

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 1 N	33/10	G 0 1 N	33/10
	27/62		27/62
	30/64		30/64
	30/72		30/72
	30/88		30/88
			C
			A
			A
			C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-258979

(22)出願日 平成9年(1997)9月24日

(71)出願人 000195568
生物系特定産業技術研究推進機構
埼玉県大宮市日進町1丁目40番地2

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 棟方 研
埼玉県大宮市日進町1丁目40番地2 生物系特定産業技術研究推進機構内

(72)発明者 長谷川 秀翁
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

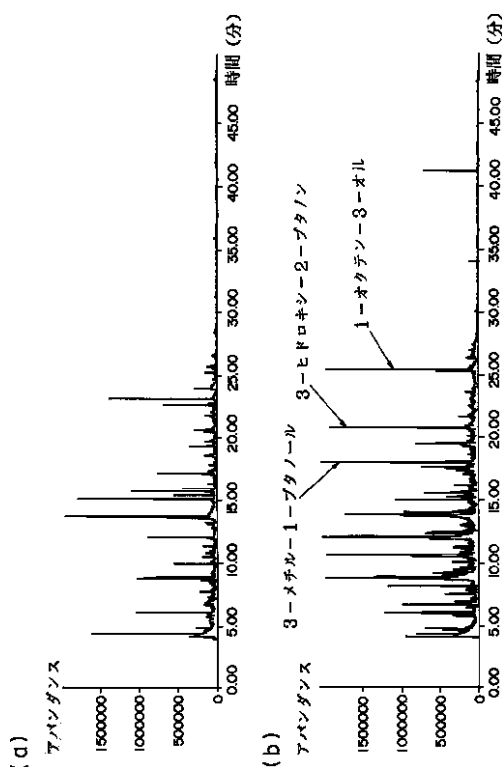
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カビの発生した玄米の識別法

(57)【要約】

【課題】 目視や経験に頼らず、カビの発生した玄米を誰でも確実に定量的に検知、識別できる識別法を提供する。

【解決手段】 カビの発生しない玄米にはなく、カビの発生した玄米にある香気成分を検知する。前記香気成分を捕集・濃縮してガスクロマトグラフ質量分析機により分析して検知することが好ましい。前記香気成分の中の3-メチル-1-ブタノール(3-methyl-1-butanol)、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(3-hydroxy-2-butanon)、1-オクテン-3-オール(1-octen-3-ol)を指標成分とすることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カビの発生しない玄米にはなく、カビの発生した玄米にある香気成分を検知することを特徴とするカビの発生した玄米の識別法。

【請求項 2】 前記香気成分を捕集・濃縮してガスクロマトグラフ質量分析機により分析して検知することを特徴とする請求項 1 記載のカビの発生した玄米の識別法。

【請求項 3】 前記香気成分内の 3 - メチル - 1 - ブタノール (3 - m e t h y l - 1 - b u t a n o l)、3 - ヒドロキシ - 2 - ブタノン (3 - h y d r o x y - 2 - b u t a n o n)、1 - オクテン - 3 - オール (1 - o c t e n - 3 - o l) を指標成分として検知することを特徴とする請求項 1 あるいは請求項 2 記載のカビの発生した玄米の識別法。

【請求項 4】 前記香気成分を導電性ポリマー型センサを用いて検知し、このセンサからの出力データを多変量解析法により計算し、この計算結果をグラフに表示してパターンの差異により識別することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 記載のカビの発生した玄米の識別法。

【請求項 5】 玄米を約 2 0 、約 3 0 % R H で約 3 0 分放置後、前記香気成分を捕集・濃縮して検知することを特徴とする請求項 4 記載のカビの発生した玄米の識別法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】この発明はカビの発生した玄米の識別法に関するものであり、さらに詳しくはカビの発生しない玄米にはなく、カビの発生した玄米にある香気成分を検知して識別するカビの発生した玄米の識別法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】米を保存する場合、品質の劣化を防止するため玄米の状態乾燥して玄米貯蔵庫やブレハブ冷蔵庫などで貯蔵が行われている。しかしながら、玄米といへども全く品質が低下しないというわけではなく、米の湿度が高過ぎたり、逆に湿度が不足する場合などに白麹米菌、ベルジモス米菌、黄変米菌などのカビを含む微生物が発生する。従来の玄米の検査法は目視によるものであるため、経験に頼る部分が多く、定量的に検知できない上、気付いた時にはカビが大量に発生していた。

【 0 0 0 3 】従来、化学物質と特異的に結合するレセプター (受容体) と、このレセプターで結合された物質に関する情報を電気信号に変換するトランスデューサから構成されるセンサを用い、この電気信号をパターン処理してパターン化して識別する方法が提案されている (例えば、特開平 1 - 2 4 4 3 3 5 号公報など) 。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、目視や経験に頼らず、カビの発生した玄米を誰でも確実に定量的に検知、識別できる識別法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の問題を解決するために鋭意研究した結果、カビの発生しない玄米にはなく、カビの発生した玄米にある特定の香気成分を検知することによりカビの発生した玄米を誰でも確実に定量的に検知、識別できるようになることを見出し、この発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】すなわち、本発明の請求項 1 の発明は、カビの発生しない玄米にはなく、カビの発生した玄米にある香気成分を検知することを特徴とするカビの発生した玄米の識別法である。

【 0 0 0 7 】本発明の請求項 2 の発明は、請求項 1 記載のカビの発生した玄米の識別法において、前記香気成分を捕集・濃縮してガスクロマトグラフ質量分析機により分析して検知することを特徴とする。

【 0 0 0 8 】本発明の請求項 3 の発明は、請求項 1 あるいは請求項 2 記載のカビの発生した玄米の識別法において、前記香気成分内の 3 - メチル - 1 - ブタノール (3 - m e t h y l - 1 - b u t a n o l)、3 - ヒドロキシ - 2 - ブタノン (3 - h y d r o x y - 2 - b u t a n o n)、1 - オクテン - 3 - オール (1 - o c t e n - 3 - o l) を指標成分として検知することを特徴とする。

【 0 0 0 9 】本発明の請求項 4 の発明は、請求項 1 ないし請求項 3 記載のカビの発生した玄米の識別法において、前記香気成分を導電性ポリマー型センサを用いて検知し、このセンサからの出力データを多変量解析法により計算し、この計算結果をグラフに表示してパターンの差異により識別することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】本発明の請求項 5 の発明は、請求項 4 記載のカビの発生した玄米の識別法において、玄米を約 2 0 、約 3 0 % R H で約 3 0 分放置後、前記香気成分を捕集・濃縮して検知することを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】本発明においては、カビの発生した玄米にある香気成分を検知することを特徴とするが、検知方法は特に限定されない。通常は前記の香気成分を捕集・濃縮して検知、分析する。検知、分析する一つの好ましい方法としてガスクロマトグラフ質量分析機を挙げることができる。前記の香気成分には多くの化学物質が含まれているが、それらの中の 3 - メチル - 1 - ブタノール (3 - m e t h y l - 1 - b u t a n o l)、3 - ヒドロキシ - 2 - ブタノン (3 - h y d r o x y - 2 - b u t a n o n)、1 - オクテン - 3 - オール (1 - o c t e n - 3 - o l) を指標成分として利用すると簡単、確実に定量的に検知、識別できるので好ましい。

【 0 0 1 2 】前記の香気成分を検知する他の好ましい方法として、セラミック半導体型センサ、水晶振動子型センサ、導電性ポリマー型センサ、M I S 型センサ、B A W (Bulk Acoustic Wave) 型センサ、S A W (Surface A

coustic Wave) 型センサ、APM(Acoustic Plate Mode) 型センサ、赤外線吸収型センサなどを用いる方法を挙げることができる。これらのセンサはいずれも市販品を購入したり、あるいは作成して容易に用いることができる。本発明においては、これらのセンサの中でも導電性ポリマー型センサを用いる方法がより好ましい。前記香気成分を導電性ポリマー型センサを用いて検知し、このセンサからの出力データを公知の多変量解析法により計算し、その計算結果をグラフに表示してパターンの差異により識別することにより精密に検知、識別できる。

【0013】本発明において使用する導電性ポリマー型センサを備えた機器の例としては、具体的には、例えば、特定の半導体ポリマーを複数組み合わせさせた半導体ポリマー型センサアレイに低いppbレベルの揮発物質が吸着および脱着する動きに起因する電気抵抗の変化を検出してグラフィック、デジタルの型で化学物質のマッピングを可能にした(分析、認識、識別を可能にした)英国のアロマ・スキャン社(Aroma Scan plc.)製のアロマ・スキャンテクノロジーによる電子機器を挙げることができる。

【0014】本発明において、玄米試料の前処理は特に限定されない。しかし、導電性ポリマー型センサを用いる方法の場合、玄米試料を約20%、約30%RHで約30分放置後、前記香気成分を捕集・濃縮して検知する*

GC/MSによる香気成分の分析結果

溶出時間	物質名	カビ発生なし玄米	カビ発生した玄米
6.11	2-プロパノン	27,852,195	26,550,464
8.21	3-メチル-ブタナール	1,748,072	49,057,216
8.86	エタノール	41,835,952	224,812,056
10.10	ペンタナール	16,825,418	15,068,653
10.60	デカン	4,728,547	152,642,965
12.10	メチル-ベンゼン	27,504,518	222,384,467
13.70	ヘキサナール	159,572,215	137,498,668
15.10	エチル-ベンゼン	72,853,539	34,972,264
15.60	1,3-ジメチル-ベンゼン	38,821,426	17,110,915
17.20	ドデカン	27,644,583	25,107,943
18.00	3-メチル-1-ブタノール	2,243,627	131,592,113
19.40	3-オクタノン	11,686,291	27,254,938
19.70	ステレン	3,320,713	19,198,090
20.80	3-ヒドロキシ-2-ブタノン	4,373,943	159,426,057
22.60	1-ヘキサノール	22,678,239	
23.10	3-イソチオシアナト-1-プロペン	47,059,855	
25.43	1-オクテン-3-オール		162,711,653
34.00	?		3,489,271
41.19	2H-1-ベンゾピラン, 7-メトキシ		25,781,871

【0017】カビの発生していない玄米について分析した結果を図1(a)に示す。カビの発生した玄米について分析した結果を図1(b)に示す。表1、図1(a)、図1(b)から、カビの発生した玄米にある香気成分を検知することによりカビの発生した玄米を検知、識別できることが判るが、カビの発生していない玄

* と、より精密に検知、識別できるので好ましい。

【0015】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)カビの発生していない玄米(1966年産の新潟県魚沼産のコシヒカリ玄米)およびカビの発生した玄米(前記コシヒカリ玄米を加湿して25%、約4週間貯蔵してカビの発生した玄米)をそれぞれ50gを100mlナス型フラスコに入れ、60℃のウオーターバスにて加温し、その中に内径4mmのテフロン(登録商標)チューブにて窒素ガスを50ml/分で導入し、10分間で計500mlをテナックス補修器(TENAX TA80mg、GLサイエンス社製)に捕集し、Thermal Desorption Cold Trap Injector(CROMPACK社製)で濃縮して、GC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析器、HEWLETPACKARD社製)を用いて分析(分析条件;初期温度40℃にて5分保持し、その後、5℃/分にて昇温し、最終温度280℃にて8分保持した)した。結果を表1および図1(a)、(b)に示す。

【0016】

【表1】

米には明らかに存在しない3-メチル-1-ブタノール(3-methyl-1-butanol)、3-ヒドロキシ-2-ブタノン(3-hydroxy-2-butanone)、1-オクテン-3-オール(1-octen-3-ol)を指標成分とすることができることが判る。

【0018】(実施例2)実施例1で用いたカビの発生していない玄米およびカビの発生した玄米をそれぞれ用いて、20、30%RHで30分放置後、32個の導電性ポリマー型センサエレメントを備えたアロマ・スキャン社(Aroma Scan plc.)製のアロマ・スキャンテクノロジーによる電子機器を用いて測定した測定値(dR/R)を図2に32の各センサエレメント毎に示す。

【0019】これらの測定データを多変量解析法の1つである主成分分析法[主成分分析法については、(多変量解析のはなし)、著者 有馬哲、石村貞男、発行所 東京図書、コンピュータ・ケミストリーシリーズ3、ケモトリックス(化学パターン認識と多変量解析)、著者 宮下芳勝、佐々木慎一、発行所 共立出版などを参照]により計算し、2次元グラフにプロットした結果を図3に示す。図2、図3からカビの発生した玄米を確実に定量的に検知、識別できることが判る。

【0020】同様にして実施例1で用いたカビの発生していない玄米およびカビの発生した玄米をそれぞれ用いて、セラミック半導体型センサを用いて測定した測定値(mV)を各センサエレメント毎に図4に、水晶振動子型センサを用いて測定した測定値(KHz)を各センサエレメント毎に図5に示す。図4および図5から、カビの発生した玄米を検知、識別できることはできるが、導電性ポリマー型センサエレメントを備えた電子機器を用*

*いた場合に比較して精度が悪いことが判る。

【0021】

【発明の効果】本発明の識別法により、目視や経験に頼らず、カビの発生した玄米を誰でも確実に定量的に検知、識別できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はカビの発生していない玄米について分析した結果を、(b)はカビの発生した玄米について分析した結果を示す。

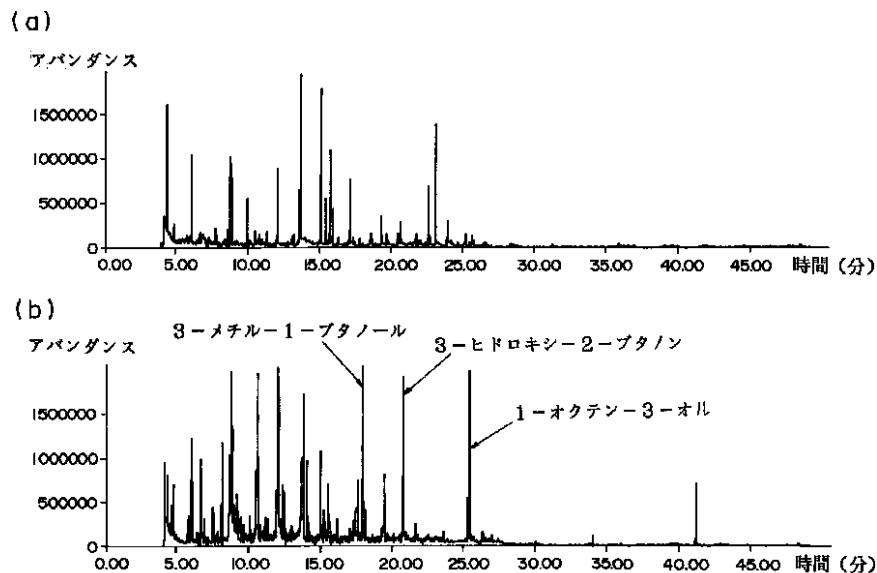
10 【図2】カビの発生していない玄米およびカビの発生した玄米をそれぞれ用いて導電性ポリマー型センサエレメントを備えたアロマ・スキャン社製の電子機器を用いて測定した測定値(dR/R)を32の各センサエレメント毎に示すグラフである。

【図3】図2の測定データを多変量解析法の1つである主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした結果を示すグラフである。

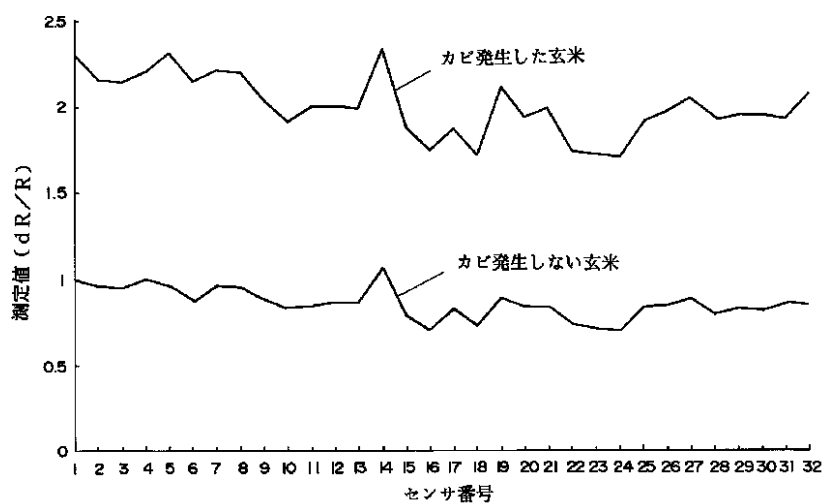
20 【図4】セラミック半導体型センサエレメントを備えた機器を用いて測定した測定値を各センサエレメント毎に示すグラフである。

【図5】水晶振動子型センサエレメントを備えた機器を用いて測定した測定値を各センサエレメント毎に示すグラフである。

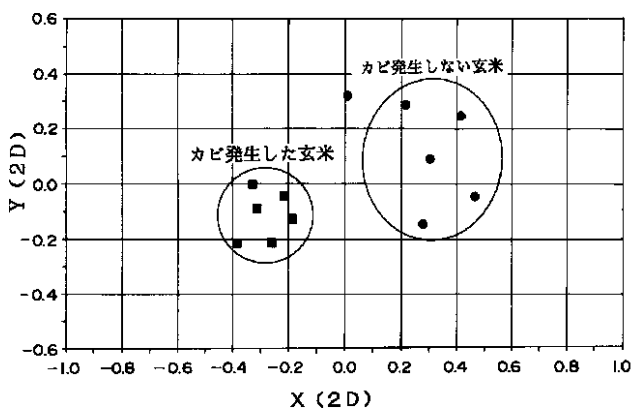
【図1】



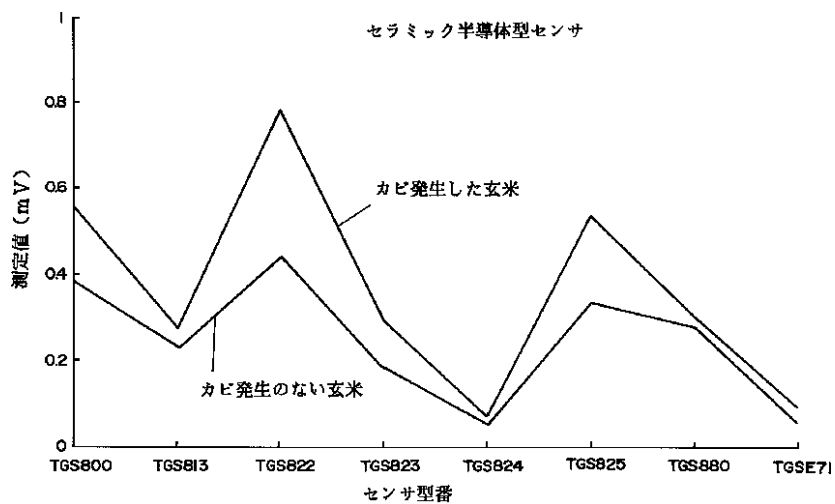
【図2】



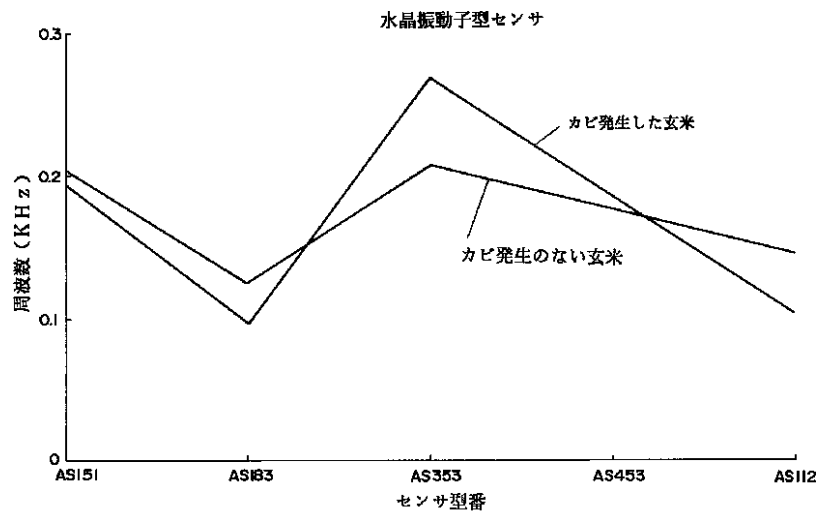
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 阿萬 誉
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 武田 宏治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 田村 敏行
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 多湖 巖
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内