



Title	近赤外分光法による穀物の品質測定：（第2報）近赤外分光法による穀物の成分測定
Author(s)	夏賀, 元康
Citation	北海道大学農学部邦文紀要, 19(3), 295-332
Issue Date	1995-03-29
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/12165
Type	bulletin (article)
File Information	19(3)_p295-332.pdf



[Instructions for use](#)

近赤外分光法による穀物の品質測定* (第2報) 近赤外分光法による穀物の成分測定

夏 賀 元 康

(北海道大学農学部農産物加工工学講座)

(平成6年9月14日受理)

Grain Quality Determination by Near-Infrared Spectroscopy (Part 2) Determination of constituent content of grain by near-infrared spectroscopy

Motoyasu NATSUGA

(Department of Agricultural Process Engineering, Faculty of Agriculture,
Hokkaido University, Sapporo 060, Japan)

目 次

I. 近赤外分光法による穀物の成分測定	296	3. 結果及び考察	307
A. 北海道産小麦の水分, タンパク質, 灰分	296	a. 水分	307
1. 目的	296	b. タンパク質	308
2. 実験方法	296	c. 油脂	309
a. 供試試料	296	II. 近赤外分光法による穀物成分測定値の変動要	
b. 化学分析法	296	因	310
c. 近赤外分析法	297	A. 穀物の種類・品種と粉碎条件が粒度と水分	
3. 結果及び考察	298	に及ぼす影響	310
a. 再現性	298	1. 目的	310
b. 精度	298	2. 実験方法	311
B. 玄米及び精白米の水分, タンパク質, 脂肪		a. 化学分析法	311
酸度	302	b. 試料	311
1. 目的	302	c. 粉碎	311
2. 実験方法	302	3. 結果及び考察	312
a. 供試試料	302	a. 穀物の種類・品種と粉碎条件が粒度に	
b. 供試機器	303	及ぼす影響	312
c. 分析項目及び分析法	303	b. 穀物の種類・品種と粉碎条件が粉碎後	
3. 結果及び考察	303	の水分に及ぼす影響	314
a. 玄米	304	c. 粉水分から原粒水分の推定	315
b. 精白米	305	B. 粒度と測定温度がキャリブレーションの精	
C. 北海道産大豆の水分, タンパク質, 油脂	306	度に及ぼす影響	315
1. 目的	306	1. 目的	315
2. 実験方法	306	2. 実験方法	316
a. 供試試料	306	a. 試料	316
b. 供試機器	306	b. 測定	316
c. 分析項目及び分析方法	306	c. キャリブレーションの作成	316
		3. 結果及び考察	316
		a. 粒度と測定温度がキャリブレーション	
		の標準誤差に及ぼす影響	316
		b. 粒度が測定値のBIASに及ぼす影	

*本報は北海道大学博士論文(1993)の一部である。

響..... 317

c. 測定温度が測定値の BIAS に及ぼす影響
..... 319

d. 近赤外分光法による穀物の成分測定に
おける測定値の精度向上..... 320

C. 品種と収穫年度がキャリブレーション
の精度に及ぼす影響と機器の経時変化... 320

1. 目的..... 320

2. 実験方法..... 321

a. 試料..... 321

b. 測定..... 321

3. 結果及び考察..... 321

a. 品種がキャリブレーションに与える影
響..... 321

b. 収穫年度がキャリブレーションに与え
る影響..... 324

c. 機器の経時変化の影響..... 326

III. 要約..... 327

I. 近赤外分光法による穀物の成分測定

A. 北海道産小麦の水分, タンパク質, 灰分

1. 目 的

近年, 高性能なマイクロコンピュータが安価に利用できるようになったこと, 光学系が改良されたこと, およびキャリブレーション手法が発達したことなどによりルーチン分析用の NIR 分光法を用いた成分分析計(以下近赤外分析計と称する)が開発された。小麦のタンパク質測定に関してはアメリカおよびカナダでは1978年以来ケルダール法に代わって標準法にされており, アメリカでは輸出用の小麦のタンパク質の測定は近赤外分析計を用いて行うことが義務付けられている¹⁾。我が国にも1980年代初頭から製粉工業, 醸造工業などに導入されてきており, また, 農業試験場での牧草成分分析, 米麦の育種などに用いられていて, 種々の報文がある^{2,3,4,5,6)}。製粉工業では小麦粉のタンパク質その他の分析に用いられており, 国内産小麦の60%粉に関してはIWAMOTOらの報文⁷⁾がある。また, 小麦の育種選抜への応用については及川の報告⁸⁾などがある。

小麦の成分は水分, デンプン, タンパク質, 脂質, 灰分, ビタミンなどであるが, このうち製粉工業における品質管理上もっとも重要なものは水分, タンパク質, 灰分の3成分である。

小麦は国内消費量の83%を輸入に頼っており, 国外産小麦は国内産のものより安価で品質が安定している。したがって, 国内産小麦に対し, コストの低減と品質の安定が強く求められており, 生産者は特にタンパク質, 灰分などについて一定の品質の保証をしてユーザ(製粉業者など)に引き渡すことが必要になってくると思われる。とくに現在, 北海道は国内産小麦の51.1%(502,600 t)を生産しており⁹⁾, これらの必要性は切実である。そこで, まず, 1988年, 1989年に収穫された北海道産小麦の原麦につい

て化学分析と近赤外分析計を用いた成分分析の比較を行い, 近赤外分析計の測定精度を検討した。

2. 実験方法

a. 供試試料

供試した小麦は1988年と1989年に収穫された「ホロシリ」, 「チホク」, 「タクネ」で, 生産地および試料数などはTable 1に示した。1988年産試料は各品種60点, 計180点である。また, 1989年産試料は各品種30点, 計90点である。

b. 化学分析法

1) 水分

供試粉碎機で粉碎した試料を3g-135°C-1h法(M₁₃₅)で測定を行った^{10,11)}。なお, この方法と, 農産物検査規格で基準法とされている5g-105°C-5h法(M₁₀₅)との間には, 予備実験の結果, 次式で示される強い相関関係があることを確認している。

$$M_{135} = 0.999 M_{105} + 0.37 \quad (1)$$

Table 1 Sample identity

Variety	Year	District	n	Remarks
Horoshiri	1988	Shimizu	40	After Preliminary drying
		Others	20	Product
	1989	Shimizu	30	After Preliminary drying
Chihoku	1988	Otofuke	30	Receipt
		Shimizu	15	After drying
		Bihoro	2	After drying
		Others	13	Product
	1989	Shimizu	4	After Preliminary drying
Takune	1988	Otofuke	20	Receipt
		Makubetsu	6	Receipt
		Others	60	After drying
1989	Makubetsu	15	Receipt	
	Otofuke	15	Receipt	

$r > 0.999$

標準誤差 = 0.073

2) タンパク質

供試粉碎機で粉碎した試料約 1g を精秤し、ケルダール法によって全窒素を定量し、窒素-タンパク質換算係数 5.7 を乗じてタンパク質値 (%) を求めた¹⁰⁾。

3) 灰分

直接灰化法で求めた。すなわち、供試粉碎機で粉碎した試料約 3g を精秤、これをルツボにとり、予焼後 600°C のマッフル炉で 6h 加熱灰化し、灰分値 (%) を求めた¹¹⁾。

c. 近赤外分析法

1) 近赤外分析計

供試した近赤外分析計は DICKEY-john INSTALAB 600 モデル 610 (IL 610) で、標準フィルタ 6 枚とオプションフィルタ 4 枚、計 10 枚のフィルタを装備している。Fig.1 に供試器の光学系を示した。光源から発した光はレンズで平行光にされ、チョップパディスクで断続光にされてからフィルタで必要な波長のみが選択される。その後アパーチャを通して試料に照射され表面で拡散反射し、硫化鉛 (PbS) 検出器で検出される。試料容器は回転していて、試料表面を 3 度ごとに 120 回データを読み取り、この平均値とレファレンスディスク (セラミック) との比較値を反射率 (R) とし、 $\log (1/R)$ の形でシリアル回線に出力される。Table 2 にフィルタの一覧を示した。前報¹²⁾で、北海道産小麦のスペクトル

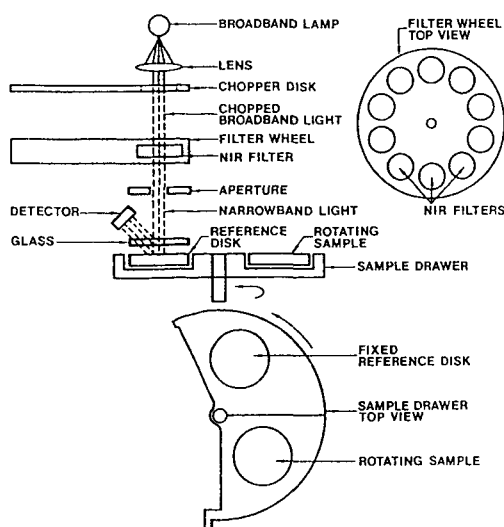


Fig.1 Optical system of NIR analyzer

Table 2 Filter list

Wavelength (nm)	Identity
2,310	Oil, Fiber
2,230	Reference for oil
2,180	Protein, Starch
2,100	Moisture, Starch
1,940	Moisture
1,680	Reference, Alcohol
1,759	Oil

特性はアメリカ産のものとはほぼ同様であることが判明したので、フィルタの構成はアメリカで用いられているものと同じとした。なお、使用フィルタの帯域幅は公称 10 nm である。

2) 粉碎機

供試した粉碎機は UDY Cyclone-mill モデル 3010-109 (220 V 50 Hz) で、アメリカ農務省連邦穀物検査局 (以下、USDA FGIS とする) が小麦の公式分析に指定している機種である¹⁾。スクリーンは 0.5 mm ϕ を用いた。粉碎機にはフィーダーが取り付けられており、1.7 g/s の一定速度で粉碎を行う。1 例として、Fig.2 に「チホク」小麦 (1988 年産、水分 13.1%、タンパク質 10.0%) の粒度の累積分布を示した。

3) 分析手順

供試粉碎機で粉碎した試料を所定の手順¹⁾で近赤

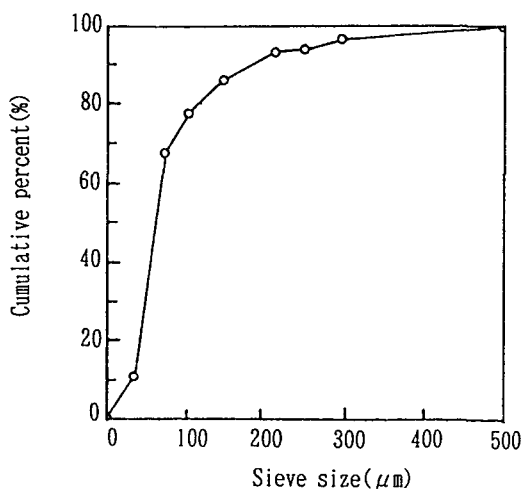


Fig.2 Cumulative particle size distribution of the wheat cultivar Chihoku by Udy cyclone-mill

外分析計にセットする。出力された10個のlog(1/R)と東芝製パーソナルコンピュータJ-3100を用いて、DICKEY-john REGRESSION AND DATA COLLECTION PROGRAMによって重回帰分析を行い、キャリブレーションの作成と検証を行った。粉碎から測定値が出力されるまでの時間は1試料当たり約6分であった。

このプログラムではキャリブレーションの説明変数(フィルタ枚数)を最大6個まで指定することができ、結果は全組み合わせのうちから標準誤差の小さい順に出力される。

4) キャリブレーションの作成と検証

キャリブレーションの作成と検証は以下の手順で行った。

a) 1988年産の各品種の試料60点を無作為に2分し、一方でキャリブレーションを作成し、残りの30点で検証を行った。また、小麦3品種全体のキャリブレーションは各品種のキャリブレーションの作成に用いた90点(30点×3品種)で作成し、残りの90点で検証を行った。化学分析は全点行った。

b) 1988年産の試料180点全点(60点×3品種)で作成したキャリブレーションを用いて1989年産小麦の測定を行い、また、各品種からそれぞれ10点を選抜してタンパク質の化学分析をして検証を行った。水分は全点測定して検証を行った。なお、1989年産小麦については水分、タンパク質のみの測定を行った。

c) 1988年産試料全点、および化学分析を行った1989年産試料を用いて品種ごとのキャリブレーションの作成および小麦全体のキャリブレーションの作成を行った。

3. 結果および考察

a. 再現性

Table 3は1988年産試料から30点(10点×3品種)を無作為に抽出して水分、タンパク質、灰分の化学分析と近赤外分析との平行測定間の標準誤差(SDD)を比較したものである。SDD(Standard Deviation of the Difference)は再現性の評価に用いられるもので、以下の式で定義される。

$$SDD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n}} \quad (2)$$

ここで d_i : 個々の試料の平行測定間の差

Table 3 Comparison of parallel measurement between chemical and NIR analysis

	SDD(%)		
	Moisture	Protein	Ash
Chemical analysis	0.030	0.103	0.012
NIR analysis	0.023	0.066	0.011

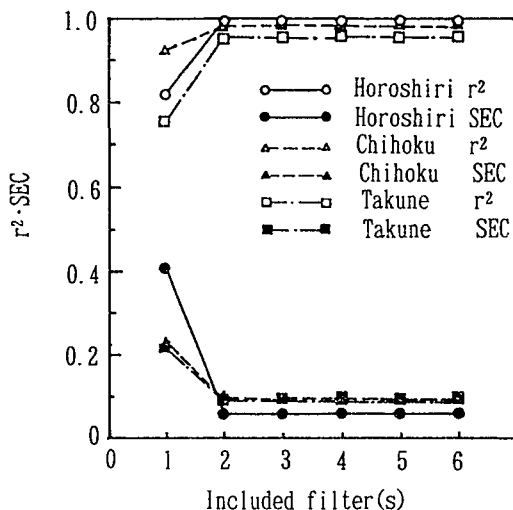


Fig.3 Relationship between included filter(s) and r^2 -SEC (wheat moisture)

n : 試料数

いずれの成分についても近赤外分析の方が化学分析より再現性は優れていた。

b. 精度

1) 水分

Fig.3はフィルタ枚数を1枚から6枚まで増加させ重回帰分析を行い得られるキャリブレーションの標準誤差(SEC)と決定係数(r^2)がどのように変化するかを示したものである。なお、SEC(Standard Error of Calibration)は、以下の式で定義されるもので、キャリブレーションの精度を表すものである。

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n - p - 1}} \quad (3)$$

ここで x_i : 個々の化学分析値

y_i : 個々の近赤外測定値

p : キャリブレーションに用いた説明変数(フィルタ)の数

キャリブレーションの性能はSECが小さいほど、また、 r^2 が大きいほどよいが、SECおよび r^2 ともフィルタ枚数を2枚以上使用しても性能の向上は見られない。また、重回帰分析では必要以上に説明変数を増加させると多重共線性が生ずることが知られており、必要以上のフィルタを使用したキャリブレーションは不安定になる。このようなことから、キャリブレーション作成には2枚のフィルタを用いることとした。選択したフィルタの波長は2,310と1,940 nmであった。

Table 4の上段左に水分のキャリブレーションの結果をまとめた。

次にこのようにして得られたキャリブレーションを用いて残りの半分で検証を行った。性能の検証は、基準分析の平均値と作成したキャリブレーションによる予測値の平均値の差であるバイアス、 r^2 、予測値の標準誤差(SEP)で行った。

バイアスBIASとは基準分析の平均値と測定値の平均値の差で、以下の式で定義される。

$$BIAS = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i = \bar{x} - \bar{y} \quad (4)$$

ここで \bar{x} : 化学分析値の平均値

\bar{y} : 近赤外測定値の平均値

また、SEP (Standard Error of Prediction) は以下の式で定義されるもので、測定 (この場合は近

赤外測定) の精度を表すものである。

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{ (x_i - y_i) - (\bar{x} - \bar{y}) \}^2}{n-1}} \quad (5)$$

すなわち、バイアスが0に近いほど、また、 r^2 とSEPがキャリブレーションの r^2 とSECと近いほど得られたキャリブレーションは優れている。結果はTable 4の上段中央に示したように、いずれも各品種ごとのキャリブレーションの方が3品種をまとめたキャリブレーションより性能が優れていた。

次に1988年産小麦試料全点で作成したキャリブレーションを用いて1989年産小麦で検証を行ったところ、Table 4中段の結果が得られた。「ホロシリ」と「タクネ」でバイアスが大きくなっているのは、1988年に作成したキャリブレーションの水分範囲の下限を越えたものが多く含まれていたためである。品種ごとのキャリブレーションの方が優れている傾向は、1988年産小麦での作成と検証と同様であった。

分析に用いた2年間の全試料を用いたキャリブレーションの結果をTable 4下段に示した。品種ごとでは3品種ともほぼ同じ性能が得られたが、試料全部を用いた場合は品種ごとのものより性能は劣った。しかし、この場合でもSEC=0.14であって、この値は供試した試料のタンパク質9~17%、水分8

Table 4 Calibrations for wheat moisture

Creation				Validation				
Year	Variety	r^2	SEC	Year	BIAS	r^2	SEP	Range(%)
1988	Horoshiri	0.99	0.06	1988	0.00	0.99	0.07	9.45-13.46
	Chihoku	0.99	0.10		0.03	0.99	0.08	8.30-12.03
	Takune	0.95	0.10		0.02	0.92	0.08	10.51-12.32
	All samples	0.99	0.11		0.02	0.98	0.12	8.30-13.46
1988 (All)	Horoshiri	0.99	0.07	1989	-0.24	0.88	0.11	9.15-10.48
	Chihoku	0.99	0.09		-0.08	0.95	0.13	8.67-11.40
	Takune	0.95	0.09		-0.16	0.97	0.10	9.10-11.18
	All samples	0.98	0.11		-0.22	0.86	0.18	8.67-11.40
1988 +	Horoshiri	0.99	0.10					9.15-13.46
	Chihoku	0.98	0.11					8.30-12.03
1989	Takune	0.99	0.10					9.10-12.32
	All samples	0.98	0.14					8.30-13.46

～14%の範囲では、タンパク質値を基準水分（アメリカでは12.0%）でのタンパク質値に換算する際の影響は0.04%以下であり、換算に用いる水分として十分な精度があるものと判断した。Fig.4に2年間をまとめたキャリブレーションの基準分析値と測定値の相関を示した。得られたキャリブレーションは以下の式であった。

$$\text{水分(\%)} = 10.51 - 0.157 X_{2310} + 0.170 X_{1940} \quad (6)$$

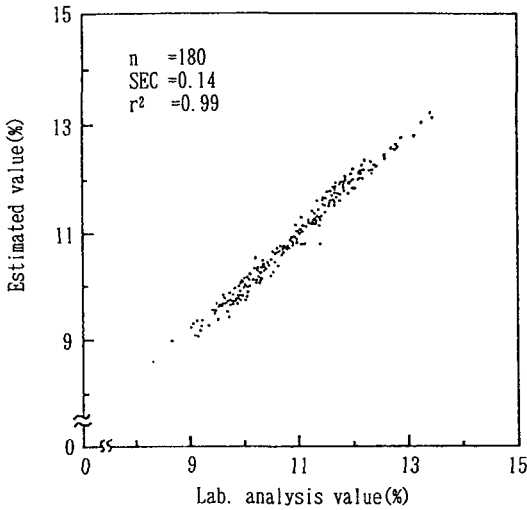


Fig.4 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for wheat moisture

水分範囲：8.30～13.46%

ここで X_{2310} : 2,310nm における $\log(1/R)$ の値
 X_{1940} : 1,940

2) タンパク質

Fig.5はフィルタ枚数を1枚から6枚まで増加させたときの r^2 と SEC の変化を示したものである。フィルタが3枚までは r^2 および SEC は改良されるが、4枚以上では改良はほとんど見られない。よって、多重共線性を避けるため、フィルタは3枚とし、波長は2,180, 2,100, 1,680nmを使用することとした。

Table 5はタンパク質のキャリブレーションの結

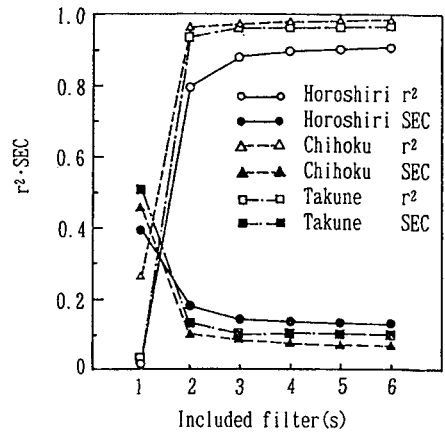


Fig.5 Relationship between included filter(s) and $r^2 \cdot \text{SEC}$ (wheat protein)

Table 5 Calibrations for wheat protein

Creation				Validation				
Year	Variety	r^2	SEC	Year	BIAS	r^2	SEP	Range(%)
1988	Horoshiri	0.88	0.14	1988	-0.01	0.91	0.14	10.36-11.68
	Chihoku	0.98	0.09		-0.01	0.95	0.12	9.22-11.47
	Takune	0.96	0.10		0.03	0.97	0.11	12.89-14.97
	All samples	0.99	0.13		0.00	0.99	0.13	9.22-14.97
1988 (All)	Horoshiri	0.90	0.14	1989	-0.11	0.93	0.12	13.02-14.20
	Chihoku	0.96	0.10		0.12	0.98	0.10	10.00-12.24
	Takune	0.97	0.11		0.03	0.99	0.11	12.11-16.77
	All samples	0.99	0.13		0.04	0.99	0.17	10.00-16.77
1988	Horoshiri	0.97	0.16					10.36-14.20
	+ Chihoku	0.97	0.11					9.22-12.24
1989	Takune	0.99	0.10					12.11-16.77
	All samples	0.99	0.14					9.22-16.77

果をまとめたものである。Table 5 上段に示したように、水分と同じく、1988 年産小麦のキャリブレーションの作成と検証では良好な結果が得られた。次に 1988 年産試料全点で作成したキャリブレーションを 1989 年産小麦で検証したところ、Table 5 中段に示したように「ホロシリ」と「チホク」でバイアスがそれぞれ -0.11, 0.12 と大きくなった。これは Fig.6~8 に示したように、キャリブレーション作成時の成分範囲において、1988 年産小麦のタンパク質含量の範囲を 1989 年産小麦が越えたためである。特に「ホロシリ」は Table 1 に示したようにほとんどが清水町産であり、同一地域であっても年度間に大きな変動があることを知った。

r^2 と SEC に基づくキャリブレーションの性能は水分と同様各品種ごとの方が優れていた。

2 年間の全試料を用いたキャリブレーションの結果を Table 5 下段に示した。「ホロシリ」が SEC = 0.16 と他の 2 品種より劣っていた。Fig.9 に 2 年間

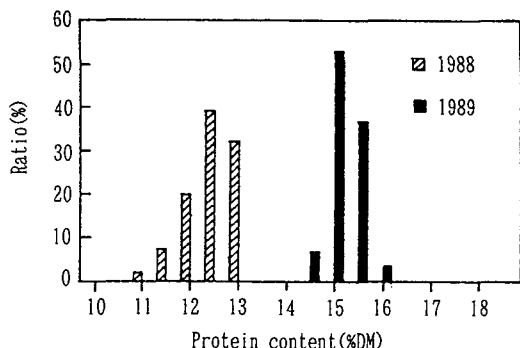


Fig.6 Protein content distribution of the wheat cultivar Horoshiri

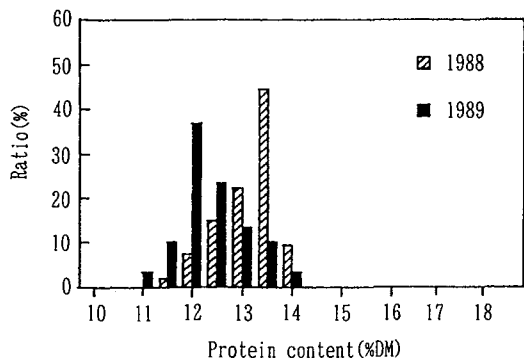


Fig.7 Protein content distribution of the wheat cultivar Chihoku

をまとめたキャリブレーションの基準分析値と測定値の相関を示した。得られたキャリブレーションは以下の式であった。

$$\text{タンパク質 (\%)} = 13.76 + 1.171 X_{2180} - 0.907 X_{2100} - 0.350 X_{1680} \quad (7)$$

タンパク質範囲：9.22-16.77%

ここで X_{2180} ：2,180 nm における $\log(1/R)$ の値

X_{2100} ：2,100 " "

X_{1680} ：1,680 " "

3) 灰分

Table 6 は灰分のキャリブレーションの結果をまとめたものである。水分、タンパク質と同様の手順

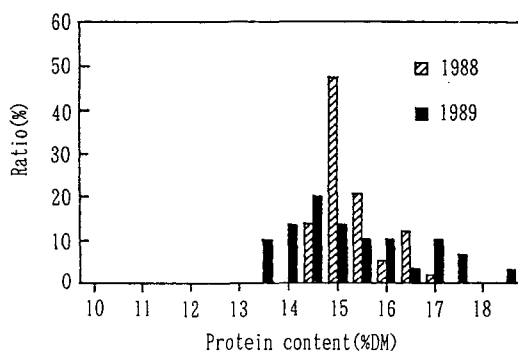


Fig.8 Protein content distribution of the wheat cultivar Takune

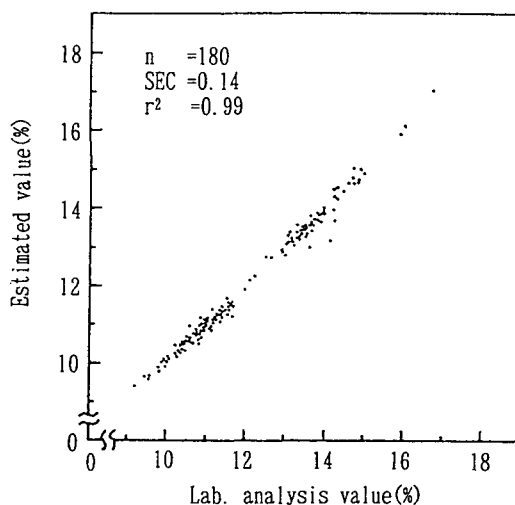
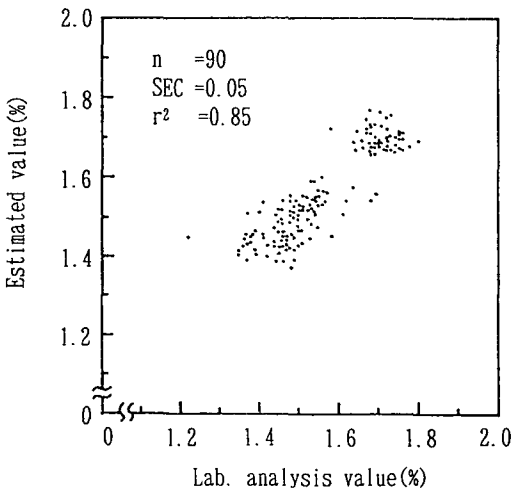


Fig.9 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for wheat protein

Table 6 Calibrations for wheat ash

Creation				Validation				
Year	Variety	r ²	SEC	Year	BIAS	r ²	SEP	Range(%)
1988	Horoshiri	0.67	0.03	1988	0.01	0.40	0.05	1.37-1.70
	Chihoku	0.17	0.05		0.01	0.10	0.07	1.35-1.55
	Takune	0.02	0.04		0.01	0.07	0.04	1.64-1.80
	All samples	0.85	0.05		0.01	0.75	0.06	1.35-1.80

で得られた波長は 2,310, 2,230, 2,180, 2,100 nm の 4 つである。各品種ごとのキャリブレーションは、灰分の範囲が狭いため r² が非常に小さく、SEC も満足できるものではない。全試料を用いたキャリブレーションでは範囲が広がるので r² は大きくなるが、SEC はやはり満足できるものではない。近赤外域には無機成分の吸収はほとんど存在せず、無機物がタンパク質やデンプンなどの成分と結合をしているのを間接的に推定していると思われる。灰分の量は製粉歩留、粉の色などに大きく影響するので、水分、タンパク質と同時に測定できるのが望ましいが、現状では既存品種の区分けに使える程度で、さらに研究が必要である。Fig.10 はキャリブレーションの基準分析値と測定値の相関を示している。

**Fig.10** Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for wheat ash

B. 玄米および精白米の水分、タンパク質、脂肪酸度

1. 目的

A. では、1988～89年北海道産の小麦を用いて水分、タンパク質、灰分の測定精度の検討を行い、水分、タンパク質で良好な結果を得、本分析計を用いることによって生産現場での成分を迅速かつ正確に測定することが可能になったことを明らかにした。

本節では、玄米および精白米の主な成分である、水分、タンパク質、脂肪酸度の測定精度の検討を行った。

2. 実験方法

a. 供試試料

1) 玄米

試料は1987～88年産の玄米13品種166点を用いた。主たる生産地は北海道、東北であった。Table 7

Table 7 Sample identity

	Variety	n
Inside of Hokkaido	Kitahikari	5
	Shimahikari	1
	Tomohikari	15
	Michikogane	20
	Yukihikari	75
	Kuiku125	8
	Joiku397	4
Outside of Hokkaido	Akitakomachi	6
	Kiyonishiki	2
	Koshihikari	2
	Sasanishiki	19
	Mutsuhonami	3
	Koshijiwase	6
Total		166

に試料一覧を示した。

2) 精白米

上記の玄米のうちから品種の異なるもの、および同一品種でも産地の異なるもの、さらに等級の異なるもの34点を抽出し、試験用精米機(ケット TP-2)で搗精歩留90-91%に搗精した精白米を試料とした。

b. 供試機器

1) 近赤外分析計

近赤外分析計には、前節と同じく、DICKEY-john INSTALAB 600 IL 610を用い、キャリブレーションの作成には標準の6枚のフィルタを使用した。

2) 粉碎機

粉碎機はUDYサイクロンミル(AC100V, スクリン0.5mmφ, 米専用フィーダー付き)を用いた。粉碎速度は8~10g/minであった。Fig.11には玄米の累積粒度分布を示した。平均粒度は108μmであった。

c. 分析項目および分析方法

1) 玄米

a) 粉水分

粉碎した試料の水分値を3g-135°C-1h法で求め、前節記載の換算式により5g-105°C-5h法の値に換算した。

b) タンパク質

ケルダール法で全窒素を定量し、窒素-タンパク

質換算係数5.95¹⁰⁾を乗じてタンパク質値を求めた。

c) 脂肪酸度

脂肪酸度はAACC迅速法¹³⁾により求めた。別に原粒水分を10g粒-135°C-24h法で測定し、その値を5g粉砕-105°C-5h法に換算し、基準水分値とした。

2) 精白米

a) 原粒水分

10g粒-135°C-24h法で測定し、5g粉砕-105°C-5h法水分に換算した。

b) 粉水分

玄米と同様にして求めた。

c) タンパク質

玄米と同様にして求めた。

d) 脂肪酸度

玄米と同様にして求めた。

Table 8に化学測定の精度を標準誤差(SDD)としてまとめた。

3. 結果および考察

Table 9に各成分のキャリブレーションの結果を示した。

キャリブレーションに使用した波長の選択法はすべて前節と同様である。すなわち、フィルタ1枚からはじめて、決定係数 r^2 および回帰式からのずれの標準誤差SECに改善が見られる間は枚数を増加させ、それ以上フィルタを増しても改善が見られなくなるまで繰り返す。例えば、フィルタ2枚と3枚で

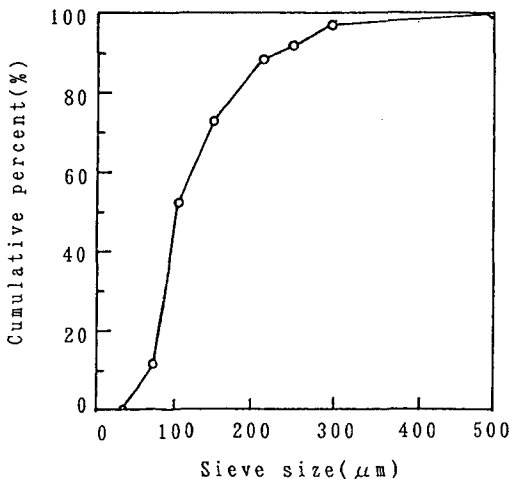


Fig.11 Cumulative particle size distribution of brown rice by Udy Cyclone-mill

Table 8 Precision of chemical analysis

	SDD(%)		
	Moisture	Protein	Free fat acidity
Brown rice	0.060	0.055	1.11
Milled rice	-	0.062	1.09

Table 9 Calibration results

	Brown rice		Milled rice	
	r^2	SEC	r^2	SEC
Moisture	0.93	0.14	0.70	0.11
Protein	0.94	0.19	0.94	0.17
Free fat acidity (meal)	0.16	5.9	0.29	6.7
Free fat acidity (grain)	-	-	0.49	5.8

は改善が見られるが、3枚と4枚では改善が見られないときには3枚とした。

a. 玄米

Fig.12 は玄米粉の水分のキャリブレーションである。得られた重回帰式は以下のとおりであった。

水分(%) =

$$9.43 - 0.1045 X_{2310} - 0.0567 X_{2230} + 0.1620 X_{1940} \quad (8)$$

水分範囲：9.46～11.90%

ここで X_{2310} : 2,310 nm における $\log(1/R)$ の値

X_{2230} : 2,230 nm //

X_{1940} : 1,940 nm //

このとき、 $r^2=0.93$ 、 $SEC=0.14$ で、前節の小麦の3品種全体のキャリブレーションの $SEC=0.14$ とほぼ同等の良い精度が得られた。

Fig.13 はタンパク質のキャリブレーションである。得られた重回帰式は以下のとおりであった。

タンパク質(%) =

$$9.48 + 1.094 X_{2180} - 0.8142 X_{2100} - 0.3421 X_{1680} \quad (9)$$

タンパク質範囲：6.26～10.02%

ここで X_{2180} : 2,180 nm における $\log(1/R)$ の値

X_{2100} : 2,100 nm //

X_{1680} : 1,680 nm //

このとき、 $r^2=0.94$ 、 $SEC=0.19$ で、前節の小麦の3品種全体のキャリブレーションの $SEC=0.14$

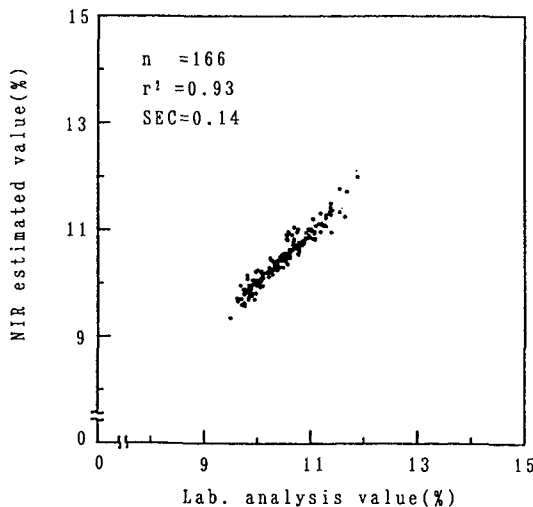


Fig.12 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for brown rice moisture

よりやや精度が劣った。

Fig.14 は脂肪酸度のキャリブレーションである。フィルタは2,230 nmと1,940 nmの2枚を使用した。脂肪酸度の範囲は15.6～40.9であった。得られた結果は、 $r^2=0.16$ 、 $SEC=5.9$ で、精度が悪かった。

脂肪酸度の変化は、主に、玄米全体の10%未満である玄米表面の糠層で生じていると考えられる。玄米を粉砕すると、脂肪酸度の変化している玄米表面

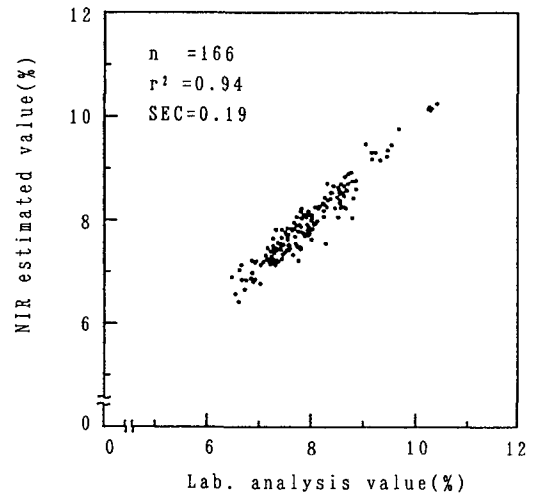


Fig.13 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for brown rice protein

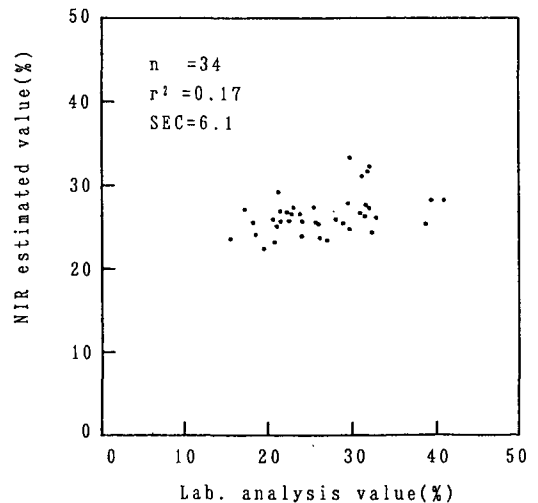


Fig.14 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for free fat acidity of brown rice

の糠層が、全体の90%を占める胚乳と混合され、脂肪酸度の変化があいまいにされてしまう。したがって、このような粉碎分析では精度の良いキャリブレーションが作成できなかったものと考えられる。

b. 精白米

Fig.15 は水分のキャリブレーションである。得られた重回帰式は以下のとおりであった。

$$\text{水分(\%)} = 14.22 - 0.1414 X_{2310} + 0.1322 X_{1940} \quad (10)$$

水分範囲：11.00～11.75%

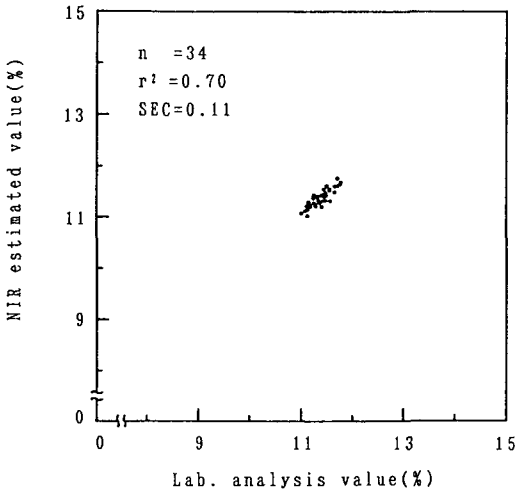


Fig.15 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for milled rice moisture

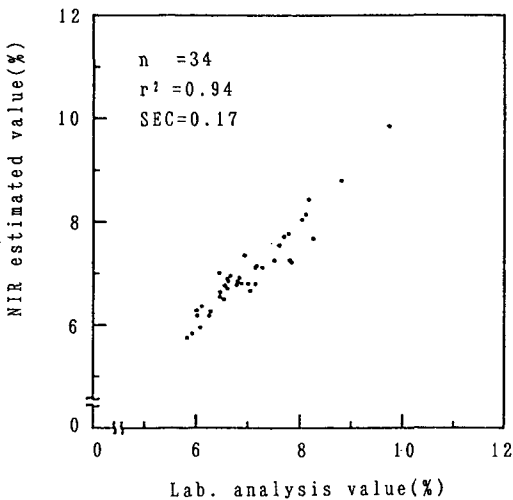


Fig.16 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for milled rice protein

このとき、 $r^2=0.70$ 、 $SEC=0.11$ で、 r^2 は小さいが、玄米とほぼ同等の精度であった。 r^2 が玄米より小さいのは、水分範囲が狭いためであると考えられる。

Fig.16 はタンパク質のキャリブレーションである。得られた重回帰式は以下のとおりであった。

$$\text{タンパク質(\%)} = 10.82 + 1.264 X_{2180} - 0.9383 X_{2100} - 0.4211 X_{1680} \quad (11)$$

タンパク質範囲：5.80～8.18%

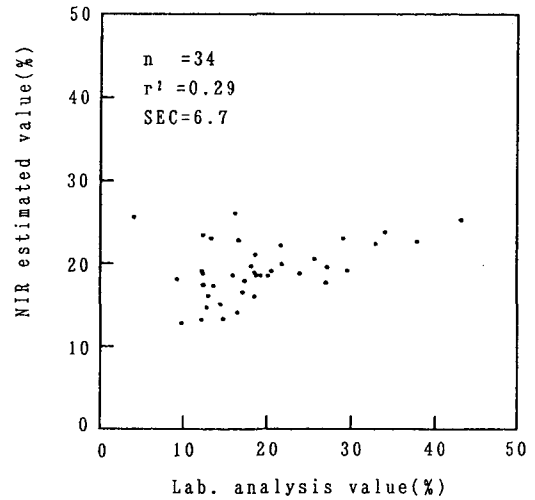


Fig.17 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for free fat acidity of milled rice (meal)

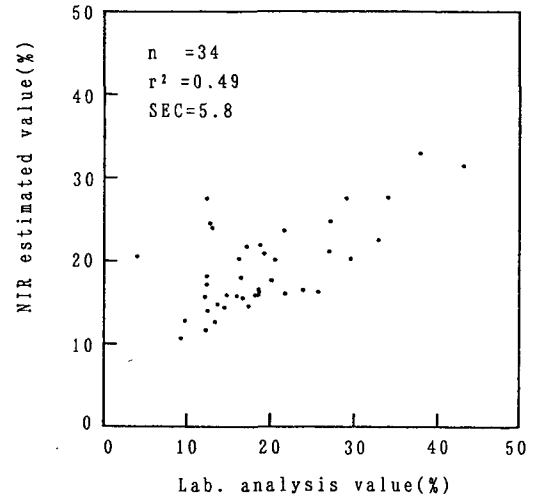


Fig.18 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for free fat acidity of milled rice (whole grain)

このとき、 $r^2=0.94$ 、 $SEC=0.17$ で、玄米よりやや優れていた。

Fig.17は精白米粉の脂肪酸度のキャリブレーション、Fig.18は精白米粒の脂肪酸度のキャリブレーションである。粉よりも粒で測定したほうが良いキャリブレーションであった。これは、玄米で考察したと同様に、脂肪の加水分解は精白米表面に付着した糠で主に生ずることによるものと考えられる。しかし、粒で測定した場合でも、 $r^2=0.49$ 、 $SEC=5.8$ であり、化学分析で $SDD=1.09$ であることから考えると、精度は十分ではなかった。

本研究で選択した波長は、精白米粉が2,230 nmと1,940 nm、精白米粒が2,230, 2,100, 1,940 nmであった。一般に2,310 nmは脂質の主波長とされる¹⁴⁾が、脂肪酸の飽和、不飽和に関連する波長は別の波長域にある、との報告¹⁵⁾もあり、脂肪酸測定のための波長はまだ確定していない。この点については第4報で詳細に論ずる。

C. 北海道産大豆の水分、タンパク質、油脂

1. 目的

A. では北海道産の小麦の水分、タンパク質、灰分の測定精度の検討を行い、水分、タンパク質で良好な結果を得、生産現場で迅速かつ正確な測定が可能な成分分析計であると結論し、また、B. では玄米および精白米の成分の測定精度の検討を行い、小麦と同様、水分、タンパク質で良好な結果を得た。

1988年の統計によると、大豆は国内の年間供給量560万tのうち、84.3%の469万tが輸入されており、そのうち66%が製油用、残りを醸造用、食品用などが占めている。国産大豆の出回り量は17万tで、外国産の大豆に比べて、油分が少なく、タンパク質が多いことから、豆腐、みそ、納豆、煮豆などの食品用や醸造用に主に用いられている。北海道ではこのうち3万1千tを生産しており、食生活のグルメ化、健康志向などに対応して、北海道産大豆を明示した豆腐や小粒大豆を使用した納豆などの商品が出回るようになり、北海道産大豆に対する需要が強まっている¹⁶⁾。

そこで、小麦、米に引き続き、本節では、北海道産の大豆について、その主要成分である水分、タンパク質、油脂について、近赤外分析計の成分測定の精度について検討を加えた。

2. 実験方法

a. 供試試料

試料には、1990年北海道産大豆51点を用いた。このうち、20点が十勝産「キタムスメ」（一部「キタミシロ」）、31点が上川産「キタホマレ」である。

b. 供試機器

1) 近赤外分析計

近赤外分析計はA.、B. と同じく、DICKEY john INSTALAB 600 IL 610を用いた。キャリブレーションの作成には、本機標準装備の6枚のフィルタと、1,759 nmのオプションフィルタの計7枚を使用した。1,759 nmは油脂、アルコールの吸収バンドとされている波長で、USDA FGISが大豆分析用に追加指定している波長である。測定手順などはすべてUSDA FGIS BOOK VI¹⁷⁾にしたがった。

2) 粉碎機

粉碎機はUDYサイクロンミル(AC 100 V、スクリーン2.0 mmφ)を用いた。粉碎速度はUSDA FGIS BOOK VIにしたがって約20 g/minとした。粒が大きくそのままでは粉碎できない大豆は、ロール式粉碎器で粗粉碎してから供試粉碎機で微粉碎した。

Fig.19にフルイ分けによる大豆(原粒水分12.68%、タンパク質31.62%、油脂17.74%)の累積粒度分布を示した。なお、平均粒度は116 μmであった。

c. 分析項目および分析方法

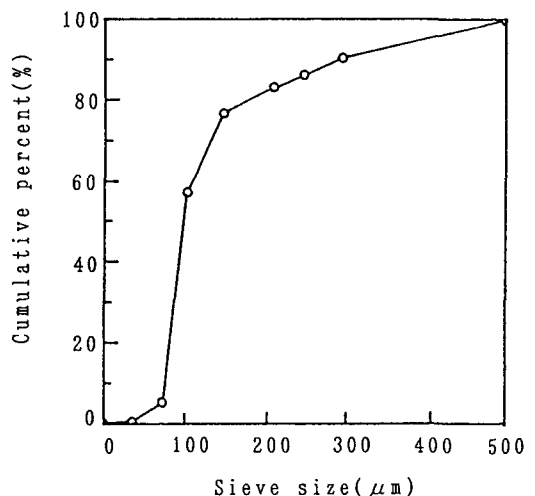


Fig.19 Cumulative particle size distribution of soybean by Udy Cyclone-mill

1) 水分

粉碎した試料を 5 g-105°C-5 h 法で水分値を求めた。

2) タンパク質

試料約 1 g を用い、ケルダール法で全窒素を定量し、窒素-タンパク質換算係数 5.71 を乗じてタンパク質値を求めた¹⁰⁾。

3) 油脂

試料約 2 g を用い、ジエチルエーテル抽出法で求めた¹⁰⁾。

Table 10 に化学分析の精度を標準誤差 (SDD) としてまとめた。

3. 結果および考察

キャリブレーションに使用した波長の選択法はすべて A. と同様である。すなわち、フィルタ 1 枚からはじめて、決定係数 r^2 および回帰式からのずれの標準誤差 SEC に改善が見られる間は枚数を増加させ、それ以上フィルタを増しても改善が見られなくなるまで繰り返す。例えば、フィルタ 2 枚と 3 枚では改善が見られるが、3 枚と 4 枚では改善が見られないときには 3 枚とする。

キャリブレーションは全試料、および産地別に作

Table 10 Precision of chemical analysis

	Moisture	Protein	Oil
SDD(%)	0.090	0.154	0.064

Table 11 Calibration results

Sample	Tokachi(n=20)		Kamikawa(n=31)		All sample(n=51)	
	r^2	SEC	r^2	SEC	r^2	SEC
Moisture	0.95	0.26	0.97	0.13	0.98	0.20
Protein	0.96	0.22	0.98	0.14	0.97	0.19
Oil	0.97	0.13	0.96	0.15	0.97	0.15

Table 12 ANOVA results for calibrations classified by growing district

	Calibration for Tokachi			Calibration for Kamikawa		
	Moisture	Protein	Oil	Moisture	Protein	Oil
Estimated for Tokachi	—	—	—	**	**	NS
Estimated for Kamikawa	NS	**	**	—	—	—

** Significant at 1%

NS: Not significant

成し、産地間のキャリブレーションに差があるかどうかの検討を行った。結果を **Table 11** および **Table 12** にまとめた。

また、1,759 nm のオプションフィルタの効果を確認するため、全試料を用いたキャリブレーションを、標準の 6 枚のフィルタによるものと、1,759 nm を加えた 7 枚によるもので作成し、精度の比較を行った。

a. 水分

Fig.20 は、上川産試料で作成したキャリブレーションを用いて上川産と十勝産それぞれの試料の予測値を求め、それと化学分析値との相関を示したものである。分散分析を行った結果、両者の予測値は危険率 1% で有意差があった。これは、上川産試料で作成したキャリブレーションを用いて十勝産試料を測定すると、その予測値は化学分析値との誤差が大きくなることを意味する。一方、十勝産試料で作成したキャリブレーションを用いて上川産と十勝産の試料の予測値を求めると、これらは有意差がなかった。

また、全試料を用いて作成したキャリブレーションを用いた予測値と、上川産、十勝産それぞれの試料で作成したキャリブレーションを用いた予測値とを分散分析した結果、両者とも有意差がなかった。すなわちこれは、産地によりキャリブレーションが異なる場合があるが、産地の区別をせず、全試料で作成したキャリブレーションを使用した方が混乱がなく確実に良いことを意味する。

標準の 6 枚のフィルタから作成したキャリブレーションは SEC=0.20 (2,310, 1,940, 1,680 nm) で

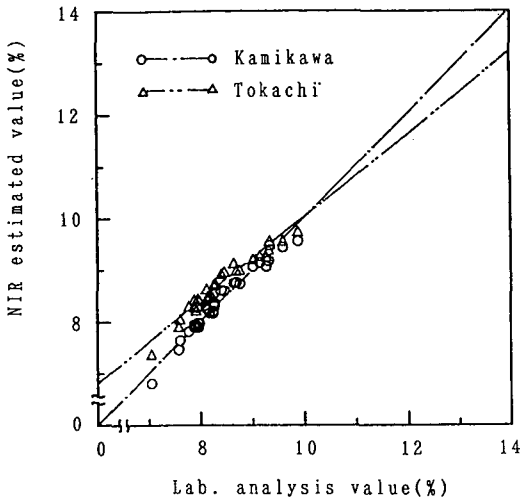


Fig.20 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean moisture using calibration classified by growing district

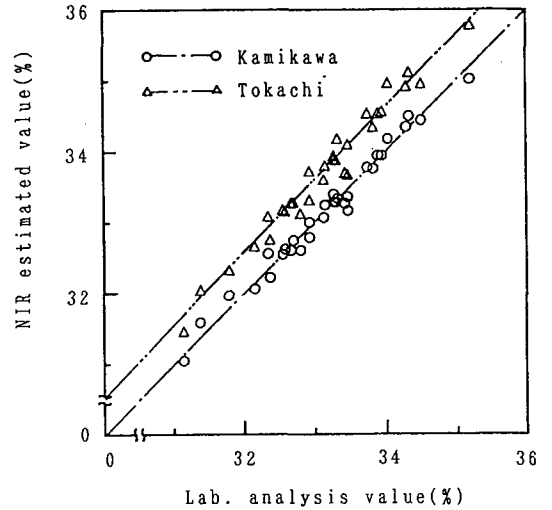


Fig.22 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean protein using calibration classified by growing district

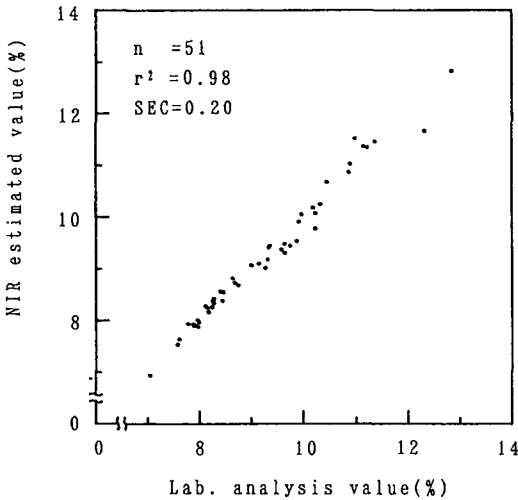


Fig.21 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean moisture

あった。これに対し、オプションの 1,759 nm を加えたキャリブレーションでは SEC=0.20 (2,310, 1,940, 1,759 nm) とほぼ同等の精度であった。すなわち北海道産大豆の水分測定には大豆用オプションフィルタを用いる必要はなかった。そこで本研究では水分の予測に 2,310, 1,940, 1,680 nm の 3 波長で作成したキャリブレーションを採用した。

Fig.21 に全試料の化学分析値と予測値の相関を

示した。

この水分値は、タンパク質含量を基準水分値での値に換算するために使用する。このキャリブレーションの SEC=0.20 がタンパク質含量の換算値に与える影響は、本研究で用いた試料のタンパク質が上限値 (35.19%) で水分が下限値 (7.05%) である場合に最大となり、それは 0.07% である。この影響は A. の小麦の水分の場合の約 2 倍であるが、大豆水分の化学分析の SDD=0.091 が小麦の場合の SDD=0.030 の約 3 倍であることを考慮すれば、ほぼ満足できる精度であると思われる。

得られたキャリブレーションは以下のとおりであった。

水分 (%) =

$$6.67 - 0.089 X_{2310} + 0.189 X_{1940} - 0.147 X_{1680} \quad (12)$$

水分範囲：7.05~12.84%

ここで X_{2310} : 2,310 nm における $\log(1/R)$ の値

X_{1940} : 1,940 "

X_{1680} : 1,680 "

b. タンパク質

Fig.22 は、上川産のキャリブレーションを用いて求めた上川産と十勝産それぞれの試料の予測値と化学分析値との相関を示したものである。分散分析の結果、両者の間には危険率 1% で有意差があった。

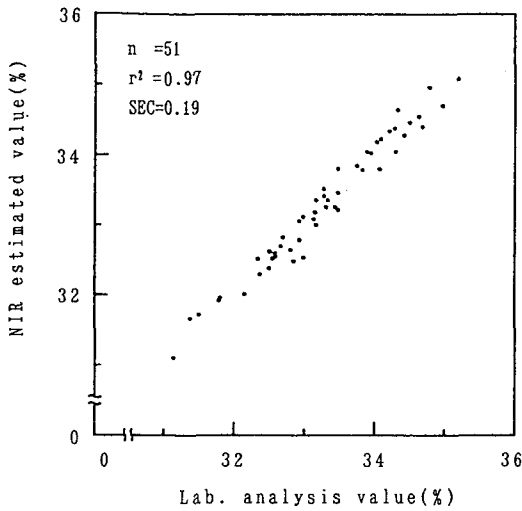


Fig.23 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean protein

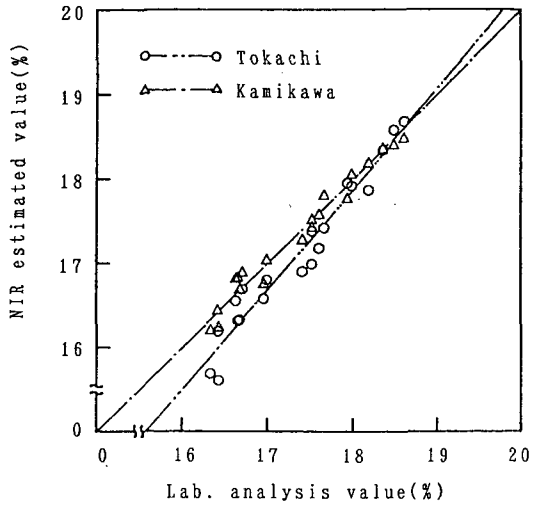


Fig.25 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean protein using calibration classified by growing district

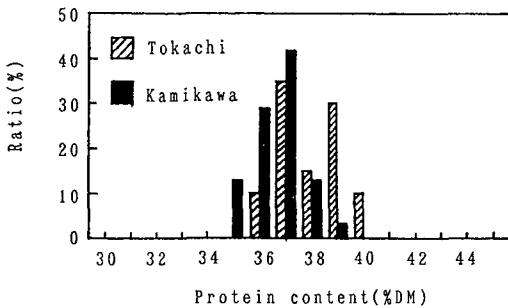


Fig.24 Distribution of soybean protein content due to growing district

また、水分と同様に、全試料を用いて作成したキャリブレーションによる予測値と、それぞれの産地別に作成したキャリブレーションによる予測値との間には有意差はなかった。

全試料を用い、標準の6枚のフィルタからキャリブレーションを作成すると、SEC=0.19 (2,310, 2,180, 2,100, 1,680 nm)であった。これに対し、オプションフィルタを加えた7枚から作成したキャリブレーションはSEC=0.19(2,310, 2,180, 2,100, 1,759 nm)であり、精度の改良は見られなかった。したがって、水分と同様にタンパク質測定でもオプションフィルタを用いる必要はなく、ここでは前者のキャリブレーションを採用した。このキャリブレーションのSEC=0.19は、化学分析のSDD=

0.154であることから、十分な精度であるといえる。Fig.23に全試料の化学分析値と予測値の相関を示した。得られたキャリブレーションは以下のとおりである。

タンパク質(%) =

$$28.46 - 0.450 X_{2310} + 1.612 X_{2180} - 0.890 X_{2100} - 0.327 X_{1680} \quad (13)$$

タンパク質範囲：31.14～35.19%

ここで X_{2180} : 2,180 nm における $\log(1/R)$ の値

X_{2100} : 2,100 //

Fig.24は産地別のタンパク質の化学分析値の分布を示したものである。産地間のタンパク質は平均すると上川産より十勝産のほうがやや高い値を示したが、分布はほぼ同様であった。

c. 油脂

Fig.25は十勝産のキャリブレーションを用いた両産地の予測値と化学分析値との相関を示したものである。分散分析の結果、これらの間には危険率1%で有意差があった。一方、上川産のキャリブレーションを用いた場合には有意差はなかった。

全試料を用い、標準の6枚のフィルタからキャリブレーションを作成すると、SEC=0.19 (2,310, 2,230, 2,180, 2,100, 1,680 nm)であった。これに対し、オプションフィルタを加えた7枚から作成し

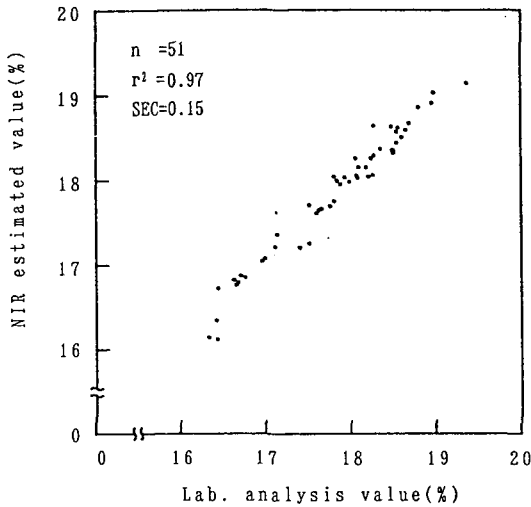


Fig.26 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for soybean oil

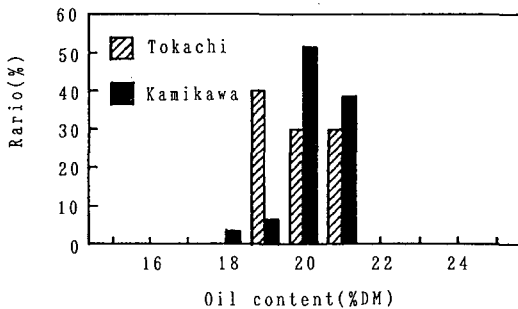


Fig.27 Distribution of soybean oil content due to growing district

たキャリブレーションではSEC=0.15 (2,310, 2,230, 2,180, 1,680, 1,759 nm)であり、明らかに精度の改良が見られた。オプションフィルタの1,759 nmは油脂の吸収波長とされており、このフィルタは北海道産大豆の油脂測定に有効であった。したがって、ここでは後者のキャリブレーションを採用した。

このキャリブレーションのSEC=0.15は、化学分析のSDD=0.064と比較するとやや精度が劣るが、実用上は十分な精度であると思われる。Fig.26に全試料の化学分析値と予測値の相関を示した。得られたキャリブレーションは以下のとおりであった。

油脂(%) =

$$14.64 + 0.172 X_{2310} - 0.172 X_{2180} -$$

$$0.325 X_{2100} - 0.662 X_{1680} + 1.009 X_{1759} \quad (14)$$

油脂範囲: 16.33~19.37%

ここで X_{1759} : 1,759 nmにおける $\log(1/R)$ の値

Fig.27は産地別の油脂の化学分析値の分布を示したものである。平均値、分布とも産地間の差は見られなかった。

II. 近赤外分光法による穀物成分測定値の変動要因

A. 穀物の種類・品種と粉碎条件が粒度と水分に及ぼす影響

1. 目的

近赤外分光法による穀物の成分測定では、分析対象穀物を粉碎して測定する場合と、粒のまま測定する場合とがある。USDA FGISが発行している小麦タンパク質分析ハンドブック¹⁾では両者の分析計が認定されている。しかし、測定精度が良いなどの理由で、一般には粉碎して測定する分析計が広く普及している。

近赤外分光法による穀物の成分測定において、測定値の変動に影響を及ぼす要因には多くのものがある。これらは大きく3つに分類できる。すなわち、①分析作業に関する要因、②試料に関する要因及び③分析計に関する要因である。

分析作業に関する要因には、①穀物の種類・品種や成分含量、粉碎機、粉碎時の環境温度などによる粉碎後の粒度の変動、②粉碎による成分、特に水分の変化、③サンプルセルへの充填密度による変動などがある。試料に関する要因には、①試料の粒度による変動、②穀物の種類・品種、生産年、生産地による変動などがある。分析計に関する要因には、①分析計の環境温度による変動、②光学系の経時変化による変動などがある。以上の各要因は測定値に対して単独に影響を及ぼすのではなく、例えば、温度のように分析作業、試料、分析計のすべてに関連するものもある。

前章で近赤外分光法による穀物成分測定の精度について検討を行い、その結果、小麦と玄米の水分とタンパク質及び大豆の水分、タンパク質、脂質の測定において良好な精度が得られた。この測定精度を安定して維持するためには、測定値に及ぼす変動要因の影響を明確にしておく必要がある。

そこで、本節では上記の測定値変動要因のうち、

分析作業に注目することとした。すなわち、小麦3品種と玄米を試料とし、粉碎機の種類と粉碎時の環境温度を粉碎条件とし、これらが粉碎後の粒度と水分に及ぼす影響を明らかにすることとした。

2. 実験方法

a. 化学分析法

1) 水分

原粒水分は10g-粒-135°C-24h法で測定し、農業機械学会の換算式¹⁸⁾により、5g-粉碎-105°C-5h法による水分値に換算して表した。粉碎後の水分は5g-粉碎-105°C-5h法で測定した。

2) タンパク質

タンパク質含量はケルダール法で測定した。窒素-タンパク質換算係数は、小麦は5.70、玄米は5.95とした。

b. 試料

試料は1989年産小麦の「タクネ」と1990年産小麦の「ホロシリ」と「チホク」の3品種を各10点、1990年産玄米を10点、合計40点を用いた。これらの試料は、各小麦や玄米とも、あらかじめ水分とタンパク質含量を測定した30~50点の試料の中から水分やタンパク質含量の値の範囲が広く分布するように、それぞれ10点ずつを選択したものである。

Table 13 に試料の原粒水分とタンパク質含量の分布を示した。

小麦は品種間の形質の差異が大きき、I.-Aで論じたように、近赤外分光法のキャリブレーションも品種により異なるため、品種別の試料とした。一方、I.-Bで論じたように、玄米は品種間の差異が小さいため、品種の区別はせず、タンパク質含量のばらつきを広くするために「コシヒカリ」、「キヨニシキ」、「きらら397」の3品種を混合したものとした。

c. 粉碎

Table 13 Moisture and protein content distribution of whole grain samples

Grain (variety)		Wheat			Brown rice
		Horoshiri	Chihoku	Takune	
number of samples		10	10	10	10
Whole grain moisture(%)	Min.	11.9	9.4	10.6	14.4
	Max.	13.3	12.6	13.2	16.1
	Mean	12.9	11.4	12.2	14.9
Protein(%)	Min.	11.1	9.2	13.8	6.4
	Max.	13.4	13.3	19.5	10.9
	Mean	12.3	11.3	16.6	8.8

Table 14 Specification of milling machine

Milling machine		UDY	RETSCH	FALLING NUMBER
Name		Cyclone sample mill	Ultra centrifugal mill	Laboratory mill
Model		3010-018	183000/ZM-1	3100
Power source	(V)	1 ϕ 100	1 ϕ 100	1 ϕ 200
Rotation	(rpm)	10,400	15,000	16,800
Screen mesh	(mm)	0.5	0.75	0.8
Sample feeder		equipped	--	equipped
Milling speed	(Wheat)	(g/min)	30	60
	(Brown rice)		8	60

1) 粉砕機

USDA FGIS では粉砕機は指定の1機種を使用するように義務づけている。一方、わが国では現在、近赤外分光法は普及の初期段階で、使用する粉砕機にはいくつかの機種があり、必ずしも USDA FGIS の指定機種が使われていないのが現状である。そこで、現在わが国で近赤外分光法に使われている代表的な粉砕機3機種を供試した。Table 14 に各粉砕機の仕様を示した。

UDY サイクロンサンプルミルは USDA FGIS が認定している唯一の粉砕機である。UDY の粉砕方式は、回転するインペラにより試料に遠心力を与え、インペラの周囲に固定されたカーボランダムを塗布したグラインディングリングに試料を衝突させ、試料を圧砕する方式である。

RETSCH 超遠心粉砕機はわが国各地の食糧事務所等で使われている粉砕機である。RETSCH の粉砕方式は、回転する三角刃（ロータリエッジ）と周囲に固定されたメッシュスクリーンとで試料をはさみ、試料をせん断する方式である。

FALLING NUMBER 試験室用粉砕機(以下、FN とする)はアミログラフの簡易測定機として使用されているフォーリングナンバの試料調製のための粉砕機である。FN の粉砕方式は、回転するハンマーで試料を圧砕する方式である。

2) 粉砕時の環境温度（粉砕温度）

わが国南部の高温多湿の梅雨時期から北海道の冷涼な秋までを考慮し、粉砕時の環境温度（以下、粉砕温度とする）を10, 20, 30°Cの3条件とした。Table 15 に設定温度と実験時に実測した平均温度、平均相対湿度とを示した。

3) 粉砕方法

粉砕は各温湿度に設定した環境試験室内に試料と粉砕機を一昼夜以上静置し、環境に充分なじませた後に行った。粉砕は試料40点、粉砕機3機種、粉砕温度3条件のすべてを組み合わせ、合計360通りに

Table 15 Set up temperature, and actual temperature and relative humidity of each environment

Set up temperature	(°C)	10	20	30
Actual temperature	(°C)	9.8	21.4	31.1
Relative humidity	(%)	49.6	57.5	59.9

ついで行った。1回に粉砕する試料は約20gとした。

4) 粒度

粒度分布はレーザー粒度計（セイシン企業(株)製 SK LASER MICRON SIZER PRO-7000）により測定した。分散媒は2-プロパノールを用いた。試料は約0.2gを用い、超音波で120秒間拡散させた後に測定を行った。

供試レーザー粒度計の測定範囲は粒子径が192 μm以下である。そこで192 μm以上の粒度分布は乾式フルイを用いたフルイ分けによって求めた。

平均粒子径は50%粒子径(累積粒度分布の50%に対する粒子径)で表した。

3. 結果及び考察

a. 穀物の種類・品種と粉砕条件が粒度に及ぼす影響

Table 16 に穀物の種類と品種、粉砕機、粉砕温度ごとの各試料の平均粒子径を示した。Table 16において、例えば、「ホロシリ」をUDYの粉砕機を使用して10°Cで粉砕した場合の平均粒子径36.6 μmは、10点の試料の平均粒子径の平均値である。

分散分析の結果、穀物の種類、品種、粉砕機の種類、粉砕温度のいずれも、粒度に対して危険率1%で有意な影響を及ぼすことが認められた。

小麦は玄米より粒度が細かった。これは小麦の胚乳が玄米のそれより脆いためである。供試した小麦は3品種とも国産小麦であり、硬質小麦と軟質小麦の中間的性質を持つ中間質小麦である。しかし、中間質小麦の中でも「チホク」は粒質が柔らかく胚乳が脆いとされ、「ホロシリ」と「タクネ」はやや硬質的な性質の胚乳とされている¹⁹⁾。そのため「チホク」の粒度が最も細かく、「ホロシリ」と「タクネ」は「チホク」より粒度が粗かった。

Fig.28 と Fig.29 に小麦（「チホク」）と玄米の累積粒度分布の一例を示した。小麦と玄米のいずれにおいてもUDYにより粉砕した試料の粒度が最も細かく、続いてFN、RETSCHの順に粒度が粗くなった。このような粉砕機による粒度の違いは、それぞれの粉砕方式とスクリーン径の差異によるものである。

Fig.30 に粉砕温度と平均粒子径の関係を示した。図によれば、全体的傾向として粉砕温度が高くなると粒度が細かくなった。これは穀温が高いと穀粒の剛度が小さくなる²⁰⁾ことに起因している。しかし、

Table 16 Mean particle size of each sample (μm)

Milling machine	Milling temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Wheat			Brown rice	Mean by temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	36.6	22.0	38.5	50.2	36.8	36.9
	20	37.8	22.1	42.0	47.5	37.4	
	30	38.3	21.2	41.9	44.8	36.5	
RETSCH	10	76.2	33.8	64.9	110.8	71.4	69.5
	20	71.8	31.0	63.3	111.1	69.3	
	30	61.7	30.6	66.4	111.9	67.6	
FN	10	61.3	35.7	58.7	97.3	63.2	61.4
	20	58.9	30.7	58.6	97.0	61.3	
	30	55.1	31.3	56.3	96.0	59.7	
Mean by sample		55.3	28.7	54.5	85.2		

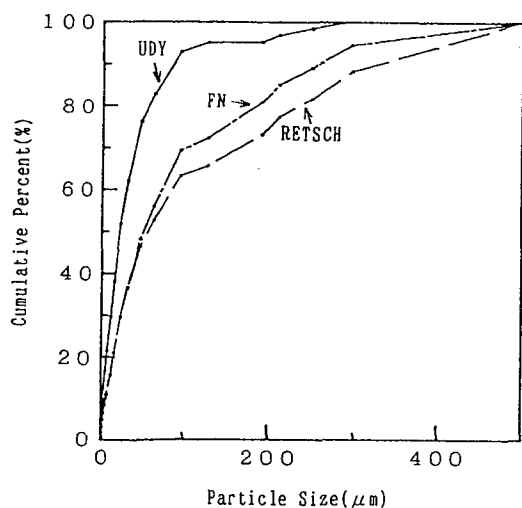


Fig.28 Cumulative particle size distribution of the wheat cultivar Chihoku milled by three types of milling machines

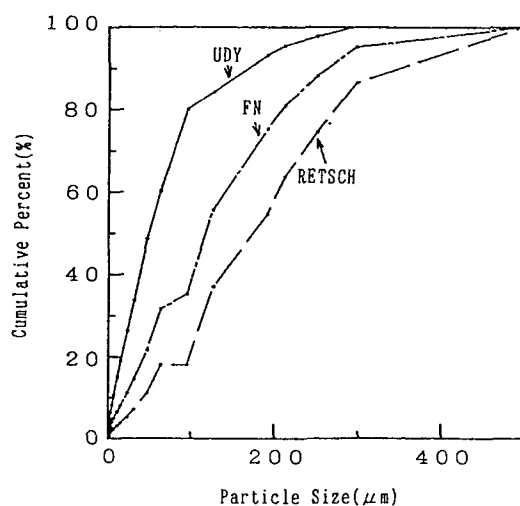


Fig.29 Cumulative particle size distribution of brown rice milled by three types of milling machines

粉碎温度が粒度に及ぼす影響は、穀物の種類・品種や粉碎機の影響に比較すると小さかった。

そこで各粉碎機と各穀物品種ごとの組み合わせについて、それらの粉碎温度 10, 20, 30 $^{\circ}\text{C}$ の 30 点の試料を同一グループと見なし、平均粒子径を目的変数、原粒水分とタンパク質含量とを説明変数として重回帰分析を行った。結果を Table 17 に示した。

Williams ら²¹⁾はタンパク質が 14.3~20.1%DM のカナダ産ハードレッドスプリング (HRS) 小麦 4 点を試料として、6 機種の粉碎機で粉碎を行い、粒度を調べた。その結果、粉碎機により例外はあるものの、全体的にはタンパク質含量と平均粒子径とに負の相関があるとしている。本実験の結果も同様であり、重相関係数は一部で有意でない場合があるが、

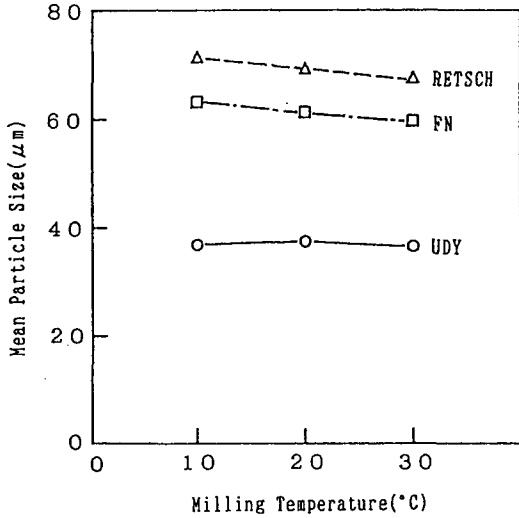


Fig.30 Relationship between milling temperature and mean particle size

Table 17 Multiple correlation coefficient of mean particle size, whole grain moisture and protein

Milling machine	Wheat			Brown rice
	Horoshiri	Chihoku	Takune	
UDY	0.46*	0.70***	0.72***	0.93***
RETSCH	0.82**	0.24	0.69***	0.75***
FN	0.77***	0.59***	0.35	0.50**

r(27.5%)=0.36* r(27.1%)=0.47** r(27.0.1%)=0.57***

Table 18 Moisture changes of each sample by milling (%)

Milling machine	Milling temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	-2.5	-2.6	-2.7	-3.5	-2.8	
	20	-3.0	-2.5	-2.8	-4.3	-3.1	-3.2
	30	-3.1	-2.9	-3.4	-4.7	-3.5	
RETSCH	10	0.0	0.0	0.0	-0.1	0.0	
	20	-0.1	-0.1	-0.3	-0.5	-0.3	-0.2
	30	-0.5	-0.3	-0.4	-0.5	-0.4	
FN	10	-0.9	-0.6	-1.0	-1.5	-1.0	
	20	-1.0	-0.8	-1.5	-2.2	-1.4	-1.4
	30	-1.6	-1.1	-1.9	-2.6	-1.8	
Mean by sample		-1.4	-1.2	-1.6	-2.2		

全体的には有意であった。すなわちタンパク質含量が高いと粒度が細くなり、水分が高いと粒度は粗くなった。しかし、タンパク質含量と水分が粒度に与える影響は、穀物の種類、品種や粉砕機の影響に比較すると小さかった。

b. 穀物の種類・品種と粉砕条件が粉砕後の水分に及ぼす影響

Table 18 に穀物の種類と品種、粉砕機、粉砕温度ごとの各試料の粉砕による水分変化を示した。水分変化はゼロもしくは負の値であり、粉砕により水分は減少した。

分散分析の結果、穀物の種類・品種・粉砕機、粉砕温度のいずれも、水分減少に対して危険率1%で有意な影響を及ぼすことが認められた。

玄米は小麦より水分減少が大きかった。これは玄米の原粒水分が小麦よりも高いため、粉砕時の水分蒸発が大きかったことによる。

粉砕機ごとの水分減少は、UDY が最も大きく続いて FN, RETSCH の順に小さかった。RETSCH では、スクリーンを通過した粉砕後の試料は、そのままスクリーンの周囲に堆積する。一方、UDY と FN では、スクリーンを通過した粉砕後の試料は、サイクロンを利用して捕集される。したがって空気流によって試料を搬送する UDY と FN では水分減少が大きくなった。また、粒度が細かい UDY ではさらに水分減少が大きくなった。

Fig.31 に粉砕温度と水分変化の関係を示した。粉砕温度が高いと水分減少が大きくなった。これは温

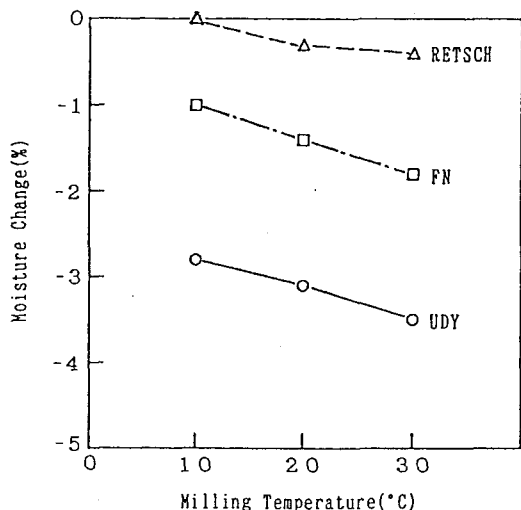


Fig.31 Relationship between milling temperature and moisture change

度の上昇にともなう水分蒸発促進の結果である。

c. 粉水分から原粒水分の推定

粉砕後の粉水分から原粒水分を良い精度で推定できれば、近赤外分析計を水分測定器としても利用できる。そこで、粉水分から原粒水分を推定したときの相関係数と標準誤差 (SE) を Table 19 に示した。

米の電気抵抗式水分計の標準誤差は乾燥途中で 0.41%, 乾燥仕上り後で 0.18% 程度である²²⁾。これから水分測定器としての標準誤差の上限の目安を

0.2% とする。前章 A. , B. で、小麦、玄米とも近赤外分光法によって粉水分は精度良く測定できることが確認されている。この時の近赤外分光法による水分値と標準法による水分値との標準誤差は 0.14% 以下であった。したがって粉水分から原粒水分を推定するときの標準誤差は 0.14% 以下であることが求められる。(標準誤差の加法性 $0.2^2 = 0.14^2 + 0.14^2$ による)

Table 19 から、相関係数が有意で SE が 0.14% 以下のものは RETSCH で粉砕した場合の一部のみであった。これは粉砕による水分減少が大きいと、粉水分から原粒水分を推定する際の精度が低下することを示唆している。また、RETSCH の場合でも、Table 18 に示したように粉砕温度によって水分減少が異なるため、粉砕前の原粒水分を測定する水分計として近赤外分光法を利用することは実用的でない。

すなわち、近赤外分光法で粉水分から原粒水分を推定した場合、電気抵抗式水分計より測定精度が劣った。

B. 粒度と測定温度がキャリブレーションの精度に及ぼす影響

1. 目的

近赤外分光法による穀物の成分測定において、測定値の変動に影響を及ぼす要因には多くのものがある。前節で、小麦と玄米を粉砕機 3 機種を用いて 3

Table 19 The estimation of whole grain moisture content from milled whole meal moisture content

Milling machine	Milling temp. (°C)	Wheat						Brown rice	
		Horoshiri		Chihoku		Takune		r	SE(%)
		r	SE(%)	r	SE(%)	r	SE(%)		
UDY	10	0.39	0.23	0.89***	0.24	0.73*	0.36	0.43	0.30
	20	0.27	0.24	0.71*	0.35	0.77**	0.27	-0.07	0.31
	30	0.46	0.13	0.49	0.45	0.43	0.30	-0.17	0.34
RETSCH	10	0.94***	0.14	0.99***	0.09	0.99***	0.13	0.99***	0.08
	20	0.97***	0.08	0.99***	0.07	0.97***	0.18	0.93***	0.18
	30	0.62	0.34	0.99***	0.11	0.96***	0.19	0.95***	0.13
FN	10	0.88***	0.21	0.97***	0.21	0.96***	0.17	0.87**	0.16
	20	0.87**	0.20	0.94***	0.27	0.89***	0.26	0.85**	0.18
	30	0.64*	0.16	0.96***	0.16	0.84**	0.25	0.69*	0.27

条件の粉碎温度で粉碎し、これらが粒度と水分に及ぼす影響を調査した。その結果、穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度はそれぞれ粒度と水分に有意な影響を与えること、及び粉水分からの原粒水分の推定は精度が低いことを知った。

本節では、前節で得られた粒度の異なる試料と近赤外分析計とを3条件の環境温度に置き測定を行い、粒度と成分測定時の環境温度がキャリブレーションの精度に与える影響を調査した。

2. 実験方法

a. 試料

試料は1989年産小麦の「タクネ」と1990年産小麦の「ホロシリ」と「チホク」の3品種を各10点、1990年産玄米を10点、合計40点を用いた。これらの試料は前節の実験において、UDY サイクロンサンプルミル、RETSCH 超遠心粉碎機、FALLING NUMBER 試験室用粉碎機（以下FNとする）の3種類の粉碎機を用いて、粉碎温度10、20、30°Cの3条件でそれぞれ粉碎したものである。粉碎後の試料数は360点（40×3×3）である。

粉碎後の試料の水分は5g-粉碎-105°C-5h法で求めた。タンパク質はケルダール法で測定し、窒素-タンパク質換算係数は小麦は5.70、玄米は5.95とした。

b. 測定

1) 近赤外分析計

近赤外分析計はI.と同じくDICKEY-john INSTALAB 600 IL 610を用いた。

2) 測定時の環境温度（測定温度）

わが国南部の梅雨時期から北海道の冷涼な秋までを考慮し、測定時の環境温度（以下、測定温度とする）を10、20、30°Cの3条件とした。

3) 測定方法

粉碎後の試料を各測定温度に設定した環境試験室内に密封保存し、それぞれの測定温度に試料の温度をなじませた。近赤外分析計も試料と同様に各測定温度に設定した室内に一昼夜以上静置し、その後測定を行った。

測定は、試料が4種類で各10点、粉碎機3機種、粉碎温度3条件、測定温度3条件の合計1,080の組み合わせについて行い、近赤外分析計による吸光度(log (1/R))を求めた。

c. キャリブレーションの作成

キャリブレーションの作成はI.に準じて行った。すなわち、化学分析値と近赤外分析計による吸光度との間で重相関分析を行い、キャリブレーションを求めた。

キャリブレーションに使用した波長は小麦と玄米で共通であり、水分では2,310と1,940 nmの2波長、タンパク質では2,180, 2,100, 1,680 nmの3波長である。

3. 結果及び考察

a. 粒度と測定温度がキャリブレーションの標準誤差に及ぼす影響

穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度、測定温度の各組み合わせにおいて、それぞれ10点のデータでキャリブレーションを作成した。さらに各キャリブレーションの標準誤差 (SEC) を求めた。

タンパク質の各キャリブレーションのSECをTable 19に示した。Table 19に示したSECの分散分析を行ったところ、穀物の種類・品種及び粉碎機がSECに危険率1%で有意な影響を与え、粉碎温度と測定温度はSECに有意な影響を与えなかった。

前節に示したように、穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度は粉碎後の試料の粒度にそれぞれ有意な影響を与えた。UDY, RETSCH, FNで粉碎した試料の粒度はそれぞれ平均で36.9, 69.5, 61.4 μmであった。同様に「ホロシリ」、「チホク」、「タクネ」、玄米の粒度は55.3, 28.7, 54.5, 85.2 μmであり、粉碎温度が10°C, 20°C, 30°Cの試料の粒度は57.1, 56.0, 54.6 μmであった。

粉碎温度がSECに有意な影響を与えなかったのは、穀物の種類・品種や粉碎機による粒度の差に比較して、粉碎温度による粒度の差が小さいためである。

そこで粉碎温度10, 20, 30°Cの30点の試料を同じグループと見なし、穀物の種類・品種、粉碎機、測定温度の各組み合わせにおいて、それぞれ30点のデータで新たにキャリブレーションを作成しSECを求めた。

Table 20に新たに作成したタンパク質のキャリブレーションのSECを示した。

Table 20のSECの分散分析を行ったところ、穀物の種類・品種のみがSECに危険率5%で有意な影響を与えた。しかし、Table 20に示したように、小麦3品種と玄米のSECの平均値は0.17から

Table 20 Standard error of calibrations for protein¹⁾ (%)

Milling machine	Milling temp. (°C)	Measuring temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by measuring temp.	Mean by milling temp.	Mean by milling machine	
			Horoshiri	Chihoku	Takune					
UDY	10	10	0.14	0.20	0.17	0.21	0.18			
		20	0.15	0.18	0.22	0.18	0.18	0.21		
		30	0.15	0.19	0.21	0.22	0.19			
	20	10	0.20	0.28	0.21	0.24	0.23			
		20	0.16	0.33	0.30	0.19	0.24	0.21	0.21	
		30	0.14	0.32	0.24	0.27	0.24			
	30	10	0.19	0.28	0.16	0.17	0.20			
		20	0.21	0.30	0.16	0.23	0.23	0.19		
		30	0.23	0.33	0.10	0.21	0.22			
	RETSCH	10	10	0.19	0.22	0.17	0.22	0.20		
			20	0.18	0.18	0.18	0.16	0.18	0.18	
			30	0.13	0.16	0.17	0.25	0.17		
20		10	0.13	0.15	0.24	0.22	0.18			
		20	0.22	0.24	0.12	0.22	0.20	0.19	0.18	
		30	0.21	0.11	0.15	0.13	0.15			
30		10	0.17	0.14	0.15	0.28	0.18			
		20	0.17	0.12	0.13	0.23	0.17	0.19		
		30	0.16	0.16	0.10	0.20	0.15			
FN		10	10	0.15	0.24	0.27	0.23	0.22		
			20	0.17	0.24	0.28	0.20	0.22	0.21	
			30	0.14	0.15	0.29	0.22	0.20		
	20	10	0.10	0.33	0.21	0.27	0.23			
		20	0.08	0.24	0.26	0.20	0.20	0.21	0.21	
		30	0.10	0.23	0.15	0.17	0.16			
	30	10	0.17	0.24	0.28	0.21	0.22			
		20	0.12	0.29	0.18	0.25	0.21	0.23		
		30	0.15	0.41	0.24	0.27	0.27			
	Mean by sample			0.16	0.23	0.20	0.22			

1) SEC of calibrations obtained for the combination among species and varieties of grain, mill, milling temperature, measuring temperature.

0.23%の間であった。

そこで本研究の範囲では穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度による粒度の違い、及び測定温度はSECに大きな影響を及ぼさないと判断した。以上の傾向は水分のキャリブレーションのSECについても同様であった。

b. 粒度が測定値のBIASに及ぼす影響

BIASは化学分析値の平均値から近赤外分光法による測定値の平均値を差し引いた値である。すなわち、近赤外分光法による測定値が化学分析値より高く表示される場合はBIASは-（マイナス）になり、逆に低く表示される場合はBIASは+（プラス）に

なる。BIASはSECとともにキャリブレーションの精度を表す指標であり、BIASが0(ゼロ)に近いほど精度は良いことを示す。

粉碎機はUDYを使い20°Cで粉碎した試料を、20°Cで測定したときの10点のデータを作成したタンパク質のキャリブレーションを用い、他の試料のタンパク質を測定した際のBIASを求めた。なお、前章で、小麦と玄米はキャリブレーションが異なり、さらに小麦は品種ごとのキャリブレーションを用いた方がキャリブレーションの精度が良いことが認められたため、本節においても穀物の種類・品種ごとにそれぞれのキャリブレーションを使用した。

BIASについて分散分析を行ったところ、SECの場合と同様に、粉碎温度はBIASに有意な影響を与えなかった。

そこで粉碎温度10, 20, 30°Cの30点の試料を同じグループと見なし、新たにタンパク質のキャリブレーションを作成した。UDYで粉碎し20°Cで測定した、穀物の種類・品種ごとのキャリブレーションを用いて、他の試料のタンパク質を測定した際のBIASをTable 21に示した。

Table 21のBIASの分散分析を行ったところ、穀物の種類・品種、粉碎機、測定温度のいずれもBIASに有意な影響を与えた。また穀物の種類・品種と粉碎機の組み合わせにより、交互作用が認められた。

すなわちこれは、ある粉碎機(ここではUDY粉碎機)を使用して粉碎した試料で作成したキャリブレーションを用いて、他の粉碎機で粉碎した粒度の異なる試料のタンパク質を測定するとBIASが生じることを示し、同時に穀物の種類・品種と粉碎機の組み合わせによりそのBIASが異なることを示している。

粉碎機によるBIASへの影響を低減させる目的で、各粉碎機で粉碎した試料を20°Cで測定した時の各々のキャリブレーションを用いて、粉碎機ごとに10, 30°Cで試料のタンパク質をそれぞれ測定した際のBIASを求め、Table 22に示した。Table 22のBIASを分散分析すると、測定温度のみがBIASに危険率1%で有意な影響を及ぼし、穀物の種類・品種と粉碎機はBIASに有意な影響を及ぼさないことが分かった。

水分について、Table 22と同様にBIASを求め、Table 23に示した。水分についても、タンパク質の場合と同様に、測定温度のみがBIASに有意な影響を及ぼした。

以上のことから、穀物の種類・品種と粉碎機による粒度の違いはBIASに影響を及ぼすものの、それぞれの穀物の種類・品種及びそれぞれの粉碎機による適正なキャリブレーションを用いることにより、粒度の影響を取り除くことが可能であることが認め

Table 21 Standard error of calibrations for protein²⁾ (%)

Milling machine	Measuring temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by measuring temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	0.18	0.25	0.22	0.19	0.21	
	20	0.18	0.29	0.25	0.19	0.23	0.22
	30	0.18	0.26	0.21	0.22	0.22	
RETSCH	10	0.20	0.15	0.19	0.23	0.19	
	20	0.21	0.16	0.17	0.22	0.19	0.19
	30	0.18	0.14	0.15	0.25	0.18	
FN	10	0.14	0.28	0.30	0.22	0.24	
	20	0.14	0.26	0.25	0.22	0.22	0.22
	30	0.14	0.27	0.21	0.27	0.22	
Mean by sample		0.17	0.23	0.22	0.22		

2) SEC of calibrations obtained for the combination among species and varieties of grain, milling machine, measuring temperature, regarding the data with different milling temperature as a group.

Table 22 BIAS of NIR estimated protein value³⁾ (%)

Milling machine	Measuring temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by measuring temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	0.18	0.12	0.15	0.40	0.21	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
	30	-0.08	-0.07	-0.10	-0.24	-0.12	
RETSCH	10	-0.15	0.07	-1.16	1.27	0.01	
	20	-0.47	-0.19	-1.49	0.60	-0.39	-0.35
	30	-0.66	-0.31	-1.66	-0.05	-0.67	
FN	10	-0.09	-0.16	-0.80	0.67	-0.09	
	20	-0.31	-0.46	-1.06	0.14	-0.42	-0.37
	30	-0.51	-0.51	-1.18	-0.22	-0.60	
Mean by sample		-0.23	-0.17	-0.81	0.28		

3) BIAS in the case of using each varietal calibrations obtained from the data of UDY-milled and measured at 20°C

Table 23 BIAS of NIR estimated protein value⁴⁾ (%)

Milling machine	Measuring temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by measuring temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	0.18	0.12	0.15	0.40	0.21	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
	30	-0.08	-0.07	-0.10	-0.24	-0.12	
RETSCH	10	0.36	0.34	0.13	0.44	0.32	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
	30	-0.22	-0.15	0.03	-0.49	-0.21	
FN	10	0.25	0.07	0.15	0.50	0.24	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
	30	-0.23	0.07	-0.07	-0.35	-0.14	
Mean by sample		0.03	0.04	0.03	0.03		

4) BIAS in the case of using each varietal calibrations obtained from the data milled by each milling machine and measured at 20°C

られた。

c. 測定温度が測定値のBIASに及ぼす影響

Table 22 と Table 23 に示したように、穀物の種類・品種と粉碎機による粒度の影響を取り除いたうえで、測定温度がBIASに及ぼす影響が認められた。Fig.32 に、Table 22 と Table 23 におけるタン

パク質と水分の測定温度ごとのBIASの平均値を示した。

Fig.32 によれば、近赤外分光法により求めたタンパク質値は、測定温度が高くなると、化学分析値より高く表示された。逆に、近赤外分光法により求めた水分値は、測定温度が高くなると、化学分析値よ

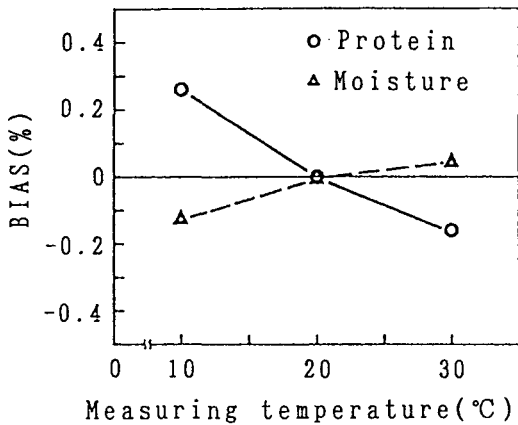


Fig.32 Relationship between measuring temperature and the BIAS of NIR estimated protein and moisture value

り低く表示された。測定温度によるBIASの温度勾配はタンパク質が約 $-0.2\%/10^{\circ}\text{C}$ 、水分が約 $0.1\%/10^{\circ}\text{C}$ であった。

供試した近赤外分析計は、測定温度が分析計に与える影響を低減するために、波長を選択するフィルタ部を 50°C に、センサ部を電子冷却により 0°C に制御している。したがって、Fig.32に示したような測定温度によるBIASは、試料の温度による影響と考えられる。

試料の温度が近赤外分光法の測定値に影響を及ぼすことについて、いくつかの報告がある^{1,23,24)}。USDA FGISが発行している小麦タンパク質分析ハンドブック²¹⁾とOsborneら²³⁾は、本研究と同様に、タンパク測定において試料の温度が高くなると測定値は高く表示されるとしている。一方、Williamsら²⁴⁾はタンパク質測定において本研究とは逆の結果を示している。

測定温度によるBIASは、使用する近赤外分析計の機種や使用する波長により異なるものと思われる。すなわち、近赤外線吸収反射特性が試料の温度により変動し、その変動の程度が波長により異なることに起因していると考えられる。

d. 近赤外分光法による穀物の成分測定における測定値の精度向上

近赤外分光法による穀物の成分測定において、より正確な測定をするためには、穀物の種類・品種ごとのキャリブレーションを使用し、そのキャリブレーションを作成した際の粉碎機や環境温度など

と、測定時のそれらを同一条件にすることが重要である。

例えば、本研究で供試した近赤外分析計は、わが国でも市販され徐々に普及しつつある。この近赤外分析計の市販機に内蔵されている小麦や玄米のキャリブレーションは、UDY 粉碎機で粉碎した試料を用いて $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ の測定温度で作成されている。したがって、精度の良い測定値を得るためには粉碎機と測定温度をキャリブレーション作成時と同様にすることが望ましい。また、本研究のように1点20g程度の試料を多数連続して粉碎すると、粉碎直後の試料の温度は粉碎温度より 10°C 程度上昇する。そこで、粉碎後の試料は直ちにチャック付きビニール袋に入れて1時間以上静置し、室温に戻した後に近赤外分析計による測定を行うことが望ましい。

近赤外分光法による穀物の成分測定において、測定値の精度を良くするためには以上のような注意が必要である。

C. 品種と収穫年度がキャリブレーションの精度に及ぼす影響と機器の経時変化

1. 目的

近赤外分光法による穀物の成分測定において、測定値の変動に影響を及ぼす要因には多くのものがある。II-A.で、小麦と玄米を粉碎機3機種を用いて3条件の粉碎温度で粉碎し、これらが粒度と水分に及ぼす影響を調査した。その結果、穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度はそれぞれ粒度と水分に有意な影響を与えること、及び、粉水分から原粒水分の推定は精度が低いことを知った。

また、II-B.では、粒度の異なる試料と近赤外分析計とを3条件の環境温度に置き測定を行い、粒度と測定温度がキャリブレーションに与える影響を調査した。その結果、穀物の種類・品種や粉碎機による粒度の違いは測定値のBIASに影響を及ぼすが、適正なキャリブレーションの使用により粒度の影響を除去できること、測定温度は測定値のBIASに影響を与え、その温度勾配はタンパク質で約 $-0.2\%/10^{\circ}\text{C}$ 、水分で約 $0.1\%/10^{\circ}\text{C}$ であることを知った。

近赤外分光法によるタンパク質含量の測定が公定法となっているアメリカでは、測定に用いるキャリブレーションは小麦の種類ごとに作成されている²⁵⁾。そこで本節ではまず、北海道産の主要な小麦で

ある「ホロシリ」、「チホク」、「タクネ」の3品種を用い、キャリブレーションの品種間差異を調査し、品種ごとのキャリブレーションが他の品種に適用可能かどうかの検討を行った。

また、長年にわたって安定した測定値を得るためには、数年間にわたって試料を収集する必要があるとされている²⁶⁾。小麦についてはI-A、で2年間のキャリブレーションの変動について簡単に触れたが、より詳細に年度間変動について検討を加える必要があると思われる。そこで、玄米と小麦を用い、3年間の試料を用いて収穫年度がキャリブレーションに与える影響について調査した。

ついで、3年間に各年度ごとに作成した玄米と小麦のキャリブレーションを用いて、機器の経時変化について検討した。

2. 実験方法

a. 試料

1) 品種がキャリブレーションに与える影響

試料は、1988年産の小麦3品種、「ホロシリ」、「チホク」、「タクネ」、各60点を用いた。

2) 収穫年度がキャリブレーションに与える影響

試料は1989年、1990年、1991年産の玄米及び小麦(「チホク」)それぞれ30点を用いた。各試料の測定は1992年にまとめて行った。

3) 機器の経時変化

試料は1990年、1991年、1992年産の玄米及び小麦(「チホク」)を用いた。試料数は各年度順に玄米が80、25、90点、小麦(「チホク」)が111、60、90点である。

b. 測定

1) 化学分析

水分は粉碎した試料を、5g-粉碎-105°C-5h法¹⁰⁾で測定した。タンパク質は粉碎した試料を約1g精秤し、ケルダール法によって全窒素を定量し、これに窒素-タンパク質換算係数を乗じてタンパク質含量を求めた。換算係数は小麦が5.70、玄米が5.95とした¹⁰⁾。

2) 粉碎

試料は粉碎して近赤外分析計による測定を行った。粉碎機はUDY Cyclone-millモデル3010-109(220V, 50Hz)を用いた。

c. 近赤外分析計

近赤外分析計は前章及び本章A., B. と同じく

DICKEY-john INSTALAB 600 モデル610(IL610)を用いた。

d. キャリブレーションの作成

キャリブレーションの作成は前章に準じて行った。すなわち、化学分析値と近赤外分析計による吸光度との間で重相関分析を行い、キャリブレーションを作成した。

キャリブレーションに使用した波長は小麦と玄米で共通であり、水分では2,310と1,940nmの2波長、タンパク質では2,180, 2,100, 1,680nmの3波長である。

3. 結果及び考察

a. 品種がキャリブレーションに与える影響

Table 24に小麦の品種別のキャリブレーションの一覧を示した。

1) 小麦の品種ごとのキャリブレーション

小麦の品種ごとに作成したキャリブレーションが他の品種に適用できるかどうか検討を行った。

Table 25に小麦の品種別キャリブレーションを用いて他の品種を測定したときの精度を示した。また、Fig.33とFig.34は、「チホク」、「タクネ」、「ホロシリ」、それぞれの品種ごとに作成したキャリブレーションによって、「チホク」の水分、及びタンパク質含量を測定したものである。

「チホク」のキャリブレーションで「チホク」自身を測定した値と「チホク」の化学分析との値は、水分、タンパク質いずれにおいても、当然 $Y=X$ の直線となる。しかし、「タクネ」と「ホロシリ」のキャリブレーションで「チホク」を測定した場合には、 $Y=X$ の直線から大きくはずれ、各測定値間に、BIAS(偏差： $Y=X$ の直線からの平行的な変動)やSKEW($Y=X$ の直線との傾き)があることが認められた。これらに差があるかどうか分散分析を行ったところ、危険率1%で有意な差があることが確認された。また、「タクネ」と「ホロシリ」の水分とタンパク質含量の測定においても同様のことが確認された。これは各品種の粒度及び成分の分布が異なっていることに起因するものであると考えられる。すなわち、ある品種で作ったキャリブレーションをそのまま他の品種に適用すると測定値の誤差が大きくなった。この結果は1990年産の「ホロシリ」、「チホク」、「タクネ」でも確認された。

2) 小麦全体のキャリブレーションと品種ごとの

Table 24 BIAS of NIR estimated moisture value⁵⁾ (%)

Milling machine	Measuring temp. (°C)	Wheat			Brown rice	Mean by measuring temp.	Mean by milling machine
		Horoshiri	Chihoku	Takune			
UDY	10	-0.17	-0.17	-0.18	-0.15	-0.17	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05
	30	0.02	-0.04	0.00	0.06	0.01	
RETSCH	10	-0.08	-0.09	-0.14	-0.03	-0.09	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	30	0.09	0.06	0.01	0.05	0.05	
FN	10	-0.11	-0.15	-0.07	-0.12	-0.11	
	20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01
	30	0.18	-0.01	0.04	0.17	0.09	
Mean by sample		-0.01	-0.04	-0.04	0.00		

5) BIAS in the case of using each varietal calibrations obtained from the milled by each milling machine and measured at 20°C

Table 25 Calibrations for wheat

Constituent	Sample						Calibration		r ²	SEC (%)
	Variety	Year	n	Range			Year	Equation		
				Max. (%)	Min. (%)	Range (%)				
Moisture	Horoshiri	1988	60	13.5	9.5	4.0	1989	M(%)=13.46-0.199 X ₂₃₁₀ +0.195 X ₁₉₄₀	0.99	0.07
	Chihoku	1988	60	12.0	8.3	3.7	1989	M(%)=11.75-0.194 X ₂₃₁₀ +0.199 X ₁₉₄₀	0.99	0.09
	Takune	1988	60	12.3	10.5	1.8	1989	M(%)=11.92-0.171 X ₂₃₁₀ +0.174 X ₁₉₄₀	0.95	0.09
	All samples	1988	180	13.5	8.3	5.2	1989	M(%)=11.58-0.185 X ₂₃₁₀ +0.192 X ₁₉₄₀	0.98	0.11
Protein	Horoshiri	1988	60	11.7	10.4	1.3	1989	P(%)=10.85+1.211 X ₂₁₈₀ -0.885 X ₂₁₀₀ -0.443 X ₁₆₈₀	0.90	0.14
	Chihoku	1988	60	11.5	9.2	2.3	1989	P(%)=16.37+1.270 X ₂₁₈₀ -1.019 X ₂₁₀₀ -0.334 X ₁₆₈₀	0.96	0.10
	Takune	1988	60	15.0	12.9	2.1	1989	P(%)=13.57+1.171 X ₂₁₈₀ -0.917 X ₂₁₀₀ -0.325 X ₁₆₈₀	0.97	0.11
	All samples	1988	180	15.0	9.2	5.8	1989	P(%)=13.34+1.160 X ₂₁₈₀ -0.887 X ₂₁₀₀ -0.370 X ₁₆₈₀	0.99	0.13

キャリブレーション

小麦全体のキャリブレーションによる、水分とタンパク質含量の測定値と化学分析値との関係を **Fig.35** と **Fig.36** に示した。

小麦全体のキャリブレーションと各品種ごとのキャリブレーションを比較検討するために、各品種のキャリブレーションによる測定値と小麦全体で得られたキャリブレーションによる測定値の間で分散

分析を行った。その結果、水分では「チホク」に危険率5%で、また、「ホロシリ」と「タクネ」に危険率1%で有意差が認められた。しかし、その差は「チホク」で0.03%、「ホロシリ」で0.09%、「タクネ」で0.06%であり、その水分測定値はタンパク質値を基準水分での値に換算するためのものであることを考慮すると、全体のキャリブレーションを使用して各品種の水分を測定することは可能であると判断し

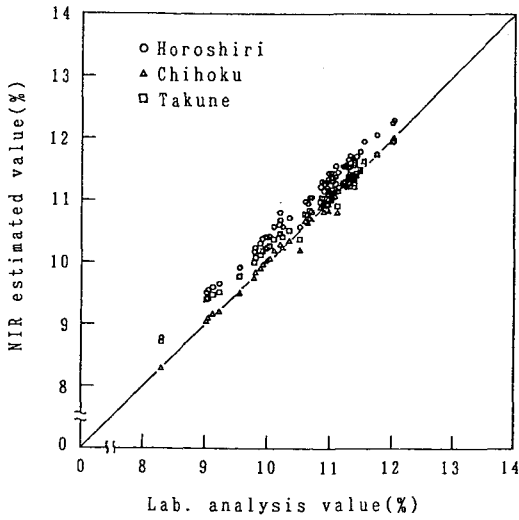


Fig.33 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value using each varietal calibration (the wheat cultivar Chihoku-moisture)

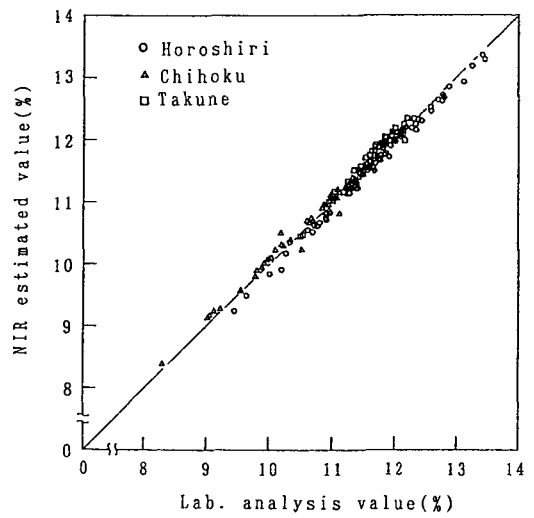


Fig.35 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value using all wheat calibration (moisture)

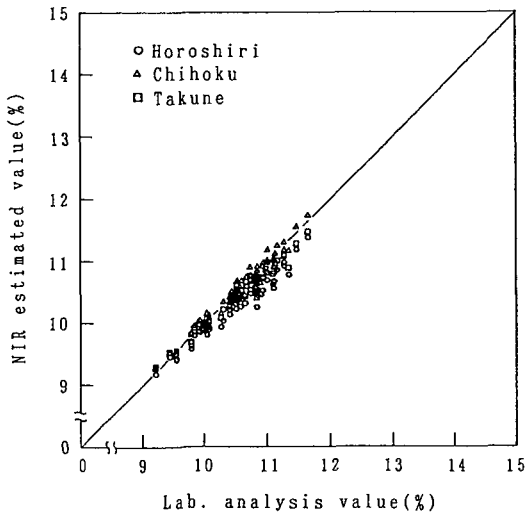


Fig.34 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value using each varietal calibration (the wheat cultivar Chihoku-protein)

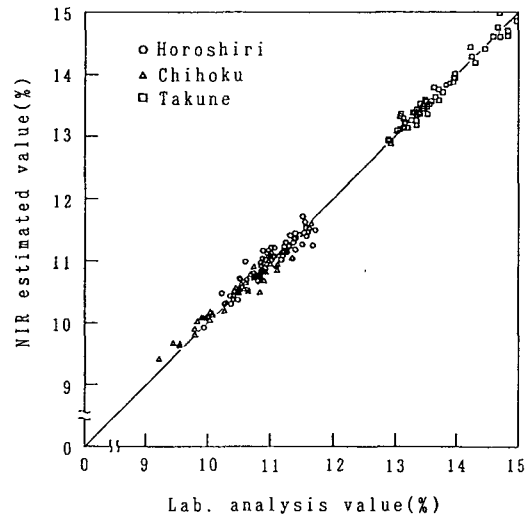


Fig.36 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value using all wheat calibration (protein)

た。
タンパク質では、「タクネ」にのみ危険率1%で有意差が認められたが、その差は0.03%であり、無視できる程度の大きさであった。

以上のことから、測定する品種がわかっている場合には、全体で得られたキャリブレーションとその品種のキャリブレーションのどちらを使用しても良いことを知った。この場合、統計的に有意な差は見られなかったが、品種ごとのキャリブレーションによる測定値の方が小麦全体で得られたキャリブレーション

ションによる測定値より標準誤差が小さい場合が多い。したがって、高い精度が求められる研究などの場合は品種ごとのキャリブレーションを使用する方が良い。しかし、生産現場で利用する場合には、品種ごとにキャリブレーションを切り換えるより、小麦全体のキャリブレーションを使用する方が測定が簡便化され好ましいと考えられる。

b. 収穫年度がキャリブレーションに与える影響

1989, 1990, 1991年産の収穫年度の異なる試料を用い、1992年に測定を行って作成した各キャリブレーションを用いて、各収穫年度の試料の成分値の測定を行い、その測定値の差を検討した。作成した収穫年度別キャリブレーションの一覧を **Table 26** に示した。

1) 水分

水分のキャリブレーションの測定精度の一覧を **Table 27** に示した。分散分析の結果、玄米、小麦(「チホク」)ともそれぞれの測定値の平均値の間には危険率1%において有意な差が認められたが、測定値の平均値の差は0.1%以下であった。しかし、BIASは±0.1%以内、SEPは最大で0.14%であり、水分の測定精度としては実用上充分であると判断した。これらのことから、水分のキャリブレーションは平均値の差の検定では年度間に有意差があるものの、

Table 26 Estimation accuracy of wheat using each varietal calibration

Constituent	Measured variety	Used calibration	BIAS (%)	SKEW	SEP (%)
Moisture	Horoshiri	Horoshiri	—	—	—
		Chihoku	0.10	1.06	0.08
		Takune	0.13	0.92	0.06
	Chihoku	Horoshiri	-0.35	0.93	0.09
		Chihoku	—	—	—
		Takune	-0.13	0.86	0.08
	Takune	Horoshiri	-0.10	1.03	0.09
		Chihoku	-0.06	1.09	0.10
		Takune	—	—	—
Protein	Horoshiri	Horoshiri	—	—	—
		Chihoku	0.24	0.92	0.19
		Takune	0.07	0.86	0.14
	Chihoku	Horoshiri	0.24	0.84	0.11
		Chihoku	—	—	—
		Takune	0.12	0.84	0.10
	Takune	Horoshiri	-0.21	0.99	0.11
		Chihoku	0.04	1.06	0.12
		Takune	—	—	—

Table 27 Calibrations for each harvest year

Grain	Constituent	Sample			Calibration		r ²	SEC (%)		
		Year	n	Range	Year	Equation				
				Max. (%)	Min. (%)	Range (%)				
Brown rice	Moisture	1989	30	11.9	10.6	1.3	1992	M(%) = 11.12 - 0.151 X ₂₃₁₀ + 0.157 X ₁₉₄₀	0.87	0.12
		1990	30	12.0	10.9	1.1	1992	M(%) = 11.01 - 0.147 X ₂₃₁₀ + 0.153 X ₁₉₄₀	0.90	0.09
		1991	30	12.1	10.2	1.9	1992	M(%) = 11.34 - 0.149 X ₂₃₁₀ + 0.154 X ₁₉₄₀	0.93	0.11
	Protein	1989	30	8.3	5.7	2.6	1992	P(%) = 1.25 + 1.173 X ₂₁₈₀ - 0.748 X ₂₁₀₀ - 0.581 X ₁₆₈₀	0.96	0.17
		1990	30	9.2	5.5	3.7	1992	P(%) = 6.79 + 1.112 X ₂₁₈₀ - 0.815 X ₂₁₀₀ - 0.360 X ₁₆₈₀	0.98	0.13
		1991	30	9.3	5.7	3.6	1992	P(%) = -0.98 + 1.251 X ₂₁₈₀ - 0.744 X ₂₁₀₀ - 0.728 X ₁₆₈₀	0.98	0.16
Wheat (Chihoku)	Moisture	1989	30	10.2	8.8	1.4	1992	M(%) = 9.78 - 0.166 X ₂₃₁₀ + 0.180 X ₁₉₄₀	0.94	0.09
		1990	30	10.3	8.2	2.1	1992	M(%) = 10.01 - 0.175 X ₂₃₁₀ + 0.188 X ₁₉₄₀	0.94	0.12
		1991	30	10.0	8.7	1.3	1992	M(%) = 9.33 - 0.161 X ₂₃₁₀ + 0.178 X ₁₉₄₀	0.87	0.11
	Protein	1989	30	11.7	9.2	2.5	1992	P(%) = 11.27 + 1.252 X ₂₁₈₀ - 0.980 X ₂₁₀₀ - 0.324 X ₁₆₈₀	0.97	0.10
		1990	30	11.5	8.0	3.5	1992	P(%) = 14.25 + 1.287 X ₂₁₈₀ - 1.036 X ₂₁₀₀ - 0.315 X ₁₆₈₀	0.98	0.11
		1991	30	11.5	7.9	3.6	1992	P(%) = 15.81 + 1.191 X ₂₁₈₀ - 0.998 X ₂₁₀₀ - 0.225 X ₁₆₈₀	0.98	0.11

Table 28 Estimation accuracy of moisture calibrations obtained from each harvest year

Estimated grain	Measured variety	Used calibration	BIAS (%)	SKEW	SEP (%)
Brown rice	1989	89 Cal	—	—	—
		90 Cal	0.00	0.98	0.13
		91 Cal	-0.03	0.98	0.14
	1990	89 Cal	0.08	1.02	0.12
		90 Cal	—	—	—
		91 Cal	0.02	1.00	0.12
	1991	89 Cal	0.07	1.02	0.12
		90 Cal	0.03	1.00	0.12
		91 Cal	—	—	—
Wheat (Chihoku)	1989	89 Cal	—	—	—
		90 Cal	0.01	1.04	0.09
		91 Cal	-0.03	1.00	0.09
	1990	89 Cal	-0.01	0.96	0.11
		90 Cal	—	—	—
		91 Cal	-0.03	0.96	0.11
	1991	89 Cal	0.00	1.02	0.11
		90 Cal	0.01	1.07	0.11
		91 Cal	—	—	—

本研究の測定範囲内ではその差は小さく、他年度の試料の測定にも使用できると考えられる。

2) タンパク質

タンパク質のキャリブレーションの測定精度の一覧を **Table 28** に示した。SEP はすべて 0.2% 以内であったが、BIAS は水分より大きく、玄米で最大 -0.23%、小麦（「チホク」）で最大 +0.17% であった。分散分析の結果、玄米、小麦（「チホク」）ともそれぞれの測定値の平均値の間には危険率 1% において有意な差が認められた。

Fig.37 は、玄米の 1990 年産試料のタンパク質を 1989 年産の試料から作成したキャリブレーションを用いて測定した場合の化学分析値と測定値の相関を示したものである。この図では BIAS +0.16%、SKEW が 1.00 である。一方、**Fig.38** は、玄米の 1991 年産試料のタンパク質を 1990 年産の試料から作成したキャリブレーションを用いて測定した結果を示したものである。この場合は BIAS が -0.23% と同時に SKEW が 0.95 である。**Fig.39** は小麦（「チホク」）の 1991 年産試料のタンパク質を 1990 年産の試

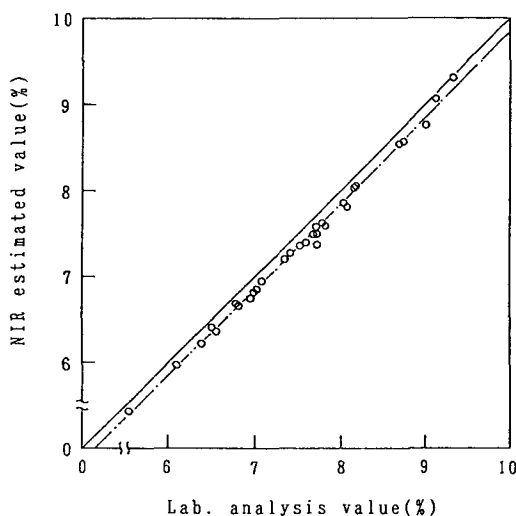


Fig.37 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for 1990 samples using calibration obtained for 1989 samples (brown rice-protein)

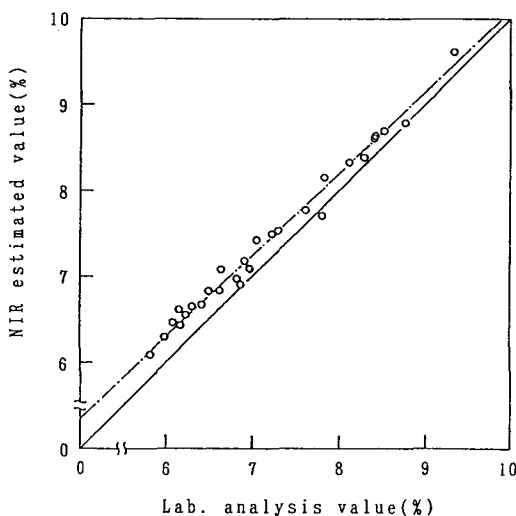


Fig.38 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for 1991 samples using calibration obtained for 1990 samples (brown rice-protein)

料から作成したキャリブレーションを用いて測定した結果を示したものである。

Fig.39 では BIAS は **Fig.37** と同じく +0.17% であるが同時に SKEW が 1.06 である。このように、

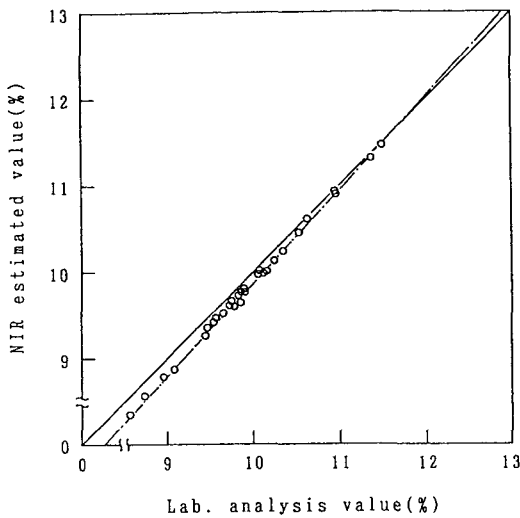


Fig.39 Relationship between lab. analysis value and NIR estimated value for 1991 samples using calibration obtained for 1990 samples (the wheat cultivar Chihoku-protein)

玄米, 小麦(「チホク」)とも, 測定値に年度差がみられた。すなわち, ある収穫年の試料のタンパク質含量を収穫年の異なる試料で作成したキャリブレーションを用いて測定すると SKEW や BIAS が生じる場合があった。

以上のことから, ある収穫年度のみで作成したキャリブレーションによってタンパク質含量の測定を行う際は, 試料の年度差を考慮して, SKEW や BIAS のチェックを行う必要があると考えられる。また, 精度の良い測定値を得るためには, 試料は成分範囲が十分広くなるように選択すると同時に, 気象条件などの栽培に関わる変動要因がキャリブレーションに含まれるように数年にわたって試料を収集し, キャリブレーション作成に用いる必要があるものと考えられる。

c. 機器の経時変化の影響

1990, 1991, 1992年の各年度に測定を行って作成したキャリブレーションを用いて, b. に用いた1989, 1990, 1991年の試料(全90点)の測定を行い, その測定値に差があるか検討した。用いたキャリブレーションの一覧を Table 29 に, また, 結果を Table 30 に示した。

1992年作成のキャリブレーションを除いて BIAS はすべて- (マイナス) となった。すなわち,

Table 29 Estimation accuracy of protein calibrations obtained from each harvest year

Estimated grain	Measured variety	Used calibration	BIAS (%)	SKEW	SEP (%)
Brown rice	1989	89 Cal	—	—	—
		90 Cal	-0.18	0.97	0.16
		91 Cal	0.04	1.05	0.14
	1990	89 Cal	0.16	1.00	0.12
		90 Cal	—	—	—
		91 Cal	0.23	1.03	0.15
	1991	89 Cal	-0.06	0.96	0.16
		90 Cal	-0.23	0.95	0.19
		91 Cal	—	—	—
Wheat (Chihoku)	1989	89 Cal	—	—	—
		90 Cal	0.05	1.06	0.10
		91 Cal	-0.02	1.00	0.11
	1990	89 Cal	-0.01	0.99	0.13
		90 Cal	—	—	—
		91 Cal	-0.07	0.94	0.13
	1991	89 Cal	0.12	1.02	0.14
		90 Cal	0.17	1.06	0.14
		91 Cal	—	—	—

近赤外分析計による測定値は水分, タンパク質とも化学分析値より高く表示された。分散分析の結果, ほとんどの測定値同士の間には危険率1%で有意な差が見られた。

年度間の差 (BIAS) は水分では小さく, 玄米で最大-0.41%であったのに対し, タンパク質では玄米で最大-1.77%の差が見られた。また, 水分では玄米, 小麦とも BIAS は一定の傾向にないが, タンパク質では玄米, 小麦とも一定の傾向で, 作成年度が古くなるほど BIAS は大きくなった。試料の収穫年度が BIAS に与える影響は既述したように最大でおおよそ0.2%である。したがって, それ以上の差は測定機器の光学系の劣化, 粉碎機の粉碎部分の摩耗による粒度変化などによる, 近赤外分析機器全体の経時変化の影響と考えられる。

経時変化の影響を無くして精度の良い測定を行うためには, 近赤外分析計による測定と同時に定期的に化学分析を行って測定の精度をチェックする必要がある。しかし, 化学分析は熟練を要すること, 危険な試薬が必要であることなど, 乾燥調製施設など

Table 30 Calibrations obtained for each year

Grain	Constituent	Sample			Calibration		r ²	SEC (%)		
		Year	n	Range					Year	Equation
				Max. (%)	Min. (%)	Range (%)				
Brown rice	Moisture	1990	80	11.0	9.9	1.1	1990	M(%)=10.85-0.149 X ₂₃₁₀ +0.159 X ₁₉₄₀	0.89	0.09
		1991	25	11.0	9.8	1.2	1991	M(%)= 9.52-0.136 X ₂₃₁₀ +0.151 X ₁₉₄₀	0.99	0.03
		1992	90	12.1	10.2	1.9	1992	M(%)=10.81-0.145 X ₂₃₁₀ +0.152 X ₁₉₄₀	0.92	0.11
	Protein	1990	80	9.7	5.8	3.9	1990	P (%)= 4.54+1.118 X ₂₁₈₀ -0.280 X ₂₁₀₀ -0.312 X ₁₆₈₀	0.95	0.21
		1991	25	8.5	5.9	2.6	1991	P (%)= 2.07+1.251 X ₂₁₈₀ -0.823 X ₂₁₀₀ -0.562 X ₁₆₈₀	0.96	0.17
		1992	90	9.3	5.5	3.8	1992	P (%)= 1.12+1.188 X ₂₁₈₀ -0.770 X ₂₁₀₀ -0.557 X ₁₆₈₀	0.96	0.17
Wheat (Chihoku)	Moisture	1990	111	10.8	8.1	2.7	1990	M(%)= 9.98-0.171 X ₂₃₁₀ +0.184 X ₁₉₄₀	0.92	0.17
		1991	60	10.7	8.2	2.5	1991	M(%)=11.43-0.142 X ₂₃₁₀ +0.141 X ₁₉₄₀	0.94	0.10
		1992	90	10.3	8.2	2.1	1992	M(%)= 9.76-0.169 X ₂₃₁₀ +0.183 X ₁₉₄₀	0.93	0.10
	Protein	1990	111	12.0	8.1	3.9	1990	P (%)=15.20+1.319 X ₂₁₈₀ -1.071 X ₂₁₀₀ -0.299 X ₁₆₈₀	0.98	0.17
		1991	60	12.6	8.4	4.2	1991	P (%)=18.13+1.324 X ₂₁₈₀ -1.090 X ₂₁₀₀ -0.332 X ₁₆₈₀	0.93	0.23
		1992	90	11.7	7.9	3.8	1992	P (%)=13.63+1.246 X ₂₁₈₀ -1.005 X ₂₁₀₀ -0.289 X ₁₆₈₀	0.98	0.12

Table 31 Estimation accuracy of protein calibrations obtained for each year

Estimated grain	Constituent	Calibration year	BIAS (%)	SKEW	SEP (%)
Brown rice	Moisture	1990	-0.31	0.92	0.13
		1991	-0.41	0.92	0.14
		1992	0.02	0.88	0.13
	Protein	1990	-1.77	0.98	0.21
		1991	-0.94	1.02	0.18
		1992	0.02	0.96	0.17
Wheat (Chihoku)	Moisture	1990	-0.06	0.91	0.11
		1991	-0.12	0.68	0.15
		1992	0.00	0.91	0.11
	Protein	1990	-0.82	1.04	0.12
		1991	-0.12	1.04	0.15
		1992	0.00	0.98	0.11

の生産現場では実用的ではない。

1978年以來赤外分光法による小麦のタンパク質測定が公定法になっているアメリカとカナダでは、USDA FGISが穀物検査ハンドブック「BOOK-V小麦タンパク質」で使用機器、測定手順などを詳細に規定している¹⁾。この中で、近赤外分析機器全体の経時変化が測定値に与える影響を無くすため、USDA FGISが配布する基準試料を用いて日常的に

測定値のチェックを行うことが義務付けられている。基準試料はHRW(ハード・レッド・ウィンタ)/HRS(ハード・レッド・スプリング)用及びSRW(ソフト・レッド・ウィンタ)/WW(ウェスタン・ホワイト)/DU(デュラム)用に分けられている。

わが国でも近い将来近赤外分光法による小麦のタンパク質測定が公定法になっていくものと思われるが、そのためにはアメリカ及びカナダで行われているような基準試料による日常的な分析機器の精度チェックが必要である。基準試料の種類、数量などについて今後検討を加えていく必要があるものと思われる。

III. 要 約

A. 近赤外分光法による穀物の成分測定

1. 北海道産小麦の水分、タンパク質、灰分

国内産小麦の品質の向上のためには生産者段階で容易に扱え、かつ精度が高い成分測定装置が必要である。近赤外分析計はこのような目的に適した分析計である。原麦に関する測定法を確立するため、1988～89年の2年にわたってキャリブレーションの検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

1) 水分は $r^2 > 0.98$, $SEC < 0.14$ で、実用上十分な精度が得られた。品種ごとのキャリブレーションの方が全試料を用いたキャリブレーションより性能

が優れていた。

2) タンパク質は $r^2 > 0.96$, $SEC < 0.16$ で、実用上十分な精度であると判断した。また、品種によっては年度間で分布が大きく異なっていた。

3) 灰分は品種ごとのキャリブレーションは性能が劣り、全試料を用いたキャリブレーションで $r^2 = 0.85$, $SEC = 0.05$ が得られ、これは品種の同定に用い得る程度の精度だった。

2. 玄米および精白米の水分、タンパク質、脂肪酸度

近赤外分析計を用い、玄米および精白米の主要成分の測定精度の検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 水分は、玄米が $r^2 = 0.93$, $SEC = 0.14$, また、精白米が $r^2 = 0.70$, $SEC = 0.11$ で、実用上十分な精度が得られた。

2) タンパク質は、玄米が $r^2 = 0.94$, $SEC = 0.19$, また、精白米が $r^2 = 0.94$, $SEC = 0.17$ で、実用上十分な精度が得られた。

3) 脂肪酸度は、精白米の全粒を用いた場合、近赤外分光法による測定の可能性が認められたが、十分な精度は得られなかった。脂肪酸度については波長の選択も含め、さらに研究が必要であった。

3. 北海道産大豆の水分、タンパク質、油脂

近赤外分析計を用いた大豆の主要成分の測定精度の検討を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 水分測定では、 $r^2 = 0.98$, $SEC = 0.20$, タンパク質測定では、 $r^2 = 0.97$, $SEC = 0.19$, 油脂測定では、 $r^2 = 0.97$, $SEC = 0.15$ であり、いずれも実用上十分な精度が得られた。

2) 1,759 nm のオブションフィルタは油脂で精度向上の効果が認められ、北海道産大豆での有効性が認められた。

3) 産地別のキャリブレーションは、相互に統計的に有意差が生じる場合があった。しかし、産地別キャリブレーションを使用するより、産地の区別をせず、全試料で作成したキャリブレーションを使用したほうが、実用上簡便で良かった。

B. 近赤外分光法による穀物成分測定値の変動要因

1. 穀物の種類・品種と粉碎条件が粒度と水分に及ぼす影響

小麦3品種と玄米を試料とし、粉碎機3機種と粉碎温度10, 20, 30°Cを粉碎条件とし、これらが粉碎後の粒度と水分に及ぼす影響を調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 穀物の種類と品種、粉碎機、粉碎温度はいずれも粒度と水分に危険率1%で有意な影響を及ぼした。

2) 粒度は玄米が粗く、小麦が細かった。粉碎温度が高いと粒度は細かくなった。

3) 原粒水分とタンパク質含量は粒度に影響を与え、水分が高いと粒度は粗く、タンパク質含量が高いと粒度は細かくなった。

4) 粉碎により水分は減少し、粉碎温度が高いと水分減少は大きかった。

5) 粉碎後の水分から原粒水分を推定する場合、電気抵抗式水分計より測定精度が劣った。

2. 粒度と測定温度がキャリブレーションの精度に及ぼす影響

近赤外分光法による穀物の成分測定において、試料の粒度と測定温度がキャリブレーションの精度に及ぼす影響を調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 穀物の種類・品種、粉碎機、粉碎温度による粒度の違い、及び測定温度はキャリブレーションの標準誤差に影響を及ぼさなかった。

2) 穀物の種類・品種と粉碎機による粒度の違いは測定値のBIASに影響を及ぼした。しかし、それぞれの穀物の種類・品種及びそれぞれの粉碎機による適正なキャリブレーションを用いることにより、粒度の影響を取り除くことができた。

3) 測定温度はキャリブレーションのBIASに影響を与え、これは試料の温度変化が原因であった。BIASの温度勾配はタンパク質が約 $-0.2\%/10^\circ\text{C}$ 、水分が約 $0.1\%/10^\circ\text{C}$ であった。すなわち、近赤外分光法によるタンパク質の測定値は、測定温度が高くなると高く表示され、水分の測定値は逆に低く表示された。

4) 近赤外分光法による穀物の成分測定において、精度の良い測定値を得るためには、穀物の種類・品種ごとのキャリブレーションを使用し、そのキャリブレーションを作成した際の粉碎機や環境温度などと、測定時のそれらを同一条件にすることが重要である。

3. 品種と収穫年度がキャリブレーションの精度に及ぼす影響と機器の経時変化

前節に引き続き、近赤外分光による測定値の変動要因の検討を行った。まず、北海道産小麦3品種を用い、キャリブレーションの品種間差を調査し、品種ごとのキャリブレーションが他の品種へ適用できるか検討した。また、玄米と小麦の3年間の試料を用いて、収穫年度がキャリブレーションに与える影響について検討した。ついで、各年度ごとに作成したキャリブレーションを用いて近赤外分析機器の経時変化を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1) 小麦では各品種ごとに作成したキャリブレーション間に有意な差が認められた。すなわち、ある品種で作成したキャリブレーションを他の品種に適用すると誤差が大きくなった。

2) 実験、研究など良い精度が求められる場合には品種ごとのキャリブレーションを使用し、生産現場など簡便さが求められる場合には小麦全体のキャリブレーションを使用するのが適していた。

3) 収穫年度は水分のキャリブレーションには有意な影響を及ぼしたが、差は小さく、実用上問題ない程度であった。

4) 収穫年度はタンパク質のキャリブレーションに有意な影響を及ぼし、BIASのみに影響する場合とBIAS, SKEWの両者に影響する場合とがあった。したがって、精度の良い測定値を得るためには数年にわたって試料を収集し、それからキャリブレーションを作成する必要がある。

5) 作成年度の違うキャリブレーションの測定値どうしには収穫年度の差以上の有意な差が見られた。したがって、精度の良い測定を行うためには基準試料による分析機器の日常的な精度チェックが必要であることが判明した。

謝 辞

本研究に際し、粒度の測定において雪印(株)札幌技術研究所の、また、粉碎温度の制御に関して当農学部森林科学科森林化学講座の御協力を得た。JA 端野, JA 十勝清水, JA 幕別, JA 音更, 農協サイロ(株)には小麦の試料収集に御協力いただいた。ホクレン農業協同組合連合会パウルライス製造課及び北海道中央食糧(株)には玄米試料の収集に御協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

引用文献

1. Grain Inspection Handbook-Book V Wheat Protein, USDA FGIS May 1, 1987
2. 岩元睦夫：近赤外分光法による食品成分の非破壊測定, 日本食品工業学会誌, 27(9), 464-472, 1980
3. 加藤忠, 真田松吉：ビール大麦, ホップの品質管理, 成分育種における近赤外分光法の利用と課題, 食品工業, 20, 52-55, 1983
4. 田中耕, 清水明：近赤外定量分析計による飼料, 原料, 配合飼料の測定, 食品工業, 20, 56-58, 1983
5. 岩元睦夫, 魚住純：近赤外分光法による食品の非破壊品質測定—最近の動向—, 日本食品工業学会誌, 32(9), 685-695, 1985
6. 新井利直：インフラライザーの原理と測定, 北海道立農業試験場資料 第15号, 65-71, 1982
7. Iwamoto, M., Kwang, C.R. et al : Near Infrared Reflectance Analysis for Determining Moisture, Protein and Ash Contents in Home-grown Wheat Flours, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 31(1), 50-53, 1984
8. 及川敏之：インフラライザーの小麦に対する実用化試験, 北海道立農業試験場資料 第15号, 71-76, 1982
9. 平成元年度北海道農業統計表, 北海道農政部編, 1989
10. 標準計測方法, 食糧庁, 1988
11. 四訂日本食品標準成分表, 科学技術庁資源調査会編, 20-28, 1982
12. 夏賀元康：近赤外分光法による穀物の品質測定(第1報) 近赤外分光法の基礎特性, 北大農邦文紀, 19(2), 257-287, 1994
13. Cereal Lab. Method, 6th ed., 20, 1957
14. Williams, P. C., Norris, K.H.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, AACC, 246, 1987
15. Sato, T., Kawano, S., Iwanoto, M.: Fatty Acid Composition in Oil and NIR Spectral Pattern,

- Proc. of the 3rd International NIRS Conference, 1991
16. 平成元年度 北海道農業の動向, 北海道農政部, 1989
 17. Grain Inspection Handbook-Book VI Soybean Protein and Oil, USDA FGIS, Sept. 4, 1981
 18. 山下律也: 「穀物の含水率測定方法基準」についての提案, 農機誌, 37(3), 445-451, 1975
 19. 柴田茂久, 中江利昭: 小麦粉製品の知識, 38-39, 幸書房, 1990
 20. 川村周三: 米の搗精と精白米の品質および食味 (第4報) 最適搗精方法と最適玄米条件, 北大農邦文紀, 17(4), 517-530, 1991
 21. Williams P. C., Thompson, B. N.: Influence of Whole Meal Granularity on Analysis of HRS Wheat for Protein and Moisture by Near Infrared Reflectance Spectroscopy, Cereal Chem., 55(6), 1014-1037, 1978
 22. 笠原正行, 猪原明成: 粳乾燥過程における単粒水分の分布, 農機誌, 50(5), 65-72, 1988
 23. Osborne, B. G., Fearn, T.: Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis, Longman Scientific & Technical, 36-40, 1986
 24. Williams, P. C., Norris, K. H., Zarowski, W. S.: Influence of Temperature on Estimation of Protein and Moisture in Wheat by Near-Infrared Reflectance, Cereal Chem., 59(6), 473-477, 1982
 25. 17., 3-1, Sept. 4, 1981
 26. 1., 132-133, 1987

Summary

Grain Quality Determination by Near-Infrared Spectroscopy

(Part 2) Determination of constituent content of grain by near-infrared reflectance spectroscopy

A. Determination of constituent content of grain by near-infrared reflectance spectroscopy

1. Moisture, protein and ash content of Hokkaido-grown wheat

In order to improve quality of domestic grain, it is necessary to have constituent content analyzers, which are easily operable at the farming stage with high accuracy. Near-infrared analysis has these advantages. To establish a method for determining constituent content of wheat, a calibration study was carried out over two years from 1988 to 1989. Results were as follows:

- 1) Moisture investigation yielded the results: r^2 greater than 0.98 and SEC less than 0.14, results sufficient for practical use. Each varietal calibration had better accuracy than all-samples calibration.
- 2) Protein investigation obtained results, r^2 greater than 0.96 and SEC less than 0.16, concluded to be good for practical use. In certain varieties constituent content distribution differed from year to year.
- 3) Ash investigation did not give good results for each varietal calibration. All-samples accuracy was $r^2=0.85$ and $SEC=0.05$, sufficient only for variety identification.

2. Moisture, protein content and free fat acidity of brown and milled rice

An accuracy study was carried out regarding determination of constituent content of major constituents of brown and milled rice using near-infrared reflectance analysis. Results were as follows:

- 1) Moisture investigation obtained results, $r^2=0.93$ and $SEC=0.14$ for brown rice and $r^2=0.70$ and $SEC=0.11$ for milled rice, adequate for practical use.
- 2) Protein investigation obtained results, $r^2=0.94$ and $SEC=0.19$ for brown rice and $r^2=0.94$ and $SEC=0.17$ for milled rice, adequate for practical use.
- 3) Free fat acidity studies indicated the possibility of determination of acidity by near-infrared reflectance spectroscopy in whole grain milled rice, but results were poor. Further investigation is necessary to determine free fat acidity, including wavelength selection.

3. Moisture, protein, and oil content of Hokkaido-grown soybeans

An investigation regarding the accuracy of determining constituent content of major constituents of soybeans was carried out. Results were as follows:

- 1) Results, $r^2=0.98$ and $SEC=0.20$ for moisture content and $r^2=0.97$ and $SEC=0.15$ for protein content, were adequate for practical use.
- 2) Option filter of 1,759 nm was effective in improving the accuracy of oil determination, and its effectiveness was also recognized for Hokkaido-grown soybeans.
- 3) Calibrations obtained for each district showed the possibility of statistical differences. However, it was more practical to use all-samples calibration than district calibrations.

B. Factors affecting measured values in determining constituent content of grain by near-infrared reflectance spectroscopy

1. Effect of kind, variety, and milling condition of grain on granularity and moisture content

Using three varieties of wheat and brown rice as samples and three kinds of milling machines, in milling temperatures of 10, 20, and 30°C as milling conditions, an investigation was carried out regarding the effect of these factors on granularity and moisture content. Results were as follows:

- 1) At the 1% level, factors such as kind and variety of grain, milling machines, and milling temperature all significantly affected granularity and moisture content.
- 2) Granularity was coarse in brown rice and fine in wheat. The higher the milling temperature, the finer the granularity.
- 3) Moisture and protein content of whole-grain affected granularity. The higher the moisture content, the coarser the granularity, and conversely, the higher the protein content, the finer the granularity.
- 4) Moisture content decreased by milling, and the higher the milling temperature, the greater the moisture reduction.
- 5) Accuracy in determining moisture content of whole-grain from meal moisture content was poorer than that of electro-resistance moisture metering.

2. Effect of granularity and measuring temperature on the accuracy of calibration

An investigation was carried out regarding the effect of granularity and measuring temperature on the accuracy of calibration in determining constituent content of grain by near-infrared spectroscopy. Results were as follows:

- 1) The kind and variety of grain, milling machines, or differences in granularity caused by milling or measuring temperature did not affect the SEC of calibration.
- 2) Differences in granularity caused by kind and variety of grain and milling machines, affected the BIAS of measured values. However, using adequate calibration for each kind and variety of grain and for each milling machine, the effect of granularity could be eliminated.
- 3) Measuring temperature affected the BIAS of calibration, this was thought to have been caused by changes in sample temperature. Temperature depen-

dency of BIAS was about $-0.2\%/10^\circ\text{C}$ for protein content, and about $0.1\%/10^\circ\text{C}$ for moisture content. That is to say, the higher the measuring temperature, the higher the estimated NIR value in the case of protein content, and conversely in the case of moisture.

- 4) To obtain sufficient accuracy in determining constituent content of grain by NIR spectroscopy, it is important to use specific calibration for each kind and variety of grain, and also to keep measuring conditions, such as milling machine, environment temperature, and so on, the same during calibration.

3. Effect on calibration of variety, harvest year, and the instrument's changes with the passage of time

Studies of the effect of variety and harvest year on the accuracy of calibration in determination of constituent content of grain by near-infrared spectroscopy were carried out using three varieties of Hokkaido-grown wheat. First, the calibration differences among varieties, and the applicability of each varietal calibration to other varieties were studied. Second, the effect of harvest year on the accuracy of calibration was studied using brown rice and wheat, over three years. Third, the instrument's changes with the passage of time were studied using calibration obtained for each year. Results were as follows:

- 1) There were statistical differences among varietal calibrations for wheat. Error became large when a certain varietal calibration was applied to other varieties.
- 2) Specific varietal calibration is adequate for such laboratory studies and experiments as require high accuracy, while all-samples calibration is sufficient where simplicity is required, as in the farming stage.
- 3) Harvest year significantly affected moisture calibration, but the difference is negligible for practical use.
- 4) Harvest year significantly affected protein calibration, and there were two cases, one affecting BIAS only, and the other both BIAS and SKEW. Accordingly, to obtain accurate estimation, it is necessary to calibrate using samples collected over a period of a few years.

5) There were differences among calibrations obtained for each year exceeded the differences in calibrations of harvest year. Therefore it is necessary to check the instrument's accuracy daily, using reference samples.