

道産ホタテガイ品質評価システムの開発

本間 稔規, 高橋 裕之, 澤山 一博, 武田 忠明*,
秋野 雅樹*, 馬場 直志**, 石垣 剛***,
根深 一三****, 岡 邦治****, 熊谷 康一****

Development of Quality Evaluation System for Hokkaido Local Scallop

Toshinori HONMA, Hiroyuki TAKAHASHI, Kazuhiro SAWAYAMA,
Tadaaki TAKEDA*, Masaki AKINO*, Naoshi BABA**, Tsuyoshi ISHIGAKI***,
Ichizo NEBUKA****, Kuniharu OKA****, Koichi KUMAGAI****

抄 録

ホタテガイは北海道の主要水産物であるが、近年、収益性が著しく低下しており、さまざまな需要促進、流通対策が講じられているものの、今後はさらに品質による差別化、高付加価値化が重要になってくると考えられる。

本研究ではホタテガイの品質評価システムの開発として、乾貝柱の製造工程における水分管理を非破壊かつリアルタイムに行うことが可能な近赤外水分センサの開発、さらに生・冷凍貝柱のおいしさの指標とされるグリコーゲン含有量を、出荷段階において非破壊で計測することを可能とする技術開発を行った。

キーワード：ホタテガイ、水分、グリコーゲン、近赤外分光法、非破壊

Abstract

Scallop is the most major fishery product in Hokkaido. In recent years, however, its profitability goes down remarkably. While taking actions to promote demands and distribution strategies by some fishery organizations, it is more conceivable that differentiating by the quality and addition high value to them become important.

This paper describes a development of portable NIRS moisture analyzer for dried adductor muscle of scallop, and also a development of non-destructive evaluation technique for glycogen in raw or freezed adductor muscle of scallop.

KEY-WORDS : scallop, moisture, glycogen, NIRS, non-destructive

1. はじめに

ホタテガイは道内で水揚げされる水産物の中でも漁獲量、漁獲金額ともに1位であり、全国の生産量の約8割を占める、北海道の主要水産物である。しかし、近年の養殖技術、栽培技術の向上による生産量の増大、国内消費の低迷、海外輸出

不振により収益性が著しく悪化している。そのため、北海道をはじめ、各関連団体などによるさまざまな需要促進、流通対策が講じられているが、根本的な問題は解消されていない。また、将来的には低価格な外国産のホタテの輸入増加が予想されており、これに対抗するためにも品質による差別化、高付加価値化がますます重要になってくると考えられる。本

* 網走水産試験場

* Abashiri Fisheries Experiment Station

** 北海道大学

** Hokkaido University

*** 旭川工業高等専門学校

*** Asahikawa National College of Technology

**** 北海パネ㈱

**** Hokkai Spring MFG. CO.,LTD

事業名：重点領域特別研究

課題名：道産ホタテガイの高付加価値化のための品質評価システムおよび品質保持技術の開発

研究では近赤外分光法を用いたホタテガイの品質評価技術の開発として、乾貝柱の製造工程において重要な水分管理を非破壊かつリアルタイムに行うことが可能な水分センサの開発と、生・冷凍貝柱のおいしさの指標とされるグリコゲン含有量を、出荷段階において非破壊での計測を可能とする技術開発を行った。

2. 乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサの開発

乾ホタテ貝柱を製造する工程として、まず原貝を煮熟・脱殻後、むき身から貝柱を採取し、その貝柱を塩水で煮熟した後、焙乾工程を経て、機械乾燥、天日干し、あんじょうなどの乾燥工程を約1ヶ月間行う(図1)。乾燥工程では、機械

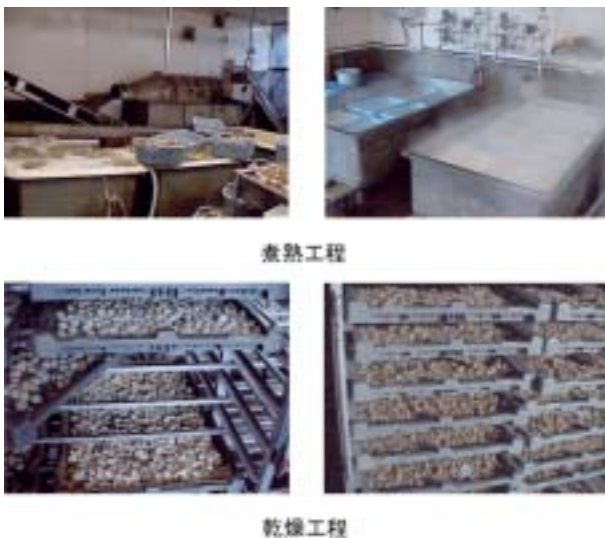


図1 乾ホタテ貝柱の製造工程

乾燥や天日干しなどの乾燥作業により貝柱表面から乾燥が進むが、中心部の水分含有量は高いままなので、あんじょうにより中心部の水分を貝柱表面の方向に移動させる作業が必要である。これらを繰り返して、水分含有量を焙乾後の約60%程度から、製品規格である16%以下まで乾燥させる。この工程では、白粉(主成分はアミノ酸や塩分)や割れなどが発生しないように随時水分含有量のチェックを行うことが重要であるため、乾貝柱工場では加熱乾燥方式の水分計を保有している。しかし、この装置で水分含有量を計測するには貝柱の内外部の水分差を考慮し、貝柱全体を均一に粉砕しなければならず、また測定時間も約15分から60分程度かかるなど、非効率的であることからほとんど使用されていない。このため、製造工程での水分管理は、熟練者が色、つや、手触りなどから長年の経験と勘による判断で行われているのが現状である。今後は、作業に従事する熟練者の高齢化が進み、人材の確保が困難となるため、非破壊でリアルタイムに水分含有量を計測できる装置の開発が望まれている。そこで、本研究では近赤外分光法を適用して、非破壊かつリアルタイムに対象内部

の品質を評価する装置の開発を行った。通常、近赤外分光法では光学系に分光器を使用するが、分光器は高価な精密機器のため、構造が複雑になりやすい。本研究で計測対象とする成分は水であり、吸光度スペクトルのみでも特徴が比較的わかりやすいことから、分光器を用いない、工場内を持ち運びできる携帯型で低コストなシステムの開発を検討した。

2.1 計測原理

近赤外分光法において用いられる分光方式は、大きく「前分光」と「後分光」に分けられる(図2)。前分光とは、

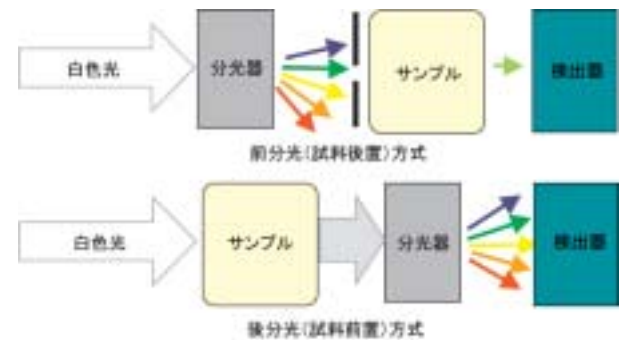


図2 分光方式

測定対象に照射する光をあらかじめ分光器などにより単色光にし、測定対象と相互作用(反射, 吸収, 散乱, 透過)して取り出された光を光検出器により検出する方式のことをいう。また、後分光とは、必要とする波長範囲を含む光(一般には白色光)を測定対象に照射し、相互作用して出てきた光を分光器により分光する方式のことをいう。乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサを「小型・携帯型」、「加工現場で使いやすい」、「導入しやすい価格の製品」とするためには、扱いやすい、低価格な光学部品を用いて構成することが望ましい。また、測定対象の水分は、図3に示す吸光度スペクトルからも明らか

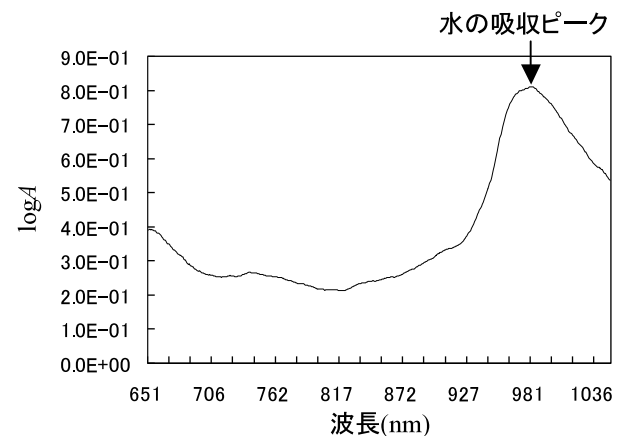


図3 乾ホタテ貝柱の吸光度の例 (水分含有量52.8%)

かなように、乾ホタテ貝柱に含有している他の成分よりも顕著な特徴を示していることがわかる。このことから、乾ホタテ貝柱の吸光度スペクトルデータの中で水分による吸収が大きい波長と、それとは相関の低い波長の、少なくとも2つの波長を放射する光源があれば、分光器を使用しない構成とすることが可能となる。そこで本研究では、中心発光波長が数種類選択可能な近赤外LEDを光源とする、前分光方式で構成することを試みた。

2.2 波長選択

近赤外LEDを光源とするときに、どの中心波長のLEDを使用するかを選択する必要がある。市販で入手可能なLEDは810nm, 830nm, 850nm, 870nm, 890nm, 940nm, 970nmの7種類である。この中から2つもしくは3つの中心波長のLEDを選択するために、あらかじめハロゲン光源と分光器を用いたシステム（以下、波長選択用分光システム）によりスペクトルデータを取得し、線形重回帰分析を行って検量線を作成した。重回帰分析における波長選択は、今回はLEDを選択することに相当する。波長選択用分光システムと乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサの光学系は異なるため、波長選択用分光システムにより得られた検量線に、乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサの光学系（フォトトランジスタ、LED）の特性を考慮した評価値を用いてLEDを選択した。

2.3 近赤外水分センサ

開発した乾ホタテ用近赤外水分センサの外観を図4に示す。装置の寸法は幅75mm、奥行き230mm、高さ85mmで重量は600g（単4乾電池6本含む）である。



図4 近赤外水分センサ

2.3.1 光学系の配置

光源には2つの中心発光波長をもつ近赤外LEDを合計36個用いた。検出器はフォトトランジスタを用い、貝柱内部を散乱する透過光を取得するために、図5に示すような、貝柱を挟んで一方に光源、反対側に検出器の配置とした。

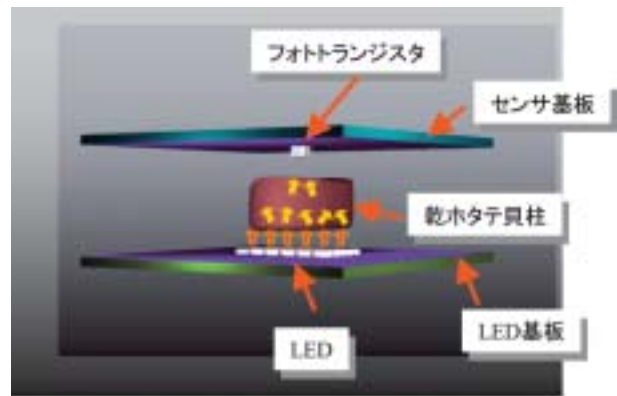


図5 近赤外水分センサの光学系

2.3.2 装置の小型化のためのハードウェア開発

図6に乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサのハードウェア構成ブロック図を示す。ハードウェアは、複数の近赤外LEDとフォトトランジスタによる計測部、FPGA(プログラムを変更可能なLSI)による制御部、SH2マイコンによる演算部で構成した。制御部では、LED光源の発光タイミング、フォトトランジスタで検出したアナログデータをデジタルデータ

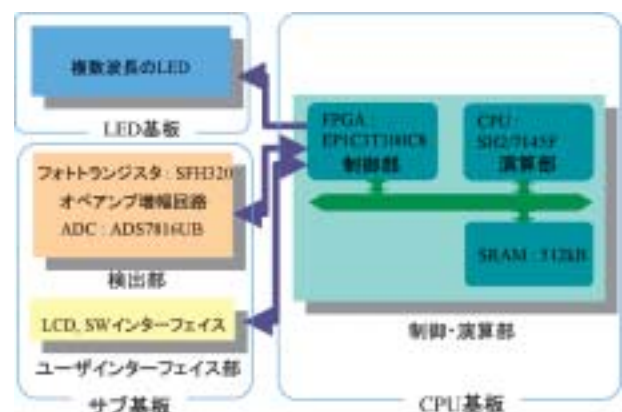


図6 ハードウェアブロック図



図7 装置に内蔵している基板

に変換するADC(アナログ-デジタル変換器)の駆動制御、LCD(液晶表示器)の表示制御など多くの機能を実行している。このため、装置の小型化と複数のLEDの点灯動作の高速切替、さらにデータの高速サンプリングを実現するには、同期動作が可能なFPGAが不可欠である。演算部では、取得したデータを重回帰式に当てはめて計算を行い、水分含有量推定値を出力する。

2.3.3 検量線の作成と装置の評価

生貝柱を煮熟、焙乾した後の高水分含有量(約60%)の貝柱サンプル約100個を網走水産試験場において作成し、当場に送付してもらい、実験室において機械乾燥、自然乾燥を行った。その過程において、水分含有量の異なる段階のサンプルを数個ずつ抜き取り、開発した近赤外水分センサにより光学データを測定した。測定終了後、網走水産試験場において水分含有量の実測を行った。以上により得られたサンプルデータのうち35個を用いて検量線作成を行い、検量線の精度を確

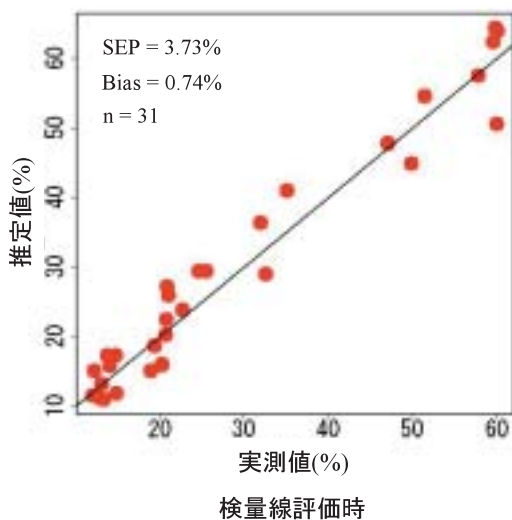
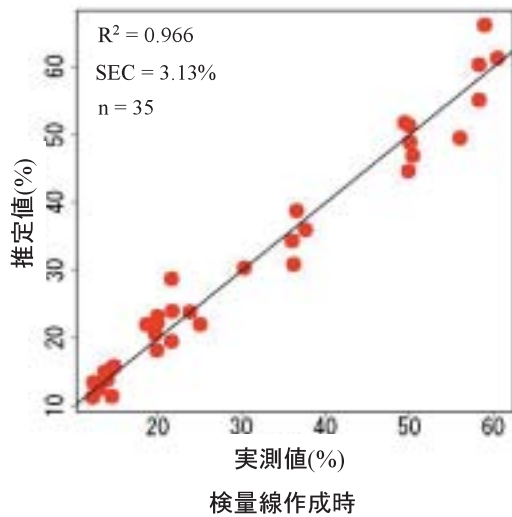


図8 乾ホタテ貝柱の水分含有量の実測値、推定値のプロット

認するためのバリデーションサンプルに31個用いた。その結果、 $R^2 = 0.966$, $SEP = 3.73\%$, $Bias = 0.74\%$ の結果が得られた。

近赤外水分センサの性能としては、加工業者から推定誤差1%程度が求められており、改善の余地がある。誤差要因および考えられる検討事項を以下に示す。

a)温度ドリフト

測定を簡略化するためにリファレンスの値を固定して用いたが、温度ドリフトによるずれが生じた。

b)データの前処理

得られたデータをそのまま用いて検量線作成を行っており、データ補正等の前処理を行っていない。

a)については、サンプルの測定毎にリファレンスを測定することにより、温度ドリフト等によるずれを補正することが可能である。

b)については、線形重回帰分析を行う前にMSC(Multiplicative Scatter Correction)やSNV(Standard Normal Variate)などの前処理を適用することにより、性能改善が見込まれる。

今後はこれらの対策を施すことで高精度化し、実用化を図る。

3. 生・冷凍貝柱のグリコーゲン含有量の非破壊評価技術

ホタテ貝柱のグリコーゲン含有量は、産地や増養殖形態により若干の違いはみられるが、総じて春から夏にかけて増加し、秋以降減少する。水分含有量は逆の傾向を示すため、栄養成分であるグリコーゲンがたくさん蓄積する時期は、ホタテガイの旬ととらえられる。このためグリコーゲン含有量を指標として、品質を保證することができれば、将来的にホタテ貝柱製品の付加価値を向上させることが可能と考えられる。現在、グリコーゲン含有量の測定は、化学分析により数時間かけて行われているが、ホタテガイを大量に処理・加工する生産現場において、迅速に計測、選別するには非破壊計測技術が必要である。そこで本研究では、近赤外分光法を用いて、非破壊で貝柱内のグリコーゲン含有量を計測する技術開発を行った。

3.1 実験方法

実験サンプルには紋別産ホタテ貝柱(グリコーゲン含有量0.51~3.08%)を40個、佐呂間産ホタテ貝柱(グリコーゲン含有量4.60~8.16%)を20個用いた。サンプルは水揚げした直後の貝殻付きのものを業者からクール便で当場に送付して

もらい、実験室において貝殻を取り除き、生貝柱の状態からスペクトルデータを測定した。それらのサンプルを個別にチャック付きポリエチレン袋に入れて1日間冷凍し、翌日、袋に入れたまま冷凍貝柱のスペクトルデータ測定を行い、その後網走水産試験場へ送って化学分析を実施した。化学分析の方法を図9に示す。

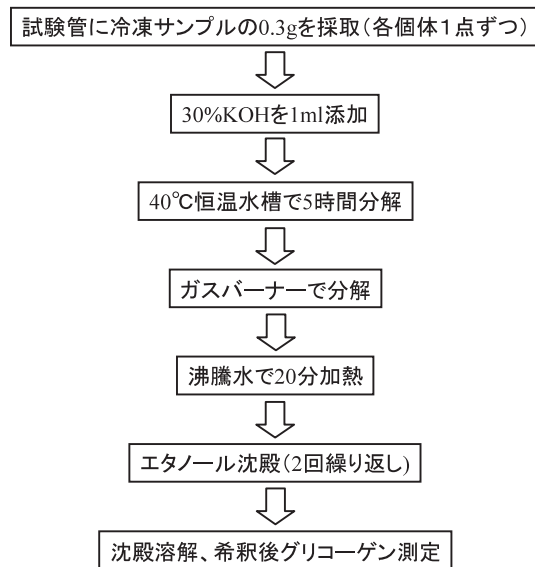


図9 グリコーゲンの化学分析の手順

3.2 実験装置

生・冷凍貝柱のスペクトルデータの測定には、分光器にCarl Zeiss製超小型分光器MMS-1 NIR-enhを、また光源にはハロゲンランプ (100W/12V) を使用した。光源、貝柱サンプル、分光器については図10に示す配置とし、散乱透過光を測定した。リファレンスには、生貝柱については15mm厚のテフロン板を、冷凍貝柱については5mm厚のテフロン板を使用した。

3.3 データ解析方法

検量線作成用のデータ解析では、当場で開発したPLS (Partial Least Squares) 回帰分析プログラムを使用した。実験により取得したサンプルのスペクトルデータとリファレンスデータから吸光度スペクトルを求め、さらにスペクトルデータのベースライン補正、および微小な変化抽出のための二次微分処理を行った (図11)。解析にはその吸光度二次微分スペクトルを用いた。検量線の評価を行う場合、検量線を作成するためのサンプル群と、評価用のサンプル群に分けるが、サンプル数が少ない場合はクロスバリデーション法を用いる。今回はLeave-One-Out法を用いた。また、PLS解析ではPLSファクタ数を決定するが、今回はPRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) の評価値により決定した。

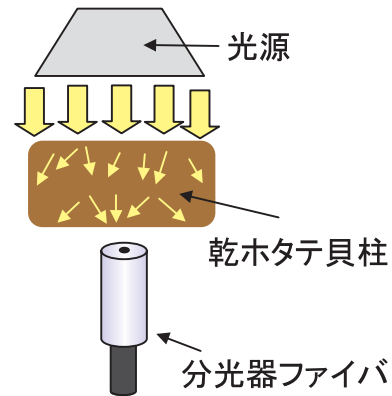


図10 分光器を使った光学系

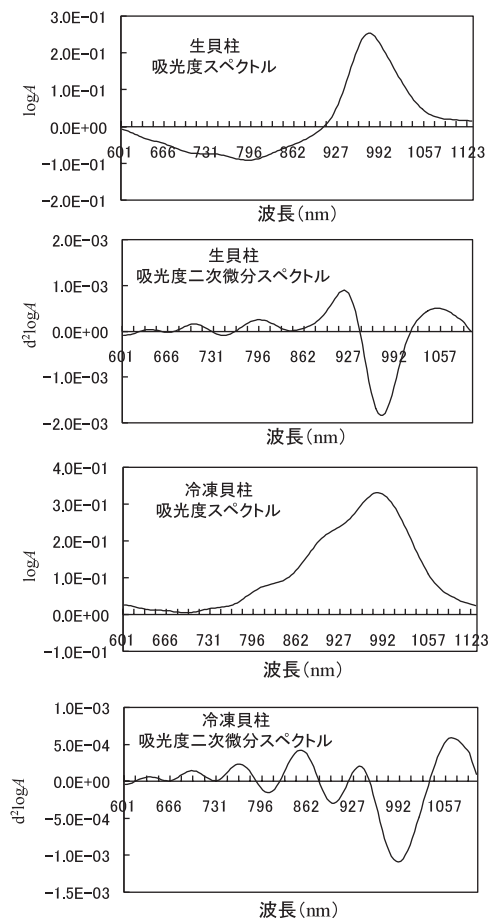


図11 生、冷凍貝柱の吸光度スペクトル、吸光度二次微分スペクトルの例

3.4 結果と考察

図12に生ホタテ貝柱のグリコーゲン含有量の実測値とスペクトルデータから求めた推定値プロットを、また図13に冷凍ホタテ貝柱のグリコーゲン含有量の実測値 - 推定値プロットを示す。生ホタテ貝柱の場合は $R^2 = 0.888$, $SEC = 0.903\%$, PLSファクタ数は6であった。冷凍ホタテ貝柱の場合については、 $R^2 = 0.922$, $SEC = 0.790\%$, PLSファクタ数は11であった。サンプル数が58個と少ないため、未知サンプルに

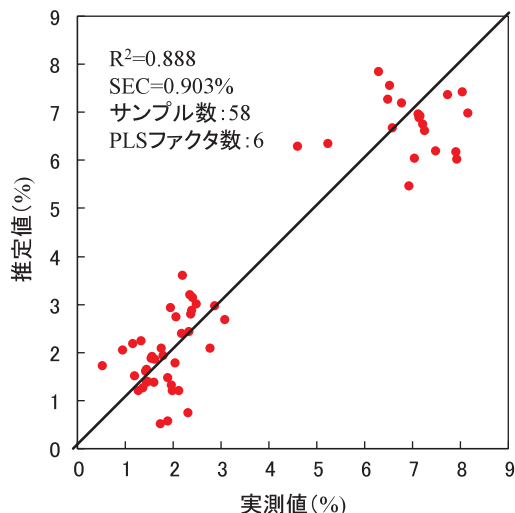


図12 生貝柱グリコーゲン含有量の実測値・推定値プロット

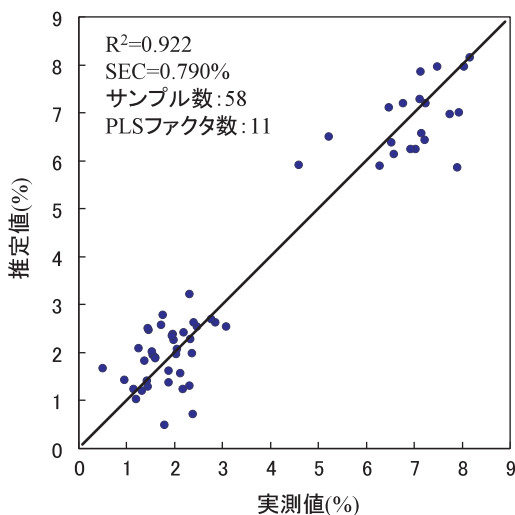


図13 冷凍貝柱グリコーゲン含有量の実測値・推定値プロット

よる推定は実施しなかった。この結果からは冷凍貝柱の場合の方が精度が高くなっているが、同時に検量線作成に用いたPLSファクタ数も大きな値になっていることがわかる。PLS回帰分析では最も相関の大きくなるローディングパラメタから特徴を抽出し（この場合がPLSファクタ数が1となる）、抽出した特徴分のデータを元データから差し引き、残りのデータの中から再度相関が大きくなるデータを抽出する（PLSファクタ数 = 2）。このように、相関が大きいものから特徴抽出していくので、PLSファクタ数が大きくなるにつれて検量線の予測性能にあまり寄与しない、相関の低いノイズ成分が多くなっていく（図16）。このことから、冷凍ホタテ貝柱のPLSファクタ数は生ホタテ貝柱のものよりも大きいため、状態の違いがあるにせよ、よりノイズ成分を含んでいることになる。よって、予測性能の比較からは生貝柱の検量線の方が安定しているといえる。また、生貝柱、冷凍貝柱のPLSローディングをプロットしてみると（図14、図15）、生貝柱の

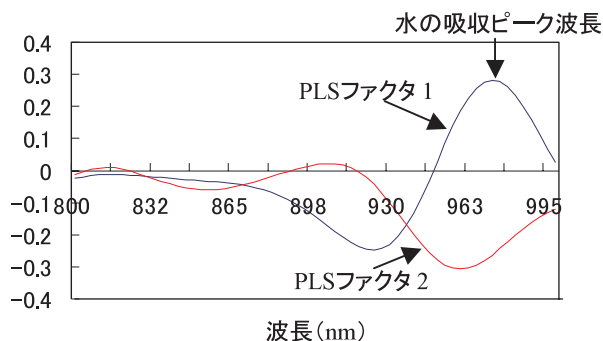


図14 生貝柱のPLSローディング (PLSファクタ数1, 2)

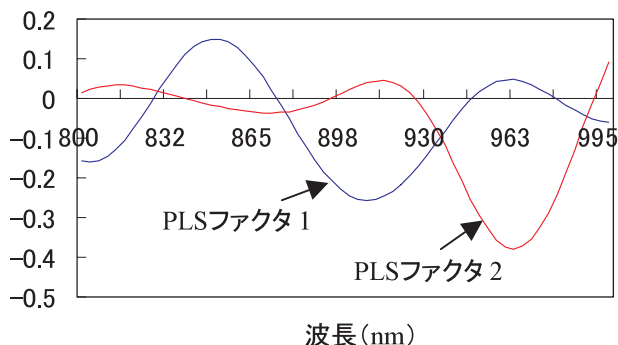


図15 冷凍貝柱のPLSローディング (PLSファクタ数1, 2)

PLSファクタ数1のローディングのピーク位置が水の吸収波長のピーク付近にあることがわかる。このことは、水分含有量とグリコーゲン含有量の相関が高いことを示唆する。冷凍ホタテ貝柱についてはPLSファクタ数1のローディングは生貝柱の場合とは異なっているが、これは、ポリエチレン袋に入れたままの凍結状態のサンプルのスペクトルデータを常温の実験室において測定したため、表面に結露したことが一つの原因と考えられる。

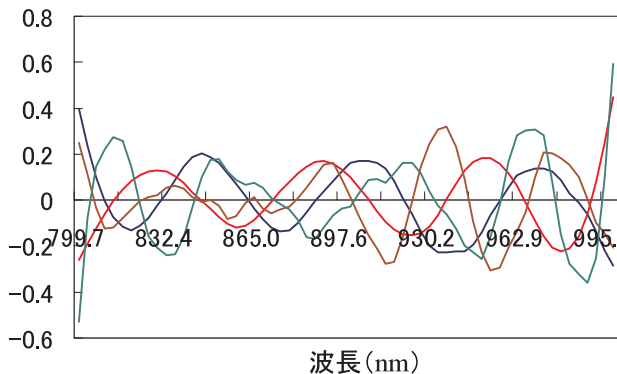


図16 冷凍貝柱のPLSローディング (PLSファクタ数8, 9, 10, 11)

4. まとめ

近赤外分光法を応用した品質評価システムの開発として、乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサと生・冷凍貝柱のグリコーゲン含有量非破壊評価技術の開発を行った。乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサの測定精度として、水分含有量が12%から56%の貝柱について、SEP = 3.73%、Bias = 0.74%が得られた。現場での要求精度は1%程度であるため、さらに精度の改善が必要である。今後は精度向上をはかり、製品化に向けて開発していく。

生・冷凍貝柱のグリコーゲン含有量非破壊評価技術の開発では市販の分光器とハロゲン光源を使用したシステムを開発し、評価試験を行った結果、非破壊で推定可能であることがわかった。さらにPLS回帰分析から、グリコーゲン含有量と水分含有量との相関があることがわかった。水分含有量からグリコーゲン含有量が推定できれば、乾ホタテ貝柱用近赤外水分センサと同じようなLEDとフォトトランジスタの構成で実現できる可能性があり、小型で低コストな装置開発を実現できることから、今後さらに検討を進める。

引用文献

- 1) 尾崎幸洋・河田 聡 編：近赤外分光法，学会出版センター（1996）
- 2) Tormod Neas, Tomas Isaksson, Tom Fearn, Tony Davies : A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification, NIR Publications (2002)
- 3) 木村 稔：ホタテガイ貝柱の品質保持に関する研究，北海道立水産試験場研究報告(No.65) (2003-10)
- 4) 本間稔規，他5名：近赤外分光によるトマトの糖度計測技術の開発，北海道立工業試験場報告(No.302) (2003)