

平成30年3月30日

安全な農林水産物安定供給のためのレギュラトリーサイエンス研究委託事業
研究成果報告書

課題番号：2701-1

アクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発（アクリルアミド濃度
の目安となる指標の開発）

研 究 期 間：平成27年度～平成29年度（3年間）

研究総括者名：小野 裕嗣

試験研究機関名：国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構
高度解析センター
食品研究部門

1 研究目的

食品粗抽出物の吸光度等の計測値を代用特性として、食品関連事業者が製造段階で利用できる食品中のアクリルアミド濃度の目安となる指標を開発する。

2 研究内容

(1) 研究課題

1) 中課題 1：黒糖中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発

国内サトウキビ生産と密接に関連する黒糖について、現地工場の協力を得ながら現場利用可能な指標開発を行う。

・小課題 1：試験試料の調達

アクリルアミド濃度の代用特性として利用できる指標の開発には、アクリルアミド濃度段階の異なる試料を準備する必要があるため、業界に協力を求めて製造工場、製造時期等の異なる試料を調達し、アクリルアミド濃度を測定する。なお、アクリルアミドの分析は精度管理等の要件を満たすことを明記した仕様による競争入札によって決定した分析機関に依頼する。

・小課題 2：分光分析等による指標開発

小課題 1 で準備した濃度段階の異なる試料を用いて、水とエタノールによる抽出物について UV 測定を行い、アクリルアミド濃度と相関するスペクトル領域を明らかにする。また、試料の状態により、色彩色差計等による、より簡便な手法も検討する。推定精度が十分でない等の問題があれば、夾雑物による影響を排除するため、必要に応じて簡単な前処理と蛍光による検出等の他の方法を検討する。

・小課題 3：指標による推定と検証

代用特性となる指標を用いた分析手法を手順化し、多くの試料について検証を行う。また、製品の経時変化によるアクリルアミド濃度の変化が観察された場合、それに追従して推定値が変化するか検討する。アスパラギナーゼの使用など、加熱前原料のアミノ酸組成が変化した場合にも指標が有効であるか検討する。

2) 中課題2：米菓中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発（注）

米菓について、業界団体の協力を得ながら現場利用可能な指標開発を行う。

・小課題1：試験試料の調達

アクリルアミド濃度の代用特性として利用できる指標の開発には、アクリルアミド濃度段階の異なる試料を準備する必要があるため、業界に協力を求めて対象品目を整理するとともに、仕上りの異なる試料を調達し、アクリルアミド濃度を測定する。なお、アクリルアミドの分析は精度管理等の要件を満たすことを明記した仕様による競争入札によって決定した分析機関に依頼する。

・小課題2：仕上りの外観とアクリルアミド濃度の整理

米菓の外観による仕上りの違いとアクリルアミド濃度の大小関係について、定性的な理解に役立つ形に写真と分析データを整理する。

・小課題3：分光分析等による濃度推定手法の開発

仕上りの異なる試料を用いて色彩色差計等による簡便な濃度推定手法を検討する。代用特性として使用可能な汎用的な検量線（推定パラメータ）が得られない場合についても、対象品目を限定することで推定が可能な場合について、推定パラメータを得る手順を明らかにする。

注）中課題2は採択後の第1回推進会議（平成27年7月10日）とその後の業界団体との調整により対象品目と実施内容を決定

(2) 年次計画

項目	平成27年度	平成28年度	平成29年度
1. 黒糖中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発			
(1) 試験試料の調達	試験試料の調達		
(2) 分光分析等による指標開発	分光分析等による指標開発		
(3) 指標による推定と検証	指標による推定と検証		
2. 米菓中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発			
(1) 試験試料の調達	試験試料の調達		
(2) 仕上りの外観とアクリルアミド濃度の整理	仕上りの外観とアクリルアミド濃度の整理		
(3) 分光分析等による濃度推定手法の開発	分光分析等による指標開発		
所要経費（合計）	5,115 千円	5,760 千円	5,701 千円

(3) 実施体制

項目	担当研究機関	研究担当者		エフォート (%)
研究総括者		小野 裕嗣		20
1. 黒糖中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発	農研機構	○	小野 裕嗣	前出
(1) 試験試料の調達	農研機構	△	小野 裕嗣	前出
(2) 分光分析等による指標開発	農研機構	△	小野 裕嗣	前出
(3) 指標による推定と検証	農研機構	△	箭田 浩士 小野 裕嗣 箭田 浩士	5 前出 前出
2. 米菓中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発	農研機構	○	箭田 浩士	前出
(1) 試験試料の調達	農研機構	△	箭田 浩士 小野 裕嗣	前出
(2) 仕上がりの外観とアクリルアミド濃度の整理	農研機構	△	小野 裕嗣 箭田 浩士	前出 前出
(3) 分光分析等による濃度推定手法の開発	農研機構	△	箭田 浩士 小野 裕嗣	前出 前出

研究担当者欄について、中課題担当者には○、小課題担当者には△を付すこと。

3 研究推進会議の開催状況

別紙の(1)のとおり

4 研究成果の概要

(1) 主要な成果

ア 成果の内容（別紙の（2）参照）

（ア）副材料の入らない多くの米菓について、色が薄いほどアクリルアミド濃度が低くなることを明らかにした。米菓について、製品（調味前）の外観が、アクリルアミド濃度の指標として活用できる可能性を示した（p 2 1～3 5）。

（イ）米菓（うるち米・焼き、もち米・焼き及び揚げ）について、粉碎して測定して得た表色系の数値が、アクリルアミド濃度の指標として活用できる可能性を示した。なお、品目毎に検量線を作成する必要がある（p 4 0～6 6）。

（ウ）製造直後の黒糖中のアクリルアミド濃度は、製品の色や原料の還元糖濃度との相関が低い、工場で計測している中間品シラップの pH と弱い相関があることを明らかにした（p 1 5）。

（エ）製造後、室温で保管した黒糖製品中のアクリルアミド濃度は、表色系の a^* 値に弱い相関が見られることが明らかとなった（p 1 2）。

（オ）黒糖中のアクリルアミド濃度が製品の色や原料の還元糖濃度との相関が低いことが明らかとなり、アスパラギンなど、これまで製造記録として蓄積のない項目の変動が要因として存在する可能性が示された（p 1 5）。

イ 成果の活用（別紙の（2）参照）

（ア）米菓の色とアクリルアミド濃度の定性的な関係について、試料提供を受けた米菓メーカーと業界団体に情報提供した。

（イ）品目ごとに米菓の表色系による色数値を活用した定量的なアクリルアミド濃度の検量線の作成方法について、業界に情報提供予定。

(2) 各研究課題の成果

ア 中課題 1（黒糖中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発）の研究成果

(ア) 工程管理及び成果目標

工程表
① 現地工場から来歴の明確な黒糖試料を集めてアクリルアミド濃度を測定する（小課題 1 関連）。(平成 27 年度、平成 28 年度)
↓
② アクリルアミド濃度の明らかとなった試料について、分光分析等による指標を検討する。(小課題 2 関連)。(平成 27 年度、平成 28 年度、平成 29 年度)
↓
③ 相関パラメータを元に、推定可能であるかどうか検証（小課題 3 関連）。 工場で取得している蔗汁等の分析データについて、製品のアクリルアミド濃度と相関する項目がないか調査する（小課題 3 関連）。
成果目標：国内サトウキビ生産と密接に関連する黒糖について、現地工場の協力を得ながら現場利用可能な指標開発を行う。

(イ) 各工程の進捗状況及び成果

【工程表の①】

1 箇所の製糖工場で H26/H27 期に製造された連続する 10 日間の黒糖試料（※1）、異なる工場で製造された黒糖製品（H26/27 期製造：※2、H27/H28 期製造：※3）を調達し、これらのアクリルアミド濃度を測定した（※4）。(平成 27 年度、平成 28 年度)

H28/H29 期に製造された黒糖のサンプリングと分析を実施した（※5）。(平成 28 年度、平成 29 年度)

※1：同一工場による10日間の連続採取試料の概要

表1-1-1 採取した試料の概要

製造日	平成27年3月4日～13日
製品タイプ	粉糖（1.7 mm の篩を通過したものを種々の分析に使用）
保管条件	製造一室温6ヶ月→2分割┐→室温保管 └→冷凍保管（-30℃） 分析依頼（9/2）以降、試料の半量を冷凍（-30℃）保管）
アクリルアミド の分析	1回目:H27年9/2(製造後約6ヶ月:室温保管) 2回目:H28年7/12(製造後約16ヶ月:室温保管)
色彩分光分析	1回目:H27年10/20～22日(H27年9/2以降冷凍保管品) 注1 2回目:H28年6/1(製造後約15ヶ月:室温保管)
抽出物の分光デ ータ取得	H28年7/19-8/9(製造後約16～17ヶ月:H27年9/2以降冷凍保管) 注2 H28年7/19-8/9(製造後約16～17ヶ月:室温保管)

注1) H27/9/2 のアクリルアミド分析データと対応させて解析

注2) H28/7/12 のアクリルアミド分析データと対応させて解析

※ 2 : H26/27 期に異なる工場（8 箇所）で製造された黒糖製品

- ・ 製造日：平成 2 7 年 1 月～ 4 月（1 箇所のみ 6 月）
- ・ 製品タイプ：粒糖
- ・ 保管条件：室温（分析依頼（9/2）以降、試料の半量を冷凍（-30℃）保管）

※3：H27/28 期に異なる工場（3 箇所）で製造された黒糖製品

- ・製造日：平成27年12月～平成28年4月
- ・製品タイプ：粒糖または粉糖
- ・保管条件：入手後2つに分けて、半量ずつ冷凍（-30℃）と室温保管。製造日から入手まで概ね1ヶ月以内。

※4：黒糖関係試料のアクリルアミドの依頼分析について

アクリルアミドの分析は一般競争入札により選定した業者（株式会社環境科学研究所、名古屋市北区若鶴町152、TEL: 052-902-4601）に依頼した。入札条件として、マトリクスを用いた試験室内妥当性確認を実施し、検出限界 5 µg/kg、定量限界 10 µg/kg を満たすことを義務づけており、繰り返し試験の再現性等から、仕様の検出／定量限界をほぼ満たしていることを確認した。

（分析法）

試料 10.0 g に水 100 mL および内標準液 200 µL（アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ 1000 mg/L メタノール溶液、Cambridge Isotope Laboratories, Inc.）を添加し、1 分間ホモジナイズした後、3000 rpm、5 分間遠心分離する。メタノールと水でコンディショニングした ODS 固相カラム（BondElut C18, Agilent, 500 mg）に遠心上清 5 mL を負荷し、次いで水 2 mL を負荷して溶出液を回収する。強陽イオン／陰イオン交換固相（BondElut AccuCAT, Agilent, 500 mg）とキレート固相（BondElut JR-PSA, Agilent, 500 mg）を連結した 2 段階の固相カートリッジに水 4 mL を流した後に、溶出液 3.5 mL を負荷し次いで水 1.5 mL を負荷した溶出液を合わせ、試験溶液とする。これを LC を連結した三連 4 重極型液体クロマトグラム質量分析計（AB Sciex 4000QTrap）で以下の分析条件で分析し、得られたモニターイオンの比を別途調製した検量線用混合液による検量線によって試料液中のアクリルアミド濃度を計算し、希釈倍率から試料中のアクリルアミド濃度を求める。

使用カラム：グラファイトカーボンカラム Hypercarb 2.1 mm×150 mm, 3.0 µm

カラム温度：40℃

流速：0.25 mL/min

イオン化法：ESI⁺（MRM）

モニターイオン[m/z]：アクリルアミド(72→55)、アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ (75→58)

注入量：20 µL

※ 5 : H28/29 期の試料

表 1-1-2 採取試料の概要

製造日	平成 2 8 年 1 2 月～製糖期終了まで（期間は工場によって異なる）
製品タイプ	成形・粒状・かち割り（一口大にして小売用に袋詰めされたもの。 工場によって呼称が異なる。）
サンプリング頻度	A 工場：1 点／日 その他工場（B、C、D）：1 点／週
保管条件	製造→冷凍で輸送→2 分割→室温保管 ↳冷凍保管（-30℃）
アクリルアミドの 分析	工場から到着次第実施。H28 年度内に完了しないものは、冷凍した ものを H29 年度に分析。
色彩分光分析	工場から到着次第実施。
抽出物の分光デー タ取得	色彩分光分析と併せて実施。

【工程表の②】

○黒糖粉末について

分光色彩計を用いて各黒糖試料の粉末から数値化された色データを収集し（※6）、 $L^*a^*b^*$ 表色系およびXYZ表色系による測色数値、並びに波長毎の反射率を吸光度に変換した分光数値に対するアクリルアミド濃度との相関を解析した。

① 10日間の連続採取黒糖試料（製造後6ヶ月間室温で保管したもの）（1工場、H26/27期製造）

1箇所の工場で10日間の連続採取黒糖試料10点（1工場×10日（10ロット）×1点）について、アクリルアミド濃度と色データの間に相関が得られた（ z 値に対する相関 $R^2=0.90$ 、450 nmの吸光度に対する相関 $R^2=0.90$ ）。（平成27年度）

工場で採取した黒糖のアクリルアミド濃度は減少していくため、①の試料をさらに室温で10ヶ月保管を続けた（製造から16ヶ月経過）後に再分析して検討した結果、アクリルアミド濃度の減少と色の変化が見られたものの、一定の相関が得られた（ z 値に対する相関 $R^2=0.90$ 、450 nmの吸光度に対する相関 $R^2=0.91$ ）。（平成28年度）

② 異なる工場で製造された黒糖製品（7工場、H26/27期製造、室温保管あり）

製造後、室温で保管された黒糖製品28点（7工場×1ロット×4点）中のアクリルアミド濃度と表色系の a^* 値に弱い相関が見られたが、吸光度に対する相関は低かった（ a^* 値に対する相関 $R^2=0.83$ 、470 nmの吸光度に対する相関 $R^2=0.34$ ）。（平成28年度）

③ 異なる工場で製造された黒糖製品（3工場、H27/H28期製造、室温保管なし）

製造直後から冷凍保管した黒糖製品16点（2工場×2ロット×3点＋1工場×2ロット×2点）中のアクリルアミド濃度と表色系パラメータについて検討したところ、良好な相関は得られなかった。（平成29年度）

④ ①と同じ工場の90日間連日採取した黒糖製品（H28/H29期製造）

①と同じ工場から、H28/29期に、90日間にわたって連日採取した黒糖試料87点について、ただちに冷凍保管したものを分析して製造直後の色とアクリルアミド濃度について検討したところ、良好な相関は得られなかった。（平成28年度、平成29年度）

同様に、他の3工場でH28/29期の製糖期間全体について週1回の頻度で採取した黒糖試料13～14点について検討したところ、良好な相関は得られなかった。（平成29年度）

○黒糖抽出液について

10日間の連続採取黒糖試料（①H26/27期製造：製造から6ヶ月、16ヶ月経過）及び23日間の連続採取黒糖試料（④H28/29期製造：連日採取して冷凍保管した87点のうち、1月製造分23点。）について、水又はエタノールで溶媒抽出し、紫外・可

視分光光度計で抽出液のスペクトルデータを収集し、分光波長の吸光度とアクリルアミド濃度の相関を解析した（※7）。

① 10日間の連続採取黒糖試料（製造後6ヶ月間室温で保管したもの）（1工場、H26/27期製造）

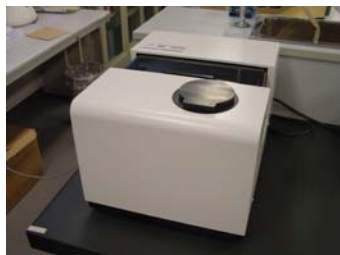
水抽出液について、製造後6ヶ月間室温で保管したもの、さらに室温で保管して16ヶ月保管したもののいずれについても、一定の相関が得られた（270 nmの吸光度に対する相関: $R^2=0.93$ （6ヶ月保管）、 0.87 （16ヶ月保管））。エタノール抽出液では良好な相関は得られなかった。

④ ①と同じ工場の90日間連日採取した黒糖製品（H28/H29期製造）

87点の試料のうち、1月に連日採取した23日分について検討したところ、水抽出液で良好な相関が得られなかった（270 nmの吸光度に対する相関: $R^2=0.37$ ）。また、エタノール抽出液でも良好な相関は得られなかった。（平成28年度）

※6：色データの測定について

使用機種：日本電色工業製 SD7000



装置本体



表示部

測定条件：測定径 25 mm、D65 光源、10°視野

SCI と SCE 同時測定 (di:8°および de:8°ジオメトリ)

SCE : Specular Component Exclude (正反射光を除く)

正反射光を除去し、拡散反射光だけを測定。目視に近い色の評価。

SCI : Specular Component Include (正反射光を含む)

正反射光を含んで測定。表面状態に関係なく素材そのものの色の評価。

1 次データ処理：380～780 nm 分光データ、XYZ および L*a*b*表色系による数値データを出力

測定方法：φ30 mm×13 mm のガラスセルに入れて反射光を測定

粉糖：そのまま直径 30 mm のガラスセルに入れて反射光を測定

粒糖：包丁で刻んで粉末状にして同様に反射光を測定

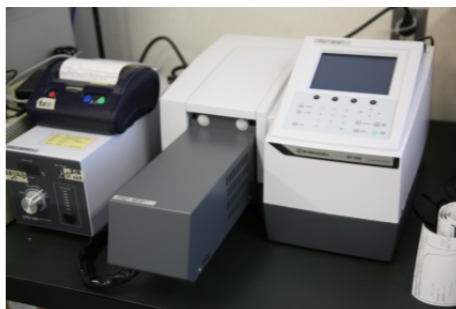
測定反復：1 試料から 4 回サンプリングして繰り返し測定を行い、平均値を解析。

※7：溶液分光データの取得について

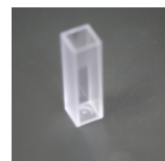
- 粉末に比べて再現性の高いデータを取得しやすく、分光色彩計よりも測定波長範囲が広い。

秤量 5 g
↓
溶媒添加 20 mL
↓
濾過助剤の添加 0.5 g
↓
ろ紙(No.2)
で濾過
↓
希釈
↓
測定

溶媒：水、エタノール
濾過助剤：特撰スーパーライト(東京今野(株))
希釈倍率：水 5倍、エタノール 1倍(希釈なし)
使用セル：水 PMMA, 1 cm、エタノール 石英, 1 cm
測定波長：260～1100 nm



使用機種：島津 UV1280



セル(PMMA製)

図 1-2-1 溶液分光データの取得に使用した分光光度計と測定条件

【工程表の③】

工程表②の検討では、良好な相関が得られたデータセットは少なかったことから、粉末の測色数値から得られるアクリルアミド濃度指標となる推定パラメータは、工場や製造時期（製造後の経過日数）等により適用可能範囲が限定される可能性が示唆された。

このことについて、同一工場で採取した試料で室温保管の有無で検討すると、① 10日間の連続採取黒糖試料（製造後6ヶ月間室温で保管したもの）（1工場、H26/27期製造）では、製造から6ヶ月経過した時点と、16ヶ月経過した時点で、同一試料を比べると、色彩データが変化し、16ヶ月経過した時点の試料のアクリルアミド濃度が低かったものの、いずれも分光データや色彩数値がアクリルアミド濃度の指標となる可能性が示された。しかし、④ ①と同じ工場の90日間連日採取した黒糖製品（H28/H29期製造、製造直後から冷凍保管）では、良好な相関を与えなかった。このことから、黒糖の色彩パラメータや分光データは、製造直後はアクリルアミド濃度と良好な相関を与えないが、室温での保管を経ることで相関が高くなることが示唆された。（平成28年度）

色彩パラメータや分光データは、製造直後の段階でアクリルアミド濃度の指標として活用することが難しいことが明らかとなったため、90日間連日で黒糖試料を採取した工場から、同期間に品質管理のために工場が取得している原料蔗汁等の分析データの提供を受けて活用できるものがないか検討した。その結果、黒糖中のアクリルアミド濃度を精度よく推定できる分析項目はなかったが、相関が見られた分析項目として、最終加熱の直前のハイシラップのpHが見出された（ $R^2=0.38$ ）。pHの記録のある他の1工場も同様であった（ $R^2=0.31$ ）。ばれいしょ加工製品では原材料のpHを低く調整することでメイラード反応が抑制され、加工後のアクリルアミド濃度が大幅に減少することが知られている。そのため、黒糖中のアクリルアミド濃度の低減にも製造段階でpHを下げることで有効であることが期待される。ただし、検出された相関は強くないため、指標としての活用は難しいことに加え、アスパラギン濃度など、製造記録として蓄積のない項目の変動との擬似相関である可能性も残る。そのため、通常の製造工程における中間品のpH変動が製品中のアクリルアミド濃度に目に見えるほどの低減効果を与えているのかどうかは今回の検討結果だけでは明確ではないと考えられる。pH以外の還元糖や水分量、アクリルアミドがもっとも生成する最終加熱工程の加熱時間などは、相関は見出されないか、非常に小さかった（平成29年度）（小課題3関連）。

（ウ）成果目標に対する達成状況

製造後に保管を経た製品について一定の相関が得られたものの、製糖直後の製品について、アクリルアミド濃度の目安となる良好な相関が得られなかった。製造直後の

黒糖の分光データや色彩数値は、アクリルアミド濃度との相関が低いため、製造段階のアクリルアミド濃度の目安となる指標としては利用できないことが明確となった。

イ 中課題 2（米菓中のアクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発）の研究成果の概要

（ア）工程管理及び成果目標

工程表
① 業界との調整と対象品目の決定、試験試料の調達（小課題 1 関連）。（平成 27 年度、平成 28 年度）
↓
② 米菓の外観による仕上りの違いとアクリルアミド濃度の関係について、定性的な理解に役立つ形に分析データを整理する。（小課題 2 関連）。（平成 27 年度、平成 28 年度）
↓
③ アクリルアミドの分析と分光色彩計によるデータ収集を行い、相関パラメータを元に、推定可能であるかどうか検証する（小課題 3 関連）。
成果目標：米菓について、業界団体の協力を得ながら現場利用可能な指標開発を行う。

（イ）各工程の進捗状況及び成果

【工程表の①】

業界団体を通じて、焼き煎餅（うるち米製品）、揚げ煎餅（うるち米製品）、もち製品についてそれぞれ専門メーカーの工場と調整を図り、試験試料を調達し、アクリルアミド濃度を測定した（※1）。（平成 27、28 年度）

27 年度の検討で良好な相関が得られなかった揚げ米菓について、油揚げ後の余熱が製品の色やアクリルアミド濃度に及ぼす影響を調べるため、工場の製造ラインから抜き取った直後に液体窒素で急冷してサンプリングした。（平成 28 年度）

※1：米菓関係試料のアクリルアミドの依頼分析について

アクリルアミドの分析は一般競争入札により選定した業者（H27, 28：ユーロフィン・フードアンドプロダクト・テストング株式会社、横浜市金沢区幸浦 2-1-13、TEL: 045-330-3004、H29：株式会社環境科学研究所、名古屋市北区若鶴町 152、TEL: 052-902-4601）に依頼した。入札条件として、マトリクスを用いた試験室内妥当性確認を実施し、検出限界 0.005 mg/kg、定量限界 0.01 mg/kg を満たすことを義務づけており、繰り返し試験の再現性等から、仕様の検出／定量限界を満たしていることを確認した。

（分析法：H27, 28）

試料 10.0 g に内標準液 30 μ L (100 ppm、アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ 1000 mg/L メタノール溶液 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)) を水で 10 倍希釈を添加し、水 15 mL、アセトン 50 mL を加えてから 1 分間ホモジナイズした後、セライトをひいた濾紙で吸引ろ過を行う。濾紙上の残留物をアセトン 10 mL で 3 回洗浄してろ液に合わせる。ろ液を 40℃以下の水浴上でロータリーエバポレーターで 15 mL 以下に減圧濃縮する。濃縮液にジクロロメタン 10 mL を加えて振盪し、3000 rpm、5 分間遠心分離する。ジクロロメタン層を除去し、精製水で 15 mL にメスアップ後、メタノール 10 mL と水 10 mL でコンディショニングした ODS 固相カラム (BondElut C18, 1g と SCX, 500 mg を連結) に調製液 5 mL を負荷し、次いで水 2 mL を 2 回負荷して溶出液を回収する。溶出液を 10 mL に定容し、試験溶液とする。これを LC を連結した三連 4 重極型液体クロマトグラム質量分析計 (AB Sciex QTrap5500) で以下の分析条件で分析し、得られたモニターイオンの比を別途調製した検量線用混合液による検量線によって試料液中のアクリルアミド濃度を計算し、希釈倍率から試料中のアクリルアミド濃度を求める。

使用カラム：SUPELCO Discovery C18 (ϕ 4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m)

カラム温度：40℃

流速：0.2 mL/min

移動相：0.1%ギ酸：アセトニトリル=98:2

イオン化法：ESI⁺ (MRM)

モニターイオン[m/z]：アクリルアミド(72→55)、アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ (75→58))

注入量：20 μ L

（分析法：H29）

試料 10.0 g に水 100 mL および内標準液 200 μ L (アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ 1000 mg/L メタノール溶液、Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) を添加し、1 分間ホモジナイズした後、3000 rpm、5 分間遠心分離する。メタノールと水でコンディショニングした ODS 固相カラム (BondElut C18, Agilent, 500 mg) に遠心上清 5 mL を負荷し、次いで水 2 mL を負荷して溶出液を回収する。強陽イオン／陰イオン交換固相 (BondElut AccuCAT, Agilent, 500 mg) とキレート固相 (BondElut JR-PSA, Agilent, 500 mg) を連結した 2 段階の固相カートリッジに水 4 mL を流した後に、溶出液 3.5 mL を負荷し次いで水 1.5 mL を負荷した溶出液を合わせ、試験溶液とする。これを LC を連結した三連 4 重極型液体クロマトグラム質量分析計 (AB Sciex 4000QTrap) で以下の分析条件で分析し、得られたモニターイオンの比を別途調製した検量線用混合液による検量線によって試料液中のアクリルアミド濃度を計算し、希釈倍率から試料中のアクリルアミド濃度を求める。

使用カラム：グラフアイトカーボンカラム Hypercarb 2.1 mm $\times$ 150 mm, 3.0 μ m

カラム温度：40℃

流速：0.25 mL/min

イオン化法：ESI⁺ (MRM)

モニターイオン[m/z]：アクリルアミド(72→55)、アクリルアミド $^{13}\text{C}_3$ (75→58))

注入量：20 μ L

【工程表の②】

アクリルアミド濃度の測定値と米菓の仕上がりを①焼き煎餅（うるち米製品、※２）、②揚げ煎餅（うるち米製品、※３）、③もち米製品（※５）のそれぞれについて整理した。（平成２７年度）

前年度の検討で良好な相関が得られた①焼き煎餅（うるち米製品、※２）、③もち米製品（※５）について、試料点数を増やして引き続き検討した。（平成２８年度、平成２９年度）

○焼き煎餅（うるち）

アクリルアミド濃度は素焼き状態の仕上がりの色が濃いほどアクリルアミドが高くなった（図２-２-１～８）。通常の仕上がり範囲の中から工場従業員の目視で分別した試料による結果であるため、同じ製品であれば見た目の仕上がりでアクリルアミド濃度の高低の区別が可能である。製品の外観とアクリルアミド濃度の関係を直感的に示しており、定性的な指標としての利用が可能であることを示唆している。機械化された設備や分析機器を持たない零細な事業者にとっても、製品開発の場面でアクリルアミド濃度のより低い仕上がりを目指して取り組めることが期待される。（平成２８年度）

○揚げ煎餅（うるち）

他の米菓と異なり、仕上がりの色とアクリルアミドの濃度との関係は明確にならなかったものの、揚げ時間が長くなるほどアクリルアミド濃度が高くなる結果が示された（図２-２-９と１０）。揚げ時間を短くすることが、アクリルアミドの生成を抑制することについて、米菓事業者に対して分かり易く示すことができるデータと考えられる。本課題で分析している焼き煎餅（うるち）と比較すると、アクリルアミド濃度範囲は低かった。一方、揚げ時間とアクリルアミド濃度が相関しておらず、また、目視による色の変化も段階的となっていなかった製品もあった（図２-２-１１）。（平成２７年度）

前述の結果について試料提供の協力を受けた事業者へ情報提供し、期待した相関が十分でなかったことについて意見交換を行ったところ、油揚げ後の余熱の影響が要因の候補として上がった。そこで、工場のフライヤーで揚げた直後の製品を採取し、現場で直ちに液体窒素で冷却して比較試料を調製した（図２-２-１２、１３）。また、フライヤーの直後から空冷されて常温になるまで、コンベア上を移動する製品を追跡しながら３０秒毎に９０秒まで経時的に抜き取り、液体窒素で冷却して持ち帰ってアクリルアミド濃度と色の変化を分析した（図２-２-１４、１５）。分析した結果、前者の比較試料には有意差は見られなかったが、後者については、経過時間が明確な０秒から９０秒までのデータ１２点の相関を検討すると、有意水準５％で時間経過によるアクリ

ルアミドの増加傾向が認められた。しかし、経過時間とアクリルアミド濃度の相関は小さかった ($R=0.60$)。そのため、一枚一枚の生地的水分含量(乾燥状態)の不均一性など、他の要因がアクリルアミドの生成と相関しない形で、揚げ色に影響を与えていることも考えられた。(※4)(平成28年度)

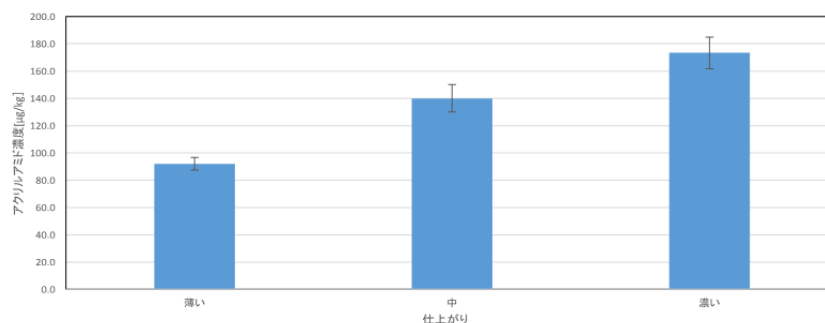
平成28年度までに入手した試料は、アクリルアミド濃度がもともと低い品目であったため、農林水産省が行なった米菓製品の調査で、アクリルアミド濃度が比較的濃度が高かった揚げ煎餅の製造事業者に出該品目の揚げ色の異なる数段階の試料調製を依頼して提供された試料を分析したところ、揚げ色が濃いほどアクリルアミドの濃度が高かった(図2-2-16)。また、【工程表③】で後述するようにアクリルアミド濃度と色の相関も比較的高かった(図2-3-25、図2-3-26)。

○もち米菓

副原料を含まないほとんどの製品で、仕上がりの色が濃くなるとアクリルアミド濃度が高くなった(図2-2-19～21、23～25)。しかし副材料の入っている製品については、副原料の種類によってはアクリルアミドの濃度が顕著に高くなるものがあり(図2-2-18)、また、仕上がりの色が濃くなると、アクリルアミド濃度が増加から減少に転じるもの(図2-2-17、22)もあった。仕上がりとアクリルアミド濃度の関係を示すデータとして活用する際は、副材料が含まれている製品のデータを別物として取り扱う注意が必要である。(平成28年度)

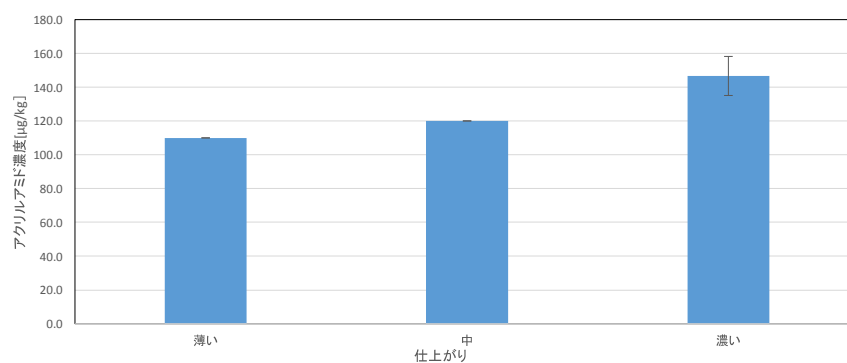
なお、アクリルアミド低減に向け、仕上がりの色を軽めにする等の加熱条件の最適化を検討する場合は、各製品に求められる品質が達成されることが前提となる。このため、上記の情報をもとに、既存の米菓製造ラインにおける加熱条件を調整する余地は少ないものの、既存製品における製造工程の変更時や、新製品開発時にはアクリルアミド低減に向けた参考情報として有用と考えられる(平成28年度)。

※ 2：焼き煎餅（うるち米製品）のアクリルアミド濃度測定値と米菓の仕上がり



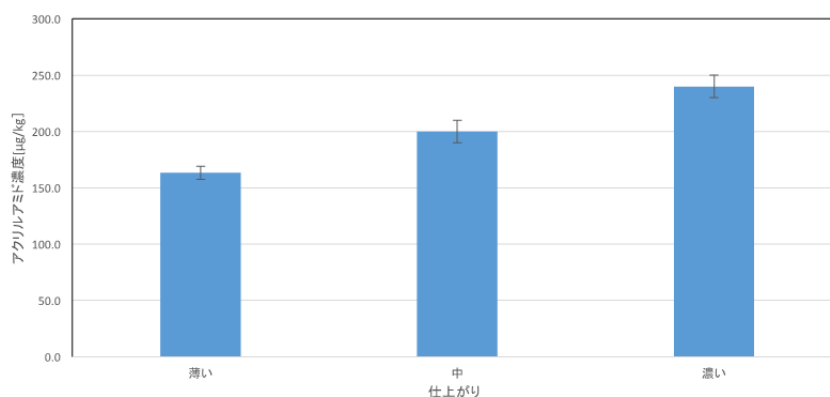
- ・通常の仕上りの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 g（22～24枚）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図 2-2-1 焼き煎餅（うるち米製品）①（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



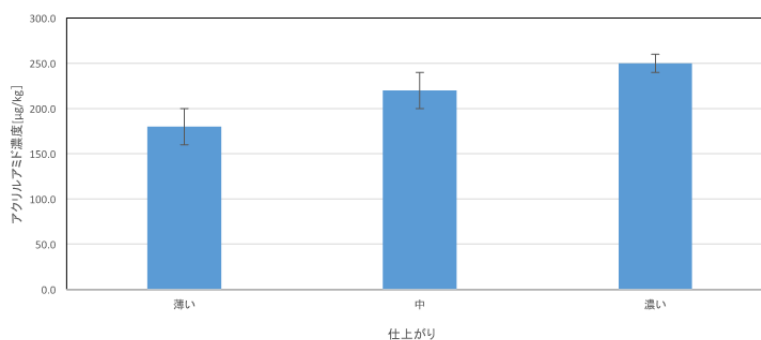
- ・通常の仕上りの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 g（22～24枚）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図 2-2-2 焼き煎餅（うるち米製品）②（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



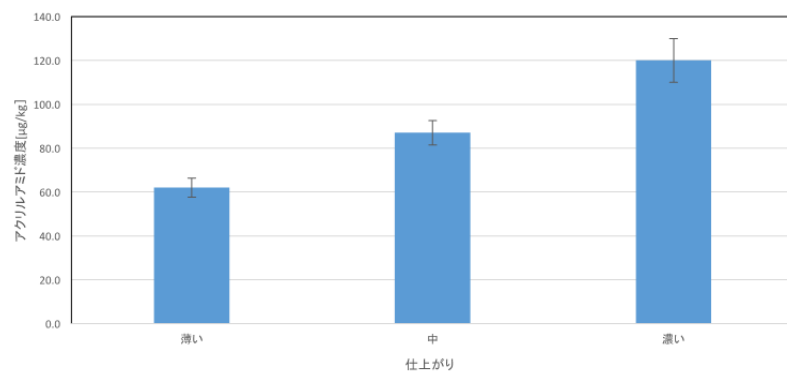
- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200g（22～24枚）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-3 焼き煎餅（うるち米製品）③（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



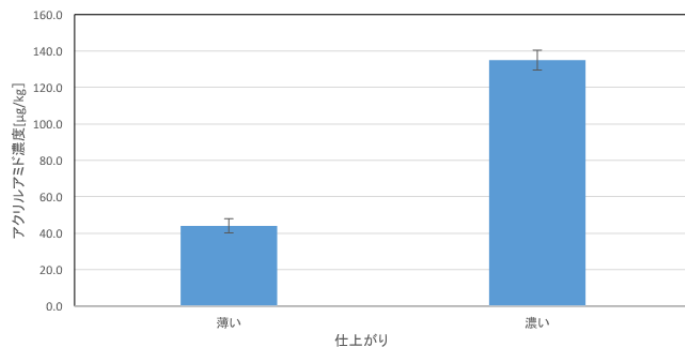
- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 g（22～24枚）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-4 焼き煎餅（うるち米製品）④（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



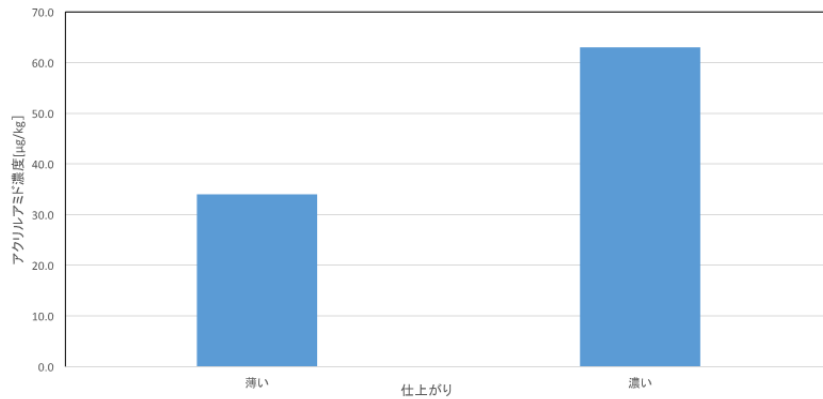
- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 g（22～24枚）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-5 焼き煎餅（うるち米製品）⑤（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



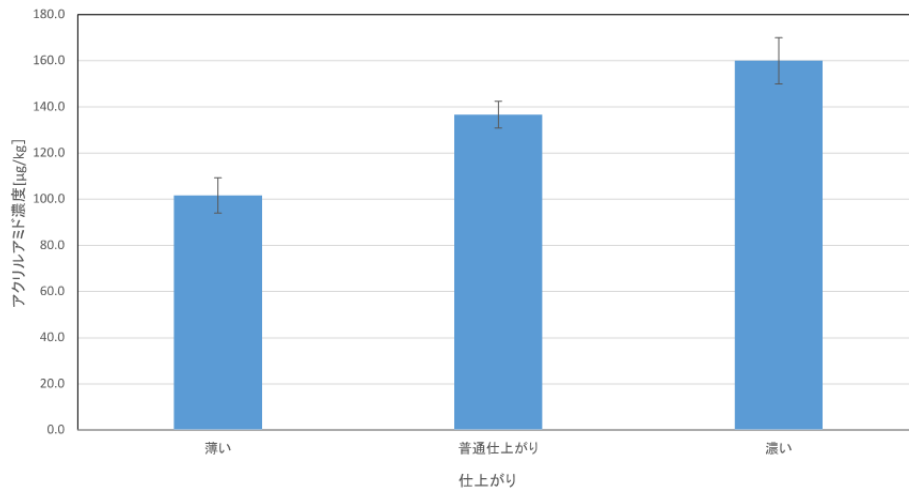
- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別。
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて6点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 gを粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-6 焼き煎餅（うるち米製品）⑥（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別？
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手（1点あたり約220～250 g）。
- ・1点から約200 gを粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

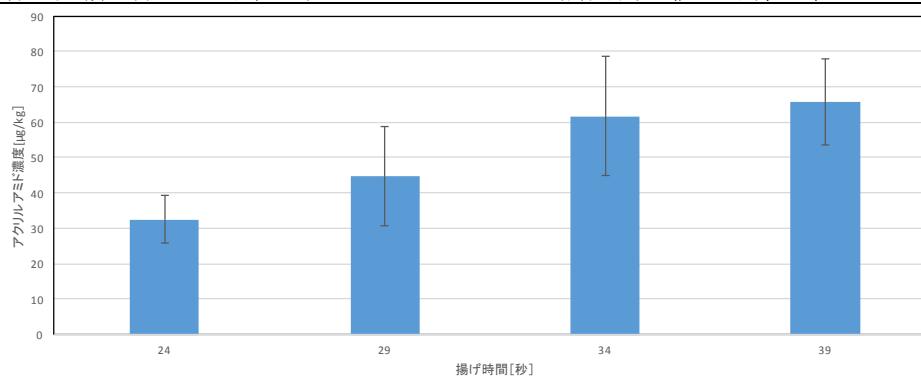
図2-2-7 焼き煎餅（うるち米製品）⑦（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・通常の仕上がりの範囲で、焼き色の異なるものを工場で分別？
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手（1点あたり約330～360 g）。
- ・1点を約110～120 gに3分割して粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。（エラーバーは標準偏差だが、受け入れ試料ロット内のばらつきを示す。）

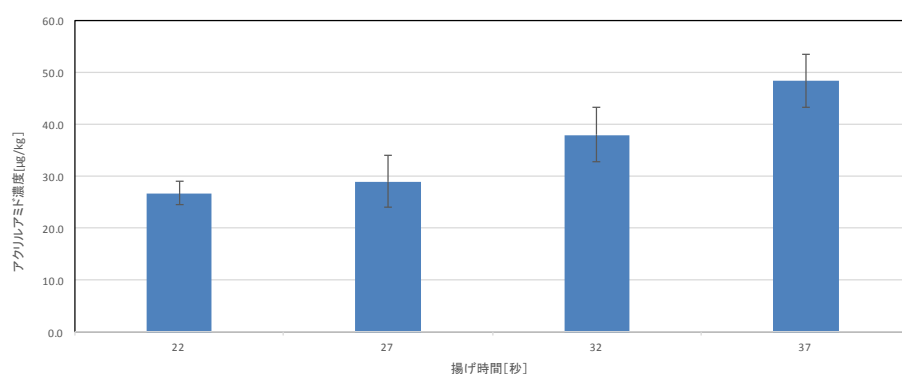
図2-2-8 焼き煎餅（うるち米製品）⑧（A社）の仕上がりとアクリルアミド濃度

※3：揚げ煎餅（うるち米製品）のアクリルアミド濃度測定値と米菓の仕上がり



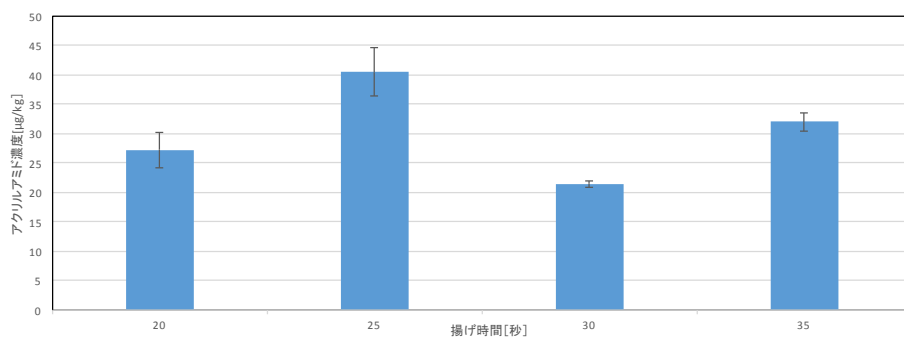
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて4点ずつ入手（1点あたり約200～250 g）
- ・1点から約200 g（少ないものは全量）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-9 揚げ煎餅（うるち米製品）①（B社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて4点ずつ入手（1点あたり約160～250 g）
- ・1点から約200 g（少ないものは全量）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-10 揚げ煎餅（うるち米製品）②（B社）の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・ 通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。
- ・ 調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて4点ずつ入手（1点あたり約200～240 g）
- ・ 1点から約200 g（少ないものは全量）を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・ 棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした1回分の一部）。
- ・ 不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-1 1 揚げ煎餅（うるち米製品）③（B社）の仕上がりとアクリルアミド濃度

※4：揚げ煎餅（うるち米製品）の余熱の影響の検討

作業仮説

油揚げ直後の品温が高いため、余熱によるアクリルアミドの生成や色の変化のムラがデータのばらつきの要因となっていないか？

検討方法

- ① 油揚げ直後の製品を液体窒素で急冷し、自然放冷したものとアクリルアミド濃度を比較する。
- ② 油揚げ直後から完全に放冷するまでの途中の製品を製造ラインから抜き取ってサンプリング・急冷したものを比較する。

図 2-2-1 2 作業仮説

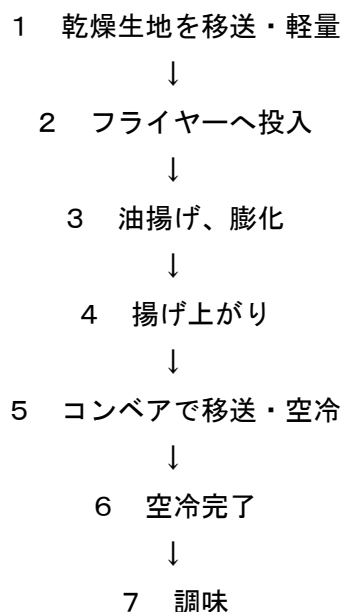


図 2-2-1 3 サンプリングを行なった工場での油揚げ工程

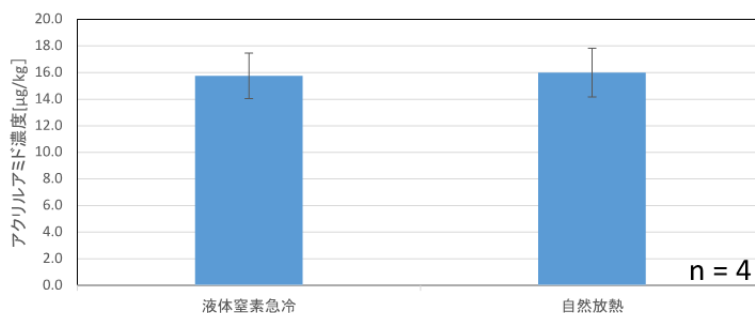


図 2-2-1 4 油揚げ直後（0 秒）の製品を、液体窒素での急冷の有無で比較した結果、有意差は認められなかった（有意水準 5%で片側検定の t 検定）。

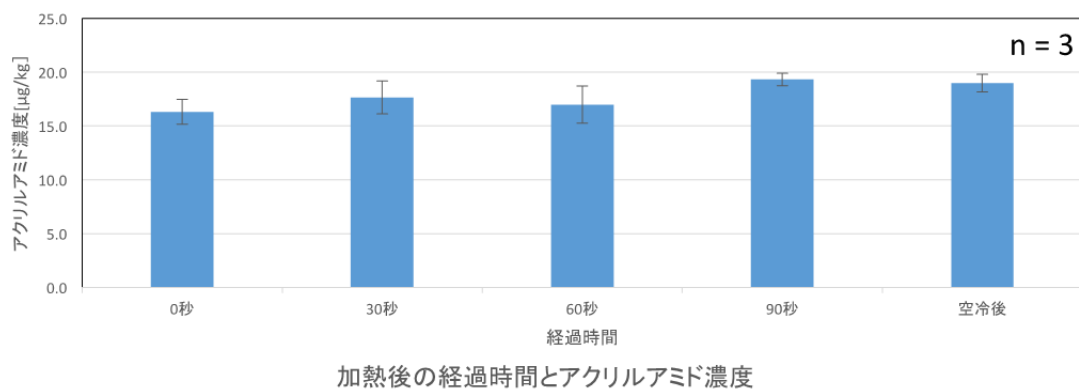
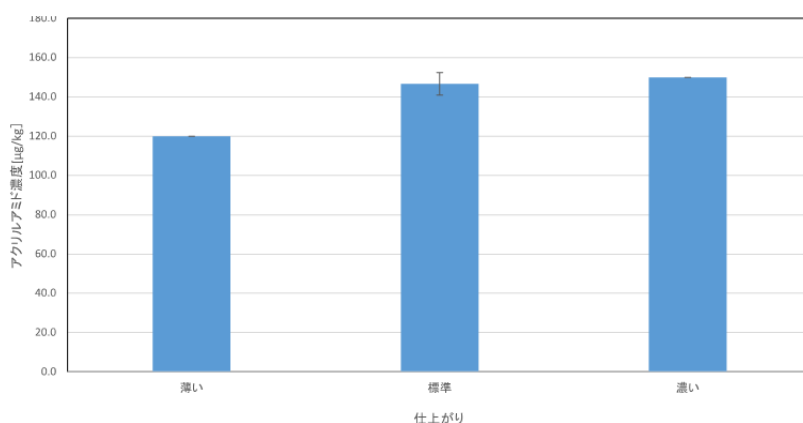


図 2-2-1 5 油揚げ直後（0 秒）から冷却が完了するまでの製造ライン上の製品を、液体窒素で急冷してサンプリングし、比較した結果

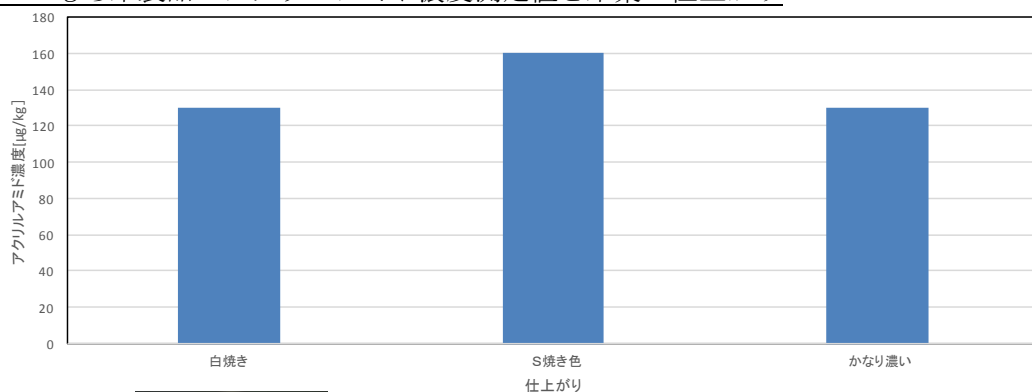
経過時間が明確な 0 秒から 90 秒までのデータ 12 点の相関について検討すると、ピアソンの積率相関係数の有意性検定により有意水準 5% ($r > 0.57$) で時間経過によりアクリルアミドの増加傾向が認められたが、相関係数は 0.60 と小さくなく、余熱以外の要因によってデータのばらつきが大きくなっているものと考えられる。



- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて 3 点ずつ入手（1 点あたり約 170～200 g）
- ・1 点から約 200 g（少ないものは全量）を粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部（約 50～60 g）をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す（写真はサンプリングした 1 回分の一部）。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

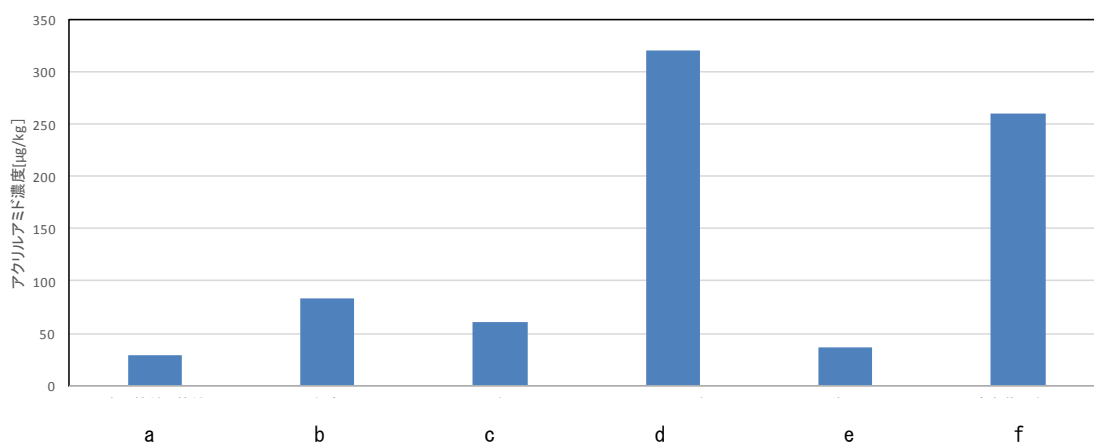
図 2-2-1 6 うるち米製品④（C 社、揚げ）の仕上がりとアクリルアミド濃度

※5：もち米製品のアクリルアミド濃度測定値と米菓の仕上がり



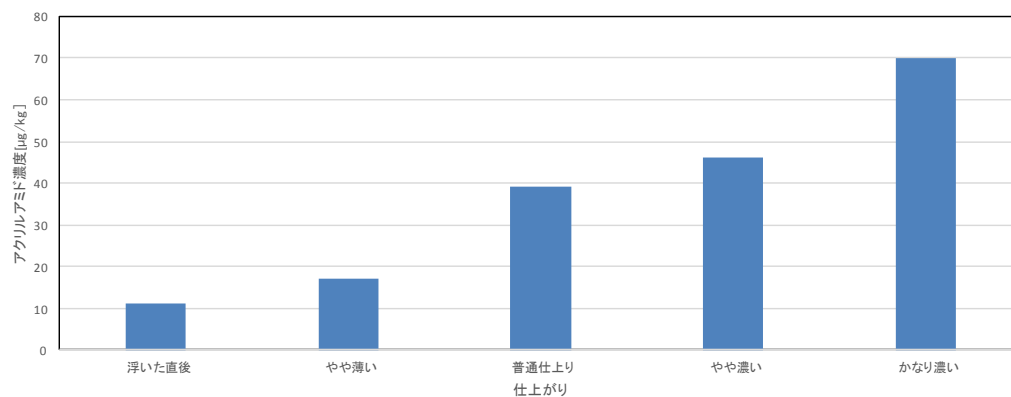
- ・通常と焼き時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・素焼き状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約2 kg)
- ・1点から約200 gを粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-17 もち米製品①(D社、焼き)の仕上がりとアクリルアミド濃度



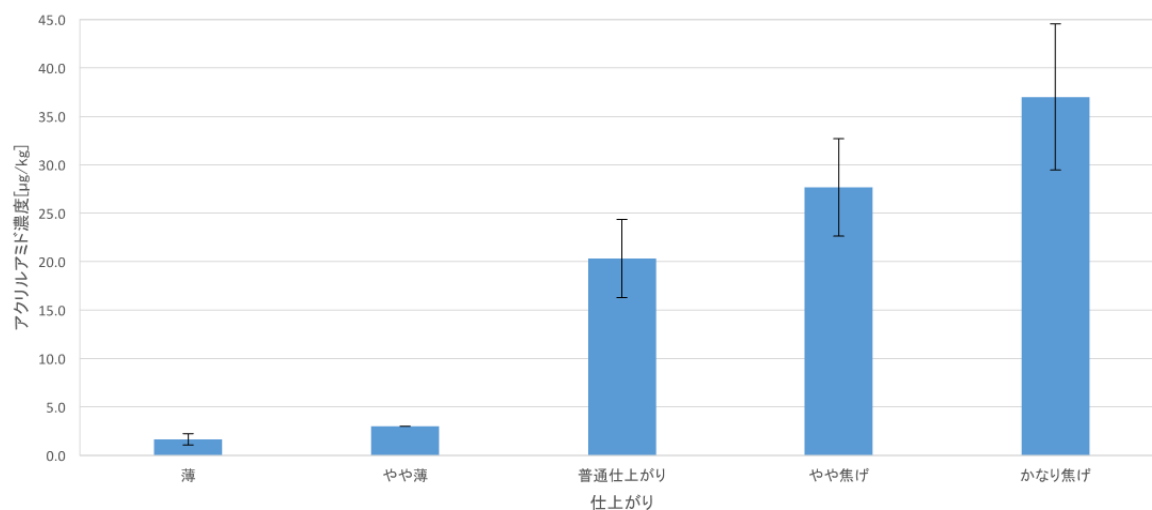
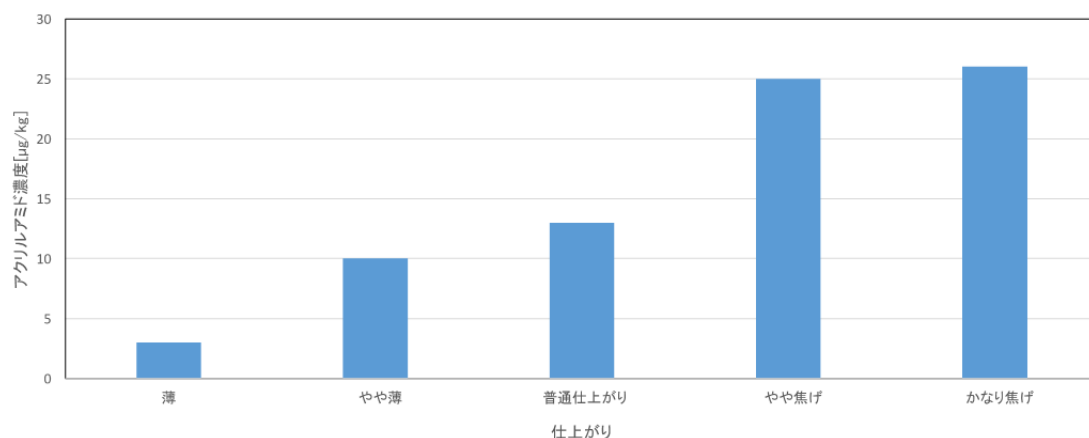
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約390~600 g) 焼き条件について詳細記録なし。
- ・1点から約200 gを粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-18 もち米製品②(D社、焼き(各種、副材料a~f入り))の仕上がりとアクリルアミド濃度



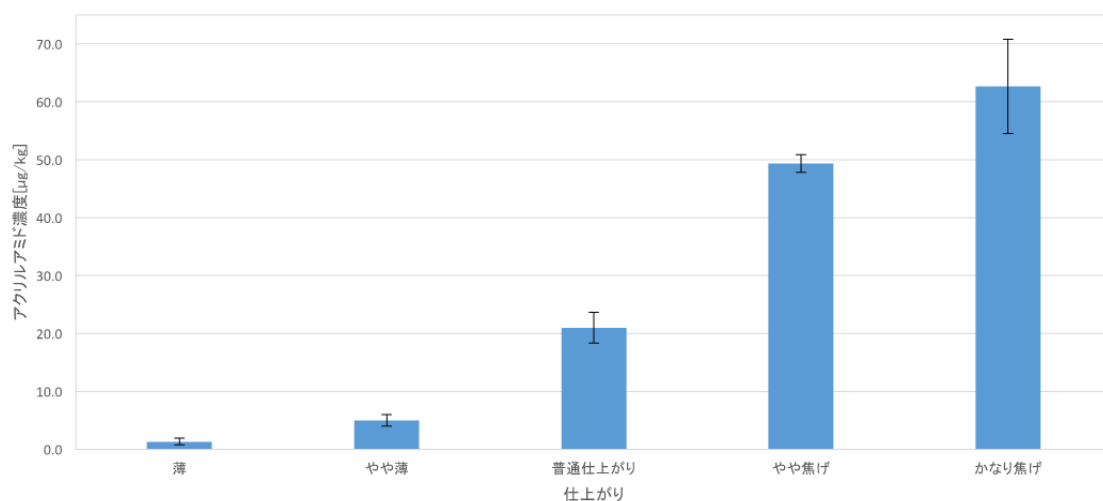
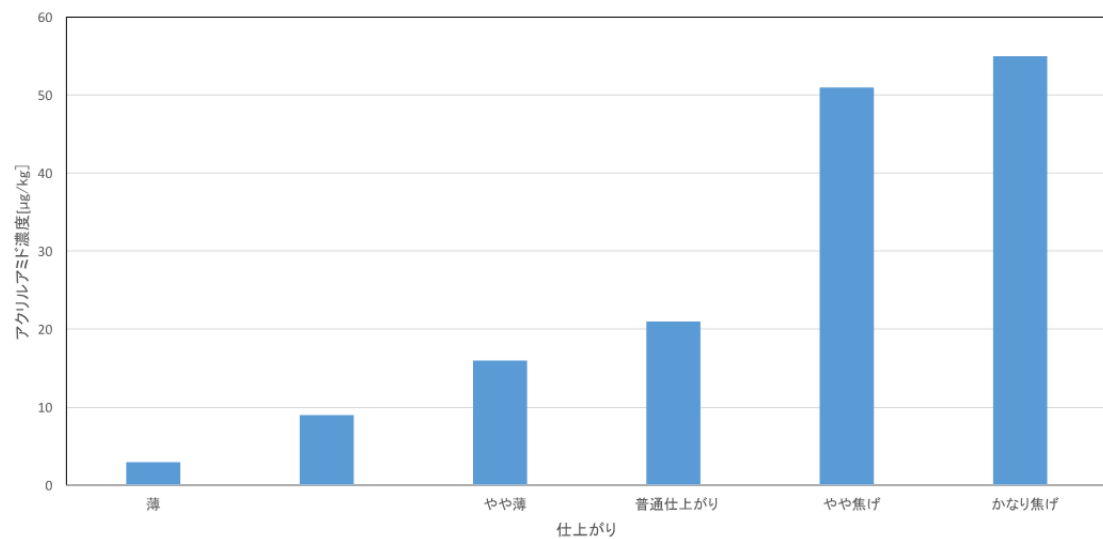
- ・ 通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・ 調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約200~250 g)
- ・ 1点から約200 gを粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-19 もち米製品③(D社、揚げ)の仕上がりとアクリルアミド濃度



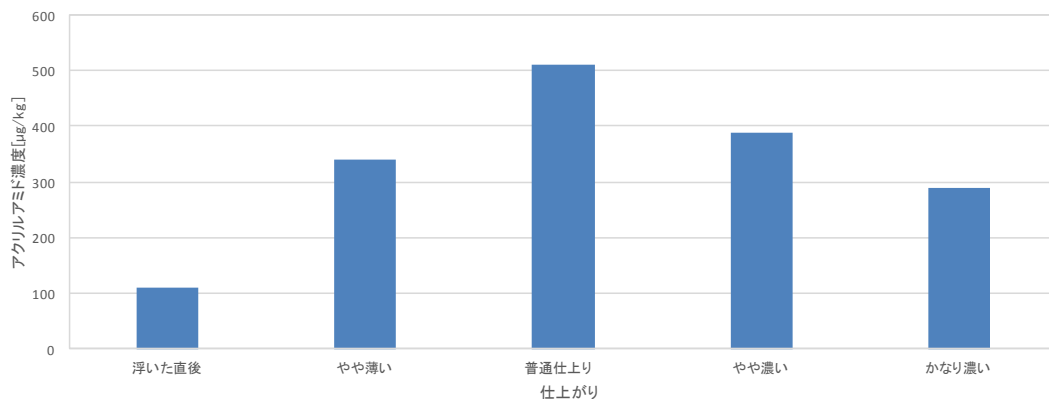
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で作製。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約320~450g)
- ・1点から約200gを粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-20 もち米製品④(〇社、揚げ)の仕上がりとアクリルアミド濃度(上段:平成27年度実施(n=1)、下段:平成28年度実施(n=3))



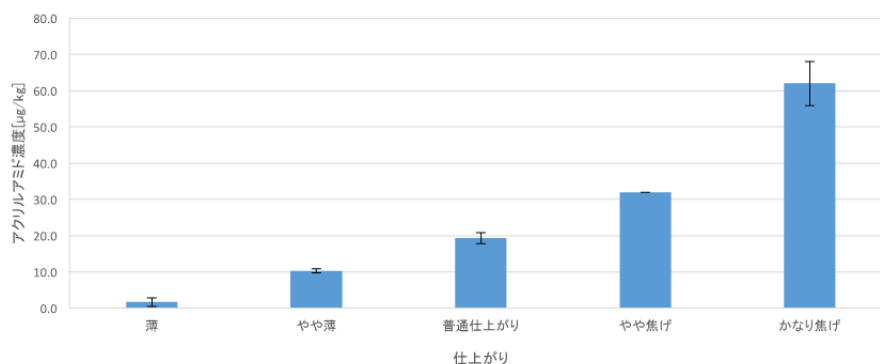
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約130~550 g)
- ・全量(量の多いものは約200 g)を粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約40~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-2 1 もち米製品⑤(D社、揚げ)の仕上がりとアクリルアミド濃度(上段:平成27年度実施(n=1)、下段:平成28年度実施(n=3))



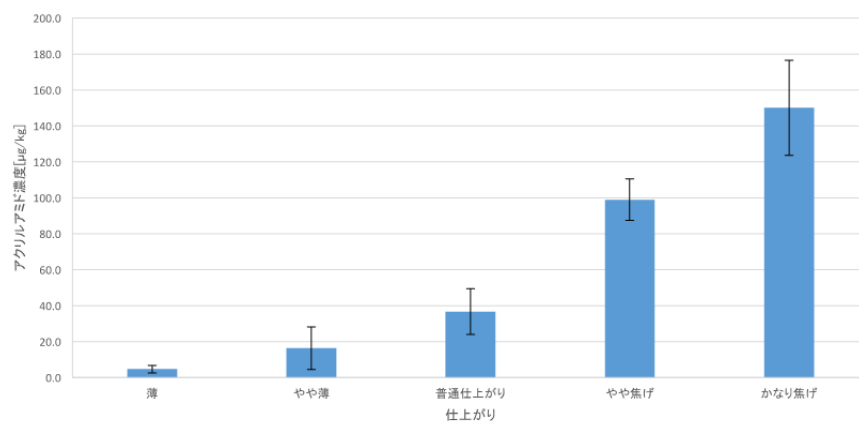
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて1点ずつ入手(1点あたり約120~180 g)
- ・全量を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約40~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。

図2-2-2 2 もち米製品⑥(D社、揚げ(副材料として種実を含む))の仕上がりとアクリルアミド濃度



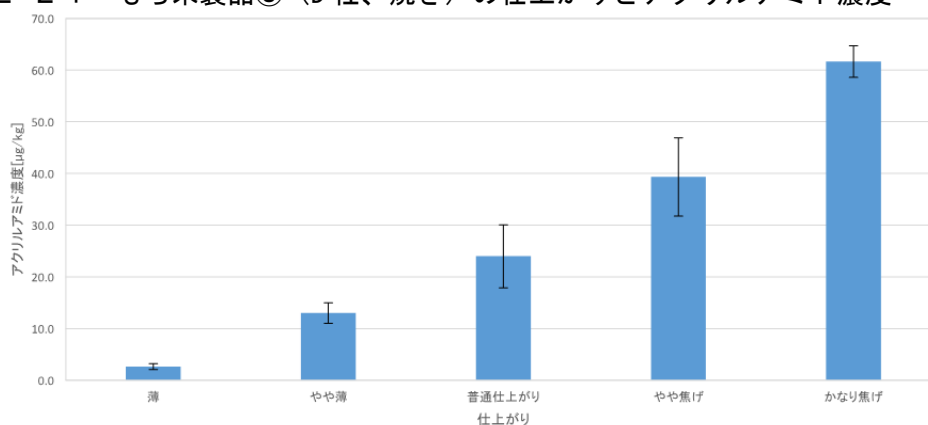
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手(1点あたり約160~250 g)
- ・1点から約200 g(少ないものは全量)を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す(写真はサンプリングした1回分の一部)。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。
- ・揚げ後に青のりをまぶす製品。

図2-2-2 3 もち米製品⑦(D社、焼き)の仕上がりとアクリルアミド濃度



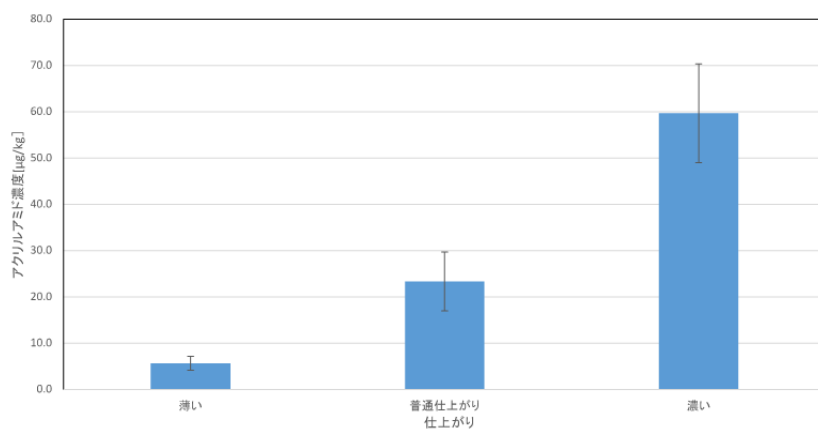
- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手(1点あたり約160~250 g)
- ・1点から約200 g(少ないものは全量)を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す(写真はサンプリングした1回分の一部)。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。
- ・生地中に副原料としてエビを含む。

図2-2-2 4 もち米製品⑧(D社、焼き)の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・通常と揚げ時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素揚げ状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手(1点あたり約160~250 g)
- ・1点から約200 g(少ないものは全量)を粉砕・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60 g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す(写真はサンプリングした1回分の一部)。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-2 5 もち米製品⑨(D社、焼き)の仕上がりとアクリルアミド濃度



- ・通常と焼き時間を変えたロットを工場で製造。(現場で担当者が目視で判断して採取。温度・時間の条件の記録なし。)
- ・調味前の素焼き状態のものを各仕上がりについて3点ずつ入手(1点あたり約200g)
- ・1全量を粉碎・均一化、色データを測定後、さらにそこから一部(約50~60g)をアクリルアミド分析用に分析会社へ送付。
- ・棒グラフは反復平均値を示す(写真はサンプリングした1回分の一部)。
- ・不確かさの範囲として±標準偏差をエラーバーで示した。

図2-2-2 6 もち米製品⑩(D社、焼き)の仕上がりとアクリルアミド濃度

【工程表③】

分光測色計を用いて各試料の粉末から数値化された色データを収集し（※６）、 $L^*a^*b^*$ 表色系およびXYZ表色系による測色数値、並びに分光数値に対するアクリルアミド濃度との相関を解析した。①焼き煎餅（うるち米製品、※７）、②揚げ煎餅（うるち米製品、※８）、③もち米製品（※９）について解析した結果、①と③の一部について良好な相関が見出されたが、②については低い相関しか得られなかった。（平成２７年度）

良好な相関を示した①、③について品目と反復を増やして検討するとともに、品目間の比較（※１０）と全体の結果を整理した（※１１）。（平成２８年度）

○焼き煎餅（うるち）

検討水準又は試料点数が少ないことで十分な統計解析ができなかった一部の品目（表２-３-１中の１．焼き煎餅⑥、⑦）を除けば、全ての品目で粉碎物の測色データと分光データがアクリルアミド濃度と高い相関を示した。高い相関を示した製品には、デンプン等を添加しないサイズ・形状違いの生地から製造されたもの（同①～④）が主に含まれている。これら製品についてさらに品目間の比較を行うと（図２-３-４７）、測色データとアクリルアミド濃度の相関を示す近似直線は同じ生地の製品同士であっても異なっており、アクリルアミド濃度の目安となる指標として用いる場合は、個々の製品それぞれについて異なる検量線（指標パラメータ）を準備する必要があることが示唆された。全体傾向として、各々の製品の指標となるグラフは、アクリルアミド濃度が低い方向に向かって特定の色を示すX軸の切片へ収束する様子が見て取れる。このことは、焼き上げ前の生地の段階ではいずれの製品も似通った色であることを示しているものと考えられる。（平成２８年度）

○揚げ煎餅（うるち）

平成２７年度、平成２８年度に検討した多くの試料については、アクリルアミド濃度に対して有意な相関を示す測色数値や分光数値が見出されたが、濃度推定を行うには指標候補となる数値に対するアクリルアミド濃度のばらつきが大きいため、指標としての有用性は低い結果となった。試料提供を受けたメーカー（Ｂ社）製品中のアクリルアミド濃度は、本課題で並行して検討し、良好な相関が得られた他品目（焼き煎餅（うるち）や餅製品）に比べると総じて低かった。検討した揚げ煎餅（うるち）では、アクリルアミドの生成と直接相関しないその他の要因（生地の状態での乾燥むらなど）による色への影響が相対的に大きくなり、明確な結果が得られにくかった可能性が考えられる。（平成２８年度）

平成２９年度には、農林水産省の調査事業でアクリルアミド濃度が比較的高かった揚げ煎餅の製造メーカー（Ｃ社）から試料の提供を受けて検討したところ、比較的良好な測

色数値や分光数値とアクリルアミド濃度の相関が得られた。なお、当該メーカーはおかきが主力製品であり、うるち米の揚げ煎餅は他者から生地を仕入れて製造しているとのこと（平成29年度）。

○もち米菓

検討製品のほとんどが揚げ製品であったが、測色数値や分光数値に対するアクリルアミド濃度は、いずれも良好な相関を示した。色の変化に対してアクリルアミド濃度が急激に増える傾向が認められ、対数近似によってより良い相関を得ることができた。しかし、アクリルアミドが急激に増える領域では指標候補となる色や吸光度の数値に対するアクリルアミド濃度のばらつきが大きく、推定精度が悪くなるため、品質管理などの場面で活用するためには、実際に許容される品質の振れ幅を考慮した上で、その範囲での推定精度のスペックを決めた上での実用性の検証が求められる。

揚げ煎餅の“うるち”に比べて揚げたもち米菓で高い相関が得られた理由は明確でないが、揚げる前の生地の水分量が多いため、1. 揚げ時間が長くなり（検討した製品では、うるちが30秒前後だったのに対し、もちは2分以上）反復試料間の色のばらつきが小さいこと、2. 個々の乾燥の程度のばらつきが小さいこと、に加え、3. “うるち”に比べてアクリルアミド濃度が高めのため、アクリルアミド生成と直接関連する着色反応が最終的な揚げ色に占める影響が大きくなっていること、などが考えられる。

品目間の比較では（図2-3-48）、3品目（表2-3-1中の3. もち⑦、⑨、⑩）が他の品目と比べて色の変化が比較的少ないままアクリルアミド濃度が高くなる挙動を示しており、測色データとアクリルアミド濃度の相関を示す近似直線がほぼ重なった。一方、他の品目はグラフ上でほぼ同じ領域に近似曲線が位置しており、異なる品目で互いにほぼ重なるものもあった（同④-2、⑤-1）。前者と後者の違いは、製品タイプの違いにより原料や生地の製造・加熱工程などが異なる結果と考えられ、互いに全く異なる検量線が適用される似通ったグループを形成している。アクリルアミド濃度を推定したい製品や試作品が、製造工程などの情報からどちらのグループに属するか判断できれば、アクリルアミド濃度の大雑把な推定が可能と考えられる。しかし、同一製品であってもH27とH28で近似曲線が完全に重ならない事例もあるため（同④-1と2、⑤-1と2）、推定精度を高めたい場合の検量線（指標パラメータ）の適用範囲は、ロット単位など、かなり狭い範囲に限定されるものと考えられる。（平成28年度）

農林水産省が実施した米菓の加工条件（温度、時間）と仕上がり、アクリルアミド濃度に関する調査事業で調製した試料を本事業の試験試料として検討した（※12、※13）。

平成28年度農林水産省調査試料（図2-3-49）（※12）

B社が調製した揚げ米菓（うるち）であり、揚げ時間と揚げ温度をそれぞれ3水準とって3反復で調製された27点の試料である。揚げ時間が長くなるほどアクリルアミ

ド濃度は高くなり、また、揚げ温度が高くなるほどアクリルアミドの生成速度が上がり、短時間でアクリルアミド濃度が高くなる傾向を示している。27点の試料をそれぞれ粉碎して表色系の数値データとアクリルアミド濃度をプロットすると、いずれも良好な相関を示し、特に a^* の相関が優れていた(図2-3-51)。分光データを見ても、480nm 付近を中心に、幅広い範囲で吸光度とアクリルアミド濃度の相関が認められた(図2-3-52)。色の明るさを示す L^* 値とアクリルアミド濃度の関係を見ると、同じ揚げ温度の中で比較すると加熱時間が長いほど製品の色は暗かった。また、異なる揚げ温度同士で比較すると、高温で揚げたものほど、加熱時間に対する L^* 値の変化が大きかった(図2-3-53)。色とアクリルアミド濃度に良好な相関を与える L^* と a^* について、揚げ温度別にアクリルアミド濃度との相関を見ると、揚げ温度別の近似直線は互いに少しずれた位置にあり、揚げ温度について層別した方が、異なる温度をまとめて解釈するよりも良い指標を与えることが示唆された(図2-3-54)。このことは、アクリルアミド濃度の推定精度を高めようとするれば、色だけでは不十分であることを示唆している。本事業で H27 年度に調製を依頼した同じ製品試料は、揚げ時間に対してアクリルアミド濃度の増加が認められたが、反復のばらつきが大きく(図2-2-9)、表色系の数値データとの相関は良好ではなかった。図2-3-49の H28 年度農林水産省調査試料のデータをみると、揚げ時間と揚げ温度が同じ反復試料のアクリルアミド濃度のばらつきは非常に小さく抑えられていることがわかる。違いの理由は明確ではないが、H28 の農林水産省調査試料は、製造ラインでの大量スケールの調製していた一方で、H27 の研究事業試料は、メーカーの開発試験室の試作設備で調製されたことも原因の一つとして考えられる。つまり、前者は大量の油を専用の加温装置と釜の間で循環させており、温度が安定していた一方で、後者は試作の小ロットで温度の安定性が劣っていた可能性がある。

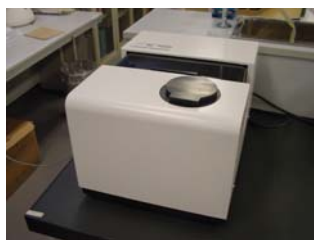
平成29年度農林水産省調査試料(※13)

E 社が調製した揚げ米菓(もち)であり、28年度の B 社での調製試料と同様に、揚げ時間と揚げ温度をそれぞれ3水準として3反復で調製された27点の試料である。揚げ時間が長くなるほどアクリルアミド濃度は高くなり、また、揚げ温度が高くなるほどアクリルアミドの生成速度が上がり、短時間でアクリルアミド濃度が高くなる傾向を示している。ただし、反復のばらつきが大きく、特に揚げ温度が高い側で顕著であった(図2-3-55)。そのためか、本事業で調製した D 社の試料に比べて、分光測色計から得た数値データ($L^*a^*b^*$)に対するアクリルアミド濃度のばらつきが大きく、本事業で H27~29 年度に調製した製品試料ほど良い相関を示さなかった(図2-3-57)。分光データでは 510nm 付近を中心に吸光度とアクリルアミド濃度の相関が認められたが、同様に H27~29 年度の試料に比べて相関は低かった(図2-3-58)。色の明るさを示す L^* 値とアクリルアミド濃度の関係を見ると、同じ揚げ温度の中で比較すると加熱時間が長いほど製品の色は暗かった。また、異なる揚げ温度同士で比較す

ると、高温で揚げたものほど、加熱時間に対する L^* 値の変化が大きかった（図 2-3-59）。色とアクリルアミド濃度に比較的良好な相関を与える L^* と a^* について、揚げ温度別にアクリルアミド濃度との相関を見ると、揚げ温度別の近似直線はグラフ上で異なる位置にあり、標準温度区と低温区では互いに測色系パラメータの数値で重なるところがなく、同じ色の仕上がりとなっていないことが示唆された（図 2-3-60）。

※6：米菓の色データの測定について

使用機種：日本電色工業製 SD7000



装置本体



表示部

測定条件：測定径 25mm、D65 光源、10°視野

SCI と SCE 同時測定（ $di:8^\circ$ および $de:8^\circ$ ジオメトリ）

SCE：Specular Component Exclude（正反射光を除く）

正反射光を除去し、拡散反射光だけを測定。目視に近い色の評価

SCI：Specular Component Include（正反射光を含む）

正反射光を含んで測定。表面状態に関係なく素材そのものの色の評価

1 次データ処理：380～780nm 分光データ、XYZ および $L^*a^*b^*$ 表色系による数値データを出力

測定方法：φ30mm×13mm のガラスセルに入れて反射光を測定

ナイフミル（レッチェ社製、GM200）で粉碎・均一化

粉碎-測定-追加粉碎-測定-…を繰り返して、得られる値の変化が落ち着く粉碎条件を設定

厚焼：5,000 rpm、20 秒（インターバル）-[放冷 1 分-30 秒（連続）]×5 回

歌舞伎揚げとくち：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

歌舞伎揚げ：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

おこげ煎餅：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

お茶漬けあられ：5,000 rpm、20 秒（インターバル）-[放冷 1 分-30 秒（連続）]×5 回

おかき（各種副材料入）：5,000 rpm、20 秒（インターバル）-[放冷 1 分-30 秒（連続）]×5 回

鬼揚げ：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

こぶし揚げ：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

アーモンド揚げ：5,000 rpm、30 秒（インターバル）-[放冷 1 分-15 秒（連続）]×3 回

測定方法：φ30mm×13mm のガラスセルに入れて反射光を測定

測定反復：1 試料から 4 回サンプリングして繰り返し測定を行い、平均値を解析

色測定後の試料の一部をアクリルアミド分析に送付し残りは冷凍保管

測定反復：1 試料から 4 回サンプリングして繰り返し測定を行い、平均値を解析

※ 7：焼き煎餅（うるち米製品）の測色数値と分光数値に対するアクリルアミド濃度の
相関解析結果

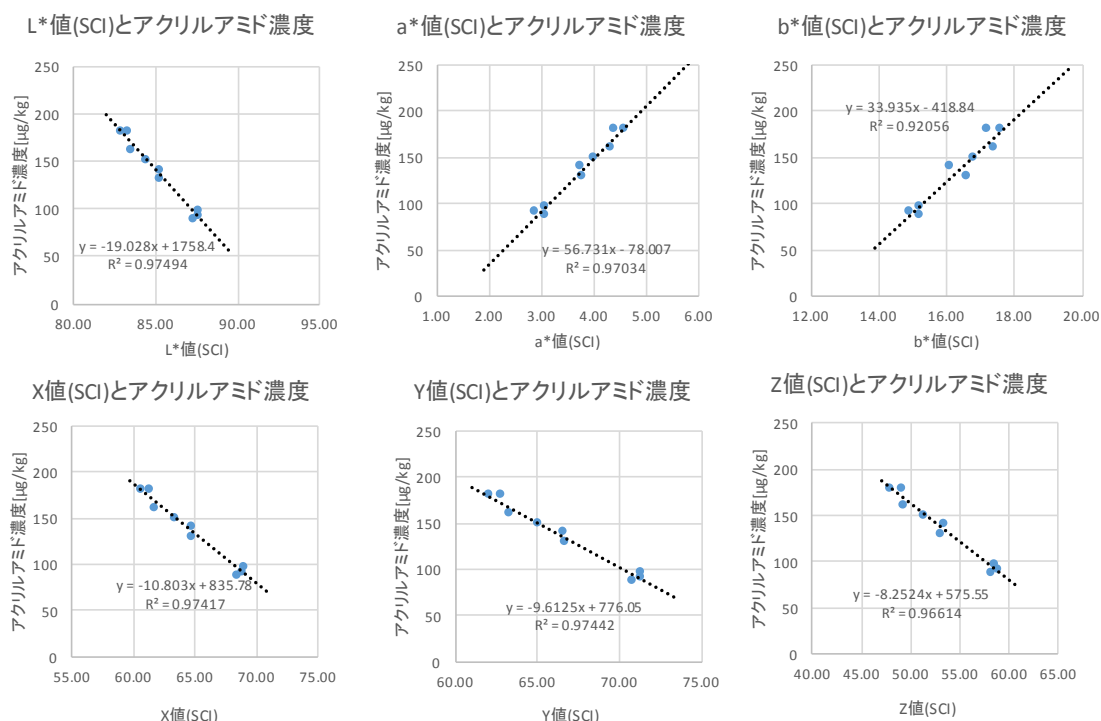
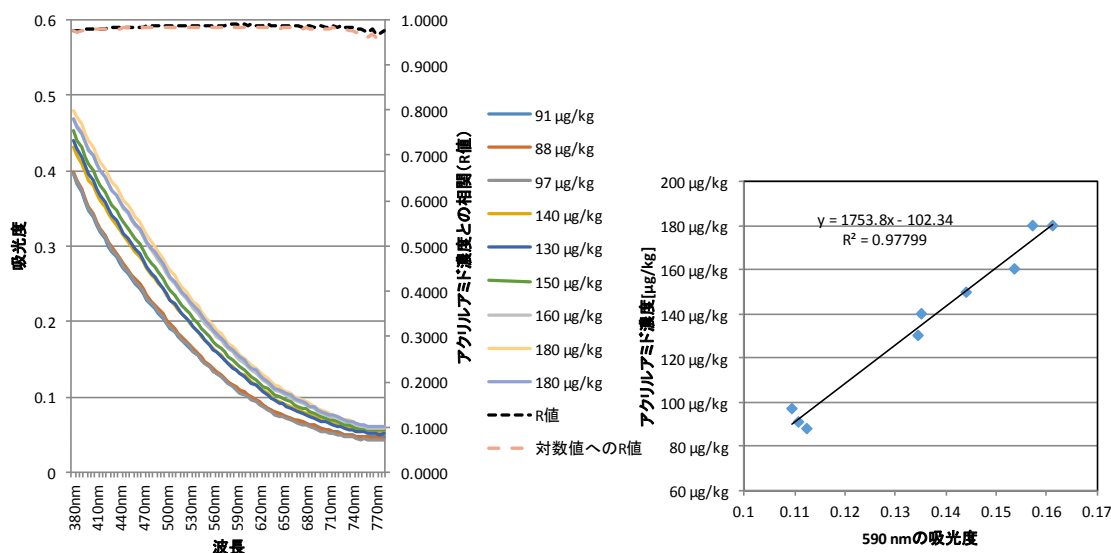


図 2-3-1 焼き煎餅（うるち米製品）①（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-2 焼き煎餅（うるち米製品）①（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

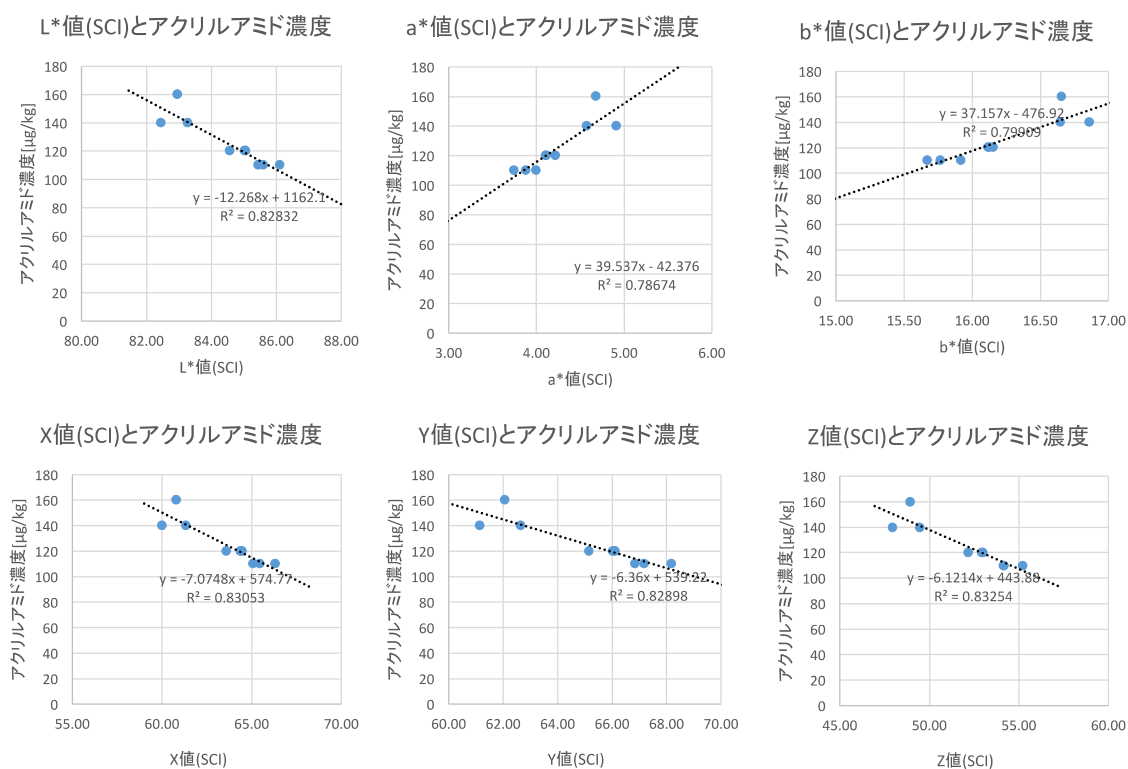
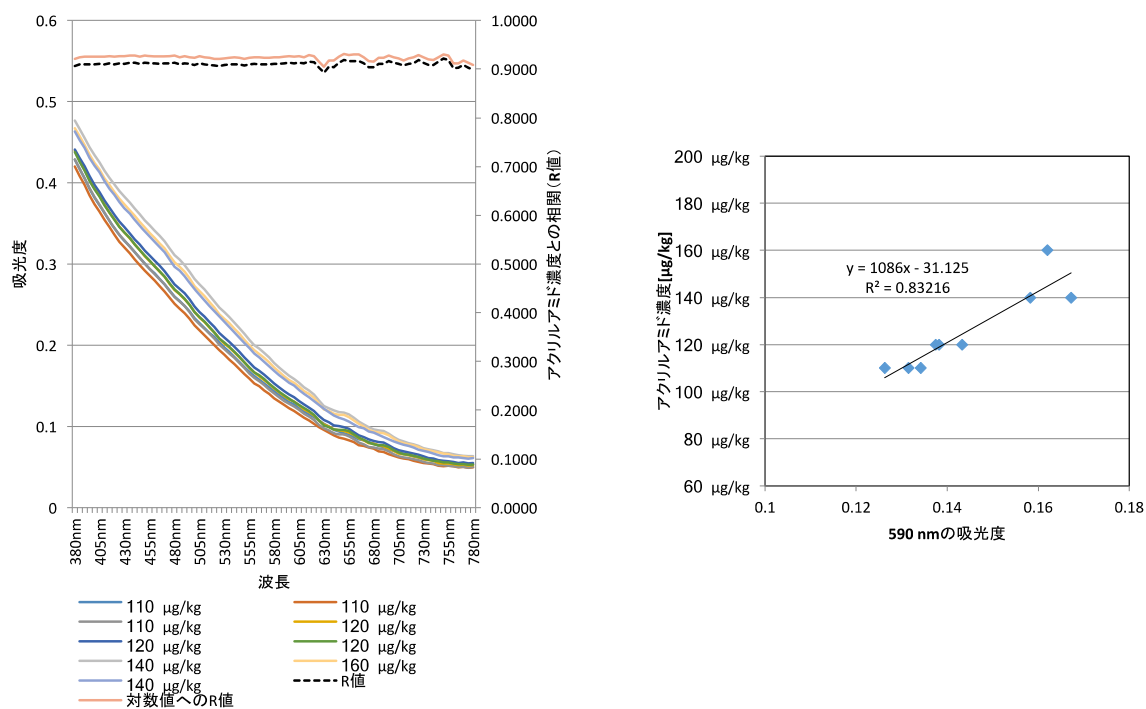


図2-3-3 焼き煎餅（うるち米製品）②（A社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった590 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。 R^2 値が1に近いほど高い相関。

図2-3-4 焼き煎餅（うるち米製品）②（A社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

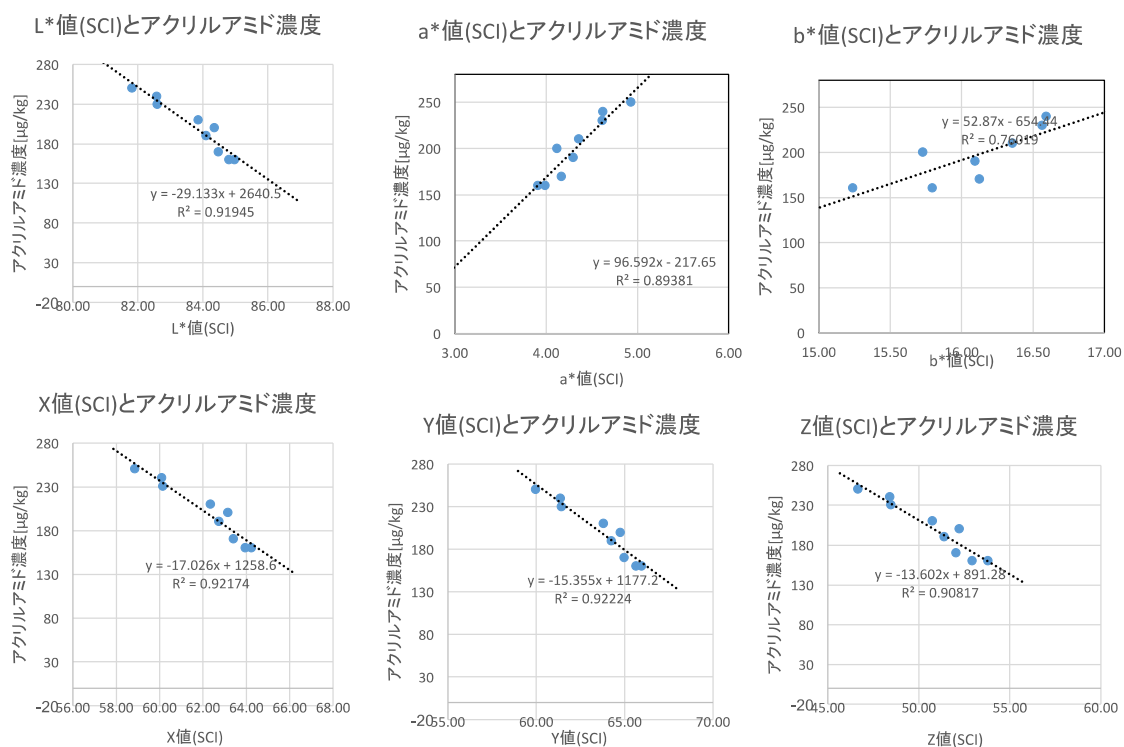
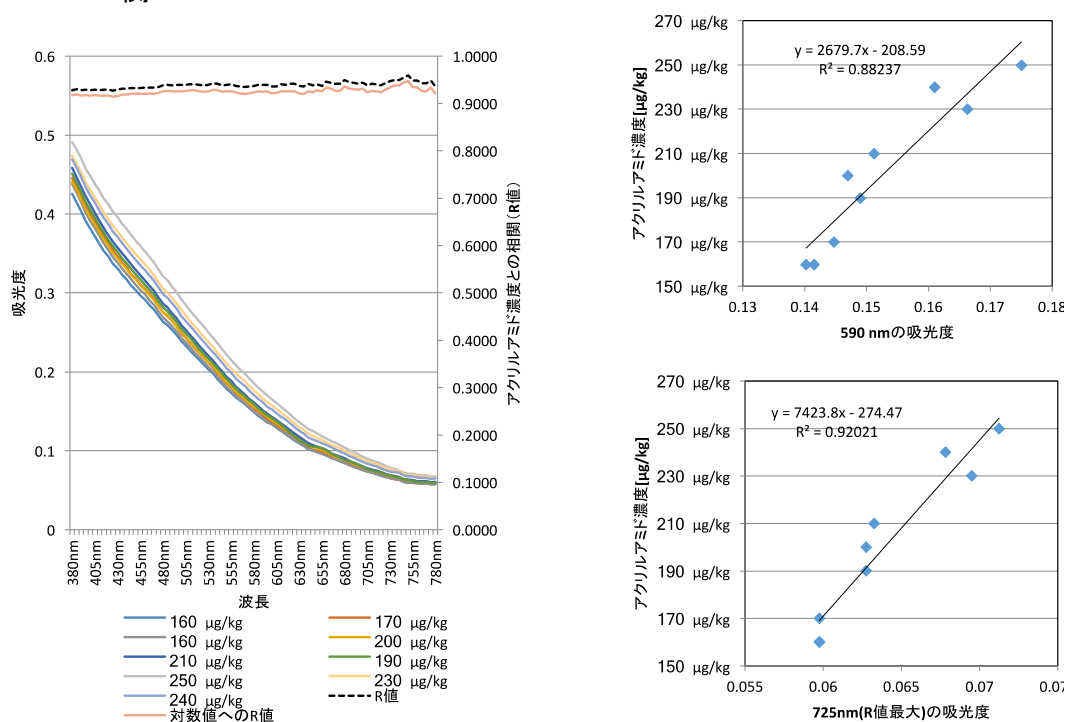


図 2-3-5 焼き煎餅（うるち米製品）③（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の関係



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-6 焼き煎餅（うるち米製品）③（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の関係

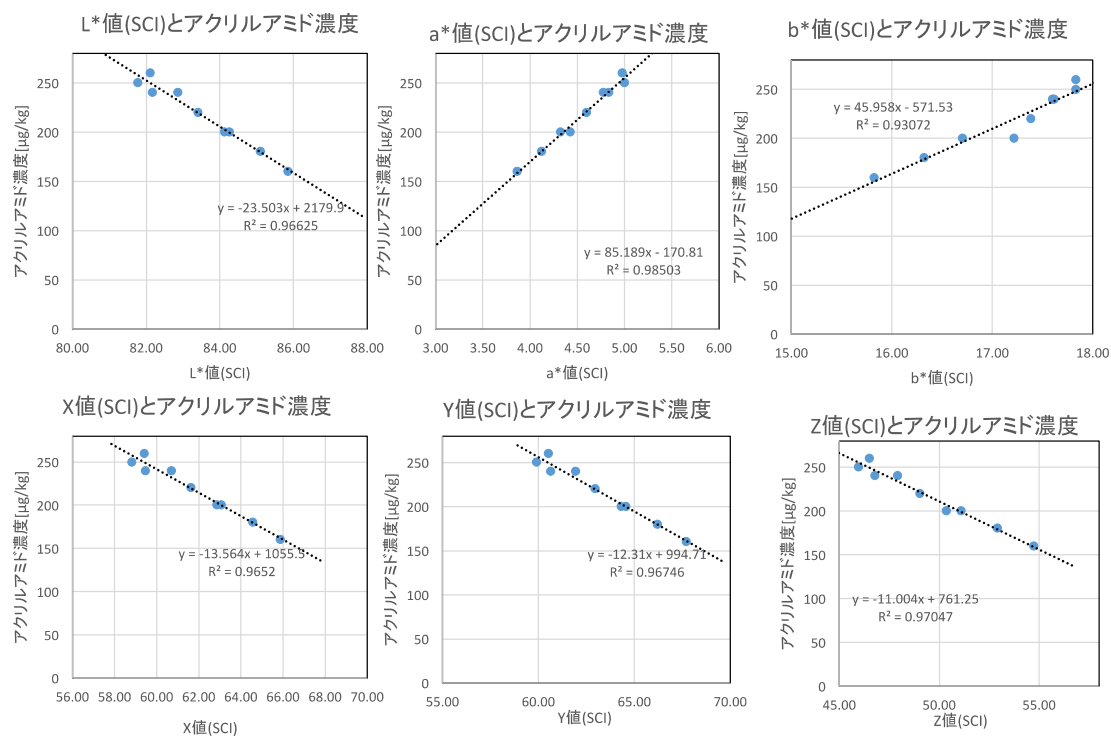
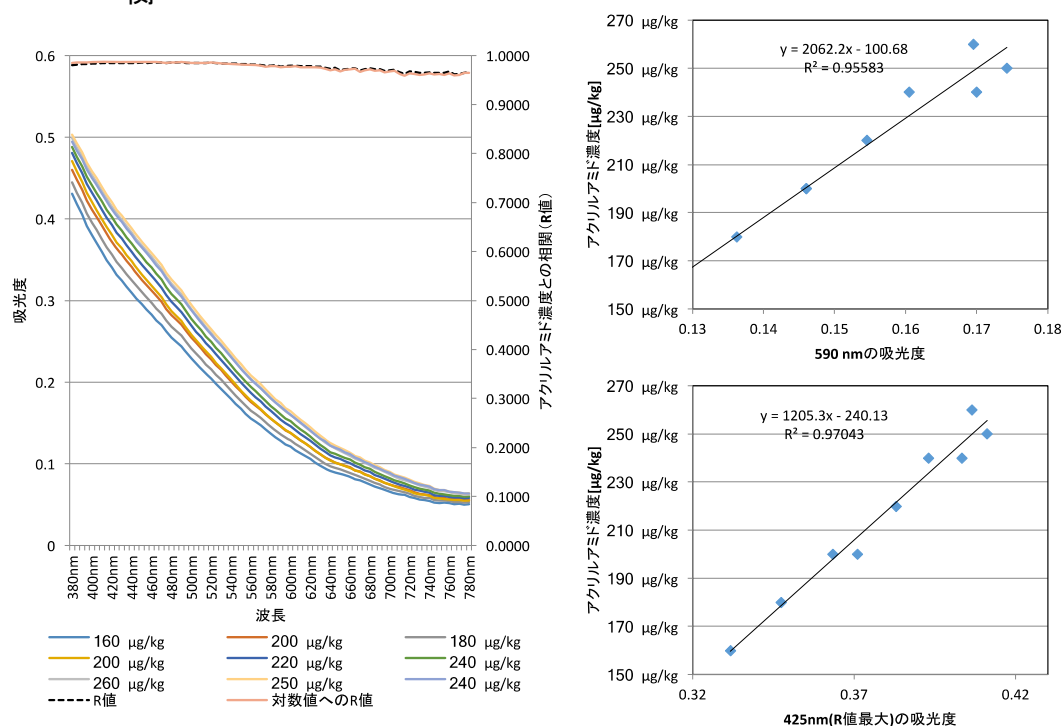


図 2-3-7 焼き煎餅（うるち米製品）④（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-8 焼き煎餅（うるち米製品）④（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

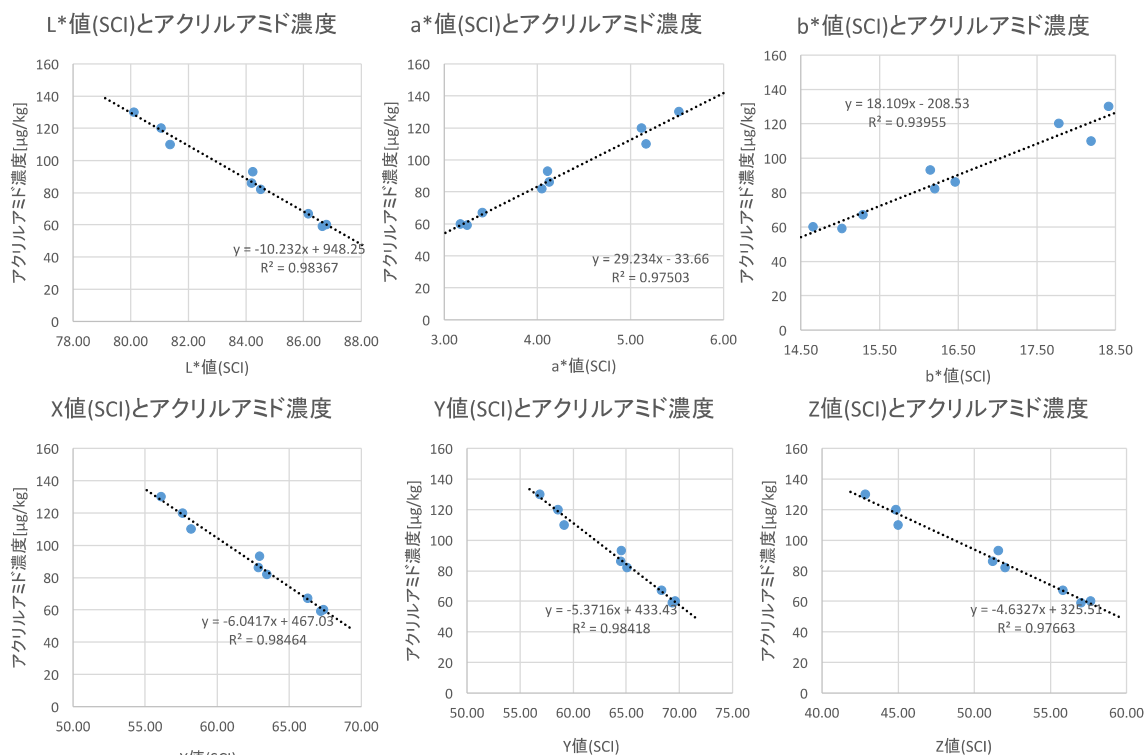
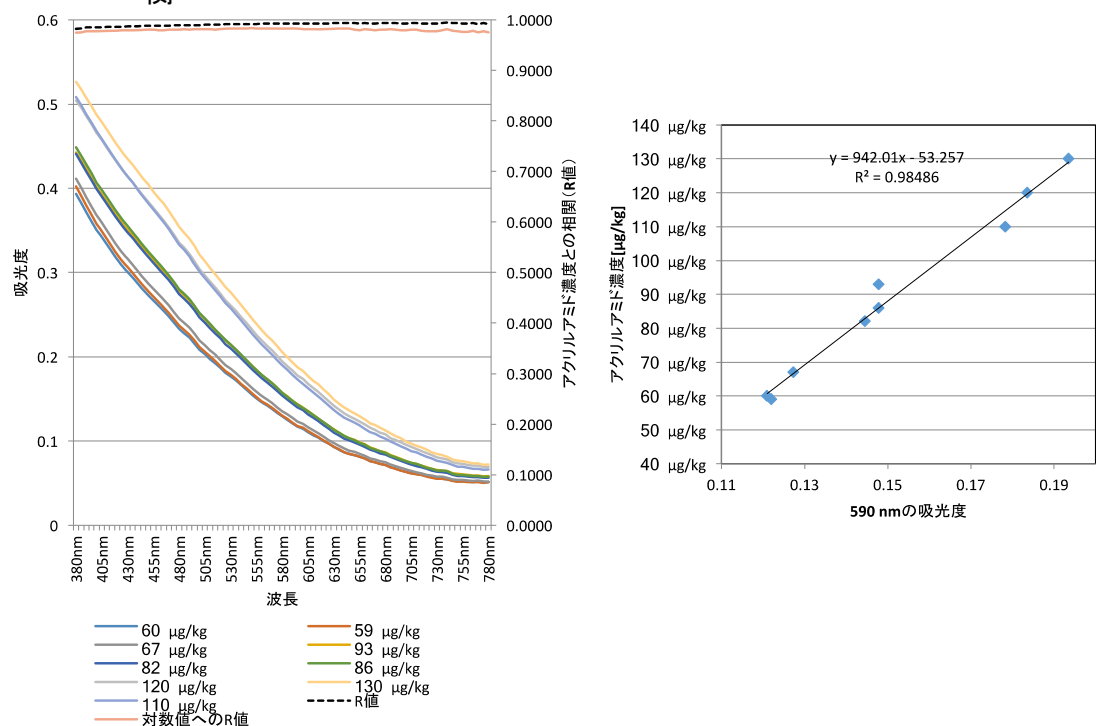


図 2-3-9 焼き煎餅（うるち米製品）⑤（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-10 焼き煎餅（うるち米製品）⑤（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

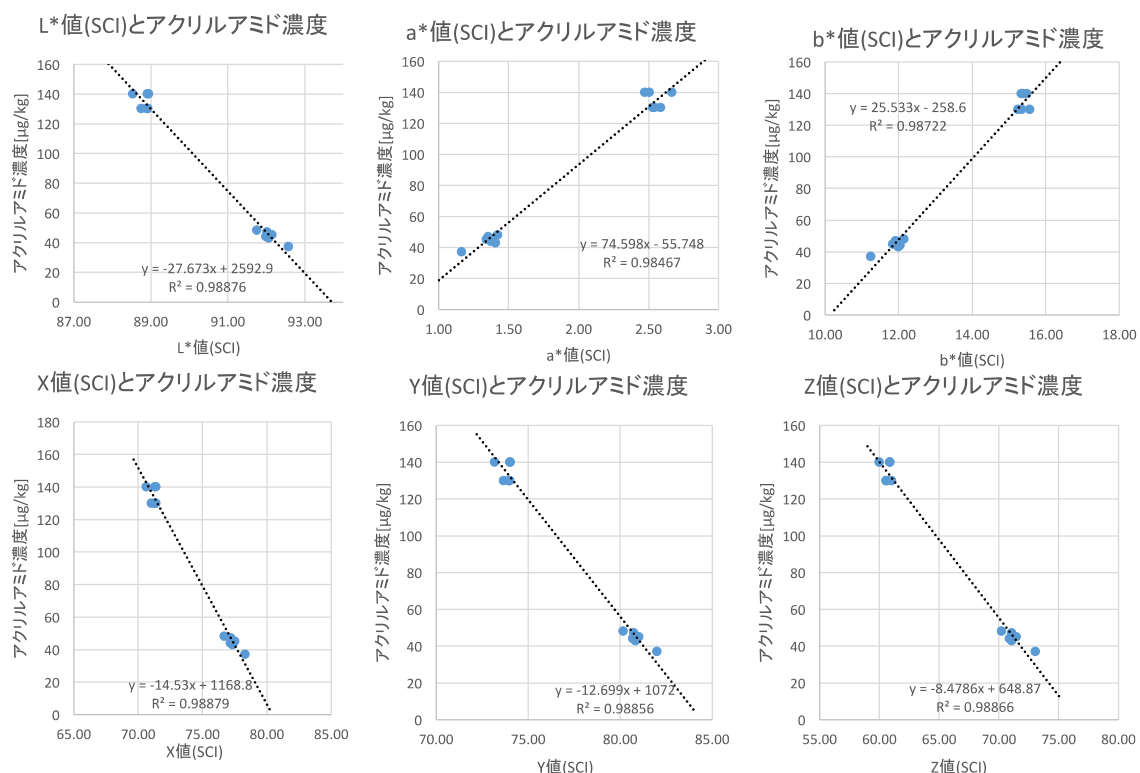
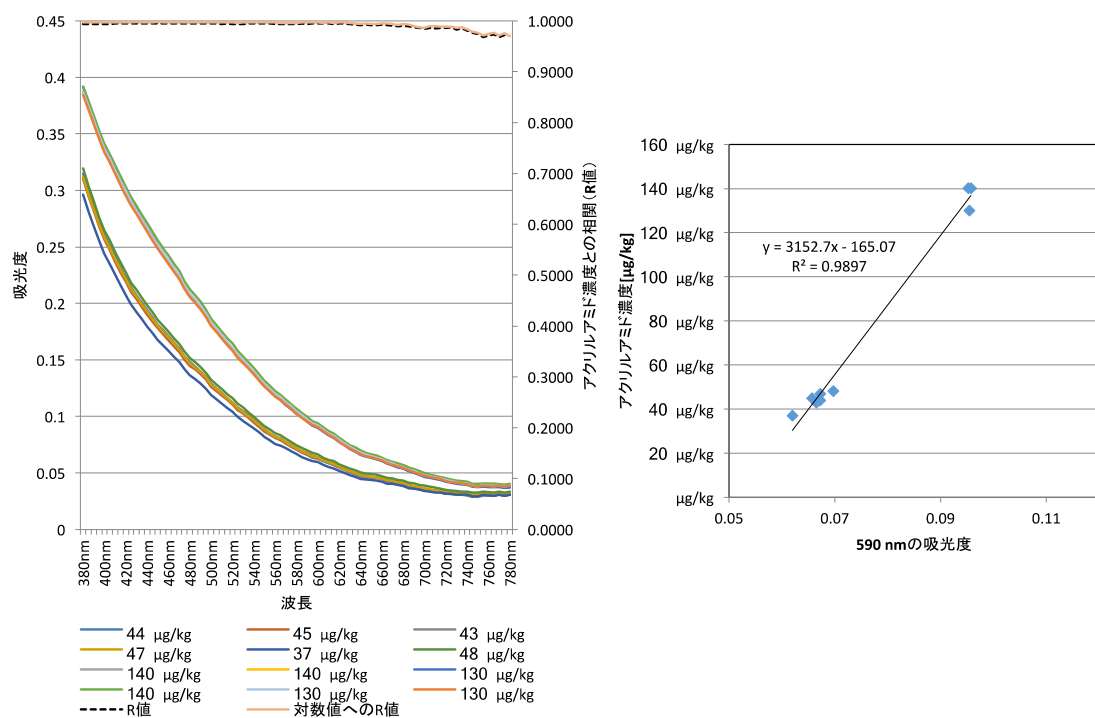


図 2-3-1 1 焼き煎餅（うるち米製品）⑥（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-1 2 焼き煎餅（うるち米製品）⑥（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

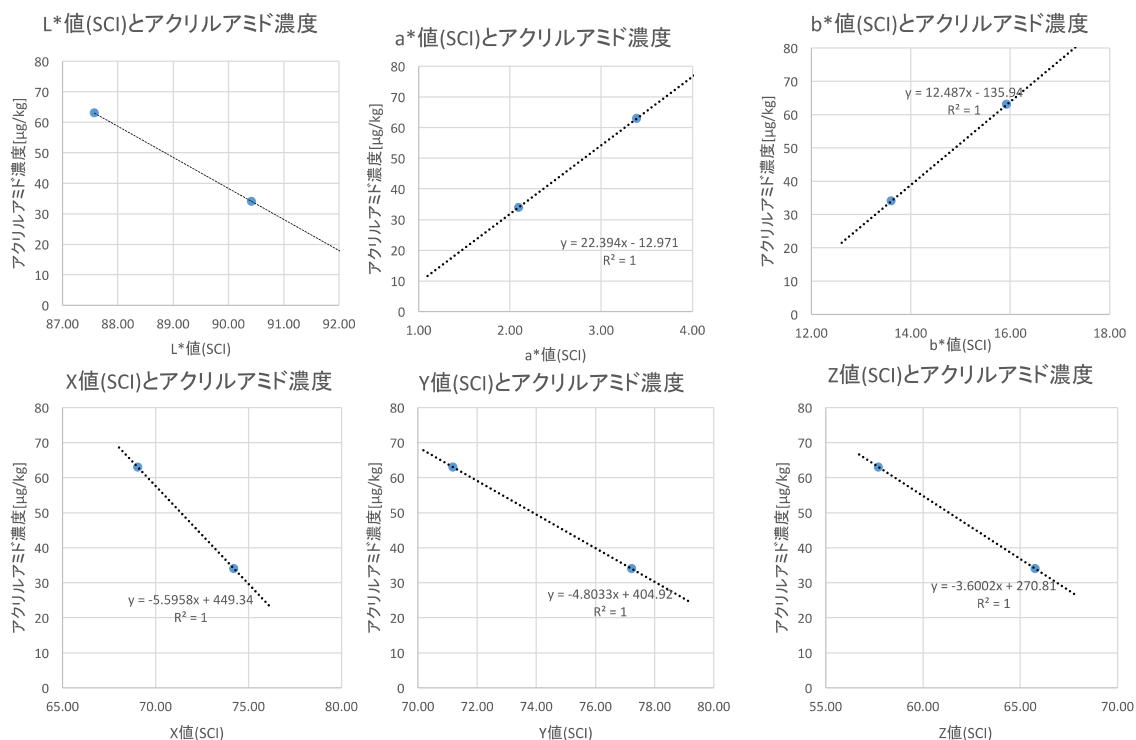
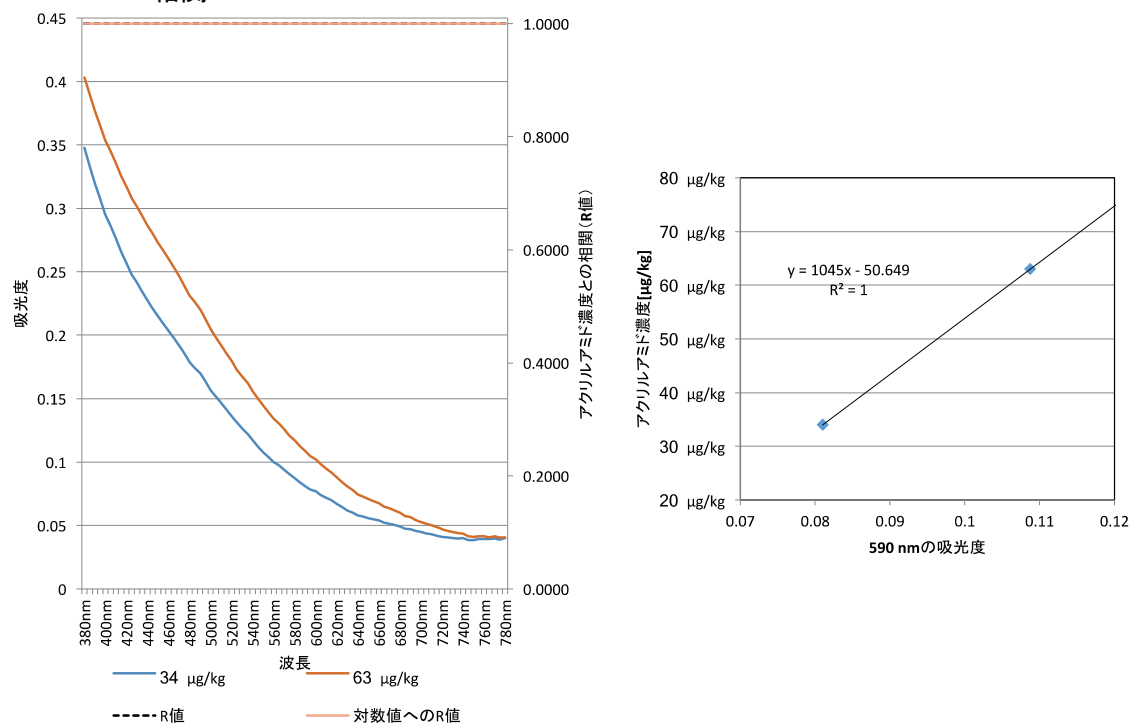


図 2-3-1 3 焼き煎餅（うるち米製品）⑦（A 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 590 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-1 4 焼き煎餅（うるち米製品）⑦（A 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

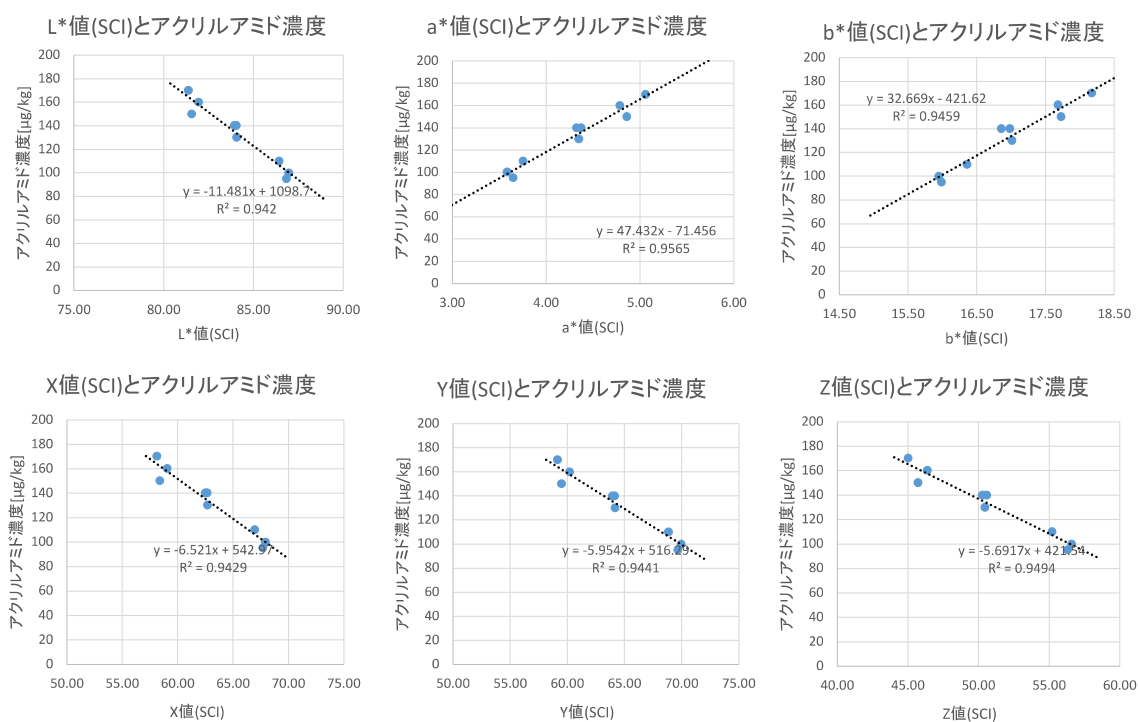


図2-3-15 焼き煎餅（うるち米製品）⑧（A社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

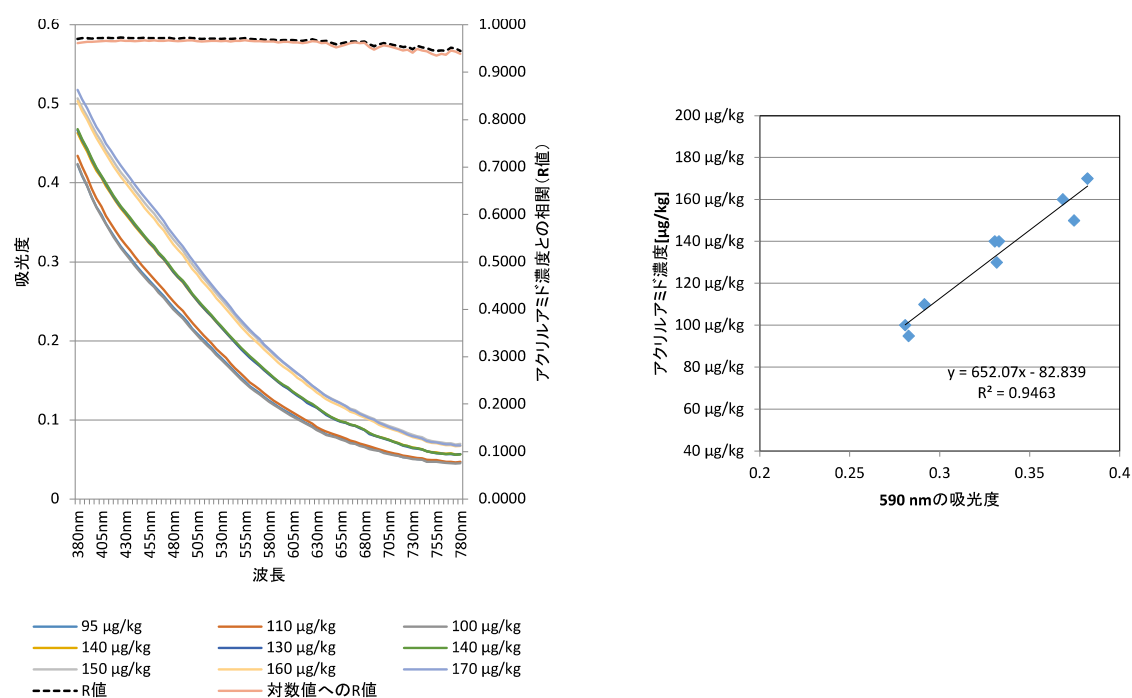


図2-3-16 焼き煎餅（うるち米製品）⑧（A社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

※ 8 : 揚げ煎餅（うるち米製品）の測色数値と分光数値に対するアクリルアミド濃度の
相関解析結果

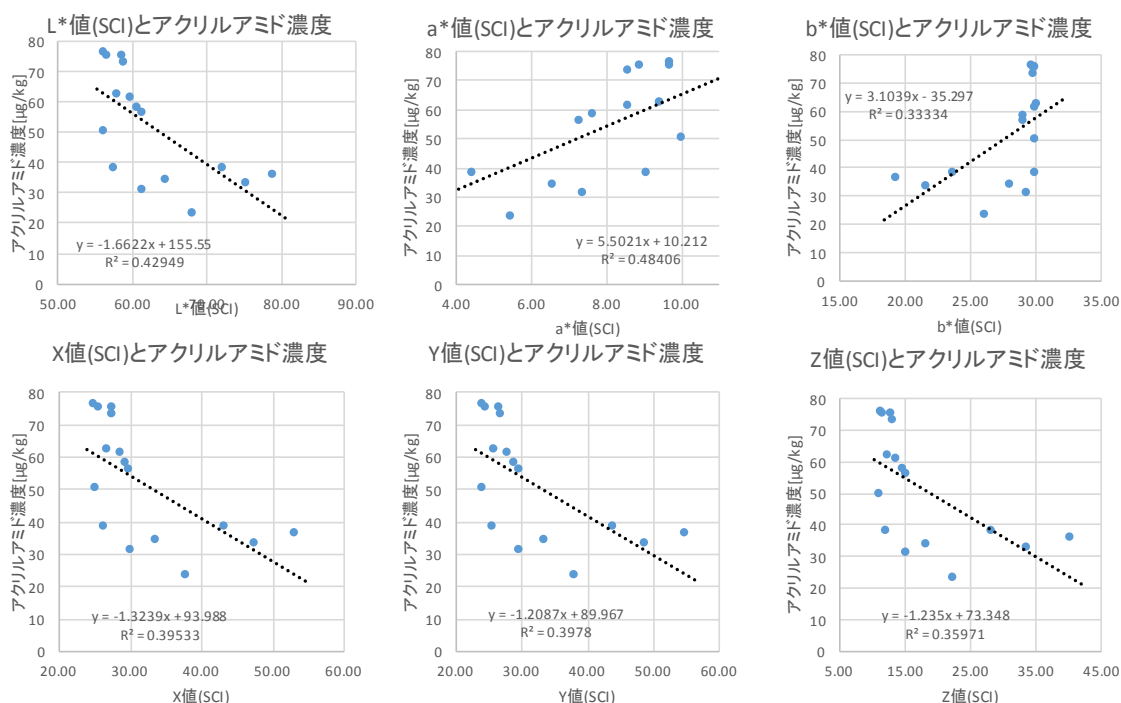
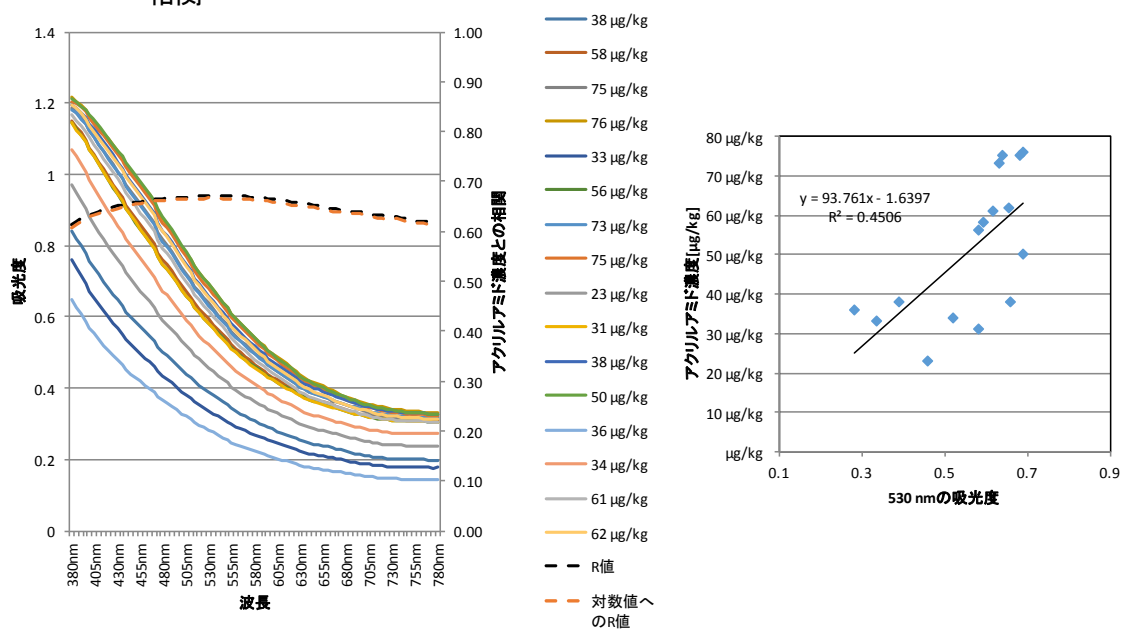


図 2-3-1 7 揚げ煎餅（うるち米製品）①（B 社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
右：相関の高かった 530 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-1 8 揚げ煎餅（うるち米製品）①（B 社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

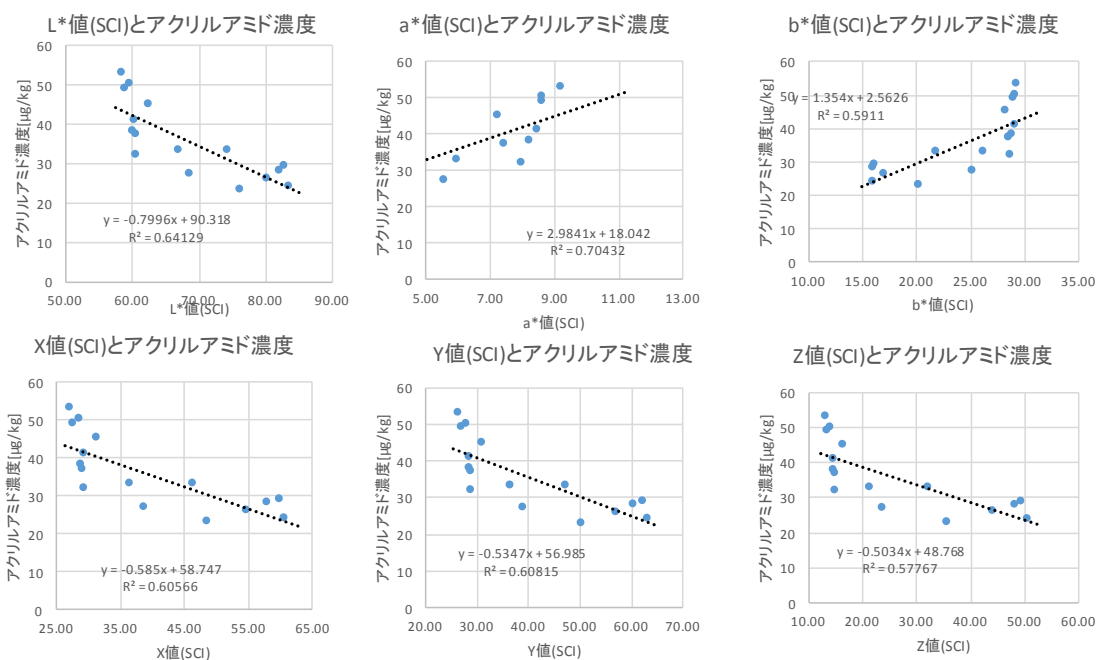
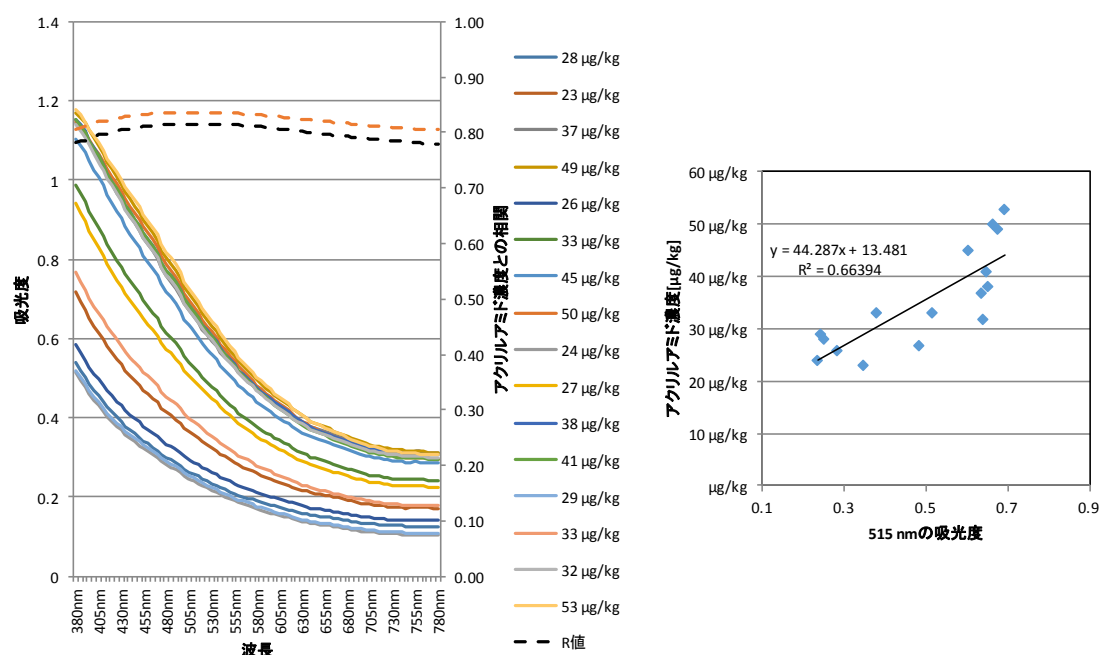


図2-3-19 揚げ煎餅（うるち米製品）②（B社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった515 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-20 揚げ煎餅（うるち米製品）②（B社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

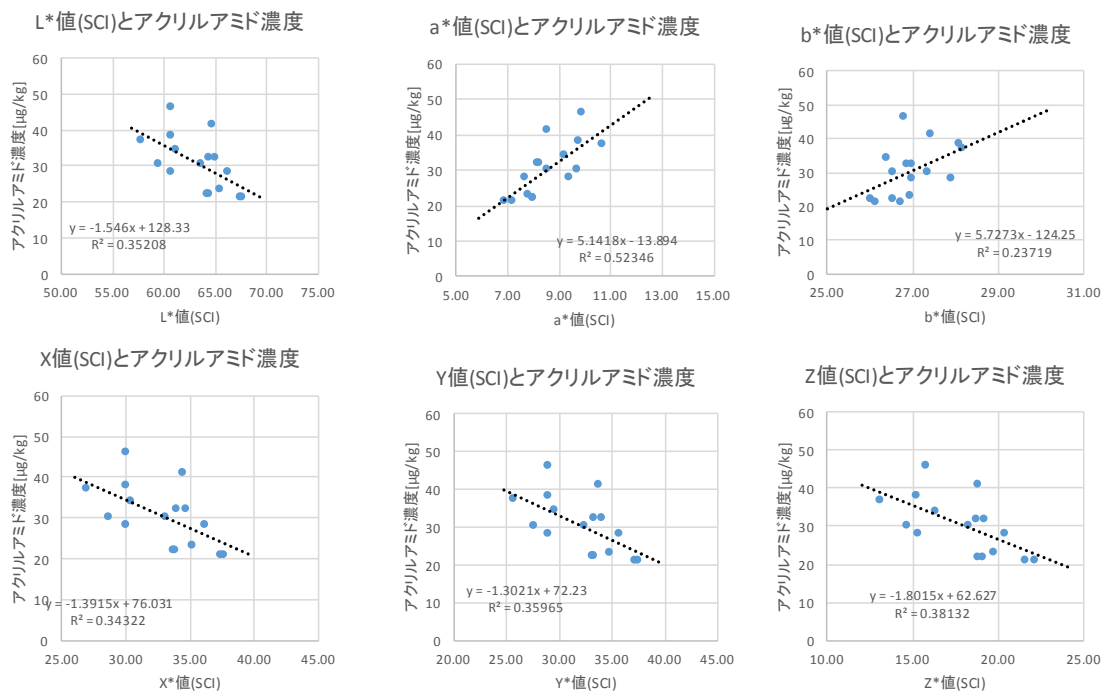
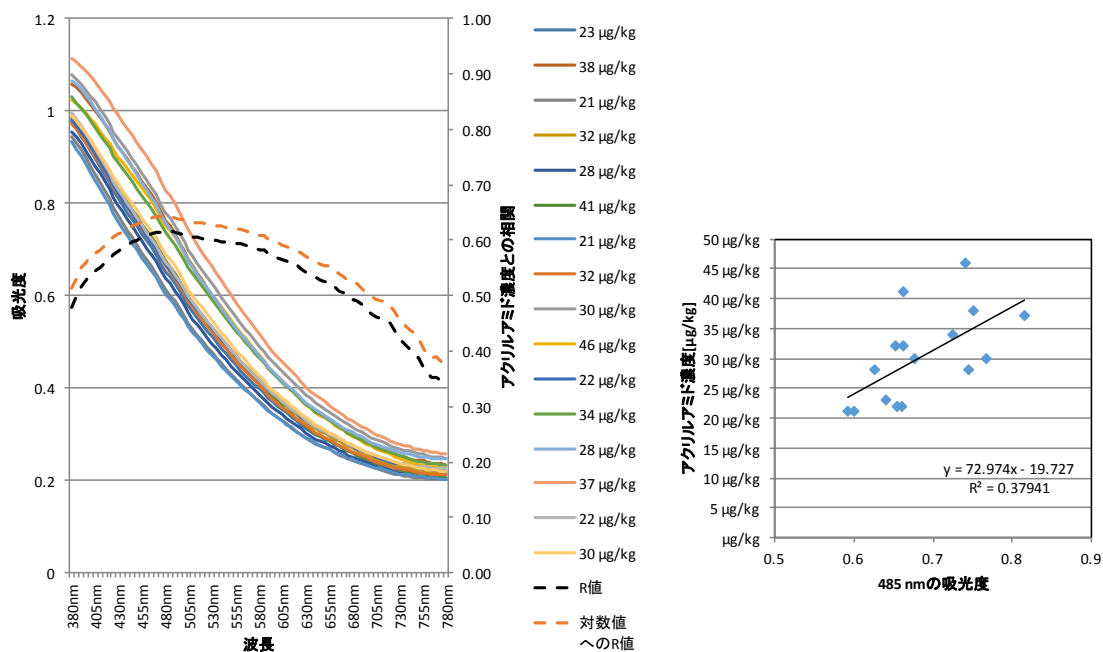


図2-3-2 1 揚げ煎餅（うるち米製品）③（B社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった485 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-2 2 揚げ煎餅（うるち米製品）③（B社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

余熱影響検討試料

油揚げ直後から完全に放冷するまでの途中の製品を製造ラインから抜き取ってサンプリング・急冷したものを比較

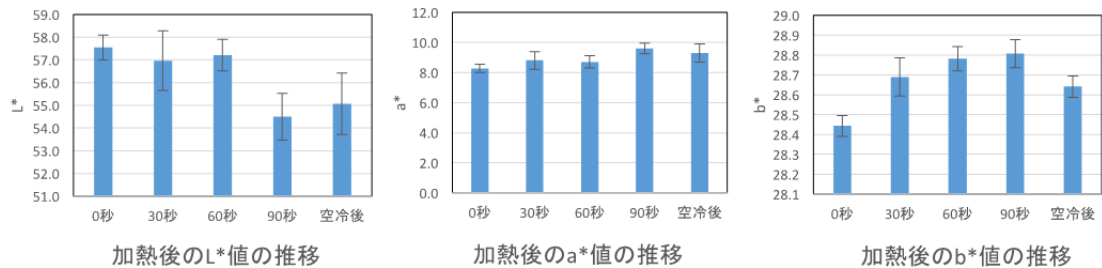


図2-3-2 3 揚げ煎餅（うるち米製品）①（B社）について実施した余熱影響検討試料の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

余熱影響検討試料

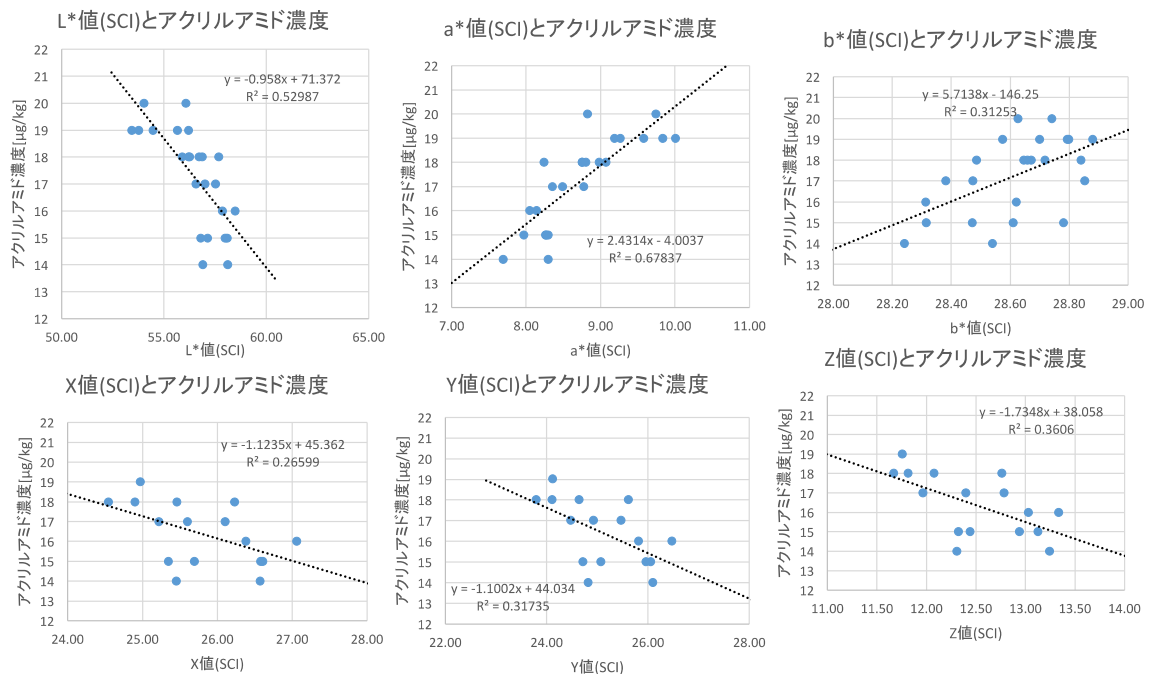


図2-3-2 4 揚げ煎餅（うるち米製品）①（B社）について実施した余熱影響検討試料の分光データとアクリルアミド濃度の相関

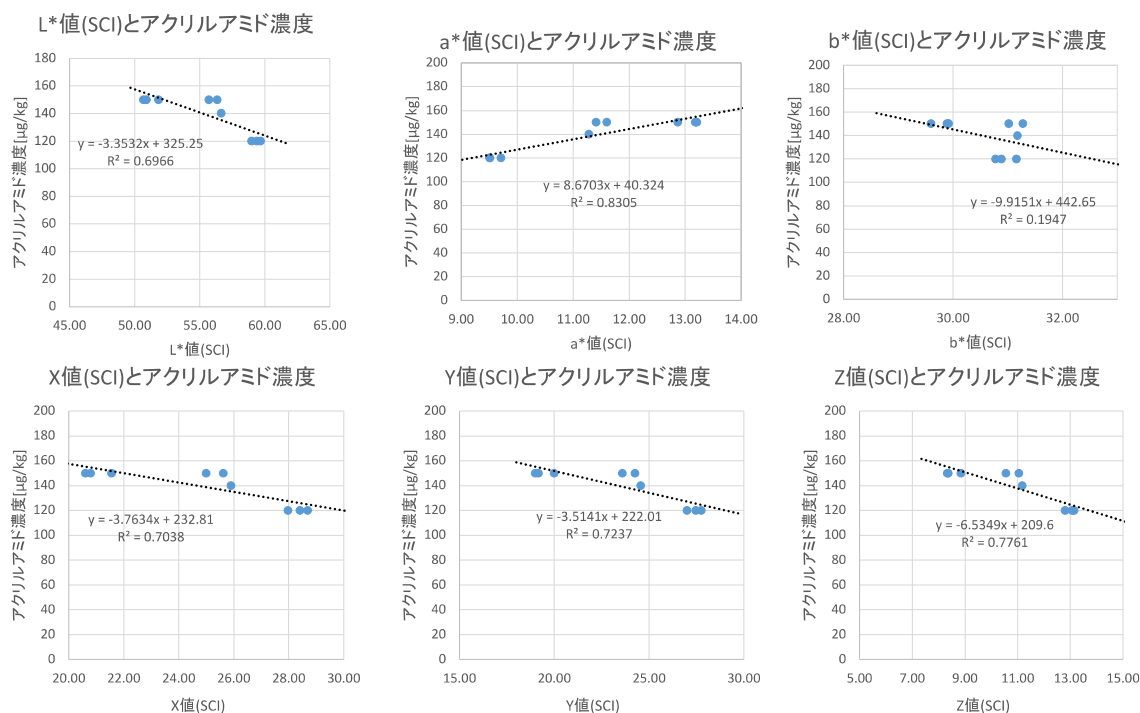


図 2-3-2 5 うるち米製品⑪ (C 社) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

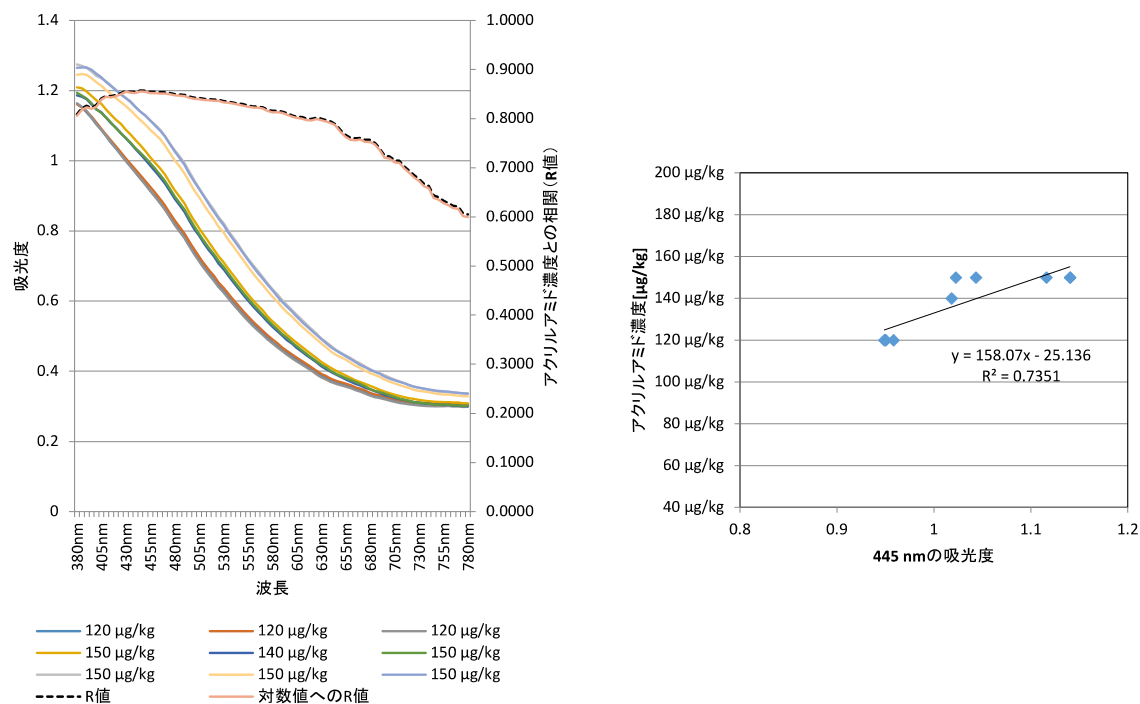


図 2-3-2 6 うるち米製品⑪ (C 社) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

※ 9 : もち米製品の測色数値と分光数値に対するアクリルアミド濃度の相関解析結果

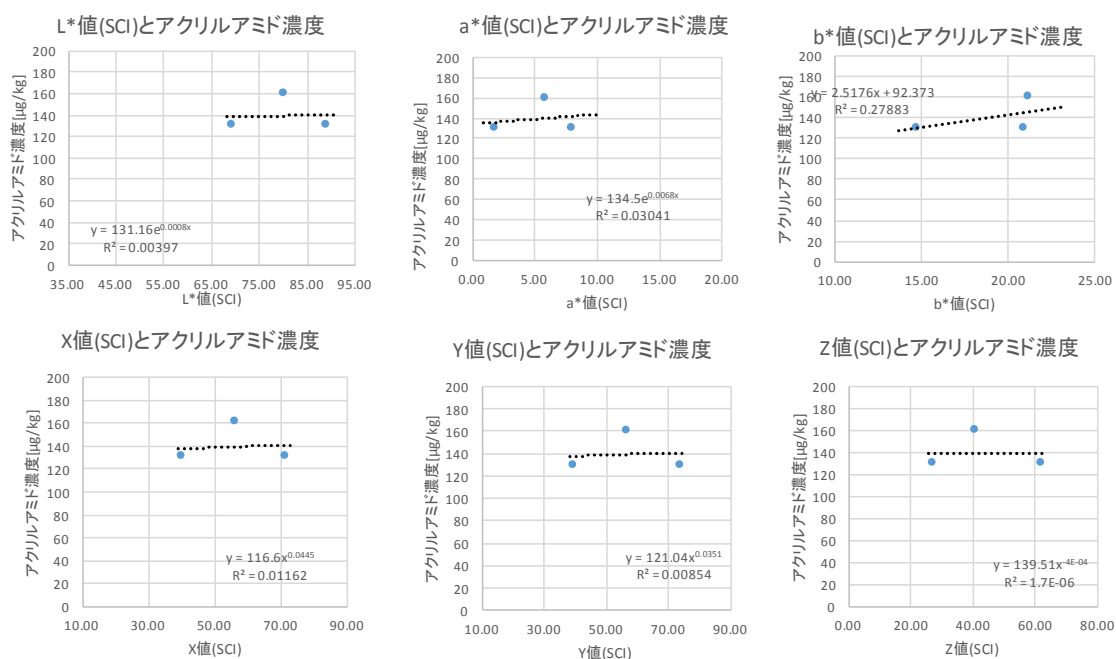
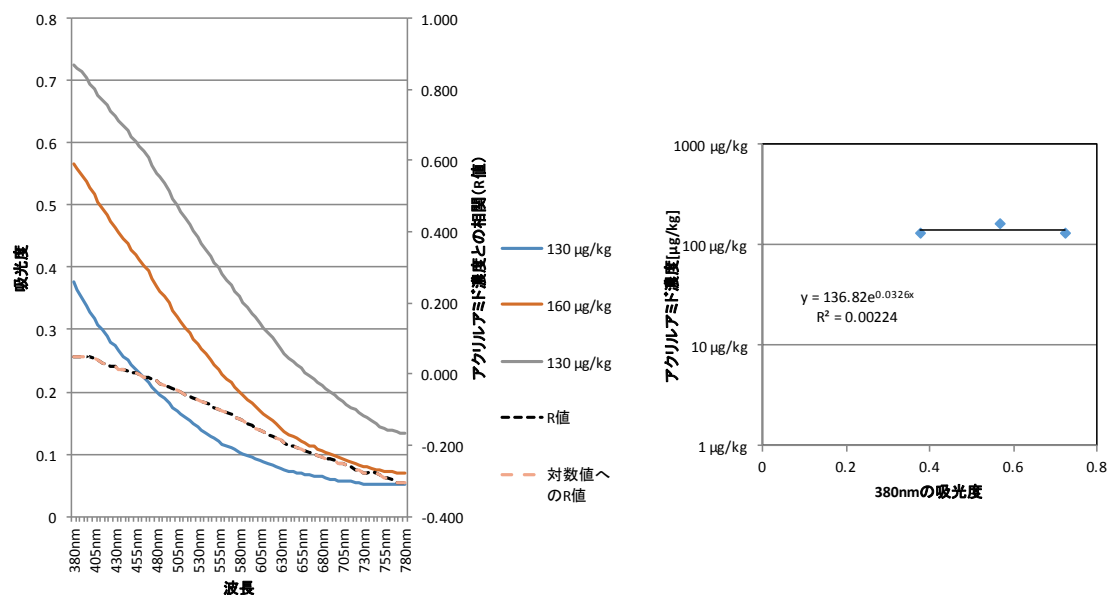


図 2-3-2 7 もち米製品① (D 社、焼き) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 380 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-2 8 もち米製品① (D 社、焼き) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

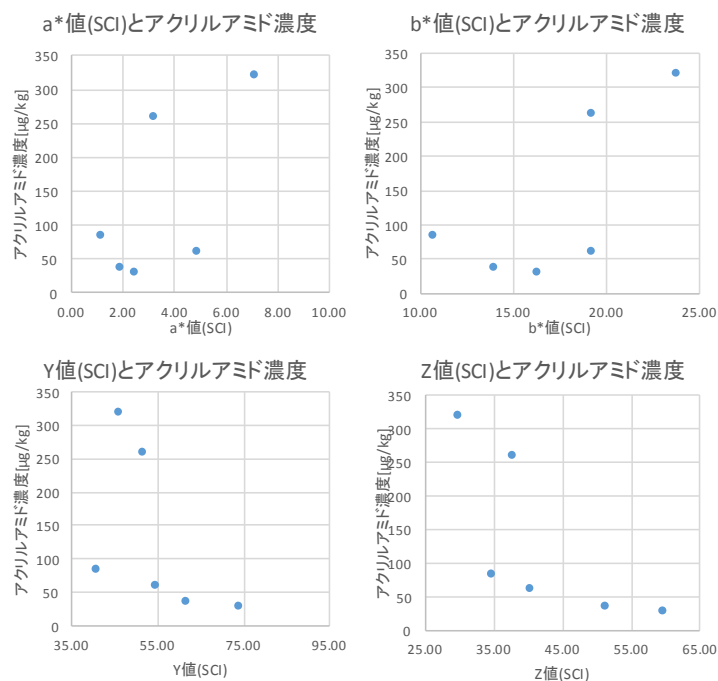
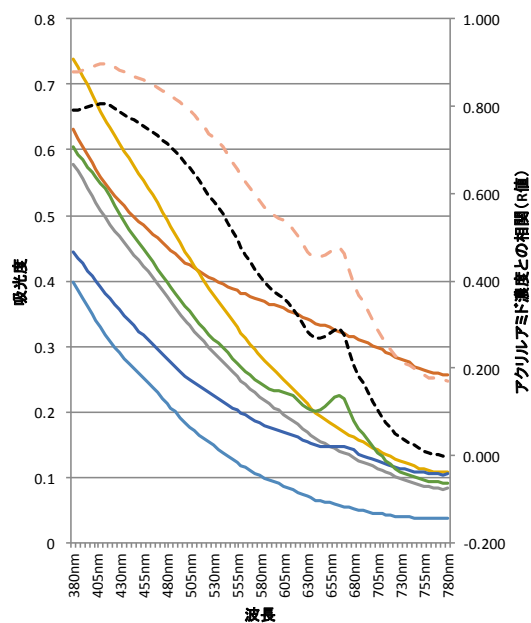


図 2-3-2 9 もち米製品② (D 社、焼き (各種、副材料入り)) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 410 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-3 0 もち米製品② (D 社、焼き (各種、副材料入り)) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

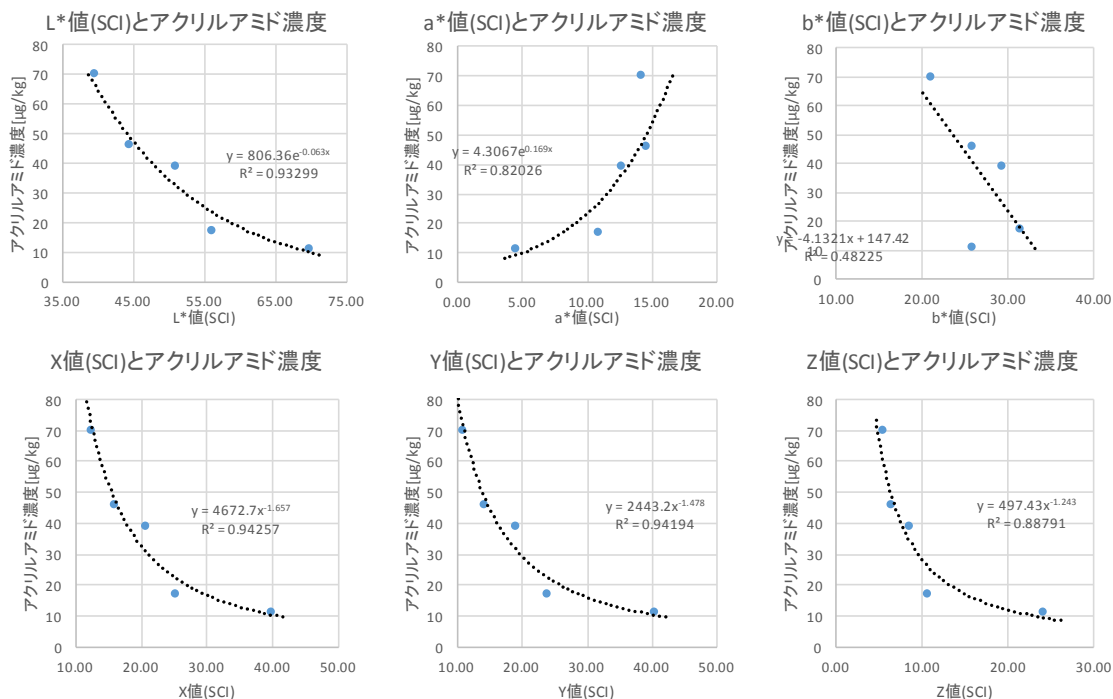
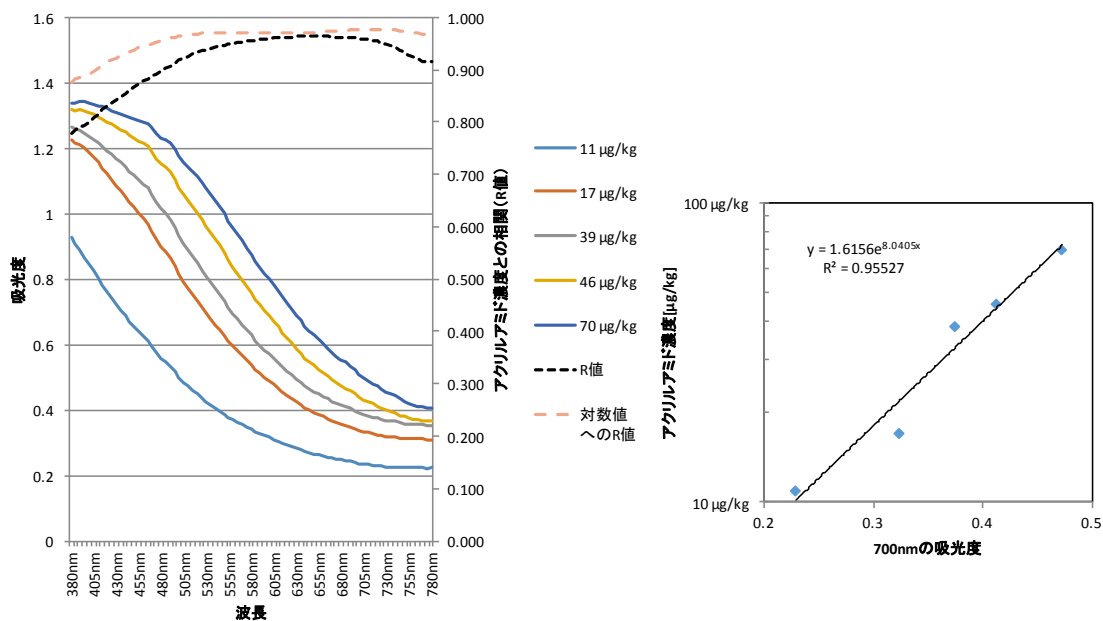


図 2-3-3 1 もち米製品③ (D 社、揚げ) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）の R 値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった 700 nm の吸光度に対するアクリルアミド濃度。R² 値が 1 に近いほど高い相関。

図 2-3-3 2 もち米製品③ (D 社、揚げ) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

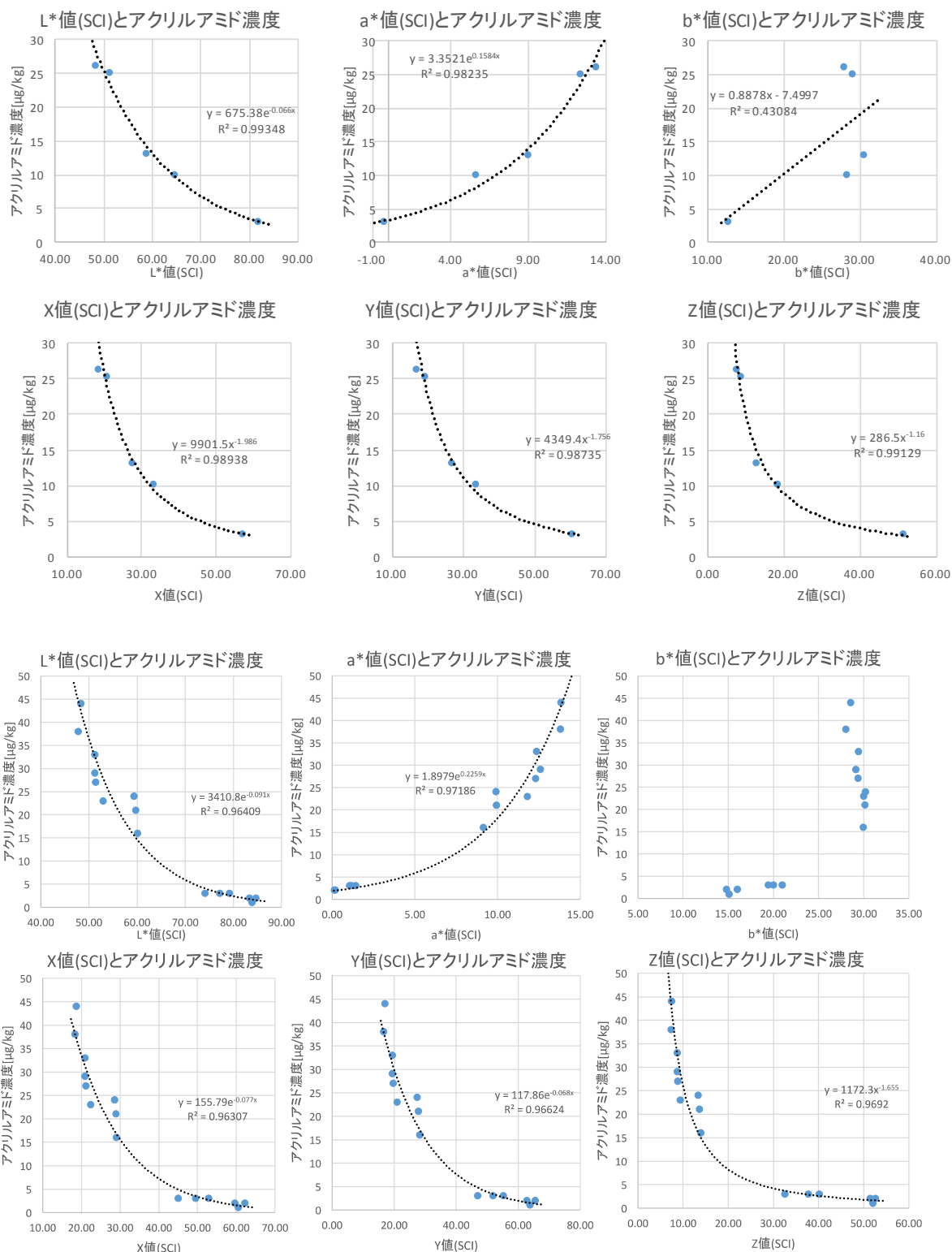
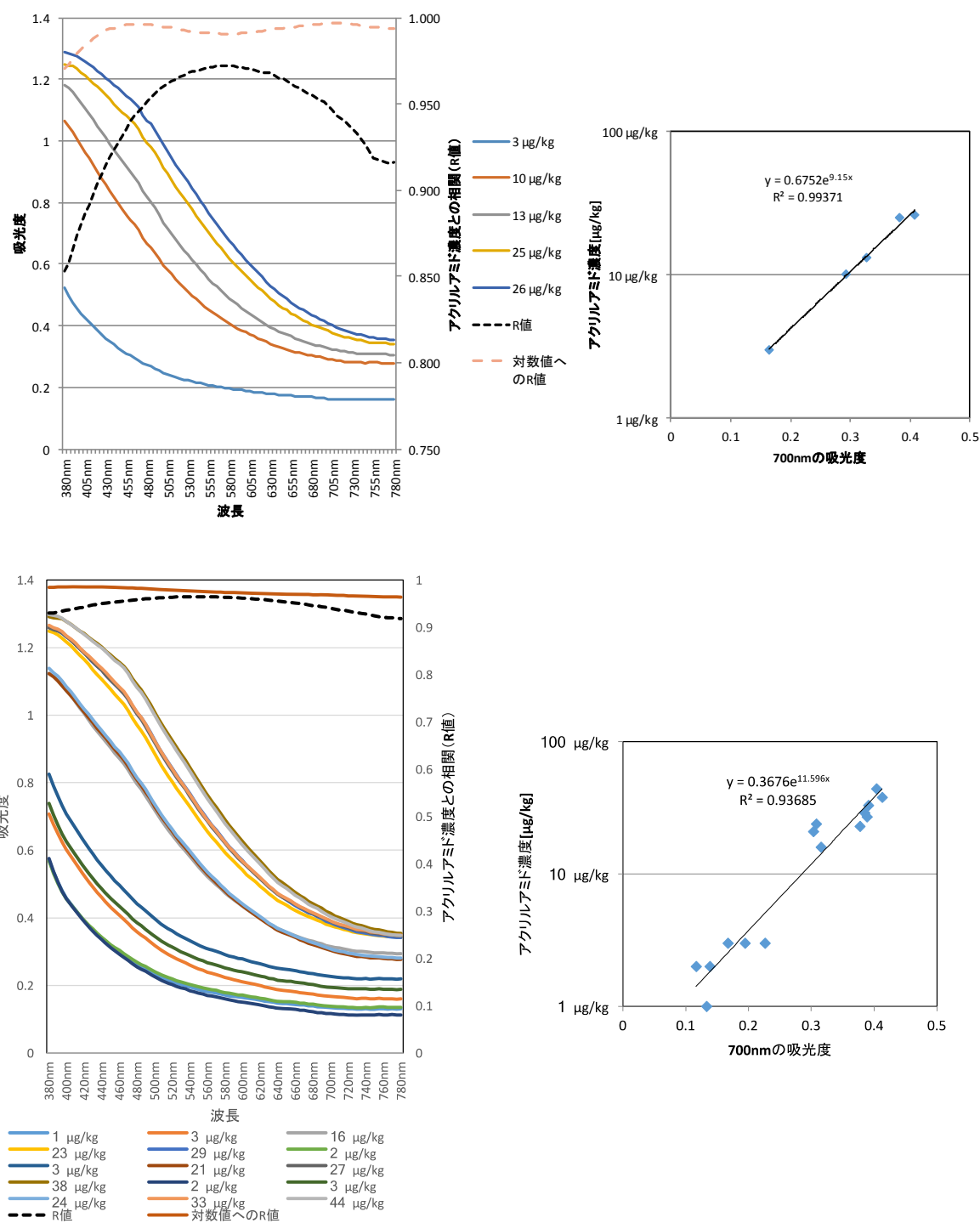


図 2-3-3 3 もち米製品④ (D 社、揚げ) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関 (上段: 平成 27 年度実施 (n=1)、下段: 平成 28 年度実施 (n=3))



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった700 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-34 もち米製品④(D社、揚げ)の分光データとアクリルアミド濃度の相関(上段：平成27年度実施(n=1)、下段：平成28年度実施(n=3))

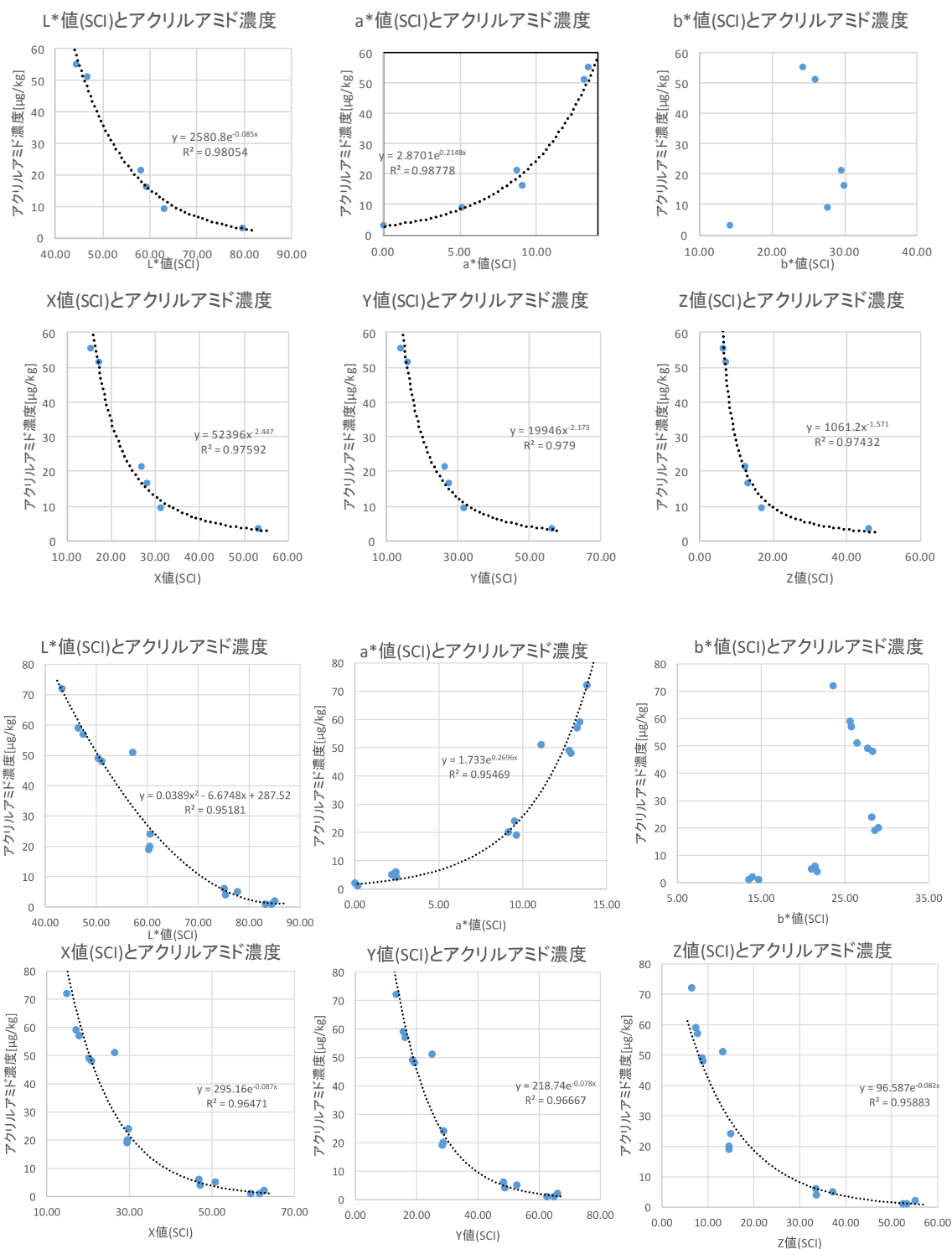
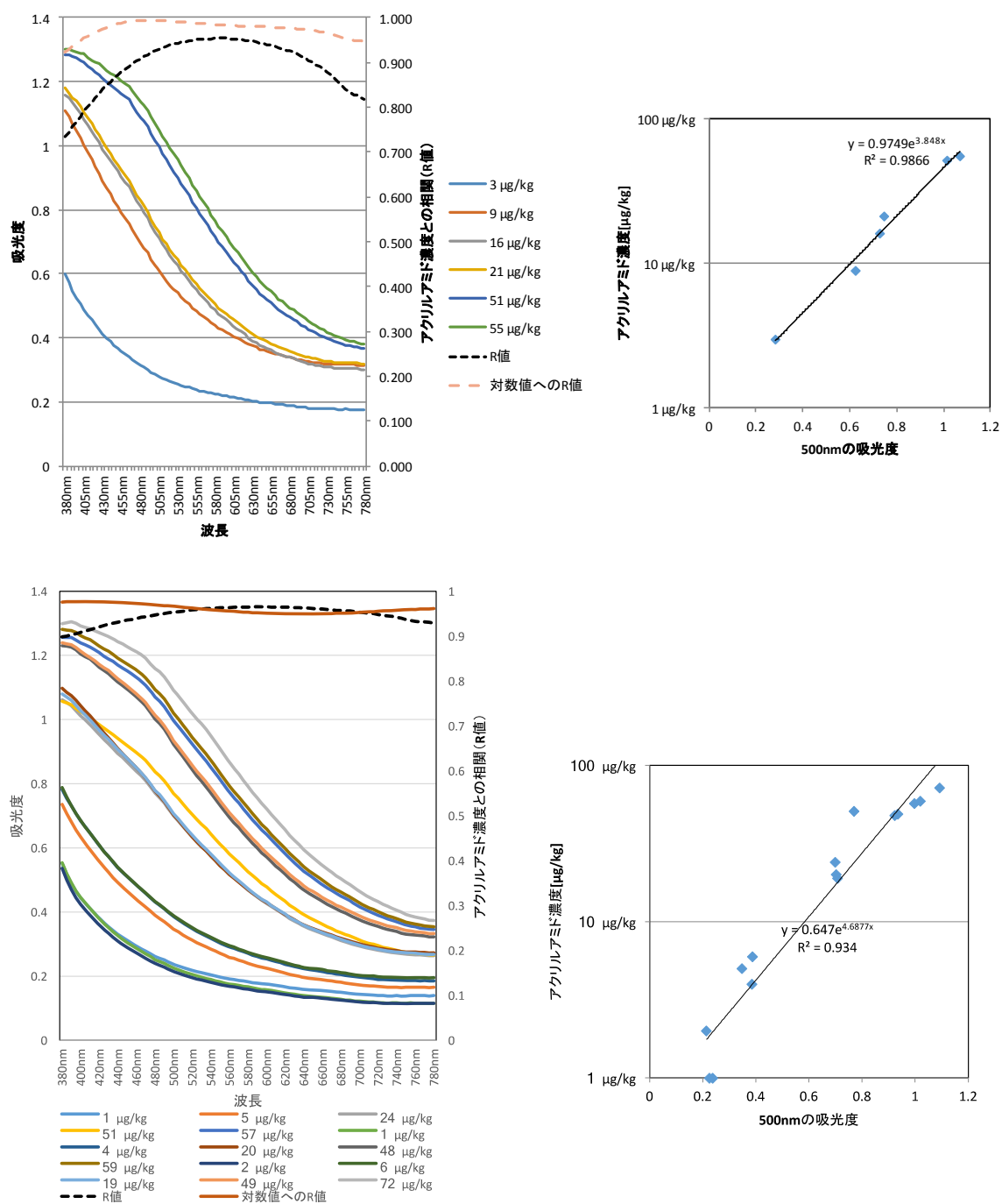
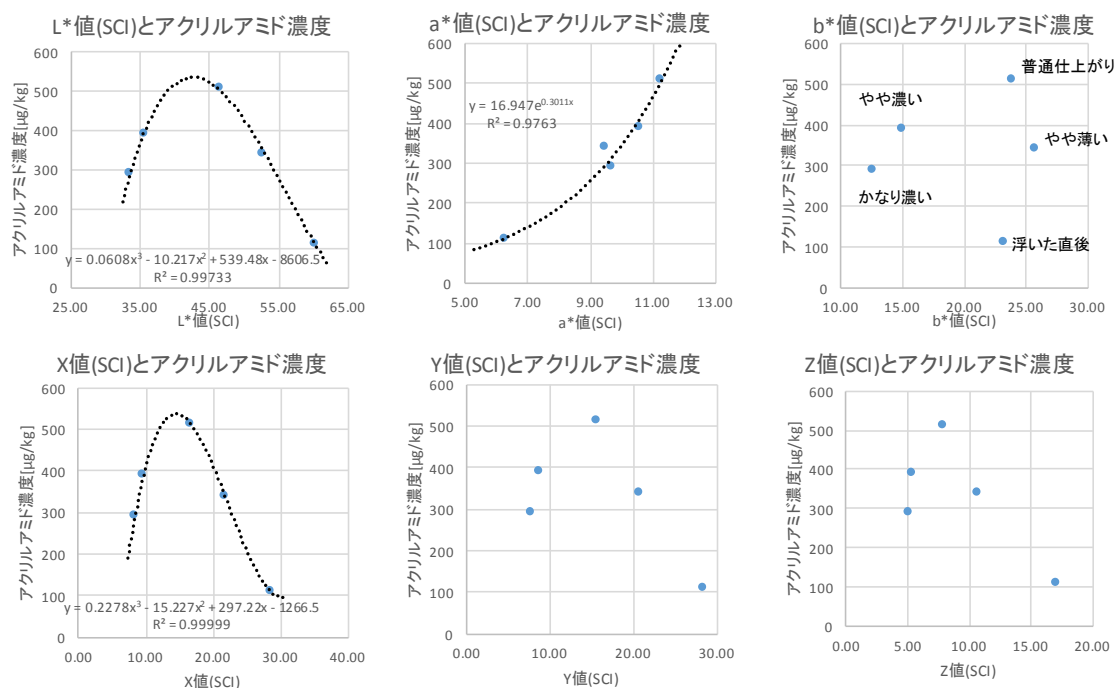


図2-3-35 もち米製品⑤ (D社、揚げ) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関 (上段: 平成27年度実施 (n=1)、下段: 平成28年度実施 (n=3))



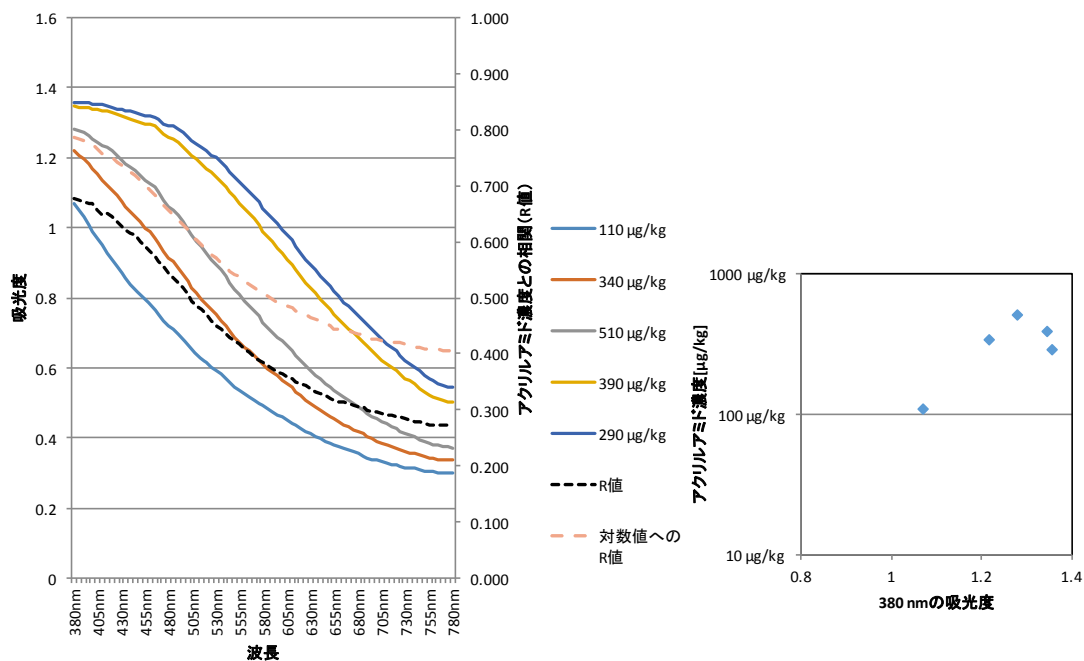
左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった500 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-36 もち米製品⑤（D社、揚げ）分光データとアクリルアミド濃度の相関（上段：平成27年度実施（n=1）、下段：平成28年度実施（n=3））



多項式近似は分析点数5点に対し、説明変数が4と多いことに注意

図2-3-37 もち米製品⑥（D社、揚げ（副材料として種実を含む））の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった380 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-38 もち米製品⑥（D社、揚げ（副材料として種実を含む））の分光データとアクリルアミド濃度の相関

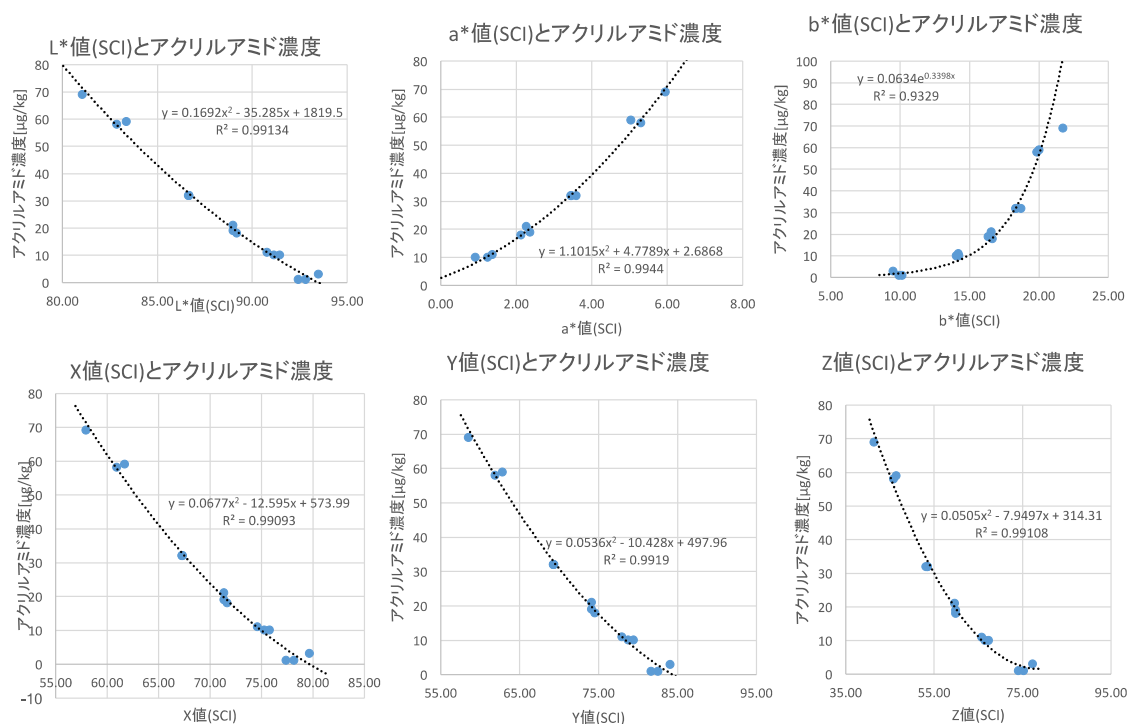


図 2-3-39 もち米製品⑦ (D 社、焼き) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

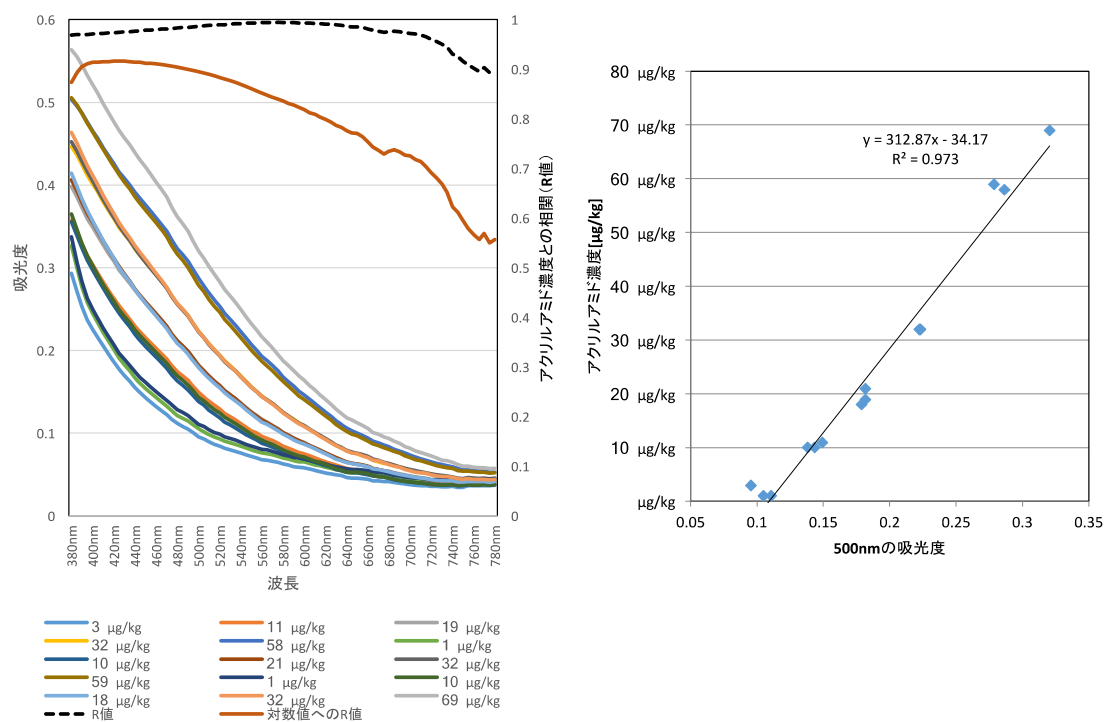


図 2-3-40 もち米製品⑦ (D 社、焼き) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

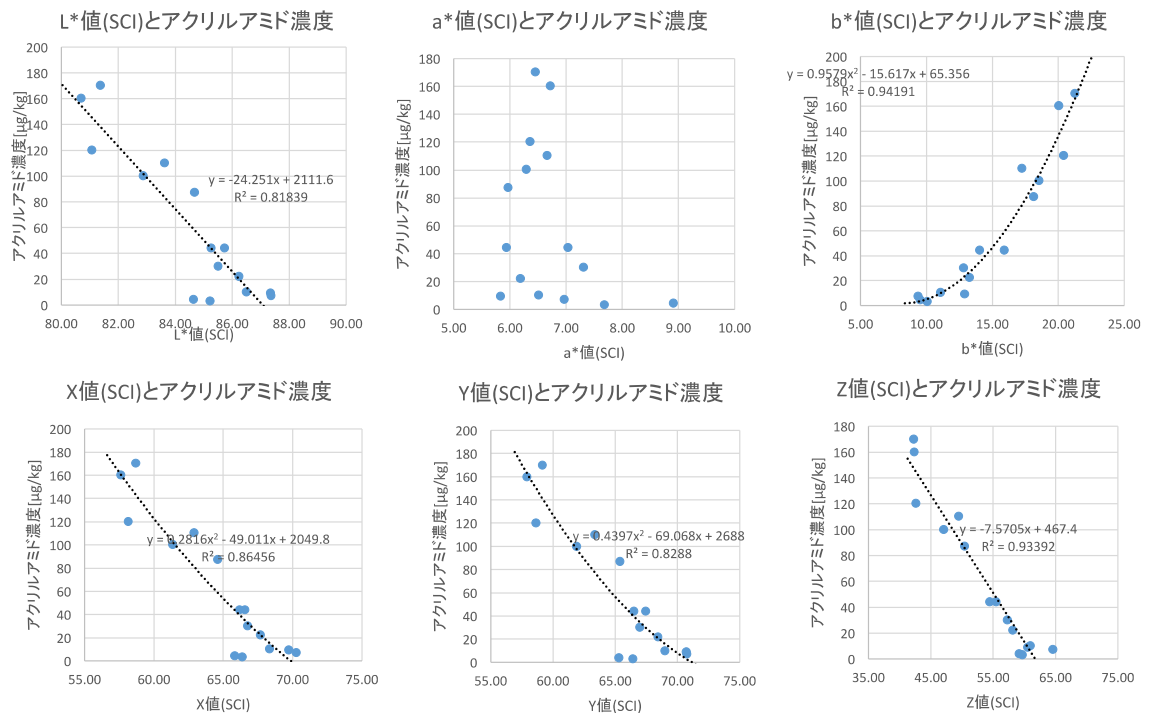


図 2-3-4 1 もち米製品⑧ (D 社、焼き) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

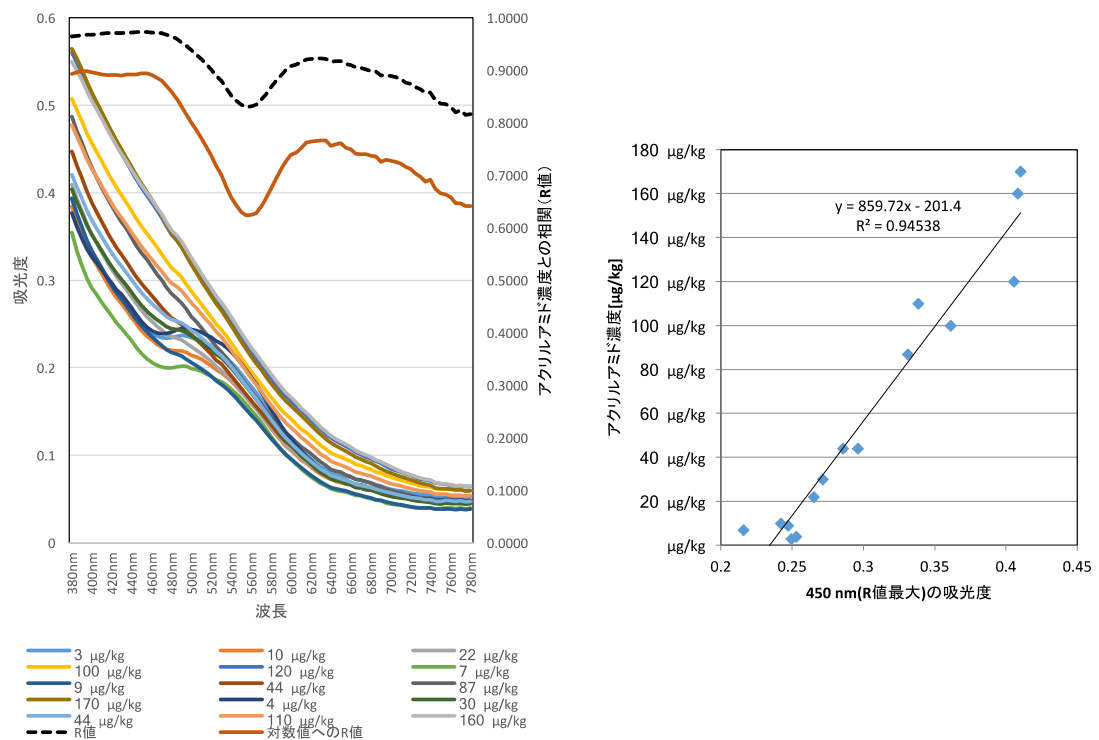


図 2-3-4 2 もち米製品⑧ (D 社、焼き) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

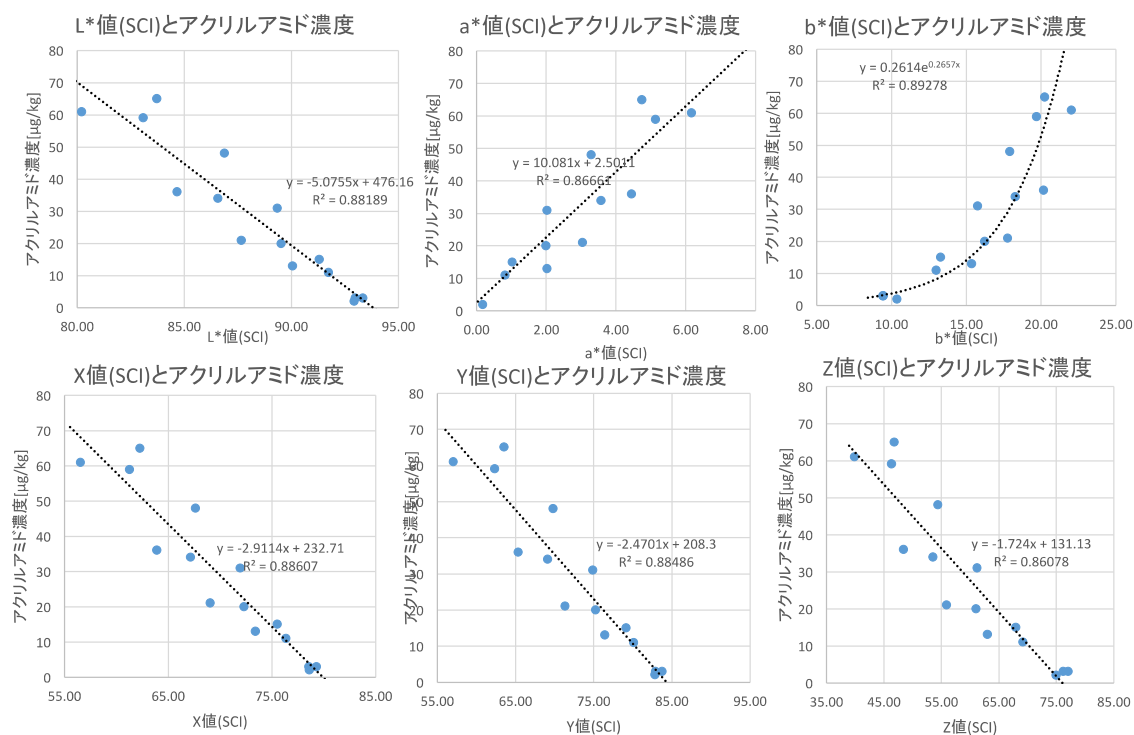


図 2-3-4 3 もち米製品⑨ (D 社、焼き) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

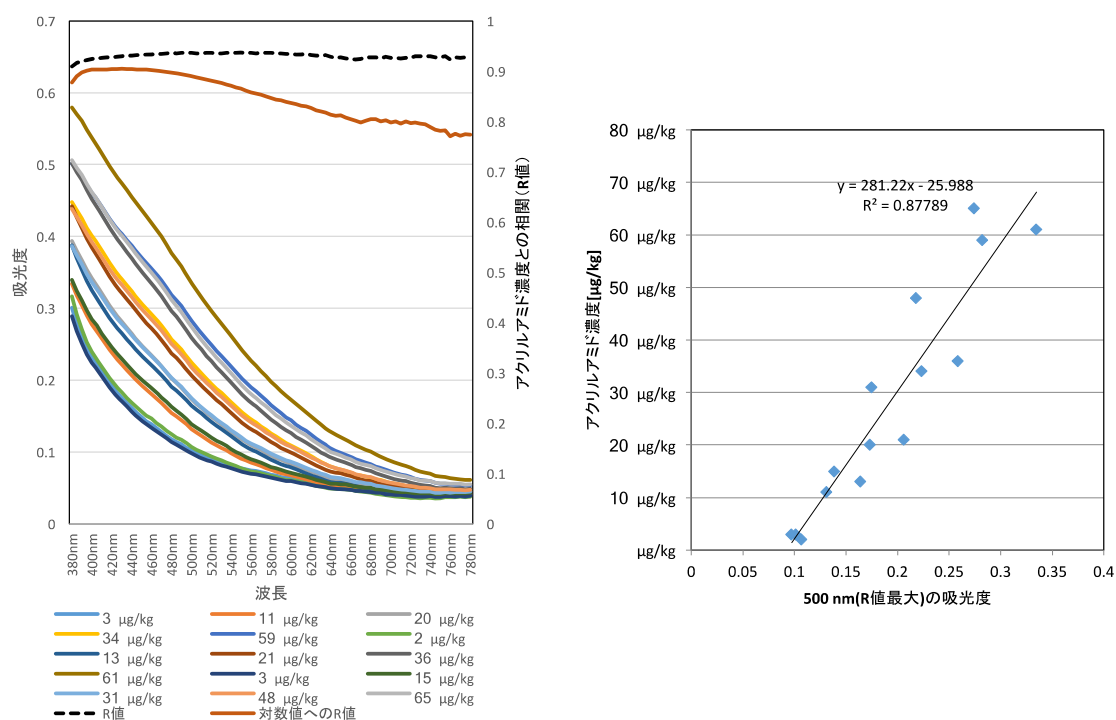


図 2-3-4 4 もち米製品⑨ (D 社、焼き) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

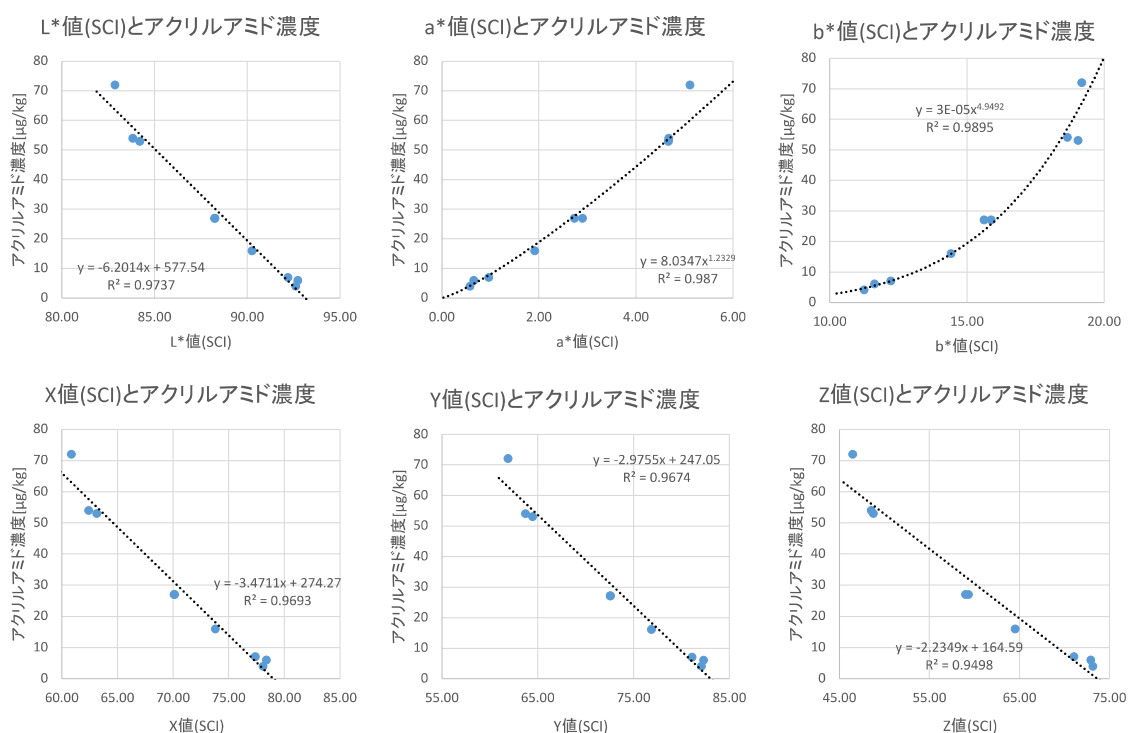


図 2-3-4 5 もち米製品⑩ (D 社、焼き) の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

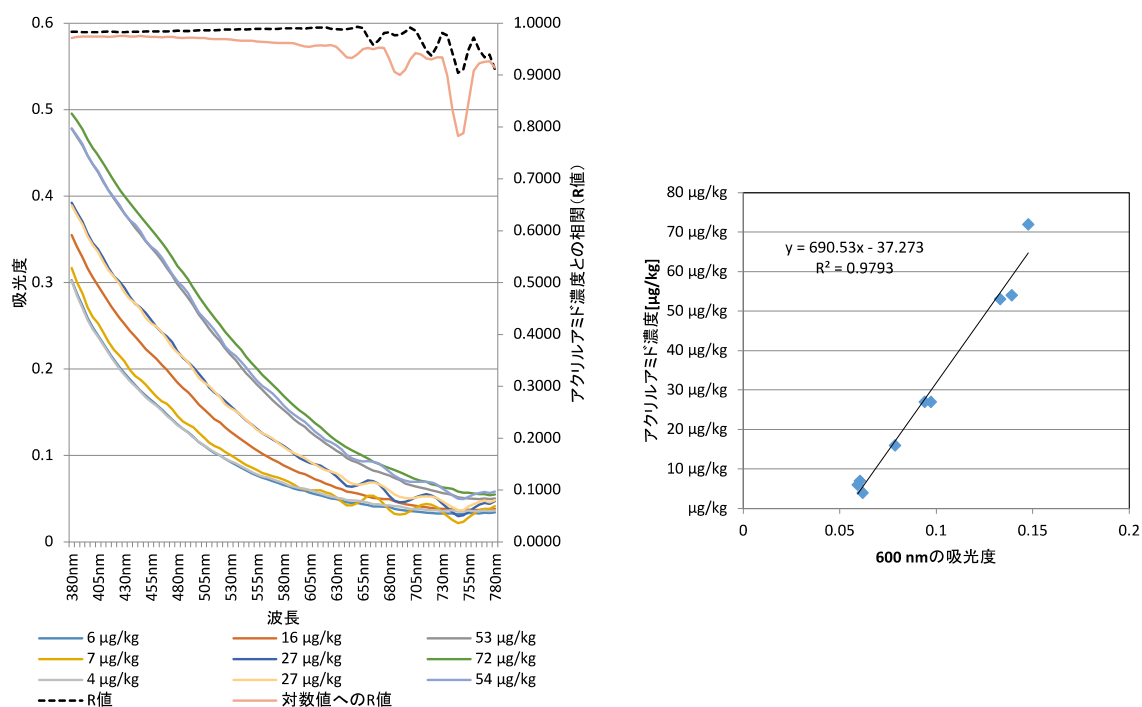


図 2-3-4 6 もち米製品⑩ (D 社、焼き) の分光データとアクリルアミド濃度の相関

※ 10 : 品目間の比較

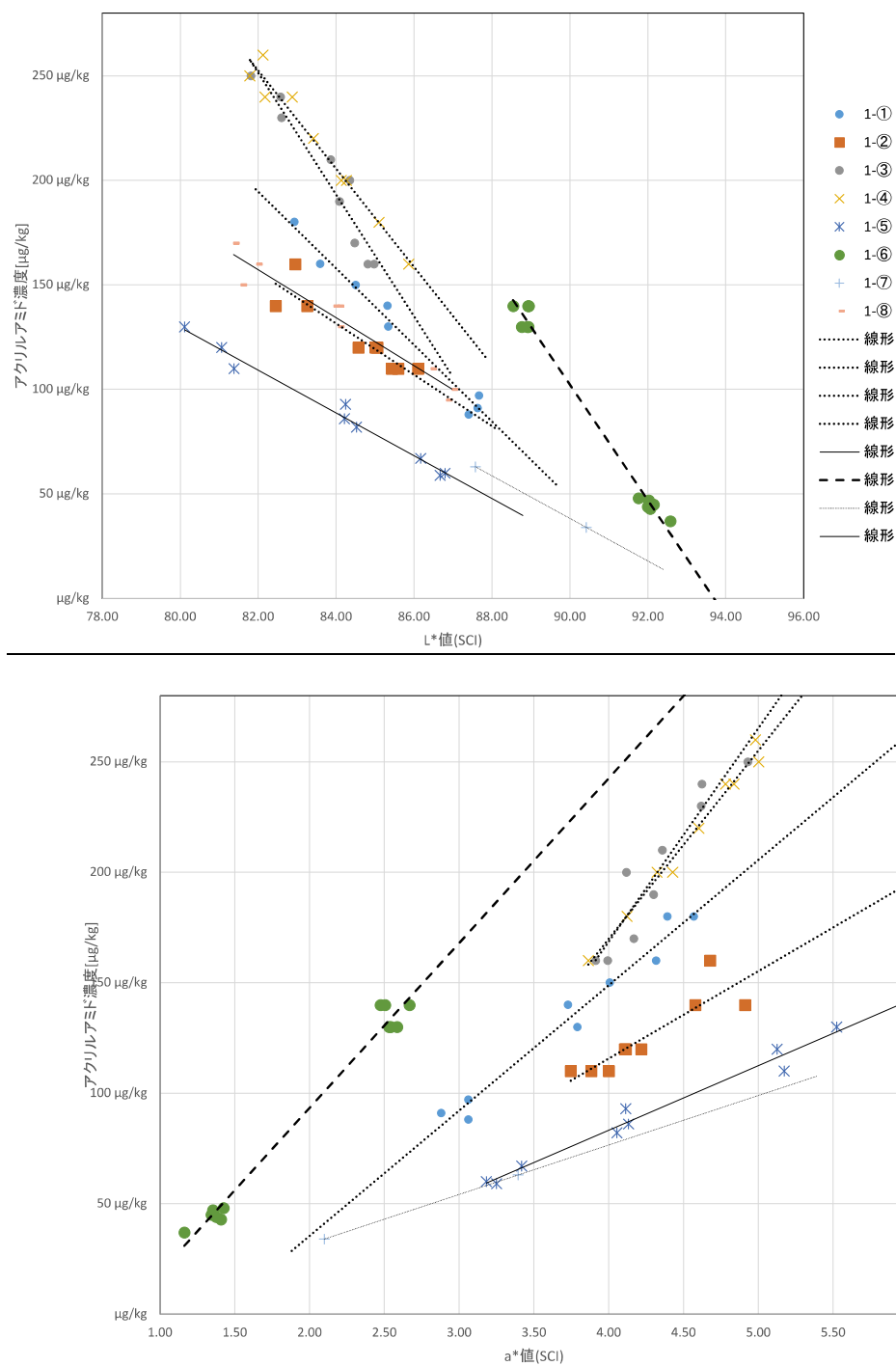


図 2-3-4 7 焼き煎餅（うち）製品のアクリルアミド濃度と色彩データの相関の品
目間の比較（上段：L*、下段：a*）

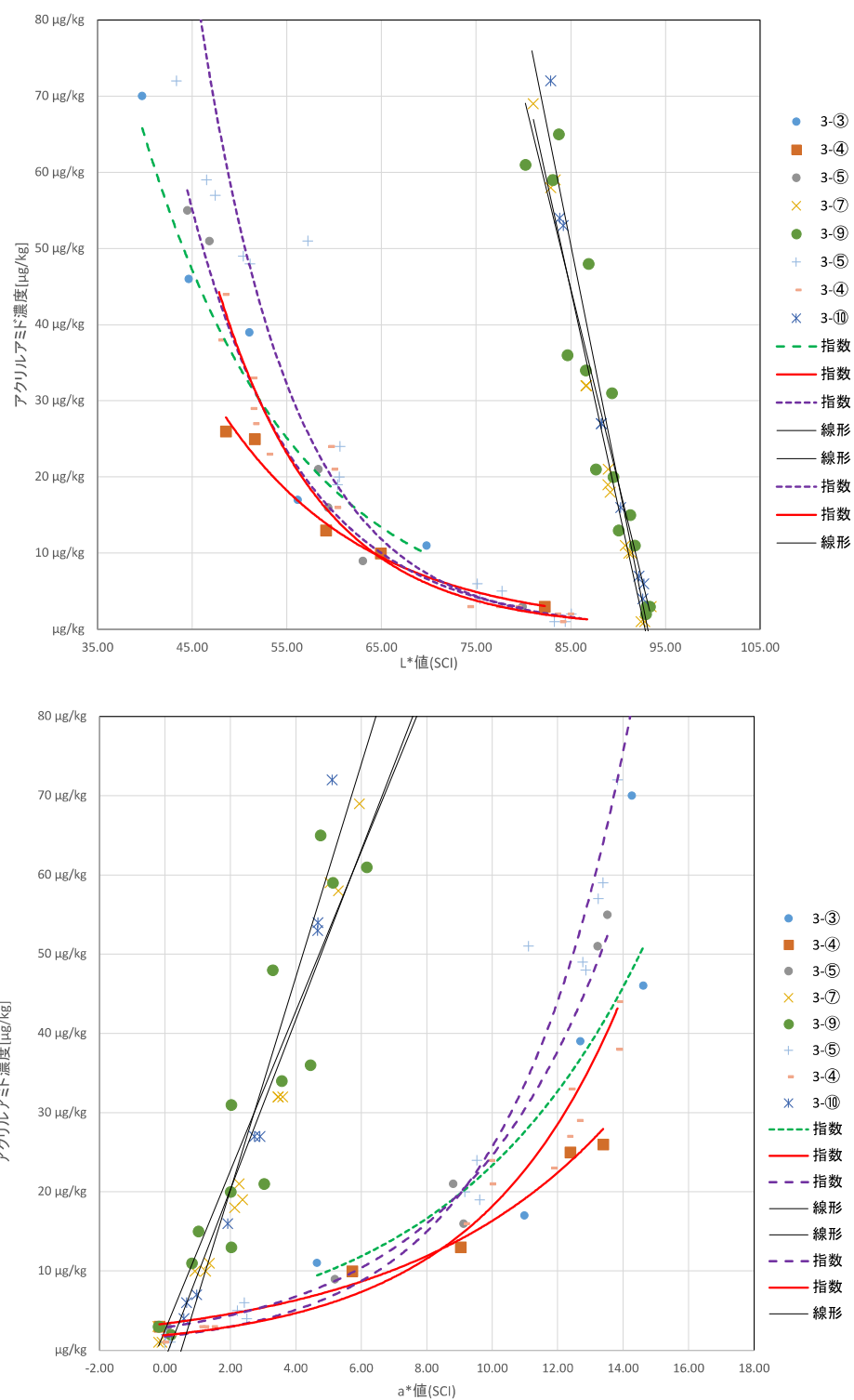


図 2-3-4 8 もち米製品のアクリルアミド濃度と色彩データの相関の品目間の比較
(上段 : L*、下段 : a*)

※ 1 1 : (まとめ) 測色数値と分光数値に対するアクリルアミド濃度の相関解析結果

表 2-3-1 米菓品目の測色値・分光値とアクリルアミド濃度との相関

区分	品目	測色値との相関 (明記ないものは線形近似)	分光値との相関 (明記ないものは線形近似)	関係図表(図番号)		
				分析値	測色値との相関	分光値との相関
1. 焼き煎餅	A社 ① (n=3, 3段階)	◎ $R^2 = 0.921$ (b*)~0.975 (L*)	◎ $R^2 = 0.978$ (590 nm)	図2-2-1	図2-3-1	図2-3-2
	A社 ② (n=3, 3段階)	○ $R^2 = 0.787$ (a*)~0.833 (Z)	○ $R^2 = 0.832$ (590 nm)	図2-2-2	図2-3-3	図2-3-4
	A社 ③ (n=3, 3段階)	○ $R^2 = 0.760$ (b*)~0.922 (X, Y)	○ $R^2 = 0.882$ (590 nm), 0.920 (725 nm)	図2-2-3	図2-3-5	図2-3-6
	A社 ④ (n=3, 3段階)	◎ $R^2 = 0.931$ (b*)~0.985 (a*)	◎ $R^2 = 0.956$ (590 nm), 0.970 (425 nm)	図2-2-4	図2-3-7	図2-3-8
	A社 ⑤ (n=3, 3段階)	◎ $R^2 = 0.940$ (b*)~0.985 (X)	◎ $R^2 = 0.985$ (590 nm)	図2-2-5	図2-3-9	図2-3-10
	A社 ⑥ (n=3, 2段階)	○ $R^2 = 0.985$ (a*)~0.989 (X) 検討水準が少ないため参考値	○ $R^2 = 0.990$ (590 nm) 検討水準が少ないため参考値	図2-2-6	図2-3-11	図2-3-12
	A社 ⑦ (n=3, 3段階)	△ 検討水準が少なく、反復なし	○ 検討水準が少なく、反復なし	図2-2-7	図2-3-13	図2-3-14
	A社 ⑧ (n=3, 3段階)	◎ $R^2 = 0.942$ (L*)~0.957 (a*)	◎ $R^2 = 0.946$ (590 nm)	図2-2-8	図2-3-15	図2-3-16
2. 揚げ煎餅	B社 ① (n=4, 4段階)	× $R^2 = 0.333$ (b*)~0.484 (a*)	× $R^2 = 0.451$ (530 nm)	図2-2-9	図2-3-17	図2-3-18
	B社 ② (n=4, 4段階)	× $R^2 = 0.578$ (b*)~0.704 (a*)	× $R^2 = 0.664$ (515 nm)	図2-2-10	図2-3-19	図2-3-20
	B社 ③ (n=4, 4段階)	× $R^2 = 0.237$ (b*)~0.523 (a*)	× $R^2 = 0.379$ (485 nm)	図2-2-11	図2-3-21	図2-3-22
	B社 ④ (余熱影響試験)(余熱の異なる全24点、n=3~4)	× $R^2 = 0.312$ (b*)~0.678 (a*)	× $R^2 = 0.564$ (485 nm)	図2-2-14 図2-2-15	図2-3-23, 24	(対応図なし)
	C社 ④ (n=3, 3段階)	○ $R^2 = 0.697$ (L*)~0.830 (a*)	○ $R^2 = 0.735$ (445 nm)	図2-2-16	図2-3-25	図2-3-26
3. もち	D社 ① (焼き)(n=1, 3段階)	△ 検討水準が少なく、反復なし 線形近似はおそらく×	△ 検討水準が少なく、反復なし 線形近似はおそらく×	図2-2-17	図2-3-27	図2-3-28
	D社 ② (焼き)(n=1, 副材料入6品目)	× 関数形とならない 異なる品目のデータが混合	○ $R^2 = 0.803$ (410 nm) (指数近似) 異なる品目のデータが混合	図2-2-18	図2-3-29	図2-3-30
	D社 ③ (揚げ)(n=1, 5段階)	◎ $R^2 = 0.820$ (a*)~0.942 (X) (L*, a*: 指数近似、X, Y, Z: 累乗近似、b*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.955$ (700 nm) (指数近似)	図2-2-19	図2-3-31(下段)	図2-3-32
	D社 ④-1 (揚げ)(n=1, 5段階)	◎ $R^2 = 0.982$ (b*)~0.993 (L*) (L*, a*: 指数近似、X, Y, Z: 累乗近似、b*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.994$ (700 nm) (指数近似)	図2-2-20(上段)	図2-3-33(上段)	図2-3-34(上段)
	D社 ④-2 (揚げ)(n=3, 5段階)	◎ $R^2 = 0.963$ (X)~0.972 (a*) (L*, a*: 指数近似、X, Y, Z: 累乗近似、b*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.937$ (700 nm) (指数近似)	図2-2-20(下段)	図2-3-33(下段)	図2-3-34(下段)
	D社 ⑤-1 (揚げ)(n=1, 6段階)	◎ $R^2 = 0.974$ (Z)~0.988 (a*) (L*, a*: 指数近似、X, Y, Z: 累乗近似、b*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.987$ (500 nm) (指数近似)	図2-2-21(上段)	図2-3-35(上段)	図2-3-36(上段)
	D社 ⑤-2 (揚げ)(n=3, 5段階)	◎ $R^2 = 0.952$ (L*)~0.967 (Y) (L*, a*: 指数近似、X, Y, Z: 累乗近似、b*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.934$ (500 nm) (指数近似)	図2-2-21(下段)	図2-3-35(下段)	図2-3-36(下段)
	D社 ⑥ (揚げ)種実入り(n=1, 5段階)	◎ $R^2 = 0.976$ (a*: 指数近似) (L*, X, Y, Z: 多項式が有効である可能性が高いがデータ点数が少ないため除外、b*: 関数形とならないため除外)	× 多項式が有効である可能性が高いがデータ点数が少ないため除外	図2-2-22	図2-3-37	図2-3-38
	D社 ⑦ (焼き)(n=3, 5段階)	◎ $R^2 = 0.933$ (b*)~0.994 (a*) (L*, a*: X, Y, Z: 2次多項式近似、b*: 指数近似)	◎ $R^2 = 0.973$ (500 nm)	図2-2-23	図2-3-39	図2-3-40
	D社 ⑧ (焼き)(n=3, 5段階)	◎ $R^2 = 0.818$ (L*)~0.934 (Z) (L*, Z: 線形近似、b*: X, Y, Z: 2次多項式近似、a*: 関数形とならないため除外)	◎ $R^2 = 0.945$ (450 nm)	図2-2-24	図2-3-41	図2-3-42
	D社 ⑨ (焼き)(n=3, 5段階)	○ $R^2 = 0.860$ (Z)~0.893 (b*) (L*, a*: X, Y, Z: 線形近似、b*: 指数近似)	○ $R^2 = 0.878$ (500 nm)	図2-2-25	図2-3-43	図2-3-44
	D社 ⑩ (焼き)(n=3, 3段階)	◎ $R^2 = 0.950$ (Z)~0.990 (b*) (a*, b*: 累乗近似)	◎ $R^2 = 0.979$ (600 nm)	図2-2-26	図2-3-45	図2-3-46

※12：H28年度農林水産省調査試料（B社、うち（揚げ））による色とアクリルアミド濃度の検討

揚げ温度及び揚げ時間とアクリルアミド濃度の関係

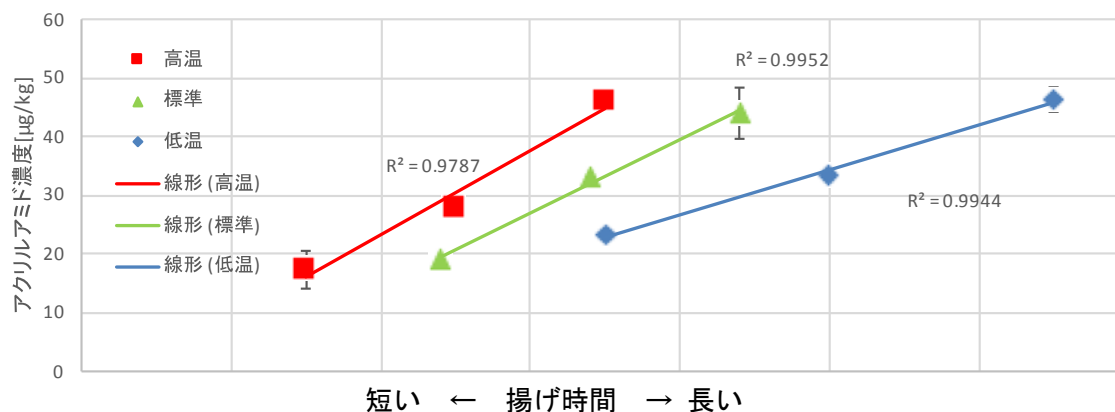


図2-3-49 揚げ温度及び揚げ時間とアクリルアミド濃度の関係(H28農林水産省調査結果)

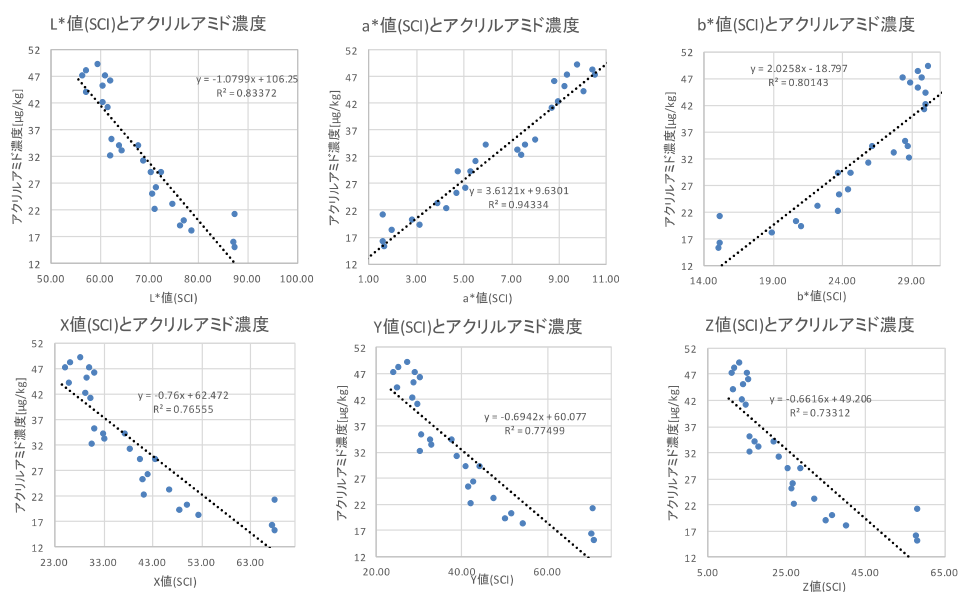
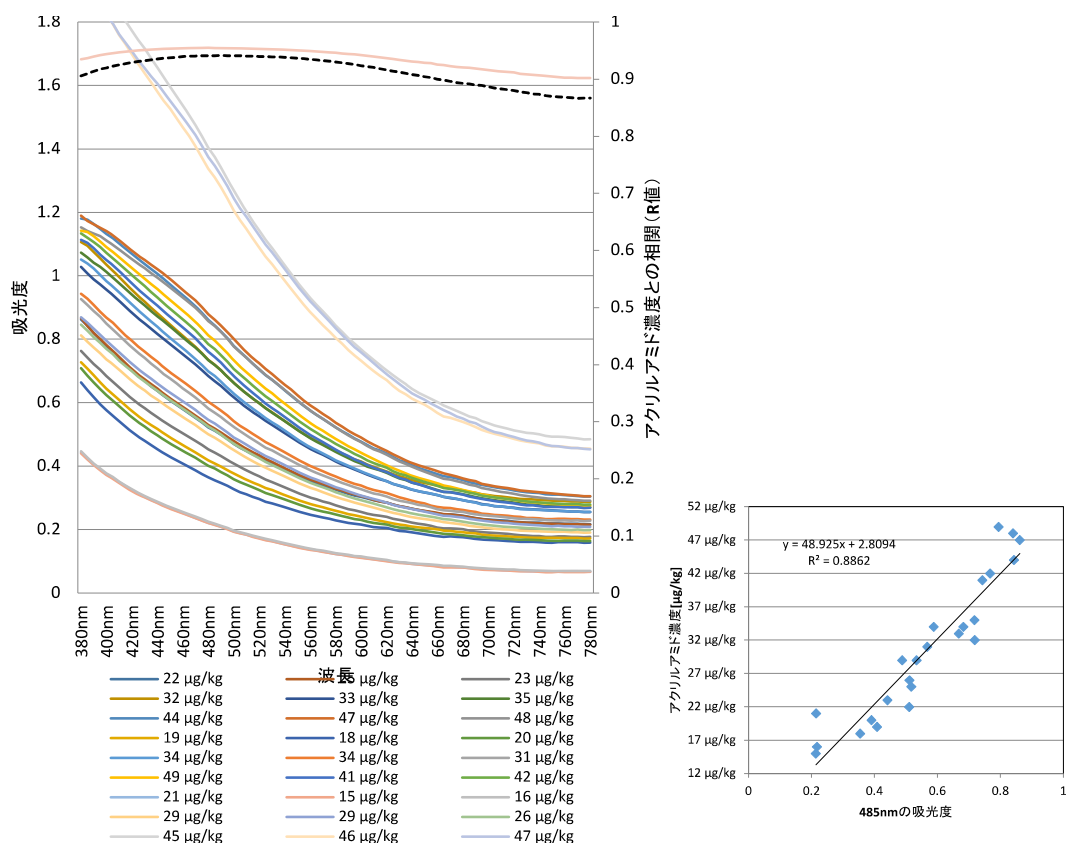


図2-3-51 H28農林水産省調査試料（B社）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関



左：全波長域における相関。点線（右軸）のR値（相関係数）が大きい波長が高い相関を示す。
 右：相関の高かった380 nmの吸光度に対するアクリルアミド濃度。R²値が1に近いほど高い相関。

図2-3-5 2 H28 農林水産省調査試料（B社）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

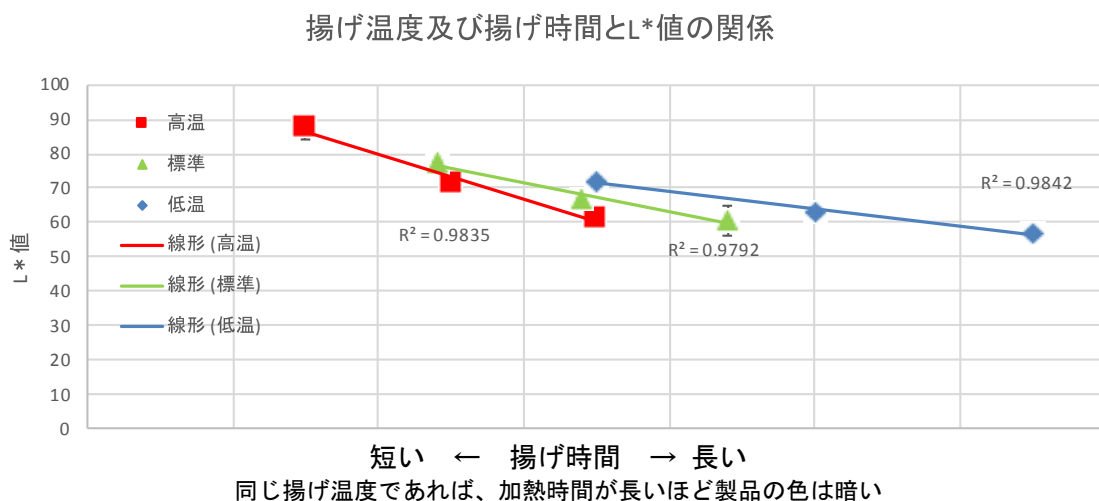


図2-3-5 3 H28 農林水産省調査試料（B社）の揚げ温度及び揚げ時間とL*（色の明るさ）の関係

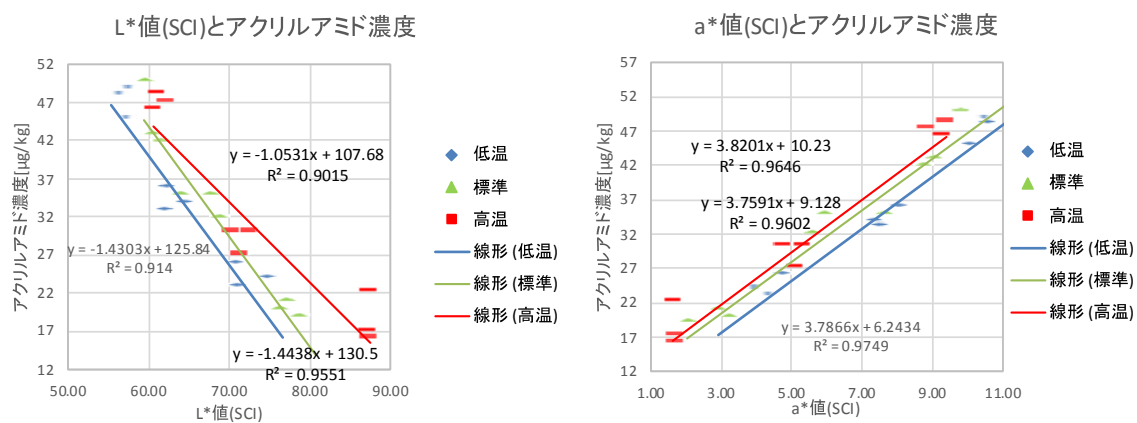


図 2-3-5 4 H28 農林水産省調査試料 (B 社) の揚げ温度及び測色データ (L*, a*) とアクリルアミド濃度の関係

※13：H29年度農林水産省調査試料（E社、もち（揚げ））による色とアクリルアミド濃度の検討

揚げ温度及び揚げ時間とアクリルアミド濃度の関係

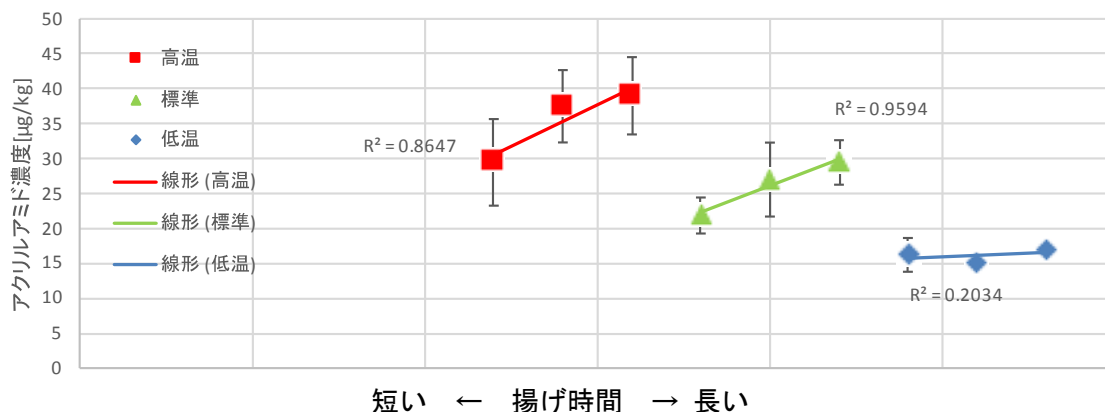
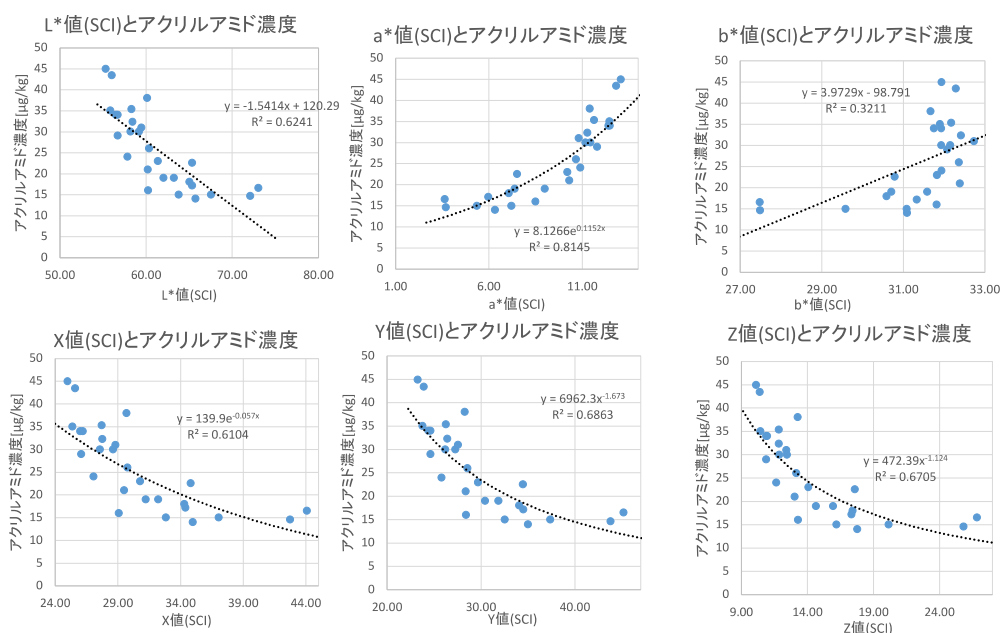


図2-3-55 揚げ温度及び揚げ時間とアクリルアミド濃度の関係（H29 農林水産省調査結果）



色のパラメータとアクリルアミド濃度の相関は高いが、推定精度は良くない

図2-3-57 H29 農林水産省調査試料（E社、もち、揚げ）の測色数値とアクリルアミド濃度の相関

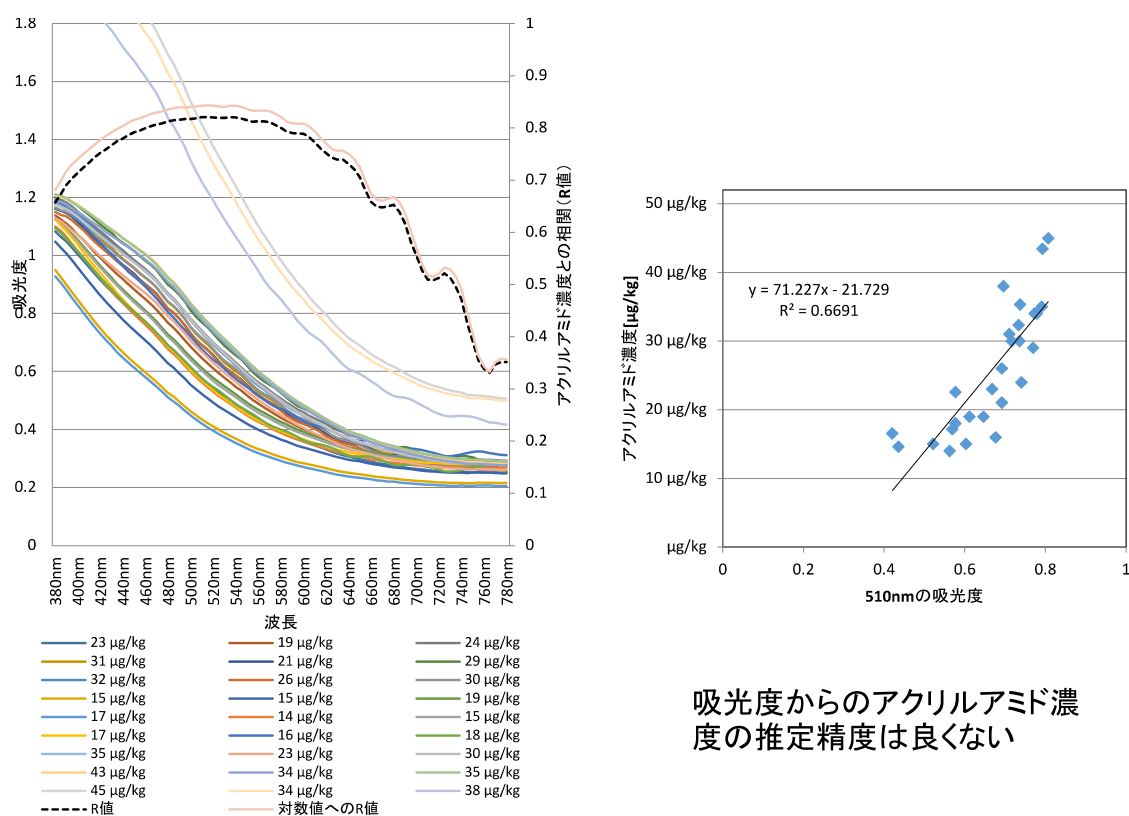


図 2-3-5 8 H29 農林水産省調査試料（E 社、もち、揚げ）の分光データとアクリルアミド濃度の相関

揚げ温度及び揚げ時間とL*値の関係

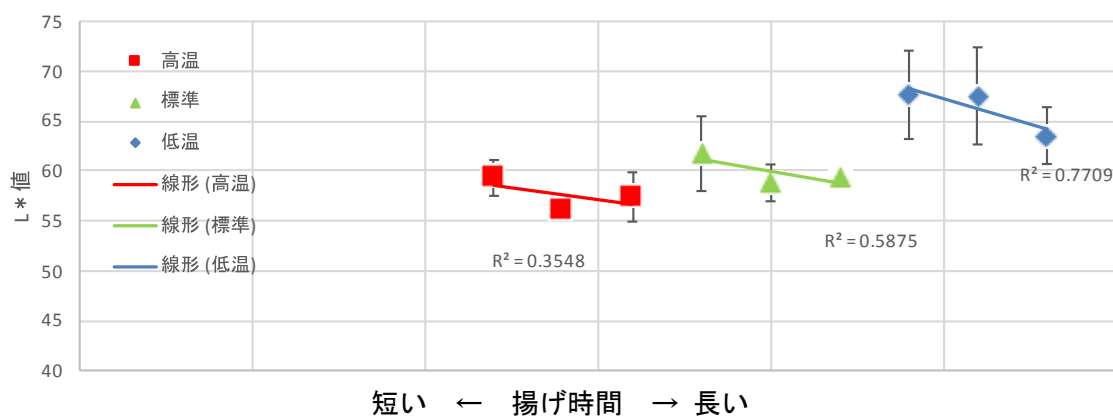


図 2-3-5 9 H29 農林水産省調査試料（E 社、もち、揚げ）の揚げ温度及び揚げ時間とL*（色の明るさ）の関係

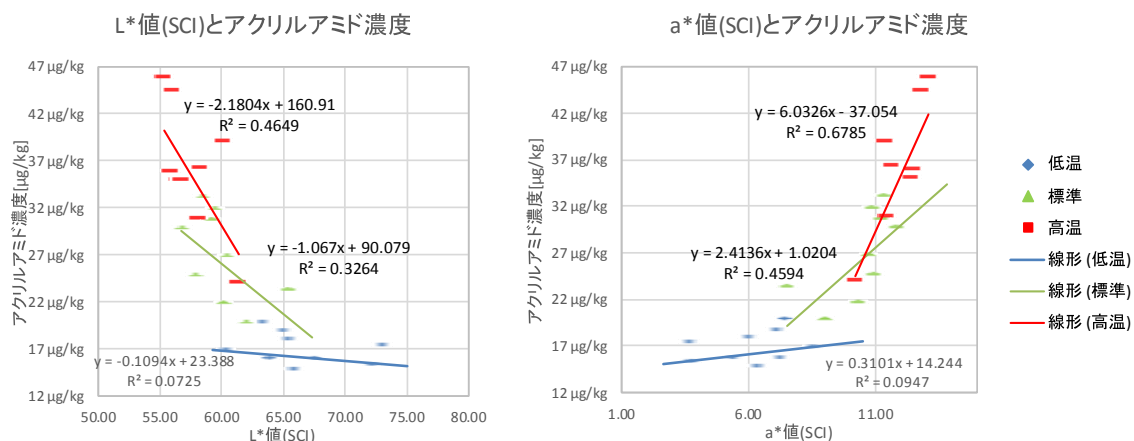


図 2-3-6 O H29 農林水産省調査試料 (E 社、もち、揚げ) の揚げ温度及び測色データ (L*, a*) とアクリルアミド濃度の関係

(ウ) 成果目標に対する達成状況

写真による製品の色の濃さとアクリルアミド濃度の関係を示すことができる定性的な指標を示すことができた。測色データを用いて、品目別に検量線を作成することで定量的な濃度指標を得ることができたが、アクリルアミド濃度が低いうるち米の揚げ米菓については、十分な精度が得られなかった。

5 研究成果の発表（主要な論文、取得した（申請中）の特許等を記述）

別紙の（３）～（８）のとおり

6 目的の達成に当たっての現時点での問題点等

当初の達成目標である「現場利用可能な濃度指標の開発」について、写真による製品の色の濃さとアクリルアミド濃度の関係を示すことができる定性的な指標が米菓について得られたが、黒糖については、製造直後の製品については十分な指標を得ることができなかった。

アクリルアミドは還元糖とアスパラギンのアミノカルボニル反応に付随して生成するため、同時に生成する着色物質を代用特性とする戦略で検討を進めたが、黒糖の原料や製造条件により、着色反応を生じる条件が様々に変化することが、十分な定量的指標を得ることができなかった要因と考えられる。pH が高いほどメイラード反応が進行しやすくなり、アクリルアミドの生成が増加する要因となり得るが、併行して起こる着色物質の生成にも影響を与えている。黒糖工場の日報データの検討から、pH とアクリルアミド濃度の関連も示唆されたが、定量的な指標として活用できる精度は見出されなかった。工場で取得されている数値データの解析からも、製品のアクリルアミド濃度を十分に説明できないことから、サトウキビの生産や収穫の工程について、過去にデータの蓄積がないアスパラギン等のアクリルアミドの前駆体について情報収集する必要がある。

アクリルアミドの外注による分析単価は下がっているため、輸出等で取引先に分析値の提出が必要となるようなケースでも、事業者の分析費用の負担は以前よりも低廉となっている。アクリルアミドの濃度指標は、工場等の現場で品質管理の一環として利用されることが主な利用場面と考えられるが、今後、さらに研究を進めるとすれば、業界でどのくらいの濃度範囲で検量線を必要とするのか等、現場でのニーズをより深く掘り下げた上で研究開発のスペックと実現可能性を考慮することが望まれる。

研究推進会議の開催状況、研究成果の発表(論文、特許等)等

試験研究課題名	アクリルアミド濃度の目安となる指標等の開発(アクリルアミド濃度の目安となる指標の開発)
---------	---

課題 番号	(1) 研究推 進会議 等開催 回数	(2) 行政が 活用し うる成 果の有 無	(3)学術論文数		(4)口頭発表回数		(5) 出版 図書数	(6)国内特許権等数		(7)国際特許権等数		(8) 報道 件数	(9) 物品購 入の有 無
			和文	欧文	国内	国際		出願	取得	出願	取得		
2701-1	25	有	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	有

(1)研究推進会議等の開催実績

区分:①推進会議、②現地検討会、③その他

区分	推進会議の名称	年月日	開催場所	参加者 数	消費・安全局担当 官の出席有無	主な議題及び決定事項
①	H27年度第1回推進会議	H27.7.10	農林水産省	9	有(7名)	H27研究計画の詳細について検討。黒糖を実施、コーヒーは対象外とする。 米菓は事業の成果の活用先として想定される業界団体、事業者と意見交換を行うこととなった。 受託者からの提案された簡易分析は、当面文献調査などに留めることとなった。
③	アクリルアミド低減に向けた 意見交換会	H27.7.23	内閣府地方事務所	20	有(3名)	業界、地域行政の担当者らと意見交換を行い、アクリルアミドの指標開発に関する進め方の参考とした。
③	業界団体との打ち合わせ	H27.8.3	農林水産省	11	有(3名)	業界との意見交換を行い、米菓については工場(3社)を見学した上で、今年度の計画を立てることとなった。
②	揚げ米菓の製造工程にお けるアクリルアミド濃度指 標の ニーズ調査のための現地 検 討 会	H27.8.20	米菓製造メーカー	7	有(2名)	揚げ米菓の製造工程を見学。

②	焼き米菓の製造工程におけるアクリルアミド濃度指標のニーズ調査のための現地検討会	H27.9.09	米菓製造メーカー	7	有(2名)	焼き米菓の製造工程を見学。
②	もち米菓の製造工程におけるアクリルアミド濃度指標のニーズ調査のための現地検討会	H27.9.10	米菓製造メーカー	6	有(2名)	もち米菓の製造工程を見学。
③	H27年度中間検討会	H27.10.22	農林水産省	5	有(3名)	黒糖の進捗状況について入手済み試料のアクリルアミド分析が終了したことを報告。米菓のH27年度の実施計画について検討。見学した3工場から100-200点程度の試料提供をうけて、進めることとし、より具体的な事業者との打ち合わせを11/2に行うこととなった。
③	業界団体との意見交換と試料採取の打ち合わせ	H27.11.2	都内業界団体事務所	3	有(2名)	3工場からのサンプリングについて具体的な依頼手順等について打ち合わせた。
③	メーカーとの意見交換と試料採取の打ち合わせ	H27.11.20	米菓製造メーカー	3	無	工場からのサンプリングについて具体的な品目、内容、依頼手順等について打ち合わせた。
①	H27年度第2回推進会議	H28.3.8	農林水産省	8	有(5名)	H27年度の研究内容と結果について情報共有を行った。研究計画に米菓を中課題2として追記し、それに従って報告書を取りまとめることが了承された。
③	業界団体との意見交換	H28.6.13	都内業界団体事務所	9	有(3名)	H27年度に提供を受けた試料の分析結果の概要について説明し、今後の検討方針について意見交換。
①	H28年度第1回推進会議	H28.6.17	農林水産省	9	有(7名)	H28研究計画の詳細について検討。米菓については、各事業者へ結果説明とともに今年度の試料調達の依頼を行う。黒糖は、工場単位でのより長い製造期間におけるサンプリングについて検討。
②	焼き米菓のH27年度の結果の情報共有と現地検討会	H28.7.4	米菓製造メーカー	9	有(1名)	焼き米菓に関するH27年度の結果を情報共有。
②	もち米菓のH27年度の結果の情報共有と現地検討会	H28.7.8	米菓製造メーカー	8	有(2名)	もち米菓に関するH27年度の結果を情報共有。
②	揚げ米菓のH27年度の結果の情報共有と現地検討会	H28.7.11	米菓製造メーカー	16	有(2名)	揚げ米菓に関するH27年度の結果を情報共有。

②	揚げ煎餅試作の現地試験	H28.10.9	米菓製造メーカー	3	無	揚げ米菓(うるち)のH27年度結果である揚げ色とアクリルアミド濃度の相関のばらつきの要因として、余熱の影響を検討するため比較試料を工場の製造ラインで調製。
①	H28年度第2回推進会議	H29.3.6	農林水産省	10	有(5名)	H28年度の研究内容と結果について情報共有を行い、次年度の計画について検討。米菓については次年度の早期に業界団体・事業者へ結果をフィードバックした上で新たな事業者への協力依頼を検討、黒糖については、現在収集中に試料を用いて検討を継続することとなった。
③	業界団体との意見交換	H29.5.11	都内業界団体事務所	8	有(2名)	H28年度に提供を受けた試料の分析結果の概要について説明し、今後の検討方針について意見交換。
②	揚げ米菓のH28年度の結果の情報共有と現地検討会	H29.6.5	米菓製造メーカー	22	有(2名)	揚げ米菓に関するH28年度の結果を情報共有し、今後の検討方針について意見交換。
②	焼き米菓のH28年度の結果の情報共有と現地検討会	H29.6.12	米菓製造メーカー	9	有(1名)	焼き米菓に関するH28年度の結果を情報共有し、今後の検討方針について意見交換。
①	H29年度第1回推進会議	H29.6.16	農林水産省	13	有(11名)	H28研究計画の詳細について検討。米菓については、各事業者へ結果説明とともに今年度の試料調達の依頼を行う。黒糖は、長期の試料収集を行なった工場について日報データの提供を依頼し、アクリルアミド濃度との相関について検討。
②	もち米菓のH28年度の結果の情報共有	H29.6.20	米菓製造メーカー	7	有(2名)	もち米菓に関するH28年度の結果を情報共有し、今後の検討方針について意見交換。
②	H28年度農水省調査試料の解析結果報告	H29.8.1	米菓製造メーカー	12	無	H28年度農水省調査試料について、本研究事業で行なっている色とアクリルアミド濃度の解析を行った結果について、事業者と情報共有。工場の設備を見学。
②	前年度の黒糖分析結果の情報共有と現地検討	H30.3.12	含蜜糖製造工場	9	無	前年度の提供試料の解析結果の概要について情報共有し、今後の検討について意見交換。
①	H29年度第2回推進会議	H30.3.29	農林水産省	10	有(8名)	H29年度の研究内容と結果について情報共有と議論。成果の活用について検討。

(2) 行政が活用しうる成果

区分: ①行政がすでに活用した成果、②行政が活用する目途がたった成果

区分	成果の内容	主な利用場面	活用状況
②	副材料の入らない多くの米菓について、色が薄いほどアクリルアミド濃度が低くなることを調味前の製品の写真とアクリルアミド濃度のグラフとして明らかにした。	米菓を製造する事業者に焼き色とアクリルアミド濃度の関係を定性的に理解してもらうための情報ツールとして活用	米菓の色とアクリルアミド濃度の定性的な関係について、試料提供を受けた米菓メーカーと業界団体に情報提供した。行政部局と協力して業界内での周知について協力を求めている予定。
②	焼き煎餅(原材料:うるち米)とおかき(揚げ・焼き、原材料:もち米)について粉碎して測定して得た表色系の数値が、アクリルアミド濃度の指標として活用できる可能性を示した。なお、品目毎に検量線を作成する必要がある。	輸出等の出荷先でアクリルアミド濃度のモニタリングが求められる製品の品質管理	品目ごとに米菓の表色系による色数値を活用した定量的なアクリルアミド濃度の検量線の作成方法について、業界に情報提供予定。アクリルアミドのモニタリングを必要とする事業者に参考情報として周知してもらうため、行政部局と協力して業界内での周知について協力を求めている予定。
①	製造直後の黒糖中のアクリルアミド濃度は製品の色や原料の還元糖濃度との相関が低い、工場で計測している中間品シラップのpHと弱い相関があることを明らかにした。	今後の調査研究のための基礎資料	農林水産省の委託プロジェクト研究において黒糖の安全性をさらに向上するための課題が企画立案された。
①	室温で保管を経た製品は表色系のa*値に弱い相関が見られることが明らかとなった。	今後の調査研究のための基礎資料	農林水産省の委託プロジェクト研究において黒糖の安全性をさらに向上するための課題が企画立案された。
①	黒糖のアクリルアミドが製品の色や原料の還元糖濃度との相関が低いことが明らかとなった	今後の調査研究のための基礎資料	農林水産省の委託プロジェクト研究において黒糖の安全性をさらに向上するための課題が企画立案された。

(3) 学術論文

タイトル、著者名、学会誌名、巻、ページ、発行年月	機関名
なし	

(4) 口頭発表

タイトル、発表者名、学会等名、発表年月	機関名
なし	

(5) 出版図書

区分: ①出版著書、②雑誌、③年報、④広報誌、⑤その他

区分	著書名、(タイトル)、著者名、出版社名、発行年月	機関名
	なし	

(6)国内特許権等

特許権等の名称	発明者	権利者 (出願人等)	特許権等の種類	番号	出願年月日	取得年月日	機関名
なし							

(7)国際特許権等

特許権等の名称	発明者	権利者 (出願人等)	特許権等の種類	番号	出願年月日	取得年月日	機関名
なし							

(8)報道件数

区分:①プレスリリース、②新聞記事、③テレビ放映

区分	記事等の名称	掲載紙・放送社名	年月日	機関名	備考
	なし				