった。この技術を使用すれば吟醸酒などの生成において、酒の品質と精米状態との関係が明らかになり、最適な精米歩合の決定が可能になると考えている。

第4部の「米の食味の研究」では、開発した炊飯米の食味計を使用し、一般に認められている穀物検定協会のパネラーの官能値に合うような検量線の作成を検討し、良好な結果を得た。ここでは外観、香り、味、粘り、硬さ、および総合評価について検討した。官能検査値と外観、味、粘りおよび総合評価は、検証結果において外観の $R=0.70$ 、味の $R=0.82$ 、粘りの $R=0.78$ 、総合評価の $R=0.84$ と高い相関係数が得られた。この技術を使用すれば、米の食味品質の判定に非常に有効な結果が得られることが判明した。今後硬さ、香りについては検討を進め、より官能に近づける努力をしていく予定である。

謝 辞

本論文の作成にあたり、終始温かいご指導とご高配を賜りました広島大学大学院先端物質科学研究科、西尾尚道教授、柿園俊英助教授、中島田 豊助手に厚くお礼申し上げます。論文の審査においては、広島大学大学院先端物質科学研究科、大竹久夫教授、国税庁醸造研究所遺伝子工学研究室、伊藤 清教授に的確なアドバイスをいただき有り難うございました。

また本研究のほとんどで、常に多大な助言や修正を加えていただいた広島県立食品技術センターの土屋義信博士(現：県商工労働部 課長補佐)に深く感謝いたします。県立食品技術センターでは、酒の研究のためと自動米形状分析装置の研究のため、門 隆興センター長、末成和夫主任研究員をはじめ谷本昌太研究員、大土井律之研究員、橋本寿之研究員に大変お世話になりました。

佐竹製作所においては、私の社会人大学院生の入学を快く許可いただきました故 佐竹 覚代表をはじめ、佐竹利子代表、福森 武副社長に深く感謝します。覚代表におかれましては、昨年11月13日お亡くなりになり今回の報告ができないのが大変残念です。心よりご冥福をお祈りいたします。

研究に協力いただいた金本繁晴技師長、三田村博敏さん、柏村 崇さん、また私が米に興味をもつきっかけを与えていただいた古浦二郎 元化学研究室長(元：県食品工業技術センター発酵部長)、そして米の食味計の開発当初から粉砕から炊飯まで多大な実験の面倒をみてくれた、松原真知子さんに非常に感謝しています。それに食味計の開発と形状分析装置に携わった原 正純チームリーダー、食味計を担当してくれた小国宏之主査、粟河幸雄主務、富永英司主務、中原正晴主務、英文の翻訳に宮岡慎二主務に大変お世話になりました。

カロテノイドの研究では西尾先生の研究室で一緒に研究をさせてもらった山根雄一博士(現：酔心酒造)、東田克也氏(現：月桂冠酒造)に大変感謝いたします。

公表論文

- (1) 三上隆司, 三田村博敏, 金本繁晴, 谷本昌太, 土屋義信, 末成和夫 自動米形状分析装置を用いた原料米の形状解析 醸造協会誌 **88**, 402-406 (1993)
- (2) 末成和夫, 三上隆司, 三田村博敏, 土屋義信 吟醸酒用原料米の調査結果 醸造協会誌 **89**, 241-243 (1994)
- (3) Yamane, Y., Mikami, T., Higashida, K., Kakizono, T., Nishio, N. Estimation of the concentrations of cells, astaxanthin and glucose in culture of *Phaffia rhodozyma* by near infrared reflectance spectroscopy Biotechnology Techniques **10**, 529 (1996)
- (4) 三上隆司, 谷本昌太, 土屋義信, 橋本寿之, 大土井律之, 門隆興, 山根雄一, 西尾尚道 セラミックセルを用いた近赤外分析法による清酒もろみの成分測定 生物工学会誌 **76**, 233-237 (1998)
- (5) Takashi Mikami, Yoshinobu Tsuchiya, Shota Tanimoto, Ritushi Ohdoi, Yu-ichi Yamane and Naomichi Nishio Estimation of amounts of components in japanese *sake moromi* mash by near infrared reflectance spectroscopy using a ceramic cell Proceedings of Asia-Pacific Biochemical Engineering Conference, 1999 (AP BioChEC '99) 15-18 NOVEMBER, PHUKET, THAILAND
- (6) 三上隆司, 柏村 崇, 土屋義信, 西尾尚道 可視光および近赤外光による米飯の官能値評価 食品科学工学会誌 **47**, 787-792 (2000)

参考論文

- (1) 食味計の研究開発について(農機学会研修資料 44-45(1987))
- (2) 米の食味判別機(食味計)(センサー技術 **8**, 60-62(1988))
- (3) 食味計による分析と製品管理(食品と科学 **9**, 98-100(1988))
- (4) 米の食味計(農業施設学会研修資料 21-23(1991))
- (5) NIRによる食味解明の試み(日本学術会議農業機械学研究連絡委員会 90-95(1992))
- (6) 炊飯米の食味測定装置(農機学会 **58**, 139-140(1996))
- (7) 米の食味測定器の開発(日本設計工学会 **32**, 113-119(1997))