

携帯型近赤外分光計を用いたマハタの背肉脂質の非破壊分析

藤原孝之*, 久保智子*, 土橋靖史**

Nondestructive Analysis of Lipid Content in the Dorsal Muscle of Sevenband Grouper (*Epinephelus septemfasciatus*) using Portable Near-Infrared Spectrophotometer

Takayuki FUJIWARA, Tomoko KUBO and Yasushi TSUCHIHASHI

Key words: Near-infrared spectroscopy, Sevenband grouper, Lipid, Portable near-infrared spectrophotometer

1. 緒言

三重県は海産魚養殖が盛んであり、マダイ *Pagrus major* が主要な養殖魚種である。しかし、近年ではマダイの価格が低迷しているため、新たな養殖魚種の導入や、流通する鮮魚の品質を保証する技術の開発が望まれている。鮮魚のうち、‘脂の乗り’が重視されるものについては、脂質含量の高さが品質指標となる。そのため、食品、医薬品等の非破壊測定手法として知られている近赤外分光法を用いて鮮魚の脂質を定量する試みが多く行われている¹⁻⁴⁾。特に、水揚げ、流通等の現場における使用のため、携帯型近赤外分光計による脂質測定の実用化が進んでおり、県内の水産加工企業における導入例もある。このような携帯型機器による研究は、おもに海産の天然魚が対象で養殖魚に関する事例は少なく、また特定機器を用いた研究が主であった^{3,4)}。そこで我々は、マダイの背肉および新たな養殖魚種として導入が始まっているウマヅラハギ *Thamnaconus modestus* の肝臓について、複数の携帯型近赤外分光計により個体ごとの脂質の多少を非破壊で評価できる可能性を明らかにした⁵⁾。

三重県は、市場価値が高い魚種であるマハタ *Epinephelus septemfasciatus* を新たな養殖魚種として注目し、養殖方法の検討を行ってきた⁶⁾。マハタについても、近赤外分光法により脂質含量を非破

壊で測定できれば、品質保証に利用できると考えられる。しかし、マハタは体側全面が泡状の顆粒（粘液）で覆われており⁷⁾、これが脂質の測定精度に悪影響を与える可能性がある。そこで、既報⁵⁾と同様に測定波長や測定部の形状が異なる3種の携帯型近赤外分光計を用いるとともに、粘液の影響も考慮して、背肉の脂質測定精度を検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試魚

三重県水産研究所尾鷲水産研究室で養殖されたマハタの3歳魚（全長 32.5~38.9cm、体重 553.1~969.0g）を化学分析およびスペクトル測定に用いた。2012年1月16日に6尾、4月23日に6尾、9月3日に12尾、合計24尾のマハタを供試した。供試魚は、海面生簀から取り上げた後、直ちに海水2:水1の海水氷中に浸漬し、しめた後、測定まで氷冷保存し、当日中に実験に用いた。

2. 2 化学分析

個体ごとに、左右両側の背肉を合わせたものを分析試料とし、ジエチルエーテルを用いたソックスレー抽出法により脂質を定量した。

2. 3 スペクトルの測定

既報¹⁾と同様に、近赤外における短波長域用の FQA-NIR GUN（シブヤ精機、以下、機器 F という。）および K-BA100R（クボタ、以下、機器 K）、並びに長波長域用の Phazir-1624（Polychromix、以下、

* 食と医薬品研究課

** 水産研究所 尾鷲水産研究室

機器 P), 以上 3 機種 of 携帯型近赤外分光計を用いた. 測定波長範囲および測定間隔は, 機器 F では 600-1100 nm および 2 nm, 機器 K では 500- 1010 nm および 2 nm, 機器 P では 1600- 2400 nm および 8 nm であった.

海水氷から取り出した供試魚は, ペーパータオルを軽く押し当てて体表面の海水を拭き取り, スペクトル測定に用いた. 背部の最も厚い部分に各機器の測定部を密着させて, 魚体の左右側面から 1 回ずつスペクトルを測定した. 機器 P については, 厚さ 1 mm の石英ガラスを魚体表面に密着させ, ガラス越しにスペクトルを測定した. それぞれの機器を用いたスペクトル測定方法を図 1 に示した. 各機器は, 試料に接する測定部に発光部と受光部の両方が配置



(1) FQA-NIR GUN



(2) K-BA100R



(3) Phazir-1624

図 1 携帯型近赤外分光計によるマハタの近赤外スペクトルの測定法

されている⁹⁾. 次に, 魚体表面の粘液をペーパータオルでぬぐい取り, 同様に左右側面からスペクトルを測定した. スペクトルの測定はすべて室温下で行い, 測定時の試料温度は 5.4~11.7°C であった.

2. 4 検量線の作成および評価

機器ごとに, 背肉の脂質について重回帰分析により検量線を作成し, その精度を検討した. 右側から測定した全個体のデータにより検量線を作成し, 左側面から測定した全個体のデータによりその評価を行った.

ベースラインの補正および吸収ピークの分離のために, 2 次微分処理を行ったスペクトル⁹⁾を検量線の作成および評価に用いた. 微分の条件である segment size および gap size⁹⁾は, それぞれ 10 nm, 0 とした. 脂質の分析値と 2 次微分スペクトルに基づき, 重回帰分析により検量線を作成した. なお, 短波長域を測定する 2 機器 (機器 F および機器 K) は, 測定波長に近赤外域だけではなく可視域が含まれるため, 色彩の情報が検量線に反映されることを防ぐように, 可視域を除く 780 nm 以上の波長域を検量線の作成に用いた. また, 近赤外分光法による検量線の作成にあたっては, 選択波長の妥当性が重要であるため¹⁰⁾, 脂質の吸収に基づく波長の吸光度 (2 次微分値) を第 1 変数とした. 各機器について複数の検量線を作成し, 検量線評価用試料により精度を検討した.

スペクトルの 2 次微分処理並びに検量線の作成および評価は, Vision ソフトウェア (ver. 3.2, FOSS-NIRSystems) により行った.

3. 結果と考察

3. 1 近赤外スペクトル

背肉の脂質含量が異なる 2 個体のマハタについて, 各機器で測定した吸光度を 2 次微分処理したスペクトルを図 2 に示した. 各機器で測定した 2 次微分スペクトルは, 既報⁹⁾のマダイの背肉のスペクトルと同様な形状を示し, 類似した吸収ピークが観察された. すなわち, 機器 F は 960 nm, 機器 K は 966 nm, 機器 P は 1894nm に水に由来する強い吸収ピークが見られた. 脂質の吸収ピークとしては, 機器 K は 930 nm 前後に C-H の伸縮振動の第 3 倍音, 機器 P は 1725 nm および 1768 nm 付近に C-H の伸縮振動の第 1 倍音に由来するものが見られた. 機器 F については, 明瞭な吸収ピークはないが, 個体間の差より,

既報⁵⁾と同様に 880 nm～930 nm 付近が脂質の吸収帯にあると考えられた。

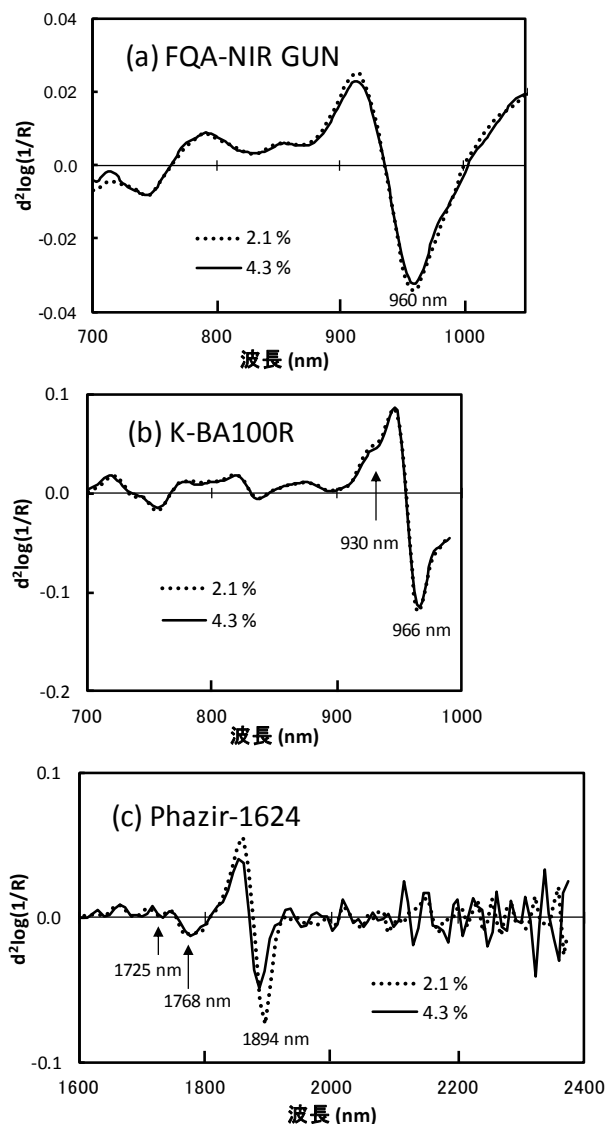


図 2 背肉の脂質含量が異なるマハタの 2 次微分スペクトル

脂質含量：2.1%，4.3%

3. 2 回帰分析

マハタの背肉脂質を定量するための検量線の作成結果および評価結果を表 1 に示した。近赤外分光法における代表的な測定精度の評価法は予測検定法であり、検量線評価用試料の実測値と予測値との残差の標準誤差 (SEP) で判定することが多い¹¹⁾。重回帰分析においては、説明変数である波長の数が増加するほど SEC (検量線作成時の標準誤差) が減少していくが、オーバーフィッティング (過剰適合) により SEP (予測標準誤差) が途中から増加する¹¹⁾。作成した多くの検量線において、3 波長でオーバー

フィッティングが生じたため、2 波長からなる検量線のうち SEP が最小の検量線を表 1 に示した。

機器 F および機器 K の SEP はほぼ同等であったが、機器 P はそれらより SEP が大きかった。また、各機器ともに、スペクトル測定前に粘液を除去しても明らかな SEP の減少はみられず、この前処理の効果は特に認められなかった。

表 1 の検量線の SEP は、今回の実験と同様な機器、測定法および解析法にて作成したマダイの背肉脂質測定における検量線の SEP (機器 F : 0.75%, 機器 K : 0.64%, 機器 P : 0.84%)⁵⁾ とほぼ同等であった。

ここで、検量線の実用性は、成分値のばらつきやレンジを加味して評価することが必要であるため、表 1 には SEP とともに RPD (検量線評価用試料の成分値の標準偏差/SEP) および RER (検量線評価用試料の成分値の最大値と最小値の差/SEP)¹²⁾ を示した。その結果、マハタの脂質検量線における PRD および RER は、既報⁵⁾におけるマダイのそれら (機器 F, K, P において、RPD はそれぞれ 1.6, 1.9, 1.5, RER は 7.7, 9.0, 6.9) よりいずれも低かった。これは、今回のマハタ背肉の脂質含量の標準偏差は 0.90%, レンジ (最高値-最低値) は 3.64% であり、既報のマダイ背肉の値 (標準偏差 1.18%, レンジ 5.76%)⁵⁾ よりいずれも小さかったためである。

検量線評価時の脂質の化学分析値と検量線による計算値との関係を図 3 に示した。機器 F および機器 K に関しては、脂質含量の多少によるマハタ個体の粗選別に利用できる可能性があるが、機器 P については実用性が極めて低いと思われた。機器 P で用いる近赤外の長波長域は比較的シャープな吸収が得られるものの、吸収強度が強いため^{13,14)}、試料への光透過能が劣り、魚体表面の情報しか得られないことが、測定精度が低い原因と考えられた。

4. 結言

マハタの脂の乗りの指標となる脂質含量を非破壊で測定すれば、鮮魚の品質保証に用いることが期待される。そこで、測定波長域や測定方式が異なる 3 種の携帯型近赤外分光計を用いて、マハタの皮膚の上からのスペクトル測定により、背肉に含まれる脂質を定量することを試みた。その結果、近赤外光の短波長域を測定する 2 機器については、脂質を基にしたマハタの粗選別に用いられる可能性があると考えられた。

表 1 マハタの脂肪含量および 2 次微分スペクトルに基づく検量線の作成および評価の結果

機器	魚体表面の処理	使用波長 (nm)	R	SEC (%)	SEP (%)	Bias (%)	RPD	RER
FQA-NIR GUN	無処理	924, 857	0.57	0.78	0.69	-0.30	1.3	5.3
	粘液を除去	928, 991	0.69	0.68	0.72	0.16	1.3	5.1
K-BA100R	無処理	932, 912	0.75	0.63	0.69	-0.24	1.3	5.3
	粘液を除去	932, 862	0.64	0.72	0.69	0.22	1.3	5.3
Phazir-1624	無処理	1751, 1869	0.51	0.81	0.91	-0.06	1.0	4.0
	粘液を除去	1751, 1793	0.72	0.65	0.80	-0.09	1.1	4.5

R :重相関係数, SEC:検量線作成時の標準誤差, SEP:検量線評価時の残差の標準誤差, Bias:残差の平均値, RPD:検量線評価用試料の標準偏差をSEPで除した値, RER:検量線評価用試料のレンジをSEPで除した値

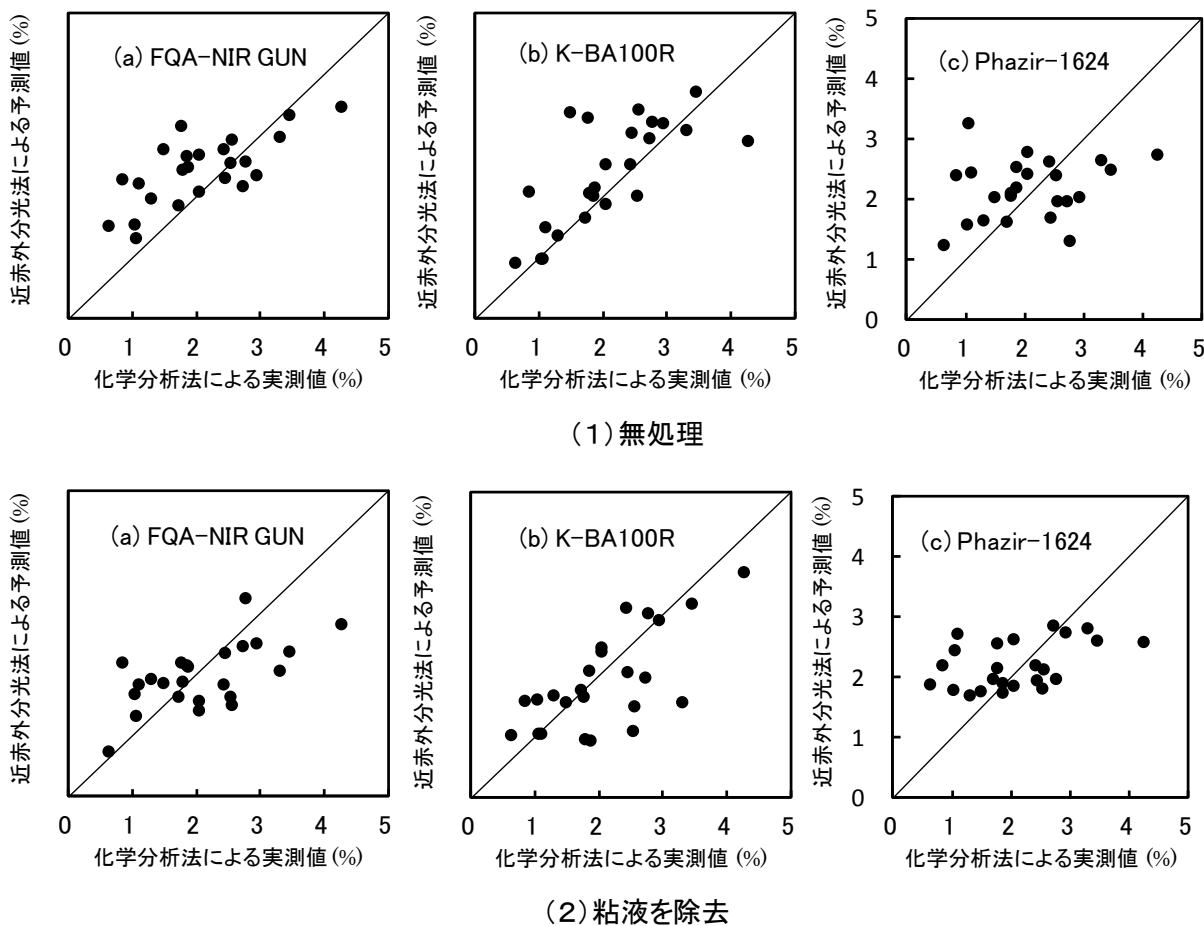


図 3 検量線評価時におけるマハタの脂質含量の実測値と近赤外分光法による予測値との関係
検量線は表 1 に示したものをを使用した。

参考文献

- 1) 山内 悟ほか：“インタラクタンス方式の光ファイバーを用いた近赤外分光法による冷凍カツオ粗脂肪量の非破壊測定”。日本水産学会誌, 65(4), p747-752 (1999)
- 2) 畠本淳司ほか：“生・凍結マアジの近赤外分光法による脂肪量の非破壊測定”。日本水産学会誌, 67(4), p717-722 (2001)
- 3) 山内 悟ほか：“ハンディー型近赤外測定器によるマアジおよびその干物の脂肪測定”。日本食品科学工学会誌, 53(7), p393-397 (2006)
- 4) 清川智之ほか：“ポータブル型近赤外分光分析装置によるマアジ, アカムツ脂肪含有量の非破壊測定とその活用事例”。島根県水産技術センター研究報告, 1, p11-17 (2007)
- 5) 藤原孝之ほか：“短波長域および長波長域用の携帯型近赤外分光計によるマダイの背肉およびウマヅラハギの肝臓の脂質測定”。日本食品科学工学会誌, 60(9), p490-497 (2013)
- 6) 土橋靖史：“マハタの種苗生産技術開発に関する研究”。三重県科学技術振興センター水産研究部研究報告, 12, p23-51 (2005)
- 7) 北島 力ほか：“マハタの卵内発生および飼育による仔稚魚の形態変化”。魚類学雑誌, 38(1), p47-55 (1991)
- 8) H. M. Heise et al. : “Near-Infrared Spectroscopy, Principles, Instruments, Applications”. WILEY-VCH, Weinheim, p143-155 (2002)
- 9) S. Kawano et al. : “Determination of Sugar Content in Intact Peaches by Near Infrared Spectroscopy with Fiber Optics in Interactance Mode”. J. Japan. Soc. Hort. Sci., 61(2), p445-451 (1992)
- 10) B. G. Osborne et al.: “Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis”. Longman Scientific & Technical, Harlow, p166-170 (1986)
- 11) 岩元睦夫ほか：“近赤外分光法入門”。幸書房, 56-59 (1994)
- 12) P. Williams : “Near-infrared Technology in the Agricultural and Food Industries”. American Association of Cereal Chemists, p146-148 (1987)
- 13) 岩元睦夫ほか：“近赤外分光法入門”。幸書房, 45-46 (1994)
- 14) 尾崎幸洋：“近赤外分光法”。学会出版センター, 12-15 (1996)