

冷凍カツオの品質を非破壊で測定する技術

静岡県焼津魚市場では年間を通じて大量の冷凍カツオが水揚げされています。それらは、生食用としてカツオのたたきやスキンレスロインに、また煮熟・乾燥してかつお節やなまり節に加工されます。これらの原料となる冷凍カツオは、生食用の場合は凍結状態で加工されて店舗や消費者のもとで初めて解凍されます。また、かつお節の原料カツオも煮熟される直前に解凍され、そのまま製造工程へ移っていきます。つまり、焼津で加工される原料カツオの品質を解凍して確認するタイミングはありません。そのため、焼津のカツオ加工品の品質を安定的なものとし、消費者の信頼を得るには冷凍状態でカツオ内部の品質をチェックすることが求められます。ここでは、冷凍カツオ魚肉の品質項目として脂肪と鮮度の測定について紹介します。

平成 12 年頃から、近赤外分光法により非破壊で魚の脂肪含量を測定する研究を行ってきましたが、当時は測定器が高価なこともあり普及には至りませんでした。しかし、近年では測定器の重要な部品である分光器がパッケージとして小型化され、安価なものが提供されるようになってきました。今回はこれを利用して、冷凍カツオの品質を非破壊・リアルタイムで表示可能な小型測定器を試作しました。



写真1 試作した測定器と冷凍カツオの測定

市販小型分光器パッケージの中から C11708MA(㈱浜松ホトニクス)を用いて小型測定器を作成しました。この分光器は近赤外領域の波長を含む 600-1100nm を極めて短い時間で走査します。なお、品質項目の一つである魚の脂肪の吸収バンドは 926nm にも認められ、この分光器の範囲に含まれます。試作した測定器を写真 1 に示しました。サイズは 10×15×3.5cm、300g であり、単 4 型ニッケル水素充電池 6 本で作動します。詳細は、「近赤外分光測定法とは」のページの「小型近赤外分光測定器について(詳細)」に記載されています。

最初に、冷凍・非冷凍状態の魚油のスペクトル(連続波長の反射光の強さ)を図 1 に示しました。このグラフはスペクトルを 2 次微分変換処理しているので、数値が小さいほど吸収が強くなることを示しています。926nm 付近の魚油の吸収バンドでは、常温よりも冷凍状態でより光の吸収が強くなることがわかります。魚油は、冷凍状態では温度が低くなるにしたがって白色度が高くなるため、スペクトル全体の反射率が高くなり、結果として 2 次微分スペクトルにおいて見かけ上の吸収が強く現れます。この現象は、冷凍魚で脂肪含量を推定する際に効果的に働きます。

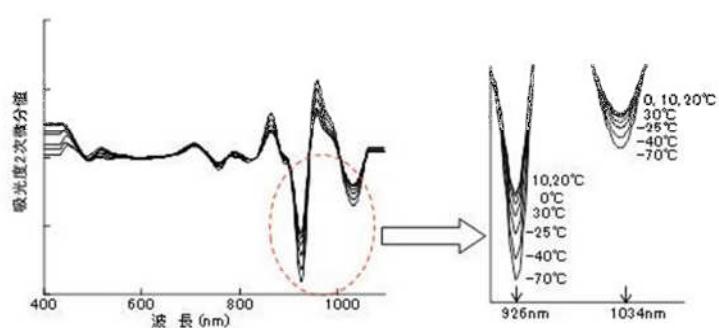


図1 カツオ魚油2次微分スペクトルの温度による変化

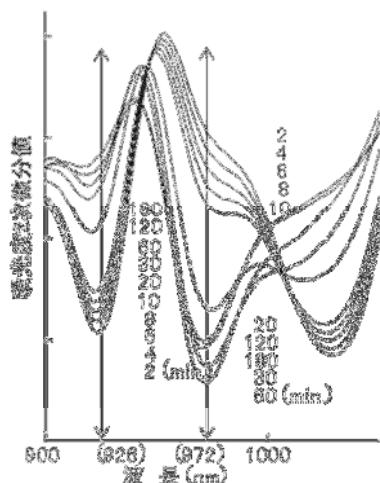


図2 冷凍ブロック内の解凍とともになう
2次微分スペクトルの変化
(図中の数字は、室温での放置時間(min.))

次に、測定部位の冷凍ブロック肉において、時間をかけながら常温で解凍しつつある状態で測定したスペクトルの変化を図2に示しました。926nmの魚油の吸収バンドでは、上述したようにブロック肉の解凍が進むにしたがって脂肪の吸収が弱くなります。また、冷凍状態では認められなかった水の吸収バンド(972nm付近)が、解凍が進むにしたがって大きく現れてきます。魚肉中には70~80%の水分が含まれていますので、魚肉中の氷が水に変化することにより、カツオ魚肉のスペクトルは魚油の吸収帯域も含めて劇的に変化します。この現象は冷凍カツオの脂肪含量を近赤外分光法で測定することについて、大きな誤差の発生要因となります。つまり、冷凍カツオを水揚げ中などに測定する際には、できるだけ魚体を一定温度で保持した状態で測定する必要があります。しかし、その条件で測定することは困難なので冷凍状態であれば測定可能としました。

冷凍カツオのスペクトルの測定は、カツオ腹部の白い縞の部位で行います。測定時間はおよそ1秒間です。今回の「拡散反射法」という測定方法では、カツオ表皮付近の内部肉の反射情報を捉えることにより推定値を計算しています。

表1 重回帰検量線の作成結果

化学分析値 範 囲	波長(nm)			R
	λ1	λ2	λ3	
脂肪 0.4~45%	927	889	822	0.84
K値 0.8~36%	828	780	856	0.84

R : 相関係数

測定したスペクトルから脂肪含量や鮮度を推定するためには、事前に多くのサンプルを用いてスペクトルデータと化学分析値(脂肪含量や鮮度)の関係性を示す計算式を作成する必要があります。ここでは、化学分析値として、カツオ半身全体を均一化した値を脂肪含量として、鮮度は冷凍状態で採取した所定部位のカツオ普通肉を分析してK値(鮮度指標：%)として求めました。K値は数値(%)が低いほど鮮度が良いことを示します。

40個体の冷凍カツオを用いて作成した計算式(重回帰検量線)の作成結果を表1に示しました。脂肪を推定する検量線では、λ1において魚油の吸収バンドである927nmが採用されており、化学分析値と推定値のあいだの相関係数は0.85でした。また、鮮度を推定する検量線では採用した波長の由来が明らかではありませんが、λ2において780nmが採用されていることから魚肉の赤色の強さが関係していると思われます。なお、両者の検量線の推定精度を示す相関係数はほぼ同じですが、鮮度の化学分析値の範囲が広いことから、鮮度測定では脂肪測定よりも推定誤差が大きくなります。

化学分析値と推定値の関係を散布図として図3に示しました。

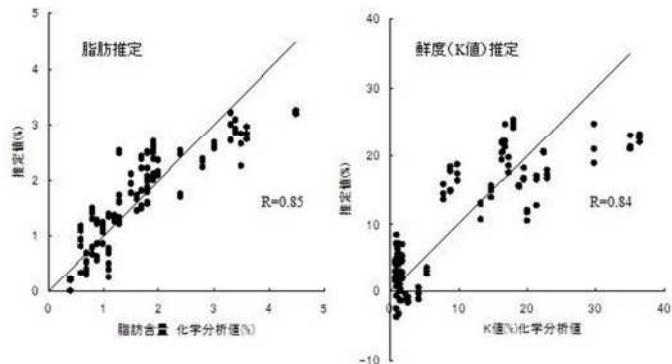


図3 化学分析値と推定値の関係

それぞれのドットとグラフ中の $y=x$ の線とのあいだで縦方向に離れた距離が測定誤差になります。それぞれのサンプルは3回繰り返してスペクトル測定していますので、繰り返し測定における誤差の確認もできます。なお、極めて脂の多いカツオは脂肪含量が8~9%に達するようですが、今回はそれらを入手することができなかつたため、4%以上の冷凍カツオの測定ではさらに大きな誤差が生じる可能性があります。

漁船から水揚げされる冷凍カツオの場合、魚体表面に著しい氷の結晶が付着していることがあります。今回の測定法は光の反射を捉えて推定する方法なので、これらの氷は測定の弊害となります。実際に測定する際には、少量の水をかけるなど事前に氷の結晶を取り除く必要があります。

冷凍カツオの品質を非破壊で測定する技術

静岡県焼津魚市場では年間を通じて大量の冷凍カツオが水揚げされています。それらは、生食用としてカツオのたたきやスキンレスロインに、また煮熟・乾燥してかつお節やなまり節に加工されます。これらの原料となる冷凍カツオは、生食用の場合は凍結状態で加工されて店舗や消費者のもとで初めて解凍されます。また、かつお節の原料カツオも煮熟される直前に解凍され、そのまま製造工程へ移っていきます。つまり、焼津で加工される原料カツオの品質を解凍して確認するタイミングはありません。そのため、焼津のカツオ加工品の品質を安定的なものとし、消費者の信頼を得るには冷凍状態でカツオ内部の品質をチェックすることが求められます。ここでは、冷凍カツオ魚肉の品質項目として脂肪と鮮度の測定について紹介します。

平成 12 年頃から、近赤外分光法により非破壊で魚の脂肪含量を測定する研究を行ってきましたが、当時は測定器が高価なこともあり普及には至りませんでした。しかし、近年では測定器の重要な部品である分光器がパッケージとして小型化され、安価なものが提供されるようになってきました。今回はこれを利用して、冷凍カツオの品質を非破壊・リアルタイムで表示可能な小型測定器を試作しました。



写真1 試作した測定器と冷凍カツオの測定

市販小型分光器パッケージの中から C11708MA(㈱浜松ホトニクス)を用いて小型測定器を作成しました。この分光器は近赤外領域の波長を含む 600-1100nm を極めて短い時間で走査します。なお、品質項目の一つである魚の脂肪の吸収バンドは 926nm にも認められ、この分光器の範囲に含まれます。試作した測定器を写真 1 に示しました。サイズは 10×15×3.5cm、300g であり、単 4 型ニッケル水素充電池 6 本で作動します。詳細は、「近赤外分光測定法とは」のページの「小型近赤外分光測定器について(詳細)」に記載されています。

最初に、冷凍・非冷凍状態の魚油のスペクトル(連続波長の反射光の強さ)を図 1 に示しました。このグラフはスペクトルを 2 次微分変換処理しているので、数値が小さいほど吸収が強くなることを示しています。926nm 付近の魚油の吸収バンドでは、常温よりも冷凍状態でより光の吸収が強くなることがわかります。魚油は、冷凍状態では温度が低くなるにしたがって白色度が高くなるため、スペクトル全体の反射率が高くなり、結果として 2 次微分スペクトルにおいて見かけ上の吸収が強く現れます。この現象は、冷凍魚で脂肪含量を推定する際に効果的に働きます。

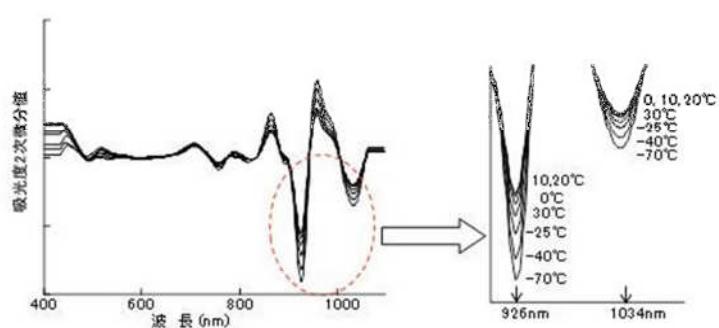


図1 カツオ魚油2次微分スペクトルの温度による変化

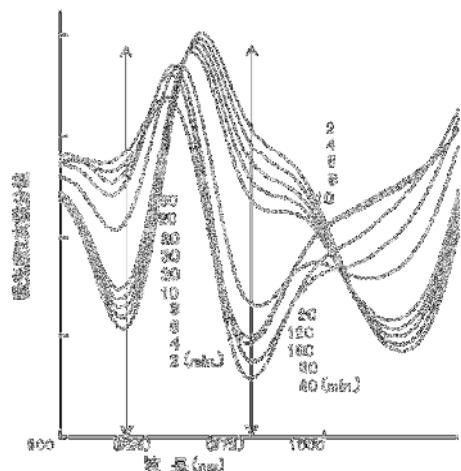


図2 冷凍ブロック肉の解凍にともなう
2次微分スペクトルの変化
(図中の数字は、室温での放置時間(min.))

次に、測定部位の冷凍ブロック肉において、時間をかけながら常温で解凍しつつある状態で測定したスペクトルの変化を図2に示しました。926nmの魚油の吸収バンドでは、上述したようにブロック肉の解凍が進むにしたがって脂肪の吸収が弱くなります。また、冷凍状態では認められなかった水の吸収バンド(972nm付近)が、解凍が進むにしたがって大きく現れてきます。魚肉中には70~80%の水分が含まれていますので、魚肉中の氷が水に変化することにより、カツオ魚肉のスペクトルは魚油の吸収帯域も含めて劇的に変化します。この現象は冷凍カツオの脂肪含量を近赤外分光法で測定することについて、大きな誤差の発生要因となります。つまり、冷凍カツオを水揚げ中などに測定する際には、できるだけ魚体を一定温度で保持した状態で測定する必要があります。しかし、その条件で測定することは困難なので冷凍状態であれば測定可能としました。

冷凍カツオのスペクトルの測定は、カツオ腹部の白い縞の部位で行います。測定時間はおよそ1秒間です。今回の「拡散反射法」という測定方法では、カツオ表皮付近の内部肉の反射情報を捉えることにより推定値を計算しています。

表1 重回帰検量線の作成結果

化学分析値 範 围	波長(nm)			R
	λ_1	λ_2	λ_3	
脂肪 0.4~45%	927	889	822	0.84
K値 0.8~35%	828	780	856	0.84

R:相関係数

測定したスペクトルから脂肪含量や鮮度を推定するためには、事前に多くのサンプルを用いてスペクトルデータと化学分析値(脂肪含量や鮮度)の関係性を示す計算式を作成する必要があります。ここでは、化学分析値として、カツオ半身全体を均一化した値を脂肪含量として、鮮度は冷凍状態で採取した所定部位のカツオ普通肉を分析してK値(鮮度指標:%)として求めました。K値は数値(%)が低いほど鮮度が良いことを示します。

40個体の冷凍カツオを用いて作成した計算式(重回帰検量線)の作成結果を表1に示しました。脂肪を推定する検量線では、 λ_1 において魚油の吸収バンドである927nmが採用されており、化学分析値と推定値のあいだの相関係数は0.85でした。また、鮮度を推定する検量線では採用した波長の由来が明らかではありませんが、 λ_2 において780nmが採用されていることから魚肉の赤色の強さが関係していると思われます。なお、両者の検量線の推定精度を示す相関係数はほぼ同じですが、鮮度の化学分析値の範囲が広いことから、鮮度測定では脂肪測定よりも推定誤差が大きくなります。

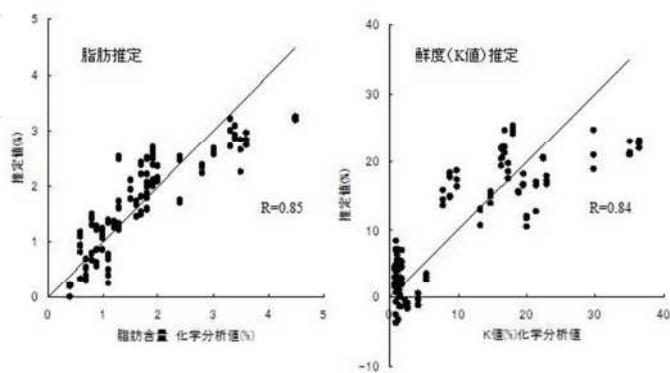


図3 化学分析値と推定値の関係

化学分析値と推定値の関係を散布図として図3に示しました。それぞれのドットとグラフ中の $y=x$ の線とのあいだで縦方向に離れた距離が測定誤差になります。それぞれのサンプルは3回繰り返してスペクトル測定していますので、繰り返し測定における誤差の確認もできます。なお、極めて脂の多いカツオは脂肪含量が8~9%に達するようですが、今回はそれらを入手することができなかつたため、4%以上の冷凍カツオの測定ではさらに大きな誤差が生じる可能性があります。

漁船から水揚げされる冷凍カツオの場合、魚体表面に著しい氷の結晶が付着していることがあります。今回の測定法は光の反射を捉えて推定する方法なので、これらの氷は測定の弊害となります。実際に測定する際には、少量の水をかけるなど事前に氷の結晶を取り除く必要があります。