

様式 (二)

論 文 の 内 容 の 要 旨

農学国際専攻

平成 19 年度博士課程 進学

氏 名 杉 山 武 裕

指導教員名 鍋 谷 浩 志

論文題目 スペクトルイメージングと励起蛍光マトリクスによる食品の品質計測に関する研究

食品の偽装表示事件や農薬混入事件などの相次ぐ発生により、「食の安全と安心」が非常に重視される時代になった。また、食品を開発・販売する上で、消費者による食品の「おいしさ」の追求もきわめて重要な要素となっている。食品を生産・加工・流通させる際に、安全性と品質を確保するため、従来の経験と主観に頼った判断以外に、科学的かつ客観的な計測による判断法を用いることが社会的に強く要請されている。

食品に対する既往の計測法は化学分析が主流であるが、専用の分析設備と多数の機器・試薬類が必要となる。また、計測のための操作が煩雑で、熟練した技術者を要するため、費用と時間がかかる欠点が存在する。食品の生産・加工・流通の現場に化学分析法を適用することは困難である。特に全数検査への適用は事実上不可能であるため、食品を計測する際、全体からごく一部のみを抽出して計測するサンプリング分析に頼らざるを得ない場合が多く存在する。

1970 年代以降、食品計測の分野に光センシングを中心とする非破壊分析法が導入された。光センシングは簡易・非破壊・非接触・迅速に計測を行なうことが可能であり、全数計測も実現できるため、青果物の等級選別や糖度測定など、既に実用化された技術も多い。光センサ技術の発展とともに、光センシングによって得られる情報は増大の一途をたどっている。センサやコンピュータのハードウェア性能の向上、および解析アルゴリズムやデータマイニング技術の進展によっ

て、光センシングにより得られた膨大な量の計測データを、多変量解析によって様々な観点から解釈することが重要になっている。

既往の光センシングの研究として、可視光線、近赤外線、赤外線、紫外線を用いた研究が多数報告されているが、技術の進歩に伴い、光センシングによって計測できる対象範囲が広がるとともに、既存の化学分析による計測を光センシングに置換可能なケースの増加が期待される。

「画像」という、2次元的な空間情報を保持した状態で分光計測を行なうスペクトルイメージングは、光センサ技術と情報処理技術の発達に伴い、実用可能な技術としてようやく開花し始めた分野といえる。スペクトルイメージングでは、計測手法を選択することによって2次元的な成分分布の情報を得ることが可能なため、光センシングによる食品の計測技術として非常に有用であると考えられる。近年の技術進歩による CCD の撮影感度の向上や、近赤外領域の可視化に対応した InGaAs (インジウム・ガリウム・ヒ素) 素子などの開発によって、従来は撮影が困難であった、可視光より長波長側の近赤外領域においても、スペクトルイメージングによる特定成分の可視化が可能になりつつある。

もう一つの光センシング技術として、励起光波長・蛍光波長・蛍光強度の3次元から構成される計測データを取得する、励起蛍光マトリクス (Excitation Emission Matrix : EEM) 計測が存在する。近年の蛍光分光光度計の性能向上に伴い、膨大な量からなる EEM 計測データを比較的短時間で取得可能になったため、従来の単一波長による蛍光分光計測では困難であった食品成分の判別や推定を、EEM 計測データと多変量解析によって実現することが期待されている。

本論文においては、近赤外スペクトルイメージングと励起蛍光マトリクス計測という、光センシングを応用した2つの手法を食品の計測に適用することにより、従来法では計測が困難であった食品類について、簡易・迅速かつ実際の現場に応用可能な新規計測手法の提案を行なった。

第一の事例として、単一波長の近赤外スペクトルイメージングによる、魚介加工食品 (エビ) に対する食品添加物処理の影響を評価する手法を開発した。冷凍エビにおいてテクスチャは重要な品質であり、筋繊維の組織構造に加えて保水性も重要なキーポイントとなる。従来法では、観察を行なう際に試料の染色処理が必要であるが、染色処理によるアーティファクト (人為的な変化) が存在するため、添加物のみによる変化の影響は観察が困難であった。そこで、添加物によりエビに起きる変化のみを評価することを目的として、近赤外スペクトルイメージングによる新規観察法を適用した。計測に用いたシステムは、マイクロスライサと近赤外照明、1500 nm の分光フィルタ、InGaAs 素子を使用した近赤外カメラを組み合わせたものである。近赤外領域で水分の吸光ピークが存在する 1500 nm において、近赤外スペクトルイメージングにより、複数の添加物溶液で浸漬処理を行なったエビ試料を撮像した。さらに、各ピクセルの輝度値を吸光度に変換することにより、エビ試料断面の水の吸光度分布を可視化した。近赤外スペクトルイメージングの適用により、染色等の前処理を行わずにエビの筋繊維が観察可能になるとともに、画像の濃淡の違いによって水の吸光度分布の相違が識別できた。エビ試料の吸光度画像の各ピクセルが持

つ吸光度値について、浸漬処理条件に起因する相違を定量比較した結果、濃度 1 %のリン酸三ナトリウム水溶液による浸漬処理が、実際の製品に用いられる、調理済の状態に近いゆでエビの水分の吸光度を最大に保持することが明らかになった。

第二の事例として、食品工場の加工工程にある青果物（ブルーベリー果実）に混入した生体由来の微細な夾雑物を、近赤外スペクトルイメージングを適用して検知する技術を開発した。ブルーベリー果実中に混入した葉や茎は、果実由来の果汁により染色されている。可視光領域においては、染色された夾雑物とブルーベリー果実を色彩の相違によって区別することができない。そこで、可視光よりも長波長側の近赤外領域におけるスペクトルイメージングを適用して、夾雑物の検知を試みた。予備試験として、ファイバ型の近赤外分光器を用いて、ブルーベリー果実と、果汁により染色された夾雑物（葉と茎）の表面の吸光度を計測した。得られた試料の各波長における吸光度データに判別分析を適用し、近赤外領域において夾雑物を検知するために最適な複数の波長（1268 nm と 1317 nm）を決定した。次に、この 2 波長において、近赤外スペクトルイメージングによりブルーベリー果実と夾雑物を撮影した。近赤外スペクトルイメージングによって得られた吸光度画像（1268 nm と 1317 nm における画像で 1 セット）の中から、果実に該当する領域と、夾雑物に該当する領域を、それぞれ約 10000 ピクセルずつ抽出した。各々のピクセルが持つ吸光度値に対して判別分析を行ない、正準判別関数によって定義される判別式を求めるとともに、果実と夾雑物を区別するためのしきい値を算出した。得られた判別式を吸光度画像の全てのピクセルに適用し、前出のしきい値を用いて画像を 2 値化処理することにより、ブルーベリー果実と夾雑物を明確に区別可能な 2 値画像を得ることに成功した。

第三の事例として、励起蛍光マトリクス（EEM）計測により、穀粉原料の混合割合を推定する技術の開発を行なった。穀粉原料の混合割合を推定する方法は、現在のところ、煩雑で時間がかかる湿式化学分析法しか存在しない。一方、流通の現場では、原料の混合割合を容易に推定可能な計測手法の開発が求められている。本研究では、蛍光分光光度計により得られた励起蛍光マトリクスの計測データを説明変数として、モデル試料となるそば粉と小麦粉の混合割合の推定を試みた。11 種類の混合割合で作成したそば粉と小麦粉の混合粉試料に対し、励起波長 200 nm-900 nm、蛍光波長 200 nm-900 nm の範囲で走査して計測された EEM 計測データから、散乱光などの不要部分を除去し、PLS 回帰分析を適用することによって検量線を作成した。キャリブレーション群、バリデーション群ともに、そば粉と小麦粉の混合割合について、実測値と推測値の間に良好な相関が見られた。さらに、計測時間を短縮するために、PLS モデルの推定式の係数（Loading）の分布を基準として、EEM 計測データの解析範囲の縮減を試みた。フルレンジ（励起波長・蛍光波ともに 200-900 nm）で得られた計測データを、励起波長 340-555 nm、蛍光波長 500-755 nm の範囲に縮減し、PLS モデルの再構築を行なった結果、ほぼ同一の推定精度を得ることができた。この結果、1 回の EEM 計測時間は、フルレンジでの計測時間に対し、およそ 1/5 に短縮できた。

本論文においては、食品の計測に複数の光センシング技術を適用することにより、食品の生産・加工・流通現場において適用が可能となる測定技術を開発した。いずれも既存の計測手法では達成が困難であり、なおかつ迅速・簡易な測定法であるため、湿式化学分析などの既往の手法と比べて計測に要するコストを大幅に減らすことができるとともに、全数計測への発展も可能である。

「食の安全・安心」が強く求められる現代において、食品の低コスト要請や流通の国際化に伴う食品表示の偽装、農薬の残留などの事案が増えつつある中、食品の生産段階のみならず、流通過程における検査も必要とされている。本研究において提示した測定技術は、既往の分析技術では困難であった新規性を有するとともに、計測に用いる機器類や手法、データの解析手法などにさらなる改良・検討を加えることによって、今後の技術の進歩に対しても一定の目標を呈示することができたと考えられる。